

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発」

中間評価報告書

平成22年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

研究評価委員会

平成22年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
理事長 村田 成二 殿

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

NEDO技術委員・技術委員会等規程第32条の規定に基づき、別添のとおり
評価結果について報告します。

目次

はじめに	1
分科会委員名簿	2
審議経過	3
評価概要	4
研究評価委員会におけるコメント	7
研究評価委員会委員名簿	8
第1章 評価	
1. プロジェクト全体に関する評価結果	1-1
1. 1 総論	
1. 2 各論	
2. 個別テーマに関する評価結果	1-17
2. 1 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発	
2. 2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	
2. 3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	
2. 4 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	
3. 評点結果	1-45
第2章 評価対象プロジェクト	
1. 事業原簿	2-1
2. 分科会における説明資料	2-2
参考資料1 評価の実施方法	参考資料 1-1

はじめに

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

本書は、「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発」の中間評価報告書であり、第25回研究評価委員会において設置された「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発」（中間評価）研究評価分科会において評価報告書案を策定し、第27回研究評価委員会（平成22年11月26日）に諮り、確定されたものである。

平成22年11月
独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発」

中間評価分科会委員名簿

(平成22年9月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	さとう かずお 佐藤 一雄	名古屋大学 大学院工学研究科 マイクロ・ナノシステム工学専攻 教授
分科会長 代理	しもやま いさお 下山 勲 *	東京大学 情報理工学系研究科 知能機械情報学専攻 教授
委員	あらい ふみひと 新井 史人	名古屋大学 大学院工学研究科 機械理工学専攻 教授
	ささき みのる 佐々木 実	豊田工業大学 大学院工学研究科 教授
	しょうじ しゅういち 庄子 習一	早稲田大学理工学術院 基幹理工学部 電子光システム学科 教授
	たみや えいいち 民谷 栄一	大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 教授
	にしもと たかひろ 西本 尚弘	株式会社島津製作所 基盤技術研究所 主任研究員

敬称略、五十音順

注*：実施者の一部と同一大学であるが、所属部署が異なるため（東京大学・生産技術研究所）「NEDO 技術委員・技術評価委員規程(平成22年7月1日改正)」第34条（評価における利害関係者の排除）により、利害関係はないとする。

審議経過

- 第1回 分科会（平成22年9月10日）
 - 公開セッション
 - 1. 開会、分科会の設置、資料の確認
 - 2. 分科会の公開について
 - 3. 評価の実施方法について
 - 4. 評価報告書の構成について
 - 5. プロジェクトの概要説明
 - 非公開セッション
 - 6. プロジェクトの詳細説明
 - 7. 全体を通しての質疑
 - 公開セッション
 - 8. まとめ・講評
 - 9. 今後の予定、その他、閉会

- 現地調査会（平成22年7月29日）
 - 「第21回マイクロマシン／MEMS展」
 - 会場（東京ビッグサイト東5ホール）

- 第27回研究評価委員会（平成22年11月26日）

評価概要

1. 総論

1) 総合評価

将来のマイクロ・ナノシステムにおいて、例えばバイオに代表される異分野の新しい素材をMEMS分野と融合させるMEMS技術を目指す本プロジェクトは、我が国が得意とする製造技術をさらに発展させMEMSやナノ技術を基盤とした製造技術を確立し、種々の産業分野へ展開する基礎としても重要である。MEMS技術の実用化・事業化に向けた世界レベルの開発競争の中で、各種製造プロセス、基盤技術を整備しておくことは公共性が高く、意義のあることであり、大いに評価できる。個々のテーマに関してもそれぞれ成果があがっており、中間目標に対して十分な成果が出されている。

今後はプロジェクトの目標であるプラットフォーム構築に向けた全体のポリシーを明確化し、その線に沿った制約条件と達成目標の定量的記述および目標とする機能の具体的記述が望まれる。基本計画策定時に将来開発すべき市場規模の大きい戦略的デバイスが具体的に設定されず、それらを実現するための戦略的プロセス技術の仕様を定量化できなかったことが、本プロジェクトの持つ産業的な意味を結果的に見えにくくしてしまった。世界に誇る基盤技術となるよう、個々の細かい展開ではなく、太い方向性を検討して頂きたい。

プロセスに異分野融合の特徴が出ていることは理解できるが、プロセスは応用とセットとなって評価される。仮に想定された応用が、発電デバイス、ディスプレイ等であれば、他の多くの代替技術に対する優位性、厳しい価格競争力が問われる。出口イメージも含めて、BEANSの強さがどこにあるのか、方向性を示して頂きたい。

2) 今後に対する提言

3年間の研究の結果、面白い研究成果も出てきたが、公共性の高い汎用技術だけにフォーカスすると、経済的な波及効果としての出口イメージが不明確になる。大きな産業規模のあるところでMEMS技術の発展的応用を描き、将来の強い日本づくりに向けて強化すべき新しい産業分野を創り出すという積極果敢な姿勢を持ち、改めて産業的に意味のある定量的な目標設定をして欲しい。

2. 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

MEMS 技術において、プロセス技術はその根幹を成すものであり、**MEMS** 技術に革新性をもたらすことを目指した基盤技術を整備する事業目的は公共性が高く、新機械イノベーションプログラムの目標に寄与している。**MEMS** 技術の応用に向けた世界レベルの開発競争の中で、**NEDO** 主導プロジェクトによる研究開発推進は、日本の **MEMS** の優位性を獲得・維持する上で必要不可欠である。また、進歩の早い本分野で社会情勢・国際動向変化に応じた計画変更をおこなうことも意識している点は評価できる。

しかしながら、必ずしもすべてのテーマが **MEMS** の強みとリンクして、ビジョンを示していない。デバイス開発のゴールを明確化していないために、全般的には総花的な印象を受ける。ここで研究開発しているものが、産業として競争力のあるものになるかどうか、常に冷静に判断することを期待する。現在の計画は、将来起こるダイナミックな技術分野の統合・融合を予見しておらず、従来の縦割りの仕事枠にとらわれた計画になってしまった。異分野(具体的には電子デバイスなど)との協働・融合をはかる事業計画を描いて欲しかった。国際的情勢の変化、特に急速に技術のレベルアップが進んでいるアジア諸国の状況を意識した研究テーマの設定も必要と考える。

製造技術と研究開発課題との相関を示すプラットフォームの形成は、本プロジェクトの要である。しかしながら、この要を成すはずの研究課題を鑑みた場合、現状の研究課題は一般性が高くなく、個々に独立した課題設定のみでプロジェクトが構成されているように思われる。異分野融合という限りは、研究者間においても積極的な「異分野融合」を進める体制作りを本事業で明確に実施し、プラットフォーム構築をさらに加速すべきである。

2) 研究開発マネジメントについて

BEANS プロジェクトの趣旨にしたがって、異分野の研究者が集中研で協働することは、技術の新しい展開など、ユニークな研究テーマを取り上げて新しい展開をもたらす効果があった。個別テーマの目標設定は具体的に設定されており、競争力のあるものを実用化にむすびつけるため、技術蓄積を活かした適切な研究開発チーム構成での実施体制になっている。またプロジェクト推進の体制について、グループ内・外の情報交換のシステムも考慮されている。しかし一方で、研究内容は面白くても、国プロとして成すべき戦略的目標設定の意識が希薄にみえる。目標設定の重要性、客観性が、当該分野でどの程度認知され、こうした大きな国プロで行うべきかが不明確である。プロジェクト全体として国内外に発信できる統一されたポリシーを明確化する必要性を感じる。

対象をもう一段細かく分類し、適用できる範囲ごとに性能とコスト両面から判断することも必要である。成果の受取手として企業が配置されているが、複数の企業に成果を供与して競わせ、成果実用化の生き残りの可能性を確保するスキームが欲しい。

3) 研究開発成果について

研究テーマは、世界レベルでも先進性・有用性が高いものであり、知財の取得、成果の発表も行っており、総じて中間目標は達成している。テーマの中には、極めてユニークなテーマが多くあり、今後の研究の波及効果が大きいと期待できる。

一方、本プロジェクトの性格上、産業応用のビジョンが細分化しており、ゴールも個々に異なる。中間目標値の達成は進歩であることに間違いはないが、長い道のりのどのようなマイルストーンとして位置づけられているのか判らない。今後、将来の応用デバイスを意識して、既存技術あるいは競合する技術に対する優位性を明確に示す必要性を感じる。論文件数も研究者数に見合う成果をあげていないので、知的財産を保護した上で、積極的に論文発表を進めて欲しい。

4) 実用化の見通しについて

世界レベルの意欲的な研究が進む中で、短期スパンで実用化が魅力的なテーマも見られる。バイオや有機材料を扱う研究は今後も発展が期待できることから、さきがけ的な成果が期待でき、基盤技術の整備や実用化に向けて加速的に成果があがることを期待する。また、知識データベースの整備など、MEMS 技術開発では新しい試みがあり、国内汎用データベースとして期待が持てる。しかし一方で、強い波及効果を期待できる分野の設定と、その出口までのシナリオが描き切れていない。たとえばヘルスケア、医療向けなどの新事業、また、既存の電子デバイス事業、などへの適用に対して、いま一步踏み込んだ計画になっていない。出口イメージに対して、研究開発テーマが競争力のあるコア技術であるか、この研究開発がブレークスルーをもたらすか、検討を期待する。今後、実用化をはかる上で具体的なデバイスをイメージした研究目標を設定した上で、既存技術および競合技術に対する優位性の定量的評価が必要である。また BEANS が目指す公共性の高い汎用技術の実用化に対する目標をより明確化するべきである。広い視野を持った人材育成のためにも広く技術交流できる体制を構築してほしい。

研究評価委員会におけるコメント

第27回研究評価委員会（平成22年11月26日開催）に諮り、了承された。研究評価委員会から以下のコメントが出された。

- 異分野融合技術として、例えばバイオのところでは、工学系の発想とか技術を使えば、細胞を自由に並べられるなどいろいろなことができるということが研究成果として評価されているが、これが実際にどう使えるかというところが見えない。大きな流れで基盤技術を確立するために、達成目標の定量的記述と目標とする機能の具体的記述が望まれる。

研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所 属、役 職
委員長	西村 吉雄	学校法人早稲田大学大学院 政治学研究科 (科学技術ジャーナリスト養成プログラム) 客員教授
委員長 代理	吉原 一紘	オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社 最高顧問
委員	安宅 龍明	オリンパスビジネスクリエイツ株式会社 事業企画本部 戦略探索部 探索2グループ シニアマネージャー
	伊東 弘一	学校法人早稲田大学 理工学術院総合研究所 客員教授（専任）
	稲葉 陽二	日本大学 法学部 教授
	大西 優	株式会社カネカ 顧問
	尾形 仁士	三菱電機エンジニアリング株式会社 相談役
	小林 直人	学校法人早稲田大学 研究戦略センター 教授
	小柳 光正	東北大学未来科学技術共同研究センター 教授
	佐久間一郎	国立大学法人東京大学大学院 工学系研究科 精密機械工学専攻 教授
	菅野 純夫	国立大学法人東京大学大学院 新領域創成科学研究科 メディカルゲノム専攻 教授
	架谷 昌信	愛知工業大学 工学部機械学科 教授・総合技術研究所所長
宮島 篤	国立大学法人東京大学 分子細胞生物学研究所 教授	

第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の「○」「●」「・」が付された箇条書きは、評価委員のコメントを原文のまま、参考として掲載したものである。

1. プロジェクト全体に関する評価結果

1. 1 総論

1) 総合評価

将来のマイクロ・ナノシステムにおいて、例えばバイオに代表される異分野の新しい素材を MEMS 分野と融合させる MEMS 技術を目指す本プロジェクトは、我が国が得意とする製造技術をさらに発展させ MEMS やナノ技術を基盤とした製造技術を確立し、種々の産業分野へ展開する基礎としても重要である。MEMS 技術の実用化・事業化に向けた世界レベルの開発競争の中で、各種製造プロセス、基盤技術を整備しておくことは公共性が高く、意義のあることであり、大いに評価できる。個々のテーマに関してもそれぞれ成果があがっており、中間目標に対して十分な成果が出されている。

今後はプロジェクトの目標であるプラットフォーム構築に向けた全体のポリシーを明確化し、その線に沿った制約条件と達成目標の定量的記述および目標とする機能の具体的記述が望まれる。基本計画策定時に将来開発すべき市場規模の大きい戦略的デバイスが具体的に設定されず、それらを実現するための戦略的プロセス技術の仕様を定量化できなかつたことが、本プロジェクトの持つ産業的な意味を結果的に見えにくくしてしまった。世界に誇る基盤技術となるよう、個々の細い展開ではなく、太い方向性を検討して頂きたい。

プロセスに異分野融合の特徴が出ていることは理解できるが、プロセスは応用とセットとなって評価される。仮に想定された応用が、発電デバイス、ディスプレイ等であれば、他の多くの代替技術に対する優位性、厳しい価格競争力が問われる。出口イメージも含めて、BEANS の強さがどこにあるのか、方向性を示して頂きたい。

〈肯定的意見〉

- 異分野を融合し、MEMS 技術に革新性をもたらすことを目指して、基盤技術を整備する事業目的は公共性が高く、大いに評価できる。これまで順調に成果を上げてきており、今後の展開にも期待ができる。
- 我が国が得意とする製造技術をさらに発展すべき MEMS やナノ技術を基盤とした製造技術を確立し、種々の産業分野へ展開する基礎としても重要な国家事業であり、積極的に推進すべきである。
- ライフスタイルに貢献する MEMS デバイスのための製造技術を研究開発の中心に置き、バイオ材料、有機材料、大面積・脱真空等の観点から、プロセス技術を扱っていて、中間時点ですでに興味ある成果が多数得られている。
- MEMS 技術の実用化・事業化に向けた世界レベルの開発競争の中で、重要

なテーマが選択されており、個々のテーマに関してそれぞれ成果が上がっている点で評価できる。日本の国際的な競争力向上に貢献するプロジェクトである。

- 将来のマイクロ・ナノシステムにおいては、シリコンだけでなくバイオ材料、有機材料をデバイス材料として利用することが予想されるから、これらの材料を加工対象としてプロセス基盤技術を高めておくことは意義のあることである。
- 十分な実力を有する実施者チームを効率よく構成し、中間目標に対して十分な成果が出されている。
- バイオに代表される新しい素材を、MEMS 分野と融合させる各種の取り組みは良く進められている。

〈問題点・改善すべき点〉

- 世界に誇る基盤技術となるよう、個々の細かい展開ではなく、太い方向性を検討して頂きたい。必ずしも MEMS の特徴と十分にリンクしていない内容も見受けられる。プロセスに異分野融合の特徴が出ていることは理解できるが、プロセスは応用とセットとなって評価される。仮に想定された応用が、発電デバイス、ディスプレイ等であれば、他の多くの代替技術にたいする優位性、厳しい価格競争力が問われる。出口イメージも含めて、BEANS の強さがどこにあるのか、方向性を示して頂きたい。
- 個々の研究成果は大いに評価できるが、研究開発目標をより具体化し、それを達成した時の波及効果を明確にするべきと考える。BEANS 全体として整備すべき基盤技術は広く網羅されていると考えられるが、制約条件と達成目標の定量的記述および、目標とする機能の具体的記述が望ましい。
- 設定された目標仕様が全く定量的でない。プロジェクト発足時に、将来開発すべき市場規模の大きい戦略的デバイスが具体的に設定されず、それらを実現するための戦略的プロセス技術の仕様を定量化できなかったことが、本プロジェクトの持つ産業的な意味を結果的に見えにくくしてしまった。実施者はそれなりに努力して、他分野の専門家とコンタクトし、「自主設定目標」を設定し、これに挑戦している。それらの設定根拠は公開資料からうかがい知ることができないし、そのような目標がはたして他の競合技術を凌駕するものになるかどうかの議論が公に行われていないのが問題だ。
- 実用化までに比較的時間がかかるテーマが多いため、実用化までの道筋を常に意識すべきである。
- 本事業で行う次世代デバイスの製造技術の基盤としてふさわしい課題が遂

行されているかは、現時点で全くの未知数であり、課題設定から実用化へのマネジメントが問われる。

- 個々のテーマとしては順調に成果が上がっていると思われるが、プロジェクトの目標であるプラットフォーム構築に向けた全体のポリシーを明確化する必要性を感じる。

〈その他の意見〉

- ・ 各種の世界初のシーズは素晴らしい。現在の日本が苦しんでいるのは、何を作り上げていくかのビジョンが見えないからではないだろうか。BEANSがどんな領域を切り開くものであるかを明示できることは、強力な連携先を見つける上でも大切であるはずである。

2) 今後に対する提言

この3年間の研究の結果、面白い研究成果も出てきたが、公共性の高い汎用技術だけにフォーカスすると、経済的な波及効果としての出口イメージが不明確になる。大きな産業規模のあるところでMEMS技術の発展的応用を描き、将来の強い日本づくりに向けて強化すべき新しい産業分野を創り出すという積極果敢な姿勢を持ち、改めて産業的に意味のある定量的な目標設定をして欲しい。

〈今後に対する提言〉

- 本プロジェクトが描いている産業応用分野が、NEDO 機械システム部のテリトリで設定されているためであろうか、将来像が縮こまって小粒な話題になっている。将来の強い日本づくりに向けて強化すべき新しい産業分野を創り出すという積極果敢な姿勢が見られない。電子産業分野を巻き込んで、あるいは電子産業の一部に吸収されても構わないから、大きな産業規模のあるところでMEMS技術の発展的応用を描くべきだ。従来の縦割りのテリトリを外すプロジェクトスキームを考えて欲しい。

この3年間の自由な研究の結果、面白い研究成果も出てきたので、改めて産業的に意味のある定量的な目標設定をして欲しい。産業的な意味とは、新しい装置なり加工手段の市場的な価値を見据えた議論を経たものでなければならない。市場性の弱い小粒の応用で目標を設定してはいけない。

特に、バイオ・医療応用では、製品の認可までに10年もかかるものがあり、応用先の企業パートナー1社の開発が挫折したらせっかくの成果がフイになってしまう。シーズ技術を複数の企業に供与して競争させるようなスキームをとれないものか検討して欲しい。

- 個々の研究グループのポテンシャルは高く、今後も成果が期待できる。しかしBEANSが公共性の高い汎用技術だけにフォーカスすると、経済的な波及効果としての出口イメージが不明確になる。現状では、デバイス開発のゴールを明確化していないために、全般的には総花的な印象を受ける。基盤技術研究としてはさらに踏み込んで、全く新しい原理に基づく機能発現にチャレンジしていただくのもよいと考える。

各研究項目は順調に成果を上げているが、研究項目間をまたいだ連携はあまり活発とはいえない。BEANS全体として共通基盤技術を整備するとともに、異分野融合をさらに拡大することによって新しい機能創発につながる可能性があると考えます。

- プロジェクトで得られた成果を実用化するために、従来の基礎研究から製品化に至る直線的な研究開発モデルでは世界に先駆けての製品化・標準化が

難しい。特に異分野の要素技術の組み合わせが重要となる技術開発では、新規技術と既存技術との組み合わせも含めてニーズに合わせた成果を出すことが重要になる。早期に広く具体的応用ユーザーの意見を聞き、短期間でのフィードバックを行えるような体制を構築することを検討していただきたい。

- 研究管理・推進の体制は整っているので、プロジェクトの参加企業の市場調査・製品企画力を、産総研や大学と共有し、研究のための研究で終わらない実施を期待する。当然、ビジネスモデルや、知財、標準化についての戦略的实施も含まれる。
- 基盤から最終応用先までが分かり難いのは、MEMS 分野自体の体系化が貧弱であるからかもしれない。データベース構築のなかでも、枠組みを試行錯誤してみるの建設的なことと思う。
- 研究グループ間の相互連携を有機的に行うための工夫およびプロジェクト全体としての共通意識を確立することが望まれる。

〈その他の意見〉

- 出口イメージは、国際的視野の下に構築して頂きたい。また、成熟した市場に、ある種の置き換えで入るものは、どうしても限られる。

1. 2 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

MEMS 技術において、プロセス技術はその根幹を成すものであり、MEMS 技術に革新性をもたらすことを目指した基盤技術を整備する事業目的は公共性が高く、新機械イノベーションプログラムの目標に寄与している。MEMS 技術の応用に向けた世界レベルの開発競争の中で、NEDO 主導プロジェクトによる研究開発推進は、日本の MEMS の優位性を獲得・維持する上で必要不可欠である。また、進歩の早い本分野で社会情勢・国際動向変化に応じた計画変更をおこなうことも意識している点は評価できる。

しかしながら、必ずしもすべてのテーマが MEMS の強みとリンクして、ビジョンを示していない。デバイス開発のゴールを明確化していないために、全般的には総花的な印象を受ける。ここで研究開発しているものが、産業として競争力のあるものになるかどうか、常に冷静に判断することを期待する。現在の計画は、将来起こるダイナミックな技術分野の統合・融合を予見しておらず、従来の縦割りの仕事枠にとらわれた計画になってしまった。異分野(具体的には電子デバイスなど)との協働・融合をはかる事業計画を描いて欲しかった。国際的情勢の変化、特に急速に技術のレベルアップが進んでいるアジア諸国の状況を意識した研究テーマの設定も必要と考える。

製造技術と研究開発課題との相関を示すプラットフォームの形成は、本プロジェクトの要である。しかしながら、この要を成すはずの研究課題を鑑みた場合、現状の研究課題は一般性が高くなく、個々に独立した課題設定のみでプロジェクトが構成されているように思われる。異分野融合という限りは、研究者間においても積極的な「異分野融合」を進める体制作りを本事業で明確に実施し、プラットフォーム構築をさらに加速すべきである。

〈肯定的意見〉

- このプロジェクトで扱っているバイオ材料、有機材料、大面積・脱真空等のプロセス技術は、現在の MEMS の製造プロセスには使われていないが、将来の MEMS の機能を付加するために活用が可能なものであり、研究者同士の課題の共有、充実した装置群で可能になるものと考ええる。
- MEMS 技術に革新性をもたらすことを目指して、基盤技術を整備する事業目的は公共性が高く、大いに評価できる。これまで順調に成果を上げてきており、今後の展開にも期待ができる。
- MEMS 技術の応用に向けた世界レベルの開発競争の中で、NEDO 主導プロジェクトによる研究開発推進は日本の MEMS の優位性を獲得・維持する上で必要不可欠である。また、社会情勢・国際的動向の変化に応じてテーマ

ごとの研究スパンを考慮してフレキシブルに対応をはかることを意識した点は評価できる。

- 今後さらに広範囲の分野で発展していくであろう MEMS 技術において、プロセス技術はその根幹を成すものであり、また国際競争力強化の面からも重要な技術である。企業単独で開発するにはリスクの高いもの、また投資が大きいものがあり、事業は妥当なものとする。
- 民間活動のみでは進めることが困難な内容である。
- 新機械イノベーションプログラムの目標に一定の寄与をしている。
- MEMS 技術を基盤とした製造技術を確立し、いろいろな産業分野へ展開する基礎作りとしては、重要な事業である。

〈問題点・改善すべき点〉

- 現状では、デバイス開発のゴールを明確化していないために、全般的には総花的な印象を受ける。基盤技術研究としてはさらに踏み込んで、全く新しい原理に基づく機能発現にチャレンジしていただくのもよいと考える。
- 必ずしも全てのテーマが MEMS の強みとリンクして、ビジョンを示しているとも思われない。現状、全体として新規立ち上げの感が強い。分野融合は、既に立ち上がっている（確立している）技術との組み合わせが前面に出ても良い。
- NEDO 機械システム部の事業であるというしぼりを外して、異分野（具体的には電子デバイスなど）との協働・融合をはかる事業計画を描いて欲しかった。現在の計画は、将来起こるダイナミックな技術分野の統合・融合を予見しておらず、従来の縦割りの仕事枠にとらわれた計画になってしまった。
- バイオ材料、有機材料について、ここで扱っている材料や方法以外にも研究開発の候補となるものが多数あるので、ここで研究開発しているものが、産業として競争力のあるものになるかどうか、常に冷静に判断することを期待する。
- 実施の各テーマについてはそれぞれ先進性があり重要性も高いと思われるが、緊急性の高いテーマを網羅するには限界があると思われる。国際的情勢の変化、特に急速に技術のレベルアップが進んでいるアジア諸国の状況を意識した研究テーマの設定も必要と考える。
- 製造技術と研究開発課題との相関を示すプラットフォームの形成は、本プロジェクトの要である。しかし、この要を成すはずの研究課題を鑑みた場合、現状の研究課題は一般性が高くなく、個々に独立した課題設定のみでプロジェクトが構成されて（進められて）いるように思われる。

異分野融合という限りは、研究者間においても積極的な「異分野融合」を進める体制作りを本事業で明確に実施し、プラットフォーム構築をさらに加速すべきである。

〈その他の意見〉

- 将来にわたって入手可能な材料に加工を施し、付加価値を高めるシーズ技術の数々は、日本にとって魅力的である。それであるがために、最終的には国際競争を意識せざるを得ない。MEMS 自体（従来の MEMS）は、既に特殊な技術では無くなってきている。主旨である、日本の製造業の高度化、および国益につなげて頂きたい。
- プロジェクトの設定に当たり、欧米の同種のプログラムの調査を行って差別化をはかっているが、将来を考えると技術のレベルアップが著しい台湾、韓国、いずれは中国に対する優位性の確保を意識する必要があると思われる。

2) 研究開発マネジメントについて

BEANS プロジェクトの趣旨にしたがって、異分野の研究者が集中研で協働することは、技術の新しい展開など、ユニークな研究テーマを取り上げて新しい展開をもたらす効果があった。個別テーマの目標設定は具体的に設定されており、競争力のあるものを実用化にむすびつけるため、技術蓄積を活かした適切な研究開発チーム構成での実施体制になっている。またプロジェクト推進の体制について、グループ内・外の情報交換のシステムも考慮されている。

しかし一方で、研究内容は面白くても、国プロとして成すべき戦略的目標設定の意識が希薄にみえる。目標設定の重要性、客観性が、当該分野でどの程度認知され、こうした大きな国プロで行うべきかが不明確である。プロジェクト全体として国内外に発信できる統一されたポリシーを明確化する必要性を感じる。対象をもう一段細かく分類し、適用できる範囲ごとに性能とコスト両面から判断することも必要である。成果の受取手として企業が配置されているが、複数の企業に成果を供与して競わせ、成果実用化の生き残りの可能性を確保するスキームが欲しい。

〈肯定的意見〉

- 実施体制は、日本の強いところを集中したものであり、成果が期待できる。多数の研究課題を、限られた予算で実施し、競争力のあるものを実用化にむすびつけるため、さらなる PL のリーダーシップを期待する。
- 異分野（狭い意味で）の研究者が集中研で協働することは、技術の新しい展開など、それぞれの研究に新しい展開をもたらす効果があったと思われる。しかし、これは NEDO プロジェクトでなければできないというものでもない。
- 研究開発チーム構成は適切で、プロジェクトは円滑に運営されている。
- ここまで、よく進められています。立ち上げ等が時間的にネックとなる、ハードウェア主体の研究分野であることも考え合わせると、マネジメントはよくされていたと判断します。
- BEANS プロジェクトの趣旨にしたがってユニークな研究テーマを取り上げている。また、実施機関も知識・スキルが備わっている。プロジェクト推進の体制について、グループ内・外の情報交換のシステムもある程度考慮されていると思われる。
- 目標設定は具体的に設定されており、それなりに明確にされている。
- それぞれの技術蓄積を活かした適切な研究開発チーム構成での実施体制になっている。目標設定および役割分担が適切になされており、全体としての運営も効率的になされている。

〈問題点・改善すべき点〉

- BEANS プロジェクトで取り上げられている融合プロセス、3次元ナノプロセスは個々においては先進的であり有効と考えられるが、今後グループ間相互の情報交換を密にしてプロジェクト全体として国内外に発信できる統一されたポリシーを明確化する必要性を感じる。
- 情勢変化への対応にはプロジェクト内部の進捗状況だけでなく、対外的な調査結果を適切に反映させる仕組みが必要であると思われる。これらの調査結果から、開発目標、特に定量目標についてはその指標が適切かどうかを定期的に見直す体制を構築し、目標が世界情勢の中で常に新規性を有するものであることを確認しながら進めるべきである。
- 本プロジェクトの計画の多くが、単に将来が面白そうな研究テーマだからという理由でプロジェクトに盛り込んだように見える。したがって研究内容は面白くても、戦略的目標設定の意識が希薄にみえる。まずプロジェクトありきで、走り出してから、あるいは走りながら目標値を設定することになっている。3年目なので、そろそろ根拠のある定量性を持った目標設定をすべきである。
- 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術について、目標が達成されたとして、研究を終了するとしているが、適切な説明かどうか疑問が残る。
- 新規装置の製作には、理論的予測をある程度行っているとは思いますが、盲目的な進み方になっていないかが懸念される。特に、装置類を販売する目標がある場合は、重要知見の取りこぼしに留意されたい。関連技術の専門家からの意見を効率的に吸い上げることはできないだろうか。
- BEANS 全体として整備すべき基盤技術は広く網羅されていると考えられるが、制約条件と達成目標の定量的記述および、目標とする機能の具体的記述が望ましい。
- 目標設定の重要性、客観性が、当該分野でどの程度認知され、こうした大きな国プロで行うべきかが不明確である。個々の研究者の特定のテーマに左右され過ぎではないかとの感がある。(研究者に責任はない)

〈その他の意見〉

- ・ 情勢の変化に応じてフレキシブルに対応することで、具体的目標設定を最小限にすることは、諸刃の剣となる可能性があり評価の視点や方法に十分な工夫が必要と思われる。
- ・ プロジェクト内で異なる研究分野の担当者間、あるいは拠点間での意見交換ができる場があれば、研究者全体の議論で分野を超えた新しい展開が見え

- るはず。(体制図の中では拠点間の交流が見えていない)
- 萌芽的な研究段階であるものが多いため、実用化と照らし合わせたマネジメントとして評価することは難しい。

3) 研究開発成果について

研究テーマは、世界レベルでも先進性・有用性が高いものであり、知財の取得、成果の発表も行っており、総じて中間目標は達成している。テーマの中には、極めてユニークなテーマが多くあり、今後の研究の波及効果が大きいと期待できる。

一方、本プロジェクトの性格上、産業応用のビジョンが細分化しており、ゴールも個々に異なる。中間目標値の達成は進歩であることに間違いはないが、長い道のりのどのようなマイルストーンとして位置づけられているのか判らない。今後、将来の応用デバイスを意識して、既存技術あるいは競合する技術に対する優位性を明確に示す必要性を感じる。論文件数も研究者数に見合う成果をあげていないので、知的財産を保護した上で、積極的に論文発表を進めて欲しい。

〈肯定的意見〉

- BEANS プロジェクトで進んでいる研究テーマは、世界レベルでも先進性・有用性が高いものである。論文発表に関してはプロジェクトの全体の考え方で質の高いものを発信する意向であることは理解できた。テーマの中には極めてユニークなテーマが多くあり、研究の波及効果が大きいと期待できる。さらに、特許等に関するマネジメントの新しい取り組みはある程度評価できる。
- プロジェクトの目標設定が曖昧な分、研究としてはおもしろい成果が多くて結構だ。「世界初、世界最高水準」として自己評価資料には多くの★印が付いているが、ややお手盛りの感は否めない。しかし、ざっと見渡してこの数の1/3から半数程度は実際に水準に達しているので結構だ。
- 中間目標については概ね目標が達成され、あるいは根拠を持った達成見込みとなっている。
プロセス技術として、新たな技術領域を開拓することが期待できる成果であると考えられる。
最終目標に向けた取り組みも妥当なものと判断できる。
- 研究課題が多数あるが、総じて、中間目標を達成している。知財の取得、成果の発表も積極的に行っている。最終目標も達成可能である。
- 中間目標はおおむね達成できている。
- 中間目標値は、個々のテーマにおいてクリアされている。
目標設定がよく用意されていたと判断される。
- 高い成果を上げており、成果の普及などにも努力をしている。

〈問題点・改善すべき点〉

- 本プロジェクトの性格上、産業応用のビジョンが細分化しており、ゴールも個々に異なる。中間目標値の達成は進歩であることに間違いはないが、長い道のりのどのようなマイルストーンであるかは未知数と言わざるを得ない。
論文発表は全体的に少なめである。
現在チームに含まれている企業で、死の谷を越えられるとは限らない。
依然ゴールが先にあるものもあることから、隠れた問題の洗い出し（MEMS以外の技術からなる対抗馬など）、有力な解決技術発掘の意味でも、成果の発信を上手に行って欲しい。
- 競合技術に対する優位性については、客観的な指標を適切に選択し、まとめる必要がある。
見込まれる市場規模としても領域の広い分野を総括的に見るのではなく、対象をもう一段細かく分類し、適用できる範囲ごとに性能とコスト両面から判断することが必要である。
成果の普及について、遅滞なく知的財産を保護した上で、より積極的な論文発表を進めてほしい。
- 78名の研究者に対して、学術誌論文投稿数が3年間で19編では、異常にアクティビティが低い。意図的に論文発表を控える根拠が薄い。特許出願件数も研究人員を考慮すると、多いとはいえない。
- 個々の研究テーマについては、最高レベルの技術を目指していることは評価できるが、今後、将来の応用デバイスを意識して、既存技術あるいは競合する技術に対する優位性を明確に示す必要性を感じる。
- 実用化が見込まれ、競争力のある成果と、そうでないものがある場合には、基礎研究としての評価とともに、実用化の軸で成果を評価することを続けることを期待する。
- BEANS 全体として整備すべき基盤技術は広く網羅されていると考えられるが、制約条件と達成目標の定量的記述および、目標とする機能の具体的な記述が望ましい。
- 論文数や特許数などの数的成果の観点にたてば、予算に見合う成果をあげているとはいえない。

〈その他の意見〉

- ・ 世界初あるいは世界最高水準の成果が多く含まれる。
MEMS 以外の競合技術もありえるため、市場の拡大、創造にどうつながるかは、見え難い。
- ・ 成果が世界最高水準であるとか、知財獲得が適正であるかは、現段階では評

価できない。

- 成果の受取手として形の上では企業が配置されているが、たとえば、医薬分野で予想される認可までの10年の開発の道程を契約した1社が本気で事業化するのか不安である。複数の企業に成果を供与して競わせ、成果実用化の生き残りの可能性を確保するスキームが欲しい。

4) 実用化の見通しについて

世界レベルの意欲的な研究が進む中で、短期スパンで実用化が魅力的なテーマも見られる。バイオや有機材料を扱う研究は今後も発展が期待できることから、さきがけ的な成果が期待でき、基盤技術の整備や実用化に向けて加速的に成果があがることを期待する。また、知識データベースの整備など、MEMS技術開発では新しい試みがあり、国内汎用データベースとして期待が持てる。

しかし一方で、強い波及効果を期待できる分野の設定と、その出口までのシナリオが描き切れていない。たとえばヘルスケア、医療向けなどの新事業、また、既存の電子デバイス事業、などへの適用に対して、いま一步踏み込んだ計画になっていない。出口イメージに対して、研究開発テーマが競争力のあるコア技術であるか、この研究開発がブレークスルーをもたらすか、検討を期待する。今後、実用化をはかる上で具体的なデバイスをイメージした研究目標を設定した上で、既存技術および競合技術に対する優位性の定量的評価が必要である。また BEANS が目指す公共性の高い汎用技術の実用化に対する目標をより明確化するべきである。広い視野を持った人材育成のためにも広く技術交流できる体制を構築してほしい。

〈肯定的意見〉

- 世界レベルの意欲的な研究が進む中で、短期スパンで実用化が魅力的なテーマも見られる。競争の激化する分野での優位性を確保するためには、基礎を中心とした研究手法も有意義であると思われる。
- バイオや有機材料を扱う研究は今後も発展が期待できることから、さきがけ的な成果が期待でき、基盤技術の整備や実用化に向けて加速的に成果があがることを期待する。また、知識データベースの整備など、MEMS技術開発では新しい試みがあり、国内汎用データベースとして期待が持てる
- 個別の研究成果が、個々の実用化イメージと関連することは分かる。企業からの人材がチームの中で機能している。
- 最終的な出口イメージが明確に述べられていて、そのための研究開発技術であることが示されている。
若手の研究者が多数、プロジェクトにかかわっていて、人材育成としても機能している。
- 出口イメージは具体的に示されている。成果の波及効果も大きい。
- それぞれのプロセス群について、想定デバイス群が検討されている。
- 参画企業での実用化イメージ・出口イメージが明確になっている。
成果は想定されている製品化のみでなく、関連分野への波及効果も期待できるものである。

〈問題点・改善すべき点〉

- 本プロジェクトの性格上、産業応用の最終ビジョン、我が国の既存製造業の強化や、それに匹敵する分野創出といったつながりの点では見え難い。個別テーマの明確化も結構であるが、より望ましい形として、プロジェクト共通の切り口（産業界側が取り込みたくなる、国民生活の変化をもたらすもの）は見えてこないだろうか。
- BEANS が目指す公共性の高い汎用技術の実用化に対する目標をより明確化するべきであろう。個々の研究成果は大いに評価できるが、研究開発目標をより具体化し、それを達成した時の波及効果を明確にするべきと考える。
- 強い波及効果を期待できる分野の設定と、その出口までのシナリオが描き切れていない。
- プロジェクト開始から個々の研究テーマについては、様々成果が上がっているが、今後、実用化をはかる上で具体的なデバイスをイメージした研究目標を設定して既存技術および競合技術に対する優位性の定量的評価が必要と思われる。
- 出口イメージに対して、研究開発テーマが競争力のあるコア技術であるか、この研究開発がブレークスルーをもたらすか、検討を期待する

〈その他の意見〉

- ・ ヘルスケア、医療向けなどの新事業、また、既存の電子デバイス事業、などへの適用に対して、いま一步踏み込んだ計画になっていない。
- ・ 課題によっては、実用化へのハードルは高く、現時点で見通しを評価できる状況ではない。
- ・ 本プロジェクトによって、どんなリスクに挑戦できるようになったのかが分かると良い。
- ・ 多分野にわたる研究を実施するチームなので、広い視野を持った人材育成のためにも広く技術交流できる体制を構築してほしい。

2. 個別テーマに関する評価結果

2. 1 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発

①A バイオ材料融合プロセス技術の開発

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

1) 研究開発成果について

脂質 2 重膜をデバイスの所定の場所に再現性よく形成できるようになったこと、細胞を機械的に配置して、ある種の機能を持つ組織に培養できたことなど、バイオ材料を対象とした独創的な MEMS プロセスが確立されており、世界的に高レベルの機能要素が実現され、デバイスの開発は企業との連携が進んでおり、どれも興味深い基礎的な成果を得ている。PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences) に採択されるなど、基礎科学の分野にもインパクトのある結果で、新たな技術領域を開拓することができるものである。

しかし、バイオ材料融合プロセス技術の可能性をいくつかの事例で紹介しているが、出口デバイス・システムとして、どの方向に向かうべきか、判断する時期に来ている。現状では、産業的にインパクトがある出口は見えない。今後、応用を進める上での市場を意識した事例を選定して技術の有効性を示す必要がある。もし体内埋め込みを実用化ターゲットとするなら、早期に医学関係のユーザーと共同で応用的見地からの課題抽出（測定値の信頼性・再現性についての課題、安全性、価格等）を早期に行い、研究期間を要する課題については取り組みを始めることが必要である。

〈肯定的意見〉

- 脂質 2 重膜をデバイスの所定の場所に再現性よく形成できるようになったこと(1A)、細胞を機械的に配置して、ある種の機能を持つ組織に培養できたこと(2A)など、研究として面白い結果が得られた。
- 基盤技術はどれも興味深いもので、PNAS に採択されるなど、国際的にも高く評価されている。デバイスの開発は企業との連携が進んでおり、今後の展開に期待が持てる。
- これまで漠然としていた領域に、上手にアプローチして道を開いている。
- 成果は概ね目標値をクリアしている。基礎技術としては汎用性のあるものであり、基礎科学の分野にもインパクトのある結果である。新たな技術領域を開拓することができるものと考える。
成果の普及について、精力的な成果発表が成されている。また、一般に向けての情報発信も積極的に実施されている。

- 脂質 2 重膜形成、ハイドロゲル界面形成等、バイオ材料を対象とした独創的な MEMS プロセスが確立されており、世界的に高レベルの機能要素が実現されている。また、基礎的なバイオ応用の事例でその有用性をある程度示している。
- 十分に高い成果をあげている。
- 脂質 2 重膜の形成、ハイドロゲルの形成など、基礎的な成果を得ている。

〈問題点・改善すべき点〉

- (1A)(2A)共通：産業的にインパクトがある出口が見えない。
出口デバイス・システムとして、どの方向に向かうべきか、判断する時期に来ている。このまま、本プロジェクトを続けていると、産業的に小さい出口に結びつけることに余計な努力が必要になる。むしろ、本プロジェクトから分離して、出口を短絡的に産業に求めず、たとえば(1A)ではバイオ基礎研究の用途に、(2A)では、機械的・形態的細胞配列が生体組織としての機能を果たして発現するのか、科学的・本質的議論を極める方向に走っても良いのではないか。
- (1A)：体内埋め込みを実用化ターゲットとするなら、早期に医学関係のユーザーと共同で応用的見地からの課題抽出（測定値の信頼性・再現性についての課題、安全性、価格等）を早期に行い、研究期間を要する課題については取り組みを始めることが必要である。
- プロセスは融合しているが、バイオ材料の視点、および応用の視点から、究極の選択をしているのかの検証、または学術的な検討はあるのだろうか。
- バイオ材料融合プロセス技術の可能性をいくつかの事例で紹介しているが、今後、応用を進める上での市場を意識した事例を選定して技術の有効性を示す必要がある。
- このプロセス技術がどう MEMS デバイスに融合されるのか、さらに明確にしていきたい。
- コアとなる基盤技術の明確化が望ましい。

〈その他の意見〉

- ・ MEMS の特徴を存分に発揮して頂きたい。
- ・ 本事業で開発された製造プロセスにより初めて実現できる成果を期待している。

2) 実用化の見通しについて

プロセス技術の独創性・有用性は高く、いずれも従来技術では不可能である構造を効率良く形成できる技術で、バイオを利用したセンサ技術は革新的であり、脂質2重膜の機能発現する時間を延ばそうとする研究など、これまでのバイオ材料の短所の克服および、企業との応用への取り組みが積極的に行われ、発展が期待できる。

企業と共同で実用化に向けた研究が進行中であるが、応用として、どの程度の寿命が要求されているのか、バイオ材料のスペックを検討して研究開発の意義を明確化するほか、その研究開発の位置づけを明確にするため、可能な限り市場規模や戦略的指標を示すことが望まれる。前臨床、臨床試験など認可まで10年を要する医用デバイス応用など、現在の1社とパートナーシップに任せて良いのか疑問である。

〈肯定的意見〉

- それぞれの項目に対して実用化イメージ・出口イメージが明確になっている。

引き続き研究開発が行われる見通しについても明確に述べられている。

基礎技術としては汎用性のあるものであり、基礎科学の分野にもインパクトのある結果である。新たな技術領域を開拓することができるものと考えられる。

- 脂質2重膜の機能発現する時間を延ばそうとする研究など、これまでのバイオ材料の短所の克服に積極的に取り組んでいる。
- プロセス技術の独創性・有用性は高く、いずれも従来技術では不可能である構造を効率良く形成できる技術として評価できる。
- (1A),(2A)共通：興味を持つ企業との応用への取り組みが行われている。
- バイオを利用したセンサ技術は革新的であり、発展が期待できる。
- 基盤から新しい手法を提示しており、新分野の開拓につながる期待が持たれる。
- 実用化への課題が考慮されている。

〈問題点・改善すべき点〉

- (2A)：認可まで10年を要する医用デバイス応用など、現在の1社とパートナーシップに任せて良いのか疑問である。
(1A),(2A)：現在提案されている応用の市場規模は大きくない。
- 市場導入を見据えて、既存技術や競合相手との比較があるのであれば、検討して欲しい。

- 扱うのは非常に大きな分野であるが、グループとしては小規模。実用化に関しては目的を絞ってすすめることが望ましい。
- どんな応用として、どの程度の寿命が要求されているのか、バイオ材料のスペックを検討して研究開発の意義を明確化してほしい。
- 企業と共同で実用化に向けた研究が進行中であるが、その研究開発の位置づけを明確にするため、可能な限り市場規模や戦略的指標を示すことが望まれる。

〈その他の意見〉

- ・ 本課題の応用は、主に医療分野であり、前臨床、臨床試験など実用化へのステップが高く、現段階での評価はむずかしい。
- ・ 進めている体内埋込式血糖値センサなどは、計測技術とも組み合わせて、その価値が高まると推測します。バイオや MEMS 面の工夫に加えて、計測面で協力者を見い出すなどの展開を期待します。

3) 今後に対する提言

大きな広がりのある分野において、小規模のグループで革新的な研究をしているイメージであり、BEANSの枠にとらわれず、大きく発展することを期待する。例えばバイオ高次構造形成プロセス技術では機械的・形態的細胞配列が生体組織としての機能を果たして発現するのか、科学的・本質的議論を極めることが望まれる。

基礎研究に終わることなく、産業への道筋を確認しながら進めてほしい。

〈今後に対する提言〉

- ・ 市場の小さい応用研究は参加企業に任せて、本研究を本プロジェクトから分離し、例えば(2A)では機械的・形態的細胞配列が生体組織としての機能を果たして発現するのか、科学的・本質的議論を極めるため、適切な他のプロジェクトを進める方がよい。
- ・ 開発したプロセス技術を実用化する上で、新しい技術と共同研究先の企業の持つ技術との融合をはかる必要があると思われる。
- ・ 基礎研究に終わることなく、産業への道筋を確認しながら進めてほしい。
- ・ 特に問題はない。順調に成果があがっている。
- ・ 応用分野としては、認可が取り易い領域を大切にするという視点もある。
- ・ 設定されている課題の客観性評価を種々の分野の専門家とも進めて頂きたい。

〈その他の意見〉

- ・ 大きな広がりのある分野において、小規模のグループで革新的な研究をしているイメージ。BEANSの枠にとらわれず、大きく発展することを期待します。これからも伸びていくことが期待できるのでサポートを強化すべき。
- ・ 本テーマの研究は、微細加工、材料、応用先（バイオ、医療）まで幅広い分野の知識を持った人材を育成する場としても期待される。
- ・ バイオの中でも様々な枝葉があると思います。MEMSが合致する領域を上手に展開して頂きたい。

①B. 有機材料融合プロセス技術の開発

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

1) 研究開発成果について

分子が堆積する際の配列を制御するのに、適切な分子設計ができるようになり、ナノ構造と新しい機能発現が結び付いた、ナノ構造を持つ有機半導体構造作製や、ナノ構造界面を用いた太陽電池への応用など、世界レベルの高い成果を多く得ている。汎用的な技術であり、成果の普及によって、材料のノウハウは、多くの研究に広がり、強いシーズとなる可能性がある。またトップダウンおよびボトムアップ両プロセスの特徴を意識した幅広いナノ構造形成技術への取り組みという点で評価できる。

しかしながら、個々テーマのプロセス技術として設定目標をクリアしているが、現在の系統的取り組みをさらに進めることが必要である。またどのようなMEMS デバイスの、どの部分について、プロセスのコンパチビリティも考慮して、研究をすすめているのか、明確化を期待する。

また、応用先として太陽電池を考える場合には、マイクロ構造における目標のみならず、大面積化の実証のための検討が必要である。

〈肯定的意見〉

- ナノ構造を持つ有機半導体構造作製プロセスとして、目標をクリアできる成果が得られている。
ナノ構造界面を用いた応用は、ここで応用として検討されている太陽電池のみでなく、汎用的な技術であり、成果の普及によって、応用先が広がるものと思われる。
積極的に成果発表されている。
- (1B),(2B)：分子が堆積する際の配列を制御するのに、適切な分子設計ができるようになったことは評価できる。
- 加工技術は素晴らしい。新しい機能が発現しており、研究成果としては申し分ない。
- 視点およびアプローチが良く、様々な成果につながっている。
材料のノウハウは、多くの研究に広がり、強いシーズとなる可能性がある。
- 有機材料プロセス技術によって、ナノ構造と機能発現が結び付いた成果を得ている。
- トップダウンおよびボトムアップ両プロセスの特徴を意識した幅広いナノ構造形成技術への取り組みという点で評価できる。

- 世界レベルの高い成果を多く得ている。

〈問題点・改善すべき点〉

- (1B),(2B)：開発目標に数値があるものの、その設定根拠が明らかでないのが問題だ。これは、技術的容易性の観点から設定された値なのか、想定デバイスの機能発現の観点から設定されたのかが判らない。今後、想定デバイス・システムにおいて革新的な機能を発現するためのスペックを設定し、これに向けて実証のための努力をすべきだ。
- 応用先として太陽電池を考える場合、大面積化の検討が重要である。目標としてもマイクロ構造における目標のみとなっているので、大面積化の実証のための検討が必要である。
目標に記述されているプロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出について、今後の制御性、安定性確保のためにも、現象を理論的に説明できるアプローチが必要だと思われる。
- 個々テーマのプロセス技術として設定目標をクリアしているが、全体として纏まりがない研究という印象がある。グループ内での情報交換による有機材料融合プロセス技術に関する系統的研究が必要であり相補的なプロセス技術を開発する必要性を感じる。
- 加工精度の最終目標をあげているが、機能の目標を明確化するべきでは？
- 材料の強みは分かる。MEMSの強みが組み合わせられる融合であって欲しい。
- 取り上げられているナノ構造はすでに知られたものが多く、本事業ならではのオリジナリティの高いナノ構造の提案を求めたい。
- どのようなMEMSデバイスの、どの部分について、プロセスのコンパクト化も考慮して、研究をすすめているのか、明確化を期待する。

〈その他の意見〉

- ・ 提案されている出口デバイスだと、無機材料を利用したデバイスの可能性も多くある。そうであるならば、従来問題の克服に関する戦略も必要にはならないだろうか。他の技術との競争や、置き換えを狙ったもの以外に、有機デバイス独自のビジョンがあるとより良い。
- ・ (1B) いまのところ、基板に並行あるいは垂直の配向しか見られないが、面内での2次元的配向でさらに高機能な膜ができないか期待する。

2) 実用化の見通しについて

太陽電池や熱電素子の性能向上の可能性が見出されており、いくつか実用への道筋が明確な技術も見られる。

しかしながら、MEMS デバイスの要素として、無機材料に比べた、有機材料の機能、プロセス技術等の優位性の明確化、有機材料プロセスを MEMS デバイスにどう反映するのか、それによって何が初めてできるのかの明確化を期待する。今後は研究開発しているプロセス技術の特徴を系統的に整理し、実用化が想定される具体的デバイス・システムへの適用を意識した目標の設定が必要で、特に、プロセスコストや環境負荷などの観点からの評価により、想定デバイスの中から、真に効果が出そうな応用を決めて、実用化に道をつけて欲しい。

〈肯定的意見〉

- テーマごとに実用化に向けた検討が行われており、いくつか実用への道筋が明確な技術も見られる。
- 具体的なデバイス評価を通じて、実用化イメージが形成されている。
- (1B),(2B):膜の光学的機能など、デバイス応用が期待される値が出ている。
- 太陽電池や熱電素子の性能向上の可能性が見出されている。
- 基盤技術は素晴らしい。
- コストを下げ易い点に留意している。

〈問題点・改善すべき点〉

- ターゲットとして示されているものが、通常、長期にわたって動作保証が求められるデバイスに見える。有機デバイス独自のアドバンテージが欲しい。
熱電による発電デバイスは、既に欧米ベンチャー企業の立ち上がりがある (Micropelt 社など)。
中性粒子ビームによって、デバイス特性の劣化が抑えられたことを見出したことは幸いである。逆の言い方をすれば、加工技術に通常の (低価格な) エッチングはどうしても不向きなのだろうか。
- (1B)(2B):膜の機能が出たといっても、デバイス・システム応用では、多くの競合技術があり、またプロセス上の制約も大きい。想定デバイスの中から、真に効果が出そうな応用を決めて、実用化に道をつけて欲しい。
- 想定している出口イメージと開発したプロセス技術の間にギャップがあるように感じる。今後は研究開発しているプロセス技術の特徴を系統的に整理し、実用化が想定される具体的デバイス・システムへの適用を意識した

目標の設定が必要と思われる。特に、プロセスコストや環境負荷などの観点からの評価が重要と考える。

- MEMS デバイスの要素として、無機材料に比べた、有機材料の機能、プロセス技術等の優位性の明確化、有機材料プロセスを MEMS デバイスにどう反映するのか、それによって何が初めてできるのかの明確化を期待する。
- 現状の（研究開発）項目と、実用化イメージ・出口イメージのギャップを埋めるための課題抽出が見えにくい。プロジェクトでやるべきこと、プロジェクト後に企業が取り組むことを切り分けて明確にすべき。
- 取り組みは始まったようであるが具体的な説明はなかったように思います。

〈その他の意見〉

- ・ 価格的に魅力のある有機材料とプロセスの利用によって、これまで通りのハイテク製品路線以外の考え方は無いだろうか。例えば、発電デバイスにおいて、有機材料と低エネルギーのプロセスを利用するならば、劣化するまでの比較的短い期間に、生産に利用したエネルギーを回収することは、未だ遠い目標なのだろうか。

3) 今後に対する提言

このプロジェクトは MEMS デバイスに機能を付加するプロセス技術であると考えられるので、総花的な応用を描くのではなく、位置づけを意識した整理・選択が必要である。大きな効果が期待される市場に応用を収束すべきで、どのような機能やプロセスコンパチビリティが要求されているのか検討して欲しい。

また、ナノ構造としての有用性を広くアピールするため、今後も積極的な成果普及の取り組みを期待したい。

〈今後に対する提言〉

- ・ 基盤技術研究としてはさらに踏み込んで、全く新しい原理に基づく機能発現にチャレンジしていただくのもよいと考えます。
- ・ MEMS デバイスに機能を付加するプロセス技術であると考えられるので、どのような機能やプロセスコンパチビリティが要求されているのか検討して欲しい。
- ・ プロセス技術としての融合が進むことを期待したい。
- ・ (2B)：総花的な応用を描くのではなく、大きな効果が期待される市場に応用を収束すべきだ。
- ・ 多様なテーマで個々の有用性・優位性は理解できるが、プロジェクト内の位置づけを意識した整理・選択が必要と思われる。
- ・ 成果出口のイメージを実現するためにも関連企業と連携のための具体的なマイルストーンを検討してもらいたい。
- ・ ナノ構造としての有用性を広くアピールするため、今後も積極的な成果普及の取り組みを期待したい。

〈その他の意見〉

- ・ ある種の究極もしくは限界性能を突き止めて頂きたい。

2. 2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

- (1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術
- (2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術
- (3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

1) 研究開発成果について

中性粒子ビームエッチングや超臨界成膜を MEMS プロセスに適用し、中性粒子ビームではシリコンに機械的損傷を与えにくいことを実証した。また、超臨界応用による薄膜成膜技術は、これまでの狭所への成膜限界を打破し、高アスペクト比の構造への成膜の可能性を示している。個別技術は独創的で、順調に成果があがっており、また、宇宙適用3次元形成技術開発では、3次元2層構造などで原理的な動作確認ができています。特殊ではあるが、赤外線関連の全体的な市場の期待感と、MEMS 導入の視点は良い。

一方、材料を限定しない高アスペクト比の三次元加工が実現できれば素晴らしいが、中性粒子ビーム加工が低損傷といっても、DRIE (Deep Reactive Ion Etching) に比べて、千分の一とエッチレートが小さいので、応用ならびに出口の市場が極めて限定される。また、カーボンアパーチャの位置による基板面内のレートのばらつきなど、解決すべき泥臭い課題が残っている。

超臨界応用の成膜の能力を一般に示すには、狭い溝内壁に容量の大きなキャパシタを形成できることを示すのが一番であり、大きい市場である LSI 分野での適用、あるいは電池電極での適用が期待される。最終年度の達成目標を新たに立て直してがんばって欲しい。

〈肯定的意見〉

- (1) : 中性粒子ビームではシリコンに機械的損傷を与えにくいことを実証している。
(2) : 超臨界応用による薄膜成膜技術は、これまでの狭所への成膜限界を打破することが期待される。
- (1)、(2) : プロセス技術において、確実性と新規性のバランスが取られており、総じて目の付けどころが良い。中性粒子ビームを、特にバイオのように、一度壊れてしまうと戻せない材料に利用するのは適材適所である。
(3) : 宇宙応用は特殊ではあるが、赤外線関連の全体的な市場の期待感と、MEMS 導入との視点は良い。ターゲットはクリアである。
- (1) : エッチング損傷の評価では独自の手法で損傷が少ないことが実証できている。

(2) : トレンチ内の自己組織化・成膜については、適切な応用例、実用化のための大面積化など、課題を明確にして進められている。ここで述べられている応用例以外にも汎用性がある技術であり、成果の普及を図ることで、応用範囲の拡大が期待される。

- (1) : 低損傷でしかも効率的な 3 次元構造形成技術は、応用範囲が広く研究の波及効果は大きい。(2) : 異種機能集積技術も可能性の広がりを感じられるものである。(3) : 宇宙適用 3 次元形成技術開発では、3 次元 2 層構造などで成果が得られている。
- 中性粒子ビームエッチングや超臨界成膜を MEMS プロセスに適用し、無損傷エッチングや高アスペクト比の構造への成膜の可能性を示している。
- (1)、(2) : 個別技術は独創的で、順調に成果があがっている。(3) : 原理的な動作確認ができています。
- 異種機能集積 3 次元ナノ構造形成の取り組みでバイオ分子の特性も利用しており、本事業がめざす異分野融合型製造プロセスとしても評価できる。

〈問題点・改善すべき点〉

- (2) : 超臨界応用の成膜の能力を一般に示すには、狭い溝内壁に容量の大きなキャパシタを形成できることを示すのが一番である。最終年度の達成目標を新たに立て直してがんばって欲しい。大きい市場である LSI 分野での適用、あるいは電池電極での適用が期待される。
(1) : 中性粒子ビーム加工が低損傷といっても、DRIE に比べて千分の一のエッチレートでは誰も使わない。また、カーボンアパーチャの位置による基板面内のレートのばらつきなど、解決すべき泥臭い課題が残っている。もう一息がんばって欲しい。
- (1) : 中性粒子ビームエッチング : アスペクト比目標値 30 に対して現状の 10 からの課題解決方針が明確でない。マスク幅が小さくなった場合の影響、実用的なプロセスになり得るかについて検討を要すると考える。
(1)、(2) : 知財を確保した上で、より積極的な論文発表が期待される。
- (1)、(2) : 高アスペクト比の三次元加工に関しては、最終目標が限定的であるので、材料が限定される場合には明記すべきである。成果の普及として、発表論文が少ない理由は不明。(3) : 最適化が必要。
- (1)、(2) : 中性粒子ビームの装置開発において、イオンを壁に弾性衝突させる方法では、運動量の分布が壊れることは不可避に近く、限界があるのではないだろうか。電荷交換も、大きな断面積を持つことが知られている。例えば、以下の文献がある。
Y. Hara, S. Takashima, K. Yamakawa, S. Den, H. Toyoda, M. Sekine, M.

Hori, J. Appl. Phys. 103, 053301 (2008).

中性粒子ビームの装置化において、盲目的なルーチンワークに陥ることは、重要部分を取りこぼすこともありえるので、方針の選択肢を狭めないで頂きたい。

総じて、加工のデモンストレーションができれば、空間的なユニフォーム性はどの程度あるのか、選択比がいくつか等のデータを構築して頂きたい。プロセスマージンが見えないと、後の利用者が困ると考えられる。

(3) : Beans の中で、横方向のテーマ間融合がし難い研究ではなかっただろうか。

- いずれのテーマもユニークで着眼点に優れているが、現時点でその有効性が証明されているとは言えない。(1) : 低損傷プロセス技術についてカンチレバーを用いた損傷評価は機械的な観点で有用と思われるが、電気的特性の変化など多面的評価が必要と思われる。(2) : 異種機能集積技術について研究の方向性が絞り込めていないように感じる。(3) : 今後の実用化を考えると宇宙応用を意識した使用環境に対応する測定項目や仕様の設定および評価が不足していると思われる。
- 宇宙適用 3次元ナノ構造形成技術については、5年の計画が短縮して完了したか疑問である。

〈その他の意見〉

- ・ (1)、(2) : エッチング損傷をシリコンカンチレバーの振動特性で評価している。シリコンではなく、アニール等の修復が不可能な系で評価できないだろうか。
- (3) : 赤外線応用としては、宇宙に限らず応用面を広くとらえても良かったのではないか。
- ・ (1)、(2) : 材料を限定しない高アスペクト比の三次元加工が実現できれば素晴らしい。
- ・ 幅広い研究テーマを含んでおり、進捗状況もまちまちで 1つの項目として評価することは難しい。

2) 実用化の見通しについて

垂直な壁面への均一な膜厚の成膜技術は、LSI のキャパシタ、電池電極の表面処理など具体的な実用先が見えやすい。

中性粒子ビームエッチングについては、これまでもノウハウやデータの蓄積のあるプロセスであり、装置としては実用化が見込める。エッチレートが小さくても、低損傷を期待する応用には適用できるだろう。

しかしながら、そのような市場は大きくないので、エッチレートを飛躍的に増加するためのからくりを考え出さないと、行き詰まってしまう可能性がある。もう一步の開発努力を要し、具体的な実用化の見通しの更なる検討が必要である。今後、MEMS デバイスのどのような機能をもつ構造に対して有効であるか、ユーザーとの情報交換を促進するのがよいのではないか。

また、宇宙適用 3次元ナノ構造体形成技術としては実用化の道筋がある程度示されているが、実用化することを意識したデバイスイメージとその基礎的な評価が必要と考える。苛酷な宇宙環境に対する堅牢性が期待できるのであれば、その実証等も重要である。

〈肯定的意見〉

- (1) : 中性粒子ビームエッチングの特徴から様々なプロセスへの適用が期待できる。
- (2) : MEMS 技術の多様性を生かすために必要な技術の研究が進められている。
- (3) : 構造体形成技術としては実用化の道筋がある程度示されている。
- (2) : 垂直な壁面への均一な膜厚の成膜技術は、LSI のキャパシタ、電池電極の表面処理など具体的な実用先が見えやすい。
- (1) : エッチレートが小さくても低損傷を期待する応用には適用できるだろう。しかし、そのような市場は大きくない。
- (1) : 低損傷で高速のエッチング技術は微細な構造の機械特性を応用するデバイスに広く使用できると思われる。
- (1), (2) : アイデアは総じて良い。日本の製造業と上手に組み合わせられることを期待する。ユニフォミティ、歩留まり、選択性向上等の原理が組み込まれることを期待する。
- (3) : 宇宙用であり、特殊である。
- 実用化の見通しは、最終目標に向けたステップなども明確にされている。
- これまでもノウハウやデータの蓄積のあるプロセスでなので、装置として実用化が見込める。
- 応用例の説明はあった。

〈問題点・改善すべき点〉

- (1), (2) : 取り組みは始まったようであるが具体的な説明はなかったように思います。コストの説明が不十分。
(3) : 宇宙での利用を念頭においた、信頼性の評価。
- (1), (2) : 多くのテーマがあるだけに、実用化に当たって規模のバランスが懸念される。何を創れば良いかが不明瞭となっている日本の産業にとって、雇用創出の面からも、小さな領域や市場に陥らないことを期待する。
(3) : 宇宙用であり、特殊である。
- (1) : 中性粒子ビーム装置が、ニッチな装置でなく汎用機として市場に出るかどうかが疑わしい。エッチレートを飛躍的に増加するためのからくりを考え出さないと、今のカーボン構造体の幾何学最適化では行き詰まってしまう。もう一步の開発(これこそ NEDO プロジェクトの本筋だ)努力を要する。
- フェムト秒レーザーによる石英加工では、出口イメージ(具体的アプリケーション)が明確化されていない。実用化分野の市場規模についても、関連する分野全般ではなく、適用できるセグメントを具体的に想定し、ニーズの把握を早期に行うべきである。
プローブ型ストレージでは、IBM 等の先行例に対し、実的にどのようなメリットを出せるかを明確にすることが必要。
- (1) : DeepRIE 等に対する優位性が予想されるが、想定される具体的プロセス(材料等も意識して)について、様々な定量的評価を計画的に行う必要がある。(2) : 具体的な実用化の見通しの更なる検討が必要と思われる。
(3) : 1 歩先んじて実用化することを意識したデバイスイメージとその基礎的な評価が必要と考える。
- MEMS デバイスのどのような機能をもつ構造に対して有効であるか、ユーザーとの情報交換を促進するのがよいのではないか。

〈その他の意見〉

- (1),(2) : プロセスとして、ある程度確実となってきた技術を利用していることから、MEMS によるジャンプがどこにあるかを明確化することに注意頂きたい。
将来的に成果を利用する人にとって、条件出しの羅列に終止しないため、原理的なアドバンテージを裏付ける理論やデータを期待する。
(3) : 苛酷な宇宙環境に対する堅牢性が期待できるのであれば、その実証等も重要と思われる。

3) 今後に対する提言

カーボン構造による粒子中性化にこだわらず、効率的な粒子中性化方法を開発すべき。超臨界応用の成膜の能力を一般に示すには、狭い溝内部にどれだけ容量の大きなキャパシタを形成できるかを示すことが一番である。これらの加工技術は汎用性が高く、大きい市場での適用が期待されることから、単なる従来技術の延長ではなく、デバイスの加工ニーズの把握、さらにはデバイスのユーザーも含めた議論を元に、加工スペックについて検討することで、最終年度の達成目標を新たに立て直してほしい。ここで開発されたプロセスができる装置を開発し、MEMSの生産に貢献してほしい。

〈今後に対する提言〉

- (1) : カーボン構造による粒子中性化にこだわらず、効率的な粒子中性化方法を開発するべきだ。
(2) : 超臨界応用の成膜の能力を一般に示すには、狭い溝内部にどれだけ容量の大きなキャパシタを形成できるかを示すことが一番である。最終年度の達成目標を新たに立て直してがんばって欲しい。大きい市場での適用が期待される。
- (1),(2) : 中性粒子ビームの素性として、粒子が持つエネルギーの大小と、対象物の原子間結合を切るかどうかの選択性といった議論があってしかるべきである。①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」との連携にも関係するかもしれない。
T. Ono, N. Orimoto, S. Lee, T. Shimizu, M. Esashi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 39, 6976 (2000)
- ここで開発されたプロセスができるプロセス装置を開発し、MEMSの生産に貢献してほしい。
- 加工技術は汎用性が高いことから、単なる従来技術の延長ではなく、革新的な成果を期待します。
- (1),(2) : テーマが多様であり今後グループ内での議論が必要で、テーマの絞り込みが必要と思われる。
- (1),(2) : デバイスの加工ニーズの把握、さらにはデバイスのユーザーも含めた議論を元に、加工スペックについて検討することで、より実用的な装置としての展開が可能だと思われる。

〈その他の意見〉

- (1),(2) : Boschプロセスが単独の技術で広く利用されるに至った訳ではなく、複数技術の組み合わせがあって普及したことは参考になるはずである。

(3) : 元々の位置づけが、他の研究とかなり異なっていると思われる。

2. 3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

- (1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術
- (2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

1) 研究開発成果について

真空を要しない大気圧プラズマ装置の利点を保持して大面積プロセスを可能とする技術、また繊維状の材料を MEMS 要素とする研究開発は注目されている領域である。

繊維状基材への機能薄膜連続形成については、実用化に近いイメージの装置でパターニングの成果が出されており、順調に成果があがっている。大面積・低コスト機能デバイスに向けた研究としてハードウェアを立ち上げた点は評価できる。しかしながら、繊維状基材に関しては、繊維であるが故の、たとえば洗濯などに対するの適合性について課題とその解決法、配線方法や信頼性など様々な課題を解決するため、もう一段のブレークスルーが必要である。また、高速・大面積構造形成に明確な利点はあるが、構造体のサイズの限界があると思われ、生産性とナノ構造形成精度のトレードオフを意識する必要がある。

〈肯定的意見〉

- (1) : 大気圧での成膜プロセス開発の結果として、センサとして使用可能な膜を作製できており評価できる。
 - (1) : シミュレーション技術も活用し、効率よく装置設計指針が得られている。
 - (2) : 繊維状基材への機能薄膜連続形成については、実用化に近いイメージの装置でパターニングの成果が出されており、大面積・低コスト機能デバイスに向けた研究として評価できる。
- (1) : 大気圧プラズマ装置の利点を保持して大面積プロセスを可能とした点で大いに評価できる。
 - (2) : 繊維状基材加工は大面積構造形成において非常に有効であることが示された。
- 繊維状の材料を MEMS 要素とする研究開発は注目されている領域である。真空を要しないプロセスは、大面積プロセスなどに有効である。
- 個別技術は独創的で、順調に成果があがっている。構造体の形成技術としては素晴らしい成果があがっている。
- 大面積フレキシブルデバイスは、チャレンジングである。ウェアラブルを目指したシート状デバイスに対する世の中の期待も大きい。ハードウェアを立ち上げた点は評価できる。

- 大面積シートデバイス製造プロセスのためのウイービング MEMS は、製造プロセスの提案として本事業の意義としても評価できる内容である。

〈問題点・改善すべき点〉

- (2)：繊維そのものに機能要素を作り込んでいく方法は、繊維の剛性が高くなるという欠点があり、一方、リボン状の繊維表面に機能要素を作り込む方法では、織物としての風合いが悪くなるという欠点がある。もう一段のブレイクスルーが必要である。
- 繊維であるがための、たとえば洗濯などの既存の方法に対しての適合性について課題とその解決法を検討する必要があるだろう。
- (1)：ミストジェット膜の不純物レベル、線幅の目標設定根拠についてはターゲットとするデバイスに必要とされる電気特性、およびパターンサイズ・精度との関連が明らかでないように思われる。
(1),(2)：知的財産の保護対策を講じた上で積極的な論文投稿を期待したい。
- 示して頂いた要素技術がどうつながるか、後の展開が見え難い。出口イメージの要素技術としても、なおギャップがある。重要かつ残されている問題が、まだあるのではないかという印象がある。
- 配線をどうするか？信頼性はどう考えているか？実際にデバイスとしての機能を実現する際の現実的な課題に関して検討が不十分であろう。
- (1)：大面積プロセスを可能にするための要素を明確化・共有化する上で、可能な範囲で評価実験および結果の考察が示されることが望ましい。(2)：高速・大面積構造形成に明確な利点はあるが、構造体のサイズの限界があると思われ、生産性とナノ構造形成精度のトレードオフを意識する必要がある。

〈その他の意見〉

- ・ 大気圧プラズマ化学輸送法を用いる点では、大参宏昌（阪大院工）氏の、NEDO プロジェクトも関係が深い。シャープとも共同の研究発表がある。MEMS オリジナルの付加価値に速やかに進めないだろうか。

2) 実用化の見通しについて

いずれもプロセス装置を含めて成果がでており、実用化が期待でき、非真空環境下での大面積処理という用途は今後広がるので期待したい。繊維状の材料のプロセスは高スループットの製造技術としてのメリットが活かせるので、織物産業のためにも新しい可能性を示して欲しい。

今後、非真空プロセスでは、得られる膜質、それを適用できる範囲（または制約）を客観的に評価した上で、この手法が適用できるセグメントを具体的に想定し、ニーズの把握を早期に行うべきである。繊維状の材料のプロセスは実際にデバイスとしての機能を実現する際の現実的な課題に関して検討を十分に行い、このプロセス技術が競争力を持つ適用領域を探索することを期待する。

〈肯定的意見〉

- (1)：これまで大阪大学などで同様の試みが提案されているが日の目を見ていない。非真空環境下での大面積処理という用途は今後広がると思われるので期待したい。
- (1)：真空装置に対する低コスト化のメリットから、実用化イメージ・出口イメージが明確になっている。
(2)：フレキシブル基板、プリンタブルエレクトロニクス関連の研究が増えている中で独自の出口イメージを打ち出している。
- 繊維状の材料のプロセス、大面積のプロセスなど、いずれもプロセス装置を含めて成果がでている。
- (1)：実際に大面積加工用の装置を用いた具体的な研究であり、実用化への障壁は低いと思われる。
(2)：高スループットの製造技術としてのメリットが活かされ、実用化が期待できる。
- 非真空プロセスによるデバイス製造技術として実用化が期待できる。
- 独創的な取り組みである。
- 織物産業のためにも、新しい可能性を示して頂きたい。

〈問題点・改善すべき点〉

- システム化を見込んだ検討が不十分という印象を受けた。実際にデバイスとしての機能を実現する際の現実的な課題に関して検討が不十分であろう。
- 国際競争を考えると、大気圧プラズマ由来のアドバンテージのみでは足りない。更に何かを加えて頂きたい。
- (1)：実用化を考えた場合、大気圧プラズマプロセスの利点だけではなく欠

点に関する考察（コンタミ、ダメージ等）が必要と思われる。

(2)：大面積化プロセスとしては大いに期待できるが、応用範囲を広げるためにはさらに複合的なプロセスの開発が必要と思われる。

- このプロセス技術が競争力を持つ適用領域を探索するのがよいだろう。
- (1)：実用化分野の市場規模については、関連する分野全般ではなく、非真空プロセスで得られる膜質、それを適用できる範囲（または制約）を客観的に評価した上で、この手法が適用できるセグメントを具体的に想定し、ニーズの把握を早期に行うべきである。

〈その他の意見〉

- ・ (1)：真空装置に比べて課題となる表面清浄性の確保、不純物の混入抑制による制御性確保は重要な課題であると考えられる。真空装置に対するメリット、デメリットを明確にし、この手法の意義を論じることで成果のアピールがより強くなると思われる。
- ・ MEMS（的なもの）による付加価値を示して頂きたい。

3) 今後に対する提言

低コストで作製可能な大気圧プロセスに対する期待は大きい。装置のみでなく前処理を含めたトータルプロセスとしてソリューションが提供できればインパクトが大きい。

大面積化低コストプロセスとして繊維状基材へのデバイス形成は意欲的な取り組みであり、繊維そのものに機能を作り込んでいく方法と、リボン状の表面に機能を作り込む方法の長短所をうまく組み合わせるなど今後の発展が期待される。

しかしながら、技術は素晴らしいが、機能を活かすための課題が多く残されているようにみうけられる。技術的な課題を明確にするとともに、応用のターゲットを明確化し、それぞれ必要とされる技術の仕様を設定してそれに合わせた実証実験が必要である。

〈今後に対する提言〉

- (1)：低コストで作製可能な大気圧プロセスに対する期待は大きい。装置のみでなく前処理を含めたトータルプロセスとしてソリューションが提供できればインパクトが大きい。
- (2)：大面積化低コストプロセスとして繊維状基材へのデバイス形成は意欲的な取り組みであり、今後の発展が期待される。成果を一般にアピールして最終ユーザー候補の意見を広く聞くことで、他の有効な応用にも展開できると考えられる。
- 技術は素晴らしいが、機能を活かすための課題が多く残されているようにみうけられる。特殊な加工技術を対象としているので、製品化をイメージした研究開発を進めてはいかかがか。
- ディ스플레이等が花形ではあるが、電子デバイス以外の活路も検討する価値が高いと思われる。
- (2)：繊維そのものに機能を作り込んでいく方法と、リボン状の表面に機能を作り込む方法の長短所をうまく組み合わせられると良い。
- 望みの形状に加工するときの技術的な課題を明確にするとともに、MEMSデバイスに適した構造を検討するのがよいだろう。
- 応用のターゲットを明確化し、それぞれ必要とされる技術の仕様を設定してそれに合わせた実証実験が必要と思われる。

〈その他の意見〉

- 例えば、ウェアラブル発電ジャケットをターゲットとするのであれば、シートを試作品を利用して、関連データを示すことは可能であろうか。

2. 4 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

1) 研究開発成果について

プロジェクトで発見、発明されたことに関する情報を整理して公開することは、得られた成果の普及活動として効果的である。データベースの構築、件数とも一定の成果が得られており、カテゴリ分類も妥当であり、知識データベースの性質上、従来のプロジェクトとの継続性が保たれている点で評価できる。今後、研究の進展とともに登録件数の増加も見込まれ、最終目標達成は可能であると考えられる。

しかしながら、論文抄録以上の情報をどのように盛り込むか工夫を要し、これまでの資産を引き継いだところから、さらに、何を研究開発、あるいは新しい取り組みをしたのか、及びどのような利用のされ方をめざすのかなどの明確化を期待する。また、データベースの管理・運営には手間暇を要する。実際にはこれを長期運用することが課題であり、今後も検討が必要である。

〈肯定的意見〉

- 知識データベースの性質上、従来のプロジェクトとの継続性が保たれている点で評価できる。
- データベースの構築、件数とも一定の成果が得られている。今後、研究の進展とともに登録件数の増加も見込まれ、最終目標達成は可能であると考えられる。
カテゴリ分類も妥当である。
- プロジェクトで発見、発明されたことに関する情報を整理して公開することは、得られた成果の普及活動として効果的である。
- 重要な取り組みである。
- 計画したデータ登録件数を満たしている。
- 国民への還元のために、整えて頂きたい。

〈問題点・改善すべき点〉

- 知財の確保と速報性・新規性（論文発表とのタイミング）を検討し、一般の文献情報検索とどのように差別化・役割分担するかを明確にし、成果の意義を明らかにすべきであろう。
- 様々に進めた研究の中でも、本当に何が良かったのか（もしくは、どこが難しいのか、悪かったのか）を説明するなどして、新しい優秀な人材（知能）を引き付ける仕掛けとなって欲しい。
- これまでの資産を引き継いだところから、さらに、何を研究開発、あるいは新しい取り組みをしたのか明確化を期待する。

- 自己満足にならないデータベースの作成が重要。どのような利用のされ方をめざすのかを明確にすべき。
- データベースの管理・運営には手間暇を要する。実際にはこれを長期運用することが課題であろう。
- DBとして共有すべき項目の設定について今後も検討が必要と思われる。
- 論文抄録以上の情報をどのように盛り込むか工夫を要する。

〈その他の意見〉

- ・ 誰のためのものかを明確化するとよい。
- ・ 知識データベースであるので、ある程度の情報の普遍化がなされることを希望する。

2) 実用化の見通しについて

Fine MEMS 等でのベースがあるので、準備が着々と進んでいる。データ登録件数の上からは、目標を達するだろう。インターネットにつながるサーバーを利用する、wiki による情報発信は、情報の公開、共有の点で有効で、MEMS 関連の研究者が実務に利用できるデータベース構築ができています。

現時点でどの程度活用され、将来公開されたときに、どの程度活用される見通しか、また、活用を促すときにどんな工夫をするのか検討すべき。一般の技術者・研究者がアクセスする気になる内容を盛り込む仕組みが必要で、当面は、各登録データの内容にプロジェクト内外の専門家がコメントするスペースを活用して、1次データに付加価値をつける努力をして欲しい。

〈肯定的意見〉

- MEMS 関連の研究者が実務に利用できるデータベース構築ができています。
- データ登録件数の上からは、目標を達するだろう。
- インターネットにつながるサーバーを利用する、wiki による情報発信は、情報の公開、共有の点で有効である。
- Fine MEMS 等でのベースがあるので、展開はスムーズと思われる。
- 準備が着々と進んでいる。分類ごとにデータ数に大きな違いがあるが、原因は不明。

〈問題点・改善すべき点〉

- 一般の技術者・研究者がアクセスする気になる内容を盛り込む仕組みが必要だろう。当面は、各登録データの内容にプロジェクト内外の専門家がコメントするスペースをつけて、1次データに付加価値をつける努力をして欲しい。
- 現時点でどの程度活用され、また、将来公開されたときに、どの程度活用される見通しか、また、活用を促すときにどんな工夫をするのか検討すべき。
- 全体を網羅したバランスの良いデータベース。

〈その他の意見〉

- ・ 文献の紹介を加えるのであれば、競合技術の紹介（仮想的な出口を想定して）、研究のキーとされている技術の過去の経緯なども、役立つと思われる。
- ・ 内容の性格上現時点で実用化の評価を行うのは難しい。
- ・ 既存のデータベースとの比較表を作成し、このテーマのオリジナリティ・

意義を明確にした上で、将来の統合化を行うことが必要。

3) 今後に対する提言

データベースとして蓄積されたものが、一般に有効に活用されるよう、工夫を期待する。すなわち、システム公開するまでは、プロジェクトメンバーによる多くの書き込みコメント、さらに公開後一定期間は、専門家ボランティアの参加による同様な書き込みコメントを充実させる仕組みづくりが必要である。また、件数のみではなく、データごとのアクセス件数やユーザーからのフィードバック情報（役に立ったか、今後どのような情報が必要か等）の取り入れや、データベースの中での様々なリンクや、入力者のモチベーション維持のための評価システムや、メンテナンス体制（情報のアップデート対応）などを検討し、継続的に情報量を増やし、情報の質を向上していき、データベースの充実を図ることが必要である。

〈今後に対する提言〉

- 一般の技術者・研究者がアクセスする気になる内容を盛り込む仕組みが必要だろう。当面は、各登録データの内容にプロジェクト内外の専門家が適切なスペースにコメントを書き込み、1次データにさらに付加価値をつける努力をして欲しい。そのためには、システム公開するまでは、プロジェクトメンバーによる多くの書き込みコメント、さらに公開後一定期間は、専門家ボランティアの参加による同様な書き込みコメントを充実させる仕組みづくりが必要である。これを可能にするため、面倒くさくなくアクセスできるシステムにして欲しい。
- 成果の指標としては、件数のみではなく、データごとのアクセス件数やユーザーからのフィードバック情報（役に立ったか、今後どのような情報が必要か等）を取り入れ、データベースの充実を図ることが必要であると考える。
今後、継続的に情報量を増やし、情報の質を向上していく必要がある。入力者のモチベーション維持のための評価システムやメンテナンス体制（情報のアップデート対応）を検討してほしい。
- データベースとして蓄積されたものが、一般に有効に活用されるよう、工夫を期待する。
- 体系化が難しいとは予測するが、データベースの中で様々なリンクを検討することは可能と思われる。
- 異分野融合プロセス技術の観点から共通した DB としての基盤を確立することを期待する。
- 作成データベースの公開により、アクセス数やユーザーからの意見などの評価をしてもらいたい。

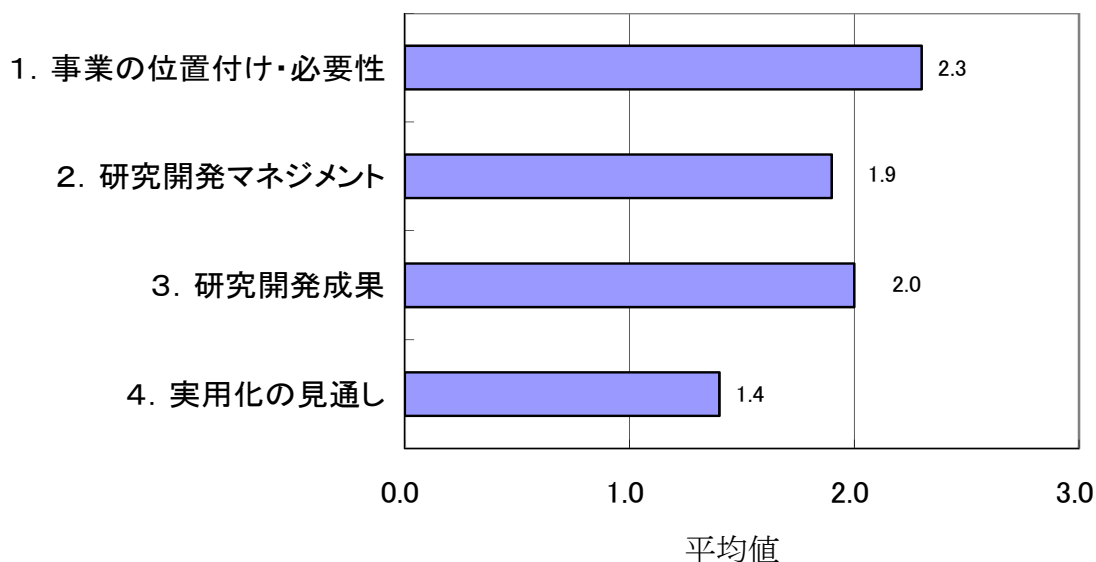
- 是非、進めていただきたい。

〈その他の意見〉

- 国益になり易い形が望ましい。

3. 評点結果

3. 1 プロジェクト全体



評価項目	平均値	素点 (注)							
		A	A	A	B	B	B	C	C
1. 事業の位置付け・必要性について	2.3	A	A	A	B	B	B	C	C
2. 研究開発マネジメントについて	1.9	A	B	B	B	B	C	C	C
3. 研究開発成果について	2.0	A	B	B	B	B	B	C	C
4. 実用化の見通しについて	1.4	B	B	B	C	C	C	C	C

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

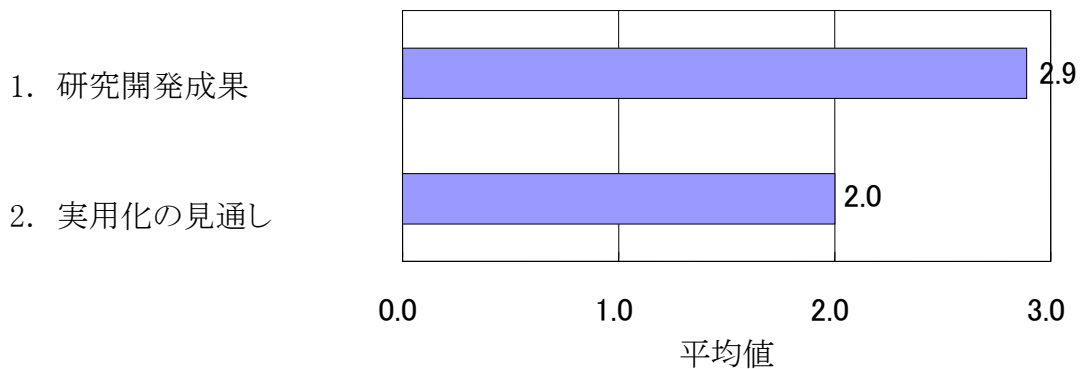
〈判定基準〉

1. 事業の位置付け・必要性について	3. 研究開発成果について
・非常に重要 →A	・非常によい →A
・重要 →B	・よい →B
・概ね妥当 →C	・概ね妥当 →C
・妥当性がない、又は失われた →D	・妥当とはいえない →D
2. 研究開発マネジメントについて	4. 実用化の見通しについて
・非常によい →A	・明確 →A
・よい →B	・妥当 →B
・概ね適切 →C	・概ね妥当であるが、課題あり →C
・適切とはいえない →D	・見通しが不明 →D

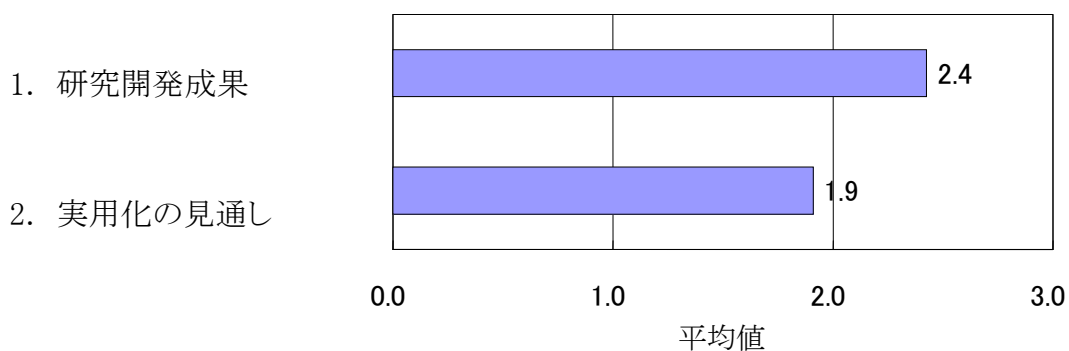
3. 2 個別テーマ

3. 2. 1 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発

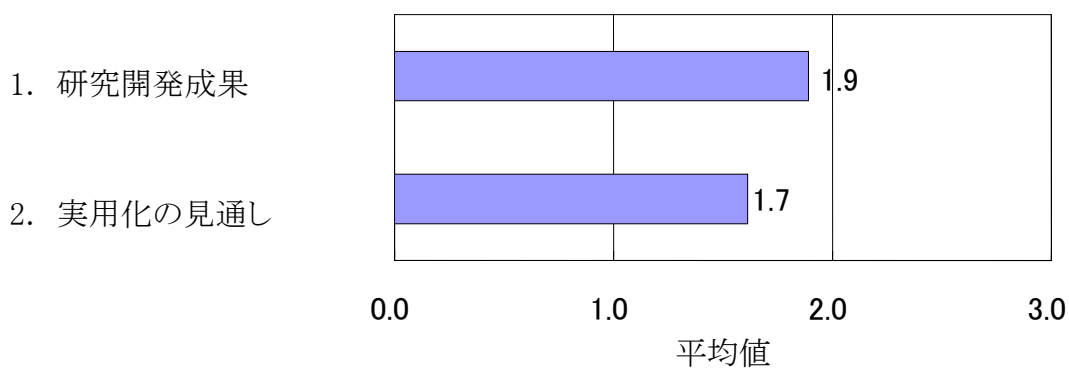
(A) バイオ材料融合プロセス技術の開発



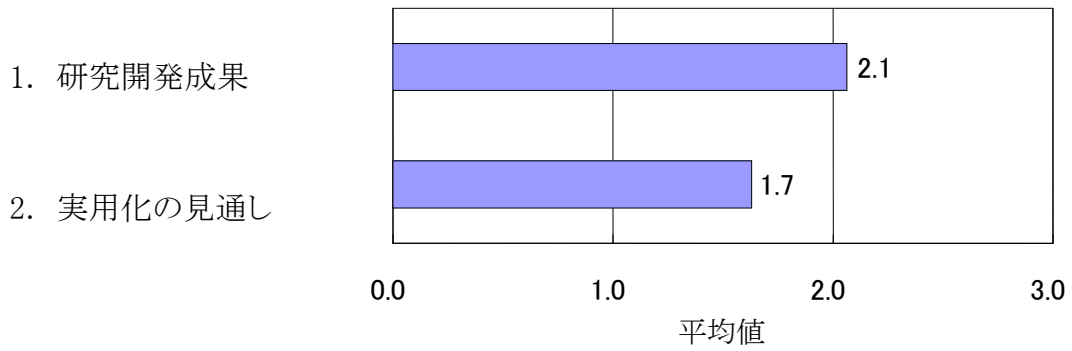
(B) 有機材料融合プロセス技術の開発



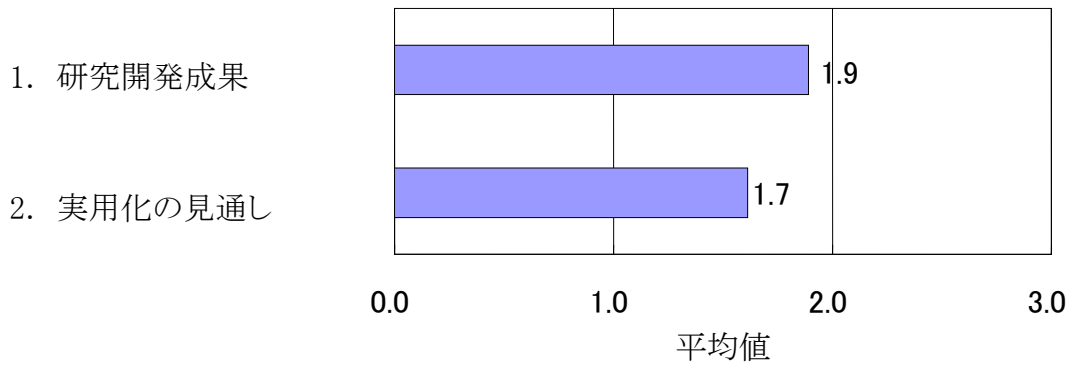
3. 2. 2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発



3. 2. 3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発



3. 2. 4 異分野融合型次世代デバイス製造知識データベースの整備



個別テーマ名と評価項目	平均値	素点 (注)							
3. 2. 1 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発									
(A) バイオ材料融合プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果について	2.9	A	A	A	A	A	A	A	B
2. 実用化の見通しについて	2.0	A	B	B	B	B	B	B	C
(B) 有機材料融合プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果について	2.4	A	A	A	B	B	B	B	B
2. 実用化の見通しについて	1.9	B	B	B	B	B	B	B	C
3. 2. 2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果について	1.9	B	B	B	B	B	B	B	C
2. 実用化の見通しについて	1.7	B	B	B	B	C	C	C	B
3. 2. 3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果について	2.1	A	A	B	B	B	B	B	C
2. 実用化の見通しについて	1.7	A	B	B	B	C	C	C	C
3. 2. 4 異分野融合型次世代デバイス製造知識データベースの整備									
1. 研究開発成果について	1.9	A	B	B	B	B	C	C	C
2. 実用化の見通しについて	1.7	A	B	B	B	B	C	C	D

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

〈判定基準〉

1. 研究開発成果について

- ・非常によい
- ・よい
- ・概ね適切
- ・適切とはいえない

2. 実用化の見通しについて

- A ・明確
- B ・妥当
- C ・概ね妥当であるが、課題あり
- D ・見通しが不明

第2章 評価対象プロジェクト

1. 事業原簿

次ページより、当該事業の事業原簿を示す。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事業原簿

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 機械システム部
-----	------------------------------------

—目次—

概要 プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性	I-1
1.1 NEDO が関与することの意義	I-1
1.2 実施の効果(費用対効果)	I-2
2. 事業の背景・目的・位置づけ	I-2

II. 研究マネジメントについて

1. 事業の目標	II-1
2. 事業の計画内容	II-5
2.1 研究開発の内容	II-5
2.2 研究戦略	II-9
2.3 研究開発の実施体制	II-10
2.4 研究開発の運営管理	II-12
2.5 研究成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	II-17
3. 情勢変化への対応	II-19
3.1 PL 裁量費による加速	II-19
3.2 追加配賦要望個票による加速	II-20
3.3 平成 21 年度 2 次補正予算による事業内容追加	II-21
4. 中間評価結果への対応	II-22
5. 評価に関する事項	II-23

III. 研究開発結果について

1. 事業全体の成果	III-1
1.1 成果概要	III-1
1.2 成果の意義	III-5
1.3 知的財産権等の取得及び標準化の取組	III-15
1.4 成果の普及	III-22
1.5 成果の最終目標の達成可能性	III-23
2. 研究開発項目毎の成果	III-27
2.1 ①-A 「バイオ材料融合プロセス技術の開発」	III-28
2.2 ①-B 「有機材料融合プロセス技術の開発」	III-35
2.3 ② 「3 次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター)	III-43

2.4 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター滋賀).....	III-51
2.5 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」.....	III-54
2.6 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」.....	III-64

IV. 実用化の見通しについて

1. 実用化の見通し.....	IV-1
1.1 成果の実用化可能性.....	IV-1
1.2 波及効果.....	IV-2

V. 委託テーマの成果詳細

① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発.....	V-2
V-1 ①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発.....	V-2
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術.....	V-2
(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発.....	V-2
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発.....	V-51
(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発.....	V-68
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術.....	V-91
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発.....	V-91
(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発.....	V-132
(2A)-3 ナノ界面形成およびバイオ高次構造形成分野の最新研究動向調査.....	V-168
V-2 ①-B 有機材料融合プロセス技術の開発.....	V-180
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術.....	V-181
(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討.....	V-181
(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填.....	V-204
(1B)-3 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価.....	V-220
(1B)-4 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査.....	V-227
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術.....	V-235
(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成.....	V-235
(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価.....	V-247
(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築.....	V-259
(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成.....	V-274
(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価.....	V-289
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化.....	V-301
V-3 ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発.....	V-309
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発.....	V-310

(1) 超低損傷・高密度 3 次元ナノ構造形成技術の開発	V-310
(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度 3 次元ナノ構造形成技術の開発	V-310
(1)-2 超低損傷エッチングシミュレーションによる 3 次元形状予測	V-362
(1)-3 超低損傷・高密度 3 次元ナノ構造形成技術の研究動向調査	V-394
(2) 異種機能集積 3 次元ナノ構造形成技術	V-396
(2)-1 3 次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発	V-396
(2)-2 超臨界流体を用いた 3D ナノ構造への高均一製膜	V-451
(2)-3 異種機能集積 3 次元ナノ構造形成技術の研究動向調査	V-501
V-4 ② 3 次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3)宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術の開発	V-503
(3) 宇宙用 3 次元ナノ構造形成技術	V-504
(3)-1 3 次元マイクロ・ナノ構造形成プロセスの開発	V-504
(3)-2 3 次元ナノ構造の光学評価	V-549
(3)-3 3 次元ナノ構造の評価	V-560
(3)-4 適用性評価指標の検討	V-571
(3)-5 ナノ構造関係の最新の技術動向調査	V-580
(3)-6 まとめ	V-583
V-5 ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	V-586
③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	V-587
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発	V-587
(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセス	V-588
(1)-2 ナノ材料大面積均質形成プロセス	V-609
(1)-3 大型基板直接加工プロセス	V-630
(1)-4 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査	V-668
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発	V-672
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発	V-673
(2)-2 3 次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発	V-684
(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発	V-717
(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査	V-736
V-6 ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	V-742
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	V-743
(1) BEANS 知識データベース・システムの機能構築	V-744
(1)-1 データ構造設計/システム設計	V-744
(1)-2 データベース実装	V-758
(2) BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂	V-789

(2)-1 BEANS 知識データの蓄積	V-789
(2)-2 BEANS 知識データの充実化	V-789
(2)-3 知識データの編纂	V-809
(2)-4 海外動向調査	V-815
V-7 ⑤プロジェクト推進及び研究管理支援業務	V-818
⑤ プロジェクト推進及び研究管理支援業務	V-819
(1) 委員会活動	V-819
(1)-1 BEANS プロジェクト推進連絡会	V-819
(1)-2 技術研究委員会	V-819
(1)-3 知識 DB 編纂委員会	V-819
(1)-4 シミュレーション委員会	V-819
(1)-5 標準化委員会	V-820
(1)-6 知財委員会	V-820
(1)-7 アカデミア委員会	V-821
(2) 広報普及活動	V-821
(2)-1 広報活動	V-821
(2)-2 海外動向調査	V-822

(添付資料)

- ・ A-1:イノベーションプログラム基本計画
- ・ A-2:プロジェクト基本計画
- ・ A-3:技術戦略マップ(分野別ロードマップ)
- ・ A-4:事前評価関連資料(事前評価書、パブリックコメント募集の結果)
- ・ A-5:特許論文リスト

概要

		最終更新日	平成 22 年 8 月 20 日				
プログラム（又は施策）名	ロボット・新機械イノベーションプログラム						
プロジェクト名	異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト	プロジェクト番号	P09008				
担当推進部/担当者	機械システム部 渡辺 秀明（平成 22 年 8 月現在）						
0. 事業の概要	<p>2015 年以降 2025 年に向けて革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには、従来電子・機械製造技術と完全に異分野とされてきた技術とを融合させる等により、これまでの製造技術の概念・常識を打ち破った技術を創出することが肝要である。このため、MEMS 製造技術とナノ・バイオ等異分野技術の融合による以下の新たな共通基盤製造技術を開発する。①バイオ・有機材料融合プロセス技術、②3次元ナノ構造形成プロセス技術、③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術、また、開発成果の産業界への普及促進に向けた環境整備のため、④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を行う。</p> <p>また、全世界的課題として環境エネルギー問題への対応が国や産業毎に強く求められており、⑤高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発を平成 21 年度補正予算で平成 22 年度まで実施する。（研究開発項目⑤については、中間評価は行わず、事後評価を平成 23 年度に実施する。）</p>						
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>MEMS 技術戦略マップでは、「MEMS はトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載されている。例えば、「医療・福祉」分野では、人体に与える負荷を極小化させる医療診断システムや、「安全・安心」分野として、広くセンサネットワークを構築し、災害監視や地球観測に適用可能な宇宙で使えるような革新的デバイスの創出が望まれている。この第 3 世代 MEMS である革新的次世代デバイス(BEANS:Bio Electromechanical Autonomous Nano Systems)を創出するためには、その基盤技術であるプロセス技術の確立が必須である。</p>						
II. 研究開発マネジメントについて							
事業の目標	<p>本プロジェクトは、MEMS 技術戦略マップのロードマップによる 2025 年以降の技術等を見越し、研究開発の目的に即した革新的製造プロセス技術を抽出し、その技術を確認することを目標とする。更に、本技術開発を通じて得られた共通基盤製造技術に関わる知識を集約し、データベースを整備する。上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、各項目間の連携にも配慮しながら、研究開発を実施する。① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備。</p> <p>また、平成 21 年度補正予算で平成 22 年度まで⑤高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発を実施する。</p>						
事業の計画内容	主な実施事項	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	
	①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発						→
事業の計画内容	②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発						→

	③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発						
	④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備						
	⑤高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発						
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位:百万円) 契約種類: ○をつける (委託(○) 助成() 共同研究(負担率()))	会計・勘定	H20fy	H21fy	H22fy			総額
	一般会計 (21年度補正)	1,150	1,091	762 (3,310)			3,003 (3,310)
	特別会計 (一般・電源・需給の別)	(METI 直執行)	(一般)	(一般)			
	加速予算(成果普及費を含む)		51				51
	総予算額 (21年度補正)	1,150	1,142	762 (3,310)			3,054 (3,310)
	(委託)	委託	委託	委託			
開発体制	経産省担当原課	製造産業局産業機械課、航空機武器宇宙産業課宇宙産業室、産業技術環境局研究開発課					
	プロジェクトリーダー	技術研究組合 BEANS 研究所 所長 遊佐 厚					
	委託先 (平成 21 年度時点)	技術研究組合 BEANS 研究所 【(財) マイクロマシンセンター、オムロン、オリンパス、数理システム、セイコーインスツル、テルモ、デンソー、東芝、東芝機械、パナソニック電工、フジクラ、富士電機システムズ、古河電工、みずほ情報総研、三菱化学メディエンス、三菱電機、リンテック、(財) 無人宇宙実験システム研究開発機構、(財) 資源探査用観測システム・宇宙環境利用研究開発機構、(財) 九州先端科学技術研究所】 国立大学法人 東京大学 国立大学法人 九州大学 学校法人立命館 立命館大学 独立行政法人 産業技術総合研究所					
情勢変化への対応	1. 研究開発項目②(3)「宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」を終了 研究開発項目②(3)に関しては基本プロセスおよび検証基本手法の主要な部分についての研究開発は完了し、実用化の目処が立ったため、早期に産業応用を目的にした開発にシフトした。 2. 『研究開発項目⑤高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発』を追加公募 全世界的課題として、環境エネルギー問題への対応が国に求められている中、低炭素社会づくりに貢献する高機能 MEMS センサおよびそれを活かしたネットワークシステムの構築と、革新的次世代デバイスの実用化における低環境負荷型製造プロセス技術を確立することを目的とする公募を行い、実施者を選定した。						
中間評価結果への対応	(なし)						

評価に関する事項	事前評価	平成 19 年度実施 担当部 機械システム技術開発部
	中間評価	平成 22 年度 中間評価実施
	事後評価	

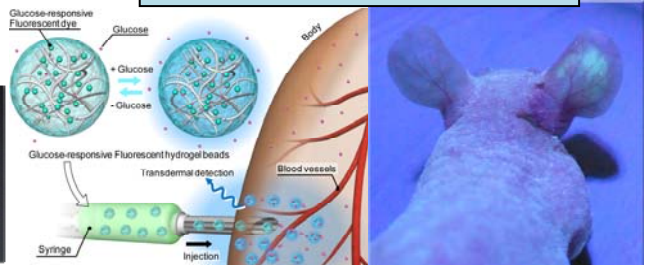
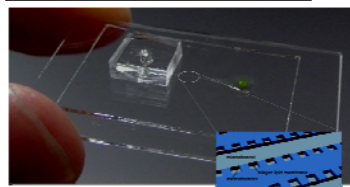
異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト（通称：BEANS プロジェクト）は平成 20 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始され、平成 21 年度から NEDO 委託事業として実施している。本プロジェクトでは、課題を研究開発項目①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備の4つに分けて、異分野融合型次世代デバイス（BEANS）製造のための基盤プロセス技術の研究開発とデバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築を行っている。これらの全体に対して平成 22 年度末までに中間目標を達成できる見通しを得ている。各研究開発項目の成果概要を以下に示す。

①-(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術

24 時間以上の脂質膜の形成（寿命）プロセスを確立した。膜タンパク質（VEGF 受容体）の精製条件を明らかにし、高純度に精製することに成功した。また精製された膜タンパク質と VEGF との結合を検出することができた。血糖値に反応して蛍光強度を変化させる蛍光水素ゲルビーズ作製プロセスを開発し、マウスの耳に埋め込むことに成功した。さらに、皮膚を介して生体外から血糖値の変化を検出することに成功した。

蛍光水素ゲルビーズ形成プロセス

脂質二重膜形成プロセス



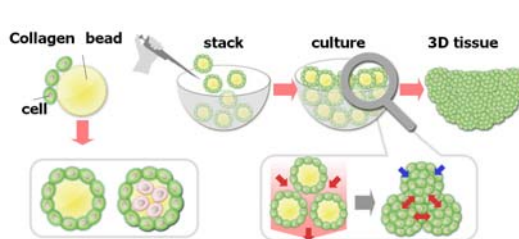
脂質二重膜形成デバイス 蛍光水素ゲルビーズ注入 マウスの耳に埋め込まれたビーズ

Ⅲ. 研究開発成果について

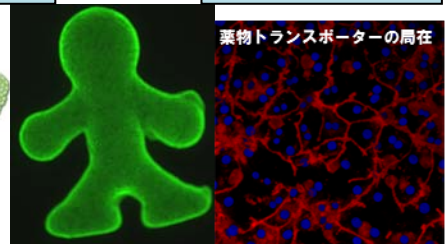
①-(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

コラーゲンゲルビーズに細胞を附着させ、鋳型内で培養し、鋳型の形状に合わせてミリメートル厚の組織を高速に形成することに成功した。また、コラーゲンゲルで作製した流路内に肝細胞を導入し、一定期間培養することにより、流路に沿ってミリメートルの長さで胆管を形成するプロセスを開発した。

細胞ゲルビーズによる立体形成プロセス



胆管形成プロセス



①-(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

真空蒸着における低分子有機半導体の配向メカニズムを解明するとともに、配向制御法を開発し、電子移動度を 2 桁向上させることに成功し、基盤プロセスとして確立した。

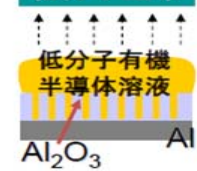
50nm のナノ間隙への低分子有機半導体の充填に成功した。高分子については 50nm の間隙では充填深さに課題があるが最終目標である 200nm の間隙においては充填可能である。

ナノインプリンティングによるナノ構造への有機半導体の充填は可能となった。デバイスとしての特性向上につながっていないが、複層製膜する際の膜厚制御を実現し課題を解決する。超低損傷中性粒子ビームによる有機薄膜デバイスのエッチングに成功し、トップダウンプロセスによるナノスケールの構造形成法として期待できる。

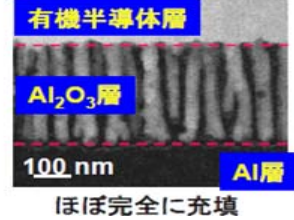
低分子有機半導体の配向メカニズム解明



低分子塗布



ナノポアへの有機半導体の充填



①-(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

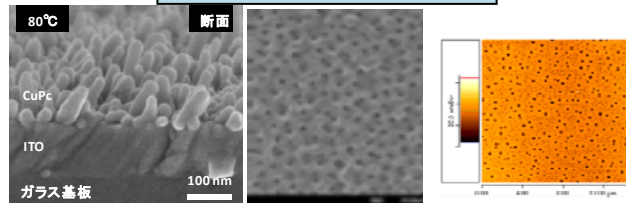
ナノマーキング結晶成長制御により、径 30nm、高さ 100nm、間隔 50nm 以下の高密度のナノピラー形成に成功した。

SAM(Self-Assembled Monolayer)と真空蒸着条件制御により 40nm のナノドットの形成とこれを用いた新規デバイス構造により光電変換特性の 35%向上を確認した。

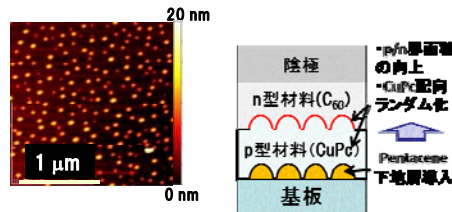
ブロック共重合体による 100nm のナノポーラス構造を形成し、光電変換素子を作製した。更に分子設計による数ナノメートルレベルの層分離構造、配向制御を推進している。

ナノミスト法によるポア径 80nm のナノポア高分子薄膜の形成とシミュレーションによるメカニズムの解明に成功した。また陽極酸化による 20~100nm のナノポアアルミナの形成に成功した。ナノポア構造をテンプレートとした世界トップレベルのナノポーラス熱電半導体の開発に成功し、高性能熱電デバイスを実現するプロセスとして期待できる。

ナノピラー形成



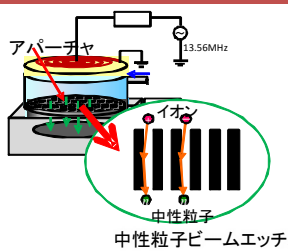
SAMと真空蒸着条件制御によるナノドット形成と光電変換デバイス



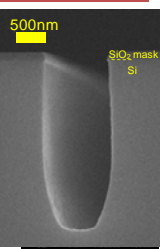
②-(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

シリコン中性粒子ビームエッチングの高速化・大面積化を目指し、中性粒子の発生過程を第一原理計算で明らかにしつつ、サイドエッチングのない深さ 2.5 μm のエッチングを達成した。開口部 100 nm レベルのマスクによりアスペクト比 30 の垂直エッチングが可能になる。さらに、エッチング条件による側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御可能性を示した。被エッチング面の平滑性・無損傷性は、中性粒子ビームエッチングにより薄片化したカンチレバーの振動特性がエッチング前後で変化しないことにより実証した。また、フェムト秒レーザーを用いた光アシストエッチングにより、幅 200 nm の孔を石英内部に任意形状で形成することに成功した。

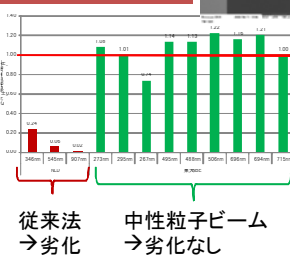
中性粒子ビームエッチング装置の開発(高速・大面積対応)



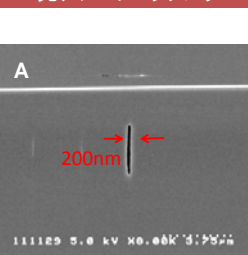
高垂直・深掘り



カンチレバーによる無損傷の実証



フェムト秒レーザーを用いた光アシストエッチング



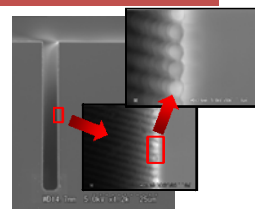
②-(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

高アスペクト比トレンチ内部表面への金属・酸化膜の均一製膜を、超臨界CO₂を反応媒体とする新規製膜手法を開発することにより達成した。また、高アスペクト比トレンチ側面のみへの100nm径ナノ粒子の自己組織化配列を実現するとともに、材料認識機能を有するペプチドを用い、複雑3次元形状表面の特定箇所形成したZnO膜上のみ直径10nm程度のナノ粒子を選択修飾することに成功した。これは、尖塔にのみナノ機能体を導入したナノプローブの作製を可能にする技術である。このようなナノ構造体間の接触物間作用力を測定して古典理論との比較を行う一方、摺動によっても電気接触面積が変化しない新構造ナノプローブ製作法を開発した。

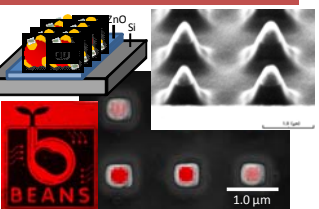
超臨界流体を用いた高均一製膜



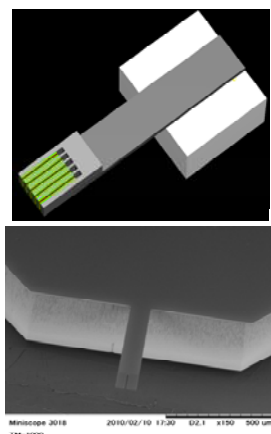
3Dトレンチ側面へのナノ粒子配列



ペプチドを用いた材料選択的ナノ構造修飾

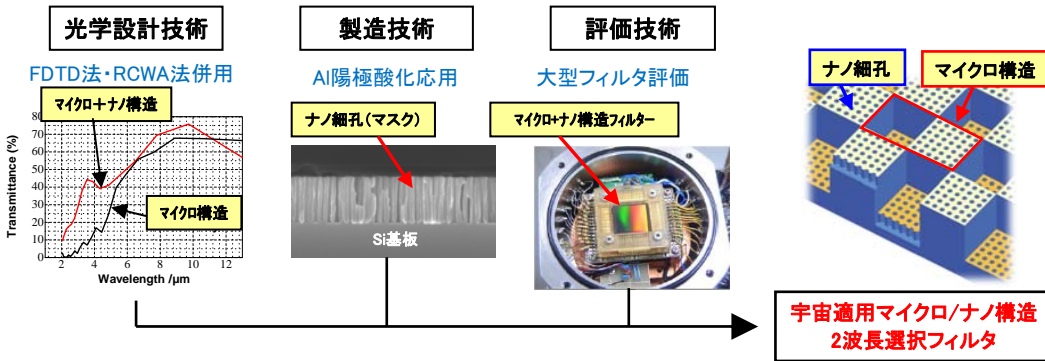


薄膜タイプトレンチ型マイクロプローブ



②-(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術


宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、Si基板上にスパッタ成膜したAlを陽極酸化することで、目標とする100nmレベルの垂直な細孔を形成する手法を確立し、得られた陽極酸化膜をマスクとしてSi基板がエッチングできることを確認した。また、2層サブ波長構造光学フィルタ設計技術として、短波長側では精度に優れるFDTD(Finite Difference Time Domain)法を、長波長側では解析時間に優れるRCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis)法を併用することで、赤外波長域全域において精度と効率を両立する手法を確立した。さらに、高解像度赤外センサに適用可能な大型2層サブ波長構造光学フィルタの評価手法を確立した。



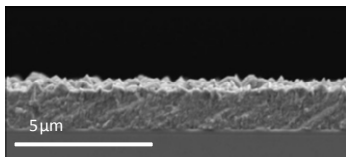
③-(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

非真空高品位機能膜形成の要素技術に位置付けた 3 つの基本プロセスを開発した。シランガスを用いない 700Torr 圧力下で電子移動度 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の多結晶 Si 膜が得られる大気圧プラズマの装置構成及び成膜条件を見出した。また圧力センサ試作により歪ゲージ等の機械的機能膜に適用できることを示した。ミストジェット塗布法では、高品位膜に必須な金属不純物混入防止に向け、吐出ヘッド構成部材の Si 化を図り、塗布後膜として原料由来の 1ppm まで低減できること、ならびに $200\mu\text{m}$ パターン描画を実証した。局所雰囲気制御技術では、独自ガスカーテン構造の装置化を進め、反応ガス外部漏洩と大気内部侵入の抑制方法の方針を明らかにした。

①大気圧プラズマ成膜




大気圧プラズマ 圧力センサ試作

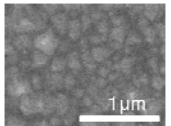


大気圧下での多結晶Si成膜

②ナノ材料均質塗布

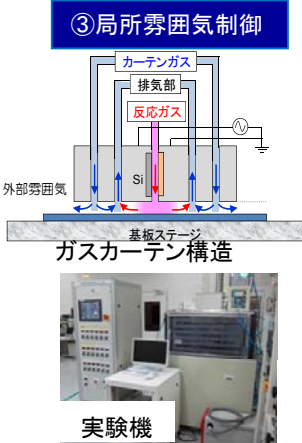


ミストジェット
スキャン描画



エレクトロスプレー μ テクスチャー

③局所雰囲気制御

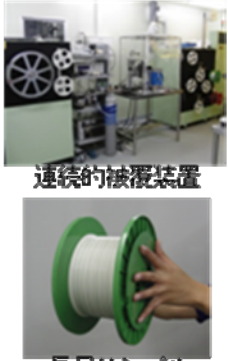


ガスカーテン構造
実験機

③-(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

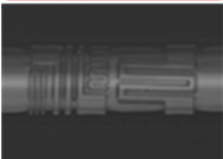
繊維状基材上に連続的に均質な有機半導体膜等の高品位機能膜を、 $10\text{m}/\text{min}$ 以上で被覆することが可能なダイコーティングプロセスと、高品位機能膜が被覆された繊維状基材に 3 次元ナノ構造を高速連続形成することのできる光リソグラフィも可能なリールツール複合加工機ならびに $5\text{m}/\text{min}$ 以上のリールツールインプリント等の連続加工プロセスを開発した。また、これらのプロセスで加工された多数の異種繊維状基材を製織によって機能化・集積化する技術を開発して、メータ級のフレキシブルタッチセンサシート等を試作することで、繊維状基材への高速連続形成基本プロセスならび製織集積化基本プロセスが開発できていることを実証した。

①機能薄膜連続被覆

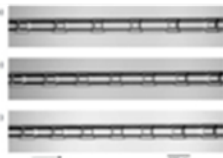


連続的被覆装置
長尺サンプル

②連続微細加工

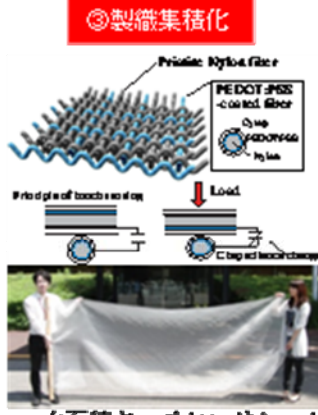


繊維状基材への熱インプリント



中空ファイバ内へのセル構造形成

③製織集積化




大面積タッチセンサシート

④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

BEANS 知識データの多様なカテゴリ分類に対応するため、編集者が操作しやすく、データの誤操作の少ないカテゴリ追加・変更機能の設計、実装をおこなった。カテゴリ情報は、知識データの利用価値向上を図るため、複数分類項目の選択を可能にした。

BEANS 知識データの蓄積では本研究開発事業の各 BEANS センターにおける研究成果、および関連する国内外会議への参加等により 201 件、また知識データベース編集委員会の 4 ワーキンググループにより異分野融合分野における新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データを 322 件登録した。523 件のデータ登録を完了し、中間目標を達成した。

	<div style="text-align: center;">  </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div data-bbox="395 264 837 521">  <p>登録知識データ例</p> </div> <div data-bbox="837 264 1481 521">  <p>知識データカテゴリ(安心・安全・快適応用デバイス)</p> </div> </div>	
	<p>投稿論文</p>	<p>「査読付き」19 件、「その他」0 件</p>
	<p>特 許</p>	<p>「出願済」40 件、「登録」0 件、「実施」0 件（うち国際出願 2 件）</p>
	<p>その他の外部発表 (プレス発表等)</p>	<p>「学会発表」141 件、「セミナー講演会・展示会」31 件、「刊行物」15 件 「マスメディア」24 件</p>
<p>IV. 実用化の見通しについて</p>	<p>本プロジェクトは異分野融合型次世代デバイスを製造するための基盤技術開発のプロジェクトであるが、参画している企業は出口イメージを明確に持って参画し、企業により実用化予想時期は異なるが、早い企業では 2012 年からの事業化を予想しており、遅い企業でも 2023 年の事業化を予想している。開発のマイルストーンも明確になっており、成果の実用化の可能性は高いと考える。特に宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術の開発では、最終目標を前倒して実現し、プロジェクト内で基盤技術として研究開発を継続するよりも、企業内で早期に実用化に向けた研究開発段階へ移行した方が良いとの判断からプロジェクトからスピンアウトさせ、実用化を加速している。また、デバイス化研究へ移行が可能な粒子配列技術、中性粒子ビームエッチング技術、ナノマルチプローブ形成技術に関しては、21 年度の補正予算を導入して、実用化に向けて研究開発の加速を図っている。知識データベース(DB)に関しては、プロジェクト終了時には統合化された知識 DB システムを(財)マイクロマシンセンターに移管し、継続的な知識データ閲覧サービスおよびデータ更新事業へ移行する予定である。</p>	
<p>V. 基本計画に関する事項</p>	<p>作成時期</p>	<p>平成 20 年 3 月 作成</p>
	<p>変更履歴</p>	<p>平成 21 年 3 月 改訂 (NEDO へ移管されることに伴う根拠法等の変更) 平成 21 年 12 月 改訂 (研究開発項目⑤「高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発」を追加) 平成 22 年 3 月 改訂 (研究開発項目②(3)宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術」の研究開発の目標を産業化の進展を踏まえ変更)</p>

プロジェクト用語集

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

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

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

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

【TP 活性】 TP(Transporter)が単位時間あたりどのくらいの量運ぶかの指標。

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

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

【 α ヘモリシン】 七量体を形成して細胞膜に穴を形成するタンパク質である。

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

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

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

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

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

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

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

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

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

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



図 1 第 3 世代 MEMS: BEANS の位置付け (Bio Electromechanical Autonomous Nano Systems:)

1.2 実施の効果(費用対効果)

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

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

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

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

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

2. 事業の背景・目的・位置づけ

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

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

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

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

また、海外動向調査の結果、表1に示すように、欧米各国ともマイクロ・ナノ・バイオ関連で日本をはるかに上回る規模の国家プロジェクトを推進しており、異分野融合技術に関しても、More than Mooreの流れで、各国ともプロジェクトを立ち上げている。但し、異分野融合型次世代デバイス製造技術のプラットフォーム構築を行うようなプログラムはない。

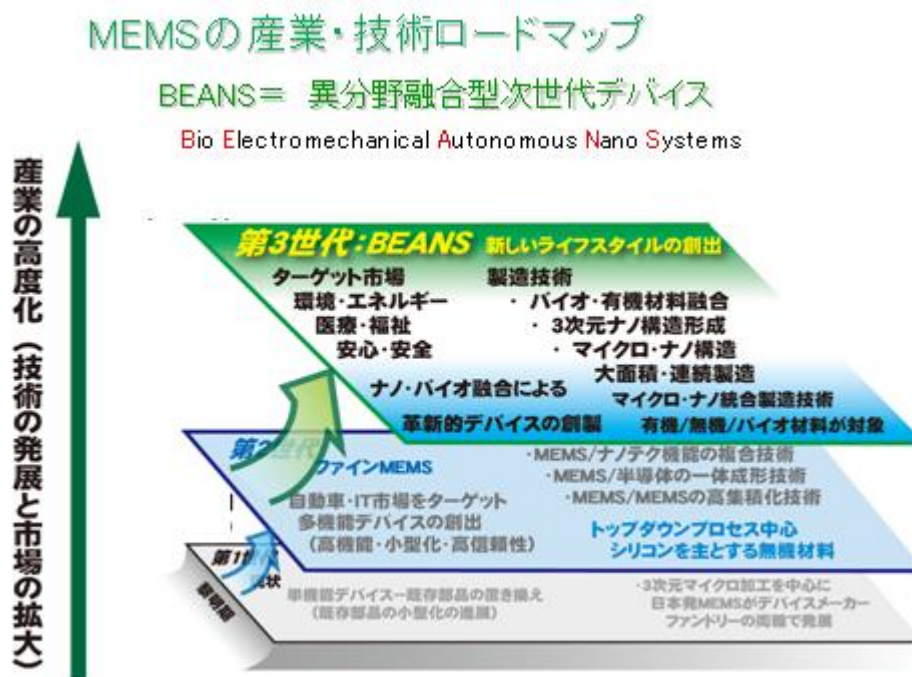


図 2 MEMS 産業・技術ロードマップ
(財)マイクロマシンセンターの資料を基に NEDO 編集

表 1 海外マイクロ・ナノ・バイオ関連主要プロジェクトの研究分野と予算額

機関	研究分野	予算額 (2009 年)
DARPA (米国)	Micro/Nano/Bio	793M\$
NIH (米国)	Nanotech	343M\$
NSF (米国)	Nanotech	409M\$
FP7 (EU)	Microsystems	83M€
FP7 (EU)	Heterogeneous Integration	27M€
DARPA (米国)	Mixed Technology	144M\$

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

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

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

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

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

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

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

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

中間目標

1) ナノ界面融合プロセス技術

最終目標に示されている生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させるための、材料及び手法を選定する。配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料や手法を確定する。体内で機能するハイドロゲルなどのバイオ・有機材料及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術を確立し、最終目標値を達成するための手法を決定する。ナノ界面融合プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法を決定する。有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法を選定する。バイオ・有機高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

最終目標

1) ナノ界面融合プロセス技術

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

2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

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

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

中間目標

1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が 30 以上)をエッチングにより形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性を制御する。また、超低損傷3次元ナノ構造の形状を予測・設計できるシミュレーションモデルを構築する。

2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置するための表面制御技術を構築する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定する技術を開発する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔(ナノサイズの開口でアスペクト比が 30 以上)に、金属あるいは酸化膜を埋め込む。

最終目標

1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

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

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

2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

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

3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

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

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

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

中間目標

1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、大面積化に関しては、最終目標の膜厚均一性、パターニング分解能、及び成膜速度を達成する手法を決定する。

2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセスにより、最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜、及び光学的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスを構築する。さらに、シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスを開発する。

最終目標

1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

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

それを実現する装置仕様を決定する。

2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

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

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

中間目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は 500 件以上とし、この知識情報を MEMS 用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

最終目標

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

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

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

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

次世代の健康・医療・環境分野で必要とされているデバイス開発には、高感度、高効率、生体・環境適合などの機能や機構を実現する製造プロセスが必要である。このため、従来のシリコンを中心とする無機ドライ材料に加え、合成有機分子や生体分子、細胞、組織、微生物などのバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。そこで、本研究開発項目では、これまで MEMS プロセスで扱うことが困難であった、バイオや合成有機材料をデバイス内で機能する素子として扱えるように加工し、利用する基盤プロセスを確立する。具体的には、以下の2つの開発テーマに分類し、脂質膜、ハイドロゲル、細胞や微生物および合成有機材料をマイクロシステム中で自在にハンドリングする技術を開発する。また、開発の概要を図 3 に示す。

① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発



図 3 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

1) ナノ界面融合プロセス技術

「ナノ界面融合プロセス技術の開発」では、将来の埋め込みデバイスや超高感度分子計測デバイスを創出するために、脂質膜やハイドロゲルなどがデバイス内で長期間安定して機能し、生体計測を続けられる界面の形成プロセス技術を開発する。具体的には、たとえば 1 日以上安定して機能する人工脂質二重膜アレイの形成法の確立や、皮下組織中 3 ヶ月間留置後もグルコース計測ができるようなデバイス界面を実現する。また、有機半導体の機能発現が実現する 200 nm の空間における有機分子の高密度充填プロセス

技術や高度な分子配向性の制御技術を開発する。

2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

「バイオ・有機高次構造形成プロセス技術の開発」では、将来の薬物動態検出や人工臓器研究の基盤を創出するために、一細胞レベルで制御された3次元ヘテロ組織の構築プロセス技術を開発する。具体的にはたとえば肝臓などを模擬したヘテロ組織形成プロセスを実現し、10種類の化合物の薬物動態を同時計測できる実験系を確立する。また、高効率エネルギーハーベスティングデバイスや有機ナノ分子デバイスの研究基盤を創出するために、トップダウンプロセスによる有機分子の微細構造制御や、有機分子の自己組織化現象を積極的に用いたボトムアッププロセスの両方を融合し、ナノメータオーダーでブロック共重合体などの有機分子集合体の構造制御プロセス技術を開発する。

また、それぞれの研究開発は、他の研究開発項目と密な連携をとりながら実施する。たとえば、本研究開発項目に使うトップダウン構造は研究開発項目②で用いる超微細加工技術を利用する。

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

安全・安心・健康な社会を実現するマイクロデバイスの感度向上、省電力化、自立電源化、情報通信・記録の大容量化が求められている。そのための基盤技術として、シリコン・ガラス等の3次元構造に無機・有機のナノ構造材料を集積し、シリコンのみでは得られない機能を発現させる必要がある。また安全・安心な社会の実現のために、宇宙空間からの広域、高感度な観測網が必要とされ、観測用マイクロデバイス(赤外センサ)の感度向上やマルチバンドの赤外観測の必要性が高まっている。本研究開発では、超低損傷の革新的エッチングプロセスにより高アスペクト比・高密度の複雑な3次元ナノ構造を作製し、原子層レベルでの表面平滑性を実現する。これにより、ナノ材料の自己組織化を利用したボトムアップ構造形成技術を、複雑な3次元構造に対して展開することを可能にする。開発の概要を図4に示す。

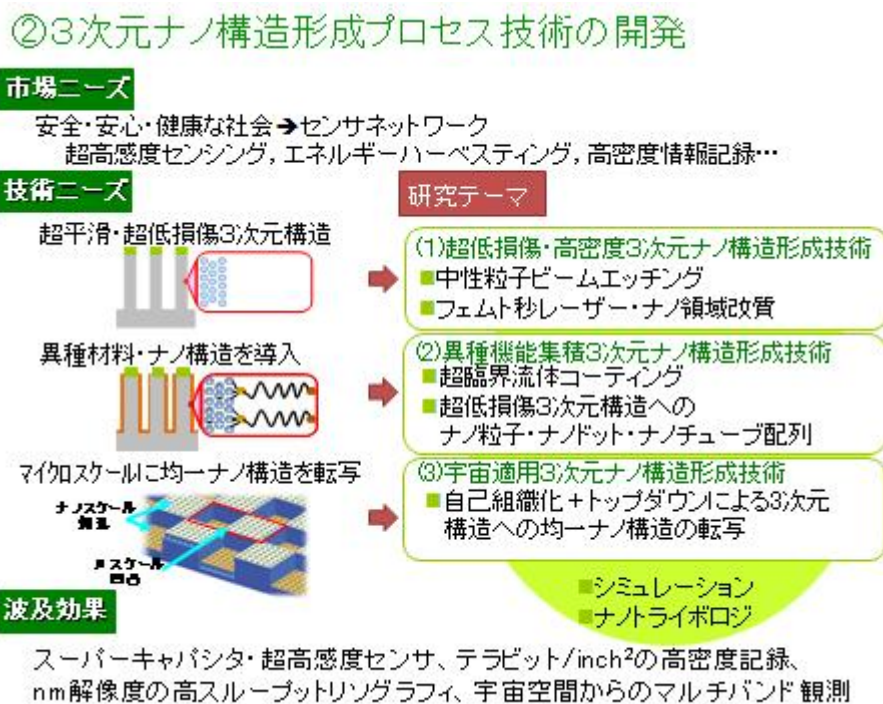


図4 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

中性粒子ビームを用いた超低損傷ドライエッチング技術を用い、100nm 幅でアスペクト 100 以上の原子層レベルで平滑な超低損傷表面を有するシリコン及び非シリコン3次元ナノピラー構造の作製プロセス技術を確立する。この技術とフェムト秒レーザー照射による局所改質技術を組み合わせ、難エッチング材料の高スループットエッチングや、横方向孔や片持ち梁などのトゥルー3次元構造を作製する製造技術を開発する。

さらに、上記エッチング技術により作製される構造を±10%の精度で予測し、かつエッチング装置の操作変数とエッチング形状を直接対応付けることができるシミュレーション技術を確立する。

2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

上記テーマ 1)の成果を活用して作製したプローブアレイ、ピラーアレイ等の超低損傷かつ原子層レベルの平滑表面を有する3次元形状に、ナノ粒子・ナノドットやナノチューブ等の機能性ナノ構造自己組織化現象を利用して位置選択的に配置し、トップダウンのみでは得られないナノ構造と機能を MEMS に導入するための基盤技術を確立する。

上記技術により作製したプローブアレイの機能を評価し製造プロセスにフィードバックをかけるため、機能性ナノ構造を修飾したプローブ尖頭におけるナノレベルの接触面間相互作用を測定・モデル化するナノトライボロジ評価技術を確立する。

3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

宇宙空間からのマルチバンド観測に必要なフィルタに、中赤外域(3-5 μm)及び遠赤外域(8-12 μm)の2波長域の赤外光を選択的に透過させることのできる複数の構造パターンを有する3次元ナノ構造を形成するために、トップダウンにより形成される3次元構造に加えて、均一に百～数百ナノレベルの構造を転写形成するプロセス技術を開発する。さらに3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において両赤外帯域の波長の光が選択的に検出できることを検証する評価手法や評価指標を確立する。

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メータ級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。これらの製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化してきている。将来のメータ級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメータ級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メータ級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。上記を踏まえて、本項目では「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術」と「繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術」を開発する。開発の概要を図 5 に示す。

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

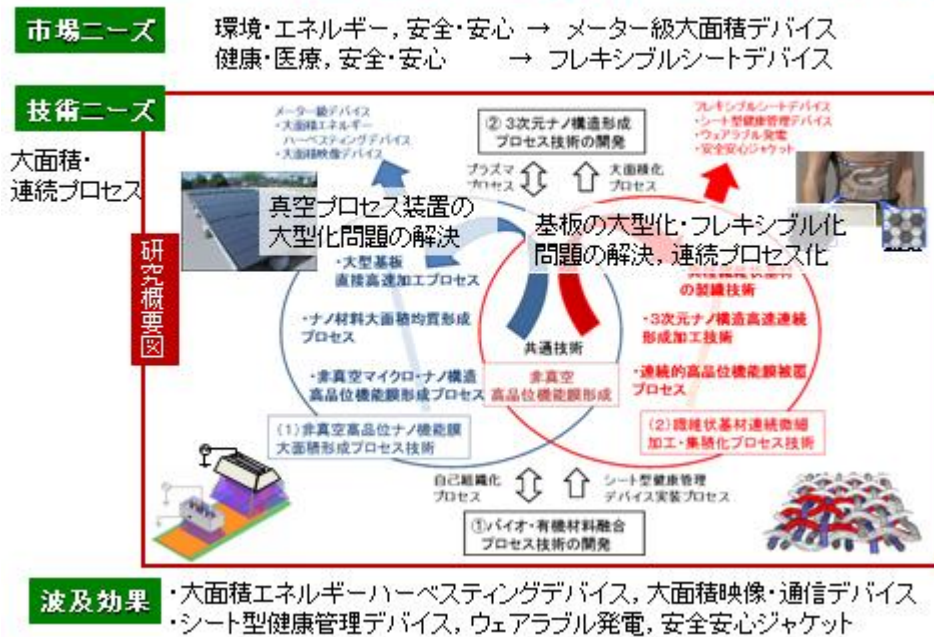


図 5 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術、ナノ材料塗布技術、自己組織化技術などを活用した、非真空薄膜堆積プロセスにより、電子デバイスに適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスを開発し、大型基板への展開を図る。

2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

フレキシブルシートデバイスの実現に必須な、機能性繊維状基材の高速連続製造プロセス、同基材への3次元ナノ構造高速連続加工プロセス、及び繊維状基材を製織によって大面積集積化するウィービング技術を開発する。

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果あるいはこれに関連する新たな知見については、これら革新的 MEMS の開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。そこで、本研究開発項目では異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、異分野融合型次世代デバイス製造技術関連技術者が容易に利用、閲覧可能なデータベースシステムを構築する。開発の概要を図 6 に示す。

④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

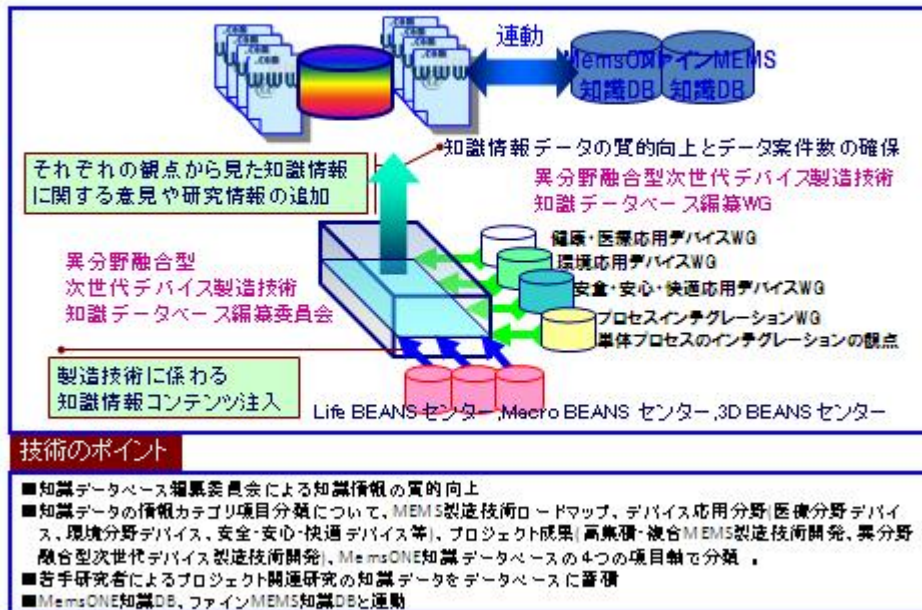


図 6 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備の概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

2.2 研究戦略

本プロジェクトは、革新的デバイス実現のため普遍性、汎用性のあるプロセス技術開発を行い、デバイス製造プラットフォームを構築することを目的としている。本来、プロセス技術は対象とするデバイスが先ありきで、プロセスはその実現手段であるとするならば、本プロジェクトではデバイスが特定されないままプロセスの研究課題を追求することになる。これでは研究開発のスピード化・効率化が期待できないので、本プロジェクトでは事前に研究課題毎にその応用分野(環境・エネルギー、医療・健康、安全・安心)で代表的と思われる BEANS デバイスを想定している。ここで想定デバイスは MEMS 技術開発ロードマップおよびプロジェクト参加企業側のニーズから定めた。本研究課題に掲げた目標はプロセス技術の検討、確認、検証など状態目標となっているが、これを評価するために想定デバイスの機能向上や基本特性の確認までとして、自主目標として取り込んでいる。またそのために必要なら新材料創成や評価など基礎科学に遡って研究を行うなど幅広い研究領域を設定してある。したがって、本プロジェクトでは図 7 に示すように、研究テーマはナノ界面・高次構造のプロセス技術研究に重心に置きつつも、デバイスの新機能発現や新材料の創成まで広範囲な研究領域に取り組むことを研究戦略の基本方針としている。また研究テーマによっては各研究領域へのウエイトのかけかたが異なっているが、それも是認している。たとえばバイオ融合プロセスは創薬・生体埋込デバイスなどとデバイスレベルまで取り組む一方で非真空大面積形成プロセスはプロセス技術に特化するなど、研究テーマによって目標や成果の内容にレベル差が生じていることが大きな特長となっている。

さらに、方針には基本計画の範疇内で研究テーマの異分野融合や研究拠点連携を積極的に推奨するなど掲げて、研究テーマ設定に柔軟性と自由裁量性を持たせてある。

加えて、BEANS デバイス応用への目途がついたプロセス技術はプロジェクト途中であってもテーマを加速し、実用/実証フェーズへ移行させることを方針とした。

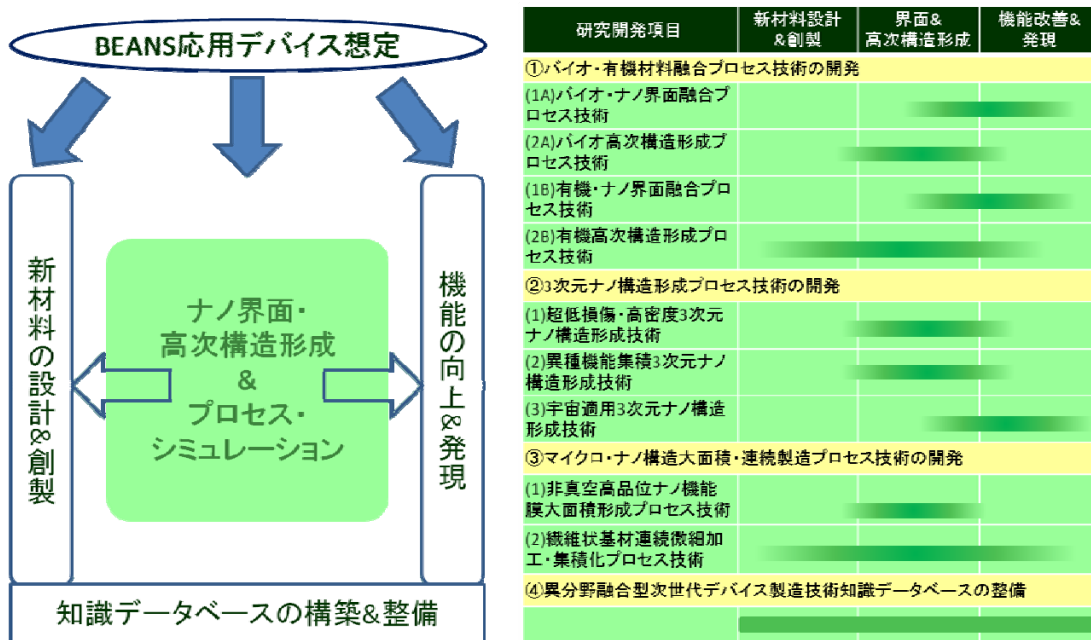


図 7 研究戦略と研究テーマの特長

2.3 研究開発の実施体制

本研究開発は、企業、民間研究機関、独立行政法人、大学等から公募によって研究開発実施者が選定され、大学や公的研究機関を中心に企業等が参画する集中研方式で平成 20 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始され、平成 21 年度より NEDO 委託により実施している(図 8)。集中研方式にしたのは、研究空間を集中させることにより相乗・融合効果を発揮させるためである。また、革新的次世代デバイスの創出を促すため、大学・国研のシーズと企業のニーズの連携により異分野技術を融合させたテーマを設定した。さらに、プロジェクトリーダー(PL)に民間企業研究所長経験者の遊佐厚氏を起用し、企業マネジメントを取り入れ、研究成果や出口を明確に意識したマネジメントを実践している。本プロジェクトは、各大学、産業技術総合研究所と共同して 5 カ所の研究拠点(BEANS センター)を設けている(図 9)。これは、大学や独法研究所が保有する知の活用と既存の研究設備の有効利用を図るためであり、集中研方式のプロジェクト一体運営の利点と分散研方式の研究資源の有効利用と云う双方のメリットを取り込むことで、研究推進の加速・効率化を目指している。これらは従来の NEDO プロジェクトにはみられない新しい産官学連携モデルになるものと思われる。また、この研究拠点リーダーとして若手研究者を抜擢し、次世代リーダーの育成も推進している。本プロジェクト参画研究員の各研究拠点配置構成および研究員出身機関別構成を図 10 に示す。図 10 に示すように総研究員数は 78 人(H21 年度)、エフォートを含めた実質研究員数は 59 人(H21 年度)であり、産官学連携のバランスのとれた構成となっている。

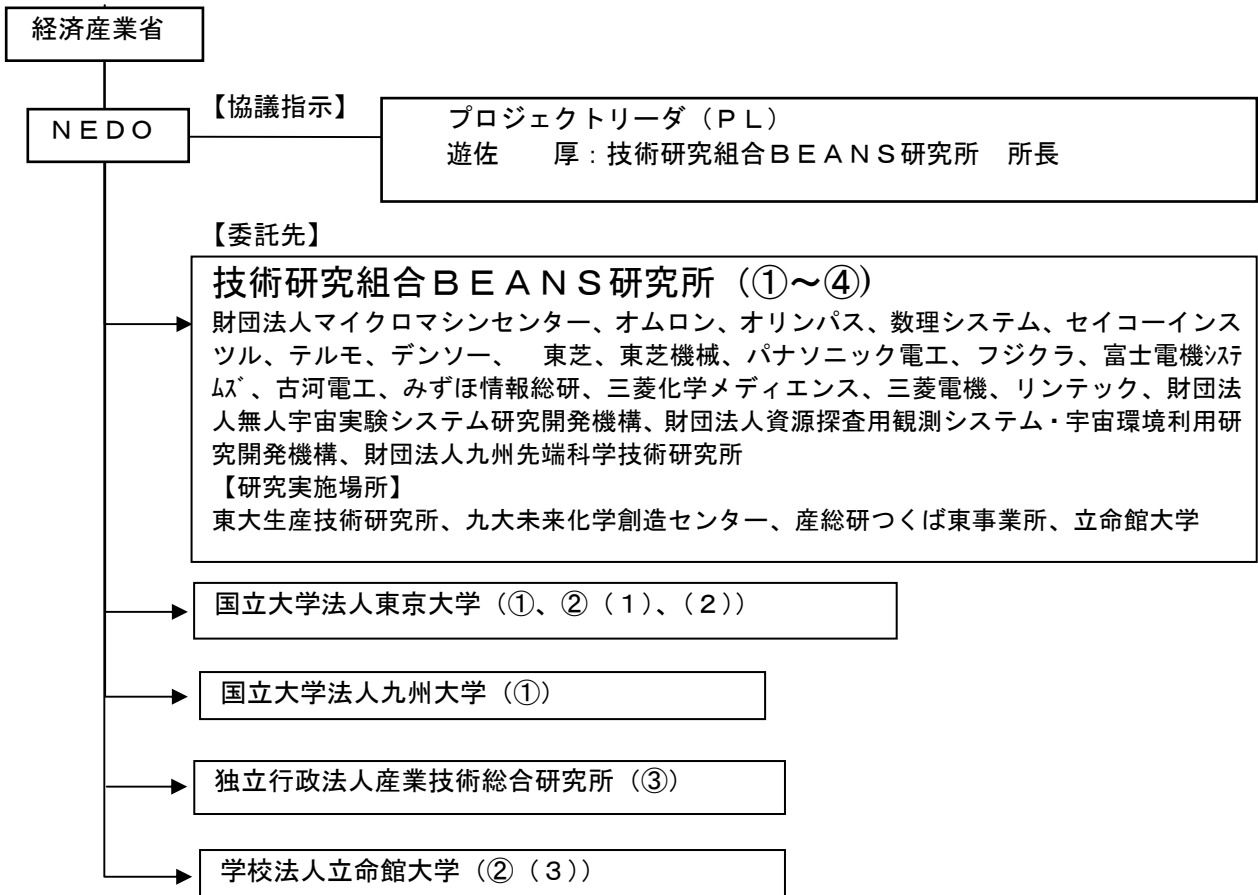


図 8 実施体制図(H21年度)

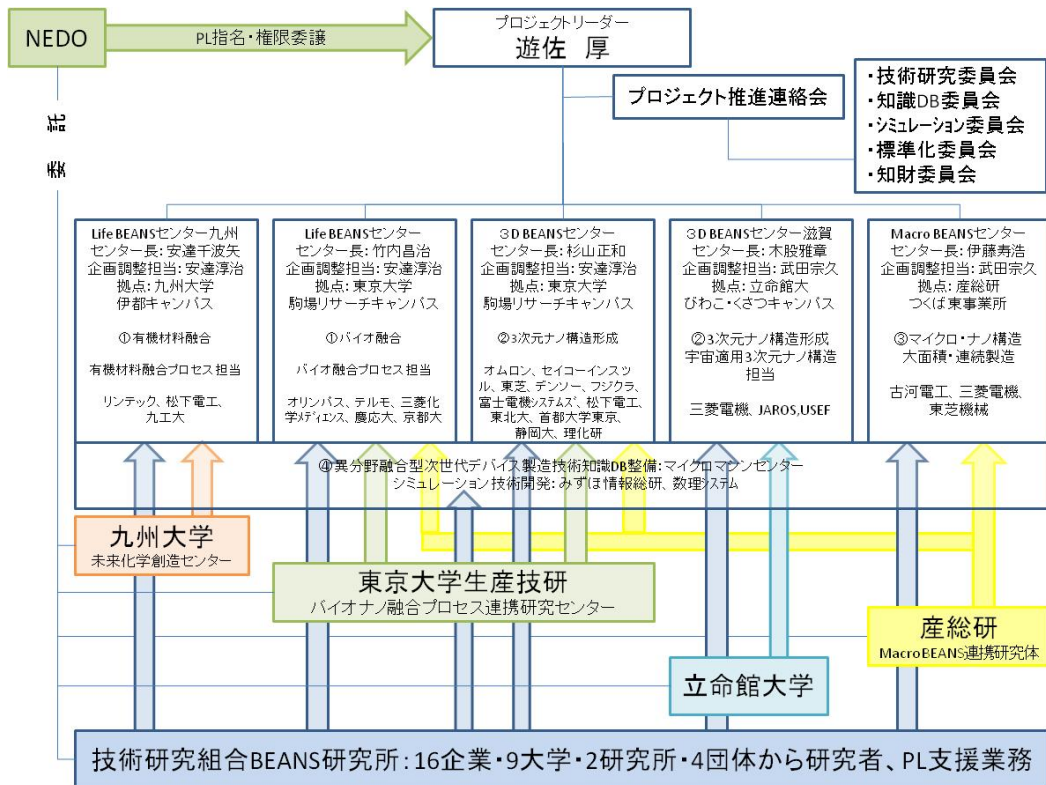
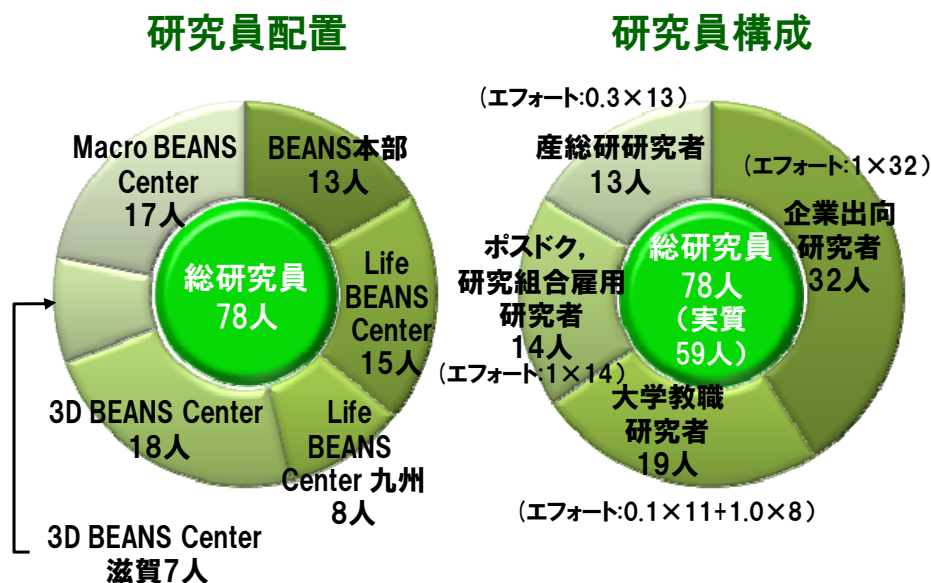


図 9 研究拠点 (H21年度)



研究テーマあたりの研究員:1~3名

図 10 BEANS プロジェクト研究員構成と人的資源

2.4 研究開発の運営管理

研究開発の運営管理の基本方針(図 11)として「融合とオープン」というキーワードを掲げ研究開発を実施している。ここで、「融合」とは、“異分野領域技術の融合”、“先端研究拠点間の連携”、“企業マネジメントと先端研究との融合”などを示し、従来は難しいとされている融合研究体制に挑戦することを目標にしている。また、「オープン」では、研究課題が前競争研究領域であることを生かし、学術的成果やデータベースを広く公開することを目的としている。



図 11 プロジェクトの運営管理の基本方針

また、本プロジェクトの目的・目標達成に向け、プロジェクトを円滑に推進するために、PL と密に連携し、進捗管理・調整、技術的課題の検討・対策等を目的とした各種会議体を設置・企画し、適切な運営を行っている(図 12 と表 2 参照)。



プロジェクト計画 & 管理スキーム

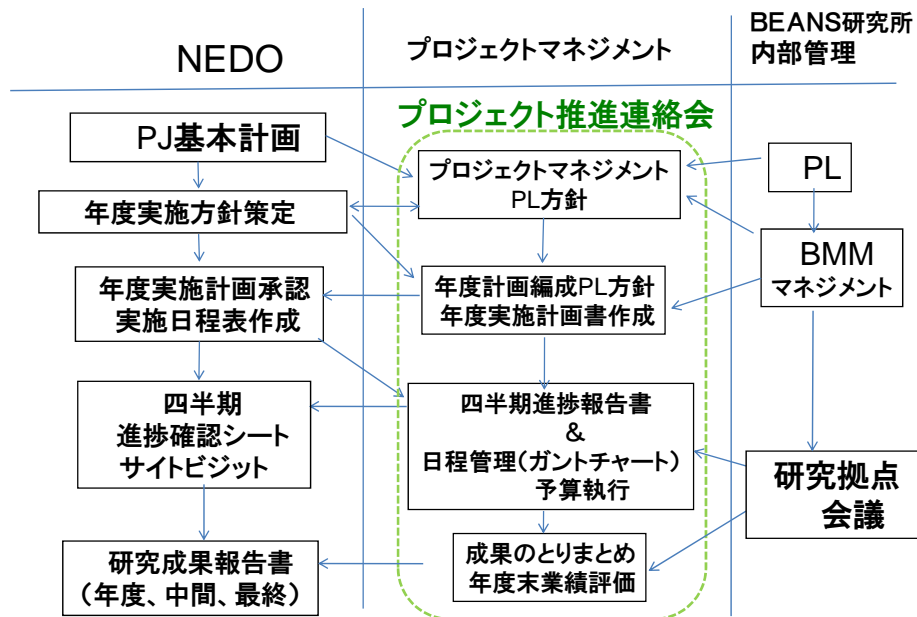


図 12 プロジェクトの運営・管理

表 2 プロジェクトの運営体制

--

2.4.1 研究開発マネジメントの運営体制

研究開発拠点別 5 センターの進捗状況の把握、研究開発拠点間の調整、産業化に向けた環境整備活動、各委員会の決議事項の承認を目的として、3 か月に一回の頻度でプロジェクトの運営の意志決定を行う「プロジェクト推進連絡会」を実施開催した。この連絡会では、各研究拠点リーダー(センター長)による進捗報告を、ガントチャート(図 13)及び四半期進捗報告書(図 14)を用いて行うよう求めた。これはプロジェクト進捗の「見える化」を実現する方法として、研究開発の予定に加えて、実際の進捗状況と遅延理由とその対策などを記入することで、プロジェクトや研究開発の進み具合を管理することを狙ったものである。尚、プロジェクト推進連絡会の開催に当たっては、BEANS 研究所が事務局となり、開催案内の送付や議事録の作成などを行った。

このプロジェクト推進連絡会開催に合わせ、四半期毎に「研究進捗確認シート」(図 15)の作成・提出を各研究拠点リーダーに求めた。本シートは、研究を実施する事業者、プロジェクトリーダー、NEDO 担当者の各々が、「進捗状況(計画との対比)」と「成果実用化の見通し」を、SABC の 4 段階で自己評価を実施(絶対評価)し、

上記 2 軸では判定できない研究レベルの高さ・難易度や経理処理の適正さ、実用化の本気度などを「総合評価」の項目にてトータルで判定するもので、現状の課題を「見える化」して議論の土台を形成した。

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

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

(資料シート 2)

マイクロナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

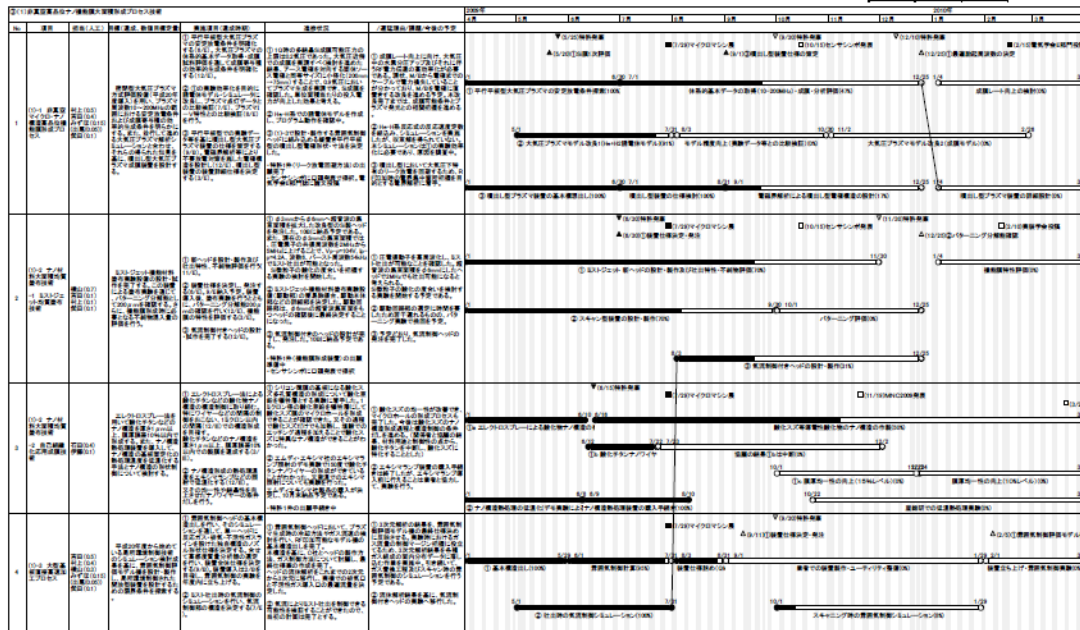
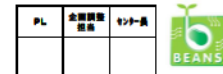


図 13 ガントチャート

BEANSプロジェクト推進連絡会資料 平成22年7月12日

平成22年度四半期(1/4期)進捗報告書

4. まとめ Macro BEANSセンター

(1) 雰囲気制御装置における線型平行平板電極において、大気圧下(760Torr)でのHe放電を得ることができた。
(2) kmオーダーの容量型タッチセンサ用機能性繊維を10m/minという実用的速度で形成できるようになり、メートル級(1m x 5m)サイズを有するフレキシブルタッチセンサシートの試作した。
(3) マイクロマシン/MEMS展に向けた準備も予定通り進んでいる。
(4) 成果発表に関しては、D TIP2010:1件、ASNIL2010:2件、APCOT:1件、計算工学講演会:1件の5件に発表した。
特許に関しては、2件の届出書を提出し、1件を優先権主張で海外出願した。
-D TIP2010: SYMPOSIUM on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/IOEMS
-ASNIL2010: The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography
-APCOT2010: The 3rd Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro-Nano Technology

5. 予算執行状況 実績/計画 (単位:千円)

	組合
--	----

6. 成果 実績/計画 (件数)

学会発表(投稿)	5/14
----------	------

7. 設備導入/稼働状況
・現在装置仕様の検討中、大物装置の導入に関しては下記のように予定している。
ワイピング装置(位置決め機構付き自動機構):108発注、12E納入
繊維状基材用異種デバイス実装機:10M発注、2011.1M納入

8. 課題・今後の予定
・ワイピングMEMSに関わる基本特許を発案中(特許戦略ミーティング)
・NEDOサイトビジット 7/14、藤田SPL、経産省サイトビジット 7/22
・中間評価に向けた準備

図 14 四半期進捗報告書

部長	PM	主研	島総括	担当	PL(SPL)	作成者

研究進捗確認シート【H22年3月末】

作成日: H22年 3月 19日

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

進捗状況(計画との対比)	(具体的内容を記載のこと。評価B、Cの場合は下記「今後の懸念事項と対策」の項目へ対応策を記載のこと。)	
事業者	S	知識データベース・システムの知識データのカテゴリ分類表示について、視覚的に分かりやすいマップ表示と表形式表示を可能とした。また、知識データの充実化と編纂のWGにおいて、知識データ蓄積、充実化を実施し、3/19現在、中間目標値の500件以上である511件の知識データを登録済である。さらに、登録内容について知識データベース編纂委員会にて報告・審議した。各種委員会に関しては、シミュレーション委員会(第4回)、知識DB編纂委員会(第4回)の委員会を開催し、研究進捗の管理・調整を推進委員会を開催し、BEANS特許の認定を行って、23件(LBC4、LBC九州4、3BC5

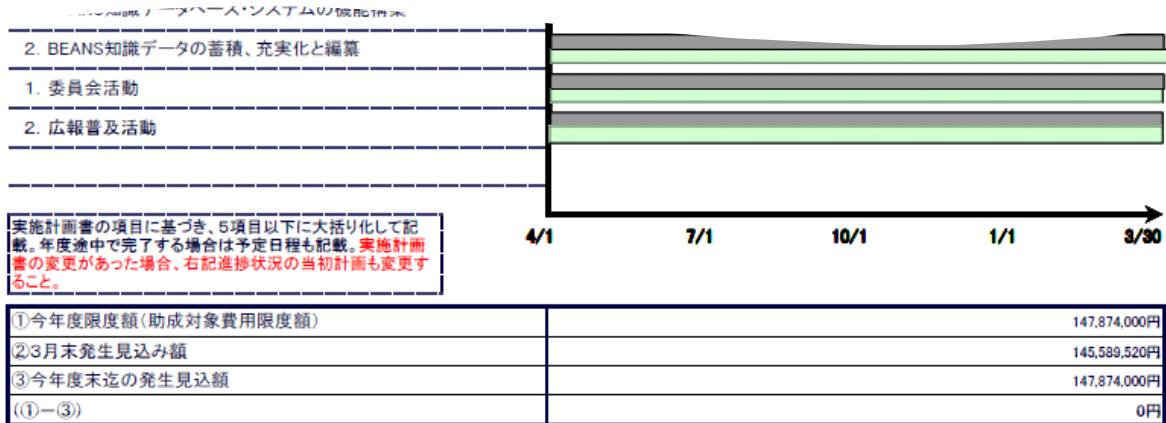


図 15 研究進捗確認シート

2.4.2 委員会活動

本プロジェクトの目的・目標達成に向けてプロジェクトの円滑な推進を図るため、進捗管理・調整、技術的課題の検討・対策等を目的として、「BEANS プロジェクト推進連絡会」のもと下記委員会を設置し、当該委員会活動の企画・サポート、プロジェクト参画企業・大学・研究所間の技術調整、成果の普及・標準化に関する業務を行っている。各委員会の開催頻度は4半期毎とし、各委員会の狙いは、表 3 の通りである。

表 3 プロジェクトの委員会体制

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

標準化委員会	異分野融合の先端技術領域における国際標準化の一環として、BEANS 標準化用語集の作成の進め方を検討する。
知財委員会	大学と参加企業等の連携から生じた研究成果としての特許出願にあたって、出願ルールで不明確であった部分或いは不十分であった部分を見直し、合理的なルールを確立する。

上記委員会の活動状況を以下に示す。

1) BEANS プロジェクト推進連絡会

プロジェクトの目的・目標達成に向け円滑な推進を図るため、参画団体の研究開発責任者クラスから成る「BEANS プロジェクト推進連絡会」を設置し、研究開発項目別の進捗状況の把握、研究開発項目間の調整、産業化に向けた環境整備活動、及び「BEANS プロジェクト推進連絡会」の下に設置する下記委員会の決議事項の承認等を行った。平成 20 年度は 4 回、平成 21 年度についても 4 回開催した。

2) 技術研究委員会

BEANS プロジェクトに研究員を出向させている企業の研究マネージャーと BEANS 研究所責任者から構成され、企業ニーズを踏まえた研究推進の方策を検討した。また、毎回各 BEANS センターからの進捗報告を行い、企業委員から研究方針に関する要望やコメントを得た。平成 20 年度は 3 回、平成 21 年度は 5 回開催した。

3) 知識DB編纂委員会

研究開発項目④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備のため設置し、各 WG、各 BEANS センターが作成する知識データ等を基にした異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を指導した。本委員会では、健康・医療応用デバイス WG、環境応用デバイス WG、安全・安心・快適デバイス WG、プロセスインテグレーション WG に別れ、各デバイス分野、プロセスインテグレーション分野のカテゴリについて審議、決定した。平成 20 年度は 3 回、平成 21 年度は 4 回開催した。

4) シミュレーション委員会

本プロジェクトの各センター(3D、Macro、Life)で遂行されるモデル化・シミュレーション研究開発について進捗報告を受けるとともに、各センターで遂行の共通化可能部分を議論し、効果的なプロジェクト実施の実現に向けた課題検討およびその課題の対応策の検討を行った。平成 20 年度は 3 回、平成 21 年度は 4 回開催した。

5) 標準化委員会

本委員会は異分野融合の先端技術領域における国際標準化の方向性、進め方等について検討するために設置し、BEANS 関連の標準化の動向調査として、ナノテクとバイオテクノロジーの標準化動向を調査するとともに、BEANS の標準化の進め方について議論を行った。平成 20 年度は 3 回、平成 21 年度は 2 回開催した。また、平成 21 年度は用語分科会を 2 回開催し、BEANS に関する用語について検討を行った。

6) 知財委員会

本プロジェクトの主要目的は次世代デバイスの実現に必須な製造技術のプロセス開発であるため、学術的成果以上に工業的見地からの成果が求められている。したがって、成果物として工業所有権の重要性が極

めて高いプロジェクトである。特に、異分野にまたがる開発テーマが多く、特許の宝庫といえる新領域の研究テーマが多いので、特に重要特許を数多く創出させるため、PL 指令で、研究員一人当たり年間 2 件以上の創案・特許創出を課している。また、多くの組織の共同体制であるため、共同研究の成果としての特許の取扱いに関するルール作りは極めて重要なことから、プロジェクト開始後の半年間は、参加企業と大学・研究所間での知的財産取扱いに関する基本ルールづくりに注力し、「知的財産権取扱規程」、「知的財産権取扱いに関する覚書」、「BEANS 研究成果の出願及び外部発表フローチャート」や BEANS プロジェクト内での特許創出促進のために知的財産届出用統一フォーマット(◆BEANS 発明届出書 ◆発明等評価シート◆BEANS 外部発表届出書)等を策定した。

平成 20 年度は 2 回、平成 21 年度は 3 回開催した。また、委員会に関連して知財審査会も適宜開催した。

2.5 研究成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

2.5.1 研究成果の早期産業化

本プロジェクトの基本計画の 5. (4)成果の産業化では「本プロジェクトは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新たな基盤的プロセス技術を開発することを目指すものであるが、そこに至る途中段階でも実用化が可能な研究成果については、円滑で迅速な実用化を促進する。」と記載している。

「研究開発項目②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3)宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」に関して、最終目標である基本プロセスおよび検証基本手法の主要な部分は、平成 21 年度で開発を完了し、実用化の目処がたった。現在、宇宙ビジネスについては産官が密に連携して、宇宙産業強化に向け本格的な取り組みが行われつつあり、本研究成果も早期に産業応用を目的にした開発にシフトすることが適切と判断し、平成 21 年度末で研究開発を終了した。本プロジェクトで開発したマイクロ・ナノ構造による2波長帯域選択フィルタやその評価技術は、広域センサネットワークのキーパーツである衛星搭載赤外線センサに活かせることから、組合員企業が開発する衛星搭載赤外線センサとして、国内のみならず海外への事業展開をする予定である。

2.5.2 事業化を意識した知財マネジメント

本プロジェクトの成果を事業につなげるためには、特に知財マネジメントが重要と認識している。BEANS プロジェクトの知財管理の考え方を以下にまとめる。

(1)知財の帰属

- ・ 創出した知財が BEANS 研究の成果かどうかは「知的財産審査会」で検討し BEANS 研究成果であると認められた場合、特許出願については強い権利を取得すべく、権利方向性を定めている。図 16 に研究成果の出願及び外部発表フローチャートを示す。
- ・ BEANS 研究で発生した知財は原則、研究者所属機関が権利者であり、費用負担は権利者が行う。ただし大学に権利が属する場合、費用負担は他の共同研究先である企業が引き受ける。

(2)成果管理・権利活用方式

- ・ BEANS 特許として取得された知財は BEANS 研究所にサブライセンス権付きの非独占通常実施権が付与される。BEANS 研究所は「一括管理方式」のライセンス機関として権利活用を推進する。

(3)知財プロデューサの活用

- ・ 平成 20 年 12 月より独立行政法人工業所有権情報・研修館よりプロジェクトに常駐した知財プロデューサの派遣を受け、以下に示すように特許管理から戦略的な知財運用に至るまでアドバイス／指導を受

けている。

- ✓ 各センター、研究所での技術特許マップ作成
- ✓ プロジェクト参加研究員への教育：講習会(知財塾・基礎)の実施
- ✓ 集中研で行われる定例的(技術ミーティング)へのオブザーバ参加 /意見
- ✓ その他、プロジェクトの各種委員会にもオブザーバ参加 /意見

研究成果の出願及び外部発表フローチャート

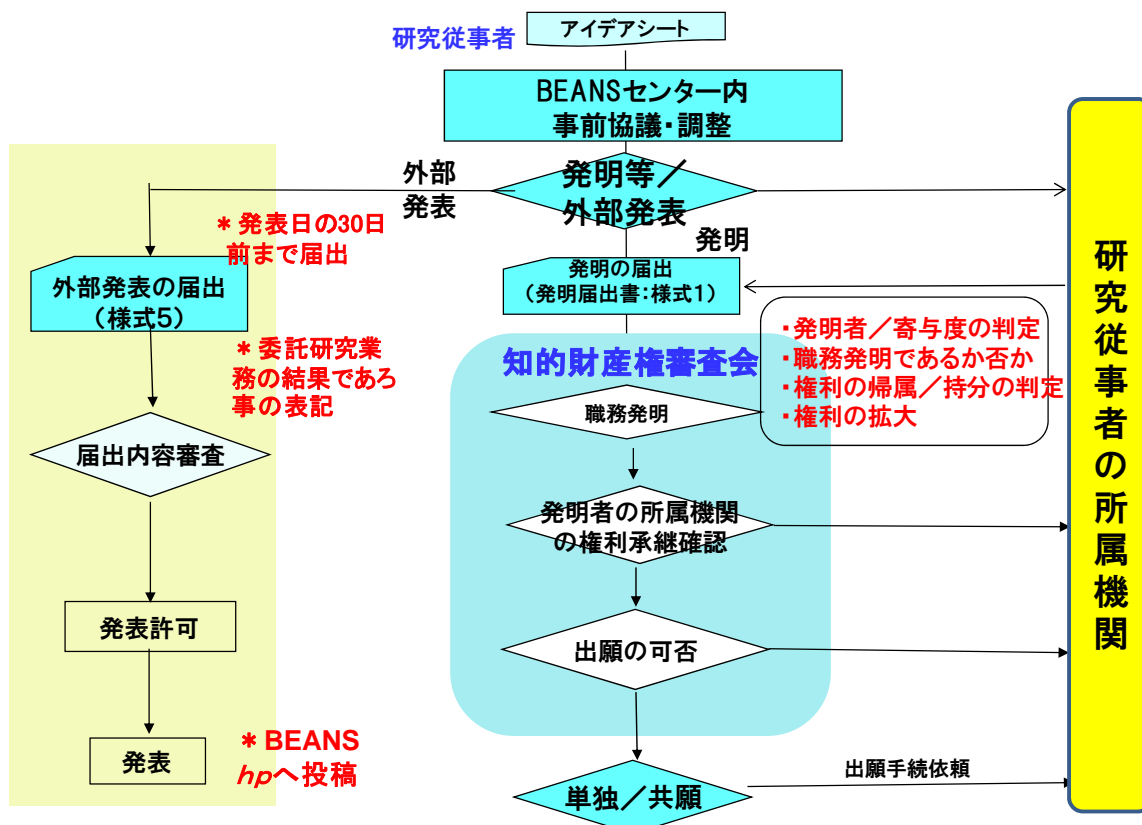


図 16 研究成果の出願及び外部発表フローチャート

さらに、標準化への対応を図るため、「標準化委員会」を立ち上げ、WGを設置して用語収集、分類、抽出、規格案作成作業を進めている。標準化活動の方針としては、はじめに「用語の標準化」、そのあとで「評価法の標準化」の順に進めることにしている。用語の収集基準は BEANS 特有の分野、ナノ・バイオ分野を中心に異分野融合の概念を考慮し①技術的重要性、②国際的普及性、③概念の明確性を基本とした。

3. 情勢変化への対応

3.1 PL 裁量費による加速

プロジェクト成果の早期実用化・事業化に向けて、研究進捗の加速や新たな研究課題への対応を迅速に行うために、増額要求があったテーマに対し、以下に示す該当理由により、あらかじめプールしておいた予算を追加して配賦した(H21年度)。

【該当理由】

- i. 成果が着実に出ており、ここでもっと費用を投入すれば、本年度著しい成果が期待できる。(計画の前倒し)
- ii. アイディアやコンセプトの実現や方向生が見えてきたので、デバイス特性などより形が見えるようにしたい。(強化、早期実証)
- iii. 本年度になってあらたな課題が生まれてきたので、今後のために本格的に問題対応を行いたい。(新規課題対応)
- iv. 国際的に注目される新たな発見や研究動向に対応するもので、競争的研究環境からこのままの進捗スピードでは他に先を越されて、先進性や独自性が失われてしまう。(加速)
- v. 国際的に注目される新たな発見や研究動向に対応するもので、「手遅れ」にならぬよう、早急に研究内容の修正や追加を行うもの。(バックアップ)
- vi. 設備の稼働時間や利用制限がネックとなって、研究効率が低下しているのを、これを向上したい。(効率向上)

【評価方法】

PL、PM とともにサイトビジットや研究拠点会議等で、個別テーマ毎に研究進捗状況、実用化検討状況を精査し、表 4 にサンプルとして示す「PL 戦略費検討シート」を作成し、配賦テーマ、配賦額を決定した。

表 4 PL 戦略費検討シート(※非公開情報を塗りつぶしている)

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」H21年度PL戦略費検討シート (Life-BEANSセンター)

研究開発項目	小項目	サブ小項目	テーマ	H21年度取組概要	担当	H21年度進捗とPL戦略費の必要性 ()内は要望内容と金額 赤字は配賦案	実用化見通し	評価
① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発	(1) ナノ界面融合プロセス技術	(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発	・平成20年度に開発したマイクロ流路を用いた脂質2重膜の形成法を安定して機能させるために、脂質2重膜関連実験装置を導入して、脂質の種類、濃度、溶成の流速、デバイスの材料などを検討する。 ・バイオケミカルシグナルを電気シグナルとして計測可能なデバイスを作製するため、まず膜タンパク質等の調製技術を検討する。さらに、膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行う。		脂質2重膜の形成、及び電気的測定による1分子レベルのセンシングに関する基礎技術開発に成功。産業化のための最大のハードルである脂質2重膜の安定化のための諸条件の検討に向け出向研究員+ポストドク2名の体制で推進。一方で産総研ではセンシングに用いる膜タンパク質の精製の基礎技術開発を計画通り推進。(0)		○
			(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発	・生体適合性を旨とした分子インプリンティング界面形成法として、高速重合が可能で、重合開始剤を必要としないプロセスである電子線重合法の有効性について、ハイドロゲル関連実験装置を導入して確認する。		【進捗】電子線重合による小分子のインプリンティングによるゲル作成、及び作成されたゲルを用いたグルコースの検出に世界で初めて成功。本年度の目標を達成できる見込みを付けた。 【PL戦略費】本テーマの出口として想定している体内埋め込み式血糖値モニターは、先のマイクロマシン/MEMS製でも来場者から実用化への期待が大きい。今年度後半はこの成果を加速させ、大きなタンパク質の分子インプリンティング技術を開発。プロセス評価、膜性能評価に欠かせない透明液体中の透明膜の膜厚計測を前倒しで導入し、体内埋め込み血糖センサー事業化の可能性を検討する。 (非接触光学式走査型膜厚計:1,700万円) *PL戦略費から200万円をBEANS研究所に充当 *その他の費用(1500万円)はセンター内部で節約、プライオリティの変更などで捻出。		◎
			(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発	・材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を生体分子・微生物関連実験装置を導入して実施する。		タンパク質の選択的固定化に用いるペプチド・抗体の選定を計画通り推進(0)		○
			(1A)-4 ハイドロゲルを微生物担体として用いたイースト菌によるアルコール産生、および、炭素電極を微生物担体として用いた微生物発電をモデル反応とし、微生物界面と微生物産生効率に関するモデル化を行う。		微生物界面と微生物質成効率のモデル化を計画通り推進。(0)		○	
	(2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術	(2A) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術	(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発	・アルギン酸カルシウムPLLおよびアクリルアミドゲル等について、CYPに対する活性への影響と漏出性の評価を行う。		CYPに対する評価を計画通り推進(0)		○

実際に配賦したテーマ、理由、配賦額は表 5 のとおりである。

表 5 H21 年度 PL 裁量費配賦テーマ

	研究開発項目とテーマ	該当理由	配賦額 万円	内容
(a)	研究開発項目①(1A) 「バイオ・ナノ界面融合プロセス技術」 2. ハイドロゲル界面形成プロセスの開発	iv	241	非接触光学式走査膜厚計(の一部)
(b)	研究開発項目①(2B) 「有機高次構造形成プロセス技術」 1. 真空蒸着によるナノ構造形成	ii vi	1,491	基板温度制御型有機材料蒸着装置
(c)	研究開発項目②(2) 「異種機能集積3次元ナノ構造形成技術」 2. 超臨界流体を用いた 3D ナノ構造への高均一製膜	ii iii iv v	1,050	装置開発費 シミュレーション費 労務費 消耗品費
(d)	研究開発項目③(2) 「繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術」 1. 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発 2. 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発 3. 異種繊維状基材の製織技術の開発	ii iv	500	労務費 消耗品
合計			3,282 万円	(直接費)

PL 裁量費による加速により、各テーマについて次の効果が得られた。

表 5 の(a)に関しては、非接触光学式走査膜厚計を新規に導入することで、透明液体中の透明膜の膜厚計測が可能となったため、ゲルの膜厚は作製時の溶液使用量に依存して変化する等プロセス条件や膜性能を精度良く評価できるようになった。これにより、体内埋め込み血糖センサの開発を加速することが可能になった。(b)に関しては、基板温度制御型蒸着装置を新規に導入することで、径 100nm 以下のナノドットの安定形成、及び挑戦目標として50nm以下のドット形成が可能となった。さらに本装置と導入済みの雰囲気制御ボックス、ナノピラー生成装置と組み合わせ、光電変換に加え有機 TFT 等の複数の有機デバイス性能の向上が可能なプラットフォームプロセスを構築することができた。これにより、光電デバイスおよび熱電デバイスの効率が向上し、ウェアラブル光電・熱電発電ジャケットの実用化を加速することが可能になった。(c)に関しては、オゾナイザーをはじめとする酸化強化機構等の追加による超臨界酸化膜製膜装置の増強を実施した。これにより、超臨界酸化膜の安定形成が実現でき、アスペクト比 100 を超えるトレンチへの酸化膜形成が実現できた。また、超臨界製膜シミュレーションを行うことで、チャンバ内の流れの解析を行って、チャンバ内の流れの成膜への影響を明らかにした。これにより、プロジェクト後半で計画している装置開発に先立ち、大口径化(6インチ)に関する装置設計への指針を得ることができ、実用化を加速することが可能になった。(d)に関しては、研究員の1名の増強および消耗品を追加増額したことで、連続3次元リソグラフィのプロセス条件を明らかにすることや中空基材の加工技術を用いて作製したより高機能な繊維を使ったフレキシブルシートデバイスの研究開発を加速することができた。

3.2 追加配賦要望個票による加速

さらに、PL 裁量費枠(3,963 万円:一般管理費、消費税込)を越える要望があった「バイオ・有機材料融合プロセスに係る3次元ヘテロ組織構造形成プロセスの開発」に対しては、別途「平成21年度加速等追加配賦要望個票」により要求した。このテーマは、再生医療、人工臓器の実現を目指し、世界で初めてコラーゲンを均一直径のマイクロビーズに加工するプロセスを確立し、カプセル内で細胞をヘテロ組織化することに成功し、これらのビーズを組み合わせ、ミリメートルサイズで立体的な細胞組織を高密度で形成することを世界で初め

て実現したものである。さらにこのマイクロビーズに機能性バイオ分子を充填し、グルコースに反応し蛍光を発するゲルビーズの動物への体内埋込と発光機能の維持を世界で初めて確認した。これらの成果について、実施者共同で特許出願済だが、研究進捗に合わせ、さらに多くの派生した技術が生まれ、続々と知財が生まれようとしていた。このため、成果をさらに加速し、早期実用化の目途を得て、さらに国際的に強い基本特許取得のため、必要となる機械装置を導入させることが急務と考え、本テーマに 5,100 万円追加配賦した。

追加配賦により、立体的に結合された細胞群の内部の状態を観察・評価できる 2 光子顕微鏡が導入された。これにより、生きたままの細胞の結合状態が把握でき、世界で初めて高速にミリメートルオーダーの厚さの 3 次元組織を形成することに成功した。また、ビーズの種類を変えることで、さらに大きなサイズの組織形成の可能性が一気に広まった。また、これらの成果について、BEANS から基本特許を国内出願済であり、外国にも (PCT) も出願中である。

3.3 平成 21 年度 2 次補正予算による事業内容追加

全世界的課題として環境エネルギー問題への対応が国や産業毎に強く求められている中、工場等の製造現場において、原材料や使用資源のきめ細かい状況モニタリングと制御を行う小型・高性能なセンサの実用化により、製造プロセスの省資源化、高効率化の実現が期待されている。小型で低コスト、かつ信頼性の高いワイヤレスセンサとすることで、設置にあたっての大きがかりな工事を必要とせず、既存施設にも低コストでの導入が可能となる。合わせて、センサの製造において低環境負荷型の製造プロセス技術の開発を行うことで、生産システムの低炭素化にも貢献が可能となる。

このような背景から、本研究テーマはグリーンイノベーション推進に資するものとして、緊急経済対策(平成 21 年度補正予算(第 2 号))の一環で実施することになった。このため、基本計画を変更し、異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトで開発したプロセス技術を活用し、高性能センサネットシステム・センサモジュールの実用化と、低環境負荷型製造プロセスの確立に向けた開発・実証研究を行うことを目的に追加し、研究開発項目⑤高性能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発を平成 22 年度末において当該研究開発項目の最終目標を達成することにした。なお、本研究開発項目⑤については、今回の中間評価では行わず、事後評価を平成 23 年度に実施する。

4. 中間評価結果への対応

今回が初の中間評価であり、非該当。

5. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、研究開発項目①～④については、外部有識者による研究開発の中間評価を平成22年度に、事後評価を平成25年度に実施し、中間評価結果を踏まえ、必要に応じその結果を後年度の研究開発に反映することとする。ただし、研究開発項目②(3)宇宙適用3次元ナノ構造形成技術については、平成22年度の中間評価時に、最終目標の評価を実施する。研究開発項目⑤については、中間評価は行わず、事後評価を平成23年度に実施する。

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 成果概要

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(通称:BEANS プロジェクト)は平成 20 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始され、平成 21 年度から NEDO 委託事業として実施している。本プロジェクトでは、課題を研究開発項目①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備の4つに分けて、異分野融合型次世代デバイス(BEANS)製造のための基盤プロセス技術の研究開発とデバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築を行っている。これらの全体中間目標に対して目標達成状況を表 6 に示したが、平成 22 年度末までに達成できる見通しを得ている。

表 6 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの全体目標達成状況

研究開発項目	中間目標	研究開発成果	達成度
異分野融合型次世代デバイス(BEANS)製造のための基盤プロセス技術の研究開発	研究開発項目①～④それぞれにおいて将来有望と思われるデバイス群を想定して、それを実現するための基盤プロセス技術(新材料、製法・加工法、さらに評価法)を検討して、最終目標を達成するための技術や手法さらに設計指針等を決定する。	本異分野融合プロセス技術は、光電、熱電変換デバイス、各種センサ、大面積・シート型デバイス、体内埋込や薬物動態検査デバイスなどあらゆる産業分野において、各種デバイスの高性能・高効率化及び新機能発現に有用なプロセスであることを確認した。さらに、最終目標を達成するための基盤プロセス技術群を決定した。	達成見込み (H23年3月)
デバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築	上記結果を基に BEANS デバイス・プロセス技術の相関を検討し、BEANS デバイスを製造するためのプラットフォーム概念を構築する	デバイス・プロセス相関を基に、プラットフォーム概念図(図 17 参照)を構築した。これを基にプロセス技術の拡張性、汎用性を実証すべく、有機半導体材料の無損傷エッチングやバイオ材料と無機材料のペプチド接合など研究開発項目を超えた融合テーマにも積極的に取り組んだ。	達成見込み (H23年3月)

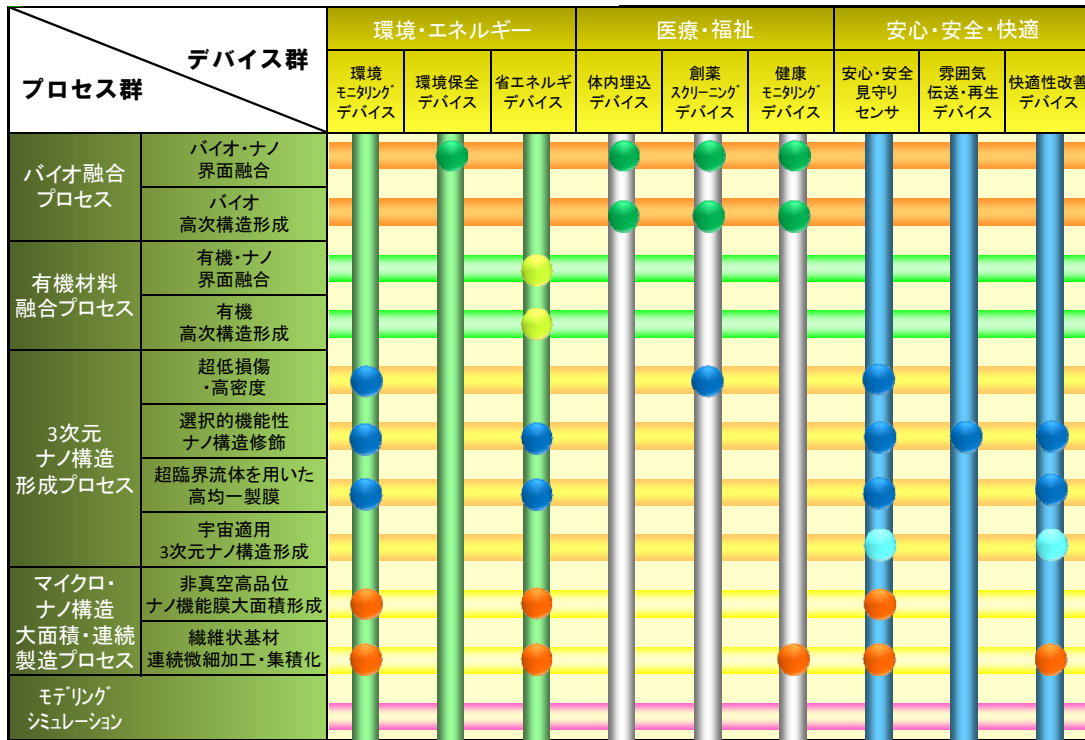


図 17 BEANS デバイスと基盤プロセス技術群の相関

さらに、個別研究テーマに対しても、研究開発項目毎に中間目標とこれまでの研究開発成果およびその達成度を表 7 に示した。表 7 に示すように、各項目、全体とも、中間目標を一部は前倒しで達成し、残りの項目も平成 23 年 3 月には達成できる見通しである。

表 7 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの目標達成状況

研究開発項目	中間目標	研究開発成果	達成度
①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発			
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> 生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させるための、材料及び手法の選定。 体内で機能するハイドロゲル及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術の確立。 ナノ界面融合プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群の導出。 【自主目標】 <ul style="list-style-type: none"> 2 時間以上安定した脂質膜形成プロセスの確立 1 週間以上安定して機能するハイドロゲルの形成 	<ul style="list-style-type: none"> 生体適合性材料としてポリエチレングリコール(PEG)、特異的分子認識能として膜タンパク質(VEGF 受容体)、高効率多段階反応能としてのコリネ菌等の材料及び手法を選定した。 蛍光ハイドロゲルビーズ作製の基本プロセス技術を開発し、マウスの耳に1ヶ月以上埋め込むことに成功した。また、ガラス流路に人工脂質膜を形成する基本プロセスを確立し、24 時間以上の安定性を確認する見込みである。また、膜タンパク質(VEGF 受容体)の精製条件を明らかにし、高純度に精製することに成功した。 ナノ界面融合プロセスモデル構築として、マイクロゲルのサイズ導出に関する理論化を終了見込みである。 	達成見込み(H23 年 3 月)
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> バイオ異種材料組立プロセス技術の基本手法の決定。 バイオ高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群の導出。 【自主目標】 <ul style="list-style-type: none"> 2種類以上の異種細胞の立体組立 	<ul style="list-style-type: none"> コラーゲンゲルビーズに異種細胞を付着させ、鋳型内で培養する基本手法を決定しミリメートル厚の組織を高速に形成することに成功した。 バイオ高次構造形成のためには酸素透過等が重要であることを導出し、酸素透過膜上のコラーゲンゲルで作製した流路内に肝 	達成見込み(H23 年 3 月)

	(MS1 細胞、HepG2 細胞等) ・100 ミクロン程度の幅に、決められた方向で肝細胞による胆管の形成	細胞を導入し、一定期間培養することにより、30 ミクロン幅の流路に決められた方向で、流路に沿ってミリメートルの長さで胆管を形成するプロセスを開発し、安定性を検討中である。 ・HepG2 細胞(肝細胞)と MS1(血管内皮細胞)の組立(1週間)に成功した。	
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	・配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料や手法の確定。 ・ナノ界面融合プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 【自主目標】 ・ナノ間隙充填を 200nm から 50nm に目標アップ ・3 次元ナノ構造形成プロセス技術との連携を検討	・真空蒸着における低分子有機半導体の配向メカニズムを解明し、配向制御法を開発し電子移動度を 2 桁向上させることに成功し基盤プロセスとして確立見込みである。 ・材料充填、表面平坦化に関してはウェットプロセスによる低分子の成膜方法が有効であることを明らかにし、50nm のナノ間隙への低分子有機半導体の充填に成功した。高分子は 200nm の充填に成功した。 ・超低損傷中性粒子ビームによる有機薄膜デバイスのエッチングを検討中であり、トップダウンプロセスによるナノスケールの構造形成法として期待できる。	達成見込み (H23 年 3 月)
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	・最終目標を達成する手法の決定。 ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法の決定。 ・有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポーラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法の選定。 ・有機高次構造形成プロセスモデル構築の、基本パラメータ群の導出。 【自主目標】 ・ナノ構造の有効性を光電及び熱電デバイス性能で実証。	・ナノピラー形成手法として、ナノマーキング結晶成長制御法を選定し、径 30nm、高さ 100nm、間隔 50nm 以下の高密度のナノピラー形成に成功した。 ・ナノポーラス構造形成法として、ナノミスト法、ブロック共重合体法等を選定し、ポア径 100nm 以下のナノポア高分子薄膜の形成に成功するとともに熱電・光電デバイス適用によりその有効性を検討中である。 ・SAM(Self-Assembled Monolayer)と真空蒸着条件制御により 40nm のナノドットの形成とこれを用いた新規デバイス構造により光電変換特性の 35%向上を確認した。 ・ナノミスト法のシミュレーションの基本パラメータを導出し、メカニズムを解明中である。	達成見込み (H23 年 3 月)
②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発			
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	・超低損傷シリコン3次元ナノ構造エッチング技術(AR30 以上、側壁傾斜角や等方性・異方性制御)の確立。 ・超低損傷3次元ナノ構造の形状を予測・設計できるシミュレーションモデルの構築。 【自主目標】 ・超低損傷エッチングとして中性粒子ビームエッチングを選定し、高速化、8 インチ化、MEMS 有効性の検証の実施。 ・誘電、光学材料適用のため、fs レーザアシストエッチングを検討。	・8 インチ装置を設計・導入しサイドエッチングのない深さ 2.5 μ m のエッチングを達成した。開口部 100nm レベルのマスクによりアスペクト比 30 の垂直エッチングが可能になる。エッチング条件による側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御可能性を示した。 ・第一原理計算による形状予測シミュレーションを開発中である。 ・被エッチング面の平滑性・無損傷性は、中性粒子ビームエッチングにより薄片化したカンチレバーの振動特性がエッチング前後で変化しないことで実証した。 ・fs レーザを用いた光アシストエッチングにより、幅 200 nm の孔を石英内部に任意形状で形成することに成功した。	達成見込み (H23 年 3 月)
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	・3次元構造表面の特定箇所に 100nm 以下のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置する表面制御技術の構築。 ・ナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定する技術の開発。 ・3 次元ナノ構造(AR30 以上)に金属、酸化物を充填する技術の確立。 【自主目標】 ・特定箇所ナノ粒子配置としてプローブ尖頭へのペプチドによる CNT 修飾を選定。 ・シリコン基板上への紫外ナドットの形成 ・スーパーキャパシタにより高密度金属、酸化物充填を実証。	・材料認識機能を有するペプチドを用い ZnO 膜上にのみ直径 10 nm 程度のナノ粒子を選択修飾することに成功した。これは、尖塔にのみナノ機能体を導入したナノプローブの作製を可能にする技術である。 ・表面張力利用粒子配列でトレンチ側面のみへの 100 nm 径ナノ粒子の自己組織化配列を実現した。 ・ナノ構造体間の接触物間作用力を測定して古典理論との比較を行う一方、摺動によっても電気接触面積が変化しない新構造ナノプローブ製作法を開発した。 ・アスペクト比 110 のトレンチ内部表面への金属・酸化膜の均一製膜を、超臨界 CO ₂ を反	達成見込み (H23 年 3 月)

		<p>応媒体とする新規製膜手法を開発することにより達成した。スーパーキャパシタを試作し検証中である。</p>	
<p>(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術の構築。 ・3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法の確立。 (最終目標) 	<ul style="list-style-type: none"> ・Si基板上にスパッタ成膜したAlを陽極酸化することで、目標とする100nmレベルの垂直な細孔を形成する手法を確立し、得られた陽極酸化膜をマスクとしてSi基板がエッチングできることを確認した。 ・2層サブ波長構造光学フィルタ設計技術として、短波長側では精度に優れるFDTD法を、長波長側では解析時間に優れるRCWA法を併用することで、赤外波長域全域において精度と効率を両立する手法を確立した。 ・高解像度赤外センサに適用可能な大型2層サブ波長構造光学フィルタの評価手法を確立した。 	<p>最終目標達成</p>
<p>③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発</p>			
<p>(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 ・大面積化に関しては、最終目標の膜厚均一性、パターニング分解能、及び成膜速度を達成する手法の決定。 【自主目標】 ・シミュレーション技術を活用し、装置設計指針を得る。 ・機械的機能膜に関しては、圧力センサの歪ゲージ性能で実証。 	<ul style="list-style-type: none"> ・シランガスを用いない700Torr圧力下で電子移動度$1\text{cm}^2/\text{Vs}$以上の多結晶Si膜が得られる大気圧プラズマの装置構成及び成膜条件を見出した。 ・圧力センサ試作により歪ゲージ等の機械的機能膜に適用できることを示した。 ・ミストジェット塗布法では、高品位膜に必須な金属不純物混入防止に向け、吐出ヘッド構成部材のSi化を図り、塗布後膜として原料由来の1ppmまで低減できること、ならびに$200\mu\text{m}$パターン描画を実証した。 ・局所雰囲気制御技術では、独自ガスカーテン構造の装置化を進め、反応ガス外部漏洩と大気内部侵入の抑制方法の方針を明らかにし、成膜を検討中である。 	<p>達成見込み (H23年3月)</p>
<p>(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・繊維状基材上に、電子的機能膜、機械的機能膜、及び光学的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 ・ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスの構築。 ・シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスの開発。 【自主目標】 ・メータ級のフレキシブルタッチセンサで製織集積化基本プロセスを実証。 ・被覆プロセス: $10\text{m}/\text{min}$、リールツールナノインプリント: $5\text{m}/\text{min}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ・繊維状基材上に連続的に均質な機能膜を形成する基本プロセスとして、ダイコーティングプロセスを開発し、$10\text{m}/\text{min}$以上で被覆することが可能なことを実証した。 ・繊維状基材への3次元ナノ構造高速連続形成プロセスとして、光リソグラフィも可能なリールツール複合加工機ならびに$5\text{m}/\text{min}$以上のリールツールナノインプリント等の連続加工プロセスを開発中である。 ・メータ級のフレキシブルタッチセンサ等を試作することで、繊維状基材への高速連続形成基本プロセスならびに製織集積化基本プロセスが開発できていることを実証中である。 	<p>達成見込み (H23年3月)</p>
<p>④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備</p>			
<p>④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)の系統的なデータベース化 ・MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムの開発。 ・500件以上の知識データの蓄積 	<ul style="list-style-type: none"> ・BEANS知識データの多様なカテゴリ分類に対応するため、編集者が操作しやすく、データの誤操作の少ないカテゴリ追加・変更機能の実装をおこなった。カテゴリ情報は、複数分類項目の選択を可能にした。 ・本研究開発事業の各BEANSセンターにおける研究成果、および関連する国内外会議への参加等により201件、また知識データベース編纂委員会の4WGにより異分野融合分野における次世代デバイス、製造技術関連の知識データを322件登録した。523件のデータ登録を完了し、中間目標を達成した。 	<p>中間目標達成</p>

BEANS プロジェクト全体の成果としての特許出願ならびに外部発表に関して以下にまとめる。

【特許出願】

BEANS プロジェクト全体では平成 20 年 7 月のプロジェクト開始後、計 40 件の特許出願(内海外出願 2 件)がなされた。(平成 22 年 8 月 20 日現在)なお現在、国内出願手続中のものは 3 件、海外出願手続中は 1 件ある。

出願された特許の内訳は、研究開発項目①-A は 8 件、研究開発項目①-B は 9 件、研究開発項目②は 11 件、研究開発項目③は 12 件、研究開発項目④は 0 件となっている(特許の内訳については添付資料 A-5 特許論文リストを参照)。

【外部発表:論文発表、学会発表、刊行物・雑誌掲載、セミナー講演など】

BEANS プロジェクト全体では平成 20 年 7 月のプロジェクト開始後、表 8 に示すように、論文 19 件、学会発表 141 件、セミナー・講演会 31 件、刊行物雑誌掲載等 15 件、マスコミ発表 24 件がなされた(詳細は添付資料 A-5 特許論文リストを参照)。

表 8 プロジェクト全体の外部発表

	論文	学会発表	セミナー ・講演会・ 展示会	刊行物・ 雑誌 掲載等	マス メディア	小計
研究開発項目①-A	7 件	48 件	3 件	5 件	23 件	86 件
研究開発項目①-B	6 件	25 件	2 件	1 件	0 件	34 件
研究開発項目②	1 件	34 件	2 件	6 件	0 件	43 件
研究開発項目③	5 件	34 件	1 件	2 件	1 件	43 件
研究開発項目④ その他	0 件	0 件	23 件	1 件	0 件	24 件
小計	19 件	141 件	31 件	15 件	24 件	230 件

1.2 成果の意義

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

1.2.1 学術的な意義

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

- i) ナノからメートルまで異なったスケールを融合する。(図 18)
- ii) ボトムアップからトップダウンまで異なったプロセスを融合する。(図 18)
- iii) バイオから半導体まで異なった材料を融合する。(図 19)

例えば第一の観点について、BEANS プロジェクトでは3次元ナノ構造をマイクロ構造に付加することで、二波長の赤外線を効率よく選択透過するフィルタを作った。波長以下の寸法の構造と光波動とのナノフォトニクス相互作用を生かした新機能である。また、線の表面にマイクロ加工してそれを織ることで布地のように柔ら

かい、広い面積のデバイスを作る研究を行っている。マイクロの構造を持った、メートル級の大面積デバイスを作る独創的な試みである。

次に第二の観点については、ナノパターンの形成に自己組織化を利用する多くの取り組みが進行中である。陽極酸化時にできるナノ多孔質、ブロックコポリマーの結晶構造、基板上へ結露したナノ水滴、等々で数十ナノメートルの規則的なナノパターンを得ることができた。このような自己組織化手法とマイクロ加工とを融合する方向で研究を進めている。即ちナノ粒子の自己組織化配列を用い、マイクロの深溝の側面に規則的かつ稠密な単層ナノ粒子膜を得た。別途、生体関連では、細胞の増殖と自己組織化能力を、トップダウン手法で制御して秩序ある三次元組織を作る研究に注力している。ゲルのビーズやファイバに閉じ込めた異なる種類の細胞を、立体的に配置した後に培養することで、多数の肝臓細胞の中に胆管が走る肝臓を模擬した組織の構築や、培養組織内での毛細血管の形成を試みている。また、メートル級の大面積シートを基板として、その上にマイクロの薄膜を大気中で付加する研究を行っている。従来のマイクロ加工は真空中で行うため、メートル級の基板に成膜するには、それを中に収める巨大な装置が必要であったが、それを不要とするエコロジカルなプロセスが得られる。大面積では、印刷技術、ナノインプリンティング、紡績・製織、ダイコーティングなど従来技術を洗練してマイクロ加工と融合する手法が重要である。

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

以上、三つの点はそれぞれ密接に関連しているが、これまで系統的に研究された例がないため、BEANSの具体的な研究成果を元に異分野融合プロセスの体系を確立することが期待できる。

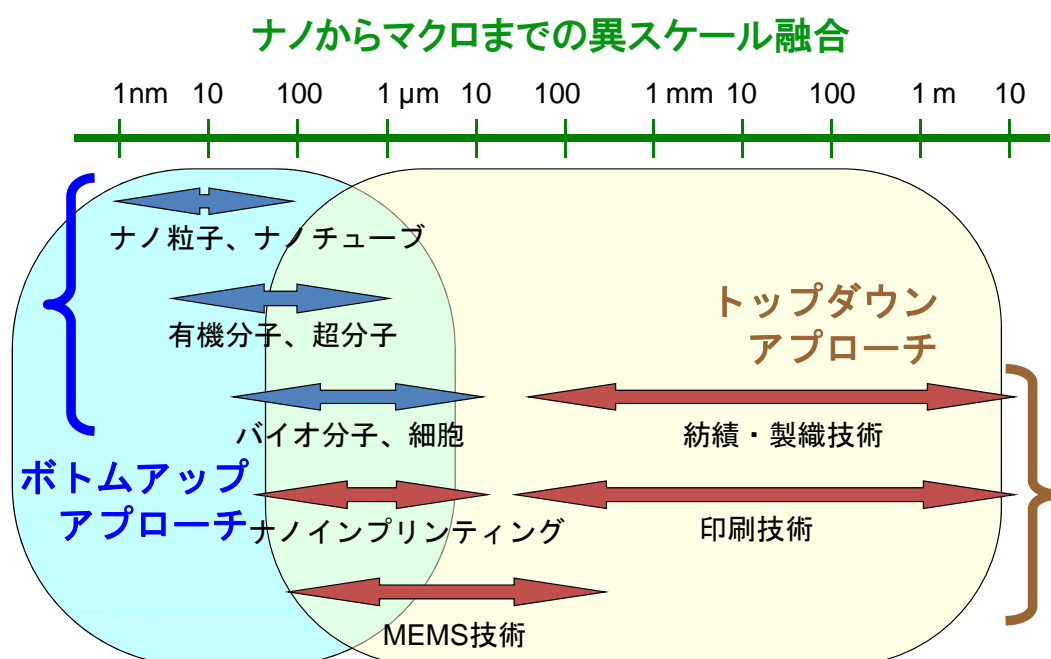


図 18 トップダウンとボトムアップの技術融合

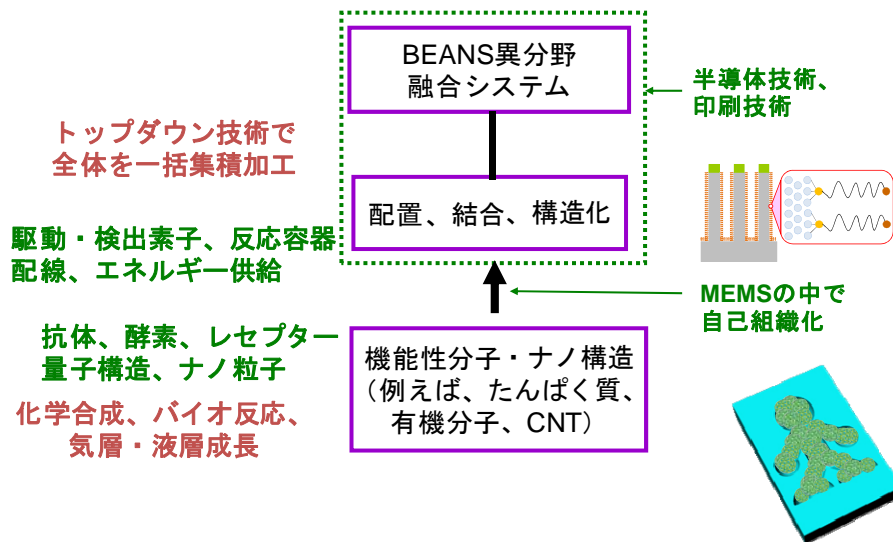


図 19 MEMS とバイオ・ナノ材料の融合

1.2.2 成果による市場の拡大あるいは市場の創造

BEANS プロジェクトによって創出されるプロセスイノベーションは、従来にない革新的なデバイスの製造を可能にし、それにより 20 年後の社会の国家的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創って、人・生活・地球を豊かにするとともに、広い分野の市場の拡大あるいは新しい市場の創造が可能になると考える。以下に BEANS プロジェクトの成果が人、生活、地球をどのように豊かにすることができるかに関して、いくつかの例を示しながら説明する。

1) 人を豊かにする BEANS 成果

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

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

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

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

2) 生活を豊かにする BEANS 成果

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

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

3) 地球を豊かにする BEANS 成果

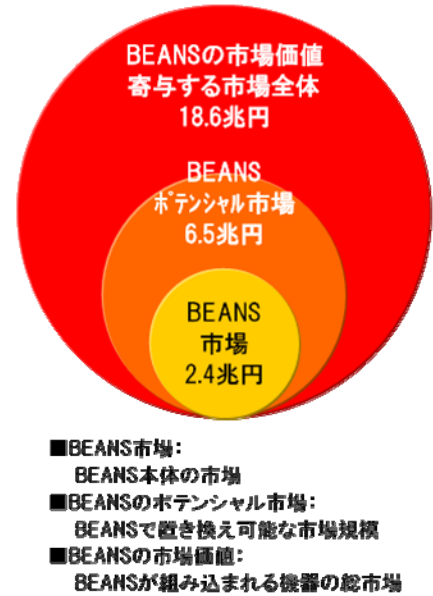
ナノレベルの 3 次元構造を形成することで、発電・蓄電効率を 3～4 倍にすることができる。これにより、周辺環境(廃熱、体温、室内光、振動等)から熱・光・振動・バイオのエネルギーを吸収し、センサやアクチュエータの電源とするエネルギーハーベスティングデバイスが実現できる。このようなエネルギーハーベスティングデバイスを用いれば、電池交換のいらぬデバイスにより、メンテナンス不要な自立型センサネットワークを実現することができる。また、体内埋込デバイスでは外部からの電力供給、及び電池交換が困難なため、体内環境(体温、体内物質、血流)からエネルギーを吸収することで、体内埋め込み型デバイスの長寿命化を図ることができる。さらに、環境からのエネルギー吸収だけでは、不安定なので超臨界製膜技術により実現できる高効率な蓄電デバイス(スーパーキャパシタ)とを組合せることで、安定な電源供給が可能となる。

地球環境問題としては CO₂ を削減する低炭素社会の実現が求められている。しかしながら、現在では、分散排出源(給湯器、自動車等)から排出される CO₂ をオンサイトで固定化できる有効な手段がないため、分散排出源から排出される CO₂ の固定化はあきらめられている。もし、分散排出源からの CO₂ が固定化できれば、大きな CO₂ 削減効果を生むことができる。BEANS 技術を用いれば、分散排出源からの高濃度 CO₂ をナノ構造により分離するとともに微生物を用い高効率でその場で固定化することが可能となる。MEMS 技術により微生物を高密度集積化することでデバイスの小型化を実現し、オンサイト CO₂ 固定が可能となる。

以上例を示しながら、BEANS 技術が人・生活・地球を豊かにできることを紹介したが、このように、BEANS プロジェクトで得られる成果は市場の拡大とともに新たな市場の創造を図ることができる。2010 年の第 2 世代までの MEMS の市場 1 兆 1700 億円に対して、図 20 に示すように、(財)マイクロマシンセンターの市場調査では、2015 年では、BEANS 技術により、新しい市場の創造が図れ、第 3 世代の MEMS(BEANS)の市場は 2 兆 4000 億円に広がると予想されている。また、図 20 に示すように、BEANS 技術は幅広い分野への波及効果があり、ポテンシャル市場(BEANS で置き換え可能な市場)は 2.7 倍、寄与する市場(BEANS が組み込まれる機器の総市場)は 7.8 倍とさらに大きな市場への波及効果がある。

産業分野分類	2015年BEANS(億円)		
	BEANS市場	ポテンシャル市場	寄与する市場全体
自動車関連分野	8,683.36	16,531.27	36,086.37
情報通信機器関連分野	7,356.35	20,132.85	48,742.84
精密機器関連分野	2,544.84	9,907.84	31,537.17
アミューズメント関連分野	1,372.55	6,178.56	13,487.10
医療福祉関連分野	1,867.99	4,738.67	10,553.42
製造技術関連分野(マイクロファクトリ、計測・分析、メンテナンス)	1,073.19	2,773.23	12,860.12
民生用電子機器・電気機器関連分野	851.08	3,359.93	12,542.11
エネルギー関連分野	137.19	923.50	1,140.12
バイオテクノロジー関連分野	80.08	134.54	161.73
航空宇宙関連分野	43.18	171.23	8,940.44
環境関連分野	22.86	73.80	397.83
農林水産関連分野	14.88	148.80	7,440.00
都市環境整備関連分野	1.61	31.84	2,298.73
合 計	24,049.14	65,106.05	186,187.99

◆BEANSの市場価値◆
BEANSそのものの市場規模ではなく、組み込まれる機器の小型化・高機能化による高付加価値化、商品力アップにより評価



【表】マイクロマシンセンター市場志向調査より

図 20 BEANS の市場価値

1.2.3 世界初あるいは世界最高水準の成果

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

- 1) ①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発
 - ・ 24 時間連続して脂質膜を形成する技術の確立—マイクロ流路内で、24 時間以上連続して脂質膜を形成することに世界で初めて成功した。また、膜タンパク質(VEGF 受容体)の精製条件を明らかにし、高純度に精製することに成功し、VEGF との結合を検出することができた。さらに、細胞に過剰に発現させた膜タンパク質を利用してロボットの匂いセンサとして応用したのは世界初(PNAS 採択決定)である。これまではマイクロデバイス中に脂質膜を形成した例はあるが、化学量センサとして利用するために必要な長時間形成を実現した例は少なかった。ここではガラス材料や脂質、溶媒などの条件を緻密に制御することで安定して膜を形成することに成功した。
 - ・ 埋め込み可能なセンサで、皮膚を通じて光計測可能な血糖値センサの実現—血糖値に反応して蛍光強度を変化させる蛍光ハイドロゲルビーズを作製し、マウスの耳に埋め込むことに成功した。さらに、皮膚を介して生体外から血糖値の変化を検出することに成功した。血糖値に応答して輝度を変化させる材料はこれまでも報告があるが、皮膚を介して蛍光が観察できるほど高い輝度をもつ材料はなかった。この材料とマイクロ流体デバイス技術を組み合わせることで、世界で初めて注射器で導入可能なマイクロ蛍光ハイドロゲルビーズが実現した(PNAS 採択決定)。
 - ・ 1日でミリメートルオーダーの厚さを持つ3次元ヘテロ組織形成技術の確立—コラーゲンゲルビーズに細胞を付着させ、鋳型内で培養し、鋳型の形状に合わせてミリメートル厚の組織を高速に形成することに成功した。これまでに細胞シートなどを利用して1ミリの組織を形成した例はあるが、形成までに1ヶ月程度

かかることと、体内で形成しなければならないなどの問題があった。ここで開発した技術は短時間で組織形成できるので、薬物動態解析に即利用可能な技術として期待できる。

- ・ ミリメートルオーダーの長さで決められた位置に胆管を形成する技術の確立—コラーゲンゲルで作製したマイクロ溝に肝細胞を導入し、一定期間培養することにより、流路に沿ってミリメートルの長さで胆管を形成することに成功した。細胞を2次元培養してランダムに胆管を形成する技術はこれまでもあったが、毛細管として所望の位置にミリメートルサイズで配置できる技術は皆無であった。

2) ①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

- ・ 電子の移動度を2桁向上させるなど有機デバイスの飛躍的な性能向上に寄与する、低分子有機半導体の配向メカニズムを真空蒸着中の In-situ 分光エリプソメトリー分析により解明し、基板表面のナノ構造と分子配向の高次構造制御方法を開発した。
- ・ 真空蒸着による世界最小の40nm有機半導体ナノドット形成を基板上へのSAMの導入、及び蒸着条件の制御により実現した。このナノドットを利用した有機太陽電池へのナノ構造導入と分子配向制御により光電変換効率の35%向上に成功した。
- ・ ナノマーキングによる結晶成長制御法の開発による世界初の径30nm、長さ100nmの高密度有機半導体ナノピラーの形成を、基板上に有機半導体PTCDAのナノドットを形成し、CuPcの結晶成長の起点とすることで、基板と平行に結晶成長するCuPcを基板と垂直に結晶成長させることで成功した。
- ・ 従来ミクロンオーダーが限界とされた水蒸気と高分子材料の相分離構造を利用したポア構造形成をナノミスト法により世界最小の80nmナノポア有機薄膜形成に成功した。同時にナノミスト中の水分子の高分子膜への付着～凝集～蒸発～ナノポア形成のメカニズムをシミュレーションにより解明した。熱電半導体のバルクの物性をこえる高性能ナノポーラス熱電半導体実現への道を開いた。
- ・ 世界トップレベルの熱電特性($ZT=1.87$)を有する Bi_2Te_3 ナノポーラス熱電半導体を実現した。これは Bi_2Te_3 をアルミナや高分子のナノポア膜をテンプレートとして蒸着しナノ構造を導入することでバルクとしての物性 $ZT=0.6\sim 0.7$ を大きく超えることに成功したものである。これにより熱電デバイスの実用化の目安となる $ZT=1.0$ を超える性能が真空蒸着で実現できるため、低コスト、大面積対応プロセスとして期待できる。

3) ②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

- ・ MEMSプロセスに必要な高速・大面積対応の中性粒子ビームエッチング装置を開発し、プラズマ生成部の形状改良や中性化アパーチャ形状の改良により、結晶シリコンのエッチングに関してエッチング速度の増大(最大150nm/min)および垂直加工性の向上(エッチング深さ2.5 μm でサイドエッチングなし)を達成した。従来中性粒子ビームを用いたエッチングでは深さミクロン単位のエッチングやサイドエッチングなしの垂直加工は達成されておらず、本成果は世界初のものである。
- ・ 上記中性粒子ビームエッチングをカンチレバーの薄片化に適用し、エッチング前後でカンチレバーの共振周波数 f と Q 値の比(Q/f)に変化がないことを観察し、中性粒子ビームがMEMS構造の高精度な加工に極めて有効であることを実証した。なお、従来法の反応性イオンエッチングでは、加工前後で Q/f が $1/5\sim 1/10$ に低下しており、従来法のドライエッチングにおける機械構造への損傷導入は深刻である。非反応性である希ガス原子の中性粒子ビーム照射によるカンチレバー振動特性への影響については東北

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

- ・ 上記中性粒子ビームエッチングの装置設計を支援するシミュレーションを構築する目的で、中性化アパーチャ中でのイオンの中性化過程を、世界で初めて時間発展第一原理シミュレーションを用いて解析し、実験結果と良好に一致するシミュレーション結果を得た。このシミュレーションを活用すれば、中性化アパーチャの材質や形状をシミュレーションに基づいて設計することが可能になり、中性粒子ビームエッチングの大面积化・高速化を効率的に行うことが可能になる。
- ・ 強度を高精度に調整したフェムト秒レーザを石英に照射し、希薄フッ化水素溶液によるウエットエッチングを行うことで、短軸のサイズが 200 nm の断面形状を持つ孔を、石英バルク中の任意の位置に加工する技術を開発した。フェムト秒照射によるサブミリスケール孔を任意の 3 次元形状で石英中に加工する技術は先行する fine MEMS プロジェクトにおいて開発されていたが、ナノスケールの断面を有する孔を加工したのは世界初である。また、この技術を用いて単一バクテリアを流路中にトラップ(パッチクランプ)して生体機能の解析に供する新規デバイスを世界で初めて作製した。
- ・ 超臨界 CO_2 を反応場とする製膜プロセスに関して、TEOS を原料とする SiO_2 製膜の温度、酸素添加量の最適化を行った結果、アスペクト比 25 のトレンチの内部表面に SiO_2 を均一に製膜することに成功した。従来超臨界 CO_2 を反応場とする酸化膜製膜は種々検討されてきたが、当該技術の特徴である高アスペクト比の3次元構造に対して制御性良く製膜した例は報告されておらず、本プロジェクトで達成したアスペクト比 25 のトレンチへの均一製膜は世界初の成果である。
- ・ 超臨界 CO_2 を反応場とする製膜プロセスに関しては、さらに酸化膜下地への金属製膜法を検討し、Cu 製膜において Mn 有機金属原料を製膜初期に添加することで、 CuMnOx 層を密着層として SiO_2 下地上に Cu を製膜することに成功した。本技術用い、表面を超臨界製膜によって SiO_2 被覆したアスペクト比 110 のトレンチに対して、Cu を均一に製膜することに成功した。このような高アスペクト比のトレンチに対して SiO_2 / Cu の積層構造を均一製膜したのは本プロジェクトが世界初である。本成果により、高アスペクト比トレンチの大きな比表面積を利用した高容量キャパシタの作製が視野に入った。
- ・ ビオチン化した ZnO 表面認識ペプチドを CdSe ナノ粒子表面に修飾し、ZnO による2次元パターンをリソグラフィにより形成した表面に滴下することで、ZnO 表面のみに CdSe ナノ粒子を導入する、材料選択的ナノ構造修飾に成功した。さらに、カンチレバー尖頭を模した、頂上部のみ ZnO が導入されたシリコン尖塔を FIB により形成し、ZnO 認識ナノ粒子を滴下することで、ZnO が存在する頂上部のみに CdSe ナノ粒子を修飾することに成功した。このように、材料認識性ペプチドによるボトムアップ的選択修飾法を、リソグラフィ・エッチングというトップダウン手法により形成した3次元形状に対して適用した例は、本プロジェクトが世界初である。
- ・ 摺動部が摩擦しても電極接触面積が変化しない、「金太郎飴」タイプの摺動部を有する新概念の導電性カンチレバーを世界に先駆けて設計・製作し、摺動距離 51 mm に対しても電気伝導面積の変化は 10 % 以下であることを実証した。
- ・ 深掘りエッチングで形成した3次元トレンチの側面に対して選択的に粒子径 100 nm ~ 1 μm のポリスチレンナノ粒子を自己組織化的に単層修飾することに成功した。平面に対するナノ粒子配列は無数の研究例があるが、センサ等への応用が有望な深掘りトレンチの側面に対してナノ粒子の自己組織化配列を達

成した例は本取り組みが世界初である。

- ・ アンチサーファクタント法で形成した AlInGaN ナノドットの粒径制御法を確立し、室温にて 290 nm の深紫外発光を世界で初めて得た。これは、バイオ応用 MEMS への深紫外線発光エレメントを導入するための重要な第一歩である。
- ・ 短波長側では精度に優れる FDTD(Finite Difference Time Domain)法を、長波長側では解析時間に優れる RCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis)法を併用した2層サブ波長構造光学フィルタのシミュレーション技術を開発し、赤外波長域全域において、精度と効率が両立する2層サブ波長構造光学フィルタの設計手法を確立した。
- ・ DRIE(Deep Reactive Ion Etching)のトップダウンプロセスによる 3 次元構造形成技術、シュウ酸によるアルミ陽極酸化とその後のリン酸による開口径拡大処理による 100nm レベルのナノ開口形成技術及びナノ開口アルミ陽極酸化膜をエッチングマスクとしてナノ構造を転写形成する基本プロセスを構築し、上記シミュレーションと合わせて、赤外線2波長帯において、選択的透過特性を有する宇宙適用光学フィルタをマイクロ/ナノ構造で実現可能であることを明示した。

4) ③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

- ・ 大気圧下かつシランガスを用いない手法で形成したシリコン膜に関し、電子移動度 $7.0 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を得た。これまで、VHF 帯の大気圧プラズマ化学輸送法によるシリコン成膜の報告はあるものの、それらは成膜速度や結晶学的な評価に留まっており電気特性の報告は為されていない。今回、我々は、汎用的な 13.56MHz を用い、大気圧下の成膜で歪センサに適用可能なレベルのシリコン膜を形成することに世界に先駆けて成功した。シリコン膜の電子移動度は最高で $7.0 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を得た。
- ・ 塗布技術を用いて、サブ μm から μm サイズの Si 微粒子を含む分散液を、金属系不純物が 1ppm(原料由来)まで低減し塗布できることを実証したことは、世界初である。Si 微粒子を含有した Si 膜を形成する類似技術として気相成長の事例は見られるが、これら Si 微粒子径は数 nm から数十 nm レベルに留まっており、成膜レートに関してはミストジェット塗布の方が技術的ポテンシャルが高いと考えられる。
- ・ 酸化チタンなどナノ構造形成に必要な焼成プロセスをエキシマランプアシストにより 150°C の低温で実現した。従来の熱処理では 500°C 程度を要し、焼成温度を大幅に低温化させたことは世界最高水準である。また自己組織化膜の形成速度に関し、スプレー法において流量を大きくすることで 1 分以内の高速形成に成功した。浸漬法で 1 時間以上の時間を短縮できた点が最高水準である。
- ・ 繊維状基材表面への機能薄膜形成法として、被覆プロセスであるダイコーティング法を薄膜用に改良することで、世界で初めて、ナノメートルオーダーの機能性薄膜およびその多層構造を連続形成するプロセスを開発した。これまで蒸着法やディップコーティング法などによる前例が見られたが、連続化や高速化に難があった。
- ・ 繊維状基材の表面に、インプリント手法を用いてパターンを形成するプロセスは世界初の試みである。類似例として、シート状のプラスチック表面にインプリント手法を用いてパターンを形成するロールツールプロセスがあり、これについては、多数の研究機関、民間企業で研究・開発が進められており、実際に製品として市販もされているが、繊維状の基材へのインプリントは他に例を見ない。
- ・ マイクロ流路内混相流を応用することにより、内径 200 マイクロメートル以下の中空繊維状基材内に、均一性が高くサイズ制御可能かつ気体や液体を封入することが可能なセル状構造を連続的に作製するプロセスの開発に世界で初めて成功した。

- ・ 繊維状基材にコーティングされた導電性ポリマー上に、カンチレバー構造及び高アスペクト比ナノ構造を作製し、可動接点として使用することにより、繊維状基材間に 300 μ m のギャップが生じても安定な電氣的接続が得られることを確認した。このような繊維間の電氣的接続を担保する可動接点構造は、世界でも類を見ない。先行技術調査では、繊維状基材そのもの、あるいはそれを使った織物に関する技術は見られたが、滑り接触や繊維間のギャップに起因する電氣的不安定性の問題を解決する技術は見られなかった。
- ・ メートル級(1 m x 5m)サイズを有する世界最大級のフレキシブルタッチセンサシートの試作に成功した。ナイロンなどの繊維状基材上に PEDOT 導電性高分子、及び絶縁材料のダイコーティング連続形成技術を確立したことで、km オーダーの容量型タッチセンサ用機能性繊維を 10m/min という実用的速度で形成可能になった。同様の原理の 10 cm 角程度のタッチセンサが名古屋大学より発表されているが(Proc. MEMS2009, pp773-776)、今回は機能性繊維を大量に連続形成するプロセスを開発することにより大面積化を実現した。また、FPD 用のタッチセンサは 50 インチ超のものが発表されているが(第 3 回国際タッチパネル技術展)、曲面上に設置可能なタッチセンサについてはこれまでに発表されていない。

1.2.4 新たな技術領域の開拓

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

1) 異分野融合による新技術領域の開拓

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

2) 新たな概念に基づく技術による新技術領域の開拓

- ・ 細胞ビーズを用いた 3 次元ヘテロ構造形成技術等を開発しており、新たな生体外 3 次元細胞構築技術領域を開拓することが期待できる。
- ・ 肝細胞の配列による胆管形成技術を開発しており、胆汁を長期連続計測できる新たな薬物動態計測領域を開拓することが期待できる。

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

3) 技術の高度化による新技術領域の開拓

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

1.2.5 成果の汎用性

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

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

さらに、研究開発の成果を共有化することで、BEANS 本部主導、あるいは研究推進担当者同士の議論により、新たなアプリケーションが追加される例もある。具体的には、フェムト秒レーザによるガラスのナノ構造形成のバイオ分野のデバイスへの適用、超低損傷エッチングの特長を活かした超高感度センサの創出等があげられる。

一方、異分野融合のプロセス開発の特長として、複数の BEANS センターが共同で推進する研究課題の存在がある。これらは本質的に従来考えられていない新たなアプリケーションを生むものであり、プロセスの汎用性につながるものである。具体的には、抗体・ペプチドの材料選択的結合能を活用したプローブ先端へのナノ機能材料(カーボンナノチューブ等)の修飾、中性粒子ビームによる新規な有機薄膜エッチングとデバ

イス創製、超臨界流体による機能性有機材料の製膜などがあげられる。

この他、図 21 に示すように、1.1 成果概要で述べたプラットフォーム概念において、最初に想定したデバイス(●)以外にも本プロジェクト推進によって応用可能なデバイス(◎)が増加した。この結果 BEANS プロセス技術がカバーする領域が点、線から面へと広がり、プロジェクト成果の汎用性、拡張性が著しく高まった。

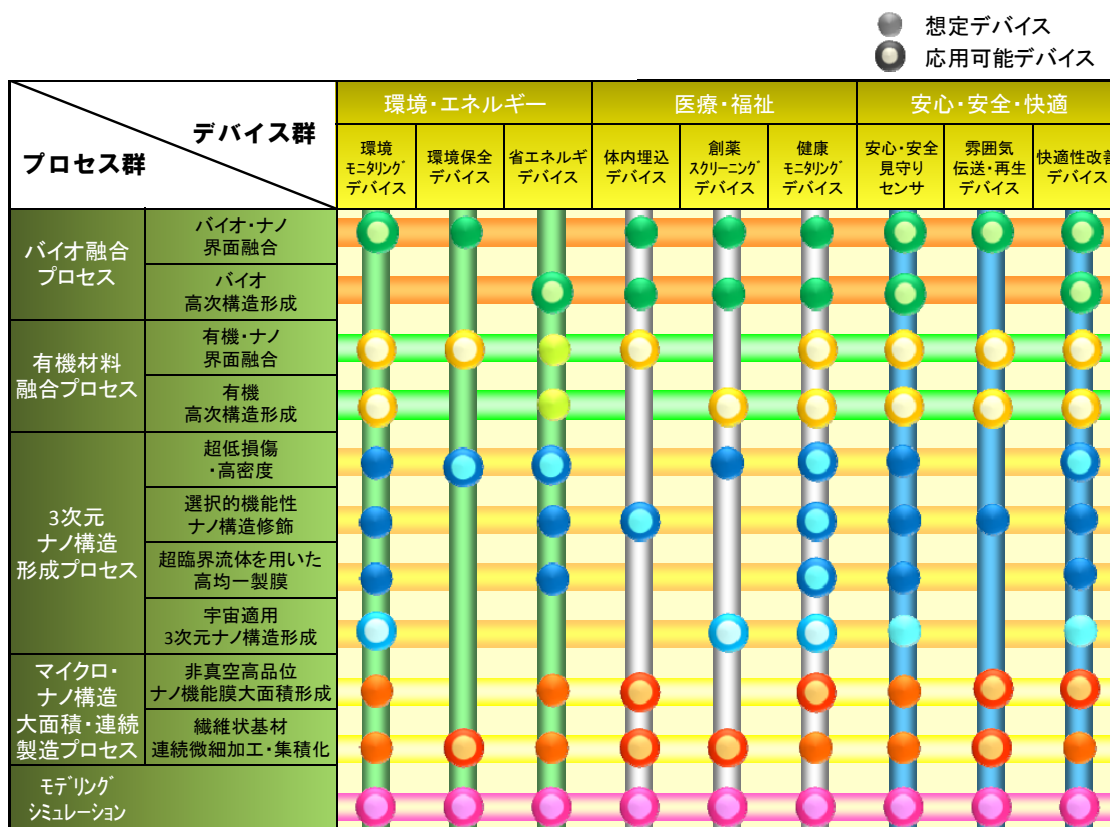


図 21 BEANS 基盤プロセス技術群の展開可能性

1.3 知的財産権等の取得及び標準化の取組

1.3.1 知的財産権等の取得の取組

BEANS プロジェクトは、戦略的かつ効果的な知財の取得と、その成果普及については参加企業がそれぞれ事業化を進めることとなるが、同時に産業の裾野を拡大すべく、中小・ベンチャー企業を含めた関係企業に速やかに普及させるための新しい仕組みをビルトインすることを目指し、知財委員会ではこのような仕組みを BEANS 知的財産取扱規程として整備してきた。

1) BEANS 成果としての知的財産権の帰属

BEANS プロジェクトの成果は、プロジェクト参加企業がそれぞれ事業化を進めることとなるため、知的財産権の帰属は、知的財産を創出した研究者が所属する機関とすることを原則とした。

また、BEANS プロジェクトが産学官連携のもと、東京大学、九州大学、立命館大学、産業技術総合研究所にそれぞれ研究拠点を整備し、それぞれの研究拠点にプロジェクト参加企業・大学、研究機関の研究者が集結する他、BEANS プロジェクトの遂行に協力する研究機関の研究者など、多様な研究者が BEANS プロジェクトに従事するため、研究者のプロジェクトに従事する業態に応じて知的財産権の帰属を整理する必要がある。

あり、BEANS 知的財産権取扱規程においては、表 9 のとおり整理した。

表 9 BEANS 知識財産権の帰属の整理

研究者区分による知的財産権の帰属と出願・維持管理

研究者区分	研究者の定義	権利の帰属	出願・維持管理等 (費用負担含む)
①雇用研究者	組合が雇用した研究者	組合 (職務発明規程により組合員に譲渡)	譲渡先の組合員
②出向研究者	組合員たる企業・研究機関が組合へ出向させた研究者	組合員たる企業・団体	組合員たる企業・団体
③兼業研究者	研究機関の兼業規定に基づき組合に派遣させた研究者	「兼業に関する覚書」に定めがあるときはその者に、定めが無いときには組合に帰属 ※組合に帰属する場合、組合員に譲渡又は研究機関に権利移転 (NEDO契約約款による承認手続き)	譲渡先の組合員 又は権利移転先研究機関
④招聘研究者	世界で高い評価を得ている研究者であって研究機構所属研究者を指導する研究者	「招聘に関する覚書」に定めがあるときはその者に、定めが無いときには組合に帰属 ※組合に帰属する場合、組合員に譲渡	譲渡先の組合員
⑤受入れ研究者	若手研究者で、組合が受け入れた研究者	組合 ※組合から組合員に譲渡	譲渡先の組合員
⑥共同研究者	NEDOとの本研究に関する委託契約を結んだ者が組合と共同研究契約を結び研究機関に派遣した研究者	共同研究契約締結者	出願事務: 共同研究契約締結者 費用負担: 組合 ※条件: 「審査会」でBEANS特許と認定し、かつ大学が権利を承継した場合
⑦交流研究者	⑦-1 組合に出向の形態をとらず組合員たる企業に在籍したまま本研究に関与する研究者	交流研究者の協定を締結した組合員たる企業	組合員たる企業
	⑦-2 組合が交流研究協定を締結した研究機関に在籍したまま本研究に関与する研究者	交流研究協定を締結した研究機関 ※研究機関に権利移転 (NEDO契約約款による承認手続き)	権利移転先研究機関
⑧研究法人研究者	組合員たる研究機関が組合に出向の形態をとらず、研究機関に在籍したまま本研究に従事する研究者	組合員たる研究機関	組合員たる研究機関

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

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

え負担を決定する。

- 四. 招聘研究者及び大学に属する研究従事者の場合は招聘研究者の出身母体と組合が協議のうえ負担を決定する。
- 五. 受入れ研究者及び大学に属する研究従事者の場合は組合が負担する。
- 六. 交流研究者が含まれる場合は交流研究者の出身母体と組合が協議のうえ負担を決定する。
- 七. 研究法人研究者及び大学に属する研究従事者の場合は、組合が負担する。

このような大学の属する研究者による発明等の帰属及び出願・維持管理費用の負担の考え方は、大学からの知財取得のインセンティブを高めるためと、大学が不実施機関であることを考慮した結果である。また、上記第七号に示すとおり、大学の属する研究者と研究法人研究者が共同で出願する場合は、研究法人研究者が属する研究機関も不実施機関であることから、この場合の大学が負担すべき費用負担は原則として技術研究組合 BEANS 研究所が負担することにした。

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

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

2) 戦略的かつ効果的な知財の取得

i. 知財審査会による効率的な出願

BEANS プロジェクトの知的財産取扱規程において、図のような手続きフロー(図 22)を規定した。成果の内容については知財の取得を第一義とし、発明者からの「アイデアシート」の段階で研究拠点での協議・調整を義務付けていること、また、届出のあった発明等について、プロジェクトリーダーを議長とする「知財審査会」において、発明者の認定、権利の帰属等の認定とともに、特許出願については強い権利を取得すべく権利の方向性を定めるなど、効果的な出願内容に向けての検討を、案件ごとに審査することとしたことにより、戦略的かつ効果的な知財の取得を目指すことにした。

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

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

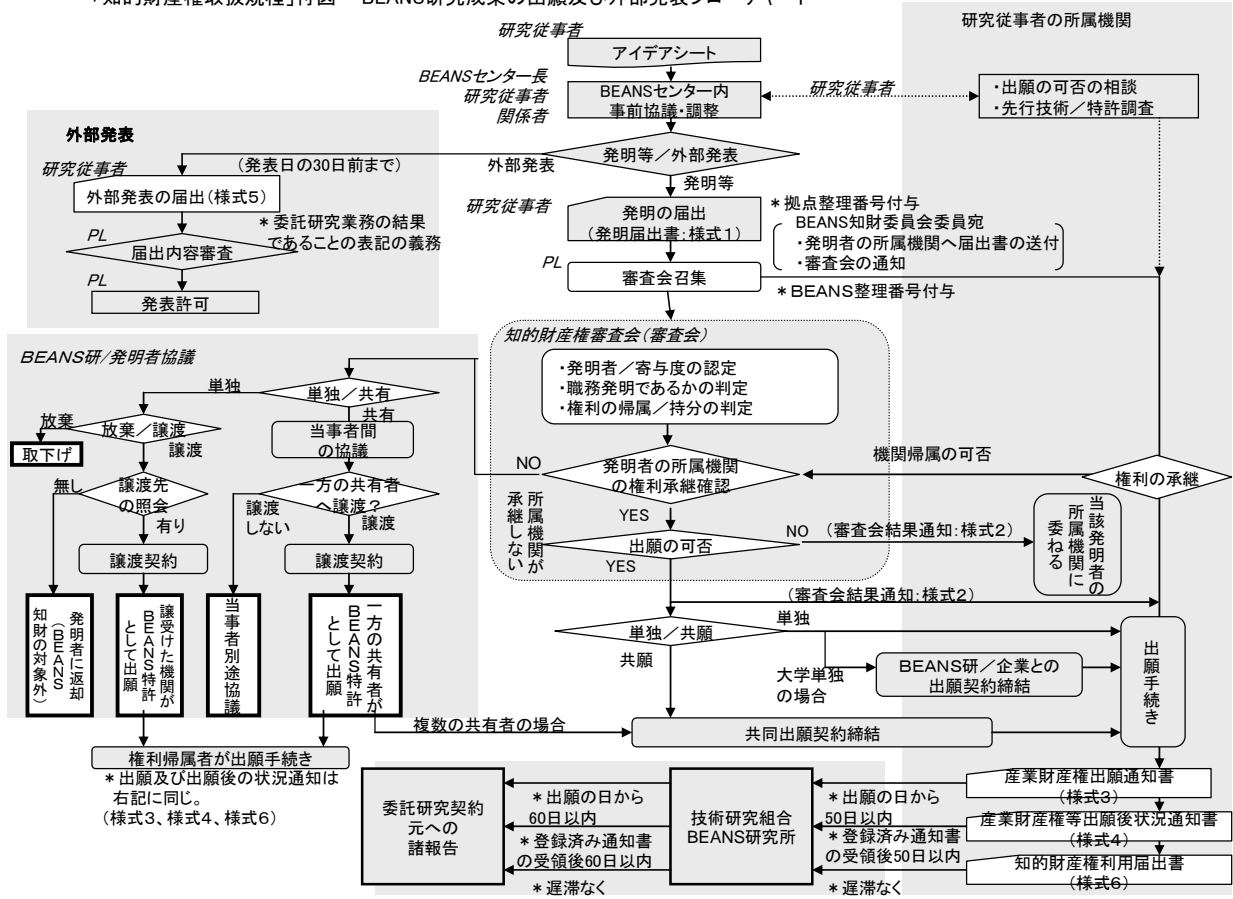


図 22 知的財産取扱規程手続きフロー

ii. 知財プロデューサの活用

① 特許マップ作成による戦略的出願

知財の専門家である知財プロデューサに下記に示す研究項目の特許マップ作成を依頼し、特許マップに基づいた戦略的な出願を行った。

図 23 に特許マップの例を示す。

- ・ コラーゲン等ビーズに関する特許調査(マップ×1)
- ・ 粒子配列技術に関する特許調査(マップ×1)
- ・ 有機ナノ構造に関する特許調査(マップ×1)
- ・ 有機太陽電池に関する特許調査(マップ×1)
- ・ 有機熱電変換技術に関する特許調査(マップ×1)
- ・ 繊維状長尺体等における特許調査(MACROBEANS)(マップ×3)

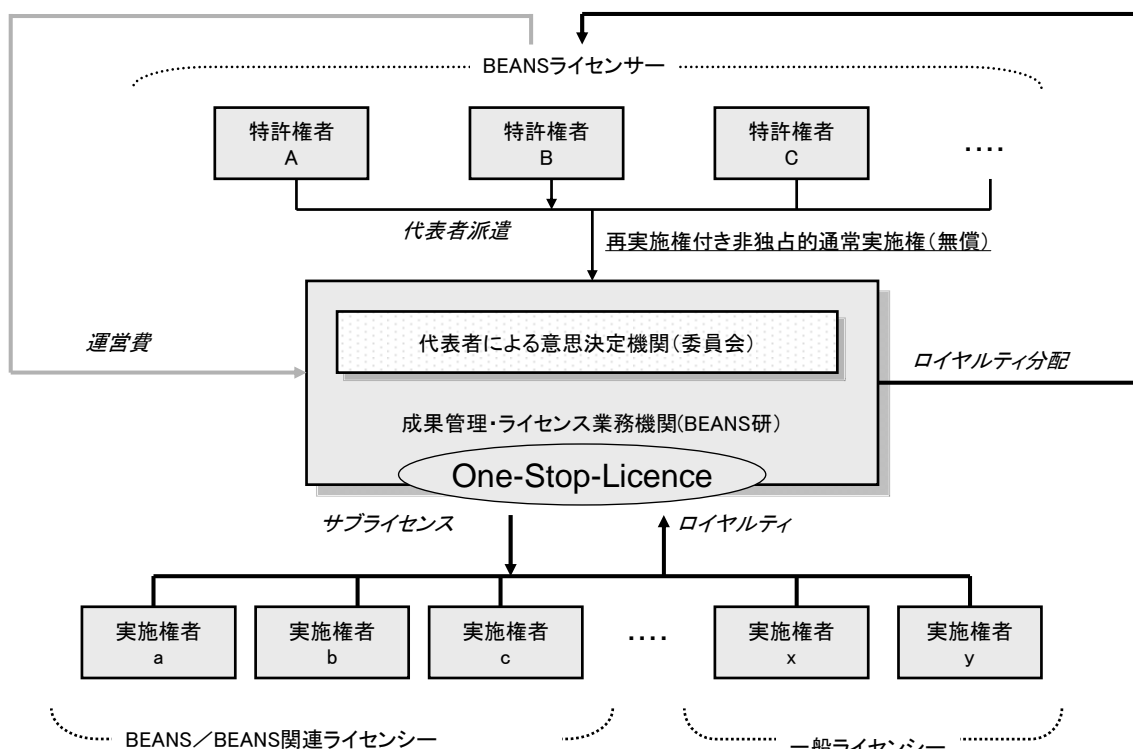


図 24 成果管理・ライセンス業務機関

「成果管理・ライセンス業務機関」が BEANS 成果の一括管理およびライセンス活動を行なうことができるようにするため、BEANS 知的財産権取扱規程では、BEANS プロジェクトにより生じた産業財産権(フォアグラウンド IP)の権利者は、技術研究組合 BEANS 研究所に再実施許諾権付き非独占的通常実施権を無償で許諾することとした。このことにより、「成果管理・ライセンス機関」から実施許諾を希望する第三者に、公平かつ一律の実施条件でライセンスを許諾する、いわゆる One-Stop-Licence を可能にした。

また、産業財産権の権利者もライセンス活動ができるが、第三者への一般的な実施許諾条件について事前に技術研究組合 BEANS 研究所と協議を行うことを条件に、第三者に対し専用実施権の設定ではなく非独占的通常実施権を許諾することができるものとし、産業財産権の権利者自身の成果展開にも支障が出ないようにした。

これが、他のプロジェクトでは例がない BEANS プロジェクトの知財マネジメントの大きな特徴である。

「成果管理・ライセンス業務機関」が BEANS 成果である産業財産権を実施したい者にライセンスを行う場合、BEANS 知的財産取扱規程では、次の条件でライセンスを行なうように規定した。

- ・ 組合が第三者に対し当該産業財産権の実施の許諾を行うときは、組合は当該産業財産権の権利者に対し事前に書面で通知を行い、第三者に実施許諾する場合の許諾の条件及び実施料等の取扱を当該権利者と協議し別途定める。
- ・ 組合が第三者から徴収する実施料は、当該産業財産権の権利者に対し、その持分に応じて権利者に分配するものとし、組合は実施許諾手続きに要した実費相当の手数料を受領する。
- ・ 組合の研究従事者が大学に属する研究従事者と共同でなした発明等についての出願・維持管理費用を負担した者は、負担した者の当該産業財産権の持分に応じた分配額に加え、当該産業財産権の当

該大学持分に応じて分配する実施料から負担した者が負担した出願・維持管理費用を限度とした額の分配を受けることができる。

以上のような BEANS 知的財産権取扱規程で規定した BEANS 成果の一括管理・成果展開の仕組みを具体化するために、「BEANS 知的財産権委員会」の下部委員会として「BEANS 成果展開検討分科会」を平成 22 年 5 月に設置し、One-Stop-Licence の具体的なスキーム及び成果の技術移転・実施許諾のガイドラインの検討を開始した。

技術移転の具体的な仕組みとして、実施許諾の対象技術には、BEANS 成果であるフォアグラウンド IP とともに、フォアグラウンド IP のベースとなったバックグラウンド IP を含めた技術群(パッケージ)を形成することにより、技術移転を効果的に行なえるようにすることにした(図 25 参照)。

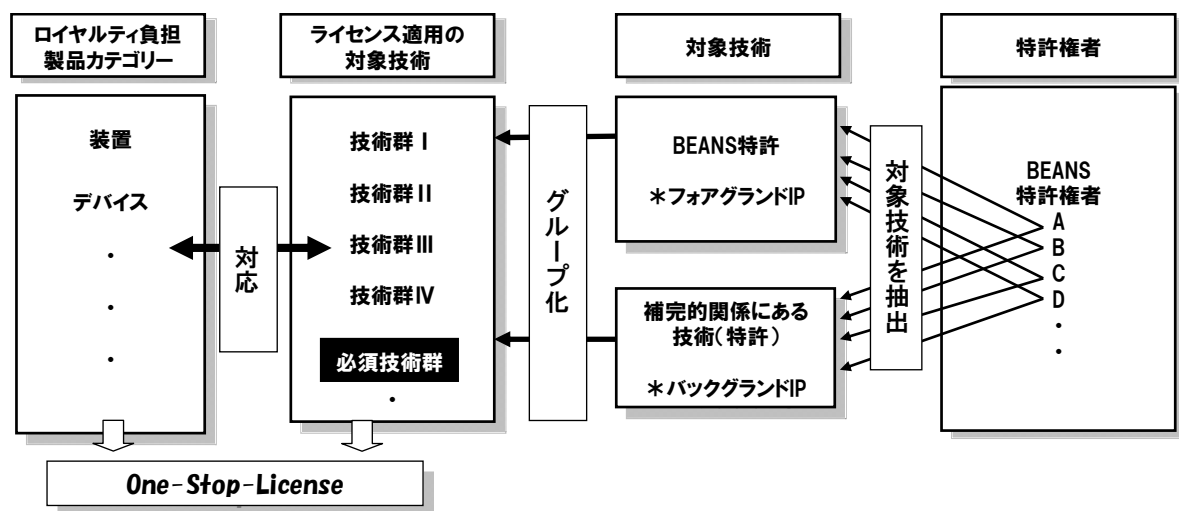


図 25 技術群(パッケージ)形成の考え方

現在、技術群の構築の考え方、実施許諾の範囲、実施料の算定基準の他、BEANS プロジェクト終了後の運営についても、IP の維持費用、ライセンス機関の運営費用も含めた「成果管理・ライセンス機関」の在り方も検討中である。

1.3.2 標準化の取組

1) 標準化活動

本研究のような先端的製造プロセス技術開発においては、具体的なデバイスは特定されていないため、標準化は即現実には関わりがない。しかしながら今後さらに激化してゆく先端技術分野に於いては、何が標準化されるべきかが分かってきた時点で動き出しても既に後追いになってしまい国際標準化において主導できないことが多い。

したがって本研究のような、異分野技術の融合がなされてさまざまな新たな知見が生まれるプロジェクトでは、他に先んじて将来有望技術のポイントが何であるかを知りえる可能性が高いため、標準化において主導すべき事柄をいち早く見つけ出して標準化提案に結び付けられる可能性がきわめて高い。

本研究ではプロジェクト発足と同時に参画団体の標準化担当メンバーによる標準化委員会を設置した。以下に委員会活動の内容を述べる。

2) 標準化委員会の活動

これまで平成 20 年度 3 回、平成 21 年度 2 回の標準化委員会を開催した。

これらの委員会において議論を重ねた結果、はじめに「用語の標準化」、そのあとで「評価法の標準化」の順に進めることになった。用語の標準化に関しては分科会を設置して用語収集、分類、抽出、規格案作成作業を進めることとした。分科会メンバーは標準化委員、或いはそれ以外の有識者から各センター長が 1-2 名指名し、プロジェクトのすべてにまたがる技術分野をカバーするようにした。開催は H21 年度の 12 月、および 2 月の 2 回おこなった。

分科会では第一段階で重要用語を収集、プロジェクト内での共通認識のための用語集を作成、第二段階として用語集を精査して IEC 提案を作成する二段階方式で作業を進めた。重要用語の収集にあたって以下のようにおこなった。

- (1) BEANS 特有の分野、ナノ・バイオ分野、なお異分野融合の概念が必要。
- (2) 用語の収集基準は①技術的重要性②国際的普及性③概念の明確性を基本とする。

「第 1 回用語分科会」「第 2 回用語分科会」での作業を経て 2/24/2010「H21FY 第 2 回 BEANS プロジェクト標準化委員会」では「用語分科会」の用語収集フォームで提起された用語について議論した。

その結果、用語に関するさらなる絞り込みは H22 年度 MMC に設置予定の委員会に委ね、IEC への規格案作成に向けた作業は来年度以降におこなう。計測評価法については H22 年度に新たな分科会を設置し、H23 年度にかけて 調査、評価、絞り込みを行うことなどが決まった。

1.4 成果の普及

プロジェクト開始後、毎年、総合イベントマイクロナノでのマイクロマシン/MEMS 展@東京ビッグサイトに出席した。これまで平成 21 年 7 月および平成 22 年 7 月の二回にわたりプロジェクトの成果展示を行った。同時に特設講演会場にて「BEANS プロジェクトセミナー」を開催し、BEANS プロジェクトの成果普及に努めた。毎回大盛況で、立席も含めて約 400 名以上の聴衆があった。また BEANS の認知用にパンフレットを作成し展示会会場などで配布した。また東京大学生産技術研究所公開に合わせ平成 21 年度には東大駒場でも「BEANS プロジェクトセミナー」を開催した。プレスリリースは随時行ってきた。特に東京大学生産技術研究所とは共同で研究開発項目①-A でバイオに関連したプレス発表を多く行った。各年度の成果普及を表 10 にまとめる。

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

表 10 BEANS の成果普及

平成 20 年度	平成 21 年度	平成 22 年度
<p>■プレス発表 2009/1/22 「身長5ミリ！？～階層化された細胞組織の立体形成に成功～」 東京大学 竹内昌治准教授</p> 	<p>■プレス発表 2009/6/19 「光る耳！？～体内で光る血糖値センサーの開発」東京大学 竹内昌治准教授</p>  <p>■第 20 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS 展示ブース(5 小間)</p>	<p>■東京大学生産技術研究所 オープンハウス 2010/6/3 にて BEANS 関係の集中展示</p> <p>■第 21 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS 展示ブース(12 小間) 2010/7/28-30</p> <p>■BEANS プロジェクトセミナー —2010 中間成果発表 2010/7/29</p>



- 第 19 回マイクロマシン/MEMS 展 2008/7/30-8/1
- NANO KOREA2008 /Microtech 2008/8/27-29
- 第 25 回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム 2008/10/22-24

2009/7/29-31



- BEANS プロジェクトセミナー 2009/7/30



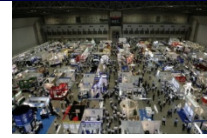
- 「日経マイクロデバイス 2009/7 月号」掲載
大面積デバイスの連続製造
非真空と機織りで低コスト化

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

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

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

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



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

1.5 成果の最終目標の達成可能性

これまでの成果を踏まえ、研究項目毎の成果の最終目標の達成可能性を表 11 に示す。

表 11 に示すように、各研究開発項目とも、達成に向けた方策と展開の道筋が明確になっており、引き続き 2 年間の BEANS プロジェクトを実施することで基本計画に掲げる最終目標を達成する見込みである。

表 11 成果の最終目標の達成可能性

研究開発項目	最終目標	達成可能性
①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発		
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<p>ナノ構造体表面で、生体分子、細胞、組織、微生物や合成有機分子の生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させる。体内で連続3ヶ月以上機能するハイドロゲルなどのバイオ・有機材料、及び一日以上安定して高感度に生体分子計測を行う人工脂質二重膜の形成プロセスを開発する。界面構造最適化に向けたナノ界面融合プロセスのモデル化と解析を実施する。</p>	<p>これまでに24時間以上の脂質膜の形成に成功しているためすでに最終目標の達成に近づいている。今後は再現性をあげるための条件を導き出す。また、特異的認識能を利用するために、癌のマーカーを高感度で検出できる、膜タンパク質(VEGF受容体)の精製に成功している。今後は、これらの膜タンパク質と脂質膜の融合をはかる。ハイドロゲルの安定形成においては、アルブミンをモデルとした分子インプリンティング界面、及び、ポリエチレングリコール(PEG)表面修飾界面の形成プロセスについて並行して検討している。PEG修飾界面について、タンパク質が吸着しにくいという結果も得られており、これらの成果を発展させ、3ヶ月以上機能する界面を形成できる可能性は十分にある。これらにより、最終目標の達成が可能である。</p>
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<p>バイオ異種材料による3次元組立プロセス技術を開発する。さらに、バイオ高次構造形成プロセスのモデルを構築する。</p>	<p>蛍光ハイドロゲルファイバーの作製に努め、埋め込みに適当な高次構造を決定している。さらに、徐放能を有する3種類のゲルを生体に適応し、一定期間後の生体内での血流を比較することで、どのゲルが生体において血管誘導能を有しているかを検討しており、複数の機能が混在する高次構造の形成が実現できると考えている。また、コラーゲンゲル内のある決まった微細空間に肝細胞を配列して一定期間培養することにより、制御して連続した毛細胆管を形成させられることを見出している。これらの成果を発展させ、肝細胞の空間的配置の制御により毛細胆管を誘導する手法を得ることができると考えている。これらにより、最終目標の達成が可能である。</p>
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<p>有機半導体のキャリア拡散距離である200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセス、そのナノ間隙への材料充填及び表面平坦化プロセスを開発する。</p>	<p>低分子有機半導体の配向制御法を開発し、ナノ構造への配向制御を実現できる見通しを得ている。高分子材料の被覆に成功しているが、デバイスの特性向上には表面平坦化プロセスとの組合せが必要であり、今後注力することで最終目標の達成が可能である。 50nmのナノ間隙への低分子有機半導体の充填に成功した。高分子については50nmの間隙では充填深さに課題があるが200nmにおいては充填可能であり、最終目標の達成が可能である。</p>
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	<p>径50nm以下の有機分子ナノピラー構造、100nm以下の均一ポアを有する有機分子ナノポア構造、ライン・アンド・スペース(L/S)=100nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを実現する。さらに、有機高次構造形成プロセスのモデルを構築する。</p>	<p>ナノマーキングによる径30nm高さ100nmのナノピラー形成に成功している。真空蒸着による40nmのナノドット形成に成功しこのナノ構造を利用し光電変換効率を35%高めることに成功している。上述のナノピラーとの組合せで更なる高効率化を目指すことで最終目標の達成が可能である。 陽極酸化による20~100nmのアルミナナノポア構造形成法を確立した。ナノミストによる80nmのナノポア構造を持つ有機薄膜製膜法を確立した。アルミナナノポアをテンプレートとし、世界トップレベルの熱電特性を実現し、更なる特性向上を目指すことで最終目標の達成が可能である。</p>
②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発		
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	<p>被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)を実用的なエッチング速度により形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性をデバイス構造に対応して高精度に制御する。さらに化合物半導体や誘電材料、光学材料等に本技術を適用する指針を得る。 超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーション技術を構築し、工業化に対応した大面積基板において均一性を</p>	<p>中性粒子ビームエッチングによりMEMSに必要なサイズの3次元構造を無損傷でエッチングできることは、現時点で実証されている。また、現時点で、アパーチャにおけるイオン中性化シミュレーションとエッチング形状シミュレーションを統合し、超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーションを構築できる見通しが立っている。これを活用してエッチングの高速化や垂直性の制御を達成するプラズマ条件・ガス組成・アパーチャの形状等を最適化することで、アスペクト比100のシリコンエッチングを達成できる見込み</p>

	達成する技術指針と装置の基本設計を提供する。	である。また、同シミュレーションは 8 インチウエハ面内のエッチング特性均一化にも援用する。 誘電材料や光学材料等のエッチングに関しては、現時点で見出されているフェムト秒レーザーによるエッチングアシスト効果を中性粒子ビームエッチングに応用し、任意の3次元形状を形成する技術に発展できると考えている。
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナノライポロジーモデルを構築する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術を確立する。	現時点で原理実証が済んでいる材料認識ペプチドを用いた材料選択的ナノ構造体導入技術を拡張し、シリコン、カーボンナノチューブ等様々な材料に対して適用可能にする。本技術と、中性粒子ビームエッチングや超臨界流体製膜技術等による高精細3次元加工技術を組み合わせることにより、3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下のサイズのナノ構造体を配置することが可能になると考えている。粒子間隔・密度の高精度な制御に関しては、表面エネルギー制御による自己組織化配列、電気泳動による尖塔部など特定部位へのナノ構造体の輸送を組み合わせることで達成できる見込みである。このようにして作製したナノ構造の接触物間作用力に関しては、すでに AFM を用いて高精度の測定が達成されており、材料系を拡張してモデル構築を進めることができると考えている。アスペクト比 100 以上の3次元ナノ構造の微細溝や孔への均一製膜に関しては、すでに現時点で見通しが立っており、流体中の反応を制御する装置設計技術を今後発展させることで、最終目標を確実に達成できると見込んでいる。
③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発		
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	局所雰囲気制御下での材料の塗布プロセスや自己組織化プロセスなどの非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を、実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスを確立する。また、この高品位機能膜形成装置をメータ級の大面積基板上にスキャンニングして、上記高品位機能膜を膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下、パターンニング分解能 $200 \mu\text{m}$ 以下、及び現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能とするプロセスを確立する。さらに、それを実現する装置仕様を決定する。	中間評価までで非真空プロセス実現に必要な大気圧かつ危険なシランを用いないガス条件下(密閉型平行平板方式)で、デバイス適用可能な電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の Si 膜が得られることならびに圧力センサ試作により歪ゲージ等の機械的機能膜に適用できることならびにミストジェット法で $200 \mu\text{m}$ パターン描画を実証した。一方、噴出しスキャン型において成膜速度を現状 CVD 並みに向上させることが課題であるが、今後、プラズマ化学輸送活性化や局所清浄環境実現に向けた研究開発に取り組むとともに、合わせてナノ・マイクロサイズの微粒子を一括吐出するミストジェットなど塗布法との組み合わせ技術を開発することで現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能とするプロセスを確立できる見込みである。また、それを実現する装置仕様も決定できる見込みであり、最終目標の達成が可能である。
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセスにより、電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜、及び発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜を、実用的な速度で形成するプロセスを確立する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度 20 m/min 以上で形成するプロセスを実現する。さらに、3次元的に変形させても機能するシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスを確立する。	前後処理工程や塗布ヘッド構造の最適化を行うことにより、繊維状基材上に、非真空薄膜堆積プロセスにより、電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜、及び発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜を、実用レベルの 50 m/min で形成するプロセスを確立できる見込みである。また、円筒モールドによる高速インプリント時の成型系や離型性などを吟味するとともに、3次元連続リソグラフィ技術を確立することにより、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造や電極パターンを加工速度 20 m/min 以上で形成するプロセスが実現できる見込みである。さらに、可動接点構造の最適化やパターン電極をアライメントして製織する技術を開発して、3次元的に変形させても機能するシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスを確立できる見込みである。従って、最終目標の達成が可能である。
④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備		
④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高	BEANS 知識データの多様なカテゴリ分類に対応するため、編集者が操作しやすく、データの誤操作の少ないカテゴリ追加・変更機能の設計を実施したため、系統的に知識データを蓄積してデータベース化が可能となっている。また、データ構造の共通化により、MEMS 用設

	<p>集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は 1、500 件以上とし、この知識情報を MEMS 用設計・解析支援システムで活用できるようにする。</p>	<p>計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱えることが可能となっている。</p> <p>BEANS 知識データの蓄積では既に中間目標の 500 件以上のデータが登録されており、また、本研究開発事業の研究成果が進捗に合わせて確実にデータが登録されること、および知識データベース編纂委員会の 4 ワーキング・グループによる知識データの登録により最終目標の達成が可能である。</p>
--	---	---

2. 研究開発項目毎の成果

以下に、研究開発項目毎に(1)成果物のまとめ、(2)研究テーマの推移と年度間相関、そして(3)研究成果内容をまとめて図表で示す。

ここで、研究成果の目標達成評価は以下の判定基準で行った。

達成度の判定基準 ×: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

2.1 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」

(1) 成果物

表 12 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の成果物

区分 年度	特許出願			論文		学会 発表	セミナ ー・講演 会・展示 会	刊行物・ 雑誌掲 載等	マスメデ ィア
	国内	外国	PCT	査読付	その他				
H20 年度	1 件	0 件	0 件	0 件	0 件	17 件	0 件	0 件	11 件
H21 年度	5 件	0 件	0 件	2 件	0 件	25 件	3 件	3 件	8 件
H22 年度	1 件	0 件	1 件	5 件	0 件	6 件	0 件	2 件	4 件

(2) 研究テーマの推移

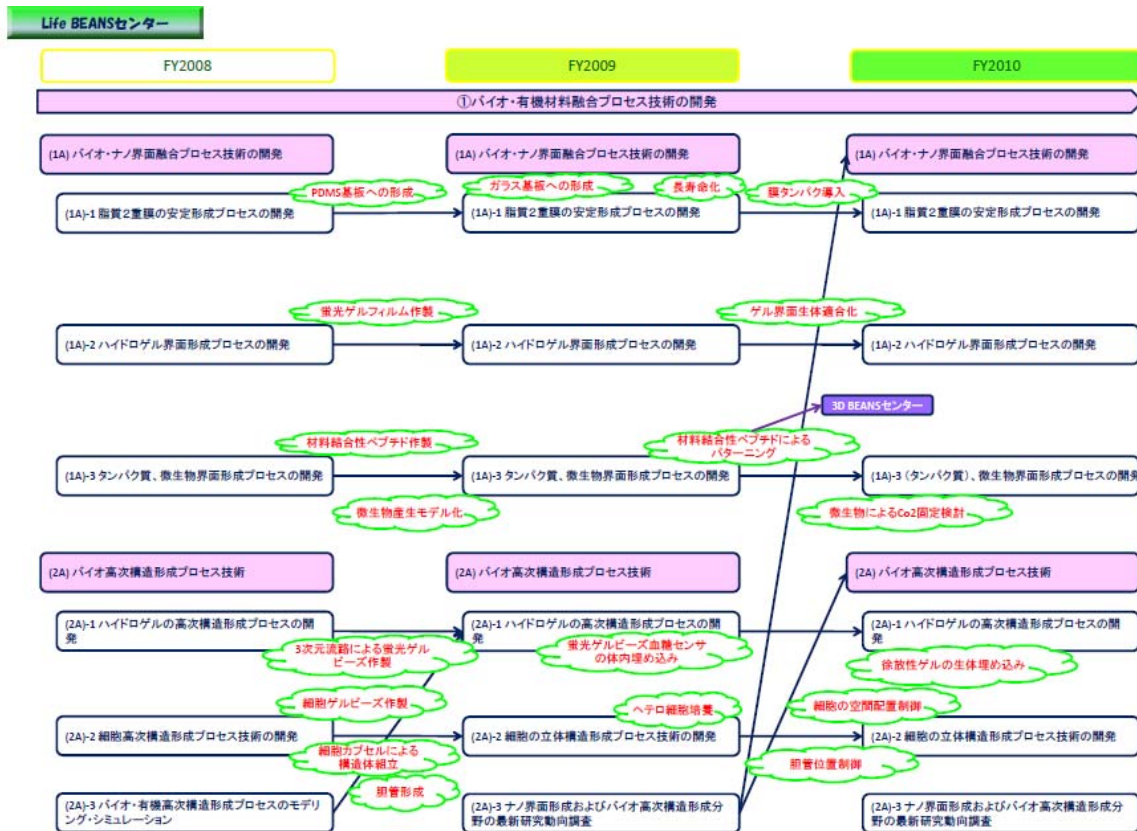


図 26 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成 20 年度の研究成果内容

表 13 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発		
(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発		
(1A)-1-1 4チャンネル同時に電氣的に独立して計測できる脂質二重膜を形成する方法を開発する。	金による電極形成プロセスの開発に成功した。独立したマイクロチャンバーに電極を形成することにより、独立した電流計測が可能であることを確認した。脂質二重膜を形成できるマイクロ流路とマイクロチャンバーの形成プロセスを開発した。	○
(1A)-1-2 疾患関連マーカーと結合する1種類の受容体タンパク質(膜タンパク質)について、基板上で機能・活性を確認できる技術を開発する。	疾患関連マーカーである血管内皮細胞増殖因子VEGFと結合する1種類の受容体タンパク質(膜タンパク質)血管内皮細胞増殖因子受容体VEGF-Rをクローニングし、大腸菌を用いたタンパク質の大量発現系を構築した。またこのタンパク質を大量作製し、精製した。さらにこれを基板上に固定化し、表面プラズモン共鳴法により当該疾患関連マーカーとの結合を調べた。基板上での結合活性については、タンパク質の安定性が十分でなかったため、希望する結果が得られなかった。	△
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発		
(1A)-2-1 厚み5~50μmで制御できるin vitro評価用ゲルフィルム製造法を設定し、in vitroでゲルの成分、物性と生体成分吸着量の関係の評価し、ゲルの候補成分とその組成を絞り込む。	厚み55umのスペーサーを用いた、溶液充填型ゲル作製セルを設定し、またこれを用いて電子線重合を行うことで、ゲルフィルムを作製することに成功した。 作製したゲルフィルムの厚みを三次元バイオ試料観察装置により測定したところ、ほぼスペーサーの厚み通りのゲルフィルムが得られていることが確認できた。必要な厚みのスペーサーを用いることで、厚みは制御可能であることが確認できた。 重合条件や組成の異なる3種のゲルに対する蛍光アルブミンの吸着堆積を、蛍光顕微鏡にて観察した結果、どのゲルにおいても蛍光アルブミンの吸着がガラス基板に比べて大きく抑制されていることが確認できた。	△
(1A)-2-2 主に電子線重合、電解重合について、凹凸や異種ゲルを、ベースのハイドロゲル表面にパターンニングする重合条件を設定する。	化学重合により、ハイドロゲルの重層パターンが構築可能であることを、三次元バイオ試料観察装置により確認した。またカバーとしてバリレンフィルムを用いて電子線重合が行える条件が設定できたため、微細構造を施したバリレンフィルムを用いることで、より複雑かつ機能的なパターンニングが行えると期待される。	○
(1A)-2-3 グルコースセンサー用蛍光色素モノマーを外注合成し、各種重合法による蛍光色素への基本的な影響を確認して、ゲル重合条件を設定する。	外注合成したグルコースセンサー用蛍光色素モノマーを用いて、電子線重合、化学重合により、蛍光ゲルが作製可能な条件を決定した。続いてこれら蛍光ゲルのグルコース応答性について確認したところ、化学重合についてはグルコース応答性が確認できたものの、電子線重合においては、それが確認できなかった。	△
(1A)-2-4 蛍光ゲル充填型セル素材の選定と、細孔形成加工法の条件最適化を行う。	ゲル充填型セルのカバーの素材として、カプトンとバリレンについて検討を行い、どちらも、電子線重合の際のカバーとして適用可能であることがわかった。また、ほう珪酸ガラスに対し、BEANS対応ガラスドライエッチング装置(NLD)を用いて、深さ80μm程度の溝の形成条件を設定することに成功した。	○

表 14 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 2

(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発		
(1A)-3-1 無機・有機材料表面への自発的かつ選択的に蛋白質を配向固定化するプロセスを開発する。	センサー基板として利用可能な酸化インジウムスズ(ITO)とシリコン(Si)の表面構造自身を標的として選択的接着・接合が可能なペプチドをペプチドフェージ提示法により選択および作製し、単純な混合操作のみで簡単にプローブ分子を目的基板へ配向固定化でき得るペプチド分子作製を行った。	○
(1A)-3-2 微生物担体の微細構造化プロセスの確立と、モデル微生物を用いた評価実験系を構築する。	AFFDを利用した微生物担体ハイドロゲルビーズの作製、および凍結乾燥法による多孔質微生物担体作製プロセスの確立を行った。具体的には、アルギン酸ゲルビーズおよびHEPES培地とアルギン酸カルシウムからなる多孔質担体を作製し、ゲルビーズの径および多孔質体の孔径・比表面積の測定を行った。また、異なる径のアルギン酸ゲルビーズに微生物を固定したときの、エタノール濃度を測定する評価系を構築した。微生物担体の微細化プロセスの確立、およびモデル微生物を用いた評価実験系の構築を達成した。	○
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術		
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発		
(2A)-1-1 光造形法による三次元マイクロ流路デバイスの作製および評価と、均一直径液滴形成における条件検討を行う。	光造形法により二重円管構造および直径250 μmのオリフィスをもつ三次元マイクロ流路デバイスを作製した。外層にヘキサデカンおよびコーンオイル、内層に水を使用した場合の、外層と内層の流量比に対する形成される水滴の直径分布を計測し、本デバイスを用いてC.V.値5%以下の均一直径の水滴を形成しうることを確認した。	○
(2A)-1-2 細胞、組織のためのカプセル化技術を確立する。まずは、(2A)-1-1で概説した三次元マイクロ流路デバイスによる均一ゲルビーズの作製法を検討し、接着細胞をペプチドゲルビーズ内で培養する手法を構築する。	三次元マイクロ流路デバイスを用いて細胞をカプセル化したマイクロサイズの均一直径のゲルビーズ調製法を試みた。ゲル材料として、ペプチドハイドロゲル(PuraMatrix)を用いた。ゲル化剤として作用しうる塩類を分散させたオイルを外層に使用することで、均一液滴の形成および、直径100 μmの細胞内包化ゲルカプセルを作製することに成功した。本法で調製した細胞ビーズは流量比を変化させることで任意の大きさの均一直径ビーズを形成することができる。さらに、カプセル化した細胞は、培養後も活性を保持し、ゲル内を移動できることを確認した。本技術は、マイクロゲルビーズをひとつのユニットとした組織構造体の組立、および、アレイ上に並列化することで薬物動態検査等のハイスループット解析への応用が期待される。	◎
(2A)-1-3 2種類以上の新規固定化方法の有用性を1種類のCYP酵素活性の半減期で評価する技術を開発する。(本実施項目は「(1)ナノ界面融合プロセス技術の開発」にあがっていたが、報告書をまとめるにあたり便宜上(2)に記載することにした。)	固定化されたCYP3A4の経時的な活性を指標にして固定化素材を評価すると、アルギン酸ポリリジン複合体カプセル、アクリルアミドゲルが同程度の性能であった。この結果は、試験デバイス内に配置できるようなCYPカプセル作製プロセスの基礎情報となる。	○
(2A)-1-4 グルコースセンサ用蛍光色素モノマーを外注合成し、各種重合法による蛍光色素への基本的な影響を確認して、ゲル重合条件を設定する。 蛍光ゲルビーズの作製条件を検討する。 蛍光ゲルフィルムのマウス埋め込み実験により、in vivoにおける蛍光ゲル応答性について確認する。	グルコースセンサー用蛍光色素モノマーを用いて、化学重合法により作製した蛍光ゲルフィルムのグルコース応答能を確認することができた。よって、本条件における化学重合は、蛍光色素に影響を与えない重合法として有効であることが確認できた。 3D-AFFD法により、分散状態での蛍光ゲルビーズ作製法を確立した。 蛍光ゲルフィルムをマウス腎部へ埋め込むことで、in vitroのみならず、in vivoにおいても、グルコース応答能を有することを確認した。また、マウスへの糖負荷方法や、乾燥防止膜の選定、埋め込み部位の決定など、今後の評価のための動物実験系についても確立した。	◎
(2A)-1-5 細胞3次元カプセル化プロセス評価機器(コンピュータ制御撮影機能、自動解画像析機能付き倒立顕微鏡装置)の設置と分離臓島の評価方法の確立。	3次元カプセル化プロセス評価機器の導入とそれによる分離臓島組織の形態学的評価方法の確立を行った。3次元カプセル化プロセス評価機器のタイリング機能を使用することで分離臓島の撮像を高倍率、高解像度にて行うことが可能であった。また、その画像に対して形態学的な解析を行うことが可能であった。	○

表 15 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 3

(2A)-2 細胞高次構造形成プロセス技術の開発		
(2A)-2-1 均一直径の細胞凝集塊 (スフェロイド) 形成法の検討を行う。	PDMSマイクロウェルを作製し、その中に培養液中に分散させたMin6m9細胞を入れるとMin6m9細胞は、細胞同士が結合し、ウェルのサイズに合わせて均一サイズのスフェロイドを形成することができた。また、細胞の機能は、スフェロイドのサイズに依存することがわかった。均一サイズにすることで、ダイナミックマイクロ流路を用いたスフェロイドのアレイ化、および三次元組立てが容易になると考えられる。	○
(2A)-2-2 細胞表面特異的接着ペプチド・蛋白質を用いた異種細胞間接合プロセスを開発する。	ファージ提示法によりHepG2細胞とマウス3T3細胞間を接合させることに必要な候補ペプチドを取得することに成功した。	○
(2A)-2-3 異種細胞を組み込んだ組織形成プロセスの構築のため、三次元マイクロ流路デバイスを用いて均一直径のコラーゲンゲルビーズ内に細胞を内包化する条件を検討する。 細胞を内包化したコラーゲンゲルビーズの外側に、異なる種類の細胞を配置した階層的共培養カプセルの形成を行い、かつ、階層的共培養系における細胞の活性を測定する。	三次元マイクロ流路デバイスを用いて細胞外マトリックスであるコラーゲン内に細胞を内包化した均一直径ゲルビーズの形成プロセス法を構築した。中性コラーゲンを用い、コラーゲン液滴を形成後、37°Cで加温してゲル化するという、簡便で細胞にとって非侵襲な手法といえる。 HepG2を内包化したコラーゲンゲルビーズ上に3T3を播種することで、内側の細胞が外側の細胞の覆われた3次元階層的共培養法を確立した。本共培養系は、単独共培養系に比べて、HepG2のアルブミン産生能を向上させる効果があった。つまり、より生体に近い構造を再現することで、細胞の活性を維持しうることができた。	○
(2A)-2-4 動物由来の初代肝細胞などを用いて比較となるべきCYPとTP活性を取得する。	薬物代謝酵素としてヒトCYP3A4のミクロソームの活性を計測するための標準方法を導入し、活性データを計測した。一方、薬物トランスポーターとしてOATP1とMRP2の活性を計測するための標準方法を導入し、強制発現系と初代肝細胞培養の活性データを計測した。	○
(2A)-2-5 肝細胞由来の細胞株の組立て技術を開発し、そのプロセスを構造と生存率で評価する。	簡便な静置培養条件で、正常肝細胞を2-3層に重層化培養するための材質・表面処理・線維芽細胞などの他の非実質細胞との階層化、等に関して検討を行い、その上下を線維芽細胞でサンドイッチした五層程度の安定培養が可能であることを明らかにした。	○
(2A)-2-6 肝三次元マイクロ流路で作製したコラーゲンゲルビーズの周りに細胞を培養した細胞カプセルによる三次元組立て方法を開発する。	光造形法により作製したPDMSモールド内にコラーゲンゲルビーズの周りに細胞を培養した細胞カプセルを入れて、培養することで、細胞同士の結合により、大きさ5 mm程度の組織構造体を形成、新たな組織組立てプロセスを開発した。培養1日後も細胞は死滅せず、生存していることを確認した。	○
(2A)-3 バイオ・有機高次構造形成プロセスのモデリング・シミュレーション バイオ・有機材料を有するナノ界面の結合様式・配向について開発するモデルの適用範囲を検討し、開発要件を決定する。 バイオ・有機高次構造形成プロセスについて開発するモデルの適用範囲を検討し、開発要件を決定する。	(1)ナノ界面融合プロセス技術の開発、および、(2)バイオ・有機高次構造形成プロセス技術の開発を実施する上で適用が望まれるモデリング・シミュレーションについて、広く情報を抽出・整理し、その中からプロセス技術の開発にあたり効果的にモデリング・シミュレーションが活用でき得るテーマを選定した。 選定したテーマに対して、バイオ・有機材料を有するナノ界面の結合様式・配向やバイオ・有機高次構造形成プロセスについて、開発するモデルの適用範囲を検討し、開発要件を決定した。また、一部の案件では、実際にモデリングを開始した。	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 16 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発		
(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発		
(1A)-1-1 平成20年度に開発したマイクロ流路を用いた脂質2重膜の形成法を安定して機能させるために、脂質2重膜関連実験装置を導入して、脂質の種類、濃度、溶液の流速、デバイスの材料などを検討する。	脂質2重膜の安定形成にむけて、各種重要条件やパラメータ(デバイス材料、脂質種類、脂質濃度、脂質の流速)の評価を実施した。特に、デバイス材料をPDMSからガラス変更することで、脂質膜の形成時間が10倍以上伸びる事が解かった。	◎
(1A)-1-2 バイオケミカルシグナルを電気シグナルとして計測可能なデバイスを作製するため、まず膜タンパク質等の調製技術を検討する。さらに、膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行う。	疾患関連マーカーである血管内皮細胞増殖因子VEGFと結合する受容体タンパク質(膜タンパク質)血管内皮細胞増殖因子受容体VEGFR1について、VEGF結合領域と膜貫通領域を融合させた膜タンパク質をマルトース結合タンパク質MBP融合タンパク質として、大腸菌発現系で発現、精製を行った。また膜タンパク質を膜デバイスに導入するため、精製タンパク質をリボソームに再構成させプロテオリボソームを作製した。抗MBP抗体およびVEGFについて表面プラズモン共鳴法によりその結合を確認した。	◎
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発		
(1A)-2-1 生体適合性を旨とした分子インプリンティング界面形成法として、高速重合が可能で、重合開始剤を必要としないプロセスである電子線重合法の有効性について、ハイドロゲル関連実験装置を導入して確認する。	電子線重合により、1秒以下の電子線照射で、重合開始剤・促進剤を用いずに、ゲルを作製することに成功した。再現性の面で大きな課題があるが、グルコースについて、電子線による分子インプリンティング効果を、ハイドロゲル関連実験装置として導入したQCMにて観察することに成功した。	○
(1A)-2-2 ゲル膜評価システムを導入してハイドロゲル界面形成プロセスおよび膜構造を評価する。	光干渉式の膜厚測定器を導入し、乾燥状態のゲルの表面形状、膜厚について評価を行った。溶液の使用量に従いゲル膜厚が変化することが確認できた。	○
(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発		
(1A)-3-1 材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を生体分子・微生物関連実験装置を導入して実施する。	酸化亜鉛結合性ペプチドを用いることによって、シリコン基板上に2マイクロメートル以下でパターンニングされた酸化亜鉛膜に量子ドット標識ストレプトアビチンを混合操作のみでパターンニングすることに成功した。	○
(1A)-3-2 マイクロゲルを微生物担体として用いたイースト菌によるアルコール産生、および、炭素電極を微生物担体として用いた微生物発電をモデル反応とし、微生物界面と微生物産生効率に関するモデル化を行う。	マイクロゲルのサイズ導出に関する理論化を終え、イースト菌を用いたアルコール産生のモデル化について、理論的な考察を終えた。また微生物発電に関しては、電極加工方法を確立し、実験からモデル化に関する指針を得た。	○

表 17 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 2

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術		
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発		
(2A)-1-1 3D-AFFD法などにより粒径約300 μm 以下の粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズを作製可能なゲルモノマー溶液の組成・濃度、外層溶液の組成、流速、温度などの条件を導く。	3D-AFFD法により、粒径約130 μm の蛍光ゲルビーズを作製することに成功した。このゲルビーズはグルコース応答性を示した。また、生体への埋め込み実験を行い、皮膚を通じた蛍光変化の観察が可能であることを確認した。	◎
(2A)-1-2 アルギン酸カルシウムPLLおよびアクリルアミドゲル等について、CYPに対する活性への影響と漏出性の評価を行う。	アルギン酸カルシウムPLLからの分子量に応じた物質の漏出性を評価した。マイクロ化のためにオイル中でのCYPカプセルの活性を評価した。	○
(2A)-1-3 徐放性を有するゲルで生体に適応可能なものをin vitroの系を用いて検討する。	徐放性を有する3種類のゲル、MedGel、アテロコラーゲン、Puramatrixについてin vitroでの検討を行った。	○
(2A)-1-4 AFFD等によるマイクロ液滴形成プロセスにおいて、デバイス形状・材質、流量などの稼働条件、流体物質の物性値に応じて形成される液滴の径・分散予測のための基本手法を確立する。	AFFDと円筒系での平行一様流によるシミュレーションを実施した。一様平行流のシミュレーションによる液滴形成では、dripping-jetting遷移、および、AFFDでの連続層・分散層流量比と液滴径との関連について、実験での傾向を大まかに再現することができた。これらにより、液滴径や分散の予測のための基本的な手法を確立できた。	○
(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発		
(2A)-2-1 蛍光基質などを利用した肝細胞等の輸送活性の計測と薬物トランスポータータンパク質の局在解析を行う。加えて、これを行うために細胞を空間的に配置できるよう、3次元ヘテロ関連実験装置を導入し、コラーゲンゲルやPDMS材料などの加工条件を決定する。	酸素透過性PDMS膜上で肝細胞を3次元的に培養して、毛細胆管を作製する条件を検討し、最適条件を求めた。蛍光基質を用いて、PDMS膜上でサンドイッチ培養した肝細胞の輸送活性を測定し、従来法よりのメリットを示した。また薬物トランスポーターMrp2の局在解析を行い、従来法よりも早く、広い範囲にこれが局在する利点を明らかにした。	○
(2A)-2-2		
3次元立体構造観察装置ユニットを導入して、細胞により構成した立体構造の内部の評価を行う。	ヒト肝ガン細胞株Hep G2とマウス血管内皮細胞株MS1をアビジン・ビオチン結合を用いることにより凝集化させ、3次元立体組織を構築した。この組織の内部を3次元立体構造観察装置ユニットにより観察を行った結果、血管内皮細胞がネットワーク状の構造を獲得していることがわかった。	◎
(2A)-3 ナノ界面形成およびバイオ高次構造形成分野の最新研究動向 Transducers、 μ TASやMEMSなどの国際会議に参加し、同分野の最新動向調査を行う。	学会に参加し調査を行った。	○

iii. 平成 22 年度の研究成果見込み

表 18 ①-A「バイオ材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)

項目/目標	成果(見込)	達成評価
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発		
(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発		
(1A)-1-1 2時間以上安定して機能する脂質二重膜の形成プロセスを開発する。	24時間以上の脂質膜の形成(寿命)を達成した。現在、形成した脂質膜について、真に脂質二重膜であることを膜たんぱく質等(α -ヘモリン等)を用いて検証中。今後は、更なる膜形成の安定化と膜たんぱく質の融合精度を高めて目標達成する見込み。	達成見込み
(1A)-1-2 平成23年度以降にMEMSデバイス導入、センシングについて本格的に研究を推進させるため、タンパク質の立体構造を正しく構成させるプロセスを検討し、タンパク質導入技術の確立を目指す。	作製した膜タンパク質(VEGF受容体)の精製条件を再検討し、高純度に精製することに成功した。またVEGFとの結合を検出することができた。現在、精製タンパク質をデバイス上の脂質膜に導入するためのリポソーム脂質について検討しており、3月までにタンパク質導入技術を確立させる。	達成見込み
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発		
電子線重合法等による分子インプリンティング界面形成や、生体適合性ポリマー分子の表面修飾等の検討結果から、最終目標を達成できる生体適合性界面形成のための材料や手法を選定する。	アルブミンをモデルとした分子インプリンティング界面、及び、ポリエチレングリコール(PEG)表面修飾界面の形成プロセスについて並行して検討している。PEG修飾界面について、タンパク質が吸着しにくいという結果も得られており、3月にはこれらの結果から、材料・手法を決定できる見込み。	達成見込み
(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発		
(1A)-3-1 平成21年度までに構築した微生物モデルに基づいた高効率多段階反応能を二酸化炭素固定などで評価する。	ゲルビーズへの微生物の固定実験をイースト菌をモデル微生物として既に開始しており、3月までに、二酸化炭素固定など他の実験系でも微生物を利用した高効率多段階反応能を評価できる見込みである。	達成見込み
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術		
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発		
(2A)-1-1 蛍光ゲルのグルコース応答能を、マウスへの埋め込み実験により、埋め込み場所として適当な部位(腎被膜下、耳、皮下など)を検討し、有効性を実証する。	マウスの耳に蛍光ゲルファイバーを埋め込み、生体外部からの検出、及び、長期埋め込みなどについて評価を行っている。センサー小型化のため、検出を外部から行う場合においては、皮下よりも埋め込み深さの浅い、耳が有効であった。3月に有効性を実証できる見込みである。	達成見込み
(2A)-1-2 平成21年度に検討された徐放性を有するゲルを生体に適応し、その効果を検証する。	徐放性を有する3種類のゲルを生体に適応し、一定期間後の生体内での血流を比較することで、どのゲルが生体において血管誘導性を有しているかを決定する。3月に効果を検証できる見込みである。	達成見込み
(2A)-1-3 液滴径・分散のコントロールの指針を得るため、デバイス形状・稼動条件・物性値などの変動による影響を評価するためのシミュレーション手法を開発する。	液滴径の平均・分散の評価を行なうため、シミュレーションにおいて、液滴領域の同定、時間の進展に応じた液滴のトレースまたは特定空間領域内での液滴の把握の手法を検討している。今後検討結果を実装し、一様平行流などでのシミュレーションを実施しながら検証を行なうことで、目標が達成できる見込みである。	達成見込み
(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発		
細胞の空間的配置の制御等により毛細管構造などの微細組織構造を誘導する手法選定に関する指針を得る。	現在、コラーゲンゲル内のある決まった微細空間に肝細胞を配列して一定期間培養することにより、制御して連続した毛細管を形成させられることを見出している。したがって、3月には、肝細胞の空間的配置の制御により毛細管を誘導する手法を得ることができる見込みである。	達成見込み
(2A)-3 ナノ界面形成およびバイオ高次構造形成分野の最新研究動向		
μ TASやMEMSなどの国際会議に参加し、同分野の最新動向調査を行う。	国際会議への参加により、BEANSの研究成果を世界の研究者に公開できることに加え、最新技術情報の調査を行うことによって、以後のプロジェクトをよりの確かな判断で遂行できることが見込まれる。	達成見込み

2.2 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」

(1) 成果物

表 19 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の成果物

区分年度	特許出願			論文		学会発表	セミナー・講演会・展示会	刊物・雑誌掲載等	マスメディア
	国内	外国	PCT	査読付	その他				
H20年度	4件	0件	0件	1件	0件	2件	0件	0件	0件
H21年度	4件	0件	0件	2件	0件	18件	1件	1件	0件
H22年度	1件	0件	0件	3件	0件	5件	1件	0件	0件

(2) 研究テーマの推移

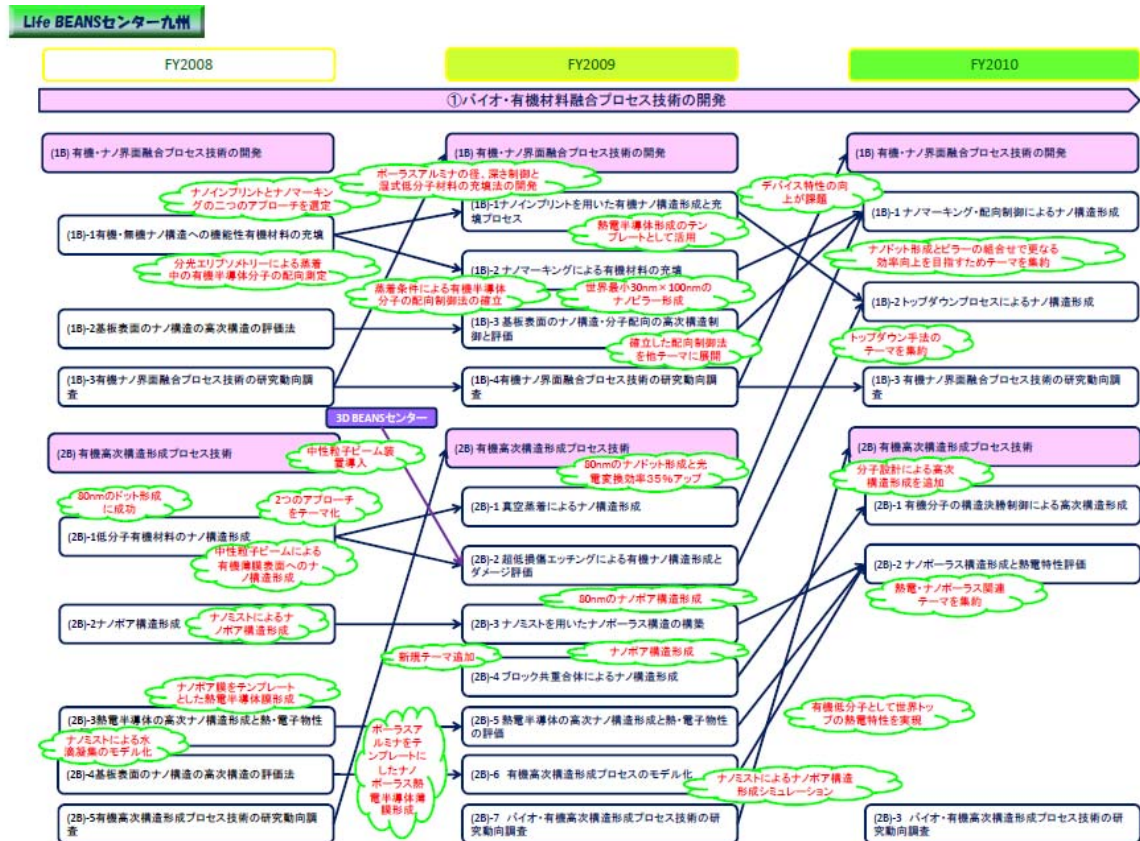


図 27 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成 20 年度の研究成果内容

表 20 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術		
(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討		
	電子線リソグラフィ法による有機・無機モールドの作製、有機半導体のP3HT膜のインプリンティング、蒸着による充填の検討を行った。電子線リソグラフィ法によるモールド作製においては、目標の200 nmレベルの良好な形状を作製することができた。また、P3HT膜のインプリンティングにおいては、圧力及び膜厚依存性の検討を行い、モールドの形状がきれいにP3HT膜へ転写されていることが確認された。また、そのように成形されたP3HT膜に対し、蒸着法を用いて有機材料を充填して作製した有機太陽電池においては、JSCの向上が確認され、300 nm以下の凹凸を有した構造に対して有機材料が充填されていることが示唆された。	○
(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填		
	ナノマーキングにより成長位置を制御した基板上に結晶成長を行うことにより、チャンネル長25 μmのボトムコンタクトFET電極間の任意の位置に有機充填を行うことができた。また結晶成長ボトムコンタクト基板のFET移動度は、真空蒸着法によるFET移動度と比べ、その値が大きく向上した。	○
(1B)-3 SAM膜合成と表面修飾の予備検討		
	SAMによる分子の配向性寄与を、有機半導体を用いたトップコンタクト型のFETを作成し移動度と表面形状の観察によって評価することができた。FETを作成した際、有機半導体のグレインサイズが大きいほど、移動度が向上する傾向がみられた。自己組織化単分子膜であるSAM膜による基板の表面エネルギー制御によって、その表面に形成される有機薄膜の結晶・配向状態を変化させることができ、またその変化に関し、FET構造で得られる移動度から評価することが可能となった。また、ブロック共重合体のための有機半導体モノマーの合成に取りかかった。	○
(1B)-4 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価 分子配向制御に関する研究環境整備と予備的検討		
	本年度はEx-situおよびIn-situ分光エリブソメトリー分析のための装置設計・設置・動作確認を行った。成膜中の膜の光学情報をリアルタイムで追跡するため、分光エリブソメータと組み合わせたIn-situ測定用真空蒸着成膜チャンバーを設計・作製した。有機半導体成膜中のIn-situ分光エリブソメトリー解析は、これまで過去に研究例が無く、初の試みである。今後、成膜中の光学特性・分子配向、分子充填状態の追跡を行い、さらに基板温度依存性も調べることで、膜内の分子配向状態について詳細な分析を行い、配向機構の解明・配向制御のための指針抽出を進める。	○
(1B)-5有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査		
	MRS Spring Meetingは4月開催となったため、計画を変更し以下の研究動向調査を実施した。平成21年2月14日から22日に北米の企業・研究機関(GE有機EL研究グループ、Universal Display社、MIT、ペンシルバニア大学、UCLA、スタンフォード大学)を訪問、有機材料の合成、配向制御における最新の研究動向を調査した。	○

表 21 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 2

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術		
(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成		
	SAM膜により表面エネルギーを制御した基板上に、真空蒸着法を用いて低分子有機半導体を蒸着することによって、容易にナノ構造体を形成できることを明らかにした。本手法により作製可能なナノ構造体は、直径約150 nm、高さ約60 nm、アスペクト比が3:1程度であり、また有機半導体材料の種類、膜厚などによりその形状を制御することができた。さらに、ナノドットの形状と密度は蒸着速度や蒸着時の基板温度によって制御できることが明らかとなった。本手法を用いて作製できたナノドットは、光の波長程度の大きさであり、さらに界面の比表面積を飛躍的に増加させることができることから、有機半導体電子デバイスへの応用が期待される。	○
(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価		
	本研究では、有機薄膜へ中性粒子ビーム処理による表面形状変化及びダメージの検討を行った。BSB-Cz等の有機薄膜にO2ビーム処理を行うことで、表面上に数十 nmオーダーのグレインが形成された。この変化はArビーム処理を行った場合には見られなかったため、O2ビーム処理時にBSB-Cz表面上で化学反応が起こっており、この原因としては、酸素の存在、熱および紫外線の影響が考えられる。	○
(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築		
	4℃に冷却したジクロロメタン溶液 (ポリスチレン0.2wt%) を、ディップコーターを用いてガラス基板に塗布し、加湿空気を吹き付けることで、塗膜表面に80 nm~150 nm径のポアを有するポーラス構造を形成することができた。また、ポアの数はずル-基板距離に依存し、ノズル-基板距離が短いほど、ポアの数が増える傾向が確認された。ポアの径を小さくするには、凝縮から乾燥までの時間を短くして凝縮した液滴の合体を抑制する必要があり、対策としては、wet塗膜を薄くすることや、蒸気圧の高い(揮発性の高い)溶媒を用いることが効果的であった。ただし、水蒸気が凝縮する前に塗膜が乾燥固化してしまうとポアが形成されないため、溶液温度やポリマー濃度等で、塗布から水蒸気が凝縮するまでの乾燥状態を調整する必要があった。	○
(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成		
	(1B)-3 SAM膜合成と表面修飾の予備検討での検討結果を基にブロック共重合体のための有機半導体モノマーの合成に取りかかった。	○
(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価		
(2B)-5-1	機-無機ハイブリッド熱電薄膜を作製するためのフラッシュ蒸着装置を改良、無機薄膜であるBi2Te3の生成と膜厚の調整が制御可能となった。さらに試作したポーラス有機薄膜上にBi2Te3を生成したところ、ポーラス膜を埋めてしまうところも多々あったが、膜上にはBi2Te3が蒸着されており、今後は膜厚を調整していくことで狙ったハイブリッド膜が生成できる見込みが立った。ナノ構造と熱伝導率の関係を考察するために必要な低温条件における実験装置についても作製を進め、液体窒素温度程度までであれば熱伝導率の温度依存性を測定できるようになり、試験的に用いたナノポーラス薄膜の熱伝導率低減メカニズムについて考察できた。さらに有機薄膜を試作し、そのゼーベック係数と電気伝導度を測定した。	○
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化		
	空孔径が100 nm以下のナノポーラス構造を、ナノミストを用いて作成するためのプロセス技術開発において、適切なナノ構造を作成するためには、関与する複雑なプロセス条件を検討して各々の効果を把握することが必要である。しかしながら、ナノポーラス構造形成の物理化学的状態や形成過程には不明な点が多く、構造の制御を行うための情報が不足していることがプロセス技術開発上の課題となっている。そこで、ナノポーラス構造形成の物理化学的状態や形成過程をモデリング・シミュレーションし、100 nm以下の空孔径の制御を行うためのプロセス条件を明確にすることを目標としている。本年度は、基板温度の決定に関与すると想定される物理化学現象の整理、実際の状況や現象の起こるスケールの大まかな把握、熱流体シミュレーション実施の設定条件の検討を行った。	○
(2B)-7 バイオ・有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査		
	MRS Spring Meetingは4月開催となったため、(1b)-3有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査と日程を合わせ効率的かつ多様な調査ができるように、計画を変更し以下の研究動向調査を実施した。平成21年2月14日から22日に北米の企業・研究機関 (GE有機EL研究グループ、Universal Display社、MIT、ペンシルバニア大学、UCLA、スタンフォード大学) を訪問し、有機材料だけに留まらずナノ構造形成における最新の研究動向を調査した。本視察報告については、(1b)-3 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査及び、(2b)-5有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査の双方をカバーしており、(1b)-5でまとめて報告した。	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 22 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術		
(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討		
(1B)-1-1 ナノインプリント形成装置を導入して、ナノインプリント技術を用い、種々のサイズ・形状の有機・無機ナノピラー構造体のテンプレートを作製する。	各種の有機薄膜材料に対して、熱ナノインプリントプロセスを用いてナノ構造体テンプレートが作成可能であることを示した。作成したナノ構造体テンプレートは有機太陽電池デバイスに応用することが可能であるが、デバイスの短絡を招きやすいという問題も露呈した。 モールドの作製では、陽極酸化時の電圧、溶液濃度、酸化時間を制御することで20 nmから100 nmのボア径と数100 nmの深さを有する高密度ポーラスアルミナテンプレートの作製に成功した。	○
(1B)-1-2 テンプレートに対し自己組織化単分子膜形成技術による表面修飾の検討、真空成膜や塗布成膜などによる充填手法の検討を行う。	100 nm以下レベルのナノ構造体への充填に関しては、ウェットプロセスによる低分子の充填が良好であることが、TEM観察より明らかになった。また、ポーラスチタニアを用いた光電変換素子においてもウェットプロセスによる低分子の充填が良好な特性を示した。	○
(1B)-1-3 環境制御型ナノ構造物性評価装置を導入して、ナノ構造体薄膜の光電子物性評価技術の確立に着手する。	有機薄膜材料へ均質なムラのないナノ形状をインプリントするために熱インプリント装置を導入した。インプリント駆動用の最大一次空気圧は0.8MPa (荷重約6kNに相当) であり、平行出が可能な上下プレートを急速加熱・冷却出来る装置構成をとった。装置全体は窒素雰囲気下のグローブボックス内に設置され、サンプルの大気暴露なしのインプリントプロセスを可能とした。	○
(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填		
(1B)-2-1 フォトリソグラフィ・電子線リソグラフィ法を利用した微細結晶核パターンの作製について検討を行い、結晶成長制御精度の向上ならびに大面積有機単結晶成長の実現を目指す。	PTCDAの配向制御層を用い、配向制御がなされたCuPcの結晶核を起点に気相成長法で結晶性ピラー構造を得た。PTCDAの有無での結晶の成長方向はXRDからも違いが見られており、ピラー構造中では、CuPcのb軸は基板に対し垂直方向を向いており、キャリア輸送に有利な構造を有していることが明らかになった。また、デバイス化を実現するために、低温度領域(〜80℃)で結晶成長を行った。これにより高密度かつ直径30 nm程度、100 nm以下の長さのピラー構造の構築に成功した。また、この構造中においても、結晶中の分子のb軸は基板に対し垂直方向を向いていることが確認できた。 当初想定したリソを用いず(2B)-1の成果であるナノドット形成技術を応用しユニークなピラー構造を充填することに成功した。しかしながら、デバイスとしての特性向上は確認できていない点が課題と考える。	○
(1B)-2-2 基板に対して2次元成長する有機材料に加え、3次元成長する有機材料の探索を行い、有機単結晶の3次元成長制御についても検討を行う。		
(1B)-3 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価		
(1B)-3-1 材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を生体分子・微生物関連実験装置を導入して実施する。	分光エリブソメーター(VASE)を用いて蒸着薄膜の分子配向性について評価を行い、細長い分子骨格もしくは平面状の分子骨格を有する分子が、アモルファス膜中において基板に対し平行に配向することを明らかにした。さらに、端面カットオフ発光測定(Cutoff emission measurement; CEM)の解析結果もVASEの評価結果と完全な一致を示し、有機アモルファス膜内における分子配向を明確化した。その結果、様々な下層の上で分子が配向する様子が見られ、等方的なホストマトリックス膜中にドーパした分子も基板に対して平行配向することを見出した。分子の長さ・平面性等の分子骨格形状と分子の配向度に間に大きな相関が見られ、電荷輸送特性への影響を示唆する結果も得られた。また、これらの分子配向はレーザーの閾値低下にも大きな影響があることを見出した。	○
(1B)-3-2 材料種、成膜条件(基板種・基板温度)に対する依存性についても詳細に評価を行い、配向による機能創出に適した分子設計指針を抽出する。		
(1B)-3-3 In-site測定チャンバーにより真空蒸着成膜中における分子配向について評価を行い、ナノ構造体中における分子配向の評価方法の確立を目指す。		
(1B)-4 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査		
有機半導体系材料及び、有機/無機ハイブリッド材料のナノデバイスの技術動向調査としてMRSなど国際学会への参加や、欧州の企業・研究機関における技術動向について調査する。	有機材料融合プロセス技術において、有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向、及び有機高次構造形成プロセス技術の研究動向をあわせて、本年度は欧州の研究機関(VTT, IMEC, Leti等)を訪問し研究動向調査を実施した。	○

表 23 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 2

<p>(2B) 有機高次構造形成プロセス技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・蒸着膜厚、蒸着速度、基板温度を制御因子とし、ドットサイズ最小径40 nmのナノ構造体形成を実現した。また、太陽電池変換効率の20%向上を実現した。 ・BSB-CzにO₂、N₂中性粒子ビームを照射することで、分子中の結合の切断、および酸化、窒化が起きていることがBSB-Cz薄膜へのビーム照射による表面形状変化の原因であることを求めた。 ・ポーラス有機薄膜生成について、ポリスチレンをクロロホルムに溶かした溶液において熱電薄膜の特性改善のために必要な100nmオーダーのポーラス有機薄膜をドロップキャスト法でも作製できる条件(溶液濃度、高湿度雰囲気温度・湿度、基板温度)を見出した。 ・新規液晶性有機半導体モノマーを合成し、縮合反応により分子量の異なるBCPの合成手法を確立することで、ソルベントアニール処理することで目的である、孔径約200 nmのポーラスフィルムの作製に成功した。この材料による相分離構造のデバイス性能への影響を有機FETにより確認した。 ・ナノ構造を得るため、ポーラスアルミナ基板に作製したポーラス熱電薄膜については電気的特性を測定、孔径が40nm程度のナノ構造であるにも関わらず、ナノ多孔体特有の大きな電気伝導度低減がみられず、目的を満たす構造であることを確認した。 ・ペタセシ薄膜上にF4-TCNQを積層させ、二次元的なCT界面よりキャリアをアンドープ層に供給する構造を用いれば、高いパワーファクターが得られることがわかった。最適なペタセシ層の膜厚においては、2.0 mW/mk²と有機材料としては非常に高いパワーファクターが得られた。 	<p>○</p>
<p>(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成</p>		
<p>(2B)-1-1 真空蒸着法によるナノ構造形成において、蒸着条件(蒸着速度、基板温度、SAM膜など)の最適化によるナノ構造体サイズの更なる微細化・規則構造化について検討する。</p>	<p>ドットサイズ制御因子の検討により、蒸着膜厚、蒸着速度、基板温度が影響要因であることを明らかとし、構造体作製要因の最適化により、最小径40 nmのナノ構造体形成を実現した。また、ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池を作製し、pn面積積とp型材料配向の向上を確認した。ナノ構造体導入デバイスは、未導入素子と比較して太陽電池変換効率の20%向上を実現した。</p>	<p>◎</p>
<p>(2B)-1-2 特に、表面エネルギー、分子構造とナノドット形状の相関について検討する。</p>		<p>◎</p>
<p>(2B)-1-3 基板温度制御型蒸着装置を導入して、径100nm以下のナノドットの安定形成技術を開発する。</p>		
<p>(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価</p>		
<p>(2B)-2-1 有機成膜装置、中性粒子ビーム、グローブボックスの三者一体型の成膜装置(中性粒子ビーム照射システム)の導入を行う。</p>	<p>BSB-Cz薄膜へのビーム照射による表面形状変化の原因を明らかにするため、XPS測定を行った。それによりBSB-CzにO₂、N₂ビームを照射することで、分子中の結合の切断、および酸化、窒化が起きていることが確認できた。また、Arビーム照射時においても表面に吸着した分子により、酸化が起きていることが示された。</p>	<p>○</p>
<p>(2B)-2-2 有機ナノグレイ構造形成のメカニズム解明、エッチング用マスクの検討(レジスト、ナノ粒子等)、また、光電変換デバイス等への適用を図り、有機膜へのビームダメージを軽減する成膜条件やプロセス装置改善へのフィードバックを行う。</p>		<p>○</p>
<p>(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築</p> <p>バックリング構造の形成と、安定生産のためのプロセス条件の把握を目的とし、バックリング構造が得られる条件の探索(混合溶媒の使用、ポリマー種の変更)、プロセス条件管理システムの構築(液面高さ制御、インライン粘度管理等)、Wet薄膜の状態の把握(表面温度、粘度、表面張力)、凝縮～乾燥プロセスの短縮、簡略化(外乱の抑制)を行う。</p>	<p>ポーラス有機薄膜生成について、ポリスチレンをクロロホルムに溶かした溶液での実験を中心に進めた。熱電薄膜の特性改善のために必要な100nmオーダーのポーラス有機薄膜をドロップキャスト法でも作製できる条件(溶液濃度、高湿度雰囲気温度・湿度、基板温度)を見出した。特に温度と湿度の条件が重要であったが、薄膜を生成する基板の温度制御により液滴の成長を止めることで、ポーラス薄膜の孔直径を制御することも直接観察を通して提案した。</p>	<p>○</p>

表 24 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 3

(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成		
(2B)-4-1 有機材料合成装置を導入して、有機半導体化合物を含有するブロック共重合体を合成し、ブロック共重合体の特徴を活かした、有機半導体化合物によるナノ構造の形成についての研究を行う。	新規液晶性有機半導体モノマーを合成し、縮合反応により分子量の異なるBCPの合成手法を確立した。また、BCPをソルベントアニール処理することで目的である、孔径約200 nmのポーラスフィルムの作製に成功した。 相分離構造のデバイス性能への影響を調べるために有機FETを作製したところ、P4Tにおいてペンダント型のポリマーとしては比較的高いキャリア移動度が得られ、BCPにおいては当初は絶縁部であるPEOの含有量に依存すると考えていたが、AFM像やXRDパターンの結果より、相分離構造がより明確である方が導電性部位であるチオフェンユニットの配向性が向上しているために移動度が高くなる傾向が見られた。	○
(2B)-4-2 異なる分子種や分子量のブロック共重合体を合成することで、高分子の1次構造がサイズや形状に与える影響を調査する。		○
(2B)-4-3 ナノ構造体薄膜の電子物性評価技術の確立に着手する。		
(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価		
(2B)-5-1 自己組織化ナノポーラス有機薄膜を基板として、有機-無機ハイブリッドナノ多孔構造熱電薄膜を大面積に作製する。	ポーラス熱電薄膜については、ポーラス有機薄膜ならびにポーラスアルミナ上へビスマスデルライド熱電材料を蒸着することでポーラス構造の熱電薄膜を作製した。ポーラス有機薄膜へ蒸着したポーラス熱電薄膜については、ポーラス径を含む全体の構造がマイクロオーダーであったため、熱と電気的特性は両方とも従来どおりの構造に対する低下となっており、熱電材料の特性改善にまで至らなかった。ナノ構造を得るため、ポーラスアルミナ基板に作製したポーラス熱電薄膜については電気的特性まで測定した。孔径が40nm程度のナノ構造であるにも関わらず、ナノ多孔体特有の大きな電気伝導度低減がみられず、目的を満たす構造であることを確認した。	○
(2B)-5-2 熱電特性測定結果の蓄積により、熱的特性だけでなく、電気的特性とナノポーラス構造の関係についても考察を進める。		○
(2B)-5-3 導電性ポリマー、有機CT(Charge Transfer)錯体の熱電特性についても評価を進め、作製しやすかつ熱電特性の高い膜を探す。	世界的にも研究例が少ない低分子系有機熱電材料について、材料・デバイス構造の検討を行った。ペンタセン薄膜においては、キャリアドーピングすることで電気伝導率は飛躍的に向上するが、それと同時に不純物による移動度の低下の影響によって、高いパワーファクターが得られない。このため、熱電デバイスとして最適な構造を検討した結果、ペンタセン薄膜上にF4-TCNQを積層させ、二次元的なCT界面よりキャリアをアンドープ層に供給する構造を用いれば、高いパワーファクターが得られることがわかった。最適なペンタセン層の膜厚においては、2.0 mW/mK ² と有機材料としては非常に高いパワーファクターが得られた。	○
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化		
(2B)-6 ナノポーラス構造形成での水蒸気凝縮プロセスについて、凝縮水滴の径・分散・粒子密度などの制御のため、基板表面温度と水滴形成・成長の過程をモデリングし、プロセスの具体像を明確にする。	クラスタ成長モデルを水滴成長に適用することで、ナノポーラス有機薄膜成長をモデル化した。その結果、よく詳細の知られていない水滴直径の成長やその分布などを示すことができた。計算を進める中で、水滴直径の分布が水滴同士の合体によって幅広くなることがわかってきた。このことは水滴成長の直接観察でも確認できており、ポーラス薄膜の孔直径の均一化、孔分布の均一化については、水滴同士の合体を防ぐことが有効であることを提案した。	○
(2B)-7 バイオ・有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査		
(2B)-7 MRS(2009年11月：米国ボストン)等の国際学会、及びハノーバーメッセ(2009年4月：ドイツ、ハノーバー)等国際展示会に参加し、技術発表、及び研究動向調査を実施する。	(1B)-4と同様。	○

iii. 平成 22 年度の研究成果見込み

表 25 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 1

項目/目標	成果(見込)	達成評価
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術		
(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成		
真空蒸着法によるナノマーキング、及び有機単結晶成長制御を真空中でおこない昨年と同等の径30nm、長さ100nmレベルのナノピラー形成を実現し、昨年度の課題であった光電、熱電、センサー等の新規有機半導体デバイスの開発へ応用するためのデバイス作製プロセスの最適化に取り組み、発光デバイスの光取り出し効率の向上、電荷移動の高速化、配向層の積層化・3次元構造化による新規フォトニックデバイスの創出をめざす。	最終目標に掲げた径50nm以下のナノピラー、ナノドットの形成については達成している。しかし、デバイスとしての特性向上については、ナノドットを活用したデバイスで35%の効率向上にとどまっている。本年度は真空プロセスにおいてドット形成、ナノピラーの配向制御を行い、充填技術との組合せでデバイス特性の飛躍的な向上を実現する予定である。	達成見込み
(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成		
(1B)-2-1		
H21で得られたインプリントと充填の知見を元に、70 nmピッチの平滑性を有するモールドを用いてインプリントを行い、励起子拡散レベルの有機半導体ナノテンプレートへの自己組織化単分子膜形成技術による表面修飾の検討、低分子の分子充填を行うことで有機半導体のP/N構造を形成し、電子デバイスの特性向上を目指す。	最終目標に掲げた100nm以下のL/S構造実現と、その構造物への有機半導体材料の充填プロセス開発できる見通しである。さらに、表面平滑化プロセスの開発により、光電変換デバイスの性能向上への見通しを得る見込みである。	達成見込み
(1B)-2-2		
超低損傷エッチングによる 有機デバイスのNano-fabricationにおいて、有機集積化デバイスのドライプロセス開発の可能性検討と課題の抽出を行う。	中性粒子ビームによる有機半導体のエッチングと損傷制御の条件を求め、これを活用した有機集積化デバイスのNano-Fabrication技術開発への課題と達成手法の絞り込みを行い、中間目標を達成する見込みである。	達成見込み
(1B)-3 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査		
シンガポール、台湾、香港等のアジア地区における有機ナノ材料・デバイスの技術動向について調査を行い、米国、欧州、アジアにおける研究動向を総括する。		達成見込み

表 26 ①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 2

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術		
(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成		
(2B)-1-1 新規ブロック共重合体を用いたナノ構造薄膜の形成および光電/熱電変換デバイスへの展開 100nm以下のナノ構造体によるデバイス作成	中間目標である100nm以下のナノポア構造を達成し、その構造を活かした熱電・光電変換デバイスを作製評価する見込みである。	達成見込み
(2B)-1-2 化学的性質の異なる置換基を導入した新規 π 共役分子を合成することで、階層的ナノ構造を保持したシート・ファイバー状の多様な機能性超分子集合体を形成し、光電変換デバイスへの展開を検討する	π スタッキングによって配向性を持って薄膜中にドーブされるりん光発光素子の開発、及びドナー・アクセプター相互作用により積層するホスト剤の開発により、最終目標を達成できる高次構造形成プロセス手法として優位性を示す見込みである。	達成見込み
(2B)-1-3 π -スタッキングを介して自発的に一次元カラム状を形成する化合物を合成し、ドナー同士、アクセプター同士で積層したホール・電子輸送に最適な分離積層型集合体の形成を実現し、光電変換デバイスへの展開を検討する。	自己組織能を有する π 共役分子の設計・合成によって数nmレベルの相分離構造制御する技術を開発し、デバイスとしての特性評価により最終目標を達成できる高次構造形成プロセス手法として優位性を示す見込みである。	達成見込み
(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価		
(2B)-2-1 電子デバイスへの展開を念頭に、耐熱性や導電性高分子材料を用いてポーラス構造を作製し、熱電変換・光電変換素子等の性能評価を行う。	ライン・アンド・スペース(L/S)=100nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスとして最終目標達成への手法としての優位性を示す見込みである。	達成見込み
(2B)-2-2 ナノ膜厚制御による新規熱電素子構造の検討と熱電特性の性能評価を行う。	世界最高レベル熱電特性を有する低分子有機熱電デバイスを作製し、大面積有機熱電デバイスの基本プロセスとして有効であることを示す見込みである。	達成見込み
(2B)-2-3 無機熱電材料をナノ構造有機材料上に成膜し、ナノポーラス無機薄膜の形成と熱電特性の性能評価を行う。	世界トップレベルの熱電特性を示す、100nm以下のナノポーラス熱電半導体の製膜手法を開発し、最終目標を実現するための課題を抽出し、その解決法を示す見込みである。	達成見込み
(2B)-2-4 基板表面温度と水滴形成・成長の詳細なモデリング・シミュレーションを実施し、凝縮水滴の径・分散・粒子密度などの制御方法の指針を示す。	凝縮水滴の径・分散・粒子密度などの制御指針を示し、有機半導体高次構造のシミュレーションとしての有効性を示す見込みである。	達成見込み
(2B)-3 バイオ・有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査		
MRS(2010年11月:米国ボストン)等の国際学会、及びハノーバーメッセ(2010年4月:ドイツ、ハノーバー)等国际展示会に参加し、技術発表、及び研究動向調査を実施する。		達成見込み

2.3 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター)

(1) 成果物

表 27 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の成果物

区分 年度	特許出願			論文		学会 発表	セミナー・講演 会・展示 会	刊行物・ 雑誌掲 載等	マスメデ ィア
	国内	外国	PCT	査読付	その他				
H20FY	3件	0件	0件	0件	0件	5件	0件	1件	0件
H21FY	7件	0件	0件	1件	0件	20件	0件	4件	0件
H22FY	1件	0件	0件	0件	0件	9件	2件	1件	0件

(2) 研究テーマの推移

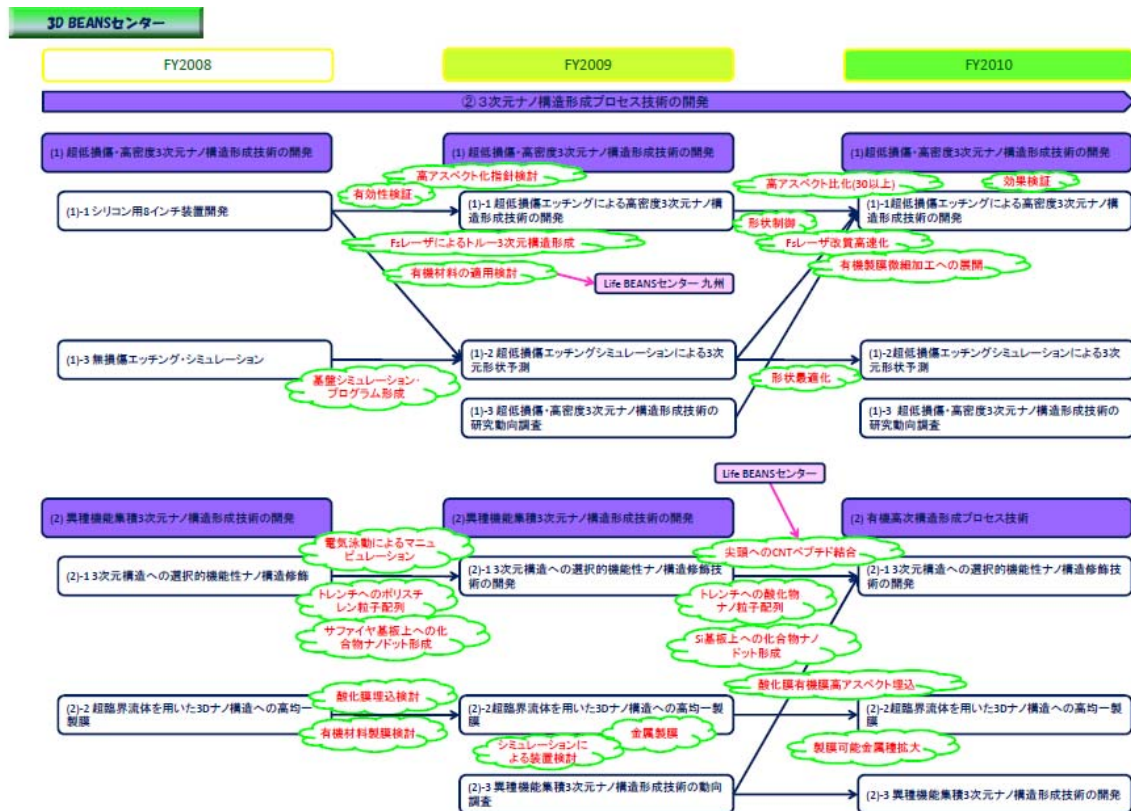


図 28 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター)の研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成 20 年度の研究成果内容

表 28 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発		
(1)-1 シリコン用8インチ装置開発		
(1)-1-1 8インチ対応中性粒子ビームエッチング装置仕様の決定、及び導入を行い、ビーム特性の面内評価により、8インチウエハ面内均一性達成に向けた課題を検討する。	8インチ対応中性粒子ビームエッチング装置の仕様を決定し、装置導入を完了した。塩素誘導結合プラズマによるシリコンのエッチング均一性 $\pm 1.4\%$ (8インチ)、エッチング速度200nm/min以上を達成した。中性粒子ビームの評価に関してはビームエネルギー、フラックスの評価方法の確立を進めており、4インチ面内 $\pm 6\%$ 程度のビームフラックスの均一性が実現されていることがわかった。今後の課題として、測定の精度を向上させ、今年度導入した8インチウエハ対応装置への適用性実証が抽出された。	○
(1)-1-2 超低損傷エッチング等3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向をMEMS2009(平成21年1月イタリア)等の学会に参加し調査する。	MEMS2009において、本プロジェクトのメンバーである東北大学・寒川教授が超低損傷エッチングに関する基調講演を行った。MEMSデバイスにおいてはアプリケーション志向が強くなり、製造技術に関する発表が少ないが、低損傷エッチングによる3次元ナノ加工に対する発表に関しては非常に多くの質問が寄せられた。今回の講演および調査により、本プロジェクトで行う超低損傷エッチングのMEMSへの応用は世界をリードする研究開発であり、多くの注目を集めていることが明らかになった。	○
(1)-2 fsレーザー改質を用いた3次元加工		—
(1)-3 無損傷エッチングシミュレーション 3次元形状シミュレータ開発のための要件定義を明らかにし、開発設計書の作成を完了する。	実プロセス技術開発実施者との打ち合わせに基づき、中性粒子ビームエッチングを含めたプラズマプロセスを対象として、既存ツールによる解析等を行いながら、3次元エッチング形状シミュレーション技術開発課題の抽出と開発モデルの要件定義を行い、開発設計書を作成した。 具体的には、中性粒子ビームを生成するための中性化アパーチャのシミュレーション(MC計算、TD-DFT計算)と形状シミュレーションのそれぞれにおいて、要件定義、モデル化検討、試算、技術開発課題を抽出し基本設計を行った。	○

表 29 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 2

(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の開発		
(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾		
<p>(2)-1-1</p> <p>マルチプローブアレイへの各種ナノ粒子修飾方法の調査、比較する。 電気泳動によるナノチューブマニピュレーションの基礎データを取得。 ナノ粒子修飾テーマと連携した、ナノトライボロジー評価用プローブの1次試作検討を行う。</p>	<p>金属ナノ粒子の表面修飾法として広く用いられているチオール結合などにより、尖頭のみ金属が露出したプローブに金属ナノ粒子を選択的に修飾できる見込みがあるが、1つの尖頭に単一粒子を導入することや、マルチプローブに高歩留まりで粒子を修飾することにはかなりの困難が伴うことが判明した。そこで、Life BEANSのメンバーである東北大学・梅津先生が開発したペプチドを無機ナノ材料の結合物質として用いる手法を本目的のために援用し、シリコン等のプローブ尖頭と金属あるいは酸化ナノ粒子の間に高結合力・高選択性の化学結合を形成できる見通しを得た。 交流電気泳動方式として、プローブに対して、～10MHz、～100Vppの高周波電圧を印加可能な電気泳動実験系を製作した。また、マルチウォール (MW) 系カーボンナノチューブ分散液 (有機溶媒) を用いて、印加電圧と発信周波数をパラメータとする高周波電気泳動実験を実施し、ナノチューブの電気泳動に関する基礎的知見を得た。 プローブ先端において極小スポットでの良好な電氣的接触を保ちながら、長期間の耐摩耗特性を両立させることを目的として、直径が一定である先端電極を絶縁物質で被覆した鉛筆形マイクロプローブを提案し、その構造検討及びプロセス検討を実施した。プローブ先端にエッチングした直径数μmのピア内に、電極となるAuを充填し、その後のエッチングなどのプロセスによりナノトライボロジー評価用プローブの試作に成功した。</p>	○
<p>(2)-1-2</p> <p>基板上へのナノ粒子修飾実験を通した、ナノ粒子修飾方法の課題を抽出する。 空間分解能5ミクロンで、直径100nm～5μmの粒子を配列する技術を確認する。</p>	<p>3次元構造へのナノ粒子配列法を実験により検討し、トレンチへ単層の微粒子を修飾することに成功した。懸濁液からの引上げ速度を可変することにより、配列状態を制御できる見通しを得た。また、トレンチの側壁のみに粒子が配列する興味深い現象を確認し、その制御性を高めて応用を図るべく、メカニズムの解明を進めている。 微細なトレンチを利用する事で、直径400nm～3μmのポリスチレン粒子を5μm幅のライン&スペース状に配列することに成功した。さらに、粒子を基板に固定化し、複数回の引上げプロセスを行うことで、粒径の異なる粒子を交互に配列することが可能となった。本技術の適用により、直径100nm～5μmの粒子を同様の空間分解能で配列できる見通しを得た。</p>	○
<p>(2)-1-3</p> <p>サファイア基板上へのドット成長条件を検討し、ドット形状のプロセス制御因子を抽出する。あわせて、シリコン基板への高品質テンプレート形成プロセスの予備検討を実施し、アプローチの妥当性を検討する。</p>	<p>Siアンチサーファクタント法を用いたAlGaInNドット形成のプロセス因子として、Si供給温度、及び供給量を抽出し、ドット形状制御を試みた。その結果、高Al組成 (発光波長300nm相当) の化合物半導体ドットの作製に成功した。また、シリコン基板上高品質テンプレートとして、AlNヘテロエピタキシャル成長の予備検討を行った。</p>	◎
<p>(2)-1-4</p> <p>ナノトライボロジー評価系を立ち上げ、課題を抽出する。</p>	<p>マルチプローブアレイの応用分野としてデータ記録デバイスとリソグラフィの2つに着目し、関連分野の研究調査を通じて系が満たすべきトライボロジック機能要求を具体化した。こうした要求の一つであるプローブ先端の導電性について把握するため、導電性コンタクトAFMを用いた単一プローブの先端と金属媒体との接触抵抗計測を行った結果、表面付着物や水分子、媒体表面粗さなどの阻害要因によって、プローブ先端の導電性が古典的なHolmの接触理論から乖離し、非常にばらつきの大きい挙動を示すことが示唆された。</p>	○
(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜		
<p>(2)-2-1</p> <p>二酸化炭素の超臨界流体を用いて酸化ナノ (特にSiO₂) 成膜技術の開発に取り組み、開口1μm以下でアスペクト比10の細孔へSiO₂を空隙なく埋め込む指針を得る。</p>	<p>テトラメチキシランの超臨界CO₂中での酸化により、開口0.8μm、アスペクト比5以上のトレンチに対して均一にSiO₂を製膜することに成功した。一方、トレンチの充填を行うために重要な製膜速度の向上に関しては、新たに基板加熱装置を構築してSiO₂製膜速度と原料濃度や製膜温度の関係を調査し、製膜機構を考察するための基礎的なデータを得た。これらの知見により、来年度以降空隙のない埋め込みを達成できる見通しを得た。</p>	○
<p>(2)-2-2</p> <p>超低損傷3次元構造上への感応素子を修飾可能な官能基の選択とその修飾方法を検討する。</p>	<p>超低損傷エッチングで作製した高アスペクト比3次元構造に対し、高い均一性を持つ有機物質の修飾法を調査した。その結果、超臨界流体を用いた表面修飾技術が有効であることを見出し、PEGMAを試験対象として選定した。さらに、次年度に修飾実験を行うための反応器の立ち上げを行った。</p>	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 30 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発		
(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発		
(1)-1-1 平成20年度に導入した8インチ対応装置内の中性粒子ビームの挙動を明らかにし、超低損傷エッチングの高アスペクト化および形状制御の指針を得る。	装置およびガス組成の最適化により、装置中央4インチの領域に関しては、最大アスペクト比6（ナノピラー）、最大レート350 nm/minを得た。形状に関してはマスク材料の検討によりさらに改善可能。 上記の条件が無損傷であることは、カンチレバーの振動特性から確認済。	◎
(1)-1-2 超低損傷エッチングのMEMSにおける効果検証のため、エッチングにおける損傷が顕著に影響するMEMS構造を設計、試作する。	カンチレバーの振動特性から、中性粒子ビームエッチングを施した表面が無損傷であることを実証した。 エッチング損傷が特性に大きく影響する新規デバイスを考案、試作した。	◎
(1)-1-3 フェムト秒レーザー用スイッチを導入して、フェムト秒レーザー改質を用いた3次元加工の検討において、部分改質したガラス等の基板にドライエッチングを行い、光アシスト効果を検証する。	フェムト秒レーザー照射とドライ・ウエットエッチングの組み合わせにより、ナノ構造形成・ツール3次元構造の形成に成功。	◎
(1)-1-4 研究開発項目①との異分野融合テーマである超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価において、有機膜低損傷ドライエッチング設備を導入して、研究開発項目①(2B)-2で記述されている内容を共同で推進する。	装置導入に成功。東北大装置と同様な表面ナノ構造形成と表面酸化に成功。表面ナノ構造形成プロセスの温度依存性を発見した。	○
(1)-2 超低損傷エッチングシミュレーションによる3次元形状予測 中性粒子ビーム生成プロセスのシミュレーションと形状シミュレーションにより、形状予測法を構築する。	第一原理計算・モンテカルロシミュレーションにより実データとの対応を議論できる段階に達した。 ビームフラックス・エネルギー・角度等を入力関数とする形状シミュレーションが完成。	○
(1)-3 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査 超低損傷エッチング等3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向をMEMS2010（香港）、Transducers（米国）等の学会に参加し調査する。	固体素子コンファレンス（SSDM）等でBEANSの成果を発表するとともに、ドライエッチング技術に関する技術動向を調査した。	○

表 31 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 2

(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術		
(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発		
(2)-1-1 耐摩耗新構造マルチプローブ作製において、蒸着装置拡張部品を導入するとともに平成20年度に作製した評価用プローブのトライボロジ評価を行い、プローブの芯部穴の直径1 μ m以下のプローブ2次試作を行う。	1次試作プローブのトライボロジ評価を行い、Au電極の課題が明確になった。この結果をもとに、接触部位サイズ300 nmのW, Ru等を電極とするプローブの試作に成功した。	○
(2)-1-2 プローブ尖頭への機能性ナノ構造体修飾技術の開発において、ナノチューブ電気泳動配列装置を導入して、高周波電気泳動を用いて、金属またはSiの尖頭へ、バンドル径100nm以下のナノチューブを1尖頭あたり10本以下で修飾する。あわせて、プローブ尖頭にナノ粒子・ナノチューブを高歩留まりで固定するバインダを探索する。	バンドル径20~30 nmのナノチューブを金属電極の尖頭に移動することに成功。現在1尖頭あたり20本程度だが、もう一段の条件最適化により本数制御が可能になる見込み。 物質選択的なパターンニングを可能にする物質としてペプチドを選定し、Si基板上ZnOパターンを介して μ mサイズのCdSe粒子配列による微細パターンを形成できた。	○
(2)-1-3 化合物半導体ナノドット形成において、MOCVD用ガラスパーツを導入して、ドット形状のプロセス制御因子を精密制御し、ドットサイズ(<20nm)、密度(1011 cm ⁻² 程度)、密度の制御を行なう。あわせて、シリコン基板への高品質テンプレート形成プロセスを検討し、サファイア基板上と同等レベルの目処付けを行なう。	シリコンアンチサーファクタント供給時の基板温度とシリコン供給量をパラメータとして、InAlGaNドットの形状・密度の制御に成功した。 中温AlNバッファ層導入により、Si表面のダメージ抑制に成功した。さらに超格子構造緩衝層を用いて、膜厚400nmAlGaNのクラックフリーテンプレートを実現した。	○
(2)-1-4 3D構造への機能性ナノ粒子配列において、単分子層表面処理装置並びにナノ粒子配列可視化装置を導入して、トレンチ側壁への粒子配列メカニズムを解明し、直径300nm以下の粒子の配列構造を制御する。これを利用し、3D構造への自己組織化微粒子膜を用いたガスセンサを試作し、評価する。	トレンチ側壁への粒子配列モデルを構築した。これを用いて、直径50nmのポリスチレン粒子をトレンチ側壁に配列できた。 トレンチへのZnO粒子配列によるガスセンサを作製し、特性を評価した。	○
(2)-1-5 ナノトライボロジーの評価において、プローブリソグラフィを主な対象としてプローブの特性評価を行い、理論的解析基盤を構築する。	金属基板と金属プローブの摺動特性を記述するモデルを構築できた。これをもとにプローブリソの評価系を立ち上げた。	○

表 32 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 3

(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜		
(2)-2-1 酸化物製膜において、酸化物の高信頼性製膜プロセスを構築するため、超臨界酸化膜製膜装置を導入して、原料および添加剤を2種以上検討する。さらに、製膜速度5nm/min以上を実現し、実用的な時間での埋め込みを可能にする。	SiO ₂ 製膜に関して、原料はTEOSなど数種類、酸化剤は酸素、水など数種類を検討した結果、TEOSと酸素を用いる高速(20 nm/min以上)製膜を安定性良く実現できた。この条件で、アスペクト比20のトレンチに被覆率80%以上で埋め込みに成功した。	◎
(2)-2-2 金属製膜において、超臨界酸化金属膜製膜装置を導入して、有機金属原料および還元剤の検討により、酸化物、有機物など2種以上の下地上に金属(Cuなど2種以上)を製膜する。	Si, SiO ₂ , Ru, Cuなど複数下地上にCuMnOx中間層を用いた下地非選択製膜に成功した。この条件で、アスペクト比50のトレンチへの高均一製膜に成功した。ただし、下地との密着性は今後の課題。金属はCu, Ruの製膜に成功。安定製膜、密着性向上に向けた原料連続供給技術、フロー式製膜装置を考案し、効果を確認しつつある。	◎
(2)-2-3 有機機能層製膜において、超臨界有機膜製膜装置を導入して、超臨界CO ₂ 中の反応により、シリコンやガラス等の表面に2種以上の機能性有機膜を表面修飾する。	ガラス基板上に、超臨界グラフト法による両末端、片末端PEGの修飾に成功した。有機半導体の製膜を可能にするフロー式製膜法を考案し、装置を製作した。	◎
(2)-2-4 オゾンナイザーをはじめとする酸化強化機構の追加等の超臨界酸化膜製膜装置の増強を行って、微細構造体への酸化膜の形成を行う。	水の微量添加など酸化剤の効果を検証した結果、酸化効果が中庸な酸素を用いることで、SiO ₂ の膜質向上と粉体生成の抑制を両立できることが判明した。	○
(2)-2-5 超臨界製膜シミュレーションを開発して、大口径化(6インチ)に関する装置設計への指針を得る。	数値流体シミュレーションによる基板加熱式超臨界製膜装置における流動状況を解析し、SiO ₂ 膜不均一性の原因を明確にした。	◎ 先行実施
(2)-3 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向をMEMS2010(香港)、Transducers(米国)等の学会に参加し調査するとともに、ハノーバームッセ等展示会において技術発表、技術動向調査を実施する。	ハノーファームッセやWorld Tribology ConferenceにおいてBEANSの成果を発表するとともに、3次元構造の表面修飾による機能化について技術動向調査を行った。	○

iii. 平成 22 年度の研究成果見込み

表 33 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 1

項目/目標	成果(見込)	達成評価
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発		
(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発		
(1)-1-1 中性粒子ビームの特性測定に基づいたプロセス最適化により、アスペクト比が30以上の超低損傷シリコンナノ構造を実現するとともに、側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御を実現する。	現在までにエッチング条件の最適化により、開口幅1 μ mのパターンで深さ2.5 μ mのエッチングが達成されている。その際、ほぼ垂直な側壁が得られている。電子線リソグラフィを用いて幅100nmのメタルマスクを作製し、エッチング条件をさらに改良することで、アスペクト比30以上の垂直エッチングが可能になる見込みである。	達成見込み
(1)-1-2 超低損傷エッチングのMEMSにおける効果検証のため、超低損傷エッチングで作製したMEMS構造の従来法に比べた優位性を検証する。	カンチレバーに対してビームを照射する前後で、固有振動数とQ値の比の変動から損傷の有無を検知する手法を確立し、中性粒子ビームと従来型のイオンエッチングを比較した。その結果、中性粒子ビームのみがカンチレバーに損傷を与えないことを検証できた。	達成見込み
(1)-1-3 フェムト秒レーザー改質を用いた3次元加工の検討において、改質を行った各種基板に対して、超低損傷エッチング条件の最適化し高速化、選択比向上を図ると同時に、本プロセスを用いて他分野と融合した新規応用を開拓する。	フェムト秒レーザー改質とドライ・ウエットエッチングの組み合わせにより、100nmレベルの微細開口を有する高アスペクト比トレンチや、埋め込み横孔を石英に対して加工することに成功した。また、Life BEANSとのディスカッションから、単一バクテリアトラップデバイスという本プロセスの新規応用を開拓し、バクテリアの分化に対して新知見を与えつつある。	達成見込み
(1)-1-4 グレインサイズ等有機膜の形状制御について取り組む。さらに、有機薄膜の微細加工への展開も検討する。	昨年度Life九州に導入した中性粒子ビームエッチング装置を用いて各種実験が進行しており、有機薄膜の形状制御に対する指針が今年度中に得られる見込みである。	達成見込み
(1)-2 超低損傷エッチングシミュレーションによる3次元形状予測 中性粒子ビームによる超低損傷エッチングのシミュレーションモデルを構築し、形状最適化の指針を得る。	すでにアパーチャにおけるイオンの電荷交換過程を第一原理計算からモンテカルロシミュレーションに至るマルチスケールシミュレーションにより再現できており、平行して開発しているエッチング形状のシミュレーションと結び付け、最近得られつつある深掘りの実験データと比較検討することで、中性粒子ビームエッチングプロセスの形状最適化に援用可能なシミュレーションが今年度中に得られる見込みである。	達成見込み
(1)-3 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査 超低損傷エッチング等3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向をMEMS2011(メキシコ)、APCOT(オーストラリア)、EUROSENSORS XXIV(オーストリア)等の学会に参加し調査する。	今年度中に研究動向調査を遂行できる見込みである。	達成見込み

表 34 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 2

(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術		
(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発		
(2)-1-1 トライボロジ評価プローブの先端電極部を数百nmまで微細化する。さらに、表面にナノ構造を導入したマルチプローブの作製プロセスを提案し、試作を行う。	すでに電極の接触面積が100nmの耐摩耗性プローブの試作に成功しており、現在進行中のリソグラフィへの応用結果をもって、その効果を今年度中に実証できる見込みである。また、尖頭構造へのペプチドを介したナノ粒子の修飾に成功しており、この成果をプローブ作製に応用できる見込みである。	達成見込み
(2)-1-2 ナノ粒子やナノチューブ等の機能構造を、ペプチド等をバインダとして、位置選択的にマルチプローブ等の表面に修飾する技術の基礎検証を行う。	ペプチドを媒介としたZnOに対するCdSeナノ粒子の物質選択的パターンニングを、1μm以下の分解能をもって実現している。現在カーボンナノチューブに選択吸着するペプチドのスクリーニングに取り組んでおり、今年度中に所望のペプチドが得られ、カーボンナノチューブの位置選択的修飾の目的が立つ見込みである。また、3次元尖頭への修飾にも成功しており、マルチプローブへの目的は立っている。	達成見込み
(2)-1-3 化合物半導体ナノドット形成において、サファイア基板上にドット形成を行い、均一性±20%を目処付ける。あわせて、シリコン上テンプレート形成技術を確認し、サファイア基板と同等の結晶性を旨とする。	サファイア基板上のAlInGaNaノドットの均一性制御はほぼ達成済み。シリコン上のドット形成に関して、加工シリコン基板上に横方向成長によりAlNテンプレートを作製し、その上にAlInGaNaノドットを作製して深紫外発光を得ることに成功した。今後のAlNテンプレート作製条件の最適化により、目標は十分達成できる見込みである。	達成見込み
(2)-1-4 3D構造への機能性ナノ粒子配列において、無損傷3次元構造や単分散酸化ナノ粒子の利用により粒子配列を高度制御し、ガスセンサの高性能化を行う。	現在高アスペクト比トレンチ側壁へのポリスチレンナノ粒子配列メカニズムについて系統的な実験をモデル化を進めており、トレンチのアスペクト比や側壁の性状(表面損傷の有無)に応じて溶媒や乾燥速度を制御することで、粒子配列の高度制御が可能になる見込みである。	達成見込み
(2)-1-5 ナノトライボロジの評価において、マルチプローブの理論的解析を行う。また、ナノ構造の導入によるトライボロジ特性の変化を検証する。	すでに金属間のナノ領域相互作用に関しては、実験および理論的考察を完了している。現在、この知見をマルチプローブデバイスの特性検証および改善に適用する試みを行っており、今年度中に目標を達成できる見込みである。	達成見込み
(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜		
(2)-2-1 酸化物製膜において、ナノサイズの開口でアスペクト比が30以上の微細溝や孔へSiO2を空隙なく埋め込む。また、金属製膜とともに、高アスペクト比3次元構造を有するデバイスへの適用可能性を検討する。	すでにアスペクト比80のトレンチに対してSiO2の均一製膜に成功している。現在までの解析の結果、流体中でTEOSから生じる副次生成物がトレンチ開口部付近を閉塞させることが分かっており、この副次生成物を抑制する製膜条件を探索することで、今年度中にアスペクト比30のトレンチの埋め込みは達成できる見込みである。また、金属製膜と組み合わせ、高アスペクト比トレンチへの絶縁膜(SiO2)・金属(Cu)製膜により、MEMSと集積可能な高容量キャパシタの作製を進めており、今年度中に第一段階の試作結果を得られる見込みである。	達成見込み
(2)-2-2 金属製膜において、製膜可能な金属種を拡大するとともに、酸化膜表面を有するナノサイズの開口でアスペクト比が30以上の微細溝や孔へ金属を空隙なく埋め込む。	すでに金属下地上のCuおよびRuの製膜に成功しており、また、酸化膜上に金属製膜を可能にするためのCuMnOx膜の特性改善に鋭意取り組んでいる。Cuの製膜においてはアスペクト比30のトレンチに対する埋め込みを達成しており、現在酸化膜表面を有する高アスペクト比トレンチに対するCu均一製膜を進めている。	達成見込み
(2)-2-3 有機機能層製膜においてアスペクト比が30以上の微細流路表面あるいは複雑3次元表面に、機能性有機膜を均一製膜する。	ガラス基板上に、超臨界グラフト法による両末端、片末端PEGの修飾に成功している。従来グラフト法によりアスペクト比100以上のガラス流路に有機層の修飾が達成されていることと併せて、目的の達成は確実である。	達成見込み
(2)-2-4 数値流体シミュレーションにより装置スケールアップの検討を行う。	2009年度に基板周辺における超臨界CO2の流動シミュレーションに成功しており、2010年度に装置全体における流動シミュレーションへと拡張することで、大型装置における加熱基板の設置位置や流体入口・出口の位置など重要な設計要件の決定をシミュレーションを活用して行うことができるようになる見込みである。	達成見込み
(2)-3 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向をMEMS2011(メキシコ)、APCOT(オーストラリア)、EUROSENSORS XXIV(オーストリア)等の学会に参加し調査する。	今年度中に目標を達成できる見込みである。	達成見込み

2.4 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター滋賀)

(1) 成果物

(2) 研究テーマの推移



図 29 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター滋賀)の研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成 20 年度の研究成果内容

表 35 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター滋賀)の研究成果(平成 20 年度)

項目/目標	成果	達成評価
(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術		
(3)-1 サブ波長構造の最適化 RCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis:厳密結合波解析)を利用した光学シミュレーションを実施する。合わせて2波長のマルチバンド波長選択性を有するマイクロ・ナノ構造の光学シミュレーションを行う。	波長程度の回折格子構造の設計に広く用いられている厳密結合波解析(RCWA)法により、透過率の解析を行うため基礎的な検討を行った。 RCWA法は計算時間が短いなど利点も多いものの、解析モデルによっては共振が強く結果に反映されることが分かった。 RCWA法においては、平行面を有する解析モデルの解析結果では共振が強く結果に現れる。そのため、基板の表裏を解析モデルに含むことができず、通常の透過率を求めることができない。よって、観測面を基板内に設定することで本来の透過率のふるまいを反映したと考えられる仮の「透過率」を求めることにした。 マイクロ/サブミクロンのブロックの周期構造を2層に重ねることで、それぞれ周期構造に対応する8-12μm帯(LWIR)、3-5μm帯(MWIR)の2波長帯が制御可能であり、2波長の選択性をもつことを解析的に示した。 マイクロ/サブミクロンのブロックの二層構造フィルタの透過率の減衰が小さい原因を、多層膜のフィルタと比較し考察した。本報告で検討したフィルタは、信頼性の観点から異種材料の多層構造をとりえないため透過率の減衰が小さいことを示した。 基礎的な検討の結果、80nmレベルの大きさであれば充填率が支配的な影響を及ぼすことを示した。	○
(3)-2 3次元マイクロ・ナノ構造形成プロセス技術の開発 自己組織化されたアルミナ細孔等をマスクとしてシリコンをエッチングする手法の検討と、短波長域フィルタの試作を行う。さらにi線ステップ露光を用いた手法により、マイクロ・ナノ構造を試作する。	i線ステップによる製版とICP-RIEを2回繰り返すことにより2層構造を作製した。また、数十ナノの細孔をもったアルミナを形成する条件を見出した。しかし、形成した細孔には自己整合性は認められない。結晶粒内の細孔には比較的整合性があるように感じるため、今後は初期のアルミの膜質にも注目して行く。アルミの結晶粒界を低減することを検討する。	△
(3)-3 サブ波長構造の光学評価 シリコン素材の基本光学特性を評価すると共に、試作されたフィルタの光学特性を実測する。	設計・試作を行った赤外波長選択フィルタについて測定を行った。赤外波長域における透過率測定のためにFTIRを用いた測定系を立ち上げ、CZ、FZ-Si基板を評価し基板中の酸素に起因する吸収ピークを明らかにした。また、Si基板表面に1層の微細構造を形成した単波長選択フィルタ、2層の微細構造を形成した2波長選択フィルタを測定し、それぞれ透過率のピークと構造パラメータの相関について評価した。1層構造において透過率のピークは1つ得られ、2層構造についても構造ゆらぎの小さな試料については、ピークが2つ得られており、それぞれ波長選択性を示す特性であると考えられる。	○
(3)-4 3次元ナノ構造の評価 宇宙適用3次元ナノ構造を有するフィルタを画像センサに適用する場合の評価法を開発するために、小規模画素構造を有する非冷却赤外センサを適用して、フィルタの基本評価の検討を行う。	ナノ構造フィルタの基本波長特性評価を実施するための測定系の構築を完了した。 上記測定系により、ナノ構造フィルタの面平均透過率評価を実施し、ほぼ予測に近い結果が得られた。 上記測定系により、ナノ構造フィルタの透過率等のフィルタ内のエリヤ依存性評価手法及び赤外センサ画素レベルでの依存性評価手法の検討を行った。	○
(3)-5 適用性評価指標の検討 宇宙適用3次元ナノ構造の適用性評価指標の作成を行う。 国際光工学会における光学・ナノ構造関係の学会に参加し、関連した最新の技術動向の調査を行う。(2008年8月10日～14日、米国カリフォルニア州サンディエゴ市)	非冷却赤外線撮像素子とMEMS/NEMSの宇宙応用への実施状況に関わる技術動向調査、構造が多岐にわたるMEMS/NEMSの動作・故障モードによる分類及び故障モードと不具合原因の関係についての調査及びMEMS/NEMSの規格制定動向と2波長帯域選択フィルタに関する光学部品関係の規格についての調査結果を述べた。これらの調査を踏まえ、2波長帯域フィルタ選択を装荷した非冷却赤外線撮像素子を宇宙環境で使用するのに必要な取得データ項目及び耐環境性能の試験項目の抽出を行った。	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 36 ②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」(3D BEANS センター滋賀)の研究成果(平成 21 年度)

項目/目標	成果	達成評価
(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術		
(3)-1 3次元マイクロ・ナノ構造形成プロセスの開発		
(3)-1-1 光学解析シミュレーション結果の精度向上に向けて、試作した種々のナノ構造フィルタの実測データから解析方法の比較検討を実施する。さらに初年度考慮できなかったマイクロ・ナノ構造下部の基板の影響を含めたより精度の高いシミュレーションを実施する。	昨年度RCWA法で問題となった短波長領域におけるシミュレーションと実測の不一致の原因について検討を行い、新しく導入したFDTD法を用いることで1層構造、2層構造とも短波長領域においても実測とよくあったシミュレーション結果を得ることができるようになった。精度とシミュレーション時間を考慮すると、短波長側ではFDTD法を、長波長側ではRCWA法を用いて設計するのが効率的であることが分かった。	○
(3)-1-2 トップダウンによって形成された3次元構造に100nmレベルのナノ構造を形成する基本プロセスとして、アルミ陽極酸化による細孔の最適化を検討(電流値、温度など)する。	アルミ陽極酸化の電解液、印加電圧、酸化時間をパラメータとして網羅的な実験を行い、シュウ酸を電解液に用い陽極酸化した後、リン酸で開口径拡大を行うことで、目標とする垂直な100nmレベルのナノ開口が形成できることが分かった。また、次年度目標であるアルミ陽極酸化膜をマスクにした基板シリコンのエッチングを試み、期待通りマスクとして使用できることを確認した。	◎
(3)-2 3次元ナノ構造の光学評価		
(3)-2-1 顕微測光系(購入するSWS構造透過率測定装置用付属装置)を用いて、作製した単波長帯域フィルタ面内の透過率を微小ポイントでマッピング評価し、フィルタの光学特性をより詳細に検討する。	新たに導入した顕微FTIR装置(前年度導入装置の増設)を用いて、作製した単層構造短波長帯域フィルタの透過特性の微小領域(100μm角)の透過特性をマッピングを行った。この測定により、作製したフィルタの特性の面内分布が把握できるようになった。	○
(3)-2-2 試作されたマイクロ・ナノ構造を有するフィルタの2波長選択的光学特性を測定・評価するため、顕微測光系(購入するSWS構造透過率測定装置用付属装置)を用いて、作製したフィルタ面内の透過率を微小ポイントでマッピング評価し、フィルタの光学特性をより詳細に検討する。	(3)-2-1の項目と同様に、導入した顕微FTIR装置を用いて作製した2波長選択透過フィルタの透過率のマッピング評価を行った。また、次年度目標である、反射率のマッピングについても評価可能であることを確認した。	◎
(3)-3 3次元ナノ構造の評価		
(3)-3-1 宇宙適用3次元ナノ構造を有するフィルタの分光透過特性を評価するために、非冷却赤外線センサを適用して、H20年度に確立された評価手法を用いて、H21年度に試作された3次元ナノ構造フィルタの面平均透過率の測定評価を行う。	前年度より大きなイメージエリアを持つ画素サイズ25μmの640x480画素の非冷却赤外線イメージセンサを用いた評価システムを作製し、今年度作製した実用的な大きさを持つ3次元ナノ構造フィルタの面内平均透過率測定を行い、フィルタ単体での光学特性評価から期待される結果を得た。	○
(3)-3-2 宇宙適用3次元ナノ構造を有するフィルタの面内均一度を評価するために、大規模画素構造を有する非冷却赤外線センサを適用して、H20年度に基本確認した評価手法を用いて、H21年度に試作された3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性の測定評価を行う。	(3)-3-1の項目で開発した評価システムを用いて得られる各画素のデータを処理することで、3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性を評価するソフトウェアを開発した。開発した評価システムとソフトウェアを用いて今年度試作した3次元ナノ構造フィルタの透過率評価を行い、試作したフィルタが実用上十分な均一性を有していることを確認した。	○
(3)-4 適用性評価指標の検討		
宇宙適用3次元ナノ構造の適用性指標として、前年度に引き続き試験方法・信頼性評価方法等に関する調査検討を行う。	非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用に関わる技術動向調査を行い、その結果を踏まえ、2波長選択赤外線フィルタを装着した非冷却赤外線撮像素子を有する赤外光学センサを衛星に搭載するための適用性評価指標を検討した。耐環境性能としては、宇宙用電子部品・光学部品に準拠したMIL-STD-810,883等相当の試験レベルを設定した。	◎
(3)-5 ナノ構造関係の最新の技術動向の調査		
国際光学学会(米国、SPIE Photonics West)等に参加し、ナノ構造関係の最新の技術動向の調査を行う。	国際光学学会への参加等を通して入手した国内外の最新の技術動向調査結果をまとめ、その結果をデータベースに登録した。	○

2.5 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

(1) 成果物

表 37 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の成果物

区分 年度	特許出願			論文		学会 発表	セミナー・講演 会・展示 会	刊行物・ 雑誌掲 載等	マスメ ディア
	国内	外国	PCT	査読付	その他				
H20 年度	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	4 件	0 件	0 件	0 件
H21 年度	9 件	0 件	0 件	4 件	0 件	26 件	1 件	2 件	1 件
H22 年度	2 件	0 件	1 件	1 件	0 件	4 件	0 件	0 件	0 件

(2) 研究テーマの推移



図 30 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成20年度の研究成果内容

表 38 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成20年度)その1

項目/目標	成果	達成評価
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術		
(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセス		
(1)-1-1 大気圧プラズマ技術について、密閉型大気圧プラズマ実験機的设计・試作を完了し、大気圧プラズマの生成を確認する。	本年度は、密閉型大気圧プラズマ方式評価設備の仕様検討を行い、高品位Si成膜に不可欠なH ₂ 反応ガスに関して100%濃度でも短時間で安全排気でき、かつ10~200 MHzの広帯域放電実験を可能とする実験機導入を完了した。また、本実験機の稼働に必要な特殊ガス供給・処理設備の整備を完了した。本実験機を用いて大気圧プラズマ放電技術の立ち上げを行い、大気圧プラズマの均質グロー放電を確認することができた。さらに、励起周波数13.56 MHzにおいて電極間ギャップ、放電電力、圧力の相関を体系的に調査し、HeガスおよびH ₂ : 3.8%混合Heガスにおける大気圧放電条件を把握した。以上により、平成20年度目標を達成した。	○
(1)-1-2 ナノ加工プロセスシミュレーションの解析モデルの要件定義および計算方法の基本検討を完了する。	局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術を活用した、非真空薄膜堆積プロセスの開発のため、平成20年度はナノ加工プロセスシミュレーションの解析モデルの要件定義及び計算方法の基本検討を行った。具体的には、大気圧プラズマシミュレーションモデル化と計算手法を検討し、大気圧プラズマにおける課題の抽出を行った。計算結果について検討し、次のとおり精度上の問題点・課題、知見が得られた。大気圧プラズマシミュレーションでは、化学的な反応による荷電粒子の消滅の他に、誘電体による荷電粒子のトラップに基づく、荷電粒子の消滅メカニズムが必要であることが分かった。このような誘電体モデルをシミュレータに組み込むことが大気圧プラズマ解析では必須となる。また、RF条件などの装置条件をより正確に解析条件として与え、測定結果との比較を容易にするため、周辺回路を含めた解析が必要であることが分かった。以上のとおりナノ加工プロセスシミュレーションの解析モデルの要件定義及び計算方法の基本検討を完了した。	○
(1)-2 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発		
(1)-2-1 ミストジェット基礎実験用ヘッドの設計・試作を完了する。このヘッドによる基礎実験を通じて、適用可能な液体の物性(表面張力、粘性)、分散微粒子径、及び粒子濃度などの制約事項を明確化する。さらに、この実験結果を基に、H21年度に作製するミストジェットヘッドの仕様を決定する。	本年度は、ミストジェット基礎実験用のヘッドの設計・試作を行い、このヘッドを用いた基礎実験を行った。その結果、水に攪拌したSi微粒子が吐出可能であることを明らかにした。さらに、液体の表面張力・粘性および、液体とノズルの吐出口側の撥液膜との接触角、分散Si微粒子径及び粒子濃度を評価した結果、水ベースの液体が吐出可能であることを明らかにした。また、ミスト吐出したSi微粒子には、超音波反射板の材料Alの検出量が増加していた。そのため、金属系不純物混入量を低減する表面処理を施す必要があることが判った。これらの実験結果をもとに、来年度製作するミストジェットヘッドの仕様を決定した。以上により、平成20年度目標を達成した。	○
(1)-2-2 エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンなどのナノ構造を高さ方向100nmの厚さで2センチ角基板に均一に形成する。シランカップリング剤などの自己組織化単分子膜については2センチ角基板に10分以内での形成を達成する。	エレクトロスプレー法により2センチ角ITO基板上に酸化チタンナノ構造を1ミクロン/10分以上の速度で形成したことを断面SEMで確認した。また使用する前駆体材料に高分子を混合することでワイヤー構造を基板上に高密度に形成できることがSEM-EDX分析より見出した。自己組織化単分子膜については、スプレー法によりシランカップリング剤分子およびアルキルフォスホン酸分子を用いて2センチ角TiO ₂ 基板上に1分以内に形成できたことをX線光電子分光で確認した。また色素N3分子でも同様に1分程度で2センチ角基板への形成をX線光電子分光で確認した。	○

表 39 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 2

(1)-3 大型基板直接高速加工プロセスの開発		
(1)-3-1 雰囲気制御型スキヤン製膜技術の開発(09年度より実施)	09年度実施項目であるため、進捗なし	—
(1)-3-2 モデル検証、および解析モデルの高精度化に必要な解析モデルの課題等を抽出し、局所環境シミュレーションモデルの要件定義および基本検討を完了する。	局所環境シミュレーションモデルの要件定義および基本検討として、雰囲気制御構造のモデル化の検討、流体解析ツール (FLUENT) を用いた予備検討解析、解析精度および課題の抽出を行った。具体的には、試験的なノズル形状について雰囲気制御構造をモデル化し、それに基づいた予備計算を汎用流体解析コード: FLUENT6.3を用いて行った。計算結果について検討し、次のとおり精度上の問題点・課題、知見が得られた。今回計算対象としたノズル形状では、長くとも6秒以内に流れによる空気の排出が終了し、残留空気濃度はその後拡散により指数関数的に減少することが分かった。残留空気濃度を下げるにはノズル外側への流路の幅を小さくするか、排気流量を不活性ガス流量よりも小さくすれば良いことが分かった。ただし、排気流量を0にすると排気口近辺の空気が残留することが予測されるので、最適な流量が決まるものと考えられる。この最適流量の値はノズル形状が定まればシミュレーションにより評価することが可能であることが分かった。以上のとおり局所環境シミュレーションモデル要件定義および基本検討を完了した。	○
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術		
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発		
(2)-1-1 「繊維状基材上への有機材料連続塗布装置」の設計仕様書の作成および製作した装置が走行速度50ミリ/min以上で動作することを確認する。塗布に用いる液体有機材料の調査・選定を行い、簡易塗布実験装置により繊維状基材上に機能薄膜を形成し、膜の基本特性を評価する。	繊維状基材上への有機材料連続塗布装置のため、装置の仕様検討・導入をおこない、50m/minで定常動作することを確認した。液体有機半導体について調査し、特性と入手容易性からP3HTとPCBMを選定・入手、溶液を調整し繊維状基材上への塗布をおこなった。形成した薄膜は外部にて配向性の評価を実施したが、ダイコートとスピンコートともに配向性は確認できなかった。より高いせん断力の付与が必要。基材搬送機構、ダイス位置決め機構、溶液供給機構を備えた簡易塗布装置を検討・導入し繊維状基材上に薄膜を形成した。	○
(2)-1-2 炭素繊維上への高品位シリコン膜の成膜により100μm程度の炭素繊維上にシリコン膜を成膜しその膜厚が1μmとなる技術を開発する。また、炭素繊維の表面にCu成分が検出されず、かつ銅線の初期の比抵抗と同等の値を保つことができる炭素繊維・銅線複合糸の製造基本プロセスを開発する。	Kynol繊維の撚り糸を前駆体として、直径100 μm程度の撚り糸構造の炭素繊維を得ることに成功した。また、銅線をフェノール樹脂で被覆したものを炭素化することにより、芯が銅であり、銅の成分を含まない炭素成分で被覆された銅芯炭素繊維を得ることに成功した。	○

表 40 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 3

<p>(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発</p>		
<p>(2)-2-1 「繊維状基材パターン塗布装置」の製作と、本装置のファイバ搬送、Agインクなどによる塗布配線描画機能などの基本動作確認を行う。Cuインク材料の評価・選定と平板基板への塗布によるCu膜質の評価を行う。平板に形成した浅溝への塗布により、線幅制御、膜平坦化に対する溝の有効性の確認と適正溝形状を決定する。</p>	<p>本年度はパターン塗布装置(インクジェット装置)を導入した。将来リールツーリール搬送を計画しているが、今回、繊維状基材はホルダーでステージに搭載して移動できる構造とした。(2)この装置を使い石英ファイバ、平板基板へのAgインクの塗布機能を確認した。(3)また、今後ファイバの浅溝を利用することを想定し、寸法の異なるSi溝へのAgの塗布実験を行い、溝による線幅規定(平坦部の幅の1/6)、平坦性改善などの効果を確認し、必要な溝深さを設定した。(4)Ag、Cuの平板塗布膜の空気中、N₂/H₂雰囲気中での焼成実験から、常圧雰囲気制御など今後の焼成高速化に向けた指針を得た。以上本年度の課題は全項目100%達成した。</p>	○
<p>(2)-2-2 平板型モールドによるロールインプリントの予備実験を通して、リールツーリールインプリント対応の円筒型モールドに加工するパターン形状を決定する。さらに、予備実験で得たノウハウを基に次年度(平成21年度)開発予定のリールツーリールインプリントシステムのスペックを決定し、本システムの開発に向けた設計仕様書を作成する。</p>	<p>繊維状基材表面に加工するパターン仕様に関して調査を行い、3種類の繊維状基材に対して平板型モールドを用いたインプリント実験を実施した。4種類の平板型モールドを製作し、石英ファイバー、テフロンPFA中空チューブの表面には配線パターンを、ナイロンファイバーには編み込みガイド溝の加工に成功した。これらの実験により、リールツーリールインプリントでは成形対象物をプラスチックファイバーに特化し、ガイド溝と配線パターンが加工できるように装置仕様を固めた。既にリールツーリールインプリントシステムの仕様書案を作成し、民間3社に製作費用の概算見積もりを依頼した。さらに平板上ではあるが、精密機械加工による3次元パターン形状の加工も試みた。加工結果が良好であったことから、次年度(平成21年度)は繊維状基材表面に編み込み用位置決めガイドを加工するための円筒モールドを製作することとした。以上のように、本年度の達成度は当初予定の100%であった。</p>	○
<p>(2)-2-3 中空基材内へのセル状構造成成に使用する中空基材と紫外線硬化性樹脂及び分散流体の選定、分散方法と条件の検討、紫外線照射方法と条件の検討、単相流体によるセル状構造試作を完了する。また上記材料と構造に対する流体シミュレーションに関して、固液界面のぬれ性の影響と自由界面の変形を含むモデル構築を完了する。</p>	<p>平成20年度目標のうち、中空基材内へのセル状構造成成に使用する中空基材と紫外線硬化性樹脂及び分散流体の選定、分散方法と条件の検討、紫外線照射方法と条件の検討、単相流体によるセル状構造試作については、HPLC用チューブ・キャピラリー及び中空光ファイバーを基材とし、水-窒素ガスを試験流体としたT型ミキサーによる2相分散の実験により均一分散スラグ流を形成するための基礎データ取得を完了し、またUVナノインプリント用樹脂を採用することで96ppi相当のセル状構造試作を達成した。固液界面のぬれ性の影響と自由界面の変形を含むシミュレーションモデル構築については、定量的に妥当な拡散界面モデルの構築を行い、またこのモデルをスラグ流形成シミュレーションに適用するために必要な任意形状モデル向け拡張を完了した。以上により、平成20年度目標を達成した。</p>	○

表 41 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 20 年度)その 4

(2)-3 異種繊維状基材の製織技術		
(2)-3-1 1nN~100 μN の荷重範囲において、繊維状基材の電氣的測定と摩擦・摩耗試験を同時に行うことができる試験装置を実現する。繊維状基材の可動接点測定のための、プローブ形状及びサンプル固定化方法について基本条件を得る。また、マイクロ構造を用いた可動接点に関して、基本設計を完了する。	本年度は、①単一接点での接点材料のスクリーニングに向けた装置、及び②実際のデバイス構造を模した状態、かつ実使用条件に近い状態で信頼性評価試験を行うことができる繊維状基材可動接点評価システム、の開発を行い、1nN~100 μN の荷重範囲において、繊維状基材の摩擦・摩耗試験を同時に行うことができる試験装置を実現することができた。また、比摩耗量は10-5 mm ² / N以下であり、金を電極材料として用いた場合には、繊維状基材に期待される特性、即ち接触圧力1~100 MPaのもとで、比摩耗量が10-4 mm ² / N以下、という特性を満足することがわかった。加えて実際のデバイス構造を模した状態、かつ実使用条件に近い状態で信頼性評価試験機の開発を行い、先に示したAFMを利用した摩擦試験機とあわせると、低荷重(nN)から高荷重(N)までの広い荷重範囲において、接点材料の電氣的測定と摩擦・摩耗試験を同時に行うことができる試験装置を開発することができ、今年度の目標は100%達成できたと見える。	○
(2)-3-2 圧電繊維について、PZTで100pm/V、PVDFで20pm/Vの圧電定数を有する、繊維径1mm以下の圧電繊維を実現する。また、炭素繊維同士等同種の繊維同士の製織プロセスの基本条件を決定する。	今年度の実施計画は(1)圧電繊維について、PZTで100pm/V、PVDFで20pm/Vの圧電定数を有する、繊維径1mm以下の圧電繊維をどちらかの圧電材料で実現すること、(2)炭素繊維同士等同種の繊維同士の製織プロセス基本条件を決定することであった。(1)においてはダイコーティングによる結晶配向性PZT薄膜の形成に成功し、また繊維径0.2mmのステンレス繊維上に膜厚1μmのPZT薄膜を形成し、このPZT薄膜が強誘電特性を有することを実証した。強誘電特性から換算した圧電定数は30pm/V程度であったが、ステンレス繊維上にPt薄膜を形成することで目的とする圧電定数の実現が可能である。(2)においては金属繊維の交差による電氣的接点実現のために、横糸を変形しない程度の強度で打ち込む、あるいは通常の綿織物を作製するための横糸打ち込み強度によっても変形しない程度の硬さを有する金属繊維を用いることが必要という製織プロセスの	△
(2)-4 研究動向調査 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新の研究動向をMEMS2009(平成21年1月イタリア)、International Display Workshop等国内外の学会に参加し調査する。	MEMS2009(平成21年1月イタリア)、第25回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム等国内外の学会に参加するとともに、欧州の主たる研究機関であるLETI(フランス)、Fraunhofer-IZM(ドイツ)、IMEC-Holst(オランダ)を訪問して、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術およびフレキシブルシードデバイスに関する最新の研究動向を調査した。	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 42 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 1

項目/目標	成果	達成評価
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術		
(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセスの開発 密閉型大気圧プラズマ方式評価設備（平成20年度導入）を用い、プラズマ周波数10～200MHzの範囲における安定放電条件および成膜寄与種の効率的生成条件を明らかにする。また、並行して進める大気圧プラズマ解析シミュレーションと合わせ、それらの得られた知見を基に、噴出し型大気圧プラズマ成膜装置を設計する。	大気圧近傍のプラズマでは、高周波化、水素高濃度化に伴い放電ウインドウが狭くなることが判明した。本知見を基に放電ウインドウが広い13.56MHzを採用し、大気圧近傍でSi成膜可能な条件探索に取り組んだ。プラズマ生成時の電力高密度化を狙い、固体Siソースに対向する下部電極を擬似的に小型化する改良を実施し、その結果、700Torr(0.9気圧)での放電及びSi成膜が可能となった。噴出し型模擬実験では、成膜寄与種がガス流により移動できることを確認した。以上により、安定放電条件および成膜寄与種の効率的生成条件が明らかとなった。また、大気圧プラズマ解析シミュレーションを実施するとともに、噴出し型の1次試作電極として縦置き平行平板型を(1)-3の雰囲気制御ヘッド実機に盛り込んだ。	◎
(1)-2 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発		
(1)-2-1 ミストジェット機能材料塗布実験設備の設計・試作を完了する。この装置による塗布実験を通じて、パターンニング分解能として200μmを確認する。さらに、機能膜形成時に必要となる不純物混入量の評価を行う。	スキャン機構を有するミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・試作し、本設備において条件適正化によりパターン分解能200μmを達成した。また、ミスト吐出時の気流制御が、塗布時の膜凝集抑制に有効であることが判った。吐出ミストへの金属不純物混入低減を目的に、吐出ヘッド部品のSi化を実施した。従来のAl製からSi製に改良した超音波反射放物面及びノズルを用い、塗布膜試料の分析を行った結果、金属不純物が低減していることを確認した。	○
(1)-2-2 エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンなどのナノ構造を厚さ1μm以上、膜厚誤差10%以内で形成する。また、ナノ構造熱処理装置を導入して、ナノ構造の基板固定化の熱処理温度を低温化する手法とナノ構造の形状制御について検討する。	材料を酸化チタンから透明電極に定期用可能な酸化スズに変更し、ナノ構造を有する酸化スズ体薄膜を膜厚誤差15%で、130nm/minの速度で8分以内での1ミクロン以上の堆積に成功した。また酸化チタンナノ構造の基板固定熱処理について、これまで300℃であった温度をエキシマランプ利用熱処理で150℃へと低温化することに成功した。さらに酸化スズ構造体形成においてKOHを犠牲層とした新規なナノ構造制御の手法を見出した。	○
(1)-3 大型基板直接高速加工プロセスの開発 平成20年度から始めている局所環境制御技術のシミュレーション検討成果を基に、雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、局所環境制御された開放型装置を設計するための限界条件を探索する。	ガスカーテン機構を応用した雰囲気制御ヘッド構造を具体化するため、数値気流シミュレーションを進めた。必要条件は、清浄環境実現と安全運用の両側面から、ヘッド直下の流入空気≤1ppm、ヘッド外部の流出水素≤0.1%とし、諸々の検討と計算を行った結果、本条件を満たすガス流量値の目処が得られた。本知見を基に雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、2010年2月初旬に装置導入を完了した。	○
(1)-4 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術における最新の研究動向をMEMS2010(平成22年1月香港)、応用物理学会秋季講演大会等国内外の学会に参加し調査する。	MNC2009(平成21年11月札幌)、第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム等の学会に参加し、非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術における最新の研究動向の調査を行った。	○

表 43 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 2

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術		
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発		
(2)-1-1 ダイコーティング装置(平成20年度導入)及び新規に導入するダイコーティング前後処理装置により、連続的に走行させた繊維状基材の表面に対し、電子的機能膜および光学的機能膜としての有機薄膜(膜厚<1μm)、機械的機能膜としての圧電薄膜(膜厚>1μm)、電極薄膜、絶縁薄膜等の薄膜について各々連続的に形成するプロセスを実現する。	平成20年度に導入したダイコーティング装置に前後処理装置を新規導入するとともに、専用のダイスを設計・製作した。この装置により、連続搬送されたPET基材上に、ダイスギャップや供給圧等の条件を一定として、有機半導体(P3HT:トルエン溶液)、圧電体(PVDF:MEK溶液)、導電体(PEDOT:水溶液)、絶縁体(PMMA:トルエン溶液)について各々5~10m/min程度の線速で連続形成するプロセスを実現した。	○
(2)-1-2 異種溶液の塗布により、繊維状基材の表面に2層以上の多層膜を形成する基本プロセスを開発する。	多層化に適したスリット型のダイスを設計・製作し、溶媒のみの塗布にて塗膜厚の解析結果との整合性を確認して2層同時形成の基本プロセスを開発した。そして、PVDF塗膜/トルエンの積層塗布で、5m/min程度の速度で乱れの小さい塗膜が可能であることを確認した。	○
(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発		
(2)-2-1 パターン塗布装置によって繊維状基材表面に形成したAgパターンやCu塗布膜の高速焼成プロセスの要素技術を確立するとともに、繊維状基材パターン形成装置を導入して、繊維状基材曲面に10μm程度の薄膜パターンを連続形成する3次元リソグラフィ基本プロセスを開発するとともに、リールツーリール装置に統合するための検討を行う。	インクジェットによってパターン塗布した薄膜の高速焼成の手段として、エネルギーを集約したレーザー照射の活用を検討した。YAGレーザーを用いた場合には、膜が飛散するなどの問題が生じることが確認されたが、CO2レーザーを用いれば、Cu及びAgの金属膜を析出させることができることを確認した。レーザービーム速度8 m/minでAg膜抵抗率5.7 μΩcmを得ることができ、高速焼成プロセスの要素技術を確立することができた。また、繊維状基材上に3次元リソグラフィを行うため、石英マスク溝内に投影露光法で6-10μmパターンを形成したフォトマスクを製作するプロセスを開発した。石英ファイバー基材上に、スプレーパターン形成装置でレジストを塗布し、上記マスクを用いて露光・現像することにより、繊維状基材上に10μm以下のレジストパターンを形成することに成功し、基本プロセスを開発することができた。さらに、ステップ露光法によりこのプロセスをリールツーリールシステム上で実施できる装置の基本設計を行った。	○
(2)-2-2 繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確認するため、最高送り速度が20m/min以上のリールツーリールインプリント装置を開発するとともに、このシステムに組み込むための円筒型モールドを試作する。また、インプリント装置を導入するために清浄環境制御設備を増強する。	平板モールドによるスライド式熱インプリント機能を備えた、最高送り速度40m/minのリールツーリールインプリント装置の設計・製作を完了した。また、清浄環境制御設備内において圧縮空気供給能力の増強を行い、リールツーリールインプリント装置の導入を行い基本性能の確認を行った。さらに、精密機械加工とフレキシブルマスクを用いた光リソグラフィ技術を組み合わせることにより直径φ100mm、厚さ30mmの円筒モールドを試作した。	◎
(2)-2-3 中空繊維状基材の加工技術として、材料の流動パターン制御により基材内に作成する微小セル状構造のサイズとピッチを任意に調整可能とする技術を開発するとともに、この手法を各種材料流体に適用・評価するためのマイクロミキサーを製作する。	樹脂相・分散相の流量と混合部圧力をパラメータとする中空繊維状基材内スラグ流の流動パターン制御により、セル状構造サイズ・ピッチを調整する作成手法を開発し、気体及び液体内包セル構造の作成に成功した。複数形状・材質のマイクロミキサーを製作・評価し、混合部パラメータ最適化によるセル状構造均一性向上を確認した。	○

表 44 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 21 年度)その 3

(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発		
<p>(2)-3-1</p> <p>シート型デバイスを実現する異種繊維状基材の製織技術の開発に向けて、繊維状基材機械的特性評価装置を導入して、繊維状基材同士を交差させた場合の、接触圧力と、接点抵抗変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等、可動接点構造及び材料についての指針を得る。</p>	<p>繊維状基材機会的特性評価装置を導入して、繊維状基材1本ずつを交差させた場合の、接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等の繊維状基材の基本特性を明らかにした。続いて、繊維状基材にコーティングした導電性高分子被膜の接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性を評価し、基本特性を評価した。最後に、可動接点構造について、繊維状基材に形成したマイクロ構造について検討を行った。これらの評価結果を基に、可動接点構造及び材料についての指針を得た。</p>	○
<p>(2)-3-2</p> <p>直径0.5mm以下の機能膜が被覆された繊維状基材を用いて、縦糸、横糸それぞれ50本以上の平織製織を行って、自動織機（ウィービング装置）の基本仕様を決定する。</p>	<p>直径0.48μmのナイロン繊維に導電性高分子PEDOT:PSSと絶縁膜ポリレンを形成した機能性繊維を縦糸横糸として1cm間隔で挿入した330本の繊維を平織り製織した30cm角のフレキシブルタッチセンサを試作し、100-1000 mNと人の触る程度の力で動作可能であり、容量変化が力に比例していることを実証した。これらの結果と、汎用自動織機の調査を行うことにより、ソウコウや笹と機能性繊維との摩擦を低減して製織する機能など、ウィービング装置の基本仕様を決定した。</p>	○
<p>(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査</p> <p>繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新の研究動向をMEMS2010（平成22年1月香港）、EIPBN2009（平成21年5月フロリダ）、MNE2009（平成21年9月ベルギー）、応用物理学会秋季講演大会等国内外の学会に参加し調査する。</p>	<p>MEMS2010, MNE2009, 第2回Flexible & Stretchable Electronics国際会議（平成21年11月ベルギー）、第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム等国内外の学会に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新の研究動向の調査を実施した。</p>	○

iii. 平成 22 年度の研究成果見込み

表 45 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 1

項目/目標	成果(見込)	達成評価
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術		
(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセスの開発		
<p>雰囲気制御評価モデル機に噴出し型放電機能を付与し、本装置において膜質と成膜条件の相関を把握するとともに、密閉型装置でのレート向上検討と合せ、膜質向上に向けた課題抽出、及び膜質を向上する制御因子を明らかにする。</p> <p>最終目標に示される特性(電子移動度:1cm²/V・sec以上)を有する電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。</p>	<p>大気圧下で顕在化する放電の不着火や不安定性に対し、電力密度向上や不要放電抑制の対策を講じ、密閉型装置700TorrでのH₂/He混合プラズマ成膜マージンを拡大することができた。本方式によるSi膜の特性を評価し、電子移動度1cm²/V・sec以上を達成していることで電子的機能膜が形成できていることを示し、大気圧プラズマ成膜の基本プロセスを開発した。</p> <p>また、上記方式により歪ゲージ機能を検証し、機械的機能膜にも適用できることを示す予定である。</p> <p>さらに、平成22年度末までに、対向電極小径化等により化学輸送法の効率向上を図り、雰囲気制御評価モデル機に付与した噴き出し型方式での課題抽出と対策を示す予定である。</p>	達成見込み
(1)-2 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発		
(1)-2-1		
<p>ミストジェットヘッドのマルチ化による成膜技術の検討を行うことで、最終目標の膜厚均一性(±10%以下)、パターニング分解能(200μm以下)を達成する手法を決定する。</p>	<p>ミストジェットヘッドのノズル撥水処理により安定吐出を図り、パターニング分解能を達成する手法を構築した。また、大面積へ向けたヘッドマルチ化では、ノズル間のパターニング制御方法等を検討し、最終的な膜厚均一性が得られる手法を構築予定である。</p>	達成見込み
(1)-2-2		
<p>エレクトロスプレー等噴霧技術を利用して、酸化スズなどのナノ構造形成に取り組み、100nm以下の径のホールもしくはピラーの数を40個/μm²を目指す。エキシマランプ照射により300℃以下の低温での酸化物膜の導電性発現を目指す。</p>	<p>エレクトロスプレー法による酸化スズなどのマイクロナノ構造の構造制御を行い、100nm以下の径のピラーの数を40個/μm²が実現できた。また、エキシマランプ照射により300℃以下の低温焼成での酸化物膜の導電性発現を実証する予定である。</p>	達成見込み
(1)-3 大型基板直接高速加工プロセスの開発		
<p>大面積基板に対して相対移動させるスキヤニング技術の検討を行うことで、機能膜を大面積基板に均質かつ実用的な成膜速度で形成する装置仕様を明らかにする。</p> <p>雰囲気制御評価モデル機(平成21年度導入)を用いて局所環境制御技術を開発し、シミュレーション解析との比較検証を通して開放型装置の制約事項を明らかにする。さらに、噴出し型大気圧プラズマ技術やミストジェット塗布技術などと組み合わせる原理検証方法を明確にする。</p> <p>以上により、最終目標の成膜速度(現行真空装置以上)を達成する手法を決定する。</p>	<p>雰囲気制御評価モデル機において局所環境制御に必要なガス濃度分析手法を構築した。本手法による流体制御実験およびシミュレーション解析との比較検証を行い、開放型装置の制約事項として、反応ガス、排気、カーテンガスの流量関係を明らかにした。</p> <p>また、大面積基板に対してスキヤニング成膜できる装置仕様に関わる大気圧プラズマとミストジェット塗布との組合せ技術において、平成22年度末までに、塗布膜へのプラズマ処理による還元効果を検証し、原理検証方法を示す予定である。</p>	達成見込み
(1)-4 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向		
<p>非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術における最新研究動向をMEMS2011(平成23年1月メキシコ)、応用物理学会秋季講演大会等国内外の学会に参加し調査する。</p>	<p>非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術における最新研究動向を、平成22年度末までに、「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウムやMEMS2011(平成23年1月メキシコ)、応用物理学会秋季講演大会など国内外の学会に参加し調査する予定である。</p>	達成見込み

表 46 ③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」の研究成果(平成 22 年度)その 2

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術		
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発		
(2)-1-1 非真空堆積プロセスであるダイコーティング装置による繊維状基材上への薄膜形成において、高速化のための課題抽出・対策を実施することにより、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に10m/min以上の線速にて形成するプロセスを実現する。	前後処理の適正化をおこなうことで有機薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜をそれぞれ10m/minにて連続形成した。圧電薄膜については今後取り組み10m/minを実現する予定である。また高速化において顕在化する膜厚不安定性に対し、溶液供給系の不安定性や基材位置変動などの課題を抽出し、供給溶液の循環やガイドロール径変動の抑制などの対策について検討した。今後これらの対策を適用し膜厚安定化を実現する予定である。	達成見込み
(2)-1-2 さらに、発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜としての有機多層膜を、ダイコーティング装置で連続形成するプロセスを実現することにより、連続的高品位機能膜被覆基本プロセス開発を完了する。	二層一括塗布プロセスによる有機多層膜の形成・分布評価に着手し、同種溶媒の積層塗布において層の分離が可能であることが確認できた。今後二層一括塗布条件の探索を進め、その可否の要件を明らかにし、有機デバイスに適用可能な多層膜を連続形成するプロセスを実現する予定である。	達成見込み
(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発		
(2)-2-1 AgやCuなどの塗布導体膜を、繊維基材搬送に対応できる雰囲気制御した環境下で焼成するプロセスを開発するとともに、繊維状基材曲面上に10μm以下の薄膜パターンを高速連続形成する3次元リソグラフィプロセスを実現することにより、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元電極パターンを送り速度2m/min以上で形成するプロセスを構築する。	Cuインクの大気中と還元性雰囲気での減圧焼成をテストし、雰囲気の影響を評価した。今後塗布導体膜を、繊維基材搬送に対応できる雰囲気制御した環境下で焼成するプロセスを開発する。また、繊維状基材曲面上に10μm以下の薄膜パターンを高速連続形成する3次元リソグラフィプロセスを実現した。この技術と自動搬送露光機構を有する装置の組み合わせで、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元電極パターンを送り速度2m/min以上で形成できることを実証する。	達成見込み
(2)-2-2 繊維状基材上に3次元ナノ構造を形成するプロセスとして、製織用接点支持機能を有するガイド溝構造を繊維状基材上にインプリント形成する技術を開発するとともに、送り速度が5m/min以上の高速リールツーリールインプリント技術を確立する。	リールツーリールインプリントシステム(複合機)を完成させた。また、H22年度末までに、このシステムを用いて、製織用接点支持機能を有するガイド溝構造を繊維状基材上にインプリント形成する技術を開発するとともに、送り速度が5m/min以上達成できていることを実証し、高速リールツーリールインプリント基本技術を確立する予定である。	達成見込み
(2)-2-3 中空繊維状基材の3次元構造加工技術として、3相以上の材料の流動パターン制御による基材内微小セル状構造の多相化とピッチ250μm以下とを達成するプロセスを構築する。	多相マイクロミキサーを試作し、混合過程の計測と制御を行うとともに、多相界面モデルの検討と数値実験を実施した。平成22年度末までに、基材内微小セル状構造の多相化とピッチ250μm以下とを達成するプロセスを構築する予定である。	達成見込み
(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発		
(2)-3-1 前年度までの結果を基に、単一接触条件において、接触圧力1MPaのもとで、比摩耗量が1μm/N・m以下、導電性繊維間の抵抗値は1Ω以下(初期値)を実現できる可動接点材料、構造を提案する。	可動接点構造として、カンチレバー構造を提案し、その接触抵抗の測定、摩擦特性評価等を実施した。単一接触条件において、接触圧力1MPaのもとで、比摩耗量が1μm/N・m以下、導電性繊維間の抵抗値は1Ω以下(初期値)を実現できることを実証する予定である。	達成見込み
(2)-3-2 上記可動接点材料・構造を利用して異種繊維状基材を製織する、自動織機(ウィービング装置)試作機を実現することにより、シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスの開発を完了する。	既存の自動織機を用いて開発した異種繊維状基材を用いた大面積タッチセンサ(1m x 5m)を試作し、シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスを開発した。それらの結果をもとに、平成22年度末までに異種繊維状基材のライメント機構を備えた自動織機試作機を実現する予定である。	達成見込み
(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査		
非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術における最新研究動向をMEMS2011(平成23年1月カンクン)、APCOT(平成22年6月パース)、EUROSENSORS XXIV(平成22年9月リンツ)、応用物理学会秋季講演大会等国内外の学会に参加し調査する。	繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新研究動向について、DTIP(平成22年5月セビア)、APCOT(平成22年6月パース)に参加して調査を実施した。平成22年度末までに、「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウムやMEMS2011(平成23年1月カンクン)等国内外の学会に参加し調査を実施する予定である。	達成見込み

2.6 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

(1) 成果物

表 47 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」の成果物

区分 年度	特許出願			論文		学会 発表	セミナー・講演 会・展示 会	刊行物・ 雑誌掲 載等	マスメ ディア
	国内	外国	PCT	査読付	その他				
H20 年度	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	12 件	0 件	0 件
H21 年度	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	9 件	1 件	0 件
H22 年度	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	2 件	0 件	0 件

(2) 研究テーマの推移

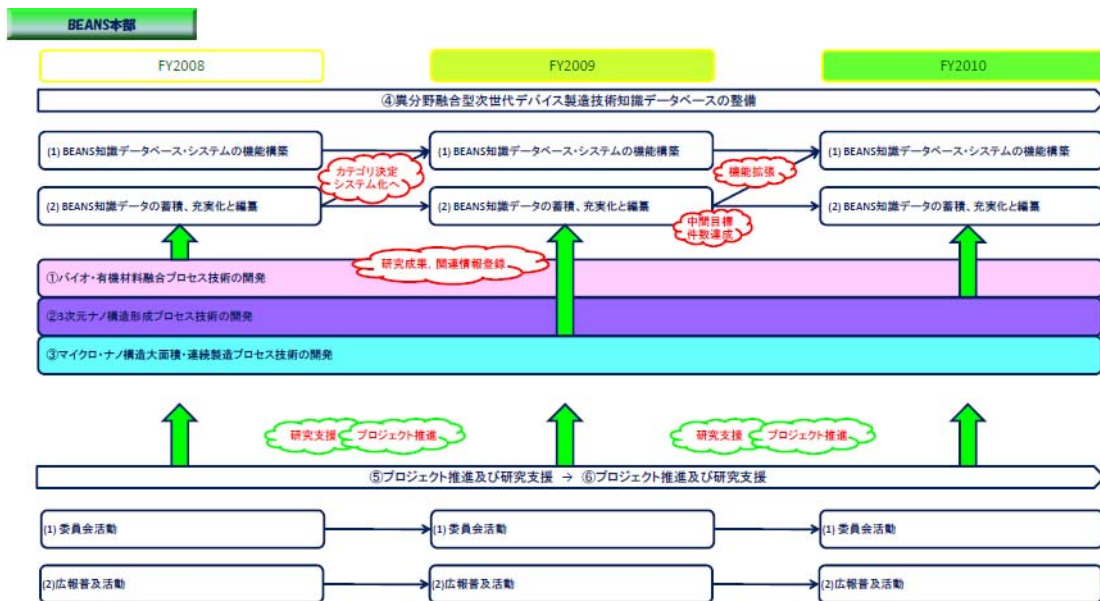


図 31 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」のの研究テーマの推移および年度間相関

(3) 研究成果内容のまとめ

i. 平成 20 年度の研究成果内容

表 48 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」の研究成果(平成 20 年度)

項目/目標	成果	達成評価
(1) BEANS知識データベース・システムの機能構築 異分野融合型次世代デバイス製造技術に関する知識データベースの概念設計ならびに詳細設計の一部を完了する。	異分野融合型次世代デバイス製造技術に関する知識の体系化、データベースの枠組み、知識データの入力方式及び表示方式の設計等に関する知識データベースの概念設計ならびに詳細設計の一部を実施し、知識データ収集用のシステムの構築と試験的な運用を実施した。	○
(2) BEANS知識データの蓄積、充実化と編集		
(2)-1 BEANS知識データの蓄積 本研究開発事業の各BEANS研究センターにおける研究開発の成果、及び国内外の学会等における発表論文や技術文献等から当該知識データベースに有用な知識データについて、知識データの収集、登録を実施する。	合計60件以上の目標を達成。	○
(2)-2 BEANS知識データの充実化 各WGの編纂方針、研究テーマに基づき、知識データの収集、登録を実施する。	知識DB編纂委員会にて決定した合計130件以上の知識データを登録した。	○
(2)-3 BEANS知識データの編集 知識データの詳細分類について知識データベース編纂委員会にて情報分類カテゴリの分類を決定する。	知識データのカテゴリ分類に対して知識DB編纂WGによる検討から知識データベース編纂委員会にて最終的に決定した。	○

ii. 平成 21 年度の研究成果内容

表 49 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」の研究成果(平成 21 年度)

項目/目標	成果	達成評価
(1) BEANS知識データベース・システムの機能構築 平成20年度に実施したデータベース・システムの概念設計ならびに一部完了した詳細設計に基づき、詳細設計を完了し、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システムを構築する。また、知識データベース・システムにおける知識データの入力及び表示方式、検索方法等に関する機能について検討し機能向上を図る。さらに、データベース・システムの拡充に対応できるように、データベース構築設備増強を行う。	BEANS知識データの多様なカテゴリ分類に対応するため、編集者が操作しやすく、データの誤操作の少ないカテゴリ追加・変更機能の設計、実装をおこなった。カテゴリ情報は、知識データの利用価値向上を図るため、複数分類項目の選択を可能にした。編集者の利便性向上のため、編集者の要望を踏まえた編集者支援機能、および、登録記事数の管理や編集意欲の向上のため、記事数の集計表示機能を設けた。さらに、データベース・システムのバックアップ、データ拡充に対応できるように、データベース構築設備増強をおこなった。	○
(2) BEANS知識データの蓄積、充実化と編集		
(2)-1 BEANS知識データの蓄積 本研究開発事業の各BEANSセンターにおける研究成果（研究データや科学技術的知見）、および関連する国内学会（電気学会センサシンポジウム（H21年10月東京）等）、国際会議（MNE2009、ベルギー等）への参加等により知識データを蓄積する。	BEANS知識データの蓄積では本研究開発事業の各BEANSセンターにおける研究成果（研究データや科学技術的知見）、および関連する国内外会議への参加等により知識データの蓄積を実施し、189件の知識データを登録した。	◎
(2)-2 BEANS知識データの充実化 上記知識データを補完するため、知識データベース編纂委員会の4つのワーキンググループにより、異分野融合分野で新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データをデータベースに蓄積し、充実化を図る。	知識データベース編纂委員会の4ワーキング・グループにより異分野融合分野における新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データを322件登録した。知識データとしては、知識データの蓄積、充実化を合わせて500件以上のデータ登録を完了し、中間目標を達成した。	◎
(2)-3 BEANS知識データの編集 知識データベース編纂委員会および4つのWGにより、BEANS知識データのカテゴリ分類の変更・追加、知識データの質的向上、BEANS知識データベース・システムの機能向上のための検討を行い、実現する。	BEANS知識データベース編纂委員会および4ワーキング・グループにより、BEANS知識データのカテゴリ分類の変更・追加の検討、知識データの質的向上、BEANS知識データベース・システムの機能向上のための検討を実施し、知識データベース・システムの機能向上を実現した。また、知識DB編纂委員会にて、登録された知識データの紹介を実施した。	○

iii. 平成 22 年度の研究成果見込み

表 50 ④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」の研究成果(平成 22 年度)

項目/目標	成果(見込)	達成評価
<p>(1) BEANS知識データベース・システムの機能構築</p> <p>平成21年度に構築された異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システムについて、知識データベース編集委員会で検討された機能やカテゴリ分類を知識データベース・システムに反映し、データベース・システムの機能性向上を実現する。</p>	<p>年4回開催の知識データベース編集委員会による機能、内容に関する意見をシステム機能向上に逐次反映していくことで目標達成となる見込み。</p>	<p>達成見込み</p>
<p>(2) BEANS知識データの蓄積、充実化と編集</p>		
<p>(2)-1 BEANS知識データの蓄積</p> <p>引き続き、本研究開発事業の各BEANSセンターにおける研究成果(研究データや科学技術的知見)、および関連する国内学会(第27回センサ・マイクロマシンと応用シンポジウム等)、国際会議(MicroTAS2010, オランダ)等への参加等により知識データを蓄積し、内容充実を図る。</p>	<p>研究開発事業の進捗成果が充実することで、知識データへの登録数も増加すると考えており、知識データ登録数の拡大が加速され可能となる見込み。</p>	<p>達成見込み</p>
<p>(2)-2 BEANS知識データの充実化</p> <p>引き続き、上記知識データを補完するため、4つのWGにより次世代デバイス、製造技術関連の知識データをデータベースに蓄積し、充実化を図る。</p>	<p>知識データの充実化として、4つのWGに知識データの蓄積を依頼することで達成可能となる見込み。</p>	<p>達成見込み</p>
<p>(2)-3 BEANS知識データの編集</p> <p>知識データの質的な向上に重点を置き、知識データベース編集委員会による検討を実施し、知識データベースの質的向上を実現する。</p>	<p>知識データベース編集委員会による議論により質的向上手法を検討し、内容を反映することにより達成可能となる見込み。</p>	<p>達成見込み</p>

IV. 実用化の見通しについて

1. 実用化の見通し

1.1 成果の実用化可能性

本プロジェクトは異分野融合型次世代デバイスを製造するための基盤技術を開発するプロジェクトではあるが、本プロジェクトに参画し、技術研究組合 BEANS 研究所に出向研究員を派遣している企業は補足資料（非公開）に示すように出口イメージを明確に持って参画している。企業により実用化予想時期は異なるが、早い企業ではプロジェクト終了時の 2012 年からの事業化を予想しており、遅い企業でも 2023 年の事業化を予想している。開発の各段階でのマイルストーンも明確になっており、成果の実用化の可能性は高いと考える。

代表的な実用化計画を図 32 に示す。本プロジェクトの中間評価までに基本要素研究を終了し、残り 2 年でプラットフォーム化を行う。実用化に近い項目に関しては一部実証研究も実施する予定である。プロジェクト終了後は実証研究を 2～3 年実施後、実用化研究および製品化の流れになっている。バイオ医療分野では厚生労働省の認可の関係上、プラットフォーム研究の後、橋渡し研究、前臨床研究/治験実験の流れとなる。

特に宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術の開発では、最終目標を前倒して実現し、プロジェクト内で基盤技術として研究開発を継続するよりも、企業内で早期に実用化に向けた研究開発段階へ移行した方が良いとの判断からプロジェクトからスピナウト第 1 号テーマとしてスピナウトさせた。また、デバイス化研究へ移行が可能となった粒子配列技術、中性粒子ビームエッチング技術、ナノマルチプローブ形成技術に関しては、21 年度の補正予算を導入して、実用化に向けて、デバイス化技術開発の加速を図っている。

国際標準化に関しても、萌芽技術であるにも関わらず、プロジェクト当初から標準化委員会を設置して、BEANS 技術に関する標準化の検討を行い、まずは用語の標準化を図るべく、ワーキンググループを設置して、IEC での標準化を目指した活動を行っている。

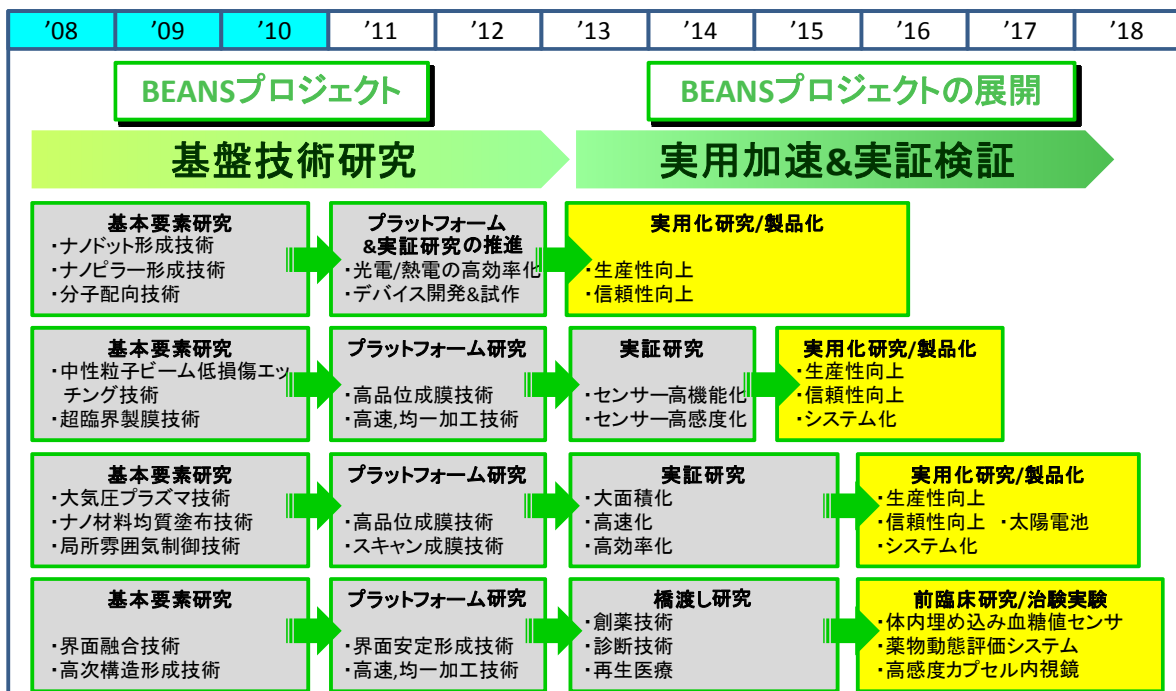


図 32 実用化計画

1.2 波及効果

BEANS 技術はそのテーマ名が示すように、異分野を融合する技術であり、ベースとなる MEMS 技術が従来ターゲットとしていた自動車分野、情報・通信分野だけでなく、環境・エネルギー分野、医療・福祉分野、安心・安全・快適分野へも適用可能な技術であり、波及効果が大きい。特に、バイオ高次構造形成プロセス技術はヘテロな細胞を3次的に任意に構築することを可能にする技術であり、再生医療への波及効果も大きいと考える。その他にも体内埋め込み型の高感度センサや大面積フレキシブルデバイス等が実現でき、社会的、経済的にも波及効果が大きい。「III.1.2.2 成果による市場の拡大あるいは市場の創造」の項目で詳しく述べたが、BEANS 技術は人・生活・地球を豊かにする技術であり、また、汎用性のある技術であるので、広い分野への波及効果を有する。

また、プロジェクトの成果普及に関しても、BEANS 知識データベースの構築・整備を図っており、専門家だけでなく一般の人にも広く成果普及が可能な枠組みを構築している。

さらに、知財展開に関しても、国内初の知財プロデューサの派遣を受け、戦略的な知財の取得を図るとともに、産学官が連携した国家プロジェクトの知財のあり方としては成果展開を初めから考慮し、技術研究組合 BEANS 研究所にサブライセンス権を付与する新しい知財の枠組みを構築し、広く世の中から注目を浴びている。

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

目次

V. 委託テーマの成果詳細	V-1
① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発	V-2
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	V-2
(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発	V-2
(1A)-1-1 脂質二重膜の安定形成の条件検討と評価実験装置の導入	V-2
(1A)-1-2 膜タンパク質の人工膜組み込みプロセスの開発	V-23
(1A)-1-3 バイオケミカルシグナルを電氣的に計測するデバイスの作製	V-42
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発	V-51
(1A)-2-1 概要	V-51
(1A)-2-2 実験方法	V-52
(1A)-2-3 実験結果と考察	V-59
(1A)-2-4 まとめ	V-67
(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発	V-68
(1A)-3-1 材料表面特異的接着ペプチド・タンパク質を用いたタンパク質の配向 固定プロセスの開発	V-68
(1A)-3-2 細胞や微生物など高次のバイオ材料を固定するための界面融合プロ セス	V-79
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	V-91
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発	V-91
(2A)-1-1 グルコース応答能を有する蛍光ゲルビーズ作製条件の検討	V-91
(2A)-1-2 ゲルカプセル化プロセスの開発	V-105
(2A)-1-3 生体に適応可能なハイドロゲルの形成プロセス検討と機能評価	V-110
(2A)-1-4 マイクロ液滴形成プロセスのモデリング・シミュレーション	V-122
(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発	V-132
(2A)-2-1 ガス透過性素材と細胞外マトリクスを組合わせた肝細胞の高効率極 性誘導培養プロセスの開発	V-132
(2A)-2-2 細胞ビーズによる組織構築法のためのコラーゲンゲルビーズ大量生 産プロセス技術の開発	V-151
(2A)-2-3 三次元立体構造観察ユニットを用いたヘテロスフェロイドの観察	V-159
(2A)-3 ナノ界面形成およびバイオ高次構造形成分野の最新研究動向調査	V-168
(2A)-3-1 Transducers 2009	V-168

V. 委託テーマの成果詳細

① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発

V-1 ①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術

(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発

(1A)-1-1 脂質二重膜の安定形成の条件検討と評価実験装置の導入

(1A)-1-1-1 概要

研究の背景として、今後迎える本格的な高齢社会における大きな問題の一つとして、医療費の増加があり、その抑制が求められている。この解決策として重要視されているのは、日常の健康管理による病気予防と、病気を早期発見して進行を防ぐことである。特に、近未来の健康医療の課題は、高齢化に伴う慢性的な健康障害に対して、患者の QOL を損ねることなく診断治療することと言える。そのために、超高感度で生体情報や生体物質をセンシングできるセンサーを有し、体表に貼り付けられる、または体内に埋め込むことができる健康状態の常時モニタリングシステムなどの開発が期待されている。現在、体内埋め込み型で組成成分情報を連続計測できるセンサーの研究開発が各方面で進んでいる。しかしながら、実用化されているデバイスは、電位を計測する電極や、MEMS 技術を使った温度モニターといった物理センサーに限られており、医療や健康の分野で期待される生体内成分をモニターする化学量センサーについては十分な性能を発揮するものがない。この原因として、体内組織の炎症反応によるセンサーの劣化や、センサー周囲への被包形成があげられる。これらは生体内成分を特に長期間連続計測する上での代表的な障害であり、組織反応を防ぐ、或いは、センサーにとって都合のよい組織反応を提示できるデバイス界面の形成プロセスの開発が急務である。

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

そこで、本研究開発項目では、これまで MEMS プロセスで扱うことが困難であった、バイオや合成有機材料をデバイス内で機能する素子として扱えるように加工し、利用する基盤プロセスを確立する。具体的には、バイオ界面長期安定形成プロセスであり、将来の埋め込みデバイスや超高感度分子計測デバイスの研究基盤を創出するために、脂質膜がデバイス内で長期安定して機能し、生体計測を続けられる界面の形成プロセス技術を開発する。

昨年度は、「4チャンネル同時に電氣的に独立して計測できる脂質二重膜を形成する方法を開発する」を実施項目とし、結果として以下を得た。

- ・ 脂質二重膜を形成できるマイクロ流路とマイクロチャンバーの形成プロセスを開発した。
- ・ 金による電極形成プロセスの開発に成功した。
- ・ 独立したマイクロチャンバーに電極を形成することにより、独立した電流計測が確認できた。

本報告書では、昨年度開発した脂質二重膜の形成法を更に安定して機能させるために、脂質二重膜関連実験装置を導入して、脂質の種類、濃度、溶液の流速、デバイスの材料などの検討の結果を報告する。

また、昨年度開発した電氣的に独立して計測できる脂質二重膜を形成する方法を利用し、実際の膜たんぱく質の電流計測を実施したため、その結果も合わせて報告する。

【実施項目】

平成20年度に開発したマイクロ流路を用いた脂質二重膜の形成法を安定して機能させるために、脂質二重膜関連実験装置を導入して、脂質の種類、濃度、溶液の流速、デバイスの材料などを検討する。

(1A)-1-1-2 脂質二重膜の安定形成法の検討

始めに、昨年度に開発した脂質二重膜の形成法について要約する。脂質二重膜の形成法は「接触法」を応用したものである。この「接触法」は、まず、有機溶媒中に脂質を溶かし、水滴を導入する。脂質は、親水基と疎水基からなるため、水と有機溶剤との界面には脂質の一重膜が形成される。こうした水滴を2つ用意し、双方をマイクロ流体デバイス内で接触させることで、脂質二重膜を再構成することに成功している。¹⁾ 昨年度は、この「接触法」を更に発展させ、マイクロ流路内にアレイ状で脂質二重膜の形成を実現した。

具体的な方法は、マイクロ流路と多数のマイクロチャンバーを持つデバイスに、マイクロシリンジおよびマイクロシリンジポンプを用いて、流体（1st バッファ、脂質、2nd バッファ）を連続的に流すことにより、マイクロチャンバーに脂質二重膜を形成する。²⁾

本年度は、昨年度開発した脂質二重膜形成方法を更に安定させるために、デバイスの材料検討や膜の形成条件である脂質の種類や濃度、溶液の流速について検討を行った。

■デバイス材料の検討

a. デバイス材料

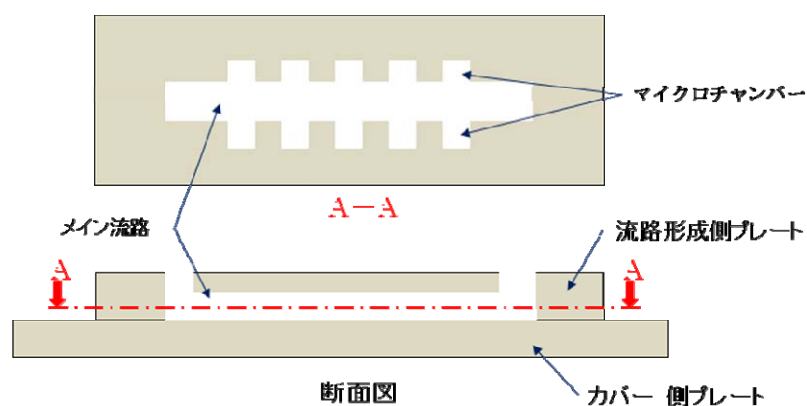
昨年度は、デバイスの材料として PDMS（ポリジメチルシロキサン:Polydimethylsiloxane）を使用した。この PDMS はシリコーンゴムの一種であり、モールドイング（型取）により、サブミクロン程度の微細構造が製作できる。無色透明で、自己接着性があり、細胞に対して悪影響を与えないなどの特長を持つことから、バイオ分野において広く用いられる材料である。

この PDMS に加え、今回、新たに硬質ガラス（パイレックスガラス:PYREX）を検討した。このパイレックスガラスは、ケイ酸（シリカ:SiO₂）を主成分に、少量のホウ酸（B₂O₃）を添加したガラスで、耐熱性、耐久性が高く、熱膨張率が低いことに特長があり、耐熱食器などに一般的に使用されている材料である。

b. デバイスの構造

デバイスは2枚のプレートで構成されており、1枚は流路形成側プレート、もう1枚はカバープレートであり、この2枚のプレート同士を張り合わせてデバイスを製作する。（図①-(1A)-1-1.1 デバイスの構造）

ここで、流路形成側プレートに PDMS 材料を使用したものを PDMS デバイスとし、ガラス材料を使用したものをガラスデバイスと呼ぶ。（表①-(1A)-1-1.1 各デバイスと材料の関係）



図①-(1A)-1-1.1 デバイスの構造

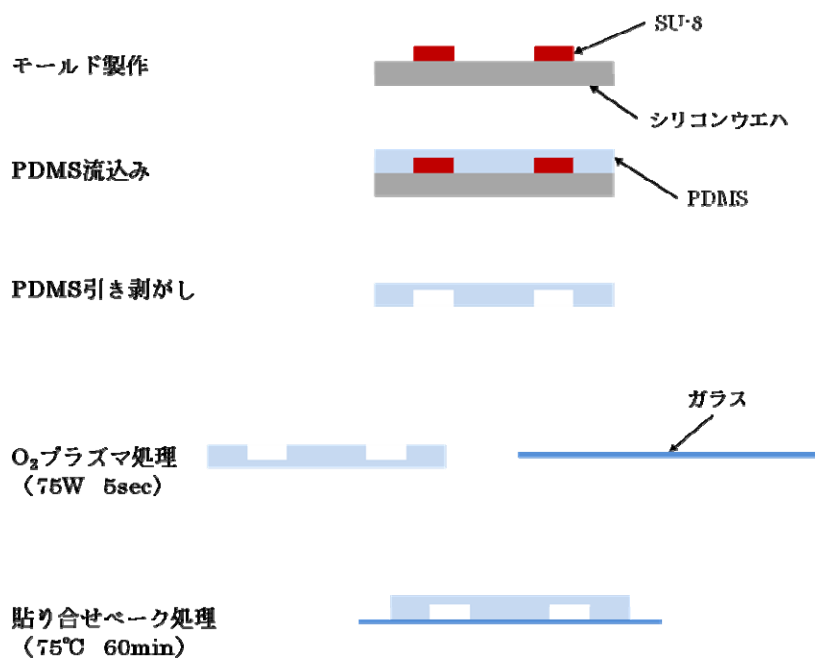
表①-(1A)-1-1.1 各デバイスと材料の関係

	流路形成側プレート	カバープレート
PDMSデバイス	PDMS	ガラス
ガラスデバイス	ガラス	ガラス

c. PDMS デバイスの製作

モールドイング（型取）により、流路形成側プレートを PDMS で製作した。モールド（型）は、SU-8（化薬マイクロケム株式会社）と呼ばれるエポキシ樹脂ベースのフォトレジストを用いて一般のフォトリソプロセスにより製作した。

この流路形成側プレートとカバープレートに O_2 プラズマ処理を行った後に張り合わせ、ベーク処理を行いデバイスを製作した。以下に PDMS デバイス製作工程と実際の PDMS デバイスの写真を示す。（図①-(1A)-1-1.2 PDMS デバイス製作工程、図①-(1A)-1-1.3 PDMS デバイス写真）



図①-(1A)-1-1.2 PDMS デバイス製作工程



図①-(1A)-1-1.3 PDMS デバイス写真

d. ガラスデバイスの開発

ガラスデバイスの製作は、今回、初めての試みである。構造としては PDMS デバイスと同じであるが、ガラスに流路を掘りこむため、ガラスエッチングプロセス（ガラスにエッチングすることで流路を形成するプロセス）の検討が新たに必要となった。

まずは、ガラスのエッチングプロセス検討について示す。

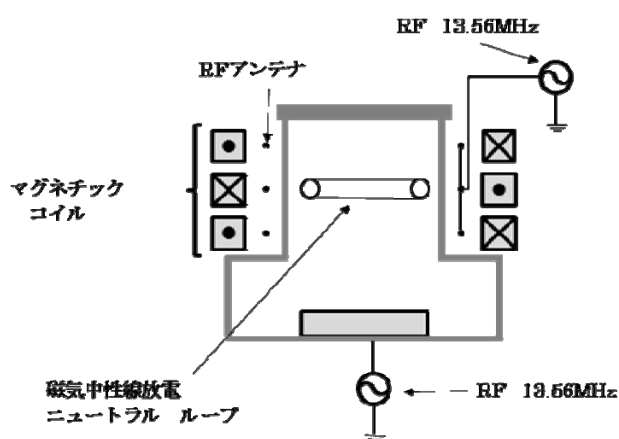
ア. ガラスエッチングプロセスの検討

昨年度導入した磁気中性線放電（NLD:Neutral Loop Discharge）プラズマ装置（図①-(1A)-1-1.4 エッチング装置外観写真）を使用して、ガラスエッチングを行った。

磁気中性線放電プラズマ装置は、真空中に磁場ゼロの点が連なって形成される線のところに電場を印加することによって生成されるプラズマを利用してエッチングする。（図①-(1A)-1-1.5 エッチング装置概略）このプラズマの特長として、電子が磁気中性線近傍で特殊な運動により印加された電磁エネルギーを効率良く吸収し、低圧で高密度プラズマの生成ができることである。この磁気中性線プラズマ装置を用いて、以下に示す流路形成仕様を満たすエッチングパラメータの検討を行った。



図①-(1A)-1-1.4 エッチング装置外観写真



図①-(1A)-1-1.5 エッチング装置概略

【エッチング試料】

- ・パイレックスガラス (50mm×70mm 厚み 0.7mm)

マスクは SU-8 レジスト (厚み 25 μ m) をフォトリソプロセスによりパターンニングして使用した。

【流路形成エッチング仕様】

- ・エッチング深さ 10 μ m 程度
- ・エッチングレート 0.4 μ m/min 以上
- ・テーパ角 80° 以上
- ・エッチング面が荒れないこと

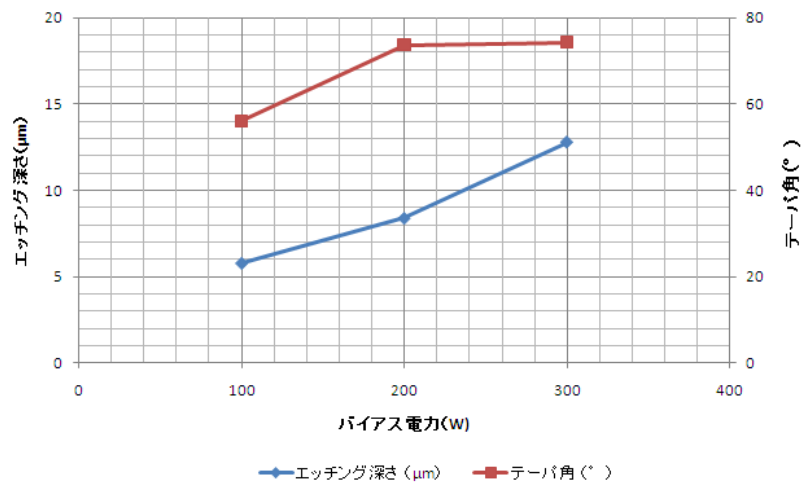
【エッチングパラメータの検討】

エッチング深さやエッチング表面粗さ等に寄与する主なパラメータとして、バイアス電圧とプロセスガス流量がある。今回は、この2つのパラメータを可変させ、エッチング特性の確認を行った。

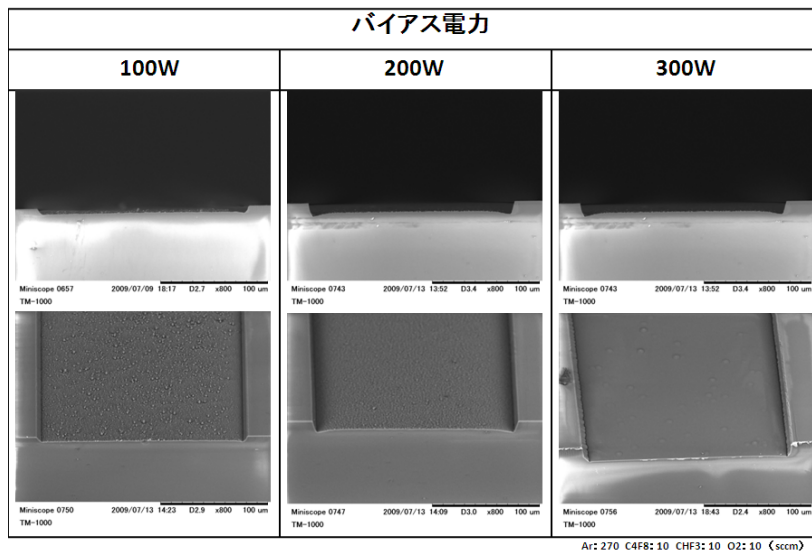
○バイアス電圧

バイアス電圧を増加させることにより、エッチング深さおよび、テーパ角の増加傾向が確認できた。(図①-(1A)-1-1.6 バイアス電圧可変 エッチング結果)

また、エッチング面の平滑性についてもバイアス電圧を増加させることにより、平滑な面となることを確認できた。(図①-(1A)-1-1.7 バイアス電圧可変 エッチング結果 (SEM 写真)) 本結果からバイアス電圧を一旦 300W に設定し、次にプロセスガス (C_4F_8) 流量を可変させ特性を確認した。



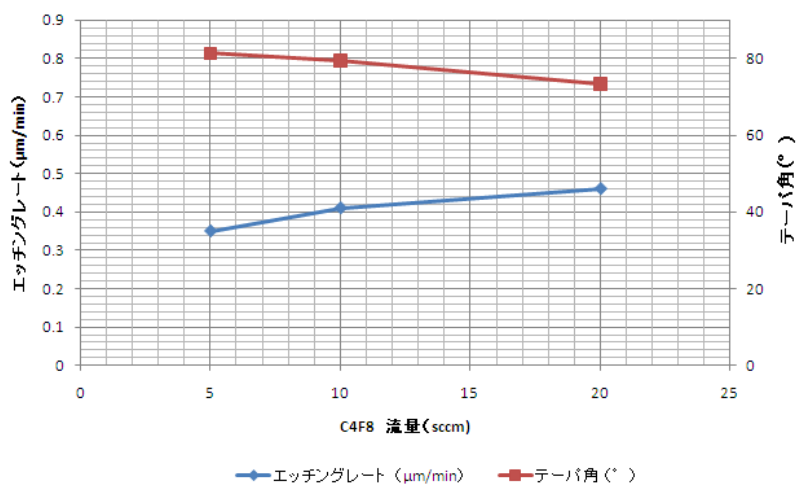
図①-(1A)-1-1.6 バイアス電圧可変 エッチング結果



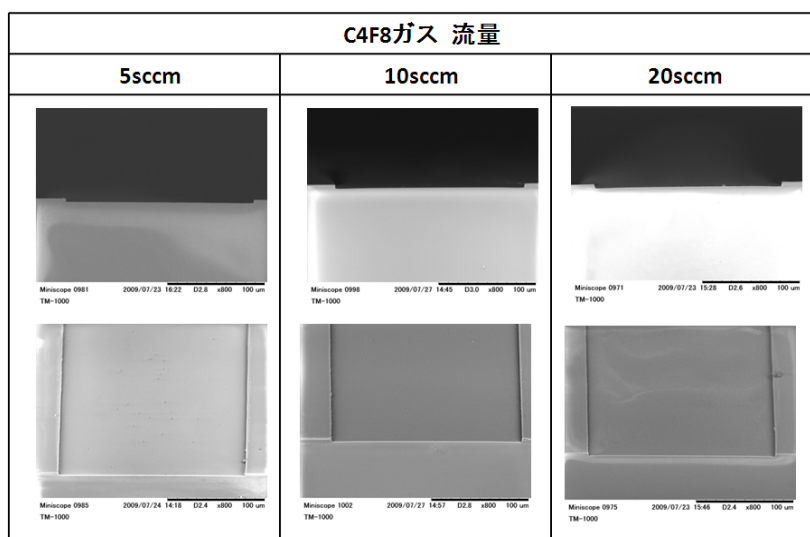
図①-(1A)-1-1.7 バイアス電圧可変 エッチング結果 (SEM 写真)

○プロセスガス流量

プロセスガス (C_4F_8) 流量を増加させるとエッチングレートは増加するが、テーパ角は減少することが確認された。(図①-(1A)-1-1.8 プロセスガス流量可変 エッチング結果) 一方、エッチング面の平滑性については、特に変化は見られなかった。(図①-(1A)-1-1.9 プロセスガス流量可変 エッチング結果 (SEM 写真))



図①-(1A)-1-1.8 プロセスガス流量可変 エッチング結果



図①-(1A)-1-1.9 プロセスガス流量可変 エッチング結果 (SEM 写真)

○パラメータ検討のまとめ

【各パラメータの特性】

- ・バイアス電圧増→エッチング深さ増およびテーパ角増
- ・プロセスガス (C₄F₈) 流量増→エッチングレート増およびテーパ角減

【エッチングパラメータの最適値】

- ・バイアス電圧：300W
- ・プロセスガス (C₄F₈) 流量：10sccm

イ. エッチングによる流路形成側プレートの製作

上述したエッチングパラメータ検討を基に、パラメータを決定し、流路形成側プレートを製作した。

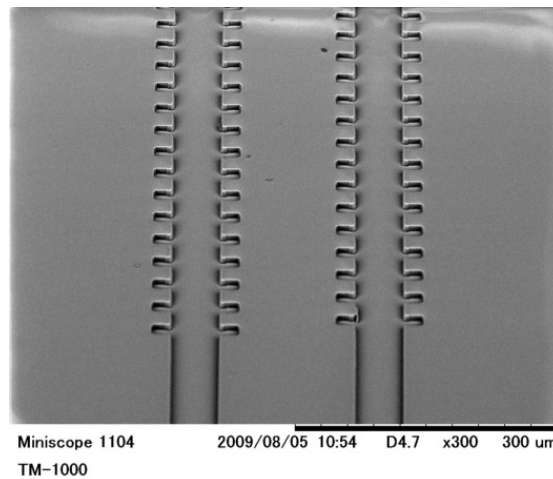
【エッチングパラメータ】

- ・ バイアス電圧
300W
- ・ プロセスガス流量
C₄F₈ ガス 10sccm
CHF₃ ガス 10sccm
Ar ガス 270sccm
O₂ ガス 10sccm

【エッチング結果】

表面の平滑性も良好な、微細なエッチング加工を実現できた。

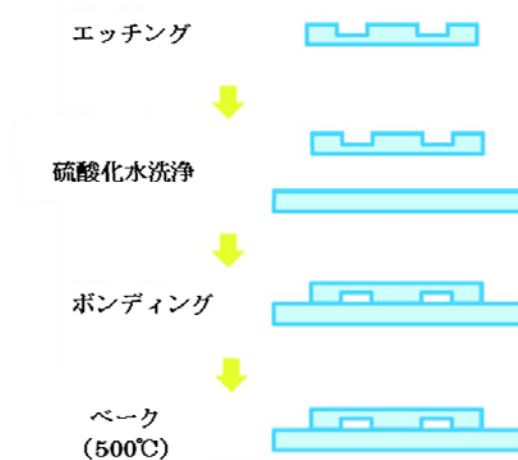
(図①-(1A)-1-1.10 流路エッチング結果 (SEM 写真))



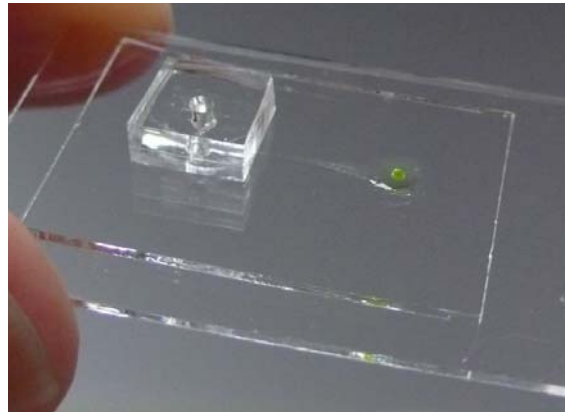
図①-(1A)-1-1.10 流路エッチング結果 (SEM 写真)

ウ. ガラスデバイスの製作

ガラスデバイスの製作工程と製作したガラスデバイス写真を示す。(図①-(1A)-1-1.11 ガラスデバイス製作工程、図①-(1A)-1-1.12 ガラスデバイス写真)



図①-(1A)-1-1.11 ガラスデバイス製作工程



図①-(1A)-1-1.12 ガラスデバイス写真

e. デバイス材料の検討結果

PDMS デバイスと今回新たに開発したガラスデバイスにおいて、脂質二重膜の安定形成を脂質二重膜の形成時間で比較した。

ア. 実験条件

(ア) PDMS デバイス

【使用流体】

- 1st バッファ : PBS + Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)
- 脂質 : 1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPhPC)
+ Hexadecane (脂質濃度 : 10mg/ml)

• 2nd バッファ : PBS

【流体流速】

- 1st バッファ : 1 μ l/min
- 脂質 : 0.8~1 μ l/min
- 2nd バッファ : 0.05~0.1 μ l/min

(イ) ガラスデバイス

【使用流体】

- 1st バッファ : PBS + Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)
- 脂質 : 1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPhPC)
+ Hexadecane (脂質濃度 : 10mg/ml)

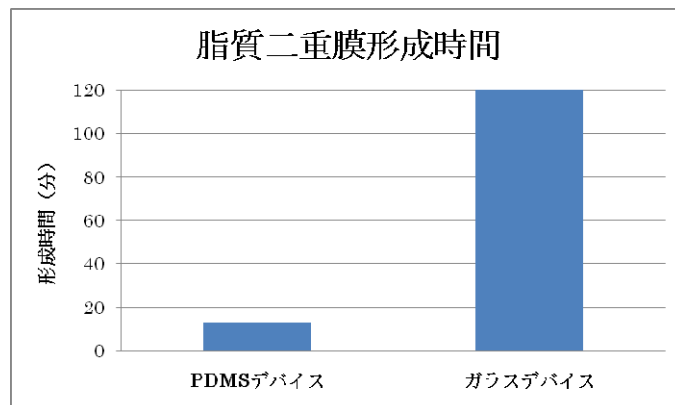
• 2nd バッファ : PBS

【流体流速】

- 1st バッファ : 0.7 μ l/min
- 脂質 : 0.3 μ l/min
- 2nd バッファ : 0.15 μ l/min

イ. 実験結果と考察

PDMS デバイスとガラスデバイスにおいて、脂質二重膜形成時間で比較をおこなった。結果を以下に示す。(図①-(1A)-1-1.14 脂質二重膜形成時間グラフ)



図①-(1A)-1-1.14 脂質二重膜形成時間グラフ

【結果】

PDMS デバイスにおける膜形成時間 10 分程度に対し、ガラスデバイスの膜形成時間は 120 分となった。デバイス材料を PDMS からガラスに変更することで、膜の形成時間に大幅な改善が見られた。

【考察】

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

■脂質種類の検討

次に、脂質について、現状の 1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (以下 DPhPC) に加え、新たに、L- α -phosphatidylcholine (以下 EggPC) を検討した。

a. 脂質種類の物性情報

DPhPC と EggPC の物性情報を以下に示す。

・ DPhPC

分子量 : 846.252

組成式 : $C_{48}H_{96}NO_8P$

・ EggPC

分子量 : 770.123

組成式：C₄₂H₈₂NO₈P

b. 実験条件

ア. 脂質として DPhPC を使用した場合

【使用デバイス】

ガラスデバイス

【使用流体】

- ・ 1stバッファ：PBS+Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)
- ・ 脂質：DPhPC+Hexadecane (脂質濃度：20mg/ml)
- ・ 2ndバッファ：PBS

【流体流速】

- ・ 1stバッファ：0.7μl/min
- ・ 脂質：0.3μl/min
- ・ 2ndバッファ：0.15μl/min

イ. 脂質として EggPC を使用した場合

【使用デバイス】

ガラスデバイス

【使用流体】

- ・ 1stバッファ：PBS+Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)
- ・ 脂質：EggPC+Hexadecane (脂質濃度：20mg/ml)
- ・ 2ndバッファ：PBS

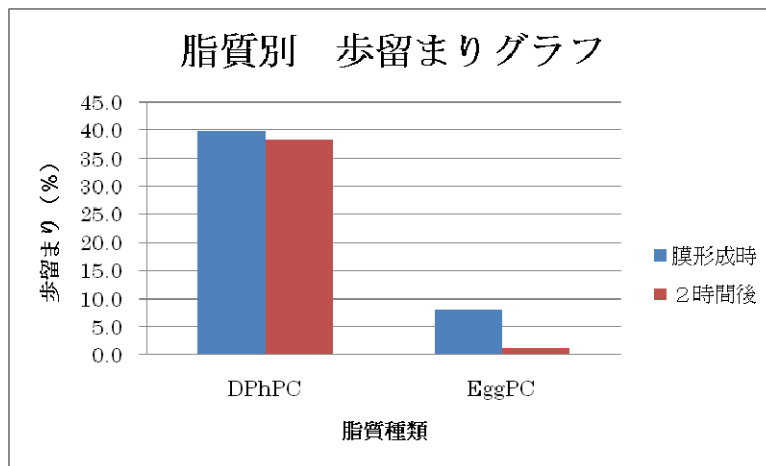
【流体流速】

- ・ 1stバッファ：0.7μl/min
- ・ 脂質：0.3ul/min
- ・ 2ndバッファ：0.15μl/min

c. 結果と考察

それぞれの脂質を使用した場合において、脂質二重膜形成率を示す歩留まり（デバイス内において、全体に対する脂質二重膜の成功比率）にて比較した。

尚、歩留まりの確認は、脂質二重膜形成直後と2時間経過後の2つのタイミングで実施した。（図①-(1A)-1-1.15 脂質別 歩留まりグラフ）



図①-(1A)-1-1.15 脂質別 歩留まりグラフ

【結果】

歩留まりについて、脂質 DPhPC の方が脂質 EggPC に比べて、膜形成時で約 6 倍、2 時間後で約 38 倍と大幅に上回っている。

次に、歩留まり維持率（膜形成時の歩留まりに対する、2 時間後の歩留まり）について、脂質 DPhPC は約 96% で、2 時間後においても膜の維持率が高い、それに対し、脂質 EggPC は約 14% となり膜の維持率が低い。従って、膜の維持率においても脂質 DPhPC の方が優位性がある結果となった。

【考察】

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

■脂質濃度の検討

次に脂質濃度変更が脂質二重膜形成に与える影響について調べた。ここで、使用した脂質は、脂質種類の検討結果で良好な結果が得られた DPhPC を使用した。

a. 実験条件

実験の条件を以下に示す。脂質の濃度は 5 水準に変化した。

【使用デバイス】

ガラスデバイス

【使用流体】

1st バッファ : PBS + Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)

脂質 : DPhPC + Hexadecane

2nd バッファ : PBS

【流体流速】

1st バッファ : 0.7 μ l/min

脂質 : 0.3 μ l/min

2nd バッファ : 0.15 μ l/min

【脂質 (DPhPC) 濃度】

2mg/ml

5mg/ml

10mg/ml

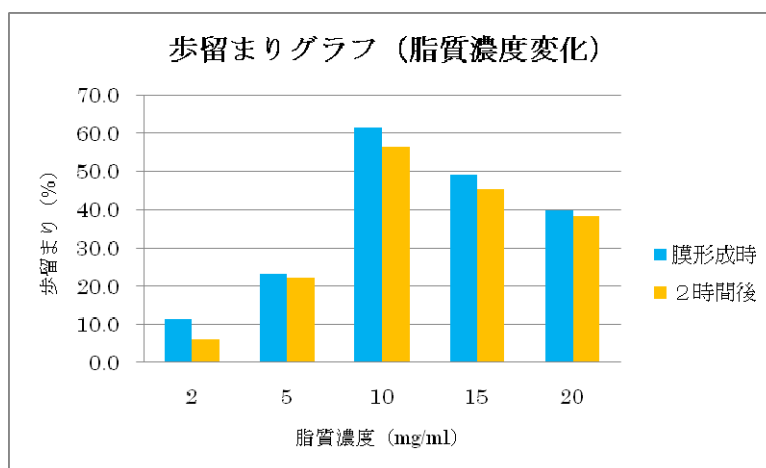
15mg/ml

20mg/ml

b. 結果と考察

それぞれの脂質を使用した場合において、脂質二重膜形成率を示す歩留まり（デバイス内において、全体に対する脂質二重膜の成功比率）にて比較した。

尚、歩留まりの確認は、脂質二重膜形成直後と2時間経過後の2つのタイミングで実施した。（図①-(1A)-1-1.16 脂質濃度別 歩留まりグラフ）



図①-(1A)-1-1.16 脂質濃度変化別 歩留まりグラフ

【結果】

歩留まりについては、脂質濃度 10mg/ml までは、脂質濃度の増加とともに歩留まりが増加している。特に、脂質濃度 10mg/ml で歩留まりが急増した。

歩留まりのピークについては、脂質濃度 10mg/ml に歩留まりのピークがあり、

以降、濃度を上げてても歩留まりは増加しないで、少しずつ減少した。

最適な脂質濃度は 10mg/ml であった。

【考察】

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

■脂質の流速検討

次に脂質の最適流速について調べた。経験上、PDMS デバイスにおいては、脂質の流速が速いと脂質がチャンバー内に入り込み、1st バッファを押し出してしまい、その結果、脂質二重膜の形成まで至らない場合が多く見られた。今回は、ガラスデバイスに変更しているため、脂質がチャンバー内に入り込まない流速の範囲を改めて確認することにした。

a. 実験条件

実験の条件を以下に示す。

【使用デバイス】

ガラスデバイス

【使用流体】

1st バッファ：PBS+Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)

脂質：DPhPC+Hexadecane 濃度 10mg/ml

2nd バッファ：PBS

【流体流速】

1st バッファ：0.7 μ l/min

2nd バッファ：0.15 μ l/min

ここで、脂質の流速を以下の 4 水準に変化させた。

【脂質流速】

0.15 μ l/min

0.3 μ l/min

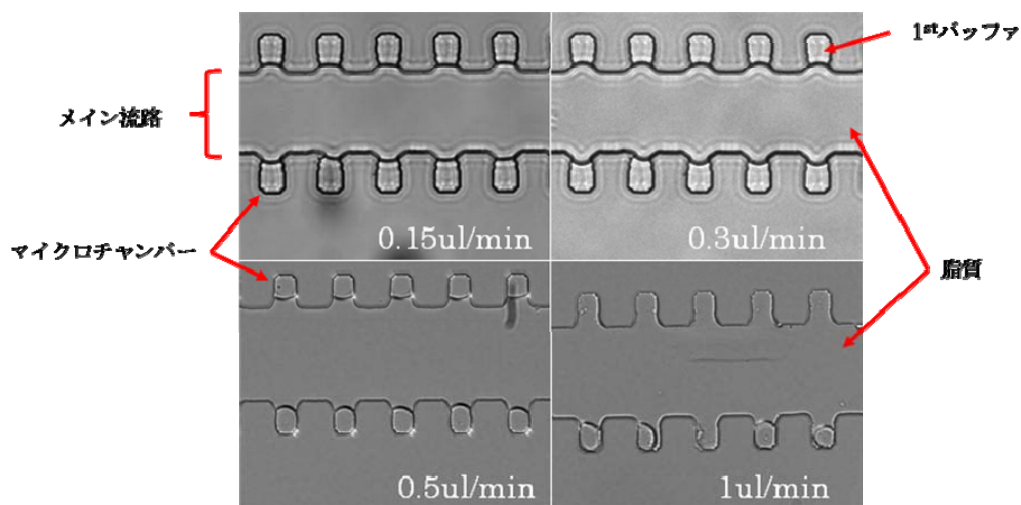
0.5 μ l/min

1.0 μ l/min

b. 結果と考察

各脂質流速の時の脂質流入状況写真を以下に示す。

(図①-(1A)-1-1.17 脂質流速変更結果)



図①-(1A)-1-1.17 脂質流速変更結果

【結果】

脂質流速が 1ul/min の時に、高い確立でチャンバー内に脂質が押し込まれ、1stバッファが流れてしまう事が確認された。また、0.5ul/min 以下では、脂質の押し込みは見られなかった。

結果より、脂質の流速は、0.5ul/min 以下が適切である。

【考察】

脂質の流速を増加していくと、チャンバー内に脂質が押し込まれる現象が確認できた。しかし、この現象は、流速だけでなく、チャンバー壁面の表面状態（親水性、疎水性）にも影響されると考えられるため、今後は表面状態の検討も必要になると考える。

(1A)-1-1-3 まとめ

実施計画項目と結果について、以下にまとめる。

【実施項目】

平成 20 年度に開発したマイクロ流路を用いた脂質二重膜の形成法を安定して機能させるために、脂質二重膜関連実験装置を導入して、脂質の種類、濃度、溶液の流速、デバイスの材料などを検討する。

【結果】

- ・デバイス材料について、ガラス材料が PDMS 材料の約 10 倍以上の脂質二重膜の形成時間を実現した。よってデバイスの材料はガラスが適している。
- ・脂質について、DPhPC が EggPC の約 6 倍以上（膜形成時）の歩留まりを実現

した。よって脂質は DPhPC の方が今回の用途には適している。

・脂質の濃度について、濃度 10mg/ml において歩留まりのピークを確認した。(使用脂質 DPhPC) よって濃度は 10mg/ml が適している。

・脂質の流速について、0.5 μ l/min 以下では、脂質の押し込みによる 1stバッファの流れ出しが見られなかった。よって流速は 0.5 μ l/min 以下が適切である。

(1A)-1-1-4 脂質二重膜を利用した膜たんぱく質の電流計測

昨年度に脂質二重膜を形成できるマイクロ流路とマイクロチャンバーの形成プロセスおよび電極形成のプロセスを開発し、実際にデバイスを製作して電流計測ができることを確認した。

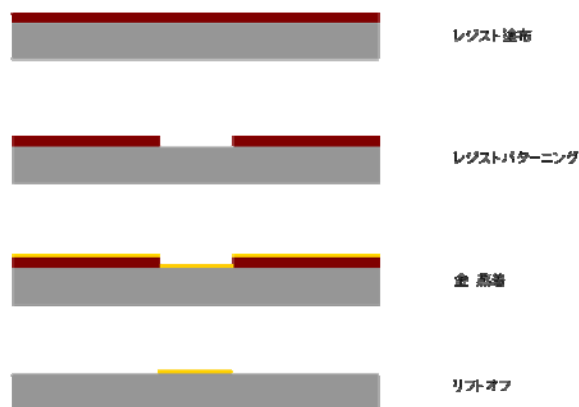
本年度は、それをうい実際の膜たんぱく質の電流計測を実施した。

■電極機能を持つ脂質二重膜デバイスの開発

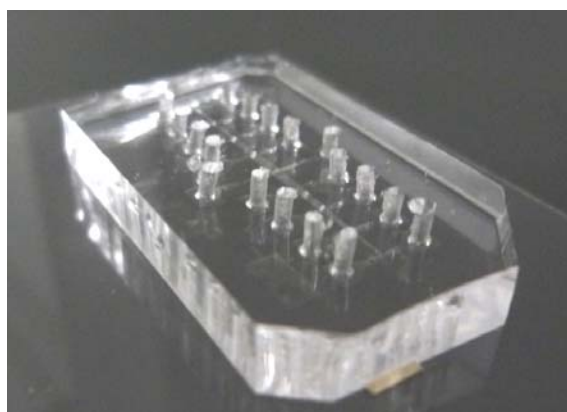
実際に製作したデバイスは、上述の PDMS デバイスの製作で紹介したデバイスを基本に、独立したチャンバーに電極（金属/金）を追加した。ここでは、具体的な電極の形成プロセスを紹介する。

a. 金による電極の形成プロセスと製作したデバイス

ガラス基板にリフトオフ手法により金電極を作製した。(図①-(1A)-1-1.18 金電極形成プロセス) その後、流路を形成した PDMS プレートとアライメント接合を行いデバイスを製作した。(図①-(1A)-1-1.19 金電極付き PDMS デバイス)



図①-(1A)-1-1.18 金電極形成プロセス



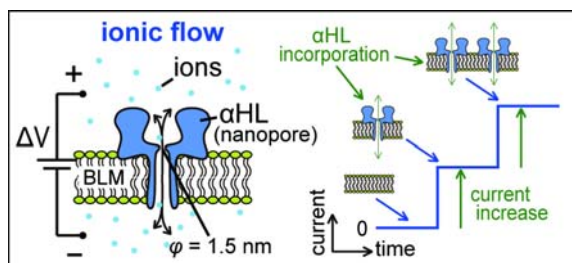
図①-(1A)-1-1.19 金電極付き PDMS デバイス

b. 膜たんぱく質の電流計測結果

金電極付きデバイスを用い、膜たんぱく質の電流計測を実施した。

ここで、使用した膜たんぱく質は α ヘモリシン (α -Hemolysin) である。この α ヘモリシンは、病原性黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) のほとんどの株が分泌する細胞外たんぱく質で、細胞膜表面で膜孔を形成する。

ここで、 α ヘモリシンが脂質二重膜に融合し、膜に孔を開けた場合の電流値は、開いた個数の増加に伴い、電流値がステップ的に増加する。(図①-(1A)-1-1.20 α ヘモリシン電流特性)



図①-(1A)-1-1.20 α ヘモリシン電流特性

ア. 実験条件

実験の条件を以下に示す。

【使用デバイス】

PDMS 電極付きデバイス

【使用流体】

1st バッファ :

PBS + α ヘモリシン (5ug/ml), Calcein (50uM), KCl (5mM), MOPS (0.1mM),
脂質 : DPhPC + Hexadecane 濃度 10mg/ml

2nd バッファ : PBS

【流体流速】

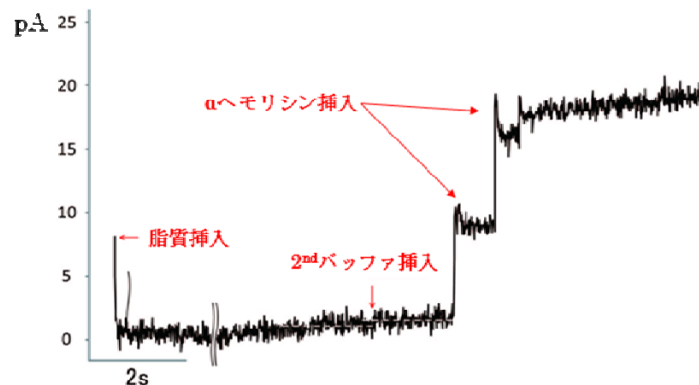
1st バッファ : 1 μ l/min

脂質 : 1 μ l/min

2nd バッファ : 0.03 μ l/min

イ. 結果と考察

以下に電流計測結果のグラフを示す。(図①-(1A)-1-1.21 α ヘモリシン挿入 電流計測結果)



図①-(1A)-1-1.21 α ヘモリシン挿入 電流計測結果

グラフから以下の事が確認できる。

- ・ 2nd バッファ流入により、数 pA の電流値上昇を確認できた。これはギガオームシールを示しており、これにより脂質二重膜が形成された事が確認できる。
- ・ 2nd バッファ挿入して数秒後に電流値がステップ状に 2 回程上昇していることが確認できた。これにより脂質二重膜の形成後に α ヘモリシンが融合した事が確認できる。

以上より、デバイス内で脂質二重膜を形成し、その膜に膜たんぱく質 (α ヘモリシン) を融合させた事を電氣的に計測することに成功した。

(1A)-1-1-5 脂質二重膜関連実験装置の導入

脂質二重膜の形成法の評価を目的に、脂質二重膜関連実験装置の導入を行った。必要となる装置および仕様を以下に示す。

■ 観察システム

脂質二重膜形成の観察および蛍光観察等を行う顕微鏡を導入した。

a. 主な仕様

ア. 光学性能

接眼レンズ : $\times 10$ 対物レンズ : $\times 10$ 、 $\times 20$ 、 $\times 40$

イ. 蛍光用光源および蛍光フィルター

青色励起バンドパスフィルターを有すること

ウ. 顕微鏡操作性

サンプルセット、電極セット、液体挿入チューブセットが容易に行える機構となっていること

b. メーカーおよび型式

メーカー：オリンパス株式会社

型式：IX71N-22FL/PH

c. システム外観



図①-(1A)-1-1.22 観察システム

■ 蛍光観察解析システム

脂質二重膜の形成および蛍光観察を長時間且つ任意の時間において画像取得できるカメラとカメラ制御用システム（ソフトウェア含む）を導入した。

a. 主な仕様

ア. 量子効率

70%以上（520nm 近辺）

イ. 冷却方式、冷却温度

空冷、水冷を有すること。

-30℃以下

ウ. AD コンバーター

16bit 以上

b. メーカーおよび型式

メーカー：浜松ホトニクス株式会社

型式：デジタル CCD カメラ C10600-10B

制御システム アクアコスモス U7501

c. システム外観



- ①カメラ
- ②カメラ制御用システム

図①-(1A)-1-1.23 蛍光観察観察システム

(1A)-1-2 膜タンパク質の人工膜組み込みプロセスの開発

(1A)-1-2-1 概要

ナノテクノロジーに代表される昨今の技術進歩は著しいものがある。今後、大きく需要が増加すると思われる健康・医療・環境分野等で次世代に使われるデバイスは従来の無機材料だけでなく、タンパク質や DNA などナノレベルで様々な機能を持つ有機材料を導入することで、より高機能に、また多機能になると考えられる。

既に一部のデバイスは生体関連物質を簡便、高感度、高い選択性で測定できるバイオセンサーとして開発され、これまでに多くの研究開発が行われている。実用化された一例として自己測定型血糖値センサーがあるが、酵素であるグルコースオキシダーゼと電気化学デバイスを組み合わせることで高感度化を実現しており、今後の高齢化により予想される糖尿病患者の増加に伴い、全世界で大規模な市場を形成すると考えられる。

一方で、現在タンパク質で最も注目を浴びているのが膜タンパク質である。膜タンパク質は脂質二重膜である細胞膜に埋め込まれる形で存在し、主に外部からの様々な情報を細胞内部に伝えるセンサーとして働くタンパク質群である。特筆すべきはその高機能性であり、膜タンパク質の中にはピコ(10^{-12})mol/l 程度のごく微量の物質を認識できるものさえある。また各物質を認識する多種の膜タンパク質が存在するため、膜タンパク質が埋め込まれている細胞膜は多機能性を獲得している。

これらのタンパク質をバイオセンサーとしてデバイスに組み込むことができれば、その高機能性および多機能性によりその用途は格段に広がると考えられる。しかし、現在の技術では、膜タンパク質の脂溶性の高さに付随する安定性の問題や生体膜をデバイスに組み込む困難さ等の問題から膜タンパク質が持つ機能を保持したままセンサーデバイス上で利用することが非常に困難である。また膜タンパク質等の生体機能分子の人工膜導入において、配向制御、選択的配置、高密度化は極めて難しい。

そこで本研究開発では、膜タンパク質の脂質二重膜への新規導入法の開発を行う。また、膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行う。具体的には、受容体タンパク質等の捕捉タンパク質をタンパク質工学により改変して作製し、リポソーム膜(脂質二重膜)に組み込む。血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) 受容体、腫瘍壊死因子 α (TNF α) 受容体、抗体などを膜に固定化し、VEGF、TNF α 、対応する抗原 (例えば、前立腺腫瘍マーカー) を検出する MEMS デバイスを作製

する。

【実施項目】

本年度の目標は、バイオケミカルシグナルを電気シグナルとして計測が可能なデバイスを作製するため、まず膜タンパク質等の調製技術を検討する。さらに、膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行うことである。

具体的には、疾患関連マーカーVEGF と結合する膜タンパク質 VEGFR をクローニングし、大腸菌によるタンパク質の大量発現系を構築し、発現、精製を行う。VEGFR は主に血管新生に関わるサイトカインである VEGF の受容体であり、細胞内にシグナルを流すことにより血管新生を制御する。VEGFR をデバイスに導入する膜タンパク質に選んだ理由として、①VEGFR のリガンドである VEGF が腫瘍マーカーであり、VEGF を検知するデバイス素子を作成することが有用である。②1 回膜貫通タンパク質であり、膜タンパク質の中で比較的脂溶性が低い。③VEGFR の VEGF 結合領域のみのタンパク質において精製方法が確立されている点があげられる。さらにタンパク質をリポソーム膜に組み込み、プロテオリポソームを作製し、表面プラズモン共鳴法により当該疾患関連マーカーとの結合を確認する。

(1A)-1-2-2 実験方法

a. VEGFR のクローニング

デバイスに導入する VEGFR1 および VEGFR2 のクローニングを行った。Human placenta cDNA(Clontech) を鋳型として VEGFR1 をプライマー (Forward:ATGGTCAGCTACTGGGACACCGGGGTC, Reverse:CTAGATGGGTGGGGTGGAGTACAGGACCAC)、VEGFR2 をプライマー (Forward:ATGCAGAGCAAGGTGCTGCTGGCCGTC, Reverse:TTAAACAGGAGGAGAGCTCAGTGTGGTCCCGAG)を用いて PCR を行った。PCR 産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製し、Zero Blunt[®] TOPO[®] PCR クローニングキット (invitrogen) を用いて pCR-Blunt II -TOPO ベクターに導入した。

b. VEGFR1 組み換えタンパク質の作製・設計

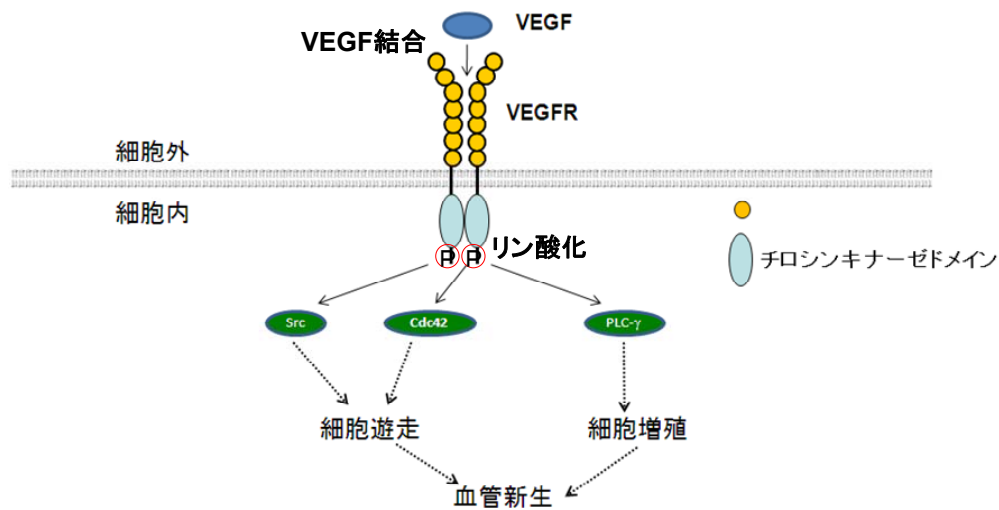
ア. 概要

VEGFR は大きく分けて二つの分子機能を有している。一つは VEGF などサイトカインとの結合、もう一つは結合の結果として起こるリン酸化(キナーゼ)の機能である。VEGF 結合領域は細胞膜の外側、キナーゼは内側に存在する(図①-(1A)-1-2.1)。

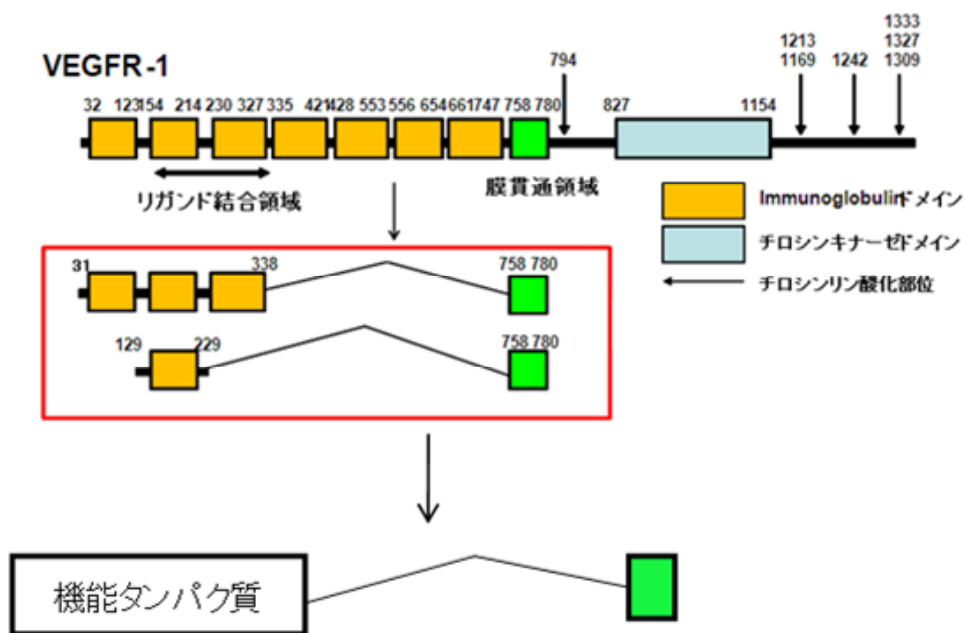
一般的に膜タンパク質は正常に機能を保持したまま発現、精製することが困難であることが知られている。また発現する領域が長くなればその発現精製はより困難になる。そこで今回は、まず VEGF 結合の機能に限定し、VEGF 結合領域と膜貫通領域を有したタンパク質を発現精製し、脂質二重膜に導入することとした。この方法のように膜に導入することが可能であれば、同じように膜貫通領域とタンパク質機能ドメインをつなげることで、本来細胞質で発現するような機能タンパク質も膜デバイスに組み込むことが可能になる(図①-(1A)-1-2.2)。

デバイスとして組み込む膜タンパク質として VEGF に対して VEGFR2 より親和性が高い VEGFR1 に7つあるイムノグロブリンドメインのN端から1番目-3番目のイムノグロブリンドメイン(31-338)および2番目のイムノグロブリンドメイン(129-229)と膜貫通領域予測プログラム SOSUI で膜貫通領域に予測された領域を融合させたタンパク質を設計した(図②-(1A)-1-2.2)。

VEGF 結合領域 VEGFR1(31-338) + 膜貫通領域 VEGFR1(758-780)(以下 VEGFR1I-TM)および VEGFR1(129-229) + 膜貫通領域 VEGFR1(758-780)(以下 VEGFR1s-TM)を HIS タグ融合タンパク質として発現させる pET16b ベクターに挿入した。



図①-(1A)-1-2.1 VEGFR の分子機能



図①-(1A)-1-2.2 実際に発現させた領域

イ. VEGFR1(31-338)および(129-229)のサブクローニング

VEGF と結合するイムノグロブリンドメインのサブクローニングを行った。
VEGFR1(31-338)についてプライマー

(forward:GCGAATTCCATATGGATCCTGAACTGAGTTTAAAAGGCAC,
reverse:GCAGGATCCTCAATGTTTCACAGTGATGAATGCTTTATCATATATATG) 、

VEGFR1(129-229)についてプライマー

(forward:GCGAATTCCATATGAGTGATACAGGTAGACCTTTCGTAG,
reverse:GCTGGATCCTCAGATTGTATTGGTTTGTTCGATGTGTGAG)を用いてPCR を
行った。PCR 産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精
製し、NdeI (New England Biolabs)および BamHI (New England Biolabs) を用いて制
限酵素処理を行った後、アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR
Clean-up System(Promega)を用いて精製を行った。

pET16b ベクター を NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England
Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アルカリフォスファターゼ処理を行い、
65°C、30 min 加熱をすることにより、酵素を失活させた。アガロースゲル電気泳
動を行い、DNA フラグメントを Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)
を用いて精製した。

それぞれの精製産物(PCR 産物、ベクター)を混合し、T4 リガーゼを反応させライゲーションを行った。

ウ. 膜貫通領域の導入

VEGFR1 配列が挿入されている pET16b ベクターに対して膜貫通領域予測プログラム SOSUI により膜貫通領域と同定された VEGFR1 配列 758-780 残基の配列を PCR により導入した。膜貫通領域に相当する配列は複数のプライマーを用いて PCR を行うことにより VEGFR1(31-338)および VEGFR1(129-229)の C 端を徐々に伸長させ、付加した。

VEGFR1(31-338)についてプライマー

(forward: GCGAATTCCATATGGATCCTGAACTGAGTTTAAAAGGCAC,
reverse1:GTAGCTGTTTGGTTATGTTAGCTCGACTAGTGAGATTGTACGTG,
reverse2:GACTAGTGAGATTGTACGTGGACACACCGACGCTGAGAGAAGACC,
reverse3:GACGCTGAGAGAAGACCGAGGATAATTGGGAGAAATAGACTCCTAGG
AGG)を用いて、VEGFR1(129-229)について

(forward:GCGAATTCCATATGAGTGATACAGGTAGACCTTTCGTAG,
reverse1':CGTAAGTAGTGACACTTGTACTCGACTAGTGAGATTGTACGTG,
reverse 2, reverse 3)を用いて PCR を行い、目的断片を増幅した。

PCR 産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製し、NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs) を用いて制限酵素処理を行った後、アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製を行った。

pET16b ベクター を NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アルカリフォスファターゼ処理を行い、65°C、30 min 加熱をすることにより、酵素を失活させた。アガロースゲル電気泳動を行い、DNA フラグメントを Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製した。

それぞれの精製産物(PCR 産物、ベクター)を混合し、T4 リガーゼを反応させライゲーションを行った。

c. HIS-VEGFR1s-TM の発現精製

ア. 概要

デバイスにタンパク質を導入するためには精製したタンパク質が必要である。そこで作製したタンパク質発現系を大腸菌によりタンパク質を発現させ、精製を行った。なお今回は、発現させる配列が短く精製がより容易と考えられる HIS タ

グ融合 VEGFR1s-TM (HIS-VEGFR1s-TM)に絞り検討を行った。

イ. HIS-VEGFR1s-TM の発現

形質転換を行った大腸菌 BL21(DE3)株を LB 培地で培養を行った。OD₆₀₀=0.5 の時に終濃度が 1 mM になるように Isopropyl-1-thio-β-D-galactopyranoside(IPTG)を添加し、25°C、3 h 培養を行った。その後、菌体を回収し破砕バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破砕(Power H, 30 sec on 30 sec off, 15 min)を行った。破砕後、遠心(14000 rpm, 4°C, 10 min)を行い上清画分と沈殿画分のそれぞれを分取し SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE)を行った。

ウ. HIS-VEGFR1s-TM の可溶化の検討

HIS-VEGFR1s-TM は膜貫通領域を持っているため脂溶性が高く可溶化させるのが困難であると考えられる。そこで、可溶化バッファーの検討を行った。具体的にはタンパク質を発現させた菌体を超音波破砕後、その沈殿画分を破砕バッファー(50mM Tris-HCl, 150mM NaCl, pH 7.5)で洗浄を 2 回行った。その後、沈殿画分にタンパク質を穏やかに可溶化させる界面活性剤 {n-ドデシル-β-D-マルトシド (DDM), n-オクチル-β-D-グリコシド(OG), CHAPS, Tween20, n-デシル-β-D-マルトシド(DM), Nonidet P-40, コール酸ナトリウム各 1%}を含む破砕バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破砕(Power H, 30 sec on 30 sec off, 15 min)を 2 回行うことで可溶化を行った。

エ. HIS-VEGFR1s-TM の可溶性画分の精製

HIS-VEGFR1s-TM はほとんど可溶化しなかったが、実際には微量に可溶化していると考えられる。そこで発現タンパク質のジスルフィド結合形成を容易にさせる大腸菌 RosettaGamiB(DE3)株を用いて HIS-VEGFR1s-TM を発現させ、その膜画分を可溶化、ニッケルカラムにより精製を行った。

OD₆₀₀=0.5 の時に終濃度が 1 mM になるように IPTG を添加し、25°C、3 h 培養を行った。菌体回収後、破砕バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破砕(Power H, 30 sec on 30 sec off, 15 min)を行った。遠心(14000 rpm, 10 min, 4°C)後、その上清に対して超遠心(100000 g, 4°C, 1 h)を行い、沈殿画分を膜画分として回収した。沈殿画分は可溶化バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 1% DM, pH 7.5)で可溶化後、遠心(14000 rpm, 4°C, 10 min)をして沈殿を除去した。上清画分についてニッケルカラムによる精製を行った。

オ. HIS-VEGFR1s-TM のリフォールディングの検討

HIS-VEGFR1s-TM はほとんど可溶化しないが沈殿画分(inclusion body)に取り込

まれている HIS-VEGFR1s-TM は多量に存在する。よって inclusion body を可溶化させ、リフォールディングすることを考えた。実際、VEGFR1(129-229)についてはリフォールディングにより精製されたという知見がある。

HIS-VEGFR1s-TM を発現させた菌体を破砕バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破砕(Power H, 30 sec on 30 sec off, 30 min)を行った。破砕後、遠心(14000 rpm, 4°C, 10 min)を行い上清画分と沈殿画分に分離し、その沈殿画分について破砕バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)で3回洗浄後、変性バッファー{50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6 M 尿素, 10 mM ジチオトレイトール(DTT), pH 8.0}を入れ、2時間ボルテックスを行い、可溶化を行った。その後、透析を行いリフォールディングを行った後、ゲル濾過を行った。

d. マルトース結合タンパク質(MBP)-VEGFR1s-TM の発現精製

ア. 概要

タンパク質はグルタチオン-S-セファロース(GST)や MBP 等の可溶性のタグを融合させて発現させると可溶化する場合がある。今回、発現させるタンパク質は膜タンパク質のため、大腸菌内で発現された後に大腸菌の内膜に組み込まれる必要がある。そのため、内膜を通過し、ペリプラズムに移動する MBP タグを目的タンパク質の N 端に融合させるベクターである pMAL ベクターに VEGFR1s-TM の配列を挿入し、発現精製を行った。その際、MBP と VEGFR1s-TM の間にリンカーとして HIS タグ+ランダム配列(MGHHHHHHHHHHSSGHIEGRHM)を挿入した。

イ. MBP-VEGFR1s-TM の発現系構築

VEGFR1s-TM の配列が挿入されている pET16b ベクター を NcoI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて DNA フラグメントの精製を行った。

pMAL-c5x, pMAL-p5g ベクター を NcoI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アルカリフォスファターゼ処理を行い、65°C、30 min 加熱を行うことで、酵素を失活させた。アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて DNA フラグメントの精製を行った。

それぞれの精製産物を混合し、T4 リガーゼを反応させライゲーションを行った。

ウ. MBP-VEGFR1s-TM の可溶化の検討

MBP-VEGFR1s-TM を発現させる pMAL-c5x ベクターおよび pMAL-p5g ベクター

により形質転換させた大腸菌 BL21(DE3)株を LB 培地で培養を行い、 $OD_{600}=0.5$ の時に終濃度 0.2 mM になるように IPTG を加え 20°C、4 h 培養を行った。破碎バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破碎(Power H, 30 sec on 30 sec off, 15 min)を行った。破碎後、遠心(14000 rpm, 4°C, 10 min)を行い上清画分と沈殿画分のそれぞれを分取し SDS-PAGE を行った。

エ. MBP-VEGFR1s-TM の発現精製

MBP-VEGFR1s-TM を発現させる pMAL-c5x ベクターにより形質転換させた大腸菌 RosettaGamiB(DE3)株を LB 培地で培養を行い、 $OD_{600}=0.5$ の時に終濃度が 0.2 mM になるように IPTG を添加し、20°C で一晚培養を行った。菌体回収後、破碎バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5)を加え、Bioraptor(コスモバイオ)で超音波破碎(Power H, 30 sec on 30 sec off, 15 min)を行った。遠心後(14000 rpm, 4°C, 10 min)、その上清に対して超遠心(100000 g, 4°C, 1h)を行い、沈殿画分を膜画分として回収した。沈殿画分を可溶化バッファー(50 mM Tris HCl, 150 mM NaCl, 1% DM, pH 7.5)で可溶化後、遠心(14000 rpm, 4°C, 10 min)をして沈殿を除去した。上清画分をアミロースレジンに通し、洗浄バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 0.1% DM, pH 7.5)で洗浄を行い、溶出バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 0.1% DM, 20 mM マルトース, pH 7.5)で溶出した。

オ. MBP タグ切断検討

pMAL-c5x ベクターで発現させたタンパク質は MBP を Factor Xa により切断することができる。Factor Xa 切断条件の検討を行った。MBP-VEGFR1s-TM をアミロースレジンにつけたまま Factor Xa で切断時の温度を 4°C および 25°C、3 h 切断を行った。

e. VEGFR プロテオリポソームの作製

ア. 概要

精製した MBP-VEGFR1s-TM について脂質二重膜に挿入する必要がある。今回、脂質二重膜としてリポソームを作製し、リポソームに MBP-VEGFR1s-TM を透析法により組み込むこととした。

イ. リポソームの作製

リポソームは E.coli polar extract (Avanti polar lipid)を用いて作製した。脂質を 3% OG に溶解させ 10 mM HEPES, 150 mM NaCl, pH 7.4 で一晚透析を行った。透析後、液体窒素を用いて 5 回凍結融解を行った。

ウ. プロテオリポソームの作製

リポソームおよび MBP-VEGFR1s-TM, 10% OG をそれぞれ混合し、室温で 15 min

放置した。その後、10 mM HEPES, 150 mM NaCl, pH 7.4, 4°Cで 24 h 透析を行った。溶液回収後、遠心を行い(14000 rpm, 4°C, 10 min)沈殿を除去し、その上清をプロテオリポソームとした。

f. VEGFR リガンドの作製

ア. 概要

リポソーム膜に挿入した MBP-VEGFR1-TM が機能するかはそのリガンドである VEGF および胎盤成長因子(PIGF) との相互作用により確認することができる。また精製の容易さやタンパク質安定性の問題から全長ではなく VEGFR1(129-229)と結合する VEGF(8-109)および PIGF(19-119)の領域について大腸菌発現系を構築し、発現精製を行った。

イ. VEGF のサブクローニング

VEGF(8-109)についてプライマー

(forward: GGG AATTCCATATGGGGCAGAATCATCACGAA, reverse:GGGAGGATCCTCAATCTTTCTTTGGTCTGCATTAC)を用いて PCR を行った。PCR 産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製し、NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs) を用いて制限酵素処理を行った後、アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製を行った。

pET16b ベクター を NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アルカリフォスファターゼ処理を行い、65°C、30 min 加熱をすることにより、酵素を失活させた。アガロースゲル電気泳動を行い、目的産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(promega)を用いて精製した。

それぞれの精製産物(PCR 産物、ベクター)を混合し、T4 リガーゼを反応させライゲーションを行った。

ウ. VEGF の発現精製

VEGF(8-109)は大腸菌株 BL21(DE3)株で発現させた。LB 培地で培養を行い、OD₆₀₀=0.5 の時に終濃度が 0.5 mM になるように IPTG を添加し 30°C一晩培養を行った。菌体回収後、菌体破碎を bioraptor(コスモバイオ)で超音波破碎(Power H, 30 sec on 30 sec off, 30 min)を行い、遠心後(14000 rpm, 4°C, 10 min)、その沈殿画分を洗浄バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 8.0)で洗浄を 5 回行った。次に沈殿画分を変性バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6 M 尿素, 10 mM DTT pH 8.0)で 4 時間ボルテックスを行い、可溶化を行った。その後、Ni sepharose high

performance resin(invitrogen)を用いて精製を行った。洗浄(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6 M 尿素, 50 mM イミダゾール, pH 8.0)を行った後、溶出(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6M 尿素, 500 mM イミダゾール, pH 8.0)を行った。

溶出溶液に対して終濃度が 10 mM になるように DTT を加え、1 時間放置後 20 mM Tris-HCl, 400 mM NaCl, 1 mM システイン, pH 8.4, 4°C, 24 h 透析を行うことでリフォールディングを行った。

その後、50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5 でゲル濾過を行い、目的分子量の画分をサンプルとした。

エ. PIGF のサブクローニング

PIGF のサブクローニングを行った。PIGF(19-119)についてプライマー(forward: GGG AATTC CATATGGAGGTGGAAGTGGTACCCTTC,reverse:GGGAGGATCCTCAC ATCTTCTCCCGCAGAGG)を用いて PCR を行った。PCR 産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製し、NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs) を用いて制限酵素処理を行った後、アガロースゲル電気泳動を行い、Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(Promega)を用いて精製を行った。

pET16b ベクター を NdeI(New England Biolabs)および BamHI(New England Biolabs)を用いて制限酵素処理を行った後、アルカリフォスファターゼ処理を行い、65°C、30 min 加熱をすることにより、酵素を失活させた。アガロースゲル電気泳動を行い、目的産物を Wizard[®]SV Gel and PCR Clean-up System(promega)を用いて精製した。

それぞれの精製産物(PCR 産物、ベクター)を混合し、T4 リガーゼを反応させライゲーションを行った。

オ. PIGF の発現精製

PIGF(19-119)は大腸菌 BL21(DE3)株で発現させた。LB 培地で培養を行い、OD₆₀₀=0.5 の時に終濃度が 0.5 mM になるように IPTG を添加し 30°C 一晩培養を行った。菌体回収後、菌体破碎を bioraptor(コスモバイオ)で超音波破碎(Power H, 30sec on 30sec off, 30min)を行い、遠心後(14000 rpm, 20°C, 10 min)、その沈殿画分を洗浄バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 8.0)で洗浄を 5 回行った。次に沈殿画分を変性バッファー(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6 M 尿素, 10 mM DTT pH 8.0)で 4 時間ボルテックスを行い、可溶化を行った。可溶化後の上清を Ni sepharose high performance resin(invitrogen)を用いて精製を行った。洗浄(50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, 6 M 尿素, 50 mM イミダゾール, pH 8.0)を行った後、溶出(50 mM Tris-HCl,

150 mM NaCl, 6 M 尿素, 500 mM イミダゾール, pH 8.0)を行った。

溶出溶液に対して終濃度が 10 mM になるように DTT を加え、1 時間放置後 20 mM Tris-HCl, 1 mM cystein pH 8.4 で透析を行うことでリフォールディングを行った。

その後、50 mM Tris-HCl, 150 mM NaCl, pH 7.5 でゲル濾過を行い、目的分子量の画分をサンプルとした。

g. 表面プラズモン共鳴法を利用した BIACORE による MBP-VEGFR-TM の活性評価

ア. 概要

作製したプロテオリポソームについて VEGF 結合活性の評価は BIACORE により行った。なお BIACORE 測定に用いたチップは L1 チップである。L1 チップはデキストランにアルキル鎖を付与してあり、リポソームを脂質二重膜として固定化することができる。

イ. リポソームの BIACORE L1 チップへの固定

プロテオリポソームおよびリポソームは流速 1 μ l/min で 1h 流すことで BIACORE L1 チップに固定化した。リポソーム固定化後 100 μ g/ml BSA を流速 1 μ l/min で 5 min 流した。

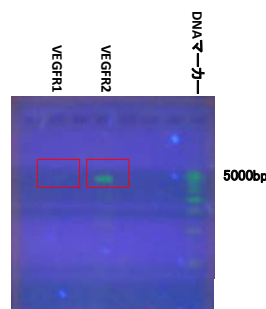
ウ. プロテオリポソームへの結合活性

BIACORE L1 チップに固定されたプロテオリポソームについて MBP 抗体、VEGF165 の結合活性をそれぞれ 10 mM HEPES, 150 mM NaCl, pH 7.4, 25 $^{\circ}$ C の溶媒条件で測定した。

(1A)-1-2-3 結果および考察

a. VEGFR のクローニング

PCR の結果、目的長断片(VEGFR1:4017bp, VEGFR2:4071bp)を得ることに成功した(図①-(1A)-1-2.3)。その後、目的長断片が pCR-Blunt II -TOPO ベクターに導入されていることを PCR で確認した。



図①-(1A)-1-2.3 VEGFR のクローニング

VEGFRは血管内皮細胞など血管新生が盛んな部位に多く発現していると言われて
いる。今回、胎盤の cDNA を用いたが、この部位は血管新生などが盛んにおこ
なわれている部位であり、VEGFR の発現が多いと予想される。その部位の cDNA
を鋳型として用いた結果、VEGFR1 および VEGFR2 をクローニングすることに成
功することができたと考えられる。

b. VEGFR1 組み換えタンパク質の作製・設計

VEGFR1 のサブクローニングにおける PCR の結果、VEGFR1(31-338)および
VEGFR1(129-229)の目的断片を得ることに成功した。pET16b ベクターにライゲー
ション後、シーケンスを行い目的配列であることを確認した。

VEGFR1(31-338)および VEGFR1(129-229)の配列が挿入された pET16b ベクター
に対してそれぞれの C 端に膜貫通領域 VEGFR1(758-780)を PCR により挿入した。
その結果、膜貫通領域を付与した配列 VEGFR1s-TM および VEGFR1I-TM を pET16b
ベクターに挿入することに成功した。その後シーケンスを行い、目的配列が
pET16b に挿入されていることを確認した。

c. HIS-VEGFR1s-TM の発現精製

タンパク質発現条件の重要な factor である IPTG 濃度、発現温度について検討を
行ったが、そのほとんどにおいて発現タンパク質は沈殿画分に存在することが分
かった(図①-(1A)-1-2.4)。また 20°C で発現させると 30°C で発現させるよりも発現
量が多いことが判明した。

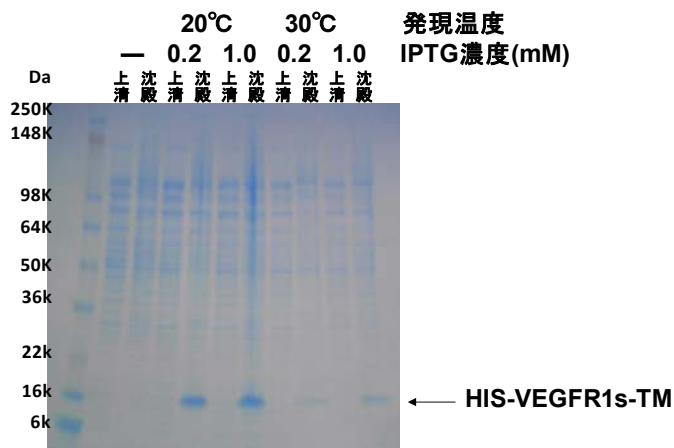
界面活性剤による可溶化を検討したが、可溶化しないことがわかった(図①
-(1A)-1-2.5)。よって今回の不溶性画分にある目的タンパク質はそのほとんどが
inclusion body であることが分かった。

上清にわずかに溶けていると思われる HIS-VEGFR1s-TM はニッケルカラム精製
後、SDS-PAGE の結果、非常に微量に存在するが、最終精製サンプルには不純物も
多く含まれていることが分かった(図①-(1A)-1-2.6)。よってこの方法では精製され
た HIS-VEGFR1-TM を得るのは困難である。

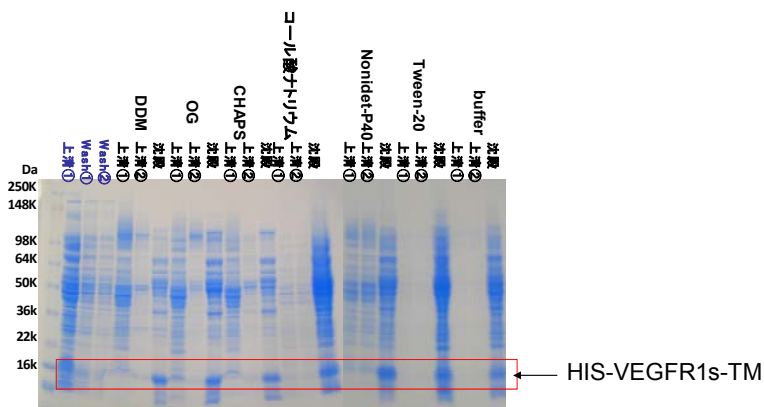
膜タンパク質の発現精製において困難なのは膜タンパク質の可溶化である。
HIS-VEGFR1s-TM はその多くが inclusion body に取り込まれていることが分かっ
た。Inclusion body からリフォールディングを行うため検討を重ねたが、ゲル濾過
チャートにおいて高分子量の多量体を形成しており、リフォールディングには成
功しなかった。

膜タンパク質のリフォールディングは一般に非常に困難とされている。膜貫通
領域がベータバレル型の膜タンパク質においては成功例があるが、今回のような α

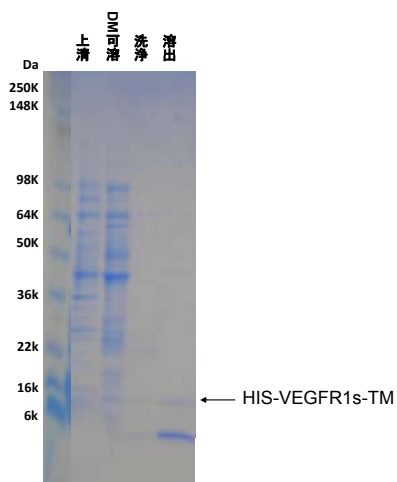
ヘリックス型の膜タンパク質においては未だに成功例がない。なぜリフォールディングが困難なのかについては、膜貫通ヘリックスである脂溶性の高い α ヘリックスがそれを阻害していると考えられる。界面活性剤の配合や塩濃度等を詳細に検討することでリフォールディングできる可能性がある。



図①-(1A)-1-2.4 HIS-VEGFR1s-TM の発現可溶化検討



図①-(1A)-1-2.5 HIS-VEGFR1s-TM の可溶化の検討

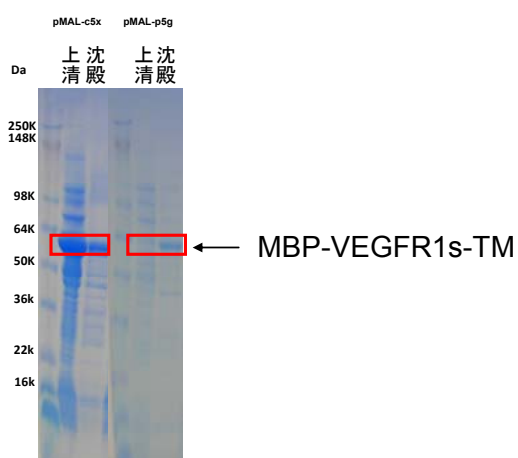


図①-(1A)-1-2.6 HIS-VEGFR1s-TM の精製

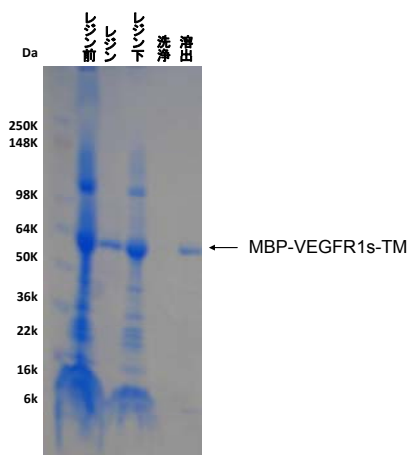
d. MBP-VEGFR-TM の発現精製

PCR を行うことで目的断片が pMAL ベクターに挿入されていることを確認した後、大腸菌 BL21(DE3)株でタンパク質を発現させ SDS-PAGE を行った結果、pMAL-c5x ベクターで発現させた大腸菌では上清画分に目的タンパク質があるの
に比べ、pMAL-p5x ベクターで発現させた大腸菌では沈殿画分に目的タンパク質
があることが分かった (図①-(1A)-1-2.7)。

大腸菌 RosettaTagamiB(DE3)株に MBP-VEGFR1s-TM を発現させる pMAL-c5x ベク
ターを導入し、発現精製を行った結果、ほぼ不純物のない MBP-VEGFR1s-TM が精
製できた(図①-(1A)-1-2.8)。



図①-(1A)-1-2.7 MBP-VEGFR1s-TM による可溶化検討



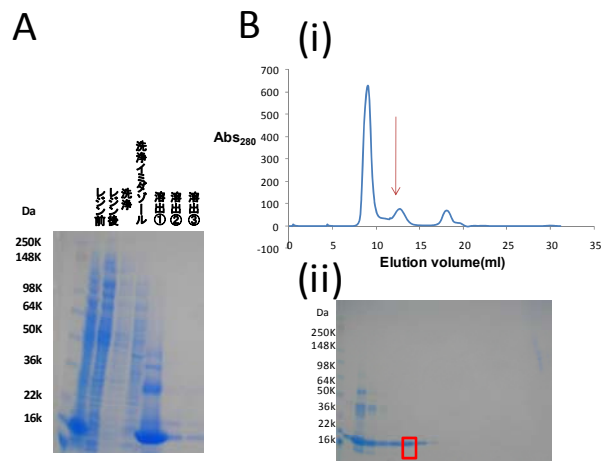
図①-(1A)-1-2.8 MBP-VEGFR1s-TM の精製

今回、MBPを融合させることにより VEGFR1s-TM を可溶化することができた。また大腸菌の膜画分から VEGFR1s-TM が回収できたことから MBP-VEGFR1s-TM は大腸菌の内膜に埋め込まれていたものと考えられる。VEGFR1sにはジスルフィド結合が存在するため、ペリプラズムと細胞質どちらに N 端が存在するかは構造を正しく取らせるために非常に重要である。ペリプラズムに元来存在する MBP が N 端にあることから MBP-VEGFR1 はペリプラズム領域にあるものと考えられる。しかしながら細胞質側にある可能性も考えられるため、大腸菌 BL21(DE3)株で発現させたほうが発現量が多いものの、細胞質でタンパク質を発現させてもジスルフィド結合が形成されやすい大腸菌 RosettaGamiB(DE3)株で発現し、精製することにした。また同じ pMAL ベクターでもペリプラズム分泌型の pMAL-p5g はほとんどが不溶性画分に発現される一方、細胞質発現型の pMAL-c5x は可溶性画分に発現することも興味深い。これは大腸菌内膜への組み込まれやすさが反映されていると考えられる。

Factor Xa における MBP-VEGFR1s-TM の切断の結果、アミロースレジンに VEGFR1s-TM が吸着することが分かった。MBP が切断されたことにより、タンパク質の性質が変化し、アミロースレジンに非特異的に吸着してしまったと考えられる。

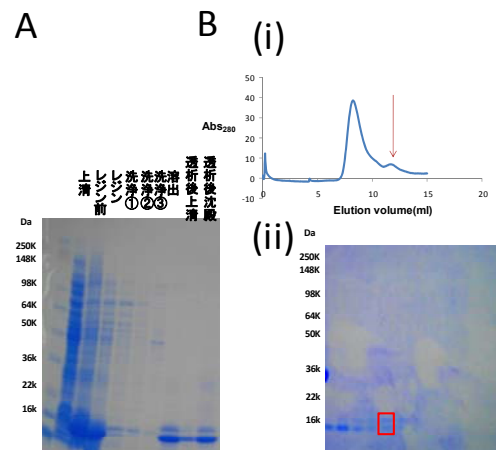
e. VEGFR リガンドの作製

VEGFR1のリガンドである VEGF(8-109)および PIGF(19-119)において発現精製を行った。菌体破碎後、不溶性画分に含まれている inclusion body を尿素により可溶化し、ニッケルカラムによる精製を行った後、透析を行い、尿素の除去を行った。その際、PIGF(19-119)については大半のタンパク質が透析の際、沈殿した。その沈殿を除去し、ゲル濾過を行うと VEGF(8-109)および PIGF(19-119)においてゲル濾過チャート上のダイマーの分子量の画分にピークが現れたためその画分をサンプルとして回収した(図①-(1A)-1-2.9, 図①-(1A)-1-2.10)。



図①-(1A)-1-2.9 VEGF(8-109)の精製

A: VEGF(8-109)の精製における SDS-PAGE B:(i) VEGF(8-109)のゲル濾過チャート (ii)ゲル濾過の各画分における SDS-PAGE



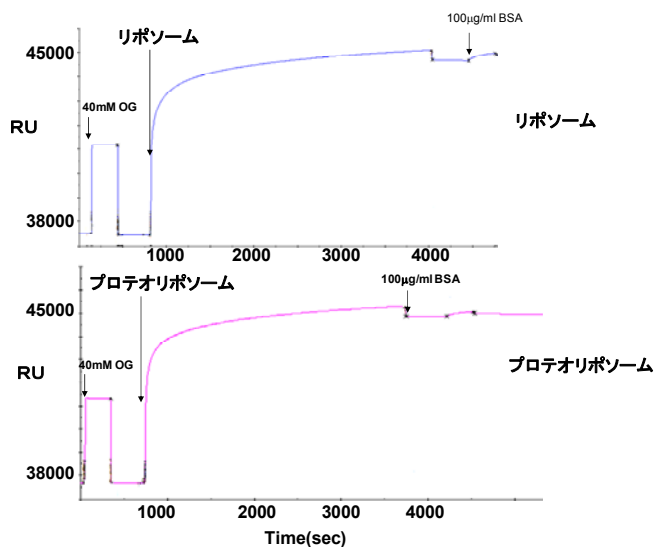
図①-(1A)-1-2.10 PlGF(19-119)の精製

A: PlGF(19-119)の精製における SDS-PAGE B:(i) PlGF(19-119)のゲル濾過チャート (ii)ゲル濾過の各画分における SDS-PAGE

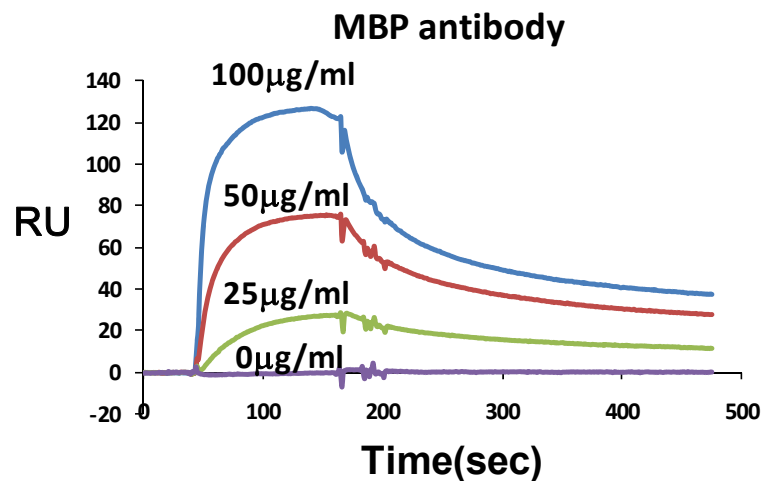
f. BIACORE による MBP-VEGFR-TM の活性の検討

調製したリポソームおよびプロテオリポソームを BIACORE L1 チップに固定化を行った。その結果、それぞれ約 7000 RU 固定化することができた(図①-(1A)-1-2.11)。この固定化量は L1 チップの表面がリポソームによる脂質二重膜に覆われるのに十分な固定化量である。次に MBP 抗体とプロテオリポソームの相互作用を BIACORE により検出を行った(図①-(1A)-1-2.12)。その結果、予備的な結果

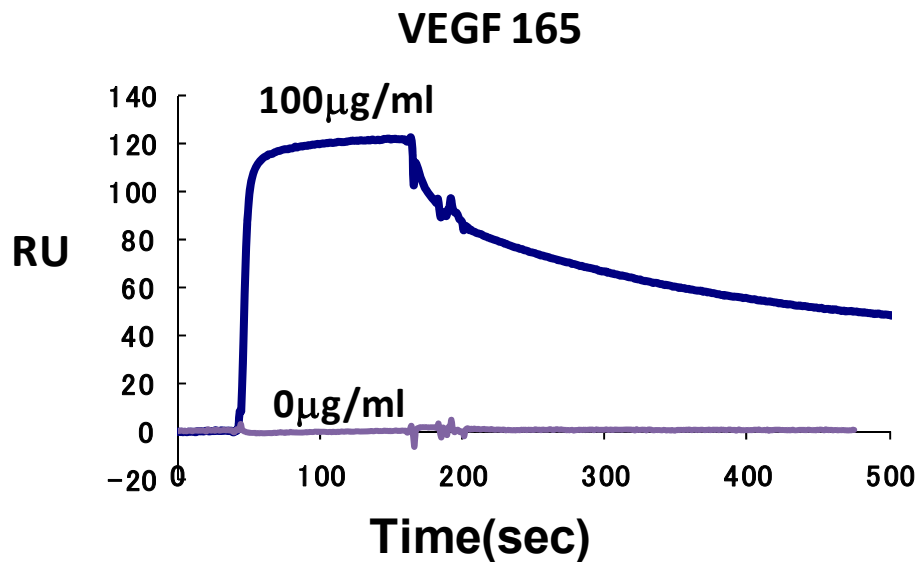
ではあるが濃度依存的な相互作用が確認できた。このことから MBP-VEGFR1s-TM は実際にリポソームに組み込まれていることが確認できた。また VEGF165 についても測定を行い、同じく予備的な結果ではあるが相互作用するという結果を得ることができた(図①-(1A)-1-2.13)。



図①-(1A)-1-2.11 リポソームおよびプロテオリポソームの BIACORE L1 チップへの固定化



図①-(1A)-1-2.12 MBP 抗体とプロテオリポソームの相互作用



図①-(1A)-1-2.13 VEGF165 とプロテオリポソームの相互作用

(1A)-1-2-4 まとめ

実施項目と結果について、以下にまとめる。

【実施項目】

本年度の目標は、バイオケミカルシグナルを電気シグナルとして計測が可能なデバイスを作製するため、まず膜タンパク質等の調製技術を検討する。さらに、膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行うことである。

具体的には、疾患関連マーカーと結合する 1 種類の受容体タンパク質（膜タンパク質）をクローニングし、大腸菌を用いたタンパク質の大量発現系を構築する。またこのタンパク質を大量作製し、精製する。さらにこれをリポソーム膜に組み込みプロテオリポソームを作製し、表面プラズモン共鳴法により当該疾患関連マーカーとの結合を確認する。

【結果】

疾患関連マーカーである血管内皮細胞増殖因子 VEGF と結合する受容体タンパク質である血管内皮細胞増殖因子受容体 VEGFR をクローニングし、VEGF 結合領

域である VEGFR1(129-229)および膜貫通領域(758-780)を融合させたタンパク質の大量発現系を構築した。このタンパク質を MBP 融合タンパク質として大腸菌で大量発現させ、精製した。さらにこの膜タンパク質をリポソーム膜に挿入することによってプロテオリポソームを作製した。そのリガンドである VEGF(8-109)および PlGF(19-119)について大量発現系を構築し、発現、精製を行った。MBP 抗体および VEGF165 について表面プラズモン共鳴法によりその結合を調べ、予備的な結果ではあるがその結合を確認した。

(1A)-1-3 バイオケミカルシグナルを電氣的に計測するデバイスの作製

(1A)-1-3-1 概要

環境中には、植物の香りのように効果のある匂い物質や、近年の住宅内の塗装や喫煙習慣による人体に悪影響を与える匂い物質など、様々な揮発性物質が含まれる。人体に悪影響を及ぼす匂い物質については低濃度で効果を示すものや、瞬時に効果が表れるものなど様々であり、これら匂い物質の詳細な情報が必要とされる。従来の化学センサには、水晶振動体や金属酸化物半導体を利用したセンサが開発・使用されているが、感度や選択性が低いことや、検出時間がかかること、そして高価であることなどの問題点がある。現在、高感度かつ高選択的に匂い物質を瞬時に感知できる安価なセンサの開発が期待されている。最近では、感度と選択性に関して生体による匂い認識能力が注目されており、その利用に向けた研究が盛んに行われている。

昆虫は外界に存在する環境因子を高感度に識別する能力を持つ。この能力は、昆虫に特徴的な匂い受容メカニズムに因るものである。匂い識別に関わる昆虫の嗅覚受容体は、これまでにキイロショウジョウバエ (*Drosophila melanogaster*)、カイコガ (*Bombyx mori*) など 6 種類の昆虫種から単離されている。それらのうち、約 100 種類の嗅覚受容体については、異生物種発現系を利用して機能解析が進められている。例えば、キイロショウジョウバエでは 24 種類、ハマダラカでは 50 種類の嗅覚受容体について食べ物や汗の匂い成分を含む 100 種類以上の化学物質に対する応答特性が決定されており、それぞれの受容体は様々な化学物質に対し異なる強度で応答し、匂い成分を識別していることが示されている。

また、昆虫の嗅覚受容系では、哺乳類とは異なる高感度匂い受容メカニズムを発達させてきた。哺乳類の嗅覚受容体は G タンパク質と共役することにより匂い受容シグナルを細胞内へと伝え、イオンチャネルを活性化する。一方で、昆虫の嗅覚受容体は、Or83b ファミリータンパク質と呼ばれる膜タンパク質とともにイオンチャネル一体型の受容体 (イオンチャネル型受容体) を形成している。そのため、匂い分子が嗅覚受容体に結合すると、細胞内シグナル伝達機構を介さずにイオン流入が誘導され、応答が増幅される。

このイオン流入を検出する方法として用いられてきたのが、アフリカツメガエル卵母細胞による電気生理学手法 (2 電極膜電位固定法) である。卵母細胞は、1980 年代からチャネルや受容体の機能解析の手法として利用されてきており、昆虫の嗅覚受容体の機能測定も可能であることが報告されている。即ち、昆虫の嗅覚受容体と Or83b ファミリータンパク質、及びアフリカツメガエル卵母細胞を利用す

ることにより、バイオケミカルシグナルとして様々な匂い成分の応答を容易に電気シグナルに変換し、検出することが可能である。

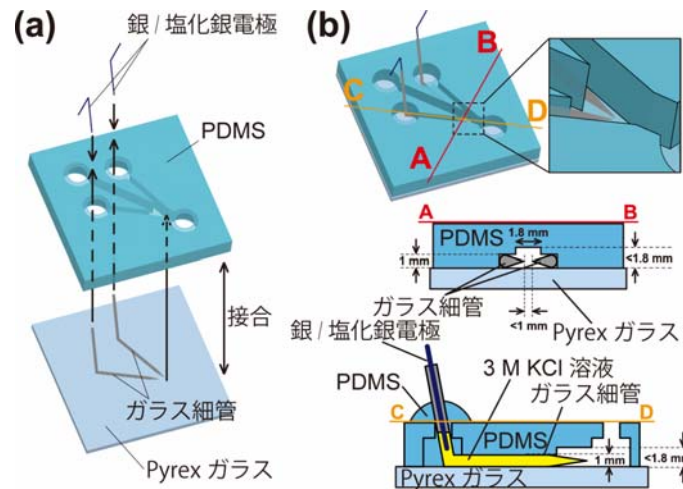
本年度は、バイオケミカルシグナルを電気シグナルとして計測が可能なデバイスを作製することを目的に、多チャンネル電流計測用増幅器を用いた嗅覚受容体発現卵母細胞から電流計測を行うためのチップデバイスの試作を行った。次に、作製したチップと増幅器を用いて、これまでに機能同定されている性フェロモン受容体を発現する卵母細胞で性フェロモンに対する電流応答を計測した。

(1A)-1-3-2 実験方法

a. 卵母細胞の電流計測用チップデバイスの作製

微小流路内に電位計測用の二電極を設けた検出デバイスは次の材料を用いて作製した(図①-(1A)-1-3.1)。それらは(1) Pyrex ガラス(5 cm×5 cm×2 mm、#7740、コーニング)とPDMS(ポリジメチルシロキサン)(SILPOT 184、東レ・ダウ コーニング)で構成される流路、(2) ガスバーナーで加熱し、手動でL字型に屈曲させた硼珪酸ガラス製キャピラリー(外径1 mm、内径0.8 mm、G-100、ナリシゲ)、(3) 銀線(直径0.4 mm、AG-401355、ニラコ)を次亜塩素酸水溶液に数時間浸漬して調製した銀/塩化銀電極である。

PDMSの鋳型となる構造物はアクリル樹脂を掘削加工して作製し、Pyrex ガラスとの接合は酸素プラズマ処理(10 Pa、75 W、5 秒間、酸素流量20 ml/min、Compact Etcher FA-1、サムコ)にて行った。ガラスキャピラリーは先端の外径が数十 μm 程度となるようにプーラー(PB-7、ナリシゲ)で引いて調製した。ガラスキャピラリー内には予め3 MのKCl溶液を満し、図①-(1A)-1-3.1に示した通り、二本の銀/塩化銀電極を各々、ガラスキャピラリーに挿入した。その二本のガラスキャピラリー先端の距離は卵母細胞(直径1-1.5 mm)をトラップするために約1 mm未満となるように配置した。



図①-(1A)-1-3.1 電流計測のためのチップデバイス

(a) デバイスの構成材料とその配置。ガラスキャピラリーは PDMS と Pyrex ガラス板に挟み込まれる。(b) 作製した電極一体型流路のスケールと断面模式図。二本のガラスキャピラリーの先端間距離が 1 mm 未満になるように配置してある。

b. 嗅覚受容体のアフリカツメガエル卵母細胞での発現

ア. 嗅覚受容体遺伝子の単離

触角の totalRNA は羽化一週間以内の成虫の触角から Trizole (Invitrogen) を用いて抽出し、DNase I (Nippon gene) 処理したものを使用した。cDNA 合成は RNA PCR kit ver.3.1 (TAKARA Bio Inc.) を用いて行った。逆転写の反応は 1 μg の total RNA から oligo-dT アダプタープライマー、AMV 由来逆転写酵素 (TAKARA Bio Inc.) を用いて、42°C30 分間反応させた。合成した cDNA は使用するまで -20°C で保存した。PCR は Prime STAR DNA ポリメラーゼ (TAKARA Bio Inc.) と合成した cDNA を用いて行った。受容体遺伝子の単離のために、制限酵素部位 (EcoR1、Xba1 (New England Bio Labs Inc.)) を付加したプライマーを用いて ORF 配列を得た。PCR は 94°C2 分間 (1 サイクル)、94°C15 秒間 55°C10 秒間 68°C1.5 分間 (35 サイクル)、72°C5 分間 (1 サイクル) の条件で行った。増幅した産物は、制限酵素 EcoR1 及び Xba1 を用いて切断し、同様に切断した卵母細胞発現用ベクター (pCS2+) にクローニングした。

イ. アフリカツメガエル卵母細胞での嗅覚受容体の発現

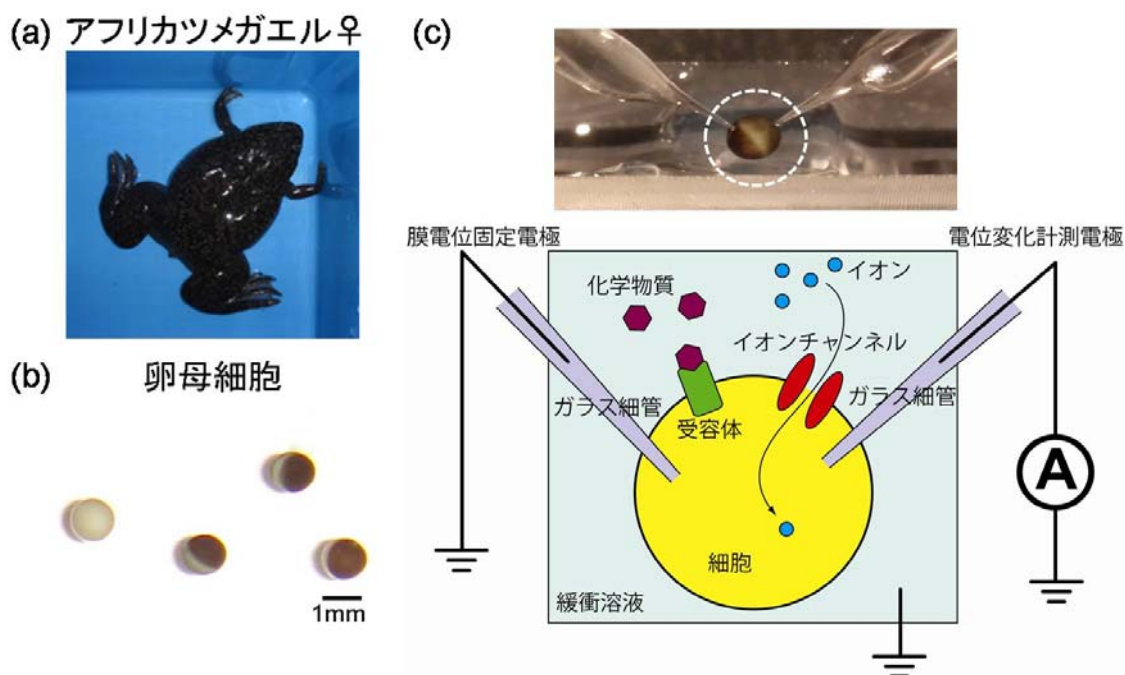
ステージ V-VI のメスアフリカツメガエル (*Xenopus laevis*) から卵塊を摘出し、1.5 mg/ml のコラゲナーゼ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を含む Ca^{2+} -free の

バッファー (82.5 mM, NaCl, 2 mM, KCl, 1 mM, MgCl₂, 5 mM, HEPES, pH7.5) 中で 20°C 1.5 時間処理した。処理した卵母細胞は 10 µg/ml のペニシリンストレプトマイシン溶液を含む Barth solution (88 mM, NaCl, 1 mM, KCl, 0.3 mM, Ca(NO₃)₂, 0.4 mM, CaCl₂, 0.8 mM, MgSO₄, 2.4 mM, NaHCO₃, 15 mM, HEPES, pH7.6) 中で 2 時間以上培養した後、cRNA のインジェクションを行った。cRNA は、受容体をクローニングした発現用ベクター (pCS2+) から mMESSAGE mMACHINE (Ambion Inc.) を用いて合成した。合成した嗅覚受容体遺伝子と Or83b ファミリータンパク質遺伝子の cRNA は、25 ng ずつ卵母細胞にインジェクションを行った。インジェクションを行った卵母細胞は Barth solution 中で 20°C 3~6 日間保温し、電流計測に用いた。

ウ. 匂い成分の準備と嗅覚受容体発現卵母細胞の応答測定

性フェロモン成分 ((E,Z)-10,12-hexadecadien-1-ol (bombykol)、(E,Z)-10,12-hexadecadienal (bombykal)、Z-11-hexadecenal (Z11-16:Ald)) は、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide; DMSO) に溶解した。刺激溶液は Barth solution に 1% の DMSO 濃度となるように希釈したものをを用いた。上記で作製したチップデバイスの流路中にはポンプ (Peristaltic pump、PST-250、イワキ) を用いて Barth solution を流しておき、濃度調整した刺激溶液を上流より添加することで卵母細胞に刺激を与えた。

卵母細胞の全電流は 2 電極膜電位固定法 (図①-(1A)-1-3.2) (OC-725 (Warner)、Triton (Tecella LLC)) により測定した。OC-725 でのデータ取得は Digidata1322A と pCLAMPver.8.0 (Axon Instrument) を用いて行った。内部電流は -80mV に保持した電圧で刺激に対する応答を測定した。Triton を用いた計測では、サンプリングレートは 0.1 msec で、-80mV に保持した固定膜電位で刺激に対する応答を測定した。



図①-(1A)-1-3.2 アフリカツメガエル卵母細胞を用いた2電極膜電位固定法

(a)アフリカツメガエル (*Xenopus laevis*) のメス。(b)摘出した卵母細胞。スケールバーは1 mmを示す。(c)性フェロモン刺激による卵母細胞の応答測定の様式図。*OR83* 遺伝子と嗅覚受容体遺伝子のcRNAをインジェクションした卵母細胞の測定法を示す。化学物質(匂い成分)が細胞の受容体に結合することにより生じるイオンの流入を細胞膜内外の電位差として二本の電極で計測する。一方の電極は電位差を保つための膜電位固定電極であり、他方は電位変化を検出するための電極である

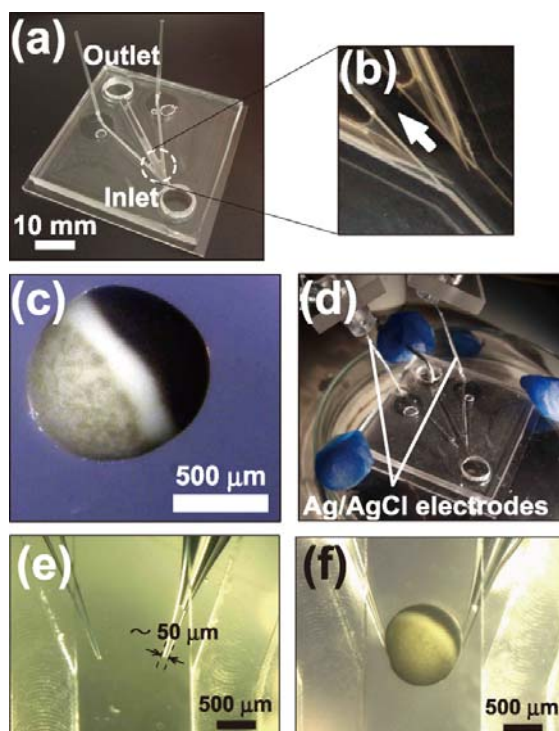
(1A)-1-3-3 実験結果と考察

a. 流路内での細胞トラップ

図①-(1A)-1-3.3 にデバイスの写真と細胞トラップの様子を示す。PDMS/ガラス流路内に設置したガラスキャピラリーの先端径は数十 μm が検出に適していた。直径が数百 μm の場合、ガラスキャピラリー内に満たしたKCl溶液が流路側へ流出し、応答信号が検出できなかった。また、細胞がキャピラリー側に吸引される現象が見受けられ、細胞の損傷が観察された。一方、先端部分の径が数 μm 程度の場合には応答強度が小さく観測された。そのため、本実験ではキャピラリーの先端径を50 μm 程度になるように作製し、実験を行った。流れに沿って細胞がトラップされる際、どちらか一方の電極だけが細胞にアクセスするのを防ぐため、二本のガラスキャピラリー先端は流れの向きを軸にして互いに対称となる位置に配置する必要がある

った。

この機構により、これまで顕微鏡観察下でマイクロマニピュレータを用いていた細胞への電極挿入の簡便化に成功している。



図①-(1A)-1-3.3 デバイスの写真と細胞のトラップ

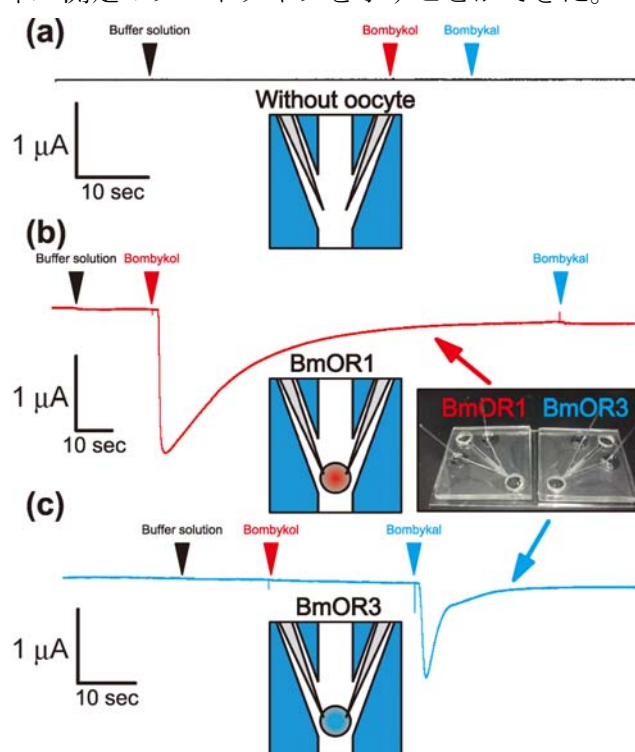
(a) デバイスの全体写真。(b) 細胞トラップ領域。溶液の流れを白色矢印で示してある。(c) アフリカツメガエルの卵母細胞。(d) 実際に電極を挿入した写真。(e) 細胞トラップ前と (f) トラップされた後の写真。

b. リガンドに対する選択性

作製デバイスに細胞を利用しない場合と BmOR1 もしくは BmOR3 を発現させた細胞を利用した場合の三種類の計測を行った結果、図①-(1A)-1-3.4 のような電流値の変化が得られた。

細胞がない場合は緩衝溶液、ボンピコール、ボンピカールのいずれを加えても電流値の変化は確認されなかった。一方、BmOR1 を発現させた細胞を利用した系ではボンピコールにのみ反応し、緩衝溶液もしくはボンピカールを加えても変化は確認されなかった。また、BmOR3 発現細胞に関しては反対にボンピカールのみに対応を示した。

以上から今回試作したデバイスが化学物質のセンシング機能を有していることが確認でき、且つボンビコールとボンビカールの判別が可能であることが実証できた。ボンビコールとボンビカールは末端の官能基が水酸基とアルデヒド基の違いのみで非常に似た構造である。しかしながら、本デバイスは生体分子の基質特異性により、極めて高い選択性が得られていることがわかる。図①-(1A)-1-3.4(b)と図①-(1A)-1-3.4(c)の結果は各々のデバイスを並列配置して測定可能なことを示している。そのため、同様の検出素子を更に並列化することで複数の検出が可能となり、多チャンネル測定のプロトタイプを示すことができた。



図①-(1A)-1-3.4 作製デバイスを用いた計測結果

(a) 細胞を装備せずに測定した結果。緩衝溶液を 20 μl 、10 μM のボンビカール溶液を 20 μl 、10 μM のボンビコール溶液を 20 μl の順で加えている。(b) BmOR1 を発現させた細胞を用いて測定した結果。緩衝溶液を 20 μl 、10 μM のボンビカール溶液を 20 μl 、10 μM のボンビコール溶液を 20 μl の順で加えている。(c) BmOR3 を発現させた細胞を用いて測定した結果。緩衝溶液を 20 μl 、0.5 μM のボンビカール溶液を 20 μl 、0.5 μM のボンビコール溶液を 20 μl の順で加えている。

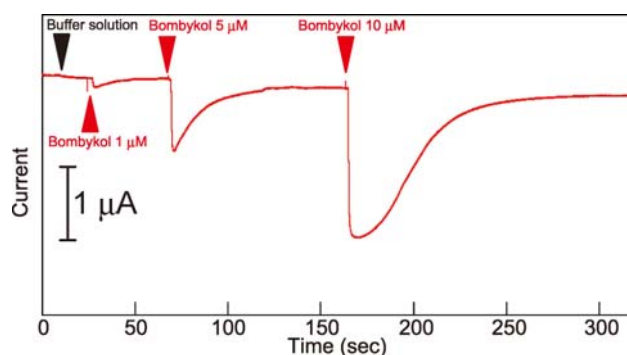
c. リガンド濃度に対する応答強度の変化

図①-(1A)-1-3.5 と図①-(1A)-1-3.6 はそれぞれ濃度を変化させたボンビコールとボンビカールに対する BmOR1 発現細胞と BmOR3 発現細胞の連続的な応答測定結

果である。リガンド濃度の増加に伴い、応答強度が増加していることが確認できた。

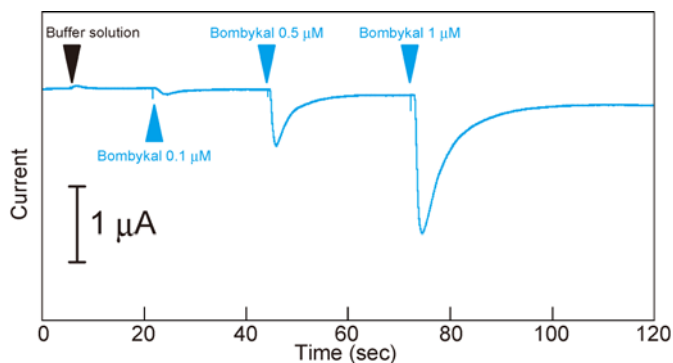
本実験での濃度範囲では電流値変化はリガンド濃度に依存してほぼ線形に増加している。しかしながら、酵素反応などの多くの生体反応の特性と同様、更に高濃度側では飽和状態に達し、応答電流値は一定以上増加しなかった。これらの結果から、検出濃度範囲に制約があるものの、本検出デバイスは検出物質の濃度に依存した定量測定が可能であることがわかった。

受容体の発現量や細胞の個体差に依存して応答強度の強弱が観測されたが、低濃度側では BmOR1 発現細胞で数百 nM、BmOR3 発現細胞で数十 nM のリガンド濃度が検出限界であった。



図①-(1A)-1-3.5 BmOR1 発現細胞利用センサの濃度依存応答

緩衝溶液 20 μl と 1 μM 、5 μM 、10 μM のボンビコール溶液を 20 μl ずつ順番に加えた。



図①-(1A)-1-3.6 BmOR3 発現細胞利用センサの濃度依存応答

緩衝溶液 20 μl と 0.1 μM 、0.5 μM 、1 μM のボンビコール溶液を 20 μl ずつ順番に加えた。

今回試作したデバイスは独立した流路でそれぞれ細胞一つずつをトラップし、計測できるシステムであるが、この仕組みを応用し、複数の細胞を同一流路内で扱うことも可能である。本実験では図①-(1A)-1-3.5 及び図①-(1A)-1-3.6 の結果からわかる通り、細胞の応答が他方のリガンドにほとんど応答しない基質特異性の高い系である。今後、化学物質の混合試料の検出同定には多種類の受容体を各々独立した細胞で発現させ、その応答を複合的に得ることで対応可能と考えている。また現在、ガラス管内が二領域に仕切られた θ 管などを利用することにより、電極挿入の更なる簡便化を図っている。

d. まとめ

化学受容体を発現させたアフリカツメガエルの母卵細胞を利用して化学量センサの構築に成功した。生体反応の特異性の高さを利用することにより、化学物質のわずかな官能基の違いでも判別できる検出系となっている。今回作製したデバイスは微小流路と電位計測系が一体となっていることにより、小型の系での細胞の応答検出が実現できた。

我々の提案するデバイスの機構は原理的に一基板上で複数の細胞にも応用可能であるため、より小型の系での多チャンネル化に適していると考えられる。

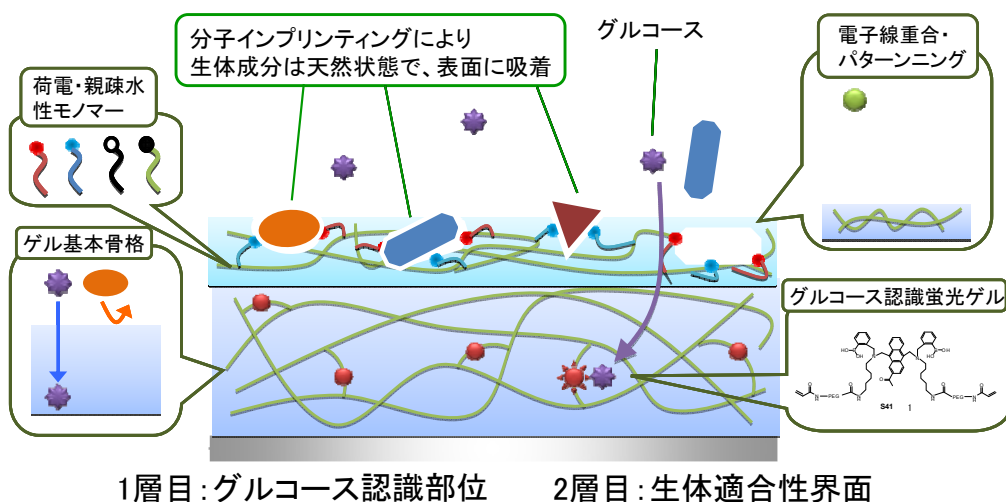
(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発

(1A)-2-1 概要

近年問題となっている医療費増加の抑制のため、より優れた治療法の開発に向けた研究が盛んに行われている。昨今ではこれに加え、血糖値や血圧など日常生活における健康管理による病気予防も重要視されるようになってきている。この日常的な健康管理のためには、患者の QOL を損ねることなく、生体情報や生体物質をセンシング可能な技術・デバイスの開発が必要不可欠であり、特に生体内成分の常時モニタリングのための生体内埋め込み型デバイスの開発が広く期待されている。

しかし、デバイスのような異物を工夫なく生体内に埋め込むと、体内組織の炎症反応や、それに伴うセンサー周囲への被包形成等により、センサーがその性能を発揮することができなくなってしまう。これを防ぐため、センサーにとって都合のよい組織反応を提示できるデバイス界面の形成、すなわち、生体適合性界面形成プロセスの開発が急務である。

現在でも、デバイス界面への生体適合性付与のため、ポリマーブラシで修飾した表面の開発、生体組織を模倣した表面の構築などの研究が盛んに行われているが、ここではこれらとは異なる、分子インプリンティング技術を用いた、生体適合性界面形成プロセスの開発を試みる。天然状態の生体成分に対する分子インプリンティングをセンサーゲル界面に形成することができれば、センサーゲル界面における異物反応の抑制が可能になると期待される。図①-(1A)-2.1 に、本研究が目指す、生体適合性界面を有する生体成分センサーゲルの概要図を示す。



図①-(1A)-2.1 本研究が目指す長期間埋め込みが可能な
グルコースセンサーデバイスの概要図

このような表面製造プロセスは、センサーだけでなく、血管カテーテルや人工血管の抗血栓性や、各種インプラントデバイス表面に特定の細胞との親和性を付与し、組織適合性を上げるための表面設計にも幅広く展開可能である。

これに対し、前年度は、高速・低エネルギーで重合が可能と考えられる電子線照射による重合条件について検討し、膜厚を制御したゲルを石英基板上に電子線重合により作製することに成功した。

これらを踏まえ、本項目では以下の実施項目について研究を行ったので、ここに報告する。

【実施項目 1】

生体適合性を目指した分子インプリンティング界面形成法として、高速重合が可能で、重合開始剤を必要としない電子線重合法の有効性について確認する。

【実施項目 2】

ゲル膜評価システムを導入して、ハイドロゲル界面形成プロセス、および膜構造を評価する。

(1A)-2-2 実験方法

(1A)-2-2-1 分子インプリンティング能評価のためのゲル固定化方法検討

今回、作製したゲルの分子インプリンティング能を評価するため、微小な質量変化をモニタリング可能な QCM(分子間相互作用測定システム)を導入した。本装置は、時計にも利用されているような規則正しく振動を発振する水晶振動子の振動数変化を検出する装置である。水晶振動子からなるセンサー表面に生体成分などの物質が付着すると、その重さに応じた振動数が生じる。この変化を検出することで、センサー表面への分子の吸着などをモニタリングすることが可能である。今回、導入した装置に用いる水晶振動子センサー(QCM センサー)は、センサー表面が金、酸化シリカ、チタン、ハイドロキシアパタイトなどでコーティングされているものが用意されている。図①-(1A)-2.2に今回導入したQCMの外観図を示す。



図①-(1A)-2.2 QCM（分子間相互作用測定システム）外観図

a. ゲル固定化のための前処理

ここでは、QCM センサー表面へのゲル固定化のため、金でコーティングされている Au センサーを用いることとした。以下に金表面へのゲル固定化方法を述べる。

1. Au センサーを UV オゾンクリーナーにて、30min 洗浄
2. Au センサーを 8mM *N,N'*-シスタミンビスアクリルアミドのエタノール溶液中に浸漬し、1 晩置く。
3. 大量のエタノールにて、センサーの洗浄を行い、窒素吹き付けにより乾燥させる。

これにより、アクリルアミド残基が QCM 表面に、自己組織化膜(SAM)として固定化された Au センサーを得ることができる。

b. 化学重合によるゲル固定化

次に、確認のため、前処理を行った Au センサー上へのゲル固定化を行った。以下に実験方法を述べる。

1. 60 mM リン酸緩衝液(PB buffer, pH7.4), 1.0 mM EDTA 溶液に、アクリルアミド(AAm)が 15wt%、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(Bis-AAm)が 0.3wt%となるように溶解させた溶液を適量調整し、窒素バブリングにより、脱酸素を行った。
2. 1 の溶液に対し、過硫酸ナトリウム(SPS)と *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジ

アミン(TEMED)を適量加え攪拌し、これを 2 μ L、ゲル固定化前処理を行った Au センサー上に滴下した。

3. これに UV オゾンで洗浄したガラス板を被せ、窒素雰囲気下で約 1 時間置いて、重合を進行させた。

4. 重合終了後、ガラス板を剥がし、milli Q 中にて、一晩洗浄した。

c. 電子線重合によるゲル固定化

次に電子線照射による Au センサー上へのゲル固定化を行った。以下に実験方法を述べる。

1. (1A)-2-2-1a 記載の方法にて、Au センサーに対し、ゲル固定化のための前処理を行った。

2. 所定濃度の AAm、Bis-AAm などを含む溶液を調整し、0.5 μ L を Au センサー表面に滴下した。

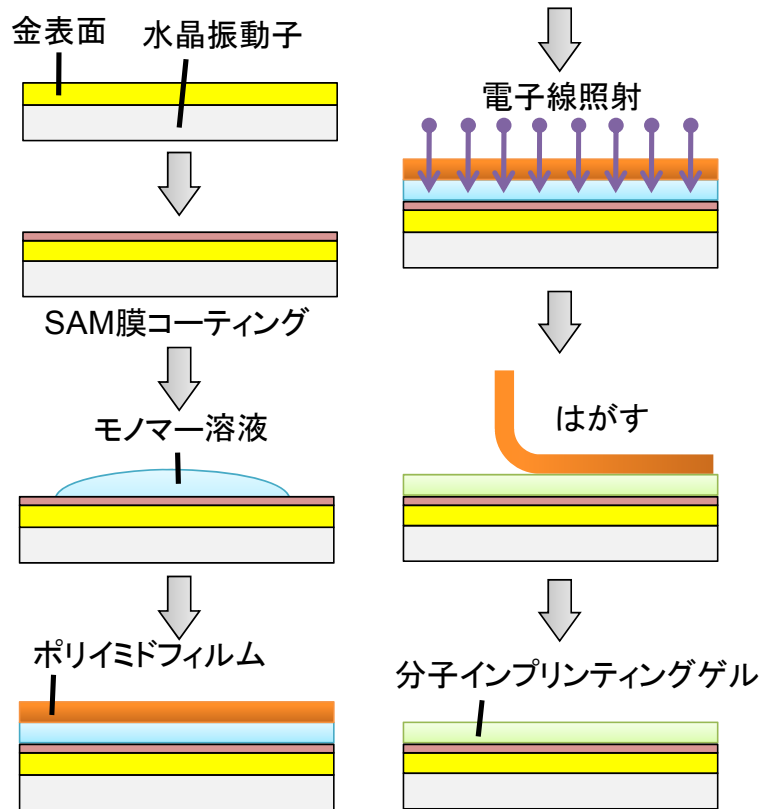
3. 空気を抱き込まないように注意しながら、適当な大きさにカットしたカプトンフィルムを上からかぶせた。

4. カプトンフィルム越しに電子線を照射し電子線重合を行った。

5. カプトンフィルムを剥がし、ゲルの存在を顕微鏡下で観察した。

6. milli Q を吹きかけて洗浄したのち、milli Q 中に一晩以上つけることで、洗浄を行った。最後に、測定用のバッファー中につけ、洗浄とともに平衡化させた。

上のゲルを作製する工程部分をまとめたものを図①-(1A)-2.3 に示す。



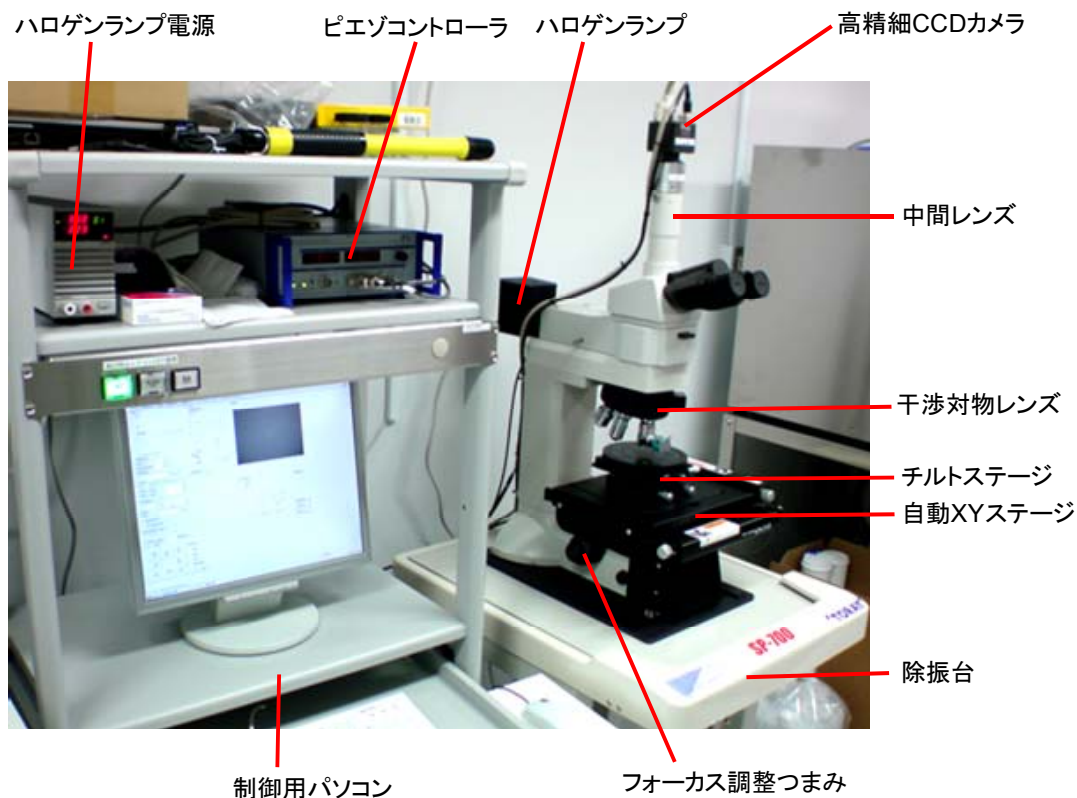
図①-(1A)-2.3 分子インプリンティングゲルの作製方法

d. 電子線重合によるゲル作製方法の評価

タンパク質などの生体成分は、金などのセンサー表面には非特異的に吸着してしまう。そのため、Auセンサー面に作製したゲルが、Au面の全体を覆っていないと、ゲルへのタンパク質の吸着を正しく評価することができない。

また、ゲルへのタンパク質吸着量は、ゲルの体積、すなわち厚みに比例すると予想されるため、作製したゲルの厚みを測定する必要がある。

これらの評価のため、試料表面の形状、および、表面膜の厚みなどが観察可能なゲル膜評価システム(表面形状測定装置)を導入した。本装置は試料高さに従い発生する干渉縞を観察し、この干渉波形のピーク位置を解析することで、試料の高さを求めることが可能である。また、透明膜であれば、表面と膜下の干渉縞をとらえることで透明膜(ゲルなど)の膜厚も求められる。図①-(1A)-2.4に今回導入した、ゲル膜評価システムの外観図を示す。



図①-(1A)-2.4 ゲル膜評価システム外観図

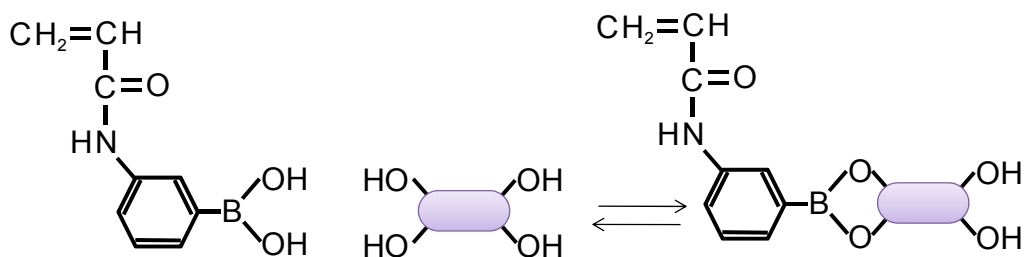
ここでは、(1A)-2-2-1 c の実験方法において、15wt% AAm, 0.75wt% Bis-AAm の溶液を調整し、使用量を 1.0, 2.5, 5.0 μ L としたときに作製したゲルの膜厚、及び、金表面がゲルで覆われているかどうか評価した。

(1A)-2-2-2 グルコース分子インプリンティングゲル作製条件検討

電子線照射による分子インプリンティングゲル作製条件検討のため、ここでは、グルコースを分子インプリンティングの対象(テンプレート)として、作製条件の検討を行った。

分子インプリンティングゲルは一般的に、分子インプリンティングの対象となるテンプレートと、テンプレートと結合する性質を持つ機能性モノマーとを結合させた状態で、ゲル化させることで作製されている。

ここでは、グルコースの分子インプリンティングを行うための機能性モノマーとして、3-acrylamidophenylboronic acid(3AAmpb)について検討を行った。図①-(1A)-2.5 に示すように、3AAmpb が構造中に持つボロン酸基は、糖類と特異的にかつ、可逆的に結合するという性質を有している³⁾。



図①-(1A)-2.5 3AAmpb と糖類との結合反応

(1A)-2-2-1c 記載の方法にて、分子インプリンティング(MIP : molecular imprinting polymer)ゲル、分子インプリンティングしない(NIP : non-imprinting polymer)ゲル、機能性モノマーなしの AAm ゲルを電子線重合により作製した。それぞれの組成は以下のようにした。

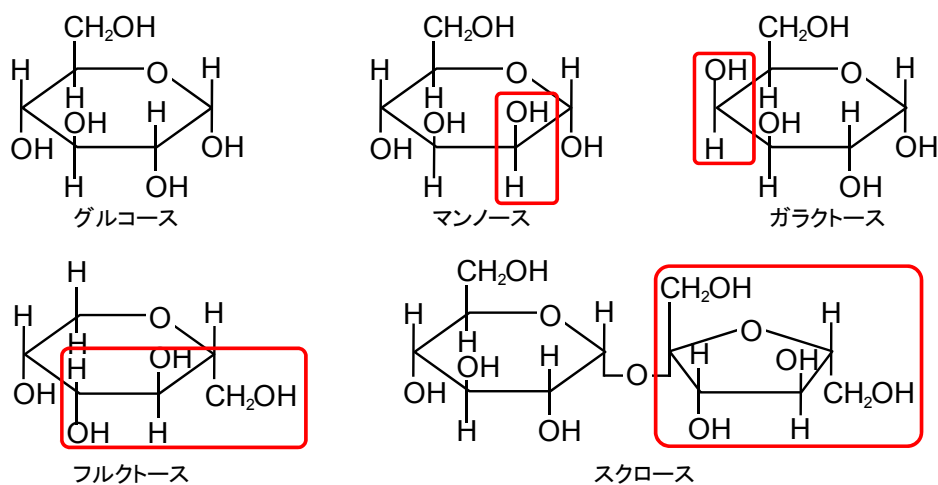
MIP ゲル : 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 1.27wt% 3AAmpb, 1200mg/dL Glucose

NIP ゲル : 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 1.27wt% 3AAmpb

AAm ゲル : 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm

各々、60mM PB, 1mM EDTA 溶液にて調整

グルコース分子インプリンティング能の評価は、QCM を用いて行った。グルコースに対する特異的な吸着能の評価のため、グルコースと近い構造を持つ 4 種類の糖をサンプルとして用いた。各糖濃度は、500mg/dL とした。図①-(1A)-2.6 に、サンプルとして用いた糖とその構造式を示す。



図①-(1A)-2.6 グルコース分子インプリンティング評価に用いた糖とその構造式

各種ゲルを固定化させた QCM センサーを QCM にセットし実験を行った。60mM PB にて、30 分程度洗浄し平衡化させたのち、各糖溶液を順次流し、振動数変化をリアルタイムで検出した。各糖溶液の間には洗浄のため PB を流した。糖溶液、洗浄用の PB を流すときなど、実験中の流速は全て 150 μ L/min とした。

(1A)-2-2-3 アルブミン分子インプリンティングゲル作製条件検討

a. アルブミン MIP のための機能性モノマー検討

タンパク質の分子インプリンティングを行うにあたり、まずは、生体で一番多いタンパク質である、アルブミンを対象に分子インプリンティングを試みた。アルブミンの分子インプリンティングを行うための機能性モノマーとして、N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamide (DMAPMA)を用いた⁴⁾。DMAPMA は疎水性で正電荷を有する分子であり、1 分子中に 18 の負電荷を有するアルブミンと結合する。

(1A)-2-2-1c 記載の方法にて、アルブミンの MIP ゲル、NIP ゲル、を電子線重合により作製した。それぞれの組成は以下のようにした。

MIP ゲル : 15wt% AAm, 0.75wt% Bis-AAm, 6.4 μ L/mL DMAPMA, BSA 0.5mg/mL

NIP ゲル : 15wt% AAm, 0.75wt% Bis-AAm, 6.4 μ L/mL DMAPMA

AAm ゲル : 15wt% AAm, 0.75wt% Bis-AAm

各々、10mM Tris-HCl buffer (pH 7.36)にて調整

b. アルブミン分子インプリンティング能の評価

アルブミン分子インプリンティング能の評価は、QCM を用いて行った。

アルブミンに対する特異的な吸着能の評価にあたり、BSA の他に 4 種のタンパク質をサンプルとして用いた。各タンパク質濃度は、0.5mg/mL とした。以下に、サンプルとして用いたタンパクの詳細を示す。

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

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

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

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

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

各種ゲルを固定化させた QCM センサーを QCM にセットし実験を行った。10mM Tris-HCl にて、30 分程度洗浄し平衡化させたのち、各タンパク質溶液を順次流し、振動数変化をリアルタイムで検出した。各糖溶液の間には洗浄のため 500mM NaCl in 10mM Tris-HCl を流した。タンパク質サンプル、洗浄用の NaCl を流すときなど、実験中の流速は全て 150 μ L/min とした。

(1A)-2-3 実験結果と考察

(1A)-2-3-1 分子インプリンティング能評価のためのゲル固定化方法検討

a. ゲル固定化のための前処理

実験方法に従い、ゲル固定化のための前処理を、金表面の QCM センサーに対して行った。

b. 化学重合によるゲル固定化

実験方法に従い作製した、AAm ゲル固定化 QCM センサーを図(1A)-2-7 に示す。

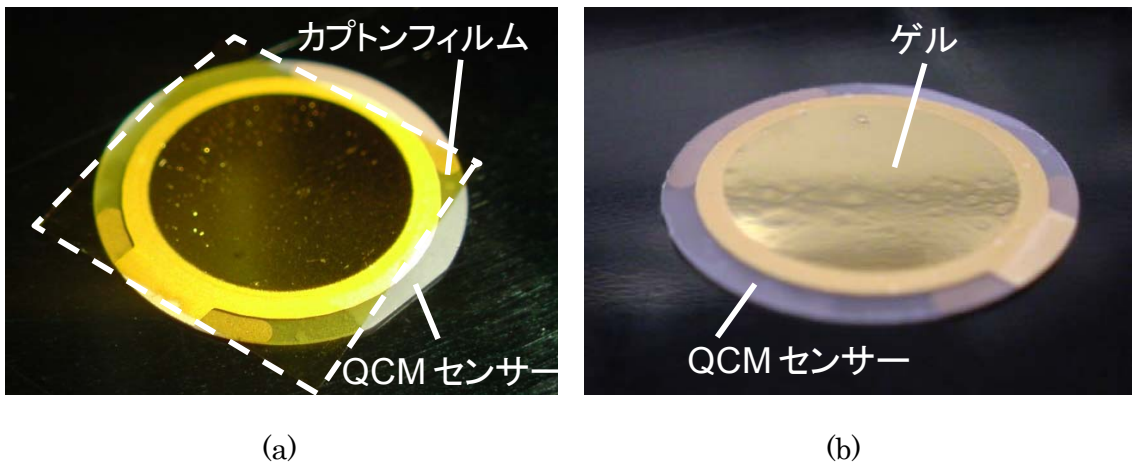


図①-(1A)-2.7 化学重合により AAm ゲルを固定化した Au センサー

親水性である AAm ゲルが固定化されたことにより、センサー上の親水性が向上していることが確認できる。また、1 晩洗浄してもゲルが剥がれる様子は確認されなかった。これより、本方法により Au センサーにゲルを固定化することが可能であることがわかった。

c. 電子線重合によるゲル固定化

実験方法に従い QCM センサー上に AAm ゲルを作製した。作製時のカプトンフィルムを被せたところ、および、電子線により作製したゲルの写真を図①-(1A)-2.8 に示す。

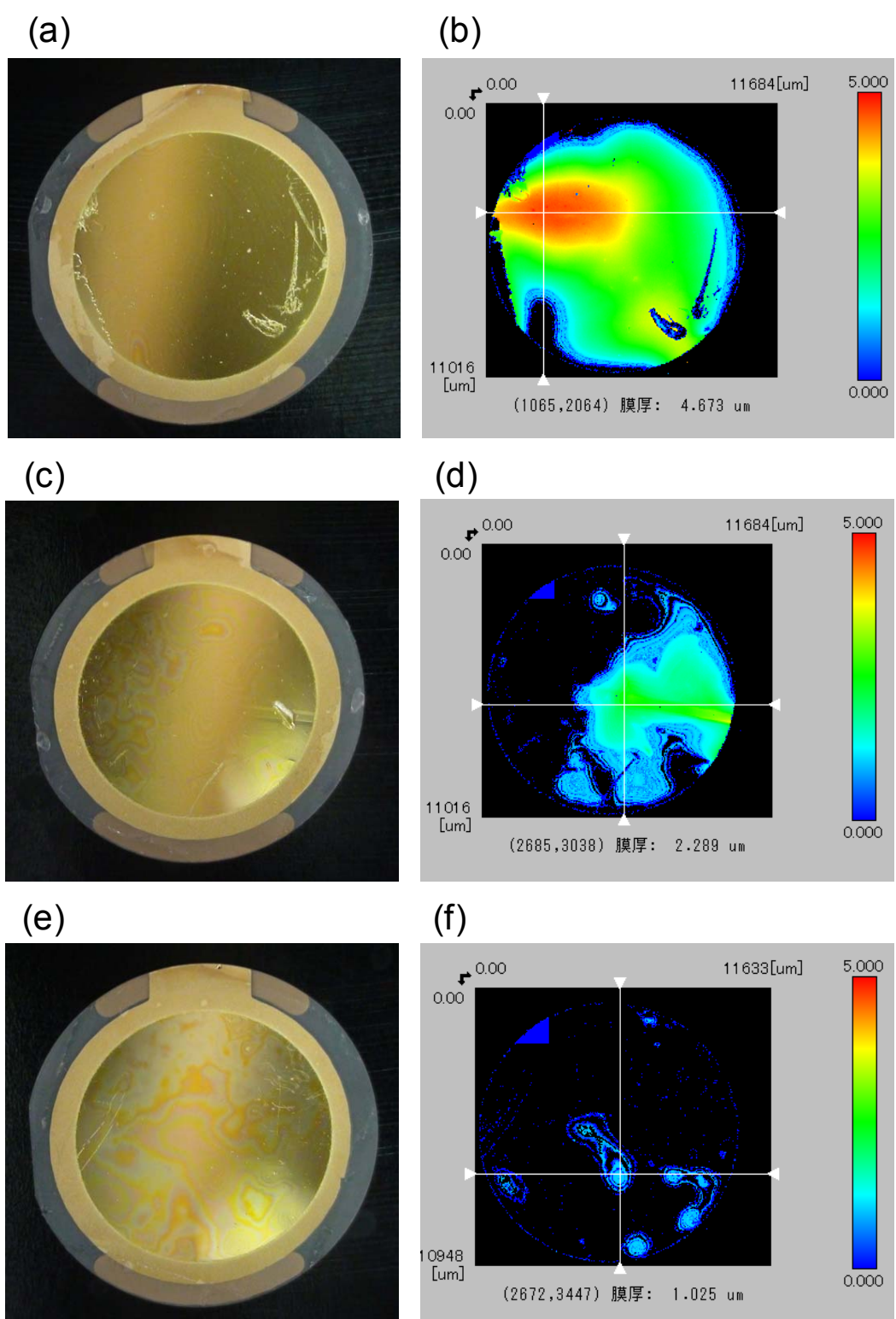


図①-(1A)-2.8 (a) カプトンフィルムを被せた QCM センサー (b) 電子線重合により作製したゲル

図①-(1A)-2.8 (b)に示すように、QCM センサー上に電子線重合によりゲルが作製できていることが確認できた。顕微鏡で観察してみると、ゲル表面は凸凹形状や、クレーターのような形状となっていることがわかった。これは、カバーとしてかぶせたカプトンフィルム表面がきれいな面となっていないため、また、カバーをかぶせる際に空気を抱き込んでしまったために形成されてしまった形状であると考えられる。

d. 電子線重合によるゲル固定化方法の評価

電子線重合時に使用した AAm 溶液量を 1.0, 2.5, 5.0 μ L として作製したゲルについて、実体顕微鏡、及び、ゲル膜評価システムにて観察した結果を図①-(1A)-2.9 に示す。

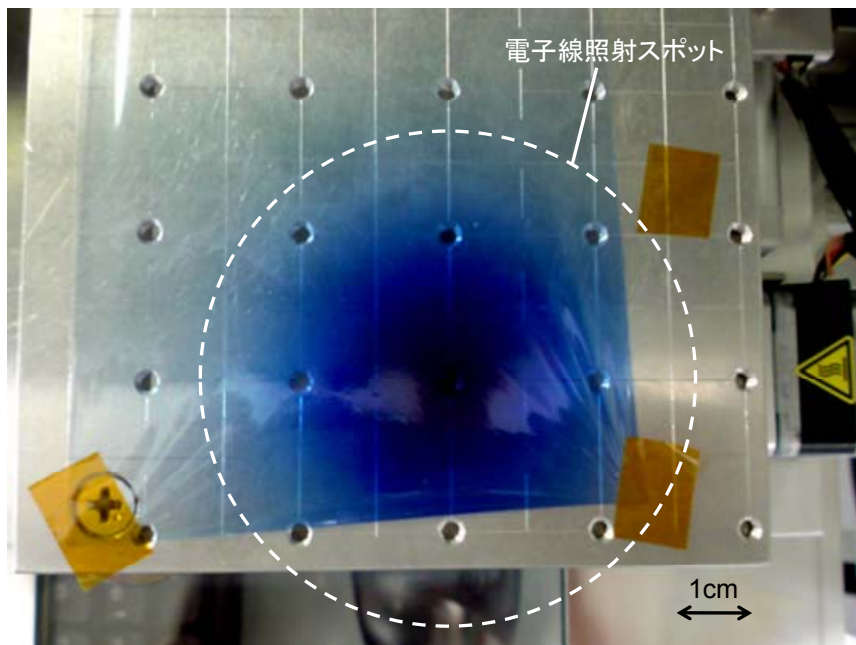


図①-(1A)-2.9 電子線重合ゲル観察結果 (a) AAm 5.0 μ L で作製した電子線重合ゲルの顕微鏡像、(b) (a)のゲル膜厚測定結果、(c) AAm 2.5 μ L で作製した電子線重合ゲルの顕微鏡像、(d) (c)のゲル膜厚測定結果、(e) AAm 1.0 μ L で作製した電子線重合ゲルの顕微鏡像、(f) (e)のゲル膜厚測定結果

まず、各々のゲル膜厚測定結果(図①-(1A)-2.9 (b)、(d)、(f))の比較から、AAm 溶液使用量によって、明らかにゲルの厚みに差が出ていることがわかる。しかし、その膜厚には分布があり、AAm の使用量が 5.0 μ L の時のゲル厚みは 2.5~5.0 μ m 程度、2.5 μ L の時のゲル厚みは 1.0 μ m 以下~2.5 μ m 程度、1.0 μ L の時のゲル厚みは 1.0 μ m 以下であった。また、カバーとして使用したカプトンフィルムのシワが、そのまま転写されたようなゲル形状も観察された。平坦なゲル界面を作製するために、カバーの扱いについても、今後、改良が必要である。一方で、ゲル厚みについてそれぞれ分布があるものの、その差は 3 μ m 以下であった。これが実際の QCM による生体分子の吸着評価にどの程度影響するのか、無視できる程度のものかどうか、今後の QCM 評価とゲル膜厚・形状を比較しながら確認していく予定である。

また、各々のゲルの顕微鏡像とゲル膜厚測定結果の比較から、金面が露出しているような部位が観察された。作製時に気泡が入ったり、作製後にゲルを引っかいてしまうなどしたものと考えられる。しかし、そういった部位について、詳細にゲル膜厚測定を行うと、0.05 μ m など、極薄いゲルが観察されることもある。そのため、今回の結果からは金面が露出しているのか、それとも、ゲルが薄すぎてゲルがないように表示されているのかを区別するのは難しい。ただし、厚いゲルのほうが、生体成分吸着量は大きくなり、分子インプリンティング能を評価するには好都合であると考えられる。よって、今後は、QCM にて評価可能なゲル厚みの範囲で、厚いゲルを作製できるよう、引き続き、ゲル作製条件の検討を行う予定である。

また、電子線照射による重合が高速であることを確認するため、電子線の照射スポット径を実測し、移動速度と照射回数から、実際の重合に要している時間を求めた。図①-(1A)-2.10 に、照射スポット径の測定結果を示す。

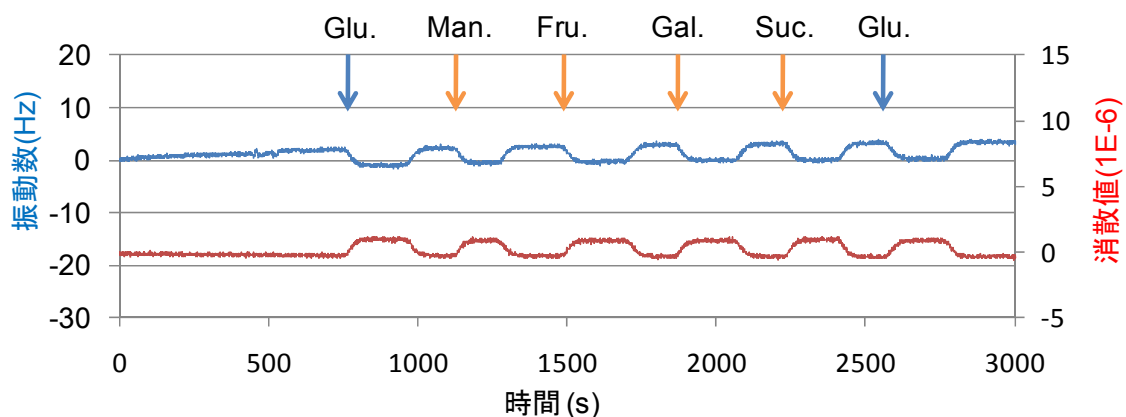


図(1A)-2-10 電子線照射スポット径の確認

これは電子線が照射されると、透明色から青色に発色するフィルムであり、実際には吸収線量を求めるために使用するものである。これを利用し、青く発色した部分の径を求めれば、照射スポット径を求めることができる。図①-(1A)-2.10より、照射スポット直径は大きく見積もっても 70mm である。今回の実験における電子線照射時の移動速度が、200mm/sec, 照射回数が 6 回であることから、電子線重合に要している時間は、およそ、2.1 秒であると求めることができる。化学重合による AAm ゲル作製には、確実なゲル化のため通常 1 時間程度、早くとも数分は静置しておく必要があることから、電子線照射によるゲル作製は高速で重合可能な方法であると言える。また、実験条件にあるように、重合開始剤、促進剤などの添加も必要ない。

(1A)-2-3-2 グルコース分子インプリンティングゲル作製条件検討

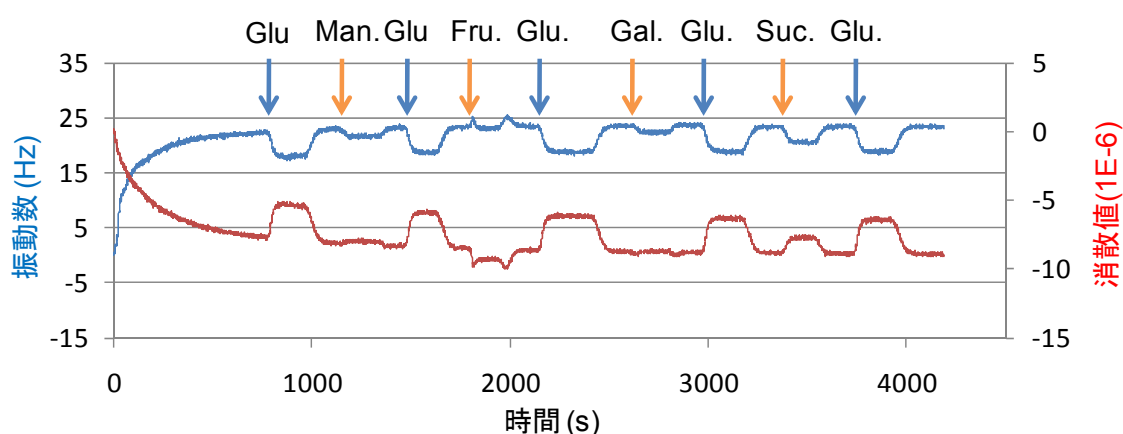
AAm ゲル、グルコース NIP ゲル、グルコース MIP ゲルを固定化した QCM センサーについて、各種糖溶液をサンプルとして流したときの吸着量の変化を測定した結果を図①-(1A)-2.11 に示す。



図①-(1A)-2.11 AAm ゲルに対する各種糖の吸着測定結果

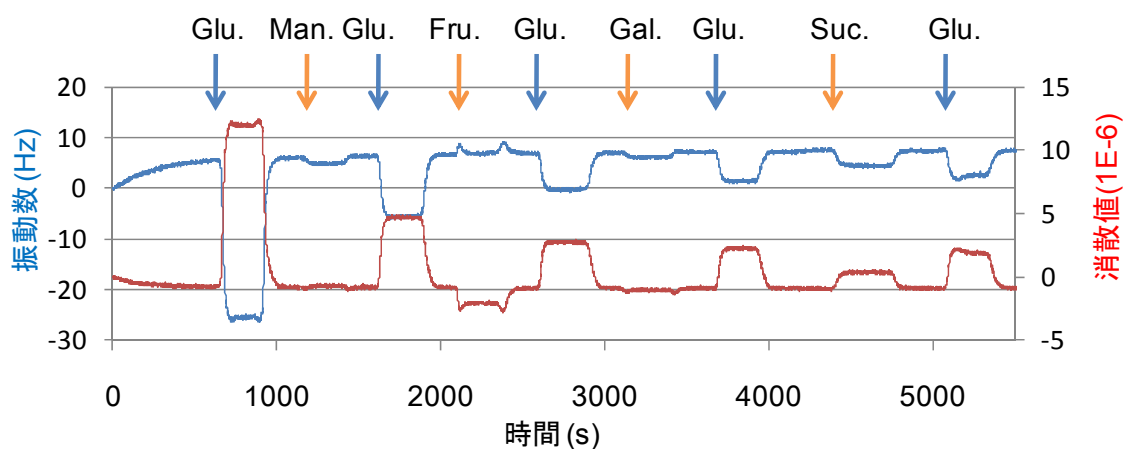
図①-(1A)-2.11 から確認できるように、AAm ゲルについてはグルコースに限らず、どの糖についても同程度の振動数変化が観察された。これは、各糖と AAm ゲルとが特異的に吸着したものでなく、流している溶液の密度が、糖濃度の分だけ大きいために生じた変化である。各糖濃度は全て 500mg/dL であるため、全ての糖において同程度の振動数変化となる。このように、特異的吸着でない場合は、溶液の密度変化による振動数変化のみが観察される。また、洗浄により、振動数変化が元に戻ることから、糖のゲルに対する非可逆的な吸着もないということが確認できた。

次に図①-(1A)-2.12 の NIP ゲルについて確認してみると、各糖に対する振動数変化が異なっていることが確認できる。これは、AAm ゲルとは違った結果であり、機能性モノマーを組成にもつことに由来する。糖によって振動数変化、すなわち、吸着量が異なっている原因として、機能性モノマーとして用いた 3AAmpb の各糖に対する応答能・親和性にもともと差があり、その差が出たものと考えられる。その結果、今回用いた糖の中では、グルコースに対する応答能が最も大きいものであった。今回、MIP ゲルに期待される効果は、NIP ゲルと比較したときに、グルコースを流したときの振動数変化のみが大きくなることである。



図①-(1A)-2.12 NIP ゲルに対する各種糖の吸着測定結果

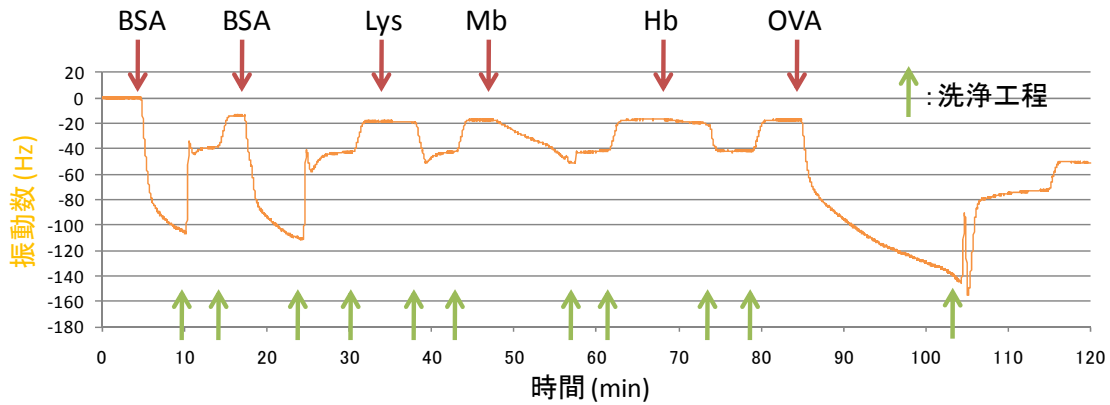
最後に図①-(1A)-2.13 の MIP ゲルについて確認してみると、他糖との応答能には変化がみられないにも関わらず、グルコースに対する応答性のみが大きく向上していることがわかった。一方で、その応答は、グルコースを導入するたびに小さくなっている。洗浄のたびに、ベースラインはおおよそ元の値に戻っているため、グルコースがゲルに強く吸着し洗浄しきれしていない、ということは考えにくい。同様に、ベースラインは一定で減少などしていないことから、糖と結合する 3Aampb が時間とともに解離しているということも考えにくい。これらから、おそらく、分子インプリンティングにより形成されたグルコースを特異的に認識可能な立体構造が、各糖を流すたびに少しずつ壊れているものと考えられる。これは、ゲルの強度、すなわち、ゲルの骨格を強固にすることで、グルコース認識立体構造を強固することで解決可能であると考えられる。



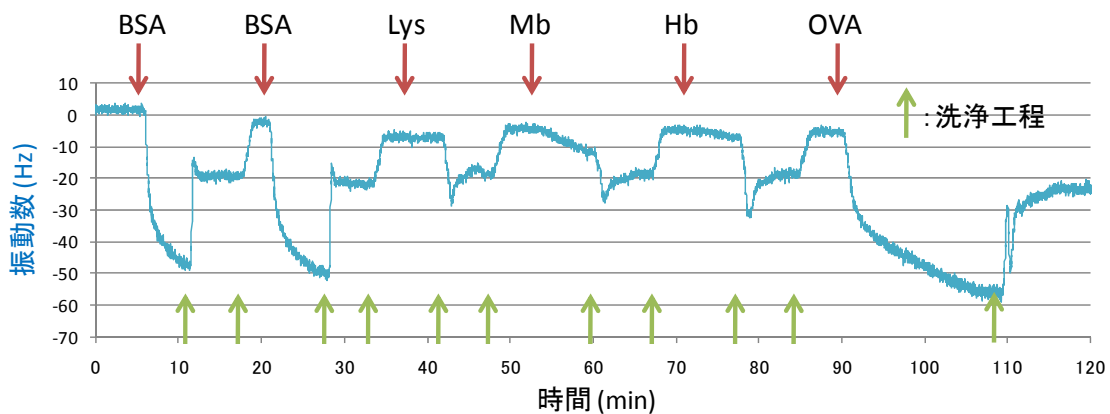
図①-(1A)-2.13 MIP ゲルに対する各種糖の吸着測定結果

(1A)-2-3-3 アルブミン分子インプリングゲル作製条件検討

アルブミン NIP ゲル、アルブミン MIP ゲルに対し、各種タンパク質溶液をサンプルとして流したときの、吸着量の変化を、QCM を用いて観察した結果を図①-(1A)-2.14, 図①-(1A)-2.15 に示す。



図①-(1A)-2.14 アルブミン NIP ゲルに対する各タンパク質の吸着測定結果



図①-(1A)-2.15 アルブミン MIP ゲルに対する各タンパク質の吸着測定結果

まず NIP ゲルについて確認すると、各タンパク質で振動数変化が異なっていた。これは、DMPMA とタンパク質との結合しやすさ、の差によるものであり、実際に DMAPMA と結合しやすい、すなわち正電荷が高いタンパクほど、吸着量が大きいがわかる。これはすなわち、分子インプリングによる効果ではなく、DMPMA がもともと有している性質である。MIP ゲルに期待されるのは、同組成のゲルであるにも関わらず、立体構造をインプリントしたことで、BSA に対する吸着能のみが、特異的に向上することである。

次に、MIP ゲルについて確認したところ、NIP ゲルと同様の変化となった。これは、すなわち、今回の作製方法では、分子インプリングゲルが作製できていな

いことを意味している。原因として電子線重合時にそもそも BSA と DMAPMA が結合していない、もしくは、重合後の洗浄工程の際にゲルが膨張収縮を繰り返すため、これによりゲルの立体構造が失われている可能性が考えられる。

これらの解決のため、今後は、MIP 時の溶液調整条件とその組成、洗浄工程について、詳細に検討していく予定である。

(1A)-2-4 まとめ

【実施項目 1】

生体適合性を目指した分子インプリンティング界面形成法として、高速重合が可能で、重合開始剤を必要としない電子線重合法の有効性について確認する。

【結果】

グルコースと BSA に対する MIP ゲル作製を電子線重合法により行い、MIP 対象の吸着量変化から、電子線重合の有効性について確認した。結果、再現性は得られていないが、グルコースに関しては、MIP によると思われる特異的吸着を観察することに成功した。再現性については、作製時の溶液組成や電子線重合条件を最適化することで、分子インプリンティング界面形成可能であると考えられる。

またこの時のゲル作製においては、重合開始剤・促進剤は不要であり、重合のための照射時間も約 2 秒と、高速重合であることが確認できた。

【実施項目 2】

ゲル膜評価システムを導入して、ハイドロゲル界面形成プロセス、および膜構造を評価する。

【結果】

ゲル膜評価システムとして、光干渉法による表面形状測定装置を導入した。これを用いて、作製したゲルの観察を行ったところ、ゲルの膜厚は作製時の溶液使用量に依存して、変化することがわかった。

一方で、今のカプトンフィルムを被せる方法では、気泡などにより、膜厚が一樣でないことも確認できた。しかし、その差も 3 μm 以下であったため、その差が今後の評価にあたり、どのような影響を及ぼすのか、ゲル形状と QCM による評価結果を比較することで、今後、検討していく予定である。

(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発

(1A)-3-1 材料表面特異的接着ペプチド・タンパク質を用いたタンパク質の配向固定プロセスの開発

(1A)-3-1-1 概要

バイオセンサーには、無機材料や有機材料を基板としたセンサーチップ上にタンパク質等のプローブ分子を固定化・構造化させたシステムが多い。このシステムを効率よく稼働させるためには、有機・無機材料表面へプローブ分子を最適な配向を持つ形で固定化させる必要がある。既存の方法では、SAM 膜作成等複雑な工程を数段階経てプローブ分子を固定化させるが、センサーチップの構造もナノ化・複雑化したセンサーチップには対応できない事象が増えつつある。本研究開発では、結合無機対象物として、センサー基板として利用可能な酸化亜鉛の表面構造自身を標的として選択的接着・接着が可能なペプチドを作製し、単純な混合操作のみで簡便にプローブ分子を目的基板へ配向固定化でき得るペプチド・抗体分子を作製してきた。本年度は、そのペプチド・抗体を起点としてモデルタンパク質を検出できるプローブの開発と、材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を混合操作のみで達成するプロセスを開発することを行った。

【実施項目】

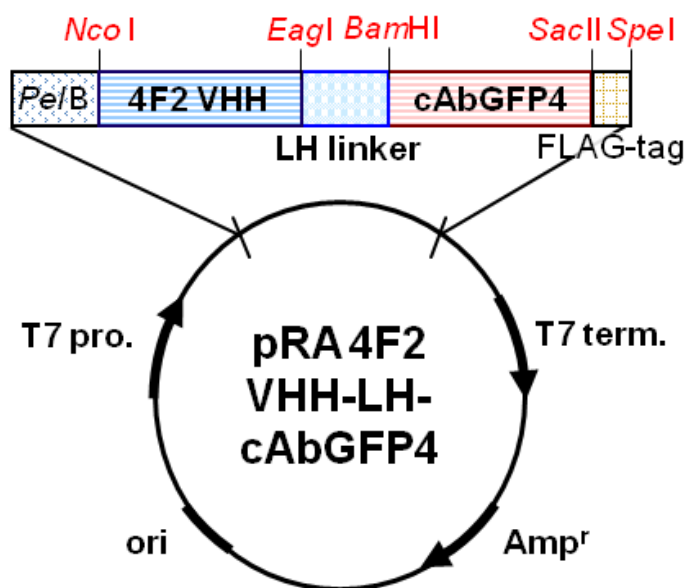
タンパク質界面形成プロセスのモデル化検討として、材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を生体分子・微生物関連実験装置を導入して実施する。

(1A)-3-1-2 二重特異性抗体の作製

a. 発現ベクターの構築

ZnO 結合性 VHH と緑色蛍光タンパク質(Green Fluorescent Protein : GFP)結合性 VHH の二重特異性抗体を作製するため、GFP 結合性 VHH cAbGFP4 を作製した。cAbGFP4 の配列情報を元にプライマーを作製し、オーバーラップエクステンション PCR 法により cAbGFP4 をコードする遺伝子を全合成した。PCR で増幅した遺伝子を NcoI-SacII で消化し、pRA-wtVHH-FLAG ベクターに繋ぐことで、pRA-cAbGFP4-FLAG ベクターを作製した。使用したプライマーを表①-(1A)-3-1.1 に示す。さらに、二重特異性 VHH を作製するため、ラマ由来 IgG2 upper hinge linker (LH; EPKIPQPQPKPQPQPQPQPQPKPQPKPEP) を ZnO 結合性抗体 4F2 VHH の C

末端に融合した. pRA-4F2 VHH-FALG, 及び, pRA-cAbGFP4-FLAG ベクターを鋳型として, 作製したプライマーをもとに遺伝子を PCR 増幅し, 増幅した遺伝子を制限酵素 *Nco*I-*Sac*II で消化し, pRA-wtVHH-FLAG ベクターに繋ぐことで, pRA-4F2 VHH-LH-cAbGFP4-FLAG ベクターを構築した. 作製したプライマーを表①-(1A)-3-1.1 に, 構築したベクターマップを図①-(1)-3-1-1 に示す.



図①-(1A)-3-1.1 pRA ZnO 4F2 - cAbGFP4 VHH dimer のベクターマップ
T7 pro: T7 プロモーター, T7 term: T7 ターミネーター, ori: 複製開始起点,
Amp^r: アンピシリン耐性遺伝子を示す.

Au 結合性 VHH と上皮増殖因子受容体(Epidermal Growth Factor Receptor : EGFR) VHH との二重特異性抗体を作製するため, EGFR 結合性 VHH である la1VHH を作製した. la1 VHH の配列情報を元にプライマーを作製し, オーバーラップエクステンション PCR 法により la1 VHH をコードする遺伝子を全合成した. PCR で増幅した遺伝子を *Nco*I-*Sac*II で消化し, pRA-wtVHH-FLAG ベクターに繋ぐことで, pRA-la1VHH-FLAG ベクターを作製した. 使用したプライマーを表①-(1A)-3-1.2 に示す. さらに, 二重特異性 VHH を作製するため, ラマ由来 IgG2 upper hinge linker(LHEPKIPQPQPQPQPQPQPQPQPQPQP)を la1VHH の C 末端に融合した. pRA-la1 VHH-FLAG, 及び, pRA-Au E32 VHH-FLAG ベクターを鋳型として, 表①-(1A)-3-1.2 に示すプライマーを用いて遺伝子を PCR 増幅し, 増幅した遺伝子を制

限酵素 *NcoI-SacII* で消化し, pRA-wtVHH-FLAG ベクターに繋ぐことで, pRA-lal VHH-LH-Au E32 VHH-FLAG ベクターを構築した.

表①-(1A)-3-1.1 遺伝子作製に用いたプライマーの配列

NcoI-cAbGFP4:	5'-NNNCCATGGCCCAGGTGCAGCTGGTGGAAAG-3'
cAbGFP4-SacII:	5'-NNNCCGCGGATGACACGGTCACCTGGGT -3'
cAbGFP4-1-back:	5'-CAGGTGCAGCTGGTGGAAAGCGGCGGCGCTGGTGCA GCCGGGCGGCAGCCTGCGCCTGAGCTGCGGGCGAGCGG CTTCCGGTGAACCGCTATAG -3'
cAbGFP4-2-forward:	5'-GATCACCAGCGCTGCTCATGCCCGCCACCCATTCGCGTTC TTTGCCCGGCGCCTGGCGATACCAGCGCATGCTATAGCGG TTCACCGGAAAG -3'
cAbGFP4-3-back :	5'-CATGAGCAGCGCTGGTGATCGCAGCAGCTATGAAGATAG CGTGAAAGGCCGCTTACCATTAGCCGCGATGATGCGCGC AACACCGTGT -3'
cAbGFP4-4-forward:	5'-CCCACGTTACGTTGCAATAATACACAGCGGTATCTTCCG GTTTCAGGCTGTTTCATCTGCAGATACACGGTGTGCGCGC ATCA -3'
cAbGFP4-5-Back:	5'-GTATTATTGCAACGTGAACGTGGGCTTTGAATATTGGGGC CAGGGCACCCAGGTGACCGTGTCATCC -3'
T7 promoter-back:	5'-GAAATTAATACGACTCACTATAGGG -3'
T7 terminator-forward:	5'-GCTAGTTATTGCTCAGCGG -3'
VHH-hinge-forward:	5'-TTGCGGTTGTGGTTGCGGTTGCGGTTTCGGCTGCGGCT GCGGAATTTTCGGTTGCGCCGATGAAACGGTAACCTG GGTG-3'
VHH-hinge-back:	5'-CAACCGCAACCACAACCGCAACCGCAGCCGAAACCGCAG CCGAAACCGGAACCGGGATCCCAGGTTTCAGCTGGTTGAA AGC -3'

各変異体作製に用いたプライマーの組み合わせは, 以下の通りである

cAbGFP4	NcoI-cAbGFP4, cAbGFP4-2-forward, cAbGFP4-5-back	cAbGFP4-SacII, cAbGFP4-3-back,	cAbGFP4-1-back, cAbGFP4-4-forward,
ZnO 4F2-cAbGFP4	T7 promoter-back, T7 terminator-forward, VHH-hinge-forward, VHH-hinge-back		

表①-(1A)-3-1.2 遺伝子作製に用いたプライマーの配列

NcoI-Ia1:	5'- NNNNCCATGGCCCAGGTGCAGCTG-3'
Ia1-SacII:	5'- NNNNCCGCGGCCGAGCTCACG-3'
Ia1-1-back:	5'- NNNNCCATGGCCCAGGTGCAGCTGCAGGAAAGCGGCGG CGGCCTGGTGCAGGCGGGCGGCAGCCTGCTGC-3'
Ia1-2-forward:	5'- GTTCTTTGCCGCGCCTGACGAAACCAGCCCATCGC ATAGCTGCTAAAGGTACGGCCAGACGCCGCGCAGCTCAG CAGCAGGCTGCCGCC-3'
Ia1-3-back:	5'- GTCAGGCGCCGGGCAAAGAACGTGAATTTGTGGCGG CGATTA ACTGGAGCGGCGGCAGCACCAGCTATGCGGATA GCGTGAAAGGCCGTTTTACC-3'
Ia1-4-forward:	5'- CGCGGCGGTATCTTCCGGTTTCAGGCTGTTTCATCTGCAGA TACACGGTGTTTTTGGTGTATCACGGCTAATGGTAAAC GGCCTTTCACGCTATCCG-3'
Ia1-5-back:	5'- GAAACCGGAAGATACCGCCGCGTTTTATTGCGCGGCGA CCTATAACCCGTATAGCCGTGATCATTATTTCCGCGTATGA CCACCGAATATGATTATTGGG-3'
Ia1-6-forward:	5'- NNNNCCGCGGCCGAGCTCACGGTCACCTGGGTGCCCT GGCCCCAATAATCATATTCGGTGGTCATACGCG-3'

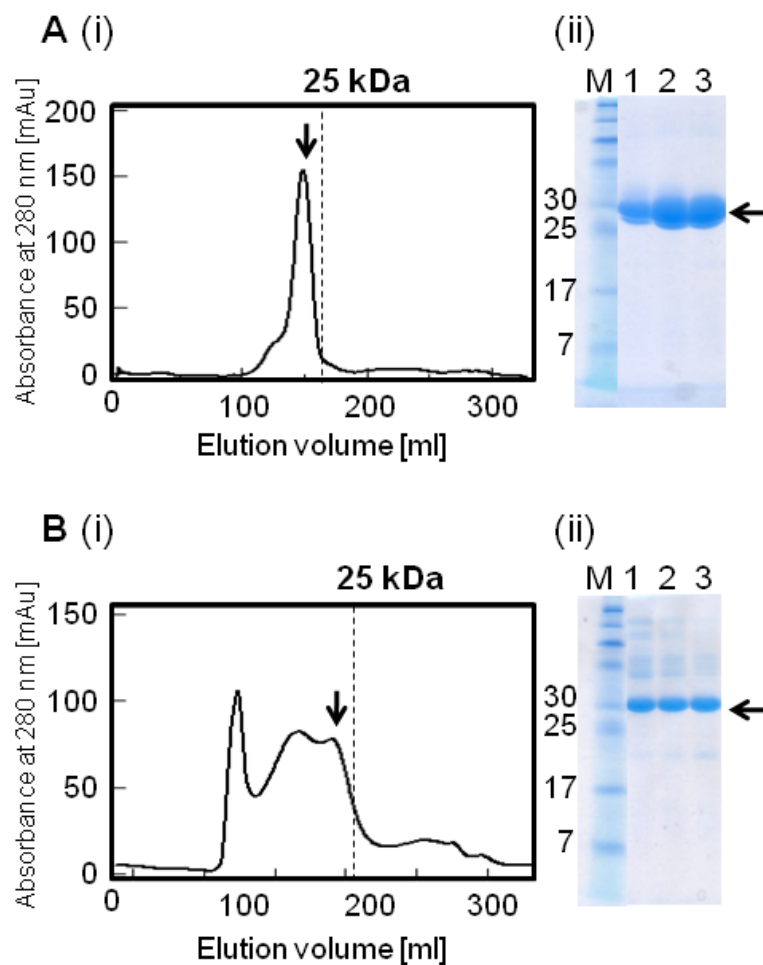
各変異体作製に用いたプライマーの組み合わせは、以下の通りである

Ia1 VHH	NcoI-cAbGFP4, cAbGFP4-2-forward, cAbGFP4-5-back	cAbGFP4-SacII, cAbGFP4-3-back,	cAbGFP4-1-back, cAbGFP4-4-forward,
Ia1-Au E32	T7 promoter-back, T7 terminator-forward, VHH-hinge-forward, VHH-hinge-back		

b. 大腸菌での二重特異性抗体の発現と精製

構築した二重特異性 VHH 発現ベクターを用いて、大腸菌 BL21 (DE3)株を形質転換し、2 × YT 培地を用いて 28 °C、坂口フラスコにて振盪培養した。O.D. 600nm が約 0.8 の時に終濃度 1 mM となるように IPTG を加え、さらに 12hr 振盪

した。菌体を集菌後，浸透圧を利用して菌体外膜を破碎し，ペリプラズム画分を回収した。ペリプラズム画分をオープンカラムである anti-FLAG M2 affinity gel column (SIGMA, Tokyo, Japan)を用いたアフィニティークロマトグラフィーにて精製した。anti-FLAG M2 affinity gel column は，樹脂に FLAG タグ結合 IgG が固定化されており，FLAG タグを持つタンパク質に選択的に結合し，酸により溶出する。さらに，アフィニティ精製後のサンプルを，ゲルろ過クロマトグラフィーにより精製した。精製した結果を図①-(1A)-3-1.2 に示す。



図①-(1A)-3-1.2 作製した二重特異性抗体の精製結果

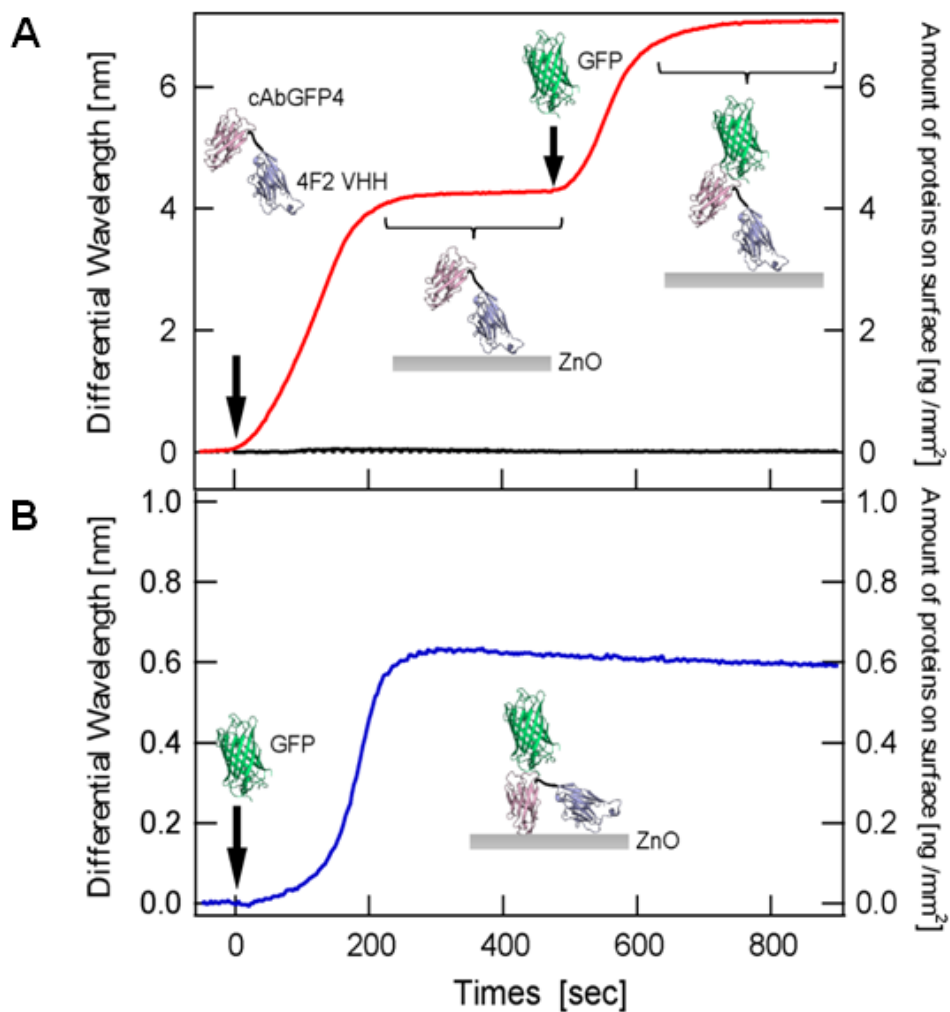
(A) ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH dimer, (B) Ia1-Au E32 VHH dimer のゲルろ過クロマトグラフィーの結果 (カラム:(A) HiLoad 26/60 Superdex 75 pg column, (B) Superose 12 column, 展開溶液: 50 mM Tris-HCl (pH 8.0, 200 mM NaCl), 流速: 2 ml/min). 矢印の画分を回収した. (ii) SDS-PAGE (15% アクリルアミドゲル)の結果を示す. M はマーカー, レーン 1,2,3 は, (A)の矢印の画分を示す.

(1A)-3-1-3 二重特異性抗体を用いたセンシング

作製した ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH 二重特異性抗体を用いて、ZnO 基板上への VHH dimer と GFP の段階的固定化を行った。今回は、このタンパク質の段階的固定化を評価するために、反射率測定干渉分光法を原理とした biosensor array system (Fluidware Technology Inc., Kawaguchi, Japan)を用いて ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH dimer の二重特異性試験を行った。具体的には、シリコン基板表面に ZnO 膜を作製し、10 mM リン酸緩衝水溶液(pH;7.5, 200 mM NaCl)中の VHH dimer (1 μ M)を流速 10 μ l/min で 240 s 間添加した。さらに 240 s 間 10 mM リン酸緩衝水溶液にて洗浄後、1 μ M GFP を 240s 間添加し、干渉色の変化を測定した。図①-(1A)-3-1.3 に、反射率測定干渉分光法により、タンパク質の固定化を測定した結果を示す。ZnO 基板上に VHH dimer を添加し、VHH を固定化後、さらに GFP を添加したところ、段階的なセンサーグラムを得た。これらの結果は、ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH dimer が ZnO 基板表面に結合し、さらに ZnO 基板に固定化された状態で GFP に結合している結果を示しており、ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH の二重特異的な結合活性を示した。さらに、ZnO 4F2-cAbGFP4 VHH dimer の ZnO 表面への固定化量、及び、GFP の固定化量を評価した結果、VHH dimer は 134 nmol / m²、GFP は 110 nmol / m²であった。ZnO 結合性抗体 4F2 VHH を用いて同様の実験を行ったところ、ZnO 基板上への 4F2 VHH 単独の固定化量は 130 nmol / m²であったことから、VHH dimer は 4F2 VHH の活性をほぼ 100 %保持していることを示す。さらに VHH dimer 固定化量と GFP の固定化量から、ZnO 基板に固定化された VHH dimer の 81 %が GFP への結合活性を保持していることが示唆された。また、アミンカップリング法にて VHH dimer をシリコンウェハー基板に直接固定化し、GFP を添加した実験も行ったところ、VHH dimer の固定化量が 38 nmol / m²であり、GFP の固定化量が 22 nmol / m²であった。これらの結果から、アミンカップリング法にて基板に固定化した VHH dimer の結合活性残存率は約 58%であることがわかった。このことから、高親和性無機材料結合性抗体を用いた VHH dimer の場合、一般的なアミンカップリング法と比較し、より簡便な方法で直接基板上に結合することにより、多くの抗体を固定化することが可能であり、且つ効率的に抗原タンパク質を捕捉できることが示唆された。

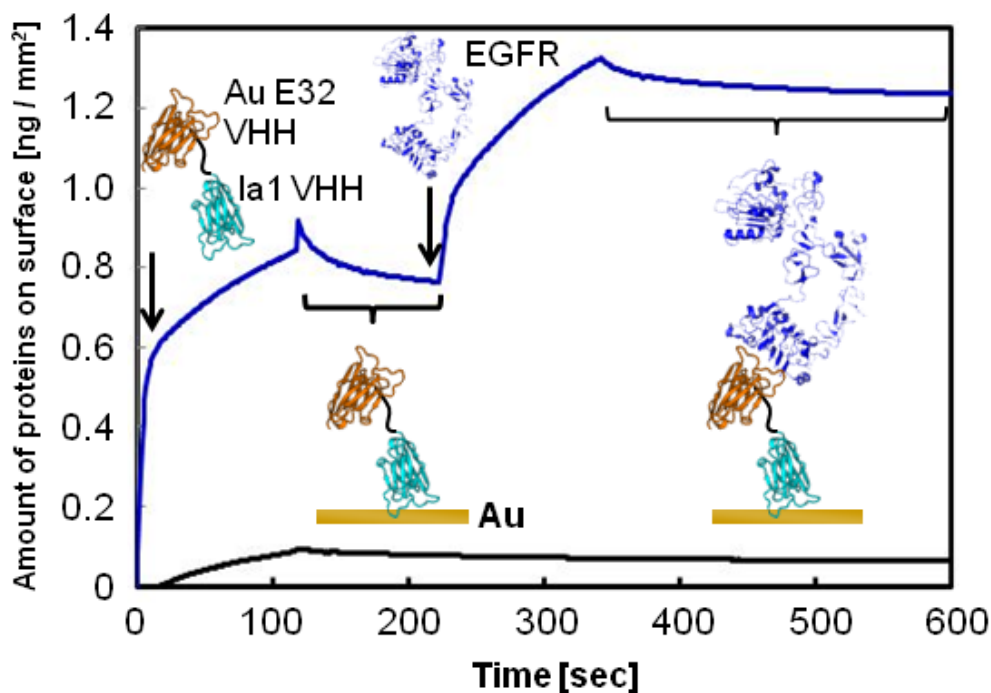
上皮増殖因子受容体(EGFR)結合性 VHH と金結合性 VHH との二重特異性抗体 la1-Au E32 VHH dimer についても、同様に基板上への固定化と、抗原タンパク質の検出を試みた。実験は、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance : SPR)を原理とした Biacore 2000 (Biacore AB, Uppsala, Sweden) を用いて la1-Au E32 VHH

dimer の二重特異性試験を行った。Au 表面を露出している SIA sensor chip (Biacore AB, Uppsala, Sweden) に対して、流速 10 ml/min で 1 μ M Ia1-Au E32 VHH dimer を 120 s 間添加した。さらに、120s 間洗浄し、1 μ M EGFR を 120s 間添加した。図①-(1A)-3-1.4 は、SPR によりタンパク質の固定化を測定した結果を示す。これを見ると金基板センサーチップ上に、VHH dimer を添加し、さらに EGFR を添加したところ、段階的なセンサーグラムを得ていることが分かる。これは、VHH dimer が金基板上に固定化し、さらに固定化された状態で EGFR に結合している結果を示しており、二重特異的な結合を示している。一方、EGFR のみを金基板に添加した場合、一部の EGFR が非異的に金基板へ結合したが、ほとんど結合しなかった。これらの結果から、VHH dimer を結合活性を維持したまま金基板表面上に固定化することが可能であり、SPR を利用したセンシング応用にも利用可能であることを示した。



図①-(1A)-3-1.3 ZnO4F2-cAbGFP4 VHH dimer を用いたセンシング応用

反射率測定干渉分光法を原理としたリフレクトメトリーによる測定 (A) 10 mM リン酸緩衝水溶液(pH 7.5, 200 mM NaCl)中の VHH dimer (1 μ M)を流速 10 μ l/min で 240 sec 間添加し, その後 GFP(1 μ M)を添加した(—). 矢印は, VHH dimer と GFP を添加したタイミングを示す. 黒色ライン(—)のセンサーグラムは, GFP のみを添加した場合を示す. (B) アミンカップリングにてシリコンウェハー上に VHH dimer を固定化し, GFP (1 μ M)を 240 sec 間添加した. 流速は 10 μ l/min, 展開溶液は 10 mM リン酸緩衝水溶液(pH 7.5, 200 mM NaCl)である.



図①-(1A)-3-1.4 la1-Au E32 VHH dimer を用いたセンシング応用

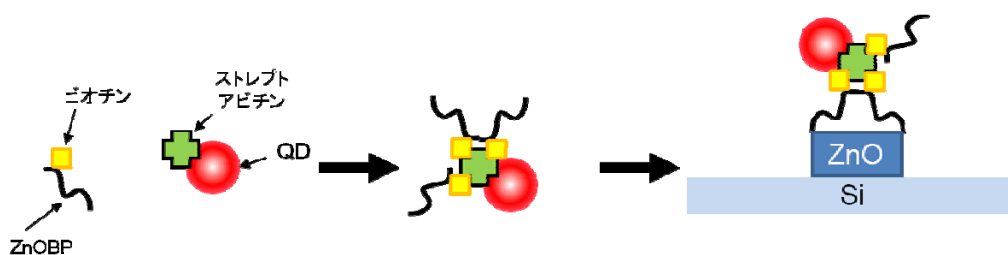
表面プラズモン共鳴法(SPR)により測定した. 10 mM リン酸緩衝水溶液(pH 7.5, 200 mM NaCl)中の VHH dimer (1 μ M)を流速 10 μ l/min で 120 sec 間添加し, その後 EGFR (1 μ M)を添加した(—). 黒色ライン(—)のセンサーグラムは, EGFR のみを添加した場合を示す.

(1A)-3-1-4 材料結合性ペプチドを用いたマイクロメータ領域でのタンパク質パターンニング

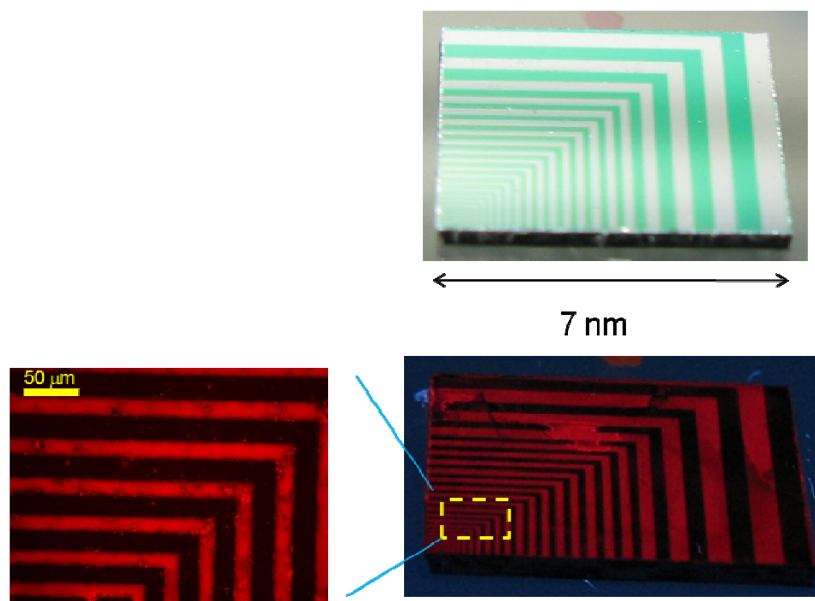
以上より, 材料結合性ペプチド・抗体分子を用いれば, 無機基板表面へ直接目的タンパク質を検出できるプローブ分子を簡便に固定化できることがわかった. ここでは, 材料結合性ペプチド・抗体分子を用いてマイクロメートル領域でのパターンニングされ

た特定無機材料表面にタンパク質をパターニングする実験を行った。
 材料結合性ペプチドとしては、酸化亜鉛結合性ペプチド ZnOBP(EAHVMHKVAPRP) を選びこのペプチドの N 末端にビオチン分子を修飾したペプチドであるビオチン化 ZnOBP(Biotin-GGGS-ZnOBP)を有機合成により調製した。そして、このビオチン化 ZnOBP を利用して、酸化亜鉛がパターニングされたシリコンウェハー上にビオチンに結合するストレプトアビチンを混合操作のみで選択的に固定化させる実験を行った。実験は、0.05 %の界面活性剤(Tween20)が入ったリン酸緩衝水溶液中に量子ドット(QD)が修飾したストレプトアビチンとビオチン化 ZnOBP を添加し 30 分ほど静置することによって、アビチンと ZnOBP を連結させた。そして、パターニングされた酸化亜鉛膜がパターニングされたシリコンウェハーを ZnOBP 連結アビチンが入ったリン酸緩衝水溶液に 30 分浸し同じ緩衝水溶液で洗浄した後、蛍光顕微鏡によって QD を検出することでアビチンの ZnO パターニング膜に対する固定化状況を評価した(図①-(1A)-3-1.5)。

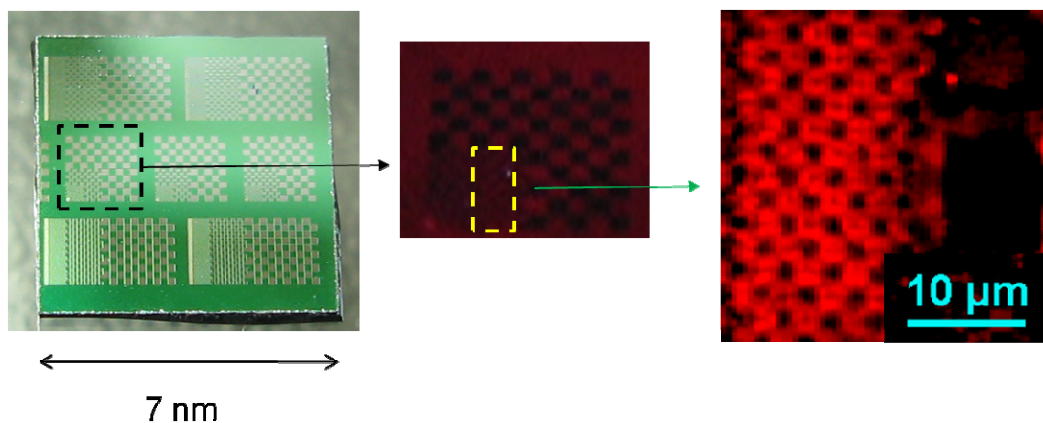
ライン状に 500 μm 以下で ZnO 膜がパターニングされているシリコンウェハーを用いたところ、Si 表面には QD の蛍光が見られないが、すべての幅の酸化亜鉛膜に均一な QD 由来の蛍光が観測された(図①-(1A)-3-1.6)。さらにより微細な酸化亜鉛膜パターニング上にタンパク質を固定化するために、2 マイクロメートルレベルで市松パターニングされたシリコンウェハーでも試みた(図①-(1A)-3-1.7)。その結果、2 マイクロメートルレベルでも酸化亜鉛のパターニングにそって QD の蛍光が観測された。これより、材料結合性ペプチドを用いれば特定無機材料のパターニングにそってマイクロメートル領域でタンパク質を簡便に固定化できることが分かった。



図①-(1)-3-1-5 ZnOBP を用いたストレプトアビチン固定化



図①-(1A)-3-1.6 ライン状 ZnO 膜パターンニング Si ウェハーへの
ZnOBP を用いたストレプトアビチン固定化



図①-(1A)-3-1.7 市松 ZnO 膜パターンニング Si ウェハーへの
ZnOBP を用いたストレプトアビチン固定化

(1A)-3-1-5 まとめ

【実施項目】

タンパク質界面形成プロセスのモデル化検討として、材料結合性ペプチド・抗体分子を用いたマイクロメートル領域での選択的タンパク質固定化を生体分子・

微生物関連実験装置を導入して実施する。

【結果】

酸化亜鉛結合性ペプチドを用いて、ストレプトアビチンを 2 マイクロメートル領域で酸化亜鉛膜パターニングに沿って混合操作のみでパターニングさせることに成功した。

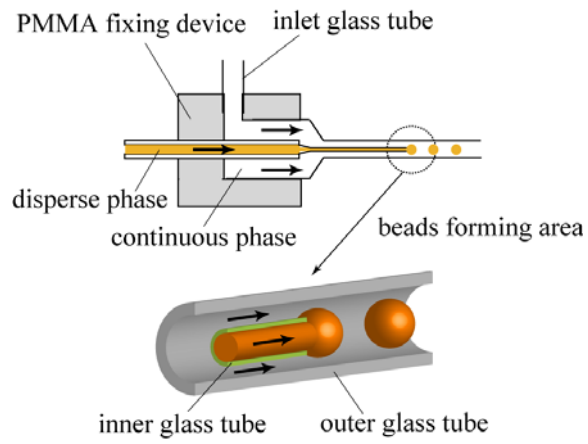
(1A)-3-2 細胞や微生物など高次のバイオ材料を固定するための界面融合プロセス

(1A)-3-2-1 概要

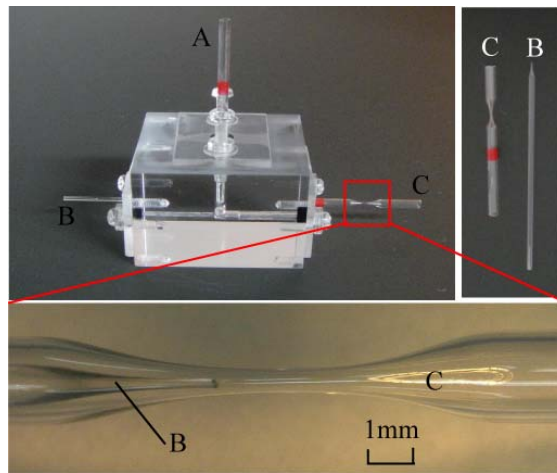
本プロジェクトにおいては、機能性タンパク質の脂質二重膜やハイドロゲルへの固定に関する研究を行うが、これらを拡張し、細胞や微生物など高次のバイオ材料を固定するための界面融合プロセス技術の開発も不可欠である。高次のバイオ材料を使用することにより、複数種類の生体酵素を利用した多段階反応が可能となる。例えば微生物の固定における研究項目は、配向・配置制御による活性の保持、高密度固定、かつ反応物質と効率よく接触させるための担体形状制御が挙げられる。特に、栄養源となる培地および代謝反応に必要なバイオ・有機材料をナノ構造化し、そこに微生物を配向制御し固定することで、センシングターゲットや他の代謝反応材料、汚染物質と効率的かつ大きな微生物菌体数で反応させることが可能となり、それに伴い高い反応効率を得られることが期待される。本年度の実施計画は、マイクロゲルを微生物担体として用いたイースト菌によるアルコール産生、および、炭素電極を微生物担体として用いた微生物発電をモデル反応とし、微生物界面と微生物産生効率に関するモデル化を行うことであった。これに対し、まずは微生物担体となるマイクロビーズの生成に関する理論構築ならびに実験による検証を行った後、ゲルビーズ内での微生物産生、炭素電極を用いた微生物発電について、微生物産生効率に関するモデル化を行った。

(1A)-3-2-2 マイクロビーズの生成に関する理論構築

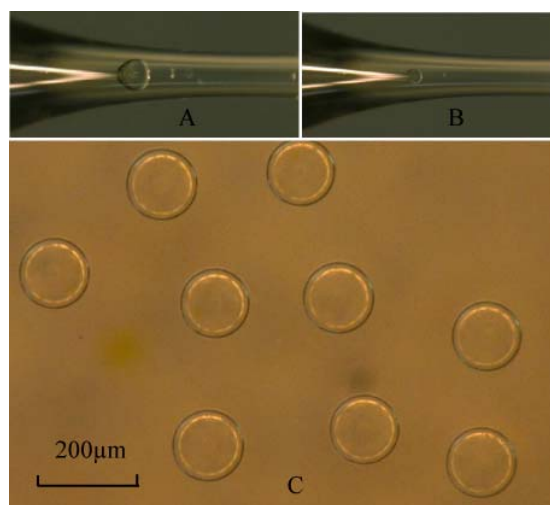
マイクロビーズの生成には、図①-(1A)-3-2.1 に示す同軸の二重ガラス管を用いた。従来の AFFD デバイスと比較し、構造が簡易で、製作が容易であるのに加え、理論化が比較的容易という利点を有する。ガラス管は熱を加えながら引き伸ばすことにより先端を鋭利化したものを用いる。製作したマイクロビーズ生成装置ならびにビーズ生成の様子を、それぞれ図①-(1A)-3-2.2、図①-(1A)-3-2.3 に示す。内側のガラス管から、球形のビーズが作製され、またサイズはほぼ同一で単分散になっていることがわかる。



図①-(1A)-3-2.1 同軸二重ガラス管



図①-(1A)-3-2.2 マイクロビーズ生成装置



図①-(1A)-3-2.3 マイクロビーズ生成の様子

次に図①-(1A)-3-2.4 のように変数を定義し、モデル化を試みた。表面自由エネルギーを γ としたとき、ガラス管との接着力 $F_{surface}$ は式(①-1)のように表される。

$$F_{surface} = 2\pi R_3 \gamma, \quad (①-1)$$

一方で外管を通ってくる流体により、マイクロビーズは F_{drag} を受けることになる。このとき、 F_{drag} は以下の式で表される。

$$F_{drag} = \int_0^{\varphi} 2\pi(a \sin \theta)(a d\theta)(-p \cos \theta + \sigma_{rr} \cos \theta - \sigma_{\theta r} \sin \theta) \quad (①-2)$$

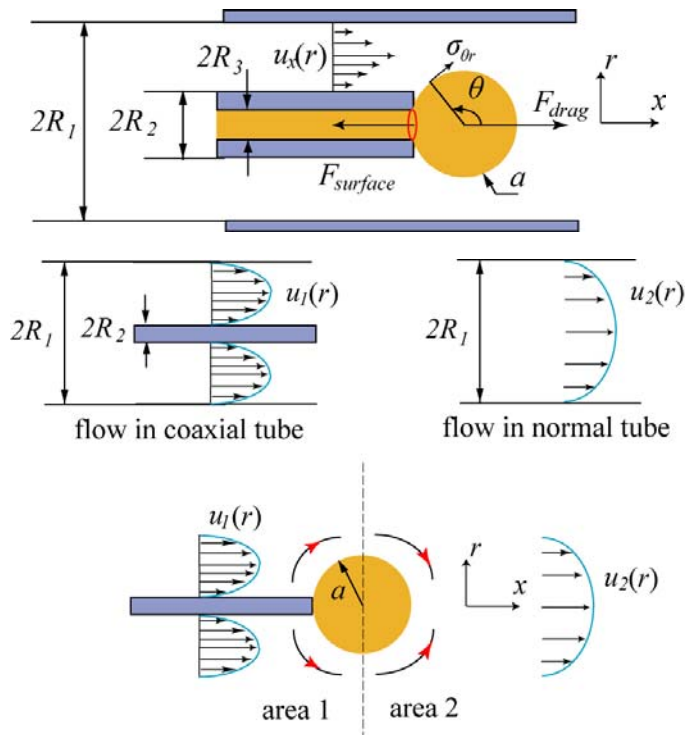
このとき、 φ は、 θ がとりうるもっとも大きな角度で、

$$\varphi = \begin{cases} \arcsin \frac{R_2}{a}, (a > R_2) \\ \frac{\pi}{2}, (a \leq R_2) \end{cases} \quad (①-3)$$

となる。 F_{drag} が $F_{surface}$ よりも大きくなったときに、ビーズはガラス管から分離する。

式(①-2)内の応力は次式のように表される。

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= 2\mu \partial_r v_r \\ \sigma_{\theta r} &= \mu \left(\frac{1}{r} \partial_\theta v_r + \partial_r v_\theta - \frac{1}{r} v_\theta \right) \end{aligned} \quad (①-4)$$



図①-(1A)-3-2.4 マイクロビーズ生成のモデル化

ここでビーズまわりの流れの変化が、外管の影響を受けないと仮定する。球体にかかるストークス抵抗は、球体の前方および後方の流れ場により決定される。前方 (area1) はすなわち同軸ガラス管での流れ場であり、後方 (area2) は外管のみの流れ場となる。円筒座標系においてそれぞれ、

$$u1 = \frac{2Q}{\pi C} [r_*^2 \sin^2 \theta - A \ln(r_* \sin \theta) - B] \quad (1-5)$$

$$u2 = \frac{2Q}{\pi R_1^4} (r_*^2 - R_1^2) \quad (1-6)$$

となる。ここで Q は流速、 r_* は円筒座標系における半径方向の座標、そして A 、 B 、 C は R_1 、 R_2 、 R_3 で決定される定数である。

$$A = \frac{R_1^2 - R_2^2}{\ln R_1 - \ln R_2}$$

$$B = \frac{R_2^2 \ln R_1 - R_1^2 \ln R_2}{\ln R_1 - \ln R_2} \quad (1-7)$$

$$C = (R_1^4 - R_2^4) - 2B(R_1^2 - R_2^2) - A\{(2 \ln R_1 - 1)R_1^2 - (2 \ln R_2 - 1)R_2^2\}$$

このときの半径方向、円周方向速度、ならびに圧力は以下のように近似できる。

$$v_r = V \cos \theta \left[1 - \frac{3a}{2r} + \frac{a^3}{2r^3} \right]$$

$$v_\theta = -V \sin \theta \left[1 - \frac{3a}{4r} - \frac{a^3}{4r^3} \right] \quad (1-8)$$

$$p = p_0 - \frac{3}{2} \frac{\mu V}{a} \frac{a^2}{r^2} \cos \theta$$

ここで、 V は area1 では $u1$ に、area2 では $u2$ に対応する。よってビーズにはたらく抗力はそれぞれ、

$$F_{drag1} = \frac{6\mu a Q}{C} \left[(a^2 + A - B - A \ln a) \cos \varphi - \frac{a^2}{3} \cos^3 \varphi - A \cos \varphi \ln(\sin \varphi) - \frac{A}{2} \ln \left(\frac{1 - \cos \varphi}{1 + \cos \varphi} \right) \right]$$

$$F_{drag2} = \frac{6\mu a Q}{R_1^4} \left(R_1^2 - \frac{2}{3} a^2 \right) \quad (1-9)$$

となる。

上に述べたようにここでは、ビーズによる流体の変化が外管の影響を受けないと仮定しているが、実際はビーズが大きくなり、外管内壁に近づくにつれその影響が大きくなる。この影響を、形状関数 $\eta = F\left(\frac{R_1}{a}\right)$ として表す。ビーズが離脱する

ときには、

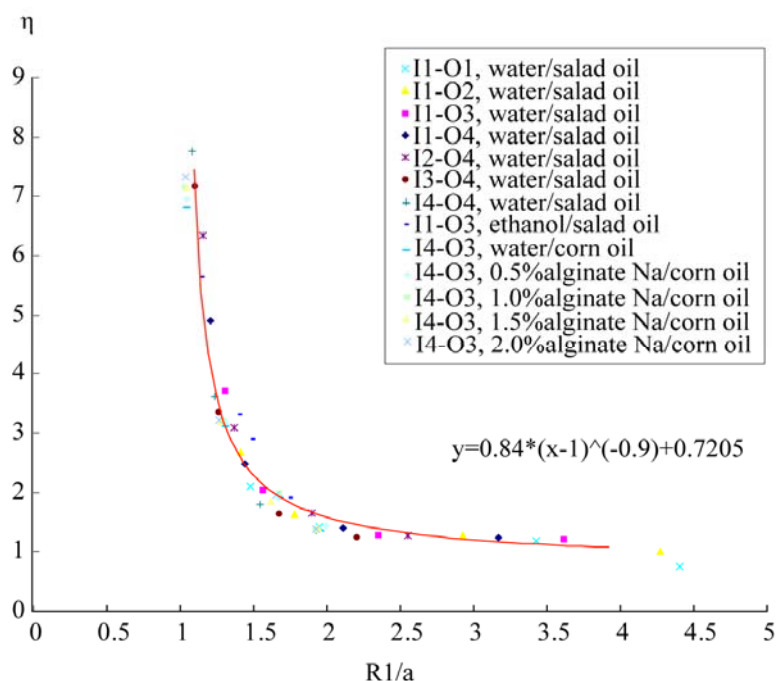
$$F_{surface} = \eta(F_{drag1} + F_{drag2}) \quad (1-10)$$

の式が成り立つ。ここで式(1-2)から式(1-9)を式(1-10)に代入することで、ビーズ径 a が導出される。この計算において、 $\eta = F\left(\frac{R_1}{a}\right)$ が実験的に導出できれば、

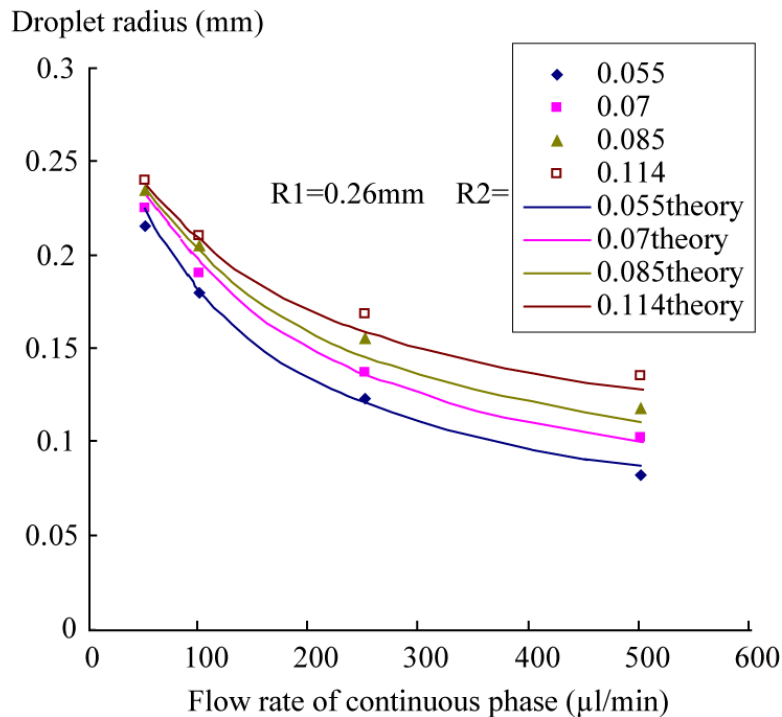
ビーズ径は、ガラス管の形状 R_1 、 R_2 、 R_3 ならびに、連続相の流速 Q 、分散相の液体の表面エネルギー γ ならびに連続相の粘性 μ のみで表されることになる。これらは既知もしくは制御可能であるので、 η が既知であれば、ビーズ径は計算することができることになる。形状関数 η を導出するために、種々の条件で実験を行った。このときの結果を図①-(1A)-3-2.5 に示す。図より明らかになることは、形状関数が全ての条件において成り立つ、ということである。これはすなわち形状関数は a と R_1 のみによるものであり、流速や粘性、液体種など他の条件によらない、ということを示している。この関数は、

$$\eta = 0.84 * \left(\frac{R_1}{a} - 1\right)^{-0.9} + 0.7205 \quad (1-11)$$

と近似される。いくつかの条件で、これを用いて計算したビーズ径と実際に実験で得られたビーズを比較するとその誤差は 5%以内であった(図①-(1A)-3-2.6)。すなわち本モデルは初めて、予備実験なしに、ビーズの径を直接導出できるものであるといえる。



図①-(1A)-3-2.5 形状関数



図①-(1A)-3-2.6 モデルにより導出したビーズ径と実験値との比較

(1A)-3-2-3 ビーズ中の微生物産生効率モデル化

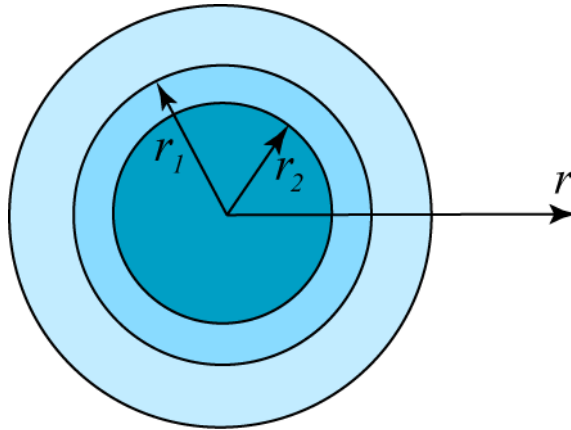
微生物の反応効率は、酵素の反応と類似しているとみなせる。ミカエリス・メンテンの式を用いてこれを表すこととする。酵素反応の場合、酵素（以下 E）が基質（以下 S）と結合して酵素基質複合体（以下 ES）を形成、ES が E と S に戻るか反応生成物（以下 P）を生成する一連の反応機構となるが、微生物の場合、酵素が微生物、基質が栄養となる。



このとき反応性生物を生成する反応を律速段階と仮定し、反応速度定数を k_{+2} とする。また、 $E + S \leftrightarrow ES$ の反応は平衡に達しており、その解離定数を K_s とする。ミカエリス・メンテンの式から、固定化微生物において、

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{K_s + [S]} e_0 \quad (①-13)$$

となる。 e_0 は固定化微生物単位体積基準の微生物濃度、 v は反応速度、 V_{\max} は最大反応速度であり、 $V_{\max} = k_{+2} e_0$ である。速度は $[S]$ とともに大きくなり、 V_{\max} へと漸近していく。すなわち、 $[S]$ が大きいように系をとることが重要である。これを用い、ゲルビーズ内に微生物が存在するときの反応をモデル化する。



図①-(1A)-3-2.7 ゲルビーズ球殻

ゲルビーズの中に微生物は均一に分布していると仮定すると、基質濃度は外側からビーズ内部まで下がっていく。それで、図①-(1A)-3-2.7 に示す球殻層の間における濃度勾配により、基質は外側球心まで拡散していくことが分かる。その拡散を式で表示すると

$$N = -D_e \frac{dS}{dr} \quad (①-14)$$

となる。 N は基質フラックスで、単位時間内単位面積を通過した基質の量です。

D_e は effective diffusivity で、有効拡散係数、 S は基質の濃度である。

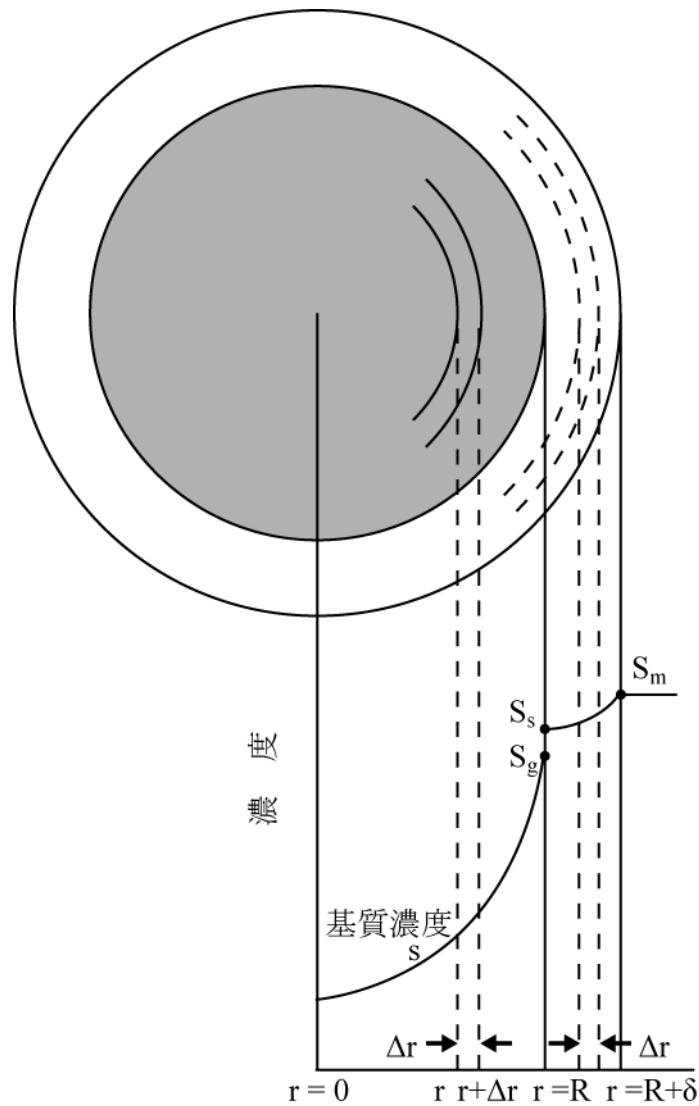
単位時間内 $r = r_1$ と $r = r_2$ の球殻を通過した基質の量はそれぞれ

$$\begin{aligned} Q_1 &= -D_e \frac{dS_1}{dr} 4\pi r_1^2 \\ Q_2 &= -D_e \frac{dS_2}{dr} 4\pi r_2^2 \end{aligned} \quad (①-15)$$

となる。ここで、 Q_2 が Q_1 より減少した分がその間の微生物に吸収されたと考えられる。すなわち、

$$Q_1 - Q_2 = \alpha \frac{k_{+2} e_0 S_1}{K_s + S_1} 4\pi r_1^2 (r_1 - r_2) \quad (①-16)$$

この方程式を用いると、微生物を固定したゲルビーズの内部基質濃度分布が図①-(1A)-3-2.8 のようになる。

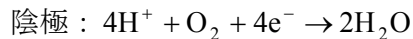
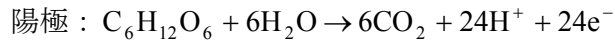


図①-(1A)-3-2.8 微生物を固定したゲルビーズの内部基質濃度分布

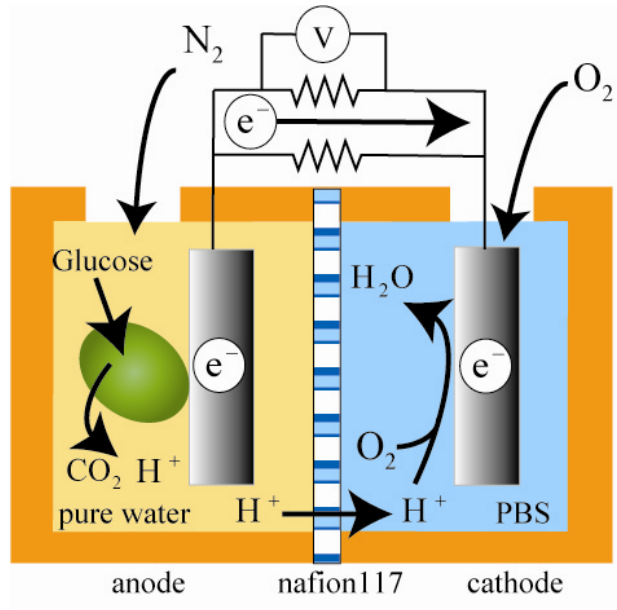
ビーズの外における基質濃度 S_m が一定であるとする、ゲルビーズのサイズは小さければ小さいほど良いことが分かる。しかしこのモデル化は、微生物を含むゲルビーズがひとつのみ存在した場合である。ビーズを大量に含むデバイス全体の産生効率を考えると、重なり合ったビーズにおいては、ビーズサイズが小さすぎると、ビーズとビーズの隙間が狭くなり、基質液がゲルビーズ積層の奥まで拡散できない。すなわちみかけの拡散係数が小さくなるため、効率は低下する。すなわちゲルビーズのサイズには最適な径が存在することになる。昨年アルコール産生においては、 $600\ \mu\text{m}$ のゲルビーズにおいて高い産生効率を示しており、モデルの正しさを示唆している。

(1A)-3-2-4 パターンされた炭素電極を用いた微生物発電のモデル化

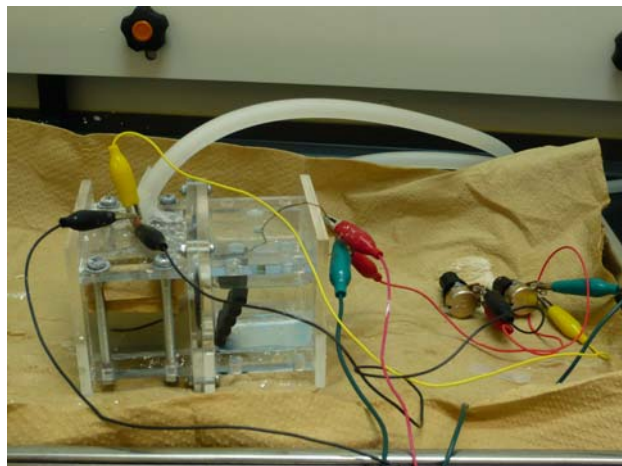
図①-(1A)-3-2.9 に微生物発電のシステム図を示す。2 槽型の微生物燃料電池であり、陽極側にグルコース、微生物が嫌気条件下で封入されており、陰極側で酸素が供給される。2 槽はプロトン透過膜で隔たれている。このときの陽極および陰極の反応は、



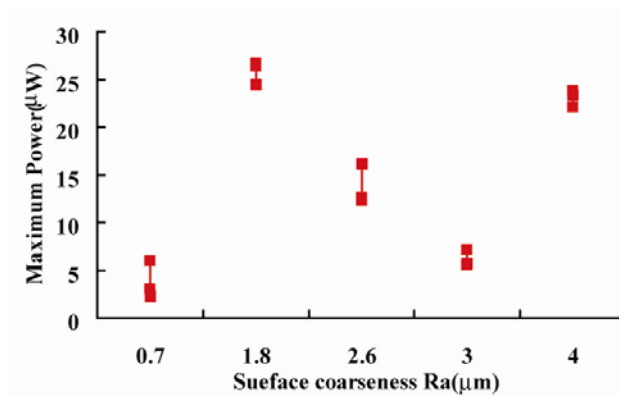
となる。ここで微生物として、*shewanella putrefaciens* を用い、図①-(1A)-3-2.10 に示す実験装置を用い実験を行った。陽極電極として炭素電極を用い、その表面粗さによる出力の変化を計測した。結果を、図①-(1A)-3-2.11 に示す。マイクロメートルオーダーの表面粗さにより、出力に大きな違いが出ているのがわかる。従来の研究では、単純に電極の表面積を増やすことを目指し、カーボンナノチューブなどナノ構造を持たせていた。しかし、本実験で明らかになった数マイクロメートルという微生物の大きさと同程度の表面粗さが支配的になるとすれば、図①-(1A)-3-2.12 のように微生物と電極の接触面積が支配パラメータになると考えられる。図①-(1A)-3-2.12 の右図では穴の中に入った微生物しか描いていないが、実際はこれに加え左図のように表面に接着している微生物とあわせて反応に貢献していると考えられる。このときもっとも効率がよいのは、ちょうど微生物のサイズのピッチで穴があいているものであり、次は 2 倍のピッチということになる。整数倍でない場合は、電極表面に微生物が接触しない領域が生じてしまい、効率が下がってしまう。すなわち図①-(1A)-3-2.11 で示す $Ra \sim 1.8 \mu\text{m}$ のときに、微生物のサイズでのピッチで穴が開いている状態であり、 $Ra \sim 4.0 \mu\text{m}$ のときがその整数倍のとき、と考えられる。来年度以降、このモデルを用いて高効率な微生物発電を目指す。



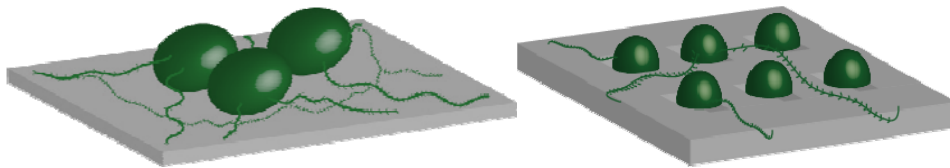
図①-(1A)-3-2.9 微生物発電のシステム図



図①-(1A)-3-2.10 実験に用いた微生物燃料電池



図①-(1A)-3-2.11 電極表面粗さと出力の関係



図①-(1A)-3-2.12 電極表面における微生物固定

(1A)-3-2-5 おわりに

本年度は二重ガラス管を用いた微生物担体ハイドロゲルビーズの作製に関する理論構築、ゲルビーズ中での微生物の産生効率、また電極表面形状の微生物発電への影響のモデル化を達成した。来年度はこれを用い、効率の高い微生物利用反応の実現を目指す。

参考文献

- 1) Takeuchi et al, *Anal. Chem.* 2006
- 2) S.Ota, W.Tan, H.Suzuki, S.Takeuchi “MICROFLUIDIC FORMATION OF LIPID BILAYER ARRAY FOR MEMBRANE TRANSPORT ANALYSIS
- 3) Rachel Gabai, Nesim Sallacan, Vladimir Chegel, Tatyana Bourenko, Eugeni Katz and Itamar Willner, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8196-8202
- 4) ZhenDong Hua, ZhiYong Chen, YuanZong Li and MeiPing Zhao, *Langmuir* 2008, 24, 5773-5780

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発

(2A)-1-1 グルコース応答性を有する蛍光ゲルビーズ作製条件の検討

(2A)-1-1-1 概要

糖尿病はパンデミックと呼ばれるほどに世界中で患者数が増加しており、その数は20年以内に、2億8500万人から4億3800万人にまで増加すると言われている。糖尿病患者は、網膜症、腎症、神経障害などの合併症発生の抑制・遅延のため、血糖計により自らの血糖値を測定し制御する必要がある。しかし、糖尿病により合併症を引き起こす患者が減少していないのが現状である。なぜなら、現在の針刺しにより採取した血液が必要な測定方法では、採取時の血糖値しかわからず、その後の血糖値の変化を知ることはできない。これでは異常血糖値を防ぐことは困難である。また、そもそも就寝時は血糖値を測定することもできない。さらには、針刺しの痛みによる患者の治療の不摂生、針刺しによる感染リスクなどの問題がある。そのため、血糖値をモニタリング可能で、かつ痛みも感染リスクも少ないものが求められている。

ここで、本研究では、周囲の糖濃度に応じた蛍光を発するゲルをマイクロサイズのビーズ形状にするプロセスの開発を試みた。糖濃度応答性蛍光ゲルをマイクロサイズのビーズ形状にすることができれば、注射により生体に埋め込むことが可能であり、埋め込んだビーズの蛍光を生体外から観察することで体内の糖濃度、すなわち血糖値を光学的手法で痛みなくモニタリングすることが可能となる。また、生体への針刺しは埋め込み時の注射のみであるため、感染リスクも最小限に抑えることが可能となる。

これらを踏まえ、本項目では、低侵襲での埋め込みが可能で、侵襲と感染リスクのない血糖値測定のための、グルコース応答性蛍光マイクロゲルビーズ作製プロセス開発を行っている。

前年度、糖応答性蛍光ゲルをビーズ形状とすることに成功していた。しかし、ビーズ形状とすることで、糖濃度応答性が失われており、作製条件について検討する必要があった。

そこで本年度は、以下の実施項目について研究を行ったので、ここに報告する。

【実施項目】

3D-AFFD法などにより粒形約300 μm 以下の粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズを作

製可能なゲルモノマー溶液の組成・濃度、外層溶液の組成、流速、温度などの条件を導く。

(2A)-1-1-2 実験方法

a. 蛍光ゲルビーズ作製条件の検討

蛍光ゲルビーズは、3D-AFFD により油溶媒中に作製できる、蛍光色素を含むモノマー水溶液の液滴を、その形状のまま重合することによって、得ることができる。ここでは、まず油溶媒中の液滴がゲル化するまで、その形状を安定に保つことが可能な油溶媒について検討した。次に、この油溶媒中にて、液滴をゲル化するための重合条件について検討した。方法を以下に示す。

ア. 溶媒の検討

1. 各種有機溶媒と界面活性剤からなる油溶液を調整した。
2. 微量分注器を用いて、ゲルモノマー水溶液を滴下し、油溶液中にゲルモノマーの液滴を作製した。
3. 液滴の安定性や合一の有無などを観察した。

イ. 重合条件の検討

蛍光ゲルビーズの作製方法検討は 3D-AFFD を用いて以下のように行った。

1. 各種濃度で、アクリルアミド(AAm)、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(Bis-AAm)を溶解させた 60 mM リン酸緩衝液(PB buffer, pH7.4), 1.0 mM EDTA 溶液を 500 μ L 調整した。
 2. 1 の溶液に対し窒素バブリングを行い、脱酸素した。
 3. シリコンオイル 12.5 mL を窒素バブリングを行いながら、37 $^{\circ}$ C に加熱した。
 4. 3 の溶液からシリンジに 2.5mL だけ分取し、これを 3D-AFFD デバイスの外層流路に接続した。残りの 10mL のシリコンオイルは、内層溶液の液滴分取のための溶液として使用した。
 5. 2 の溶液を 250 μ L 分取し、これにグルコース応答性蛍光色素を 12.5mg 加え、所定の濃度となるように、過硫酸ナトリウム(SPS)溶液を加えた。
 6. 5 の溶液を、シリンジに採取し、3D-AFFD デバイスの内層流路に接続した。
 7. 内層溶液の流速を 5, もしくは 10 μ L/min、外層溶液の流速を 150 μ L/min とし、窒素バブリングを行っている 37 $^{\circ}$ C の 3 の溶液に、内層溶液の液滴作製を開始した。
 8. 7 にて、内層溶液の液滴が安定に得られはじめたら、液滴を分取しているシリコンオイル溶液に *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)を所定の濃度となるように加え、液滴の重合を開始した。

9. 重合により得られた蛍光ゲルビーズを、ヘキサン、エタノール、milli Q、60mMリン酸バッファー(pH 7.4)にて3回ずつ洗浄し、リン酸バッファー中に分散した蛍光ゲルビーズを得た。

b. 作製した蛍光ゲルビーズの蛍光スペクトル及びグルコース応答性の評価

蛍光ゲルビーズ作製条件((2A)-1-1-2-a-イ)において、内層溶液の組成を 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 0.135wt% SPS、シリコンオイル中の TEMED 濃度が 0.04wt%、流速を 5 μ L/min の条件で、蛍光ゲルビーズを作製した。

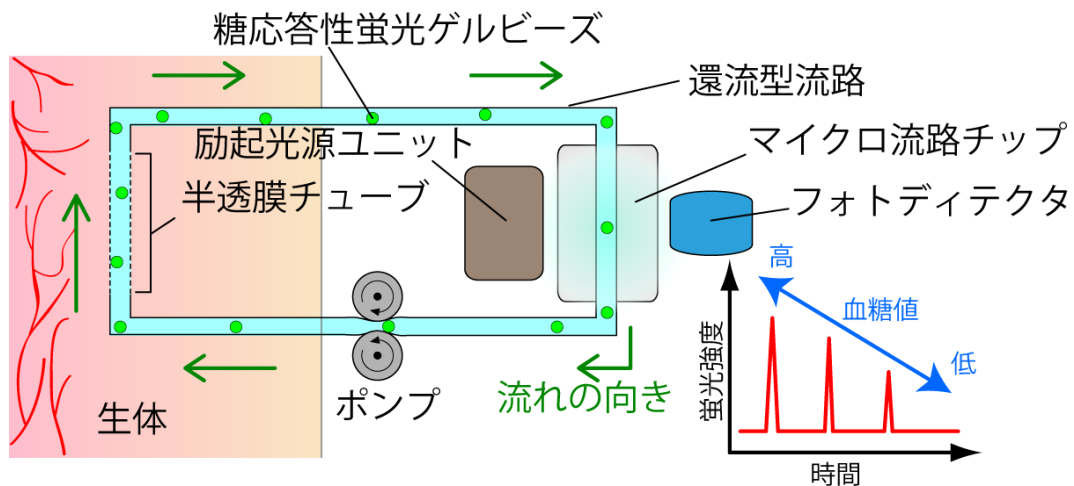
次に、この蛍光ゲルビーズを適量、シャーレ上に分取し、3次元バイオ試料観察装置を用いて、蛍光ゲルビーズの蛍光スペクトルを 9.7nm の間隔で取得した。励起波長は 405nm とした。

同様に、シャーレ上の蛍光ゲルビーズが分散している 60mM リン酸バッファーを、62.5, 125, 250, 500, 1000 mM の各グルコース濃度で溶解させた 60mM リン酸バッファーに交換し、その時の蛍光スペクトルを各濃度にて測定した。

c. 観察系の小型化の検討

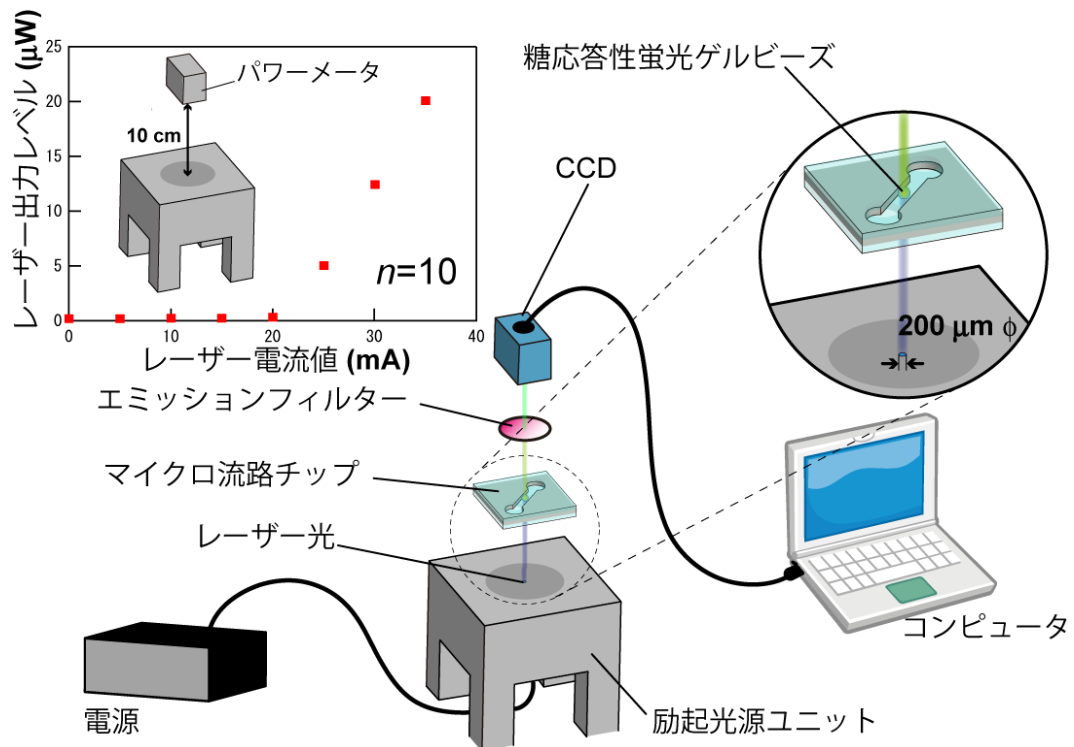
蛍光ゲルビーズの糖応答の観察実験は現在、主に顕微鏡下で行っているが、体内への半埋め込み型もしくは透析装置のようなルート型の装置に応用する場合、検出系の小型化が必須である。そこで、適した励起波長を有する小型の光源装置と受光素子を用いて検出系小型化の検討を行った。今回、光源装置と受光素子としてそれぞれ青紫色半導体レーザー出力装置 (Blu-ray) と電荷結合素子 (CCD) を利用した。

検出モデルとして図①-(2A)-1-1.1 に示すような系を想定し、経時変化の検出が可能なモニタリングシステムの構築を目的としている。これにより体内の血糖値変化の連続計測装置が例えば透析装置への付帯可能なデバイスとして利用できると考えている。



図①-(2A)-1-1.1 体内の血糖値変化の検出が可能なルート型モニタリングシステムの概念図

はじめに、利用した Blu-ray の励起光源ユニットの電流とレーザー出力の評価を行い、20 mA 以上で使用可能であることを確認している(図①-(2A)-1-1.2 挿入図)。また図①-(2A)-1-1.2 に示すセットアップでマイクロ流路中に流した糖応答性蛍光ゲルビーズの観察を行った。使用したエミッションフィルターは約 460 nm から約 560 nm の波長領域を 90%以上の透過率で通すバンドパスフィルターを採用した。



図①-(2A)-1-1.2 糖応答性蛍光ゲルビーズのマイクロ流路を応用した検出系セットアップ

d. マウスへの蛍光ゲルビーズ埋め込み実験

生体における蛍光ゲルビーズのグルコース応答性の評価のため、蛍光ゲルビーズをヌードマウスの耳に埋め込み、マウスの血糖値変化と、蛍光強度の変化を観察した。

まず、蛍光ゲルビーズ作製条件((2A)-1-1-2-a-イ)において、内層溶液の組成を 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 0.135wt% SPS、シリコンオイル中の TEMED 濃度が 0.04wt%、流速が 10 μ L/min の条件で、蛍光ゲルビーズを作製した。

次にヌードマウス(BALB/c Slc-nu/nu, 7~9 週, オス)を吸入麻酔にて眠らせた後、留置針を用いて、蛍光ゲルビーズを右耳の皮下に埋め込んだ。生体内環境で平衡化させるため、3 時間ほど置いたのち、再度、ヌードマウスを麻酔で眠らせ、腹腔にグルコース溶液投与のためのルートを導入した。次に、糖負荷用のルートから、50% グルコース溶液を、マウスの体重に対しグルコースが 3.75mg/g となるように投与することで、糖負荷試験を行った。それと同時に、マウスの尾血から簡易血糖計を用いてマウスの血糖値を 5~10 分置きに、マウスの耳の蛍光を蛍光顕微鏡を用いて、30 秒~1 分置きに観察した。

(2A)-1-1-3 実験結果と考察

a. 蛍光ゲルビーズ作製条件の検討

前年度の実験報告においては、3D-AFFD デバイスを用いて、グルコース応答性蛍光色素を含む水溶液の液滴を、シクロヘキサン中に作製し、これを重合させることで、蛍光ゲルビーズを作製していた。しかし、シクロヘキサン中においては、蛍光色素を含む液滴は不安定であるため、液滴同士が重合前に合一し、粒径が一定でない問題があった。そのため、AFFD デバイスの出口を動かしながら液滴を採取することで液滴同士の接触を抑制し、さらに重合開始剤、促進剤濃度を高く設定することで合一する前に重合するよう、実験条件を設定した。しかし、AFFD デバイス出口を動かすことで、AFFD デバイス内の圧が微妙に変化し、結果、得られる液滴の粒径がやはり不均一となってしまった。また、高い重合開始剤・促進剤濃度は、重合時の蛍光色素が劣化を引き起こし、蛍光ゲルビーズを得ることができたものの、グルコース応答性がみられない、という問題が生じていた。

ア. 溶媒の検討

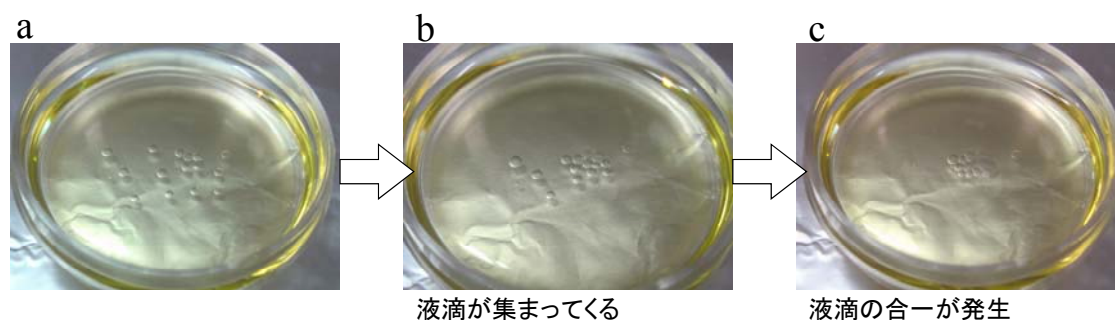
そこで、ここではまず、グルコース応答性蛍光色素を含む水溶液滴が合一などを起こさず、安定に形状を保つことができる油溶媒の検討を行った。各種油溶媒中に、ピペットマンなどの微量分注器を用いて、アクリルアミドを含む水溶液

(15wt% アクリルアミド(AAm)、0.3wt% N, N' -メチレンビスアクリルアミド (Bis-AAm)、10wt% ポリエチレングリコール(PEG) : Mw=3,400)を数マイクロリットルずつ滴下して液滴を作製し、これら液滴の安定性を各種油溶媒中にて比較検討した。用いた油溶媒の組成と、液滴安定性の観察結果を表①-(2A)-1-1.1 に示す。

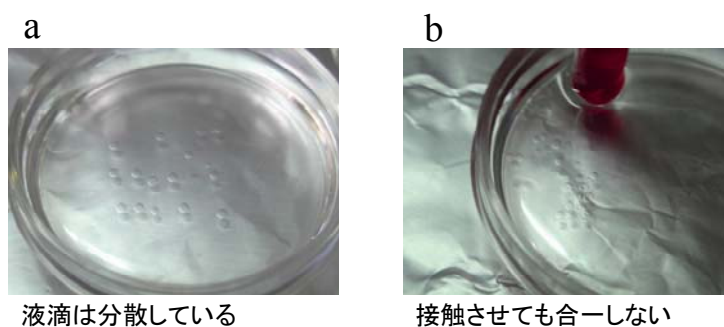
表①-(2A)-1-1.1 溶媒検討条件と観察結果

溶媒1	界面活性剤1	観察結果
98.5wt% n-ヘキサデカン	1.5wt% span80	不安定。合一する。
90.0wt% n-ヘキサデカン	10wt% span80	不安定。合一する。
85wt% n-ヘキサデカン	15wt% span80	壊れにくい、合一する。
80wt% n-ヘキサデカン	20wt% span80	壊れにくい、合一する。
90wt% トルエン	9.35wt% span83 0.65wt% tween 85	不安定。
45wt% シクロヘキサン		
45wt% 流動パラフィン	10wt% span83	壊れにくい、有機溶媒臭いがする。
コーンオイル	-	すぐに合一した。
ミネラルオイル	-	形状は安定しているが、合一する。
		液滴形状、長時間安定。
シリコンオイル	-	液滴重なっても合一しない。

表①-(2A)-1-1.1 の結果から、検討した溶媒においては、シリコンオイル中の液滴が最も安定であり、シリコンオイル中の液滴は、20 分以上も合一することなく安定であった。ミネラルオイル中に滴下した液滴が、集まってきて凝集する様子を図①-(2A)-1-1.3 に、シリコンオイル中における液滴の様子と、液滴同士が接触しても合一しない様子を図①-(2A)-1-1.4 に示す。



図①-(2A)-1-1.3 ミネラルオイル中の液滴 : (a)ミネラルオイル中に分散させた液滴、(b)凝集する液滴、(c)合一した液滴



液滴は分散している

接触させても合一しない

図①-(2A)-1-1.4 シリコンオイル中の液滴 : (a)シリコンオイル中に分散させた液滴、(b) 接触させても合一しない液滴

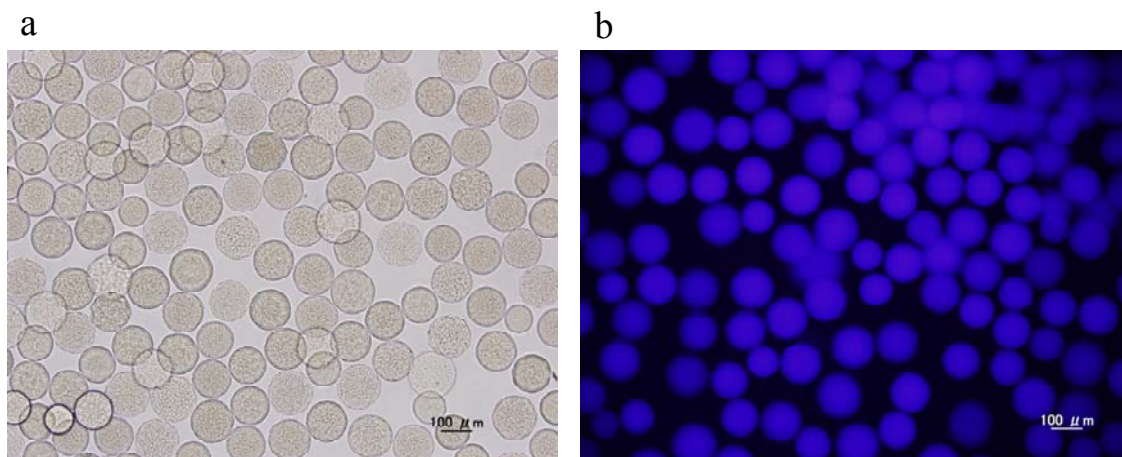
これらの結果から、蛍光ゲルビーズの作製に用いる油溶媒として、液滴が長時間安定していたシリコンオイルを用いることとした。

イ. 重合条件の検討

次に、シリコンオイル中にてアクリルアミド水溶液の液滴を重合させるための条件について検討した。

まず、15 wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 10wt% PEG を 1.0mM EDTA、60mM リン酸バッファー(PB) に溶解させ、これに、重合の確認のための蛍光ポリスチレンビーズ溶液を 0.2 μ L、18wt% 過硫酸ナトリウム溶液を 2.5 μ L 加えて攪拌し、窒素バブリングにより脱酸素を行った。12mL シリコンオイルに TEMED 4.8 μ L 加え、約 37 $^{\circ}$ C に熱した油溶媒中に、これを滴下し、重合するかどうか評価した結果、約 3 分で液滴が重合し、ゲルビーズが得られることが確認できた。

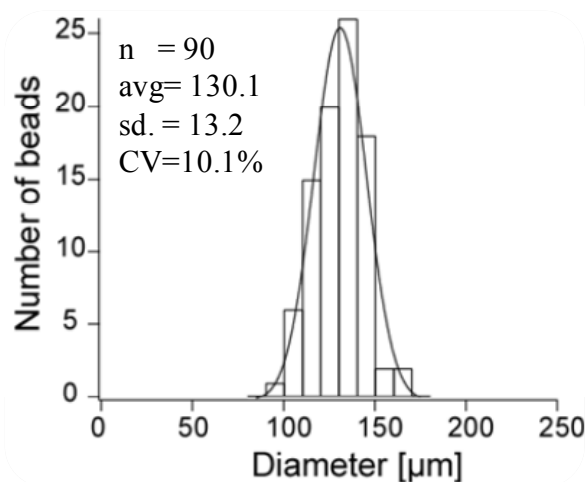
これを踏まえ、蛍光ゲルビーズ作製条件((2A)-1-1-2-a-イ)において、内層溶液の組成が 15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 0.09wt% SPS、シリコンオイル中の TEMED 濃度が 0.05wt%、内層溶液の流速が 10 μ L/min の条件で、蛍光ゲルビーズを作製した。得られた蛍光ゲルビーズの顕微鏡像を図①-(2A)-1-1.5 に示す。



図①-(2A)-1-1.5 作製した蛍光ゲルビーズ、(a)明視野像、(b)蛍光像

図①-(2A)-1-1.5 から確認できるように、蛍光ゲルビーズは凝集することなく、水溶液中にて分散していることが確認できた。これによりシリンジなどで吸い取って使用できると期待される。また、蛍光像から、本作製方法にて、グルコース応答性蛍光色素がゲルビーズ中に固定可能であることが確認された。

また、顕微鏡像の解析から平均粒径 $130.1\mu\text{m}$ 、分散値を示す CV(標準偏差/平均粒径)が 10.1%と求めた。懸濁重合法では一般的に、CV 値が 20%を超えるため、本実験条件は、粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズを作製することが可能であると実証された。粒径分布解析結果を図①-(2A)-1-1.6 に示す。

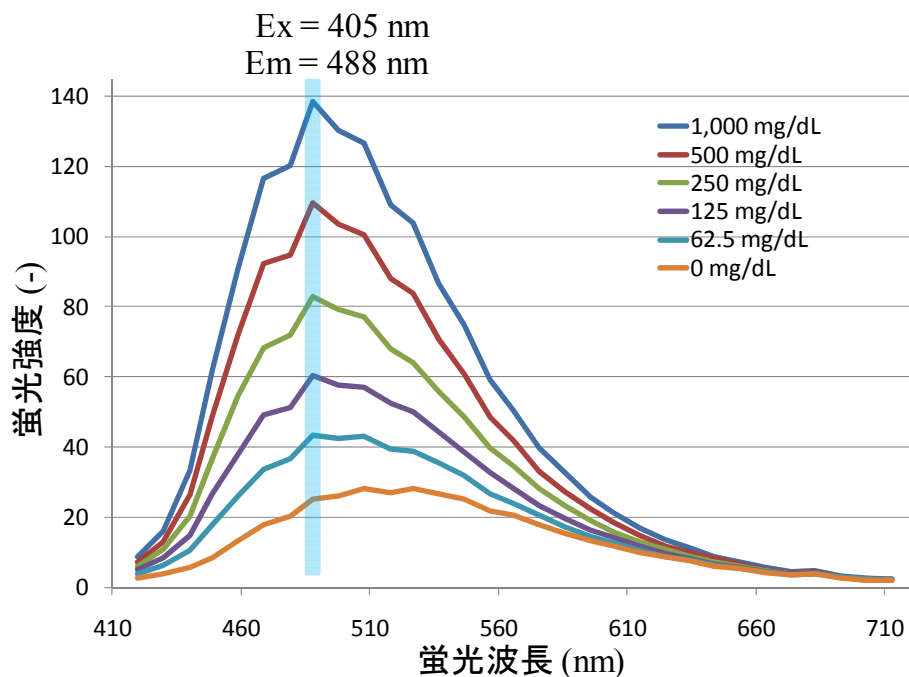


図①-(2A)-1-1.6 作製した蛍光ゲルビーズの粒径分布

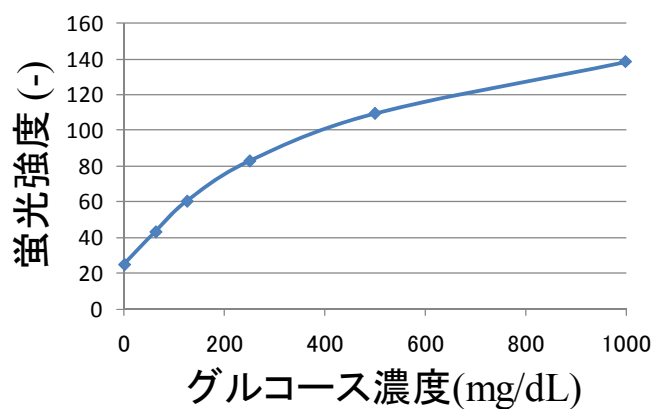
b. 作製した蛍光ゲルビーズの蛍光スペクトル及びグルコース応答性の評価

励起光が 405nm のときの、蛍光ゲルビーズの蛍光スペクトルを測定した結果を

図①-(2A)-1-1.7 に示す。蛍光のピークトップ波長である、488nm 付近の蛍光強度を各グルコース濃度でプロットした結果を図(2A)-1-1-8 に示す。



図①-(2A)-1-1.7 蛍光ゲルビーズの蛍光スペクトル



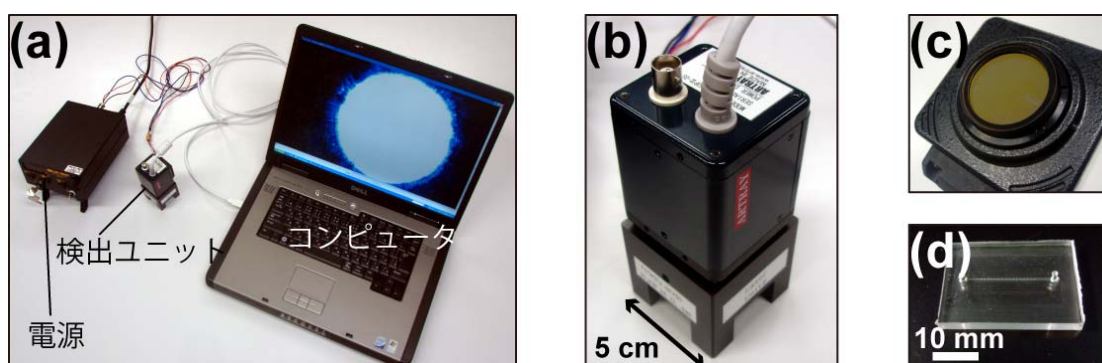
図①-(2A)-1-1.8 蛍光ゲルビーズのグルコース応答性

図①-(2A)-1-1.7 の結果から、低グルコース濃度時(0mg/dL)とグルコースを加えたときのスペクトルを比較すると、ピークトップの値が、527nm 付近から 488nm 付近へと変化していることが確認できた。これはすなわち、蛍光スペクトル、特に 527nm 付近と 488nm 付近の蛍光強度の比をモニタリングすることで、低グルコース濃度であるかどうかを識別できることを意味している。約 50mg/dL の低血糖状態になると、意識の消失などが起こり、場合によっては死に至る場合もあるため、低血糖状態の検出は非常に有用である。

図①-(2A)-1-1.8の結果から、ゲルビーズは周囲のグルコース濃度に応じた強度の蛍光を、可逆的に再現性よく発することが確認できた。生体内におけるグルコース濃度はおおよそ、健康な人で、60-180mg/dL、糖尿病患者で 600mg/dL 以下、重篤なケースでも 1,000mg/dL であるため、蛍光ゲルビーズのグルコース濃度応答範囲は、生体内のグルコース濃度を測定するためには十分であると言える。

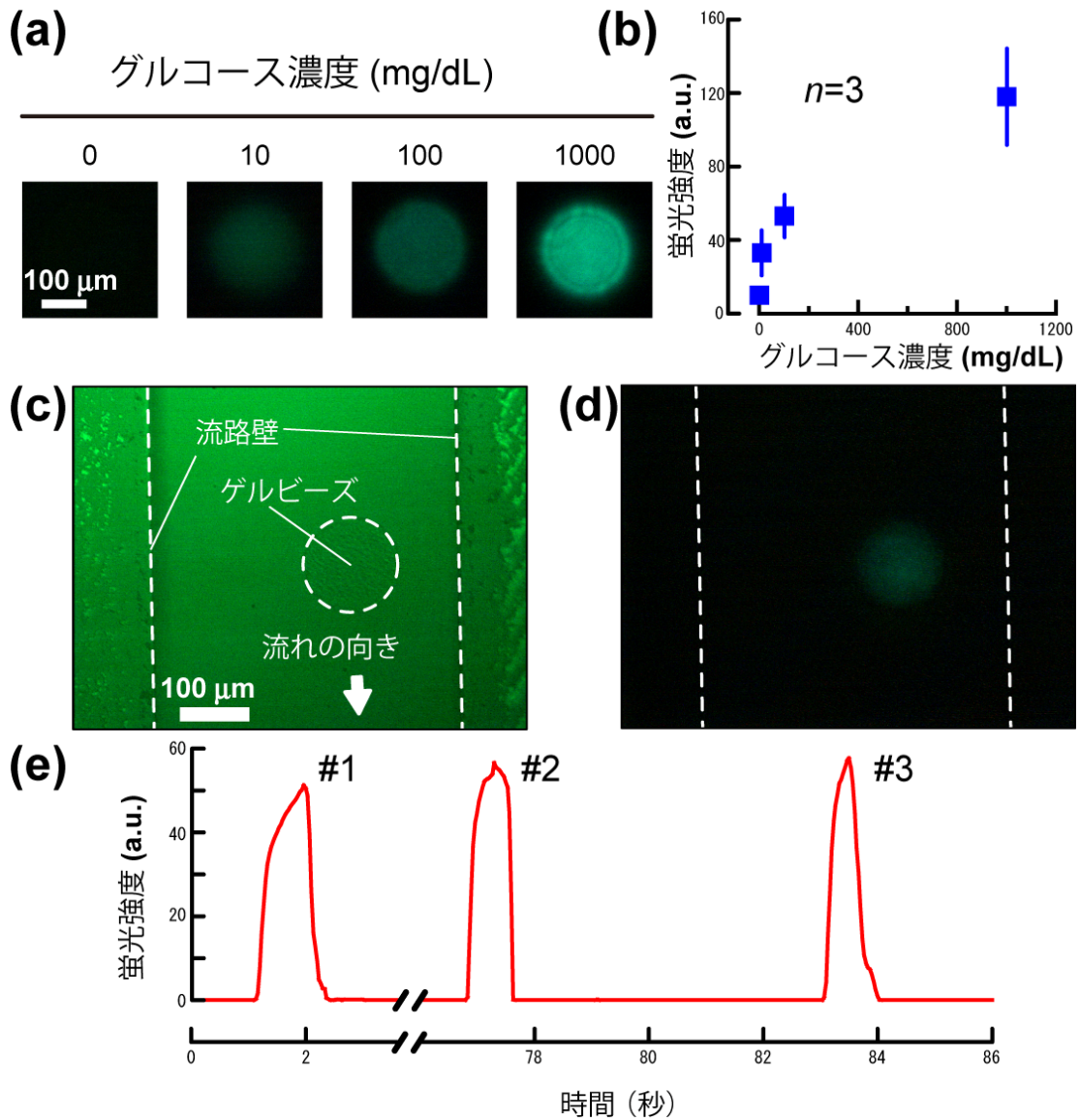
c. 観察系の小型化の検討

図①-(2A)-1-1.9に示す通り、電源とコンピュータを除いた検出ユニット本体は約 5 cm×5 cm×10 cm の体積に収まる大きさで構築することが可能であった。マイクロ流路は従来のフォトリソグラフィプロセスで作製したものであり、数 cm 角で厚みが数 mm の大きさである。このマイクロ流路は PDMS（ポリジメチルシロキサン）とガラス基板で作製したため、観察波長領域には支障のない光透過性を有している。



図①-(2A)-1-1.9 提案検出系のセットアップ写真 (a)全体像、(b)検出ユニット本体、(c)フィルター装着部分、(d)PDMS マイクロ流路

本提案デバイスとそのセットアップを利用してグルコース濃度と蛍光強度の確認を行った結果が図①-(2A)-1-1.10 (a)および(b)である。相対蛍光強度の測定結果は本システムがグルコース濃度の変化に応じた蛍光強度の増減を検出可能であることを示唆している。また PDMS マイクロ流路に糖応答性蛍光ゲルビーズ（直径約 100 μm ）を流した際のイメージングの結果が図①-(2A)-1-1.10(c)および(d)である。間隔をあけて流れてくる 3 個の蛍光ゲルビーズの蛍光観察に成功したことから、本提案システムが流路を利用した経時的変化の小型観察系に応用可能であると考えている。以上から透析設備に付随可能な小型の検出系としての利用が期待できる。



図①-(2A)-1-1.10 (a)グルコース濃度に対応した蛍光変化の観察結果、(b)グルコース濃度と蛍光強度の相関、流路内蛍光ゲルビーズの(c)明視野画像と(d)蛍光画像、(e)流れてくる蛍光ゲルビーズの蛍光強度測定結果 (3個の蛍光ゲルビーズが通過する際の蛍光強度を観測している)

d. マウスへの蛍光ゲルビーズ埋め込み実験

まず、右耳に蛍光ゲルビーズが埋め込まれたマウスの一例を図①-(2A)-1-1.11に示す。



図①-(2A)-1-1.11 右耳に蛍光ゲルビーズが埋め込まれたマウス

このとき、皮膚を通した蛍光観察の確認のため、高濃度の糖溶液とともに、蛍光ゲルビーズを埋め込んだ。マウスの耳に励起光として、ブラックライトを照射することで、皮下の蛍光ビーズの蛍光が、皮膚を通して観察可能であることを確認した。図①-(2A)-1-1.11 のマウスの蛍光ゲルビーズは、スパチュラを用いてビーズを埋め込んだが、注射針を用いて埋め込むことも可能であったことから、作製した蛍光ゲルビーズは低侵襲で埋め込みが可能であると言える。

次に、蛍光顕微鏡により、蛍光ゲルビーズを埋め込んだマウスの耳の明視野像を図①-(2A)-1-1.12 に、蛍光像を図①-(2A)-1-1.13 に示す。この時の蛍光ゲルビーズは留置針を用いて埋め込んだ。



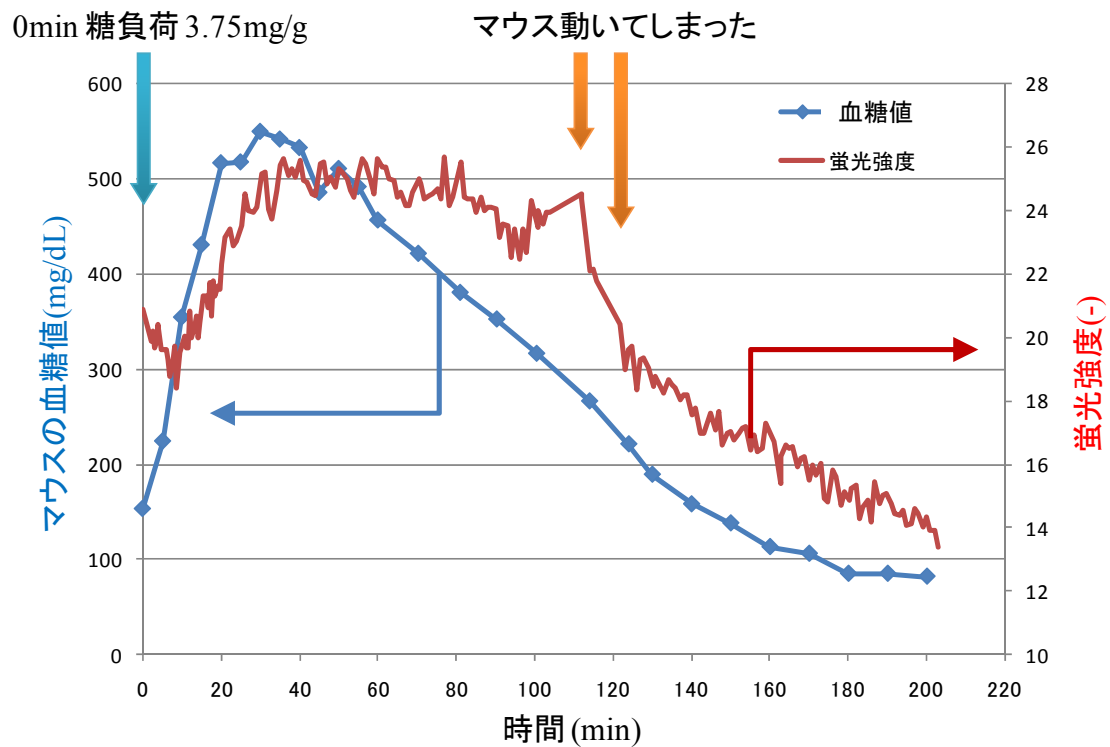
図①-(2A)-1-1.12 蛍光ゲルビーズが埋め込まれたマウスの耳の明視野像



図①-(2A)-1-1.13 蛍光ゲルビーズが埋め込まれたマウスの耳の蛍光像

マウスの耳に埋め込まれた蛍光ゲルビーズの蛍光強度は、図①-(2A)-1-1.13 のような蛍光観察像を Image J を用いて解析した。

糖負荷後のマウスの血糖値の変化、および、マウス耳に埋め込まれた蛍光ゲルビーズの蛍光強度の変化の観察結果を図①-(2A)-1-1.14 に示す。



図①-(2A)-1-1.14 蛍光ゲルビーズのグルコース応答性 in vivo

図①-(2A)-1-1.14 から、糖負荷によりマウスの血糖値が急激に上昇し、その後、代謝やインスリンの分泌などにより、マウスの血糖値は穏やかに減少したことがわかった。また、マウスの耳に埋め込んだ蛍光ゲルビーズの蛍光強度も、それを追従するような形で、増加・減少した。

111 分と 114 分付近で蛍光強度が大きく変化してしまったが、これはマウスの血糖値を採取する際に、マウスの体が動いてしまい、観察していた部位がずれてしまったためである。このような測定の失敗は、マウスの耳に直接固定できるような蛍光検出器を用いることで、容易に解決できると考えられる。

これらの結果より、本研究により作製した蛍光ゲルビーズは、そのサイズと形状より、注射針を用いて低侵襲で埋め込むことが可能であり、また、*in vitro* のみならず、*in vivo* においても、グルコース応答能を発揮することが確認された。

(2A)-1-1-4 まとめ

【実施項目】

3D-AFFD 法などにより粒形約 300 μm 以下の粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズを作製可能なゲルモノマー溶液の組成・濃度、外層溶液の組成、流速、温度などの条件を導く。

【結果】

3D-AFFD を用いて、平均粒径 130 μm 、分散値 CV が 10.1%と粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズの作製条件を導きだした。また、生体内のグルコース濃度範囲において、グルコース濃度に応じた蛍光強度を可逆的に発することが確認できた。次にブルーレイと CCD により小型検出系を構築し、流路を流れる蛍光ゲルビーズの蛍光観察に成功した。また、蛍光ゲルビーズをマウスの耳に低侵襲で埋め込み、またその蛍光強度が生体内においても可逆的に変化することにも成功した。

(2A)-1-2 ゲルカプセル化プロセスの開発

(2A)-1-2-1 概要

本研究では、産業分野において創薬スクリーニングや臨床・健康診断に役立てられるマイクロ・ナノデバイスの開発に結び付き、健康で安全な国民生活を増進させることを目指したプロセス技術の開発を行う。ここでは、バイオ・有機材料をハイドロゲルで固定化し、高次構造をマイクロ・ナノデバイス中に形成させるプロセスを開発する。具体的には、本項目では、医薬品候補化合物の代謝経路や他の薬物代謝酵素に与える阻害・誘導効果を予測するための試験デバイス開発につなげるため、薬物代謝酵素をターゲットとして、i)薬物代謝酵素の活性を失わず酵素活性や構造を安定して固定化するプロセス、ii)マイクロ流路上に自由自在に配置するための均等なマイクロカプセルの作製プロセス、そして、最終的には iii) 産生された代謝物の微量測定ができるマイクロチップへ配置するプロセス開発を行う。

前年度は CYP3A4 の活性を指標として、薬物代謝酵素を固定化することができる素材の検討を行ったところ、アルギン酸カルシウム PLL およびアクリルアミドゲルが薬物代謝酵素の固定化に有用である可能性を見出した。

(2A)-1-2-2 今年度実施項目

【実施項目】アルギン酸カルシウム PLL およびアクリルアミドゲル等について、CYP に対する活性への影響と漏出性の評価を行う。

a. アルギン酸カルシウム PLL カプセルの漏出性評価

前年度の検討から、アルギン酸カルシウム PLL カプセルによる CYP3A4 の固定が有効であることが見出された。そこで、今年度はアルギン酸カルシウム PLL カプセルの固定可能な分子量の検討を行った。

b. マイクロゲルカプセル作製プロセスの CYP に対する活性への影響

前年度の検討から、アルギン酸カルシウム PLL およびアクリルアミドによる CYP3A4 の固定が有効であることが見出された。そこで、今年度はアルギン酸カルシウム PLL およびアクリルアミドのマイクロゲルカプセル作製プロセスに用いるオイルが未固定および固定 CYP3A4 に及ぼす影響を解析した。

なお、今年度導入した三次元ヘテロ関連実験装置 (B) のマイクロプレートリーダーは、本課題の CYP3A4 活性の測定に活用した。

(2A)-1-2-3 実験操作

a. アルギン酸カルシウム PLL カプセルの漏出性評価

FITC デキストラン (分子量=4000、20000、70000、150000) を MilliQ に溶解し、それぞれ 250mM, 50mM, 25mM, 25mM 溶液を作製した。これを等量の 5%アルギン酸溶液と混合し、アルギン酸デキストラン溶液を調製した。次にこれをスターラーによって攪拌されている 5%塩酸カルシウム溶液中に受取ることで、瞬時にゲル化することができた。5 分間、攪拌を続けた後、カプセルの一部を 20%EDTA 溶液で溶解したものをカプセル化後の 100%蛍光量とした。残りは 50mM Hepes によってカルシウムの除去を兼ねた洗浄を行ったあと、50mM Hepes バッファ中の 0.05% poly-L-lysine 溶液中に移し、5 分間室温で置いた。その後、50mM Hepes バッファ中の 0.1%アルギン酸ナトリウム中に移し、さらに 5 分間室温で置いた。作製した CYP アルギン酸ポリリジン複合体カプセルを 50mM Hepes によって洗浄を行った。100%蛍光量を与えるゲルの量とほぼ同量のゲルを 50mM Hepes 内で室温に放置し、経時的にゲル外液を分取してその蛍光量をマイクロプレートリーダー(励起：405nm、蛍光：510nm)で測定した。これにより、漏出前の蛍光量に対する漏出蛍光割合を算出した。

b. マイクロゲルカプセル作製プロセスの CYP に対する活性への影響

ア. 測定サンプル作製

Oil としては corn oil を用いた。まず、未固定 CYP3A4 に対する oil の影響を調べるため、固定していない CYP3A4 と corn oil を等量ずつ混合したあと、水層を分取して oil-CYP3A4 溶液を作製した。

一方、固定 CYP3A4 に対する oil の影響を調べるため、CYP3A4 アルギン酸カルシウム PLL カプセルを作製した。等量の CYP3A4 溶液と 5%アルギン酸溶液を混合し、アルギン酸 CYP 溶液を調製した。次にこれをシリンジ内に充てんして、二重円管ノズルと接続する。二重円管ノズルには窒素ガスの配管が繋がれており、アルギン酸 CYP 溶液が通る管の外側を流れる。アルギン酸 CYP 溶液の流速はシリンジポンプによって調節した。また、窒素ガスの流量は流量計によって調節した。押し出されるアルギン酸 CYP 溶液は、スターラーによって攪拌されている 1%塩酸カルシウム溶液中に受取ることで、瞬時にゲル化することができた。作製した CYP アルギン酸カプセルを 50mM Hepes バッファ中の 0.05% poly-L-lysine 溶液中に移し、5 分間室温で置いた。その後、50mM Hepes バッファ中の 0.1%アルギン酸ナトリウム中に移し、さらに 5 分間室温で置いた。作製した CYP アルギン酸ポリリジン複合体カプセルを 50mM Hepes によって洗浄を行ったあと、活性測定に用いた。

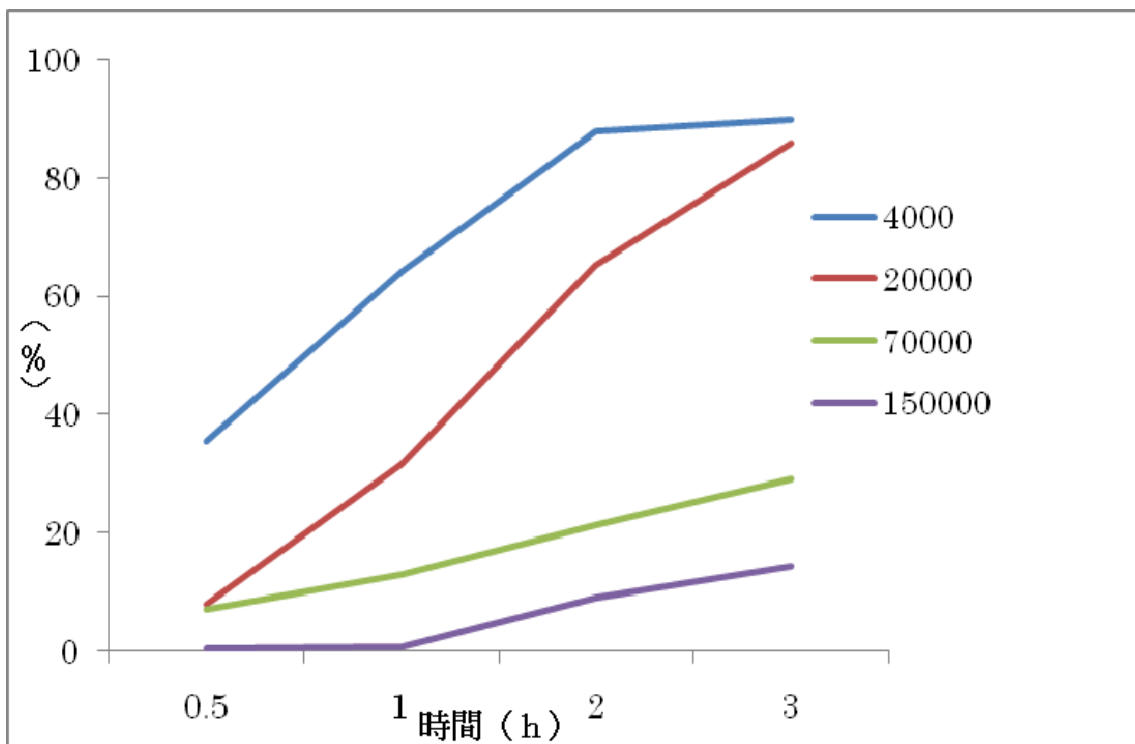
イ. 活性測定

同等量の CYP3A を含む溶液またはカプセルを、以下の CYP3A4 反応バッファ (50mM Hepes buffer, 0.65mM NADP⁺, 6.6mM MgCl₂, 6.6mM グルコース-6-リン酸, 80μM 7-benzyloxyquinoline) 200μL 中 37 度で反応させ、経時的に代謝物の 7-Hydroxyquinoline による蛍光をマイクロプレートリーダー(励起：405nm、蛍光：510nm)で計測をした。

(2A)-1-2-4 実験結果

a. アルギン酸カルシウム PLL カプセルの漏出性評価

FITC 標識されたデキストランをアルギン酸カルシウム PLL カプセルに固定化した直後の蛍光量を 100%としたとき、固定化後に浸漬溶液中に漏出する蛍光量を経時的にあらわしたのが図①-(2A)-1-2.1 である。分子量 4000 および 20000 のデキストランは反応後 3 時間でほぼ全量が漏出してしまったが、分子量 70000 および 150000 のデキストランは 3 時間後でも 70%から 80%程度はカプセル内に固定化されていることがわかった。このことからアルギン酸カルシウム PLL に固定化する分子は分子量 70000 以上であることが望ましい。



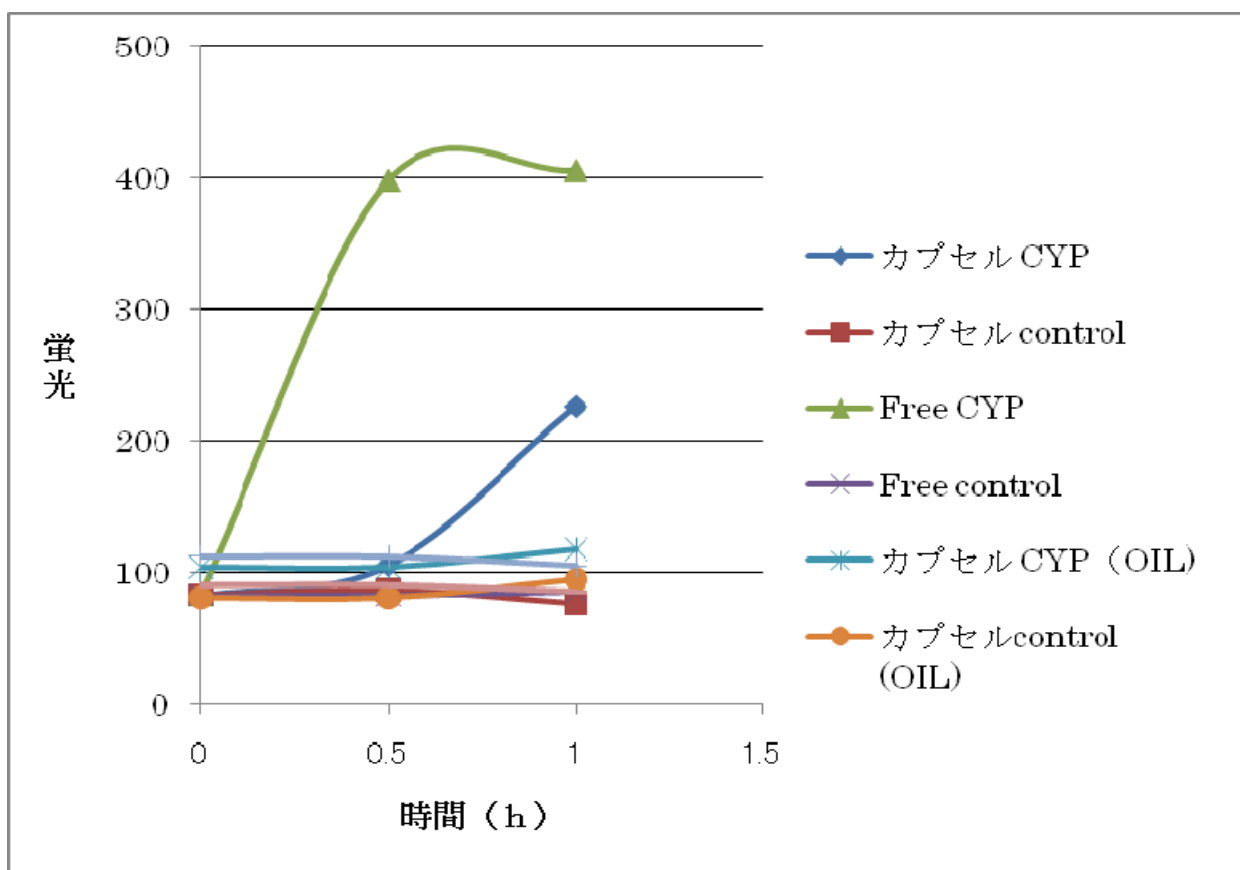
図①-(2A)-1-2.1

今後は、より長時間での漏出性や 20000 から 70000 の間の分子量をもっと細か

く調べる必要がある。

b. マイクロゲルカプセル作製プロセスの CYP に対する活性への影響

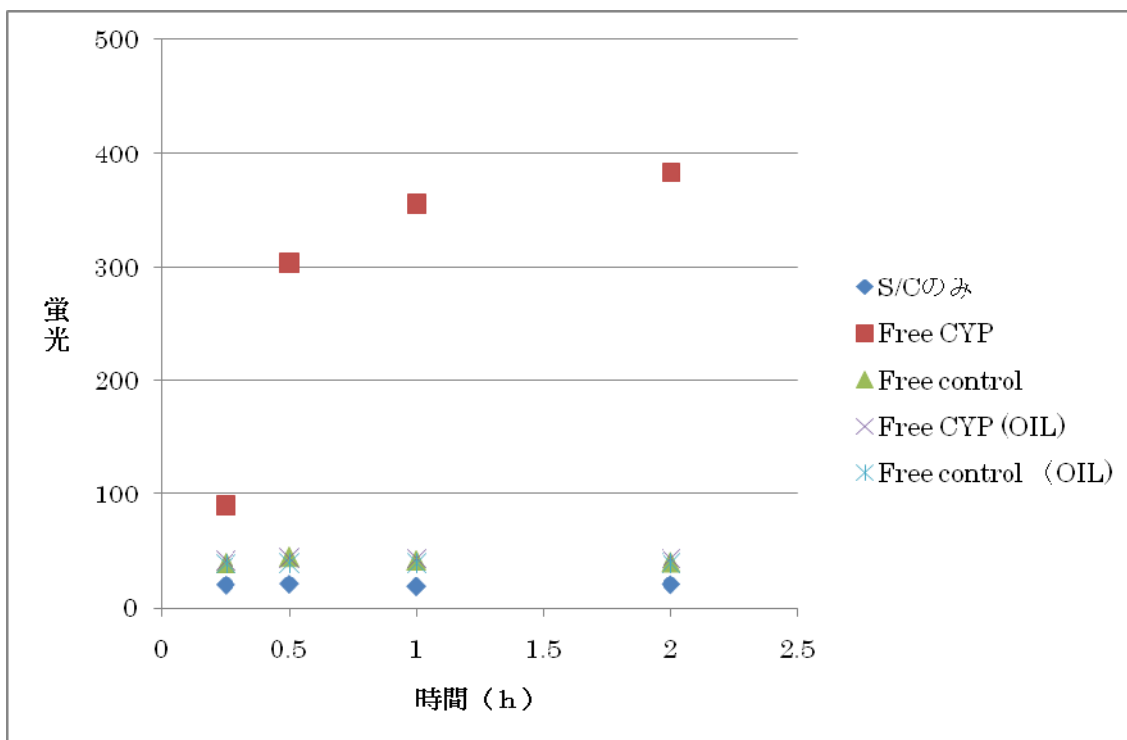
CYP 3A4 をアルギン酸カルシウム PLL カプセルに固定化し、そのカプセルをコーンオイル内で放置した。その後、カプセルをオイルから取り出し、カプセルと基質を反応させて、生成される代謝物の定量を行った結果を図①-(2A)-1-2.2 に示す。対照として、カプセル化していない free の CYP3A4 の活性、およびカプセル化 CYP3A4 活性を同時に計測し、比較した。Free の CYP3A4 およびカプセル化 CYP3A4 の活性と比較して、オイル内で放置したカプセル化 CYP3A4 の活性はほとんど検出されず、コントロールマイクロゾームとほぼ同程度の活性だった。このことから、アルギン酸カルシウム PLL ゲルを作製するプロセスにコーンオイルを用いることはふさわしくないことがわかった。



図①-(2A)-1-2.2

オイルが直接 CYP3A4 におよぼす影響を調べるため、コーンオイルと CYP3A4 を混合した後の水層の活性を測定した。対照として、カプセル化していない free

の CYP3A4 の活性を同時に計測し、比較した (図①-(2A)-1-2.3)。Free の CYP3A4 の活性と比較して、オイルと混合した後の水層に CYP3A4 の活性はほとんど検出されず、コントロールマイクロゾームとほぼ同程度の活性だった。このことから、微小カプセルを作製するプロセスにコーンオイルを用いることは適切ではないことがわかった。



図①-(2A)-1-2.3

今後は、微小なアルギン酸カルシウム PLL カプセルやアクリルアミドカプセルを作製するには、オイルを用いないプロセスを検討する。また、他のオイルを用いることによって活性検出にどのような影響があるか検討する。

(2A)-1-2-5 まとめ

【実施項目】アルギン酸カルシウム PLL およびアクリルアミドゲル等について、CYP に対する活性への影響と漏出性の評価を行う。

【結果】 1)アルギン酸カルシウム PLL には分子量約 70000 以上の分子がよく固定化される。2)アルギン酸カルシウム PLL カプセルやアクリルアミドカプセルの微小作製に必要なオイルは CYP3A4 活性の測定を妨害する。

(2A)-1-3 生体に適応可能なハイドロゲルの形成プロセス検討と機能評価

(2A)-1-3-1 血管誘導を目的とした生体に適応可能な徐放性を有するゲルの in vitro での検討

a. 概要

血糖感受性蛍光ハイドロゲルを生体へ適応する際に、低侵襲かつ効果的な適応部位として皮下が考えられるが、皮下は血流が乏しく、皮下の組織液中のブドウ糖レベルと血液中のブドウ糖レベルの間には乖離が存在する。その乖離を最小限とするため、皮下に挿入したハイドロゲル周囲の血流を豊富にすることを目的として、皮下局所に血管新生を促進することが重要であると考えられる。そのため的手段として、血管増殖因子を生体内分解性ゲルに包含させて皮下に注入するという方法が有力である。既に入手可能な、生体内で分解する性質を有するゲルの特性を in vitro の系で評価した。

生命現象として血管新生を促進する増殖因子の存在が明らかとなって以来、増殖因子投与による意図的な血管新生の可能性が示唆された。そのなかでも、塩基性線維芽細胞増殖因子 (basic fibroblast growth factor: FGF-b) は血管新生 angiogenesis および動脈形成 arteriogenesis (小動脈レベルの血管拡張, リモデリング) を促進する性質を持つことが知られている。しかしながら、FGF-b は生物学的活性が短く、局所で一定期間有効な濃度を保つには困難な側面があった。そこで、FGF-b の徐放化を目的とした生体内分解性ゲルの利用が有用であるとの報告があり、そのための候補として既に市販されている3種類の生体内分解性ゲル (アテロコラーゲン、PuraMatrix、MedGel) の in vitro での b-FGF の保持能力の検討を行った。

アテロコラーゲン (Koken Aterocollagen Implant) は高研株式会社により研開発され、生理温度 (37° C) でゲル化する。既に臨床使用されている。生理活性物質との適切な混合比を決定することが不可欠である。親水性の試薬、各種増殖因子、抗体の投与に向いている。

BD™ PuraMatrix™ ペプチドハイドロゲルは、様々な細胞培養に対し、三次元 (3D) のマイクロ環境を提供する合成マトリックスである。外科手術時の止血剤としての治験開始が計画されている。生理活性分子 (例: 成長因子、細胞外基質 [ECM] タンパク質や他の分子) との適切な混合比を決定することが不可欠である。BD PuraMatrix ペプチドハイドロゲルは、標準アミノ酸 (1% w/v) と 99% の水から構成されている。生理学的条件下 (中性) におくと、ペプチドが自己重合し、ナノメートル単位の線維構造を持った 3D ハイドロゲルを形成する。このハイドロゲルは、ディッシュ、プレート、またはセルカルチャーインサート上で簡単に形成

することができる。

MedGel はゼラチンベースの生理活性物質の徐放用ハイドロゲルである。徐放化させたい生理活性物質を滴下するだけで、生体内で分解・失活しやすい生理活性物質を安定化する。生理活性物質の局所投与を可能にし、親水性の試薬、各種増殖因子、抗体の投与に向いている。

本研究の目的は FGF-b に最適な徐放剤を選択することである。FGF-b をそれぞれの三つの徐放剤と混合し、in vitro 系を用いて徐放剤の FGF-b 保持性を評価した。

b. 材料と機械



図①-(2A)-1-3-1.1 実験材料

A: Recombinant Human FGF-basic(Catalog#100-18B Lot# 120908 PeproTech)

B: MedGel(Code#p15-95MS)

C: BDTM PuraMatrixTM Peptide Hydrogel(1%w/v Lot.A0201A102)

D: 3.5% Koken Aterocollagen Implant(Lot.810815)



図①-(2A)-1-3-1.2 実験材料及び測定機械

E: Human bFGF ELISA Kit (Cat#:ELH-bFGF-001 RayBiotech, Inc.)

F: Microplate Manager PC 5.1 (Cat#:170-6930J1 BIO-RAD)

c. 方法

ア. Human FGF-b 液の調整 :

試薬 human FGF-basic(容量: 50 μ g) チューブ open 前に軽く遠心し、100 μ l 5mM Tris(pH7.6)で溶かす。保存濃度は 50 μ g/100 μ l(0.5mg/ml)に調整する。2-8 $^{\circ}$ Cで保存する。実験直前に 0.5mg/ml FGF-b 液 40 μ l を取り、5mM Tris 60 μ l で FGF-b 濃度を 2 μ g/10 μ l に希釈する

イ. ゲル化実験 :

■ Aterocollagen (AC)ゲル化 :

10 μ l(2 μ g) FGF-b 液を 1.5ml チューブに入れてから、100 μ l 3.5% AC を FGF-b 入れたチューブに入れ、速やかによく混ぜる。一晩、37 $^{\circ}$ Cで静置してゲル化する。

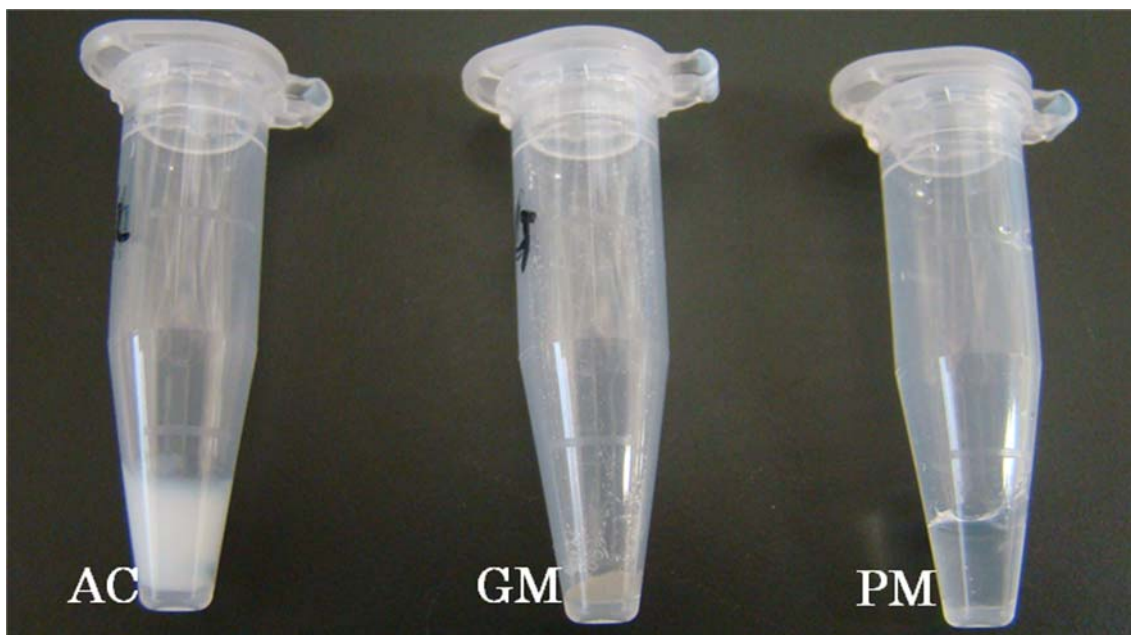
■ MedGel(MG)ゲル化 :

1mg MG を 1.5ml チューブに入れてから、10 μ l(2 μ g)FGF-b 液を MG の上に滴下する。一晩、4 $^{\circ}$ Cで静置して FGF-b を MG に完全に含浸させる。

■ BDTM PuraMatrixTM Peptide Hydrogel(PM)ゲル化 :

10 μ l(2 μ g) FGF-b 液を 1.5ml チューブに入れてから、50 μ l PM と 50 μ l PBS(-)を FGF-b の入れたチューブに入れ、速やかによく混ぜる。一晩、4 $^{\circ}$ Cで静置してゲル化する。

上記のようにゲル化された AC, GM, PM を図①-(2A)-1-3-1.3 に示す。



図①-(2A)-1-3-1.3 ゲル化された AC、GM、PM

ウ. 24 時間徐放実験 :

■ 24 時間徐放実験 :

チューブの複合体ゲルの上に 1000 μ l PBS(-)を重層する。37 $^{\circ}$ Cで静置して、徐放実験開始する。24 時間後に上清を取り、サンプルとして-80 $^{\circ}$ C保存する。

■ 放出飽和モデル(=100%)サンプル :

10 μ l(2 μ g) FGF-b 液を 1.5ml チューブに入れてから、990 μ l PBS(-)を添加し、よく混ぜる。37 $^{\circ}$ C、24 時間で静置する。サンプルとして -80 $^{\circ}$ C保存する。

上記のように作製されたサンプルを図①-(2A)-1-3-1.4 に示す。



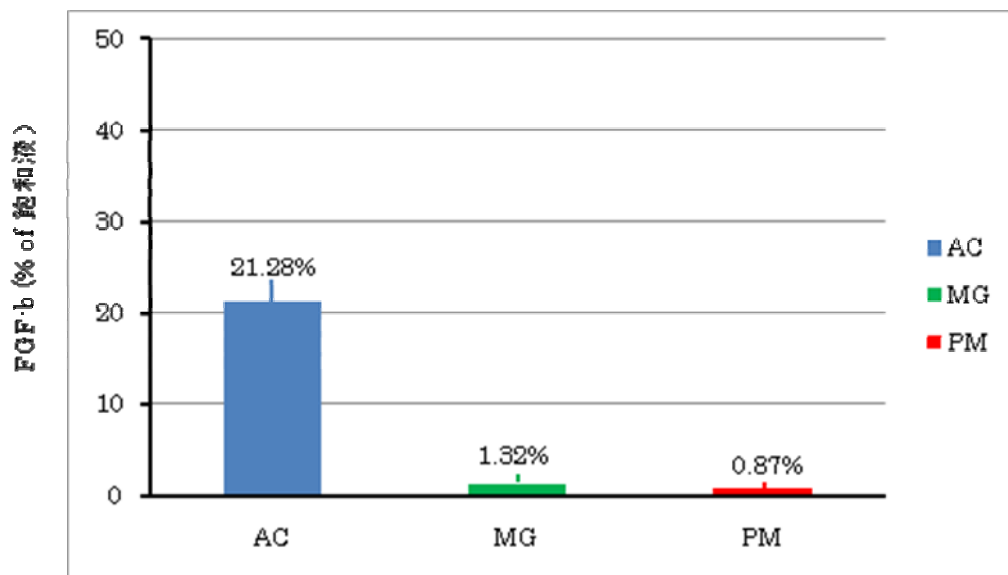
図①-(2A)-1-3-1.4 PBS(-)で重層されたサンプル

■ ELISA Kit による上清に徐放された FGF-b 定量実験 :

サンプルを適正測定範囲である 41.14-10,000pg/ml になるよう kit 付属の wash buffer で希釈する。測定は kit のプロトコールに従い、マイクロプレートリーダー (BIO-RAD)を用いて定量した。

d. 結果・考察

ア. 結果：



図①-(2A)-1-3-1.5 24時間の FGF-b の放出率

イ. 考査：

24時間徐放実験の結果から、FGF-b量が $2\mu\text{g}$ では、ACに比較してMGとPMがより高い保持性を示した。ただし今回は24時間であり、より長い時間で保持性を考慮する必要がある。

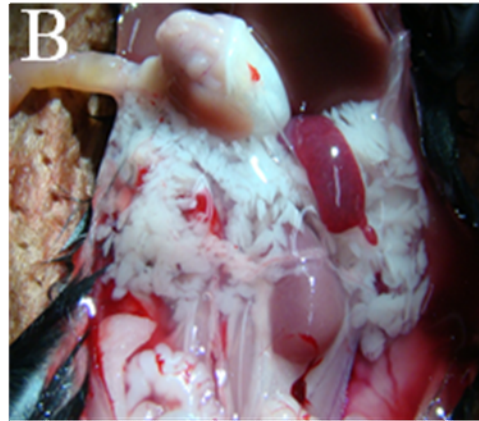
今回は3.5%ACを用いての検討の結果であり、ACを希釈して（例えば：1%、2%AC）検討すれば、FGF-bの保持性が変わる可能性がある。さらなる検討が必要である。

(2A)-1-3-2 血糖感受性蛍光ハイドロゲルの生体内での機能評価を可能とする小動物モデル（マウス）の作成

a. コラゲナーゼ法を用いた、マウスからの膵臓分離

ア. 膵臓分離：

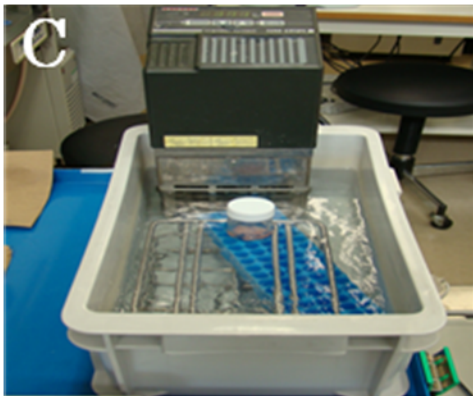
マウス膵管から1匹あたり 0.5mg/ml (HBSS)のコラゲナーゼを入れて膨化してから、膵臓を摘出し、cold HBSS の入れた50mlガラスバイアル瓶に移す。膵臓分離の実験の様子を図①-(2A)-1-3-2.1に示す。



図①-(2A)-1-3-2.1 A:マウス膵管からコラゲナーゼの注入 B: 膨化された膵臓

イ. incubation、濾過：

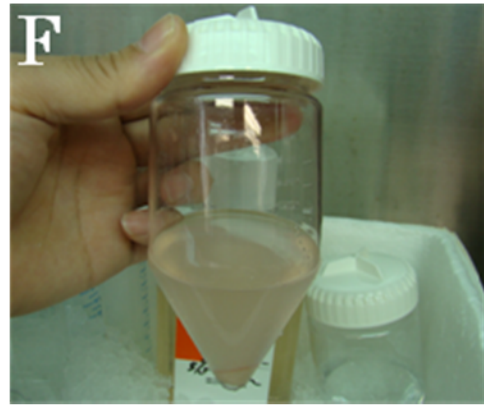
21 分間、37°Cで incubation する。10ml の 5%FBS/HBSS を添加し 20 秒間強く shake し、500 μ m の格子辺のメッシュで濾過する。濾過の実験の様子を図①-(2A)-1-3-2.2 に示す。



図①-(2A)-1-3-2.2 C: incubation D: 濾過

ウ. 洗浄、濃縮：

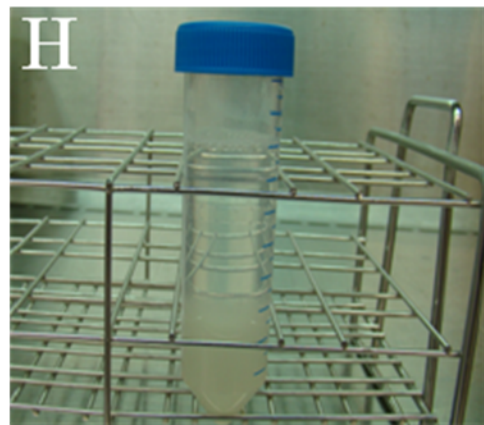
1000rpm(200g)、3 分間、4 °Cで遠心し、上清を捨て、再び cold 5%FBS/HBSS を添加し、3 回繰り返して 1000rpm(200g)、3 分間、4 °Cで遠心し、洗浄する。洗浄、濃縮の実験の様子を図①-(2A)-1-3-2.3 に示す。



図①-(2A)-1-3-2.3 E: 遠心機 F: 遠心後、脾臓は遠心管底に残る

エ. 脾臓純化:

50ml 遠心管にいた脾臓に比重 1.100 純化溶液を添加し、比重 1.007 純化溶液を 15ml ずつゆっくり重層し、最後に HBSS を 10ml 重層する。1500rpm(400g)、20 分間、4℃で遠心する。最下層をピペットで回収し、50ml 遠心管に移す。脾臓純化の実験の様子を図①-(2A)-1-3-2.4 に示す。



図①-(2A)-1-3-2.4 G: 純化溶液の添加 H: 重層された脾臓

オ. 洗浄、濃縮:

脾臓が入っている 50ml 遠心管に cold 5%FBS/HBSS を添加し、懸濁して 50mg までメスアップする。1000rpm(200g)、3 分、4℃で遠心する。上清を捨て、50ml まで cold 5%FBS/HBSS を添加する。もう 2 回、同様に遠心し、洗浄する。

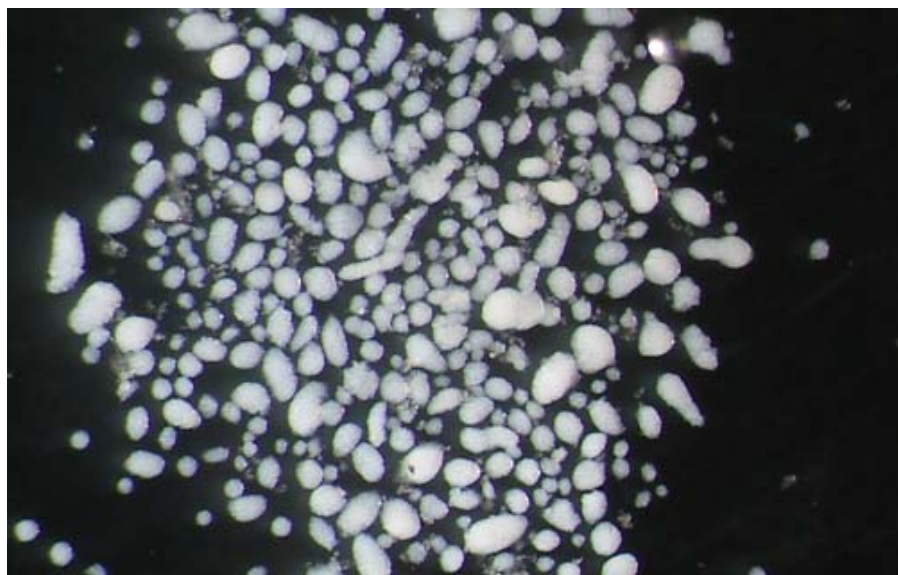
カ. ピックアップ:

5%FBS/HBSS でコートしたディッシュに脾臓を入れてパスツールピペットでピックアップする。ピックアップの実験の様子および分離されたマウス脾臓を図①

-(2A)-1-3-2.5 および図①-(2A)-1-3-2.6 に示す。



図①-(2A)-1-3-2.5 IとJ: 顕微鏡下での膵島のピックアップ



図①-(2A)-1-3-2.6 分離されたマウス膵島

b. ストレプトゾシン(streptozotocin; STZ)を用いたマウス糖尿病モデルの確立:

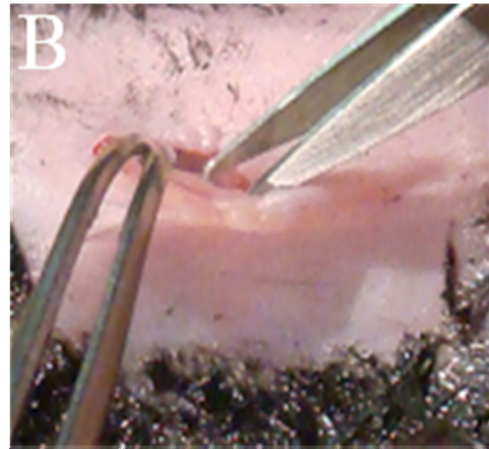
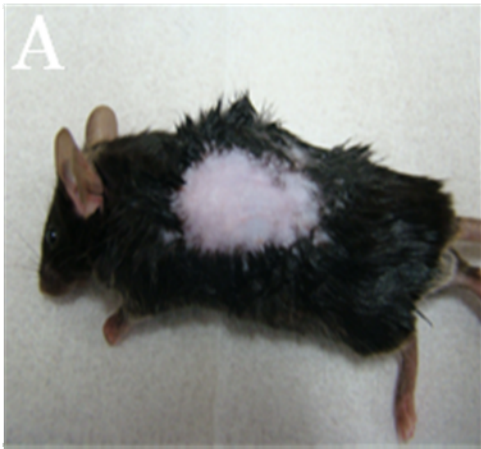
ア. STZ 液の調製:

12 mg STZ/ml Sodium Citrate buffer で溶かす。

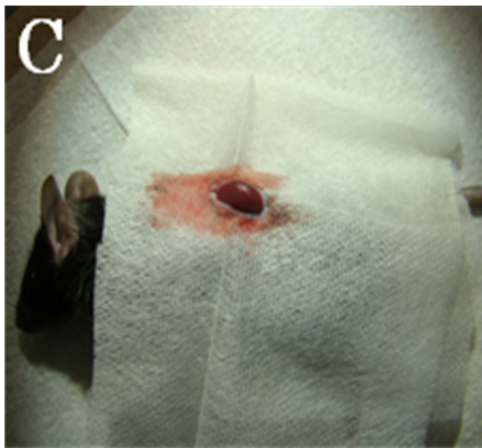
イ. STZ 投与

まず、マウスを 20 時間、絶食する(水は与え、ケージは新しくする)。その後、体重 10g 当たり 100 μ l STZ 液を腹腔内投与する (すなわち 120 mg/kg WT)。投与後すぐに餌を与える。血糖値が 2 日間連続 200mg/dl 以上になることで糖尿病と診断する。

c. STZ 誘導糖尿病マウスへの膵島移植法（腎被膜下）の確立：



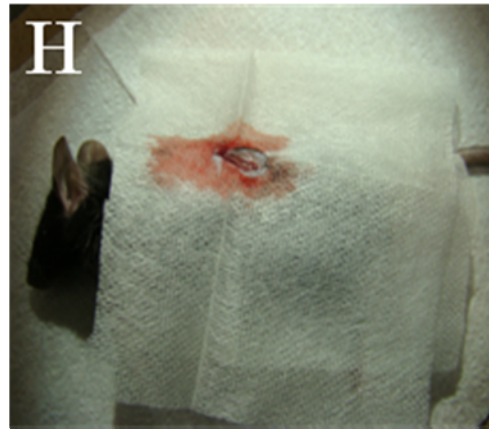
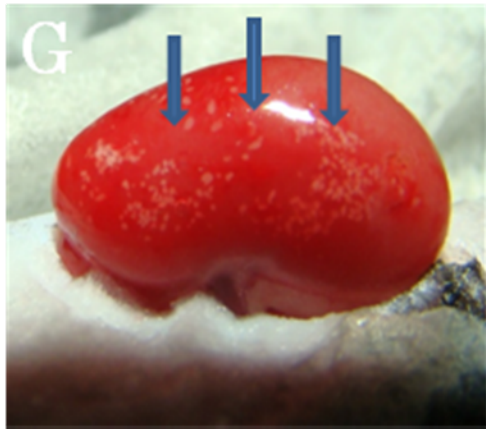
図①-(2A)-1-3-2.7 (A,B) マウス背中中の除毛、皮膚切開



図①-(2A)-1-3-2.8 (C,D) 腎臓の露出、膵島の翼状針への吸引



図①-(2A)-1-3-2.9 (E,F)腎被膜下への膵島の注入



図①-(2A)-1-3-2.10 (G,H)腎被膜下の出血かないかを確認して、腎臓を腹腔内に戻す

d. STZ 誘導糖尿病マウスへの移植膵島量を変えての移植実験:

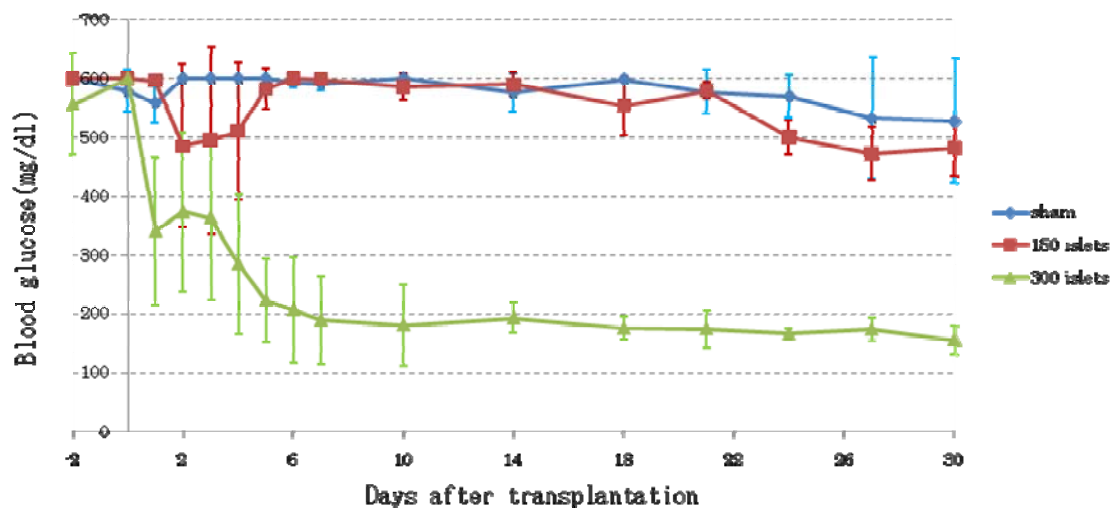
ア. 方法:

- i) マウスへの糖尿導入は(2A)-1-3-1 の b の方法に従う。
- ii) 膵島の分離は(2A)-1-3-1 の a の方法に従う。
- iii) 移植は(2A)-1-3-1 の c の腎被膜下移植方法に従う。
- iv) 本実験では糖尿病マウスの腎被膜下にそれぞれ 150 個、300 個膵島を移植した。コントロール群は開腹のみで移植しないもの (sham ; 仮手術) を用いた。移植後 30 日まで随時血糖値を測定した。

イ. 結果:

膵島移植された糖尿病マウスの随時血糖値の測定結果を図①-(2A)-1-3-2.11 に示す。図①-(2A)-1-3-2.11 から以下のことがわかった。

- i) 150 個膵島移植されたマウスの随時血糖値は移植後正常化しなかった。
- ii) 移植後一周間経過した後に、300 個膵島移植されたマウスの随時血糖値が下がっていた。



図①-(2A)-1-3-2.11 膵島移植された糖尿病マウスの随時血糖値

e. 移植膵島量を変化させた膵島移植を受けた STZ 糖尿病マウスでの耐糖能の検討：

ア. 腹腔内ブドウ糖負荷試験(intraperitoneal glucose tolerance test;IPGTT)

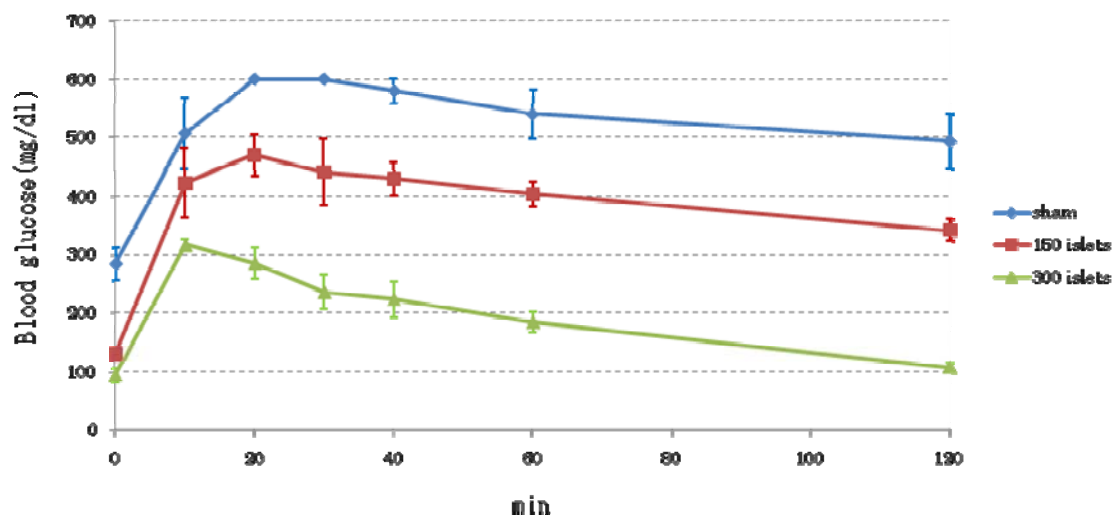
方法：

移植後 35 日目に膵島移植されたマウスを絶食 16 時間後、腹腔内にブドウ糖を 1g/kg 体重投与し、投与前と投与後 20、40、60、120 分の血糖値を測定した。

イ. IPGTT 結果：

マウスの IPGTT の血糖値測定結果を図①-(2A)-1-3-2.12 に示す。図①-(2A)-1-3-2.12 より以下のことがわかった。

- i) 300 個膵島移植されたマウスと比べ、150 個膵島移植されたマウス及び仮移植手術(sham)のマウスの糖負荷後の血糖が高かった。
- ii) 糖負荷 120 分後、300 個膵島移植されたマウスの血糖が通常血糖に戻ったが、150 個膵島移植されたマウス及び仮移植手術のマウスの血糖値は上昇したままであった。



図①-(2A)-1-3-2.12 マウスの IPGTT の血糖値

f. 考査：

本研究にて血糖感受性蛍光ハイドロゲルの生体内での機能評価を可能とする小動物（マウス）モデルを確立した。このマウスモデルを用いて糖負荷後の異なる血糖推移を示すマウスに蛍光ハイドロゲルを装着させることでハイドロゲルの血糖感受性のより詳細な解析が可能になる。

(2A)-1-4 マイクロ液滴形成プロセスのモデリング・シミュレーション

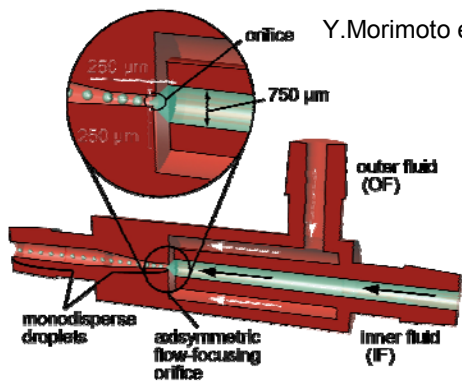
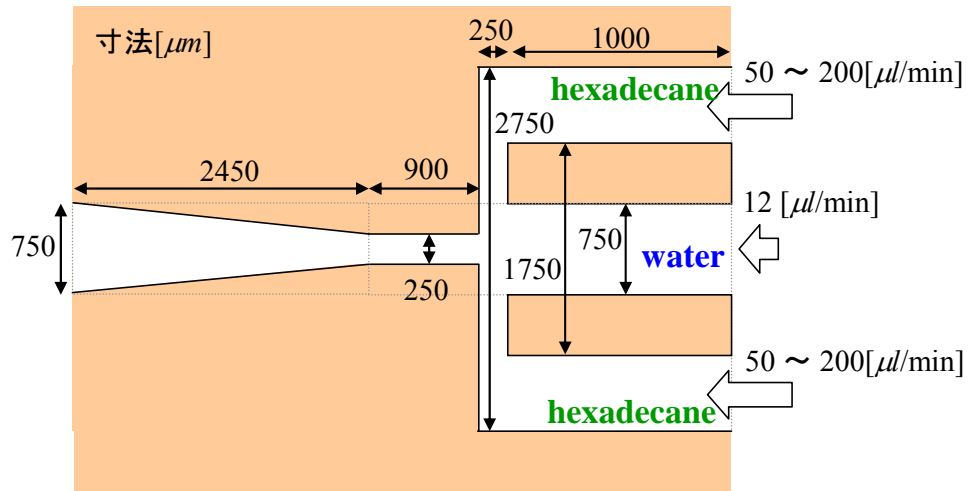
本開発項目では、ハイドロゲルの高次構造形成プロセス条件についての検討を行うため、マイクロ液滴形成プロセスのモデリング・シミュレーションを実施する。

本年度は、AFFD 等によるマイクロ液滴形成プロセスにおいて、デバイス形状・材質、流量などの稼動条件、流体物質の物性値に応じて形成される液滴の径・分散予測のための基本手法を確立した。

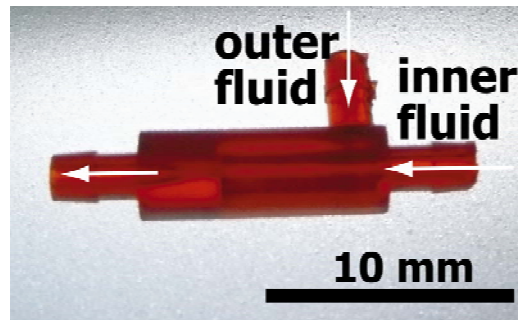
(2A)-1-4-1 AFFD での予備計算

昨年度実施した液滴形成プロセスに対するシミュレーション手法の検討により、VOF (Volume of Fluid) 法による 2 相流の 3 次元シミュレーションを AMR (Adaptive Mesh Refinement) を用いて実施することとした。

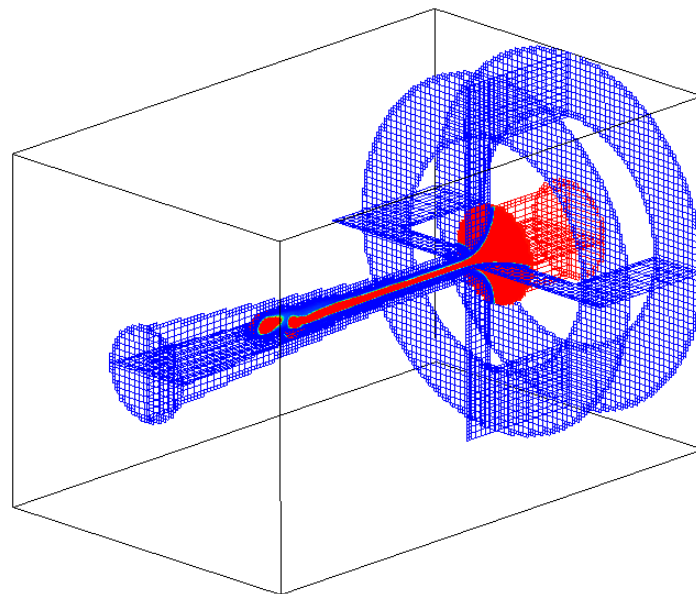
AMR 法を用いたとしても現象の複雑さのため計算コストが多大にかかることが予測されるため、計算時間および液滴形成状況を把握するため、まず、AFFD デバイスの全体系 (図①-(2A)-1-4.1) に対するシミュレーションを実施した。図①-(2A)-1-4.2 に示す程度のメッシュを用いた。分散相と連続相 (水とヘキサデカン) の界面については、AMR により、25、12.5、6.25[μm]の 3 段階で、メッシュを適合的に細分化した。また、シミュレーションを実施する際の稼動条件は、実験が実施されている状況 (表①-(2A)-1-4.1) を考慮して設定した。



Y. Morimoto et al. (2009) *Biomedical Microdevices* 11, 369-377.



図①-(2A)-1-4.1 実デバイスとシミュレーション体系

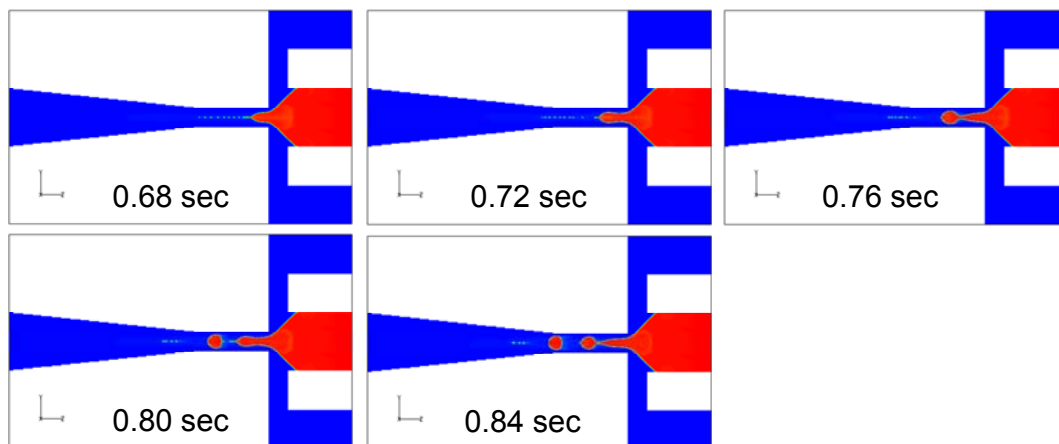


図①-(2A)-1-4.2 計算時間把握のためのシミュレーションに用いたメッシュ (メッシュ数 43 万)

表①-(2A)-1-4.1 稼働条件と物性値

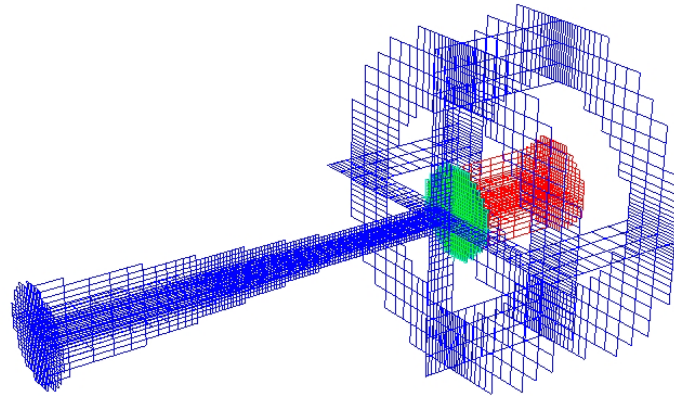
流体	稼働条件	物性値		
	流量[$\mu\text{l}/\text{min.}$]	密度 ρ [kg/m^3]	粘性係数 μ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]	表面張力 σ [N/m]
水	12	998.2	0.001	0.03
ヘキサデカン	50~200	773.3	0.0033	

dripping による液滴形成が生じるとされている稼働条件（ただし、実際の稼働条件より連続相の速度が 10 倍程度速い条件に相当）において、液滴の形成が観察された（図①-(2A)-1-4.3）。実時間に換算して 0.84 秒間のシミュレーションを実施し、0.76 秒および 0.84 秒の時点で液滴が形成され、連続的な液滴形成をシミュレーションすることが可能であることが示唆された。実際の計算にはハイエンド PCWS を使い 45 日間かかった。メッシュ数は 43 万メッシュであった。



図①-(2A)-1-4.3 AFFD でのシミュレーションによる液滴形成

計算時間の低減が可能であるかどうかを評価するため、デバイス形状の再現性を下げ（メッシュを荒くして）シミュレーションを実施した（図①-(2A)-1-4.4）。分散相と連続相（水とヘキサデカン）の界面については、最初のものと同様に、AMR により、25、12.5、6.25[μm]の 3 段階で、メッシュを適格的に細分化した。



図①-(2A)-1-4.4 計算時間把握のためのシミュレーションに用いたメッシュ（メッシュ数7万）

最初のシミュレーションと同等の稼動条件（ただし、実際の稼動条件より連続相の速度が10倍程度速い条件）にて、シミュレーションを実施したところ液滴の形成が確認された。実際の計算でのメッシュ数は7万メッシュであり、計算時間は10日間となり、計算時間が削減された。しかしながら、シミュレーション実施による検討の結果、対象とする現象のシミュレーションでは、表面張力の効果を再現するようにシミュレーションの時間刻みを設定する必要があることが判明しており、連続相の速度を下げた場合でも時間刻みを大きくすることはできない。そのため実際の稼動条件程度のシミュレーションを実施する場合には、10倍程度（100日）の時間がかかると推測される。

(2A)-1-4-2 平行一様流でのシミュレーション

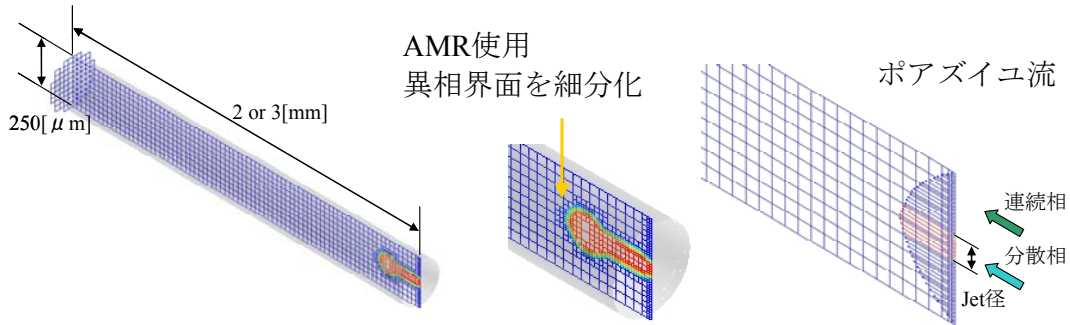
シミュレーションがプロセス検討のツールとして有用であるかどうかは、稼動条件・物性値を様々に変えたときの実験での液滴形成状況の変化を再現できるかどうかにかかっている。

前述のようにデバイス全体のシミュレーションはかなりの時間的なコストを必要とするため、稼動条件・物性値にバリエーションを与えて数多くのシミュレーションを実施するのは実際上困難である。そこで、オリフィスの狭窄部分を理想的に表現しており、より少ない時間で計算が可能だと想定される平行一様流にて液滴形成のシミュレーションを実施した。

a. シミュレーション体系

シミュレーション体系は、円筒（直径250[μm]）：オリフィスの狭窄部の直径と同

一、長さ 2 または 3[mm]）であり、流入部分の境界条件は円筒内で十分発達したポアズイユ流の流速分布を仮定した（図①-(2A)-1-4.5）。この仮定により、物性値を固定したとき、分散相の流速、連続相の流速、ジェット径のうち 2 つが独立な変数であり、2 つの値を決定すると残りの 1 つの値が決定される。



図①-(2A)-1-4.5 平行一様流のシミュレーション体系

b. 平行一様流のジェット径・代表速度・無次元数

円筒内の二種類の流体により円筒軸方向に一様な速度での層流が生成すると仮定すると、その流れの動径速度分布について次の式が成り立つ。

$$u(r) = \begin{cases} -\frac{1}{4} \left(\frac{(d/2)^2 - r_{\text{jet}}^2}{\mu_2} + \frac{r_{\text{jet}}^2 - r^2}{\mu_1} \right) \frac{\partial p}{\partial z} & (0 < r < r_{\text{jet}}) \\ -\frac{1}{4\mu_2} \left((d/2)^2 - r^2 \right) \frac{\partial p}{\partial z} & (r_{\text{jet}} < r < d/2) \end{cases} \quad (①-17)$$

ここで、 d は円筒の直径、 r_{jet} はジェットの半径、 r は円筒中心軸からの距離、 μ_1 、 μ_2 は分散相（添え字 1）、連続相（添え字 2）の粘性係数、 $\partial p / \partial z$ は流れ方向の圧力勾配である。

この速度分布より、ジェットの半径 r_{jet} は次のように与えられる。

$$r_{\text{jet}}^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta}}{1 - \beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta}} \left(\frac{d}{2} \right)^2, \quad \alpha = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad \beta = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (①-18)$$

ここで、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ、分散相（添え字 1）、連続相（添え字 2）の流量である。このとき、流量と断面積から分散層と連続層の流速 U_1 、 U_2 は次のように計算される。

$$U_1 = \frac{4Q_1}{\pi d^2} \left(\frac{1}{-\beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta}} + 1 \right) \quad (①-19)$$

$$U_2 = \frac{4Q_2}{\pi d^2} (1 - \beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta})$$

また、Utada et al.¹⁾では、分散相の Weber 数と連続相の Capillary 数によって、液滴形成での jetting-dripping 遷移を整理している。Weber 数は慣性力と表面張力の比を、Capillary 数は粘性力と表面張力の比を表す無次元数である。この分散相の Weber 数と連続相の Capillary 数は、次のようになる。

$$We_1 = \frac{2r_{\text{jet}}\rho_1 U_1^2}{\sigma} = \frac{16\rho_1 Q_1^2}{\sigma \pi^2 d^3} \left(\frac{1 - \beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta}}{-\beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta}} \right)^{3/2} \quad (①-20)$$

$$Ca_2 = \frac{\mu_2 U_2}{\sigma} = \frac{4\mu_2 Q_2}{\pi d^2 \sigma} (1 - \beta + \sqrt{\beta^2 + \alpha\beta})$$

ここで、 ρ_1 、 σ は、分散相の密度と、分散相と連続相の界面での表面張力である。

C. 液滴形成状況

シミュレーションでは、前項のシミュレーションと同様、AMR により、25、12.5、6.25[μm]の3段階で、水-ヘキサデカン界面付近のメッシュを適合的に細分化した。

この平行一様流のシミュレーションにおいて稼動条件・物性値にバリエーションを与え、既存実験の再現状況を確認した。

平行一様流でのシミュレーションを表①-(2A)-1-4.2 に示すケースについて実施した結果を示す。液滴形成状況は、図①-(2A)-1-4.6 のようになる。

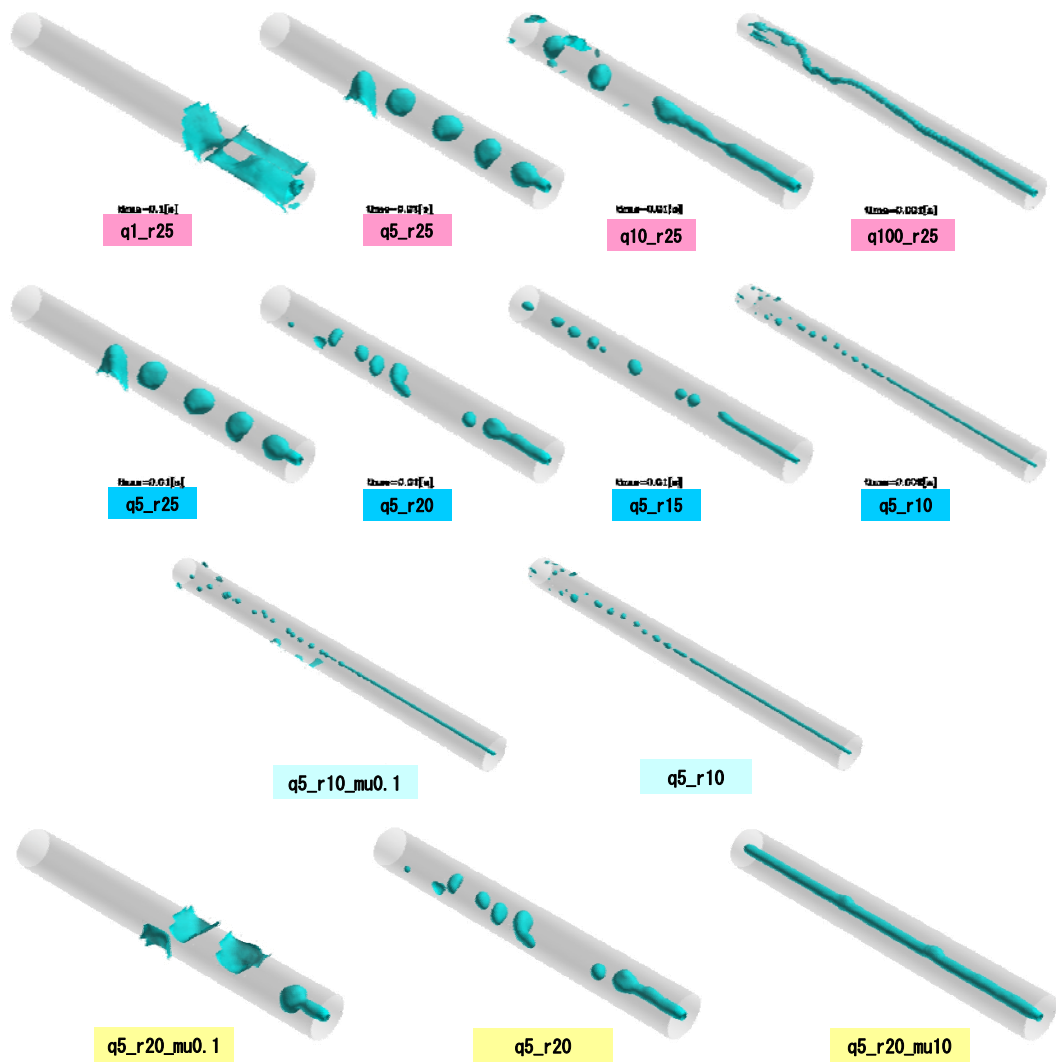
表①-(2A)-1-4.2 平行一様流シミュレーション実施ケース

ケース名	流量(分散相/連続相) [$\mu\text{l}/\text{min}$]	粘性係数(分散相/連続相) [Pa·s]	密度(分散相/連続相) [kg/m^3]	表面張力 [N/m]	jet径 [μm]	C_{out} [-]	W_{in} [-]
(デバイス稼動条件)	12 / 100	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	28.54	3.94E-03	1.16E-02
q1_r25	12 / 134.7	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	25	5.24E-03	1.73E-02
q5_r25	60 / 673.7	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	25	2.62E-02	4.32E-01
q10_r25	120 / 1347	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	25	5.24E-02	1.73E+00
q100_r25	1200 / 13470	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	25	5.24E-01	1.73E+02
q5_r20	60 / 1094	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	20	4.19E-02	8.43E-01
q5_r15	60 / 2005	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	15	7.60E-02	2.00E+00
q5_r10	60 / 4809	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	10	1.73E-01	6.74E+00
q5_r20_mu10	60 / 796.6	0.001 / 0.033	998.2 / 773.3	0.03	20	3.05E-01	8.43E-01
q5_r20_mu0.1	60 / 1137	0.001 / 0.00033	998.2 / 773.3	0.03	20	4.36E-03	8.43E-01
q5_r10_mu0.1	60 / 4653	0.001 / 0.00033	998.2 / 773.3	0.03	10	1.75E-02	6.74E+00
q5_r20_fine	60 / 1094	0.001 / 0.0033	998.2 / 773.3	0.03	20	4.19E-02	8.43E-01

- 流入時のジェット径を固定したまま分散相の流量を増加させた場合、AFFD の稼動条件に近いところ (q1_r25) では液滴が形成されないが、

流量の増加に伴いドリッピングにより液滴が形成される (q5_r25)。分散層の流量を更に増加させるとジェットは形成されるが、液滴は形成されない (q100_r25)。

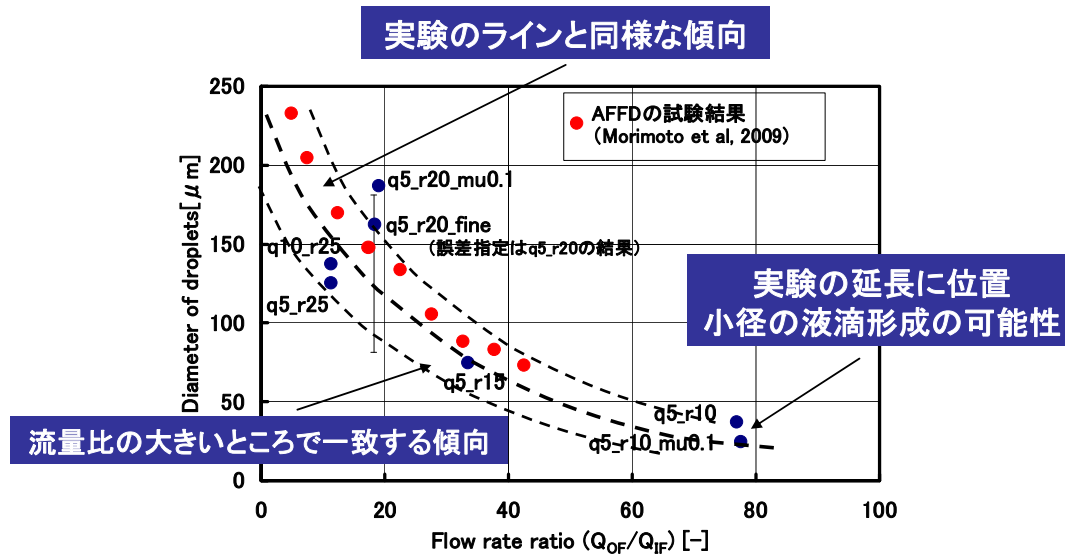
- ドリッピングにより液滴が形成される状態 (q5_r25) から、分散相の流量を固定したままジェット径を減少させると、ドリッピングからジェットイングによる液滴形成への遷移が起こる (q5_r20、q5_r15、q5_r10)。
- ジェットイングによる液滴形成状態 (q5_r10) から、連続相の粘性を小さくしても液滴形成状態に大きな変化はない (q5_r10_mu0.1)。
- ドリッピングにより液滴が形成される状態 (q5_r20) から、連続相の粘性を大きくした場合 (q5_r20_mu10) ジェットは形成されるが液滴は形成されない。一方、連続相の粘性を小さくした場合 (q5_r20_mu0.1)、より大きな液滴が形成され壁面に付着する。



図①-(2A)-1-4.6 平行一様流での液滴形成状況 (1 段目：ジェット径一定－分散相流量指定、2 段目：分散相流量一定－ジェット径指定、3・4 段目：分散相流量・ジェット径一定－連続相粘性指定)

d. dripping/jetting 遷移

シミュレーションを実施したケースを、Utada et al.¹⁾による分散相の Weber 数と連続相の Capillary 数によって整理すると、図①-(2A)-1-4.7 のようになる。



図①-(2A)-1-4.8 AFFD での実験 (Morimoto et.al.²⁾) との対応

(2A)-1-4-3 まとめと課題

AFFD と円筒系での平行一様流によるシミュレーションを実施した。一様平行流のシミュレーションによる液滴形成において、dripping-jetting 遷移の傾向は実験の傾向を大まかに再現している。また、AFFD での連続層・分散層流量比と液滴径との関連もほぼ実験結果と同様の傾向を示している。これらの実際の測定状況との対応をもって、液滴径や分散の予測のための基本的な手法が確立された。ただし、粘性が大きいところのシミュレーションの状況や、液滴の挙動については、実験状況との対応関係を明らかにする必要がある。

シミュレーションでは、液滴径同士の結合や液滴の壁面への付着現象がみられるが、実際の実験では界面活性剤が利用されており、液滴同士や液滴と壁面が接近しても結合や付着現象はおきにくくなっている。現状のモデルでは、界面活性剤の効果はモデル化されていない。また、シミュレーションでの液滴の形の変化についても、流路の大きさ・流路形状の再現性、および、界面活性剤の使用の効果との関連についての検討が必要である。

AFFD でのシミュレーションについては、実際の稼動条件より連続相の速度が 10 倍程度速い場合にシミュレーションを実施し、液滴の形成が再現できている。しかしながら、計算時間がかかりプロセス条件の検討に用いるのが実際上難しい。AFFD でのシミュレーションは、連続相の流速が速い場合の液滴形成や粒子形成部分に限定した状況を把握する場合に限定して実施するのが望ましい。

(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発

(2A)-2-1 ガス透過性素材と細胞外マトリクスを組合わせた肝細胞の高効率極性誘導培養プロセスの開発

(2A)-2-1-1 導入

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

前年度は開発の指標となる CYP およびトランスポーター活性の測定プロセスの整備および測定値を、従来の *in vitro* 試験系を用いて得た。具体的には、7-benzyloxyquinoline を用いた CYP3A4 活性の測定、 $[^3\text{H}]$ Estrone-3-sulfate を用いた OATP 活性の測定、CDCF を用いた MRP2 活性の測定である。これに加えて、CDCF を用いた毛細胆管の画像解析、および MRP2 抗体を用いた MRP2 局在解析のプロセスおよび背景データを取得した。

肝細胞は肝臓から単離された肝細胞は胆汁排出活性やトランスポーターの局在といった極性を失っており、培養環境に置かれると直ちに持っていた代謝活性やトランスポーター活性も著しく低下する。これらは上記、「医薬品候補化合物の代謝様式や動態の予測を、培養細胞を用いた試験管系で行えるデバイス」の開発のために求められる性能である。これを回避するために有効な手段の一つとして、サンドイッチ培養が広く一般的に知られている。

一方、肝細胞は非常に多くの酸素を消費することが知られており、生体肝臓においては 2000nmol/mL の供給される酸素がこれを賄っているが、培養系で供給される酸素量は 200nmol/mL である。したがって、培養における肝細胞機能の再獲得や維持のために、培養環境を高酸素にすることが提案されているが、今までその手段や利点を示す明確な知見はない。

(2A)-2-1-2 今年度実施項目

【実施項目】蛍光基質などを利用した肝細胞等の輸送活性の計測と薬物トランスポータータンパク質の局在解析を行う。

本研究課題では酸素透過性膜を底面に配した培養プレートにより、接着した肝細胞に直接高酸素を供給しながら培養するプロセスの検討を、蛍光基質などを利用した胆汁排出活性および薬物トランスポーターの局在を指標として行った。

(2A)-2-1-3 実験操作

a. 肝細胞の調製

ア. 溶液の準備

【前灌流液】

*組成	1×液	10×液
NaCl	8.0 g/L	80 g/L
KCl	0.40	4.0
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0.078	0.78
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	0.151	1.51
glucose	0.90	9.0
EGTA	0.38	3.8
EDTA	0.745	7.45
Ph.Red	0.006	0.060
HEPES	2.38	23.8
NaHCO ₃	0.35	3.5

*10× Stock sol.は、20回分、1Lずつ調製する。NaClからHEPESまでを10×濃度溶かし、0.2%Ph.Redを30 mL加えて1Lにし、ポリビンにいれ、CHCl₃ 4.0 mLを加え、室温保存。

*1×液は、100 mLとり1Lにし、500 mLずつ広口ビンに分注し、オートクレーブ。

*使用直前に、500 mLあたり、

7.5% NaHCO₃ 2.35 mL

を加え、1N NaOHでpH7.2程度に調整する。約1.5-2.0 mLの添加となる。

【コラゲナーゼ液】

*組成

NaCl	8.0 g/L
KCl	0.40
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	0.078
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	0.151
HEPES	2.38
Ph. Red	0.006

CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.74
NaHCO ₃	0.35
Trypsin inhibitor(Sig. TypeII-S)	0.050
Collagenase (和光の細胞分散用)	0.50

*NaHCO₃ までを溶かした液を 1L ずつ調製し、4°Cで保存しておく.

*使用直前にそのうち、400 mL をとり Trypsin Inhibitor と collagenase を添加して調製する.

まず、Trypsin inhibitor 20 mg をゆっくりと溶かす. ここで 1N NaOH を加え、pH7.2-7.4 に調整する. Collagenase 200 mg を攪拌しながらゆっくりと溶かす. コラゲナーゼ粉末が表面に分散した状態で静かに溶解させる. 決して団子状に固まらせない. すべて添加してから 1hr 攪はん後、NaOH で pH を正確に 7.60 に調整する. 必要ならば、pH メーターの較正を行う.

*コーニングディスポーザブルボトルトップフィルターで濾過する.

【L-15 培地】 4°C 保存、1 カ月以内に使用

L-15 培地 (L-15Medium Leibovitz's DIBCO 11415) 500ml に

ペニシリンーストレプトマイシンーグルタミン (invitrogen#10378016) 5mL

BSA 1 g

Hepes 214.5mg

インシュリン (10⁻⁴M) 570μL

を加え濾過滅菌する

【Rat Hepa 用培地の調製】 使用事に必要分だけ調製

D-MEM(Low-グルコース) 500ML

ペニシリンーストレプトマイシンーグルタミン (invitrogen#10378016) 5mL

非働化血清 50ml

Hepes 214.5mg

EGF (10⁻⁴M) 570μL

デキサメサゾン (10⁻³ M) 57μL

インシュリン (10⁻⁴M) 570μL

イ. 解剖

*開腹から 2hr 以内に細胞を播種し終えることが望ましいが、氷浴保存が良好であるならば、少なくとも 3hr 以内ならば、さほど問題はない。

*均一な灌流と十分な消化ができれば、収量・生存率ともに良い結果が得られる。適量のネンブタールと確実な腹腔内投与（失敗すると、体温低下・血管の収縮等を招く）、門脈チューブの方向及び固定位置（均一な灌流はこれで決まる）、温浴による温度保持（コラゲナーゼの活性に重大な影響を与える）、そして全体としての解剖のスピード等が重要なファクターであると思われる。

- ・ラットの体重 $W(g)$ を測定し、次式によりネンブタール量 $V(mL)$ を決定する。

$$V = 0.0014 \cdot W$$

- ・軍手でラットをつかみ（エーテル麻酔可）腹腔内にネンブタールを確実に注射。
- ・約 5 min 後、下肢を刺激し、深麻酔期にあることを確認。
- ・ラットを解剖台にのせる。（厚めの JK ワイパーやベンコットなどを背中の下に入れると解剖がしやすい。）
- ・解剖用手袋をして、十分な量のエタノールで腹部をよく消毒する。
- ・片鋭で皮膚を喉元まで切開し、露出した筋層をアルコール綿で消毒する。
- ・腹筋を大きく切開し、肋骨陥状突起を切り取る。固く絞ったアルコール綿で腸を腹腔右側に出し、肝臓を上方に寄せる。
- ・下大静脈結さつ位置周辺の脂肪を歯科用ピンセットで引っ張ってとる。
- ・2本のピンセットで穴を開け、縫合糸を通しループをつくる。歯科用ピンセットの鋭い先端を利用するとよい（血管を破らないように注意）。
- ・門脈結さつ位置の脂肪をピンセットで丹念にほぐし、縫合糸を通しループをつくる。
- ・ラットを左手で持ち、両鋭で門脈を確実に半切し、液で血液を流しながら往路用チューブを挿入。そのままラットを降ろし、チューブの方向を門脈の自然な方向と一致させ、テープでコルク板に固定。ループを縛る。均一な灌流の実現は、チューブ先端と門脈分岐点の相対位置で決定される。分岐点を越えて挿入されていると均一な灌流がなされない。可能ならば脱血の様子を見ながら、微妙に位置を調整するとよい。
- ・すぐに下大静脈を切断する。
- ・チューブをテープでしっかりと固定し、これ以降は、決してラットに触れない。
- ・前灌流液でさらに 5 min 灌流
- ・ポンプを止めて、空気を入れないようにコラゲナーゼ液に替える。この際、往

路チューブをコラゲナーゼ液に替えて約 1 min 後に復路チューブをコラゲナーゼ液のビンに入れる。これは、前灌流液中の EDTA と EGTA によるコラゲナーゼ液中の Ca^{2+} の取り込みを防止するためである。コラゲナーゼ液を約 20 mL 残し消化を停止する。約 7-8 min 消化できる。

・間膜を切りながらピンセットで肝臓をつまみ上げ、余分な体液を極力切り、ディッシュに移す。このとき内臓を傷つけると、細菌汚染の原因となるので注意。

・ディッシュをよく消毒後、クリーンベンチに持込む。以下精製操作。

ウ. 実質細胞の精製

*遠心機は 0°C にセットしておく。

*クリーンベンチに氷浴を持ち込み、イーグル MEM 500 mL を置いておく。

*錆びたメスによる切断は生存率を著しく落ため、必要ならば刃を交換しておく。

*ピペッティングは、なるべく先端口径の大きい 25ml または 50 mL ディスポーザブルピペットを用いる。(特に採取直後)

*ディッシュ内消化用に、イーグル MEM 約 20 mL を別にとり、室温においておく。

*非実質細胞の同時精製は、他の文献を参考の事。

・肝臓を入れたペトリディッシュに、残りのコラゲナーゼ液約 20 mL と室温イーグル MEM 約 20 ml を加える (分量はおおよそでよい)。

・肝臓に 2 本のメスで丁寧に切る。一方で押え、一方で切断する感じ。十字に細かく切る。

・ピンセットで未消化片をほぐす。丁寧に回数を多く。

・15 min (ディッシュ内消化)。 37°C CO_2 インキュベーター内で行う。巡回シェーカー上で緩やかに揺るとよい。

・この間に、採取に用いた器具や死体をかたづける。

・ピンセットで未消化片をほぐす。丁寧に回数を多く。残った未消化片はピペッティングの障害となるため、大胆に取り除いてしまう。

・25 mL ピペットで 3-5 回ピペッティング。

・氷浴においた 1 重ガーゼ付きビーカーで濾過。濾液が少ない時は、氷浴イーグル MEM で 40 mL まで増やす。これ以降は、極力温度を上げない。

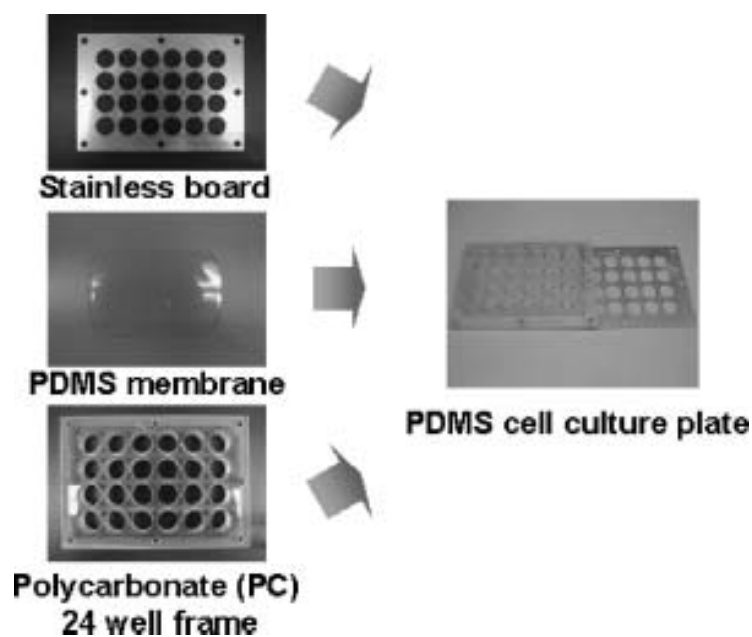
・同様に、2 重ガーゼ付きビーカーで濾過し、2 本の 50 mL チューブに移す。氷浴イーグル MEM で、遠心管をいっぱいにする。

- ・ 640rpm, 1 min, 0°Cで遠心, 上清を捨てる。そして, イーグル MEM 10 mL 程度加え, 再懸濁させた後, イーグル MEM 40 mL を加える (計 50 mL)。細胞の収量がほしい場合は, 吸引針ではなくピペットで上清を捨てる, 若干改善される。
- ・ 十字左右に混ぜながら遠沈管 2 本を 1 本にする。
- ・ 2 重メッシュ付き細胞濾過器に細胞を通す
- ・ イーグル MEM を加え 50ml にする。
- ・ 640rpm, 1 min, 0°Cで遠心, 上清を捨てる。
- ・ L-15 培地 (調製方法は前述) 25ml+パーコール液 (シグマ) 21.6ml+10* HBSSHank's Balanced Salt solution(Invitrogen) 2.4ml を加える
- ・ 640rpm,10min 0°Cで遠心 上清を捨てる。
- ・ イーグル MEM に懸濁
- ・ 640rpm, 2 min, 0°Cで遠心
- ・ イーグル MEM に懸濁
- ・ 640rpm, 2 min, 0°Cで遠心
- ・ 遠心の後, RatHepa 用培地に再懸濁。
- ・ 懸濁液をよく混合し 0.2 mL サンプリングを 2 回行い, 等量の 0.4%トリパンブルー液を加え, 細胞数と生存率を測定する。細胞の生存率は 85%以上のものを用いた。細胞濃度は 4×10^5 cells/mL に調整した。

b. 高酸素および低酸素培養システム

ア. ポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜による酸素透過性膜プレート (PDMS 膜プレート)

約 1mm 厚の PDMS 膜をポリカーボネート製の枠とステンレス製の押さえ板で挟んで PDMS 膜プレートを作製した (図①-(2A)-2-1.1)。PDMS 膜はダウ・コーニング社製の Silpot184 を購入して、PDMS プレポリマーと硬化剤を 10:1 の割合で混合し、プラスチックボックス内で薄く広げ、75°C で 2 時間加熱することによって、作製した。



図①-(2A)-2-1.1 PDMS 膜プレート

PDMS 膜へのコラーゲン共有結合は、O₂ プラズマ処理をした PDMS 膜にアミノシラン処理を行い、Thermo 社製の sulfosuccinimidyl 2-[m-azido-o-nitrobenzamido]ethyl-1, 3'-dithiopropionate (sulfo-SAND) を UV でクロスリンクさせたのち、新田ゼラチン社製のコラーゲンタイプ I-P 溶液を加え、一晚室温でおくことにより行った。PDMS 膜のコラーゲンコーティングは O₂ プラズマ処理をした PDMS 膜に対して、コラーゲン製品の説明書に従って行った。

イ. フルオロカーボン膜による酸素透過性膜プレート(Lumox プレート)

フルオロカーボン膜による酸素透過性膜プレートは In vitro Systems & Services 社から 24well Lumox プレートを購入し、そこに PDMS 膜プレート同様のコラーゲンコート処理をして使用した。

ウ. 低酸素培養システム

日本 BD 社のコラーゲンコート 24well プレートを購入して使用した。これを PS (O₂-) とした。

c. 肝細胞のサンドイッチ培養

ア. コラーゲングルサンドイッチ

細胞の播種 2 時間後、コラーゲングル溶液を 100 μ l 重層して、37 $^{\circ}$ C で 30 分放置した。0.1 μ M デキサメタゾン、0.1% インスリントランスフェリンセレンウム

塩を加えた William's medium E を 500 μ L 加えた。培地は 24 時間おきに交換した。

イ. マトリゲルサンドイッチ

細胞の播種 2 時間後、150 μ g/ml マトリゲルグロソファクターリデュースド、0.1 μ M デキサメタゾン、0.1% インスリントランスフェリンセレンウム塩を加えた William's medium E 500 μ L に培地を交換した。培地は 24 時間おきに交換した。

d. 機能的毛細胆管アッセイ

ア. 5-(and-6)-carboxy-2',7'-dichlorofluorescein (CDCF)による毛細胆管イメージング

- ・培養を HEPES バッファ(0.35 g/L KCl, 0.25g/L MgSO₄, 0.18 g/L CaCl₂, 0.16 g/L KH₂PO₄, 4.8 g/L HEPES, 7.9 g/L NaCl, and 0.9 g/L glucose, pH 7.4)で 2 回洗浄した。
- ・1 μ M CDCF in HBSS で 30 分間、37°C, 5%CO₂ で培養した。
- ・HBSS バッファで 2 回洗浄した。
- ・OLYMPUS 社製 IX71 蛍光顕微鏡、および三次元バイオ試料観察装置を用いて鏡検した。

イ. CDCF による排出トランスポーター活性測定

1) 溶液の準備

- ・ Standard HBSS (37°C ウォーターバスで保温)

HBSS(Ca/Mg 入り) (Invitrogen, 14025-092)

- ・ Ca/Mg-free HBSS (37°C ウォーターバスで保温)

HBSS(Ca/Mg-free) (Invitrogen, 14175-079)

10ml 50mL

100mM EGTA in HBSS

100 μ L 500 μ L

- ・ CDCF 溶液

使用直前に Standard HBSS で 10mM CDCF ストック溶液 (in dimethyl sulfoxide: Molecular Probes, C-369)を希釈して 5 μ M CDCF 溶液を作成→37°C ウォーターバスで保温 (1, 2 時間以上置いておくと黄色く変色することから、まさに使用直前に調製すること。)

- ・ 0.5% Triton X-100 in PBS (室温保存)

- BCA protein assay kit (PIERCE、23227)

2) 化合物適用・回収操作 (24 穴プレートの場合) ひとつの条件において standard と Ca-free HBSS で活性測定する。

- メディウムをアスピレーターで除去
- 37°C ウォーターバス中の Standard or Ca/Mg²⁺-free HBSS バッファを 5mL のピペットと電動ピペッターでウェルの壁沿いに 0.5mL ずつ注ぐ。
- アスピレーターで除去 (これを 2 回繰り返す)
- 37°C ウォーターバス中の Standard or Ca/Mg²⁺-free HBSS バッファを 5mL のピペットと電動ピペッターでウェルの壁沿いに 0.5mL ずつ注ぐ。
- 37°C の CO₂ インキュベーターで 10 分間インキュベート。
- アスピレーターで除去
- 温めておいた CDCF 溶液を 1mL ピペットマンで 500μL ずつウェルの壁沿いに注ぐ
- 37°C の CO₂ インキュベーターで 15 分間インキュベート
- アスピレーターで除去
- 温めておいた Standard HBSS バッファ 0.5mL を 5mL のピペットと電動ピペッターでウェルの壁沿いに注ぐ。
- アスピレーターで除去 (これを 2 回繰り返す)
- 温めておいた Standard HBSS バッファ 0.5mL を 5mL のピペットと電動ピペッターでウェルの壁沿いに注ぐ。
- 37°C の CO₂ インキュベーターで 15 分間インキュベート
- アスピレーターで除去
- 1mL ピペットマンで 500μL ずつ 0.5% Triton X-100 in PBS をウェルの壁沿いに注ぐ
- 25°C 20 分間ローテーター (回転数 120rpm) で揺する。
- 液を回収
- 13000 x g, 10 分、4°C で遠心して、上清を 1.5mL チューブに回収。(-20°C、暗所保存)
- 100μL をマルチウェルプレートに入れて、励起 492nm、蛍光 530nm を計測する。

- ・ 25 μ L を用いて BCA アッセイによりタンパク量を計測する。

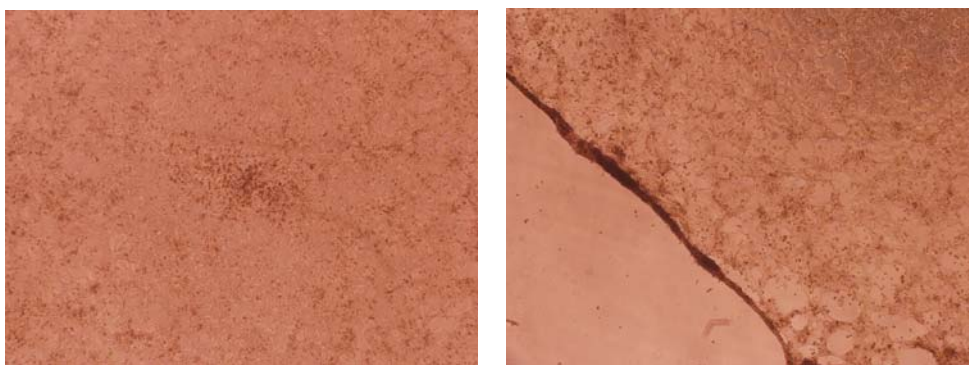
e. 極性タンパクの局在解析

- ・ PBS で培養を 2 回洗浄する
- ・ 4%パラホルムアルデヒド/PBS で 5 分固定
- ・ PBS で培養を 3 回洗浄した。
- ・ PBS を除く
- ・ ブロッキングバッファ(1% BSA, 0.05%TritonX-100 in PBS)で 60 分、室温放置
- ・ ブロッキングバッファを除く
- ・ 一次抗体をブロッキングバッファで希釈した液を 200 μ L 加え 120 分、室温放置
- ・ PBS で培養を 3 回洗浄した。
- ・ PBS を除く
- ・ 二次抗体(Molecular probes)をブロッキングバッファで 500 倍希釈した液を 200 μ L 加え 60 分、暗所室温放置
- ・ PBS で培養を 3 回洗浄した。
- ・ PBS を除く
- ・ DAPI で核を染色
- ・ マウント
- ・ 鏡検

(2A)-2-1-4 実験結果

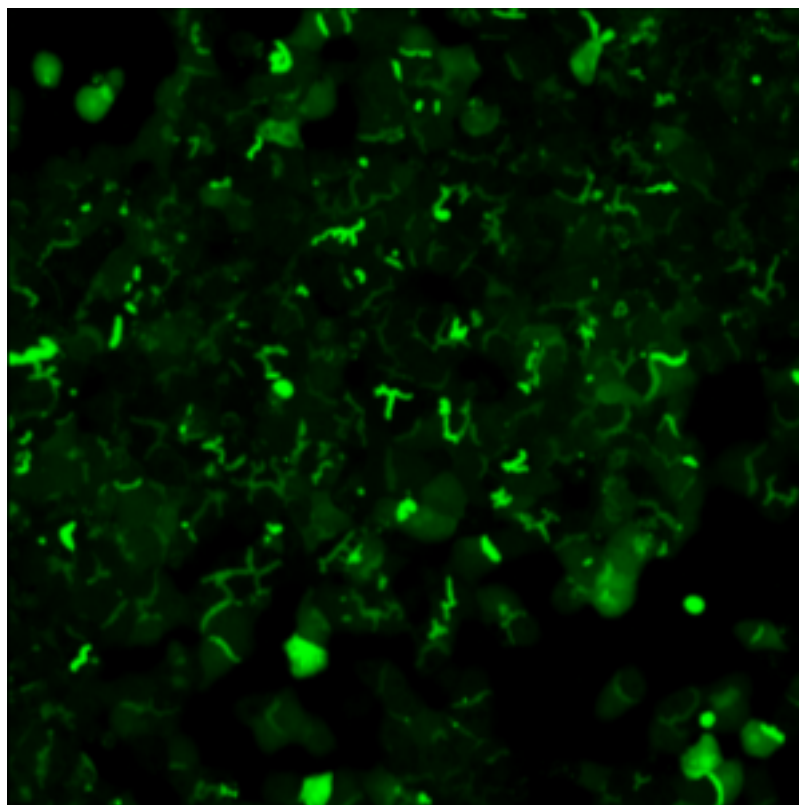
a. PDMS 膜上でのコラーゲンゲルサンドイッチ培養

まず、コラーゲンを共有結合させた PDMS 膜プレートとコラーゲンを吸着結合（コーティング）した PDMS 膜プレートを用意して、これに肝細胞を播種したのち、24 時間後にコラーゲンゲルを重層した。培養 5 日目の様子を顕微鏡で観察した結果が図①-(2A)-2-1.2 である。



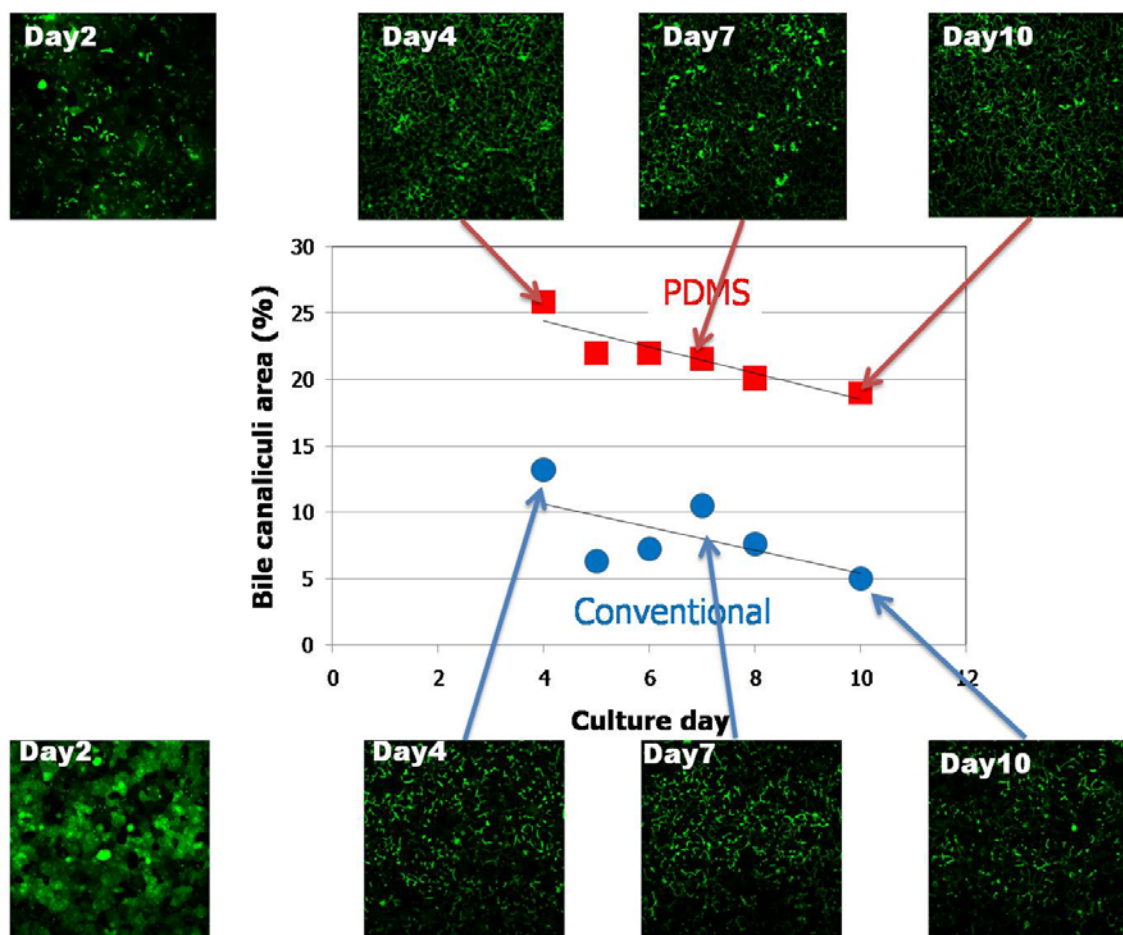
図①-(2A)-2-1.2 PDMS 膜上でのコラーゲンゲルサンドイッチ培養結果，左、共有結合、右、コーティング

共有結合では細胞の顕著な剥離はないが、コーティングでは細胞層がめくれている部分や、細胞と細胞の間に広い間隙が目立つ。この結果から、コラーゲンを共有結合させたほうがコーティングよりもよい。しかしながら、図①-(2A)-2-1.3に示すように、5日より短い期間の培養では、機能的な毛細胆管が維持されているため、コラーゲンコーティングでもよい。



図①-(2A)-2-1.3 コラーゲンコーティング PDMS 膜上のコラーゲンゲルサンドイッチ培養による機能的毛細胆管形成

次に、コラーゲンを共有結合させた PDMS 膜プレートで肝細胞をコラーゲンゲルによってサンドイッチ培養した場合の、機能的毛細胆管形成を CDCF を用いて解析した。播種した日を 0 日目、コラーゲンを重層したのを 1 日目とすると、培養 10 日目までの機能的毛細胆管の形成は図①-(2A)-2-1.4 のようになった。



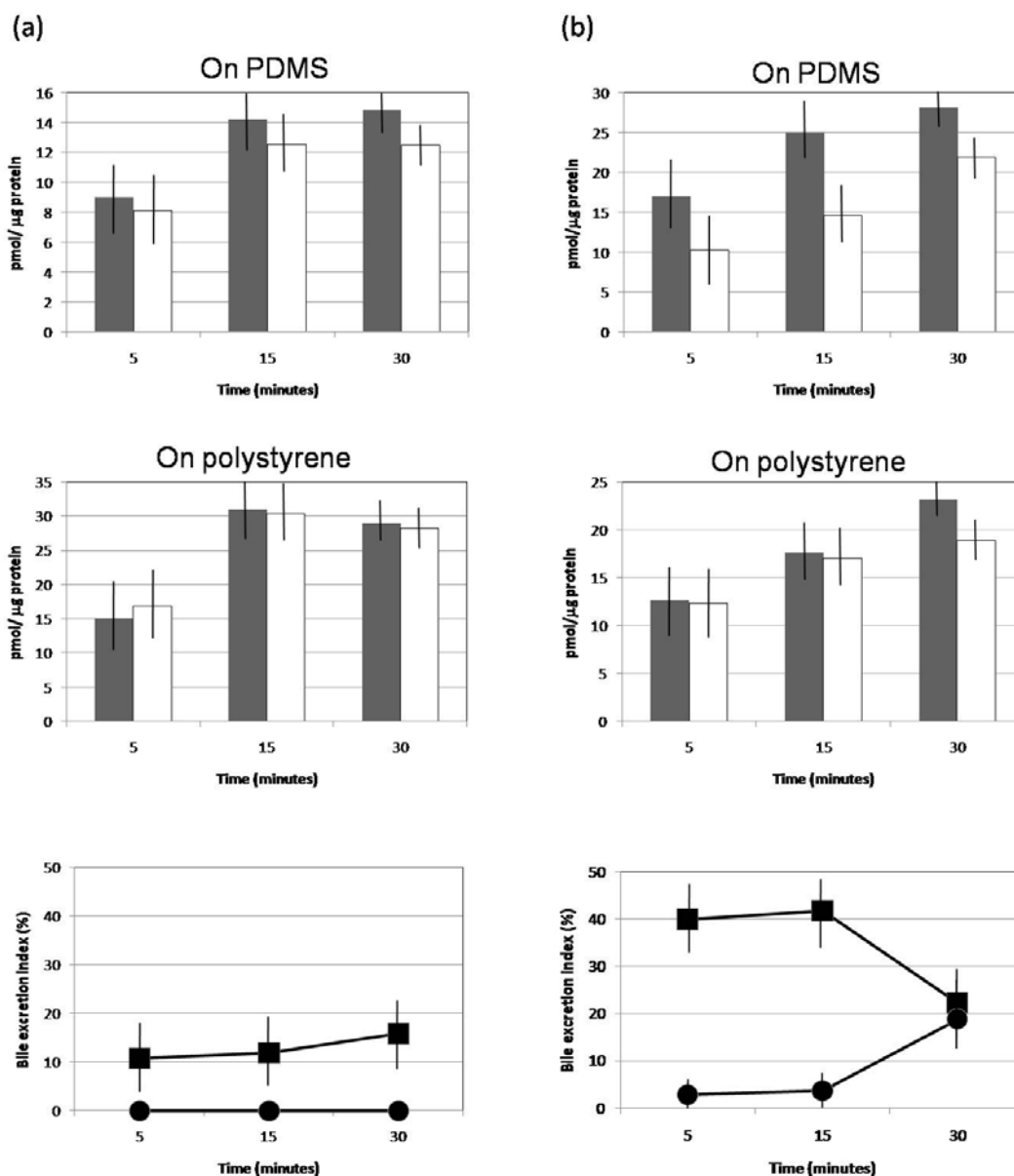
図①-(2A)-2-1.4

PDMS 膜プレートでは 2 日目から蛍光基質が蓄積した毛細胆管の形成がはっきりとしており、その形態が 10 日目まで維持された。一方、PS(O₂-)では 2 日目は細胞内への蓄積が顕著で、毛細胆管の形成はほとんど見られず、4 日目から毛細胆管の形成が見られた。機能的毛細胆管を定量するため、培養 4 日目以降の CDCF の蛍光蓄積面積を定量して、撮影面積に占める割合として示した。その結果から、明らかに PDMS 膜上の肝細胞のほうが PS(O₂-)より広範囲に機能的毛細胆管が形成されていた。さらにこれは培養 10 日目まで維持された。

胆汁排出活性を定量的に評価するため、Bile excretion index (BEI) を測定した。

(図①-(2A)-2-1.5) BEI は毛細胆管に排出された代謝物量が培養中に含まれる代謝物量全体に占める割合を示す。毛細胆管の量を示す指標として使われ、次の式(①-21)により算出される。

$$\text{BEI} = \frac{\text{Accumulation (Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}(+)) - \text{Accumulation (Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}(-))}{\text{Accumulation (Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}(+)}) \cdot 100 \quad (\text{①-21})$$



図①-(2A)-2-1.5 (a) 培養 2 日目 (b) 培養 4 日目の BEI。

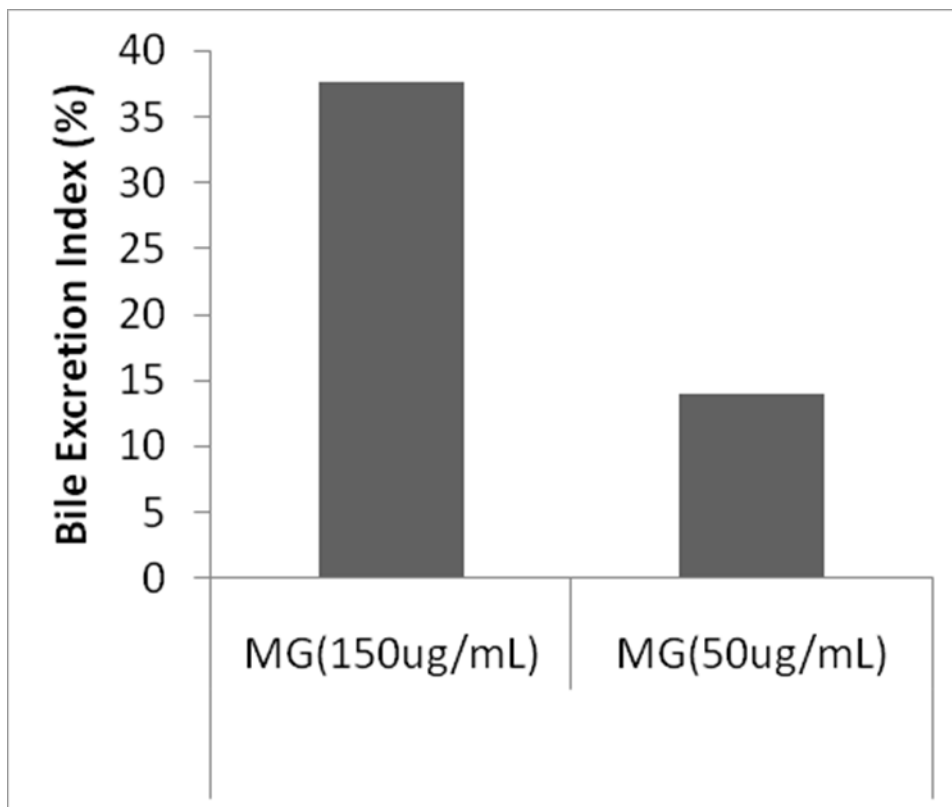
●PS(O₂-) ■PDMS 膜プレート

培養2日目と4日目においてPDMS膜プレート上の肝細胞のほうがより高いBEIを示した。

これらの結果から、培養2日目から10日目まで、PDMS膜プレートを用いて肝細胞の毛細胆管機能を従来方法より効率よく解析することができる。

b. PDMS膜上でのマトリゲルサンドイッチ培養

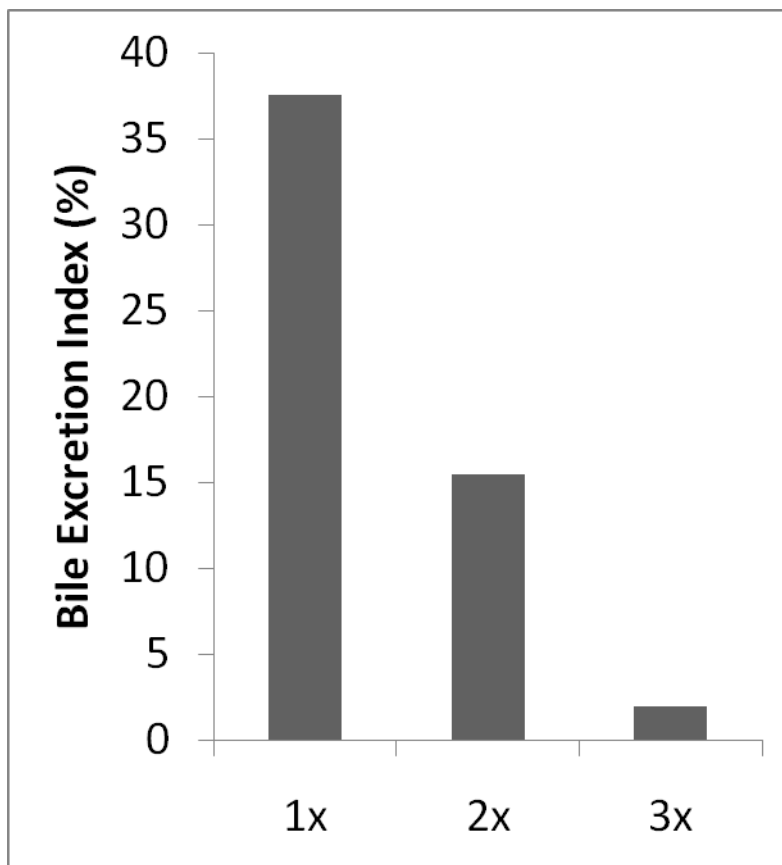
PDMS膜プレート上で肝細胞のマトリゲルによるサンドイッチ培養を行うプロセス検討を行った。まず、コラーゲンをコーティングしたPDMS膜プレートで細胞播種密度 1×10^5 cells/mL のときの最適なマトリゲルの濃度を培養2日目のBEIを指標として検討した (図①-(2A)-2-1.6)。



図①-(2A)-2-1.6 マトリゲル強度と BEI の関係

マトリゲル濃度 50 μ g/mL と 150 μ g/mL で検討したところ、150 μ g/mL のほうがより高い BEI だった。

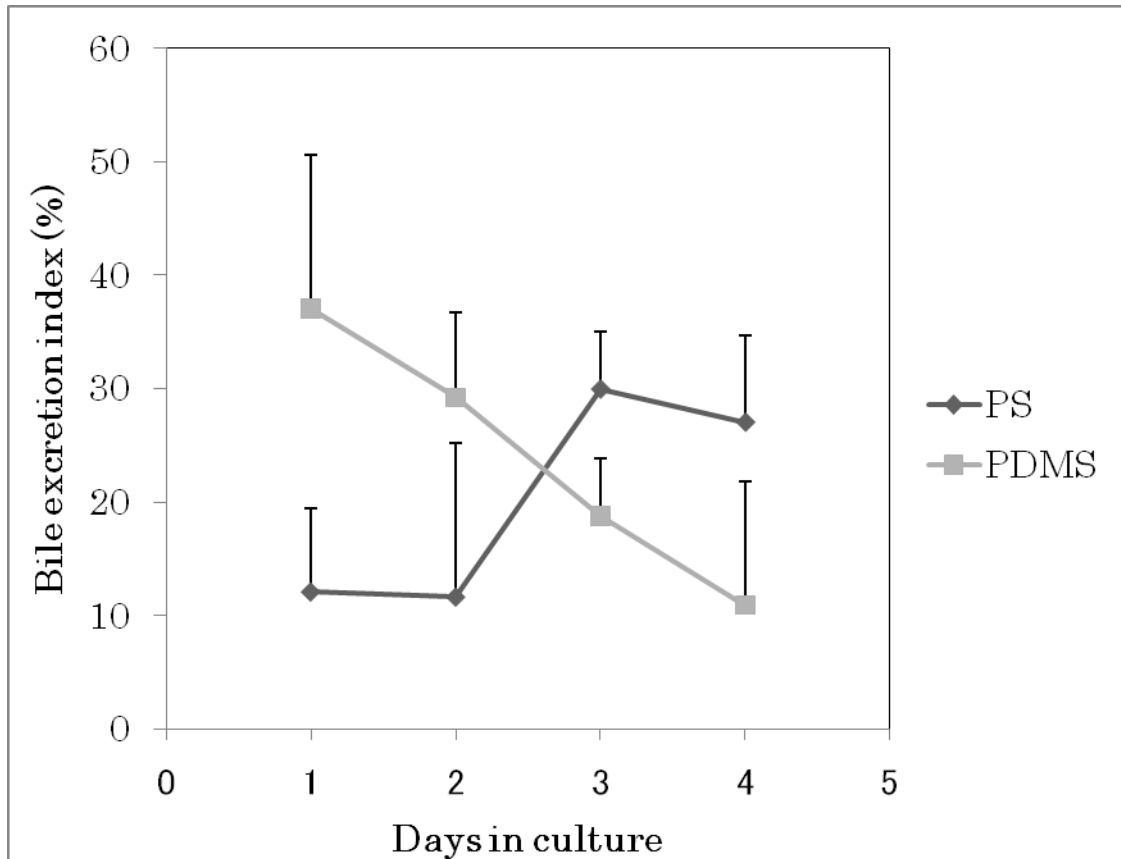
次に、コラーゲンをコーティングした PDMS 膜プレート、マトリゲル濃度 150 μ g/mL で、最適細胞播種密度を培養 2 日目の BEI を指標として検討した(図①-(2A)-2-1.7)。



図①-(2A)-2-1.7 細胞播種密度と BEI の関係

細胞播種密度を 1 \times , 2 \times , 3 $\times 10^5$ cells/cm² として検討したところ、1 $\times 10^5$ cells/cm² が最も高い BEI であった。

続いて、次に、コラーゲンをコーティングした PDMS 膜プレート、マトリゲル濃度 150 μ g/mL、細胞初期播種密度 1 $\times 10^5$ cells/cm² で、最適培養期間を BEI を指標として検討した(図①-(2A)-2-1.8)。

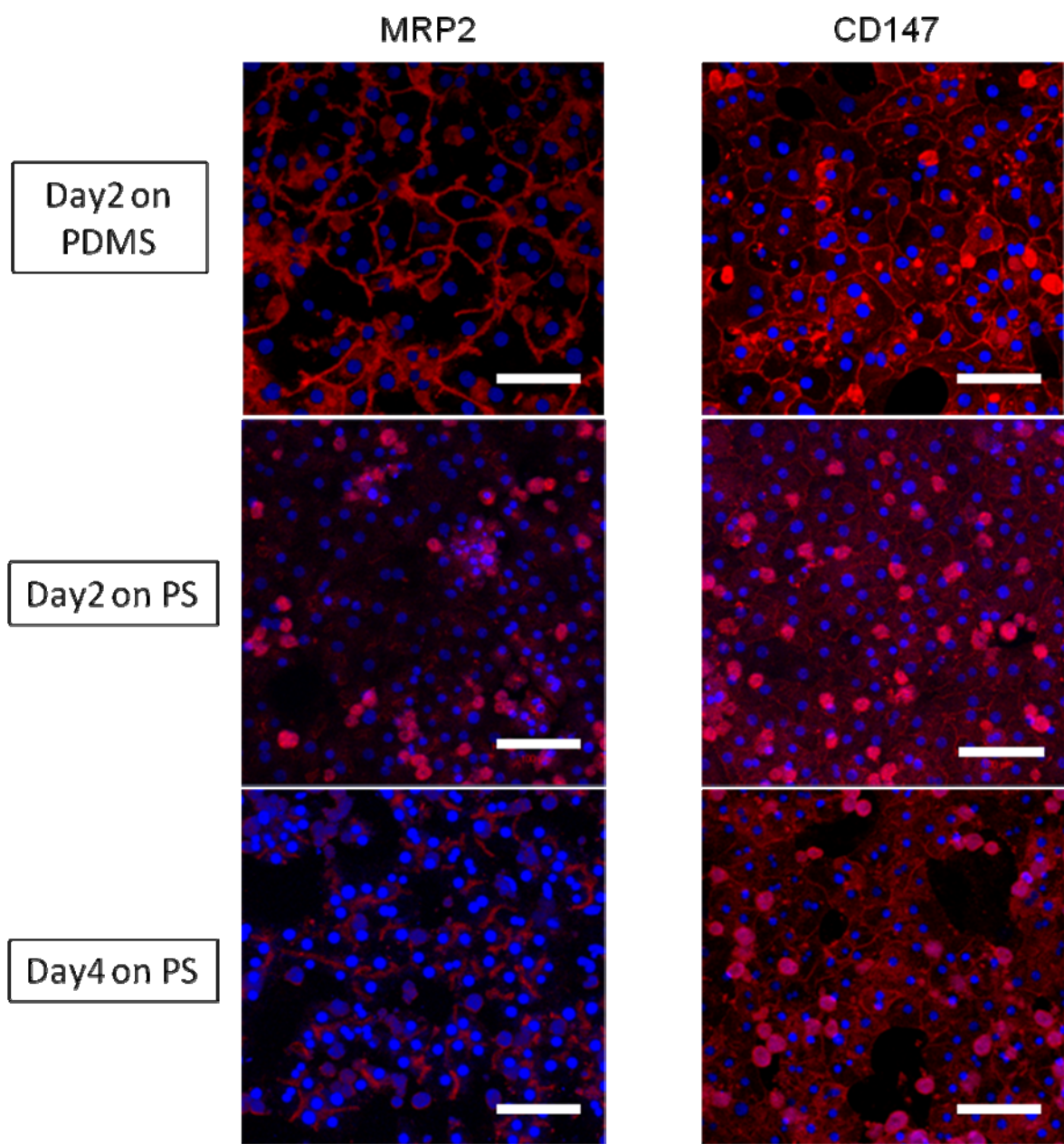


図①-(2A)-2-1.8 培養期間と BEI の関係

培養 1 日目および 2 日目において、PDMS 膜プレート上の肝細胞は従来法よりも高い BEI を示した。

以上の結果をまとめると、コラーゲンコートした PDMS 膜プレートで肝細胞のマトリゲルサンドイッチ培養により機能的毛細胆管を解析する際には、細胞播種密度 $1 \times 10^5 \text{ cells/cm}^2$ の肝細胞に $150 \mu\text{g/mL}$ のマトリゲルを重層して、培養 1 日目、2 日目が最適である。

続いて、上記の最適条件時における、排出トランスポータータンパク MRP2 の発現局在解析を行った。MRP2 は極性をもった肝細胞の毛細胆管膜側に発現局在することが知られている。極性を持った肝細胞の基底膜側に発現局在することが知られている CD147 の解析も同時に行った。(図①-(2A)-2-1.9)

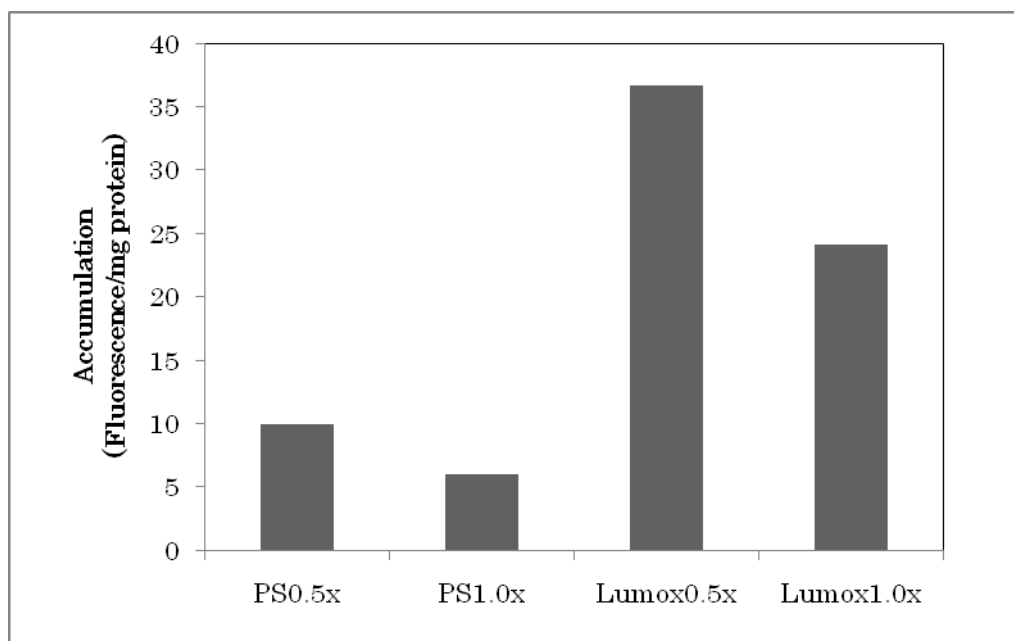


図①-(2A)-2-1.9 排出トランスポートタンパク質(Mrp2)と CD147 の発現局在状態

PDMS 膜上の肝細胞は培養 2 日目で Mrp2 および CD147 の局在が鮮明に見られることから、極性が形成されていることがわかった。同時期の PS(O₂-)の培養では Mrp2 の鮮明な発現局在は見られなかった。PS(O₂-)の培養 4 日目の極性肝細胞と比較すると、PDMS 膜上の肝細胞では Mrp2 がより広い範囲に発現局在していることがわかった。

c. フルオロカーボン膜上でのマトリゲルサンドイッチ培養

酸素透過性をもつフルオロカーボン膜上での胆汁排出活性と極性形成評価を行うため、Lumox プレート上に肝細胞を 0.5×10^5 cells/cm²、 1.0×10^5 cells/cm² で播種して、150 μ g/mL のマトリゲル培地でサンドイッチ培養を行い、培養 2 日目の BEI で評価を行った (図①-(2A)-2-1.10)。



図①-(2A)-2-1.10 PS および Lumox プレートにおける細胞播種密度と BEI の関係

Lumox プレートで 150 μ g/mL のマトリゲルを用いて極性をもった肝細胞の胆汁排出活性を解析するに最適な肝細胞播種密度条件は 0.5×10^5 cells/cm² であることがわかった。このとき PS(O₂-)と比較して 3.5 倍の BEI 値を示す。

(2A)-2-1-5 まとめ

【実施項目】 蛍光基質などを利用した肝細胞等の輸送活性の計測と薬物トランスポータータンパク質の局在解析を行う。

【結果】 酸素透過性膜を底面に配した培養プレートにより、接着した肝細胞に直接高酸素を供給しながら培養するプロセスの検討を、蛍光基質などを利用した胆汁排出活性および薬物トランスポーターの局在を指標として行った。その結果、PDMS 膜プレートを用いた場合、およびフルオロカーボン膜を用いた場合につい

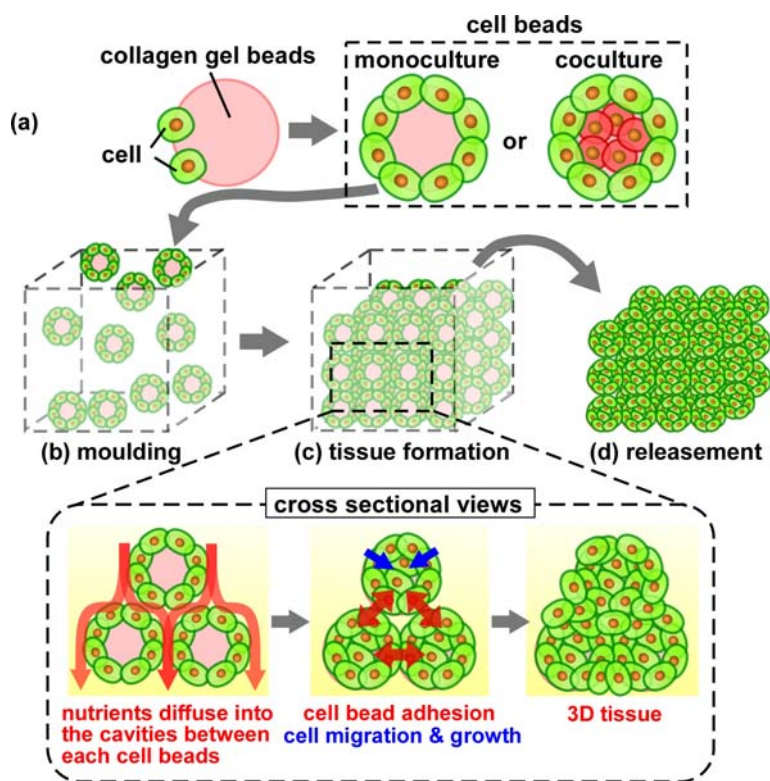
での最適な培養プロセスを見出すことができた。この成果は今後の医薬品候補化合物の代謝様式や動態の予測を、培養細胞を用いた試験管系で行えるデバイスの開発に役立つ。

(2A)-2-2 細胞ビーズによる組織構築法のためのコラーゲンゲルビーズ大量生産プロセス技術の開発

(2A)-2-2-1 概要

前年度に細胞ビーズによる細胞の立体構造形成プロセス法を開発し報告した(図①-(2A)-2-2.1)。細胞ビーズによる三次元立体組織形成の特長には下記の項目が挙げられる。

1. マクロスケールの組織を短時間で作製できる。
2. 三次元マイクロ流路で作製されるコラーゲンゲルビーズは、大きさを任意に制御できるため、細胞ビーズ1個あたりの細胞密度を精密に制御することができ、結果的に均一な三次元組織を作製できる。
3. 複数種の細胞ビーズを組み合わせることでヘテロ組織構造の設計が容易である。



図①-(2A)-2-2.1 細胞ビーズを用いたモールドイング法による三次元組織構築

本法の最も大きな特長は、1のマクロスケールの組織を短時間作製できる点であるが、大型の組織形成には、大量の細胞ビーズを必要とするため、安定して大量にコラーゲンビーズを加工できる条件の確立が必須である。

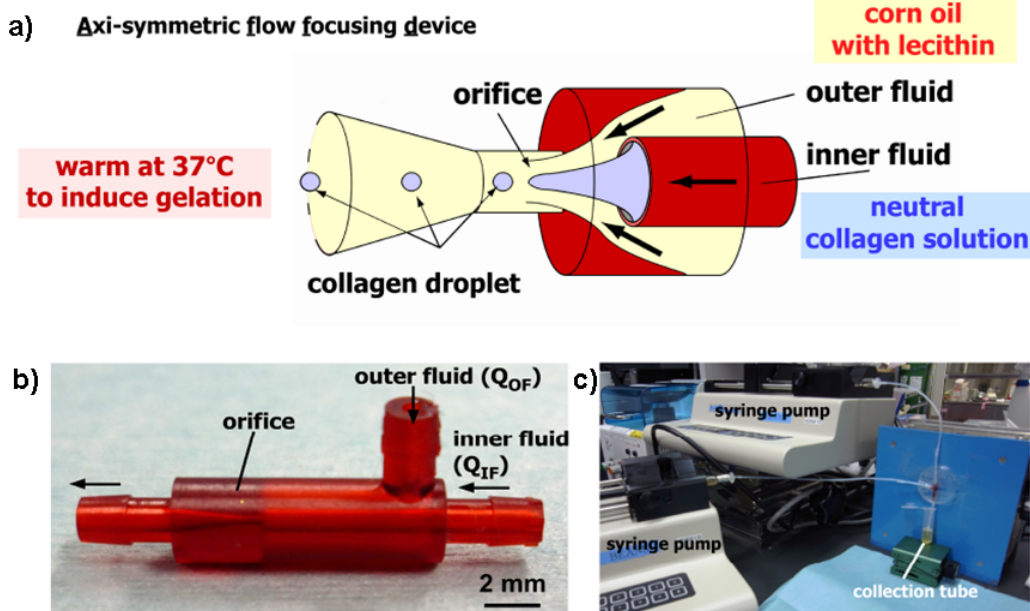
【従来のコラーゲンビーズ作製方法】

これまでのコラーゲンビーズ作製方法を図①-(2A)-2-2.2 に示す。まず、三次元マイクロ流路に、シリンジポンプで2%のレシチンを含むコーンオイル（外層）と中性コラーゲン溶液（内層）を流し、均一液滴を作る。形成されたコラーゲン液滴を、2 mL チューブに採取する。中性コラーゲンは、加温するとゲル化する性質をもつため、このチューブを40 分間 37°C で加温しゲル化させる。その後、遠心分離によりオイル層を除き、培養液を加えることでコラーゲンゲルビーズを得た。

従来の方法では、コラーゲンがゲル化しない、長時間の合成では粒径が変化してしまう、ゲルの保存（1-2 週間）ができないなどの問題点があった。そこで、本年度は、安定して大量にコラーゲンビーズを加工する方法について検討を行った。

表①-(2A)-2-2.1 三次元マイクロ流路を用いたコラーゲンビーズの作製における問題点

従来法における問題点	考えられる要因
コラーゲン溶液がゲル化しない	コラーゲンのロット、プロセスの温度管理
長時間のプロセスで粒径が変化する	シリンジ内のコラーゲン溶液のゲル化
4°Cで保存するとゲル化する	中性コラーゲンゲルの特徴



図①-(2A)-2-2.2 三次元マイクロ流路によるコラーゲンビーズ作製 a) 液滴形成メカニズム, b) 三次元マイクロ流路, c) デバイスセットアップ

【実施項目 1】

3次元ヘテロ関連実験装置を導入し、 コラーゲンゲルの加工条件を決定する.

(2A)-2-2-2 実験方法

a. コラーゲンビーズの大量合成

図①-(2A)-2-2.3 に使用したコラーゲン溶液を示す。

【試薬・器具・装置】

(株)高研製中性コラーゲン溶液: DME-02, 2 gm/mL

2w/w%大豆レシチン in corn oil (以下コーンオイル)

2w/w%span80 in n-hexadecane (以下ヘキサデカン)

0.1w/w%tween20

1%AB in DMEM (以下 DMEM)

1%AB in DMEM (以下無血清 DMEM)

ガスタイトシリンジ (大量生産 : 1mL,10mL 少量 : 250 μ L,1mL)

シリンジポンプ : KDS210 2台

恒温槽 1台



図①-(2A)-2-2.3 使用した (株) 高研製中性コラーゲン溶液

【コラーゲン溶液の調製】

1. -20°C保存されているアテロコラーゲンを解凍し, 5.0 μ m のフィルターでフィルトレーション.
2. 1.5mL チューブに 1 mL ずつ分注し, -20°Cで保存する.
3. すぐ使用する場合は氷中保存. 長期保存する場合は-20°C保存.

*中性コラーゲンは温まると固まるので、4℃以下で取り扱う。

【コラーゲンビーズの作製】

1. 調製したコラーゲン溶液を解凍し、氷中で 10min 超音波をかける。
2. 恒温槽を 37℃にセットする。
3. 2mL のチューブか遠沈管にコーンオイルを分注して、恒温槽にセットする。
4. シリンジに各溶液をセットする。シリンジ内の気泡はなるべく抜く。
*シリンジをシリンジポンプにセットする。コラーゲンのシリンジ上には氷冷する。
5. シリンジポンプの流速セットし、送液を開始する。この時コーンオイルを先に流し、デバイス内の空気を全て出し切ってからコラーゲンをスタートさせる。
6. 液滴の粒径が安定してから（カバーガラスに少量取って顕微鏡で確認）、採取を開始する。
7. あらかじめ分注して温めておいたコーンオイルに droplet を受ける。
8. シリンジポンプを止める時は、先にコラーゲン側を止めてから（droplet が出て来なくなるまでオイルを流す）、コーンオイル側を止める。

【コラーゲンゲルビーズの抽出】

コーンオイル中に採取したコラーゲンビーズは下記の手順で培養液中へ抽出する。

ヘキサデカンへの置換

1. 上清であるコーンオイルを吸引除去する。
2. ヘキサデカンを加える。
3. チューブを転倒攪拌してビーズを分散させる。
4. 静置しビーズが沈降後、上清を捨て、再びヘキサデカンを加えて攪拌する。
5. 再度ビーズが沈降後ビーズを吸引しないように注意しながらヘキサデカンを除く。

培養液への展開

1. DMEM をチューブの壁を伝わらせて、ゆっくりと入れる。ビーズを舞い上げないように慎重に加える。
2. 遠心分離（3000rpm,3min,R.T.）によりビーズを沈降させる。
3. 遠心後、上清を吸引し残存オイルを除去する。

4. 軽くピペッティングしビーズのペレットを浮遊させて、なるべくペレットのみを吸い取る.
 5. 新しく用意した DMEM 入りのチューブにペレットを移し、ビーズをゆるやかにピペッティングする.
 6. 再度 6000rpm,3min,R.T の条件で遠心分離を行う.
 7. 同じ要領で、新しい無血清 DMEM 入りチューブにペレットを移し、遠心分離を行う.
 8. 新しいチューブに無血清 DMEM を 200 μ L 入れ、これに前述と同じ要領でペレットを移す.
 9. カバーガラスに少量取って検鏡する.
- * 出来たビーズを保存する場合は 37°C のインキュベーターに入れて保存する.

(2A)-2-2-3 結果と考察

a. コラーゲンゲルビーズの大量生産

【コラーゲン溶液の検討】

本研究では、コラーゲンゲル溶液として抗原部位が除去されている中性コラーゲン溶液 (2 mg/mL) を使用した. 抗原部位が除去されていないネイティブのコラーゲン溶液は、中性化後、室温ですぐにゲル化してしまうため、本デバイスでの利用は難しかった. 一方で、中性コラーゲン溶液は、室温中ではゲル化せず、37°C で 30 分間ほど処理することでゲル化し、マイクロ流路では扱いやすいため、本コラーゲン溶液を使用した.

【温度管理 (オイル側)】

これまで、オイル中に採取したコラーゲン溶液が固まらない問題があったが、これは、コラーゲン溶液の問題ではなく、プロセスの温度管理に問題があることを発見した. コラーゲン液滴は、短時間であれば、レシチン入りコーンオイル中でその形状を維持できるが、長期 (>1 時間) では、液滴同士の合一が起こる場合があった. そのため、液滴を回収するオイル側を 37°C に設定し、回収した液滴をすぐにゲル化できるセットアップにしたところ、合一する液滴はほとんどみられなくなった.

【温度管理 (コラーゲンゲル)】

シリンジ内のコラーゲン溶液は室温で少しずつゲル化 (線維化) を開始するら

しく、プロセス時間が長くなるにつれて、生成するコラーゲン液滴の大きさが徐々に大きくなる傾向があった。そこで、コラーゲン溶液が入っているシリンジを氷冷することで、プロセス時間経過によるコラーゲン液滴のサイズ増大は解決できた。図①-(2A)-2-2.4 に温度管理を行った初期セットアップを示す。



図①-(2A)-2-2.4 初期セットアップ。温度管理を行うことで安定してコラーゲンゲルビーズを作製できるようになった。

【大量合成】

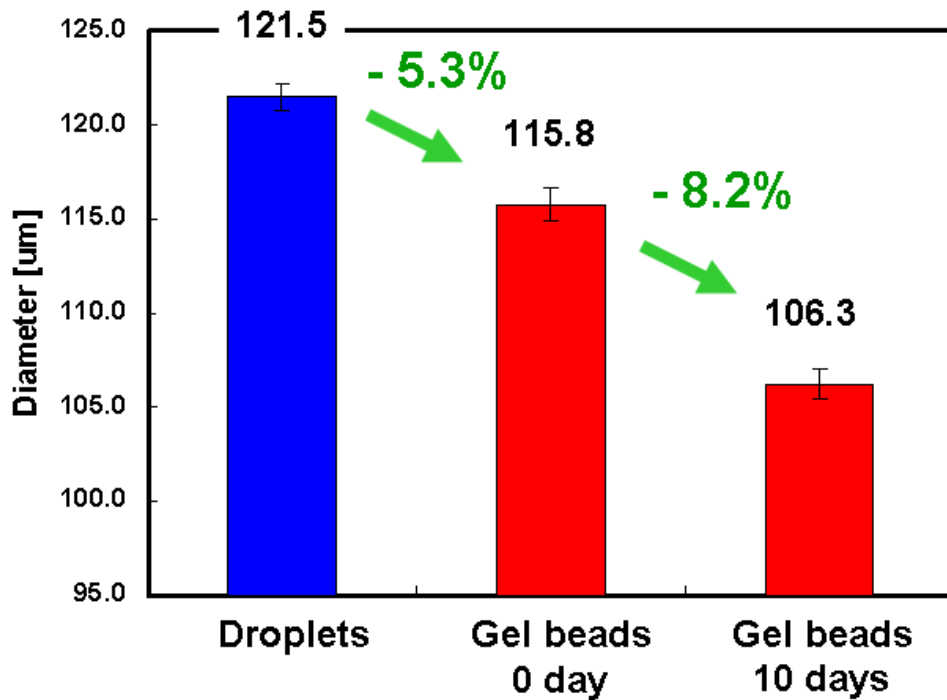
これまで、各シリンジを1つの三次元マイクロ流路デバイスにつないでいたが、三次元マイクロ流路デバイスをさらに3個追加し、並列化することで、これまでの4倍量のコラーゲンゲルビーズを作製できるようになった。図①-(2A)-2-2.5 に並列化セットアップの様子を示す。この場合、生成する量は単純に4倍となるが、各デバイスで粒径は厳密に制御できなかったため、同じ粒径で大量に生産するためには、インレットを1つ、アウトレットを4つの複合型デバイスの作製が必要である。



図①-(2A)-2-2.5 並列化セットアップの様子

【コラーゲンゲルビーズの保存】

作製したコラーゲンゲルビーズは4℃冷蔵庫で保存すると、架橋がほどけてゾル状態に戻ってしまっただ。ビーズを37℃で保存することで、1週間後も、2週間後もビーズの形状を保つことができた。ただし、図①-(2A)-2-2.6に示すように、保存期間が長くなるにつれて、ゲルの顕微鏡下での透過性は低くなり、ゲルの形状が保存10日後では0日後に比べて8%以上縮んでいることから再線維化が進んでいると考えられる。再線維化による細胞接着への影響は顕著にみられなかった。



図①-(2A)-2-2.6 コラーゲンゲルビーズの37℃保存によるサイズへの影響

(2A)-2-2-4 まとめ

【実施項目 1】

カラーゲンビーズの大量生産方法に関する加工条件の検討を行う。

【結果 1】

・プロセスの温度管理を行うことで安定して調製する手法および保存する方法を確立した。また、三次元マイクロ流路デバイスを並列化することで大量に調製できることを示した。

(2A)-2-2-5 発表

a. 論文

1. 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治, ” バイオ材料を扱いやすくするビーズ化技術”, 月刊バイオインダストリー12月号 特集 センシングバイオロジー-生命科学そして医療を支えるセンシング技術-
2. Yukiko Tsuda*, Yuya Morimoto*, Shoji Takeuchi, “Bead-based tissue engineering: moulding cell beads into a 3D tissue architecture”, Nature Materials, (under consideration). *these authors are equally contributed.

b. 学会

1. 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治, ”均一直径細胞ビーズを用いた三次元組織構築” 第9回日本再生医療学会総会, 2010年3月, 広島 (口頭発表)
2. 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治, ”精密組織設計のための細胞ビーズ化技術”, 第9回日本再生医療学会総会, 2010年3月, 広島 (ポスター発表)
3. 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治, ”ビーズで組織を創る”, 細胞を創る研究会 2.0, 10月, 東京 (ポスター発表)

(2A)-2-3 三次元立体構造観察ユニットを用いたヘテロスフェロイドの観察

(2A)-2-3-1 背景と目的

組織や臓器は細胞や細胞外マトリクスなどが三次元的に配列することによって構造的な機能を有している。したがって、再生医療などへの応用を目的に組織・臓器の機能を再構築するためには、個々の細胞が持つ機能だけではなく、その三次元的な構造を検討・評価する必要がある。特に2種類の異なる細胞からなる凝集体（スフェロイド）、すなわち三次元ヘテロスフェロイドの作製においては、その内部で2種類の細胞がどのように存在しているかを観察・評価することが重要である。

立体構造を持つ組織の内部を観察するには主に二つの方法が存在する。一つ目は、物理的にサンプルを薄切してスライドガラスに貼り付け、抗体などで染色を行う方法である。この場合、観察の対象は非常に薄い切片（数ミクロン～十数ミクロン）となるので、通常の光学顕微鏡や蛍光顕微鏡による観察が可能である。一方で、薄切作業に伴い、非常に多くのサンプル処理が必要になる状況が生じることや、薄切時にサンプルが劣化することが問題となる。また、切片作製と観察とは完全に別作業となるため、観察を行いながら切片面の角度を変更する、というようなことは難しい。

二つ目は、サンプルを「光学的」に薄切して観察する方法であり、一般的には共焦点顕微鏡を用いた方法が該当する。ピンホールを用いた観察原理により、レーザー照射により発生した蛍光シグナルを観察面に限定して検出することが出来るため、あたかも組織をスライスしたような観察像を、薄切の作業なしに得ることが出来るのが特徴である。さらに Z 軸方向に連続観察が可能であることから、得られた二次元像を三次元的に再構築して任意の断面像をつくることも可能となっている。共焦点顕微鏡観察は近年では一般的に用いられる観察方法となっているが、レーザーの組織内部への到達距離が 100 ミクロン程度という点、光路全長が励起状態となるため蛍光色素の退色がおこりやすい点が問題となっている。

共焦点顕微鏡が持つ観察の自由度を生かしつつ、その限界点を克服するために「2光子レーザー」を用いた観察方法が開発されている。通常の「1光子レーザー」観察では、1光子だけで蛍光分子を励起するために十分なエネルギーを有したレーザーを用いるが、2光子レーザーシステムでは、光子一つがもつエネルギーが低いので、2光子が同時に蛍光分子に衝突しない限り蛍光分子は励起されない。したがって、励起させたい観察面以外の蛍光分子は確率的にほとんどシグナルを発しないため、余分なシグナルを除くためのピンホールを用いなくてもバッ

クランドを抑制した光学的なスライス像が得られる。また、原理的には光路上の蛍光分子の退色が皆無となる。さらに、検出にピンホールを用いたスキヤニングを必要としないので、よりシンプルで感度の高いディテクタ (Non Descanned Detectors; NDD) を利用することも可能となる。2光子レーザーシステムのもう一つの重要な特性として、通常 (488 nm や 543 nm) よりも長い、800 nm 前後の波長域を励起光として使用できることが挙げられる。長波長の電磁波は対象組織のより深部にまで進入できるため、条件によっては表面から 600 ミクロン程度までの深部観察が可能となる。

試験管内で細胞に三次元構造をとらせるための簡便な方法の一つは旋回培養によるスフェロイド形成法である。通常、接着細胞は培養機材に接着させた状態で培養を行うが、ヒトの肝ガン細胞株である Hep G2 などは、細胞を浮遊状態にして旋回させながら培養を行うと、数時間~24 時間程度でスフェロイドを形成する。しかし、マウスの内皮細胞株である MS-1 は 24 時間の旋回培養では凝集体を作らず、細胞は死滅してしまう。したがって、MS-1 のスフェロイド形成や、Hep G2 と MS-1 を用いたヘテロスフェロイド形成には、細胞と細胞とを強制的に結合する「接着剤」が必要となる。本プロジェクトでは、細胞-機材、あるいは細胞-細胞間をほぼ瞬時に接着させることができる接着剤、すなわち「アビジン-ビオチン結合反応」(AB 結合) を利用した研究を行っており、この瞬間接着能力により、MS-1 によるスフェロイド形成、あるいは Hep G2 と MS-1 のヘテロスフェロイド形成を容易に行うことができると考えられる。しかしながら、このようにして作ったスフェロイドの内部構造がどのようになるのかは予想できず、興味深い問題となっている。

本稿では、AB 結合を用いた効率の良い三次元ヘテロスフェロイドの作製方法の確立と、三次元立体構造観察ユニット、すなわち 2 光子レーザー発振装置を搭載したレーザー顕微鏡システムを用いた三次元ヘテロスフェロイドの内部構造の観察と評価について報告する。

(2A)-2-3-2 実験方法

a. 三次元立体構造観察ユニット

2光子レーザー顕微鏡はカールツァイス社製の LSM710 にコヒーレント社製のレーザー発振装置を組み合わせたものを用いた。ディテクタは LSM710 に付属している、ピンホールを備えた Descanned Detector に加えて、NDD を新たに設置して使用した。

b. 細胞と細胞培養

細胞はヒト肝ガン細胞株である Hep G2 とマウス血管内皮細胞株である MS-1 を用いた。それぞれ 10% の血清と抗生物質を添加した DMEM 培地で培養を行い、2、3 日置きに細胞を経代した。

c. 細胞のアビジン化とビオチン化ならびに蛍光色素による染色

10 cm ディッシュにサブコンフルエントになった Hep G2 あるいは MS-1 をリン酸緩衝液 (PBS) で一回洗浄して、ビオチン化試薬 (市販の Sulfo-NHS-LC-Biotin を 0.28 mg/ml の濃度 PBS に溶かしたもの) を 2 ml 加え、CO₂ インキュベータで 30 分間反応させた。この操作により細胞表面に存在するたんぱく質のアミノ基にビオチン分子が共有結合した。反応後、PBS で 2 回洗浄し、1 ml のトリプシン-EDTA 溶液で Hep G2 の場合は 7 分、MS-1 の場合は 3 分、CO₂ インキュベータを用いてインキュベーションを行って、細胞をディッシュから剥がした。9 ml の新鮮培地を加えてトリプシン反応を阻害し、40 マイクロメートルのメッシュフィルターを通して凝集した細胞を取り除いた。1,000 rpm、3 分、4℃ で遠心を行い、細胞を回収して 2 ml の PBS に懸濁して、これを 1 ml ずつにわけた。一方をビオチン化細胞として培地を 9 ml 加えた後、氷上で保管した。他方は 1.5 mg/ml としたアビジン-PBS 溶液を 2 ml 加え、氷上で 30 分間インキュベートすることで、細胞の表面に存在するビオチンをアビジンで被覆した。その後、7 ml の新鮮培地を加え、ビオチン化細胞とともに遠心を行って細胞を沈降させた。細胞の染色にはシグマの PKH67 (緑色蛍光) と PKH26 (赤色蛍光) を用いた。Diluent C (キット付属の希釈液) 250 マイクロリットルに 2 マイクロリットルの PKH67 あるいは 0.5 マイクロリットルの PKH26 を加え、この溶液を沈降した細胞に直接加えて軽くピペッティングを行った。室温で 5 分間インキュベートした後、新鮮培地を 10 ml 加え、遠心を行って過剰な試薬を取り除いた。再度新鮮培地に懸濁し、一部をトリパンブルー染色して生細胞数を計測した。

ビオチン化、あるいはアビジン化処理を行っていない Hep G2 並びに MS-1 も用意し、ネガティブコントロールとして同様の染色処理を行い、これを用いた。

d. 旋回培養

条件に従って緑あるいは赤の蛍光で染色した細胞を 1.0×10^5 cells ずつ、細胞が接着しないタイプの 6 ウェルプレートに入れ、培地量を 2 ml とした。このプレー

トを CO2 インキュベータの内部に設置したシェーカーで巡回させ、24 時間の培養を行った。

e. スフェロイド数計測

スフェロイド形成作業の後、各ウェルの写真を撮り、目視できるサイズのスフェロイド数を計測した。

f. 観察用プレパラートの作成

スフェロイドを遠沈管に移し、PBS で洗った後、4%パラホルムアルデヒドで 10 分間固定を行った。その後、PBS で洗浄し、微量の PBS とともにスライドグラスにのせ、余分な PBS をキムワイプで除いた。インビトロゲンの退色防止用封入剤を 2 滴垂らし、カバーガラスを注意深く被せてプレパラートとした。

(2A)-2-3-3 結果と考察

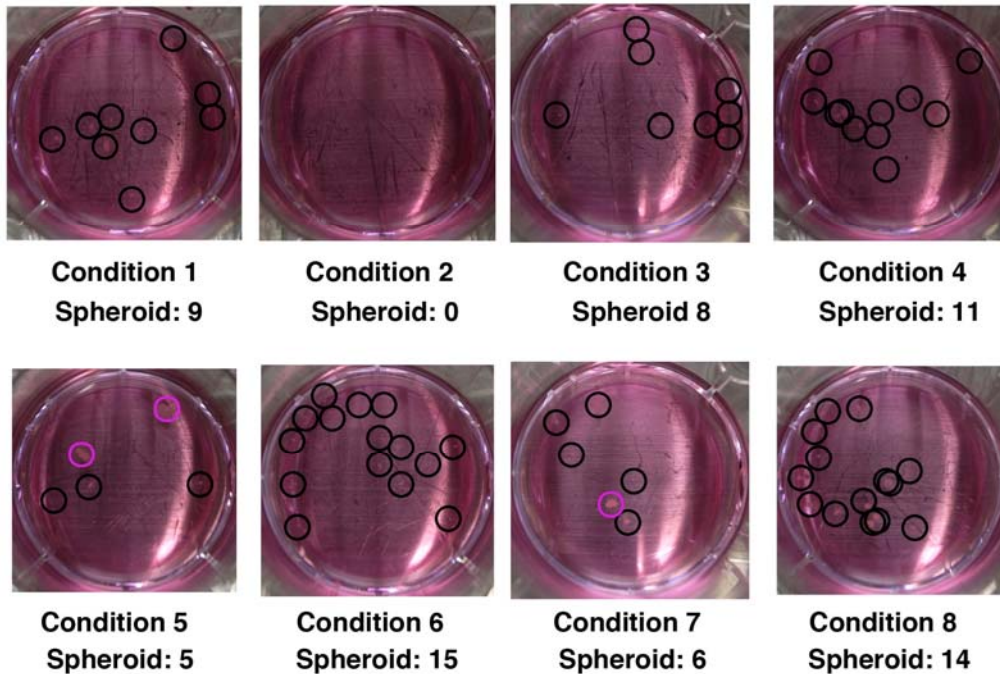
a. 巡回培養によるスフェロイドの形成

アビジン化あるいはビオチン化した Hep G2 および MS-1 を表①-(2A)-2-3.1 の組み合わせにしたがって 6 ウェルプレート（細胞接着処理なし）に入れ、24 時間の巡回培養を行った。図①-(2A)-2-3.1 は各条件でスフェロイドを作ったウェルの写真である。黒い丸印は目視できるスフェロイドであり、マゼンタ色の丸印は特に巨大なスフェロイドを示している。Condition 1、すなわち Hep G2 のみを用いた条件では、AB 結合を用いなくてもスフェロイドが出来ていることがわかった。同じ細胞の組み合わせで AB 結合を用いた Condition 5 ではより巨大なスフェロイドが形成されており、AB 結合による結合力がスフェロイド形成を補助していると考えられた。

Hep G2 は AB 結合がなくてもスフェロイドを作ることが出来るのに対し、MS-1 は何も処理を行わない場合（Condition 2）は一つもスフェロイドができなかった。このような MS-1 であっても AB 結合を利用した際（Condition 6）にはスフェロイドが形成され、AB 結合適用の有効性を強く示す結果を得た。

表①-(2A)-2-3.1 条件ごとの細胞の組み合わせ

Conditions	1	2	3	4	5	6	7	8
緑色細胞	Hep G2	MS-1	Hep G2	MS-1	アビジン化 Hep G2	アビジン化 MS-1	アビジン化 Hep G2	アビジン化 MS-1
赤色細胞	Hep G2	MS-1	MS-1	Hep G2	ビオチン化 Hep G2	ビオチン化 MS-1	ビオチン化 MS-1	ビオチン化 Hep G2



図①-(2A)-2-3.1 旋回培養を 24 時間行った後に生成されたスフェロイドの観察

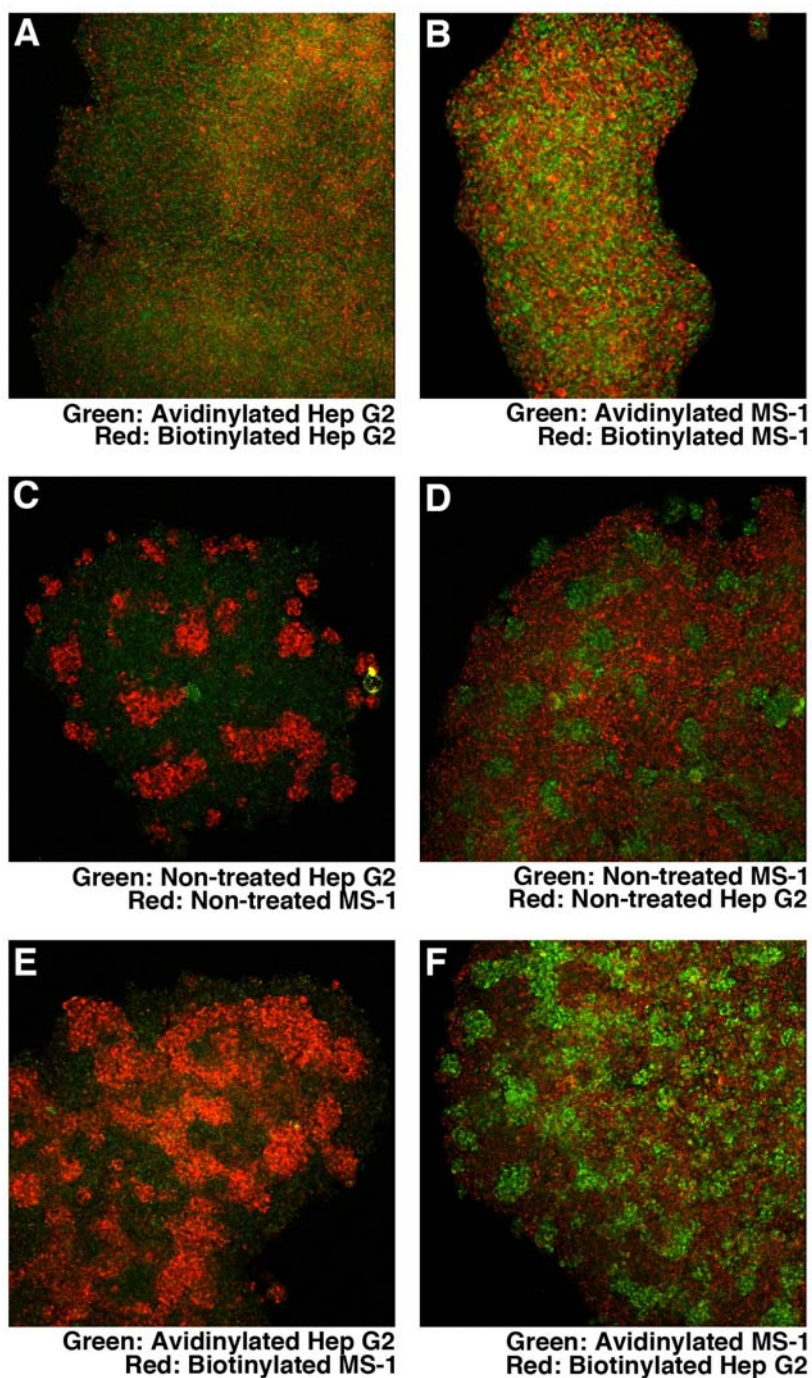
各条件に従って細胞を播種し、24 時間後にウェルの写真を撮影した。黒色の丸印は生成されたスフェロイドひとつひとつを示している。マゼンタ色の丸印は特に巨大なスフェロイドを示している。黒色とマゼンタ色の両方の丸印の数を各写真の下に示した。

Condition 3 と 4 あるいは Condition 7 と 8 は Hep G2 (緑) と MS-1 (赤) あるいは MS-1 (緑) と Hep G2 (赤) を用いて 2 種類の細胞によるスフェロイド作製を目指した実験である。Hep G2 は自発的にスフェロイドを作りやすく、すべての条件に Hep G2 が入っていることから、少なくとも Hep G2 単独からなるスフェロイドが形成されることが予想されるが、本当に Hep G2 単独でスフェロイドが出来ているのか、MS-1 もそのスフェロイド形成に寄与しているのかを明らかにするために、三次元立体構造観察ユニットを用いたスフェロイド内部の観察が必要となった。

b. 三次元立体構造観察ユニットによるスフェロイド内部の構造解析

三次元立体構造観察ユニットの最大の特徴である 2 光子レーザーを用いた観察結果をまとめたものが図①-(2A)-2-3.2 である。図①-(2A)-2-3.2-A は Hep G2 同士を AB 結合により凝集させたものである (Condition 5)。Hep G2 は細胞膜に局在する染色試薬を比較的活発に細胞内に取り込んでしまう傾向があるため、細胞の境界線がわかりにくくなっているが、緑色と赤色がスフェロイド内部において一様に混在していることがわかった。一方、MS-1 同士の結合の場合 (Condition 6) では、MS-1 の細胞膜上に色素が局在しているため、一つ一つの細胞が Hep G2 に比べて判別しやすく、こちらでもやはり異なる色の細胞が均一に混ざっていることがわかった。Hep G2 と MS-1 のスフェロイドを比較すると、特に表面の状態が異なっており、Hep G2 ではラフな、MS-1 では滑らかな表面を持つ傾向があった。

続いて異種細胞を用いたスフェロイドの内部観察を行った。図①-(2A)-2-3.2-C はアビジンやビオチンを導入していない未処理の HepG 2 (緑) と同じく未処理の MS-1 (赤) を旋回培養した結果できあがったスフェロイドの内部である。異種細胞同士は結合しにくいということが一般的に知られているが、ここでは異種細胞同士がスフェロイドを形成していることがわかった。しかし、アビジン化した Hep G2 とビオチン化した MS-1 を用いた際 (図①-(2A)-2-3.2-E) は、MS-1 (赤) の比率が多くなっていることが明確であり、AB 結合によってスフェロイド内部への MS-1 取り込みが効率良く行われるということがわかった。図①-(2A)-2-3.2-C および-E の両方のデータにおいて、赤い MS-1 細胞は同種の細胞で球状あるいはチューブ状にまとまって存在していることがわかった。おそらく旋回培養初期は、図①-(2A)-2-3.2-A や図①-(2A)-2-3.2-B のように 2 種類の細胞が均等に混ざっていると考えられるため、Hep G2 や MS-1 が能動的に細胞移動を行い、このような形態になっていると強く予想された。なお、Hep G2 と ME-1 を染色する色素を入れ替えても同様の結果が得られた (図①-(2A)-2-3.2-D, -F)。

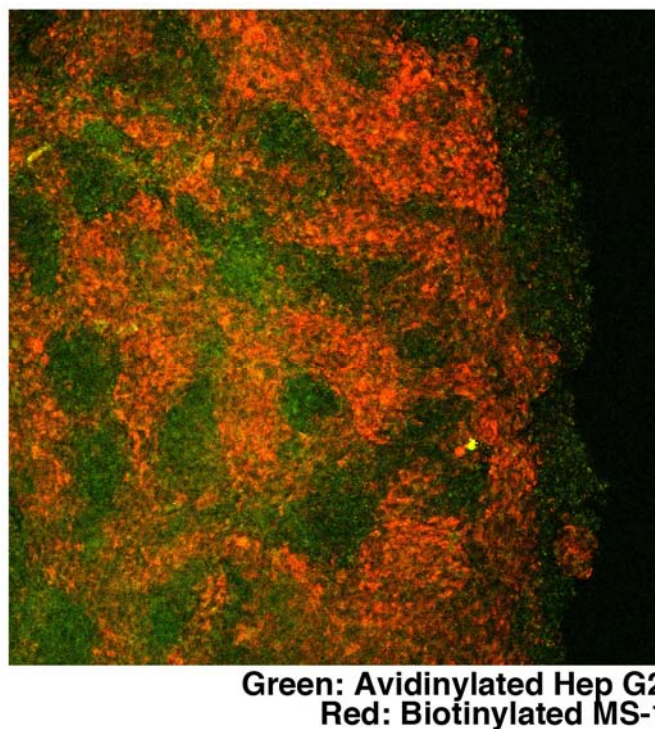


図①-(2A)-2-3.2 二光子レーザー顕微鏡によるスフェロイド内部の観察

緑色、あるいは赤色の蛍光で染色した細胞でスフェロイドを作製してあるため、二種類の細胞を色で特定することができる。A, B, E, F は AB 結合を用いて、C, D は AB 結合を用いずに作成したスフェロイドである。ヘテロスフェロイドは C, D, E, F であり、血管内皮細胞 MS-1 は肝がん細胞 Hep G2 の中で球状、あるいはチューブ状の形状を自発的にとることが分かった。

c. NDD を用いた観察

三次元立体構造観察ユニットの特徴の一つであるNDDを用いて2光子レーザーで励起したシグナルを検出することを試みた。図①-(2A)-2-3.3はCondition 5によって作製されたスフェロイドをNDDを用いて観察したものである。得られた像は内部ディテクタを用いた場合とさほど変わらないように見えるが、超高感度で撮影をおこなっており、微弱なシグナルを検出する際に有効な手段となり得る。



図①-(2A)-2-3.3 NDD を用いた二光子レーザー顕微鏡像

Condition 5 で作製した三次元ヘテロスフェロイドの内部構造を、NDD を用いて検出した。

(2A)-2-3-4 結論

本報告では、AB 結合を用いた三次元ヘテロスフェロイドの作製と、その内部構造の観察を目的として、新規に導入した三次元立体構造観察ユニットを用いた解析を行った。自発的にスフェロイドを形成しないような細胞 (MS-1) でも、AB 結合を用いれば効率良くスフェロイドを作製できること、さらにはヘテロスフェロイド形成においては、片側の細胞を凝集傾向の高いものにするか、あるいは AB 結合を用いることによって、効率良くヘテロスフェロイドを作製できることが示された。このようにして作製した各種スフェロイドは三次元立体構造観察ユニットを用いて観察することによって、バックグラウンドのシグナルを最小限に抑えながら、内部を観察できることが示され、ヘテロスフェロイド内部において、MS-1 細胞は球状、あるいはチューブ状の立体構造をとることが明らかとなった。

(2A)-3 ナノ界面形成およびバイオ高次構造形成分野の最新研究動向調査

ここでは、最新研究動向調査結果として、以下の実施項目について報告する。

【実施項目】 Transducers, μ TAS や MEMS などの国際会議に参加し、同分野の最新動向調査を行う。

(2A)-3-1 Transducers 2009

Transducers 2009(2009年6月21日～25日、米国、コロラド州、デンバー、シェラトンデンバーホテル)に参加し、最新の研究動向調査を行った。以下に学会概要、口頭発表内容、ゲルビーズ、グルコースセンサーをキーワードに持つ発表や、Medical Microsystems に関する発表について報告する。

Transducers 2009 は、マイクロ・ナノテクノロジーをキーワードに持つ最新の研究成果が発表される学会であり、その分野は、機械・光学・化学・バイオ・シュミレーションなど多岐にわたっている。論文投稿数は1307件であり、その内、口頭発表として採択されたのは216件(16.5%)、ポスター発表として採択されたのは、384件(29.4%)であった。

その中で今回、Medical Microsystems のセッションにて、蛍光ゲルビーズに関する研究成果についての口頭発表、及び、最新の研究動向調査を行ったので、ここに報告する。今回から設けられた Outstanding Paper Awards にて表彰された4件の内2件が、この Medical Microsystems のセッションから選ばれ、もともと注目されている分野であると言える。

Life BEANS の柴田、津田、川西、興津、竹内らは、そのセッションにて、「Implantable Fluorescent Hydrogel for Continuous Blood Glucose Monitoring」というタイトルで、蛍光ゲルビーズに関する研究成果を発表した。

J. Chen, M. Chu, K. Koulajian, X.Y. Wu, A. Giacca, and Y. Sun らは「pH-Responsive Drug-Delivery Devices for Implantable Applications」について報告した。pH に応答して膨張収縮する性質を持つゲルビーズを、薬液放出デバイスの薬液放出口として使用した。これにより外部 pH に応じて、薬物を自動的に放出するデバイスを作製することに成功した。また、グルコースオキシターゼとグルコースが反応し、生成されたグルコース酸により pH が変化することで、ゲル径が変わるという成果も発表された。血糖値のセンシングのみならず、自動でインスリンを放出するようなデバイスの研究開発が進んでいくものと考えられる。アイデア自体は新しいものではない。ラットへの埋め込みによる生体適合性についても研究されており、

蛍光ゲルビーズと似た構造である本ゲルの生体適合性評価結果は参考となる。

Y.-H. Lin, C.-M. Chang, and G.-B. Lee らは「A New Platform Manipulating A Single DNA Molecule by Using Optically-Induced Dielectrophoresis」について報告した。光照射により発生する二次元電気泳動(Optically-Induced Dielectrophoresis : ODEP)で、マイクロ粒子を動かすことができる。このマイクロ粒子に DNA 鎖を結合させることで、DNA 鎖を半時計周りに回転させたり、伸ばしたりすることができた。DNA 一分子をここまで、思い通りに動かすことが可能である。DNA の紐としての力学的強度を調べるツールとしても有効であると考えられる。

G.-B. Lee, Y.-H. Lin, W.-Y. Lin, W. Wang, and T.-F. Guo らは「Optically-Induced Dielectrophoresis Using Polymer Materials for Biomedical Applications」について報告した。上で述べた ODEP の発展形であり、光を当てた部分に電界が生じ、粒子をそこから反発させるように移動させることができる。照射する光の強さによって、生じる電界の強さも異なるので、大きさの異なる粒子を簡単に振り分けすることが可能であった。この現象の利用例として、セルフローメーターのように、光の強さで、粒子の大きさを自動的に分離するデバイスが紹介された。また光なのでその形状は、点のみでなく、線状にすることも可能である。これを利用して、光照射による流路の壁により、粒子の流れの方向を制御することが可能であった。新しい流路作製ツールとしての可能性を感じた。

Y.J. Lee, J.D. Kim, and J.Y. Park らは「Flexible Enzyme Free Glucose Micro-Sensor for Continuous Monitoring Applications」について報告した。PET フィルム上に白金電極を構築しサイクリックボルタンメトリーを測定することで、酵素を使用しないグルコースセンサーを開発した。グルコースの濃度に応じて、電流値が可逆的に変化し、測定限界はノイズが大きいものの、グルコース濃度 $25\mu\text{M}$ であった。ただし、サイクリックボルタンメトリーがグルコースに特異的に応答する理由がみられなかったので、他の糖類や生体成分存在下においても、グルコース濃度をモニタリング可能であるかが気になるところであった。

H. Izumi, M. Suzuki, T. Kanzaki, and S. Aoyagi らは「Realistic Imitation of Mosquito's Proboscis -Sharp and Jagged Needle and Their Cooperative Inserting Motion-」について報告した。無痛針の作製を目指して、蚊が痛みなく刺す仕組みを解析し、それを

元に主に 3 つの構造からなるマイクロ針を作製した。蚊が刺す様子をハイスピードカメラにて観察したところ、針は約 3Hz で振動しており、また、針を構成する主な 3 つの部位が規則正しく前後に動きながら、皮膚に侵入していくことが確認された。これを基に、電気化学エッチングにより、3 つの部品からなるマイクロサイズの針を作製した。次に、3 つの部品の動く順番を変えて、針刺しを行い、どの動きが一番抵抗少なく、皮膚に侵入可能であるかを検討した。

参考文献

- 1) Utada, A. S., Fernandez-Nieves, A., Stone, H. A. and Weitz, D. A. : “Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams”, Phys. Rev. Lett. Vol.99, 094502 (2007).
- 2) .Morimoto, Y., Tan, W. H. and Takeuchi, S. : “Three-Dimensional Axisymmetric Flow-Focusing Device using Stereolithography”, Biomedical Microdevices Vol. 11, No. 2, pp.369-377 (2009).

参考：膜タンパクのロボット用センサへの応用について

フェロモンも嗅げるロボット!?

～匂いを検出できる細胞をセンサに持つロボットの登場～



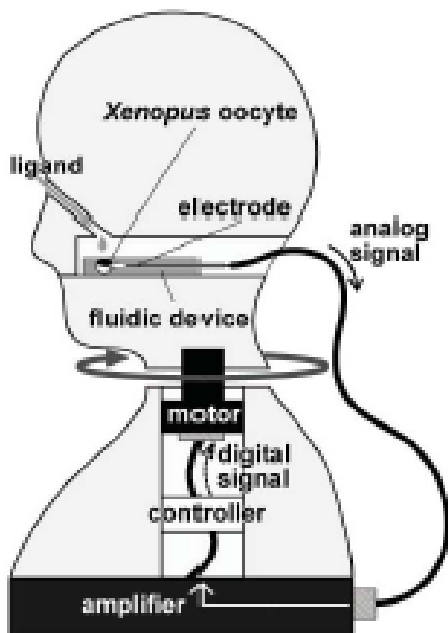
東京大学生産技術研究所
東京大学先端科学技術研究センター
技術研究組合BEANS研究所

竹内昌治、三澤宣雄、光野秀文、神崎亮平

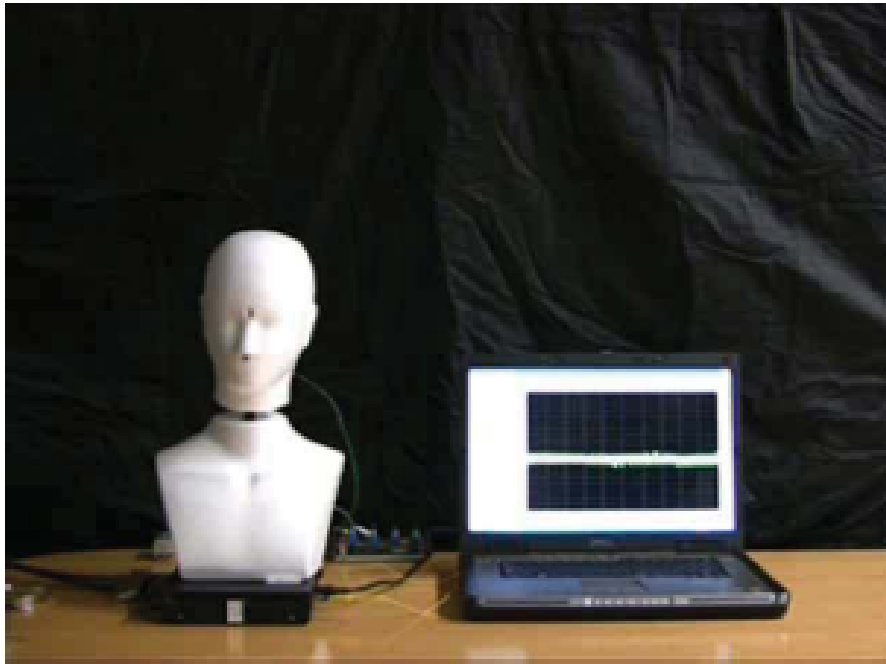




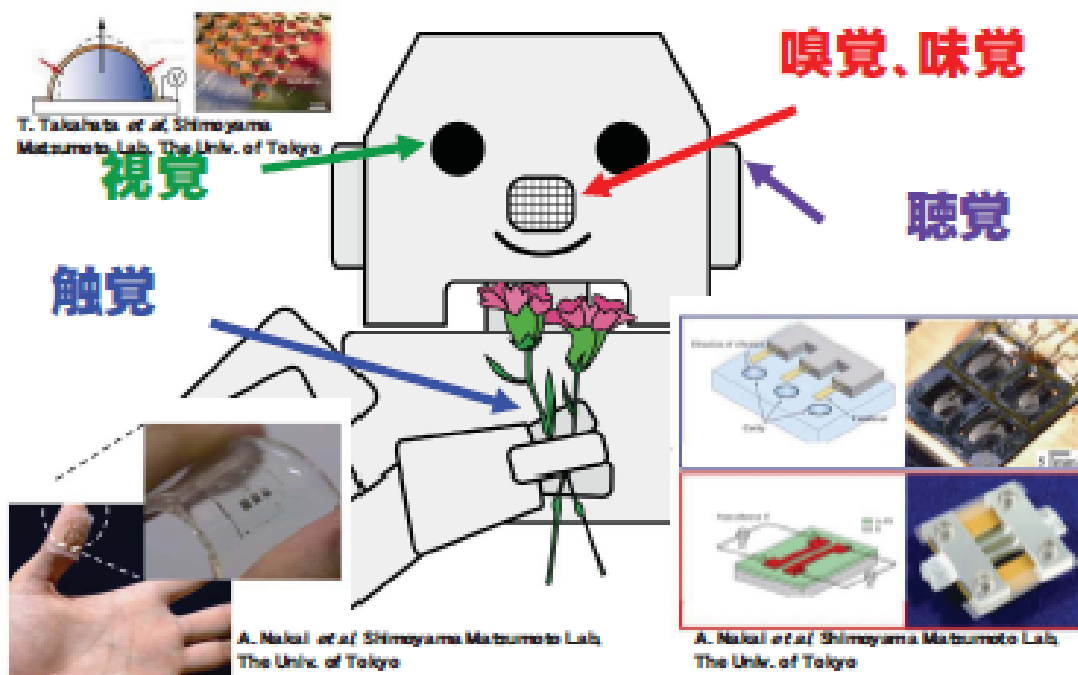
ロボットの中身



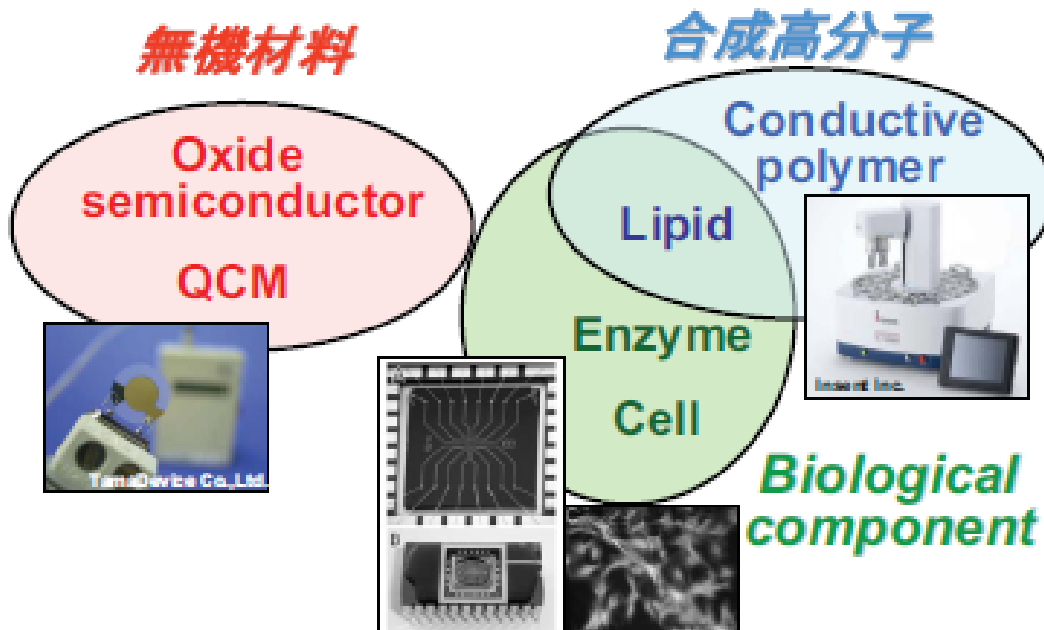
匂いに反応するロボット



ロボットに五感をつける

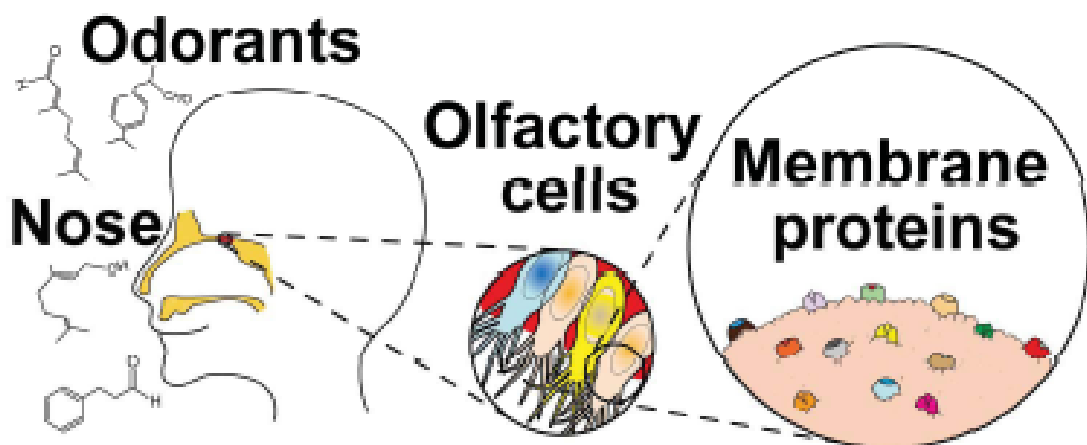


従来の嗅覚センサ

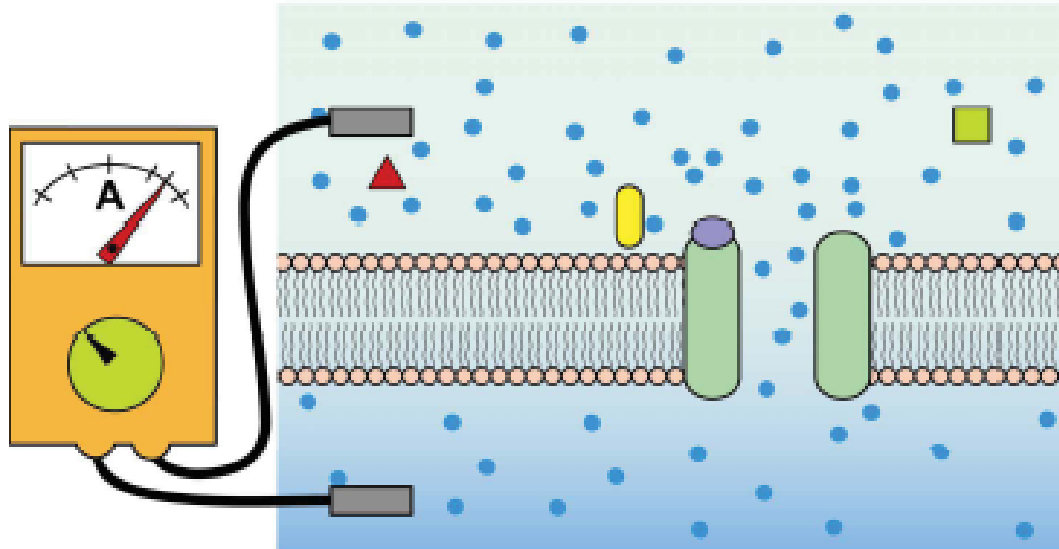


X. Feng et al, *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 3230

生物の嗅覚システム(化学量センサ)

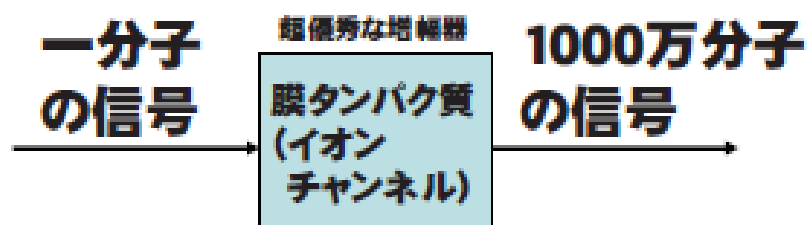


どのように化学物質を認識するのか (膜たんぱく質の仕組み)

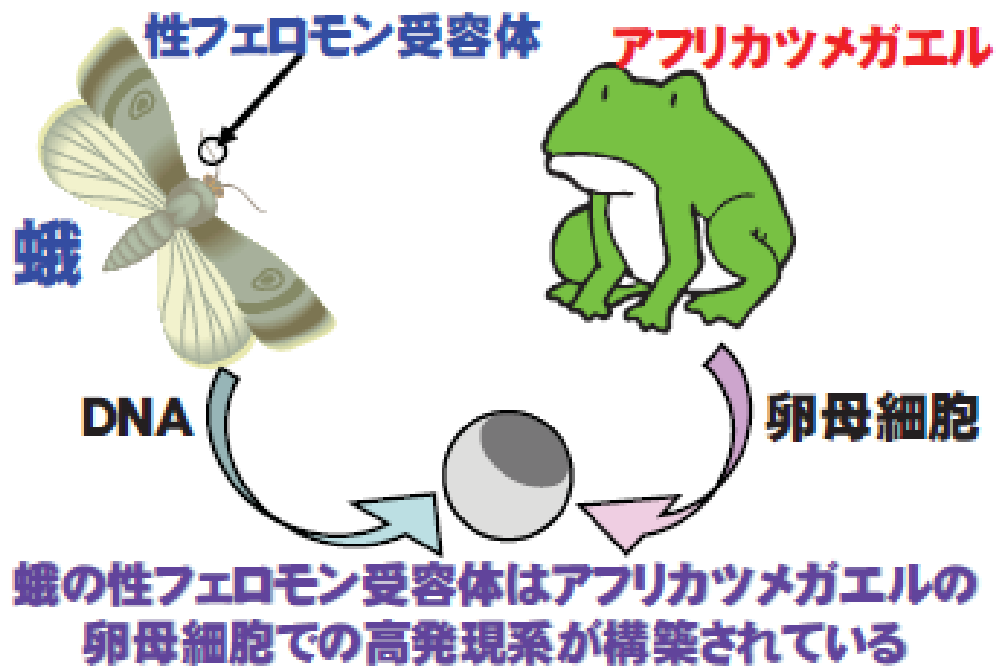


一分子を1000万分子の信号に変換

一分子が検出され、
1秒間イオンチャンネルが開くと、
(100mVの膜電位がかかっていたら)、
およそ1000万個のイオンが通過する。
(数ピコアンペアが流れる)



昆虫のセンサを卵母細胞で発現



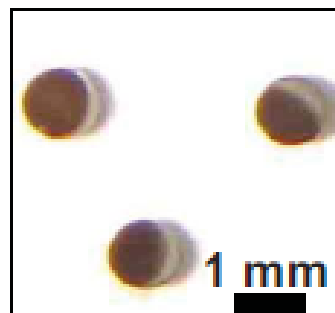
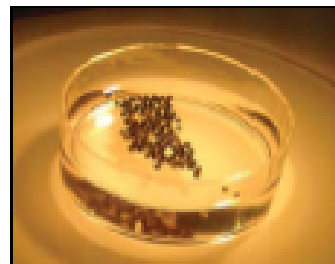
アフリカツメガエルの卵母細胞

Xenopus laevis

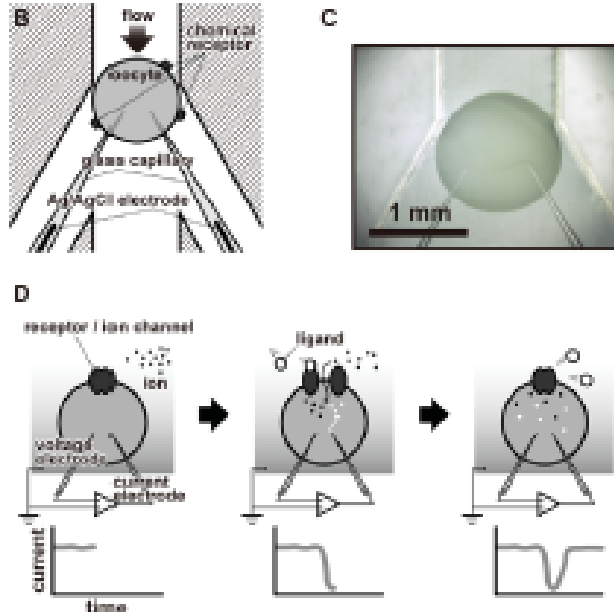
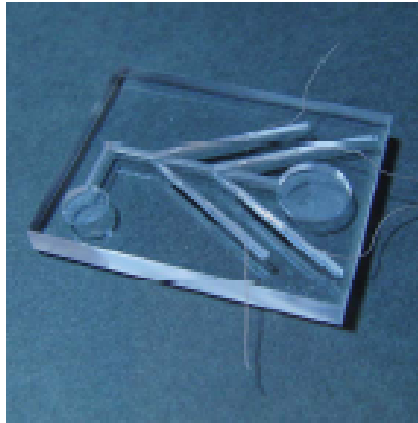


卵母細胞は目的遺伝子のRNAを注入後、数日で目的の受容体を発現し始める。

卵母細胞

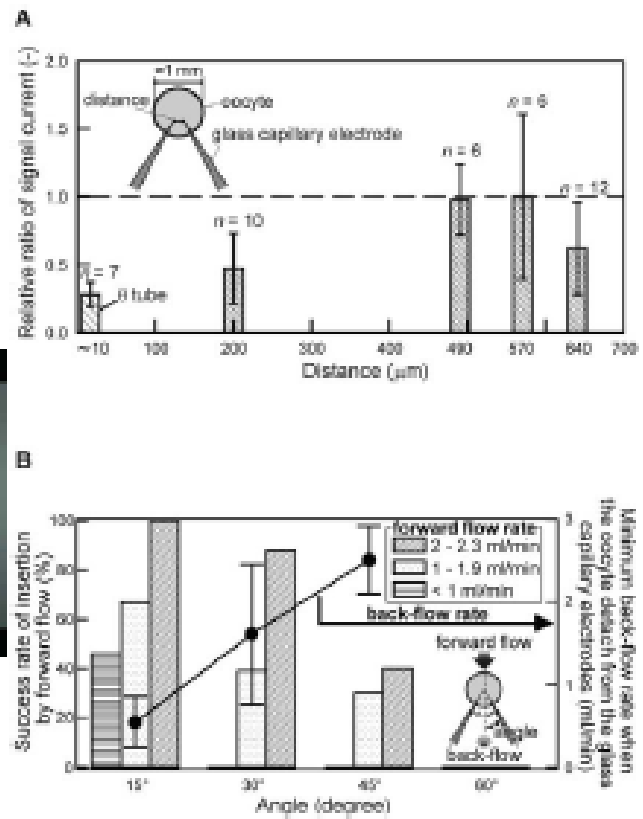
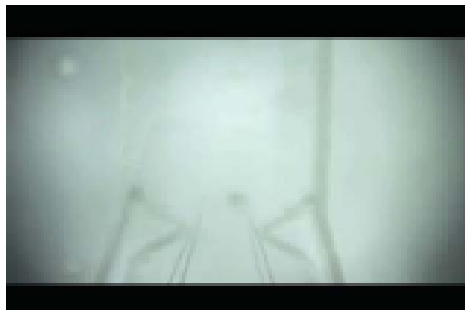


デバイスに組み込み



最適設置条件

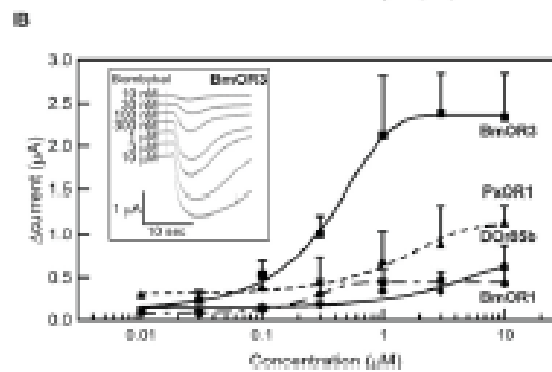
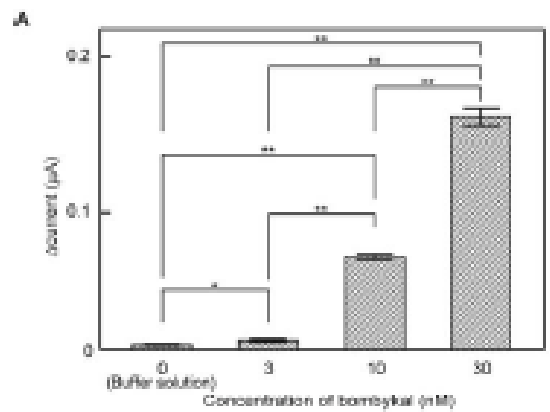
電極間距離、
角度、流速



匂い物質

Receptors	Chemicals
BmOR1	(E,Z)-10,12-hexadecadien-1-ol (Bombykol) pheromone
BmOR3	(E,Z)-10,12-hexadecadienal (Bombykal) pheromone
PxOR1	(Z)-11-hexadecenal (Z11-16:Ald) pheromone
DOr85b	2-heptanone odorant

感 度



世界初のこと

- 匂いセンサとしての細胞をロボットに搭載して機能させた
(細胞導入の最適条件の導出、ノイズ回避)

将来の応用 (膜たんぱく質を利用した生体分子センサ)

- 介護ロボット、口臭、体臭、CO₂?
- 環境モニタリング(大気汚染、水質汚濁)
- 食品センサ

目次

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	181
(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討	181
(1B)-1-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成	181
(1B)-1-2 充填プロセスの検討	195
(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填	204
(1B)-2-1 気相成長法によるナノピラー構造の形成および光電変換特性	204
(1B)-3 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価	220
(1B)-3-1 分子配向による高次構造制御	220
(1B)-3-2 分子配向と光学物性	221
(1B)-3-3 低閾値有機レーザー材料	225
(1B)-3-4 まとめ	226
(1B)-4 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査	227
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	235
(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成	235
(2B)-1-1 ナノ構造体サイズ制御因子検討と素子作製条件	235
(2B)-1-2 平均膜厚がナノドットサイズに与える影響	236
(2B)-1-3 蒸着速度、基板温度がナノドットサイズに与える影響	238
(2B)-1-4 条件の複合化がドットサイズに与える影響	239
(2B)-1-5 ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池と素子構成	240
(2B)-1-6 ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響	242
(2B)-1-7 ペンタセン下地層導入による効率向上要因の解明	242
(2B)-1-8 下地層膜厚による太陽電池特性の最適化	244
(2B)-1-9 検討結果まとめと今後の課題	245
(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価	247
(2B)-2-1 中性粒子ビームエッチング	247
(2B)-2-2 中性粒子ビーム照射システムの導入	254
(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築	259
(2B)-3-1 ディッピング法によるナノポーラス膜の形成	259
(2B)-3-2 平成 21 年度の成果/ナノポア構造の塗布液温度依存性	260
(2B)-3-3 温度調節機構付ディッピング装置の設計	261
(2B)-3-4 検収項目	262
(2B)-3-5 装置各部詳細	264

(2B)-3-6 平成 22 年度実施計画.....	267
(2B)-3-7 ディッピング法によるナノポーラス膜の形成.....	268
(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成.....	274
(2B)-4-1 ブロック共重合体によるナノ構造形成.....	274
(2B)-4-2 BCP によるナノ構造制御条件探索.....	279
(2B)-4-3 BCP の素子化の検討.....	286
(2B)-4-4 まとめと今後の課題.....	287
(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価.....	289
(2B)-5-1 ナノポーラス熱電薄膜の生成と評価.....	289
(2B)-5-2 有機半導体の熱電特性評価.....	294
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化.....	301
(2B)-6-1 ポーラス薄膜形成メカニズム.....	301
(2B)-6-2 水滴成長の数値解析.....	303

V-2 ①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成と充填プロセス検討

ボトムアップ型の有機高次構造形成プロセス技術として、本項ではナノインプリント技術を利用した有機ナノ構造体形成の検討を行った。また、ナノインプリントを施した有機ナノ構造体テンプレートに対し、異なる有機材料の充填プロセスの検討も行った。有機ナノ構造体形成および充填プロセス技術の評価手段としては、これらナノ構造を有する有機太陽電池デバイスを作製し、光電変換特性を測定した。ナノインプリントによる構造体のサイズとしては、有機半導体中の励起子拡散長である数 10 nm 程度であることが望ましく、本稿では 100nm 以下のピッチサイズのナノ構造体形成プロセスおよびその間隙への有機材料充填プロセス検討の成果と今後の課題を報告する。

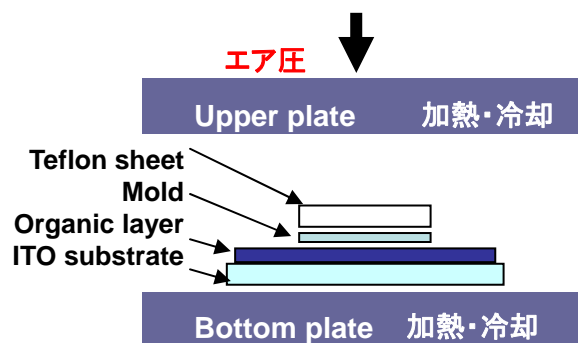
(1B)-1-1 ナノインプリントを用いた有機ナノ構造形成

有機材料に対するナノインプリントの手法のひとつとして、光硬化性の樹脂を光透過性の石英ガラスなどからなるモールドでインプリントし、紫外線照射によってインプリントされた樹脂を硬化させる UV インプリントが挙げられる。しかし一般に太陽電池材料として用いられる有機半導体に紫外線を照射すると、分子の結合が切断され導電性が失われるという欠点がある。その他のナノインプリント手法としては、有機材料の熱可塑性を利用した熱ナノインプリントがある。そこで、有機太陽電池材料自体へのナノインプリントには、熱ナノインプリントによる型形成を試みることにし、有機半導体の特性を維持しつつナノオーダーに制御された構造形成プロセスの構築を目標とした。具体的には、100 nm 以上のピッチの形成には市販のインプリントモールドを用い、100 nm 以下のピッチのモールドには、アルミの陽極酸化法により作製したものをを用いた。

(1B)-1-1-1 熱ナノインプリント装置による有機テンプレート作製プロセス

有機薄膜材料へ均質なムラのないナノ形状をインプリントするために熱インプリント装置を導入した。インプリント駆動用の最大一次空気圧は 0.8MPa（荷重約 6kN に相当）であり、平行出が可能な上下プレートを急速加熱・冷却出来る装置構成をとった（図①-(1B)-1-1.1 参照）。装置全体は窒素雰囲気下のグローブボックス

ス内に設置され、サンプルの大気暴露なしのインプリントプロセスを可能とした。



図①-(1B)-1-1-1.1 熱ナノインプリント装置概略図

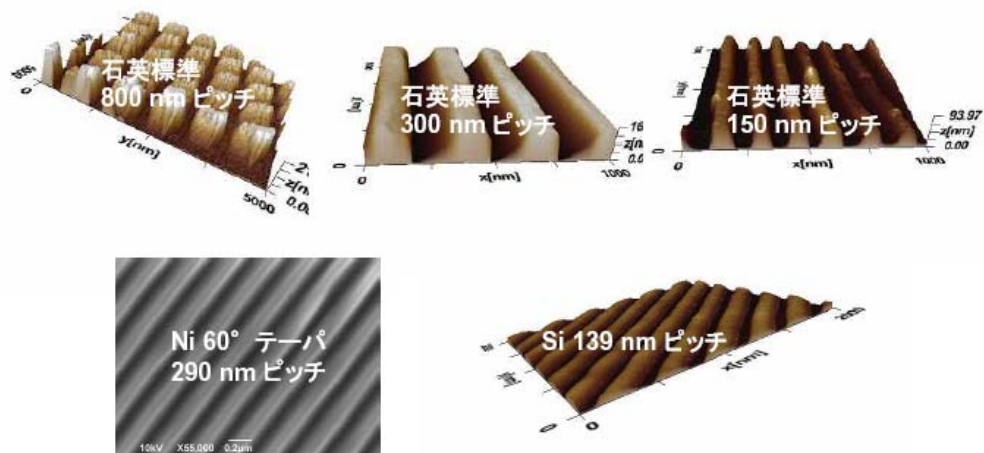
有機薄膜のナノインプリントには、表①-(1B)-1-1-1.1 に示すような各種タイプのモールドを使用した。モールドは原則としてインプリント前に離型処理を施した [ダイキン HD-1101TH (石英用) および HD-2101TH (Ni 用)]。また、プレートとモールド間に緩衝シートを置くことでインプリントのムラを防止できることがわかった。緩衝シートの種類としては (a) グラファイトフォイル (b) シリコンゴム (c) テフロンを使用した結果、テフロンシートがムラ防止に最も効果的であった。

表①-(1B)-1-1-1.1 使用モールド一覧

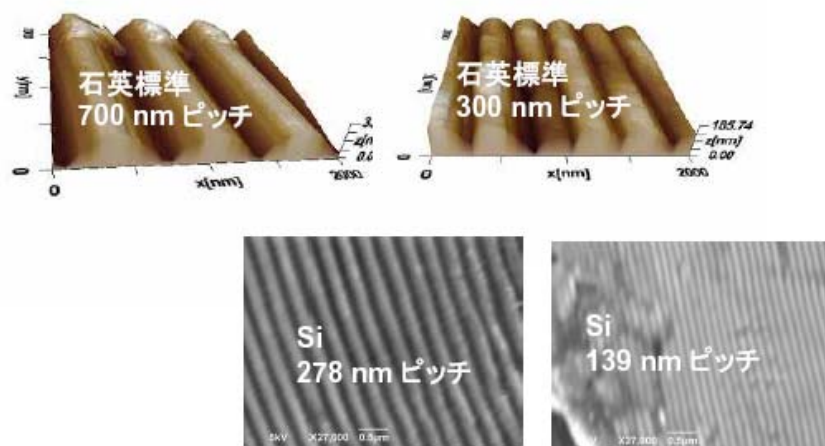
タイプ	石英標準	Ni 60° テーパ	Ni 凹凸	Si 凹凸①	Si 凹凸②
パターン	各種	L & S	L & S	L & S	L & S
ピッチ	各種	290 nm	290 nm	278 nm	139 nm
深さ	各種	180 nm	140 nm	110 nm	60 nm

上記装置とモールドを用いて、真空蒸着法あるいはスピコート法で作製された代表的な有機材料薄膜サンプルでナノ構造体テンプレートを作製した。図①-(1B)-1-1-1.2 から図①-(1B)-1-1-1.5 に作成した有機薄膜テンプレートの代表例 [poly-3-hexylthiophene (P3HT), [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), copper phthalocyanine (CuPc), 4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine (2T-NATA), pentacene] の

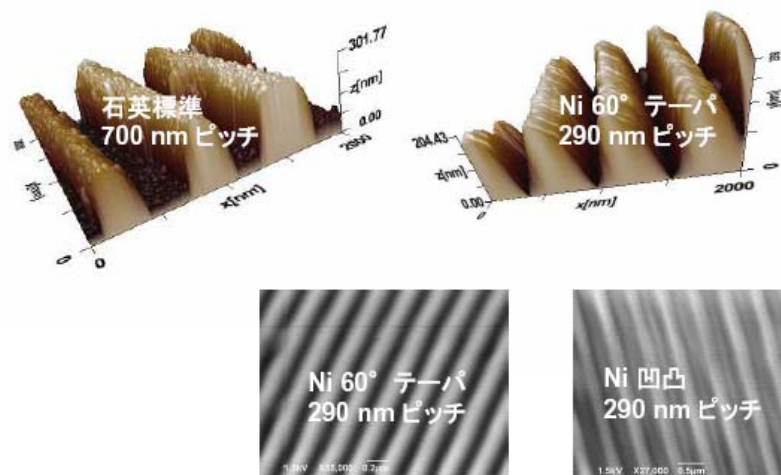
AFM および SEM 像を示す。



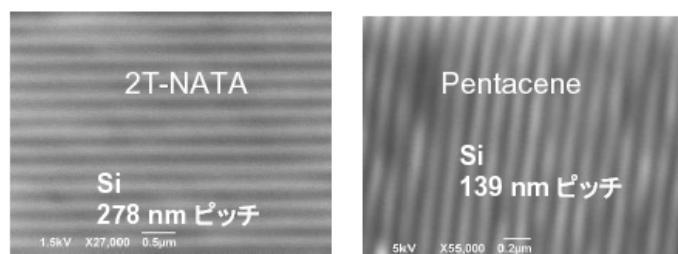
図①-(1B)-1-1-1.2 P3HT ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.3 PCBM ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.4 CuPc ナノ構造体テンプレートの AFM および SEM 像



図①-(1B)-1-1-1.5 2T-NATA および pentacene ナノ構造体テンプレートの SEM 像

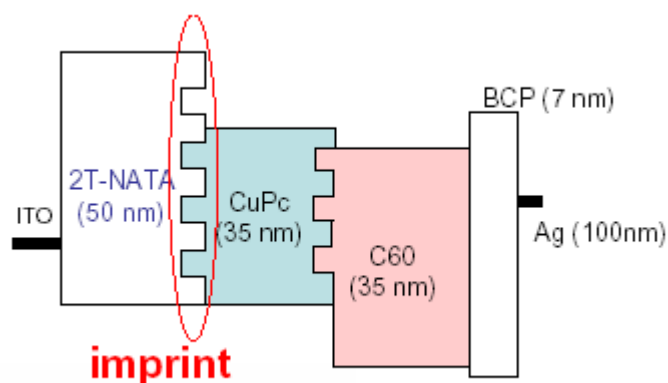
傾向として、適度な温度でガラス転移を起こす P3HT や 2T-NATA をインプリント後に室温まで急冷することで良好なナノ構造テンプレートが作製できた。ガラス転移を起こさない CuPc や PCBM 等の有機薄膜であっても適度に大きな押し圧を与えることによってナノ構造テンプレートが作製可能なことがわかった。表①-(1B)-1-1-1.2 に代表的有機薄膜サンプルのナノテンプレートを 5 mm 角サイズで作製する際におけるインプリント条件を示す。

表①-(1B)-1-1-1.2 使用モールド一覧

有機薄膜	P3HT	PCBM	CuPc	2T-NATA
温度	110 °C	室温	室温	110 °C
一次圧	0.2 MPa	0.8 MPa	0.8 MPa	0.6 MPa

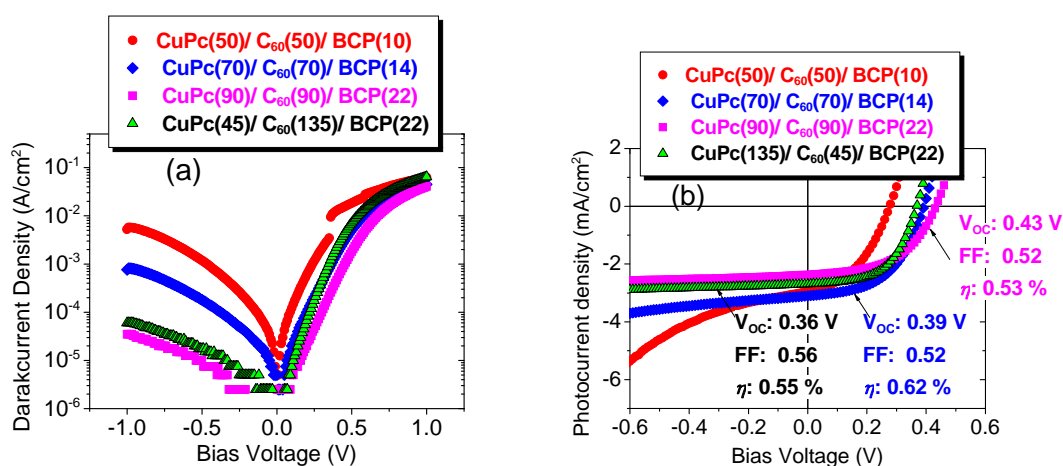
(1B)-1-1-2 熱ナノインプリント有機太陽電池評価

熱ナノインプリントされた有機薄膜をテンプレートとして太陽電池を作製した場合、光励起によるキャリア発生箇所であるドナー・アクセプター界面の面積が増大することが期待できる。また、ナノインプリントによって制御された理想的なドナー・アクセプター界面構造では、発生したキャリアが陽極と陰極に取り出される際の障害がない。しかし、ナノインプリントプロセスで使用する離型剤や、意図しない塵・汚れの付着などがドナー・アクセプター界面でのキャリア発生を妨げる可能性もある。そこで本稿では、図①-(1B)-1-1-2.1 に示すような 2T-NATA をテンプレートとしたナノインプリント太陽電池作製を試みた。この構造は CuPc と C60 界面に直接インプリントせず、下地の 2T-NATA をテンプレート上に上記ドナーとアクセプターを蒸着することで、下地ナノ構造を CuPc/C60 界面まで引き継ぐことを目的としている。



図①-(1B)-1-1-2.1 2T-NATA をテンプレートとしたナノインプリント太陽電池のエネルギーダイヤグラム

図①-(1B)-1-1-2.2 に、Si 凹凸 279nm ピッチモールドを使用して作製したナノインプリント太陽電池の特性を示す。標準膜厚である CuPc: 35 nm、C60: 35 nm のサンプルではセルが短絡して特性を測定することが不可能であったので、膜厚をそれぞれ 50 nm から 135 nm まで厚膜化させた。



図①-(1B)-1-1-2.2 Si 279nm ピッチモールドを使用したナノインプリント太陽電池の
(a) 暗電流-電圧特性と (b) 光電流-電圧特性

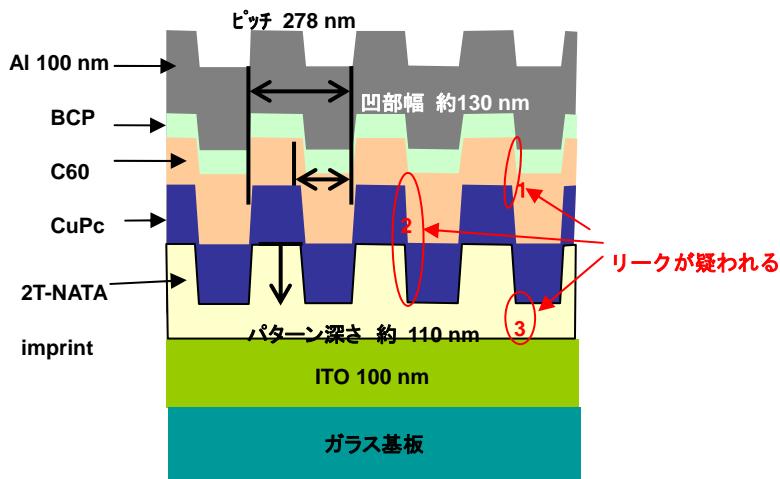
図より膜厚を厚くするに従い暗電流-電圧特性におけるリーク電流は減少していき、それに伴い光電流も減少していることがわかる。光電流減少の第一の要因は厚膜化による直列抵抗の増大であると考えられる。また厚膜化によって、セル内部における光吸収効率の最適平面が、ドナー・アクセプター界面から遠く離れていることも要因のひとつであろう。よってナノインプリント太陽電池の厚膜化はその電池特性において開放電圧の増大には寄与するが、変換効率の増大には寄与しないことがわかった。それぞれの膜厚において算出された太陽電池特性を表①-(1B)-1-1-2.1にまとめる。

表①-(1B)-1-1-2.1 ドナー・アクセプター膜厚とナノインプリント太陽電池特性の関係

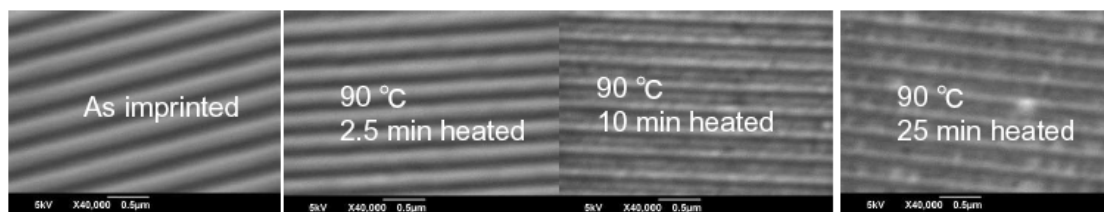
CuPc膜厚	C60膜厚	V _{OC} (V)	η (%)
50	50	0.27	0.35
70	70	0.39	0.62
90	90	0.43	0.52
45	135	0.36	0.55

ナノインプリントされた太陽電池における大きなリーク電流の原因としてはナノ構造の凹凸が深すぎて、そのエッジ部分でダイオード特性が破られることが考えられる[図①-(1B)-1-1-2.3 参照]。そこで Si 凹凸 279nm ピッチモールドでナノイ

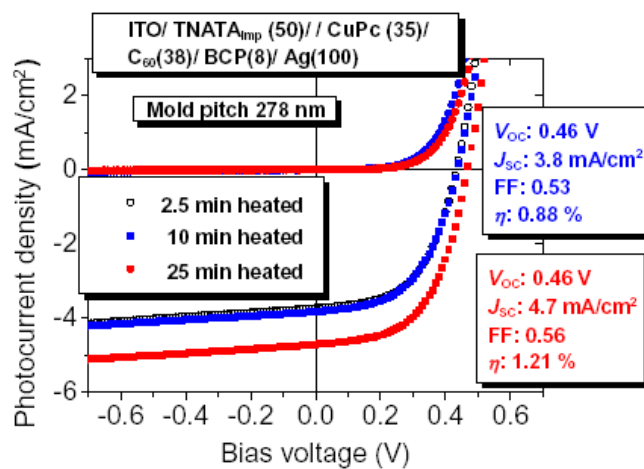
ンプリントされた 2T-NATA テンプレートをホットプレートで加熱し、凹凸を鈍らせたところ、凹凸が鈍るに従い標準膜厚のセルにおいても短絡がなくなり、良好な太陽電池特性が現れることがわかった[図①-(1B)-1-1-2.4 および 図①-(1B)-1-1-2.5 参照]。



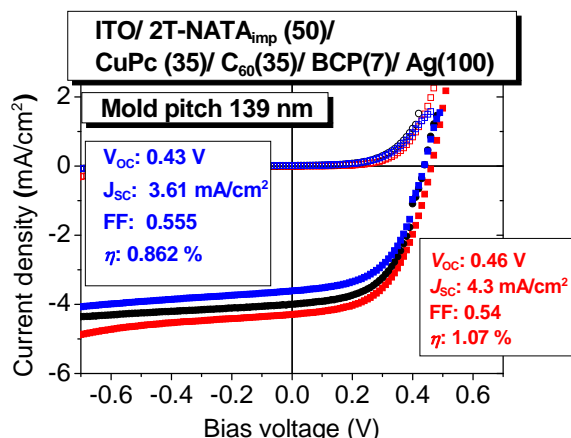
図①-(1B)-1-1-2.3 リークするナノインプリント太陽電池断面想像図



図①-(1B)-1-1-2.4 熱処理された 2T-NATA テンプレート表面の SEM 像



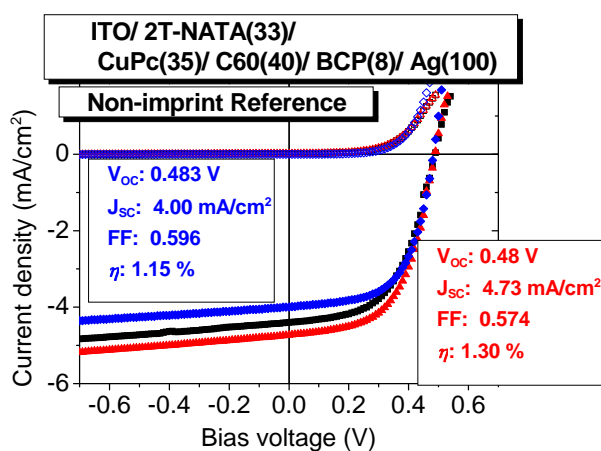
図①-(1B)-1-1-2.5 熱処理された 2T-NATA テンプレートを用いた太陽電池セル特性



図①-(1B)-1-1-2.6 Si 139 nm ピッチモールドを使用したナノインプリント太陽電池の光電流－電圧特性

上記の結果は、ナノインプリントのパターン深さとセル短絡特性の密接な関係を示唆する。そこで、モールドの凹凸深さが 60 nm と比較的浅い 138 nm ピッチの Si モールドを用いて、同様に 2T-NANA ナノインプリント太陽電池セルを作成した。図①-(1B)-1-1-2.6 に示すように、このセルでは 2T-NANA テンプレートに熱処理を施さなくても良好な太陽電池特性が得られた。

ここで比較のため、上記ナノインプリント太陽電池とほぼ同一のセル構造とプロセスで作製され、インプリントを施さなかったリファレンスセルの太陽電池特性を図①-(1B)-1-1-2.7 に示す。また表①-(1B)-1-1-2.2 にナノインプリント太陽電池特性とリファレンス太陽電池特性の比較を示す。



図①-(1B)-1-1-2.7 リファレンス太陽電池の光電流－電圧特性

表①-(1B)-1-1-2.2 ナノインプリント太陽電池特性(a)とリファレンス太陽電池特性(b)の比較

(a) Imprint					(b) Nom-imprint				
セル#	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	セル#	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	0.43	3.6	0.56	0.86	1	0.48	4.0	0.60	1.15
2	0.43	4.0	0.57	0.97	2	0.48	4.4	0.55	1.17
3	0.46	4.3	0.54	1.07	3	0.48	4.7	0.57	1.30

この特性比較よりナノインプリントされた太陽電池においては、その効率がインプリントによって向上したとは言えず、現条件下ではむしろリファレンス特性に比べ効率が低下している傾向が見られる。ナノインプリントされたセルのSEMによる表面観察では、ドナー・アクセプター層の蒸着後もセル表面は凹凸形状を保っており、これにより pn 界面も凹凸形状を成している、すなわち pn 界面の面積はインプリントされていない場合に比べ増大していることは明らかである。しかしながら、ナノインプリントされたセルからは pn 接合面積の増大による光短絡電流の増加傾向は確認出来ない。この理由としては(i)ナノインプリントされた際の pn 界面が光吸収の最適面からずれている、(ii)電極間に存在する電界と平行な向きの pn 界面での電荷分離が効率的に起こっていない、(iii)pn 界面の凹凸形状が電子と正孔の移動にとって最適ではなく再結合が生じている等、様々な要因が推察され、その現象解明が今後の課題である。

(1B)-1-1-3 まとめと今後の課題

本稿では各種の有機薄膜材料に対して、熱ナノインプリントプロセスを用いてナノ構造体テンプレートが作製可能であることを示した。作製したナノ構造体テンプレートは有機太陽電池デバイスに応用することが可能であるが、デバイスの短絡を招きやすいという問題も露呈した。解決手法としてはまず、凹凸の深さが適当なモールドにてテンプレートを作製することが考えられる。また、現状としてはナノインプリントによる pn 接合面積の増大から期待される太陽電池特性向上の結果が得られていない。今後はナノインプリント太陽電池のドナー・アクセプター層の膜厚を変化させ、またサイズと形状の異なるモールドでナノインプリントした場合の特性比較を行い、その現象を解析してゆく必要があるものとする。その他、今後はUVナノインプリントプロセスを活用した有機太陽電池の検討も

バリエーションとして試み、より高性能なナノインプリント太陽電池の実現を目指してゆく。

(1B)-1-1-4 陽極酸化法によるナノポーラスアルミナテンプレートの作製

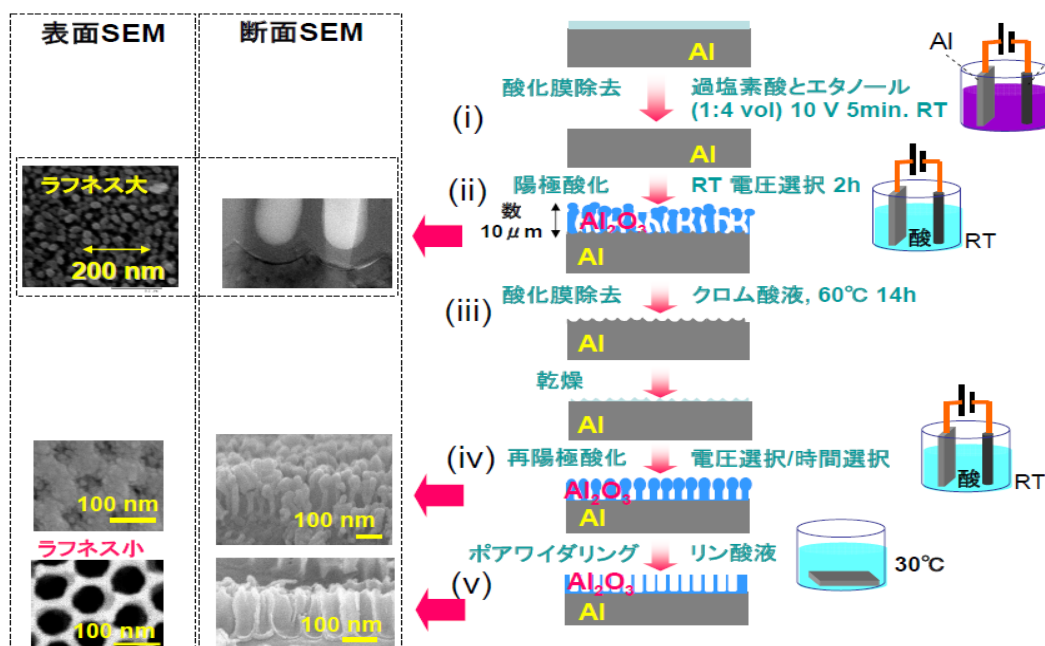
大面積且つ 10 nm から 100 nm の微小ピッチを有するインプリント用モールドの作製は、電子線リソグラフィーなどの手法では、時間やコストがかかり過ぎるため困難である。一方でアルミの陽極酸化法では、10 nm から 100 nm のポーラス構造を任意の大きさで大面積に形成することが可能である。このため、10 nm から 100 nm のインプリント用モールドとして、アルミを陽極酸化することによって得られるナノポーラスアルミナ膜を検討した。以下、アルミナのナノポーラス構造を有するモールドの作製手順に関して述べる。

図①-(1B)-1-1-4.1 にポーラスアルミナ作製の手順を示す。高純度アルミシート（フルウチ化学社製 99.99%）を過塩素酸とエタノールの混合溶液（1 : 4 vol）で室温 10V の条件で 5 分間処理し、表面の酸化膜除去を行った(i)。その後、時間を置かず、硫酸またはシュウ酸の水溶液の浴中で、図①-(1B)-1-1-4.2 (a)に示す電圧と溶液濃度の条件で、アルミシートを陽極に、カーボン電極を陰極として、室温で 2 時間の間陽極酸化処理を行った。このように処理することで、アルミシートの表面にポーラスナノ構造が形成される (ii)。このようにして得られる酸化膜のナノ構造はヘイズが大きく、ポーラス構造も一様ではないため、充填の評価の阻害因子となると考えられる。このため、一度この酸化膜を除去した後、再度陽極酸化反応を行うことで、低ヘイズ且つ均一なポアを有する陽極酸化膜の作製を行った^{1)~3)}。(ii)の陽極酸化された状態の基板をクロム酸 (1.8 wt%)とリン酸 (6.0 wt%)の混合水溶液中で 60°C の条件で 14 時間処理することで酸化膜除去を行った (iii)。酸化膜除去されたアルミシートを純粋で濯いだ後、室温で 1 時間自然乾燥させた。その後、再度先と同じ条件で陽極酸化処理し、ポーラスアルミナ構造を形成した。

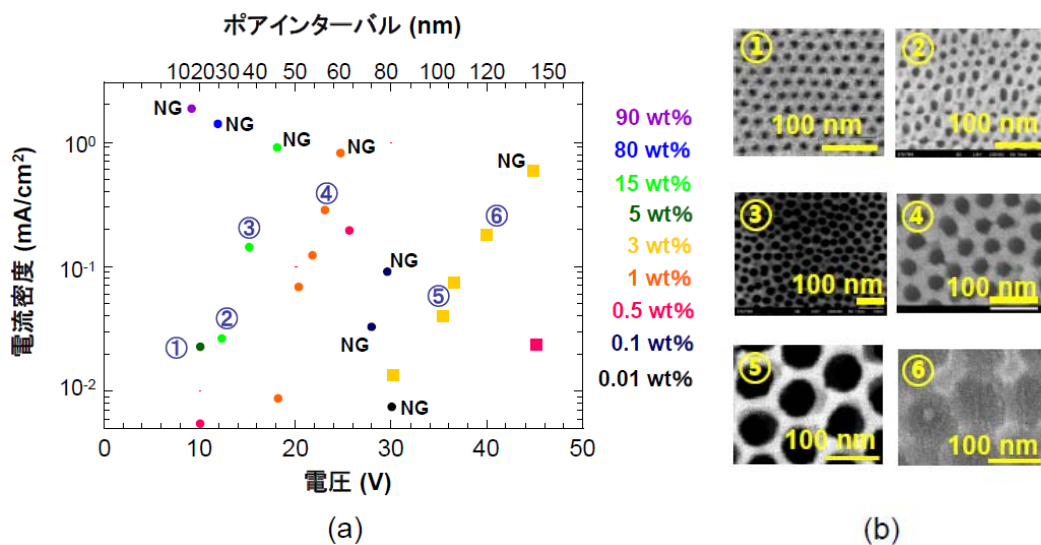
このようにして作製されたポーラスアルミナの構造は、(iv) に示すように基本ハニカム骨格が形成され、その中に小さなポアが無数に形成された状態となり、この状態ではナノインプリントのためのモールドや、分子充填を確認するためのテンプレートとして用いることはできない。この状態で 5 wt%のリン酸水溶液で適切な時間処理することで、(v) のようにハニカム構造を崩すまでポアが広がっていき、適切なエッチング時間を選択することで、高密度のポーラスアルミナ酸化膜が形成された。

図①-(1B)-1-1-4.2 には、陽極酸化時の印加電圧と溶液濃度の違いによる、ナノポ

ーラスアルミナのインターバルの違いを示す。基本的に陽極酸化時の電圧は、ハニカム構造を有するアルミナポアのインターバルを決定する。硫酸水溶液を用いる場合、高電圧を印加すると硫酸の電気分解により、アルミの表面がダメージを受けるため、50 nm~100 nm のポアサイズを形成するためには、シュウ酸水溶液を用いた。20 nm~50 nm のポアサイズを得るためには硫酸水溶液を用いた。このように、陽極酸化の電圧を制御することで、図①-(1B)-1-1-4.2(b)のように 20 nm~100 nm のナノポーラス構造の作製を制御することが可能になった。



図①-(1B)- 1-1-4.1 陽極酸化法によるナノポーラスアルミナテンプレートの作製手順



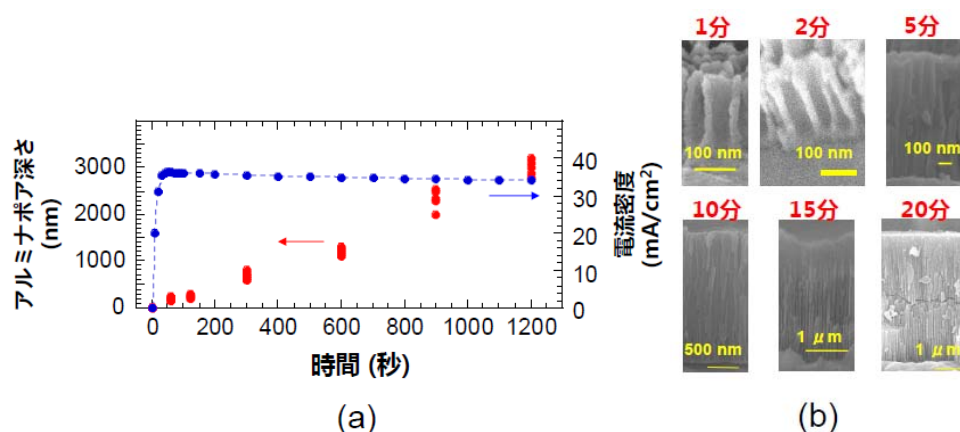
図①-(1B)-1-1-4.2 陽極酸化時に用いる酸溶液の濃度、印加電圧、およびナノポーラスアルミナのポアインターバルの関係

(a) 用いる薬液濃度と印加電圧とポアインターバルの関係

円プロットは硫酸使用時の場合、四角プロットはシュウ酸使用時の場合、図中 NG はアルミが焼け焦げた結果ポーラス構造が得られない場合を示す。

(b) (a)に示す条件で作製されたナノポーラスアルミナの表面 SEM 像

またアルミナ自体は非常に弱いため、ポア深さを浅くし、インプリント時の荷重に耐えられるように、深さが浅いナノポーラスアルミナ構造を作製する必要がある。またこの底浅のポーラスアルミナ構造は、分子充填の評価の際にも重要である。図①-(1B)-1-1-4.3 に再陽極酸化時の電圧処理時間とポア径深さの関係を示す。ポアの深さは陽極酸化時間に比例し、深さを制御することが可能であった。



図①-(1B)-1-1-4.3 再陽極酸化時間と電流密度とポア深さの関係

(a)再陽極酸化時間と電流密度とポア深さの関係

(b)各時間におけるナノポーラスアルミナの断面 SEM 像

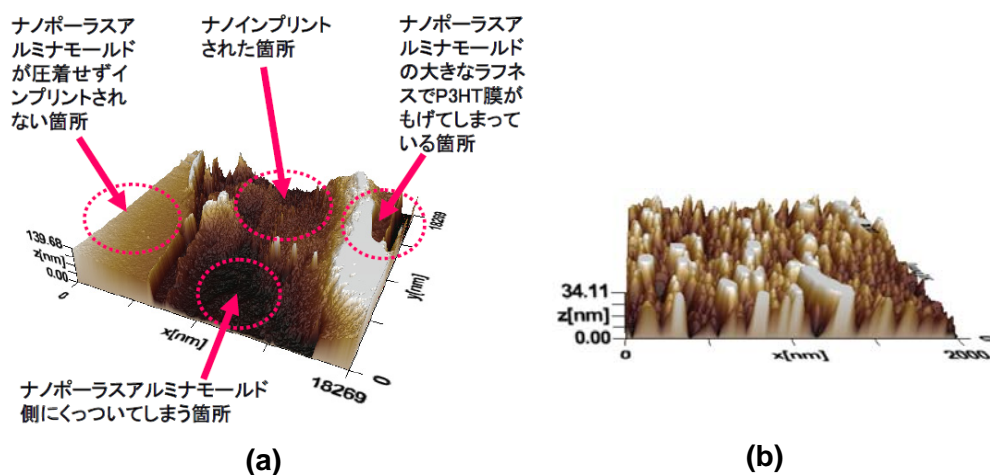
(上記は 3 wt%シュウ酸内で 5 V の電圧で再陽極酸化を行った際のデータ)

以上のように、20 nm から 100 nm のポア径、300 nm 以下のポア深さを有するポーラスアルミナナノ構造体の作製および制御が可能になった。

(1B)-1-1-5 ナノポーラスアルミナをモールドに用いたナノインプリント

図①-(1B)-1-1-5.1 には作製されたポーラスアルミナをインプリントのモールドとして用いた際の結果を示す。70 nm のポア径を有するモールドを用いた場合は、離型剤の処理の有無にかかわらず、インプリントが可能であった。結果として、

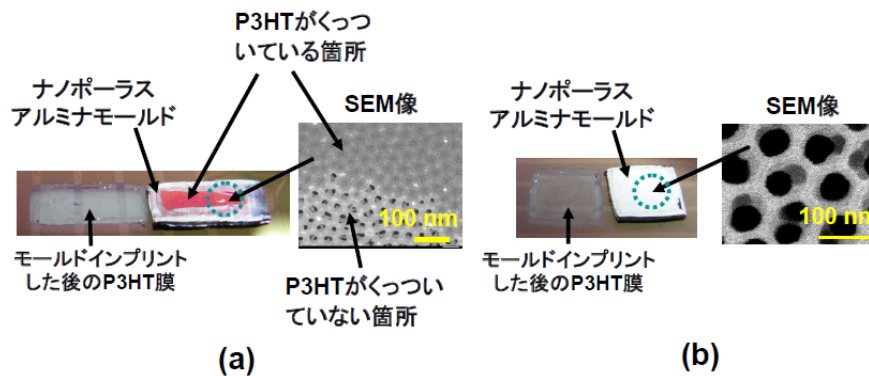
図①-(1B)-1-1-5.1(b)のような幅 70 nm、高さ 30 nm の P3HT のナノピラーが形成された。しかし、ポーラスアルミナをテンプレートとしてインプリントした場合、図①-(1B)-1-1-5.1(a)のようにインプリントされている箇所とされていない箇所が観察された。これはアルミナ酸化膜の平滑性が悪いことに依存している。



図①-(1B)-1-1-5.1 70 nm のポア径を有するアルミナテンプレートを用いてインプリントされた P3HT のナノピラー構造。

P3HT の膜厚は 60 nm インプリントの条件は N_2 下、 $150^\circ C$ 、 36 MPa/cm^2 である。((a) $18 \mu\text{m}^2$ の AFM イメージ (b)インプリントがなされている箇所($2 \mu\text{m}^2$)の AFM イメージ)

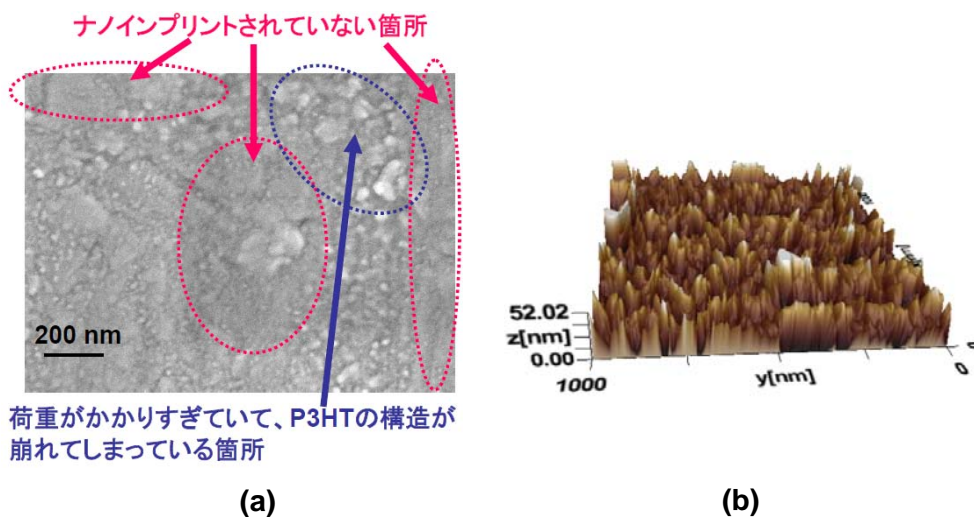
また、一方で、図①-(1B)-1-1-5.2 のように、40 nm のポア径を有するモールドを用いた場合は、離型剤の処理の有無に関わらずインプリント後にモールドから P3HT が抜けず、PEDOT/PSS が成膜された ITO 基板から P3HT が剥離してしまう問題が生じた。そこで、モールド自体を塩化水銀でアルミを溶解し、その後水酸化ナトリウムでポーラスアルミナ部分を溶解する手順でモールド自体を溶解することで、P3HT の構造得る手法を試みた⁴⁾。その結果、図①-(1B)-1-1-5.3(b)のように幅 30 nm と高さ 30 nm の P3HT のナノ構造の形成に成功した。現在高分子系有機半導体のナノピラー構造の最小値幅は 70 nm である⁴⁾。図①-(1B)-1-1-5.3(b)のナノピラーは高分子系の有機半導体のナノピラーサイズとしては世界最小のサイズである。しかし、この場合も、図①-(1B)-1-1-5.3(a)のようにインプリントされる箇所とされない箇所がまばらであるという問題点が残っている。またモールドを溶解させる際に水溶液を用いることで、有機半導体へのダメージも懸念される。



図①-(1B)-1-1-5.2 異なるポア径のポーラスアルミナモールドを用いた場合の P3HT 薄膜へのナノインプリントの状況。

P3HT の膜厚は 60 nm インプリント条件は大気下 150°C48 MPa/cm² である。

((a) ポア径 40 nm のモールドの場合 (b) ポア径 70 nm のモールドの場合)



図①-(1B)-1-1-5.3 40 nm のポア径のポーラスアルミナモールドを用いてインプリントされた P3HT 膜の SEM 像および AFM イメージ。

P3HT の膜厚は 60 nm で、インプリントの条件は真空中 250°C、10 MPa/cm² の荷重である。((a)広範囲の SEM 像、(b) 1 μm² の AFM イメージ)

以上より、今後はナノサイズの構造を、デバイス形成可能な数 cm² の面積で形成するために 2 つの課題の克服が必要となる。第 1 にナノメートルサイズの超微小領域からセンチメートルサイズの巨視的領域での平滑性の高いモールドを用いてインプリント工程を行うことが重要である。第 2 に、インプリントされた後、モールドから完全に離型するように、モールド側に適切な表面処理を行う、もしくは離型しやすいような材料からなるモールドを用いる必要があると考えられる。

(1B)-1-1-6 まとめと今後の課題

本稿では各種の有機薄膜材料に対して、熱ナノインプリントプロセスを用いてナノ構造体テンプレートが作製可能であることを示した。作製したナノ構造体テンプレートは有機太陽電池デバイスに応用することが可能であるが、デバイスの短絡を招きやすいという問題も露呈した。解決手法としてはまず、凹凸の深さが適当なモールドにてテンプレートを作製することが考えられる。また、モールドの作製では、陽極酸化時の電圧、溶液濃度、酸化時間を制御することで 20 nm から 100 nm のポア径と数 100 nm の深さを有する高密度ポーラスアルミナテンプレートの作製に成功した。このモールドを用いたインプリントプロセスにより、最小 30 nm の径の有機半導体ナノピラー構造を確認した。しかし、形成されたナノピラー構造は数 mm^2 角の面積ではごく一部にしか形成されていない。また、インプリント後には、デバイスのショートを引き起こすような一部大きな突起状の形成物が形成されることが確認された。これらは、大きな領域におけるポーラスアルミナモールドのラフネスが大きいことに由来し、均一なインプリントができていないことによると考えられる。今後はより平滑性の高いポーラスアルミナのモールドを作製する必要がある。更に、50 nm を切るようなインプリントプロセスでは、離型剤の処理の有無に関わらず、インプリント物が離型されない問題が観察された。今後は、モールド側の適切な表面処理もしくは離型しやすいような材料からなるモールドを用いる必要があると考えられる。その他、今後は UV ナノインプリントプロセスを活用した有機太陽電池の検討もバリエーションとして試み、より高性能なナノインプリント太陽電池の実現を目指してゆく。

(1B)-1-2 充填プロセスの検討

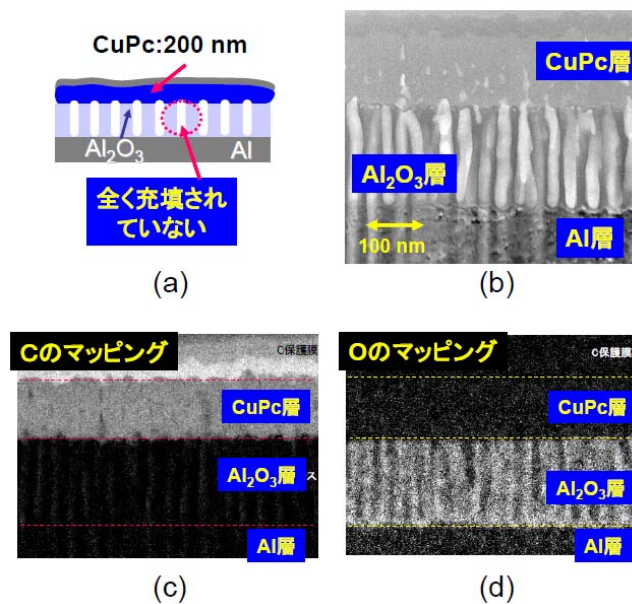
これまでに、2 種の異なる分子を混合し相分離を誘発させることで自発的に形成されるナノ構造の評価の報告はなされている。一方で、トップダウン手法などにより形成された 100 nm 以下の空隙を有するナノ構造体に、異種の材料の充填を行った際の充填度合いを具体的に評価した例はこれまでにない。

そこで、本検討では(1B)-1-1-4 で示した陽極酸化法によって形成されたナノポーラスアルミナ構造体に、さまざまな手法で有機物を充填した際の充填の度合いの評価を行った。また、ポーラスチタニアのナノ構造体へ様々な充填手法を試み、

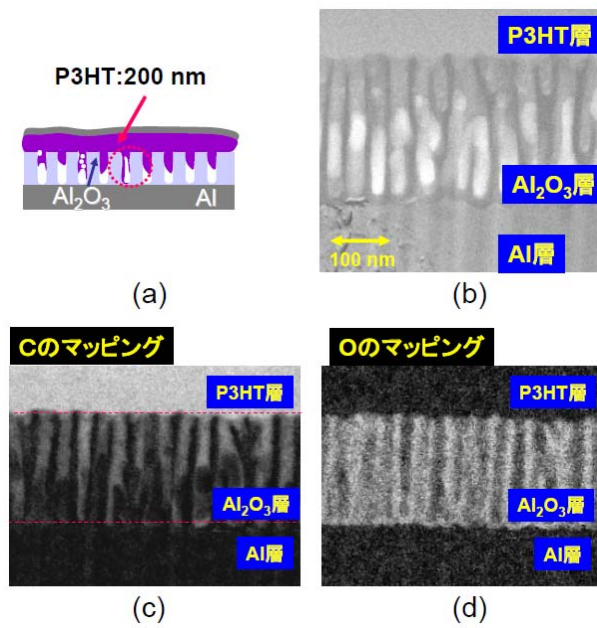
その際の光電特性の違いを評価した。

(1B)-1-2-1 ナノポーラスアルミナ中への有機化合物の充填

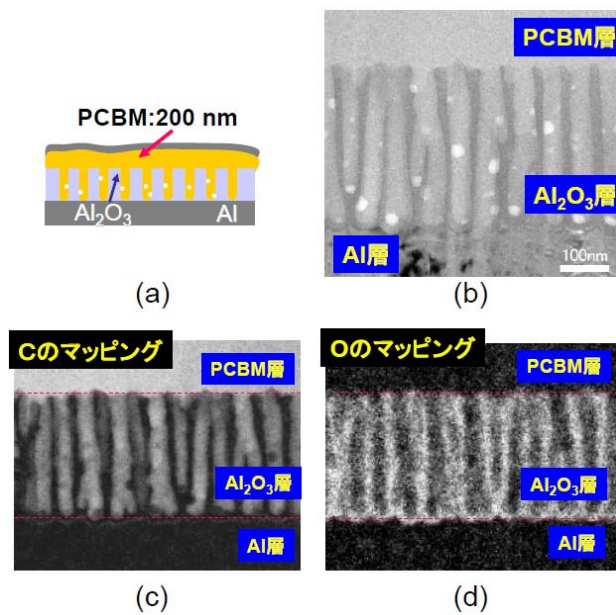
(1B)-1-1-4 の手法で作製した、ポア 30 nm、深さ 200 nm のポーラスアルミナテンプレートに実際の有機薄膜太陽電池で用いられ Cupper Phthalocyanine(以下 CuPc)、[6]-1-(3-(methoxycarbonyl)propyl)-[5]-1-phenyl-[6,6]-C61(以下 PCBM)、Regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(以下 P3HT)を成膜した。CuPc は真空蒸着法で 5 nm の条件で 200 nm 成膜し、P3HT と PCBM は、10 ml のクロロホルム溶媒中に 1 mg を溶解させた溶液をポーラスアルミナテンプレート上に塗布し、徐々に溶媒を蒸発させることで成膜した。このサンプルの断面観察を行うために、FIB 加工で厚さ 100 nm 程度の TEM 測定用の断面試料を作製し、TEM 観察を行った。またこの断面観察用試料に対して、イールス(EELS,Electron Energy-loss Spectroscopy)の元素分析を行うことで、炭素の存在と酸素の存在をマッピングした。



図①-(1B)-1-2-1.1 ポーラスアルミナ上へ CuPc を真空蒸着した場合の充填度合い
(a)充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像
(c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している



図①-(1B)-1-2-1.2 ポーラスアルミナ上へ P3HT を成膜した場合の充填度合い
 (a) 充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像
 (c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している

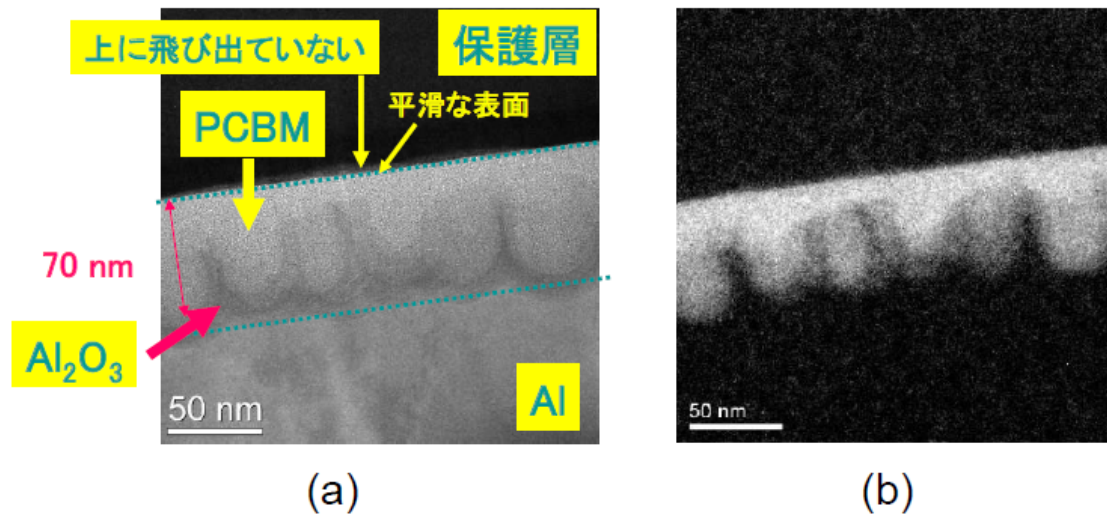


図①-(1B)-1-2-1.3 ポーラスアルミナ上へ PCBM を成膜した場合の充填の度合い (a)
 充填具合を説明する図 (b)TEM 像 (c)カーボンマッピング像 (d)酸素マッピング像.
 (c)と(d)では白い場所に原子が存在していることを示している

図①-(1B)-1-2-1.1~3 は、FIB 加工後の TEM 像およびイールスの炭素と酸素のマ

ッピングの結果である。図①-(1B)-1-2-1.1(b)のように、真空蒸着によって成膜した有機半導体はTEM像ではポーラスアルミナ中に入り込み充填されているように見えるが、図①-(1B)-1-2-1.1(c)や(d)の結果から、炭素はアルミナのポアの中に全く存在していない。それゆえ、真空蒸着プロセスは 50 nm のナノ構造体の充填には適していない。また、図①-(1B)-1-2-1.2 のように、高分子の P3HT を溶液状態から塗布した場合は、図①-(1B)-1-2-1.2(c)の結果から、アルミナのポアの中に侵入していることが確認されるが、一部充填されていない箇所も多く、完全な充填に対しては懸念が残る。これは、高分子の溶液中の慣性半径が大きいために、数 10 nm の空隙へは浸透していくことができないことによるものと考えられる。一方で、図①-(1B)-1-2-1.3 のように、低分子の PCBM を溶液状態から塗布した場合、図①-(1B)-1-2-1.2(c)や(d)のイールスのマッピング結果からほぼ完全に充填されていることが観測される。以上から、ウェットプロセスによる低分子の成膜方法が、ナノ空隙への充填の有効な手法となることが明確になった。

また、実際の有機半導体デバイスを作製する場合、成膜後の高い膜の平滑性を得るために、スピコート法などの成膜手法が用いられる。そこで、実際の有機ナノ構造のモデルとして、40 nm のポア径と 50 nm のポア深さを有するポーラスアルミナを用い、その上へ PCBM の低分子溶液をスピコートすることで、充填の度合いを調査した。その結果、図①-(1B)-1-2-1.4 に示すように、アルミナのナノ構造上に高平滑性の有機膜が完全に充填された状態で形成していることを確認することに成功した。この結果からも低分子のスピコート法が、ナノ構造の充填のための有効な手法であることがわかる。



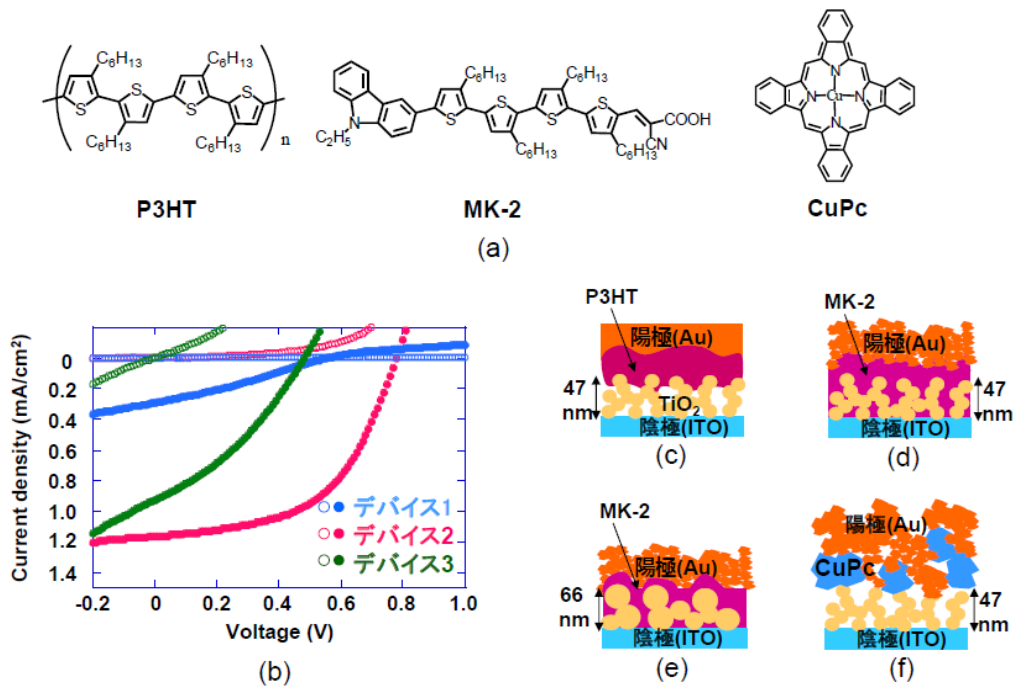
図①-(1B)-1-2-1.4 幅 40 nm、深さ 50 nm のポーラスアルミナ上へ
PCBM をスピコート法によって成膜した場合の PCBM の充填の度合い

(a)TEM 像 (b)カーボンマッピング像

(b)では白い場所に炭素原子が存在していることを示している

(1B)-1-2-2 ナノポーラスチタニアへの有機半導体の充填方法の違いによる光電特性の違い

(1B)-1-2-1 から、ウェットプロセスによる低分子の成膜方法が、ナノ構造への充填への手法として有効であることが確認されている。しかしポーラスアルミナは絶縁性のため、直接的に有機半導体デバイスへの応用することはできない。そこで、N 型の半導体特性を有するナノポーラスチタニア膜を作製し、その上にさまざまな手法で P 型の有機半導体分子を成膜した、図①-(1B)-1-2-2.1(c)から(f)のような 4 種の構造の素子を作製し、光電変換特性の評価を行った。



図①-(1B)-1-2-2.1 ポーラスチタニアと P 型有機半導体からなる光電変換素子
 (a)用いた P 型有機半導体の分子構造 (b) 作製した光電変換素子の太陽電池特性
 (c)デバイス 1 の素子構造 (d)デバイス 2 の素子構造
 (e)デバイス 3 の素子構造 (f)デバイス 4 の素子構造

作製した基本的なデバイス構造は ITO/TiO₂/P 型有機半導体層/Au (100 nm)である。まず、界面活性剤、純水、アセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄された ITO 電極付ガラス基板を UV オゾン洗浄処理し、その上に酸化チタンペースト[デバイス 1、2、4 の場合はソーラロニクス TSP(平均粒子径 13 nm)、デバイス 3 の場合はソーラロニクス T20/SP(平均粒子径 20 nm)]を 6000 rpm30 秒の条件で成膜し、その後 450℃で 30 分焼成することで、ITO 基板の上に厚さ 50 ~60 nm のポーラスチタニアが成膜された基板を得た。デバイス 1 の場合は、その上に 1 mg の P3HT をクロロホルム 1 ml に溶解させた溶液を 1500 rpm30 秒の条件で成膜した。デバイス 2 および 3 の場合は、その上に 1 mg の 2-Cyano-3[5''-(9-Ethyl-9H-carbazole-3-yl)-tetra-n-hexyl-[2,2',5',2'',5'',2''']quarterthiophenyl-5-yl]acrylic acid (以下 MK-2、総研化学社製)をクロロホルム 1 ml に溶解させた溶液を 1500 rpm 30 秒の条件で成膜した。デバイス 4 の場合は、CuPc を真空蒸着法により 0.5 nm の速度で成膜した。各有機材料の構造式は図①-(1B)-1-2-2.1(a)に示す。その後、全素子に関して、陽極として金を 100 nm 蒸着し光電変換素子を得た。

作製された素子の光電変換特性を AM 1.5G、100 mW/cm² の擬似太陽光 (ソーラ

一シミュレータ：OTENTO-SUN II（分光計器製）で特性を評価した。充填の度合いは、得られた太陽電池の短絡電流密度（JSC）の値から評価した。P型の有機半導体分子がN型のポーラスチタニア中に充填されていれば、P型の有機半導体分子とN型のポーラスチタニアの表面積が大きくなり、得られる太陽電池のJSCが大きくなることが予想される。図①-(1B)-1-2-2.1(b)に電流密度（J）-電圧（V）曲線を、表①-(1B)-1-2-2.1に太陽電池特性を示す。

表①-(1B)-1-2-2.1 太陽電池特性

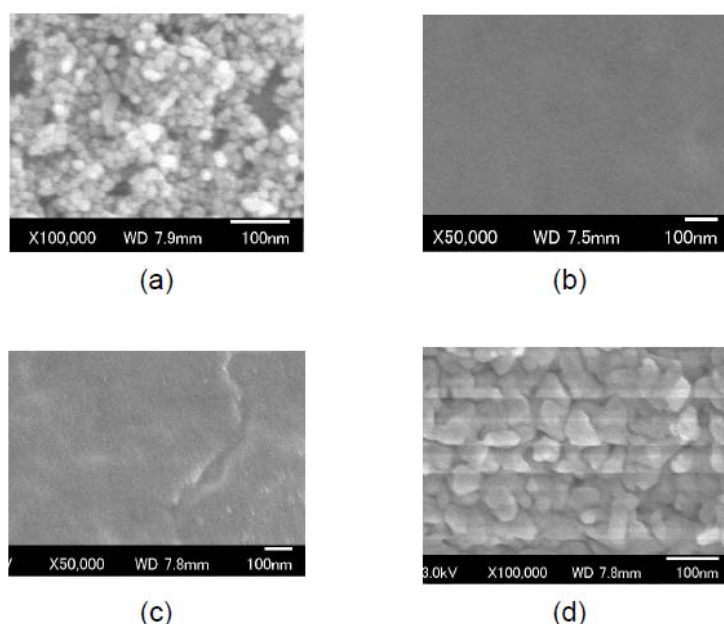
デバイス	TiO ₂ (スピコート膜)			有機層膜厚 (nm)	効率 (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)
	粒子径 (nm)	膜厚 (nm)	ラフネス (nm)				
1	9	47	7.8	60	0.023~0.072 (0.0040~0.0072)	0.18~0.53 (0.06~0.55)	0.35~0.46 (0.22~0.46)
2	9	47	7.8	57	0.31~0.48 (0.14~0.48)	0.65~0.80 (0.34~0.80)	1.02~1.16 (1.01~1.45)
3	20	66	11.4	57	0.12~0.22 (0.059~0.22)	0.48~0.65 (0.23~0.65)	0.74~0.86 (0.48~0.97)

括弧外は同一Lot内の素子の結果(N=4)、括弧内は異なるLotの素子の結果(N=3)

表①-(1B)-1-2-2.1に示すように、作製した光電変換素子の特性は非常に分散が大きなものとなり、場合によってはショートしてしまう素子も多かった。また、デバイス1から3に関しては、異なるロットの素子でVoc（開放電圧）や変換効率に大きな変動があるがJscは大きな変動はなかった。これは、ポーラスチタニアのようにラフネスが大きな膜の上に成膜した場合、リークの確率が増大し、その影響でVocが低下し、これが要因で変換効率が減少しているためと考えられる。リーク電流の度合いでVocの値が大きく変動するため、Jscの違いで充填の度合いを考察する。

図①-(1B)-1-2-2.1(b)と表①-(1B)-1-2-2.1の結果より、ウェットプロセスで低分子のMK-2成膜した場合の素子（デバイス2）の太陽電池の特性は、ウェットプロセスによって高分子のP3HTを成膜した素子（デバイス1）の太陽電池のものと比較して、Voc、Jscとも高く、結果として変換効率は高いものとなった。特にJscの値が大きい。このことから、デバイス1と2の場合、図①-(1B)-1-2-2.1(d)のように、低分子はナノポーラスチタニアの中に浸透し、チタニアとの十分な接触面積により高いJscが観測されるが、図①-(1B)-1-2-2.1(c)のように、高分子はチタニアのポア中に十分浸透せず、結果的に接触面積が減少し、低いJscが観測されているものと考えられる。図①-(1B)-1-2-2.2(a)に、有機膜を成膜する前の状態の素子の

表面のSEM像を、(b)と(c)にデバイス1と2のAuを蒸着する前の素子の表面のSEM像を示す。高分子膜であるP3HTを成膜したデバイス1の場合は、平滑な膜が得られているのに対し、低分子のMK-2を成膜した場合は、有機膜を成膜する前の下地のTiO₂の形状に依存した緩やかな凹凸が観測される。このことから、低分子で充填した場合は、ポーラスチタニア中まで分子が浸透して充填されているのに対して、高分子で成膜した場合はポーラスチタニア上に堆積されているだけの状態になっていると考えられる。今後、より詳しく解析をするためには、断面の形状観察が必要である。



図①-(1B)-1-2-2.2 ポーラスチタニア上への有機物成膜時のSEM像

- (a)有機膜成膜前の状態 (b)ポーラスチタニア上にP3HTを成膜した場合
 (c)ポーラスチタニア上にMK-2を成膜した場合
 (d)ポーラスチタニア上にCuPcを成膜した場合

また、図①-(1B)-1-2-2.1(b)と表①-(1B)-1-2-2.1にてウェットプロセスで低分子のMK-2成膜した素子(デバイス2と3)同士の比較を行うと、より小さいサイズのポーラスチタニアを用いたデバイス2の方がJSCが大きく、結果として変換効率は高いものとなった。これは、より小さなチタニア膜を用いた方が、P型分子とN型のチタニア粒子との接触面積が増大することによるものだと考えられる。

一方で、ポーラスチタニア上に、真空蒸着法によりCuPcを成膜した素子(デバイス4)はショートし光電特性を得ることはできなかった。これは図①-(1B)-1-2-2.1(f)のように、ナノ構造体上への真空蒸着によって形成された膜は、下

地の構造を引きずりポーラスな状態の膜を形成する傾向があり、図①-(1B)-1-2-2.2(d)のように、50 nm 程度の真空蒸着膜ではピンホールが存在し、そこに一部の Au が侵入しデバイスをショートさせているからである。有機半導体デバイスでは、内部抵抗を低減させるように薄膜化が必要とされるため、基本的には薄い 50 nm が必要とされる。このため、基本的に真空蒸着による成膜手法は、充填がされにくくなるという難点以外に、ピンホールを成形しやすくなるという観点からも、充填手法に用いる成膜方法としては好ましくないことがわかる。

以上の光電特性の評価からもウェットプロセスによる低分子の成膜手法が、ナノ構造体への充填の手法として良好であることが確認された。

(1B)-1-2-3 まとめ

本項では、陽極酸化法によって形成されたナノポーラスアルミナ構造体に、さまざまな手法で有機物を充填した際の充填の度合いの評価を行った。また、ポーラスチタニアのナノ構造体へ様々な充填手法を試み、その際の光電特性の違いを評価した。

100 nm 以下レベルのナノ構造体への充填に関しては、ウェットプロセスによる低分子の充填が良好であることが、TEM 観察より明らかになった。また、ポーラスチタニアを用いた光電変換素子においてもウェットプロセスによる低分子の充填が良好な特性を示した。

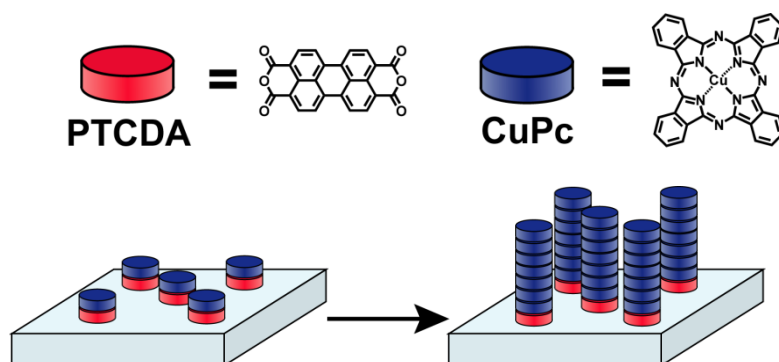
有機半導体ナノ構造体へウェットプロセスを用いて低分子の充填を行う場合、塗布する溶液の溶剤によって下時のナノ構造が溶解してしまう問題が生じるため、今後は、ナノ構造体を形成し且つ不溶化するような有機半導体材料の開発が必要になると考えられる。

(1B)-2 ナノマーキングによる有機材料の充填

(1B)-2-1 気相成長法によるナノピラー構造の形成および光電変換特性

本研究では、D/A 界面を増加させる手段として、ナノピラー構造に注目した。これにより、D/A 界面の増加だけに留まらず、電極への電荷の輸送パスが形成されるために、効率的に電荷が外部電極へ取り出すことができると考えられる⁵⁾⁷⁾。また、結晶性のナノピラー構造とすることで、素子の内部抵抗を低減することができ、素子の厚膜化が可能になるため、 η_A の向上が期待できる。本研究では結晶性ナノピラー構造の構築手段として、気相成長法を用いた。また、基板に選択的に結晶を成長させるために、基板に数分子層程度結晶核を蒸着し、これを用いて結晶成長させた。この結晶核には copper phthalocyanine (CuPc、図①-(1B)-2-1-1)を用いた。この材料はドナー性材料であり、針状結晶が得られるためにピラー構造が容易に得られると考えられる。

また CuPc 分子は 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA、図①-(1B)-2-1.1)層に積層させることによって基板に対し平行配向することが知られており⁸⁾、この性質を利用し、配向制御を行った CuPc 分子を結晶核とし、結晶成長させることでピラー構造の構築を目指した。これにより、基板に対して垂直方向に成長した CuPc のピラー構造が得られると考えられる(図①-(1B)-2-1.1)。



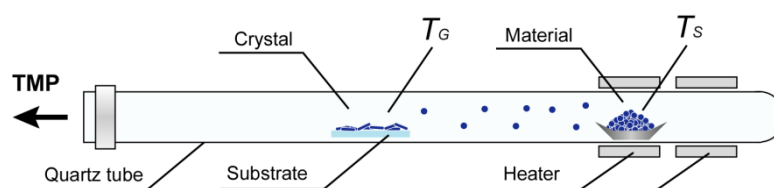
図①-(1B)-2-1.1 PTCDA、CuPc の構造式、気相成長法を用いた結晶性ナノピラー構造構築プロセスの概略図

本章はこの手法を用い、結晶性ナノピラー構造を構築し、OSC へと応用することで、高効率化を目指した。

(1B)-2-1-1 実験方法

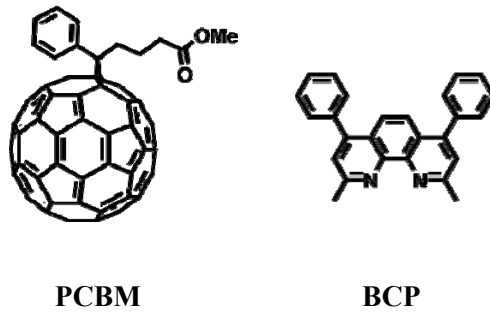
2 mm 幅のパターンを有する Indium-tin-oxide (ITO)電極を有するガラス基板を 25

mm 角に切り、窒素ブローにより切り屑を取り除いた後、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールを用いて超音波洗浄を行った後、イソプロパノールを煮沸させ、基板を引き上げ乾燥させた。その後、UV/O₃ 処理を行い、基板上有機物の除去を行った。その基板に真空蒸着法をにより PTCDA (3 nm) / CuPc (3 nm) を順次積層させ、配向制御された結晶核を得た。この基板を昇華精製装置へ導入し、 $\sim 1 \times 10^{-2}$ Pa の真空下において CuPc の結晶成長を行った。装置の概略図を図(1B)-2-1-1-1 に示す。材料の加熱温度(T_S)を 380 °C とし、基板部分の温度(T_G)を変え、様々なナノピラー構造を得た。



図①(1B)-2-1-1.1 結晶成長装置の概略図

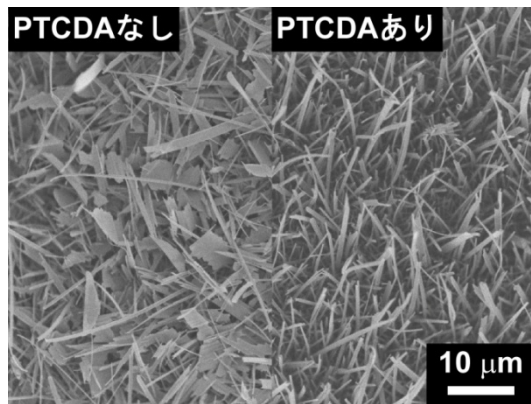
このナノピラー構造をドナー層とし、ここにアクセプター層として 6,6-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM、フロンティアカーボン、図(1B)-2-1-1-2)層をスピコート法により嫌気雰囲気下で成膜した。塗布には 30 mg/ml のクロロベンゼン (シグマアルドリッチ) 溶液を用いた。スピコートの条件は 1000 rpm、60 秒、または 2500 rpm、60 秒であり、ガラス基板上に成膜した場合の膜厚はそれぞれ、約 120 nm、約 50 nm であった。さらに、ホールブロッキング層として bathocuproine (BCP、図①-(1B)-2-1-1-2、10 nm) を真空蒸着法によって成膜したのち、シャドーマスクを通じ、陰極の Ag (50 nm) を蒸着することでデバイスを作製した。デバイスの面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ である。蒸着速度は、BCP は 0.03 nm/s、Ag は 0.2 nm/s であった。材料の精製には昇華精製法を用い、CuPc、BCP は 2 回、PTCDA は 1 回精製を行った。デバイス作製後、窒素雰囲気下においてガラス缶封止を行い、AM1.5G、 100 mW/cm^2 の疑似太陽光 (OTENTO-SUN II、分光計器) の照射下で直流電源 (R6243、Advantest) を用いて光電流の測定を行った。作製したナノ構造体の観察および有機薄膜の表面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM、JSM-6701F、日本電子)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM、JSPM-5400、日本電子) を用いて行った。また、膜内配向性やナノ構造中の結晶性の評価には、X 線回折装置 (X-ray Diffraction : XRD、ultima IV、Rigaku) を用いた。



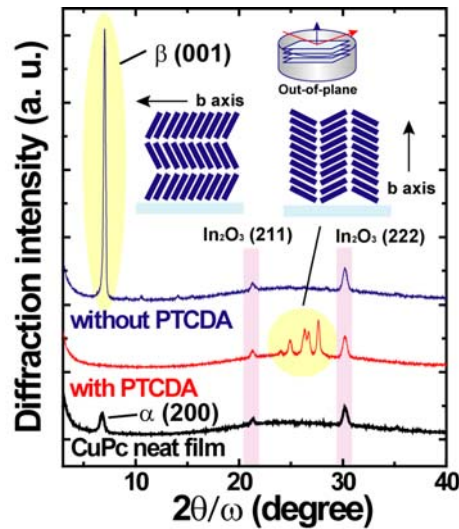
図①-(1B)-2-1-1.2 PCBM、BCP の構造式

(1B)-2-1-2 気相成長法によるナノピラー構造の形成、および OSC の光電変換特性

PTCDA 層による CuPc 層の配向制御層を用いて結晶成長を行った CuPc の結晶性ナノピラー構造の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.1 に示す。この時の基板部分の温度は TG = 180 °C であった。また、PTCDA 層を用いていない場合も同時に示す。このように、PTCDA 層を用いていない場合は、基板に対して平行方向に成長したのに対し、PTCDA 層を用いた場合は基板に対し垂直方向に成長した結晶が得られた。また、これらのサンプルの XRD 回折パターンを図①-(1B)-2-1-2.2 に示す。

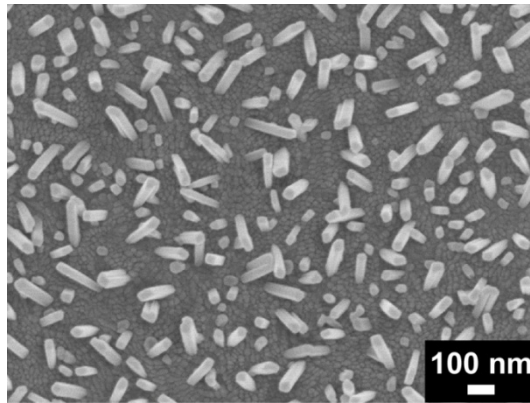


図①-(1B)-2-1-2.1 CuPc の結晶性ナノ結晶の FE-SEM 像 (左) : PTCDA なし、(右) : PTCDA あり



図①-(1B)-2-1-2.2 X回折パターン(青): PTCDA なし、(赤): PTCDA あり、(黒): CuPc 蒸着膜

PTCDA を用いた場合は、 $2\theta = 7.02^\circ$ に CuPc の $\beta(001)$ に相当するピークが得られた⁹⁾。このことは、CuPc の結晶中の b 軸は基板に対して平行方向を向いていることを示しており、結晶は基板に対して平行方向に成長していると示唆される。一方で、PTCDA 層を用いた場合はこのピークは見られなくなったが、 $2\theta = 24.0^\circ, 25.0^\circ, 26.4^\circ, 26.7^\circ, 27.7^\circ$ にピークが得られた。面間隔はそれぞれ $d = 0.370$ nm、 0.356 nm、 0.337 nm、 0.333 nm、 0.322 nm であり、これらのピークは、CuPc 分子が平行配向している時の $\alpha(111)$ 、 $\alpha(112)$ 、 $\alpha(31-2)$ 、 $\beta(20-1)$ 、 $\alpha(313)$ に帰属される⁹⁾。このことは、このときの CuPc の結晶中の b 軸は基板に対し垂直方向を向いていることを示している。以上より、PTCDA の配向制御層を用いることで CuPc の結晶の成長方向が制御可能となり、ナノピラー構造を容易に形成できるということが示された。しかしながら、図①-(1B)-2-1-2.1 に示すような結晶は長すぎるために、リーク電流の増加を引き起こすと予想され、デバイスには不向きである。次に、結晶の成長時間を短くして、長さが数 100 nm 程度の結晶を得た。得られた結晶の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.3 に示す。



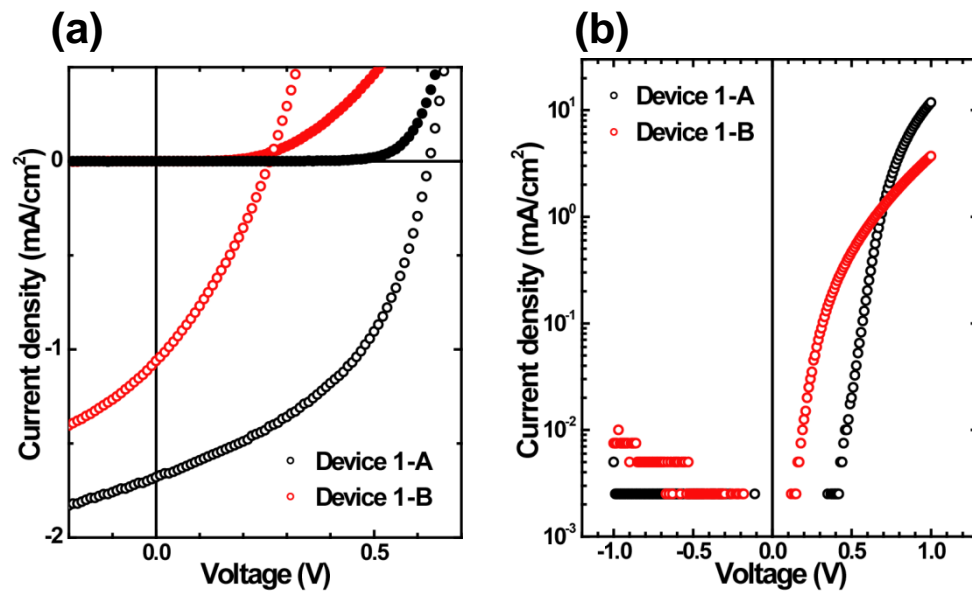
図①-(1B)-2-1-2.3 CuPc 結晶性ナノピラー構造の FE-SEM 像

また、この構造を用い、以下のような構造の OSC を作製した。

Device 1-A : ITO / CuPc (30 nm) / PCBM (120 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device 1-B : ITO / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (120 nm) /
BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

また、これらのデバイスにおける J-V 特性を図①-(1B)-2-1-2.4 に、各特性を表①-(1B)-2-1-2.1 に示す。



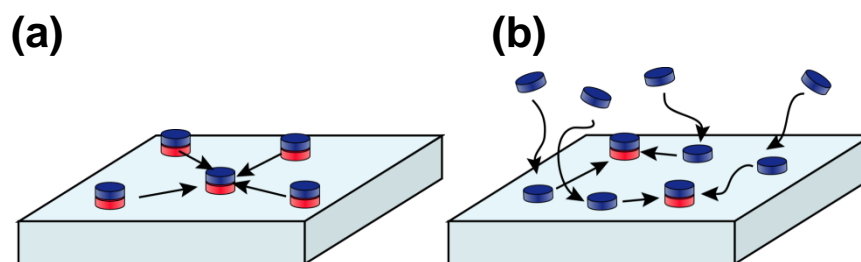
図①-(1B)-2-1-2.4 デバイス 1-A、1-B における(a)暗電流、光電流の J-V 特性、(b)暗電流の J-V 特性の対数表示

表①-(1B)-2-1-2.1 デバイス 1-A、1-B の太陽電池特性

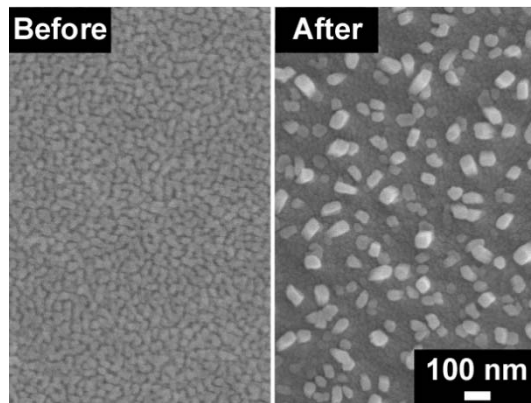
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 1-A	-1.68	0.62	0.46	0.48
Device 1-B	-1.06	0.26	0.31	0.087

Device 1-A では $J_{SC} = -1.68$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.62$ V、FF = 0.46、 $\eta = 0.48$ %、Device 1-B においては $J_{SC} = -1.06$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.26$ V、FF = 0.31、 $\eta = 0.087$ %の値が得られた。このようにリファレンスセルである Device 1-A に対して、 J_{SC} 、 V_{OC} は共に低下し、 η が大幅に低下した。 J_{SC} に関しては、ピラーの密度が疎であり、十分な広さの D/A 界面を形成できなかったためだと考えられる。また、図①-(1B)-2-1-2.4 (b) に示すそれぞれのデバイスの暗電流の対数プロットの逆電流領域からも明らかなように、リーク電流が増加したことや、陽極とアクセプター層が接触することでビルトインポテンシャルが低下し、電荷の注入が起こり易い構造となったことも原因と考えられる。

ピラーが低密度になる原因として、結晶核の凝集が考えられる。結晶を成長させる際に、基板部分の温度は 180 °C 程度に達しており、このため結晶が成長する前に結晶核が熱により凝集し、核の低密度化が生じることが考えられる (図①-(1B)-2-1-2.5 (a))。石英管の中で加熱だけ行った場合の結晶核の加熱前後における FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.6 に示す。また、析出した分子も基板上で拡散し、結晶核を起点に結晶成長するために、先に示したような低密度なピラー構造が得られると考えられる。(図①-(1B)-2-1-2.5 (b))



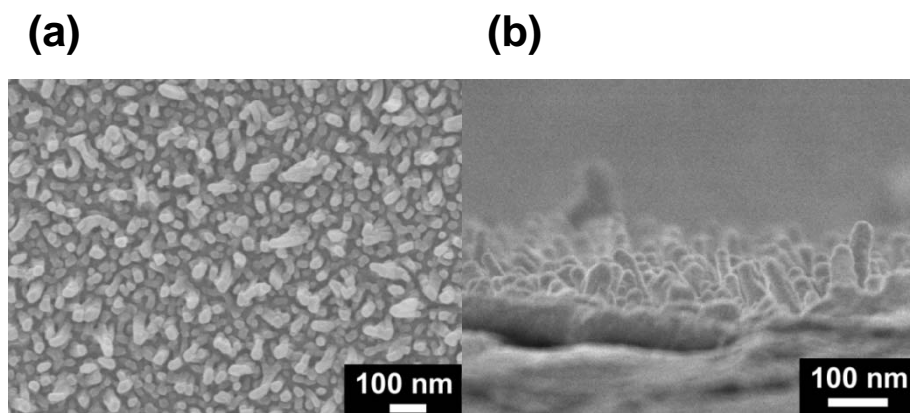
図①-(1B)-2-1-2.5 結晶成長中における(a)熱による結晶核の凝集、(b)CuPc 分子の拡散の概略図



図①-(1B)-2-1-2.6 PTCDA/CuPc 積層膜からなる結晶核(左)加熱前、(右)加熱後

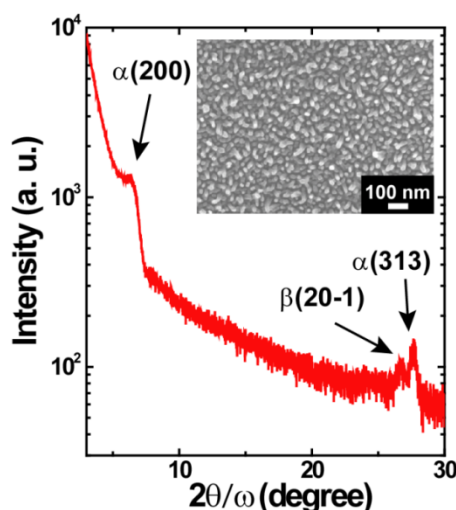
そこで、結晶核の凝集を抑制するために、低温度領域での結晶成長を試みた。結晶成長時の基板部分の温度を 85 °C 程度にし、ピラー構造の作製を行った。また、これまでは 25 mm 角の ITO 基板の上にこの構造を作製していたが、基板が大きく膜厚にバラつきがあることや、スピコートの際に均一な膜が形成されなかったという問題点があったため、ガラス基板一面に ITO が成膜された基板を 13 mm 角に切り、この基板を用いて従来通りデバイスの作製を行った。陰極は 1 mm ϕ のシャドーマスクを通して成膜し、 J - V 特性の測定は UFO チャンバを用いて真空下において金線でコンタクトを取った。デバイスサイズの縮小に伴い、以下の J - V 特性の評価には有効桁数の多い半導体パラメーターアナライザー(4156C/41501B、Agilent 製)を用いた。

低温度領域で得られた結晶の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.7 (a)に示す。また、このときの断面の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.7 (b)に示す。



図①-(1B)-2-1-2.7 低温度領域で結晶成長させたナノピラー構造の FE-SEM 像(a)表面像、(b)断面像

この様に、直径 30 nm 程度であり、これまでに比べ、密度の高いピラー構造を得ることができた。また、断面像よりピラーの長さが 100 nm 以下程度であり、デバイスに適した構造が得られた。また、ピラー内の分子配向の評価を XRD により行った。非晶質からのハローの影響を防ぐために酸化膜を有していない Si ウェハを基板として用いた。この構造から得られた回折パターン、および Si 基板上に得られたナノピラー構造の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.8 に示す。SEM 像からも明らかのように、ITO 基板上とほぼ同様の構造が得られており、ITO 基板上でも同様の回折パターンが得られると考えられる。この構造における回折パターンにおいては、 $2\theta = 6.3^\circ$ 、 26.7° 、 27.6° にピークが得られており、それぞれ面間隔は $d = 0.140$ nm、 0.333 nm、 0.322 nm であり、b 軸が基板に平行方向時の $\alpha(200)$ 、b 軸が基板に垂直方向時の $\beta(20-1)$ 、 $\alpha(313)$ に帰属することができ⁹⁾、これまでと同様に結晶中の b 軸が基板に対し、垂直方向を向いた構造が得られた。



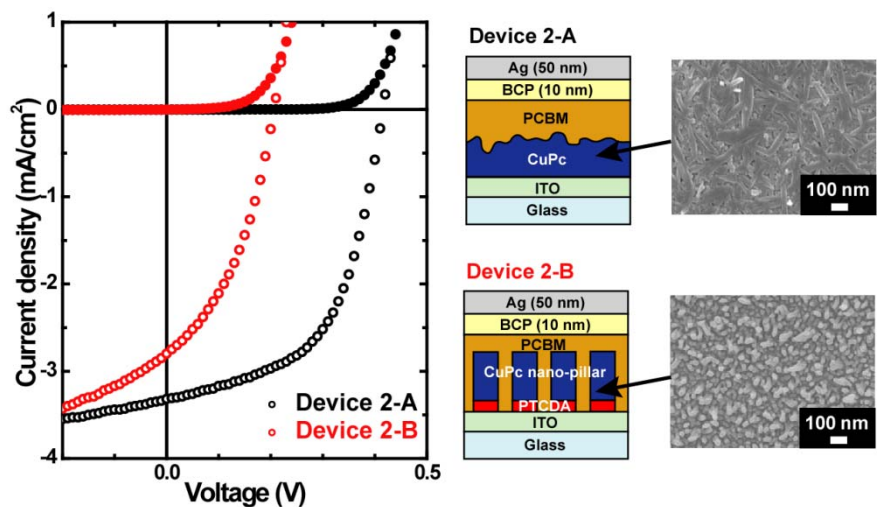
図①-(1B)-2-1-2.8 Si 基板上に作製したピラー構造の X 線回折パターンおよび Si 基板上に得られたピラー構造の FE-SEM 像

次に、この構造を用いた太陽電池の作製を行った。素子構造を以下に示す。また、リファレンスとして PTCDA 層を用いずに結晶成長させたデバイスも作製した。

Device 2-A : ITO / CuPc crystal (30 nm) / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device 2-B : ITO / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

これらのデバイスの構造および、得られた $J-V$ 特性を図(1B)-2-1-2.9 に示す。また、各特性を表①-(1B)-2-1-2.2 に示す。

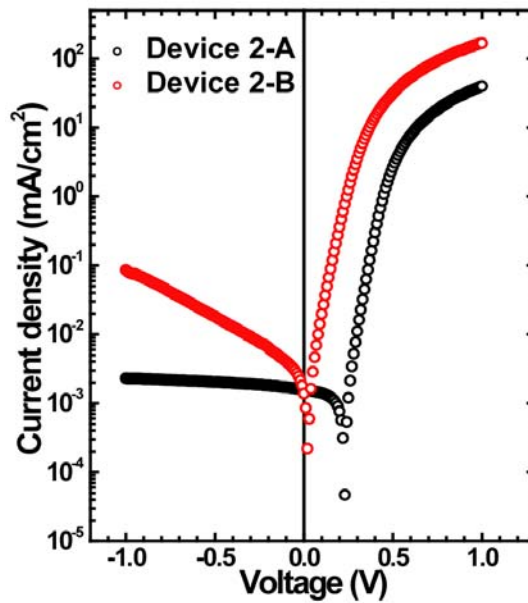


図①-(1B)-2-1-2.9 デバイス 2-A、2-B における暗電流、光電流の J - V 特性、デバイス構造、およびナノ構造体の FE-SEM 像

表①-(1B)-2-1-2.2 デバイス 2-A、2-B の太陽電池特性

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 2-A	-3.32	0.41	0.55	0.76
Device 2-B	-2.80	0.21	0.40	0.23

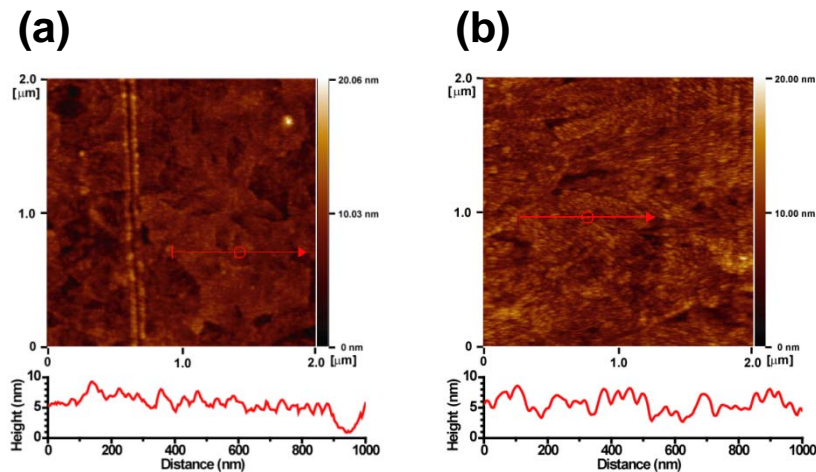
Device 2-A では $J_{SC} = -3.32 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{OC} = 0.41 \text{ V}$ 、 $FF = 0.55$ 、 $\eta = 0.76 \%$ 、Device 2-B においては $J_{SC} = -2.80 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{OC} = 0.21 \text{ V}$ 、 $FF = 0.40$ 、 $\eta = 0.23 \%$ の値が得られた。このように、Device 2-B においてこれまでの低密度のナノピラー構造を有する Device 1-A と比べて、変換効率の向上が見られた。これは、ピラーの密度が高くなったことによって、D/A 界面が増加し、励起子拡散効率が向上したためと考えられる。しかしながら、PTCDA の配向制御層を有していない、Device 2-A と比べた場合、 V_{OC} が大きく低下しており、結果としてピラー構造導入による変換効率の向上は見られなかった。また、暗電流の J - V 特性の測定を行い、リーク電流の評価を行った(図①-(1B)-2-1-2.10)。



図①-(1B)-2-1-2.10 デバイス 2-A、2-B における暗電流の J - V 特性

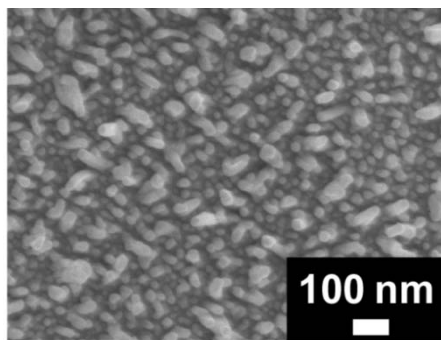
このように、Device 2-B においては Device 2-A よりも逆バイアス領域の $V = -1$ V において、二桁程度大きな電流値が観測された。ピラー構造を導入することで素子内でのリーク電流が増加していることが確認でき、このことが、 V_{oc} 低下の原因であると考えられる。これはこれまでのように、ナノ構造を導入することで、陰極成膜時に銀が素子内に侵入しやすくなったためと考えられる。また、陽極とアクセプター層の接触によりビルトインポテンシャルが低下し、電流が注入されやすい構造となったことも要因の一つであると考えられる。

リーク電流、陽極とアクセプター層の接触を抑制するために、酸化モリブデン (MoO_x) をバッファ層に用いたデバイスの検討を行った。 MoO_x は陽極と活性層との間のバッファ層として多く用いられており、本研究においても有効であると考えられる^{7),10),11)}。ここでは、バッファ層として 1 nm の MoO_x 層を用い、これまで通りに結晶成長を行い、デバイス化を行った。図①-(1B)-2-1-2.11 に、ITO 基板および ITO 基板上に成膜した MoO_x 層の AFM 像を示す。



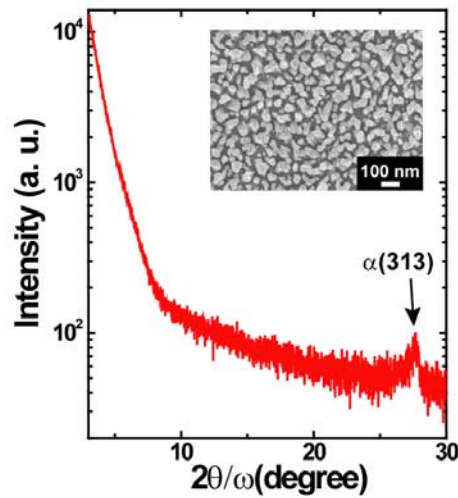
図①-(1B)-2-1-2.11 (a)ITO 基板、および(b)膜厚 1 nm の MoO_x層を有する ITO 基板の AFM 像および断面プロファイル

AFM 像からも明らかなように MoO_xを 1 nm 蒸着した時点で ITO 基板はほぼ全面覆われており、リーク電流および陽極とアクセプター層の接触は抑制されると考えられる。また、この基板の上に成長させたピラー構造の FE-SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.12 に示す。



図①-(1B)-2-1-2.12 MoO_xバッファ層上に作製した CuPc ナノピラー構造

このように、MoO_xバッファ層上にもナノピラー構造が形成可能であることが確認された。続いて、Si 基板の上に同様の構造を作製し、XRD によって、この構造中の分子配向の評価を行った。得られた回折パターンを図①-(1B)-2-1-2.13 に示す。2θ = 27.6°にピークが得られており、CuPc 結晶の b 軸が基板に対し垂直方向を向いている場合のα(313)に対応する面間隔 $d = 0.322 \text{ nm}$ が確認できた⁹⁾。以上の結果より、MoO_x のバッファ層を用いた場合もピラー内の分子は基板に対して平行にスタックしていることが確認された。

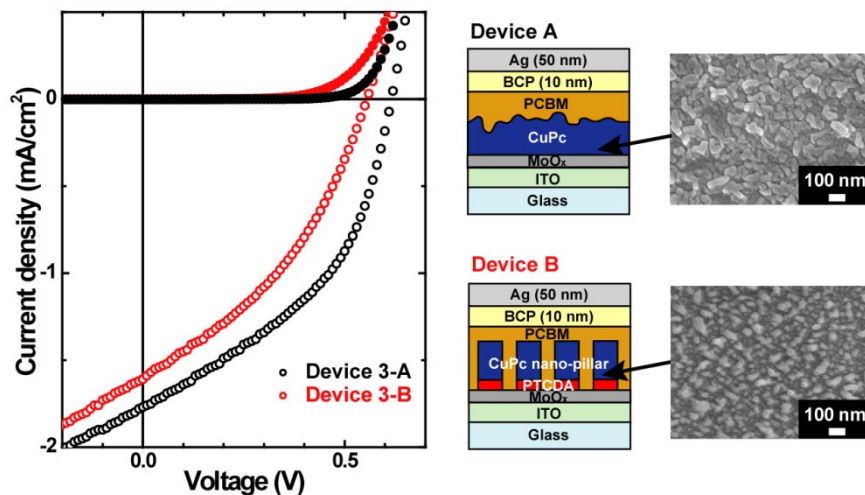


図①-(1B)-2-1-2.13 Si基板/MoOXバッファ層上に作製したCuPcナノピラー構造のX線回折パターン、および得られたピラー構造のFE-SEM像

Device A : ITO / MoO_x (1 nm) / CuPc crystal / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

Device B : ITO / MoO_x (1 nm) / PTCDA (3 nm) / CuPc nano-pillar structures / PCBM (50 nm) / BCP (10 nm) / Ag (50 nm)

これらのデバイスの構造および、得られた $J-V$ 特性を図(1B)-2-1-2.14 に示す。また、各特性を表①-(1B)-2-1-2.3 に示す。



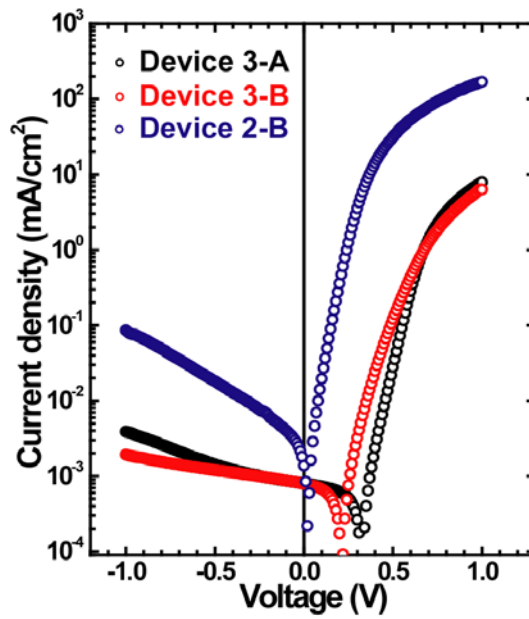
図①-(1B)-2-1-2.14 デバイス 3-A、3-B における暗電流、光電流の $J-V$ 特性、デバイス構造、およびナノ構造体の FE-SEM 像

表①-(1B)-2-1-2.3 デバイス 3-A、3-B の太陽電池特性

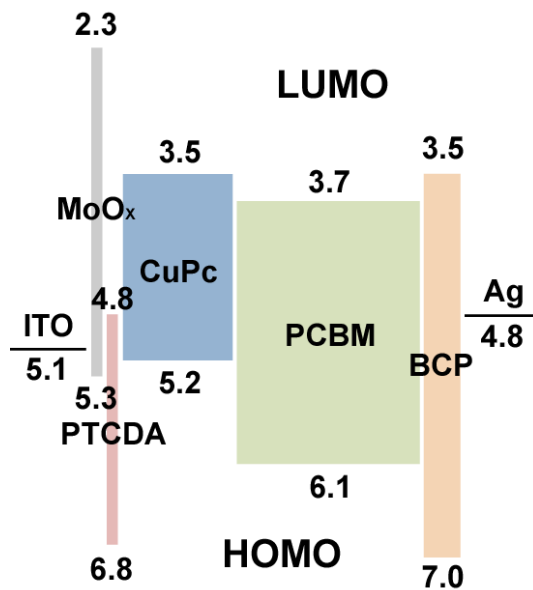
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Device 3-A	-1.77	0.61	0.43	0.47
Device 3-B	-1.61	0.56	0.37	0.33

ピラー構造を持たない Device A では $J_{SC} = -1.77$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.61$ V、FF = 0.43、 $\eta = 0.47\%$ 、ピラー構造を有する Device B においては $J_{SC} = -1.61$ mA/cm²、 $V_{OC} = 0.56$ V、FF = 0.37、 $\eta = 0.33\%$ の値が得られた。このように、MoO_xバッファ層を導入することで、 V_{OC} の低下を抑制することはできたが、ピラー構造を導入したにも関わらず、 J_{SC} および変換効率の向上は見られなかった。以下、 V_{OC} の低下が抑制されたこと、 J_{SC} および変換効率の向上が見られなかったことについて考察する。

まず、 V_{OC} について議論する。リーク電流の影響を確認するために、図①-(1B)-2-1-2.15 にこれらのデバイスの暗電流の J - V 特性を示す。また、比較としてピラー構造を有し、MoO_xバッファ層を有していない Device 2-B も示す。このように、各デバイスに $V = -1$ V の電圧印加時の電流密度は Device 2-B においては $J = 85.9$ μ A/cm² なのに対し、Device 3-A においては $J = 3.6$ μ A/cm²、Device 3-B においては $J = 1.92$ μ A/cm² と二桁程度の違いがみられた。また、図①-(1B)-2-1-2.16 にここで用いた材料のエネルギーダイアグラムを示す。ITO、Ag の仕事関数はそれぞれ 5.1 eV⁸、4.8 eV⁸、MoO_x の伝導帯、価電子帯、および PTCDA、CuPc、PCBM、BCP の HOMO、LUMO のエネルギー準位はそれぞれ、2.3 eV、5.3 eV⁶、6.8 eV、4.8 eV⁹、5.2 eV、3.5 eV¹⁰、6.1 eV、3.7 eV⁶、7.0 eV、3.5 eV¹⁰ である。このように、MoO_x のバッファ層を用いてアクセプター層と陽極の接触を抑制することで、ビルトインポテンシャルが増加し、注入が起こりにくい構造になったために、 V_{OC} が向上したと考えられる。

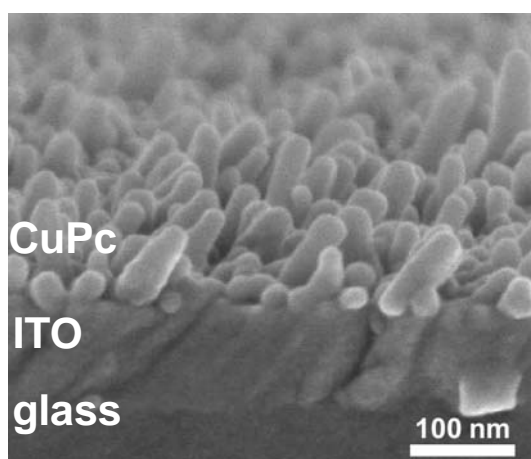


図①-(1B)-2-1-2.15 デバイス 3-A、3-B、2-B における暗電流の J - V 特性



図①-(1B)-2-1-2.16 本研究で用いた材料のエネルギーダイアグラム

次に、 J_{SC} と変換効率について議論する。ここで、得られた CuPc ピラー構造の断面 SEM 像を図①-(1B)-2-1-2.17 に示す。



図①-(1B)-2-1-2.17 CuPc ナノピラー構造の断面 SEM 像

このように、ピラー同士の間隔は狭いところで数 10 nm 程度、広いところでは 100 nm 以上であり、ピラーの長さも不均一である。CuPc の励起子拡散長が 10 nm 程度¹⁴⁾、PCBM も 10 nm 程度¹⁵⁾であることから、生成した励起子が D/A 界面までたどり着くことができないと考えられる。ピラー径が 30 nm 程度であることを考えると、界面までたどり着けない励起子の割合は PCBM 側で多いと考えられ、今後、更なるピラーの高密度化が必要であると考えられる。これにより励起子拡散効率も向上し、 J_{SC} の向上が期待される。以上より、変換効率の向上を目指すためには、ピラーの密度の向上(間隔 50 nm 以下)、そして長さの均一化が必要であると結論する。

(1B)-2-1-3 まとめ

本章では、PTCDA の配向制御層を用い、配向制御がなされた CuPc の結晶核を起点に気相成長法で結晶性ピラー構造を得た。PTCDA の有無での結晶の成長方向は XRD から違いが見られており、ピラー構造中では、CuPc の b 軸は基板に対し垂直方向を向いており、キャリア輸送に有利な構造を有していることが明らかになった。また、デバイス化を実現するために、低温度領域(~80 °C)で結晶成長を行った。これにより高密度かつ直径 30 nm 程度、100 nm 以下の長さのピラー構造の構築に成功した。これは、成長温度を下げることで、結晶核の凝集、および分子の拡散を抑制することができたためであると考えられる。また、この構造中においても、結晶中の分子の b 軸は基板に対し垂直方向を向いていることが確認できた。

次に、この構造を有機太陽電池へと応用した。PTCDA の配向制御層を用い、CuPc

のナノピラー構造とすることで、 $V_{oc} = 0.42 \text{ V}$ から $V_{oc} = 0.21 \text{ V}$ と V_{oc} の低下が見られた。これは、リーク電流の増加、陽極とアクセプター層が接触することでのビルトインポテンシャルの低下が原因であると考えられる。これらを抑制するために、 MoO_x のバッファ層を用いた。これにより、 $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ とピラー構造導入による起電力の低下を抑制することができた。これは、リーク電流が抑制できたとともに、陽極とアクセプター層の接触がなくなり注入されにくい構造を構成できたためであると考えられる。

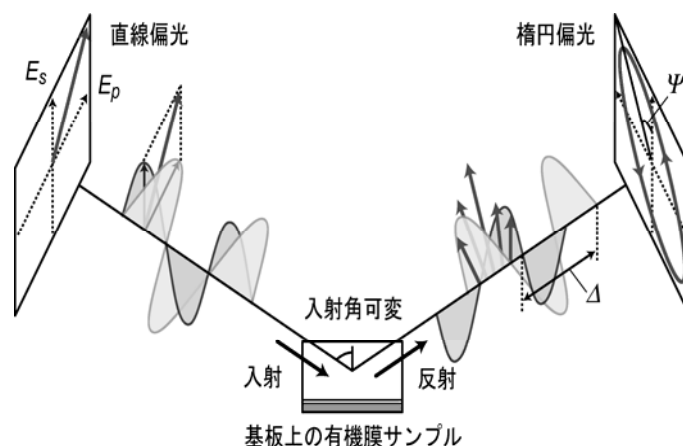
また、PTCDA の配向制御層の有無で比較を行ったが、ピラー構造を導入したにも関わらず、変換効率の向上は見られなかった。これは、断面の SEM 像からも明らかのように、ピラーが低密度であったり、長さが不均一であるために生成した励起子が、D/A 界面に到達する前に失活してしまい、キャリアとして外部電極に取り出せなかったためであると考えられる。今後、ピラーの密度の向上、長さの均一化が必要であると結論する。また、本プロセスにおいては大気曝露する必要があるために、その際に酸素や水分が吸着し、トラップとして働いたことも影響していると考えられる。今後、ピラーの密度の向上、長さの均一化、大気曝露を行わない新規プロセスの開発が必要であると結論する。

(1B)-3 基板表面のナノ構造・分子配向の高次構造制御と評価

(1B)-3-1 分子配向による高次構造制御

近年、有機アモルファス膜は、優れた平滑性により高いデバイス安定性を実現できるため、有機 EL 素子等のデバイスにおける発光層および電荷輸送層として中心的な役割を担っている。有機アモルファス膜は、(1) ナノメートルオーダーの極めて良好な表面平滑性を有すること、(2) 任意の厚みで成膜が可能であること、(3) 下層に依存せず積層構造を作製できること、(4) 真空蒸着により高い純度で容易に形成できるなどの利点から、有機 EL のみならず、汎用的な有機半導体デバイスにおいて、欠くことのできない薄膜形態である。

一方で、有機分子の持つポテンシャルを薄膜状態で最大限に活かすためには、分子の配向状態を制御する必要があるが、真空蒸着により形成した有機アモルファス膜は等方的であり、その膜中で分子は三次元的にランダムに配向しているものと考えられてきた。実際、本格的な有機 EL の研究開始以来、約 20 年が経過しているが、有機アモルファス膜中の分子配向に注目した研究例は極めて少ない。ほぼ唯一と言える例が台湾の C. C. Wu の研究グループによる報告であり、彼らはフルオレン系材料のアモルファス膜に注目し、その光学異方性を多入射角分光エリプソメトリー (variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(1B)-3-1.1) により検出している^{16), 17)}。彼らの報告はアモルファス膜中における分子配向を示す極めて重要な結果であるが、有機薄膜電子デバイス分野においてエリプソメトリーによる異方性分析の認知度は低く、また、特定の材料に限定した研究であるため、十分にその研究結果が評価されているとは言い難い状況である。

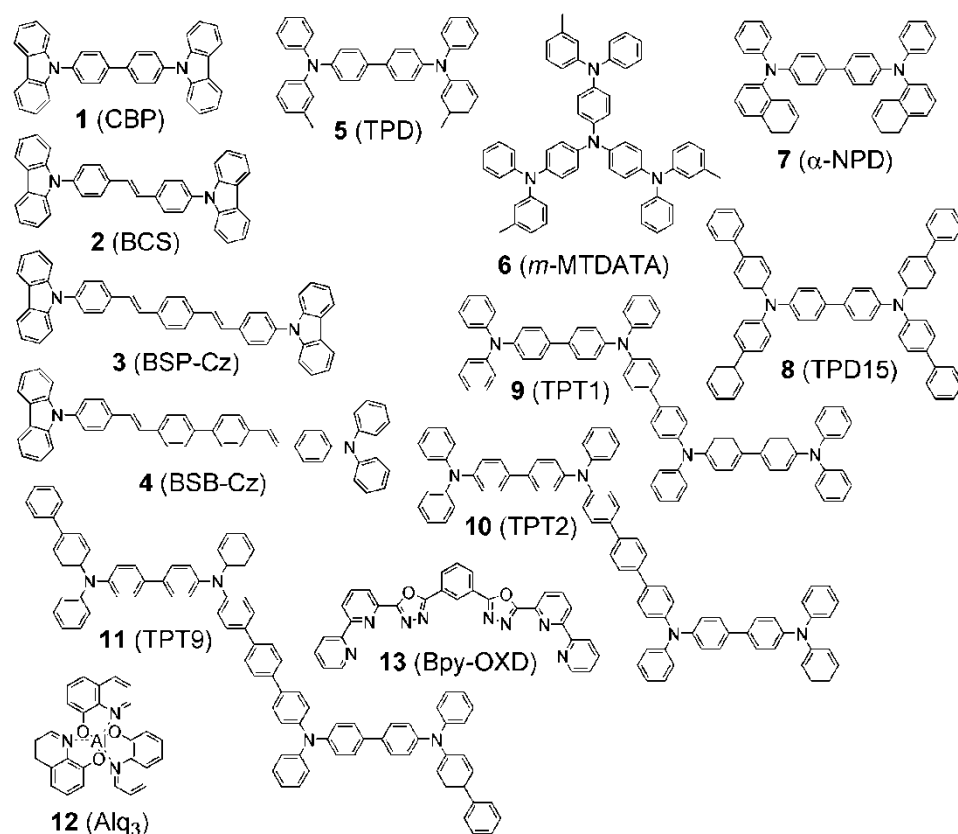


図①-(1B)-3-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図

本研究では、VASE を用いて蒸着薄膜の分子配向性について評価を行い、細長い分子骨格もしくは平面状の分子骨格を有する分子が、アモルファス膜中において基板に対し平行に配向することを明らかにした。さらに、端面カットオフ発光測定 (Cutoff emission measurement; CEM) の解析結果も VASE の評価結果と完全な一致を示し、有機アモルファス膜内における分子配向を明確化した。その結果、様々な下層の上で分子が配向する様子が見られ、等方的なホストマトリックス膜中にドーピングした分子も基板に対して平行配向することを見出した。分子の長さ・平面性等の分子骨格形状と分子の配向度間に大きな相関が見られ、電荷輸送特性への影響を示唆する結果も得られた。報告ではアモルファス膜内の分子配向について述べ、これらの分子配向はレーザーの閾値低下にも大きな影響があることを指摘する。

(1B)-3-2 分子配向と光学物性

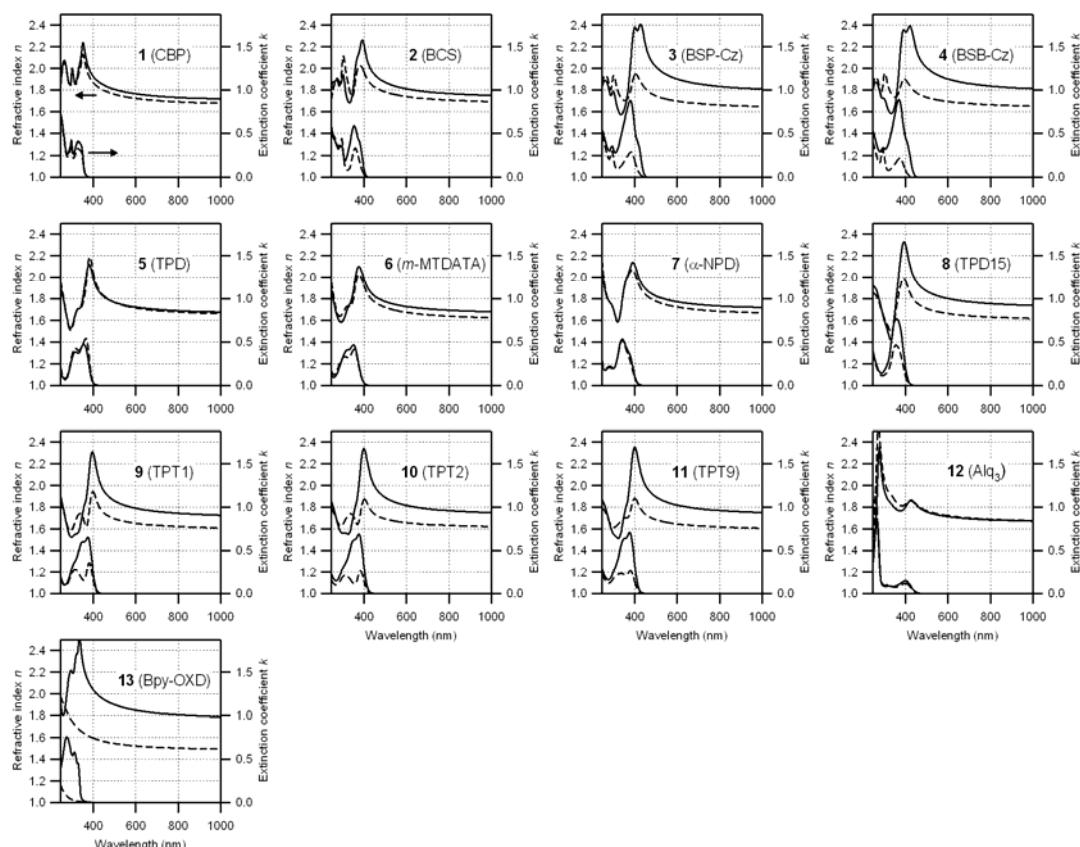
エリプソメトリー分析は、基板上の薄膜サンプルに直線偏光を照射し、反射した楕円偏光の特性から、薄膜の光学特性をモデル化し逆算する手法である²¹⁾。VASE は、多入射角・多波長による測定で多くの測定情報を取得し、それらの情報をまとめて同時に一括解析を行うことで、任意性の低い解析が可能である²²⁾。特に多入射角による測定は光学異方性に対して敏感であり、実際に高分子膜の異方性検出にもこれまで頻繁に用いられている²³⁾。異方性評価に用いた各種材料を (図①-(1B)-3-2.1) に示す。これらのうち、**4** はレーザ活性が著しく高いビススチリルベンゼン誘導体である²⁴⁾。また、**5-11** は正孔輸送材料²⁵⁾、**12** および **13** は電子輸送材料として用いられている²⁶⁾。解析方法の詳細については、文献 18), 19) を参照されたい。



図①-(1B)-3-2.1 評価対象とした発光材料・電荷輸送材料

VASE による解析結果から、多くの膜について等方的な光学モデルでは測定結果を再現することができず、異方性モデルを用いた場合に限り良好な再現を得ることができる。図①-(1B)-3-2.2 に、一軸異方性モデルを用いた解析により得られた各種アモルファス膜の屈折率・消衰係数を示す。特に長い骨格あるいは平面状の骨格を有する分子の膜の光学異方性が大きく、基板平行方向に大きな屈折率・吸収係数を有していることが見いだされた。大きな屈折率・消衰係数の異方性は、膜内における分子配向を反映している。例えば、BSB-Cz(4)の分子は細長い骨格を有しており分子軌道計算によりその遷移双極子モーメントは分子長軸に平行であることが分かっている。分子分極率も基板平行方向に大きい。したがって、この大きな複屈折(波長 550nm において $\Delta n=0.23$) は、BSB-Cz 分子が基板に対し横たわっていることを示している。また、サンプルを回転させても測定結果が変わらないことから、BSB-Cz 分子は、面内においてはランダムに配向していることを示している。原子間力顕微鏡で調べた BSB-Cz 膜の表面は極めて平滑であり (RMS 0.4 nm)、XRD 測定でも明確な回折ピークを示さなかったことから、アモルファス膜内において BSB-Cz 分子は基板に対して平行に緩やかに配向していると結論した。BSB-Cz に

については、Si 基板のみならず、ガラス基板上、蒸着成膜された Ag 層上・CBP(1)層上、スパッタ成膜された ITO 層上といった様々な下層の上に成膜し異方性評価を行ったが、定量的には異なるものの、いずれの下層の上においても大きな光学異方性が得られた。



図①-(1B)-3-2.2 多入射角分光エリプソメトリー測定と異方性解析により得られた各種発光材料・電荷輸送材料のアモルファス膜の屈折率と消衰係数 (実線：基板平行方向 n_0 および k_0 、点線：基板垂直方向 n_e および k_e)

両端にカルbazool基を有する **1-4** の結果から、分子が長いほど光学異方性が大きいことが分かる。さらに VASE による評価結果を分子配向の異方性と直接関連付けるため、下記式の配向パラメータ S ²⁹⁾を導入し評価を行った。

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 \right) = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o} \quad (①-22)$$

ここで<...>は平均値を意味し、 θ は分子軸と基板法線方向のなす角、 k_o および k_e はそれぞれピーク波長における基板平行方向および垂直方向の消衰係数を示している。分子が完全に平行配向している場合は $S = -0.5$ となる。2つ目の等号は、

分子の遷移双極子モーメントが分子軸に平行であるときに成り立つ。配向パラメータは **1-4** でそれぞれ、 -0.07 、 -0.17 、 -0.29 、 -0.33 と求まり、分子長と分子配向度との相関が明確に示された。

トリフェニルアミン系正孔輸送材料 **5-11** については、長い骨格(**9-11**)あるいは拮がった平面状骨格(**8**)を有する材料の膜に大きな異方性が見られた。算出された配向パラメータを(表①-(1B)-3-2.1)に示す。過去に、これら正孔輸送材料のガラス転移温度(T_g)と、正孔輸送層の厚膜化によるデバイスの駆動電圧変化(ΔV)との間に相関が見られるという報告をしてきたが²⁵⁾、これらと配向パラメータとの間にも相関が見られ、 T_g と ΔV の相関関係の間に分子配向が関わっている可能性が示唆される。

表①-(1B)-3-2.1 正孔輸送材料の配向パラメータと各種特性

	$T_g(^{\circ}\text{C})^{001}$	MW	S	$\Delta V(\text{V})^{001}$
5	58	517	0.02	2.01
6	75	789	-0.04	1.90
7	96	589	-0.01	1.60
8	132	793	-0.15	1.41
9	144	975	-0.20	0.96
10	150	1051	-0.28	0.60
11	155	1204	-0.27	0.37

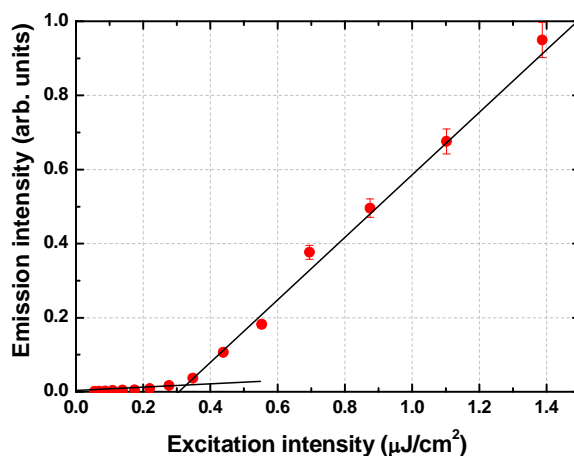
電子輸送材料 **12,13** についても特徴的な結果が得られた。優れた電子輸送特性を示す **13** の膜^{26),30)} に、極めて大きな光学異方性が見られた。平面性の高い安定配座構造³⁰⁾ が厚み方向にスタッキングすることで、大きな一軸異方性が生じているものと考えられ、 π 電子系の大きな重なりが優れた電気特性に寄与しているものと予想される。

以上に示したような分子の平行配向は、有機 EL 素子における効率的な光取り出し・電荷輸送にとって好ましい。Kim らは、ランダム配向および平行配向した発光分子を持つ高分子有機 EL 素子の光取り出し効率について見積りを行い、平行配向の方が 1.5 倍程度大きな値が得られると算出している³¹⁾。低分子を用いた素子においても、分子を平行に配向させることで光取り出し効率の向上が期待される。特に、低い屈折率を有するホスト膜中における発光分子の配向は、発光を効率的に外部に取り出すのに適している。また、電荷輸送材料の特性で見られたように、

分子の平行配向が優れた電気特性に寄与している可能性が高く、分子配向を利用した有機アモルファス膜のさらなる電荷輸送性向上が期待される。

(1B)-3-3 低閾値有機レーザー材料

有機分子の光学的性質は、PL 絶対量子効率(ϕ_f)、蛍光寿命(τ_f)、自然放射失活速度定数(k_r)、Triplet-Triplet 吸収、 $n-\pi^*$ 遷移の自己吸収などの諸光物性値から決定される。光増幅作用である amplified spontaneous emission (ASE)閾値(E_{th})と ϕ_f 、 τ_f の間には直接的な相関は見られないものの、 k_r とは大きな相関が見られる。特に、剛直で棒状の骨格を有する BSB-Cz は $k_r \sim 10^9$ に達する高い値を有し、極めて低閾値での ASE 特性 (発振波長(λ_{ASE})=461nm、 $E_{th} \sim 0.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を示す²⁴⁾ (図①-(1B)-3-3.1)。レーザー閾値の支配因子として、励起状態吸収による影響も明確であり、BSB-Cz においては、一重項励起状態吸収、三重項励起状態吸収が共に ASE 発振波長域には存在しない。一方、ヘテロ環を含有する化合物は高閾値を示し、これは $n-\pi^*$ 遷移による自己吸収が閾値上昇の原因であることが特定されている。そして、BSB-Cz は、X 線回折では完全なアモルファス凝集状態を示すが、VASE の測定から、BSB-Cz の遷移双極子モーメントは、ほぼ分子長軸に平行であり、波長 550 nm において $\Delta n=0.23$ の大きな複屈折は、BSB-Cz 分子が基板に対し平行配向していることを示している。このような薄膜中における分子配向は、光増幅過程に参与する遷移双極子モーメントが膜内で揃っていることを意味しており、単位長さあたりの光増幅率が飛躍的に向上する。そのために、レーザー発振閾値の著しい低下が生じると考えられる。



図①-(1B)-3-3.1 6wt%-BSB-Cz:CBP 薄膜の ASE 発振特性。 $E_{th}=0.32\text{mJ}/\text{cm}^2$ に閾値を示す。

固体薄膜中において、有機発光材料からの高い発光効率や低閾値レーザー発振を実現するためには、濃度消光を抑制する必要がある、一般には、レーザー色素をホストマトリックス中に分散する手法が採られる。これまでに、レーザー色素としては、スチリルアミン系、クマリン系、シアニン系材料など 2 万種類を超える様々な分子が合成されてきたが、固体分散膜中でも BSB-Cz は優れた性能を示す。これは固体分散膜中においても、分子が基板に対して平行配向するためである¹⁸⁾。ドーピング状態でもゲスト分子の分子配向が実現できることは非常に興味深い。

(1B)-3-4 まとめ

本研究により、一般に細長い骨格もしくは平面状の骨格を有する分子がアモルファス膜中において基板に対し平行に配向することが明らかとなった。様々な下層の上で配向が見られ、等方的な膜中にドーピングした場合も平行配向する。分子の長さ・平面性等の分子骨格形状と、分子の配向度に間に大きな相関が見られ、電荷輸送特性への影響を示唆する結果も得られた。このような分子の平行配向は、有機アモルファス膜の光・電気特性の基礎的理解のために極めて重要な概念であり、デバイス特性を向上させるためにも積極的に活用することが可能である。分子配向は低閾値レーザーにとっても重要な凝集状態制御であり、今後、分子形状と配向性の相関がより進展することを期待する。

(1B)-4 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査

有機材料融合プロセス技術において、有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向、及び有機高次構造形成プロセス技術の研究動向をあわせて、本年度は欧州の研究機関を訪問し研究動向調査を実施した。

【期間】

2009年6月8日（月）～12日（金）（出張期間：6/6～14）

【調査先】

6月8日（月） フィンランド国立研究所 VTT：フィンランド、オウル市

6月9日（火） フラウンホーファー研究所 ISC：ドイツ、Würzburg市

6月10日（水） IMEC：ベルギー、Leuven市

6月11日（木）～12日（金） Leti マイクロ・ナノ研究開発拠点 MINATECH 訪問：
フランス、グルノーブル市

【目的】

欧州を代表する研究機関を訪問し、各研究所における有機半導体デバイスを中心とした最新研究動向を調査し、有機材料融合プロセス研究調査を行う。

【結果】

◆フィンランド国立研究所 VTT 訪問

・面談者

Harri Kopola 教授、Markku Kansakoski 氏

・VTT はフィンランドの国立研究所

・3,000名が所属（人口が日本の1/20の国であることを考慮すると大規模といえる）

・最大の拠点はヘルシンキ郊外 Espoo：1,800名

・Oulu は2番目：400名

・MEMS、micro-nanoの研究の中心は Espoo の MicroNOVA（ヘルシンキ工科大との共同運営）

・Printed Intelligence（印刷技術によるデバイス作製プロセス）研究センター

・総勢100名（うち60名がOulu）

・所長：Harri Kopola 教授

・1990年代後半から地元の製紙工業界とタイアップし紙と印刷技術の新たな取り組みとして研究開始

・EUのFP6、FP7でもプロジェクト化し推進

・年間予算：約10Mユーロ（EU、フィンランド政府等の複数ファンドの合計）

- ・材料・プロセス・デバイスをカバーする **Interdisplenary** な人材を集結
- ・印刷プロセス開発に注力しながら、ディスプレイ、エネルギー、センサー、医療等幅広いアプリケーションを想定
- ・東大生研の年吉先生との **MEMS** ディスプレイの紹介あり
- ・長期の研究と短期のアウトプットのバランスをとりながらすすめている。
- ・FP7 では IMEC、Leti と連携し推進
- ・直近の重点課題は、医療の **Point of Care**（自宅での診断デバイス）用印刷タイプのバッテリー、太陽電池との組み合わせるエネルギーハーベスティング
- ・通信機能を有するデバイス（血糖センサのように見えた）
- ・RtoR の印刷装置現在は第3世代のパイロットプラントを開発
- ・その他にセラミックの積層である LTCC 技術も開発
- ・体内埋め込み型血糖センサの基板に応用
- ・埋め込みのための表面材料については課題があるとのこと
- ・印刷技術はインク状にした有機材料、無機ナノパーティクルを使うが、いずれも対酸素・水分耐性が課題
- ・最終的にはこれらの材料開発、またはバリア膜開発がキーとなる

◆フラウンホーファー研究所 ISC

【面談者】

Dr. Michael Popall (ISC のマイクロシステムユニットのリーダー)

Dr. Ruth Houbertz (Hybrid Materials for Microsystem & Micromedicine 研究グループリーダー)

Dr. Klaus Rose (Hybrid Polymer Coating Materials 研究リーダー)

Dr. Kai-C. Muller (Electrochemical Energy Storage and Conversion 研究リーダー)

Dr. Herbert Wolter (Hybrid Polymers for Microsystems)

- ・ISC は 58 ある Fraunhofer 研究所の一つ
- ・表面化学に強みを持つ
- ・290 名の研究者（180 名がパーマネント、パーマネントになるには 7 年間かかる）
- ・予算額：15.9M ユーロ
- ・10.4M ユーロ：企業、EU、国とのコントラクトリサーチ
- ・5.5M ユーロ：Fraunhofer の予算

- ・ 12 のコンピテンスチームを作り、複数のチームが協力して研究を推進
- ・ 有機無機ハイブリッドポリマー（ORMOCER）の開発とアプリケーション開発に注力

- ・ 基本的には Si を骨格に持つ無機材料とポリマーとのハイブリッド材料
- ・ 組み合わせを変化させることでコーティング、エネルギーハーベスティング、マイクロシステム、ライフサイエンス、バリア層、誘電体等に応用
- ・ Life BEANS 九州のテーマの中で試してみたい材料もあり、今後もコンタクトをとる

◆IMEC

- ・ 設立は 1984 年フランダース州のサポートにより地元の大学に共通な電子技術研究を推進する研究所として設立

- ・ 2008 年時点で 1650 名の研究者が 66 カ国から集まる
- ・ 3-10 年の R&D プロジェクトをターゲット
- ・ More Moore : CMOS の最新プロセスを企業とともに開発（Panasonic, Sumsong など

- ・ More than Moore : 異分野融合デバイス、有機デバイス（EU のプロジェクトや自身の資金を投入）

- ・ 異分野融合デバイス（Heterogeneous Integrated MST）
- ・ コンセプトは BEANS と非常に似ている
- ・ 身体にデバイスを密着させるために伸縮性の配線パターンを開発
- ・ 体内での移動に使えるアクチュエータの開発
- ・ Bio アプリ向けナノピラーアレイの開発
- ・ モスキートニードル
- ・ Body Area Wireless Network
- ・ 体内、体表面、衣服に装着したセンサをネットワーク
- ・ 複合センサ : 1 立方センチ、100 μ W（2008）2015 年には 10 μ W 以下を目指す
- ・ エネルギーハーベスティング

- ・ Organic Device
- ・ 研究者 : 25 名
- ・ フレキシブルサブストレートへの OPV の印刷に注力
- ・ プロセスを評価するために P3HT+PCBM を使用

- Organic VPD にも注力
- IMEC からの直接投資は急速に拡大：IMEC の注力領域であることを示す

◆Leti マイクロ・ナノ研究開発拠点 MINATECH

- 参加者 30 名

(日本：9名、フィンランド VTT：2名、ドイツ Fraunhofer：1名、イタリア ST マイクロ：2名、スイス：1名、残りは Leti)

- 日本からの参加者 (敬称略)

藤田博之 (東大生産技術研究所)

安達千波矢 (九大未来化学創造センター)

岡野克哉 (NEDO 技術開発機構)

浅野由香 (経済産業省)

八尋正幸 (九州先端科学技術研究所)

中田安一 (リンテック (株))

田中雅彦 (住友精密 (株)、STS (英国出向))

片白雅浩 ((財) マイクロマシンセンター)

安達淳治 (BEANS 研究所)

- プログラム

June 11, 2009

- Components / specific applications.

Philippe Robert : Overview of MEMS activities/products at Léti

中田安一: Micro-Nano Solutions at Lintec

片白雅浩: Optical Applications at OLYMPUS

- Integration, Packaging & Reliability.

Gilles Poupon : The strategy of MEMS packaging and 3D integration at Léti

Didier Bloch: MEMS Reliability studies

安達淳治: Unique Packaging Solutions at Panasonic

田中雅彦: Development Activities for MEMS & IC Packaging SPP and STS

- Standardization in the MEMS processes.

François Perruchot : Towards generic process flows for MEMS

安達淳治: Current Status and Strategy of Standardization in MEMS

- Advanced components and NEMS.

Philippe Andreucci : Development of NEMS and the nanoVLSI Alliance

安達淳治: Novel Fabrication Technology for 3D Nano-structures

安達千波矢: Advancement in OLED application: Display and Lighting

八尋正幸: Nanostructured Organic Semiconductors

June, 12, 2009

- Federating projects / collaborations.

Leti CEO : Outlines of Leti in MicroNano Technology

浅野由香: METI's INNOVATION POLICY

藤田博之: BEANS Project: Hetero-functional Integrated Device Technologies

André Rouzaud: Projects of More than Moore Devices in FP7

- Discussion Roundtable
- ST Microelectronics Crolles の CMOS ライン見学
- Leti の 200mmMEMS ラインの見学 (4,000m²)

• 日本からは企業の技術とアプリケーション紹介、標準化への取り組み、BEANS プロジェクトの紹介と研究内容について 10 のプレゼンテーションを行った。

• Leti は高い Si プロセス技術を有しており、その強みを生かし、More Moore を推進するとともに、More than Moore では、他の研究機関とアライアンスを組み進めている。

- Heterogeneous Technology Alliance

Leti、Fraunhofer 研究所、VTT、CSEM による異分野融合技術開発

- NanoVLSI Alliance

Leti、Caltech

バイオ、センシング分野の NEMS 開発

• この活動の中で、日本とのアライアンス構築を標榜しており、その対象が MMC、BEANS 研究所。

今回は最後のディスカッションの結果、以下の 3 項目について協力関係を構築するための活動を開始することになった。

1. Surface Functionalization

(Bio, Chemical Sensing に向けた表面改質、修飾)

2. 有機デバイス用バリア層、封止技術

(水分、酸素のバリアー技術とその性能評価)

3. MEMS 分野の国際標準化

(材料評価、デバイス、プロセスの標準化)



写真 : LETI/MINATEC 前で日本側参加者全員

参考文献

- 1) H. Masuda and K. Fukuda: *Science*, **268** (1995) 1466.
- 2) H. Masuda and M. Satoh: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L129.
- 3) H. Masuda, M. Nagai, T. Morikawa and K. Nishio: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L406.
- 4) J. S. Kim, Y. Park, D. Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim and K. Cho: *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 1.
- 5) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, 1 (2010).
- 6) M. Aryal, F. Buyukserin, K. Mielczarec, X. M. Zhao, J. Gao, A. Zakhidov, and W. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 2562 (2008).
- 7) N. Li and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123309 (2009).
- 8) S. R. Forrest, *Chem. Rev.*, **97**, 1793 (1997).
- 9) M. K. Debe and K. K. Kan, *Thin Solid Films*, **186**, 289 (1990).
- 10) V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073508 (2006).
- 11) N. Li, B. E. Lassiter, R. R. Lunt, G. Wei, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 023307 (2009).
- 12) 小山田崇人、中島嘉之、安達千波矢、AC-1による有機薄膜の仕事関数の測定
- 13) T. Maruyama, A. Hirasawa, T. Shindow, K. Akimoto, H. Kato, and A. Kakizaki, *J. Luminescence*, **87**, 782 (2000).
- 14) P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126 (2001).
- 15) S. Cook, A. Furube, and L. Han, *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 33 (2009).
- 16) H.-W. Lin, C.-L. Lin, H.-H. Chang, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, Y.-M. Chen, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, and K.-T. Wong, *J. Appl. Phys.* **95**, 881 (2004).
- 17) H.-W. Lin, C.-L. Lin, C.-C. Wu, T.-C. Chao, and K.-T. Wong, *Org. Electron.* **8**, 189 (2007).
- 18) D. Yokoyama, M. Moriwake, and C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **103**, 123104 (2008).
- 19) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, *Org. Electron.* **10**, 127 (2009).
- 20) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173302 (2008).
- 21) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley,

New York (2007).

- 22) J. A. Woollam B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay, Proc. SPIE CR72, 3 (1999).
- 23) M. Tammer and A. P. Monkman, Adv. Mater. 14, 210 (2002).
- 24) T. Aimonio, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 86, 071110 (2005).
- 25) M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe, T. Miki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007).
- 26) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, J. Mater. Chem. 16, 221 (2006).
- 27) Marcuse, D. Theory of Dielectric Optical Waveguides, 2nd revised ed., Academic Press, San Diego (1991).
- 28) B. E. A. Saleh and M. C. Teich, Fundamentals of Photonics, Wiley, New York (1991). I. M. Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Applied Science Publishers, London (1975).
- 29) M. Ichikawa, N. Hiramatsu, N. Yokoyama, T. Miki, S. Narita, T. Koyama, and Y. Taniguchi, phys. stat. sol. (RRL) 1, R37 (2007).
- 30) I.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, J. Appl. Phys. 88, 1073 (2000).

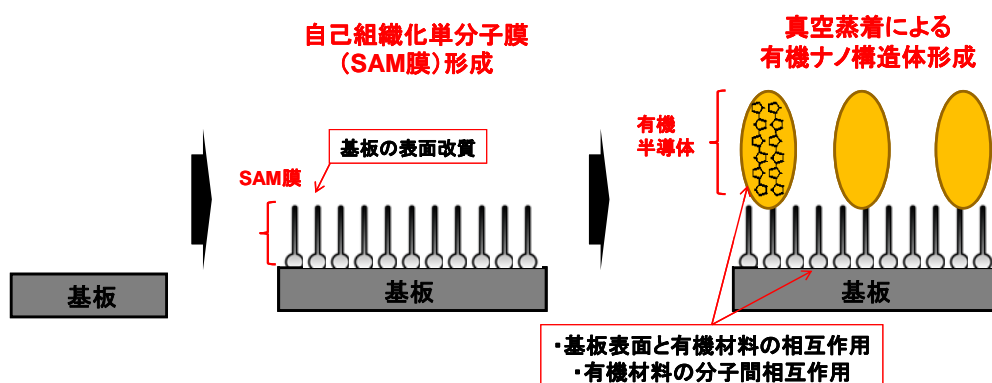
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 真空蒸着によるナノ構造形成

これまで本プロジェクトの検討結果として、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM) により表面を修飾した基板上に低分子有機半導体材料を真空蒸着する簡便な手法を用いて、自己組織的にナノ構造体が構築することを見出し、径約 150 nm の TPD ナノドットを実現した。本項では、ドットサイズ制御因子の抽出とドット径 100 nm 以下のナノ構造体形成、また有機ナノ構造体を導入した有機薄膜太陽電池に関する検討を行ったので報告する。

(2B)-1-1 ナノ構造体サイズ制御因子検討と素子作製条件

図①-(2B)-1-1.1 に真空蒸着を用いたナノ構造体の形成手法を示す。基板と成膜する有機材料との間の相互作用を SAM 処理で制御できることを利用し、簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法により、有機ナノ構造体を自己組織的に形成する手法である。ナノ構造体形成基板としては、所定のサイズに切りだしたシリコン基板または ITO 基板を用いた。シリコン基板は 98% の硫酸と 30% の過酸化水素水を体積比 4 : 1 で混合し、70°C に加温した硫酸過水に 10 分間漬け込み、基板表面に付着した有機物の除去を行い、基板表面を親水化した。純水で十分に硫酸を洗い流したあと、純水、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、10 分間の UV オゾン処理を行った。ITO 基板についても、中性洗剤、純水、アセトン、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、10 分間の UV オゾン処理を行った。SAM の成膜には、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用い、HMDS 溶液を 70°C で加熱した飽和雰囲気中に、基板を 30 分間曝露することにより SAM を作製した。真空蒸着条件としては、 4.0×10^{-4} Pa の真空度のもと、水晶振動子により膜厚、蒸着速度を測定して成膜した。

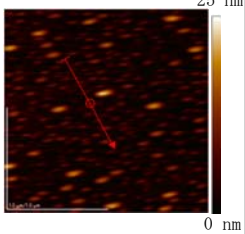
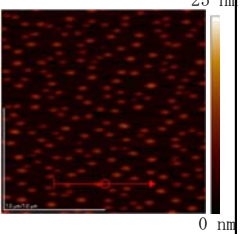
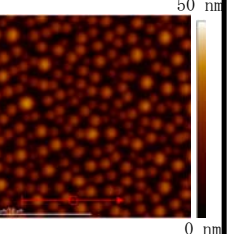


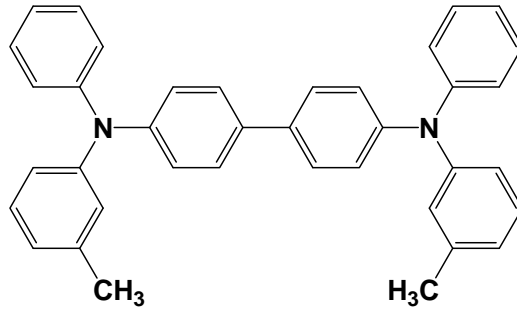
図②-(2B)-1-1.1 ナノ構造体作製方法

(2B)-1-2 平均膜厚がナノドットサイズに与える影響

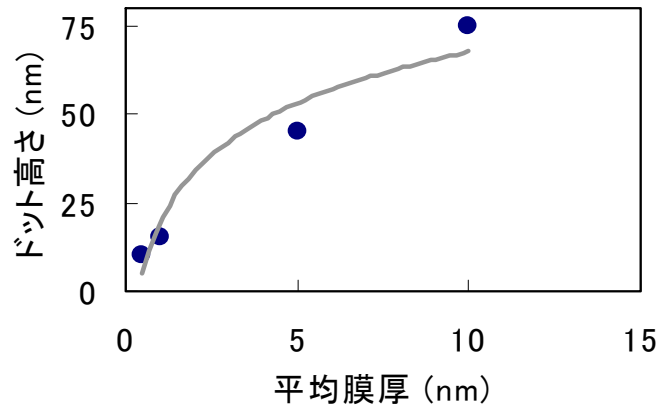
サイズ制御因子検討に関する有機半導体材料としては、N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) を用いた。図①-(2B)-1-2.1 に TPD 分子構造を、表①-(2B)-1-2.1 に基板温度が常温 (Room Temperature : RT)、蒸着速度が 0.01 nm/s において膜厚を 0.5 nm、1.0 nm、5.0 nm と変化させたときの TPD ナノドットの原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (スケール: $2 \times 2 \mu\text{m}$) を示す。表①-(2B)-1-2.1 より、膜厚を薄くすることによりドット径が小さくできることが確認できる。膜厚 0.5 nm において、ドット径約 75 nm、ドット高さ約 10 nm、アスペクト比 (ドット高さ/ドット径) 約 0.13 のナノ構造体が形成でき、平均膜厚の制御により 100 nm 以下のナノ構造体作製が実現できることが示された。また、平均膜厚とナノドット高さの関係を図①-(2B)-1-2.2 に、平均膜厚とドット径の関係を図①-(2B)-1-2.3 に、平均膜厚によるドットサイズ分布を図①-(2B)-1-2.4 に示す。これらの結果より、膜厚を小さくすると、ドット高さ、ドット径ともに減少することが分かった。これら平均膜厚による表面形状の変化は Gibbs-Thomson 効果と考えられる。ナノドットが形成されて凸になった部分に、分子がさらに吸着すると表面積が増加するので、表面エネルギーという点において不利である。一方、凹んだ部分に分子が吸着すると表面積が減少するのでエネルギー的に有利となり、凸部にはさらに分子が吸着して大きな凸部を形成しにくくなり、凹部に分子が吸着しやすくなり平坦化される。つまり、基板-分子間及び分子-分子間のエネルギー差 (ぬれ性) の制御だけではなく、ナノドット形状のエネルギー的な安定性も強く関与するため、平均膜厚もナノ構造体形成において重要な制御ファクターとなる。

表①-(2B)-1-2.1 平均膜厚がナノドットサイズに与える影響

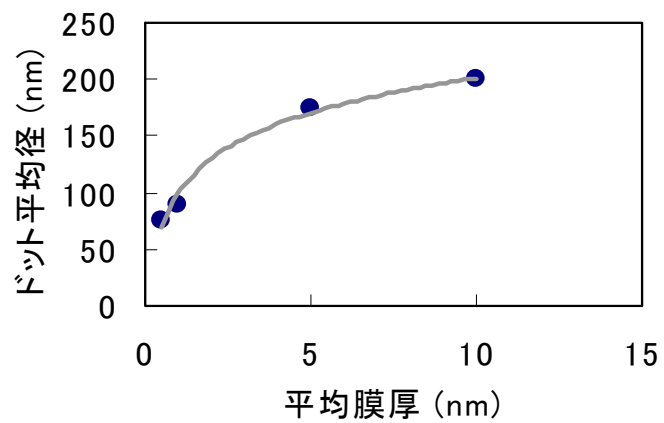
平均膜厚	0.5 nm	1.0 nm	5.0 nm
AFM像			
平均径	75 nm	90 nm	175 nm
平均高	10 nm	15 nm	30 nm
アスペクト比	~0.13	~0.17	~0.17



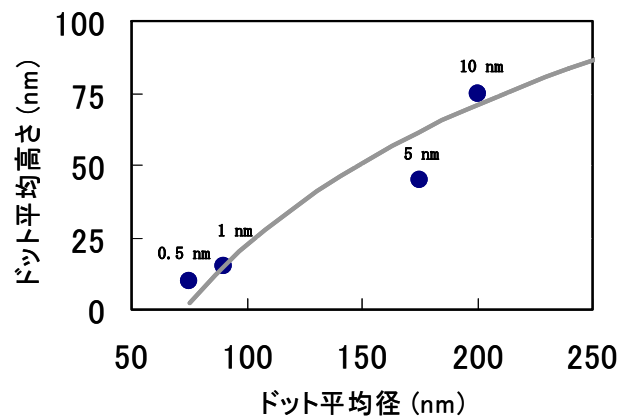
図①-(2B)-1-2.1 TPD 分子構造



図①-(2B)-1-2.2 平均膜厚とドット高さの関係



図①-(2B)-1-2.3 平均膜厚とドット平均径の関係



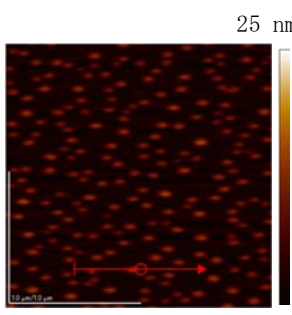
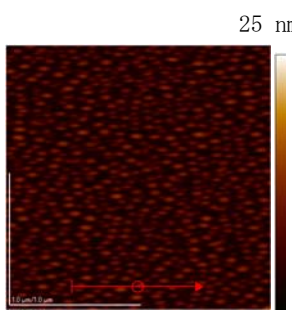
図①-(2B)-1-2.4 平均膜厚とドットサイズの関係

(2B)-1-3 蒸着速度、基板温度がナノドットサイズに与える影響

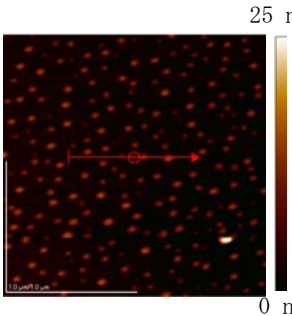
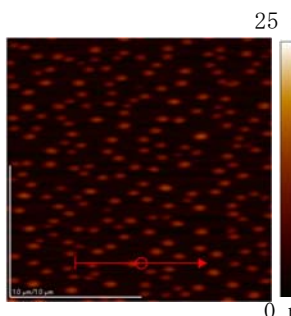
次に蒸着速度、基板温度がナノドットサイズに与える影響について検討を行った。基板温度が常温 (Room Temperature : RT)、平均膜厚 1.0 nm の条件において、蒸着速度を 0.01 nm/s、0.1 nm/s と変化させたときの TPD ナノドットの AFM 像 (スケール : $2 \times 2 \mu\text{m}$) を表①-(2B)-1-3.1 に示す。表①-(2B)-1-3.1 より、蒸着速度を遅くすることによりドット径が小さくできることが確認できる。蒸着速度 0.01 nm/s において、ドット径約 90 nm、ドット高さ約 15 nm、アスペクト比 (ドット高さ / ドット径) 約 0.17 のナノ構造体が形成できた。蒸着速度を遅くすると分子のマイグレーションが小さくなり、ドットの凝集が抑制されたと考えられる。

次に基板温度がナノドットサイズに与える影響について検討を行う。平均膜厚が 1.0 nm、蒸着速度が 0.01 nm/s、基板温度を -20°C 、RT と変化させたときの TPD ナノドットの AFM 像 (スケール : $2 \times 2 \mu\text{m}$) を表①-(2B)-1-3.2 に示す。表①-(2B)-1-3.2 より、基板温度を低下させることによりドット径を小さくできる傾向があることが分かった。基板温度 -20°C において、ドット径約 70 nm、ドット高さ約 10 nm、アスペクト比約 0.14 のナノ構造体が形成できた。蒸着時の基板温度を低くすると、蒸着速度を遅くすることと同様に分子のマイグレーションが小さくなり、ドットの凝集が抑制されることが確認できた。

表①-(2B)-1-3.1 蒸着速度がナノドットサイズに与える影響

蒸着速度	0.01 nm/s	0.1 nm/s
AFM像		
平均径	90 nm	100 nm
平均高	15 nm	17 nm
アスペクト比	~0.17	~0.17

表①-(2B)-1-3.2 基板温度がナノドットサイズに与える影響

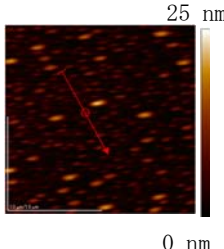
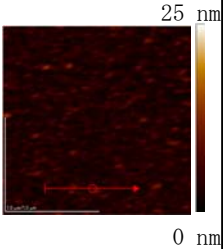
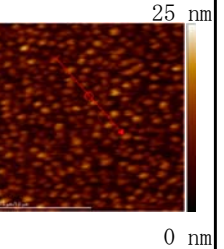
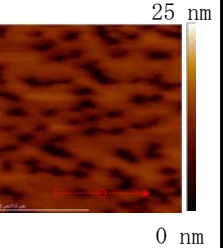
基板温度	-20°C	RT
AFM像		
平均径	70 nm	90 nm
平均高	10 nm	15 nm
アスペクト比	~0.14	~0.17

(2B)-1-4 条件の複合化がドットサイズに与える影響

次にナノドット作製条件の複合化がナノドットサイズに与える影響について検討を行った。前項までの検討により、基板温度、平均膜厚、蒸着速度がドットサイズ制御因子であることを見出した。これまでは、基板温度 RT、平均膜厚 1 nm、

蒸着速度 0.01 nm/s を基準とし、それぞれの因子のみを変更して比較していた。本項では、それぞれの因子を複合させたときの影響について示す。複合条件がドットサイズに与える影響を AFM 像（スケール：2×2μm）にて表①-(2B)-1-4.1 に示す。表①-(2B)-1-4.1 より、前項までの検討結果と同様に基板温度小、平均膜厚小、蒸着速度小のとき平均径、平均高さともに小さくなることが確認できた。しかし、条件の複合化がアスペクト比に与える影響は小さく、複合化特有の効果を確認することは出来なかった。これまでの検討結果より、ドットサイズ制御因子を抽出でき、素子作製条件が、基板温度-20℃、平均膜厚 1.0 nm、蒸着速度 0.01 nm/s のとき、最小径約 40 nm のナノ構造体が形成されるなど、ドットサイズ低減が実現できた。

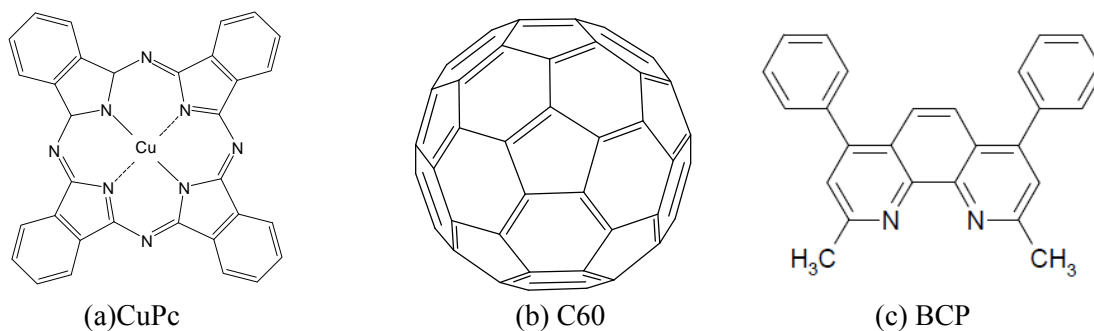
表①-(2B)-1-4.1 条件複合化がナノドットサイズに与える影響

基板温度	-20℃	-20℃	-20℃	-20℃
平均膜厚	0.5 nm	0.5 nm	1.0 nm	5.0 nm
蒸着速度	0.01 nm/s	0.1 nm/s	0.1 nm/s	0.1 nm/s
AFM像				
平均径	75 nm	100 nm	100 nm	ポア径：10 nm
平均高	15 nm	15 nm	15 nm	ポア深さ：8 nm
アスペクト比	～0.20	～0.15	～0.15	—

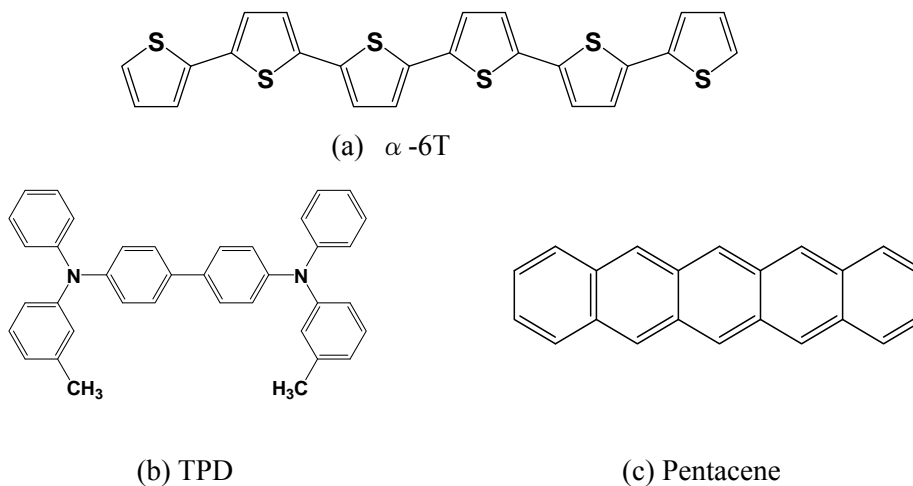
(2B)-1-5 ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池と素子構成

ナノ構造体の有機デバイス応用について検討を行うため、ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池の作製評価を行った。図①-(2B)-1-5.1 に太陽電池構成に用いた有機材料の分子構造を示し、図①-(2B)-1-5.2 にナノ構造体下地層として用いた有機材料の

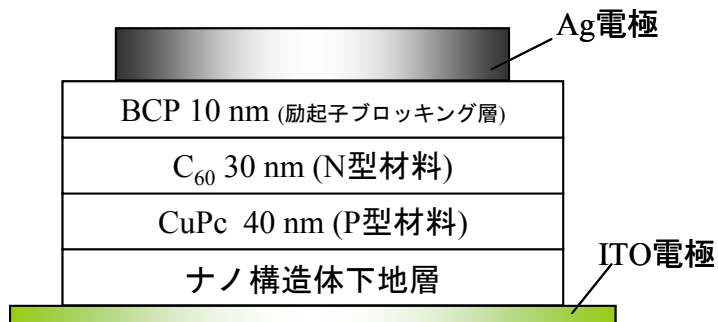
分子構造を示す。また、図①-(2B)-1-5.3 に検討する有機太陽電池構成を示す。本検討では、P 型半導体材料として CuPc を使い、N 型半導体材料として C₆₀ を用いたヘテロ型太陽電池にナノ構造体下地層膜厚 3 nm を導入し、太陽電池特性に与える影響を調べた。



図①-(2B)-1-5.1 低分子型有機太陽電池構成有機材料



図①-(2B)-1-5.2 ナノ構造体下地層材料



図①-(2B)-1-5.3 有機薄膜太陽電池デバイス構成

(2B)-1-6 ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響

ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響を表①-(2B)-1-6.1 に示す。下地層なしにおいては変換効率が 0.81 %であるのに対し、 α -6T、ペンタセンを挿入した場合は効率が向上し、一方、TPD は効率が低下していることが確認できる。TPD は α -6T やペンタセンと比べ移動度が低いこと、さらにエネルギー準位で比較すると、ITO の仕事関数 5.0 eV に対して Pentacene の HOMO 5.1 eV、 α -6T の HOMO が 5.3 eV、TPD の HOMO が 5.5 eV と TPD が最もキャリア取り出しの障壁が大きいことから、ペンタセン導入素子において効率は 1.04 % と最大になったと考えられる。次項より、ペンタセン導入による効率向上要因について検討を行う。

表①-(2B)-1-6.1 ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響

下地層なし	α -6T	TPD	Pentacene
η : 0.81 %	η : 0.85 % ↑	η : 0.79 % ↓	η : 1.04 % ↑ (20%UP)
J_{sc} : 3.3 mA/cm ² V_{oc} : 0.43 V FF: 0.57	J_{sc} : 3.5 mA/cm ² V_{oc} : 0.47 V FF: 0.52	J_{sc} : 3.5 mA/cm ² V_{oc} : 0.43 V FF: 0.53	J_{sc} : 4.0 mA/cm ² V_{oc} : 0.45 V FF: 0.58

(2B)-1-7 ペンタセン下地層導入による効率向上要因の解明

ペンタセン導入が表面形状に与える影響を調べるため、太陽電池構成の各層における AFM 像の観察を行った。ITO/ペンタセン(0 nm, 1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm)における AFM 像を表①-(2B)-1-7.1 に示す。表①-(2B)-1-7.1 より、ペンタセン未蒸着の ITO 表面平均粗さが $R_a=1.98$ nm であるのに比べ、ペンタセンを 5 nm 以上蒸着することにより表面粗さが増加することが確認できた。次に ITO/ペンタセン(3 nm)/CuPc(40 nm)/C₆₀(30 nm)/BCP(10 nm)/Ag(80 nm)素子の各層界面における表面形状像を表①-(2B)-1-7.2 に示す。ペンタセン導入により、CuPc/C₆₀ 界面、C₆₀/BCP 界面においては表面粗さが大きく増加すること、BCP/Ag 界面、Ag 表面においては、CuPc/C₆₀ 界面や C₆₀/BCP 界面と比べ、表面粗さの増加が小さいことが確認できた。このため、ペンタセン導入による太陽電池特性向上の要因として、ペンタセン導入による CuPc/C₆₀ 界面の増加と励起子拡散効率の向上であると示唆される一方、BCP/Ag 界面の表面粗さは小さいことより、光閉じ込め効果の影響は小さいと考えられる。

表①-(2B)-1-7.1 ナノ構造体導入が表面形状像に与える影響 (ITO/Pentacene)

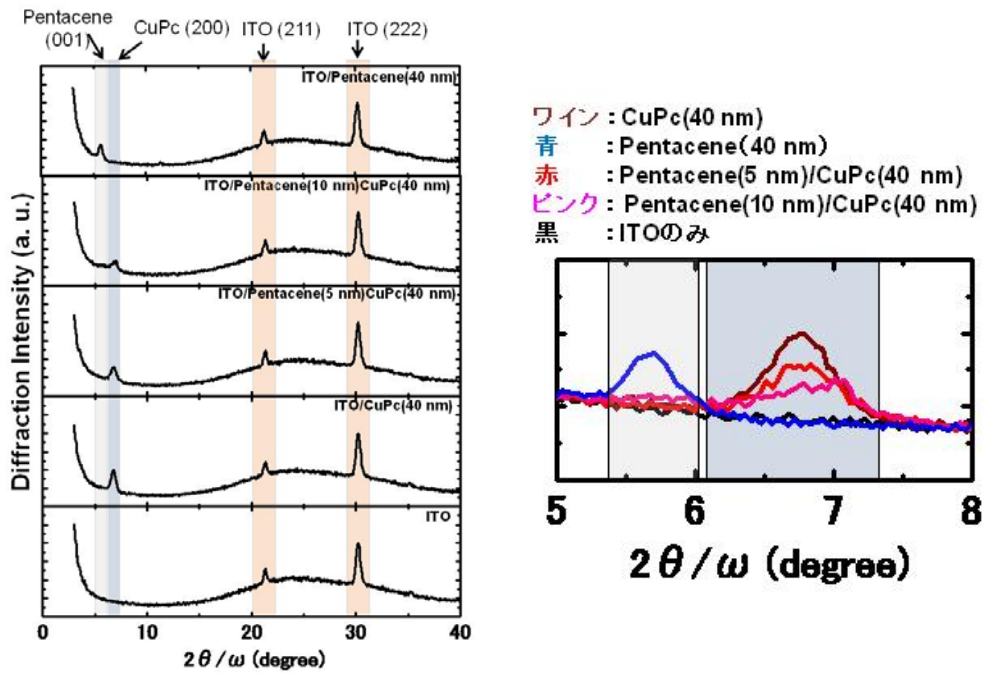
ITOのみ	1 nm	3 nm	5 nm	10 nm
Ra (平均粗さ)=1.98 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 1.80 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 1.90 nm 高低差: 5 nm ~ 15 nm	Ra = 2.52 nm 高低差: 10 nm ~ 15 nm	Ra = 2.23 nm 高低差: 10 nm ~ 15 nm

表①-(2B)-1-7.2 ナノ構造体導入が各層界面に与える影響

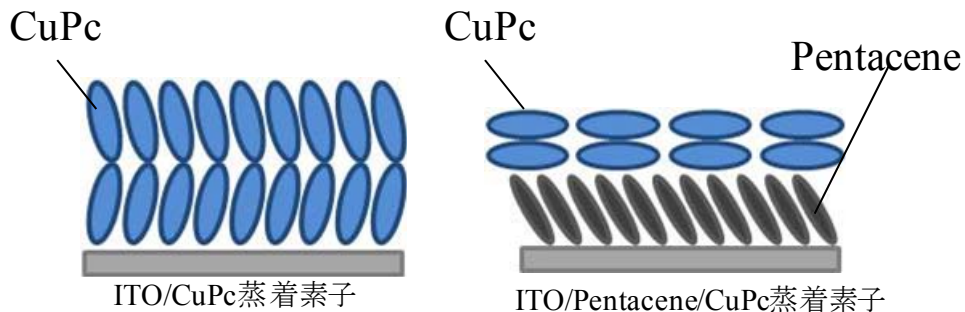
	ITO基板	CuPc (40 nm)	C ₆₀ (30 nm)	BCP (10 nm)	Ag (80 nm)
下地なし	 Ra = 2.0 nm	 Ra = 1.0 nm	 Ra = 1.2 nm	 Ra = 1.0 nm	 Ra = 2.1 nm
Pentacene 3 nm	 Ra = 1.9 nm	 Ra = 3.8 nm	 Ra = 3.2 nm	 Ra = 1.6 nm	 Ra = 2.2 nm

次に、ペンタセン導入が CuPc の配向に与える影響を検討するため、ITO/Pentacene(0 nm, 5 nm, 10 nm)/CuPc(40 nm)素子を XRD にて測定した。図①-(2B)-1-7.1 に XRD 測定結果を示す。図①-(2B)-1-7.1 より、ペンタセン膜厚を増加させると、CuPc(200)が有する 6.7 度付近ピークの減少がみられ、ペンタセン導入が CuPc 材料の配向に影響を与えることが分かった。図①-(2B)-1-7.2 に、CuPc 配向に与える影響の概念図を示す。CuPc は基板に対し垂直な構造をとることが知られているが、ペンタセン導入により、配向がランダム化すると考えられる。ナノドットを導入することで材料の配向変化を実現できることが分かり、配向のランダム化はナノ

ドット導入による効率向上の要因であると考えられる。



図①-(2B)-1-7.1 XRD 測定結果



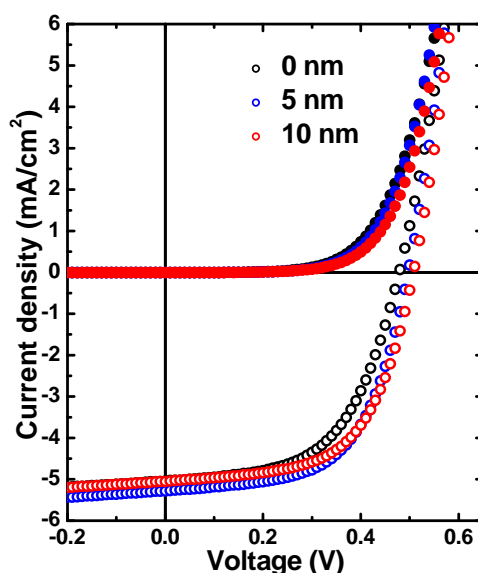
図①-(2B)-1-7.2 配向変化の概念図

(2B)-1-8 下地層膜厚による太陽電池特性の最適化

Pentacene 下地層の膜厚について 0 nm から 60 nm まで変化させたときの影響を表 ①-(2B)-1-8.1 に、J-V 特性を図①-(2B)-1-8.1 に示す。Pentacene 膜厚 5 nm にて効率が最大となり、Pentacene を導入していない素子を参照素子として用いると変換効率約 20%増加を実現した。

表①-(2B)-1-8.1 下地層膜厚が太陽電池諸特性に与える影響

thickness	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	F.F.	η (%)
0 nm	4.78	0.48	0.57	1.31
3 nm	5.12	0.49	0.60	1.49
5 nm	5.20	0.50	0.60	1.56
10 nm	5.05	0.50	0.60	1.51
20 nm	4.92	0.51	0.59	1.47
40 nm	4.57	0.52	0.60	1.42
60 nm	4.33	0.52	0.59	1.34



図①-(2B)-1-8.1 下地層膜厚が J-V 特性に与える影響

(2B)-1-9 検討結果まとめと今後の課題

ドットサイズ制御因子の検討により、蒸着膜厚、蒸着速度、基板温度が影響要因であることを明らかとし、構造体作製要因の最適化により、最小径 40 nm のナノ構造体形成を実現した。また、ナノ構造体導入有機薄膜太陽電池を作製し、pn 界面積と p 型材料配向の向上を確認した。ナノ構造体導入デバイスは、未導入素子と比較して太陽電池変換効率の 20%向上を実現した。今後は、凹凸基板へのナ

ノ構造体形成検討や、ナノ構造体導入太陽電池の更なる特性向上、さらに有機 LED など他の有機デバイスにおけるナノ構造体導入検討を行う予定である。

(2B)-2 超低損傷エッチングによる有機ナノ構造形成とダメージ評価

(2B)-2-1 中性粒子ビームエッチング

(2B)-2-1-1 はじめに

a. 背景

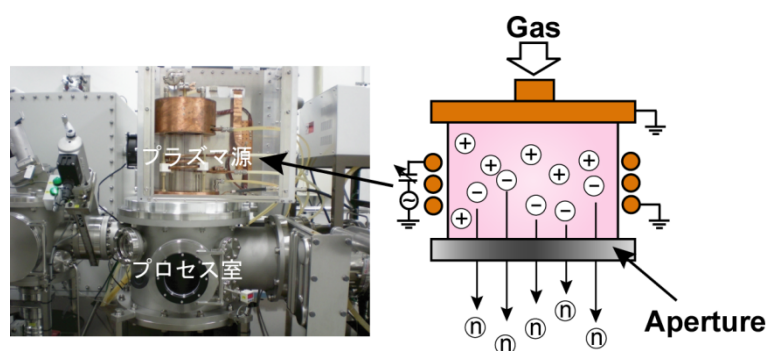
現在、有機物を対象としたナノ構造形成手法としては、自己組織化などによるボトムアッププロセスが主に用いられている。例えば、ブロックコポリマーの相分離を用いることで、ラメラ構造やシリンダ構造などナノ構造の制御が可能となることから、これらの手法を有機太陽電池に対し、応用した例が報告されている。しかしながら、この手法の場合、有機材料や基板材料など多くの制限があり、大面積かつ均一な構造の形成は困難である。一方で、無機半導体の分野では、フォトリソグラフィ、プラズマエッチング等、トップダウンでの加工が主に用いられており、簡便かつ大面積を任意の形に加工することが可能である。しかしながら、これらトップダウンプロセスは有機物には適さないと考えられる。これはプロセス中に、プラズマ中に存在する多くの荷電粒子や紫外線などの高エネルギー粒子に有機材料が曝露されるため、プラズマを有機物に照射した際、膜の破壊が生じてしまうからである。そのため、トップダウンプロセスを用いた有機材料に対するナノ構造体形成、そして、デバイスへの応用は非常に困難であると考えられる。

そこで、本研究では有機ナノ構造体を構築する新しいプロセスとして中性粒子ビームを用いたトップダウンプロセスでの有機薄膜の加工に注目した。本章では、中性粒子ビームによるエッチング技術を用いたナノ構造体形成、デバイス応用を目指し、ビーム照射による有機薄膜表面の構造、配向性、結合状態の変化の評価・追跡を行った。

b. 中性粒子ビーム

近年、LSI (Large Scale Integration)などの集積回路の微細化が進んできており、それに伴い、より微細な構造体を形成する必要性が高まっている。従来のトップダウンプロセスでは、誘導結合プラズマ(Inductive Coupled Plasma : ICP)などの高密度プラズマがプロセス粒子として用いられてきているが、これらの手法の短所はエッチングの際、被照射物にイオンや電子、紫外線などが照射されるという点である。これにより、被照射物のチャージアップによるパターンの変形や、被照射物に欠陥が生じる。そのため、10 nm 程度のスケールの構造をトップダウンプロセスで作製するには、パターンの変形や欠陥の生成を抑制する必要がある。そこで考

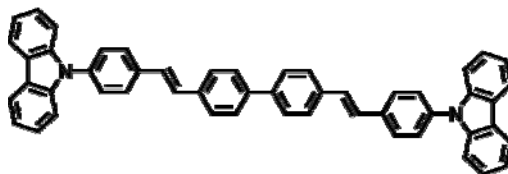
案されたのが中性粒子ビームという手法である。中性粒子ビーム照射装置、および装置概略を図①-(2B)-2-1-1.1 に示す。中性粒子は ICP 中で発生したイオンを、多数のアパーチャーを有するカーボン電極に通すことで電荷のやり取りが行われ、カーボン電極によってプラズマ中に存在する紫外線、イオン、電子などの影響を抑制することができる。また、アパーチャーを通すことで、中性粒子に直進性を持たせることができ、パターンの変形も抑制可能である。この手法を用いることで、無機半導体材料への様々な微細な構造体の作製に成功している²⁾。本研究では、この手法を有機半導体材料に適用し、ナノスケールの構造体を低損傷で構築し、デバイスへ応用することを最終的な目的とした。



図①-(2B)-2-1-1.1 中性粒子ビーム照射装置(左)およびプロセス室の概略図(右)

(2B)-2-1-2 前年度の結果

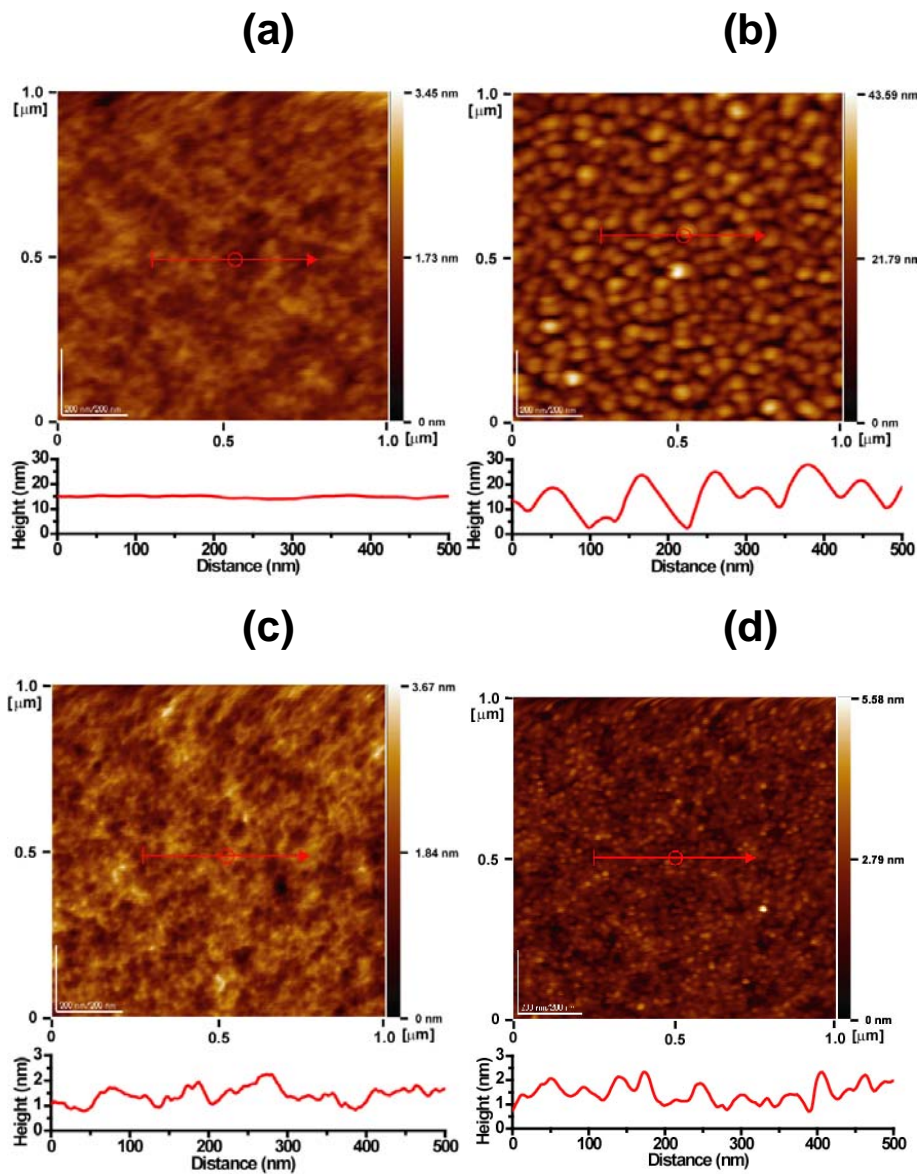
前年度は、様々な有機半導体薄膜に中性粒子ビームの照射を行い、膜表面の形状変化、配向の変化について評価を行ってきた。その中で、アモルファス性有機半導体材料である 4,4'-bis[(N-calbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz、図①-(2B)-2-1-2.1) に表①-(2B)-2-1-2.1 の条件でビーム、およびプラズマを照射することで図①-(2B)-2-1-2.2 に示すように BSB-Cz 薄膜の表面構造の変化が見られた。



図①(2B)-2-1-2.1 BSB-Cz の構造式

表①-(2B)-2-1-2.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビームおよびプラズマ照射条件

No.	Gas		Pressure	Power	Time	Temp.
1	O ₂	Beam	0.75 mTorr	1 kW	10 min	22 °C
2	O ₂	Plasma	23 mTorr	1 kW	0.5 min.	-20 °C
3	Ar	Beam	0.75 mTorr	1 kW	3 min.	22 °C
4	Ar	Plasma	0.75 mTorr	1 kW	1 min.	-20 °C



図①-(2B)-2-1-2.2 ビーム、プラズマ照射前後における BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(a)未照射、(b)No.2、(c)No.3、(d)No.4

このように、O₂ ビーム、Ar プラズマでは膜表面にグレインが形成されたのに対し、Ar ビームを用いた場合は膜表面に目立った形状の変化は見られなかった。一方で O₂ ビームを照射した場合は有機膜がすべてエッチングされてしまった。この表面状態の形状変化の原因を明らかにするため、表面のダメージ評価を行った。

(2B)-2-1-3 実験方法

基板には 300 nm の酸化膜絶縁層を有する n⁺-Si ウェハを用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するために UV/O₃ 処理を行った。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 6×10⁻⁴ Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により有機物の蒸着を行った。これにより、200 nm の膜厚を有する BSB-Cz 薄膜を得た。上記のように作製したサンプルを、ダミーウェハに真空グリスを用いて固定し、中性粒子ビーム照射装置にセットし、チャンバ内を真空にした。真空度が 3×10⁻⁴ Pa 程度に到達した後、O₂、Ar、N₂ のガスを流しプラズマを発生させ、そこから得られた中性粒子をサンプルに照射した。照射したサンプルの表面形状は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM、JSPM-5400、JEOL)を用いて観察を行った。また、有機膜表面の結合状態の評価には X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS、ESCA5800、ULVAC-PHI)法を用いた。

(2B)-2-1-4 有機膜表面のダメージ評価

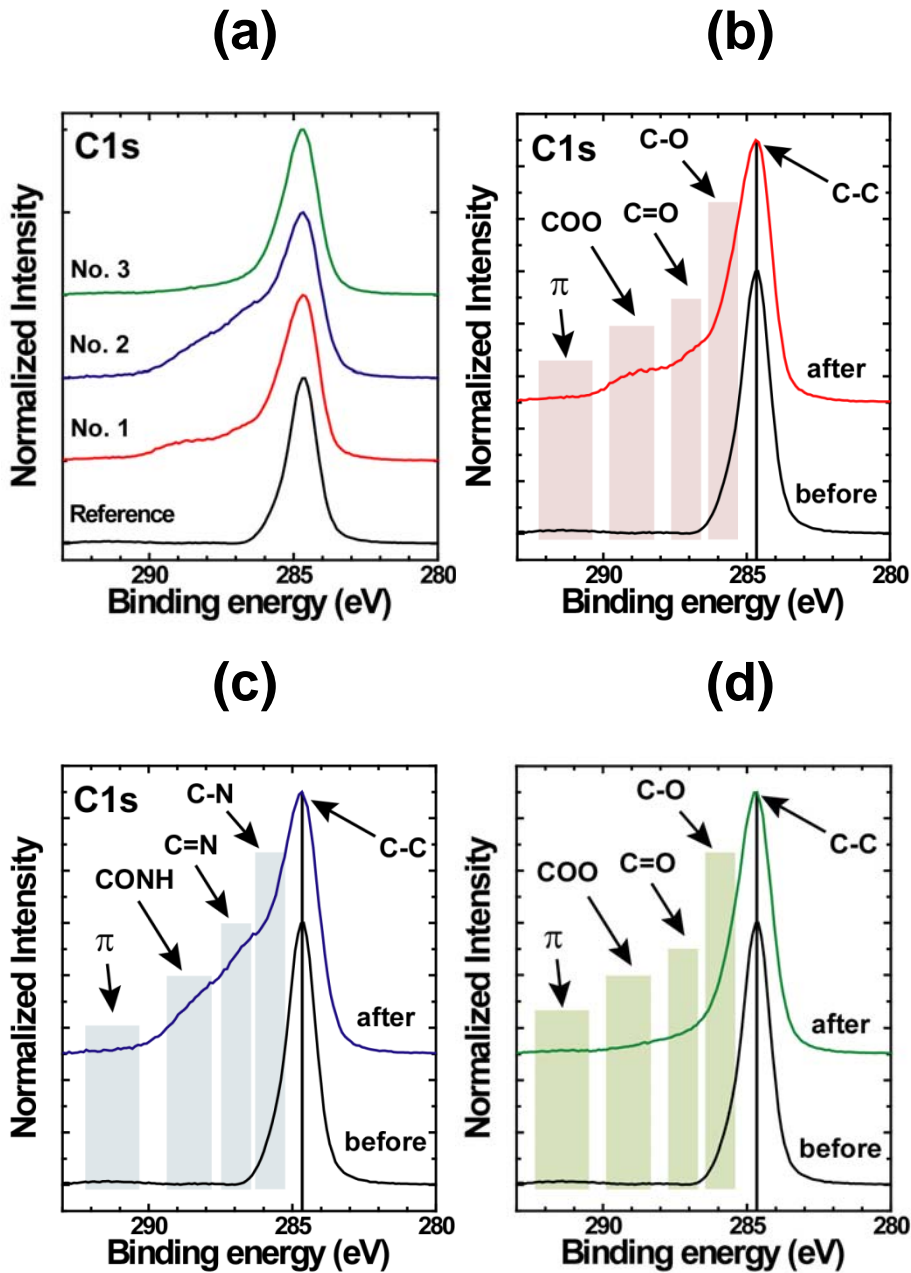
有機膜のダメージを評価するために、表面の結合状態の評価を XPS により行った。表①-(2B)-2-1-4.1 に示す条件で BSB-Cz の O₂ ビーム、N₂ ビーム、Ar ビームを照射し、有機膜表面の結合状態の評価を行った。

表①-(2B)-2-1-4.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビーム照射条件

No.	Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
1	O ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C
2	N ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min.	~7 °C
3	Ar	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを

図①-(2B)-2-1-4.1 (a)~(d)に示す。



図①-(2B)-2-1-4.1 ビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の XPS スペクトル
(a)まとめ、(b)O₂ ビーム、(c)N₂ ビーム、(d)Ar ビーム

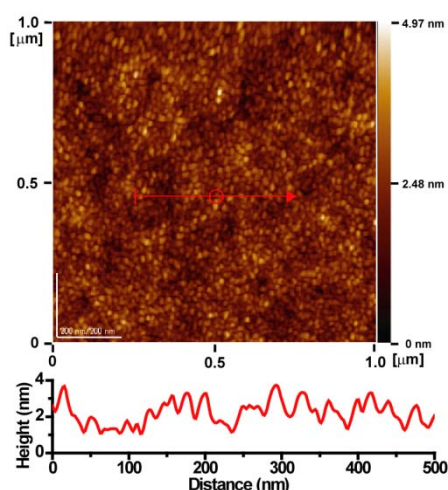
図①-(2B)-2-1-4.1 (a) に示すこれらのスペクトルからも明らかのように、ビーム照射により、表面の結合状態が変化していることが分かった。図①-(2B)-2-1-4.1 (b) に示すように、No. 1 の条件で O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する $E_B = 284.7$ eV のピーク、および芳香環の π 電子に由来する $E_B = 290 \sim 293$ eV のブロードなピークの他に $E_B \sim 286$ eV、287 eV、289 eV 付近に新たなショルダーが得

られた。これらはそれぞれ C-O、C=O、COO 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、 π 電子由来のピークが見られなくなったことより、分子中の結合が切れ共役系の広がりが小さくなっていることが示唆される。

N₂ビームを照射した No. 2 においても図①-(2B)-2-1-4.1 (c)に示すように照射後に、 $E_B \sim 286$ eV、 287 eV、 288.5 eV に新たなショルダーが現れ、これらはそれぞれ C-N、C=N、CONH 結合に由来するものと帰属され、N₂ビームを照射することで、有機薄膜表面が窒化されることが分かった。最後に Ar ビームを照射した No. 3 の条件について述べる。Ar ビームは反応性を有しておらず、結合状態の変化は観測されないと予想されたが、それに反し、図①-(2B)-2-1-4.1 (d)に示すように C-C 結合に由来するピークのわずかなブロード化が観測され、有機膜表面の結合状態の変化が示唆された。これは、有機膜成膜後に大気曝露した際、有機膜表面に酸素が吸着し、その状態で Ar ビームを照射することで反応が起こり、結合状態が変化したものと考えられる。スペクトル変化が非常に小さいことから、結合の帰属には至っていないが、有機膜表面では酸化が生じているものと考えられる。

また、No. 2 の条件で、N₂ビームを照射した後の BSB-Cz の表面の AFM 像を図①-(2B)-2-1-4.2 に示す。このように、O₂ビーム、Ar プラズマの時と同様にグレイン形成が見られた。

以上の結果を踏まえて、BSB-Cz 薄膜表面へのグレイン形成のメカニズムについて考察する。グレイン形成は O₂、N₂ビームおよび Ar プラズマを照射した場合において観察された。これらの処理を行った場合、XPS の結果より表面の結合の切断や酸化、窒化が生じていることが確認でき、このことが原因でグレインが形成されていると考えられる。つまり、結合の切断や結合状態が変化したものが、ビーム、プラズマ照射によって生じた熱によって凝集し、グレインを形成したものであると考えられる。



図①-(2B)-2-1-4.2 N₂ ビーム照射後の BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(2B)-2-1-5 まとめ

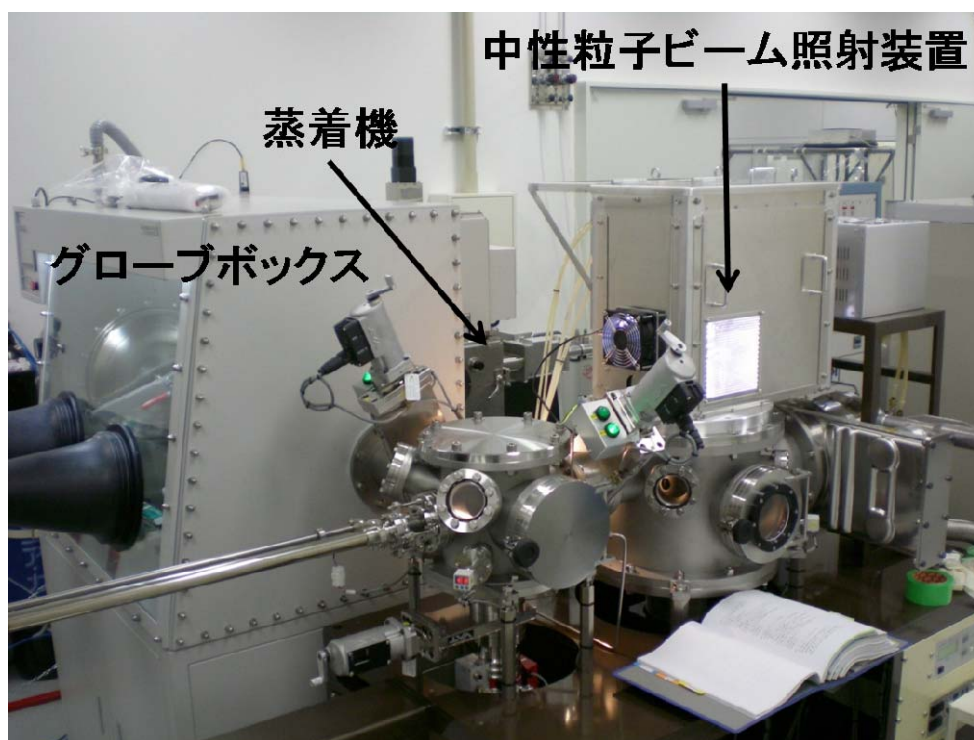
本章で得られた結果および考察をまとめる。本章では、BSB-Cz 薄膜へのビーム照射による表面形状変化の原因を明らかにするため、XPS 測定を行った。それにより BSB-Cz に O₂、N₂ ビームを照射することで、分子中の結合の切断、および酸化、窒化が起きていることが確認できた。また、Ar ビーム照射時においても表面に吸着した分子により、わずかながら酸化が起きていることが示された。酸化、窒化の影響が顕著なほど、グレイン形成が明瞭に見られることから、分子の結合が切断され、結合状態が変化したものがビームの熱により凝集し、結果、グレインを形成するという機構が考えられる。通常のプラズマプロセスでは膜の破壊も同時に起こるのに対し、本手法は酸化、窒化膜をトップダウンプロセスで、低損傷かつ、容易に形成できる新たなプロセスとして有効であると考えられる。今回得られた酸化・窒化膜を電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor : FET)のゲート絶縁膜へと応用することにより、分子レベルでの密着性を有している有機絶縁膜を形成することができ、トラップフリーの高移動度 FET の作製も可能であると考えられる。

(2B)-2-2 中性粒子ビーム照射システムの導入

これまで、有機薄膜の成膜を行った後、大気曝露を行い、中性粒子ビーム照射装置へと導入していたが、大気曝露を行うことで水分、酸素の吸着が生じてしまう。また、九州大学から東北大学への輸送に際し、経時変化の影響も考えられるために、ビーム照射による膜の変化の検討が行えない問題点があった。そのため、大気曝露を行うことなく、成膜後に迅速にビーム処理を行う必要があり、これに伴い、有機膜成膜からビーム照射まで大気曝露することなく処理できる中性粒子ビーム照射システムの導入、立ち上げを行った。

(2B)-2-2-1 装置概要

導入した装置を図①-(2B)-2-2-1.1 に示す。



図①-(2B)-2-2-1.1 中性粒子ビーム照射システム

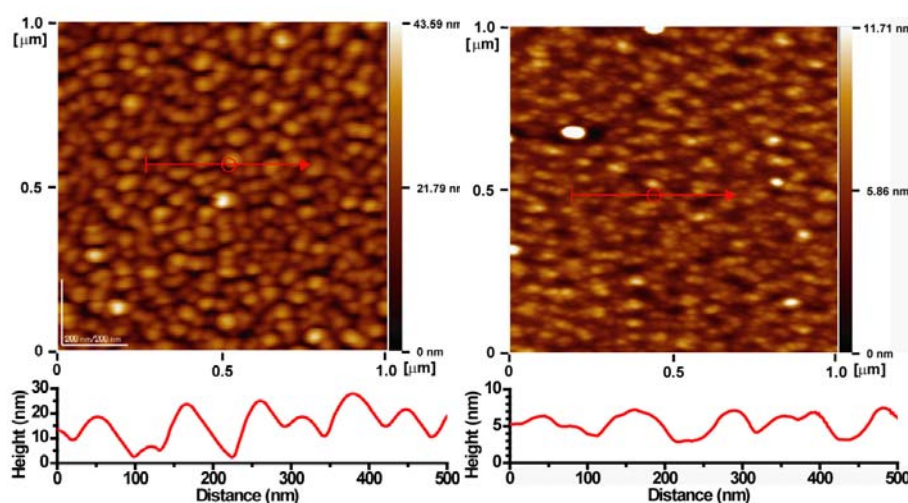
このように真空蒸着機で有機薄膜の成膜を行い、グローブボックスへと搬送し、ロードロックを介してプロセスチャンバへと搬送することができ、大気曝露を行うことなく、ビーム処理を行うことができる。

(2B)-2-2-2 再現実験

本装置を用いて東北大で得られた結果の再現実験を行った。条件を表①-(2B)-2-2-2.1 に示す。

表①-(2B)-2-2-2.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビーム照射条件

No.	Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
東北大	O ₂	0.1 Pa	30 mm	1 kW	10 min	22 °C
九大	N ₂	0.2 Pa	30 mm	1 kW	20 min.	20 °C



図①-(2B)-2-2-2.1 ビーム照射後における BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(a)東北大、(b)九大

このように、東北大の結果と全く同じではないが、酸素ビームを照射することによって BSB-Cz 膜上にグレインを形成することができた。このことより、立ち上げが完了したと言える。

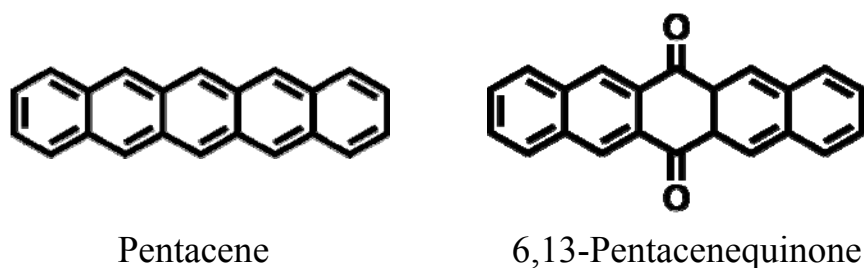
(2B)-2-2-3 単結晶薄膜への O₂ ビーム照射

(2B)-2-1 で示したように、有機薄膜へ O₂ ビームを照射することで膜表面が酸化されていることが明らかになった。この有機酸化膜形成可能である新規プロセスを用いて、FET のゲート絶縁膜へと応用することにより、分子レベルでの密着性を有している有機絶縁膜を形成、およびトラップフリーの高移動度 FET の作製を目指し、トランジスタ材料への O₂ ビーム照射、および表面状態の観察を行った。

これまでの結果より、O₂ ビームを照射することによって、有機薄膜上にグレイ

ンが形成されることが明らかになっている。そのため、蒸着膜を用いた場合は平滑な酸化膜の形成は困難であると考えられる。そこで本研究では、より剛直な構造を有し、表面形状の変化が小さいと予想される単結晶薄膜に注目した。材料としては高い移動度が報告されている Pentacene を用いた(図①-(2B)-2-2-3.1)。また、Pentacene の酸化物である 6,13-Pentacenequinone(図①-(2B)-2-2-3.1)は絶縁性を示すことから、Pentacene に O₂ ビームを照射した場合、絶縁膜が形成できると考えられる。

以上、本研究では O₂ ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O₂ ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。



図①-(2B)-2-2-3.1 Pentacene、および 6,13-Pentacenequinone の構造式

(2B)-2-2-4 実験方法

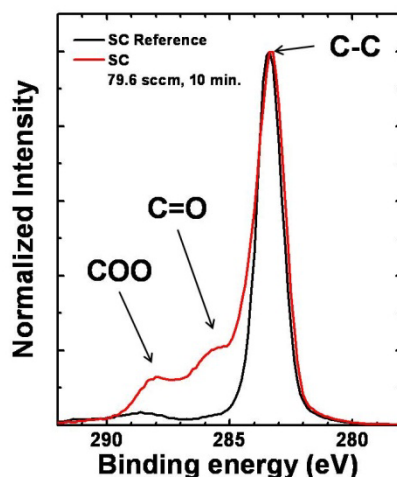
Pentacene 単結晶は気相成長法を用いて成長させ、洗浄した熱酸化膜(300 nm)付 Si ウェハに静電的に張り付けた後、O₂ ビームの照射を行った。その後、照射後の膜の表面観察、および結合状態の評価を AFM、XPS を用いて行った。条件を表①-(2B)-2-2-4.1 に示す。

表①-(2B)-2-2-4.1 Pentacene 単結晶への O₂ ビームの照射条件

Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
O ₂	0.20 Pa	30 mm	1 kW	10 min	26 °C

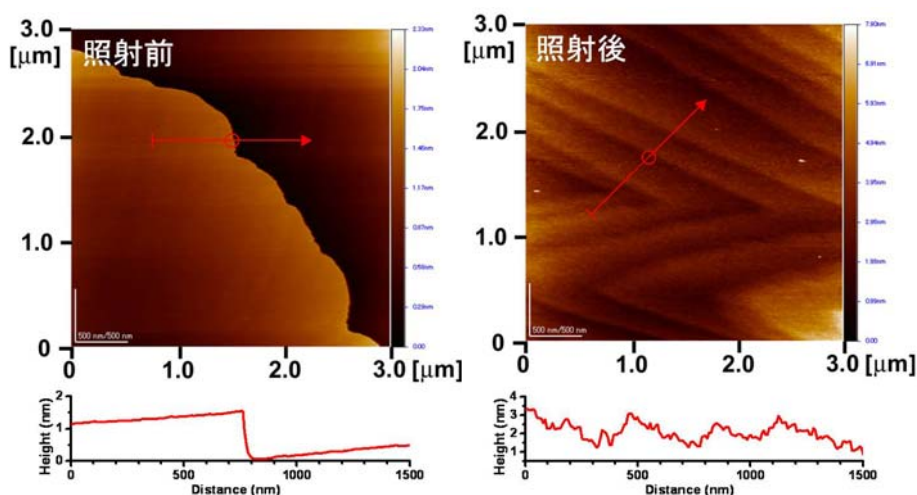
(2B)-2-2-5 O₂ ビーム照射後の結晶表面の変化

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを図①-(2B)-2-2-5.1 に示す。



図①-(2B)-2-2-5.1 O₂ ビーム照射後における Pentacene 単結晶薄膜の XPS スペクトル

図①-(2B)-2-2-5.1 に示すこれらのスペクトルからも明らかなように、ビーム照射により、単結晶薄膜表面の結合状態が変化していることが分かった。O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する $E_B \sim 283.4$ eV のピーク、および芳香環の π 電子に由来する $E_B = 290 \sim 292$ eV 付近のブロードなピークの他に $E_B \sim 285.5$ eV、288 eV 付近に新たなショルダーが得られた。これらはそれぞれ C=O、COO 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶薄膜の膜表面の AFM 像を図①-(2B)-2-2-5.2 に示す。照射前には Pentacene 分子の単分子ステップ (~ 1.4 nm) を有するテラス構造が形成されていることが確認できた。ビームを照射することでもテラス構造を有していることから、結晶性を維持していることがわかった。また、照射前後において異なるテラス構造を有しているために酸化物が結晶構造をとっていると考えられる。今後、この表面の組成の評価を行っていく必要がある。



図①-(2B)-2-2-5.2 O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶表面の AFM 像

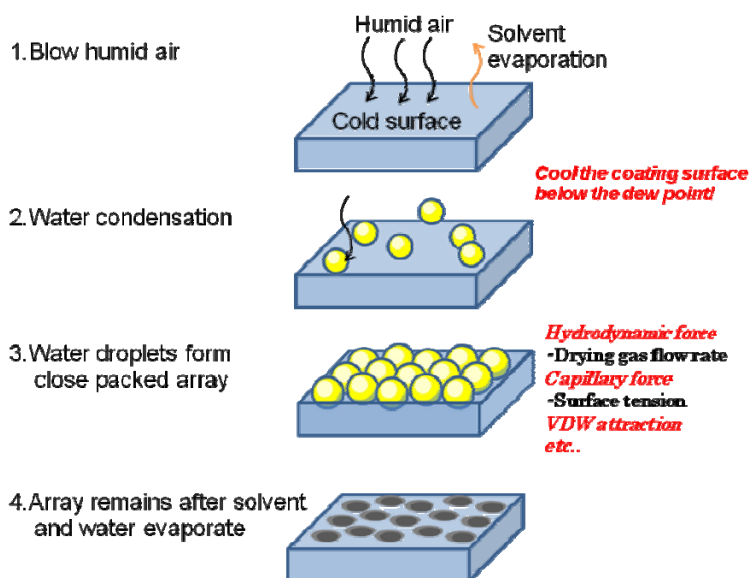
(2B)-2-2-6 まとめおよび今後の展開

本研究ではO₂ ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O₂ ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。その結果、Pentacene 単結晶に O₂ ビームを照射することで、薄膜同様に酸化されることが確認でき、また、表面に照射前とは異なるテラス構造の確認ができた。このことは酸化物が結晶性を有していることを示しており、今後、組成の評価を行うとともに、絶縁性の評価、デバイス応用を行っていく予定である。

(2B)-3 ナノミストを用いたナノポーラス構造の構築

(2B)-3-1 ディッピング法によるナノポーラス膜の形成

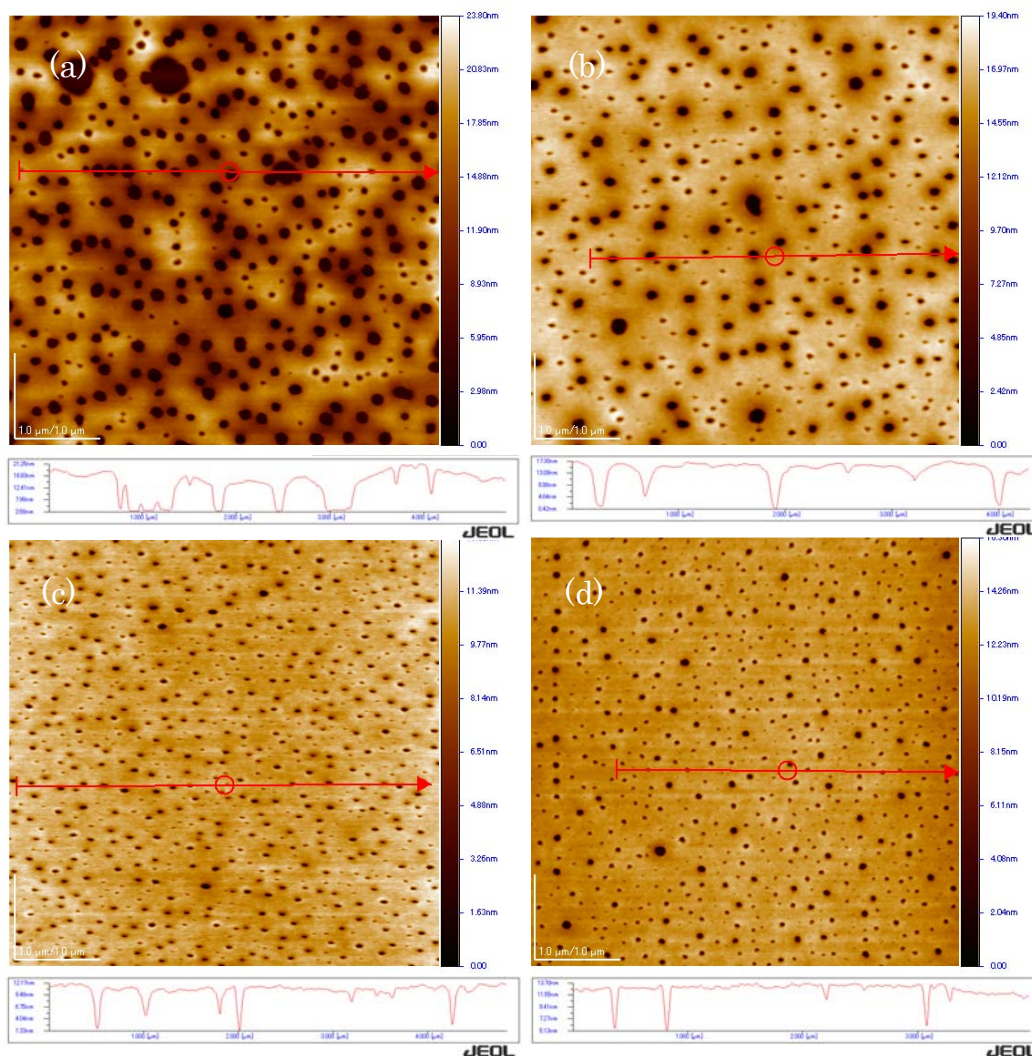
高湿度の空気を疎水性のポリマー溶液上に吹きつけた後乾燥させると、ポアが規則的に配列したポーラス構造が得られる¹⁾。ポーラス構造は、(i)蒸発による塗膜表面温度の低下によって空気中の水蒸気が塗膜表面で凝縮、(ii)凝縮によって生じた水滴が溶媒蒸発過程で生じる対流や毛管力によって集合、(iii)溶媒が乾燥することで水滴を鋳型としてポアが形成というステップを経て形成される(図①-(2B)-3-1.1)。従来の研究では、ドロップキャスト法で製膜し、温湿度制御されたチャンバー内で乾燥させる手法²⁾⁻⁶⁾や、ノズルから塗膜表面に加湿空気を吹き付けて乾燥させる手法⁷⁾⁻⁸⁾が多く用いられている。また、凝縮・乾燥時における塗膜表面温度の低下を促すために、基板を冷却板上に設置することで100 nm~300 nm 径のポアが混在したポーラス構造が得られている⁹⁾。成膜方法としては、スピンドーティング¹⁰⁾やディップコーティング¹¹⁾⁻¹²⁾を用いる場合もあるが、いずれの場合も100 nm 以下のポア径を有するパッキング構造は得られていない。ポリマー薄膜のナノポーラス構造は、熱電変換素子をはじめとした様々なデバイスへの応用が期待されており、連続プロセスで安定生産できる条件を見出すことは非常に重要である。



図①-(2B)-3-1.1 水蒸気凝縮によるポーラス構造の形成プロセス

(2B)-3-2 平成 21 年度の成果/ナノポア構造の塗布液温度依存性

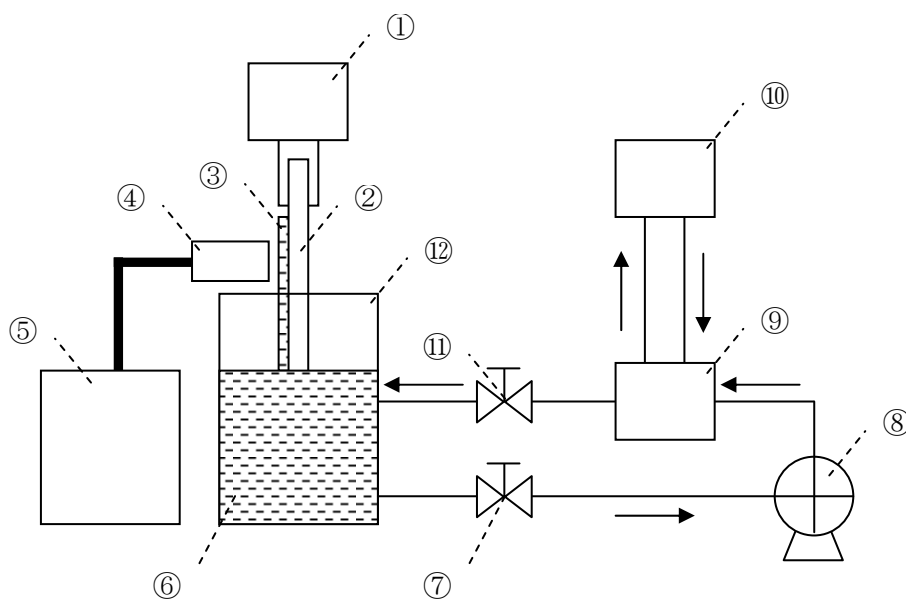
図①-(2B)-3-2.1 に塗布液の温度を調節した 0.2 wt%ポリスチレン溶液(ジクロロメタン希釈)を塗布速度 4 mm/sec で形成した塗膜の AFM 画像を示す。液温 4°C にて 80~150 nm のポアが形成された。温度が低くなるに従って、径の大きいポアが増えた。これは液滴の合体によるものと考えられる。また、温度が 5°C の場合はポアの数が少なくなった。これは、冷却温度を高くしたことで乾燥速度が速くなり、水蒸気凝縮時の塗膜固形分が増加したことによって、液滴の集合と合体が抑制されたためであると考えられる。液温によってポア径とポア同士の間隔が変化するため、所望の径を有するポアを高密度にパッキングするためには、液組成と同時に液温を制御する必要があることがわかった。



図①-(2B)-3-2.1 ポア径の冷却温度依存性 (a):2°C、(b):3°C、(c):4°C、(d):5°C

(2B)-3-3 温度調節機構付ディッピング装置の設計

(2B)-3-2 の実験結果から、塗布液の液温制御がナノポアを制御する上で重要であることがわかった。そこで、更に微細なポアを高密度に形成するために、温度調節機構付ディッピング装置を設計した。図①-(2B)-3-3.1 に装置構成の概略図、表①-(2B)-3-3.1 に各部の名称を示す。塗布液は熱交換器によって冷却後、ディップ槽を通り、熱交換器に戻るよう循環路を形成した。



図①-(2B)-3-3.1 装置構成の概略図

表①-(2B)-3-3.1 各部名称一覧

番号	名称	番号	名称
①	基板引き上げチャック	⑦	循環バルブ
②	基板	⑧	セラミックポンプ
③	塗布膜	⑨	熱交換器
④	高温空気吹きつけノズル	⑩	チラーユニット
⑤	加湿器	⑪	給液バルブ
⑥	塗布液	⑫	ディップ槽

(2B)-3-4 検収項目

温度調節機構付ディッピング装置は以下の項目を満たす仕様とした。

(2B)-3-4-1 ディップコーター

基板サイズは幅 50 mm×長さ 100 mm×厚さ 1.0 mm のガラス基板であり、ナノポア作製には基板の昇降速度および停止位置、停止時間が重要な制御パラメータとなるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・基板昇降速度は 1 mm/sec～30 mm/sec の範囲で、1 mm/sec 単位での制御が可能であること。
- ・基板昇降機能のストロークは、100 mm 以上であること。
- ・基板停止位置は、1 mm～100 mm 以内において 1 mm 単位で制御できること。

(2B)-3-4-2 ディップ槽

ナノポア作製に用いる溶液は、サンプル調整の点から少ないほうが好ましい。さらに、温度調整した溶液の液面高さ変化が抑制された構造である必要があるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・ナノポア作製に必要な溶液量は、循環装置部含め 500 ml 以下であること。
- ・ディップ槽内寸は 70 mm×40 mm×70 mm 以下とする。
- ・ディップ槽の材質は SUS304 であること。
- ・液面確認用の機構を設けること。
- ・ディップ槽内に温度センサーを有すること。
- ・ディップ槽は、内槽と外槽を有する二重構造とし、内槽からあふれ出る溶液量を調節することにより、溶液の液面変化が抑制された構造であること。
- ・ディップ槽には着脱可能な固定式のフタを設けること。

(2B)-3-4-3 循環装置部

循環装置には、温度調整した塗布液を循環させるとともに、ディップ槽内の液面変化を抑制し、ディップ槽内の塗布液の流れを乱しにくい構造が必要であるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・溶液の脈動が抑制でき、接液部の材質はセラミックであること。
- ・循環ポンプの回転数は、20 rpm～400 rpm とし、最小流量 1 ml/min 以下～最大流量 250 ml/min 以上の範囲で制御できること。
- ・給液配管には開閉バルブを有すること。

- ・塗布液と接する部材には、SUS304 またはセラミック、フッ素系ポリマー被覆材で保護した材料を用い、耐有機溶剤性を有するとともに、配管内に残留した溶剤を容易に取り除くことができること。

(2B)-3-4-4 溶液冷却部

溶液温度制御のため、熱交換式の冷却部を有することが必要である。そこで、検収項目を以下のとおりとした。

- ・溶液冷却部の機構は熱交換方式とし、銅製の熱交換器を使用すること。
- ・温度制御を行うチラーユニットは、 -20°C ～ 20°C 以上の範囲で制御でき、熱交換器を通して循環する塗布液によって、ディップ槽内の温度管理範囲を 4°C 以下～ 15°C 以上に制御できること。
- ・チラーユニットの温度制御精度は、 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ 以上の精度を有すること。

(2B)-3-4-5 除震台

塗布液の液面高さの変化を抑制するために、ディップ槽は除震台に設置する必要があるため、検収項目を以下のとおりとした。

- ・除震台の固有振動数は、垂直 1.5 Hz ～ 2.5 Hz 、水平 3.0 Hz ～ 3.8 Hz であること。
- ・除震方式は圧縮空気の供給による全方位対応三次元空気バネ方式であること。
- ・除震台はディップ槽が必要十分に搭載できる寸法であること。

(2B)-3-4-6 風防

ナノポアを制御良く作製するには、成膜時の雰囲気制御が非常に重要であるため、検収項目を以下のとおりとした。

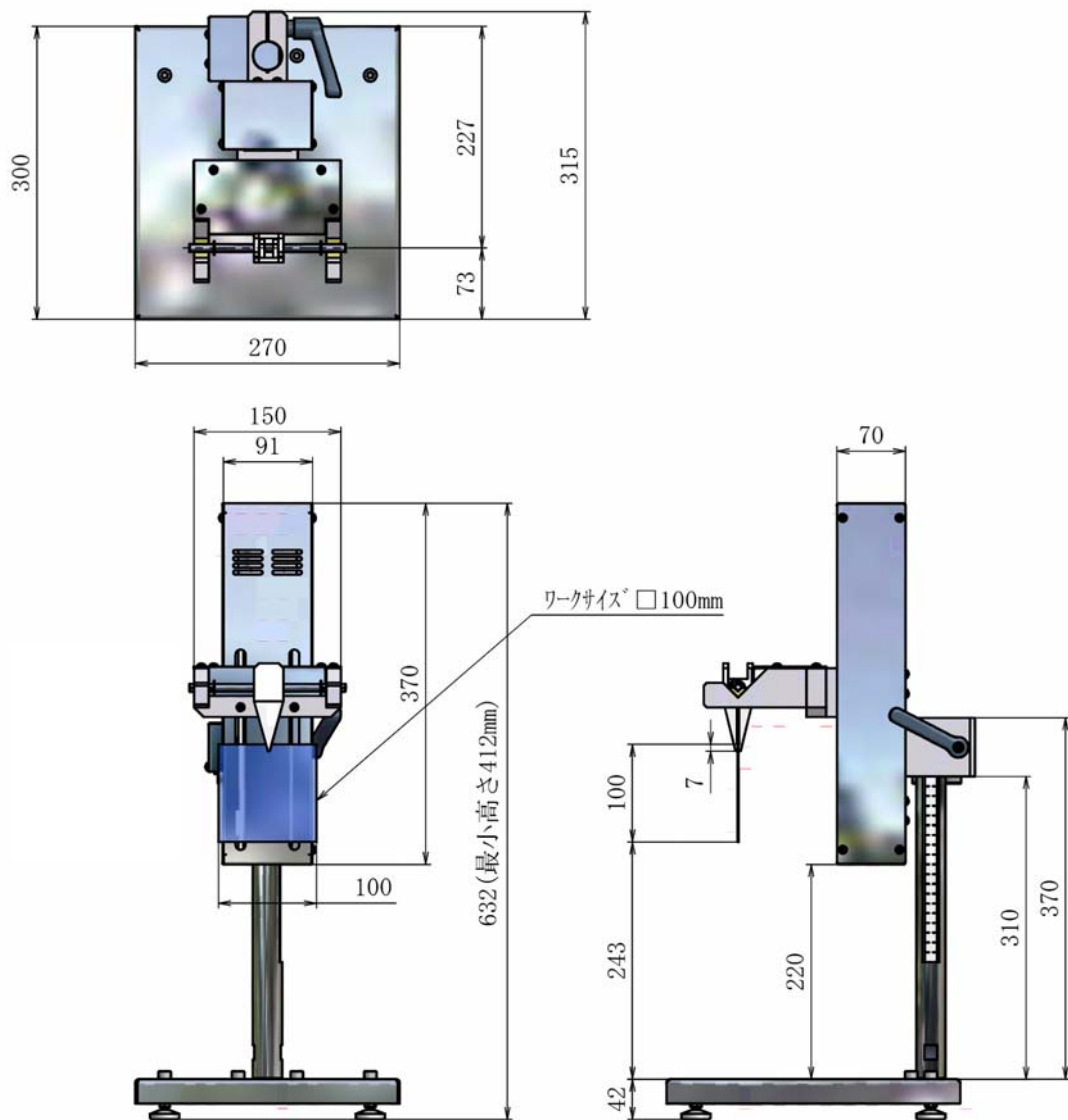
- ・アルミフレーム製のアクリル製風防を有すること。
- ・風防は、基板昇降機能、ディップ槽及び除震台を必要十分に覆うことができる寸法を有すること。
- ・風防は両開き式の扉を有すること。

装置の搬入・据付後、上記の項目について確認を行った結果、全ての要件を満たしていたため、2010年2月26日付で検収完了とし検収調書を提出した。次項にて、装置各部の詳細を説明する。

(2B)-3-5 装置各部詳細

(2B)-3-5-1 ディップコーター

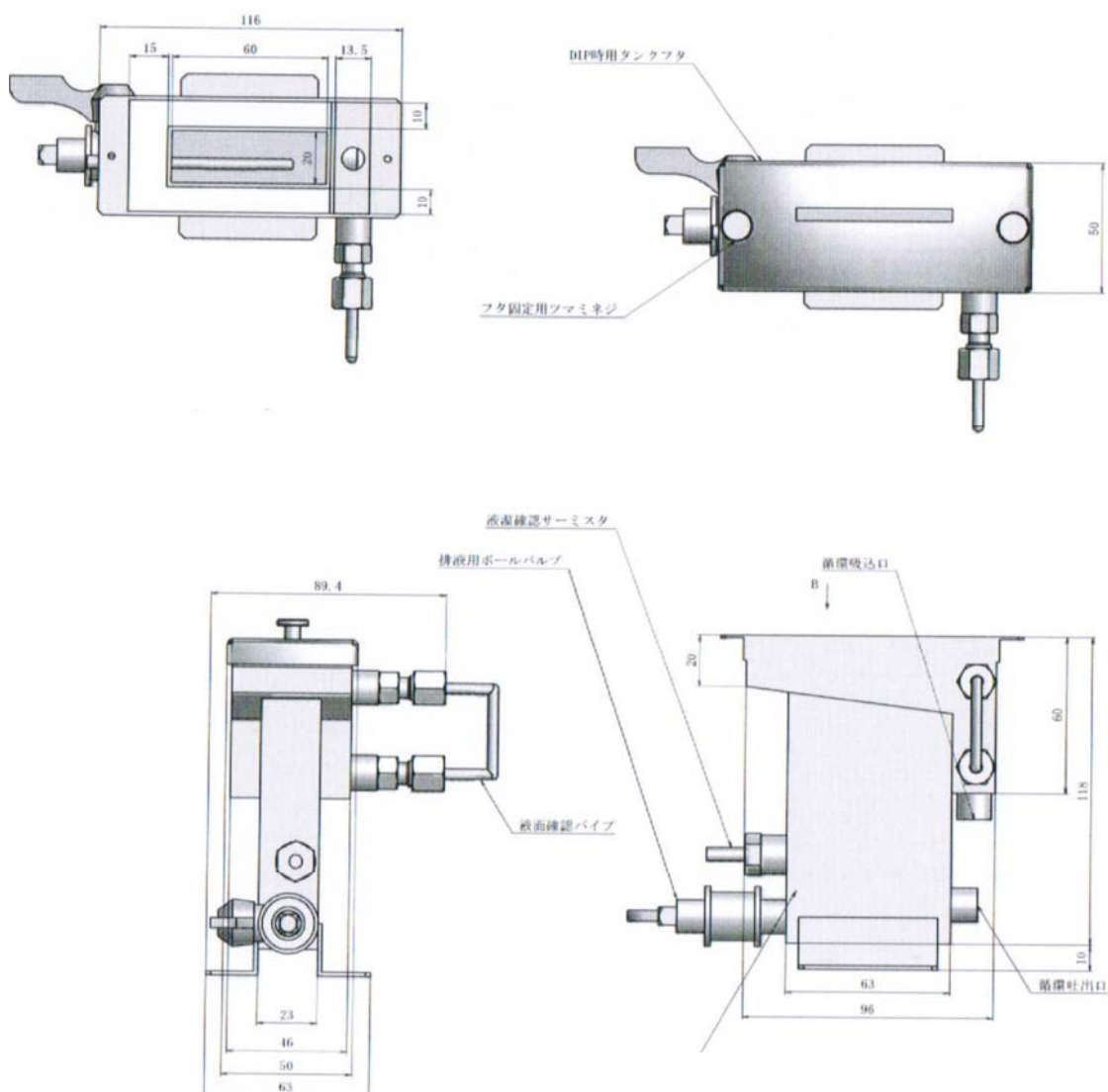
図①-(2B)-3-5-1.1 にディップコーター(あすみ技研 MS-115)の図を示す。引き上げ速度は膜厚や高湿空気吹き付け時間等に影響するため、 $1\mu\text{m}/\text{sec}$ 単位で可変できるタイプを選択した。また、 $50\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ サイズの基板への塗布を想定し、ストローク長を 115 mm とした。



図①-(2B)-3-5-1.1 ディップコーター寸法図

(2B)-3-5-2 ディップ槽

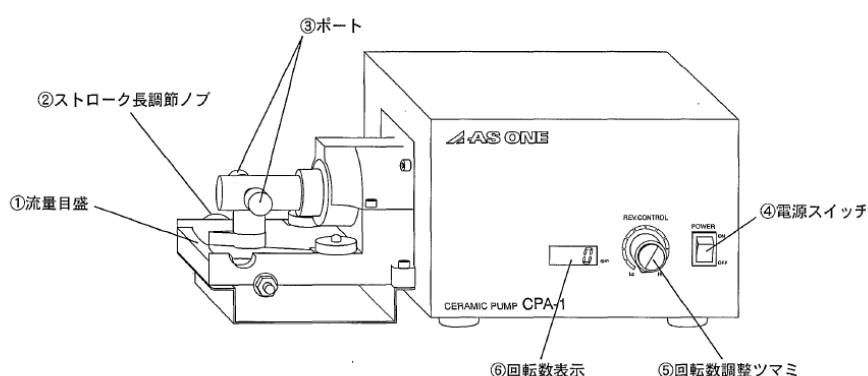
図①-(2B)-3-5-2.1 にディップ槽の図を示す。図に示すように、ディップ槽は2重構造となっており、内側の槽へ給液し外側の槽へオーバーフローすることで、槽内に満たされる塗布液量（液面高さ）を一定に保つ設計とした。また、ディップ槽はディップコーターとともに除震台の上に設置し、外乱による液面の揺れを排除する設計とした。塗布液が満たされる内側の槽に測温抵抗体を設置し、液温を常時測定すると同時に、温度実測値をチラーユニットにフィードバックし、液温の制御を行った。



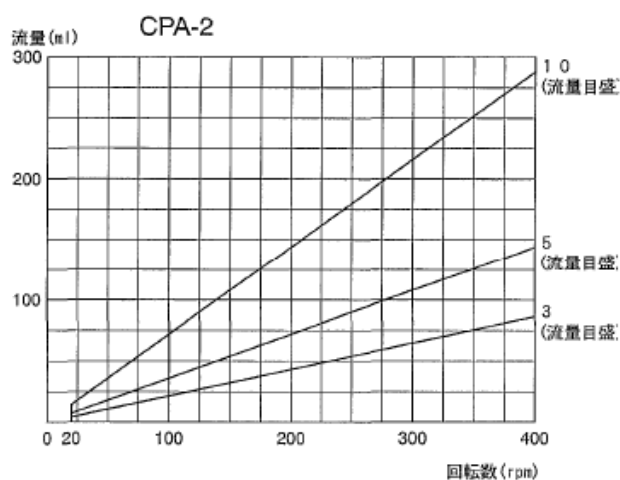
図①-(2B)-3-5-2.1 ディップ槽寸法図

(2B)-3-5-3 循環ポンプ

図①-(2B)-3-5-3.1 に循環ポンプの図を示す。ジクロロメタン等の有機溶剤を希釈溶剤として用いるため、接液部に耐溶剤性を有するセラミック部品を用いたポンプ（アズワン社製 CPA-2）を選択した。また、塗布液の固形分が低く、比較的低粘度であることから、給液方式はシリンダー方式とし流量目盛（ポンプヘッド部開口度）とモーター回転数によって流量を制御することとした(図①-(2B)-3-5-3-2)。また、ポンプから熱交換器ならびにディップ槽からポンプへの給液は PFA チューブを用いた。



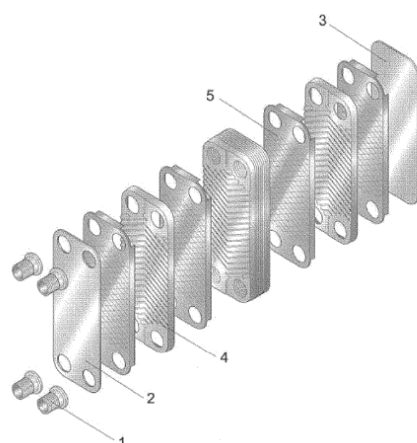
図①-(2B)-3-5-3.1 循環ポンプ各部名称



図①-(2B)-3-5-3.2 モーター回転数と流量目盛による流量の変化

(2B)-3-5-4 溶液冷却部

図①-(2B)-3-5-4.1 に熱交換ユニット(日阪製作所社製 BX-02)の構造を示す。伝熱プレートで隔てた個々の流路に、塗布液と冷却水を流すことで熱交換ができる仕組みとなっている。伝熱プレートは熱伝導率の高い銅製を選択した。また熱交換器からディップ槽への給液は PTFE チューブ、熱交換器からチラーユニットへの給液は断熱ホースを用いた。なお、チラーユニットはアズワン社製 LTC450N を用いた。



番号	名称
1	出入り口ノズル
2	S フレーム
3	E フレーム
4	伝熱プレート
5	ロウ材

図①-(2B)-3-5-4.1 熱交換ユニットの構造

(2B)-3-5-5 加湿器

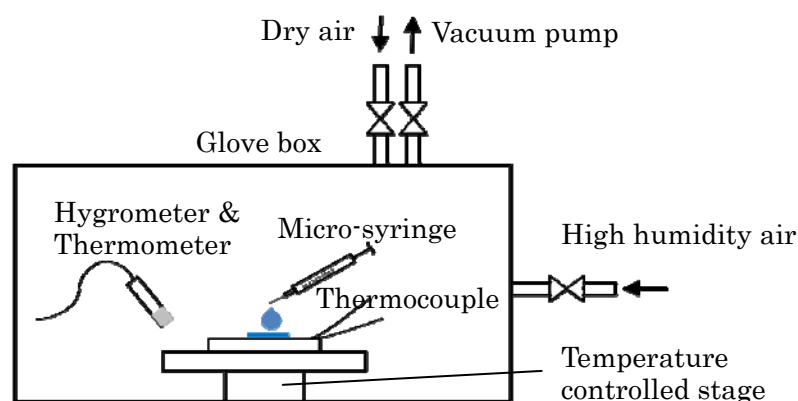
加湿方式には、大きく分けて水噴霧式、蒸気式、気化式の 3 つがある。水噴霧式は超音波や遠心力を利用して微細な水滴を発生させる方法であり、他の方式と比べて湿度制御性がよいとされているが、最小液滴径は μm オーダーであり、本件の加湿方式として用いるには液滴径が大きすぎる。蒸気式は水を加熱して蒸気を発生させる方法であり、容易に高湿度空気を発生させることができるが、送風中の温度低下によって水蒸気が凝縮し、液滴径が大きくなるおそれがある。気化式は常温の水を蒸発させる方法であり、送風中の水蒸気の凝縮を抑制することができる。本件で扱う塗膜は、常温・低風量条件でも短時間で乾燥することから、気化式加湿器の一つである透湿膜式加湿器(三菱重工社製ナノミスト¹³⁾)を用いた。

(2B)-3-6 平成 22 年度実施計画

平成 22 年度は、ナノ構造体を耐熱性有機材料へ展開する他、テンプレートとして利用するだけでなく、有機半導体へ応用し膜自体に機能性を持たせることで、その構造体のもつ特性を評価する。

(2B)-3-7 デIPPING法によるナノポーラス膜の形成

昨年までにディップコート法を用いてポーラス有機薄膜を生成、溶媒や温度、湿度を調整し、最小で直径 80nm のナノポーラス有機薄膜を生成した¹⁴⁾。本年度は、ディップコート法を用いず、ドロップキャスト法¹⁵⁾を利用することでポーラス構造を生成することを試みた。生成には図①-(2B)-3-7.1 に示すようにグローブボックスへ高湿度高温の空気を導入することで、薄膜生成雰囲気を制御、一方で有機薄膜を生成する基板をペルチェ素子で温度制御して条件を整えた。

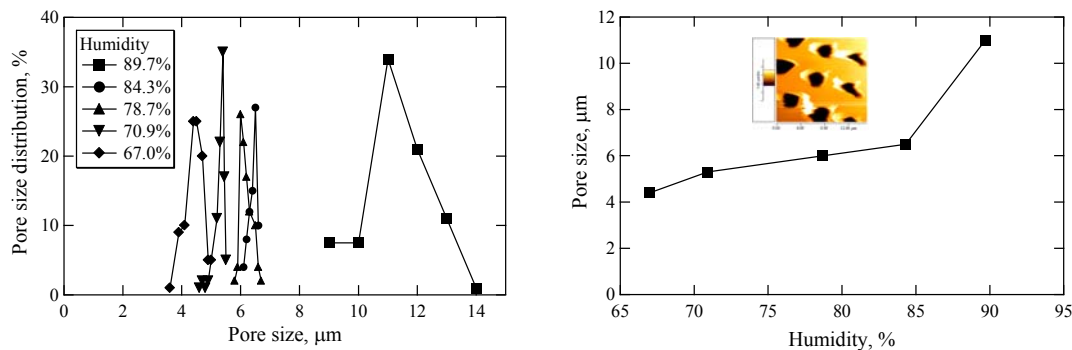


図①-(2B)-3-7.1 ポーラス有機薄膜生成装置概略図

はじめに昨年度までにノウハウを積んできたポリスチレンをポーラス薄膜の原料に選択し、クロロホルムに溶解して実験した。ドロップキャスト法に適したポリスチレン濃度を調べるため、0.5 wt%、0.75 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%、3.0 wt% でポーラス薄膜を生成した。その結果、ポリスチレン濃度が 0.5 wt% と薄いときには、クロロホルムの蒸発が早く表面が潜熱によって強く冷却されるため、水滴サイズ（孔直径）が大きく、分布もまだらであった。一方、ポリスチレン濃度を高めると溶液の蒸発に時間がかかり、水滴同士の合体が進むため、孔直径が不均一となった。上記条件内で溶液蒸発の時間が適度な長さで孔直径が均一となるポリスチレン濃度は 1.0 wt% であった。以後、ポリスチレン濃度を 1.0 wt% で固定してポーラス膜の生成を進めた。

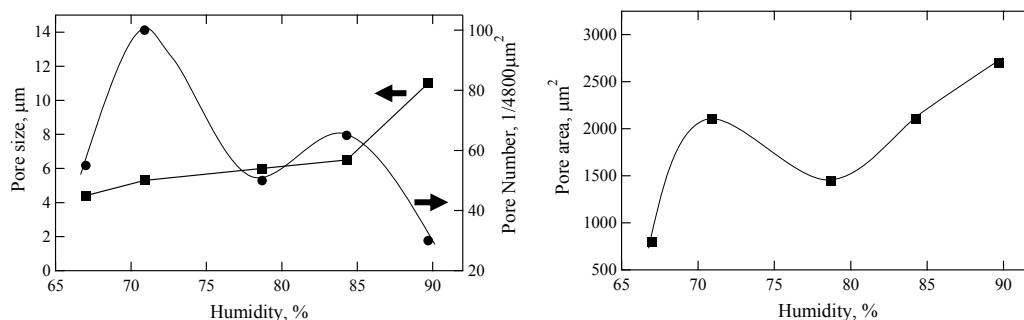
次に高湿度蒸気の温度とポーラス薄膜を生成する基板との温度差を 5°C に固定し、湿度がポーラス膜構造に与える影響を調べた。湿度を 67.0% から 89.7% まで調節して得た結果を図①-(2B)-3-7.2 に示す。左図がそれぞれの湿度に対する孔直径の分布、右図が湿度に対する孔直径の平均値をプロットしたものである。右図には、

湿度を 78.7%として生成したポーラス膜の AFM 像も示す。空気の湿度が上昇するにつれて、孔直径は 4.4 μm から 11 μm まで増加し、高湿度空気と溶液温度の差が等しければ、湿度が高いほど水が多く凝縮し、水滴の成長も早かった。



図①-(2B)-3-7.2 ポーラス薄膜のポーラス径分布とその平均直径

上記の結果より、高い湿度を用いても孔直径と分布の均一化につながらない結果が得られた。本ポーラス膜の最終目標は、均一な孔分布と密集した孔構造である。図①-(2B)-3-7.2 の左図から、70.9%湿度で生成したポーラス膜の孔直径分布が最もシャープであることがわかるが、この結果をさらに明確にするため、孔の数密度と孔面積について整理しなおした結果を図①-(2B)-3-7.3 に示す。横軸は空気の湿度である。

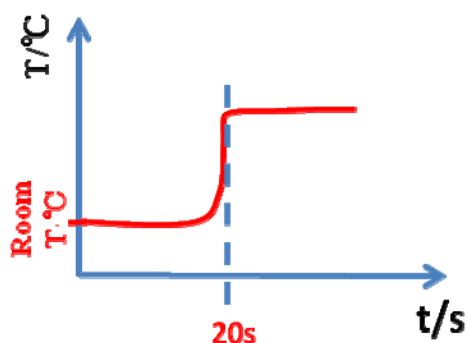


図①-(2B)-3-7.3 ポーラス直径と数密度 (左)、ポーラス面積 (右)

図①-(2B)-3-7.3 の左図中の●印は、孔の数密度を示しており、湿度が 70.9%の条件において最も高い値を取っている。この条件は、右図からわかるように $2300 \mu\text{m}^2$ の孔面積となっており、空隙率に換算すると 50%程度にまで達している。他湿度と比較して、小さな孔直径、大きな孔面積の両方を満たす条件として最適値があることを示した。さらにドロップキャスト法で溶液を滴下する量を一定 ($60 \mu\text{l}$) としながら、滴下面積を変えて、その影響も調べたところ、広く薄く滴下したほ

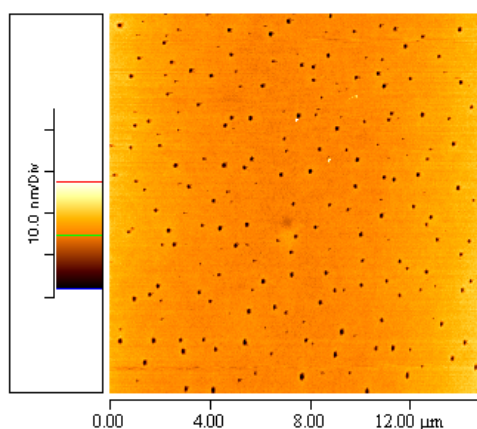
うが溶液の乾燥時間が短くなり、結果として水滴が成長しきれずにポーラス径が小さくなることも確認した。上記の条件で同様の生成を繰り返したところ、孔最小直径 $4.4\ \mu\text{m}$ を $3\ \mu\text{m}$ にまで小さくできた。

さらにポーラス薄膜が成長する様子を光学顕微鏡で観察したところ、液滴同士の合体が孔直径の均一化の妨げになっていた ((2B)-6 に詳細説明)。そこで薄膜を生成する基板の温度を下げ、水滴の数密度を増加させた後、基板温度を上昇させることで液滴の成長を妨げ、液滴同士の接触と合体が生じる前に溶液を蒸発させてポーラス薄膜を生成することを試みた (図①-(2B)-3-7.4)。

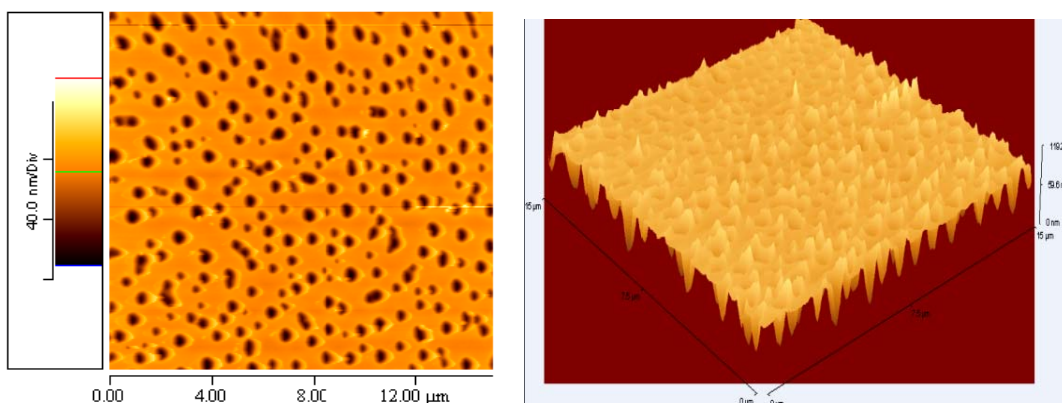


図①-(2B)-3-7.4 プロセスの温度履歴概略

温度コントロールにより生成したポーラス膜の AFM 像を図①-(2B)-3-7.5 に示す。湿度 86.1% の条件下で孔直径は $150\ \text{nm}$ となり、温度コントロールをしないで自然乾燥させたときの孔直径 $4\ \mu\text{m}$ を大幅に小さくできた。しかし、孔の分布はまばらであり孔の数密度を増加させる必要がある。そのため基板温度をさらに細かく制御するなどの工夫をしたが数密度の増加にはつながらなかった。ポリスチレン膜、クロロホルムと水滴を利用したポーラス膜生成では、ほぼ限界と考えられ、次に異なる溶媒として THF を用いてポーラス膜を生成した。

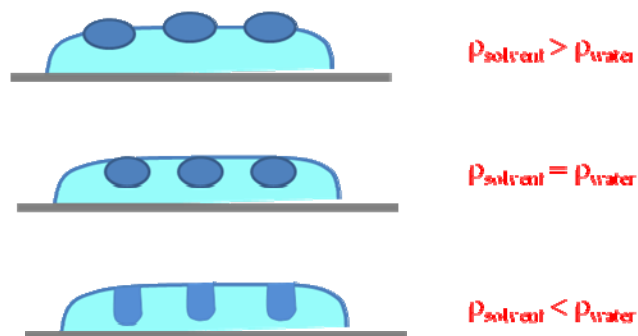


図①-(2B)-3-7.5 温度コントロールして得たポーラス薄膜の AFM 像



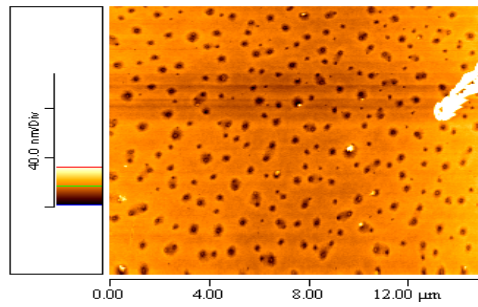
図①-(2B)-3-7.6 溶媒 THF で生成したポーラス膜の AFM 像

生成したポーラス膜を AFM で観察した結果を図①-(2B)-3-7.6 に示す。クロロホルムを溶媒として生成してきた膜よりも周期性が崩れ、孔数密度にもあまり改善がみられなかった。孔直径も最小で 450 nm 程度であり、温度制御しても湿度の条件を振っても縮小できなかった。しかしながら熱電ポーラス膜を作製するにあたり好条件な、孔が深くなる結果（アスペクト比が増加）が得られ、クロロホルムを溶媒とした生成では孔深さが 30 nm 程度であったが、THF では 60 nm とほぼ倍に増加した。



図①-(2B)-3-7.7 ポーラス膜断面と溶媒密度の概略図

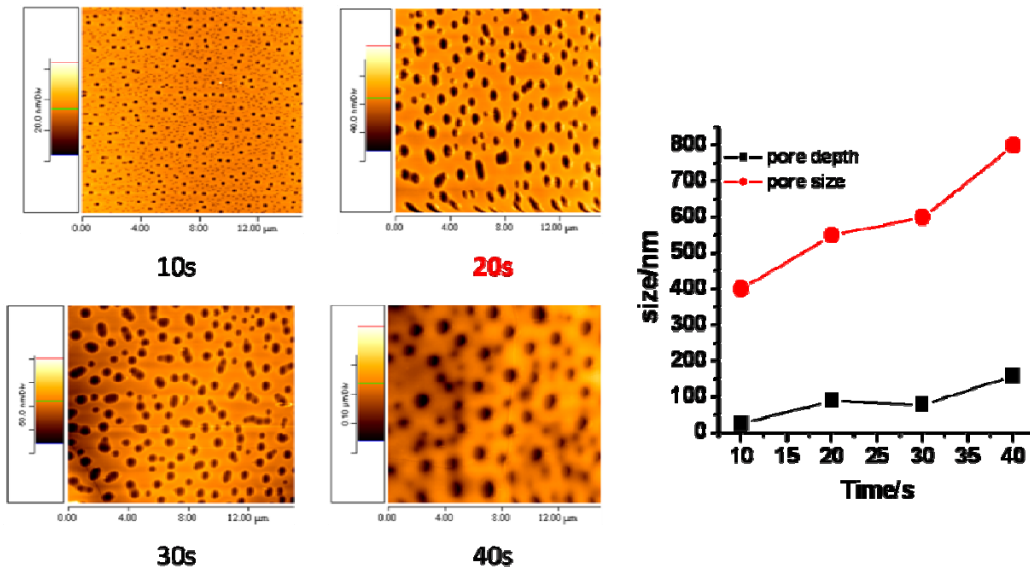
これは、溶媒と水の密度差で考察でき（図①-(2B)-3-7.7）、水の密度が THF の密度（0.89 g/ml）より大きく、一方でクロロホルムの密度 1.489 g/ml より小さいことと対応している。そこで THF よりもさらに密度の小さいトルエン（0.866 g/ml）を溶媒としてポーラス膜を生成した。生成した薄膜の AFM 像を図①-(2B)-3-7.8 に示す。



図①-(2B)-3-7.8 トルエンを溶媒として生成したポーラス薄膜

トルエンの沸点は 110.6 °C であり、大気圧で自然乾燥させることができなかったため、雰囲気圧力を下げ、さらに基板を 75 °C まで加熱して乾燥させた結果である。結果として孔深さは 11 nm となり、アスペクト比を改善するまでには至らなかった。溶媒の密度だけでなく、沸点をはじめとする他物性値も変化する難しさが課題として浮き彫りとなった。

そこでアスペクト比が最大となった THF を溶媒とする条件の下、乾燥時間を制御すること（基板温度を制御）で孔面積を増加させることを狙った。生成した薄膜の AFM 像とそれら进行处理してプロットした結果を図①-(2B)-3-7.9 に示す。



図①-(2B)-3-7.9 乾燥時間と孔直径と孔深さ

乾燥時間を 20sec としたときに最も孔直径と孔深さの比を大きくできた。上記のように個々の材料や溶媒に対して、基板温度や湿度、ポリマー濃度などを調整することで孔直径を小さくしながら深さを深くし、密度を上げることも可能なことは示せた。しかし、材料を変える毎に試作して条件を揃える必要があり、プロセス開発の観点からは非効率である。ポーラス薄膜生成メカニズムやモデルを抽出した数値解析などにより、その条件を絞り込む作業も必要であり、一方で生成条

件に左右されない材料の利用も今後の重要課題である。

ポラス有機薄膜生成について、ポリスチレンをクロロホルムに溶かした溶液での実験を中心に進めた。熱電薄膜の特性改善のために必要な 100 nm オーダーのポラス有機薄膜をドロップキャスト法でも作製できる条件（溶液濃度、高湿度雰囲気温度・湿度、基板温度）を見出した。特に温度と湿度の条件が重要であったが、薄膜を生成する基板の温度制御により液滴の成長を止めることで、ポラス薄膜の孔直径を制御できることも直接観察を通して提案した。ただし現段階では以上の孔径縮小化について、温度や湿度の条件変更だけで試みるには限界が見えてきており、今後の課題として、孔直径のさらなる縮小については、表面活性剤を溶液に加えるなどして、液滴同士の成長を抑える材料面からの工夫が必須である。有機薄膜自体の材料面でも課題が浮き彫りとなってきた。熱電材料を蒸着する際にはポリイミドのような耐熱性のある膜が必須であり、ポリスチレンポラス薄膜で得たノウハウを今後ポリイミド薄膜生成へ活かし耐熱性のあるポラス有機薄膜の生成を進める。一方で、この手法を単にナノ構造生成のテンプレートだけに利用するだけでなく、機能性有機薄膜に適用し、ナノ構造デバイスの作製とその評価を進めることも今後の課題である。

(2B)-4 ブロック共重合体によるナノ構造形成

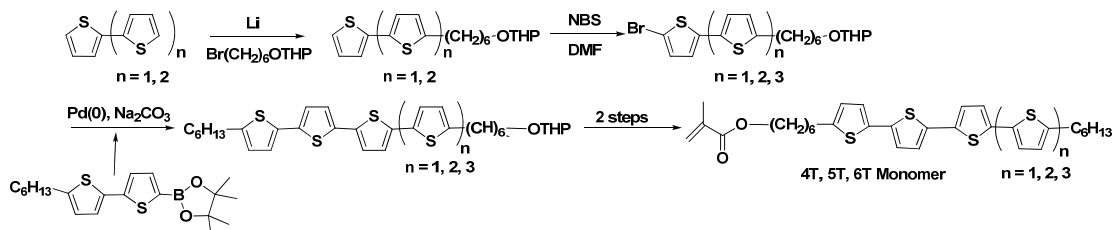
(2B)-4-1 ブロック共重合体によるナノ構造形成

有機半導体材料のナノ構造化は、デバイス性能を大きく変化させることが期待されている。そこで、様々な手法を用いたナノ構造体形成が研究されている。その中でもブロックコポリマー (BCP) のマイクロ相分離構造の利用は、材料の自己組織化を利用したプロセスであり、近年、機能性モノマーユニットを含む BCP を利用した有機デバイスに注目が集まっている。しかしながら有機半導体材料を用いてデバイス展開を試みた報告例は多いが、規則性の高いマイクロ相分離を達成している例は少ない。一方、デバイス応用を試みてはいないが、マイクロ相分離構造制御を高いレベルで実現している研究例もあり、それらの材料には共通して液晶性を有するような材料が用いられている(液晶の自己組織化の利用)。

そこで本研究では代表的な有機半導体であるオリゴチオフエンを側鎖に導入した液晶性有機半導体ブロックコポリマー (BCP) を合成し、物性及びマイクロ相分離挙動の評価と、デバイス化について検討を行った。

(2B)-4-1-1 液晶性有機半導体モノマーの合成と物性評価

有機半導体特性を有し、マイクロ相分離構造を高いレベルで制御するために、図①-(2B)-4-1.1 のスキームに従い液晶性の発現が期待される新規液晶性有機半導体モノマーの合成を行った。モノマーの合成は n-BuLi を用いたアルキル化、NBS による臭素化、Pd 触媒を用いた鈴木カップリング反応により主骨格を形成し、縮合反応により重合基を導入しモノマー合成を行った。合成した化合物は全て ¹H-NMR 測定を行い目的の化合物が来ていることを確認した。また、DSC 測定、偏光顕微鏡観察 (POM 観察) により熱特性の分析を、さらに、フィルム-溶液状態の分光特性を UV-vis 吸収スペクトル測定により行った。



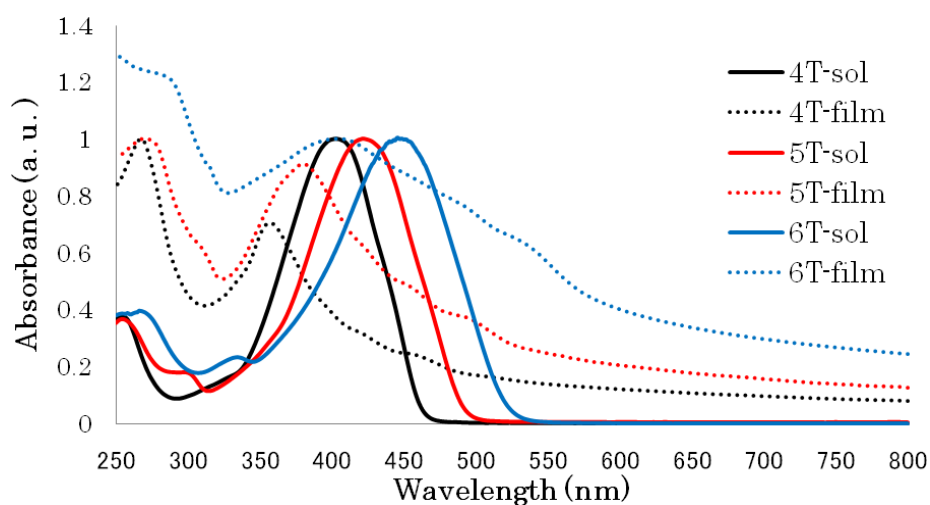
図①-(2B)-4-1.1 液晶性有機半導体モノマーの合成スキーム

今回合成したモノマーの熱特性と溶液、フィルム状態の極大吸収波長を表①-(2B)-4-1.1 に、各種モノマーの UV-vis 吸収スペクトルを図①-(2B)-4-1.2 に示す。今回合成したモノマーは全て液晶性を有することが確認できた。よってこれらの

モノマーを用いて BCP の合成を行う。

表①-(2B)-4-1.1 合成したモノマーの熱特性及び極大吸収波長

Monomer	Thermal property(°C)	λ_{\max} (nm)	
		Solution	Film
4T	Tm 162 Sm 183 Ti	403	357
5T	Tm 168 Sm 211 Ti	422	381
6T	Tm197 Sm 225 Ti	448	404



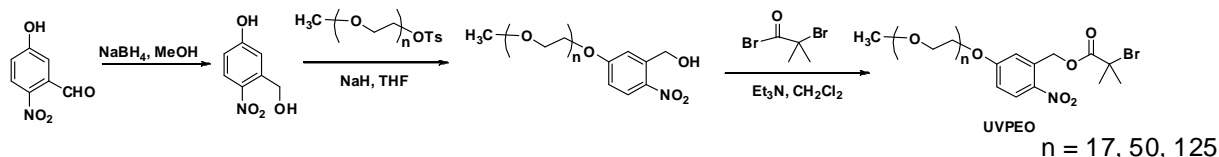
図①-(2B)-4-1.2 合成したモノマーの UV-vis 吸収スペクトル

(2B)-4-1-2 原子移動ラジカル重合法 (ATRP) を用いた BCP の重合

BCP は 2 種類以上のポリマー鎖を連結したもので、組み合わせる材料、組成により様々な構造体をとることが知られており、構造制御は分子 1 ユニットの長さである数 10nm オーダーでの制御が可能である。また、シリンダー構造などの任意の部位を除去してポラス構造体を作製する研究も行われているが、酸素プラズマや酸・アルカリによるエッチング処理によって除去する手法が主流となっている。近年開始剤部位にニトロベンジル基を導入することにより、UV 光照射による光開裂を利用した、ソフトプロセスの選択的除去手法がある。そこで、今回分子量分布の狭い BCP の重合と設計値通りの分子量を有する BCP の重合条件の確立を目指し、汎用モノマー (MMA、tBMA)、合成した有機半導体モノマーで検討を行った。また分子量による相分離構造への影響を調べるために、種々の分子量の光開裂型開始剤を使用して BCP の合成検討を行った。

a. UV 開裂型開始剤の合成

合成した、UV 開裂型の開始剤のスキームを図①-(2B)-4-1.3 に示す。原料である 5-ヒドロキシ-2-ニトロベンズアルデヒドを水素化ホウ素ナトリウムで還元し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを p-トルエンスルホン酸クロリドでトシル化を行った。さらに、酸ブロマイドで活性プロモ末端を導入し目的の化合物を合成した。1H-NMR 測定を行い、2.0ppm に末端メチル基に起因するピークが観測されたことから、目的の化合物が合成できていることを確認した。

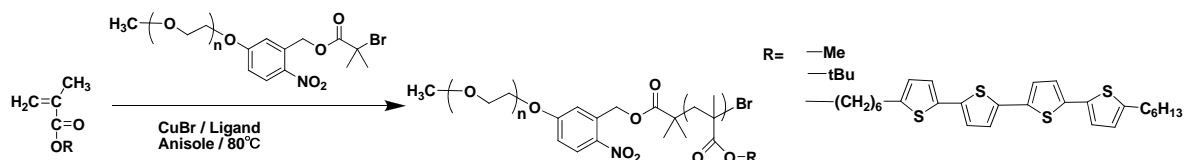


図①-(2B)-4-1.3 光開裂型開始剤の合成スキーム

b. ATRP 法を用いた BCP の合成

BCP の合成スキームを図①-(2B)-4-1.4 に示す。使用したモノマー(MMA、tBMA)、リガンドである PMDETA は減圧蒸留により精製した材料を使用した。また、溶媒であるアニソールは金属ナトリウムで錯形成を行い脱水した後、減圧蒸留により精製を行った。金属触媒である臭化銅は窒素雰囲気下、酢酸溶液中で一晩撹拌を行い、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランで洗浄することで精製を行った。合成時のモノマー仕込み比及び反応溶媒等重合条件を表①-(2B)-4-1.2 に示す。

汎用性モノマーMMA、tBMA を用いた場合は設計値通りの分子量が得られ、狭い分子量分布を有する BCP の重合処方を見出された。一方前項で合成した有機半導体モノマー4T を用いた ATRP 法においては、リガンド種の検討、反応溶媒、重合温度、重合時間等種々検討を行ったが、全ての条件において重合が初期段階で停止してしまっているため、重合方法の検討が必要である。



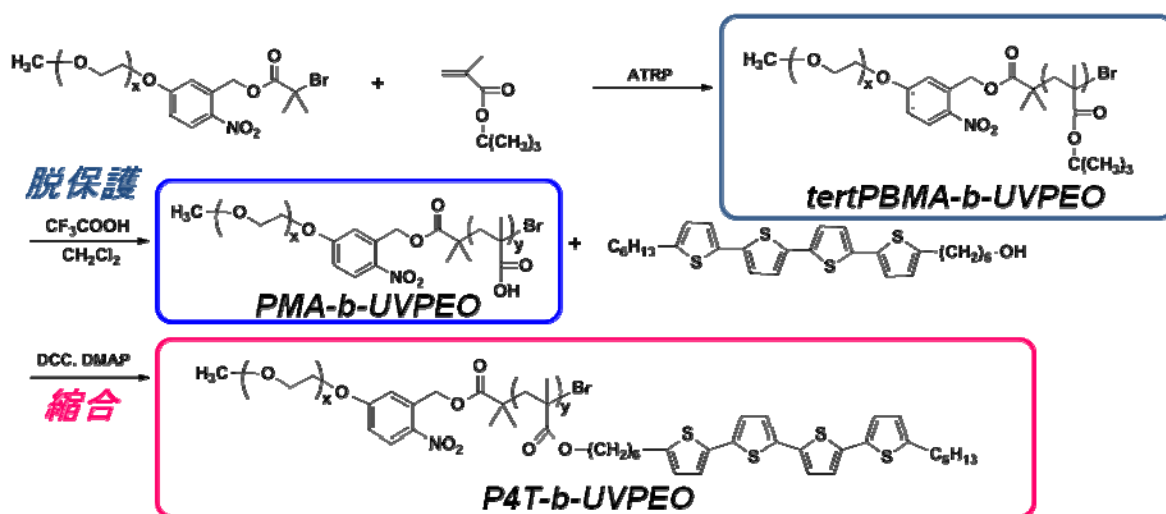
図①-(2B)-4-1.4 ATRP 法による BCP の合成スキーム

表①-(2B)-4-1.2 ATRP 実験条件と GPC 測定結果

R	リガンド	[M]/[I]	溶媒	Time (h)	温度 (°C)	Mn(設計値)	Mn(GPC)	Mw/Mn
Me	PMDETA	120	アニソール	24	90	15000	12000	1.28
tBu	↑	80	↑	↑	70	14360	10000	1.21
4T	↑	60	↑	↑	↑	33000	5300	1.04

c. 有機半導体ポリマー (4T) の重合手法の検討

有機半導体モノマー(4T)の ATRP 法によるブロック共重合体の合成検討を行っていたが、反応が初期で停止してしまうという問題点が生じている。しかしながら汎用モノマーでは定量的に重合が進行しているの、はじめに汎用モノマーで主骨格を形成し、その後 4T モノマーを ATRP 法ではなく反応条件がより温和である縮合反応で導入する手法を検討した。(図①-(2B)-4-1.5)



図①-(2B)-4-1.5 縮合による有機半導体 BCP の合成スキーム

d. *tert*-PBMA-b-UVPEO のトリフルオロ酢酸による脱保護反応

ATRP 法により重合した *tert*-PBMA-b-UVPEO の *tert* ブチル基を脱保護し、縮合反応用に末端カルボキシル基にするために、重合したポリマーをトリフルオロ酢酸、ジクロロメタン溶媒下、室温で脱保護反応を行った。反応終了後、GPC 測定、NMR 測定により脱保護反応が定量的に進行していることを確認し、NMR で末端カルボキシル基の数を確認した。その時の分子量及び分子量分布、末端カルボキシル基の数を表①-(2B)-4-1.3 に示す。脱保護した BCP を用いて縮合反応を行う。

表①-(2B)-4-1.3 脱保護前後による GPC 測定結果

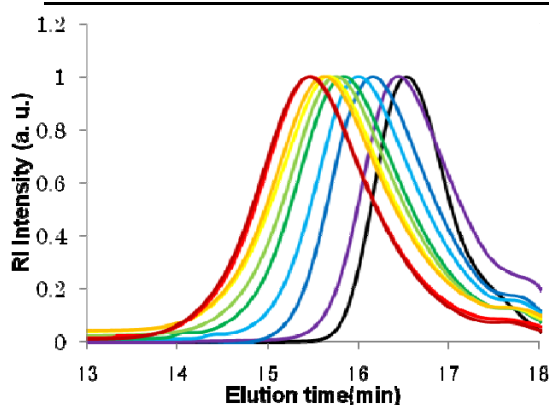
Run	脱保護前		脱保護後			
	Mn(GPC)	Mw/Mn	Mn(GPC)	Mn(NMR)	Mw/Mn	-COOH 基の数 (NMR in DMSO)
1	6800	1.13	4400	4460	1.12	17
2	10000	1.21	5700	5300	1.13	27

e. 4T モノマーと PMA-b-UVPEO の縮合反応

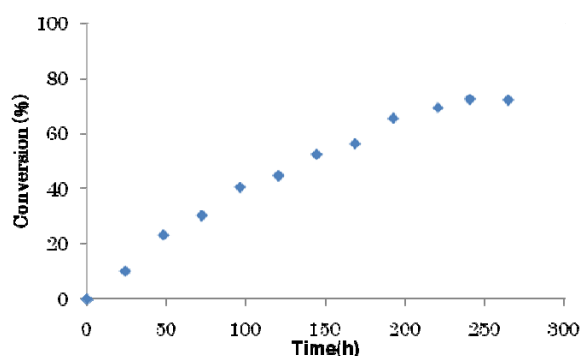
脱保護した PMA-b-UVPEO と有機半導体モノマー4T-OH にジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)を加え縮合反応を行った。重合した BCP の分子量及び熱特性を表①-(2B)-4-1.4 に示す。また 2a の各種反応時間における GPC 測定結果を図①-(2B)-4-1.6 に、反応時間における反応率を図①-(2B)-4-1.7 に示す。合成した BCP は全て液晶性を有することを確認した。このように縮合反応を利用することで目的の液晶性と有機半導体特性を有する BCP の合成手法を確立した。

表①-(2B)-4-1.4 BCP の分子量及び熱特性

Sample	X : Y	Mn (GPC)	PDI	反応率(%)	Thermal property (°C)
P4T	0:13	8080	1.20	48 (13 量体)	C 133 Sm 250 I
BCP1	50:18	14600	1.18	72 (18 量体)	C 154 Sm 208 I
BCP2	125:21	22000	1.22	58 (21 量体)	C 79 Sm 152 I



図①-(2B)-4-1.6 反応時間による BCP1 の分子量の推移

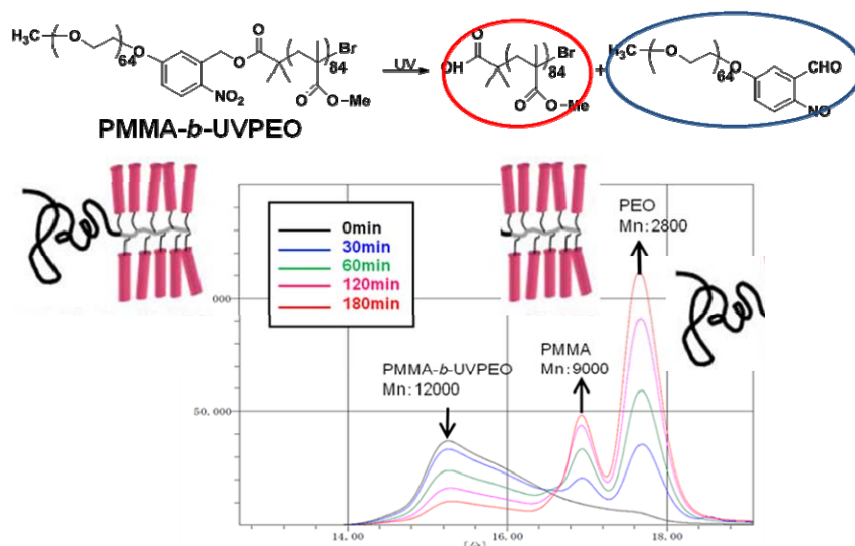


図①-(2B)-4-1.7 BCP1 の反応時間と反応率の関係

(2B)-4-2 BCPによるナノ構造制御条件探索

(2B)-4-2-1 UV開裂型光開始剤の開裂挙動の確認

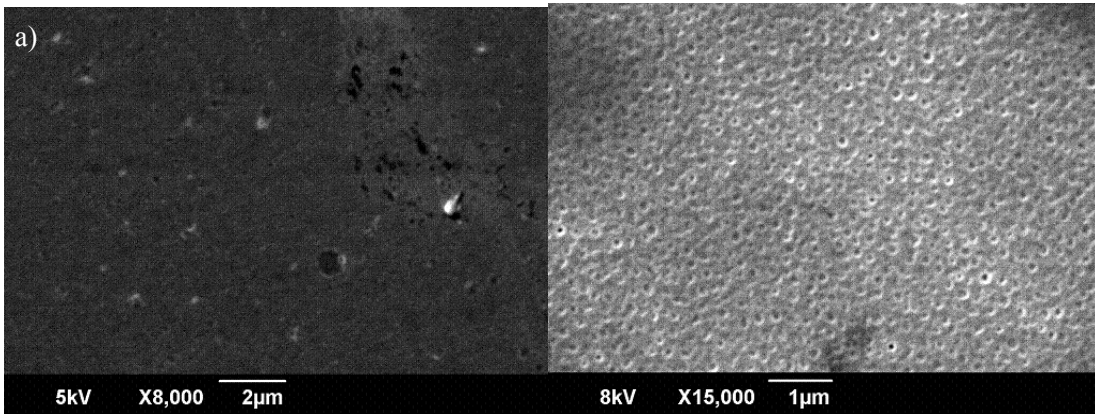
選択的除去により有機半導体のポーラス膜を作製するために、合成した光開裂型開始剤を含むBCPの光開裂挙動に関して検討を行った。ポリマー溶液に各種時間UV光を照射した時のGPC測定結果を図①-(2B)-4-2.1に示す。GPC測定の結果より、UV照射により、BCPの部分のピークが減少し、初期状態にはないPMMA由来、PEO由来のピークが生じている。またUV光の照射量が増加するに従いピークが増加していることから定量的に光開裂が生じていることが示唆された、このことから合成したBCPに関して相分離構造の誘起後、UV照射-アルコールでの選択的除去を行いポーラス構造体の作製が可能であることが分かった。



図①-(2B)-4-2.1 各種時間UVを照射した時のGPC測定

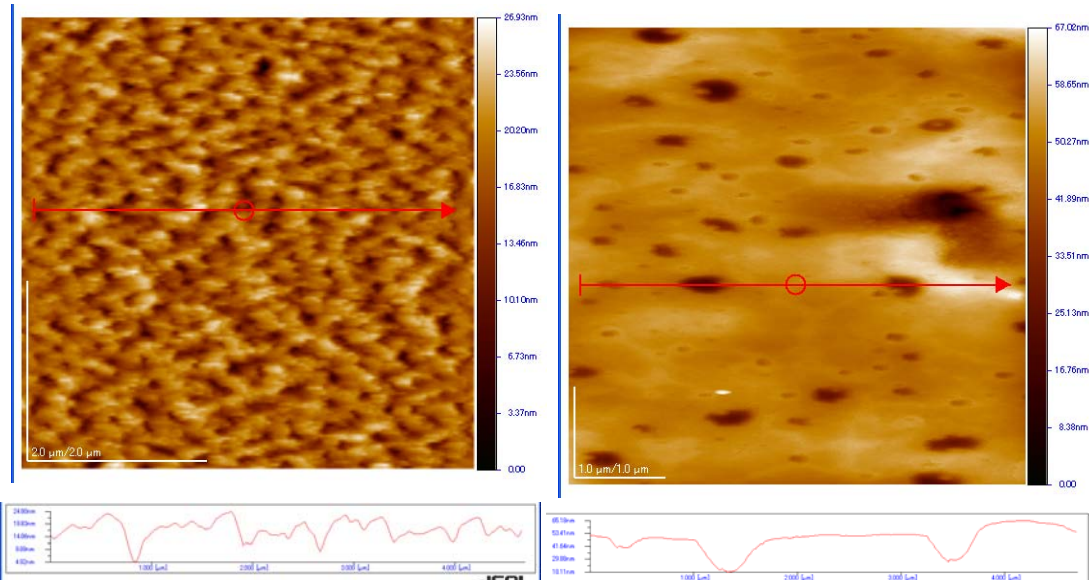
(2B)-4-2-2 BCP1、2を用いたナノ構造制御条件探索

合成したBCPのマイクロ相分離構造に影響を与える因子として、アニール条件、膜厚、分子量分布、組成比などがある。そこでまずアニール条件が相分離構造に与える影響を調べるために、BCP2を用いて各種温度でのアニール処理とベンゼン溶媒での溶剤アニリング処理後のSEM、AFM測定を行った。その時のSEM像を図①-(2B)-4-2.2に、AFM観察結果を図①-(2B)-4-2.3に示す。SEM、AFM観察の結果から熱処理によるアニール処理を行ってもほとんど相分離は誘起されなかった。一方、溶剤アニリング処理を行うことで、フィルム全面に約200nmの径を有するポア形成を確認した。



図①-(2B)-4-2.2 各種アニール条件での SEM 観察

a) 170°Cアニール処理 b) ベンゼン溶媒でのソルベントアニール処理



図①-(2B)-4-2.3 各種アニール条件での AFM 観察

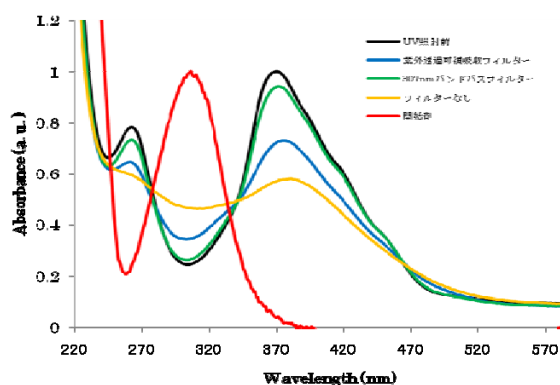
a) 170°Cアニール処理 b) ベンゼン溶媒でのソルベントアニール処理

(2B)-4-2-3 BCP への UV 照射とリンス処理によるポーラス化の検討

a. フィルターによる有機半導体部分の分解挙動

UV 照射時に BCP の有機半導体部分が分解すると、ポーラス化のときに構造体が破壊される恐れがある。そのため、開始剤部位は反応して有機半導体部位が反応しない波長の光で反応させる必要がある。そこで、開始剤の極大吸収付近のみを透過する 307 nm のバンドパスフィルターと紫外透過可視吸収フィルターとフィルターを使用しない場合において、UV 光を 16.2 J (@365 nm)照射したときの光

分解挙動について検討した。また、光分解率は製膜後 BCP2 の極大吸収波長である 370 nm の吸光度より算出した。実験は厚み 50 nm の BCP2 フィルムで行った。UV 照射後の UV-vis 吸収スペクトル変化を図①-(2B)-4-2.4 に、光分解率を表①-(2B)-4-2.1 に示す。16 mJUV 光を照射することで、フィルターを使用しない場合では 43 %分解しており、紫外透過可視吸収フィルターでも 28 %分解が生じていることが確認できた。



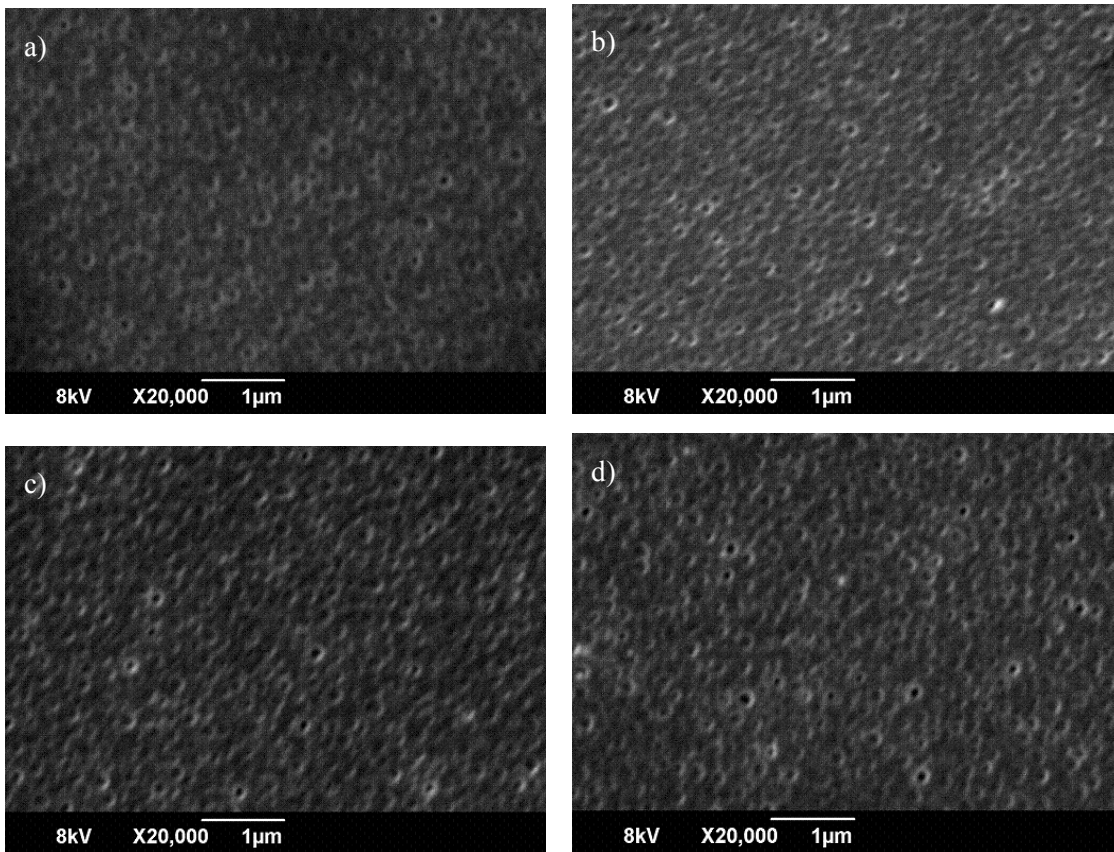
図①-(2B)-4-2.4 UV 照射後の UV-vis 吸収スペクトル

表①-(2B)-4-2.1 フィルターごとの光分解率

フィルター	光分解率 (@370nm)
紫外透過可視吸収フィルター	28%
307 nm バンドパスフィルター	6.5%
フィルターなし	43%

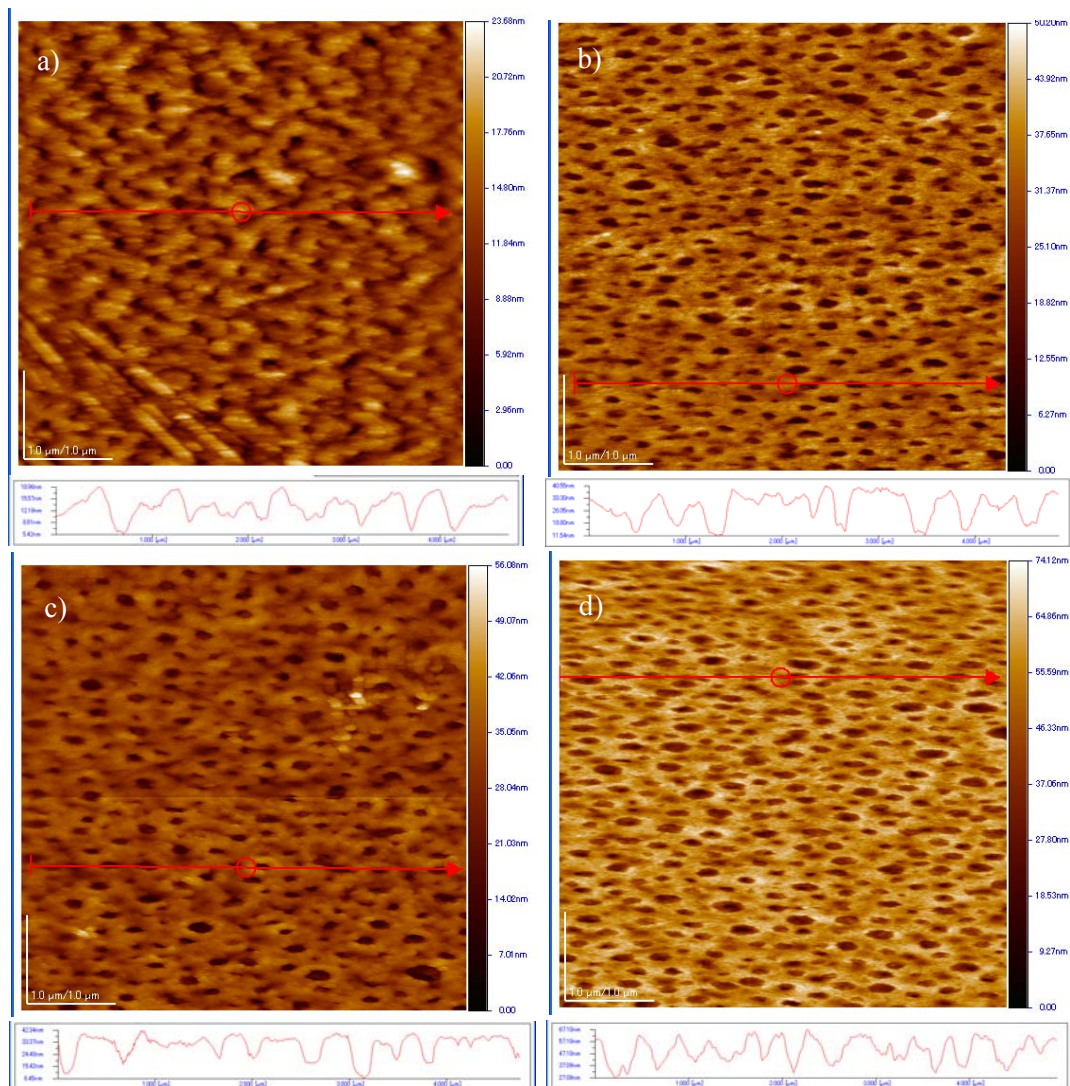
b. リンス処理によるポーラス化の検討

各種フィルターを用いて光反応を行うことで、光分解量の異なるフィルムを製作した。そのフィルムをメタノールによるリンス処理を行い、PEO 部を選択的に除去した際の構造について SEM、AFM 観察により評価を行った。その時の SEM 観察の結果を図①-(2B)-4-2.5 に AFM 測定の結果を図①-(2B)-4-2.6 に示す。UV 照射のみのポーラス膜の SEM 観察像はコントラストが低く、孔の高さもまた低いことがわかった(表①-(2B)-4-2.2)。UV 照射とリンス処理によって初めてポーラス膜の SEM 観察像のコントラストは向上し、孔の高さも増加していることから、PEO 部のみが選択的に除去できていることが分かった。一方、フィルターを使用しない場合は、ポーラス膜の孔径が拡大していることから、UV 照射により分解した 4T 部分がリンス時に一緒に洗い流されていると考えられる。



図①-(2B)-4-2.5 リンス処理後の SEM 観察

- a) UV 照射後 b) フィルターなし c) 紫外透過可視吸収フィルター
d) 307nm バンドパスフィルター



図①-(2B)-4-2.6 リンス処理後の AFM 観察

- a) UV 照射後 b) フィルターなし c) 紫外透過可視吸収フィルター
d) 307nm バンドパスフィルター

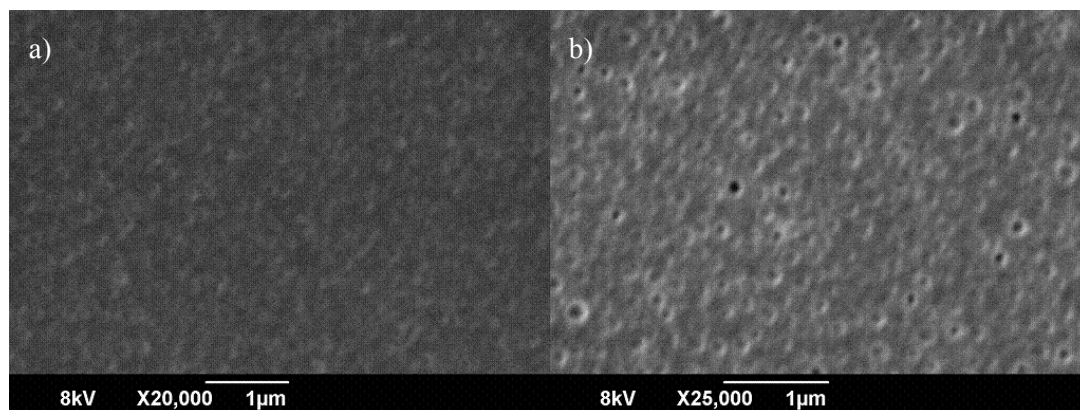
表①-(2B)-4-2.2 リンス処理後の表面形状とポーラス構造

フィルター	RMS	ポーラス径(nm)	孔の高さ(nm)
UV 照射後	3.77	100~200	5
フィルターなし	5.97	200~400	10~20
紫外透過可視吸収フィルター	7.59	100~300	20~30
307nm バンドパスフィルター	10.25	100~300	20~40

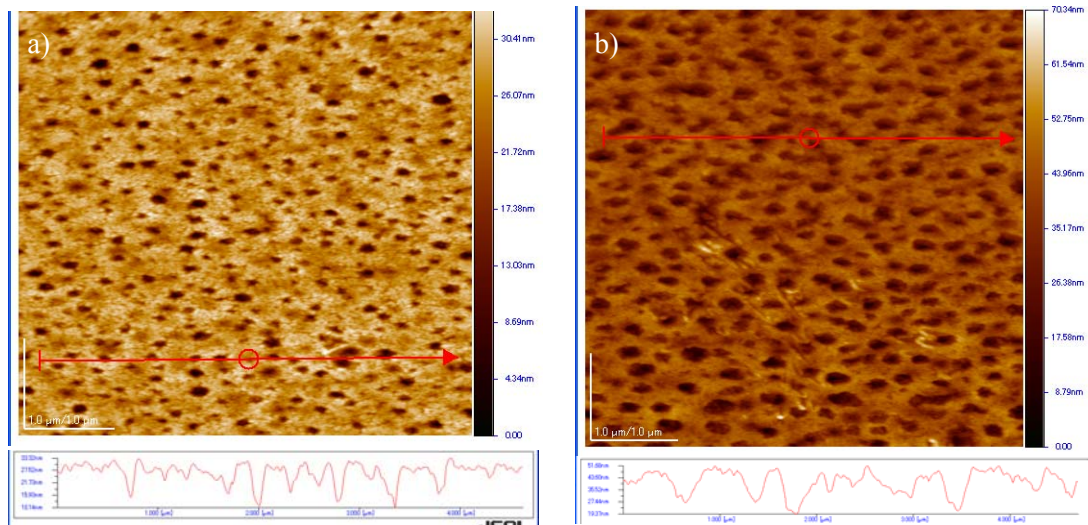
c. BCP 分子量が及ぼす構造体への影響の検討

UV 照射及びリンス処理により孔径約 200nm のポーラスフィルムが作製出来ることを確認した。さらに、親水部の含有量（開始剤 PEO 部の分子量）が及ぼすナノ構造体への影響を調べるために BCP 1、2 の相分離構造を SEM、AFM で観察を行った。その時の SEM 観察の結果を図①-(2B)-4-2.7 に AFM 測定の結果を図①-(2B)-4-2.8 および表①-(2B)-4-2.3 に示す。

BCP2 の場合、ポーラス膜面内における孔の密度は高いが、孔の径は大きい。一方 BCP1 を用いた場合では孔の径は小さく、膜面内における孔の密度は低くなることが分かった。次に、構造体形成時の配向状態について調べるため、UV 照射後、BCP1、2 それぞれのポーラス膜について XRD 測定を行った。XRD 測定結果を図①-(2B)-4-2.9 に示す。XRD 測定結果から UV 照射のみでは回折パターンは見られていないが、リンス処理を行った XRD パターンでは高次構造由来のパターンは観察されなかったが、チオフェン四量体 1 ユニットの分子長に相当する回折ピークが得られたことから、溶剤アニール処理により分子鎖が基板に対して垂直に配向していることが確認できた。



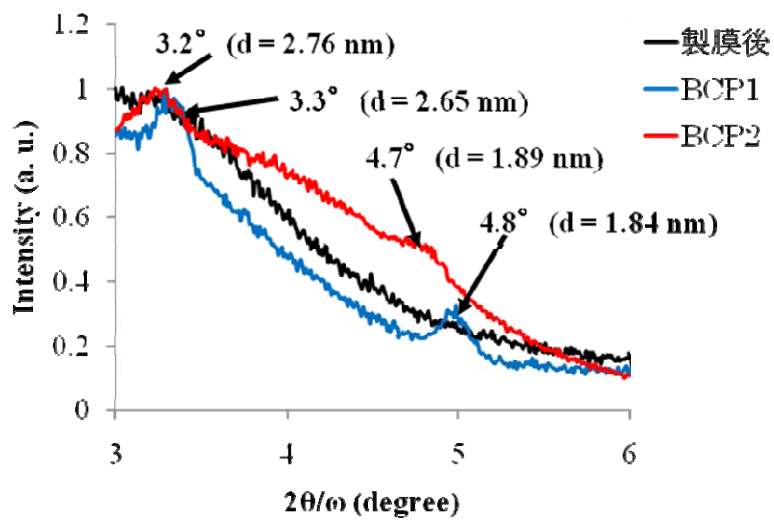
図①-(2B)-4-2.7 BCP1,2 の SEM 観察 a)BCP1 b) BCP2



図①-(2B)-4-2.8 BCP1,2 の AFM 観察 a)BCP1 b) BCP2

表①-(2B)-4-2.3 リンス処理後の表面形状とポーラス構造

サンプル	RMS	ポーラス径(nm)	ポーラス深さ(nm)
BCP1	3.77	100~200	10~20
BCP2	7.75	100~300	20~40



図①-(2B)-4-2.9 UV 照射後 BCP1、2 ポーラス膜の XRD パターン

(2B)-4-3 BCP の素子化の検討

(2B)-4-3-1 BCP を用いた FET の作製と構造体による移動度の測定

BCP 相分離構造のデバイス性能への影響を調べるために P4T、BCP1、BCP2 フィルムに各種処理（アニール処理など）を行い FET 素子を作製し、移動度の測定を行った。素子の作製はシリコン基板の上に、ポリマーをスピコート法により 40nm 製膜し、その上から酸化モリブデンを 3nm 蒸着し、ソース電極、ドレイン電極として金を 50nm 真空蒸着することでトップコンタクト型 FET を作製した。

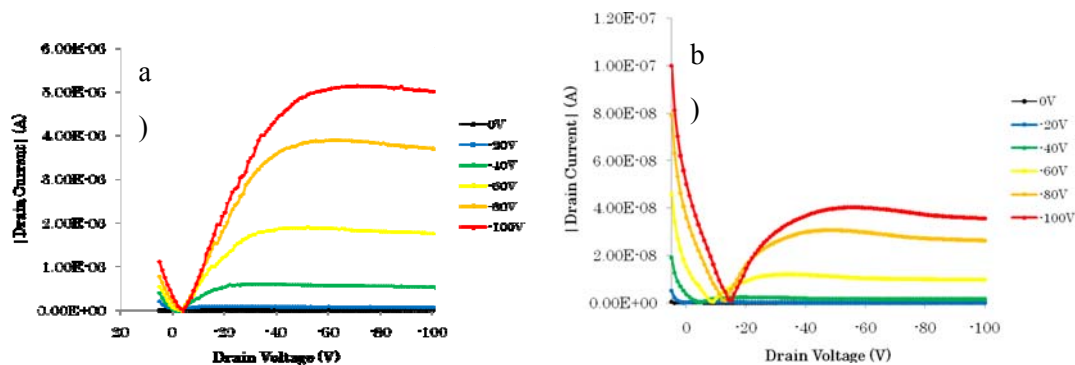
また、評価したサンプルとして材料 P4T、BCP1、BCP2 を用いてさらに BCP 基板に対しては

- ・製膜後
- ・製膜後 150°C で 3 時間アニール処理
- ・製膜後ベンゼン溶媒でソルベントアニール処理 48h

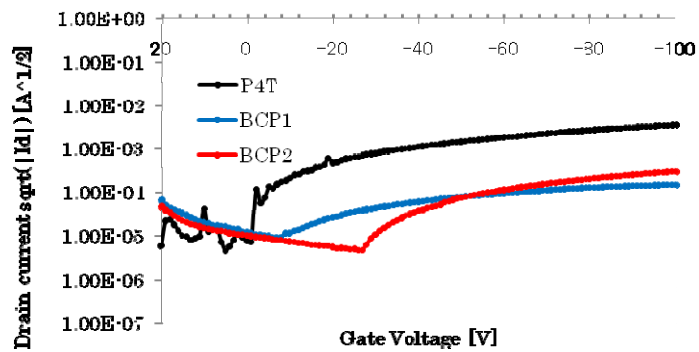
の処理を GB 内で行ったフィルムを用いた。

チャンネル幅 50 μm の時の各材料における Id-Vd 曲線を図①-(2B)-4-3.1 にトランスファークラークを図①-(2B)-4-3.2 に、各種処理ごとの移動度を表①-(2B)-4-3.1 示す。製膜のみでは FET 駆動せずアニール処理を行うことで FET 駆動した。この結果は、熱処理によって未処理膜中のチオフェン部がランダムであったのに対し、熱処理品によってチオフェン部の配向性が向上した事を示唆している。

また、P4T ホモポリマーの結果を合わせて、PEO 分子量と移動度の関係のグラフを図①-(2B)-4-3.3 に示す。PEO 部分の分子量が大きくなるに従って移動度が低下すると予想していたが、BCP1 と BCP2 の場合だと BCP2 を用いた方が移動度は速くなっている。これは、AFM、SEM 観察の結果より BCP2 の相分離構造がより明確であることから、フィルム内でのチオフェン部の配向性が高いためだと示唆される。



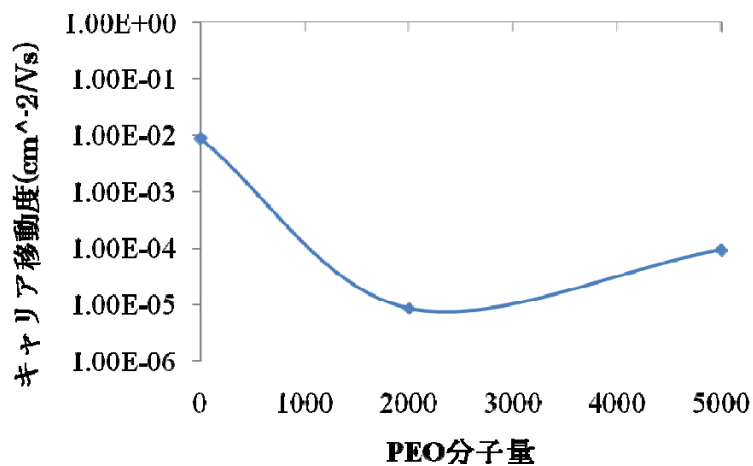
図①-(2B)-4-3.1 Id-Vd 曲線 a)P4T b)BCP2



図①-(2B)-4-3.2 各種ポリマーのトランスファー曲線

表①-(2B)-4-3.1 各種処理ごとのキャリア移動度

サンプル	製膜後	アニール処理後	ソルベントアニール後
P4T	駆動せず	8.7×10^{-3}	-
BCP1	駆動せず	駆動せず	8.5×10^{-6}
BCP2	駆動せず	9.3×10^{-5}	6.3×10^{-5}



図①-(2B)-4-3.3 PEO 分子量と移動度の関係

(2B)-4-4 まとめと今後の課題

以上より、新規液晶性有機半導体モノマーを合成し、縮合反応により分子量の異なる BCP の合成手法を確立した。また、BCP をソルベントアニール処理することで目的である、孔径約 200 nm のポーラスフィルムの作製に成功した。さらなるポーラス径の縮小化には PEO 分子量の増加と分子種の変更が必要であると考えて

いる。

また、相分離構造のデバイス性能への影響を調べるために有機 FET を作製したところ、P4T においてペンダント型のポリマーとしては比較的高いキャリア移動度が得られ、BCP においては当初は絶縁部である PEO の含有量に依存すると考えていたが、AFM 像や XRD パターンの結果より、相分離構造がより明確である方が導電性部位であるチオフェンユニットの配向性が向上しているために移動度が高くなる傾向が見られた。

本研究のように、縮合反応を利用することで有機半導体モノマーのような機能性ユニットに関しても分子量分布の狭い BCP の合成が可能になり、液晶性の付与により従来の機能性材料より構造が明確な構造体の形成が可能になった。このことから今回の手法を用いてさらに材料の吸収波長を長波長側になるよう分子設計をすることで、太陽電池材料などさらなる用途展開が可能であると考えられる。

(2B)-5 熱電半導体の高次ナノ構造形成と熱・電子物性の評価

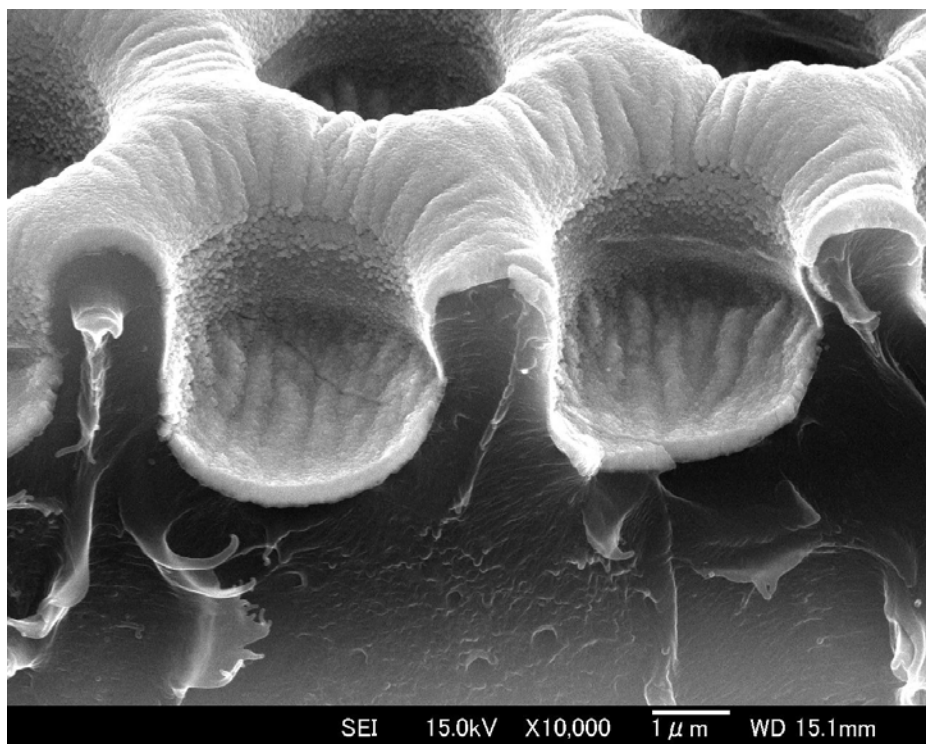
(2B)-5-1 ナノポーラス熱電薄膜の生成と評価

これまでに作製してきたポーラス有機薄膜上に p 型 Bi_2Te_3 を蒸着し、ポーラス構造を有する熱電半導体薄膜を作製した。昨年度までの実験では、有機ポーラス膜の孔形状のアスペクト比が低かったため、表面と孔底部の Bi_2Te_3 薄膜が繋がり、目的のポーラス薄膜を得ることができなかった。本年度は、孔形状のアスペクト比が大きい有機薄膜を利用、作製を進めた。得られたサンプルの SEM による観察した結果を図①-(2B)-5-1.1~図①-(2B)-5-1.3 に示す。これらの観察結果から、孔形状のアスペクト比が大きい有機ポーラス薄膜を利用することでポーラス構造が埋まることなく、 Bi_2Te_3 薄膜が蒸着されていることがわかる。特に図①-(2B)-5-1.3 に着目すると、孔壁面において蒸着された Bi_2Te_3 薄膜は島状の成長で止まっており、 Bi_2Te_3 連続膜が形成されておらず、目的のポーラス熱電薄膜を作製できていることを確かめた。

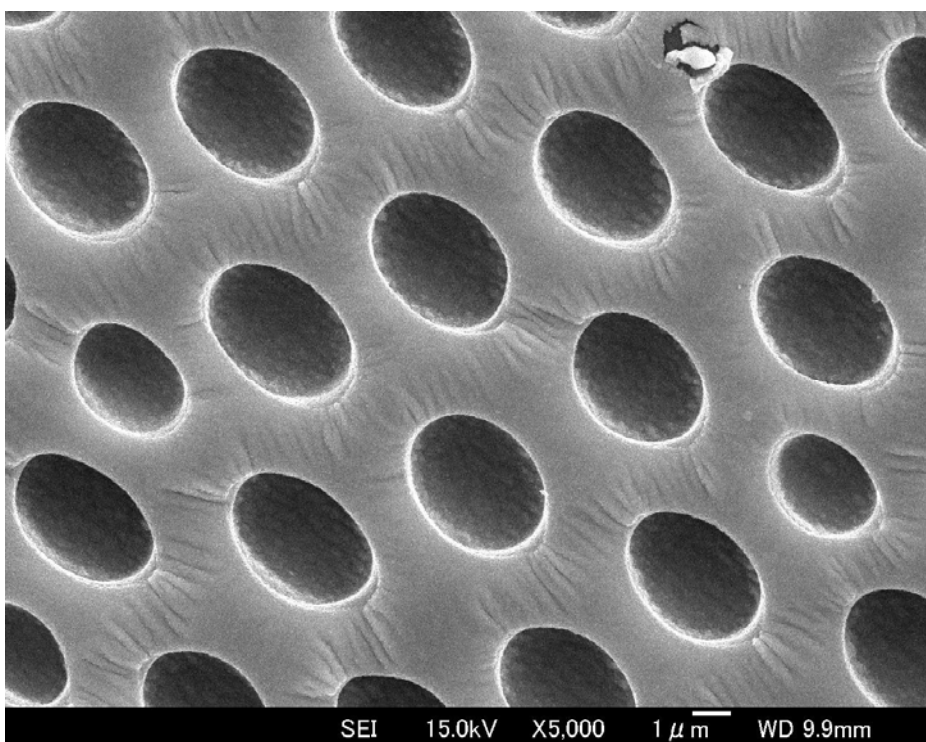
次に作製したポーラス熱電薄膜の電気的特性および熱的特性を比較測定した。熱伝導率については、サンプルが自立膜でないこともあり原理上直接測定が難しいため、比較測定とした。比較測定のため、ポーラス構造を持たない有機薄膜上に蒸着した Bi_2Te_3 薄膜が必要であり、これを参照サンプルとした。薄膜サンプルの片端を加熱することで薄膜両端に温度差をつけ、発生した起電力からゼーベック係数を測定、電気伝導度、熱伝導率ともに薄膜面方向の物性値を測定した。膜厚については SEM 観察結果とリファレンスサンプルを触針型膜厚測定器で測定した結果でダブルチェックした値を用いた。熱伝導率の面方向測定については、リファレンスとなるポーラス構造のない熱電薄膜と作製したポーラス熱電薄膜の一端を同様に加熱し、加熱していない片端の低温部での双方の温度差を測定することで比較測定した。温度測定については、測定精度を高めるため断熱を考慮し、赤外線カメラを用いて非接触で温度測定した。測定した結果、ゼーベック係数は作製したポーラス熱電薄膜が $181.2 \mu\text{V/K}$ 、参照薄膜が $176.6 \mu\text{V/K}$ であり、測定の誤差範囲 ($\pm 5\%$) で一定と判断できる値だった¹⁾。電気伝導度は、ポーラス熱電薄膜が 38.8 S/cm 、参照薄膜が 50.0 S/cm であり、電気伝導率が 78%程度に低下していた。熱伝導率測定 (温度測定) では、加熱していない側の温度が定常状態において、ポーラス熱電薄膜のほうが参照薄膜より低く、その値はおおよそ 86%であった。このことからポーラス薄膜の熱伝導率はそのまま参照サンプルの約 86%であることが言える。本実験により、ポーラス構造を有する熱電半導体薄膜を作製す

ることで、ゼーベック係数を一定に保ちながら、みかけの熱伝導率と電気伝導度を構造で抑えられることを示した。しかし、ポーラス構造の孔間隔（孔直径と対応）が $2\mu\text{m}$ 程度だったため、熱的な輸送特性と電気的な輸送特性に違いを見出すまでに至らなかった。 Bi_2Te_3 の熱伝導率温度依存性からフォノンの平均自由行程を見積もると、およそ $60\sim 80\text{nm}$ 程度であるため¹⁶⁾、さらに孔間隔を狭める必要がある。

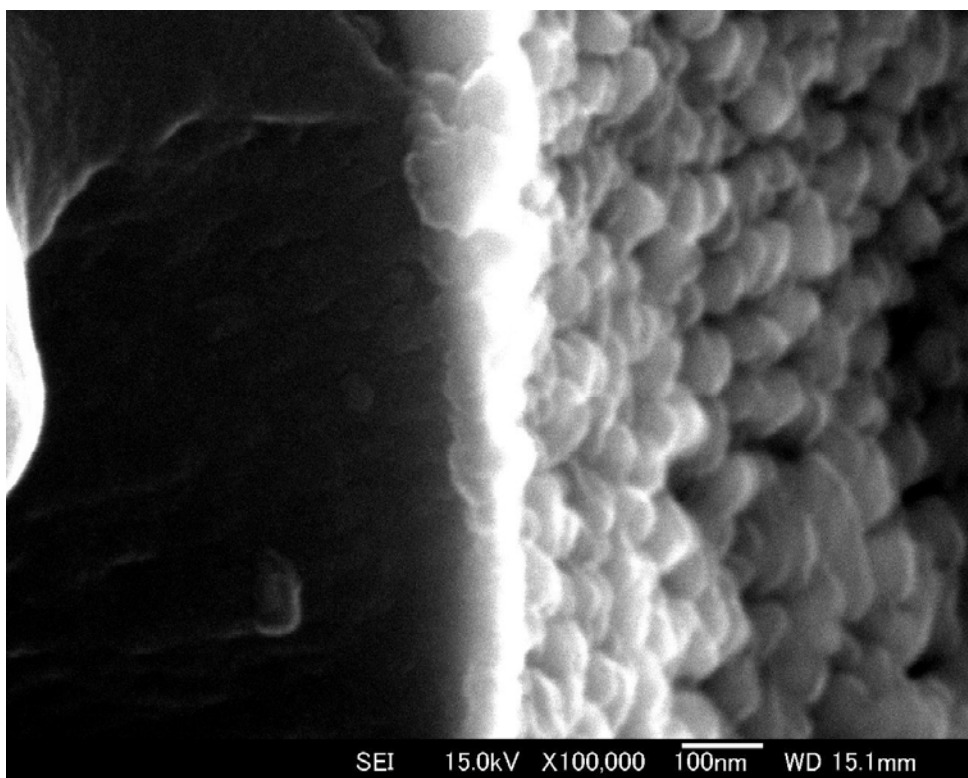
そこで、陽極酸化で作製したポーラスアルミナを基板として、数 10nm スケールのポーラス構造を有する熱電薄膜の作製を試みた。作製したポーラス熱電薄膜表面を SEM 観察した結果を図①-(2B)-5-1.4 に示す。膜厚は 100nm としたとき、蒸着された Bi_2Te_3 薄膜表面に孔が確認できた。これより薄い場合は、電気的特性が測定できず、厚い場合には孔構造を保つことができなかった。次に作製したポーラス熱電薄膜のゼーベック係数と電気伝導度を測定した。ゼーベック係数は $197.5\ \mu\text{V/K}$ と、バルクとほぼ変わらずナノポーラス構造としても値を保つことができた。一方、電気伝導度は 400S/cm であった。電気的特性の低下が大幅に抑制されており、想定していたとおりの結果が得られている。ポリマー上に作製した薄膜と比較しても大幅に電気伝導度に改善が見られており、基板に熱伝導率の大きなアルミ（表面はアルミナ）を用いたことで蒸着時の基板温度が改善側に働いたものと考えている。独立気泡からなるポーラス体の見掛けの輸送特性については、Eucken や Russel らによって提案されており¹⁷⁾、図①-(2B)-5-1.5 に見掛けの電気伝導度 σ_{eff} と母材の電気伝導度 σ_{ref} との比を横軸に空隙率としてプロットした。研究室で従来作製してきた薄膜の電気伝導度がおよそ 550S/cm であること¹⁸⁾を利用して考察すると、SEM 観察結果から得た薄膜の空隙率 25%を利用すると、Eucken の式から、ポーラス薄膜の電気伝導度はおよそ 400S/cm となるため、電気伝導度は従来の見積もりどおりの低下で、狙い通りだった。今後、熱伝導率を測定することで熱電特性が向上しているかどうかを確認する。さらに作製ノウハウも積み上げ、ポーラス基板の孔直径、孔間隔を変化させることで、熱伝導率と電気伝導度がどのように変化するかを測定、材料と最適なナノポーラス構造の関係を明らかにすることが課題である。



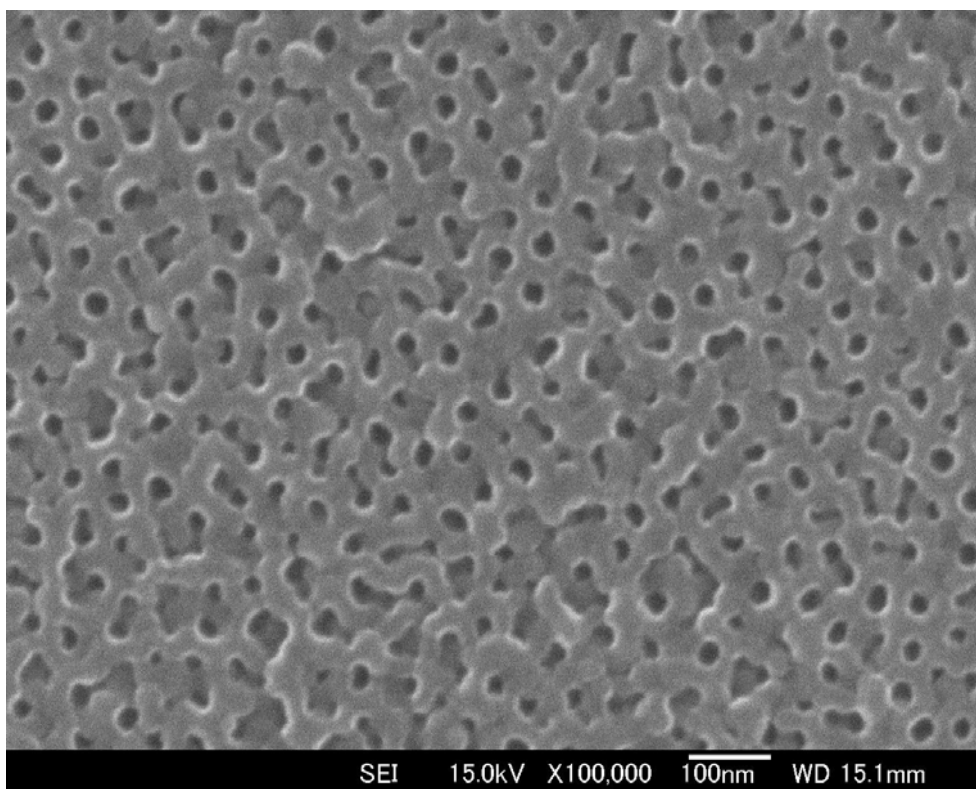
図①-(2B)-5-1.1 作製したサンプルの SEM による表面観察結果



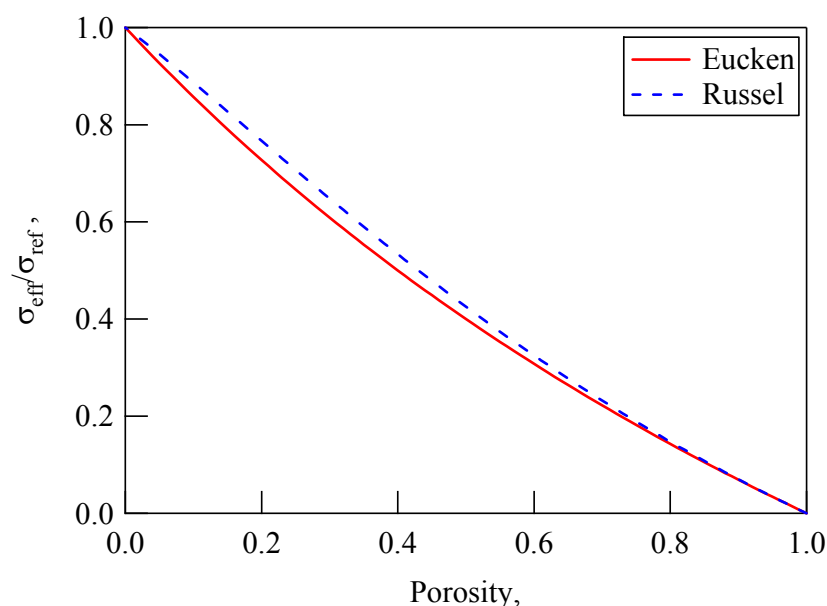
図①-(2B)-5-1.2 作製したサンプルの SEM による断面観察結果



図①-(2B)-5-1.3 作製したサンプルの孔壁面の観察画像



図①-(2B)-5-1.4 見掛けの電気伝導度と空隙率の予測式



図①-(2B)-5-1.5 見掛けの電気伝導度と空隙率の予測式

ポーラス熱電薄膜については、ポーラス有機薄膜ならびにポーラスアルミナ上へビスマステルライド熱電材料を蒸着することでポーラス構造の熱電薄膜を作製した。ポーラス有機薄膜へ蒸着したポーラス熱電薄膜については、ポーラス径を含む全体の構造がマイクロオーダーであったため、熱と電気の特性は両方とも従来どおりの構造に対する低下となっており、熱電材料の特性改善にまで至らなかった。ナノ構造を得るため、ポーラスアルミナ基板に作製したポーラス熱電薄膜については電気的特性まで測定した。孔径が40nm程度のナノ構造であるにも関わらず、ナノ多孔体特有の大きな電気伝導度低減がみられず、目的を満たす構造であることを確認した。現状の構造では、特性評価に必須となる熱伝導率測定が困難であるが、サーモリフレクタンス法など特殊な熱伝導率測定法で対応できると考えられ、外注含め緊急課題として取り組むことで熱電特性を明確にする。ポーラスアルミナ上への熱電薄膜作製を継続し、熱電特性改善に最適なポーラス構造を提案していくことが今後の課題である。

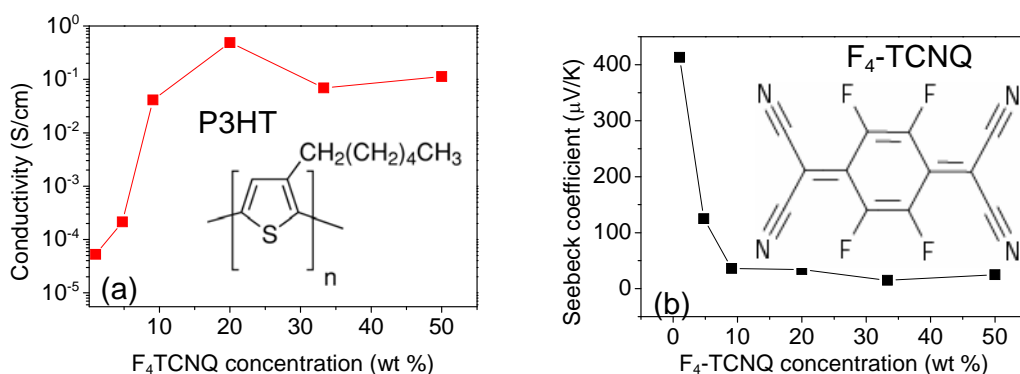
(2B)-5-2 有機半導体の熱電特性評価

有機材料は資源が豊富でコストも安く、大量生産が可能でフレキシブルなデバイスが作製可能という点で大きな利点を有する。しかしながら有機材料を用いた熱電デバイスに関する研究例はこれまで少なく、その熱電性能も無機材料に比べて劣っており、デバイス化の方法も確立されていない。

このため本項では、各種有機材料の熱電性能評価と、その熱電変換デバイス構造に関する検討を行った。まず第一に導電性ポリマー、次のアプローチとして高い電気伝導率が期待できる電荷移動錯体(CT 錯体)を用い、その熱電性能の向上に関して検討した。さらに比較的高いゼーベック係数を示す低分子有機半導体にキャリアドーピングを施し、また、そのデバイス構造を工夫することで熱電性能を向上させる手法を検討した。

(2B)-5-2-1 導電性ポリマーの熱電特性

まずチオフェン系高分子材料の中より、太陽電池材料などに用いられ、高い移動度を持つことが知られている P3HT を検討対象として選んだ、また、薄膜中のキャリア濃度を飛躍的に高めるためのドーパントとして、強いアクセプター性を持つ F₄-TCNQ を用いることとした。図①-(2B)-5-2.1 にスピコート法で成膜した P3HT: F₄-TCNQ 混合薄膜の電気伝導率とゼーベック係数を示す。

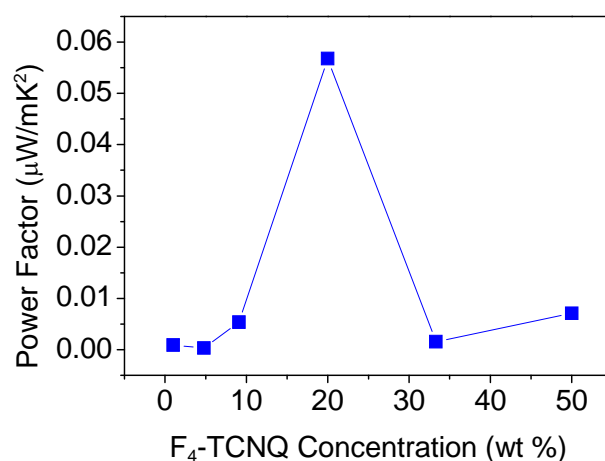


図①-(2B)-5-2.1 P3HT: F₄-TCNQ 薄膜の(a)電気伝導率と(b)ゼーベック係数. 挿入図は (a)P3HT (b)F₄-TCNQ の化学式

図より F₄-TCNQ のドーピング比が高まるにつれ、電気伝導率が飛躍的に増大し、しかし 20%以上のドーピングにおいては電気伝導は飽和していることがわかる。

また、ゼーベック係数は 10%以上のドーピングにおいては非常に小さい値となっている。これらの高濃度ドーパサンプルにおいては、その吸収スペクトルがアンドーパサンプルと比べ大きく異なり、P3HT 由来の可視吸収ピークが減少し、代わって赤外領域に新しいピークが増大してゆく傾向が確認された。このことより、高濃度ドーパによって P3HT: F₄-TCNQ の新たなCT錯体が形成されていることが明らかである。

上記の結果より得られた P3HT: F₄-TCNQ 薄膜の熱電パワーファクターを図①-(2B)-5-2.2 に示す。パワーファクターは F₄-TCNQ の濃度が 20%程度の際に 0.055 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 程度の極大値を示すが、それ以外のドーピング濃度では低い値に留まっている。この要因として薄膜の電気伝導率が膜質に制限されており、また金属的なCT錯体の形成によりゼーベック係数が低い値にとどめられていることが挙げられる。



図①-(2B)-5-2.2 P3HT: F₄-TCNQ 薄膜のパワーファクター

(2B)-5-2-2 CT 体の熱電特性

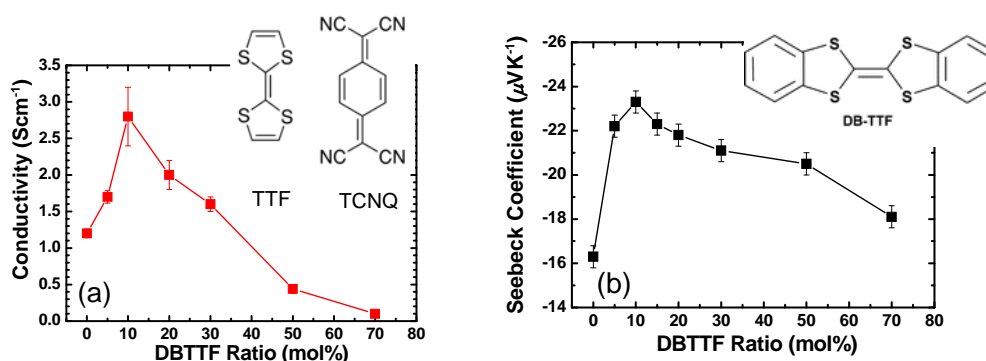
次に代表的な高導電性 CT 錯体である TTF-TCNQ について、キャスト法により薄膜を作成し、電気伝導率とゼーベック係数の測定を行いパワーファクターを算出した。表①-(2B)-5-2.1 に TTF-TCNQ における熱電性能を示す。

表①-(2B)-5-2.1 TTF-TCNQ キャスト膜の熱電性能

材料	電気伝導率	ゼーベック係数	パワーファクター
TTF-TCNQ	1.2 ± 0.3 S/cm	16 ± 0.5 μ V/K	0.031 ± 0.01 μ W/mK ²

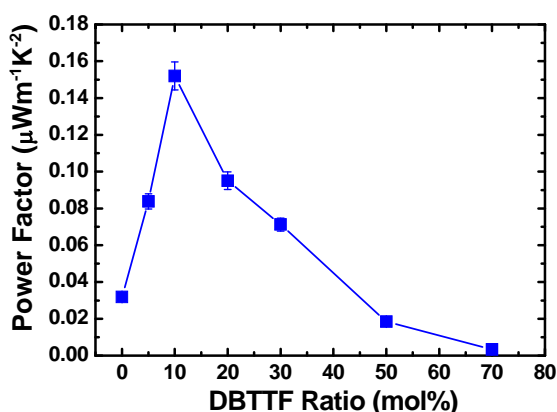
TTF-TCNQ では期待通りの高い電気伝導率が得られたものの、ゼーベック係数は低い値を示し、このため得られたパワーファクターも極めて低い値であった。TTF-TCNQ 薄膜が金属伝導体であると仮定した場合、ゼーベック係数をさらに増大させるためには、フェルミ準位近傍の状態密度を変化させるか、あるいは状態密度の傾きが最適であるエネルギー的位置にフェルミ準位をシフトさせてやる必要があると予想される。このため、本実験では TTF-TCNQ に異種の CT 錯体を混入させることで、異種錯体間の電子状態密度差を利用して TTF-TCNQ のフェルミ準位近傍の状態密度を変化させようと試みた。

予備的な実験より、TTF-TCNQ に異種 CT 錯体の DBTTF-TCNQ が混合された際にゼーベック係数が上昇することがわかった。そこで TTF-TCNQ と DBTTF-TCNQ の混成率を変化させ、それぞれの場合における熱電性能を測定した。図①-(2B)-5-2.3 に DBTTF ドープ量に対する電気伝導率、ゼーベック係数の関係を示す。図より、ゼーベック係数、電気伝導率ともに DBTTF 添加量が 10 mol% のときに最大値を得た。この理由のひとつとしては、DBTTF-TCNQ から TTF-TCNQ にキャリアがドープされたことにより電気伝導率が向上し、さらにこのときのフェルミ準位が状態密度の傾きが負に大きいところに位置したことが考えられる。



図①-(2B)-5-2.3 TTF-DBTTF-TCNQ 薄膜の(a)電気伝導率と(b)ゼーベック係数。挿入図は(a)TTF-TCNQ (b)DBTTF の化学式

図①-(2B)-5-2-4 に DBTTF ドープ量とパワーファクターの関係を示す。これよりパワーファクターの最大値は $0.15 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ であり、表①-(2B)-5-2.1 の TTF-TCNQ 単層でのパワーファクターと比べると改善が見られた。しかしながら、大幅なパワーファクターの向上は見られず、文献で紹介されている導電性高分子系熱電材料と比べてもまだ低いレベルである²²⁻²⁴)。フェルミ準位近傍の状態密度の制御によるゼーベック係数の向上は可能であることは確認出来たが、これ以上の大幅なゼーベック係数の向上を行うことは本混合系では容易ではないと考えられる。

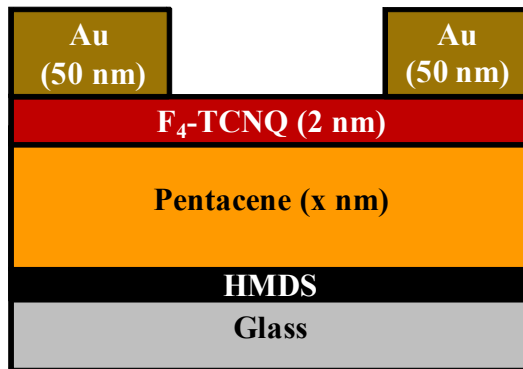


図①-(2B)-5-2.4 TTF-DBTTF-TCNQ 薄膜のパワーファクター

(2B)-5-2-3 高移動度低分子半導体の熱電特性

比較的キャリア数の少ない非縮退系半導体伝導では、加熱によって活性化するキャリア数の増加分が大きく、よって高温部と低温部との間の化学ポテンシャルの傾きが大きくなるため一般的にゼーベック係数は高い。一方、高いキャリア移動度は電気伝導率を向上させるため、高移動度は熱電材料としては有利である。そこで次のアプローチとして、有機半導体の中では最もホール移動度が高い材料の一つであるペンタセンに注目した。

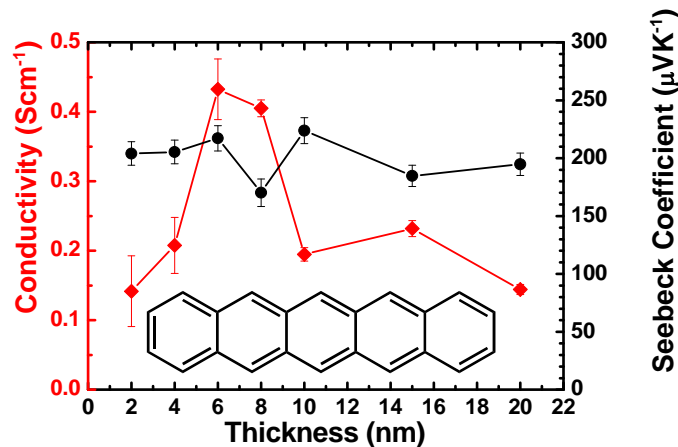
予備実験によりペンタセンにドーパントとして $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を共蒸着させた薄膜では、電気伝導が不純物散乱によって若干妨げられることがわかった。そこでドーパントの存在によるキャリア移動度低下をなくするために、アンドープのペンタセンの層の上から $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ のニート膜を積層させ、この2層の二次元的な界面でキャリアを発生させる pentacene/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 積層構造 (図①-(2B)-5-2.5 参照) を検討した。



$x : 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20$

図①-(2B)-5-2.5 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造

この系において F₄-TCNQ は 2 nm で固定し、ペンタセンの膜厚を 2 nm ~ 20 nm の間で変化させた。図①-(2B)-5-2.6 にペンタセン層の膜厚と電気伝導率、ゼーベック係数の関係について示す。

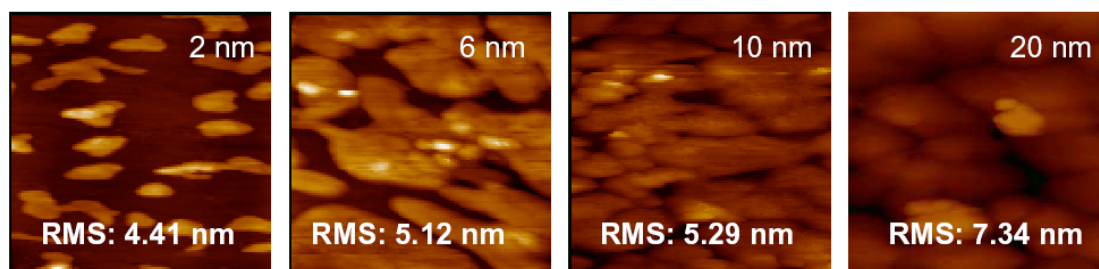


図①-(2B)-5-2.6 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造におけるの電気伝導率とゼーベック係数。挿入図は pentacene の化学式

この pentacene/F₄-TCNQ 積層構造には、共蒸着構造よりも電気伝導率が 1 桁以上高いことが明らかとなった。この積層構造における電気伝導率はペンタセンの膜厚に依存し、最適な膜厚が存在することも確認できる。まず、膜が非常に薄い段階(< 6 nm)では、いまだペンタセンが基板全面に渡って成膜されていないと推察される。そしてペンタセン層を徐々に厚くしていくに従って、均質な膜が基板全面に形成されることで電気伝導率が上昇し、最大の電気伝導率を得る過程が予想

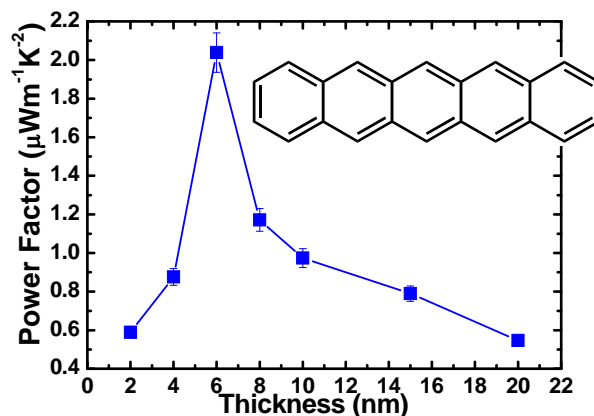
できる。さらに膜厚を厚くしていった場合(> 8 nm)電気伝導率が低下する理由については、ひとつには二次元的な界面からの注入キャリア数が限定されていること、またペンタセン層の表面、すなわちキャリア発生個所である F₄-TCNQ 層との界面での均質なモルフォロジーが損なわれて、電気伝導性が劣化していくことにより説明ができる。

上記の確認のために、各膜厚におけるペンタセン超薄膜表面の AFM 観察を行った。図①-(2B)-5-2.7 の AFM 像に示されるように、ペンタセンを 2 nm 積層した場合は基板全面に渡って成膜できていない様子が見られ、6 nm 程度の積層では基板がペンタセン薄膜で覆われていく過程、そして 20 nm 積層ではグレインの成長が起こり、表面の均質なモルフォロジーが損なわれていることが確認できた。



図①-(2B)-5-2.7 ペンタセン薄膜 (膜厚 2、6、10、20 nm) 表面の AFM イメージ

この構造で最適値が得られた膜厚 6 nm における電気伝導率、ゼーベック係数はそれぞれ 0.43 S/cm、220 $\mu\text{V}/\text{K}$ であり、このとき $2.0 \mu\text{W} \cdot \text{mK}^2$ のパワーファクターを得ることに成功した (図①-(2B)-5-2.8 参照)。これは報告されている導電性高分子のパワーファクター値²²⁻²⁴⁾に匹敵する熱電性能である。



図①-(2B)-5-2.8 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造におけるパワーファクター

(2B)-5-2-4 まとめと今後の展望

本項では、世界的にも研究例が少ない低分子系有機熱電材料について、材料・デバイス構造の検討を行った。ペンタセン薄膜においては、キャリアドーピングすることで電気伝導率は飛躍的に向上するが、それと同時に不純物による移動度の低下の影響によって、高いパワーファクターが得られない。このため、熱電デバイスとして最適な構造を検討した結果、ペンタセン薄膜上に F₄-TCNQ を積層させ、二次元的な CT 界面よりキャリアをアンドープ層に供給する構造を用いれば、高いパワーファクターが得られることがわかった。

最適なペンタセン層の膜厚においては、 $2.0 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^2$ と有機材料としては非常に高いパワーファクターが得られた。このことからペンタセンは有望な有機熱電変換材料であると考えられる。

今後の展開としては、基板の表面処理法やペンタセン蒸着条件を最適化することでキャリア移動度を向上させること、さらに単結晶ペンタセンのデバイスへの組み込みも検討し、導電性高分子系有機熱電材料を超えるパワーファクターを目指す。また、本項では低分子材料では p 型半導体の熱電性能に関する検討を行ったが、本格的な熱電デバイス作製には n 型材料も不可欠である。このため、低分子 n 型材料として C₆₀ などの熱電性能の検討も行い、最終的に p-n 両タイプの有機材料を用いた高効率熱電変換素子の作製を行うことが目標である。

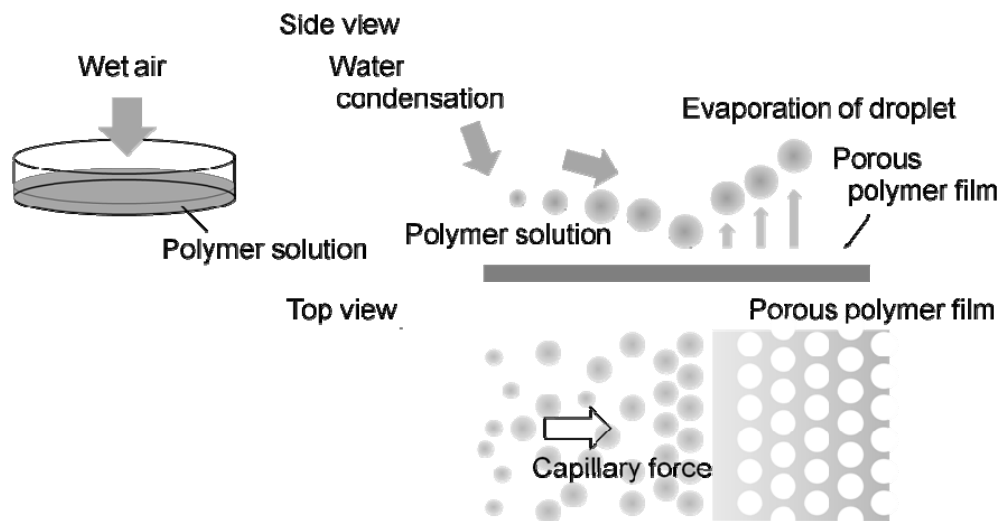
(2B)-6 有機高次構造形成プロセスのモデル化ポーラス薄膜形成メカニズム

本手法における薄膜形成メカニズムを図①-(2B)-6-1.1 に示す。本手法は、成膜材料（高分子材料）を水と混和しない有機溶媒に溶かし、その溶液を高湿度雰囲気下で基板の上に塗布することで、ナノポーラス有機薄膜を作製する方法である^{25),26)}。高分子溶液を基板の上に塗布すると、溶媒のみが揮発し高分子薄膜が作製される。溶媒が揮発する際の潜熱で基板の上に塗布された溶液の表面が冷却され、水分子が液膜表面に凝縮する、この凝縮した水滴が成長、同時に溶媒の表面張力により自己集合を起こして細密のポーラス構造を生成する。観察結果（図①-(2B)-6-1.2）より、さきに溶媒が揮発し水滴が凝集、その後水滴が蒸発することで、水滴を鑄型とした細密構造の多孔薄膜が形成されることがわかった。そこでモデル化においてはポーラス形状を決定する水滴の凝縮に着目した。水滴は液膜表面に凝縮した水分子の核形成と核成長により生じる。製膜中の液膜表面を光学顕微鏡により観察した結果を図①-(2B)-6-1.3 に示す。基板温度を 9.1°C としたとき、成長初期段階における水滴の数密度が低いため、水滴同士の接触が起こらず、個々の水滴が成長している様子が見られた。液滴サイズがおおよそ均一で構造もおおむね細密構造となっていた。一方、基板温度を 8.4°C と低くしたときは、水滴の数密度が高くなり水滴同士が接触・合体を起こして成長する様子が観察された。その結果、直径のばらつきも大きくなっていることもわかる。このことより、水滴同士の接触・合体を抑えることがクラスタ直径分布を均一化することに寄与することもわかってきた。

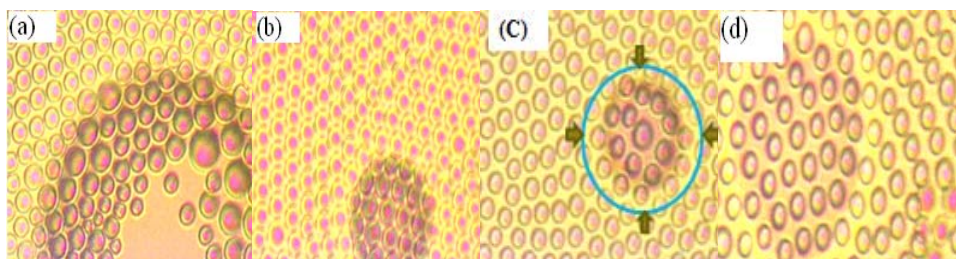
クラスタ成長モデルを水滴成長に適用することで、ナノポーラス有機薄膜成長をモデル化した。その結果、よく詳細の知られていない水滴直径の成長やその分布などを示すことができた。

計算を進める中で、水滴直径の分布が水滴同士の合体によって幅広くなることがわかってきた。このことは水滴成長の直接観察でも確認できており、ポーラス薄膜の孔直径の均一化、孔分布の均一化については、水滴同士の合体を防ぐことが有効であることを提案した。ポーラス直径の実験との定量的な一致のためには、水の凝縮量を決定する必要がある、みずほ情報総研から得られた結果を反映することで改善が見られると考えている。さらに液滴同士の合体による液滴成長がポーラス有機薄膜を生成する際の重要なメカニズムとなっているため、モデル式の液滴合体の項に材料特性を反映させられるパラメータを導入して定量的評価につなげる課題も見えてきた。ポーラス有機薄膜を生成する際、材料を変更すると必ず温度、湿度などの様々な諸条件を最適化する必要があるため、モデルの改良、

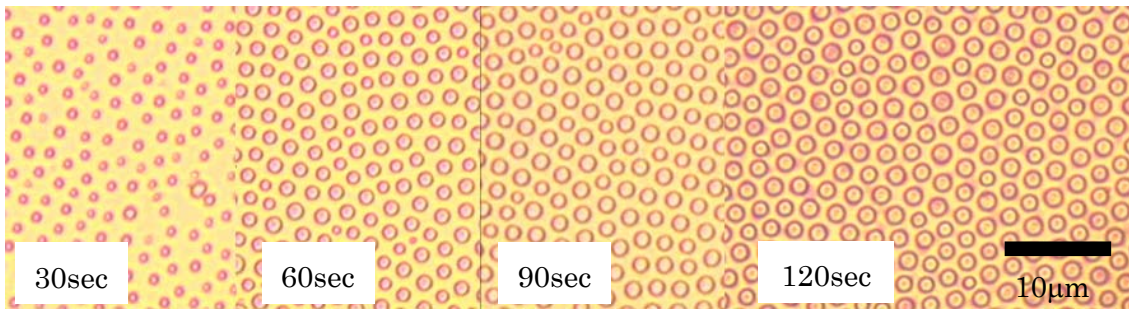
モデルへの正確な水凝縮量の導入を通して、定量的なポーラス構造の予測精度向上するのが今後の課題である。



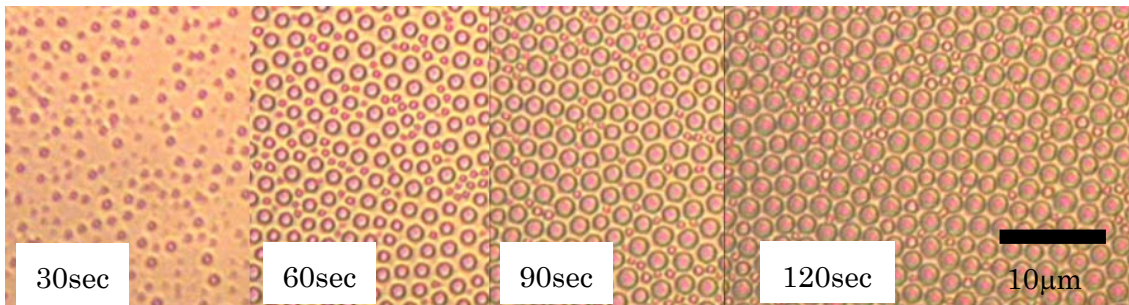
図①-(2B)-6-1.1 ポーラス薄膜成長モデル



図①-(2B)-6-1.2 溶媒の揮発による水滴凝集の様子



基板温度 9.1°C



基板温度 8.4°C

図①-(2B)-6-1.3 水滴の接触と合体による成長の直接観察

(2B)-6-2 水滴成長の数値解析

観察結果からは影響を把握しにくい物性がポーラス構造に与える影響を知るため、大気中及び液膜表面の水分子の挙動について、拡散係数などを用いてモデル化し、次式で水滴凝縮の自己組織化を表現した。

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = (1-Z)Q - \frac{n_1}{\tau_{eva}} - \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i D \frac{n_1 n_i}{1-Z} \quad (①-23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_k}{\partial t} = & \sigma_{k-1} D \frac{n_1 n_{k-1}}{1-Z} - \sigma_k D \frac{n_1 n_k}{1-Z} + ZQ n_{k-1} - ZQ n_k \\ & + \sum_{\substack{m \leq n \\ m+n=k}} 2\pi(R_m + R_n) \left(\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_m + \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_n \right) \frac{n_m n_n}{1-Z} - \sum_{m=1}^{\infty} 2\pi(R_k + R_m) \left(\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_k + \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_m \right) \frac{n_k n_m}{1-Z} \end{aligned} \quad (①-24)$$

$$Z = \sum_{i=2}^{\infty} \pi R_i^2 n_i \quad (①-25)$$

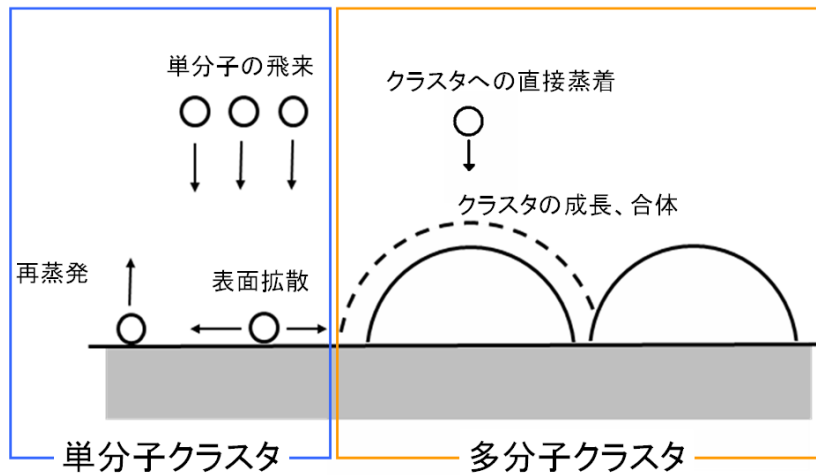
$$\sigma_i = 4 \frac{R_i}{R_1} \quad (①-26)$$

モデルを図①-(2B)-6-2.1 に示す。クラスタの形成・成長は水単分子の凝縮と2次元的な熱運動による表面拡散によるものとした。このモデルは島状成長する薄膜のクラスタ成長にも使われるモデルである²⁷⁾。式(①-23)に示す水単分子の単位

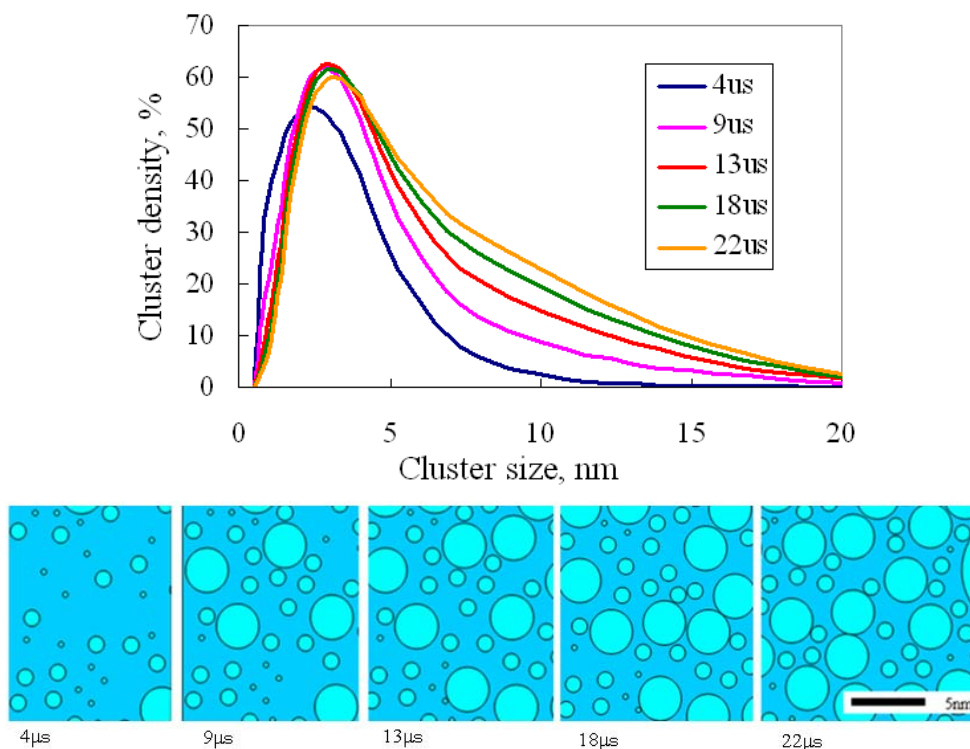
面積当たりの個数（数密度） n_1 の時間変化は、水滴のない表面 1-Z（Z: 水滴の表面被覆率）に凝縮する水の量 Q で増加、 τ_{eva} を時定数とする再蒸発で数密度が減少、拡散係数 D で表面を運動する水単分子がサイズ i の水滴（クラスタ）に取り込まれて減少することで表現されている。 σ は捕獲数と呼ばれるパラメータで水分子が水滴に捕獲される度合いを表す係数である。本来であれば、物性に関わるパラメータであるが、今回は簡単化のため形状のみに依存、水滴直径に比例することを仮定した（式(①-26)）。上記の水単分子が種となって、水滴が成長する様子を表わしているのが式(①-24)であり、サイズ k の水滴の数密度 n_k の時間変化を表わしている、右辺第 1 項は、サイズ $k-1$ の水滴が単分子をとりこんでサイズ k となる項、第 2 項は、サイズ k の水滴が単原子をとりこんでサイズ $k+1$ になりサイズ k の水滴の数密度が減少する項である。第 3 項、第 4 項は、水単分子の水滴への直接凝縮によってサイズ k の水滴が増減する様子をモデル化しており、第 5 項、第 6 項は水滴同士の接触・合体によるサイズ k の水滴の数密度の増減を表している項である。水滴の接触は水滴の周長が大きいほど確率が高まることを仮定、成長速度が大きいほど合体の確率が高まるものとしている。

以上のモデルより計算された液滴の成長過程を図①-(2B)-6-2.2 に示す。本モデルでも特定のサイズにピークが見られ、時間の経過とともにピーク位置が大きくなっていることが示している。ただし本モデルでは、液滴の接触と合体に捕獲数のようなパラメータを入れていないため、液滴は合体しやすい状態にあり、時間の経過とともに液滴の接触と合体が水滴成長の主要因となり、徐々に曲線のピークが広がっていることもわかる。実験では、両親媒性ポリマーを加えると均一なサイズで水滴が成長（ポラス径が一定のポラス薄膜が得られる）することが知られており²⁵⁾、水滴合体の度合いを示すパラメータを追加してモデルを改良する必要がある。グラフではわかりにくいいため、得られた数密度分布に従って、水滴を配置した絵もグラフと併せて示す。液滴と液滴の合体が起こりやすい状態で実験した時と同様に直径のばらつきが大きいのが確認できる。このことから均質なポラス薄膜生成のためには、いかにして液滴同士の合体を防ぐかに注力を注ぐ必要があることが数値解析の結果から把握できてきた。次に拡散係数による水滴成長の変化を図①-(2B)-6-2.3 に示す。拡散係数の増加に伴い、クラスタサイズも同様に増加していく一方でピーク値の広がりも大きくなっている。拡散係数は溶媒の種類と温度に関係しており、ピークをシャープにするためには、温度を下げたほうが良いこと、溶媒としては水の拡散係数の小さくなるものを選ぶ必要が示された。しかし、本計算では短時間で液膜の表面が埋まってしまい、大きな液滴

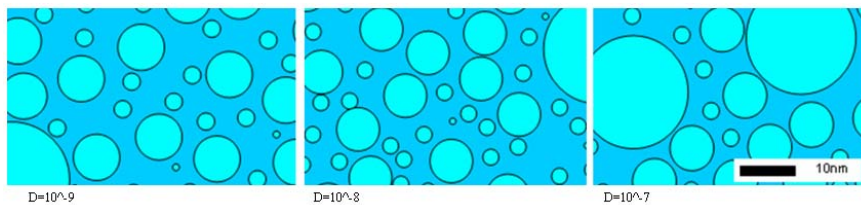
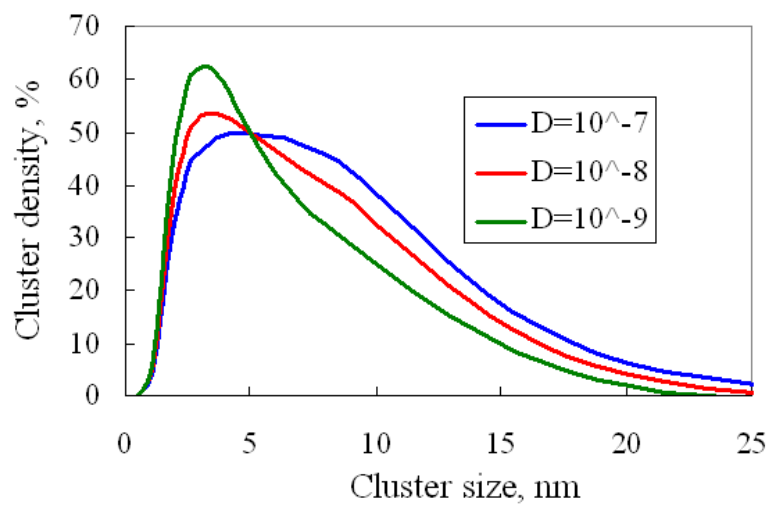
に成長する様子をモデル化できていない。これには、水の凝縮量、再蒸発量が深くかかわっており、熱流体解析から得た水の凝縮量を反映することで改善できる。みずほ情報総研からの成果を本モデルに反映させることが緊急の課題である。



図①-(2B)-6-2.1 水滴成長のモデル化（単分子の凝縮と水滴の合体）



図①-(2B)-6-2.2 水滴成長の数値解析結果



図①-(2B)-6-2.3 水単分子の溶液中における拡散係数の水滴サイズに及ぼす影響

参考文献

- 1) B. Francois: "Self organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films", *Nature*, 369, 387-389 (1994)
- 2) Y. Xu: "A study on formation of regular honeycomb pattern in polysulfone film", *Polymer*, 46, 713-717 (2005)
- 3) Y. Shi: "Formation of Honeycomb-Patterned Polyetherketone Cardo (PEK-C) Films in a Highly Humid Atmosphere", *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 1998-2005 (2006)
- 4) W. Dong: "Honeycomb-Structured Microporous Films Made from Hyperbranched Polymers by the Breath Figure Method", *Langmuir*, 25 (1), 173-178 (2009)
- 5) M. Shimomura: "Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates", *Thin Solid Films*, 327-329, 854-856 (1998)
- 6) Y. Tian: "The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films", *Polymer*, 47, 3866-3873 (2006)
- 7) J. Peng: "The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating", *Polymer*, 45, 447-452 (2004)
- 8) M. Shimomura: "Water-Assisted Formation of Micrometer-Size Honeycomb Patterns of Polymers", *Langmuir*, 16 (15), 6071-6076 (2000)
- 9) M. Hernandez-Guerrero: "Polystyrene combpolymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films", *European Polymer Journal*, 41, 2264-2277 (2005)
- 10) M. Park: "Porous Structures of Polymer Films Prepared by Spin Coating with Mixed Solvents under Humid Condition", *Langmuir*, 22, 4594-4598 (2006)
- 11) E. Bormashenko: "Free-Standing, Thermostable Micrometer-Scale Honeycomb Polymer Films and their Properties", *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 872-877 (2008)
- 12) O. Gendelman: "Formation of Films on Water Droplets Floating on a Polymer Solution Surface", *Chem. Phys.*, 208, 702-709 (2007)
- 13) Y. Akita: "Development of High Moisture Permeable Materials for Humidifier Applications", *三菱重工技報*, Vol.41, No.2 (2004)
- 14) T. Nishio, M. Kashiwagi, K. Miyazaki, M. Yahiro, and C. Adachi, *Appl. Phys.*

Exp., Vol. 3, 025201 (2010).

- 15) M. Shimomura, *Thin Solid Films*, Vol. 327-329, 854-856 (1998).
- 16) M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, and H. Tsukamoto, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, 084302 (2008).
- 17) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, 養賢堂
- 18) M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Thin Solid Films*, Vol. 516, 6336-6343 (2008).

目次

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発.....	310
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発.....	310
(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発.....	310
(1)-1-1 シリコン用8インチ装置開発.....	310
(1)-1-2 無損傷エッチングのMEMSにおける効果検証.....	328
(1)-1-3 fsレーザ改質を用いた3次元加工.....	341
(1)-1-4 有機半導体無損傷加工.....	356
(1)-2 超低損傷エッチングシミュレーションによる3次元形状予測.....	362
(1)-2-1 無損傷エッチングシミュレーション.....	362
(1)-3 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査.....	394
(1)-3-1 SSDM2009における最新の研究動向.....	394
(1)-3-2 AVS2009における最新の研究動向.....	394

V-3 ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1-1 シリコン用8インチ装置開発

昨年度に導入した8インチ対応低損傷ドライエッチング装置について、ビームの挙動を理解し、超低損傷エッチングの実現と形状制御の指針を得るため、ビームの測定およびエッチングの検討を行った。

(1)-1-1-1 大口径中性粒子ビームの測定

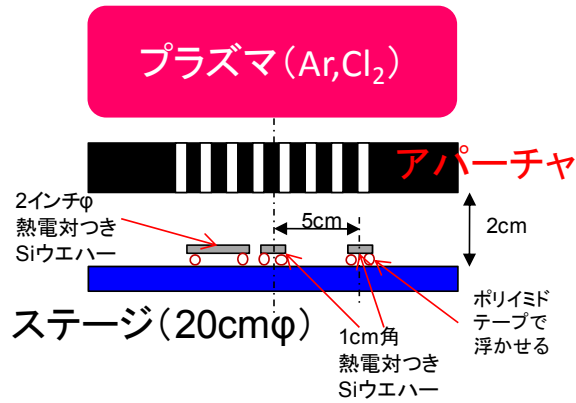
中性粒子ビーム源から出力される中性粒子、わずかな残留イオンおよびわずかな光照射のフラックス・エネルギーやエネルギーフラックスを測定するための方法は、基本的に昨年度に確立した。本年度はさらに面内分布の測定精度の向上を試みた。また、ビームの角度分布の測定を行った。これらの結果は、超低損傷エッチングシミュレーションの構築にも役立つ情報となる。

a. 面内分布の測定精度の向上

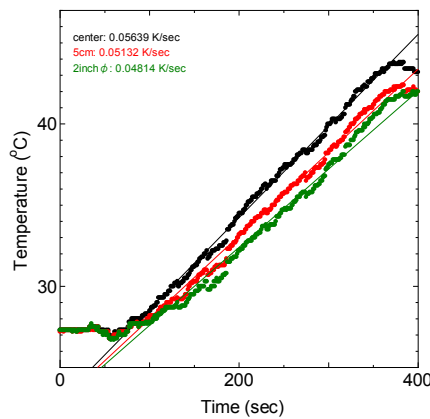
昨年度に確立された方法では、中性粒子ビーム源からの全エネルギーフラックスを、照射されたシリコンウエハーの温度上昇として熱電対の温度上昇で測定した。昨年度はそのシリコンウエハーのサイズとして直径2インチ(約5cm)のものを用いたが、ステージ上のエネルギーフラックス分布を測定するため、1cm角のシリコンウエハーに熱電対を埋め込んだものを用意し、ステージ上の分布測定を行った。図②-(1)-1.1に、実験セットアップの概略図を示す。ステージ中心位置と中心から5cm位置に1cm角の熱電対つきシリコンウエハーを設置し、比較のため、直径2インチの熱電対つきシリコンウエハーも導入した。図②-(1)-1.2に、その測定結果を示す。ウエハーの大きさによらず、温度上昇速度がほぼ一定であることから、1cm角のウエハーを用いた場合でも正しく測定できていることが分かる。なお、中心位置と5cm位置で温度上昇速度がほぼ同じであることから、面内均一性が高いことが分かる。

アルゴンおよび塩素中性粒子ビームについて、上記ウエハーを用いた測定を行った。条件は以下の通りである。アルゴン中性粒子ビーム：Ar 80sccm、アパーチャ上/下圧力 1.88Pa/0.27Pa、ソースパワー500~2000W(連続放電)、アパーチャ接地。塩素中性粒子ビーム：Cl₂ 80sccm、アパーチャ上/下圧力 2.43Pa/0.28Pa、ソースパワー500~2000W(連続放電)、アパーチャ接地、併せてファラデーカ

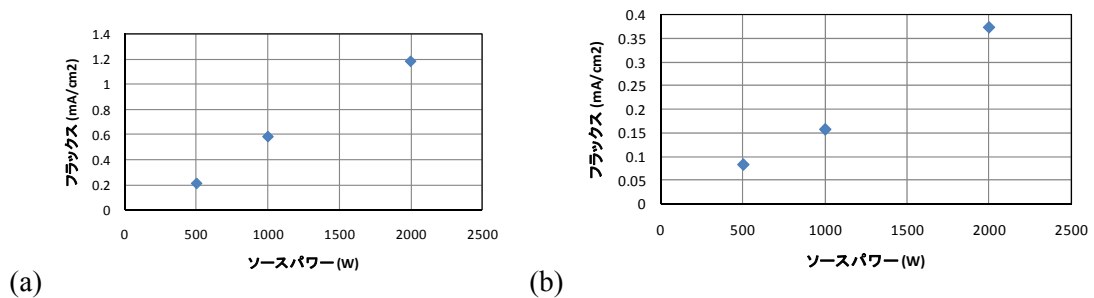
アップ測定も行い、中性粒子ビームフラックスの導出を行った。その結果、図②-(1)-1.3 に示すような結果が得られた。Ar 中性粒子ビームについて $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の十分なフラックスが得られ、また面内均一性も良いことが分かった。



図②-(1)-1.1 熱電対つき Si ウエハーによるエネルギーフラックス測定実験



図②-(1)-1.2 熱電対つき Si ウエハーの温度上昇

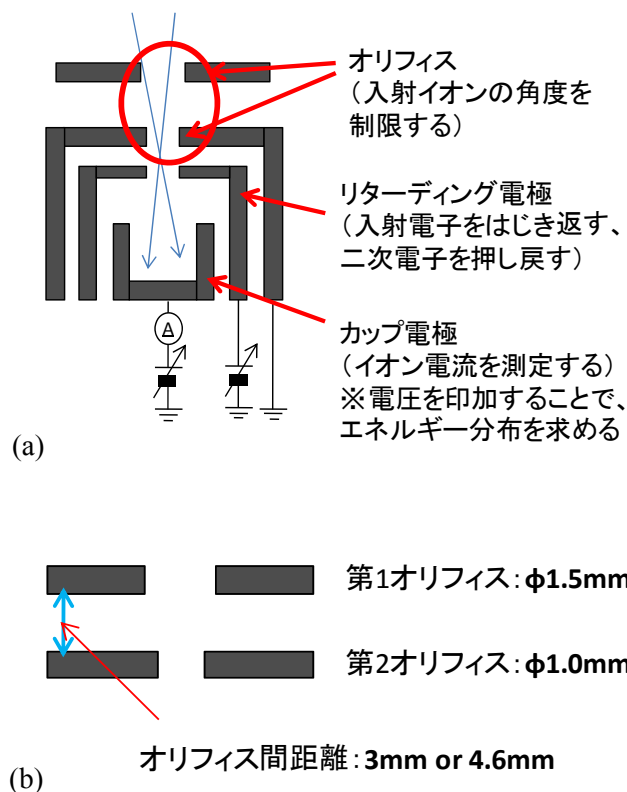


図②-(1)-1.3 中性粒子ビームフラックス計算結果

b. ビーム角度分布の測定

アパーチャ通過時の粒子の挙動をシミュレーションと組み合わせて理解するために、アパーチャに入射するイオンおよびアパーチャから出射する中性粒子の角度分布を求めた。

測定のための装置としては図②-(1)-1.4 に示すリタード電極付きの回転可能なファラデーカップを用いた。ファラデーカップはチャンバー側壁を貫通するロッドにより支持されており、そのロッドを回転させることで角度分布を測定可能である。また、ファラデーカップの先端には二重のオリフィスをとりつけ、入射角を制限することで角度依存性の測定を可能とした。アパーチャから出射する中性粒子の角度分布については、中性粒子とイオンの角度分布はほぼ等しいと仮定し、イオンの角度分布を以て中性粒子の角度分布とみなすこととした。

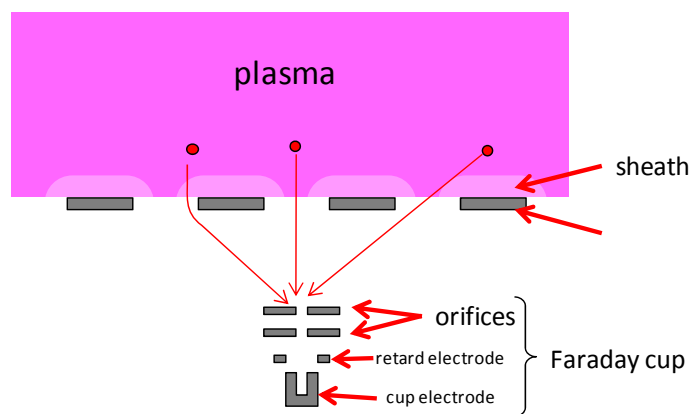


図②-(1)-1.4 角度分解測定用ファラデーカップ

(a)全体図、(b)オリフィス部

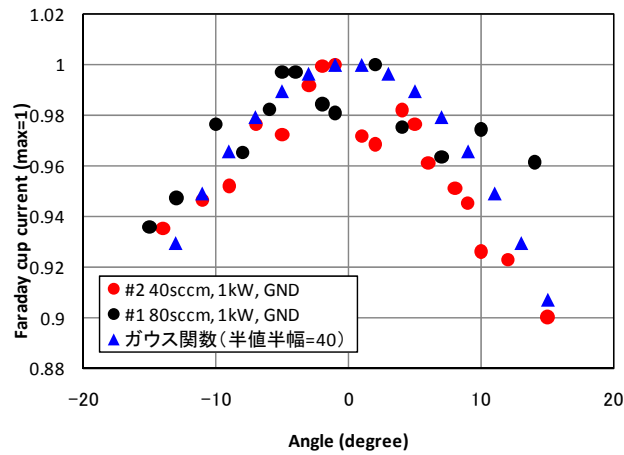
プラズマ中のイオンは、プラズマバルク中では等方的に飛び交っているが、アパーチャに入射する際にはアパーチャ近傍のシースによって軌道が影響されていると考えられる。すなわち、アパーチャに入射するイオンの角度分布は、

図②-(1)-1.5 に示すように、アパーチャ上方にできるシースの構造によって決定されると考えられる。そこで、アパーチャに入射するイオンの角度分布を測定するために、非常に薄いアパーチャを用いることを考えた。すなわち、アパーチャ上方に生成するシースの構造はアパーチャの厚さに影響されないため、非常に薄いアパーチャを用いた場合でも通常のアパーチャと同じシースが形成される。また、アパーチャ上方のシースにより軌道を曲げられたイオンは、非常に薄いアパーチャを用いることで、アパーチャ内壁に衝突することなくそのままファラデーカップに入射する。このように、非常に薄いアパーチャを用い、そのアパーチャを通過してくるイオンの角度分布をもって、アパーチャに入射するイオンの角度分布を測定することができる。実験は、Ar ガス流量40~80sccm、ICP パワー1000~2000W（連続放電）、アパーチャ接地、の条件で行った。図②-(1)-1.4(b)に示したオリフィス間距離は、4.6mm を基本としたが、一部の実験において3mm の条件で実験を行った。なお、アパーチャは穴径 1mm 厚さ 0.2mm のアパーチャを用いた。アパーチャ上下の圧力を、厚さ 10mm のアパーチャを用いた場合と同一にするため、下部電極のうちアパーチャがあげられた範囲を直径 45mm とした。

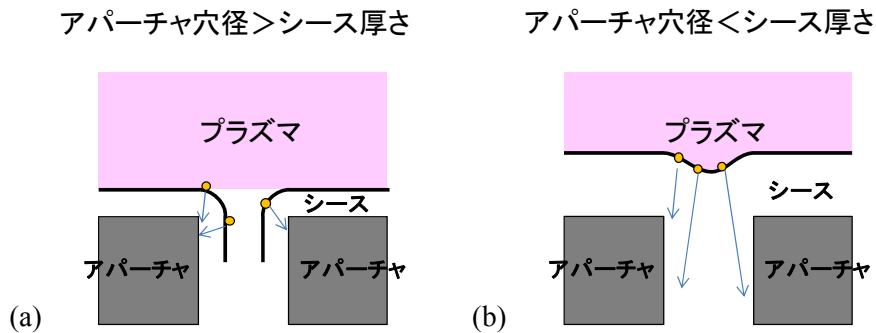


図②-(1)-1.5 非常に薄いアパーチャを用いた場合の、アパーチャに入射するイオン角度分布測定概念図

その結果を図②-(1)-1.6 に示す。得られた角度分布は非常にブロードなものであった。ガウス関数でフィッティングしたところ、半値半幅はおよそ 40° となった。このように広い角度分布からは、図②-(1)-1.7(a)に示すように、アパーチャ穴径よりもシース厚さのほうが小さいことが予想される。



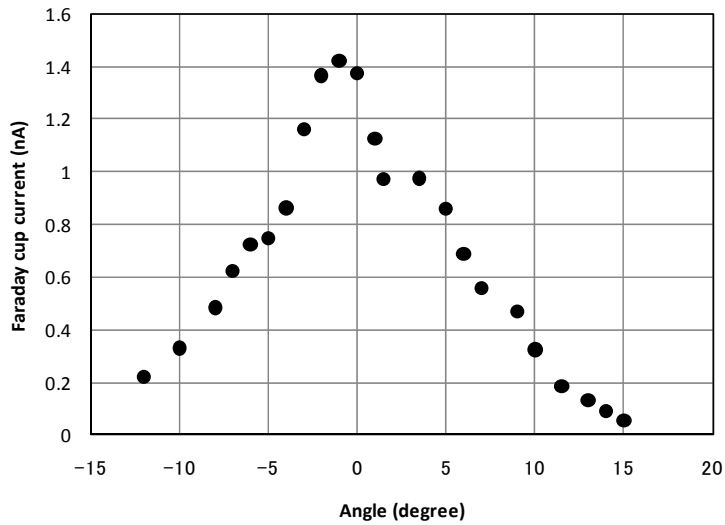
図②-(1)-1.6 アパーチャに入射するイオンの角度分布の測定結果



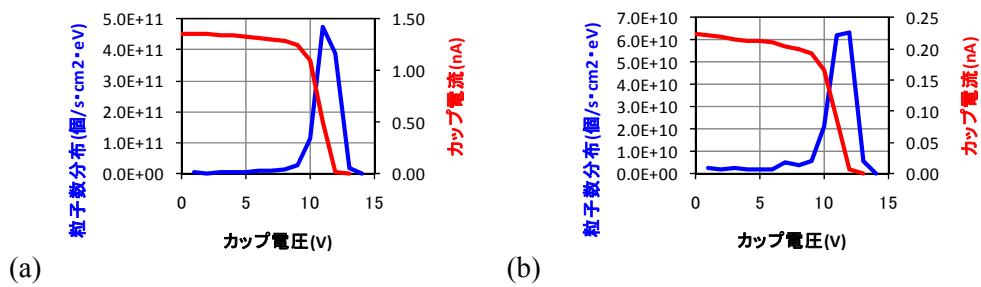
図②-(1)-1.7 アパーチャ穴径とシース厚さの関係図

次に、同じファラデーカップを通常のアパーチャの下側に設置することで、アパーチャから出射する中性粒子の角度分布を測定した。アパーチャとしては標準的な穴径 1mm 厚さ 10mm (アスペクト比 10) のものと、穴径 1mm 厚さ 30mm (アスペクト比 30) のものを用いた。まず、アスペクト比 10 のアパーチャを用いた場合の結果を図②-(1)-1.8 に示す。角度分布が測定できていることが分かる。また、測定範囲の中央である 0° と測定範囲の端付近である 12° において、エネルギー分布を測定した結果を図②-(1)-1.9 に示す。両方の角度において、ほぼ同じエネルギー分布となっていることが分かる。 0° の角度で出射する粒子はアパーチャ内壁とほとんど衝突してこなかったと考えられ、一方 12° の粒子はアパーチャ内壁と何度か衝突したと考えられる (5° 以上の角度を持つ粒子は、アスペクト比 10 のアパーチャを衝突なしに通り抜けられない) が、この結果は、アパーチャ内壁との衝突によって粒子のエネルギーはほとんど変化しないことを示していると考えられる。さらに、ガス流量 (圧力) 依存性および ICP パワー依存性を図②-(1)-1.10 に示す。角度分布は、ガス流量 (圧力)

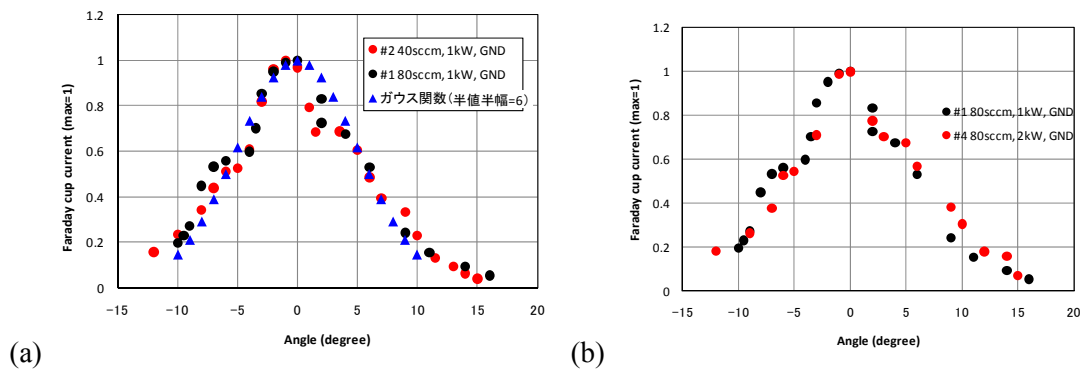
および ICP パワーには依存しないことが分かる。



図②-(1)-1.8 Ar 中性粒子ビームの角度分解測定の結果



図②-(1)-1.9 (a)0° と(b)12° における中性粒子ビーム(残留イオン)のエネルギー分布

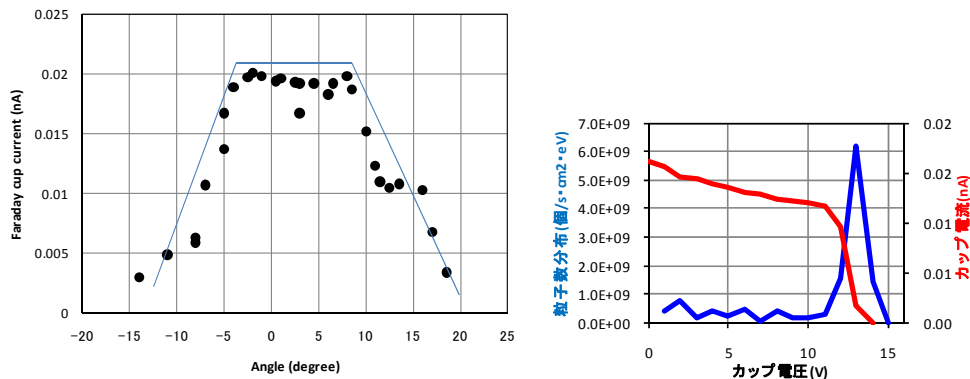


図②-(1)-1.10 中性粒子ビーム(残留イオン)の角度分布

(a)ガス流量依存性と(b)ソースパワー依存性

次に、アスペクト比 30 のアパーチャを用いて同様の測定を行った。その結

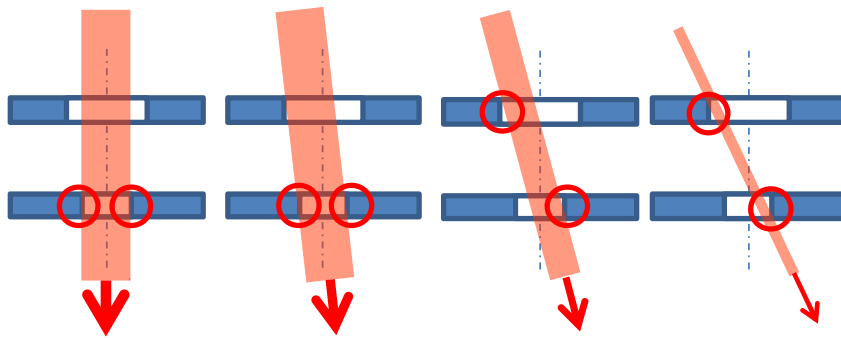
果を図②-(1)-1.11 に示す。ビームの角度依存性は、台形をしているという結果となった。



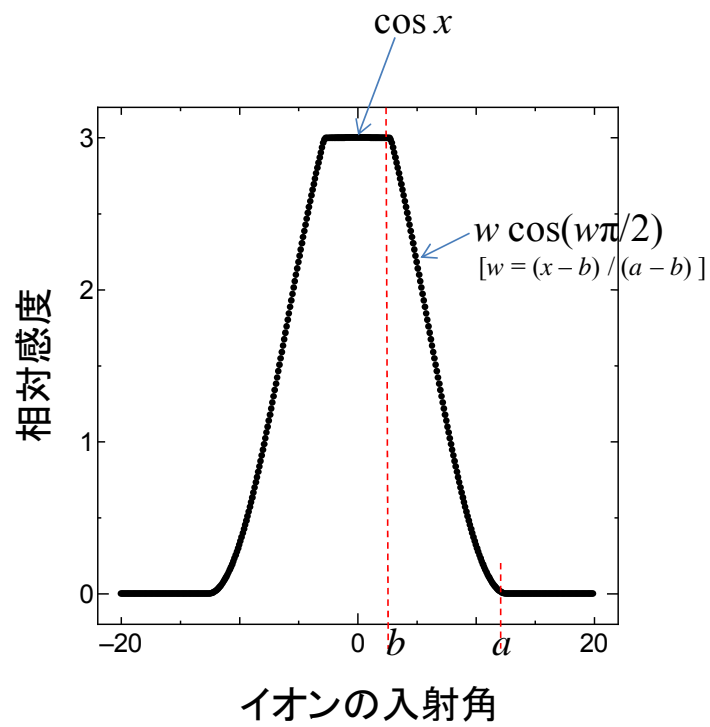
図②-(1)-1.11 アスペクト比 30 のアパーチャを用いた場合の Ar 中性粒子ビーム(残留イオン)の角度分布とエネルギー分布

この結果は、ファラデーカップ感度の角度依存性から説明することができる。ファラデーカップの先端には二重のオリフィスが備えられており、各々のオリフィスのサイズは異なる。そのため、ファラデーカップを入射側から見たとき、図②-(1)-1.12(a)に示すように、見込み角によってオリフィス開口部の見かけ上の面積が複雑に変化する。ファラデーカップの感度はこの面積に比例すると考えられる。オリフィス開口部の見かけ上の面積（ファラデーカップ感度）の角度依存性を計算すると図②-(1)-1.12(b)のような結果となる。およそ台形の形状をしていることが分かる。すなわち、実験で得られたデータは、真の角度分布ではなく、ファラデーカップ感度の角度依存性の影響を受けたものである。このことは、ファラデーカップのオリフィス間隔を 3mm として図②-(1)-1.8 と同じ条件で測定した結果（図②-(1)-1.13）、図②-(1)-1.8 の結果とは異なり半値半幅が約 9° の分布が得られている、つまり、アスペクト比 10 のアパーチャを用いた場合でも角度分布の測定結果はファラデーカップのオリフィス形状の影響を受けていることから分かる。

実験で得られたデータは、真の角度分布を $f(\theta)$ 、ファラデーカップ感度の角度依存性を $g(\theta)$ とすると両者のコンボリューション（畳み込み積分） $(f * g)(\theta) = \int f(t) g(\theta - t) dt$ で表される。この式を用いて実験結果を解析すると、アスペクト比 10 のアパーチャでは半値半幅が約 5° 、アスペクト比 30 のアパーチャでは半値半幅が 2° 以内と考えられることが分かった。

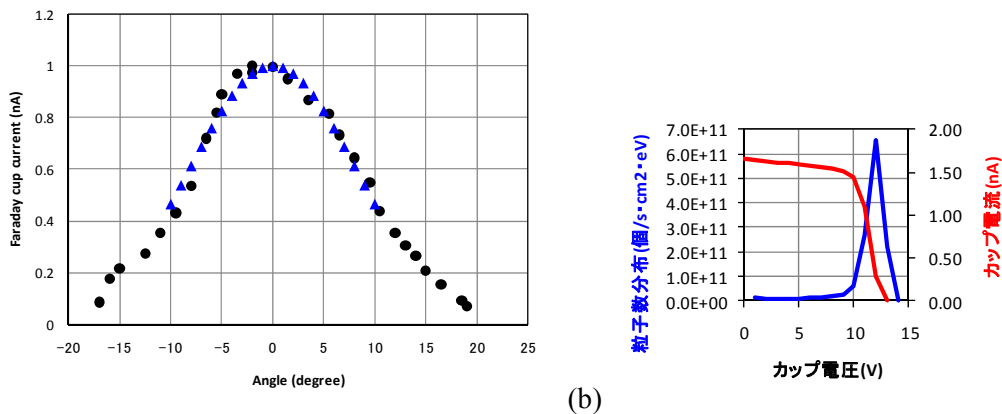


(a)



(b)

図②-(1)-1.12 ファラデーカップ見込み角による、オリフィス開口部の見かけ上の面積（ファラデーカップ感度）の変化の様子。模式図(a)と面積（感度）の角度依存性の計算結果(b)



図②-(1)-1.13 二重オリフィス間隔 3mm の場合の Ar 中性粒子ビーム
(残留イオン)角度分布とエネルギー分布

以上の結果をまとめると、アパーチャから出射する中性粒子の角度分布は、アパーチャのアスペクト比によって決定され、プラズマの条件には依存しないということが言える。つまり、ビームはアパーチャによってコリメートされているということが実験的に示された。今後、アパーチャに入射し通過する粒子の挙動をモンテカルロシミュレーションを用いて解析することで、定量的な評価が可能となり、粒子の挙動をよりよく理解できると期待される。

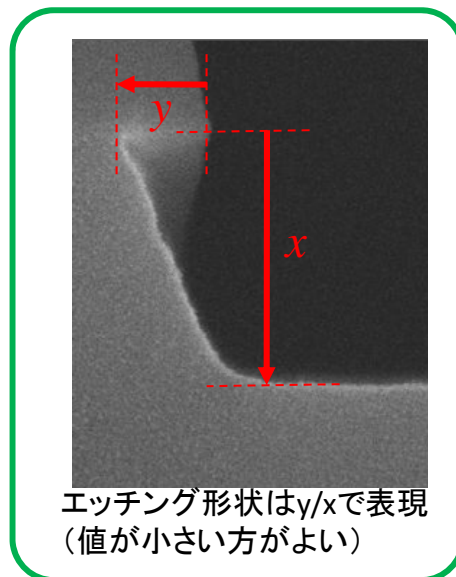
c. まとめ

中性粒子ビームの計測技術について、面内分布および角度分布の測定技術を確立した。その結果、ビームの面内均一性を実証するデータを得ることができた。この技術は、今後、中性粒子ビームの大口径化をさらに推し進めるに当たって必要不可欠な技術である。また、アパーチャに入射するイオンおよびアパーチャから出射する中性粒子について角度分布を測定することができた。ブロードな分布でもって入射する粒子がアパーチャでコリメートされる様子が観測できた。今後、モンテカルロシミュレーションを用いて解析することで、アパーチャ内部での粒子の挙動を理解し、さらには大口径対応アパーチャの設計指針を得ることができると期待される。

(1)-1-1-2 大口径中性粒子ビームによるシリコンエッチング

昨年度に導入した低損傷ドライエッチング装置を用い、シリコンエッチングの検討をおこなった。検討は主に SiO₂ ライン&スペースパターンマスクを持つ Si 基板を用いて行い、その断面を SEM で観察することでエッチング形状を評価した。

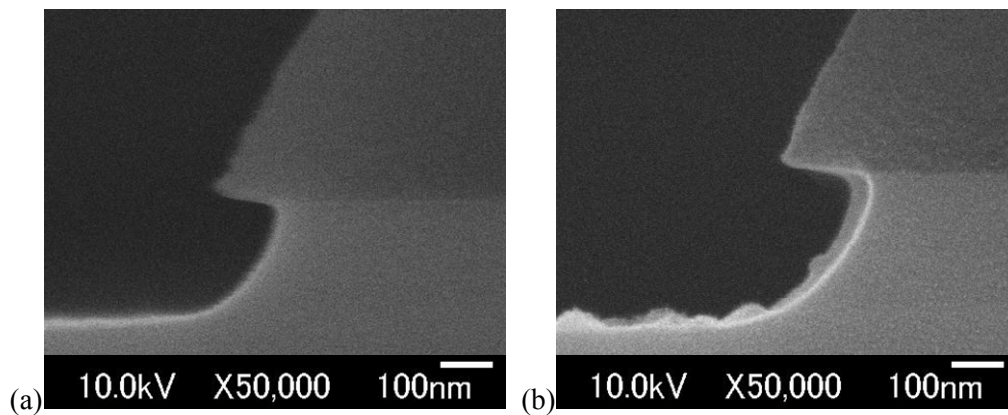
エッチング形状は、図②-(1)-1.14 に示すように、エッチング深さに対するサイドエッチ量により評価した。この値は、通常 0~1 の間の値を取り、0 の場合にサイドエッチのない形状、1 の場合に完全に等方性を意味する。



図②-(1)-1.14 エッチング形状の評価方法

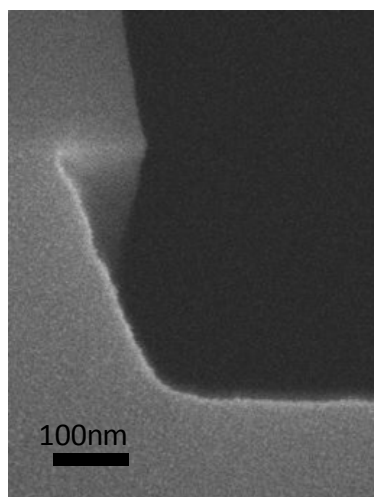
a. アパーチャの検討

まず最初に、中性化のためのアパーチャの検討を行った。穴径 1mm、厚さ 10mm のアパーチャを直径 20cm 範囲に開口率 50%で開けた場合について、フッ素中性粒子ビームエッチングを試みた。条件は、F₂ 50sccm、アパーチャ上/下圧力 1.56Pa/1.20Pa、ICP パワー 2000W (連続放電)、エッチング時間 10 分である。その結果、図②-(1)-1.15 に示すように、大きなサイドエッチが生じる結果となった。このサイドエッチは、アパーチャ下側 (プロセス室) の圧力が 1.2Pa と非常に高く、平均自由行程が約 6mm と短いためにビームが散乱するためと考えられる。エッチレートは、アパーチャを GND 電位にした場合は 22nm/min、RF バイアスを印加した場合は 30nm/min であった。RF バイアス印加によりエッチレートは若干向上しており、RF バイアスによりビームが加速される効果がある程度働いていると考えられる。



図②-(1)-1.15 200mm φ アパーチャ使用時のフッ素中性粒子ビームによるエッチング結果。(a)アパーチャを GND 電位にした場合
(b)アパーチャに 100W の RF バイアスを印加した場合

アパーチャ上側（プラズマ室）の圧力を高く保ち、かつアパーチャ下側（プロセス室）の圧力を低くするためには、アパーチャのコンダクタンスを下げる必要がある。アパーチャ上下の圧力比を 10 とするため、下部電極のうちアパーチャがあけられた範囲の直径を 200mm から 120mm に変更した。その結果を図②-(1)-1.16 に示す。垂直性が改善され、コリメートされたビームによるエッチングが起こっていることが分かる。レートは 28nm/min、垂直性 $y/x=0.34$ であった。

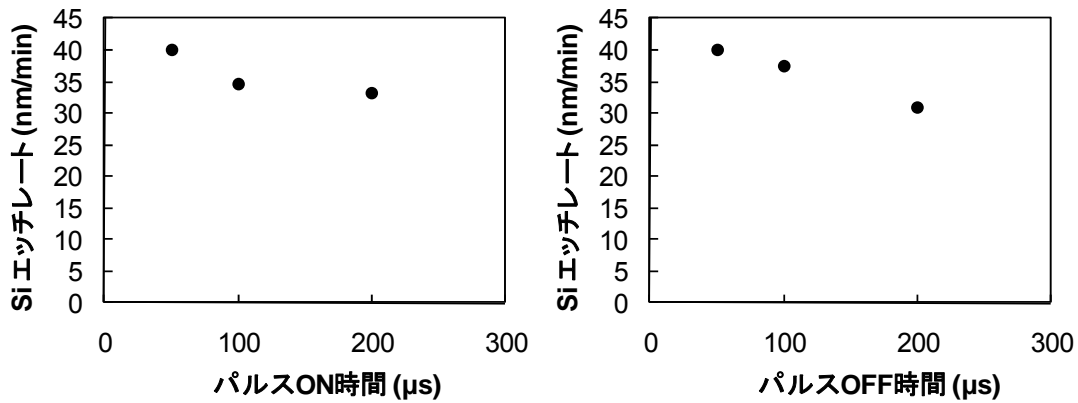


図②-(1)-1.16 120mm φ アパーチャ使用時のエッチング結果

b. フッ素中性粒子ビームにおける各種条件に対するエッチング特性

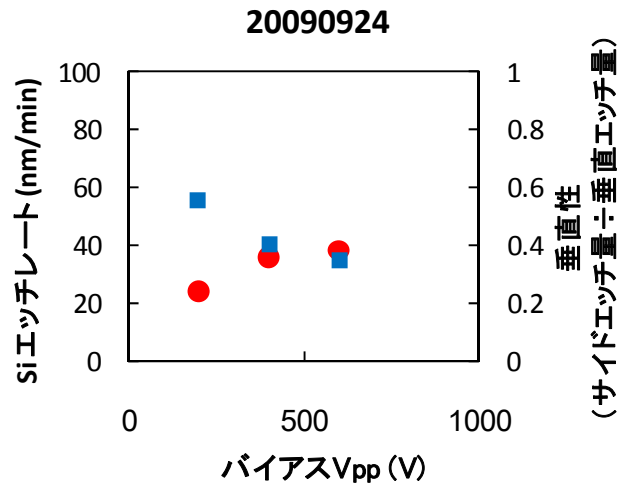
120mm φ アパーチャを用いて、エッチング特性を調べた。まず、ICP ソース

パワーのパルス時間変調について、ON 時間および OFF 時間を変化させた。その結果を図②-(1)-1.17 に示す。ON 時間および OFF 時間共に 50 μ s 以上に長くすると、エッチレートは低下する傾向がある。これは、パルス変調プラズマ中の負イオンの生成量に対応しており、ON および OFF 時間共に 50 μ s 程度で負イオン生成量が最も多いことを意味している。

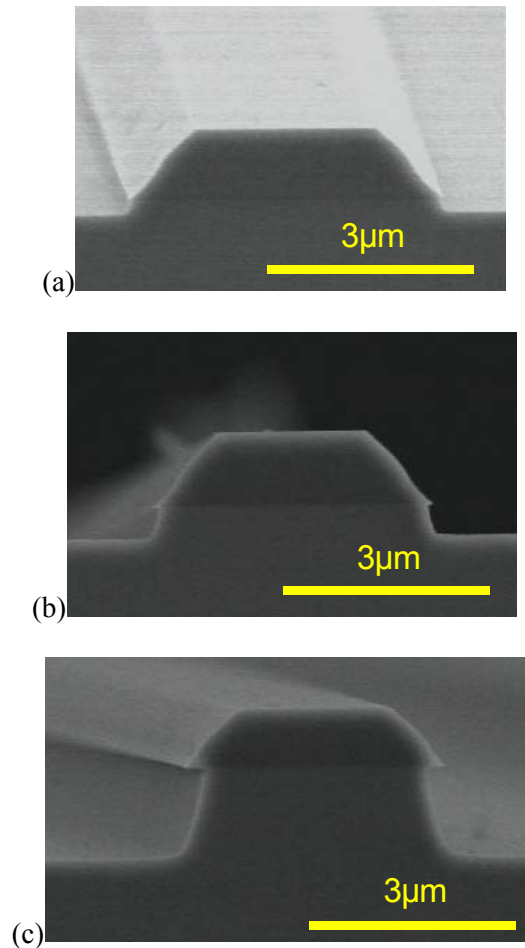


図②-(1)-1.17 Si エッチレートのパルス ON 時間・OFF 時間依存性

次に、アパーチャへの RF バイアスに対する依存性を調べた。図②(1)-1.18 では、マッチングボックス位置における RF 波形のピーク-ピーク電圧 V_{pp} (バイアスパワーに対して単調増加の関係にある) を横軸にとり、Si エッチレートと垂直性をプロットした。RF バイアスを増加させると、レートは増加し、垂直性の値は低下 (サイドエッチが減少し、形状が改善) する傾向がある。これは、RF バイアスによってプラズマ中のイオンが加速されることで、より高エネルギーの中性粒子ビームが得られていることを意味し、アパーチャへの RF バイアスによって中性粒子ビームエネルギーが制御可能であることを示している。これらの検討結果から最適条件を抽出した。F₂ 80sccm、アパーチャ上/下圧力 1.81Pa/0.24Pa、ICP パワー 2000W (パルス時間変調 50 μ s/50 μ s)、RF バイアス 98W (V_{pp} =600V) の条件で 5 分、10 分、30 分のエッチングを行った結果を図②-(1)-1.19 に示す。エッチレート 40nm/min、垂直性 0.2 が得られた。



図②-(1)-1.18 Si エッチレートと垂直性の、アパーチャへの RF バイアス依存性



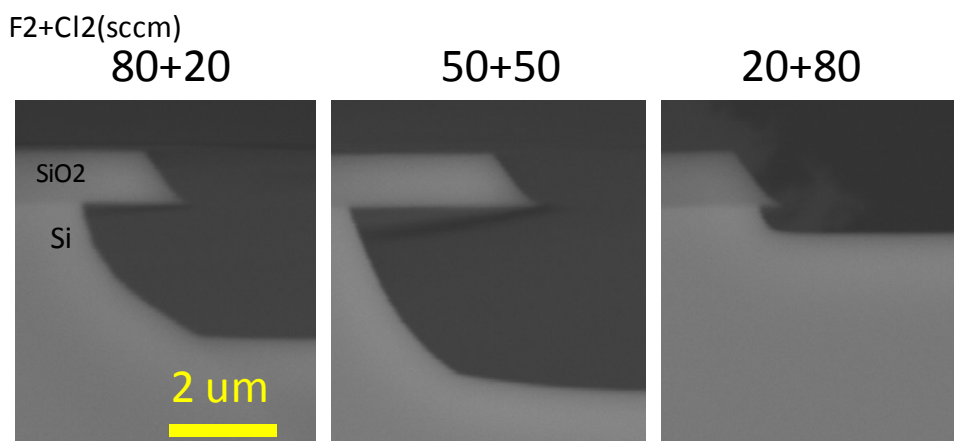
図②-(1)-1.19 フッ素中性粒子ビームによるエッチング結果。
エッチング時間は(a)5分、(b)10分、(c)30分である。

c. ガスケミストリの検討

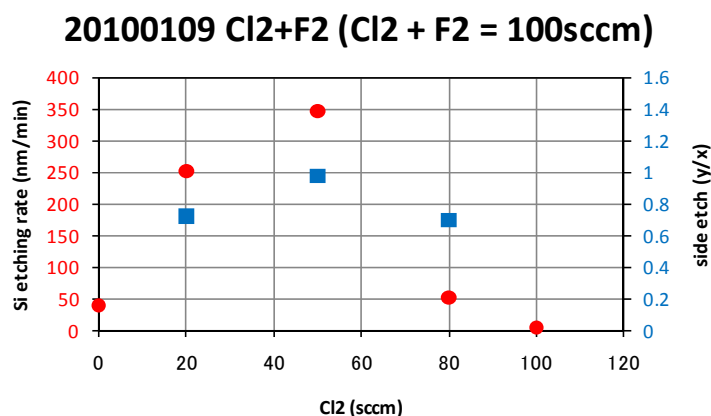
エッチングレートおよび垂直性をさらに改善するため、塩素および酸素ガスの添加を試みた。

まず、フッ素に対して塩素で置き換えた条件で、エッチングを行った結果を図②-(1)-1.20 および図②-(1)-1.21 に示す。エッチング条件は、 $F_2 + Cl_2$ 合計 100sccm、アパーチャ上/下圧力 3~4Pa/0.32~0.35Pa、ICP パワー 3000W (パルス 50 μ s/50 μ s)、バイアス 12~34W (V_{pp} =198~266V)、時間 10 分である。フッ素 100%ではおよそ 40nm/min であったエッチレートが塩素添加により劇的に向上し、フッ素:塩素=50:50 では約 350nm/min に達した。さらに塩素を添加するとエッチレートは急速に低下し、塩素 100%では数 nm/min 程度となった。また、垂直性はフッ素:塩素=50:50 のときに y/x がほぼ 1 (等方性) となり、フッ素:塩素の比率が 1:1 から外れるほど小さな値となった。

塩素およびフッ素混合ガスによるプラズマエッチング促進効果については、少数の研究例がある¹⁾³⁾。CIF や CIF_3 のような活性種に起因する可能性が挙げられているが、メカニズムは必ずしも明らかになっていない。いずれにせよ、方向性を持たないラジカルなどの活性種による自発的な反応であると考えられる。

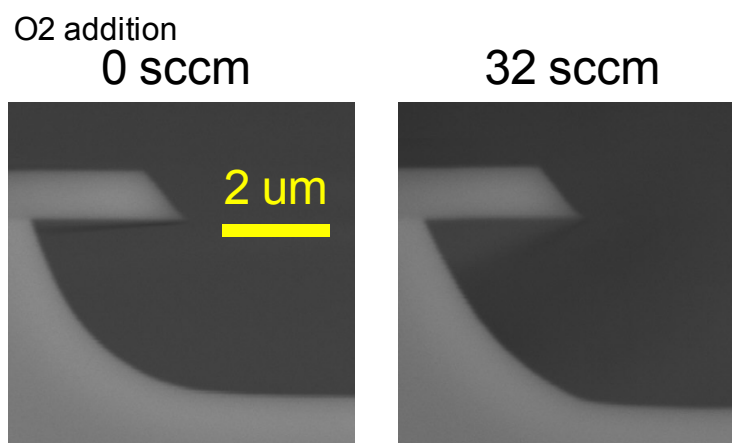


図②-(1)-1.20 フッ素+塩素中性粒子ビームによるエッチング結果の SEM 写真

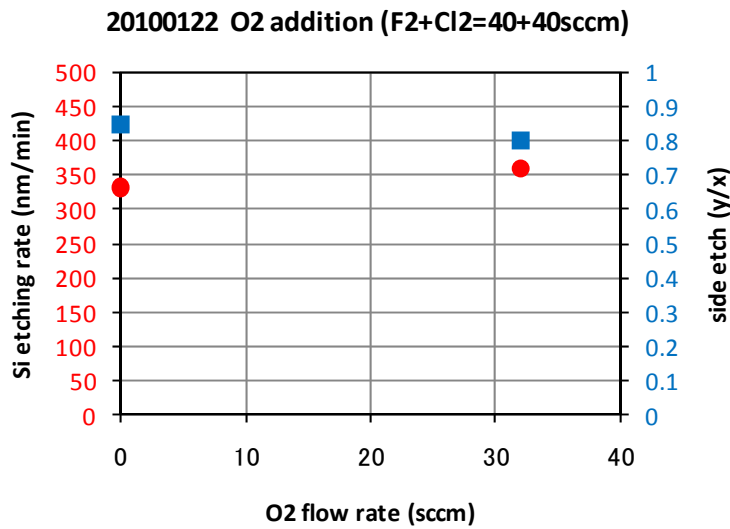


図②-(1)-1.21 フッ素+塩素中性粒子ビームによるエッチングレートと垂直性

次に、垂直性を改善するため、酸素添加を試みた。まず、塩素混合比 50% の場合について、酸素を添加した結果を図②-(1)-1.22 および図②-(1)-1.23 に示す。32sccm の酸素添加をおこなったが、エッチング特性はほとんど変化がなかった。塩素混合比 50% の条件では自発的エッチングを起こす化学種が大量に存在するため、32sccm の酸素を導入することでは自発的エッチングをほとんど阻止できないためと考えられる。

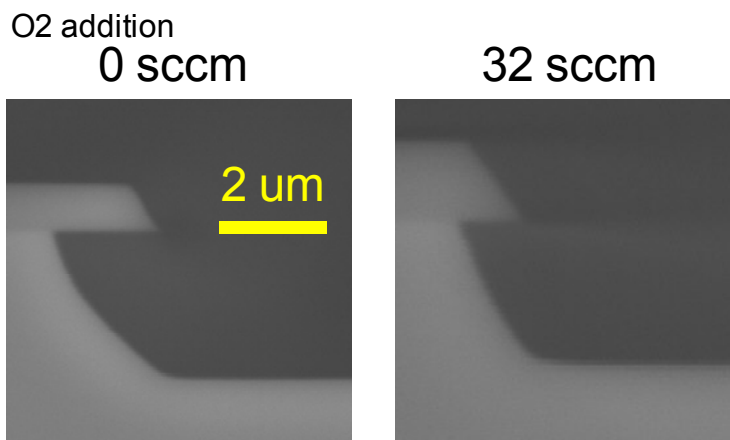


図②-(1)-1.22 フッ素:塩素=50%:50%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビームによるエッチング結果の SEM 写真

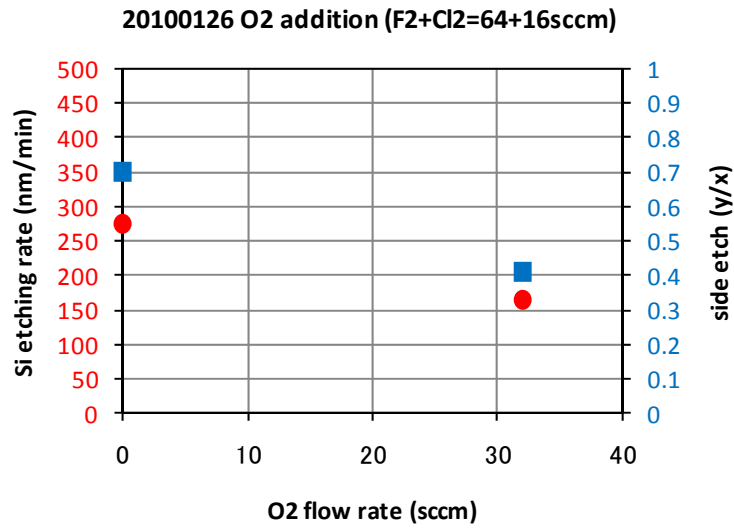


図②-(1)-1.23 フッ素:塩素=50%:50%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビームによるエッチングレートと垂直性

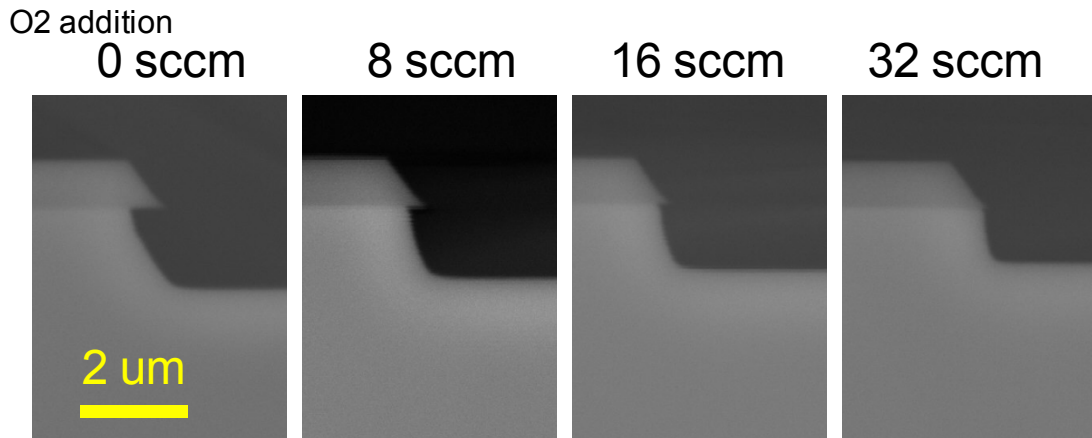
一方、塩素混合比 20%の場合は、図②-(1)-1.24 および図②-(1)-1.25 に示すように、酸素添加によりエッチレートは低下するが垂直性が改善された。さらに、塩素混合比 10%の場合、図②-(1)-1.26 および図②-(1)-1.27 に示すように、酸素添加による効果はさらに大きくなり、32sccm の酸素添加の場合には約 100sccm のレートで垂直性 $y/x=0$ が達成された。これは、フッ素に対する塩素混合比を下げることで自発的エッチングを起こす化学種が減少し、酸素による側壁保護と自発的エッチングとの競争において、側壁保護が自発的エッチングに対抗できるようになったためと考えられる。



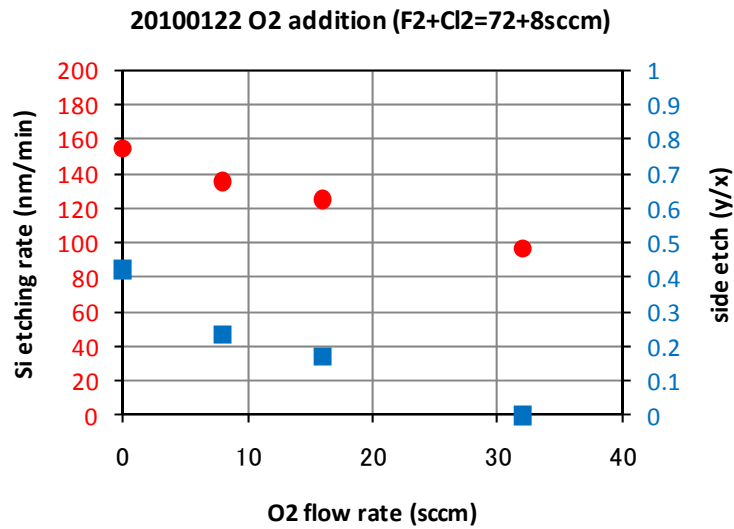
図②-(1)-1.24 フッ素:塩素=80%:20%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビームによるエッチング結果の SEM 写真



図②-(1)-1.25 フッ素:塩素=80%:20%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビーームによるエッチング結果（レート、垂直性）



図②-(1)-1.26 フッ素:塩素=90%:10%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビーームによるエッチング結果の SEM 写真



図②-(1)-1.27 フッ素:塩素=90%:10%に対して酸素を添加した場合の
中性粒子ビームによるエッチング結果（レート、垂直性）

d. まとめ

昨年度に導入した低損傷ドライエッチング設備を用いたシリコンエッチングを行った。フッ素単体では垂直性 0.2、レート 40nm/min のエッチングを行うことができた。塩素および酸素の導入により、レート 350nm/min 程度のエッチングや、ほぼ垂直でレート 100nm/min 程度のエッチングが可能となった。今後、この成果に基づき高アスペクト比構造のエッチングを検討する。

(1)-1-2 無損傷エッチングの MEMS における効果検証

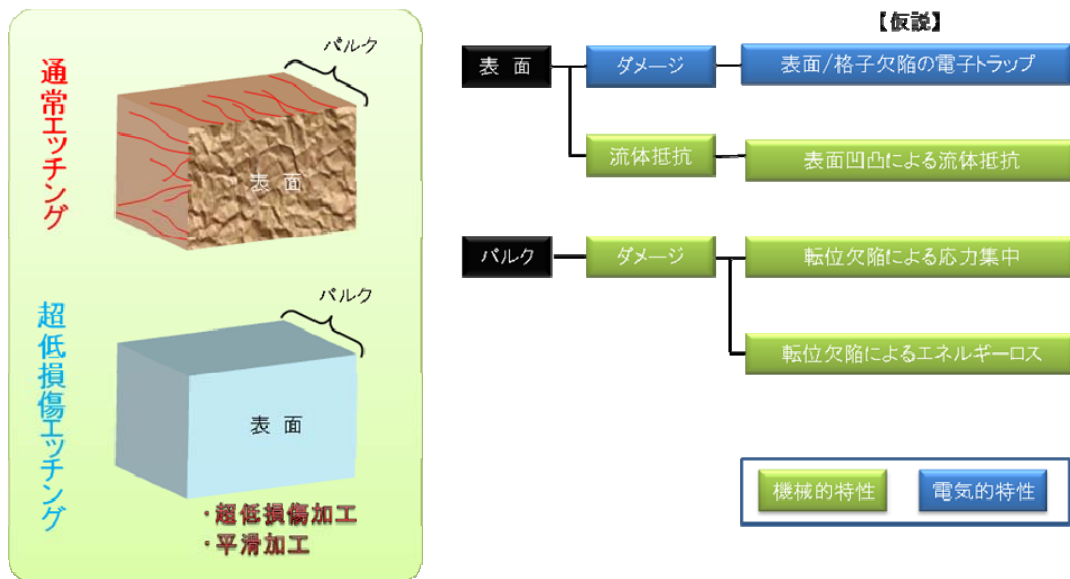
(1)-1-2-1 背景と目的

超低損傷エッチング技術は、試料にダメージを与えない超低損傷加工と原子レベルの平滑加工が特徴の加工技術である。これまで、東北大学の寒川らは超低損傷エッチング技術を用いて、トランジスタの電気的特性を向上させるなど様々な実験を通してその効果を検証してきた。一方、MEMS は電気と機械が相互作用することで機能を発現するものであり、電気的特性のみならず機械的特性も重要な評価項目となる。超低損傷エッチングがもたらす効果については、前述の通り電気的特性については検討がなされてきたが、機械的特性についてはまだ十分な検討がなされておらず、MEMS に適応した場合の具体的効果は未知である。しかしながら、超低損傷加工と原子レベルの平滑性の 2 つの特徴は、機械的特性においてエネルギーロスの低減、信頼性向上、流体抵抗の低減などの効果が期待できる。そこで、本研究では、それら機械的特性への具体的効果を検証し、超低損傷エッチング技術の MEMS への有効性を実証する。

(1)-1-2-2 実験内容

a. 実験概要

超低損傷エッチング技術の効果について、通常エッチング技術と比較し図②-(1)-1.28 のように考察した。まず、被エッチング材料を表面とバルクの 2 つの観点で大別し、超低損傷エッチング技術の特徴から更に分類分けを行い、仮説を立てた。その結果、電気的効果について 1 つ、機械的効果について 3 つの仮説を立てることができた。



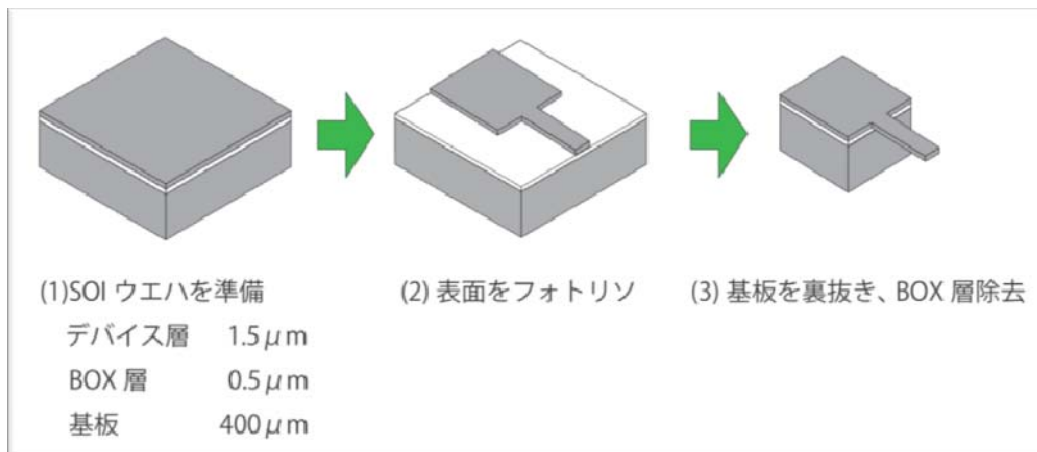
図②-(1)-1.28 超低損傷エッチングの効果の仮説一覧

まず、表面凹凸による流体抵抗は、平滑性の効果から従来エッチングと比較し、低減できることが予想されるが、通常エッチングの場合でもその凹凸サイズは $0.1\mu\text{m}$ 程度と非常に小さく、その効果は小さいと考えられる。また、転位欠陥による応力集中については、超低損傷の効果から低減できることが予想される。しかしながら、その効果を検証するには長期的な負荷試験が必要であり、その効果を容易に検証することは出来ないと考えられる。そこで、本研究では転位欠陥による機械的動作のエネルギーロスに対する効果について検証を実施する。転位欠陥によるエネルギーロスは、低損傷の効果であり MEMS 構造におけるエッチング面すべてにおいて効果が期待でき、また長期的な試験も必要としない。例えば、カンチレバー上面を超低損傷エッチングと従来エッチングで処理し、その振動特性を測定することで効果を容易に確認することができる。また、カンチレバーの構造も単純な片持ち梁構造であり、比較的作製が容易な MEMS 構造である。そこで、我々はこのカンチレバーによる評価方法を用いて、低損傷エッチングの機械的特性への効果検証を行った。まず我々は、カンチレバーを作製した。そして、カンチレバーの振動特性でありエネルギーロスの指標となる Q 値を測定し、その変化を観察することで低損傷エッチングの機械的特性の効果を検証した。

b. 振動特性測定用カンチレバー作製

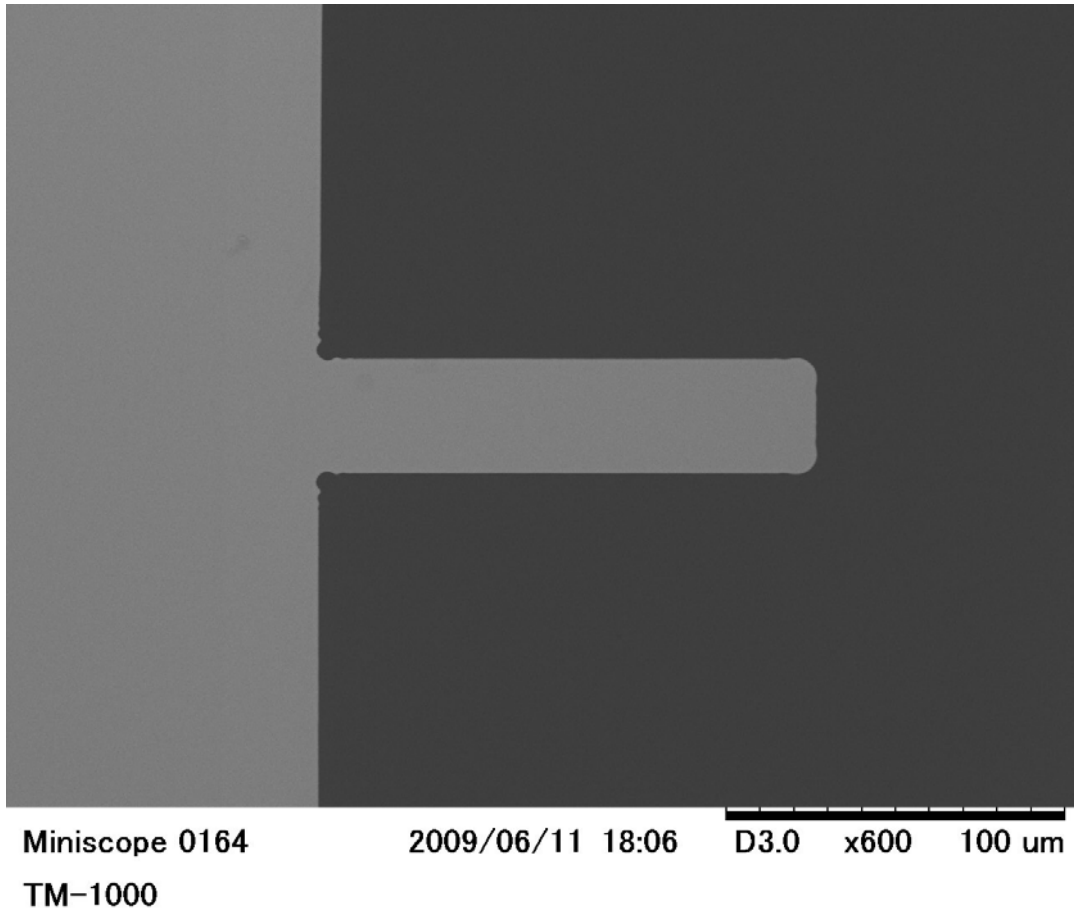
ここでは、振動特性測定用カンチレバーの作製方法について述べる。我々は、

カンチレバーを作製する方法としては、最もシンプルである SOI 基板を用いた作製工程（図②-(1)-1.29）を採用した。まず SOI 基板は、デバイス層 1.5 μm 、BOX 層 0.5 μm 、基板 400 μm のものを使用した。そして、SOI ウエハ表面にフォトリソによりカンチレバー形状を形成する。その後裏面よりカンチレバー土台部分のみを残すように深堀エッチング処理を行い、最後に BOX 層をフッ酸により除去した（図②-(1)-1.29）。



図②-(1)-1.29 カンチレバー作製工程図

このようにして作製したカンチレバーの SEM 写真を図②-(1)-1.30 に示す。カンチレバーのアーム部分の幅は 30 μm 、長さ 150 μm 、厚さ 1.5 μm である。また、カンチレバーの土台部分は 3.4 \times 1.6mm のサイズとし、ハンドリングするために十分なサイズとした。

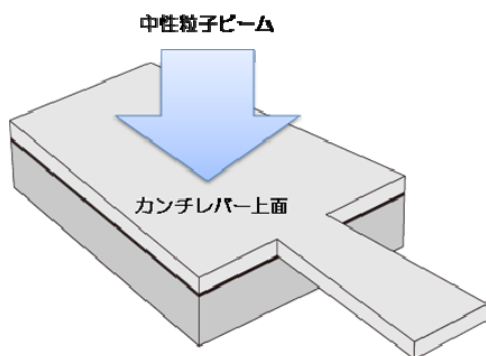


図②-(1)-1.30 作製したカンチレバーSEM 写真

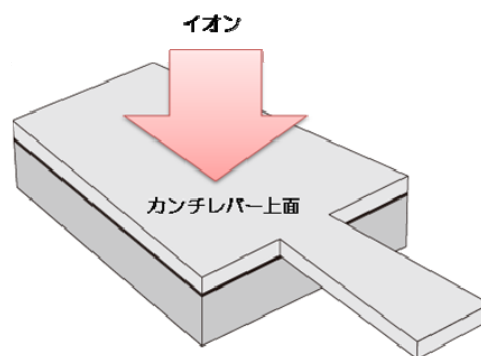
c. カンチレバーのエッチング処理

作製したカンチレバーを用いて機械的特性の効果を検証するために、超低損傷エッチングと通常エッチングを用いた加工処理を行う（図②-(1)-1.31）。各エッチング処理は、カンチレバー上部全面に対し行い、アーム部分を構成するデバイス層 $1.5\mu\text{m}$ 部分のシリコンを掘りこむ。このようにして、カンチレバーのアーム上面部分に意図的に転位欠陥を発生させる。そして、処理前後の違い・処理方法の違いによって表面の転位欠陥状態が異なるカンチレバーを作製し、その振動特性を評価することで、超低損傷エッチングの機械的特性への効果を検証する。

超低損傷エッチング処理



通常エッチング処理



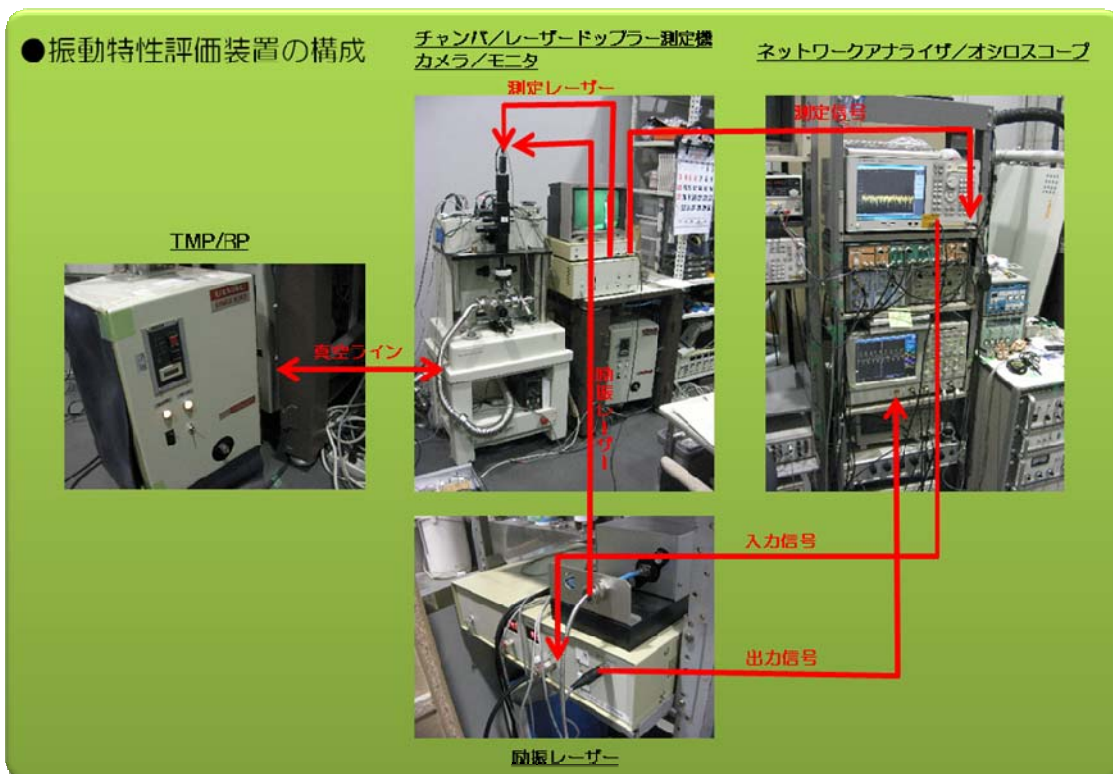
図②-(1)-1.31 エッチング処理の概要図

d. カンチレバー機械特性評価

ア. 振動特性評価手法

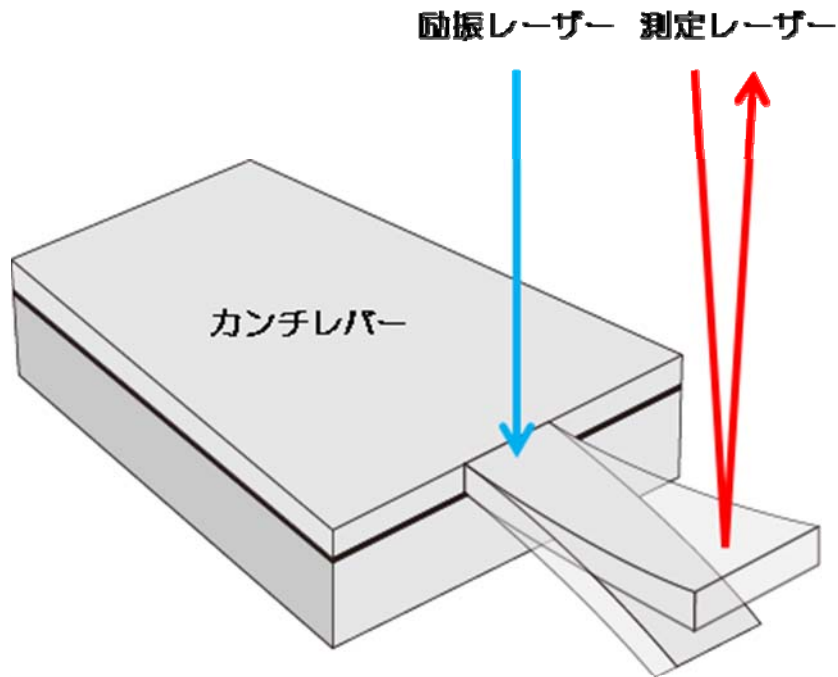
カンチレバーのエネルギーロスは、その振動特性における Q 値によって評価できる。 Q 値は、振動系の減衰を表す数値であり、減衰が小さければ Q 値が大きくなり共振ピークが高くなる。逆に減衰が大きければ Q 値が小さくなり共振ピークは低くなる。本研究では、真空中でレーザー励振法によってカンチレバーを振動させ、レーザードップラー測定機によって Q 値を計測した。

次にカンチレバーの Q 値を測定するための評価系 (図②-(1)-1.32) について述べる。評価系は、真空状態にするためのチャンバ・ロータリーポンプ (RP) ・ターボ分子ポンプ (TMP)、カンチレバーを振動させるための励振レーザー・オシロスコープ、 Q 値測定のためのレーザードップラー測定機・ネットワークアナライザ、サンプル確認用のカメラ、モニターで構成されている。それぞれの装置は、図に示す通り相互に接続されており、カンチレバーの振動特性を簡易に測定できる構成となっている。



図②-(1)-1.32 振動特性評価装置の構成

カンチレバーは、チャンバ内のステージに設置され、RP と TMP によって流体抵抗を十部は無視できる程度の真空状態にされる。そして、カンチレバーのアームの根元部分に励振レーザーを照射することでレーザーの熱エネルギーによってアームを微小振動させる。共振は、指定の範囲で励振レーザーの周波数をスイープさせることで発生させる (図②-(1)-1.33)。また、アームの先端部分に測定レーザーを照射し、その戻り信号を計測することで、レーザードップラーの原理により振動によるアームの速度変位を観測する。これらの信号をネットワークアナライザでデータ収集・解析する。このようにして、カンチレバーの共振周波数と Q 値を測定することができる。



図②-(1)-1.33 振動特性評価の概要図

イ. 振動特性 Q 値の取り扱い

これまでカンチレバーのエネルギーロスの評価として Q 値を測定することを述べてきた。しかし本実験では、カンチレバー上面をエッチング処理するために、カンチレバーアーム部の厚みが処理前後で変化する。Q 値は、アーム部の厚み変化による影響も受ける。そのため、Q 値の単純比較では、転位欠陥影響と厚み変化の影響の両方の変化を観測したことになる、低損傷エッチングだけの効果を検証することはできない。そこで我々は、Q 値と共振周波数 f によって、Q/f の値で規格化することで厚み変化の影響を除去した。Q 値と共振周波数 f はともに、カンチレバーの厚さ h に比例することが分かっている。そのため、式②-1)に表される通り、Q/f の値を計算すると厚み h の影響を除去することができる。

$$\frac{Q}{f} = \frac{2\pi m}{r_f} \propto \frac{h}{r_f} = \frac{h}{ah} \quad (②-1)$$

よって、我々は本実験において、Q 値と共振周波数 f のそれぞれの値を計測し、Q/f の値を比較することで低損傷エッチングの効果を検証する。

(1)-1-2-3 実験条件

a. 検証実験概要

検証実験はこれまで述べたとおり作製したカンチレバーと条件で実施するが、エッチング処理の条件は、検証内容によって異なる。そのため、エッチング処理の条件は、次の2つの検証実験によってそれぞれ条件設定を行った。

実験1：MEMS用途を目的とした高レート条件での効果検証

実験2：転位欠陥の除去による機械特性向上の効果検証

実験1では、MEMS用途に開発された高レート条件を用いて低損傷エッチングと通常エッチングの比較をすることで機械的效果を確認する。実験2では、通常エッチング処理により多量の転位欠陥を発生させ振動特性が悪化したカンチレバーを追加で低損傷エッチングすることで、転位欠陥が除去され、特性が向上するかを検証する。

b. エッチングの詳細条件

ア. 実験1

実験1でのエッチング条件を表②-(1)-1.1に示す。超低損傷エッチングは、MEMS用途に開発されたF₂ガスとCl₂ガスの混合ガスを用いた高レート(250nm/min)条件を使用した。一方、通常エッチングは、デポ膜が形成されないようにするためSF₆ガスのみを使用した。エッチング処理時間は、各エッチング処理でのエッチング量が同じになるように3条件を設定した。

表②-(1)-1.1 実験1におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス1	ガス種	F ₂	SF ₆
	流量	40 sccm	140sccm
ガス2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	1000 W
Bias Power		30W	60W
エッチング時間		77/112/152sec	10/20/40sec
サンプル数		3/3/3	1/1/1

イ. 実験 2

実験 2 でのエッチング条件を表②-(1)-1.2 に示す。超低損傷エッチングは、実験 1 と同様の条件を設定した。一方、本実験において通常エッチングは、転位欠陥を多く形成することを目的としているため、SF₆ ガスで実際に掘るのではなく、Ar ガスを使用しカンチレバーアーム部分の厚みを変化させることなく表面に転位欠陥を形成した。超低損傷エッチングの処理時間は、一般的な転位欠陥の深さとされる 100nm 以上を除去できる時間を設定した。一方通常エッチングは、転位欠陥が形成するために十分長い処理時間を設定した。

表②-(1)-1.2 実験 2 におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス 1	ガス種	F ₂	Ar
	流量	40 sccm	50sccm
ガス 2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	2000 W
Bias Power		30W	0W
エッチング時間		77sec	1200sec
サンプル数		3	3

(1)-1-2-4 実験結果

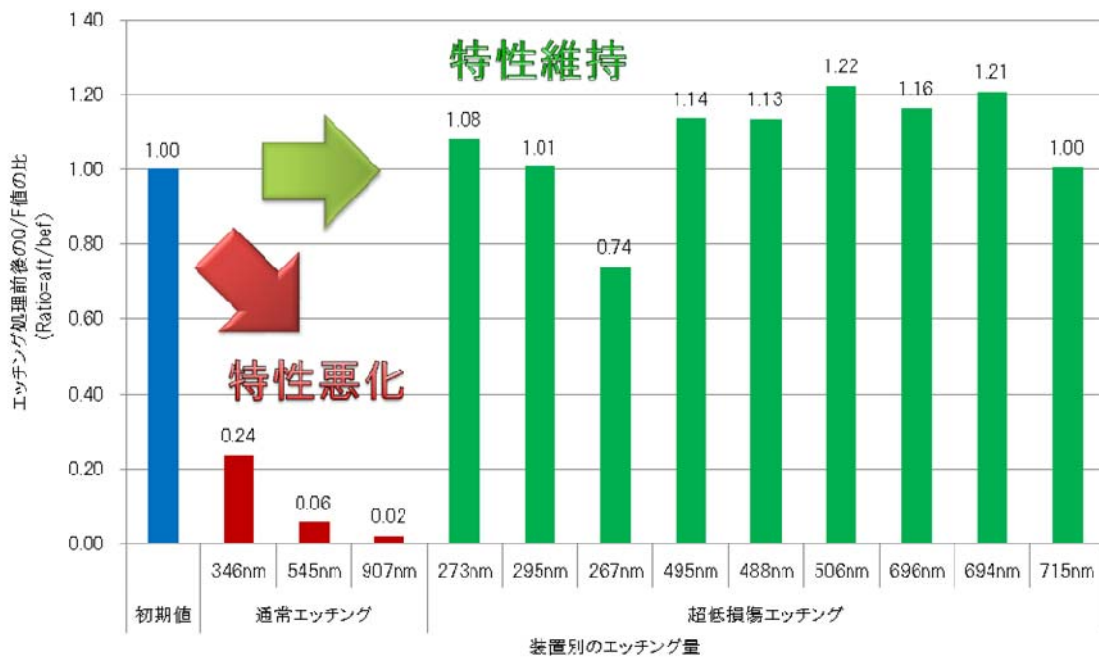
a. 実験 1 の結果

実験 1 により得られた結果を表②-(1)-1.3 に示す。そして、規格化された Q/f の処理前後の変化を図②-(1)-1.34 に示す。横軸はエッチング処理別のエッチング量を表し、縦軸は規格化した Q/f の値のエッチング処理前後の比を表す。よって、エッチング処理による転位欠陥によって振動特性が悪化しなければ、Q/f は維持され処理前後の変化が縦軸の値は 1 となり、その影響が表れれば低下する。図②-(1)-1.34 の結果より、超低損傷エッチングの Q/f の比は、エッチング量によらずほぼ 1 を維持し機械的特性を維持している。一方、通常エッチングの Q/f の比は、エッチング量の増加とともに大きく低下し、その機械的特性が悪化していることがわかる。これらの結果から、低損傷エッチングが通常エッチングと比較して、機械的特性においても有効であることが確認できた。また、

機械的特性を悪化させることなく加工できることも確認できた。

表②-(1)-1.3 実験 1 における Q/f の測定結果

	サンプル No.	処理時 間 [sec]	エッチン グ量 [nm]	Q/f		
				処理前	処理後	前後比
通常エッチング	1	10	346	0.60	0.14	0.24
	2	20	545	0.69	0.04	0.06
	3	40	907	0.43	0.01	0.02
超低損傷 エッチング	4	77	273.41	0.94	1.02	1.08
	5	77	294.68	0.95	0.96	1.01
	6	77	266.72	0.89	0.66	0.74
	7	112	495.32	0.91	1.03	1.14
	8	112	488.44	0.94	1.07	1.13
	9	112	506.2	0.89	1.09	1.22
	10	152	696.2	0.92	1.07	1.16
	11	152	693.87	0.89	1.07	1.21
	12	152	714.62	0.92	0.92	1.00



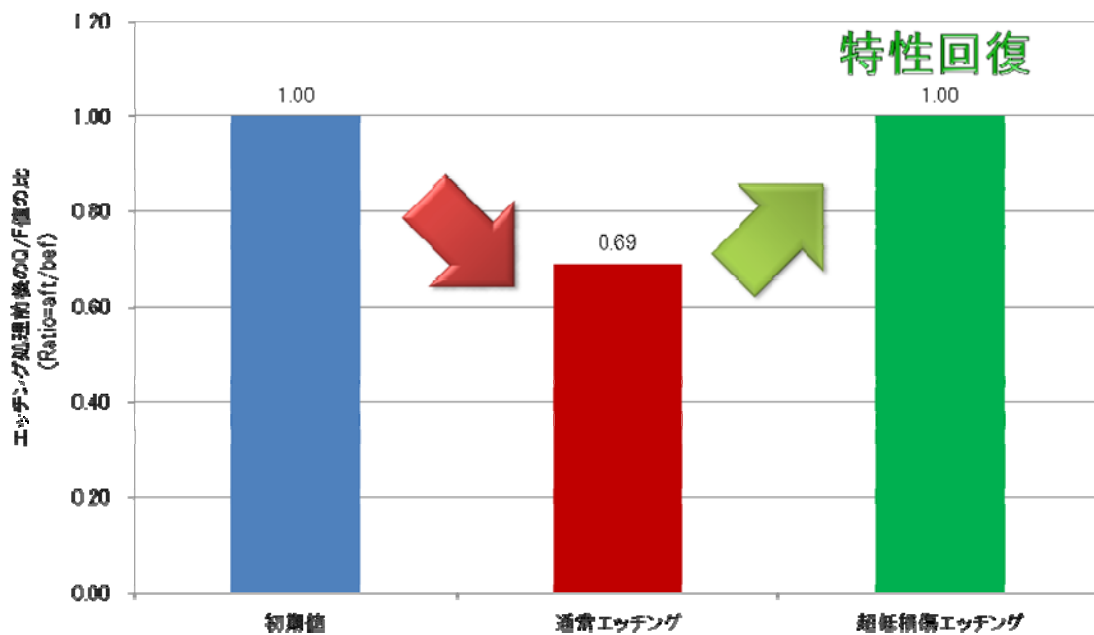
図②-(1)-1.34 実験 1 における Q/f の処理前後の変化

b. 実験 2 の結果

実験 2 により得られた結果を表②-(1)-1.4 に示す。そして、規格化された Q/f の処理前後の変化を図②-(1)-1.35 に示す。横軸はエッチング処理の工程を表し、縦軸は図②(1)-1.34 の場合と同様に Q/f の比を表す。図②-(1)-1.35 の結果より、通常エッチングで一度低下した特性が、超低損傷エッチングにより再び回復していることが確認できた。この結果から、低損傷エッチングを用いて、表面の転位欠陥を除去できることが確認できた。

表②-(1)-1.4 実験 2 における Q/f の測定結果

	サンプル No.	処理時 間 [sec]	エッチン グ量 [nm]	Q/f		
				処理前	処理後	前後比
通常エッチング	13	1200	0	0.90	0.47	0.52
	14	1200	0	0.80	0.64	0.80
	15	1200	0	0.96	0.71	0.74
	平均	-	-	-	-	0.69
超低損傷 エッチング	13	77	413.17	0.90	1.05	1.17
	14	77	395.49	0.80	0.70	0.88
	15	77	398.99	0.96	0.91	0.95
	平均	-	-	-	-	1.00



図②-(1)-1.35 実験 2 における Q/f の処理前後の変化

c. その他

実験 1、2 におけるサンプル No.4,5,6,13,14,15 の各エッチング量について注目し、その一覧を表②-(1)-1.5 に示す。この 6 個のサンプルはそれぞれ同条件の低損傷エッチング処理を行ったものであり、違いは Ar ガスによる通常エッチン

グ処理の有無だけである。しかしながら、実験 1 と実験 2 のエッチング量には大きな差があり、レートにすると約 1.5 倍程度異なる。この結果は、通常エッチングが転位欠陥を利用することでエッチングを加速させているメカニズムと同様の理由と考えられ、具体的にその効果を確認できたと考えられる。この結果から、低損傷エッチングにおいても通常エッチングと同様に紫外線照射を行い、被エッチング対象物の表面に意図的に転位欠陥を形成することで、さらに高レートな加工が実現できる可能性が期待できる。

表②-(1)-1.5 低損傷エッチング同条件サンプルにおけるエッチング量一覧

	サンプル No.	処理時間 [sec]	エッチング量 [nm]	エッチングレート [nm/min]
実験 1	4	77	273	213.0
	5	77	295	229.6
	6	77	267	207.8
実験 2	13	77	413	322.0
	14	77	395	308.2
	15	77	399	310.9

(1)-1-2-5 まとめ

本研究では、低損傷エッチングの機械的特性への具体的な効果を検証するために、カンチレバーの振動特性である Q 値を用いて評価を行った。そして、効果検証のため 2 つの実験を行った。その結果、実験 1 では MEMS への適応を目指した高レートな低損傷エッチング条件において、カンチレバーの機械的特性が低下しないことを確認し、低損傷エッチングの具体的な効果を立証した。また、実験 2 においては、転位欠陥を有する表面を低損傷エッチング処理することにより、転位欠陥を除去することができ、その効果として悪化していた機械的特性が回復することが確認できた。この結果は、MEMS での裏抜きなど極端に深いエッチング処理が必要な場合、通常エッチングで大きく加工した後に、低損傷エッチングで表面処理すれば、その効果を得られることを示唆しており、MEMS への適応が期待できる。今後は、本研究結果を受けて、より具体的な MEMS デバイスへの適応を行い、そのデバイス機能の向上を目指す。

(1)-1-3 fs レーザ改質を用いた 3 次元加工

(1)-1-3-1 背景及び目的

a. 背景

合成石英などの透明材質にフェムト秒レーザを集光照射することで、集光部に構造改質部が形成される。この構造改質部はフッ酸などによるエッチング選択性が極めて大きく、基板内部に分岐・屈曲等を有する任意の 3 次元構造を基板内部に形成出来ることが知られている（以下では本技術をフェムト秒レーザアシスト・エッチングと記載する）。更にこの技術を用いて、3 次元インターポータルなどへの応用検討がなされており、半導体デバイスパッケージサイズの高密度・高集積化が期待されている。しかしながら、従来報告がなされてきた 3 次元構造の孔径はミクロンオーダーのサイズで、高密度・高集積化には限界がある。そのためインターポータルを更に高密度・高集積化するためには孔径をナノオーダーまで孔を微細化する必要があり、孔内部に導体を安定且つ均一に製膜・充填等を行うには孔側面の平滑性が要求される。

石英等のガラスをエッチング加工する技術として、このほかにフォトリソグラフィやレーザドリル等の技術が知られている。前者は基材表面にフォトリソグラフィ技術を用いてマスクを作製し、異方性のドライエッチング等を行うことで基材に垂直 1 次元の孔を形成する技術である。この技術では電子線描画装置等によって 100nm 以下でのパターン形成が可能である。しかしながらドライエッチングでは異方性の高いエッチングによって加工を行うため、横方向・分岐構造等を有する 3 次元構造を基材内部に形成させることは不可能である。さらに石英等の材料はエッチングレートが小さいなどの理由により、超ハイアスペクト孔を形成させることが極めて難しい。

またレーザドリルはウェットエッチング等を行わずともピコ秒オーダー以下の超短パルス幅を有するレーザを用いて、横方向、分岐構造等を有する 3 次元微細孔を形成することが可能な技術である。しかしながら、アブレーション加工によって孔を形成するため、パルスエネルギーを大きくする必要があり、孔の径が最小 $\sim 4\mu\text{m}$ 程度とナノオーダーの孔形成が難しいだけでなく、孔の表面が荒れ、デブリが孔に詰まる可能性があるため高アスペクトな孔形成が困難であるという問題がある。

今回検討を行ったフェムト秒レーザアシスト・エッチングはレーザ集光部に構造改質部を形成し、その後エッチングを行う技術であるため、3 次元孔形成

が出来るだけでなく、比較的平滑な孔側面とすることが出来る。更には、デブリが孔に詰まることがないため、孔の高アスペクト化が可能である。ナノオーダーでの孔の加工は今までなされていないが、後に述べる周期構造形成技術を用いることでナノオーダーの加工が実現できる可能性がある。

以下にはフェムト秒レーザーによる構造改質について述べる。従来一般的に用いられてきた YAG や CO₂ などのレーザー加工では、電子温度とイオン温度が平衡状態になる熱的過程によって熔融反応・アブレーション反応が起きるため、熱拡散長が極めて大きく集光部周辺にダメージを与えてしまう。更に熱的な加工は基材が光を吸収するレーザー波長を用いた加工であるため、光路上にもダメージを与えるため加工領域が広い。一方でピコ秒オーダー以下のパルス時間幅を有するレーザーはパルス幅が極めて小さく、パルス先頭値が大きい。そのため、電子温度とイオン温度とが平衡状態にならず非熱過程で加工が進行する。非熱過程では熱拡散を極限まで抑えることが出来るとともに、多光子吸収反応に始まる非線形光学現象が支配的となる。そのため基材に対して透過する波長帯域のレーザーを用いた加工が可能であり、パルスエネルギーの高い集光部にのみ構造改質部を形成することが出来る。更には集光部を 3 次元的に動かすことで基材内部に任意の 3 次元的な構造改質部が形成される。

構造改質部では数百ナノオーダーの周期構造が自己形成的に形成されることが知られている。これは、先に述べた多光子吸収反応によって、加工対象の電子が励起されることで発生する電子プラズマ波と入射光の干渉によって形成されることが考えられている。電子プラズマ波は電子の疎密波であり、入射光の電場方向に対してのみ干渉が起きるため、周期構造の周期の向きは入射光電場に対して水平な方向となる。例えば合成石英の場合、干渉の強まる領域ではレーザー非照射領域よりも酸素原子が欠乏した層を形成する。これは酸素原子が周期構造領域から飛び出し、周期構造の間へ移動するもので、周期構造の間には周辺よりも酸素原子の多い層が形成される。この酸素の欠乏した層はフッ酸等のエッチャントに対して非照射領域よりもエッチング選択性が極めて大きくなることが知られている。この周期構造を選択的にエッチングしていくとき、ウェットエッチングを用いると乾燥時の表面張力によって、周期構造の破壊が起きる可能性がある。さらにウェットエッチングは等方的なエッチングであるため、周期構造の形状制御が乏しいといえる。これら問題を解決する手法として、ドライエッチングをウェットエッチングの代替として用いることが有効であると考えられるが、今までのこのような検討は殆どなされていない。

b. 目的

本研究はフェムト秒レーザーアシスト・エッチングの技術を発展させナノオーダーの3次元構造を形成させるとともに、エッチングにドライエッチングを用いることでレーザー改質部における周期構造のエッチング選択性を評価することを目的とする。本年度は、レーザー照射部と非照射部とのエッチング選択性の高く、加工原理が解明されている合成石英を加工対象とし研究をおこなった。

本研究におけるレーザー照射領域は基板の表面直下から深さ $30\mu\text{m}$ の領域とした。これは従来研究がなされてきた加工領域は基板表面と基板表面からおおよそ $30\mu\text{m}$ 以下の深い領域であり、表面直下からおおよそ深さ $30\mu\text{m}$ の領域は未だ詳しく調査されていないためである。この領域において研究が詳しくなされてこなかったのはステージなどの傾き等によって深さ方向に対して正確にレーザーを照射することが困難であり、評価が難しいためであると考えられる。それ故この領域を調査するためにはレーザーの照射方法に工夫が必要であり、本研究ではトレンチ状に構造改質部を形成することで評価を行った。詳細は次節以降で説明する。

さらにレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下として評価を行った。これは従来フェムト秒レーザーアシスト・エッチングで評価が行われてきたのが主にアブレーション閾値以上のエネルギーであり、アブレーション閾値以下でのエッチング選択性評価は今まで詳しく調査されていないためこの領域での研究をおこなうことで新たな特性を見つけ出すこととした。

(1)-1-3-2 表面改質部へのドライエッチング効果

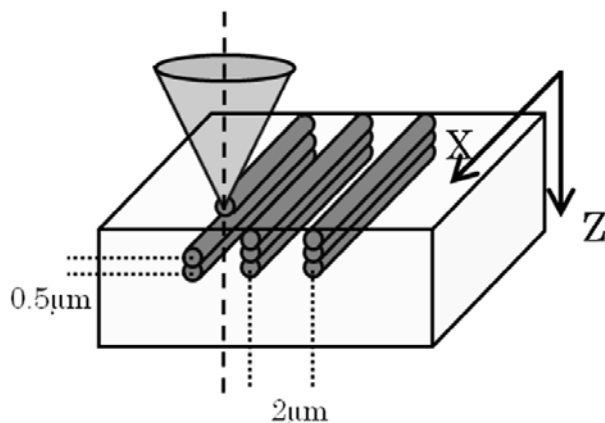
a. 実験方法

本研究で評価に用いたフェムト秒レーザーはチタン・サファイアレーザーである。レーザーパルスは波長 800nm 、パルス時間幅 $260\text{-}300\text{fs}$ 、繰返周波数 200kHz を使用し、開口数 0.5 の対物レンズによって集光照射した。レーザーの走査速度は 1mm/s である。また本研究ではレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下である $40\text{-}90\text{nJ}$ の範囲で検討を行った。

ドライエッチングでは CCP-RIE によるエッチングを実施した。CCP-RIE における加工条件は RF パワー 1000W エッチング時間 5 分、ガス組成が CF_4 と O_2 で流量はそれぞれ 45.5sccm であり、その他のパラメータを適宜変更した。

図②-(1)-1.36 にレーザー照射方法を示す。合成石英基板内部の X 軸方向に沿っ

て、レーザー照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所 of レーザ改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所のレーザー改質部を形成する動作を繰り返してトレンチ状に改質部を形成した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。



図②-(1)-1.36 トレンチ構造のレーザー照射方法を示す模式図

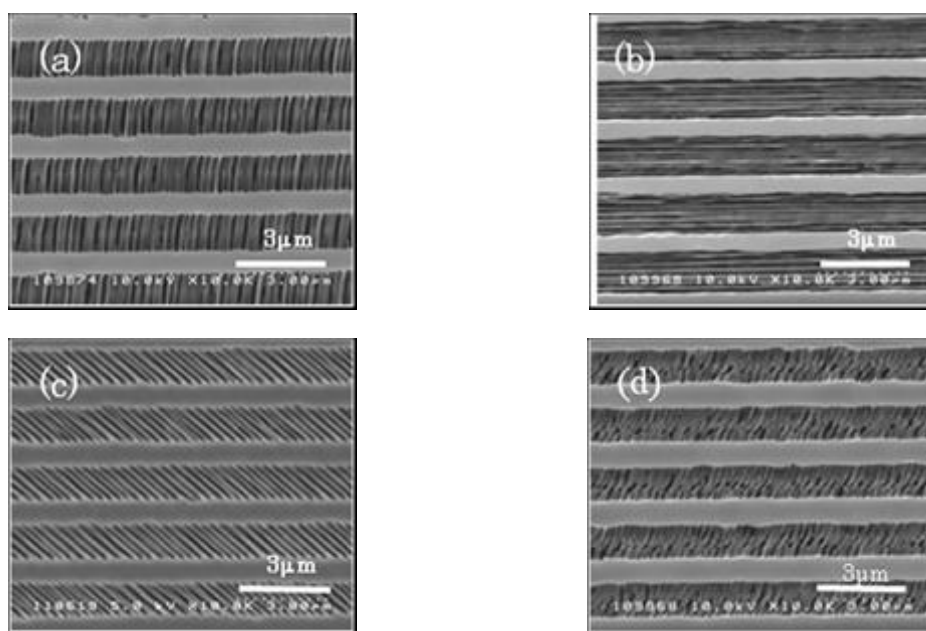
b. 実験結果

ア. 偏波依存性の調査

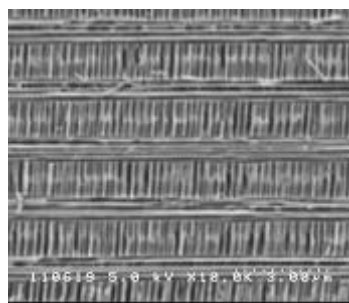
まずレーザーの偏波を変えることでどの様に周期構造が変化するかを調査した。偏波はレーザーの走査方向に対して、水平、垂直、 45° の直線偏波と円偏光の 4 条件で、レーザー照射時のパルスエネルギーは 50nJ/pulse 、エッチングには CCP-RIE を用い、プロセス圧力を 80Pa とし評価をおこなった。SEM による観察結果を図②-(1)-1.37 に示す。図②-(1)-1.37(a)はレーザー走査方向に対して偏波を水平、(b)はレーザー走査方向に対して偏波を垂直、(c)はレーザー走査に対して偏波を 45° 、(d)は円偏波でレーザー照射した後、ドライエッチングによって加工をおこなった観察結果を示す。

(a)～(c)ではそれぞれ偏波に対して垂直な方向に周期構造の溝が形成されることが確認された。またこのときの周期構造のピッチは 200nm 程度であった。一方、(d)では特異な形状が形成されることが確認された。レーザー照射後は円筒状の凸部が形成されているが、エッチング後には斜めに傾いた周期構造が形成された。これは円偏波で短パルスをレーザー照射した際には偏波の回転方向に渦を巻いた形状となることが知られており、連続的に照射されるとこのような特異な形状になるものと考えられる。

さらに、レーザを2段階にレーザ照射する方法を試みた。まずレーザ走査に対して偏波を垂直に照射した後、その後偏波を 90° 回転させレーザ走査に対して偏波を水平としレーザ照射をおこなった。レーザパルスエネルギーは 50nJ、エッチング条件は本節で示した同一条件で加工を行った。結果を図②-(1)-1.38に示す。偏波を変えた際にレーザ照射位置がわずかにずれているが、後からレーザ走査方向に垂直に形成された周期構造の幅の方が広い。すなわち先にレーザ照射をおこなった構造改質の履歴が消え、後からレーザ照射を行った構造改質の履歴が反映される結果となった。



図②-(1)-1.37 周期構造の偏波方向依存を観察した SEM 像。(a)レーザ走査方向と偏波が水平、(b)レーザ走査方向と偏波が垂直、(c)レーザ走査方向と偏波が 45° 、(d)円偏波でレーザ照射を行い、CCP-RIEにてエッチングを実施。

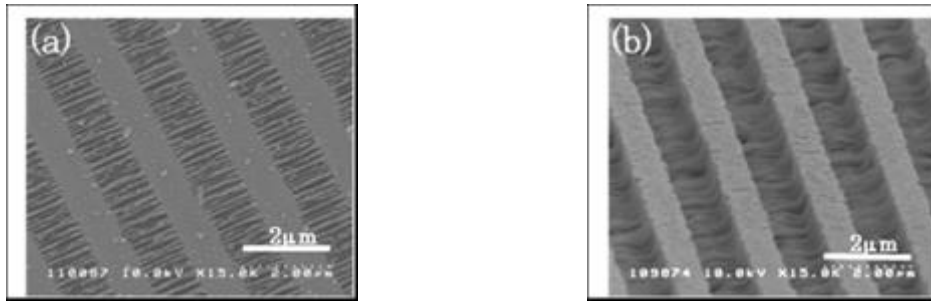


図②-(1)-1.38 偏波履歴が消えることを確認した SEM 像

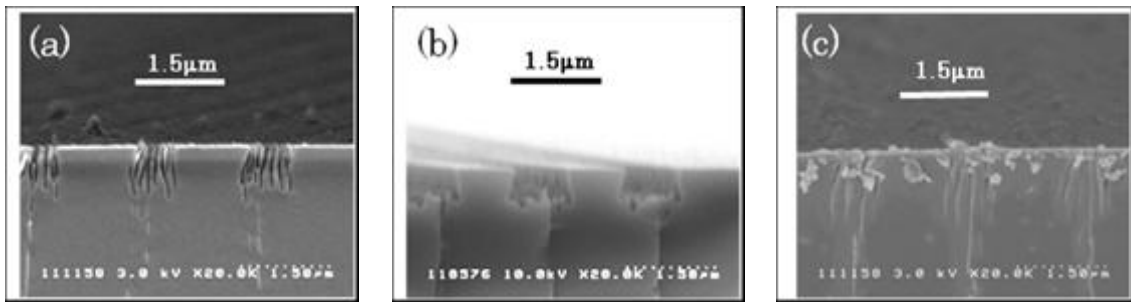
イ. ドライエッチング条件による形状制御性

次にドライエッチング条件を変えることで周期構造の形状がどのように変化するか観察をおこなった。レーザパルスエネルギーは 50nJ であり、エッチングは CCP-RIE を用い、プロセス圧力を 20–80Pa で変化させてエッチング後の形状観察を行った。結果を図②-(1)-1.39 に示す。図②-(1)-1.39 (a)(b)はエッチング圧力がそれぞれ 20、80Pa としたときの鳥瞰図であり、レーザ偏波をレーザ走査に対して水平とし、周期構造の溝とレーザ走査方向とが互いに垂直となるように加工を実施した。この際レーザ非照射部は 1200 Å程エッチングされている。プロセス圧力が低圧のときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、高圧となるときにはレーザ照射部が全体的に窪み、底部に周期構造が形成されるようになる。さらに詳細を観察するため、周期構造の溝をレーザ走査方向に対して水平となるようにし、断面を観察した結果が図②-(1)-1.40(a),(b)であり、エッチング前の断面を図②-(1)-1.40(c)に示す。(a),(b)はドライエッチング時のプロセス圧力はそれぞれ 20、80Pa である。プロセス圧力が高い 80Pa では、レーザ照射部全体がエッチングされ、底部に周期凹凸が形成される。一方で圧力が 20Pa と低圧であるときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、周期構造の凸部はレーザ非照射部の高さとはほぼ一致することが確認された。

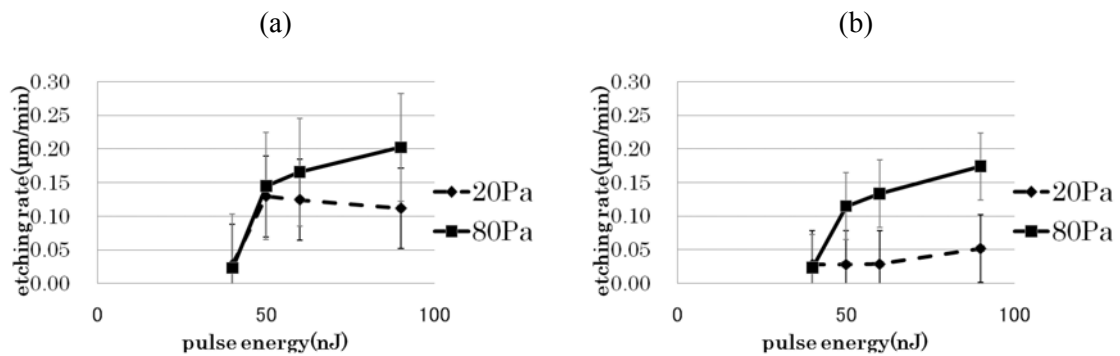
この観察結果を踏まえ、圧力 20Pa、80Pa における凹部及び凸部のエッチングレートを図②-(1)-1.41 に示す。(a)は凹部の(b)は凸部のエッチングレートをそれぞれ示しており、パルスエネルギーを 40nJ-90nJ で変化させ調査を行った。パルスエネルギーが 40nJ のときには周期構造がエッチング後に形成されず、エッチングレートはレーザ非照射部にほぼ一致した。その他のパルスエネルギーでは凹部のエッチングレートは、非照射部に対して選択的なエッチングが進行するが、プロセス圧力に対してそれほど大きな差がない。一方で凸部のエッチングレートは、プロセス圧力が 20Pa のときにはレーザ照射部は非照射部のエッチングレートとほぼ一致するが、80Pa のときには非照射部のエッチングレートよりも大きくなり、凸部においてのみプロセス圧力が周期構造の形状制御に大きく関わることが確認された。



図②-(1)-1.39 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い①。(a)CCP-RIE のプロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを行った結果。



図②-(1)-1.40 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い②。(a)プロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを実施した結果。(c)はレーザ照射後の断面を観察した結果。

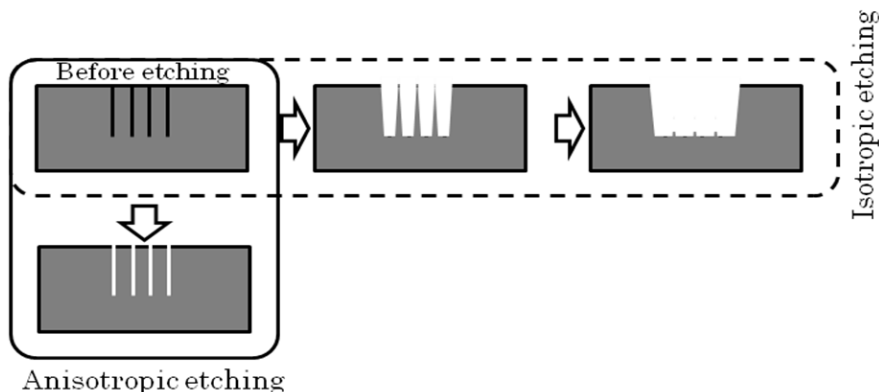


図②-(1)-1.41 プロセス圧力の違いによる凹凸部のエッチングレート。(a)凹部、(b)凸部のエッチングレート。

c. 考察

周期構造の形状がプロセス圧力によって制御される要因として、イオンの加速の違いが考えられる。プロセス圧力が 20Pa、80Pa のとき V_{DC} はそれぞれ 230V、

0V であった。すなわち、プロセス圧力が大きいときにはイオンの平均自由行程が短く、イオンの加速がほぼゼロでラジカルによる等方性エッチングが進行する。一方で、プロセス圧力が小さいときには平均自由行程が大きくなり、イオンが加速されイオンによる異方性エッチングとなる。等方性エッチングの場合、サイドエッチングが進行するため凸部の幅が細くなり、最終的には凸部が無くなるため、結果としてレーザ照射部全体がエッチングされ底部に周期構造が形成される形状となった（図②-(1)-1.42）。一方で異方性エッチングの場合にはサイドエッチングが進行せず、周期構造のみを選択的にエッチング出来るため、ハイアスペクトな周期構造が形成されたと考えられる。



図②-(1)-1.42 等方性・異方性エッチングにおける加工メカニズム

(1)-1-3-3 内部垂直方向改質部へのエッチング効果

a. 実験方法

さらに内部に形成された改質部のエッチング選択性の効果を確認するため、図②-(1)-1.36 に示した方法でレーザ照射をおこなった。合成石英基板内部の X 軸方向に沿ってレーザ照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所 of レーザ改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所 of レーザ改質部を形成する動作を繰り返した。この際、レーザは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。またエッチングはウェットエッチングとドライエッチングの両加工方法によって評価を実施した。

b. 実験結果

ア. ウェットエッチングによるエッチング選択性評価

まずレーザ照射されたサンプルをウェットエッチングによって加工することを試みた。レーザ偏波をレーザ走査方向に対して垂直とし、周期構造の溝がレーザ走査方向に対して平行に形成されるようにした。ウェットエッチングには 0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を 32 分とした。この際レーザ非照射部は 1000 Å エッチングされる。

結果を図②-(1)-1.43 に示す。(a)(b)はそれぞれレーザパルスエネルギーを 50、60nJ で照射したものである。パルスエネルギーが 50nJ のとき、内部にハイアスペクトなナノオーダーのトレンチが形成されることが確認された。加工幅は 200nm、深さ \sim 5 μ m であり、基板表面近傍には周期構造が形成された(a)。一方でパルスエネルギーが 60nJ であるときには加工幅が 50nJ の時よりも広く、側面が荒れたトレンチが形成された(b)。トレンチの深さは今回のレーザ照射領域とほぼ一致しており、更に深い領域までレーザ照射を行うことで、更に深い領域まで加工することが可能であり、本検討で用いたレーザ加工条件では最大 10 μ m 程度の深さまでトレンチが形成されることを確認している。

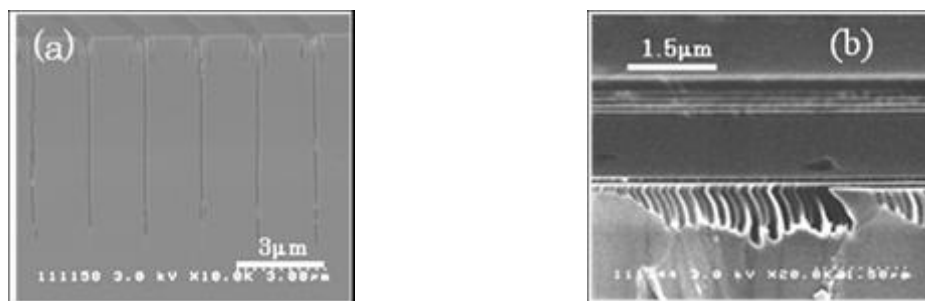


図②-(1)-1.43 トレンチの断面を観察した SEM 像①。(a)レーザパルスエネルギー 50nJ、(b)60nJ にてレーザ照射を行い、その後フッ酸によってエッチングを実施。

次にエッチング時間を変更し加工幅がどの様に変化するかを調査した。図②-(1)-1.44(a)はエッチング時間 8 分で加工をおこなったものであり、このときの非照射部のエッチング量は 250 Å である。レーザの深さ方向のピッチはスループットをあげるため 1 μ m として評価をおこなった。エッチング時間 8 分のとき、加工幅はおよそ 66nm で、エッチング深さは 5 μ m 程度であった。本結果より、エッチング初期の段階で、エッチャントが深い領域まで進行し、加工幅を広げていることが推察される。そのためエッチング時間が更に短い条件を用い

ると加工幅がより小さく、深さが同程度のトレンチが形成されるものと考えられる。

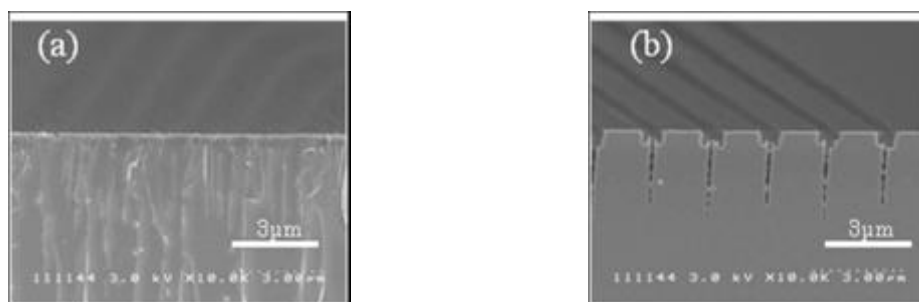
更にレーザーの偏波を 90° 回転し、周期構造がレーザー走査方向に対して垂直に形成されるように加工を行い同様な検討を実施した。レーザー走査方向に対して斜めに基板を分割し断面観察を行った結果を図②-(1)-1.44(b)に示す。先ほどの結果とは異なり内部にトレンチは形成されず、表面の周期構造のみが形成されることが確認された。すなわちナノオーダーのハイアスペクトなトレンチを形成させるにはレーザー偏波とレーザー走査の方向との関係が重要であり、互いに垂直となる状態でレーザー照射を行う必要があるといえる。



図②-(1)-1.44 トレンチの断面を観察した SEM 像②。(a)0.5%フッ酸で 8 分エッチングを行った後のトレンチの断面、(b)偏波をレーザー走査に対して水平としてレーザー照射し、フッ酸によるエッチングを行った結果。(b)はレーザー走査方向に対して斜め方向の断面観察を実施。

イ. ドライエッチングによるエッチング選択性評価

同様な検討をドライエッチングにて実施した。ドライエッチングでは表面の周期構造がガスの侵入を阻害する恐れがあるため、表面の周期構造部分を研磨した後ドライエッチングをおこなった。結果を図②-(1)-1.45 に示す。(a)がプロセス圧力 20Pa、(b)がプロセス圧力 80Pa の結果であり、レーザー照射時のパルスエネルギーはいずれも 50nJ である。圧力が 20Pa の時には内部の周期構造のエッチングが進行せず、圧力が 80Pa の時には周期構造の選択的なエッチングが観察された。すなわち圧力が高く等方的なエッチングの方が内部のエッチングが進行しやすいものと考えられる。



図②-(1)-1.45 ドライエッチングによる内部改質部のエッチング。(a)プロセス圧力 20Pa、
(b)プロセス圧力 80Pa で CCP-RIE にてエッチングを実施。

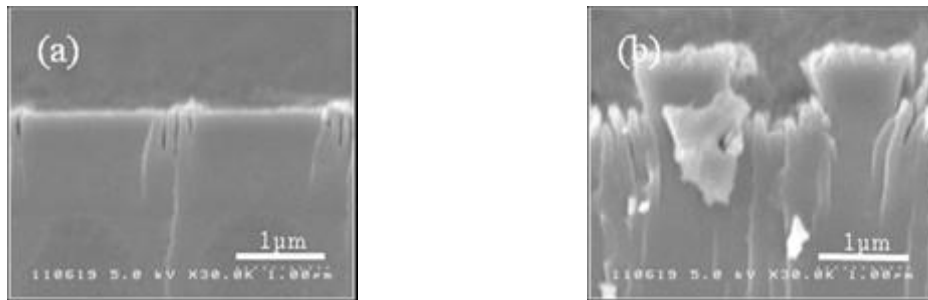
c. 考察

ハイアスペクトなトレンチ形状が形成されるには、(1)加工閾値近傍のより小さなパルスエネルギー、(2)レーザ走査方向が偏波に対して垂直の 2 つの条件が必要となる。

(1)のパルスエネルギーがより小さい程、加工幅が小さくなる理由として内部に形成される周期構造の数が大きく起因しているものと考えられる。通常、レーザ照射を行うと複数本の周期構造が偏波に対して垂直に形成される。さらにレーパルスエネルギーを小さくすると周期構造の本数が減り、最終的には周期構造の本数が 1 本になる。パルスエネルギーを変えたときの周期構造を断面観察した結果を図②-(1)-1.46 に示す。(a)はパルスエネルギー 50nJ、(b)は 90nJ でのレーザ照射後の断面を観察した結果である。パルスエネルギー 50nJ の時には内部に 1 本の周期構造が、90nJ の時には複数本の周期構造が内部に形成されることが確認された。パルスエネルギー 40nJ では周期構造が形成されなかったため、50nJ は周期構造形成の加工閾値近傍とあってよい。すなわち加工閾値近傍のパルスエネルギーで加工を実施した際には周期構造 1 本が形成され、その領域のみが選択的にエッチングされるため、ハイアスペクトな孔が形成される。そのため、文献によっては周期構造の幅が 20nm 程度との報告がなされているので、理論上はトレンチの加工幅を 20nm 程度にまですることが可能であると予想される。

(2)レーザ走査方向が偏波に対して垂直となる条件が必要となる理由であるが、こちらの加工原理は詳しくはわかっていない。しかしながら先に述べた偏波の履歴が消えるため現象によって履歴が完全に消えてしまうこと、あるいは周期構造の周期がレーザ走査に垂直となる場合には複数のパルス照射によって、同じ箇所に周期構造が絶えず形成されるように加工が進行するが、周期構

造の周期がレーザ走査に対して水平となるときには自己形成的に周期構造が形成されるものの、必ずしも干渉の強まる箇所が一定の場所とはならないため、エッチング選択性が得られる程の周期構造が形成されないことが要因ではないかと考えている。

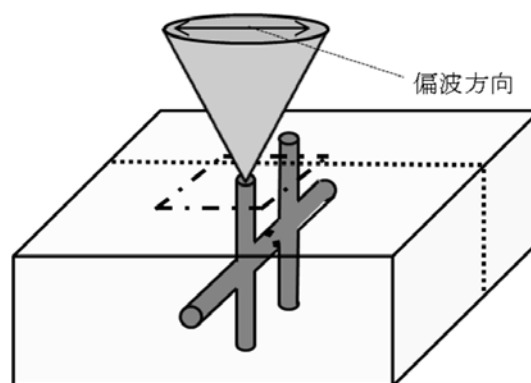


図②-(1)-1.46 レーザ照射後の断面観察像。(a)レーザパルスエネルギー50nJ、(b)90nJでレーザ照射

(1)-1-3-4 内部水平方向改質部へのエッチング効果

a. 実験方法

前節の結果を踏まえ合成石英基板内に3次元構造の形成を試みた。図②-(1)-1.47にレーザ加工方法を示す。まず基板内部に水平にレーザ照射を行い、次に垂直にレーザ照射を行った。エッチングにはウェットエッチングを用いた。エッチャントは基板表面から垂直にレーザ照射を行った領域から侵入し、水平孔をエッチングするようになっている。レーザの偏波はレーザ照射に対して垂直となっており、レーザ走査方向に対して水平に周期構造の溝が形成されるようにした。ウェットエッチングには0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を32分とした。この際レーザ非照射部は1000Å程度エッチングされる。

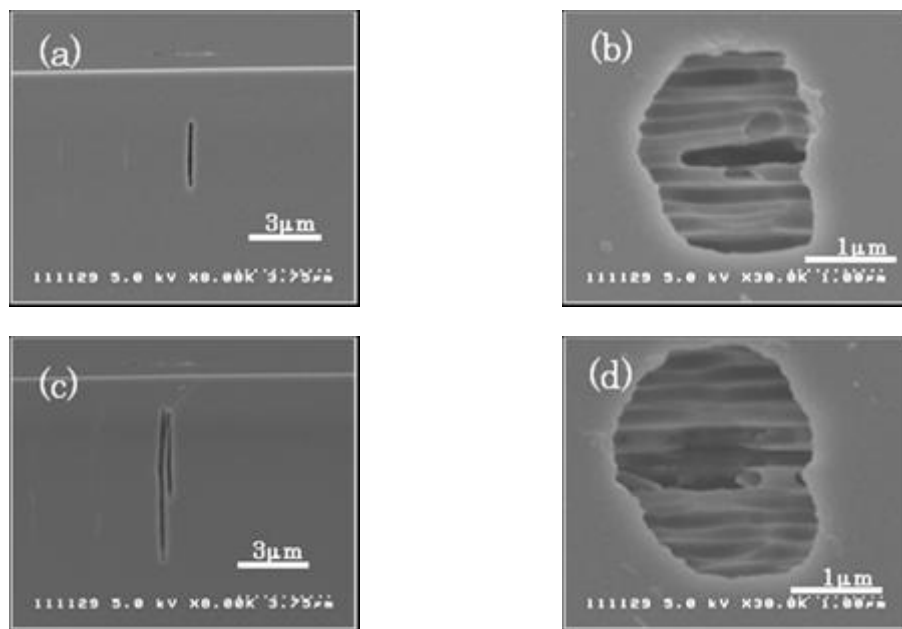


図②-(1)-1.47 3次元構造のレーザ照射方法を示す模式図

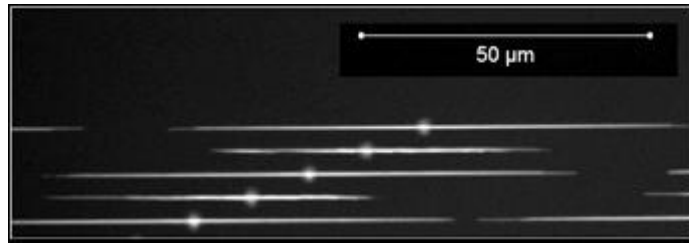
b. 実験結果

実験結果を図②-(1)-1.48 に示す。(a),(b)はパルスエネルギー60nJ、(c),(d)は90nJの結果であり、(a),(c)が基板の断面を、(b),(d)は基板表面から観察をおこなったものである（それぞれ図②-(1)-1.47 の点線、点実線に対応した箇所を観察）。(a)では垂直孔から7 μm 離れた領域の断面であり、(c)についても同等な箇所を観察している。パルスエネルギー60nJでは幅200nm、高さ $\sim 3\mu\text{m}$ の水平孔を基板表面からの深さ数ミクロンの領域に形成することに成功した(a)。また垂直方向からの観察では幅200nm \times $\sim 1.3\mu\text{m}$ の垂直孔が形成されている(b)。さらにパルスエネルギー90nJでは2本の孔が同時に形成されることが確認された(c),(d)。

次に水平方向のエッチングがどの程度進行しているかを調査した。図②-(1)-1.49 は孔内部に蛍光色素 (FITC-dextran) を充填し、紫外光を照射させながら顕微鏡によって観察をおこなったものである。垂直孔は丸くデフォーカスになっている場所にあり、蛍光色素を垂直孔から差圧によって充填した。水平方向のエッチング量は最大で45 μm 程度であり、垂直方向のエッチング量10 μm 程度に対して、水平方向のエッチングの方が進行しやすいという結果が得られた。

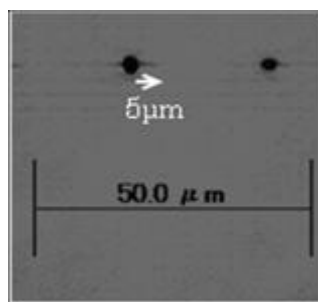


図②-(1)-1.48 3次元構造のSEM観察像。(a)(b)レーザーパルスエネルギー50nJ、(c)(d)90nJ、(a)(c)水平孔の断面、(b)(d)垂直孔の上面を観察。



図②-(1)-1.49 3次元構造の蛍光観察写真

更にドライエッチングによっても水平方向にエッチングが出来るかを調査した。レーザー照射はパルスエネルギー90nJで図②-(1)-1.47に示した方法を用い評価を実施した。またエッチングにはCCP-RIEを用い、このときの加工条件はプロセス圧力80Pa、エッチング時間10分である。結果を図②-(1)-1.50に示す。本結果については蛍光色素を充填せず明視野で顕微鏡観察を行った。ドライエッチングを用いることで横方向に5μm程度のエッチングがされることが確認された。図②-(1)-1.48の結果を踏まえるとエッチング形状は図②-(1)-1.48(c),(d)のように孔が2本並んで形成されていると考えられる。ウェットエッチングではパルスエネルギー60nJ以上で水平孔を形成することができたが、ドライエッチングを用いた場合にはパルスエネルギー60nJではレーザー照射部のエッチング選択性が確認されなかった。また、パルスエネルギー90nJではドライエッチングを用いるとウェットエッチングよりもエッチング選択性が小さく、エッチング選択性を大きくするためにはさらなる条件の最適化が必要になる。



図②-(1)-1.50 ドライエッチングによって形成された3次元構造の顕微鏡観察写真。

(1)-1-3-5 まとめ及び今後の予定

アブレーション閾値以下でフェムト秒レーザーパルスを表面近傍から深さ30μm以内の領域に照射することで、表面には周期構造を、内部にはナノオーダースケ

ールの任意の3次元構造を自己形成的に形成可能な改質層が得られた。

エッチングにドライエッチングを用いることで表面の周期構造の形状を容易に制御することが出来る。プロセス圧力が低いときには異方性のエッチングとなりハイアスペクトな周期構造が、プロセス圧力が高いときには等方性のエッチングとなり、レーザ照射領域全体が窪み底部に周期構造を配する形状が実現できる。また等方性エッチングでは内部の3次元的な改質層を選択的にエッチング出来ることを確認した。

エッチングとしてウェットエッチングを用いることでナノオーダーの開口幅を有する3次元構造を形成することが出来る。現状ではウェットエッチングで加工を行った方が、ドライエッチングで加工を行ったときよりも、選択的なエッチング加工が可能である。トレンチ構造では最小幅 66nm、深さ 5 μ m で、3次元構造では幅 200nm、高さ 3 μ m の横孔を形成できることを示した。

このように本技術を用いることで合成石英基板の内部にナノオーダーの開口幅を有する3次元構造形成の可能性を見出すことが出来た。今後はドライエッチングプロセスにおけるエッチング選択性の向上が課題となる。さらに来年度は他の材質への展開とデバイス化に向けた課題抽出を目指す。

(1)-1-4 有機半導体無損傷加工

中性粒子ビームを有機半導体に照射するための装置を導入した。有機半導体は大気中の酸素や水分によって劣化するものがあるが、成膜装置と中性粒子ビーム装置を接続した装置を用いることで大気暴露を避けることができるという利点がある。

(1)-1-4-1 装置の設計方針

前述の利点を最大限に生かすため、Life BEANS 九州、東北大と共同で装置の設計方針を考案した。中性粒子ビーム照射部分、有機半導体蒸着部分のほか、大気暴露なしに様々な実験操作を可能とするためのグローブボックスを接続した装置とした。3D BEANS では中性粒子ビーム照射部分（有機膜低損傷ドライエッチング設備）の導入を担当した。

有機膜低損傷ドライエッチング設備は、中性粒子ビーム源を備え、かつ、Life BEANS 九州が導入するグローブボックスに接続できる機能を有する必要がある。この両者を満たす装置を作製可能な業者は存在しないため、有機膜低損傷ドライエッチング設備を中性粒子ビーム源と真空チャンバーに大別し、それぞれを別の業者に発注することとした。

中性粒子ビーム源としては3D BEANS センター設置の開発中の大口径装置ではなく、東北大で開発され実績のある口径 10cm の装置を採用した。

真空チャンバーは、 10^{-5} Pa 台に到達可能なメインチャンバー、メインチャンバーを真空状態に保ったままサンプルを大気圧から導入するためのロードロックチャンバー、数十 sccm のプロセスガスを導入するための機構、基板冷却機構、別途用意するグローブボックスから大気を経ずにサンプルを導入する機構、などを備える装置である。とくに、グローブボックスのグローブ（手袋）越しに、すなわち、操作性が著しく制限された条件で操作する必要があり、容易に操作できる機構であることが重要である。

基板冷却機構としては、サンプルを設置するステージを -20°C にまで冷却し、さらにステージとサンプルの熱交換を容易とするためステージとサンプルの間のわずかな隙間にヘリウムガスを導入できる機構とした。

また、サンプル搬送・バルブ操作・ポンプ操作をできるかぎり手動とすることで、安価な装置を目指した。手動であってもバルブ操作ミス等による装置破壊を防ぐため、バルブ開閉許可ランプや誤操作警報ブザー等を導入し、安全性にも考

慮した。

真空ポンプとしては、1300 L/s の排気速度を持つターボ分子ポンプを用いた。導入ガスとしては窒素・酸素・アルゴンを導入可能とした。全ガスについて、100sccm までのガス導入を可能とした。将来の拡張用として、1 系統のガス導入ラインを追加できるためのスペースを確保した。

(1)-1-4-2 設置、検査

グローブボックス、真空チャンバー、中性粒子ビーム源、蒸着装置の設置および相互接続を行った。実験台や棚の移動も含め、レイアウトを決定した。

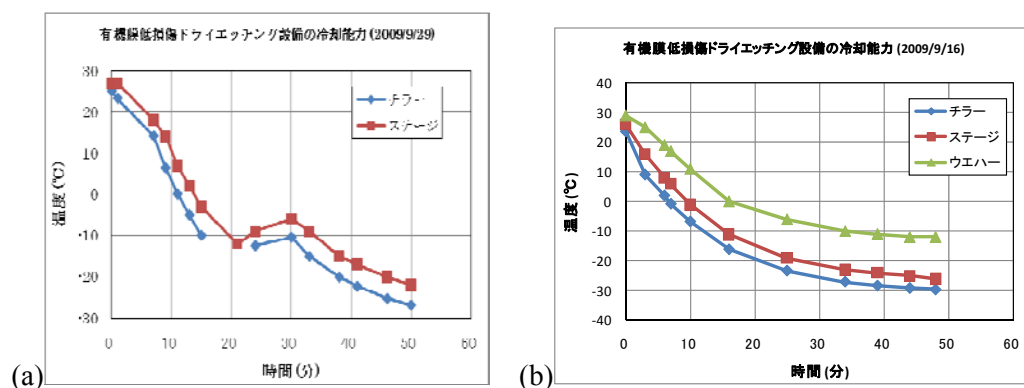
また、各種ユーティリティ接続を行った。「有機膜低損傷ドライエッチング設備（真空チャンバー）」に接続したユーティリティは、以下の通りである。電源（200V3φ、100V1φ）、圧縮空気、プロセスガス（酸素、窒素、アルゴン）、ヘリウムガス、冷却水、排気。冷却水供給のためには現有のヤマト科学製 CF1100 を使用した。なお、中性粒子ビーム源が必要とするユーティリティはすべて真空チャンバーから供給される。図②-(1)-1.51 に、設置が完了した装置全体の写真を示す。



図②-(1)-1.51 設置完了後の装置全体

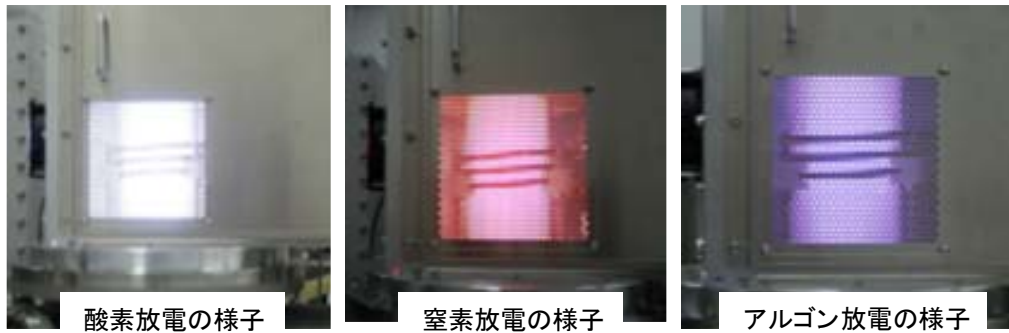
「有機膜低損傷ドライエッチング設備（真空チャンバー）」の検収のための基本的な検査として、以下の項目を行った。冷却水漏れチェック、He リークディテクターを用いた真空漏れチェック、到達真空度、チャンバー間サンプル搬送、サンプル～アパーチャ間距離設定、ステージ冷却、ガス導入、各種インターロック動

作。なお、ステージ冷却テストの結果を図②-(1)-1.52 に示す。途中、15分～30分の間、温度が上昇しているのは、冷媒不足によりエラーで停止し冷媒を追加したためである。冷媒不足となったのは冷媒をチラーに供給したのち初めての運転であったために配管が冷媒で満たされる必要があったためであり、以降の運転では同様のエラーは生じていない。冷却開始から1時間以内にステージ温度が -20°C 以下に到達していることが分かる。なお参考までに、出荷前立会検査においても同様の結果が得られていることを図②-(1)-1.52(b)に示す。このときは、サンプル（シリコンウエハー）に見立てたステンレス板（表面に熱電対をとりつけた）をステージに装着し、その温度も記録した。チラー温度 -30°C のとき、ウエハー表面温度は -10°C 以下であった。



図②-(1)-1.52 ステージ冷却テスト結果 (a)設置後テスト、(b)出荷前立会検査

「有機膜低損傷ドライエッチング設備（中性粒子ビーム源）」の検収のための基本的な検査として、以下の項目を行った。冷却水漏れチェック、真空漏れチェック、到達真空度、上下電極・アース間の絶縁テスト、放電テスト。図②-(1)-1.53 に、放電テスト時の中性粒子ビーム源の様子（筐体の外から石英チャンバー部分を観察した様子）を示す。

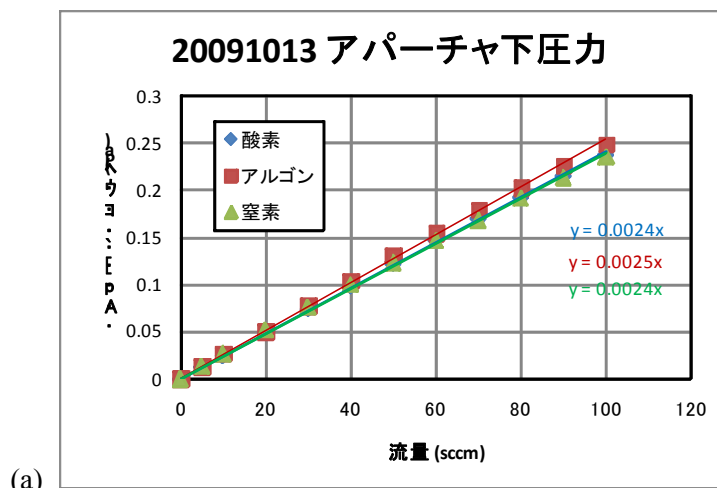


図②-(1)-1.53 放電テストの様子

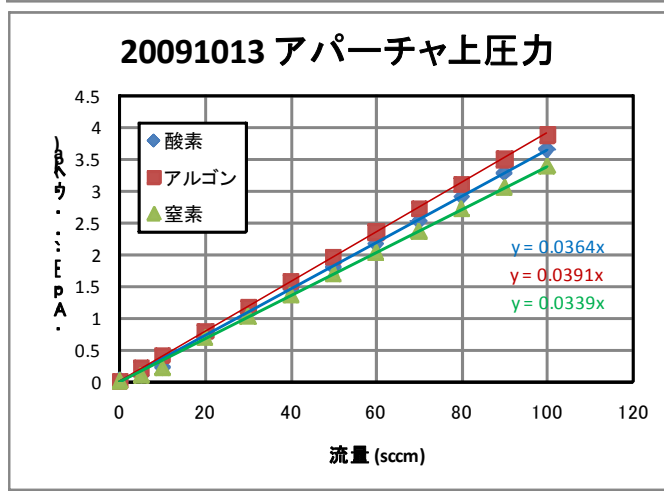
(1)-1-4-3 ガス導入時の圧力

次に、プロセスガスを流した状態でのチャンバー圧力を調べた。中性粒子ビーム源を構成するアパーチャはガスの流れに影響する（無視できないコンダクタンスを持つ）ため、中性粒子ビーム内部（アパーチャ上側）と真空チャンバー内部（アパーチャ下側）では圧力が異なる。

まず、ターボ分子ポンプの上流に設置されたメインバルブ（V1）を全開にした状態で、ガス流量を徐々に増やし、アパーチャ上下の圧力をガス流量に対してプロットしたのが図②-(1)-1.54 である。圧力が流量に比例して上昇していることが分かる。次に、ガス流量を最大（100sccm）とし、メインバルブを徐々に閉じていくことで、さらに圧力を上昇できる。図②-(1)-1.55 はその結果である。これらから、アパーチャ上圧力が 0.1Pa～7Pa 程度の領域をカバーできることが分かる。また、アパーチャのコンダクタンスを参考文献 4)の式を適用して計算し、アパーチャ下圧力とガス流量からアパーチャ上圧力を予測した場合、ガス流量 10sccm 以下と少なく測定誤差が大きいと考えられる場合を除き、ガスの種類に応じて誤差は5～9%以内であることが分かった。

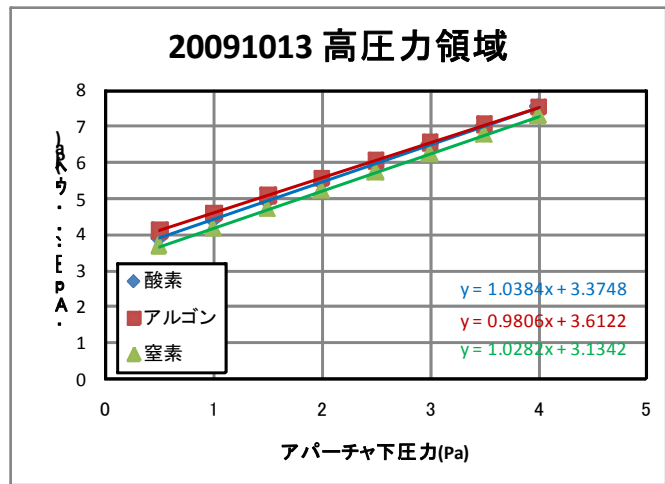


(a)



(b)

図②-(1)-1.54 アパーチャ上下の圧力測定結果 (V1 全開時)



図②-(1)-1.55 アパーチャ上下の圧力測定結果 (V1 調節時)

(1)-1-4-4 プロセス条件

中性粒子ビームのエネルギーは、圧力に依存し、中性粒子ビーム源内部 (アパーチャ上) の圧力が 5mTorr, 7mTorr, 10mTorr, 17mTorr, 24mTorr, 32mTorr, 40mTorr の

ときにそれぞれ 12eV, 10eV, 7eV, 5eV, 3.5eV, 2.5eV, 1eV であるとされている。アパーチャのコンダクタンスと真空チャンバー（アパーチャ下）の圧力からアパーチャ上の圧力を推測した。その結果を表②-(1)-1.6 に示す。

表②-(1)-1.6 プロセス条件とビームエネルギーの関係

O2	バルブ	下圧力	上圧力	上圧力	排気能力	ビームエネルギー
sccm		Pa	Pa	mTorr	L/s	eV
23.5	全開	0.059	0.67	5	670	12
33	全開	0.08	0.93	7	670	10
40	全開	0.1	1.14	8.55	670	
46.9	全開	0.118	1.33	10	670	7
79.6	全開	0.2	2.27	17	670	5
100	全開	0.25	2.85	21.375	670	
100	調整	0.61	3.2	24	279	3.5
100	調整	1.66	4.27	32	101.5	2.5
100	調整	2.7	5.33	40	62.5	1

(1)-1-4-5 まとめ

以上のように、有機膜低損傷ドライエッチング装置の導入は無事終了し、有機半導体等の成膜・中性粒子ビーム照射・その他の実験操作が一貫して大気暴露なしにできる環境が整った。今後、Life BEANS 九州と共同で、この装置を用いて有機半導体等への中性粒子ビームの照射による表面改質・エッチング等の検討を行う。

(1)-2 超低損傷エッチングシミュレーションによる 3次元形状予測

(1)-2-1 無損傷エッチングシミュレーション

中性粒子ビームによるエッチング加工形状予測法を構築するために、平成 20 年度に実施した試解析と基本設計をもとに、中性粒子ビームを生成する中性化アパーチャ設計のための 2 つの手法によるシミュレーションと中性粒子ビームによるエッチング加工形状シミュレーションを実施した。

無損傷エッチングシミュレーションの全体像と 3 つのシミュレーションの位置付けを図②-(1)-2.1 に示す。各シミュレーションの概要は次の通りである。

(i)時間発展量子電子動力学(TD-DFT)法によるアパーチャ設計シミュレーション

イオン種、基板材料、エネルギーなど各種パラメータを変えた TD-DFT 解析を行い、イオンとアパーチャ壁面との相互作用による中性化メカニズムの解明とイオンの中性化率のエネルギー・材料依存性などの検討を行った。本シミュレーションの結果得られた、イオンのアパーチャ壁面との相互作用による中性化率を次の Monte Carlo 法によるイオン軌道計算に適用している。

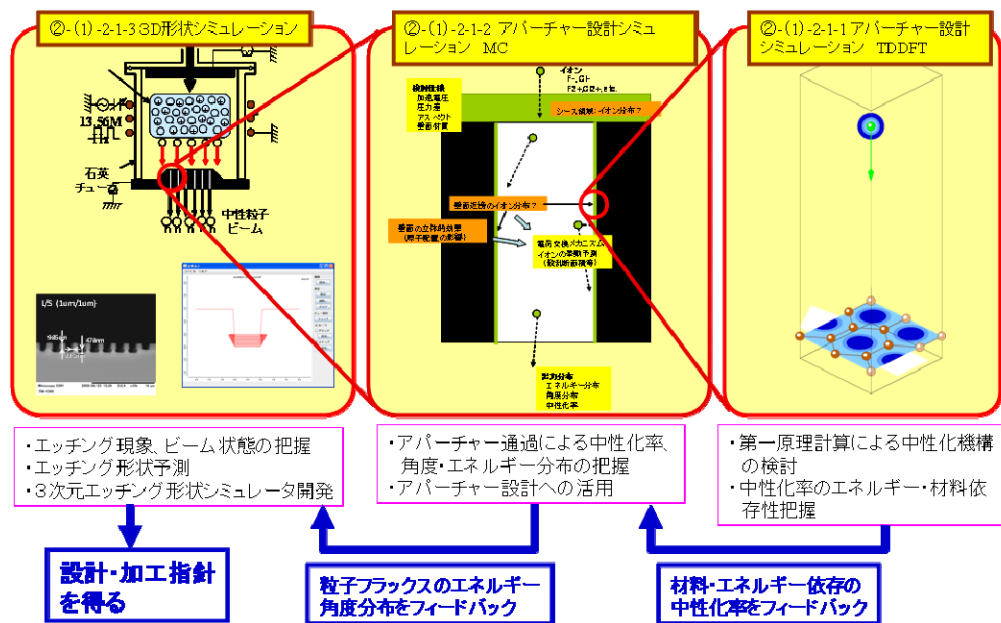
(ii)Monte Carlo (MC) 法によるアパーチャ設計シミュレーション

アパーチャ材料・構造の設計に資するべく、アパーチャ内のイオンの軌道、射出エネルギー・角度、中性化率などを古典的 MC 法計算により抽出し、実測データとの比較・評価を行った。本シミュレーションの結果得られた、イオン (=中性粒子ビーム) フラックスのエネルギー・角度分布を次の 3 次元形状シミュレーションの入力データとして利用することで、エッチング形状シミュレーションの予測精度を向上することが可能となった。

(iii)3次元形状シミュレーション

実プロセス技術開発をサポートするべく、表面反応処理モジュールと 3 次元形状変化処理モジュールから構成される 3 次元形状シミュレータのプロトタイプ版を開発し、各種エッチング条件による形状予測計算・評価を行い、加工のための指針を与えた。また、3 次元形状変化処理モジュールにおいては、高精度化、高速化、対象材料の拡大などを見据えながら継続的なプログラム改良を実施した。

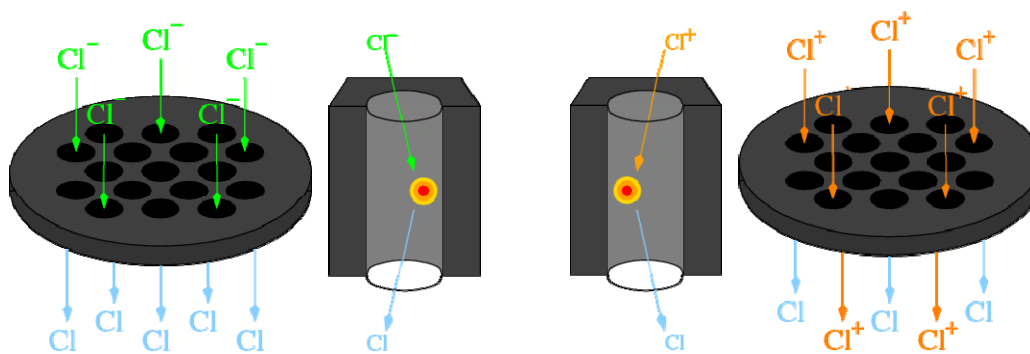
以降に各解析の詳細を述べる。



図②-(1)-2.1 無損傷エッチングシミュレーションの全体像

(1)-2-1-1 時間発展量子電子動力学 (TD-DFT) 法によるアパーチャ設計シミュレーション

アパーチャに塩素ガスの正負それぞれのイオンのビームを通過させる実験では、アパーチャを通過する負イオンのほぼ 100%が中性化され、正イオンの約 70%が中性化されることが測定されている。



図②-(1)-2.2 アパーチャを通過する正負イオンが中性化される模式図

負イオンがアパーチャの側壁に衝突する際には、その衝撃で電子がアパーチャに移り、正イオンが衝突する際には、そのクーロン力でアパーチャの電子がイオンに移ることが予想される。このように電子の移動のメカニズムがイオンの正負・元素やアパーチャ材質によって異なることが、中性粒子ビーム発生装置の効率に影響すると考えられる。

より高効率の中性粒子ビーム発生装置を実現するための最適なガス・アパーチャ材料を探索するためには、ガスのイオンがアパーチャに衝突する際の電子の移動という化学反応に似た量子力学的な現象を理論的に解析する必要がある。

そこで昨年度はイオンがアパーチャに衝突する過程での、量子力学的な電子状態の変化を数値解析する量子電子動力学シミュレータを開発した。このシミュレータでは電子状態の時間発展を第一原理的に記述する時間依存 Kohn-Sham 方程式を基にして各電子の波動関数の時間発展を計算し、それらの和から電子密度分布の時間変化を解析する。

昨年度はこのシミュレータによって衝突計算の試計算を多数実施し、イオンのアパーチャとの衝突過程での電子状態の変化の解析に必要な計算モデル、シミュレータの改良点、ノウハウなどの知見を蓄積した。そして今年度は本番計算に耐えうるシミュレータに改造し、本格的なシミュレーションを多数実施し、それらの解析結果から中性化率に関するいくつかの理論的知見を得た。

a. 量子電子動力学シミュレータによる時間依存 Kohn-Sham 方程式の数値計算

時間依存 Kohn-Sham 方程式は多電子系の電子状態の運動方程式であり、具体的には次式のように各電子の軌道波動関数の時間発展の方程式である。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_a V_{\text{ion}}^a(\mathbf{r}, t) + V_{\text{HXC}}[\rho(t)] \right] \phi_n(\mathbf{r}, t) \quad (\text{②-2})$$

ハミルトニアン各项はそれぞれ運動エネルギー、各原子・イオンのポテンシャル、電子間相互作用ポテンシャルを表している。今回の衝突過程ではイオンポテンシャルが移動し、波動関数の時間発展が引き起こされる。電子密度分布の時間変化で電子間相互作用ポテンシャルも時間変化する。数値計算の結果として最終的に得られる衝突後の電子密度分布からイオンの中性化率について解析する。

この計算の難点はこの衝突過程の経過時間が約 10femto 秒にも渡り、この時間は波動関数の時間発展の計算としては極めて長時間であることである。この方程式を高速・高精度・高安定に数値計算する量子電子動力学シミュレータを開発し、さらに本プロジェクト用にいくつかの改良を施し、衝突によるイオン中性化にも対応した。この量子電子動力学シミュレータの特徴は以下のとおりである。

ア. 時間発展演算子の指数積展開による近似展開

ハミルトニアン¹⁾の指数演算子による複雑な時間発展演算子を複数の指数演算子の積に展開することで、各指数演算子による時間発展の演算式を単純化した。

イ. 各時間発展演算子の演算のノルム保存

各時間発展演算子による波動関数の演算を波動関数のノルムが厳密に保存される計算法で計算した。このため計算の安定性が保証した。

ウ. 各時間発展演算子の演算の高速化

各時間発展演算子による演算量を最小にする特殊なアルゴリズムを開発した。陽解法・陰解法の組み合わせ、実空間法・逆空間法の組み合わせで計算した。

エ. 周期境界条件

周期境界条件のある結晶・表面・鎖分子、周期境界条件のない分子に対応した。

オ. 基底状態計算

イオンが静止した基底状態での電子状態計算も計算可能とした。これを時間発展の初期状態として利用した。

b. イオンの中性化過程の計算モデル

今年度に改良した量子電子動力学シミュレーションを東北大学流体科学研究所のスーパーコンピュータ Altix に導入し、イオンのアパーチャ衝突過程での電子状態の時間発展を計算した。その計算内容の詳細は以下の通りである。

ア. イオンガスの成分

昨年度と異なり今年度は実際の実験で扱われる塩素ガスを計算した。

塩素ガスのうち以下の5種類の塩素原子・イオンの1原子・1分子についてそれぞれアパーチャと衝突過程を計算した。

- | | |
|-------------|------------------------------|
| ・ 塩素の負イオン | Cl ⁻ |
| ・ 塩素の中性原子 | Cl |
| ・ 塩素の正イオン | Cl ⁺ |
| ・ 塩素分子の中性分子 | Cl ₂ |
| ・ 塩素分子の正イオン | Cl ₂ ⁺ |

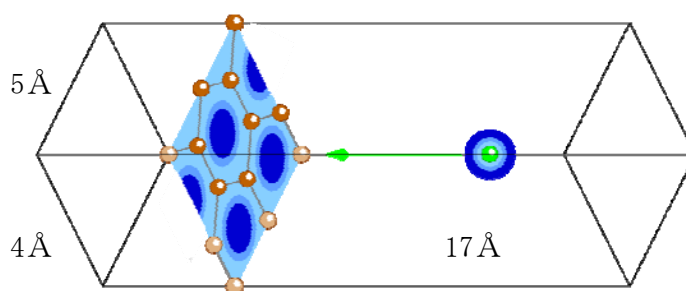
イ. アパーチャの成分

アパーチャは黒鉛製の円盤に細い穴を多数開けたもので、その穴の側壁の材

質はグラファイトである。側壁はガスに長時間触れているためガス分子が吸着している可能性もあるが、簡単のため単層グラファイトとして計算した。

ウ. 計算系の単位胞

計算系の単位胞の形状は図②-(1)-2.3 のとおり横長の直方体で、左側に単層グラファイトの炭素原子 8 個を配置し固定した。右側に各ガス分子イオンを配置し、左方向に移動させグラファイトに衝突させた。グラファイト面方向には周期境界条件を課し、垂直方向には閉鎖境界条件を課した。



図②-(1)-2.3 計算系の単位胞内のグラファイトとイオンの配置

エ. 計算の手順

上記の単位胞を $16 \times 16 \times 64$ の格子で分割し、グラファイト単独での炭素原子の価電子の電子状態の基底状態の波動関数を計算した。同じ単位胞で塩素原子・分子・イオンのそれぞれ単独での価電子の電子状態の基底状態の波動関数を計算した。

次にグラファイトとイオンを合わせて、イオンの価電子の波動関数と原子核座標に初期速度を与えて、グラファイトとイオンの双方の価電子の時間発展の計算を開始した。原子核はグラファイトと衝突し反射して元の位置にまで戻るように移動させ、その過程での価電子の波動関数の時間発展を計算した。

計算終了後の価電子の波動関数から価電子の電子密度の分布を計算し、イオンの周辺に分布する電子密度の総量をもってイオンの価電子数とした。なお、塩素原子・分子・イオンの通常の状態での価電子数とイオン価数は表②-(1)-2.1 のとおりである。

表②-(1)-2.1 塩素イオンの価電子数とイオン価数

原子種	Cl ⁻	Cl	Cl ⁺	Cl ₂	Cl ₂ ⁺
価電子数	8	7	6	14	13
イオン価数	1-	0	1+	0	1+

終状態での見積もられる価電子数は量子力学的な期待値であり整数ではなく、初期状態からの変化から中性化率を導くことができる。

オ. イオンの照射速度

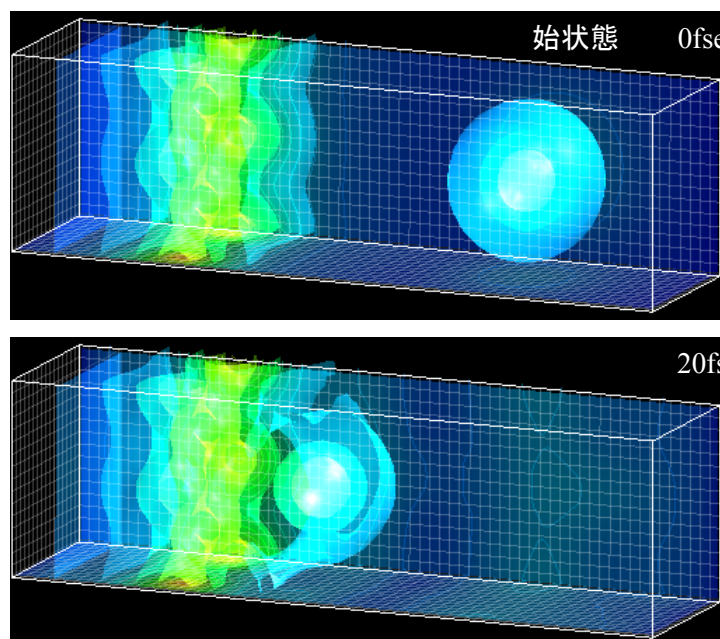
イオンをグラファイト面に垂直に照射する設定で計算した。その照射速度の運動エネルギーを 10eV から 2500eV までの範囲で複数計算した。

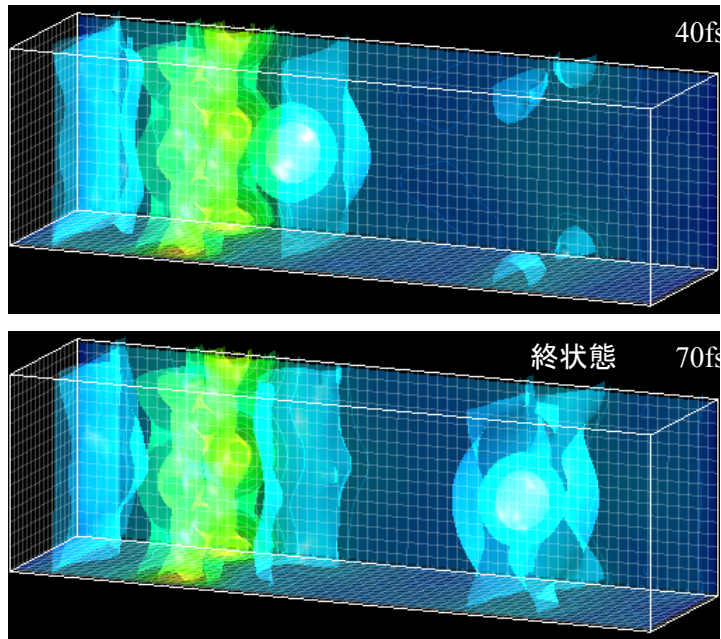
カ. イオンの照射角度

イオンをグラファイト面に斜めから照射する設定で計算した。その照射速度の運動エネルギーを 16eV または 100eV で固定して、照射方向をアパーチャ表面の鉛直軸からの角度で 0 度から 60 度までの範囲で複数計算した。

c. イオンの中性化過程の計算結果

Cl⁻イオンを 100eV の運動エネルギーでグラファイトに垂直照射し、その衝突過程の価電子密度分布の時間変化でのスナップショットを図②-(1)-2.4 に載せる。計算終了後にはイオンの周辺に電子が広がり、この分布を積算することでイオンの価電子が見積もられる。

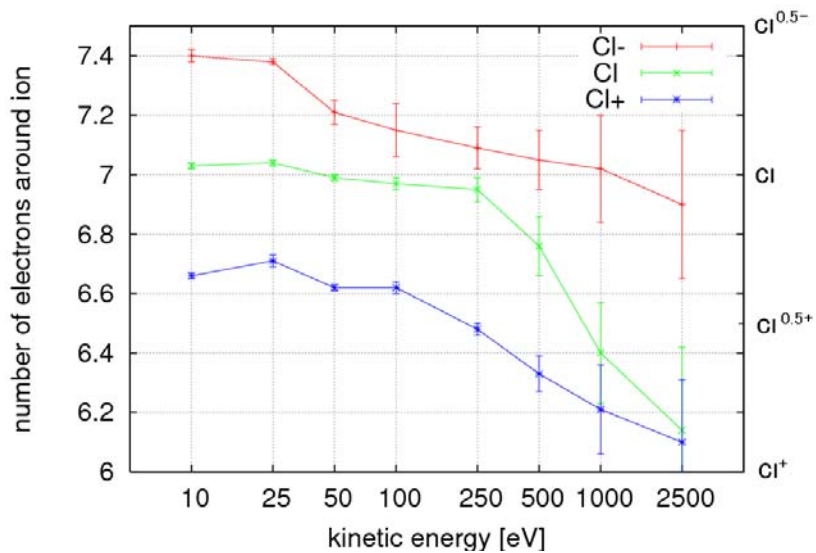




図②-(1)-2.4 グラファイトに Cl⁻イオンを垂直照射。
衝突過程での価電子密度分布の時間変化のスナップショット。

ア. 照射速度を変えての計算結果

Cl⁻, Cl, Cl⁺ の3種類のイオンをグラファイト面に垂直に照射し、照射速度を10eV から 2500eV まで変えて計算した。終状態での価電子数を図②-(1)-2.5 に載せる。



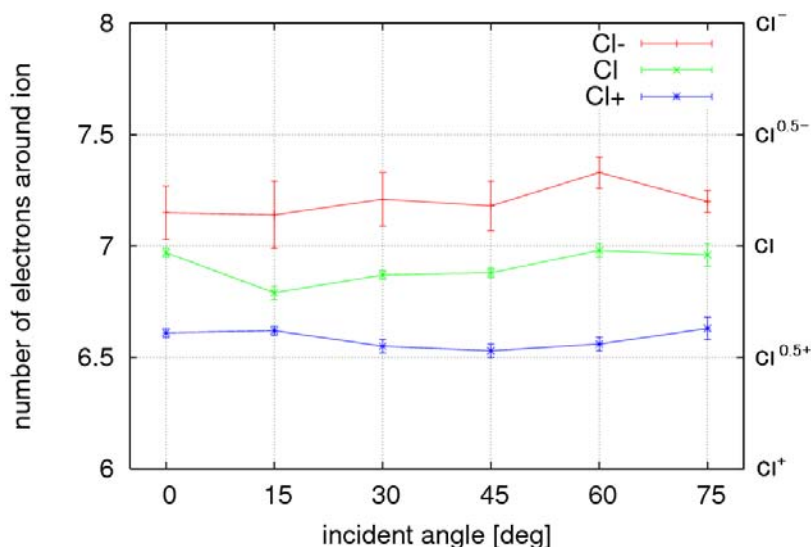
図②-(1)-2.5 各種イオンの終状態での価電子数の速度依存性

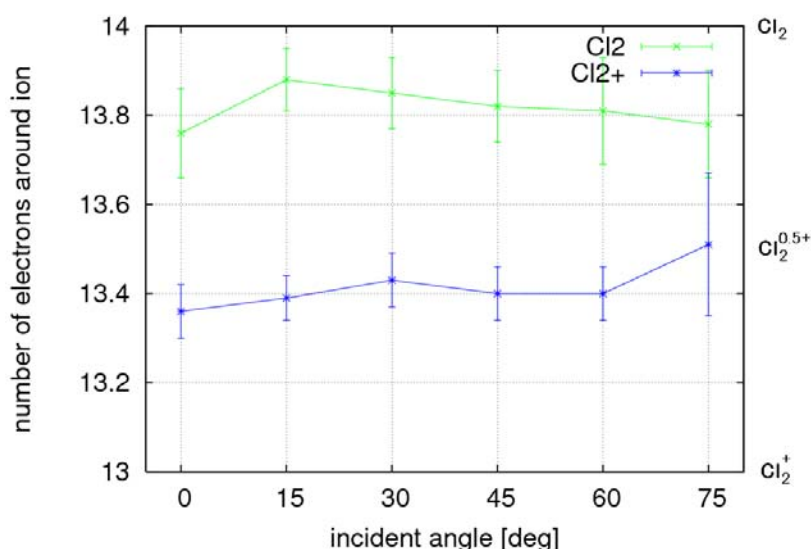
このグラフから以下の傾向を読み取れる。

- Cl⁻イオンは 10eV では価数は 0.40-で、60%の確率で電子を落とす。速度が上がるほど高い確率で電子を落とし、2500eV では正イオンも現れる。
- Cl 中性原子は 10eV では価数 0.03-で、97%が中性原子のままである。100eV 程度まではこの状態が続き、2500eV では電子を多く落とす。
- Cl⁺イオンは 10eV では価数 0.33+で 66%が電子を拾う。100eV 程度まではこの状態が続き、2500eV では電子を拾わない。
- 100eV を超える高エネルギーでの照射ではイオン種にかかわらず、衝突の衝撃で電子を落とす。中性化を超えて正イオンになることもある。
- 100eV 以内の運動エネルギーでの照射では負イオンは電子を落として中性化し、正イオンは電子を拾い中性化する。
- 100eV 以内の運動エネルギーでの照射では中性原子はあまり変化しない。
- 負イオンでは運動エネルギーが低いと衝突の衝撃が弱いいため電子を落とす確率が減り、中性化の確率が減る。
- 正イオンでは運動エネルギーが低くても電子を拾う確率がある程度残り、中性化の確率は変わらない。

イ. 照射角度を変えての計算結果(速度 100eV)

Cl⁻, Cl, Cl⁺, Cl₂, Cl₂⁺ の5種類のイオンをグラフィイト面の鉛直軸に対して斜めに照射し、照射速度を 100eV で、照射角度を 0 度から 60 度まで変えて計算を行った。終状態での価電子数を図②-(1)-2.6 に載せる。





図②-(1)-2.6 100eVでの各種イオンの終状態での価電子数の角度依存性

このグラフから以下の傾向を読み取れる。

- どのイオン種でも価電子数は角度にあまり依存しない。
- Cl⁻ の価数はおよそ 0.2- で 80% の中性化率。
- Cl₂⁺ の価数はおよそ 0.6+ で 40% の中性化率。

実際のアパーチャでは、グラファイト面が側壁面に平行に露出しているとは限らなく、さまざまな向きのドメインが側壁面に露出している。そのため、実際のイオンとグラファイトの衝突はさまざまな角度で衝突している。

先の計算結果での価電子数や中性化率が角度にあまり依存しないため、どの角度の衝突でも同様に中性化されることになり、中性化率の議論は先の複数の角度での計算結果の平均値で議論することができる。そのため以下の指針が得られる。

- 複数の照射角度での計算結果の平均値で中性化率を議論できる。

以上を総合して、各種イオンの中性化反応の確率方程式は表②-(1)-2.2 となる。

表②-(1)-2.2 100eV-Cl イオンの中性化反応確率

100eV	平均価電子数	平均価数	1回の衝突でのイオン状態の遷移確率
Cl ⁻	7.20	0.20-	Cl ⁻ → 80% Cl ⁻ + 20% Cl ⁰
Cl	6.90	0.10+	Cl → 90% Cl + 10% Cl ⁺
Cl ⁺	6.58	0.42+	Cl ⁺ → 58% Cl + 42% Cl ⁺
Cl ₂	13.82	0.18+	Cl ₂ → 82% Cl ₂ + 18% Cl ₂ ⁺
Cl ₂ ⁺	13.40	0.60+	Cl ₂ ⁺ → 40% Cl ₂ + 60% Cl ₂ ⁺

表②-(1)-2.2 表から上記の各種イオンが混在するガスのグラファイトとの1回の衝突での遷移確率行列は次式のとおりとなる。

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0.20 & 0.00 & 0.00 \\ 0.80 & 0.90 & 0.58 \\ 0.00 & 0.10 & 0.42 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0.82 & 0.40 \\ 0.18 & 0.60 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

(②-3)

イオンはアパーチャを通過する際に2,3回側壁に衝突することもある。複数回の衝突での遷移確率行列は1回の確率遷移行列の積で次式のとおりに求まる。

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0.04 & 0.0 & 0.0 \\ 0.88 & 0.87 & 0.77 \\ 0.08 & 0.13 & 0.23 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0.74 & 0.57 \\ 0.26 & 0.43 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

(②-4)

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(3)} = \begin{pmatrix} 0.01 & 0.00 & 0.00 \\ 0.87 & 0.86 & 0.82 \\ 0.12 & 0.14 & 0.18 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(3)} = \begin{pmatrix} 0.71 & 0.64 \\ 0.29 & 0.36 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

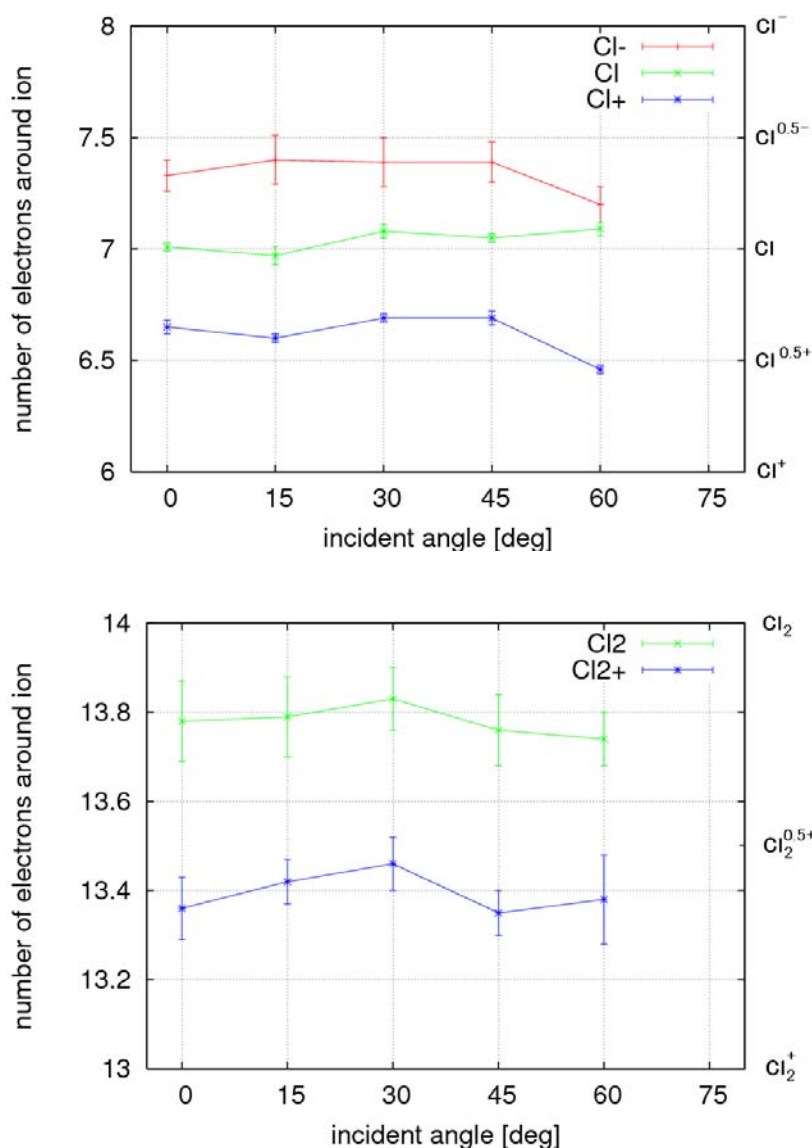
(②-5)

イオンがアパーチャ通過中に衝突が1~3回起こるとして正負イオンの中性化率は以下のように見積もられる。

- Cl⁻ イオンの100eVでの中性化率 80% ~ 88%
- Cl₂⁺ イオンの100eVでの中性化率 40% ~ 64%

ウ. 照射角度を変えての計算結果(速度 16eV)

Cl⁻, Cl, Cl⁺, Cl₂, Cl₂⁺ の5種類のイオンをグラファイト面の鉛直軸に対して斜めに照射し、照射速度を16eVで、照射角度を0度から60度まで変えて計算した。終状態での価電子数を図②-(1)-2.7に載せる。



図②-(1)-2.7 16eVでの各種イオンの終状態での価電子数の角度依存性

16eVの運動エネルギーでの確率方程式は表②-(1)-2.3のとおり得られた。

表②-(1)-2.3 16eV-Clイオンの中性化反応確率

100eV	平均価電子数	平均価数	1回の衝突でのイオン状態の遷移確率
Cl ⁻	7.34	0.34 ⁻	Cl ⁻ → 66% Cl + 34% Cl ⁻
Cl	7.04	0.04 ⁻	Cl → 96% Cl + 4% Cl ⁻
Cl ⁺	6.62	0.38 ⁺	Cl ⁺ → 62% Cl + 38% Cl ⁺
Cl ₂	13.78	0.22 ⁺	Cl ₂ → 78% Cl ₂ + 22% Cl ₂ ⁺
Cl ₂ ⁺	13.39	0.61 ⁺	Cl ₂ ⁺ → 39% Cl ₂ + 61% Cl ₂ ⁺

1回の衝突での遷移確率行列は次式のとおりとなる。

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0.34 & 0.04 & 0.00 \\ 0.66 & 0.96 & 0.62 \\ 0.00 & 0.00 & 0.38 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0.78 & 0.39 \\ 0.22 & 0.61 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

(2-6)

複数回の衝突での遷移確率行列は次式のとおりとなる。

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0.14 & 0.05 & 0.03 \\ 0.86 & 0.95 & 0.83 \\ 0.00 & 0.00 & 0.14 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0.69 & 0.54 \\ 0.31 & 0.46 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

(2-7)

$$\begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(3)} = \begin{pmatrix} 0.08 & 0.06 & 0.04 \\ 0.92 & 0.94 & 0.90 \\ 0.00 & 0.00 & 0.06 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl^-} \\ P_{Cl} \\ P_{Cl^+} \end{pmatrix}_{(0)} \quad \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(3)} = \begin{pmatrix} 0.66 & 0.60 \\ 0.34 & 0.40 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{Cl_2} \\ P_{Cl_2^+} \end{pmatrix}_{(0)}$$

(2-8)

イオンがアパーチャ通過中に衝突が 1~3 回起こるとして正負イオンの中性化率は以下のように見積もられる。

- Cl⁻ イオンの 16eV での中性化率 66% ~ 92%
- Cl₂⁺ イオンの 16eV での中性化率 39% ~ 60%

100eV の場合と比べて 16eV での Cl⁻ の中性化率の上限値が上がっている。この現象は Cl 中性原子が 100eV では電子を落として Cl⁺ となるが 16eV では落とさなくなり、Cl⁻ から Cl に遷移した中性原子が次の衝突でも中性化された状態に留まるため、効率よく中性原子が増えるためである。一方、下限値は下がり、これは衝突の衝撃が弱くなることで電子が落ちにくくなるためである。

他方 Cl₂⁺ の中性化率の範囲は 100eV と比べて 16eV ではあまり変わらない。

d. まとめ

時間依存 Kohn-Sham 方程式に基づいた第一原理量子電子動力学シミュレータの開発・改良によって、イオンがアパーチャ側壁のグラフィイトと衝突し、電子を交換する微視的な動的過程を数値シミュレーションで解析する技術を確立した。

塩素イオンについていくつかの本番計算を行い、塩素の負イオンが衝突の衝撃で電子を落として中性化される結果、塩素の正イオンがクーロン力で電子を拾う結果を得た。これらの結果が実験での実測値と傾向が一致することを確認

した。

来年度はこの計算技術を応用して、他のガス材料、他のアパーチャ材料での中性化率を予測計算し、実験と共同して、より高効率の中性粒子ビーム発生装置の実現を目指す。

(1)-2-1-2 Monte Carlo (MC) 法によるアパーチャ設計シミュレーション

本テーマに関して、昨年度までに既存の Monte Carlo 法 (MC 法) による 2 次元の粒子軌道計算プログラムを用いた予備計算を行い、アパーチャ仕様決定のための課題抽出と要件定義を行ってきた。今年度はその成果を踏まえ、主要な要件定義を個別に検討した上で、アパーチャ構造最適化に必要なシミュレータ上の機能開発を実施した。また実測結果と比較することで開発した機能の有効性を実証した。

a. 開発項目の検討

以下に、今年度検討および開発を実施した項目を列挙する。

ア. 中性化メカニズムのモデル化

イオンの中性化モデルとして、アパーチャ側壁における Auger 過程を模擬したモデル (アパーチャ材質、イオンエネルギー、側壁への入射角度を考慮) の組み込みを行った。このモデルによれば一回の側壁との衝突による中性化率 P は以下の式で与えられる。

$$P(v_n) = \exp[-(A/a)(1/v_n)] \quad (②-9)$$

ここで v_n は側壁に対して垂直な方向の速度成分を表し、 A/a は側壁材料と衝突イオン種によって決定されるパラメータである。このモデルによれば、中性化率は側壁に衝突する際のイオンの入射角度に大きく依存する。

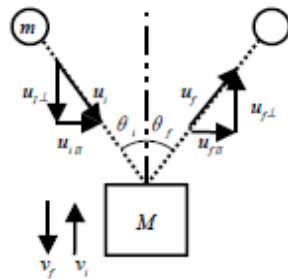
一方で上記のモデルと平行して、TD-DFT 計算の計算結果をベースにしたモデル化を検討した。TD-DFT 計算によれば、中性化率は側壁に対するイオンの入射角度にほとんど依存性を示さないという結果が得られている。

TD-DFT 計算手法及び条件設定は、アパーチャ側壁 (グラファイト) との衝突を想定した第一原理的なものである。TD-DFT 計算の結果は、材料依存パラメータを持つ現象論的な立場からの Auger モデルよりも適切であると考えられる。本解析では TD-DFT 計算結果をベースにしたモデルを最終的に採用した。現在までに行われている TD-DFT 計算では側壁がグラファイトである場合のみであるが、側壁材料の種類を変更した TD-DFT 計算の結果を用いることによ

り、アパーチャの材料が変更された場合の解析にも対応可能である。

イ. イオンとアパーチャ側壁との相互作用

アパーチャ通過時のイオンの中性化は、アパーチャ側壁と衝突して側壁との間の電荷移行を経て生じる。その衝突過程は一般に非弾性散乱であるため、アパーチャ通過後のエネルギー分布、角度分布に大きく影響を及ぼす。本解析ではイオンの側壁衝突を表現するために、以下に示す HardCube 散乱モデルの組み込みを行った。このモデルによれば、アパーチャ側壁を壁面に垂直な方向のみに自由度を持つ有効質量 M の仮想粒子と考え、イオンと側壁との衝突を 1 次元的な 2 体衝突問題として扱う。図②-(1)-2.8 にモデルの概念図を示す。



図②-(1)-2.8 Hard Cube 散乱モデル概念図

衝突前の側壁を模した仮想粒子の速度分布は、ボルツマン分布に従う。

$$G(v_i)dv_i \propto \exp[-Mv_i^2/2k_B T_s]dv_i \quad (2-10)$$

ここで T_s は側壁温度を表す。散乱後のイオンの状態は上記の仮想粒子と衝突した際の運動量保存、エネルギー保存から算出される。

材料特性は側壁を模した粒子の有効質量 M という形で考慮される。グラファイト及びシリコンが側壁である場合の有効質量の値と参考文献を以下に挙げる。

グラファイト $M=310u$ ⁵⁾

シリコン $M=200u$ ⁶⁾

ここで u は原子質量単位である。

ウ. ガス中のイオン-イオン（原子分子）、イオン-電子の相互作用

チャンバー中の圧力はアパーチャの上側で 1 [Pa]程度、アパーチャの下側では 0.1[Pa]程度である。平均自由行程と圧力はおよそ λ (cm) = 0.68/ p (Pa) で関係付けられる。アパーチャ内部ではアパーチャ上下圧力値の間にあると考えら

れ、その場合の粒子の平均自由行程は～1 [cm]程度となり、アパーチャの長さと同程度となる。したがって、イオンがアパーチャ通過中に平均で約1回程度他のイオンや電子と散乱することになり、イオンがアパーチャ通過中にこれらの粒子と散乱し中性化する確率は無視できない。一方で実測されたアパーチャ出口でのイオンの角度分布は、側壁衝突によってビームの広がりが抑えられていることを示しており、側壁衝突がイオンに影響を及ぼしていることを示している。ここではイオンのアパーチャ側壁での衝突が中性化率、アパーチャ通過後のエネルギー・角度分布に影響を及ぼす主要因であると考え、イオンや電子との散乱は無視するものとする。

エ. シース領域の電位分布

実験ではプラズマ密度から、大よそ50～400[μm]程度のシース領域ができていると考えられる。口径が1[mm]のアパーチャではそのサイズが電場の空間変化を特徴付けるシース長に比べ十分に大きいため、アパーチャ入口付近での電位の変化は大きいと考えられる。この電位の変化は入射してくるイオンの軌道を大きく変化させると予想され、その結果としてイオンの中性化やエネルギー・角度分布にも大きく影響すると予想される。

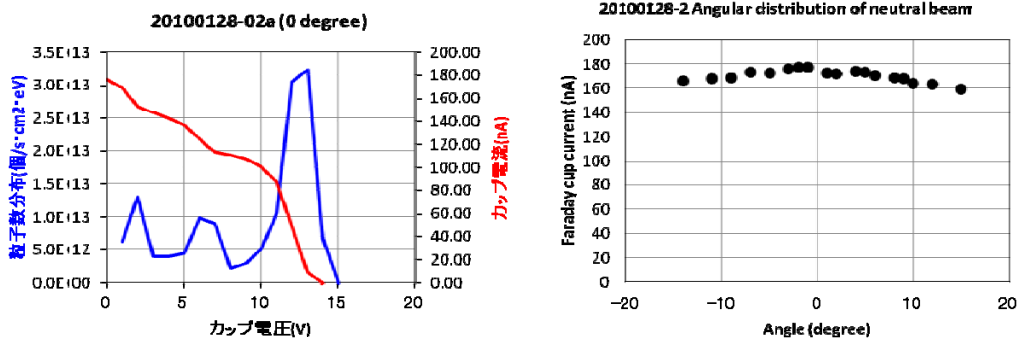
ここではバルクプラズマの解析は行わずに、シース長及びシース領域境界における電位を入力として与えることで電位分布を計算する機能を開発する。電位分布のイオンに及ぼす影響は電場中を運動するイオンの軌跡を解析することで解明する。

b. 解析条件

主な解析条件を表②-(1)-2.4に示す。またアパーチャ入口における実測データを図②-(1)-2.9に示す。なおここではシースによって形成された電場の影響は考慮しない。というのも実測で得られた入射粒子の角度分布にはシースの作る電場の影響も含まれている。そのため実測データに合わせ込んだ時点でシースの影響は実効的に考慮されていることになる。

表②-(1)-2.4 主な解析条件

項目	設定条件
入射粒子	Cl ⁻
粒子数	1,000,000
中性化確率 (TD-DFT)	66% (1回の側壁衝突)
基板形状	開口部のアスペクト比を以下に設定 10 (口径: 1[mm]、長さ: 10[mm]) 30 (口径: 1[mm]、長さ: 30[mm])
イオンのエネルギー	実験データより合わせ込み 平均: 12[eV]、半値幅: ±3[eV]
入射粒子の角度分布	実験データより合わせ込み ほぼ等方的な分布 (-60° ~ 60° を一様に分布させる。)



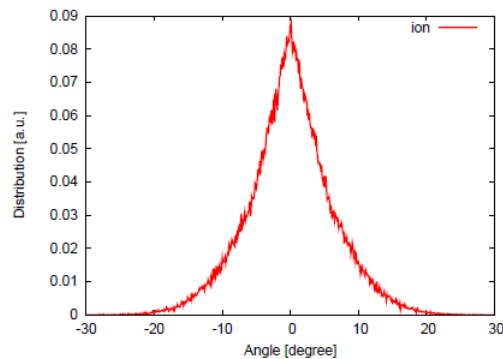
図②-(1)-2.9 アパーチャー入口のエネルギー (左)・角度 (右) 分布 (実測データ)

c. アパーチャ出口における解析結果

上記の解析条件を用いて算出した結果を以下に示す。以下ではアパーチャ出口におけるイオンの分布を元に議論を展開する。これは得られている実測データがイオン分布に関するものであるため、シミュレーション結果の直接的な検証を行えるためである。また、過去の研究⁷⁾により中性粒子ビームと残留イオンのエネルギー分布はほぼ等しいという結果が得られている。

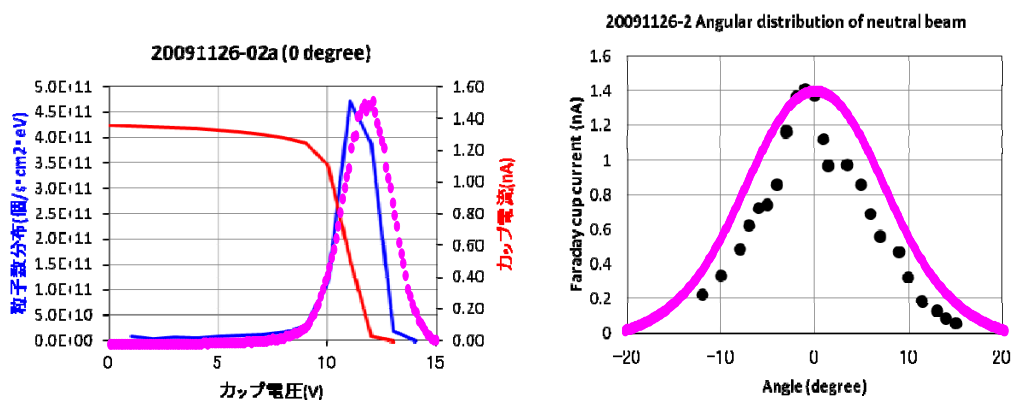
ア. アスペクト比 10 構造の場合

アパーチャ出口におけるイオンの角度分布を以下に示す。



図②-(1)-2.10 アパーチャ出口におけるイオンの角度分布

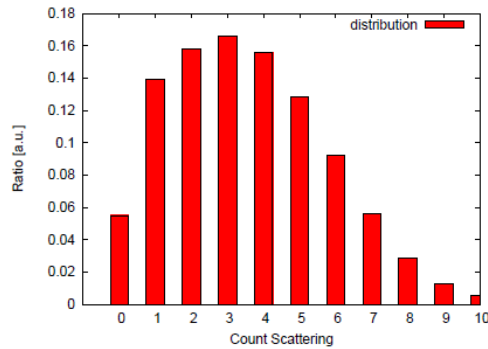
上記のグラフから半値半幅が約 5° であることが分かるが、これはアスペクト比が 10 の場合に一度も散乱せずにアパーチャを通過する粒子の最大角度が $\tan(1/10) \approx 5.7^\circ$ であることを考慮すれば、妥当な結果であると言える。というのも上記の数値以上の角度を持って入射した粒子は側壁と衝突し中性化する確率が高くなるため、アパーチャ出口でイオンとして検出される可能性は小さくなる。実験ではファラデーカップを用いてイオンを検出するため、角度分布を比較する際にはカップの形状依存性を考慮したコンボリューション処理を行う必要がある。図②-(1)-2.11 にシミュレーションによるエネルギー分布と角度分布（コンボリューション処理）の実測データとの比較を示す。ピンクの丸プロットがシミュレーション結果を示し、それ以外は実測値のプロットである。縦軸のスケールに関してはピーク高さを一致させるようにプロットした。今回得られた解析結果は実測値と大よそ定量的に一致していることが分かる。



図②-(1)-2.11 アパーチャ出口におけるイオンの角度分布（コンボリューション）

エネルギー分布に関してはアパーチャ入口での分布とほぼ同等の分布となっているが、実験結果でも同様の傾向が見られている。

以下に粒子がアパーチャを通過する間の側壁衝突回数のヒストグラムを示す。

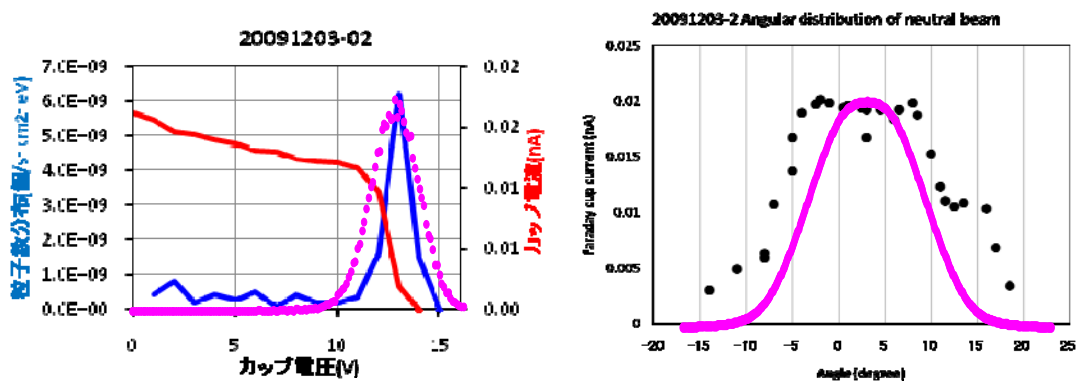


図②-(1)-2.12 アパーチャー通過中に側壁と衝突する回数分布

1回の側壁衝突によりイオンが中性化する確率は約66%であるが、複数回衝突した際の中性化率は側壁衝突という事象が独立であるため、単純な掛け算により求めることができる。すなわち2回衝突では約88%、3回衝突では約96%となる。上記のヒストグラムにおける各衝突回数の確率を積算すると87%となる。実測では90%以上の中性化率が得られているが、それに近い数値が得られたことになる。

イ. アスペクト比 30 構造の場合

同様にしてアスペクト比が30の場合の結果を以下に示す。図②-(1)-2.13では、アパーチャ出口におけるエネルギー・角度分布を実測値と比較した。縦軸のスケールに関してはピーク高さを一致させるようにプロットした。また角度分布に関して、横軸のピーク中心を一致させるようにプロットしている。実測結果とシミュレーション結果とは大よそ一致している。



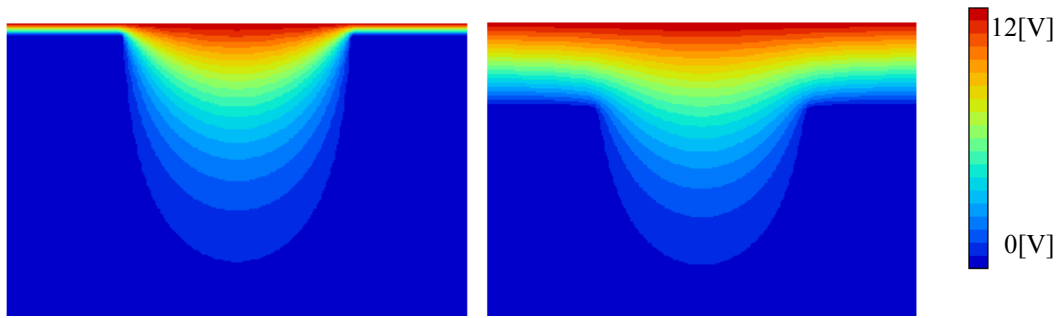
図②-(1)-2.13 アパーチャ出口におけるイオンのエネルギー分布（左）・角度分布（コンボリューション）（右）

この場合の中性化率は 95%となった。アパーチャが長くなった分、アパーチャを通過するまでに側壁と衝突する確率が増えたため、中性化率も大きくなったと考えられる。

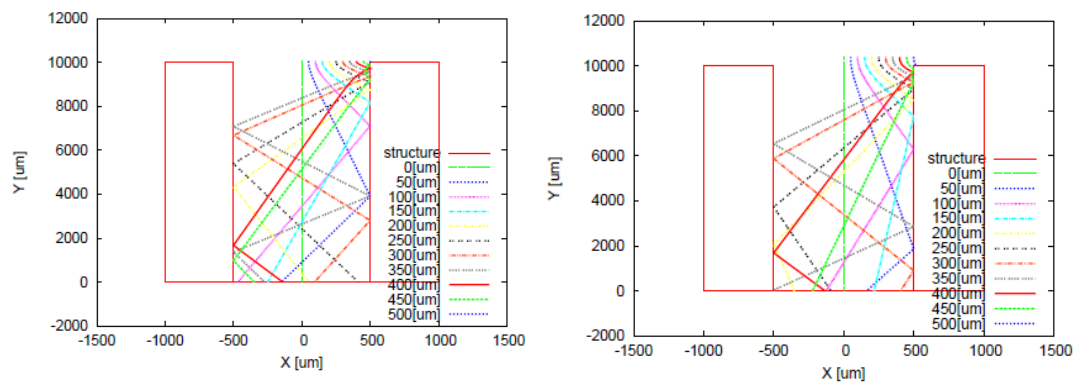
d. シースを考慮した解析結果

前節では実測データに合わせ込んだ入射粒子の分布を用いてシミュレーションを行ったが、アパーチャ形状の最適化を検討する際に、各アパーチャ形状に対する入射粒子分布を実測することは非現実的である。したがってアパーチャ構造の最適化のためのシミュレーションを行う場合、入射粒子分布の実測値が与えられていない条件設定の基で、アパーチャ出口におけるエネルギー分布、角度分布、中性化率を予想できることが不可欠となる。本節では、シースによって作られる電場を計算し、入射粒子分布が得られない状況での解析を検討する。

今回対象としている実験では、そのプラズマ密度からシース長は 50～400[μm]であることが想定される。最初に、シースが作り出す電場により粒子軌道に及ぼす影響を解析する。粒子をシースの上端でアパーチャ中央から 50[μm]間隔で配置し、その後の粒子の軌跡を追跡した。シース上端の電位は 12[V]とし、アパーチャ表面での電位は 0[V]とする。これは入射粒子のエネルギー分布の実測値によりその平均値が 12[eV]であったので、相当する電位差が同程度であることから導かれる。図②-(1)-2.14、15 にシース長が 50[μm]と 400[μm]の場合の電位分布と粒子軌道を示す。



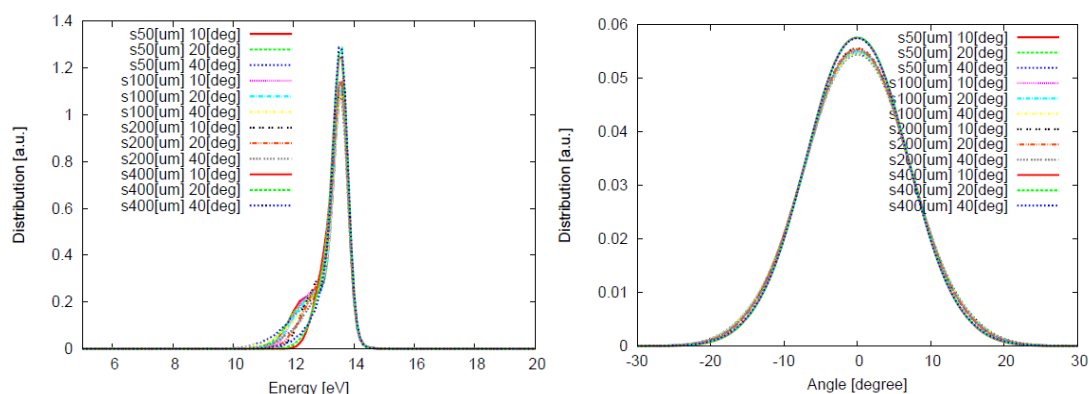
図②-(1)-2.14 電位分布：シース長が 50[μm] (左)、400[μm] (右) の場合



図②-(1)-2.15 粒子軌道：シース長が 50[μm] (左)、400[μm] (右) の場合

アパーチャに対して各粒子は垂直に入射しているが、アパーチャの中心から外れた位置に入射すると、電場の影響で軌道が大きく曲がる事が分かる。

次に上記で計算したシース電場中に粒子が入射してきた場合のアパーチャ出口での分布について検討する。シース長は想定される範囲が 50[μm]～400[μm]であるので、50,100,200,400[μm]の4通りを検討する。角度分布についてはシースの影響がない状態で入射した場合の分布が必要となるが、実測値としては得られていない。そのため平均値 0[°]、半値幅 10,20,40[°]の場合の3通りを検討する。したがって、行すべき計算条件は合わせて12通り存在する。図②-(1)-2.16 にアパーチャ出口におけるイオンのエネルギー、角度分布の解析結果を示す。角度分布についてはファラデーカップ形状を考慮してコンボリューション処理を行ったものである。



図②-(1)-2.16 シースを考慮した場合のエネルギー分布（左）、角度分布（右）

エネルギー分布についてはピーク位置はいずれの場合も同じである。側壁衝突によってエネルギーを失った粒子についてはピーク右側のテイル部分の分布にその特徴が現れるが、この部分が条件によって若干の差異を持つ。角度分布についてはいずれの場合も同様の分布を持つ。上記の各場合の中性化率及び平均側壁衝突を以下の表にまとめる。

表②-(1)-2.5 アパーチャ通過による中性化率（左）、平均側壁衝突回数（右）

エラー! 編集中のフィールド コードからは、オブジェクトを作成できません。 エラー! 編集中のフィールド コードからは、オブジェクトを作成できません。

シース電場を考慮しない場合に比べ、中性化率及び平均衝突回数に関して入射角度分布による依存性は小さいことが分かる。これはシースによって形成される電場の影響で粒子軌道が大きく曲げられるため、シース領域に入射する前の分布に対する依存性は小さくなるためである。シース長が短い方が側壁衝突の影響が大きくなり、中性化率が大きくなっている。シース長により電場の空間的に変化する長さのスケールが決まるが、アパーチャの口径に対する相対的なスケールが小さい程、アパーチャ内での電場の変化が大きくなり、粒子の軌道がより大きく曲げられるためであると考えられる。

今回の解析においては中性化率は最大で 80%程度であり、実測されている中性化率 90%以上という数値とは差がある。シースによって形成された電場は静電場であるとしたが、実験では電場の向きを時間的に反転させており、形成されるシースやその電場も非定常的なものであると考えられる。より実測データに近いシミュレーションを行うためには、シース領域の計算に関して上記の非

定常的な効果を考慮する必要がある。

e. まとめ

粒子軌道計算プログラムに対して、①材料特性を考慮できる側壁衝突モデル、②中性化率計算機能、③シース電場計算機能の開発を行い、イオンのアパーチャ通過によるエネルギー、角度分布計算、中性化率計算を行うシミュレーションを実現した。中性化率計算機能において、一回の側壁衝突による中性化率にTD-DFTの計算結果を用いた。

今回開発したシミュレータを用い、現在までに得られている実測データと同じ条件で解析を行い、その実用性を検証した。入射粒子のエネルギー、角度分布を入力値として実測データから合わせ込んだ値を用いた結果、アパーチャ出口でのエネルギー、角度分布、中性化率として実測データと定量的に同等な値を得ることができた。

アパーチャ構造の最適化を進める上では、入射する粒子の分布を仮定しない計算が必要となってくる。今回シース電場を計算することにより、アパーチャに入射する粒子の分布を直接用いない計算を試みた。中性化率に関しては約80%となっており、実測の90%以上との乖離を埋めるため、今後より精度の高い解析が必要である。

(1)-2-1-3 3次元形状シミュレーション

平成20年度に作成した基本設計をもとに、表面反応処理モジュールとして2次元プラズマエッチングシミュレータ FabMeister-PE を、形状変化処理モジュールとして3次元形状シミュレータ ParadiseWorld-II をベースに3次元エッチング形状シミュレータのプロトタイプ版を開発した。

また、実プロセス開発者との打合せに基づき、開発したプロトタイプ版を利用して形状シミュレーションを行い、各種エッチング条件による形状予測・評価計算を行った。更に、シミュレーション結果に基づき、高精度化、高速化、対象材料の拡大のために必要なプログラム改良を継続的に行った。

以下に、今年度の成果を報告する。

a. 実加工データによる表面反応モデルのキャリブレーション

東北大学所有の中性粒子ビームエッチング装置による実加工データをもとに試計算を行い、エッチング表面反応モデルの検討と各反応パラメータのキャ

リブレーションを実施した。試計算の対象とした実加工データは、Case-1 : F2 ガス、Case-2-1 : Cl2 ガス（高流量、短時間条件）、Case-2-2 : Cl2 ガス（低流量、長時間条件）の3条件である。

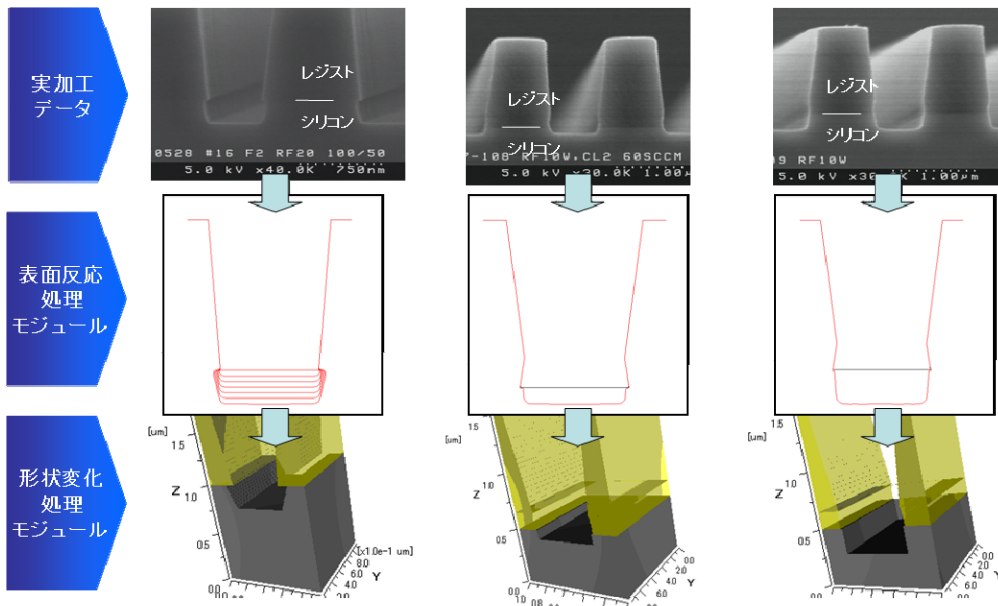
実際に基板表面で起きている反応は、ガス種によって異なり複雑な表面反応モデルを考慮する必要があるが、未解明な反応も多いため、第一段階として、表面反応モジュールによる加工形状の再現可能性を示すことを目的として、表面反応モデルを以下の簡易的なものに限定した。

- 入射フラックスはエネルギー依存性を持たず、入射角度として±4度の半値幅をもつ Gauss 分布を持つものとする
- エッチングへの寄与比率（等方性：異方性）はサイドエッチング量を等方性、垂直エッチング量からサイドエッチング量を差し引いたものを異方性、として評価する

上記の仮定のもとで、考慮した表面反応は、ガス種に依らず、ラジカルの吸着過程、熱励起によるエッチング、中性粒子によるエッチング（イオンアシスト反応に相当する）、の3つの反応過程であり、Case-1 と Case-2-1 の2つの条件の実加工形状に対して表面反応モデルパラメータのキャリブレーションを実施した。なお、Case2-2 は Case-2-1 の条件をもとにエッチング時間とガス流量を変えて計算したが、実加工形状をよく再現しており、本条件の範囲内で設定したモデルが妥当であることが分かった。表②-(1)-2.6 に各反応パラメータを、図②-(1)-2.17 に3次元エッチング形状シミュレータによる計算結果を実加工形状とともに示す。

表②-(1)-2.6 中性粒子ビームエッチングの表面反応モデルとパラメータ

項目	小項目	Case-1	Case-2-1	Case-2-2
反応過程	ラジカルの吸着過程	$F^* + Si \rightarrow SiF_x$	$Cl^* + Si \rightarrow SiCl_x$	同左
	熱励起エッチング	$SiF_x \rightarrow X$	$SiCl_x \rightarrow X$	同左
	中性粒子エッチング	$F + Si \rightarrow X$	$Cl + Si \rightarrow X$	同左
		$F + SiF_x \rightarrow X$	$Cl + SiCl_x \rightarrow X$	
$F + Mask \rightarrow X$		$Cl + Mask \rightarrow X$		
Flux [個/(cm ² sec)]	吸着反応	2.5E+16	2.5E+16	同左
	熱励起反応	2.5E+16	2E+14	同左
	中性(イオン)反応	2.5E+16	2.5E+16	同左
吸着率 [-]	吸着反応	0.0745	0.745	同左
	熱励起反応	0.0477	0.0477	同左
	中性(イオン)反応	0.121	0.015	同左
ERate [個/(cm ² sec)]	吸着反応	1.8625E+15	1.8625E+16	同左
	熱励起反応	3.79E+15	3.03E+13	同左
	中性(イオン)反応	3.025E+15	3.75E+14	同左
$v=ERate/\rho$ [cm/sec]	吸着反応	3.73E-08	3.73E-07	同左
	熱励起反応	7.58E-08	6.06E-10	同左
	中性(イオン)反応	6.05E-08	7.50E-09	同左

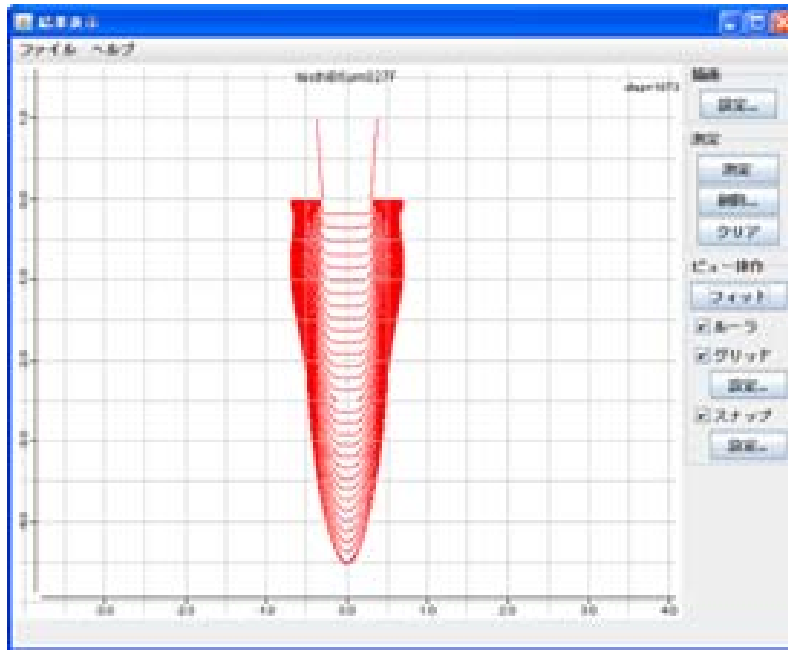


図②-(1)-2.17 3次元エッチング形状シミュレータによる試算結果

次に、中性粒子ビームエッチング加工の本プロジェクトの中間目標となっているアスペクト比 30 の加工実現可能性を評価するために、キャリブレーションしたパラメータを使い、F₂ガスによる深掘りエッチング計算を行った。

開口幅 600nm で深さ 5μm をターゲットとしたエッチング計算を実施したところ、試算モデルの範囲内であるが、図②-(1)-2.18 に示すように、4μm 程度の深さでエッチストップしてしまうことが分かった。

更に、本結果をうけて、実プロセス開発において別条件でのエッチング加工を行い、形状シミュレーションによる加工形状の各種反応パラメータ依存性の評価と深掘りエッチング条件の探索を行った。



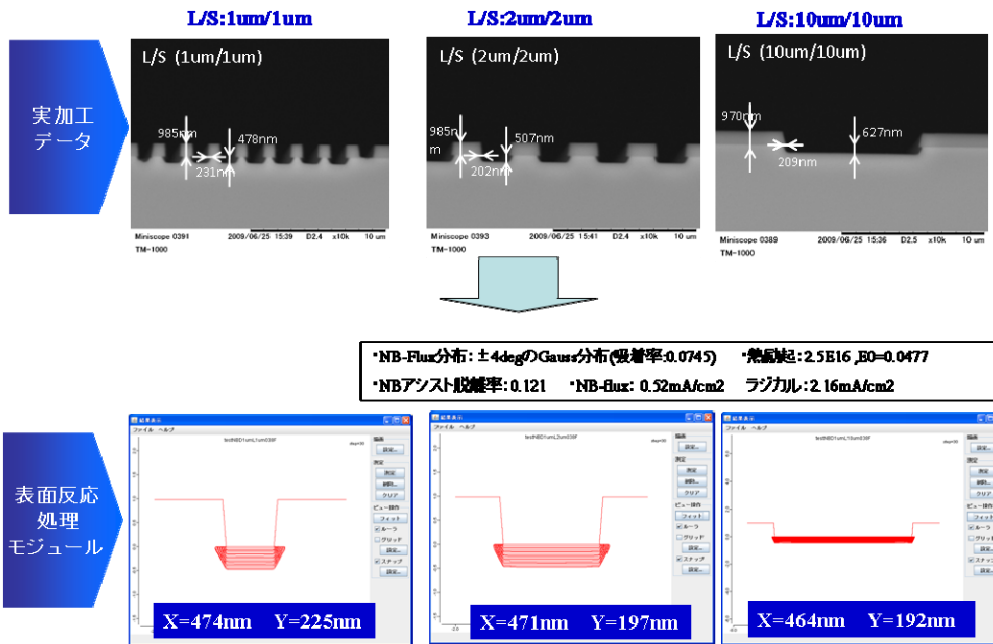
図②-(1)-2.18 F₂ガスによる深掘りエッチング計算例

b. 加工形状の反応パラメータ依存性の評価と深掘りエッチング条件の探索

前述の反応モデルとパラメータを標準データとして、F₂ガスを用いた開口幅の異なる3つの加工条件（L/S:1μm/1μm、L/S:2μm/2μm、L/S:10μm/10μm）における形状計算を行った。その結果を図②-(1)-2.19に示す（図中のX：エッチング深さ、Y：サイドエッチング量）。標準データを利用した場合でも、加工条件の違いによるおおよその形状予測は可能であったが、計算精度を高めるため、再度、キャリブレーションを実施した。

L/S:1μm/1μmの実加工データでキャリブレーションを実施し、同一条件で他の開口幅の予測計算を行ったものであるが、500nm程度のエッチング深さでは、開口幅による深さの違いはほとんど出ないという妥当な結果となった。

キャリブレーションしたパラメータを使って、加工形状に対する各反応パラメータ依存性、特にラジカルフラックス量による異方性評価を行い、深掘りエッチング条件を探索した。



図②-(1)-2.19 F₂ガスによる開口幅の異なる3つのエッチング計算結果

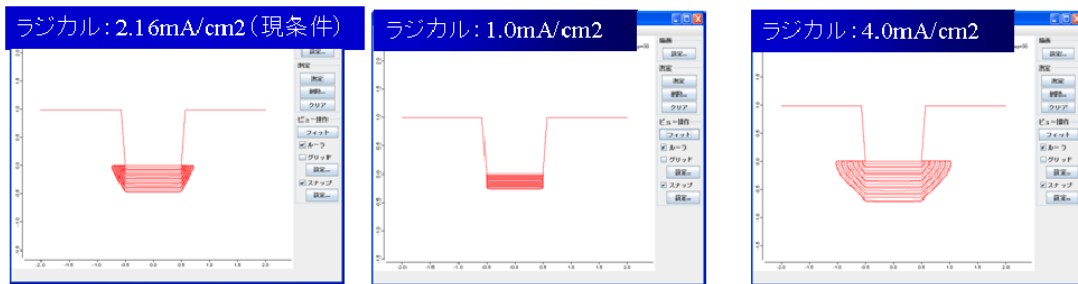
図②-(1)-2.20 は、L/S:1μm/1μm の構造に対して、ラジカルフラックス量をイオン電流密度換算で、2.16、1.0、4.0[mA/cm²]、エッチング時間 30 分とした場合の計算結果であり、図②-(1)-2.21 は、ラジカルフラックス量（横軸）に対して、エッチング深さ X に対するサイドエッチング量 Y を異方性評価値 (Y/X) としてプロットした図である。

現条件である 2.16[mA/cm²]においては、熱励起型反応の寄与を評価するために基板温度を下げた計算も行ったが、等方性反応を若干抑えることが可能であっても、その効果には限界がありこのままでは深掘りエッチングはできないことが分かった。

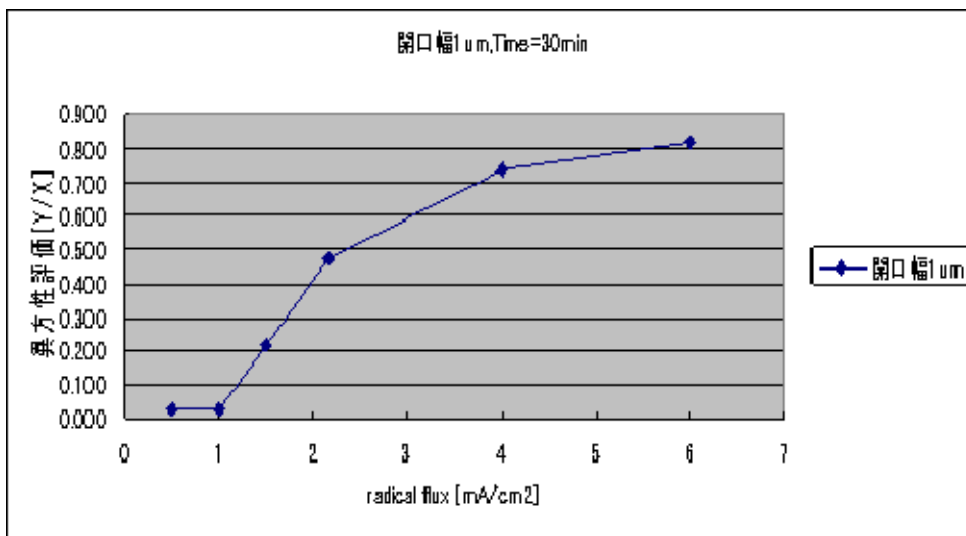
現条件の 2 倍のフラックス量に相当する 4.0[mA/cm²]では、等方性エッチングが支配的となり形状制御ができないという事前の予測通りの結果となった。

図②-(1)-2.21 から分かりますとおり、現条件の半分のフラックス量に相当する 1.0[mA/cm²]以下であれば、ほぼ垂直にエッチングすることが可能であり、垂直性を保持しながら深掘りエッチングすることが可能となることを示した。

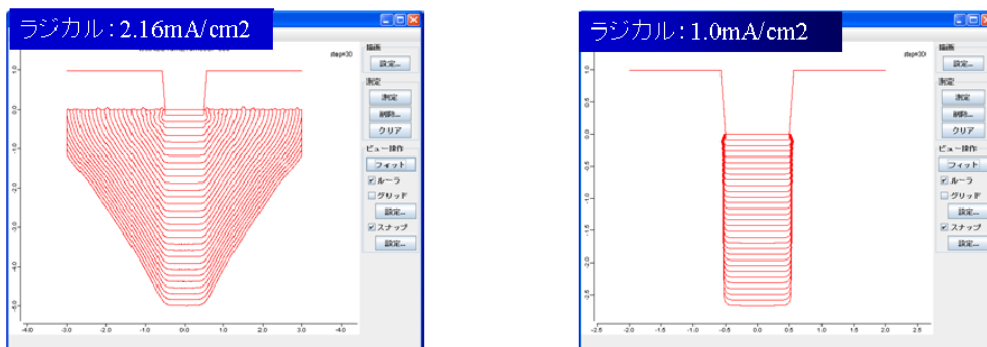
ラジカルフラックス量 2.16[mA/cm²]と 1.0[mA/cm²]のそれぞれの場合について、エッチング時間を 10 倍の 300 分とした、深掘りエッチングの計算結果を図②-(1)-2.22 に示す。1.0[mA/cm²]の場合は、深さ 2.68[μm]までほぼ垂直にエッチングできており、本条件下であればアスペクト比 30 の加工も可能であることが分かった。



図②-(1)-2.20 エッチング形状のラジカルフラックス量依存性



図②-(1)-2.21 エッチング形状のラジカルフラックス量依存性



図②-(1)-2.22 深掘りエッチング条件の探索結果

c. プラズマエッチングに関する文献調査

本計算結果は、前述のとおり表面反応モデルを簡易的なモデルとしているため、反応パラメータが極小解である可能性が残されており、実プロセス担当者と議論を進めながら、実験データとの比較により、表面反応種類、フラックス

分布（絶対量、角度分布）、吸着率、離脱率等の主要なモデル因子を特定する手法を確立し、データと知見を蓄積しながら形状予測精度を向上させていくが重要である。

フラックス分布については、実験値として取得できるものもあり、MC 法によるアパーチャ設計シミュレーションから得られたフラックス分布を利用することで計算精度を向上することが可能である。しかし、表面反応については不明な点も多いため、プラズマエッチングにおける実験やシミュレーションに関する文献を収集し、内容を概観し分類した。分類結果を表②-(1)-2.7 に示す。

塩素ガスに関する文献が多数であり、より複雑な反応が起きているとされるフッ素ガスに関する文献は少ない。また反応パラメータが記載されている文献はほとんど存在しない。今後、収集した文献の精査を行い、装置条件、計算条件、エッチング収率などの情報を文献から抽出し、シミュレーションや実験条件にフィードバックしていき、詳細な反応素過程の決定に役立てていく予定である。

表②-(1)-2.7 プラズマエッチングに関する収集文献の分類

大分類	小分類	件数
実験	粒子ビーム(ガス)を用いた表面反応モデル実験	8
	粒子ビーム(イオン)を用いた表面反応モデル実験	12
	プラズマ実験	5
シミュレーション	半導体プロセスにおける計算機利用	4
	シミュレーション(特性曲線法)	4
	シミュレーション(ストリングモデル)	10
	シミュレーション(ショックトラッキング法)	2
	シミュレーション(レベルセット法)	6
	シミュレーション(レイトレーシング)	1
	シミュレーション(セルリムーバブルモデル)	9
	シミュレーション(MD)	12
その他	全般	9
計		82

d. 3 次元形状変化処理モジュールのプロトタイプ版作成

3次元形状変化処理モジュールでは、Monte Carlo 法によるアパーチャ内の粒子軌道計算によって得られた「アパーチャからの出射粒子フラックス分布」と表面反応処理モジュールによって得られた「反応特性パラメータ」を入力データとして、中性粒子ビームエッチングによる3次元加工形状の計算を可能とすることが求められる。昨年度実施した形状シミュレーションの基本設計に基づ

いて、上記2つのデータを入力とした形状計算が可能な3次元形状変化処理モジュールのプロトタイプ版作成と、中性粒子ビームエッチングの3次元加工形状の試計算を実施した。

昨年度に実施した基本検討の結果、プロトタイプ版作成に際しては、以下の2点が必要なことが分かり、これらを行った。

1) 高アスペクト比のエッチング形状計算を目的とした、3次元形状変化処理モジュールの大規模化

2) モンテカルロシミュレーションの結果を引き継いだ形状計算を可能とすることを目的とした、任意な形の入射フラックスの角度/エネルギー分布を反映した計算への対応

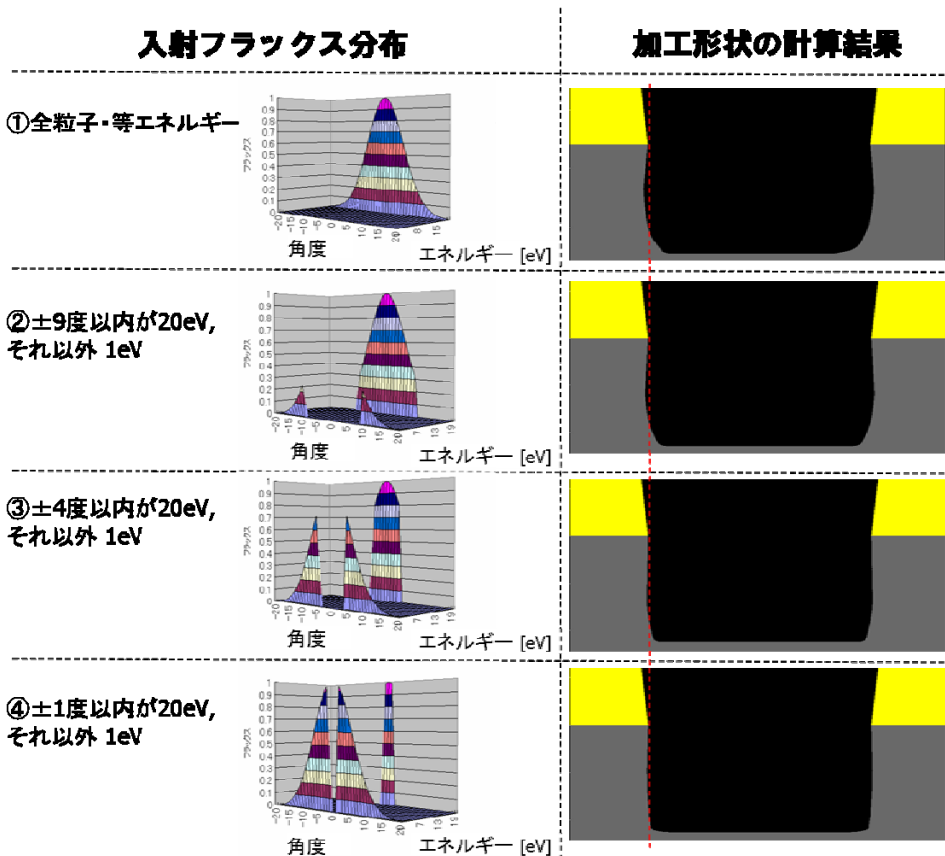
3次元形状変化処理モジュールの大規模化においては、省メモリ化を実施した。当モジュールでは voxel とよばれる立方体を単位として形状操作を行うが、voxel の内部データ構造を抜本的に修正し、1 voxel あたりのデータ量の削減を行った。また、データ構造の変更に伴う処理アルゴリズムの変更も行った。表②-(1)-2.8 に、開口幅 10 μm 、深さ 5 μm のトレンチ加工の形状計算におけるメモリ消費量と計算時間を示す。改善の結果、消費メモリ量が約 60%削減し、計算時間も若干短くなった。これにより、「超低損傷・高密度ナノ構造形成技術の開発」における中間目標であるアスペクト比 30 の 3次元ナノ構造のエッチングの形状計算にも対応可能となった。

表②-(1)-2.8 形状変化処理モジュールの改善前・改善後の比較
(CPU:AMD Opteron™244[1.8GHz]、メモリ: 8GB)

	消費メモリ量 (MB)	計算時間 (秒)
改善前	688.948	19.1
改善後	278.296	15.4

一方、任意な形の入射フラックスの角度/エネルギー分布を反映した計算への対応においては、入射フラックスの角度/エネルギーの2次元テーブルファイル、およびエッチングイールドのエネルギー依存性データファイルの読み込んだ形状計算処理を実装した。実装した処理の単体テストとして、開口幅約 0.7 μm 、深さ約 0.2 μm のトレンチ加工の形状計算を実施した。結果を図②-(1)-2.23 に示す。ここで、加工形状に与える入射フラックス分布の影響が明らかになるように、等方性反応の寄与はないものとして計算を行った。全粒子のエネルギーが

等しい場合（ケース①）と比較して、 $\pm 9^\circ$ より広角側の粒子エネルギーを 20 分の 1 にすると側面のエッチング量が減少し（ケース②）、更に粒子エネルギーを減少させる角度の範囲を広げると側面の垂直性が増加する。側面のエッチングが広角側の粒子によるものであり、そのエッチングイールドはエネルギーが下がると減少することから、この結果は妥当なものであると言える。

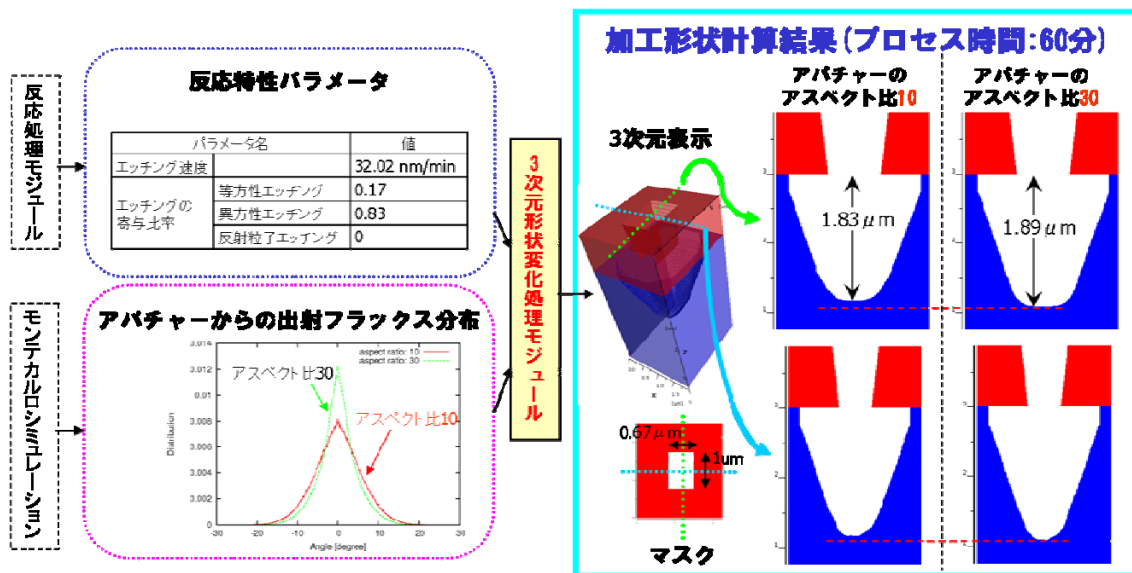


図②-(1)-2.23 種々の形の入射フラックス分布による加工形状計算の結果

e. プロトタイプ版による中性粒子ビームエッチングの 3 次元加工形状計算

上記で作成した 3 次元形状変化処理モジュールのプロトタイプ版を用いて、Monte Carlo 法によるアパチャー内の粒子軌道計算によって得られた「アパチャーからの出射粒子フラックス分布」と表面反応処理モジュールによって得られた「反応特性パラメータ」を入力データとして、種々の 3 次元加工形状計算を実施した。その一例として、図②-(1)-2.24 にフッ素ガスによる中性粒子エッチングを対象とした 3 次元形状計算の結果を示す。ここでは、アパチャーのアスペクト比とエッチング加工形状の関係を捉えるため、アパチャーのアスペクト比 10 の場合とアスペクト比 30 の場合の加工形状を計算し、両者を比較した。アパチャーのアスペクト比が高くなると、深さ方向のエッチング量が減少する

一方で、底部の丸みの程度が小さくなる。この結果は、アパチャーからの出射フラックス分布の広がり度合いの違い、つまりアスペクト比が高いほど出射フラックス分布が小角側にコリメートされている点を反映したものであると言える。



図②-(1)-2.24 フッ素ガスによるエッチングの3次元形状計算結果

f. まとめ

今年度の3次元エッチング形状シミュレーションの成果を以下にまとめる。

- Monte Carlo法によるアパチャー内の粒子軌道計算によって得られた「アパチャーからの出射粒子フラックス分布」と表面反応処理モジュールによって得られた「反応特性パラメータ」を入力データとした3次元形状変化処理モジュールのプロトタイプ版を開発した。
- プロトタイプ版による3次元加工形状の試計算を実施し、プラズマ粒子のアパチャーへの入射から3次元加工形状まで一気通貫したシミュレーションが可能であることが分かった。
- 表面反応素過程を仮定することにより、フッ素・塩素によるエッチングシミュレーションが実施可能となり、反応定数等のキャリブレーションにより、限定した条件下における実験結果を再現・予測できるようになった。
- 各種パラメータの調整により、マスク開口幅を変えた場合の評価や、深掘りエッチングの条件検討が可能となった。

最後に、来年度に向けた今後の課題と予定をまとめる。

- 文献調査や実験結果を参考にして、表面反応の素過程と各反応定数を決定することが課題であり、上記検討を通じて、主要なモデル因子を特定する手法を確立し、データと知見を蓄積しながら形状予測精度を向上させていく予定である。
- 最近の実験において、 F_2 及び Cl_2 (及び O_2) の混合ビームにより従来の単一ガス種の場合よりも大きなエッチングレートが得られた。これら実験結果を対象にエッチングシミュレーションを実施し (Cl_2 流量依存性等)、混合ビームに関する反応素過程モデルの決定、パラメータの合わせ込みを実施し、形状再現性の確認を行う予定である。
- プロセス技術開発者との連携をさらに密にして、エッチング対象材料の拡大、大面積化、高アスペクト比対応など各種エッチング条件による形状予測・評価のための解析と必要な機能開発を継続的に行い、超低損傷 3 次元ナノ構造の形状を予測・設計できるシミュレーション技術を構築していく予定である。

(1)-3 超低損傷・高密度 3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

超低損傷エッチングなどについて、最新の・超低損傷エッチング等 3次元ナノ構造形成技術における最新の研究動向を SSDM2009（平成 21 年 10 月、仙台）等の学会に参加し調査したので報告する。

(1)-3-1 SSDM2009 における最新の研究動向

2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009) において、東北大・寒川教授らのグループによる講演「Deterioration of mechanical characteristics of micro-cantilevers by plasma induced damage」によると、厚さ 0.2 μ m、長さ 90 μ m、幅 20 μ m のカンチレバーアルゴンプラズマおよび中性粒子ビームを照射したところ、プラズマの場合には特性周波数および Q 値が大きく変化したが中性粒子ビームでは Q 値がわずかに変化したのみであった。この結果は、機械特性に対するプラズマ照射の影響について初めて確認されたもので、半導体電子デバイスのみならず MEMS においてもプラズマダメージについて考慮する必要があることを示すものである。BEANS プロジェクトでは MEMS における低ダメージ加工にいち早く着目し検討を進めているが、この検討を進めれば世界をリードできる立場にあると考えられる。

また、京都大・斧教授らのグループから、半導体電子デバイスに対するプラズマダメージに関する報告があった。今後、MEMS と半導体電子デバイスとの融合を考える際には、プラズマダメージは避けては通れない問題である。

(1)-3-2 AVS2009 における最新の研究動向

AVS 56th International Symposium And Exhibition (米国ボストン、2009 年 11 月 8 日～24 日) において、エッチング加工における損傷の問題や 3次元ナノ構造形成技術に関する多数の報告がなされた。

東北大・寒川教授は、中性粒子ビームによる低ダメージ加工に関する招待講演を行い、大きな注目を浴びた。また、韓国 Sungkyunkwan University のグループは、独自の中性粒子ビーム装置を用いた SOI ウエハーの平坦化を報告している。

参考文献

- 1) M.-C. Chuang and J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 1969 (1989).
- 2) W. Pfleging, D. A. Wesner, and E. W. Kreutz, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 496 (1996).
- 3) S. Suto, N. Hayasaka, H. Okano, and Y. Horiike, *J. Electrochem. Soc.* 136, 2032 (1989).
- 4) D. J. Santeler, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, 338 (1986).
- 5) Y. Watanabe et al, *Eur. Phys. J. D*, 38, 103-109 (2006).
- 6) T. K. Minton, *JPL Publication 95-17*, September (1995).
- 7) F. Shimokawa and H. Kuwano, *J. Vac. Sci. Technol. A*12, 2739 (1994).

目次

(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	V-396
(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発	V-396
(2)-1-1 耐摩耗新構造プローブ作製	V-396
(2)-1-2 プローブ尖頭への機能性ナノ構造体修飾.....	V-406
(2)-1-3 化合物半導体ナノドット形成.....	V-417
(2)-1-4 3D 構造への機能性ナノ粒子配列.....	V-428
(2)-1-5 ナノトライボロジー	V-441
(2)-2 超臨界流体を用いた 3D ナノ構造への高均一製膜.....	V-451
(2)-2-1 酸化物製膜	V-452
(2)-2-2 金属製膜	V-468
(2)-2-3 有機機能層製膜	V-479
(2)-2-4 酸化剤強化	V-488
(2)-2-5 流体シミュレーション	V-489
(2)-3 異種機能集積 3 次元ナノ構造形成技術の研究動向調査.....	V-501

(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発

(2)-1-1 耐摩耗新構造プローブ作製

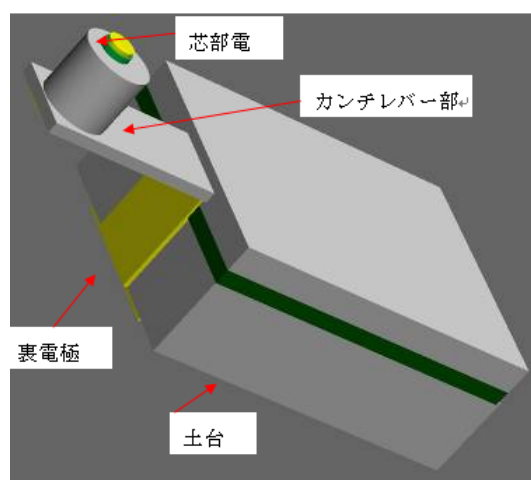
(2)-1-1-1 概要

現代半導体製造の根幹技術の一つはリソグラフィと言われ、中でも SPM (Scanning Probe Microscope) を用いたリソグラフィは究極の微細加工方法として注目されている。しかし、工業的に実用可能な微細加工技術とするには、スループットの向上に課題が残っている。この要求を実現する方法として、プローブのスキャン速度を高速化することのみならず、複数のプローブを設け、それらが同時に描画動作を行うことによってスループットを向上させることがアイデアの一つとして考えられている。しかし、スキャン速度を高速化することは、プローブの耐摩耗寿命を縮めるとともに、プローブ先端の接触電気抵抗の不安定化を助長する。よって、プローブ先端の耐摩耗特性に優れ、同時に個々のプローブにおいて接触状態の安定性が保証されているようなマルチプローブアレイデバイスの存在が不可欠である。こうした背景から、本プロジェクトでは耐摩耗型マルチプローブアレイデバイスの開発に取り組んでいる。平成 20 年度は、上述した機能要求を満たし得るプローブの設計コンセプトを提案するとともに、AFM に取り付けて評価を行うためのシングルプローブの 1 次試作を実施した。しかし、昨年度に試作したサンプルの歩留りは十分なものではなく、その摺動特性を評価するには至っていなかった。これを受けて平成 21 年度は、プローブ製造プロセスの改善を行うことにより製造歩留りを大きく向上させるとともに、試作したプローブの摺動特性評価を実施した。またこれと並行して、プローブの先端電極の寸法が直径 $1\mu\text{m}$ 以下である新コンセプトのプローブ構造を提案し、その試作を行った。以下に、平成 21 年度の取り組み内容について述べる。

(2)-1-1-2 耐摩耗プローブの構造設計

まず、平成 20 年度に提案した鉛筆型マイクロプローブの構造&作製結果について述べる。鉛筆型マイクロプローブの構造図を図②-(2)-1.1 に示す。鉛筆型マイクロプローブは、シリコン製のスライダ内に直径が一定である芯状の電極部を設けた構造を有しており、プローブ先端が摺動対象媒体に接触する面積が大きいので、印加荷重を広い面積で受けることができ、耐摩耗性に優れる。また、仮にスライダと電極が摩耗したとしても先端に露出する電極の面積は常に一定であるため、安定な描画特性を維持できることを狙った設計になっている。この際、“鉛筆の芯”

に相当するプローブの芯部電極を細くすることで、微細なパターンの描画が実現できる。昨年度は上記鉛筆型マイクロプローブのプロトタイプを試作を行ったが、プローブの先端と媒体の間に導電性が確認できなかったため、プローブの電気特性の解明には至らなかった。これは試作する際に、基板上的金膜をウェットエッチングでパターンニングする時、プローブ先端の芯部穴に充填した金膜までエッチングされてしまった等の原因で試作歩留まりが非常に悪く（1割未満）、評価できるプローブの数が少なかったためである。



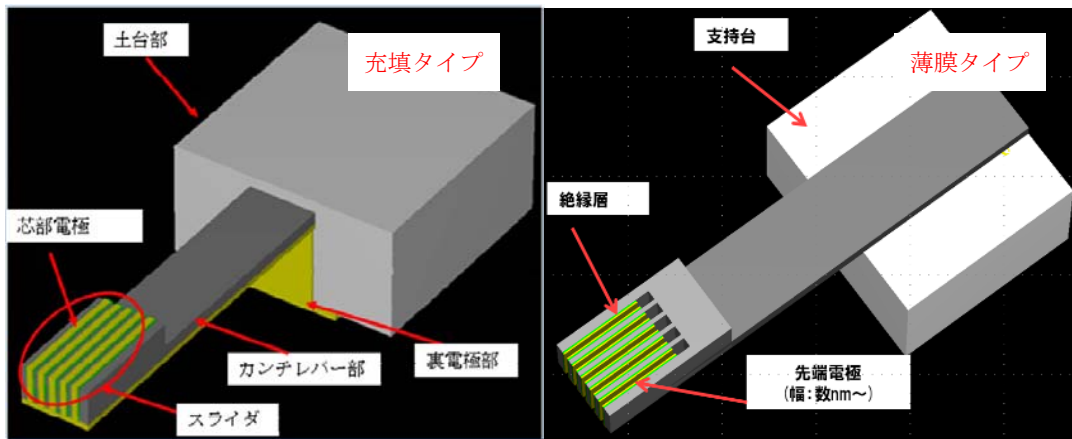
図②-(2)-1.1 鉛筆型マイクロプローブの概念図

上記結果を受けて、鉛筆型マイクロプローブの試作プロセスの改良案について検討を行い、再試作を行った。同時に、鉛筆型マイクロプローブの試作プロセスと同様なプロセスで試作できるプローブ2次サンプル（トレンチ型マイクロプローブ）を提案した。トレンチ型マイクロプローブはプローブ先端に複数の断面一定なトレンチ状電極を有するため、上記鉛筆型マイクロプローブのすべての利点を有すると共に、摺動対象媒体との接触状態に依存せず、安定して描画を行うことができる。提案したトレンチ型マイクロプローブの構造を図②-(2)-1.2 に示す。図左側の充填タイプは、トレンチの内部が電極材料で完全に充填された構造になっており、より安定したプローブ先端での接触抵抗状態が期待される。一方、右側の薄膜タイプは電極がトレンチの側壁だけに付いた構造になっており、微小なトレンチ内に電極材料を充填する必要がない分、製造プロセスが簡便である。また、電極の幅（＝電極材料の膜厚さ）を数10nm～数100nmレベルまで容易に縮小することができる。

本年度も、通常のAFM装置を用いてプローブ単体の摺動特性を評価できるよう

な形状のサンプルを作成した。プローブの仕様は下記の通りである。

- ・カンチレバー部 →鉛筆の芯となる電極部の穴径：5 μ m,10 μ m
→トレンチの幅：5 μ m,10 μ m
→芯部電極&トレンチ部電極の厚さ：数5 μ m~10 μ m
→カンチレバー剛性：1~3N/m 程度
- ・土台部 →AFM に装着可能な構造&寸法



図②-(2)-1.2 トレンチ型マイクロプローブの概念図

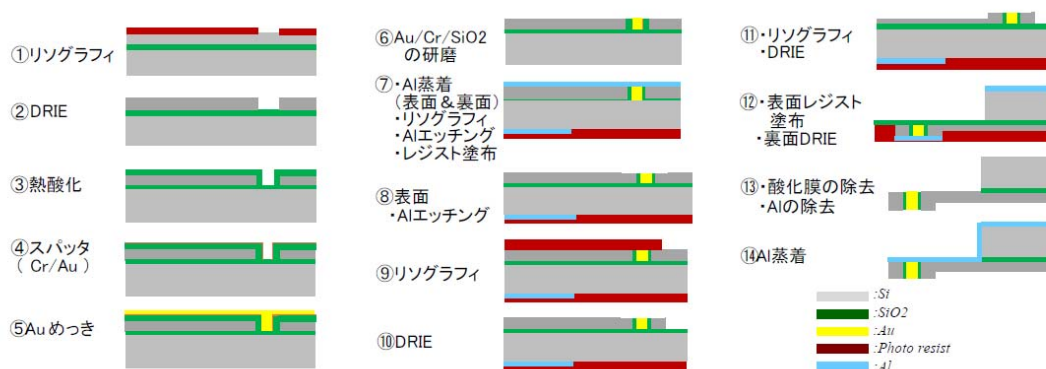
(2)-1-1-3 新プロセスフローによる耐摩耗プローブの試作

平成 20 年度の鉛筆型マイクロプローブの試作結果を受けて、ウェットエッチングにより生じた金属膜へのダメージなどの問題を回避できるような新たなプロセスフロー（図②-(2)-1.3）を提案した。新プロセスフローは平成 20 年度の試作案と比べ、以下 2 点の改善ポイントを有する。

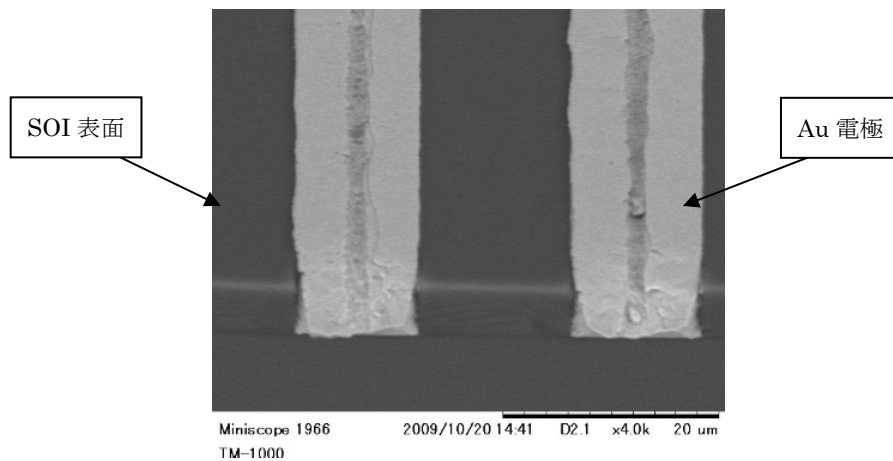
- ・ 金属薄膜の研磨プロセスを採用する。 →こうすることで、ウェットエッチングにより生じた金属薄膜のダメージ問題を回避できる。
- ・ SOI 基板の BOX 層を BHF でエッチングする際に、デバイス層をレジストで保護する。 →こうすることで、プローブ先端穴/トレンチの側壁がエッチングされる量を最小限に抑えられ、金属膜の剥離を防ぐことができる。

提案した試作プロセス（図②-(2)-1.3）で、鉛筆型プローブ（図②-(2)-1.1）と充填タイプのトレンチ型マイクロプローブ（図②-(2)-1.2 左側）の試作を行った。試作にはデバイスレイヤーの厚さが 10 μ m、ボックスレイヤーの厚さが 0.5 μ m とハンドリングレイヤーの厚さが 380 μ m である SOI 基板を用いた。初めに、リソグラフィ工程によりレジストをパターンニングし、ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma

Reactive Ion Etching)装置を用いて、デバイス層をエッチングすることで、プローブ先端の穴・トレンチを形成する。次に、熱酸化工程により、作製した穴・トレンチの幅を細くすると共に、プローブ先端の穴・トレンチ電極とシリコンスライダ保護円柱間の絶縁性を確保する。その後、スパッタリングにより基板表面にシード層である Cr/Au 薄膜 (Cr/Au=40nm/40nm) を形成し、電気めっき工程によりプローブ先端の穴/トレンチを Au で充填する。その次に、まずは機械研磨を用いてウェハ表面の Au の厚膜が薄くなるまで粗く削ってから、最終的には CMP (Chemical Mechanical Polishing) で、残りの Au 膜及び SOI 基板のデバイス層の酸化膜を精密に研磨する。その結果を図②-(2)-1.4 に示す。Au 膜表面と SOI 基板表面が、狙い通りほぼ同一高さになるように研磨されていることが分かる。この後、再びリソグラフィ&ICP-RIE 工程を行うことで、SOI 基板の表面にプローブの形状を形成する。その後、SOI 基板の表面をレジストで保護する。再びリソグラフィ&ICP-RIE 工程を行うことで、SOI 基板の裏面にプローブの形状を形成し、BHF で BOX 層をエッチングする。こうすることで、BOX 層を除去する際に BHF がトレンチ/穴の側壁へ侵入し、ダメージを与える量を半分程度低減することができる。最後に、裏面から Al 膜をスパッタリングすれば、プローブの作製が完了する。作製したプローブの SEM 画像を図②-(2)-1.5 に示す。上記のプロセスフローを用いることにより、プローブの試作歩留りを、昨年度の約 1 割未満から約 9.5 割まで大幅に向上させることに成功した。

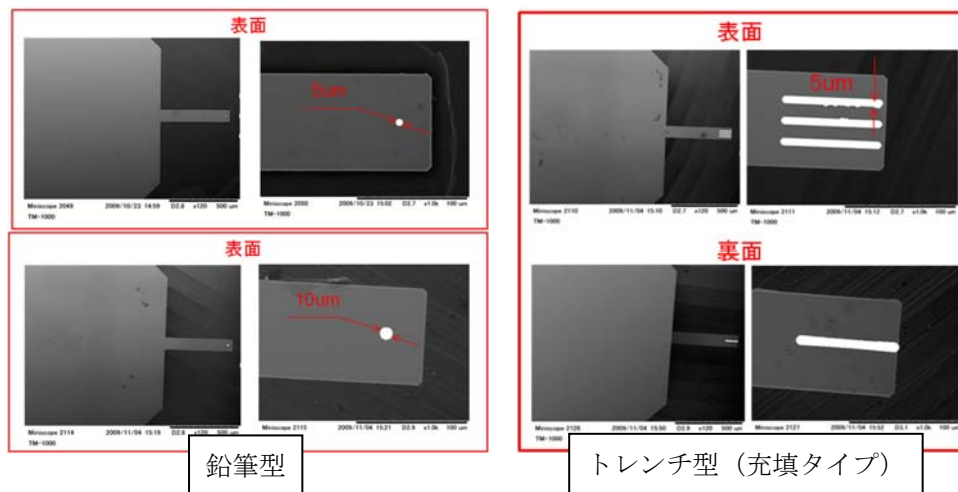


図②-(2)-1.3 改良プロセスフロー

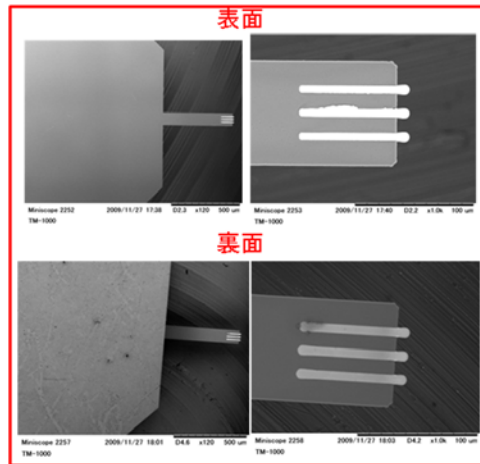


図②-(2)-1.4 研磨後の電極表面 SEM 写真

なお、今回作製したプローブの電気特性を評価する際には、プローブ先端の電極部をより確実に媒体側と接触させるため、上記で作製したプローブに対して追加加工を実施した。具体的には、プローブ先端に対して長手方向及び厚み方向の両方向からシリコン部分を数 μm 程度エッチングし、トレンチ電極がプローブ先端長手方向及び厚み方向に露出するようにした。追加加工を施したプローブの SEM 画像を図②-(2)-1.6 に示す。



図②-(2)-1.5 新プロセスフローにより作製した耐摩耗マイクロプローブ

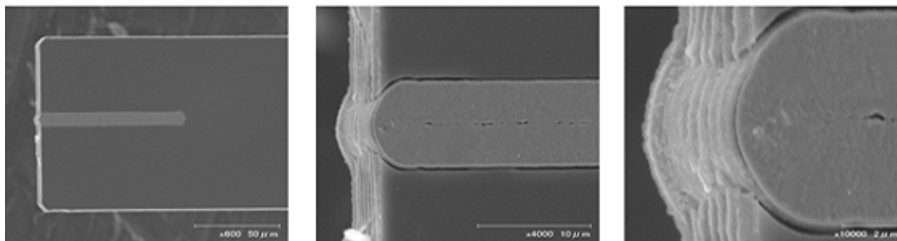


図②-(2)-1.6 追加工後のトレンチ型マイクロプローブ

(2)-1-1-4 耐摩耗マイクロプローブの摺動特性評価

前節にて試作した、充填タイプのトレンチ型マイクロプローブの摺動特性評価を実施した。試験に使用したプローブ(トレンチ幅 $5\mu\text{m}$)のSEM画像を図②-(2)-1.7に示す。試験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット SPA-300HV (SII ナノテクノロジー社製) を使用した。具体的には、プローブ先端を導電性貴金属媒体に接触させた状態で、同一エリアにおける AFM 像を繰り返し計測することでプローブ先端を摺動させるとともに、同時に電流像(プローブ先端から流れる電流値をマッピングした像)を計測して、接触面における電氣的コンタクト状態を調査した。詳細な試験条件は以下の通り。

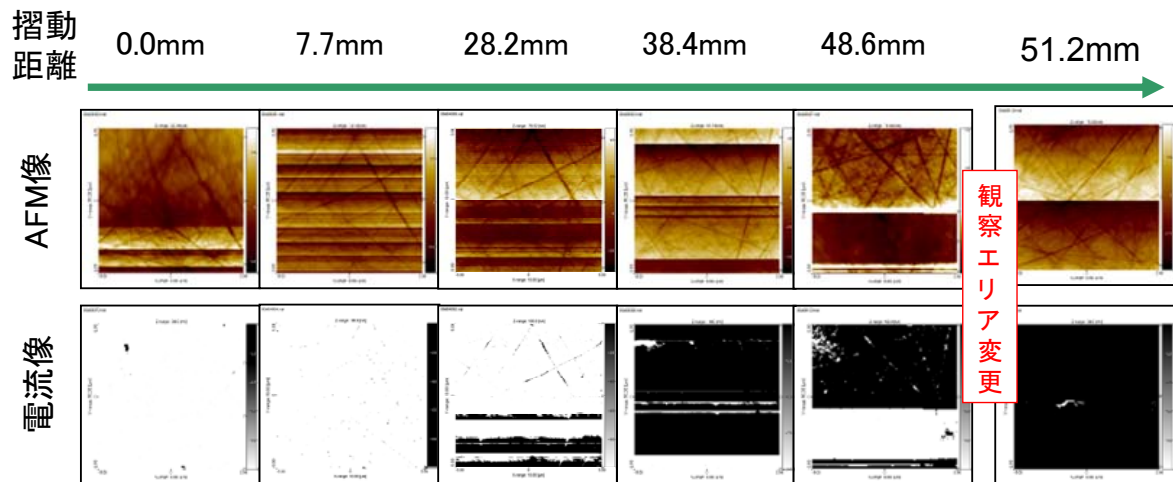
- ・測定環境：大気中&室温
- ・媒体：単結晶 Ru 基板(表面粗さ $R_a=0.53\pm 0.19\text{nm}$) 有機溶媒洗浄済み
- ・媒体へのバイアス電圧：-0.9V
- ・電流経路の保護抵抗： $8.8\text{M}\Omega$
- ・測定エリア： $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$
- ・摺動速度：約 $20\mu\text{m}/\text{sec}$
- ・プローブ押付け荷重： $250\text{nm} \times$ 約 $2.6\text{N}/\text{m} \approx$ 約 650nN



図②-(2)-1.7 試験に用いたプローブ

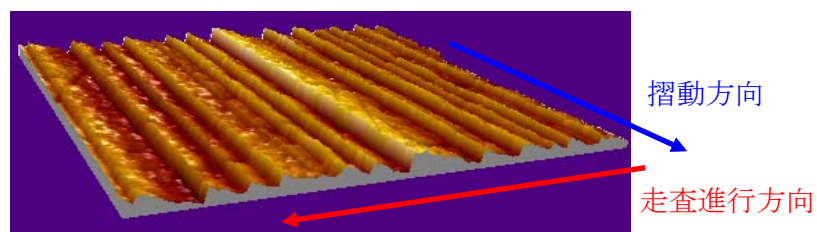
計測された AFM 像及び電流像を図②-(2)-1.8 に示す。上段は AFM 像、下段は電

流像をそれぞれ表す。電流像が白い部分においては電流が最大値の 100nA 流れており、この領域では良好な導電性が得られていることを示す。逆に黒い部分においては殆ど導通が得られていないことになる。図上の“摺動距離”は、その画像を計測するまでに押付け変位 250nm の状態でプローブが摺動した累計距離である。



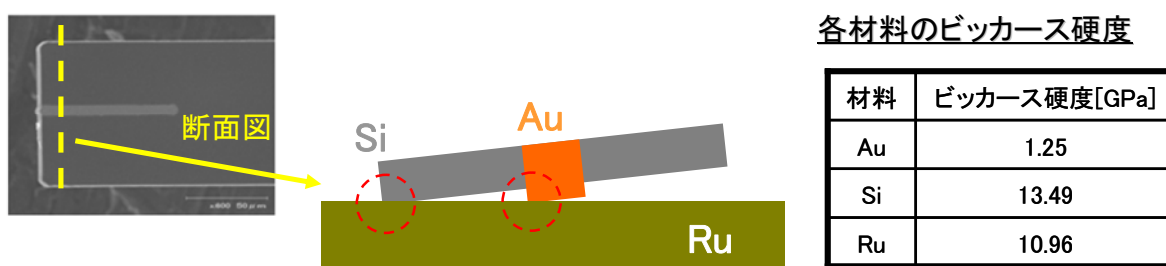
図②-(2)-1.8 観測された AFM 像及び電流像

初期（摺動距離 0.0mm）の段階では、電流像はほぼ全体が白くなっており、良好な電氣的コンタクトが得られていることが分かる。一方、AFM 像に観測された無数のラインは、摺動対象媒体である Ru 単結晶の表面を研磨した際にできた研磨痕であり、今回作製したプローブの摺動特性とは無関係である。摺動を開始すると、徐々に AFM 像上に無数の横線が観測されるようになる（摺動距離 7.7mm）。この際の AFM 像を 3D 表示すると図②-(2)-1.9 のようになっており、一見すると摺動面の捜査進行方向に向けて段差が発生している。しかし、実際に摺動面にこのような段差が生じていないのは、その後同一エリアにて取得した AFM 像に同様の段差が見られないことから明らかである。この段差は、プローブの先端の電極材料（Au）が剥落し、その分プローブ先端がへこんだためにこのような像が得られたと考えるのが妥当である。



図②-(2)-1.9 プローブ先端摩耗に起因する AFM 像の段差

更に摺動を継続していくと、電流像に黒い箇所が現れ始める（摺動距離 28.2mm）。ここで着目したいのは、電流像が黒い部分と AFM 像の相関である。電流像が白い領域において AFM 像に見られる Ru 表面研磨痕の形は、その前の計測結果（摺動距離 7.7mm）で得られた形とほぼ同一である。しかし一方で、電流像が黒い領域では、AFM 像に見られる研磨痕の形がそれ以前の測定と明確に異なっている。この傾向は摺動が進むにつれてどんどん顕著になり、最終的（摺動距離 48.6mm）には初期に測定したものと全く異なる Ru 表面の AFM 像が得られるようになり、電流像はほぼ計測されなくなる（摺動距離 51.2mm）。

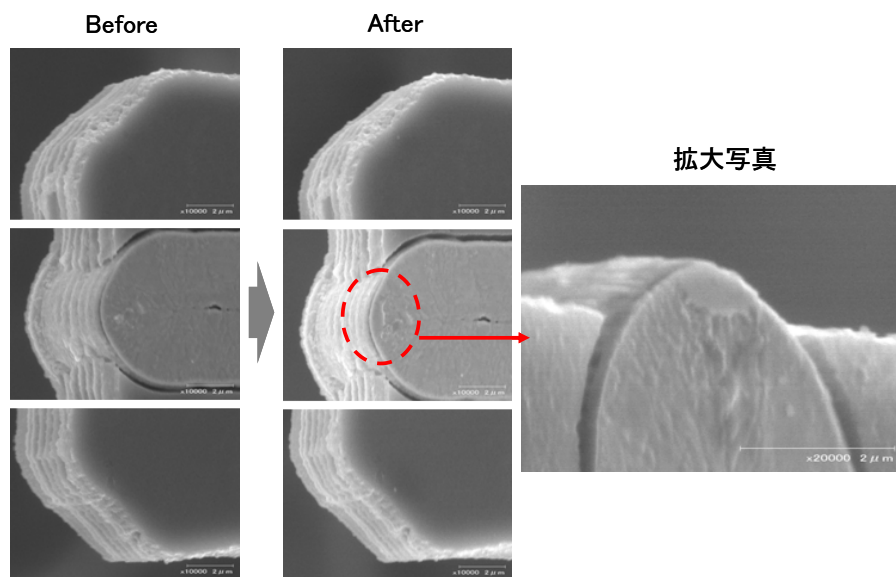


図②-(2)-1.10 プローブ先端接触状態に関する考察

この現象は、以下のように解釈できる。まず、初期状態のプローブでは、追加エッチングにより電極部の Au が周囲の Si 部分より数 μm 程度突出しているため、電極の最突出部のみが Ru 媒体と接触する。よって、AFM 像はこの接触部分における Ru 媒体の形状を示すことになる。しかし、摺動を繰り返すうちに Au 部分は徐々に摩耗するため、相対的に突出高さが低くなっていき、最終的には Si の最突出部と Au の最突出部の高さが同じになる（図②-(2)-1.10 の状態）。この際には、両突出部が同時、もしくは交互に媒体と接触することになり、Au のみが接触している場合は従来と同じ AFM 像/電流像が得られるが、Si のみが接触している場合は電流像が得られず、AFM 像も Si 突出部近傍における Ru 媒体の形状を示すことになる。こうした状況は、観測結果とよく一致している。

別途ナノインデントを用いて各材料のビッカース硬度を計測した結果、Au の硬度は他の材料と比較して著しく柔らかい（図②-(2)-1.10 参照）。このため Au の摩耗のみが他より早く進行し、最終的には Au 最突出部が Si 最突出部よりも恒久的に引っ込んだ状態になってしまうため、これ以降は電流像が得られなくなる。図②-(2)-1.11 にプローブ摺動前後の SEM 画像を示す。摺動後の Au 電極先端には明らかな摩耗が観測されるのに対し、プローブ先端両サイドの Si 部分には目立っ

た摩耗痕は見受けられない。こうした観測結果も、上述した摺動現象モデルを裏付けている。



図②-(2)-1.11 摺動試験前後のプローブ先端 SEM 画像

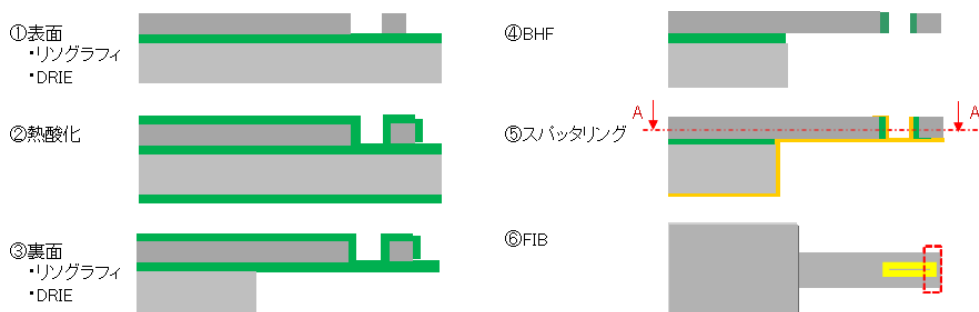
(2)-1-1-5 薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブの試作

前節で述べたように、現行の Au 電極を使用したプローブでは、摺動距離の増加につれて、プローブの電極部が周囲の Si 支持部より先に摩耗し、導通が取れなくなってしまうという問題点が生じた。耐摩耗プローブが本来狙っているような、電極部と周囲の Si 支持部が同時に摺動しつつ、常に電極部が媒体と接触しているような状態を実現するためには、電極材料は周囲 Si 部より硬く、かつ表面に自然酸化膜を作らないような金属材料を検討する必要がある。これを受け、Si よりも硬い W 及び Ru などの金属材料をプローブ先端の新たな電極材料として採用することにした。前述したように、狭ギャップトレンチへの電極材料埋め込みという難度の高いプロセスを経ることなく、数 10～数 100nm オーダの電極幅を実現するためには、図②-(2)-1.2 右側に示すような先端トレンチの側壁のみに金属薄膜を形成する薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブが有力である。このため、プローブ 2 次サンプルの試作では薄膜タイプのトレンチ構造を採用した。

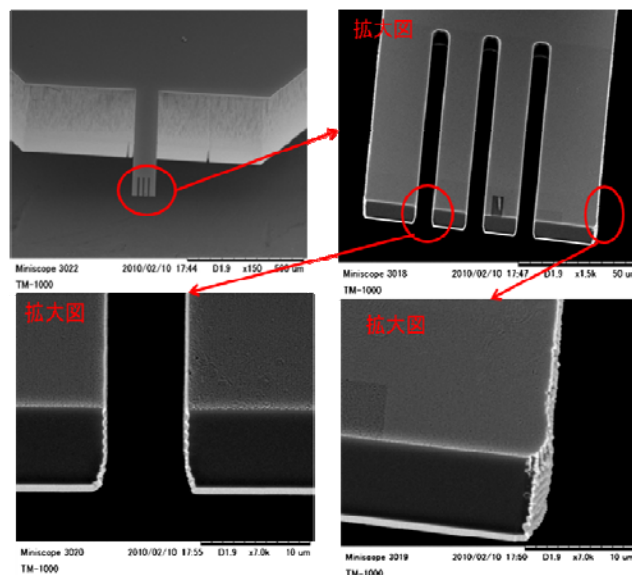
試作プロセスフローを図②-(2)-1.12 に示す。試作には 1 次サンプルと同じ SOI 基板を用いた。初めにリソグラフィ工程及び DRIE 工程により、SOI 基板のデバイス層にプローブの形状を形成し、次に熱酸化工程により、約 400nm の酸化膜を形成するところまでは、1 次サンプルと共通のプロセスである。その後、リソグラフィ工程及び DRIE 工程により、SOI 基板の裏面側にプローブ土台部分を形成する。

その次、BHF より、SOI 基板の BOX 層の酸化膜を除去すると、プローブが基板からリリースされる。次に、SOI 裏側から金属膜 (W、Ru など) をスパッタリングする。最後に、プローブ先端部の Si と金属薄膜両方を FIB で削ることで、トレンチの側壁の電極を独立させ、プローブの作製が完了する。作製した薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブ (W 電極の幅約 300nm) の一例を図②-(2)-1.13 に示す。

今後は、上記で作製したナノオーダの先端電極幅を有する薄膜タイプマイクロプローブの摺動特性を明らかにすることで、トレンチ型耐摩耗プローブ構造の有効性及びプローブ先端電極材料の適性について検証していく方針である。



図②-(2)-1.12 プローブ 2 次サンプルのプロセスフロー (薄膜タイプ)



図②-(2)-1.13 プローブ 2 次サンプルの SEM 写真 (W薄膜タイプ)

(2)-1-1-6 まとめ

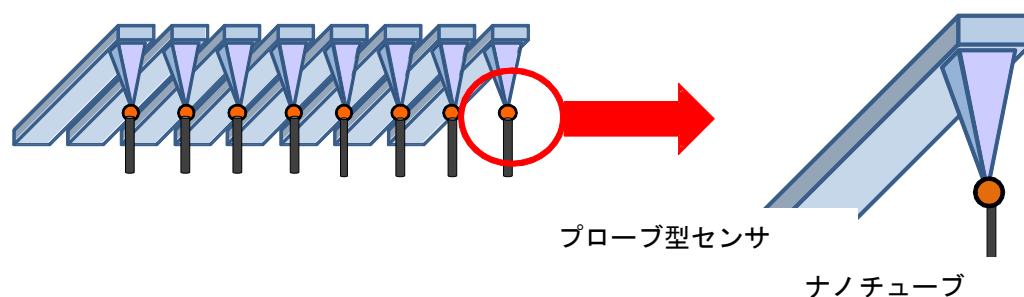
プローブ 1 次サンプルの改良構造として、トレンチ型マイクロプローブを提案

した。また、試作プロセスを改良することで、鉛筆型とトレンチ型（充填タイプ）のマイクロプローブの作製に成功し、試作歩留まりが前年度の1割未満から9.5割に大幅に向上された。更に、作製した充填タイプのトレンチ型プローブの摺動特性評価を実施し、良好な AFM 像及び電流像の取得に成功した。ただ、摺動距離の増加に伴って、プローブの電極部が周囲のシリコン部より先に摩耗してしまうという問題が生じた。対策として、より高い硬さを有する W などの金属をプローブ先端の電極材料として採用し、電極（W 薄膜）の幅が約 300nm である薄膜タイプのトレンチ型プローブの作製に成功した。来年度の予定としては、上記で作製した薄膜タイプのプローブを用いて、より長い距離の摺動実験を実施することで、プローブ構造有効性及び先端電極材料の適性について検証していく方針である。

(2)-1-2 プローブ尖頭への機能性ナノ構造体修飾

(2)-1-2-1 概要

将来的に、高機能・高スループットの AFM（原子間力顕微鏡）装置用マルチチップ型カンチレバー、ナノ領域において高効率のセンシングが可能となるマルチプローブ（探針）型高機能センサ、より高エネルギー密度の電気二重層キャパシタ（マイクロ蓄電デバイス）用ナノカーボン電極、微小機械部品の摺動面の摩擦低減コーティングなどの実現に向けて、異種ナノ材料を対象となる基材表面に対し、材料選択的に修飾する技術の開発を目的とする。特に、マルチプローブへのナノ材料修飾については、シリコンなどの材料を用い MEMS 技術にて 3 次元形状加工された、一定間隔に尖頭形状（突起部）が並ぶアレイ状マルチプローブに、異種機能ナノ材料を修飾するための基礎的技術獲得を目的とし開発を進めている。将来的に実現しようとするデバイスとしては、図②-(2)-1.14 に示すようなアレイ状マルチプローブのそれぞれの尖頭にナノオーダーサイズの異種材料が修飾されたプローブ型センサであるが、修飾する異種機能ナノ材料としては、直径もしくはバンドル径 100nm 以下のカーボンナノチューブを想定している。



図②-(2)-1.14 ナノチューブ修飾されたマルチプローブ型デバイスの概念

なお、AFM 装置用カンチレバーの先端部チップにカーボンナノチューブを接合した製品は、すでに販売されているが、その製造工程は、あらかじめ電極上に高周波泳動によりカーボンナノチューブを収集し、SEM 装置内で、手動制御にてカーボンナノチューブを 1 本ずつ操作する手法とされており、きわめて非効率的でマルチプローブ型デバイスの実現には適さない技術と考えられる。また、同様にカーボンナノチューブを泳動して操作する手法を応用してマルチプローブの尖頭それぞれにナノチューブを配置固定した実施例はない。

また、上記とは異なる原理の技術として、画像表示装置等への応用として、ナノチューブを電子放出源として用いるため、突起形状を有する基材から位置選択的にカーボンナノチューブを成長させる研究が行われているが、ナノチューブは形成時にその特性（金属系／半導体系）を意図的に選択することがきわめて困難であり、また、原理的にカーボンナノチューブの成長に特化した技術であるため、他のナノ材料・ナノ粒子を用いた応用展開はあまり期待できない。

(2)-1-2-2 電気泳動によるカーボンナノチューブ操作の検討

上記のように、ナノチューブを 1 本ずつ単体操作する従来の技術や、カーボンナノチューブの成長に対して位置制御する技術では、広くマルチプローブ型デバイスへ応用するには適さないと考えられる。したがって、将来、幅広いナノ材料での応用を考慮すると、あらかじめ製造・精製したナノチューブ・ナノ粒子を分散させた液中などで操作する技術の開発が必要となる。本研究においては、カーボンナノチューブを分散させた液中で高周波泳動により、カーボンナノチューブを操作し、マルチプローブアレイを想定して、規則的に並ぶ複数の先鋭化された部分（尖頭）へ選択的に配置する技術を検討している。高周波泳動は、溶媒中に高周波電場をかけることにより、溶媒中に存在するナノチューブを電場に沿って移動させるものである。尖頭部分は電界集中が起きるので、これを電極として、高周波電圧を印加すれば、ナノチューブは溶媒中を移動し、最尖頭部分（プローブ電極）に集中するものと期待される。

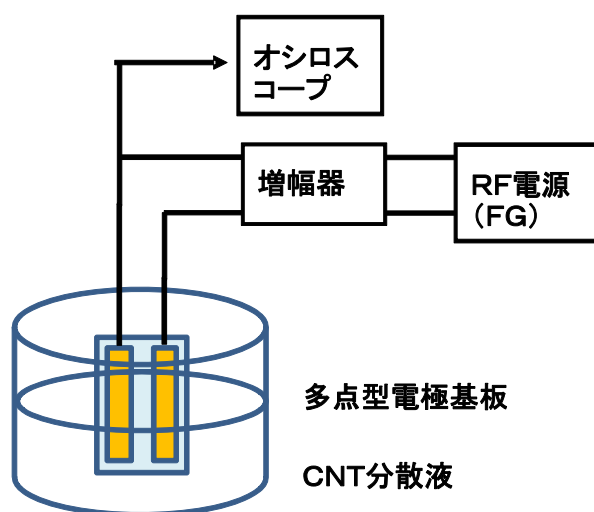
(2)-1-2-3 カーボンナノチューブの高周波泳動実験

今年度は、昨年度までに導入した泳動実験装置を用いて、さらに、マルチプローブアレイを想定し、複数突起部を有する電極（多点型電極）を用いて、電極先端部分へカーボンナノチューブが集中する条件を求めて、高周波泳動実験を行っ

た。

図②-(2)-1.15 にカーボンナノチューブの高周波泳動実験の概略を示す。有機溶媒 (IPA) に多層 (マルチウォール) カーボンナノチューブを分散させ、遠心分離器にて精製したカーボンナノチューブ分散液をさらにメンブレンフィルタを用いて不純物を除いた分散液を用いて、分散液中で図②-(2)-1.16 に示す実験用電極 (多点型電極) に高周波電圧を印加してカーボンナノチューブの高周波泳動実験を行った。電極は、SEM画像で示すように、マルチプローブを想定して、また、電界集中によるカーボンナノチューブの位置集中効果を期待し、くし歯状に多数の突起部を設けてある。両極の電極間距離は $100\mu\text{m}$ で、突起部のピッチは $20\mu\text{m}$ である。高周波 (交流) で用いるため左右対称形で、極性はない。電極材質は、耐薬品性、作製プロセスなどを考慮し、金/クロム薄膜とした。基板は、絶縁性と強度を保つためパイレックスガラスである。

高周波泳動実験においては、電極 (プローブ) 先端部へカーボンナノチューブの付着位置が集中する条件を探るため、電圧、処理時間などの基礎的な制御因子を変化させた。また、電界集中を考慮した電極先端形状の電極サンプルを作製した。



カーボンナノチューブ(CNT)分散液

- ・ CNT 製法：アーク放電法
- ・ CNT 種類：多層 (MW)
- ・ CNT 直径：20~40 μ m
- ・ 溶媒：IPA
- ・ 精製処理：遠心

メンブレンフィルタ

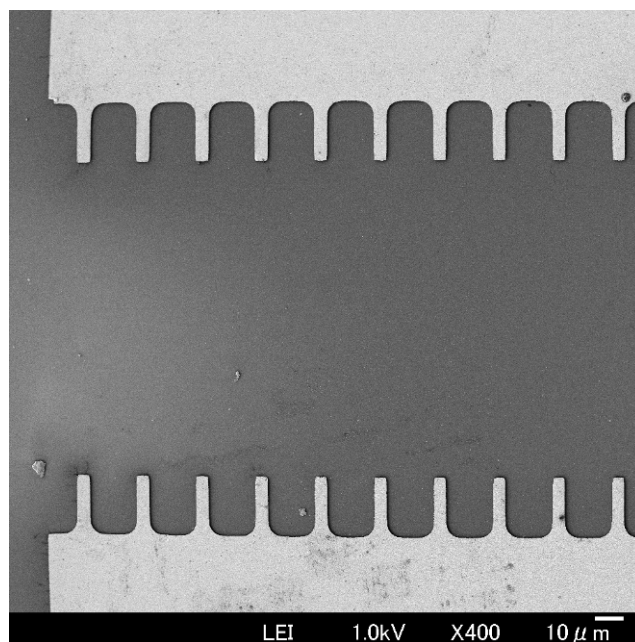
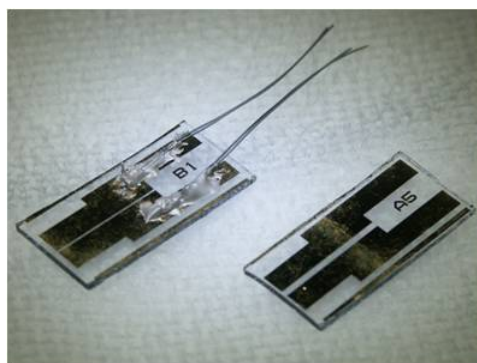
図②-(2)-1.15 高周波泳動実験および実験用 CNT 分散液の概略

図②-(2)-1.17～図②-(2)-1.21 に、カーボンナノチューブ高周波泳動実験を行った各電極サンプルの SEM 画像を示す。いずれも電極突起部先端にカーボンナノチューブが泳動／付着している。交流による泳動であるため、左右の電極でのカーボンナノチューブの付着差はほとんど見られなかった。また、明らかに、カーボンナノチューブは電界方向に配向しており、電極角部など、電界集中部への付着の確率が高いことがわかる。

サンプル 1 とサンプル 2 とは、泳動処理時間の差がある。処理時間に伴って、カーボンナノチューブの付着量が大きく増えていることがわかる。とくに、処理時間とともにカーボンナノチューブが連なっているように見えるが、カーボンナノチューブが導体であるため、電極に付着したカーボンナノチューブ自身が電極となって、そこへさらに分散液中の他のカーボンナノチューブが泳動され、カーボンナノチューブの束が成長する現象が起きているものと推測される。

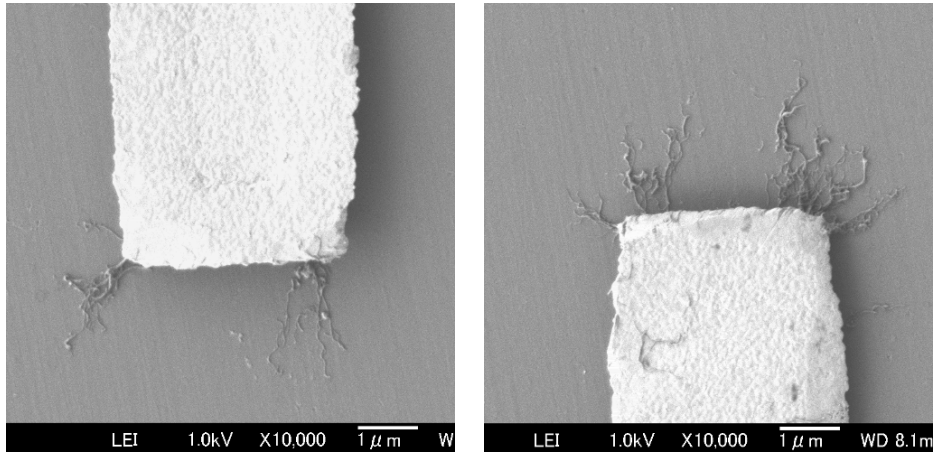
また、処理時間が長いと、カーボンナノチューブの位置が集中する確率が低い、先端以外の位置にもカーボンナノチューブの付着が起きているように見える。

サンプル 1 とサンプル 3 とは、印加した高周波の交流電圧(V_{pp})の差がある。サンプル 3 では、電圧が高いために、カーボンナノチューブが電極に付着する確率が高くなり、付着本数が増えているものと考えられるが、処理時間が長い場合のサンプルと比較すると、電極先端以外への付着はそれほど増えていないようである。

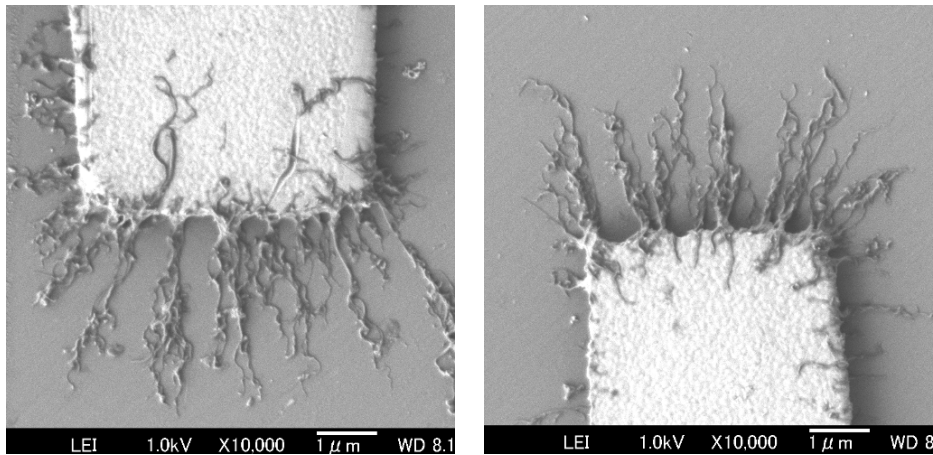


図②-(2)-1.16 泳動実験用多点型電極（ガラス基板および電極部 SEM 画像）

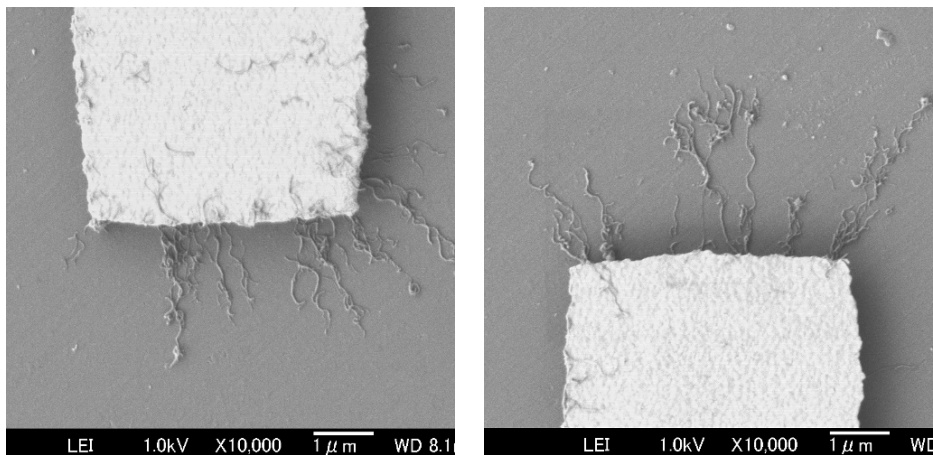
サンプル 4 とサンプル 5 は、電極先端部へより強く電界集中が起こり、先端の狭い位置へカーボンナノチューブの付着位置が集中することを狙った実験を行ったものである。同一基板中で、一部の電極突起部を加工し、先鋭化を試みている。同一基板上（同一泳動条件）における電極形状の違いによる高周波泳動の結果も明確にわかる実験となっている。いずれのサンプルも、先鋭化加工を行った電極では、先端部にカーボンナノチューブが明らかに集中する結果となっている。サンプル 4 では、処理時間が長すぎたため、先端部以外へのカーボンナノチューブの付着も起きてしまっている。サンプル 5 では、処理時間が短いため、先端部のみへ数 10 本レベルまでの付着にとどまる結果となっている。



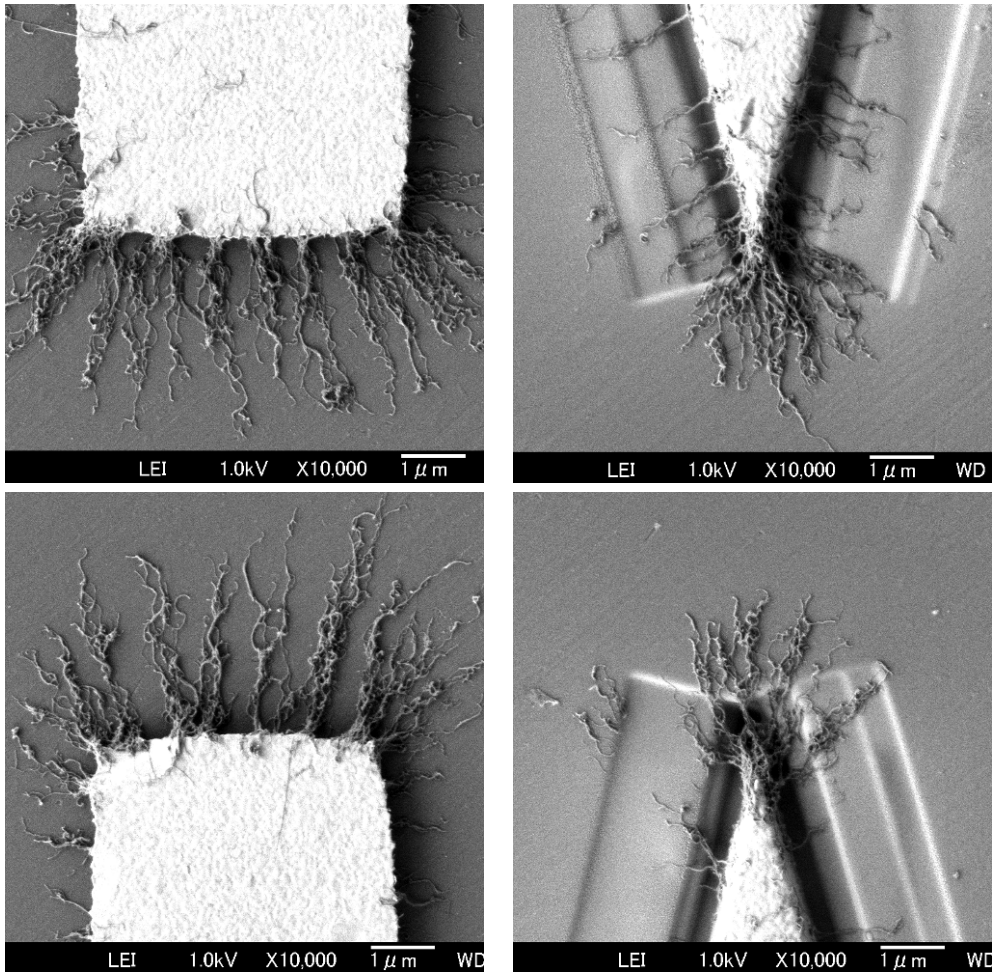
図②-(2)-1.17 サンプル 1 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：15分)



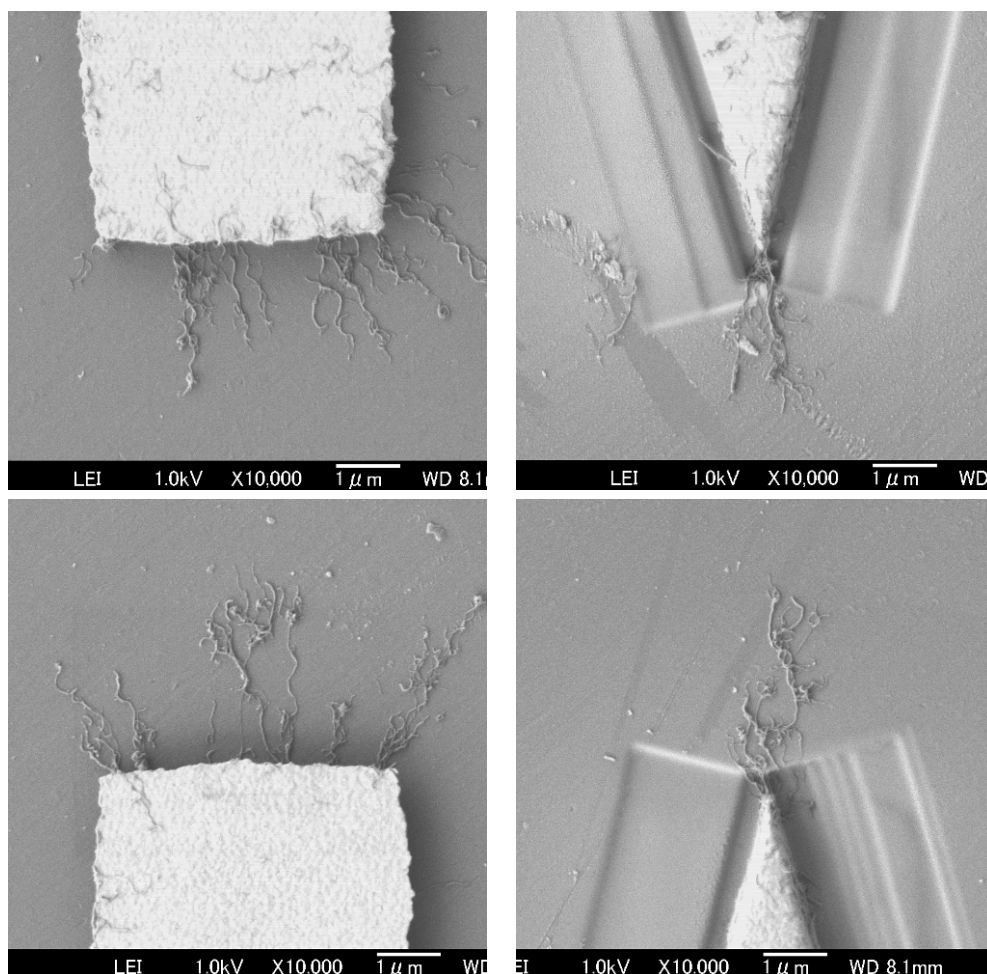
図②-(2)-1.18 サンプル 2 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：60分)



図②-(2)-1.19 サンプル 3 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：120Vpp、処理時間：15分)



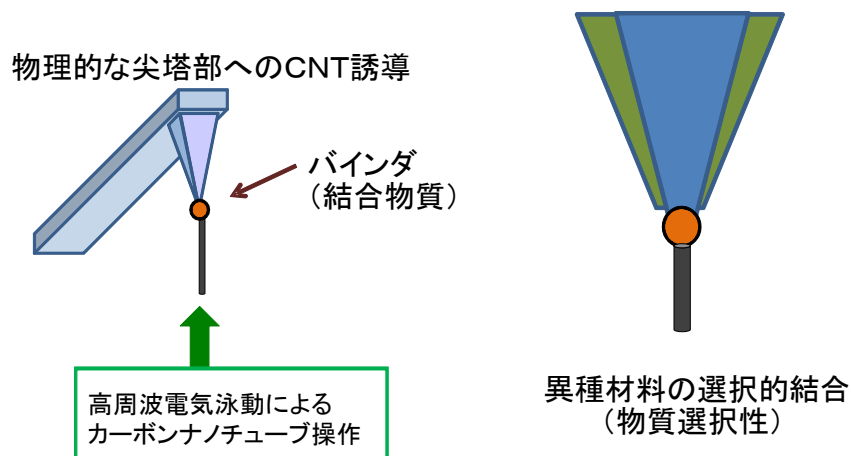
図②-(2)-1.20 サンプル4 CNT泳動処理後 SEM 画像
(印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：60分)



図②-(2)-1.21 サンプル5 CNT泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：120Vpp、処理時間：15分)

(2)-1-2-4 異種材料結合物質の検討

上記のカーボンナノチューブの高周波泳動の検討に加え、今年度は、異種材料結合物質（バイнда粒子）の検討を行った。すでに述べたように、泳動によってナノチューブをプローブ先端部へと操作することが可能であるが、さらに、デバイスとして実用可能な程度にナノチューブを固定する技術が必要である。たとえば、図②-(2)-1.22 に示すように、ナノチューブと基材（プローブ先端）を微小な領域で材料選択的に接合するバイнда物質が求められる。そこで、選択的に異種材料を結合するバイнда物質として、ペプチドを応用する原理検証の検討を行った。



図②-(2)-1.22 バインダ粒子のナノチューブ修飾プローブへの応用の概略

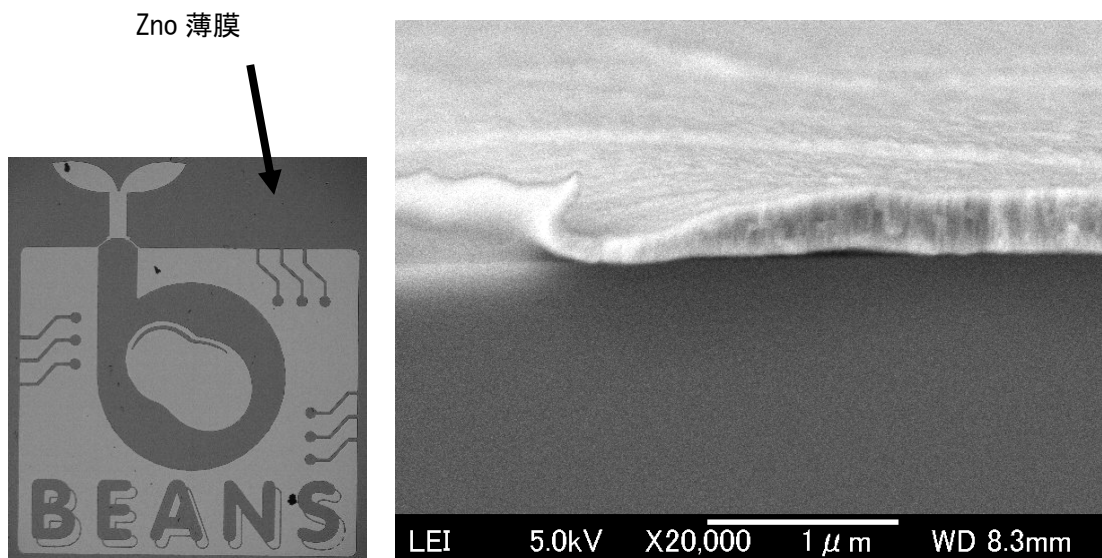
プローブをナノチューブ修飾するためにナノチューブを固定するバインダ物質としては、極めて微小な領域（面積）においても機能することが求められるが、すでに探索済みのバインダ物質として ZnO（酸化亜鉛）選択性ペプチドを用いて、 μm レベルの微小パターン上においても選択的結合性が機能するかを検証する実験を行った。

図②-(2)-1.23 に示すように、シリコン基板上にスパッタリングにより ZnO 薄膜のパターンを形成した。この ZnO パターン基板を ZnO 選択性ペプチドとカドニウムセレン系蛍光ナノ粒子(QD)の溶液に投入し、ZnO パターン状に、ZnO 選択性ペプチドを介して QD が結合するかを試す実験を行った。

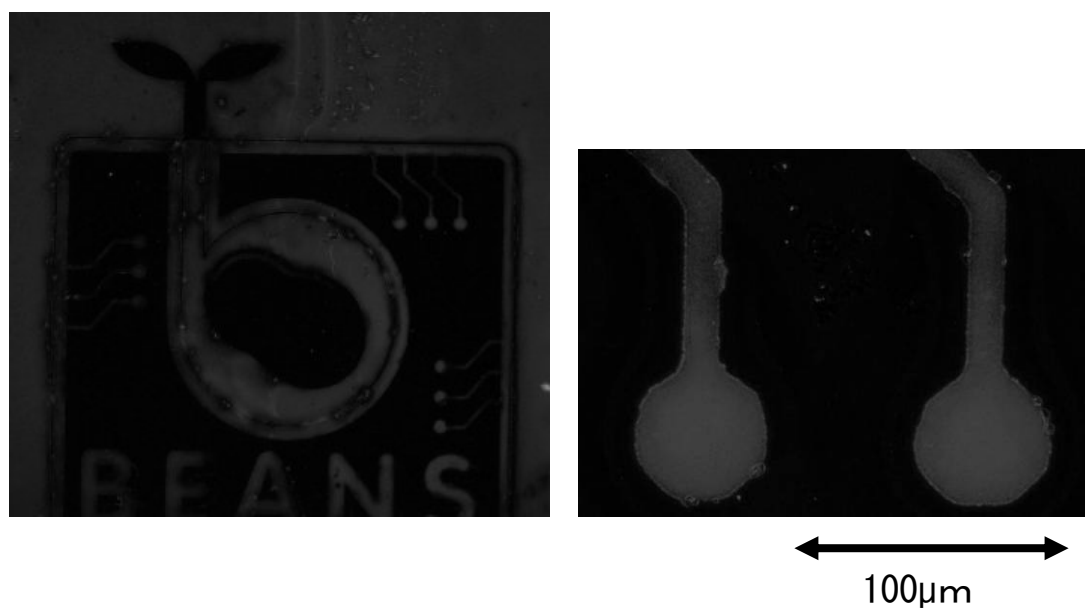
図②-(2)-1.24 に蛍光顕微鏡を用いて観察した ZnO 薄膜パターン基板の蛍光画像を示す。QD はシリコン表面には付着せず、ZnO 上のみで QD の発光が観察され、 $10\mu\text{m}$ 以下の線幅のパターンにおいてペプチドの物質選択的な結合性を確認することができた。さらに微細な線幅のパターンでの結合性を試すため、図②-(2)-1.25 に示すように、 $1\mu\text{m}$ 幅の ZnO 薄膜パターン（ライン&スペース= $2\mu\text{m}$ ）を試作し、同様に実験を行った。図②-(2)-1.26 の蛍光画像に示すように、 $1\mu\text{m}$ 幅の ZnO 上の蛍光発光を観察することができ、 $1\mu\text{m}$ レベルの微細領域でのペプチドの物質選択的結合性を確認することができた。

なお、ペプチドを応用するに当たっては、水系溶液中で処理を行う必要があるため、前述の有機溶媒(IPA)ベースのカーボンナノチューブ分散液による泳動実験と併せて、今後はペプチドの応用を含めた形態でのカーボンナノチューブ泳動実験についても考慮し、水系カーボンナノチューブ分散液での電気泳動も検討して

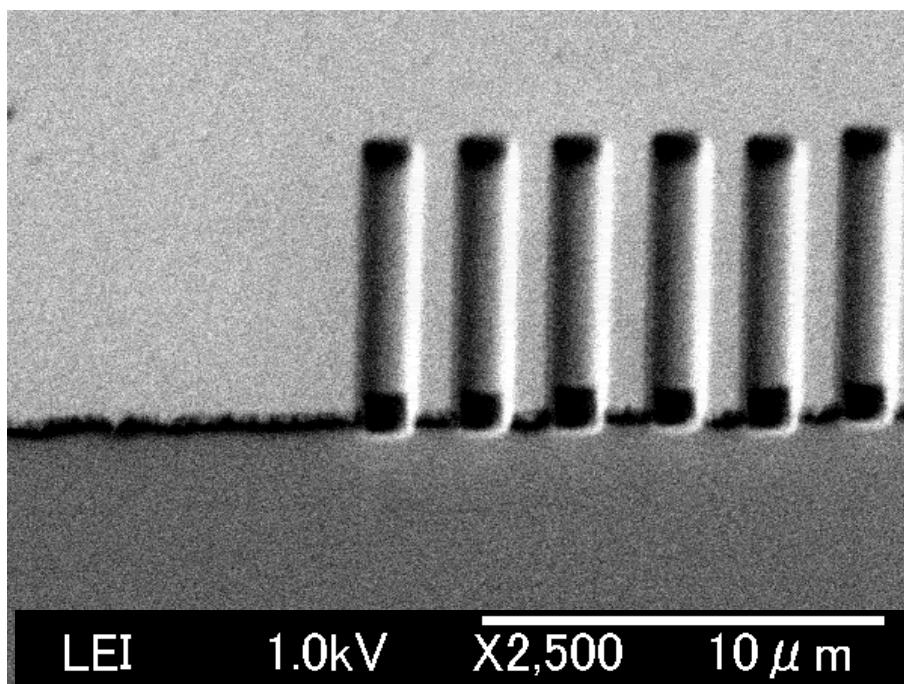
いる。



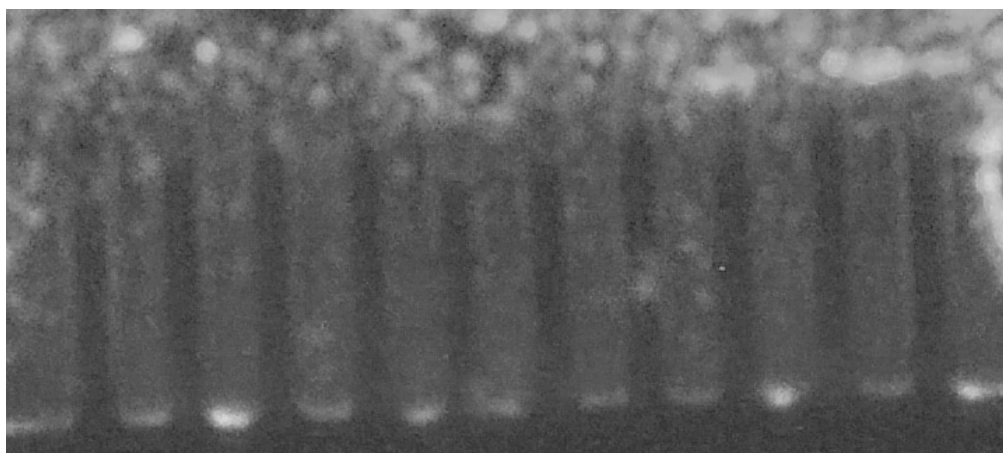
図②-(2)-1.23 ZnO 薄膜パターン基板およびその断面 SEM 画像



図②-(2)-1.24 QD/ZnO 薄膜パターン基板の蛍光画像



図②-(2)-1.25 ZnO 薄膜パターン基板 (2 μ m ピッチ L&S) SEM 画像



図②-(2)-1.26 QD/ZnO 薄膜パターン基板 (2 μ m ピッチ L&S) 蛍光画像

(2)-1-2-5 まとめ

- ✓ カーボンナノチューブ分散液を用いて高周波泳動実験を行い、マルチプローブ型デバイス (プローブ・アレイ) を想定した多点型電極の突起先端にカーボンナノチューブを集中させる操作が可能であることを確認した。
- ✓ ZnO 選択結合性ペプチドと蛍光性ナノ粒子(QD)を用いて、1 μ m レベルの微小領域でのペプチドの物質選択的結合性を確認することができた。

(2)-1-3 化合物半導体ナノドット形成

(2)-1-3-1 概要

発光デバイスをはじめとする、Ⅲ-V族化合物半導体を用いたデバイス作製では、薄膜形成後トップダウン的に加工を行ない、素子化する手法が一般的である。しかし、さらなる高出力化・省エネルギー化のためには、複雑な構造を実現するプロセス技術が重要となる。そこで、本研究では、自己組織化を利用したボトムアップ構造形成手法を用いて、複雑な3次元構造に展開する技術を確立することを目的とし、これまでほとんど報告例がない高Al組成のInAlGaN四元混晶ナノドットの作製、およびシリコン基板上への高品質テンプレート作製に取り組んでいる。

ナノドット形成においては、閉じ込め効果による高効率化をねらい、ドットの形状・密度を高い均一性で形成する技術開発を試みている。また、シリコン基板上テンプレート作製については、MEMSデバイスとの融合・新規エピタキシャル成長技術の開発をねらい、シリコン上のバッファ層形成・3D加工を試みている。最終的には、シリコン基板上にナノドットを発光層とする深紫外LEDを作製し、殺菌・分析分野への応用を考えている。

(2)-1-3-2 サファイア基板上ドット形成プロセス開発

a. 概要

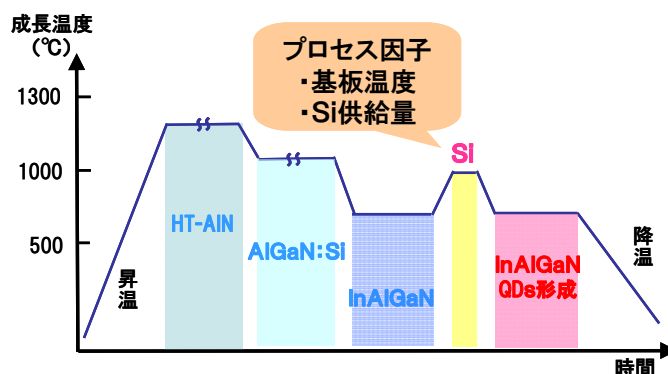
本研究では、ナノドットをSiアンチサーファクタント法¹⁾を用いて均一に形成するプロセス開発を試みている。この手法を用いて、昨年度には、高Al組成のInAlGaNドットの形成に成功し、さらにSi供給時の基板温度およびSi供給量がドット形成のプロセス因子として作用することを見出した。本年度は、H22年度中間目標である「サファイア基板上ドット形成(均一性±20%)」の達成に向けて、ナノドットの形状・密度の均一性の制御を試みる。

b. 目的

ドット形成のプロセス因子の制御により、ドットサイズ(<20nm)、密度(10^{11}cm^{-2} 程度)を制御し、ドット形状・密度の均一性±20%の目処付けを行なう。

c. 実験方法

ナノドットの形成には、減圧有機金属気相成長法(Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition、LPMOCVD)を用い、図②-(2)-1.27に示す手順で作製した。



図②-(2)-1.27 ナノドット形成手順.

まず、c面サファイア基板を前洗浄せずに反応炉に設置し、基板温度を1250°C、炉内圧力を10kPaにして、AINバッファ層を約4 μ m成膜した。その後1100°Cにまで基板温度を下げた後、Al組成70%程度のAlGaInを約2 μ m成膜し、さらに860°Cまで降下後InAlGaIn下地層を20nm程度成膜した。次に所望の基板温度に変更後、Siを所望の量で供給し、最後にAl組成45%程度のInAlGaInを成長させ、自己組織的にナノドットを形成した。今回の実験では、ナノドットのサイズ・密度を制御するために、Si供給時の基板温度を860~1020°C、Si供給量を0.4~1.2 μ molと、それぞれ変化させた。

作製したサンプルのAl組成はArイオンSHG(Second Harmonic Generation)レーザー(波長:244nm、出力:20mW)を用いたフォトルミネッセンス(Photoluminescence、PL、HORIBA製)測定から求めた。また、InAlGaInドットのサイズ・密度の測定には、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy、AFM、SII製SPI300)を用いた。

d. 結果

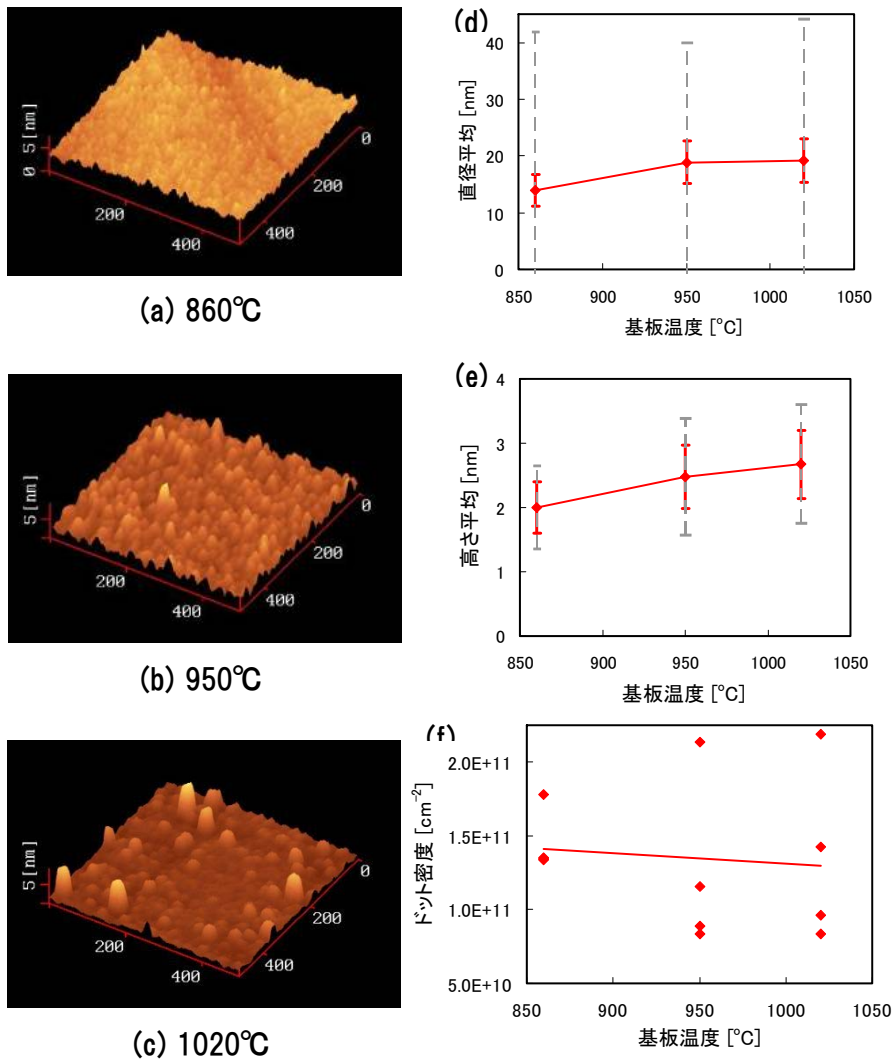
ア. 基板温度によるドットサイズ・密度制御

Si供給時の基板温度依存性を、ナノドットの直径・高さ・密度から評価した。この時、Si供給量は1.2 μ molで一定にした。この結果を図②-(2)-1.28に示す。赤の点はその温度での平均値で、赤のバーは平均値に対して $\pm 20\%$ を示している。灰色のバーはその温度での標準偏差である。図②-(2)-1.28より、基板温度が高くなるにつれ、ドットの直径および高さが大きくなっていることがわかる。一方、密度は基板温度の増加に反比例して減少している。ナノドットがSiナノマスクにより形成されると考えると、上記の現象を説明することができる。

基板温度が高いほど、Si の拡散長が伸び、下地の InAlGaN 表面の被覆率が高まる。そのため、ドット形成の際には、マスク間の少ない隙間に InAlGaN が集まり、形状の大きなドットが低い密度で形成することになる。基板温度依存性に対する傾向は得られたが、標準偏差の大きさは直径については平均値に対して±100%程度であり、高さについては±40%程度である。密度についても±40%程度のばらつきがあり、さらなる均一性の向上が次年度以降の課題である。

イ. Si 供給量によるドットサイズ・密度制御

Si 供給量依存性について評価したところ、図②-(2)-1.29 のようになった。Si 供給量が増えると、高さの変化は見られなかったが、直径平均は大きくなり、ドット密度が減少した。これに対しても、Si がナノマスクとして作用することを考えると説明ができる。Si 供給量が増えれば、InAlGaN 表面の被覆率が上がり、マスク間の隙間が少なくなり、この場所にドット用 InAlGaN が集中する。よって、直径が大きくなり、密度が低下する。以上の結果は、基板温度の増加と同様の傾向であり、どちらかを制御することでドット形状・密度をある範囲に制御することができることになる。しかしながら、ドットの形状ばらつきは、直径の標準偏差は平均値に対して±100%程度であり、高さについては±40%程度、密度についても±40%程度であり、基板温度依存性実験時と同様の結果が得られた。今後新たな均一性向上手段を講じる必要がある。

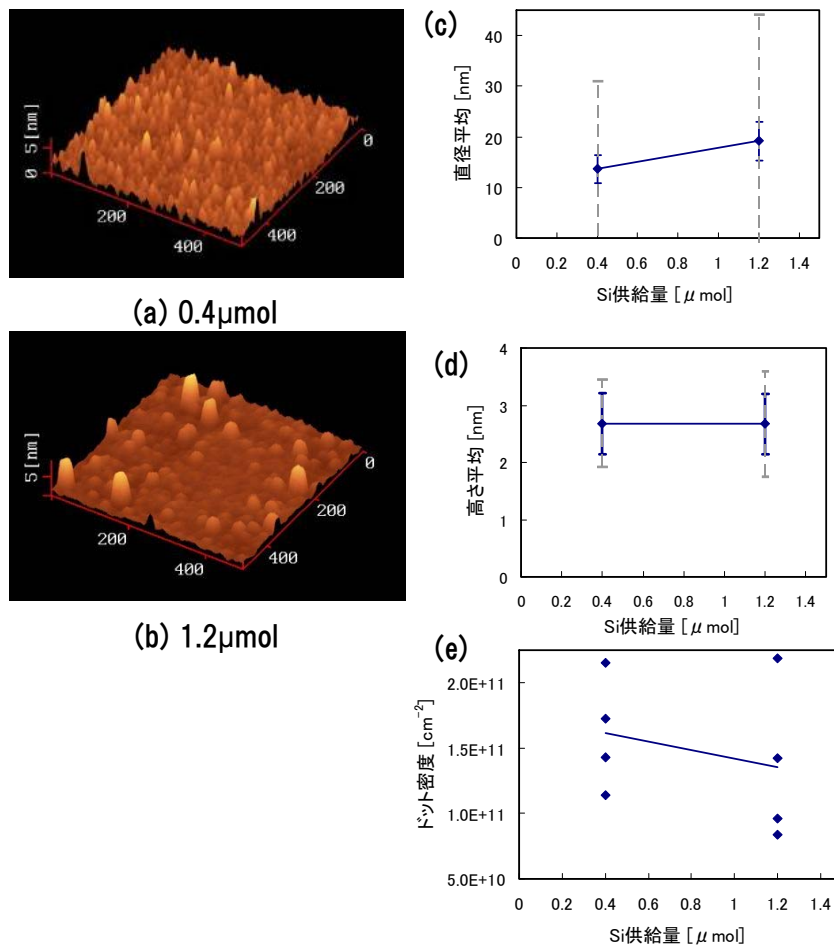


図②-(2)-1.28 Si 供給時の基板温度とドット形状・密度との関係.

Si 供給量: 1.2 μ mol で一定. (a)(b)(c)は基板温度をそれぞれ, 860°C, 950°C, 1020°C として作製したドットの AFM 鳥瞰像. (d)(e)(f)は基板温度に対するドットの直径平均, 高さ平均, 密度の変化である.

e. 結論

Si アンチサーファクタント法を用いて、Si 供給時の基板温度および Si 供給量という二つのプロセス因子から、ドット形状および密度を制御できることが明らかとなった。ドット形成は、Si のナノマスクとしての作用により説明することができ、上記二つの制御因子の効果が同等であることがわかった。ドット形状・密度の均一性に関しては、制御の結果、直径について標準偏差は平均値



図②-(2)-1.29 Si 供給量とドット形状との関係.

基板温度は 1020°C で一定. (a)(b) は Si 供給量を 0.4, 1.2 μmol として作製したドットの AFM 鳥瞰像. (c)(d)(e) は Si 供給量に対するドットの直径平均, 高さ平均, 密度の変化である.

に対して $\pm 100\%$ 、高さで $\pm 40\%$ 、密度でも $\pm 40\%$ となり、均一性を数値化して、 $\pm 20\%$ に向けて目処付けができた。今後、今回の実験から得られた知見を生かして、ドット形状・密度のさらなる均一性向上について取り組んでいく予定である。

(2)-1-3-3 シリコン基板上テンプレート形成プロセス開発

a. 概要

窒化物半導体のシリコン基板上テンプレートとして、高品質の AlN および高 Al 組成の AlGa_N を成膜する研究は、基板との格子定数および熱膨張係数の差が大きいことから (表②-(2)-1.1) 大変難しく、これまでの先行例は少ない。昨

年度はシリコン基板上に AlN 薄膜を形成し、高さ数 μm の異常部・高密度のクラック・結晶品質の低下、という 3 つの課題を抽出した。本年度は、上記の抽出した課題に対して改善を試みた。

表②-(2)-1.1 基板と窒化物との格子定数および熱膨張係数の大小関係

材料	格子定数 (Å)	格子不整合率(%)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	膨張係数差	
		サファイア 2.75	(111)Si 3.84		サファイア 8.5	(111)Si 3.6
AlN	3.11	13 (圧縮)	-19 (引張)	5.3	3.2 (圧縮)	-1.7 (引張)
GaN	3.19	16	-17	5.6	2.9	-2.0

b. 目的

シリコン基板上において、サファイア基板上と同品質のテンプレート形成の目処付けを行なう。

c. 実験方法

窒化物半導体を成膜するシリコン基板としては、窒化物の結晶構造である六方晶に近い構造をとる(111)面のシリコン基板を用いた。シリコン基板を硫酸過水($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$)および 0.5%フッ酸で洗浄した後、MOCVD 炉内に設置し、 SiN_x の形成を防ぐために、アンモニアを供給せずに基板温度を上げ、膜厚約 $2\mu\text{m}$ の AlN を形成した。AlN 形成については、核形成層と埋め込み層とから構成しており、基板温度はそれぞれ 1280°C 、 1260°C とした。

中温 AlN バッファ層については、 1280°C の核形成層を 900°C で形成し、その後 1260°C まで加熱して埋め込み層を形成して AlN を作製した。

応力緩和構造としては、まず AlN 薄膜の膜厚を減らし、クラックが発生しない膜厚を見極める実験を行なった。その後、AlGaIn/AlN 超格子構造を導入した。超格子構造は、シリコン基板上に中温バッファ層を形成後、Al 組成 60% の AlGaIn を 50nm 成長させた後に 1200°C で形成した。超格子に用いた AlGaIn の Al 組成は 50%程度で、AlGaIn を約 18nm 、AlN を約 2nm 積層させ、これを 1 周期として 20 周期形成した。超格子構造の上に、さらに Al 組成 50% の AlGaIn を 200nm 程度で成膜した。

上記の方法で作製したテンプレートについて、微分干渉機能のある光学顕微鏡(Nikon 製 Optiphot)を用いて表面状態を観察し、さらに X 線回折装置

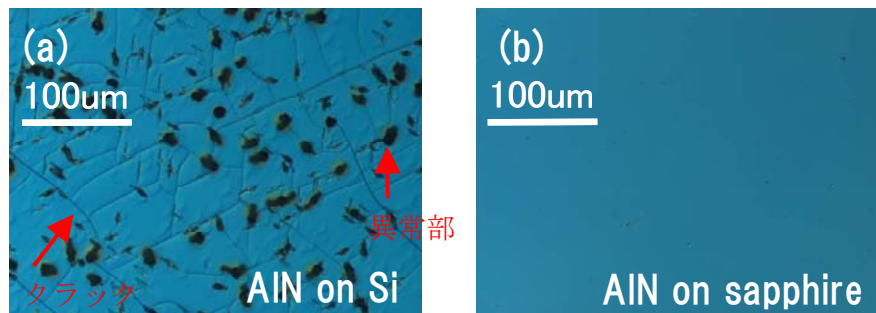
(Panalytical 製)を用いた ω スキャンにより、(0002)面および(10-12)面の半値幅を求めて結晶性を評価した。

d. 結果

ア. サファイア基板上 AIN との比較

AIN 核形成層を 1280°C、AIN 埋め込み層を 1260°Cの条件で、AIN をシリコン基板上に形成し、X線回折を用いて結晶性を評価した。 ω スキャンによる半値幅は(0002)で 650arcsec、(10-12)で 1100arcsec を示した。一方、サファイア基板上に形成した AIN の半値幅は、(0002)で 180arcsec、(10-12)で 390arcsec を示し、シリコン基板上 AIN はサファイア基板上に比べ、大きく結晶性が低下していることがわかった。

さらに、シリコン基板上 AIN 表面の微分干渉顕微鏡像を図②-(2)-1.30 に示す。AIN 表面には黒く見える異常部と高密度のクラックがはっきりと表れており、これらの発生を抑制することが必要である。



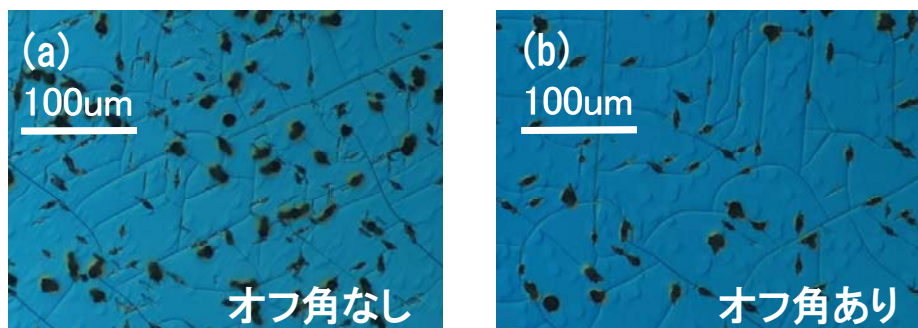
図②-(2)-1.30 AIN 表面の微分干渉顕微鏡像。

(a)はシリコン基板上、(b)はサファイア基板上に形成した。

イ. オフ角

上記課題の解決にあたり、まず結晶性向上のために、オフ角の付いたシリコン基板を用いての実験を試みた。今回のオフ角は 0.15° であり、この角度はサファイア基板上 AIN で最も結晶性の高かった角度である。このオフ角の付いたシリコン基板上に上記と同様に 1280°C核形成層、1260°C埋め込み層を形成した。図②-(2)-1.31 に作製した AIN 表面の微分干渉顕微鏡像を示す。黒く見える異常部・クラックの状態に関して、若干の減少が見られる。X線回折による結晶性評価については、(0002)で 480arcsec、(10-12)で 720arcsec となり、オフ角なしに比べて大幅に向上するという結果を得た。この X 線半値幅は(10-12)

面で 1000arcsec を下回っており、サファイア基板上とほぼ同品質のテンプレートがシリコン基板上でも形成可能であることを示している。来年度は、さらに結晶性向上を目指し、オフ角依存性を検討する予定である。



図②-(2)-1.31 シリコン基板上に形成した AlN の基板オフ角依存性.

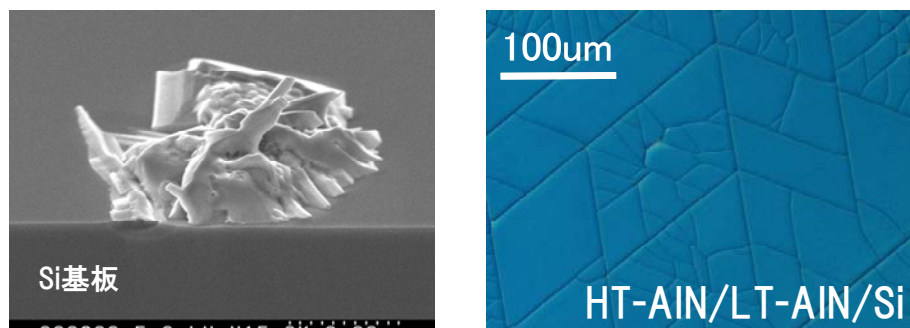
今回使用したオフ角はサファイア基板と同じ 0.15° .

ウ. 中温 AlN バッファ層導入

前項において、オフ角基板導入により、結晶性向上を達成し、異常部・クラックの減少を見ることができた。しかし、異常部・クラックを完全には取り除けていない。そこで、微分干渉顕微鏡像で黒く見える異常部について、発生原因を追究し、その抑制を試みた。

まず、異常部は基板高温加熱時の水素により基板がエッチングされた跡だと考え、シリコン基板を MOCVD 炉内に搬送し、AlN を形成させずに、水素だけで 1260°C のアニール処理を実施した。アニール処理したシリコン基板表面の微分干渉顕微鏡像は図②-(2)-1.31 の AlN 形成したものとほぼ等しく、黒く見える異常部を多数観察することができた。さらにアニール処理したシリコン基板について、電子顕微鏡観察(Scanning Electron Microscopy、SEM)および組成分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry、EDX)を行なったところ、異常部は、図②-(2)-1.32 の SEM 像より突起で、かつ、EDX より SiN_x であることが判明した。この結果より、異常部は、MOCVD 炉内に残留しているアンモニアとシリコン基板が高温時に反応し、隆起したものであると結論付けられる。また、アニール温度を下げていくと、 900°C アニールにおいては上記の異常部が観察できなくなることがわかった。よって、シリコン基板とアンモニアの反応を防ぐための保護層として、 900°C で中温 AlN バッファ層を薄く形成し、約 $2\mu\text{m}$ の AlN 埋め込み層を成長させた。中温バッファ層を導入した AlN 表面の微分干渉顕微鏡像を図②-(2)-1.33 に示す。図②-(2)-1.33 からは、黒く見えた異常部が消えており、課題の一つである異常部について抑制することに成功した。しか

しながら、結晶性の低い中温層導入により、半値幅はそれぞれ、(0002)で 3000arcsec、(10-12)で 6000arcsec となってしまった。そのため、今後中温バッファ層の膜厚・形成温度について実験を進め、結晶性を高めていく必要がある。



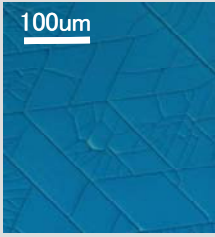
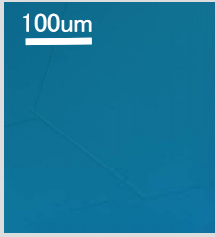
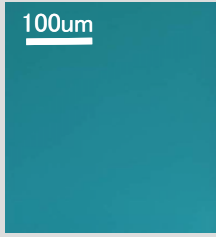
図②-(2)-1.32 (左) シリコン基板を 1260°C でアニール処理した際にできた異常部の SEM 像. 突起であることがわかる.

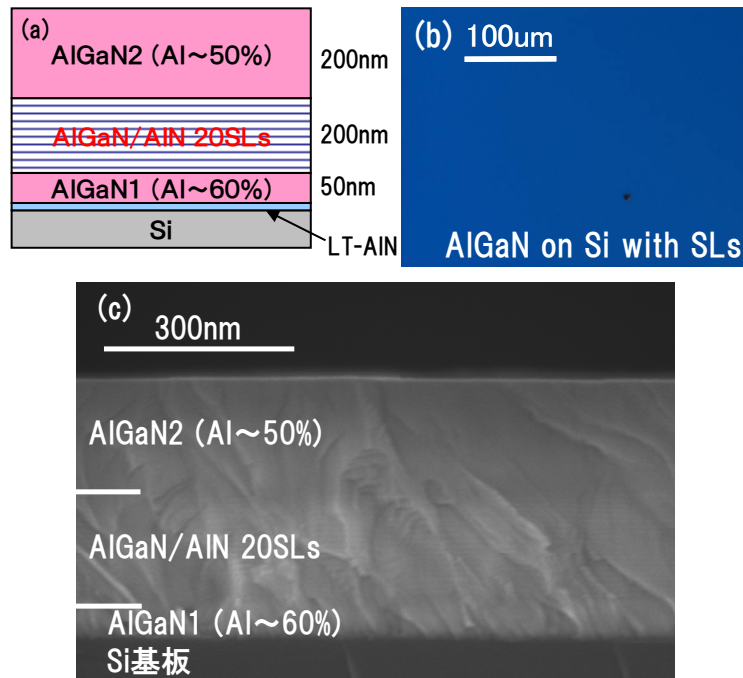
図②-(2)-1.33 (右) 中温 AlN バッファ層を導入した約 2 μm の AlN 表面の微分干渉顕微鏡像. 異常部を抑制することに成功した.

エ. 応力緩和構造

高密度に発生するクラックについては、中温バッファ層では抑制することができなかった。クラックの発生は、シリコンと AlN との格子定数、および熱膨張係数の差が大きいことが原因である。表②-(2)-1.1 より、シリコン基板上の AlN 薄膜は GaN 薄膜に比べて引張応力が強くなる。そのため、GaN よりもクラックが発生しやすい。クラックを抑制するには、引張応力を緩和することが重要である。まず、応力を低下させる方法として、AlN 薄膜の膜厚を薄くしていくを試みた。表②-(2)-1.2 に示すように、膜厚が薄くなるにつれ、クラック密度は低下し、膜厚約 200nm ではクラックフリーになることがわかった。しかし、結晶性は膜厚の減少とともに低下し、X 線回折のピークが測定上限を超える値であった。

表②-(2)-1.2 クラックおよび結晶性の膜厚依存性

AlN膜厚 [μm]	2	0.5	0.2
光学顕微鏡観察			
結晶性 [arcsec] (0002) (10-12)	3000 6800	7000 測定不能	測定不能 測定不能



図②-(2)-1.34 AlGaIn/AlN 超格子構造を導入した AlGaIn 薄膜.

(a) : 概略図, (b) : 表面の微分干渉顕微鏡像, (c) : 断面 SEM 像.

応力緩和構造としては、次の3種類が挙げられる。一つ目は、中温バッファ層を中間層として導入する構造で、二つ目は、GaIn もしくは AlGaIn を用いた超格子構造(Super Lattice、SL)である。三つ目は、横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth、ELO)がある。中温バッファ層は、前項で見たように、応力を緩和できたとしても結晶性が大きく低下する恐れがある。また、横方向成長を行な

うには、フォトリソグラフィを用いて基板をドットやストライプ状に加工する必要があり、作製プロセスが複雑になる。そこで、今回は一括で形成できる AlN と AlGaIn を用いた超格子構造を導入することで、クラック抑制を試みた。

図②-(2)-1.34 に超格子導入によるシリコン基板上 AlGaIn の概略図、表面の微分干渉顕微鏡像および断面 SEM 像を示す。全体の膜厚は約 400nm 程度で、表面にクラックは見えなかった。さらに、断面 SEM 像からは薄くではあるが、超格子構造の縞模様が観察できる。結晶性を表す X 線半値幅は、(0002)で 6500arcsec、(10-12)で 7500sec となり、表②-(2)-1.2 に載せた超格子構造導入前のクラックのある 500nm の AlN 薄膜に比べて、結晶性が向上した。中温バッファ層で発生した貫通転位を、超格子構造が消滅および屈折させていると考えることができる。しかしながら、最表面の AlGaIn₂ をさらに厚くすると、クラックが発生してしまったことから、超格子構造の AlGaIn および AlN の膜厚・周期数について今後検討していく必要がある。

e. 結論

オフ角 0.15° の基板を用いることで、異常部・クラックはあるが、X 線半値が(0002)で 400arcsec、(10-12)で 720arcsec のテンプレートを作製することができた。さらに異常部については、基板温度を約 900°C にして中温 AlN バッファ層を保護膜として導入することで解決することができた。クラックについては、超格子構造を導入することで、応力緩和により 400nm 程度までクラックフリーを実現することに成功した。結晶性は(0002)で 6500arcsec、(10-12)で 7500arcsec であった。さらなる結晶性の向上のために、来年度以降は超格子構造の最適設計を進める。また、加工シリコン基板を用いた横方向成長も検討する。

(2)-1-3-4 まとめ

ドット形成のプロセス因子の制御により、ドットサイズ(<20nm)、密度(10^{11}cm^{-2} 程度)を制御し、ドット形状・密度の均一性±20%の目処付けを行なう目的に対して、ドット形成メカニズムを明らかにし、さらに形状・密度のばらつきを数値化して目処付けを行なった。

また、シリコン基板上において、サファイア基板上と同品質のテンプレート形成の目処付けを行なう目的に対しては、オフ角基板による結晶性向上、中温バッファ層による異常部抑制、薄膜化および超格子構造導入によるクラックフリー化により、来年度以降のテンプレート作製の目処を得ることができた。

(2)-1-4 3D 構造への機能性ナノ粒子配列

(2)-1-4-1 背景と目的

粒状の物質に最密充填構造を取らせると高表面積、高密度等の優位性を示すことから、微粒子の自己整列構造を利用したデバイス及びプロセスが盛んに研究されている。

また、これらの微粒子を 3D 構造に配列することができれば、膜厚の制御性向上やフラットな基板と比べて表面積を増大させる事、微細流路デバイスへの応用といった可能性が期待される。この為、H20 年度は移流集積法を利用し 3D 構造体(トレンチ形状)を形成した基板に粒子配列を試み、トレンチの側壁のみに粒子を配列する事が可能であることを示した。しかしながら、どのようにトレンチ側壁に粒子が配列しているのかという事に関しては検討の余地があり、トレンチ側壁へ粒子が配列するメカニズムを本年度は検討した。

また、配列する粒子材料の拡大を本年度は行い、ガスセンサとしての機能を確認する為、平坦な基板へガスセンサを作製し動作確認を行った。ガスセンサの材料はエタノールのセンシングが可能な酸化物半導体(酸化亜鉛 ZnO)²⁾を用いた。酸化亜鉛に代表される酸化物半導体はターゲットガスを固体表面に吸着させる為、高温での動作が必要であるが、低コストでのセンサ作製が可能である。懸濁液にディップする移流集積法で作製する事で、より低コストのプロセスが期待される。本年度はさらに、上述の 3D 構造粒子配列技術を酸化物半導体へ拡大し、ZnO 粒子の構造体をトレンチ内部に形成し、粒状材料と基板の凹凸構造でさらなる高表面積化を図ったガスセンサの試作を検討した。

本年度の目標及び行った詳細項目をまとめると、図②-(2)-1.35 のようになる。

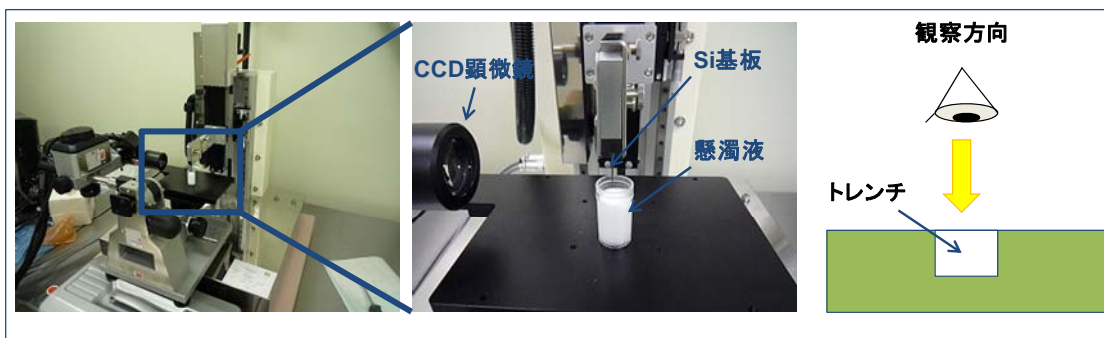
H21年度目標	
●側壁粒子配列メカニズムの解明	●トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作
詳細項目	
・トレンチ内での液体の乾燥状態観察	・平坦基板へのZnO粒子配列
・トレンチ側壁／底部の接触角の計測	・トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作
・トレンチ側壁配列条件の検討	
・高アスペクトトレンチへの粒子配列	

図②-(2)-1.35 H21 年度目標

(2)-1-4-2 側壁粒子配列メカニズムの解明

a. トレンチ内の液体の乾燥状態観察

側壁粒子配列メカニズムを解明する為、トレンチに純水を滴下し断面方向から乾燥状態を観察した。観察装置の構成は図②-(2)-1.36 に示す。親水性化したSi トレンチ基板を断面からデジタルマイクロスコープにより観察した。

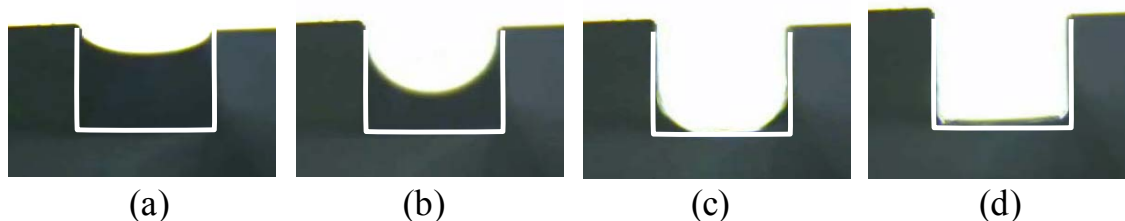


図②-(2)-1.36 乾燥状態の観察系

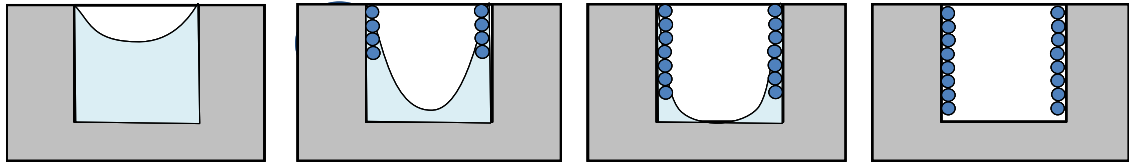
図②-(2)-1.36 の観察構成でトレンチに純水を滴下し、断面方向から乾燥状態を観察した結果が図②-(2)-1.37 である。観察の結果から次のようにメニスカスが移動する事を確認した。

- ・乾燥に伴い側壁への濡れを維持しメニスカスが変形する(図②-(2)-1.37 (a))
- ・メニスカス全体が下降を始め側壁部を移動する(図②-(2)-1.37 (b))
- ・液体の底部接触後メニスカスが分割され、底部を移動する(図②-(2)-1.37 (c))
- ・最終的に液体は完全に乾燥する(図②-(2)-1.37 (d))

このような結果から、懸濁液を用いた場合の粒子のトレンチ側壁への配列過程は図②-(2)-1.38 のようになると考えられる。



図②-(2)-1.37 乾燥過程の観察画像

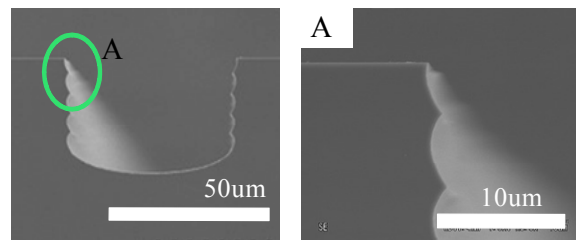


図②-(2)-1.38 粒子の配列過程

このような結果から、トレンチの側壁部のみに粒子を配列する為には次の2点が重要であると考えられる。

- ・ トレンチ側壁／底部の接触角
- ・ メニスカスが側壁部を移動する際の粒子供給量とメニスカスの後退速度

また、図②-(2)-1.39 に示すように、Si トレンチを形成する際には Deep-RIE により、トレンチ側壁に微細構造が導入される。

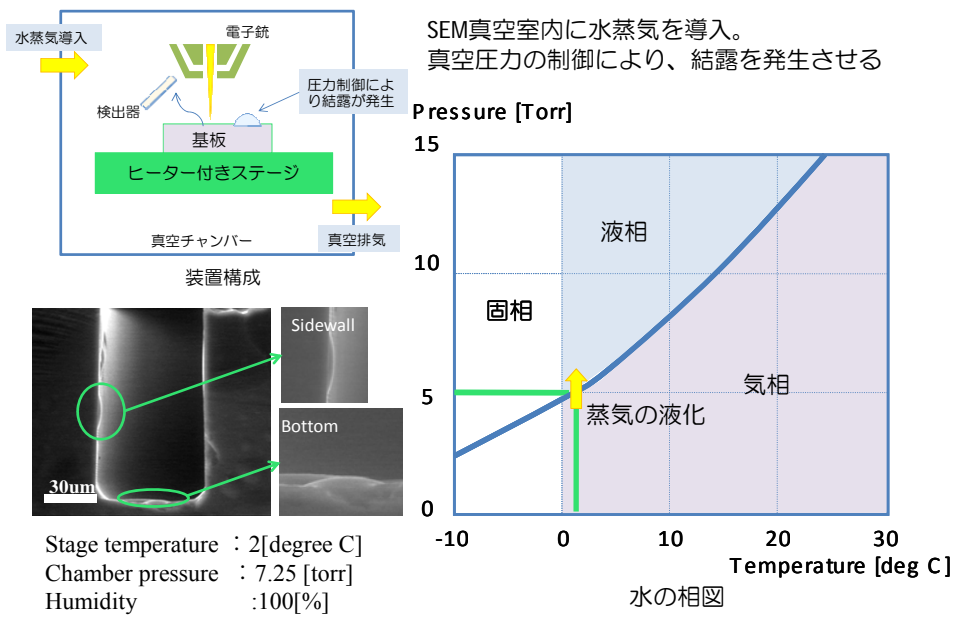


図②-(2)-1.39 トレンチ側壁に導入される微細構造

構造の違いにより接触角、接触角履歴に違いがあることが期待される為、環境制御型 SEM によるトレンチ側壁／底部の接触角観察を行った。また、懸濁液濃度、雰囲気相対湿度を変化させた場合に配列状態が変化するかを確認した。

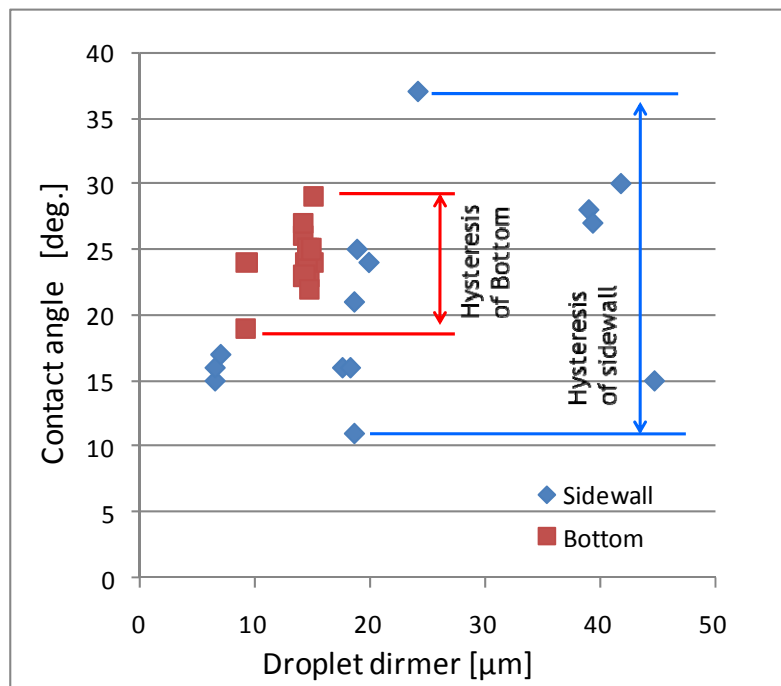
b. トレンチ側壁／底部の接触角の計測

100µm 以下の幅のトレンチ側壁／底部に液滴を作製し観察を行う事は困難な為、環境制御型 SEM による観察を行った。観察の方法及びトレンチ内部に形成した液滴の SEM 画像が図②-(2)-1.40 である。チャンバ内へ水蒸気の導入を行いチャンバの圧力及びステージの温度制御により、水蒸気を結露させ水滴の接触角を測定した。



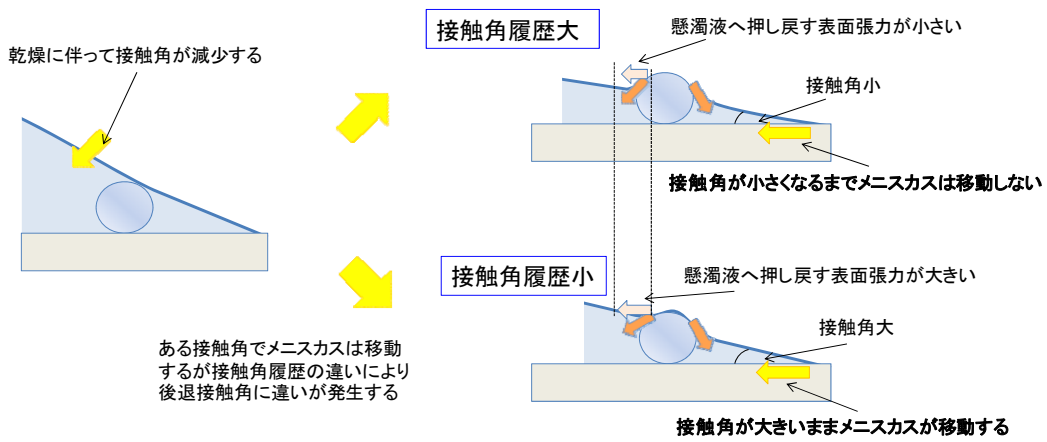
図②-(2)-1.40 接触角の観察方法

観察の結果得られたトレンチ側壁/底部の接触角を図②-(2)-1.41 に示す。圧力変動が原因のため、側壁の接触角は 11~37°の範囲で、底部の接触角は 19~29°の範囲でそれぞれ推移した。これら接触角の範囲は前進接触角と後退接触角の差（ヒステリシス）を示し、メニスカスの移動のしやすさを表す。



図②-(2)-1.41 トレンチ側壁/底部の接触角

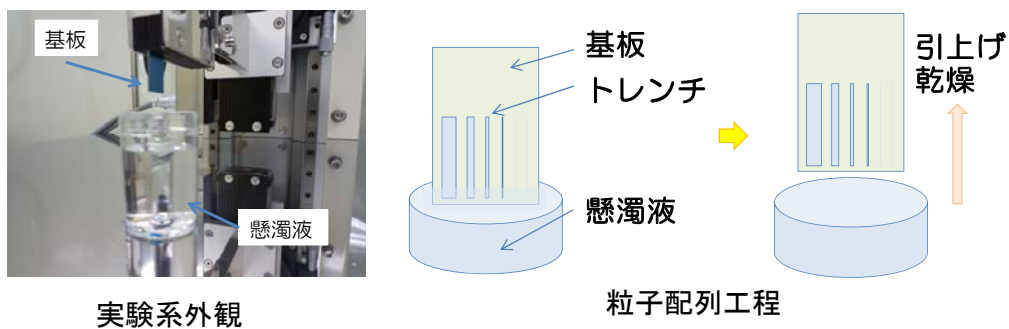
一定の容積を持つトレンチに満たされた液体が乾燥すると、体積減少に伴い接触角は小さくなり、やがてメニスカスの移動が始まるが、接触角履歴が大きい場合は接触角が小さくなるまでメニスカスの移動が発生しない。これにより、液体に粒子を戻す方向に働く粒子の表面張力が減少し、側壁への粒子の堆積が促進される。つまり、トレンチの側壁部では構造の違いに伴うメニスカスの後退接触角の違いが粒子供給を促進している事が考えられ、側壁部には粒子が堆積しやすいと期待される（図②-(2)-1.42）。



図②-(2)-1.42 接触角履歴が粒子配列に与える影響

c. トレンチ側壁配列条件の検討

トレンチ内の液体の乾燥状態観察から、トレンチ側壁/底部各々でメニスカスが移動する事が確認された。この為、実際に配列条件を変更しトレンチ側壁/底部の粒子の配列状態が変化するかを確認した。トレンチへの懸濁液の供給は図②-(2)-1.43 に示すようにトレンチ先端を懸濁液にディップして行った。

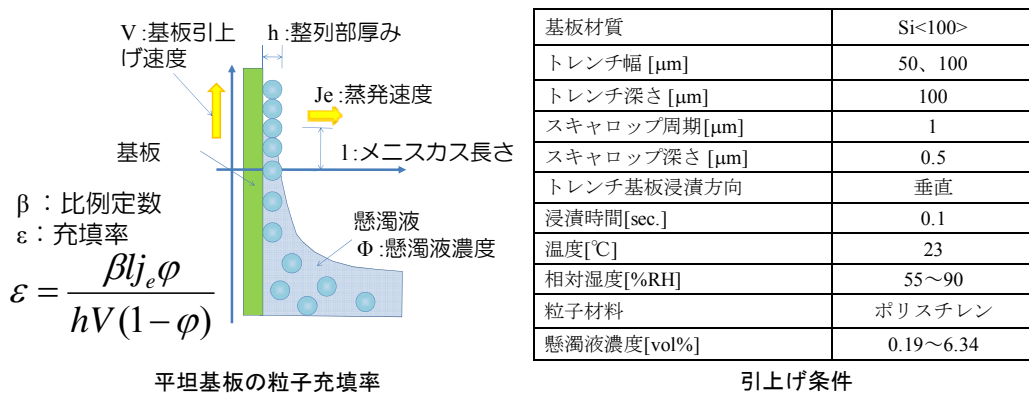


図②-(2)-1.43 実験方法概略

平坦基板に粒子配列を行う場合、図②-(2)-1.44 に示すように粒子の充填率 ε は

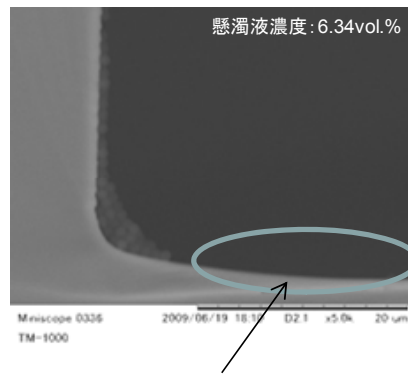
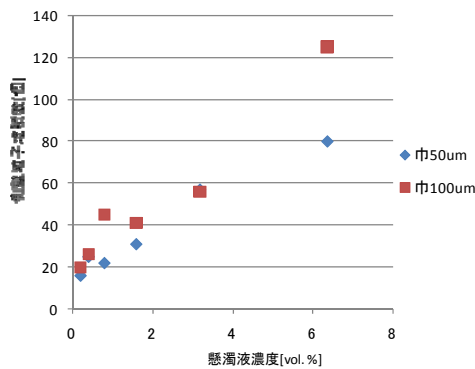
$$\varepsilon = \frac{\beta l j_e \phi}{hV(1-\phi)} \quad (2-11)$$

と表されるが、トレンチ先端のみを懸濁液にディップし毛細管現象でトレンチに懸濁液を供給しているため、制御できる因子は懸濁液濃度及び雰囲気制御による蒸発速度であり、この2点に関して条件を変更した。粒子配列後、基板へき開後断面 SEM 観察しトレンチ側壁上/底部上に堆積した粒子数をすべて計数し配列状態を評価した。



図②-(2)-1.44 実験条件

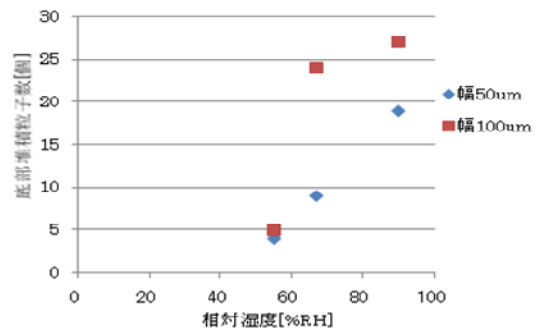
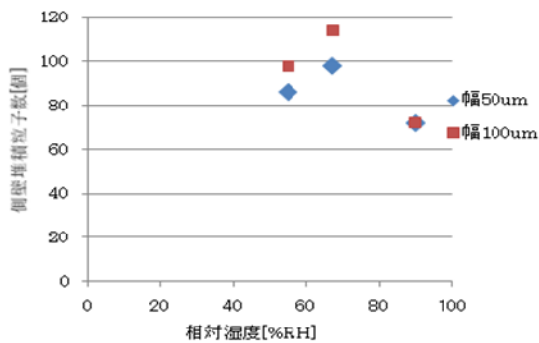
懸濁液濃度を変更した結果が図②-(2)-1.45、雰囲気の相対湿度を変更し、底部が図②-(2)-1.46 である。この懸濁液濃度範囲では図②-(2)-1.45 の SEM 像に示すようにトレンチ底部に粒子は配列しなかったが、懸濁液濃度が減少するに伴い、側壁に配列した粒子数は減少した。過剰な粒子が無い為に底部には粒子が配列しなかったと考えられる。また、雰囲気の相対湿度を変更し、トレンチ側壁、底部それぞれの粒子数を評価した結果が図②-(2)-1.46 である。相対湿度が 90%RH の条件では側壁堆積粒子数が減少し底部の粒子数は増大しているが、これは乾燥速度の減少により側壁部で粒子が消費しきれず、過剰な粒子が底部に堆積したものと考えられる。また、図②-(2)-1.46 右図に示すように、底部粒子数が 50%RH でほぼ底打ちし、側壁部のみに粒子が配列する。以上の結果から、ポリスチレン粒子を 50μm、100μm のトレンチ側壁のみに配列する為には、懸濁液濃度 6.34vol.%以下、相対湿度を 50%RH 以下の条件に設定する事で実現が期待できる。



トレンチ底部には配列していない

側壁粒子堆積数懸濁液濃度依存性

図②-(2)-1.45 側壁配列粒子数の懸濁液濃度依存性



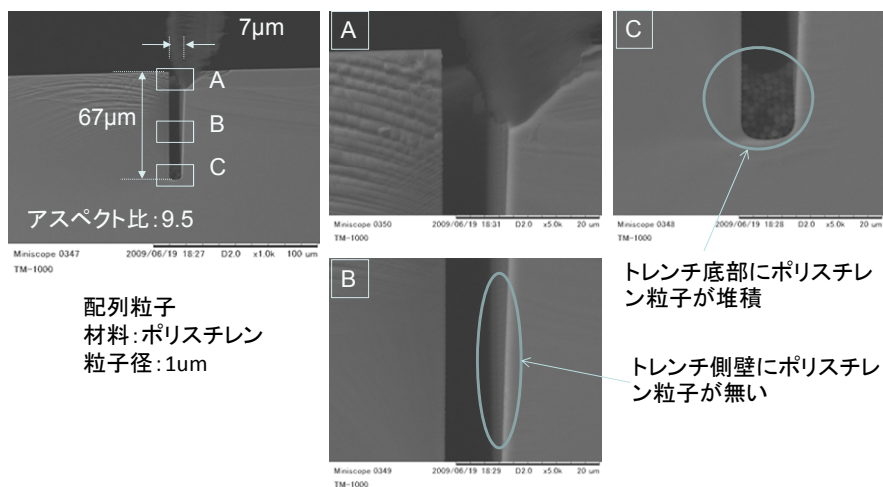
トレンチ側壁粒子数相対湿度依存性

トレンチ底部粒子数相対湿度依存性

図②-(2)-1.46 側壁/底部配列粒子数の相対湿度依存性 左図)側壁部 右図)底部

d. 高アスペクトトレンチへの粒子配列

これまでトレンチ側壁のみに粒子を配列して来たが、アスペクト2以上のトレンチでは側壁へ粒子の配列は発生せず、図②-(2)-1.47のようにトレンチ底部に粒子が堆積する結果となった。トレンチのアスペクトが高くなるにつれ、

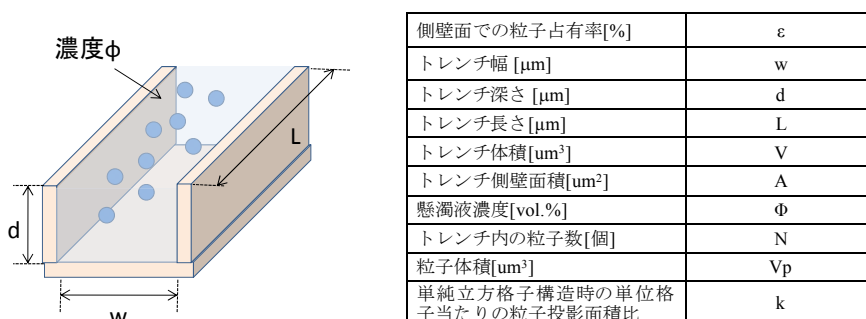


図②-(2)-1.47 高アスペクトトレンチに対するポリスチレン粒子配列

トレンチの容積に対する側壁面積の割合は増大し、粒子数が不足している可能性がある。そこで、トレンチの容積と供給懸濁液量を同等とみなして、側壁面で粒子が完全に消費される場合を想定し、側壁面における粒子の占有率を計算した。また、図②-(2)-1.48 のようにトレンチ寸法、懸濁液濃度を設定した。単純立方格子構造で粒子が 2 つの側壁を被覆する場合、粒子径 r 、粒子数 N 、側壁面積 A 、単純立方格子構造を取った粒子の側壁面への投影面積比を $k(=1.273)$ とすると

$$\varepsilon = \frac{k \cdot N \cdot \pi r^2}{2A} \quad (2-12)$$

となる。



図②-(2)-1.48 側壁被覆率計算条件

また、トレンチ体積 V 、トレンチ側壁面積 A 、トレンチ内懸濁液中に含まれる粒子数 N 、粒子 1 個の体積 V_p は

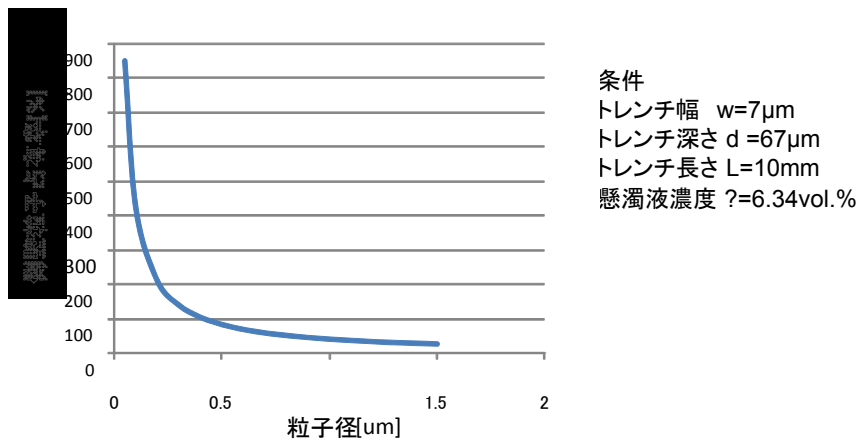
$$\begin{aligned} V &= d \cdot w \cdot L \\ A &= d \cdot L \\ N &= \Phi \cdot V / V_p \end{aligned} \quad (2-13)$$

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3$$

となり、占有率 ε の関係式に当てはめると

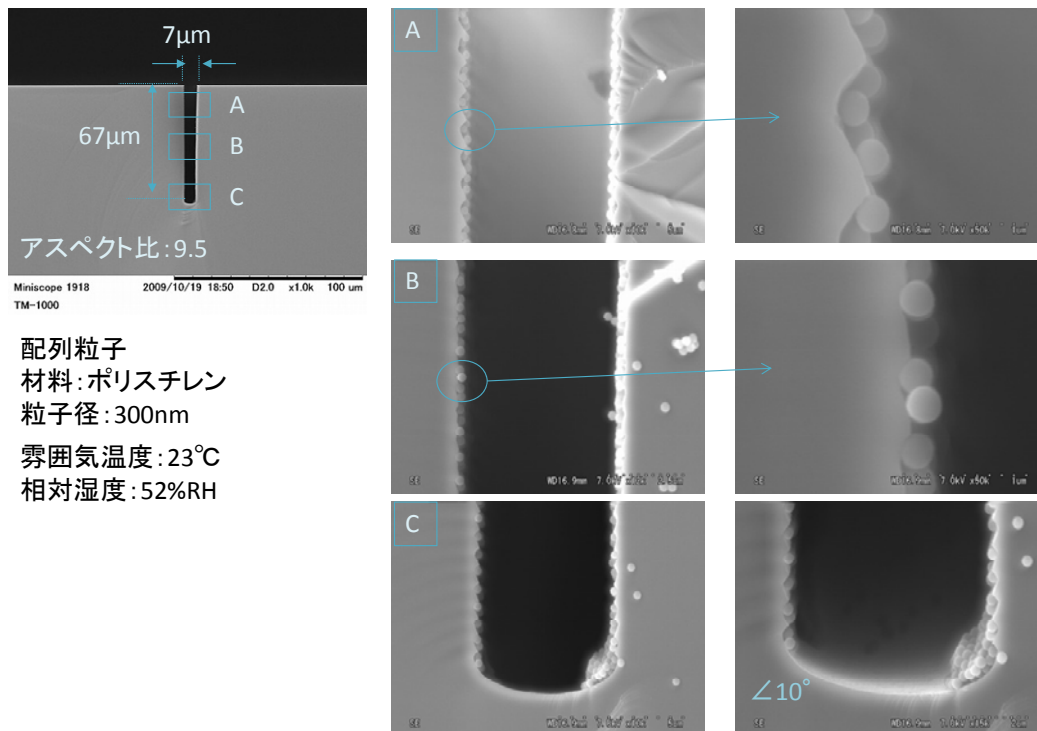
$$\varepsilon = \frac{3 \cdot k \cdot w \cdot \Phi}{8r} \quad (2-14)$$

が得られる。各値を代入した結果が図②-(2)-1.49 である。現状利用していた粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子では $7\mu\text{m}$ 幅のトレンチ側壁面全面を被覆する事は困難であるが、粒子径の減少に伴い懸濁液中の粒子数濃度が増大し、側壁面への占有率が増大する事が期待される。

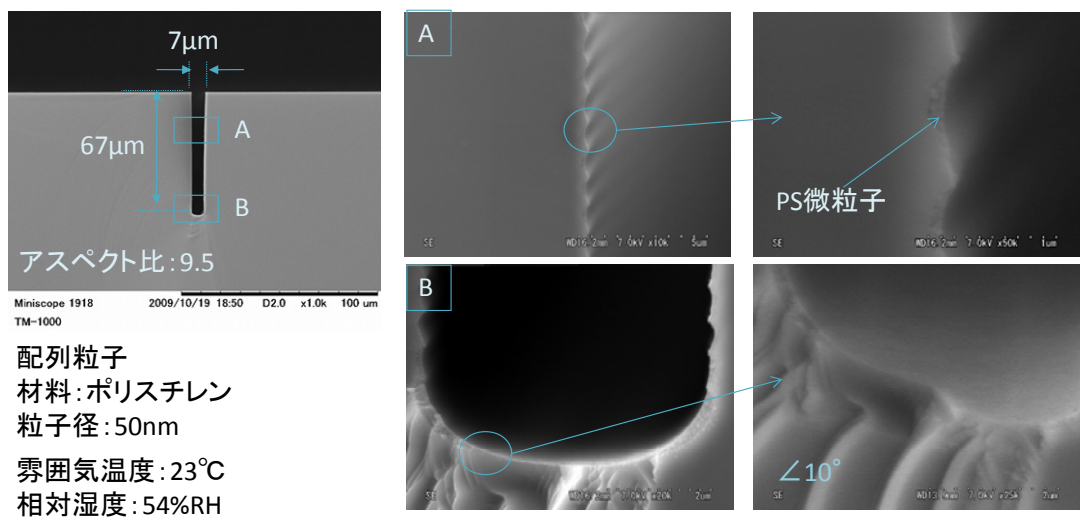


図②-(2)-1.49 側壁粒子占有率の粒子径依存性

この為、粒子径 300nm、50nm のポリスチレン微粒子を用いて、実験を行った結果が図②-(2)-1.50、図②-(2)-1.51 である。粒子径 300nm の微粒子が側壁面に配列している事が確認でき、単層配列となっている為計算値とある程度の相関がある。しかし、粒子径 50nm のサンプルはトレンチの底部にも粒子が 2~3 層程度堆積している事が確認された。トレンチ内すべての粒子が側壁に配列すると仮定しているが、液体の乾燥速度によっては側壁で粒子が消費されず底部に堆積する事も想定され、今回実験を行った相対湿度条件では理論値から外れてしまったと考えられる。乾燥速度を含めた一般化は今後の課題である。



図②-(2)-1.50 300nm ポリスチレン粒子配列結果

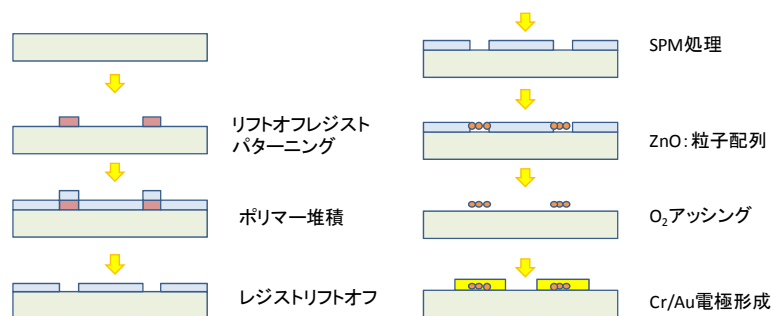


図②-(2)-1.51 50nm ポリスチレン粒子配列結果

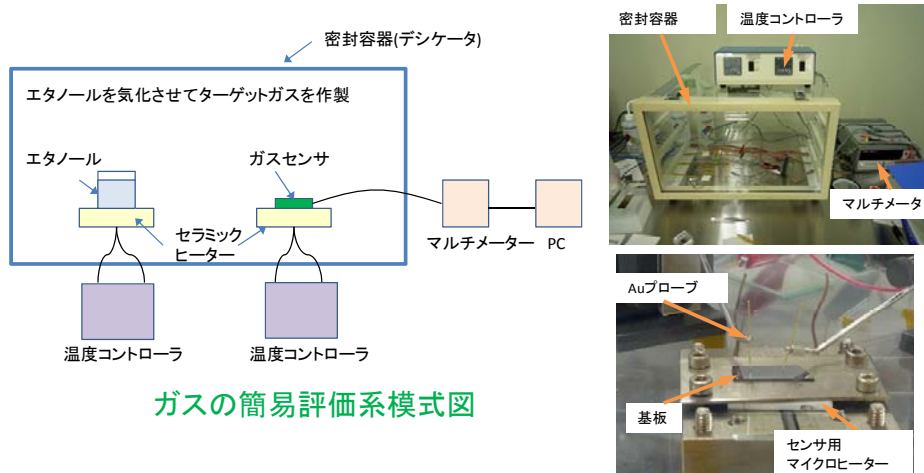
(2)-1-4-3 酸化物微粒子を利用したガスセンサ

a. 平坦基板への ZnO 粒子配列

最終的にはトレンチ基板を利用したガスセンサ素子の作製が目的であるが、現状入手している粒子でのセンサ応答確認と基準となる応答特性を得る為、まずは平坦な基板への酸化物半導体 ZnO 粒子の配列を行った。実験プロセスを図②-(2)-1.52 に示す。リフトオフパターニングで撥水パターンを形成し、次に配列部を親水性にする為 SPM 処理を行って ZnO 粒子を配列させる。その後 O₂ アッシングによりポリマーを除去、Cr/Au 電極を形成し特性評価を行った。評価系を図②-(2)-1.53 に示す。密閉容器中にマイクロヒーターを設置し、センサの加熱を行いながらエタノールを気化しターゲットガスを発生させ、センサの応答を測定した。

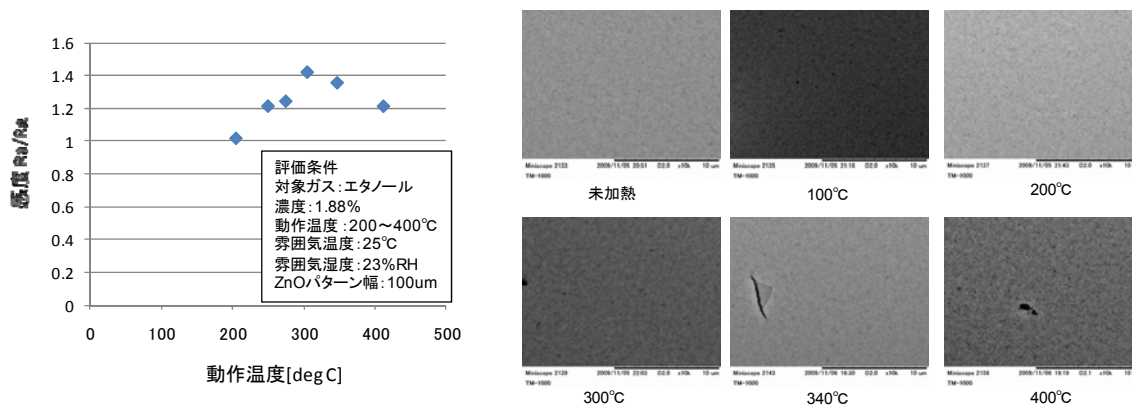


図②-(2)-1.52 平坦基板ガスセンサプロセスフロー



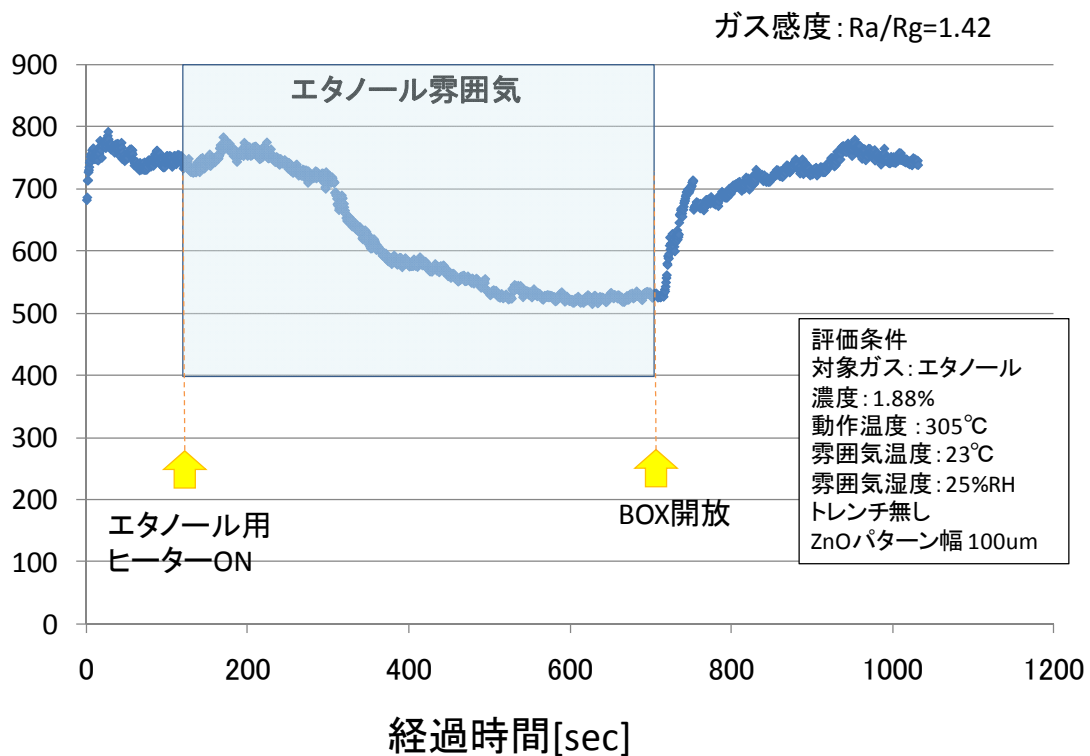
図②-(2)-1.53 センサ評価装置

図②-(2)-1.54 に平坦基板に形成した ZnO 粒子の動作温度特性を示す。別途加熱処理を行い、表面形状を SEM 観察した結果も併せて示す。エタノールに対するガス感度は動作温度 305°C で感度の極大となった。また、ZnO 粒子の表面 SEM 像を確認すると 400°C に加熱したサンプルが若干荒れており、凝集している可能性があるが、340°C までは変化が無く凝集発生はないと考えられる。



図②-(2)-1.54 ガスセンサ動作温度特性及び表面形状

平坦基板 ZnO ガスセンサのエタノール応答特性を図②-(2)-1.55 に示す。ガス感度は空気雰囲気中抵抗値 R_a とエタノールガス導入時抵抗値 R_g の比 R_a/R_g とした。 R_a/R_g の値 1.42 でエタノールに対して応答が確認された。

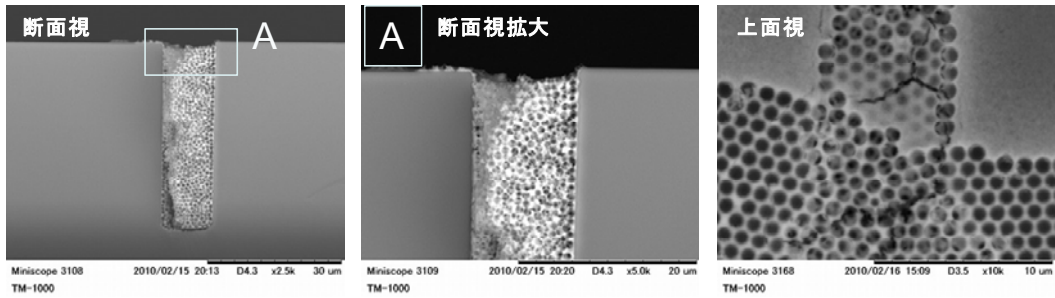
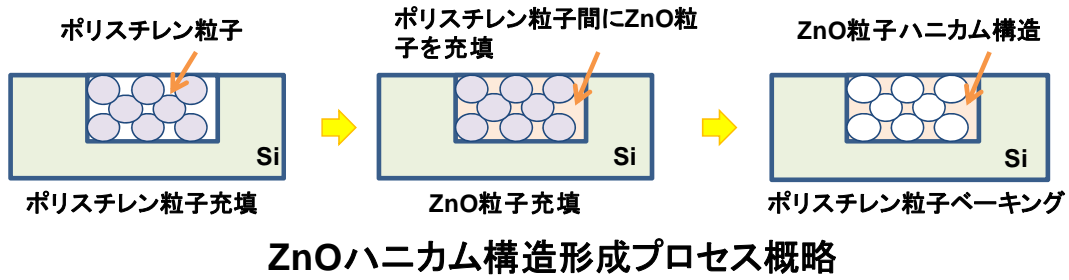


図②-(2)-1.55 平坦基板ガスセンサ応答特性

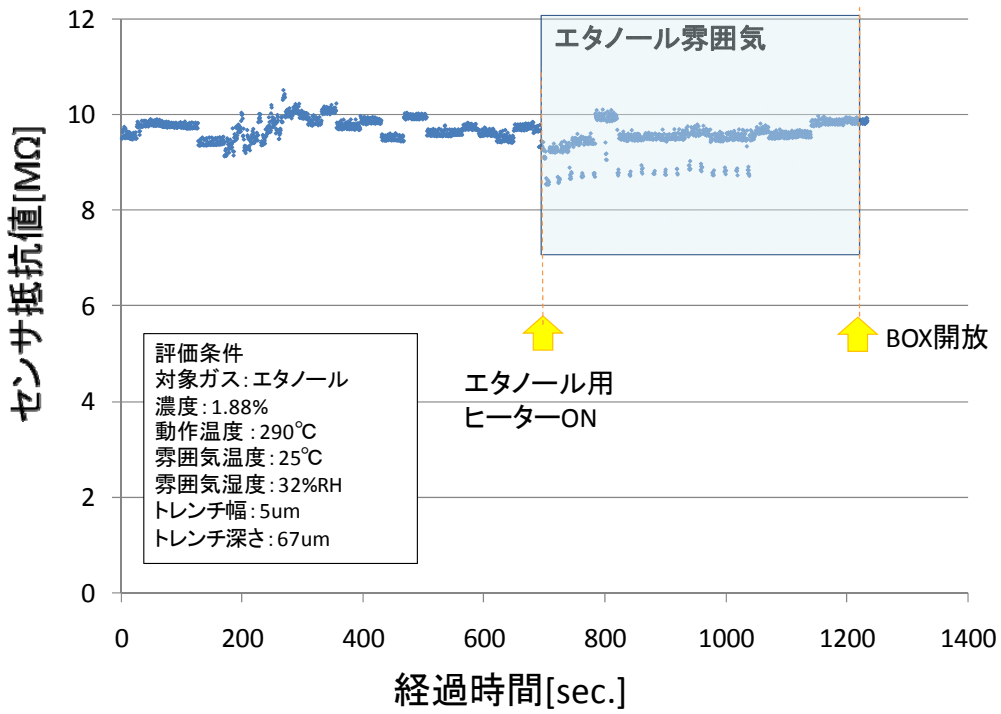
b. トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作

L/S トレンチを形成した Si 基板へ、ZnO 粒子を利用した埋め込み型ガスセンサを試作した。当初、トレンチ内部に ZnO 粒子を膜状に塗布しセンサ試作を行っていたが、トレンチの一部に粒子の充填が発生し、クラックの導入された ZnO 粒子膜となった。クラック導入を防ぐ為、図②-(2)-1.56 のようにポリスチレン粒子充填、ZnO 粒子充填、ポリスチレンベークングを行いクラックの無い ZnO 膜を形成した。(図②-(2)-1.56 SEM 画像)

ZnO ハニカム構造を利用した感度評価結果が図②-(2)-1.57 である。トレンチ内部にハニカム構造を有した ZnO 粒子が確認できる。しかしセンサ応答は若干のピークが複数立っており、正常な動作では無い可能性がある。今回のプロセスでは、電極蒸着をトレンチの開口部方向から行っており、表層のみに電流が流れてしまい特性が安定していない事が考えられる。今後はセンサと電極のコンタクトが安定して取れる電極形成方法を検討する必要がある。



図②-(2)-1.56 ZnO ハニカム構造形成プロセス概略と ZnO ハニカム構造の SEM 画像



図②-(2)-1.57 ZnO ハニカム構造のセンサ応答特性

以上をまとめると、

- ・ トレンチ内に充填された液のメニスカスは、側壁、底部の順に移動する。
- ・ トレンチ側壁部の微細構造が後退接触角を減少させ粒子配列が促進される
- ・ 50、100μm 幅のアスペクト 1~2 のトレンチでは、懸濁液濃度 6.34vol%以

下、相対湿度 50%RH 以下で側壁のみにおよそ配列出来る

- ・粒子径を変更する事で高アスペクトトレンチへ側壁選択配列を確認した
- ・平坦基板での ZnO 粒子ガスセンサの応答を確認した
- ・トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作評価を行った。しかしながら電極の形成方法が今後の課題である。

(2)-1-5 ナノトライボロジー

(2)-1-5-1 概要

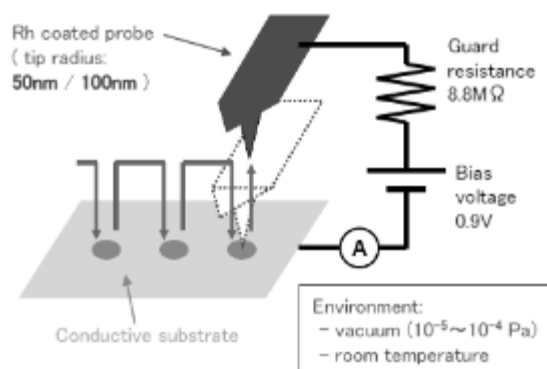
可動部位を有することは、従来の電気回路デバイスに対する MEMS デバイスの本質的な優位点の一つである。しかしその反面、MEMS デバイスの動作中に可動部位の摺動面や接点において生じる摩擦・摩耗、接触抵抗変動等のトライボロジ的な現象をいかに的確に把握し、管理するかという点もまた本質的な課題となる。本プロジェクトでは、3次元構造物に対して機能性ナノ構造を位置選択的に配置したマルチナノプローブアレイの開発が行われているが、上述の課題はこのプローブアレイに対しても同様に当てはまる。nm オーダの先端径を有するプローブ先端と接触面間において生じる摩擦・摩耗などの各種物理現象を的確に測定・評価し、物理モデルへとブレイクダウンすることは、所望の機能を実現する上では避けて通ることのできない重要項目の一つである。

以上のような背景から、本プロジェクトではプローブ先端におけるナノレベルの接触面間相互作用（摩耗現象・通電現象など）を測定しモデル化するナノトライボロジー評価技術の確立を目的とした研究活動を続けている。この第一段階として平成 20 年度は、ナノトライボロジー評価系の立ち上げと課題の抽出に取り組んだ。具体的には、マルチプローブアレイの応用分野としてデータ記録デバイスとリソグラフィの 2 つに着目し、関連分野の研究調査を通じて系が満たすべきトライボロジ的な機能要求を具体化した。また、こうした要求の一つであるプローブ先端の接触抵抗について把握するため、導電性コンタクト AFM を用いた単一プローブの先端と金属媒体との接触抵抗計測を行った結果、媒体表面の付着物や水分子、媒体表面粗さなどの阻害要因によって、プローブ先端の導電性が古典的な接触理論から乖離し、非常にばらつきの大きい挙動を示すことを明らかにした。

これを受けて平成 21 年度は、引き続きプローブ先端におけるナノサイズ領域の電氣的コンタクト特性の調査に重点を置き、媒体表面の洗浄処理有無やプローブ先端曲率半径などの各種条件が接触抵抗値及びそのばらつきに与える影響について、定量的な分析を実施した。また、実際のアプリケーションに即したトライボ

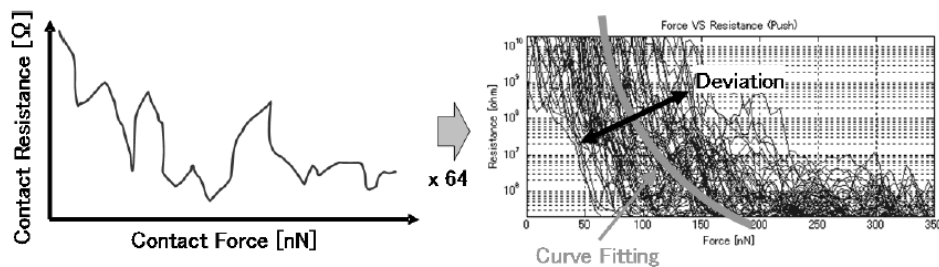
ロジック評価を行う準備段階として、プローブリソグラフィ環境の立ち上げを実施した。次節より、平成 21 年度の活動内容について報告する。

(2)-1-5-2 電気的コンタクト特性調査実験の手順及び実験系



図②-(2)-1.58 実験系の諸元と実験手順の概要

プローブ先端の電気的コンタクト特性調査実験における、装置の概略構成を図②-(2)-1.58 に示す。実験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット SPA-300HV (SII ナノテクノロジー社製) の測定モードの一つである FIS モード (Force Imaging Spectroscopy Mode) を使用した。これは具体的には、測定開始点や測定点の間隔、プローブ押付け&引離し速度、最大押込み変位などを指定することで、図②-(2)-1.58 に示すように、測定場所を少しずつ変えながらプローブの押付け→引離しを繰り返して実施できるモードである。試料台に一定の電圧をかけた状態でこのモードによる測定を行い、プローブの押付け時、引離し時のそれぞれにおけるプローブ接触荷重と接触抵抗値の関係を計測した。得られたデータは 1 回 1 回の測定ごとに大きくばらつくため、一つの試験条件について 64 回の繰り返し測定を実施し、それを一つのグラフ上に重ね書きした上で、最小二乗法によるカーブフィッティングを行い、平均的な荷重＝抵抗値特性を算出することにした (図②-(2)-1.59 参照)。この際、同時に近似線の R² 値 (決定係数) を算出し、これを測定ばらつきの大小の指標とした。プローブの接触荷重については、0nN～300nN の範囲とした。また、プローブの押付け&引離し速度を 1.4nN/msec～14.2nN/msec の範囲で振ることで、結果に対する速度の依存性を調査した。



図②-(2)-1.59 挙動ばらつきへの把握と挙動の平均化

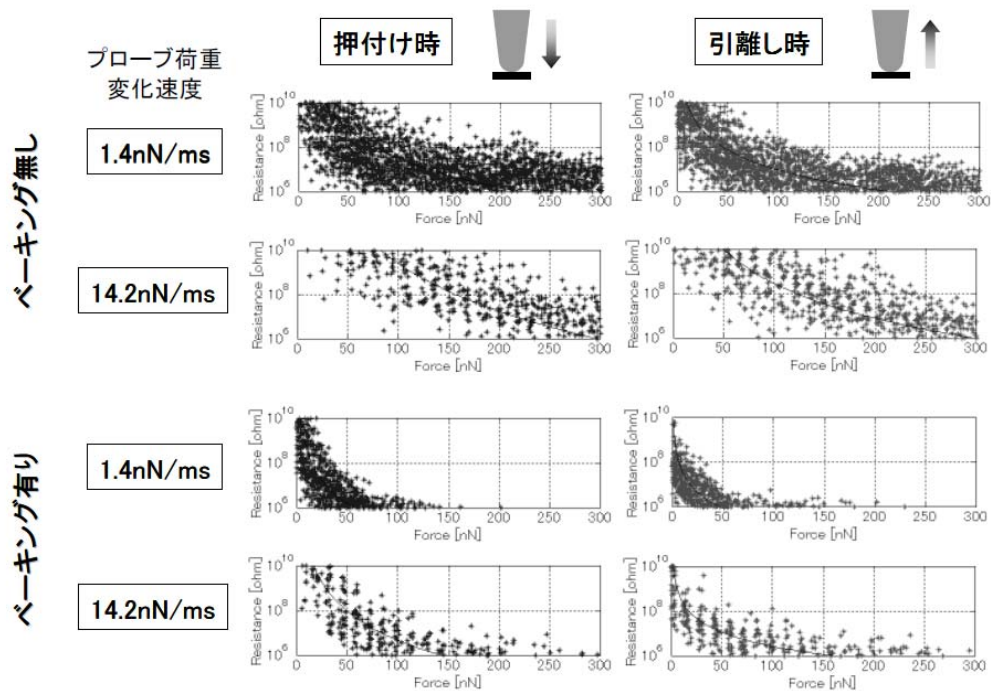
試験には、市販の Rh コーティング導電性プローブ “SI-DF3-R シリーズ” を使用した。この際、プローブ先端の半径が約 50nm と約 100nm の 2 水準のものを用いることで、プローブ先端半径の依存性を調査した。一方、プローブの接触対象となる試料媒体としては、Ru スパッタ膜（膜厚 100nm、表面粗さ Ra = 0.35nm）と Pt 単結晶（表面粗さ Ra = 1.84nm）の種類の貴金属媒体を用意した。本来であれば、現実に即したトライボロジー現象を観測するためには、やはり実際にプローブリソグラフィないしプローブ情報記録を行う媒体を直接対象として計測を行わねばならない所であるが、この場合、電流印加によって生じる媒体自身の変質に伴う抵抗変化と、プローブ先端～媒体間の接触抵抗値との切り分けができなくなってしまったため、今回は良好な導電性を有し、表面への自然酸化膜が形成されにくい 2 種の貴金属を試験対象として選択した。

媒体の表面に付着する異物（コンタミ、自然酸化膜、水分子など）については、デバイスの実用化を想定した際に工学的に許容されるレベルで、極力これらを除く方針とし、有機溶媒による超音波洗浄を実施した。また、大気中の水分子等の付着を抑えるために、装置の真空チャンバを活用し、 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ の真空環境下で測定を行った。これに加えて更に、計測前に媒体に対して $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ 以上の真空ベークを実施し、媒体表面に付着した水分子（もしくは高温で飛散する有機系のコンタミなど）を除去するという処置を行った場合と行わない場合とで、測定結果のばらつき量がどの程度変化するかという点についても調査を行った。なお、測定温度は室温とし、 $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ のベークを行った媒体に対しても、室温にまで自然冷却されるのを待ってから測定を行った。

(2)-1-5-3 電気的コンタクト特性の代表的な測定結果

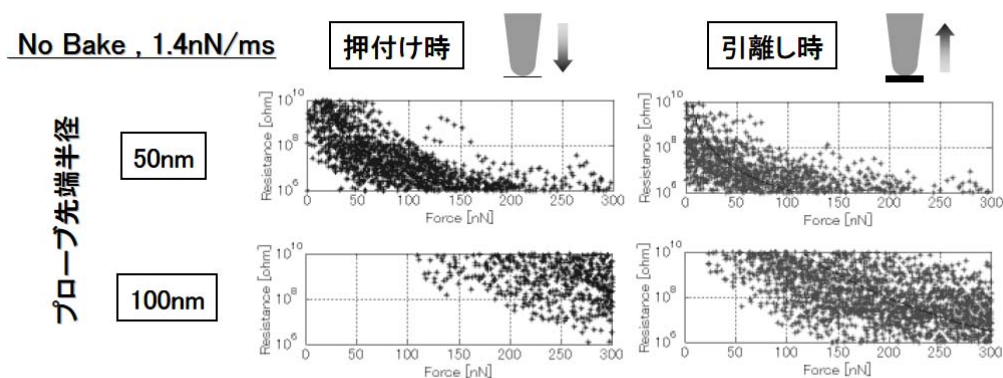
いくつかの代表的な測定結果を示す。まず、先端半径 50nm のプローブと Pt 単

結晶媒体を用いた場合の測定結果を図②-(2)-1.60 に示す。媒体に 300°C/1h 以上のベーキングを施すことにより、同一荷重における接触抵抗値が大幅に低下し、測定ばらつきも減少していることが分かる。また、特に未ベークの状態において、プローブ荷重変化速度が遅い方が抵抗値は小さくなる傾向にある。全ての測定条件において、プローブ引離し時の抵抗値は、押付け時の抵抗値より小さくなっている。



図②-(2)-1.60 ベーキング有無及びプローブ荷重変化速度の影響

次に、Ru スパッタ膜媒体を用いて、先端半径 50nm と 100nm のプローブによる測定結果を比較したものを図②-(2)-1.61 に示す。ここでは、特徴的なものとして、ベーキング無し、荷重変化速度 1.4nN/ms の結果のみを示している。プローブ先端半径 100nm の場合において、著しく抵抗値が増大していることが分かる。特にプローブ押付け時においてこの差が顕著である。



図②-(2)-1.61 プローブ先端径の影響

(2)-1-5-4 電気的コンタクト特性についての考察

実験により得られたデータに対して、最小二乗法によるカーブフィッティングを行うことにより、特性の平均とばらつきに関する定量的な考察を試みる。ここでは、実測された挙動が古典理論からどの程度乖離しているかという観点で評価を行うのが望ましいという考えから、計測データに対してカーブフィッティングを実施する際に用いる数式としては、Archard が提唱した、表面粗さを有する物体に対して Hertz 理論を拡張した場合のモデル³⁾を記述する数式と同じ形を採用することとした。具体的には、接触荷重を W としたとき、接触抵抗が接触面積に反比例すると仮定すると、接触抵抗 R は以下の式で表される。

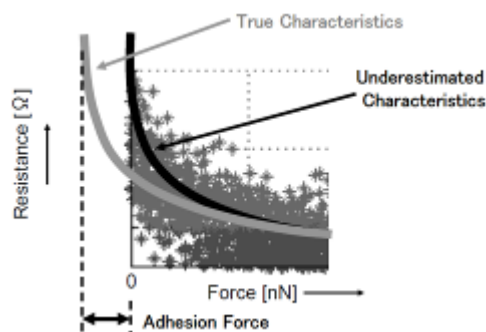
$$R = a \cdot W^n \quad (2-15)$$

a は比例定数である。荷重依存性の大小を表すパラメータ n の値は、プローブ先端形状により変化する。曲面が完全な球面の場合は、Hertz 理論のモデルと全く同一になるので、 $n=2/3$ となる。逆に表面の粗さをより複雑に模擬していくことで n の値は徐々に 1 に近づいていく。

上記の式を用いてカーブフィッティングを行った場合、 a は抵抗値全体の大小を決めるフィッティングパラメータ、 n は抵抗値変化の傾斜の大小を決めるフィッティングパラメータとなる。仮に n が $2/3 \sim 1$ の範囲に収まっていれば、プローブ先端と金属媒体との接触抵抗挙動は、弾性変形域内における古典理論のみで説明がつくことになる。

なお、カーブフィッティングを行う際に、プローブのカンチレバーの撓み量が 0 となる点を接触荷重 $W=0$ と定義した場合、図②-(2)-1.62 に示したように、特に

引離し時において、プロットされたデータのカーブ左端がカットされたような不自然な結果となる。これは、プローブと金属媒体の間には付着力が働いているためであり、実際にプローブと媒体が離れて接触抵抗が ∞ になるのは、引離し力がこの付着力を相殺した段階と考えられる。この要因を除去するため、FISモード測定によって計測される付着力の分だけカーブ全体を左にオフセットさせ、プローブが離れた瞬間を $W=0$ の点として処理を行った。



図②-(2)-1.62 カーブフィッティングにおける付着力の影響

実際に測定データに対してカーブフィッティングを行った結果を以下に示す。まず先端半径 50nm のプローブと Pt 単結晶媒体を用いた場合のフィッティングパラメータは表②-(2)-1.3 のようになる。

表②-(2)-1.3 プローブ速度及び媒体ベークの影響

Bake	Speed	Attaching ▼			Detaching ▼		
		a	n	R ²	a	n	R ²
	[nN/ms]	10 ⁴ a[Ω]	[NU]	[NU]	10 ⁴ a[Ω]	[NU]	[NU]
No	Slow 1.4	17.59	-4.96	0.41	13.56	-3.25	0.56
		20.62	-6.24	0.31	16.28	-4.40	0.35
	2.8	19.78	-5.87	0.44	16.32	-4.39	0.47
		23.71	-7.39	0.35	19.34	-5.54	0.39
	7.0	22.85	-7.00	0.43	18.24	-5.07	0.45
		25.39	-8.13	0.30	22.40	-6.89	0.28
Fast 14.2	24.89	-7.65	0.41	19.90	-5.64	0.45	
		34.77	-12.35	0.12	22.74	-7.02	0.26
300°C	Slow 1.4	13.31	-4.07	0.59	10.69	-2.72	0.59
		13.84	-4.04	0.61	10.84	-2.57	0.58
	2.8	14.39	-4.11	0.58	10.95	-2.46	0.56
		15.06	-4.25	0.54	11.46	-2.53	0.54
	7.0	15.51	-4.49	0.58	11.72	-2.77	0.60
		16.31	-4.68	0.50	12.03	-2.73	0.53
	Fast 14.2	15.76	-4.53	0.57	11.13	-2.36	0.72
		16.04	-4.50	0.54	11.52	-2.44	0.68



媒体を 300°C/1h でベークすることにより R² 値が若干向上しており、64 回の繰り返し測定における挙動ばらつきが減っていることを示している。また、ベークの

実施による接触抵抗値の低減に伴って、パラメータ a 及び n も減少しており、図②-(2)-1.60 に示した傾向を定量的に表現できていることが分かる。

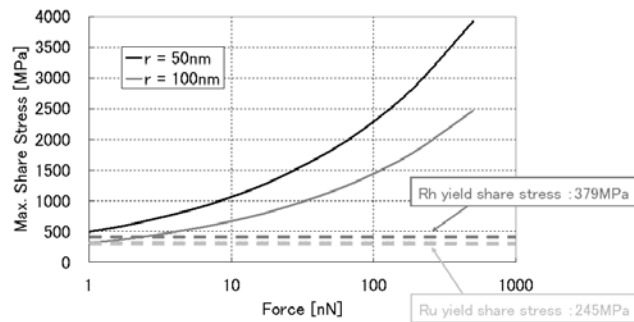
媒体ベークによって n の値は低下するものの、その値は押付け時で 4~5 程度、引離し時で 2~3 程度であり、Archard の理論によって説明できる数値 ($n=2/3\sim 1$) となお乖離がある。また、未ベークの状態においては、プローブ押付け時のプローブ速度の依存性が非常に大きく、速度が速いほど a 、 n が共に大きくなっている一方で、ベークの実施によりプローブ速度依存性は劇的に低減されるが、それでも完全に依存性がなくなっていないことが、 n の値の変化から読み取れる。

以上の考察から、ベークによって媒体表面に付着した異物（水分子やコンタミなど）が飛散し、古典理論で説明可能な理想状態に近付いてはいるものの、その影響は完全には排除しきれていないものと判断される。更に、そうした残存異物を除去して良好な電氣的コンタクトを得るためには、プローブを媒体に対してゆっくりと押し付けることが有効であると分かる。逆を言えばこれは、実際にプローブリソグラフィ等を行うに際し、スループット向上のために摺動速度を上げることで、接触抵抗挙動が不安定化することを示唆している。

表②-(2)-1.4 プローブ先端径の影響

Probe tip radius	Bake	Attaching 			Detaching 		
		a 10 ⁴ a[Ω]	n [Nu]	R^2 [Nu]	a 10 ⁴ a[Ω]	n [Nu]	R^2 [Nu]
50nm	No	19.98	-6.15	0.38	14.34	-3.76	0.42
	300°C	18.93	-5.63	0.48	14.38	-3.75	0.45
100nm	No	180.38	-68.17	0.08	37.14	-12.13	0.27
	300°C	32.53	-10.56	0.36	17.86	-4.83	0.42

次に、Ru スパッタ膜媒体を用いて、先端半径 50nm と 100nm の 2 種のプローブによる測定を行った結果についてのフィッティングパラメータは表②-(2)-1.4 のようになる。ここでは、それぞれの条件でプローブ速度を振りながら測定した全ての結果の平均値のみを示している。半径 100nm のプローブの場合、半径 50nm の結果と比較して、 a 及び n の値は顕著に大きくなっている。特にベークを実施しない場合の押付け時には、 a 、 n は極めて大きい一方、逆に R^2 はほぼ 0 であり、良好で安定した電氣的コンタクトが殆ど得られていないことを示唆している。



図②-(2)-1.63 接触面における最大剪断応力と塑性変形の有無

こうした差異を生じる原因を考察するに当たり、そもそも接触時にプローブがどのような状態に置かれているかに関する確認を行った。具体的には、表面粗さを持たない理想的なプローブ先端と金属媒体が接触面において弾性変形していると仮定し、接触面に生じる最大剪断応力を Hertz 理論により計算する。

結果のグラフを図②-(2)-1.63 に示す。これは金属媒体の組成として Ru を想定し、プローブ先端半径 50nm/100nm の両者において試算を行った結果である。先端半径 50nm のプローブでは、接触荷重が 1nN の段階で、既に接触面で発生する最大剪断応力が Ru や Rh の剪断降伏応力を凌駕している。一方、先端半径 100nm プローブでは、同一の接触荷重における最大剪断応力は 50nm のときよりも小さい。この結果として、接触荷重 1~10nN 程度において、若干の弾性変形領域が存在している。しかし、10nN という値はプローブ~媒体間の付着力とコンパラブルな値であることから、実質的にはどちらのプローブでも、プローブが媒体と接触した瞬間に、即時的に塑性変形が発生していると判断される。

各材料の降伏強度の大小は $Rh > Ru > Pt$ となっていることから、降伏は常にプローブ側ではなく媒体側で発生していると予測される。詳細は割愛するが、FE-SEM 及び AFM により試験前後のプローブ先端形状を計測したところ、試験の実施によるプローブ先端へのダメージが殆ど観測されなかったことからこの予測が裏付けられた。

以上の考察から、媒体表面に付着した異物を除去して良好な電気的コンタクトを得る際に重要となるのは、プローブの接触荷重それ自体の増加ではなく、接触面における圧力（応力）の増大であると分かる。先端半径の小さい鋭利なプローブを用いることは、このための有効な手段であると言える。しかし、良好な導電性を得るために要求される応力の値は媒体の降伏応力を超えており、何らかのダメージを媒体側に残さざるを得ないことが示唆される。これはプローブの信頼性

上の懸念となる。

(2)-1-5-5 プロブリスグラフィ実験

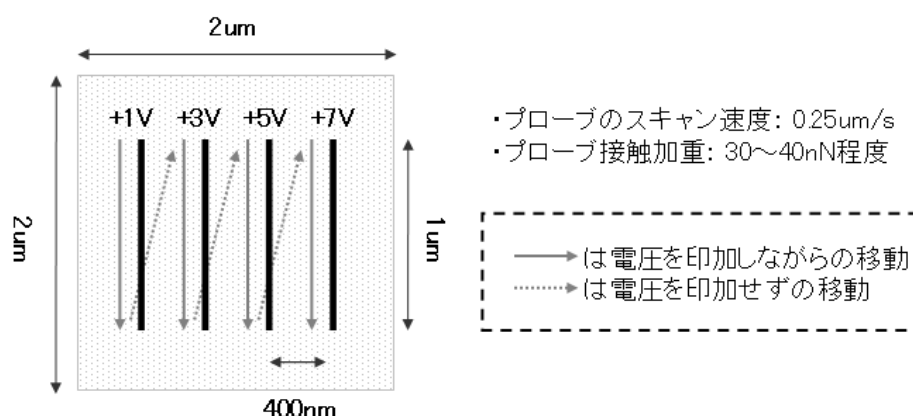
前節までで述べたトライボロジー現象の基本原理解明の取組みと並行して、実際のアプリケーションに即したトライボロジー評価を行う目的で、また別途開発している耐摩耗型プローブの性能評価のためのプラットフォームを構築する目的で、プローブリスグラフィの環境立上げを実施した。

プローブリスグラフィの手法には大きく分けて、導電性媒体上に塗布した電子ビームレジストをプローブ先端からの電流で反応させる手法⁴⁾、Si ウェハ表面にプローブ先端から電流を印加し局所的に陽極酸化させる手法⁵⁾の2者が存在する。このうち、前者の電子ビーム方式については、

- ✓ プローブ先端が接触する電子ビームレジストは非常に柔らかいため、プローブ先端の摩耗が発生しにくい。
- ✓ 電子ビームレジスト自体は絶縁体であり、電流はプローブ先端から導電性媒体への放電現象によってレジスト内を通過する。

という2つの点で、前節までで述べた実験系とトライボロジー的環境が若干異なる。このため、今回は後者のSi陽極酸化法を採用した。

実験には、前節までの測定に用いたプローブ顕微鏡ユニットをそのまま使用する。プローブについても、前節のRhコーティング導電性プローブ(先端半径50nmのもの)を用いる。リスグラフィの対象であるSiウェハには、前節の導電性媒体と同様に有機溶媒による超音波洗浄を実施し、ウェハ表面の付着物を事前にある程度除去した。しかし、Si陽極酸化法においては、酸化を促進させるための水分子が媒体表面にある程度残存している必要があるため、媒体のベーキングによる水分子の除去は行わなかった。同様の理由で、プローブ先端周囲に十分な水分子が存在しない真空環境下ではなく大気中にて実験を行った。

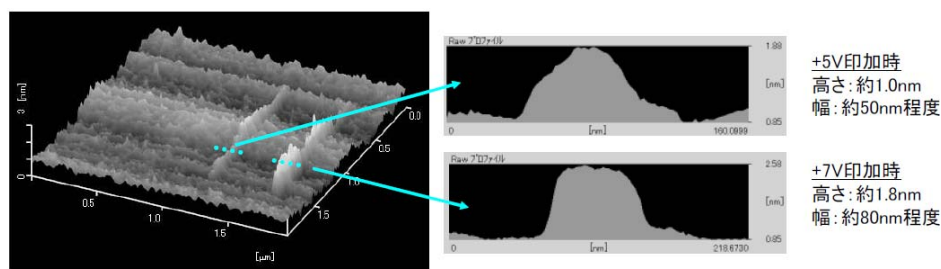


図②-(2)-1.64 描画パターン

パターンの描画には、試料台に印加するバイアス電圧を任意に変化させながら、プローブ先端を任意の軌跡で動かすことができる“ベクタスキャンモード”を利用した。具体的には、図②-(2)-1.64 に示す $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ のエリアに、長さ $1\mu\text{m}$ のラインを4本引くような描画を行った。この際、描画中に試料台へ印加するバイアス電圧をそれぞれのラインごとに変更することで、描画されるパターンに対する印加電圧の依存性を調査した。プローブの接触荷重は約 $30\sim 40\text{nN}$ 、摺動速度は $0.25\mu\text{m/s}$ とした。

パターンの描画を行った後に、同一のエリアをスキャンして得られた AFM 像を図②-(2)-1.65 に示す。バイアス電圧 $+5\text{V}$ 以上を印加した箇所において、ライン上のパターンが形成されていることが分かる。 $+5\text{V}$ 描画ラインと $+7\text{V}$ 描画ラインの断面プロファイルを比較したところ、 $+7\text{V}$ ラインの幅の方が広がっており、描画幅に対する印加電圧の依存性が示されている。線幅のオーダーは数 10nm であり、プローブの先端半径 (50nm) とほぼ同程度である。これは、Hertz 接触理論より求められるプローブの推定接触面積 (直径数 ~ 10 数 nm 程度) と比べてかなり広い値である。描画されるパターンの幅は、実際の接触面積以外に、接触面周辺に構成されるメニスカスブリッジ (水分子による液架橋) の大きさや、プローブ先端から放出される電気力線の挙動にも影響すると考えられ、詳細なメカニズムについては今後、湿度の管理など更なるパラメータを振った調査が求められる。しかし今回、プローブ先端とほぼ同等オーダーの描画パターンが得られたことから、開発中の耐摩耗型プローブ (先端サイズ: 数 100nm \sim 数 μm) を用いて同様の描画試験を行い、その描画パターン幅を調べることにより、耐摩耗型プローブの実際の先端接触面積がどのようなになっているかを評価する、といった用途には十分適用可

能であると考えられる。



図②-(2)-1.65 描画されたナノパターンの観察結果

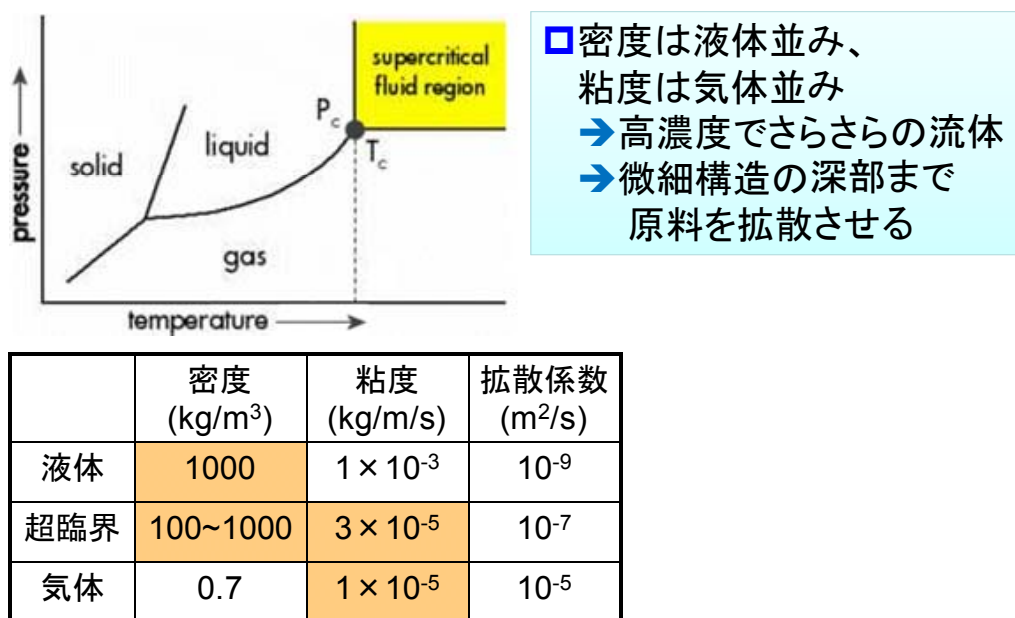
(2)-1-5-6 まとめと結論

- ✓ 媒体の 300°C/1 時間ベーキングにより、媒体表面の付着異物を除去し、接触抵抗挙動のばらつきを減らすとともに、挙動を古典理論に近づけることができることを定量的に示した。
- ✓ ベーキングを実施しても接触抵抗挙動は古典理論と完全には一致せず、なおも接触抵抗の挙動に対する媒体表面の付着異物の影響が見られた。
- ✓ 媒体表面の付着異物を除去し、良好な導電性を得るためには、プローブを媒体に対してゆっくりと押し付けることが有効であった。これは、プローブの高速摺動時に挙動が不安定化することを示唆している。
- ✓ 媒体表面の付着異物を除去し、導電性を得るためには、プローブ接触面の圧力を高くすることが有効であった。しかし、その分プローブ接触面での降伏現象の発生が顕著になるため、信頼性とトレードオフ関係にある。
- ✓ 実際のアプリケーションに即したトライボロジー評価を行う目的で、プローブリソグラフィ環境の立上げを実施し、微細パターンの描画が可能であることを確認するとともに、この手法が開発中の耐摩耗プローブ評価に活用可能であることを示唆した。

(2)-2 超臨界流体を用いた 3D ナノ構造への高均一製膜

シリコン等の 3 次元構造にナノ構造材料を集積する上で、ボトムアップからの重要なアプローチの 1 つとして、高アスペクト比、あるいは複雑な 3 次元ナノ構造に機能性材料層を均一に形成可能な基盤技術が不可欠である。従来技術である気相法では高拡散性・低粘度であることから高アスペクト比を持つ複雑な 3 次元形状への高被覆製膜が期待されるが、高いスループットで被覆することが難しく、

かつ原料の蒸気圧など化学種の選択に制約があり製膜材料が限定されるなど基盤技術とは成り難い。他方、液相法では高密度のため原料の供給能力は高いが、表面張力が大きいため微細構造に原料を供給することができず、複雑な 3 次元形状への製膜は困難である。このように、異種機能集積 3 次元ナノ構造形成技術には、従来の気相法や液相法の延長線上には無い、高アスペクト比、あるいは複雑な 3 次元ナノ構造に多様な機能性材料層を形成する革新的な製膜手法が求められている。そこで、気相法における高拡散・低粘度、液相法における高密度性の双方の特長を併せ持つ超臨界流体（図②-(2)-2.1）を用いた新たな製膜プロセス技術を開発する。



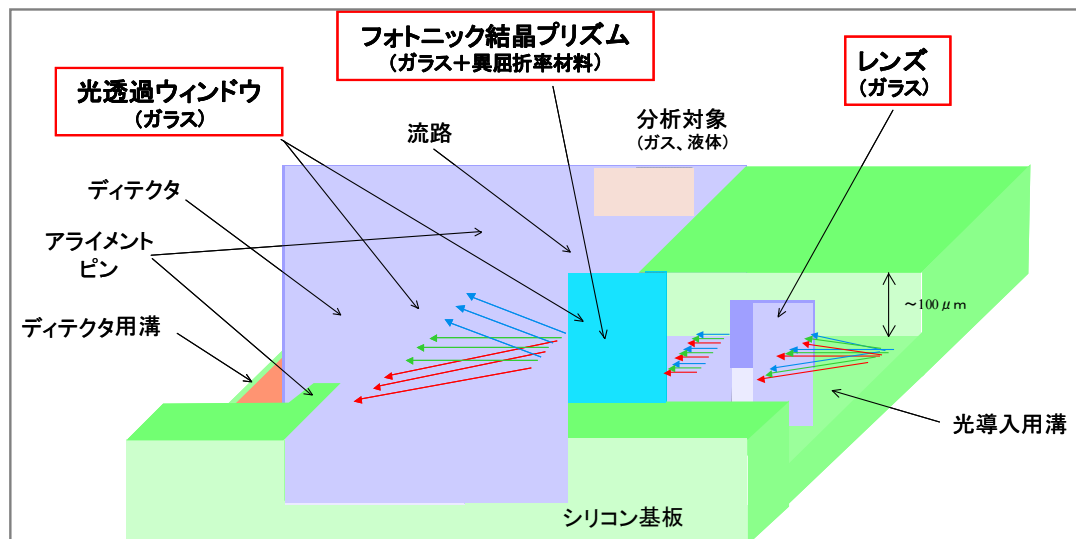
図②-(2)-2.1 超臨界流体の特徴

(2)-2-1 酸化物製膜

TEOS（テトラエチルオルソシリケート： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）などの有機シラン原料を用い、光学 MEMS におけるマイクロ光学系（図②-(2)-2.2）作製や、複雑な 3 次元ナノ構造を有するデバイスの表面パッシベーションに用いるためのシリコン酸化膜の製膜プロセスを確立する。

超臨界流体を用いた製膜では、原料が微細構造内部で毛細管凝縮を起こし、微細構造に対して選択的に製膜する可能性が示唆されている。この性質を活用して、複雑な 3 次元ナノ構造に対して空隙のないシリコン酸化膜の埋め込みを達成することで、マイクロ光学系などが将来的に実現できるものと考えている。

超臨界 CO₂ 中に水分を添加して有機シラン原料の反応性を制御し、実用的な製膜速度と微細構造への空隙のない埋め込みを達成する。



図②-(2)-2.2 超臨界製膜を活用して作製するマイクロ光学系

【実施項目】

酸化物の高信頼性製膜プロセスを構築するため、原料および添加剤を 2 種以上検討する。さらに、製膜速度 5 nm/min 以上を実現し、実用的な時間での埋め込みを可能にする。

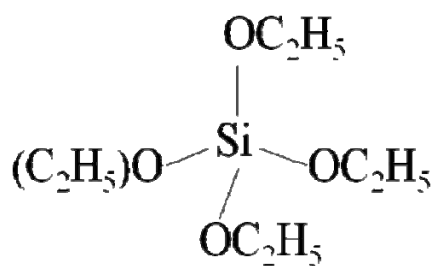
(2)-2-1-1 バッチ式（滞留式）実験による原料・添加剤の検討

2009 年度までに原料の熱分解反応による酸化物製膜、特に SiO₂ 製膜を行ってきた。SiO₂ 製膜の原料としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) の SiO₂ 製膜に一般的に使用されている TEOS を用いてきた。しかし、製膜が不安定で同一条件においても製膜の様子が大きくことなつた。そこで、原料、添加剤を検討し、安定した製膜を目指した。

a. 原料の検討

ア. 原料の選定

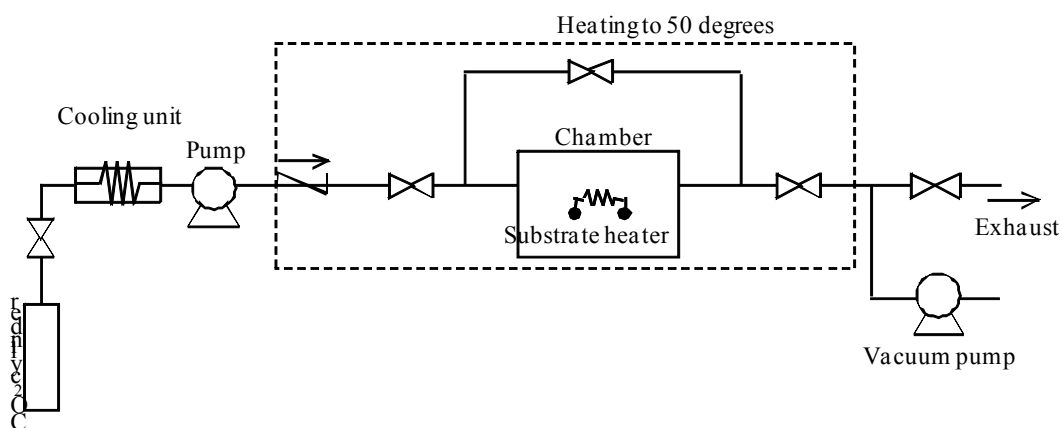
TEOS の構造を図②-(2)-2.3 に示す。Si の周りに -OC₂H₅ が 4 つ均一に配位して安定しているため、反応性に乏しい。そこで、TEOS に対して側鎖が短い Si(OCH₃)₄ と Si の配位子が非対称になっている Si(OCH₃)₃CH₃ の 2 種類の原料での製膜を試みた。



図②-(2)-2.3 TEOS の構造

イ. 実験方法

実験装置配管図を図②-(2)-2.4 に示す。また、実験条件を表②-(2)-2.1 に示す。



図②-(2)-2.4 実験装置配管図

表②-(2)-2.1 実験条件

原料	Si(OCH ₃) ₄ 、Si(OCH ₃) ₃ CH ₃
製膜時間	60 min
基板温度	200 °C
圧力 (製膜開始時)	10 MPa
原料量	1 ml

実験手順は下記の通りである。

1. チャンバー内に原料を導入し、チャンバーを閉じる。
2. チャンバー内に CO₂を導入し、昇圧し、チャンバー前後のバルブを閉じる。

3. 基板を加熱し、製膜を開始する。

ここでチャンバー前後のバルブを閉じてから基板の加熱を行うため、基板の加熱による流体温度の上昇に伴いチャンバー内圧力が上昇する。

ウ. 結果・考察

2種類の原料ともに目視では製膜が確認されず、また干渉式膜厚計でも製膜は確認されなかった。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ はともにTEOSと同じアルコキシドであるため、 SiO_2 膜になる反応はTEOSと同様の加水分解反応が基本となると考えられる。そのため、本実験条件においてはTEOSに対する優位性はほとんどないと考えられる。今後は、アルコキシド以外の原料、例えばβジケトン系の原料に拡張して調査する必要がある。

b. 添加剤の検討

ア. 添加剤の選定

原料にTEOSを用いた場合の SiO_2 の作製方法としてゾル・ゲル法がある。ゾル・ゲル法は、加水分解反応によってゲルを作製し、ゲルを乾燥させることによってガラスなどを作製する方法である。TEOSを用いて SiO_2 を作製する場合、通常TEOSに塩もしくは酸を加え加水分解反応を促進させてゲルを作製する。また、酸を加えた場合、密度の低いゲルを形成しやすいため、今回は塩基の添加を試みた。塩基としては代表的なアンモニア水(NH_4OH)を用いた。さらに他の添加剤として、CVD製膜で用いられる O_3 、 O_2 を検討した。

イ. ゲルの作製（ゾル・ゲル法）

ビーカーにTEOS、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)および水(H_2O)をそれぞれ4/100 mol、24/100 mol、25/100 molで混合し、混合溶液を 70°C に加熱して攪拌した。その後、水で5倍に希釈した NH_4OH を1 ml加えてゲルを作製した。作製したゲルを図②-(2)-2.5に示す。合成開始から約7 min後に混合溶液が目視で白濁するのが確認された。また、60 min後にはさらに白濁し反応が進んでいる様子がわかる。



(a)合成時間：0 min (b)合成時間：7 min (c)合成時間：15 min (d)合成時間：60 min

図②-(2)-2.5 NH₄OH 添加後の混合溶液の様子

ウ. 超臨界製膜（ゾル・ゲル法）

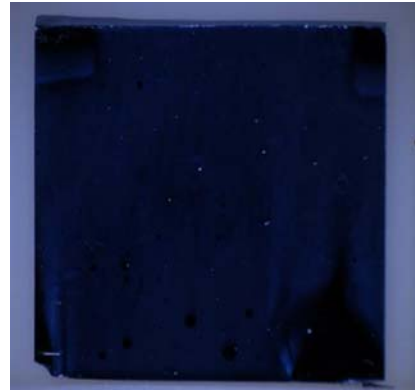
ゾル・ゲル法によって合成した溶液を原料とし超臨界製膜を試みた。装置は図②-(2)-2.4を用いた。原料は5 minおよび10 min混合した溶液1 mlを用いた。実験条件は表②-(2)-2.2の通りである。また、実験は原料の検討と同じ手順で行った。

表②-(2)-2.2 実験条件

合成時間	5 min、10 min
製膜時間	30 min
基板温度	200 °C
圧力（製膜開始時）	10 MPa
原料量	1 ml

エ. 結果と考察（ゾル・ゲル法）

製膜後の基板の様子を図②-(2)-2.6に示す。基板上に製膜されているものの、図②-(2)-2.6(a)では表面に亀裂が入っており、また、図②-(2)-2.6(b)でも表面が荒れている様子がわかる。つまりこれらの膜はポーラス状の膜になっていると考えられる。光干渉式膜厚計で膜厚を測定した結果は、前者が12.2 nm、後者が10.6 nmであった。

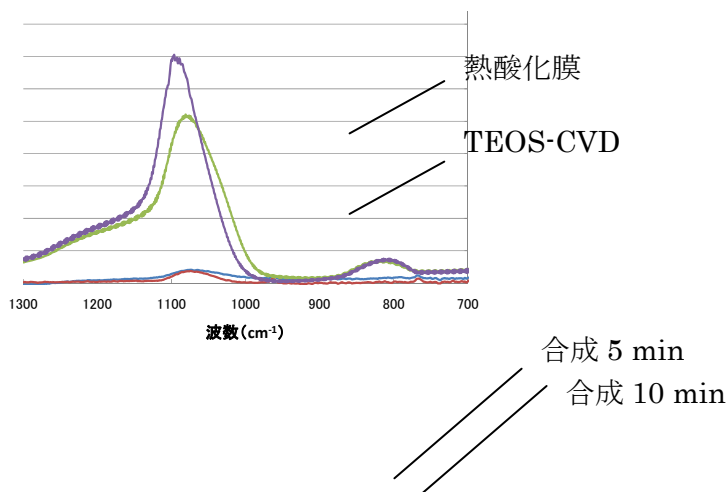


(a)ビーカーでの合成時間 5min

(b)ビーカーでの合成時間 10min

図②-(2)-2.6 ゼル・ゲル法を利用した超臨界製膜の顕微鏡画像

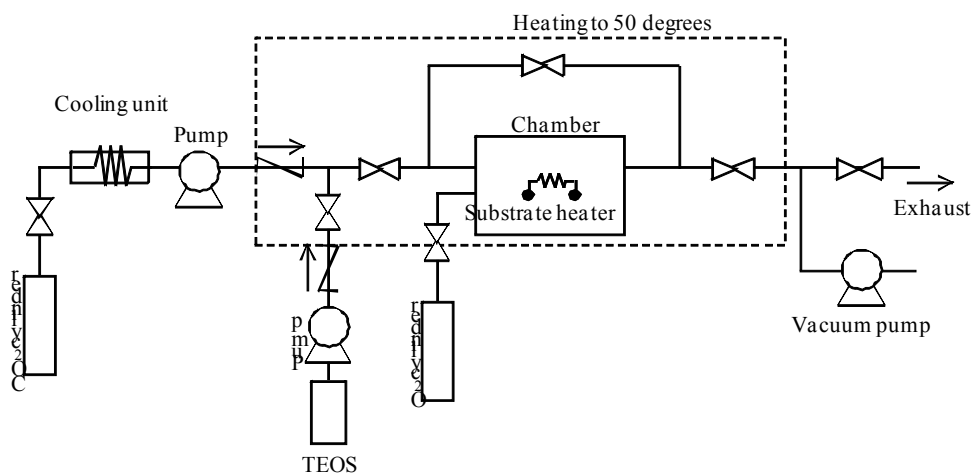
図②-(2)-2.7 に FT-IR の吸光スペクトルを示す。縦軸は吸光度を膜厚で割って規格化している。比較として熱酸化膜と TEOS-CVD 膜を併記している。ゼル・ゲル法を利用した超臨界製膜ではいずれの場合も 1050 cm^{-1} 付近にある Si-O の stretching ピークが観測され製膜された物質は SiO_2 膜であることがわかる。しかし、熱酸化膜や TEOS-CVD 膜と比較して吸光度が小さく密度が非常に小さいことがわかる。つまり、顕微鏡画像の結果と同様製膜された SiO_2 膜がポーラス状になっていることがわかった。また、合成時間 10 min において、製膜時間 60 min で製膜を行ったが膜厚は 10.6 nm で同じであった。このことは、ゼル・ゲル法を利用した製膜が表面反応ではなく流体中で反応したゾル状の物質が表面に付着して乾燥したものと思われる。以上のことより、ゼル・ゲル法を利用した製膜は膜厚の制御が難しく、また緻密な膜の作製が困難である。



図②-(2)-2.7 ゼル・ゲル法を利用した SiO₂ 製膜の FT-IR スペクトル

オ. O₂ 添加効果

TEOS の酸化剤として O₂ の検討を行った。O₂ 添加を行うために図②-(2)-2.8 に示すように実験装置を改造した。酸化剤となる O₂ はボンベ圧で直接チャンバーに導入する構造となっている。また、温度条件も見直して実験を行った。実験条件は表②-(2)-2.3 に示す。基板温度は 200 °C から 400 °C まで 50 °C ごとに実験を行った。また、O₂ 添加効果を厳密に評価するために実験開始前にチャンバー全体の真空引きを実施した。



図②-(2)-2.8 O₂ 添加に改造した装置配管図

表②-(2)-2.3 実験条件

製膜時間	10 min
基板温度	200~400 °C
圧力 (製膜開始時)	6 MPa
TEOS 量	1 ml
O ₂ 量	1 MPa

実験手順は下記の通りである。

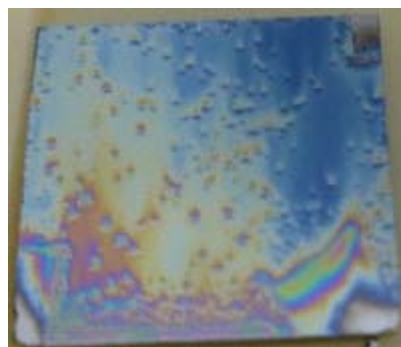
1. 基板をセットし、チャンバーを閉じる。
2. チャンバー全体を真空引きする。
3. O₂をチャンバーに導入する。
4. CO₂と TEOS をポンプでチャンバーに導入する。
5. 基板を加熱し、製膜を開始する。

カ. 結果と考察 (O₂ 添加効果)

基板温度 350 °C以下では製膜が確認されなかった。それに対して基板温度 400 °Cでは目視で製膜が確認された (図②-(2)-2.9)。



(a)基板温度 350 °C

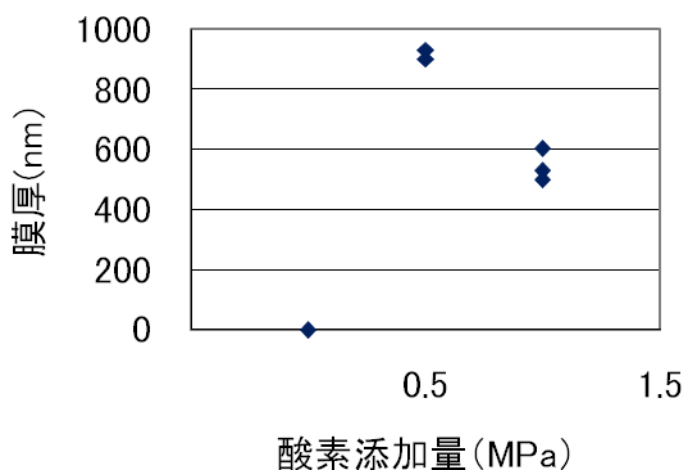


(b)基板温度 400 °C

図②-(2)-2.9 O₂ 添加による製膜の様子

基板温度 400°Cの製膜において酸素添加量を添加なし、0.5MPa、1.0Mpa の 3 条件で比較した (図②-(2)-2.10)。O₂ 添加を行わない場合、SiO₂ の製膜ができず TEOS を用いた SiO₂ の超臨界製膜には O₂ が酸化剤として有効であることがわかった。また、O₂ 添加により製膜速度は最大で 90nm/min 以上となり、実施項目 5 nm/min を大幅に上回る高速製膜を実現した。しかし、O₂ 添加によ

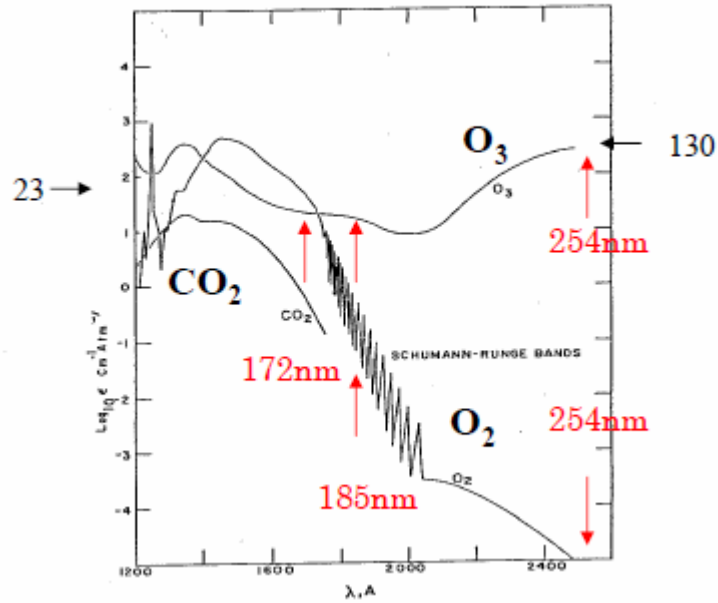
り流体中反応も誘起され、 SiO_2 の粉体が発生した。 O_2 添加量 0.5MPa に対して 1.0MPa の方が、膜厚が薄いのは、流体中反応がより促進され粉体生成に原料の TEOS が消費されたためと考えられる。そのため、 O_2 添加効果はフロー式実験によって流体温度も制御しより詳細に検討した ((2)-2-1-2 参照)。



図②-(2)-2.10 O_2 添加量と膜厚の関係

キ. O_3 添加効果

O_3 の生成方法として O_2 の光分解を試みた。 O_2 は図②-(2)-2.11に示すように紫外線領域の光を吸収し O_3 を生成することが知られている。そこで、チャンバーの窓から光を導入し O_2 から O_3 を生成することで O_3 の添加を行った。今回は、低圧水銀ランプのピーク波長である 185 nm よりも O_2 の吸収が大きな 172 nm の光を出すエキシマランプを使用した。



図②-(2)-2.11 O₂の光の吸収とO₃の生成

実験条件は表②-(2)-2.4に示す。実験方法はO₂添加効果の実験と同じである。図②-(2)-2.12に示すようにCO₂も172 nmに光の吸収領域を持つ。そこで、エキシマランプはチャンバー内がO₂のみのときに10 min間照射する条件と製膜中つまりチャンバー内にCO₂とO₂が共存しているときに10 min間照射する条件の2条件実施した。

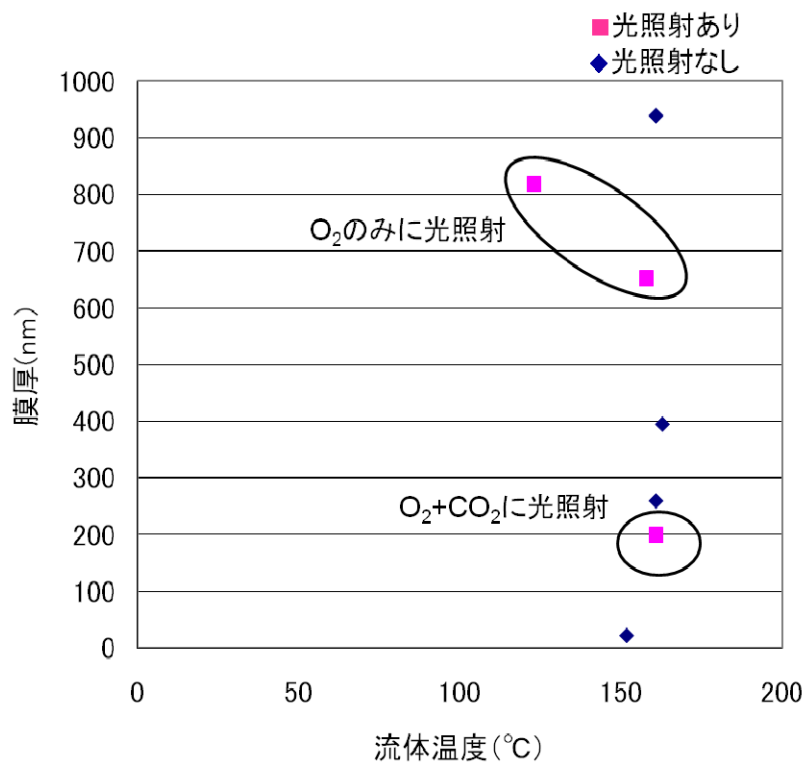
表②-(2)-2.4 実験条件

製膜時間	10 min
基板温度	400 °C
圧力 (製膜開始時)	6 MPa
TEOS 量	1 ml
O ₂ 量	1 MPa
ランプ照射時間	10 min

ク. 結果と考察 (O₃添加効果)

図②-(2)-2.12に光照射による膜厚の変化を示す。横軸は実験終了時のチャンバー内の流体温度を示している。光照射の有無によって大きな差異は見られなかった。これはチャンバー内でO₃が発生していない可能性がある。今後は、

O₃の発生状況をモニタリングする方法を検討するとともに無声放電によるO₃発生装置によるO₃の導入などを検討していく。

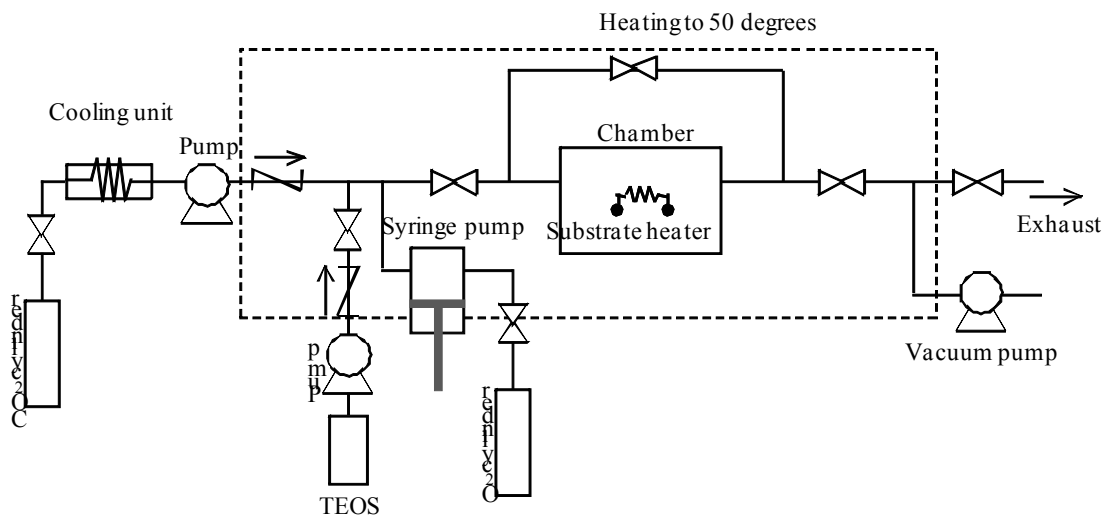


図②-(2)-2.12 光照射による膜厚の変化

(2)-2-1-2 フロー式実験によるO₂添加効果の詳細検討

a. 実験方法

フロー式実験を行うためには、O₂ガスを連続的に高圧の超臨界流体中に供給する必要がある。その方法としてシリンジポンプを導入し、図②-(2)-2.13に示す配管図の装置に改造した。フロー式実験の中心条件を表②-(2)-2.5に示す。表②-(2)-2.3示した条件から各パラメータを変化させトレンドデータを導出した。



図②-(2)-2.13 フロー式装置配管図

表②-(2)-2.5 フロー式実験の条件

製膜時間	5 min
基板温度	400 °C
圧力	15 MPa
TEOS 流量	0.1 ml/min
混合流体 O ₂ /CO ₂ (シリンジポンプ内)	0.5 MPa/10 MPa
混合流体流量	10 ml/min
CO ₂ 流量 (液体換算)	20 ml/min

実験手順は以下の通りである。

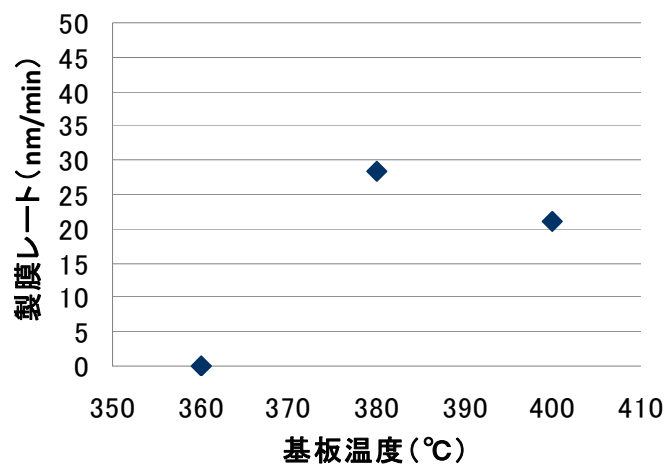
1. 基板をチャンバー内に設置し、チャンバーをの蓋を閉じる
2. シリンジポンプに O₂ を導入し、その後 CO₂ を導入し昇圧する。
3. チャンバーに CO₂ を導入し、チャンバー内のクリーニングおよび昇圧をする。
4. チャンバーに混合流体を導入し、CO₂ と混合流体を置換する。
5. 基板を昇温する。
6. 原料の導入を開始し、製膜開始する。

b. 実験と考察

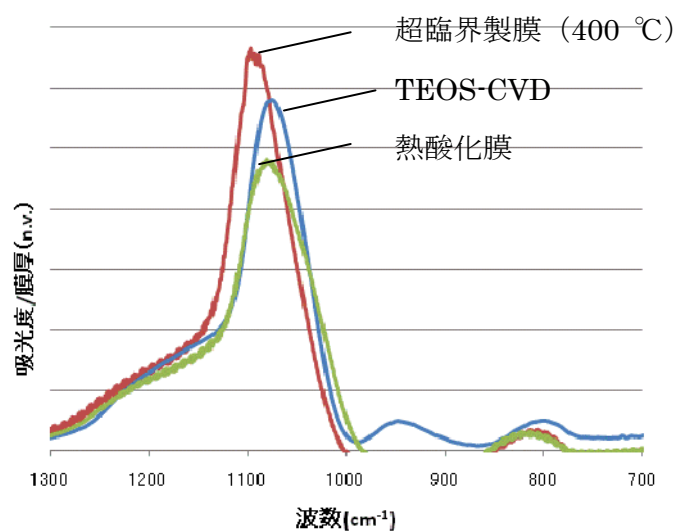
図②-(2)-2.14 に製膜レートと基板温度の関係を示す。基板温度 380 °C 以上で

製膜が確認された。製膜レートは 20 nm/min となり、フロー式実験においても実施目標の製膜レート 5 nm/min を上回る高速製膜を実現した。

また、基板温度 400 °C で製膜した SiO₂ 膜と熱酸化膜、TEOS-CVD 膜の FT-IR スペクトルの比較を図②-(2)-2.15 に示す。膜厚で規格化した吸光度が熱酸化膜、TEOS-CVD 膜と同程度であり、熱酸化膜、TEOS-CVD 膜と同程度の密度を持つ SiO₂ 膜で製膜できていると考えられる。



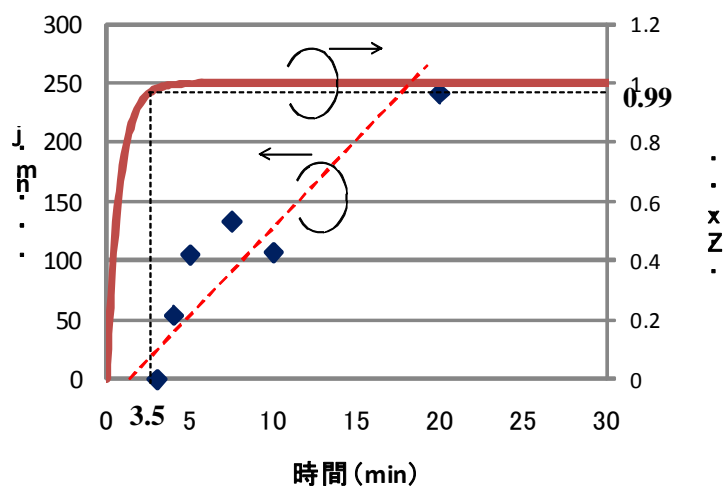
図②-(2)-2.14 製膜レートと基板温度の関係



図②-(2)-2.15 FT-IR スペクトル

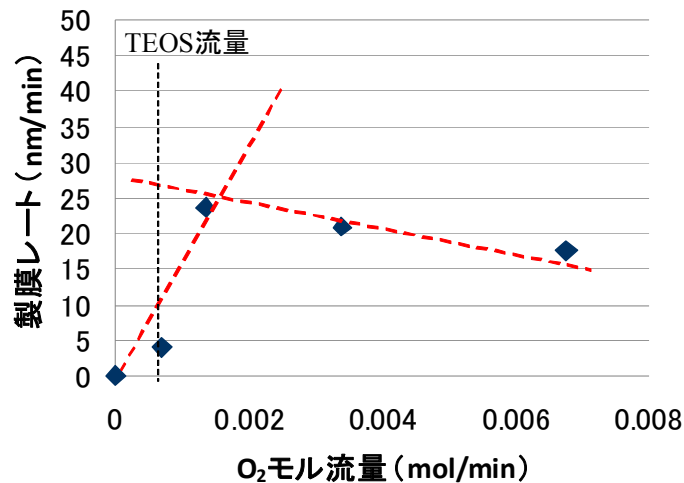
次に図②-(2)-2.16 に製膜時間と膜厚の関係を示す。本実験では原料の TEOS

の導入開始から製膜開始としているため、チャンバー内部の TEOS 量に変化している。そこで、図②-(2)-2.16 にはチャンバー内の TEOS の濃度と導入している TEOS 濃度の比を併記している。製膜開始後、数分間は製膜されていないのは、チャンバー内に TEOS が到達するまでの時間遅れと考えられる。また、製膜が確認されたあとはほぼ時間に比例して膜厚が増えていく、つまり製膜レートが一定となることがわかった。



図②-(2)-2.16 製膜時間と膜厚の関係

最後に図②-(2)-2.17 に O_2 モル流量と製膜レートの関係を示す。 O_2 モル流量の増加とともに製膜レートが速くなるが、多すぎると製膜レートが遅くなるということがわかった。これは、 O_2 モル流量が多すぎると流体中反応によって粉体の発生量が増加し、そのため基板での製膜に寄与する原料が減少することが原因と考えられる。



図②-(2)-2.17 O₂モル流量と製膜レートの関係

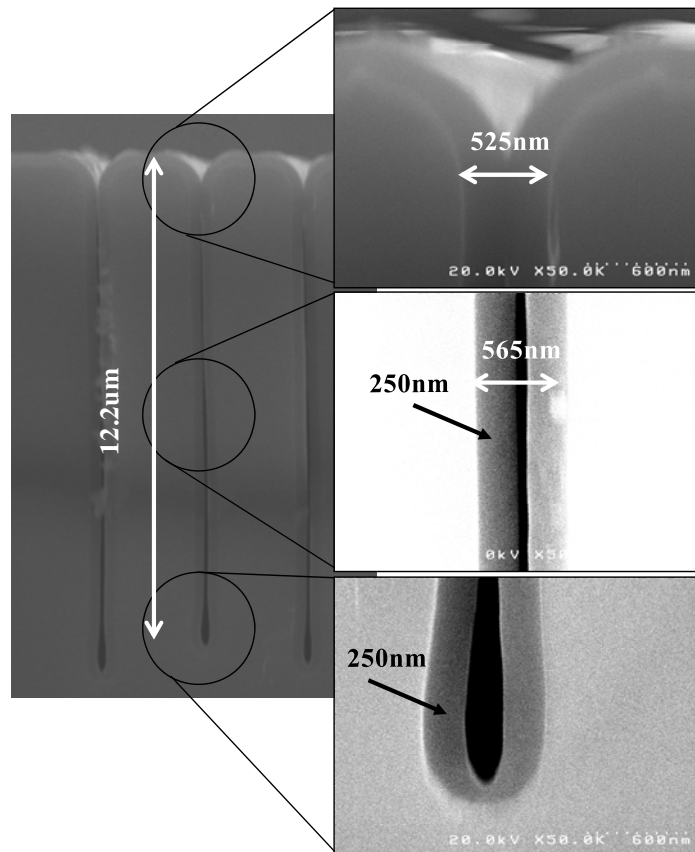
今後は、さらに圧力やTEOS流量と製膜レートの関係を導出し、トレンチへの完全埋め込みにつなげていく。

(2)-2-1-3 トレンチへの埋め込み性

トレンチへの埋め込み性に関して詳細に検討できていないため、今回トレンチに製膜した中でもっとも埋め込み性のよかったものを示す。条件は、表②-(2)-2.6に示す。製膜はバッチ式（滞留式）で行い酸化剤としては実験室空気を大気圧分添加して行った。トレンチへの製膜の様子を図②-(2)-2.18に示す。アスペクト比約20のトレンチの底部までSiO₂が成膜されているのがわかる。トレンチ中間部分での埋め込み率は88%を達成した。使用したトレンチの上部の開口が狭くなっているため、その部分で閉塞してしまい、完全埋め込みには至らなかったが、開口上部から底部まで均一膜厚で製膜できた。この結果より、トレンチ形状がテーパ形状だと完全埋め込みが可能であることが示唆される。今後は、フロー式製膜による制御下で埋め込み性の検討を行っていく。

表②-(2)-2.6 トレンチ製膜の条件

製膜時間	180 min
基板温度	484 °C
圧力（製膜開始時）	6 MPa
TEOS量	1 ml
酸化剤・添加量	実験室空気・大気圧



図②-(2)-2.18 トレンチへの製膜状況の断面 SEM 画像

(2)-2-1-4 まとめ

【実施項目】

酸化物の高信頼性製膜プロセスを構築するため、原料および添加剤を 2 種以上検討する。さらに、製膜速度 5 nm/min 以上を実現し、実用的な時間での埋め込みを可能にする。

【結果】

原料として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ の 2 種類を検討した。いずれの場合も基板温度 250 °C 以下では、製膜が確認できなかった。また、添加剤として NH_4OH 、 O_2 、 O_3 の 3 種類を検討した。ゾル・ゲル法を利用した NH_4OH の添加では、合成したゾルが基板表面に付着・乾燥し SiO_2 が製膜されることがわかった。また、その密度は熱酸化膜や TEOS-CVD 膜と比較して非常に小さいことがわかった。 O_2 を添加した場合、基板温度 400 °C 付近で製膜が確認され、 O_2 は酸化剤と有効であることがわかった。また、 O_3 による酸化剤効果に関しては確認されなかった。これは、光による O_3 発生状況が確認できていないため、今後、無声放電による O_3 発生によってその効果を確認していく。また、フロー式実験によって O_2 添加による SiO_2 製膜

の温度依存性、時間依存性、 O_2 添加量依存性を導出した。トレンチへの製膜では、バッチ式（滞留式）製膜で均一膜厚で製膜可能で、その埋め込み率は 88% を達成した。

(2)-2-2 金属製膜

(2)-2-2-1 概要

CuMnOx 薄膜を用いて絶縁膜上への金属製膜が可能であることは昨年度報告した。今年度は、CuMnOx の製膜機構を追求し本質的原理を解明すると共に、その機能改善を図るべく、新たな装置系を立ち上げた。

実施計画；有機金属原料および還元剤の検討により、酸化物、有機物など 2 種以上の下地上に金属（Cu など 2 種以上）を製膜する。

達成状況；Si、SiO₂、Ru、Cu など複数下地上に CuMnOx 中間層を用いた下地非選択製膜に成功した。この条件で、アスペクト比 50 のトレンチへの高均一製膜に成功した。ただし、下地との密着性は今後の課題である。金属は Cu、Ru の製膜に成功した。

安定製膜、密着性向上に向けた原料連続供給技術、フロー式製膜装置を考案し、効果を確認しつつある。

(2)-2-2-2 バッチ式製膜法を用いた CuMnOx バッファ層の形成

a. CuMnOx の製膜原理

SCFD(Supercritical fluid deposition)は、超臨界流体中において、有機金属錯体を酸化あるいは還元することにより、基板上に薄膜を生成する手法である。本手法では、製膜材料によって下地の依存性があることは昨年述べた。表②-(2)-2.7 にこれらの依存性をまとめた。金属材料を金属材料上に製膜することは容易であるが、半導体材料や絶縁材料上への製膜は難しい。金属製膜の場合には、原料となる有機金属錯体を H_2 などの還元剤により還元することにより薄膜が形成されるが、この時、還元剤が金属基板表面の触媒作用によって活性となり、このことによって始めて反応が進むからである。そのため、半導体材料表面金属を製膜する場合には、半導体表面に形成された自然酸化膜を HF により除去することにより薄膜形成が可能となる。また、絶縁材料への製膜の場合には、予め絶縁材料表面に触媒機能を有するバッファ層を形成しておくことにより、金属製膜が可能となる。昨年報告したこのバッファ層が CuMnOx 膜である。他方、酸化膜を形成するには有機金属錯体を酸化する必要があるが、自身

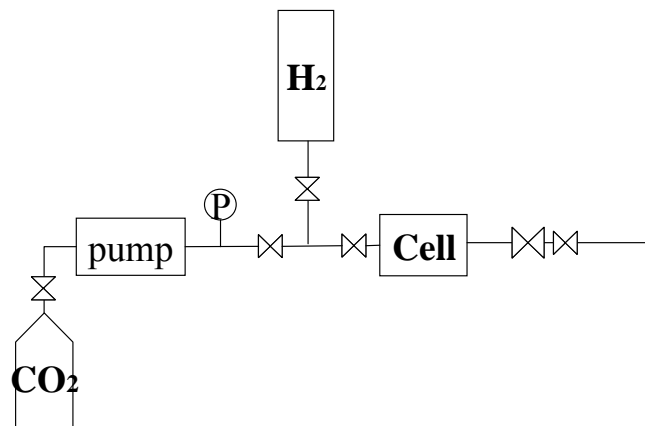
の熱分解や酸素、水などの身近に存在する酸化剤により容易に酸化する。そのため、下地材料の表面特性に依存せず製膜が可能であり、下地依存性は見られないことが一般的である。もちろん、酸素、水などの酸化剤を遮断することができ、基板表面でのみ選択的に活性となる酸化剤を利用することにより、酸化膜製膜においても下地依存性を付与することは可能であるが、今のところそのような報告はなされていない。

表②-(2)-2.7 SCFD における製膜種と一般的下地依存性

製膜種 \ 下地	金属材料	半導体材料	絶縁材料
金属膜	異種材料上(初期核発生) ; 180°C ~ 同種材料上(連続成長) ; 低温でも進行	自然酸化膜の除去で ○	×
酸化膜	○	○	○

絶縁膜上への CuMnOx は Cu 原料、Mn 原料、還元剤である H₂ を加熱された基板表面に供給するという簡便な方法により形成可能である。このことは Cu 原料は H₂ により還元され金属 Cu となるのに対し、Mn 原料は酸化され MnOx となることを示している。図②-(2)-2.19 のエリンガムダイアグラムを参照すると、Mn は卑な金属であり、一旦酸化されてしまうと H 原子では、還元できないことが分かる。Mn 原料の酸化は反応器中に混入した微量の水分が原因ではないかと考えているが今のところ明らかになっていない。

アニールすることにより表面 200nm を熱酸化した Si トレンチを用いた。

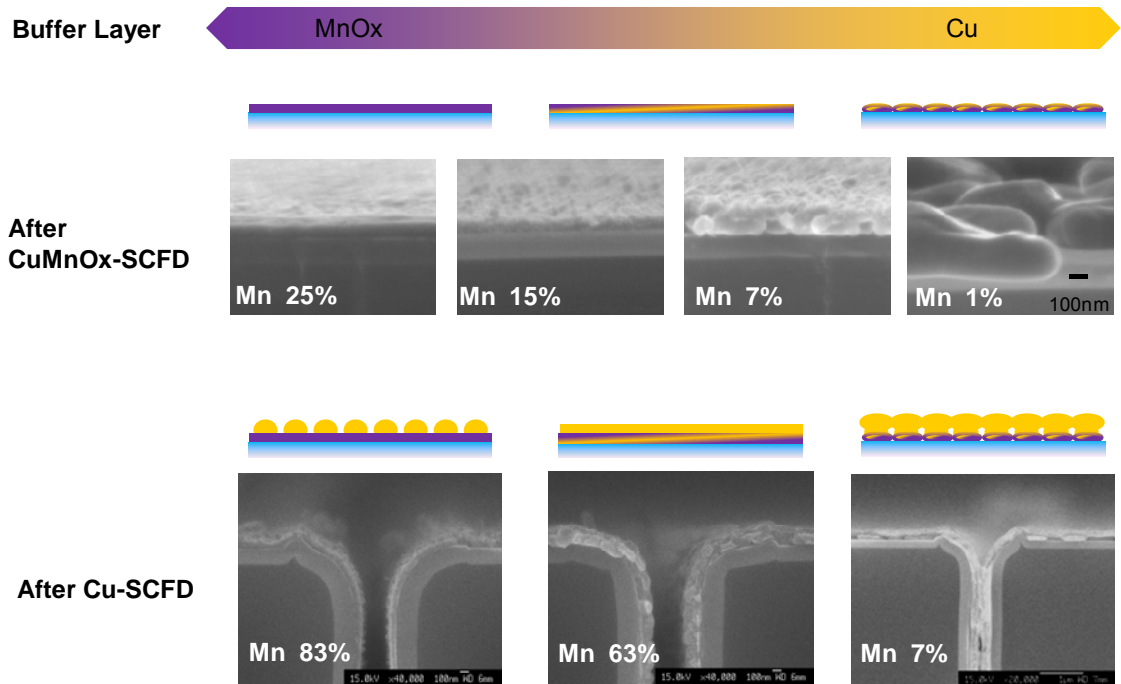


図②-(2)-2.20 実験装置系統図

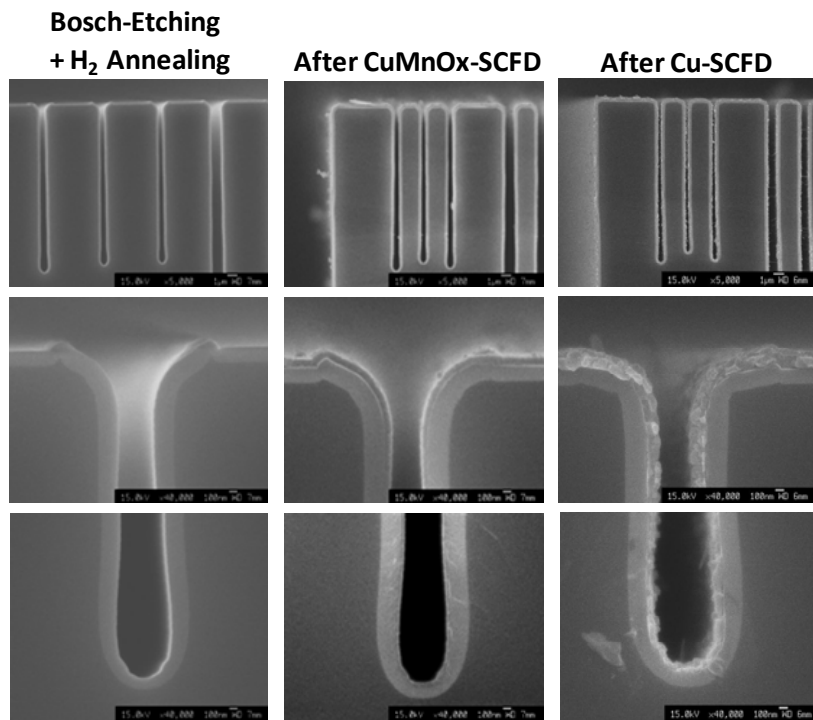
c. CuMnOx 膜における Cu/MnOx 比率の与える効果

Cu 原料、Mn 原料の導入比率を変数とし、3 種の CuMnOx 膜を作製し各特性を評価した。また、CuMnOx 上に Cu を製膜し、その形状を合わせて評価した (図②-(2)-2.21)。CuMnOx は MnOx リッチの場合には、連続かつ平滑な膜が形成され、Cu の原料濃度増加に伴い、徐々に表面モフォロジーが低下し、究極的には不連続な膜となった。絶縁膜上の金属膜は下地との表面エネルギー差が大きく凝集しやすいのに対し、絶縁膜上の絶縁膜は表面エネルギー差が小さく平滑な連続膜が形成されることが一般に知られている。本結果はこの傾向によるものと思われる。この時、それぞれの膜抵抗は MnOx リッチな膜から順に N.A. (∞)、 2×10^8 、65.3、15.2 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。Cu 比率の増加に従って抵抗値も低下している。続いて、CuMnOx 上に Cu を製膜した。MnOx リッチな CuMnOx 膜上の Cu はグレイン状になっているのに対し、Cu リッチな CuMnOx 膜上の Cu は連続膜となっている。CuMnOx 中の Cu は、Cu-SCFD 時の触媒下地となっていると考えられ、Cu 比率の低い CuMnOx は触媒機能に乏しく、グレイン状の不連続 Cu となったと思われる。一方、Cu リッチな CuMnOx 膜は不連続ではあるものの、触媒機能に優れ、不連続 CuMnOx の間を埋めるように Cu が堆積され見かけ上連続に見える。しかし、この場合、金属膜は絶縁下地に対し密着性に乏しく、容易に剥離してしまう。このように、CuMnOx 膜は下地である絶縁材料との密着剤 (グルー) としての役割とその後の金属 SCFD の触媒層としての機能を同時に発現しており、Cu/MnOx 膜の含有比率によってこの性質が制御可能であることが分かった。また、最適条件における埋め込み性を確認したところ、開口幅 300nm、アスペクト比 50 のトレンチに対しても均一な製膜を

確認した (図②-(2)-2.22)。



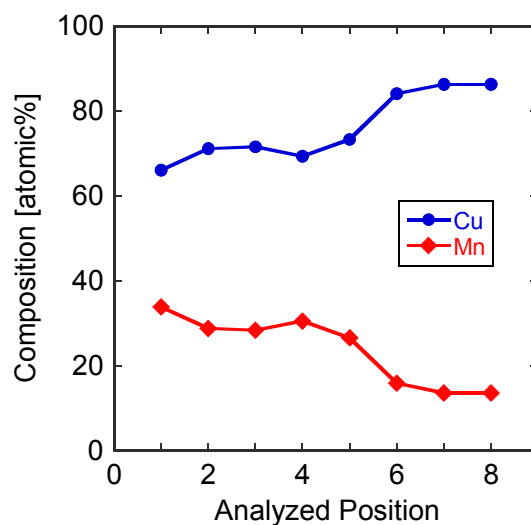
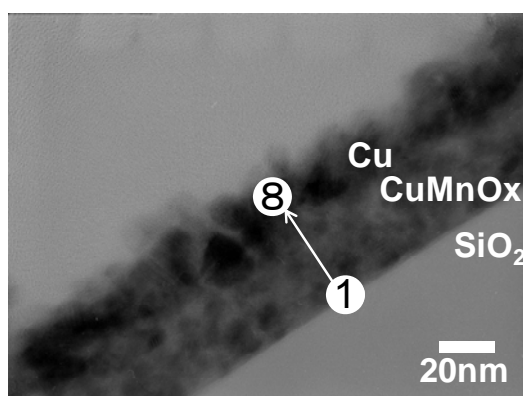
図②-(2)-2.21 CuMnOx-SCFD、その後の Cu-SCFD の Cu/MnOx 組成比依存性



図②-(2)-2.22 CuMnOx-SCFD、その後の Cu-SCFD の埋め込み性

d. CuMnOx 膜の初期成長

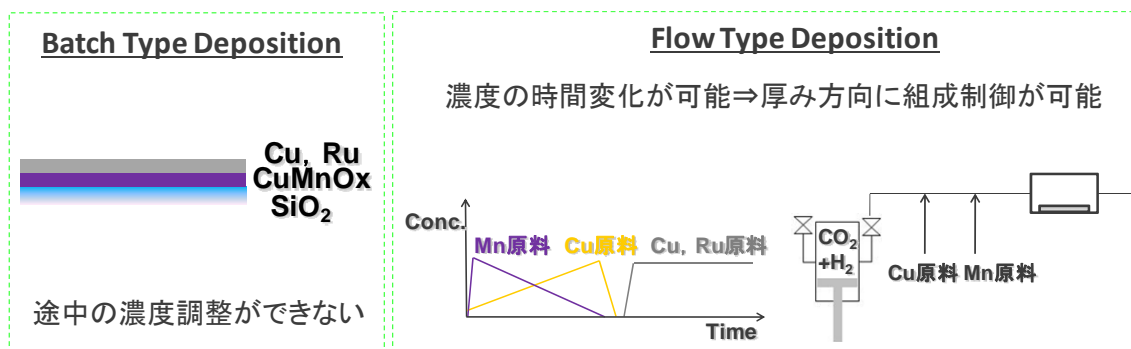
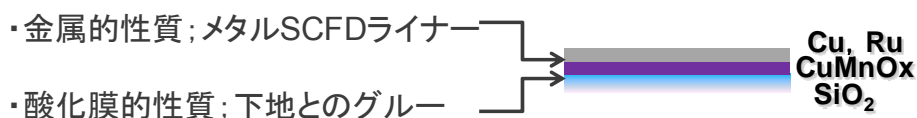
上述のように、CuMnOx はグルー、触媒層という二つの役割を果たしているが、その Cu/MnOx 比率によってそれぞれの効果は変化する。但し、密着性に関しては慎重な議論が必要である。絶縁材料への密着性は CuMnOx 層の下地界面層の組成で規定されるが、ここまで議論してきた Cu/MnOx 比率は CuMnOx 膜のバルク層の組成であるため、バルク層と下地界面層の組成が異なる可能性があるからである。そこで、TEM-EDX 観察により下地界面層の組成分析を行うと同時に、絶縁材料上には製膜されない Cu がどのように MnOx 膜中に取り込まれるかについて検討した (図②-(2)-2.23)。結果、CuMnOx は膜厚方向に均一な組成を有していることが分かった。EDX の検出エリアは 1nm^2 であるが、実際には検出電子が膜内部で散乱するため厳密に 1nm^2 範囲の情報を拾っているのではなく、周囲の組成情報も含まれてしまう。そのため、Cu 膜中にも Mn が 20atm%程度検出されてしまっている。いずれにせよ、CuMnOx 膜は下地界面層から表面層にかけて均一な組成を有しており、CuMnOx の下地材料への密着性はバルク層の組成比で議論可能であることが分かった。Cu が絶縁材料上へ製膜されないことから、いずれの濃度比率条件においても MnOx 層が形成され、その上に CuMnOx が形成される可能性もあったが、ナノレベルの MnOx 粒子が生成され、その周囲に Cu が成長したものと考えられる。このことは導入原料比率を制御することにより、下地界面層、バルク層、表面層のそれぞれの組成、さらにはその組成により得られる特性までもが制御可能であることが示された。



図②-(2)-2.23 TEM-EDX による Cu/CuMnOx 薄膜の観察 ; 左図)TEM 観察結果、右図) 左図の各点における Cu、Mn 組成

(2)-2-2-3 フロー式製膜法を用いた CuMnOx バッファ層の形成技術開発

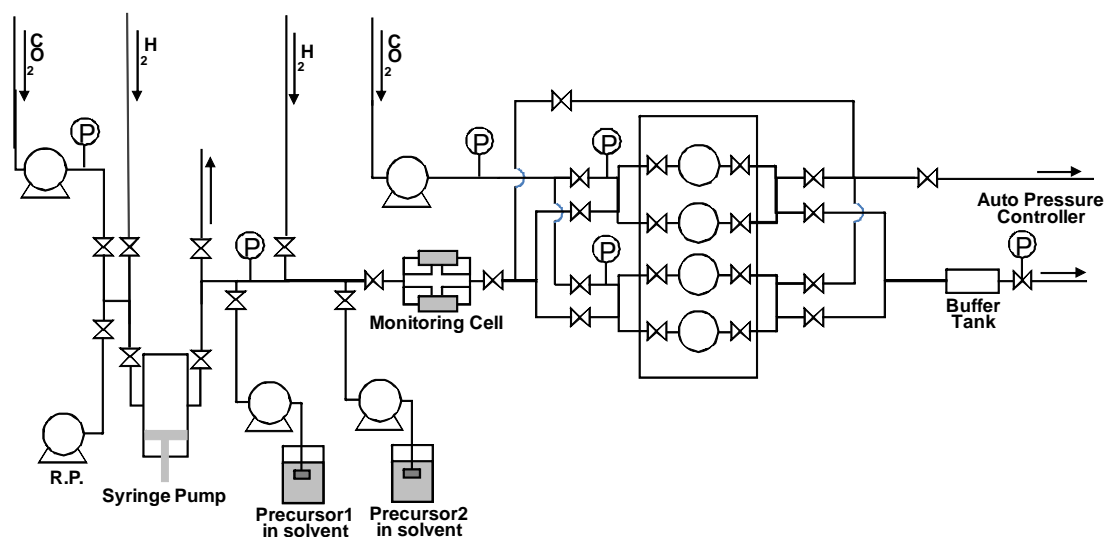
前節において、導入原料の組成比制御によって、下地界面層、バルク層、表面層のそれぞれの組成を制御可能であることが分かった。ここでバッファ層に求められる性能を考える。下地界面層は下地との密着剤の役割を担うために絶縁材料であることが望ましい。表面層はその後のメタル製膜時の触媒としての役割を担うために金属であることが望ましい。現在は膜厚方向に均一な組成であるため、Cu/MnOx 比率を最適化し、密着性と触媒機能の両立を目指したが、図②-(2)-2.24のように傾斜組成薄膜を導入することによって、高い密着性と高い触媒機能を両立することが可能である。また、NEMS などの極微細構造への製膜を考えた場合には、膜厚に制限のある場合が多く、厚いバッファ層では所望の金属膜を十分な膜厚製膜することができない。そのため、バッファ層の薄膜化も課題の一つとなってくるが、傾斜組成膜において傾斜を急峻にすることによりバッファ層の薄膜化も可能になるものと思われる。しかしながら、現行装置はバッチ式であり、製膜中に原料濃度を制御することはできない。そのため、傾斜組成を可能にする供給原料の時間変調機構を有するフロー式装置を設計・制作した。



図②-(2)-2.24 CuMnOx の界面へ要求とその作製方法

図②-(2)-2.25 および図②-(2)-2.26 に原料濃度の組成変調機構を有するフロー式製膜装置の系統図、および実際に作製した装置を示す。シリンジポンプ内に CO₂、H₂ を充填し混合流体を作製した後、反応器へフローさせる。反応器への経路中に二つの原料導入ポートが存在し、それぞれにおいて、液体溶媒に溶解した固体

原料が加圧供給される。この供給にはプランジャーポンプが用いられているが、タイムプログラムによって流量の時間変調が可能である。そのため、例えば、一つのポンプには Mn 原料を接続し、最大流量から時間と共に減少させ、もう一つのポンプには Cu 原料を接続し、最低流量から時間と共に増大させることにより 2 元系導入原料の濃度の時間変調が可能である。また、原料導入ポート下流にはモニタセルが備え付けてあり、液体溶媒と混合流体が均一混合されているか確認することができる仕組みとなっている。反応器は並列に 4 つ設置されており、4 種のサンプルへの製膜や 4 種の組成変調レシピを一度の実験で検討可能となっている。反応器を通過した混合流体は下流に設置された自動圧力制御装置により一定流量で排気される。また、自動排圧装置と並列に手動排気バルブを設置されており、反応器内のパージなどが任意にできるよう工夫されている。



図②-(2)-2.25 傾斜組成 CuMnO_x 膜の作製用実験装置系統図

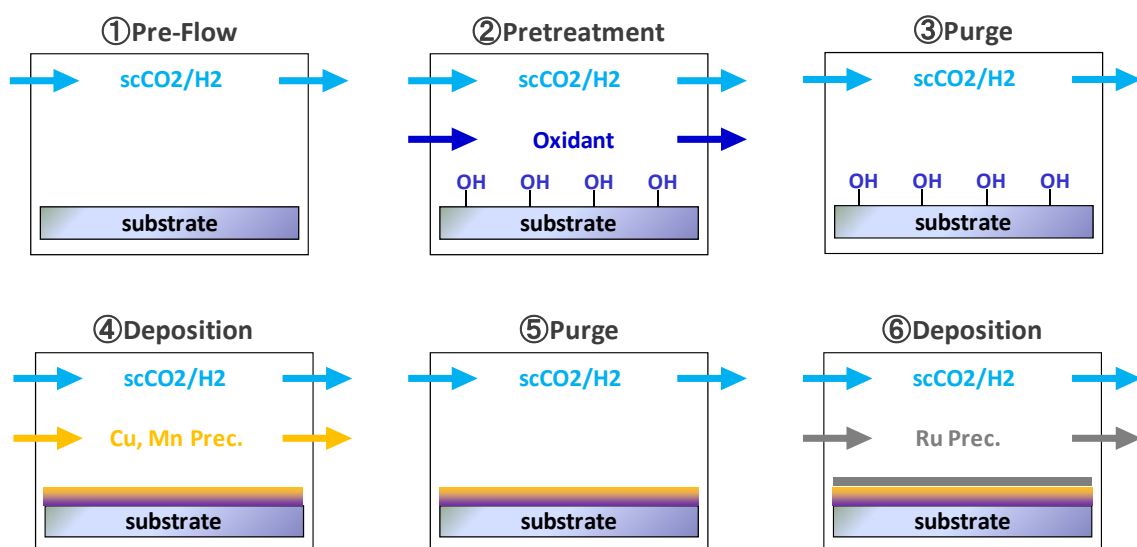


図②-(2)-2.26 傾斜組成 CuMnOx 膜の作製用実験装置

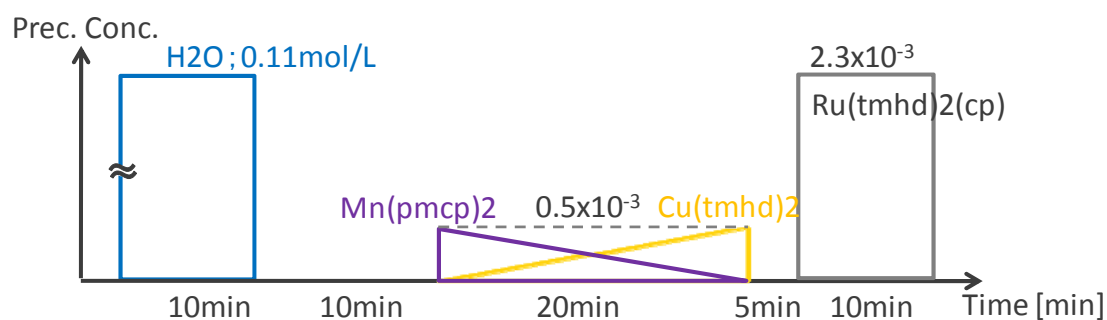
装置の立ち上げ後に、装置の動作確認を行った。手製の装置であるため、入念な動作確認が必要である。いずれかの部品に混入した不純物の洗浄に苦心したが、アセトンを原料導入ポートより注入し下流に何度も流すことにより除去した。また、自動圧力調整装置に関しては、原料を連続的に供給するために連続的な混合流体のフローが求められるが、当初は閉弁時間と開弁時間が同程度であり断続的な流れとなっていた。この問題に関しては、実験前に自動圧力調整装置をエタノールで洗浄することにより良好に動作することを見出したが、その効果は数回の実験で切れてしまうために頻繁な洗浄が必要である。連続供給が可能になったので、原料の注入条件を探索した。混合流体に対し 20mol%のアセトンを供給したところ、混合流体層とアセトン液相の二相分離を確認した。同様のフロー設備を有する装置において 20mol%のアセトンは混合流体と完全混合することが確認されていることから、原料導入手法について検討した。当初はフローする混合流体に対し側面からアセトンを注入していたが、アセトンをフローする混合流体に対し対向させる形で導入するよう導入ポートを変更した。また、アセトンは

混合流体に対して比重が高く、下側に溜まりやすいことから鉛直方向からの導入とした。また、攪拌を促進するために、原料導入ポート下流にインラインで混合カラムを設置した。これは、1/4 インチの SUS 管内に 0.5mm のガラスビーズを充填したカラムの両端に焼結フィルターを取り付けたものであり、カラム内ではフローしている混合流体の流れがガラスビーズにより乱れることにより混合が促進される。また、フローしている混合流体は 100°C であるが、導入しているアセトンは常温であるため、予備加熱を行い、100°C まで加熱した後に導入する機構とした。以上の工夫により、アセトンと混合流体は均一相を形成することを確認した。なお、CO₂/H₂ 混合流体の H₂ 比率が 8% を超える場合には、アセトン 20mol% とは均一相を形成できないことが分かった。これは、アセトンと H₂ の相互作用が弱いためではないかと考えている。

以上の準備作業により、連続かつ安定した混合流体のフローおよび原料供給が可能となった。そこで、傾斜組成 CuMnOx 薄膜の検討を開始した。図②-(2)-2.28 に典型定期的なフローシーケンスおよび原料供給レシピを示す。①所定の温度に到達した基板に対して 5 分程度混合流体を流通させ反応場の安定化を図る。②必要に応じて水などを用いて *in situ* 基板表面処理を行う。③反応器内の流体中に残存する表面処理物質をパージする。④Cu 原料、Mn 原料を導入しバッファ層を形成する。⑤反応器内の流体中に残存する Cu 原料、Mn 原料をパージする。⑥所望の金属材料の原料を導入し製膜を行う。なお、反応器内の残存物質のパージは 10 分間行った。反応器を完全混合槽と仮定した場合に 99% 以上の残留物質を除去できる時間に等しく、十分な時間である。

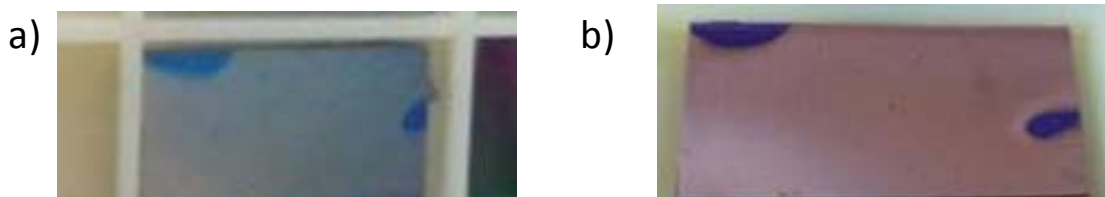


図②-(2)-2.27 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製におけるフローシーケンス



図②-(2)-2.28 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製における原料供給レシピ

図②-(2)-2.29 に上記の手法により 230°Cにて行った実験結果を示す。SiO₂ 基板上にバッファ層を形成し、Ru を製膜したサンプルが左図である。基板端の半円部分は基板固定用の治具の跡である。SiO₂ 基板上に直接 Ru を製膜した場合には、何の製膜もおこらなかったが、バッファ層を形成することによって、良好に Ru を製膜することができた。また、同様の手法によりバッファ層形成後に Cu を製膜した様子が図②-(2)-2.29 の右図である。Ru 同様、Cu を製膜することが可能となった。今後は、Cu および MnOx 成長における成長速度の温度、原料濃度比の温度依存性を検討し、CuMnOx バッファ層形成のレシピ最適化を図ると同時に、バッファ層の薄膜化に向けた施策を検討する。



図②-(2)-2.29 傾斜組成 CuMnOx 製膜上に形成した Ru(左図)および Cu(右図)薄膜

(2)-2-3 有機機能層製膜

(2)-2-3-1 概要

超臨界流体を用いて基板表面への表面修飾を検討した。昨年度、SiO₂ 基板上への両末端 PEG のグラフトに成功したことを報告し、今年度は片末端 PEG のグラフトに成功したので報告する。また、九州大学との連携テーマとして検討している有機太陽電池における有機半導体の微細孔への埋め込みに関し、検討を開始したので報告する。

実施計画；超臨界 CO₂ 中の反応により、シリコンやガラス等の表面に 2 種以上の機能性有機膜を表面修飾する。

達成状況；ガラス基板上に、超臨界グラフト法による両末端、片末端 PEG の修飾に成功した。有機半導体の製膜を可能にするフロー式製膜法を考案し、装置を製作した。

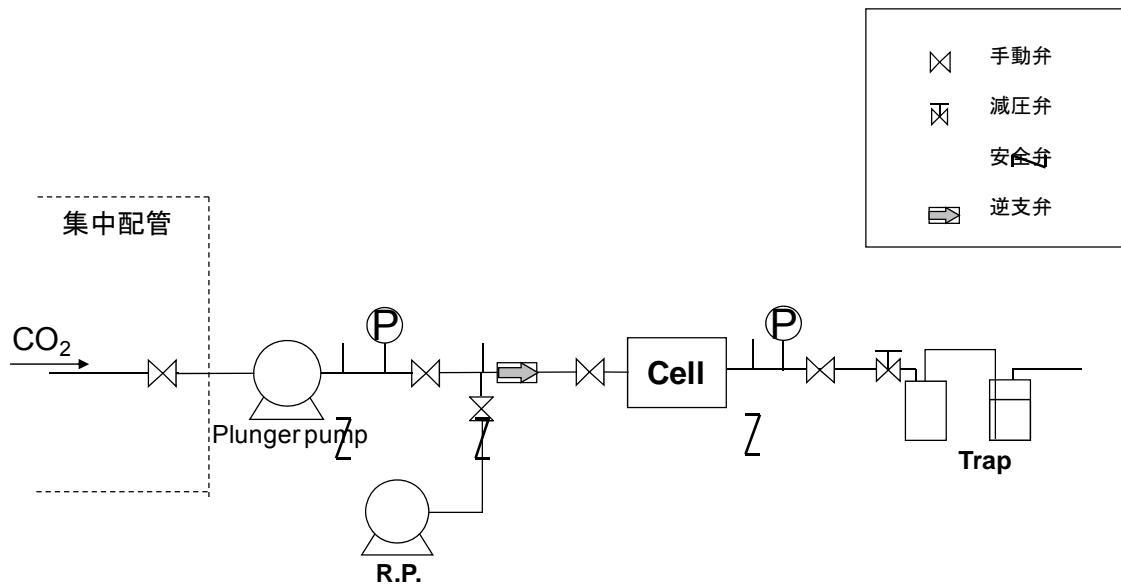
(2)-2-3-2 超臨界流体を用いた片末端 PEG のガラス基板上へのグラフト重合

a. 実験手法

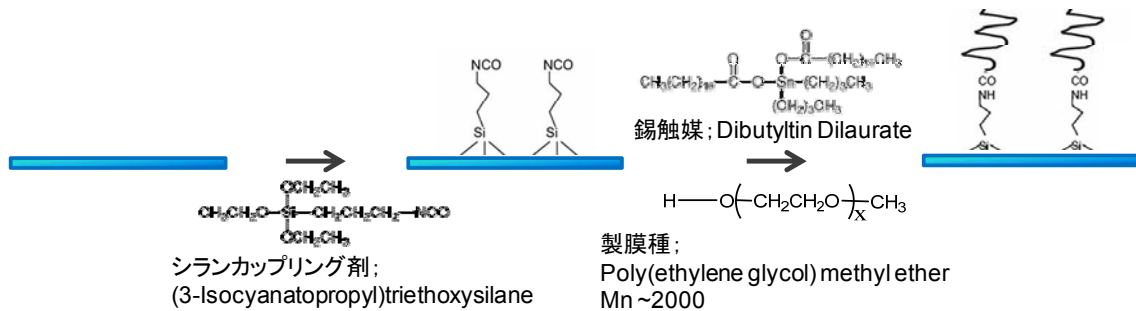
ガラス表面の表面修飾はシランカップリングによるアンカー剤の固定、グラフト重合の 2 つのプロセスにより行った。いずれもホットウォール型バッチ式高圧容器内にて行った。製膜装置は、図②-(2)-2.30 に示すように高圧対応ステンレス容器(耐圧 20MPa、耐温 150°C、内容積 8ml)、二酸化炭素を超臨界状態にまで加圧するプランジャーポンプからなる。また、配管には安全のために 20MPa 以上にて作動する安全弁が取り付けられている。加熱は基板側面に設置した 4 本のロッドヒータにより加熱され、反応器は温度差のない均一な容器となっている。反応器温度は反応器内に設置した熱電対により測定し、温度調整器によって底面に設置した台座ヒータの出力を制御した。

シランカップリングのアンカー材料には(3-Isocyanatopropyl)triethoxysilane を、グラフト重合の材料には Poly(ethylene glycol) methyl ether を、反応触媒には Dibutyltin Dilaurate を用いた。CO₂ は >99.99% のものをゼオライト充填管に通し

脱水し用いた。基板には石英ガラス基板を用いた。



図②-(2)-2.30 超臨界グラフト装置の系統図



図②-(2)-2.31 グラフトに用いた試薬と作業フロー

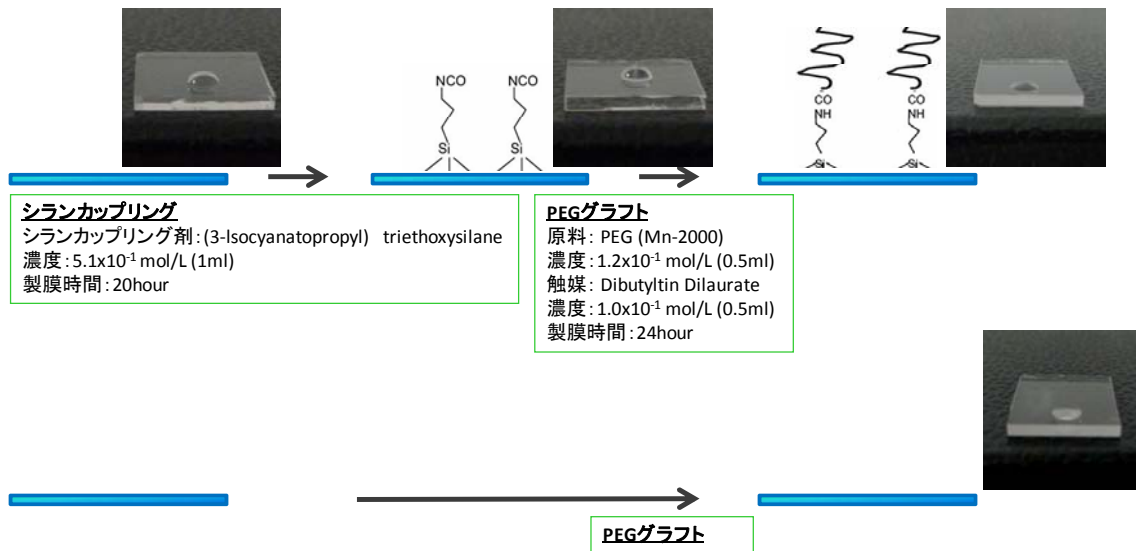
実験方法を説明する。シランカップリングによるアンカー剤の固定、グラフト重合いづれに関しても、同様の手順を用いた。反応器を開け、固体試薬、基板をセットした。この時、基板は試薬より高い位置にセットすることにより直接接触ることがないように工夫した。反応器を昇温しながら CO_2 を加圧導入し、 80°C 、 15MPa になった時点でバルブを閉め反応器を閉じた。所定の反応時間保持した後に、5 分間反応器内部の未反応原料を超臨界 CO_2 によりパーズし、降温降压した。サンプルは反応器より取り出した後に、水、エタノールで 3 回ずつ洗浄した (図②-(2)-2.31)。表②-(2)-2.8 にグラフト条件を示した。

表②-(2)-2.8 グラフト重合に用いた諸条件

Reactor	: Hot-wall batch (8ml)
Medium	: CO ₂
Fluid Temp.	: 80°C
Pressure	: 15MPa
Sub.	: 石英ガラス (1cm 角)
Depo. Time	: 24hr

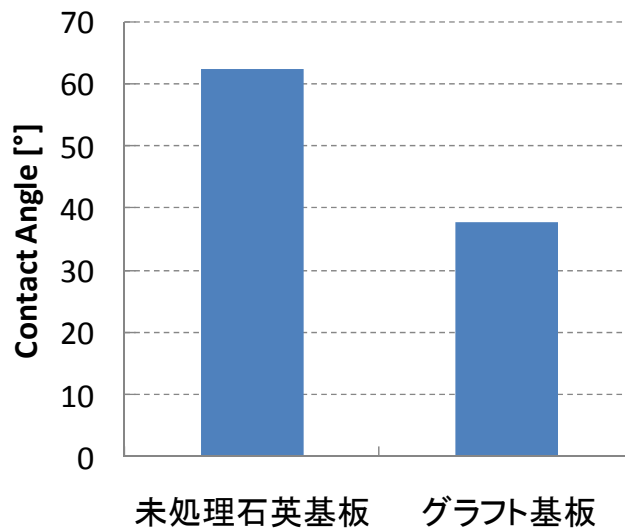
b. 結果と考察

シランカップリングおよびグラフト重合を行い、合わせてコントロール実験としてガラス基板に対し直接グラフトを行った。結果を図②-(2)-2.32 にまとめた。水滴を滴下し接触角測定を行ったところ、表面が疎水化されており、疎水基性を有する片末端 PEG が表面修飾されたことが示された (図②-(2)-2.33)。また、基板表面の ATR-FTIR スペクトルの測定からも、基板由来のピークが消失し、片末端 PEG 由来と思われるピークが検出された (図②-(2)-2.34)。これらの結果より、シランカップリング、グラフト共に良好に反応が進んだことを確認した。また、ガラス基板に対してシランカップリングせず、直接のグラフト重合は難しいことも確認した。従って、水溶液中での反応と同様の反応が超臨界流体中においても進行することが確認できた。昨年度実施した両末端 PEG の結果とも符合している。超臨界流体の高拡散性、低粘性を考え合わせると、両末端 PEG 同様に高い埋め込み性が期待できる。なお、本検討で用いたのは常温で液体である高分子量 PEG (~3000) であるが、常温で固体である低分子量 PEG (~550) の場合には明確な表面修飾効果は見られなかった。低分子量 PEG は流体を 80°C まで昇温する過程において固体 PEG が液体に相変化する様子は観察できたが、超臨界 CO₂ 中にほとんど溶解していないものを思われ、そのため反応が進行しなかったと考えている。また、低分子量は高温環境下において液化するものの、降温降圧時に固化し配管が詰まりやすい。今後、原料を探索する場合には、溶解度およびハンドリングのし易さから考えて室温にて液体である原料が望ましいと思われる。

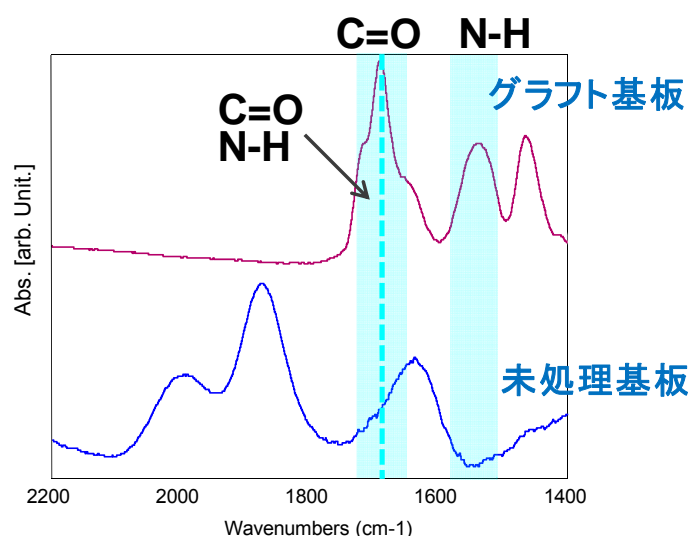


※写真は2 μ Lの純水を滴下し撮影した

図②-(2)-2.32 表面修飾の実験フローとサンプル外観



図②-(2)-2.33 基板表面の水の接触角



図②-(2)-2.34 基板表面の ATR-FTIR 分析結果

(2)-2-3-3 超臨界流体を用いた有機半導体の埋め込み

a. 計画概要

Life BEANS センター九州の取り組んでいる有機太陽電池においては、n 型、p 型を積層するのではなく 3 次元構造を作ることにより高効率化を狙っている。電子の有機半導体内の有効拡散長は数十 nm オーダーと推算されており、100nm 以下の微細な 3 次元構造に対し有機半導体を埋め込む技術が求められている。他方、これまでの検討から、超臨界流体はその低粘性、高拡散性により金属膜、酸化膜、有機グラフト膜のいずれにおいても高い埋め込み性を有することを示してきた。そのため、超臨界流体を用いて微細構造に対し、有機半導体を埋め込むことを検討した。有機太陽電池に向けた埋め込みプロセスには以下のことが求められる；ナノメートルオーダーの表面平坦性、膜厚の制御性、高純度、高い配向性、埋め込み性。前項までに検討したグラフト重合は高い埋め込み性を有するため、マイクロ流路などの内壁コーティングなどの用途には適しているが、上記のような表面平坦性や膜厚の制御性には乏しい。というのも、検討は進んでいるものの、重合反応の速度制御は依然として難しいからである。そのため、我々は反応を利用せず、超臨界流体中における有機半導体材料の溶解度の温度依存性を利用し、有機半導体を物理的に析出させる手法を検討することとした。超臨界流体中における物理的析出法としては RESS 法(Rapid Expansion of Supercritical Solutions)が有名であるが、この手法は超臨界流体の急速な膨張により析出を促すものであり、高い配向性制御は難しいと思われ、

我々の検討する温度差法は有機半導体埋め込みの唯一解となりうる。

b. 材料のスクリーニング

条件シフト(我々の場合は温度)による溶解度差を利用した物理的析出は過飽和度により整理できる。過飽和度は条件シフト前後の溶解度差および条件シフト前の絶対溶解度に比例するため、超臨界流体中においてある程度の過飽和度を得るには、絶対溶解度および、その温度依存性が必要となる。本節では絶対溶解度の観点から原料のスクリーニングを行った。高い半導体特性を得られることが報告されている 20 種の原料に関して溶解度測定を行った。なお、一般に、原料の吸光度(光の透過率)が分かれば Lambert-beer の法則(式②-16)に従い、原料溶解度を算出できるが、そのためには原料自身の吸光係数が必要となる。現時点で 20 種の吸光係数が報告されているわけではないが、あくまでスクリーニングが目的であるので、吸光度を測定しこれを基準としてスクリーニングした。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon CL) \quad (②-16)$$

I : Transmittance w/o precursor [-]

*I*₀ : Transmittance w/ precursor [-]

ε : Mole Extinction Coefficient [mol⁻¹ L cm⁻¹]

C : Prec. Concentration [mol/L]

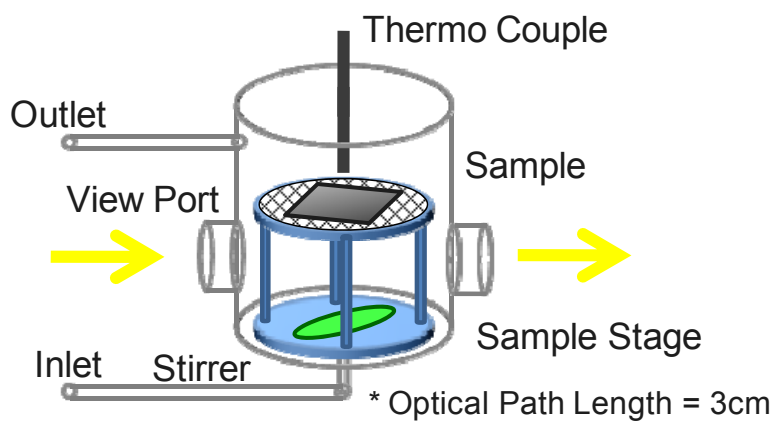
L : Optical Path Length [cm]

図②-(2)-2.35 および図②-(2)-2.36 に反応器の外観および内部の模式図を示した。底部に攪拌子を設置し攪拌することにより溶解を促進させた。得られた吸収スペクトルは原料によって異なるため、それぞれの原料の最も吸収の強い波長を吸収波長とした。本検討で用いているような有機半導体の吸光係数は一般に $\varepsilon = 10^4$ [mol⁻¹ L cm⁻¹]程度と報告されており、測定した透過率から大よその溶解度が議論できる。仮に $\varepsilon = 1 \times 10^4$ とした場合、透過率=10⁻¹³≒0%の時、溶解度は 10⁻³ [mol/L]、透過率=5%の時、10⁻⁴ [mol/L]と計算できる。過飽和度を稼ぐためには溶解度が高い方が望ましいが、超臨界流体中の物質の溶解度は高くても 10⁻³ [mol/L]であり、この値に近いか否かでスクリーニングした。結果を図②-(2)-2.37 にまとめた。ここの物質に厳密にあてはまるわけではないが、有機溶媒中の溶解度が高い物質ほど超臨界流体中の溶解度が高い傾向が見られた。

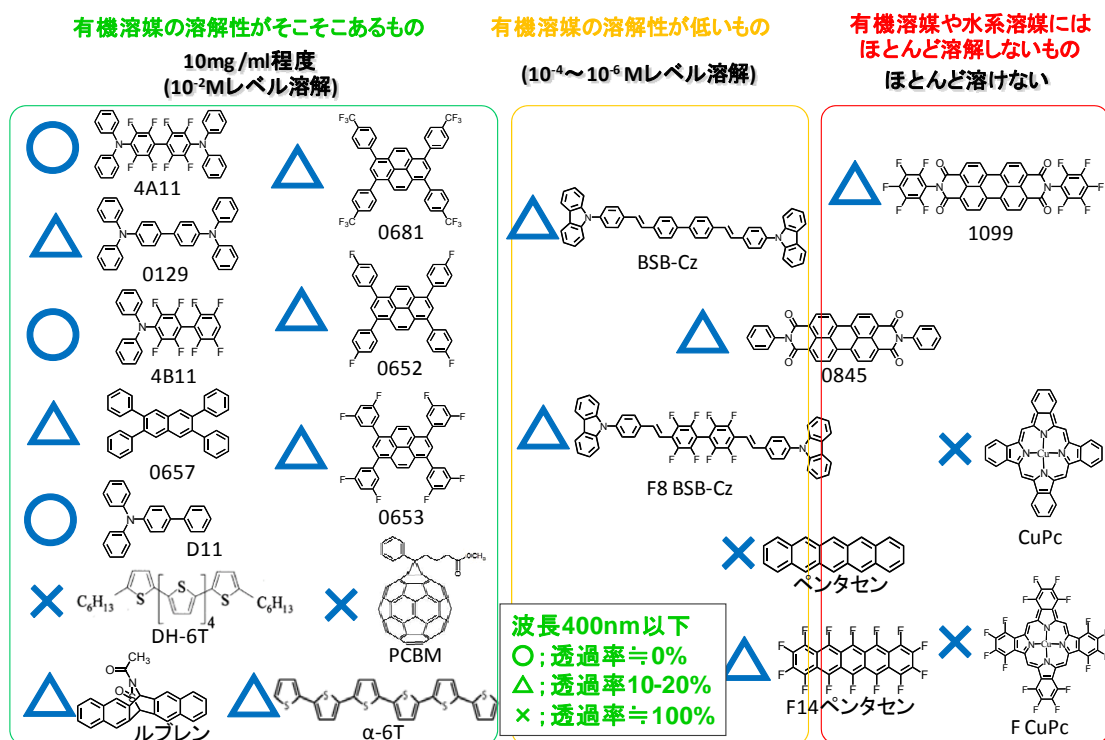
中でも、4A11、4B11、D11 は透過率 \approx 0%であり、本手法に必要な高い溶解度を有していると推測できた。来年度は有機分子の溶解度測定装置を立ち上げ、上記物質の溶解度の温度依存性を詳細に調査する予定である。

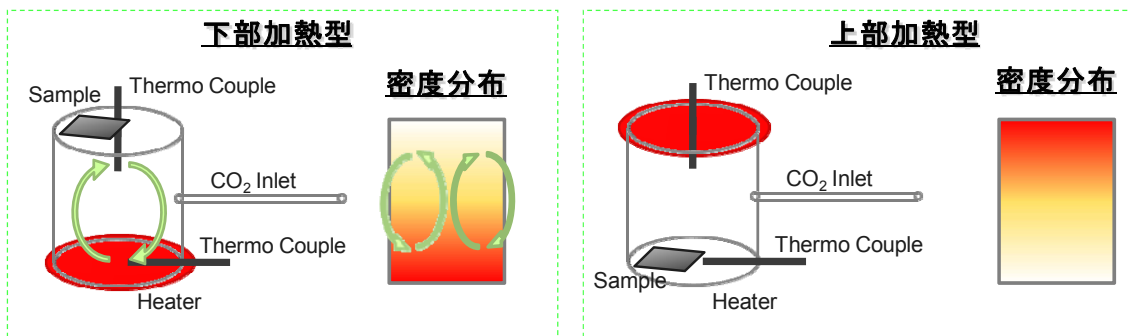


図②-(2)-2.35 溶解度測定装置外観



図②-(2)-2.36 溶解度測定装置の構成

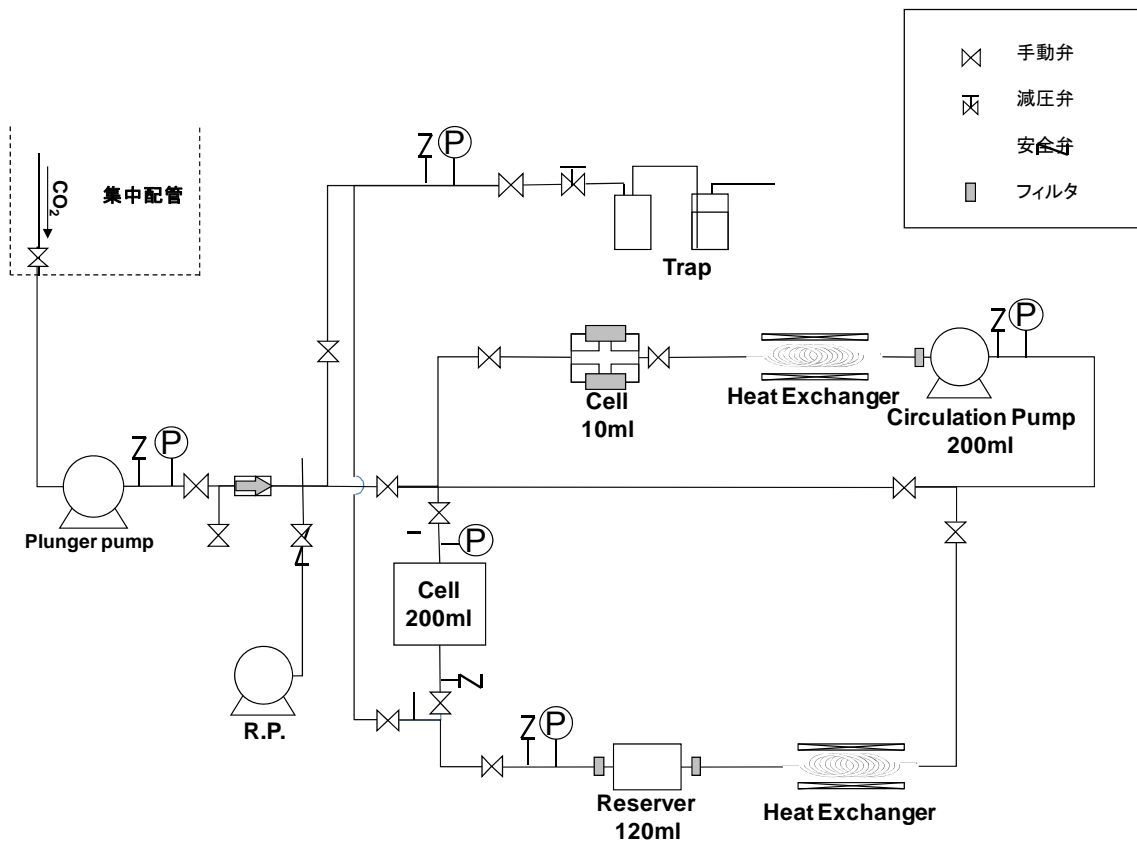




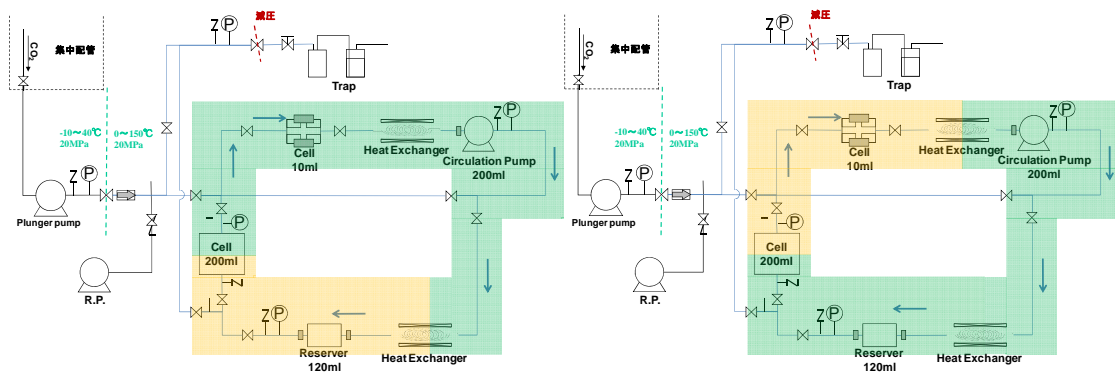
図②-(2)-2.38 温度差法による製膜機構

上部加熱型反応器を含め製膜装置全体の系統図を下記のようにすることとした。溶解度の温度依存性や CO₂ の流速にもよるが、製膜速度は 1 nm/min 以下になると予想され、長時間の安定した原料供給が必要となる。また、用いる試薬は精製に時間のかかるものが多く、多量の原料使用は望めない。そのため、酸化膜製膜や金属膜製膜に用いられているような掛け捨て式のフロー式製膜装置ではなく、製膜後の試薬も再利用する循環式のフロー装置とした（図②-(2)-2.39）。循環ポンプは微妙な脈流を抑制するため無脈流型のものを選定した。

試薬が高温ほどよく溶ける場合には、反応器導入口付近を高温に、排出口付近を低温にするのに対し、試薬が低温ほどよく溶ける場合にはその逆となる（図②-(2)-2.40）。このように、試薬溶解度の温度依存性によっては装置構成の変更が必要であるが、図②-(2)-2.39 に示すように、途中で熱交換器や複数の温度調節機構を設けることによりいずれの場合にも対応した装置となっている。すでに高圧ガス保安法の申請を行い、認可は受けており、来年度早々に装置を立ち上げる予定である。



図②-(2)-2.39 循環式製膜装置の系統図



図②-(2)-2.40 循環式製膜装置の温度区分

(2)-2-4 酸化剤強化

(2)-2-1 酸化物製膜内にて行ったため、内容は前記項を参照されたい。

(2)-2-5 流体シミュレーション

(2)-2-5-1 概要

超臨界製膜装置の設計指針や均一製膜を実現するための指針を得るため、基板表面近傍の自然対流に着目したシミュレーション、及び、チャンバー全域を対象とした対流シミュレーションを行った。計算には FLUENT を用い、流体は CO₂ の超臨界状態とした。

a. 基板表面近傍の自然対流シミュレーション

超臨界製膜における不均一性の原因（自然対流が製膜の不均質性の原因になっている可能性）を検討するために、CFD シミュレーションにより熱対流計算を次の条件下で実施した。

- ✓ 流体は CO₂ の超臨界状態とし、物性はすべて NIST データベースを用いる。
- ✓ 基板温度 T_s と流体温度 T_f を変化させて計算を行い、各条件における自然対流境界層内の流れの様子を調べる。

b. チャンバー内対流シミュレーション

反応器内部の温度分布や超臨界製膜への流れの影響を見るため、チャンバー内の CFD 対流シミュレーションを実施した。ここで、具体的な条件は以下の通りとした。

- ✓ 流体は CO₂ の超臨界状態とし、物性はすべて NIST データベースを用いることにする。
- ✓ ヒーター温度 T_h とチャンバー壁温度 T_f 、流体圧力 P を変化させた計算を行い、各条件におけるチャンバー内の流れの様子を調べる。
- ✓ 実験によるチャンバー内の温度測定結果との比較を適宜行い、シミュレーション結果の検討を行う。

(2)-2-5-2 FLUENT による超臨界流体シミュレーション手法

a. 基礎方程式

基礎方程式は以下に示す連続の式、圧縮性 Navier-Stokes 方程式、エネルギー保存式の 3 つである。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0 \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} \quad (2-18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho E u_j) = -\frac{\partial}{\partial x_i}(p u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(u_i \tau_{ij}) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \quad (2-19)$$

なお、FLUENT の超臨界流体解析機能には以下の制限がある。

- ✓ 密度ベースのソルバーのみ使用可能であり、SIMPLE 等の圧力ベースのソルバーは使用できない。
- ✓ 単相のみを扱うことができ、相変化は扱うことができない。
- ✓ 流入境界は圧力固定もしくは流量固定のみが可能。
- ✓ 無反射境界は使用できない。
- ✓ 多成分気体を扱う場合、反応は計算することができない。

b. CO₂ 物性値

CO₂ の物性値については FLUENT で利用可能な“NIST(The National Institute of Standards and Technology)の REFPROP v7.0 データベース”を用いた。

c. 数値解法

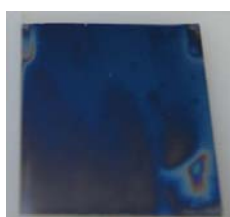
圧縮性の超臨界流体における乱流現象の解析を実施するため、以下の数値解法を用いた。

数値解法	密度ベースソルバー（二次精度陰解法） Roe の流束差分法、二次精度風上差分
------	---

(2)-2-5-3 基板表面近傍の自然対流シミュレーション

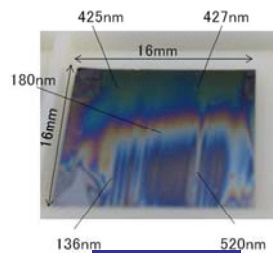
a. 装置条件の違いによる製膜状態の差

超臨界製膜装置を用いたバッチ条件下における製膜実験において、異なった製膜状態が得られている。



高温・低圧条件

基板温度：400°C
TEOS：0.2ml
成膜時間：10min
圧力：8.1MPa
流体温度上：157°C
流体温度下：115°C



低温・高圧条件

成膜条件
基板温度：150°C
流体温度：90~100°C
圧力：15MPa
成膜時間：1h

図②-(2)-2.41 製膜実験結果

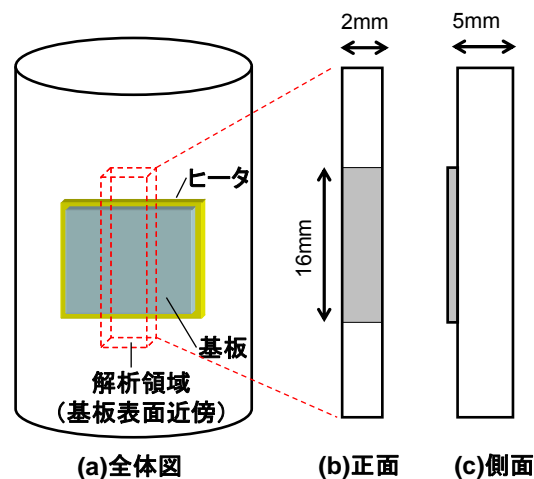
図②-(2)-2.41 に高温・低圧条件（基板温度：400℃、流体圧力：8MPa）および低温・高圧条件（（基板温度：200℃、流体圧力：15MPa）における製膜結果を示す。高温・低圧条件（低密度）においては均一な製膜ができているが、低温・高圧条件（高密度）においては基板の上部と下部で製膜状態が異なった結果となっている。これらの基板表面の観察により、基板表面近傍における超臨界流体の対流や乱れが不均一製膜の要因となっている可能性が指摘されている。

b. 目的

前述の製膜実験における均一／不均一製膜がどのような原因により生じているかを検討するため、実験と同じ条件における基板表面近傍の超臨界流体シミュレーションを実施し、製膜結果と流動状況との対応関係を検討することを目的とする。

c. 解析モデル

基板表面近傍における自然対流を再現し、速度・温度境界層の形成や、自然対流に起因する乱流を計算するため、基板表面近傍のみを計算対象領域とする。図②-(2)-2.42 に計算対象領域および計算体系を示す。



図②-(2)-2.42 基板表面近傍 自然対流シミュレーションの計算体系

d. 解析条件および解析ケース

製膜実験において均一／不均一製膜となった条件にあわせて、解析条件および

解析ケースを表②-(2)-2.9 のように設定した。T200_15MPa のケースが不均一製膜となっていた条件であり、T400_08MPa が均一な製膜が得られている条件である。この2条件に加えて、流体密度がそれらの間の値となるような条件として、T200_08MPa および T400_15MPa のケースについても解析を実施した。

表②-(2)-2.9 解析条件および解析ケース

ケース名	基板温度	流体圧力	備考
T200_15MPa	200℃	15MPa	不均一製膜条件
T200_08MPa	200℃	8MPa	
T400_15MPa	400℃	15MPa	
T400_08MPa	400℃	8MPa	均一製膜条件

これらのケースについて、以下の手順にて解析を実施した。

- ✓ 基板温度及び流体圧力を各ケースで指定した値に設定する
- ✓ 初期状態を作るため、定常計算を実施する
- ✓ 定常計算結果を初期状態とし、過渡計算（非定常計算）を実施する

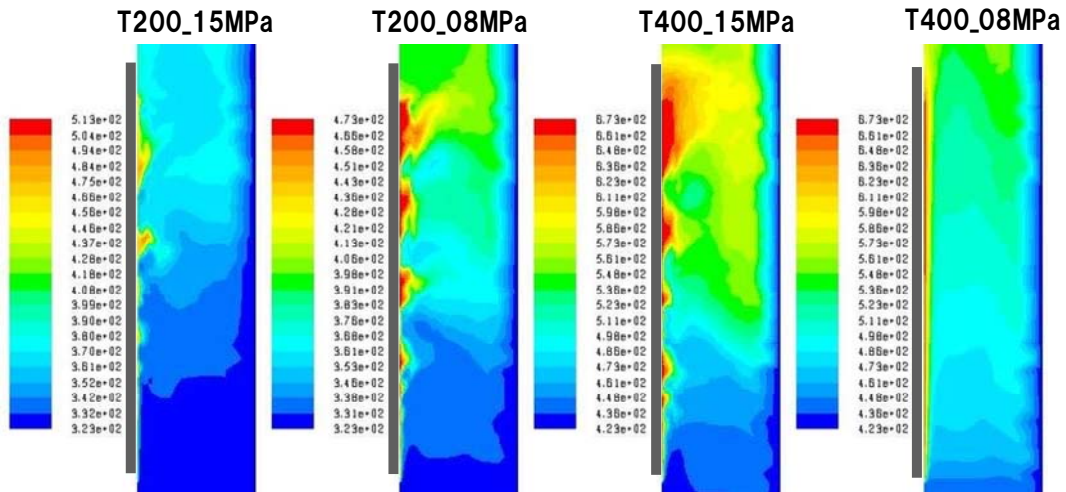
e. 解析結果

乱流発生の有無を確認するため、非定常計算を実施した。図②-(2)-2.43 に非定常計算開始から 2.00 秒後、2.05 秒後、2.10 秒後の温度分布を示す。解析領域の左側に示しているグレーの線がヒーターにより加熱される基板である。基板温度 400℃、圧力 8MPa のケース（最も密度および密度差が小さいケース）では基板表面近傍の流れには時間的な変化が見られず、流れの状態も層流であり、基板表面に安定な温度・速度境界層が形成されていることがわかる。この結果は、製膜実験において均一な製膜が得られている状況と対応するものであると考えられる。基板温度 200℃、圧力 15MPa のケース（最も密度および密度差が大きいケース）では、基板下部では比較的安定な温度・速度境界層が形成されているが、基板中ほどから乱流が発達しており、基板上部にかけて大きな乱れが生じている。この乱れが不均一製膜の要因の 1 つと考えられ、基板の上部・下部において製膜状態が異なっていた実験結果と対応しているものと考えられる。一方、製膜実験が実施されている 2 条件の中間密度を設定した解析（T200_08MPa、T400_15MPa）では、基板下部から乱れが生じていた。

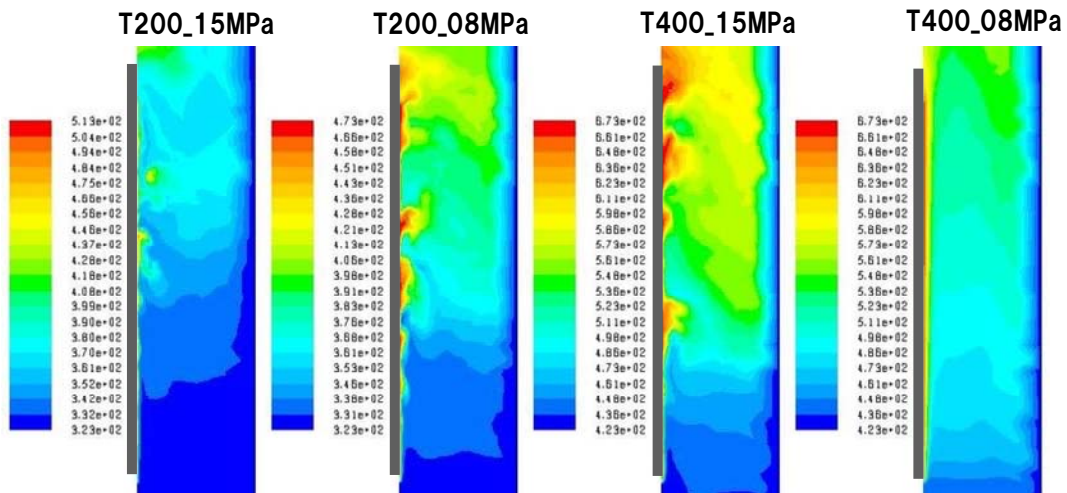
以上の計算により得られた、設定条件と流れの状態を表②-(2)-2.10 に示す。

表②-(2)-2.10 設定条件と流れの状態

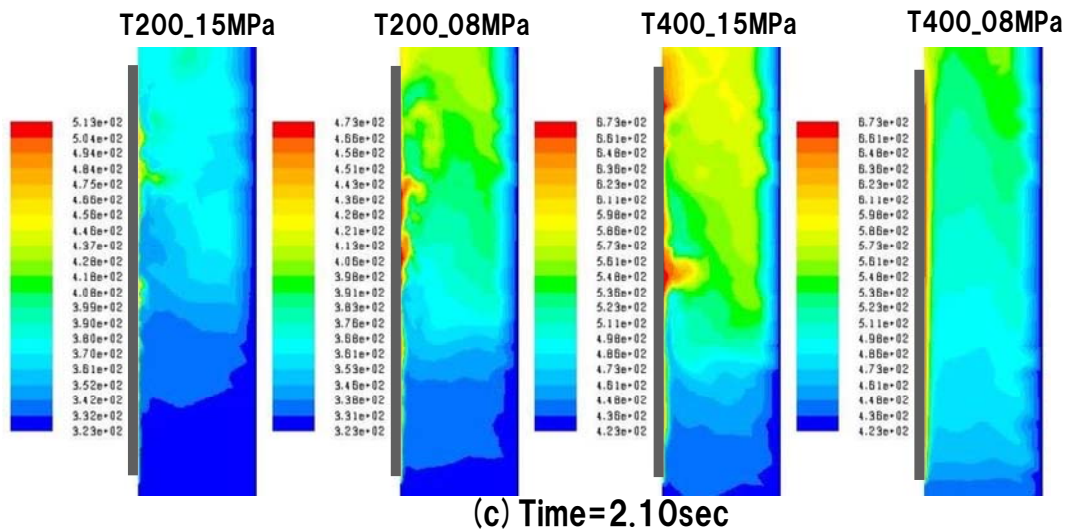
圧力\基板温度	200℃	400℃
8MPa	乱流	層流
15MPa	乱流	乱流



(a) Time=2.00sec



(b) Time=2.05sec



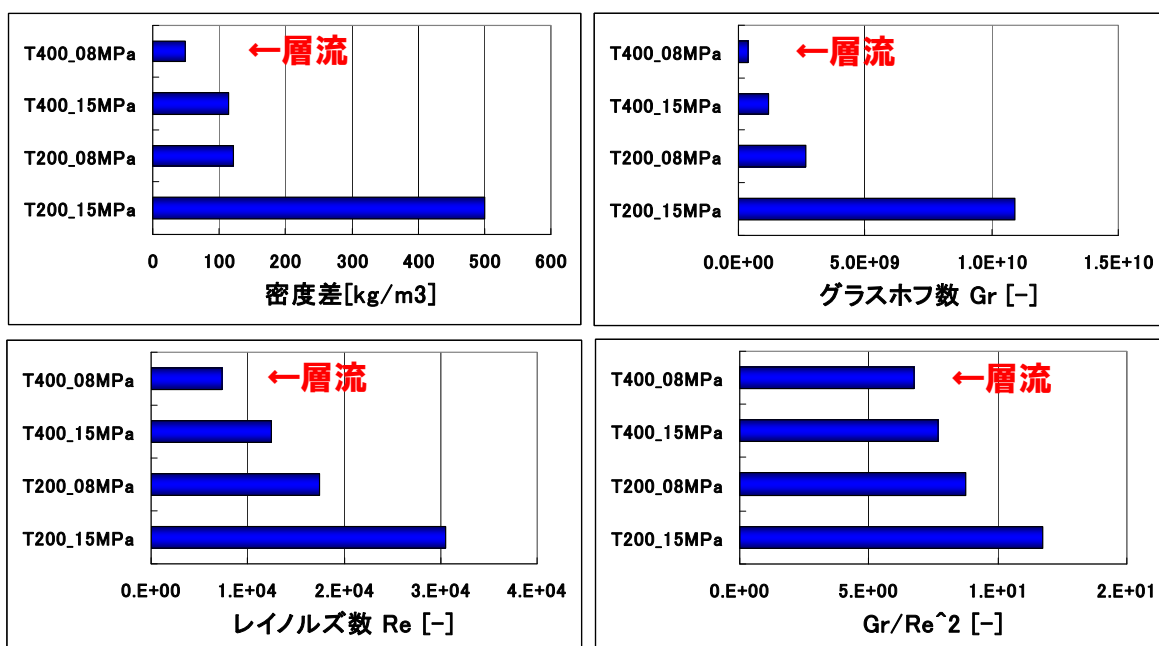
図②-(2)-2.43 温度分布の時間変化（非定常計算結果）

次に、基板表面における流動が層流になるのか乱流になるのかの指標を検討するため、領域内部での密度差、グラスホフ数 Gr 、レイノルズ数 Re 、 Gr/Re^2 の見積りを行った。グラスホフ数 Gr 、レイノルズ数 Re は浮力と粘性力の比、慣性と粘性の比を表し、それぞれ

$$Gr = \frac{g\rho^2\beta\Delta\theta L^3}{\mu^2} \quad Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (2-20)$$

で定義される。ここで、 g は重力加速度、 ρ は密度、 β は体積膨張率、 $\Delta\theta$ は温度差、 L は代表長さ、 μ は粘性係数、 U は速度を表す。 Gr/Re^2 は浮力と慣性力の比を表し、この値が大きいときには自然対流が支配的である。

図②-(2)-2.44 に比較結果を示す。層流となったケースにおいては密度差、グラスホフ数、レイノルズ数、 Gr/Re^2 の全てが最も小さい値となっている。一方、製膜実験において基板上下で製膜状態に差が見られたケースでは、他の乱流発生ケースと比較して密度差、グラスホフ数、レイノルズ数が大きな値となっている。但し、その差は小さいため、層流から乱流への遷移条件や製膜状態の差に対する指針を得るためには、より多くのパラメータサーベイが必要である。



図②-(2)-2.44 密度差および無次元数による比較結果

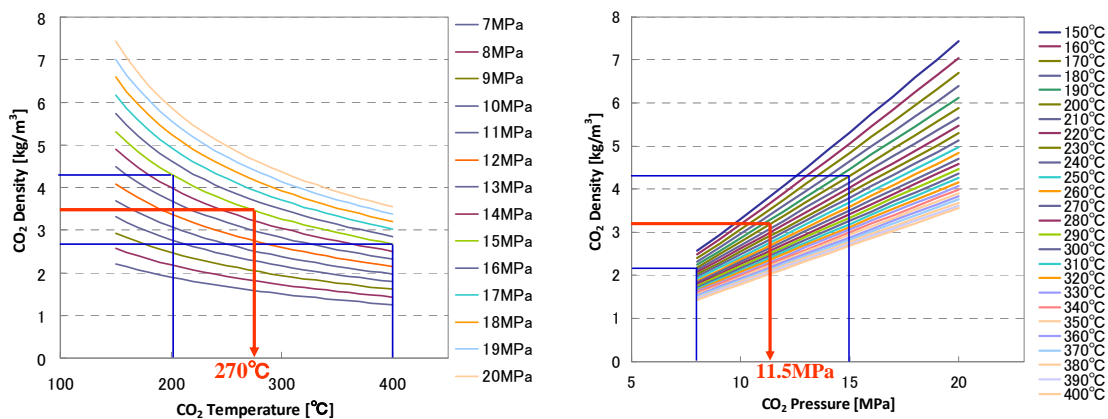
f. まとめ

基板温度および流体圧力をパラメータとした解析を実施し、製膜実験結果との比較検討を行った。

基板表面近傍での流れ場の状態を検討した結果、実験において均一製膜が得られている条件においては流れは全面で層流となっており、不均一製膜（基板上部と下部で製膜状態が異なる）となっていた条件では、基板下部では層流が見られ、基板上部では乱流状態となっていた。これらの計算結果は製膜実験結果と対応しており、基板の不均一製膜は自然対流に起因する乱流の発達が原因の1つであることがシミュレーションにより示唆された。以上の結果から、超臨界製膜の状態検討にあたり、FLUENTを用いた超臨界流体シミュレーションが有効であることが示された。

本解析において無次元数（グラスホフ数、レイノルズ数）を用いた評価を行ったが、乱流状態となる条件への指針を得るには、さらなるパラメータサーベイが必要であることがわかった。今後は、超臨界流体の密度をパラメータとした計算を実施し、乱流状態となるための判定条件の検討を行っていく予定である。具体的には、密度が今回解析した条件の半分程度となる温度・圧力値で計算を行う。CO₂の密度を温度および圧力の関数として示したグラフを図②-(2)-2.45に示す。このグラフから密度が中間となる温度・圧力を評価すると、

それぞれ 270°C、11.5MPa となる。これらの値を条件とし、表②-(2)-2.11 において空欄部分（特に乱流と層流の間）の計算を実施し、乱流遷移に至る条件の検討を行い、実験への指針を得ていく予定である。



図②-(2)-2.45 超臨界 CO₂ 密度の温度・圧力依存性

表②-(2)-2.11 計算状況と流況および今後の予定

圧力\基板温度	200°C	270°C	400°C
8MPa	実施済（乱流）		実施済（層流）
11.5MPa			
15MPa	実施済（乱流）		実施済（乱流）

✓

(2)-2-5-4 チャンバー内対流シミュレーション

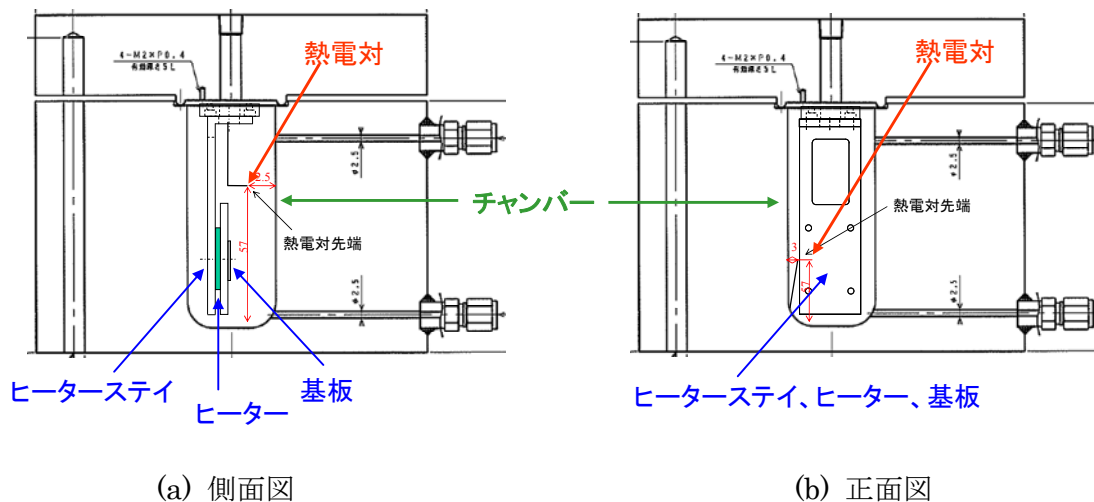
a. 目的

前節においては、基板表面近傍に着目し、自然対流に起因する乱流の検討を行った。ここでは、基板加熱に伴うチャンバー内全域の対流を対象にしたシミュレーションを実施し、チャンバー内部での流動を確認するとともに、実測値のあるチャンバー内部温度との比較を行う。これにより、チャンバー全域を対象とした超臨界流体シミュレーションの有効性を示すことを目的とする。

b. 超臨界製膜装置

図②-(2)-2.46 に超臨界製膜装置の概略図を示す。チャンバー内にはヒーターを設置するためのヒーターステイがチャンバー上壁に取り付けられており、これにヒーターが取り付けられ、さらに基板が設置される。また、チャンバー内には熱電対が2箇所に取り付けられており、温度の測定が可能となっている。

本解析ではチャンバー内全体を計算対象とし、チャンバー内の対流シミュレーションを行い、実験により測定された温度との比較を行う。

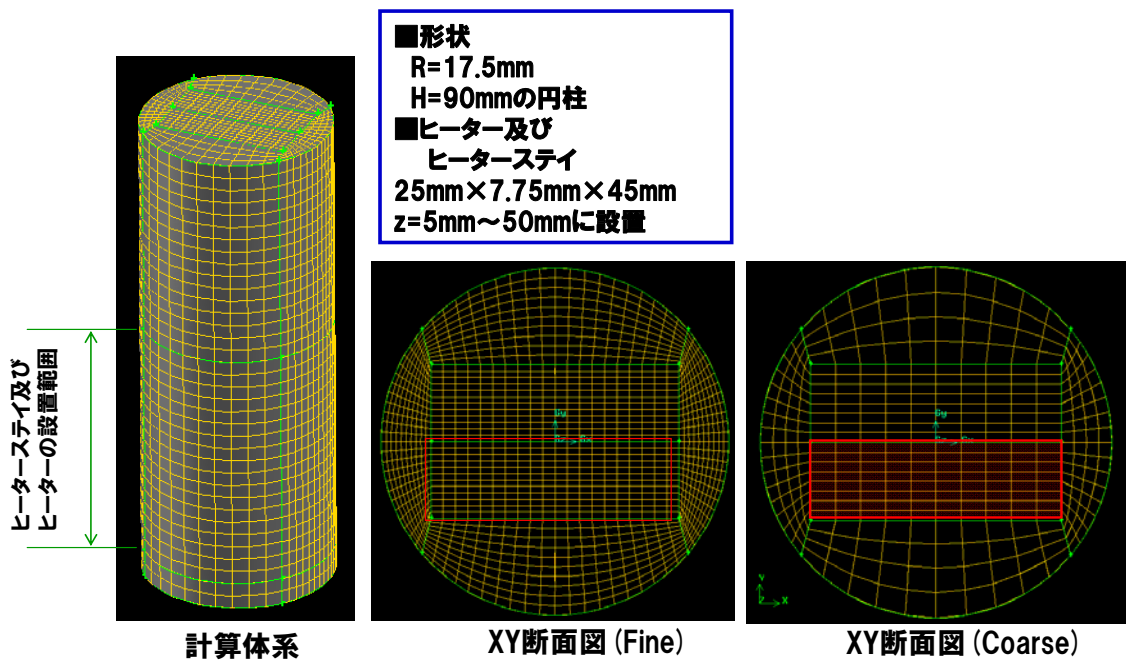


図②-(2)-2.46 超臨界製膜装置 概略図

c. 解析モデル（メッシュ）

チャンバーは高さ 90mm、直径 35mm の円柱としてモデル化した（図②-(2)-2.47）。ヒーターステイは SUS でできているため、ヒーター加熱によりヒーターと同じ温度になっているものと仮定し、同一構造物としてモデル化した。構造物のサイズは 25mm×7.75mm×45mm とし、チャンバー底面から 5mm 上に設置した。

メッシュサイズの影響を見るため、Fine メッシュと Coarse メッシュ（動径方向にメッシュ数を約半分にしたもの）の 2 種類を作成した。



図②-(2)-2.47 解析体系および解析メッシュ

d. 乱流モデル

基板表面近傍を対象としたシミュレーションにより、基板表面においては多くの場合に乱流が生じていることがわかっている。乱流が発生した場合には、乱流粘性や乱流熱拡散などの影響が大きくなり、分子物性のみで表される流れ場とは大きく異なるため、これらの乱流の影響を適切に考慮することが重要である。一方、チャンバー全領域を計算対象とする場合には基板表面近傍に乱流が解像できるほどのメッシュを作成することは計算時間の観点から現実的ではない。そこで、乱流モデルを導入し、乱流粘性や乱流熱拡散などの影響を考慮するシミュレーションを実施した。

乱流モデルには様々なモデルが存在するため、本解析においては、層流モデル（乱流モデルなし）、 $k-\varepsilon$ モデル、レイノルズ応力モデル（RSM）の3つについて検討を行った。それぞれのモデルの特徴を以下に示す。

- ✓ 層流モデル：乱流モデルを用いない。乱流拡散が考慮されないため、熱拡散及び運動量拡散が過小評価される懸念がある
- ✓ $k-\varepsilon$ モデル：乱流エネルギーおよび乱流エネルギー散逸率から乱流粘性、乱流熱拡散等を評価するモデルである。2方程式モデルであるため、計算負荷が少ないという特徴がある。但し等方的な乱流モデルであるため、速度・温度境界層が存在する場合には法線方向の乱れを過大評価する可

能性がある。

- ✓ レイノルズ応力モデル (RSM) : 非等方的な乱れを考慮でき、回転流などにおいて $k-\epsilon$ モデルよりも精度の良い計算が可能である。レイノルズ応力の各成分についての時間発展方程式を解くため、計算負荷が大きく、計算が不安定であるというデメリットもある。
- ✓ チャンバー内部では大域的な循環流が生じるため、理論的には RSM が最も適切な乱流モデルであると考えられる。以下の報告においては、RSM を用いた解析結果についてのみ報告する。

(注) 層流モデル・ $k-\epsilon$ モデルについても計算を実施し、検討を行っている。

e. 解析条件および解析ケース

実験において温度を実測しているヒーター温度 400°C、流体圧力 8MPa のケースを計算対象とした。またチャンバー壁温度についても実験にて測定しており、その実測値を境界条件とした。解析条件をまとめたものを表②-(2)-2.12 に示す。なお、チャンバー内に設定された熱電対により測定された超臨界流体温度 (チャンバー上部、下部) もあわせて示す。

表②-(2)-2.12 解析条件及び解析ケース

ケース名	ヒーター温度	壁温度	流体圧力	初期温度	乱流モデル	測定値(上部熱電対)	測定値(下部熱電対)
FineMesh	400°C	114°C	8MPa	200°C	RSM	203°C	166°C
CoarseMesh					RSM		

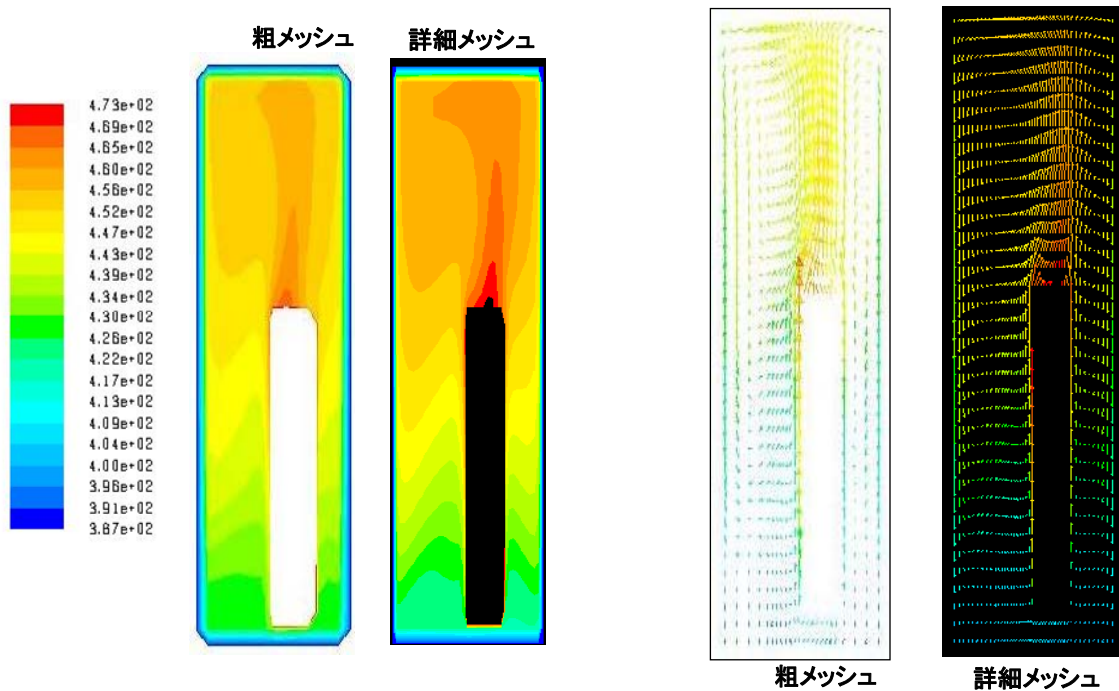
f. 解析結果

表②-(2)-2.13 に計算結果を示す。チャンバー下部での温度予測精度は Fine Mesh と Coarse Mesh とではそれほど差はない。一方、浮力により上昇した流体により循環流が形成されている上部においては、Fine Mesh を用いた場合に飛躍的に温度予測精度が向上している。図②-(2)-2.48 に示す温度分布・流速ベクトル分布の比較図を見ると、Fine Mesh ではチャンバー壁やヒーター表面での速度境界層が鮮明に捕らえられており、かつ、ヒーターと超臨界流体との熱伝導効果による流体加熱がより明確に見えるようになっている。これらの効果により、チャンバー上部における温度予測精度が高まったものと考えられる。

上部温度予測結果については 10℃程度の実測との差があるが、今回の計算では前述の通りヒーター及びヒーターステイを一つの直方体形状をした構造物として取り扱っており、かつ、その構造物温度を 400℃に固定するという簡略化を行っていることが原因の1つであると考えられる。しかし、チャンバー内部では、基板（400℃）とチャンバー壁（114℃）との間で約 300℃の温度差がついていることを考えると、10℃の誤差で実測を予測できる手法が確立できたことを示しており、FLUENT を用いたチャンバー内対流シミュレーションの有効性が示されたものといえる。

表②-(2)-2.13 解析結果および実測との比較

ケース	下部温度[℃]			上部温度[℃]		
	実測	計算値	誤差	実測	計算値	誤差
Fine Mesh	166.00	167.40	1.40	203.00	192.86	-10.14
Coarse Mesh		167.50	1.50		181.70	-21.30



図②-(2)-2.48 温度分布及び流速ベクトル分布

g. まとめ

チャンバー内全領域を対象とした超臨界流体シミュレーションを実施した。

壁面近傍での流速分布が捉えられる程度のメッシュ分割により、チャンバー内部の温度が比較的良い精度で予測できることが確認できた（但し、チャンバー内の2点での比較のみ）。これにより、温度予測に関してはFLUENTを用いたチャンバー内対流シミュレーションの有効性が1ケースのみではあるが示された。今後は、詳細メッシュを用いて、ヒーター温度・流体圧力をパラメータとした解析を実施し、製膜条件の変更によりチャンバー内の流動がどのように変わるか、等の検討を実施していく予定である。

(2)-3 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

'09/9/7~11に京都国際会館にて開催されたWorld Tribology CongressIVに参加し、ナノトライボロジーに関する世界最新の研究動向調査を行った。同国際会議は4年に1度だけ開催されるトライボロジー界最大の学会で、開会挨拶は秋篠宮殿下が、Plenary講演はノーベル賞受賞者の小柴教授が行うという格式の高さであった。

ナノトライボロジーに関する研究では、CNT（カーボンナノチューブ）が密生する表面のトライボロジー特性に関する発表が興味深い。CNT密生表面は耐摩耗性が非常に良好だが、摩擦係数も極端に大きくなることが分かっており、このメカニズムを巡ってKusunokiら（講演番号P-182,G-223）とOhmaeら（G-222,G-224）が活発な議論を繰り広げていた。BEANS-Pjでもプローブ先端へのCNT修飾はテーマの一つとなっており、継続して動向をウォッチしていく。

一方、ナノスケールではないが、金属同士の接触抵抗を扱った研究がStreatorら（G-434）より報告されていた。発表者らは銅の接触面を弾塑性解析することで接触抵抗挙動を計算しており、塑性変形をどうモデルに組み込むかという点で参考になる。ただ、解析結果と測定結果にはかなりの乖離があり、接触抵抗の理論化の難しさが改めて浮き彫りになる発表であった。

他に、Fukuzawaら（G-122他）やOnoら（G-433）は、HDDスライダのトライボロジーという実際の工業製品に即した非常にレベルの高い研究活動を行っており、最終的にBEANS-Pjの成果を工業製品に展開していく上で非常に参考になる。そのほか、Nakanoら（P-337）は液晶分子の特殊な性質を潤滑材として活用するという斬新なテーマに取り組んでおり、今後の進捗が興味深い。

参考文献

- 1) Hideki Hirayama and Sachie Fujikawa :”Quaternary InAlGa_N Quantum-dot Ultraviolet Light-emitting-diode emitting at 335nm Fabricated by Anti-surfactant Method”, Phys. Stat. Sol. (c) vol.5 2312 (2008)
- 2) Ting-Jen Hsueh a, Cheng-Liang Hsub, Shoou-Jinn Changa, I-Cherng Chenc,*: Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors Sensor. Actuator B 126 (2007) 473-477
- 3) J.F.Archard: “Elastic deformation and the laws of friction”, Proc. R. Soc. Lond. A 24 vol. 243 no. 1233, pp.190-205, 1957
- 4) M.Ishibashi et.al.: “Dot-Array Resist Patterning Using SPM with a Hybrid Current-Voltage Control Method”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No.6B, pp. 4395–4399, 2002
- 5) S.Nishimura et.al.: “Local Oxidation of Si Surfaces by Tapping-Mode Scanning Probe Microscopy: Size Dependence of Oxide Wires on Dynamic Properties of Cantilever”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 1, pp. 718–720, 2008

目次

V-4 ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3)宇宙適用 3次元ナノ構造形成技術の開発	V-503
(3) 宇宙用 3次元ナノ構造形成技術	504
(3)-1 3次元マイクロ・ナノ構造形成プロセスの開発	504
(3)-1-1 光学解析シミュレーション結果の精度向上	504
(3)-1-2 アルミ陽極酸化による細孔形成の最適化検討	525
(3)-2 3次元ナノ構造の光学評価	549
(3)-2-1 顕微 FTIR 系の構築	549
(3)-2-2 単波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価	554
(3)-2-3 2波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価	557
(3)-2-4 まとめ	559
(3)-3 3次元ナノ構造の評価	560
(3)-3-1 非冷却赤外センサによる 3次元ナノ構造フィルタの面平均透過率の測定評価	560
(3)-3-2 まとめ	570
(3)-4 適用性評価指標の検討	571
(3)-4-1 まえがき	571
(3)-4-2 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用	571
(3)-4-3 適用性評価指標の検討	577
(3)-4-4 まとめ	579
(3)-5 ナノ構造関係の最新の技術動向調査	580
(3)-5-1 概要	580
(3)-5-2 論文発表状況 (聴講した発表は、約 60 件)	580
(3)-5-3 その他	580
(3)-5-4 発表論文(宇宙ナノ・ナノ構造・ナノ構造プロセス関連の主要発表論文のみ)	581
(3)-6 まとめ	583

V-4 ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3)宇宙適用 3次元ナノ構造形成
技術の開発

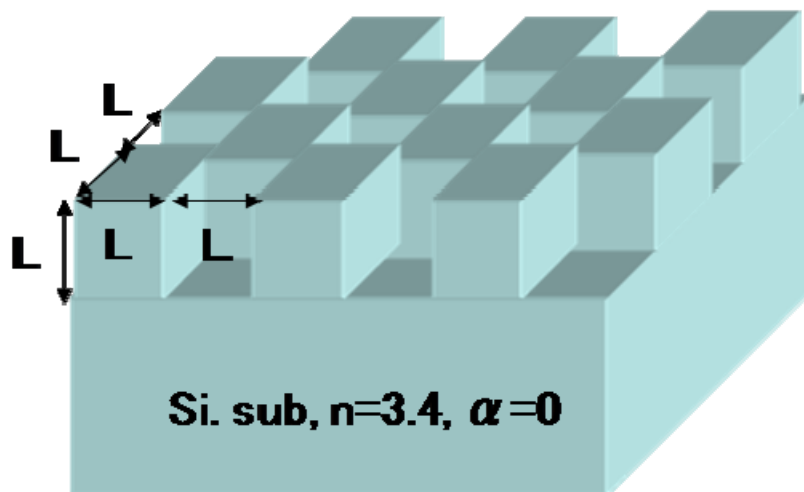
(3) 宇宙用 3次元ナノ構造形成技術

(3)-1 3次元マイクロ・ナノ構造形成プロセスの開発

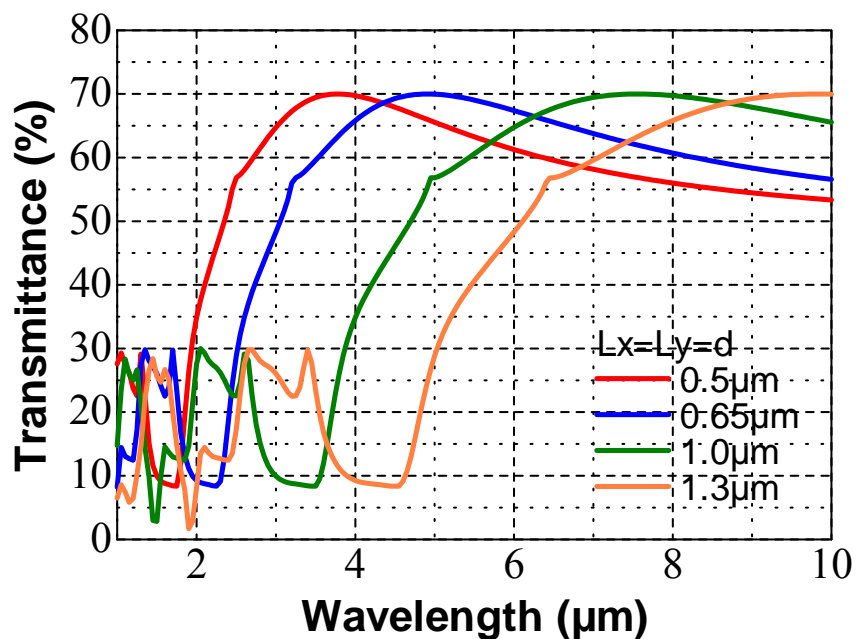
(3)-1-1 光学解析シミュレーション結果の精度向上

(3)-1-1-1 はじめに

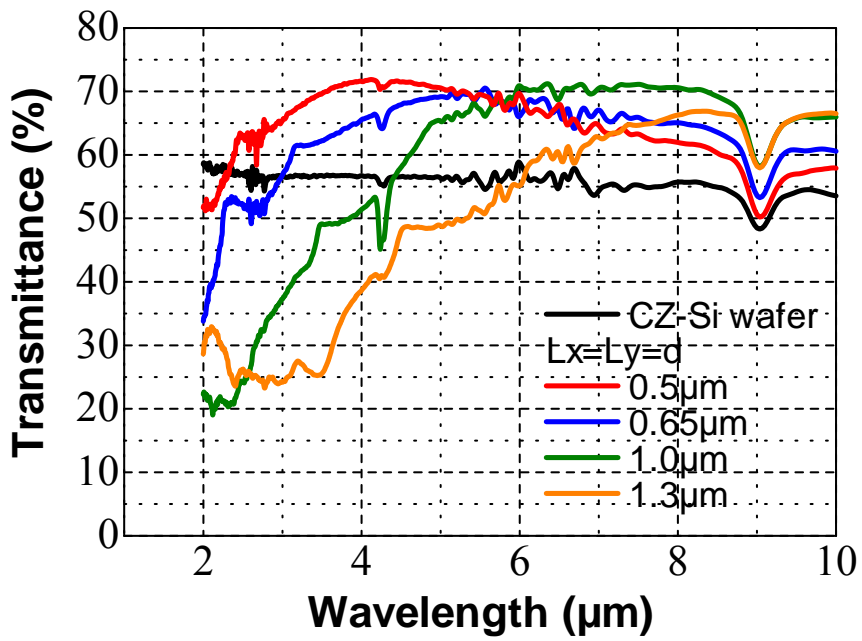
昨年度は、厳密結合波解析（Rigorous Coupled Wave Analysis：以下、RCWA）法¹⁻²⁾により、二波長選択構造の基本設計を行うとともに、設計した構造を試作・評価し、二波長選択構造について検討した。以下図②-(3)-1-1-1.1~3 に、試作構造、解析結果、光学特性評価結果を簡単にまとめる。



図②-(3)-1-1-1.1 1層 SWS 構造の模式図

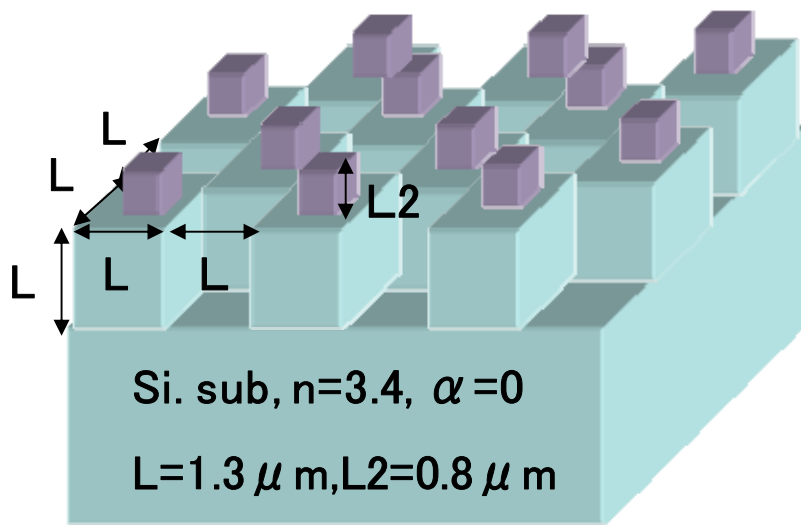


図②-(3)-1-1-1.2 RCWA の解析結果

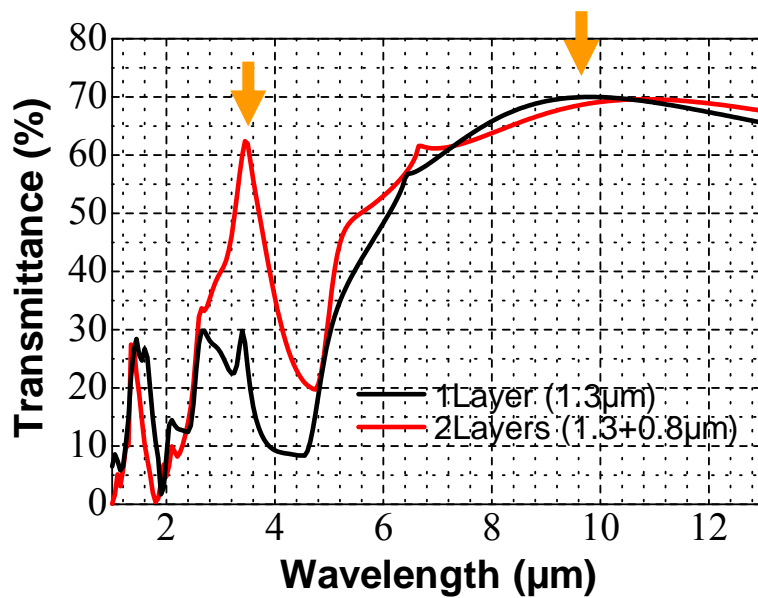


図②-(3)-1-1-1.3 光学特性評価結果

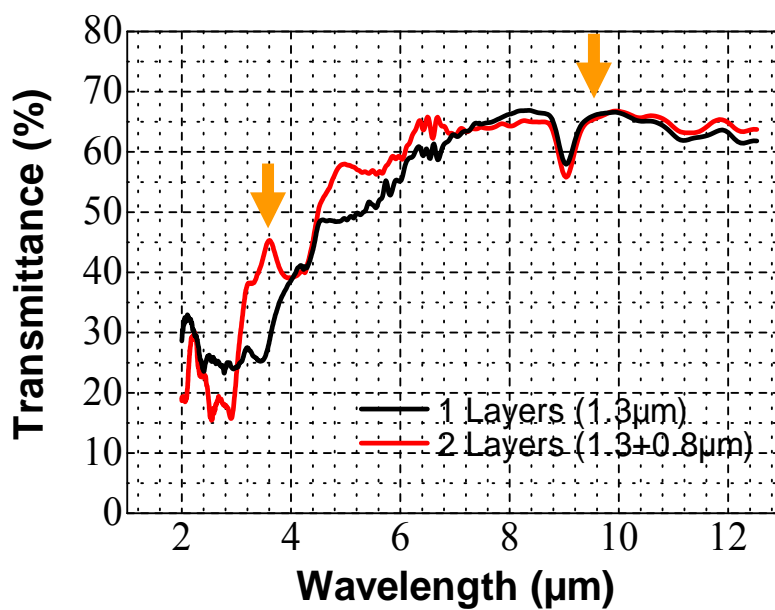
同様に、2層構造について図②-(3)-1-1-1.4~6に示す。



図②-(3)-1-1-1.4 2層 SWS 構造の模式図(L=1.3, L2=0.8μm)



図②-(3)-1-1-1.5 RCWA の解析結果



図②-(3)-1-1-1.6 光学特性評価結果

以上のように、昨年度の検討からは以下の知見を得た。

1. ミクロン/サブミクロンのブロックの周期構造を 2 層に重ねることで、それぞれ周期構造に対応する 8-12 μm 帯(LWIR)、3-5 μm 帯(MWIR)の 2 波長帯が制御可能であり、2 波長の選択性をもつことを解析的に示した。

2. RCWA 法において、特に 3-5 μm 帯(MWIR)に透過率のピークが現れるが、実測においては、明確に現われない。
3. 2 層構造の測定結果には 2 波長選択性は明確には現れていない。これはサブミクロンレベルの構造ゆらぎから、特に MWIR 付近の回折効率が低下したことが原因でると考えられるが、RCWA 法固有の特徴である可能性も排除できない。
4. 2 層構造のうち最も構造ゆらぎの少ない構造 I:L=0.8 μm においては、設計で意図した 2 波長選択性を示唆する結果を得た。

今年度は解析精度向上のために、電磁界解析においては一般的な手法である時間領域差分(Finite Difference Time Domain、以下 FDTD)法³⁻⁴⁾を新たに検討した。さらに、昨年度の RCWA 法、実測結果と比較することでより高効率、高精度な赤外波長域における解析手法を提案した。

(3)-1-1-2 FDTD 法の基礎検討

FDTD 法は、マクスウェルの方程式を直接、空間・時間領域での差分方程式に展開して逐次計算をする電磁界解析法である。精度を高める場合には、時間・空間の分割を細かくする必要があるが、それに伴い解析時間が増加するという欠点がある。近年では計算機能力が飛躍的に向上したため、3 次元構造を FDTD 法で解析するような計算も一般のコンピュータで行えるようになった。しかし、構造によっては計算時間が数日単位となることもあり、分割数や境界条件には注意が必要である。

FDTD 法のソフトウェアは複数市販されている。本研究では、カタログ等から基本的な性能を検討し、代表的なソフトウェアに関して試用することで最適なソフトウェアを選択した。試用を行ったのは以下の 3 つである。

- [1]. MemsONE
- [2]. サイバネット社:PoyntingforOptics
- [3]. RSOFTEC 社 FullWave

MemsONE は、FDTD 機能を有しているものの、光ナノインプリントの開発用に樹脂内部の光強度分布を求めることを目的としており、透過率・反射率を求める光学解析機能が無いためまず除外した。

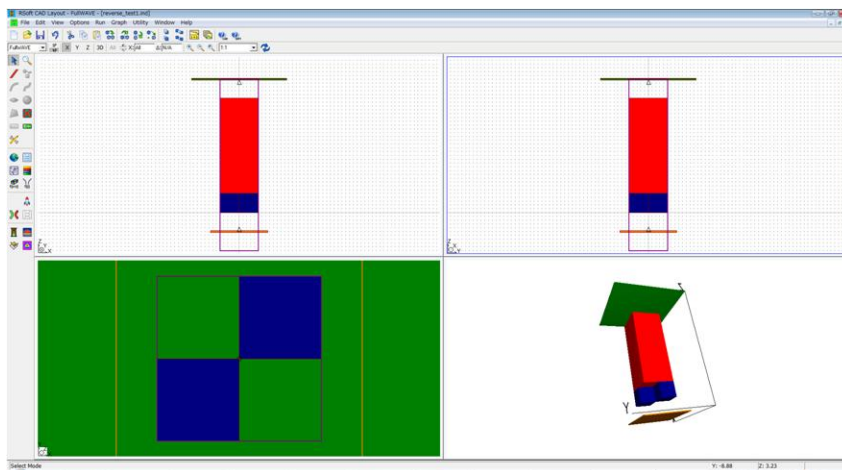
PoyntingforOptics、FullWave に関し試用を行った結果、FDTD の性能、例えば吸収境界条件や解析速度に関しては差はないと判断した。両者で異なる点を表②-(3)-1-1-2.1 にまとめる。

表②-(3)-1-1-2.1 試用した FDTD 法市販ソフトウェア

ソフト種類	CAD 性能	分散素材モデリング	パラメータ解析機能
サイバネット社 PoyntingforOptics	3 次元モデリング可能	Single Lorentz のため適用波長域に制限あり	無
RSOFT 社 FullWave	2 次元 3 平面でのモデリング	Drude&Multiple Lorentzian&Debye を用いているため高精度	有

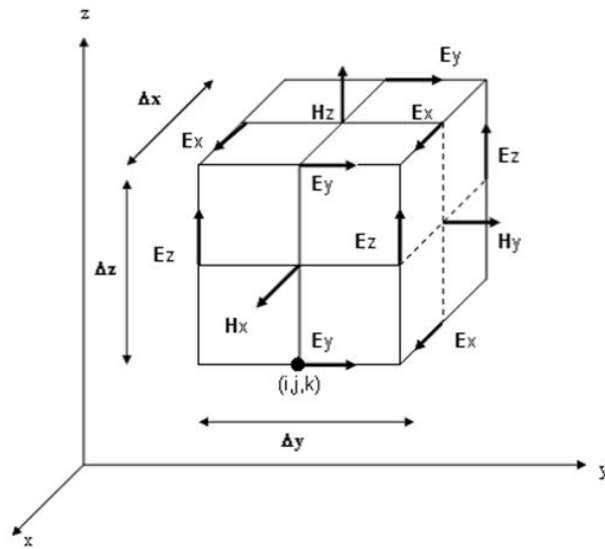
PoyntingforOptics では、実際の構造をモデル化する際の物性定数、特に金属の物性定数に関しては適用波長が狭く、広い波長域での連続的な解析が行えないことが分かった。また、例えば深さ d をパラメータとし、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ($\Delta d = 0.1 \mu\text{m}$) といったパラメータを連続的に変化させるような解析を行うといった、変数を用いる解析ができない。よって、本研究のように最適構造を見出す解析においては適さない。

以上の主な二点によって本研究では RSOFT 社製の FullWave を採用した。FullWave の解析画面を図②-(3)-1-1-2.1 に示す。



図②-(3)-1-1-2.1 FullWave 解析画面

以下、基本的な概念のみを述べる。詳細な式の導出は参考文献 3)、4)を参照のこと。



図②-(3)-1-1-2.2 FDTD法：差分を示す模式図(FullWave マニュアルより引用)

図②-(3)-1-1-2.2にFDTD法の空間的差分を表す模式図を示す。数式的に書き下せば、以下に示す一般のマクスウェル方程式を、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \frac{\delta \vec{H}}{\delta t} \quad (2-20)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} - \sigma \vec{E}$$

Yeeの格子に空間:(Δx , Δy , Δz)、時間: Δt に分割したものである。図②-(3)-1-1-1.2に示す格子点(i , j , k)における電磁界は

$$H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} (E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} (E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n) \quad (2-21)$$

$$E_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = E_{x(i,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta y} (H_{y(i,j+1,k)}^{n+1/2} - H_{y(i,j,k)}^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta z} (H_{z(i,j,k+1)}^{n+1/2} - H_{z(i,j,k)}^{n+1/2})$$

と表せる。

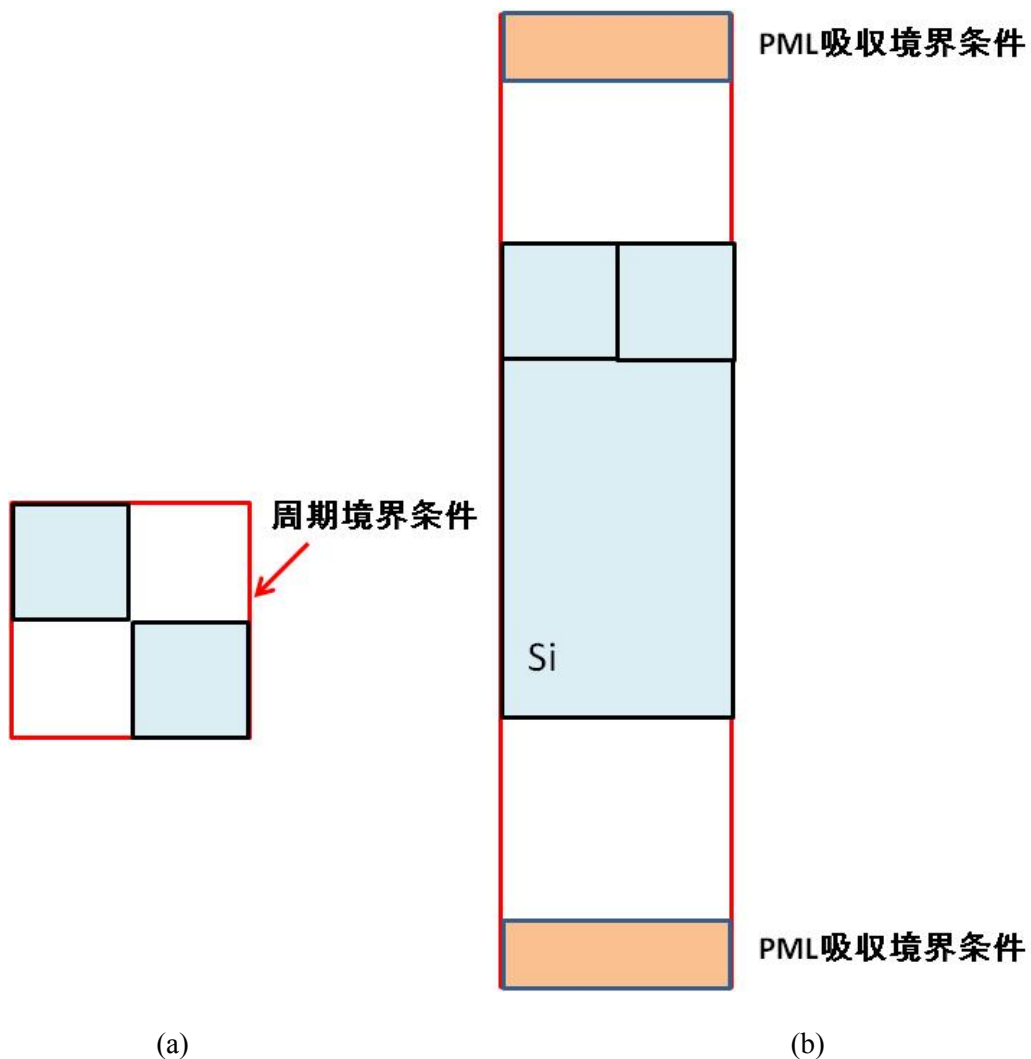
但し、解の安定のためには次のCourant安定条件を満たさなくてはならない。

$$c\Delta t < \frac{1}{\sqrt{(1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2)}} \quad (2-22)$$

Courantの安定条件は、精度を向上させるために空間的な刻みを小さくした場合、同時に時間的な刻み幅に制限があり、両者を考慮しなければならないことを示している。つまり、FDTD解析においては、精度と計算時間の制限が重要となる。

また、FDTD解析において重要である境界条件は、周期境界条件、PML吸収境

界条件³⁻⁴⁾を用いている。図②-(3)-1-1-1.1 の 1 層構造を例として、境界条件を図②-(3)-1-1-2.3(a)上面図、(b)断面図に示す。



図②-(3)-1-1-2.3 各観測点における透過・反射率(a)上面図、(b)断面図

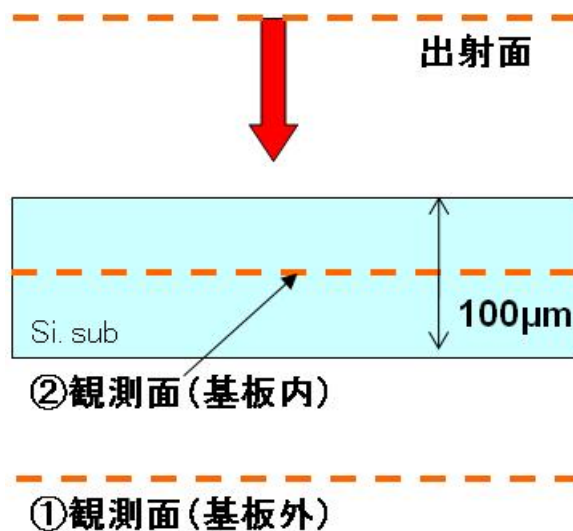
図②-(3)-1-1-2.3(a)に示すように、周期構造については周期境界条件を用いて単位周期構造のみについて解析を行っている。また、同図(b)のように入射面、出射面については PML 吸収境界条件を用いて、境界面で生じる不要な反射を除去している。

(3)-1-1-3 FDTD 法による透過率の解析方法

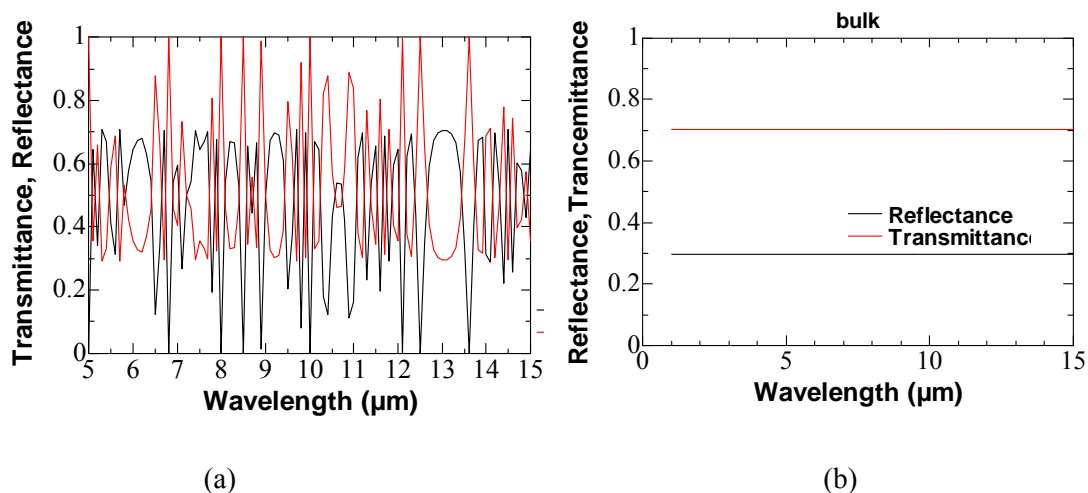
FDTD 法による透過率の解析について検討するために、昨年度の RCWA 法の解析における問題点をより詳細に検討した。

図②-(3)-1-1-3.1 に示す二種類の観測点で、RCWA 法により Si 基板の透過・反射

率を求めた結果を図②-(3)-1-1-3.2(a)、(b)に示す。

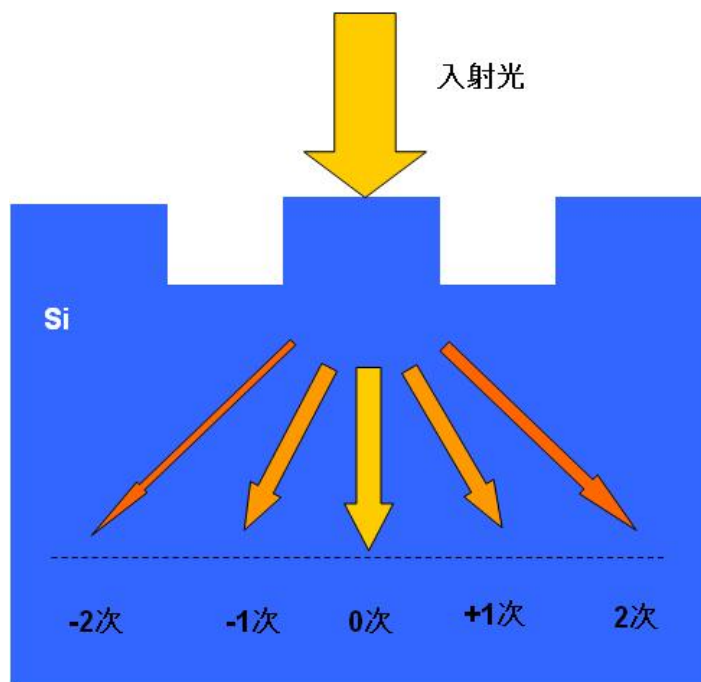


図②-(3)-1-1-3.1 観測点



図②-(3)-1-1-3.2 各観測点における透過・反射率

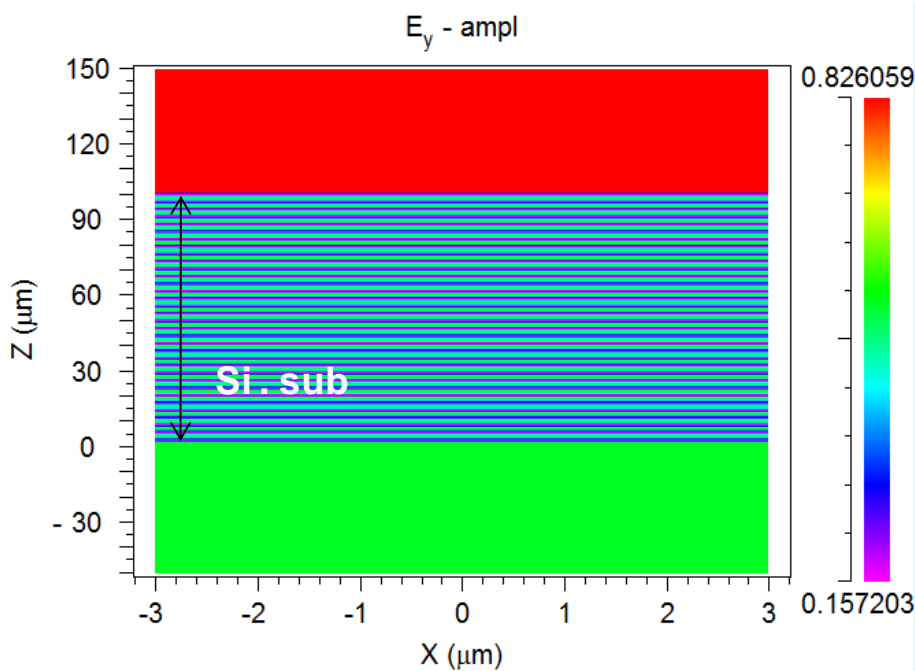
図②-(3)-1-1-3.2(a)に示すように、RCWA 法では基板から出射される透過光を直接的に観測する場合、実際の結果とは大きく異なる。このため、昨年度の検討では、図②-(3)-1-1-3.3 に示すような光線追跡法を用い、全反射角以下の回折角をもつ透過光を積分して透過率を求めている。本研究の場合は昨年度検討したように 0 次回折光が透過光に対応する。



図②-(3)-1-1-3.3 光線追跡法

以上のような検討により RCWA 法では、定性的には実際の測定結果と近い解析結果を得た。しかし、基板表裏の共振により直接的な解析解が得られないことが問題となっている。既に述べたように、RCWA 解析結果のみに現れる MWIR における透過率の特徴的なピークも、基板表裏の共振が原因となっている可能性が高い。

よって、本年度の検討ではこの共振を検討し、FDTD 解析に反映することとした。まず、RCWA 法によって任意の断面における電磁界分布を求めた。RSOFT 社製の DiffractMOD では 2 次元解析のみに電磁界分布出力が可能であるため、図②-(3)-1-1-1.4 の構造には適用できない。よって図②-(3)-1-1-3.1 の Si 基板について電磁界分布を求めた。代表的な結果を図②-(3)-1-1-3.4 に示す。

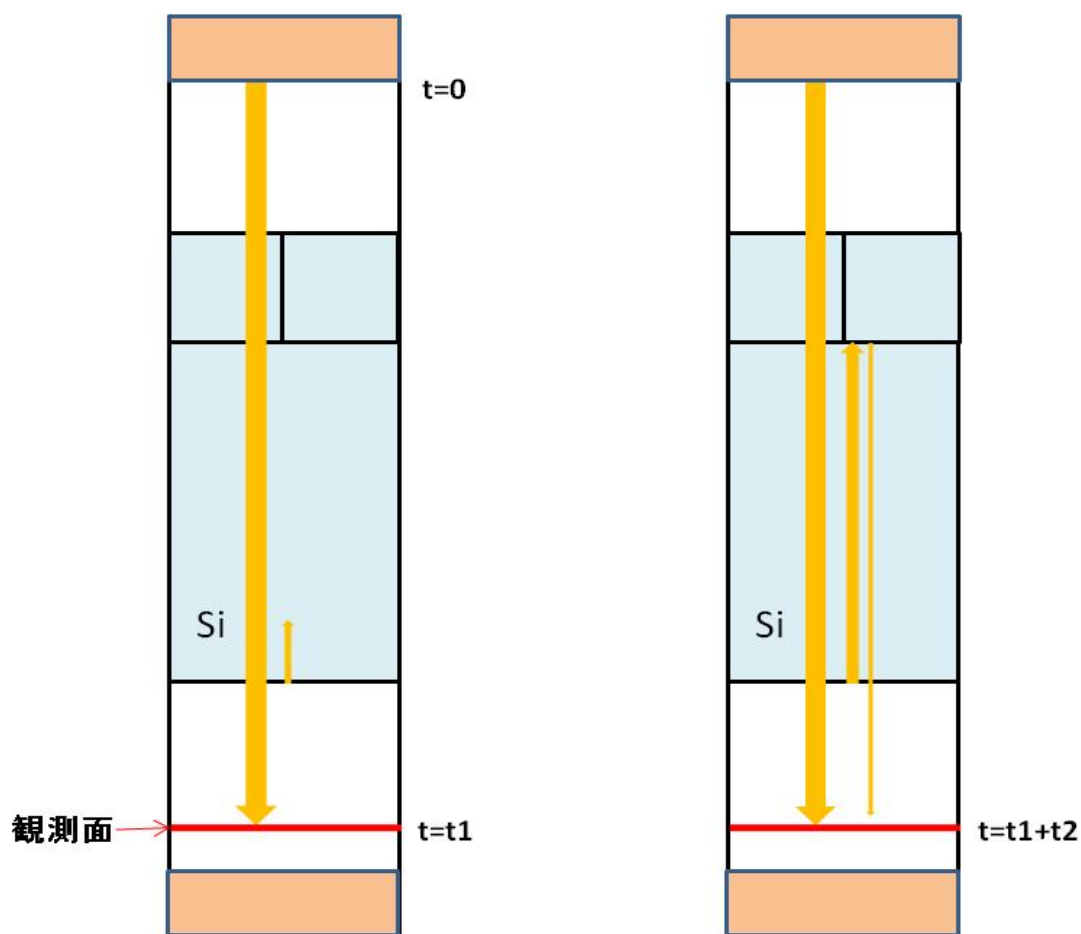


図②-(3)-1-1-3.4 電磁界分布

図②-(3)-1-1-3.4 の電磁界分布から明らかなように、基板の表と裏で共振が生じていることが分かる。現実的には Si 基板が鏡面であっても、上記のような共振は生じない。

よって、透過率を解析的に求めるためには、基板表裏での反射が生じない条件で解析しなければならない。RCWA 法は定常状態の解析であるため、特に共振の影響が大きくなると考えられるが、基板の表と裏で理想的な平行面を仮定する FDTD 法においても、同様の現象が解析条件により発生する可能性がある。

FDTD 法では、実際の解析は時間軸に沿って逐次計算を行う。つまり、光が解析構造表面から入射し、一部の透過光が基板内に透過する。その透過光は基板裏面に到達し、一部が透過光として出射する。同時に、基板裏面での反射光は基板表面に到達し、一部は表面で再度反射し、さらに基板裏面に到達する。そしてその一部が透過光として観測面に到達する。このように、解析が安定状態になるまで解析時間を十分長くした場合、その時間内に複数の透過光が観測されるため解に振動が生じる可能性がある。



図②-(3)-1-1-3.5 パルス到達時間と解析時間

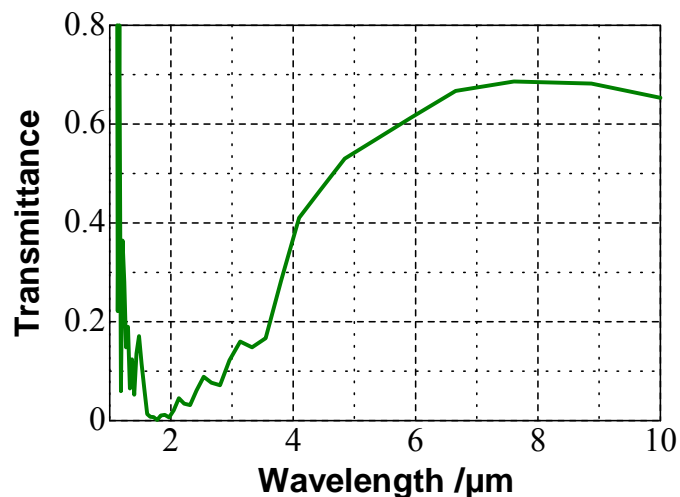
図②-(3)-1-1-3.5 に示すように、最初に基板裏面で透過する光が観測面に達し ($t=t_1$)、次の透過光が観測面に達するまで ($t=t_1+t_2$) を解析時間として選択することで共振の影響を減じることにした。つまり、解析時間は $0 \leq t < t_1+t_2$ である。

入射光はパルス入射とし、時間軸上の解析結果をフーリエ変換することで、比較的広い波長域である赤外波長域： $2\sim 13\mu\text{m}$ における透過率を一度の解析で同時に求めた。

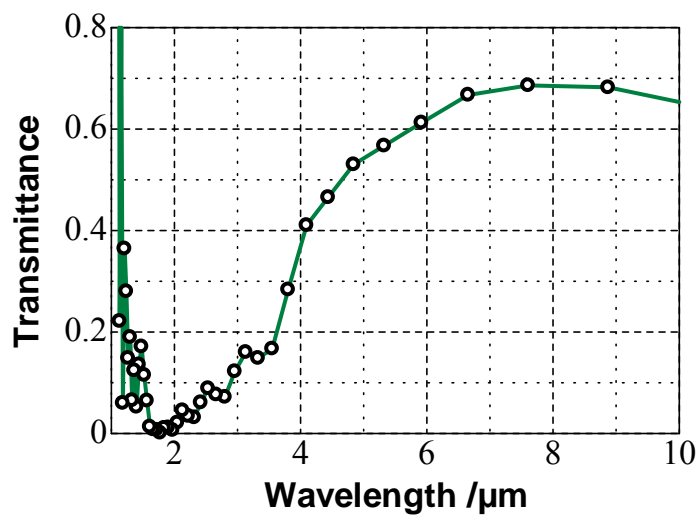
Si 基板の実際の厚さは $500\mu\text{m}$ である。しかし、吸収係数がほぼゼロであること、上記のような解析時間の設定により基板内での干渉が起こらないため、厚さ $5\mu\text{m}$ 程度まで薄くしても、得られる結果は同じと考えられる。よって解析モデルの基板厚は $5\mu\text{m}$ とし、解析時間を短縮した。

(3)-1-1-4 FDTD 法による 1 層 SWS 構造の解析結果

図②-(3)-1-1-1.1 に示す 1 層 SWS 構造(L=1.0 μm)の FDTD 法による解析結果を図②-(3)-1-1-4.1 に示す。



図②-(3)-1-1-4.1 FDTD 法で求めた透過率 : 1 層 SWS 構造(L=1.3 μm)

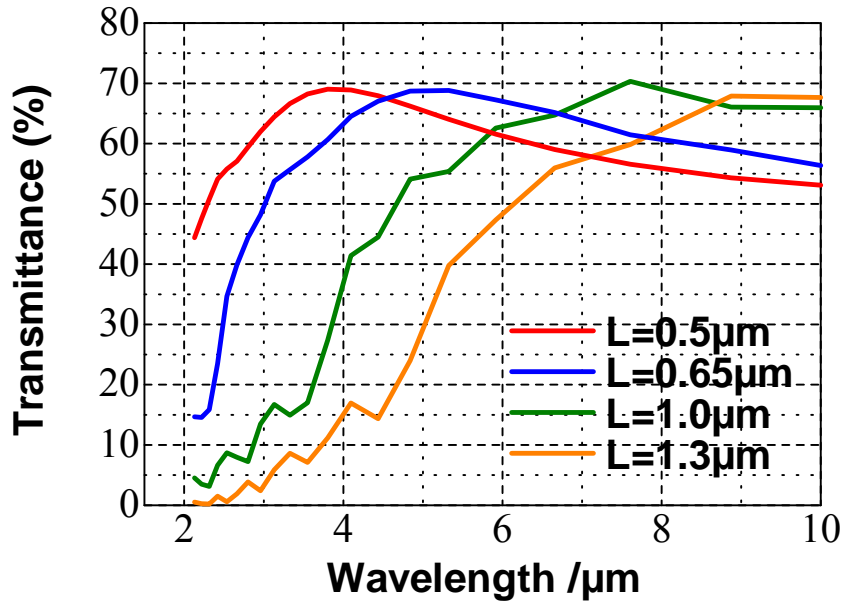


図②-(3)-1-1-4.2 フーリエ変換により求めた解析点

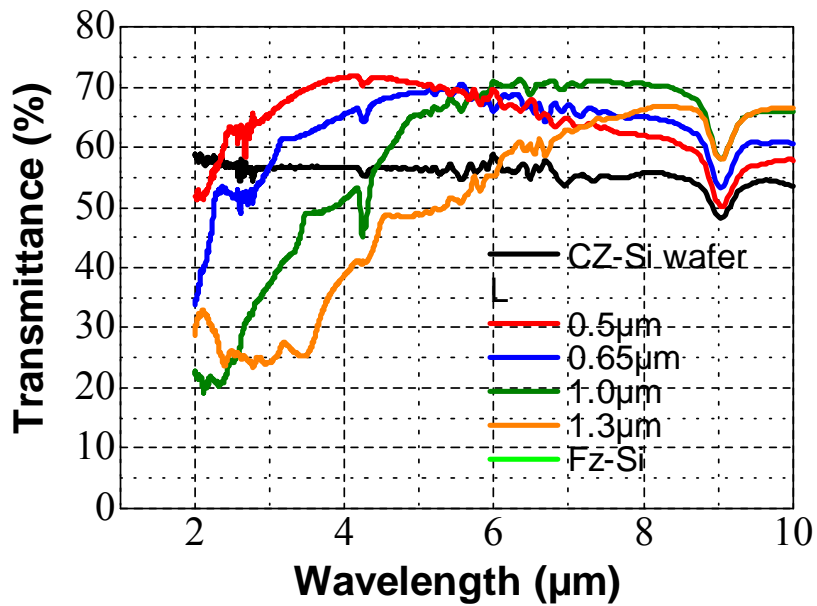
Si の吸収端が 1 μm であるため、波長 1 μm 付近では解が発散する傾向にある。しかし、波長 2 μm 以上においては図②-(3)-1-1-1.3 の実測結果とよく一致しており、3 μm 付近に見られたピークも観測されていない。また、図②-(3)-1-1-4.2 にフーリエ変換で求めた解析点をあわせて示す。対象波長域において十分な解析がなされ

ていることが分かる。

このように解析対象とする赤外波長域において、適切な波長間隔で透過率が求められていることが分かる。次に、 L を変化させた場合について、図②-(3)-1-1-4.3(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と実測結果を、図②-(3)-1-1-4.4(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と RCWA 法の解析結果を比較する。

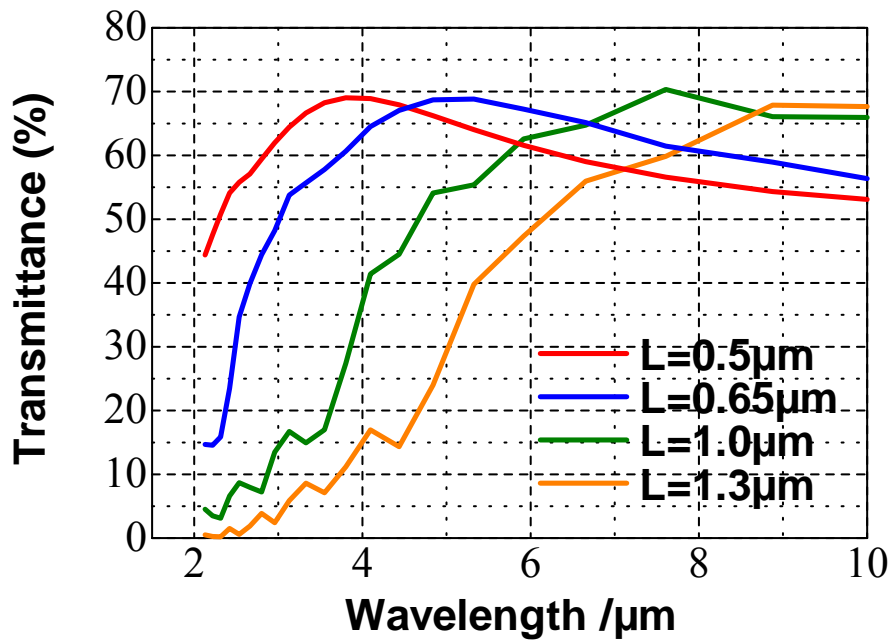


(a)

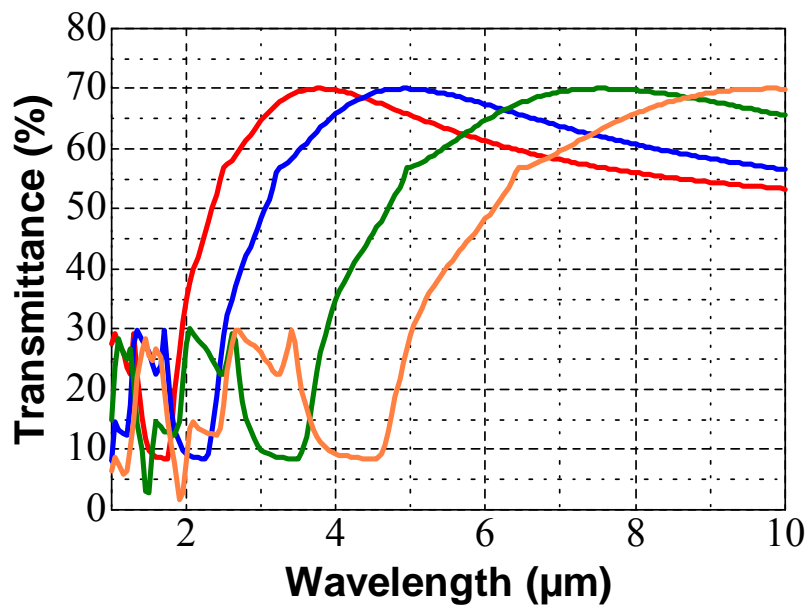


(b)

図②-(3)-1-1-4.3 1層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)実測結果



(a)



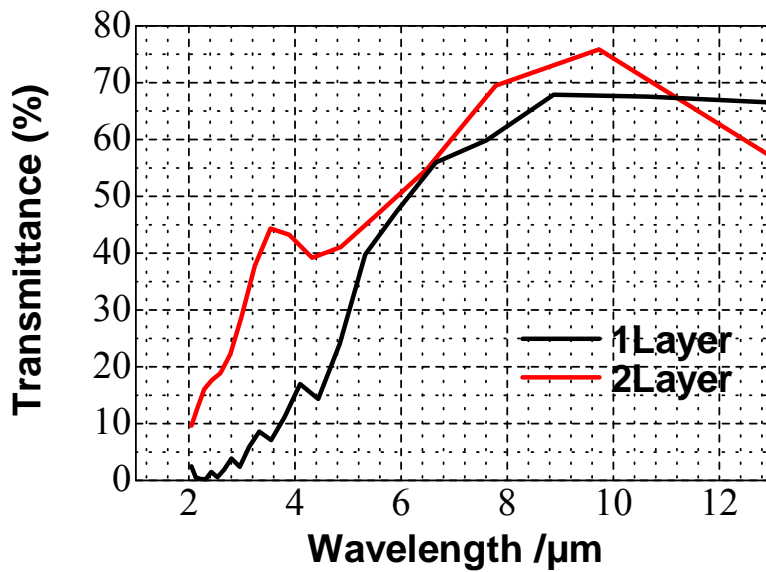
(b)

図②-(3)-1-1-4.4 1層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)RCWA 法

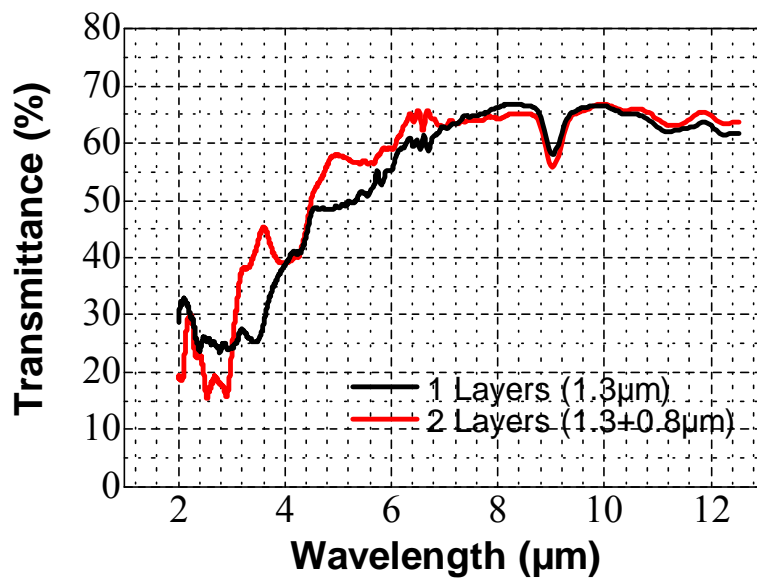
図②-(3)-1-1-4.3,4 の比較から、構造パラメータ L を変化させた場合についても、RCWA 法における MWIR に発生した透過率の特徴的なピークは発生せず、実測結果とよく一致することが示された。

(3)-1-1-5 FDTD 法による 2 層 SWS 構造の解析結果

同様に、図②-(3)-1-1-1.4 に示す実測結果の存在する $L=1.3\mu\text{m}$ 、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ の 2 層 SWS 構造について、図②-(3)-1-1-5.1(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と実測結果を、図②-(3)-1-1-5.2(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と RCWA 法の解析結果を比較する。

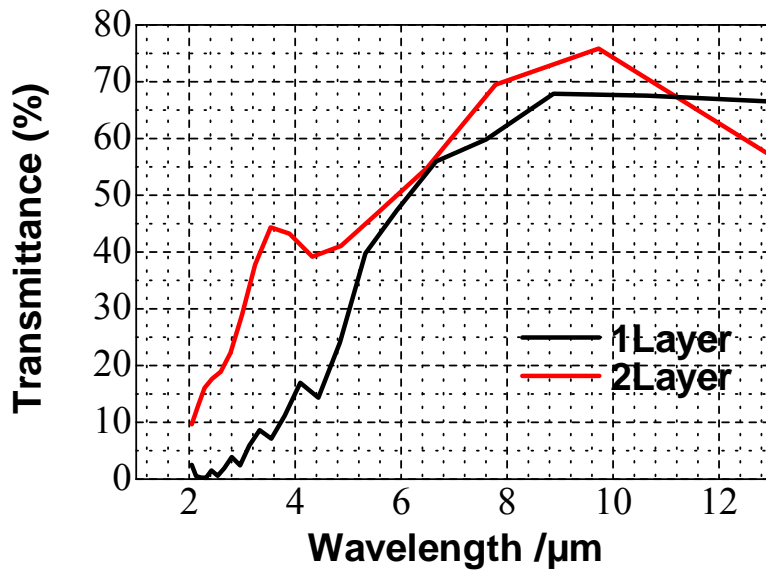


(a)

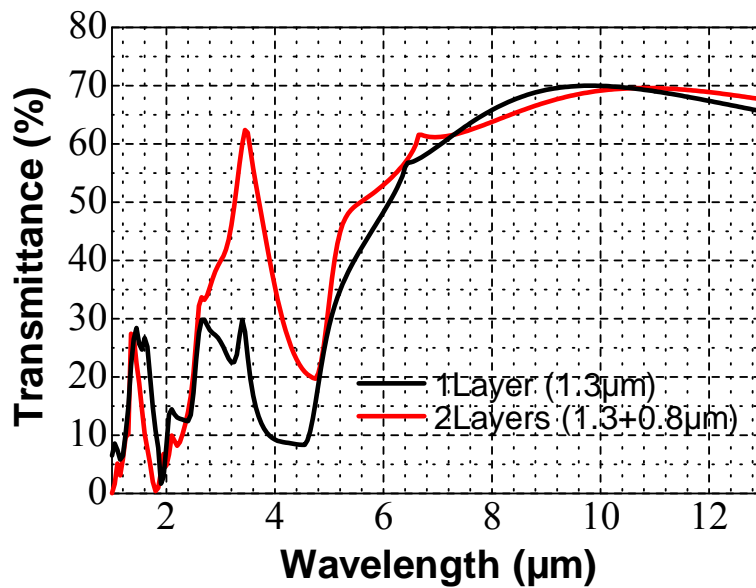


(b)

図②-(3)-1-1-5.1 2層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b) 実測結果



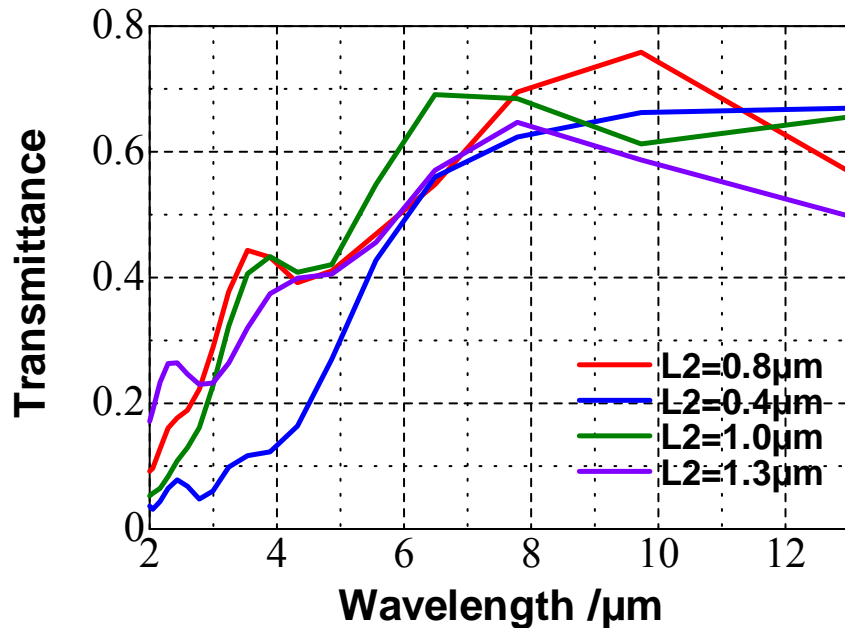
(a)



(b)

図②-(3)-1-1-5.2 2層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)RCWA 法

以上の結果より、2層 SWS 構造においても、RCWA 法の解析結果に現れている MWIR(3.5 μm 付近)に発生した急峻なピークは発生せず、実測結果とよい一致を示している。次に、L2 を変化させた場合についても FDTD 解析を行った。結果を図②-(3)-1-1-5.3 に示す。



図②- (3)-1-1-5.3 2層 SWS 構造の透過率

図②- (3)-1-1-5.3 より、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ の場合について MWIR と LWIR に最適な透過率ピークが形成されていることが分かる。しかし、MWIR において図②- (3)-1-1-5.2(b)に示したような急峻なピークは形成されない。

このように昨年度検討を行った RCWA 解析では、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ において共振が強調される一種の特異点が形成されている可能性が高い。ただし、FDTD 法によって得られた結果により、昨年度から検討を行っている 2 層構造によって、MWIR、LWIR の 2 波長において透過率が増大することは確認された。積層方向への周期性が増加すれば、RCWA 法によって現われた透過率ピークのように急峻な波長選択が可能となると考えられる。

(3)-1-1-6 考察

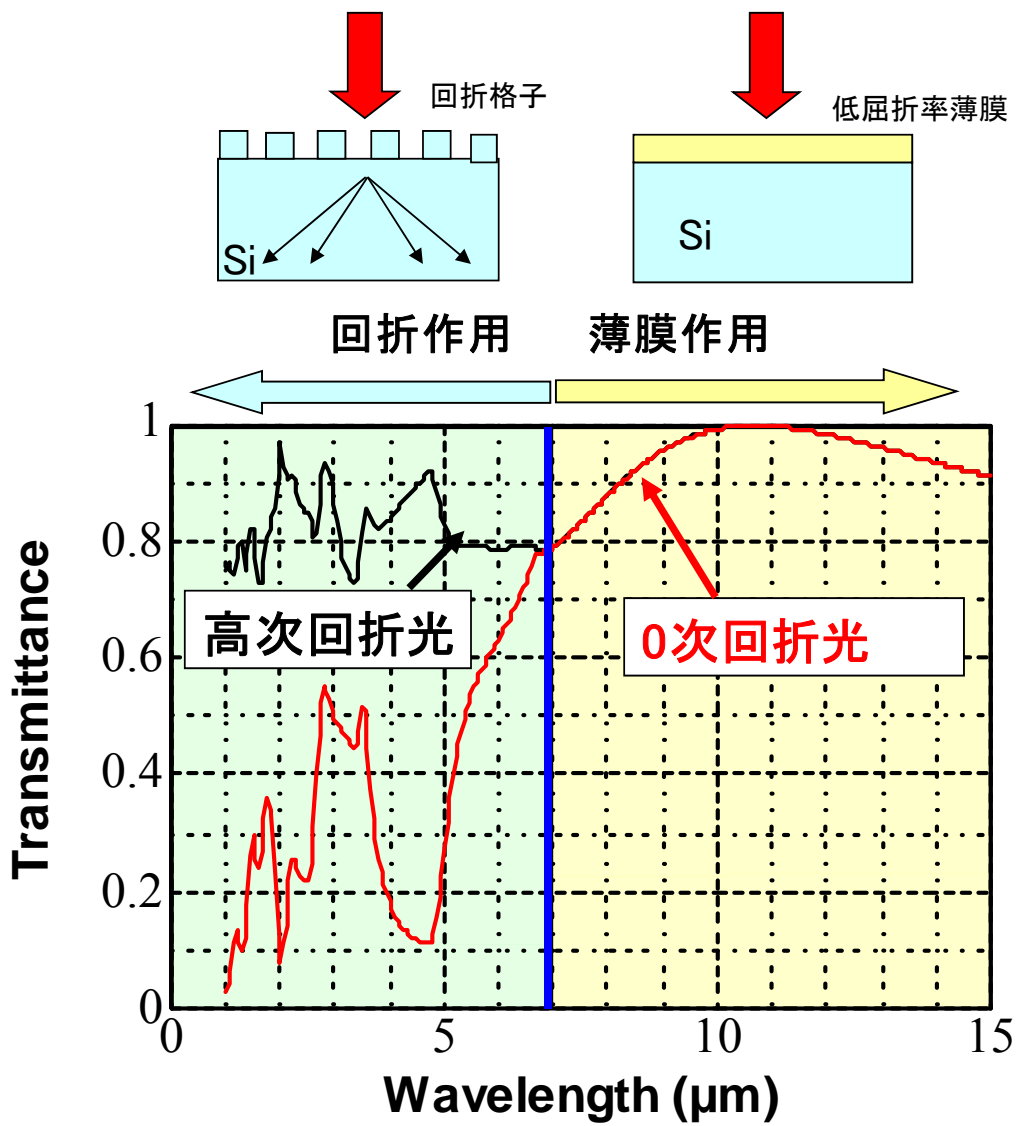
本年度の検討により、FDTD 法を用いた解析によって、より実測に近い精度の高い解析が可能になった。但し、1 層構造において実測結果における LWIR 側の透過率が解析結果とは異なり、ゼロに近づいていないのは、サブミクロンレベルの構造揺らぎの影響により回折効率が低下していることが原因と考えられる。ここでは、昨年度の RCWA 法の成果を踏まえ、より優れた解析方法について考察する。

1 層 SWS 構造についての解析結果、実測結果の比較(図②- (3)-1-1-4.3、4)、2 層

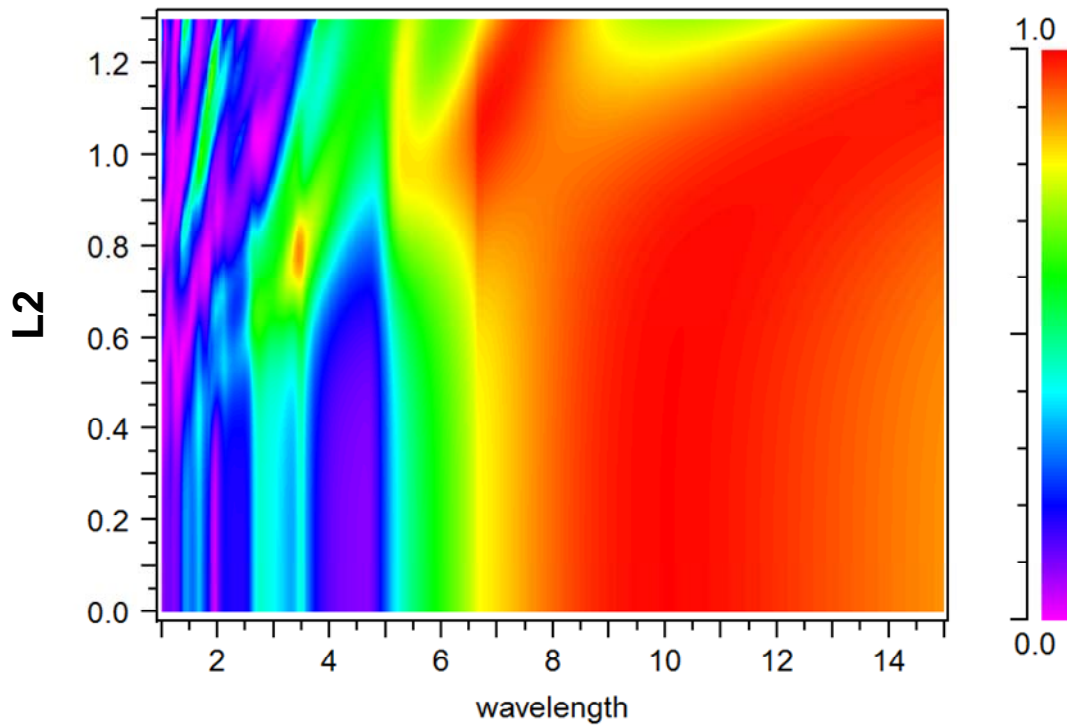
SWS 構造についての解析結果、実測結果の比較(図②-(3)-1-1-5.1、2)についてみれば、LWIR 付近の長波長側における結果は FDTD、RCWA、実測共にほぼ一致している。よって、この波長域については解析時間が短い RCWA 法を用いることにより、高効率化することができる。

光学的に整理すれば、構造パラメータ(ここでは L、L2)と波長域との関係が重要である。つまり、周期構造に近い波長域である MWIR 付近では、光に対して屈折率分布が周期構造として作用するため、精度の高い解析が必要となる。よって FDTD 法を用いた精度の高い解析が必須となる。しかし、周期構造が波長に比較して十分小さい LWIR 付近では、光に対する屈折率分布は有効屈折率的に作用する。このような波長域では回折の影響が無視できるため、RCWA 法によっても精度の高い結果が得られる。図式的に示すと図②-(3)-1-1-6.1 になる。

特に図②-(3)-1-1-6.2 に示すような、構造パラメータ L2 に対する透過率の分布図などを求める解析においては計算時間が短い RCWA 法が非常に有効である。構造による透過率制御の基礎設計においては、透過率を増加させる構造の分布が明確になる。



図②- (3)-1-1-6.1 構造パラメータと屈折率分布作用



図②- (3)-1-1-6.2 RCWA 法で求めた L2 と透過率分布

このように、構造パラメータと波長域の関係から、精度が高いが解析時間の長い FDTD と、解析時間の短い RCWA 法を適宜組み合わせることで、より高効率で高精度の電磁界解析が可能となる。

以上の電磁界解析手法は、波長域の広い赤外線センサ分野で非常に有用である。

(3)-1-1-7 まとめ

以上、今年度の電磁界解析について得られた知見をまとめる。

1. 昨年度検討した RCWA 法を再検討し、電磁界分布から基板の表と裏において入射光が共振していることを明らかにした。
2. RCWA 法と実測の相違点は、主に上記の共振が強調されていることが原因である。
3. FDTD 法のソフトウェアとして、精度、解析機能の面から RSOFT 社の FullWave を選定した。
4. FDTD 法を用いて、基板表と裏での共振を回避する解析時間を検討した。
5. FDTD 法により 1 層 SWS 構造の透過率を求めた。構造を変化させた場合についても実測結果と良い一致が見られた。

6. FDTD 法により 2 層 SWS 構造の透過率を求め、実測結果と良い一致を見た。
7. FDTD 法、RCWA 法、実測結果を比較することで、それぞれ有効な波長域があることを見出した。
8. 周期構造において特に周期を基準として、周期に近い波長域は精度の高い FDTD 法が有効であり、波長域が周期に比較して十分長い場合は、解析時間の短い RCWA 法を用いることで高効率かつ高精度な解析が可能となった。
9. 赤外線センサが対象とする波長域は非常に広いため、上記の解析方法は赤外線センサの開発に有効である。

(3)-1-2 アルミ陽極酸化による細孔形成の最適化検討

(3)-1-2-1 はじめに

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの中の 3 次元ナノ構造形成プロセス技術の開発では、宇宙空間でのマルチバンド観測を実現するための、窓構造体をシリコン基板で作製する基本プロセスを構築することを目的としている。

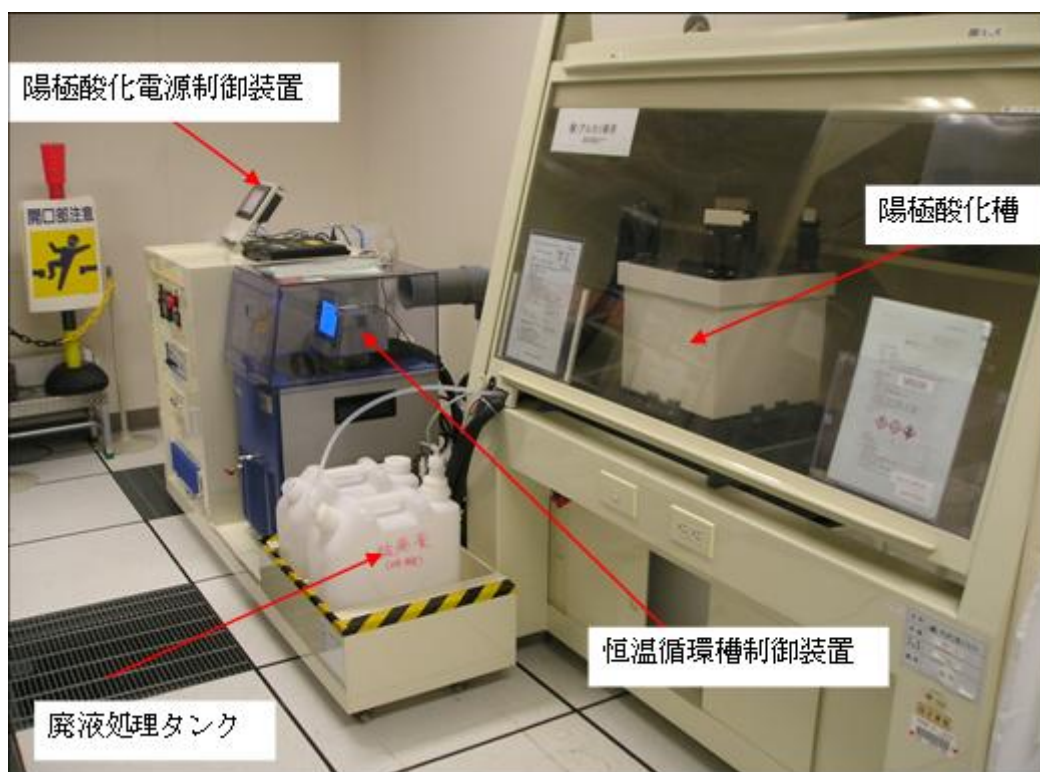
従来波長選択は、薄膜フィルタによって行ってきたが、フィルタはガラス、接着剤、ホルダーといった膨張係数の大きく異なる材料で構成されているために使用時の温度に制限がある。また、急激な温度変化でフィルタの割れや破損が発生するため使用環境にも制約があった。

この有力な解決手段として、シリコン単体の表面に微細な加工を施した窓が提案されている。この窓は、透過する波長を構造体により制御してマルチバンド観測を行うというものであり、単一構造材で形成されているので薄膜フィルタでは実現できないような温度環境での使用が可能になると期待されている。

しかし、このような波長制御を行うためにはナノ構造体をシリコン単体に均一に形成する必要がある。ナノ構造の形成技術として、光や電子線や X 線を使ったリソグラフィーによるトップダウン方式と自己組織化に基づいたボトムアップ方式があるが、トップダウン方式は、大面積のパターニングには、低いスループットとハイコストという課題がある。一方、ボトムアップ方式では、シンプルかつ安価に大面積に均一にナノ構造の転写形成ができるため、近年注目を集めている⁵⁻¹³⁾。

本研究ではボトムアップ方式として、Si 基板上に成膜した Al を陽極酸化することによってナノ細孔を形成する方法を検討した。陽極酸化アルミナは、アルミの酸化と電解液による溶解のバランスにより、ナノ細孔が自己組織的に形成される技術である。一般的には、アルミの耐久性向上や着色技術として工業的には広く用いられている。自己組織化によりナノ細孔が均一に大面積にわたって形成されるため、光学的な周期構造を形成するマスクとしても有用であると考えられる。

昨年度は図②-(3)-1-2-1.1 に示すように、アルミ陽極酸化装置を立ち上げ、基礎検討を行った。ここでは昨年度の成果を簡単にまとめるとともに、今年度の課題について述べる。



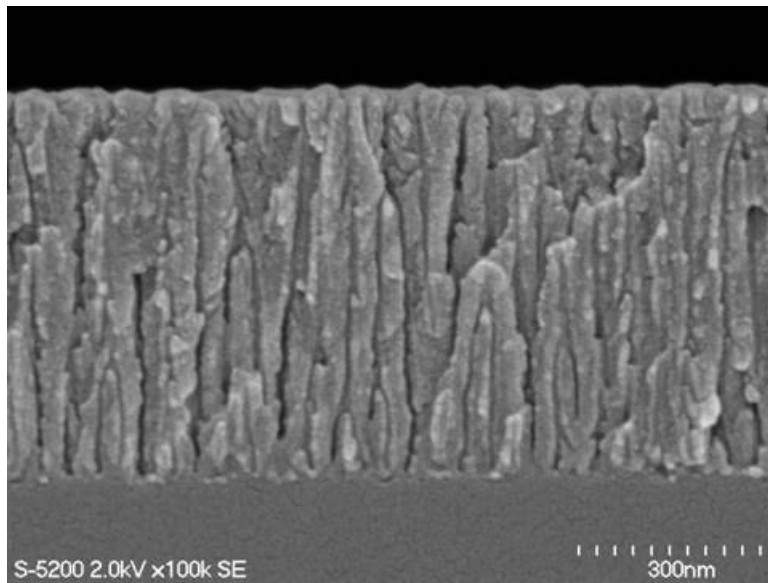
図②-(3)-1-2-1.1 陽極酸化装置外観

昨年度、今年度ともに陽極酸化に用いた試料を図②-(3)-1-2-1.2 に示す。

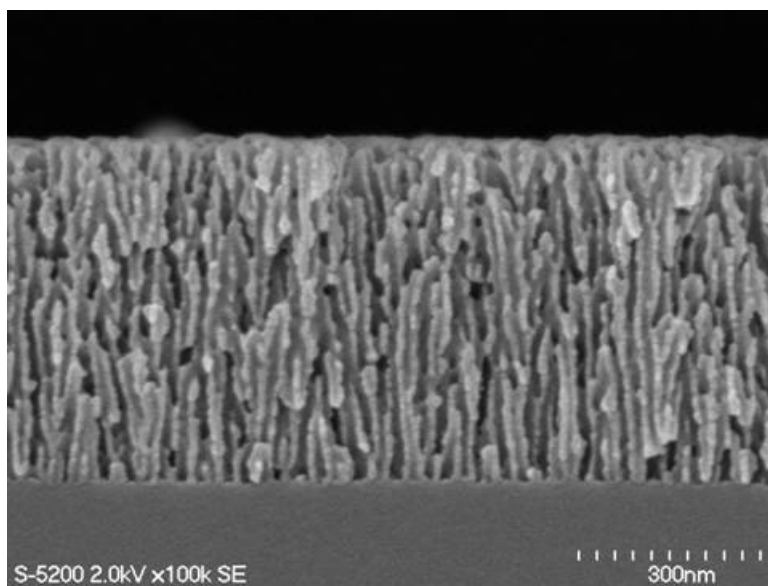


図②-(3)-1-2-1.2 陽極酸化処理用ウエハの構造

Al は厚さ $0.5\mu\text{m}$ であり、スパッタで白濁しない最大の厚さである。昨年度は電解液を硫酸に固定して、印加電圧等を最適化した。昨年度得られたなかで最適な細孔形状をもつ試料と、孔径拡大処理を行った後の断面 SEM 写真を、それぞれ図②-(3)-1-2-1.3、図②-(3)-1-2-1.4 に示す。



図②-(3)-1-2-1.3 硫酸 20V によって形成されたナノ細孔の断面形状

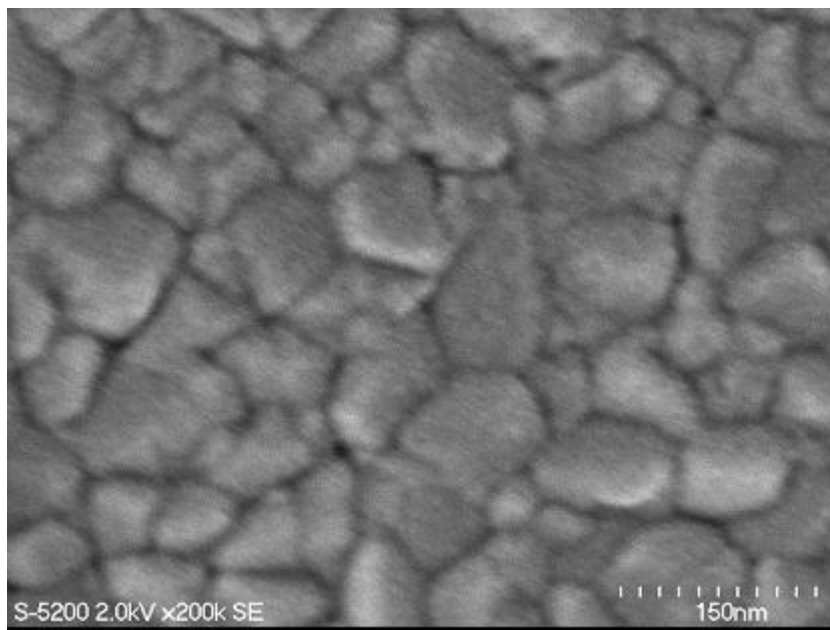


図②-(3)-1-2-1.4 孔径拡大処理：リン酸処理 5 分

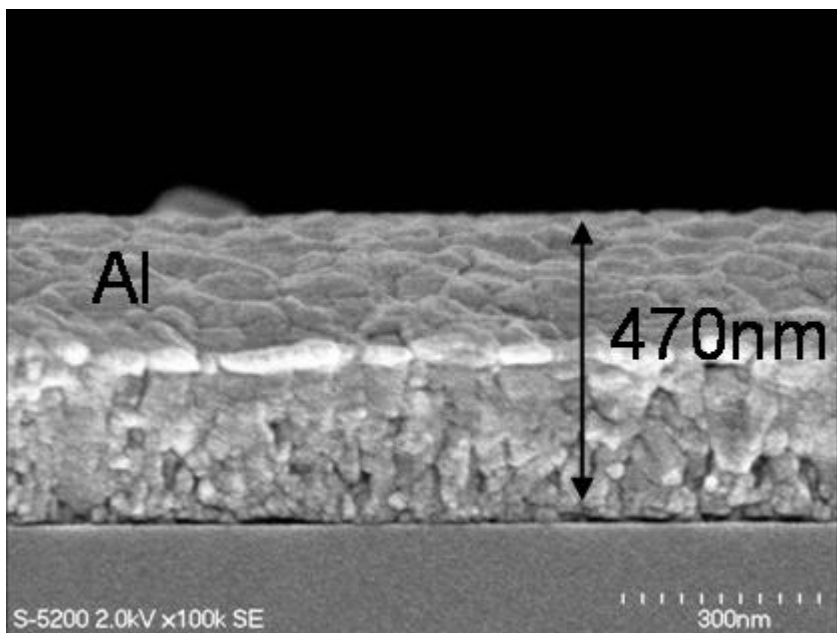
0.3mol/l の硫酸を電解液として、印加電圧 10V～30V で陽極酸化を行い膜剥離の無い、数十 nm の細孔を形成することができた。また孔径拡大処理により、細孔径を拡大することに成功した。しかし、細孔は不規則に形成されており、基板の表面に垂直ではなく蛇行している。最終的な目標であるエッチングマスクとして使用には適さない。また、赤外波長域に適用するためには、細孔径のさらなる拡大が必要である。よって今年度の目標としては、以下の 3 点が挙げられる。

1. 基板表面に垂直なナノ細孔を形成する。
2. 周期 100nm 程度の細孔を形成する。
3. 印加電圧、処理時間等の様々な作製条件を検討する。

形成された細孔が垂直に形成されない原因として、まず Al の粒界の影響を検討した。Al スパッタ後の表面、断面をそれぞれ図②-(3)-1-2-1.5、 6 に示す。



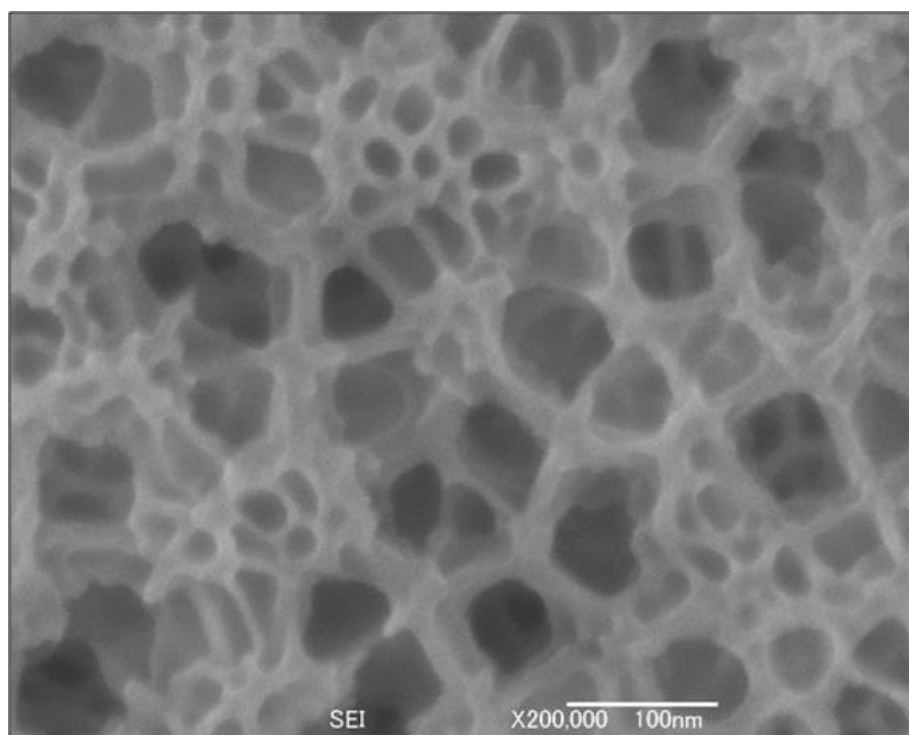
図②-(3)-1-2-1.5 Al スパッタ後の表面



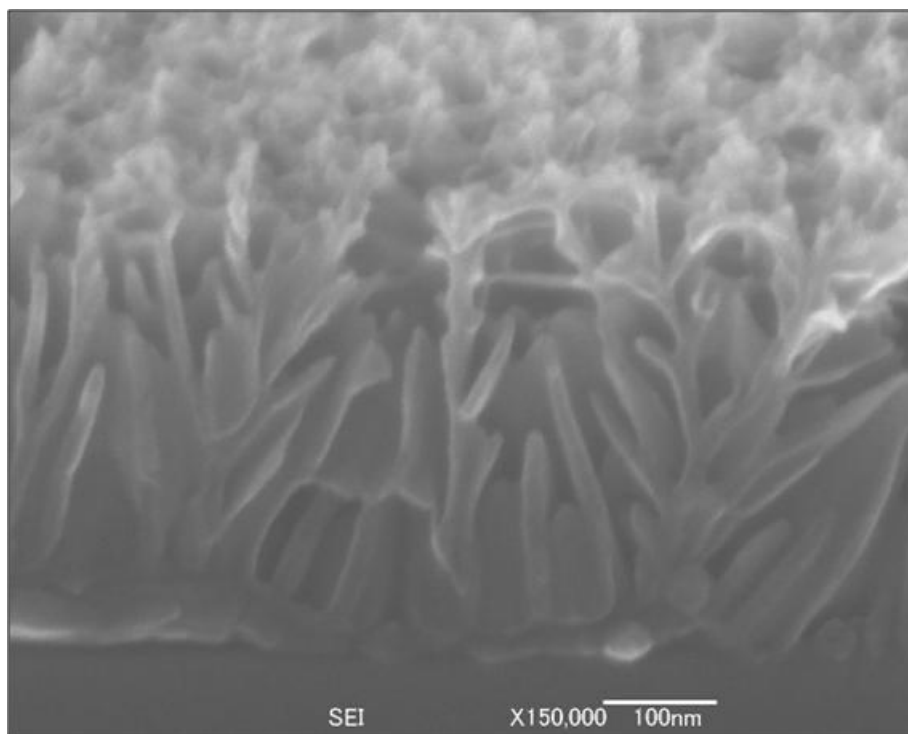
図②-(3)-1-2-1.6 Al スパッタ後の断面

以上の観察結果から Si 基板との境界に近い領域では Al 粒界が小さく、表面に近いほど粒界が大きくなっており、不均一である。このような粒界の状態がナノ細孔の垂直な形成を阻害している可能性がある。よって、Al の粒界を均一に大きくするため、スパッタ時には冷却を行わず、スパッタによる基板加熱により結晶粒を成長させることで粒界を拡大した。

電解液は、孔径拡大効果のあるリン酸、印加電圧 25V、処理時間は 25min とした。表面と断面の観察結果をそれぞれ図②-(3)-1-2-1.7、 8 に示す。



図②-(3)-1-2-1.7 リン酸アルマイト処理後の表面



図②-(3)-1-2-1.8 リン酸アルマイト処理後の断面

細孔径は 100nm 程度まで拡大したものの、形状は垂直ではなく幾つかの細孔が結合した枝状となっている。結果的には昨年度得られた細孔形状より劣化している。処理電圧に関しては 60V、印加時間も 5 分も試みたが、図②-(3)-1-2-1.7、8 とほぼ同じ結果であるため省略する。

以上の検討から、スパッタ時の加熱によって粒界を大きくすると均一性がさらに損なわれ、細孔形状が悪化することが分かった。よって今年度検討を行った試料のアルミは、スパッタ時に冷却を行い、粒界を緻密にする条件で成膜した。以下述べるように、緻密な膜により良好な細孔が得られることが分かった。

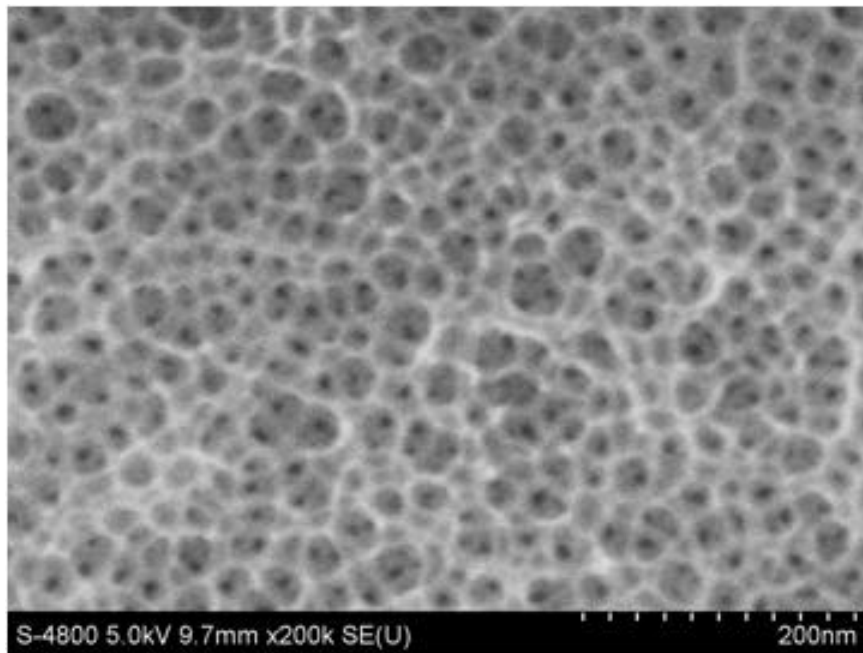
(3)-1-2-2 電解液種類の検討

a. 硫酸アルマイト処理

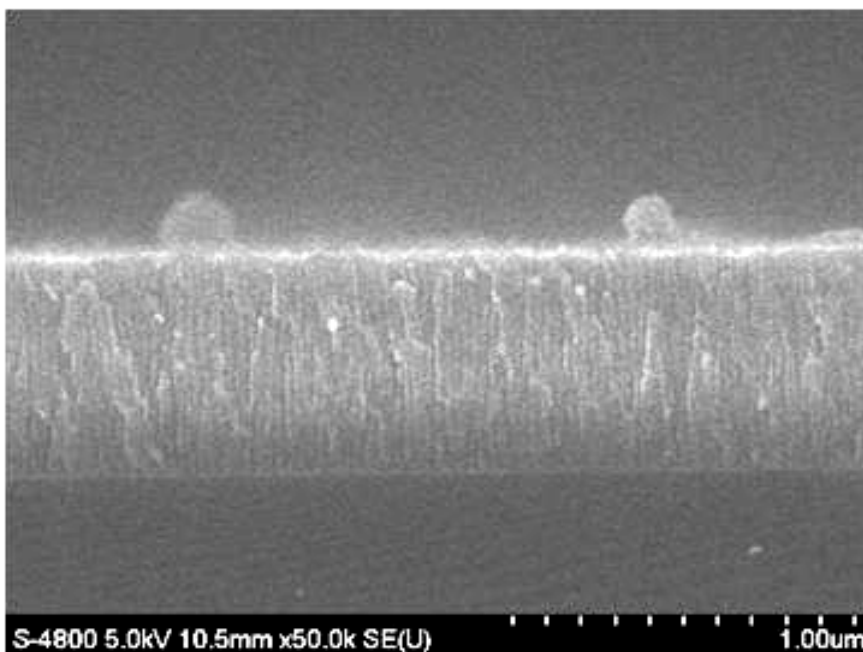
硫酸による陽極酸化処理(以下、硫酸アルマイト処理と呼ぶ)の検討結果について述べる。昨年度の結果を参考に、細孔径の拡大を目的として硫酸濃度を 10%とした。この場合、昨年度の検討と同様に硫酸アルマイト処理では電圧を 30V 程度以上に高くすると膜剥がれが生じる。また濃度を 0.5%と低くした場合は、試料への通電が悪化し、陽極酸化自体が不可能であった。

ここでは、比較的良好な細孔が得られた、印加電圧：10V、15V、処理時間：

5min の場合について、それぞれ表面と断面 SEM 写真を図②-(3)-1-2-2-1.1、2 に示す。

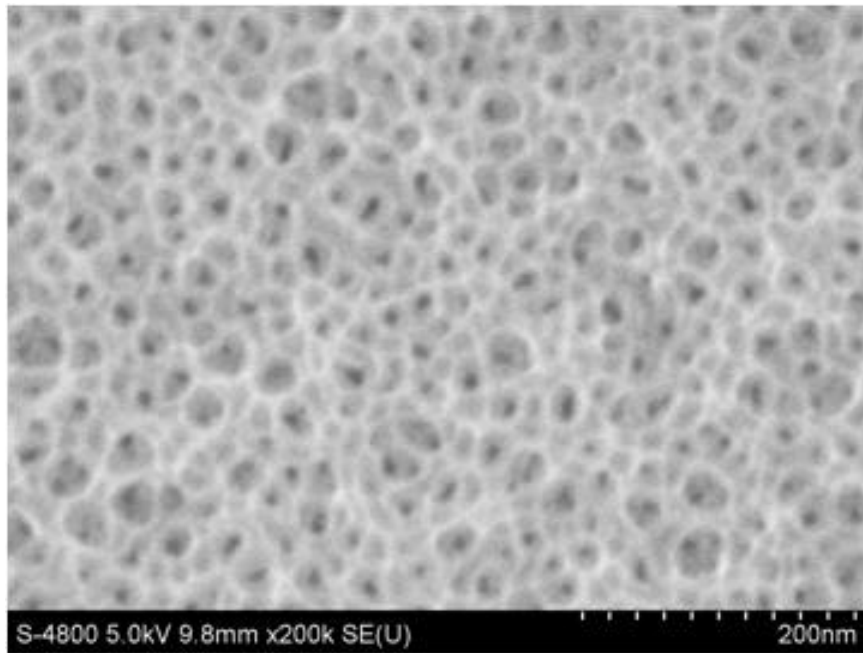


(a)

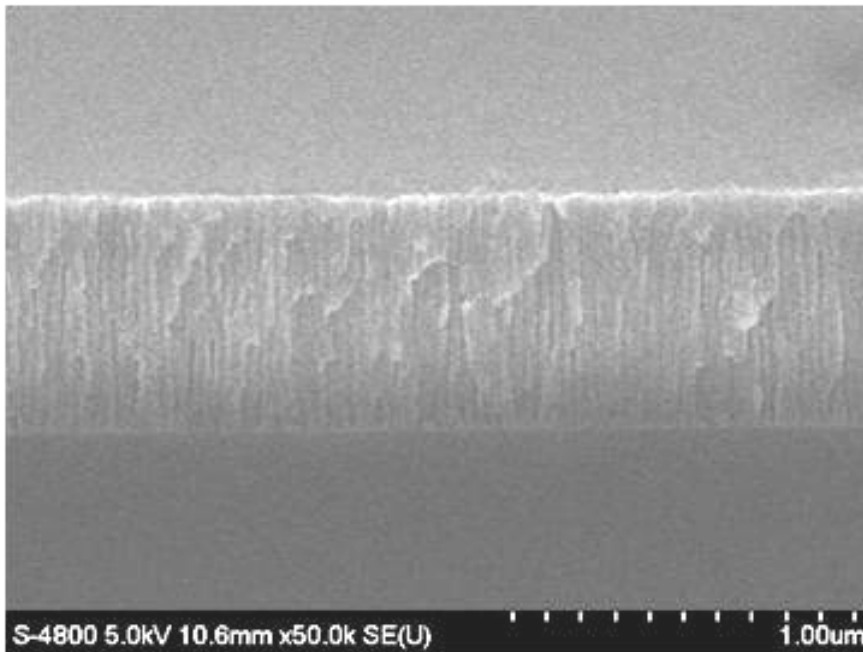


(b)

図②-(3)-1-2-2-1.1 硫酸アルマイト(10V、5min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



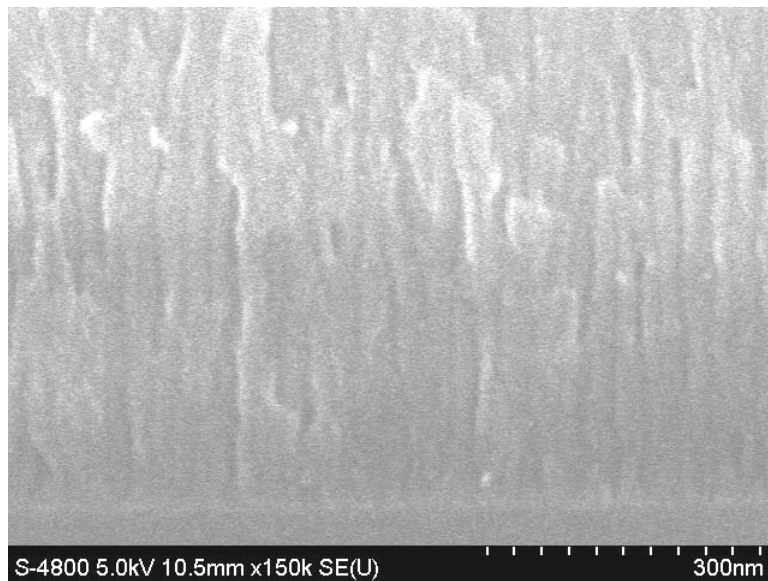
(a)



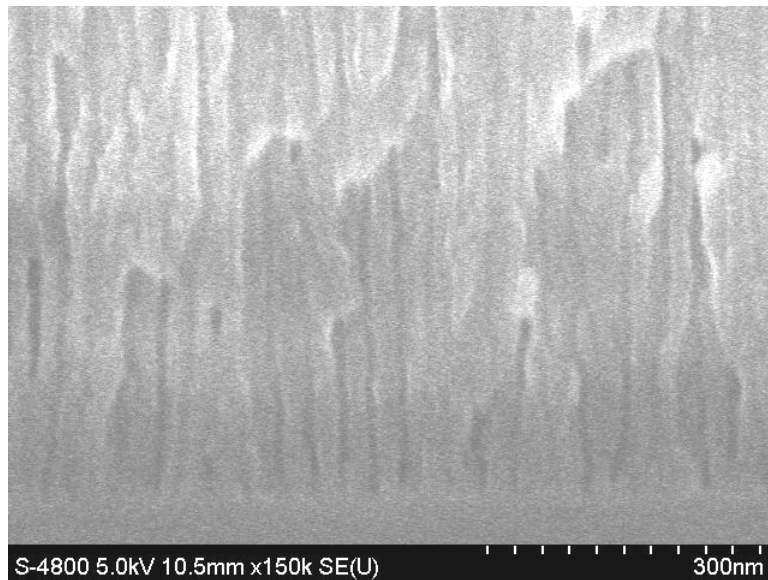
(b)

図②-(3)-1-2-2-1.2 硫酸アルマイト(15V、5min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

それぞれ断面の拡大写真を図②-(3)-1-2-2-1.3 に示し、比較する。



(a)



(b)

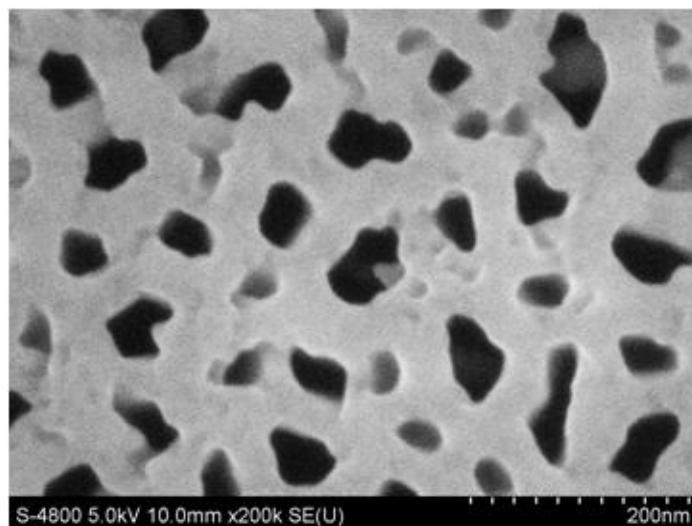
図②-(3)-1-2-2-1.3 硫酸アルマイト : 5min 断面写真(a)10V、(b)15V

Al 粒界を緻密し硫酸濃度を高くすることにより、細孔が比較的垂直に形成されるようになったことが分かる。また、電圧を上昇させることで僅かながら細孔径が拡大する効果が確認された。しかし、既に述べたように印加電圧のレンジが狭いこと、細孔径が高々10nm 程度と微細なことから、硫酸アルマイト処理は目的とする光学的周期構造には適さないといえる。

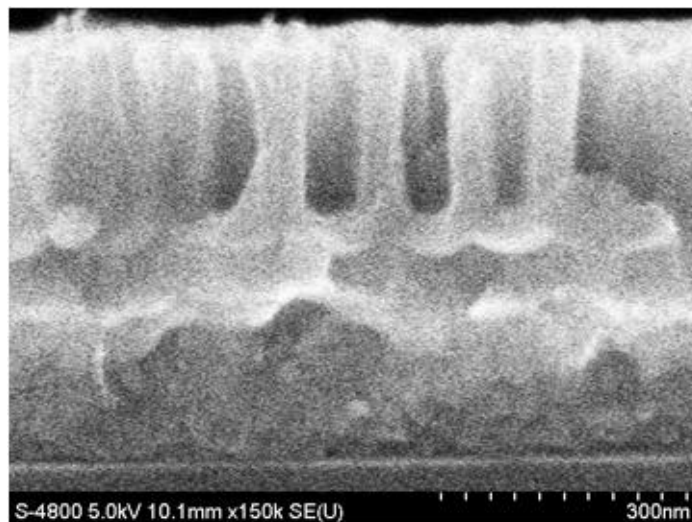
b. リン酸アルマイト処理

次に、リン酸アルマイト処理を検討した。リン酸は昨年度の検討結果から細孔径が拡大する傾向があることが分かっている。濃度は3wt%とした。

まず処理時間を8minに固定し、印加電圧を40, 50, 60Vに変化させた場合のSEM写真を図②-(3)-1-2-2-2.1~3(a)、(b)に示す。

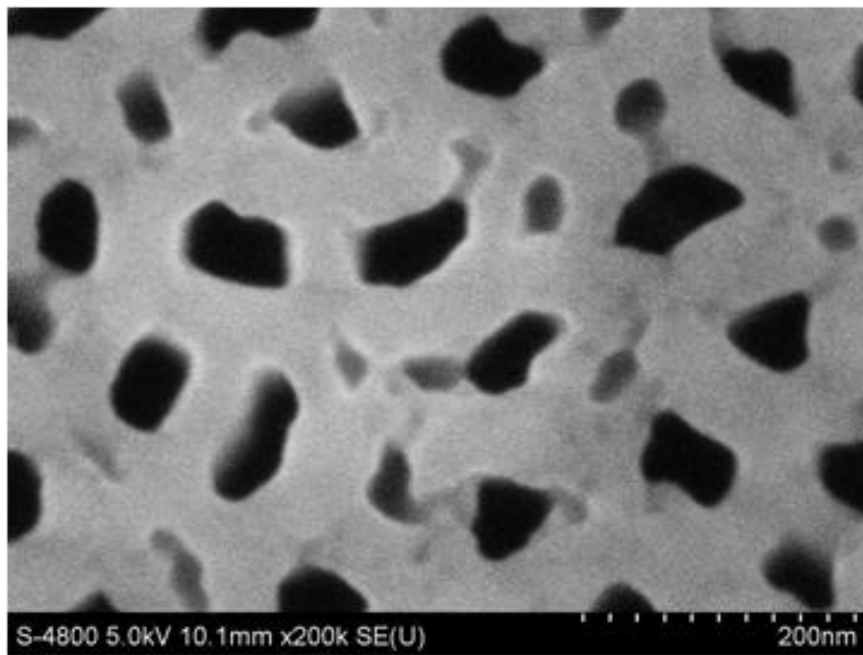


(a)

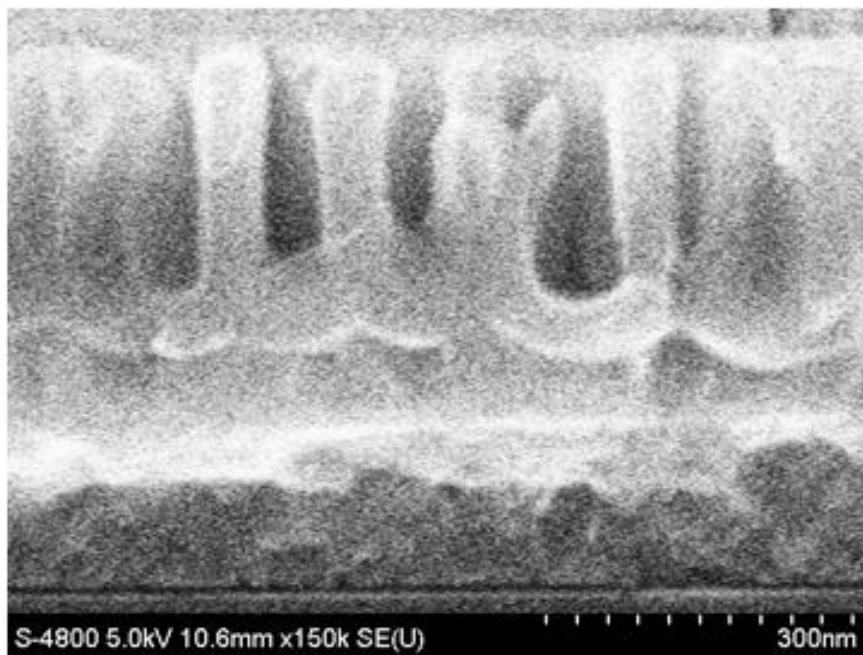


(b)

図②-(3)-1-2-2-2.1 リン酸アルマイト処理(40V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

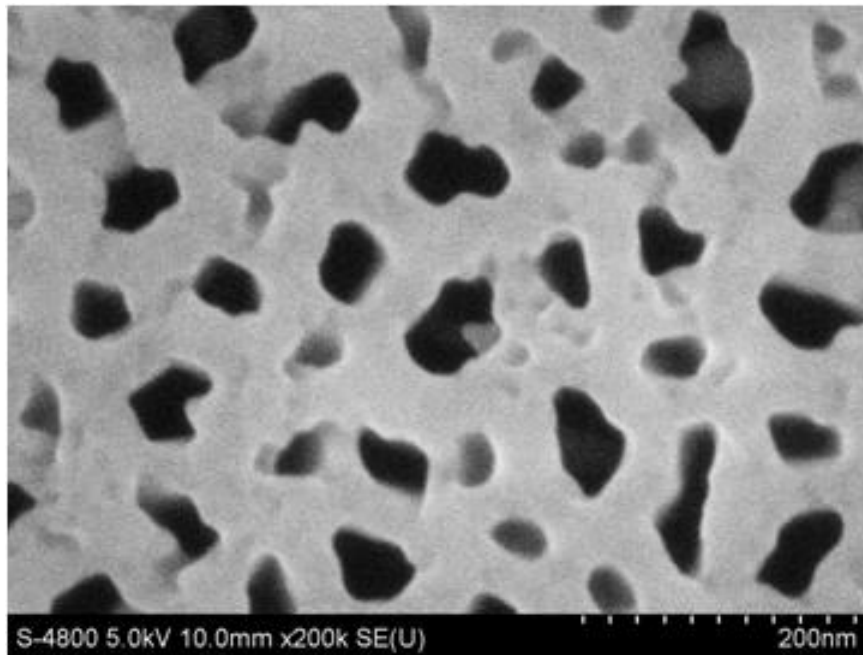


(a)

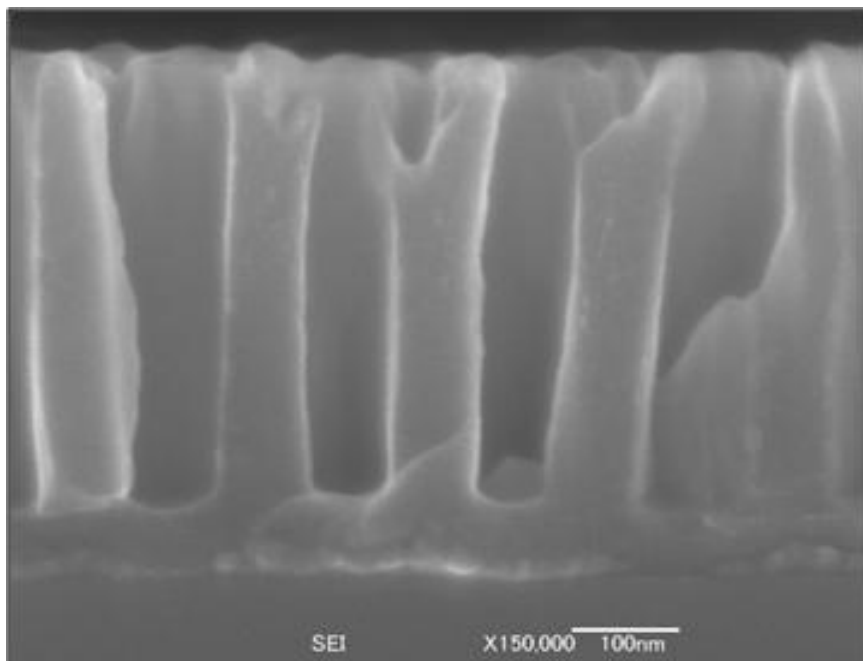


(b)

図②-(3)-1-2-2-2.2 リン酸アルマイト処理(50V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)



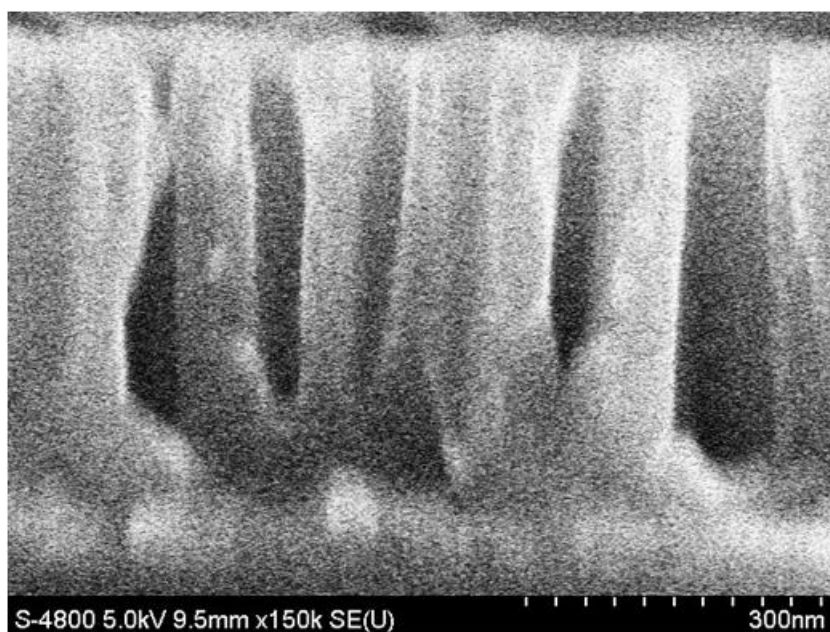
(b)

図②-(3)-1-2-2-2.3 リン酸アルマイト処理(60V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

以上の結果から、電解液をリン酸としてアルマイト処理することによって、細孔径 100nm 程度の垂直な細孔が形成されることが分かった。また、印加電圧を高くすることにより、細孔径はほぼ変化しない一方、孔が深くなる効果があ

る。

しかし、図②-(3)-1-2-2-2.3(b)に示すように Si との界面にはバリア層が存在するため貫通孔にならない。この状態で Si をエッチングするマスクに用いることは不可能である。そこで、アルマイト処理後にリン酸に浸漬し、バリア層を除去することで孔を Si 表面まで貫通させることを試みた。結果を図②-(3)-1-2-2-2.4 に示す。



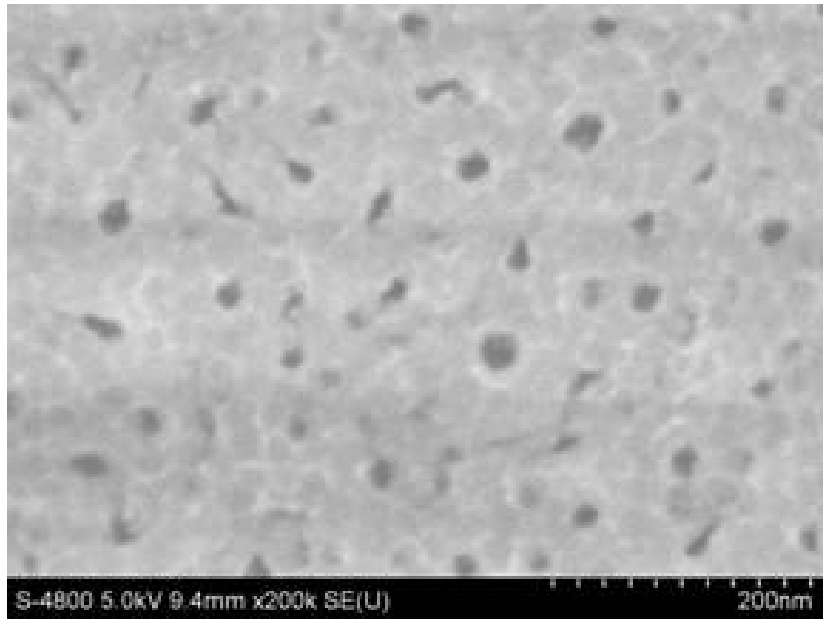
図②-(3)-1-2-2-2.4 リン酸アルマイト処理(60V,8min)後にリン酸浸漬 10min

図②-(3)-1-2-2-2.2(b)、図②-(3)-1-2-2-2.4 を比較すると、Si 界面付近のバリア層は除去されないことが分かる。リン酸アルマイト処理によって、Si との界面付近に形成されたバリア層は、硫酸アルマイト処理で形成されたバリア層と異なり、リン酸浸漬処理によっても除去できない。

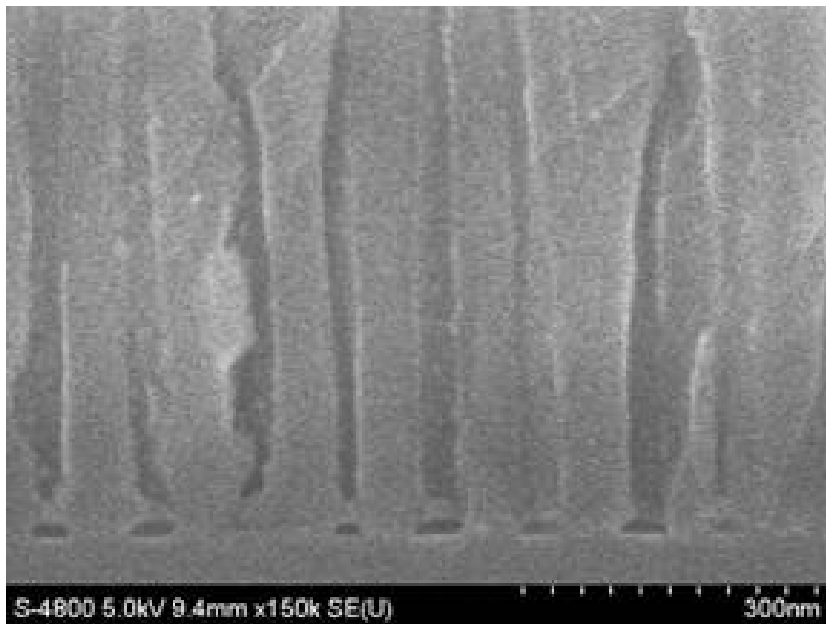
また、細孔は 100nm 程度の大きさをもつが、形状が円形ではないため、パターンが Si に転写された場合、偏光依存性を持つ可能性があるなど光学設計には不利である。

c. シュウ酸アルマイト処理

次に、シュウ酸アルマイト処理を検討した。濃度は 4wt%、処理時間を 10min に固定し、印加電圧を 40、50、60V に変化させた場合の SEM 写真を図②-(3)-1-2-2-3.1~3(a)、(b)に示す。

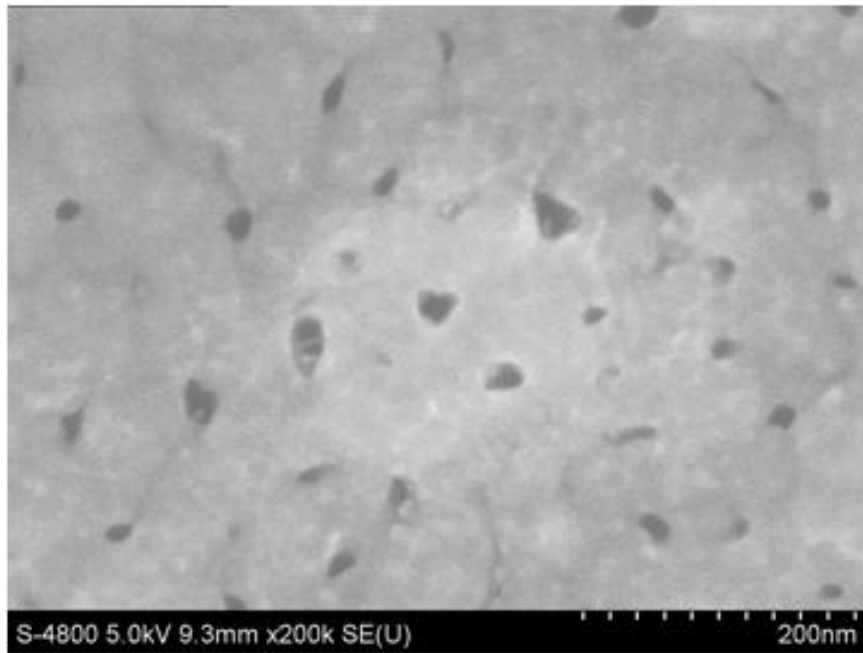


(a)

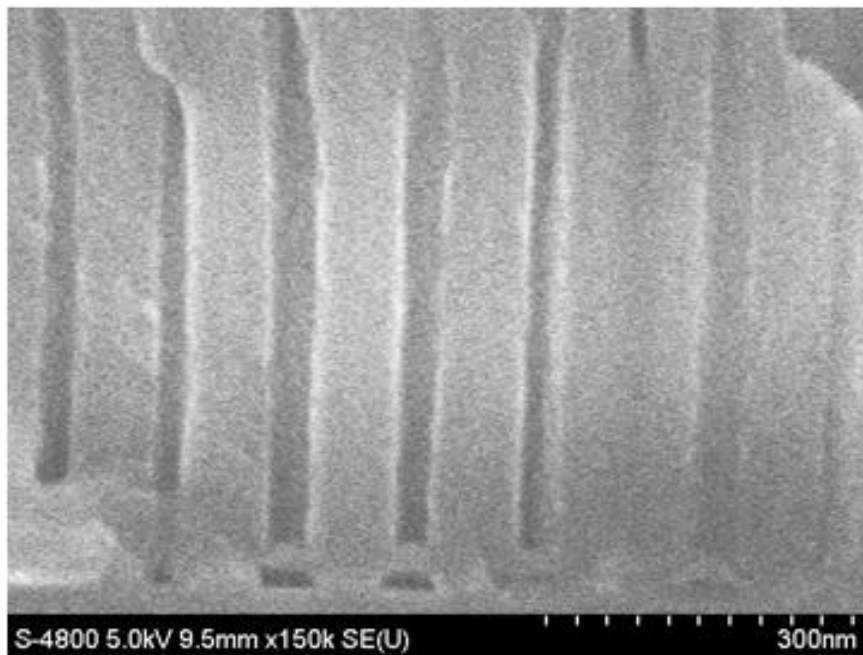


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.1 シュウ酸アルマイト処理(40V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

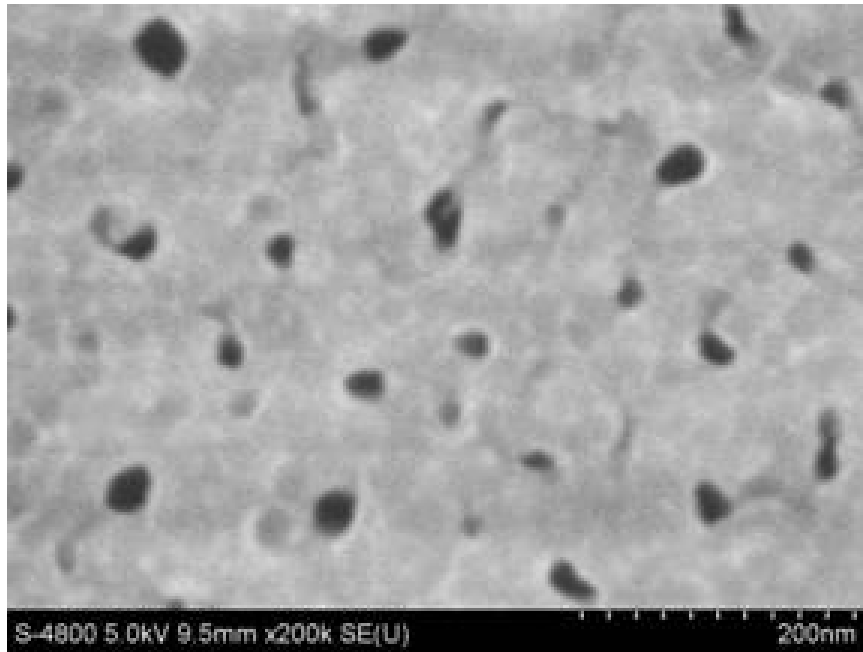


(a)

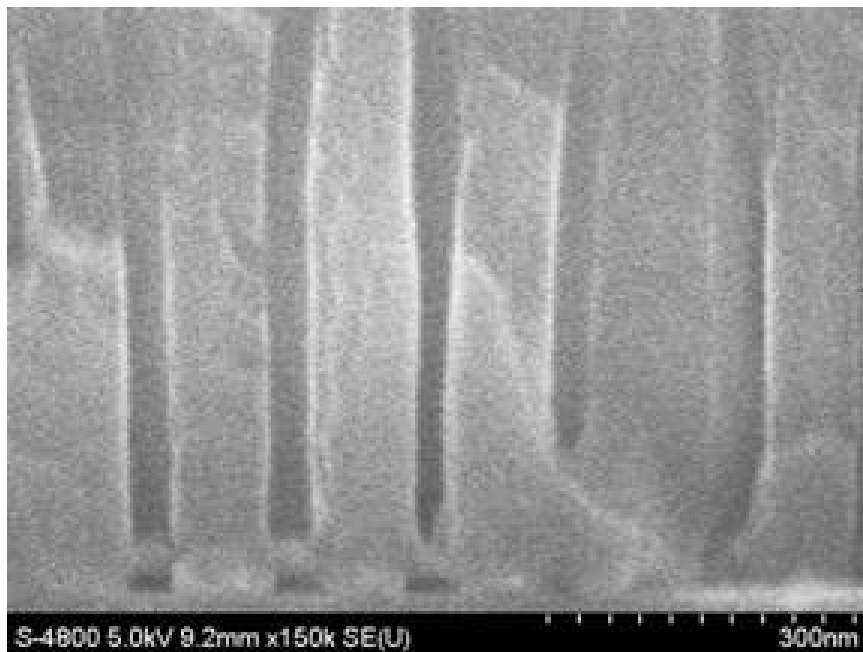


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.2 シュウ酸アルマイト処理(50V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)

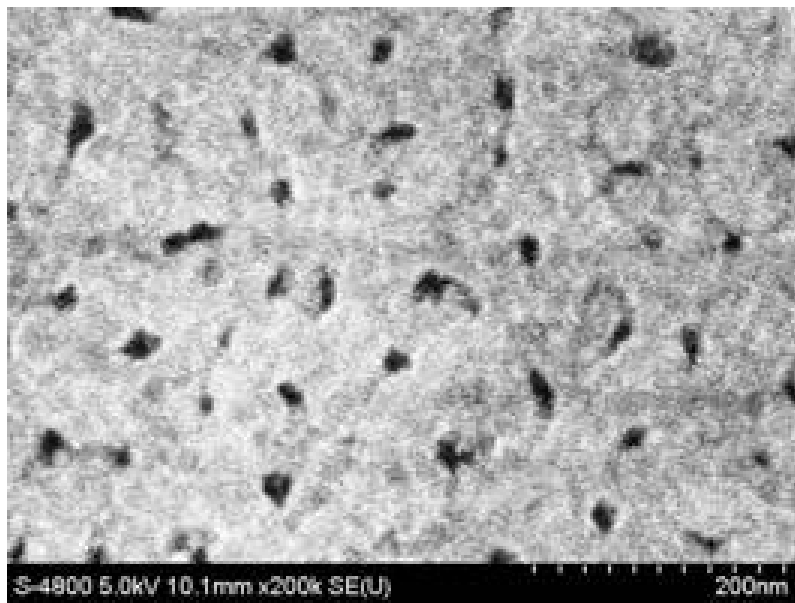


(b)

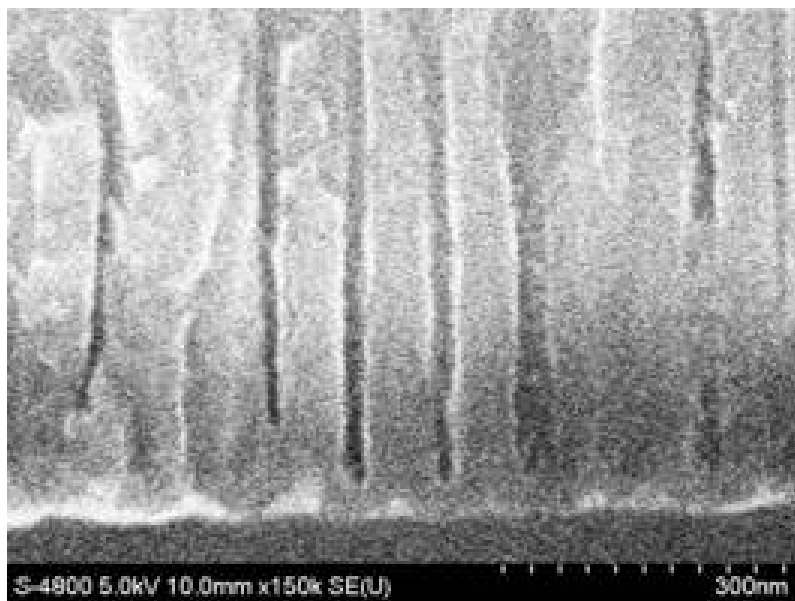
図②-(3)-1-2-2-3.3 シュウ酸アルマイト処理(60V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

以上の結果から、電解液をシュウ酸としてアルマイト処理することによって、細孔径 20nm 程度、周期 100nm 程度の垂直な細孔が形成されることが分かった。また、印加電圧を高くすることにより、細孔径が僅かに拡大する効果があるが、細孔径状・深さに大きな影響はない。次に、印加電圧を一定とし、処理時間時間を 5, 15min に変化させ、処理時間の影響を検討した。ここでは印加電圧 40V

の場合を代表して図②-(3)-1-2-2-3.4、5に示す。

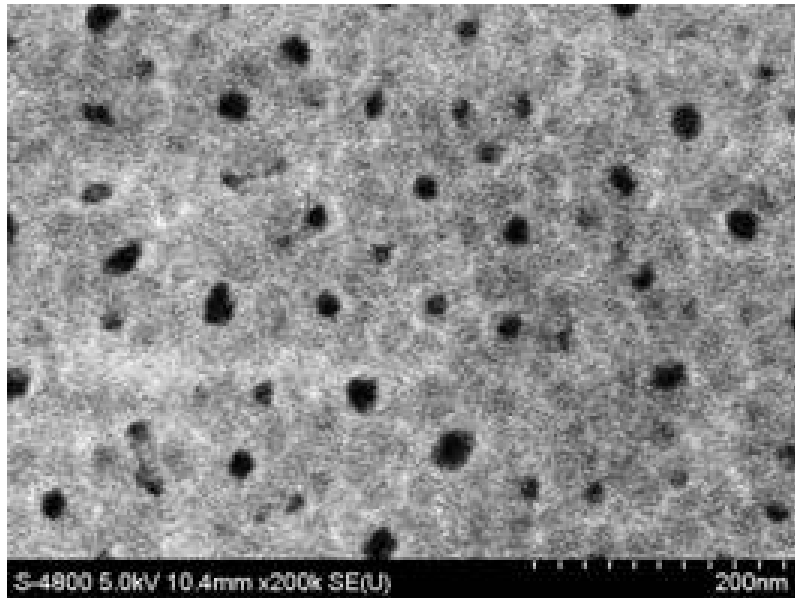


(a)

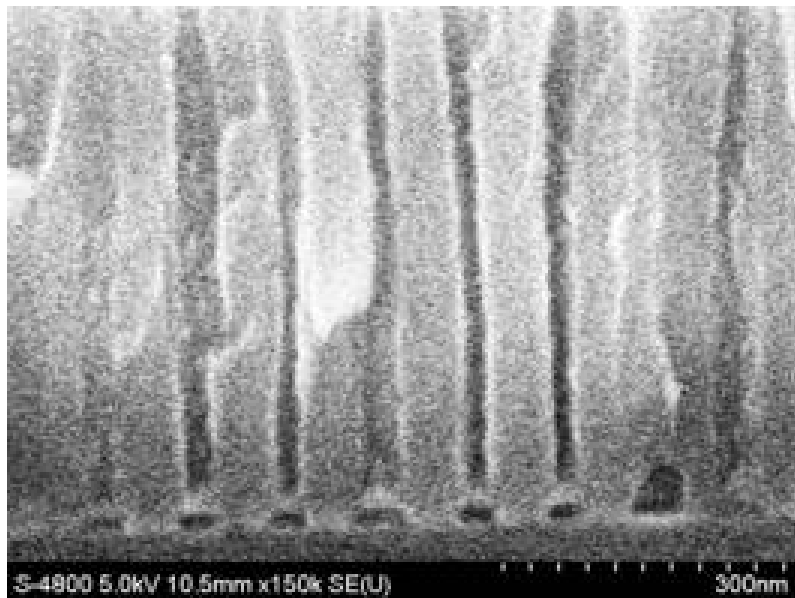


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.4 シュウ酸アルマイト処理(40V、5mn)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



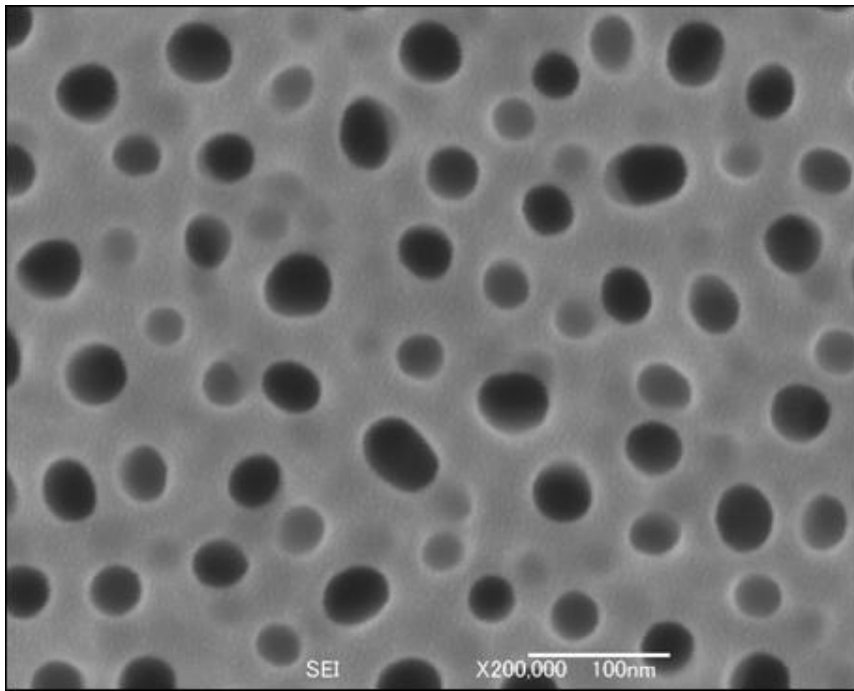
(a)



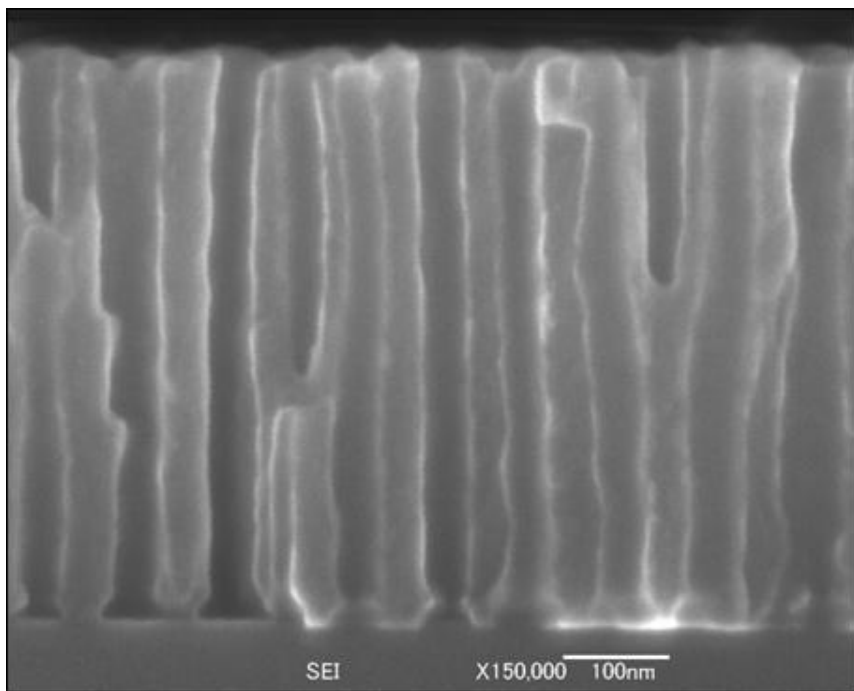
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.5 シュウ酸アルマイト処理(40V、15mn)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

処理時間を延長することで、細孔が成長することが示された。図②-(3)-1-2-1.2 に示す $0.5\mu\text{m}$ の Al の場合、アルマイト処理は 10min 程度で細孔の成長は飽和する。また、リン酸アルマイト処理と同様に、細孔底面にはバリア層が形成される。マスク適用のために、アルマイト処理後にリン酸(120cc/L)に 10min 浸漬し、バリア層の除去を試みた。リン酸処理は、前述の印加電圧 40、50、60V の各条件の試料について行った。結果を図②-(3)-1-2-2-3.6-8 に示す。



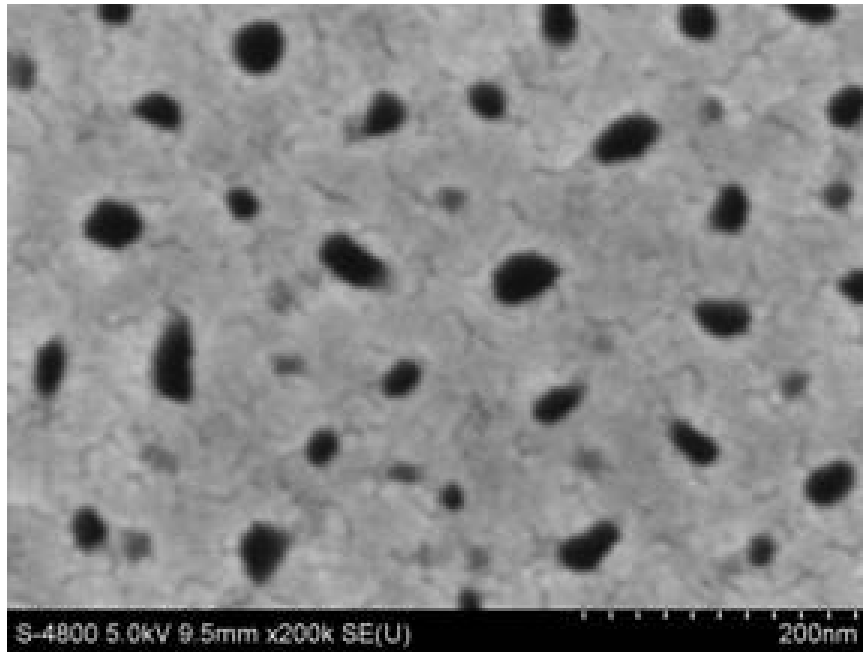
(a)



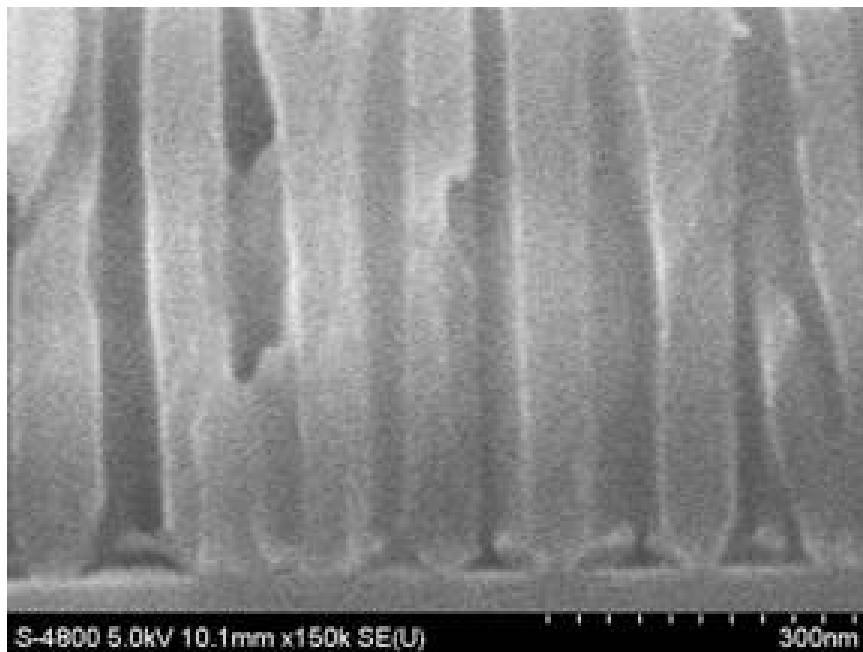
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.6 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：40V、10min)

(a)表面、(b)断面 SEM 写真



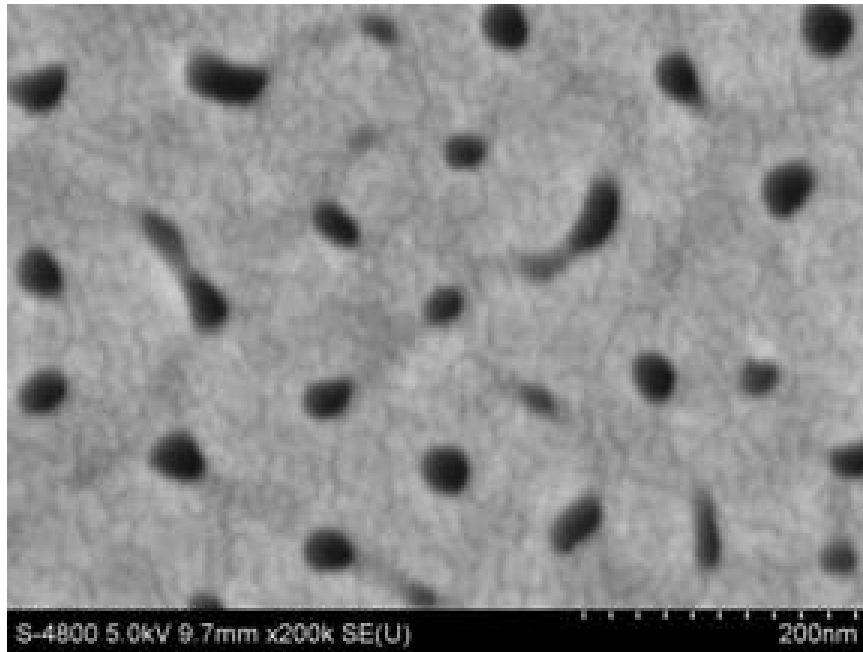
(a)



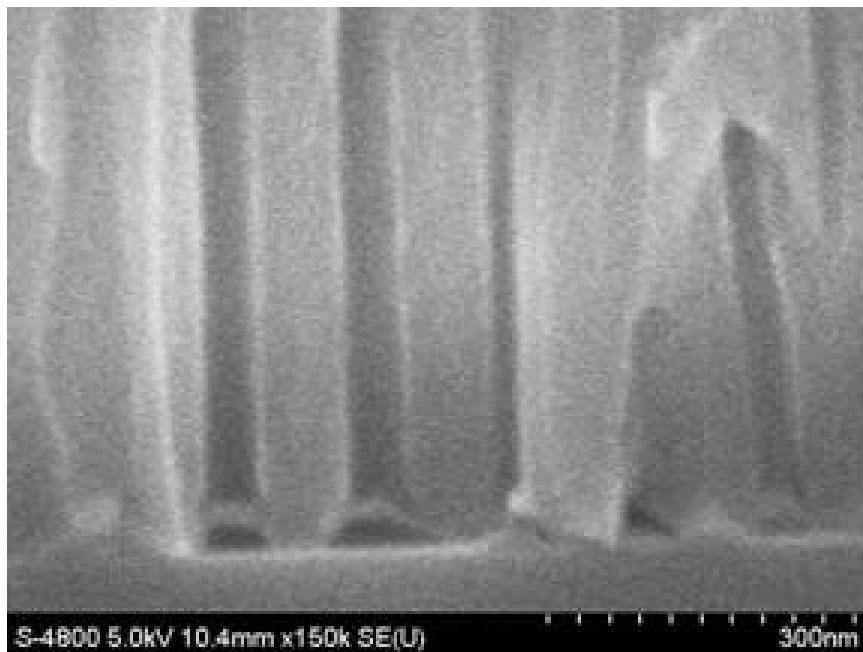
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.7 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：50V、10min)

(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)



(b)

図②-(3)-1-2-2-3.8 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：60V、10min)
(a)表面、(b)断面 SEM 写真

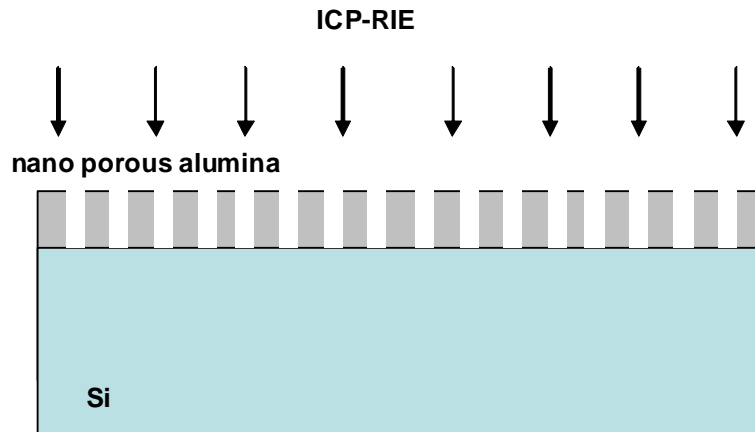
図②-(3)-1-2-2-3.6~8 から印加電圧 40V の試料が、最もバリア層の除去率が高い。同時に、細孔径も拡大され、細孔径 50nm、周期 100nm 程度と当初目標を満たす構造を達成している。50V 以上の印加電圧の高い陽極酸化では、バリア層がより強固な耐酸性をもちリン酸によってバリア層が除去不可能になる。

d. 陽極酸化処理の最適条件

電解液の種類について 1)硫酸、2)リン酸、3)シュウ酸について陽極酸化条件を検討した。スパッタ Al の状態を検討することで、いずれの電解液についても垂直な細孔が得られた。また、細孔径、バリア層の考察から最適な電解液はシュウ酸であることを明らかにした。さらに、シュウ酸アルマイト処理条件については印加電圧、処理時間を詳細に検討した。また、バリア層除去の観点から、マスクに最適な条件を検討した。結果、シュウ酸アルマイト処理：印加電圧 40V、印加時間 10min、リン酸バリア層除去処理 10min が最適であることを見出した。この条件は今年度の目標である垂直な細孔形状の形成、100nm 程度の細孔形状の形成を満たすものである。

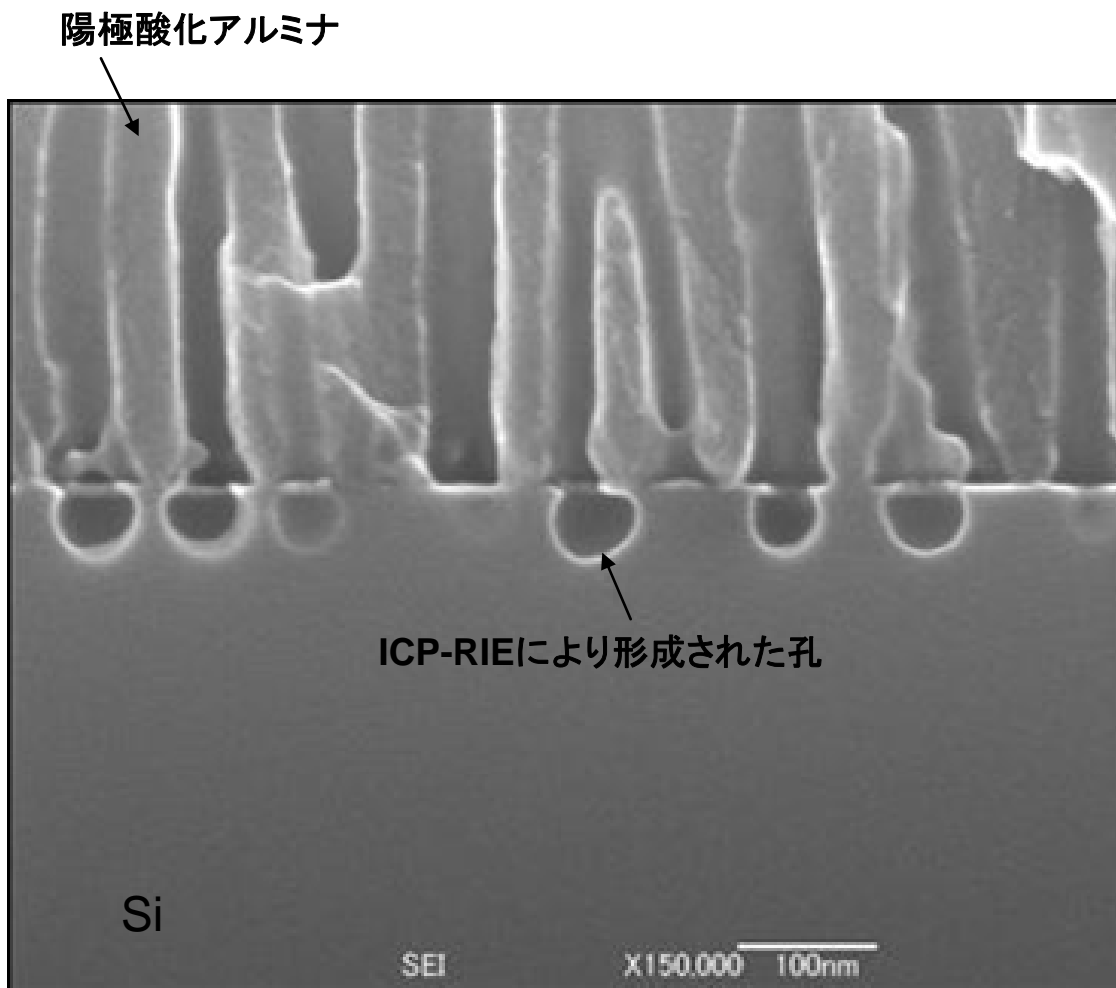
(3)-1-2-3 陽極酸化アルミナのマスク適用

前述したように、最適なシュウ酸アルマイト処理により得られた試料を ICP-RIE(住友精密製、MUC-21)によりエッチングし、マスクとしての機能を検討した。図②-(3)-1-2-3.1 に模式図を示す。



図②-(3)-1-2-3.1 陽極酸化アルミナのマスク機能確認実験

ICP-RIE は 10cycle とした。エッチング後の断面を図②-(3)-1-2-3.2 に示す。



図②-(3)-1-2-3.2 ICP-RIE 後の断面 SEM 写真

上図より、陽極酸化アルミナの細孔がマスクとして機能し、Si がエッチングされていることが分かる。一部エッチングされていない細孔部分もあるが、これはバリア層の除去が不均一であったか、細孔と劈開断面の関係により上図の断面では観察されていない可能性が考えられる。

以上より、本年度最適化を行った陽極酸化アルミナが、マスクとして機能することが示された。

(3)-1-2-4 まとめ

今年度得られた陽極酸化アルミナ形成についての知見をまとめる。

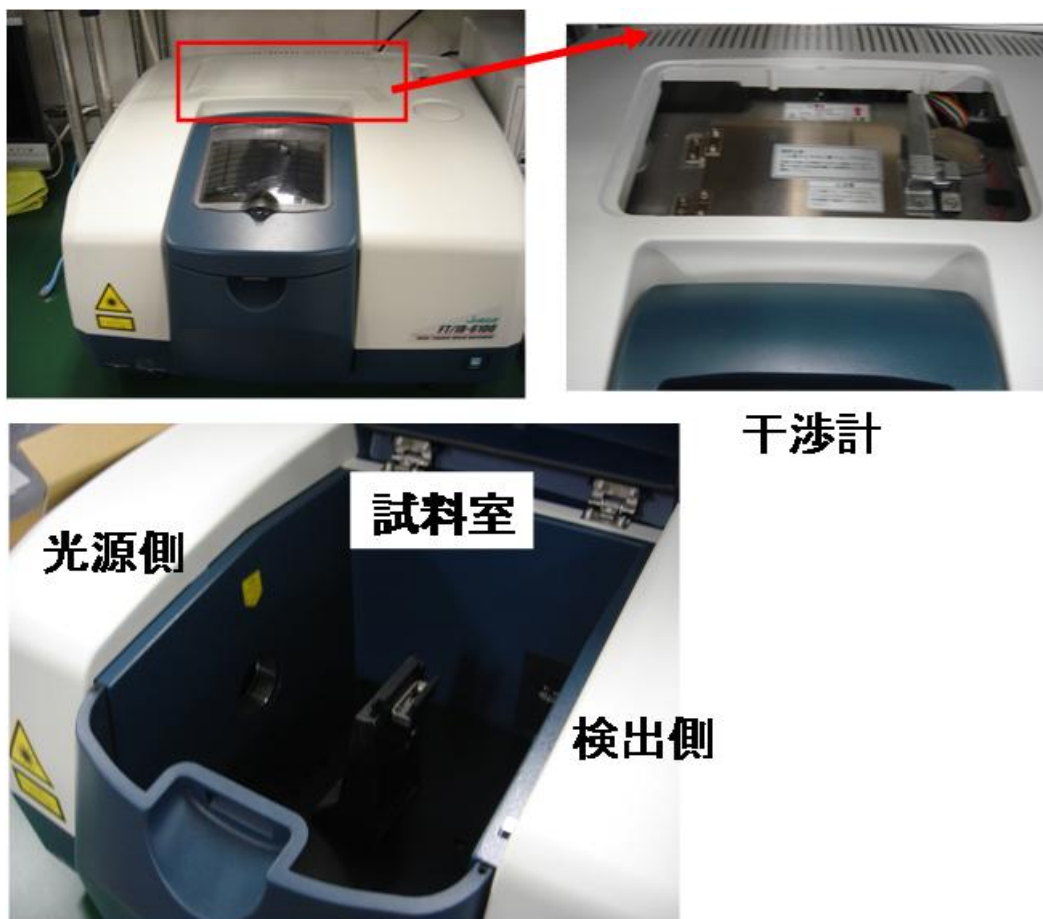
1. 電解液について、硫酸、リン酸、シュウ酸によるアルマイト処理を検討した。
2. 電解液について、硫酸、リン酸、シュウ酸によるアルマイト処理を検討した。

3. 硫酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直に近い形状をもつが、細孔径は高々10nm程度である。また印加電圧のレンジが狭く、膜剥がれを生じやすい。
4. リン酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直な形状をもち、細孔径も100nm程度であるが、周期性が悪い。
5. リン酸アルマイト処理においては、印加電圧が細孔の成長に支配的である。
6. リン酸アルマイト処理によって得られた細孔底面、即ちSiとの界面に形成されたバリア層はリン酸浸漬処理によっても除去できないためマスクとしては不適である。
7. シュウ酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直形状であり、細孔径20nm程度、周期100nm程度である。
8. シュウ酸アルマイト処理においては、リン酸処理と比較して印加電圧の細孔の成長に与える影響は小さい。処理時間によって細孔の成長が確認された。
9. シュウ酸アルマイト処理によって得られた細孔底面、即ちSiとの界面に形成されたバリア層はリン酸浸漬処理によって除去可能である。しかし、印加時間が50V程度以上になると除去できなくなる。
10. マスクとして機能する最適な陽極酸化処理は、シュウ酸アルマイト処理：印加電圧40V、印加時間10min、リン酸バリア層除去処理10minである。
11. 最適条件で形成した陽極酸化アルミナを表面にもつSiをICP-RIEすることで、アルミナ細孔部分がエッチングされることを示した。つまり、陽極酸化により形成したアルミナはマスクとしての機能を有する。

(3)-2 3次元ナノ構造の光学評価

(3)-2-1 顕微 FTIR 系の構築

昨年度は、3次元ナノ構造の光学評価装置として、下図②-(3)-2-1.1に示す、日本分光製の FT/IR-6100 の立ち上げを行い、1層 SWS ならびに 2層 SWS 構造の測定を行った。



図②-(3)-2-1.1 日本分光製 FT/IR-6100 の外観と試料室

以下に本装置の詳細仕様を示す。

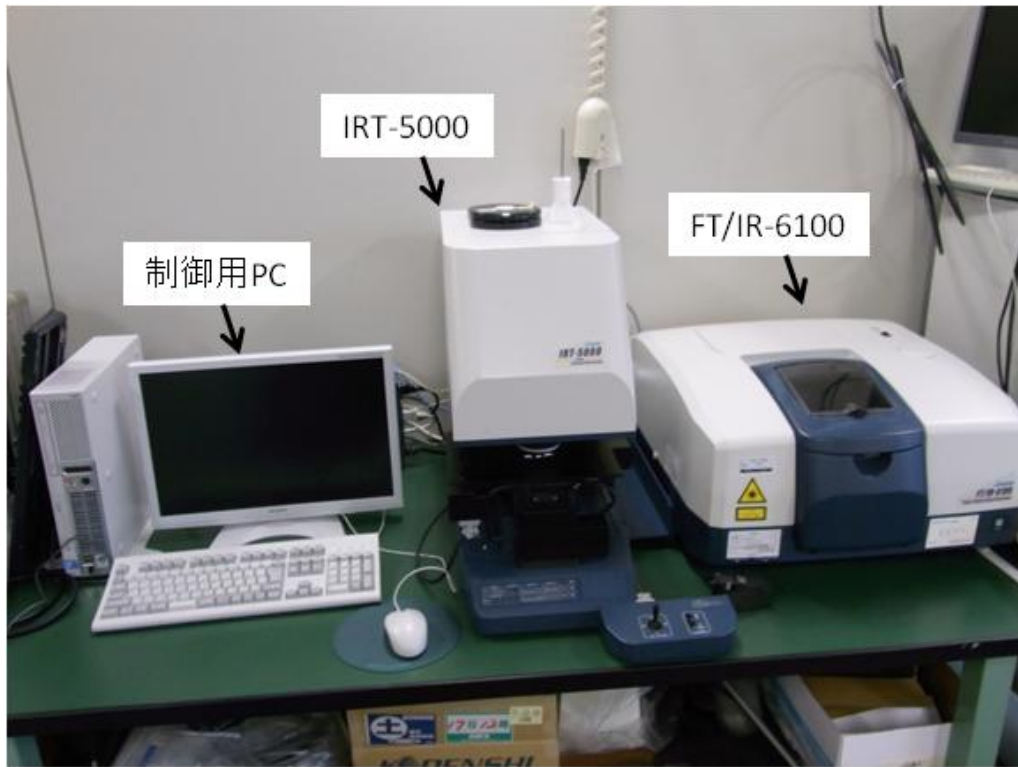
- 測定波数範囲：7800～350cm⁻¹ 以上
- 波数拡張範囲：将来的に波数範囲を 15000～20cm⁻¹ に拡張可能
- 最高分解能：最高分解能が 0.5cm⁻¹
- S/N 比：42000:1(4cm⁻¹ 分解、1 分積算、2200 cm⁻¹ 近傍、P-P)以上
- 検出器：DLATGS 検出器(温調付き)を搭載
- ビームスプリッタ：Ge/KBr 材質のビームスプリッタ
- 光源：高輝度セラミック光源

- 干渉計：28°入射マイケルソン型でDSP制御。コーナーキューブミラー、オートアライメント機構を装備
- N2パージ：干渉計・試料室・検出器部をN2パージ可能
- データ処理部：パーソナルコンピュータにて装置制御・データ処理が可能。通信仕様はUSB2.0
- データ処理：差スペクトル・四則演算・ズーム・ベースライン補正・ピーク検出・ATR補正・KM変換・KK変換・カーブフィッティング・デコンボリューション・性能確認試験の機能を含む
- 検索機能：データベース検索プログラム KnowItAll（検索、部分構造解析支援、ユーザーデータベース構築、1万データ付）を装備

日本分光製の FT/IR-6100 は干渉計コントロールに DSP 制御を採用し干渉計を常にモニタして高精度、高速処理することにより、安定した走査が可能となっている。測定結果については図②-(3)-1-1-1.3、6 に既に示しているため、ここでは示さないが透過率の測定によって波長選択性についての評価が可能となった。

昨年度構築した FT/IR-6100 は、フィルタ面内中の一点の光学特性を評価する系である。アレー状の赤外線センサへ適用する場合、フィルタ面内の空間的な光学特性の分布を測定することが重要である。よって、今年度はフィルタの光学特性をより詳細に評価するために空間分布を測定する(以下、マッピング測定)を可能とする顕微 FTIR 系を導入した。

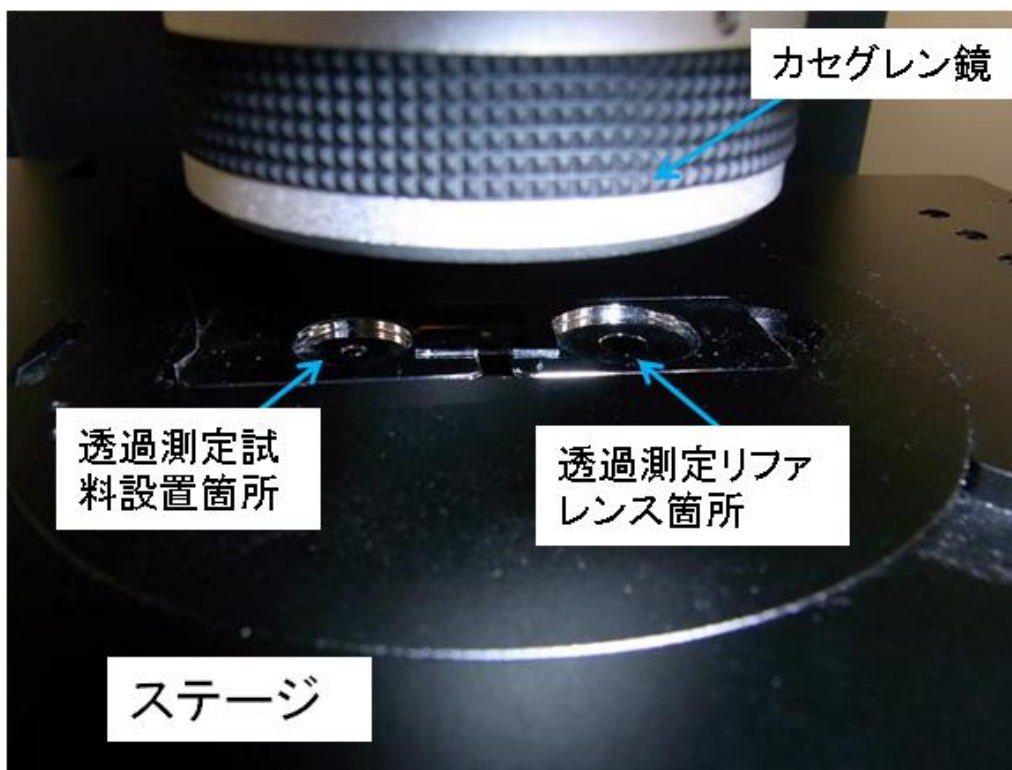
顕微 FTIR は日本分光製の IRT-5000 であり、昨年度立ち上げた FT/IR-6100 と組み合わせて使用する。図②-(3)-2-1.2(a)、(b)、(c)に今年度構築した顕微測光系の写真を示す。



(a)



(b)



(c)

図②-(3)-2-1.2 顕微測光系(a)概観、(b)IRT-5000、(c)試料ステージ

次に、IRT-5000 の仕様を表②-(3)-2-1.1(日本分光社ホームページより転載)に示す。

表②-(3)-2-1.1

型式	IRT-5000
対応 FTIR 本体	FT/IR-4000 シリーズ、6000 シリーズ
測光方式	透過・反射測定
観察方式	ダイレクト・スルー方式
検出器	ミッドバンド MCT 検出器
オプション	ナローバンド MCT 検出器 ワイドバンド MCT 検出器 DLATGS 検出器 InSb 検出器

	InGaAs 検出器 リニアアレイナローバンド MCT リニアアレイ InSb 検出器 リニアアレイ InGaAs 検出器
検出器切り換え	オプション：2 検出器搭載可能（ソフト切換） オプション：第 2 検出器着脱機構
SN 比	5000 : 1
観察	スマートモニタ（試料測定、観察同時可能） CMOS カメラ：3 倍光学ズーム付 オプション：カラー液晶モニタ、 二眼鏡筒（ATOS 機構内蔵）
観察照明	オートブライトネス機能付き
対物鏡	10 倍、16 倍、32 倍選択
対物レンズ	オプション：10 倍、20 倍
対物鏡切換機構	4 穴電動レボルバー切換、対物自動認識機構付
集光鏡	10 倍、16 倍、32 倍選択
集光鏡自動調整	標準機能
アパーチャ	自動 2 軸独立可変、回転
試料ステージ オプション	マニュアルステージ 自動 XYZ ステージ（オートフォーカス機能付き） ジョイスティック
スマートマッピング機能	ステージ移動を伴わないエリアマッピング、 ATR マッピング、ラインマッピング、多点測定
自動 XYZ ステージ制御 （自動 XYZ ステージ取付時）	ステージ移動、センターリング、エリアマッピング、 ATR マッピング、ラインマッピング、多点測定、 オートフォーカス、ATR 圧力制御、 マルチ ATR マッピング
データ処理	ピーク高さ、2 ピーク高さ比、ピーク面積、 2 ピーク面積比、ピークシフト、ピーク半値幅、

	距離計測
イメージ表示	カラー3D表示、鳥瞰図表示、等高線表示、色分け表示、 三次元表示、二次元表示、オーバーレイ表示

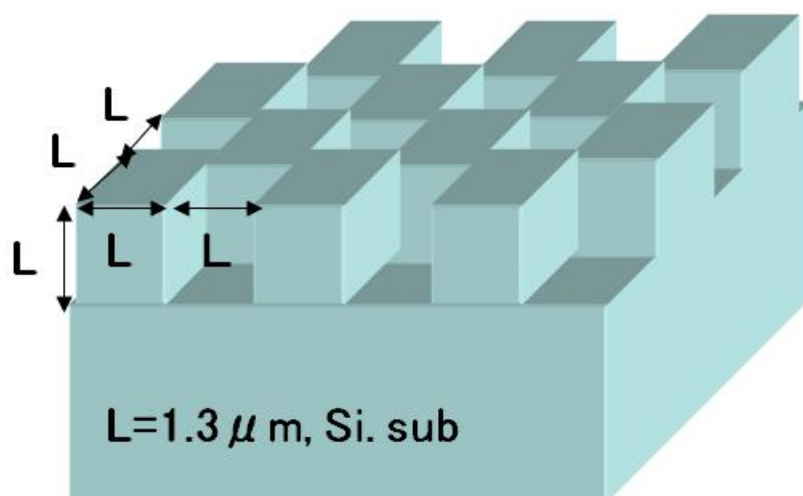
図②-(3)-2-1.2(a)に示す制御用のPCにより、同図(b)に示すIRT-5000の電動ステージを制御駆動し、各測定点において所望の波長範囲について透過・反射を測定する。同図(c)に示す試料を設置するステージの位置再現性は $\pm 1.0 \mu\text{m}$ であり、位置的に高精度なマッピング測定が可能である。透過・反射測定における参照光(測定部分の透過・反射光を規格化する光)は同図(c)に示すように試料設置箇所付近に参照光用の貫通穴が設けてあり、この部分から直接ステージ下部からの入射光を参照光として測定する。

測定データはPCで処理され、特定の波長における透過・反射率の面内分布が得られる。同時に特定測定点における個別のスペクトルとしても出力することが可能である。

本検討で用いたSiの透過率は約60%であり、昨年度の測定したSWS構造の透過率は最大でも約70%である。この場合、検出器の感度限界から最小空間分解能は $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ となる。この分解能はIRT-5000内に設けられた電動ピンホールによって制御する。

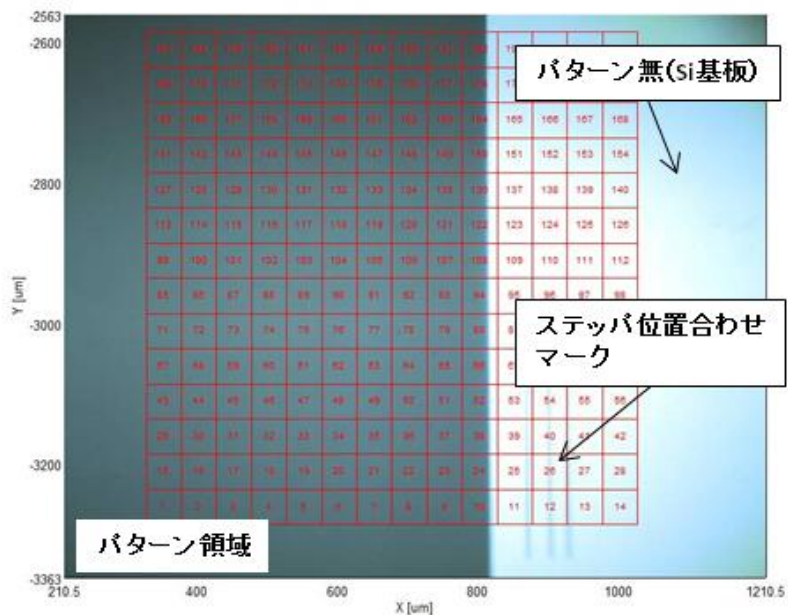
(3)-2-2 単波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価

最初に、図②-(3)-2-2.1に示す1層SWS構造についてマッピング測定を行った。



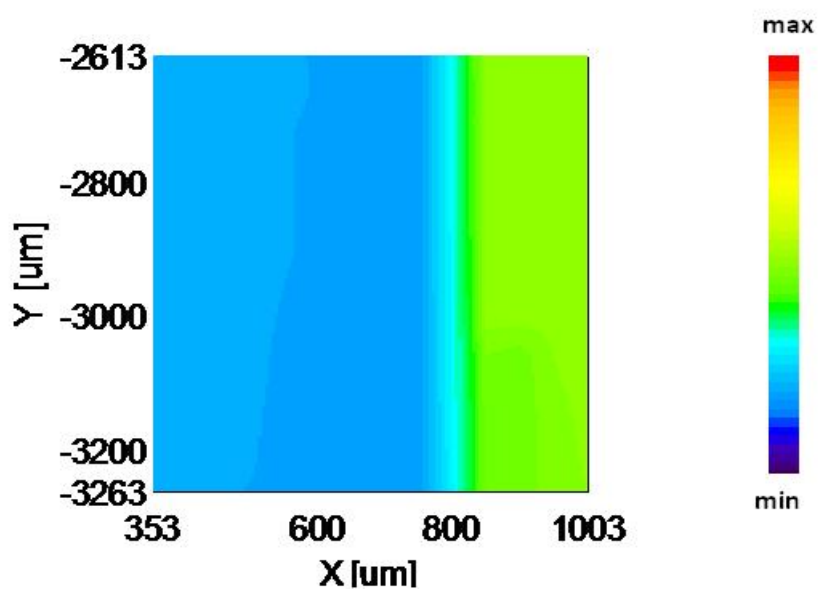
図②-(3)-2-2.1 マッピング測定した1層SWS構造の模式図

マッピング測定の効果を確認するために、図②-(3)-2-2.2 の IRT-5000 で撮影した写真に示すように、周期構造を有するパターン領域とパターンの無い平坦な Si 基板領域を同時にマッピング測定した。

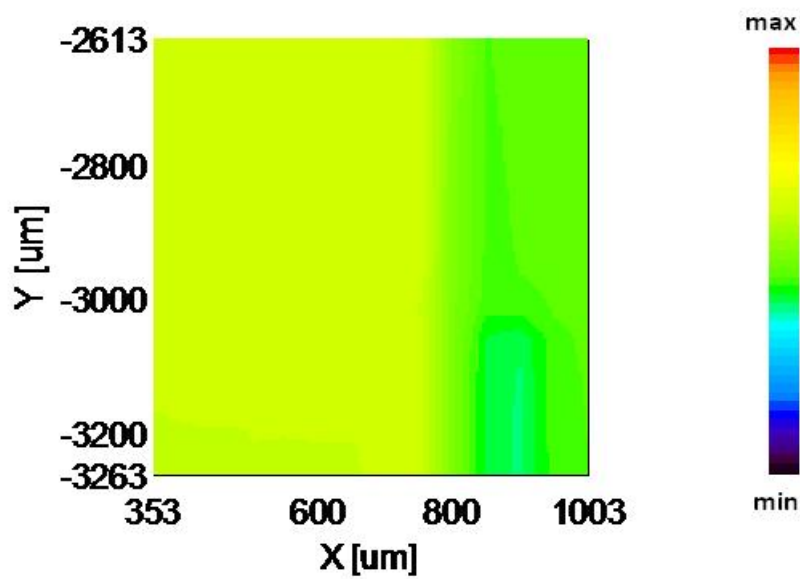


図②-(3)-2-2.2 測定領域の顕微鏡写真

図②-(3)-2-2.2 に示した赤い□が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 領域の測定点である。今回は 14×14 点測定を行った。各測定点の透過率は昨年度の結果とほぼ同じであるため、代表して測定波長 $4\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ におけるマッピング測定結果を図②-(3)-2-2.3(a)、(b)に示す。



(a)

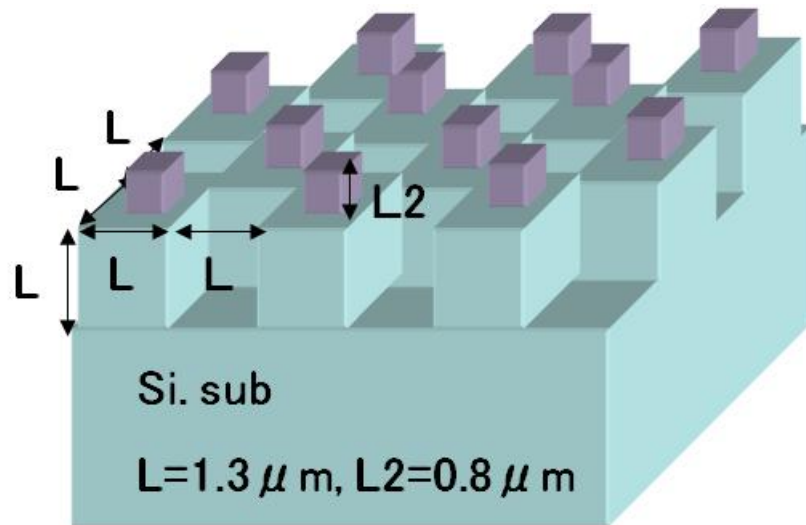


図②-(3)-2-2.3 マッピング測定結果(a) 4 μ m 、(b)10 μ m

以上の結果から、パターンの有無によって透過率に明確な差が現れており、またパターン領域ではほぼ一定の透過率分布が得られている。境界において透過率が連続的に変化しているのは、分解能が 50 μ m \times 50 μ m であるため、境界部分においてはパターンの有る領域と無い領域での平均的な透過率が現れていると考えられる。特に図②-(3)-2-2.3(b)ではステップの位置合わせマークの影響により、透過率の差が現れていることが分かる。

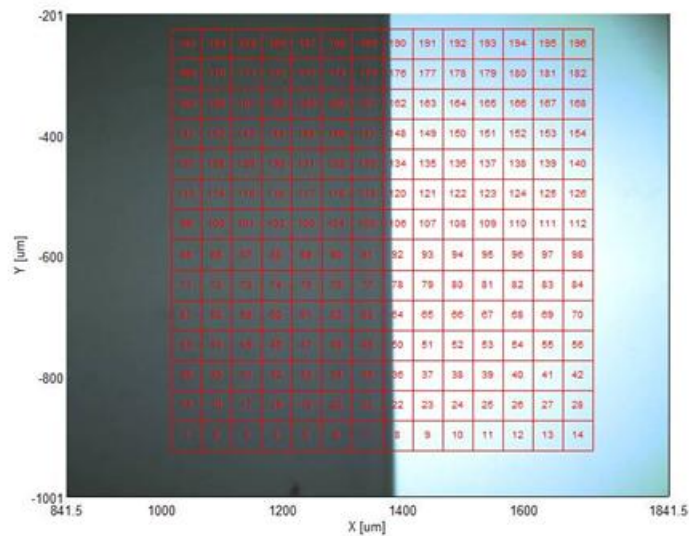
(3)-2-3 2 波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価

最初に、図②-(3)-2-3.1 に示す 2 層 SWS 構造についてマッピング測定を行った。



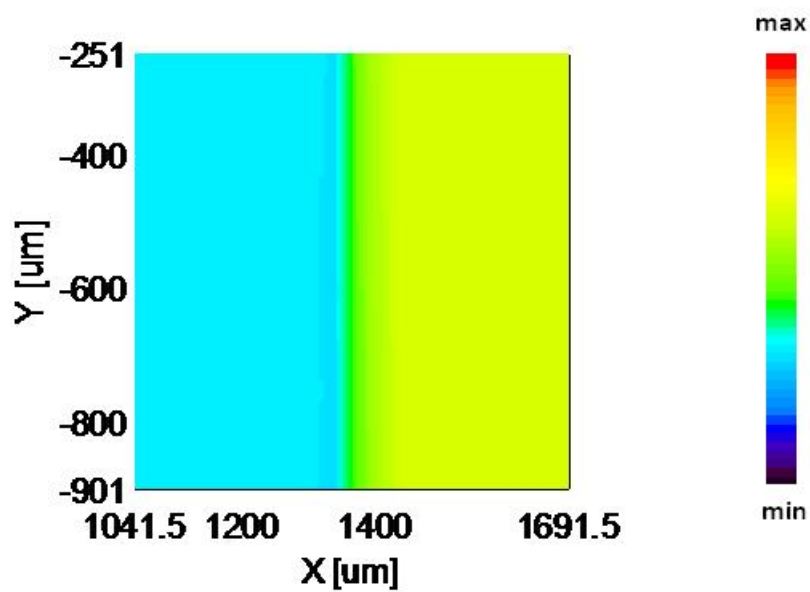
図②-(3)-2-3.1 マッピング測定した 2 層 SWS 構造の模式図

1 層の場合と同様に測定領域の顕微鏡写真を図②-(3)-2-3.2 に示す。

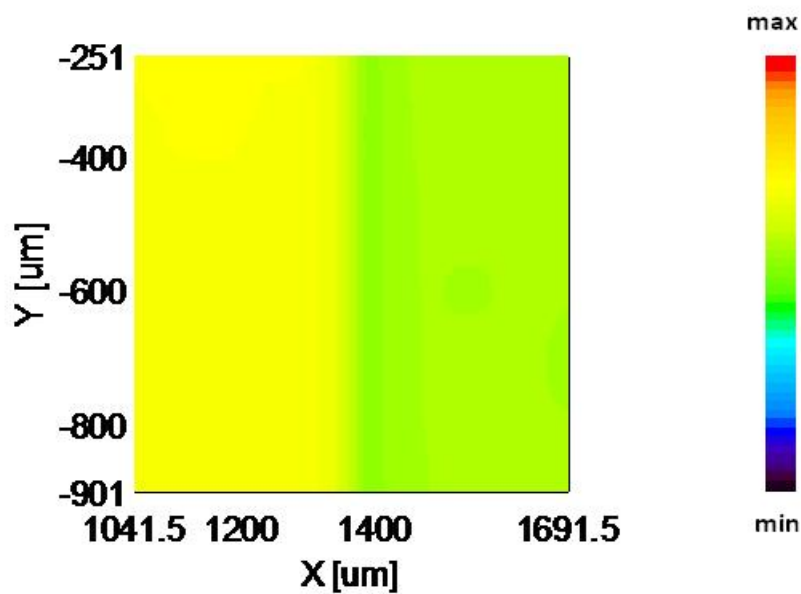


図②-(3)-2-3.2 測定領域の顕微鏡写真

1 層の場合と同様に分解能：50μm×50μm、測定点：14×14 点である。測定波長 4μm、10μm におけるマッピング測定結果を図②-(3)-2-3.3(a)、(b)に示す。



(a)



(b)

図②-(3)-2-3.3 マッピング測定結果(a) 4μm 、(b)10μm

以上の結果から、パターンの有無によって透過率に明確な差が現れており、またパターン領域ではほぼ一定の透過率分布が得られている。波長によってパターンの無い領域と有る領域で透過率が逆転していることが分かる。

以上のように、今年度構築した顕微測光系により、フィルタの面内分布を測定が可能になった。

(3)-2-4 まとめ

本章で得られた、マッピング測定における知見をまとめる。

1. マッピング測定系として日本分光製 ITR-5000 を立ち上げた。
2. 透過率 60～70%のフィルタにおけるマッピング測定の最小空間分解能は $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ である。
3. 1層・2層 SWS についてマッピング評価を実施した。
4. 昨年度検討を行ったフィルタの透過率のマッピング測定を完了し、周期構造における透過・反射率の空間分布が測定できることを示した。

(3)-3 3次元ナノ構造の評価

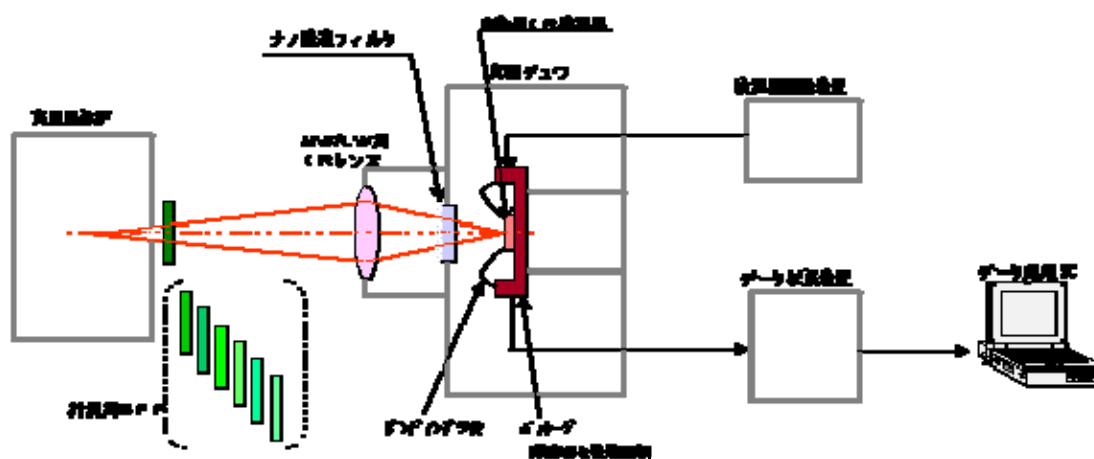
3次元ナノ構造フィルタに関し、MWIR (3~5 μm) から LWIR (8~12 μm) の波長範囲の光学特性を評価する場合は、広帯域で平坦な感度特性を有する2次元センサが必要となる。ここでは、640 \times 480画素の小規模画素構造を有する非冷却赤外センサを用いた3次元ナノ構造フィルタの光学特性評価について報告する。

(3)-3-1 非冷却赤外センサによる3次元ナノ構造フィルタの面平均透過率の測定評価

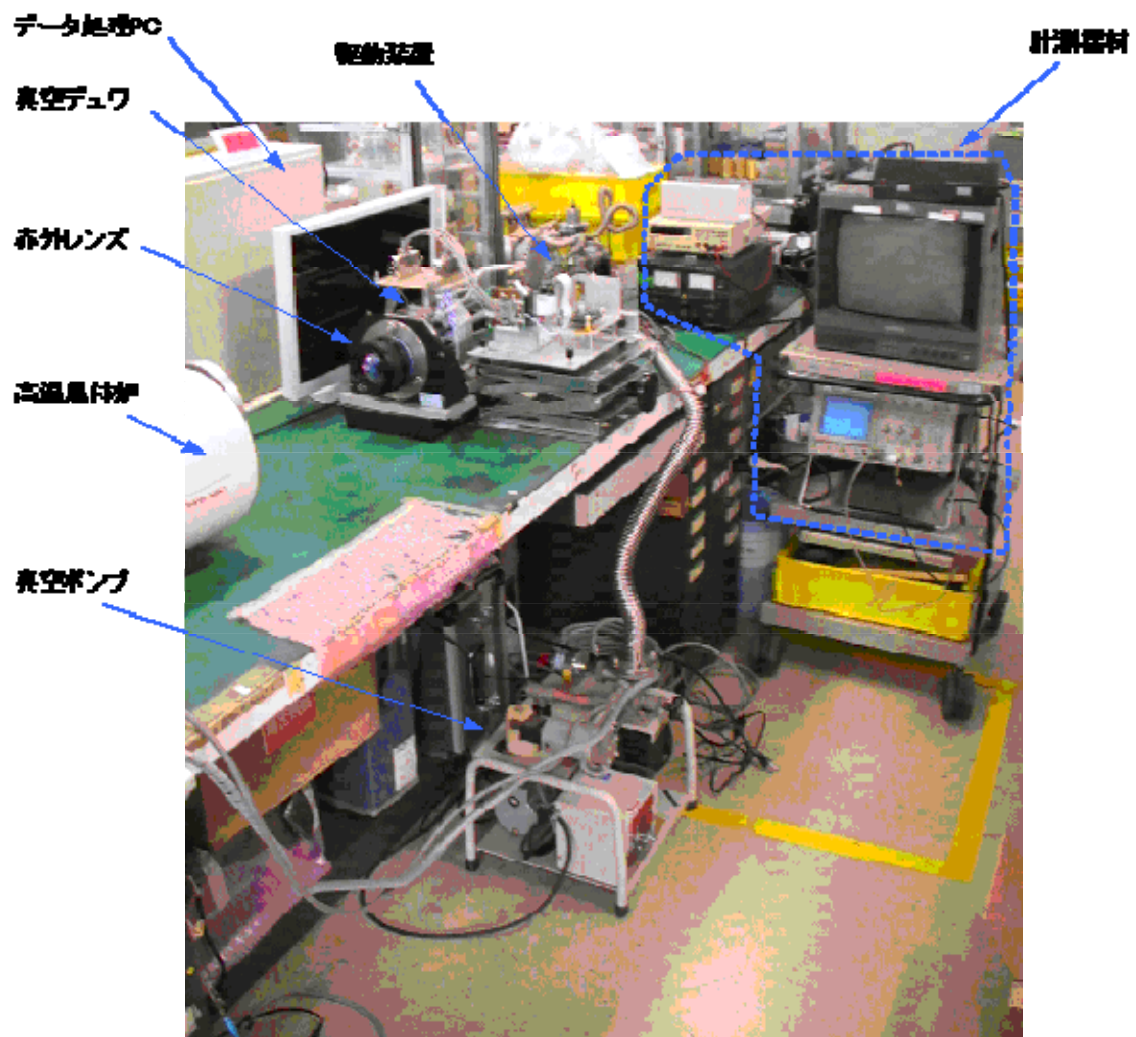
3次元ナノ構造フィルタの透過面全体の平均分光透過率の測定評価を行った。

(3)-3-1-1 測定系

図②-(3)-3-1-1.1 に測定系の構成を示す。約1000 $^{\circ}\text{C}$ まで設定できる高温黒体炉を赤外光源とし、2~14 μm の表②-(3)-3-1-1.1に示す複数のバンドパスフィルタで帯域制限を行う。帯域制限された赤外光をMWレンズ又はLWレンズで赤外センサに結像し、輝度データを取り込む。ナノ構造フィルタ有りとなしの状態の輝度データの平均値を取得し、フィルタ有りを1として規格化することでナノ構造フィルタの透過率を求める。これを各種バンドパスフィルタ帯域で行い、ナノ構造フィルタの平均波長透過特性を求める。図②-(3)-3-1-1.2に実測定の状況を示す。



図②-(3)-3-1-1.1 3次元ナノ構造フィルタの光学特性測定系の構成



図②-(3)-3-1-1.2 3次元ナノ構造フィルタ光学特性実測定の状況

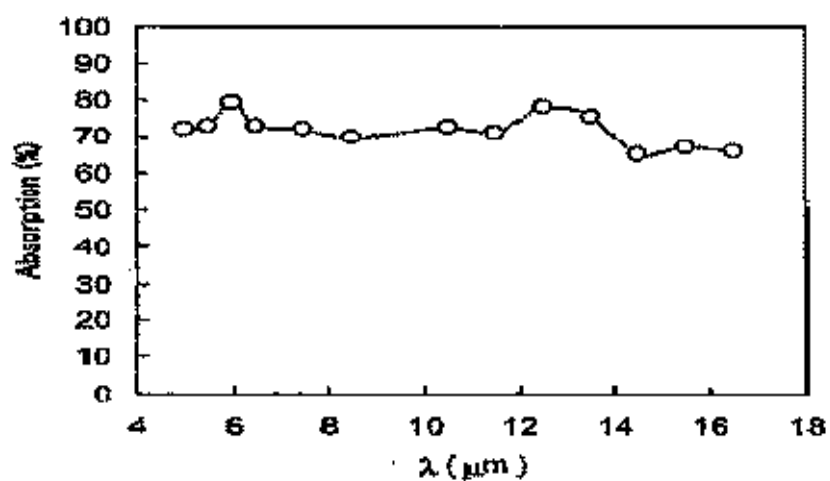
表②-(3)-3-1-1.1 バンドパスフィルタ特性一覧

型名	中心波長[nm]	帯域幅[nm]
BP-1937.5-180 nm	1937.5	180
BP-2725-225 nm	2725	225
BP-3050-200 nm	3050	200
BP-3420-250 nm	3420	250
BP-3900-200 nm	3900	200
BP-4500-160 nm	4500	160
BP-4790-175 nm	4790	175
NB-5190-200 nm	5190	200
NB-5320-245 nm	5320	245
BP-5680-165 nm	5680	165
NB-6150-138 nm	6150	138
NB-6500-190 nm	6500	190
NB-7500-180 nm	7500	180
NB-7900-210 nm	7900	210
NB-8500-180 nm	8500	180
NB8925-175 nm	8925	175
NB-9620-230 nm	9620	230
NB-10500-240 nm	10500	240
NB-12380-190 nm	12380	190

(3)-3-1-2 非冷却赤外センサの構造・特性

MWIR～LWIRの広帯域で平坦な感度特性を有する2次元非冷却赤外センサとして、SOIダイオード方式の非冷却赤外センサを用いる。後述する透過率のエリア依存性評価のために、平成20年度に用いた320×240画素から640×480画素に拡大している。

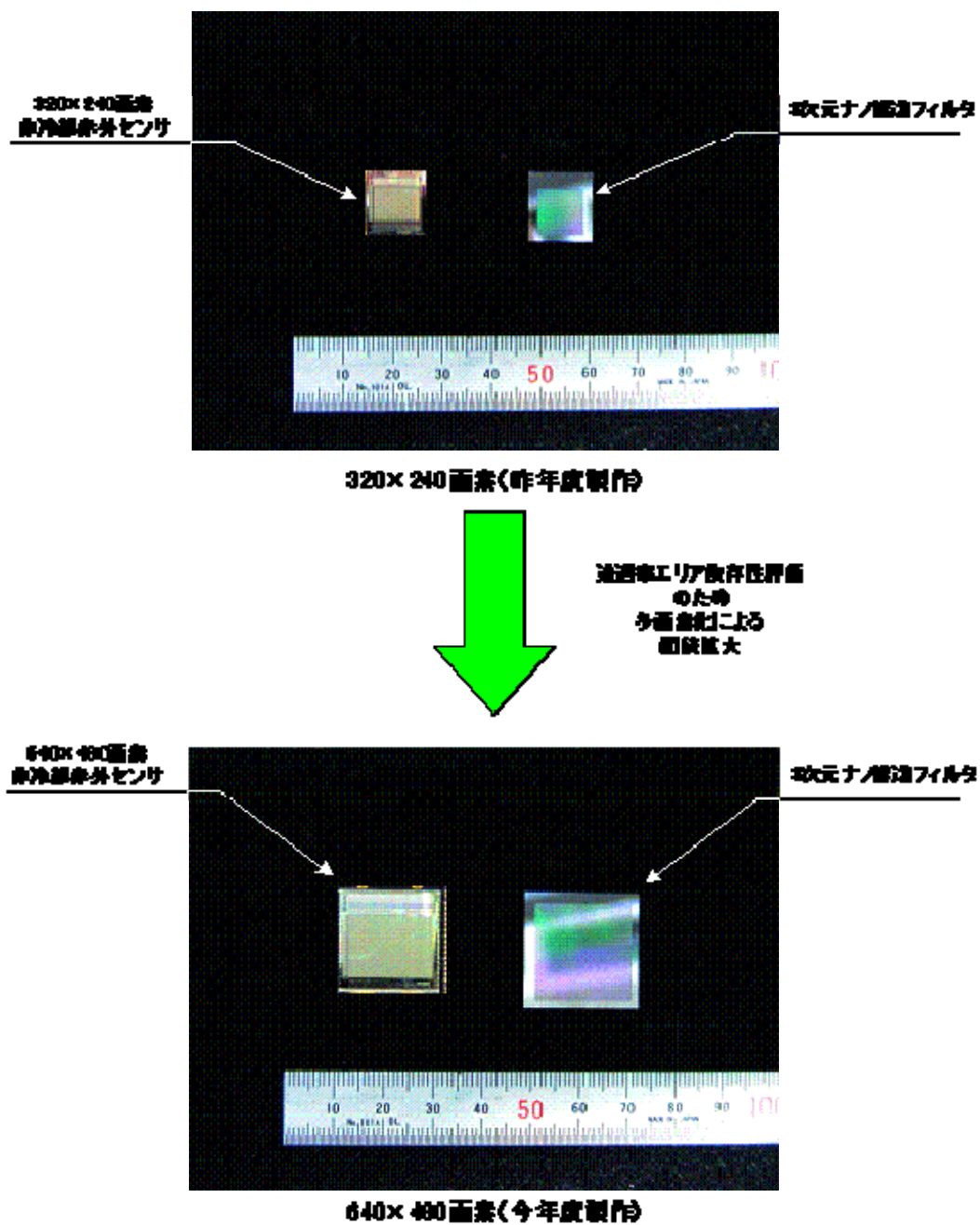
図②-(3)-3-1-2.1に非冷却赤外センサの分光感度特性(例)を示す。また、表②-(3)-3-1-2.1に製作した非冷却赤外センサの仕様、図②-(3)-3-1-2.2に多画素化による非冷却赤外センサの面積拡大の状況を示す。



図②-(3)-3-1-2.1 非冷却赤外センサの分光感度特性 (例)

表②-(3)-3-1-2.1 非冷却赤外センサの仕様

No	項目	規格	単位
1	機能	入射赤外線に応じた電気信号を出力すること。	
2	検知方式	熱型、SOIダイオード方式	
3	画素サイズ		25 μm
4	画素数	640×480	
5	NETD	50以下	mK

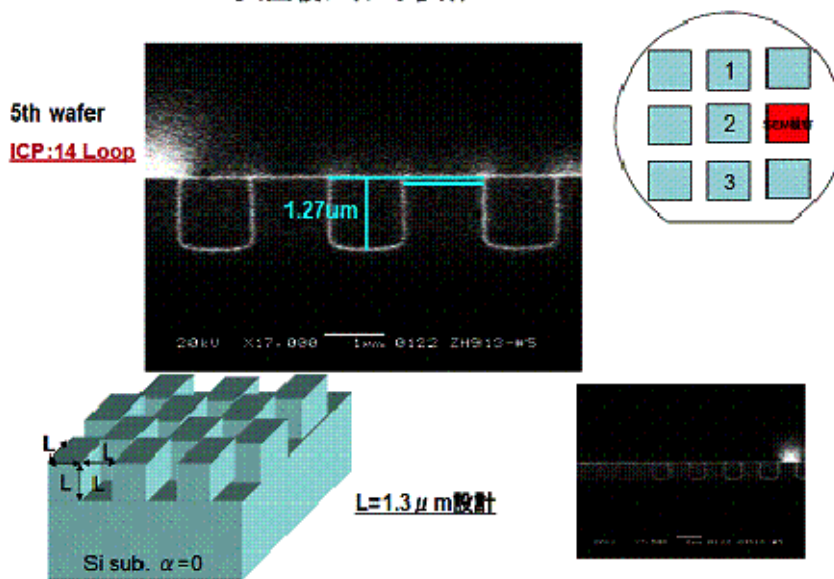


図②-(3)-3-1-2.2 非冷却赤外センサの多画素化による面積拡大

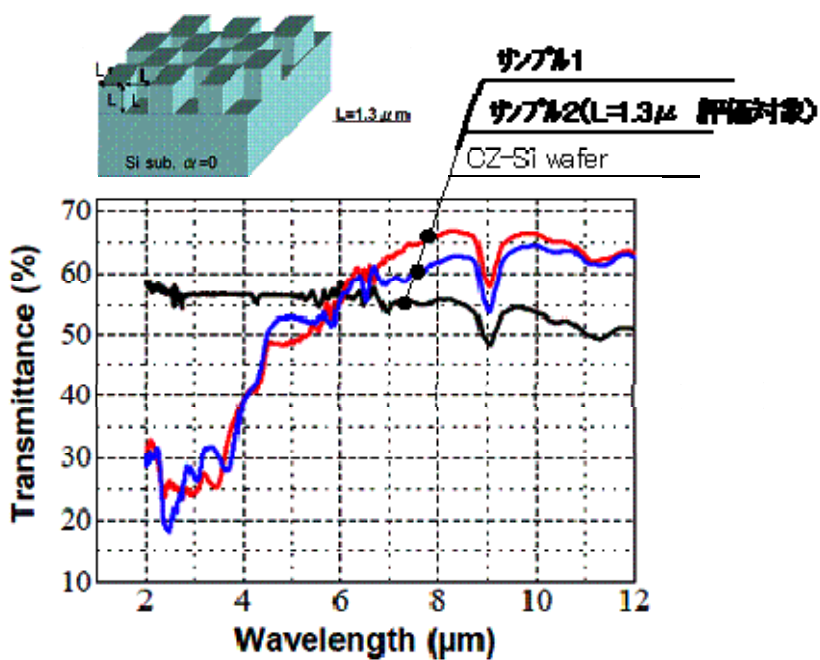
(3)-3-1-3 3次元ナノ構造フィルタ試料

試料として用いたナノ構造フィルタの構造および予想透過特性を図②-(3)-3-1-3.1、および図②-(3)-3-1-3.2に示す。試料は1.3 μm のナノ構造を有し、透過率のエリア依存性を評価するために20mm×20mmの大面積としている。

大面積フィルタ試作05 100121



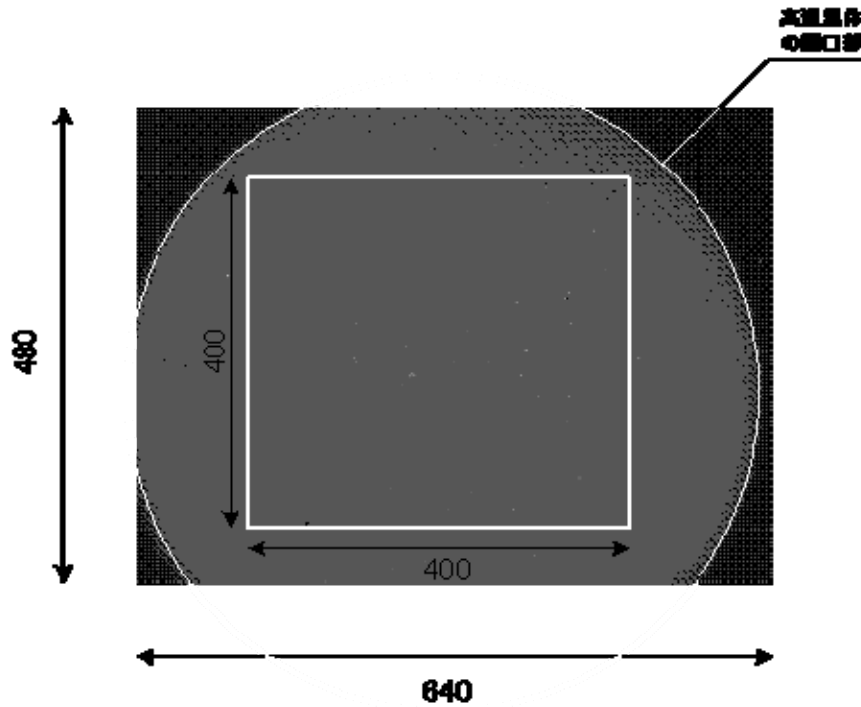
図②-(3)-3-1-3.1 ナノ構造フィルタの構造



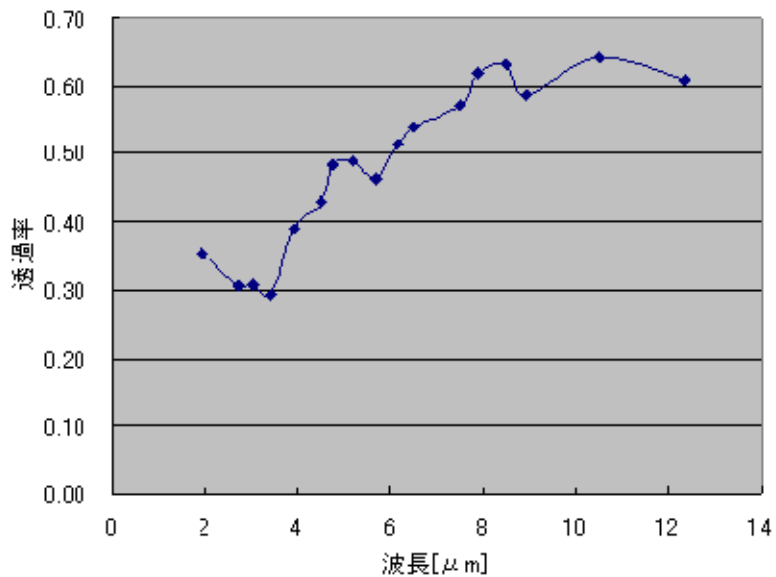
図②-(3)-3-1-3.2 ナノ構造フィルタの予想透過特性 (テストピース測定値)

(3)-3-1-4 面平均透過率測定結果

面平均透過率は図②-(3)-3-1-4.1 に示すように高温黒体開口の撮像エリア内の400×400画素の平均輝度より求める。図②-(3)-3-1-4.2 に分光透過率測定結果を示す。ほぼ予測透過特性と等しい特性となっている。



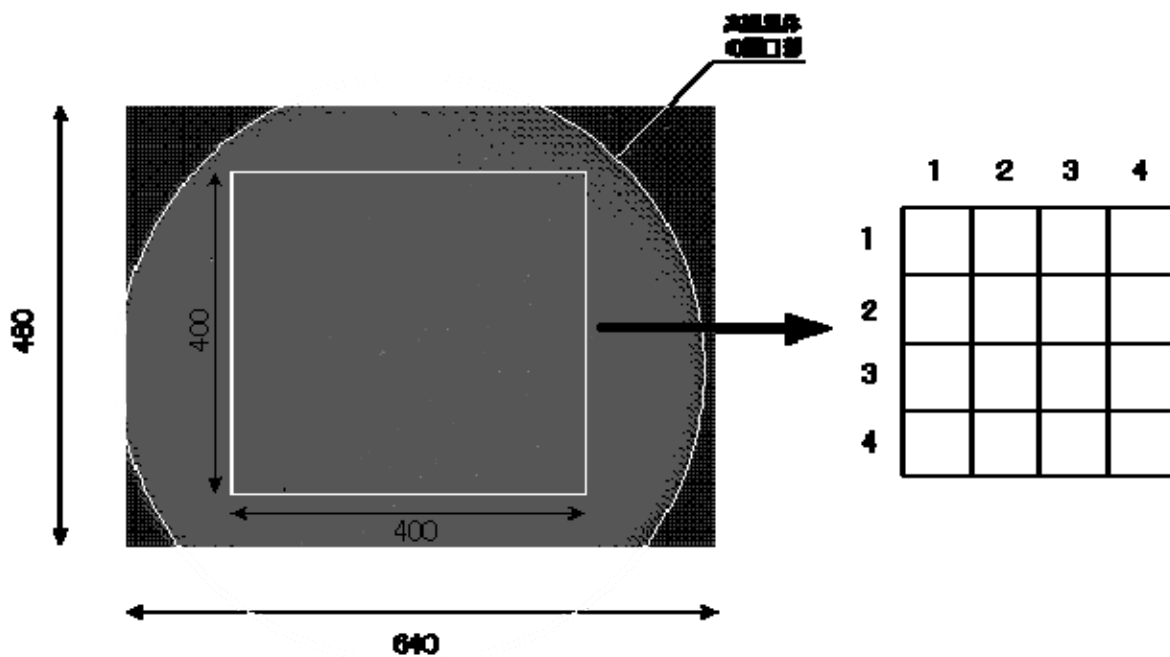
図②-(3)-3-1-4.1 面平均透過率測定領域



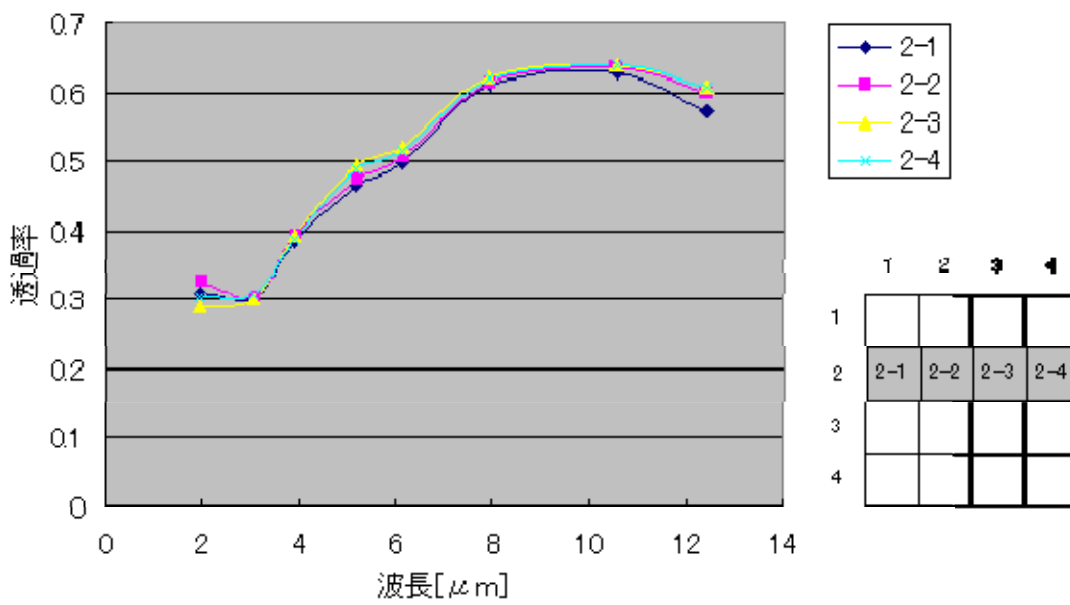
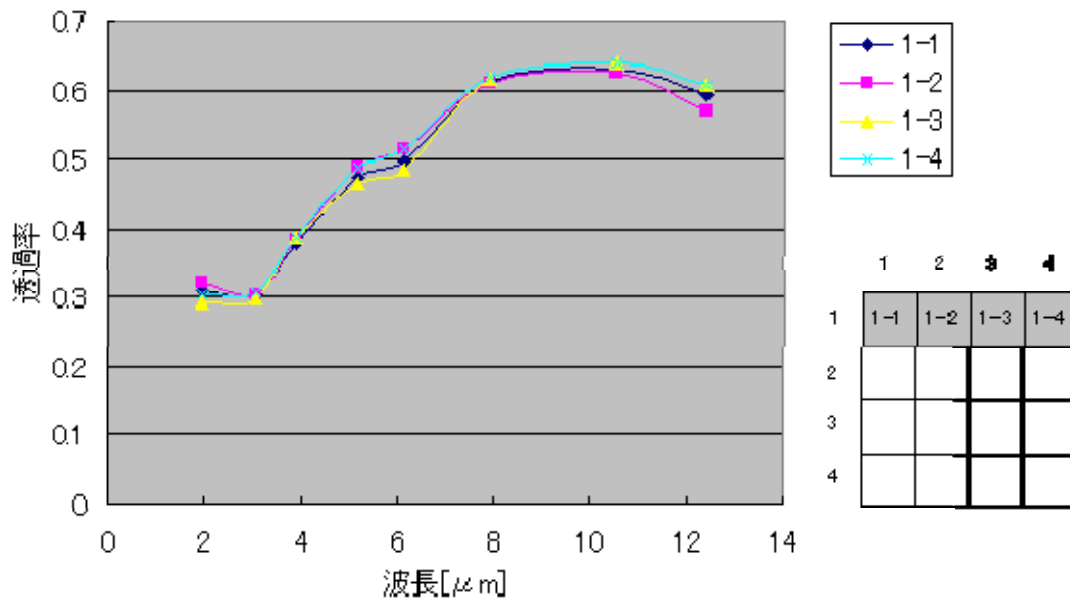
図②-(3)-3-1-4.2 面平均透過率の測定結果

非冷却赤外センサによる 3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性測定評価

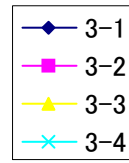
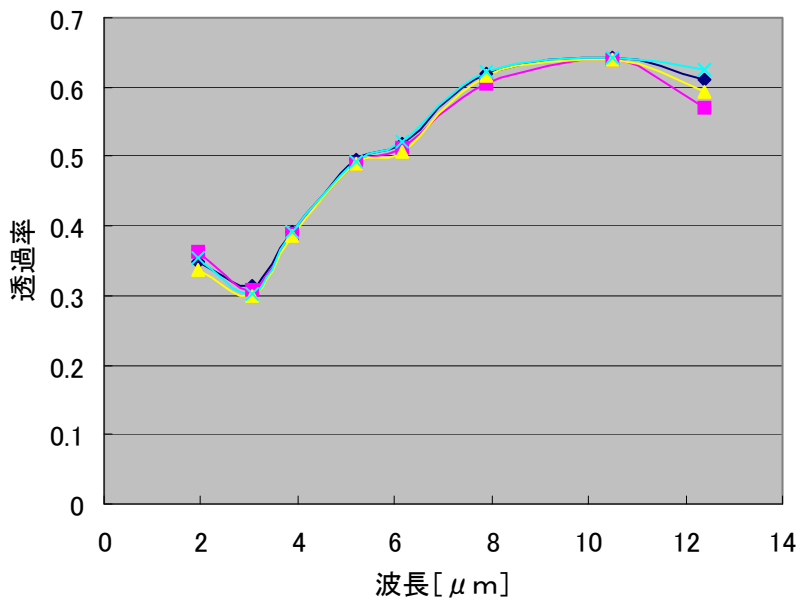
3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性の測定評価を行った。エリア依存性の測定評価は前述の面平均透過率測定評価と同じ試料及び測定系で実施した。エリア依存性は、図②-(3)-3-2.1 に示すように高温黒体開口の撮像エリア内の 400×400 画素を 4×4 のエリアに分割し、各エリアの平均輝度より求める。図②-(3)-3-2.2 に各エリアの透過率測定結果を示す。また、図②-(3)-3-2.3 に面内透過率分布を示す。各エリアの透過率はほぼ一致しており、面内で均一な透過率を有していることを確認した。



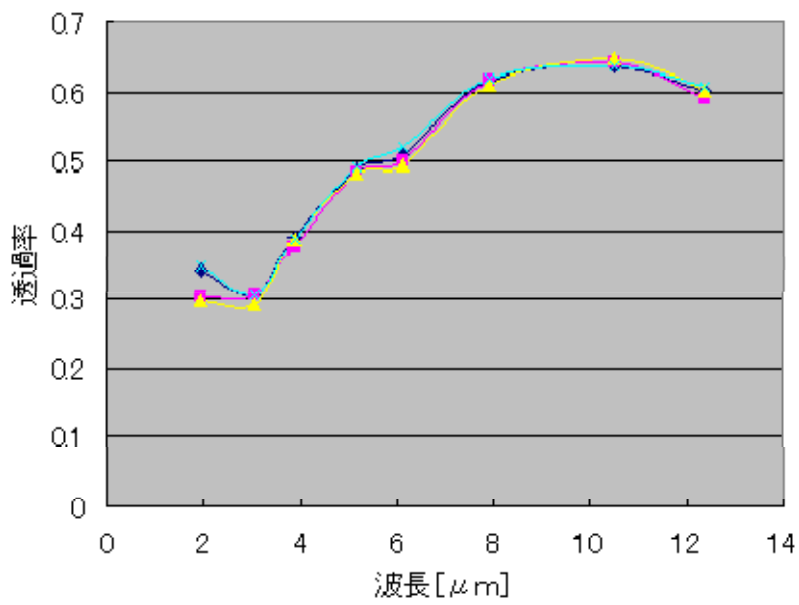
図②-(3)-3-2.1 透過率エリア依存性測定のエリア分割



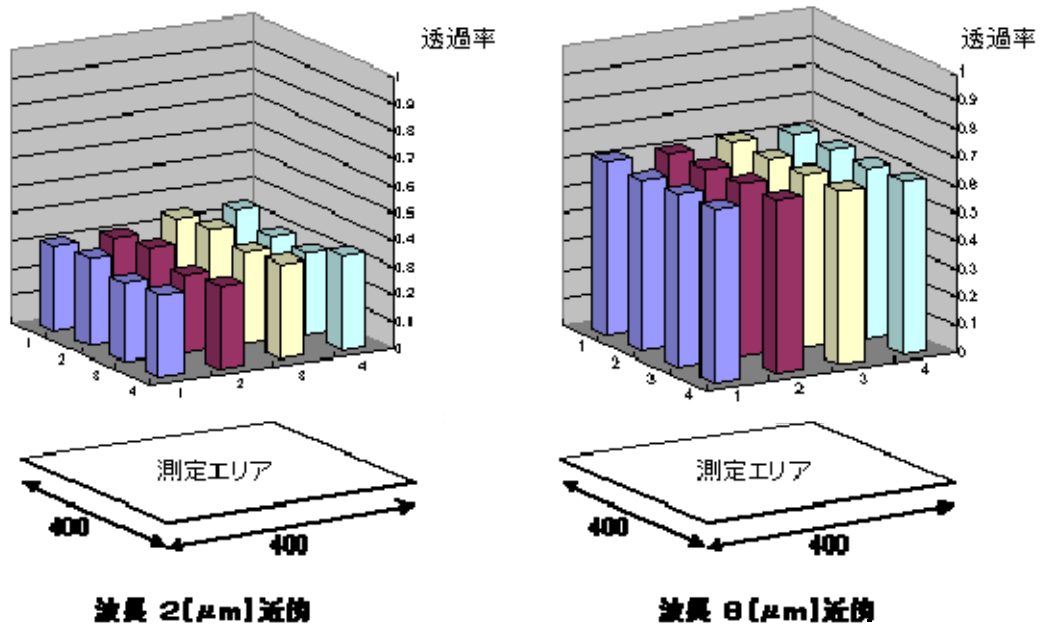
図②-(3)-3-2.2 各エリアの透過率 (1 / 2)



	1	2	3	4
1				
2				
3	3-1	3-2	3-3	3-4
4				



	1	2	3	4
1				
2				
3				
4	4-1	4-2	4-3	4-4



図②-(3)-3-2.3 面内透過率分布 (2μm、8μm)

(3)-3-2 まとめ

3次元ナノ構造フィルタについて、小規模画素構造 (640×480画素) を有する非冷却赤外センサを用いた測定系により、面平均分光透過率特性測定及び透過率のエリア依存性測定を行い、予想透過特性 (テストピース測定値) とほぼ等しい面平均分光透過率特性及び均一な透過率のエリア依存性を確認した。

(3)-4 適用性評価指標の検討

(3)-4-1 まえがき

宇宙適用の 2 波長帯域選択フィルタとこれを適用した非冷却赤外線撮像素子の基本評価にあたり、宇宙において所望の機能を発現するための設計、評価指標の検討を行うものである。

(3)-4-2 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用

(3)-4-2-1 技術動向調査

ナノ/マイクロメータ構造を持つ MEMS/NEMS は高機能、小型軽量、高信頼性等が期待できることから宇宙で使用できるデバイスとして期待されている。ここでは、現在開発中の 2 波長選択赤外線フィルタを装荷する予定の非冷却赤外線撮像素子とその宇宙応用について技術動向調査を行った。

(3)-4-2-2 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用

非冷却赤外線撮像素子は、冷却装置が不要でかつ波長応答範囲が広いことから地上分解能は小さいが、広帯域の応答が必要なセンサとして使用もしくは使用が計画されている。惑星探査用としては、冷却装置が不要なため今までにも搭載例があり、平成 20 年度に報告した。本年度は地球観測用赤外線センサについて調査した。それらの搭載衛星は、(ア)NASA : STS-85(Space-Shuttle)¹⁴⁾、(イ)NASA/CNES : CALIPSO¹⁵⁾、(ウ)NASA/アルゼンチン : Aquarius/SAC-D¹⁶⁻¹⁸⁾、(エ)ESA/JAXA : EarthCARE¹⁹⁾、(オ)シュトゥットガルト大学 : Flying Laptop²⁰⁾、(カ) JAXA : SDS-3²¹⁻²²⁾である。搭載衛星/センサの一覧を表②-(3)-4-2.1 に示す。(ア)はスペースシャトル搭載の技術実証を目的とした実験装置であり、(イ)は大気中の雲の鉛直分布、エアロゾルの鉛直分布及びそれに伴う放射量の計測を行うことを主眼としている。IIR は雲頂温度を測定することを主目的とした赤外線画像放射計で、波長 8.5-12.4 μm に 3 バンドを持ち、空間分解能は約 1kmx1km である。非冷却赤外線撮像素子数は 320x240 であるが、そのうち 64x64 素子を使用している。(エ)は CALIPSO 同様の目的のもので、詳細は平成 20 年度に報告した。(オ)と(カ)は衛星質量 100kg 程度の小型衛星で、技術実証、地表面温度分布計測、森林火災・火山観測を目的としている。(カ)の搭載赤外カメラは市販品をベースとして改良し宇宙環境に耐えるようにしたものである。(ウ)は海面水温計測、塩分濃度計測、地表面水分量計測、森林火災検知、雨量、海氷分布計測等の多種の目的を持った実用衛星で 2010 年 5 月に打上げを予定している¹⁶⁾。

表②-(3)-4-2.1 地球観測衛星と搭載赤外線センサーの一覧

地球観測						
センサー名	ISIR	IIR	NIRST	MSI/BBR	TICS	CIRC
搭載衛星 (機関)	STS-85 (NASA)	CALIPSO (NASA/CNES)	Aquarius/SAC-D (NASA/加/アルゼンチン)	EarthCARE (ESA)	Flying Laptop (University of Stuttgart)	SDS-3 (JAXA)
打上げ (予定)	1997 年	2006 年 4 月	2010 年 5 月	2013 年	2010 年	2012 年?
検出器 ピクセルサイズ (メーカー)	320x240 46x46 μm^2 (LMIS)	320x240 51x51 μm^2 (BOEING)	2x(512x3) 39x39 μm^2 (TNO)	384x288/3x(32x1) 35x35 μm^2 (ULIS/TNO)	320x240 (TIR) 46x46 μm^2	640x480 25x25 μm^2 (MELCO)
ミッション	技術実証 雲頂温度他	雲頂高度/温度	森林火災/海面水温	雲頂高度/温度	技術実証 温度計測/BRDF 計測他	森林火災/ 火山観測他

ISIR:Infrared Spectral Imaging Radiometer, IIR:Infrared Imaging Radiometer, NIRST:New IR Sensor Technology

MSI:Multi-spectral Imager, BBR:Broadband Radiometer, TICS:Thermal Infrared Camera System, CIRC:Compact InfraRed Camera

LMIS:Lockheed MartinSystems, CALIPSO:Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation

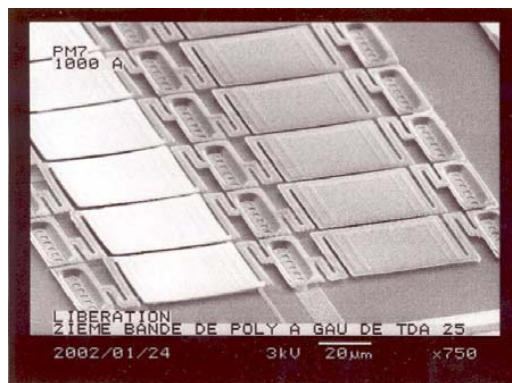
SAC-D:Satelite de Aplicaciones Cientificas - D, SDS:Small Demonstration Satellite

本衛星には 7 つのミッション機器が搭載されているが、非冷却赤外線撮像素子を用いた機器は NIRST(New InfraRed Sensor Technology : 森林火災検知、海面水温計測)である¹⁸⁾。NIRST は森林火災の検知をするため MWIR(Mid Wave InfraRed)と LWIR(Long Wave InfraRed)の 2 種類のセンサから構成されており、非冷却赤外線撮像素子は MWIR と LWIR とともに用いられている。観測バンドは MWIR:3.4-4.2 μm 、LWIR1:10.4-11.3 μm 、LWIR2:11.4-12.3 μm である。カメラモジュールの外観写真を図②-(3)-4-2.1 に示す。左が MWIR、右が LWIR である。



図②-(3)-4-2.1 NIRST カメラモジュール外観 (INO,Canada)¹⁸⁾

非冷却赤外線撮像素子は、素子数 512x3 のマイクロボロメータ検出器アレーで、カナダ INO 社製である。ピクセルピッチは 39 μm である。1 素子の構造(ピクセル)を図②-(3)-4-2.2 に示す。赤外線を吸収する表面は酸化バナジウム VOx で作製されている¹⁸⁾。本素子は、宇宙での耐環境試験で用いられる試験規格 MIL-STD-810,883 等に準拠した試験を満足している²³⁾。



左側がアクティブ素子、右側がリファレンス素子

図②-(3)-4-2.2 マイクロボロメータ検出器の構造(INO,Canada)¹⁸⁾

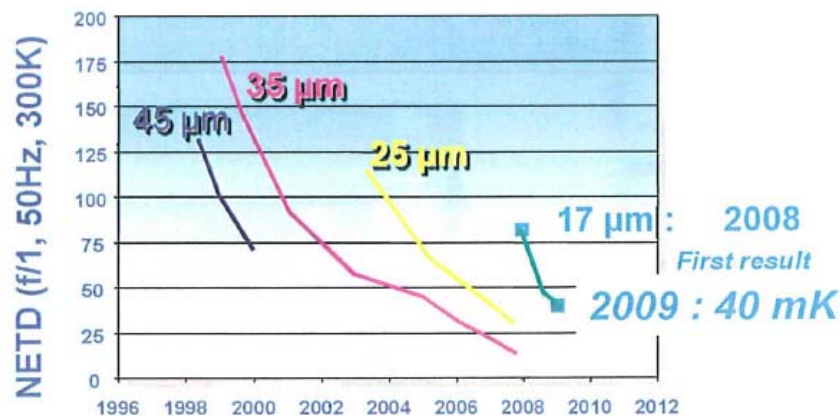
(3)-4-2-3 MWIR/LWIR 領域における赤外線センサへの要求事項

中波長赤外波長域 MWIR:3-5 μm と長波長赤外波長域 LWIR:8-12 μm における NETD、GSD、測定温度領域などの赤外線センサへの要求事項をまとめると、表②-(3)-4-2.2 のようになる²⁴⁾。観測温度範囲は火山監視、森林火災の監視等では 275K \sim 1500K となっており、その他の用途では 200K \sim 350K となっている。火山監視、森林火災の監視等では、MWIR/LWIR の 2 波長による観測が特に有用である。

(3)-4-2-4 非冷却赤外線撮像素子の現状とその素子を用いた赤外線センサの検討

a. 非冷却赤外線撮像素子の現状

アレー素子化が進んでおり、素子数は 630x480 pixels (\sim 25 μm pitch)、1024x1024 or 768 pixels (\sim 17-19 μm pitch)などの素子の実現されている。通常フレームレートは 30Hz or 60Hz が標準であるが、100Hz 動作のものも実験的には報告されている。素子サイズの小型化に伴い、熱時定数も小さくなり \sim 4-18ms となっている。また、素子の感度を示す等価雑音温度 NETD は <40mK at 60Hz, F/1 optics and 8ms time constant (300K background)が報告されている。図②-(3)-4-2.3 に非冷却赤外線撮像素子の特性例²⁵⁾を示す。



例：ULIS カタログ(講習会資料 2009/7)

図②-(3)-4-2.3 非冷却赤外線撮像素子の特性例²⁵⁾

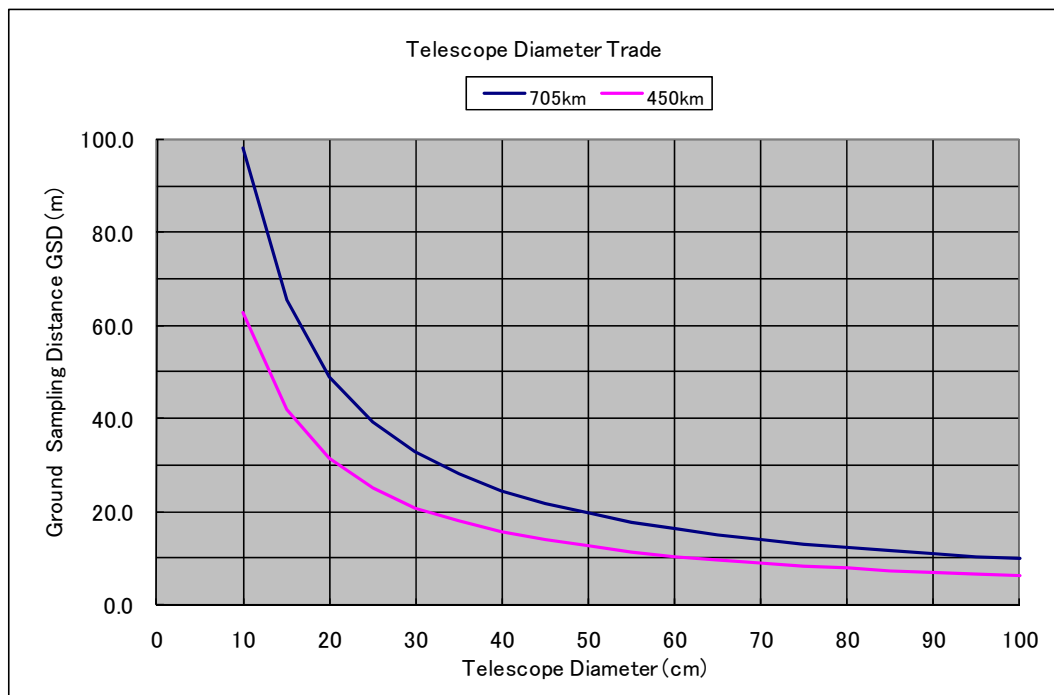
表②-(3)4-2.2 MWIR/LWIR 領域における赤外線センサーへの要求事項²⁹⁾

応用分野	NETD (K)	T _{min} (K)	T _{max} (K)	温度精度 (K)	観測波長域	GSD (m)	回帰日数(日)
陸域被覆/陸域観測	0.3-0.5	265	340	1	LWIR	60-90	16
地質マッピング/資源探査	0.3	275	375	2	LWIR	15	16
都市域観測	0.5	273	320	1	LWIR	100	16
表面エネルギー・水流モニタ	0.2	273	310	0.5	LWIR	2-120	1-16
雲科学/気候モデル	0.5	198	310	2	LWIR	60-500	1-16
都市ヒートアイランド	0.3	275	325	2	LWIR	5-30	7
農業・穀物生育監視	0.1	273	313	0.5	LWIR	20-120	1-7
海洋表面温度観測	0.1	273	320	0.1	LWIR	300-1000	1
火山観測	1	275	1500	2	LWIR/MWIR	15	1
水生システムにおける物質移動	0.3	273	305	0.2-1	LWIR	60-100	0.1-1
沿岸域のモニタ	0.1	273	320	0.1	LWIR	100	0.5
(森林) 火災モニタ	1	400	1000	2	LWIR/MWIR	100-1000	0.1

MWIR: 3-5 μ m , LWIR: 8-12 μ m,

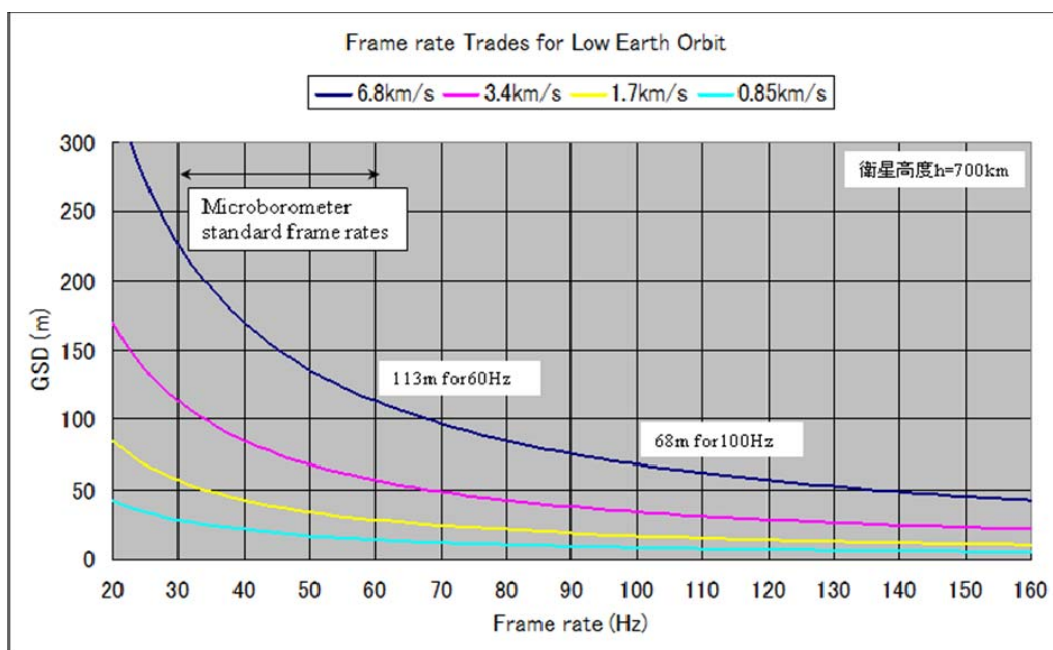
b. 赤外センサの検討

上記の結果を踏まえて、非冷却赤外検出素子を用いた場合の赤外センサの実現性能について概略の検討を行う。光学系口径と GSD との関係を、衛星軌道高度をパラメータとして図②-(3)-4-2.3 に示す。波長は $11.4\mu\text{m}$ である。光学系口径を 20cm とすると衛星軌道高度 700km のとき GSD は 50m、30cm とすると 30m 程度となる。



図②-(3)-4-2.3 光学系口径と GSD との関係

非冷却赤外線検出素子は熱時定数が大きく、衛星の移動を地上に投影したとき GSD を通過する時間が熱時定数と同程度もしくはそれ以上にしないと感度、分解能が低下する。衛星軌道高度を 700km としたとき、非冷却赤外線検出素子のフレームレートと GSD の関係を図②-(3)-4-2.4 に示す。フレームレート 60Hz で、衛星移動速度の地上投影速度 6.8km/s では、GSD は 113m となる。衛星の視線方向を変化させ同じ目標をしばらく見るように制御する(ボックスキャン)と見かけの投影速度を下げるができる。たとえば速度が $1/2$ になると GSD は半分の 56.5m となる。ボックスキャンと GSD の関係を表②-(3)-4-2.3 に示す。また、NETD を良くするためには TDI(Time Domain Integration)が有効で、NETD は TDI 段数の平方根に逆比例して減少する。



図②-(3)-4-2.4 非冷却赤外線検出素子のフレームレートと GSD の関係

表②-(3)-4-2.3 バックスキャンと GSD の関係

Frame rate (Hz)	GSD (m)			
	standard	Backscan/2	Backscan/4	Backscan/8
30	227	113.5	56.8	28.4
60	113	56.5	28.3	14.1
100	68	34.0	17.0	8.5
120	57	28.5	14.3	7.1

(3)-4-3 適用性評価指標の検討

2 波長選択赤外線フィルタを装着した非冷却赤外線撮像素子を有する赤外光学センサを衛星に搭載するための適用性評価指標を検討する。まず、高分解能熱赤外放射計の実現可能性を確認するための赤外光学センサの目標性能として、衛星高度：700km、観測波長域：3-5 μ m/8~12 μ m、地上(空間)分解能：~60m、観測幅：~60km、NETD：0.3K~0.5Kat 300K、光学系有効径：~30cm を仮定する。

(3)-4-3-1 非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータ(案)と取得データ項目

ここでは、上記目標性能を達成するための非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータと取得データ項目について述べる。

a. 非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータ(案)

主要パラメータとしては、以下の項目が挙げられる。ただし、素子パラメータの具体的な値については、ミッション目的により今後詳細に検討する必要がある。

主要パラメータ(案)：(ア)感度波長範囲(3～5 μ m/8～12 μ m)、(イ)画素サイズ(17 μ m x 17 μ m,TBR)、(ウ)画素ピッチ(17 μ m、TBR)、(エ)画素数(1024×768 画素、XGA 相当、TBR)、(オ)開口率(>90%TBR)、(カ)NETD(0.3K～0.5K @ 300K、TBR)、(キ)時定数(or 周波数応答特性)(TBD ms or TBD Hz(cut-off 周波数)、(ク)読出し周波数(TBD Hz)、(ケ)TDI 動作有り(TBD)、(コ)動作温度範囲(TBD)、(サ)消費電力(TBD)

b. 取得データ項目(案)

2 波長選択赤外線フィルタを装荷した赤外線検出器では、フィルタの分光特性と光検出器としての特性評価の二面がある。取得すべきデータ項目(案)としては(3)-4-3-1-1 節で述べた主要パラメータに対応した項目が挙げられる。

取得すべきデータ項目(案):(ア)波長/感度特性 (a)2 波長選択赤外線フィルタの分光特性(分光透過率、偏光特性、入射角依存性、上記特性の真空/空気中の差異の有無、周期構造による不要回折光の有無)、(b)検出器分光感度特性(D*or V/W)、(イ)NE δ T 特性/各波長帯、(ウ)時定数(or 周波数応答特性)、(エ)入射光量/出力特性(直線性等)、(オ)ダイナミックレンジ (測定可能温度範囲)、(カ)雑音特性(周波数)/NEP、(キ)MTF 特性、(ク)2 次元アレー画素間感度偏差、(ケ)TDI 動作特性、(コ)その他

(3)-4-3-2 耐環境性能の目標

耐環境性能の目標としては、宇宙用電子部品・光学部品に準拠するものと考えられる。試験項目として以下の項目を抽出するとともに一部試験については暫定的な試験レベルについて検討した。

a) 熱サイクル試験(温度範囲、サイクル数)

MIL-STD-810 Method 501 相当

例: 30 cycles -55 to 85 C, ramp 20 min. dwell 20min.

b) 熱真空試験温度範囲、サイクル数)

c) 振動試験 QT/PFT レベル

MIL-STD-810 Method 514 相当

例: 0.06 g²/Hz 10 Hz - 2 kHz; 平行軸、垂直軸; 10.9 grms; 1 hour/ axis

d) 衝撃試験 QT/PFT レベル、

MIL-STD-810 Method 516 相当

例: 20 g, 10 ms; 平行及び垂直軸, 2shocks per axis

MIL-STD-883 Method 2002 相当

例: 1500 g, 0.5 ms; 平行及び垂直軸, 2shocks per axis

e) 放射線(γ線、プロトン等)

60 MeV, 10¹² /cm²

f) EMC

(3)-4-4 まとめ

非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用への実施状況及び素子の現状に関わる技術動向調査結果を述べた。これらの調査を踏まえ、2波長帯域フィルタ選択を装荷した非冷却赤外線撮像素子を宇宙環境で使用するのに必要な取得データ項目及び耐環境性能の試験項目の抽出と試験レベル(案)について検討した。さらに、具体的な値についてはミッション目的、搭載衛星の状況を踏まえ検討する必要がある。

(3)-5 ナノ構造関係の最新の技術動向調査

(3)-5-1 概要

ナノ構造関係の最新の技術動向調査として、カルフォルニア州サンディエゴで行われた国際光学学会（SPIE：OPTICS+Photonics）へ参加した。これを通して宇宙適用の光学系に関連した NANO 関連適用技術、宇宙光学センサ技術、宇宙適用応用事例に関する最新状況を調査した。

学会は、Optics+Photonic であるが、NanoScience+Engineering, Solar Energy+Application, Photonic Devices+Applications, Optical Engineering+Application の4つの分科会から構成され、それぞれの分科会が基調講演と10～60のカンファレンスを持っている。さらに各カンファレンス毎に10～50件ほどの論文発表が行われた。

(3)-5-2 論文発表状況（聴講した発表は、約60件）

●ナノ技術：ナノ加工については、太陽電池を高製造効率で製作することを目的としたボトムアップ方式や、太陽電池の酸化亜鉛コーティングをインクジェット技術により広面積に対して行う方式などが報告された。また、ファイバ製造技術を応用したナノワイヤ製作技術の紹介や、光部品を全面的に取り入れた光PCの試作や実現課題なども報告された。実際の適用用途を念頭に置いての研究が進んでいるとの印象を受けた。

●プラズモニクス技術：金属 Nano 構造と光学分野を融合したプラズモニクス技術について、金属表面に局在化するプラズモンの特性は、表面に形成したナノ構造形状に依存してさまざまな特徴を示すこと等が多数報告された。その他、シミュレーションと実験的検証結果との比較報告や理論発表などの多くのセッションが開催され、急速な進展が期待される技術と感じとれた。

●宇宙分野へのナノ構造の適用技術：宇宙用高度計測用や追尾用レーザー発振装置の仕様や仕様諸元の発表があり、小型軽量化あるいは省電力化にナノ技術の適用が行われていることが紹介された。また、地球温暖化の解決に向け、地球から宇宙への熱放射が可能である $7.9\sim 13\mu\text{m}$ に注目した放射特性の良いフィルム材研究への取り組みなども紹介があった。まだアイデアレベルの報告であったが、今後の研究進展が注目される。

(3)-5-3 その他

今回の学会は発表も展示もすべて撮影/録音が厳禁であった。また、論文集は、

学会終了後 3 ヶ月程度で郵送された。(関係分野の論文が入った CD-ROM はすべて購入した。)

(3)-5-4 発表論文(宇宙ナノ・ナノ構造・ナノ構造プロセス関連の主要発表論文のみ)

(3)-5-4-1 Nano engineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices

a. 7402-3: Novel fabrication and optoelectronic property of semiconductor filaments by optical-fiber thermal

光ファイバでの熱延引製造技術を応用した、セレンウム半導体繊維のナノワイヤ製造工程の発表。これにより、電気・光学両方の機能を併せ持つファイバが出来上がっている。医療関係のファイバなどの高機能化に寄与可能である。

b. 7402-5: Fabrication and engineering of dimensionally constrained functional oxide nanopatterns

光 CIGS (Copper Indium Gallium Selenide)を使って、精密な制御でナノ構造をボトムアップ生成した結果、非集光型太陽電池としては最高効率となる 24% (セル状態で 14%, 1x0.66cm) を実現した。この方法で大量生産に移行しようという取り組みであり、発表者は米国オースティンの HelioVolt 社 (ベンチャー企業、従業員 100 名)。ボトムアップ形成時の複雑な製造工程での温度コントロールがキーポイント。製品化まであとわずかであり、現在 30x30cm まで出来、120x60cm に取り組んでいる。

c. 7402-6: Ultraviolet photoresponses of ZnO-based polycrystalline thin film by inkjet printings

太陽電池などのコーティングとして、広域に塗布することを念頭においたインクジェットプリント技術でガラス上に塗布する ZnO フィルムの特性についての考察。アルミニウムを含浸させると室温で明らかな劣化を起し、また、紫外線によるフィルム厚の減少により、導電性が劣化する。発表は Sweden Royal Institute of Technology。

(3)-5-4-2 Nanostructured Thin Films

a. 7404-10: Novel low-refractive-index materials and their applications

光の反射はフィルム表面の分子と入射角度に依存することを利用し、フィルム上に斜めに成長させた分子を、角度を変えて幾層にも形成させることにより、

これまでになかったフィルム材を開発中。LED,反射板、吸収板、フィルタ、センサなど多方面に及ぶ用途が考えられる。他の聴講者の関心も非常に高く、大きさの制約、湿度の影響などの課題提起的な質問が多く出された。

b. 7404-19: Angular selectivity ; impact on optimized coating for night sky radiative cooling

地球温暖化、エネルギー問題、ヒートアイランド現象などの観点から、熱の入射を抑え、放出を効果的に行う素材についての取り組み。宇宙の窓の $7.9\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ に注目した放射特性の良いフィルムの研究報告。宇宙にも関連した興味ある取り組みであるが、まだ具体的な糸口は見えていない模様。引き続き注目してゆくべき研究の一つである。報告は University of Technology, Sydney。

(3)-5-4-3 Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments

a. 7467-1: Topographic mapping from space

NASA Goddard Space Flight Center からの報告。ナノ技術の宇宙への適用はレーザーの小型・高性能化に寄与している。過去に衛星搭載した高度計の仕様や特性、及びそれらの性能向上推移などが示された。また、今計画されている高度計に関する、システムあるいはミッション側からの仕様要求が紹介された。

b. 7467-2: Development of a low SWAP(Space,Weight, and Power) laser transmitter

レーザー発振機の小型軽量省電力化に関する取り組みとして、排熱をいかに効率よく行うかが鍵であるという観点からの取り組み。レーザーチップのトッププレートに直接冷却するという、斬新的なアイデアを取り上げ成果を出した。NASA の SPIR プログラムの成功に貢献した。

(3)-5-4-4 Plasmonics : Metallic Nanostructures and their Optical Properties

a. 7394-7: Photonic metamaterials; three-dimensional structures and loss compensation

半導体フィルム上に、らせん形状の3次元ナノ構造を形成し、さらにその周波数特性などを計測した報告。右巻きらせんと左巻きらせんでは特性が異なり、さらにはその組み合わせによって特徴ある特性が生まれる。ナノ構造を作ってみて特性を考察するというものである。

b. 7394-38: Optical spectroscopy of tunneling electrons and conductive molecules in plasmonic cavities

電子がトンネル効果でプラズモニック空隙を移動するとき、その空隙の大きさによって発生する光のスペクトルが変化する。あらかじめそこに存在する分子の正体が分かっている場合には、空隙の特定ができる。さらにはこの考えが他のプラズモニック構造の分析にも役立つ。

(3)-6 まとめ

短波長領域におけるシミュレーションと実測の不一致の問題を新しく導入した FDTD 法によるシミュレーションで解決するとともに、精度とシミュレーション時間を考慮して、短波長側では FDTD 法を、長波長側では RCWA 法を用いる効率的な設計手法を確立した。アルミ陽極酸化に関し、シュウ酸を電解液に用い陽極酸化した後、リン酸で開口径拡大を行うことで、目標とする垂直な 100nm レベルのナノ開口が形成できる技術を確立し、アルミ陽極酸化膜が期待通りエッチングマスクとして使用できることを確認した。顕微 FTIR 装置フィルタの透過特性の微小領域の透過特性をマッピング、および画素サイズ 25 μm の 640 \times 480 画素の非冷却赤外線イメージセンサを用いた評価システムにより平均透過と面内分布の評価を行い、実用上十分な均一性を有していることを確認した。また、赤外光学センサを衛星に搭載するための適用性評価指標を検討し、試験レベルを設定するとともに、国内外の最新の技術動向調査結果をまとめ、その結果をデータベースに登録した。

参考文献

- 1) M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings," J. Opt. Soc. Am. A 3, pp.1780-1787 (1986).
- 2) M. Jiang, T. Tamir, and S. Zhang, "Modal theory of diffraction by multilayered gratings containing dielectric and metallic components," J. Opt. Soc. Am. A 18, pp.807-820 (2001).
- 3) 宇野亨 「FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析」、コロナ社、1998
- 4) 橋本修 「実践 FDTD 時間領域差分法」、森北出版、2006
- 5) 阿相英孝、小野幸子 “スパッターアルミニウムのアノード酸化を利用したシリコンナノ構造体の作製” 機能材料 2007 年 7 月号 Vol.27 No.7 30-36
- 6) Hideki Masuda, Masato Yotsuya, Mari Asano, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, and Toshiaki Tamamura, "Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina", Appl. phys. Lett. **78**, 826 (2001).
- 7) Y. Kanamoria, K. Hane, H. Sai and H. Yugami, "100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask", Appl. phys. Lett. **78**, 142 (2001).
- 8) Y.C. Sui, B.Z. Cuic, L. Mart'inez, R. Perez, D.J. Sellmyer, "Pore structure, barrier layer topography and matrix alumina structure of porous anodic alumina film", Thin Solid Films **406**, 64 (2002).
- 9) Hidetaka Asoh, Mamoru Matsuo, Megumi Yoshihama, and Sachiko Ono, "Transfer of nanoporous pattern of anodic porous alumina into Si substrate", Appl. phys. Lett. **83**, 4408 (2003).
- 10) N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, and Y. L. Wang, "High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays", Appl. Phys. Lett., **82**, 1281, (2003).
- 11) Hidetaka Asoh, Akihiko Oide, Sachiko Ono, "Fabrication of self-ordered nanohole arrays on Si by localized anodization and subsequent chemical etching", Applied Surface Science **252**, 1668 (2005).
- 12) Woo Lee, Roland Scholz, and Ulrich Gösele, "A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al₂O₃ Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum", Nano Lett. **8**, 2155 (2008).
- 13) Joshua T. Smith, Qingling Hang, Aaron D. Franklin, David B. Janes, and Timothy D. Sands, Highly ordered diamond and hybrid triangle-diamond patterns in porous anodic

- alumina thin films” Appl.Phys. Lett. **93**, 043108 (2008).
- 14) R.LANCASTER et al.:” Combined Infrared Stereo and Laser Ranging Cloud Measurements from Shuttle Mission STS-85”, J.of Atmos.and Ocean.Tech.Vol.20,67-78,Jan.,2003
 - 15) G.CORLAY:”THE INFRARED IMAGING RADIOMETER FOR PICASSO-CENA”, IIR_ICSO00_S2-06
 - 16) H.Marraco :”NIRST, a satellite based IR instrument for fire and sea surface temperature measurement”, Proc.of SPIE Vol.6213, 24 May 2006
 - 17) F.Châteauneuf:”Test campaign results for the engineering model of the SAC-D/NIRST radiometer” *Proceedings of the 7th International Conference on Space Optics- ICSO 2008*,Toulouse, France
 - 18) Timothy Pope et al:”Space qualification of a 512x3 pixel uncooled microbolometer FPA”, Proc.of SPIE, 7298-079, April,2009
 - 19) EarthCare Mission Requirement Document, EC-RS-ESA-SY-012, 2 November 2006
 - 20) Hans-Peter Roser:”The Micro-Satellite *FlyingLaptop*” Doc.No.FLP-Brochures-00000-001
 - 21) H.Katayama:”Development of the Compact InfraRed Camera (CIRC) for wildfire detection”, Proc.of SPIE, 7458-06, April,2009
 - 22) H.Katayama:”Design and concept of the compact infrared camera (CIRC)with uncooled infrared detector” 26th International Symposium on Space Technology and Science,2008-n-30p, 6/2-6,2008
 - 23) T.D. Pope et al:”512x3 PIXEL UNCOOLED FPA FOR THERMAL INFRARED PUSHBROOM IMAGING”, IAC-04-IAF-B.3.08
 - 24)M.Pagnutti:”Next Generation Thermal Imaging Satellite Systems and their Cal/Val Requirement”, JACIE09
 - 25) ULIS カタログ(講習会資料 2009/7)

目次

V-5	③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	V-586
③	マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	V-587
(1)	非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発	V-587
(1)-1	非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセス	V-588
(1)-1-1	密閉型大気圧プラズマ方式による Si 成膜技術の開発	V-588
(1)-1-2	大気圧プラズマシミュレーションモデルの構築	V-598
(1)-2	ナノ材料大面積均質形成プロセス	V-609
(1)-2-1	ミストジェット均質塗布技術の開発	V-609
(1)-2-2	自己組織化応用成膜技術の開発	V-624
(1)-3	大型基板直接加工プロセス	V-630
(1)-3-1	雰囲気制御評価モデル機の基本構造	V-630
(1)-3-2	雰囲気制御シミュレーション	V-634
(1)-3-3	雰囲気制御評価モデル機の導入	V-666
(1)-4	非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査	V-668

V-5 ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともに、マイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。

本開発項目では、上記メーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のために、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術を開発する（非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発）。また、メーター級のフレキシブルシートデバイスを基板の大面積化を伴うことなく実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術を開発する（繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発）。

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発

局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術、ナノ材料塗布技術、自己組織化技術などを活用した、非真空薄膜堆積プロセスにより、電子デバイスに適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスを開発し、大型基板への展開を図る。

まず、プラズマ制御技術では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証していく。ナノ材料塗布技術および自己組織化技術では、大面積均質塗布の実現を目指して、ミストジェット法やエレクトロスプレー法などの開発を行う。最終的な大型基板への展開として、上記の研究開発成果を、これと平行して開発する局所雰囲気制御技術と融合させ、スキャン型成膜装置の試作によって検証する。

上記の開発項目の実施内容にそって、平成21年度は大気圧プラズマ技術について、平成20年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備を用いて、プラズマ周波数10～200 MHzの範囲における安定放電条件および成膜寄与種の効率的生成条件の解明に取り組んだ。また、大気圧プラズマの放電開始電圧を計算により予測するためのモデル構築に取り組んだ。これらの検討で得られた知見は、噴出し型大気圧プラズマの電極構造設計に反映した。ナノ材料塗布技術に関しては、ミストジェット機能材料塗布実験設備の設計・試作を完了した。本装置による塗布実験を通じて、目標とするパターンニング分解能200 μmを確認した。さらに、機

能膜形成時に必要となる不純物混入量の評価およびその低減に取り組んだ。自己組織化技術に関しては、エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンや酸化スズなどのナノ構造を厚さ $1\mu\text{m}$ 以上、膜厚誤差 10%以内で形成できた。また、ナノ構造熱処理装置を導入して、ナノ構造の基板固定化の熱処理温度を低温化する手法とナノ構造の形成制御について検討した。局所雰囲気制御技術に関しては、平成 20 年度から着手している流体の数値解析手法を用いて、新規着想した雰囲気制御構造の具体化を進めた。本結果を基に雰囲気制御評価モデル機を設計し、その製作を完了した。また、局所環境制御された開放型装置を設計するための限界条件に関して、スキャン時のシミュレーションを通して課題抽出を行った。なお、前述した噴出し型大気圧プラズマ成膜装置の機能は、雰囲気制御評価モデル機に付与することで効率的な装置開発・設計を行った。

(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセス

プラズマ制御技術において、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証していく。本年度は、昨年度に導入した装置を用いて大気圧プラズマの安定放電条件を探索し、大気圧近傍の圧力下でシリコンを成膜できる条件を見出した ((1)-1-1 節)。また、プラズマシミュレーションでは、ヘリウムでの大気圧放電モデルを構築した ((1)-1-2 節)。

(1)-1-1 密閉型大気圧プラズマ方式による Si 成膜技術の開発

シリコン (Si) 成膜を非真空下の噴き出し型装置で実現するために、大気圧プラズマを用いた成膜技術を開発している¹⁾。本年度は、圧力、ガス組成を制御した環境下において放電条件を検討し、プラズマ化学輸送法²⁾を応用した Si 成膜および作製した膜の特性評価を実施した。以下に詳細を述べる。

(1)-1-1-1 放電条件の検討

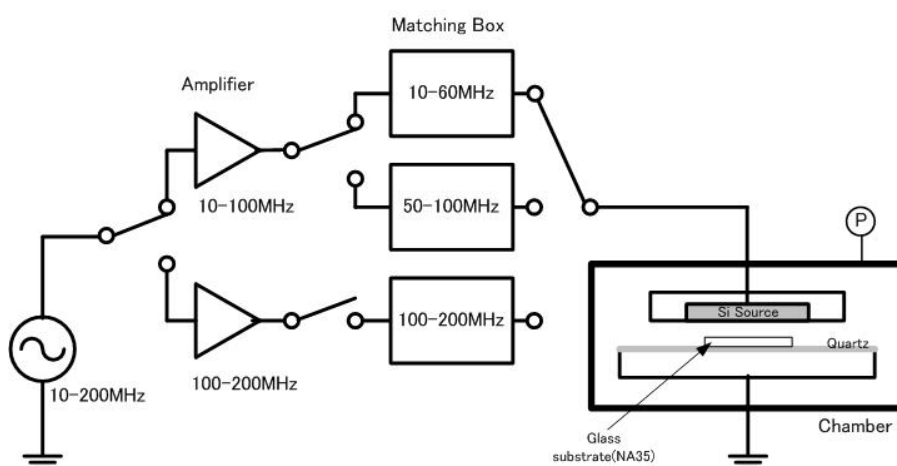
a. 基本検討

導入設備を用いて Si 成膜を行うには、まず放電条件の把握が必要である。昨年度はヘリウム (He) ガスでの放電条件を報告したが¹⁾、プラズマ化学輸送法を用いて成膜するには、反応ガスとなる水素 (H_2) の混合が必須である²⁾。一方、 H_2 ガスは He ガスに比べ電離に必要な励起エネルギーが高いため、放電開始電力 (点火電力) が高くなることが予想される。さらに、数 100 Torr に達する大気圧近傍の圧

力下になると、電子と気体との衝突回数が増加し、電子温度が低下する。電子温度の低下は放電現象の基本となるなだれ電子による衝突電離を減少させる方向へ働き、結果として放電が生じにくい状態を招く。つまり、 H_2 混合 He ガスを用いた大気圧近傍下の放電では、低圧のスパッタリングや CVD に比べ、安定放電が得られる制御範囲が狭くなることが想定される。以上のことから、種々の放電制御パラメータと放電開始電力の相関を実験的に調査した。

図③-(1)-1-1.1 に放電・成膜実験に用いた密閉型大気圧プラズマ評価設備の装置構成を示す。上部電極には固体 Si ソースを設置し、プラズマ励起源となる高周波電源が接続される。下部電極は基板ステージを兼ね電氣的に接地されている。放電させる箇所は上部電極と下部電極の間隙（以下、放電ギャップと称す）である。高周波電源は 10~200 MHz の可変帯域を持ち、信号出力を帯域によって 2 種の増幅器で増幅し、さらに 3 つの帯域に応じたマッチングボックスによりインピーダンス整合する。プラズマ化学輸送法では、固体 Si ソース側を冷却、基板側を加熱し、その温度差で基板側に成膜種を堆積させる。よって、上部電極は水冷機構を、下部電極はヒーター加熱機構を備えている。大気圧放電では、前述したように電子と気体の衝突回数が増加し、気体温度が増加するためアーク放電に移行しやすい。アーク放電は周辺部位の熱的損傷を招くため回避する必要があるため、本装置構成では下部電極上に石英板を設置した誘電体バリア放電方式³⁾を利用した。

上記の装置を用いて実施した放電実験の制御パラメーター一覧を表③-(1)-1-1.1 に示し、以下に実験結果を述べる。

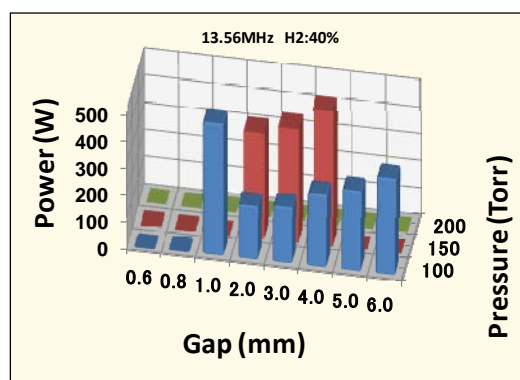


図③-(1)-1-1.1 密閉型大気圧プラズマ評価設備の装置構成

表③-(1)-1-1.1 放電実験の制御パラメータ

高周波電源周波数	13.56～200 MHz
高周波電源電力	0～500 W
固体 Si ソース（上部電極）のサイズ	φ 75 mm、φ 50 mm
放電ギャップ	0.6～6 mm
圧力	20～700 Torr
H ₂ 濃度	3.8～100%

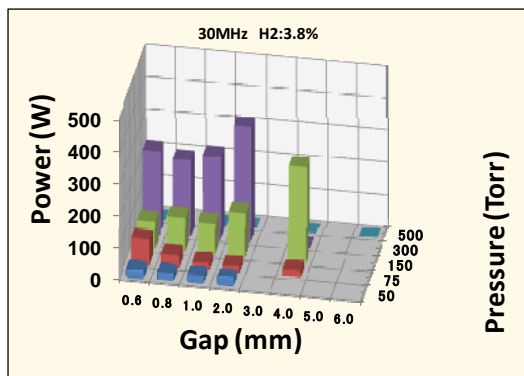
まず、低周波側の励起源として工業用周波数である 13.56 MHz を用いて放電条件を検討した。H₂濃度は 40%、固体 Si ソースはφ 75 mm とした。放電ギャップと圧力をパラメータとした時の放電開始電力を図③-(1)-1-1.2 に示す。棒グラフが 0 W の条件は、電源の最大投入電力 500 W を印加しても放電しなかった場合を意味する。圧力が高いほど放電領域が狭ギャップ側にシフトする傾向があり、200 Torr およびそれ以上の圧力では放電が認められなかった。また、H₂濃度 100%では、圧力範囲 100～200 Torr において放電が認められなかった。以上から、13.56 MHz において大気圧近傍の 700 Torr（0.9 気圧）で放電を実現するには、H₂濃度を 40%以下にすること、あるいは電極での電力密度向上が必要であることがわかった。



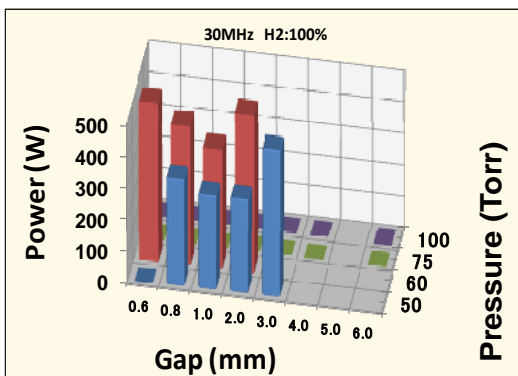
図③-(1)-1-1.2 13.56 MHz における放電ギャップ、圧力と放電開始電力の関係
(H₂濃度 40%、上部電極 φ 75 mm)

上記 13.56 MHz での結果を受け、30 MHz 以上の周波数では、H₂濃度を 3.8%に下げた場合と、100%の場合について比較検討した。本結果を図③-(1)-1-1.3～図③-(1)-1-1.6 に示す。いずれの周波数においても 700 Torr での放電は認められず、周波数、H₂濃度が高くなるほど放電可能圧力が低下する傾向が認められた。また、

150 MHz および 200 MHz については、図③-(1)-1-1.6 に示す 150MHz の条件でかろうじていくつかのデータは得られたが、その他は電極間以外での不要放電が、13.56 MHz では見られなかった条件で発生し、安定な放電状態が得られなかった。

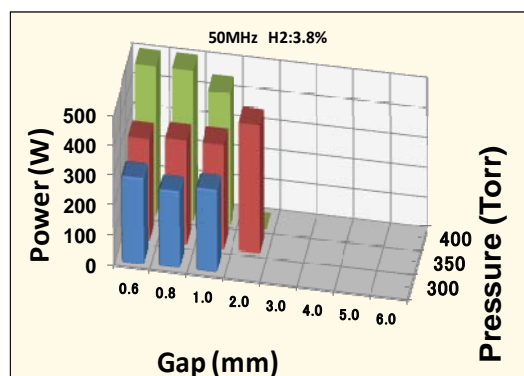


(a) H₂ 濃度 3.8%

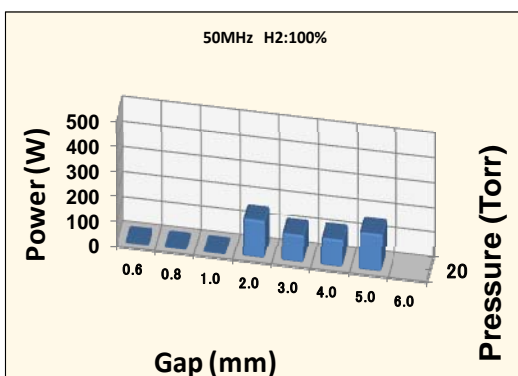


(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.3 30 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)

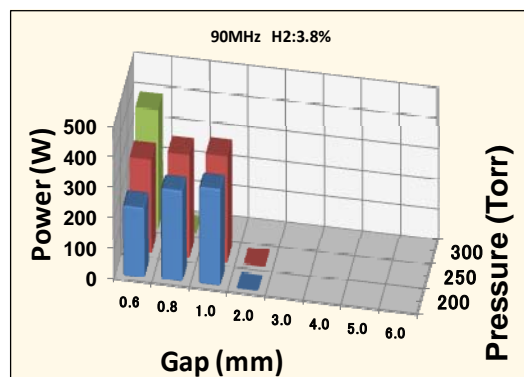


(a) H₂ 濃度 3.8%

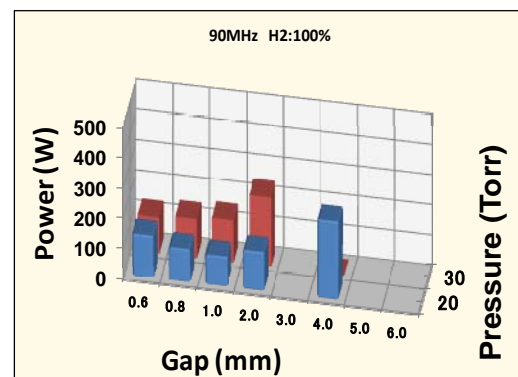


(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.4 50 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)

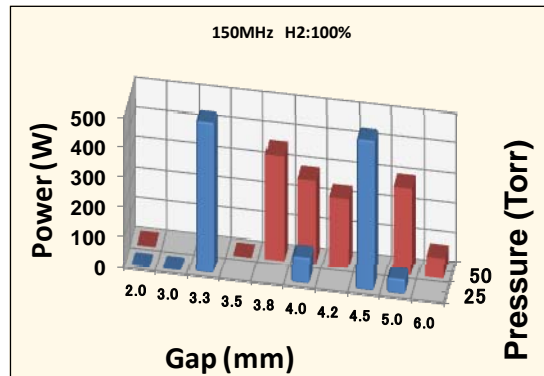


(a) H₂ 濃度 3.8%



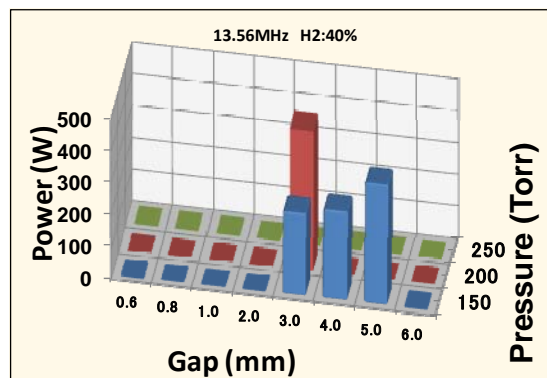
(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.5 90 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)



図③-(1)-1-1.6 150 MHz における放電条件検討結果（上部電極 φ 75 mm）

次に、電極の単位面積当たりの投入電力を高めることを目的に、上部電極（固体 Si ソース）を φ 75 mm から φ 50 mm に小さくした。面積は 44% に小さくなり、固体 Si ソースに印加される電力密度は約 2.2 倍に向上する。本固体 Si ソースを用いて、13.56 MHz、H₂ 濃度 40% で行った放電結果を図③-(1)-1-1.7 に示す。φ 75 mm の場合（図③-(1)-1-1.2）には放電しなかった 200Torr において放電が確認された。上部電極の面積を小さくすることは一定の効果があることがわかった。

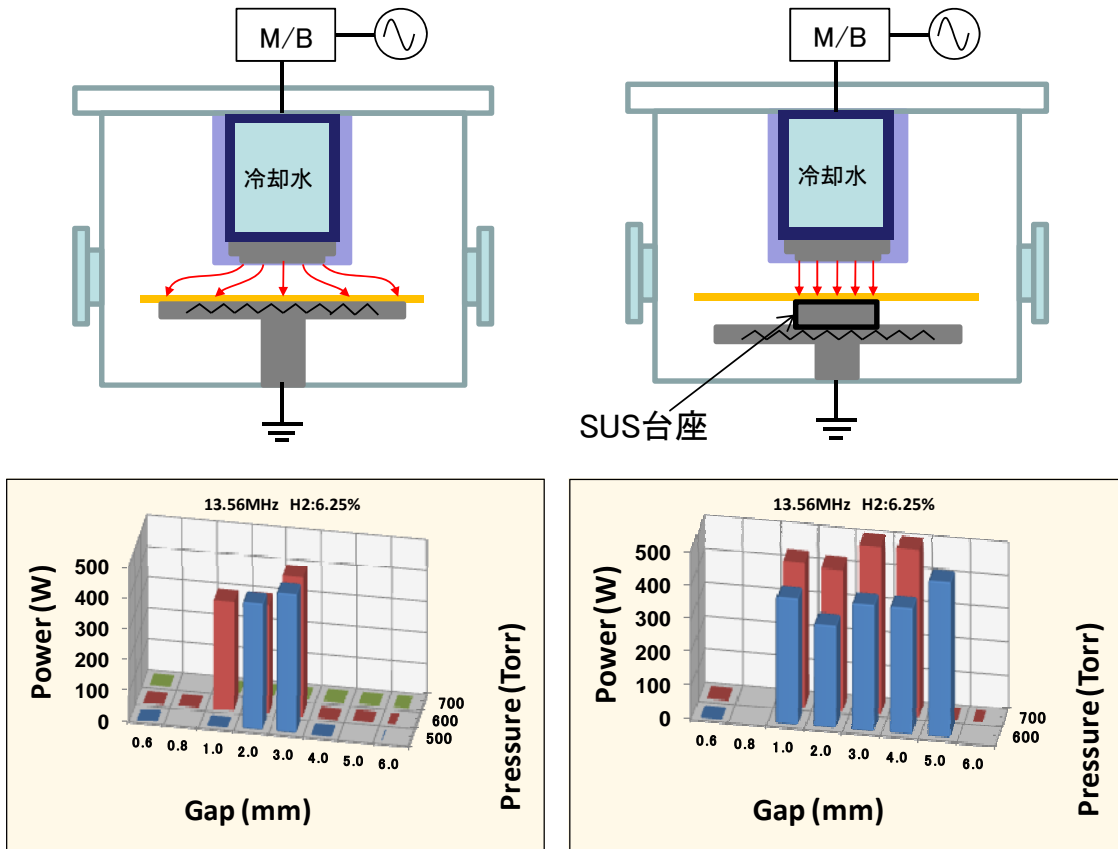


図③-(1)-1-1.7 上部電極 φ 50 mm における放電条件検討結果
(13.56 MHz 、 H₂ 濃度 40%)

b. 下部電極小径化の効果

電極の単位面積当たりの投入電力を高める手法には、前節で述べた上部電極（固体 Si ソース）の小径化以外に、下部電極の小径化が考えられる。しかし、下部電極は接地されたヒーターステージであり、その面積を変更するためにはヒーターステージ自体を交換する必要がある。そこで、簡便に効果を見るためにヒーターステージ上に SUS 製の治具を用いて見掛け上の面積を縮小し、効果を調べた。そ

の放電結果を図③-(1)-1-1.8 に示す。H₂ 濃度 6.25%においても 700 Torr で放電可能な条件が存在することがわかった。



(a) ヒーターステージのみ

(b) ヒーターステージ+SUS 製治具

図③-(1)-1-1.8 ヒーターステージ小径化による放電範囲拡大を示す結果

(13.56 MHz、H₂ 濃度 6.25%、上部電極 φ 50 mm)

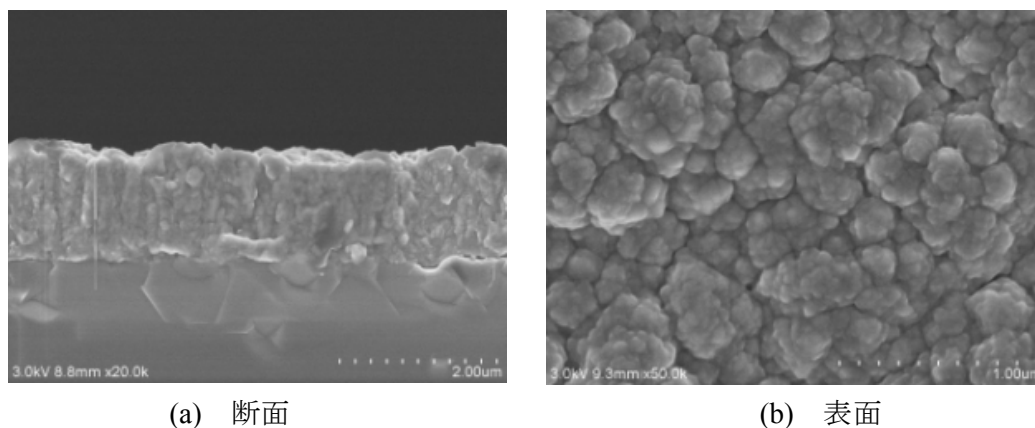
以上の実験から、H₂ 混合 He ガスを大気圧近傍下 (700Torr) で放電させるためには電極、特に下部電極の面積の縮小が効果的であることがわかった。一方、電源の高周波化は大気圧下での放電を困難にする方向に働くことがわかり、電源出力の向上および効率のよい伝送が必須であると言える。これらは装置改造を伴うものであり、今年度は放電範囲が広い 13.56 MHz の励起周波数を用いて 700 Torr での Si 成膜可能性を追求することとした。

(1)-1-1-2 成膜および評価

前節までに述べた放電条件の検討過程では、基板温度を設定しておらず、基板への成膜寄与種の輸送が生じる条件ではなかった。そこで、前節で述べた放電条

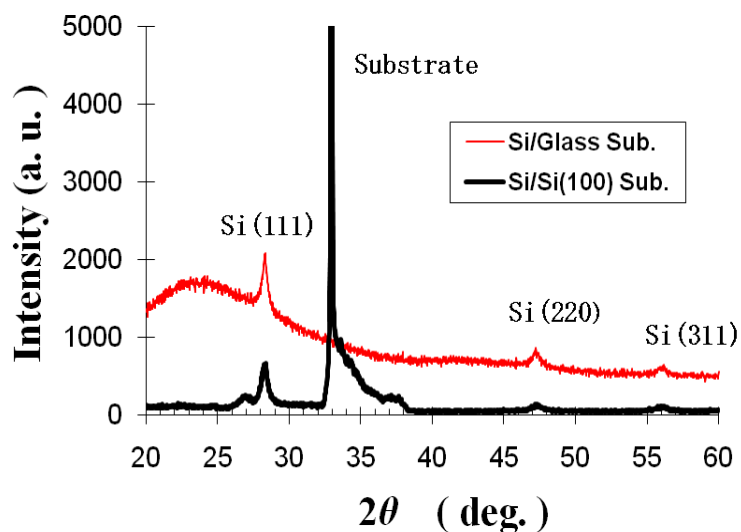
件の中で、基板温度を 300~350°C に設定することにより Si 成膜を試みた。その結果、150 Torr (H₂ 濃度 : 40%) と 700 Torr (H₂ 濃度 : 6.25%) においてプラズマ化学輸送法による成膜を確認できたので、その膜構造を評価した。

H₂ 濃度 40%、圧力 150 Torr、放電ギャップ 4 mm の条件でガラス基板上に 2 時間成膜した試料の表面および断面写真を図③-(1)-1-1.9 に示す。



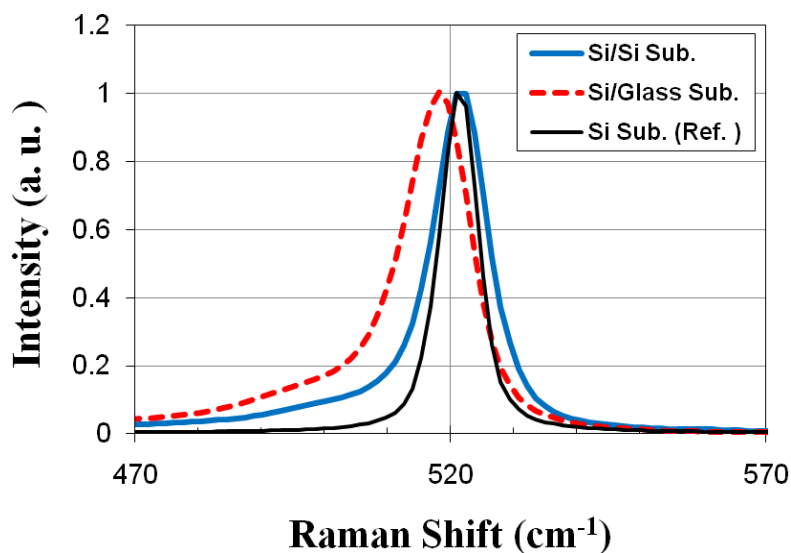
図③-(1)-1-1.9 SEM 観察結果 (150 Torr 成膜)

断面観察の結果から成膜速度は 6.5 nm/min であり、表面写真からサブミクロンのサイズで粒成長していることがわかる。次に X 線粉末回折法 (X-ray Diffraction Technique、XRD (θ - 2θ 法)) を用いて構造解析を行った結果を図③-(1)-1-1.10 に示す。ガラス基板上および Si 基板上に成膜したものについて評価した。どちらの基板上に成膜した Si 膜も同じ面方位が観察され、(111)面配向が強い多結晶膜であることがわかった。

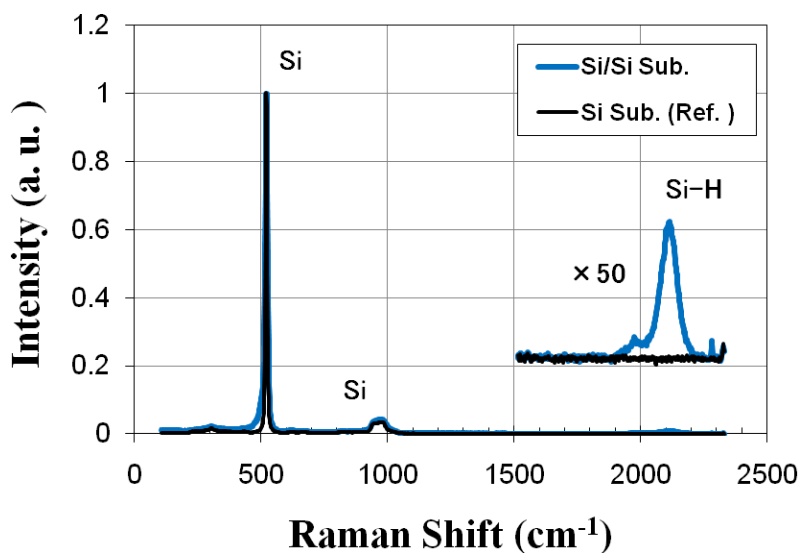


図③-(1)-1-1.10 XRD 測定結果 (150 Torr 成膜)

結晶構造をさらに詳しく調べるため、ラマン分光測定を行った。その評価結果を図③-(1)-1-1.11に示す。光源には、ビーム径 $1\mu\text{m}$ 以下、波長 514.5 nm の Ar+レーザーを用いた。



(a) 低波数側



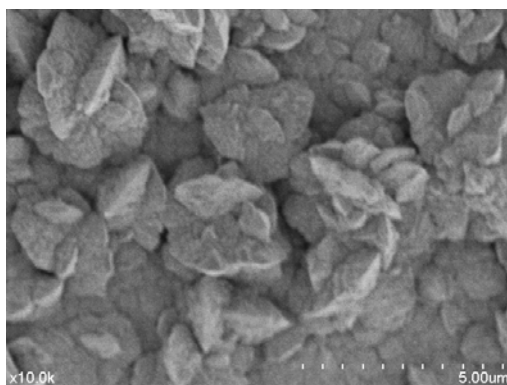
b) 全波数域

図③-(1)-1-1.11 ラマン分光測定結果

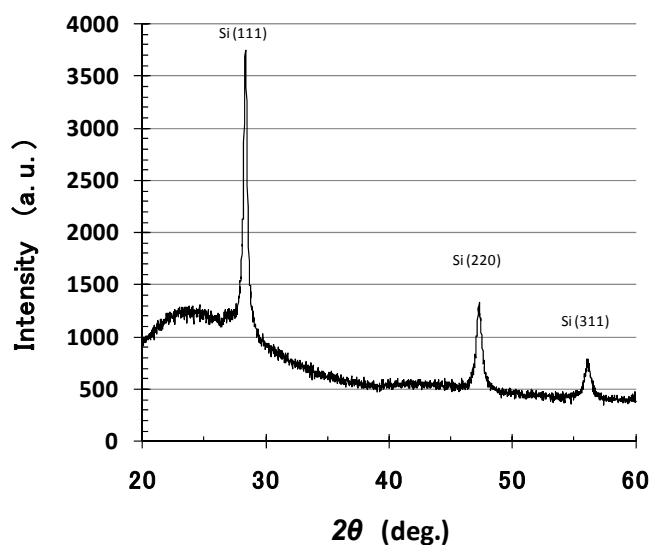
これから、結晶 Si に起因する 520 cm^{-1} のピークが見られるが、アモルファス Si で現れる 480 cm^{-1} にはピークは見られない。また 520 cm^{-1} の半値幅は、単結晶基板

より大きいことから、Si 基板上の膜は多結晶であると言える。一方、図③-(1)-1-1.11(b)では、Si-H 結合に同定される 2000 cm^{-1} 、 2100 cm^{-1} ピークが現れており、多結晶を主相とするが Si-H 結合も存在すると言える。また、ガラス基板上の Si 膜では 520 cm^{-1} ピークが低波数側にシフトし、かつその半値幅が大きくなっている。従って、ガラス基板上の膜は、Si 基板上の膜に比して結晶子サイズは小さいと考えられる⁴⁾。以上の評価から、Si 基板およびガラス基板上に本手法を用いて成膜した Si は、共に多結晶構造を主とする膜であると言える。また、今回の条件で Si 基板の上に成膜した Si 膜の残留応力は、成膜前後の反り測定から 300 MPa 程度（圧縮応力）であることがわかった⁵⁾。

次に、 700 Torr でガラス基板の上に成膜した膜評価結果を示す。この条件で成膜した膜の表面モフォロジー（図③-(1)-1-12）は、 150 Torr の場合と異なり角状の結晶粒が見られる。図③-(1)-1-1.13 に示す XRD の結果から 150 Torr の場合と同様に多結晶膜であることがわかった。



図③-(1)-1-12 表面 SEM 観察結果（ 700 Torr 成膜）

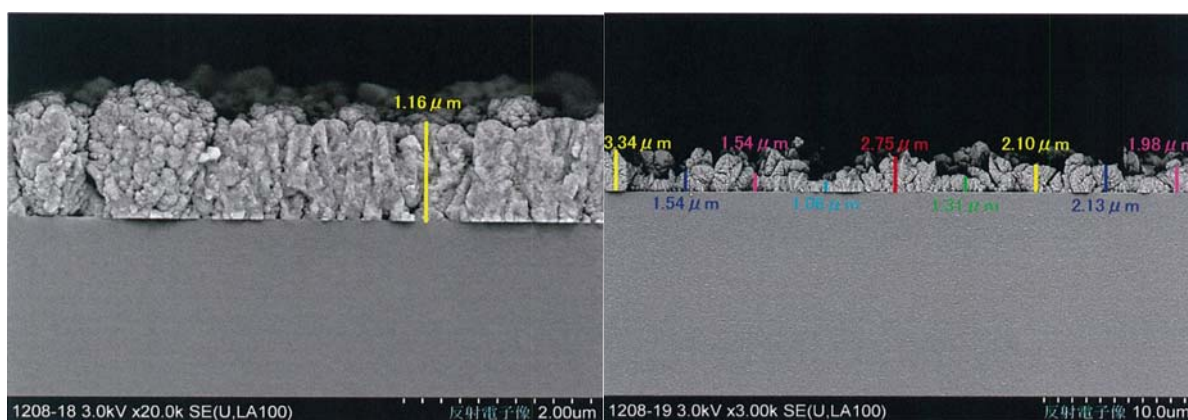


図③-(1)-1-1.13 XRD 測定結果（ 700 Torr 成膜）

以上に述べた2種類の条件(150 Torr、700 Torr)で作製した膜について、ホール効果測定により電気特性を評価した。測定したホール係数 R_H からキャリア濃度は $n=1/(R_H/q)$ 、移動度は $\mu=|R_H|/\rho$ として算出される。ここで、 q は電荷素量で 1.6×10^{-19} C、 ρ は測定した比抵抗である。ホール係数算出に必要な膜厚は面内9か所の平均値を用いた。主な成膜条件とその結果を表③-(1)-1-1.2に示す。本結果から、150 Torrで作製した膜の方が、比抵抗が低く、キャリア濃度が高いにも関わらず高移動度であって膜質が良いと考えられる。この原因を調べるためSEMによる断面観察を行った。その結果を図③-(1)-1-1.14に示す。条件1(150 Torr)の膜に比べ、条件2(700 Torr)では膜厚分布、粒界ともに大きいことがわかる。この粒界における抵抗が移動度に影響していると考えられ、今後、成膜条件の適正化を行う予定である。

表③-(1)-1-1.2 電気特性評価結果

	条件1	条件2
成膜圧力(Torr)	150	700
水素濃度(%)	40	6.25
ヒーター温度(°C)	300	350
膜厚(μ m)	1.16	1.97
比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.92E+00	5.02E+02
キャリアタイプ	N	N
キャリア濃度(cm^{-3})	1.35E+18	1.41E+17
キャリア移動度(cm^2/Vs)	2.41E+00	9.01E-02



150 Torr 成膜

(b) 700 Torr 成膜

図③-(1)-1-1.14 断面SEM観察結果

(1)-1-1-3 まとめ

大気圧近傍のプラズマでは、高周波化、 H_2 高濃度化に伴い放電ウィンドウが狭くなることが判明した。本知見を基に放電ウィンドウが広い 13.56 MHz を採用し、大気圧近傍で Si 成膜可能な条件探索に取り組んだ。プラズマ生成時の電力高密度化を狙い、固体 Si ソースに対向する下部電極を擬似的に小型化する改良を実施した。その結果、700Torr (0.9 気圧) での放電及び Si 成膜が可能となった。

150 Torr、700 Torr で成膜した Si 膜特性を評価し比較を行った。XRD およびラマン分光の結果から共に多結晶膜であり、ホール効果測定により 150 Torr 成膜で $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、700 Torr 成膜では $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度であることが判った。今後は、700 Torr 成膜の膜質向上に向け、下部電極の小型化、電源の高出力化、電力伝送経路の低損失化に取り組む予定である。

(1)-1-2 大気圧プラズマシミュレーションモデルの構築

(1)-1-2-1 はじめに

大気圧プラズマの安定放電条件を明らかにすることを目的に、大気圧プラズマ解析シミュレーションを実施した。今年度は、プラズマ解析シミュレータ FabMeister-PB⁸⁾に誘電体材料および誘電体表面の電荷蓄積モデルを追加し、大気圧プラズマ解析において荷電粒子のトラップとなる誘電体材料を含む解析を実施した。また、今年度は He-H の混合ガス系では反応が複雑であるため、解析は非常に困難であると判断し、He100%の系において放電開始電圧とギャップの関係を求めることにした。

大気圧プラズマシミュレーションに関しては、RF 周波数が 1MHz 以下のシミュレーションを実施している文献^{6),7)}は複数ある。これらの文献における大気圧プラズマシミュレーションでは、誘電体表面において、拡散項、電場によるドリフト項による電荷蓄積、およびイオン衝突による二次電子放出が考慮されている。今回のシミュレーションでは、電場によるドリフト項による電荷蓄積を考慮して解析を実施した。

(1)-1-2-2 プログラムの改良

a. 誘電体モデルの追加

ポアソン方程式で誘電体を考慮し、計算格子単位で比誘電率を設定できるようにする。

$$-\nabla \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla \phi) = e \left(\sum n_{ion} Z_{ion} - n_e \right) \quad (3-1)$$

ここで、 ϕ : 電位、 ε_0 : 真空の誘電率、 ε_r : 比誘電率、 n : 電子/イオン密度である。

b. 誘電体表面電荷モデルの追加

表面電荷 Q は、

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = e \left(\sum_i J_i^{(p)}(t) - J_e(t) - \sum_j J_j^{(n)}(t) \right) \quad (3-2)$$

を満足する。ここで、 e は素電荷であり、 \sum_i と \sum_j は全ての正イオンと負イオンに亘る和を表す。また、 $J_e(t)$ 、 $J_i^{(p)}(t)$ 、 $J_j^{(n)}(t)$ は、それぞれ、電子、正イオン、負イオンのフラックスに関係しており、

$$J_e(t) = \begin{cases} -n_e(t) \mu_e \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \end{cases} \quad (3-3)$$

$$J_i^{(p)}(t) = \begin{cases} n_i^{(p)}(t) \mu_i \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \end{cases} \quad (3-4)$$

$$J_j^{(n)}(t) = \begin{cases} -n_j^{(n)}(t) \mu_j \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \end{cases} \quad (3-5)$$

である。但し、 $n_e(t)$ 、 $n_i^{(p)}(t)$ 、 $n_j^{(n)}(t)$ 、 μ_e 、 μ_i 、 μ_j は、それぞれ、電子、正イオン i 、負イオン j の時刻 t での密度と移動度である。また、電子移動度は電子温度の関数である。また、 \hat{n} は界面における誘電体側への単位法線ベクトルである。

表面電荷の時間発展の離散化として、クランクニコルソン法⁹⁾を用いる。ここで、 c はニコルソン係数である。従って、解くべき方程式は、

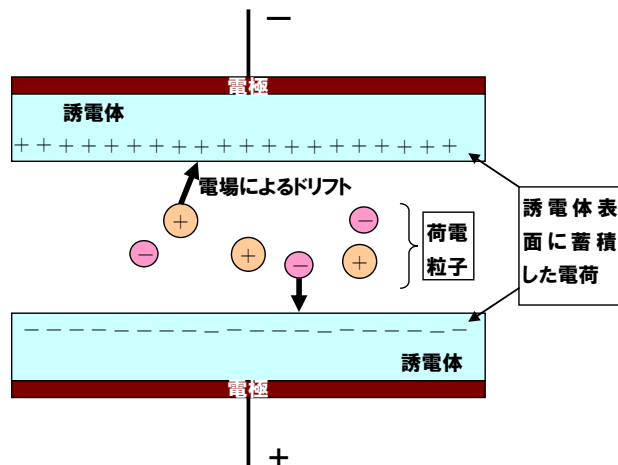
$$\frac{Q(t + \Delta t)}{\Delta t} - (1 - c) \frac{\partial Q(t + \Delta t)}{\partial t} = S_Q(t) \quad (3-6)$$

と書くことができる。ここで、

$$S_Q(t) = \frac{Q(t)}{\Delta t} + c \frac{\partial Q(t)}{\partial t} \quad (3-7)$$

である。

誘電体モデルのイメージを図③-(1)-1-2.1 に示す。誘電体表面に荷電粒子が、ドリフトにより入射すると、誘電体表面に電荷が蓄積する。表面電荷を考慮してポアソン方程式を解きポテンシャルを求める。



図③-(1)-1-2.1 誘電体モデルのイメージ

c. その他の機能改良

解析結果を安定的に得るため、その他の機能改良として、次の機能を追加した。

- ✓ 計算開始粒子密度分布の設定機能
 - ただし、本報告で示した解析では、全て計算開始粒子密度分布は一様分布とした。
- ✓ 時間刻みの自動分割機能
 - 計算が収束しない場合、時間刻みを自動分割する機能を設けた。しかし、同時に時間刻みを元に戻す機能が必要であることが分かり、その判定機能は今後の課題となった。
- ✓ リスタート計算機能
 - 1 ケース 70 時間程度の計算時間 (CPU : AMD Opteron 2 GHz, Memory: DDR PC3200 8GB) を要するため、リスタート機能の利用価値は大きいと思われる。

(1)-1-2-3 追加機能の検証計算

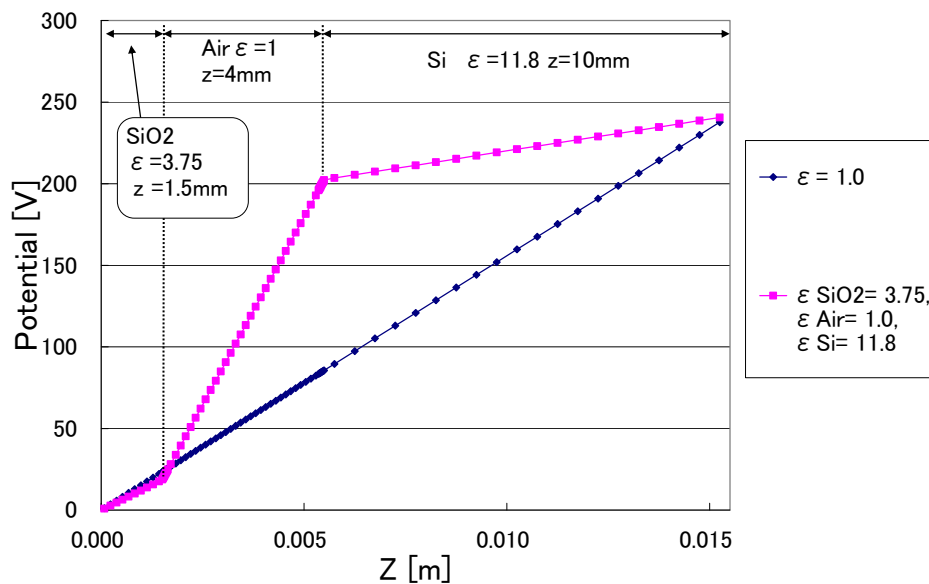
誘電体モデルがプログラム上正しく組み込まれていることを確認するため、荷電粒子の分布がない場合のポテンシャル変化を図③-(1)-1-2.2 に示す。荷電粒子の分布を考慮していないため、境界面と垂直方向に電束密度の連続性、

$\epsilon_{SiO_2} E_1 = \epsilon_{Air} E_2 = \epsilon_{Si} E_3$ 、が成り立ち、ポテンシャルの勾配（電場）は比誘電率に反比例することが確認できれば良いことになる。

表③-(1)-1-2.1 に示すように、電場と比誘電率を掛け合わせたものは（計算誤差、評価誤差の範囲）で一致している。このことから、電束密度の連続性が保たれており、誘電体の影響がポテンシャルに適切に反映されていることが確認できる。ここで、1ステップは、RF 周期 13.56MHz を 20 分割した 3.6873×10^{-9} 秒である。

表③-(1)-1-2.1 電場と比誘電率の対応関係

材料名	厚さ[m]	比誘電率	ポテンシャル変化[V]	電場[V/m]	電場×比誘電率
SiO ₂	0.0015	3.75	18.416	12277.3	46040.0
Air	0.004	1.0	184.159	46039.8	46039.8
Si	0.01	10	39.025	3902.5	46049.5



図③-(1)-1-2.2 誘電体を含む系におけるポテンシャル分布

(1)-1-2-4 解析条件

a. 設定条件

設定条件を表③-(1)-1-2.2 に示す。気体ガスの種類は He のみ、圧力を 700Torr、電圧の振幅を 50V~700V の交流とした。

表③-(1)-1-2.2 設定条件

項目	設定条件	備考
圧力[Torr]	700	
最大電圧[V]	50,100,200,300,420,500,700	
RF 周波数[MHz]	13.56	
ギャップ[mm]	0.6,1,2,4,6	
比誘電率[-]	石英 : 3.75	参考値 : 3.5-4.5 ¹⁰⁾ 、3.75 ¹¹⁾ (1MHz)
	シリコン : 11.8	参考値 : 11.8 ¹²⁾ -11.9 ¹³⁾ (周波数不明)
	アルミナ : 11.9	(周波数不明)

b. 反応式及び反応速度定数

シミュレーションにおいて考慮する反応と反応速度定数を表③-(1)-1-2.3 に示す。条件は昨年度シミュレーションと同様である。

表③-(1)-1-2.3 反応および反応速度定数

No.	反応式	反応速度[cm ³ /sec or cm ⁶ /sec]
1	He + e ⁻ → He ⁺ + e ⁻ + e ⁻ (電子との衝突によるイオン化)	<ul style="list-style-type: none"> ・ (0.692518 ≤ E /p ≤ 1.30416) の場合、 k = 3.0p_{He} exp(-34.0p/ E) [cm³/sec] ・ E /p ≤ 0.692518 の場合、 k = 1.0×10⁻¹⁸[cm³/sec] ・ E /p ≥ 1.30416 の場合、 k = 1.0×10⁻⁸ [cm³/sec]
2	He + e ⁻ → He* + e ⁻ (電子との衝突による励起)	k = 9.0×10 ⁻¹⁶ [cm ³ /sec]*
3	He* + He* → He ⁺ + He + e ⁻ (準安定原子同士による電離)	k = 8.7×10 ⁻¹⁰ [cm ³ /sec]
4	He* + He* → He ²⁺ + e ⁻ (準安定原子同士による電離)	k = 2.03×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec]
5	He* + e ⁻ → He + e ⁻ (電子との衝突による準安定原子の消滅)	k = 2.9×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec]

* 実際には Boltzmann solver を用いて解くべきである

No.	反応式	反応速度[cm ³ /sec or cm ⁶ /sec]
6	He ²⁺ + e ⁻ → He + He (He ²⁺ イオン再結合)	k=9.0×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec]
7	He ⁺ + e ⁻ + e ⁻ → He + e ⁻	k=8.0×10 ⁻²⁰ (T _g /T _e) ⁴ [cm ⁶ /sec]
8	He ⁺ + He + He → He ²⁺ + He (He ⁺ イオンと He 原子による衝突)	k=1.5×10 ⁻³¹ [cm ⁶ /sec]
9	He ^{*+} + He + He → He ²⁺ + He + e ⁻ (準安定原子のイオン化)	k=13.2×10 ⁻³⁴ [cm ³ /sec]

c. 移動度

移動度は拡散係数からアインシュタインの関係式 ($D=kT/q \cdot \mu$ 、 D : 拡散係数 [cm²/sec]、 k : ボルツマン定数[J/K]、 T : 温度[K]、 q : 電荷[C]、 μ : 移動度[cm²/Vsec]) を用いて変換する。拡散係数は昨年度と同様とした。各粒子種の拡散係数を表③-(1)-1-2.4 に示す。ここで、 T_e は電子温度[eV]、 T_g はガス (雰囲気) 温度[eV]である。

表③-(1)-1-2.4 拡散係数

粒子種	拡散係数[cm ² /sec]
電子 (e)	1140T _e
He ⁺	13.1T _g
He ₂ ⁺	19.7T _g
He*	0.60

d. 計算開始密度

各粒子の計算開始密度及び分布形態を表③-(1)-1-2.5 に示す。今回の解析では一様分布とした。ここで、変更条件は、ギャップ 0.6mm-最大電圧 500V、ギャップ 1.0mm-最大電圧 500V に適用した。

表③-(1)-1-2.5 各粒子種の計算開始密度

粒子種	基本条件	変更条件	分布形
	密度[m ⁻³]	密度[m ⁻³]	
He	1.77×10 ²⁴	1.77×10 ²⁴	一様分布
e ⁻	2.0×10 ¹⁷	6.0×10 ¹⁷	一様分布
He ⁺	1.0×10 ¹⁷	1.0×10 ¹⁷	一様分布
He ₂ ⁺	1.0×10 ¹⁷	5.0×10 ¹⁷	一様分布
He*	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	一様分布

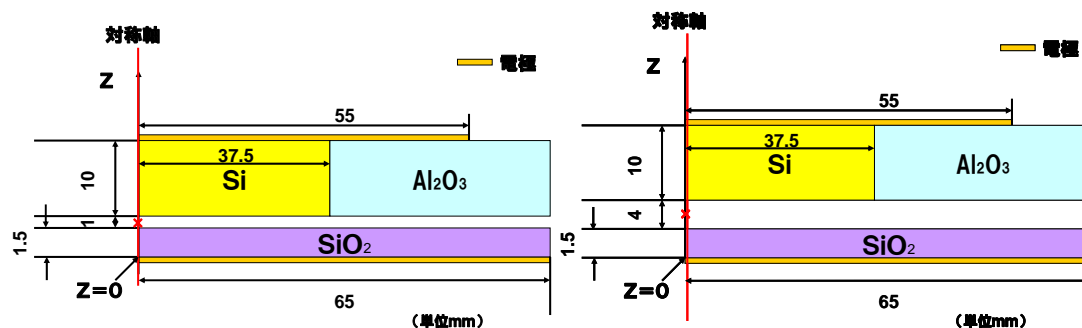
e. 装置条件

表③-(1)-1-2.6 装置条件に示す構造に対して行った解析結果を報告する。また、
 図③-(1)-1-2.3 にギャップ 1mm,4mm の構造図を示す。

表③-(1)-1-2.6 装置条件

No	ギャップ [mm]	装置半径 [mm]	上部電極半径 [mm]	上部誘電体領域	
				Si[mm]	Al ₂ O ₃ [mm]
1	0.6	65	55	37.5	27.5
2	1	65	55	37.5	27.5
3	2	65	55	37.5	27.5
4	4	65	55	37.5	27.5
5	6	65	55	37.5	27.5

以降のグラフにおいて、密度分布などの空間分布は対称軸に沿って抽出した。
 時間変化はギャップ中心の一点を観測点とした。



図③-(1)-1-2.3 ギャップ 1mm,4mm の構造

f. 印加電圧の条件

印加電圧の条件と解析結果を表③-(1)-1-2.7 に示す。

表③-(1)-1-2.7 印加電圧の条件

電圧[V]	ギャップ[mm]				
	0.6	1	2	4	6
50	○	○	○	○	○
100	○	○	○	○	○
200	○	○	○	○	○
300	○	○	○	○	○
420	□	○	○	○	○
500	★	★	○	○	○
700	□	○	○	○	○

○ : 基本条件で解析したケース

□ : 基本条件から時間刻みを半分に変更したケース

★ : 上記、□条件に加えて、計算開始の粒子密度を表③-(1)-1-2.5 のように変更したケース

ここで、基本条件の時間刻み Δt は、RF 周期 13.56MHz を 8000 分割し、 $\Delta t=9.218 \times 10^{-12}\text{sec}$ としている。

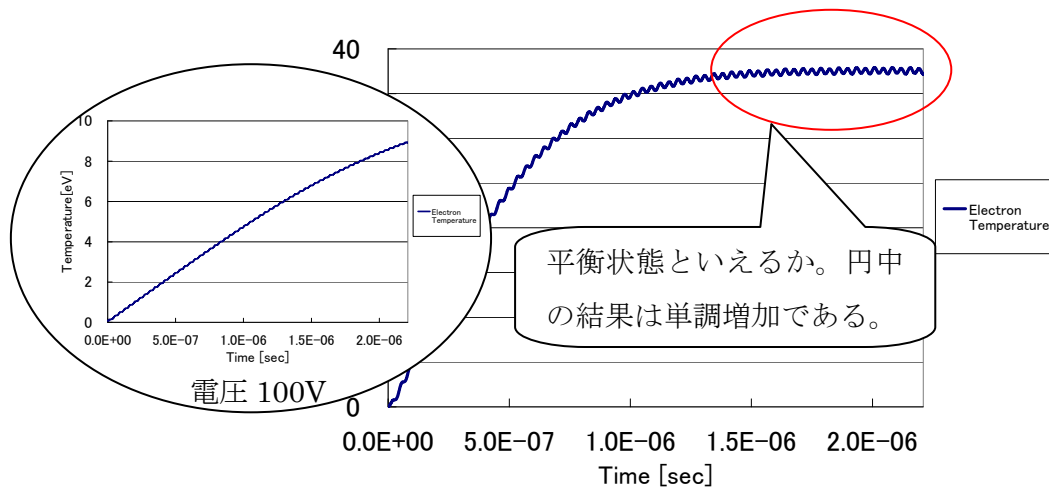
(1)-1-2-5 解析結果

a. 解析結果の評価手法

プラズマ状態とは、電氣的に中性であり、原子・分子は電離して荷電粒子となる。数値解析上は、電氣的な中性を保存して解くため、プラズマ状態であるかの判断として、荷電粒子の生成が確認できること、および平衡状態に達して安定的であることとした。具体的には、解析結果に対して、以下の基準でプラズマ状態であるかを判断し、各ギャップ条件での放電開始電圧を評価した。

- ✓ 観測点の電子温度の時間変化から平衡状態といえるか

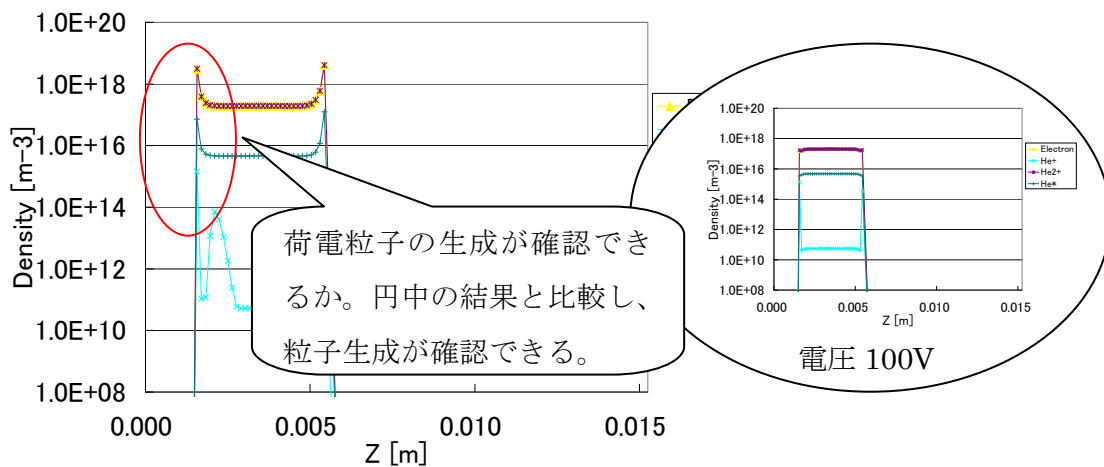
図③-(1)-1-2.4 に電子温度が平衡状態になっていると思われる例 (ギャップ 4mm、RF 電圧 300V) の結果を示す。円中は、ギャップ 4mm、RF 電圧 100V の結果であり、このときの電子温度の変化は平衡状態になっていないと考えられる。



図③-(1)-1-2.4 放電開始電圧の判断材料とする電子温度の平衡状態
(ギャップ 4mm、電圧 300V、円中は電圧 100V のとき)

- ✓ 空間分布、表面電荷の時間変化から電場の集中する電極近傍（ギャップ境界）において荷電粒子生成があるか

図③-(1)-1-2.5 にギャップ境界付近に荷電粒子の生成があることが確認できる例（ギャップ 4mm、RF 電圧 300V）の結果を示す。円中は、ギャップ 4mm、RF 電圧 100V の結果であり、このときの荷電粒子の生成はないと考えられる。



図③-(1)-1-2.5 放電開始電圧の判断材料とする粒子の空間分布
(ギャップ 4mm、電圧 300V、円中は電圧 100V のとき)

b. 印加電圧とパワーの関係

印加電圧とパワーの関係を表③-(1)-1-2.8 にまとめた。ここで、放電開始条件（評価方法は第 a 節を参照）には、■色をつけて示した。プラズマ解析シミュレータ FabMeister-PB を用いたシミュレーションでは、印加電圧を境界条件として与える。その結果として得られる電流値と与えた電圧からパワーを求めた。境界条件とし

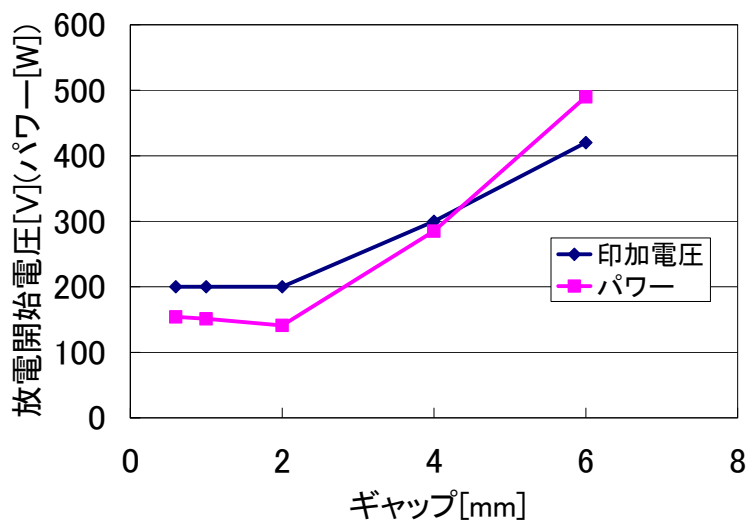
てパワーを与える機能は、現在、FabMeister-PB には用意されていない。

表③-(1)-1-2.8 印加電圧とパワー[W]の関係

電圧[V]	ギャップ[mm]				
	0.6	1	2	4	6
50	9	9	8	7	6
100	38	37	35	29	25
200	154	151	141	125	105
300	354	346	326	285	243
420	697	686	674	460	490
500	991	990	966	895	745
700	1951	1933	1921	1829	1702

(1)-1-2-6 解析結果のまとめ

前節の放電開始電圧の評価手法を用いて、表③-(1)-1-2.7 の結果にあてはめて判断した結果を図③-(1)-1-2.6 にまとめる。本結果から、ギャップ幅が広がるにしたがって、放電開始電圧、放電開始電力ともに高くなる傾向がわかった。

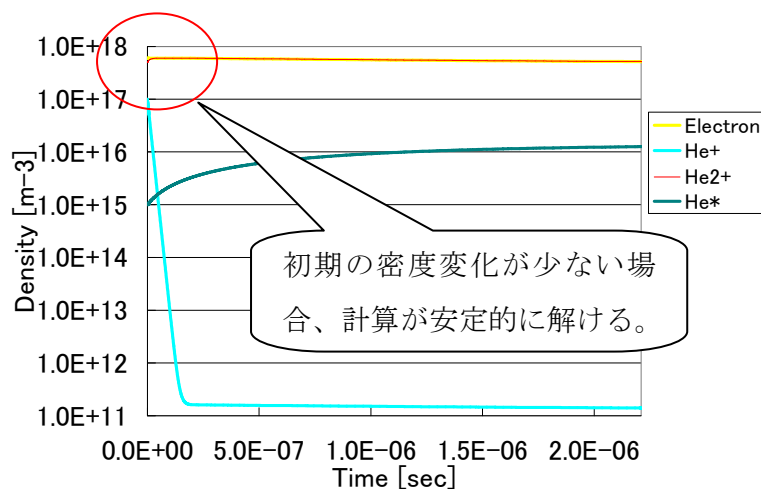


図③-(1)-1-2.6 ギャップと放電開始電圧の関係

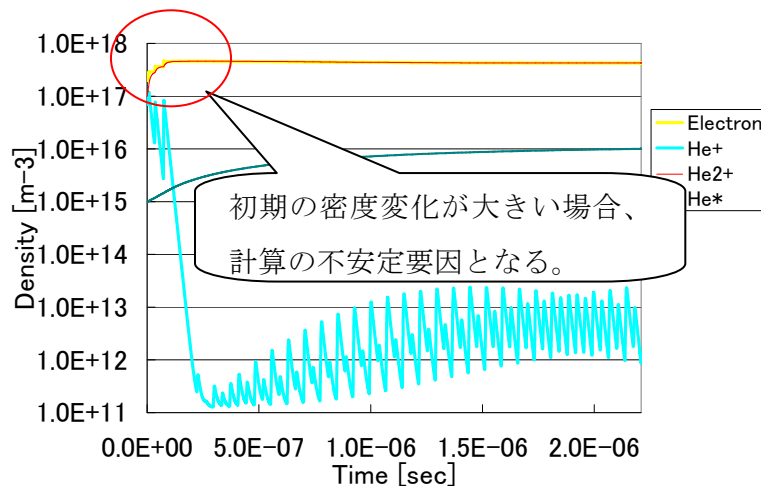
(1)-1-2-7 数値解析手法に関する考察

表③-(1)-1-2.7 に示したとおり、ギャップが 0.6、1mm と狭く、高電圧となると

基本条件では4ケースで計算が安定的に解けなかった。計算時間はステップ数にほぼ比例して増大するが、2ケースでは、時間刻みを半分（ステップ数は倍）にして解けるようになった。しかし、それでも収束解が得られない計算ケースの場合、荷電粒子の大部分を占める電子と He_2^+ 粒子の計算開始条件を表③-(1)-1-2.5 のように変更すると安定的に解けるようになった。この要因として、図③-(1)-1-2.7 に示すとおり、RF 電圧が高くなるケースでは、計算初期に電子などの粒子に大きな密度変化があり、計算が安定しないためと考えられる。したがって、できるだけ、平衡状態に近い粒子密度を計算初期値にすることにより計算が安定的に解けることになった。



ギャップ 1mm、電圧 500V



ギャップ 1mm 電圧 700V

図③-(1)-1-2.7 ギャップ 1mm 電圧 500V、700V の電子、 He_2^+ 密度の時間変化

(1)-1-2-8 今後について

今年度は、He100%の系で放電開始電圧の評価が可能であることを示すことができた。また、計算の安定性に関する解析上の知見を得ることができた。反応式の詳細な検討が必要となるが、同様な手法で He-H の混合での解析は可能であると考ええる。

また、実際には電離してはじめて生成する荷電粒子を計算開始の初期値として設定している。反応のトリガーとなる少量の荷電粒子はあらかじめ注入しておく必要があるが、計算開始の初期値を実際と同じ He100%とし、計算が安定的に解けかつ現実的な時間で結果を得ることができれば、大気圧プラズマシミュレーションは装置条件の方向性を導くのに有用と思われる。

今後は、上記の可能性を検討し、プロセス開発に有用な知見が得られるようなシミュレーションの実施を考える。

(1)-2 ナノ材料大面積均質形成プロセス

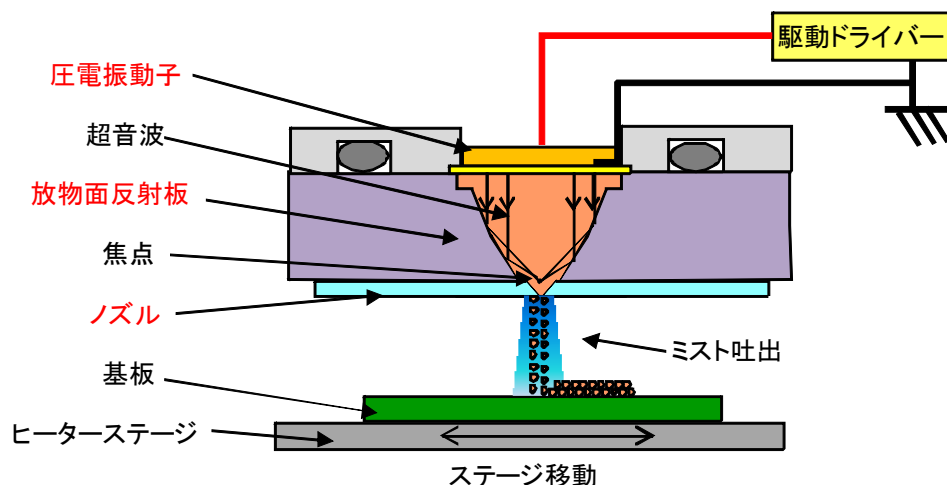
高品位ナノ機能膜形成の要素技術として、ミストジェット技術をベースとした均質塗布技術、自己組織化の応用であるエレクトロスプレー塗布によるナノ構造制御を検討する。これらを通して、大面積均質塗布に必要な仕様確定を行い、大型基板への展開を図る。本年度は、ミストジェット塗布に関して、パターン分解能の検証と塗布膜への不純物混入量の低減に取り組んだ((1)-2-1節)。また、自己組織化応用成膜技術では、発電デバイスの下地層となる酸化チタンおよび酸化スズに関し、大面積応用を念頭に置いたナノ構造制御に取り組んだ((1)-2-2節)。

(1)-2-1 ミストジェット均質塗布技術の開発

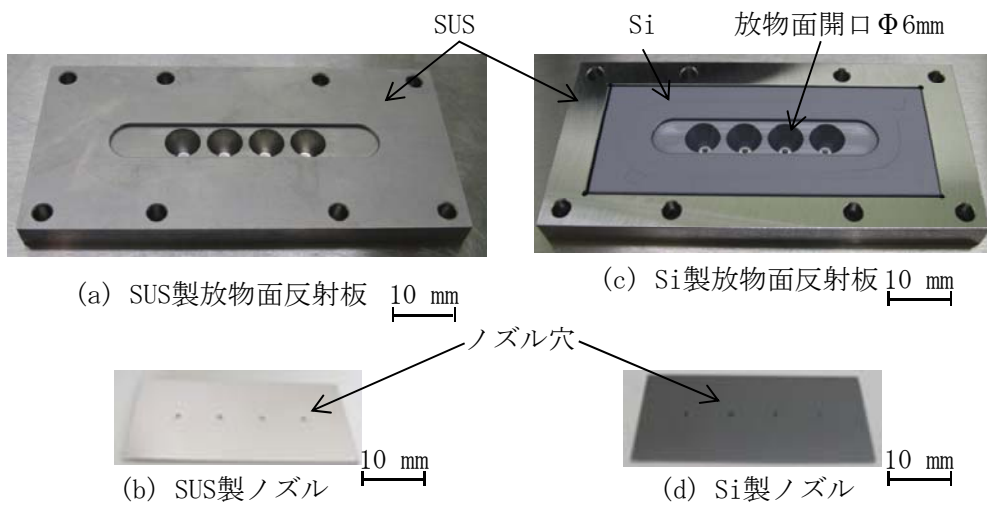
革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発を行う。本技術として Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜を組み合わせて、Si 成膜の高速化を図る手法を検討している。この塗布の要素技術として、ミストジェット技術による Si 微粒子塗布の研究開発を進めている。ミストジェット技術では、微細なミストの連続吐出が可能のため、乾燥時の凝集が少なく、大面積に均質な塗布が可能だと考えられる。本年度は、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・試作して、パターンニング実験を行った結果及び不純物混入量の評価を行った結果について報告する。

ミストジェットヘッドは、図③-(1)-2-1.1 に示すように、圧電振動子、超音波を

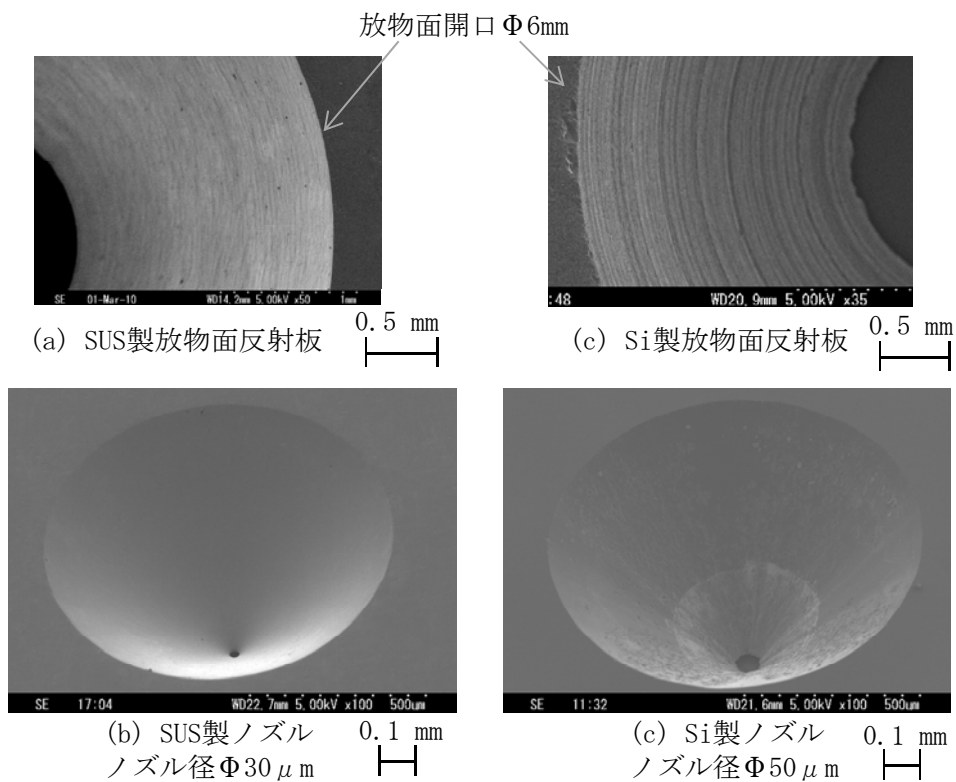
集束するための放物面反射板、及びノズルから構成されている。吐出液体は、放物面反射板とノズル・絶縁シート間に囲まれた空間に充填されている。まず、圧電振動子に高周波の電圧を印加することで、超音波を発生させる。この超音波圧力を液体に伝達し、放物面反射板で集束することで、超音波のエネルギー密度が高くなり、ノズルからミスト群が吐出される。本年度は超音波の集束を円錐台状の放物面反射板で行い、パターンニング分解能の確認を行うこととした。Si 微粒子を塗布した際の不純物混入量の低減を狙いとして、放物面反射板とノズルの材質を、SUS だけでなく、Si でも検討した¹⁴⁾。吐出する材料と同じ材質で製作すれば、放物面反射板などが削られたとしても、不純物増加にはつながらないと考えられる。Si は脆性材料のため加工は難しいが、放物面反射板及びノズルとも図③-(1)-2-1.2 に示すように製作することができた。図③-(1)-2-1.2 (c)に示すように Si の加工部をできるだけ少なくするため、Si 放物面反射板の周囲をネジ穴つきの SUS 台で押さえる構成とした。図③-(1)-2-1.3 に各材料で製作したパーツの SEM 観察結果を示す。SUS 製と比較して、Si 製放物面反射板には細かい凹凸が見られるが、吐出液体（水）内の超音波の波長（ $300\mu\text{m}@5\text{MHz}$ ）に比べ十分に小さいため、ミスト吐出への凹凸の影響は小さいと考えられる。これらのパーツを組み込み、図③-(1)-2-1.4 に示すようにミストジェットヘッドを組み立てた。図示したヘッドは、Si ノズル&放物面反射板を使用したもので、図③-(1)-2-1.1 の向きと異なり、Si ノズルの状態やミスト吐出の観察が容易な上向きに設置している。



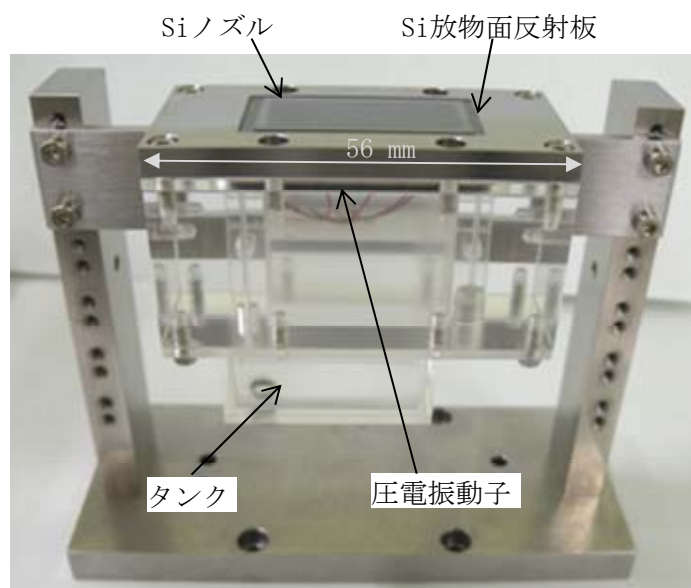
図③-(1)-2-1.1 ミストジェットヘッド構成



図③-(1)-2-1.2 SUSおよびSiを母材とする放物面反射板とノズルの外観



図③-(1)-2-1.3 放物面反射板とノズルの拡大図



図③-(1)-2-1.4 ミストジェットヘッド

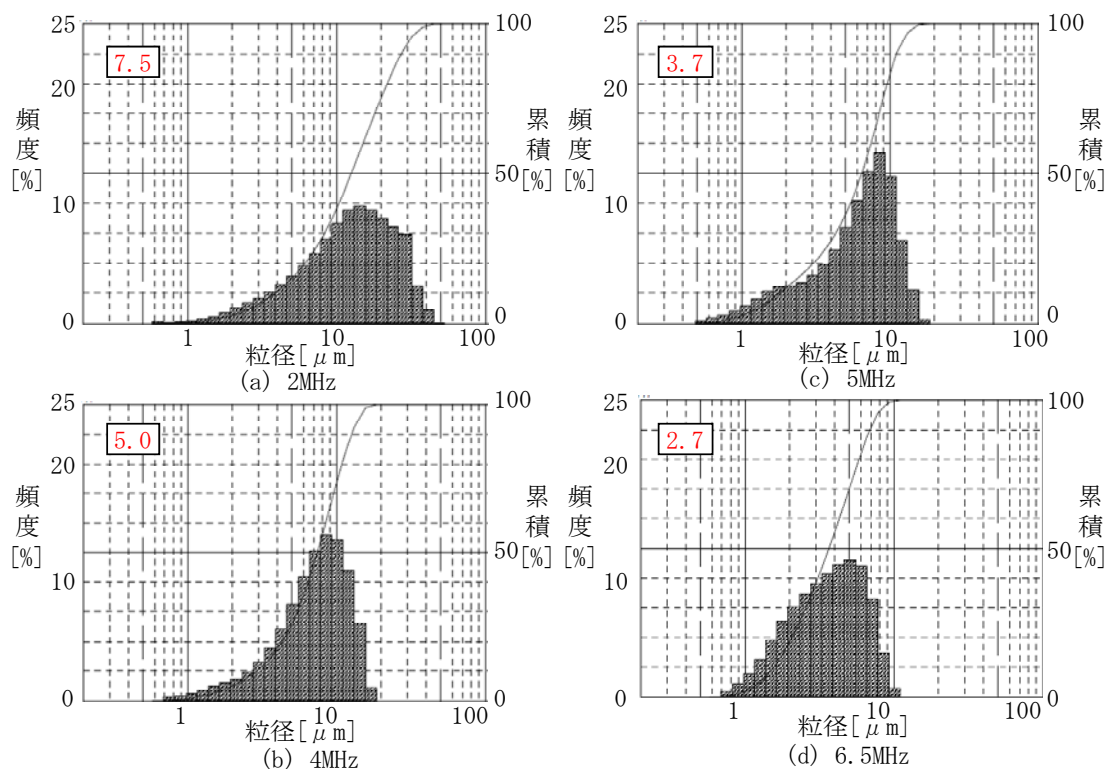
ミスト吐出時のノズルからの液体のあふれ出しを防止¹⁵⁾するために、ノズルへの撥水膜コートを検討した。撥水膜として、ダイキン工業製オプツール DSX（フッ素系表面防汚コーティング剤）とネオフロン FEP ND-110（フッ素塗料）を用いた。オプツール DSX は、分子性の被膜を構成するため、膜厚は 1~10 nm と非常に薄く、特にガラスに対する被膜の付着効果が高い。また、ネオフロン FEP ND-110 は、テフロン[®]のディスパージョンとして知られ、熔融粘度が低いため熔融流動性に優れ、ピンホールの少ない塗膜を得ることが可能である。約 1~3 μm の塗膜を得ることができた。まずは、接触角を測定するために、Si と SUS の基材上に各々スプレーで塗布し、ベークを行った。これらの基板を用いて水に対する接触角を測定した結果を表③-(1)-2-1.1 に示す。いずれの場合も 115° 程度と高く、撥水膜の初期性能として十分な値であると判断した。

これらの SUS 製と Si 製のミストジェットヘッドを用いて、ミストの吐出試験を行った。図③-(1)-2-1.4 に示す構成で、上向きに吐出させたミスト粒子をレーザ光散乱方式粒度分布測定装置によって測定した。吐出条件は、駆動電圧 100 Vpp、バースト波数 6、バースト周波数 50 kHz とし、基本信号を 2, 4, 5, 6.5 MHz と変化させた。図③-(1)-2-1.5(a),(b)に、それぞれ Si 放物面反射板および SUS 放物面反射板使用時の条件で吐出させたミストの粒径分布を示す。各図内の数値は、ミストの平均粒径に相当する SMD 値（ザウテル平均粒径：粒子群の直径の代表値として、表面積に基づく平均粒径を表す）である。ミスト吐出時の平均粒径は、ノズルエ

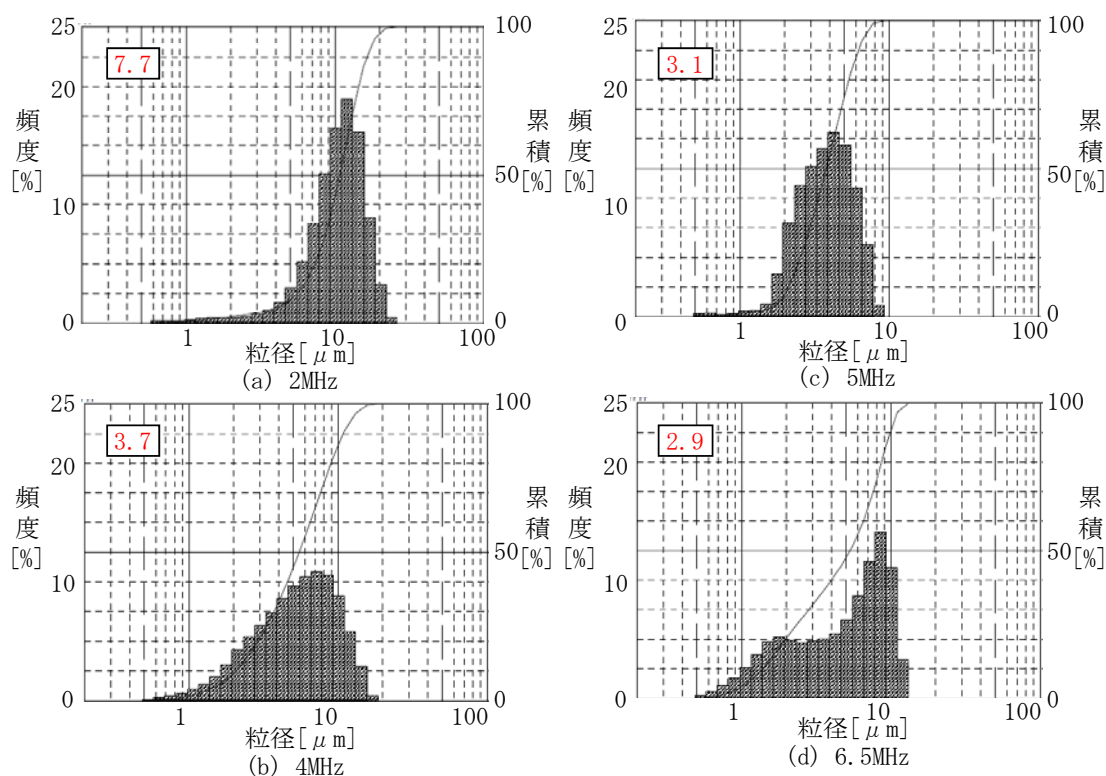
ッジでの表面進行波波長に基づく計算からおおよそ予測することができる¹⁶⁾。その計算値と SMD 値を比較したグラフを図③-(1)-2-1.6 に示す。実測による粒径は、計算値より若干大きいですが、駆動周波数が高いほど吐出粒径が小さくなるという傾向で一致していることがわかる。また、SUS 製と Si 製の放物面反射板の粒度分布に有意差は認められなかった。

表③-(1)-2-1.1 接触角

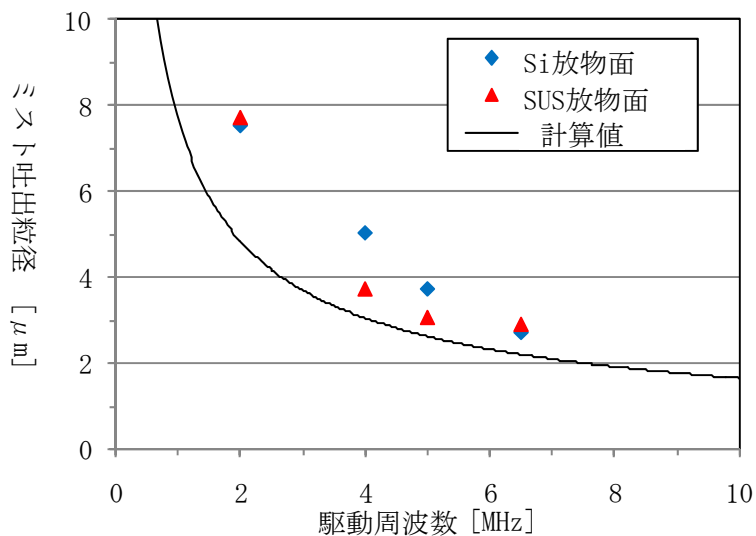
基材	表面材質	液体	接触角[°]
SUS	—	水	95.3
Si	—	水	79.6
SUS	ND-110	水	114
Si	ND-110	水	113
SUS	DSX	水	116
Si	DSX	水	115



図③-(1)-2-1.5 (a) Si 放物面反射板使用時のミスト吐出粒径の分布



図③-(1)-2-1.5 (b) SUS放物面反射板使用時のミスト吐出粒径の分布



図③-(1)-2-1.6 駆動周波数に対するミスト吐出粒径の変化（実測と計算）

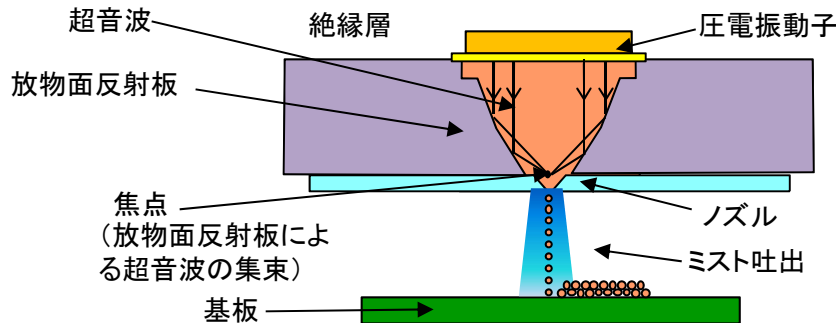
次にミストの直進性を向上させるため、気流制御の検討を行った。シミュレーションでの基本検討事項は、実機のミスト制御における「不活性ガス流量」、「ミスト粒径」、「ミスト吐出角度」の条件設定であり、その目的のために3次元流体シミュレーションを行った。具体的にはデバイス形状についてミスト制御に関連

する構造をモデル化し、それに基づいて種々のパラメータを変えてシミュレーションを行った。なお、解析には Fluent6.3 を用いた。解析対象となるミストジェットの出断面図を図③-(1)-2-1.7 に示す。それに基づいた 3 次元解析モデルを図③-(1)-2-1.8 に示す。計算対象とする流体は不活性ガス (N₂)、Air の 2 成分気体とし、粘性係数は一定とした。ミストの運動方程式は式(③-8)に示す通りである。なお、境界条件は、壁面では速度 0 m/s および質量流速 0 kg/s、流出面では圧力 0 Pa および質量流速 0 kg/s、そして流入面では速度固定および濃度固定とした。さらに不活性ガスと空気の拡散係数は $2.88 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ とした。シミュレーションでは Air100% の状態から始まり、不活性ガス流入口から不活性ガスを流入させ、ミスト吐出口よりミストを吐出させる。ミストの粒径は一定でミスト吐出口より円錐上に吐出される。

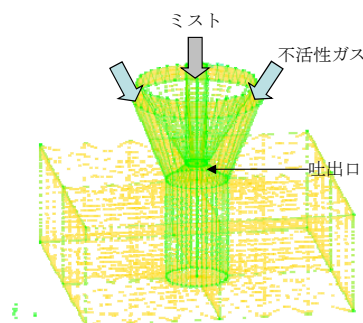
$$\text{ミストの運動方程式} \quad \frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p}, \quad F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} \frac{C_D \text{Re}}{24} \quad (\text{③-8})$$

ただし、

u_p : ミスト粒子の速度、 u : 混合気体の流速、 ρ_p : ミスト粒子の質量密度
 ρ : 混合気体の質量密度、 μ : 混合気体の粘性係数、 d_p : ミスト粒子の粒径
 g : 重力加速度、 C_D : 抵抗係数、 Re : 相対レイノルズ数



図③-(1)-2-1.7 ミストジェット吐出断面図



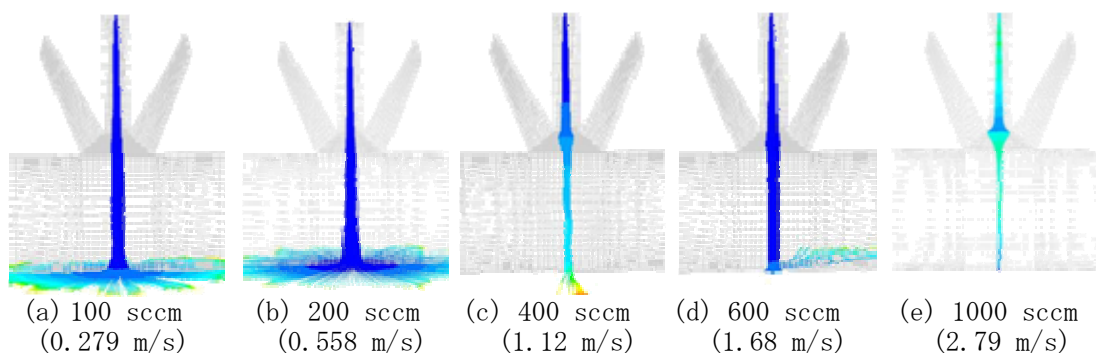
図③-(1)-2-1.8 ミストジェット 3 次元解析モデル

表③-(1)-2-1.2 に計算パラメータを示す。まずは、不活性ガス流量をパラメータとした計算結果を図③-(1)-2-1.9 に示す。400sccm 以上のケースでは不活性ガスの流れによってミストの軌跡が絞られていることがわかる。

なお、図中でミストが基板面に水平に拡がっているのは、ミスト軌跡を追うための時間ステップが大きいことに起因し、軌跡が基板面を突き抜けて基板面水平方向に長く描かれているためである。また、カラーマップで表している物理量が異なるため、ここではミスト軌跡のみを比較対象とした。

表③-(1)-2-1.2 各パラメータでの計算条件

ミストの条件	不活性ガス流量	ミスト粒径	吐出角度
ミスト粒径 [μm]	5	2, 5, 10	5
ミスト流入質量速度 [kg/s]	4.19×10^{-7}	2.68×10^{-8} , 4.19×10^{-7} , 3.35×10^{-6}	4.19×10^{-7}
ミスト初速度 [m/s]	10	10	10
ミスト吐出周期 [kHz]	64	64	64
ミスト吐出数 [-]	100	100	100
ミスト吐出角度 [$^{\circ}$]	5	5	5, 10
不活性ガス流量 [sccm]	100, 200, 400, 600, 1000	100, 400, 600	400
不活性ガス流入速度 [m/s]	0.279, 0.558, 1.12, 1.68, 2.79	0.279, 1.12, 1.68	1.117

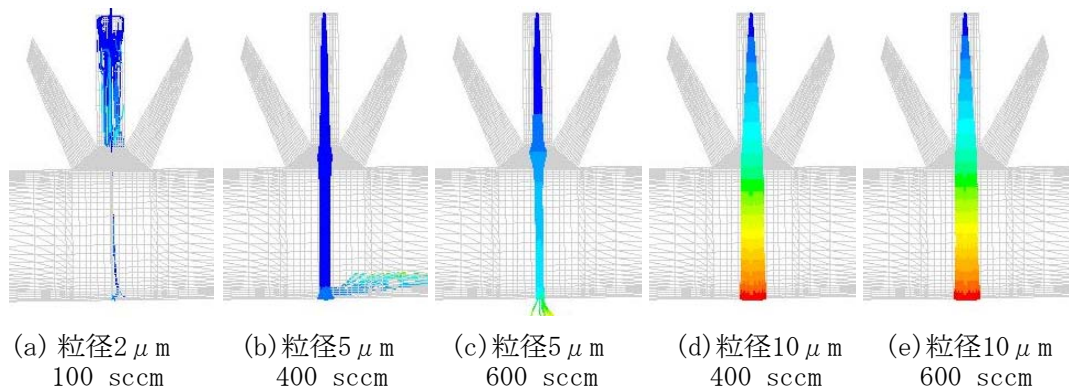


図③-(1)-2-1.9 不活性ガス流量とミスト軌跡との関係 (粒径 $5\mu\text{m}$)

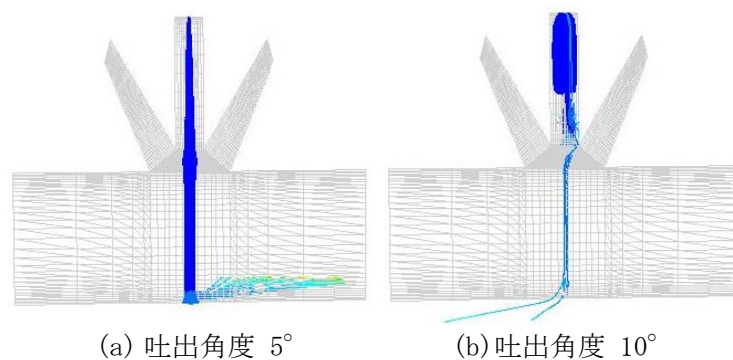
次に、ミスト粒径をパラメータとした計算結果を図③-(1)-2-1.10 に示す。まずミスト粒径を $2\mu\text{m}$ とし不活性ガス流量を 100sccm としたケースの結果を図③-(1)-2-1.10(a)に示す。この場合粒径が小さいためミストの速度は急激に減衰し、ミストがデバイス上部に漂う結果となった。この程度の粒径のミストは制御が難しいと考えられる。また、不活性ガスの流量 (400、600sccm) と粒径 (5、 $10\mu\text{m}$) を

変えたケースの結果を図③-(1)-2-1.10(b)~(e)に示す。粒径が $5\mu\text{m}$ の場合、不活性ガスの流量を 600sccm にするとミストの軌跡を絞り込むことができる。しかし、粒径が $10\mu\text{m}$ の場合、 600sccm にしても絞り込むことがほとんど出来ないことがわかる。以上より、ミストを制御するためには、ミスト粒径の均一性とその大きさが、重要な因子となることが分かった。

さらに、不活性ガス流量を 400sccm 、ミストの粒径を $5\mu\text{m}$ として、ミスト吐出の角度を 5° と 10° に変えて比較した結果を図③-(1)-2-1.11 に示す。 5° の場合ではミストの流れは制御されているが、 10° の場合はデバイス上部にミストが循環し、一部のみが下方に流出する結果となった。これは、吐出角度が大きいと、側壁近くの気流の乱れに巻き込まれて、ミストの制御が難しくなるためと考えられる。



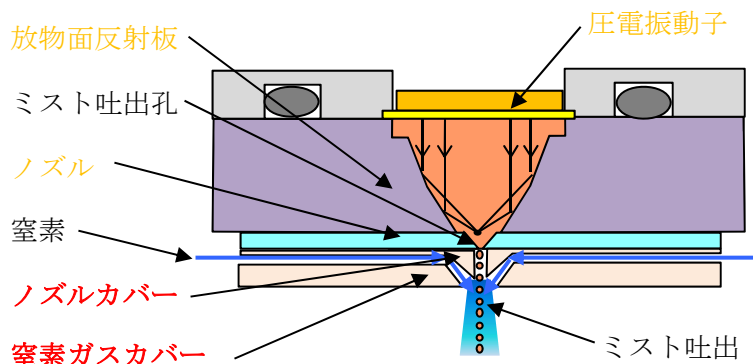
図③-(1)-2-1.10 ミスト粒径、不活性ガス流量を変えたときのミストの軌跡



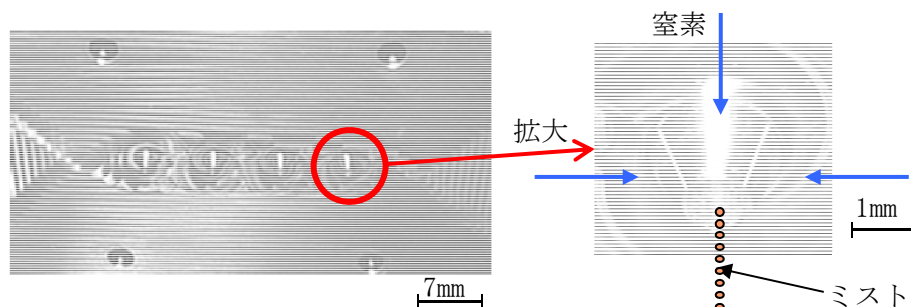
図③-(1)-2-1.11 吐出角度を変えたときのミストの軌跡

気流制御の数値シミュレーションで得られた結果を以下にまとめる。不活性ガス流量 400sccm 以上でミストの軌跡が絞られ、さらに流量が大きいほうがより絞られる。ミスト吐出角度が 10° の場合はデバイス上部にミストが循環し不適であるが、 5° の場合は流れ制御が可能である。

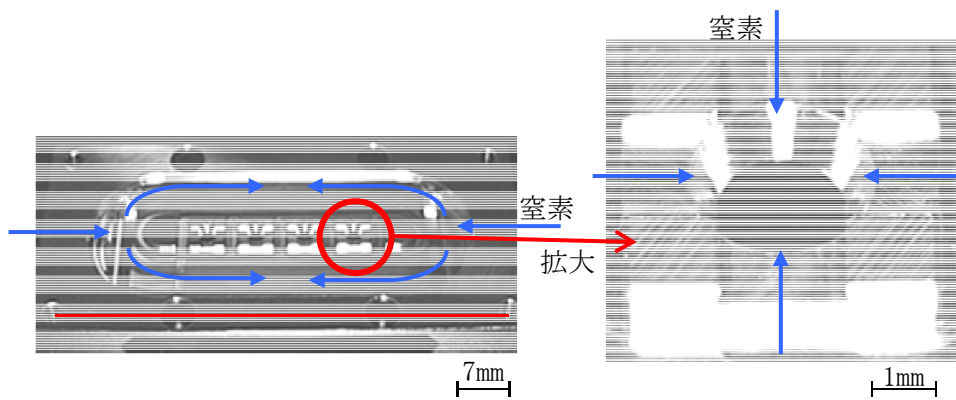
次に、実際に気流制御を行うため、図③-(1)-2-1.12 に示すようなノズルの周囲に下向きの窒素流を生成するためのノズルカバー及び窒素ガスカバーを付与した。上述の数値シミュレーションの結果は、ミスト粒径が小さい場合、このカバー内でミストが漂う可能性を示唆している。そのため、ノズルカバーの突起の長さを2.5 mm から1 mm に短くし、吐出後すぐに気流制御が可能となるように改善した。図③-(1)-2-1.13 と図③-(1)-2-1.14 に、製作したノズルカバー及び窒素ガスカバーを示す。また、ノズルカバーと窒素ガスカバーを組み立てた吐出口の拡大図を図③-(1)-2-1.15 に示す。中心部をミストが通過し、周辺部に気流制御を担う窒素ガスが流れる。これらの気流制御機構を組み込んだミストジェットヘッドを図③-(1)-2-1.16 に示す。ミストジェットヘッドの側面から窒素を導入し、ノズルの周囲に窒素ガスを充填し、下向きに窒素ガスの流れを生成する。1つのヘッドに4個のノズルがついており、1つあたり0, 100, 250 sccm 流した場合の気流制御の結果を図③-(1)-2-1.17 に示す。気流制御を行っていないときは、ミスト流の曲がる量が多いが、250 sccm の流量で気流制御を行っていると、ほぼミスト流が直進していることが判る。



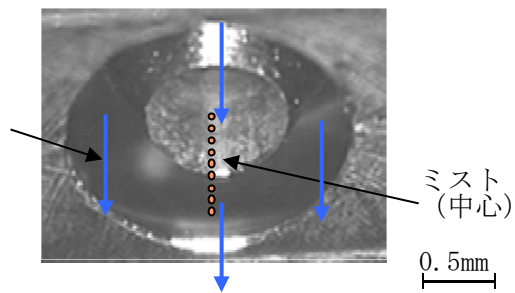
図③-(1)-2-1.12 気流制御によるミスト直進性の改善



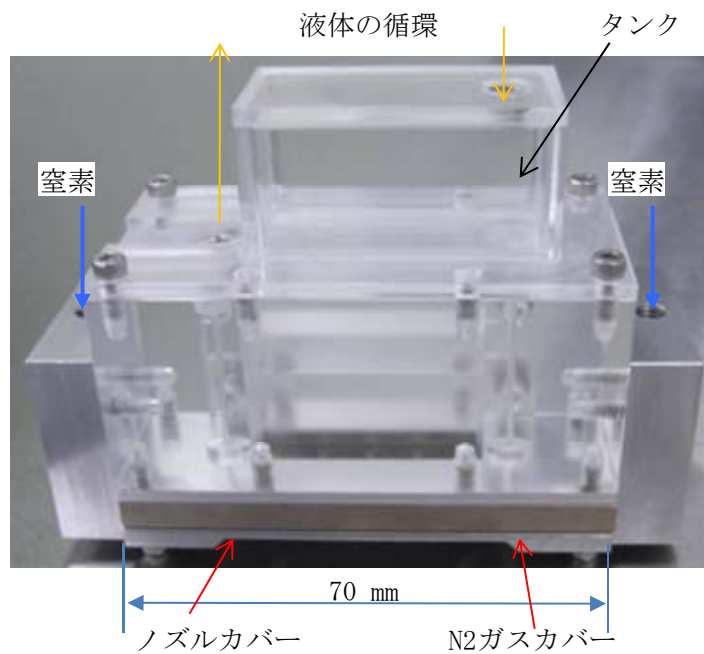
図③-(1)-2-1.13 ノズルカバー



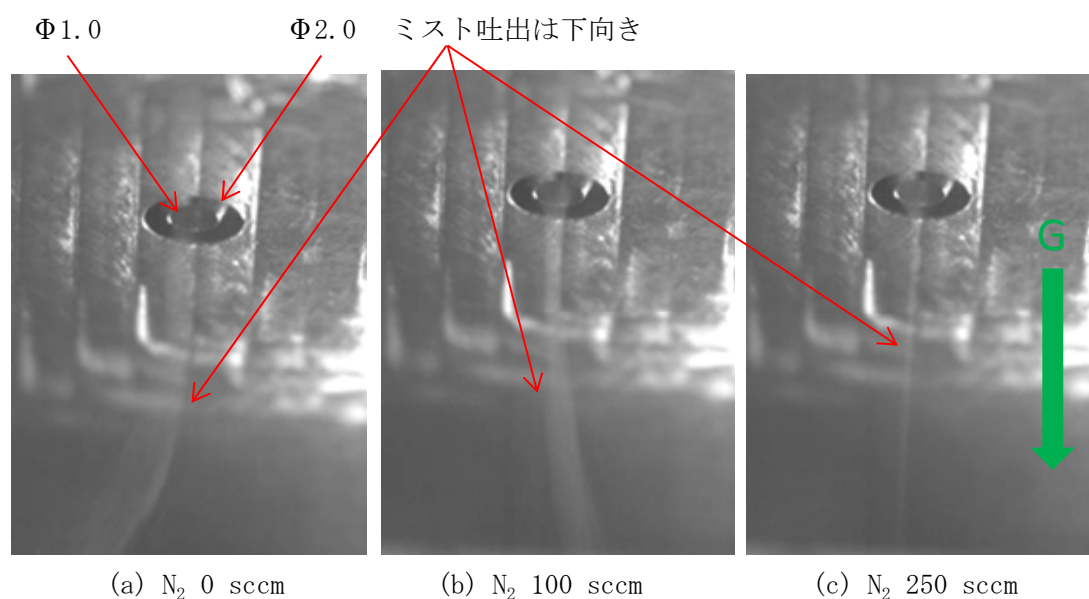
図③-(1)-2-1.14 窒素ガスカバー



図③-(1)-2-1.15 ノズルカバーと窒素ガスカバーを組み立てた後の吐出口の拡大写真

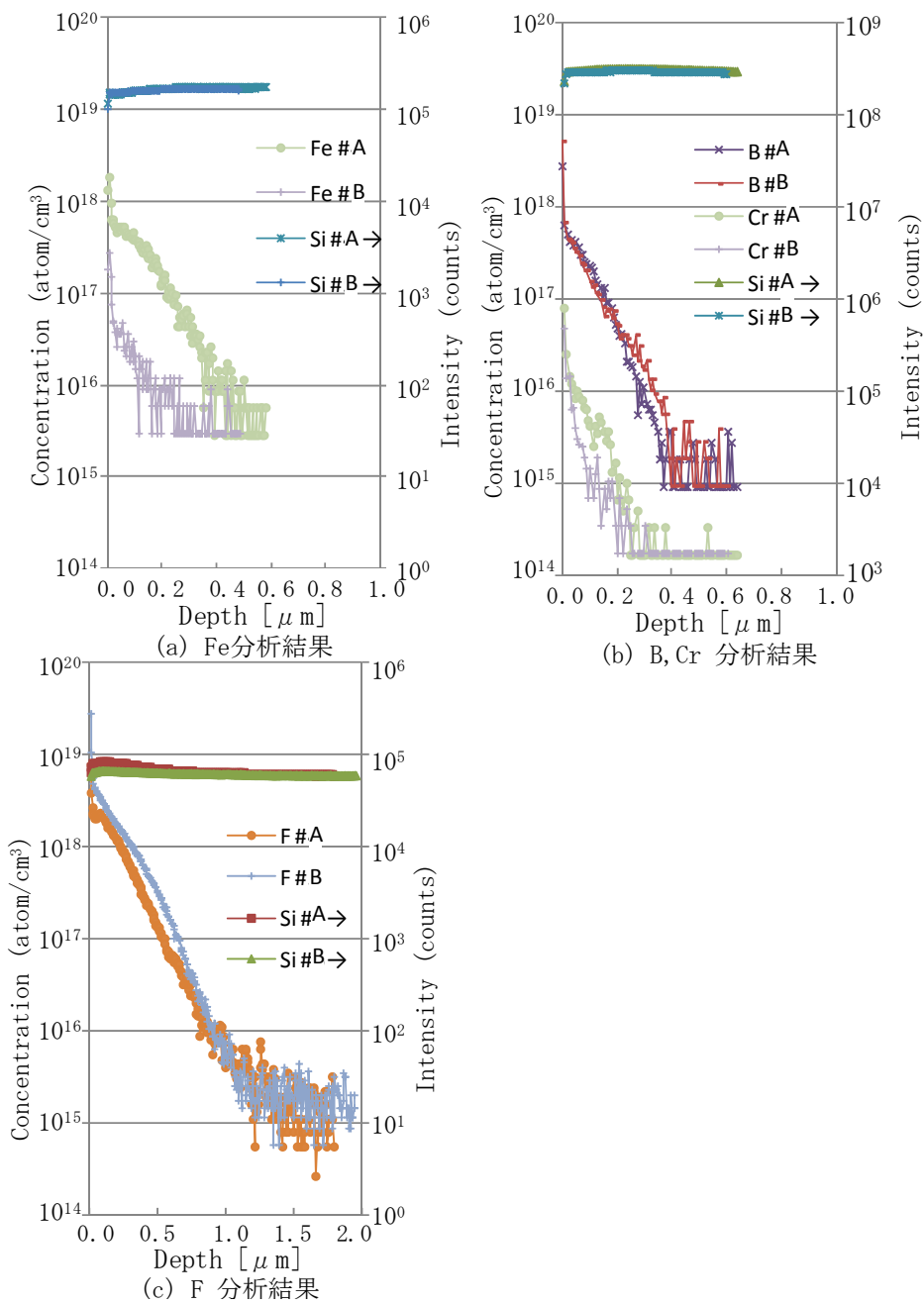


図③-(1)-2-1.16 気流制御機構付きミストジェットヘッド



図③-(1)-2-1.17 気流制御によるミスト直進性向上

次に、ミスト吐出時の不純物混入量を評価するために、二次イオン質量分析（SIMS 不純物分析）を行った。分析した試料は、硫酸と過酸化水素水による洗浄を行った Si 基板に、ミスト吐出で形成した Si 微粒子膜である。Si 微粒子の粒径は 50-100 nm で、純度 98% のものを使用した。評価対象とした不純物は、SUS 製放物面反射板とノズルの主材料である Fe, Cr、撥水膜に使用している F、Si 製放物面反射板とノズルに含まれているドーパントの B である。深さ分析結果を図③-(1)-2-1.18 に、本図に基づいて算出した平均濃度を表③-(1)-2-1.3 に示す。SUS 製を用いた場合、Si 製に比べ、Fe に関しては 7.1 倍、Cr に関しては 1.7 倍に汚染が増大する結果となった。つまり、放物面反射板とノズルの材質に Si を使用した方が、不純物汚染が少なくなることが明らかとなった。なお、各元素の検出下限は、Fe: 5×10^{15} atoms/cm³、Cr: 2×10^{14} atoms/cm³、F: 2×10^{15} atoms/cm³、B: 2×10^{15} atoms/cm³ である。



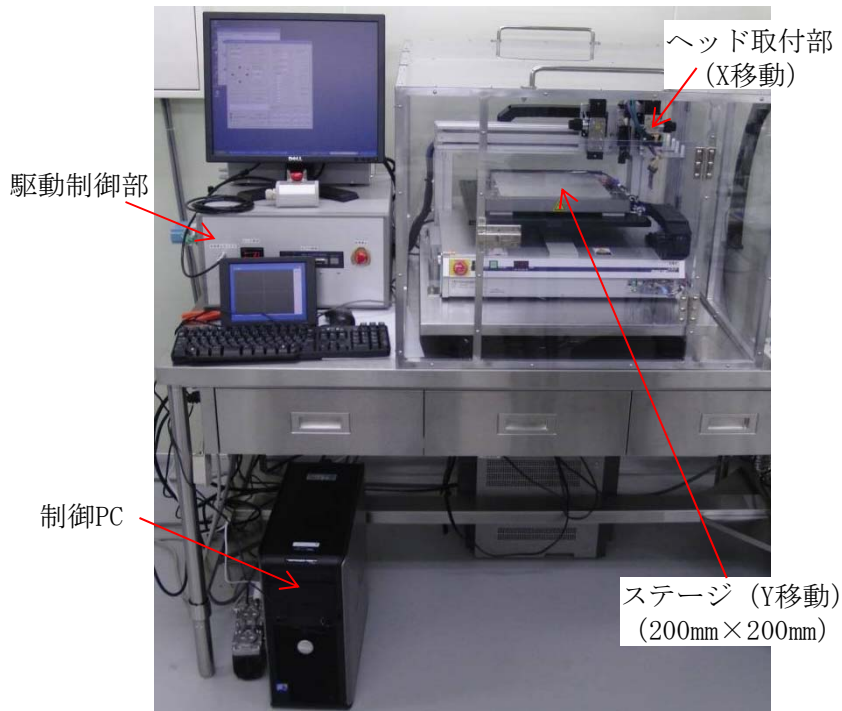
図③-(1)-2-1.18 ミスト吐出した Si 微粒子膜の SIMS による不純物分析結果

表③-(1)-2-1.3 平均濃度

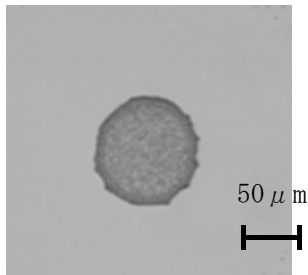
平均濃度[atom s/cm ³]	Fe [×10 ¹⁷]	Cr [×10 ¹⁵]	F [×10 ¹⁸]	B [×10 ¹⁷]
SUS放物面&ノズル #A	1.5	7.4	0.95	1.9
Si放物面&ノズル #B	0.21	4.3	1.2	1.8

次に、パターンニング分解能を検証する目的で、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・製作した。装置の全体写真を図③-(1)-2-1.19 に示す。本機は 200 mm 角のヒーターステージを有し、任意の位置でミスト吐出が可能な装置である。図③-(1)-2-1.20(a)に、Si 微粒子攪拌水を Si 基板上に塗布した結果を示す。ミストジェットヘッドの駆動条件は適正化し、基本周波数 5 MHz、バースト周波数 50 kHz、駆動電圧 100 Vpp を採用した。図③-(1)-2-1.20 (b)に、ステージ温度 80°C、移動速度 30 mm/s としてライン状に吐出した結果を示す。これらの静止吐出、及びライン状吐出の検討結果を通して、パターンニング分解能 200 μ m を達成した。図③-(1)-2-1.20(c)に、気流制御（図③-(1)-2-1.12 参照）を付与した場合の吐出結果を示す。各ノズルあたり 250 sccm の窒素を流し、ステージ温度 80°C、移動速度 10 mm/s によりピッチ 400 μ m でライン状に連続吐出した。気流制御によりミスト直進性が増すことを図③-(1)-2-1.17 で示したが、ラインの境界が判別できない結果となった。これは、気流が基板に衝突後、左右に広がっていく流れを生み、基板に着弾できなかったミストがその流れに乗って広がったためと思われる。一方、(b)で明瞭に観察された凝集は見られなくなった。これは、気流制御に用いる不活性ガス流によりミストの乾燥速度が増し、基板に着弾する際にはミストが水分をほとんど含まない状態になったためと思われる。つまり、本結果は、気流制御が塗布時の膜凝集抑制に有効であることを示唆している。

本年度は、吐出ミストへの金属不純物混入低減を目的に、吐出ヘッド部品の Si 化を実施した。Si 製に改良した放物面反射板及びノズルを用い、塗布膜試料の分析を行った結果、金属不純物が低減していることを確認した。またスキャン機構を有するミストジェット機能材料塗布実験設備を導入し、条件適正化によりパターン分解能 200 μ m を達成した。また、ミスト吐出時の気流制御が、塗布時の膜凝集抑制に有効であることを示唆する結果が得られた。

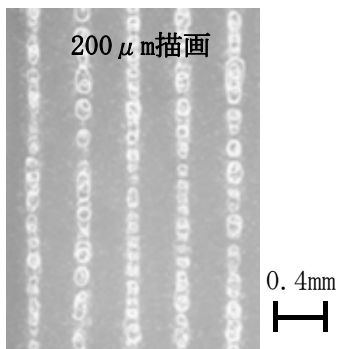


図③-(1)-2-1.19 ミストジェット機能材料塗布実験設備

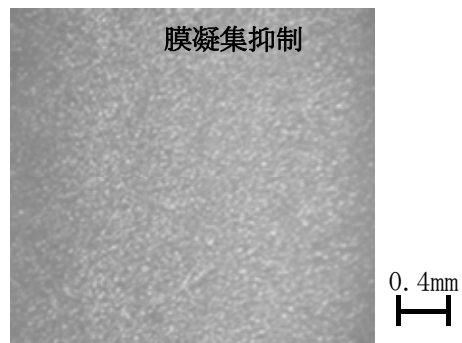


条件 (a)
静止吐出 (1秒)

パラメータ	条件		
	(a)	(b)	(c)
ノズル形状 Φ [mm]	0.05	0.03	0.03
ヘッド基板間距離 [mm]	0.3	0.5	0.5
気流制御	×	×	○
乾燥温度 [°C]	25	80	80



条件 (b)
0.4mmピッチライン状吐出5本



条件 (c)
0.4mmピッチライン状吐出6本

図③-(1)-2-1.20 Si 基板上への吐出結果

(1)-2-2 自己組織化応用成膜技術の開発

自己組織化という言葉は、基本的に「自発的に秩序だった構造が形成される」ことを表している。自己組織化をデバイス等の製造技術に適用するには、自発的構造を積極的に制御する手法の開発が必要である。また本 Macro BEANS で現在、研究を行っている大面積基板への適用のための成膜法の確立と実用的な成膜速度の確保も大きな課題となってくる。本課題ではこういった自己組織化の大面積基板への応用を目指したプロセスとして噴霧技術、いわゆるスプレー法をもとにした技術に着目し、大面積に高速成膜できるプロセス技術の確立を目指し研究を行っている。

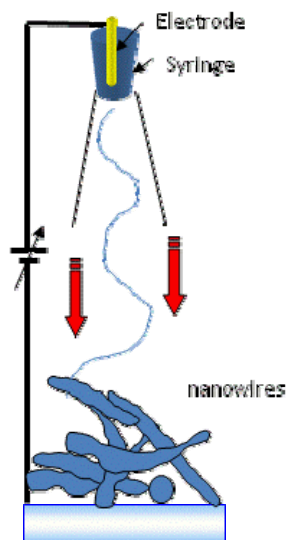
当プロジェクトにおいてはエネルギーハーベストデバイスのための新プロセス確立が一つの大きな目標になっている。本年度は昨年度に引き続き、エレクトロスプレーによる酸化チタンナノワイヤーの作製と低温熱処理と新規にシリコン薄膜との融合を目指しシリコン薄膜の基板となりえるエレクトロスプレーによる酸化スズのマイクロナノ構造作製に取り組んだ。

ナノ構造作製の観点からはナノ構造の構造制御（ワイヤー、ドット等の作りかえ）、大面積化に対応した高速成膜、より低温での構造形成プロセスの確立という3点が重要な課題となる。これを踏まえて本年度の目標は、1) エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンなどのナノ構造を厚さ1 μm 以上、膜厚誤差10%以内で形成すること、2) ナノ構造の基板固定化の熱処理温度を低温化する手法とナノ構造の形状制御について検討する、こととした。

(1)-2-2-1 酸化チタンナノワイヤーの作製と低温熱処理

自己組織化を元にし、かつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。色素増感型デバイス¹⁷⁾は酸化物（酸化チタン、酸化亜鉛）のナノ粒子もしくはナノワイヤー上に色素の自己組織化膜が形成されたハイブリッド型デバイスである。酸化物のナノ構造を10ミクロン程度の厚さで透明導電膜上に形成し、この上に色素の自己組織化膜を形成した場合、平坦な酸化物基板に色素の自己組織化膜を形成した場合と比較して、1000倍以上の光電流を発生させることができるといわれている。また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている。このナノ構造体の形成として、まずエレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤー作製について報告する。原理は以下のとおりである（図

③-(1)-2-2.1)¹⁸⁾。基板とキャピラリーに数-数十 kV の高電界を印加することで材料が基板に飛び出す。粘度の高い試料であればこの際にキャピラリーの細い部分でファイバー化され、ナノファイバーとして基板に堆積される。

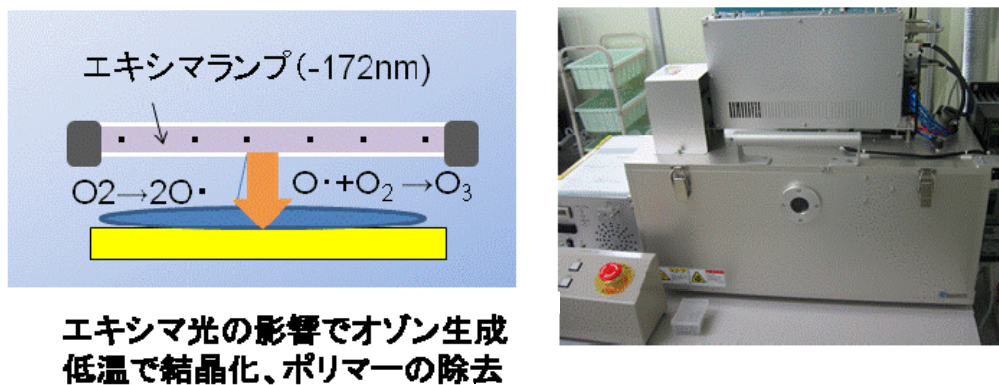


図③-(1)-2-2.1 エレクトロスプレー法の概念図

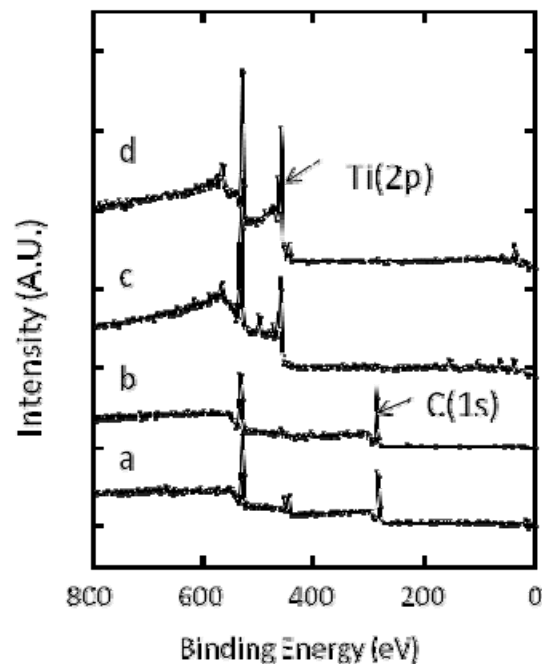
当初は粘度の高い高分子と酸化チタンを形成する試薬（TAS-FINE： $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ フルウチ化学製）の 2wt% の水溶液とポリビニルアルコールを 1:1 で混合したゲル溶液を ITO 基板上にスプレーする実験を行った。ITO 上に作製した酸化チタンファイバーの試料の評価は走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線光電子分光法(XPS)で行った。すでに断面観察で PVA と TAS-FINE が混合していると思われるナノワイヤーが 5 ミクロン程度 ITO 上に堆積しこれを 500°C 大気中で加熱した場合には膜厚は 1 ミクロン程度と薄くなることが判明している¹⁹⁾。Ti のある部分が TiO_2 であることはケミカルシフトがより明瞭である XPS から確認できた。ただし単純なナノワイヤーの体積減少というわけではなくナノ構造からポリマーを取り去る際に堆積した上部構造が一緒にはがれている可能性もあり、低温でマイルドな条件でのワイヤーの熱処理法の検討を考えていた。また熱処理の低温化はプラスチック基板などへの展開も可能であるため製造プロセスの研究として重要である。

本年度はその低温熱処理を行うためにエキシマランプ照射下での加熱によるポリマー除去を検討した。現在、エキシマランプとして 100mWcm^{-2} の強度を出せる装置であるエムディエキシマ社の装置を用いた(図③-(1)-2-2.2)。図(1)-2-2.3 に XPS の結果を示す。まず加熱処理前のもものではポリマーに帰属される炭素による C(1s)

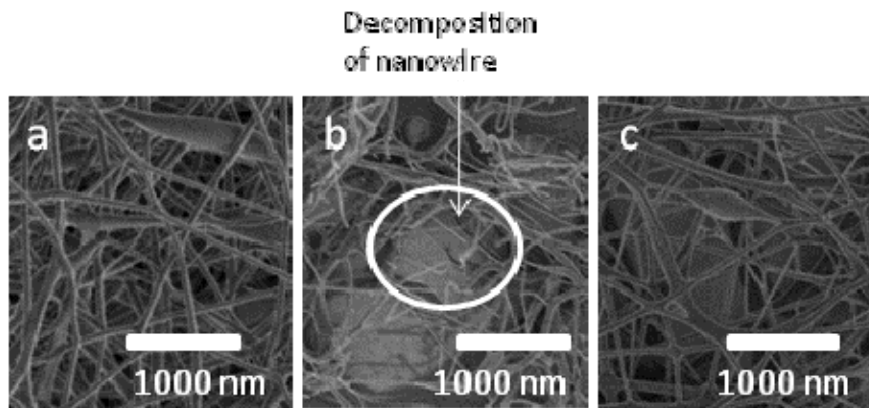
軌道のピークが非常に大きく観察される（図③-(1)-2-2.3a）。大気中 150℃の加熱ではこの C(1s) ピーク強度はあまり減少しなかった。ただし加熱温度を 300℃にすることで C(1s)ピークが大きく減少し、この代わりに酸化チタンの形成を示す Ti(2p) ピークの強度が増大した。エキシマランプ照射の場合には 150℃の加熱においても 300℃大気中加熱と同様の変化を示し、ポリマーがほぼ消失したことが確認された。エキシマランプ照射は室温と 100℃の加熱下でも試したがこの 2 条件では C(1s)ピークの変化は見られなかった。



図③-(1)-2-2.2 エキシマランプ照射の概念図（左）と装置の外観図（右）



図③-(1)-2-2.3 酸化チタンナノワイヤーを形成した ITO 基板上の XPS スペクトル: (a) 熱処理なし; (b) 150℃大気中熱処理; (c) 300℃大気中熱処理; (d) 150℃エキシマランプ照射下熱処理



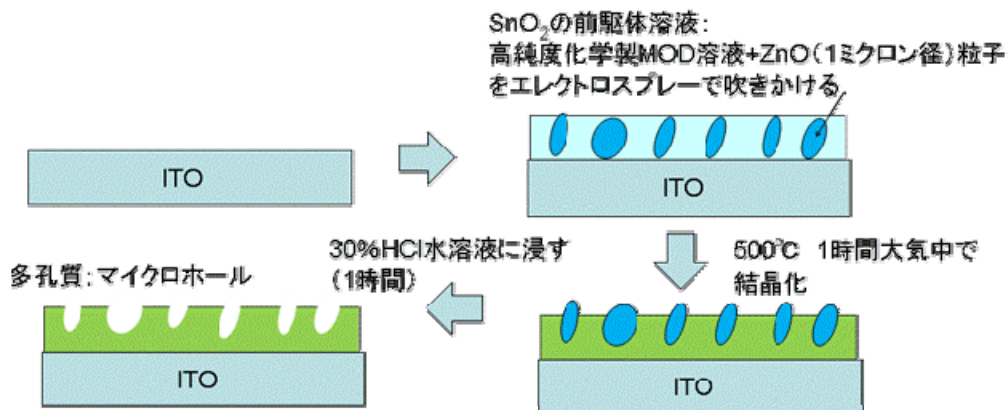
図③-(1)-2-2.4 酸化チタンナノワイヤーのSEM写真 (a) 熱処理なし ; (b) 300°C大気
中熱処理 ; (c)150°Cエキシマランプ照射下熱処理

SEM 観察においても、300°C以下の加熱では、未加熱のものに比べてワイヤー径は大きな変化はなかったものの(図③-(1)-2-2.4a,b)、単純な大気中の加熱ではSEM写真に示すような部分的なワイヤーの破壊が見受けられた。これに対し、エキシマ照射下では特段ワイヤー構造が壊れているなどの箇所は見受けられなかった(図③-(1)-2-2.4c)。

(1)-2-2-2 酸化スズマイクロナノ構造体薄膜の作製

続いて本年度は酸化スズを高品位マイクロナノ構造体とする研究に着手した。酸化スズを選択した理由は、酸化スズは大気圧プラズマやミストジェットなどでシリコン薄膜を形成した場合に、他の酸化物材料と比較し、製膜時の加熱やプラズマ照射時にシリコン中への金属元素の拡散が少ないためである。シリコン薄膜の光入射面にテクスチャー構造を設けることでシリコン光電変換デバイスの光電流量を大きくすることが可能である。例えば酸化スズではないがITOとシリコン基板接合の太陽電池の場合には疑似太陽光照射により 40mAcm^{-2} 近い極めて高い光電流が得られており²⁰⁾、また逆にタンデムにpinpin接合などの構造で形成したシリコン薄膜基板上に化学的に安定な酸化スズ膜を形成すると可視光等による水や有害物質の分解が可能となる²¹⁾。こういった光電気化学効果による物質の電気分解の際にもナノ構造化によって表面積増大効果は大きい。しかし酸化スズの問題は化学的に酸にもアルカリにも非常に溶けにくいために化学エッチングが困難であるという深刻な問題を抱えている。製造プロセスとしては別の手法でのマイクロナノ構造形成法の開拓が必要である。この問題を解決するために酸化スズにおいては、犠牲層となる化学的にやや不安定な材料を混ぜて堆積させ、この犠牲層

をエッチングすることにより（図③-(1)-2-2.5）、マイクロナノ構造体とするプロセスを検討した。

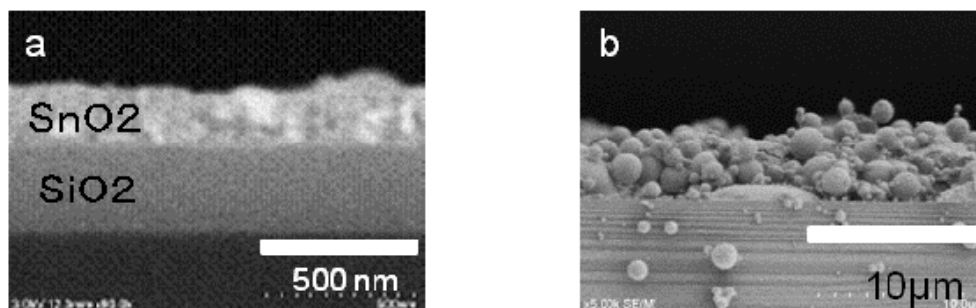


図③-(1)-2-2.5 犠牲層を利用した多孔質構造形成プロセスの概念図

マイクロナノ構造の作製の前に、まず透明な石英基板、もしくは SiO₂ を形成したシリコン結晶上に、エレクトロスプレー法で酸化スズ薄膜を堆積した。まず用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5-10% 混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2% である。これをエレクトロスプレーで噴霧しやすいエタノールで半分に希釈した。SiO₂ を形成したシリコン結晶上に 15 分酸化スズの前駆体を噴霧し、500°C-550°C でその後 1 時間焼成した。堆積速度を調べるために断面 SEM 観察を行った(図③-(1)-2-2.6)。15 分で 200-250nm の膜が形成されている。堆積速度は 1 分あたり 13-16nm である。マルチノズルの検討も行ったが、2 本、3 本でも堆積速度はあまり変わらなかった。

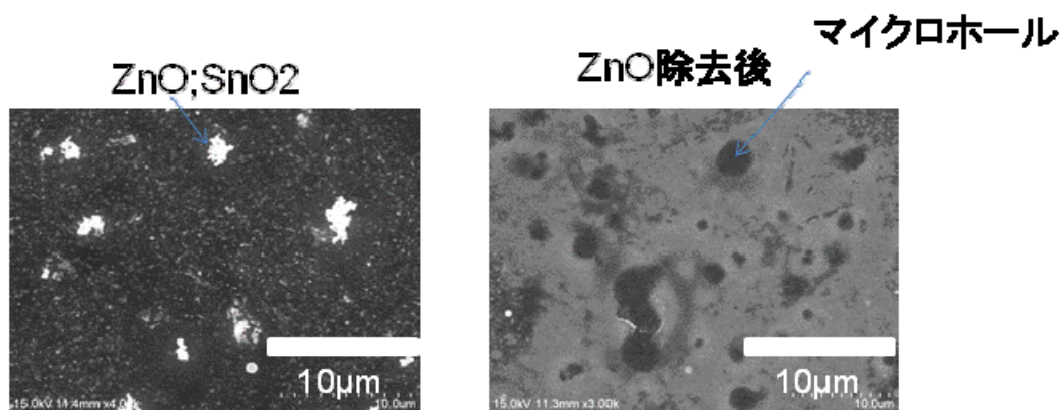
本年度の目標である 1 ミクロン厚以上のナノ構造形成を行うためには別の手法の検討が必要である。堆積速度が遅くなる理由として、加熱時の溶媒の蒸発による体積の収縮効果が考えられる。これを克服するため、溶媒の蒸発の影響の少ないと考えられる酸化スズナノ粒子を前駆体とする堆積について検討した。酸化スズナノ粒子は日揮触媒化成製を利用したエレクトロスプレーで同様につき SiO₂ 付きシリコン基板上に噴霧した（図③-(1)-2-2.6b）。30 分の堆積で 3-4 ミクロン程度の厚さの 100-200nm の径の微粒子による膜が形成されていた。堆積速度は 1 分あたり 100-130nm と MOD 溶液を前駆体としたときと比較して 10 倍近い堆積速度の向上が見られた。残念ながら均一性は、部分的にとび抜けたところを除いて計算すると 15-20% 程度となる。

断面SEM



図③-(1)-2-2.6 作製した SnO₂ 薄膜の断面 SEM 写真

続けてマイクロ構造形成についての実験を行った。MOD 溶液中に犠牲層となる平均粒径 1 ミクロンの ZnO 粒子を混合した溶液を使った。混合比は ZnO 粒子の濃度が 0.08g/ml のエタノール溶液とエタノールで 1% に希釈した上述の MOD 溶液を 1 : 1 に混合したものを利用した。エレクトロスプレーでこの溶液を原子的に平坦な ITO 上に 15 分噴霧後、大気中 500°C で加熱し、犠牲層は 30% の HCl 水溶液に基板を 1 時間浸漬することで除去した。図③-(1)-2-2.7 に SEM 写真を示す。ZnO 犠牲層除去前の写真では表面に 1 ミクロン前後の突起が確認でき、これが ZnO 犠牲層と考えられる。これに対して、HCl 水溶液に基板を浸漬した後は、1 ミクロン前後の孔の形成が確認できた (図(1)-2-2.7)。犠牲層を利用したマイクロナノ構造形成が可能であることは実証できた。これらの結果から本年度は形成速度についての目標は達成できたものの均一性をどのように向上させるか、またマイクロナノ構造形成においては犠牲層の材料の選択や寸法などの課題が抽出された。また酸化スズ膜においても低温での熱処理が可能になるほうがフレキシブル基板等への展開も可能である。次年度以降はマイクロナノ構造体の構造制御、構造体の密度をできるだけ均一に基板内に形成すること、そしてエキシマランプ等を併用した加熱処理を活用して低温プロセスとすることを中心に研究を行っていく。



図③-(1)-2-2.7 作製した多孔質構造の SEM 写真（左）犠牲層除去前（右）除去後

(1)-3 大型基板直接加工プロセス

本項目では、非真空でスキャン成膜する技術を開発し、大型基板に適用可能な装置設計指針を得ることが最終目標である。スキャン法で最も課題となる点は、メカトロニクスの観点を除くと、反応ガスの雰囲気制御技術である。本技術の狙いは、成膜環境として真空装置と同程度の清浄状態を開放系で実現することである。そして、それを実現するために、局所環境における雰囲気制御技術を流体シミュレーションと実験の両側面から明らかにしていく。将来的に、雰囲気制御技術は、(1)-1 節で述べた大気圧プラズマ技術や (1)-2 節のナノ材料塗布技術と組み合わせ、非真空プロセスへと展開していく。

昨年の平成 20 年度は、試験的な雰囲気制御ヘッド構造に対して流体シミュレーションを行い、基礎的な要件定義や流体モデル構築を行った。本検討を経て、今年度は、雰囲気制御機能に放電機能も備えたヘッド構造を考案し、本ヘッドを製作するための具体化検討に取り組んだ。具体的には、ガス導入口や排気口の位置、制御するガス流量などを解析パラメータとした。ヘッド内部への空気流入の抑制、及びヘッド外部への水素流出の抑制を要件として気流シミュレーションを進め、ヘッド構造の適正化を図った。本検討で得られた知見を基に、雰囲気制御評価モデル機の製作と導入を完了したので、以下に詳細を報告する。

(1)-3-1 雰囲気制御評価モデル機の基本構造

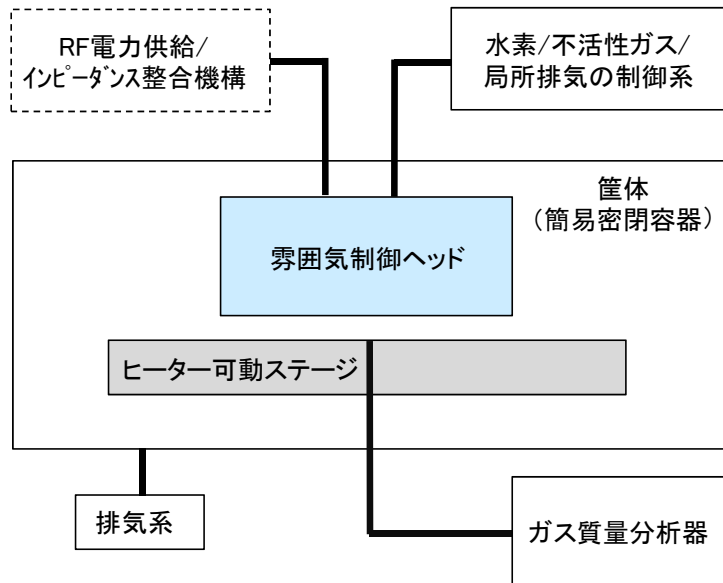
雰囲気制御評価モデル機の基本構成を図③-(1)-3-1.1 に示す。構成部位は、雰囲気制御ヘッド、水素・不活性ガス・局所排気の制御系、RF 電源、ヒーター可動ステージ、ガス質量分析器、簡易密閉容器及びその排気系である。本装置で最も検討を要する部位は雰囲気制御ヘッドであり、その構造適正化が流体シミュレーション

ヨンの目的である。まず、雰囲気制御ヘッドの基本的な設計思想について述べる。

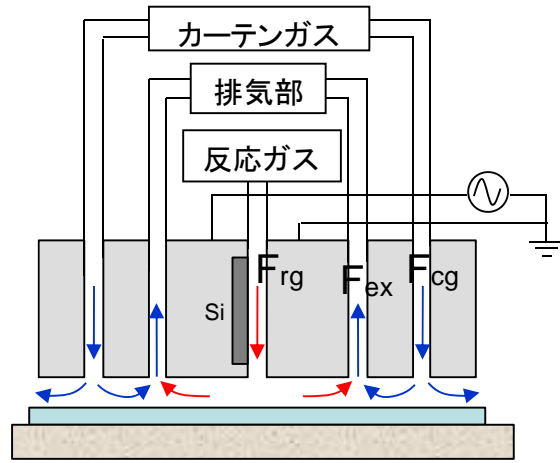
本技術では、雰囲気制御ヘッドの直下において Si 成膜することを目的としており、その領域では膜質低下の原因となる酸化や不純物混入を避けることが必須である。着想した雰囲気制御ヘッドの基本構造を図③-(1)-3-1.2 に示す。ヘッド中央に反応ガス噴出し口があり、その外周にガス排気口を、さらにその外周にカーテンガス噴出し口を配置している²²⁾。反応ガスはヘリウムガスで希釈した水素ガスを想定している。カーテンガスはヘリウムやアルゴン、窒素などの不活性ガスである。カーテンガス噴出し口をヘッド最外周に配置しているのは、大気がヘッド外部からヘッド直下へ侵入するのを防ぐためである。また、反応ガス噴出し口の周囲にガス排気口を設けているのは、ヘリウム希釈水素ガスの水素濃度が爆発限界以上の場合に、水素ガスがヘッド外部へ漏洩しないよう安全に装置を稼働させるためである。外部からの空気侵入を確実に防ぐには、ヘッド直下の雰囲気を陽圧に保つことが有効と考えられ、各流路での流量大小関係は、反応ガス流量 $F_{rg} <$ 局所排気流量 $F_{ex} <$ カーテンガス流量 F_{cg} とする。

反応ガス流路の開口部は細長い矩形とし、ガス流れ方向と平行に固体 Si ソース板と、それに対向して誘電体電極板を装着する。これら是一对の平行平板電極を成し、誘電体側を接地して固体 Si ソース側に RF 電力を印加することによって放電を生成する。本装置ではプラズマ化学輸送法適用を想定しているため、固体 Si ソースを有するヘッド側は銅板を介した循環水冷却機構を備え、基板ステージはシースヒーターによる加熱機構を備えている。

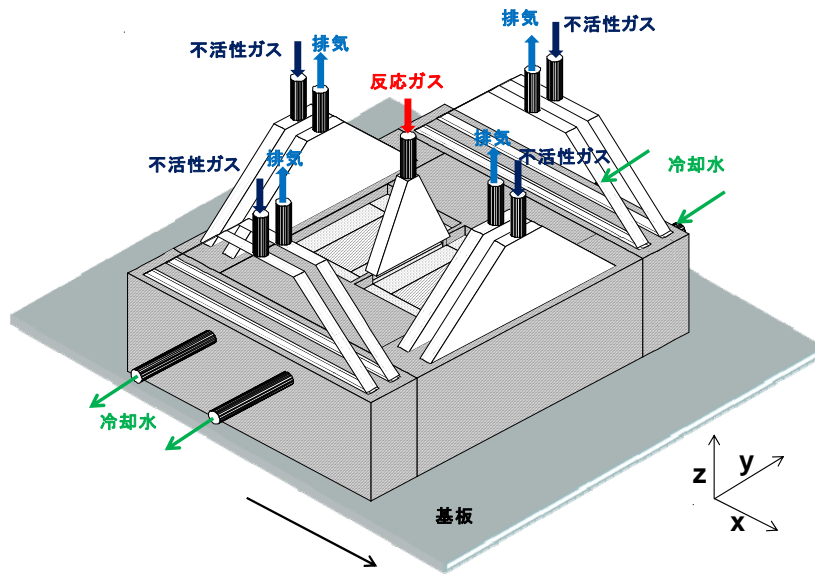
雰囲気制御ヘッドの下面には、基板を載せる可動ステージが配置されている。本ステージの中央には小孔があけられており、そこからキャピラリーを介してガス質量分析器 (Q マス) に接続される。キャピラリーは、ヘッド直下の雰囲気ガスを差動排気で吸引して Q マスに導入し、ヘッド直下の雰囲気ガス成分を ppm オーダで分析する仕様としている。雰囲気制御ヘッドおよびヒーター可動ステージは、アクリル製の簡易的な密閉筐体で覆い、筐体内は専用の排気系で 500~750Torr の圧力制御ができるようになっている。



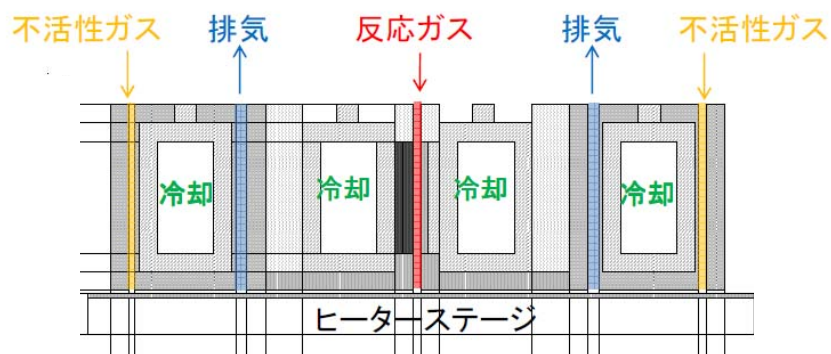
図③-(1)-3-1.1 霧囲気制御評価モデル機の全体基本構成



(a)



(b)



(c)

図③-(1)-3-1.2 雰囲気制御ヘッドの模式図 (a) 概念図、(b) 斜視図、(c) ZX 断面

(1)-3-2 雰囲気制御シミュレーション

(1)-3-2-1 雰囲気制御シミュレーション概要

雰囲気シミュレーションの要件定義および基本検討として、

- 反応ガスの外部への流出（外部領域での体積分率 0.1%以下）
- 空気のデバイス内部への流入（デバイス内部での体積分率 1ppm 以下）

- 不活性ガス流量の抑制

という条件の下で

- スキャン型成膜装置のデバイス形状
- 反応ガス流量、不活性ガス流量、排気流量の最適化

を行った。具体的には、試験的なデバイス形状について雰囲気制御構造をモデル化し、それに基づいて種々の形状パラメータの最適化を行った。そして、得られた構造に対して反応ガス流量、不活性ガス流量、排気流量の最適化を行う。計算には汎用流体解析コード：FLUENT6.3を使用した。計算結果について検討し、シミュレーションによって得られた知見についてまとめた。なお、スキャン型成膜装置に電圧印加時の電磁界解析についても実施し、電圧印加時の電場強度、デバイスのインピーダンスについてシミュレーションを行った。計算には有限要素法を用いた汎用シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics を用いた。以下、これらの結果について報告する。

(1)-3-2-2 雰囲気流体シミュレーションでの計算モデル

ここでは雰囲気流体シミュレーションでの基本的計算モデルについてまとめる。計算対象とする流体は反応ガス：H₂、He および Air の 3 成分混合気体とし、粘性係数は一定とした。基礎方程式は以下に示す通りである。なお、境界条件は壁面では速度 0 m/s および質量流束 0 kg/s、流出面では圧力 0 Pa および質量流束 0 kg/s の条件とした。各流入出面は速度固定および濃度固定で対称面は対称境界条件である。

- 混合気体の連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3-9)$$

- 混合気体の運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{v}) \quad (3-10)$$

- 各成分の移流拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{\text{He}}) + \nabla \cdot (\rho Y_{\text{He}} \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{He}} \nabla Y_{\text{He}}) \quad (3-11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{H_2}) + \nabla \cdot (\rho Y_{H_2} \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{H_2} \nabla Y_{H_2}) \quad (3-12)$$

$$Y_{Air} = 1 - (Y_{He} + Y_{H_2}) \quad (3-13)$$

ただし、

- ρ : 混合気体の密度
- p : 混合気体の圧力
- μ : 混合気体の粘性係数
- Y_{He} : He の質量分率
- Y_{H_2} : H₂ の質量分率
- Y_{Air} : Air の質量分率
- D_{He} : He の拡散係数
- D_{H_2} : H₂ の拡散係数

である。混合気体の密度は、

$$\rho = \frac{1}{Y_{H_2} / \rho_{H_2} + Y_{He} / \rho_{He} + Y_{Air} / \rho_{Air}} \quad (3-14)$$

とし、H₂ と He の拡散係数はそれぞれ

$$D_{He} = \frac{1 - X_{He}}{X_{H_2} / D_{H_2-He} + X_{Air} / D_{He-Air}} \quad (3-15)$$

$$D_{H_2} = \frac{1 - X_{H_2}}{X_{He} / D_{H_2-He} + X_{Air} / D_{H_2-Air}} \quad (3-16)$$

とした。ここで X_{H_2}, X_{He} はそれぞれ H₂ と He のモル分率で、 $D_{H_2-He}, D_{He-Air}, D_{H_2-Air}$ はそれぞれ H₂-He, He-Air, H₂-Air の 2 成分相互拡散係数である。計算で用いた相互拡散係数を表③-(1)-3-2.1 に示す。なお、用いた数値解法の一覧を表③-(1)-3-2.2 に示した。

表③-(1)-3-2.1 拡散係数

	拡散係数 (m ² /s)	備考
H ₂ - Air	7.0×10 ⁻⁵	1 気圧 291.5K における値(文献 ²³⁾ p639)
H ₂ - He	1.383×10 ⁻⁴	1 気圧 292.4K における値(文献 ²³⁾ p639)
He - Air	6.89×10 ⁻⁵	1 気圧 287.0K における値(文献 ²³⁾ p643)

表③-(1)-3-2.2 数値解法

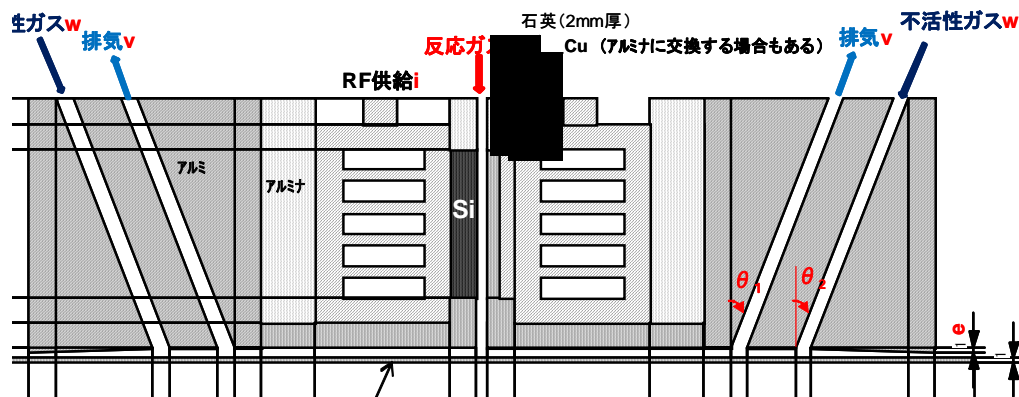
空間離散化	有限体積法
時間離散化	Euler 陰解法
圧力・速度結合法	SIMPLE 法
対流項・移流項の離散化	二次風上法
時間ステップ	0.01 秒

(1)-3-2-3 定常状態の 2 次元解析

3次元形状でのシミュレーションの前に2次元のモデルでシミュレーションを行い、雰囲気制御の定性的性質に関する知見を得た。

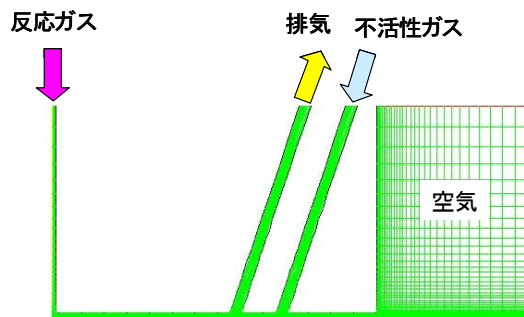
a. デバイス形状と 2 次元計算体系

図③-(1)-3-2.1 にスキャン型製膜装置の概要を示す。中央に反応ガス流入口を設け、余剰の反応ガスを排出するためその外側に排気口を設ける。反応ガスの外部への流出を防ぐため、さらにその外側に不活性ガス流入口を設け、不活性ガスを流入させる。なお、雰囲気の不活性ガスによる置換工程では、反応ガス流入口、不活性ガス流入口ともに不活性ガスを流入させる。



図③-(1)-3-2.1 スキャン型成膜装置の装置条件

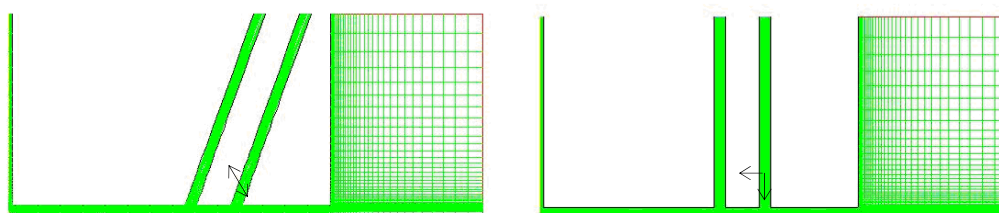
2次元のシミュレーションで用いるデバイス形状および解析格子を図③-(1)-3-2.2 に示す。デバイスは左右対称なので解析領域は、実際のデバイスの半分とした。格子間隔は、吐出口と石英板の間については 0.25mm 間隔で、外部領域、流路上部にいくにしたがって格子間隔が広くなるようにした。



図③-(1)-3-2.2 デバイスの2次元モデル

b. 排気流路、不活性ガス流路の角度

排気流路、不活性ガス流路の角度が、雰囲気制御に与える影響（流出反応ガス量）を調べるために、図③-(1)-3-2.3 に示すように角度 70° 、角度 90° の2ケースについてシミュレーションをおこなった。表③-(1)-3-2.3 に各流路の流量をまとめた。



(a)角度 70°

(b)角度 90°

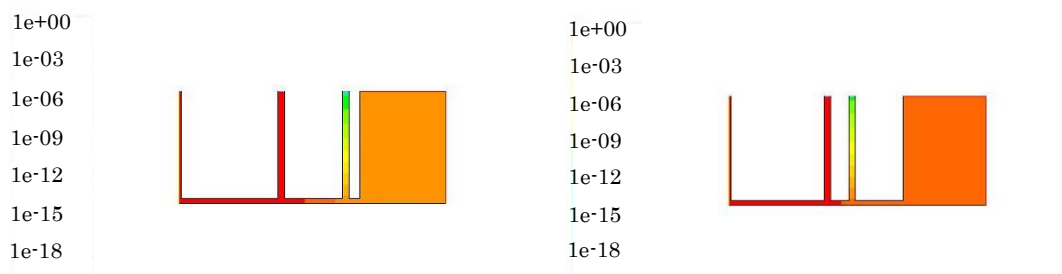
図③-(1)-3-2.3 デバイスの2次元モデル（流路角度）

表③-(1)-3-2.3 流量

反応ガス流量	300sccm
排気流量	225sccm
不活性ガス流量	450sccm

シミュレーションを行った結果は、図③-(1)-3-2.4、表③-(1)-3-2.4 となり、デバイスの外部領域への反応ガスの流出量に変化はなかった。このことから、作製が簡便な流路角度 90° の形状を用いるのがよいという結論が得られた。

反応ガスの流出が減少するからと考えられる。(不活性ガス流路からデバイス外部への部分では流速が外部領域方向に向いているため、不活性ガス流路まで拡がった反応ガスはデバイス外部に流出してしまう。)



(a) 間隔 9mm の場合 (ログスケール) (b) 間隔 27mm の場合 (ログスケール)

図③-(1)-3-2.6 流路間隔を変えた場合の反応ガス質量分率の比較

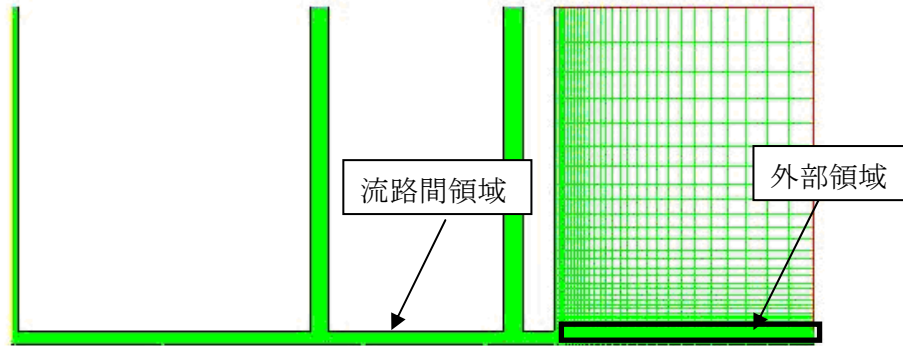
表③-(1)-3-2.5 流路間隔と外部での反応ガスの質量分率

間隔[mm]	装置外部での反応ガスの質量分率
9	1.892e-02
27	2.125e-03

d. 排気流量と不活性ガス流量の最適化

排気流量と不活性ガス流量を変化させてシミュレーションを行い、デバイス内部への空気の流入 (流入空気量)、デバイス外部への反応ガスの流出 (流出反応ガス量) を抑えられる排気流量、不活性ガス流量を求めた。

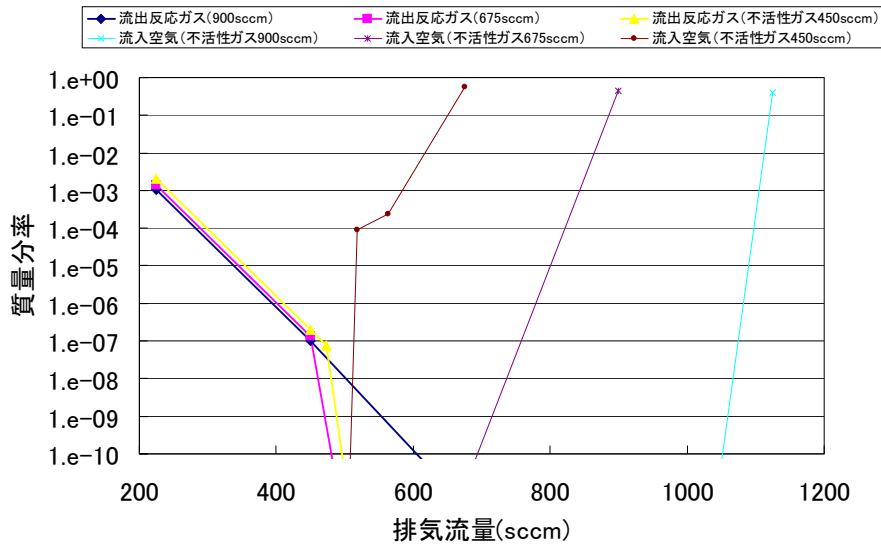
デバイス構造は、「b 排気流路、不活性ガス流路の角度」、「c 排気流路と不活性ガス流路の間隔」の結果をうけて、流路角度 90°、流路間隔 27mm の構造を用いる。図③-(1)-3-2.7 に示した流路間領域での空気の質量分率 (流入空気量) と外部領域での反応ガスの質量分率の平均値 (流出反応ガス量) を、不活性ガス流量を 450scm、675scm、900scm にして排気流量を変化させたシミュレーションを行い評価した (なお、反応ガス流量は 300scm に固定した。)



図③-(1)-3-2.7 流路間領域と外部領域

不活性ガス流量を 450sccm、675sccm、900sccm にした場合に、外部領域の反応ガスの質量分率（流出反応ガス）、流路間領域の空気の質量分率（流入空気）をまとめたものを図③-(1)-3-2.8 に結果を示す。

この結果から、外部領域の反応ガスの質量分率（流出反応ガス量）、流路間領域の空気の質量分率（流入空気量）をある閾値に抑えることが、不活性ガス流量を変化させても排気流量を調節することにより可能であった。また、図③-(1)-3-2.8 より不活性ガス流量が多い方が排気流量の有効範囲が広くなると考えられる。



図③-(1)-3-2.8 排気流量と流出反応ガス、流入空気の質量分率

e. 吐出口と石英板間の距離

吐出口と石英板間の距離を変化させた場合に、流出反応ガス量、流入空気量にどのような変化があるかを、吐出口と石英板間の距離を 1mm、2mm、5mm、10mm にした場合についてシミュレーションを行い検討した。流量は、「d 排気流量と不活性ガス流量の最適化」をうけて有効範囲にある不活性ガス流量、排気流量を選択した。

吐出口と石英板間の距離を変化させた場合の外部領域での反応ガスの質量分率（流出反応ガス量）と流路間領域での空気の質量分率（流入空気量）を表③-(1)-3-2.6 に示す。（外部領域、流路間領域については図③-(1)-3-2.7 を参照。）

1mm、2mm、5mm の場合には定性的には同じガス分布であるが、流出反応ガスの量が 5mm の場合は大きい[†]（表③-(1)-3-2.6）。これは、吐出口と石英板間の空間が広がったことによりその間の流速が遅くなり拡散により反応ガスがひろがったものと考えられる。また、吐出口と石英板間の距離を 10mm に広げた場合は吐出口と石英板間の空間に比べて流量が少なすぎるため外部領域から空気が大量に流入して、反応ガスも不活性ガスも吐出口と石英板の空間に広がっていないことがわかる。この結果として吐出口と石英板間の距離は小さいほど雰囲気制御には有効であると考えられる。

表③-(1)-3-2.6 吐出口と石英板間の距離と反応ガス、空気の質量分率

吐出口と石英板間の距離[mm]	反応ガス(外部領域)	空気(流路間領域)
1	6.330e-12	1.700e-11
2	0.000e+00	0.000e+00
5	7.840e-06	0.000e+00
10	4.560e-15	9.980e-01

[†] 流出反応ガス量が吐出口と石英板間の距離1mmの方が2mmの場合に比べて大きいですが、これは数値誤差のためである。（Fluentでは 10^{-10} 以下の数値で起こる。）

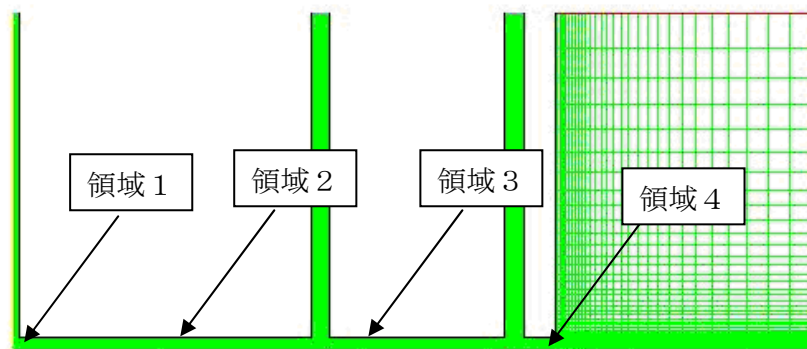
f. まとめ

定常状態の2次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 排気流路、不活性ガス流路の角度は雰囲気制御に影響を与えないので、デバイス製造が簡便な垂直形状が好ましい。（「b 排気流路、不活性ガス流路の角度」）
- 排気流路と不活性ガス流路の距離は広がっている方が拡散による空気の流入、反応ガスの流出を抑制できるので、雰囲気制御がしやすい。（「c 排気流路と不活性ガス流路の間隔」）
- 排気流量を調整することによって、流入空気（1ppm 以下）、流出反応ガス（0.1%以下）の条件を満たすようにすること（雰囲気制御）が可能である。また、排気流量の有効範囲は不活性ガス流量が大きいほど広い。（「d 排気流量と不活性ガス流量の最適化」）
- 石英板と吐出口の距離は狭いほど雰囲気制御がしやすい（有効な流量範囲が広い）。したがって、不活性ガス流量の抑制のためには石英板と吐出口の距離は狭めた方がよい。（「e 吐出口と石英板間の距離」）

(1)-3-2-4 過渡状態（置換工程）の2次元解析

デバイス全体に空気がある状態に反応ガス流路、不活性ガス流路両方から不活性ガスを流入させて空気が置換される工程のシミュレーションを行い、各流路の流量の最適化について考察した。（この節では図③-(1)-3-2.9 に示す2次元モデルを使用してシミュレーションを行った。）



図③-(1)-3-2.9 デバイスの2次元モデル

a. 反応ガス流路の不活性ガス流量

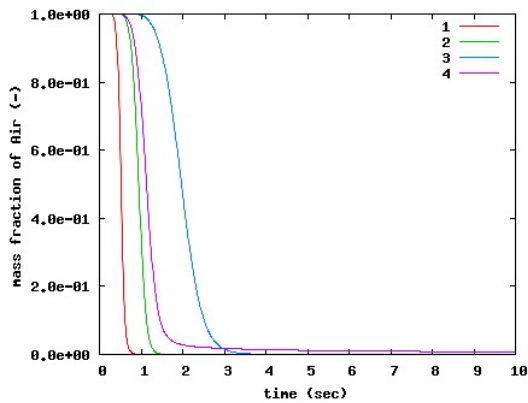
反応ガス流路の流量の置換時間への影響を調べるために、表③-(1)-3-2.7 に示したように排気流量、不活性ガス流量（不活性ガス流路）を450sccmに固定して不活性ガス流量（反応ガス流路）を変化させてシミュレーションを行った。

表③-(1)-3-2.7 流量

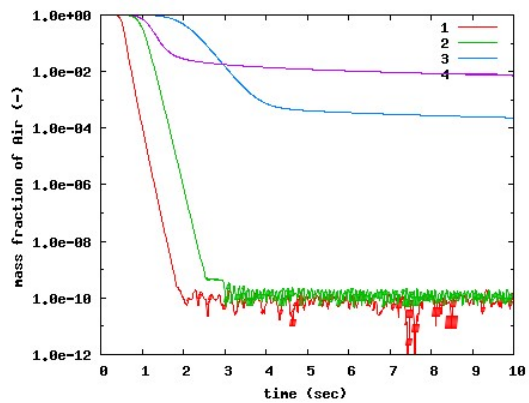
不活性ガス流量（反応ガス流路）	600sccm、1050sccm、1200sccm
排気流量	450sccm
不活性ガス流量（不活性ガス流路）	450sccm

✓ 不活性ガス流量（反応ガス流路）600sccm

不活性ガス流量（反応ガス流路）を600sccmにしたときの空気の質量分率を図③-(1)-3-2.10 に示す。領域3,4の排気がうまくいっていない様子が見える。この場合、不活性ガス流量（反応ガス流路）が排気流量よりも小さいことにより、不活性ガス流路と排気流路の間の流速ベクトルが排気流路の方向に向いているため、領域3,4の排気に時間がかかる結果となっている。



(a) 線形スケール



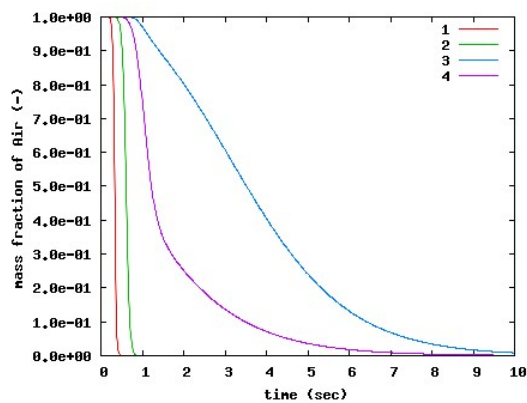
(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.10 各領域の空気の質量分率の時間変化[‡]
(不活性ガス流量 (反応ガス流路)600sccm)

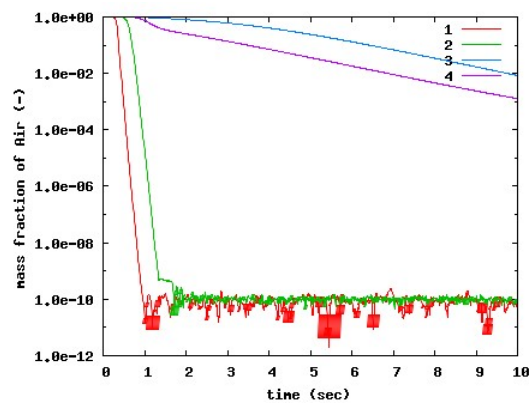
✓ 不活性ガス流量 (反応ガス流路) 1050sccm

不活性ガス流量 (反応ガス流路) を 1050sccm にしたときの空気の質量分率を 図③-(1)-3-2.11 に示す。領域 1,2 については 600sccm の場合よりはやく排気されているが、領域 3,4 の排気効率が 600sccm の場合より悪くなっている。

この場合、排気流量と反応ガス流路の流量がほぼ等しいため、排気流路と不活性ガス流路の間の流れが小さくなっている。そのため、はじめにある空気がそのまま留まってしまいうまく排気されないと考えられる。



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

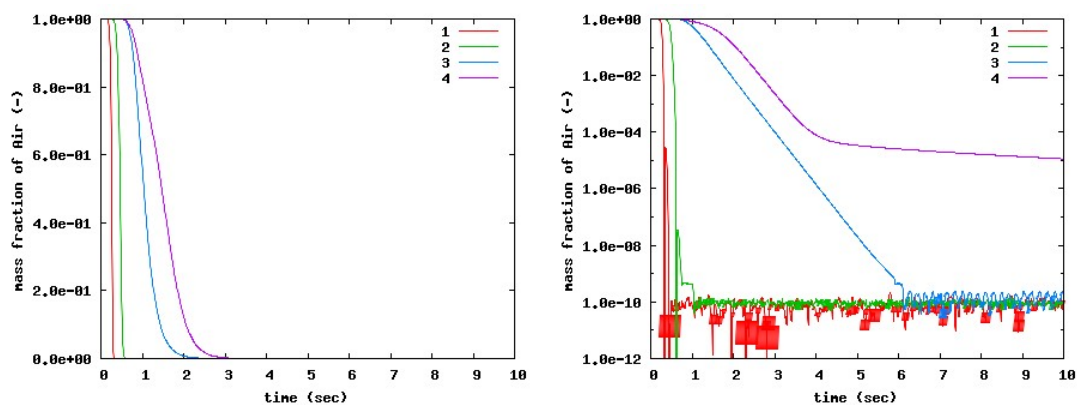
図③-(1)-3-2.11 各領域の空気の質量分率の時間変化
(不活性ガス流量 (反応ガス流路)1050sccm)

[‡] 質量分率が 10^{-10} を下回ると、数値誤差の影響で数値が不安定になっている。

✓ 不活性ガス流量（反応ガス流路）1200scm

不活性ガス流量（反応ガス流路）を1200scmにしたときの各領域での空気の質量分率を、図③-(1)-3-2.12に示す。

反応ガス流路の流量が排気流量を上回ると、排気流路と不活性ガス流路の間の流速ベクトルが不活性ガス流路方向（外側）に向かうので排気がスムーズに行われるようになる。さらに、反応ガス流路の流量を増加させれば排気時間は短くなっていくことがわかった。



(a) 線形スケール

(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.12 各領域の空気の質量分率の時間変化
(不活性ガス流量（反応ガス流路）1200scm)

シミュレーションの結果、反応ガス流路の流量は排気流量より大きくする必要があり、そうでない場合、領域3,4の領域の排気は十分に行えないと考えられる。

b. 排気流量

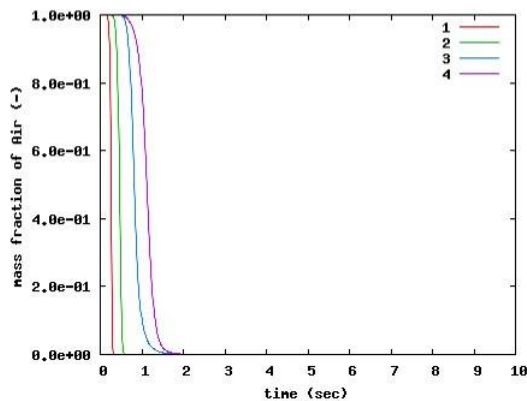
排気流量の置換時間への影響を調べるために、各流量を表③-(1)-3-2.8に示したようにして排気流量を変化させてシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）の値は「a 反応ガス流路の不活性ガス流量」での適正值で不活性ガス流量が最も小さい1200scmとした。）。

表③-(1)-3-2.8 流量

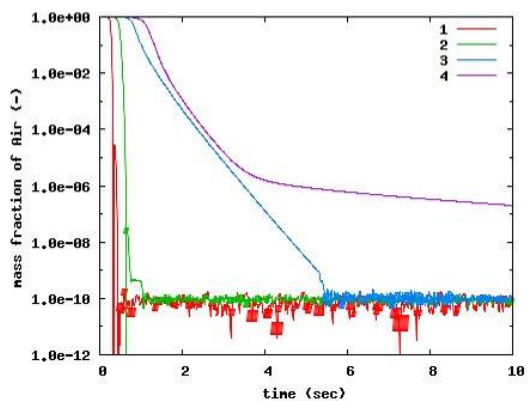
場所	流量[sccm]
不活性ガス流量 (反応ガス流路)	1200
排気流量	225、675
不活性ガス流量 (不活性ガス流路)	450

✓ 排気流量の減少 (225sccm)

排気流量を減少させた場合 (225sccm) の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.13 に示す。図③-(1)-3-2.13 よりわかるように排気流量を減らすことにより領域 3,4 の排気時間が短くなっていることがわかる。しかし、排気流路上端の排気口での空気の質量分率を示した図③-(1)-3-2.14、図③-(1)-3-2.15 を比較してわかるように排気量を減らしてしまうと排気流路内の空気の排気が遅くなっていることがわかる。

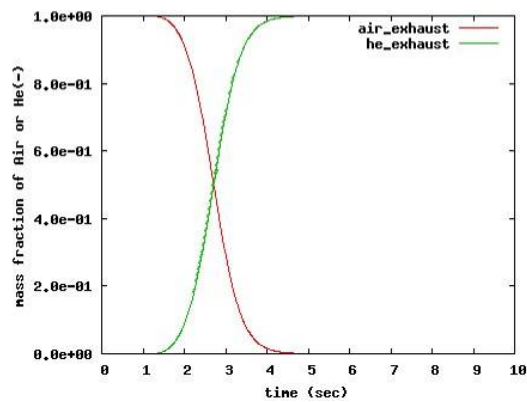


(a) 線形スケール

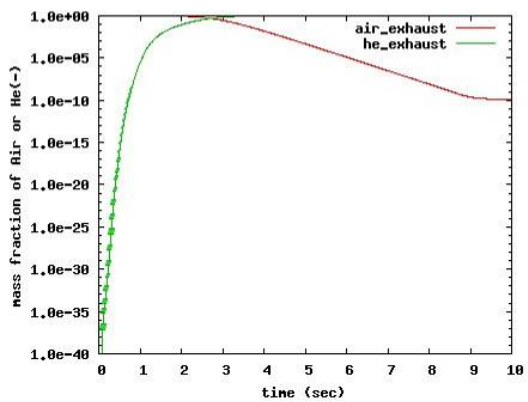


(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.13 各領域の空気の質量分率の時間変化 (排気流量 225sccm)

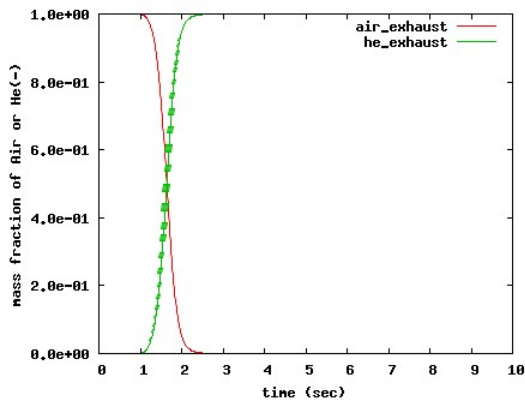


(a) 線形スケール

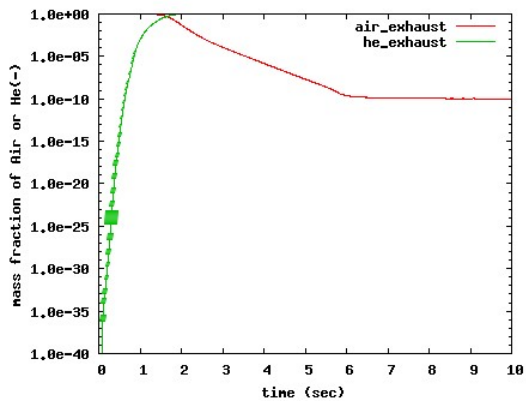


(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.14 排気口での空気、不活性ガスの質量分率 (排気流量 225sccm)



(a) 線形スケール

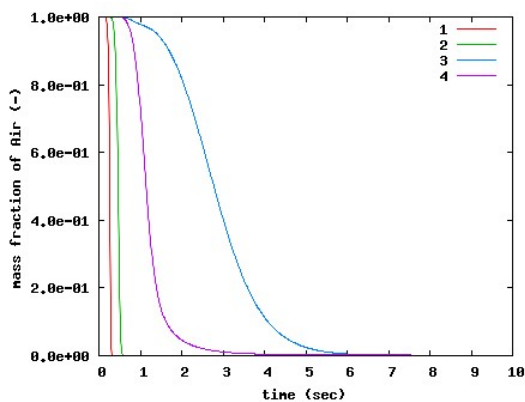


(b) ログスケール

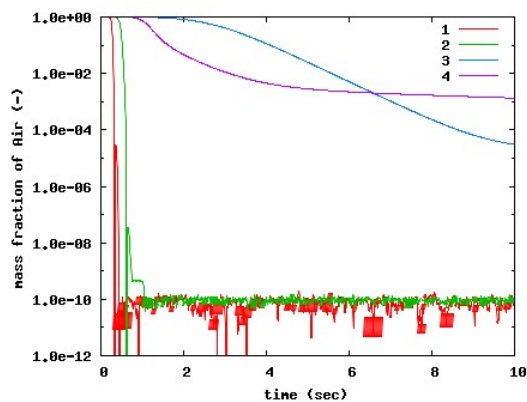
図③-(1)-3-2.15 排気口での空気、不活性ガスの質量分率 (排気流量 450sccm)

✓ 排気流量の増大 (675sccm)

排気流量を増大させると反応ガス流路からの流量に排気流量が近づくため、「a 反応ガス流路の不活性ガス流量」で述べたように排気流路と不活性ガス流路の間の流速が小さくなり領域 3,4 の排気効率が悪くなる (図③-(1)-3-2.16 参照)。



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.16 各領域の空気の質量分率の時間変化 (排気流量 675sccm)

シミュレーションの結果として、排気流量は排気流路内の排気に必要な最低量に設定し必要以上に大きくしない方がよいことがわかる。

c. 不活性ガス流路の不活性ガス流量

不活性ガス流量 (不活性ガス流路) の置換時間への影響を調べるために、排気流量を 450sccm に固定して不活性ガス流量 (不活性ガス流路) を変化させてシミュレーション

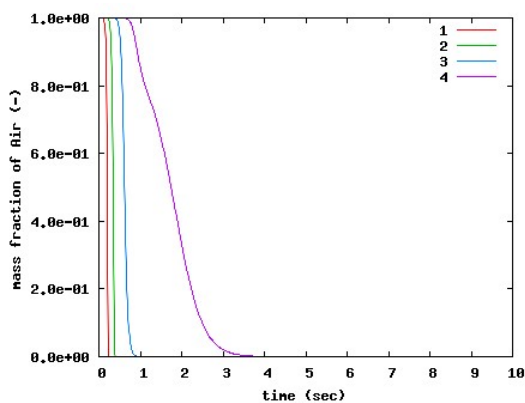
オンを行った。ただし、ここでは不活性ガスを反応ガス流路と不活性ガス流路のどちらから流した方が置換時間に対して有効であるかを調べる目的で不活性ガスの総量は変えないで不活性ガス流量（不活性ガス流路）を変化させた。したがって、不活性ガス流量（反応ガス流路）の値も変化している。

✓ 不活性ガス流量（不活性ガス流路）の減少

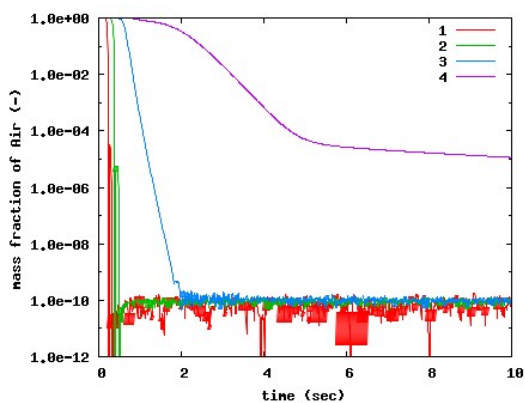
流量を表③-(1)-3-2.9のように不活性ガス流量（不活性ガス流路）を減少させた場合のシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）は増大させる。）[§]。シミュレーションの結果得られた各領域の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.17に示す。この場合、領域1,2,3は反応ガス流路の流量が増大したために排気時間が短くなっているが、領域4については不活性ガス流路の流量が減ったために不活性ガス流路の空気の排気が遅くなるために排気効率が悪くなっている。

表③-(1)-3-2.9 流量

不活性ガス流量（反応ガス流路）	1650sccm
排気流量	450sccm
不活性ガス流量（不活性ガス流路）	225sccm



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.17 各領域の空気の質量分率の時間変化
（不活性ガス流量（不活性ガス流路）225sccm）

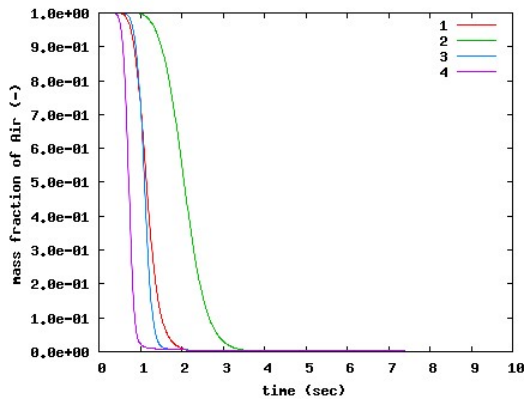
[§] 不活性ガス流路は2次元モデルでは左右に2つあるため、不活性ガス流路の流量の減少量の倍の量を不活性ガス流量（反応ガス流路）に増やす必要がある。

✓ 不活性ガス流量（不活性ガス流路）の増大

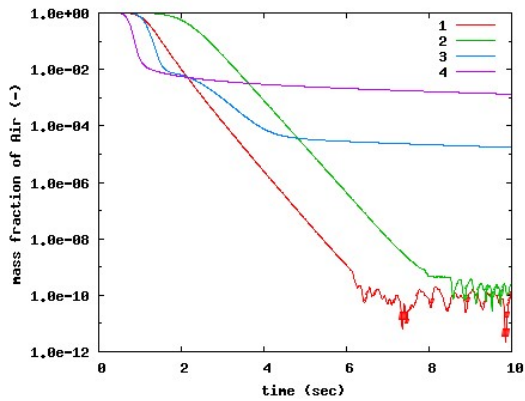
流量を表③-(1)-3-2.10 のように不活性ガス流量（不活性ガス流路）を増大させた場合のシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）は減少させる。）**。シミュレーションの結果得られた各領域の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.18 に示す。この場合、反応ガス流路の流量が減って領域 1,2,3,4 すべてにおいて排気効率が悪くなっている。

表③-(1)-3-2.10 流量

不活性ガス流量（反応ガス流路）	750sccm
排気流量	450sccm
不活性ガス流量（不活性ガス流路）	675sccm



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.18 各領域の空気の質量分率の時間変化
（不活性ガス流量（不活性ガス流路）675sccm）

シミュレーションの結果、不活性ガス流路に不活性ガスを入れるよりも反応ガス流路に不活性ガスを入れた方が排気効率はよくなる。しかしながら、不活性ガス流路内のガスを排気する必要量の不活性ガスを入れる必要があることも分かる。

d. まとめ

過渡状態（置換工程）の2次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 不活性ガス流量（反応ガス流路）については排気流量より大きくする必要

**不活性ガス流路は2次元モデルでは左右に2つあるため、不活性ガス流路の流量の増大量の倍の量を不活性ガス流量（反応ガス流路）に減らす必要がある。

があり、大きければ大きいほど置換効率はよくなる。（「a 反応ガス流路の不活性ガス流量」）

排気流量は排気流路内の排気に必要な最低量に設定し必要以上に大きくしない方がよい。排気流量を大きくすると、排気流路と不活性ガス流路の流速が内側に向く。（外向きでも大きさが小さく）なるため置換効率が悪くなる（「0

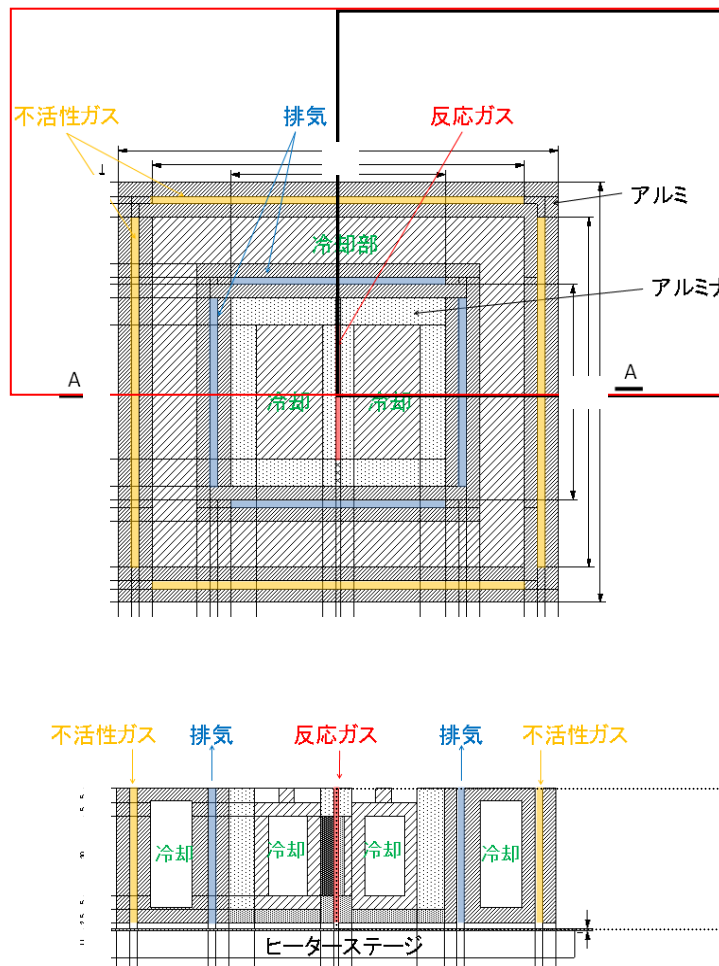
- 排気流量」）
- 不活性ガス流量（不活性ガス流路）を大きくすると置換効率は悪くなる。ただし、不活性ガス流路の置換に必要な流量は最低限必要である。（「c 不活性ガス流路の不活性ガス流量」）

(1)-3-2-5 定常状態の 3 次元解析

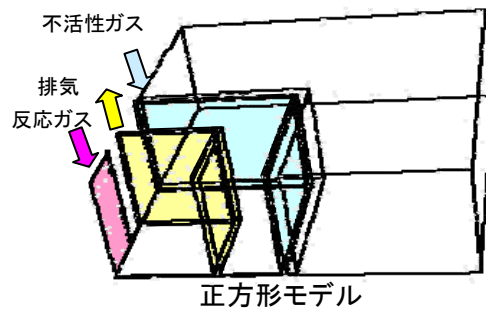
「(1)-3-2-3 定常状態の 2 次元解析」の結果を基にしてデバイスの 3 次元モデルでのシミュレーションを行った。

a. デバイス形状

デバイスの 3 次元形状を図③-(1)-3-2.19 に示す。ステージが静止している場合の解析では、解析領域はデバイスの対称性から全体 1/4 で十分であり、今回は図③-(1)-3-2.19 の黒枠で示した 1/4 の領域を用いた。図③-(1)-3-2.20 に解析で用いる 3 次元モデルを示す。スキャン時（ステージを動かす）のシミュレーションでは動かす方向に対して対称性がくずれるため、解析領域を赤枠で示したデバイス全体の 1/2 の領域にする必要がある。



図③-(1)-3-2.19 デバイスの 3 次元形状（上図（上面）、下図（側面））



図③-(1)-3-2.20 デバイスの3次元モデル

b. 排気流量の最適化

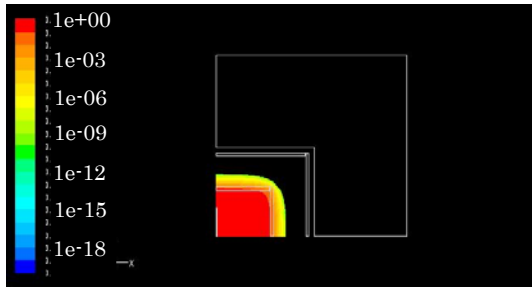
流出反応ガス量と流入空気量の条件（外部領域での反応ガスの体積分率 0.1%以下、デバイス内部での空気の体積分率 1ppm 以下）を満たす排気流量の値の範囲をシミュレーションによって決定した。実際には反応ガス、不活性ガスの流量は表③-(1)-3-2.11のように固定し、排気流量を 1900sccm～633sccm(流速で 0.03m/s～0.01m/s)と減少させて排気流量の有効範囲を調べた。

表③-(1)-3-2.11 流量

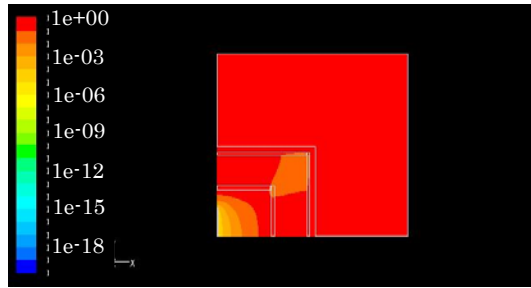
	面積[mm ²]	流速[m/s]	流量[sccm]
反応ガス流路	100	0.0625	375
不活性ガス流路	1176	0.0757	5340

シミュレーション結果を以下に示す。^{††} 図③-(1)-3-2.21～図③-(1)-3-2.25 にそれぞれ排気流量 5340sccm, 1900sccm, 1267sccm, 950sccm, 633sccm の反応ガスと空気のモル分率を示した。これを見ると、排気流量を減らしていくと徐々に流入空気の量が減っていき、それに伴い流出反応ガスの量は徐々に増大しているのがわかる。そして、流出反応ガスのモル分率（体積分率）0.1%、流入空気のモル分率（体積分率）1ppm を満たす排気流量は 950sccm 付近にあることが分かる。

^{††} この節より流出反応ガス、流入空気の閾値が体積分率のために比較しやすいモル分率にしている。

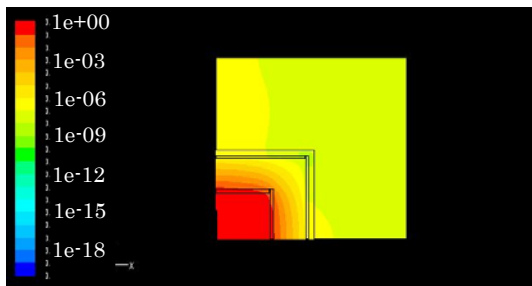


(a) 反応ガスのモル分率

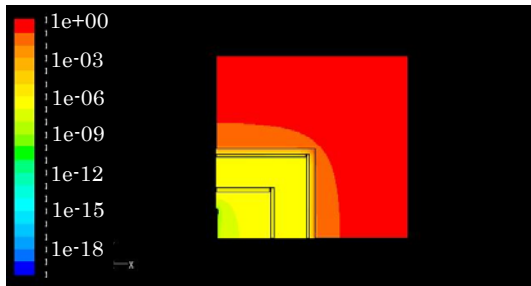


(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.21 排気流路の流量 5340sccm の場合 (流速 0.0843m/s) (ログスケール)

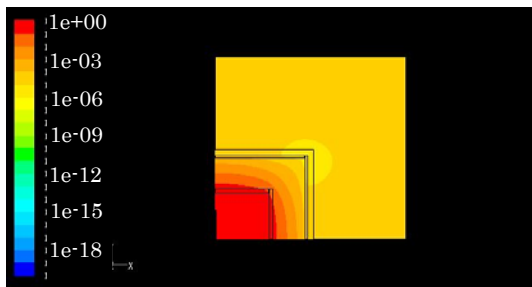


(a) 反応ガスのモル分率

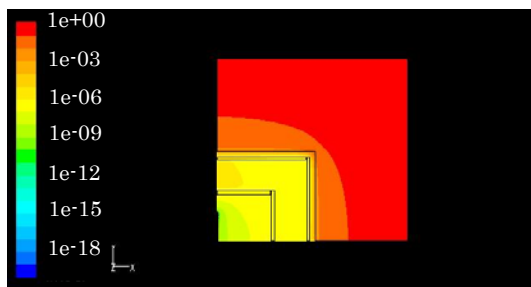


(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.22 排気流路の流量 1900sccm の場合 (流速 0.03m/s) (ログスケール)

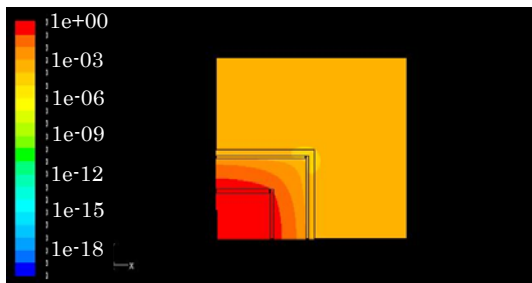


(a) 反応ガスのモル分率

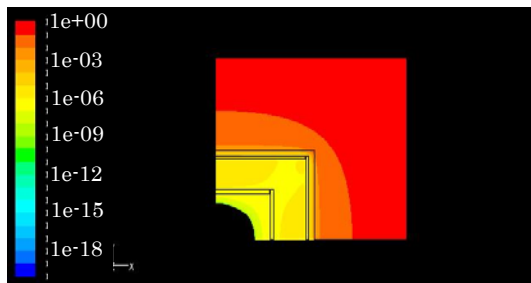


(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.23 排気流路の流量 1267sccm の場合 (流速 0.02m/s) (ログスケール)

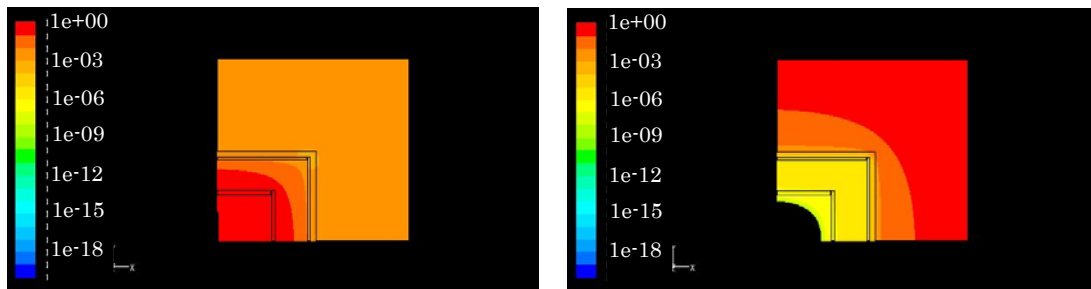


(a) 反応ガスのモル分率



(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.24 排気流路の流量 950sccm の場合 (流速 0.015m/s) (ログスケール)

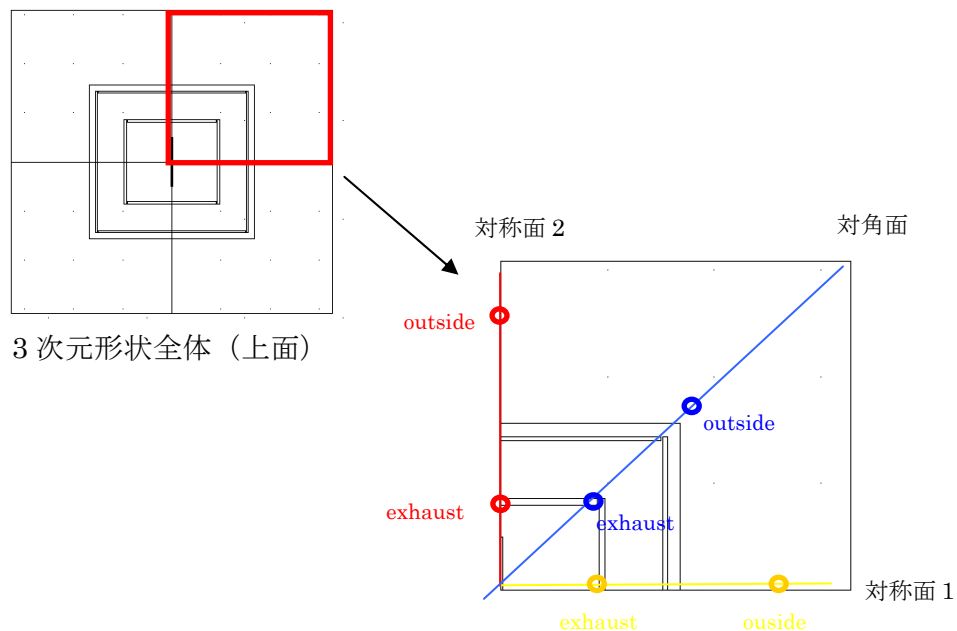


(a) 反応ガスのモル分率

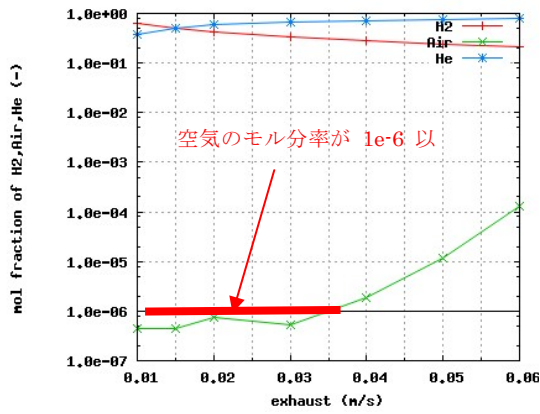
(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.25 排気流路の流量 633sccm の場合 (流速 0.01m/s) (ログスケール)

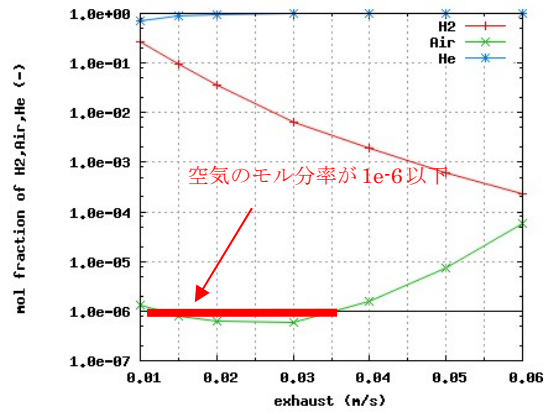
条件を満たす排気流量の範囲を明確にするために、図③-(1)-3-2.26 に示した対称面 1、対称面 2、対角面の外部領域の解析ポイント (outside) と排気口直下の解析ポイント (exhaust) で流出反応ガス、流入空気のモル分率を求めた。図③-(1)-3-2.27、図③-(1)-3-2.28 に示した結果より、流出反応ガスについては排気流量 823sccm 以上 (流速 0.013m/s) の範囲で流出反応ガスのモル分率 (体積分率) 0.1% 以下の条件を満たし、流入空気については排気流量 823sccm ~ 2216sccm (流速 0.013m/s ~ 0.035m/s) の範囲で流入空気のモル分率 (体積分率) 1ppm 以下を満たす。結果として排気流量 823sccm ~ 2216sccm (流速 0.013m/s ~ 0.035m/s) の範囲が適正な排気流量であることがわかる。



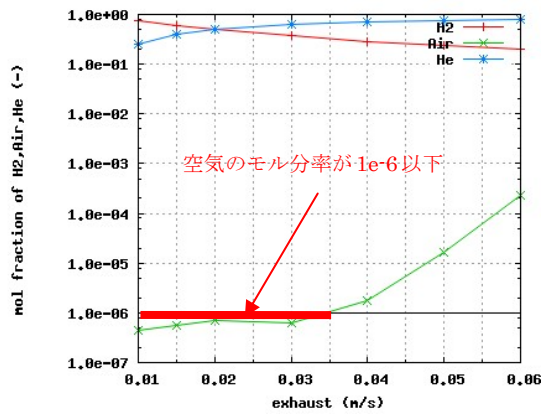
図③-(1)-3-2.26 解析ポイント



(a)対称面 1 (黄色)

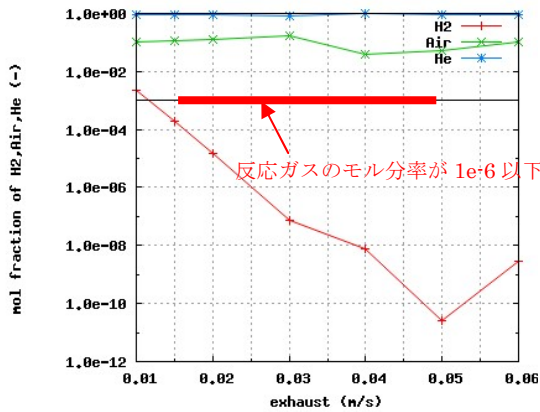


(b)対角面 (青色)

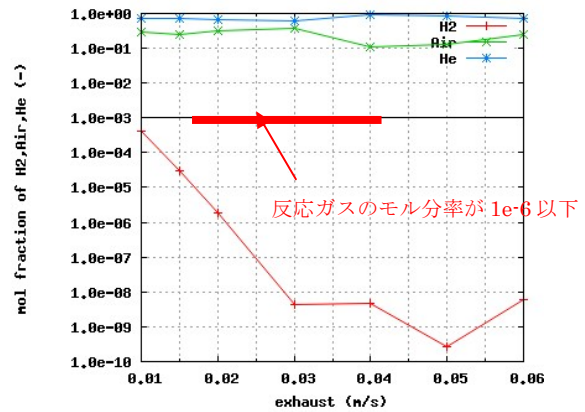


(c) 対称面 2 (赤色)

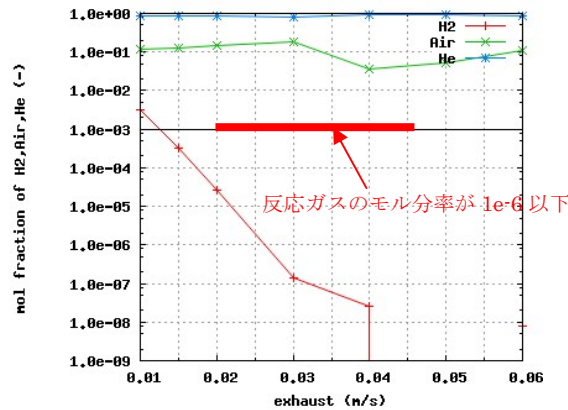
図③-(1)-3-2.27 排気口直下での反応ガス、空気、不活性ガスのモル分率(ログスケール)



(a)対称面 1 (黄色)



(b)対角面 (青色)

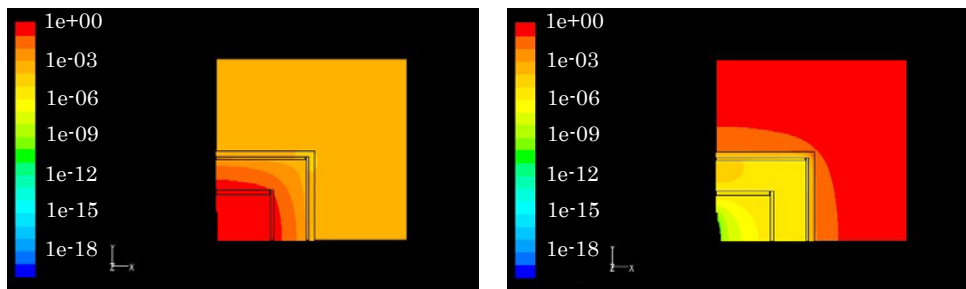


(c) 対称面 2 (赤色)

図③-(1)-3-2.28 外部領域での反応ガス、空気、不活性ガスのモル分率(ログスケール)

c. 不活性ガス流量の減少について

「b 排気流量の最適化」のシミュレーションでは不活性ガス流量は固定で行っていたが、不活性ガス流量は可能な限り減らすことが望ましい。そこで、不活性ガス流量を減少させた場合の雰囲気制御の影響を調べるために「b 排気流量の最適化」で求めた有効な排気流量から不活性ガス流量を減少させてその影響を調べた。具体的には不活性ガス流量を 4410scm (流速 0.0625m/s) に減らしてシミュレーションを行った。シミュレーション結果を図③-(1)-3-2.29 に示す。これからわかるように流出反応ガスについては変化がないが、流入空気については増えることがわかった。



(a) 反応ガスのモル分率

(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.29 不活性ガス流量を減少させた場合 (4410scm、流速 0.0625m/s)
(ログスケール)

d. まとめ

定常状態の 3 次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 2次元のシミュレーションと同様に排気流量を調整して流入空気量、流出

反応ガス量の条件を満たすようにできる。(反応ガス流量 375sccm、不活性ガス流量 5340sccm のケースで排気流量 823sccm～2216sccm の範囲である。)(「b 排気流量の最適化」)

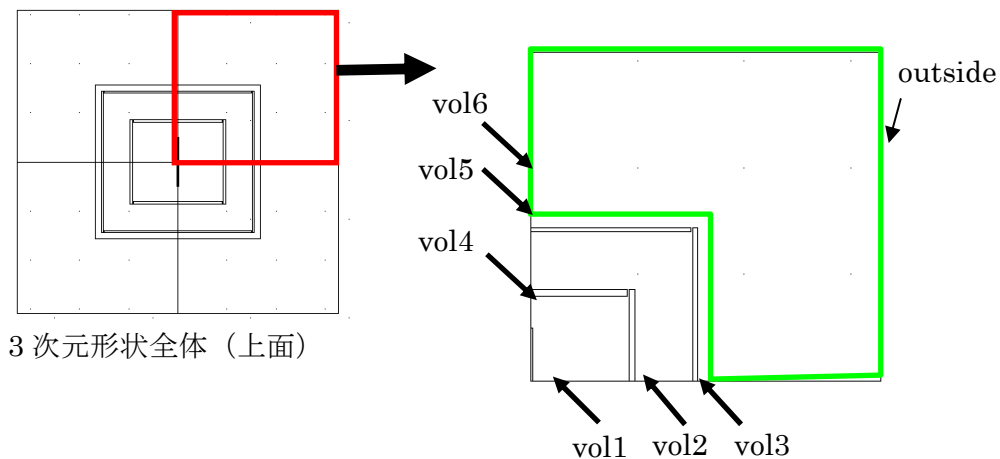
- 不活性ガス流量を減らすことにより流出反応ガス量は変化ないが、流入空気量が増加してしまう。(「c 不活性ガス流量の減少について」)
- 流出反応ガス量は排気流量で決まり、不活性ガス量の依存性は小さい。(不活性ガス流路と排気流路間の流速は、反応ガス量が固定の場合には排気流量によって決まるため。)(「b 排気流量の最適化」「c 不活性ガス流量の減少について」)
- 流入空気量に最も影響を与えるのは不活性流量と排気流量の差である。(不活性ガス流路から外部への流速は、反応ガス量が固定の場合には不活性流量と排気流量の差によって決まるため。)(「b 排気流量の最適化」「c 不活性ガス流量の減少について」)

(1)-3-2-6 過渡状態（置換工程）の3次元解析

(1)-3-2-4「過渡状態（置換工程）の2次元解析」の結果を基にしてデバイスの3次元モデルでのシミュレーションを行った。

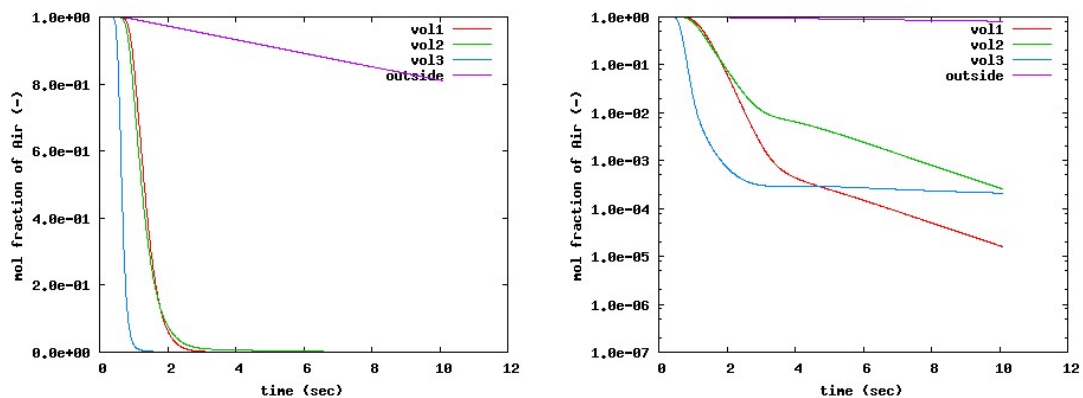
a. 計算内容

3次元の過渡状態のシミュレーションを行った。ここでは初期状態としてすべての流路が空気で満たされた状態でシミュレーションを開始し、「(1)-3-2-5b 排気流量の最適化」で得られた流量を流入させることによりどのぐらいの時間で置換が進むのかを調べた。シミュレーション（タイムステップは0.01sで1010ステップ計算を行い、10.1秒の工程を計算した。）では、図③-(1)-3-2.30のvol1～vol6、outsideの各領域の空気の本分率を計算しその時間変化を調べることににより置換時間について考察した。

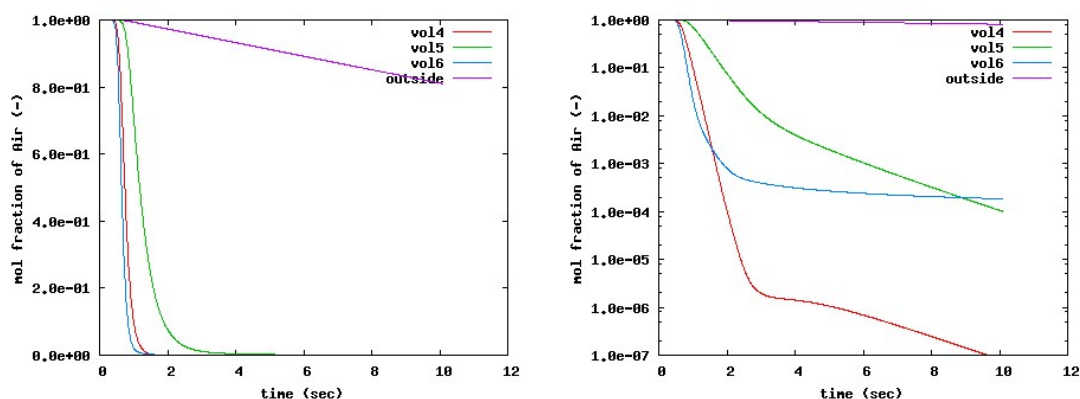


図③-(1)-3-2.30 解析ポイント

シミュレーション結果を図③-(1)-3-2.31、図③-(1)-3-2.32に示す。vol3、vol6などにより外側の領域については平衡状態の値になっていると考えられる。しかし、vol1での定常状態での値は 10^{-6} 以下なので、10秒ではそこまで到達していないことがわかる。



図③-(1)-3-2.31 vol1～vol3の空気の本分率の時間変化（右図：ログスケール）



図③-(1)-3-2.32 vol4～vol6 の空気のモル分率の時間変化（右図：ログスケール）

b. まとめ

過渡状態（置換工程）の3次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 置換時間は反応ガス流路から排気流路の間で最も遅く10秒以上かかると考えられる。

(1)-3-2-7 電圧印加時の電磁界解析

電圧印加時の電磁界解析を汎用シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics を用いて行い、デバイスの電位、電場を求め、放電等がおこるような大きな電位差等の起こらないことを確認した。また、デバイスのインピーダンスを求め、スミスチャートを作成した。

a. 計算モデルと計算条件

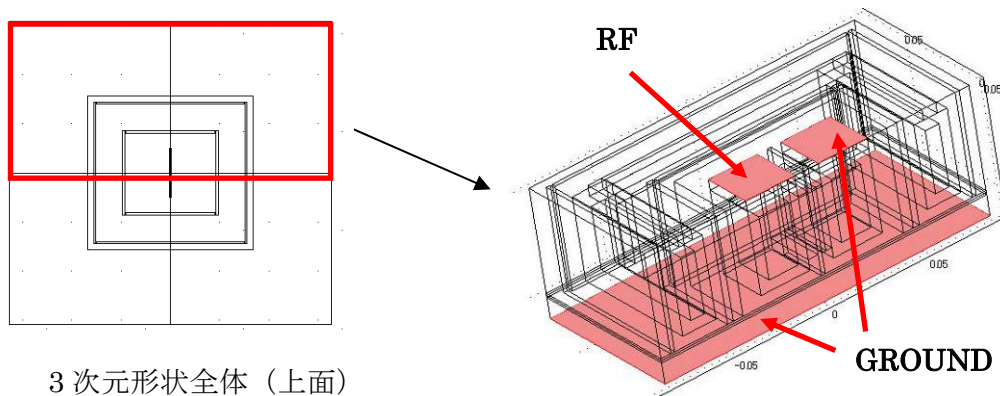
デバイスの対称性によりデバイス全体の1/2の3次元モデルでシミュレーションを行った（図③-(1)-3-2.33）。境界条件として、まず図③-(1)-3-2.33 に示したように左側電極に RF 電圧を印加し、右側電極、ヒータステージ下面を接地（ground）する条件を課し、それ以外の外部との境界については自然境界条件（磁場は境界に垂直、電場は境界に平行）の条件を課してシミュレーションを行った。表③-(1)-3-2.12 にこのシミュレーションで使用した各材料の物性値（比誘電率、導電率、比透磁率）を示した。

COMSOL Multiphysics が解いている方程式^{††}は、マクスウエル方程式から得られる

^{††}誘導電流について $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \omega \cdot$ であるので $\partial B / \partial t \approx \mu \omega H$ と評価される。振動数が 100MHz とすると $\mu \omega \approx (1.2 \times 10^{-6}) \times (2\pi \times 10^8) \approx 10^2$ となり、この項からの寄与は小さくないと考えられる。そのため、解析では磁場の効果を見捨てることはできない。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot ((i\omega\sigma - \omega^2\varepsilon)A + (\sigma + i\omega\varepsilon)\nabla\phi) &= 0 \\ (i\omega\sigma - \omega^2\varepsilon)A + \nabla \times (\mu^{-1}\nabla \times A) + (\sigma + i\omega\varepsilon)\nabla\phi &= 0 \end{aligned} \quad (3-17)$$

である。ここで、 ϕ : スカラーポテンシャル (電位)、 A : ベクトルポテンシャル、 ω : 角振動数、 ε : 誘電率、 μ : 透磁率、 i :虚数単位である。



3次元形状全体 (上面)

図③-(1)-3-2.33 3次元モデル (電磁界解析)

表③-(1)-3-2.12 比誘電率、導電率、比透磁率

	比誘電率	導電率(/mΩ)	比透磁率
銅	0	5.81E+07	1
水	80.4	5.50E-06	1
アルミナ (Al ₂ O ₃)	11.8	0.00E+00	1
石英 (SiO ₂)	4	0.00E+00	1
空気	1	0.00E+00	1
アルミニウム	0	3.55E+07	1
SUS	0	1.40E-06	1
シリコン	11.9	1.00E-12	1

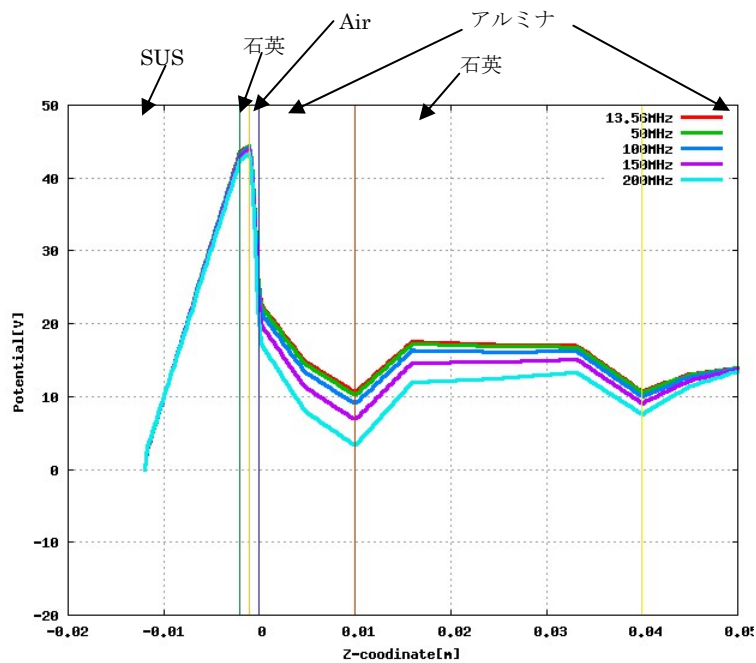
: comsol のデータベースの値、 : Wikipedia より、
 : <http://www.mogami-wire.co.jp/paper/physical-constants.html>、
 : <http://www.jssa.gr.jp/ga/img/Q6.pdf>、 : 導体なので定義されない。(ここでは0とおく。)、 : 不明。(1として解析を行った。)

b. 周波数変化

印加する電圧の周波数で電位がどのような大きさになるかを調べるために表③-(1)-3-2.13の条件でシミュレーションを行った。

表③-(1)-3-2.14 電位の最大値、最小値

周波数 [MHz]	最大値 [V]	最小値 [V]
13.56	100.05	-0.043946
50	100.62	-0.60361
100	102.58	-2.4971
150	106.15	-5.9579
200	111.94	-11.568



図③-(1)-3-2.36 石英板と吐出口の間で差が最も大きい点を含む z 軸上での電位

c. 印加電圧変化

印加電圧を変化させた場合の電位への影響を調べた。シミュレーションした電圧の値を表③-(1)-3-2.15 にまとめた。

表③-(1)-3-2.15 境界条件(電圧変化)

RF 電圧 [V]	100, 500, 1K, 10K
周波数 [MHz]	200 (固定)
周波数 [MHz]	200 (固定)

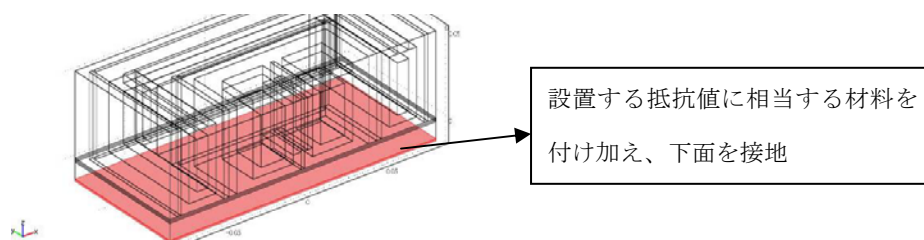
電位の最大値、最小値を表③-(1)-3-2.16 に示した。この結果は、印加電圧の変化は境界条件のスケールを変化させるだけなので、電位は印加電圧に比例するように決まる。

表③-(1)-3-2.16 ポテンシャルの最大値、最小値

RF 電圧[V]	最大値[V]	最小値[V]
100	111.94	-11.57
500	559.70	-57.84
1000	1119.40	-115.68
10000	11194.01	-1156.81

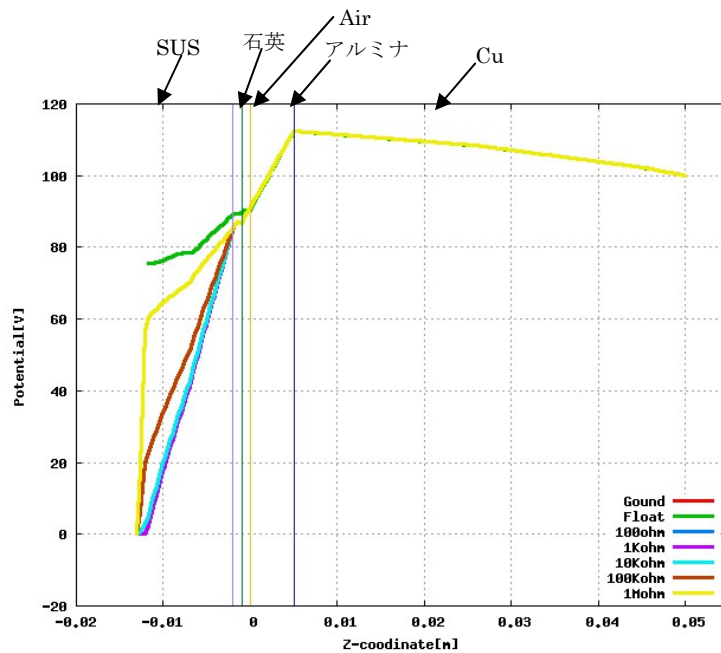
d. 基板電位固定方法の変化

基板電位固定方法を float（自然境界条件、電場が境界に平行）、100Ω、1KΩ、10KΩ、100KΩ、1MΩにしてシミュレーションを行った(周波数200MHz、RF電圧100V)。抵抗をつける場合には図③-(1)-3-2.37 のように、設定したい抵抗値になるように導電率を設定した仮想導体材料（誘電率=0, 比透磁率=1）を SUS 下部に配置することにより計算を行った。



図③-(1)-3-2.37 抵抗の設置

図③-(1)-3-2.38 に最大値の点から z 方向へポテンシャルをプロットしたものを示す（最大となる点については「b 周波数変化」図③-(1)-3-2.35 を参照）。これから、SUS 以外の部分では、ポテンシャル値は、基板電位固定方法が **Ground** の場合と同じであるということが分かった。



図③-(1)-3-2.38 電位が最大な点から z 方向への電位の比較

e. インピーダンス

100V での計算結果を元に装置のインピーダンスを計算した。表③-(1)-3-2.17 に各電極に流れる電流の値をまとめた。ヒータステージからの電流は非常に小さく無視できる。表③-(1)-3-2.18 に RF 電極と Ground 電極のそれぞれの電流値^{§ §}を用いてインピーダンスを計算した結果をまとめる（インピーダンスの実部は非常に小さく無視できる。）。50Ωで規格化したスミスチャートを図③-(1)-3-2.39 に示す。

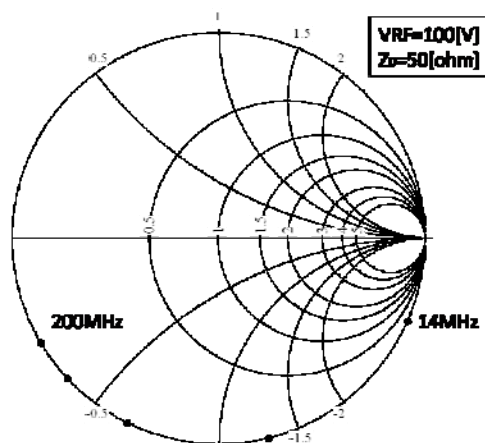
表③-(1)-3-2.17 各電極に流れる電流（100V）

周波数[MHz]	RF[A]		GND[A]		ヒータステージ[A]	
	実部	虚部	実部	虚部	実部	虚部
200	-1.12e-04	-7.27e+00	-6.65e-05	6.04e+00	1.74e-04	4.18e-09
150	-1.04e-04	-5.06e+00	-7.33e-05	4.20e+00	1.74e-04	6.34e-09
100	-9.89e-05	-3.22e+00	-7.55e-05	2.67e+00	1.75e-04	1.02e-08
50	-9.46e-05	-1.56e+00	-7.82e-05	1.30e+00	1.75e-04	2.15e-08
13.56	-9.50e-05	-4.20e-01	-7.90e-05	3.48e-01	1.75e-04	8.05e-08

§ § RF と GND を流れる電流は大きさが同じで符号が異なるはずであるが、計算結果は異なっている。これはおそらく計算の精度が足りないと考えられる。

表③-(1)-3-2.18 インピーダンス

周波数[MHz]	ImZ[Ω]	
	RF	GND
200	-1.37e+01	-1.65e+01
150	-1.97e+01	-2.38e+01
100	-3.11e+01	-3.75e+01
50	-6.40e+01	-7.72e+01
13.56	-2.38e+02	-2.87e+02



図③-(1)-3-2.39 スミスチャート (50Ωで規格化)

f. まとめ

電圧印加時の電磁界解析の結果として以下のまとめが得られた。

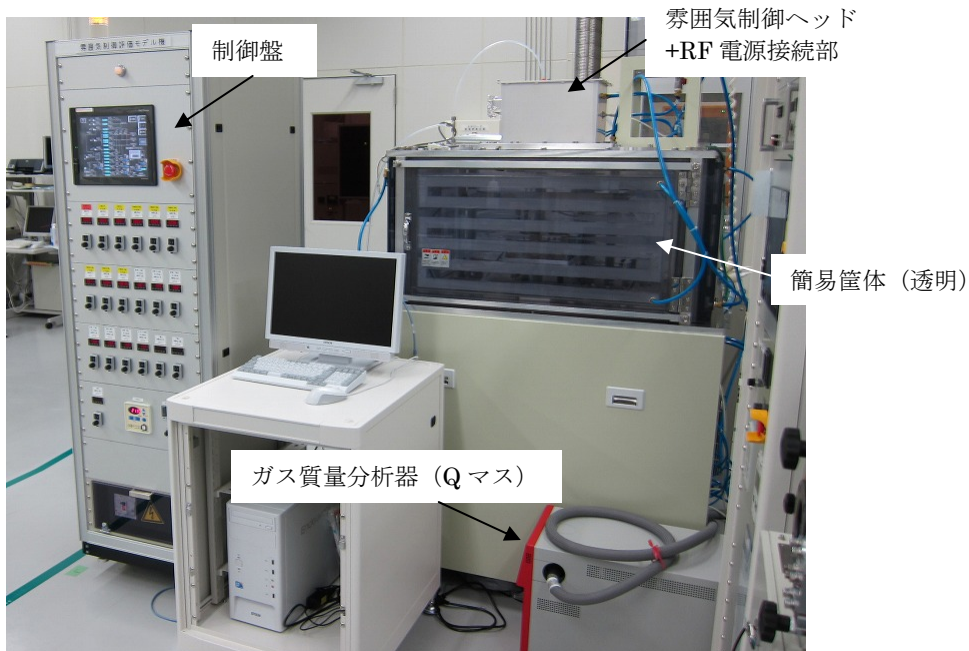
- 13.56～200MHz という周波数の解析では誘導電流の効果を考慮する必要がある。(「a 計算モデルと計算条件」)
- 周波数、電圧を変えて電磁界解析を行ったが、放電等の起こるような大きな電位差が生じる点はなかった。(「b 周波数変化」「c 印加電圧変化」)

基板電位固定方法によってデバイス部の電位状態はほとんど影響を受けない。(「0

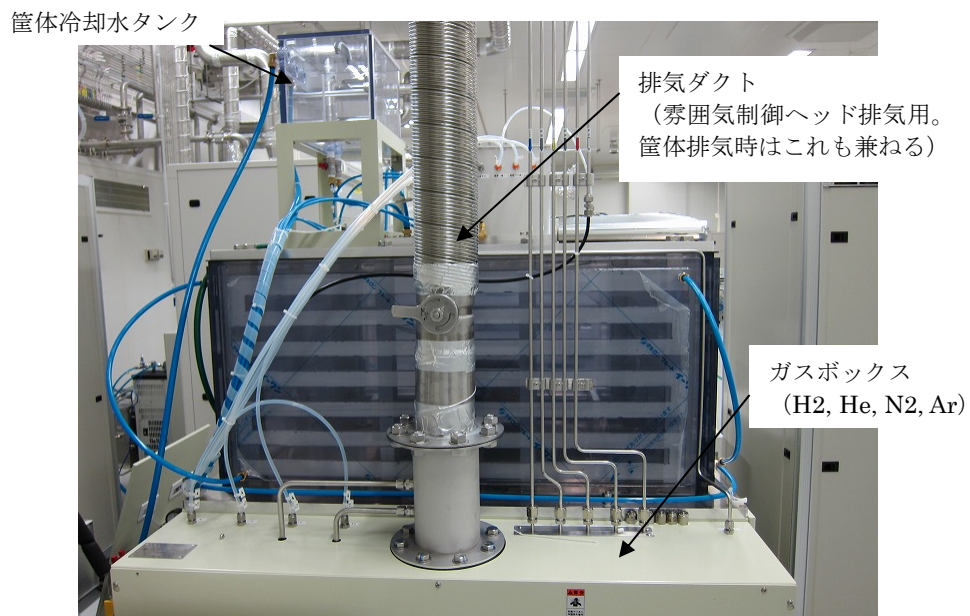
- 基板電位固定方法の変化」)
- 電場強度、インピーダンス (スミスチャート) を求めることができた。(「e インピーダンス」)

(1)-3-3 雰囲気制御評価モデル機の導入

前節の流体シミュレーション解析で得られた知見を基に、雰囲気制御評価モデル機を設計、製作した。導入した雰囲気制御評価モデル機の全体写真を図③-(1)-3-3.1 に、また筐体内部の写真を図③-(1)-3-3.2 に示す。



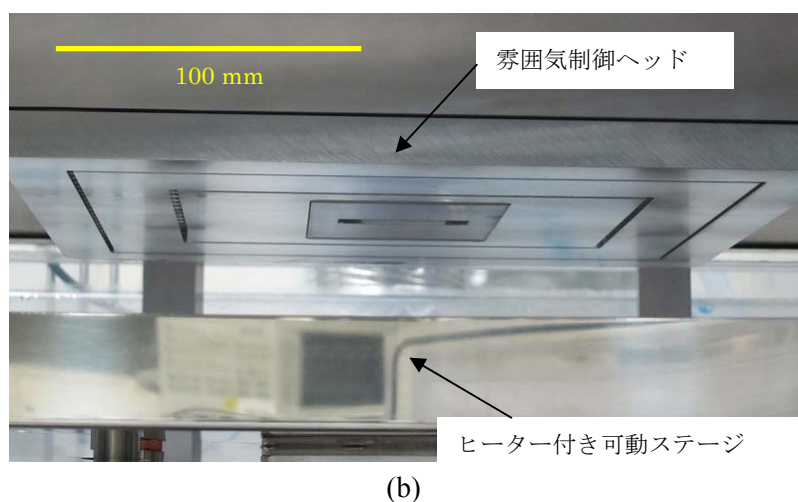
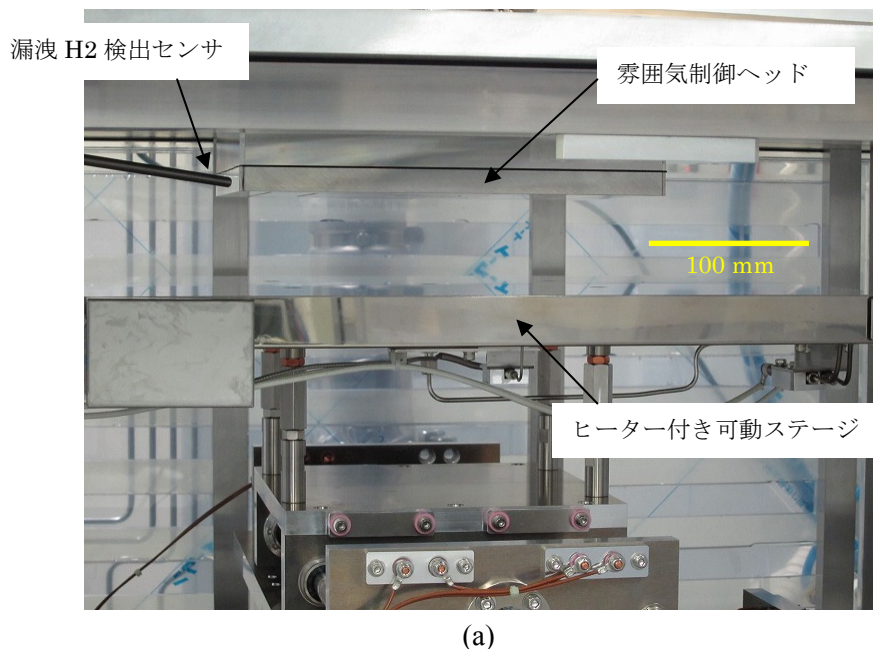
(a)



(b)

図③-(1)-3-3.1 雰囲気制御評価モデル機の全体写真 (a)前面 (b)背面

装置の基本構成は、(1)-3-1 節で述べた通りである。全体写真の中で、アクリル製筐体外壁に見られるミアンダ形状は水冷流路である。これは、ヒーターステージを 300℃程度まで加熱する場合の筐体冷却用として用いる。背面写真(b)に示すように筐体の上部に水槽を設け送水ポンプにより循環する。装置を安全運用するために各種インターロックを設けているが、ここでは二点を記す。水素を雰囲気制御ヘッド外部に漏洩させないために、ヘッドの脇に漏洩水素検出センサ（図③-(1)-3-3.2(a)に図示）を設け、水素の爆発限界濃度よりも十分低く設定した所定濃度以上になったら水素ガス供給を停止する措置を自動で行う。また、排気ラインには酸素センサを設け、ヘッド外部から所定以上の空気を吸引し検知したら水素ガス供給を停止する措置を自動で行う。



図③-(1)-3-3.2 雰囲気制御評価モデル機の筐体内部写真 (a)遠景 (b)近景

以上述べた局所環境制御技術の開発に関し、以下に要約する。本開発では、成膜環境として真空装置と同程度の清浄状態を開放系で実現することが目標である。昨年度は、新規着想に基づく雰囲気制御ヘッド構造に対して数値流体シミュレーションを行い、基礎的な要件定義や流体モデル構築を行った。本検討を経て、今年度は、雰囲気制御機能に放電機能も備えたヘッド構造を考案し、本ヘッドを製作するための具体化検討に取り組んだ。具体的には、反応ガス（水素）導入口に対する不活性ガス導入口や局所排気口の位置や寸法、制御するガス流量を数値解析のパラメータとした。また、数値解析の制約条件として、清浄環境実現と安全運用の両側面から、雰囲気制御ヘッドの直下に流入する空気は 1ppm 以下、ヘッド外部に流出する水素は 0.1%以下とした。諸々の検討と計算の結果、上記条件を満たすヘッド構造およびガス流量条件の目処が得られた。以上を基に雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、2010 年 2 月初旬に装置導入を完了した。来年度は、本機を用いて気流シミュレーション結果の検証や成膜検討を進めていく予定である。

(1)-4 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査

第 44 回応用物理学会のセッション「大気圧プラズマの基礎と応用」(4/1、筑波大学)に出席して、大気圧プラズマの現状と各種応用について最新動向を調査した。計 10 件の報告があり、代表的な登壇者は、京大の白谷氏、上智大の小駒氏、阪大の安武氏、東京工業大の野崎氏、阪大の北野氏らであった。大気圧プラズマは、その生成方法の違いから、低温グロープラズマと熱プラズマに分けられる。前者は材料の表面改質や成膜に、後者は急速熱処理やエッチングなどに適用でき、その応用範囲は広い。プラズマを照射する対象物も、半導体やセラミックなどのハードな材料から、熱に弱いプラスチックなどのソフトマテリアル、さらにはバイオ応用を意識した液体まで適用可能な範囲が広い。上市されている分野は、現在のところ表面改質が主だったところで、成膜分野への展開は研究開発段階と見受けられた。表面改質の用途として製品紹介があったのは、plasmamatreat 社のノズル型プラズマ処理装置であり、自動車鋼材へゴム部品を接着剤フリーで装着する際の前処理に使用する、というものだった。

開発項目③ (Macro BEANS) では、メーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のための革新的プロセスを目指している。CEATEC JAPAN は、国内最大級のエレクトロニクス・IT 関連の展示会で、ディスプレイや太陽光発電パネルなど、いわゆる大面積デバイスの最新市場動向を情報収集するには最適な場である。

そこで、10/6～10に幕張メッセで開催された第10回 CEATEC JAPANに参加した。日経 Tech ONの集計によれば、今年の出展者数は前年の7割ほど(590社)とのものであったが、不況にも関わらず会場は盛況であり、本展示会への注目度に依然根強いものを感じた。今年の展示は、大きく「デジタルネットワークステージ」と「電子部品・デバイス&装置ステージ」の二つで構成されていた。事務局が事前に挙げた今回の見どころは、前者で「3次元(3D)や4K×2K等の高度な映像技術・超解像技術、WiMAXやLTE等の次世代通信規格対応品」、後者では「小型薄型化対応の極小部品・低背部品、自動車向け高耐熱性・高耐久性部品」であった。以下、Macro BEANSの視点に立って、将来、製品化が見込まれている参考出展を中心に収集した情報を列挙する。シャープが、薄膜シリコン方式の太陽光パネルとして、第10世代のマザーガラスを参考出展していた。60インチ基板を8枚並べ、全体のサイズは2880mm×3130mmとなる。変換効率は13%としていた。三菱電機が、スケーラブル有機EL方式の大型パネルを参考出展していた。約100mm角の単位パネルを縦横に並べることで155型(1920mm×3456mm)を実現していた。単位パネルを所望に並べることができ、設置場所に応じたスケーラブル性を差別化ポイントとしていた。京セラが、プリウス搭載の曲面への多結晶パネルを展示していた。来訪者の注目を集めていたのが、スリーエム展示の”バーチャル・マネキン”なる電子看板である。マイクロビーズレンズを特殊フィルムに用いた大型透明基材に、リアプロ方式で動画像を放映するというものだった。基材は自由形状にカットでき(今回は人型にカットし、それが喋る)、3次元技術の展示が多い中、2次元画像でもアイデア次第で特異な臨場感を出せることがわかった(但し、光源から投影基材まで十分な距離が必要なため適用場所が限られる)。フレキシブルデバイスの観点では、TEIJIN、(株)セルクロス、NiCTらからの2次元通信媒体が参考になった。RFIDなどをシート内に埋め込むなどの手法を利用している。

ディスプレイや太陽光パネルでは、依然、大面積化の傾向にあることは間違いないが、一方で顧客ニーズに合わせた「スケーラブル」、「自由形状」という言葉がキーワードになると感じた。現状のCVDなど真空装置は、基板サイズに応じた専用装置となりサイズ自由度がない。従って、Macro BEANSで取り組むテーマは、大面積だけでなくそうした方向性にも合致しているように感じた。

参考文献

- 1) 平成 20 年度戦略的技術開発委託費（異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト）研究成果報告書 第 2 章 ③ (1), pp.540-543.
- 2) S. Vepřek, V. Mareček, “The Preparation of Thin Layers of Ge and Si by Chemical Hydrogen Plasma Transport”, *Solid-State Electronics*, Vol. 11, pp. 683-684 (1968).
- 3) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21(5), pp. 838-840 (1988).
- 4) 村上隆昭、吉田幸久、横山吉典、伊藤寿浩：“大気圧プラズマ化学輸送法を用いたシリコン成膜技術開発”、第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、 pp.558-561 (2009).
- 5) T. Okada, T. Iwaki, K. Yamamoto, H. Kasahara and K. Abe, “Raman Scattering from Gas-Evaporated Silicon Small Particles”, *Solid State Commun.* 49, pp. 809-912 (1984).
- 6) P. Zhang and U. Kortshagen : “Two-dimensional numerical study of atmospheric pressure glows in helium with impurities”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* ,39,153-163 (2006).
- 7) Q.Wang, D.J.Economou, V.M.Donnely : ”Simulation of a direct current microplasma discharge in helium at atmospheric pressure”, *J. Appl. Phys.*, 100, 023301 (2006).
- 8) <http://www.mizuho-ir.co.jp/solution/research/semiconductor/fabmeister/pb/index.html>
- 9) スハス V. パタンカー “コンピュータによる熱移動と流れの数値解析”，森北出版株式会社 (1984).
- 10) 「高周波用高分子材料の開発と応用」シーエムシー出版 馬場文明/監修
- 11) <http://www.maruwa-g.com/seihin/index.html> (株式会社 MARUWA)
- 12) http://www.clippercontrols.com/info/dielectric_constants.html (Dielectric Constant of Materials)
- 13) 「100GHz 帯 Si 基板コプレーナ線路の伝送損失評価」、平成 19 年度情報通信学会発表会)
- 14) 横山吉典、村上隆昭、吉田幸久、伊藤寿浩：「ミストジェット技術を用いた Si 微粒子塗布」、第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、12B-13 (2010).
- 15) 横山吉典、村上隆昭、吉田幸久、伊藤寿浩：「ミストジェット技術による Si 微粒子吐出」、第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、 pp.562-565 (2009).

- 16) H. Fukumoto, J. Aizawa, H. Nakagawa, H. Narumiya and Y. Ozaki :
“Printing with Ink Mist Ejected by Ultrasonic Waves”, The Journal of
IMAGING SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol.44, No.5, pp.398-405 (2000).
- 17) B. O'Regan and M. Graetzel, Nature, 353, (1991) 737.
- 18) K. Morita, H. Hashimoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M.Minagawa, A.Tanioka, Y.
Yanagata and K. Inoue, J. Colloid and Interface Sci. 279 (2004) 484.
- 19) 平成 20 年度戦略的技術開発委託費（異分野融合型次世代デバイス製造技術開発
プロジェクト）研究成果報告書 第 2 章 ③ (1), pp.575-581.
- 20) H. Kobayashi , T. Ishida, Y. Nakato and H.Tsubomura., J.Appl.Phys.69 (1991)
1736.
- 21) 金子正夫、根本純一：バイオ光化学電池—太陽光による資源エネルギーの完全循
環社会に向けて、工業調査会.
- 22) 特願 2008-271271、大気圧プラズマ処理装置.
- 23) エヌ・ペ・ワルガフチック：“便覧 気体と液体の熱物理的性質”，1974，日・ソ通
信社

目次

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発.....	V-672
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発.....	V-673
(2)-1-1 有機薄膜連続形成.....	V-673
(2)-1-2 膜厚制御技術開発.....	V-679
(2)-1-3 多層塗布技術開発.....	V-681
(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発.....	V-684
(2)-2-1 パターン塗布によるナノ構造形成プロセス.....	V-684
(2)-2-2 繊維状基材表面への立体インプリント技術開発.....	V-694
(2)-2-3 中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス.....	V-708
(2)-2-4 繊維状基材の連続高速露光技術.....	V-710
(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発.....	V-717
(2)-3-1 フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術.....	V-717
(2)-3-2 製織技術によるフレキシブルシートデバイス製造プロセスの開発.....	V-726
(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査.....	V-736
(2)-4-1 国際ワークショップ 8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST2009).....	V-736
(2)-4-2 国際会議 35th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2009).....	V-736
(2)-4-3 国際会議 AVS 56th International Symposium & Exhibition (AVS2009)と The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2009).....	V-737
(2)-4-4 国際会議 2nd International Workshop on Flexible & Stretchable Electronics 他.....	V-738
(2)-4-5 国際会議 The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems - MEMS 2010 (1/24-1/28, 中国、香港).....	V-739

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発

繊維状基材上に連続的に均質な高品位機能膜を被覆することが可能なプロセスを開発するとともに、高品位機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を高速連続形成する加工技術と、それら多数の異種繊維状基材を製織によって機能化・集積化する技術とを開発することにより、メートル級のフレキシブルシートデバイスを実現する一連の新規製造プロセスを開発する。

平成21年度は、繊維状基材の連続高品位機能膜被覆プロセスの被覆プロセス条件の検討、3次元ナノ構造高速連続形成加工条件の検討、異種繊維上基材の製織技術の製織条件及び接点構造の検討を実施した。

連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発においては、平成20年度に導入したダイコーティング装置および平成21年度に新規に導入したダイコーティング前後処理装置により、連続的に走行させた繊維状基材の表面に対し、電子的機能膜および光学的機能膜としての有機薄膜（膜厚 $<1\mu\text{m}$ ）、機械的機能膜としての圧電薄膜（膜厚 $>1\mu\text{m}$ ）、電極薄膜、絶縁薄膜等の薄膜について各々連続的に形成するプロセスを実現した。また、異種溶液の塗布により、繊維状基材の表面に2層以上の多層膜を形成する基本プロセスの開発を行った。

3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発においては、パターン塗布装置によって繊維状基材表面に形成したAgパターンやCu塗布膜の高速焼成プロセスの要素技術を確立するとともに、繊維状基材パターン形成装置を導入して、繊維状基材曲面に $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜パターンを連続形成する3次元リソグラフィ基本プロセスの開発を行った。また、繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、最高送り速度が $20\text{m}/\text{min}$ 以上のリールツーリールインプリント装置の開発と同装置を導入するための清浄環境制御設備の増強を実施するとともに、この装置に組み込むための円筒型モールドの試作を行った。さらに、中空繊維状基材の加工技術として、材料の流動パターン制御により基材内に作製する微小セル状構造のサイズとピッチを任意に調整可能とする技術を開発した。

異種繊維状基材の製織技術の開発においては、シート型デバイス用製織技術の開発に向けて、繊維状基材機械的特性評価装置を導入し、繊維状基材同士を交差させた場合の、接触圧力と、接点抵抗変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等、可動接点構造及び材料についての指針を得た。また、直径 0.5mm 以下の機能膜が被覆された繊維状基材を用いて、縦糸、横糸それぞれ50本以上の平織製織を行って、自動織機（ウィービング装置）の基本仕様を決定した。

(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発

本研究では繊維状基材への薄膜形成法として高速化に適したダイコート法を提案し、塗布ヘッドであるダイスの製作およびこれを用いた塗布プロセスの開発をおこなっている。今年度は有機・圧電・導電・絶縁の各種薄膜について各々連続形成するプロセスの実現、および異種溶液塗布による多層膜形成プロセス開発を目標とし、各種繊維状デバイスに求められる機能薄膜種の確保と連続化の実証、および多層同時形成プロセスの検証を目指した。以下詳説する。

(2)-1-1 有機薄膜連続形成

図③-(2)-1.1 に本研究で使用した連続的塗布装置の模式図を示す。装置は基材搬送部、前処理部、塗布部、熱処理部より構成される。基材搬送部は図③-(2)-1.2 に示すように巻き取り・巻き出し、ガイドロール、キャプスタンより構成されるもので、張力（最大 10N）や速度（最大 100m/min）を制御しつつ線材や平線のような繊維状基材を連続搬送するものである。前処理部は基材の表面改質を目的としており、図③-(2)-1.3 に示す大気圧プラズマ流により基材表面を親水化処理するものである。必要に応じてウェット洗浄や UV オゾン処理等の洗浄処理を加えることもある。塗布部は図③-(2)-1.4 に示すような塗布ヘッドであるダイスとダイスへの溶液供給系より構成される。その構造や溶液供給量により塗膜厚を決定するため、塗布プロセスにおいて最も重要な部分となる。熱処理部は高温雰囲気もしくは基材の直接加熱により塗膜を乾燥する部分で、結晶化など必要に応じてさらに熱処理する場合もある。

塗布ヘッドであるダイスの模式図を図③-(2)-1.5 に示す。ダイスには線材断面と相似形の穴が設けられており、基材の走行方向にしたがってその大きさが小さくなる、いわゆるテーパ形状をしている。大別すると図に示すように開放型と密閉型があり、前者は取り扱いが容易、後者は高速化、横型、揮発性の高い溶液などへの対応に優れる、といった特徴がある。本研究では装置が横型であること、トルエンやクロロホルムといった揮発性の高い溶剤を使用することから後者を採用している。

塗布厚は基材による溶液の持ち出し量、すなわちダイス出口境界での溶液の総流量から求められるが、この流量を知るためにはダイス内における溶液の流れを解析する必要がある。

図③-(2)-1.6 に幅広基材への塗布における解析モデルを示す。図中の y 方向への流れはないものとし、各パラメータは x 方向すなわち基材進行方向にのみ変化する

ものとする。境界条件はダイス内壁面で速度 0、基材表面で速度 U 、入口圧（溶液供給圧） P_{in} 、出口圧 P_{out} とし、流体は非圧縮、定常なニュートン流としたとき、塗布厚 t 、ダイス内の圧力分布 $P(x)$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$t = h_{in} h_{out} / (h_{in} + h_{out}) * [1 - (P_{out} - P_{in}) h_{in} h_{out} / 6\mu LU] \quad (3-18)$$

$$P(x) = 1 / [h(x)^2 (h_{in} + h_{out})] * [6\mu U x (h_{in} - h_{out})(L - x) + P_{in} h_{in}^2 (L - x)(h(x) + h_{out}) + P_{out} h_{out}^2 x (h + h_{in})] \quad (3-19)$$

ここで $h(x)$ は位置 x におけるギャップであり $h(x) = h_{in} + (h_{out} - h_{in})x/L$ 、 h_{in} 、 h_{out} は入口、出口のギャップ、 μ は溶液粘度、 L はテーパ長、 U は線速をそれぞれあらわす。

式(3-18)より塗膜厚はギャップやテーパ角といったダイス構造、および溶液の供給圧や線速といったプロセスパラメータにより決まることがわかる。

一方ダイスの上流側については溶液供給圧の大小により挙動が異なる。適正な時は気液界面がダイス内に安定的に存在するが、供給過多のときは溶液の溢れ、供給過少のときはダイス内への空気の巻き込みによりそれぞれ塗膜に乱れが生ずる。適正領域は溶液供給圧によるポアズイユ流と基材走行に伴うクウェット流の均衡およびダイス上流端における気液界面の保持条件から次式で与えられる¹⁻²⁾。

$$6\mu U L_d / h_d^2 - \sigma(1 + \cos\phi) / h_d \leq P_{in} \leq 6\mu U L_d / h_d^2 + \sigma(1 - \cos\phi) / h_d \quad (3-20)$$

ここで σ は溶液の表面張力、 ϕ は溶液と基材における前進接触角、 L_d は上流側平坦部の長さ、 h_d は上流側におけるギャップをそれぞれあらわす。

図③-(2)-1.7 に粘度 $0.9\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、上流側ギャップ $200\mu\text{m}$ 、出口ギャップ $50\mu\text{m}$ 、表面張力 20mN/m 、前進接触角 100° としたときの解析結果を示す。圧力により塗膜厚を調整できるものの、高速化にともない圧力に対する膜厚の変動が鈍ってくるため制御範囲は狭まっていくことになる。

以上の解析結果をもとに、まずトルエンを用いて連続塗布および塗膜厚測定をおこなった。基材は幅 5mm 、厚さ $100\mu\text{m}$ の PET フィルムを用い、ダイスはギャップの異なるものを 3 種類使用した。また塗膜厚についてはレーザー変位計にて測定した。線速は 5m/min 、 10m/min で、溶液供給圧はそれぞれ 200Pa 、 500Pa とした。

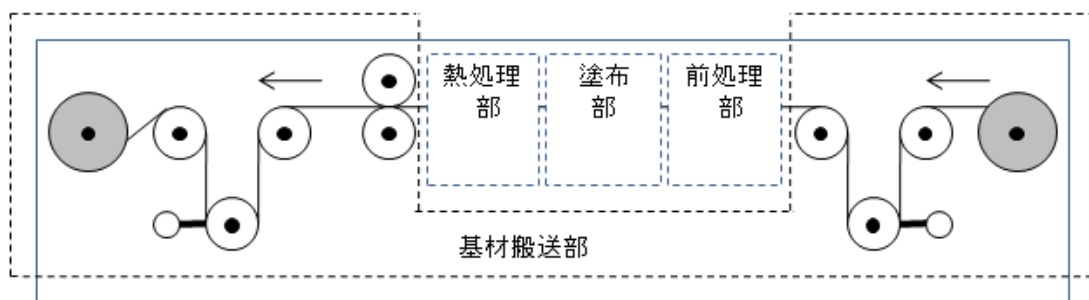
塗布厚測定結果を図③-(2)-1.8 に示す。解析結果と同様、ギャップの広がりとともに厚膜化していく様子がわかる。

次にギャップ $15\mu\text{m}$ 、供給圧 200Pa のもとで有機半導体薄膜 (P3HT)、導電膜 (PEDOT)、絶縁薄膜 (PMMA) をそれぞれ連続形成し、図③-(2)-1.9 に示す 50m 程度の長尺サンプルを試作した。また圧電膜については厚膜化するためギャップを $50\mu\text{m}$ 、供給圧 25kPa にて同様の試作をおこなった。使用溶液および結果につい

て表③-(2)-1.1 に示す。有機半導体、導体、絶縁体については厚さ 100nm オーダー、圧電体については厚さ μ オーダーの各種機能膜が連続形成された。

上記サンプルのうち P3HT 薄膜についてはラマン分光にて配向性の評価、XRD にて結晶性の評価をおこなったがいずれについても検出されなかった。前者についてはさらなる高せん断化、後者については乾燥プロファイル・雰囲気制御をおこない改善を図る³⁻⁴⁾。

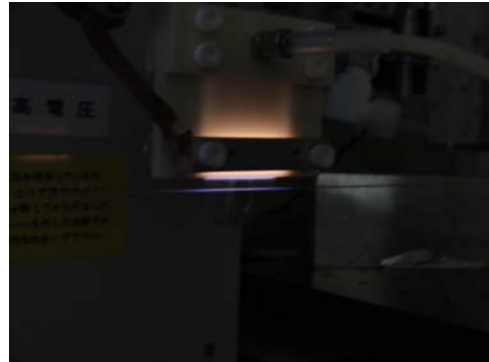
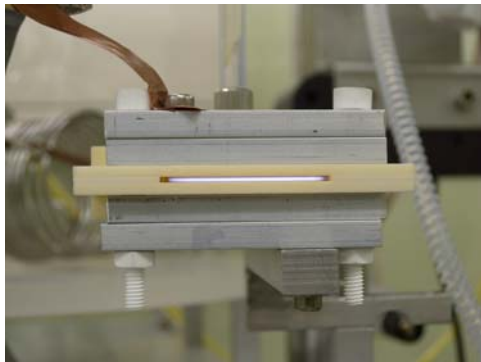
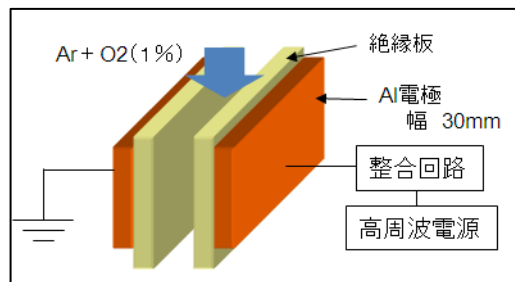
また PEDOT についてはダイス中に固形分が堆積することにより、溶液供給部の流路抵抗となったり塗膜中に固形分が流出するなどの問題がある(図③-(2)-1.10)。供給用の穴の拡大、溶液濾過などの対策をおこないつつ、今後原因究明を進めていく。



図③-(2)-1.1 連続塗布装置の概略図



図③-(2)-1.2 基材搬送装置



(a)

(b)

(c)

図③-(2)-1.3 前処理部

(a)概略図、(b)放電の様子（下流側）、(c)基材への照射の様子



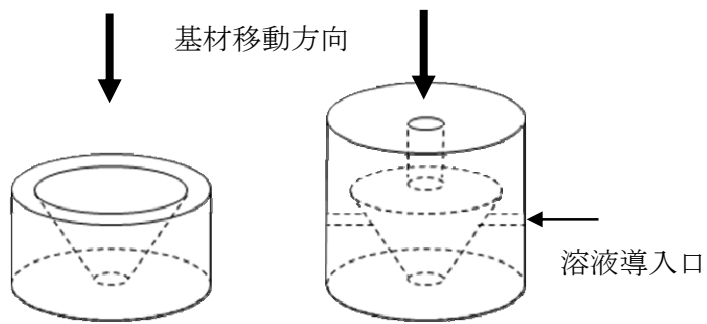
(a)

(b)

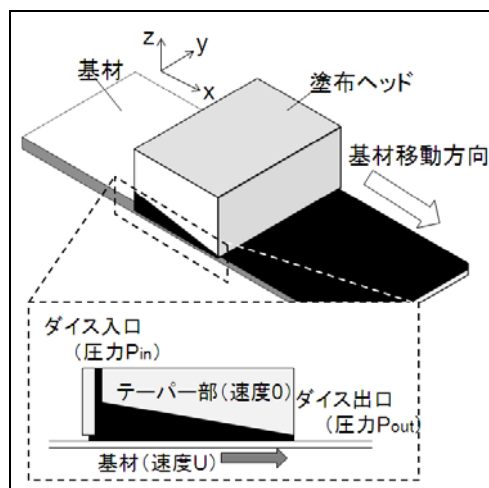
(c)

図③-(2)-1.4 製作したダイス

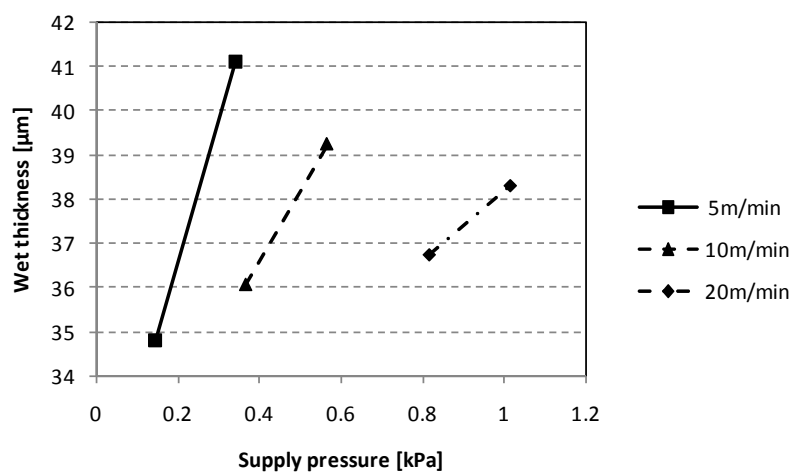
(a)組立前（左：平線用、右：線材用）、(b)組立後（下流側）、(c)組立後（上流側）



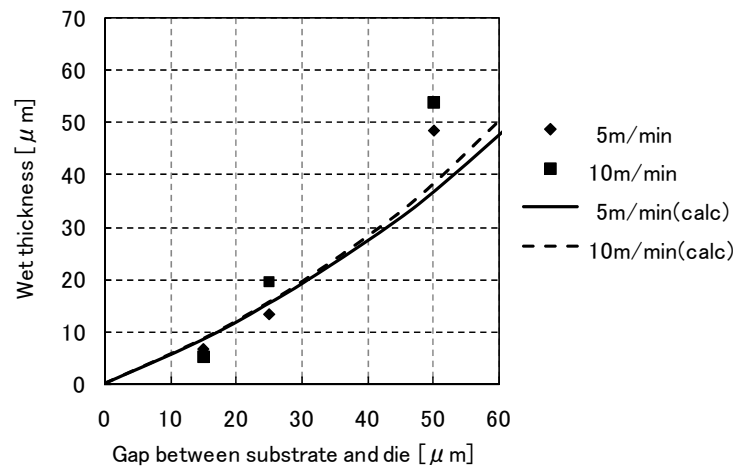
図③-(2)-1.5 ダイス構造例（左：開放型、右：密閉型）



図③-(2)-1.6 塗布解析モデルの概要



図③-(2)-1.7 塗膜厚の溶液供給圧力、線速依存性（解析結果）



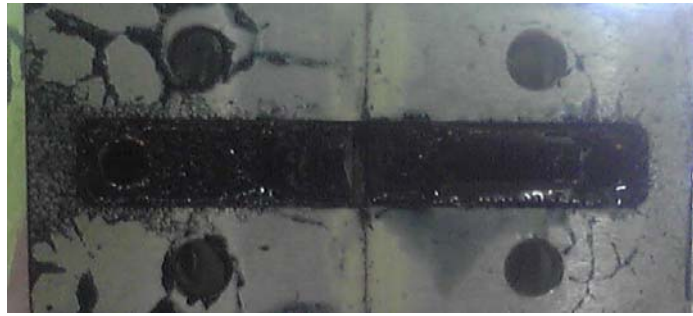
図③-(2)-1.8 基材～ダイスギャップと塗膜厚の関係



図③-(2)-1.9 試作した長尺被覆基材
(a)プラスチックコア巻き (左: PEDOT 被覆、右: P3HT 被覆)、(b)ボビン巻き

表③-(2)-1.1 連続形成した各種機能膜

膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	トルエン
濃度 [wt%]	0.25	5	1	5
粘度 [cP]	0.9	23	24	0.9
想定膜厚[nm]	80	1500	80	160
測定膜厚[nm]	170	1350	220	200



図③-(2)-1.10 ダイス内に付着した PEDOT 固形分

(2)-1-2 膜厚制御技術開発

前項で述べたように塗膜厚は溶液供給圧や線速などのプロセスパラメータ、および基材とダイスのギャップやテーパー角といったダイス構造により決定される。このうち供給圧はダイス上流側の平衡条件による制約を受けるため、塗布厚はダイス構造、特にギャップによって決まる。ギャップは基本的には不変だが、基材厚等が長手で変動するとそれに伴いギャップも変動し、結果として塗膜厚が変動してしまう。またせん断力も変化するため、発現が期待される分子配向にも影響を及ぼす。したがってギャップを積極的に制御することは重要である。

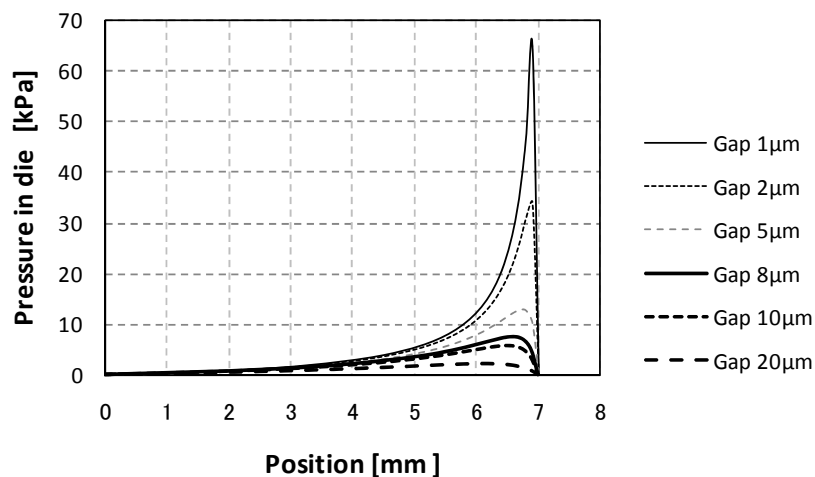
制御法としては外径測定器や変位計によるモニタ値からのフィードバックや CCD 等での観察などが挙げられるが、前者は出力が合算値ゆえ基材と膜とが区別できない、後者については精度に難があるのと画像処理など煩雑な手法によるといった欠点がある。これに対し、本研究ではダイス内の圧力による制御法を検討した。式(③-19)よりダイス内の圧力はテーパー端で高圧化し、このプロファイル、ピーク値は線速やギャップに依存する。図③-(2)-1.11 に解析例を示す。したがって線速一定のもとではこの圧力値からギャップを逆算・制御できる可能性が高く膜厚・せん断力制御に有力である。

本手法の有効性を検証するため図③-(2)-1.12 に示す系にて実験をおこなった。基材は幅 10mm、厚さ 100 μ m の PET フィルムを用い、搬送装置にて連続的に固定ステージ上を走行させた。塗布は一軸ステージに接続された半割のダイスにておこなった。ダイスの高さはレーザー変位計にて測定し、ダイスを下方（基材側）に押し込んだ時の変位計の値からの相対値を基材とダイスのギャップとした。ダイスのテーパー端には直径 1mm の穴を開け、ここから圧力を測定した。

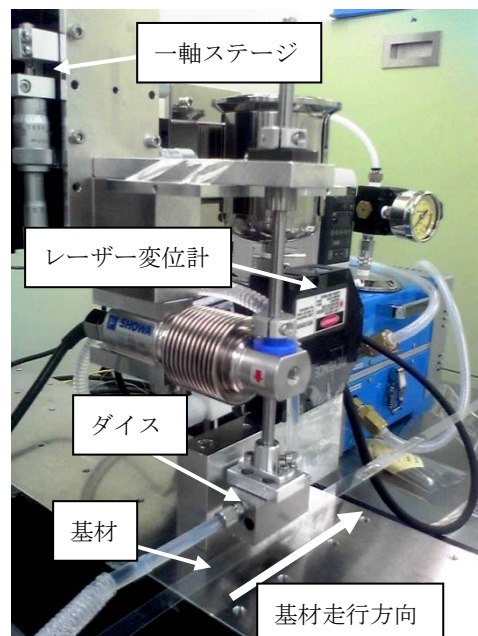
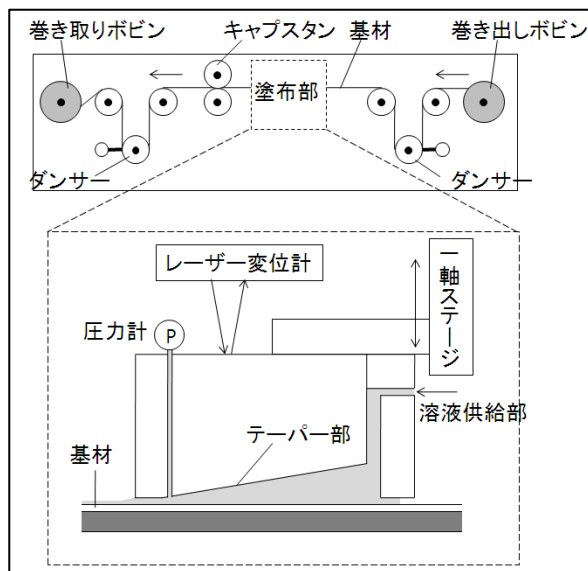
塗布液として水を用いたときのギャップ、線速によるテーパー端圧力について測定結果と解析結果を図③-(2)-1.13 に示す。線速一定のもとでギャップと圧力に強い相関が見られる。特に 10 μ m 以下の狭ギャップ域においてギャップに対する応答

が大きく、モニタとして有効であるといえる。

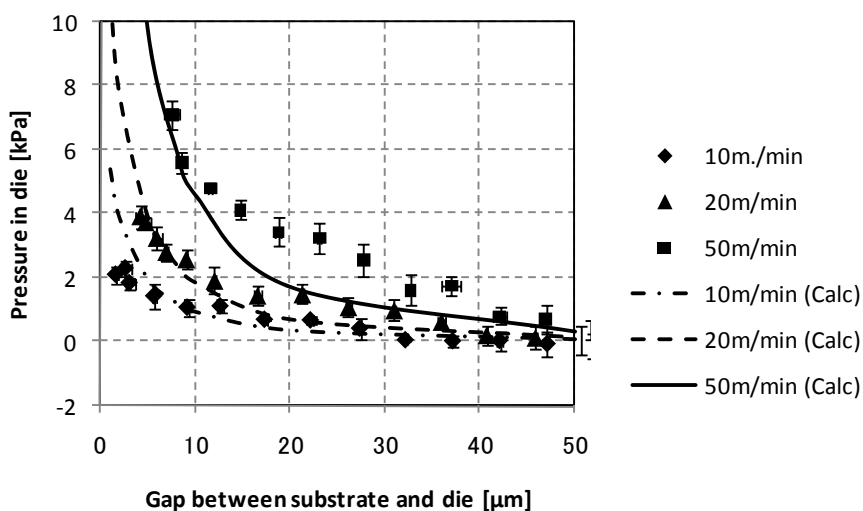
次に塗布液にトルエンを用い、前記同様圧力やギャップとともに塗膜厚についてもレーザー変位計にて測定した。基材には幅 5mm の PET フィルムを用いた。20m/min における塗膜厚の測定結果と解析結果について図③-(2)-1.14 に示す。ギャップとテーパ端圧力に加え、塗膜厚についても強い相関が見られており、テーパ端圧力モニタによる塗膜厚制御の有効性を示すことができた。



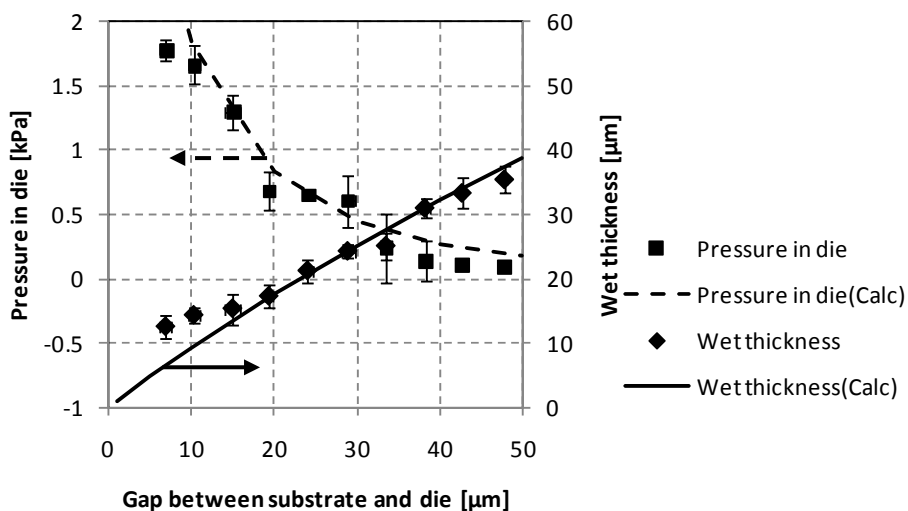
図③-(2)-1.11 ダイスイ内圧力分布（解析結果）



図③-(2)-1.12 実験装置



図③-(2)-1.13 テーパー端圧力のギャップ、線速依存性



図③-(2)-1.14 テーパー端圧力、塗膜厚のギャップ依存性

(2)-1-3 多層塗布技術開発

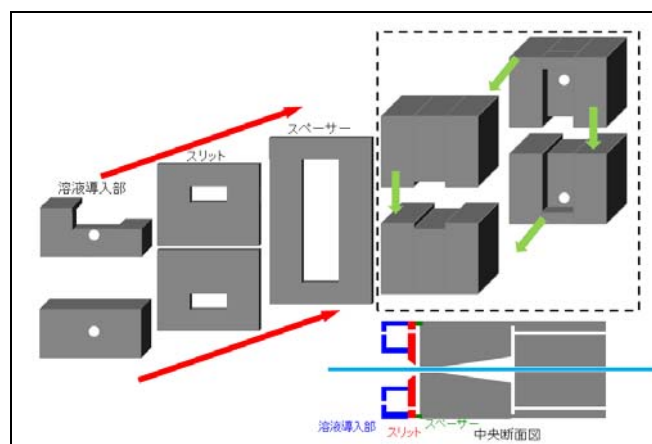
一般的なデバイスにおいて、単層膜のみで機能を発現するものは皆無であり、多層膜形成はデバイス形成上不可欠である。塗布プロセスにおいては単層膜形成の繰り返しにより実現できると思われるが、装置スペースや乾燥における環境負荷の増大、積層塗布時における下地層の溶解や界面における汚染といった問題がある。これに対し複数層の塗膜を同時形成・固化できればこれらの問題は解消される。

積層塗布において必要なのは下の塗膜を乱さないことである。ダイスに対してはせん断を小さく抑えた構造にする必要がある。これを実現するため積層部については前項までのテーパ型ではなく、スリット型の塗布ヘッドとした。スリット型の塗布ヘッドは FPD のカラーレジスト等における平板ダイコーターで広く用いられており、大面積塗工も可能で⁵⁾また定量吐出により塗膜厚をコントロールしやすい。反面高速塗布時には上流からの空気の巻き込みにより不安定化しやすい¹⁻²⁾。これを回避するため本研究では上流側にテーパ型のダイスを配し、下層の塗膜により随伴流の影響を排除した塗布を可能としている。

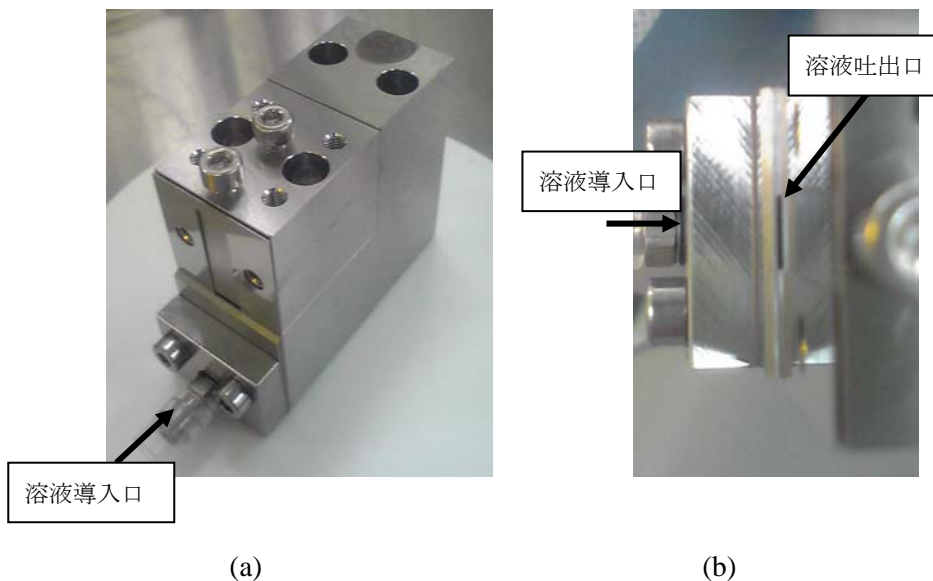
本研究で試作したスリットダイスの模式図を図③-(2)-1.15、製作したダイスの写真を図③-(2)-1.16に示す。スリット幅は粘度に応じて2種類(50 μm 、200 μm)とした。

50 μm のスリット幅でトルエンを単層塗布した結果を図③-(2)-1.17に示す。解析結果と同様、高速化による薄膜化、高圧供給による厚膜化が確認できた。低速時(5m/min)において解析結果との乖離が見られるが、これは供給圧の不安定性や上流側ダイスへの逆流などによるものと考えており、それぞれ溶液供給部の高精度化(手動バルブ調整→装置化)や下層ダイスからの加圧などで改善を図っていく。

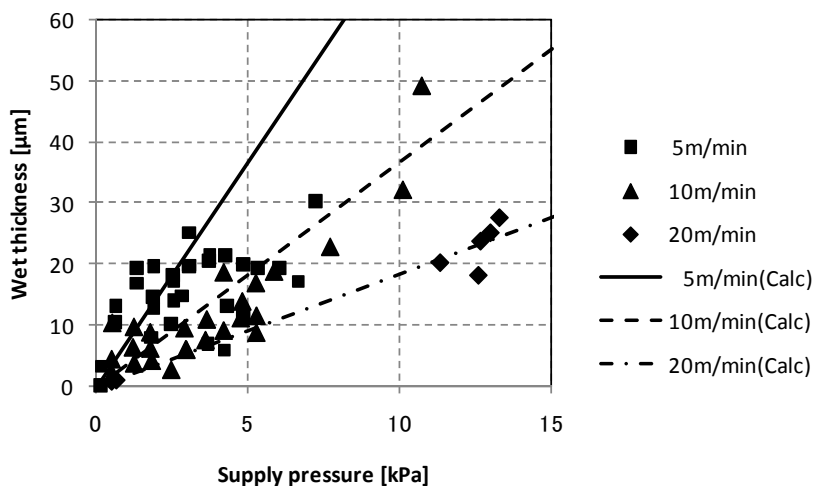
またスリットダイスを用いて PVDF 溶液塗膜上にトルエンの塗布をおこない、5m/min 程度の低速では積層による PVDF 膜の乱れが小さいことを確認した。今後高速化とともに同種溶媒による多層塗布も検討していく。



図③-(2)-1.15 スリットダイスの概略図



図③-(2)-1.16 製作したスリットダイス (a)概観、(b)上から見た状態



図③-(2)-1.17 塗膜厚の溶液供給圧、線速依存性

以上まとめると、今年度の研究活動により以下の結果を得た。

- ・搬送装置にて走行させた繊維状基材表面に連続的に塗布するプロセスを開発した。本プロセスを有機半導体、圧電体、導体、絶縁体に対し適用し、それぞれの薄膜について連続形成を実現した。50m 程度の長尺基材を試作しこれを実証した。

- ・膜厚、せん断力の高精度な制御法として、ダイス内の圧力モニタによるギャップ制御を提案し、その有効性を示した。

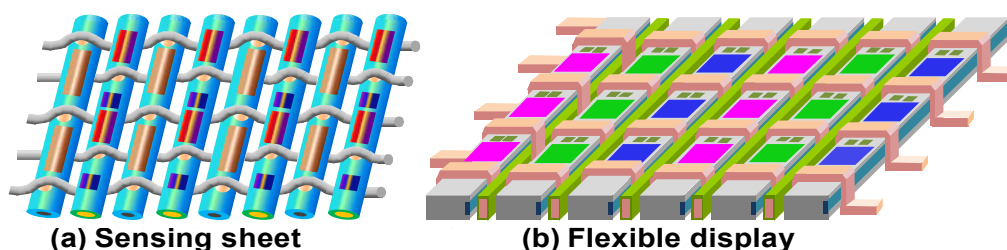
・多層一括塗布に適したスリット型のダイスを設計・製作し、線速・溶液供給圧による塗膜厚変化を測定した。低速時に不安定性が見られるものの、線速一定のもとで溶液供給圧により膜厚制御が可能であることを示した。本プロセスをPVDF塗膜上へのトルエンの積層に適用し下層の乱れが小さいことを確認し、多層同時形成の可能性を示した。

(2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発

(2)-2-1 パターン塗布によるナノ構造形成プロセス

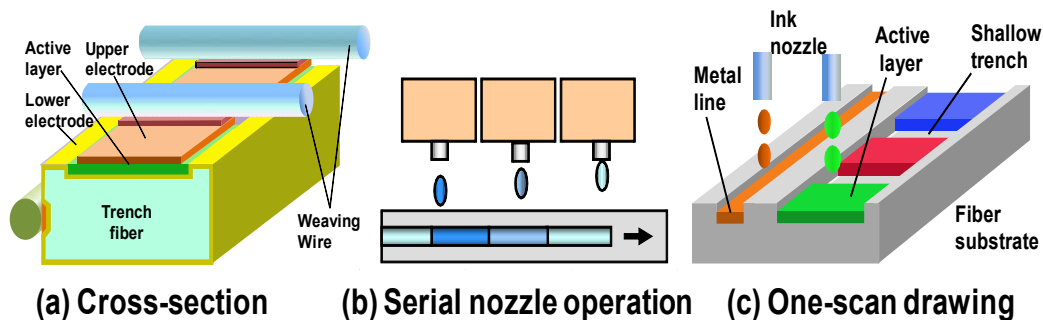
(2)-2-1-1 はじめに

本研究で開発中の技術の応用対象として考えているフレキシブルなシートデバイスとしては、センサシート、発電素子、表示素子などがある⁶⁾。一例を図③-(2)-2-1.1 に示す。これらは電子デバイスであり、機能部以外に配線、電極が必要となる。また、シート化した場合には、2次元的に走る長い配線が必要である。典型的な例は、大型基板を使う液晶やプラズマなどの大画面の表示素子である。



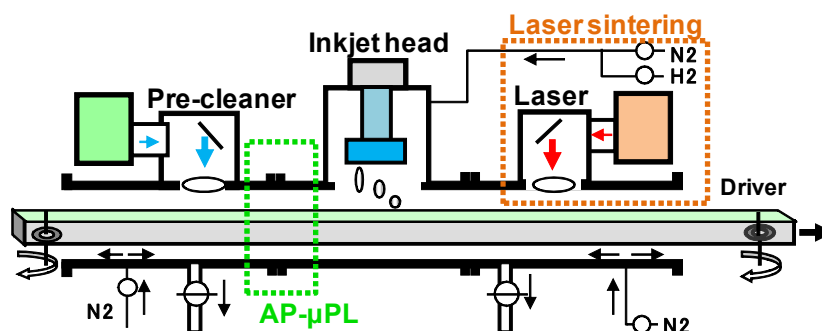
図③-(2)-2-1.1 繊維基材フレキシブルデバイスの例

一方、本研究で取り上げている繊維状基材を使う素子に関して、従来の真空をベースとする半導体プロセスで繊維状基材表面に薄膜素子を形成した試みがある⁷⁻⁸⁾。しかし、基材が細く長い形状で成膜対象が小さい特殊性を考えると、材料、エネルギーを効果的に集中できる小型の(Minimal)手法が不可欠となる。この観点から、インクジェットによるパターン塗布直描技術を取り上げている。図③-(2)-2-1.2 に示すように、繊維状基材にインクジェットを適用する場合、単純な線状パターンでは直列ノズル塗布が可能で、塗布幅が狭いことから1本または少数ノズルを使う一走査塗布(一筆書き)が可能となり、塗布速度の向上が可能となる。この特性はリール to リール(RtR)プロセスに有利となる⁹⁾。



図③-(2)-2-1.2 繊維状基材デバイスとインクジェットプロセス

図③-(2)-2-1.3 は開発中のインクジェットプロセスを示す。RtR で基材を搬送しながらパターン塗布する連続工程を想定している。図③-(2)-2-1.4 は、研究開発の大日程を示す。20 年度は、基本プロセス実験用にパターン塗布装置（インクジェット本体）を導入し、浅溝塗布基本技術およびインクの基本物性を評価した。



図③-(2)-2-1.3 開発中のインクジェットプロセス

年度	20年度	21年度	22年度	23-24年度
装置	パターン塗布装置	前処理機構 (常圧平面プラズマ)	搬送焼成機構 (雰囲気制御)	(統合機) (20 m/min)
技術	材料調査、浅溝塗布	Ag, Cu 高速焼成技術 (雰囲気制御)	連続プロセス (2 m/min)	プロセス連携、実証試作

図③-(2)-2-1.4 研究開発の大日程

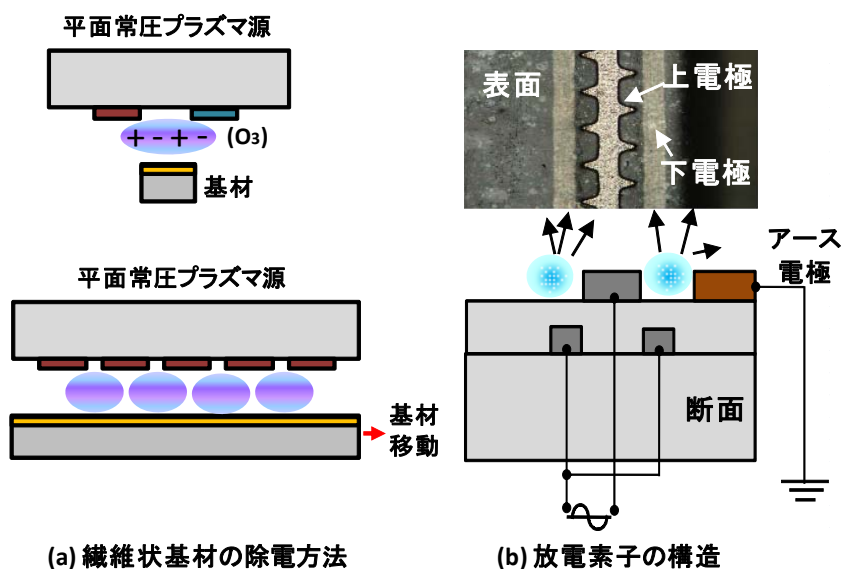
本年度は、繊維状基材のインクジェット特有のプロセスとして、(1)基材搬送に伴い発生する静電気の高速除電技術を検討した。静電気は、薄膜素子の破壊の原因となることが知られており、さらにインクジェット特有の問題として、液滴着弾精度の不良の原因になるといわれている。(2)長尺繊維状基材での安定な配線の塗布形成技術として、浅溝を使った塗布技術を検討した。繊維状基材では、線引

きるとき同時に基材表面に凹凸（溝）を形成できる特徴がある。(3)液体塗布プロセスの律速となる、焼成プロセスの高速化を検討した。メタルインクの場合、一般的に乾燥、焼成温度が高く（200–300℃）、処理時間も長い（30–60分）。本研究では、Ag、Cuのメタルインクの高速焼成を検討した。

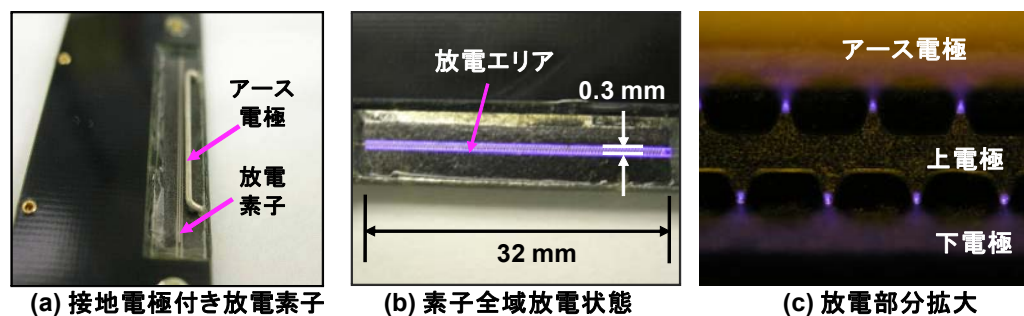
(2)-2-1-2 繊維状基材の静電気除電技術

異種の材料が接触、分離する時、静電気列に対応した静電気が発生する。繊維状基材に正確にインクジェット液滴を着弾させるには、これらの電荷を塗布の直前で除電することが必要である。

インクジェットプロセスの場合、一般的に使われている送風除電器やプラズマジェットのように気流を用いる手法は、液滴の飛跡に影響を与えると考えられ使うことができない。そこで本研究では図③-(2)-2-1.5に示すように近接させた微細な常圧プラズマ源で¹⁰⁾、無風で除電する手法を検討した。今回は、発生するイオンに指向性を与え、照射効果を高めるため、接地電極を設置する構造を工夫した。

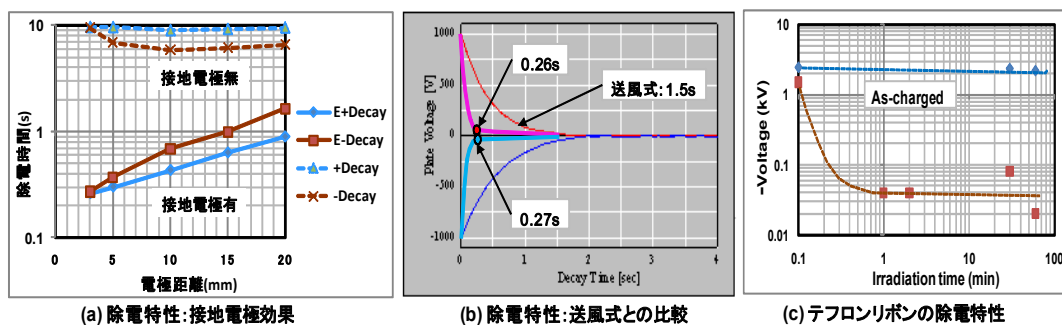


図③-(2)-2-1.5 平面線状常圧プラズマ源の構造



図③-(2)-2-1.6 平面線状常圧プラズマ素子の外観と放電状態

図③-(2)-2-1.6 は、接地電極を持つ平面線状常圧プラズマ素子の外観と放電状態を示す。表面の鋸歯状の表面電極の先端と雲母箔に埋め込まれた下電極との間で放電し、プラズマを発生している。放電幅は約 0.3mm で今回の素子の放電長は 32mm であり、繊維状基材はこの素子と長手方向に、その上を近接させて移動させる。チャージプレート法で、一定電圧、電荷(20 pF)を電極に帯電させ、電圧の減衰カーブを自動計測した。ここでは、送風除電器の評価基準と同様に、1000V から 100V までの減衰時間を除電時間とした。図③-(2)-2-1.7 は平面線状常圧プラズマ素子の除電性能を示す。(a)はチャージプレート法による除電時間を素子の接地電極の有無で比較して示す。接地電極がない場合、素子を近づけても除電時間は短縮されない。一方、接地電極がある素子では、近接するほど除電時間は短縮され、近接限界の約 3 mm では、正負チャージともに約 0.3 秒以内となり、接地電極によるイオンへの指向性の付与の効果が端的に出ている。(b)は市販されている送風式除電器との比較を示す。送風式の約 1/5 の時間で除電できることが分かる。この結果から推定すると、たとえば 100 mm 長の除電素子を使えば、1000 V の電荷ならば、約 20 m/分の搬送速度で除電できることになる。

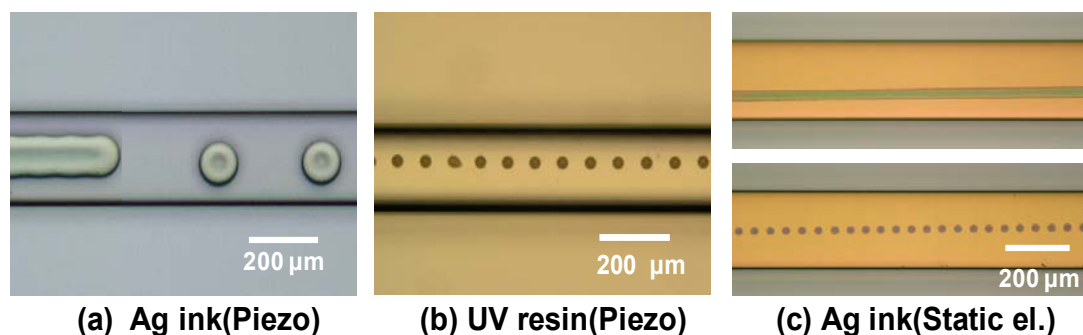


図③-(2)-2-1.7 平面線状常圧プラズマ素子の除電性能

また、各種リボン状材料の除電性能を確認するため、ベムコットで摩擦して帯電させたのち、手動で放電素子を約 3 mm に近接させて所定時間除電後、携帯型の静電気測定器で電圧を測定した。比較のため、帯電後放置した場合の減衰データも示した。(c)に示すテフロンリボンでは、約 2000 V の負電荷を 1 秒以内に除電できることが確認できた。石英リボン (正電荷)、PET リボン (負電荷) でも同様の性能を確認できた。

(2)-2-1-3 繊維基材浅溝への Ag インク塗布技術

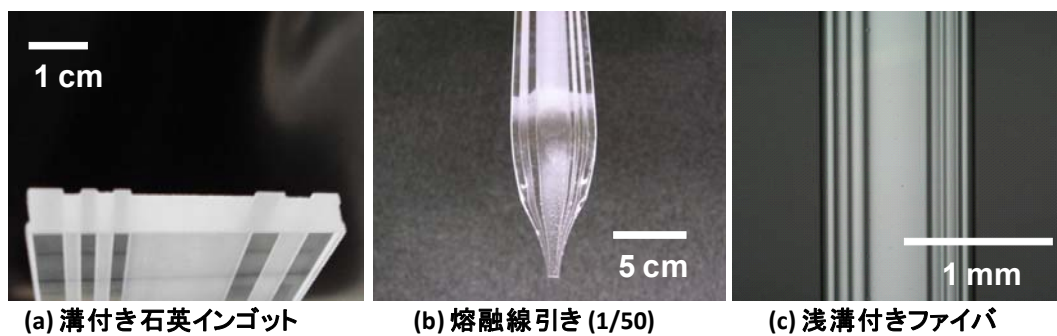
薄膜デバイスを作製する場合、有機、無機、金属などの複数の薄膜を、全面またはパターンニングして堆積する必要がある。図③-(2)-2-1.8 は、種々のノズル形式と材料によるファイバー上のパターン形成例を示す。一般的なノズル形式は、圧電素子型である。(a)は本研究で使用するノズル(液滴 17 pl)での描画例である。



図③-(2)-2-1.8 種々のノズル形式と材料によるパターン形成例

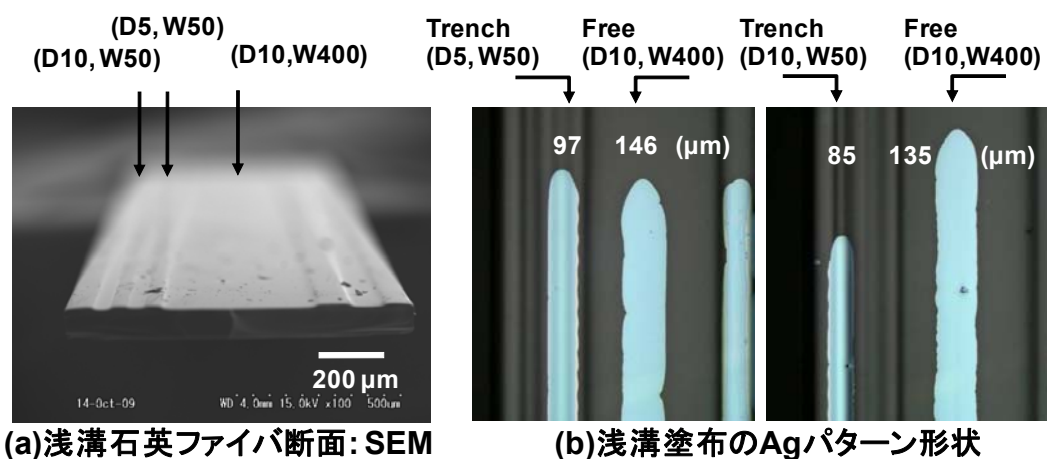
詰まりやすくなるが、ノズル径を小さく(5 pl)することで (b)のような微細なパターン形成が可能である (UV 樹脂塗布)。さらに微細な描画を実現するため、静電塗出型の塗布装置が開発されており、(c)のような 20 μm 線幅から最高 5 μm 程度の線幅まで描画が可能となっている。しかし、微細ドットではノズルが詰まりやすくなり、描画速度が遅くなるため、大小ドット描画の利点をいかすため、両者の形式の複数ノズルを搭載した機種が提案されており、線幅に応じて併用できる。

細長い特殊形状の繊維状基材への高速で単純な一走査塗布を考えた場合、中型液滴サイズで寸法の大きなパターンと同時にある程度の微細パターンも同一ノズルで描画できれば効率が良い。一般的に、インクジェット塗布では、パターン形状精度および位置精度を維持するため、バンク (土手) を形成する手法が採られている。しかしながら、バンク加工の工程が増加する。繊維基材の場合、線引きのとき、少なくとも長手方向に平行な溝をつけることができる。以前の関連研究では各種形状の石英ファイバーの開発を行った経緯があり⁷⁻⁸⁾、本研究では、モデルとして浅溝付き石英ファイバーを作製した¹¹⁾。図③-(2)-2-1.9 は溝付き石英ファイバーの作製プロセスを示す。線引きのときの縮小率を考慮し、石英インゴットに溝加工を行う。次に、石英インゴットを加熱して延伸する。今回の試作では、縮小率 1/50 とし、幅 1 mm、厚さ 0.1 mm のフレキシブルな石英リボンを作製した(1750 °C 線引)。溝幅は 50、100、400 μm、深さは 5、10 μm である。



図③-(2)-2-1.9 溝付き石英ファイバーの作製

図③-(2)-2-1.10 は溝付き石英ファイバーの断面形状(a)(SEM)と浅溝への Ag インクの塗布例(b)を示す。線幅の溝深さ依存性を評価するため、深さ 5 および 10 μm の溝に塗布し、溝幅が 400 μm と広い規制のないエリア（フリーエリア）での線幅と比較してある。フリーエリアに比較し、溝では線幅がきれいに規定されており、溝が深いほうが広がりさがさらに抑えられている。また、ドットパターンを溝に塗布した時（図③-(2)-2-1.14 参照）、液滴の広がりが抑えられるため、矩形化できた。さらに、液滴ピッチを標準の 80 μm から 20 μm に小さく（液量 4 倍）して溝内への液滴量を増やした時、溝内では線幅がフリーエリアの約 50 %に抑えられた。以上述べたように、繊維状基材では線引のときに同時に浅溝を形成することができ、この溝に幅精度が要求される長い配線などのパターンを形成することができる。また、他の大きなパターンは溝のない平坦なエリアに選択的に形成し、複数の膜の積層でデバイスを作製できることになる。また、Si 基板に形成した微細溝では、浸透現象がみられ、液滴より細い配線が可能であることを確認した。本プロジェクトで取り上げている、ナノインプリント技術で形成した種々の溝を用いれば、微細な、自由形状の配線を塗布浸透法で形成できると考えられ、今後の課題として、連携を進める予定である。

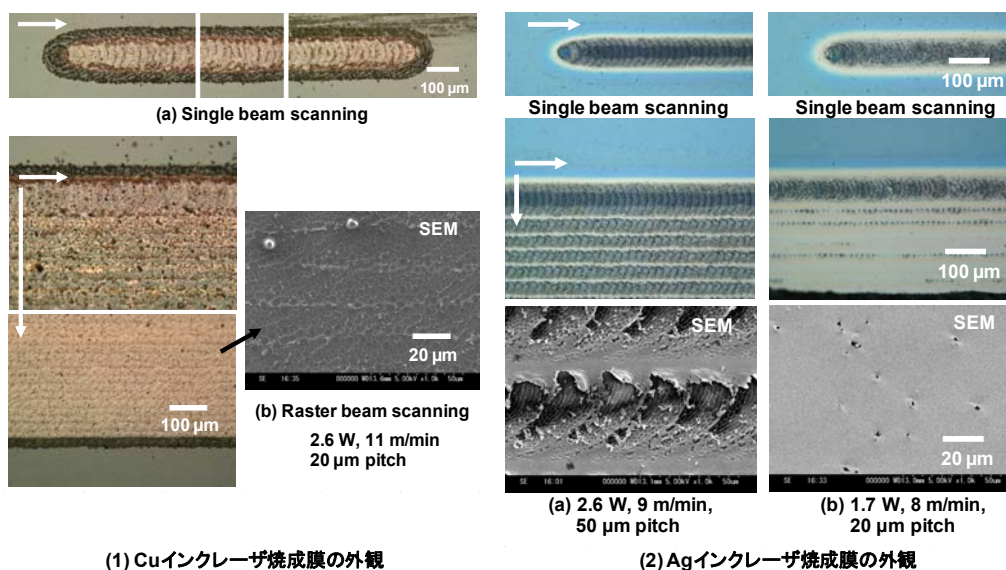


図③-(2)-2-1.10 溝付き石英ファイバーへの Ag インク塗布：深さ依存性

(2)-2-1-4 ナノメタルインクの高速焼成技術

液体塗布プロセスでは、前処理、塗布の高速化に加え、乾燥・焼結の高速化が不可欠である。特にメタルインクの場合は、焼成（シンタリング）を促進して低抵抗化を達成する必要がある。通常、2次元基板に塗布するような場合、塗布した基板を複数枚オープンに入れバッチ焼成する。昨年度報告したように、Ag の場合は通常空气中 200–300 °C で 30 分焼成する。最近 120 °C くらいの低温で焼成できるインクも供給されているが、逆に焼成時間は約 60 分と長くなる。RtR 処理を実現するには、上述のように焼成の高速化は不可欠である。有効なエネルギー種の投入が必要であるが、細長い繊維基材に効率的にエネルギーを集約させる観点が必要である。外熱型は効率が悪いと考えられ、繊維基材に収束した照射方法が有効と考えられる。

本研究では、レーザーの集光照射を検討することにした。本実験では、便宜的にレーザーマーカによるライン、2次元照射を行い、膜の外観、抵抗値を評価した¹¹⁾。レーザーマーカのビーム径は約 100 μm で、想定する繊維状基材の幅にほぼ近く、実用的イメージに近い。レーザーの種類としては、YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) と CO₂ ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) を検討した。YAG の場合、エネルギーの吸収が急峻と思われ、膜が飛散しメタル成分の析出は確認できなかった。そこで、実験では CO₂ レーザを用いた。おもなプロセスパラメータは、レーザーエネルギー、走査速度、2次元照射の場合はビームピッチである。ビーム走査速度は、ライン処理時の基板搬送速度の目安となる。これらの条件を検討して、適切な照射条件を探索した。



(1) Cuインクレーザ焼成膜の外観

(2) Agインクレーザ焼成膜の外観

図③-(2)-2-1.11 CO₂ レーザ焼成した Cu 及び Ag 膜の外観

図③-(2)-2-1.11 は CO₂ レーザで焼成した Cu 及び Ag 膜の外観を示す。Cu インクの場合、黒いインクの中から銅色のメタル相の析出を確認できた。条件を変えて処理した結果では、膜は照射時加熱により乾燥してクラックが入り剥離しやすく、有機成分が多そうであった。また、Cu が析出する適切条件範囲は狭く、平坦な膜を得るのが難しかった。Ag インクでは、広い条件範囲で導電性のある Ag メタル相の析出が確認された。エネルギーが高いと、エネルギーのピーク位置（ビーム中央）で膜の飛散が起こった。エネルギー強度の適正化により、平坦な膜が得られる。このような条件の適正化で得られた最も良好な抵抗率を以下に示す。（ ）内は焼成条件を示す。

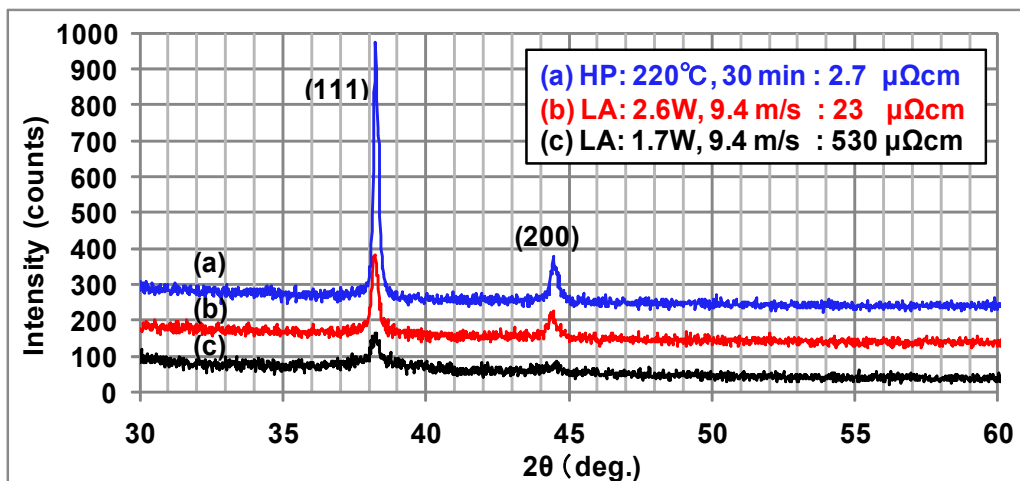
Cu : (56)(3-4)(1.7) $\mu \Omega \text{cm}$ (レーザ)(オープン)(バルク金属)

Ag : (5.7)(2-3)(1.6)

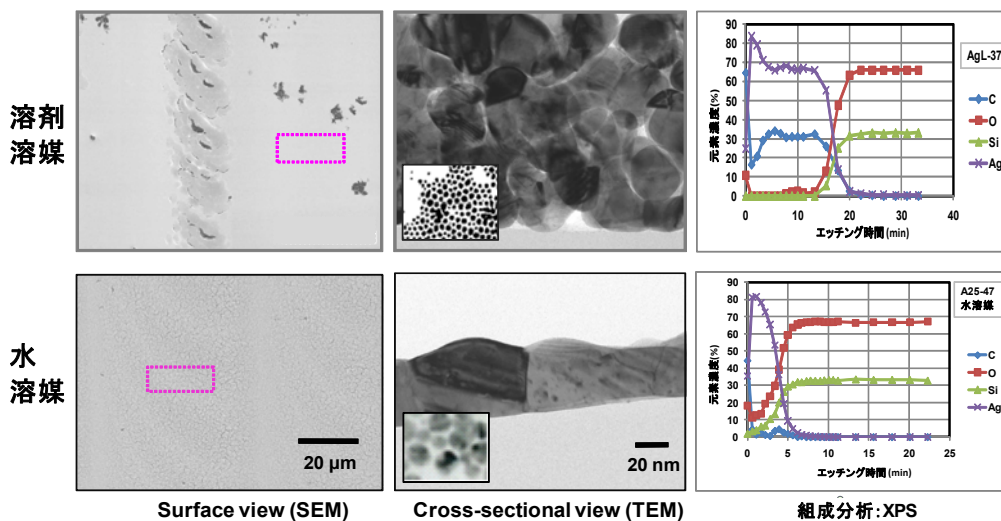
Cu インクで抵抗率が高いのは、現状のインク材料では有機成分（炭素）が非常に多く、レーザのような短時間の急熱では、残留炭素が多く、膜荒れも激しいことに起因すると考えられる。Ag はレーザ走査速度 8 m/分の高速処理で従来のオープン加熱の 2 倍程度にまで抵抗が下がっており、かなり良好に焼成されていると思われる。さらなる低抵抗化には、下記の図③-(2)-2-1.13 で分析するように、有機成分の少ないインク原料の使用がひとつの有効手段と考えられる。

レーザ照射メタル膜の結晶性をみるため、薄膜 X 線回折(XRD)を行った。Cu 膜では、(111)及び(200)面からの回折が見られ、レーザ照射によって多結晶の Cu 膜となっていることが分かった。図③-(2)-2-1.12 はレーザ照射 Ag インク膜の薄膜 X 線

回折データを示す。Cu と同様に(111)及び(200)面からの回折が見られ、レーザ照射によって多結晶の Ag 膜となっていることが分かる。抵抗率の最も低いホットプレート焼成膜(a)が最も (111)面の強度が強く、続いてレーザ照射膜では、エネルギーが強く抵抗率の低い(b)の回折強度が、エネルギーの低い(c)より強く、抵抗率との相関が確認できる。



図③-(2)-2-1.12 レーザ照射 Ag インク膜の XRD



図③-(2)-2-1.13 レーザ焼成 Ag 膜の TEM 及び XPS 分析

レーザ照射の急熱法では、Ag の抵抗率は $5.7 \mu\Omega\text{cm}$ まで下がった。さらに抵抗を下げるための指針を得るため、膜構造の分析を行った。図③-(2)-2-1.13 は、製法の異なる Ag インクの焼成膜の微細構造を TEM (透過電顕) で、組成と化学結合

状態を XPS (X 線光電子分光) で分析した。TEM 写真中の挿入写真は、ほぼ同倍率のインク状態での粒子を示す。安定な分析を行うため、照射エネルギーを抑えた、膜の平坦部分を分析評価した。標準的で有機溶媒を使った上述してきた Ag インクは、インク状態の粒径は約 4 nm であるが (ULVAC カタログデータ)、レーザ照射により、粒径は 5 倍以上、体積は 100 倍以上に粒成長が進んでいる。高速の短時間照射であるが、レーザ照射の効果が確認できた。しかし、一部の粒子は連結 (焼結) しているが、周辺を軽元素マトリクス (有機成分と思われる) で覆われて孤立した粒子もみられ、さらなる粒成長が阻害されていると推測される。この膜を XPS 分析した結果では、膜中に明らかに炭素 (C-H, C-C 結合) が存在することが確認できた。由来は分散剤、有機溶媒と考えられる。レーザ照射のような短時間焼成では有機成分は分解、揮散、酸化、燃焼が不十分で、残存すると考えられる。従って、レーザ焼成の場合、この急熱プロセスに合うインク組成も考慮する必要がある。ここでは、入手できる水溶媒のインクにつき焼成テストを行った。分散剤は含まれるが、有機成分は少ないと考えられる。金属の含有率が低く、今回のスピン塗布膜は薄くなった。インクの粒径は約 20 nm (住友電工カタログデータ) と大きいですが、レーザ照射では、焼結して連結した大きな結晶に成長していることが確認できた。また XPS 分析では、膜下界面には炭素は存在するが、膜中には残らないことが分かった。すなわち、有機成分の少ないインクを選択することは、高速のレーザ焼成には有効と考えられ、照射条件の適正化でさらに低抵抗化が可能で、オープン焼成の膜に近づくと考えられる。

最終的に塗布、焼成プロセスの確認として、インクジェットでパターン塗布した Ag 膜をレーザ焼成した。図③-(2)-2-1.14 は Ag 膜焼成の一例を示す。上記の実験で得られた標準的レーザ条件を適用し、石英ウエハ平面((a))及びファイバー浅溝((b))に塗布した Ag パターンを均一に焼成できた¹²⁾。



(a) IJ-Agパターン焼成(QW) (b) IJ-Agパターン焼成 (浅溝石英ファイバ)

図③-(2)-2-1.14 インクジェット塗布 Ag パターンのレーザ焼成

(2)-2-1-5 まとめ

以上の結果をまとめると、(1)繊維基材を搬送するインクジェットプロセスでは、基材に静電気が発生し、薄膜破壊、インク液滴着弾精度不良の原因となる。微細平面常圧プラズマ素子に接地電極を設けイオンに指向性を付与して近接照射することで、送風式の1/5の時間で除電できることを確認した。(2)石英インゴットを1/50に縮小して線引きした浅溝付き石英ファイバーを試作した。インクジェットで浅溝にAgインクを塗布し、線幅規制効果を確認した。(3)メタルインクの高速焼成を実現するため、YAG, CO₂レーザーでの焼成を検討し、後者では、Cu, Agインクからメタル相を析出できることを確認した。Agインクは約8m/分の高速のビーム走査で焼成可能で、塗布パターン膜も良好に焼成できた。

(2)-2-2 繊維状基材表面への立体インプリント技術開発

繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、本年度（平成21年度）は最高送り速度が毎分20m以上のリールツールインプリント装置を開発した。さらに、当該インプリント装置に組み込むための円筒モールドの作製技術について加工法の検討を行い、平板モールドを試作した上で円筒モールドを製作した。

具体的には、直径φ250μmのプラスチック製繊維状基材を主要成形材料として想定し、円筒モールドを利用して繊維状基材表面に製織工程での位置決めガイド溝を加工するリールツールインプリント装置を設計した。本装置は複数の繊維状デバイスの開発案件に対応するために、繊維状基材の送り方向に対し、円筒モールドを直交、もしくは平行方向に配置できる。さらに、昨年度（平成20年度）の2D（平板モールド）to 3D（繊維状基材）へのローラー式インプリント実験の結果¹³⁻¹⁷を基に、平板モールドで繊維状基材を挟み込み、モールドをスライドさせることで繊維状基材の円周表面に回路パターンを転写する機能が選択できるようにした。また、インプリント工程前に繊維状基材から振れを取り除くために、リールツールインプリント装置専用のリールボビンに巻き直す機能も付与した。円筒モールドの開発では、レーザーリソグラフィーや精密機械加工によるパターンニングを検討したが、転写精度と製作コストの問題から、精密機械加工によるガイド溝形成と光リソグラフィーによる微細パターンの転写を組み合わせる手法を選択した。まず、プロセスの確認のために平板モールドを試作し、技術的な問題点を洗い出した後、直径φ100mm、幅30mmの円筒モールドの製作に着手した。また、平板モールドによる繊維状成形材料へのインプリント実験を行い、モールド

ドパターンの転写精度を確認した。その後、平板モールドと同様にライン&スペース、ドットパターン、デモデバイスパターン等を加工した円筒モールドを作製した。来年度（平成 22 年度）は、本年度の基礎実験を基にしてリールツールールインプリント技術を確立するとともに、ウィービング MEMS デバイスの開発に貢献する。

(2)-2-2-1 リールツールールインプリント装置の開発

リールツールールインプリント装置の仕様決定の参考とするため、ロールツールールインプリント装置の現状について技術調査を行った。既存の装置は大きく、光インプリント法と熱インプリント法を用いたものに分けられ、前者については東芝機械株式会社、エンジニアリング・システム株式会社から、後者については明昌機工株式会社から情報を収集した。

調査したインプリント装置では、シートの幅は 300~600mm 程度であり、繊維状の基材に適用するには、基材の送り出し部および巻き取り部に新たな技術開発が必要である。

インプリント用のロールについては、大きなパターンについては機械加工で作製している。微細なパターンについては、平板モールドと同様に、電子ビームや光リソグラフィと電鍍加工により薄い板状のモールドを作製し、それをロールに巻き付け固定する型式がとられている。この方式は、シート上に一定の大きさのパターンを繰り返し作製する場合には有効であるが、つなぎ目があるため微細パターンを連続的に形成する用途には適用できない。すなわち、微細パターンを連続的に形成する必要がある、製織プロセスのための繊維状基材へのパターンニングには適さない。また、固定のためのつなぎ目部分ではシートにキズが入る危険性があり、繊維状基材の切断が懸念される。そのため、つなぎ目のないロール型のモールドの開発が必要である。

送り速度については、現状、光インプリント法で最大 5 m/min 程度であった。主な律速要因は微細パターンへの光硬化樹脂の充填速度である。繊維状基材ではシートに比べ、均一な面圧でモールドに基材を押し当てるのが困難になることから、さらに成形速度は遅くなるのが懸念される。熱インプリント法では、現状 10 m/min 程度のプロセス速度が上限である。主な律速要因は樹脂の加熱と冷却である。シートでは裏面からのみ冷却を行うが、繊維状基材では多方向からの冷却が可能となるため、成形速度を向上できる可能性がある。これらから、高速のリールツールールインプリント装置を実現するためには、熱インプリントの高速化

について検討することが必要である。

以上の調査結果を基に、リールツーリールインプリント装置の仕様を以下のよう
に決定した。

装置の概要

繊維状基材を、平面型モールドで挟み込み、熱インプリントによって微細パターンを繊維状基材表面に転写する。平面型モールドは上下のステージに個別に取り付けることができ、前記上下ステージをプレス中に繊維状基材の長手方向に対し、直交してインプリントすることもできる（ローラー転写）。なお、リールに巻かれた繊維状基材は、後述する仕様にて連続して送り出し、巻き取りが可能であると共に、最小設定単位 1mm 以下で間欠送りが可能な構造をもつ。また、購入直後の繊維状基材を当該装置のリールに巻き付け直し、前工程として繊維状基材の捻りや巻き付け時の緩みなどを取り除く。加工後の繊維状基材の一部巻き取り分け、巻き取り方向を反対にするための巻き直しなど、後工程として繊維状基材の巻き付け状態を手動および自動にて変更できる。

装置の基本構成

リール部

- 送り出しリール
- 巻き取りリール
- 張力調整機構
- 間欠送り機構
- リール巻き直し機構

成形部

- 平面型モールド固定機構
- プレス機構
- 加熱機構
- 冷却機構
- ローラー転写機構
- 目視アライメント機構

制御部

- 制御盤

基本構成別仕様内容

リール部

送り出し部

直径 $\phi 250 \pm 100\mu\text{m}$ の繊維状基材を毎分 40m 以上で送り出せる。

装着可能なリールコアの最大直径： $\phi 300\text{mm}$ 。

繊維状基材の捩れを補償する機能付き。

巻き取り部

直径 $\phi 250 \pm 100\mu\text{m}$ の繊維状基材を毎分 40m 以上で巻き取れる。

装着可能なリールコアの最大直径： $\phi 300\text{mm}$ 。

繊維状基材の捩れを補償する機能付き。

リール巻き取り部には、巻き取り時に繊維状基材が重ならないように、リールの回転に同期して、リールの巻き取り位置をずらす機構を取り付けること。

最大張力：100N

最小設定単位 1mm 以下で間欠送りが可能なこと。

片方のリールから、他方のリールに巻き直しが可能なこと。

成形部

パターンエリア $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の平面型モールドを固定可能。

平面型モールドは、繊維状基材を挟んで上下のステージに取り付け可能。

最大荷重：300N（最小荷重・最小設定単位 3N）。

上下の平面型モールド固定ステージそれぞれに加熱機能を備える。

平面型モールドの最高加熱温度： 250°C 以上。

上下の平面型モールド固定ステージそれぞれに冷却機能を備える。

成形後の繊維状基材の冷却機能。

上下ステージは繊維状基材の送り方向および直交方向に関して、以下の仕様で動作可能。

ステージ 1 移動方向：繊維状基材の送り方向および直交方向

移動範囲： $\pm 15\text{mm}$

最小設定単位： $10\mu\text{m}$

ステージ 2 移動方向：繊維状基材の送りと直交方向

移動範囲： $\pm 15\text{mm}$

最小設定単位： $10\mu\text{m}$

上下のモールド間の繊維状基材を観察する反射ミラーを 2 枚以上有する。

制御部

制御盤

各軸個別に動作可能な機能を有する。

プレス軸については、プレス制御が可能なものとする。

リール巻き取りの自動・手動の切り替え可能。

巻き取り速度、加減速度の設定、間欠送り量の設定が可能であること。

その他付属品

リールボビン A 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：50mm

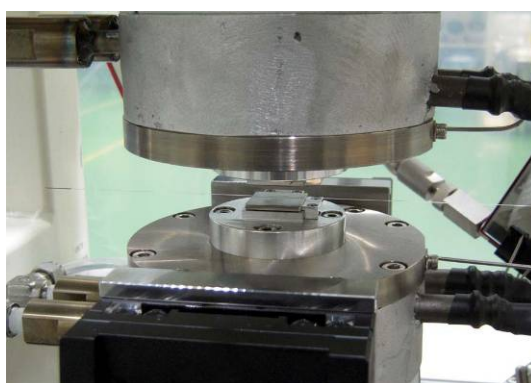
リールボビン B 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：100mm

リールボビン C 二個、外径： $\phi 200\text{mm}$ 、幅：25mm

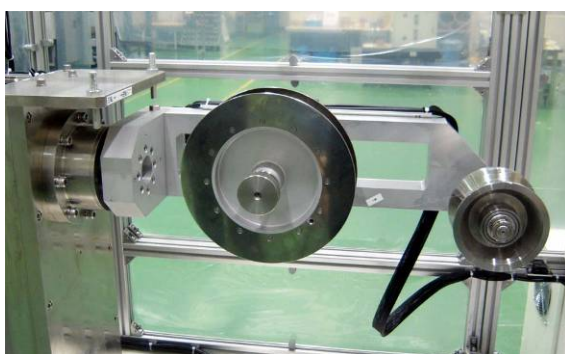
以上の仕様に基づき試作したリールツールールインプリント装置を、図③-(2)-2-2.1 に示す



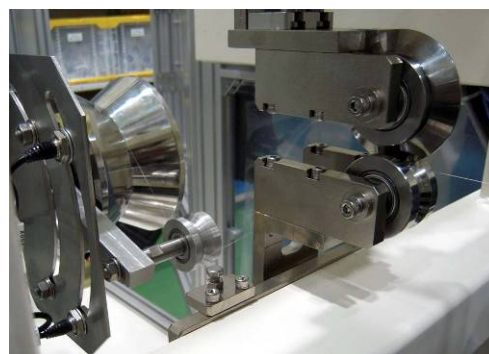
(a)



(b)



(c)



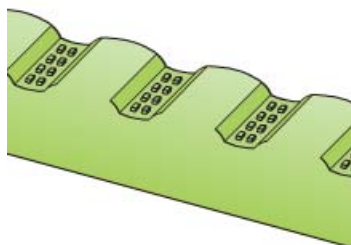
(d)

図③-(2)-2-2.1 開発したリールツールールインプリント装置。
(a)全体、(b)成形部、(c)送り出し側リール部、(d)張力負荷機構。

(2)-2-2-2 円筒モールドの開発

リールツールールインプリントにより、連続で繊維状基材表面へのパターンニングを行うため、円周曲面上にパターンを形成した円筒モールドを使用する。リールツールールインプリントプロセスにおいて、繊維状基材の移動に同期して円筒モールドを回転させることにより、繊維状基材を止めることなく連続してパターン転写を行うことが可能になる。円筒モールドを回転させることで、連続して繊維状基材の表面にパターン転写を行う必要から、円筒モールド表面のパターンは、切れ目なく円筒モールドの表面に一様に形成する必要がある。

製織に使用する繊維状デバイスには、図③-(2)-2-2.2 に示すような、製織時に縦糸と横糸の交点部分に位置し、繊維状デバイスの座りを良くするためのガイド溝の形成が有効であり、そのサイズは繊維状デバイスの直径に対して十分な大きさが要求される。また、製織時の縦糸と横糸の交点では、電気信号を効率よく伝達する必要から、確実に信号を伝達できる接点構造が必要になる。さらに、繊維状デバイスにおいて、交点と交点の間には、様々な機能を付加したデバイスの形成が必要であり、これら、接点構造やデバイスでは、繊維状デバイスの直径に対して十分に小さなサイズのパターン形成が必要である。

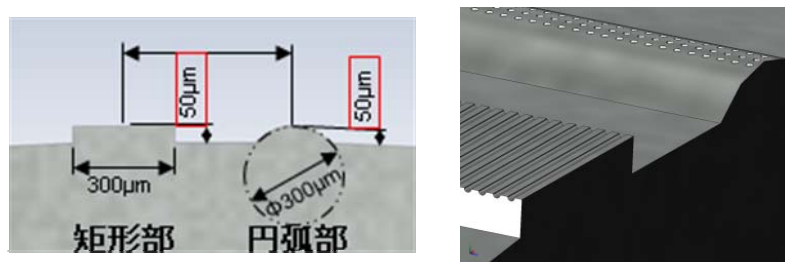


図③-(2)-2-2.2 製織ガイド溝

今回開発する円筒モールドを使用したリールツールールインプリントプロセスに於いては、熱インプリントを適用することにより、繊維状デバイスの形成に要求される、大きなサイズのパターンと小さなサイズのパターンを同時に形成することが可能と考えている。これを実現するためには、開発する円筒モールドに於いては、大きなサイズのパターンと小さなサイズのパターンの共存が必要であり、さらにこれらのパターンを切れ目なく形成することが必要であるが、現状の技術では、これらを実現した例がない。そこで本年度（平成 21 年度）は、必要とされる円筒モールドの製作プロセスの検討を行い、円筒モールドの試作を行った。

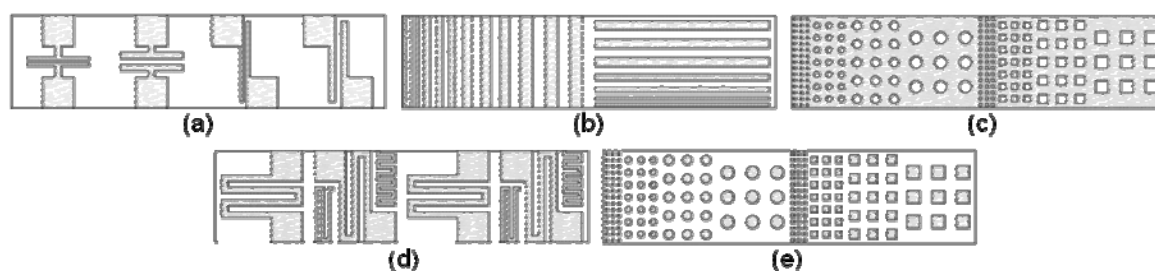
円筒モールドの製作プロセスの検討に先立ち、リールツールールインプリント

プロセスで要求される円筒モールドのパターン形状について説明する。先ず製織時のガイド溝であるが、これは、昨年度（平成 20 年度）の検討結果を踏まえて円弧形状を採用した。ガイド溝の直径は $\phi 300\mu\text{m}$ で深さ最大 $50\mu\text{m}$ である。ガイド溝の底部には電気接点となる微小突起を形成する。微小突起の大きさは $10\mu\text{m}$ である。円弧形状のガイド溝とガイド溝の間には繊維状デバイスを想定した各種パターンを形成するための矩形部を設ける。円弧部、矩形部の寸法および 3D イメージは図③-(2)-2-2.3 の様になる。



図③-(2)-2-2.3 円弧部、矩形部形状

矩形部上に作製するパターンとしては、インプリント性の検証を行うための基本パターンの他に、タッチパネルを想定するパターン（K 案）や、インクジェット法によるパターン回路生成のガイドとなる溝（M 案）を形成する。種々検討の上、図③-(2)-2-2.4 の(a)～(e)の 5 種類のパターンを作製することとした。いずれのパターンも最小パターン幅 $10\mu\text{m}$ 、パターン高さ/深さ $5\mu\text{m}$ の小さなパターンである。



図③-(2)-2-2.4 矩形部上に作製するパターン

- (a) M 案パターン、(b) ライン&スペースパターン、(c) 凸ドットパターン、
(d) K 案パターン、(e) 凹ドットパターン

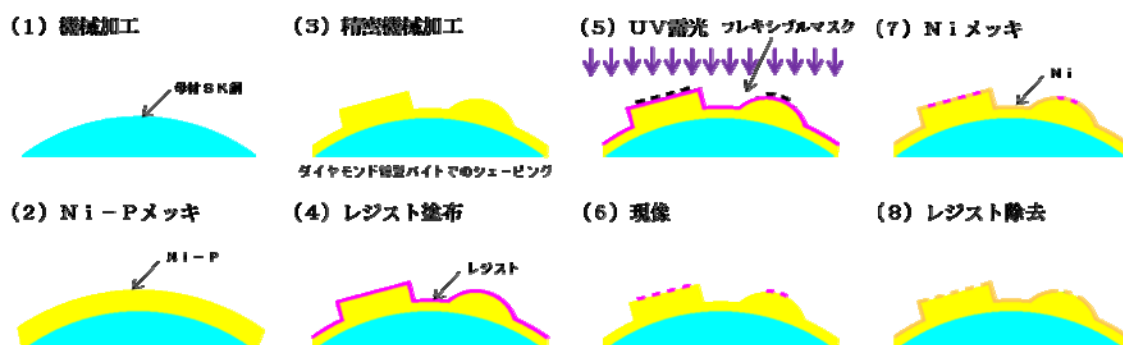
初めに、精密機械加工の適用を検討した。精密機械加工では、ダイヤモンドバイトやエンドミルなどの加工工具を用いて、旋盤型の工作機械で加工を行えば、

継ぎ目のないパターンの加工が原理的には可能である。しかし、直径φ10μm程度の小さなパターンに対応する加工工具の製作が難しいため、大きなパターンと小さなパターンが共存する円筒モールドを精密機械加工だけで製作することは困難である。

次に、光リソグラフィー法とメッキまたはエッチングの組み合わせの適用を検討した。光リソグラフィー法は、マスクを作製し、マスクを通してレジストを露光、現像することにより、マスクと同じレジストのパターンを形成する手法である。レジストパターン形成後にレジストパターンをマスクとしてメッキまたはエッチングを行うことにより、元のマスク形状と同じ形状の作製が可能である。本手法では、元になるマスクにパターンを形成できれば、モールドの作製が可能である。しかし、本手法で用いられるマスクはガラス基板が一般的であり、このためパターン形成対象となるモールド形状は平面に限定される。また、本手法ではマスクと同じパターンの形成は得意であるが、高さ方向で順次形状が変化していく円弧形状のようなパターンの作製は難しい。このため、光リソグラフィー法とメッキまたはエッチングの組み合わせだけでは円筒モールドの製作は困難である。

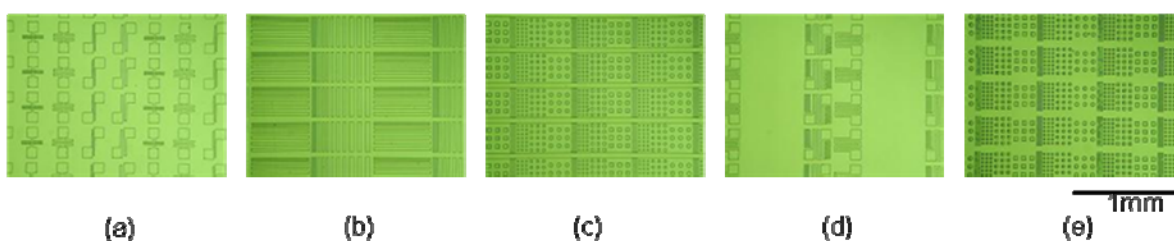
精密機械加工法、光リソグラフィー法それぞれ単独では円筒モールドの製作が困難であるので、我々は、両者を組み合わせることにより円筒モールドを試作することにした。なお、光リソグラフィー法では通常は平面へのパターン形成しかできないが、マスクとして、可撓性を持つフレキシブルマスクを使用することにより、曲面へのパターン形成を試みている。

図③-(2)-2-2.5 に円筒モールド作製のプロセスを示す。矩形形状、円弧形状の大きなパターンの形成は、精密機械加工を用いて行い、接点部、デバイス部分に相当する小さなパターンの形成は、フレキシブルモールドを使用した光リソグラフィー法とメッキで行った。



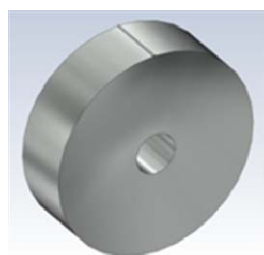
図③-(2)-2-2.5 円筒モールド作製プロセス

ここで、実際に円筒モールドを製作する前に、フレキシブルモールドを使用した光リソグラフィー法とメッキの組み合わせにより所望のパターンが形成可能かどうかの検証を行った。Ni 平板の上にフレキシブルモールドを用いてレジストパターンを形成し、さらに Ni をメッキしてパターンの作製を行った。図③-(2)-2-2.6 に試作した平板 Ni モールドを示す。図③-(2)-2-2.6 は試作した平板 Ni モールドを光学顕微鏡で観察したものであるが、5 種類全てのパターンに於いて、所望の形状が得られることが確認できた。



図③-(2)-2-2.6 平板 Ni モールド試作結果

次に、平板モールドでのプロセス検証結果を受けて、実際に円筒モールドの試作を行った。試作した円筒モールドは図③-(2)-2-2.7 に示すように直径 ϕ 100mm、厚さ 30mm の円筒の円周面上にパターンを形成している。円筒モールドの試作に当たっては、曲面上で、矩形形状、円弧形状の大きなパターンと接点部、デバイス部の小さなパターンのアライメントを取る必要がある。アライメントに関しては試行錯誤が必要であるため、試作円筒モールドに於いては、図③-(2)-2-2.5 で示した Ni メッキの代わりに、再生可能な銅を使用した。

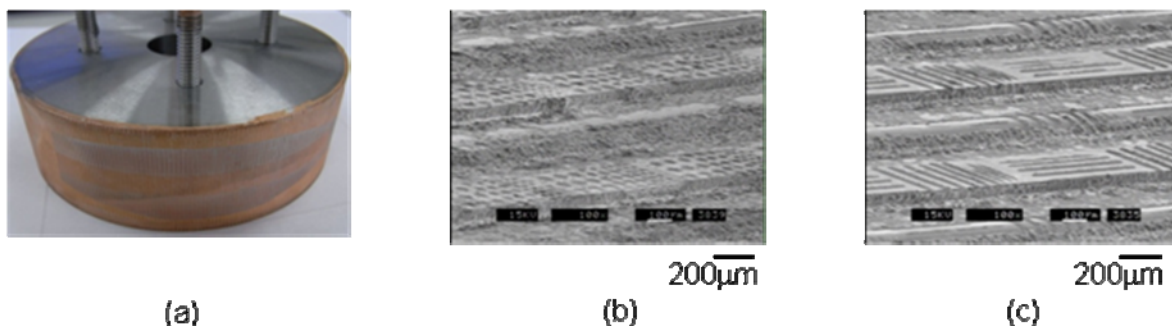


直径 ϕ 100mm, 幅30mm

図③-(2)-2-2.7 円筒モールド外形寸法

図③-(2)-2-2.8 に、試作した円筒モールドの外観とパターン部分の拡大を示す。

図③-(2)-2-2.8 に示したパターン部分の拡大は、一部に生じている形状生成不良部分である。部分的な形状不良については、来年度（平成 22 年度）に改良を予定している。

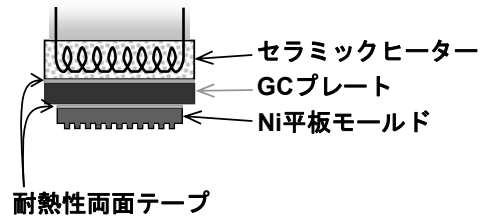
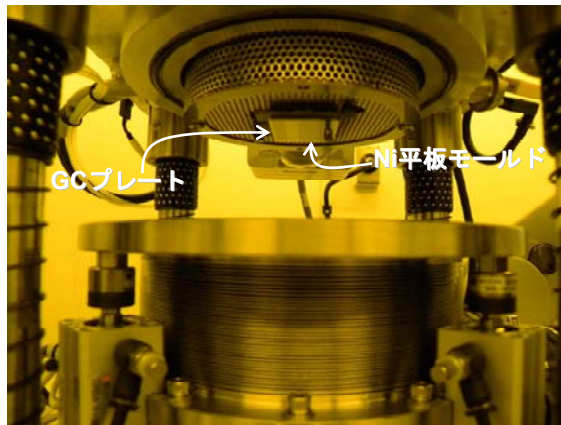


図③-(2)-2-2.8 円筒モールド試作結果

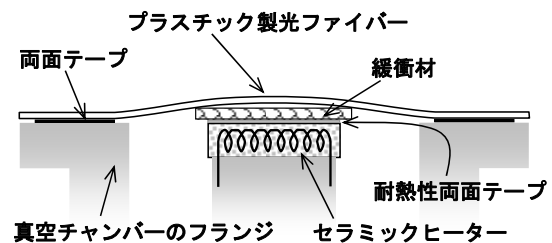
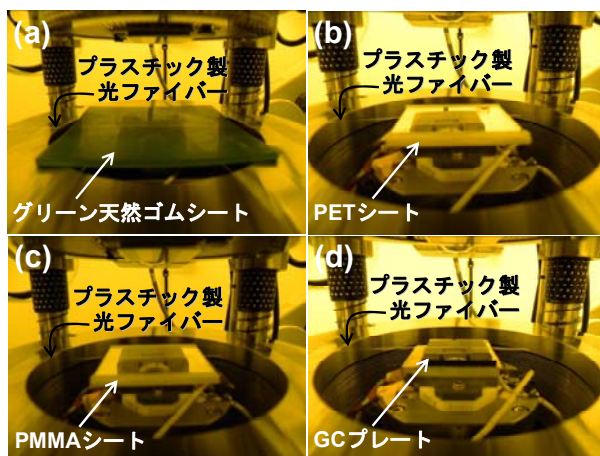
(a)外観、(b)凸ドットパターン、(c)ライン&スペースパターン

(2)-2-2-3 平板モールドによるインプリント実験

円筒モールドを利用したリールツーリールインプリントでは、円筒モールドの対面に配置するバックアップローラーの存在が重要である。何故なら、バックアップローラー表面の緩衝材による弾性変形量と円筒モールドによる繊維状基材への押し込み量との間には、高速転写に適したバランスが存在すると考えられるためである。そこで、前節の平板 Ni モールドを用いて、プラスチック製光ファイバーの表面に熱インプリントを行い、二者の相関関係を予備調査することにした。平板モールドの表面には、Nano-In Coater NIC-0703N（アインテスラ）を用いて、フッ素系離型剤 HD-2101TH¹⁸⁾（ダイキン化成成品販売）の単分子膜を形成した。平板モールドのサイズは $36.5 \times 31.5 \text{mm}^2$ であり、図③-(2)-2-2.9 に示したように、厚み 3mm のグラッシーカーボン（GC）プレートを挟んで、上部のセラミックヒーターに耐熱性両面テープで固定した。また、下部のセラミックヒーター上には、図③-(2)-2-2.10 のように 4 種類の緩衝材を介して、プラスチック製光ファイバーを配置した。



図③-(2)-2-2.9 熱インプリント実験での上部ステージのセットアップ



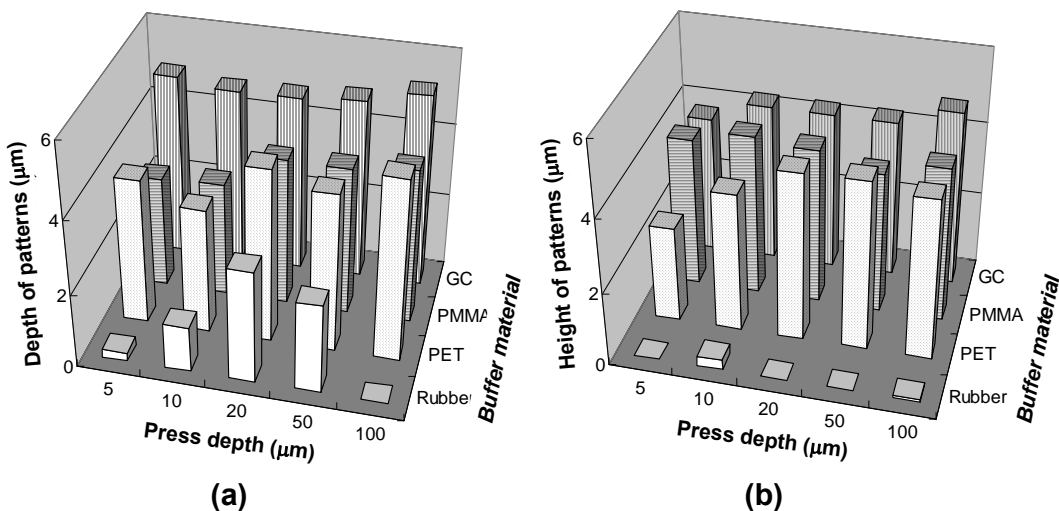
図③-(2)-2-2.10 熱インプリント実験での下部ステージのセットアップ

- (a) 緩衝材にグリーン天然ゴムを使用、(b) 緩衝材に PET シートを使用、
 (c) 緩衝材に PMMA シートを使用、(d) 緩衝材に GC プレートを使用

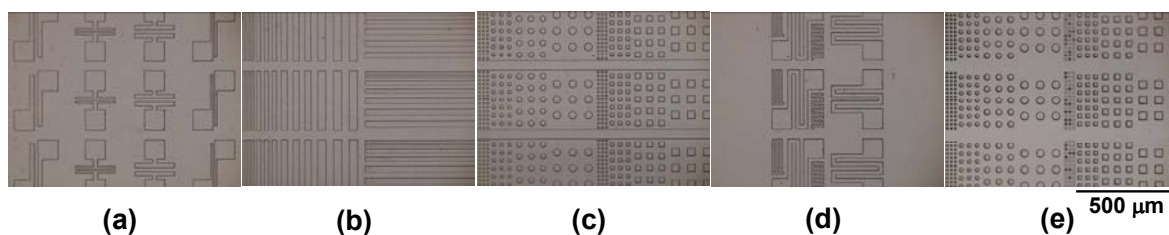
本実験では、直径 $\phi 240\mu\text{m}$ の PMMA をコアとし、クラッド材として厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂で被覆されたプラスチック製光ファイバーCK-10（三菱レイヨン）を成形材料に使用した。コア材とクラッド材のそれぞれのガラス転移温度は約 110°C と室温以下である。緩衝材はグリーン天然ゴム（ASKER C 85）、PET シート、PMMA シート、GC プレートを用意し、下部セラミックヒーターに耐熱性両面テープで固定した。緩衝材の厚みは全て 3mm に統一した。直径 $\phi 250\mu\text{m}$ のプラスチック製光ファイバーは長さ約 300mm に切り出し、緩衝材の上に載るようにファイバーの両端をベローズ型真空チャンバーのフランジ面に両面テープで固定した。リールツーリールインプリントでは、最高送り速度 $20\text{m}/\text{min}$ が最終目標値と設定されているが、これを単純に垂直方向のプレス速度に換算すると、 $3355\mu\text{m}/\text{s}$ となる。しかし、今回の実験に使用した卓上型熱ナノインプリントシステム NI-273¹⁹⁾（ナ

ノクラフトテクノロジー)では最高プレス速度が 300 $\mu\text{m/s}$ であったため、プレス速度と離型速度は 300 $\mu\text{m/s}$ に設定した。通常、PMMAの熱インプリント実験では、約70 $^{\circ}\text{C}$ 迄冷却を行う。今回は、Niモールドの加熱温度をさらに低い50 $^{\circ}\text{C}$ に固定した。なおリールツーリールインプリントでは、円筒モールドの回転と繊維状基材の送りによって連続的に成形・離型が繰り返され、円筒モールド自体は成形中の温度が一定である。従って本実験でもNiモールドを離型前に冷却せずに、50 $^{\circ}\text{C}$ に温度を維持した状態で離型した。

図③-(2)-2-2.11は直径 ϕ 10 μm の丸ドットパターンの成形深さ/高さを3次元表面構造解析顕微鏡New View 5000 (Zygo)で測定した結果である。図(a)は凹型パターン、図(b)は凸型パターンの結果であり、4種類の緩衝材を用いて押し込み深さを5、10、20、50、100 μm と変化させた場合を示している。総体的にパターンの凹凸に関係なく、押し込み量が大きくなると成形深さ/高さも大きくなる傾向があるが、モールドのパターン深さ/高さ5 μm が限界値となっている。さらに比較的硬い緩衝材(硬度: Rubber < PET \approx PMMA < GC)の方が、成形パターンの深さ/高さも大きくなった。また凸型に比べ、凹型パターンの方がより成形し易い印象を持った。



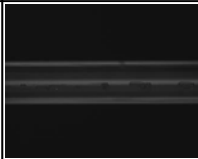
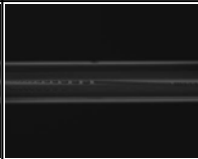
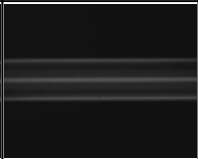
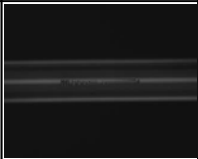
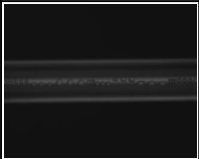
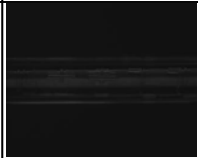



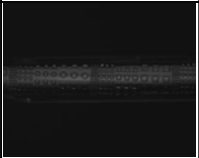

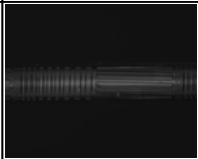
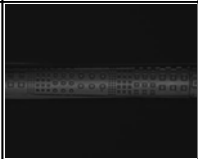

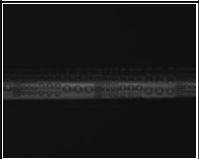




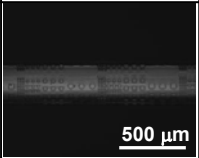
図③-(2)-2-2.11 熱インプリントによって形成した凹/凸成形パターンの深さ/高さ
 (a) 直径 ϕ 10 μm 凹ドットパターンの深さ、(b) 直径 ϕ 10 μm 凸ドットパターンの高さ



図③-(2)-2-2.12 Ni モールド上のモールドパターン

(a) M 案パターン、(b) ライン&スペースパターン、(c) 凸ドットパターン、
(d) K 案パターン、(e) 凹ドットパターン

図③-(2)-2-2.12 は 5 種類の Ni モールドパターンそれぞれの光学顕微鏡写真である。個々のモールドパターンをプラスチック製光ファイバーの表面に転写した結果を、ファイブラインコンフォーカル顕微鏡 Optelics S130 (レーザーテック) で観察した。図③-(2)-2-2.13 は 4 種類の緩衝材を用いて、押込み量=100 μ m でインプリントした結果を纏めてある。緩衝材が硬くなるにつれて、ファイバー表面のパターンが転写されるエリアが広がる傾向が見られる。光ファイバー自体は潰れておらず、直径も大きく変化していないことから、100 μ m の押込み量は PMMA コアの弾性変形の許容範囲内であることが分かる。平板モールドを用いた場合は硬い緩衝材が適しているようだが、リールツーリールインプリントではファイバー表面でパターンが重ね打ちされないように、最も転写エリアが小さく、線接触するゴムが適切であると思われる。

緩衝材	M案パターン	ライン&スペース	凸ドットパターン	K案パターン	凹ドットパターン
グリーン 天然ゴム					
PET					
PMMA					
グラッシー カーボン					

図③-(2)-2-2.13 4種類の緩衝材を用いてプラスチック製光ファイバー表面にインプリントした5種類の成形パターン

(2)-2-2-4 まとめ

繊維状基材への高速・連続インプリント技術を確立するため、最高送り速度が毎分 20m 以上のリールツーリールインプリント装置を開発した。円筒表面に微細構造を加工する手法として、精密機械加工、光リソグラフィー、電鍍技術を組み合わせた手法を考案し、当該インプリント装置に組み込むための円筒モールドを作製した。

(2)-2-3 中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス

本項の研究開発では、中空の繊維状基材を利用する表示デバイス等の作製に必要な中空繊維状基材内への微小構造作製プロセスを開発し、あわせて試作するシート型表示デバイスによりその有効性を検証する。内径 100 μm 前後の長尺繊維状基材内部への構造作製を可能とするため、流体の自己組織化的挙動を利用するプロセスを検討する。具体的には、紫外線硬化樹脂等、硬化して固相となる流動性材料と、これに不溶で気相または液相のまま残る流体材料を微細管内で混合し、大きさと間隔が均一な気泡または液泡が連続して流れる状態を実現する。この状態から樹脂を硬化させることにより、均一な連続微細セル状構造を得る。こうしたセル状構造を持つ繊維状基材に対し、電極形成、ウィービングによる集積化等の技術を組み合わせることで、スケラブル生産可能な特徴を持つ表示デバイス等の実現を目指す。平成 21 年度は、中空繊維状基材内セル状構造のピッチと各相の体積比を任意に調整可能とする技術を確立することを目標として、所定形状・寸法のセル状構造を作製するために必要な材料流体の流動パターン制御、各種液体内包セル状構造の作製に関する検討を行った。

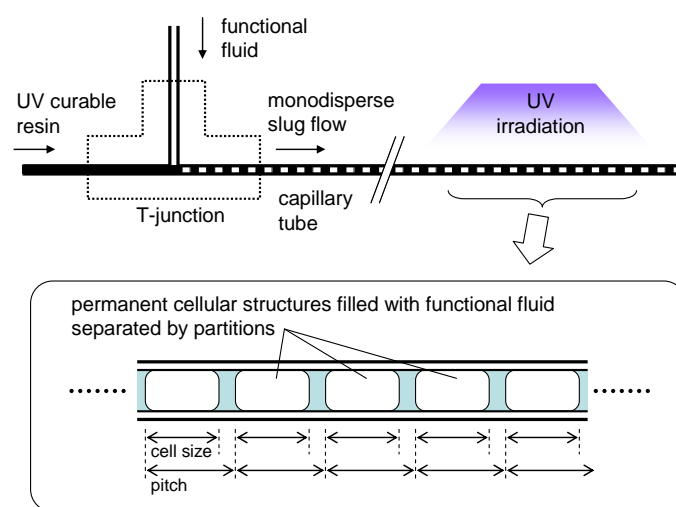
材料流体の流動パターン制御に関しては、T 型マイクロミキサーを用いて樹脂相と分散相が交互に流れるスラグ流を形成する際の各相の流動条件によるパターン制御の手法を検討した。内径 150 μm の T 型ミキサーを使用し、樹脂相としては昨年度の試作時に評価した UV ナノインプリント用樹脂、分散相としては、気体の場合は窒素ガス、液体の場合は水およびシリコンオイルを使用して評価を行った。各相の流量と混合部圧力をパラメータとしてスラグ流形成条件を調整することで、パターン制御可能な範囲が存在することをいずれの場合についても確認した。また、流動パターンの画像解析によりスラグ形状の統計的評価を行い、均一性改善に T 型ミキサー前後の流動抵抗の調整が有効であることを示した。

セル状構造作製の自由度向上と均一性改善を目的として、T 型ミキサーによるスラグ流形成の可視化実験と数値流体シミュレーションの検討を進めた。スラグ流形成実験では、透明材料 (PDMS および溶融シリカ) による T 型マイクロミキサー作製を完了し、断面形状および内壁表面濡れ性がパターン形成挙動に及ぼす影響の詳細な評価に着手した。シミュレーションでは、T 型ミキサー合流部挙動の予測に必要な流体界面の接触角境界条件の指定方法に関して、実験と整合する計算を可能にする改良を行った。

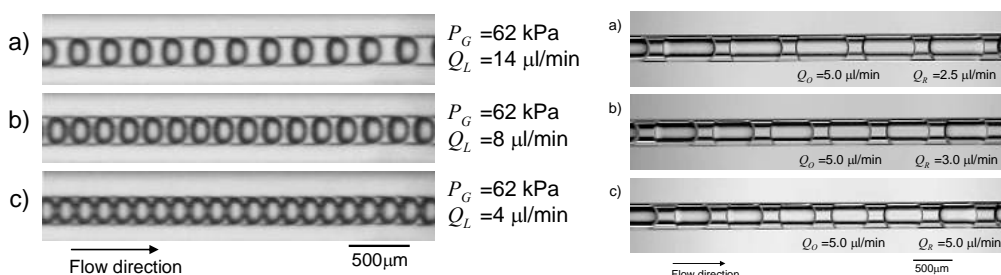
液体内包セル状構造作製に関しては、上述のように水およびシリコンを分散相とする場合を検討した。なお、分散相が液体の場合は、基材表面における濡れ

性的影響で安定な分散状態が得られる条件が気体の場合に比べて狭く、基材材料との組合せがより重要であることがわかった。特に中空基材として溶融シリカ管を使用した場合、シリコンオイルを分散相とするスラグ流の安定性が良好であった。気体の場合と同様に、パターンを維持したまま紫外線照射により樹脂を硬化させ、液体を内包したセル状構造を作製可能であることを確認した。

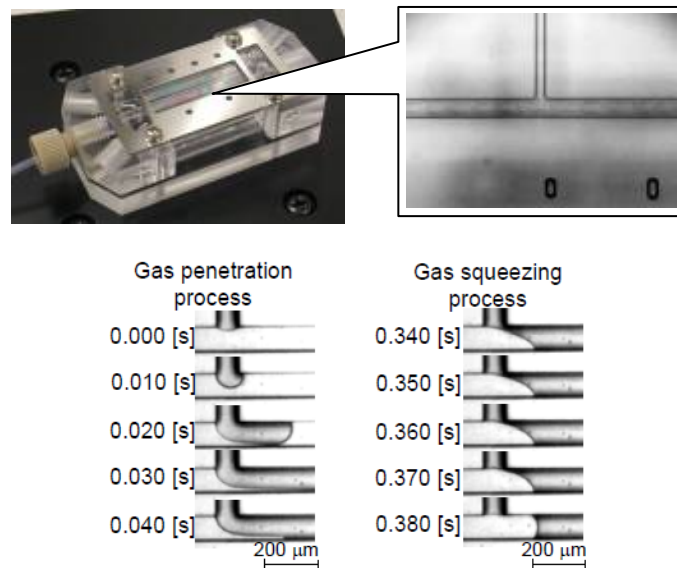
以上より、流動条件によるセル状構造パターンの制御については、気体・液体分散相ともに可能としたことで当初目標を達成した。



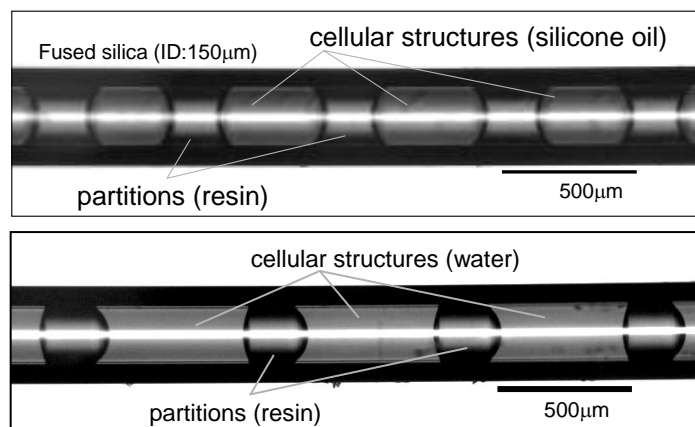
図③-(2)-2-3.1 スラグ流パターン制御によるセル状構造作製の概念図



図③-(2)-2-3.2 窒素ガス(左)およびシリコンオイル(右)分散スラグ流における流動パターン制御の例



図③-(2)-2-3.3 PDMS による T 型マイクロミキサーにおけるスラグ形成過程



図③-(2)-2-3.4 中空基材内液体内包セル状構造（上：シリコンオイル、下：水）

(2)-2-4 繊維状基材の連続高速露光技術

(2)-2-4-1 はじめに

本研究は、繊維状基材への連続露光技術の開発を目的とする。この技術は基材上の機能素子の作製、さらに製織用基材の作製に不可欠となる。今年度は、投影露光法と従来の微細加工プロセスを使い、MEMS 技術による露光モジュール作製と、この露光モジュールを使い、直径 125 μm の石英ファイバーに線幅 10 μm 程度のパターンの作製を検討した。

昨年度の実験では、MEMS プロセスによる 3 次元露光モジュールは、簡便で高速で基材上の連続露光プロセスとして有力な手法であることを報告した。この技

術は、エネルギー、バイオ・ナノ分野で興味ある応用となり、ファイバーや非平面の基板のための露光技術として、学術的にも、工業的にも注目されている²⁰⁻²⁶⁾。この中で、いくつかのプロセスが試みられているが、ソフト露光法とマスクレス露光プロセスが注目される。表③-(2)-2-4.1 は、MEMS プロセスの3次元露光モジュール技術と他の手法との比較を示す。ソフト露光法は、フレキシブルマスクが要点となる。フレキシブルマスクを曲面にセットすることで高解像を可能とする。フレキシブルマスクは、優れた光学特性と取扱い易さのある、PDMS 材料で作製する。半径が 2 mm の曲面で良好な加工プロセスが可能なが報告されている²²⁻²⁴⁾。この手法で高解像は可能であるが、個別のパターンサイクルで位置合わせ作業が必要であるため、連続露光プロセスには向かない。さらに、PDMS のマスクは、本質的に機械的強度に限界があり、繰り返し使用が難しい。

表③-(2)-2-4.1 MEMS 構造露光モジュール法と最近の露光技術の比較

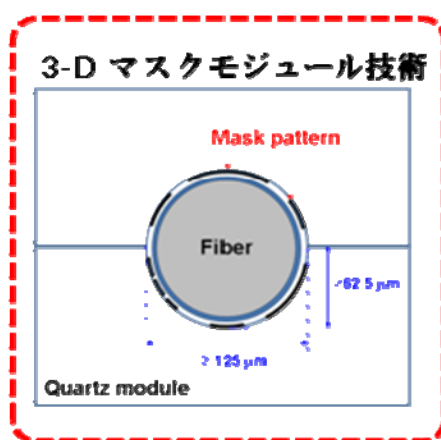
	Continuous Process	Process Complexity	Reliability	Alignment
MEMS-based exposure module	○	○	○	○
Soft lithography	X	△	X	X
DMD* Mask-less lithography	○△	△	○	○△

従って、時間がかかる合わせ作業とフレキシブルマスクの寿命の短い点から、作業コストは格段に大きくなると考えられる。また、ソフト露光法でのアライメント技術に関する報告はほとんどないが、微細構造の応用に関連する報告が多い。DMD を使う露光法は、半径が 0.5 μ m 程度の球面に高解像度のパターンを形成できる点で、非常に注目される²⁵⁾。しかし、文献から得られるわずかな実験結果の情報しかないため、この手法が本研究にすぐ応用可能か判断が難しい。非平面基板に高解像パターンを実現するため、回転するホルダを付け、従来の露光装置を改造した例がある²⁶⁾。この方法では、基板かマスクが回転するように改造されている。従って、これらは連続露光にそのまま応用できない。MEMS 機構の露光モジュール法は、ステップ送り走査で連続露光プロセスに対応でき、またリールツーリール工程に展開できる。さらに、モジュールのプレアライメント操作をするこ

とで、ファイバーのアライメントが簡略化される。

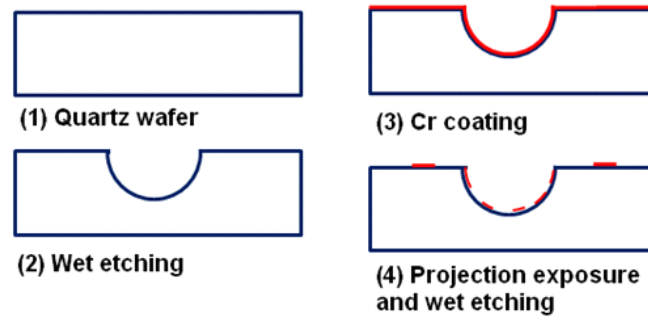
(2)-2-4-2 実験方法

解像度の良い露光プロセスを実現するには、マスクの溝内に形状の良いパターンを形成する必要がある。また、ファイバー基材と3次元露光モジュールのギャップをできるだけ狭くする必要がある。投影露光法は、モジュールの溝の中に高精細のパターンを形成する手段として有効である。投影露光法は、主としてパッケージ加工プロセスへの適用を目的としているが、焦点深度が深く（ $\pm 50\mu\text{m}$ ）、最近、特に厚いレジストを用いるMEMS応用に使われている。この解像度は従来のコンタクト法や他の半導体用リソグラフィ法より劣るが、多くのMEMSの要求に対応できる線幅 $6\mu\text{m}$ になる。今年度は、露光モジュールの作製に投影露光法を用いた。ファイバーには、丸、角、多面体など種々の形状がある。当初の実験には、機械的強度と化学的安定性のある石英製で、直径 $125\mu\text{m}$ の通信用光ファイバーを選択した。この材料は、MEMS応用によく使われている。図③-(2)-2-4.1は、開発中の石英製の露光モジュールの概略構造を示す。



図③-(2)-2-4.1 MEMS型の露光モジュールの概略構造

MEMS型の露光モジュールの出発材料として、石英基板（厚さ1mm）を使った。図③-(2)-2-4.2は、MEMS型の露光モジュールの作製工程を示す。最初に、ウエットエッチング法で溝構造を作製した。溝構造は、ファイバー形状に対応し狭いプリント間隔が可能になるように設計した。次に、スパッタ法で（直流出力：200W、反応圧力：0.2 Pa）、Cr（膜厚 80 nm）/Cr₂O₃（膜厚 20 nm）を成膜した。

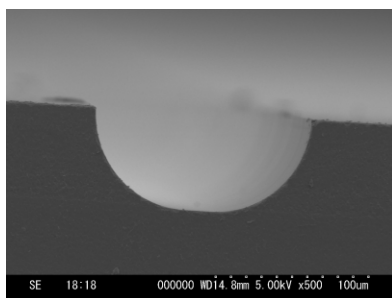


図③-(2)-2-4.2 露光モジュールの製作工程

スプレイコータ（高千穂電子）で厚さ $2\mu\text{m}$ のレジストを（AZ P4210）形成した。メタル層の露光には投影露光法（ウシオ、UPL-58EX）を使った。現像後（NMD-3）、 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ を Cr エッチング液で加工した。光通信用石英ファイバーを $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ で 15 分処理し（ 115°C ）で保護有機膜を除去後、純水で洗浄した。スプレイコータで膜厚約 $3\mu\text{m}$ のレジストを室温で塗布した。塗布時ファイバーをホルダにセットし 1000 rpm で回転した。 120°C で 20 分ベイクング後、レジスト付きファイバーを、準備した露光モジュールにセットし、コンタクトアライナ（ユニオン光学：PEM 800）で露光した後、NMD-3 で現像した。

(2)-2-4-3 実験結果と検討

図③-(2)-2-4.3 は、石英ウエハに形成した溝の断面 SEM 像を示す。形成した溝は、半径 $126\text{--}150\mu\text{m}$ のほぼ半円形である。図③-(2)-2-4.4 は、光学ファイバーに形成したレジストの光学顕微鏡像を示す。レジスト厚さは均一でないように見える。図③-(2)-2-4.5 (a) は、一本のレジスト付きファイバーをセットした露光モジュールを示す。また図③-(2)-2-4.5 (b) は、位置決め用のアライメントパターンを示す。

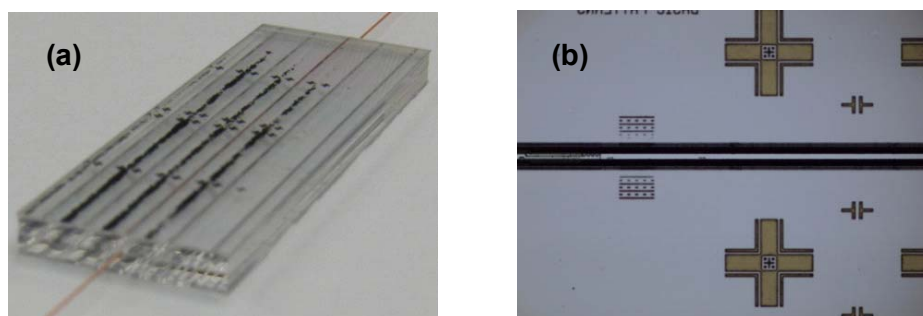


図③-(2)-2-4.3 溝の断面 SEM 像

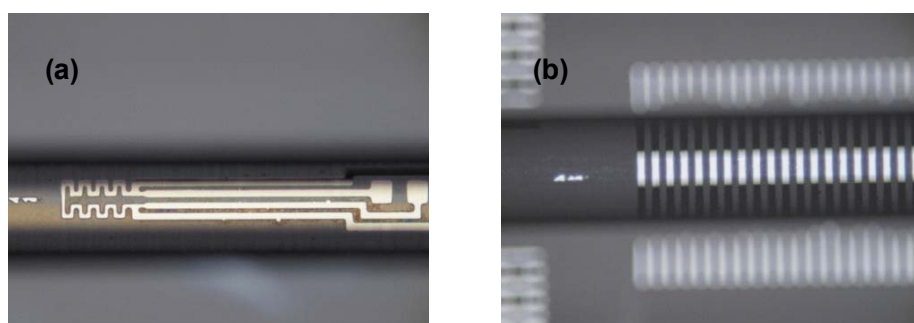


図③-(2)-2-4.4 ファイバーのレジスト写真

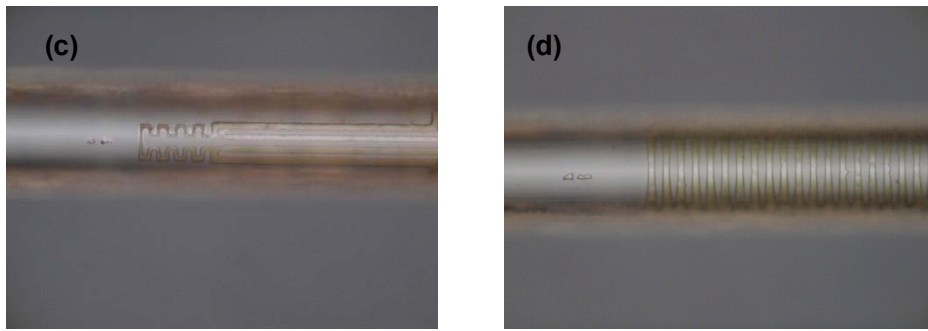
アライメントマークは粗調、微調用のパターンがあり、位置合わせを容易にしている。さらに、操作がし易いように、マークは同一露光モジュール上に形成している。図③-(2)-2-4.6 は、温度計及びインダクタへの応用のための抵抗体(a)とコイル(b)の露光モジュールパターン例を示す。前者は、最小 $6\mu\text{m}$ のラインであり、後者は、 $20\mu\text{m}$ ピッチのラインである。写真はモジュールの外部から撮影しており、反射のため、Cr パターンは白く見える。写真(c), (d)は、マスクパターン(a), (b)に対応した石英ファイバー上のレジストパターンを示す。露光モジュールの適用によって、良好なパターン転写ができたことが確認された。しかし、パターンの歪みが見られる。また、(c), (d)にはレジスト塗布が均一でない状態が見られる。パターンの歪みは、レジスト塗布の不均一が一因と考えられる。コイルパターンの不均一性も見られる。他の理由は、平行の UV 光は一方向から照射されており、周辺部入射角度が増加することで反射が増加する。レジスト塗布が改善され、UV 光源が調整されれば、良好なパターン転写が期待できる。たとえば、基材回転塗布、成膜方法を取り入れ、LED による多点露光モジュールとしてステップ搬送とすれば、均一で速度の改善が可能となり、今後の連続加工装置試作に反映する。



図③-(2)-2-4.5 (a)一本のレジスト付きファイバーをセットした露光モジュールと、
(b)位置決め用のアライメントパターン

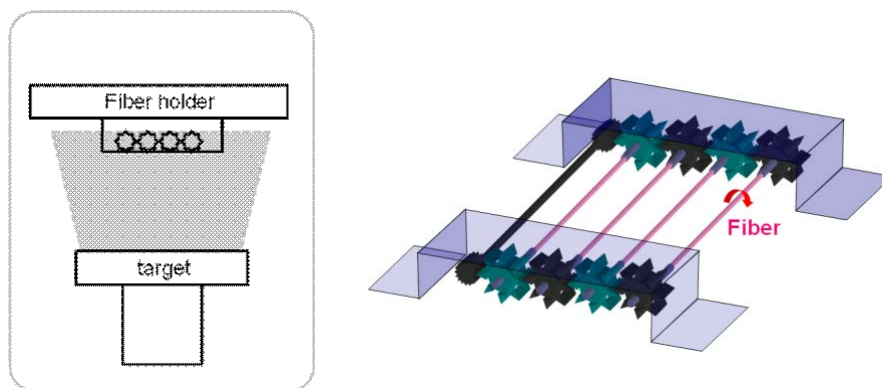


図③-(2)-2-4.6 温度計及びインダクタのための抵抗体(a)とコイル(b)の露光モジュールパターン例



図③-(2)-2-4.6 マスク(a), (b)に対応した石英ファイバー上のレジストパターン

ファイバーへの薄膜形成のため、新規なスパッタ法を検討した。MEMS への応用で一般に使われている Ti, Pt, Cr, Au, LNO や他の材料を、図③-(2)-2-4.7 に示した新規な多ファイバーホルダを使い成膜できた。これらの膜に加え、多層膜 (LNO/Pt/Ti) を形成できた。これらの膜をモジュール露光に供することができる。



図③-(2)-2-4.7 スパッタプロセス用の回転型ファイバーホルダ

無電解メッキ法もファイバーへの応用を検討した。メッキ法で Ni, Au の光学ファイバーへの無電解形成を試みた。しかし、Au は電解、無電解メッキともに形成不良であった。Au の $0.5\mu\text{m}$ の膜は良好に見えたが、多孔質であった。光学ファイバーへの Ni の無電解メッキ (200 nm) は良好であった。

(2)-2-4-4 まとめ

繊維基材の連続3次元露光プロセスのため、MEMS 構造型の露光モジュールを作製した。このモジュール技術は、従来の MEMS と新規露光技術の組み合わせによる。石英マスク溝内に投影露光法で $6\text{--}10\mu\text{m}$ パターンを形成できた。スプレー

パターン形成装置でレジストを塗布し、前記の石英マスク露光で、石英ファイバーにレジストパターンを転写することに成功した。将来、ステップ露光法でリールトゥーリール装置に露光機能を組み込む構造を検討した。

(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発

(2)-3-1 フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術

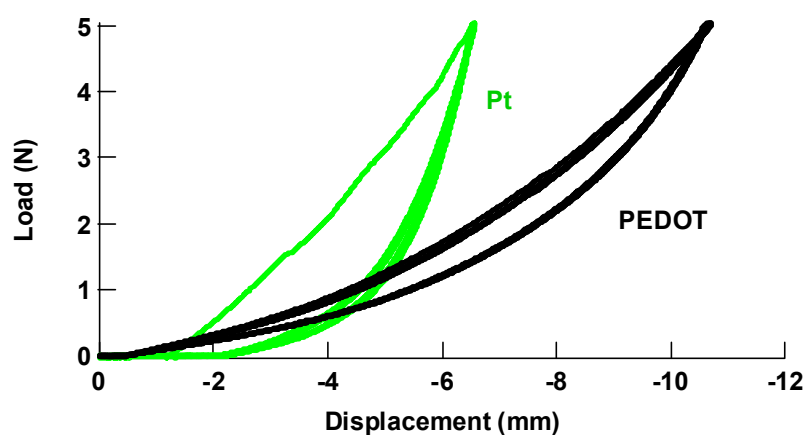
(2)-3-1-1 はじめに

本研究開発で目標とするフレキシブル発電シート、超音波プローブシートの開発には、圧電繊維と送電繊維間の電氣的接点が必要となる。フレキシブルシートデバイスの製造プロセスや実用条件を考慮すると、接点は可動であり、その信頼性を確保することがシートデバイス実現のために重要となる。本年度は、昨年度開発した試験装置を用い、接触圧力、製織条件、接点構造、繊維状機材に対する電氣的特性（抵抗、容量、発生電荷）変化、及び摩擦・摩耗特性の評価を行い、可動接点構造及び材料についての指針を得ることを目的とし研究開発を進めた。

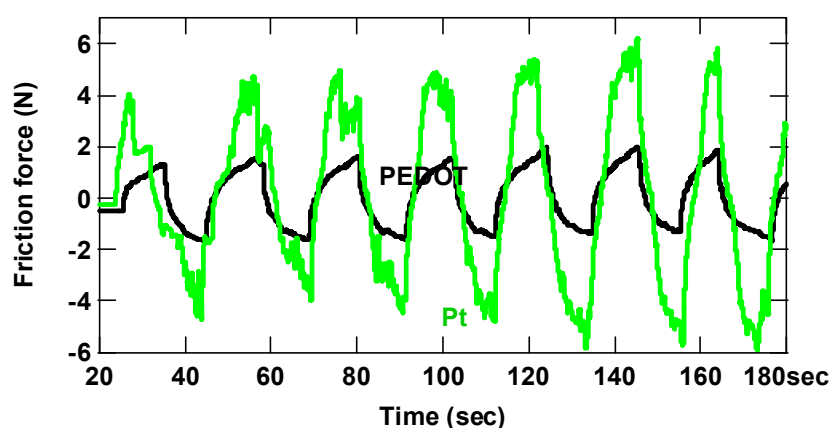
(2)-3-1-2 繊維状基材の評価

本節では、繊維状基材としての使用が見込まれる導電性高分子を被覆したナイロン繊維を用いて摩擦・摩耗試験と電氣的測定とを同時に測定することにより、繊維状基材の基本的特性を評価した結果について報告する。導電性高分子としては、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly-(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)及びポリアニリン (PANI) を用いた。まずはじめに、ナイロン繊維と金属ワイヤの基本特性について比較した。図③-(2)-3-1.1 は、Pt/Ir ワイヤ（φ3.0 mm）及び PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維に対して、(a)繰り返し荷重負荷並びに、(a)摩擦試験を行った結果である。Pt/Ir ワイヤでは、最初の荷重負荷でワイヤが塑性変形し、1回目と2回目以降は異なる荷重-変位曲線を描く。一方、ナイロン繊維では、今回の過重負荷の範囲では弾性変形し、繰り返し過重負荷に対して再現性の良い荷重-変位曲線を示した。更に摩擦試験の結果から、Pt/Ir ワイヤではスティックスリップ現象が見られ、大きな摩擦力が観察された。これは、金属ワイヤ接触部の塑性変形によると考えられる。一方、ナイロン繊維では、スムーズな摩擦特性を示し、かつ摩擦力は金属と比較して、小さくなっているのが分かる。以上の結果より、導電性高分子を被覆したナイロン繊維は、繊維状基材として、優れた特性を持っていることが分かった。続いて、導電性高分子膜について、接触圧力と、電氣的特性変化、及び摩擦・摩耗特性の同時測定を行い、基本的特性を評価した。

(a) 繰り返し荷重負荷試験



(b) 摩擦試験

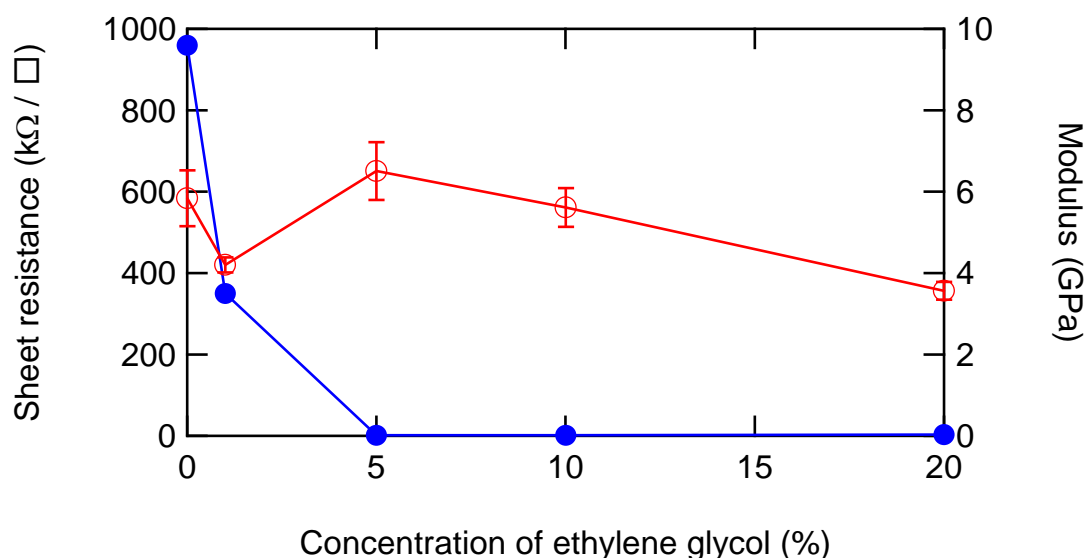


図③-(2)-3-1.1 (a)繰り返し過重負荷試験により得られた荷重-変位曲線。(b)往復動摩擦試験により得られた摩擦力変化。緑線は Pt/Ir ワイヤ同士、黒線は PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維同士を用いた結果を示す。

(2)-3-1-3 導電性高分子膜の評価

本節では、PEDOT:PSS 被膜の基本特性を評価した結果について報告する。PEDOT:PSS 被膜は、スピンドコータ (500rpm) で成膜した後、110°Cで 10 分乾燥させ作製した。PEDOT:PSS 被膜の膜厚は、約 500 nm であった。図③-(2)-3-1.2 は、PEDOT:PSS にエチレングリコール (EG) を添加した時の、シート抵抗と弾性率の変化である。弾性率については、ナノインデントを用いて計測を行った。その結果、EG 添加量を増やしていくと、PEDOT:PSS 被膜のシート抵抗値が減少することが分かった。一方、弾性率は、EG を 5% 添加した時に最大値を示した。弾性率

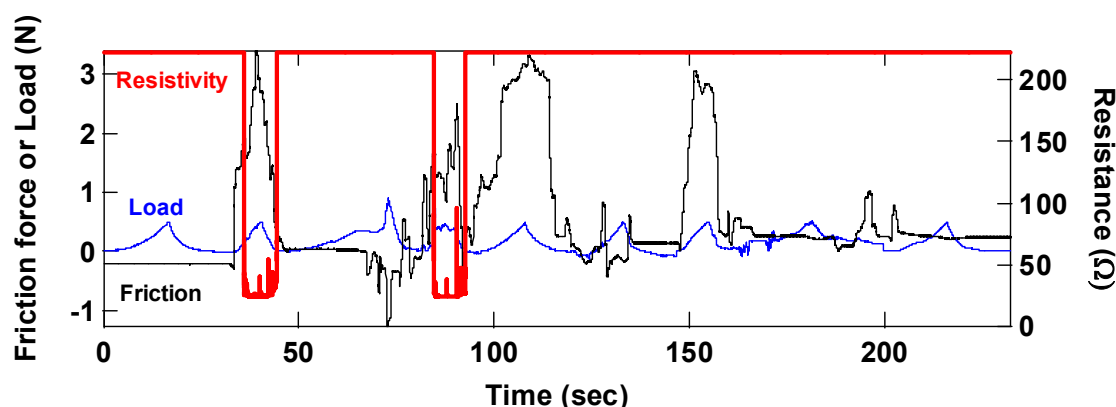
の絶対値については、膜厚が約 500 nm と薄いため、膜自身の弾性率に基板の影響が含まれていて正確な値ではないが、相対的な大小の比較は可能である。以上の結果、抵抗値と弾性率の関係から、EG 添加量に最適値があることが分かった。



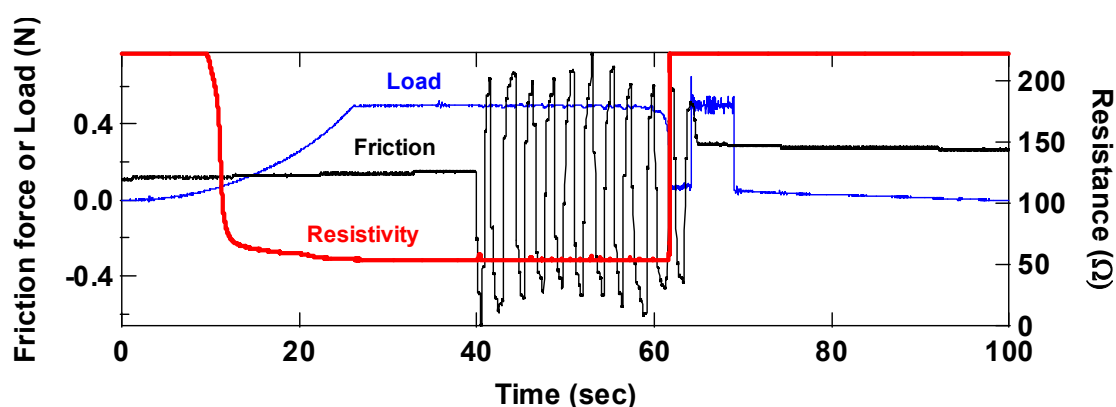
図③-(2)-3-1.2 PEDOT:PSS への EG 添加によるシート抵抗 (左軸 : ●) と弾性率 (右軸 ; ○) の変化

図③-(2)-3-1.3 は、導電性高分子として(a) PEDOT:PSS 及び(b) PANI を用いた時の、繰り返し摩擦試験の結果である。PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維では、抵抗値が約 200 Ω 程度であったが、試験の途中で PEDOT:PSS 被膜が剥離し、接触がとれなくなった。一方、PANI 被覆ナイロン繊維では、摩擦を繰り返しても被膜は剥離しなかったが、抵抗値が約 500 Ω と、PEDOT:PSS 被膜の 2 倍以上の値を示した。抵抗値から判断すると PEDOT:PSS が有利であるが、膜が剥離する問題がある。膜の剥離の原因としては、1. 円柱状基板へ高分子膜を被覆していること、2. 高分子膜の機械的特性、密着性が悪い、の 2 点が考えられる。そこで、1. について検討するため、平板状 PET 繊維を基材として用い、膜の剥離について検討を行った。

(a) PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維



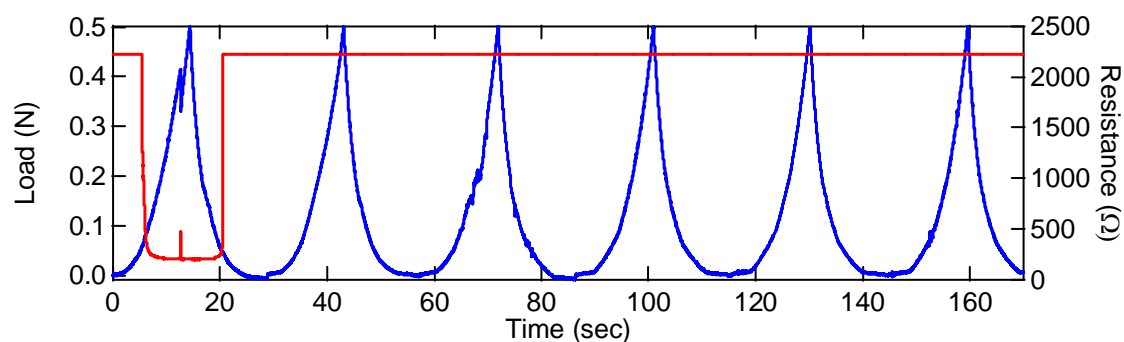
(b) PANI 被覆ナイロン繊維



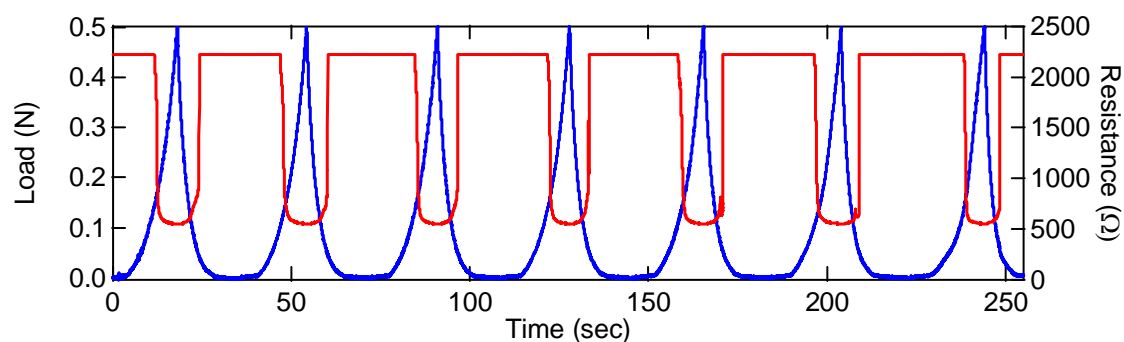
図③-(2)-3-1.3 (a) PEDOT:PSS 被覆ナイロン繊維、及び(b) PANI 被覆ナイロン繊維と Pt/Ir ワイヤを接触させ、摩擦と荷重、接触抵抗を同時測定。(青線が荷重、黒線が摩擦力、赤線が接触抵抗)

図③-(2)-3-1.4 は、(a) PEDOT:PSS 及び(b) PANI 被膜 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ繰り返し荷重負荷を行った結果である。PEDOT:PSS 被膜は、1 回目の接触では、導通が取れているが、2 回目以降は、接触抵抗が数十 $G\Omega$ となってしまった。これは、1 回目の接触で、分子被膜が剥離しているのが原因であった。一方、PANI 被膜は、繰り返し荷重負荷を行っても、再現性の良い接触抵抗が得られた。PEDOT:PSS、PANI それぞれの抵抗値は、約 $200\ \Omega$ 、約 $550\ \Omega$ であった。平板状基材を用いた場合でも、PEDOT:PSS 被膜が剥離したことから、2. の PEDOT:PSS 膜の機械的特性を改善することを検討した。

(a) PEDOT:PSS 被膜



(b) PANI 被膜



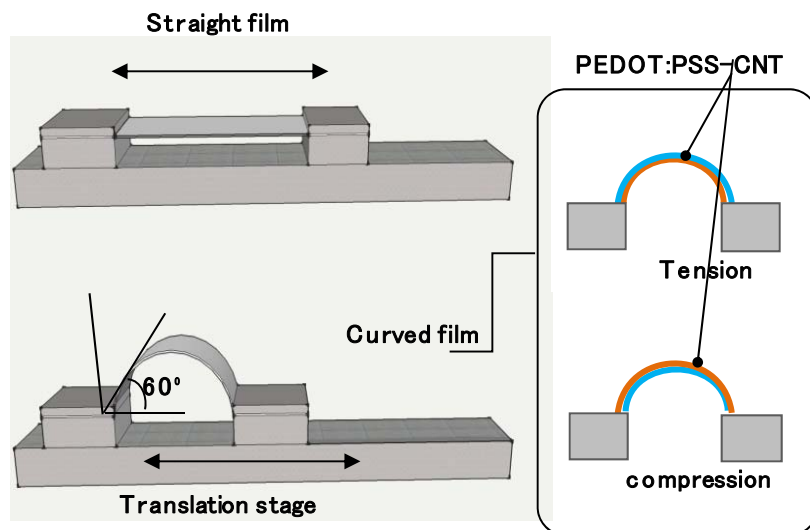
図③-(2)-3-1.4 (a) PEDOT:PSS 被覆 PET 繊維及、び(b) PANI 被覆 PET 繊維と Pt/Ir ワイヤを接触させ、繰り返し荷重負荷し、接触抵抗の変化を測定。(青線が荷重、赤線が接触抵抗)

表③-(2)-3-1.1 CNT 添加による PEDOT:PSS 被膜の弾性率変化

PEDOT/PSS : SWNT (Vol. ratio)	Thickness of CP film (μm)	Elastic modulus (Gpa)
1 : 0	2	2.29
1 : 1	2	3.08
1 : 1.5	2	5.90

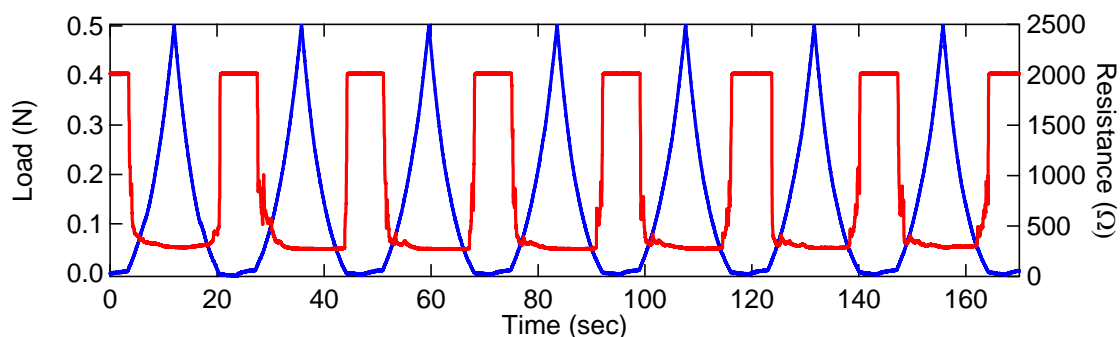
表③-(2)-3-1.1 は、CNT 添加による PEDOT:PSS 被膜の弾性率変化である。PEDOT:PSS にカーボンナノチューブを混合したところ、約 2 倍の弾性率増加を確認した。さらに、繰り返し曲げることによる抵抗値の変化を、図③-(2)-3-1.5 に示す装置を用いて測定した。その結果、 60° の曲げ角で 5 万回変形させた後の抵抗率増加は 10% に抑えられた。以上の結果から、CNT 添加 PEDOT:PSS 被膜を用い

ることにより、耐摩耗性が向上することが期待できる。そこで、CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板を用いて、繰り返し荷重負荷試験を行った。



図③-(2)-3-1.5 繊維状基材の曲げ試験

図③-(2)-3-1.6 は、CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ繰り返し荷重負荷を行った結果である。荷重負荷を繰り返しても、抵抗値の変化がなく、安定な接触が得られていることが分かる。以上の結果、導電性分子被膜材料としては、膜の耐久性、接触抵抗の値から、PEDOT-PSS にカーボンナノチューブを添加したものが良い特性を示した。

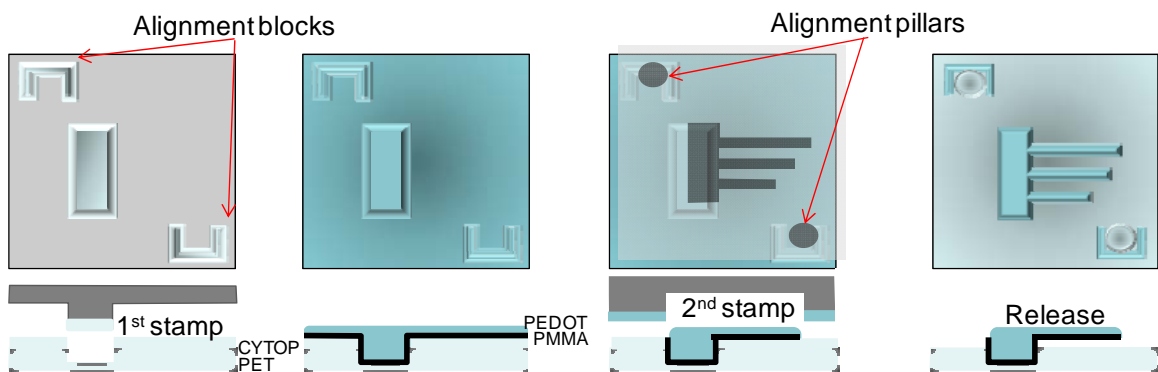


図③-(2)-3-1.6 CNT 添加 PEDOT:PSS 被覆 PET 基板と Pt/Ir ワイヤを接触させ、繰り返し荷重負荷し、接触抵抗の変化を測定。(青線が荷重、赤線が接触抵抗)

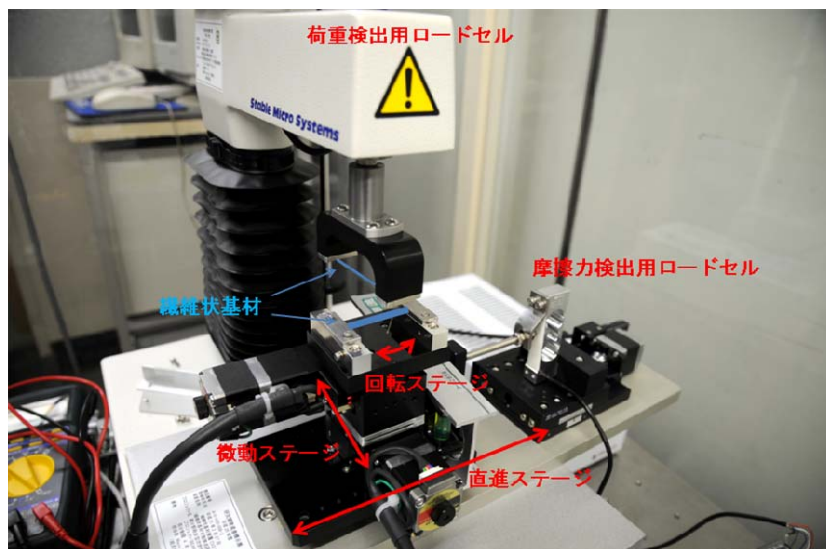
(2)-3-1-4 マイクロ構造を用いた可動接点の検討

本節では、各ファイバー間の接点を繋ぐ構造として、カンチレバー構造を用いた結果について報告する。

カンチレバー構造は、インプリント技術を利用して加工した。図③-(2)-3-1.7は、各工程における構造を示している。はじめに、厚さ 100 μm の平板状 PET 基材上にサイトップ(CYTOP: 旭硝子)をスピコートし (膜厚 1 μm)、インプリントにより窪みを形成する。その後、PEDOT、poly(methyl methacrylate) (PMMA) を塗布し (膜厚 1~2 μm)、インプリントにより構造を形成した後、CYTOP を除去しカンチレバー構造を作製した。接点構造の基本特性を評価するために、作製したカンチレバー構造を用いて繰り返し荷重負荷試験及び摩擦試験を行った。

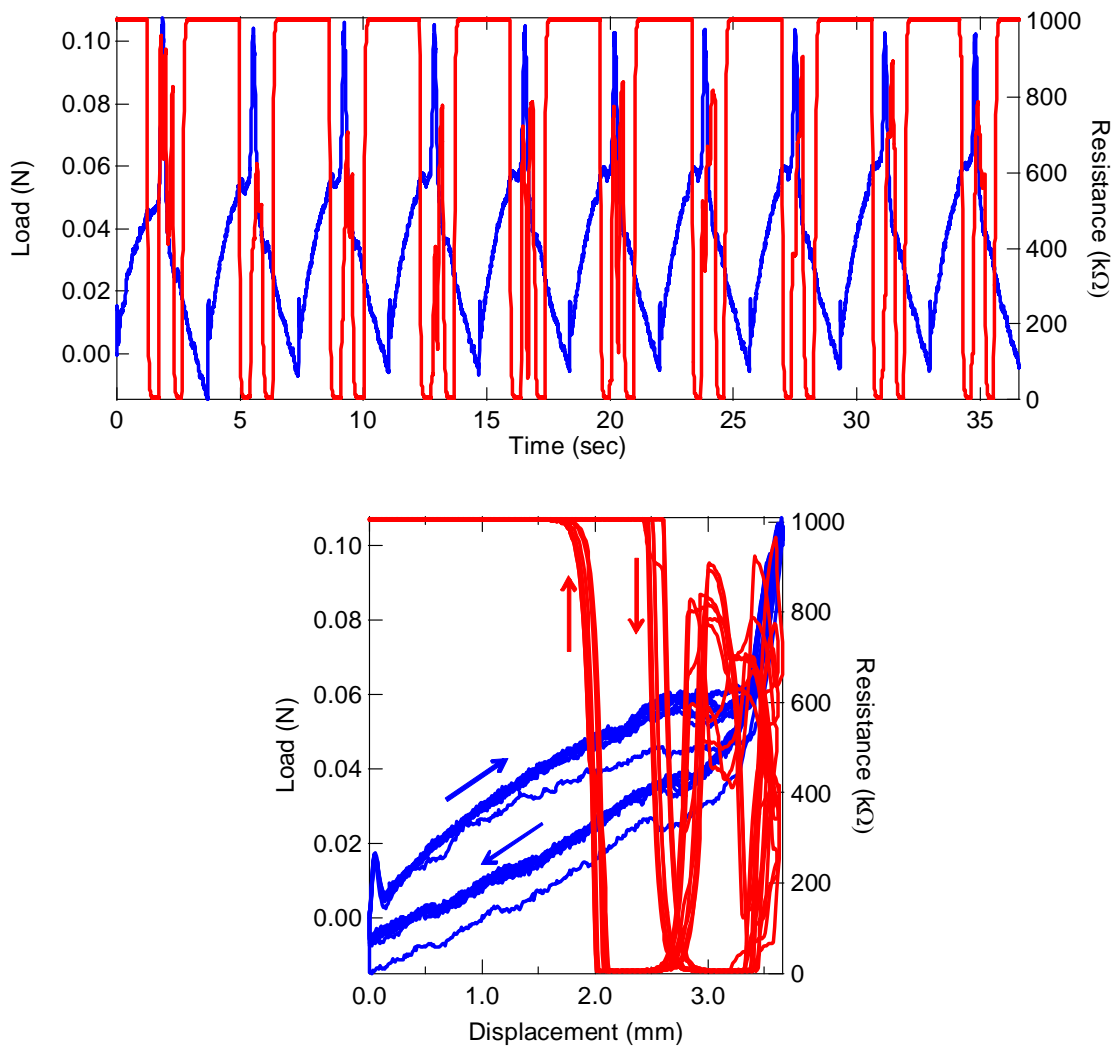


図③-(2)-3-1.7 カンチレバー構造の作製方法



図③-(2)-3-1.8 マイクロ構造を用いた可動接点の評価装置

図③-(2)-3-1.8 は、マイクロ構造を用いた可動接点を評価するために用いた装置である。摩擦測定用の直進ステージに加え、これに垂直方向に微動ステージ、さらに回転方向ステージを加えることにより、マイクロ構造のアライメントが可能となるように改良した。



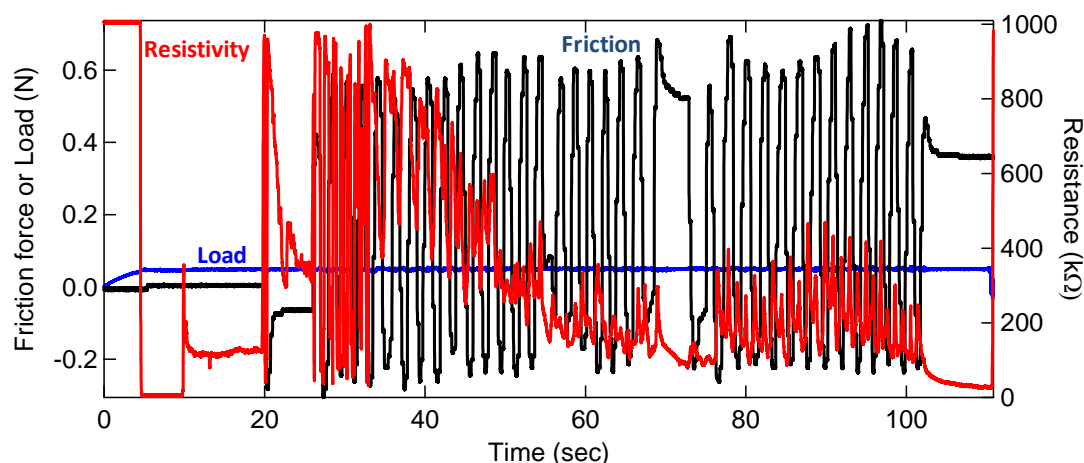
図③-(2)-3-1.9 カンチレバー構造と Pt/Ir ワイヤ間の繰り返し荷重負荷試験（青線が荷重、赤線が抵抗値）。上図は、横軸を時間で荷重と抵抗値の変化を表示。下図は、荷重－変位曲線と抵抗値を同時に表示。

この装置を用いて、カンチレバー構造の繰り返し荷重負荷試験及び摩擦試験を行った結果を図③-(2)-3-1.9 に示す。押し付け荷重により、カンチレバーが変形し、抵抗値が変化することが分かった。カンチレバーが基板と接触すると、Pt/Ir ワイ

ヤも基板の構造に倣って変形し、接触が不安定になるが（高荷重域）、カンチレバーが基板と接触せずに弾性変形している領域では、安定な接触抵抗が得られている。荷重負荷を繰り返しても、カンチレバー構造は壊れることなく、また抵抗値も再現性良い値が得られた。

更に摩擦試験を行った結果を図③-(2)-3-1.10 に示す。摩擦試験の初期では、抵抗値が大きく変動しているが、カンチレバーの弾性変形により接触点の構造が倣い、最適化することにより、安定な抵抗値を示すようになった。以上の結果より、カンチレバー構造により、繰り返し荷重変動、摩擦力変化があっても、安定な接点を形成することができることが示された。更に、カンチレバー構造を最適化することにより、接触圧力-接触抵抗、摩擦特性の制御の可能性も示された。

以上の結果より、可動接点構造及び材料についての指針が得られたと考えている。



図③-(2)-3-1.10 カンチレバー構造と Pt/Ir ワイヤ間の摩擦試験結果。
(黒線が摩擦力、青線が荷重、赤線が抵抗値)

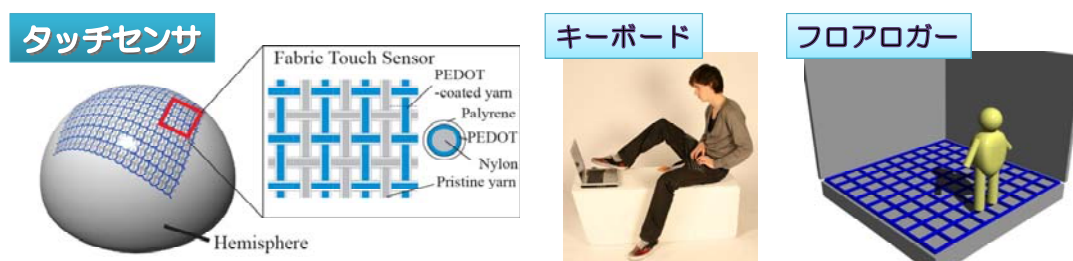
(2)-3-1-5 まとめ

今年度は、繊維状基材 1 本ずつを交差させた場合の、接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性との相関等の繊維状基材の基本特性を明らかにした。続いて、導電性高分子被膜の接触圧力と、電気的特性変化、及び摩擦・摩耗特性を評価し、基本特性を評価した。最後に、可動接点構造について、繊維状基材に形成したマイクロ構造について検討を行った。これらの評価結果を基に、可動接点構造及び材料についての指針を得ることができ、当初の目標を達成した。

(2)-3-2 製織技術によるフレキシブルシートデバイス製造プロセスの開発

(2)-3-2-1 概要

本年度（平成 21 年度）はナイロン繊維上に導電性高分子膜 PEDOT:PSS、絶縁膜パリレンを形成した機能性繊維のウィービングによるフレキシブルタッチセンサ（図③-(2)-3-2.1）の製造プロセスを開発し、来年度試作予定のウィービング装置の基本仕様を決定した。



図③(2)-3-2.1 フレキシブルタッチセンサの構造と応用デバイス

(2)-3-2-2 研究の背景

異分野融合型次世代タッチセンサはウェアラブルコンピュータ用の柔らかいキーボード、ロボットに皮膚感覚を与える接触力の検出、ベッドや床に設置して人の見守りセンサなどに応用される。このような目的には人を覆うだけの大面積(30 cm x 30 cm 以上)と人間のような複雑な形状に添うほどの高い柔軟性、人が触るため 100-1000 mN 程度の力の検出範囲が要求される。

これまでに MEMS 技術を活用したフレキシブルタッチセンサが複数の研究グループから報告されている²⁷⁻²⁸⁾。

これまでに名古屋大学が、金属電極膜と絶縁膜を形成したシリコンチューブをウィービングすることで、高い柔軟性を持つ容量変化検出型のフレキシブルタッチセンサを発表している²⁹⁾。しかしながら現在のセンサのサイズは、3 cm 角にとどまっている。これは、大面積化に必要な長さの繊維を作ることが難しいためである。例えば 1 cm 角の領域に圧力によって容量が変化するセンサ部を設けようとする、3 cm 角のフレキシブルタッチセンサでは $3\text{ cm} \times 3\text{ 本} \times 2 = 18\text{ cm}$ の機能性繊維が必要であるが、30 cm 角となると $30\text{ cm} \times 30\text{ 本} \times 2 = 1800\text{ cm}$ もの機能性繊維が必要である。

名古屋大学が発表した機能性繊維作製方法では、スパッタで三次元形状の繊維に回転ジグを使って金属電極膜を形成しているため、チャンバサイズの制約上 30

cm 程度の長さしか作れない。絶縁膜パリレンは繊維を CVD のチャンバに入れて形成しているため、金属薄膜に比べれば一括形成が可能であるが、巻いた状態で繊維を設置するため膜厚のムラが懸念される。このような作製方法では 30 cm x 30 cm のセンサをつくるには、何時間もかかるスパッタを何十回も行う必要がありスルーポットの点で問題がある。実際にメートル級の大面积化には 100 m 以上の機能性繊維を少なくとも 3 m/min 以上で効率よく作製できるプロセスの開発が必要不可欠である。

そこで本研究では、光ファイバー上への保護膜形成に用いられているダイコーティングによる電極薄膜形成、絶縁膜形成プロセスを開発し、数百メートルオーダーで機能性繊維を高速形成すること、さらにこれを自動織機で製織し、メートル級の大面积タッチセンサを実現することを目的とした。今年度はナイロン繊維上に電極薄膜として PEDOT:PSS 導電性高分子膜をダイコーティングで形成し、その上に絶縁膜パリレンを形成してこれを手織機でウィービングして、30 cm 角のフレキシブルタッチセンサを試作した。さらに、絶縁膜についてもダイコーティングによる形成を検討した。

(2)-3-2-3 タッチセンサの構造と検出原理

ウィービングによるフレキシブルタッチセンサの構造は図③(2)-3-2.1 のようにナイロン繊維上に電極膜と絶縁膜を形成した機能性繊維を縦糸、横糸として製織したものである。

機能性繊維同士の交点ではキャパシタが形成されており、これが容量変化型のセンサとして機能する。交点に圧力が加わると接触面積が変わり、結果として圧力に応じてキャパシタの容量が変化する。すなわち、容量変化を測定することにより、機能性繊維同士の交点の圧力計測が可能である。

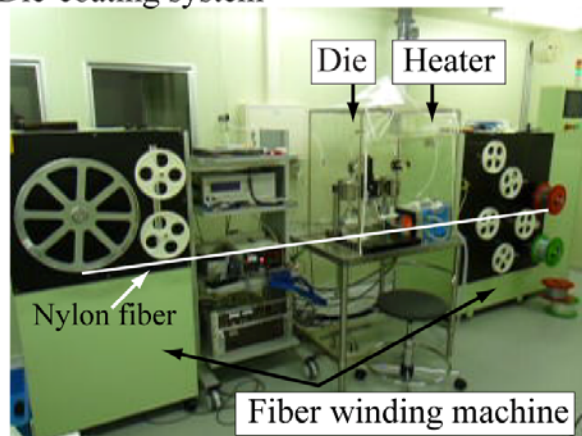
今回の試作には直径 470 μm のナイロン繊維を用いた。電極には導電性高分子である PEDOT:PSS を用いた。絶縁膜にはパリレンを用いた。交点の配置密度としては、人の指の大きさ (2 cm 程度) を考え、その半分の 1cm 間隔に配置することとした。機能性繊維以外の部分は、電極が形成されていない直径 205 μm ナイロン繊維を用いた。

(2)-3-2-4 ダイコーティングによるナイロン繊維上への PEDOT:PSS の形成

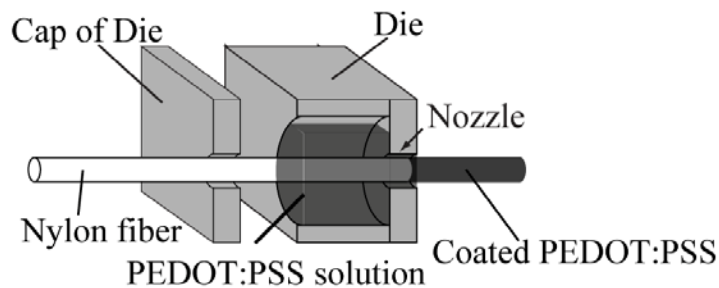
ダイコーティングにはテーマ(2)-1-1「ナノ機能膜連続被覆プロセス」で開発中の装置を活用した。図③-(2)-3-2.2(a)は装置の全体写真である。両側にあるボビンが

付いている装置が搬送装置である。ボビンに力センサが付いており、繊維のテンションをコントロールしながら搬送することができる。搬送速度は 2-100 m/min でコントロールすることができる。中心に図③-(2)-3-2.2(b)に示したようなダイスが設置されている。ダイスは溶液を溜める部分とノズルの部分からなり、左の穴から入れて、溶液を溜めた部分を通り、ノズル部分からウェット状態の PEDOT:PSS が形成されたナイロン繊維が出てくる。ウェット状態の PEDOT:PSS の膜厚は、ノズルの径とナイロン繊維径の差により決まる。今回はナイロンファイバーの径 470 μm より大きい 540 μm のものを用いた。ダイスの横には管状の赤外線加熱炉が設置されており、ウェット状態の PEDOT:PSS が乾燥される。

(a) Die-coating system



(b) Schematic view of coating with die



Photograph of coating with dies



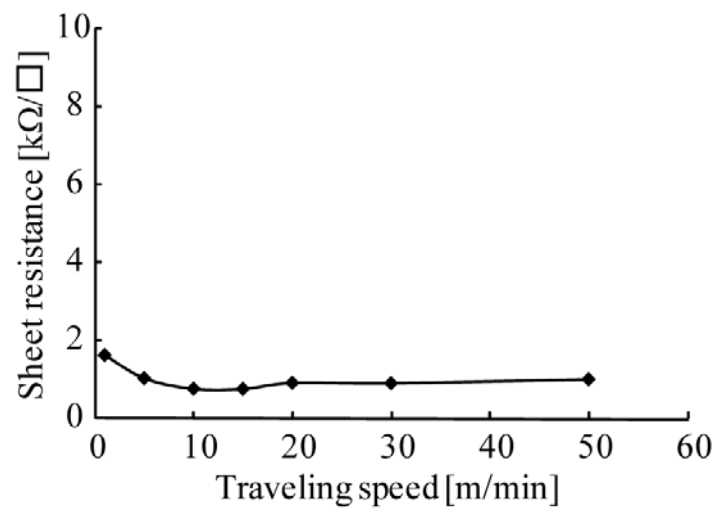
図③(2)-3-2.2 (a)ダイコーティング装置の外観、(b)ダイスの模式図

数百メートルオーダーで機能性繊維を形成するには、少なくとも数 m/min 程度で搬送する必要がある。そこで、PEDOT:PSS が形成可能な搬送速度の上限を実験的に求めた。搬送速度は溶液がむらなく均一に成膜できるか、成膜した溶液の乾燥に十分な時間があるかの二点により決まる。

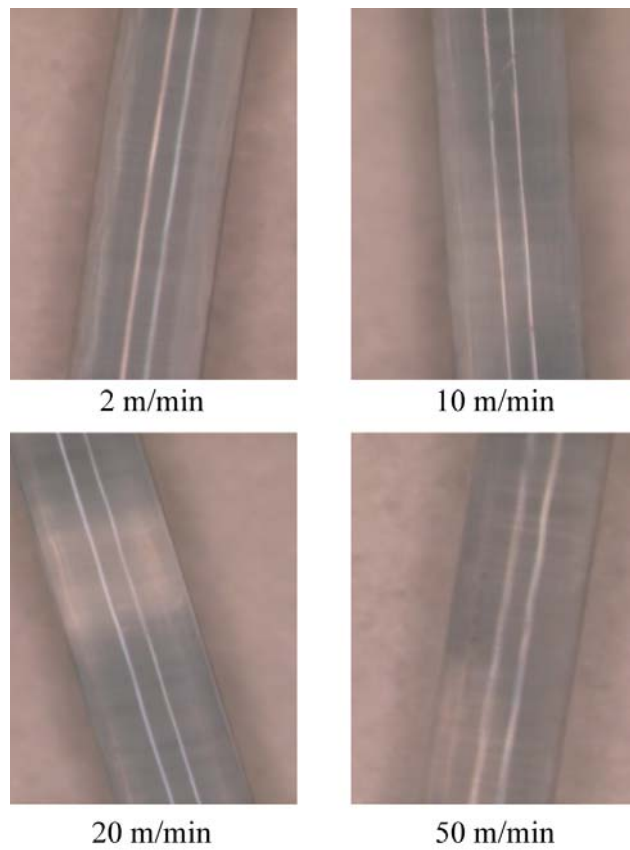
まず、均一に成膜可能かを評価した。ダイコーティングにおいては、搬送に溶液が追従可能な速度と不可能な速度がある。速すぎると溶液がついていけないためむらが大きくなりかつ膜厚も薄くなるのでシート抵抗が大きくなる。実験として 540 μm の径のダイスを用いて成膜を行い、搬送速度を変化させた。搬送速度は目的の範囲である 2-50 m/min の範囲で変化させた。図③-(2)-3-2.3 に搬送速度とシート抵抗の関係を、図③-(2)-3-2.4 に様々な搬送速度で形成した PEDOT:PSS の写真を示す。シート抵抗値は、搬送速度が 10 m/min 程度までのところで小さくなり、20 m/min 以上ではなだらかに大きくなった。むらを確認したところ 20 m/min 以上では成膜されていない部分が白く見えている。以上の結果から搬送可能な速度は 20 m/min 以下であることがわかった。

次に溶液が十分に乾燥可能な搬送速度を評価した。システムを小型にするため乾燥用の赤外線加熱炉の長さは 30 cm とした。極力乾燥しやすくするために、ナイロンが耐えられる温度である 150°C 程度で急速に加熱した。このときに、搬送速度を 2 m/min~50 m/min で変化させて、どの程度の速度まで乾燥可能かを調べた。その結果、最大で 4 m/min 程度までは乾燥可能であった。これ以上に高速で搬送させるには、炉の長さを長くする必要があり、システムの小型化の要求とトレードオフになる。

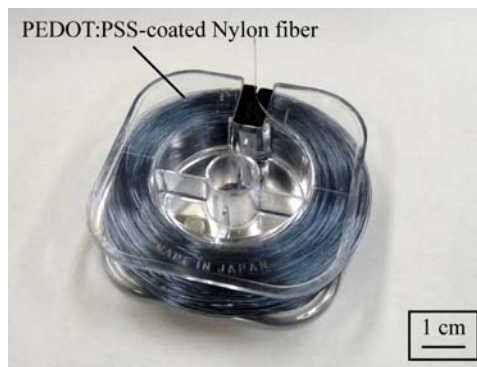
以上をまとめると、必要なシート抵抗を実現する PEDOT:PSS の成膜速度は 4 m/min であることがわかった。この搬送速度で、フレキシブルタッチセンサ用の機能性繊維を大量生産した。図③-(2)-3-2.5 に作製した 100 m リールを示す。



図③-(2)-3-2.3 ナイロン繊維の搬送速度と PEDOT:PSS のシート抵抗の関係



図③-(2)-3-2.4 様々な速度で形成した PEDOT:PSS



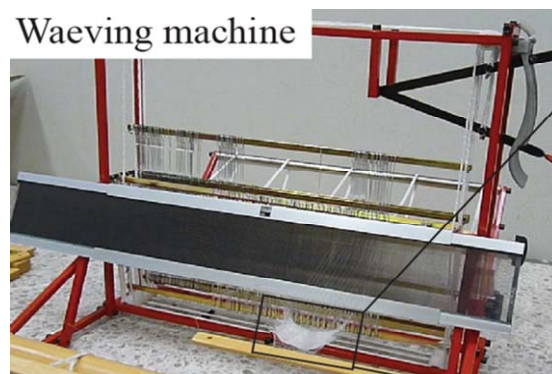
図③-(2)-3-2.5 4 m/min で形成した 100 m リールの機能性繊維

(2)-3-2-5 ウィービングによるフレキシブルタッチセンサの作製と評価

図③-(2)-3-2.5 に示したタッチセンサ用機能性繊維を用いて、30 cm 角程度の Y シャツサイズのフレキシブルタッチセンサを試作し、実際に圧力を印加した時の容量変化から感度を評価した。

今回、絶縁膜としてパリレンを CVD 装置で 1.5 μm 成膜した。パリレンの形成には真空チャンバを必要とするが、コンフォーマルに成膜することが可能であり 100 m リールをチャンバに入れておくだけで均一な膜を一括成膜できる。

パリレンまで形成した機能性繊維を手織り機（図③-(2)-3-2.6）で平織製織した。作製したフレキシブルセンサーを図③-(2)-3-2.7(a)に示す。図のように、Y シャツ大のサイズであることがわかる。図③-(2)-3-2.7(b)は織物組織の拡大図で、青い部分が導電性高分子 PEDOT:PSS と絶縁膜パリレンがナイロン（直径 470 μm ）上に形成された機能性繊維であり、残りの白い部分が通常のナイロン（直径 205 μm ）である。すなわち、青い繊維の交点それぞれが容量検出型のセンサである。



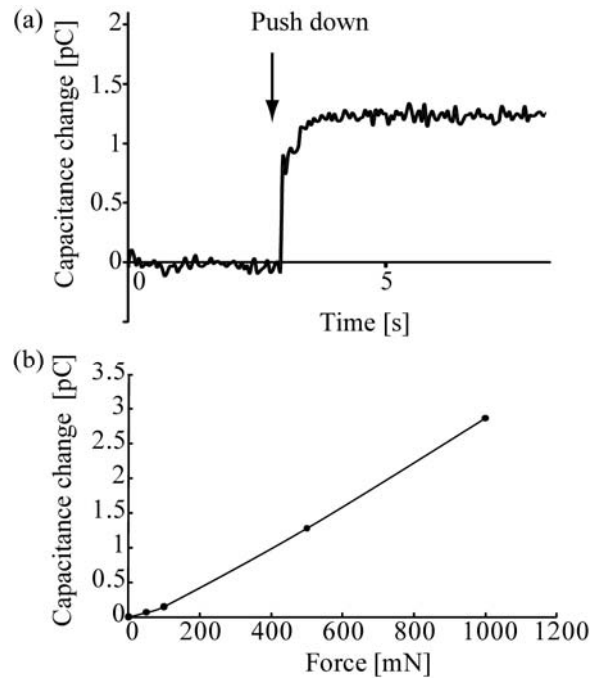
図③-(2)-3-2.6 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサの作製に用いた手織機



図③-(2)-3-2.7 (a)ウィービングにより作製したフレキシブルタッチセンサ (b)タッチセンサの拡大図

このようにして作製したフレキシブルタッチセンサの感度を評価した。人が触るタッチパネルは 100-1000mN 程度で動作するため、この圧力範囲での動作を確認した。市販のフォースゲージによって力を計測しながら機能性繊維の同士の交点を押したときの、センサの容量変化をインピーダンスアナライザーで計測した。

図③-(2)-3-2.8(a)に 500 mN で交点を押して離れた時の容量の過渡応答を示す。押したときに 1 pC 程度容量が増え、戻すともとに戻ることがわかった。この値は、名古屋大学が報告したフレキシブルタッチセンサと同様の容量変化である。また、図③-(2)-3-2.8(b)に力を 100-1000 mN で変化させたときの、容量変化を示す。0.2-2.5pC の範囲で変化が出ており、人が触る程度の力範囲で十分に容量変化を計測可能であることが示された。



図③-(2)-3-2.8 (a)作製したフレキシブルタッチセンサを 500 mN で押したときの容量変化 (b)力による容量変化

このように 100-100 mN の力範囲で動作可能な 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサの作製に成功した。名古屋大学の発表では、同様の機能を持つタッチセンサ用機能性繊維 1 m を作製するのに 5 時間を要する。一方、本研究で開発したダイコーティングによる電極膜形成方法では、1 m をわずか 25 秒で作製可能であり、5 時間で 1.2 km と大量生産が可能である。これは、フレキシブルタッチセンサを今回の仕様のように 1 cm 間隔で作製すれば、24 m 角というテニスコート二面分のフレキシブルタッチセンサも作製可能である。

(2)-3-2-6 来年度試作予定ウィービング装置の仕様

上記のフレキシブルタッチセンサの試作結果をもとに、福井県工業技術センター繊維部門の増田博士と自動織機による異種機能性繊維のウィービングの可能性について打ち合わせを行った。

その結果、それぞれの機能性繊維は 2-3% の伸び歪に耐え、かつ柔らかさの差が小さい必要があることが指摘された。この点についてはそれぞれの機能性繊維についてあらかじめ応力-歪曲線を測定し、異種繊維であっても曲線の形状が一致していれば製織可能であることがわかった。

また、機能性繊維の多くは今回のように電極膜、絶縁膜、機能性膜が形成されているが、これらの膜が自動製織時に発生する摩擦に耐えられる必要があることが指摘された。この点についてはステンレス製のソウコウや箆と機能性繊維の摩擦、ボビン巻き状態の横糸用機能性繊維から引き出すときの機能性繊維同士の摩擦、さらに横糸を打ち込む時の縦糸と横糸との摩擦が懸念される。

そこで来年度試作予定ウィービング装置仕様としてはソウコウや箆が摩擦と機能性繊維の摩擦少なくすることが必要である。具体的にはソウコウや箆の表面をテフロン等でコーティングしたものとする、あるいはプラスチック製にすることを検討する。

(2)-3-2-7 今年度のまとめ

今年度はダイコーティングによるナイロン繊維上への導電性高分子 PEDOT:PSS 形成プロセスを確立し、4 m/min という実用的な速度で 100 m ものタッチセンサ用機能性繊維を形成することに成功した。

PEDOT:PSS の上に絶縁膜パリレンを CVD 一括形成し、手織機によって 30 cm 角のフレキシブルタッチセンサを試作した。作製したタッチセンサは 100-1000 mN と人の触る程度の力で動作可能であり、容量変化は力に比例していることが見出された。

(2)-3-2-8 来年度の方針

来年度は今回手織りで試作したフレキシブルタッチセンサを、自動織機でウィービングし、メートル級の大面積フレキシブルタッチセンサを実現する。このためには

今年度は CVD で形成していた絶縁膜のダイコーティングによる形成が必要不可欠である。そこで、絶縁膜のダイコーティング技術を確立する。その上でフレキシブルタッチセンサ用の機能性繊維を数 km オーダーで大量生産し、これを自動織機でウィービングしてメートル級の大面積化を実現する。

さらに、機能性繊維の機能の多様化についても検討する。まず、今回使用した導電性高分子 PEDOT:PSS のパターンニングについて、MacroBEANS の他テーマ (1)-2-1 で開発中のミストジェット塗布、(2)-2-2 で開発中のリール TO リールインプリントなどを用いたパターンニングについて検討する。PEDOT:PSS のパターンニングが可能になると、歪ゲージなど新たなデバイスも考えられる³⁰⁾。

また、他テーマ(2)-1-1 との連携のもと、圧電薄膜 PVDF を形成した機能性繊維

の大量生産技術を確立し、これをウィービングすることで大面積フレキシブル発電デバイス、フレキシブル圧力センサ、フレキシブル超音波プローブなどを実現する。フレキシブル超音波プローブの実現には、上述の PEDOT:PSS のパターンニングの他に、他テーマ(2)-3-1 で開発の可動接点の集積化、さらにピクセル構造を実現するための機能性繊維のアライメント方法の開発も必要である。特に後者については、既存の自動織機ではそのような機能を持たないため、繊維にリール TO リールインプリントでガイド溝を形成する方法、及び自動織機にアライメント機構を付与する方法について検討し、来年度試作の自動織機に反映させる。

(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査

MEMS 2010 (平成22年1月香港), MNE 2009 (平成21年9月ベルギー), 第2回 Flexible & Stretchable Electronics 国際会議 (平成21年11月ベルギー), 第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム等国内外の学会に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術における最新の研究動向の調査を実施した。

(2)-4-1 国際ワークショップ 8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST2009)

8th International Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (6/25～6/28、カナダ・サスカトゥーン・Delta Bessborough Hotel) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

HARMST は高アスペクト比のマイクロ構造体に関するテクノロジーに関する国際ワークショップである。このワークショップの目的は、設計、モデルリング、組立、試験、及び応用などを含む高アスペクト比構造体の全ての情報を共有化することにある。特に LIGA プロセス (リソグラフィ、電鍍、成形) は、1980 年代初期から HARMST の中で中心的な話題であり、今回のワークショップでも重要な要素であった。本ワークショップは2年に1回の割合で開催され、今回で8回目を数える。

本ワークショップでは、LIGA プロセスと MEMS 製造技術の融合が顕著に進んでいることが分かった。特に、センサーや化学検査チップなどのバイオデバイスの開発や、X線天文学やX線干渉計などのX線光学系、マイクロレンズアレイやブルーレイディスク用トランスミッタンスなどの開発事例が紹介されていた。また立体表面への三次元リソグラフィ技術に関する発表もあり、当該プロジェクトでのオン・ファイバー・デバイスの実現に向けた製造技術開発の推進に役立つ技術情報が収集できた。この出張で得られた知見は、今後開発予定のルールツリーインプリントの円筒型モールドの開発に大きく寄与することが期待される。

(2)-4-2 国際会議 35th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2009)

35th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/28～10/1、ベルギー・ゲント・International Convention Center (ICC)) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

Micro- and Nano-Engineering (MNE) はリソグラフィーやナノパターニング、それらに関連したテクニックを利用したマイクロ/ナノファブ리케이션に関する国際会議である。この会議は世界中の科学者や技術者がマイクロ/ナノ構造体の製造やデバイス応用についての最近の進捗や将来の傾向について議論する場である。近年の応用先は、電子、電気機械、環境、生命科学分野に拡がり、ナノエレクトロニクス、MEMS-NEMS、バイオMEMS やラボ・オン・チップに関して議論された。通常の MNE 会議の参加者は 300-400 人であり、今回の参加者総数は 572 人であった。本国際会議はヨーロッパにて毎年開催され、今回で 35 回目を数える。

本国際会議では、UV ナノインプリント技術が最小線幅 15nm での量産プロセスが確立しつつあり、コストダウンの方法や歩留まりの向上など、今まで以上に実用化技術にシフトした研究発表が多い特徴があった。発表機関も従来の大学や公的研究機関から民間企業へと移り、USB メモリー等の比較的価格競争の激しい分野への技術投入が間近になった感がある。繊維状基材への加工では、アディダス（株）がニュージーランドラグビーチーム（通称オールブラックス）のユニホームロゴ部分の繊維表面に選手やサポータの氏名をインプリントしている情報が得られ、当該プロジェクトでのオン・ファイバー・デバイスの実現に向けたインプリント製造技術の開発推進に役立つ技術情報を収集することができた。

(2)-4-3 国際会議 AVS 56th International Symposium & Exhibition (AVS2009) と The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2009)

AVS 56th International Symposium & Exhibition (11/8～11/13、アメリカ・サンノゼ・San Jose Convention Center) と、同時開催の The 8th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (11/11～11/13、アメリカ・サンノゼ・San Jose Convention Center) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

AVS (American Vacuum Society)では、基礎的な材料科学や表面科学から、材料の機能化、界面現象、表面工学、マイクロ/ナノエレクトロニクス、ナノ科学技術、材料加工や装置、MEMS/NEMS 加工や応用を網羅した国際会議である。本国際会議は米国にて毎年開催され、今回で 56 回目を数える。

NNT は毎年、北米、欧州、アジアの 3 つの地域で順番に開催され、今年 AVS の開催と併せて、米国カリフォルニア州サンノゼ市の同じ国際会議場にて開催された。NNT はナノインプリントに関する最新の科学技術の成果が紹介される場で、

次世代の半導体製造技術として現時点での到達技術水準や、幅広い応用展開について議論された。加えて、今年の NNT ではナノインプリントに関する科学者、技術者、産業界との情報交換を主眼に置いて、口頭発表者が選択されていた。

両国際会議の他の発表では、熱式と UV 式のロールツーロールインプリント技術に関する発表がそれぞれ 4 件と 5 件あり、フィンランド技術研究センター (VTT) の研究グループでは熱式で 10m/min、UV 式で 0.2-0.3m/min の成形送り速度を達成していた。(株) 日立製作所の熱式ロールツーロールインプリント技術では、成形送り速度は 10m/min であった。また南京大学では、フレキシブルなモールドを用いたソフトリソグラフィーによって、直径 500mm のファイバーの半周表面に線幅 200nm パターンの転写に成功していた。

(2)-4-4 国際会議 2nd International Workshop on Flexible & Stretchable Electronics 他

繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術に関し、2nd International Workshop on Flexible & Stretchable Electronics (11/16~11/18, ベルギー・ゲント大学) に出席して、フレキシブルシードデバイスの最新動向について調査を行った。特にこの学会は、有機 EL や有機トランジスタなどフレキシブルという特徴を生かしたデバイスの製造方法に関する会議である。シートデバイスは曲げることができるため、逆に言えばデバイスが曲げにより破壊するという問題点があるため、曲げたとしてもバネのように伸びる構造をデバイスに組み込むというアイデアについて、さまざまなアプローチが報告されていた。具体的には、ゴムの上で波のようなバネ構造を製作したり、カーボンナノチューブをバネのようにしたり、フレキシブル基板に平面バネを製作しゴムの中に埋めるなどの方法が検討されていた。本会議の出席で、これらの研究内容の詳細と課題について理解を深めることができた。また、続く 11 月 19 日に、フランス・ガルダンヌ市にある、Centre Microelectronique de Provence Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne に、有機エレクトロニクス分野で世界的にも著名な Prof. Malliaras を訪ね、繊維状基材への被覆材料として重要な PEDOT 他有機エレクトロニクス材料に関する最新の研究内容について調査を行った。本研究所は、特にウェアレブルパッケージングなどの実装・集積化プロセスに関する研究開発に注力すると同時に、有機エレクトロニクスのバイオ応用 (たんぱく質や細胞計測デバイスの開発) も行っていた。特に、有機エレクトロニクス材料に関して、意見交換を行うとともに、それを被覆した繊維状基材およびシートデバイスの応用に関して、連携を検討していくことになった。

この訪問により、有機エレクトロニクス材料を被覆した繊維状基材・シートデバイスに様々な可能性があることがわかった。

(2)-4-5 国際会議 The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems - MEMS 2010 (1/24-1/28, 中国、香港)

MEMS 2010 は、**IEEE** における主要なマイクロシステムの年次学会である。本研究結果のファイバー基材への3次元パターン露光技術はポスターセッションに採択された。この発表は学術的にも、工業技術観点からも注目された。また、技術調査として、最近の微細加工技術と、**MEMS** 応用の材料の調査を行った。米国の研究機関から毛髪状のファイバーを使った太陽電池が発表されたのが注目される。**MEMS 2010** では、**MEMS** を応用したエネルギー技術が主要テーマとなったことが注目される。

参考文献

- 1) K.Y.Lee et al., Chem.Eng.Sci, **47** ,1703-1713(1992).
- 2) B.G.Higgins et al., Chem.Eng.Sci, **35** ,673-682(1980).
- 3) Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 4108.
- 4) H.Yang et al., Adv.Funct.Mater,2005,15,671.
- 5) 「(超)精密塗布・塗工技術全集」, 技術情報協会 (2006)
- 6) T. Itoh, A. Mimura, H. Mekar, M. Takahashi, and R.Maeda: "Toward Development of Micromachining Process on Fiber Substrates", Proc. 25th SMAS, pp.485-488 (2008)
- 7) A. Mimura, Y. Sugawara, M. Hiroshima, T. Ikehara, R. Maeda, K. Suzuki, K. Yase, I. Shuu, A. Nakajima, S. Toda and H. Koaizawa: "Fabrication of Poly-Si TFTs on Fine Quartz Fibers for Display Applications", Proc. IDW'07, pp.1975-1976 (2007)
- 8) A. Mimura, T. Nakamura, Y. Sugawara, Y. Uraoka, I. Shuu, T. Ikehara, T. Itoh, R. Maeda, K. Suzuki, A. Nakajima, and H. Koaizawa: "Fabrication of Poly-Si TFTs on Flexible Quartz Fibers", ECS Transactions, 16(9) , pp.325-331 (2008)
- 9) A. Mimura, M. Takeda, and T. Itoh: "Thin Film Deposition Technologies on Fibers by Inkjet", Abstract. 26th SMAS, p38 (2009)
- 10) 特開 2006-196291
- 11) A. Mimura, N. Shibayama, M. Takeda, and T. Itoh: "High-speed Laser-sintering of Nano-metal Inks (Cu and Ag) for Inkjet Process on Quartz Fiber Substrates", Proc. IDW'09, pp.1617-1618 (2009)
- 12) 三村、柴山、武田、伊藤: "インクジェットによる石英ファイバへの Ag 配線技術," 第 24 回実装学会春季講演大会論文集、PP.242-243(平成 22-03)
- 13) H. Mekar, E. Fukushima, Y. Hiyama and M. Takahashi: J. Vac. Technol. B **27** (2009) 2814-2819.
- 14) H. Mekar, C. Okuyama, A. Ueno and M. Takahashi: J. Vac. Technol. B **27** (2009) 2820-2825.
- 15) H. Mekar, O. Koizumi, A. Ueno and M. Takahashi: Microsyst. Technol. *in press*.
- 16) H. Mekar, O. Koizumi, A. Ueno and M. Takahashi: Microelec. Eng. *in press*.
- 17) H. Mekar and M. Takahashi: J. Vac. Technol. A *submitted*.

- 18) 泉二敏郎: 月刊トライボロジー、 249 (2008) 54-56.
- 19) 高橋正春、後藤博史、前田龍太郎、丸山修 : 2006 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、 (2006) 737-738.
- 20) C. A. P. Muller, G. R. Fox, "Lead titanate coatings on optical fibers deposited by reactive magnetron sputtering", J. Phys. IV France 8, 179-182(1998)
- 21) G. R. Fox, N. Setter, H. G. Limberger, "Fabrication and structural analysis of ZnO coated fiber optic phase modulators", J. Mater. Res., 11, 2051-2061(1996)
- 22) H. C. Ko, M. P. Stoykovich, J. Song, V. Malyarchuk, W. M. Choi, C. Yu, J. B. Geddes III, J. Xiao, S. Wang, Y. Huang, J. A. Rogers, "A hemispherical electronic eye camera based on compressible silicon optoelectronics", Nature, 454, 748-753(2008)
- 23) J. G. Kim, N. Takama, B. J. Kim, H. Fujita, "Optical-softlithographic technology for patterning on curved surfaces", J. Micromech. Microeng., 19, 055017(2009)
- 24) X. Zhang, X. N. Jiang, C. Sun, "Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures", Sensors and Actuators, 77, 149-156(1999)
- 25) T. Kanatake, "Exposure apparatus for a ball shaped substrate", US patent 6130742
- 26) R. A. Hines, "Cylindrical photolithography exposure process and apparatus", US 6274294B1
- 27) K. Kim et al., Sensors and Actuators A 156 (2009) 284-291
- 28) M-Y. Cheng et al., Journal of Micromechanics and Microengineering 19 (2009) 115001
- 29) D. Ogura et al., Proceeding of The 24th Sensor Symposium 2007 pp. 263-266
- 30) M. Muraki et al., Technical Digest of MEMS 2008 pp. 904-907

目次

V-6 ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	742
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備.....	743
(1) BEANS 知識データベース・システムの機能構築.....	744
(1)-1 データ構造設計/システム設計.....	744
(1)-1-1 運用体系.....	744
(1)-1-2 データ構造設計.....	745
(1)-1-3 システム設計.....	753
(1)-2 データベース実装.....	758
(1)-2-1 知識データベースのアクセス.....	758
(1)-2-2 知識データベースへのログイン.....	759
(1)-2-3 記事の作成.....	761
(1)-2-4 画像等の表示.....	768
(1)-2-5 カテゴリ設定機能.....	773
(1)-2-6 記事集計機能.....	779
(1)-2-7 検索機能.....	784
(2) BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂.....	789
(2)-1 BEANS 知識データの蓄積.....	789
(2)-2 BEANS 知識データの充実化.....	789
(2)-3 知識データの編纂.....	809
(2)-3-1 カテゴリ分類.....	810
(2)-3-2 カテゴリ毎の記事検索と登録数検索.....	814
(2)-4 海外動向調査.....	815
V-7 ⑤プロジェクト推進及び研究管理支援業務	818
⑤ プロジェクト推進及び研究管理支援業務.....	819
(1) 委員会活動.....	819
(1)-1 BEANS プロジェクト推進連絡会.....	819
(1)-2 技術研究委員会.....	819
(1)-3 知識 DB 編纂委員会.....	819
(1)-4 シミュレーション委員会.....	819
(1)-5 標準化委員会.....	820
(1)-6 知財委員会.....	820

(1)-7 アカデミア委員会	821
(2) 広報普及活動	821
(2)-1 広報活動.....	821
(2)-2 海外動向調査.....	822
(2)-2-1 MEMS2010 報告	822
(2)-2-2 Transducers2009 報告.....	827
(2)-2-3 COMS2009 報告	829

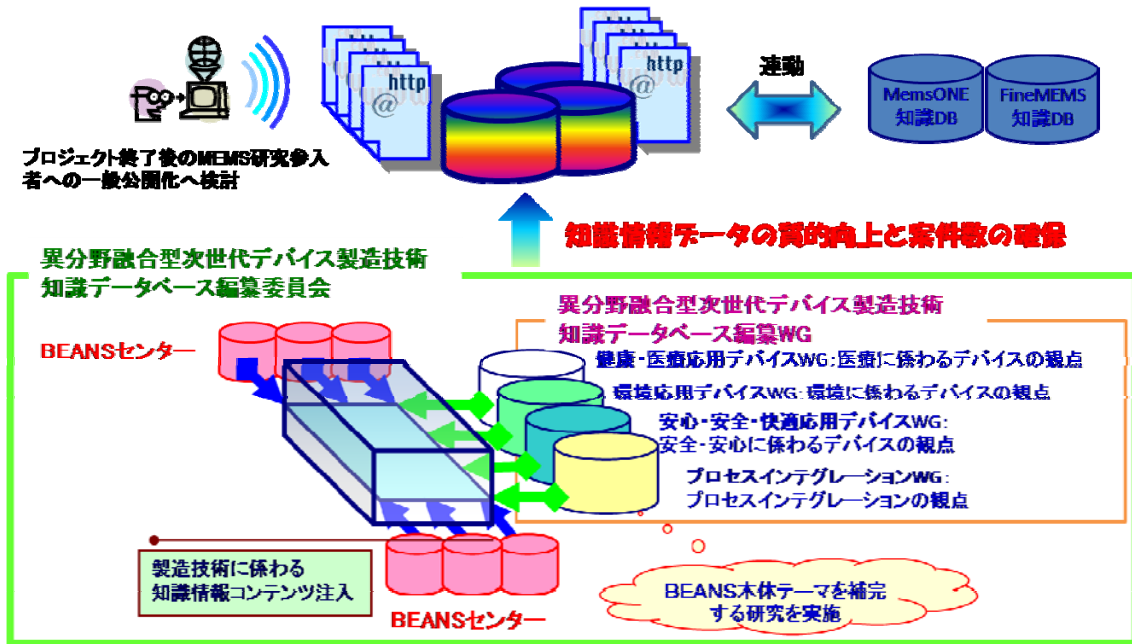
V-6 ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

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

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築と整備の概念図を図④.1 に示す。知識情報は Life BEANS センター、Life BEANS 九州センター、3D BEANS センター、3D BEANS センター滋賀、Macro BEANS センターと 4 つの異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース編纂ワーキンググループ(以下、知識データベース編纂 WG)により収集を実施した。各 BEANS センターは異分野融合型次世代デバイス製造技術に関わる研究開発成果、科学技術的知見等の知識データを、知識データベース編纂 WG はデバイス応用の観点、およびプロセス・インテグレーションの観点から知識情報の入力に取り組んだ。さらに、各 BEANS センターと知識データベース編纂 WG により構成される異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース編纂委員会(以下、知識データベース編纂委員会)を組織し、知識情報のカテゴリ分類、質的向上等を目的とした。また知識情報データ収集、整備、構築された異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースは MemsONE 知識データベースおよびファイン MEMS 知識データベースと連動できるようにしている。

異分野融合型次世代デバイス製造技術 知識データベース



図④.1 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築と整備の概要

(1) BEANS 知識データベース・システムの機能構築

平成 20 年度に実施したデータベース・システムの概念設計ならびに一部完了した詳細設計に基づき、詳細設計を完了し、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システムを構築した。また、知識データベース・システムにおける知識データの入力及び表示方式、検索方法等に関わる機能について検討し機能向上を図った。さらに、データベース・システムの拡充に対応できるように、データベース構築設備増強を行った。

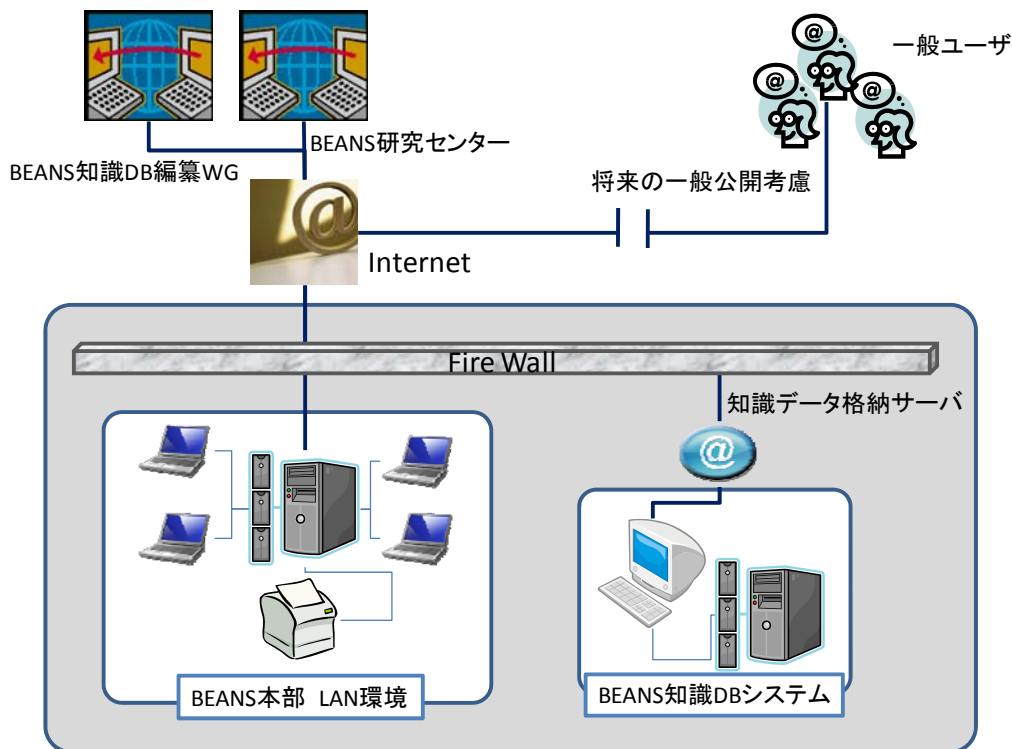
(1)-1 データ構造設計/システム設計

(1)-1-1 運用体系

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築を行う際には、複数の参加機関（大学、企業等）が知識データの入力作業を実施する。そのため知識データベースの充実化を図るためには、各機関が入力した知識データを共有化し一元管理する体系が望ましい。また将来的には、蓄積された知識データを広く一般に公開する必要がある。

これらの理由により、参加機関がインターネット経由で事例格納サーバに接続し、一元的にデータ入力・参照することが可能な知識データの入力・表示プログ

ラムを構築した。なお事例格納サーバについては、将来的な運用等を考慮し、技術研究組合 BEANS 研究所本部(以下、BEANS 本部)に設置するとした。知識データの入力・表示プログラムの運用体系を図④-(1)-1-1.1 に示す。



図④-(1)-1-1.1 知識データの入力・表示プログラムの運用体系

(1)-1-2 データ構造設計

「知識データの入力・表示プログラム」については、表④-(1)-1-2.1 に示す機能要件を満たすようにすることとした。この機能要件を満たすデータベース・システム、プログラムとしては、ウィキペディア (Wikipedia) 等で広く利用されており、ファイン MEMS 知識データベースでの使用実績のある、Media Wiki を利用し、不足機能を追加する形態で実装された知識データベース・システムとした。

表④-(1)-1-2.1 知識データの入力・表示プログラムの機能要件

- ・インターネット経由で複数ユーザによる同時編集・参照が可能なこと。
- ・写真等の画像ファイルが格納可能であり、説明文書と同時表示が可能なこと。
- ・事例の登録ユーザの把握、ユーザ毎の登録事例一覧表示が可能なこと。
- ・分野別の事例一覧表示が可能なこと。

(1)-1-2-1 Media Wiki のデータ構造

本知識データシステムでは、Media Wiki による知識データの入力・管理を行う。Media Wiki システムでデータベースを構成するテーブル名の一覧を表④-(1)-1-2-1.1 に示す。本データシステムでは BEANS カテゴリの設定用に表④-(1)-1-2-1.2 、表 ④ -(1)-1-2-1.3 に示すような「BCMcategory」「BCMcategorylinksBEANS」というテーブルを用いた。「BCMcategory」はカテゴリツリーの情報を保持するテーブルで、「BCMcategorylinksBEANS」はページへのカテゴリの付加情報を保持するテーブルである。

表④-(1)-1-2-1.1 テーブル名一覧

No.	テーブル名	内容
1	BCMarchive	アーカイブ
2	BCMcategorylinks	カテゴリーリンク
3	BCMexternallinks	外部リンク
4	BCMfilearchive	ファイルアーカイブ
5	BCMhitcounter	ヒットカウンタ
6	BCMimage	イメージ
7	BCMimagelinks	イメージリンク
8	BCMinterwiki	インターWiki
9	BCMipblocks	IP ブロック
10	BCMjob	ジョブ
11	BCMlanglinks	言語リンク
12	BCMlogging	ログ
13	BCMmath	数式
14	BCMobjectcache	オブジェクトキャッシュ
15	BCMoldimage	オールドイメージ
16	BCMpage	ページ
17	BCMpagelinks	ページリンク
18	BCMpage_props	ページのプロパティ
19	BCMpage_retrictions	ページの保護レベル
20	BCMprotected_titles	保護されているページ情報
21	BCMquerycache	クエリキャッシュ

22	BCMquerycache_info	クエリキャッシュ情報
23	BCMquerycachetwo	グループクエリのキャッシュ
24	BCMrecentchanges	更新履歴
25	BCMredirect	リダイレクト情報
26	BCMrevision	リビジョン情報
27	BCMsearchindex	検索索引
28	BCMsite_stats	サイト集計
29	BCMtemplatelinks	テンプレートリンク
30	BCMtext	テキスト
31	BCMtrackbacks	トラックバック
32	BCMtranscache	キャッシュ変換
33	BCMuser	ユーザ
34	BCMuser_groups	ユーザーグループ
35	BCMuser_newtalk	ユーザ会話
36	BCMwatchlist	ウォッチリスト
37	BCMcategory	BEANS カテゴリツリー
38	BCMcategorylinksBEANS	BEANS カテゴリの付加情報

表④-(1)-1-2-1.2 (a) テーブル「BCMcategory」の構成

Field	Type	Null	Key	Default	Extra
category_id	int(11)		PRI	NULL	auto_increment
parent_id	int(11)	YES		NULL	
category_name	varchar(255)	YES		NULL	
ord	int(11)	YES		NULL	

表④-(1)-1-2-1.2 (b) テーブル「BCMcategory」の構成

Field	Content
category_id	BEANS カテゴリの ID
parent_id	カテゴリの親に相当するカテゴリ ID
category_name	カテゴリ名
ord	カテゴリを表示する際の順序を決めるパラメータ (小さいカテゴリを先に表示する。)

表④-(1)-1-2-1.3 (a) テーブル「BCMcategorylinksBEANS」の構成

Field	Type	Null	Key	Default	Extra
cl_id	int(11)		PRI	NULL	auto_increment
page_id	int(11)	YES		NULL	
category_id	int(11)	YES		NULL	
process_integration	tinyint(4)	YES		NULL	

表④-(1)-1-2-1.3 (b) テーブル「BCMcategorylinksBEANS」の構成

Field	Content
cl_id	BEANS カテゴリ付加情報の ID
page_id	カテゴリの付加されたページ ID (BCMpages の ID に相当)
category_id	付加されたカテゴリ ID (BCMcategory の category_id に相当)
process_integration	プロセス・インテグレーションの有無を表す。

(1)-1-2-2 知識データのカテゴリ分類

知識データベース編纂委員会にて知識データのカテゴリ分類について検討が行われ、「健康医療応用デバイス」「安全安心快適デバイス」「環境応用デバイス」「プロセス・インテグレーション」「機能・製作用要素」の5つカテゴリ群が決定された。各カテゴリ群を表④-(1)-1-2-2.1～表④-(1)-1-2-2.5 にまとめる。

表④-(1)-1-2-2.1 健康医療応用デバイスのカテゴリ¹

必須記載項目	応用分野	治療	その他(ヒックリ)	デバイス	神経電極	
		創薬			カプセル内服薬	
		検査診断			人工臓器・電気デバイス	
		健康管理			カテーテル	
		その他(生命科学、基礎研究など)			内服薬	
	大きさ	固体(全身)		臓・神経	対象	心臓血管
		膜		消化器		
		繊維		呼吸器		
		細胞		骨髄質		
		分子		骨髄質		
	原理	物理(流体、熱、圧力、変位、視覚)		皮膚	血液	
		化学(電気化学、蛍光、FMO)		DNA	タンパク	
		電気生理				
		光				
		電磁気				
	その他					

¹ 「応用分野」「大きさ」「原理」の各カテゴリ群から少なくとも一つはカテゴリを選択する必要がある。

表④-(1)-1-2-2.2 安全・安心・快適デバイスのカテゴリ²

安全・安心センシング	センシング対象	力学量	応用 防災・事故防止センサ(自然災害、交通事故防止等) 防犯・テロ対策センサ(犯罪防止、子供の安全確保等) 見守りセンサ(介護等) 生物・生態系監視(伝染病予防) 品質管理(食のトレーサビリティ)
		熱量	
		電磁氣的物理量	
		生体・バイオ関連指標	
		その他	
感覚提示	提示する感覚	振覚	/
		熱覚	
		触覚	
		味覚	
		臭覚	
通信	通信媒体	光	/
		電波(G波距離:10cm以上)	
		電波(G波距離:10cm未満)	
		その他(有線等)	

研究対象	基礎原理
	シミュレーション
	デバイス
	システム
	その他

² 「安全・安心センシング」「感覚提示」「通信」の異なるカテゴリ群から同時にカテゴリを設定することはできない。

表④-(1)-1-2-2.3 環境応用デバイスのカテゴリ

マイクロエネルギー	変換	光
		熱
		振動
		電磁波
		化学
	蓄積	電池
		キャパシタ
		その他
		その他
		その他

環境センシング	対象	空気	加臭(Hox, Sox, CO, CO2, O2, Eto)
			VOC
			パーティクル(花粉, 霧じん)
			ウイルス
			バクテリア
			物理量(湿度, 圧力, 温度)
		その他	
		水	pH
			ミネラル
			有機汚染物質
			重金属
			ウイルス
	物理量(湿度, 圧力, 温度)		
	その他		
	土	pH	
ミネラル			
有機汚染物質			
重金属			
ウイルス			
物理量(湿度, 圧力, 温度)			
その他			
検体認識物質	DNA		
	タンパク質(伝導伝体, ペプチド等)		
	高分子ポリマー		
	金属錯体物		
	有機リガンド		
その他			
手段	光(SPR, FL, Raman, Eto)		
	電気化学		
	機械(カンテラバー, Eto)		
	熱		
	その他		

表④-(1)-1-2-2.4 プロセス・インテグレーションのカテゴリ³

必須選択項目	プロセス	除去・成型	機械加工	
			塑性加工	
			射出成型	
			鋳造・モールディング	
			エネルギービーム加工	
			ウエットエッチング	
			ドライエッチング	
		放電加工		
		その他		
		付着・表面修飾	電気成膜	
			液相成膜・めっき	
			分子・粒子成膜	
			噴射・溶射	
	塗布			
	改質	酸化		
		窒化		
		炭化		
		ドーピング		
		洗浄		
	接合・接着	陽極接合		
		熔融接合		
		拡散接合		
		ろう付け		
		分子化学的接合		
	リソグラフィ	その他		
		フォトリソ		
		電子ビームリソ		
レーザーリソ				
SPM				
ソフトリソグラフィ(μCP)				
ナノインプリント				
その他				
分類	トップダウン			
	ボトムアップ			
精度・形状+寸法	加工精度	1nm~10nm(アスペクト比以外)	0.1以下(アスペクト比のみ)	
	加工面積	10nm~100nm(アスペクト比以外)	0.1~1(アスペクト比のみ)	
	膜厚	100nm~1μm(アスペクト比以外)	1~10(アスペクト比のみ)	
	深さ	1μm~10μm(アスペクト比以外)	10~100(アスペクト比のみ)	
	アスペクト比	10μm~100μm(アスペクト比以外)	100以上(アスペクト比のみ)	
	1次元(円、矩形のドット、島、ピ)	100μm~1mm(アスペクト比以外)	/	
	2次元(ライン状)	1mm~1cm(アスペクト比以外)		
	3次元自由曲面	1cm~10cm(アスペクト比以外)		
	10cm以上(アスペクト比以外)			
材料	有機			
	無機			
	バイオ			
	プラスチック			
	金属			
	シリコン			
	ガラス			
ナノマテリアル				
その他	応用	センサ		
		アクチュエーター		
		エネルギー関連(水素吸蔵、低炭素化)		
		環境(低炭素化)		
		部品(マイクロレンズ、導光路など)		
		金型(ナノインプリントモールド、ソフトリソ、スタンプなど)		
		マスク(フォトマスク、X線マスク、リストオフ用マスクなど)		

³ 「プロセス」「精度・形状+寸法」「材料」は各項目より一つ以上カテゴリを選択する。「精度・形状+寸法」は各項目とその寸法を選択する(アスペクト比については寸法の項目が異なる。)。また、「分類」については、プロセス・インテグレーションがある場合のみ同時選択可。

表④-(1)-1-2-2.5 機能・製作用要素のカテゴリ

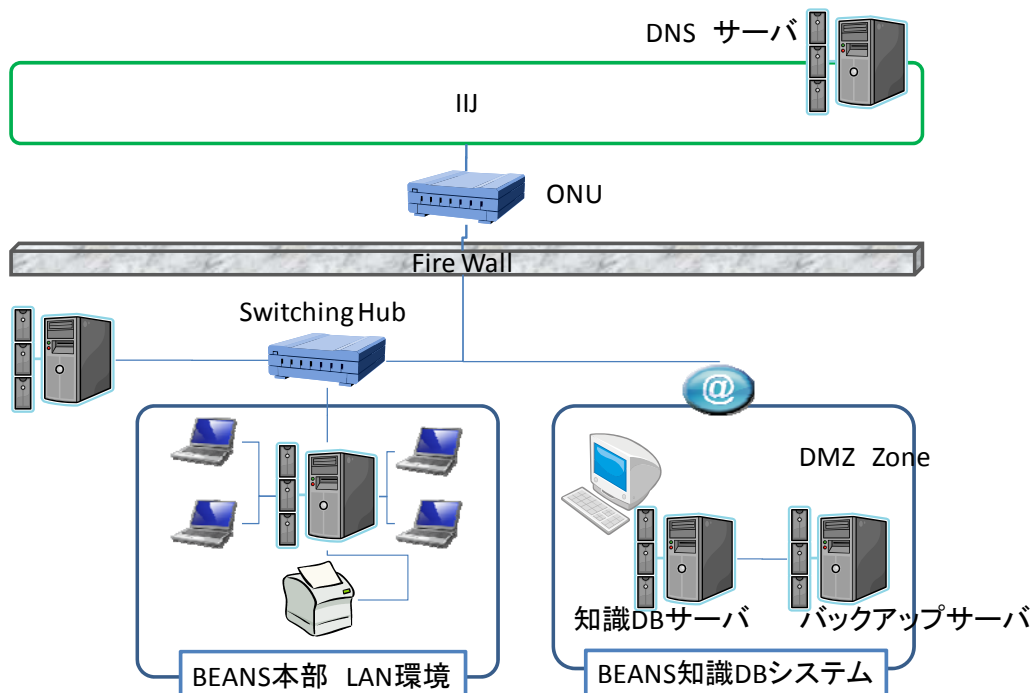
機能・製作用要素	機能要素	保護要素(封止含む)	
		機械的サポート	
		配管類	
		電気要素	
		光学要素	
		流体要素	
		機械要素	
	製作用要素	ばね	
		ボレー	
		トレンチ	
		その他	
		アクチュエータトラ	発電要素
		ンスデュージャ要素	その他
	機能層		
	モールド		
	表面処理・表面改質		
	エッチストップ		
	接着層		

(1)-1-3 システム設計

(1)-1-3-1 ネットワーク構成

知識データベースサーバについては、インターネットから参加機関が接続を行う。そのため、BEANS 本部サイトに存在する既存の外部公開用 DMZ ゾーンに設置することとする。さらに、データベース格納サーバのトラブルに備えバックアップサーバも設置した。

BEANS 本部サイトのネットワーク構成を図④-(1)-1-3-1.1 に、IP アドレス等のネットワーク設定を表④-(1)-1-3-1.1 に示す。



図④-(1)-1-3-1.1 BEANS 本部サイトでのネットワーク構成

表④-(1)-1-3-1.1 BEANS 本部サイトでのネットワーク設定

サーバ	知識データベースサーバ	バックアップサーバ
IP アドレス	122.217.195.90	122.217.195.94
DNS サーバ	61.122.127.74 61.122.116.174	
デフォルトゲートウェイ	122.217.195.91	
ネットマスク	255.255.255.248	

(1)-1-3-2 ハードウェア構成

知識データベースサーバのハードウェア構成を表④-(1)-1-3-2.1 に、ハードウェア写真を図④-(1)-1-3-2.1 に示す。

表④-(1)-1-3-2.1 知識データベースサーバのハードウェア構成

(a)知識 DB サーバ

本体	Power Edge T300
CPU	インテル (R) Xeon (R) (3.00GHz,12MB L2 Cache,1333MHz FSB)

メモリ	2GB(2x1GB)2R DDR2/667MHz DIMM ソケット×6
ハードディスク	SCSI RAID コントローラ接続
	SCSI ハードディスク 898GB SCSI HDD
	RAID コントローラ PERC 6/i (SAS 対応デュアルチャネル RAID コントローラ 256MB キャッシュ搭載)
光学ドライブ	日立 LG データストレージ社 HL-DT-ST DVD-ROM GDRH20N
Floppy ドライブ	なし
モニタ	デル製モニタ
周辺機器	日本語キーボード USB
	USB マウス
バックアップ装置	1TB 外付 USB ハードディスク
無停電装置	あり
OS	Linux version 2.6.18-8.el (gcc version 4.1.1 20070105 (Red Hat 4.1.1-52))

(b)バックアップサーバ

本体	Power Edge T710
CPU	インテル (R) Xeon (R) E5540 (2.53GHz,8MB Cache,5.86 GT/s QPI)
メモリ	4GB(1x4GB)2R DDR3/1333MHz DIMM ソケット×18
ハードディスク	SCSI RAID コントローラ接続
	SCSI ハードディスク 1TB SCSI HDD
	RAID コントローラ PERC 6/i (RAID コントローラ 256MB キャッシュ搭載)
光学ドライブ	DVD-ROM DH-16D5S 16 倍速 DVD
Floppy ドライブ	なし
モニタ	デル製モニタ
周辺機器	日本語キーボード USB
	USB マウス
無停電装置	あり
OS	Red Hat Enterprise Linux ES release 4 (Nahant Update 8)



図④-(1)-1-3-2.1 導入ハードウェア

((left)知識データベースサーバ, (right)バックアップサーバ)

(1)-1-3-3 ソフトウェア構成

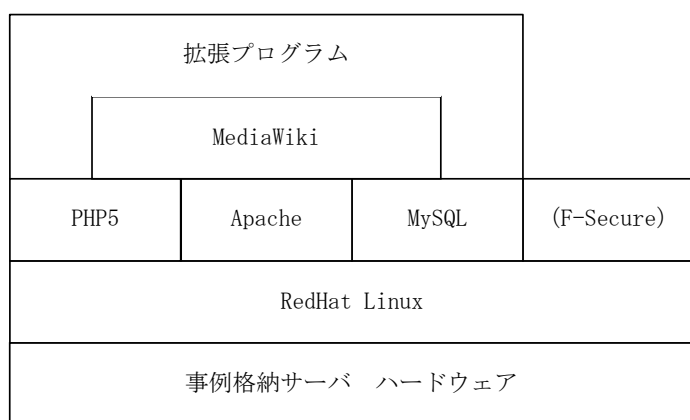
「知識データの入力・表示プログラム」の使用ソフトウェアを表④-(1)-1-3-3.1に示す。「事例表示・入力システム(拡張部)」については独自開発を実施し、Media Wiki 等での不足機能を実装することとした。

表④-(1)-1-3-3.1 「知識データの入力・表示プログラム」の使用ソフトウェア一覧

区分	名称	形態
OS	RedHat Linux Version 4	PC 本体付属
データベース	MySQL version5.0.22	フリーソフト
Web サーバ	Apache version2.2.3	フリーソフト
処理言語	PHP5.1.6	フリーソフト
事例表示・入力システム (基本部)	MediaWiki 1.12.0	フリーソフト

事例表示・入力システム（拡張部）	Media Wiki 等を拡張して実装	独自開発
ウィルス対策ソフト（導入予定）	F-Secure Linux サーバセキュリティ	市販ソフト

それぞれのソフトウェア間の依存関係を図④-(1)-1-3-3.1 に示す。この図では、「Media Wiki」は「PHP5」、「Apache」、「MySQL」の各ソフトウェアを使用して動作することを示している。



図④-(1)-1-3-3.1 ソフトウェア間の依存関係

(1)-1-3-4 バックアップ体制

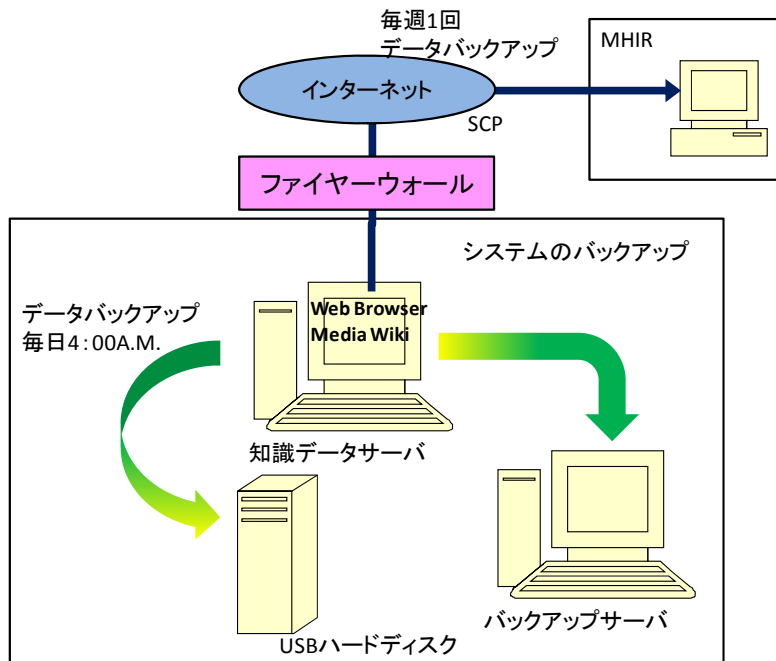
ハードトラブルや火災等の事態が起こった場合に知識データベースのデータを保護するためにデータのバックアップを行っている。バックアップは、外付 USB ハードディスクへの自動バックアップと、みずほ情報総研内への手動バックアップを行っている。バックアップの詳細を表④-(1)-1-3-4.1、表④-(1)-1-3-4.2、図④-(1)-1-3-4.1 に示す。なお、システムのバックアップもバックアップサーバに行っている。

表④-(1)-1-3-4.1 知識データバックアップ内容

ファイル名	内容
“日付” -1.dat.gz	MySQL のデータファイル
“日付” -2.tar.gz	MediaWiki の設定ファイル等
“日付” -3.tar.gz	MySQL のリカバリファイル

表④-(1)-1-3-4.2 知識データバックアップ

	外付 USB	みずほ情報総研内
バックアップ頻度	毎日	週一回
バックアップ方法	Crontab を用いて自動バックアップ	WebDAV を用いてダウンロード



図④-(1)-1-3-4.1 データのバックアップ体制

(1)-2 データベース実装

知識データベースとして実装した機能について以下に述べる。

(1)-2-1 知識データベースのアクセス

知識データベースへのアクセス方法について述べる。まず、知識データベース (URL: <http://beanskdb.mmc.or.jp/beans/>) にアクセスする。すると、ID とパスワードの入力画面 (図④-(1)-2-1.1) になるので、表④-(1)-2-1.1 の ID とパスワードを入力する。知識データベースのトップページ (図④-(1)-2-1.2) を開くことができる。

図④-(1)-2-1.1 ID とパスワードの入力画面

表④-(1)-2-1.1 ID とパスワード

ID	beans●●●●●
パスワード	●●●●●●●●



図④-(1)-2-1.2 知識データベースのトップページ

(1)-2-2 知識データベースへのログイン

BEANS 知識データベースで記事を入力するためには、BEANS 知識データベースにログインする必要があります。(記事閲覧のみの場合はログインする必要はない。)

ログインするにはメイン画面右上部の「ログインまたはアカウント作成」をクリックする。(図④-(1)-2-2.1 参照。)



図④-(1)-2-2.1 メインページの「ログインまたはアカウント作成」のリンク

クリックすると、図④-(1)-2-2.2 の「ログインまたはアカウント作成」画面になる。ここで、利用者名（ユーザ ID）とパスワードを入力することによりログインすることができる。



図④-(1)-2-2.2 「ログインまたはアカウント作成」画面

ログインできると、以下の「ログイン成功」画面（図④-(1)-2-2.3）となる。パスワードの変更は「オプション」から行うことができる。

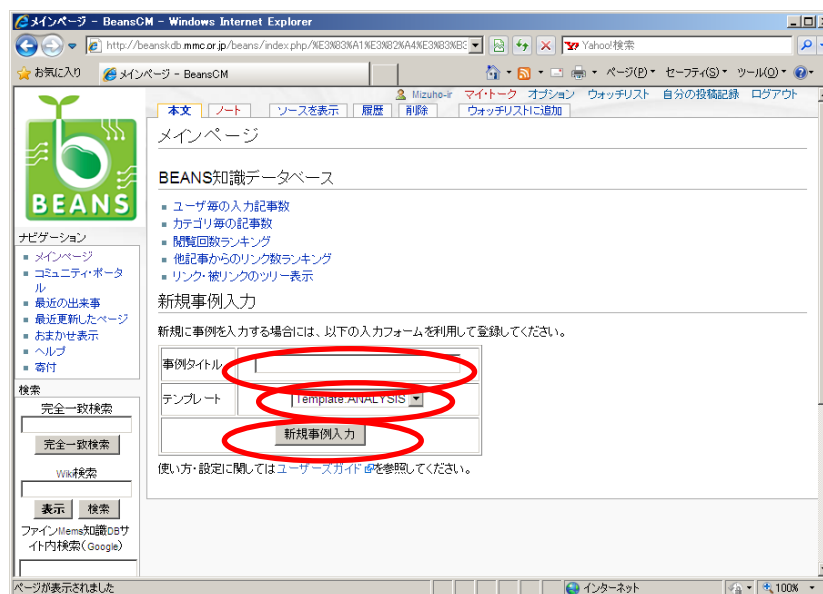


図④-(1)-2-2.3 「ログイン成功」画面

(1)-2-3 記事の作成

(1)-2-3-1 新規事例入力

メイン画面（図④-(1)-2-3-1.1）の「事例タイトル」に作成する記事のタイトルを入力しテンプレートを選択し「新規事例入力」を押すと記事の編集画面図（図④-(1)-2-3-1.2）になり記事の入力が行える。



図④-(1)-2-3-1.1 知識データベース編集メイン画面



図④-(1)-2-3-1.2 記事の編集画面

記事のテンプレートは、ファイブ MEMS プロジェクトで使用した 4 種類 (ANALYSIS、DEVICE、MATERIAL、PROCESS (図④-(1)-2-3-1.3~図④-(1)-2-3-1.6)) を用いることができる。

```

== 作成・更新履歴【必須】 ==
<!-- 日付 名前：コメント（作成・一部変更など） -->

== 項目の説明【必須】 ==

== モデル構造・メッシュ ==

== 境界条件 ==

== 物性条件 ==

== 結果・評価・実験との比較 ==

== マシン環境 ==

== 文献情報, 参考文献 ==

== コメント ==

```

図④-(1)-2-3-1.3 Template:ANALYSIS

```
== 作成・更新履歴 【必須】 ==  
<!-- 日付 名前：コメント（作成・一部変更など） -->  
  
== 項目の説明 【必須】 ==  
  
== 構造 ==  
  
== 特性・性能・評価 ==  
  
== 文献情報, 参考文献 ==  
  
== コメント ==
```

図④-(1)-2-3-1.4 Template:DEVICE

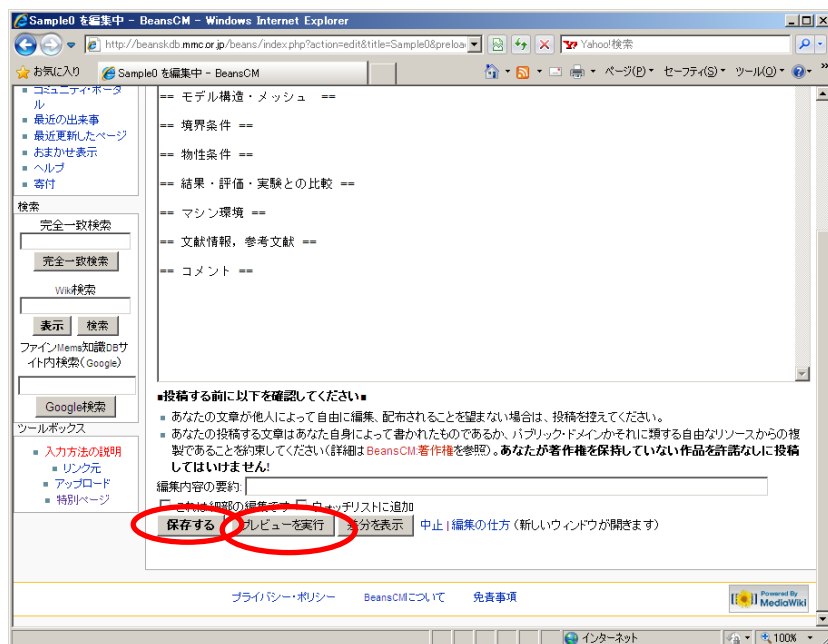
```
== 作成・更新履歴 【必須】 ==  
<!-- 日付 名前：コメント（作成・一部変更など） -->  
  
== 項目の説明 【必須】 ==  
  
== 製法 ==  
  
== 測定手法（装置、試験片）と結果 ==  
  
== 文献情報, 参考文献 ==  
  
== コメント ==
```

図④-(1)-2-3-1.5 Template:MATERIAL

```
== 作成・更新履歴 【必須】 ==  
<!-- 日付 名前：コメント（作成・一部変更など） -->  
  
== 項目の説明 【必須】 ==  
  
== 対象材料 ==  
  
== 装置 ==  
  
== 条件 ==  
  
== 禁則事項 ==  
  
== 留意事項 ==  
  
== 文献情報, 参考文献 ==  
  
== コメント ==
```

図④-(1)-2-3-1.6 Template:PROCESS

編集が終了したら「プレビューを実行」で編集内容を確認して「保存する」で記事の編集内容を保存する（図④-(1)-2-3-1.7）。



図④-(1)-2-3-1.7 記事の保存

(1)-2-3-2 記事の入力方法の説明について

「ツールボックス」→「入力方法の説明」をクリックすると、「Help:編集の仕方」のページがあり、図④-(1)-2-3-2.1 に示すヘルプ画面に移行する。ここに記事入力方法を載せている。



図④-(1)-2-3-2.1 ヘルプ画面

(1)-2-3-3 記事の削除について

記事を削除したい場合には「削除」タブをクリックする。削除ページに移動するので「ページの削除」(図④-(1)-2-3-3.1)を押す。



図④-(1)-2-3-3.1 記事の削除画面

(1)-2-3-4 記事のタイトルの変更, 移動について

記事のタイトルを変更したい場合には「移動」(図④-(1)-2-3-4.1)のタブをクリックする。「ページの移動」のページに移動するので新しいタイトルを入力する。(「移動」によって元のページは新しいページへのリンクになるので、完全に削除したい場合には移動したのち元のページを削除する。)



図④-(1)-2-3-4.1 記事の移動画面

(1)-2-3-5 TEX による数式等の表示

Media Wiki では、`$~$` タグを用いて TEX 形式による数式等の入力が可能である。Wikipedia (http://meta.wikimedia.org/wiki/Main_Page) の「ヘルプ：数式の書き方」を参照（図④-(1)-2-3-5.1）。



図④-(1)-2-3-5.1 TEXによる数式の表示

(1)-2-4 画像等の表示

画像ファイルをページ内に表示したい場合は、以下の手順で画像ファイルを添付して、表示を行う。

(1)-2-4-1 画像参照部分入力

画像を参照する場合には、編集画面内で以下のように入力する。

```
[[画像:sample1.jpg|right|thumb|250px|キャプチャ]]
```

各設定項目の概要について、表④-(1)-2-4-1.1 に示す。入力後、画面下部の「保存」をクリックする。

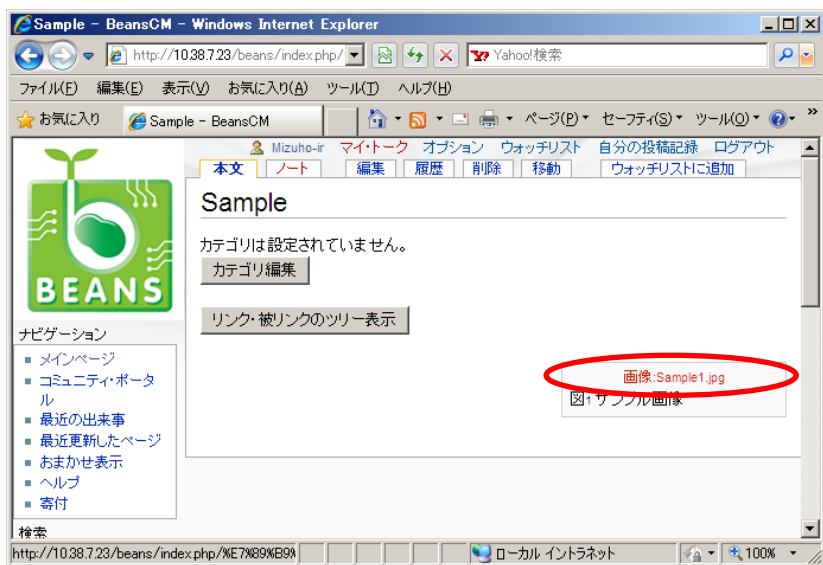
表④-(1)-2-4-1.1 画像参照設定項目説明

設定項目	説明
Mmc-sample1.jpg	サーバ格納時に使用するファイル名。この部分は必須。 登録するファイルと拡張子を統一する。(jpg,gif,png 等) ファイル名は、サーバ内で一元管理されるため、今後以下の形式で登録することとする。 ユーザ名-XXXXXX.jpg (XXXXXXは任意の英数字。文字長も任意) たとえば、ユーザ名 Mmc で登録する場合は、Mmc-sample1.jpg 等で設定。
right	画像表示位置の設定。以下のオプション使用可能。 right 右寄せ、テキスト回り込みあり。 left 左寄せ、テキスト回り込みあり。 center 中央、テキスト回り込みなし。 none 左寄せ、テキスト回り込みなし。
thumb	画像の周りに灰色の枠をつける

250px	表示させたいサイズの横幅をピクセル数で指定
キャプチャ	図の下部に表示されるキャプチャ（例：図1 サンプル画像）

(1)-2-4-2 アップロード画面表示

画像ファイル参照箇所が、事例画面内に表示される。画像ファイル名をクリックし、アップロード画面を表示する。なお、既にアップロードされているファイル名と重複した場合には、画像が表示されるので、再度編集画面で、画像ファイル名を変更する（図④-(1)-2-4-2.1）。



図④-(1)-2-4-2.1 アップロード画面表示

(1)-2-4-3 画像ファイルのアップロード

画像ファイルのアップロード画面が表示されるので、「参照」をクリックし、アップロードするファイルを選択の上、「アップロード」をクリックする。これで記事に画像が表示されるようになる（図④-(1)-2-4-3.1）。



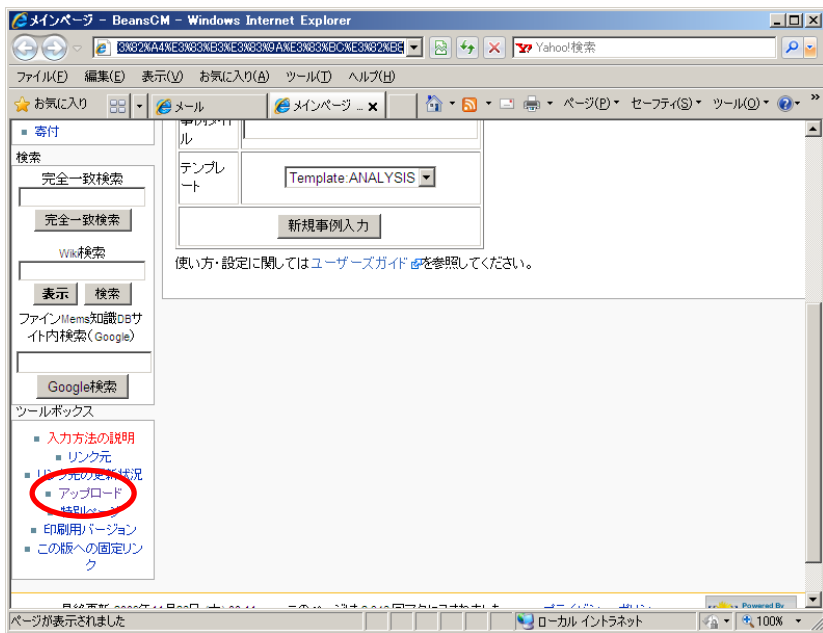
図④-(1)-2-4-3.1 画像ファイルのアップロード画面

(1)-2-4-4 動画・音声の入力について

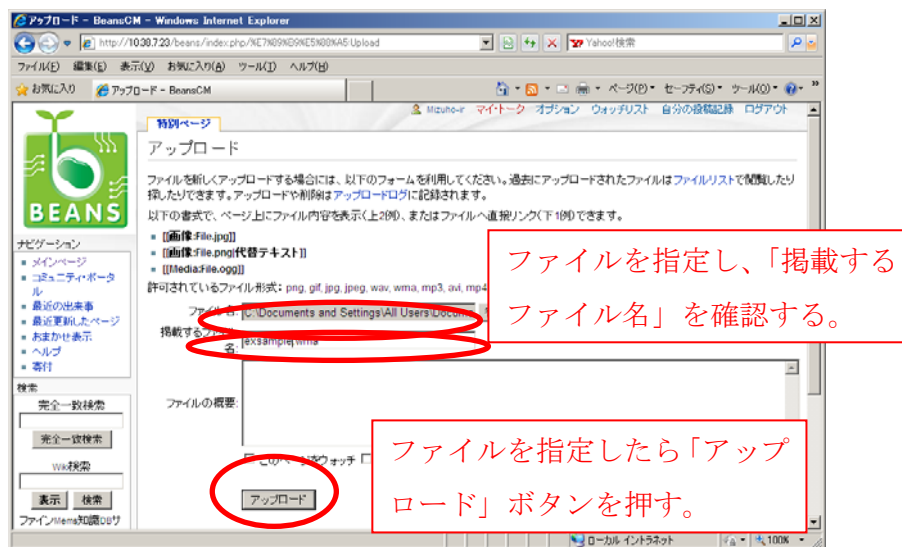
a. 動画・音声データのアップロード

動画・音声データのサーバへのアップロード方法について述べる。メインページ（図④-(1)-2-4-4.1）の「アップロード」リンクをクリックして「アップロード」画面（図④-(2)-2-4-4.2）を表示させる。そこでファイル名、掲載するファイル名を入力し「アップロード」ボタンを押すことにより動画・音声データがアップロードされ、アップロード完了画面（図④-(1)-2-4-4.3）が表示される。登録できる拡張子は.wav .wma .mp3（音声） .avi .mp4 .mpeg .wmv .mov（動画）である。（これ以外の拡張子のファイルをアップロードするように設定可能である。）留意点としては以下の点がある。

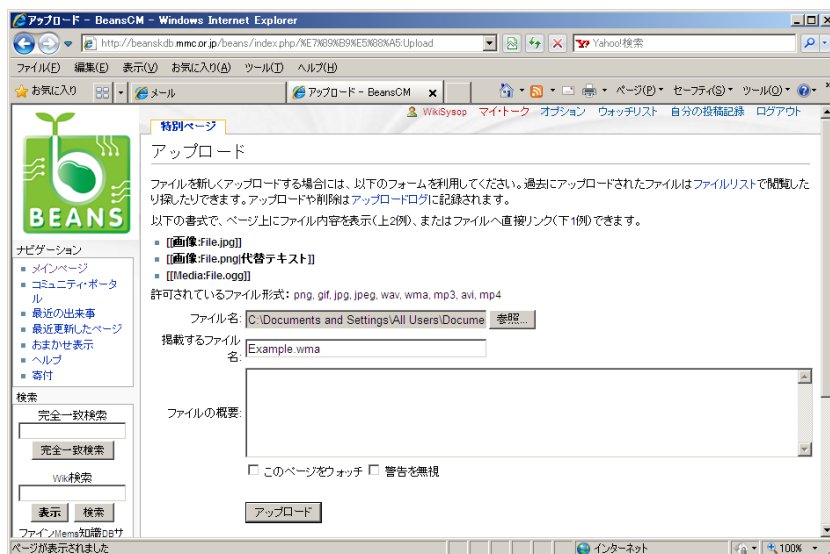
- ☑ 「掲載するファイル名」を変更する場合、拡張子をつけるのを忘れないこと。
拡張子がない、あるいはシステムに登録されていないものだとアップロードできない。
- ☑ タイトルが「画像：～」となっている。



図④-(1)-2-4-4.1 動画・音声ファイルのアップロード画面へのリンク



図④-(1)-2-4-4.2 アップロード画面



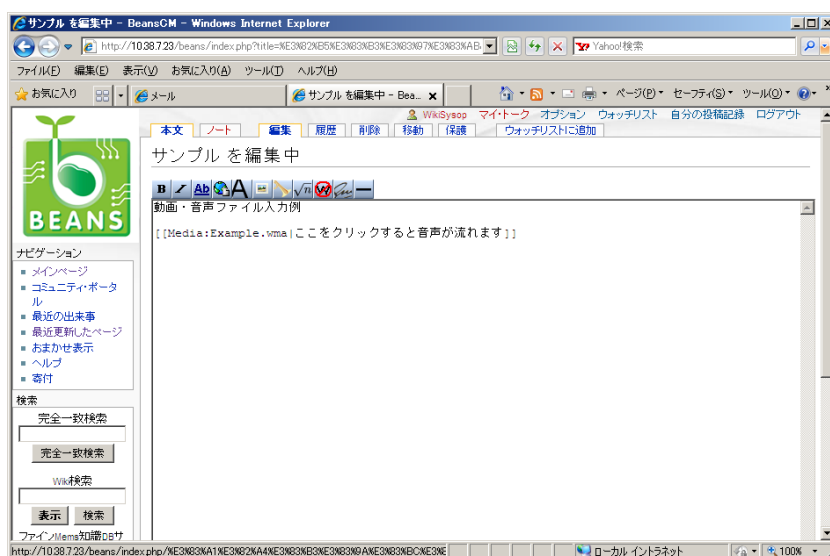
図④-(1)-2-4-4.3 アップロード完了画面

b. 動画・音声データへのリンク

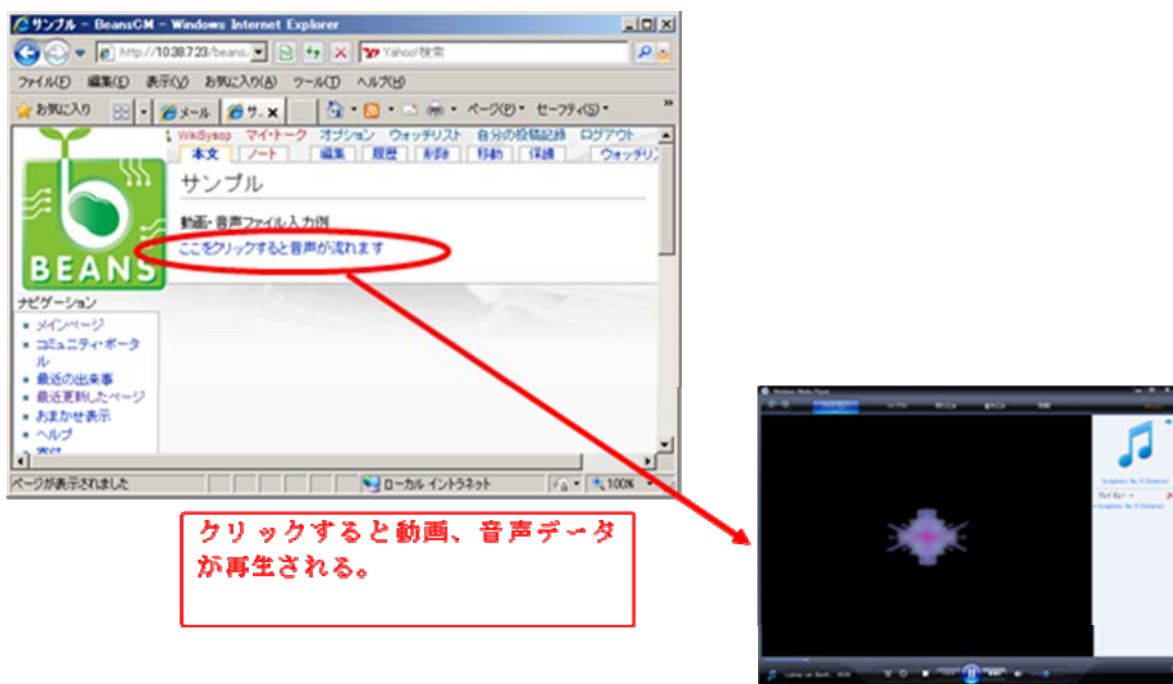
アップロードした動画・音声データのリンク方法について説明する。編集画面（図④-(1)-2-4-4.4）において

[[Media:ファイル名 | ファイルタイトル]]

と入力することによって動画・音声データへのリンクを作成することができる（図④-(1)-2-4-4.5）。注意点はクライアント側で動画・音声データを再生できるソフトが導入されており、拡張子の関連付けが設定されている必要があることである。



図④-(1)-2-4-4.4 編集画面



クリックすると動画、音声データが再生される。

図④-(1)-2-4-4.5 動画・音声データのリンク画面（Windows Media Player の場合）

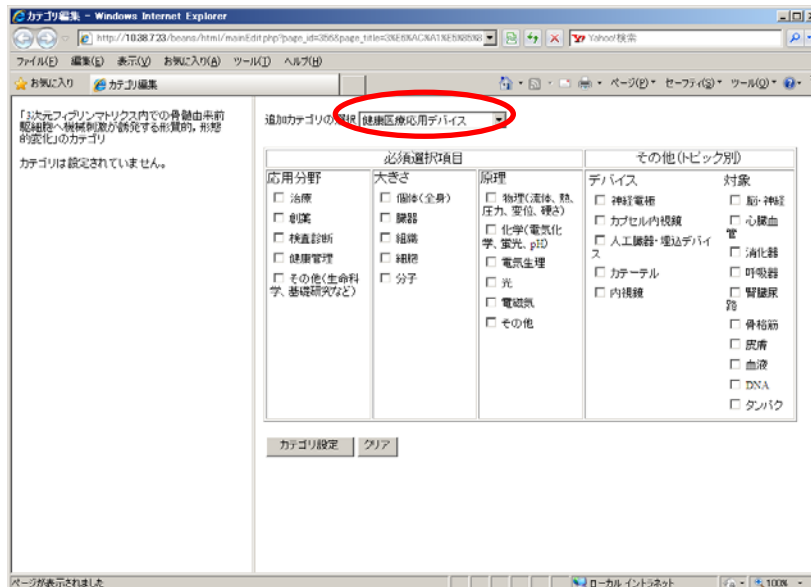
(1)-2-5 カテゴリ設定機能

ここでは各記事にカテゴリを設定する方法を述べる。カテゴリを設定する手順は以下の通りである。

- (i) カテゴリ編集画面の表示：図④-(1)-2-5.1 に示した「カテゴリ編集」ボタンを押しカテゴリ編集画面（図④-(1)-2-5.2）を表示する。
- (ii) カテゴリ群の選択：カテゴリ編集画面の右上の「追加カテゴリの選択」でカテゴリ群を選択する。
- (iii) カテゴリの設定：設定するカテゴリにチェックをいれ「カテゴリ設定」ボタンを押す。カテゴリを設定すると図④-(1)-2-5.3 のように画面左に設定したカテゴリが表示され、同時に記事表示画面（図④-(1)-2-5.4）にもカテゴリが表示される。
- (iv) カテゴリのクリア：カテゴリの設定をクリアするにはカテゴリ編集画面（図④-(1)-2-5.3）の「クリア」ボタンを押すことによりカテゴリのクリア（カテゴリの削除）を行う。ただし、カテゴリのクリアはカテゴリ群毎にしか行うことはできない。カテゴリをクリアするとカテゴリ設定画面の左側、および記事表示画面（図④-(1)-2-5.4）からカテゴリの表示が消える。



図④-(1)-2-5.1 カテゴリ設定ボタン



図④-(1)-2-5.2 カテゴリ編集画面



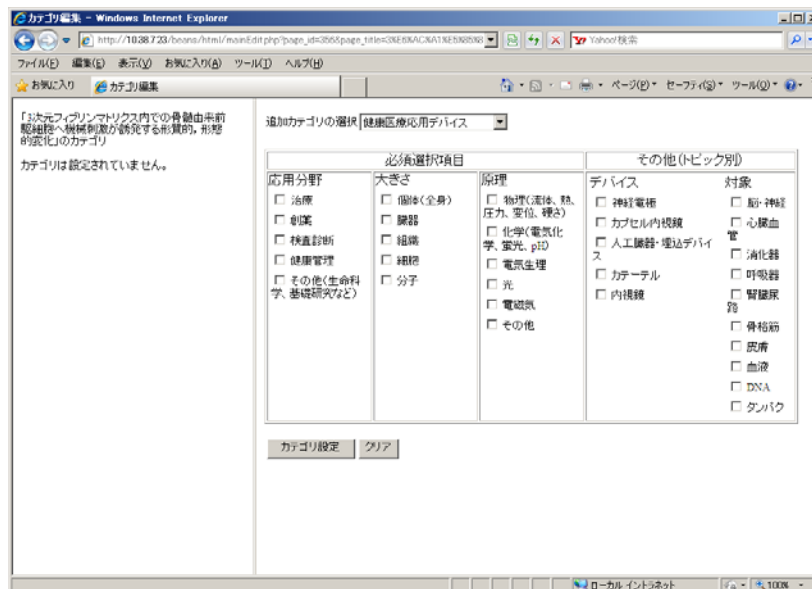
図④-(1)-2-5.3 カテゴリ編集画面（カテゴリ設定後）



図④-(1)-2-5.4 記事表示画面（カテゴリ設定後）

(1)-2-5-1 「健康医療用デバイス」のカテゴリ設定

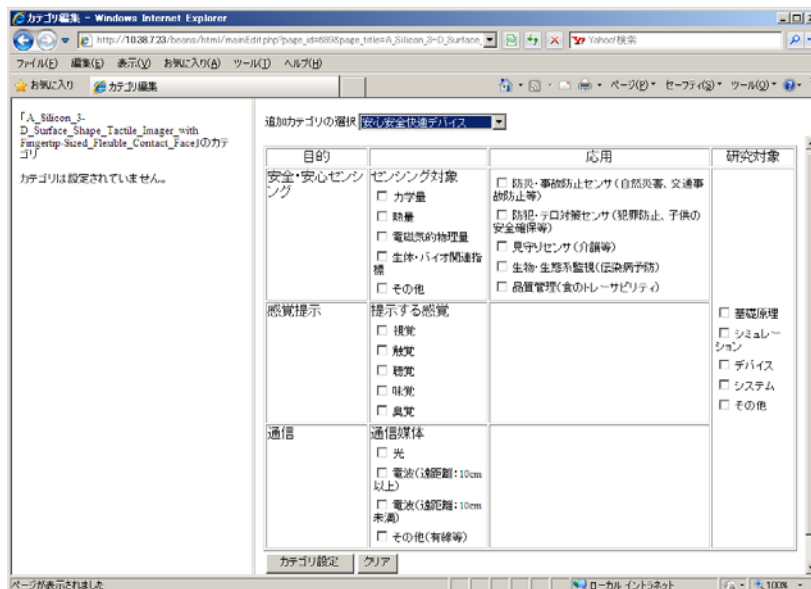
「健康医療用デバイス」のカテゴリ設定画面を図④-(1)-2-5-1.1 に示す。健康医療用デバイス」のカテゴリの設定では必須項目である「応用分野」「大きさ」「原理」それぞれから一つ以上のカテゴリを選択する必要がある。（「その他（トピック別）」については必ずしも入力が必要がない。）



図④-(1)-2-5-1.1 「健康医療応用デバイス」のカテゴリ設定画面

(1)-2-5-2 「安全・安心・快適デバイス」のカテゴリ設定

「安全安心快適デバイス」のカテゴリ設定画面を図④-(1)-2-5-2.1 に示す。「安全安心快適デバイス」のカテゴリ設定では、「安心・安全センシング」のカテゴリを設定する場合は「センシング対象」「応用」（両方設定する必要はない）を、「感覚提示」のカテゴリを設定する場合は「提示する感覚」を、そして「通信」のカテゴリを設定する場合は「通信媒体」を設定することができる。ただし、「安心・安全センシング」「感覚提示」「通信」のカテゴリを複数選択することはできない。「研究対象」のカテゴリについては「安心・安全センシング」「感覚提示」「通信」のどのカテゴリを選択しても設定できる。



図④-(1)-2-5-2.1 「安全安心快適デバイス」のカテゴリ設定画面

(1)-2-5-3 「環境応用デバイス」のカテゴリ設定

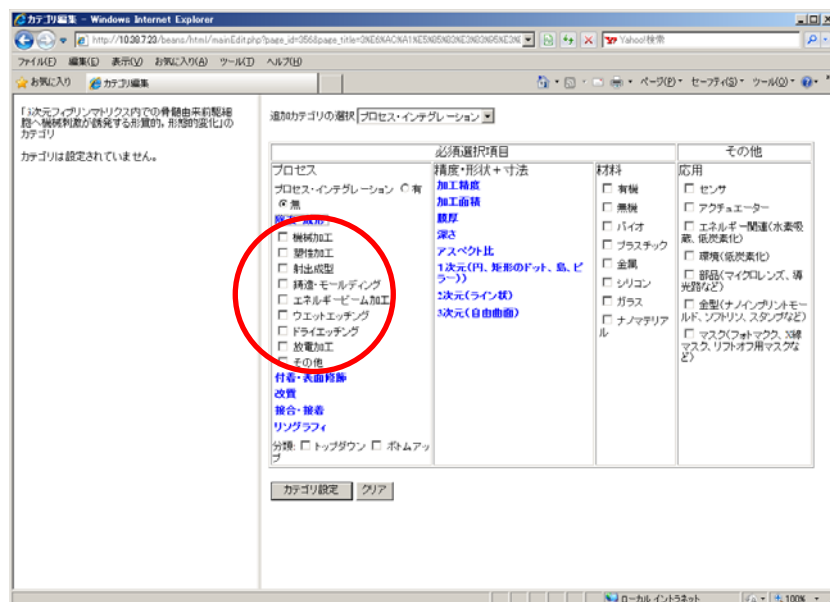
「環境応用デバイス」のカテゴリ設定画面を図④-(1)-2-5-3.1 に示す。「環境応用デバイス」のカテゴリ設定では「変換」「対象」の項目については青字のカテゴリ項目をクリックすることにより、図④-(1)-2-5-3.1 の赤丸で示したようにカテゴリリストが表示される。(このカテゴリ群ではカテゴリの設定に特に条件はない。)



図④-(1)-2-5-3.1 「環境応用デバイス」のカテゴリ設定画面

(1)-2-5-4 「プロセス・インテグレーション」のカテゴリ設定

「プロセス・インテグレーション」のカテゴリ設定画面を図④-(1)-2-5-4.1 に示す。「プロセス・インテグレーション」のカテゴリ設定では必須設定項目である「プロセス」「精度・形状+寸法」「材料」からそれぞれ一つ以上カテゴリを選択する必要がある（「応用」のカテゴリについては必ずしも設定する必要はない。）。また、青字のカテゴリ項目についてはクリックすることにより、赤丸で示したようにカテゴリリストが表示される。「分類」のカテゴリについては「プロセス・インテグレーション」を「有」に設定した場合のみ「トップダウン」と「ボトムアップ」の両方を選択することができる。



図④-(1)-2-5-4.1 「プロセス・インテグレーション」のカテゴリ設定画面

(1)-2-5-5 「機能・製作用要素」のカテゴリ設定

「機能・製作用要素」のカテゴリ設定画面を図④-(1)-2-5-5.1 に示す。青字のカテゴリ項目についてはクリックすることにより、赤丸で示したようにカテゴリリストが表示される。（このカテゴリ群ではカテゴリの設定に特に条件はない。）



図④-(1)-2-5-5.1 「機能製作作用素」のカテゴリ設定画面

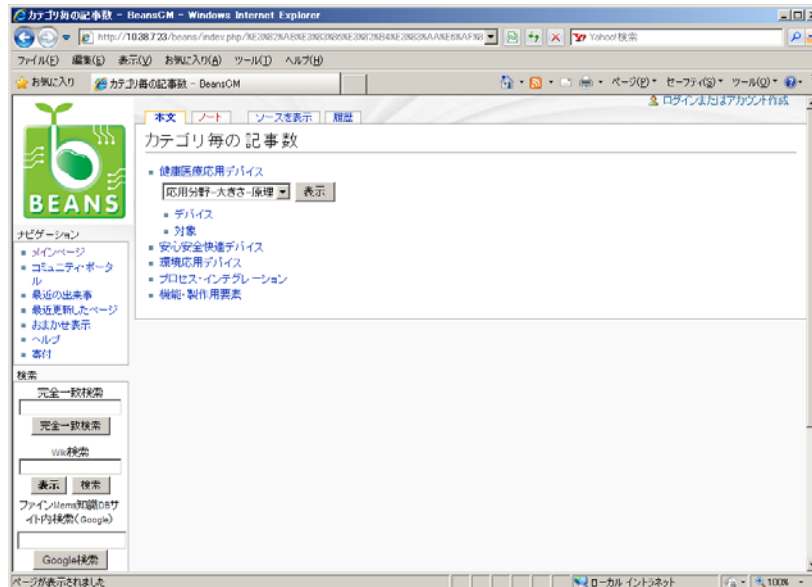
(1)-2-6 記事集計機能

BEANS 知識データシステムの記事集計機能についてまとめる。記事集計機能はメインページ (図④-(1)-2-6.1) の中にリンクがまとめられているので、そこから各集計機能の画面に移ることができる。以下に各集計機能の詳細を述べる。

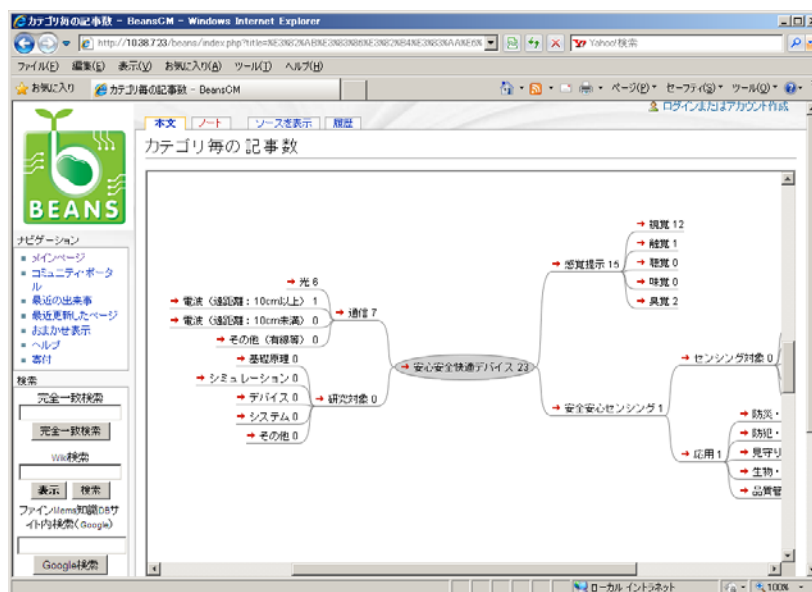


図④-(1)-2-6.1 メインページ

数」画面（図④-(1)-2-6-2.1）が表示される。各カテゴリをクリックするとカテゴリのツリー表示（FreeMind を使用）に記事数の情報を載せて表示される（図④-(1)-2-6-2.2）。



図④-(1)-2-6-2.1 「カテゴリ毎の記事数」画面

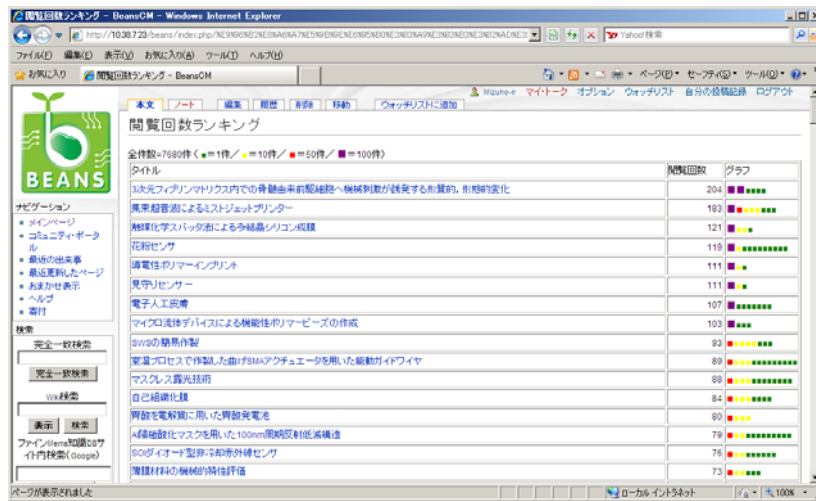


図④-(1)-2-6-2.2 カテゴリ毎の記事数表示画面

(1)-2-6-3 閲覧回数ランキング

メインページで「閲覧回数ランキング」をクリックすると、「閲覧回数ランキング」画面（図④-(1)-2-6-3.1）が表示される。これは、記事の閲覧回数によってランキングしたものである。各記事タイトルをクリックすると各記事を閲覧すること

ができる。



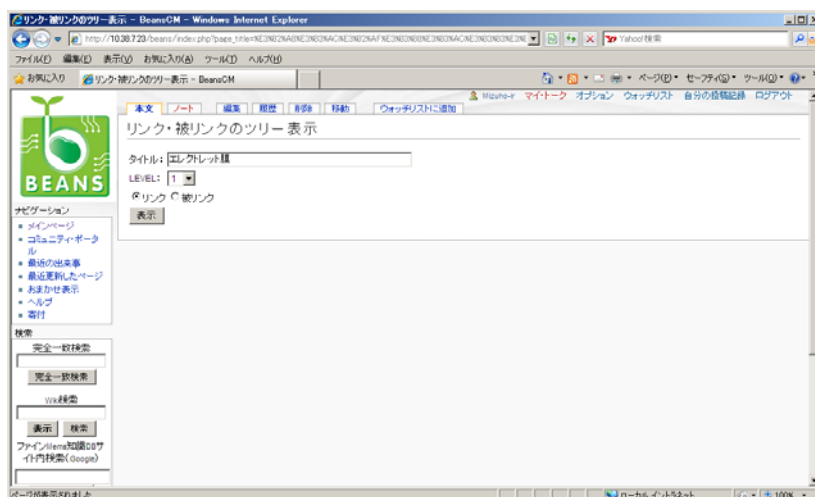
図④-(1)-2-6-3.1 「閲覧回数ランキング」画面

(1)-2-6-4 他事例からのリンク数ランキング

メインページで「他事例からのリンク数ランキング」をクリックすると、「他事例からのリンク数ランキング」画面（図④-(1)-2-6-4.1）が表示される。これは、記事の他事例からのリンク数によってランキングしたものである。各記事タイトルをクリックすると各記事を開覧することができる。



図④-(1)-2-6-4.1 「他事例からのリンク数ランキング」画面



図④-(1)-2-6-5.2 「リンク・被リンクのツリー表示」設定画面



図④-(1)-2-6-5.3 「リンク・被リンクのツリー表示」画面

(1)-2-7 検索機能

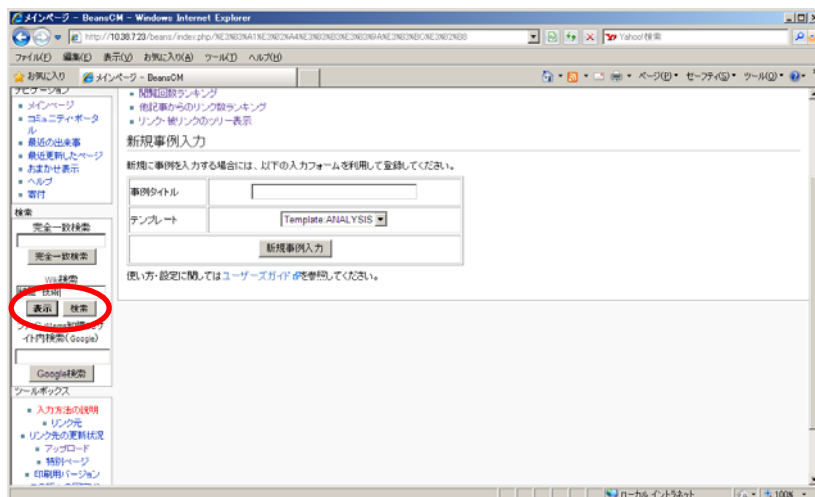
BEANS 知識データベースには様々な検索機能があり、それはメインページ (図④-(1)-2-7.1) の左側の「検索」の部分にまとめられている。以下に各検索機能についてまとめる。



図④-(1)-2-7-1.2 完全一致検索結果

(1)-2-7-2 Wiki 検索

MediaWiki に標準でついている検索エンジンである。あいまい検索のアルゴリズムが実装されている。検索例を図④-(1)-2-7-2.1 とその結果の図④-(1)-2-7-2.2 に示す。(「表示」ボタンを押すと入力した語句をタイトルとする記事が表示される。)



図④-(1)-2-7-2.1 Wiki 検索



図④-(1)-2-7-2.2 Wiki 検索結果

(1)-2-7-3 ファイン MEMS 知識データベースサイト内検索

公開されているファイン MEMS 知識データベースのサイト内検索を行う機能 (図④-(1)-2-7-3.1) である。これは「Google 検索」ボタンを押すと Google のサイトに移動して Google の検索エンジンで検索を行う。検索結果例を図④-(1)-2-7-3.2 に示す。



図④-(1)-2-7-3.1 ファイン MEMS 知識データベースサイト内検索



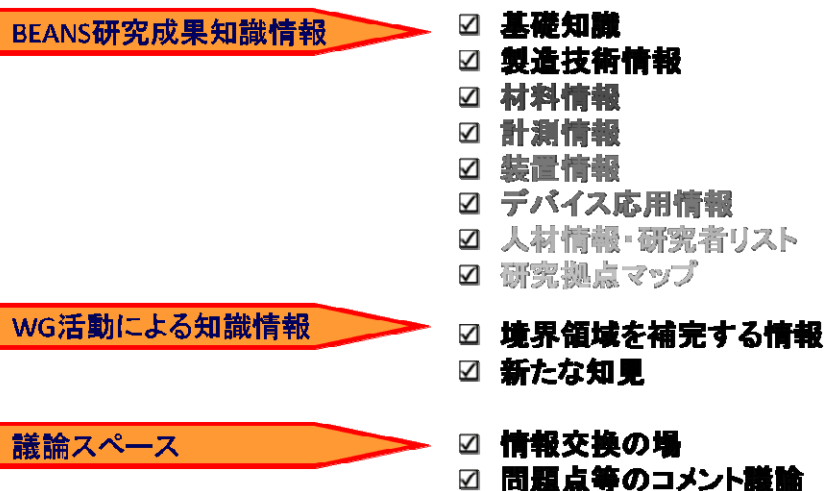
図④-(1)-2-7-3.2 ファイン Mems 知識データベースサイト内検索結果例

(2) BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂

(2)-1 BEANS 知識データの蓄積

本研究開発事業の各 BEANS 研究センターにおけるバイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、およびマイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発の各研究内容に関する成果（研究データや科学技術的知見）としての知識データを収集する。また、国内外の学会等における発表論文や技術文献等から収集する当該知識データベースに有用な知識データについても収集、整理した。

図④-(2)-1.1 に本知識データベースで収集される情報コンテンツを示す。これらの情報コンテンツは技術紹介や論文情報の記事の形式で登録されることになる。



図④-(2)-1.1 知識データの情報コンテンツ

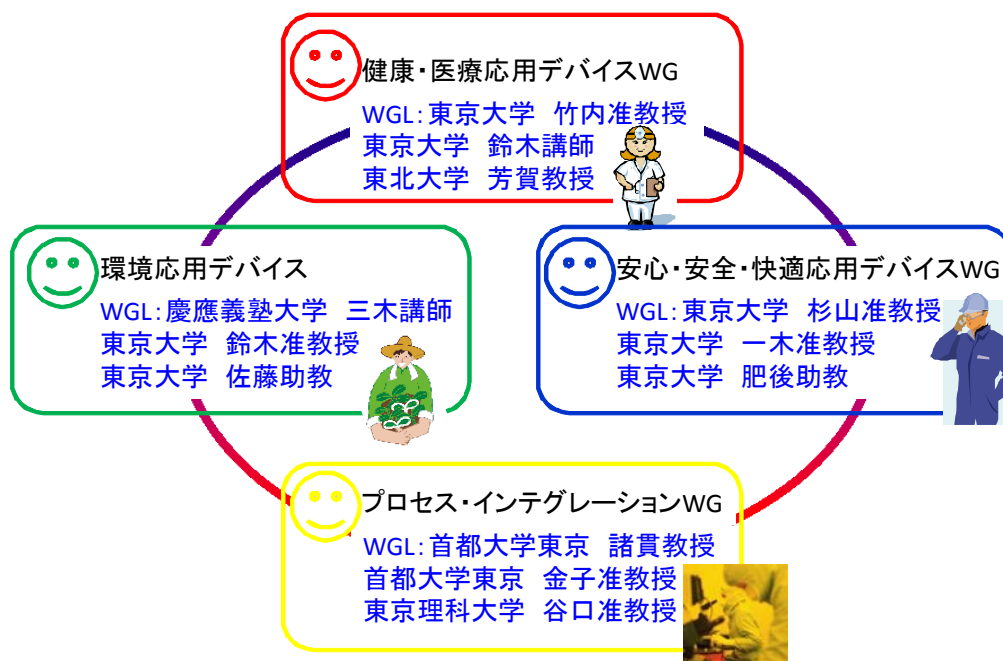
平成 21 年度は BEANS 知識データの蓄積について、本研究開発事業の各 BEANS センターにおける研究成果（研究データや科学技術的知見）、および関連する国内外会議への参加等により知識データの蓄積を実施し、前年度からの累計で 189 件の知識データを登録した。具体的な知識データ記事タイトルについては(2)-2 にまとめて後述する。

(2)-2 BEANS 知識データの充実化

知識データを補完するため、BEANS 知識データベース編纂委員会の 4 つのワーキンググループ（以下、WG という）を編成し、異分野融合分野で新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データをデータベースに蓄積し、充実化を図った。

以下に、各 WGL(ワーキング・グループリーダー)を、図④-(2)-2.1 に今年度の知識データベース編纂 WG の構成を示す。

- 健康・医療応用デバイス WG：東京大学 生産技術研究所 竹内昌治 准教授
- 環境応用デバイス WG：慶應義塾大学理工学部 三木則尚 専任講師
- 安心・安全・快適デバイス WG：東京大学 工学系研究科 杉山正和 准教授
- プロセス・インテグレーション WG: 首都大学東京 システムデザイン学部 諸貫信行 教授



図④-(2)-2.1 BEANS 知識データベース編纂委員会 WG

知識データとしては、平成 21 年度は、以下の各 WG のテーマに基づき、異分野融合分野における新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データを前年度からの累計で 322 件登録した。知識データの蓄積、充実化を合わせて 500 件以上のデータ登録を完了した。

健康医療応用デバイス WG：

次世代の医療・健康分野を支える異分野融合型次世代デバイスについて検討する。ここでは、プロジェクトで取り組むプロセス技術の成果を上記分野と関連付けデータベース化する。さらに、プロジェクトでは直接取り組むことのない、生

体機械インタフェースの研究や自律型体内治療デバイス、バイオ素材を利用したシステムに関する研究開発を行うほか、関連する分野を幅広く調査し、データベース化する。

環境応用デバイス WG :

次世代の環境・エネルギー分野を支える異分野融合型次世代デバイスについて検討する。プロジェクトで開発する製造技術は、これらのデバイスを実現するために不可欠な要素技術であるが、環境応用デバイスとの直接的な関連は必ずしも自明ではない。そこで、環境応用デバイス WG では、機能性材料のナノ加工、バイオ材料の利用、ナノ粒子構造製作など環境・エネルギー分野への応用が期待されるプロセス技術に関して Life BEANS、3D BEANS における研究を通じ関連知識を集積するとともに、エネルギーハーベスティングと超高感度環境センシングに関する研究開発およびその他環境応用デバイス WG に関する知識の収集を行い、要素技術とデバイスの両側面から体系的なデータベース編纂を行う。

安心・安全・快適応用デバイス WG :

安心・安全・快適な日常生活を支える未来の異分野融合型次世代デバイスである。プロジェクトで開発する製造技術は、これらのデバイスを実現するために不可欠な要素技術であるが、安心・安全・快適デバイスを実現するために必要な要素技術は何であるか、個別の要素技術がどのように安心・安全・快適デバイス実現に貢献するのかは必ずしも自明ではない。したがって、安心・安全・快適デバイスに必要な要素（高感度センシング、履歴管理、壁紙 MEMS、五感コミュニケーション等）を効果的なインデックス項目として選定し、プロジェクトの成果として入力される要素技術情報を精査、個別の要素技術にブルーデバイスの串を刺すインデックス付けを行う。また、プロジェクトでカバーされない研究成果についてもデータベースとして整備する。

プロセス・インテグレーション WG :

異分野融合型次世代デバイスを支える各種プロセスを統合化し、多様なデバイス製作の要求に応えるための情報提供を行えるようなデータベース構築を目指す。すなわち、個々の技術解説だけでなく、これらの逆引きが行えるように各プロセスで対応可能な仕様等のデータ追加を行うとともに、インデックス付けと逆引きのメカニズムをつくる。これにより汎用性があり、有用なデータベースを構築で

きる。

登録済である具体的な知識データ記事タイトルについて、前年度を含む記事タイトルを以下に示す。

- ☑ BOD センサー(環境応用デバイス)
- ☑ BaTiO₃ 薄膜の Ni 箔基板上への形成と微細表面構造
- ☑ CMUT 技術による超音波探触子「Mappie」の開発
- ☑ GPS を利用した自動車盗難防止対策
- ☑ カーエレクトロニクス用実装技術
- ☑ サブフェムトリットルインクジェットによる有機トランジスタ製造
- ☑ サーボ型加速度振動計
- ☑ サーボ型加速度計を用いた案内機構の精度評価
- ☑ シリコンの鏡面ウェット・エッチング技術 (プロセスのウェット・エッチング)
- ☑ シート型スキャナー
- ☑ ピエゾ発電素子の縦効果電気等価回路
- ☑ マイクロミキサー(デバイスの流体制御)
- ☑ ワイヤレス電力伝送シート
- ☑ 人工眼球
- ☑ 伸縮性導体を用いた有機トランジスタ集積回路
- ☑ 低温実装基板における Cu 下部電極と MIM キャパシタの新たな結合法
- ☑ 加速度センサによる人体動作分析
- ☑ 加速度センサを使った耐震強度評価
- ☑ 印刷による有機トランジスタ用シャドーマスク
- ☑ 印刷技術を用いたトランジスタ製造技術
- ☑ 印刷技術を用いた有機トランジスタによる超音波センサによるシステム応用
- ☑ 受動素子内蔵基板の実装技術
- ☑ 圧力センサ
- ☑ 圧電厚膜高速創成技術
- ☑ 地震センサネットワーク
- ☑ 有機不揮発性メモリ
- ☑ 有機半導体における絶縁材料の検討

- ☑ 歩数計センサ
- ☑ 津波シミュレーション
- ☑ 津波センサネットワーク
- ☑ 流体デバイス評価用のソケット(プロセスのパッケージ)
- ☑ 火災センサ
- ☑ 火災センサネットワーク
- ☑ 点字ディスプレイ
- ☑ 縦型積層構造体の光起電力特性
- ☑ 能動的マイクロミキサ
- ☑ 脱気デバイス(医療応用デバイス)
- ☑ 花粉センサ
- ☑ 衝撃誘起振動を用いた圧電発電のエネルギー貯蔵特性
- ☑ 見守りセンサー
- ☑ 都市農業支援
- ☑ 電子人工皮膚
- ☑ 高速・高配向厚膜の結晶化技術
- ☑ A_Silicon_3-D_Surface_Shape_Tactile_Imager_with
Fingertip-Sized_Flexible_Contact_Face
- ☑ ELECTROWETTING-ON-DIELECTRIC_(EWOD)を利用した液滴操作
- ☑ Micro-Total_Analysis_System_for_C-Reactive_Protein_Mesurement_Using_the_LT
IA_Method
- ☑ PDMS ポールを用いた細胞移動制御デバイス
- ☑ Time_Development と Thermal_Reflow を利用した湾曲形状を持つマイクロ流路
やマイクロレンズの作製方法
- ☑ インプラント可能な小型薬剤徐放デバイス
- ☑ オンデマンドかつ粒径制御されたエマルジョンの形成が可能なマイクロ流路
デバイス
- ☑ クローン細胞培養及び薬剤応答観察を目的とした細胞単体トラップ機構を有
するマイクロ流路デバイス
- ☑ ステンレス製ナノ・ニードルによる細胞内物質デリバリーデバイス
- ☑ セミインタクト細胞を用いたメンブレンダイナミクスに関わる分子機能解析
- ☑ タンパク質を含む高分子ポリマーファイバーの作成
- ☑ ドライフィルムレジストを利用したマイクロ流路の作製

- ☑ ナノポア電流計測を用いた一分子検出法における計測の積算による分解能の向上
- ☑ フレキシブルフォトリソグラフィを用いた VOC センサの開発
- ☑ プラグ型送液機構を利用した細胞チップ
- ☑ マイクロ構造体をガイドする機能を持つマイクロ流路デバイス
- ☑ マイクロ流体デバイスにより作られた単分散の無機 - 有機ハイブリッドマイクロ粒子
- ☑ マイクロ流路できらきら星
- ☑ マイクロ流路を用いた 3 次元細胞培養法
- ☑ マイクロ流路を用いた一枚膜リポソームのサイズ制御方法の検討
- ☑ マイクロ流路を用いた人工血管の構築法
- ☑ マイクロ流路中に形成した脂質膜カプセル内での無細胞タンパク質合成
- ☑ ロックリリースリソグラフィーによる 3 次元複合マイクロ粒子
- ☑ 一塩基変異のチップ上検出のための固定化不要・リアルタイム電気機械的 DNA/PNA 解離モニタリング
- ☑ 両親媒性ブロック共重合体の混合による PDMS 表面の改質
- ☑ 可変壁と撥水パターンを利用したチャンネル中での微小液滴形成
- ☑ 固相 PCR を用いた鳥インフルエンザウィルス検出デバイス
- ☑ 圧電薄膜要素の直列接続によるセンサ出力の倍増
- ☑ 多層構造マイクロ流路デバイスによる粒子の大きさ選別
- ☑ 多重マスク回転傾斜露光法を用いた染色体伸張マイクロデバイスの開発
- ☑ 多重免疫検定のための光学的にエンコーディングされたマイクロ粒子
- ☑ 巨大リポソームを用いて明らかにされた第 4 の細胞骨格セプチンの機能
- ☑ 毛細管力による自己組み立てを用いた 3 次元構造体の簡便な作製方法
- ☑ 熱可塑性エラストマーを用いたマイクロ流路の作製
- ☑ 癌細胞の細胞力学特性検出装置
- ☑ 砂を用いた高速組織破砕および DNA 抽出
- ☑ 粒子を利用したバイオチップのための 3 次元なマイクロ構造の流体セルフアセンブリ
- ☑ 細胞のパッチクランプのためのマイクロ流路デバイス
- ☑ 細胞を利用した 3 次元立体構造の構築方法
- ☑ 縦型流体トランジスタを用いた流体集積回路の設計製作技術
- ☑ 誘電泳動を利用した平面脂質膜へのリポソーム輸送

- ☑ 100nm 線幅以下で深さ制御されたナノインプリントモールドの作製
- ☑ 3D 金属転写方法
- ☑ DLC を離型層としたときの離型エネルギー
- ☑ ITO ベースのナノインプリントモールド作製手法
- ☑ Ni 箔巻きつけ装置によるロールモールドの作製
- ☑ PDMS とメタルリフトオフを応用した微細パターン転写方法
- ☑ PDMS を UV-NIL モールドとしたときの転写時の歪みを補正する技術
- ☑ PEB による無機レジストの近接効果抑制と微細パターン形成
- ☑ PEB による無機レジストの高アスペクトモールドの作製
- ☑ UV ナノインプリントを用いたレーザダイオードの作製
- ☑ UV 硬化樹脂材料の比較
- ☑ イオンビーム照射による簡易な反射防止構造の作製
- ☑ ステップアンドリピートプロセスを用いた広域モールド製作技術
- ☑ ナノインプリントのパターンサイズによる充填挙動
- ☑ ナノインプリントの最小解像度
- ☑ ナノトランスファプレンティングを用いて作製した金ナノコーン形状をフィールドエミッションに応用した例
- ☑ ナノトランスファプレンティングによるプラスチック基板上へのシリコン層の形成手法
- ☑ ナノトランスファプレンティングによる電極作製技術
- ☑ ナノトランスファプレンティングを用いた多層膜配線への応用
- ☑ ナノプリント法による PET 上への 30nm ギャップ電極の作製
- ☑ ネガ型電子ビームレジストを用いた中空構造の形成
- ☑ モアレ縞を用いた UV-NIL の位置決め方法
- ☑ ロールトゥロールナノインプリントによるフィルム両面への転写方法
- ☑ ロールモールドの作製
- ☑ 一つのモールドから 2 種類の金属ナノパターンを得る方法
- ☑ 三層レジストプロセスとナノインプリントを用いた反射防止構造の作製方法
- ☑ 中空構造モールドを用いた UV ナノインプリントの離型性の評価
- ☑ 光ナノインプリントにおいて離型エネルギーを測定する方法
- ☑ 多層スタックされた金属微細パターンの作製手法
- ☑ 干渉露光法とロールナノインプリントを組み合わせた反射防止構造の作製方法

- ☑ 無機 EB レジストへのナノドット作製とインプリント
- ☑ 無機電子ビームレジストの改良
- ☑ 熱処理と溶媒を用いた UV ナノインプリント法
- ☑ 自己組織化を用いたパターンドメディア向けの微細ドットパターン作製手法
- ☑ 走査型プローブリソグラフィ(SPL)による絶縁膜への描画技術
- ☑ 走査型プローブリソグラフィによる InAs 基板へのパターンニング
- ☑ 転写後のパターンを熱収縮によって縮小させる方法
- ☑ 陽極ポラスアルミナを用いた反射防止構造の作製と UV ナノインプリントによる転写
- ☑ 2段階 UV ナノインプリント法
- ☑ Co ナノ粒子の LB 膜作製とマイクロコンタクトプリントによるパターンニング
- ☑ EHD パターンニングによるポリマーの高アスペクト・ピラー配列の作製
- ☑ MWNT 混合セルロースによる EAPap_アクチュエーター
- ☑ PDMS パターンニングと溶液付着を利用した半導体ナノワイヤ・ガスセンサーの簡易作製
- ☑ Pt ナノ構造を有する ZrO₂ ナノファイバーの機能化
- ☑ インクジェット法による銅の導電性パターンの直接描画
- ☑ エバネッセント光を用いた 3 次元ナノスケール・トラッキングによるナノ粒子の最小高度の計測
- ☑ カーボンナノチューブアレイにおける撥水性向上のためのマイクロスケールとナノスケールの複合粗さ
- ☑ ガラスの表面改質とタンパク質の固定化
- ☑ サファイア基板へのスピコートによるシリカ粒子の大面積整列
- ☑ シリカ粒子を用いたナノチャネル構造の作製
- ☑ ステンレス鋼へのカーボンナノチューブ成長
- ☑ ソフトモールドニングと水性スラリーを用いたステンレス鋼マイクロ部品 of 作製
- ☑ ソフトリソグラフィ法ならびに電気化学法による生細胞の配列固定
- ☑ タンパク質分散液滴の自己ピン止め効果
- ☑ ダイス表面パターンが引き抜き加工の潤滑に及ぼす影響
- ☑ トリメチルアミンの選択検出および魚の鮮度用の SnO₂-ZnO のナノコンポジットセンサーの作製
- ☑ ナノインプリント・プロセスにおける架橋形成

- ☑ フルオロアルキルシラン単分子膜パターン基板へのインクジェット法による位置選択的な高分子薄膜の形成
- ☑ ポリマーの引き延ばしによるナノヘアー構造作製
- ☑ マイクロコンタクトプリントで作製したOTS単分子膜をマスクとした原子層成長
- ☑ マイクロペンによって堆積された厚膜PTCサーミスタのレーザー焼結
- ☑ マイクロリソグラフィ技術としてのマイクロコンタクトプリンティングの拡張
- ☑ モルモットへの微細構造化シリコンの皮下インプラント
- ☑ リソグラフィと粒子整列技術を応用した集積化構造の作製
- ☑ 導電性銀パターンのインクジェット法による直接描画および低温遷移
- ☑ 抗原-抗体結合の直接的電気化学的検出のためのカーボンナノチューブを用いたイムノセンサー
- ☑ 放電による巨視的な膜および束状カーボンナノチューブの構造的変化
- ☑ 有機シラン単分子膜の表面構造と水平力
- ☑ 簡易作製した金属ナノ構造体上のタンパク質配列
- ☑ 粘性液体から弾性体への遷移過程におけるパターン創成
- ☑ 自然界の超撥水構造と、それを人工的に模した超撥水構造
- ☑ 超撥水性を示すカーボンナノチューブ・フォレスト
- ☑ 超撥水性領域内での親水性マイクロアレイのパターニング超撥水性領域内での親水性マイクロアレイのパターニング
- ☑ 透明な超撥水ポーラスポリマー膜の一括形成
- ☑ 静電容量型圧力センサのための真空中でのSU-8の接合
- ☑ 非最密充填のコロイド結晶をテンプレートとした大面積周期構造の作製
- ☑ 高透過率を有するセルロース・ナノ繊維強化PVCフィルム
- ☑ FG 視覚センサを用いた就寝者監視システムの開発
- ☑ InP 光集積回路の通信応用
- ☑ LB 膜を用いた味覚センサ混合味認識
- ☑ LB 膜味覚センサに用いる電極金属
- ☑ MEMS を用いた波長可変面発光レーザー
- ☑ MEMS 光アッテネータ(VOA)
- ☑ RF-MEMS スイッチ
- ☑ お風呂見守りセンサ

- ☑ アド・ドロップフィルタのためのシリコンフォトリック MEMS デバイス
- ☑ イオン液体含有高分子膜を用いた苦味センサ
- ☑ ウィンドシールドディスプレイを用いた道路鏡像の空中提示
- ☑ カラー映像素子内蔵型 F G 視覚センサによるバスルーム監視システムの開発
- ☑ カーボンナノチューブを用いた味覚センサ
- ☑ サブ波長構造を用いた透過カラーフィルタ
- ☑ シリコンフォトリック MEMS スイッチ
- ☑ ダイラタント流体を利用した触覚ディスプレイ
- ☑ フレキシブルディスプレイにおけるマイクロロール・トゥ・ロールパターンニングプロセスとその応用
- ☑ 人工筋肉を用いた回折格子型ディスプレイ
- ☑ 光ファイバ変位(SOFO センサ)による構造物のヘルスマonitoring
- ☑ 光干渉制御型ディスプレイ
- ☑ 分散カメラとレーザ測域センサの統合によるエリア内人物追跡
- ☑ 吸飲感覚提示装置
- ☑ 回折格子を用いた投影型ディスプレイ
- ☑ 壁型ディスプレイを用いた非接触対話型電子広告システム
- ☑ 大気中プラズマ発光を用いた 3 次元ディスプレイ
- ☑ 失明克服を目指す人工眼開発の試みについて
- ☑ 浮遊粒子状物質検出用半導体薄膜センサ
- ☑ 液中でのレーザ励起プラズマによる 3 次元カラー画像表示器
- ☑ 眼鏡型の網膜ディスプレイ
- ☑ 自然で直感的な立体映像操作を実現するインタラクティブ 3 次元ディスプレイシステム
- ☑ 自由空間型三次元光スイッチ
- ☑ 複数の感覚を同時刺激することが可能な嗅覚ディスプレイ
- ☑ 複眼全方位センサを用いた装着型防犯アラームの開発
- ☑ 超音波センサを用いた浴槽内での異常検知システム
- ☑ 集積化無機半導体デバイスを用いたコンタクトレンズ
- ☑ 非対称シリコン・マイクロミラーを用いためがね型網膜ディスプレイ
- ☑ 香プロジェクト
- ☑ Inkjet_drop-on-demand_direct_printing
- ☑ LED リボンエレクトロニクステキスタイル

- ☑ LPCVD で作製した HSG ポリ Si 膜
- ☑ Phase-Field モデル二相流れ数値解析による濡れ性の考慮
- ☑ Solenoidal_micro_coils_manufactured_with_a_wire_bonder
- ☑ Surface_Acoustic_Wave_Devices
- ☑ インプリントモールド作製方法（切削加工）
- ☑ シリコンのラマン分光スペクトル
- ☑ スロットダイコーターによる薄膜化
- ☑ セラミック圧電材料
- ☑ フレキシブル電子回路
- ☑ プラズマ化学輸送法
- ☑ プラズマ化学輸送法を用いたシリコン成膜技術開発
- ☑ マイクロ流体デバイスによる機能性ポリマービーズの作成
- ☑ マスクレス露光技術
- ☑ ミストジェット技術による Si 微粒子吐出
- ☑ ローラー式ナノインプリント
- ☑ 中空ファイバー状表示素子および製織による電子ペーパーの作成
- ☑ 全塗布型トランジスタ
- ☑ 大気圧グロー放電
- ☑ 対話型エレクトロニクステキスタイル
- ☑ 導電性ポリマーインプリント
- ☑ 曲面上の微細加工
- ☑ 熱インプリント技術
- ☑ 界面追跡法と界面捕捉法
- ☑ 異方性導電接着剤
- ☑ 繊維状基材（ファイバ）への成膜技術
- ☑ 自己組織化膜
- ☑ 薄膜材料の機械的特性評価
- ☑ 触媒化学スパッタ法による多結晶シリコン成膜
- ☑ 透明導電膜
- ☑ 集束超音波によるミストジェットプリンター
- ☑ CdSeP3HT ナノコンポジット有機薄膜太陽電池
- ☑ CdS 層の挿入によるポリマー有機太陽電池の高効率化
- ☑ アシストドーピングを用いた長波長領域における ASE 発振

- ☑ キャリアドーブされた有機半導体薄膜中の_電荷輸送機構
- ☑ シルセスキオキサン含有ブロック共重合体を用いたテンプレート材料の開発
- ☑ ダブルヘテロ構造からの ASE 発振
- ☑ ナノポーラスアルミナテンプレートへの高分子有機半導体の溶融充填を用いた光電変換素子
- ☑ ナノポーラスアルミナ酸化膜を蒸着シャドウマスクに用いた金のナノドット作成
- ☑ ナノマーキングを用いた有機結晶成長制御
- ☑ ナノ構造体下地層を導入した有機薄膜太陽電池
- ☑ フラーレン/フタロシアニン交互積層有機薄膜太陽電池
- ☑ 中性粒子ビームを用いた有機半導体薄膜の配向制御
- ☑ 光開裂可能なポリスチレン-PEO ブロックコポリマーの合成とナノポーラスフィルム作製の作製
- ☑ 共役ポリマーの表面成長
- ☑ 凹型ポーラスアルミナテンプレート上への Ni 電解めっきによるナノ構造を有する凸型 Ni モールドの作製
- ☑ 有機 p/n ヘテロ界面における電子状態
- ☑ 有機金属電極を用いた n 型有機トランジスターのキャリア注入効率の向上
- ☑ 有機金属電極を用いた有機トランジスターの p 型 n 型駆動制御
- ☑ 架橋による積層型高分子 OLED
- ☑ 水分子の凝縮を利用した高分子多孔薄膜の形成メカニズムの解明
- ☑ 液晶性有機半導体部位を有するブロックコポリマーの合成とマイクロ相分離構造
- ☑ 熱電半導体研究動向(2009)
- ☑ 真空蒸着法を用いたナノ構造体形成
- ☑ 結晶性ナノピラー構造の構築
- ☑ 自己組織化を利用したナノポーラス薄膜の生成
- ☑ 自己組織化を利用したナノ構造熱電半導体薄膜の作製
- ☑ 赤色燐光イリジウム錯体における両極電荷輸送特性
- ☑ 青色発光有機両極性トランジスター
- ☑ 高分子ホットプレス法を用いた有機トランジスターのゲート電極のパターン化
- ☑ 高分子低閾値 DFB レーザー

- ☑ 高性能有機薄膜熱電変換デバイスを目的とした材料・デバイス構造の検討
- ☑ 10nm 以下のサイズ可変で周期的な大面積シリコンナノピラーアレイの作製
- ☑ Femtosecond_laser-assisted_three-dimensional_microfabrication_in_silica
- ☑ ICP と平行平板 DC バイアスを組み合わせた高効率中性粒子ビーム生成
- ☑ Ni ナノ粒子を持つフェリチンを用いて、アモルファスシリコン膜を低温で結晶化
- ☑ Polarization-selective_etching_in_femtosecond_laser-assisted_microfluidic_channel_fabrication_in_fused_silica
- ☑ SF6/O2/HBr プラズマや SF6/O2/Cl2 プラズマによる高アスペクト Si エッチング
- ☑ Three-dimensional_hole_drilling_of_silica_glass_from_the_rear_surface_with_femtosecond_laser_pulses
- ☑ ウェットエッチングによる平坦な垂直面と斜面の同時作製
- ☑ シリコンのフッ素原子によるエッチングにおける塩素の効果
- ☑ パルスプラズマ中の負イオンを用いた高効率低エネルギー中性粒子ビーム
- ☑ フェリチン分子を用いたナノ粒子の二次元配列作製
- ☑ フェリチン鉄コアと低エネルギー塩素中性粒子ビームによる 7nm ナノカラム作製
- ☑ フォトリソグラフィにおける定常波を利用した散乱マスクによるナノ構造作製
- ☑ フッ素原子ビームによるシリコンエッチング
- ☑ ブロックコポリマーテンプレートを用いた大面積高密度 20nm 以下の SiO₂ ナノ構造
- ☑ プラズマからの真空紫外の絶対強度
- ☑ プラズマダメージによるカンチレバーの劣化
- ☑ マイクロ波アシストレーザードライエッチングにおける、CCl₄ アシスト CF₄ シリコンエッチング
- ☑ マイクロ波放電により生成されるフッ素原子と塩素原子を用いた、対 SiO₂ 選択比の高い Si₃N₄ エッチング
- ☑ 低角前方反射による中性酸素ビーム
- ☑ 分子ガス流の計算方法
- ☑ 塩素中性粒子ビームエッチングを用いた SOI ウエハの表面ラフネス改善
- ☑ 水素アシストプラズマ CVD を用いた、トレンチ内部への銅の異方性成膜

- ☑ 炭素フィルム上の GaN 薄膜
- ☑ 超高温_(hyperthermal)_中性粒子ビームエッチング
- ☑ 高エネルギー酸素原子中性ビームによるポリマーの異方性エッチング
- ☑ 高密度プラズマの真空紫外光による SiO₂ 表面へのダメージ
- ☑ 3次元フィブリンマトリクス内での骨髄由来前駆細胞へ機械刺激が誘発する形質的, 形態的变化
- ☑ 3次元組織構築技術を用いた組織構築に向けた細胞の共培養
- ☑ A_defined_system_to_allow_skeletal_muscle_differentiation_and_subsequent_integration_with_silicon_microstructures
- ☑ C2C12myotube に電気刺激でサルコメアを形成する論文
- ☑ EB 照射と UV エキシマレーザを用いた親水性ポリマー上の細胞配列の作製
- ☑ PIPAAm ゲルの体積変化を利用した高分子アクチュエータ
- ☑ Saccharomyces_cerevisiae (酵母) をつかった 2重アルギン酸キトサンビーズの発酵過程と機械的特性
- ☑ サブミリメートルサイズのゲルへのモールドを用いた細胞包埋
- ☑ セルシートを巻き取る機械をつかって心筋シートからチューブを構築
- ☑ プラズマで活性化した SU-8 上での細胞増殖
- ☑ ポリ N イソプロピルアクリルアミドを用いた温度応答性ガラス表面の作製
- ☑ ポリマーファイバーを足場を用いた骨格筋細胞培養
- ☑ マイクロパターンの上で起きる内皮細胞の細胞骨格の配向は流体によるせん断応力とは独立して起きる
- ☑ 交流電場における細胞の分化増殖
- ☑ 単一心筋細胞からの細胞外電位記録
- ☑ 単分散アルギン酸ゲルによるマイクロビーズを細胞包埋に用いる
- ☑ 単離平滑筋細胞の粘弾性解析のためのフィードバックを有するマイクロ張力計
- ☑ 弾性のあるサーモンコラーゲンゲルをヒト臍静脈内皮細胞の一軸伸展培養へ応用
- ☑ 歯髄細胞を含んだゲルチューブを用いた顔面神経再生
- ☑ 温度応答性ポリマーを用いた細胞剥離技術
- ☑ 片持ち梁型マイクロ構造体をつくりその上で細胞し片持ち梁を変位させる
- ☑ 筋細線維の高分子マイクロ構造物への適応
- ☑ 細胞接着・剥離改善に向けた温度応答性ポリマーと SAM の混合化

- ☑ 配向した細胞シート作製に向けた温度応答性微小溝表面の作製
- ☑ 長時間刺激を可能とする電気刺激装置の設計と評価
- ☑ 静電噴霧法によるマイクロカプセルの作製
- ☑ SAM コート針による柔軟神経電極刺入法
- ☑ アストロサイトのシリコンプローブに対する反応
- ☑ アーク放電による絶縁破壊を行ったパリレン C コート電極の長期埋め込みにおけるインピーダンス変化について
- ☑ カーボンナノチューブコーティングによる神経電極の性能向上
- ☑ キネシンプターニングと運動の誘導
- ☑ シリコン微小流路上への酢酸セルロース半透膜の製膜
- ☑ スパイン状の金突起による神経細胞との接着性と電気的結合の向上
- ☑ セラミック基板を用いた神経電極の開発
- ☑ パリレンコートした電極先端をエキシマレーザーで露出する手法
- ☑ フローティング型金属神経電極アレイ
- ☑ ポジションセンサを備えた人工内耳用電極アレイ
- ☑ ポリイミドフィルタリングデバイスの開発
- ☑ ポリイミド両面柔軟神経電極
- ☑ モジュラー型多機能神経プローブアレイ
- ☑ ユタ剣山型神経電極の作製手法
- ☑ ユタ電極との統合型無線神経インタフェースの作製手法
- ☑ ユタ電極アレイの新しい先端部露出手法
- ☑ ラット脳波計測のためのポリイミド電極アレイ
- ☑ ワイヤボンディングバンプを利用した高密度接続
- ☑ 刺入補助デバイスと統合化された柔軟微小電極
- ☑ 柔軟神経電極作成のためのナノパウダーモルディング
- ☑ 流路を備えたシリコンアレイ電極
- ☑ 神経電極の位置調節のための静電微小アクチュエータ
- ☑ 網膜組織との効率的なインタフェースを実現するための CNT 電極
- ☑ 脊髄刺入用円筒型神経刺激電極
- ☑ 電極配置が容易に変更可能な神経プローブ作成プロセス
- ☑ AI 陽極酸化マスクを用いた 100nm 周期反射低減構造
- ☑ SOI ダイオード型非冷却赤外線センサ
- ☑ SWS の簡易作製

- ☑ Si 上の SiO₂ に埋め込まれた陽極酸化アルミナにおける独立応答特性
- ☑ Si 上陽極酸化アルミナによる Ge ナノロッドアレイの形成と光学特性
- ☑ ナノインプリントおよび陽極酸化によるアルミナ細孔の形成
- ☑ 走査型近赤外光学顕微鏡を用いた陽極酸化により作製したナノサイズ光導波路
- ☑ 金触媒を用いた Si のナノマシーニング
- ☑ 陽極酸化によるアルミナナノワイヤーとナノロッドの作製
- ☑ 陽極酸化アルミナにおける高精度ナノ細孔配列
- ☑ 陽極酸化アルミナの細孔形状とバリア層の詳細解析
- ☑ 陽極酸化アルミナナノチャネルアレイの成長のための高速 FIB エッチング
- ☑ 陽極酸化アルミナ・ナノポーラスパターンへの Si 基板への転写
- ☑ 陽極酸化アルミナ：Ar インオンミリングによる 10nm 径周期構造の作製
- ☑ 陽極酸化アルミナ：FIB による周期パターンの作製
- ☑ 陽極酸化アルミナ：パルス電圧印加による細孔形成の検討
- ☑ 陽極酸化アルミナ：表面に平行な細孔の形成方法
- ☑ 陽極酸化ポーラスアルミナのナノパターン形状制御
- ☑ 陽極酸化ポーラスアルミナの自己補償作用によるナノパターンの自己修復
- ☑ 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた 2 次元フォトニック結晶
- ☑ 陽極酸化：タンタルを用いた周期構造の作製
- ☑ 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用
- ☑ 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用(3)
- ☑ 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用 (2)
- ☑ 高密度 ZnO ナノロッドアレイの電気・光伝導性
- ☑ 1-D フォトニッククリスタルレゾネータからなる
Nanoscale_Optfluidic_Sensor_Array_(NOSA)
- ☑ 2次元ガスクロマトグラフィー用小型熱モジュレータ
- ☑ MEMS 熱アクチュエータを用いたエアロゾル検出
- ☑ NO_x の金属キレートによる吸着の微生物による高効率化
- ☑ インクジェットプリントにより作成された低コスト低電力アンモニアセンサ
- ☑ ソフトマテリアルの 3 次元一括形成技術
- ☑ ターンによる性能悪化をなくす MEMS-LC 用カラムデザイン
- ☑ ナノポアを有する酸化膜製マイクロ流体デバイス
- ☑ バイオプロセスを用いた NO_x 除去

- ☑ ポア内部を化学修飾したメゾポーラスシリカを用いた高感度 TNT センサ
- ☑ マイクロチップに搭載可能なパーティクルフィルタ
- ☑ モノリシックガスクロマトグラフィーカラムおよび検出器
- ☑ 同じ検体を複数回ナノポアを通過させるデバイス
- ☑ 微生物を用いた燃料電池
- ☑ 微生物を用いた電気水素発生
- ☑ 微生物活性の in_situ な検出システム
- ☑ 感水性ポリマーを用いた植物含水量センサ
- ☑ 液滴へのシーケンシャルな液滴混合技術
- ☑ 胃酸を電解質に用いた胃酸発電池
- ☑ 表面増強ラマン用 3 次元ナノ構造製作
- ☑ 超低消費電力水素検知化学機械スイッチ
- ☑ 酸素の常磁性を利用した酸素濃度センサ
- ☑ 音誘導によるミルクの品質管理
- ☑ 高効率微生物発電用微生物探索マイクロデバイス
- ☑ AlN 圧電型振動発電器における空気ダンピングの影響
- ☑ AlN 薄膜を用いた振動発電器
- ☑ CYTOP
- ☑ アナログインピーダンス変換回路を用いたマイクロ・エレクトレット環境発電デバイス
- ☑ ウェハレベルパッケージを用いた CMOS_MEMS 熱電発電デバイス
- ☑ エピタキシャル成長させた PZT 系高性能圧電材料
- ☑ エピタキシャル成長させた圧電膜を用いた振動発電器
- ☑ エレクトレット発電器
- ☑ エレクトレット発電器における寄生容量の影響
- ☑ エレクトレット発電器に対する非線形外部回路が及ぼす影響
- ☑ エレクトレット膜
- ☑ マイクロ静電発電器の試作と評価
- ☑ 人体運動など低周波数振動を用いたマイクロ静電発電器
- ☑ 周波数チューニング機構を内蔵した圧電発電器
- ☑ 周波数変換を用いた低周波数振動発電器
- ☑ 振動発電のための共振周波数の自己チューニング機構
- ☑ 自律的周波数チューニング型振動発電器

- ☑ 蛾の羽ばたきを利用した発電器
- ☑ 軟X線を用いたエレクトレット荷電技術
- ☑ 速度比例ダンピング共振発電器 (VDRG)
- ☑ 非定常温度勾配を用いたエナジースカベンジング：航空機の構造ヘルスマニタリングへの応用
- ☑ 高電圧出力型の多極電磁誘導振動発電器
- ☑ 2次元エレクトレットを用いた共振エネルギーハーベスタ
- ☑ 6インチウェハ上に一括製作される熱電発電素子の特性評価
- ☑ Application_of_magnetic_neutral_loop_discharge_plasma_in_deep_silica_etching
- ☑ CONTINUOUS_IMPEDANCE_MONITORING_OF_SINGLE_CELLS_DELIVERED_IN_OPEN_MICROWELL_ARRAYS
- ☑ DNA ナノメカニクスは DNA や microRNA の直接的でデジタルな検出を可能とする
- ☑ EFFICIENT_HIGH-THROUGHPUT_MICROFLUIDIC_TRAPPING_OF_SINGLE_CELLS
- ☑ HepaChip
- ☑ Long-term_storable_and_shippable_lipid_bilayer_membrane_platform
- ☑ NANOPHOTONICS: DRESSED PHOTON SCIENCE AND TECHNOLOGY
- ☑ Polycystin-1 と-2 の量が細胞の圧力感知を制御している
- ☑ TOTAL_INTERNAL_REFLECTION_FLUORESCENCE_OF_MOLECULAR_BEACONS_IN_A_MULTIPLEXED_MICROFLUIDIC_DEVICE
- ☑ TRANSPORT_OF_SINGLE_MOLECULES_THROUGH_NANOCHANNELS: A NOVEL APPROACH TO DNA SEQUENCING
- ☑ The_molecular_basis_of_odor_coding_in_the_Drosophila_antenna
- ☑ アフリカツメガエル卵母細胞を用いた嗅覚受容体の機能解析
- ☑ グルコースは DAF-16/FOXO 活性と Aquaporin 遺伝子の発現によって線虫の寿命を短くする
- ☑ ハエの食餌制限による寿命増加現象はアミノ酸バランスで説明できる
- ☑ プラナリアの Hedgehog シグナルは再生時の前後軸の調節を調節している
- ☑ マイクロフルイディクスデバイス内における脂質二重膜形成法
- ☑ マイクロ・ナノ加工技術を用いたバイオエレクトロニクスデバイス
- ☑ マイクロ流路を組み込んだ脱着式培養チップ
- ☑ 哺乳類嗅覚受容体のリガンド結合部位の解明

- ☑ 昆虫嗅覚受容体がリガンド作動性イオンチャネルとして機能する
- ☑ 酵母を用いた匂いセンサの開発
- ☑ MIR（多機能集積フィルム）触覚センサを備えた高精度能動カテーテルの開発
- ☑ サーフフェイスマイクロマシニングによる心臓血管用圧力センサ
- ☑ デュアルビーム構造を用いた血圧センサの温度補正
- ☑ バイオメディカル用途のためのワイヤレスなフレキシブル圧力センサ
- ☑ パリレンを用いた緑内障治療のための低侵襲埋め込み二重弁型フロードレナージシャント
- ☑ ラマン分光のための2軸共焦点マイクロレンズ
- ☑ 体内MRI画像取得のためのカテーテルに実装された柔軟で微小なRF検出器
- ☑ 切開剥離用特殊スコープ
- ☑ 外郭構造内にバルーンアレイを有したシャフト屈曲アクチュエータ
- ☑ 大脳皮質に埋め込んだシリコン基板微小電極アレイを用いた長期間神経記録
- ☑ 室温プロセスで作製した曲げSMAアクチュエータを用いた能動ガイドワイヤ
- ☑ 平面型微小コイルを用いた局所高感度MRI
- ☑ 形状記憶合金アクチュエータ駆動内視鏡先端のデザイン
- ☑ 心血管治療のための前方視用CMUTリングアレイを用いた三次元超音波イメージング
- ☑ 感覚神経、運動神経を代替する微小埋め込み留置デバイス
- ☑ 折り畳み型回路構造を有した可変インダクタによるハイドロゲルベースのワイヤレスセンサ
- ☑ 穿刺吸引細胞診のためのPZT組織コントラストセンサ
- ☑ 管腔内圧、管腔内流速モニタリングのためのアンテナステントとカフ
- ☑ 超音波を用いたグルコースなどの経皮モニタリング
- ☑ 長期埋め込み留置可能な微小電極アレイのためのシリコン製リボンケーブル
- ☑ 高機能マイクロカテーテルのためのマイクロセンサを集積したフレキシブルポリマーチューブ
- ☑ Bi電極を用いるカドミウムのオンサイト環境モニタリング
- ☑ オンチップ非接触電気伝導度検出器を有した携帯型デバイスを用いた化学兵器の鑑別
- ☑ オンライン毒性試験のための生細胞型微生物発光バイオセンサー

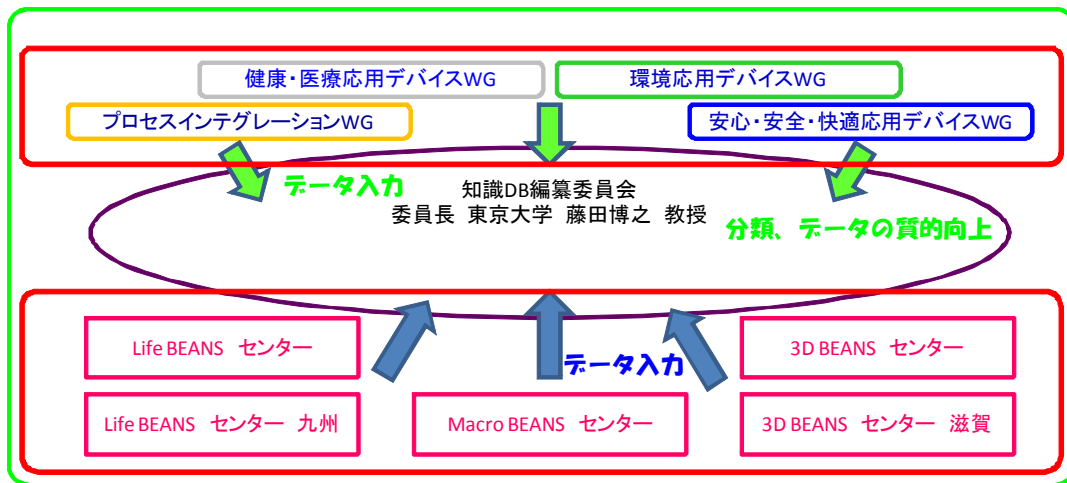
- ☑ ケミレジスターアレイ検出器を用いた高性能ガスクロマトグラフィー
- ☑ ゲル集積マイクロ電極アレイによる微量重金属モニター
- ☑ スクリーン印刷と射出成形によるマイクロ流体／電気化学・電気化学発光デバイスを用いた重金属の定量
- ☑ ダイオキシン測定のためのイムノアッセイ導波路センサーチップを用いた半自動分析システムの開発
- ☑ ピエゾカンチレバー型ガスセンサーによる VOC の測定
- ☑ マイクロガスクロマトグラフィー＋金属酸化物ガスセンサーによる VOC の分析
- ☑ 切手大のプラスチック石英チップを用いたヘリウム水素マイクロプラズマデバイス
- ☑ 動電的試料濃縮を用いた表面増強ラマン散乱(SERS)による生体分子の無標識検出
- ☑ 固相抽出と微小液体電極プラズマ発光分析による土壌中の鉛の分析
- ☑ 土壌水分と温度のワイヤレス計測
- ☑ 土壌酸化還元電位のその場計測のためのマイクロ電極アレイ
- ☑ 微小化プラズマ源を用いた有機リン酸化合物の分子発光検出
- ☑ 浮遊微粒子処理における電気力学による壁損失の削減
- ☑ 溶液電極を用いた放電デバイスによる分光化学分析
- ☑ 磁気駆動共振カンチレバーセンサーによる液相中の化学・生化学検出：水溶液中の VOC の定量
- ☑ MEMS 作製技術を応用した高感度ホルムアルデヒドガスセンサー
- ☑ NiO 薄膜を利用したホルムアルデヒドガスセンサー
- ☑ ZnO ナノ結晶薄膜を用いた低電力かつ低検出限界 MEMS メタンガスセンサー
- ☑ カーボンナノチューブを用いたナノスケールガスセンサー
- ☑ シリコンブリッジ型微小ガスセンサー
- ☑ マルチチャンネル型水晶振動子マイクロバランスガスセンサーアレイ
- ☑ 小型の低消費電力ワイヤレス環境モニタリングシステム
- ☑ 毒性を有する工業用排出ガスを検出するためのカラーセンサアレイ
- ☑ 環境分析のための MEMS を用いたワイヤレスマルチセンサーモジュール
- ☑ 着用可能なチューニングフォークアレイ VOC センサ
- ☑ 高感度・高選択性ホルムアルデヒドガスセンサー
- ☑ CNT ナノコイルの電気泳動による AFM 先端への組立

- ☑ Flow_Focusing デバイスシミュレーション対応する手法の比較
- ☑ コンポーネント・アセンブリのためのマイクロジッパー
- ☑ シミュレーションによる Flow_Focusing デバイス研究の現状
- ☑ マイクロ流路における液滴流れによる圧力降下
- ☑ 局所表面電荷による水性懸濁液からの金ナノ粒子の誘導固定
- ☑ 液滴生成デバイスにおける Jetting から Dropping への遷移
- ☑ 生物機能粒子のアセンブリとプリンティング
- ☑ 3次元マイクロ電池に関するレビュー
- ☑ ガンの放射線治療用 MEMS 生体埋め込みドラッグデリバリーデバイス
- ☑ フレキシブル LED ディスプレイのための多ステップ 3次元アセンブリ
- ☑ ミラーアレイによる光フェイズアレイ
- ☑ 半導体先端リソグラフィの MEMS への適用
- ☑ 隔膜のないマイクロ燃料電池
- ☑ 静電駆動マイクロ流体アクチュエータアレイ
- ☑ 高アスペクト比構造のシリサイドを用いたリリース
- ☑ ナノ微粒子のマイクロアレイ・スポットティング
- ☑ 光誘起フローサイトメトリー
- ☑ 形状を制御した銀ナノ粒子の合成と応用
- ☑ 自己整列微粒子をマスクとした無反射面製作
- ☑ 「BEANS 宇宙ナノ適用」に関連した動向調査
- ☑ 宇宙ナノ適用動向調査
- ☑ 宇宙ナノ適用技術動向調査
- ☑ 繊維状大面積光センサの製法
- ☑ 金属膜をスパッタしたファイバーを用いた繊維状タッチセンサ
- ☑ ガスセンサーの分子捕獲プローブとしてのペプチド分子の利用
- ☑ 気体分子捕獲ペプチドとシリコンナノワイヤーを組み合わせた高感度ガスセンサー

(2)-3 知識データの編纂

知識データベース編纂委員会および4つのWGにより、BEANS 知識データのカテゴリ分類の変更・追加、知識データの質的向上、BEANS 知識データベース・システムの機能向上のための検討を行った(図④-(2)-3.1)。検討結果は BEANS 知識データベース編纂委員会にて、BEANS 知識データベース・システム構築担当に報告、

検討の上実現した。

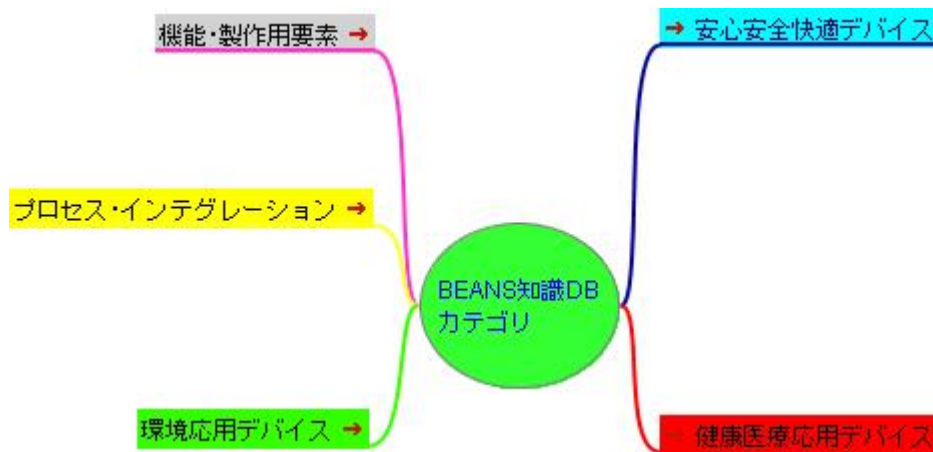


図④-(2)-3.1 知識データベース編纂委員会による検討

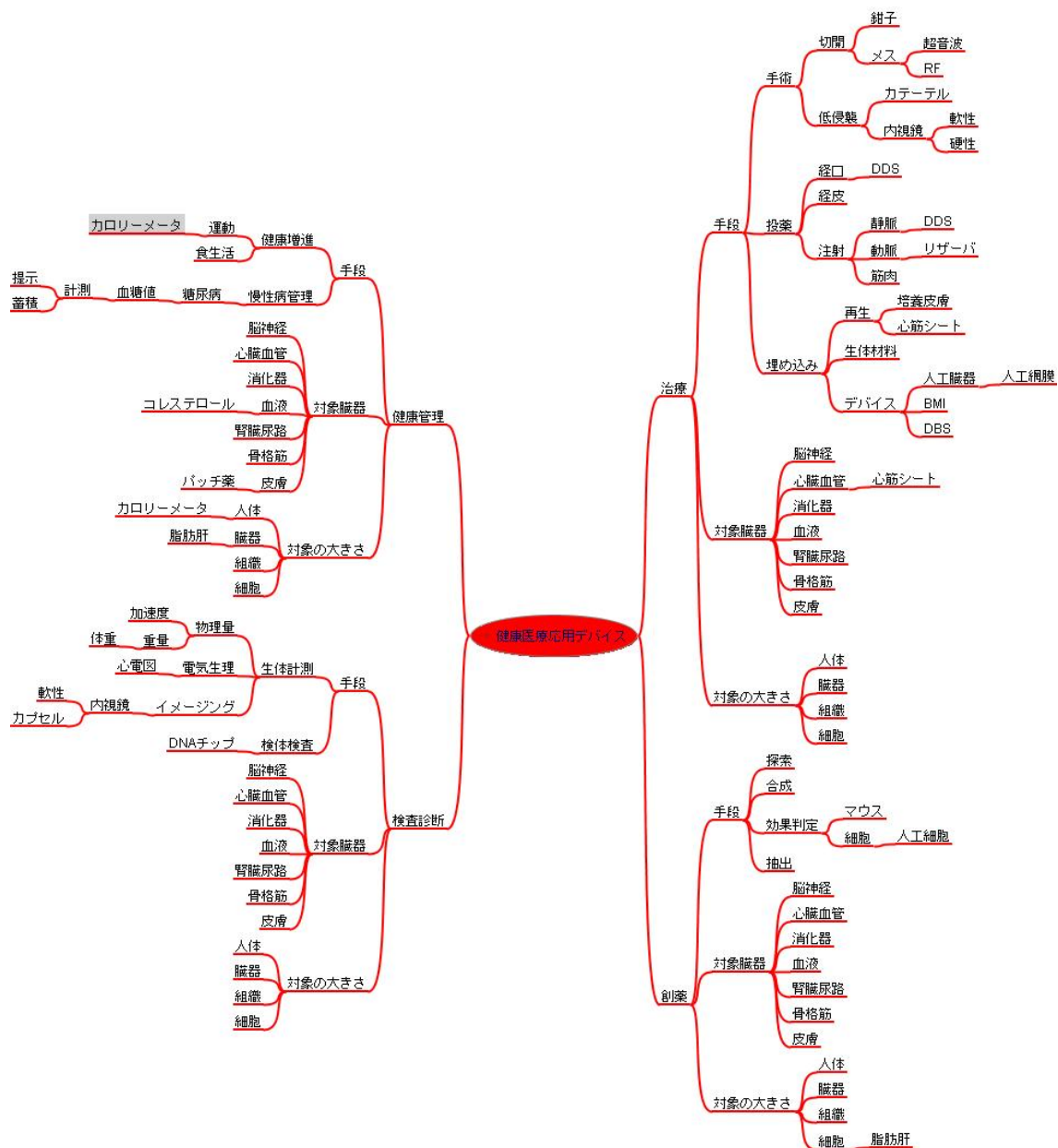
(2)-3-1 カテゴリ分類

BEANS 知識データのカテゴリ分類について、昨年度ツリー構造で作製したが、知識データの分類を俯瞰することができないため、今年度からは Mind Map を用いた分類と表形式によるカテゴリ選択画面を設定することとなった。

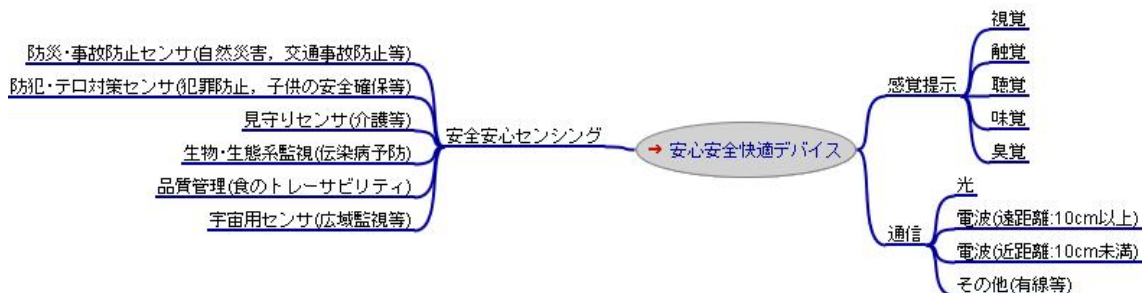
以下に、Mind Map 表示による各分野のカテゴリ分類を示す。



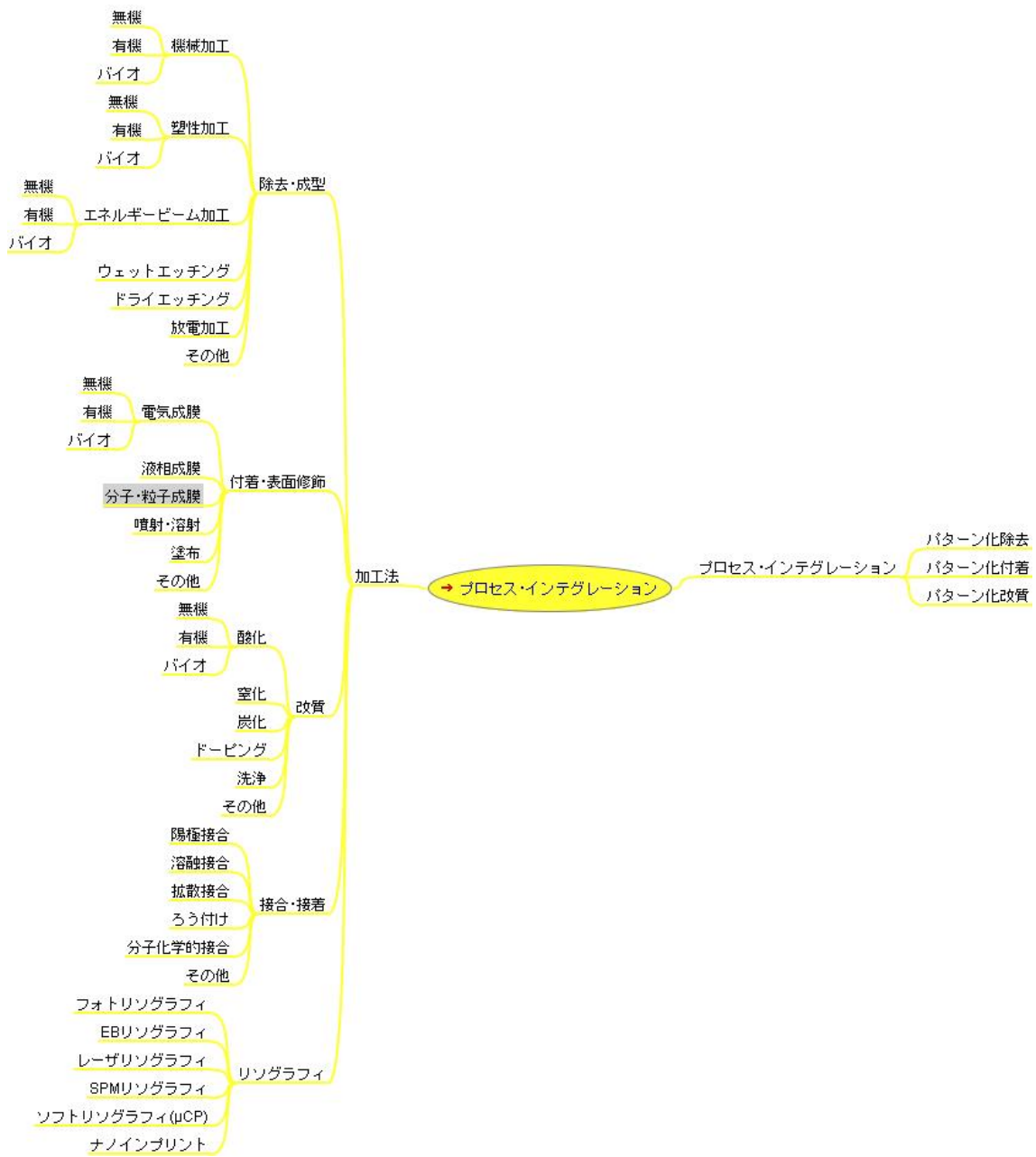
図④-(2)-3-1.1 BEANS 知識 DB カテゴリ



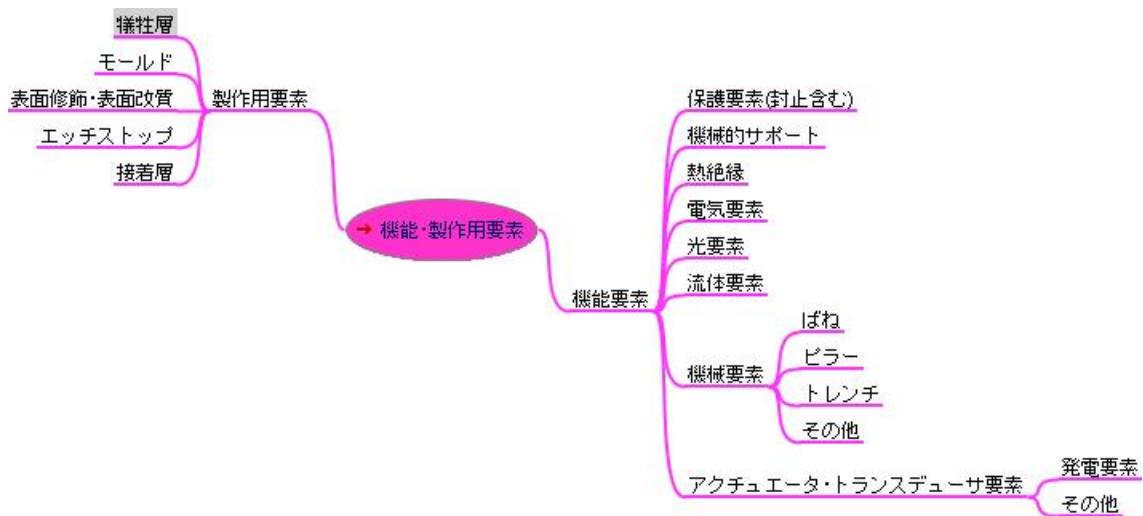
図④-(2)-3-1.2 健康医療応用デバイス DB カテゴリ



図④-(2)-3-1.3 安心・安全・快適応用デバイス DB カテゴリ



図④-(2)-3-1.5 プロセス・インテグレーション DB カテゴリ

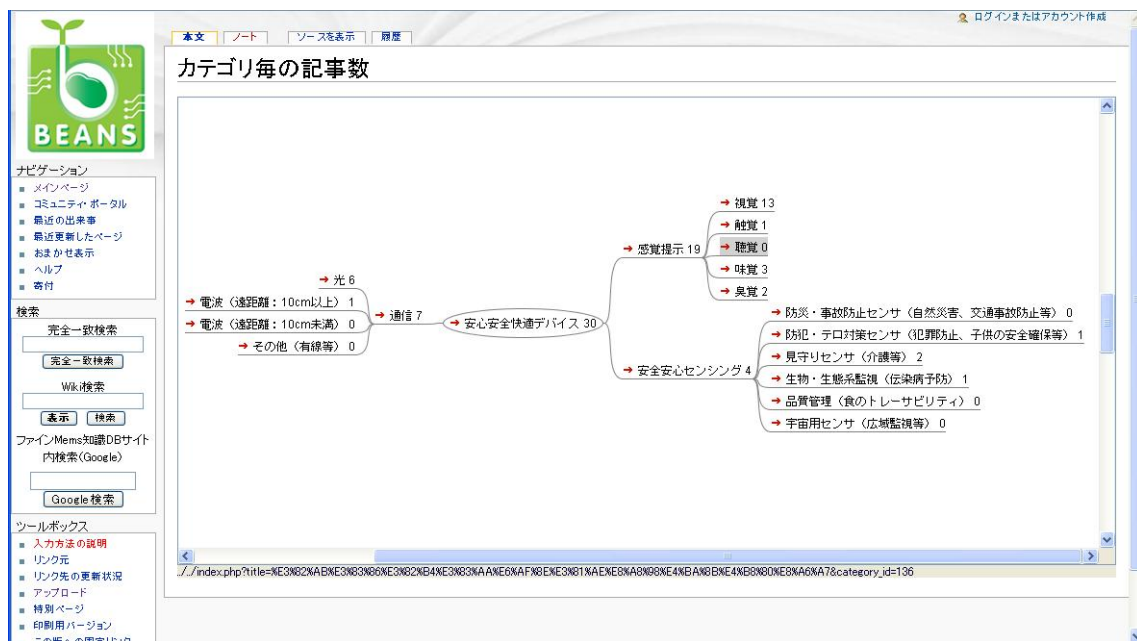


図④-(2)-3-1.6 機能・製作用要素 DB カテゴリ

尚、表形式によるカテゴリ選択については、(1)-2-5 参照。

(2)-3-2 カテゴリ毎の記事検索と登録数検索

カテゴリ毎の記事検索については、図④-(2)-3-2.1 に示すようにカテゴリ毎の記事数が Mind map で表示される。表示された Mind map 部分(ここでは、図④-(2)-3-2.1 の感覚提示)をクリックすることにより、図④-(2)-3-2.2 に示すように該当する記事一覧が表示される。



図④-(2)-3-2.1 カテゴリ毎の記事登録数表示(安心・安全・快適デバイス)

カテゴリ毎の記事一覧

カテゴリ「安心安全快適デバイス/感覚提示」の記事一覧

回折格子を用いた投影型ディスプレイ
人工筋肉を用いた回折格子型ディスプレイ
サブ波長構造を用いた透過カラーフィルタ
大気中プラズマ発光を用いた3次元ディスプレイ
光干渉制御型ディスプレイ
失明克服を目指す人工眼開発の試みについて
液中でのレーザ励起プラズマによる3次元カラー画像表示器
眼鏡型の網膜ディスプレイ
集積化無機半導体デバイスを用いたコンタクトレンズ
フレキシブルディスプレイにおけるマイクロロール・トゥ・ロールパターニングプロセスとその応用
壁型ディスプレイを用いた非接触対話型電子広告システム
自然で直感的な立体映像操作を実現するインタラクティブ3次元ディスプレイシステム
非対称シリコン・マイクロミラーを用いためがね型網膜ディスプレイ
吸飲感覚提示装置
LB膜味覚センサに用いる電極金属
イオン液体含有高分子膜を用いた苦味センサ
LB膜を用いた味覚センサ混合味認識
複数の感覚を同時刺激することが可能な嗅覚ディスプレイ
香プロジェクト

図④-(2)-3-2.2 カテゴリ毎の記事一覧表示(安心・安全・快適デバイス/感覚表示)

(2)-4 海外動向調査

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(BEANS プロジェクト)」における知識データベース整備に係る最新 MEMS 関連製造技術知識情報収集調査を行うことを目的として、2009年9月27日(月)～10月1日(木)までの4日間の日程でベルギーのアントワープ(大学が多く集まる学園都市：Ghent、Belgium)の ICC(International Conference Center) Ghent(図④-(2)-4.1)にて IMEC の K. Ronse 博士をチェアマンとして開催された 35th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2009 : <http://www.mne09.org/>)に参加した。

MNE はマイクロ/ナノ・ファブリケーションに関する国際会議であり、特にリソグラフィおよびナノ・マイクロ・パターニング技術とその応用技術として、ナノエレクトロニクス、MEMS、BioMEMS 等を中心に議論される。また、MNE は米国の EIPBN (the International Conference on Electron-, Ion- and Photon- Beam Technology and Nanofabrication) と日本の応用物理学会が主催する MNC (the International Conference on Microprocesses and Nanotechnology) の両会議と強く連携する国際会議でもある。

講演は Plenary 6 件、Invited 11 件、Oral が 88 件、Poster 367 件が採択された。地域別では欧州が 61%、アジアが 33%、北米が 8%、他が 1% であり、欧州が多いのは当然としても、アジアからの投稿が昨年度に引き続き多い結果となっている。分野別では Life 関連が 22%、リソグラフィ関連が 31%、MEMS 関連が 11%、Nano 関連が 30% と主催者発表があった。対して参加者の地域別割合はオープニング時点全体で、EU 圏内 68%、アジアが 25%、北米が 5% であった。また、併せて 24 の企業、機関が出展する展示会も併設開催されていた。講演数、出展者数について、昨年度 MNE08@Athens の 80%-70% に減少している。

実際の講演については Plenary 講演以外、Life 分野、リソグラフィ分野、MEMS 分野、Nano 分野について 3 つの平行セッション形式で行われた。Oral の講演内容では、BEANS プロジェクトに関連するセッションとして、Life 分野 4 セッション(23 件)、MEMS 3 セッション 14 件あり、応用技術の講演として多くの割合を占めている。

Plenary 講演では IMEC の CEO の話で高齢化社会に向けた無線 Sensor の集積化が重要だとの意見で、無線センサの集積化では体調管理や高齢者の健康監視等で目的は世界共通であるとの話であった。その後の Oral セッションでも高齢化社会という Keyword が多く出てきた。

シミュレーションに関する講演では、FIB によるエッチング・シミュレーションの講演があった。いわゆるイオン注入の MC シミュレーションと形状シミュレーションを組み合わせたもので、スパッタプロセスの依存性調査と最適化を目的としている。反射イオンと原子の再付着が課題であると述べていたが、解析結果では考慮する場合としない場合の形状差はそれほどないと感じた。

ポスター発表を含めた講演全体では昨年度同様ナノインプリント・リソグラフィ技術およびその応用による MEMS、デバイス構造作製に関する講演が非常に多く発表されていた。ポスター発表において特に印象深いテーマとして“Micro Zipper for Component Assembly”(Univ. Wuppertal, Germany)が面白いと思った。PDMS を用いてアンダーカットと溝を作製して、Zipper の機能を実現するものである。まだゴールまでは遠い内容であるが、Macro Beans センターでやっている繊維状デバイスとの連携ができればとの期待がある。

リソグラフィの講演ではナノインプリントの講演が多いのに加え、今年度は ML2 (Maskless Lithography) や EBDW(Electron BEAM Direct Writing)等の電子線リソグラフィの講演が増加していた。Plenary 講演では EBL(Electron Beam Lithography)の可能性について講演がされ、Invited の講演では今年度から EU 中心

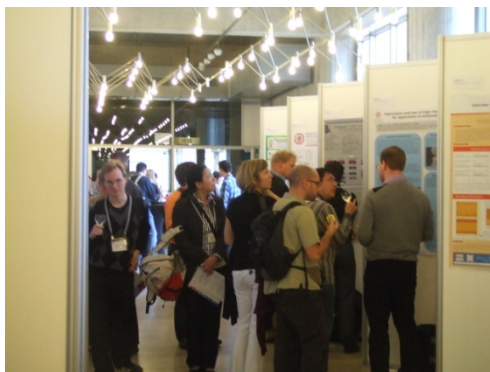
のプロジェクトが始まっていると報告があった。プロジェクトには LETI、Synopsys、KLA Tencor、Fraunhofer、IMS Chip 等が参画し、日本からも富士フィルムが参加しているようである。

BEANS プロジェクトからも Macro BEANS センターより、銘苅研究員が“Guide structure with pole arrays imprinted on Nylon fiber”と題して成果発表を行った。

本会議への参加により、最新のマイクロ・ナノ・パターニング技術を中心としたデバイス製造技術情報の収集を行うことができた。また、本会議ではマイクロ・ナノ構造写真のコンテストが行われており、Web サイト(<http://www.mne09.org>)からいろいろな構造の SEM 写真を見ることができる。尚、来年度は Italy の Genoa で 9/19-22 に開催される予定である。(<http://www.MNE2010.org>)



図④-(2)-4.1 MNE2009 会議会場 (ICC Ghent)



(a)



(b)

図④-(2)-4.2 会場内風景((a)ポスターセッション, (b)口頭発表)

V-7 ⑤ プロジェクト推進及び研究管理支援業務

⑤ プロジェクト推進及び研究管理支援業務

(1) 委員会活動

(1)-1 BEANS プロジェクト推進連絡会

プロジェクトの目的・目標達成に向け円滑な推進を図るため、参画団体の研究開発責任者クラスから成る「BEANS プロジェクト推進連絡会」を設置し、研究開発項目別の進捗状況の把握、研究開発項目間の調整、産業化に向けた環境整備活動、及び「BEANS プロジェクト推進連絡会」の下に設置する下記委員会の決議事項の承認等を行った。今年度は2009年7月6日、2009年9月29日、2010年1月8日、2010年3月2日の4回開催した。

(1)-2 技術研究委員会

BEANS プロジェクトに研究員を出向させている企業の研究マネージャーと BEANS 研究所責任者から構成し、企業ニーズを踏まえた研究推進の方策ならびに 出口イメージについて検討した。今年度は2009年5月20日、2009年7月30日、2009年9月24日、2009年12月16日、2010年2月25日の5回開催した。毎回各 BEANS センターからの進捗報告を行い、企業委員から研究方針に関する要望やコメントを得た。

(1)-3 知識 DB 編纂委員会

研究開発項目④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備のため設置し、各 WG、各 BEANS センターが作成する知識データ等を基にした異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を指導した。今年度は2009年7月31日、2009年9月25日、2009年12月8日、2010年2月10日の4回開催した。本委員会では、健康・医療応用デバイス WG、環境応用デバイス WG、安全・安心・快適デバイス WG、プロセス・インテグレーション WG に別れ、各デバイス分野、プロセス・インテグレーション分野のカテゴリについて審議、決定した。それに基づいて、④において述べたように、今年度の知識データベースの構築が実現できた。

(1)-4 シミュレーション委員会

本プロジェクトの各センター（3D、Macro、Life）で遂行されるモデル化・シミュレーション研究開発について進捗報告を受けるとともに、各センターで遂行の共通化可能部分を議論し、効果的なプロジェクト実施の実現に向けた課題検討お

よびその課題の対応策の検討を行った。今年度は2009年7月3日、2009年9月3日、2009年12月9日、2010年2月24日の4回開催した。

(1)-5 標準化委員会

本委員会は異文化融合の先端技術領域における国際標準化の方向性、進め方等について検討するために設置され、今年度は2009年6月30日、2010年2月24日の2回開催した。第一回委員会で用語に関する分科会の設置が決定され、用語分科会は2009年12月25日および2010年2月22日の2回開催した。標準化活動の方針としては、はじめに「用語の標準化」、そのあとで「評価法の標準化」の順ですすめることとした。具体的には用語標準化に関しては用語分科会を設置して用語収集、分類、抽出、規格案作成作業を進めることとした。用語の収集基準はBEANS特有の分野、ナノ・バイオ分野を中心に異分野融合の概念を考慮し①技術的重要性、②国際的普及性、③概念の明確性を基本とした。用語分科会にはBEANS各センターすべてからメンバーを選出した。第一段階で重要用語を収集、プロジェクト内での共通認識のための用語集を作成、第二段階として用語集を精査してIEC提案を作成する二段階方式で作業を進めた。その結果、標準化委員会では用語分科会で提起された用語について委員全員で共有し議論を行ったが、さらなる絞り込み及びIECへの規格案作成に向けた作業等は次年度以降に委ねることとした。計測評価法の標準化についてはH22年度以降に新たな分科会を設置し、H23年度にかけて調査、評価、絞り込みを行うことが決まった。

(1)-6 知財委員会

今年度の委員会は2009年7月2日、2009年12月24日、2010年2月25日の3回開催した。昨年度はプロジェクトに参加の企業と大学、研究所間での知的財産取扱いに関する基本ルールづくりに注力し、「知的財産権取扱規定」、「知的財産権取扱いに関する覚書」、「BEANS研究成果の出願及び外部発表フローチャート」やBEANSプロジェクト内での特許創出促進のための知的財産届出用統一フォーマット（BEANS 発明届出書、発明等評価シート、BEANS 外部発表届出書）等を策定した。それを受けた今年度は委員会等で提起された改善点を反映させ、出願ルールで不明確であった部分或いは不十分であった部分を見直し、それぞれの規程、覚書、届出書等の改訂版を発行した。なお、産学官連携の国家プロジェクトのなかでも知財創出を最重要課題に掲げ、企業開発マインドの色彩を強めたマネジメントのもとでの知財の取り組みということで各方面から注目され、INPITからは昨

年度に引き続き「知財プロデューサー」が派遣された。知財マネジメントの新たな取組みに対して内閣官房 知的財産戦略推進事務局からのヒアリングも依頼された。また 2010 年 1 月 26 日には INPIT に要請され、「国際特許流通セミナー2010 @ホテル日航東京」にて BEANS プロジェクトでの知財マネジメントを紹介した。昨年以來これまでは知財創出の仕組みづくりに専念したが、これからは BEANS 特許群の管理・活用方式を検討するため、BEANS 成果展開検討分科会の設置を行った。なお、本年度の知財審査会は 12 回（5/21、6/2、6/17、8/6、8/13、9/2、11/30、12/25、2/1、2/16、2/17、3/17）開催し、特許出願は 23 件完了した。

(1)-7 アカデミア委員会

内外の関連研究プロジェクトとの研究連携方策を検討するために、本委員会を予定していたが、時期的な関係から該当する関連研究プロジェクトがみつからなかったため、今年度は開催しなかった。

(2) 広報普及活動

(2)-1 広報活動

関係機関との技術交流を積極的に進めるとともに、展示会への出展や種々の講演会、発表会、セミナー、ホームページ、ブログ、広報誌等での発表を通じて BEANS 技術の普及・広報を図った。主な広報活動に関して、以下に述べる。

■プレス発表 2009/6/19

「光る耳！～体内で光る血糖値センサーの開発」東京大学 竹内昌治准教授



■第 20 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS 展示ブース(5 小間)2009/7/29-31



■BEANS プロジェクトセミナー2009/7/30



■「日経マイクロデバイス 2009/7 月号」掲載

大面積デバイスの連続製造
非真空と機織りで低コスト化

■「日経マイクロデバイス最終特別号 2010/1 月号」掲載

「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。人工細胞をデバイス技術で実現」
「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。まずは有機材料の性能向上」

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

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

■SEMICON Japan2009 2009/12/2-4

「繊維状基材の立体インプリント技術」ポスター展示

(2)-2 海外動向調査

(2)-2-1 MEMS2010 報告

国際会議 MEMS2010(23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems)が香港の The Hong Kong Convention Exhibition Center (1988年に完成されたアジア地区では最大の国際会議場であり、また、1997年に香港が英国から中国に返還された式典の会場になったところ)で2010年1月24日(日)~1月28日(木)に開催された。国際会議 MEMS はマイクロ・ナノテクノロジー分野における主要国際会議で、アメリカ、ヨーロッパ/アフリカ、アジア/オセアニアの各地域から持ち回りで毎年開催されている。第23回目にあたる今年はアジア/オセアニアの番で The Hong Kong University of Science and Technology の Man Wong 先生と東大の鈴木雄二先生が General Co-Chairs となり、香港で開催された。MEMS はシングルオーラルセッションを堅持してきたが、今年度から一部をパラレルオーラルセッションにする変更を行った。投稿論文は過去最大の885件あり、25件がシングルオーラルセッション、50件がパラレルオーラルセッション、223件がポスターセッションに採択された。全体の採択率は33.7%であった。地域別ではアメリカが130件(採択率46.3%)、ヨーロッパ/アフリカが55件(採択率30.7%)、ア

アジア/オセアニアが 113 件 (26.6%) とアメリカ地区の採択率が高くなっているのが、今年の特徴であった。国別では USA が 126 件で断トツの 1 位で 2 位が日本の 49 件、3 位が台湾の 28 件であった。登録参加者は 563 人でアメリカ地区 182 名、ヨーロッパ/アフリカ地区 115 人、アジア/オセアニア地区 266 人であった。



(a)



(b)

図⑤-(2)-2-3.1 (a)会場外観、(b)オーラルセッション会場風景

内容としては下記に示すように、3 件の招待講演と 6 のシングルオーラルセッション、10 のパラレルオーラルセッション及び 13 分野のポスターセッションが 4 日に分けて開催された。招待講演は台湾のファウンドリ TSMC の B. J. Lin 博士、スイスの ETH の V. Vogel 教授と UCLA の B. Dunn 教授の 3 人であった。分野別の採択ではバイオ・医療関係が 68 件、RF-MEMS & Resonators が 37 件、Physical Sensors & Systems が 31 件、Fabrication Technologies が 31 件、流体関係が 31 件の順であった。

BEANS プロジェクトからは、以下の 3 件の発表がなされた。

- (i) 10A.3: CORE-SHEL GEL WIRES FOR THE CONSTRUCTION OF LARGE AREA HETEROGENEOUS STRUCTURES WITH BIOMATERIALS (H. Onoe et al.)

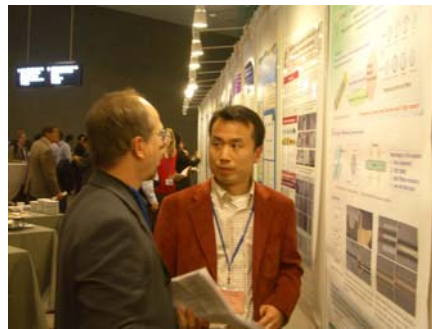
コラーゲンゲルコアのアルギンファイバーに細胞を培養するとともに、複数の種類の細胞を培養したファイバーで T シャツを織ったものを発表

- (ii) MP16: MEMS-BASED EXPOSURE MODULE FOR CONTINUOUS LITHOGRAPHY PROCESS ON FIBER SUBSTRATES (Y. Zhang et al.)

露光モジュールを使って、繊維基材の円筒表面へ露光する技術ならびに 125 μ m ファイバへの露光結果を発表

(iii) TP181: TRANSPLANTATION OF A NEUROSPHEROID NETWORK ONTO THE RAT BRAIN (S. Takeuchi et al.)

PDMS の型に配置した NEUROSPHEROID から神経回路網を形成させ、それを 3 次元にスタックしたあとラットの脳に転写することでラットの脳に神経回路網を形成できることを発表



図⑤-(2)-2-3.2 張氏ポスター発表風景(MP16)

その他 BEANS 関連の発表として感じたことを以下に述べる。今回の MEMS2010 では例年よりも繊維やフレキシブルデバイスの発表が多かったように思われた。例えば Georgia Institute of Technology からは市販のカーボンファイバに LPCVD でポリシリコン膜を付け、ボロンとリンドーブを行って p 型と n 型シリコンにして太陽電池特性が示せたことが発表されていた。Macro BEANS センターと同じようなウイービング MEMS の研究が出だしたと感じた。織物ではないが、ストレッチャブルデバイス等のフレキシブルデバイス関連の発表も 5 件程度あった。バイオ・医療関連の発表は発表件数としては 68 件と最も多く、またセッションも細分化されたが、目新しい発表はなかった。ナノや 3 次元構造形成に関しても特に目新しい発表はなかった。また、MEMS の性格から有機デバイスに関する発表は少なかった。

従来 MEMS に関しては、RF MEMS、物理量センサ、流体デバイスの発表はコンスタントに出されており、新しさというよりは性能向上や評価に関する発表が多かった。OPTICAL MEMS に関しては、発表件数はそれほど多くはなかったが、特にオーラルセッションではフォトクリスタル、リキッドクリスタルやメタマテリアル等新しい材料を取り入れたものが採択されていた。POWER MEMS (エネルギーハーベスティング) に関しては、BEANS で狙っている熱電や光電に関するものは少なく、振動発電の発表が多かった。振動発電では環境振動が低周波なので、これを如何に高周波に変換するかの発表が多かった。プロセス関係としてはパリ

レンを使った発表が多かった。

来年の MEMS2011 は 1 月 23～27 日にメキシコの Cancun の Hilton Hotel で開催予定あり、アンケート結果から今年と同様に部分パラレルオーラルセッション方式で開催することになった。

【招待講演】

- (i) CAN MEMS TAKE ADVANTAGE OF ADVANCES IN SEMICONDUCTOR LITHOGRAPHY? (B.J Lin, TSMC Ltd. , TAIWAN) 【1 月 25 日】

・Lin 博士は TSMC の Senior Director でリソグラフィを統括されている。MEMS は 25 年前の半導体と同じ成長率で成長しており、半導体から失敗や成功も含め大いに学ぶことがあると言っていた。また、TSMC では半導体のラインの中で MEMS の要求にあうライン構成を検討するとともに、MEMS の特徴である焦点深度の深いリソグラフィとして Stacked mask や 2-beam imaging 等の開発も行っており、今後標準化を進めていくとのことであった。

- (ii) SHRUNK TO NANO: THE SECRET LANGUAGE OF MECHANICAL COMMUNICATION (V. Vogel, ETH Zurich, SWITZERLAND) 【1 月 26 日】

・Vogel 先生はバイオロジストで細菌の接着力はシェアフォースによって強調されたものであるとして、細菌の接着力の計測結果等を紹介していた。ナノ領域の分子の接着力に関する研究で、BEANS プロジェクトにも関わる発表であった。

- (iii) THREE-DIMENSIONAL MICROBATTERIES FOR MEMS/NEMS TECHNOLOGY (B. Dunn, UCLA, USA) 【1 月 27 日】

・Dunn 先生は UCLA の Material Science and Engineering の教授で 3 次元バッテリーに関する紹介があった。薄膜バッテリー等の従来の 2 次元の方式でバッテリーを小さくしても所望の特性が得られないため、3 次元構造のバッテリーの開発がマイクロバッテリーでは不可欠であるとのことであった。講演では 3 次元バッテリーの開発例として、MEMS で作製した高アスペクトの電極アレイを使った第一世代の亜鉛-空気電池ならびに第 2 世代のリチウムイオン電池の紹介が

あった。

【オーラルセッション】

- セッション 1 (ACTUATORS) : 3 件 【シングル】
- セッション 2 (MEDICAL SYSTEMS) : 5 件 【シングル】
- セッション 3A (FABRICATION TECHNOLOGIES) : 5 件 【パラレル】
- セッション 3B (FLUIDIC SYSTEMS) : 5 件
- セッション 4 (CELL) : 4 件 【シングル】
- セッション 5 (RESONATORS) : 5 件 【シングル】
- セッション 6A (CHEMICAL SENSORS) : 5 件 【パラレル】
- セッション 6B (POWER AND ACTUATORS) : 5 件 【パラレル】
- セッション 7 (POWER MEMS) : 3 件 【シングル】
- セッション 8 (OPTICAL MEMS) : 5 件 【シングル】
- セッション 9A (RF MEMS) : 5 件 【パラレル】
- セッション 9B (MATERIAL CHARACTERIZATION & SENSORS) : 5 件

【パラレル】

- セッション 10A (FLUIDIC DEVICES) : 5 件 【パラレル】
- セッション 10B (FABRICATION & PHYSICAL SENSORS) : 5 件 【パラレル】
- セッション 11A (PROBES) : 5 件 【パラレル】
- セッション 11B (BIOMEDICAL DEVICES & SYSTEMS) : 5 件 【パラレル】

【ポスターセッション】

- 分野 1 (RF MEMS & Resonators) : 27 件
- 分野 2 (Physical Sensors & Systems) : 26 件
- 分野 3 (Fabrication Technologies) : 26 件
- 分野 4 (Nano Materials & Devices) : 12 件
- 分野 5 (Packaging Technologies) : 17 件
- 分野 6 (Materials & Device Characterization) : 12 件
- 分野 7 (Optical MEMS) : 13 件
- 分野 8 (Bio & Chemical Sensors) : 16 件
- 分野 9 (Bio Components & Systems) : 17 件
- 分野 10 (Medical Sensors & Systems) : 15 件
- 分野 11 (Microfluidic Components & Systems) : 21 件
- 分野 12 (Actuators) : 11 件

■分野 13 (Power MEMS & Energy Harvesting) : 10 件

(2)-2-2 Transducers2009 報告

国際会議 Transducers2009(The15th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators & Microsystems)が米国のコロラド州デンバーの Sheraton Denver Downtown Hotel で 2009 年 6 月 21 日 (日) ~6 月 25 日 (木) に開催された。国際会議 Transducers はマイクロ・ナノテクノロジー分野における主要国際会議の一つで、1981 年にボストンで第 1 回が開催されてから、米国、欧州、アジアの各地域から持ち回りで隔年毎に開催されており、今回は 15 回目にあたる。今回の参加者は 28 カ国 984 名 (事前登録) で内訳はヨーロッパ/アフリカが 224 名、アジア/オセアニアが 291 名、アメリカが 469 名でした。所属では アカデミアが 734 名 (内学生 373 名)、政府関係者 82 名、インダストリ 160 名、自営業 8 名である。また、初日のオンサイト登録者が 20 名を超えていたので、実際の参加者は 1000 名を超えていた。事前登録では、前回の 2007 年 (リヨン) の 1226 名よりは少なくなったが、2005 年のソウルの 861 名、2003 年のボストンの 975 名よりは多くなっているため、昨今の不況ならびにインフルエンザの影響は少なく盛況だった。実際当初の予定以上の参加者があり予算が余ったとのことで、急遽最終日にハーゲンダッツのアイスクリームが配給された。



図⑤-(2)-2-2.1 Transducers2009 ポスター会場風景

今回の論文投稿数は 1307 件で、口頭発表 216 件 (採択率 : 16.5%) とポスター発表 384 件 (採択率 : 29.4%) の 600 件 (採択率 : 45.9%) が採択された。地域別ではヨーロッパ/アフリカが投稿 320 件で、採択 146 件 (採択率 : 45.6%)、アジア/オセアニアが投稿 576 件で採択 245 件 (採択率 : 42.5%)、アメリカが投稿 411 件で採択 209 件 (採択率 : 50.8%) であった。採択のもっとも多かった国は USA の

198 件、次いで日本の 110 件であった。

また、今年から Outstanding Paper Awards が設けられ、日本の豊橋技術科学大学の発表を含め、以下の 4 件が表彰されました。

- i) " Liquid-Semiconductor-Based Micro Power Source Using Radioisotope Energy Conversion", (T. Wacharasindhu 他、University of Missouri、 USA)
- ii) "Implantable Multi Sensor System for In Vivo Monitoring of Cardiovascular Parameters" , (P Bingger 他、University of Freiburg IMTEK、 Germany)
- iii) " A Parylene Bellows Electrochemical Actuator for Intraocular Drug Delivery) , (P. Y. Li 他、University of Southern California、 USA)
- iv) " Out-of-Plane Microwire Force Sensor Arrays with Embedded P-N Diodes by Selective Vapor-Liquid-Solid Growth", (A Ikedo 他、Toyohashi University of Technology、 Japan)

内容としては 3 つのプレナリートーク、 12 の招待講演と 36 のオーラルセッション及び 11 分野のポスターセッションが 4 日に分けて開催された。分野として発表件数が最も多かったのは機械量センサで、次いで材料・製造・パッケージングとマイクロ流体関連であった。印象としては、Transducers なので、センサやシステムとしての発表がやはり多く、Actuators、RF MEMS、Optical MEMS はひとところに比べると件数が少なくなっているように思えた。バイオ・ μ TAS に関しては、センサ、流体、粒子操作等セッションが細かく分かれて多くなってきており、ナノは思ったより件数が少なかった。物理量センサとプロセスに関しては、発表件数は多くなっているが、それぞれ細かい改良や基礎的なデータが多く、個人的には画期的にすごいと思われるような技術はあまり出てきていなかった。ウェアレブルパッケージの発表も多くではいるが、分かり切った発表ばかりで、今更というようなものが、多かった。BEANS 関連では、Life BEANS センターから 2 件のオーラルセッションへの採択があり、2 日目の午前のオーラルセッションで竹内センター長が渡辺研究員の代理で発表するとともに、午後に柴田研究員の発表があった。しかし、我々が狙っている異分野融合を前面に出したような発表は少なかった。次回の Transducers は 2 年後の 2011 年に北京で開催予定である。



図⑤-(2)-2-2.2 柴田研究員発表風景

(2)-2-3 COMS2009 報告

COMS2009(Commercialization of Micro and Nano Systems)マイクロ・ナノシステムの実用化に焦点を絞って議論する国際学会である。今回のコペンハーゲンが14回目で、昨年はメキシコ、来年は米国アルバカーキという開催場所からしてかなりグローバルな学会である。会場となったコペンハーゲン市街地にある **Radisson SAS Falconer Center** は大きなオーディトリウムを備えた機能的なホテルであった。コンファレンス参加者は約300人、参加者の40%は現地デンマークで全部で25カ国が参加しておりました。日本からは3名であった。

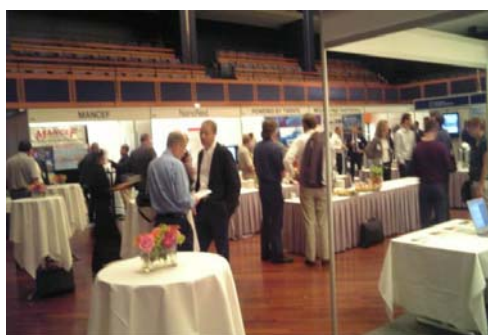


図⑤-2-2-3.1 会場近辺の風景

参加者の35%は大学関係者、残りは企業や公的機関の研究者などで構成されており、この国際学会は基本的に研究成果の発表の場というよりは、**Commercialization** の名前のように、「実用化、商業化」段階に発展させるための諸問題に取り組もうとしている人々の国境を越えた情報交換、ネットワーキングの場であると感じた。

オープニングではデンマークの科学技術大臣の挨拶があり、国を挙げてナノテクに

賭ける意気込みが伝わった。朝 9 時から夕方 6 時まで、午前と午後の初めには全員が大ホールで聴講し、その後 3 か所に分かれてじっくり議論するという形式であり、また展示会と大学院生中心のポスターセッションはコーヒードリンクやランチに使用するホールにて同時進行であった。同時進行の 3 セッションのうち必ず一つか二つのセッションは実用化近い開発研究の話で、「エネルギー、環境、メディカル、ドラッグデリバリー、診断、プロセス技術」など、残りのセッションは「実用化戦略、投資戦略、ベンチャーキャピタル、ビジネスモデル、ロードマップ、人材育成、知財戦略」といった具合で、先端技術に目配りしながらもしっかりとビジネスにも力点が置かれた構成であった。



図⑤-(2)-2-3.2 ポスターセッション会場

開催地ということで、DTU（デンマーク工科大学）の関係者が大勢参加していた。見学会でも DTU の中にあるクリーンルーム共用施設で、DANCHIP というラボを見学したが、想像以上にこの地域はナノテクや MEMS のスタートアップが多いのに驚き、地域のスタートアップに大いに役立っている様子が窺えた。デンマークと隣のスウェーデンの会社からも頼られているようであった。DANCHIP は 1990 年に約 70mil EURO でインフラ投資を行い、560 平米の class100 のクリーンルームでスタートし、毎年 8mil EURO の規模で装置類の投資を続けている。約 30 人の専任スタッフを抱え、250 人のユーザーにサービス提供をしているとのこと。使用料は 100EURO/H のことであった。

会議では多くのキーパーソンに会うことができた。MEMS 協議会のアフリエートである IVAM の Christine Neuy 氏からは IVAM でやっている「Executive 用のトレーニング」の話が聞け、オランダでナノテク関連の研究機関をネットで結んで活動している Nano-Ned の関係者の人々（デルフト工科大学の Huub Salemink 教授や Rens L.J.Vandenberg）からは BEANS と共通の活動部分が感じ取れた。また米国国立標準技術研究所（NIST）の J.V.Martinez de Pinillos 氏とは、MEMS やナノテクでの国

際標準化について意見交換ができた。

今回の COMS2009 では BEANS の方向性が正しいことを納得できた。ナノテクやバイオの実用化に際して、より高度なアプリケーションを実現するためにもプロセス技術に今こそイノベーションが待望されていること。そしてそれにチャレンジしているのが BEANS プロジェクトであることである。BEANS プロジェクトのパンフレットの英語版がやはり必要だと感じて帰途に就いた。

ロボット・新機械イノベーションプログラム基本計画

1. 目的

我が国の製造業を支えてきたロボット技術・機械技術を基盤とし、IT技術・知能化技術など先端的要素技術との融合を促進することにより、家庭、医療・福祉、災害対応など幅広い分野で活躍する次世代ロボットや新機械技術の開発・実用化を促進し、生産性の向上と人間生活の質の向上を実現するとともに、我が国経済社会の基盤である製造業の競争力の維持・強化を目指す。

2. 政策的位置付け

○科学技術基本計画(2006年3月閣議決定)

ロボット・新機械技術は、特に重点的に研究開発を推進すべき分野(重点推進4分野)の一つである情報通信分野や、推進分野であるものづくり技術分野、社会基盤分野に位置付けられている。

○「経済成長戦略大綱」(2006年7月財政・経済一体改革会議。2007年6月改定版を経済財政諮問会議に報告)

産学官連携による世界をリードする新産業群の一つとして位置付けられ、次世代ロボット市場の拡大に向けて、サービスロボット市場の整備、ロボットの認識技術の開発等必要な取組を継続することとしている。

またITによる生産性向上と市場創出のためのIT革新を支える産業・基盤の強化技術として、新機械技術の重要分野であるMEMS技術の重要性が位置付けられている。

○「新産業創造戦略」(2005年6月経済産業省取りまとめ)

先端的な新産業分野として、「ロボット」を戦略7分野の一つとして掲げ、2010(平成22年)までの市場規模、その成長に向けたアクションプログラムを盛り込んでいる。当該アクションプログラムには、ユーザ(施設、地域)を巻き込んだ実証試験を中心としたモデル開発事業による先行用途開発、モデル事業と連携した重要な要素技術や共通インフラ技術の開発支援、及び人間とロボットの共存に必要な安全性の確保と、保険制度等の制度基盤の整備が提示されている。

新機械技術の重要分野であるMEMS技術について、当該新産業群の創出を支える重点4分野(「科学技術基本計画」による)の分野間の融合による推進が指摘されている。

○「イノベーション25」(2007年6月閣議決定)

ロボット・新機械技術は、生涯健康な社会や多様な人生を送れる社会の実現に向けて、中長期的に取り組むべき課題として、新たな走行車等の普及促進のための環境整備、高度みまもり技術導入のためのルール作りなどの安全・安心な社会形成、また、ユビキタスネットワークや民生用ロボットの本格普及に向けた環境整備、低侵襲診断・治療技術の実現、安全・安心な社会のための将来デバイスの実現、さらに世界的課題解決に貢献する社会のための新しいものづくり技術など、今後の研究開発の進展等によって、その成果を社会に適用していく上で取組が必要であるとともに、随時見直しをし、その取組を加速・拡充していくことが必要とされている。

○「ロボット政策研究会」(2006年5月経済産業省取りまとめ)

ロボットを実際に市場に導入するための政策の強化、ロボットが現実に使われることを想定した安全性の確保、及び具体的な用途を想定したロボット技術の開発の推進を検討の視点として、これら課題への対応の方向性をまとめた。

3. 達成目標

(1) 我が国製造業の高度化に必要不可欠な基盤技術である機械分野においては、バイオ技術やIT技術等の異分野技術を活用した従来の機械の概念を超えた新しい機械の創造及びその計測技術の確立を図ることを目標とする。例えば、2015年頃に革新的MEMSの本格普及を目指すことにより、安全・安心な社会の構築に貢献する。

(2) 安全・安心な社会、便利でゆとりある生活の実現のために必要不可欠なロボットは、信頼性技術、高機能化・知能化技術、システム化技術が特に重要であり、これら技術を開発することで、2015年頃には、自律的に多様な作業を行うロボットの実用化を目指す。

4. 研究開発内容

[プロジェクト]

I. ロボット技術開発

(1) 基盤ロボット技術活用型オープンイノベーション促進プロジェクト(運営費交付金)

①概要

これまでの研究開発プロジェクトの成果を活用し、生活環境やロボットで使用される各種要素部品をRT(Robot Technology)システムで利用しやすい共通の接続方式、制御方式の下で利用可能な形で提供(RTコンポーネント化)するための基盤を開発する。これにより既存の生活環境を簡単にRTシステム化し、それらを活用することにより様々な生活支援機能の提供、基盤ロボット技術の普及と標準化を推進する。

②技術目標及び達成時期

2010年度までに、共通の通信インターフェースとRTミドルウェアで動作させる基盤通信モジュール、既存の要素部品をRTコンポーネント化したRT要素部品、それらを用いたRTシステム

を開発する。

③研究開発期間

2008年度～2010年度

(2)次世代ロボット知能化技術開発プロジェクト(運営費交付金)

①概要

生活空間や多品種少量生産の製造現場など状況が変わりやすい環境下では、ロボットの使用条件や用途は大きく限定されている。これを克服するため、ロボットが確実性(ロバスト性)をもって稼動し、ロボットの環境・状況認識能力等の向上とともに、ロボットの知能要素をモジュール化し、その蓄積管理及び組合せ等を可能とする技術を開発する。

②技術目標及び達成時期

2011年度までに、次世代ロボットが高度な作業(タスク)を行う上で必要な効率的で実用的な知能化技術を開発する。具体的には、魅力的でニーズが高いタスクを設定し、知能化技術モジュールを開発し、高機能なロボットシステムの構築を実証する。

③研究開発期間

2007年度～2011年度

(3)戦略的先端ロボット要素技術開発プロジェクト(運営費交付金)

①概要

市場ニーズ及び技術戦略マップに基づき、約10年後にロボット技術の活用により達成するミッションを設定した上で、これを達成するために必要なロボットシステム及び要素技術開発を、関係府省の連携の下で実施する。

②技術目標及び達成時期

市場ニーズ及び技術戦略マップに基づき、約10年後にロボットを活用して達成するミッションを設定した上で、これを達成するために必要なロボットシステム及び要素技術の開発を実施する。具体的かつ先端的なRT開発を支援することで、我が国のRT競争力の維持・発展を図るとともに、研究開発成果の他分野(自動車、情報家電等)への波及を図る。

③研究開発期間

2006年度～2010年度

II. MEMSの技術開発・新機械産業の領域開拓

(1)高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクト(運営費交付金)

①概要

従来個別に開発されてきた各種センサならびに通信用デバイスについて、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 製造技術を用いて一体形成、高集積化、ナノ機能付加することで、小型・省電力・高性能・高信頼性のMEMSデバイスを製造する技術を開発する。

②技術目標及び達成時期

2008年度までに、以下の開発を行う。

- ・MEMS／半導体の一体形成技術の開発
- ・MEMS／MEMSの高集積化技術の開発
- ・MEMS／ナノテク機能の複合技術の開発

③研究開発期間

2006年度～2008年度

(2) 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト

①概要

高信頼性が必要な医療分野や特殊環境等で活用され、医療や安全・安心等の社会的課題を解決する、小型・高性能・省エネルギーな次世代デバイスの基盤プロセス技術を、MEMS製造技術とナノ・バイオ等の異分野技術の融合により開発する。

②技術目標及び達成時期

2012年度までに、次世代デバイス製造に必要不可欠な基盤プロセス技術群である、バイオ・有機材料融合プロセス技術、3次元ナノ構造形成プロセス技術、マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術を開発すると共に、得られた知見を系統的に蓄積しデータベース化し、従来の技術情報と統合的に取り扱える知識データベースシステム整備を行う。

③研究開発期間

2008年度～2012年度

Ⅲ. 分析機器産業の技術開発支援

(1) 高度分析機器開発実用化プロジェクト

①概要

燃料電池・情報家電・ナノテクといった先端新産業において、材料解析・性能評価・品質管理等で必要とされる超微量・超低濃度試料の分析技術や機器の開発を行う。これら産業化の各フェーズに適した分析技術を開発することにより、先端新産業の事業化や製品の高付加価値化を図る。

②技術目標及び達成時期

2010年度までに希ガスイオン源を搭載した集束イオンビームの開発、低加速・高分解能・

高感度の元素分析用顕微鏡の開発、超微量試料用分離・分析技術の開発を行う。

③研究開発期間

2006年度～2008年度

5. 政策目標の実現に向けた環境整備(成果の実用化、導入普及に向けた取組)

[実用化・導入普及促進]

ロボットやその関連部品等の見本市の開催等を支援することによって、システム開発者、要素部品の開発者、ロボットユーザ等とのマッチングを図り、中小・ベンチャーや異業種企業のロボット産業への参入を促進する。

また、市場創出に貢献するロボットを表彰し、ロボットユーザ、メーカーから一般の方まで広くPRする表彰制度「今年のロボット」大賞を共催機関と協力して実施している。

開発したソフトウェア等の成果については、広く一般に提供するなど積極的な普及を図ることにより、より多くの開発主体がロボット技術開発に参加できる環境を創出し、ロボット技術開発の裾野の拡大を図る。

将来のロボットは人に接する場面が多くなるであろう。したがって、ロボットの導入・普及を促進するためには、安全に対する考え方を整理し、周知することが重要である。平成19年7月には人間と共存する次世代ロボットの安全性を確保するための基本的な考え方をまとめた「次世代ロボット安全性確保ガイドライン」をとりまとめた。今後は、普及や具体化に向けた取組みが求められており、技術開発と並行して安全に係るルールなどの整備を推進することで普及をより現実化させることが必要である。

MEMSの一層の実用化促進を図るため、異分野や製造設備を有していない企業でも容易にMEMSビジネスに参入できるように、MEMS用設計・解析支援システムを開発した。その成果を活用しつつ、実習を中心とした人材育成及び試作環境の充実、製造拠点(ファンドリー)強化などMEMS産業全体の競争力の維持・強化を図る。

[標準化]

各プロジェクトで得られた成果のうち、標準化すべきものについては適切な標準化活動(国際規格(ISO/IEC)、日本工業規格(JIS)、その他国際的に認知された標準団体(OMG等)への提案等)を実施する。

特に、ロボットの安全基準や性能の評価基準については、過去に実施した研究開発プロジェクト等による実証データや「次世代ロボット安全性確保ガイドライン」の活用を図りつつ我が国発の国際標準としての提案について検討し、拡大するロボット市場における国際競争力の確保を目指す。

なお、これまでの研究施策の成果である、ロボット部分品の接続の共通化を目指したRTM(ロボット・テクノロジー・ミドルウェア)が、OMG(ソフトウェア技術の国際標準化団体)において、平成19年12月に標準仕様として採択されている。

MEMS技術・製品を世界市場に広く普及するために技術戦略マップに基づくMEMS標準

化戦略の策定、国際規格案の開発、提案、推進等の標準化活動に継続的に取り組む。

6. 研究開発の実施に当たっての留意事項

事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金により実施されるもの(事業名に(運営費交付金)と記載したものは、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で、当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。

7. 改訂履歴

- (1)平成14年2月28日付け、21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画制定。
- (2)平成15年3月10日付け制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成14・02・25産局第3号)は、廃止。
- (3)平成16年2月3日付け制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成15・03・07産局第11号)は、廃止。
- (4)平成17年3月31日付け制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成16・02・03産局第16号)は、廃止。
- (5)平成18年3月31日付け制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成17・03・25産局第18号)は、廃止。
- (6)平成19年4月2日付け制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成18・03・31産局第7号)は、廃止。
- (7)平成14年2月28日付け、新製造技術プログラム基本計画制定。
- (8)平成15年3月10日付け制定。新製造技術プログラム基本計画(平成14・02・25産局第6号)は、廃止。
- (9)平成16年2月3日付け制定。新製造技術プログラム基本計画(平成15・03・07産局第9号)は、廃止。
- (10)平成17年3月31日付け制定。新製造技術プログラム基本計画(平成16・02・03産局第11号)は廃止。
- (11)平成18年3月31日付け制定。新製造技術プログラム基本計画(平成17・03・25産局第5号)は、廃止。
- (12)平成19年4月2日付け制定。新製造技術プログラム基本計画(平成18・03・31産局第6号)は、廃止。
- (13)平成20年4月1日付け、ロボット・新機械イノベーションプログラム基本計画制定。21世紀ロボットチャレンジプログラム基本計画(平成19・03・15産局第2号)及び新製造技術プログラム基本計画(平成19・03・19産局第3号)は、本イノベーションプログラム基本計画に統合することとし、廃止。

(ロボット・新機械イノベーションプログラム)

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」基本計画

機械システム技術開発部

1. 研究開発の目的、目標及び内容

(1) 研究開発の目的

我が国産業は、強力な競争力を有する製造業を柱に成長してきたが、情報ネットワーク技術の進展や経済のグローバル化によって、激しい国際競争にさらされており、更に少子高齢化による技術伝承の困難さ、地球環境問題への対応等、様々な課題に直面している。このような中で、製造業が我が国の産業競争力を支えていくためには、新たな製造技術の開発により、新しい産業を創出し、製造業での高付加価値化を更に進めることが必要である。そのためには、これまでの縦割りの技術の深耕ではなく、様々な分野の技術、科学的知見を融合した新しい製造技術を創り上げていくことが必要である。

代表的な新しい製造技術であるMEMS (Micro Electro Mechanical Systems : 微小電気機械システム) 技術は、90年代に世界に先駆け我が国では産学官での挑戦が始まり、2000年以降自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器等の小型・高性能化をもたらし、わが国の産業競争力強化に貢献してきた。

MEMS技術は、直近の産学官の取り組みである「高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクト」において、MEMS技術と半導体技術、ナノ技術とを融合し、高集積化・複合化による多機能デバイスの創出を狙う新たな製造技術を実現したが、今後、2015年以降2025年に向けて革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには、従来電子・機械製造技術と完全に異分野とされてきた技術とを融合させる等により、これまでの製造技術の概念・常識を打ち破った技術を創出することが肝要である。

MEMS技術戦略マップ2007年版では、「MEMSはトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載されている。例えば、「医療・福祉」分野では、人体に与える負荷を極小化させる医療診断システムや、「安全・安心」分野として、広くセンサネットワークを構築し、災害監視や地球観測に適用可能な宇宙で使えるような革新的デバイスの創出が望まれている。この革新的デバイスを創出するためには、その基盤技術であるプロセス技術の確立が必須である。

また、全世界的課題として環境エネルギー問題への対応が国や産業毎に強く求められており、革新的次世代デバイスの実用化においては製造プロセス自体の省資源や高効率

な製造プロセスの実現による低環境負荷化が期待されている。

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

さらに、低炭素社会づくりに貢献する高機能MEMSセンサおよびそれを活かしたネットワークシステムの構築と、革新的次世代デバイスの実用化における低環境負荷型製造プロセス技術を確立することを目的とする。そのため、我が国のものづくりを支える中核デバイスの国際競争力強化を目的とした「ロボット・新機械イノベーションプログラム」の一環として行う。

(2) 研究開発の目標

MEMS技術戦略マップ2007のロードマップによる2025年以降の技術等を見越し、研究開発の目的に即した革新的製造プロセス技術を抽出し、その技術を確立することを目標とする。更に、本技術開発を通じて得られた共通基盤製造技術に関わる知識を集約し、データベースを整備する。

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

さらに成果の早期実用化に向け、平成21年度より別紙の研究開発項目⑤を実施し、平成22年度末において当該研究開発項目の最終目標を達成することとする。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、各項目間の連携にも配慮しながら、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

本研究開発は、実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。

[委託事業]

- ① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発
- ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
- ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
- ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備
- ⑤ 高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発

2. プロジェクトの実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、経済産業省により、企業、民間研究機関、独立行政法人、大学等から

公募によって研究開発実施者が選定され、大学や公的研究機関を中心に企業等が参画する集中研方式で平成20年度より委託により実施している。平成21年度より、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO」という。）が本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成20年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。

研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、NEDOが指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）技術研究組合BEANS研究所 所長 遊佐 厚氏を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施する。研究開発責任者は、本研究目的が革新的基盤プロセス技術の開発ではあるが、一方で我が国の競争力のある産業を創るという基本を踏まえて、出口を明確に意識した研究マネジメント体制を構築し研究を進める責務を持つ。

（2）研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発責任者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、研究体にプロジェクトの総合調整を行うNEDO職員を配置すること、NEDOに設置する委員会及び技術検討会等の外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の実施期間は、平成21年度から平成24年度までの4年間とする。平成20年度から経済産業省により「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」として実施された研究開発項目①～④については、平成21年度よりNEDOの事業として平成24年度まで実施する。研究開発項目⑤については、平成21年度よりNEDOの事業として平成22年度まで実施する。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、研究開発項目①～④については、外部有識者による研究開発の中間評価を平成22年度に、事後評価を平成25年度に実施し、中間評価結果を踏まえ、必要に応じその結果を後年度の研究開発に反映することとする。ただし、研究開発項目②（3）宇宙適用3次元ナノ構造形成技術については、平成22年度の中間評価時に、最終目標の評価を実施する。研究開発項目⑤については、中間評価は行わず、事後評価を平成23年度に実施する。なお、平成24年度までの各年度末に推進委員会等で各研究開発内容を内部評価し、必要に応じ、プロジェクトの加

速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

実施者は、得られた研究成果の普及について、可能な限り、保有する特許等の活用も含め、最善の努力をするものとする。NEDOは、実施者との緊密なる連携の下、標準化活動を含め必要とされる環境整備等について十分な配慮をするものとする。

更に得られた知見を逐次データベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトによる知識データベースと連動しつつ公開する仕組みを構築し、産業界等に広く普及させる。

同時に委託研究成果の普及による産業化促進の観点から知的財産を広くライセンスングする等の仕組みを構築する。

②知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータ提供、標準案の提案等を積極的に行う。

また、先端分野での国際標準化活動を重要視するという観点から、研究開発成果の国際標準化を戦略的に推進する仕組みを構築する。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

④人材の育成

将来の研究開発リーダーの育成を図るため、若手研究者等の研究参加を促進する環境を整備する。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、内外の研究開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、第三者の視点からの評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第2号に基づき実施する。

(4) 成果の産業化

本プロジェクトは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新たな基盤的プロセス技術を開発することを目指すものであるが、そこに至る途中段階でも実用化が可能な研究成果については、円滑で迅速な実用化を促進する。

6. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成21年3月、制定。
- (2) 平成21年12月、研究開発項目⑤「高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発」を追加
- (3) 平成22年3月、研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」の研究開発の目標を産業化の進展を踏まえ、改訂

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 健康・医療・環境分野で、将来必要とされている次世代デバイスとして、常時健康管理のための体内埋め込みデバイス、超高感度オンサイト予防・診断デバイス、環境改善及び保全のためのオンサイト環境制御デバイス、環境エネルギー有効活用のためのエネルギーハーベスティングデバイスなどが挙げられている。

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

(3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、ナノ界面融合プロセス技術、及びバイオ・有機高次構造形成プロセス技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) ナノ界面融合プロセス技術

バイオ・有機材料特有の生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能、高効率エネルギーハーベスティングなどの機能を最大限に活用するために、材料の配向や選択的配置、固定化、高密度被覆を実現する界面制御プロセス、及びナノ間隙への材料の高密度充填プロセスと充填後の平坦化プロセスを研究開発する。また、生体組織内、体表面、体外でのハイドロゲルや人工脂質二重膜などのバイオ・有機材料の長期間安定形成プロセスを研究開発する。さらに、上記のプロセスをモデル化し、界面構造の最適化に向けた解析を実施する。

(2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

人工細胞や人工組織、高性能有機半導体など、バイオ・有機材料を構造化することで高度な機能を発現させるために、材料の相互作用を利用した3次元構造の組立プロセス、微小器官・細胞の3次元ヘテロ組織化プロセス、材料の自己組織化能を利用した3次元ナノピラー構造やナノポーラス構造などのナノ構造形成プロセスの研究開発を行う。さ

らに、上記バイオ・有機材料を高次構造化するプロセスを評価し、モデル化する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

① ナノ界面融合プロセス技術

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

② バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

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

(2) 中間目標

① ナノ界面融合プロセス技術

最終目標に示されている生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させるための、材料及び手法を選定する。配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料や手法を確定する。体内で機能するハイドロゲルなどのバイオ・有機材料及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術を確立し、最終目標値を達成するための手法を決定する。ナノ界面融合プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

② バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法を決定する。有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポーラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法を選定する。バイオ・有機高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 安全・安心・健康な社会を実現するためには、効果的なセンサネットワークを構築する必要があり、そのためには、センサの感度向上、省電力化、自立電源化、高い耐環境性が重要となる。さらに、効率的に広域を観測するためには、センサネットワークを拡大し、宇宙空間から観測網を実現することが重要である。そのための基盤技術として、シリコン等の3次元構造にナノ構造材料を集積し、シリコンのみでは得られない機能を発現させる必要がある。これら3次元ナノ構造そのものや、ナノ構造によって実現できる超高感度センシング、高密度エネルギー貯蔵・変換、複雑な3次元アクチュエーションなどの機能をMEMSに付与し革新的次世代デバイスを創出できる。

(2) 上記のデバイスを製造するためには、高アスペクト比・高密度の複雑な3次元ナノ構造を形成する革新的構造形成技術、及びトップダウン手法により形成された構造にナノ粒子等のナノ材料の自己組織化を利用したボトムアップ手法により形成された構造を組み合わせた集積構造の形成が必要となる。さらに、これらナノ構造が革新的機能をデバイスに付与するためには、構造の表面物理・化学が重要である。例えば、原子層レベルでの表面平滑性は、電子移動度や励起子輸送特性の向上、あるいは光学散乱の低減に寄与する。また、ナノ領域における表面修飾やトライボロジーの制御はナノオーダーのギャップを利用した電気・機械特性の向上に、複数の構造パターンを有する3次元ナノ構造は宇宙空間からのマルチバンド観測に必要なフィルタにおける複数の光に対する透過性向上にそれぞれ寄与する。

一方、上述した複雑な構造形成や革新的機能・諸特性の付与のためには、高アスペクト比・高密度3次元ナノ構造を超低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術、さらにこれらのプロセスを理論的に設計・制御する技術の確立が必要である。

(3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術、異種機能集積3次元ナノ構造形成技術、宇宙適用3次元ナノ構造形成技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

原子層レベルで平坦かつダメージフリーな被エッチング面を有し、従来のMEMS技術では不可能であった複雑な3次元ナノ構造を形成できる技術を開発する。材料はシリコンに限定せず化合物半導体や誘電材料・光学材料等への展開を図る。あわせてこれらの新規プロセスを設計・制御するためのシミュレーション技術を開発する。さらに、大規模3次元構造のウェハレベルでの作製が可能なまでに高速化、かつウェハ面内の均一

性を確保する。

(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

超低損傷シリコン 3次元構造表面に機能性ナノ構造を形成するために、ナノトライボロジー、改質など表面の物理・化学的性質を評価・制御してナノ粒子を規則的に配列する技術を開発する。また、同様な機能性ナノ構造を成膜プロセスにおいて自己組織化的に形成する技術を併せて開発する。

高アスペクト比 3次元ナノ構造に機能性材料層を形成するために、3次元ナノ構造深部まで原料を供給し、かつ界面張力による微細構造のスティッキングを防止するコーティング技術、成膜技術を開発する。さらに、スループットやウェハ面内均一性の向上を図る。

このように形成した異種機能集積 3次元ナノ構造を解析し、機能のモデル化・予測を可能にする。

(3) 宇宙適用 3次元ナノ構造形成技術

宇宙空間からのマルチバンド観測に必要なフィルタに、複数の波長の光を選択的に透過させることのできる複数の構造パターンを有する 3次元ナノ構造を形成するために、トップダウンにより形成された 3次元構造に均一にナノ構造を転写形成する技術を開発する。

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

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

①超低損傷・高密度 3次元ナノ構造形成技術

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

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

②異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナノトライボロジーモデルを

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

③宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

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

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

(2) 中間目標

①超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造（ナノサイズの開口でアスペクト比が30以上）をエッチングにより形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性を制御する。また、超低損傷3次元ナノ構造の形状を予測・設計できるシミュレーションモデルを構築する。

②異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置するための表面制御技術を構築する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定する技術を開発する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔（ナノサイズの開口でアスペクト比が30以上）に、金属あるいは酸化膜を埋め込む。

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

- (1) 環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。これらの製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化してきている。将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。
- (2) メーター級の面積基板にマイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜を高速直接形成する技術として、ナノ粒子など機能材料の塗布プロセスをベースに雰囲気ガスや温度などの局所環境制御によりナノ機能材料を活性化する技術、ナノ機能材料の密度や配列を制御する技術などを融合した革新的次世代非真空プロセスが必要である。さらに、基板の大面積化を伴うことなくメーター級のフレキシブルシートデバイスを実現するため、繊維状基材に上記非真空プロセスによる高品位機能膜を高速に連続形成する技術、ならびにこの繊維状基材を新たな製織集積化プロセスにより機能化・大面積化する技術が必要である。
- (3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下でのナノ材料の塗布プロセスや自己組織化プロセスなどの非真空薄膜堆積プロセスにより、電子的、機械的、光学的な機能を発現する機能膜、すなわち、MEMSのみならず電子デバイス全般に適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスを開発するとともに、その高速化に関する研究開発を行う。

また、この高品位機能膜形成プロセスをスケラブルにメーター級の面積基板に拡張するために、面積基板の全面に亘り、局所雰囲気を維持したまま高品位機能膜形成装置を相対移動させるスキヤニング技術、高品位機能膜をむら無く形成させる均質塗布技術、及びその装置化要素技術を開発する。さらに、高品位機能膜形成プロセスとメーターレベルのスキヤニングとのナノ・マクロ連成解析モデルを構築し、上記プロセスの最適化に向けた解析を実施する。

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

上記非真空高品位ナノ機能膜形成プロセスなどを用いて、繊維状基材上に連続的に均質な高品位機能膜を被覆することが可能なプロセスを開発する。

また、高品位機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を高速連続形成する加工技術と、それら多数の異種繊維状基材を製織によって機能化・集積化する技術とを開発することにより、メートル級のフレキシブルシートデバイスを実現する一連の新規製造プロセスを開発する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

①非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

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

②繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

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

(2) 中間目標

①非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、面積化に関しては、最終目標の膜厚均一性、パターニング分解能、及び成膜速度を達成する手法を決定する。

②繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセスにより、最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜、及び光学的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスを構築する。さ

らに、シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスを開発する。

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

1. 研究開発の必要性

- (1) 現状において異分野融合型次世代デバイス製造技術に関しては未知の分野であり、科学技術的知見の蓄積・整理が強く望まれている。
- (2) 異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果あるいはこれに関連する新たな知見については、これら革新的次世代デバイスの開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。
- (3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を行うことにある。

2. 研究開発の具体的内容

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見を系統的に収集・蓄積し、データベース化する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は1,500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

(2) 中間目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

研究開発項目⑤「高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 工場等の製造現場において、原材料や使用資源のきめ細かい状況モニタリングと制御を行う微細・極小、高機能なセンサの実用化により、製造プロセスの省資源化、高効率化の実現が期待されている。

(2) 小型で低コスト、かつ信頼性の高いワイヤレスセンサとすることで、設置にあたっての大がかりな工事を必要とせず、既存施設にも低コストでの導入が可能となる。合わせて、センサの製造において低環境負荷型の製造プロセス技術の開発を行うことで、生産システムの低炭素化にも貢献が可能となる。

(3) そこで、本プロジェクトの研究開発項目①から③で開発したプロセス技術等を活用し、高機能センサネットワークシステム・センサモジュールの事業化と、低環境負荷型製造プロセスの確立に向けた開発・実証研究を行う。

2. 研究開発の具体的内容

① 高機能センサネットワークシステム開発

大口径MEMS用クリーンルームにおける各製造・評価装置や空調、純水製造等の周辺装置の消費エネルギー、温度、圧力、風量、異物粒子、ガスなどをセンシングすることにより、省資源、高効率に最も適した集積化センサチップ及びセンサネットワークシステムを検証し、省エネルギー、低炭素化などに関する効果を分析するための、センサネットワークシステムを試作する。

また、低環境負荷型及び異分野融合型次世代デバイス製造技術で開発したプロセス技術を活用した高機能集積化センサチップの開発に向け、ワイヤレス通信、エネルギーのワイヤレス自立、小型・薄型化と、エネルギー、温度、圧力、風量、異物粒子、ガスなどの高感度センシング機能、新たなセンシング原理を開発し、これらの数値を収集する。

② 低環境負荷型プロセス技術開発

シリコン貫通深掘り加工において、温室効果ガス排出量削減に向けて、温暖化係数の高い SF6 から代替ガスへの切り替えと、エッチレート高速化によるガスの消費量低減およびエネルギー消費効率の向上など環境負荷の小さい高効率なエッチングプロセスの開発をする。

また、ウェハ・ツリー・ウェハとチップ・ツリー・ウェハ技術を組み合わせて、ウェハサイズ、チップサイズ、チップ厚さに関わらず、様々な異種デバイスをウェハレベルで一括集積化する技術も開発する。さらに、従来のシリコンに比べ高い機械特性を有するポリマー材料を使ったMEMSを開発するとともに、従来のシリコンMEMSと異種材料MEMSとの多層集積化技術を開発し、環境負荷低減プロセスを提示する。

さらに本プロジェクト成果のデバイス機能検証のためのTEG (Test Element Group) ウ

ェハを設計開発及び試作すると共に、大口径TEGのデバイス・プロセス設計及び試作を行う。

3次元構造かつ可動部から構成される高機能センサ製造に不可欠となる設計―検査間の情報共有化フレームワークを構築し、そのフレームワーク上でマスク、3次元構造、及び機械的・電気的特性に関する設計情報を製造・検査に利用するだけでなく、非破壊検査装置の計測データを設計にフィードバックし、歩留まり・品質、スループットの向上を図るとともに、製造設備の電力使用量や温室効果・有害ガスの排出量などのデータを活用し、デバイス設計時から環境負荷を考慮した情報共有化技術を開発する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

① 高機能センサネットシステム開発

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

② 低環境負荷型プロセス技術開発

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

大口径MEMS用試作ラインにて、センサ用途等TEGの設計および試作を複数種類行い、歩留まり、生産性、効率性のデータとデバイスの動作を妨げる製造装置、製造プロセス、デバイス構造起因の欠陥・ばらつき等の課題を抽出する。研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術開発」の成果である中性粒子ビームエッチングをセンサTEGに適用し、デバイス性能への効果を検証する。

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

MEMS 分野

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) とは、電気回路 (制御部) と微細な機械構造 (駆動部) を一つの基板上に集積させたセンサやアクチュエータなどのデバイス・システムのことであり、我が国の強みである半導体製造技術やレーザー加工技術等の微細加工技術に代表されるナノテクノロジーや各種材料技術等を駆使して製造される。MEMS の最大の特徴は、様々な機能を持ったデバイスの小型化や集積化を実現している点にある。例えば、MEMS の代表格であるセンサは小さい方が望ましく、微小化することで、軽量化、省スペース、高速化は当然ながら、物理量や化学量を測る際、小さいほど測定対象に影響を与えにくく、ピンポイントで測定点の正確な情報を感度良く得ることができる。また、MEMS は半導体製造技術を使って大量生産するため、部品が小さくなるほど、同じ材料や手間でより多くのデバイスを製造することができ、資源や消費エネルギーの節約につながり単位当たり製造コストが低減されるとともに、シリコン単結晶などの機械的特性に優れた材料を使用するため、製品の信頼性が向上する。さらに、異種のセンサや電子回路を集積化することで、単体では得られない機能や性能を高いレベルで得ることができ、新しいシステムの創製につながる等、数々のメリットがある。MEMS は情報通信、医療・バイオ、自動車、ロボット、航空・宇宙、福祉など多様な分野における小型・高精度で省エネルギー性に優れた高性能のキーデバイスとして期待されている。このため、基幹部品の高付加価値化による我が国製造業の国際競争力の強化のみならず、新しい価値を生み出す革新的な MEMS の開発を通して新産業の創出を支える観点からも重要な技術分野である。

以上の点から、今後 20 年程度を見据えて、日本の MEMS 産業の国際競争力維持・強化及び革新的な MEMS デバイスの創出に必要とされる、高機能化、小型化、低コスト化、異分野融合等の MEMS 製造技術を俯瞰し、要素技術を抽出するとともに、今後の技術の発展をロードマップとして描いた。

MEMS 分野の技術戦略マップ

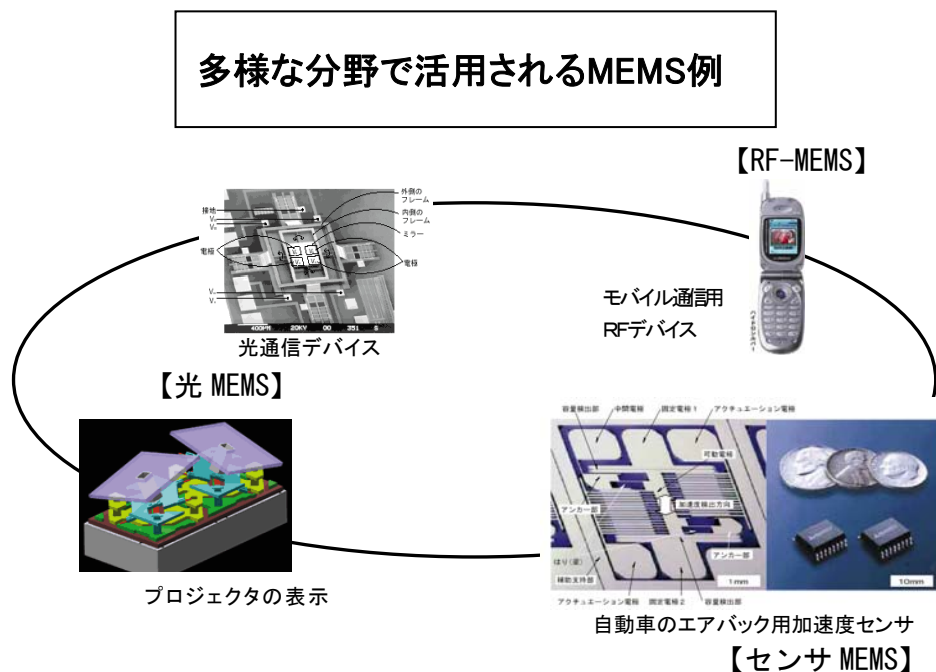
I. 導入シナリオ

(1) MEMS 分野の目標と将来実現する社会像

既に実用化されている単機能 MEMS については、自動車用センサやインクジェットプリンタヘッド等の分野で日本企業も健闘しているが、通信やプロジェクタ等に用いられる光 MEMS や、今後の実用化が期待されるバイオ MEMS の分野では欧米諸国が一部先行している。我が国製造業の国際競争力を確保するためには、製造業の基盤を支えるキーテクノロジーの1つとなる MEMS の製造技術を一層高度化する必要がある。

一方、MEMS 産業の裾野を拡大し、多様な分野において多様な主体が MEMS 製品の開発・実用化に取り組むことが同分野の基盤強化のために重要である。特に、製造設備を有する大手企業のみならず、MEMS を活用した製品アイデアを有する異業種のベンチャー企業等が容易に MEMS 開発に取り組める環境を整備することが必要である。

以上の点から、①IT 技術、各種異分野技術等の先端的要素技術との融合を促進することにより MEMS の製造技術の一層の高度化をはかること、②MEMS デバイスの開発・実用化を促進するための環境整備を通して MEMS 産業の裾野拡大をはかり、人間生活の質の向上を実現するとともに、我が国経済社会の基盤である製造業の競争力の維持・強化を図ることを目的とする。これにより、後述するような環境・エネルギー分野、医療・福祉分野、安全・安心分野を実現する革新的な MEMS 製品群を生み出すプロセス技術を開発する。



10年後のMEMS製品の具体的イメージ

(参考)

【光 MEMS】

MEMS 技術を用いることにより、光通信網で用いられる小型、高性能の光スイッチが実現し、従来の光電変換型のスイッチに比べ、省スペース、省エネルギー、低コスト化の効果が得られる。これにより、通信速度の向上とともに災害時のバイパス回路の冗長度が増すなど高度情報通信社会の一層の高速化、信頼性向上に貢献することが期待される。さらに、AO (Adaptive Optics) やイメージング装置等の光の計測の高分解能・高機能およびマイクロ波フォトニック分野での応用が期待される。このような光 MEMS の実現には、立体構造上へのパターン形成技術、機能性材料の開発とその厚膜形成技術、制御用素子との集積化技術などが重要と考えられる。

【RF-MEMS】

携帯電話等のモバイル機器に用いられている高周波部品の多くが MEMS 部品に置き換わることにより、低消費電力、低コストでの数十 GHz の通信帯域が利用可能になり、有線 LAN 並みの情報伝達能力が実現される。また同時に高周波部品の一体化製造が可能となり、携帯電話の省電力、省スペース化、高機能化が図られる。このような RF (Radio Frequency) -MEMS の実現には、機能性材料の開発とその厚膜形成技術とナノ材料局所形成技術などが重要と考えられる。

【センサ MEMS】

自動車のエアバッグ作動スイッチとして既に用いられている加速度センサ等の MEMS が、より小型化、低コスト化、高機能化することで、現状では高級車にしか採用されていないようなセンサ(各種姿勢制御用センサ、赤外線センサアレイ、障害物探知用のレーザーレーダ等)を小型の一般車に採用することができ、交通のより一層の快適性、安全性の向上に資する。また、携帯電話をはじめとする通信分野、アミューズメント分野、セキュリティ分野、宇宙分野等幅広い分野で小型・高機能センサが使用される。このようなセンサ MEMS の実現には、MEMS・半導体共存構造の成形技術と MEMS・半導体共存の接合・組立技術などが重要と考えられる。

【バイオ MEMS】

携帯可能な安価で小型の生体成分検査キット・バイオセンサを用いたウェアラブル MEMS デバイスが開発され、病院外(在宅や屋外)での診断や予防医療が広く行われるようになる。携帯電話やインターネットに接続した情報端末との組み合わせによりその効果は更に大きくなる。各種バイオ MEMS の実現には、化学的・バイオ的表面修飾技術とナノインプリンティング技術、MEMS をプラットフォームとした細胞・生体高分子の研究用デバイスおよび細胞・組織両方を対象とする再生医療用プラットフォームの実用化が重要と考えられる。この実現には、分子・細胞と融合した計測方法技術および MEMS 構造の構築やマニピュレーション技術等と生体適合性材料の技術が重要と考えられる。

上記に加え、それぞれの MEMS が他の MEMS や CMOS※1-LSI などの半導体回路と一体集積化され、一層の小型・高機能化、及びトータルとしてのコストパフォーマンスの向上が図られることにより、自動車分野での用途拡大や情報・通信分野、医療・福祉分野、食品分野でのコンシューマ用途への展開などを主として、広範囲なアプリケーションの拡大が予想される。

※1 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)：相補型金属酸化膜半導体

20 年後の MEMS 製品の具体的イメージ

(参考)

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

◆環境・エネルギー分野

【エネルギー・ハーベスティングデバイス】

光・熱・振動・生体物質等周辺環境からエネルギーを吸収し、蓄電する小型デバイスが、マイクロ加工とナノ・バイオ融合によるエネルギー変換効率の向上と、実効表面積の向上の両立によって実現する。このデバイスは未利用エネルギーを有効に利用できる優れた環境性を有するが、さらに省電力・高効率化が進んだ各種センサ、アクチュエータと組み合わせられ、大きな波及効果を生む。例えば、ワイヤレスセンサネットワークを構築する際に、本デバイスを各ノードに組み込むことで、電池交換等のメンテナンスフリーとなり、社会全体に広がり快適・安全・安心な社会が実現される。また、体内埋込機器のエネルギー自給が可能となり、健康・医療分野での QOL (生活の質) 革新に寄与する。このデバイスの実現には、3 次元ナノ構造形成技術と、新規の有機機能材料、バイオ材料に加え、それら材料とナノ構造表面との界面制御技術が必要となる。また、実用化に際し、十分な電力供給を可能とするため cm オーダーの面積が必要となるが、ナノ構造を広い面積全体に実現していく大面積化もポイントとなる。

【オンサイト環境浄化デバイス】

大気、及び水質の浄化は人口の急速な増加が現実のものとなる 21 世紀半ばにおける世界規模の課題である。大気浄化に関しては自動車、湯沸かし器、メタノール使用小型燃料電池などから排出される二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの大気汚染物質を、発生源に極めて近い場所、すなわちオンサイトで固定し、大気中への排出を防ぐ小型デバイスが実現される。一方水質浄化は水の有効利用ニーズの高まりに対応し、使用後の上水を浄化した中水を利用する小型オンサイト水浄化システムが一般家庭に普及する。これらデバイス、システムはマイクロ加工と、ナノ構

造製作技術、微生物を利用するナノ・バイオ融合、により実現する。これらの汚染物質は、いったん排出されれば極めて低濃度となり回収が不可能となる。しかし、高濃度である排出源近傍において高効率に汚染物質を固定することができる本デバイスは、大きな優位性を有する。例えば二酸化炭素においては、これまで排出量のほぼ半数を占めておりながら、回収が全く不可能であった分散排出源からの二酸化炭素を回収することで、地球温暖化防止に対し極めて大きな貢献となる。このデバイスの実現には、汚染物質を分離するフィルタ製作のためのナノ構造作製技術、汚染物質を吸収・固定するナノ構造をもつ新規材料及びその加工技術、また有害物質固定を実現する微生物や生体物質をナノ構造表面上で機能させるためのナノ・バイオ界面制御技術が重要となる。実用化に際しては、汚染物質排出量に応じ、cm オーダーにまで大面積化する技術、およびパッケージング技術がポイントとなる

【超高感度環境物質検出デバイス】

極微量の環境物質を、高感度に、かつオンサイトで検出する小型デバイスが実現される。金属ナノ構造による表面電場増強の利用、自己組織単分子膜（SAM）の選択的成膜などによる表面機能付加による検体の選択的吸着、マススペクトロメータや THz 分光分析装置のような高性能であるが大型、高価な装置をダウンサイズしてコモディティ化するような技術開発により実現する。本デバイスは特にマイクロ加工により小型化された流路、反応チャンバなどの化学分析システムと組み合わせることによりオンサイト計測が可能となり大きな波及効果をもつ。例えばセンサネットワークのセンサとして機能し、各地の環境汚染物質をリアルタイムで高感度に検出することで、安全・安心な社会へとつながる。実用化に際しては、再現性が高く、また使い捨てが可能な安価な製作プロセスの開発が不可欠である。

◆医療・福祉分野

【超小型体内留置デバイス】

体内局所に長期間留置可能な超小型デバイスが実現される。腹腔や皮下、消化器官内・血管内などに滞在し長期間の物理センシングおよび生体成分センシングを可能にする。一定の場所に位置する他、受動的な移動、自ら能動的に移動することでがんなどの病変部を高い確率で発見し、必要に応じて病変部を治療することもできる。このため早期発見率、治癒率が向上する。バッテリーにより電氣的に駆動されるデバイスの他、高周波給電によるワイヤレス駆動や、電源を必要としない原理の超小型型デバイスも考えられる。例えば微粒子型デバイスとして体外からの X 線や超音波、磁気などの働きかけによって周囲の環境によって造影状態が変化する造影剤のように機能し、デバイス周辺の血糖値や温度、圧力などの情報を 24 時間モニタリングできる。血液循環において肝臓の門脈などに小型のデバイスを長期間滞在させることが可能であり、糖尿病患者の血糖管理などに役立つ。これらの体内留置デバイスの実現には、異種材料により構成される 3 次元構造形成と、長期間の体内留置を

可能とするナノ界面制御技術が不可欠である。

【生体機械ハイブリッドデバイス】

生体分子や細胞などが融合したハイブリッドなデバイスが実現される。生体材料や機能的な高分子材料を用いることで生体情報や環境情報を、従来のセンサに比べ、高速・高感度にセンシングすることができる。これらは、生体に馴染む材料や機構から成り立っているため、生体と機械とのインタフェース(BMI(Brain Machine Interface)など)の強力なツールとなる。たとえば、生体分子として膜タンパク質などが活性を維持したまま人工膜上に再構成され、匂いセンサや味センサなどの超高感度化学量センサとして機能する。また、フレキシブル基板上に神経細胞が3次元培養され、これらを脳表面に当てることで、神経細胞が脳内に軸索を伸ばし、所望の細胞とシナプス結合できるようになる。人工デバイスで制御可能な細胞を通じて、フレキシブル基板から電気・化学的な信号を計測したり、刺激が行なえるようなインタフェースが実現する。これらのデバイスの実現には、生体材料の活性を維持したまま組み込むナノ界面制御技術が必要となる。

【シート型健康管理デバイス】

体表面に湿布のように貼り付けることによって、健康を管理するウェアラブルデバイスが実現される。フレキシブルな多層構造の中に無数のセンサやアクチュエータが分布し、貼った部分の組織表層ばかりでなく内部の情報をセンシングし、裏面ディスプレイに可視化表示したり、貼った部分からのセンシングに基づいた、きめ細かい体内への投薬操作や傷口の治癒促進など簡単な作用を施すことができる。このようなウェアラブルデバイスは携帯電話やインターネットに接続した情報端末との組み合わせにより情報の集積分析、リアルタイムな診断が可能となりその効果は更に大きくなる。たとえば画像診断においては、シート表面に薄型超音波センサアレイが集積化され裏面には平面フレキシブルディスプレイがあるデバイスでは、取得した超音波エコー画像を素人でも2次元の大面积で観察できる。侵襲なく貼り付けることができるため、健康者でも血流や心臓の様子などを判断でき、健康管理に利用できる。また、手術時に医師が容易に体内を観察できるツールにもなる。このようなデバイスの実現には、伸縮性のある配線やデバイス技術、大面积集積化技術が重要となる。

◆安全・安心分野

【ユビキタスセンサネットワーク用多機能センサデバイス】

多数で多様なセンサが分散配置され、センサ同士がアドホックネットワークを形成して、ネットワークを通じて様々な状況や情報の入手が可能となり、防犯・セキュリティ、環境リスクへの対応、農産物のトレーサビリティの向上が図れ、安全・安心な社会を実現するユビキタスセンサネットワークを構成する多機能センサデバイスが実現される。さらに、効率的に広域を観測するために、センサネットワーク

を拡大し、宇宙空間からの災害監視や地球観測が可能な革新的なセンサデバイスが実現される。これらデバイスの実現には、高アスペクト比・高密度 3 次元ナノ構造を低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術等が必要となる。

【雰囲気伝送・再生デバイス】

人と人とのコミュニケーションをよりやさしく容易にする未来デバイスが実現される。例えば人間の五感のうち、20 世紀よりすでに実用化されている聴覚、視覚伝送デバイスに加え、臨場感の元になるにおいや触覚のセンシングと伝送を可能とするデバイスが出現する。本デバイスは化学物質や触感などを検知するセンサと、再生のためのアクチュエータを基礎部品とし、それらを携帯端末に実装した「集積化タイプ」と、壁紙並みに薄くて軽量大面積シート中にちりばめられた「壁紙タイプ」として実装され、視覚や聴覚素子と組み合わせて超臨場感を手軽に、いつでも、どこでも得ることができるようになる。

【壁紙型アンビエントインテリジェンスデバイス】

壁紙のように軽量かつ大面積を覆うシートエレクトロニクスデバイスが、視覚、聴覚、触覚、嗅覚などの雰囲気伝送に重要な役割を果たすとともに、安全・安心・豊かな生活に貢献する。たとえば、シール状のデバイスを張り合わせるだけで作製可能なインタラクティブ掲示板により、見る人に合わせた情報をリアルタイムで提供するとともに、ネットワーク検索機能や翻訳機能により人と人とのコミュニケーションをより自然に行う手助けをしてくれる。また、壁紙デバイスが環境の異常を検知し、携帯端末と連動して安全・安心な暮らしをサポートする。

このようなデバイスの実現には、大面積シートの加工技術や機能素子のシートへの埋め込み技術、量販店で購入した部品をシール貼りの要領で重ねるだけで配線が自動的に形成される自己組織的配線技術、その場で柔軟に状況認識を行うことのできる集積回路システム技術、などが必要となる。

【万能携帯】

壁紙型デバイスと連携して、視覚、聴覚、触覚、嗅覚などの雰囲気伝送に重要な役割を果たすとともに、安全・安心・豊かな生活に貢献する。顔と名前的一致しない人の記憶を呼び覚ましてくれたり、翻訳機能により言葉や習慣の違う人々の交流を容易にしたりと、人と人とのコミュニケーションをより自然に行う手助けをしてくれる。また、携帯端末に実装可能に小型化されたレーダー、環境センシングデバイス、ヘルスケアデバイスがすべて「万能携帯」に実装されることにより、暴漢・自動車などの接近、危険な化学物質濃度の上昇などの危険な状態を避けることを可能にし、急病や急な事故などを自動的に検知し救助を求めることができるようになる。これらにより、安全・安心・豊かな生活に貢献する。デバイスの実現のために

は、マクスペクトロメータや THz 分光分析装置のような、高性能であるが大型、高価な装置をダウンサイズしてコモディティ化するための技術開発、特に深掘り3次元構造と、3次元構造上への成膜技術、その場で柔軟に状況認識を行うことのできる集積回路システム技術、などが必要となる。

(2) 研究開発の取り組み

研究開発の推進については、MEMS の一層の高度化に資する技術開発が重要である。例えば、高集積化・複合化・ナノ機能付加を図るとともに、次世代キーデバイスを生み出すための革新的デバイス基盤技術を確立するため、産学官連携のもと、従来異分野とされてきたバイオテクノロジー等との融合を図りながら研究開発を促進することが必要である。

このため、MEMS の一層の高度化に資する技術開発(高集積・複合化・ナノ機能付加技術、革新的デバイス基盤技術、等)を実施する。

(3) 関連施策の取り組み

MEMS 技術・製品を世界市場に広く普及するために技術戦略マップに基づく MEMS 標準化戦略の策定、国際規格案の開発、提案、推進等の標準化活動に継続的に取り組むことが重要である。

MEMS の一層の実用化促進を図るため、他産業の企業や製造設備を有していない企業でも容易に MEMS ビジネスに参入できるように、MEMS 用設計・解析支援システムを開発した。その成果を活用しつつ、実習を中心とした人材育成及び試作環境の充実、製造拠点(ファンドリー)強化など MEMS 産業全体の競争力の維持・強化を図ることが重要である。

これらの取り組みは、MEMS の新たな製造技術開発の進捗に合わせていち早く実行することが重要である。

[導入補助・支援]

- ・研究開発施策の成果を活用した MEMS 用設計解析ソフト(MemsONE Ver. 1.0)の商用展開や、MEMS ファンドリーサービス(MEMS 設計・試作・製造の受託サービス)のネットワーク展開が図られている。
- ・MEMS 関連産業の活性化を目指し、特に産業強化と裾野拡大のため、MEMS 開発を容易にしファンドリー産業などへスムーズに繋ぐ DD センターの設立。

[基準・標準化]

- ・IEC/TC47(半導体デバイス)において、MEMS 構成材料の試験方法、加工プロセスの評価法、基盤共通複合分野の試験法等が検討されている。

[知的基盤整備]

- ・研究開発プロジェクトにおいて、研究開発の成果を MEMS 知識情報データベースとして整備する取り組みが進展している。

例 1)高集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクト(事業期間:2006 年度~2008 年度)

では、成果として得た知識データの収集・整理を実施している。

例 2) 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(2008 年度より実施)では、開発によって得られる新たな知見について、系統的に収集・蓄積してデータベース化することが研究開発計画に位置付けられている。

〔広報・啓発〕

- ・世界最大規模の MEMS 等に関する国際展示会である、マイクロマシン/MEMS 展の開催を支援。

〔人材育成〕

- ・産学連携製造中核人材育成事業(経済産業省委託事業)において、以下の人材育成が実施されている。

例)「MEMS 人材育成実証講座」、「次世代産業基盤技術となる MEMS 関連産業人材育成システム」や「マイクロ・ナノ量産技術と応用デバイス製造に関する新事業開拓イノベーション人材育成」などのプロジェクトを通して MEMS 開発の中核をなす人材の育成が試みられている。

〔産学官連携〕

- ・一つの研究開発拠点に大学、複数企業が集まる集中研方式にて、平成 20 年度より異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトが実施されている。

(4) 海外での取り組み

- ・海外での大学等の MEMS 関連研究開発機関の代表例として以下が挙げられる。

◆欧州

ドイツ： フラウンフォーファー研究所 (Fraunhofer-Gesellschaft) IZM (Institute for Reliability and Microintegration)、IMS (Institute for Molecular Science)、IIS (Institute for Integrated Circuits)、IPMS (Institute for Photonic Microsystems)

フランス： 原子力電子情報技術研究所 (Leti、Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information)

国立科学研究センター (CNRS、Centre de la National Recherche Scientifique)

スイス： ニューシャテル大学マイクロ・テクノロジー研究所
CSEM (Swiss Center for Electronics and Microtechnology, Inc.)
スイス連邦工科大学 (EPFL、Ecole Polytechnique Federal de Lausanne: Federal Institute of Technology)

ベルギー： IMEC (Interuniversity MicroElectronics Center)

フィンランド：技術開発研究センター (VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus)、Technical Research Centre)

◆北米

- 米国: カリフォルニア大学 BSAC(Berkeley Sensor and Actuator Center)
スタンフォード大学 CIS(Center for Integrated Systems)
ミシガン大学集積化ワイヤレスマイクロシステム研究センター(WIMS、
Center for Wireless Integrated Microsystems)
マサチューセッツ工科大学 MEMS@MIT(Massachusetts Institute of
Technology)
ジョージア工科大学 CMMT(Center for MEMS and Microsystems
Technologies)
サンディア国立研究所(SNL, Sandia National Laboratories)

◆アジア

- シンガポール: IME(Institute of Microelectronics)
シンガポール製造技術研究所(SIMTech, Singapore Institute of
Manufacturing Technology)
台湾: ITRI(Industrial Technology Research Institute)
中国: 清華大学
北京大学
上海交通大学
上海マイクロシステム・情報技術研究所(SIMIT, Shanghai Institute of
Microsystem and Information Technology)
韓国: 韓国科学技術院(KAIST, Korea Advanced Institute of Science and
Technology)
KIMM(Korea Institute of Machinery and Materials)

- ・ MEMS 関連の欧州、米国、中国における国家レベルのプロジェクトの状況は以下の通りである。

◆欧州

欧州の大規模プロジェクトである「FP7(EU 第7次研究枠組み計画)」は2007年にスタート、2013年までの7年間に8兆5,000億円を投じて広範囲の研究開発を進める。この中でマイクロ・ナノデバイス関連テーマである「ナノサイエンス・ナノテク・材料・新生産手法」には3,960億円が投じられる。テーマのキーワードは「コンバージェンス(融合)」であり、さまざまな機能を1つのデバイスに集約することを目的としている。

◆米国

DARPA(国防総省高等研究計画局)が「Nano-MEMS Program」プロジェクトを推進。2006~2009年に128億円を投じる。ハイリスクハイリターンである74テーマを推進している。バイオを含む多様な機能とLSIなどとの融合を進める研究テーマが多数あ

る。

◆中国

中国では 2005~2010 年の 6 年間で 45 億円を投じ、MEMS/NEMS(Nano Electro Mechanical Systems:ナノ電気機械システム) 関連研究を加速させる。これは年間 10 億円弱の規模となる。

(5) 改訂のポイント

今回は改訂を行っていない。

II. 技術マップ

(1) 技術マップ

MEMS は、小型で省エネルギー性に優れた高性能の部品を作ることが出来るため、通信、自動車等の既存の産業分野における部品の小型化・高機能化・省エネルギー化のための代替部品やバイオ分野における部品の小型化による新規部品としてのニーズが高まると見込まれている。

また、MEMS は、トップダウンプロセスである微細加工と、ボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合したマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的キーデバイスとして広く浸透すると予測される。(上記の参考:10年後および20年後のMEMS製品の具体的イメージ)

このようなニーズに対応するためには、MEMS 製品の高機能化（高速スイッチング、小型化等）及び MEMS 製造プロセスにおける低コスト化と、設計・解析技術等の基盤技術の確立が喫緊の課題であり、技術マップにおいて、技術課題をエッチング技術、成膜技術、成形技術、形成技術、異種融合技術、プロセス連続化・大面積化技術、前・後処理技術、実装技術、検査・評価技術、設計・解析技術、製造システム技術等に大別した上で、それぞれについて詳細に示した。個々の技術の「出口」については、MEMS 製品が非常に広範囲に応用されうるものであることを踏まえ、主として想定される応用分野を技術ごとに示した。

(2) 重要技術の考え方

上記 I、II を踏まえれば、

- ① MEMS の高機能化、または低コスト化に大きく貢献する技術
- ② MEMS 全般に広く貢献する基盤技術

が重要技術の評価の視点として挙げられる。

また、2025 年までを考えると、その技術が中期的な視点で重要なものか、長期的な視点で重要なものかを評価しておくことが必要である。そこでこれらの視点から技術を評価し、色分けして示した。

(3) 改訂のポイント

- エッチング技術 低環境負荷プロセス、成型技術 低環境負荷成型技術等の要素技術を追加した。

Ⅲ. 技術ロードマップ

(1) 技術ロードマップ

技術マップに示した重要技術課題ごとに、研究開発により達成されるべきスペックを示した。

(2) 改訂のポイント

- エッチング技術 低環境負荷プロセス、成型技術 低環境負荷成型技術等の各要素技術のスペックについて、詳細に見直しを行った。

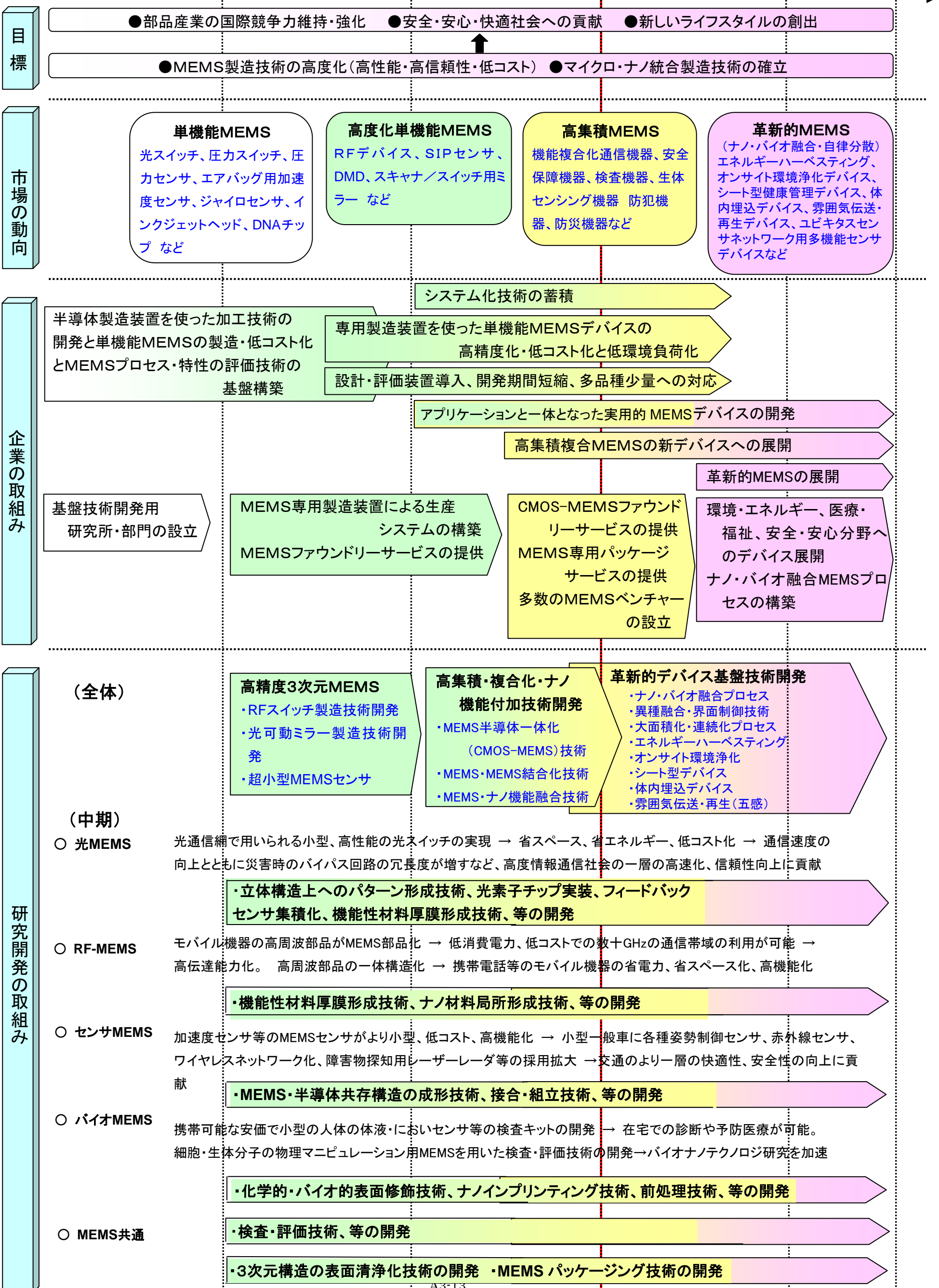
Ⅳ. その他の改訂ポイント

○応用事例の追加

- MEMS 製品等デバイスの将来像をイメージし易くするため、センサネットワークに焦点をあて、CO2 削減目標の達成や少子高齢化に対応した安全・安心の確保等の社会課題を解決する具体的なシステムを対象として、6 分野の課題解決型 MEMS デバイス技術について応用事例を取りまとめた。【参考資料：応用事例～課題解決型 MEMS デバイス技術～】

MEMS分野の導入シナリオ(1/3)

(~2000) 2000 2005 2010 2015 2025



MEMS分野の導入シナリオ(2/3)

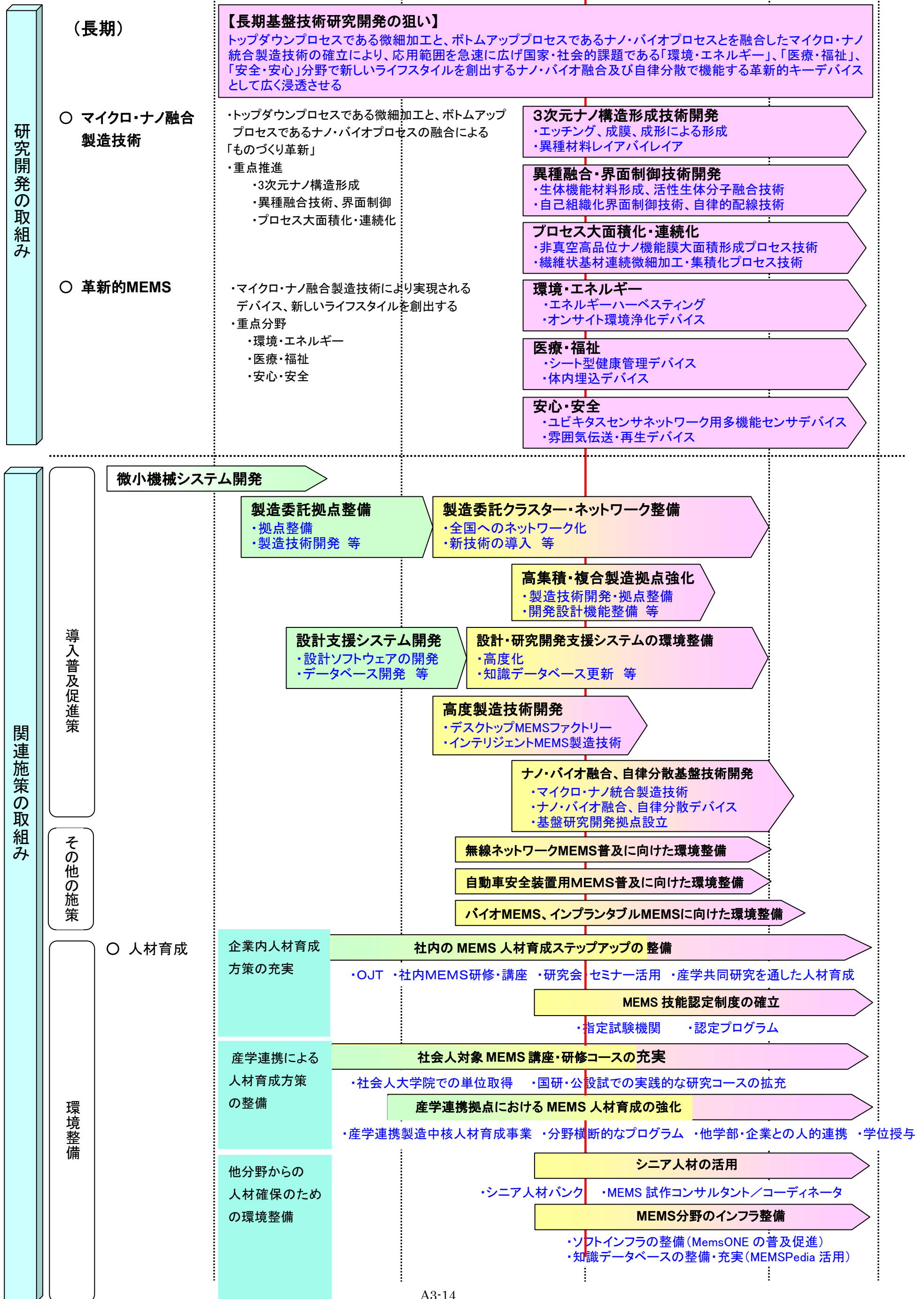
2000

2005

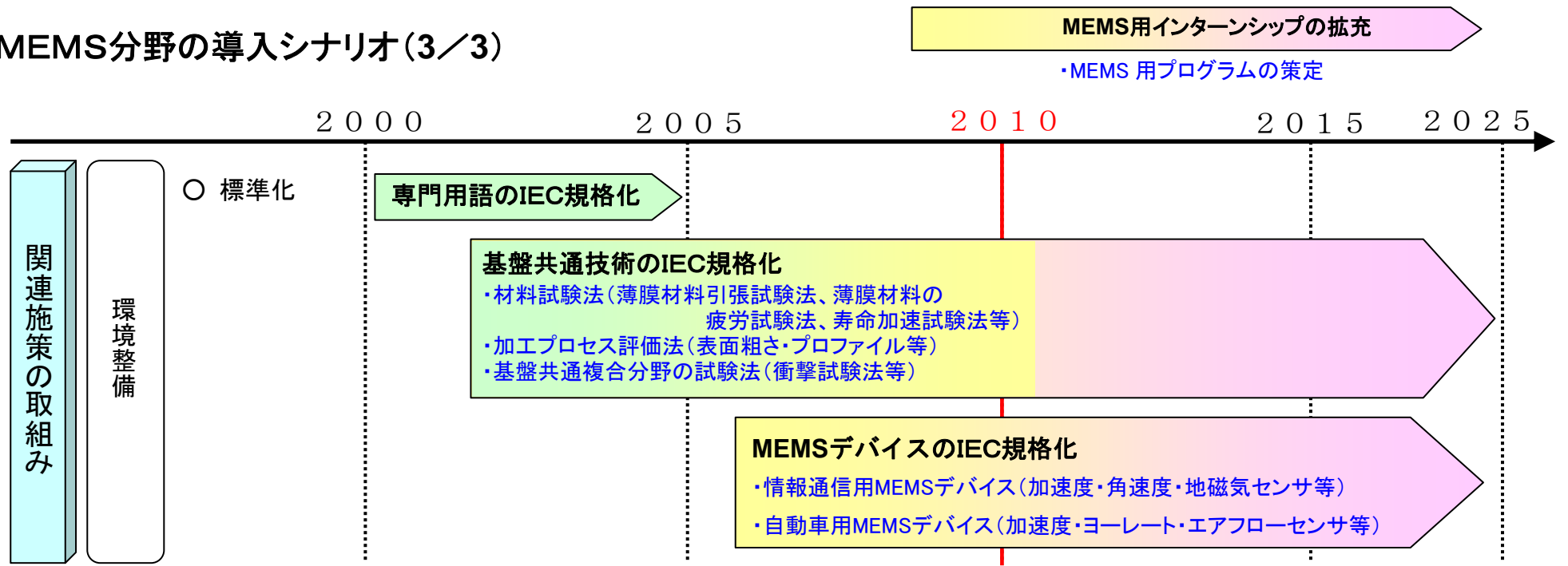
2010

2015

2025



MEMS分野の導入シナリオ(3/3)



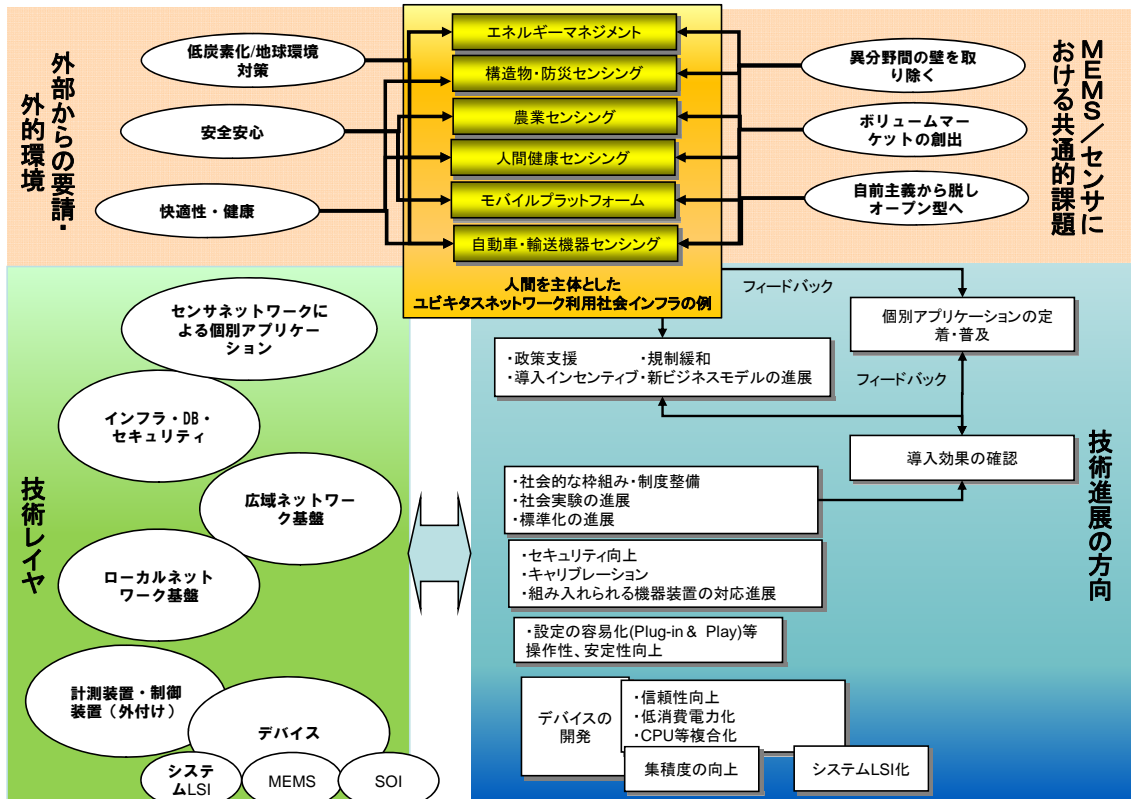
応用事例

～課題解決型MEMSデバイス技術～

これまでの技術開発は技術の発明や改良が重視され、先行してきたが、今後は人が主体となり人のために働く技術や、社会課題解決に資するという視点から技術が展開されることを考慮すべきである。MEMS技術についてもその応用範囲は、10年後には現状の機械・電子分野以外へもさらに拡大する見込みであり、ネットワークやITシステムあるいは機器・装置に組み入れられることによって、利便性の高い、社会的課題解決に資する“課題解決型MEMSデバイス技術”を活用したセンサーネットワークシステムが創出されることとなる。例えば、海外での事例として、需要側消費電力を消費機器毎にリアルタイムに計測し、供給側に通知することで供給側の制御や利用側の省エネにつなげる（「スマート・グリッド」）システムと電力・環境センサデバイス、農地にセンサを配置し気象状態モニタリングによって給水や肥料を調節するシステムとその気象・土壌センサデバイス、などが知られている。また、モバイル機器の心臓部（CPU・周辺部）もオープン化され、プラットフォーム化しMEMSセンサ等異メーカーのデバイスがソフトウェア共々実装され多様な価値を生み出している。

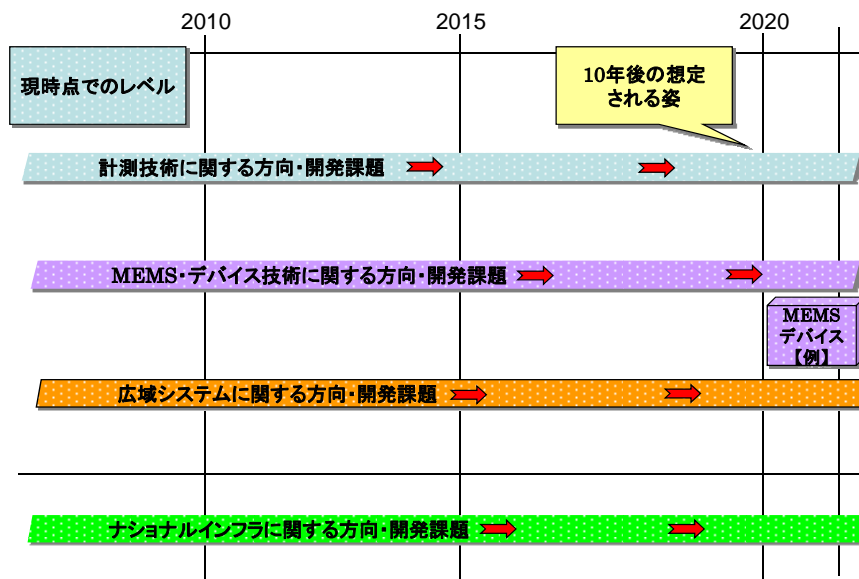
本応用事例ではセンサネットワークに焦点をあて、CO2削減目標の達成や少子高齢化に対応した安全・安心の確保等の社会課題を解決する具体的なシステムを対象として、MEMS・センサ等デバイスの将来像をイメージし易くするため、(1) エネルギー・マネジメント・システム、(2) 構造物・防災センシング技術、(3) 農業センシング技術、(4) 人間の健康に資するセンシング技術、(5) MEMSによるモバイルプラットフォーム技術、(6) 自動車・輸送機器センシング技術、の各分野において横断的見地から整理し、代表的な技術、課題及び方向性をとりまとめ、全体システムのイメージを掲示するとともにマップに展開した。（応用事例Ⅰ～Ⅵ）

10年後のセンサネットワーク全体システムのイメージ



分野によっては、デバイスとしての技術課題以上に、計測技術、システム技術、データベースインフラ、ネットワーク、社会システムといった周辺環境に問題点や大きな研究開発要素があることも考慮しつつ、上記事例のような利用システムがどのように展開していくかを技術ロードマップに描くことで、開発課題や実現のためのネックを明らかにすることを目指した。

技術ロードマップの凡例



応用事例 I (エネルギー・マネジメントに資するセンサ技術)技術マップ

～10年後のエネルギー・マネジメント・システムの姿～

CO2削減

省エネ向上

快適性と両立

フレキシブルな
マネジメント

トレンド

① 産業用に加え民生用、小規模オフィス等のCO2削減進展、② きめが細かく大きな省エネの実現、③ 柔軟性・広域性の拡大

現状

概要

- 個別機器について、センサを活用して省エネを行うものが登場。
- 環境については体感程度、システムも機器メーカー単位。

センシング・制御

- 器具や室内にセンサ機能が付与、入退室の感知、判断。
- 入退室の感知等によるOn/Off。
- 洗濯機や冷蔵庫等の家電製品でセンシングによる制御機能が実現。
- 広域に及ぶシステムは未実現。

デバイス・ネットワーク

- 一般利用できるセンサデバイス未。
- ネットワーク仕様未確立、未標準化。
- 一部商用化されているものの、メーカー独自仕様でコンパティブルでない。
- 一部商用化されているデバイスもあるが、消費電力大、信頼性未確立。
- ネットワークもメーカー独自。

環境と消費エネルギー量の把握とそれによる制御

- ✓ 消費エネルギーのきめ細かい把握技術
- ✓ 快適性のモニタリング技術

広域にわたるセンシングデータの活用

- ✓ 中央集中型配電システムにローカルな発電システムが付加・管理技術進展
- ✓ 複数サイトにまたがる省エネルギーマネジメントシステムの進展

デバイス・ネットワークの普及と標準化によるユーザー選択向上

- ✓ 安価で高信頼性デバイス普及
- ✓ 安定的で導入の容易なネットワーク体系の普及
- ✓ 普及に資する設定やメンテナンス技術の確立
- ✓ 長寿命化技術、メンテナンスレスシステム

概要

- 器具・装置や空間単位での消費エネルギーのリアルタイム、時系列把握と制御が実現。
- 環境についてのきめ細かい把握や快適性計測がエネルギーマネジメントに取り入れ。

センシング・制御

- 器具や部屋で必要とされる機能に応じてエネルギーが投与されるシステム。
- 個人の快適性に配慮したエネルギーの調節。
- 単独の製品や住戸単位でなく複数の製品や住戸間でセンシングによる制御機能が実現(ピークシフトやピークカットなど)。
- 新エネルギー・ローカルエネルギーの利用のシステムへの取り入れ。

デバイス・ネットワーク

- 外付け型、内蔵型種々のタイプのセンサデバイスが普及。
- ネットワーク仕様が標準化され、ユーザーはプラグアンドプレイ式で操作可。
- ネットワークの広域への接続が進む。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンスフリー化。

将来

応用事例Ⅱ(構造物・防災センシング技術)技術マップ

～10年後の構造物・防災センシング技術の姿～

社会資本ストックの
合理的管理

メンテナンス性向上

安全な構造物

構造物寿命延伸

トレンド

- ① 構造物損傷・劣化の程度、耐震性、変位等のセンシング技術が進展、
- ② 保守の効率化、予防保全の進展、
- ③ トータルとして安全性と快適性の向上

現状

概要

- 構造物のメンテナンスについては、現状は目視、非破壊検査など、一部地震計、ストレイン・ゲージ、加速度センサなどが利用。
- 計測データと構造の因果関係解明は不十分。
- 防災土滞位置ずれセンサネットワーク実験。

センシング

- 非破壊検査(超音波、X線等)は内部の組成等を分析。
- ストレイン・ゲージによる応力歪み計測、動き観測に加速度センサ活用、変位の計測にはポテンショメータ等が利用されている。
- 以上を目的によって組合せているがデータと現象との相関未解明。

デバイス・ネットワーク

- デバイスは一般の機械計測用がそのまま使用されている。MEMS応用は未。
- ネットワークは特定小電力、ZigBee、Mote(米国仕様)等が実験レベルで利用されている。
- 線状、面状構造物には既成デバイスを工夫して応用、eテキスト研究開発中。

センシング活用によるメンテナンスの高度化

- ✓ センシングデータと損傷・劣化度、耐震性能、部品交換・補強等との相関性明瞭化
- ✓ センシング技術や対象物の拡大によるモニタリング能力の向上
- ✓ モニタリングによる予防保全ないし耐用年数の延長

デバイスとネットワーク進展による構造物センシング技術の向上

- ✓ 安価で高信頼性デバイス普及
- ✓ 安定的で導入の容易なネットワーク体系の普及、無線通信の普及。
- ✓ 長寿命化技術、メンテナンスレス、キャリブレーション組み入れ型計測システム

概要

- 国内では新規投資よりメンテ投資が主となる。
- 目的別のセンサ技術が明らかとなり、標準的な計測システムが確立、実用化される。
- 計測デバイスの精度、校正方法についても標準が確立。

センシング・制御

- 変位、加速度、応力、等の標準的センシング技術が確立。
- 構造物の組成や組織変化の標準的モニタリング技術が確立。
- 地震・災害対応へのセンシング応用が進展。
- 接合部や部材・部品など構造以外部のチェック・モニタリングシステムが導入。

デバイス・ネットワーク

- メモリやCPU内蔵複合型センサデバイスが普及し、構造物の履歴把握等に活用される。
- デバイスへのMEMS採用が進展。
- 無線ネットワーク仕様が標準化。
- ネットワークの広域への接続が進む。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンス・キャリブレーションフリー化。

将来

応用事例Ⅲ(農業センシング)技術マップ ～10年後の農業センシング技術の姿～

生産性向上

安全安心・省エネ

品質向上・コスト削減

トレンド

① 農業へのセンシング技術取り入れが進展、② それを実現するデバイスの開発と通信機能取り入れ、③ 耐環境、使い捨て等周辺アプリケーションの取り込み進展

現状

概要

- 土壌分析に基づく給肥、給水(バッチ式、ノウハウ主体)。
- pH、ECセンサの試作と実験。
- 海外でワインぶどう畑への実システム稼働(気象観測と給水等制御が主)。

センサ

- 温度、雨量、照度等の気象環境センサはまだ大型で高価。
- pH、ECセンサが半導体プロセスで試作されている。
- 土壌粒度、土壌組成等はディスクリートレベル。

デバイス・ネットワーク

- 海外で、ネットワーク(ZigBee等適用)化が進展。
- わが国では、中継装置の仕様とセンサ電源供給に課題、ネットワーク化は給水管理程度。
- センサデバイスは研究開発途上。

農業生産性向上のために計測すべきデータの明確化

- ✓ 計測技術とデバイスの進展により農業関連の自然データと生産性との関係が解明される
- ✓ データの蓄積(気象、土壌、その他環境、収穫物の性格)
- ✓ 化学量や粒度のようなデータ計測のための高集積回路が開発

センサネットワークの実農場への適用・活用

- ✓ 厳しい周囲環境に対応したセンサの開発
- ✓ ロバストなセンサネットワーク仕様の確立
- ✓ 自律分散型センサ管理技術の研究開発
- ✓ 電力供給課題解決

(注)

pH: potential Hydrogen、水素イオン濃度指数、酸性アルカリ性の度合いを示す

EC: Electric Conductivity、電気伝導度又は導電率

概要

- 気象と土壌の状態に関するセンサが実用化され農業への適用が進む。
- 気象、施肥、給水、成育度間のデータ蓄積。

センサ

- 土壌の、水分、pH、EC、粒度、リン、窒素、カリ等センサが実用化され農業に用いられる。
- 温度、湿度、圧力、照度、雨量、風力センサ等の利用が一般化。
- それらセンサデータと植物、動物の態様が徐々に明らかとなる。
- 気象データと植物、動物(細菌等)の因果関係が次第に明らかとなる。

デバイス・ネットワーク

- ネットワーク化が進み普及、ただし用途次第でバッチ式センシングシステムも普及。
- 省電力型、自己発電型、使い捨て型のチップが市場化。
- 自律分散型デバイスの管理技術が進展、標準化。
- MEMSデバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上等。

将来

応用事例Ⅳ(人間の健康に資するセンシング技術)技術マップ

～10年後の人間健康センシング・システムの姿～

24Hモニタによる
医療レベル向上
生活習慣病対策進
展
予防型医療の進展
センシングデータ
で病の因果関係示

トレンド

- ① ネットワーク型センサデバイスにより24時間型のモニタリングが進展、② 対応する遠隔医療への抵抗減、予防型医療が絡につく、③ 未解明の病気等の因果関係が次第に明らかに

現状

概要

- いくつかの器具について通信機能付モデルが製品化、しかし普及はこれから。
- Bluetooth、Zigbee、小電力などがローカルに利用、広域はインターネットが主。

センシング・制御

- 血圧計や体重計にBluetooth等の通信機能が付与。
- 計測機器には情報処理能力がないため、PC等を組み入れたシステム構築が必要。
- センシングに関する医学的なオーソライズはなされていない。

デバイス・ネットワーク

- 非侵襲、ポータブルなデバイスとしては心電計程度(但し非オーソライズ)、他は既存製品に通信機能を織り込んだレベル。
- ローカルネットワーク仕様にはまだ不安定さ大、操作性も低レベル。
- 計測と広域通信とを(同時に)行うにはプロトコルが確立したとは言い難い。

予防医療の進展とそのためセンサネットワークが進展

- ✓ 予防型医療の進展により総医療費の節約が進む
- ✓ そのためのセンサモニタリングが進展

安定信頼性あるセンシング技術の活用

- ✓ センシング機器が医療機器として承認
- ✓ 価格や精度による複数レベルの計測デバイスが標準化
- ✓ LSI/MEMS化が進む

デバイス、ネットワークの技術向上とユーザー利便性の向上

- ✓ 医療用アンプ、A/D変換部の高集積化
- ✓ ローカルセンサネットワークの安定性、操作性の向上
- ✓ 広域ネットワーク上でのデータ連携技術の向上
- ✓ デバイス長寿命化技術、メンテナンスレスシステム開発

概要

- 通信付センサが普及し、24Hデータ収集が普及→医療高度化、通院頻度減。
- センサデータ活用による病気因果関係把握高度化と予防医療の進展。

センシング・制御

- 非侵襲/侵襲、ポータブルなデバイス(心電計、血圧計、血糖値計、脳波計)が普及。医療器具として承認、精度複数レベルで標準化。
- デバイスが小型化(MEMS化)し取り込んだ機器装置が登場(携帯電話、パソコン等)。
- センシングデータと病理との因果関係抽出が進む。

デバイス・ネットワーク

- 現在大型の計測装置が小型化、MEMS化。
- ローカルネットワーク仕様が向上(混信防止、無設定、ユーザーはプラグアンドプレイ式で操作可)。
- ネットワークの広域への接続が進み、計測操作と一体化(広域データ連携が進展)。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンスフリー化。

将来

応用事例 V (MEMSによるモバイルプラットフォーム技術) 技術マップ

～10年後のモバイルプラットフォームの姿～

- よりポータブル
- 安全安心への貢献
- 予防型医療への貢献
- 周辺機器との機能コンパチ進展

トレンド

① 複数のモバイル通信方式搭載が進展、② それを実現するデバイスの高集積化、③ センサ等周辺機能の取り込み進展

現状

概要

- LTEで始めて世界的に方式統一。
- 端末実装で半導体での高集積化は進んでいるが、基本はディスクリート回路の置き換え、回路部品点数は多い、方式毎に基本的に機種は別。

センサ

- GPS(の一部)、電子コンパス、加速度センサ、歩数計程度が取り入れられている。
- 医療計測装置、エネルギーモニタ機器等の中継する装置としての実験が進展。
- (ソフト)ブラウザ等との連携が一部実装。

デバイス・ネットワーク

- 一部無線LAN、Bluetooth、ZigBee等のセンサネットワークデバイスを搭載。
- ただし、部品としては個別でそれぞれに対応するチップにより実装。
- マルチ方式の実装も個別のチップによる。
- プラットフォームでは日本は海外の後塵。

回路簡素化を実現する LSI・MEMS技術進展

- ✓ LSIの高集積化とMEMS取り入れによりRF回路の簡素化が進展
- ✓ マルチRF(広域とローカル)回路が実現、進展
- ✓ アナログ回路にCPUやメモリ等を取り入れた高集積回路実装が進展

センサや情報処理機能の取り込みとセンシングデータの予防医療・省エネ等への活用

- ✓ センサのMEMS化による小型化、モバイル機器への実装可能に
- ✓ センサデータ(アナログ信号)取得と処理機能のLSI/MEMS化によりモバイル機器への実装が可能に
- ✓ PC等との情報処理機能のコンパチ化が進展

将来

概要

- 各国別の複数RF処理技術が一般化。
- 計測系デバイスを取り込んだシステムLSI。
- 種々の回路へMEMSの取り入れ。

センサ

- 心電計などとの連携が進み予防医療等に用いられる。
- プロジェクター、HD/3Dビデオ、位置センサ等の実装。
- 家庭等の機器のエネルギー監視機能の実装(ローカルネットワーク利用)。
- 転倒予知、救急医療向け基盤、等としての利用進展。

デバイス・ネットワーク

- 種々のタイプの無線通信方式対応のデバイスが普及。
- ローカル無線もチップ内に取り入れられる。
- センサネットワークと広域ネットワーク接続標準化。
- MEMSデバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上等。

応用事例VI(自動車・輸送機器センシング技術)技術マップ

～10年後の自動車・輸送機器センシング技術の姿～

CO2削減

省エネ向上

快適性との両立

安全な輸送

トレンド

- ① 内燃機関車、HEVそれぞれで燃費改善とCO2削減進展、EVの進展、② 高度ITS進展などによる渋滞の減や快適性向上、③ 鉄道でのセンサ利用進展、④ 安全性の向上

現状

概要

- 内燃機関車については、エンジン燃焼制御、エアバッグ、ナビ、タイヤ空気圧等多数センサが搭載。
- HEVが伸長中、EVへの期待高。
- 鉄道では構造物・土木への応用研究中、車両に導入(振り子式)。

センシング・制御

- 圧力、流量、酸素やNOx計測、加速度や角(加)速度、位置等の計測装置やセンサが搭載されている。
- 燃料噴射、エアバッグについてはセンサ+制御機能。一部操舵制御機能も。
- トンネル、土堤の位置センシング。

デバイス・ネットワーク

- 耐久性、信頼性の高いセンサデバイスが中心、MEMS応用は未。
- ネットワークは車内有線が主(CAN等)、外部とは高速料金徴収でDSRC、ナビ関係でモバイルネットワーク。
- タイヤ空気圧計測には無線が応用(外付けが主)。
- 鉄道では既成のNW(有線)利用が主。

自動車全般に燃費の向上と安全性の向上が進む

- ✓ 内燃機関車、HEV燃費がさらに向上
- ✓ HEV、EVが伸長、経験積み重ねにより性能と安全性の向上

センシングデータの活用による安全性向上

- ✓ 車外物件や障害物検知システムが普及、管理技術進展
- ✓ 車内人体センシングによる安全な運転管理や駐車管理システムの進展
- ✓ 足回りのセンシング・モニタリングを取り入れた燃費の向上技術

ITS進展によるCO2削減と快適性の向上

- ✓ 安価、高信頼性、長寿命、堅牢、メンテナンスレスデバイス普及
- ✓ 自動車、道路、鉄道に適するネットワーク体系の普及、無線通信の普及

概要

- 内燃機関車はまだ相当利用されているが、燃費が圧倒的に向上。EVも徐々に普及。
- HEVの普及は大きく進み、燃費も大幅改善。

センシング・制御

- エンジン・モーター系のセンサネットワークがさらに進展、タイヤ等駆動系を取り込んだセンシングと制御機能進化。
- MEMSによる高度エンジン室モニタ・制御。
- 保守系業務へのセンシング機能応用が進展。
- 高度で安価な安全モニタリングシステム(人の自動検知、交差点での障害物検知等)。
- 車内人のモニタリングによる安全面高度化。
- ITSの高度化(渋滞ゼロ)。

デバイス・ネットワーク

- 堅牢、長寿命なMEMS含む種々のセンサデバイスが普及。
- 無線ネットワーク仕様が標準化され、タイヤ-車両間、人-車両間、障害物-車両間等に適用進む。
- システムの複雑化により大容量の車内ネットワーク標準化(自動車、車両)。
- ネットワークの広域への接続が進む。

将来

事前評価書

	作成日	平成19年10月01日
1. 事業名称 (コード番号)	異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト	
2. 推進部署名	機械システム技術開発部	
3. 事業概要	<p>(1) 概要：</p> <p>MEMS 市場は、今後大幅拡大が見込まれ、2010 年には 1.2 兆円、2015 年には 2.4 兆円規模の産業に成長するものと予測されている。現在の自動車、情報通信分野への応用が中心であるが、将来は医療・安全・環境分野の市場拡大が見込まれている。</p> <p>MEMS にナノ・バイオという異分野の研究成果を融合・インテグレーションすることにより、医療・安全・環境分野をターゲットにした革新的次世代デバイスの創出が実現可能となりつつある。</p> <p>本プロジェクトでは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な、新たな基盤的プロセス技術群を開発することを狙いとし、以下のプロセス技術群のプラットフォーム化を確立することを通じて、わが国産業の国際競争力の強化を目指す。</p> <p>1) バイオ融合プロセス分野 生体分子、細胞、合成有機材料などのウェット材料の機能を活かすプロセス技術を確立する。</p> <p>2) 3次元ナノ構造形成プロセス分野 トップダウンとボトムアップの融合による機能性 3D ナノ構造形成技術と 3D ナノ構造の解析・評価技術を創出する。</p> <p>3) 大面積・連続プロセス ナノ・マイクロ構造を大面積に高速・低コストで連続形成するプロセス技術を創出する。</p> <p>(2) 事業規模：総事業費（国費分）（平成20年度 十数億円）</p> <p>(3) 事業期間：平成20年度～24年度（5年間）</p>	
4. 評価の検討状況		

(1) 事業の位置付け・必要性

MEMS技術は高付加価値デバイスの創生に大きく寄与するものであり、自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器を中心に広範囲な分野において普及している。現在の小型・高性能単機能デバイスが既存部品を置き換えた第1世代とすれば、2010年を目指し高集積化・複合化による多機能デバイスの創出を狙う第2世代MEMSの研究開発へと移行している。そして2015年以降2025年に向けて、革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには第3世代MEMSの実現が不可欠である。この第3世代MEMSの創出にはナノ・バイオとの融合がキーであり、応用分野も自動車・情報通信から安心安全、環境、エネルギー、医療福祉、特殊環境といった分野への応用拡大も期待できる。しかしながら、実用化、事業化のためには多大な時間と費用を要し、またリスクも高いため、民間のみによる取り組みを期待することは難しい。従って、国が中心となって産学官連携による集中的な取り組みを実施することにより、技術開発の加速化や研究成果を生かした製品の実用化が可能となる。よって、本事業は、産業の技術競争力強化に大きく貢献する分野であり、その成果が産業全体に寄与するため、国の事業として行う必要性が高い事業である。

(2) 研究開発目標の妥当性

[目標]

2015年以降2025年に向けて、革新的イノベーションを起こし、日本の産業競争力を強化する基盤プロセス技術の開発を行う。つまり、上述の分野に関連し、将来的に新たな産業創出につながるデバイス製造の下記の共通基盤技術を開発する。

1) バイオ融合プロセス分野

生体分子、細胞、合成有機材料などのウェット材料の機能を活かすプロセス技術を確立する。

2) 3次元ナノ構造形成プロセス分野

トップダウンとボトムアップの融合による機能性3Dナノ構造形成技術と3Dナノ構造の解析・評価技術を開発する。

3) 大面積・連続プロセス

ナノ・マイクロ構造を大面積に高速・低コストで連続形成するプロセス技術を開発する。

[妥当性]

高付加価値化、差別化のためのキーデバイスの製造技術の開発であり、多様な産業分野に適用できる。さらにナノレベルの界面制御はリバースエンジニアリング困難で強固な国際競争力を実現できる。プロセスのプラットフォーム化を進めることにより、装置産業を含む日本の産業構造の革新が期待される。

(3) 研究開発マネジメント

産学が参加する集中研により、シーズプッシュとデマンドプルの双方向の研究開発を推進する。基盤技術開発によるプロセスのプラットフォーム化を目指し、プロセスの先進性・汎用性をコンセプトモデルにより評価する。またプロジェクト後半には種々のデバイスへの適用可能性を検討する。

(4) 研究開発成果

需要が急増すると予想される安心安全、環境、エネルギー、医療福祉と情報通信分野や国際競争力を持つ自動車分野のみならず、産業全体にも広く波及効果が期待できる。

(5) 実用化・事業化の見通し

2015年以降

(6) その他特記事項

特になし。

5. 総合評価

以上、4. の評価結果により、NEDOの事業として実施するには、研究テーマの選定、目標等について、今後さらなる精査が必要である。

(注) 事業の全体像がわかる図表を添付すること。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成21年3月2日
NEDO技術開発機構
機械システム技術開発部

NEDO POST 3において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
お寄せいただきましたご意見を検討し、別添の基本計画に反映させていただきました。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成21年2月9日～平成21年2月23日

2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>

計1件

3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
全体について		
[意見1]（1件） 微細加工技術によって、ナノ・バイオ分野の新しい革新的MEAMSデバイスで、新しいライフスタイルを作り上げることは、人々の生活を豊かにし、世界に先駆けてこのような技術開発をすることで、技術立国として、存在感を示すために重要と考えます。 この革新的デバイスを創出するために、基盤技術となるプロセス技術確立を実現してほしい。	[考え方と対応] ご意見、拝承しました。	[反映の有無と反映内容] 特になし

以上

特許論文リスト

1. 特許出願リスト

1.1. 研究開発項目①-A : バイオ融合プロセス技術の開発

番号	出願者	出願番号	出願日	名称	発明者	所属
1	東京大学	特願 2008-317519	2008/12/12	細胞の三次元階層的共培養法	竹内昌治 森本雄矢 津田行子	東京大学 東京大学 東京大学
2	テルモ 東京大学	特願 2009-145640	2009/6/18	蛍光ハイドロゲルビーズ及びそれを用いた体内埋め込み用の糖類測定用センサー	柴田秀彬 川西徹朗 竹内昌治	テルモ テルモ 東京大学
3	テルモ 東京大学	特願 2009-145648	2009/6/18	蛍光ハイドロゲルビーズの製造方法	柴田秀彬 川西徹朗 竹内昌治 津田行子	テルモ テルモ 東京大学 東京大学
4	オリンパス 東京大学	特願 2009-146988	2009/6/19	人工脂質二重膜を用いた電流計測	竹内昌治 渡辺吉彦	東京大学 オリンパス
5	三菱化学メディエンス 東京大学	特願 2009-095869	2009/8/26	肝細胞培養方法	酒井康行 藤井輝夫 松井等	東京大学 東京大学 三菱化学 メディエンス
6	テルモ 東京大学 BEANS 研究所	特願 2010-059730	2010/3/16	蛍光ハイドロゲルファイバーおよびその製造方法、ならびにそれを用いた糖類測定用センサー	許允禎 柴田秀彬 川西徹朗 竹内昌治 津田行子 興津輝	東京大学 テルモ テルモ 東京大学 東京大学 BEANS 研究所
7	テルモ 東京大学 BEANS 研究所	特願 2010-117489	2010/5/21	VEGF 結合タンパク質素子	桑原陽太 横山憲二	産総研 産総研
8	三菱化学メディエンス 東京大学	海外出願 (PCT 出願)	N/A	肝細胞培養方法	松井等 酒井康行 藤井輝夫 竹内昌治 津田行子	三菱化学 メディエンス 東京大学

1.2. 研究開発項目①-B：有機材料融合プロセス技術の開発

番号	出願者	出願番号	出願日	名称	発明者	所属
1	九州大学 パナソニック 電気 リントック MMC	特願 2009-079320	2009/3/27	有機光電変換素 子	中田学 安達千波矢 八尋正幸 中野谷一 中田安一	パナソニ ック電工 九州大学 九州大学 MMC リントッ ク
2	九州大学 パナソニック 電気 リントック MMC	特願 2009-079321	2009/3/27	有機トランジス タ	中田学 安達千波矢 八尋正幸 中野谷一 中田安一	パナソニ ック電工 九州大学 九州大学 MMC リントッ ク
3	九州大学 MMC パナソニック 電気 リントック	特願 2009-080209	2009/3/27	エッチング方法	安達千波矢 八尋正幸 平出雅哉 鶴慶彦 寒川誠二 久保田智広 中田学 中田安一	九州大学 九州大学 MMC MMC MMC MMC パナソニ ック電工 リントッ ク
4	九州大学 MMC パナソニック 電気 リントック	特願 2009-080247	2009/3/27	ナノドットの作 製方法	安達千波矢 八尋正幸 平出雅哉 鶴慶彦 寒川誠二 久保田智広 中田学 中田安一	九州大学 九州大学 MMC MMC MMC MMC パナソニ ック電工 リントッ ク
5	九州大学 BEANS 研究 所 パナソニック 電気 リントック	特願 2009-231793	2009/10/5	有機半導体薄膜 及び有機半導体 薄膜の配向制御 方法	平出雅哉 安達千波矢 八尋正幸 寒川誠二 久保田智広 中田学 中田安一	BEANS 研 究所 九州大学 九州大学 BEANS 研 究所 BEANS 研 究所 パナソニ ック電工 リントッ ク
6	九州大学 BEANS 研究 所 パナソニック 電気	特願 2009-258950	2009/11/12	多孔質膜の製造 方法、多孔質膜、 多孔質膜製造装 置	西尾太寿 柏木誠 八尋正幸 安達千波矢 河野謙司	リントッ ク BEANS 研 究所 九州大学

	リンテック					九州大学 パナソニック 電気
7	九州大学 BEANS 研究所 パナソニック 電気 リンテック	特願 2009-275813	2009/12/3	低閾値有機逆過 飽和吸収材料	平田修造 安達千波矢 八尋正幸 中田学 中田安一	九州大学 九州大学 BEANS 研 究所 パナソニ ック電気 リンテッ ク
8	九州大学 BEANS 研究所 パナソニック 電気 リンテック	特願 2009-270116	2009/11/27	有機光電変換素 子	中田学 安達千波矢 八尋正幸 中野谷一 平出雅哉 中田安一	パナソニ ック電気 九州大学 九州大学 BEANS 研 究所 BEANS 研 究所 リンテッ ク
9	リンテック 九州大学 BEANS 研究所	特願 2010-107644	2010/5/7	液晶性有機半導 体ポリマー、そ の製造方法及び 有機ナノポーラ ス材料	加藤邦久 武藤豪志 安達千波矢 八尋正幸	リンテッ ク リンテッ ク 九州大学 BEANS 研 究所

1.3. 研究開発項目②：3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

番号	出願者	出願番号	出願日	名称	発明者	所属
1	三菱電機	特願 2009-144048	2009/6/17	光学フィルタ	小泉新平 山下彰 高田裕 番政広	三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機
2	三菱電機	特願 2009-141031	2009/6/12	光学フィルタおよびその製造方法	小泉新平 山下彰 高田裕 番政広	三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機
3	フジクラ MMC	特願 2009-080081	2009/3/27	測定ユニット、中性粒子ビームの測定装置および中性粒子ビームの測定システム	額賀理 寒川誠二 久保田智広	フジクラ MMC MMC
4	富士電機システムズ 首都大学東京 東京大学	特願 2009-209244	2009/9/10	微粒子配列構造体及びその製造方法	阿波寄実 諸貫信行 杉山正和	富士電機システムズ 首都大学東京 東京大学
5	東芝 BEANS 研究所 東京大学	特願 2010-019674	2010/1/29	MEMS メモリ用マイクロプローブ	李永芳 富澤泰 橋口原 杉山正和	東芝 東芝 静岡大学 東京大学
6	デンソー 東京大学	特願 2009-272122	2009/11/30	成膜方法及び成膜装置並びに積層膜	山田英雄 朝海一志 百瀬健 杉山正和 霜垣幸治	デンソー デンソー 東京大学 東京大学 東京大学
7	フジクラ BEANS 研究所 東京大学	特願 2010-024776	2010/2/5	表面微細構造の形成方法及び表面微細構造を有する基体	額賀理 山本敏 寒川誠二 杉山正和	フジクラ フジクラ BEANS 研究所 東京大学
8	フジクラ BEANS 研究所 東京大学	特願 2010-024775	2010/2/5	微細構造の形成方法及び微細構造を有する基体	額賀理 寒川誠二 杉山正和	フジクラ BEANS 研究所 東京大学
9	オムロン 静岡大学 東京大学	特願 2010-054035	2010/3/11	MEMS 及び MEMS の製造方法	植木真治 今本浩史 橋口原 西森勇貴 杉山正和	オムロン オムロン 静岡大学 静岡大学 東京大学
10	三菱電機	特願 2010-049985	2010/3/8	光学フィルター	小川新平	三菱電機
11	フジクラ BEANS 研究所 東京大学	特願 2010-161870	2010/7/16	微生物又は細胞を捕捉するための基体、及び該基体の製造方法	額賀理 山本敏 田端和仁 杉山正和	フジクラ フジクラ BEANS 研究所 東京大学

1.4. 研究開発項目③：マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

番号	出願者	出願番号	出願日	名称	発明者	所属
1	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2009-147519	2009/6/22	紫外線露光方法、紫外線露光装置及び電铸モールドパターンの作製方法	銘苺春隆 小泉修 上野昭久 高橋正春	産総研 産総研 産総研 産総研
2	三菱電機	特願 2009-158767	2009/7/3	ミストジェット式記録ヘッド	横山吉典 福本宏	三菱電機 三菱電機
3	三菱電機	特願 2009-212965	2009/9/15	プラズマ生成装置	出尾晋一 吉田幸久 村上隆昭	三菱電機 三菱電機 三菱電機
4	三菱電機	特願 2009-271595	2009/11/30	機能膜形成方法及び機能膜形成体	出尾晋一 福本宏 横山吉典 村上隆昭 吉田幸久	三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機
5	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2009-222757	2009/9/28	繊維状基材および機能性フレキシブルシート	銘苺春隆 小林健 伊藤寿浩	独立行政法人産業技術総合研究所
6	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2009-168496	2009/7/17	MEMSベースの露光モジュール及び関連技術	張毅 三村秋男 松本壮平 伊藤寿浩	産総研 BEANS 研究所 産総研 産総研
7	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2009-227403	2009/9/30	自己組織化膜作製法	石田敬雄	独立行政法人産業技術総合研究所
8	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2009-226455	2009/9/30	ナノ構造体形成方法	石田敬雄 伊藤寿浩	産総研 産総研
9	三菱電機	特願 2010-072577	2010/3/26	大気圧プラズマ成膜装置及び方法	吉田幸久 村上隆昭 横山吉典 出尾晋一 武田宗久 伊藤寿浩 高木秀樹 銘苺春隆	三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機 産総研 産総研 産総研
10	三菱電機	特願 2010-154873	2010/7/7	大気圧プラズマ処理装置	横山吉典 村上隆昭 吉田幸久 出尾晋一	三菱電機 三菱電機 三菱電機 三菱電機
11	独立行政法人産業技術総合研究所	特願 2010-168284	2010/7/27	エレクトロニクスステキスタイル用接点構造及びその製造方法	クンプアン ソマワン 三宅晃司 伊藤寿浩	産総研 産総研 産総研

12	三菱電機	海外出願 (PCT 出願)	2010/7/15	プラズマ生成装 置	出尾晋一 吉田幸久 村上隆昭	三菱電機 三菱電機 三菱電機
----	------	------------------	-----------	--------------	----------------------	----------------------

1.5. 研究開発項目④：異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの開発無し。

2. 学会発表その他の成果、普及活動リスト

2.1. 研究開発項目①-A : バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発

2.1.1. 論文投稿リスト

i) H20FY

ii) H21FY

- 1 Yuya Morimoto, Wei-heong Tan, Yukiko Tsuda and Shoji Takeuchi, "Monodisperse semi-permeable microcapsules for continuous observation of cells", Lab on a Chip, 2009, Volume 9, Issue 15.
- 2 Yukiko Tsuda, Yuya Morimoto, Shoji Takeuchi, "Monodisperse Cell-Encapsulating Peptide Microgel Beads for 3D Cell Culture", Langmuir, 2010, 26 (4), pp 2645–2649.

iii) H22FY

- 1 Midori Neigishi-Kato, Yukiko Tsuda, Hiroaki Onoe, and Shoji Takeuchi: A neurospheroid network-stamping method for neural transplantation to the brain, Biomaterials, accepted.
- 2 Kaori Kuribayashi, Yukiko Tsuda, Hajime Nakamura and Shoji Takeuchi: Micro-patterning of Phosphorylcholine-based Polymers in a Microfluidic Channel, Sensors and Actuators B, vol. 149(1), pp. 177-183, 2010
- 3 N. Misawa, H. Mitsuno, R. Kanzaki, S. Takeuchi: A Highly Sensitive and Selective Odorant Sensor using Living Cells Expressing Insect Olfactory Receptors, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, accepted
- 4 Hideaki Shibata*, Yun Jung Heo*, Teru Okitsu, Yukiko Tsuda, Tetsuro Kawanishi, and Shoji Takeuchi: Injectable hydrogel microbeads for fluorescence-based continuous glucose monitoring, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, accepted
- 5 Hitoshi Matsui, Tomoharu Osada, Yasuyuki Morishita, Masaru Sekijima, Teruo Fujii, Shoji Takeuchi, Yasuyuki Sakai: Rapid and Enhanced Repolarization in Sandwich-cultured Hepatocytes on an Oxygen-permeable Membrane, Biochemical Engineering Journal, accepted

2.1.2. 学会発表リスト

i) H20FY

- 1 酒井康行, 藤井輝夫: 「ヒト体内動態予測を目指した新規 *in vivo* 培養系複合化・疑似三次元化・マイクロ化」, シンポジウム「医薬品探索・開発のための細胞アッセイ技術」, (2009/1/8) .
- 2 松井等, 津田行子, 山本尚子, 館野実, 関島勝, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行: 「医

- 薬品候補化合物の代謝産物の評価に役立つ試験デバイス開発のための CYP3A4 マイクロカプセル化」, 日本トキシコロジーシンポジウム「医薬品探索・開発のための細胞アッセイ技術」, (2009/1/8) .
- 3 M.Umetsu, T.Hattori, R.Asano, T.Adschiri, I.Kumagai : "Application of biotechnology to nanotechnology: Peptide and antibody engineering as biointerface molecules" ,第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2008/10/23) .
 - 4 A.Adachi, Y.Morimoto and S.Takeuchi: "Encapsulation of biomaterials in semi-permeable membrane" ,第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2008/10/23) .
 - 5 H.Ishihara, K.Iwai, and S.Takeuchi: "A Resettable Dynamic Micro Array" ,第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2008/10/23) .
 - 6 Y.Tsuda, Y.Morimoto and S.Takeuchi: "3D cell culture using monodisperse peptide hydrogel beads" , μ -TAS 2008, San Diego, USA, (2008/Oct).
 - 7 S.Yoshizawa, S.Ota and S.Takeuchi: "Lipid Bilayer enclosed Microchamber Array for Analyzing Cellular Transmembrane" , 17th CDB Meeting , (2008/Oct) .
 - 8 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治: 「三次元ヘテロ組織化へ向けた均一直径細胞ビーズの調製」, 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2008, (2008/Nov) .
 - 9 Y.Tsuda, Y.Morimoto and S.Takeuchi: "Microfluidic Technology for Tissue Engineering" , The 15th International Display Workshops, (2008/Dec) .
 - 10 Y.Tsuda, Y.Morimoto and S.Takeuchi : "Mobile micro-tissues in monodisperse 3D cell culture beads" , IUMRS-ICA 2008, (2008/Dec) .
 - 11 Y.Morimoto, Y.Tsuda and S.Takeuchi: "Reconstruction of 3D hierarchic micro-tissues using monodisperse collagen" , MEMS 2009, (2009/Jan) .
 - 12 Y.Tsuda, M.Negishi-Kato and S.Takeuchi: "Size-controlled islet-cell spheroids for geometric analysis of insulin secretion" , MEMS 2009, (2009/Jan) .
 - 13 H.Ishihara, K.Kuribayashi and S.Takeuchi: "Arraying Single Adherent Cells by Microplate Self-Assembly" , MEMS 2009, (2009/Jan) .
 - 14 K.Iwai and S.Takeuchi: "A Dynamic Microarray with Pneumatic Valves for Selective Trapping and Releasing" , MEMS 2009, (2009/Jan) .
 - 15 R.Gojo, N.Kotake, T.Suzuki, K.Mabuchi and S.Takeuchi: "A Flexible Regeneration Microelectrode with Cell-Growth Guidance" , MEMS 2009, (2009/Jan) .
 - 16 N.Misawa, h.Mitsuno, R.Kanzaki and S.Takeuchi: "Microfluidic Odorant Sensor with Frog Eggs Expressing Olfactory" , MEMS 2009, (2009/Jan).
 - 17 K.H.Park, H.G.Park and S.Takeuchi: "Generation and Selective Retrieval of Micro Droplets" , MEMS 2009, (2009/Jan).

ii) H21FY

- 1 下山雄土,尾上弘晃,津田行子,竹内昌治,「筋細胞マイクロゲルファイバ」,特定領域班会議 (2009).
- 2 H. Shibata, Y. Tsuda, T. Kawanishi, N. Yamamoto, T. Okitsu and S. Takeuchi,"Implantable fluorescent hydrogel for continuous blood glucose monitoring",The 15th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems(Transducers2009) (2009/6/21).
- 3 Yoshihiko Watanabe, Toshihisa Osaki, and Shoji Takeuchi,"ELECTRICAL RECORDING OF LIPID MEMBRANE IN A MICROFLUIDIC DEVICE",The 15th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems(Transducers2009/6/21).
- 4 松井等,Fanny Evenou,山本尚子,竹内昌治,藤井輝夫,酒井康行,"Sandwich Culture of Hepatocytes on Polydimethylsiloxane Membrane Augments Bile Canalicular Network and Enhances Hepatobiliary Transport",Drug Metabolism and Disposition (2009/8/30-9/3).
- 5 松井等,Fanny Evenou,山本尚子,関島勝,竹内昌治,藤井輝夫,酒井康行,“ENHANCED DEVELOPMENT OF A BILE CANALICULI NETWORK IN HEPATOCYTE SANDWICH CULTURE WITH DIRECT OXYGEN SUPPLY THROUGH POLYDIMETHYLSILOXANE MEMBRANES” ,The 7th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (2009/8/30-9/3).
- 6 松井等,Fanny Evenou,山本尚子,関島勝,藤井輝夫,竹内昌治,酒井康行,「ガス透過性膜上での胆管形成および胆汁排出能解析」,「細胞を創る」研究会 2.0 (2009/10/2).
- 7 Nobuo Misawa, Hidefumi Mitsuno, Ryohei Kanzaki, and Shoji Takeuchi,"Biohybrid Chemical Sensor Composed of Microfluidic Device and Cell",International Conference Solid State Device and Materials (SSDM2009). 2009/10/9
- 8 下山雄土,尾上弘晃,津田行子,竹内昌治,「骨格筋細胞を培養したマイクロゲルファイバの構築」,第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009/10/15).
- 9 鈴木幸人,谷村直樹,竹内昌治,「Flow Focusing デバイスにおける液滴形成メカニズムの検討」,第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009).
- 10 三澤宣雄,光野秀文,神崎亮平,竹内昌治,「膜タンパク質を選択的に発現させた細胞による多チャンネル化学量センサ」,第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009/10/16).
- 11 柴田秀彬,津田行子,川西徹朗,山本尚子,興津輝,竹内昌治,「グルコース応答性蛍光ゲルビーズによる皮下埋め込み血糖値センサー」,第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009/10/16).

- 12 鈴木幸人、谷村直樹、竹内昌治 「Flow Focusing デバイスにおける液滴形成メカニズムの検討」 第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009).
- 13 尾上弘晃,竹内昌治,「編むことで構成された 3 次元マイクロハイドロゲル構造」,第 47 回日本生物物理学会年会 (2009/10/31).
- 14 根岸-加藤 みどり,津田行子,竹内昌治,"A THREE-DIMENSIONAL NEURONAL NETWORK FORMED FROM PATTERNED CORTICAL SPHEROIDS",The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2009). 2009/11/2
- 15 Nobuo Misawa, Hidefumi Mitsuno, Ryohei Kanzaki and Shoji Takeuchi,"Cell Based High Specific Multichannel Chemical Sensor",The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2009).2009/11/3
- 16 Hiroaki Onoe, Shoji Takeuchi,"Kintting Hydrogel Microfibers: A Method to Fabricate 3D Hydrogel Microstructures Containing Biomaterials",The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2009). 2009/11/3
- 17 K. Kuribayashi, H. Onoe, S. Takeuchi,"ASSEMBLY OF 3D MICROSTRUCTURES POWERED BY CELLS",The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2009). 2009/11/3
- 18 三澤宣雄,光野秀文,神崎亮平,竹内昌治,"Cell Based High Specific Multichannel Chemical Sensor",The 13th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2009). 2009/11/3
- 19 松井等,Fanny Evenou,山本尚子,関島勝,藤井輝夫,竹内昌治,酒井康行,「酸素透過性膜上における肝細胞の効率的な毛細胆管形成および胆汁排出能増強」,日本動物実験代替法学会 第 22 回大会 (2009/11/13).
- 20 小島伸彦, "酸素透過膜を用いる肝細胞の擬似三次元培養",INCHEM TOKYO 2009 産学官マッチングフォーラム (2009/11/18).
- 21 根岸-加藤 みどり,津田行子,竹内昌治,"TRANSPLANTATION OF A NEUROSPHEROID NETWORK ONTO THE RAT BRAIN",The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2010).2010/1/26
- 22 Hiroaki Onoe, Riho Gojo, Yukiko Tsuda, Daisuke Kiriya, Shoji Takeuchi,"Core-Shell Gel Wires for the Construction of Large Area Heterogeneous Structures with Biomaterials ",The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2010). 2010/1/23-28
- 23 小島伸彦,「酸素透過素材を用いた肝細胞培養」,第 9 回 日本再生医療学会総会 (2010/3/18).

- 24 津田行子,森本雄矢,竹内昌治,「精密組織設計のための細胞ビーズ化技術」,第9回 日本再生医療学会総会 (2010/3/19).
- 25 津田行子,森本雄矢,竹内昌治,「均一直径細胞ビーズを用いた三次元組織構築」,第9回 日本再生医療学会総会 (2010/3/19).

iii) H22FY

- 1 桑原陽太、横山憲二,「Assembling vascular endothelial growth factor receptor in lipid membrane for Bio-MEMS device」, Biosensors2010(SECC) 2010/5/25
- 2 柴田秀彬、許允禎、興津輝、津田行子、川西徹朗、竹内昌治、「蛍光ゲルビーズの作製方法、蛍光特性、生体への埋め込み実験結果」、電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会 バイオ・マイクロシステム研究会 2010/6/18
- 3 渡辺吉彦、大崎寿久、竹内昌治、「脂質二重膜によるマイクロフルイディクスデバイス」電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会 2010/6/18
- 4 桑原陽太、横山憲二、「VEGF 結合活性」第10回日本蛋白質科学会年会 2010/6/16-18
- 5 小島伸彦、竹内昌治、酒井康行 「ヘテロスフェロイドの自己組織化」第17回肝細胞研究会 2010/6/18
- 6 小島伸彦、竹内昌治 「ミニチュア臓器作製プロセス」6th World Congress on Biomechanics 2010/8/4

2.1.3. セミナー・講演会・展示会

i) H20FY

ii) H21FY

- 1 関島勝、松井等、館野実「三菱化学ホールディングス：グループ各社の R&D ポスター発表会」2009/10/28
- 2 柴田秀彬 「テルモ研究開発部 研究発表会」テルモ(株) 2010/1/15-16
- 3 渡辺吉彦 「オリンパス研究開発センター精密技術開発本部 BEANS 報告会」オリンパス(株) 2010/2/2

iii) H22FY

2.1.4. 刊行物・専門誌掲載

i) H20FY

ii) H21FY

- 1 竹内昌治 「理系ナビ」に掲載

- 「マイクロビーズはハツカネズミを救えるか？」 2009/7/1
- 2 竹内昌治 専門誌掲載「化学」2009.8月号「血糖値の上昇で光る微小センサー」
 - 3 竹内昌治「デバイス技術で自然を超える 超自然界で需要創出。人工細胞をデバイス技術で実現」,日経マイクロデバイス 2010 1月号

iii) H22FY

- 1 竹内昌治 専門誌掲載「Diabetes Journal Vol.38,No.2,2010」
- 2 竹内昌治 刊行物記事 PHARM TECH JAPAN Vol.26,No.9(2010)

2.1.5. マスメディア

i) H20FY

- 1 酒井康行、藤井輝夫 【日経産業新聞に掲載】
「肝細胞、立体的に培養 東大、肝臓と同じ働き確認」2008/11/21
2. 3. 竹内昌治、森本雄矢、津田行子、「細胞人形」【TV--NHK ニュース 18&21 時】
NHK ニュース WEB SITE にも掲載 2009/1/22

4.5.6.7.8.9.10.11..竹内昌治、森本雄矢、津田行子 「細胞人形」【新聞掲載】

- 2009/1/23 毎日新聞 (10 面夕刊)
- 2009/1/23 日経産業新聞 (10 面 B E)
- 2009/1/23 産経新聞 (朝刊 23 面)
- 2009/1/23 日本経済新聞 (朝刊 34 面)
- 2009/1/23 読売新聞 (朝刊 36 面)
- 2009/1/26 日刊工業新聞 (18 面)
- 2009/1/30 週刊 科学新聞 (1 面)
- 2009/2/2 朝日新聞 (朝刊 8 面)

ii) H21FY

- 1 竹内昌治 【TV---NHK ニュース】
「光る耳！？～体内で光る血糖値センサーの開発～」 2009/6/19

2.3.4.5.6.7. 竹内昌治 「光る耳」【新聞掲載】

- 2009/6/20 朝日新聞 (夕刊 10 面)
- 2009/6/20 日本経済新聞 (朝刊 38 面)
- 2009/6/20 毎日新聞 (朝刊 25 面)
- 2009/6/21 読売新聞 (朝刊 2 面)
- 2009/6/22 化学工業日報 (朝刊 1 面)
- 2009/6/22 日経産業新聞 (朝刊 12 面)

8. 竹内昌治 B S ジャパン 世の中進歩堂

「MEMS『生活習慣病を改善！？世にも奇妙なビーズが登場』」 2009/9/13

iii) H22FY

1.2. 竹内昌治 【新聞掲載】

2010/5/1 産経新聞（朝刊 20 面）

2010/5/1 日本経済新聞（朝刊 34 面）

3. 竹内昌治 「人の指」【TV--日本テレビ「世界一受けたい授業」】

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

4. 竹内昌治 You Tube 動画ニュース Implantable blood sugar sensor: DigInfo

2.2. 研究開発項目①-B：有機材料融合プロセス技術の開発

2.2.1. 論文投稿リスト

i) H20FY

- 1 中田学、河野謙司、安松真麻、八尋正幸、安達千波矢 「表面エネルギー制御を用いた真空蒸着による低分子有機材料のナノドット形成」 Applied Physics Letters, 2009/March

ii) H21FY

- 1 Manabu Nakata, Kenji Kawano, Mao Yasumatsu, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Formation of Organic Nanodots with a Minimum Diameter of 40nm Using Conventional Vacuum Vapor Deposition, Applied Physics Express 3, 055201(2010)
- 2 Takatoshi Nishio, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi, "Preparation under High Humidity Conditions of Nanoporous Polymer Film with 80nm Minimum Pore Size", Applied Physics Express 3 (2010)

iii) H22FY

- 1 K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, and K. Miyazaki, Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ), Applied Physics Letters, 96, 253304(2010)
- 2 Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki, Process Optimization of Preparing Honeycomb-Patterned Polystyrene Films by Breath Figure Method, Journal of Mechanical Science and Technology, (査読中)
- 3 Makoto Kashiwagi, Shuzo Hirata, Kentaro Harada, Zheng Yanqiong, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi, Enhanced Figure of Merit of a Porous Thin

Film of Bismuth Antimony Telluride, Applied Physics Letter (査読中)

2.2.2. 学会発表リスト

i) H20FY

- 1 平出雅哉, 久保田智広, 鶴慶彦, 八尋正幸, 宮崎康次, 寒川誠二, 安達千波矢: 「中性粒子ビーム照射による有機薄膜の凝集状態制御と光学・電気特性への影響」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, (2009).
- 2 中田学, 安松真麻, 八尋正幸, 安達千波矢: 「低分子有機材料の自己組織的ナノドット形成」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, (2009).

ii) H21FY

- 1 安達千波矢, "Novel challenges for organic light emitting devices", 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE) (2009).
- 2 横山大輔, "Horizontal Molecular orientation in vacuum-deposited organic amorphous films", 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE) (2009).
- 3 平田修造, "Highly efficient long lived room temperature phosphorescence in organic materials under the atmosphere", 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE) (2009).
- 4 中田学, "Formation of 100nm-sized nanodot array of low-molecular-weight organic semiconducting materials in vacuum deposited films", 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE) (2009).
- 5 宮崎康次, "Numerical Calculation for fabrication of a Nano-Porous Polymer Film", 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE) (2009).
- 6 宮崎康次, 「ナノ構造の熱物性とMEMSを利用した熱測定」, 第1回マイクロ・ナノ工学シンポジウム (2009).
- 7 宮崎康次, "NUMERICAL CALCULATION OF A NANO-POROUS POLYMER FILM PROCESSING", 5th Taiwan-Japan Workshop on Mechanical and Aerospace Engineering (2009).
- 8 Ayataka Endo, Mai Ogasawara, Takahashi Atsushi, Yokoyama Daisuke, Kato Yoshimine and Adachi Chihaya, "Thermally Activated Delayed Fluorescence From Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence", 2009 MRS Fall Meeting (2009).
- 9 M Hirade, H Nakanotani, M Yahiro, C Adachi, "Formation of Organic Crystalline Nano-Structures and their Application to Organic Solar Cells", 2009 MRS Fall Meeting (2009).
- 10 M Nakata, K Kawano, M Yasumatsu, M Yahiro, C Adachi, "Formation of 100 nm-sized

- ized nanodot array of low-molecular-weight organic semiconducting materials in vacuum deposited films",2009 MRS Fall Meeting (2009).
- 11 S Hirata,C Adachi,"Novel Organic Reversible Saturable Absorber Activated by Weak Optical Input",2009 MRS Fall Meeting (2009).
 - 12 中田学,河野謙司,安松真麻,八尋正幸,安達千波矢,「真空蒸着による有機半導体ナノドット形成と有機太陽電池への応用」,2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会(2010).
 - 13 平出雅哉,中野谷一,八尋正幸,安達千波矢,「結晶性ナノピラー構造の構築および有機薄膜太陽電池への応用」,2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会(2010).
 - 14 平田修造,安達千波矢,「非コヒーレント定常光で動作するオプティカルリミッター」,2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会(2010).
 - 15 Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki, Makoto Kashiwagi, Koji Miyazaki,"Process Optimization of Preparing Honeycomb-Patterned Polystyrene Films by Breath Figure Method",3rd International Symposium on Micro/Nano Technology (2010).
 - 16 横山大輔 真空蒸着中における有機アモルファス膜の光学異方性 In-Situ 測定 第70回応用物理学会 学術研究会 富山大学 2009/9/8-11
 - 17 平田修造、安達千波矢 非コヒーレント定常光動作するオプティカルリミッター 第58回応用物理学関係連合講演会 東海大学 2010/3/17-20
 - 18 Masaya Hirade,Tomohiro Kubota,Yoshihiko Tsuru,Masayuki Yahiro,Koji Miyazaki,Seiji Samukawa,Chihaya Adachi , Surface Modification of Organic Thin Films by Neutral Beam Irradiation, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009) 仙台国際ホテル 2009/10/6-9

iii) H22FY

- 1 Mao Sumino,Kentaro Harada, Chihaya Adachi ナノ膜厚制御による新規有機熱電素子構造の検討と熱電特性の評価について The 37th International Symposium on Compound Semiconductor 高松 2010/5/31-6/4
- 2 加藤邦久、中田安一、武藤豪志、檜尾幹広、安達千波矢 液晶性有機半導体部位を有するブロックコポリマーの合成とマイクロ相分離構造 第59回高分子学会年次大会 パシフィコ横浜 2010/5/26
- 3 隅野真央、原田健太郎、安達千波矢 Thermoelectric Properties of p-type Pentacene and n-type C60 Films for Application in Organic Thermovoltaic Devices, 2010年合成金属の科学と技術に関する国際会議 (ICSM2010) 京都国際会館 2010/7/5-8
- 4 原田健太郎、隅野真央、宮崎康次、安達千波矢、田中三郎 「ナノ膜厚制御による新規有機熱電素子構造の検討と熱電特性の評価について」 第7回日本熱電学会学術講演会, 2010/8/19

- 5 柏木誠、平田修造、原田健太郎、Zheng Yanquiong,宮崎康次、八尋正幸、安達千波矢,
「ナノポーラス $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3}\text{Sb}_{1.6}$ の熱電特性」第7回日本熱学会学術講演会 T S J 2010
東京大学弥生講堂 2010/8/19

2.2.3. セミナー・講演会・展示会

- 1 安達千波矢、八尋正幸、中田安一、VTT@フィンランド/Fraunhofer ISC@ドイツ/IMEC@ベルギー等で講演 Advancement in OLED application :
Display&Lighting, Micro-Nano Solutions at Lintec, Nanostructured Organic Semiconductors
- 2 安達淳治 「異分野融合が進むナノバイオ・有機エレクトロニクスと微細加工技術～BEANS プロジェクト/最先端有機光エレクトロニクス～」 「微細加工と表面機能」 専門委員会第10回（通算）首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス 2010/7/23

2.2.4. 【刊行物・専門誌掲載】

- 1 安達千波矢, 「デバイス技術で自然を超える 超自然界で需要創出 まずは有機材料の性能向上」, 日経マイクロデバイス 2010 1月号.

2.3. 研究開発項目②：3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

2.3.1. 論文投稿リスト

i) H20FY

ii) H21FY

- 1 植木真治,今本浩史,久保田智広,杉山正和,寒川誠二,橋口原,西森勇貴,「半導体への電界の浸みこみを考慮した静電アクチュエータの特性解析」,電気学会センサ・マイクロマシン(E)部門誌(2009).

iii) H22FY

2.3.2. 学会発表

i) H20FY

- 1 諸貫信行: "Integration of Top-Down and Bottom-up Processes", 第25回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2008).
- 2 山田英雄, 百瀬健, 和戸弘幸, 竹内幸裕, 川原伸章, 杉山正和, 霜垣幸浩: 「超臨界流体を用いたSiO₂製膜の開発」, 化学工学会第74回年会, (2009).
- 3 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 寒川誠二: 「中性粒子ビームの解析(1)」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会(2009).
- 4 渡辺尚貴, 新田仁, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 寒川誠二: 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会(2009).
- 5 高野隆好, 藤川紗千恵, 平山秀樹, 杉山正和: 「InAlGa_N四元混晶半導体を用いた深紫外発光量子ドットの作製」, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会(2009).

ii) H21FY

- 1 高野隆好,平山秀樹,杉山正和,「高Al組成InAlGa_N4元混晶を用いた深紫外発光量子ドットの結晶成長と発光特性」,第1回窒化物半導体結晶成長講演会(2009).
- 2 山田英雄,百瀬健,浅海一志,川原伸章,杉山正和,霜垣幸浩,「超臨界流体を用いたSiO₂製膜の開発」,電気学会センサマイクロマシンE部門総合研究会(2009).
- 3 Yasushi Tomizawa, Yongfang Li, Toshikatsu Akiba Gen Hashiguchi Koji Miyake, Yasuhisa Ando Masakazu Sugiyama, Hiroyuki Fujita, "Tribological Investigation for a Probe Nano Lithography (and other Applications) using Conductive Atomic Force Microscopy", World Tribology Congress 2009 (2009).
- 4 Yongfang Li, Yasushi Tomizawa, Toshikatsu Akiba, Gen Hashiguchi, Koji Miyake, Yasuhisa Ando, Masakazu Sugiyama, Hiroyuki Fujita, "Wear and Friction

Characteristics of a Pencil Type Microprobe for SPM Lithography", World Tribology Congress 2009 (2009).

- 5 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームの解析(2)～大口径中性粒子ビーム装置への適用～」, 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会 (2009).
- 6 百瀬健, 上嶋健嗣, 山田英雄, 杉山正和, 霜垣幸浩, 「高アスペクト比対応Cu超臨界製膜プロセスのMEMS応用に向けた表面選択性制御」, 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会 (2009).
- 7 額賀理, 山本敏, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「合成石英のフェムト秒レーザーアシスト・ドライエッチング(1)＝選択性評価＝」, 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会 (2009).
- 8 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 寒川誠二, 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析II」, 2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会 (2009).
- 9 阿波寄実, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, 「DRIE加工溝側壁の濡れ性を利用した選択的微粒子自己整列」, 日本機械学会 2009年度年次大会 (2009).
- 10 T. Momose, T. Uejima, H. Yamada, M. Sugiyama, and Y. Shimogaki, "Ultra-Conformal Metal Coating on High-aspect-ratio 3D Structures using Supercritical Fluid: Controlled Selectivity/Non-Selectivity", 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009).
- 11 高野隆好, 平山秀樹, 杉山正和, 「InAlGa_n 四元混晶半導体を用いた深紫外発光量子ドットの作製及び制御」, 第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009).
- 12 植木真治, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 西森勇貴, 「半導体への電界の浸みこみを考慮した静電アクチュエータの特性解析」, 第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009).
- 13 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析III」, 2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会 (2010).
- 14 額賀理, 山本敏, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「合成石英のフェムト秒レーザーアシスト・ドライエッチング(2)＝ナノ周期構造の選択的エッチング＝」, 2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会 (2010).
- 15 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームの解析(3)～ビーム角度分布の測定～」, 2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会 (2010).
- 16 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 大竹浩人, 寒川誠二, 「フッ素中性粒子ビームによるシリコンエッチング」, 2010年春季 第57回応用物理関係連合講演会 (2010).

- 17 富澤泰,李永芳,古賀章浩,橋口原,安藤泰久,藤田博之,「ナノサイズプローブ先端の電氣的コンタクト特性」,日本機械学会 IIP (情報・知能・精密機器) 部門講演会 (2010).
- 18 山田英雄,百瀬健,北村康宏,川原伸章,杉山正和,霜垣幸浩,「超臨界流体を用いた SiO₂ 製膜における酸化剤効果」,化学工学会 第 75 年会 (2010).
- 19 岩崎拓也,小野耕平,鈴木幸人,入江康郎,山田英雄,百瀬健,浅海一志,霜垣幸浩,杉山正和,「基板加熱型超臨界製膜装置の数値流体シミュレーション」,化学工学会 第 75 年会 (2010).
- 20 百瀬健,上嶋健嗣,山田英雄,杉山正和,霜垣幸浩,「CuMnO_x 密着層を用いた超臨界 Cu 製膜の下地選択性制御」,化学工学会 第 75 年会 (2010).

iii) H22FY

- 1 久保田智広、額賀理、植木真治、杉山正和、大竹浩人、寒川誠二「大口径中性粒子ビーム装置の開発とシリコンエッチング」平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会 2010/6/17-18
- 2 久保田智広、大竹浩人、寒川誠二 「Large Diameter Neutral Beam Source for Particle Low-damage Etching Processes」 18th International Vacuum Congress 2010/8/23-27
- 3 山田英雄、百瀬健、北村康宏、服部有、杉山正和、霜垣幸浩 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会 2010/6/17
- 4 山田英雄、百瀬健、北村康宏、服部有、杉山正和、霜垣幸浩 「超臨界流体を用いた SiO₂ 成膜における埋め込み特性評価」化学工学会第 42 回秋季大会 2010/9/6
- 5 久保田智広 「BEANS プロジェクトにおけるナノ立体構造加工関連の最近の成果」次世代センサ協議会第 58 回研究会 2010/6/4
- 6 額賀理、山本敏、久保田智広、寒川誠二、杉山正和「合成石英のフェムト秒レーザーアシスト・ドライエッチング～ナノ周期構造の選択的エッチング」平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会 2010/6/17
- 7 阿波寄実、相馬伸一、諸貫信行、杉山正和「高アスペクトトレンチへの選択的自己組織化微粒子配列」平成 22 年度電気学会 E 部門マイクロマシン・センサシステム研究会 2010/6/17
- 8 植木真治、西森勇貴、今本浩史、久保田智広、杉山正和、寒川誠二、橋口原「海面準位を考慮した櫛歯アクチュエータの特性解析」平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会 2010/6/17
- 9 富澤泰、李永芳、古賀章浩、橋口原、安藤泰久、藤田博之「ナノプローブ先端の力学的挙動と接触抵抗値の関係」平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会 2010/6/17

2.3.3. セミナー・講演会・展示会

- 1 久保田智広、「BEANS プロジェクト バイオ・有機材料融合プロセスと 3 次元ナノ構造形成プロセス」東京大学生産技術研究所公開 ポスター展示 2010/6/3
- 2 久保田智広、「次世代 MEMS デバイスのための低損傷加工」東京大学生産技術研究所公開 ポスター展示 2010/6/3

2.3.4. 刊行物・専門誌掲載

- 1 USEF レポート
「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発 (BEANS) 活動報告」2009/3/31
- 2 李永芳 「マイクロプローブの開発」(株)東芝 研究開発センター採用サイトへの掲載
2010 1 月
- 3 辰巳賢二 「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発 (BEANS) 活動報告」JAROS
ニュース 2010/2/22
- 4 秋山雅胤 「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発 (BEANS) 活動報告」USEF
レポート 2010/3/31
- 5 布施嘉春 海外出張報告「BEANS 宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術に関連した動向
調査」 USEF レポート 2010/3/31
- 6 富澤泰 「BEANS でのナノトライポロジ研究に関する概略説明」(株)東芝 新人採用
向けパンフレット 2010/07/17

2.4. 研究開発項目③：マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

2.4.1. 論文投稿リスト

i) H20FY

ii) H21FY

- 1 銘苅春隆,高橋正春,福島絵理,桧山善仁,"Thermal roller imprint on surface of Teflon perfluoroalkoxy inlet tube",Journal of Vacuum Science and Technology B (2009).
- 2 銘苅春隆,奥山千枝子,上野昭久,高橋正春,"Thermal Imprinting on Quartz Fiber using Glasslike Carbon Mold",Journal of Vacuum Science and Technology B (2009).
- 3 銘苅春隆,小泉修,上野昭久,高橋正春,"Guide structure with pole arrays imprinted on nylon fiber",Microelectronic Engineering 2009/12/1
- 4 銘苅春隆,小泉修,上野昭久,高橋正春,"Inclination of mold pattern's sidewalls by combined technique with photolithography at defocus-positions and electroforming",Microsystem Technology (2009).

iii) H22FY

- 1 銘苅春隆、高橋正春 「Imprinting of fluide structure to weave nylon fibers」 Journal of Vacuum Science and Technology A28(4),Jul/Aug 2010

2.4.2. 学会発表リスト

i) H20FY

- 1 伊藤寿浩, 三村秋男, 銘苅春隆, 高橋正春, 前田龍太郎: "Toward Development of Micromachining Process on Fiber Substrates", 第25回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2008) .
- 2 松本純一, 高田尚樹: 「Phase-Field モデルを用いた自由表面流れ直交基底気泡関数有限要素解析」, 第22回数値流体力学シンポジウム/日本流体力学学会, (2009) .
- 3 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平: 「マイクロ流体デバイスのための拡散界面モデルを用いた二相流体挙動の数値シミュレーション」, 日本機械学会関東支部第15期総会講演会/日本機械学会関東支部主催, (2009) .
- 4 Junichi Matsumoto, Naoki Takada and Sohei Matsumoto : "Two-Phase Flow Analysis based on a Phase-Field Model using Implicit Bubble Function Finite Element Method" , The 15th International Conference on Finite Elements in Flow Problems (FEF09), (2009) .

ii) H21FY

- 1 銘苅春隆,高橋正春,福島絵理,桧山善仁,"2D to 3D Imprinting on Surface of Teflon

- PFA Inlet Tube",The 53rd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication(EIPBN2009) (2009).
- 2 銘苅春隆,奥山千枝子,上野昭久,高橋正春,"Thermal Imprinting on Quartz Fiber using Glass-Like Carbon Mold",The 53rd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication(EIPBN2009) (2009).
 - 3 銘苅春隆,小泉修,上野昭久,高橋正春,"Formation of Inclined Sidewalls with Photolithography Moving Focus Position",8th International Workshop on High Aspect Ratio Micro Structure Technology(HARMST2009).
 - 4 松本荘平,高田尚樹,松本純一,「マイクロスケール混相流を応用する細管基材内構造形成」, 日本混相流学会年会講演会 (2009).
 - 5 銘苅春隆,小泉修,上野昭久,高橋正春,"Guide structure with pole arrays imprinted on Nylon fiber",The 35th International Conference on Micro and Nano Engineering(MNE2009).
 - 6 松本壯平,高田尚樹,松本純一,「中空繊維状基材内微細セル状構造作成プロセス」,第1回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム (2009). 2009/10/15
 - 7 小林健,柴山学久,「機能性繊維の製織によるフレキシブルシートデバイスの開発」,第1回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム (2009). 2009/10/15
 - 8 三村秋男,伊藤寿浩,武田宗久,「インクジェットを用いた繊維状基材への薄膜塗布技術」,第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 2009/10/15
 - 9 柴山学久,伊藤寿浩,「ダイコーティング法による繊維状基材へのナノ機能膜塗布技術」,第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 2009/10/15
 - 10 横山吉典,村上隆昭,吉田幸久,伊藤寿浩,「ミストジェット技術による Si 微粒子吐出」,第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 2009/10/16.
 - 11 村上隆昭,吉田幸久,横山吉典,伊藤寿浩,「大気圧プラズマ化学輸送法を用いたシリコン成膜技術開発」,第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2009).
 - 12 銘苅春隆,高橋正春,"Imprinting of Guide Structures to Weave Nylon Fibers",AVS International Symposium & Exhibition(AVS 2009). 2009/11/12
 - 13 銘苅春隆,高橋正春,"Fiber Imprinting to Develop Fiber-On-Devices",The 8th International Nanoimprint and Nanoprint Technology Conference (NNT 2009). 2009/11/12
 - 14 石田敬雄,伊藤寿浩,"Excimer Assisted Low-Temperature Annealing of Electro-Spinning Deposited Titanium Oxide Nanowires",22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2009). 2009/11/16-19
 - 15 三村秋男,柴山学久,武田宗久,伊藤寿浩,"High-speed Laser-sintering of Nano-metal Inks (Cu and Ag) for Inkjet Printing on Quartz Fiber Substrates",The 16th International Display Workshop (2009). 2009/12/9-11

- 16 松本純一,高田尚樹,松本壮平,"Phase-Field モデル自由表面問題における Cahn-Hilliard 方程式の陰的混合有限要素法の検討",第 23 回数値流体力学シンポジウム 2009/12/18
- 17 張毅,Lu Jian,三村秋男,松本壮平,伊藤寿浩,"MEMS-BASED EXPOSURE MODULE FOR CONTINUOUS LITHOGRAPHY PROCESS ON FIBER SUBSTRATES",The 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2010). 2010/1/24-28
- 18 三村秋男,柴山学久,武田宗久,伊藤寿浩,「インクジェットによる石英ファイバへの Ag 配線技術」,第 24 回エレクトロニクス実装学会講演会 (2010). 2010/3/10
- 19 横山吉典,村上隆昭,吉田幸久,伊藤寿浩,「ミストジェット技術を用いた Si 微粒子塗布」,第 24 回エレクトロニクス実装学会講演会 (2010). 2010/3/10
- 20 高松誠一,小林健,柴山学久,三宅浩司,伊藤寿浩,「導電性高分子ダイコーティング法を用いた大面積タッチセンサの製作方法に関する研究」,第 24 回エレクトロニクス実装学会講演会 (2010). 2010/3/10
- 21 銘苅春隆,高橋正春,福島絵理,「スライド式ローラーインプリントによるテフロン PFA 中空ファイバー表面へのパターンニング」,2010 年度精密工学会春季大会 学術講演会 (2010). 2010/3/16
- 22 銘苅春隆,奥山千枝子,上野昭久,高橋正春,「石英ガラスファイバー表面での熱インプリントによる微細構造作製」,2010 年度精密工学会春季大会 学術講演会 (2010).2010/3/16
- 23 銘苅春隆,高橋正春,福島絵理,「テフロン PFA 中空ファイバーへのローラーインプリント」,2010 年春季 第 57 回応用物理関係連合講演会 (2010). 2010/3/19
- 24 銘苅春隆,奥山千枝子,上野昭久,高橋正春,「角型石英ガラスファイバー表面への熱インプリント」,2010 年春季 第 57 回応用物理関係連合講演会 (2010). 2010/3/19
- 25 松本純一,高田尚樹,松本壮平,"Implicit mixed finite element method for phase-field model free surface flow",2nd International Workshops on Advances in Computational Mechanics (IWACOM-II) (2010).2010/3/29-31
- 26 板橋健太郎、松本壮平、金子暁子、阿部豊 「T 型微細混合部内における気液二相スラグ流の形成過程」 日本機械学会関東支部第 16 期総会講演会 2010/3/11

iii) H22FY

- 1 松本純一,高田尚樹,松本壮平 「陰的混合有限要素法を用いた気液二相流解析法を開発、解析例として壁面上の液滴分裂 3 次元解析、スラグ流の 2 次元解析」 第 15 回計算工学講演会 2010/5/27
- 2 伊藤寿浩、高松誠一、小林健、柴山学久、三宅浩司 「Continuous nano/micro-machining and weaving integration process for fiber substrate」 SYMPOSIUM on Design Test Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DPIP2010) 2010/5/5

- 3 銘苺春隆、大友明宏、高木英樹「Hot Press on Plastic Fibers using Plane Mold」The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography ASNIL2010 2010/7/1
- 4 大友明宏、銘苺春隆、高木秀樹、小久保光典、後藤博史「繊維状デバイス用インプリントシステム」The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography ASNIL2010 2010/7/1

2.4.3. セミナー・講演会・展示会

- 1 銘苺春隆,高木秀樹,高橋正春,「繊維状基材の立体インプリント技術」,SEMICON Japan2009 (2009).

2.4.4. 刊行物・専門誌掲載

- 1 「大面積デバイスの連続製造 非真空と機織りで低コスト化」,
日経マイクロデバイス 2009 7月号.
- 2 「繊維デバイスによる接触検知シートが登場」, 日経 Tech-On!. 2009/8/21

2.4.5. マスメディア

- 1 「あらゆるモノの表面にデバイス 適所で情報入出力 印刷・繊維技術生かす」,
日経産業新聞 2009/7/17.

2.5. 研究開発項目④：異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの開発，その他、技術研究組合 BEANS 研究所関連

2.5.1. セミナー・講演会・展示会

i) H20FY

- 1 「次世代技術としての BEANS のプロセス技術とその展望について」第 14 回国際マイクロマシン・ナノテクシンポジウム 2008/7/29
- 2 「BEANS によって創生される新しいライフスタイル (環境・エネルギー、医療・福祉、安全・安心) から」 MEMS フォーラム 2008/8/1
- 3 安達淳治 “MEMS 市場拡大に向けて - 第 1 世代 MEMS～第 3 世代 MEMS(BEANS) - ” , マイクロナノ 2008 MEMS フォーラム, 東京, (2008). 2008/8/1
- 4 安達淳治 「From Integrated MEMS to BEANS: Hetero-Functional Integrated Device」 COMS2008 Puerto Vallarta Mexico 2008/9/1-4
- 5 安達淳治 「From Integrated MEMS to BEANS」 MINAPIM セミナー Manaus Brazil 2008/9/11-13
- 6 Y.Takei, J.Adachi, M.Takeda and A.Yusa: " BEANS Project" Hetero-Functional Integrated Device Process Development Project" , The 15th International Display Workshops, (2008) .新潟 2008 12 月
- 7 武田宗久: 「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトについて」, 第五回豊橋技術科学大学 産官学交流フォーラム 2008 「機能集積化知能デバイスの開発研究」異分野融合が進むセンサ/MEMS 分野, (2008) 2008/10/15
- 8 J.Adachi: "From Integrated MEMS to BEANS:Hetero-Functional Integrated Device" , UC Berkeley Tokyo MEMS/NEMS Symposium, (2008). 2008/12/10
- 9 第 1 回 BEANS プロジェクトセミナー@東京大学生産技術研究所 2008 7 月
- 10 第 19 回マイクロマシン/MEMS 展@東京ビッグサイト 2008/7/30-8/1
- 11 「BEANS プロジェクト紹介」 NANO KOREA2008- Microtech 2008/8/27-29
- 12 第 25 回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム 2008/10/22-24

ii) H21FY

- 1 安達淳治, "Hetero-functional Integrated Devices with NanoBio Technologies", Leti - MMC Joint Workshop (2009). 2009/6/8-12 フランス
- 2 藤田博之, "BEANS, Process Integration for Hetero-Functional Integrated Devices", Leti - MMC Joint Workshop (2009). 2009/6/8-12
- 3 竹井裕 COMS2009 2009/8/31-9/2 「BEANS てくのろじい」に掲載
- 4 安達淳治, "BEANS Project: Hetero-Functional Integrated Device Technology Development", EPoSS General Assembly & Annual Forum2009 .Italy 2009/10/9

- 5 竹井裕、「BEANS Project 研究開発体制および知財マネジメントの仕組み」,国際特許流通セミナー2010, ホテル日航東京 2010/1/26
- 6 安達淳治,「BEANS プロジェクトの特徴と最新成果」,第16回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム (2010). 2010/2/22
- 7 第2回 BEANS プロジェクトセミナー@東京大学生産技術研究所 2009/5/29
- 8 第3回 BEANS プロジェクトセミナー@東京ビッグサイト マイクロマシン/MEMS 展
- 9 マイクロマシン/MEMS 展@東京ビッグサイト 「BEANS 展示ブース」2009/7/29-31

iii) H22FY

- 1 マイクロマシン/MEMS 展@東京ビッグサイト 「BEANS 展示ブース」2010/7/28-30
- 2 第4回 BEANS プロジェクトセミナー@東京ビッグサイト東5ホール 2010/7/29,
藤田博之、竹内昌治、安達千波矢、杉山正和、木股雅章、伊藤寿浩

2.5.2. 刊行物・専門誌掲載

- 1 藤田博之,「異分野融合が生み出す MEMS の進化」,Semiconductor FPD World 2009.8.

以上

2. 分科会における説明資料

次ページより、プロジェクト推進・実施者が、分科会においてプロジェクトを説明する際に使用した資料を示す。

「異分野融合型次世代デバイス製造 技術開発プロジェクト」 中間評価分科会資料

ープロジェクト概要説明ー
平成22年9月10日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
機械システム部

I. 事業の位置付け・必要性について (1)NEDOの関与の必要性・制度への適合性

事業の背景



国のプログラムにおける位置付け

経済産業省「ロボット・新機械イノベーションプログラム」

1. 目的

我が国の製造業を支えてきたロボット技術・機械技術を基盤とし、IT技術・知能化技術などの先端的要素技術との融合を促進することにより、家庭、医療・福祉、災害対応など幅広い分野で活躍する次世代ロボットや新機械技術の開発・実用化を促進し、生産性の向上と人間生活の質の向上を実現するとともに、我が国経済社会の基盤である製造業の競争力の維持・強化を目指す。

2. 達成目標

(1) 我が国製造業の高度化に必要な不可欠な基盤技術である機械分野においては、バイオ技術やIT技術などの異分野技術を活用した従来の機械の概念を超えた**新しい機械の創造**及びその計測技術の確立を図ることを目標とする。例えば、**2015年**頃に革新的MEMSの本格普及を目指すことにより、**安全・安心な社会**の構築に貢献

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト

- ① 新しい機械→異分野融合による革新的MEMSの実現
- ② 2015年→途中段階でも実用化が可能な研究成果については、スピンアウトし実用化を促進
- ③ 安全・安心→健康・医療への応用

上位プログラムの目標達成に貢献できる

海外の動向

- 欧米各国ともマイクロ・ナノ・バイオ関連で日本をはるかに上回る規模の国家プロジェクトを積極的に推進している。
 - ・DARPAのMicro/Nano/Bio 関連予算 total:【 793M\$(2009) 】
 - ・NIHのNanotech関連予算 total:【 343M\$(2009) 】
 - ・NSFのNanotech関連予算 total:【 409M\$(2009) 】
 - ・EU FP7におけるMicrosystems関連予算total:【 83M €(2009) 】
- 異分野融合技術に関しても、More than Mooreの流れで、各国とも実施しているが、日本は欧州より約1年先行してBEANSプロジェクトを実施している。
 - ・EU FP7: Microsystems and Smart Systems Technologies Program (Heterogeneous Integration and Autonomous Systems) 【 27 M€(2009) 】
 - ・DARPA: Mixed Technology Integration Program MT-15 (Microelectronics paradigm to include the integration of heterogeneous or mixed technology) 【 144M\$(2009) 】
- 但し、BEANSプロジェクトのような異分野融合型次世代デバイス製造技術のプラットフォーム構築のプログラムはない。

NEDOの事業としての妥当性

- ①20年後の社会の国家的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創る革新的デバイスの創製を目指すものであり、公共性が高い
- ②未来デバイス実現のキーとなるのが、従来の延長線上ではない、不連続な進歩が期待される創造的な研究開発であるため、企業が単独で開発資源を投入するのはリスクが高く、民間のみによる取り組みを期待することは難しい
- ③トップダウンである微細加工プロセスとボトムアップであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立を狙いとする世界でも類を見ない壮大で挑戦的な試みであり、NEDOが関与する意義が高い

事業概要

<目的>

将来の革新的次世代デバイス(BEANS)の創出に必要な異分野融合コンセプトに基づいた基盤的プロセス技術群を開発し、プラットフォームを確立する。

<目標>

革新的次世代デバイス の創出に必要な基盤的プロセス技術群を開発

【内容】

1. 研究開発期間:平成20年度～平成24年度(5年間)
2. 平成22年度までの予算額:約30.5億円
(平成21年度の補正予算は含まず)
3. 研究開発項目:
 - ① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発
 - ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
 - ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
 - ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備
 - ⑤ 高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発 (H21補正事業)
【中間評価対象外】

研究開発項目別目標 (1/6)		
研究開発項目	中間目標	最終目標
① A バイオ材料融合プロセス技術の開発	目標設定の考え方	<ul style="list-style-type: none"> 次世代デバイス開発には高感度、高効率、生体・環境適合等の機能や機構の実現が必要。 各種材料の融合の際に、界面を制御し、使用環境において長期間安定化させるプロセスおよび同種または異種のバイオ材料を高次構造化するプロセスの開発が必要。 界面融合プロセスに関しては、医療用途として有用なハイドロゲル及び特異的分子認識能を有する膜タンパク導入が可能な人工脂質二重膜を目標に設定。 高次構造化プロセスの目標に関しては、目標としてはバイオ異種材料による3次元組立プロセス技術の確立としているが、薬物動態で期待されている肝細胞による胆管の形成および肝臓由来HepG2細胞や血管内皮細胞のMS1細胞等の2種類以上の異種細胞の3次元組立を自主目標に設定。
	(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標の機能を発現させる材料及び手法の選定 体内で機能するハイドロゲルなどのバイオ材料及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術の確立。 ナノ界面融合プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ハイドロゲル: 1週間以上安定機能 人工脂質二重膜: 2時間以上安定
	(2A) バイオ高次構造化プロセス	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> バイオ異種材料の組立プロセス技術の開発と手法の決定。 バイオ高次構造化プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 100µm程度の幅に決められた方向で肝細胞による胆管の形成 2種類以上の異種細胞の立体組立

研究開発項目別目標 (2/6)		
研究開発項目	中間目標	最終目標
① B 有機材料融合プロセス技術の開発	目標設定の考え方	<ul style="list-style-type: none"> シリコンを中心とする無機材料に加え有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスが不可欠。 各種材料の融合の際に、使用環境において長期間安定化させるプロセスおよび同種または異種の有機材料を高次構造化(ナノラ、ナノボラス構造形成)するプロセスの開発が必要。 界面融合プロセスに関しては、有機半導体のキャリア拡散距離である200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面への低分子有機材料の配向、高分子材料の被覆プロセス、そのナノ間隙への材料充填及び表面平坦化プロセスの開発を目標に設定。さらに、ナノ間隙充填を200nmから50nmに目標アップするとともに、②との連携である中性粒子ビームによる有機材料のエッチングを自主目標として追加。 高次構造化プロセスに関しては、径50nm以下の有機分子ナノラ構造、100nm以下の均一ホアを有する有機分子ナノボラス構造、ライン・アント・スペース(L/S)=100nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスの開発を目標に設定。さらに、ナノ構造の有効性を光電及び熱電デバイス性能で実証することを自主目標として追加。
	(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料及手法の選定。 ナノ界面融合プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ナノ間隙充填を200nmから50nmに目標アップ 3次元ナノ構造形成プロセス技術との連携を検討
	(2B) 有機高次構造化プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標を達成する手法の決定。 有機分子ナノラ構造、有機分子ナノボラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法の選定。 有機高次構造化プロセスモデルの基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ナノ構造の有効性を光電及び熱電デバイス性能で実証。

研究開発項目別目標 (3/6)

研究開発項目	中間目標	最終目標	
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	<p>安全・安心・健康な社会実現には効果的なセンサネットワークの構築が必要。</p> <p>・センサの感度向上、省電力化、自立電源化、高い耐環境性実現のためには高アスペクト比・高密度3次元ナノ構造を超低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、さらにこれらのプロセスを理論的に設計・制御する技術の確立が必要。</p> <p>・超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術に関しては、アスペクト比100(中間目標はアスペクト比30)のナノ構造体を実用的なエッチング速度で、側壁の形状を高精度に制御することを目標に設定。自主目標として、MEMSへの有効性検証を追加。また誘電材料、光学材料等に本技術を適用する指針を得ることも目標に設定。自主目標として、fsレーザアシストエッチングの検討を追加。さらに、形状予測シミュレーション技術の構築と大面積化の基本設計を目標に設定。自主目標として8インチ中性粒子ビームエッチング装置の開発を追加。</p> <p>・異種機能集積3次元ナノ構造形成技術に関しては、3次元構造表面の特定箇所に、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し高精度に制御することを目標に設定。自主目標として、プローブ先端へのペブドによるCNT修飾を選定。また、ナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナトライボロシモデルの構築を目標に設定。さらに、アスペクト比が100以上の3次元ナノ構造の微細溝や孔(中間目標はアスペクト比30)に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術の確立を目標に設定。スーパーキャパシタにより高密度金属、酸化物充填の実証をすることを自主目標に設定。</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷シリコン3次元ナノ構造側壁の傾斜角の制御 超低損傷3次元ナノ構造の形状予測シミュレーションモデルの構築 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> アスペクト比:30以上 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷エッチングとして中性粒子ビームエッチングを選定し、高速化、8インチ化、MEMS有効性の検証の実施。 誘電、光学材料適用のため、fsレーザアシストエッチングを検討。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷シリコン3次元ナノ構造を実用的なエッチング速度により形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性をデバイス構造に対応して高精度に制御。 誘電材料、光学材料等に適用する指針の獲得。 超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーション技術の構築と大面積装置の基本設計 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> アスペクト比:100以上
	<p>(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷シリコン3次元ナノ構造側壁の傾斜角の制御 超低損傷3次元ナノ構造の形状予測シミュレーションモデルの構築 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> アスペクト比:30以上 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷エッチングとして中性粒子ビームエッチングを選定し、高速化、8インチ化、MEMS有効性の検証の実施。 誘電、光学材料適用のため、fsレーザアシストエッチングを検討。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷シリコン3次元ナノ構造を実用的なエッチング速度により形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性をデバイス構造に対応して高精度に制御。 誘電材料、光学材料等に適用する指針の獲得。 超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーション技術の構築と大面積装置の基本設計 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> アスペクト比:100以上

研究開発項目別目標 (4/6)

研究開発項目	中間目標	最終目標	
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ナノ構造の接触物間作用力の実用的な精度測定技術の開発。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元構造表面の特定箇所への100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置するための表面制御技術の構築。 3次元ナノ構造の微細溝や孔への金属あるいは酸化膜の埋め込み。アスペクト比30以上 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 特定箇所ナノ粒子配置としてプローブ先端へのペブドによるCNT修飾を選定。 シリコン基板への紫外ナノドットの形成 スーパーキャパシタにより高密度金属、酸化物充填を実証。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御 ナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナトライボロシモデルを構築。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元構造表面の特定箇所への100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等の配置技術の確立 3次元ナノ構造の微細溝や孔への金属あるいは酸化膜の空隙なく埋め込み技術の確立。アスペクト比100以上 	
	<p>目標設定の考え方</p>	<p>・効率的に広域を観測するため、宇宙空間からの観測網実現が重要。</p> <p>・過酷な宇宙環境においては、従来の薄膜フィルタで見られた膜剥離を起こさない信頼性の高いサブ波長構造光学フィルタが必要であり、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術が必要。</p> <p>・トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術の構築及び3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法の確立を目標に設定。</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法の確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術の構築。
	<p>(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する基本手法の確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する基本プロセスの構築。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法の確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術の構築。

研究開発項目別目標 (5/6)

研究開発項目	中間目標	最終目標
<p>③ マイクロナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発</p> <p>目標設定の考え方</p>	<ul style="list-style-type: none"> 従来の真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化 将来のメータ級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためにはのマイクロナノ構造を有する高品位機能膜をメータ級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出及びメータ級フレキシブルシートデバイスを実現する製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が必要。 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術に関しては、局所雰囲気制御下で非真空薄膜堆積プロセスによりアモルファスシリコンの電子移動度$1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上の電子的機能膜や機械的機能膜を実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスの確立を目標に設定。機械的機能膜に関しては、圧力センサの歪ゲージ性能での実証を自主目標に設定。高品位機能膜を膜厚均一性$\pm 10\%$以下、ハタリング分解能$200\mu\text{m}$以下及び現行真空装置による製造時間以下で形成可能とするプロセスの確立を目標に設定。非真空成膜装置仕様決定を目標に設定。シミュレーション技術活用を自主目標に設定。 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術に関しては、繊維状基材上に、電子的機能膜、マイクロナノ構造を構成する機械的機能膜、及び発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜を実用的な速度で形成するプロセスの確立を目標に設定。また、繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度$20\text{m}/\text{min}$以上で形成するプロセスの実現を目標に設定。さらに、シート型デバイスを実現する製織集積化プロセスの確立を目標に設定。メータ級フレキシブルタッチセンサで製織集積化基本プロセスを実証することを自主目標に設定。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 局所雰囲気制御下での非真空薄膜堆積プロセスにより電子的機能膜や機械的機能膜を実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスの確立。 噴出し型非真空成膜装置仕様決定。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> スキャンニングして膜厚均一性$\pm 10\%$以下、ハタリング分解能$200\mu\text{m}$以下及び現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能なプロセスの確立。 電子的機能膜性能: 電子移動度$1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上
<p>(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 最終目標の膜厚均一性、ハタリング分解能、及び成膜速度を達成する手法の決定。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 装置設計指針へのシミュレーション技術の活用。 機械的機能膜に関しては、圧力センサの歪ゲージ性能で実証。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 局所雰囲気制御下での非真空薄膜堆積プロセスにより電子的機能膜や機械的機能膜を実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスの確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> スキャンニングして膜厚均一性$\pm 10\%$以下、ハタリング分解能$200\mu\text{m}$以下及び現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能なプロセスの確立。 電子的機能膜性能: 電子移動度$1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上

研究開発項目別目標 (6/6)

研究開発項目	中間目標	最終目標
<p>(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 繊維状基材上に最終目標の電子的機能膜、機械的機能膜及び光学的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスの構築 シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスの開発。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> メータ級フレキシブルタッチセンサで製織集積化基本プロセスを実証。 被覆プロセス: $10\text{m}/\text{min}$、リールツールリールナインプリント: $5\text{m}/\text{min}$ 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 繊維状基材上に、電子的機能膜、機械的機能膜及び光学的機能膜を実用的な速度で形成するプロセスの確立。 3次元的に変形させても機能するシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスの確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度$20\text{m}/\text{min}$以上で形成するプロセスの実現。
<p>④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備</p> <p>目標設定の考え方</p>	<ul style="list-style-type: none"> 革新的次世代デバイスの開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるように、異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発成果あるいはこれに関連する新たな知見を系統的に蓄積してデータベース化することを目標として設定。 蓄積するデータ数はFine MEMSデータベースと同等の1,500件以上(中間目標500件)を目標として設定。 データベースの普及を促進するため、既存のMEMS用設計・解析支援システムへの組込可能なことを目標として設定。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 異分野融合型次世代デバイス製造技術の新たな知見の系統的データベース化 知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるデータベースの作成 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 蓄積データ数: 1,500件以上
<p>BEANS知識DBシステムの機能構築及び知識データの蓄積、充実化と編纂</p>	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるデータベースの構築 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 蓄積データ数: 500件以上。 	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 異分野融合型次世代デバイス製造技術の新たな知見の系統的データベース化 知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるデータベースの作成 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 蓄積データ数: 1,500件以上

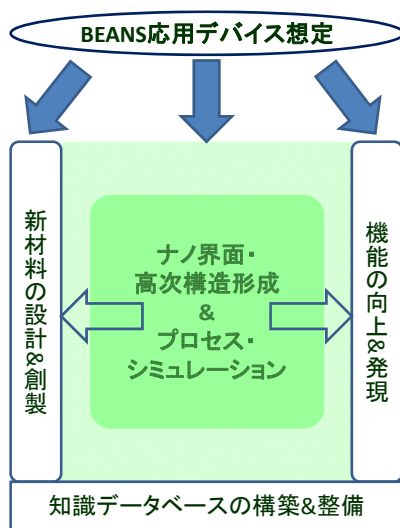
研究開発計画 1/2

研究開発項目	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	H24年度	
	材料・評価/プロセス 要素技術確立			異種プロセス統合化 プロセス検証		事後 評価
① Life BEANS (1A)バイオ・ナノ界面融合プロセス (2A)バイオ高次構造形成プロセス (1B)有機・ナノ界面融合プロセス (2B)有機高次構造形成プロセス	バイオ・ナノ界面融合 基本プロセス技術確立 バイオ高次構造形成 基本プロセス技術確立 有機・ナノ界面融合 基本プロセス技術確立 有機高次構造形成 基本プロセス技術確立		中 間 評 価	ナノ界面・高次構造 プロセス統合 ナノ構造形成・充填 プロセス統合		
② 3D BEANS (1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成 プロセス (2)異種機能集積3次元ナノ構造形成 プロセス (3)宇宙適用3次元ナノ構造形成プロセス	超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成 基本プロセス技術確立 異種機能集積3次元ナノ構造形成 基本プロセス技術確立 宇宙適用3次元ナノ構造形成 基本プロセス技術確立		評 価	ナノ構造形成・異種機能 集積プロセス統合 テーマ終了		
③ Macro BEANS (1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成 プロセス (2)繊維状基材連続微細加工集積化プロ セス	非真空高品位機能膜形成 基本プロセス技術確立 繊維状基材機能化、集積化 基本プロセス技術確立			高速成膜化・大面積化 高速化・機能集積化		

研究開発計画 2/2

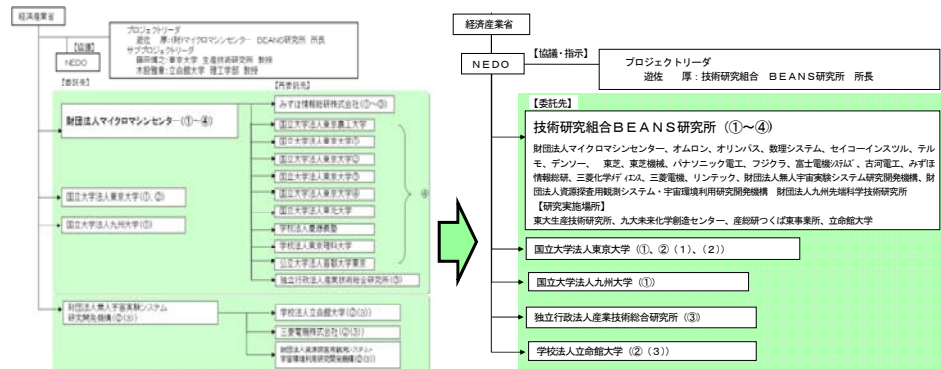
研究開発項目	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	H24年度	
	基本システムの構築/データ の蓄積			システムの機能向上 /データの充実化		事後 評価
④ BEANS本部 (1)BEANS知識データベースシステムの 機能構築 (2)BEANS知識データの蓄積、充実化、 編集	システムの機能設計&試行 データの蓄積編集		中 間 評 価	システム機能の向上 データの充実化		
⑤ G Device (1A) 高機能センサーネットシステム (MEMSファブ、植物工場) (2A) 低環境負荷型プロセス (1B) 高機能センサーネットシステム (2B) 低環境負荷型プロセス	高機能センサーネットシステム、 センサーモジュール開発 ポリマーセンサー融合スマート プロトタイピング 高機能センサーネットシステム、 センサーモジュール開発 大口径MEMS試作ライン立ち上 げ、センサーTE6デバイス検証			事後 評 価 中間評価 対象外		

研究戦略と研究テーマの特長



研究開発項目	新材料設計 & 創製	界面 & 高次構造形成	機能改善 & 発現
① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発			
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術			
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術			
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術			
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術			
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発			
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成プロセス技術			
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成プロセス技術			
(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成プロセス技術			
③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発			
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術			
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術			
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備			

実施体制(METI事業時・NEDO移管時)

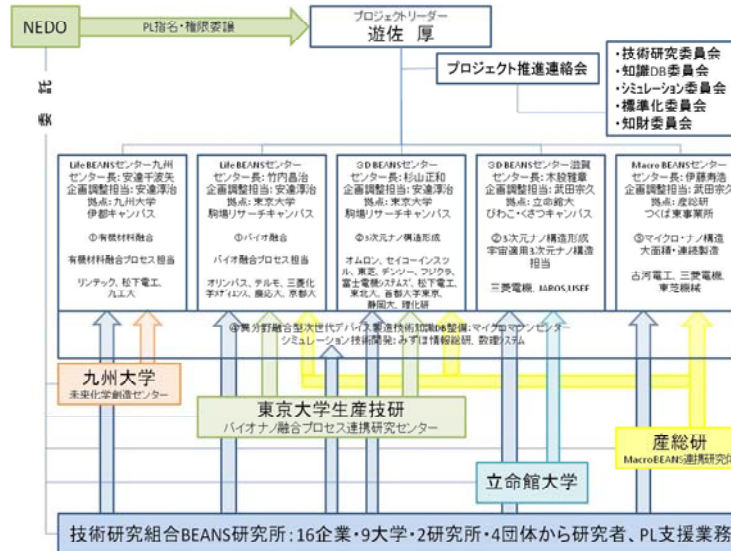


H20 経済産業省直執行事業時における実施体制

H21~NEDO移管時における実施体制ポイント

- ・産学連携による共同研究を効率よく進めるため技術研究組合化
- ・研究組合と集中研設置拠点4法人と直接契約

研究開発実施体制

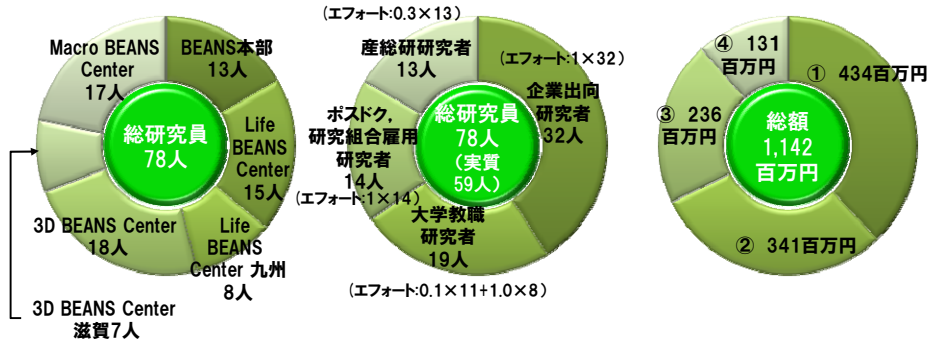


BEANS研究の人的資源と予算(平成21年度)

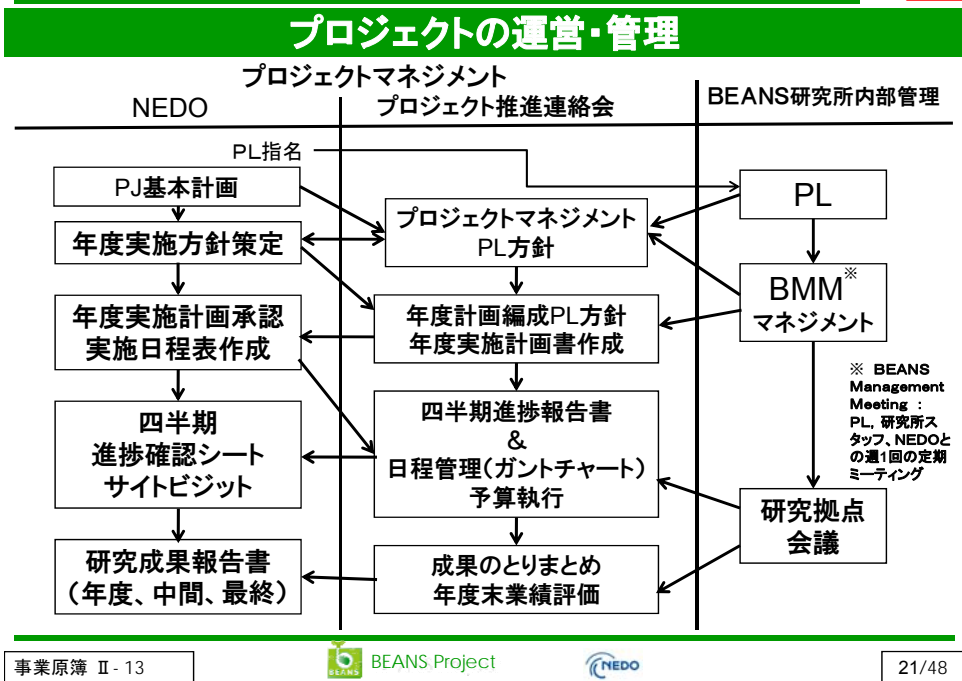
研究員配置

研究員構成

研究開発項目別予算



研究テーマあたりの研究員: 1~3名



プロジェクト運営管理

プロジェクトを円滑に推進するために、PLの下各種委員会を設置し適切な運営を行った。

委員会	目的	開催実績
プロジェクト推進連絡会	プロジェクトの目的・目標達成に向け円滑な推進を諮るため ・研究開発拠点別の進捗状況の把握、研究開発拠点間の調整、産業化に向けた環境整備活動	8
技術研究委員会	・ BEANSプロジェクトに研究員を出向させている企業の研究マネージャとBEANS研究所責任者、及び研究員からなり、企業ニーズを踏まえた研究推進の方策を検討する。	8
知識DB編纂委員会	・ 研究開発項目④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備のため設置し、各WG、BEANSセンターが作成する知識データ等を基にした異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を指導する。	7
シミュレーション委員会	・ 本プロジェクトの各BEANSセンター(Life、3D、マクロ)で遂行されるモデル化・シミュレーション研究開発について、①進捗報告 ②各BEANSセンター遂行の共通化可能部分の議論と実現に向けた対応策の検討を行う	7
標準化委員会	・ 異分野融合の先端技術領域における国際標準化の一環として、BEANS標準化用語集の作成の進め方を検討する。	7
知財委員会	・ 大学と参加企業等との連携から生じた研究成果としての特許出願にあたって、出願ルールで不明確であった部分或いは不十分であった部分を見直し、合理的なルールを確立する。	5

研究成果の実用化に向けた管理

<運営管理のポイント>

(異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト基本計画より)

・本プロジェクトは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新たな基盤的プロセス技術を開発することを目指すものであるが、そこに至る途中段階でも実用化が可能な研究成果については、**円滑で迅速な実用化**を促進する。
 ・実施者は、得られた研究成果の普及について、可能な限り、**保有する特許等の活用**も含め、最善の努力をするものとする。

成果の早期実用化

研究開発項目②(3)「宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」は計画を前倒しテーマ終了
 ・企業内で早期実用化に向けた研究開発段階へ移行
 ・衛星搭載赤外線センサに展開し、早期実用化へ

知財管理

1) 戦略的かつ効果的な知財の取得
 ・知財審査会による効率的な出願
 ・知財プロデューサの活用、特許マップ作成による戦略の出願
 2) 成果(知財)普及の仕組み
 ・「成果管理・ライセンス業務機関」を設け、知財を一括管理
 ・直接技術移転できる仕組み(One-Stop-Licence)を構築中

情勢変化への対応

加速予算(PJ内、NEDO内)による研究成果の前倒し、加速、強化等を実施

H21年度PJ内加速テーマ

	研究開発項目とテーマ	該当理由	配賦額 万円	内容
(a)	研究開発項目①(1A) 「バイオ・ナノ界面融合プロセス技術」 2. ハイドロゲル界面形成プロセスの開発	加速	241	非接触光学式走査膜厚計(の一部)
(b)	研究開発項目①(2B) 「有機高次構造形成プロセス技術」 1. 真空蒸着によるナノ構造形成	強化、早期実証	1,491	基板温度制御型有機材料蒸着装置
(c)	研究開発項目②(2) 「異種機能集積3次元ナノ構造形成技術」 2. 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一	強化、早期実証 新規課題対応 加速 新規課題対応	1,050	装置開発費 シミュレーション費 労務費 消耗品費
(d)	研究開発項目③(2) 「繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技	加速 強化、早期実証	500	労務費 消耗品
小計			3,282万円	

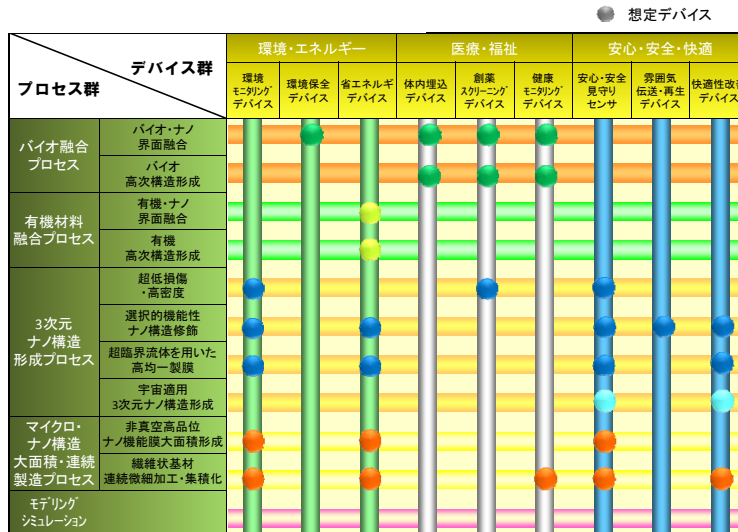
H21年度NEDO加速費配賦テーマ

	研究開発項目とテーマ	該当理由	配賦額 万円	内容
(e)	研究開発項目①(1B) 「バイオ高次構造形成プロセス技術」 3次元ヘテロ組織構造形成プロセスの開発	計画の前倒し	5,100	2光子顕微鏡 消耗品費

BEANSプロジェクトの全体目標と達成状況

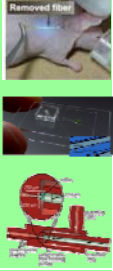
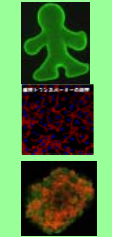
研究開発項目	中間目標	研究開発成果	達成度
異分野融合型次世代デバイス(BEANS)製造のための基盤プロセス技術の研究開発	研究開発項目①～④それぞれにおいて将来有望と思われるデバイス群を想定して、それを実現するための基盤プロセス技術(新材料、製法・加工法、さらに評価法)を検討して、最終目標を達成するための技術や手法さらに設計指針等を決定する。	本異分野融合プロセス技術は、光電、熱電変換デバイス、各種センサ、大面積・シート型デバイス、体内埋込や薬物動態検査デバイスなどあらゆる産業分野において、各種デバイスの高性能・高効率化及び新機能発現に有用なプロセスであることを確認した。さらに、最終目標を達成するための基盤プロセス技術群を決定した。	達成見込み(H23年3月)
デバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築	上記結果を基にBEANSデバイス・プロセス技術の相関を検討し、BEANSデバイスを製造するためのプラットフォーム概念を構築する。	デバイス・プロセス相関を基に、プラットフォーム概念図を構築した。これを基にプロセス技術の拡張性、汎用性を実証すべく、有機半導体材料の無損傷エッチングやバイオ材料と無機材料のペブチド接合など研究開発項目を超えた融合テーマにも積極的に取り組んだ。	達成見込み(H23年3月)

BEANSデバイス・プロセス・プラットフォーム概念




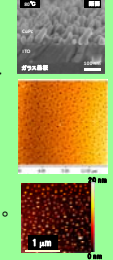
公開

①-A バイオ融合プロセス技術の開発の目標と達成状況

項目	中間目標	研究開発成果	達成度	
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標の機能を発現させる材料及び手法の選定 体内で機能するハイドロゲルなどのバイオ材料及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術の確立。 ナノ界面融合プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ハイドロゲル: 1週間以上安定機能 人工脂質二重膜: 2時間以上安定 	<ul style="list-style-type: none"> 生体適合性材料としてポリエチレングリコール(PEG)、特異的分子認識能として膜タンパク質(VEGF受容体)、高効率多段反応能としてのコリネ菌等の材料及び手法を選定した。 蛍光ハイドロゲルベースの基本プロセス技術を開発し、マウスの耳に1ヶ月以上埋め込むことに成功した。また、ガラス流路に人工脂質膜を形成する基本プロセスを確立し、24時間以上の安定性を確認する見込みである。また、膜タンパク質(VEGF受容体)の精製条件を明らかにし、高純度に精製することに成功した。 ナノ界面融合プロセスモデル構築として、マイクロゲルのサイズ導出に関する理論化を終了見込みである。 		○ 達成見込 (H23/3/E)
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> バイオ異種材料の組立プロセス技術の開発と手法の決定。 バイオ高次構造形成プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 100μm程度の幅に決められた方向で肝細胞による胆管の形成 2種類以上の異種細胞の立体組立 	<ul style="list-style-type: none"> コーゲンゲルベースに異種細胞を付着させ、鋳型内で培養する基本手法を決定しミリメートル厚の組織を高速に形成することに成功した。 バイオ高次構造形成のためには酸素透過等が重要であることを導出し、酸素透過膜上のコーゲンゲルで作製した流路内に肝細胞を導入し、一定期間培養することにより、30μm幅の流路に決められた方向でミリメートルの長さで胆管を形成するプロセスを開発し、安定性を検討中である。 HepG2細胞(肝細胞)とMS1(血管内皮細胞)の組立(1週間)に成功し、3種類以上の細胞組立を検討中。 		○ 達成見込 (H23/3/E)

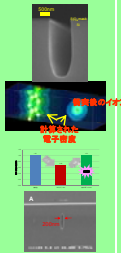

公開

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発の目標と達成状況

項目	中間目標	研究開発成果	達成度	
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料や手法の確定。 ナノ界面融合プロセスモデル構築の基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ナノ間隙充填を200nmから50nmに目標アップ 3次元ナノ構造形成プロセス技術との連携を検討 	<ul style="list-style-type: none"> 真空蒸着における低分子有機半導体の配向メカニズムを解明し、配向制御法を開発し電子移動度を2桁向上させることに成功し基盤プロセスとして確立見込み。 材料充填、表面平坦化に関してはウエットプロセスによる低分子の成膜方法が有効であることを明らかにし、50nmのナノ間隙への低分子有機半導体の充填に成功した。高分子は200nmの充填に成功した。 超低損傷中性粒子ビーム(3次元ナノ構造形成プロセス技術)による有機薄膜デバイスエッチングを検討中であり、トップダウンプロセスによるナノスケールの構造形成法として期待できる。 		○ 達成見込 (H23/3/E)
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標を達成する手法の決定。 有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノボース構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法の選定。 有機高次構造形成プロセスモデルの基本パラメータ群の導出。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> ナノ構造の有効性を光電及び熱電デバイス性能で実証。 	<ul style="list-style-type: none"> ナノピラー形成手法として、ナノマーキング結晶成長制御法を選定し、径30nm高さ100nmの間隔50nm以下の高密度のナノピラー形成に成功した。 ナノボース構造形成法として、ナノミスト法、ブロック共重合体法等を選定し、ボア径100nm以下のナノボース高分子薄膜の形成に成功するとともに熱電・光電デバイス適用によりその有効性を検討中である。 SAM(Self-Assembled Monolayer)と真空蒸着条件制御により40nmのナノピラーの形成とこれを用いた新規デバイス構造により光電変換特性の35%向上を確認した。 ナノミスト法のシミュレーションの基本パラメータを導出し、メカニズムを解明中である。 		○ 達成見込 (H23/3/E)

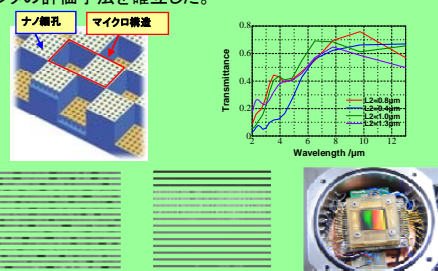
公開

②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発の目標と達成状況

項目	中間目標	研究開発成果	達成度
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷シリコン3次元ナノ構造側壁の傾斜角の制御 超低損傷3次元ナノ構造の形状予測シミュレーションモデルの構築 <p>【定量目標】・アスペクト比:30以上</p> <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超低損傷エッチングとして中性粒子ビームエッチングを選定し、高速化、8インチ化、MEMS有効性の検証の実施。 誘電、光学材料適用のため、fsレーザアストエッチングを検討。 	<ul style="list-style-type: none"> 8インチ装置を設計・導入しサイドエッチングのない深さ2.5 μmのエッチングを達成した。開口部100 nmレベルのマスクによりアスペクト比30の垂直エッチングが可能になる。エッチング条件による側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御可能性を示した。 第一原理計算による形状予測シミュレーションを開発中。 被エッチング面の平滑性・無損傷性は、中性粒子ビームエッチングにより薄片化したカンチレバーの共振特性がエッチング前後で変化しないことで実証した。 fsレーザを用いた光アストエッチングにより、幅200 nmの孔を石英内部に形成することに成功した。 	○ 達成見込 (H23/3/E)
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 接触物間作用力の測定技術の開発。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元構造表面の特定箇所への100 nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置する技術の構築。 3次元ナノ構造の微細溝や孔への金属・酸化膜の埋込:アスペクト比30以上 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> フープ先端へのヘフチによるCNT修飾 シリコン基板上への紫外ナノドットの形成 スーパーキャパシタにより高密度金属、酸化物充填を実証 	<ul style="list-style-type: none"> ナノ構造体間の接触物間作用力を測定して古典理論との比較を行う一方、摺動によっても電気接触面積が変化しない新構造ナノフープ製法を開発した。 材料認識機能を有するヘフチを用いZnO膜上のみ直径10 nm程度のナノ粒子を選択修飾することに成功した。これは、尖塔にのみナノ機能体を導入したナノフープの作製を可能にする技術である。 表面張力利用粒子配列でトレンチ側面のみへの100 nm径ナノ粒子の自己組織化配列を実現した。 アスペクト比110のトレンチ内部表面への金属・酸化膜の均一製膜を超臨界CO₂を反応媒体とする製膜手法の開発で達成した。スーパーキャパで検証中。 	○ 達成見込 (H23/3/E)


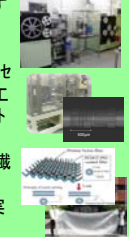
公開

②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発の目標と達成状況

項目	中間目標	研究開発成果	達成度
(3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法の確立。 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術の構築。 <p>(最終目標)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 2層サブ波長構造光学フィルタ設計技術として、短波長側では精度に優れるFDTD法を、長波長側では解析時間に優れるRCWA法を併用することで、赤外波長域全域において精度と効率を両立する手法を確立した。 Si基板上にスパッタ成膜したAlを陽極酸化することで、目標とする100nmレベルの垂直な細孔を形成する手法を確立し、得られた陽極酸化膜をマスクとしてSi基板がエッチングできることを確認した。 高解像度赤外センサに適用可能な大型2層サブ波長構造光学フィルタの評価手法を確立した。 	◎ 最終目標達成

公開

③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発の目標と達成状況

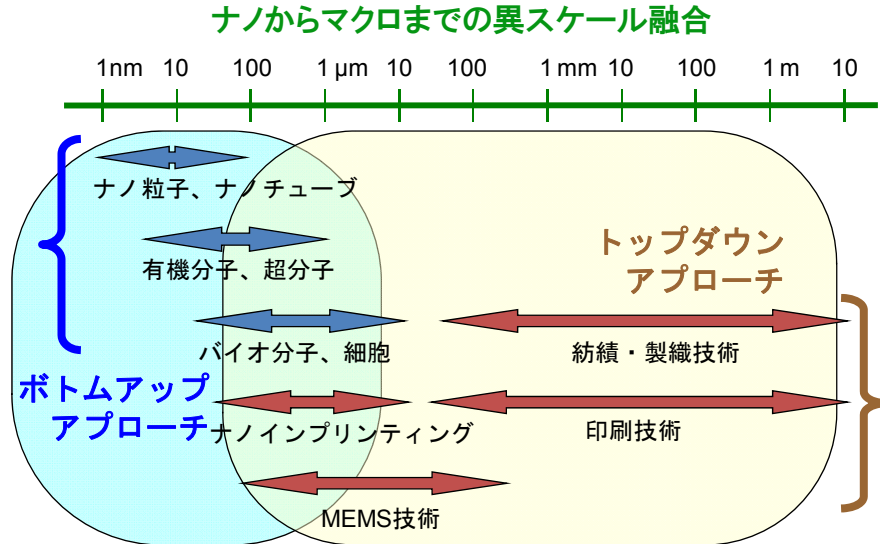
項目	中間目標	研究開発成果	達成度
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 最終目標の膜厚均一性、パターン分解能、及び成膜速度を達成する手法の決定。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 装置設計指針へのシミュレーション技術の活用。 機械的機能膜に関しては、圧力センサの歪ゲージ性能で実証。 	<ul style="list-style-type: none"> ・シランガスを用いない700Torr圧力下で電子移動度1cm²/Vs以上の多結晶Si膜が得られる大気圧プラズマの装置構成及び成膜条件を見出した。 ・圧力センサ試作により歪ゲージ等の機械的機能膜に適用できることを示した。 ・ミストジェット塗布法では、高品位膜に必須な金属不純物混入防止に向け、吐出ヘッド構成部材のSi化を図り、塗布後膜として原料由来の1ppmまで低減できること、ならびに200μmパターン描画を実証した。 ・局所雰囲気制御技術では、独自ガスカートーン構造の装置化を進め、反応ガス外部漏洩と大気内部侵入の抑制方法を明らかにし、成膜を検討中である。 	<p>○ 達成見込 (H23/3/E)</p>
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 繊維状基材上に電子的・機械的・光学的機能膜を形成する基本プロセスの開発。 繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスの構築。 シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスの開発。 <p>【自主目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> メータ級フレキシブルタッチセンサで製織集積化基本プロセスを実証。 被覆プロセス:10m/min,インプリント:5m/min 	<ul style="list-style-type: none"> ・繊維状基材上に連続的に均質な機能膜を形成する基本プロセスとして、ダイコーティングプロセスを開発し、10m/min以上で被覆可能なことを実証した。 ・繊維状基材への3次元ナノ構造高速連続形成プロセスとして、光リソグラフィも可能なリールツール複合加工機ならびに5m/min以上のリールツールリールナノインプリント等の連続加工プロセスを開発中である。 ・メータ級のフレキシブルタッチセンサ等を試作することで、繊維状基材への高速連続形成基本プロセスならびに製織集積化基本プロセスが開発できていることを実証中である。 	<p>○ 達成見込 (H23/3/E)</p>

公開

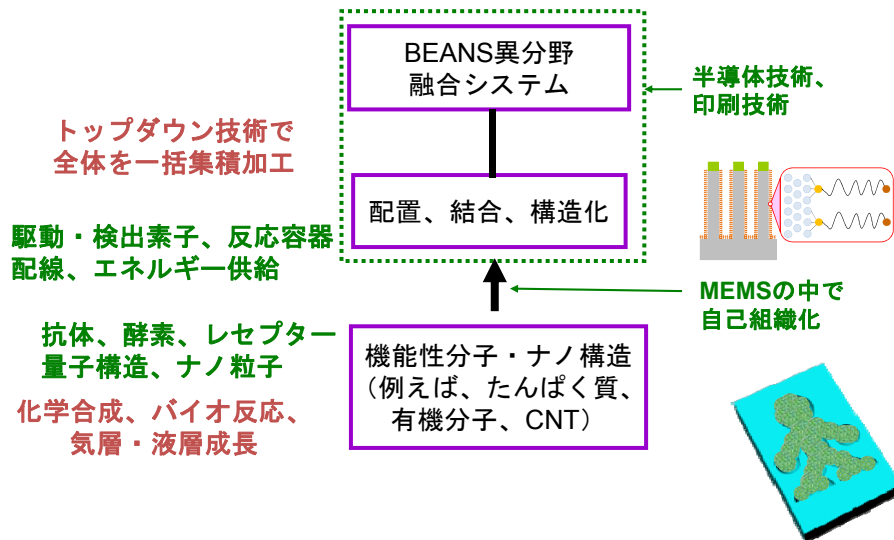
④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識DB整備の目標と達成状況

項目	中間目標	研究開発成果	達成度
異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	<p>【定性目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるデータベースの構築 <p>【定量目標】</p> <ul style="list-style-type: none"> 蓄積データ数: 500件以上。 	<ul style="list-style-type: none"> ・MEMS用設計・解析支援システムで活用できるデータベース構築にするとともにBEANS知識データの多様なカテゴリ分類に対応するため、編集者が操作しやすく、データの誤操作の少ないカテゴリ追加・変更機能の実装をおこなった。カテゴリ情報は、複数分類項目の選択を可能にした。 ・本研究開発事業の各BEANSセンターにおける研究成果、および関連する国内外会議への参加等により201件、また知識データベース編集委員会の4WGにより異分野融合分野における次世代デバイス、製造技術関連の知識データを322件登録した。523件のデータ登録を完了し、中間目標を達成した。 	<p>◎ 中間目標達成</p>

トップダウンとボトムアップの技術融合



MEMSとバイオ・ナノ材料の融合



人・生活・地球を豊かにするBEANSプロジェクト (1/2)

～異分野融合によるプロセスイノベーションの創出～

- **人: 体内環境を測る・造る**
 - 体内埋込デバイス
 - ・生活習慣病・癌の治療に活躍
 - 薬物動態の長期連続計測
 - ・動物実験せずに個人の体にあった創薬を実現
 - シート型健康管理デバイス
 - ・体に貼るだけで体内の様子観察可能
 - ヘテロ細胞の3次元自動組立
 - ・組織・臓器の再生医療の実現

- **生活: 人を見まもり、快適で安心・安全な社会を実現**
 - 環境物質センシング
 - ・超小型センサが生活空間や食の安全でウイルスや環境物質をチェック
 - 深紫外の高効率発光デバイス
 - ・深紫外発光デバイスによる殺菌作用を利用した住宅内設備・機器の安全・快適実現
 - アンビエントデバイス
 - ・大面積の壁紙型デバイスで人を見守り快適で安全な生活を実現

- **地球: 環境に優しいエネルギーハーベスティング、オンサイトCO₂固定**
 - 環境に優しいエネルギーハーベスティングデバイス
 - ・周囲環境から光・熱等のエネルギーを吸収、貯蔵
 - オンサイトCO₂固定デバイス
 - ・家庭の給湯器等分散排出源から排出されるCO₂をその場で固定・回収 (CO₂ 1%削減)

人・生活・地球を豊かにするBEANSプロジェクト (2/2)

～異分野融合によるプロセスイノベーションの創出～

～ BEANSプロジェクトの目指すもの～

BEANSプロジェクトは、新しいライフスタイル実現に欠かせない革新的デバイスの礎となる、異分野融合によるプロセスイノベーションを創出します。

人 Human

体内環境を測る・造る

- 体内埋込型血糖値センサ
- 高感度センサ搭載カプセル内視鏡
- 薬物動態の長期連続計測
- シート型健康管理デバイス
- ヘテロ細胞3次元組立

BEANS

研究開発項目①-A

研究開発項目②

研究開発項目③

地球 Earth

環境にやさしいエネルギーハーベスティング、オンサイトCO₂固定

- エネルギーハーベスティング
- 超精密製膜によるスーパーキャパシタ
- オンサイトCO₂固定化デバイス

生活 Life

人を見まもり、快適で安心・安全な社会を実現

- 環境物質高感度センサ
- トレンチ埋込型高感度ガスセンサ
- 環境物質センシングテープ
- 動物体内埋込型センサ

- 深紫外高効率発光デバイス
- アンビエントデバイス

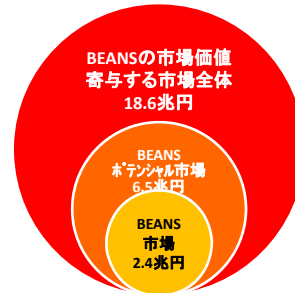
BEANS Project NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)

BEANSの市場価値

産業分野分類	2015年BEANS(億円)		
	BEANS市場	ポテンシャル市場	寄与する市場全体
自動車関連分野	8,683.36	16,531.27	36,086.37
情報通信機器関連分野	7,356.35	20,132.85	28,742.84
精密機器関連分野	2,544.84	9,907.84	31,537.17
アミューズメント関連分野	1,372.55	6,178.56	13,487.10
医療福祉関連分野	1,867.99	4,738.67	10,553.42
製造技術関連分野(マイクロファクトリ、計測・分析、メンテナンス)	1,073.19	2,773.23	12,860.12
民生用電子機器・電気機器関連分野	851.08	3,359.93	12,542.11
エネルギー関連分野	137.19	923.50	1,140.12
バイオテクノロジー関連分野	80.08	134.54	161.73
航空宇宙関連分野	43.18	171.23	8,940.44
環境関連分野	22.86	73.80	397.83
農林水産関連分野	14.88	148.80	7,440.00
都市環境整備関連分野	1.61	31.84	2,298.73
合計	24,019.14	65,106.05	186,187.99

(財)マイクロマシンセンター市場動向調査より

◆BEANSの市場価値◆
BEANSそのものの市場規模ではなく、組み込まれる機器の小型化、商品力アップにより評価



- BEANS市場: BEANS本体市場
- BEANSのポテンシャル市場: BEANSで置き換え可能な市場規模
- BEANSの市場価値: BEANSが組み込まれる機器の総市場

世界基準の最先端技術領域

研究開発課題	世界初または最高水準の達成	新たな技術領域の開拓		
		異分野融合技術への挑戦	新技術概念の創出	技術の高度化の実現
① バイオ・有機材料融合プロセス技術	★★★★★ ★★★★★	★★★★★	★★★★★	★
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術	★★★★★ ★★★★★ ★★	★★★★★	★★	★★★★
③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術	★★★★★ ★★★★	★	★★	★

世界初または最高水準

バイオ・有機材料
融合プロセス技術

- ★ 24時間連続して脂質膜を形成する技術の確立
- ★ 世界最小の40nm有機半導体ナノドット形成
- ★ 有機デバイスの電子移動度を2桁向上させるナノ構造と分子配向制御方法
- ★ ミリメートルオーダーの長さで決められた位置に胆管を形成する技術の確立
- ★ 1日でミリメートルオーダーの厚さを持つ3次元ヘテロ組織形成技術の確立
- ★ ナノマーキングによる結晶成長制御法の開発による高密度有機半導体ナノピラーの形成
- ★ 埋め込み可能なセンサで、皮膚を通じて光計測可能な血糖値センサの実現

3次元ナノ構造形
成プロセス技術

- ★ 反応性原子の中性粒子ビームを照射してエッチングを行った際の影響を明確化
- ★ 超臨界CO₂反応場による酸化膜製膜によるアスペクト比110のトレンチへの均一製膜
- ★ 中性化アパーチャ中のイオンの中性化過程を時間発展第一原理シミュレーションを用いて解析
- ★ 単一バクテリアを流路中にトラップして生体機能の解析に供する新規デバイスを作製
- ★ 材料認識性ペプチドによる選択修飾法をリソグラフィ・エッチングにより形成した3次元形状に対して適用
- ★ 中性粒子ビームを用いた深さミクロン単位のエッチングやサイドエッチングなしの垂直加工

マクロナノ構造
大面積・連続製造
プロセス

- ★ 均一性が高くサイズ制御可能かつ気体や液体を封入することが可能なセル状構造を連続的に作製
- ★ 大気圧下の成膜で歪センサに適用可能なシリコン膜を形成することに成功
- ★ 塗布技術を用いて、サブμmサイズのSi微粒子を含む分散液を塗布できることを実証
- ★ nmオーダーの機能性薄膜およびその多層構造を連続形成するプロセスを開発
- ★ 繊維状基材の表面に、インプリント手法を用いてパターンを形成するプロセス
- ★ メートル級サイズを有する世界最大級のフレキシブルタッチセンサシートの試作

新たな技術領域の開拓

異分野融合による新技術領域の開拓

- ★ 有機薄膜デバイスを製作する新たな技術領域
- ★ 半導体技術をベースとするトップダウンプロセスとバイオ・ナノ技術をベースとしたボトムアッププロセスの融合領域
- ★ 新たなナノ粒子の選択的修飾・パターンニング技術領域
- ★ MEMS技術にバイオ材料や有機材料を応用する新たな技術領域

新たな概念に基づく技術による新技術領域の開拓

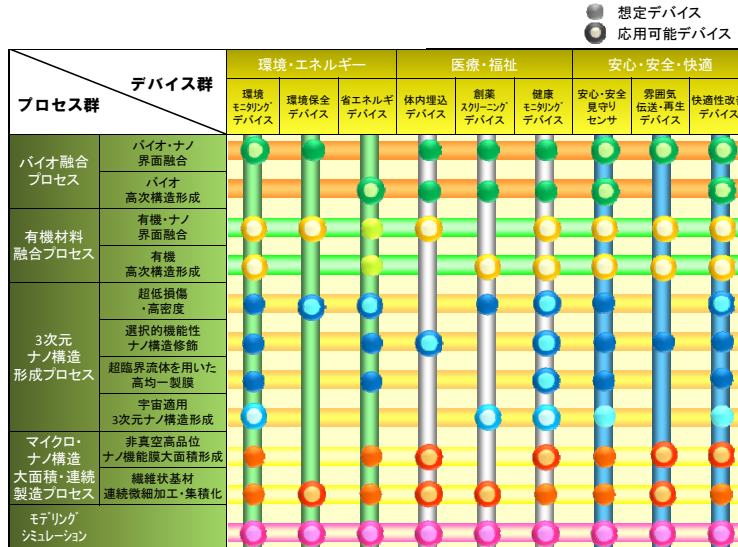
- ★ 胆汁を長期連続計測できる新たな薬物動態計測領域
- ★ 新たな生体外3次元細胞構築技術領域
- ★ 従来の無機熱電デバイスに代わる新たな熱電デバイス加工の技術領域
- ★ 新たな非真空の大面積成膜技術領域
- ★ 新たな繊維加工技術領域
- ★ 従来不可能であった微細加工領域への有機材料の製膜と充填技術領域

技術の高度化による新技術領域の開拓

- ★ プラズマエッチング技術に代わる新たな無損傷エッチング技術領域
- ★ 従来の表面微細加工技術に代わる新たなトルー3次元構造微細加工技術領域
- ★ 100nmを切るナノポラス形成技術による新たなナノ構造形成技術領域
- ★ シリコン基板への化合物半導体ナノドット形成技術領域

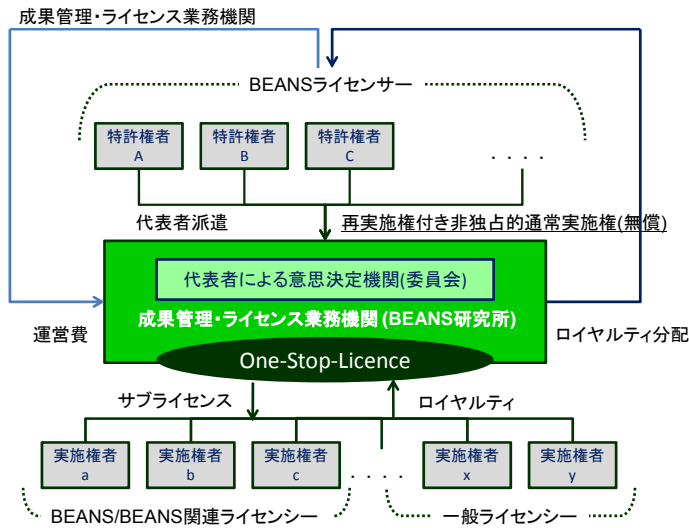
公開

BEANS基盤プロセス技術群の展開可能性



公開

成果管理とライセンス/ 特許出願状況



研究開発項目	出願件数
①-A/バイオ融合プロセス技術の開発	8
①-B有機材料融合プロセス技術の開発	9
②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	11
③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	12
④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備	0
合計	40

外部発表

	論文投稿	学会発表	セミナー講演会, 展示会	刊行物雑誌掲載	マスメディア	小計
H20年度	1	28	12	1	11	53
H21年度	9	89	14	11	9	132
H22年度	9	24	5	3	4	45
小計	19	141	31	15	24	230

	論文投稿	学会発表	セミナー講演会, 展示会	刊行物雑誌掲載	マスメディア	小計
研究開発項目①-A	7	48	3	5	23	86
研究開発項目①-B	6	25	2	1	0	34
研究開発項目②	1	34	2	6	0	43
研究開発項目③	5	34	1	2	1	43
研究開発項目④他	0	0	23	1	0	24
小計	19	141	31	15	24	230

マスメディアによる紹介

H20年度

- プレス発表 2009/1/22
「身長5ミリ!? ～階層化された細胞組織の立体形成に成功～」
東京大学 竹内昌治准教授
- 第19回マイクロマシン/MEMS展 2008/7/30-8/1
- NANO KOREA2008 /Microtech 2008/8/27-29
- 第25回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム2008/10/22-24



H21年度

- プレス発表 2009/6/19
「光る耳!? ～体内で光る血糖値センサーの開発」東京大学 竹内昌治准教授
- 第20回マイクロマシン/MEMS展BEANS展示ブース(5小間)2009/7/29-31
- BEANSプロジェクトセミナー2009/7/30
- 「日経マイクロデバイス2009/7月号」掲載, 大面積デバイスの連続製造, 非真空と機械リで低コスト化
- 「日経マイクロデバイス最終特別号2010/1月号」掲載
- 「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。人工細胞をデバイス技術で実現」
- 「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。まずは有機材料の性能向上」
- 「日経Tech-On!」にWEB掲載: 繊維デバイスによる接触検知シートが登場, 2009/8/21
- BSジャパン放映: MEMS「生活習慣病を改善! ?世にも奇妙なビーズが登場!」2009/9/13
- SEMICON Japan2009 2009/12/2-4, 「繊維状基材の立体インプリント技術」ポスター展示



H22年度

- 東京大学生産技術研究所オープンハウス 2010/6/3にてBEANS関係の集中展示
- 第21回マイクロマシン/MEMS展, BEANS展示ブース(12小間), 2010/7/28-30
- BEANSプロジェクトセミナー2010中間成果発表 2010/7/29
- 日本テレビ「世界一受けたい授業」, 細胞ビーズでセンチメートルオーダーの厚さの3次元組織(指)を形成することができた事が「人類の最先端の挑戦」として紹介 2010/07/17



最終目標の達成可能性 (1/3)

研究開発項目	最終目標	目標達成の可能性
①(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ・体内で連続3ヶ月以上機能するハイドロゲル等のバイオ材料形成プロセスを開発。 ・一日以上安定して高感度で生体分子計測を行う人工脂質二重膜形成プロセスを開発。 ・ナノ界面融合プロセスのモデル化と解析を実施。 	<ul style="list-style-type: none"> ・血糖値に反応する蛍光ハイドロゲルベース作製プロセスを開発し、マウスの耳への埋込みに成功。PEG修飾界面の開発等で目標達成見込み。 ・24時間以上の脂質二重膜形成及び癌マーカー精製に成功。プロセス安定化により目標達成見込み。 ・マイクロゲルのサイズ導出に関する理論化を終了見込み。今後解析を進めることで目標達成見込み。
①(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ・バイオ材料による3次元組立プロセス技術の開発。 ・バイオ高次構造形成プロセスのモデル構築。 	<ul style="list-style-type: none"> ・細胞ベースを鋳型内で培養して、ミメータ厚の3次元構造形成に成功。ヘテロ細胞組立技術にも着手しており目標達成見込み。 ・肝細胞配列による毛細胆管形成に成功。肝細胞空間配置制御による毛細胆管誘導により目標達成見込み。
①(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ・200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面への低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセスの開発。 ・上記ナノ間隔への材料充填および表面平坦化プロセスの開発。 	<ul style="list-style-type: none"> ・真空蒸着による低分子有機半導体の配向制御法や高分子被膜プロセスを開発しており目標達成見込み。 ・50nmのナノ間隔への低分子有機半導体の充填に成功。高分子材料も200nmの充填に成功しており目標達成見込み。

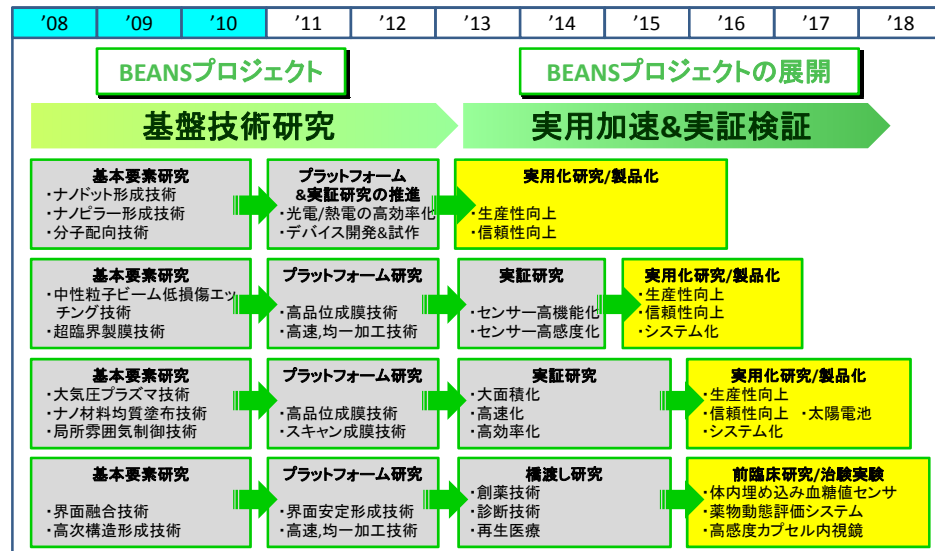
最終目標の達成可能性 (2/3)

研究開発項目	最終目標	目標達成の可能性
①(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ・50nm以下の有機分子ナノピラー構造、100nm以下の均一有機分子ナノポーラス構造、L/S100nm以下のナノ構造の自己組織的形成プロセスの実現。 ・有機材料高次構造形成プロセスの構築。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ナノマーキングによる30nm高さ100nmのナノピラー形成、真空蒸着による40nmのナノドット形成、陽極酸化による20nm~100nmのアルミナナノ構造形成、中性粒子ビームによるナノ構造形成等で目標達成見込み。 ・ナミストによるナノポーラス形成シミュレーションによりメカニズム解明を行っており、目標達成見込み。
②(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ・超低損傷シリコン3次元ナノ構造エッチング技術(AR100)を確立。 ・誘電材料、光学材料への適用指針を決定。 ・形状予測・設計シミュレーション技術を構築し、大面積化の指針を決定。 	<ul style="list-style-type: none"> ・中性粒子ビームにより、開口100nmのマスクでAR30を達成見込み。プラズマ条件等の最適化で目標達成見込み。 ・fsレーザアシストエッチングにより幅200nmの孔を石英内部に形成済み。誘電材料、光学材料へはfsレーザアシストで目標達成見込み。 ・開発済みのイオン中性化シミュレーションとエッチング形状シミュレーションの統合で目標達成見込み。
②(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ・3次元構造表面の特定箇所に100nm以下のナノ粒子を配置し、間隔・密度を高精度制御。 ・ナノ構造作用力を測定し、ナノライボロジーモデルを構築。 ・3次元ナノ構造(AR100以上)に金属、酸化物を充填する技術の確立。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ヘブドによるナノ粒子の選択的配列、ナノ粒子の溝への自己組織化配列を実現済み。ヘブド材料の改良や高度化で目標達成見込み。 ・ナノロープを作製して摺動実験を実施済み。材料系を拡張してモデルを構築見込み。 ・超臨界流体製膜でAR100以上の溝に酸化膜・金属を充填済み。安定化により目標達成見込み。

最終目標の達成可能性 (3/3)

研究開発項目	最終目標	目標達成の可能性
③(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> 電子移動度$1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上等の機能膜を形成する非真空薄膜堆積プロセスの確立。 大面積化のためのスキャンニング技術(膜厚$\pm 10\%$以下、分解能$200\mu\text{m}$以下)の確立。 真空装置の製造時間以下のプロセスの確立。 	<ul style="list-style-type: none"> 密閉型大気圧プラズマで電子移動度$1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上の成膜を実現。雰囲気制御で放電を確認済み。噴出し型装置開発で目標達成見込み。 ミストジェットで分解能$200\mu\text{m}$のハターン描画を達成済み。 ミストジェットと噴出し型の統合で目標達成見込み。
③(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> 繊維状基材に電子・機械・光学的機能膜を実用的な速度で形成するプロセスの確立。 機能膜被覆繊維状基材に3次元ナノ構造を$20\text{m}/\text{min}$以上で形成するプロセスの実現。 フレキシブルシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスの確立。 	<ul style="list-style-type: none"> 機能膜を$10\text{m}/\text{min}$以上で被覆するプロセスを開発済み。ヘッド構造最適化等により実用の$50\text{m}/\text{min}$を達成見込み。 $5\text{m}/\text{min}$以上のリールツーリールインプリント装置を開発済み。装置の高速化、統合化で目標達成見込み。 既存製織機でメータ級のタッチセンサを試作済み。可動接点構造やアライト機構の追加で目標達成見込み。
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識DBの整備	<ul style="list-style-type: none"> 技術情報を統合的に扱える知識DBの開発。 1,500件以上の知識データの蓄積。 	<ul style="list-style-type: none"> 操作性の良いカテゴリ検索機能や既存知識DBと整合のあるシステムを開発済み。機能向上で目標達成見込み。 2年で中間目標(500件)を超える523件の知識データを登録済み。研究センター、WG活動で目標達成見込み。

BEANSプロジェクト成果の実証および実用化見通し

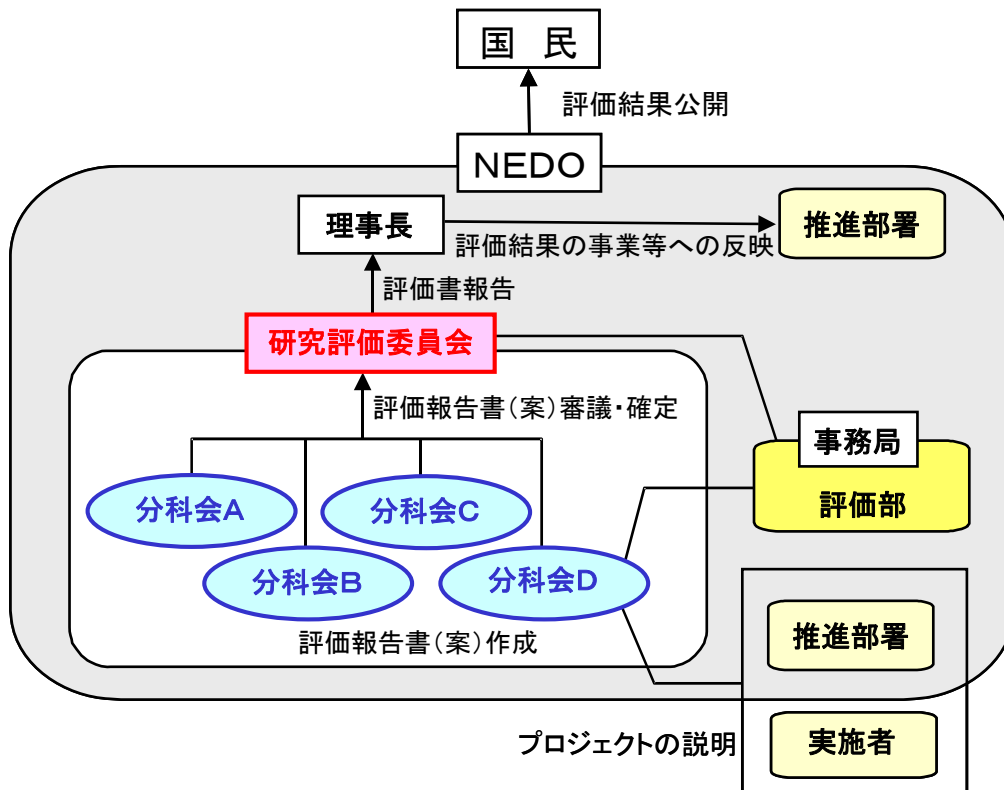


参考資料 1 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施規程」（平成 15 年 10 月制定）に基づいて研究評価を実施する。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における研究評価の手順は、以下のように被評価プロジェクトごとに分科会を設置し、同分科会にて研究評価を行い、評価報告書（案）を策定の上、研究評価委員会において確定している。

- 「NEDO 技術委員・技術委員会等規程」に基づき研究評価委員会を設置
- 研究評価委員会はその下に分科会を設置



1. 評価の目的

評価の目的は「技術評価実施規程」において。

- 業務の高度化等の自己改革を促進する
- 社会に対する説明責任を履行するとともに、
経済・社会ニーズを取り込む
- 評価結果を資源配分に反映させ、資源の重点化及び業務の効率化を
促進する

としている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画を比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

2. 評価者

技術評価実施規程に基づき、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行う。分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮して行う。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題、その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とする。

これらに基づき、分科会委員名簿にある7名を選任した。

なお、本分科会の事務局については、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構評価部が担当した。

3. 評価対象

平成20年度に開始された「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発」プロジェクトを評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部署から提出された事業原簿、プ

プロジェクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

4. 評価方法

分科会においては、当該事業の推進部署及び研究実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、研究実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

5. 評価項目・評価基準

分科会においては、次に掲げる「評価項目・評価基準」で評価を行った。これは、研究評価委員会による『各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格、中間・事後評価の別等に応じて、各分科会において判断すべきものである。』との考え方に従い、第1回分科会において、事務局が、研究評価委員会により示された「標準的評価項目・評価基準」（参考資料 1-9 頁参照）をもとに改定案を提示し、承認されたものである。

プロジェクト全体に係わる評価においては、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義や実用化への見通し等について評価した。各個別テーマに係る評価については、主にその目標に対する達成度等について評価した。

評価項目・評価基準

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

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

(2) 事業目的の妥当性

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

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

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

(2) 研究開発計画の妥当性

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

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。

- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4)研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

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

(5)情勢変化への対応等

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

3. 研究開発成果について

(1)中間目標の達成度

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

(2)成果の意義

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

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

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

(4)成果の普及

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

(5)成果の最終目標の達成可能性

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

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

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

(2)波及効果

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

5. その他、注記事項

テーマ「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」の成果に関する個別の評価については、内容が知的基盤・標準整備等の研究開発に該当するため、3. 研究開発成果について・4. 実用化の見通しについての2項目のみ、評価項目・評価基準は下記を適用とする。

※ 3. 研究開発成果について

(1) 中間目標の達成度

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

(2) 成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は公開性が確保されているか。

(3) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

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

(4) 成果の普及

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

(5) 成果の最終目標の達成可能性

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

※ **4. 実用化の見通しについて**

(1) 成果の実用化可能性

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ J I S 化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注) 国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。

(2) 波及効果

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

標準的評価項目・評価基準（中間評価）

2010. 3. 26

【中間評価 標準的評価項目・評価基準の位置付け（基本的考え方）】

標準的評価項目・評価基準は、第25回研究評価委員会（平成22年3月26日付）において以下のとおり定められている。（本文中の記載例による1・・・、2・・・、3・・・、4・・・が標準的評価項目、それぞれの項目中の(1)・・・、(2)・・・が標準的評価基準、それぞれの基準中の・・・が視点）

ただし、これらの標準的評価項目・評価基準は、研究開発プロジェクトの中間評価における標準的な評価の視点であり、各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格等に応じて、各分科会において判断すべきものである。

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策（プログラム）、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

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

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

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

(2)研究開発計画の妥当性

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

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

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

(4)研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

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

(5)情勢変化への対応等

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

3. 研究開発成果について

(1)中間目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。

- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2)成果の意義

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

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4)成果の普及

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

(5)成果の最終目標の達成可能性

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

4. 実用化、事業化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 産業技術としての見極め（適用可能性の明確化）ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備

に向けた見通しが得られているか。

(2)事業化までのシナリオ

- ・ 成果は市場やユーザーのニーズに合致しているか。
- ・ 市場の規模や成長性、コストダウン、競合技術との比較、導入普及、事業化までの期間、事業化とそれに伴う経済効果等の見通しは立っているか。

(3)波及効果

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

※基礎的・基盤的研究及び知的基盤・標準整備等の研究開発の場合は、以下の項目・基準による。

*基礎的・基盤的研究開発の場合

2. 研究開発マネジメントについて

(1)研究開発目標の妥当性

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

(2)研究開発計画の妥当性

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

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

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

(4)研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

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

(5)情勢変化への対応等

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

3. 研究開発成果について

(1)中間目標の達成度

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

(2)成果の意義

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

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4)成果の普及

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

(5)成果の最終目標の達成可能性

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

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。

(2)波及効果

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

* 知的基盤・標準整備等の研究開発の場合

2. 研究開発マネジメントについて

(1)研究開発目標の妥当性

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

(2)研究開発計画の妥当性

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

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

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

(4)研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

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

(5)情勢変化への対応等

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

3. 研究開発成果について

(1)中間目標の達成度

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

(2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることが期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。

- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は公開性が確保されているか。

(3) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 研究内容に新規性がある場合、知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4) 成果の普及

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

(5) 成果の最終目標の達成可能性

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

4. 実用化の見通しについて

(1) 成果の実用化可能性

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ J I S 化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注) 国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。

(2) 波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。

- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

本研究評価委員会報告は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）評価部が委員会の事務局として編集しています。

平成22年11月

NEDO 評価部

部長 竹下 満

主幹 寺門 守

担当 上田 尚郎

* 研究評価委員会に関する情報は NEDO のホームページに掲載しています。

(<http://www.nedo.go.jp/iinkai/kenkyuu/index.html>)

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番地

ミュージア川崎セントラルタワー20F

TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162