

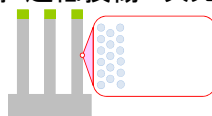
3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

概要

■取り組みの背景

安全・安心・健康な社会を実現するマイクロデバイスの感度向上、省電力化、自立電源化、情報通信・記録の大容量化が求められている。これらのニーズに対して、従来のシリコンを基盤とした MEMS は、その巧みな構造形成技術および各種薄膜との集積により多くの機能を達成してきた。一方で、近年ナノ粒子やナノチューブ、あるいは生体分子等の機能性ナノ物質や、それらが自己組織的に集合して形成する3次元ナノ構造は、シリコンをベースとする従来のマイクロメートルスケール構造が成しえない機能を達成するポテンシャルを有している。たとえば、高度な分子認識能力、高感度なセンシング、高密度情報記録などが挙げられる。これらの背景から、次世代の高機能 MEMS の基本的な構成要素として、リソグラフィーとエッチングを主とするトップダウンアプローチによる3次元構造をナノサイズ化、高アスペクト比化した3次元ナノ構造に対して、上述のナノ構造・物質をボトムアップ的に配列した「異種材料融合3次元ナノ構造」が重要になることは容易に演繹できる。さらに、ナノ構造・物質を修飾するテンプレートたる3次元ナノ構造の表面は、これらの物質サイズと同等あるいはそれ以下の平滑性を備えていることが好ましく、また、ナノ構造の特性に悪影響を与えないように結晶欠陥等が極限まで少ない無損傷表面であることが望ましい。

超平滑・超低損傷3次元構造



異種材料・ナノ構造を導入

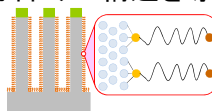


図 -1 超平滑 3次元ナノ表面に対するナノ物質・構造の導入による機能構造の形成

■研究項目の位置づけ

上記の目的を達成するため、本研究テーマにおいては、(1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発、(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術、という

2つのサブテーマを設定した。(1)は、従来にない低損傷加工面を有する3次元加工や、超高アスペクト比の加工を実現するための研究開発である。(2)は、従来の加工プロセスおよび(1)により得られる3次元形状に対して、機能性物質、とくにナノ物質を導入することにより、従来のシリコン中心の構造のみでは得られない新たな機能をMEMSに付加するための研究開発である。さらに、このようなナノ構造が電氣的・機械的接触にもたらす効用を解析し、新たな3次元ナノ構造を用いたMEMSの開発を目指している。

このような目的を達成するため、本テーマでは以下の要素技術に着目して研究開発を進めた(表1を参照)。(1)の3次元加工については、従来の反応性プラズマエッチングから基板表面に入射するイオンと紫外線の悪影響を除去した新規なエッチングプロセスである「中性粒子ビームエッチング」と、石英・ガラスなどの透明基板に対して高アスペクト比の埋め込み孔を任意形状で形成できるユニークなプロセスである「フェムト秒レーザーアシストエッチング」を取り上げた。(2)のナノ構造修飾に関しては、高アスペクト比の3次元形状表面を高均一に被覆できる新規な製膜プロセスとして「超臨界流体製膜」を、3次元形状に対してナノ粒子やカーボンナノチューブを任意部位に対して規則的に修飾できる手法として、懸濁液からの自己組織化配列および誘電泳動による尖頭への選択導入法を取り上げた。さらに材料選択的なナノ構造導入を可能にするため、特定の材料表面に対して強い化学吸着能を有するペプチドアダプターを両末端に配置した二重特異性ペプチドに注目し、そのナノ構造修飾に対する適用性を検討した。また、3次元ナノ構造の多くは電氣的・機械的接触によりその機能を発現するため、ナノ領域での電気抵抗、摩擦、さらに摩擦を系統的に理解するためのナノトライボロジーを進展させ、これに基づいて長寿命のナノサイズ電気接点を構築することで、次世代の3次元ナノ構造デバイスに関する設計指針の1つを提供することを目標とした。

5年度にわたるプロジェクトのうち前半は、上述の要素技術を基礎レベルで発展させ、次世代MEMS作製プロセスの礎を構築することを目指した。後半では、これら要素技術のなかから、新規MEMSデバイスの作製に関して必然性が高いものをコア技術として厳選し、各要素プロセスの有用性が端的に現れるターゲットデバイスを選定、試作した。これにより、本プロジェクトにおける研究開発成果が次世代MEMSの開発に資する可能性をより明確に示すとともに、プロセスの基盤技術としての完成度を高めることを目指した。各要素技術に関して、要素研究フェーズにおける取り組み、実証フェーズあるいは基盤技術高度化としての取り

組み、さらにそれらを適用したデバイスあるいはプロセス装置としてのアウトプットを表 -1 に端的にまとめた。これらのうち、超臨界流体製膜に関しては、3次元集積デバイスに対する適用性と装置化の可能性が高いと判断され、後半フェーズではスピナウトして別プロジェクトの枠組みで8インチウエハ対応製膜装置の開発を進めた。

表 -1 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発におけるテーマ設定

要素技術	要素研究	実証/基盤技術研究	装置・デバイス開発
(1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発			
中性粒子ビームエッチング	高速化・高アスペクト比化	MEMS 構造のエッチング	8 インチ対応中性粒子ビームエッチング装置
	超低損傷の MEMS デバイスにおける優位性実証	超低損傷を活かした電気・機械練成デバイスの設計・作製技術	VB-FET を用いた省エネルギー高周波フィルタ
フェムト秒レーザーアシスト・エッチング	フェムト秒レーザー照射による石英等への埋め込みサブミクロン孔形成	各種透明基板への任意形状・高アスペクト比埋め込み流路（サブミクロン径）形成	単一バクテリア捕捉デバイス ナノ液滴形成デバイス
(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術			
超臨界流体製膜	製膜基礎メカニズム 高アスペクト比構造への高均一製膜（金属・酸化膜・有機膜）	高アスペクト比トレンチキャパシタ作製 大型装置設計技術	8 インチ対応超臨界流体製膜装置（スピニアウト後、別プロにて開発）
3次元構造へのナノ粒子配列	深掘りトレンチへの粒子規則配列（側壁配列および逆オパール構造）	逆オパール構造 SnO ₂ を用いた高感度ガスセンサ	MEMS ホットプレートに集積したナノフラクタル高感度ガスセンサ
3次元構造へのカーボンナノチューブ(CNT)配列	誘電泳動による尖頭構造への CNT 導入 ペプチドを用いた材料選択的ナノ物質表面修飾	尖頭構造への CNT ブリッジ構造形成 ペプチドによる CNT 表面修飾	CNT 修飾 AFM カンチレバー CNT チャネル FET
高耐久性ナノ接点形成	耐摩耗ナノ接点構造	高耐久性マルチプローブリスグラフィアー	
	ナノ接点におけるトライボロジ解析	高耐久・低抵抗・低摩擦ナノ接点構造	

■ 成果の概要

(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1 中性粒子ビームエッチング

<要素研究の成果>

中性粒子ビームエッチングについては、8インチウェハに対応して新規導入した装置の基礎特性を把握すると同時に、シミュレーションを活用したメカニズム解析を行った。これらの相乗効果により、シリコンの高アスペクト比構造を高速でエッチングするための装置およびプロセス条件設計を効率的に行った(図-2)。エッチングメカニズムに関しては、時間発展の第一原理量子力学(DFT)計算により、塩素の負イオンが正イオンよりも中性化確率が高いことが実証された。その結果を取り込んだアパーチャにおける中性化過程のモンテカルロシミュレーションにより、現行のアスペクト比10のアパーチャでもイオンの中性化率は十分高いが、より高アスペクト比のアパーチャを用いることで、中性粒子ビームが垂直にコリメートされることが確認された。また、エッチング形状に関して、アパーチャのビーム透過特性を取り込んだシミュレーションと実験結果との比較により、より高アスペクト比のアパーチャを用いることで基板上に高アスペクト比の構造をエッチングできること、さらにアパーチャのスパッタリングで生じる炭素がエッチング側壁に付着して高アスペクト比孔の垂直加工を阻害していることが明らかになった。

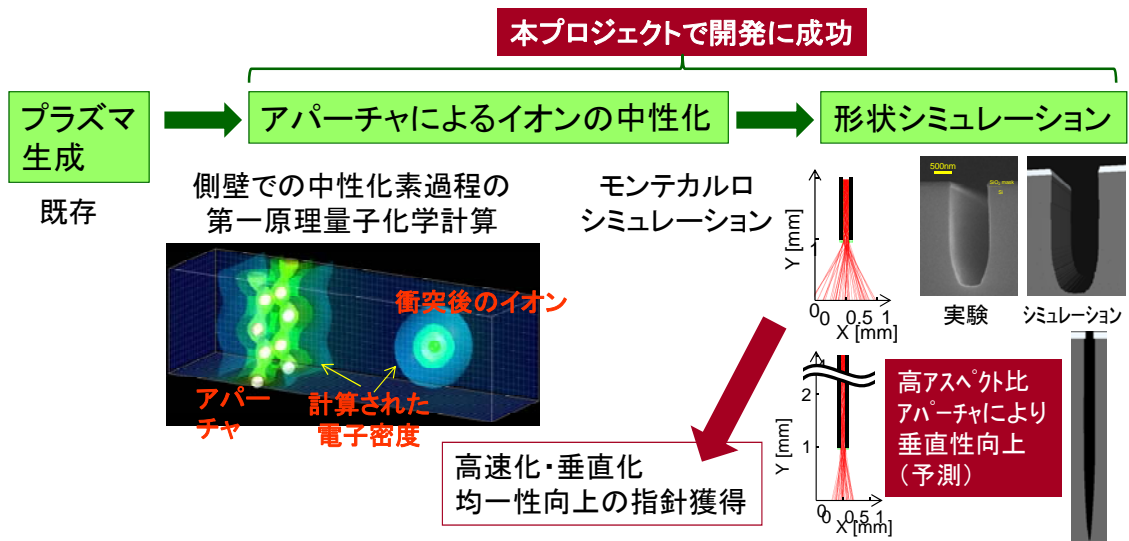


図-2 マルチスケールシミュレーションを活用した中性粒子ビームエッチングプロセスの設計スキーム

以上の取り組みにより、アスペクト比 20 のグラファイトアパーチャ表面に DLC をコーティングした、深掘り中性粒子ビームエッチング用アパーチャの設計が確立された。

一方、中性粒子ビームエッチングによる低損傷加工が MEMS の基本要素である振動子の特性改善をもたらすことを、面外振動型カンチレバーを用いて、共振ピークの Q 値と共振周波数の比をとる手法により実証した。これにより、中性粒子ビームエッチングを用いた MEMS デバイス作製の必然性が明確になった。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の結果を受け、DLC コートしたアスペクト比 20 のグラファイトアパーチャを用いて、中性粒子ビームエッチングの高速化および高アスペクト比化を検討した。エッチングガスとしては、速度が遅いものの垂直性に優れた塩素 100%を用いた。垂直性の向上とエッチング速度の両方を達成するためには基板に入射する中性粒子ビームの鉛直方向運動量を増大させることが有効であると考え、中性化アパーチャに印加する RF バイアスの出力を思い切って増大させた（アパーチャの V_{pp} が 1000V）。その結果、図 -3 に示す垂直性に優れたエッチングが可能となった。図 -3 は SOI 基板のデバイス層をエッチングし、選択性のために BOX 層でエッチングが止まっている状態だが、イオンエッチングの場合には必ず見られるオーバーエッチング由来のノッチが、中性粒子ビームエッチングでは全く観察されないというデバイス作製上大変好ましい特性が確認できた。さらにこの条件を用いて、各種 MEMS パターンをエッチングし、ここまでに開発した中性粒子ビームエッチングプロセスが MEMS の構造形成に適用可能であることを実証した。

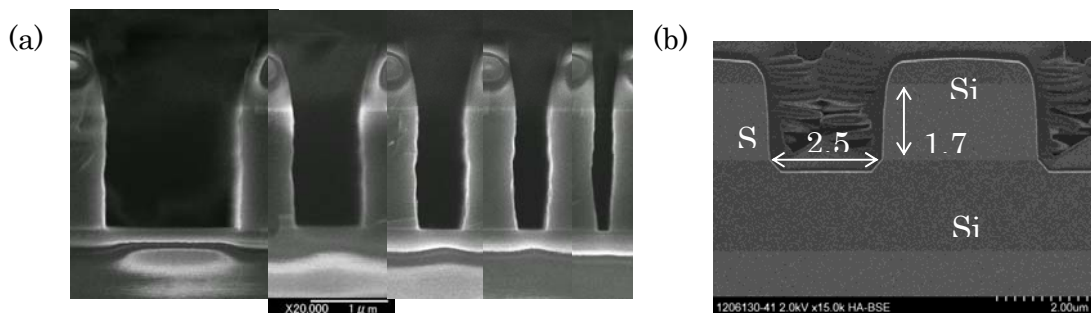


図 -3 中性粒子ビームエッチングによる SOI 基板の断面エッチング形状。(a)は複数の写真をつないでいる。(b)における長さの単位は μm 。

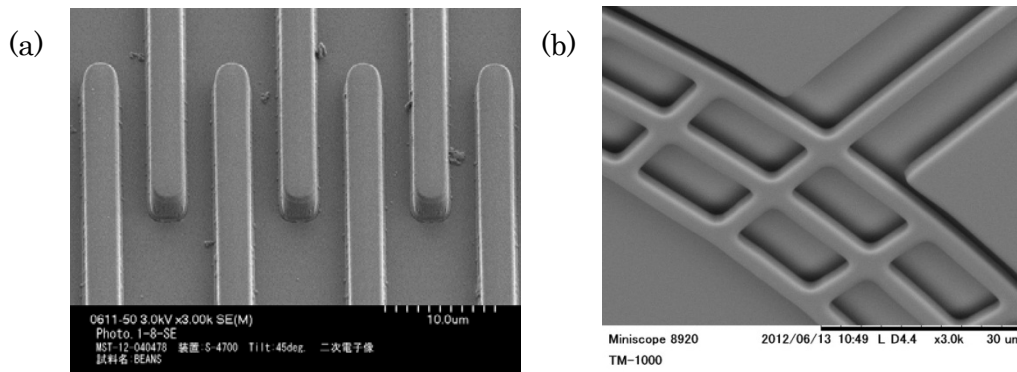


図 -4 中性粒子ビームエッチングによる SOI 基板への MEMS パターンのエッチング。(a)櫛歯パターン、(b)振動子。

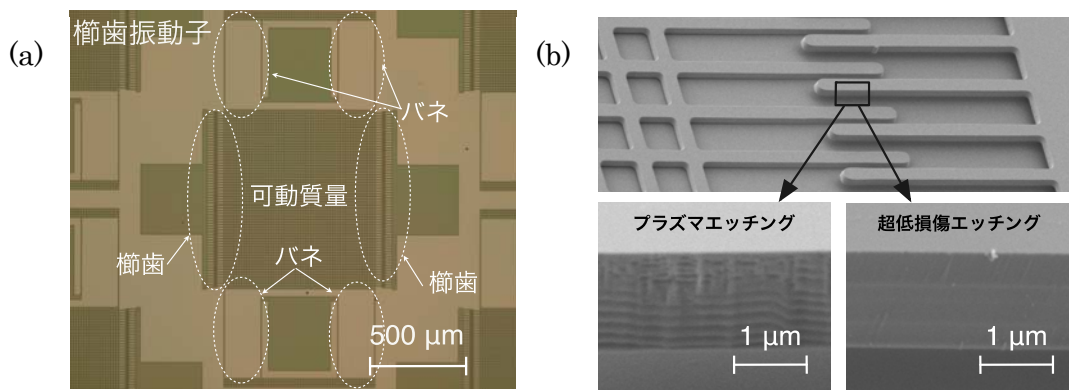


図 -5 作製した櫛歯振動子の全体像および櫛歯付近の拡大図。

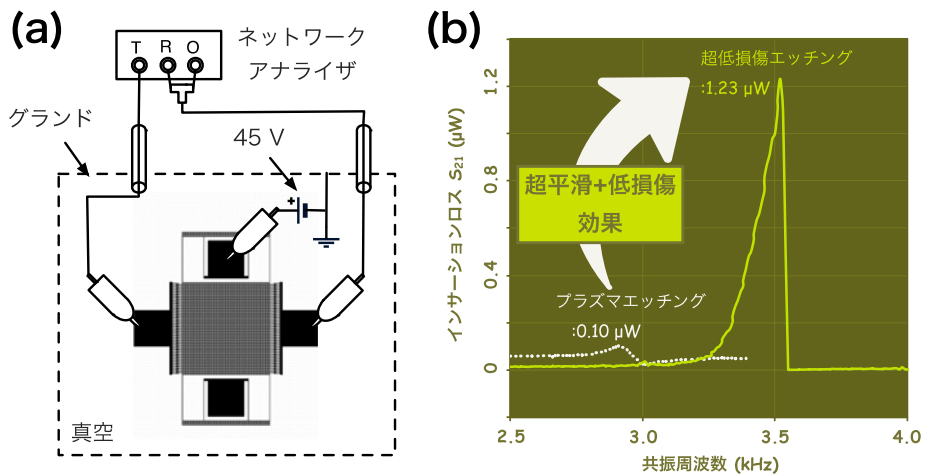


図 -6 櫛歯振動子の特性測定系と測定結果。

アパーチャの V_{pp} が大きく、高運動エネルギーの中性粒子が基板表面に入射する場合、中性粒子自体によるエッチング損傷の導入が懸念された。しかし、図 - 5 に示す典型的な櫛歯振動子をこの条件の中性粒子ビームエッチングと従来のボ

ッシュエッチングで作製し、振動特性を評価したところ、図 -6 に示す通り、中性粒子ビームエッチングで作製した振動子は共振振動数・Q 値ともに大きな値を示した。これにより、中性粒子ビームエッチングはマスク幅に忠実で、加工面への損傷を極小化した加工が可能であることが実証された。

このような中性粒子ビームエッチングの利点を最大限に活用したデバイスとして、Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET) に着目した (図 -7)。本デバイスでは FET のチャンネルが加工側面に存在するため、キャリア輸送を劣化させるトラップを低減するためには超低損傷の側壁加工が必須となる。そこで、側壁加工に中性粒子ビームエッチングを利用して VB-FET を作製した。図 -8 に示すように、デバイスの透過特性 S_{21} はドレイン電圧に依存した。一般的に、ドレイン電圧を増加させた場合、MEMS のみの共振信号であればゲート電圧との電位差の関係から振動子の駆動力が低下し、それにともない信号ピークも低下する。しかしながら、本デバイスはドレイン電圧の増加に応じ、ピークが大きくなっている。これは、側壁部に形成したトランジスタが十分機能していることを示しており、本デバイスが例示する低消費電力の高周波フィルタの作製においては、中性粒子ビームエッチングが必要不可欠なプロセスであることを示すものである。

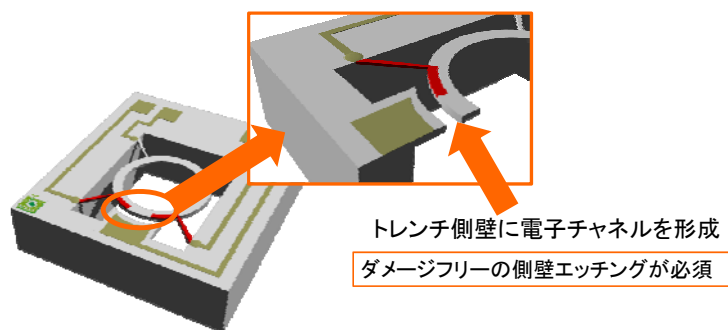


図 -7 VB-FET の概念図

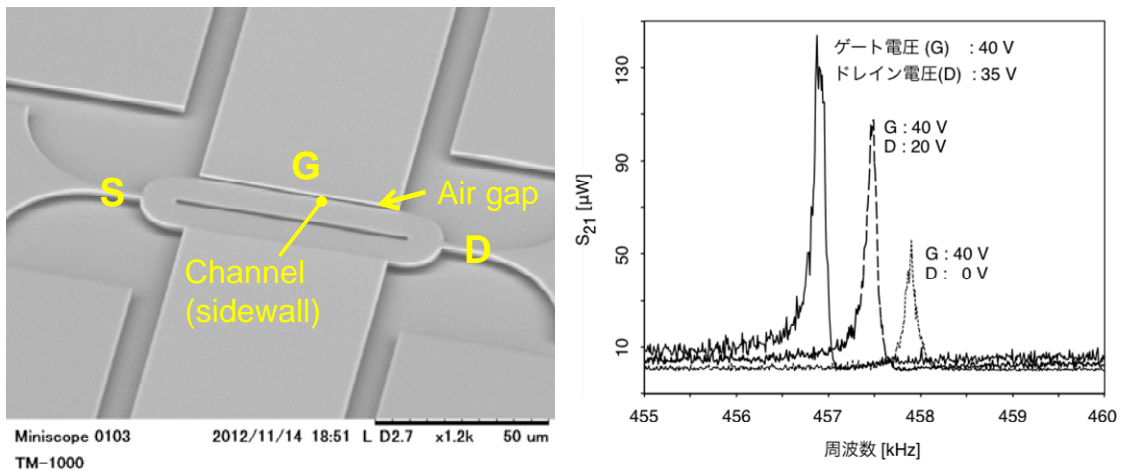


図 -8 作製した VB-FET の外観と、挿入損失 S_{21} の測定結果。

(2)-2 フェムト秒レーザーアシスト・エッチング

<要素研究の成果>

石英等の透明基板に集光したフェムト秒レーザー（波長 800nm）を照射すると、固体内に励起されたキャリアによりプラズマが生成され、照射光との相互作用により波長よりも短い周期の組成変調を石英にもたらし、酸素が欠損した領域は、フッ酸等のエッチャントに対して非照射領域に対するエッチング選択性が極めて大きくなる。レーザー光強度を加工閾値付近に調整して直線状にスキャンしながら照射し、その後適切な条件でウェットエッチングを行うことで、100 nm 程度の断面短径を有する埋め込み孔を、石英基板に形成できることを見出した（図 -9）。要素研究においては、この新規 3 次元構造加工プロセスについて、レーザー照射条件（偏光の向きを含む）、エッチング条件（ドライエッチングとウェットエッチングの差異を含む）が加工形状にもたらす効果を系統的に調査した。その結果、レーザースポットのスキャン方向に対して垂直な電界ベクトルを持つように偏光を制御することで、幅 200 nm、高さ 3 μm の断面を有する直線状の埋め込み流路を石英基板に形成することに成功した。そのためのエッチングとしては、HF 溶液が適していた。

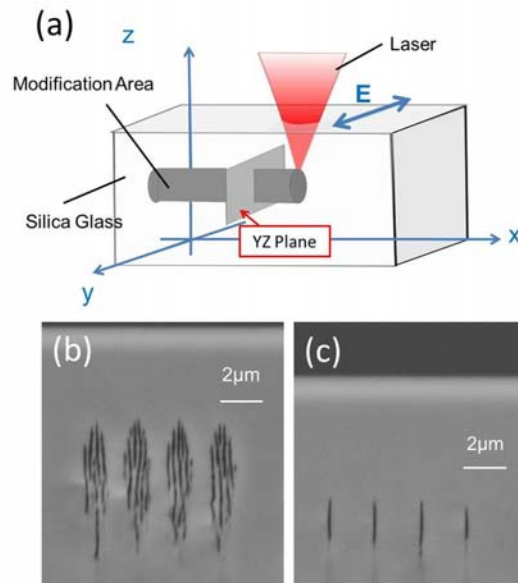


図 9 フェムト秒レーザーアシストエッチングにおけるレーザー照射法(a)と、ウエットエッチングにより形成された埋め込み孔の断面：(b)レーザー強度 125 nJ、(c)レーザー強度 60 nJ。

<実証/基盤技術研究の成果>

実証研究では、まず要素研究で示された加工技術をさらに深化させ、断面は短径 100 nm 以下に微細化し、面内方向のアスペクト比 10000、深さ方向のアスペクト比 100 を目指したプロセスの改善を行った。また、直線だけでなく曲線も含めた任意形状の流路を、基板の深さ方向にスタックする技術も発展させた。このために、エッチャントとして KOH を用い、また曲線部分には円偏光を用いることの有効性を発見した。加工の一例として、表面から深さ 500 μm に加工した格子状の流路と、円偏光を用いた曲線流路を図 10 に示す。

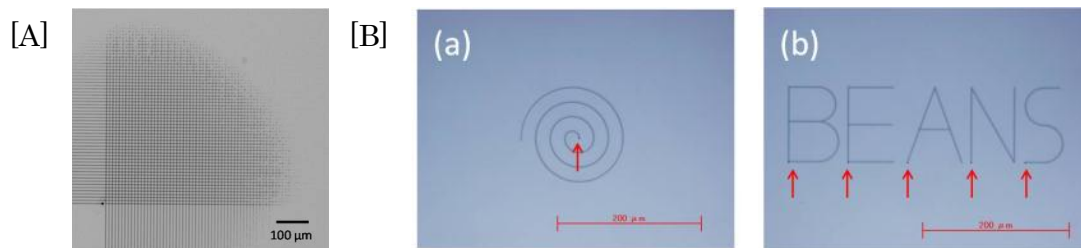


図 10 石英基板の表面から深さ 500 μm に形成した格子状の流路[A]と、曲線上の流路[B]。

このような埋め込みナノ流路形成技術を応用できるデバイスとして、本テーマでは単一バクテリアトラップデバイス、ナノ液滴形成デバイスを取り上げ、試作した。とくに、液滴形成デバイスは幅 200nm, 高さ約 3 μm の液滴射出部がマイクロ流路の側壁に形成されており (図 -11), 従来のプロセスでは作製不可能な構造となっている。本デバイスを用いて water-in-oil 液滴を形成した結果、図 -12 に示すように液滴が安定して形成され、直径は平均 1 μm の正規分布に沿っていた。さらに条件を最適化することで、直径 0.6 μm 程度の液滴まで形成可能なことが実証された。

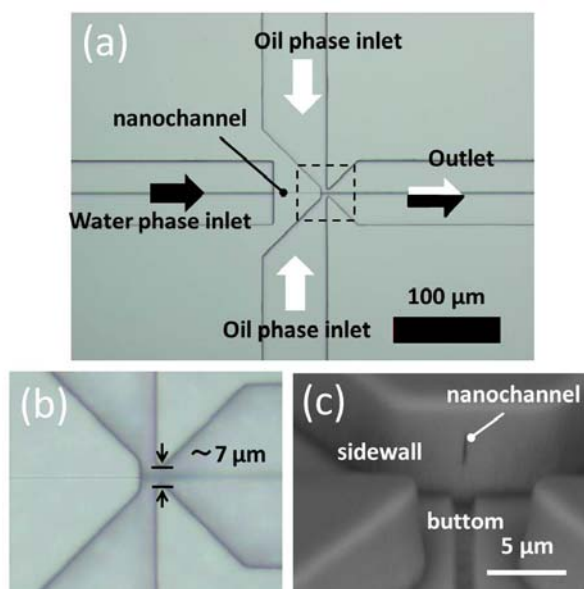


図 -11 フローフォーカス型ナノ液滴形成デバイスの外観

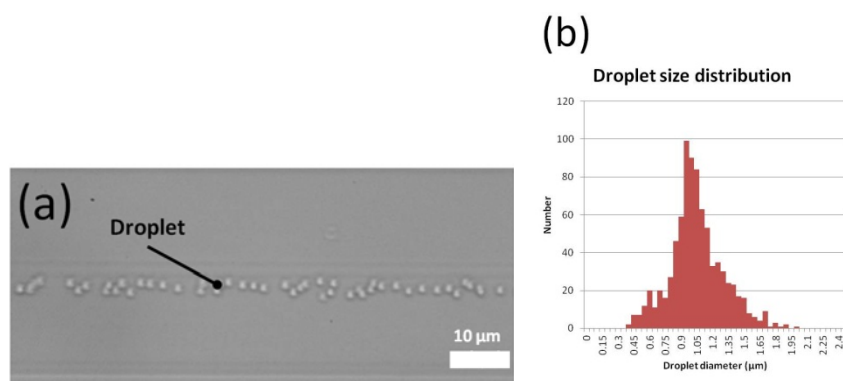


図 -12 形成された液滴の顕微鏡像と、そのサイズ分布。

(2)異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 超臨界流体製膜

<要素研究の成果>

超臨界 CO₂ を媒体に用いた各種薄膜の形成法は、媒体の高密度に由来する高い原料濃度と、液体よりも約 100 倍大きな原料の拡散能によって、超高アスペクト比の微細構造に対して均一に製膜できる特徴を有する。本テーマでは、この製膜技術を MEMS に適用すべく、金属・酸化膜・有機膜の作製プロセスについて基礎的な検討を行った。とくに、高アスペクト比構造の深部に均一製膜された金属膜は、電極等への需要が大きい。これまでの技術では導電性の下地上にしか金属を製膜できないという制約があった。これに対して、我々は金属と酸化膜の性質を併せ持つ CuMnO_x に注目し、この薄膜を絶縁性下地上に形成したのちに Cu を製膜する技術を発展させた。その結果、図 -13 に示すように、シリコンに形成した高アスペクト比の導電性シリコントレンチに対して、まず絶縁膜として SiO₂ を、ついで上部電極として Cu/CuMnO_x を超臨界流体製膜を用いて形成し、3次元キャパシタを作製することに成功した。形成した SiO₂ 膜はプラズマ CVD 膜と同等の誘電率を持ち、リークも問題ないレベルであった。また、Cu 膜はスパッタ等で形成した膜と同等の抵抗率を持つ、十分実用的なものであった。結果、キャパシタは問題なく動作し、立体構造による幾何学的な表面積増大効果をほぼ反映した静電容量の増大が示された。これにより、超臨界流体製膜が次世代の MEMS 作製に十分適用可能なプロセスであることが証明された。

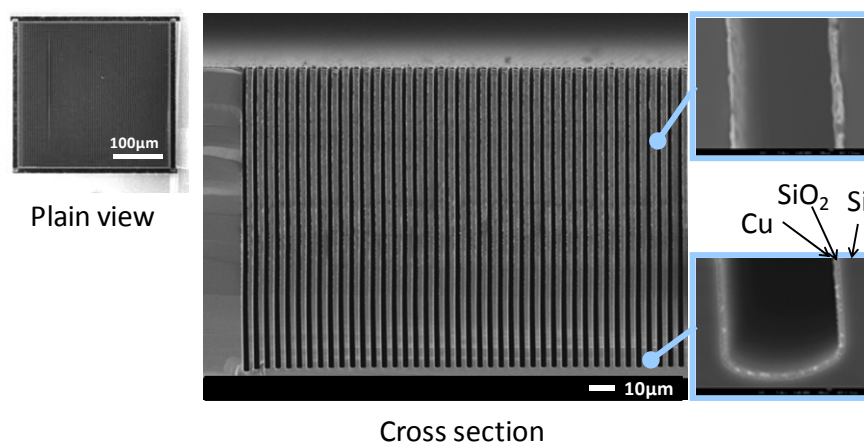


図 -13 深掘り 3次元トレンチ上に超臨界製膜により Cu/SiO₂ 2層構造を形成した高容量トレンチキャパシタ

<実証/基盤技術研究の成果>

本要素技術を MEMS の標準的な作製プロセスに深化するためには、製膜装置開発が不可欠である。超臨界 CO₂ は乾燥プロセス用に MEMS に用いられてきたが、製膜に必要な 200~300℃を基板に印可すると、超臨界流体の自然対流が起こり反応場を乱す可能性がある。また、超臨界流体は CVD に用いられる低圧気体に比べて高密度なため、原料流入口の線流速を稼ぎにくく、強制対流による流れ場の制御が難しい。したがって、膜厚の均一性を確保するための流れ場制御、そのための反応器形状の設計がきわめて重要である。

本テーマに関する実証研究は、スピニアウトして別プロジェクトの枠組みで進められ、8 インチウェハ対応製膜装置の開発・実証を行っている。これまでの小型装置における実験および流動シミュレーションで得られた知見をもとに、ウェハ設置面と対向面の間隔をミリメートル単位まで狭窄化することで自然対流を抑制しつつ、体積減少により強制対流の支配力を強めることで流れの均質化を実現する狭チャンネル型リアクタを開発し、現在その製膜特性を検証しているところである。

(2)-2 3次元構造へのナノ粒子配列

<要素研究の成果>

平滑面状に微粒子懸濁液を散布・乾燥させることで、粒子と溶媒間間に形成されるメニスカスとその表面張力を利用して、微粒子を自己組織的に規則配列できることは広く知られている。しかし、我々の目指す3次元構造へのナノ構造修飾に対して、この原理の適用可能性を実証した例は存在しなかった。そこで、我々は MEMS における典型的な3次元構造であるシリコン深掘りトレンチに対して、微粒子を規則配列することに挑戦した。プロセス条件の調整は必要であるが、トレンチの片端から毛細管力によりシリカ微粒子（直径 0.1~1 μm）の懸濁液を導入し、トレンチ内部で乾燥させることで、トレンチ側壁にナノ粒子が規則的に配列する現象を見出した。興味深いことに、ボッシュエッチングにより側壁に形成されるスキヤロップが、粒子の配列様式を規定しており、粒子径とスキヤロップピッチの関係により配列様式が異なることが初めて見いだされた。

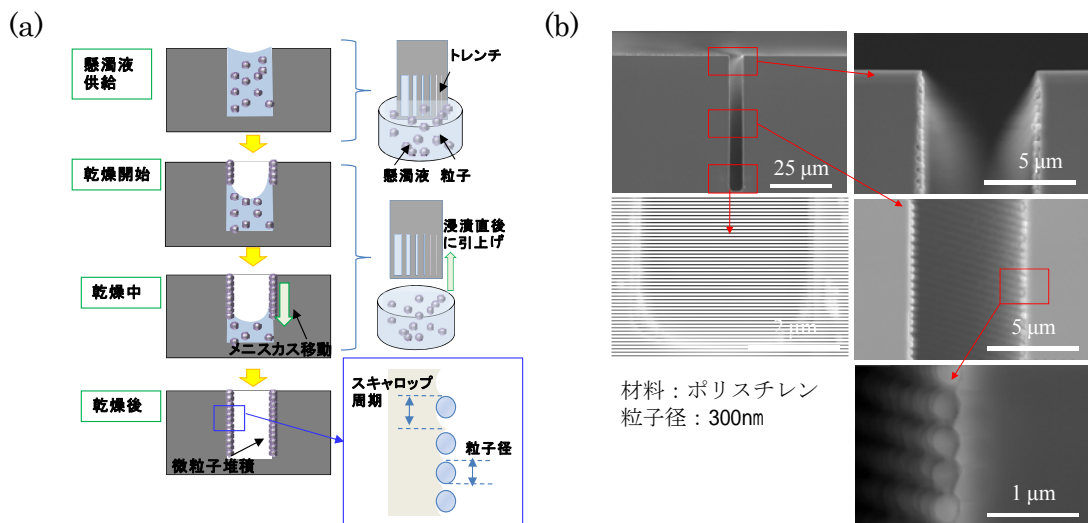


図 -14 トレンチ内部への粒子配列メカニズム(a)と微粒子で側壁修飾されたトレンチの断面 SEM 像(b)

一方、平面上に粒子を高密度に立体配置したい場合、キャストを形成してその中で懸濁液を乾燥させ、粒子の細密充填構造を作製する手法が知られている。そこで、トレンチをキャストとして用い、トレンチ内で微粒子懸濁液を乾燥させ、粒子の細密充填構造を得た (図 -15)。この場合、トレンチ内部に十分な数の粒子を供給するためには、トレンチの体積以上の懸濁液が必要である。蒸発した溶媒の体積を補うようにトレンチの端から懸濁液を毛細管現象により連続供給することで、この問題を解決した。

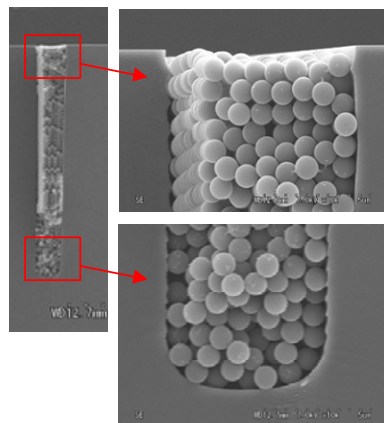


図 -15 シリカ微粒子を充填したシリコントレンチの断面 SEM 像

さらに、ナノメートルサイズの SnO_2 粒子とマイクロメートルサイズのポリスチレン粒子の混合懸濁液をトレンチ内に充填・乾燥し、のちに高温の酸素雰囲気下でポリスチレン粒子を燃焼除去すると同時に SnO_2 粒子を焼結し、 SnO_2 のハニカム

構造を形成できることが見い出された。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究により得られたトレンチへの微粒子配列技術を応用した MEMS デバイスには多くの可能性が考えられるが、微粒配列がもたらす比表面積の大きな構造を端的に利用したデバイスとして、ガスセンサを取り上げた。とくに、上述の SnO_2 ハニカム構造は、現在商用ガスセンサに用いられている SnO_2 ナノ粒子のバルク焼結体に比べて大きな表面積を有するため、ガスセンサの高感度化に貢献する可能性が大きい。この戦略をさらに進めると、大小異なる径のポリスチレン粒子と SnO_2 ナノ粒子を混合した懸濁液をトレンチ内で乾燥・焼結させることで、サイズの異なる細孔がネットワーク構造をつくる「ナノフラクタル SnO_2 」が得られる。これにより、トレンチ内部へのガス拡散を高速化し、応答の速いセンサをつくることができた。一方、金属酸化物ガスセンサの感度を高めるためには触媒粒子を表面に導入することが有効だと知られている。そこで、上記の粒子懸濁液に PtCl_6 を溶解させ、乾燥・焼結により SnO_2 ナノフラクタル表面に Pt 微粒子を修飾することに成功した。さらに、この構造を MEMS マイクロホットプレート上に集積するための簡易な作製プロセスを開発し、図 -16 に示すようにホットプレートであるメンブレン上に Pt 添加 SnO_2 ナノフラクタル構造の形成に成功した。これにより、バルク SnO_2 に対して 3 倍以上のガス検出感度を達成できた。また、メタノールだけでなくトルエンの検出にも成功した。これらの取り組みにより、微粒子粒子の自己組織化配列がガスセンサの高感度化に大きく寄与することが実証された。

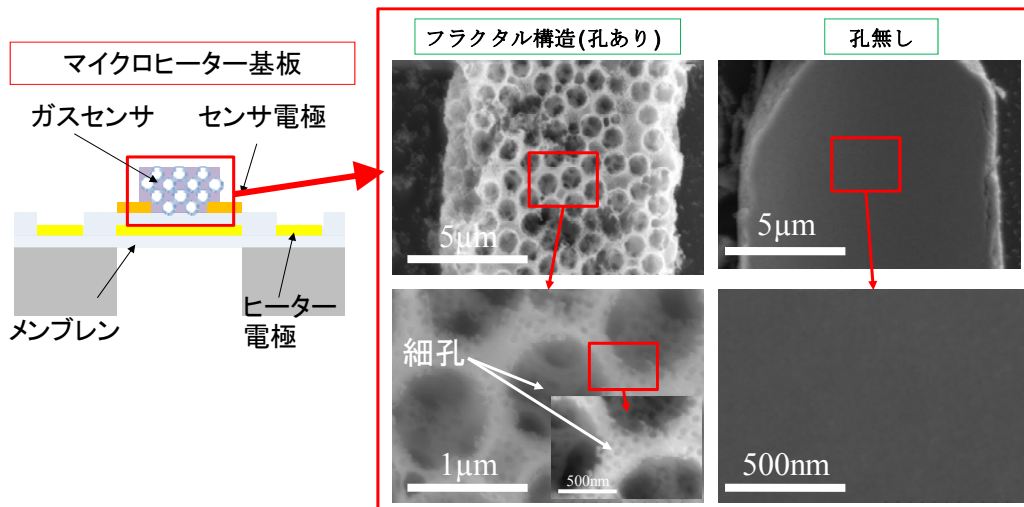


図 -16 MEMS ホットプレート上への SnO_2 ナノフラクタルガスセンサの形成

(2)-3 3次元構造へのカーボンナノチューブ(CNT)配列

<要素研究の成果>

3次元構造にカーボンナノチューブ(CNT)を導入する試みは多数行われているが、その多くは作製した3次元構造を高温の原料ガスに暴露して気相成長法によりCNTを導入するものである。この手法では、単層/複層やキラリティー等の制御は精緻な成長条件の制御に依存しており、必ずしも制御性が高くないことが課題となっている。そこで、本テーマでは液相で予め十分に選択・精製されたCNTを3次元構造の選択部位、とくにカンチレバーの尖頭などに導入することを目標にした。液相で尖頭の近傍にCNTを誘導する手法として誘電泳動を試み、さらに尖頭構造表面にCNTを強固かつ材料選択的に導入するためにペプチドを用いた表面修飾法の開発を目指した。

要素研究においては、MEMSプロセスで作製したシリコンのブリッジ（尖頭は電極のAl）を、金属性あるいは半導体性のCNT分散液に浸し、5MHz、15V_{pp}の交流を印加することで図-17に示すようなCNTバンドルの架橋構造を得た。電極の形状を変化させると、その周囲の電界強度分布に依存した形でCNT架橋の形状が変化した。このことから、誘電泳動によりCNTが尖頭付近に誘導され、分散液から引き上げる際に乾固したことが確認された。これらの架橋構造の電気伝導は、金属性CNTを用いた際にはオーム性、半導体性CNTを用いた際にはショットキー性のもとなり、CNTと電極はオーム性接触していることが確認された。

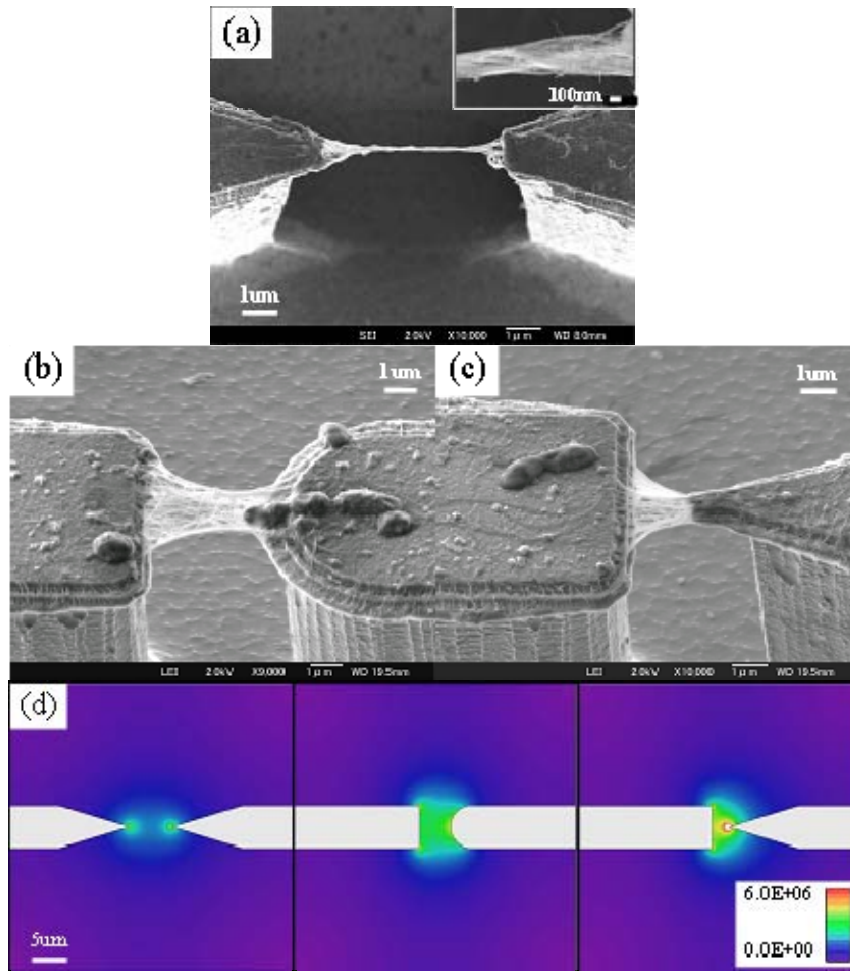


図 -17 3次元形状電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 観察像、(a)三角-三角形状電極、(b)四角-円形状電極、(c)四角-三角形状電極、(d)各電極間の電界強度の計算結果

一方、ペプチドを用いた CNT と他種物質との結合に関しては、ペプチドファー
ジ提示法により CNT に特異的に吸着するペプチドアダプターの構造を取得するこ
とができた (図 -18)。

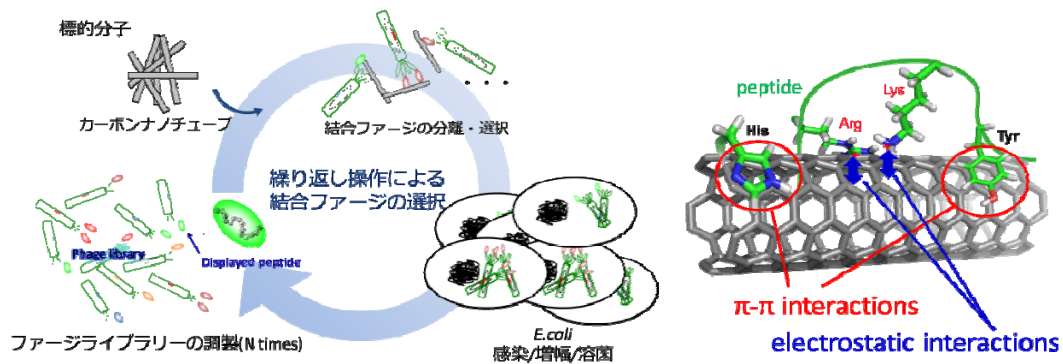


図 -18 ペプチドファージ提示法による CNT 結合配列の取得法と、取得したペプチドアダプタマーの SWCNT への吸着モデル

このペプチドアダプタマーを片末端に持ち、他方に蛍光性の CdSe ナノ粒子を結合させたペプチドを合成し、これを用いて CNT 架橋構造に対して選択的に CdSe 粒子を導入することに成功した (図 -19)。この段階では、ペプチドは CNT と Al 電極の結合にではなく、CNT 表面に機能性ナノ物質を導入することに用いられているが、それでもペプチドを用いて CNT と他物質の表面を強固に結合できる可能性が十分に実証された。

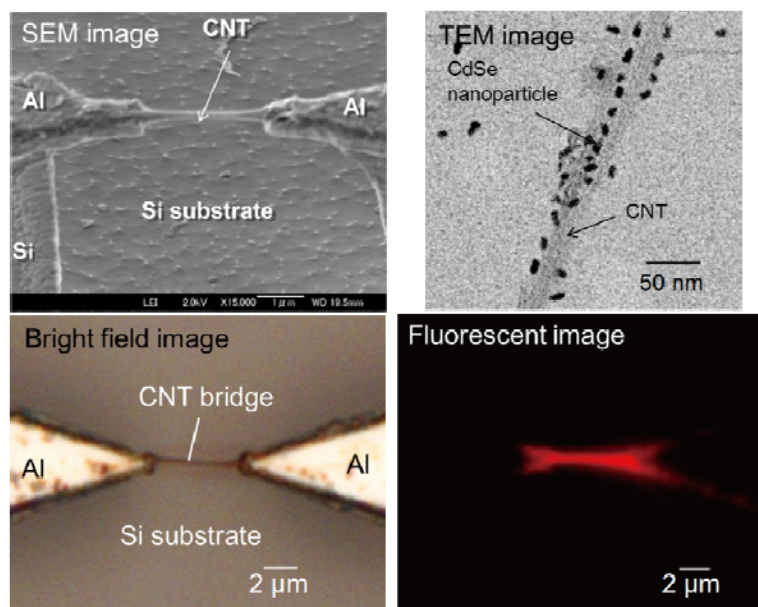


図 -19 誘電泳動法により構造化した CNT 基板への機能性ナノ粒子修飾

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の成果を踏まえ、当初想定していた AFM カンチレバーの尖頭に CNT

バンドルを修飾すること、ペプチドを用いた CNT の尖頭あるいは表面への特異的な結合を用いたセンサを作製することを実証／基盤技術研究のターゲットとした。

AFM カンチレバー尖頭への CNT バンドルの修飾に関しては、片端に AFM のカンチレバーを有する、誘電泳動用ブリッジ構造の作製に多くの労力を費やした。種々の構造を検討した結果、AFM カンチレバーと電気測定用のプローブを顕微鏡下で位置制御して対向させ、誘電泳動により CNT を架橋させる手法に到達した。これにより、図 -20 に示すように、カンチレバーの尖頭に CNT バンドルを再現性よく導入することに成功した。実はこのプロセスにはペプチドを用いていないのだが、CNT バンドルとカンチレバーの結合は十分強固であり、図に示すように多孔質アルミナ表面の構造を市販の CNT 修飾カンチレバーと同等以上の性能でスキャンすることができた。

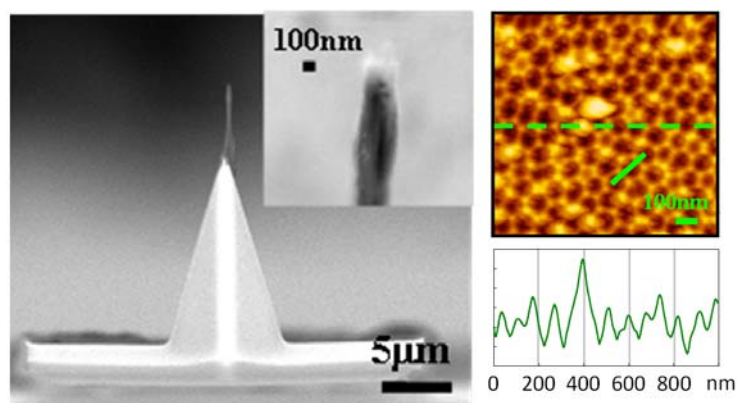


図 -20 誘電泳動により作製した CNT 修飾カンチレバーと、それによりスキャンした多孔質アルミナ表面の凹凸像

一方、センサ応用への取り組みとして、FET のゲート絶縁膜 (SiO_2) 上に CNT を選択修飾することを試みた。ここでは、 SiO_2 と CNT を直接結合する二重特異性ペプチドではなく、 SiO_2 表面に導入したシランカップリング剤の末端アミノ基と、CNT 結合性ペプチドの末端カルボニル基の間でアミド結合を形成することで、 SiO_2 表面への CNT 修飾を行った。図 -21 に示すように、作製した FET は p チャンネルの動作特性を示し、本手法により導入した CNT がキャリア伝導チャネルとして十分機能することが示された。

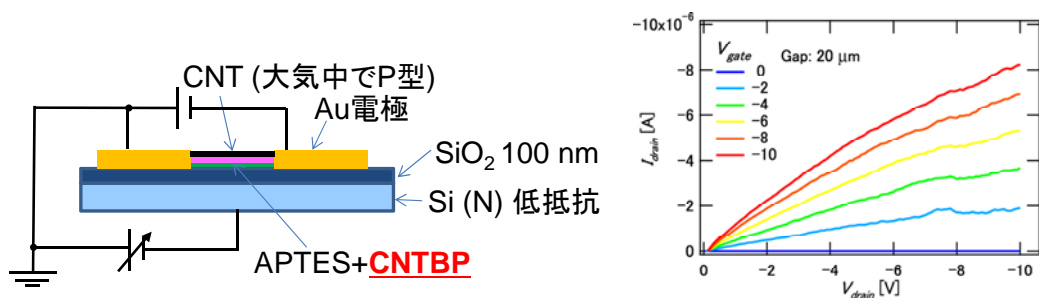


図 -21 ペプチドにより修飾した CNT をチャンネルとする FET の構造と、伝達特性。

(2)-4 高耐久性ナノ接点の形成

<要素研究の成果>

ナノ接点の特性を端的に評価できる構造として、リソグラフィーや記録メディアに応用可能なプローブ先端の電気接触に着目し、長距離の摺動によっても接触部位をナノサイズにキープでき、低抵抗を保てる構造を検討した。市販の STM プローブは摺動により尖頭構造が容易に破壊されて、接触面積が増大する。そこで、図 -22 に示す側壁型プローブを考案した。媒体には側壁の金属とシリコンが同時に接触して摩耗を防ぐとともに、両者が同時に摩耗しても接触部の形状が保存されるため電気接触部位の面積は変化しない。先端の底は、接触部の背面から金属を蒸着して側壁電極を作製する際に、機械接触部への金属の付着を防ぐためのものである。

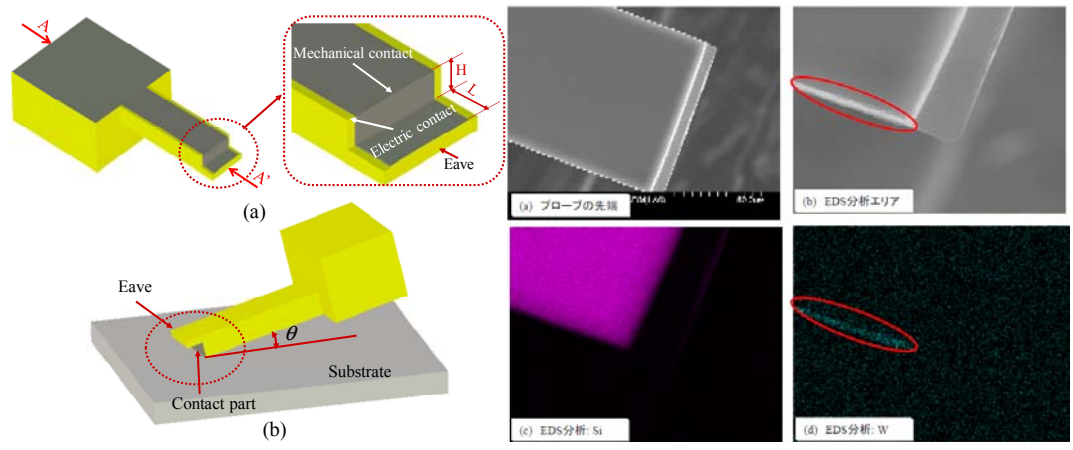


図 -22 側壁型プローブの構造と、作製したプローブ先端の元素分析像

一方、このようにして作製したナノ接点における電気抵抗の要因について解析を行った結果、媒体表面の酸化層が抵抗の主要因であり、接触面積を増加させて

も抵抗低下には必ずしも寄与しないことが判明した。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の結果を受け、側壁型プローブの長距離摺動特性を実証し、マルチプローブデバイスとしての可能性を検証することを目指した。長距離摺動における電気接触を端的に評価するため、シリコン基板の陽極酸化を用いたプローブリソグラフィをターゲットに設定した。側壁型プローブを8本並列に並べ、独立な電流制御ができるマルチプローブデバイスを作製し、大きさ100 nm～数10 μmのマルチスケールパターンの描画に成功した(図-23)。一回の描画におけるプローブの累積摺動距離は50 mmであり、描画時間は約27分であった。比較のため、ほぼ同じ描画電極サイズ(30 nm)を有するPtプローブを用いて、同様な描画条件で描画したところ、0.8 mmの描画を行ったところでプローブの先端が激しく摩耗し、描画線幅が太くなった。この結果により、今回開発した側壁型プローブは長距離摺動してもナノサイズの電気接点を維持できる優れた構造であるうえに、マルチプローブ化が比較的容易であり、プローブリソグラフィや記録メディアへの応用可能性がきわめて高いことが明らかになった。

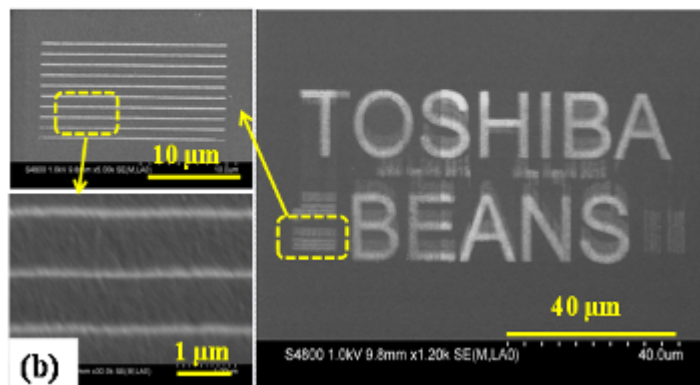
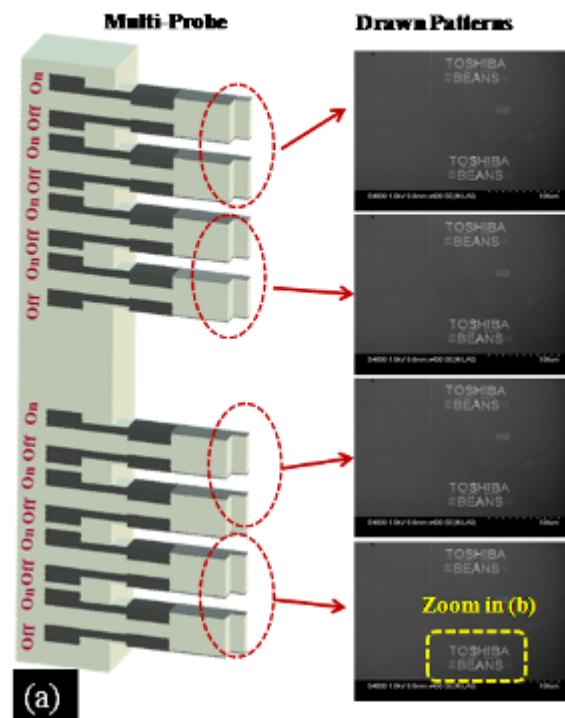


図 23 耐摩耗プローブで並列描画したマルチスケールパターン

一方、記録媒体の構造として、接触抵抗低減、摩擦力安定化、耐摩耗性向上という要求を両立させる可能性を検討し、極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体がこの目的を満たすことを見出した。Ru 膜上 RuO_x 膜媒体を用いてプローブの長距離摺動試験を実施し、選択された膜が 0.3 m の摺動距離にわたって平均 1 MΩ 以下の良好な接触抵抗を維持できることを実証した。上記の耐摩耗マルチプローブと組み合わせることで、次世代の記録メディアが構築できる可能性が明らかになった。

■今後の展開・期待

本研究開発による成果のうち、中性粒子ビームエッチングと超臨界流体製膜は、今後の MEMS 作製プロセスとして汎用的に利用される可能性が大きい。

中性粒子ビームエッチングに関しては、すでに装置は 8 インチウェハ対応のものが完成しており、今後の開発要素としてはウェハ面内のエッチング特性均一化と中性化アパーチャの改良である。中性化アパーチャの孔のアスペクト比増大が深掘りエッチング特性を大きく改善することが示されているが、現在用いている機械加工によるアパーチャ孔のアスペクト比は 20 が限界である。また、高アスペクト比のアパーチャは中性粒子の透過率を下げるため、高速なエッチングを行うためには極めて高密度のプラズマを用いる必要がある。その際、アパーチャがスパッタリングにより摩耗しないことが、装置耐久性のためにも、付着物によりエッチング特性を劣化させないためにも必須となる。したがって、中性化アパーチャの新規加工技術と材料開発が、中性粒子ビームエッチングプロセスを MEMS の標準作製プロセスに発展させるために超えるべき障壁である。今後装置メーカーを中心とした研究開発を継続し、近い将来に中性粒子ビームエッチング装置が多くの MEMS 作製ラインに設置されることを願っている。

超臨界流体製膜は、その要素プロセスとしての魅了は本プロジェクトで十分に実証されたので、装置開発が MEMS の標準作製プロセスとして用いられるための鍵をにぎる。これに関しては、現在別プロジェクトで研究開発が進められており、その進展に期待する。

フェムト秒レーザを用いた超高アスペクト比埋め込み流路の形成法、誘電泳動による CNT の配列、ペプチドを用いた CNT の表面修飾などは、既存の装置環境で行える新規なプロセスである。マイクロ流路デバイスや各種センサなど、特定の用途に対しては従来にない有効性を持ったプロセスであり、今後デバイス開発と一体化した取り組みを続けることにより MEMS の高度化に大きく貢献する可能性を持っている。本プロジェクトの参画企業を中心に、このような取り組みを行うとともに、本プロジェクトの成果を広く広報することで、これらのプロセスを有効に活用した新規デバイスが開発されることを願っている。

ナノ粒子配列を用いた MEMS ガスセンサ、高耐久ナノ接点を用いたマルチプローブデバイスについては、本研究開発によってデバイスのプロトタイプが完成したと認識している。いずれも市場性の高いデバイスであり、参画企業が商業化に向けた取り組みを継続して進めていくことであろう。

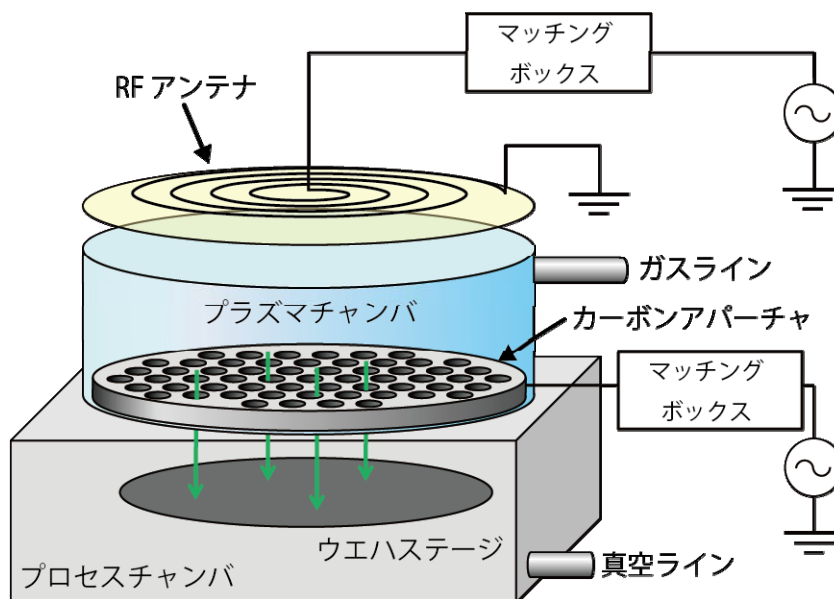
(1) 超低損傷・高密度 3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度 3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1-1 超低損傷エッチング技術の開発

(1)-1-1-1 はじめに

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスは、電氣的または機械的な機能を微細・集積化することでさまざまな機能を発現できるマイクロ素子である。また、半導体分野との親和性も高く量産性に優れているため、健康・環境・安全等さまざまな分野において期待されている。一般的に、MEMS デバイスの作製工程は、成膜により積むことおよびエッチングにより掘ることを組み合わせることで所望の形状を実現する。成膜とエッチングにはさまざまな手法が存在するが、プラズマを用いたプロセスがいくつか存在し、特にエッチングにおいては、反応性プラズマエッチング (RIE) が性能とコストの面から広く普及した技術となっている。しかしながら、プラズマが発生する荷電粒子および真空紫外光は、エッチングに際し、対象物に表面欠陥等を発生させ、デバイスの特性を低下させることが問題となっている^{1,2)}。これらの課題を解決する技術として、東北大学寒川らは超低損傷エッチング技術を開発した^{3,4)}。超低損傷エッチング技術は、これまでのエッチング技術とは異なり、アパーチャと呼ばれるカーボン製の電極をプラズマチャンバ内に設置することで、電氣的に中性化された中性粒子を生成し、それによってエッチングを行う技術である (図②-(1)-1-1.1 参照)。またアパーチャにより真空紫外光も大幅にカットできる。そのため、超低損傷エッチングは、試料にダメージを与えない超低損傷加工と原子レベルの平滑加工が実現できる加工技術である。これまでに、寒川らは数百 nm の小型 Fin-FET を作製しその低損傷効果を確認している。また、フェリチンマスクによりナノピラーを作製することで原子レベルの平滑性を証明した。



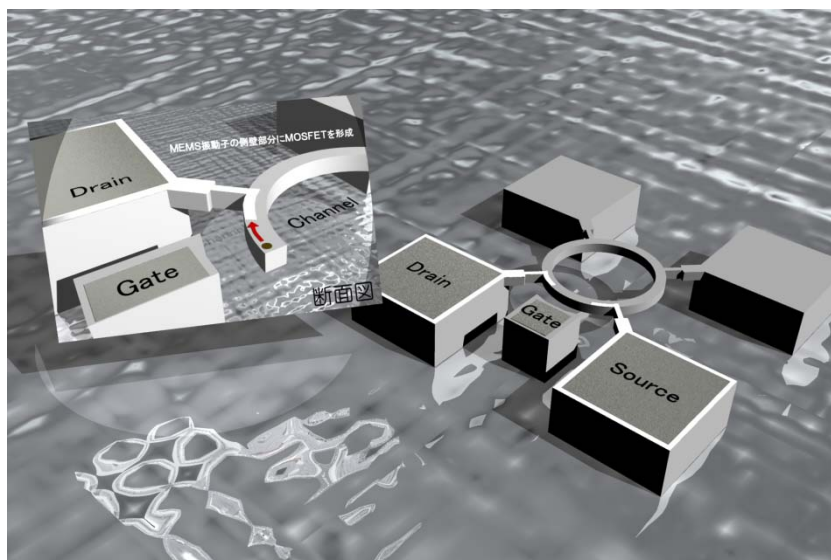
図②-(1)-1-1.1 超低損傷エッチング装置概要図

本研究では、これらの成果を踏まえて超低損傷エッチング技術の MEMS デバイスへの適応および実用化を目的とした。マイクロサイズのエッチングを実現するため、我々はエッチングレート向上および高アスペクト比加工実現のための研究を実施した。

要素研究では、実験により得られたエッチングの基礎データとシミュレーション技術を駆使することで目標達成を目指した。特にシミュレーションでは、モンテカルロ法および時間発展量子電子動力学法を用いることで高精度な予測を実施にした。それらのデータに基づき、アスペクト比 21.8 のエッチングを達成した。そして、さらなる高アスペクト比エッチングのため、シミュレーションによる検討からアパーチャ表面への DLC(ダイヤモンドライクカーボン)コーティングの必要性が示された。さらに、超低損傷エッチングが MEMS に対してどのような効果があるのかを検証した。ここでは、カンチレバーの振動特性(Q 値)と共振周波数を用いた表面欠陥の評価指標を提案し、それを用いることで超低損傷エッチングが表面欠陥の少ない加工法であることを証明した。

実証/基盤技術研究ではこれら要素研究の結果を受けて、より実用化に向けた取り組みを行った。超低損傷エッチングの有効性を最大に活用できるデバイスとして、トランジスタと MEMS の集積化デバイスである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET)に着目し、研究を実施した (図②-(1)-1-1.2)。本デバイスは、

MEMS とトランジスタとの真の集積化デバイスとして海外でも注目されており、様々な応用素子が検討されている^{5,6)}。我々は本デバイスを実現するため、必要とされるアスペクト比 10 のトレンチ構造に着目し、超低損傷エッチング側壁の垂直性向上に取り組んだ。エッチングプロセスについては、DLC コートおよびシース電圧増加によるエッチング形状の改善を実施した。またデバイス開発では、MEMS 等価回路設計手法を用いた専用設計ツールの開発と 8 インチファンドリによる試作・評価を行った。これにより実用化に向けた課題抽出およびデバイス性能評価を実施した。本報告では、これらの具体的な実験内容および実験結果の詳細を報告する。



図②-(1)-1-1.2 VB-FET の概要図

(1)-1-1-2 要素研究の概要

a. 超低損傷エッチング技術開発

超低損傷エッチングの有効性は、これまでにナノピラー、FinFET、アンテナ MOS キャパシタなどを作製・評価することで既の実証されている。これらの効果は、MEMS に対しても十分に期待できるが、その加工サイズがナノオーダーからマイクロオーダーに変わることにより、アスペクト比やエッチングレートにおいて、実用上の課題が存在した。そこで、本研究では、中間目標を“中性粒子ビームの特性測定に基づいたプロセス最適化により、アスペクト比が 30 以上の超低損傷シリコンナノ構造を実現するとともに、側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御を実現する。”と設定した。その上で、アパーチャの構造やガスケミストリについて着目し、実験とシミュレーションを有効に活用することで効率的なプロセス開発を行った。

ア. 実験によるエッチング技術の基礎検討

● アパーチャ構造の検討

中性粒子ビームの角度分布はアパーチャの形状に依存し、プラズマ条件に依存しない。図②-(1)-1-1.3 に示すような測定系および回転可能なファラデーカップを用いてアルゴン中性粒子ビームの角度分布を測定した結果を図②-(1)-1-1.4 に示す。アスペクト比 10 のアパーチャ（穴径 1mm、厚さ 10mm）を用いた場合、ガス流量（チャンバー圧力）、ソースパワーに依存せず中性粒子ビームの角度分布は半値半幅 6 度のガウス分布に近い分布となった。ファラデーカップのオリフィスのサイズから、実際の中性粒子ビームの角度分布は半値半幅 5～6 度程度だと考えられる。一方、アスペクト比 30 のアパーチャ（穴径 1mm、厚さ 30mm）を用いた場合、角度分布の測定結果は図②-(1)-1-1.4(b)に示すように台形の分布となった。これは、実際の角度分布が非常に狭いため、オリフィスによって決まるファラデーカップ感度の角度依存性を反映したものと考えられ、真の中性粒子ビーム角度分布は半値半幅 1 度以下程度と考えられる。このことから、アパーチャ形状を変えることでビームの角度分布を制御し、その結果エッチングプロファイルを制御できると考えられる。我々は、この仮説をエッチング形状シミュレーションで検討した（図②-(1)-1-1.5）。その結果、(b)(d)に示すように、アパーチャのアスペクト比を 10 としたシミュレーションにおいては、(a)(c)のエッチング形状をシミ

ュレートすることに成功している。この状態で、アパーチャのアスペクト比のみを変化させたシミュレーションの結果が(e)である。このように、アパーチャのアスペクト比を大きくすることでビームの角度分布をより狭めることができ、高アスペクト比のエッチング形状を作製できるようになると期待される。

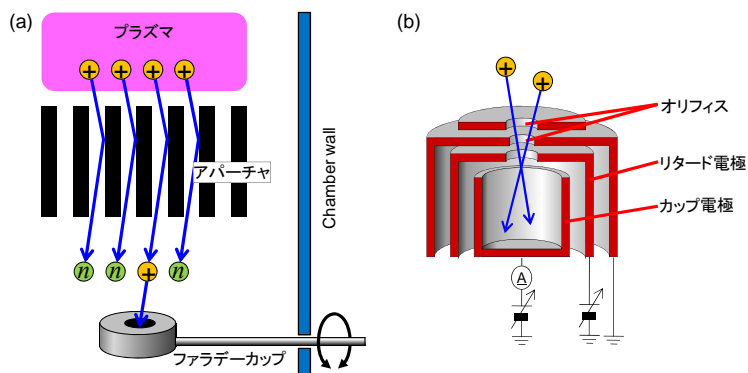
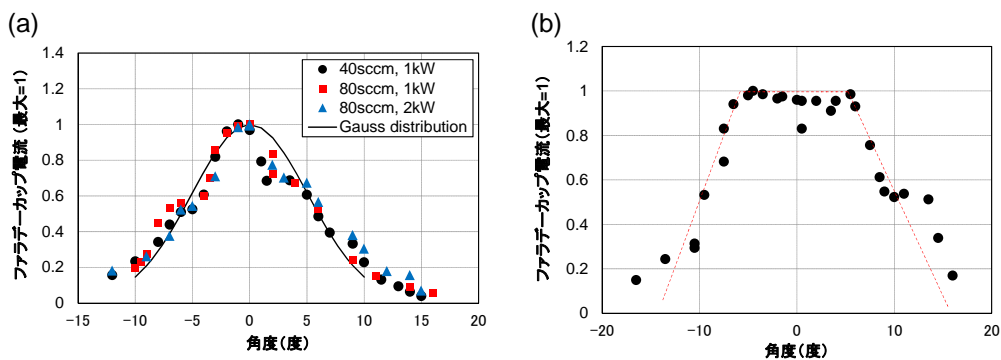
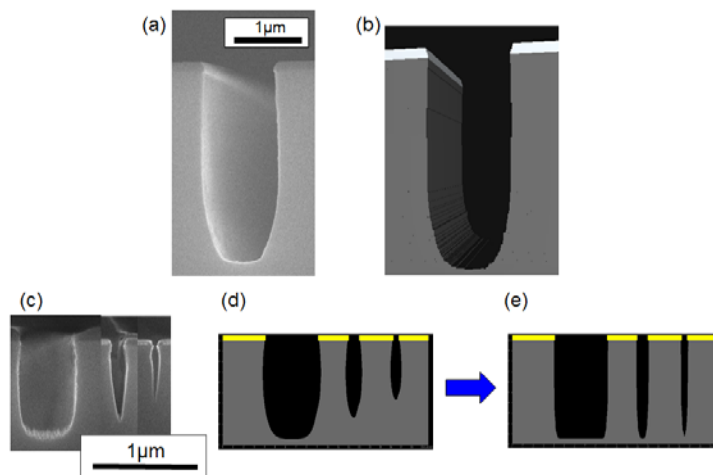


図 - (1)-1-1.3 ファラデーカップによる中性粒子ビーム角度分布の測定。測定方法、(b)ファラデーカップの構造



図②-(1)-1-1.4 ファラデーカップを用いた中性粒子ビームの角度分布の測定結果。(a)アスペクト比 10 のアパーチャを用いた場合。アスペクト比 30 のアパーチャを用いた場合。



図②-(1)-1-1.5 中性粒子ビームエッチングの実験およびシミュレーションの結果。(a) 実験結果（図②-(1)-1-1(b)の再掲）、(b)それを模擬するシミュレーション結果、(c)実験結果（図②-(1)-1-12.2(b)からの抜粋）、(d)それを模擬するシミュレーション結果、(e)アパーチャアスペクト比を高くした条件でのシミュレーション結果。

● ガスケミストリの検討

我々は、エッチングレートおよび垂直性を改善するため、フッ素、塩素および酸素ガスの混合ガスの検討を実施した。ガス流量は、塩素とフッ素ガスの合計が 80sccm となるようにし、その範囲内において各ガスの割合を変化させた。また、酸素ガスについては 0sccm と 32sccm の 2 条件を設定した。このような前提条件のもと、我々は各ガスの 9 つの混合条件を設定した。その他のエッチング条件は、アパーチャ上/下圧力 3~4Pa/0.32~0.35Pa、ICP パワー 3000W（パルス 50μs/50μs）、バイアス 12~34W (Vpp=198~266V)、時間 10 分とした。このようにして得られたエッチング形状を図②-(1)-1-1.6 に示す。フッ素 100%の場合、異方性 a （エッチング深さ y に対するサイドエッチ量 x の割合 $a=x/y$ と定義する）が 0.14 と、フッ素系ガスによるエッチングには垂直性の良い結果となった。酸素添加によっても垂直性は 0.10 まで改善したが、完全にゼロにはできなかった。一方、塩素 85%~100%の範囲では、酸素添加なしでサイドエッチが全くないエッチングが実現できた。

3kW, -25°C 10min		Cl ₂ / (F ₂ + Cl ₂) (%) [Cl ₂ + F ₂ = 80sccm]						
		0	10	20	80	85	90	100
酸素添加なし	Si rate (nm/min)	47.1	144.7		50.2	33.1	25.4	13.4
	形状 (y/x)	0.144	0.334		0.135	0	0	0
	SEM像							
酸素添加32sccm	Si rate (nm/min)	41.4	99.5	165.6				
	形状 (y/x)	0.101	0.155	0.302				1μm
	SEM像							

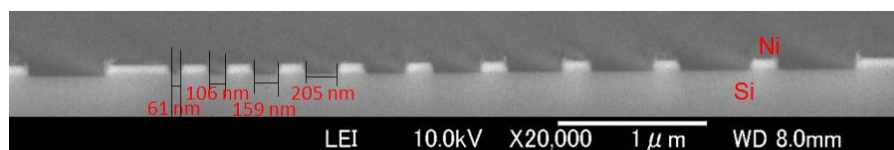
図②-(1)-1-1.6 塩素・フッ素混合ガスによる中性粒子ビームエッチング結果のまとめ

● マイクロサイズパターンエッチングの検討

・ マイクロサイズパターン

我々は、アパーチャおよびガスケミストリの検討で得られた知見を応用し、マイクロサイズのパターン加工を実施し、その効果を検討した。我々は、その検討のために評価用パターンを準備した。エッチングによって高アスペクト比構造を作製するには、エッチングマスクについても考慮が必要である。MEMS デバイス作製のためには、微細パターンが作製できなければならない。また、シリコンとの選択性が非常に高いか、または、マスクそのものが非常に高アスペクト比構造として用意できなければならない。SiO₂ はエッチングマスクの候補として考えられるが、検討の結果、シリコン/SiO₂ のエッチング選択比は 5 程度であった。仮に、SiO₂ マスクを用いて、幅 100nm、深さ 3000nm、アスペクト比 30 のシリコントレンチ構造の作製を目指すとした場合、そのエッチング中に SiO₂ は 600nm エッチングされると計算される。これだけのエッチングが進行する場合、SiO₂ マスクの後退によりトレンチの開口幅が変化してしまうことが考えられる。そこで、我々はメタルマスクを検討した。クロムはシリコンとの密着性に優れているが、酸素+ハロゲンの混合ガスでの中性粒子ビームエッチングにおいて、選択性が非常に悪いという結果が得られた。これは、酸素によるクロムの酸化およびハロゲンによる酸化クロム

のエッチングが進行するためと考えられる。一方、ニッケルについて試したところ、非常に良好な結果が得られた。長時間のエッチングによっても、ニッケルのエッチングは認められず、エッチングレートやエッチング選択比を定量的に求めることはできなかった。そこで、図②-(1)-1-1.7 に示すように、最も細い部分で 100nm 程度の開口幅を持つトレンチ構造のニッケルパターンを用意した。



図②-(1)-1-1.7 ニッケルマスクを持つエッチング検討用微細構造サンプルの一例

・エッチング結果

我々は、先の検討結果から穴径0.5mm、厚さ10mm、開口率50%、穴と穴の間隔約0.17mmの構造を有するアスペクト比20のアップーチャを作製し、本実験で使用した。また、ガスケミストリの検討結果より垂直性を高めるために、塩素100%でのエッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-1.8に示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれエッチング時間が30分、60分、240分の結果である。(b)、(c)では、チャンバの過熱を防ぐため、30分のエッチングごとに40分程度休止するという手順でエッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-1.8に示す。エッチング深さは(a)、(b)、(c)でそれぞれ89nm、233nm、837nmであり、エッチングレートは3.0nm/min、3.9nm/min、3.5nm/minと求められた。サイドエッチは抑制され、それに伴い垂直性は改善した。240分のエッチングでは、エッチング深さに弱い開口幅依存性が見られているが、アスペクト比7.2程度までのエッチングができています。

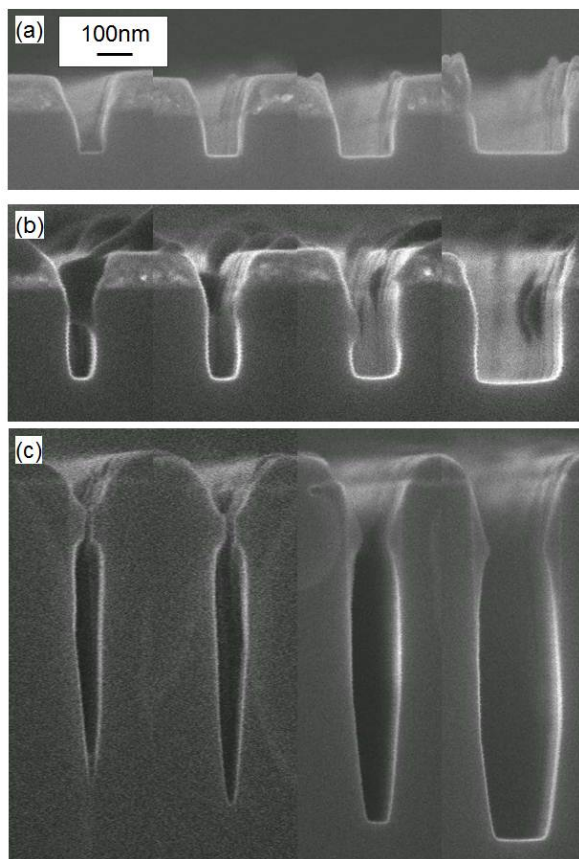


図 -(1)-1-1.8 0.5mm アパーチャを用いたエッチングの結果。ガス流量は塩素 45sccm。エッチング時間は(a), (b), (c)でそれぞれ 30 分、60 分、240 分。

さらに、720 分のエッチング結果を図②-(1)-1-1.9 に示す。最も広い開口幅のパターンでは 3508nm のエッチング深さ、レート 4.9nm/min と求められた。開口部付近で幅が極端に広がっていて、エッチングマスクが長時間のエッチングに耐えられなかった様子が分かる。(c)で示されるトレンチでは、開口部付近の幅が広い部分を除いたエッチング深さが 1371nm (1.9nm/min 相当)、トレンチ幅が 63nm、アスペクト比 21.8 となった。エッチングマスクとしてはニッケルを使用しているが、その厚さが十分であれば、もっと高いアスペクト比のエッチングが可能であったと考えられる。

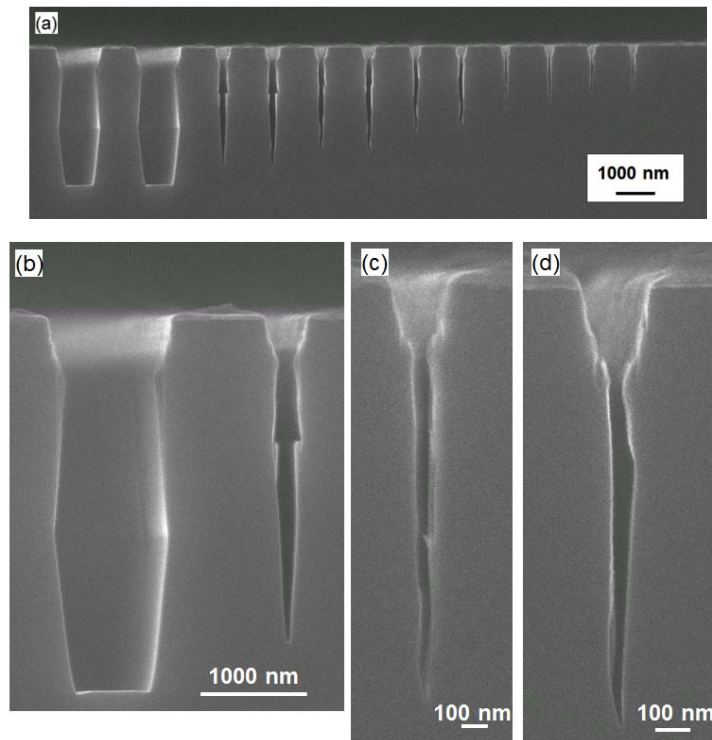


図 ②-(1)-1-1.9 0.5mm アパーチャを用いたエッチングの結果。ガス流量は塩素 45sccm。エッチング時間は 720 分。

図②-(1)-1-1.8 および図②-(1)-1-1.9 で示される長時間のエッチング結果を見ると、トレンチ内部に堆積物のようなものが見られる。この条件では、側壁への堆積物のためエッチング形状が順テーパとなり、エッチング深さに限界が生じている可能性がある。

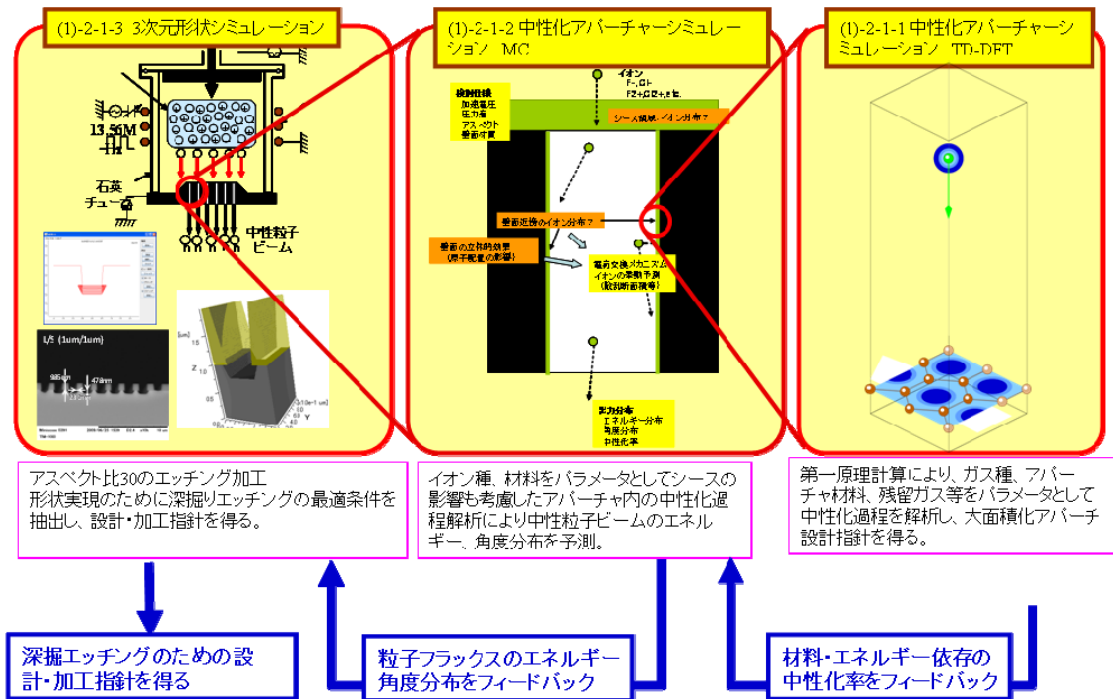
イ. シミュレーション技術

超低損傷エッチングによる深掘りエッチングプロセス開発において、中性粒子ビームを生成する大面積アパーチャの設計・開発、さらに高アスペクト比のエッチング加工形状実現を支援する設計・加工指針を得るために、各種シミュレーションを実施した。

具体的には、超低損傷エッチングを生成する中性化アパーチャとイオンの相互作用を解明するため、TD-DFT 法と Monte Carlo 法の 2 つの手法によるシミュレーションと、超低損傷エッチングによる加工形状を予測するため、3次元形状シミュレーションとして、表面反応処理モジュールによる表面反応モデルの検討と 3次元形状変化処理モジュールによる 3次元形状予測解析を実施

した。

超低損傷エッチングシミュレーションの全体像と 3 つのシミュレーションの位置付けを図②-(1)-1-1.10 に示す。



図②-(1)-1-1.10 超低損傷エッチングシミュレーションの全体像

以降に各シミュレーションの詳細を述べる。

- 時間発展量子電子動力学(TD-DFT)法によるアパーチャ設計シミュレーション

時間依存 Kohn-Sham 方程式に基づいた第一原理量子電子動力学シミュレータの開発・改良によって、イオンがアパーチャ側壁のグラファイトと衝突し、電子を交換する微視的な動的過程を数値シミュレーションで解析する技術を確立した。

塩素イオンとフッ素イオンについていくつかの計算を行い、負イオンが衝突の衝撃で電子を落として中性化される結果と、正イオンがクーロン力で電子を拾う結果を得た。これらの結果が実験での実測値と傾向が一致することを確認した。

- ・ 中性化率の評価

イオンの衝突後の価電子数は量子力学的な期待値の意味であり、イオン状態と中性原子状態がそれぞれある確率をもって含まれた状態を意味する。すなわち衝突後の価電子の数からその中性原子状態の割合がわかり、中性化確率が表②-(1)-1-1.1 のとおり導かれる。負イオンに対する高い中性化率と、正イオンに対する低い中性化率が得られた。これは実験で観測されている事実と定性的にその傾向は一致する。

表②-(1)-1-1.1 中性化確率

フッ素ガス系		塩素ガス系	
F-	81%	Cl-	83%
F2+	55%	Cl2+	29%

・電子軌道の軌道エネルギーの評価

さらに価電子密度分布の評価に加えて、多数の軌道波動関数の評価を行い、遷移の起こり方に正イオンと負イオンでの特徴的な違いを確認した。負イオンのHOMOとアパーチャ基板のLUMOのエネルギーレベルが近いために共鳴遷移により高い確率で中性化すると考えられる。一方、正イオンの場合はアパーチャ基板とのHOMO-LUMOレベルが離れているためオージェ的遷移により低い確率で中性化する。このように、負イオンと正イオンで遷移のメカニズムが大きく異なり、中性化確率が異なる原因となっていることを確認した(図②-(1)-1-1.11)。

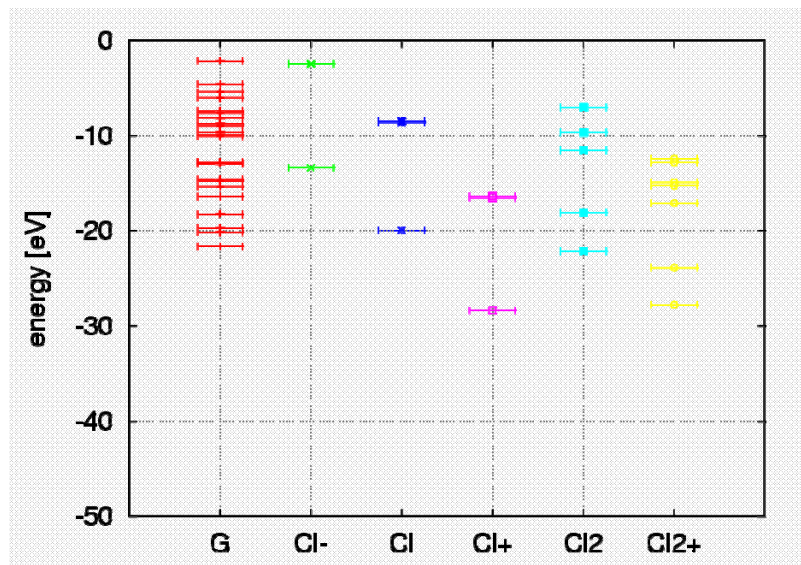
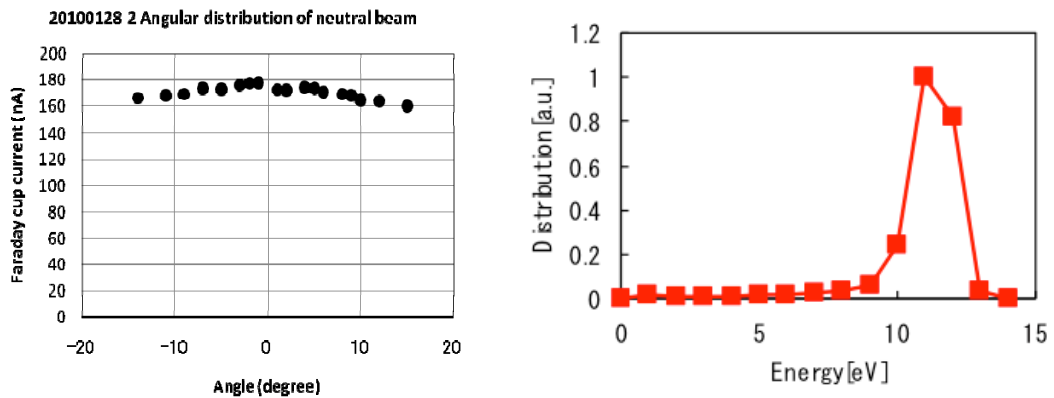


図 -(1)-1-1.11 グラファイト(G)と各塩素イオンの全価電子（占有）軌道のエネルギー分布（グラフで 0eV は原子核から無限遠離れたときのポテンシャルであり、原子軌道からの束縛を逃れた状態に対応する）。自由電子 Cl⁻イオンの 8 個の価電子軌道エネルギーの分布はグラファイトと同レベルであり、Cl₂⁺イオンの 13 個の価電子軌道エネルギーの分布はその多くがグラファイトのレベルの範囲外である。

- モンテカルロ（MC）法によるアパーチャ設計シミュレーション

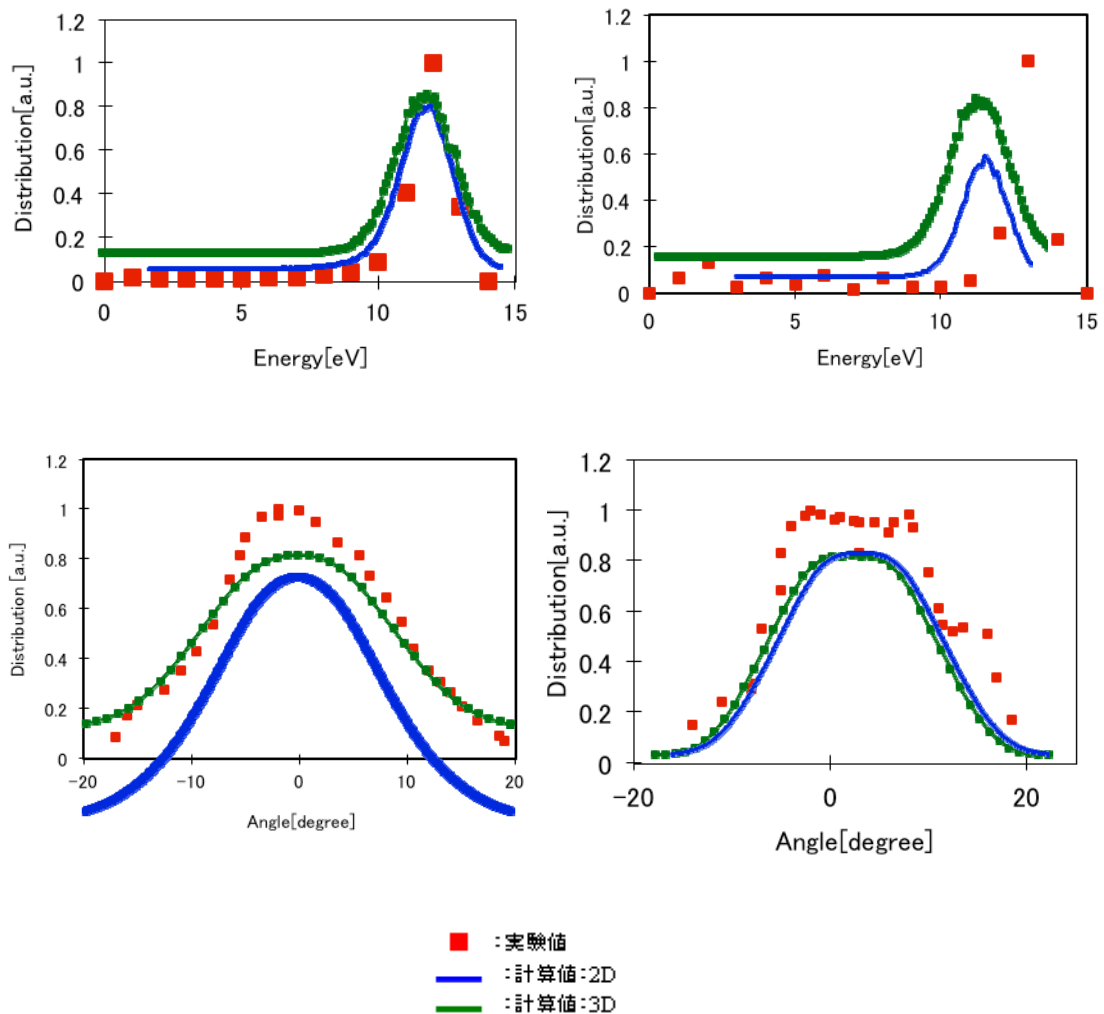
古典的 MC 法プログラムにより、アパーチャ内のイオン種の軌道、出射エネルギー・角度、中性化率の予測解析を行った(図 -(1)-1-1.12)。アパーチャ入口におけるフラックスのエネルギー・角度分布に関しては、以下の実測値を基にモデル化を行う。この実測値は、アパーチャの上端付近での粒子のエネルギー・角度分布を測定したものである。



図②-(1)-1-1.12 アパーチャ入口の入射粒子エネルギー（右図）・角度（左図）分布

・アパーチャ出口での残留イオンの出射フラックス分布図（エネルギー・角度分布）

アパーチャアスペクト比を 10、30 とした場合のアパーチャ出口における残留イオンのエネルギー・角度分布について解析を行い、実測値が得られている残留イオンのアパーチャ出口でのエネルギー・角度分布と比較して定量的な一致が得られた(図②-(1)-1-1.13)。またウェハ上での照射される粒子の粗密分布を解析することで、大面積化アパーチャの設計時に、一様な中性粒子ビーム源のための指針を検討できる機能が確立された。



図②-(1)-1-1.13 アパーチャ出口における残留イオンのエネルギー(上)・角度分布(下)
 (左図:アスペクト比 10, 右図:アスペクト比 30)

● 3次元形状シミュレーション

実プロセス開発において検討されている塩素・フッ素混合ガス(混合比:0%~100%)による超低損傷を対象として、各種条件下で3次元エッチング形状シミュレーションを実施し、実加工データと定量的に良い精度で再現する結果を出すことができた。

・アスペクト比 30 の加工形状予測

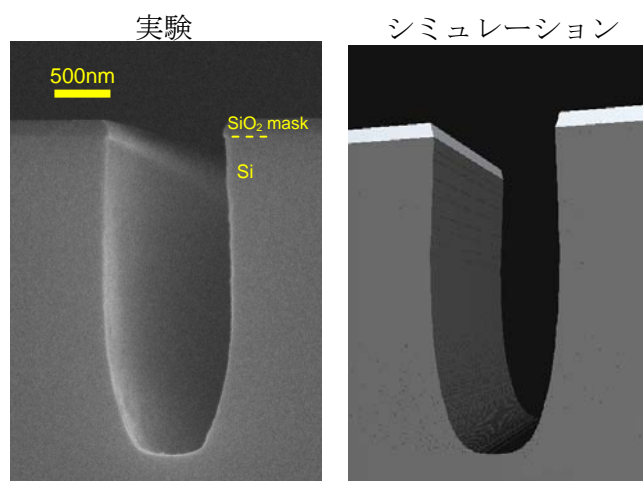
超低損傷エッチングプロセス開発における中間目標であるアスペクト比 30 の加工形状を予測し、アスペクト比 30 の加工実現のためには、高アスペクト

比のアパーチャが必要であるという設計指針を示した。

異方性が高く、高アスペクト比の加工を実現できる可能性のある塩素主体条件下（フッ素ガスの流量 12sccm, 塩素ガスの流量 68sccm）において、超低損傷加工形状シミュレーションを実施した。

図②-(1)-1-1.14 に示すようにアスペクト比 3 のエッチング形状を再現した。本計算では、中性粒子ビームのフラックス分布として半値半幅 5.7 度のガウス分布を用い、SiO₂ マスクのエッチングも考慮した。

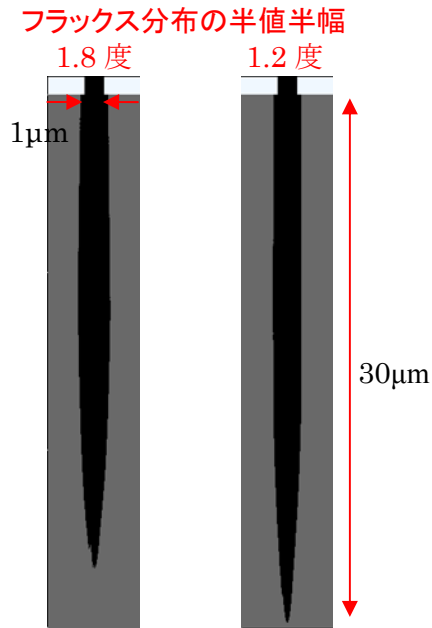
続いて、超低損傷エッチングプロセス開発での中間目標であるアスペクト比 30 の加工形状の実現可能性を検討した。



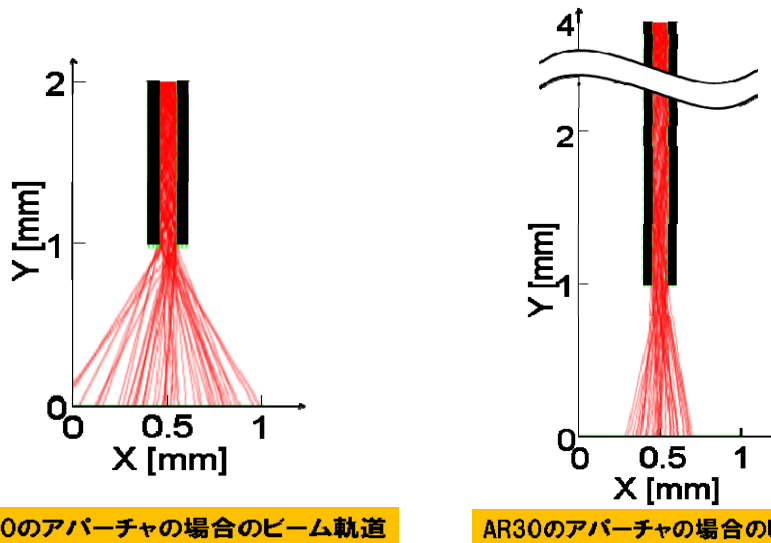
図②-(1)-1-1.14 アスペクト比 3 のエッチング加工形状

前記条件を用いて、長時間エッチングシミュレーションを実施した結果、1200 分のエッチングであってもアスペクト比 10 程度が加工限界であることが分かった。これまでのシミュレーションによる検討結果から、塩素主体のガス条件では、中性粒子ビームフラックスの角度分布が形状を決定する主要因であることが分かっていた。そこで、中性粒子ビームのフラックス角度分布の半値半幅を 5.7 度から小さくなるように振ってシミュレーションを実施し、アスペクト比 30 が実現可能なフラックス角度分布を求めた。

エッチング時間 1400 分ではあるものの、半値半幅を 1.8 度～1.2 度まで中性粒子ビームを絞ることができればアスペクト比 30 の加工を実現できることが示唆された。その結果を図②-(1)-1-1.15 に示す。更に、この角度分布は、アスペクト比 10 であるアパーチャを、アスペクト比 30 のアパーチャに改良することで実現できることが MC 計算においても確認された(図②-(1)-1-1.16)。



図②-(1)-1-1.15 アスペクト比 30 の加工形状予測



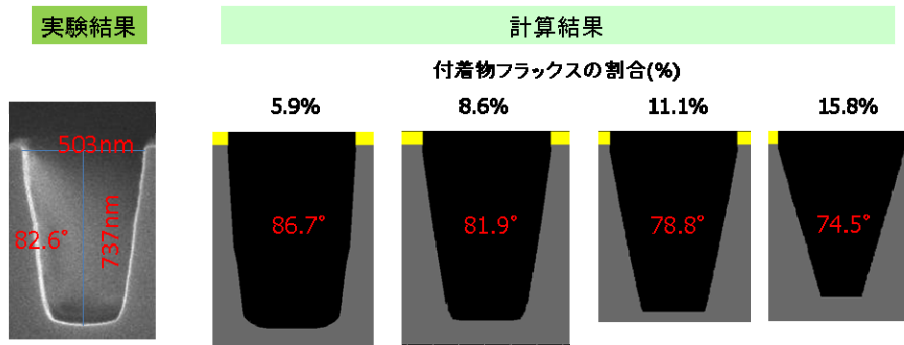
図②-(1)-1-1.16 アスペクト比 10 とアスペクト比 30 のアパーチャによる中性粒子ビーム軌道

- ・塩素単独ガス条件の加工形状のマスク開口幅依存性

中性粒子ビームのフラックス分布を半値半幅 5.7 度のガウス分布として、エッチング時間 60 分における開口幅最大 (500nm) のエッチング形状への合わせ込みにより、計算モデルのパラメータを抽出した。このパラメータを用いて、種々の開口幅に対して超低損傷エッチングのシミュレーションを実施し

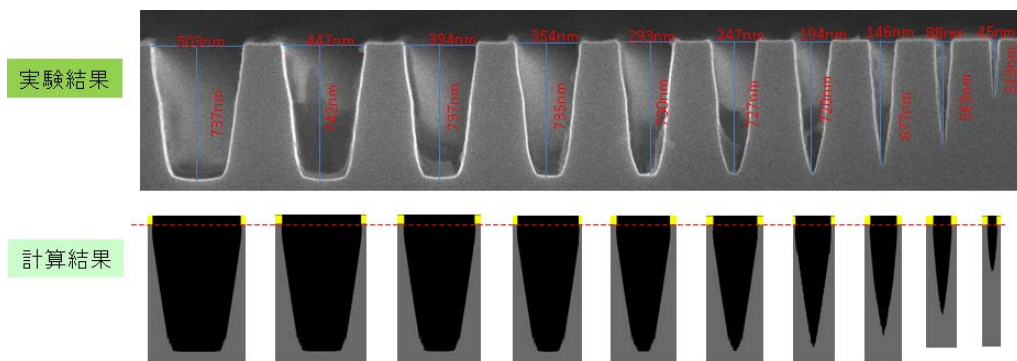
た。

図②-(1)-1-1.17 に示すように、側面のテーパ角はアパーチャ方向から飛来する付着物のフラックス量に依存しており、本条件では全フラックス量の約 7% であると推定された。エッチング時間が 60 分のときのシミュレーション結果を実形状と比較したものを図②-(1)-1-1.18 に示す。

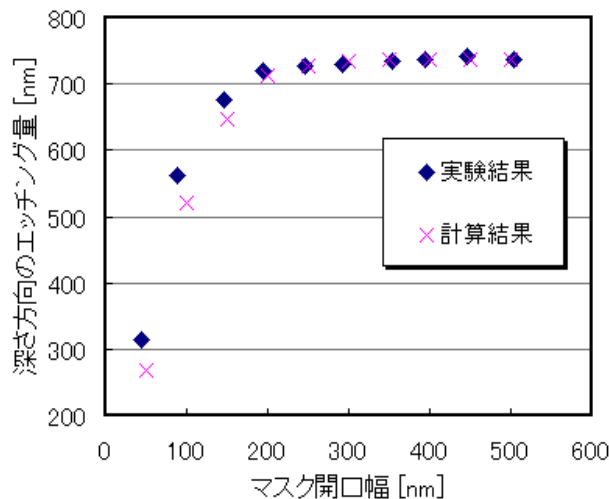


図②-(1)-1-1.17 テーパ角と付着物フラックスの割合の関係

デポジションを考慮することにより、側面のテーパ形状をよく再現できており、図②-(1)-1-1.19 に示すエッチング深さのマスク開口幅依存性においても、マイクロ・ローディング効果により、開口幅 200nm 未満でエッチング深さが大きく減少する挙動は実験と一致している。



図②-(1)-1-1.18 エッチング形状のマスク開口幅依存性 (エッチング時間 60 分)



図②-(1)-1-1.19 エッチング深さとマスク開口幅依存性（エッチング時間 60 分）

ウ. まとめ

要素研究では、MEMS への超低損傷エッチング技術の応用を目指し、アパーチャ構造とガスケミストリの検討を行った。アパーチャの検討では、実験とシミュレーションの結果を相互利用することで、アスペクト比 20 のアパーチャ構造の指針を得ることが出来た。一方、ガスケミストリの検討では、エッチングレートおよび形状の垂直性との相関関係を明確にすることができ、高アスペクト実現のための方向性を得るに至った。我々は、このようにして得られた知見をもとに、実際にマイクロパターンの形成を実施した。その結果、幅 63nm、深さ 1371nm、アスペクト比 21.8 の構造を得ることができ、中性粒子ビームエッチングプロセスを用いてマイクロメートルスケールの深さを持つ MEMS 構造加工を加工する可能性を示した。

さらに我々は、深掘りエッチング形状最適化の指針を得るために、マスク開口幅依存の実加工データに対するシミュレーションを行った。その結果、加工条件によっては、アパーチャ材料であるグラファイトがエッチングされ、エッチング基板表面に相当量のカーボン系材料が保護膜として堆積している可能性を指摘し、高エッチングレートを実現できるアパーチャ改良へと繋げる設計指針を提示できた。

b. 超低損傷エッチングの効果検証

東北大学の寒川らは超低損傷エッチング技術を用いて、トランジスタの電気的特性を向上させるなど様々な実験を通して電气的効果を検証してきた。

一方、MEMS は電気と機械が相互作用することで機能を発現するものであり、電気的特性のみならず機械的特性も重要な評価項目となる。超低損傷エッチングがもたらす効果については、前述の通り電気的特性については検討がなされてきたが、機械的特性についてはまだ十分な検討がなされておらず、MEMS に適用した場合の具体的効果は未知である。しかしながら、超低損傷加工と原子レベルの平滑性の2つの特徴は、機械的特性においてエネルギーロスの低減、信頼性向上、流体抵抗の低減などの効果が期待できる。そこで、本研究では、中間目標を“超低損傷エッチングのMEMSにおける効果検証のため、超低損傷エッチングで作製したMEMS構造の従来法に比べた優位性を検証する”と設定した。その上で、エネルギーロスの低減について着目し、カンチレバーの振動特性評価による実験を通じ、機械的特性への具体的な効果の検証を行った。

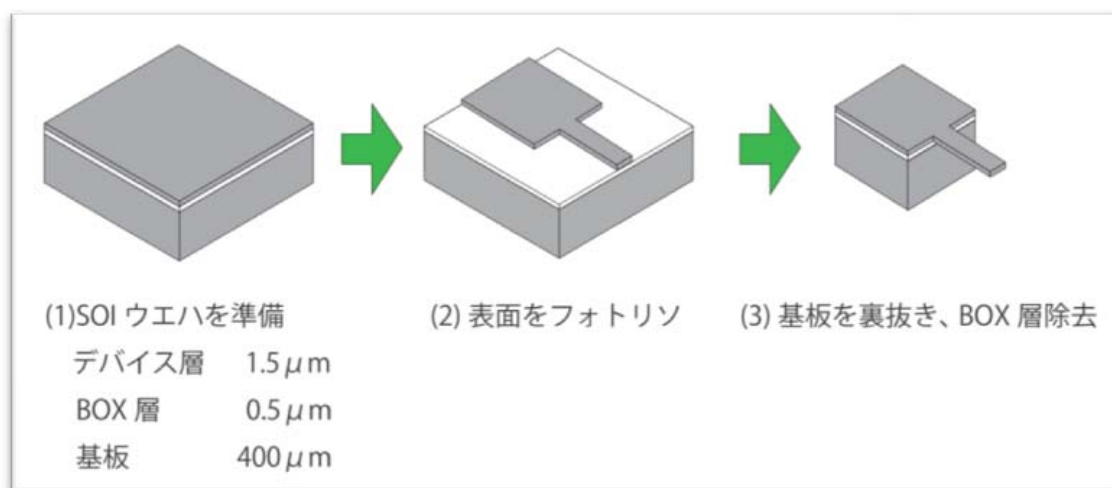
ア. カンチレバー振動特性評価実験

我々は、超低損傷エッチング技術の有効性検証のために、2つのカンチレバー振動特性実験を行った。実験1では、MEMS用途を目的とした高レートエッチング条件でのダメージレス効果の検証を目的とした。ここでは、超低損傷エッチングと通常エッチングのそれぞれでカンチレバー表面をエッチングし比較をすることで機械的效果を確認する。更に実験2では、表面欠陥の除去による機械特性向上のトリートメント効果の検証を目的とした。ここでは、通常エッチング処理により多量の表面欠陥を発生させ振動特性が悪化したカンチレバーを追加で超低損傷エッチングすることで、表面欠陥が除去され、特性が向上するかを検証する。また、評価指標については、カンチレバーの振動特性を表すQ値を用いた。Q値は、振動系の減衰を表す数値であり、減衰が小さければQ値が大きくなり共振ピークが高くなる。逆に減衰が大きければQ値が小さくなり共振ピークは低くなる。しかしながら、エッチングによるカンチレバーの厚み変化によってもQ値は変化するため、我々は、Q値と共振周波数を用いた新たな評価指標を考案した。そして、その変化を観察することで超低損傷エッチングの機械的特性の効果を検証した。

● 振動特性測定用カンチレバー作製

ここでは、振動特性測定用カンチレバーの作製方法について述べる。我々は、カンチレバーを作製する方法としては、最もシンプルであるSOI基板を

用いた作製工程を採用した（図②-(1)-1-1.20）。SOI 基板は、デバイス層 $1.5\ \mu\text{m}$ 、BOX 層 $0.5\ \mu\text{m}$ 、基板 $400\ \mu\text{m}$ のものを使用した。そして、SOI ウェハ表面にフォトリソによりカンチレバー形状を形成する。その後裏面よりカンチレバー土台部分のみを残すように深堀エッチング処理を行い、最後に BOX 層をフッ酸により除去した。我々は、効果検証のためにこのように作製したカンチレバーを超低損傷エッチングと通常エッチングにより加工処理を行った。各エッチング処理は、カンチレバー上部全面に対し行い、アーム部分を構成するデバイス層 $1.5\ \mu\text{m}$ 部分のシリコンをエッチングする。このようにして、カンチレバーのアーム上面部分の表面欠陥をコントロールする。そして、処理前後の違い・処理方法の違いによって表面欠陥状態が異なるカンチレバーを作製し、その振動特性を評価することで、超低損傷エッチングの機械的特性への効果を検証した。



図②-(1)-1-1.20 カンチレバー作製工程図

● エッチング処理条件

実験 1 でのエッチング条件を表②-(1)-1-1.2 に示す。超低損傷エッチングは、MEMS 用途に開発された F_2 ガスと Cl_2 ガスの混合ガスを用いた高レート（ $250\text{nm}/\text{min}$ ）条件を使用した。一方、通常エッチングは、デポ膜が形成されないようにするため SF_6 ガスのみを使用した。エッチング処理時間は、各エッチング処理でのエッチング量が同じになるように 3 条件を設定した。

表②-(1)-1-1.2 実験 1 におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス 1	ガス種	F ₂	SF ₆
	流量	40 sccm	140sccm
ガス 2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	1000 W
Bias Power		30W	60W
エッチング時間		77/112/152sec	10/20/40sec
サンプル数		3/3/3	1/1/1

次に実験 2 でのエッチング条件を表②-(1)-1-1.3 に示す。超低損傷エッチングは、実験 1 と同様の条件を設定した。一方、本実験において通常エッチングは、表面欠陥を多く形成することを目的としているため、SF₆ ガスで実際に掘るのではなく、Ar ガスを使用しカンチレバーアーム部分の厚みを変化させることなく表面に欠陥を形成した。超低損傷エッチングの処理時間は、一般的な表面欠陥の深さとされる 100nm 以上を除去できる時間を設定した。一方通常エッチングは、表面欠陥が形成するために十分長い処理時間を設定した。

表 -(1)-1-1.3 実験 2 におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス 1	ガス種	F ₂	Ar
	流量	40 sccm	50sccm
ガス 2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	2000 W
Bias Power		30W	0W
エッチング時間		77sec	1200sec
サンプル数		3	3

- カンチレバー振動特性の評価方法

本研究では、真空中でレーザー励振法によってカンチレバーを振動させ、レーザードップラー測定機によって Q 値を計測した。評価系は、真空状態にするためのチャンバ・ロータリーポンプ (RP) ・ターボ分子ポンプ (TMP) 、カンチレバーを振動させるための励振レーザー・オシロスコープ、Q 値測定のためのレーザードップラー測定機・ネットワークアナライザ、サンプル確認用のカメラ、モニターで構成されている。カンチレバーは、チャンバ内のステージに設置され、RP と TMP によって流体抵抗を十分に無視できる程度の真空状態にされる。そして、カンチレバーのアームの根元部分に励振レーザーを照射することでレーザーの熱エネルギーによってアームを微小振動させる。共振は、指定の範囲で励振レーザーの周波数をスイープさせることで発生させる。また、アームの先端部分に測定レーザーを照射し、その戻り信号を計測することで、レーザードップラーの原理により振動によるアームの速度変位を観測する。これらの信号をネットワークアナライザでデータ収集・解析する。このようにして、カンチレバーの共振周波数と Q 値を測定した。

- 評価指標

本研究では、上述の通りカンチレバーの振動の減衰を表す Q 値を測定する。しかし本実験では、カンチレバー上面をエッチング処理するために、カンチレバーアーム部の厚みが処理前後で変化する。Q 値は、アーム部の厚み変化による影響も受ける。そのため、Q 値の単純比較では、表面欠陥影響と厚み変化の影響の両方の変化を観測したことになり、超低損傷エッチングだけの効果を検証することはできない。そこで我々は、Q 値と共振周波数 f によって、Q/f の比をとることで厚み変化の影響を除去した。Q 値と共振周波数 f はともに、カンチレバーの厚さ h に比例することが分かっている。そのため、式 (1) に表される通り、Q/f の値を計算すると厚み h の影響を除去することができる。

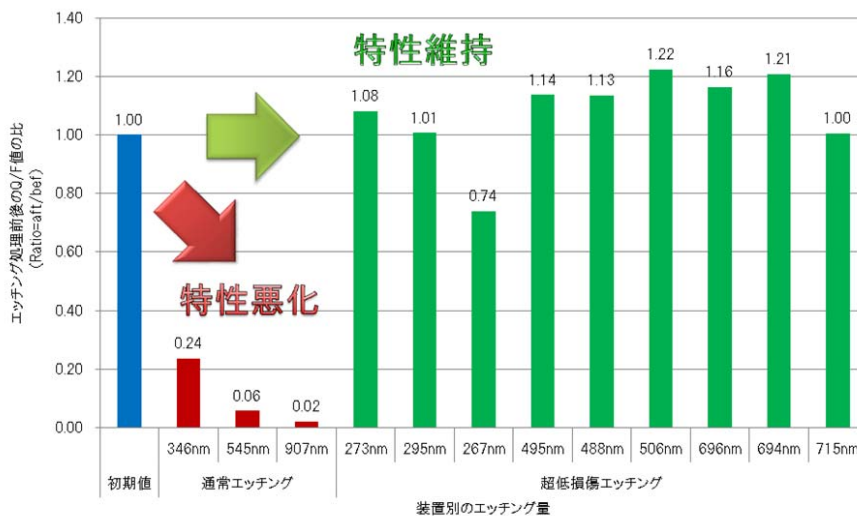
$$\frac{Q}{f} = \frac{2\pi m}{r_f} \propto \frac{h}{r_f} = \frac{h}{ah} \quad (1)$$

よって、我々は本実験において、Q 値と共振周波数 f のそれぞれの値を計測

し、 Q/f の値を比較することで超低損傷エッチングの効果を検証する。

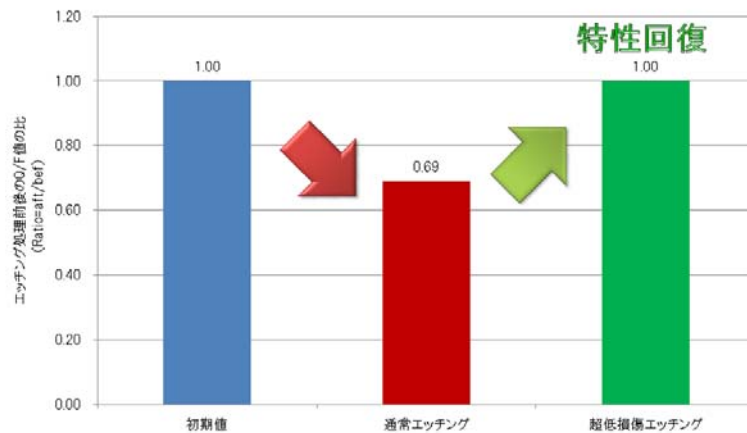
イ. 実験結果

実験 1 により得られた規格化された Q/f の処理前後の変化を図 2 に示す。横軸はエッチング処理別のエッチング量を表し、縦軸は規格化した Q/f の値のエッチング処理前後の比を表す。よって、エッチング処理による表面欠陥によって振動特性が悪化しなければ、 Q/f は維持され処理前後の変化（縦軸の値）は 1 となり、その影響が表れれば低下する。図②-(1)-1-1.21 の結果より、超低損傷エッチングの Q/f の比は、エッチング量によらずほぼ 1 を維持し機械的特性を維持している。一方、通常エッチングの Q/f の比は、エッチング量の増加とともに大きく低下し、その機械的特性が悪化していることがわかる。これらの結果から、超低損傷エッチングが通常エッチングと比較して、機械的特性においても有効であることが確認できた。また、機械的特性を悪化させることなく加工できることも確認できた。



図②-(1)-1-1.21 実験 1 における Q/f の処理前後の変化

実験 2 により得られた規格化された Q/f の処理前後の変化を図②-(1)-1-1.22 に示す。横軸はエッチング処理の工程を表し、縦軸は図②-(1)-1-1.21 の場合と同様に Q/f の比を表す。図②-(1)-1-1.22 の結果より、通常エッチングで一度低下した特性が、超低損傷エッチングにより再び回復していることが確認できた。この結果から、超低損傷エッチングを用いて、表面欠陥を除去できることが確認できた。



図②-(1)-1-1.22 実験2におけるQ/fの処理前後の変化

ウ. まとめ

本研究では、超低損傷エッチングの機械的特性への具体的な効果を検証するために、カンチレバーの振動特性であるQ値と共振周波数を用いて評価を行った。そして、効果検証のため2つの実験を行った。その結果、実験1ではMEMSへの適用を目指した高レートな超低損傷エッチング条件において、カンチレバーの機械的特性が低下しないことを確認し、超低損傷エッチングの具体的な効果を立証した。また、実験2においては、欠陥を有する表面を超低損傷エッチング処理することにより、表面欠陥を除去することができ、その効果として悪化していた機械的特性が回復することが確認できた。この結果は、MEMSでの裏抜きなど極端に深いエッチング処理が必要な場合、通常エッチングで大きく加工した後に、超低損傷エッチングで表面処理すれば、その効果を得られることを示唆しており、MEMSへの適用が期待できる。

(1)-1-1-3 実証/基盤技術研究(H23-H24 の内容)

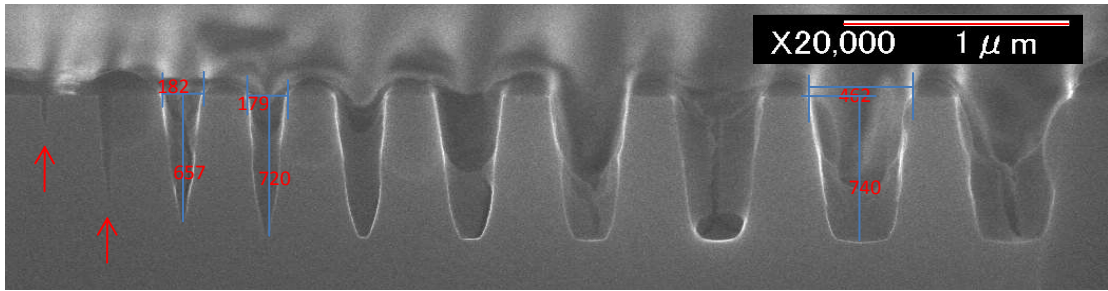
a. エッチング技術開発

ア. 実験によるエッチング条件の最適化

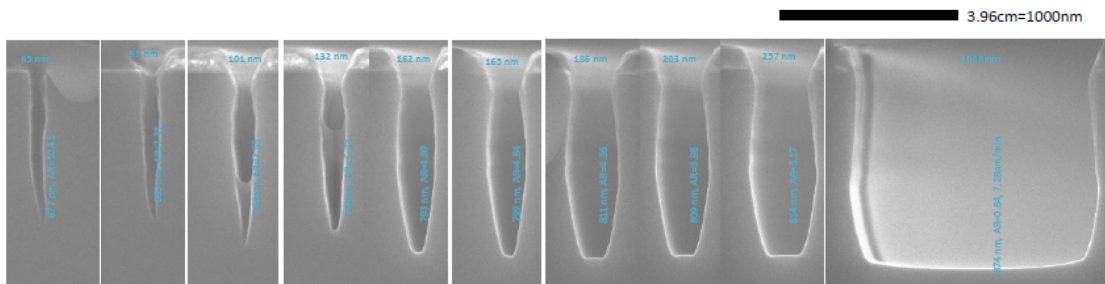
● DLC コートアパーチャの効果

従来はグラファイト母材から形成されたアパーチャを用いてエッチングプロセスを行っていたが、この場合、図②-(1)-1-1.23 に示すようにシリコントレンチのエッチングが阻害され、テーパ形状のエッチングとなっていた(サンプル: Ni マスク L&S パターンシリコン)。これは、アパーチャ表面がプラズマに晒されることでカーボンがスパッタされ、そのカーボンがエッチングサンプル上へ堆積することが原因と考えられた。

そこで、アパーチャ表面をプラズマ耐性のある DLC(ダイヤモンドライクカーボン)によってコーティングし、そのアパーチャを用いてエッチングした結果の例を図②-(1)-1-1.24 に示す(サンプル: Ni マスク L&S パターンシリコン、エッチング条件: $\text{Cl}_2=80\text{sccm}$, 0.3Pa , ステージ温度 30°C , ICP パワー 3kW , 10kHz Pulse, アパーチャバイアス $V_{pp}=500\text{V}$ (40W), エッチング時間 1 時間)。このように DLC コーティングされたアパーチャを用いることで高アスペクト比のトレンチパターンであってもエッチングが進行することがわかった。しかし、その形状は弓型のいわゆるボーイング形状であった。



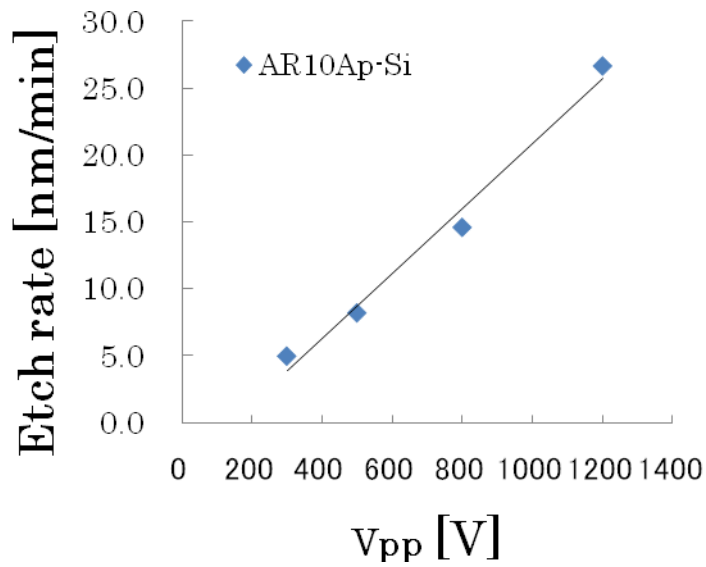
図②-(1)-1-1.23 DLC コートなしアパーチャを用いた場合のエッチング後の断面形状



図②-(1)-1-1.24 DLC コートアパーチャを用いた場合のエッチング後の断面形状

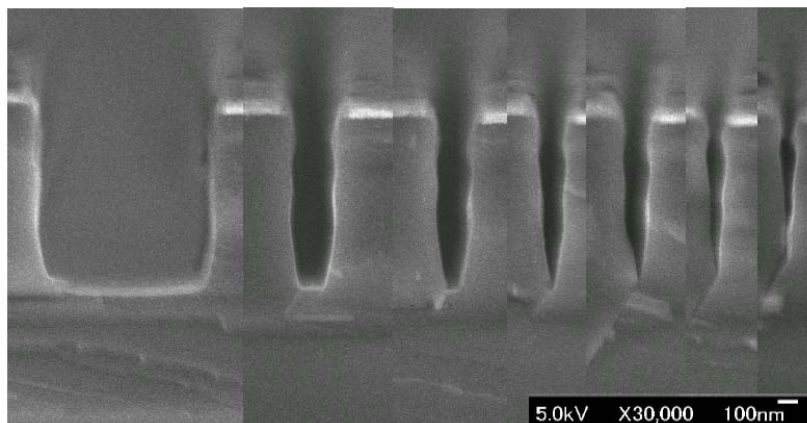
- アパーチャバイアス増加の効果

前記のボーイング形状を改善するためには中性粒子ビームの直進性を増加させることが有効であると考えられ、アパーチャに印加されるバイアス RF (450kHz)のパワーを増加することでビームの加速エネルギーを増加した。この場合、投入パワー変化に伴うバイアス RF の Vpp (peak to peak)の値を指標としてパワーを制御した。図②-(1)-1-1.25 に、バイアス RF の Vpp を 500 から 800, 1200 V (パワーは 40, 70, 140W 設定)へ増加させた場合のエッチングレートを示した。アパーチャバイアス RF の Vpp 増加に伴いエッチングレートが増加することがわかった。

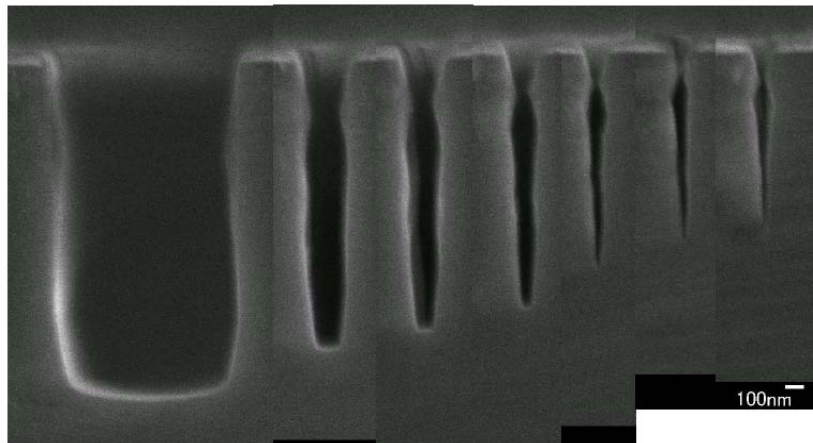


図②-(1)-1-1.25 エッチングレートのバイアス依存性

図②-(1)-1-1.26 と図②-(1)-1-1.27 はそれぞれアパーチャバイアス RF の V_{pp} を 800, 1200 V とした場合の Ni マスクトレンチパターンの断面形状である。バイアス RF の V_{pp} 以外は前記図②-(1)-1-1.24 のエッチング条件と同一である。バイアス RF の V_{pp} の増加に伴い、より深くエッチングされ、形状もやや改善することがわかった。 $V_{pp}=1200V$ の場合には、開口幅約 200nm のトレンチにおいて深さは約 1700nm、アスペクト比 7、エッチングレート約 28nm/min となった。

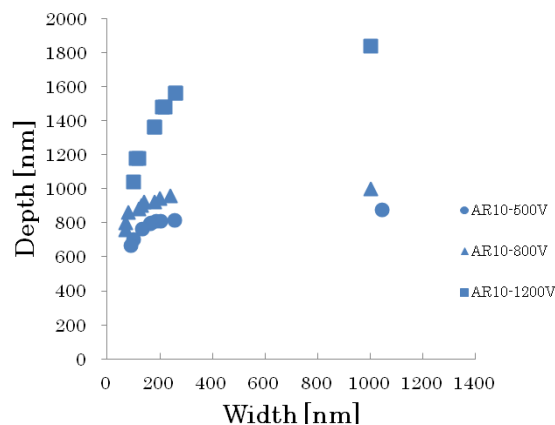


図②-(1)-1-1.26 V_{pp} 800V の場合における断面形状

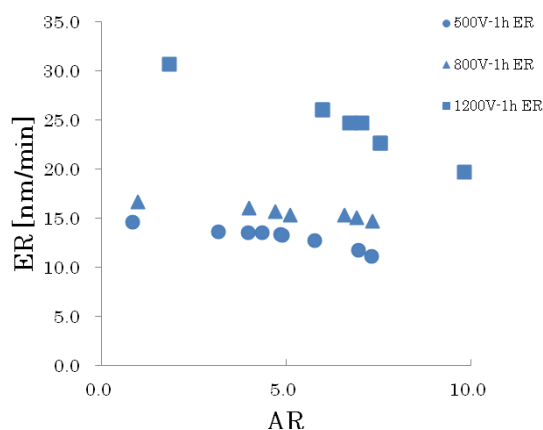


図②-(1)-1-1.27 Vpp 1200V の場合における断面形状

アパーチャバイアスを増加させてNiマスクのL&Sパターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.28に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.29に示す。図②-(1)-1-1.28から開口幅が狭くなるとエッチング深さが浅くなり、マイクロローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.29からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス $V_{pp}=1200V$ の場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。この結果から、アパーチャバイアスを増加させた場合であってもビームの直進性は向上しておらず、アスペクト比の増加に伴いビームフラックスが減少したと考えられる。



図②-(1)-1-1.28 エッチング深さの開口幅依存性



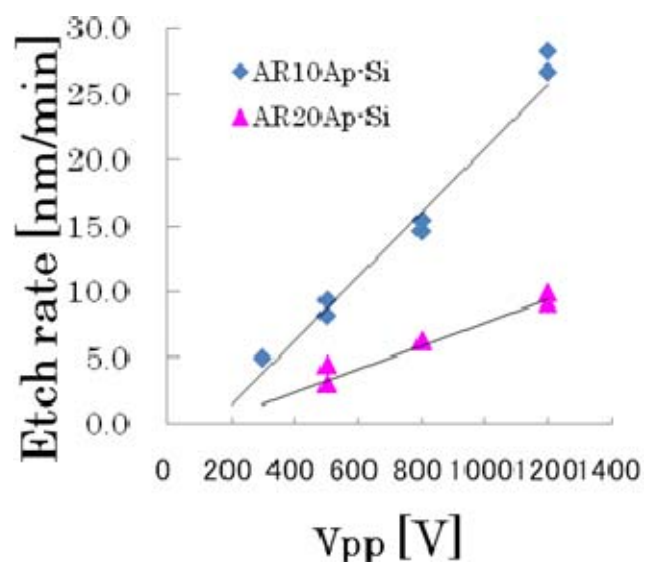
図②-(1)-1-1.29 エッチングレートのアスペクト比依存性

● アパーチャアスペクト比依存性

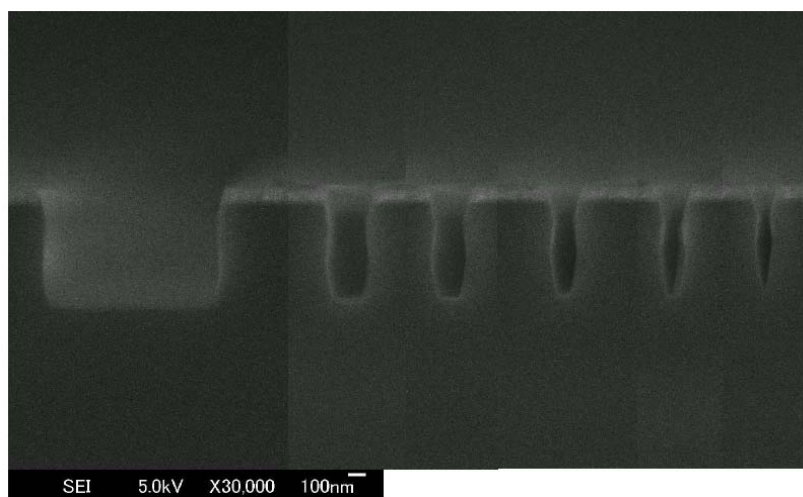
従来は細孔アスペクト比 10 (1mm, 厚さ 10mm, 開口率 50%, 開口範囲 120mm) のアパーチャを用いていたが、そのアスペクト比を 20 へ増加させることで、中性粒子ビームの直進性が向上すると考えられる。そこで、アスペクト比を 20 としたアパーチャ (0.5mm, 厚さ 10mm, 開口率 50%, 開口範囲 120mm) を用いてエッチングを行った。

図②-(1)-1-1.30 にアパーチャアスペクト比 20 の場合のエッチングレートを示す(エッチングサンプル: SOI、設定条件: アスペクト比 10 アパーチャを用いた場合と同一。比較のためアスペクト比 10 の場合のエッチングレートデータもグラフ中に示した)。アパーチャアスペクト比 20 の場合、エッチングレートはアパーチャアスペクト比 10 の場合の約 1/3 となることがわかった。

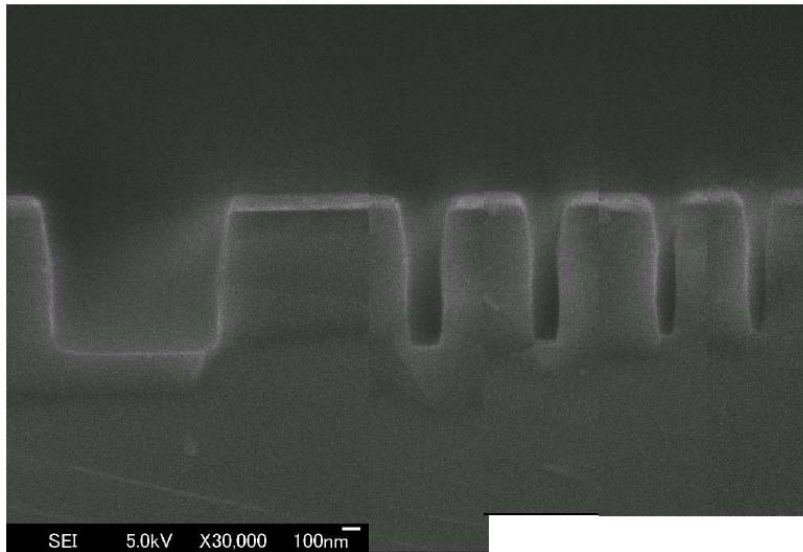
以下に設定条件はアスペクト比 10 アパーチャを用いた場合と同一とした上でアスペクト比 20 アパーチャを用いてエッチングした結果について説明する。図②-(1)-1-1.31 は $V_{pp}=500V$ の場合の結果である。また、アパーチャバイアス V_{pp} を 800V, 1200V と増加させた場合の断面形状をそれぞれ、図②-(1)-1-1.32、図②-(1)-1-1.33 に示す。これらの結果から、アスペクト比 20 のアパーチャを用いた上で、さらにアパーチャバイアスを増加させるとエッチング形状が改善することがわかった。



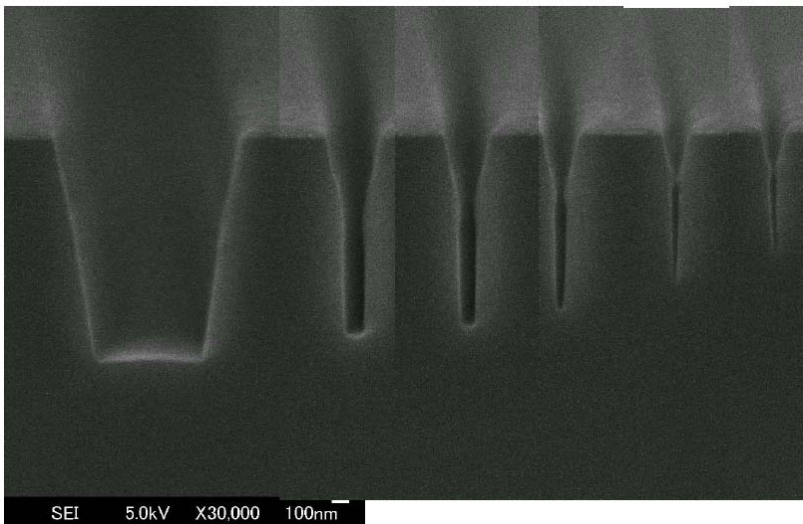
図②-(1)-1-1.30 エッチングレートのバイアス依存性



図②-(1)-1-1.31 アパーチャアスペクト比 20, バイアス Vpp 500V における断面形状



図②-(1)-1-1.32 アパーチャアスペクト比 20, バイアス V_{pp} 800V における断面形状

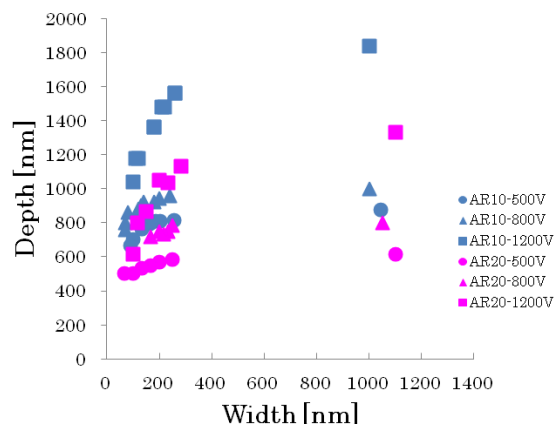


図②-(1)-1-1.33 アパーチャアスペクト比 20, バイアス V_{pp} 1200V における断面形状

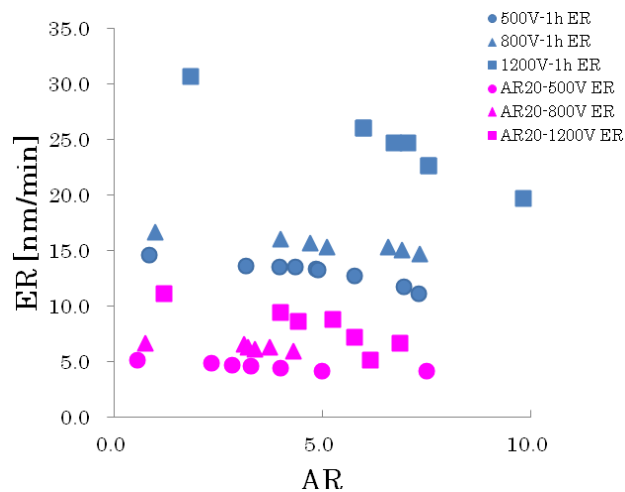
アスペクト比 20 のアパーチャを用いた上でアパーチャバイアスを増加させて Ni マスクの L&S パターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.34 に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.35 に示す (比較のため図中にはアパーチャアスペクト比 10 の結果も示した)。

図②-(1)-1-1.34 からアパーチャアスペクト比 10 の場合と同様に、開口幅が狭くなってくると、エッチング深さが浅くなり、マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.35 からエッチングアスペク

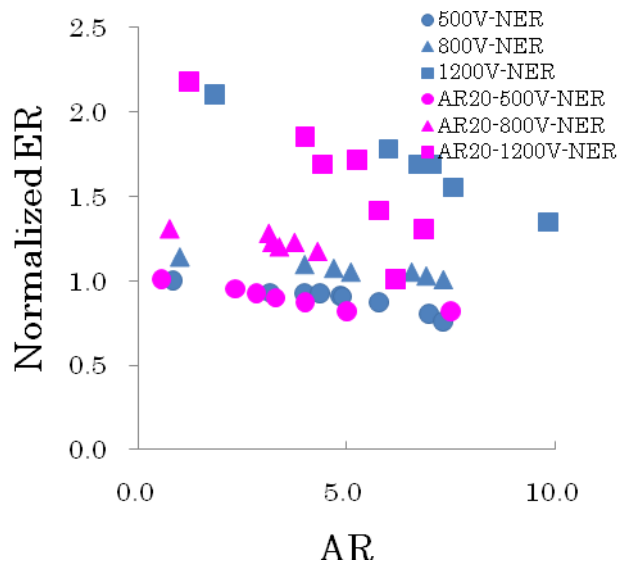
ト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。図②-(1)-1-1.36 にバイアス $V_{pp}=500V$ のときのエッチングレートで規格化したレートとエッチングアスペクト比との関係を示した。アスペクト比 20 のアパーチャを用いた場合には、バイアス $V_{pp}=800, 1200V$ のときに、トレンチのアスペクト比に依存したレート低下の割合がアパーチャアスペクト比 10 の場合よりも緩和されることがわかった。この理由は、アパーチャアスペクト比 20 によりビームがコリメートされ、狭小部へより到達しやすくなったためと考えられる。



図②-(1)-1-1.34 エッチング深さの開口幅依存性



図②-(1)-1-1.35 エッチングレートのアスペクト比依存性



図②-(1)-1-1.36 規格化エッチレートのアスペクト比依存性

● マスク材料依存性（酸化膜マスクの場合）

以下にマスク材料が酸化膜である L&S パターンをエッチングした結果について記述する。アパーチャ（アスペクト比 10, 20）及びエッチング条件は Ni マスクの L&S パターンをエッチングした場合と同様であり、下記のようにアパーチャアスペクト比とアパーチャバイアス V_{pp} とを変化させた条件を用いてエッチングした。アパーチャアスペクト比とアパーチャバイアス V_{pp} 以外のエッチング条件は、前記図②-(1)-1-1.31 のエッチング条件と同一であり、エッチング時間はアパーチャアスペクト比 10 の場合 1 時間、アスペクト比 20 の場合は 2 時間とした。

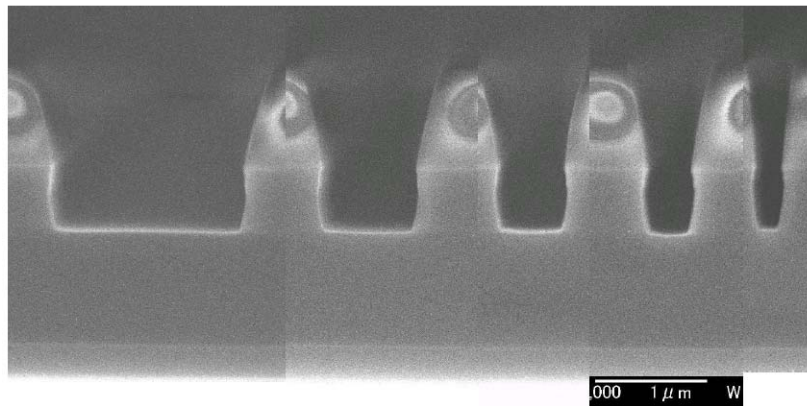
・アパーチャアスペクト比 10 の場合

アパーチャアスペクト比 10、アパーチャバイアス V_{pp} をそれぞれ 500, 800, 1200V とした条件でエッチングした Si トレンチの断面形状を図②-(1)-1-1.37, 図②-(1)-1-1.38, 図②-(1)-1-1.39 に示す。バイアス V_{pp} の増加に伴い形状が改善されることがわかった。

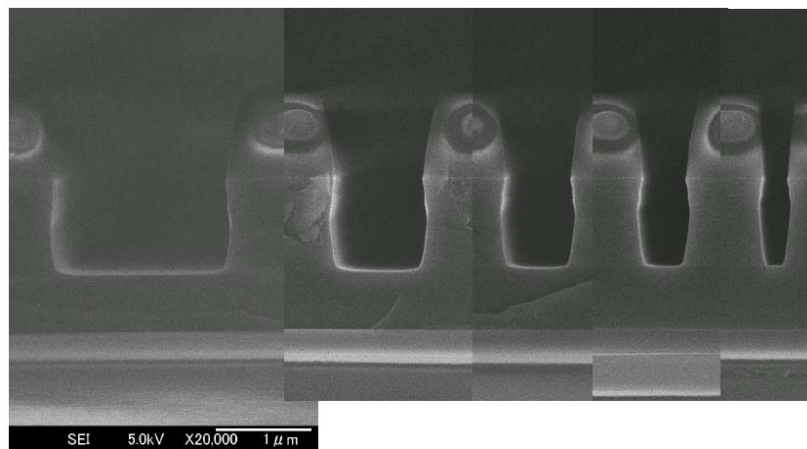
Ni マスクの L&S パターンの場合と同様に、アパーチャアスペクト比 10 でアパーチャバイアスを増加させて酸化膜マスクの L&S パターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.40 に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.41 に示す。

図②-(1)-1-1.40 から開口幅が狭くなってくるとエッチング深さが浅くなり、

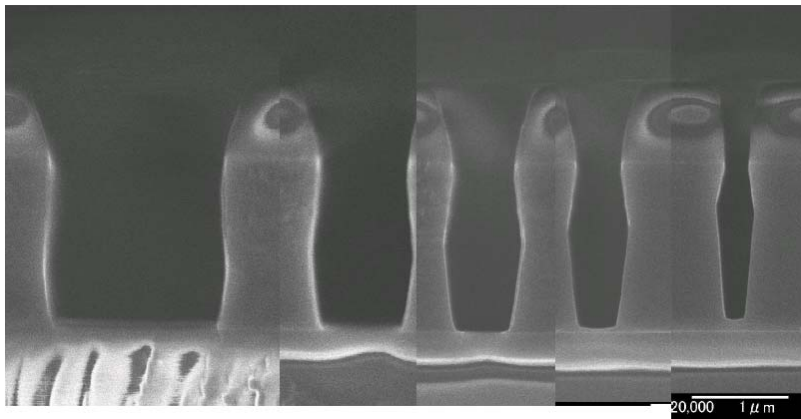
マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.39からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス $V_{pp}=1200V$ の場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。



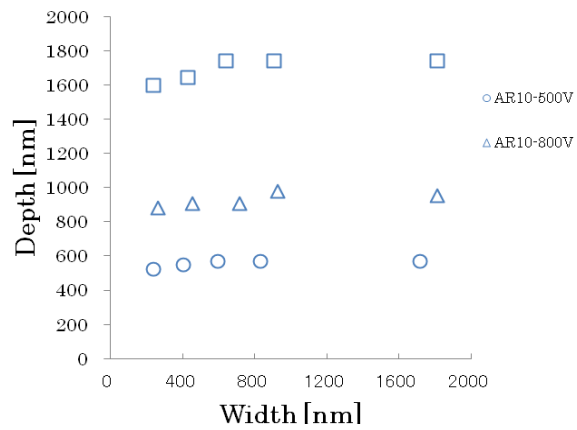
図②-(1)-1-1.37 $V_{pp}=500V$ における断面形状



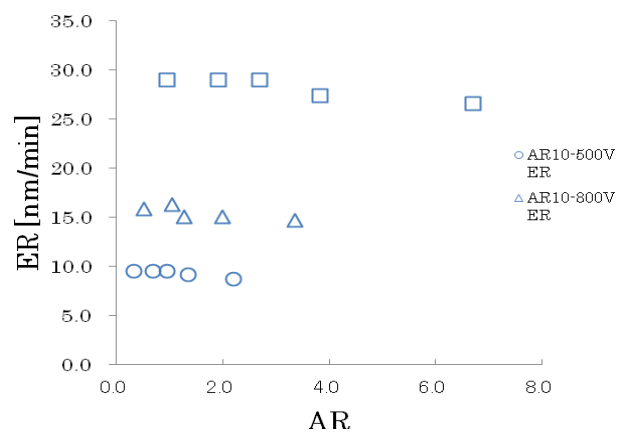
図②-(1)-1-1.38 $V_{pp}=800V$ における断面形状



図②-(1)-1-1.39 $V_{pp}=1200V$ における断面形状

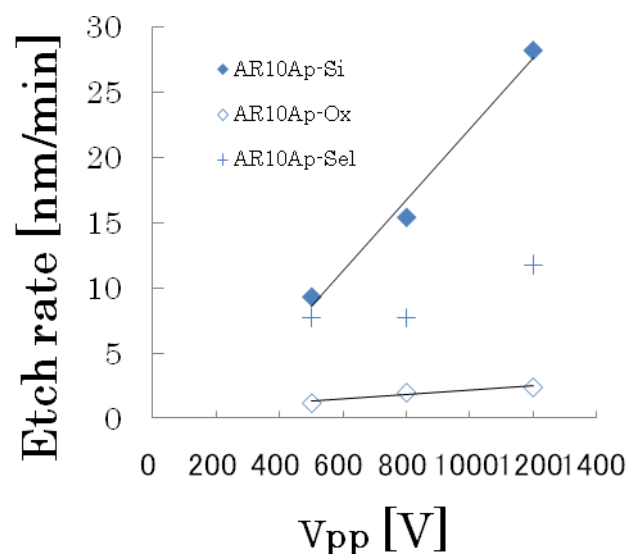


図②-(1)-1-1.40 エッチング深さの開口幅依存性



図②-(1)-1-1.41 エッチングレートのアスペクト比依存性

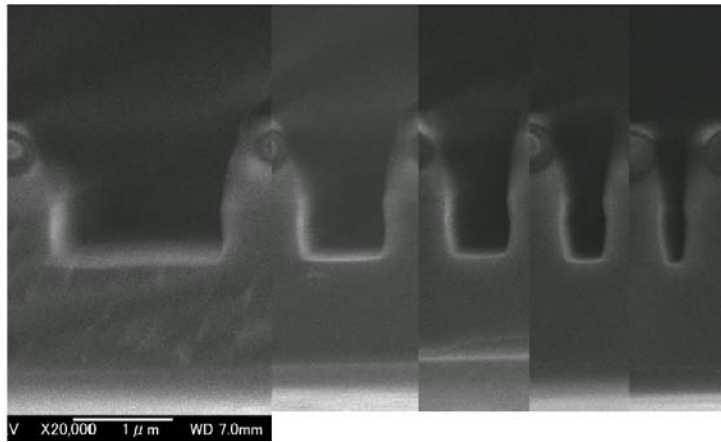
図②-(1)-1-1.42 にアパーチャバイアス V_{pp} を 500, 800, 1200V と増加させた場合の各開口幅についてのシリコンと酸化膜のエッチングレートのそれぞれの平均値と選択比を示す。



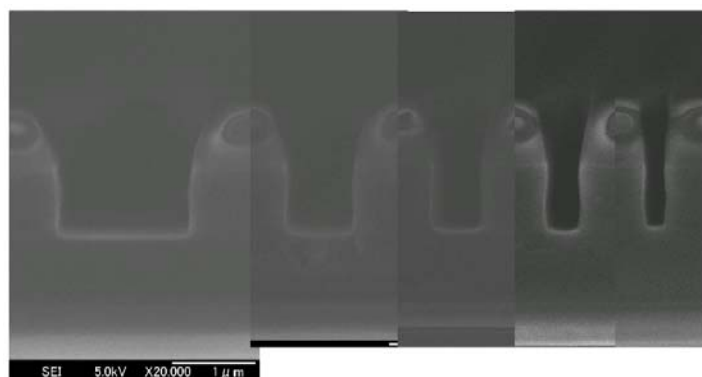
図②-(1)-1-1.42 シリコン、酸化膜のエッチングレートと選択比

・アパーチャアスペクト比 20 の場合

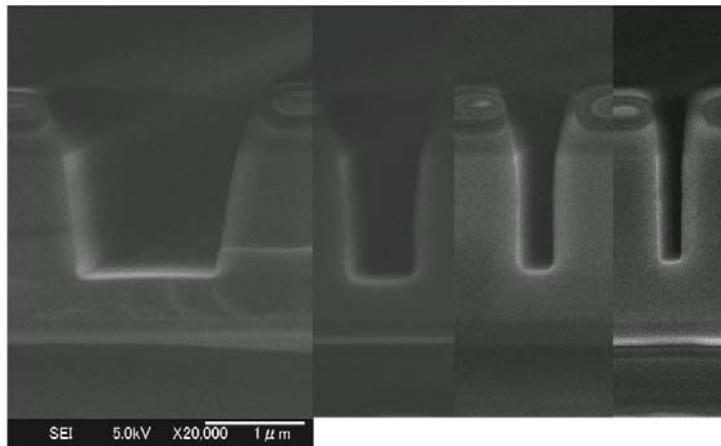
アパーチャアスペクト比 20、アパーチャバイアス V_{pp} をそれぞれ 500, 800, 1200V とした条件でエッチングした Si トレンチの断面形状を図②-(1)-1-1.43, 図②-(1)-1-1.44, 図②-(1)-1-1.45 に示す。アパーチャバイアス V_{pp} の増加に伴い形状が改善され、さらにアパーチャアスペクト比 10 の場合と比較してより形状が垂直に近づいた。 $V_{pp}=1200V$ の場合、線幅約 200nm のトレンチにおいてその深さは約 1140nm、アスペクト比は約 6、エッチングレートは約 10nm/min となった。



図②-(1)-1-1.43 $V_{pp}=500V$ における断面形状



図②-(1)-1-1.44 $V_{pp}=800V$ における断面形状

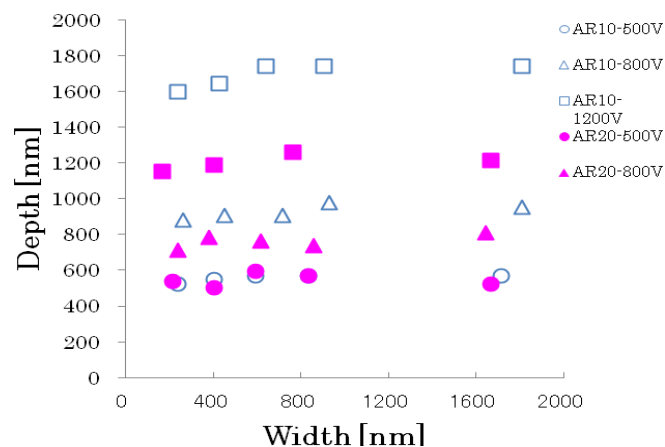


図②-(1)-1-1.45 Vpp=1200Vにおける断面形状

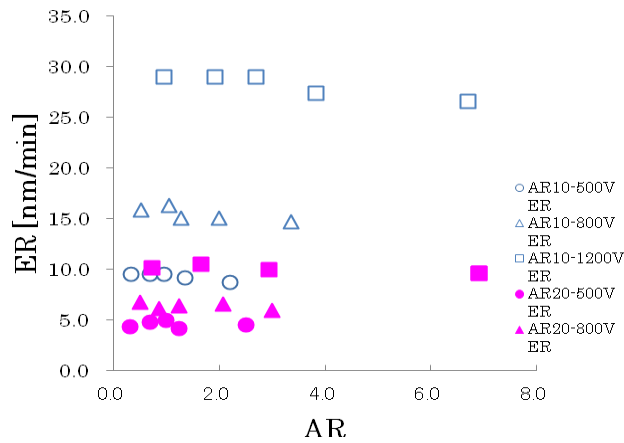
この場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.46に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.47に示す。

図②-(1)-1-1.46からNiマスクのL&Sパターンの場合と同様に、開口幅が狭くなってくると、エッチング深さが浅くなり、マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.47からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス Vpp=1200Vの場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。

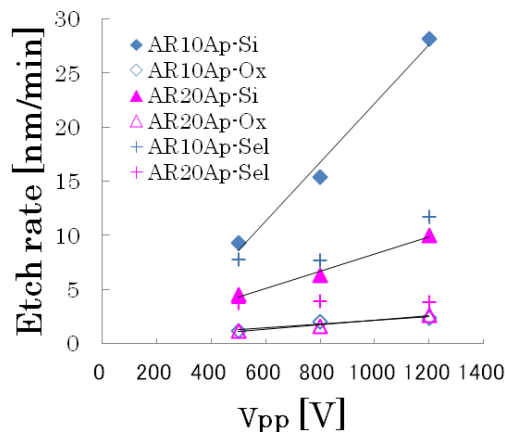
また、アパーチャバイアス Vppを500, 800, 1200Vと増加させた場合の各開口幅についてのシリコンと酸化膜マスクのそれぞれの平均のエッチングレートと選択比を図②-(1)-1-1.48に示す。



図②-(1)-1-1.46 エッチング深さの開口幅依存性

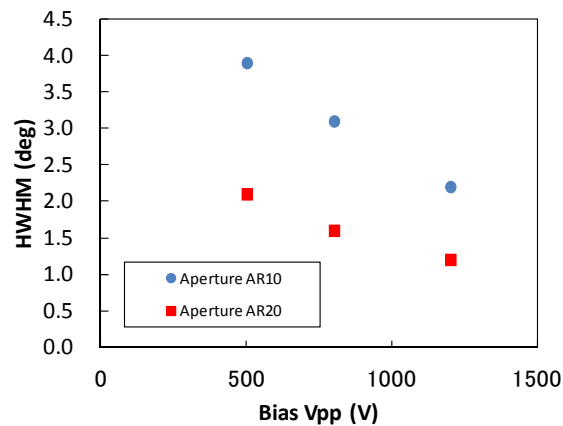


図②-(1)-1-1.47 エッチングレートのアスペクト比依存性



図②-(1)-1-1.48 シリコン、酸化膜のエッチングレートと選択比

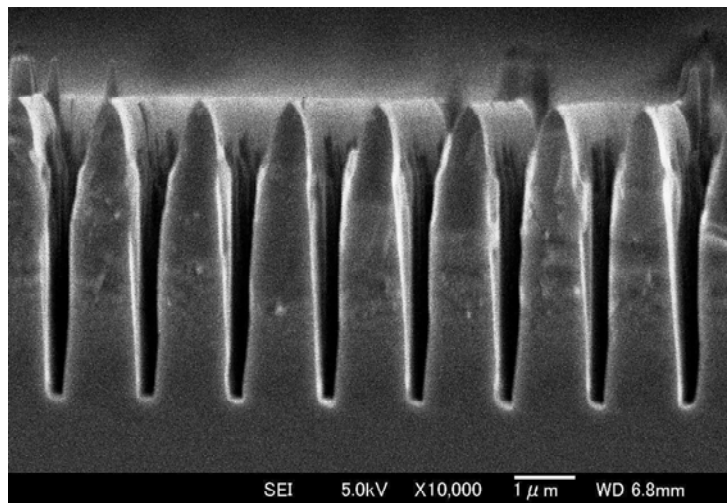
図②-(1)-1-1.49はアパーチャバイアス V_{pp} を増加させたときにアパーチャアスペクト比が10と20のそれぞれの場合について、アパーチャから射出される中性粒子ビームの角度分布の半値半幅をモンテカルロシミュレーションから求めた結果である。アパーチャアスペクト比が10から20へ増加すると角度分布がおよそ1/2になり、アパーチャバイアスの増加と共に、さらに角度分布が減少することが予想される。このようにアパーチャアスペクト比とアパーチャバイアスの増加によって中性粒子ビームの角度分布が減少することで、より直進性の高い垂直な断面形状のエッチングが進行したと考えられる。



図②-(1)-1-1.49 中性粒子ビームの角度分布のシミュレーション結果

・シリコンの深掘りエッチング(酸化膜マスクの場合)

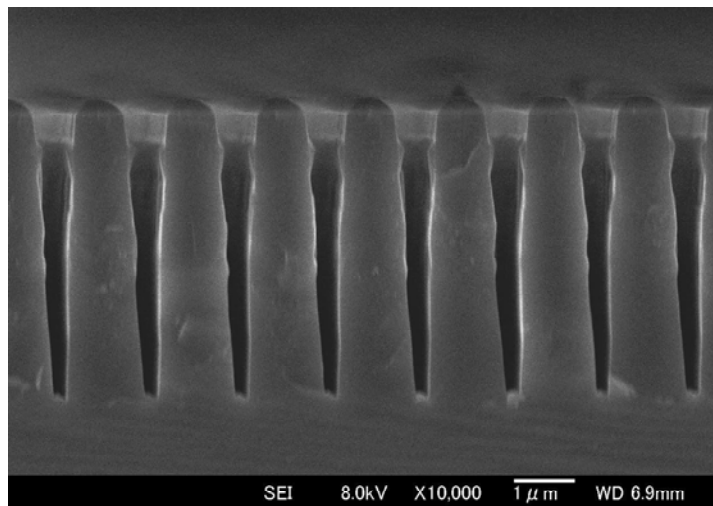
これまで、シリコンのエッチング深さは1 μm 程度であったが、エッチング時間を長くすることでシリコンの深掘りエッチングを行った。図②-(1)-1-1.50に深掘りエッチング後のシリコントレンチ断面を示す。アパーチャアスペクト比：20、アパーチャ印加バイアス(Vpp)は1200Vであり、トータル8時間のエッチングを行った。図②-(1)-1-1.50に示されたように、約5 μm の深さのトレンチを形成できた。しかしながら、酸化膜マスクがエッチングされて消失し、トレンチ上部がエッチングされて広がっていることがわかる。



図②-(1)-1-1.50 シリコン（酸化膜マスク）の深掘りエッチングの様子

- ・エッチング選択比の向上(酸化膜マスクの場合)

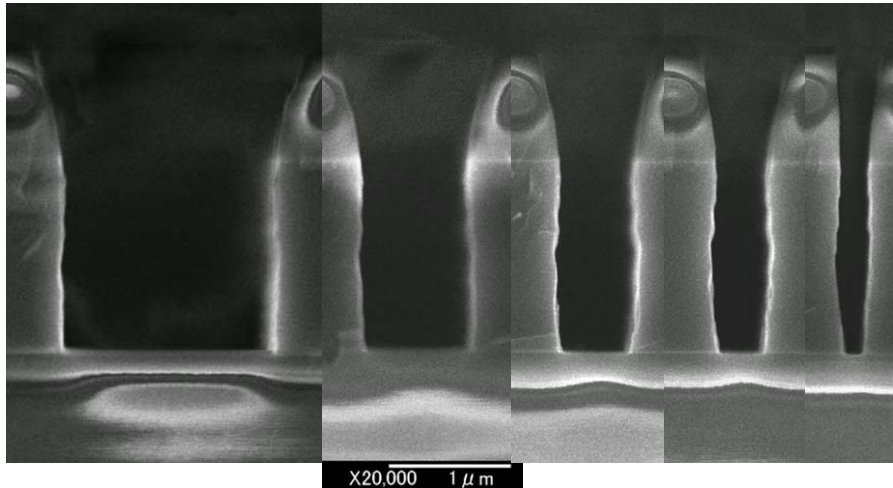
これまで、アパーチャアスペクト比：20、アパーチャ印加バイアス(Vpp)が1200Vの場合、Siエッチングの対酸化膜マスク選択比は約3-5程度であった。このような選択比をさらに向上させる目的から、アパーチャ印加バイアスを1000Vに設定してシリコントレンチのエッチングを行った。ガスやソースパワー条件等は1200Vの場合と同一である。図②-(1)-1-1.51にエッチング後のシリコントレンチ断面を示す。図に示されたように、線幅約0.28 μ m、深さ約4.7 μ mのトレンチを形成できた。そのアスペクト比は17である。また、シリコンエッチングの対酸化膜マスク選択比は約6となり、比較的長時間のエッチングを行っても酸化膜マスクが消失することを防止できた。



図②-(1)-1-1.51 選択比を向上させたシリコンの深堀りエッチングの様子

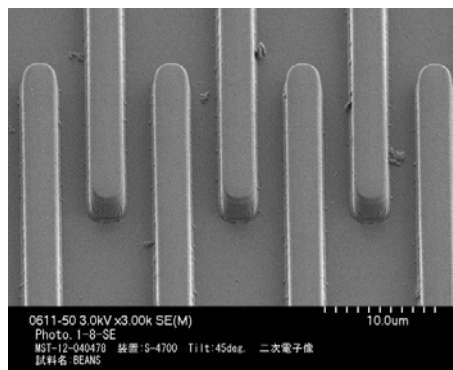
- MEMS パターン（酸化膜マスク）のエッチング

これまで、L&SパターンをエッチングすることでSiトレンチを形成し、そのエッチング条件を最適化してきた。また、図②-(1)-1-1.52に示したように、SOIウェハの線幅の異なるトレンチを同時にエッチングした場合であっても、トレンチ下部のSiと酸化膜の界面にノッチのようなものは観察されず、従来のプラズマエッチングのように、プラズマ中の荷電粒子の帯電による悪影響は超低損傷では見られないことが確認できている。

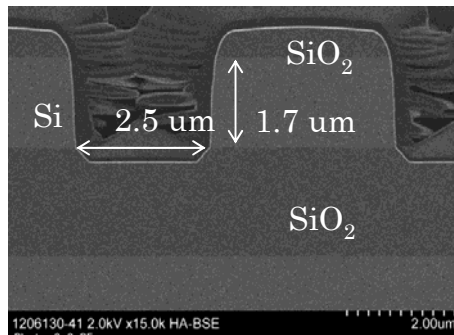


図②-(1)-1-1.52 SOI ウェハのエッチングの様子

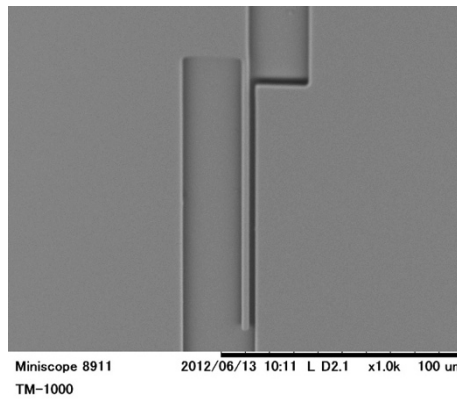
次の段階として、このような超低損傷エッチングによる最適エッチング条件を用いてカンチレバー等の（酸化膜マスク）MEMS パターンをエッチングした。図②-(1)-1-1.53, 図②-(1)-1-1.54, 図②-(1)-1-1.55, 図②-(1)-1-1.56 にそれらのエッチング後の SEM 写真を示す。いずれのパターンにおいても、ノッチや形状異常等は観察されず、良好なエッチングが達成された。



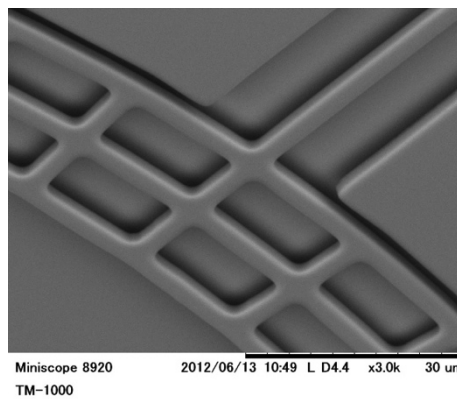
図②-(1)-1-1.53 MEMS パターン（櫛歯）のエッチングの様子



図②-(1)-1-1.54 MEMS パターン（櫛歯）のエッチング（断面）形状



図②-(1)-1-1.55 MEMS パターン（カンチレバー）のエッチングの SEM 像

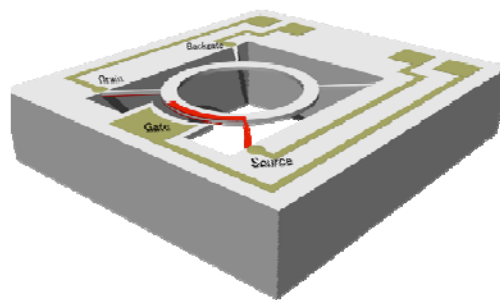


図②-(1)-1-1.56 MEMS パターン（振動子）のエッチングの SEM 像

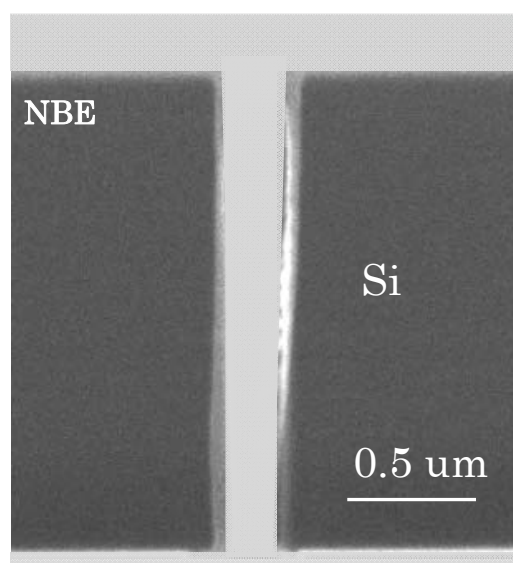
● VB-FET パターンのエッチング

すでに述べたように、本プロジェクトでは、超低損傷エッチングの有効性を最大に活用できるデバイスとして、トランジスタと MEMS の集積化デバイ

スである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET)の作製を超低損傷エッチングによって実現することを目標の一つとして研究開発を進めてきた。VB-FET ではゲート電極と振動子側面にあるトランジスタのチャンネル部分がエアギャップとなった構造を持ち、そのエアギャップの間隔は約 $0.2\ \mu\text{m}$ 、高さは約 $2\ \mu\text{m}$ である。図②-(1)-1-1.58 に、前述したシリコントレンチのエッチング条件を用いてエッチングした MEMS-Tr.のエアギャップ部分の断面 TEM 写真を示す。図示されたように、上部から下部まで平滑な側面が保たれており、ほぼ垂直にエッチングされていることがわかる。また、他の章に記述されているように、超低損傷エッチングにより形成した VB-FET のトランジスタ特性は、従来技術である DRIE 等でエッチングした場合よりも優れていることが示された。



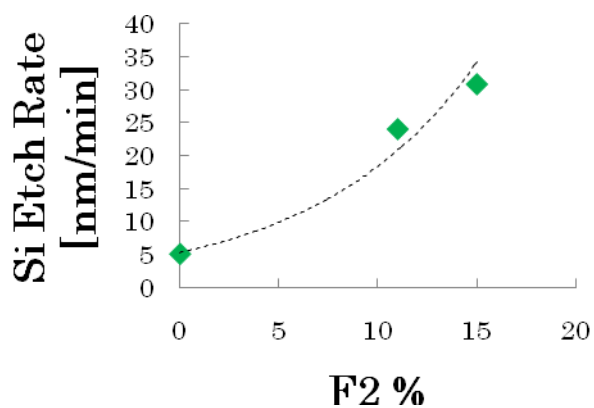
図②-(1)-1-1.57 VB-FET のイメージ図



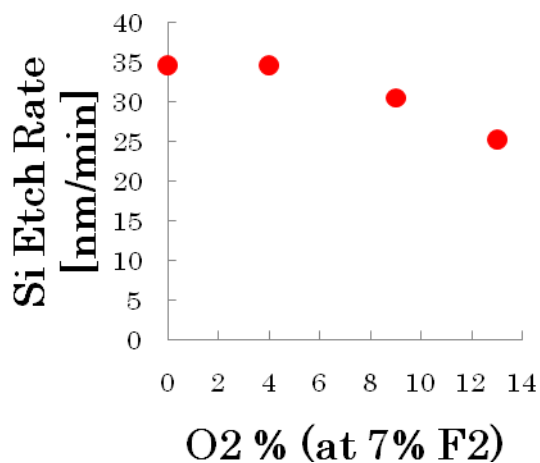
図②-(1)-1-1.58 VB-FET のエアギャップ部分の断面

- エッチングレートの高速化

図②-(1)-1-1.59 に示したように、 Cl_2 ガスに F_2 ガスを加えた混合ガスの ICP プラズマから発生させた中性粒子ビームを用いることで、Si のエッチングレートが増加することが知られているが、 F_2 ガスを加えることで等方的なエッチングが進行し、エッチング形状が横方向へ広がったものとなりやすい。そこで、 Cl_2/F_2 混合ガスにさらに O_2 ガスを加えることで側壁保護膜を生じさせて異方性のエッチングを行うことを試みた。図②-(1)-1-1.60 は F_2 ガスの添加流量比率を 7% に固定し、さらに O_2 を添加した場合の Si のエッチングレートの変化を示す。



図②-(1)-1-1.59 Cl_2/F_2 混合プラズマの中性粒子ビームの Si エッチングレート

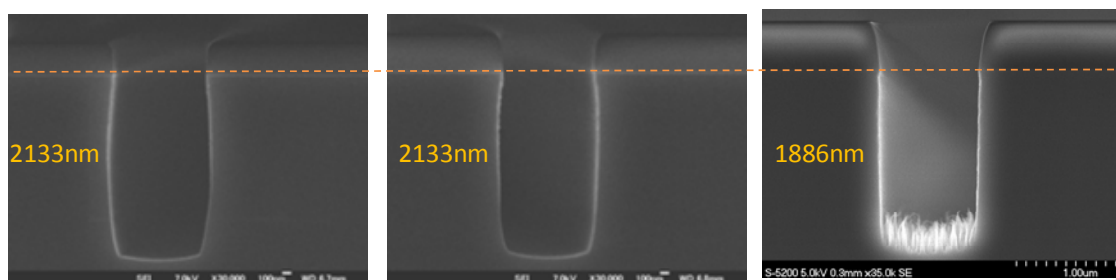


図②-(1)-1-1.60 $\text{Cl}_2/\text{F}_2/\text{O}_2$ 混合時の中性粒子ビームの Si エッチングレート

図②-(1)-1-1.61 に F₂ を 7% 添加 (左) に固定し、O₂ の添加量を 4% (中), 9% (右) と増加した場合の断面 SEM 写真を示す。尚、エッチング条件は下記である。

- ・ アパーチャアスペクト比: 20
- ・ ICP パワー: 2kW, パルス ON/OFF: 50us/50us, Bias power: 110W(V_{pp}=1000V)
- ・ 全ガス流量: 45 sccm, 圧力: 0.2 Pa
- ・ エッチング時間: 60 min

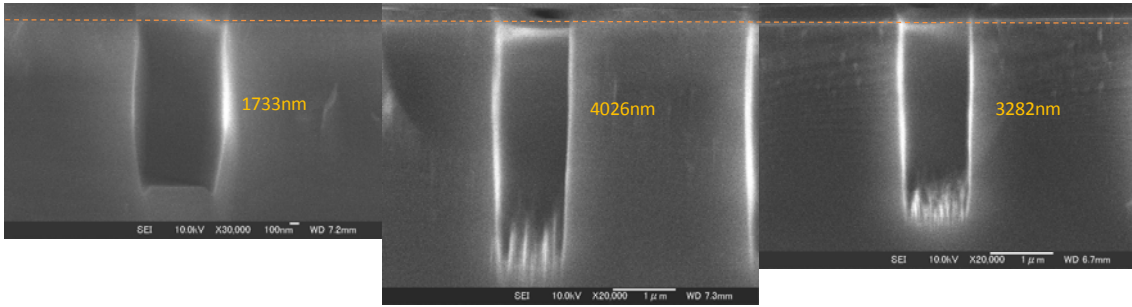
O₂ の添加量が 9% の場合にほぼ垂直なエッチング形状が得られたが、エッチングレートが低下すると共に、トレンチ底部に Si グラスが発生した。



図②-(1)-1-1.61 F₂ 7% 添加 (左) 固定、O₂ 添加量 4% (中), 9% (右) の場合の断面 SEM 写真

次に F₂ を 7% 添加 (左) に固定し、O₂ の添加量を 9% (中), 13% (右) と増加し、さらに ICP パワーを 3kW に増加した場合の断面 SEM 写真を図②-(1)-1-1.62 に示す。尚、エッチング条件は下記である。

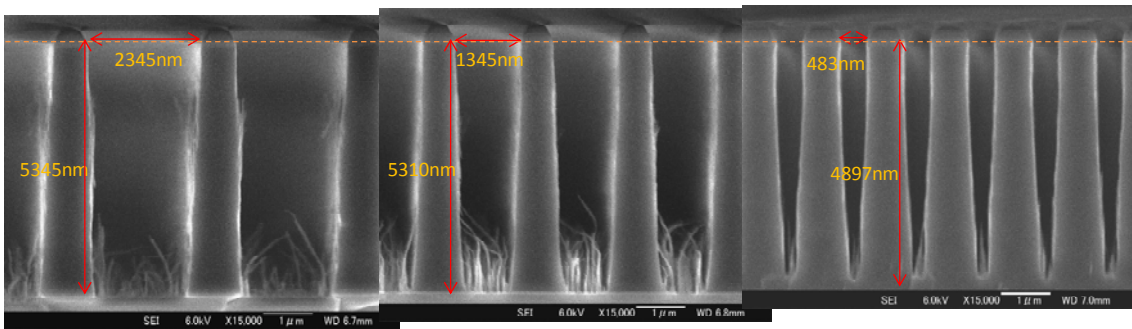
- ・ アパーチャアスペクト比: 20
- ・ ICP パワー: 3kW, パルス ON/OFF: 50us/50us, Bias power: 125W(V_{pp}=1000V)
- ・ 全ガス流量: 45 sccm, 圧力: 0.2 Pa
- ・ エッチング時間: 60 min



図②-(1)-1-1.62 F₂ 7%添加（左）固定、O₂ 添加量 9%（中）, 13%（右）の場合の断面 SEM 写真

ICP パワーを 3kW に増加することで、O₂ の添加量 9%（中）の場合にエッチングレートが約 66 nm/min となった。

F₂/O₂= 7/9%添加の条件で SOI ウェハ上の線幅の異なる L&S パターンをエッチングした結果の断面 SEM 写真を図②-(1)-1-1.63 に示す。線幅に依存してエッチングレートが異なっており、線幅 2345-1345nm では約 53nm/min であり、対酸化膜選択比は約 6.5 であった。線幅 483nm では約 49nm/min であり、対酸化膜選択比は約 4.5 であった。

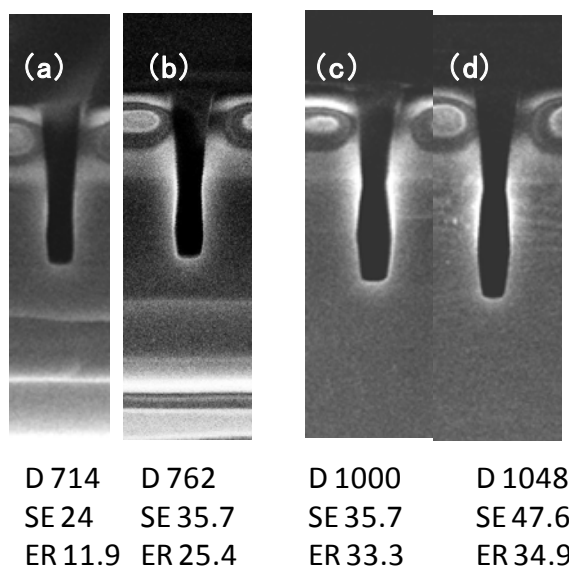


図②-(1)-1-1.63 SOI ウェハ上の線幅の異なるトレンチエッチング

次に、基板設定温度を従来の 30 から 60°Cへ上げることでエッチング中のトレンチ底部からの反応生成物の脱離率を増加させ、エッチングレートを増加させることを試みた。

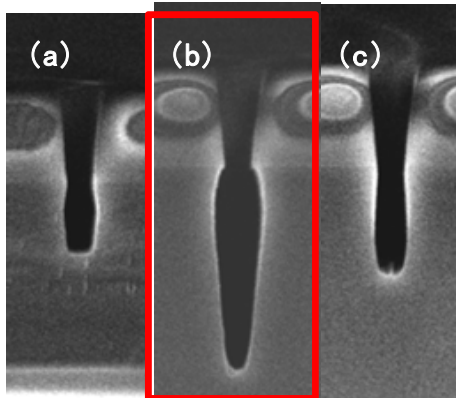
図②-(1)-1-1.64 (a), (b), (c), (d)はそれぞれ 30 分間のエッチングで、Cl₂(45sccm)100% 30 , F₂/ O₂=7/ 4% 30 , F₂/ O₂=7/ 4% 60 , F₂/ O₂=7/ 10% 60 , とした場合の結果である (D:深さ、SE: 選択比、ER:エッチレート)。(b)と(c)の比較から、基板設定温度を従来の 30 から 60°Cへ上げることでエッチレート

が約 25 から 33nm/min へわずかに増加したことが分かる。



図②-(1)-1-1.64 30 分間のエッチング、条件はそれぞれ(a)Cl₂(45sccm)100% 30 , (b)F₂/ O₂=7/ 4% 30 , (c)F₂/ O₂=7/ 4% 60 , (d)F₂/ O₂=7/ 10% 60 ,とした場合の断面 SEM 画像

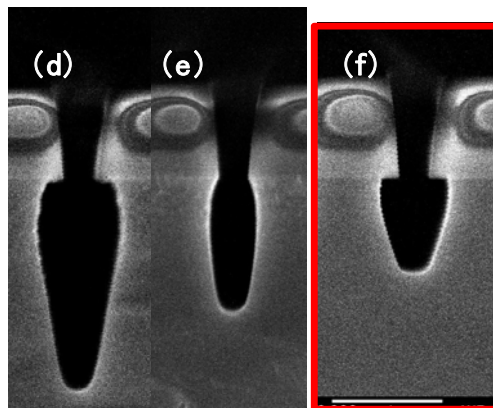
図②-(1)-1-1.65 (a), (b), (c)はそれぞれ、Cl₂(80sccm)100% 60 , F₂/ O₂=10/ 10% 60 , F₂/ O₂=10/ 12% 60℃とした場合の結果である。ここでは全流量を増加させた場合の効果も合わせて実験した。(b)に示したように、F₂/ O₂=10/ 10% 60℃の条件において、エッチレートは約 62 nm/min となった。



D 690	D 1857	D 952
SE 35.7	SE 95.2	SE 35.7
ER 11.5	ER 61.9	ER 31.7

図②-(1)-1-1.65 エッチング条件をそれぞれ、(a)Cl₂(80sccm)100% 60℃、(b)F₂/O₂=10/10% 60℃、(c)F₂/O₂=10/12% 60℃とした条件の断面 SEM 画像

図②-(1)-1-1.66 (d), (e), (f)はそれぞれ、Cl₂(80sccm)100% 60℃、F₂/O₂=15/15% 30℃、F₂/O₂=15/20% 60℃、F₂/O₂=20/25% 60℃（エッチング時間 10 分）とした場合の結果である。(f)に示したように、F₂/O₂=20/25% 60℃の条件において、エッチングレートが約 100nm/min となった。しかしながら、横方向のエッチングが起きており、等方的なエッチングとなった。これらの結果から、全流量 80sccm、圧力 0.3 Pa において F₂/O₂の添加%を調整することで、エッチングレート最大 100nm/min を達成できたが、ある程度の垂直エッチング形状を保つため、実用的なエッチングレートは、約 50-60nm/min となった。



D 1952	D 1238	D 1000
SE 238	SE 76	SE 190
ER 65.0	ER 41.3	ER 100

図②-(1)-1-1.66 エッチング条件をそれぞれ、(d)Cl₂(80sccm)100% 60℃, (e) F₂/ O₂=15/15% 30℃, (f) F₂/ O₂=15/ 20% 60℃, F₂/ O₂=20/ 25% 60℃ (エッチング時間 10 分) とした場合の断面 SEM 画像

イ. シミュレーション技術

- 時間発展量子電子動力学(TD-DFT)法によるアパーチャ設計シミュレーション
- ・ 大型モデル系での再計算

これまでにイオンがアパーチャ側壁に衝突する際の電子交換による中性化過程を時間依存 Kohn-Sham 方程式に基づいた第一原理量子電子動力学シミュレーションにより解析した。従来のモデル系は空間サイズが狭いため粒子が側壁モデルに衝突した際に電子が周辺に散乱し、衝突後の粒子のイオン状態を定量的な評価の精度に問題があった。このため計算モデル系を図②-(1)-1-1.67 のように大型化することで再計算を行った。

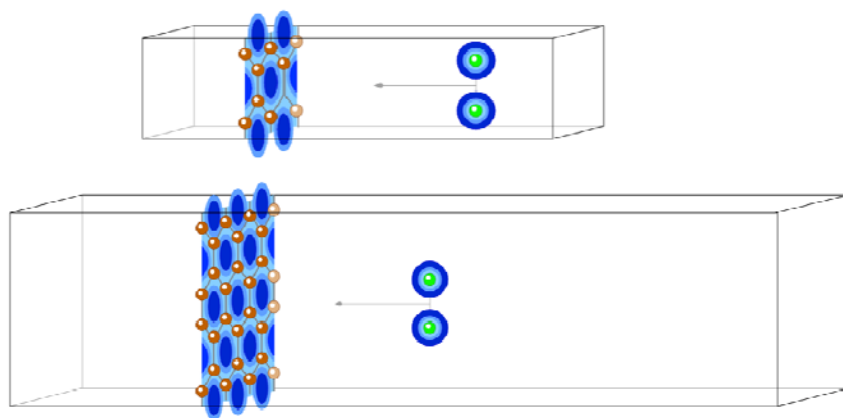


図 - (1)-1-1.67 従来の計算モデル(上)と大型の計算モデル(下)。電子数 3 倍、空間格子 6 倍、経過時間 1.5 倍に拡大。

100eVでの加速に相当する運動エネルギーで塩素の4種類の粒子をグラファイト面に垂直に衝突させるシミュレーションを行った。衝突後の粒子周辺の電子数として得られた期待値を表②-(1)-1-1.4に示す。

表②-(1)-1-1.4 100eV 垂直照射での塩素粒子の価電子数の変化

粒子 形態	価電子数の期待値	
	衝突前	衝突後
Cl ⁻	8.0	6.8
Cl	7.0	6.6
Cl ₂	14.0	13.6
Cl ₂ ⁺	13.0	13.3

これらの衝突後の価電子数の結果から各粒子の以下の性質が推測される。

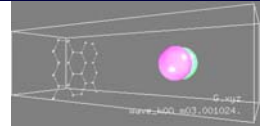
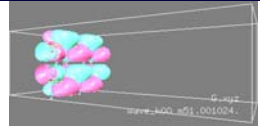
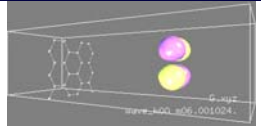
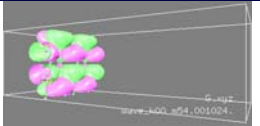
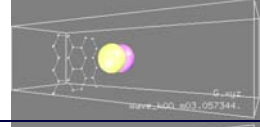
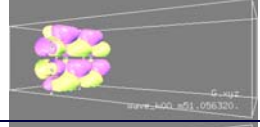
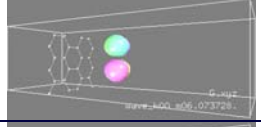
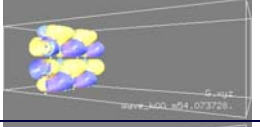
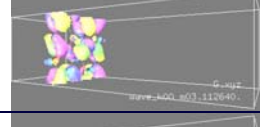

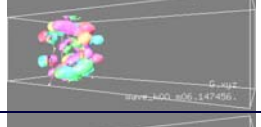
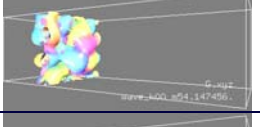
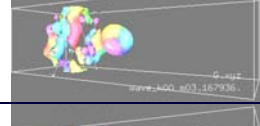

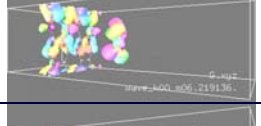
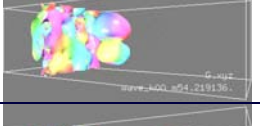


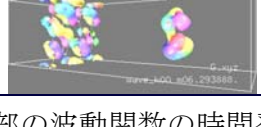

- ・塩素の負イオン原子は衝突で価電子を1個以上失い中性化する。
- ・塩素の中性原子は衝突で価電子を捨てることはなく負イオンに戻ることは無い。
- ・塩素の中性分子は衝突で価電子を失い一部が正イオンに戻る。
- ・塩素の正イオン分子は衝突で価電子を拾い一部が中性化する。

これらの結果をまとめて以下の性質が推測される。

- ・負イオンはアパーチャ側壁での衝突でいったん中性化されると通過時の多重衝突を経ても中性状態を保つため、通過後の粒子の中性化が高確率となる。
- ・正イオンは衝突での中性化確率が低いうえに、再度の衝突で再イオン化されるため、多重衝突を経ても、通過後の粒子の中性化が低確率にとどまる。

・正負イオンの中性化メカニズムの違い

負イオンの高い中性化率と正イオンの低い中性化率の違いの原因を電子の波動関数の解析により解析した。衝突前にイオン軌道にあった電子が他のイオン軌道や基板軌道に遷移する様子、その逆に衝突前に基板軌道にあった電子が他の基板軌道やイオン軌道に遷移する様子を解析した。その波動関数の空間的な広がりの変化を図②-(1)-1-1.68に示す。

Cl-とグラファイトとの衝突		Cl ₂ ⁺ とグラファイトとの衝突	
Cl-軌道のひとつ	基板軌道のひとつ	Cl-軌道のひとつ	基板軌道のひとつ
			
			
			
			
			

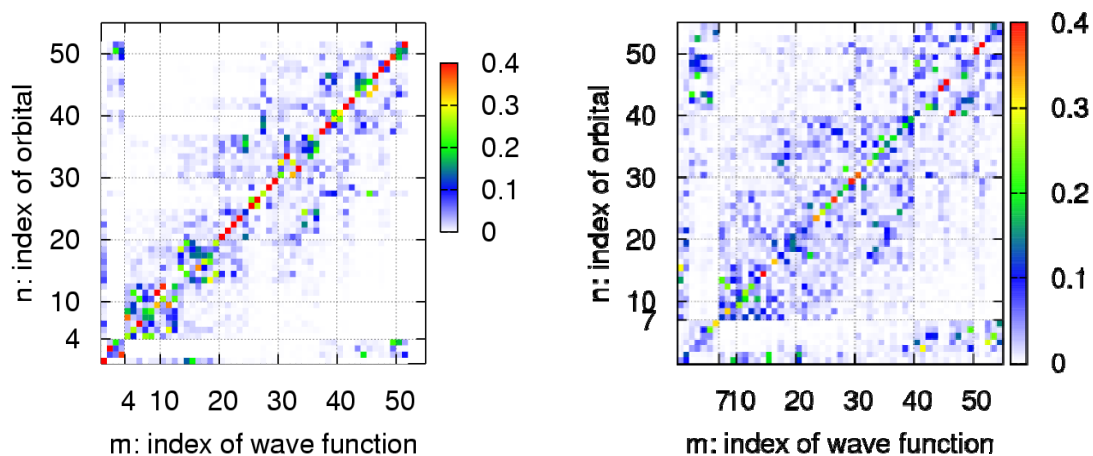
図②-(1)-1-1.68 衝突過程での一部の波動関数の時間発展の様子

これらの衝突後の波動関数の結果から衝突による遷移の以下の性質が推測される。

- ・ 負イオンの衝突ではイオン軌道の電子の一部が基板軌道に遷移するが、基板軌道の電子の一部もイオン軌道に遷移する。
- ・ 正イオンの衝突では基板軌道の電子の一部がイオン軌道に遷移するが、イオン軌道の電子の一部も基板軌道に遷移する。

つまり、衝突での電子の移動は一方向的ではなく、イオンと基板を双方向に電子が移動し、その正味の移動量で中性化が決まる。

次に、衝突後に各電子の波動関数の各軌道に占める占有率から下図の遷移行列を得た。この遷移行列の図②-(1)-1-1.69 において対角要素は衝突で遷移せず元の軌道にとどまる割合を示し、その他の非対角要素は別の軌道へ遷移した割合を示す。



図②-(1)-1-1.69 Cl⁻の衝突後の遷移行列(左)。 Cl₂⁺の衝突後の遷移行列(右)。横軸の若い番号はイオン電子、大きい番号は基板電子を示す。縦軸の若い番号はイオン軌道、大きい番号は基板軌道を示す。

この遷移行列の結果から以下の性質が推測される。

- ・ 負イオンでは非対角要素の広がりが狭い。これは遷移がエネルギー的に近い軌道間のみで電子が遷移することを示す。
- ・ 負イオンではイオン電子の高エネルギー基板軌道の割合と基板電子のイオン軌道の割合が高い。これは両軌道間での遷移が存在することを示す。
- ・ 正イオンでは非対角要素の広がりが広い。これは遷移がエネルギー的に遠い軌道間にまでも電子が段階的に遷移することを示す。
- ・ 正イオンではイオン電子の広範囲での基板軌道の割合と広範囲の基板電子のイオン軌道の割合が高い。これは両軌道間での広範囲の遷移が存在することを示す。

これらの結果から以下の性質が推測される。

負イオンはエネルギー的に近い軌道間での共鳴遷移により高確率に電子が遷移することで高確率の中性化となる。正イオンではエネルギー的に遠い軌道間での多段階的なオージェ遷移により低確率に電子が遷移することで低確率の中性化となる。

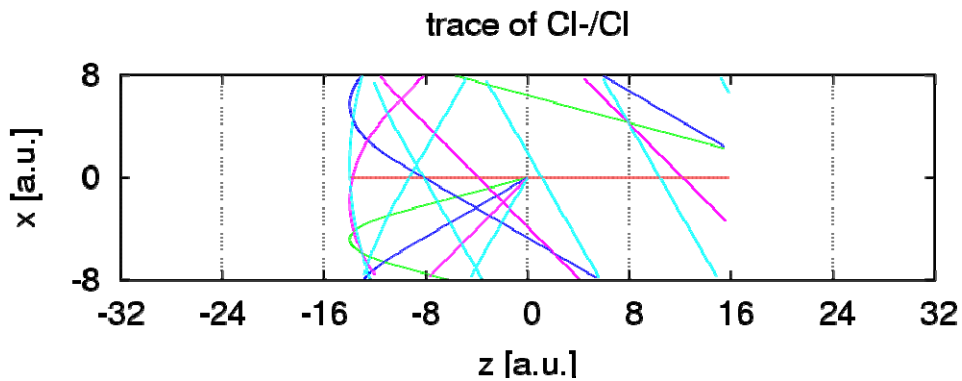
・衝突パラメータを変えての総合化

これまでの 100eV、垂直照射の衝突パラメータでシミュレーションを行ったが、現実に近いデータを得るため衝突パラメータを変えての計算を総合的に行った。変化させた衝突パラメータの値の範囲は表②-(1)-1-1.5 のとおり。

表②-(1)-1-1.5 計算に用いた衝突パラメータのリスト

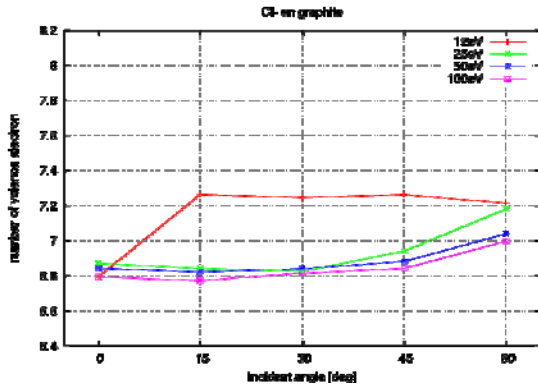
衝突速度	12eV	25eV	50eV	100eV	
衝突角度	0度(垂直)	15度	30度	45度	60度

斜めからの衝突角度での粒子の衝突軌道は図②-(1)-1-1.70 のとおりとした。計算モデルの系が図の上下方向に周期的であるため粒子の衝突軌道が上下に不連続的に飛ぶように見えるが、実際には連続的な軌道である。

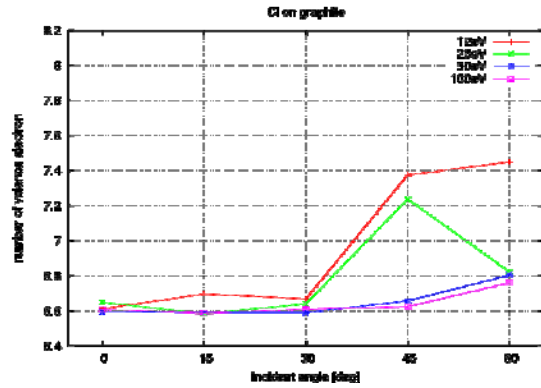


図②-(1)-1-1.70 粒子の各衝突角度での衝突軌道

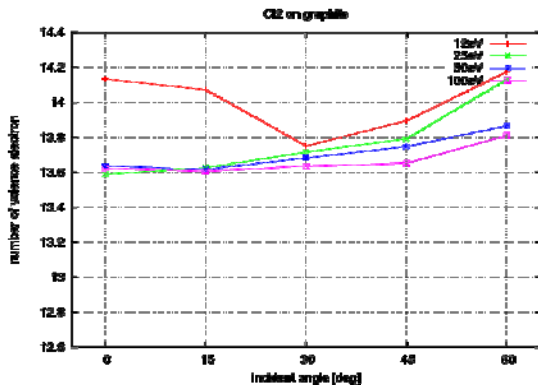
各塩素粒子の各照射エネルギー・照射角度での衝突後の価電子数の結果を図②-(1)-1-1.71 に示す。



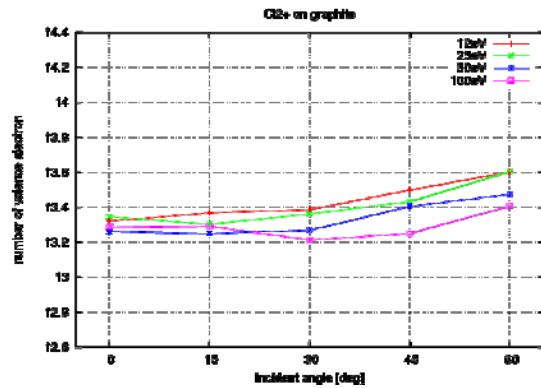
Cl-の衝突後の価電子数



Cl の衝突後の価電子数



Cl2 の衝突後の価電子数

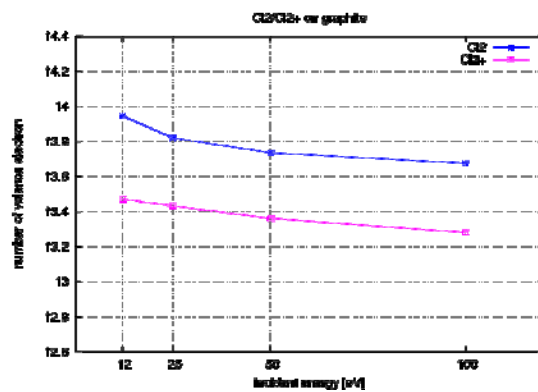
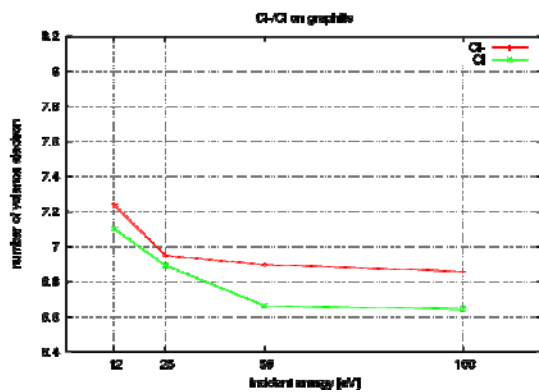


Cl2+の衝突後の価電子数

図②-(1)-1-1.71 衝突パラメータを変えての各粒子の価電子数

100eV、垂直照射の結果と同様の結果が得られた。パラメータ依存性の傾向として高エネルギー垂直照射ほど電子をより多く失う結果となった。運動エネルギーによる勢いで電子が粒子から落とされていると推測される。

実際の衝突では同じ衝突速度でもさまざまな衝突角度で衝突するため、上記の結果から衝突角度で球面平均を計算した。その結果を図②-(1)-1-1.72 に示す。

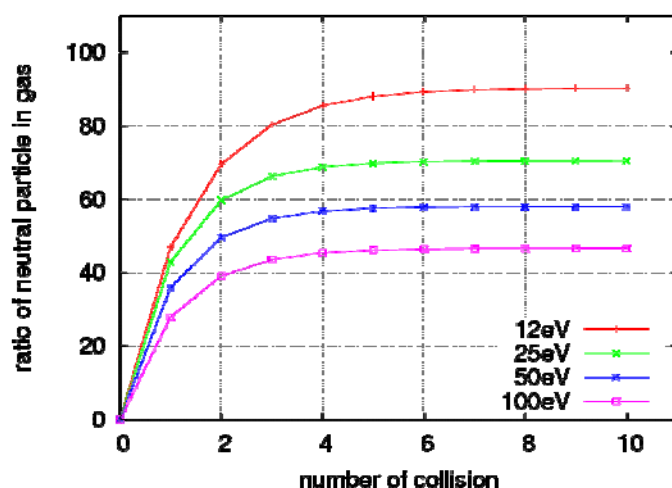


Cl⁻とClの衝突後の価電子数の平均値 Cl₂とCl₂⁺の衝突後の価電子数の平均値
 図②-(1)-1-1.72 衝突角度を球面平均して衝突速度を変えての各粒子の価電子数の平均値

この結果から以下の性質が推測される。

- ・ 負イオン原子はほぼ中性化する。
- ・ 負イオン原子は低エネルギーで中性化率が低くなる傾向がある。
- ・ 正イオン分子は 30%～40%中性化する。高エネルギーで低い中性化率となる。
- ・ 中性分子は 10%～30%正イオン化する。高エネルギーで高い正イオン化率となる。

負イオンは1回の衝突でほぼ中性化され、中性原子の再イオン化もないため多重衝突の考慮は不要だが、正イオンは多重衝突の考慮が必要である。上記の確率で中性化と再イオン化を繰り返す場合の多重衝突回数による中性化率の変化を図②-(1)-1-1.73に示す。この結果から正イオンは低エネルギーほど中性化率が高まる。



図②-(1)-1-1.73 正イオンの多重衝突を経ての中性化率

- モンテカルロ (MC) 法によるアパーチャ設計シミュレーション
- ・ アパーチャ入り口におけるイオンのエネルギー・角度分布計算

これまでアパーチャシミュレーション MC において、アパーチャ入り口における入射イオンのエネルギー・角度分布は、実験で計測された値を用いてきた。この実験値は、実加工プロセスで用いる印加バイアス (数百 V) に比べて小さなバイアス (十数 V) を印加した場合に計測された値である。これは計測装置の測定限界に起因している。

入射するイオンのエネルギー・角度分布は、印加するバイアスの大きさにより大きく変化する。これはプラズマと固体間に生じる数百 μm 程度の厚さを持ったシース領域の特徴が大きく変化することに起因する。シース領域内では、バルクプラズマ内とは異なり電荷中性が保たれておらず電位勾配が存在する。この電位勾配によりイオンが固体側へ加速される。電位勾配の空間的な分布は、プラズマの状態、印加バイアスの大きさ、固体の形状に依存する。

アパーチャ内の粒子軌道は、アパーチャの形状、アパーチャ側壁による反射、そしてイオンの初期状態に依存する。より精緻なシミュレーションを行うためには、アパーチャに入るイオンのエネルギー・角度分布を算出する必要がある。ここでは、Liebermann の定式化に従って算出する。シース領域における電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ [$1/\text{cm}^3$] の空間分布は以下のように記述される。

$$n_e(\mathbf{x}) = n_s \exp\left[\frac{V(\mathbf{x})}{T_e}\right]$$

ここで $n_e(\mathbf{x})$ は電子密度[1/cm³]、 n_s はバルクプラズマの密度[1/cm³]、 $V(\mathbf{x})$ は電位[V]、 T_e は電子温度[V]を表している。イオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ [1/cm³]は以下のように表される。

$$n_i(\mathbf{x}) = n_s \left(1 - \frac{2eV(\mathbf{x})}{Mu_s^2}\right)^{-1/2}$$

ここで M はイオンの質量[kg]、 u_s はボーア速度[m/s]を表している。上述の式の導出にはエネルギー保存の関係式

$$\frac{1}{2}Mu^2(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}Mu_s^2 - eV(\mathbf{x})$$

流量保存の関係式

$$n_i(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) = n_s u_s$$

を用いた。ここで、 $u(\mathbf{x})$ はイオンの速度[m/s]を表している。上記で求めた、電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ とイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ を用いることで、電位に関するシース領域内におけるポアソン方程式は以下のように表される。

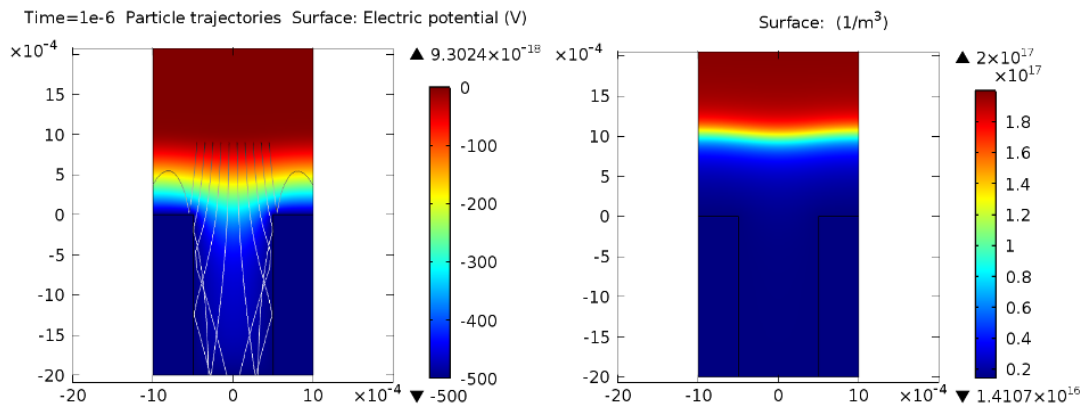
$$\nabla^2 V = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_i - n_e)$$

ここで電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ とイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ はともに、電位 $V(\mathbf{x})$ に依存している。したがって、上記のポアソン方程式は、電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ やイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ と電位との関係を満たす条件下で自己無撞着に解くことが必要である。

上記の定式化において1次元系を仮定し、 $V(\mathbf{x}) \gg T_e$ の極限を仮定するとチャイルド公式として知られるシース領域の長さ s を表す関係式が得られる。

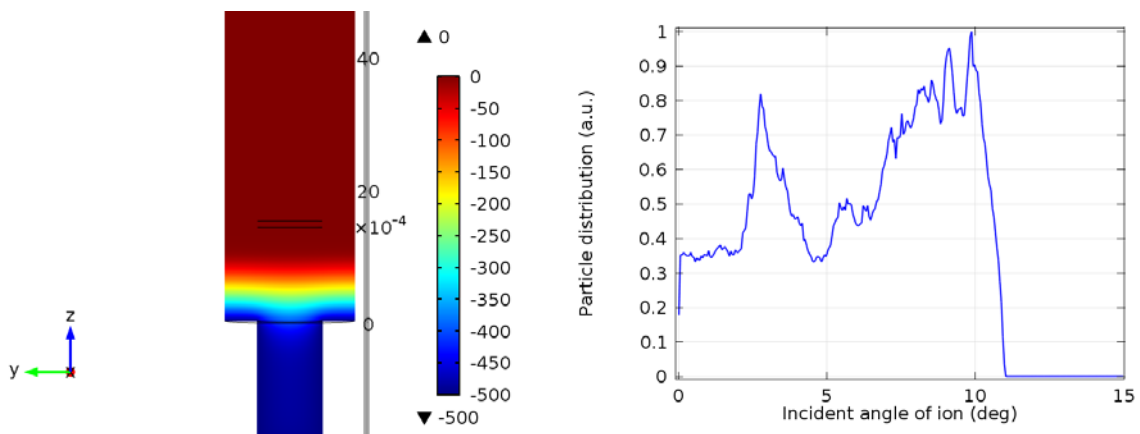
$$s = \frac{2V_0^{3/4}}{3} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{J_0}} \left(\frac{2e}{M}\right)^{1/4} \quad \text{あるいは} \quad s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2V_0}{T_e}\right)^{3/4}, \quad \lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{en_s}\right)^{1/2}$$

以下に上記の計算方法を用いて求めた結果を示す。アパーチャの形状が円筒形であるため、実際には軸対称な条件下で解いた結果を用いるが、ここでは、イオン軌道と対比させて図示することを考慮して、2次元構造に対して解いた結果を図②-(1)-1-1.74, 図②-(1)-1-1.74 に示す。



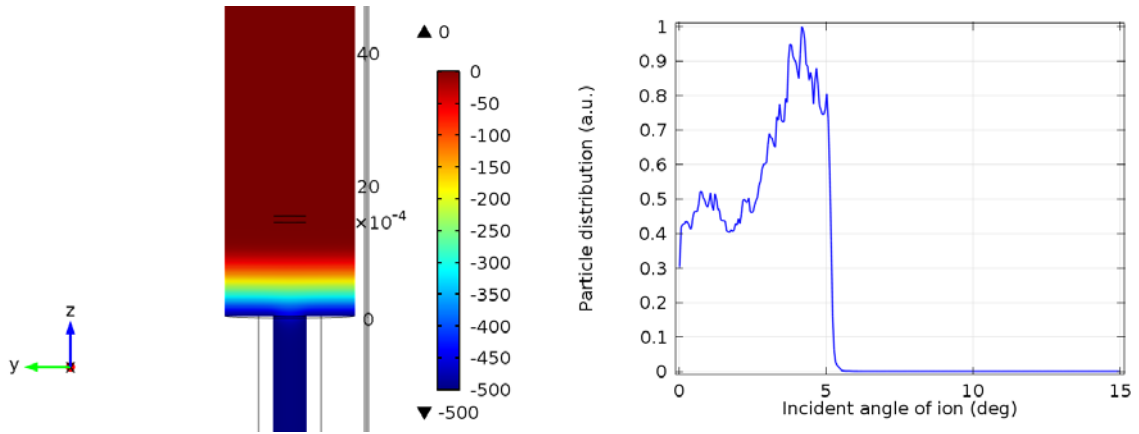
図②-(1)-1-1.74 電位分布とイオン軌道（左図）、電子密度分布（右図）

ここでは、印加バイアス $V_0 = -500$ [V]、電子温度 $T_e = 5$ [V]、イオン濃度 $n_s = 2 \times 10^{11}$ [1/cm³]を計算条件とした。これらの値は大よそ実際の実験における典型的な値と考えられる。



図②-(1)-1-1.75 アパーチャ径 1[mm]の場合の電位分布及びイオンの角度分布

以下にアパーチャの径を変化させた場合、アパーチャ入口における電位と角度分布を図②-(1)-1-1.76 する。

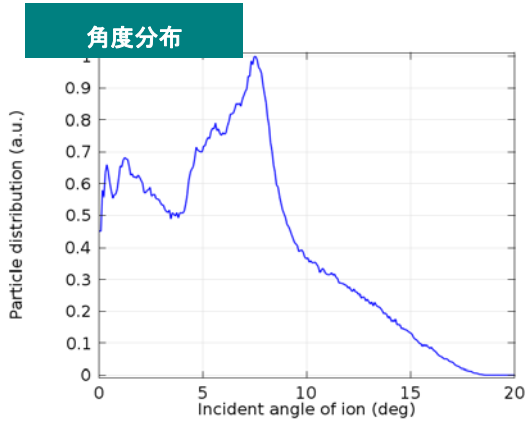
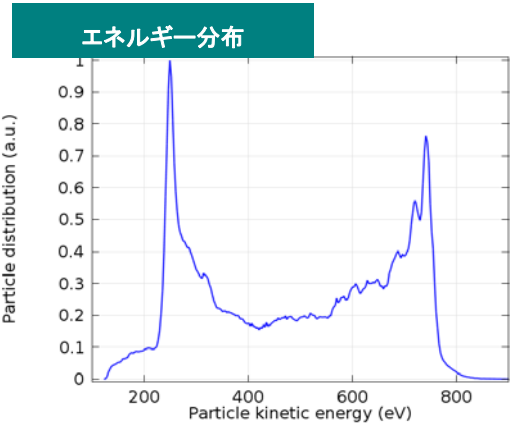
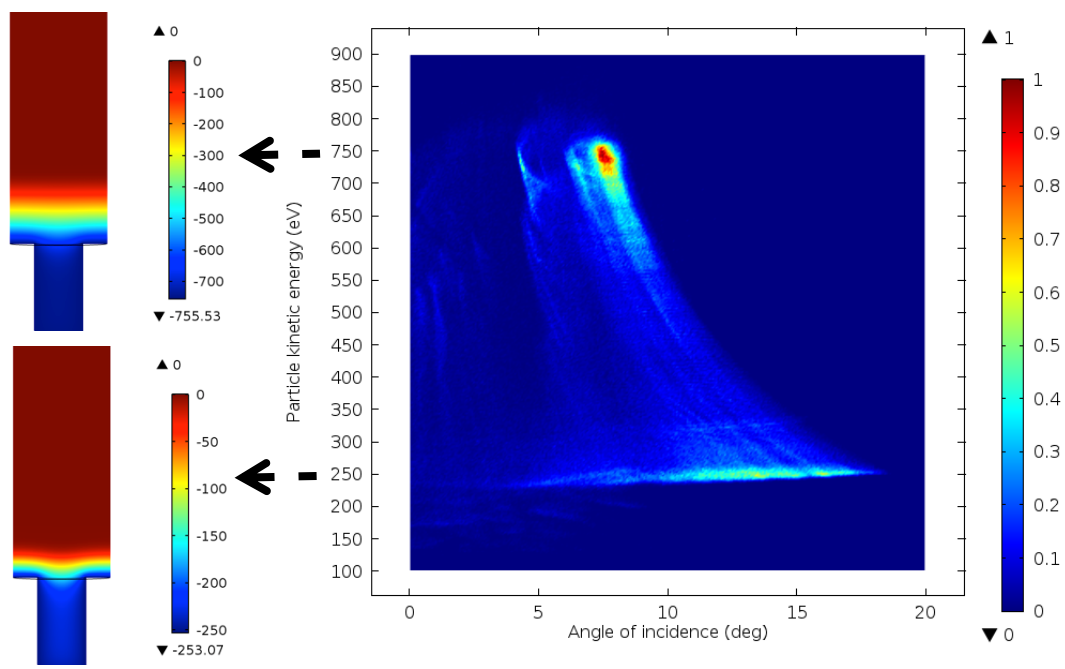


図②-(1)-1-1.76 アパーチャ径 0.5[mm]の場合の電位分布及びイオンの角度分布

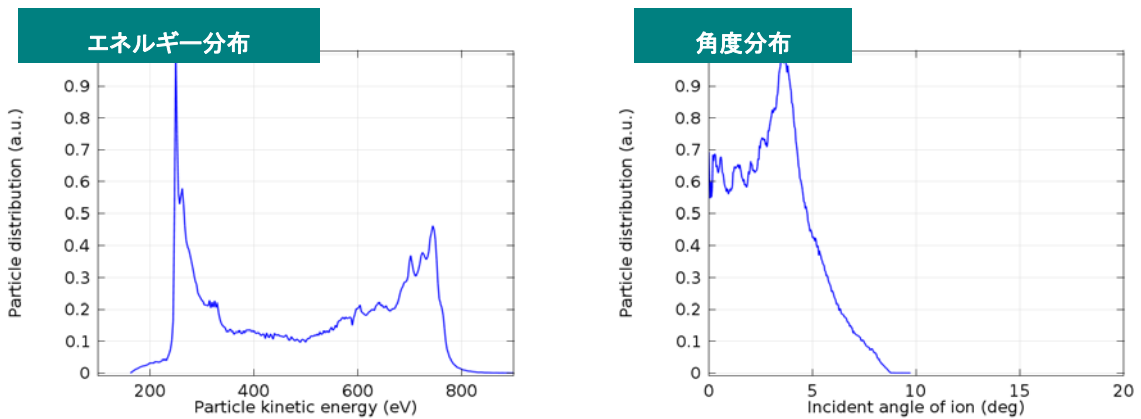
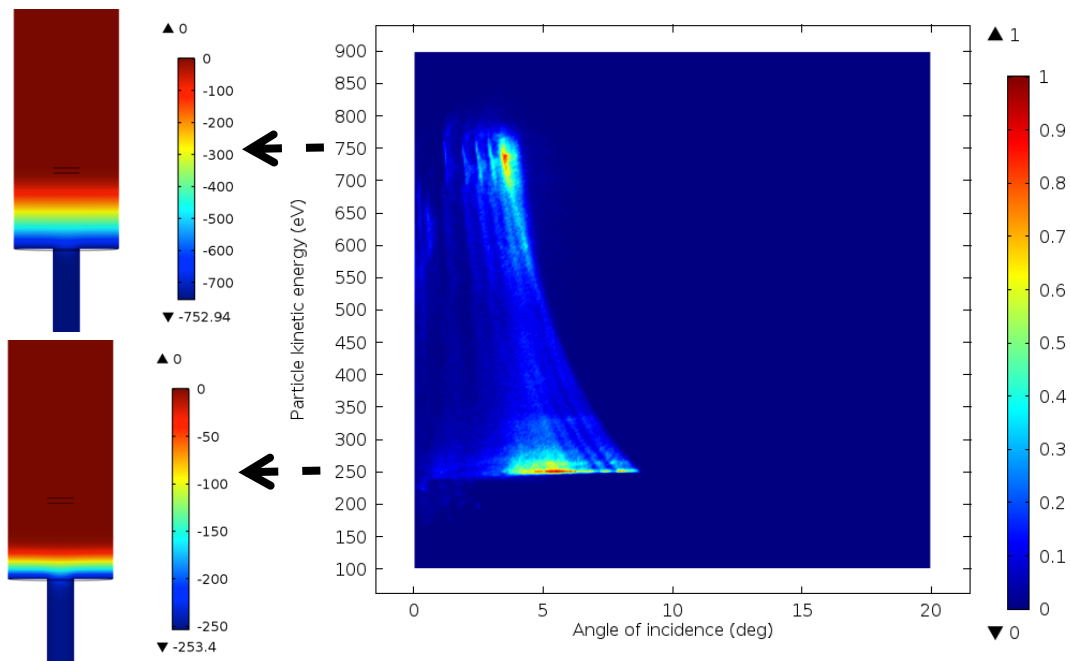
アパーチャ径が小さい場合、アパーチャ内に入り込むシース領域部分が少なくなり、その結果イオンの粒子軌道の角度分布は HWHM において小さくなる。

・ RF 電場を印加した場合のアパーチャ入り口におけるイオンのエネルギー・角度分布計算

前節においては DC バイアスを印加した際のアパーチャ入口におけるイオンのエネルギー・角度分布を調べた。実際の実験においては、多くの場合 RF バイアスが用いられている。本節では RF バイアスを印加した際のシミュレーション結果について記述する。以下にアパーチャの径が 1[mm]、0.5[mm]の場合の結果を図②-(1)-1-1.77, 図②-(1)-1-1.78 に示す。



図②-(1)-1-1.77 アパーチャ径 1[mm]の場合のエネルギー・角度分布



図②-(1)-1-1.78 アパーチャ径 0.5[mm]の場合のエネルギー・角度分布

ここで印加したバイアスは、以下の式で表される。

$$V(t) = V_{dc} + \frac{V_{pp}}{2} \sin(\omega t), \quad V_{dc} = V_{pp} = 500[\text{V}]$$

図②-(1)-1-1.77, 図②-(1)-1-1.78 から角度分布については、DC バイアスを印加した場合とほぼ同じ半値半幅を持つ。一方でエネルギー分布については、DC バイアス印加時には荷電粒子が定常的な印加バイアスによって加速されるエネルギーと同じであるのに対して、RF バイアス印加時には、このバイアス

が時間変動するために、上記のように有限の幅を持ったエネルギー領域に分布する。この分布形状は、RF-Sheath 理論においてよく知られた分布である。

イオンがシース領域を通過する際に経過する時間を τ_{ion} は次のように表される。

$$\tau_{ion} = 3\bar{s} \left(\frac{M}{2e\bar{V}_s} \right)^{1/2}$$

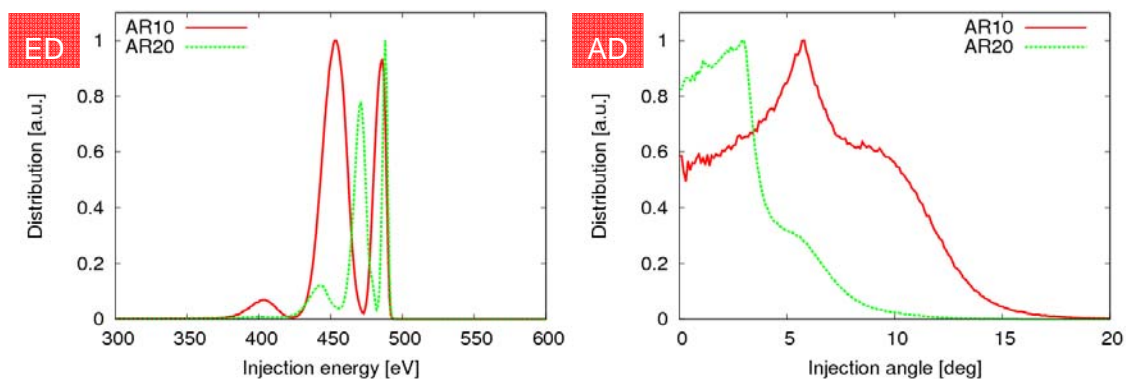
RF-Sheath 理論によればエネルギー分布については、RF バイアスの周期と上記の時間 τ_{ion} の大小によって決定される。本研究で対象としている系に関しては、 τ_{ion} が RF バイアスの 1 周期に比べ十分に小さい (Low-Frequency regime)。上記で示したエネルギー分布は Low-frequency-regime における特徴的なエネルギー分布と一致している。

・側壁衝突モデルの高精度化に関する検討

これまで衝突モデルに関しては、現象論的な Hard-Cube モデルを用いてきた。このモデルは、側壁の有効質量を持つ剛体と考え、イオンと側壁の衝突を二体問題として扱うといったものである。この有効質量は実験値と比較し合わせ込まれた値を用いる。このモデルの適用範囲は数 eV 程度のエネルギーであることが知られており、側壁衝突を高精度に扱うためには数百[eV]程度のイオンと固体間の衝突を取り扱う手法を用いる必要がある。

ここでは、二体散乱近似モデルとして知られている EDDY をイオンとアパーチャ側壁衝突の記述に用いる。二体散乱近似モデルの適用範囲は、イオンの入射エネルギーがおおよそ 100[eV]以上の場合であることが知られている。エッチング加工の際に印加するバイアスの大きさはおおよそ数百[eV]であるので、二体散乱近似モデルの適用範囲以内である。

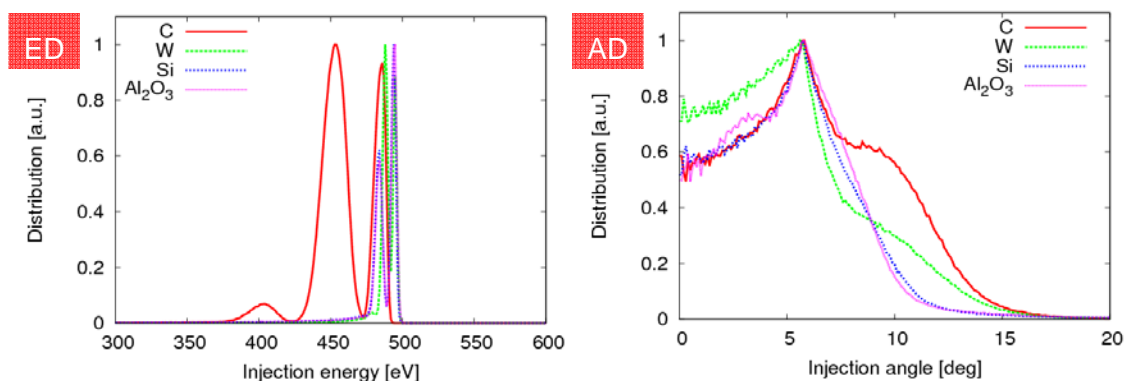
これまで、Hard-Cube モデルを用いて記述してきたイオン側壁衝突部分に対して、EDDY を適用することでシミュレーションの高精度化を図る。以下に、アパーチャ出口におけるエネルギー・角度分布についての結果を図 ②-(1)-1-1.79 に示す。



図②-(1)-1-1.79 アパーチャ出口におけるエネルギー分布 (ED(=Energy Distribution)、及び角度分布(AD(=Angular Distribution))) (材質はカーボンを仮定)

ここで、アパーチャの径は 1[mm]と 0.5[mm]の場合を示した。アパーチャの径が大きい方がアパーチャ通貨後のエネルギー損失が大きく、角度分布における HMHM も小さく、コリメートされている。

二体散乱近似モデルを用いることで、アパーチャの材質を変えた場合の検討を行うことも可能になる。以下に、アパーチャ材質を変更した場合のアパーチャ出口におけるエネルギー・角度分布について図②-(1)-1-1.80 に示す。エネルギー分布 (ED)、角度分布 (AD) 双方において、カーボンの分布が他の材料 (タングステン、シリコン、アルミナ) と異なっている。これは、アパーチャを構成する原子質量が大きく影響していると考えられる。、一般に、炭素原子のように衝突の相手となる固体側 (アパーチャ) の原子質量が非常に小さい場合には、粒子のエネルギーは固体側に吸収されやすくなる。、そのため、エネルギー分布では、他の材料と比較して低エネルギーでの粒子エネルギー分布が大きくなっていると考えられる。また、角度分布について固体側の原子質量が小さい場合、反射粒子の散乱角は広角になる傾向がある。これは固体側の原子が弾かれることでカスケードが引き起こされるが、反射したイオンに関してはこのカスケードの (ランダムな) 影響を受けて、反射される方向が広角になるためである。そのため、角度分布では、広角側にテールをひいた分布になっていると思われる。



図②-(1)-1-1.80 アパーチャ出口におけるエネルギー分布 (ED(=EnergyDistribution)、及び角度分布(AD(=Angular Distribution)) ((アパーチャの径は 1[mm]))

今回の検討により、材料によるエネルギー・角度分布の違いを検討することが可能になった。高アスペクト比エッチングを実現する上で、どのようなアパーチャ材質を用いるべきかといった検討を、シミュレーションを用いて行うことが可能になった。

● 3次元形状シミュレーション

超低損傷エッチングプロセスの開発において、実験によるエッチング条件の最適化検討が行われた塩素ガス単体、および塩素・フッ素・酸素混合ガスによる超低損傷エッチングを対象として、形状シミュレーションを実施し、高アスペクト比(アスペクト比)・高速度エッチングのための指針を検討した。まず、種々の実験条件下で得られた実加工形状をターゲットとした形状シミュレーションを実施し、塩素単体、塩素・フッ素・酸素混合ガスによる超低損傷エッチングの表面反応モデルを確立した。次に、目標としたアスペクト比 100, エッチング速度 0.3 μm/min 以上のエッチング加工を実現するための指針を得るため、この表面反応モデルを用いて形状予測計算を実施し、現エッチング条件下における限界と課題を見出した。以下で、成果の詳細を報告する。

・実加工形状をターゲットとした合わせ込み

表②-(1)-1-1.6 に示す実験条件に対して、実加工形状をターゲットとしたキャリブレーションを実施し、表面反応モデルの高精度化および各実験条件に対するモデルパラメータ値の抽出を行った。表面反応モデルは表②-(1)-1-1.7 に

示すものを用いた。なお、アパーチャ上面に DLC (Diamond-Like Carbon) コーティング処理をした場合、処理をしない場合と比較して、アパーチャ材料のグラファイトのスパッタリングが相当量抑制されているため、クロロカーボンの生成・脱離反応は無視した。

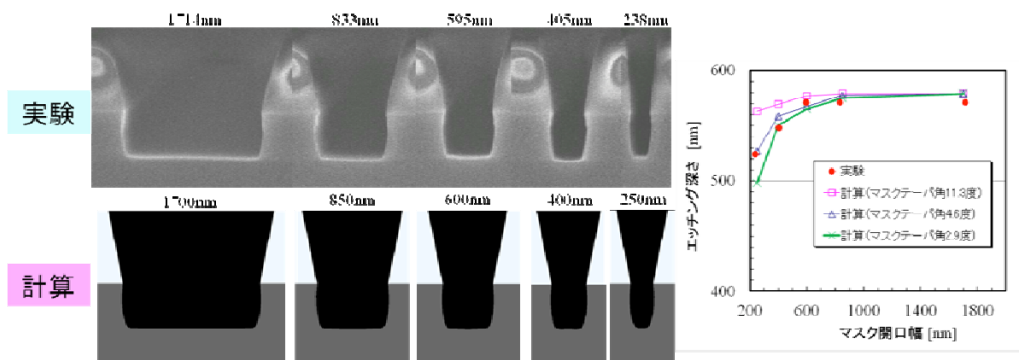
SiO₂ TEG パターンを対象としたキャリブレーションの結果の一部を図②-(1)-1-1.81 ~ 図②-(1)-1-1.83 に示す。図②-(1)-1-1.81 と図②-(1)-1-1.82 を比較すると、アパーチャアスペクト比の向上によりエッチング形状の垂直性が向上する点が再現できている。これは、MC 法による粒子軌道計算の結果を用いることにより、アスペクト比の向上によって中性粒子ビームの角度分布が狭まる点を考慮できているためである。一方、図②-(1)-1.82 と図②-(1)-1-1.83 を比較すると、アパーチャ印加 RF バイアスの上昇により、エッチング深さが大きくなる点が再現できている。これは、RF バイアスの上昇により、エッチングを担う中性粒子アシスト反応の脱離率が上昇するとともに、中性粒子ビームの角度分布が狭まるためである。キャリブレーションの結果、中性粒子アシスト反応の脱離率および中性粒子ビームの半値半幅は RF バイアス(V_{pp})の平方根に関する 1 次関数で表現できることが分かった。前者については、塩素プラズマエッチングのイールド(脱離率に比例)のイオンエネルギー依存性と同じ関数形である。また、エッチング深さのマスク開口幅依存性についても実験をよく再現できている。ただし、アパーチャアスペクト比 20、RF バイアス 1200V の条件では、開口幅 250nm 以下で実験との乖離がある。これは、反応モデルに反応生成物の付着効果を上手く取り込めていないためだと考えており、今後の改善を要する。それぞれの実験条件下の実加工形状に対するキャリブレーションによって得られたパラメータ値は、高アスペクト比形状のシミュレーションで用いた。

表②-(1)-1-1.6 検討した実験条件の一覧

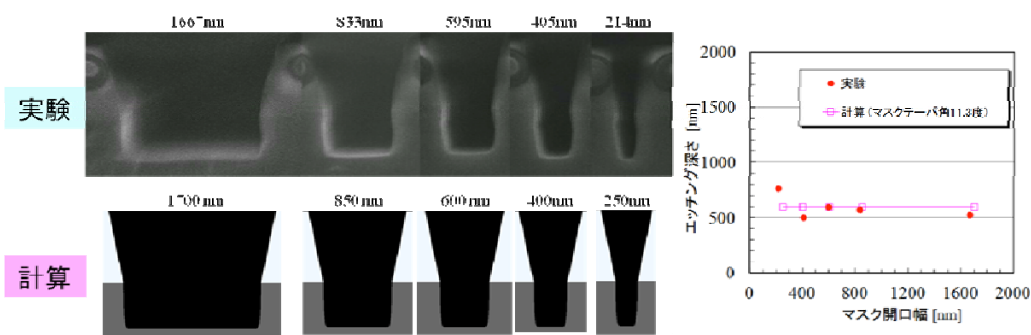
No	時間[h]	DLC	アパーチャAR	バイアス	マスク	パターン	マスク開口幅[nm]
1	1	無	10	500	Ni	L&S	503.447.394.354.293.247.194.146.88.45
2	4	無	10	500	Ni	L&S	515.311.192.159.126.93
3	2	有	10	500	Ni	L&S	1043.257.203.186.165.162.132.101.91.65
4	1	有	10	800	Ni	L&S	1000.240.180.140.120.80.70
5	2	有	10	800	Ni	L&S	1000.280.240.200.140.100.70
6	1	有	10	1200	Ni	L&S	1000.260.220.180.120.100.80
7	2	有	10	1200	Ni	L&S	1152.455.360.320.280.260.180
8	2	有	20	500	Ni	L&S	617.250.200.150.133.100
9	2	有	20	800	Ni	L&S	1050.250.233.200.167
10	2	有	20	1200	Ni	L&S	1100.283.233.200.150.117
11	1	有	10	500	SiO ₂	TEG	1714.833.595.405.238
12	1	有	10	800	SiO ₂	TEG	1810.929.714.452.262
13	1	有	10	1200	SiO ₂	TEG	1810.905.643.429.238
14	2	有	20	500	SiO ₂	TEG	1667.833.595.405.214
15	2	有	20	800	SiO ₂	TEG	1643.857.619.381.238
16	2	有	20	1200	SiO ₂	TEG	1667.762.405.167
17	4	有	20	500	Ni	L&S	1000.233.200.117.83.67
18	6	有	20	500	Ni	L&S	1050.267.217.167.100.67
19	4	有	20	500	SiO ₂	TEG	1760.929.667.405.286
20	6	有	20	500	SiO ₂	TEG	1710.833.619.405.238

表②-(1)-1-1.7 塩素超低損傷エッチングの表面反応モデル

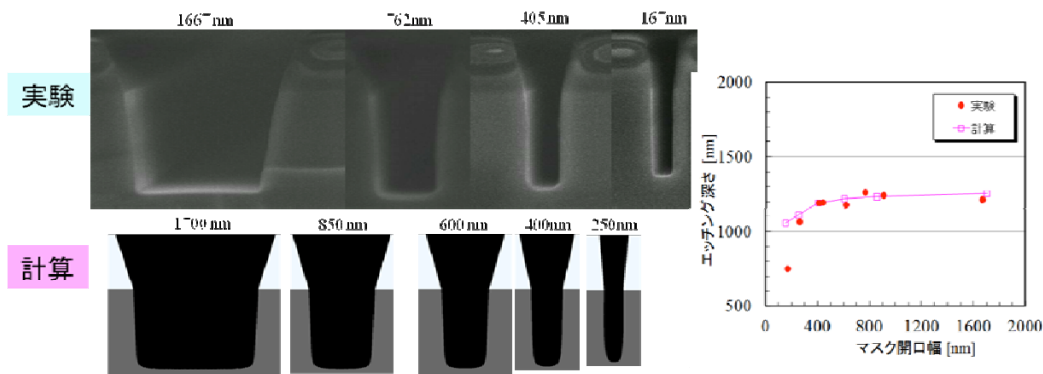
反応	反応式	パラメータ名
中性粒子によるエッチング		
(1) 塩素ラジカルの吸着	$\text{Si}_{100} + x\text{Cl}^* \rightarrow \text{SiCl}_{x100}$	吸着率 k_{ads}
(2) 触媒転位反応	$\text{SiCl}_{x100} \rightarrow \text{SiCl}_{x-100}$	脱離率 k_{T} 反応係数 k_{R}
(3) 中性粒子アシスト反応	$\text{SiCl}_{x100} \xrightarrow{\text{Cl}^*} \text{SiCl}_{x-100}$	脱離率 β_{acc}
(4) 物理スパッタリング	$\text{Si}_{100} \xrightarrow{\text{Cl}^*} \text{Si}_{100}$	
カーボン系材料の堆積・脱離		
(5) カーボンの吸着	$\text{Si}_{100} + n\text{C}_{60} \rightarrow \text{Si}_{100} + n\text{C}_{60}$	吸着率 k_{ads}
(6) クロロカーボンポリマーの生成	$\text{Si}_{100} + m\text{C}_{60} + n\text{Cl}_{200} \rightarrow \text{Si}_{100}\text{-P}_{100}$	反応率 k_{p}
(7) 塩素ラジカルの吸着	$\text{Si}_{100}\text{-P}_{100} + j\text{Cl}^* \rightarrow \text{Si}_{100}\text{-P}_{100}\text{Cl}_j$	吸着率 k_{ads}
(8) 中性粒子アシスト反応	$\text{Si}_{100}\text{-P}_{100}\text{Cl}_j \xrightarrow{\text{Cl}^*} \text{Si}_{100} + \text{P}_{100}\text{Cl}_j$	脱離率 β_{acc}
反応生成物の再付着		
(9) SiCl_x の吸着	$\text{SiCl}_{x100} \rightarrow \text{SiCl}_{x100}$	吸着率 k_{acc}



図②-(1)-1-1.81 アパーチャアスペクト比 10, RF バイアス 500V の加工形状(条件 11)



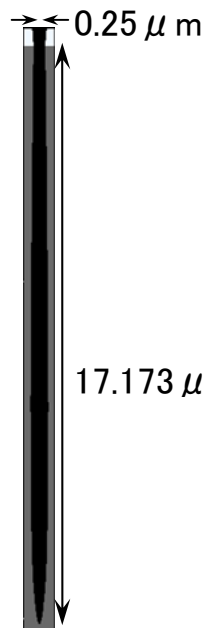
図②-(1)-1-1.82 アパーチャアスペクト比 20, RF バイアス 500V の加工形状(条件 14)



図②-(1)-1-1.83 アパーチャアスペクト比 20, RF バイアス 1200V の加工形状 (条件 16)

・高アスペクト比エッチング加工に向けた検討

実加工形状をターゲットとしたキャリブレーションの結果から、塩素超低損傷エッチングを用いて高アスペクト比形状を実現するためには、中性粒子アシスト反応の脱離率を上げ、中性粒子の角度分布が狭めるとともに、エッチングを阻害する堆積物の生成や付着を抑えることが必要であることが分かった。そこで、非常に高い RF バイアスの下で、スパッタ率の非常に小さな材料のアパーチャを用いたエッチングを模擬したパラメータを用いて、エッチングがほぼ停止するまで(エッチング時間 3000 分)、形状シミュレーションを実施した。その結果を図②-(1)-1-1.84 に示す。ここで、RF バイアスは 2500V、カーボンフラックスおよび反応生成物の付着率はゼロ、SiO₂ マスクの選択比は無限大に設定した。この結果から、塩素超低損傷エッチングによって、アスペクト比 70 の加工形状が得られる可能性があることが示された。また、アスペクト比が上昇すると、エッチング底面に輸送される塩素ラジカルの量が減少することによって、エッチング速度が非常に小さくなり、底部が先細った形状のまま、エッチングが進みにくくなることも明らかになった。このことから、さらに加工形状のアスペクト比を向上させるためには、エッチング底面への反応活性種の輸送を促進させる工夫や、レートが比較的速い熱励起型反応も活用したガスケミストリの検討などが必要であると考えられる。



図②-(1)-1-1.84 高アスペクト比の形状シミュレーション結果(アスペクト比 68.7)

・高速度エッチング

これまで中性粒子ビームを用いた実験では、ガス種として塩素ガスを用いてきた。加工形状において、従来技術のプラズマエッチングと比較すると優位性がある一方で、エッチングレートが低いといった短所を持っている。

混合ガスを用いた超低損傷エッチングは、エッチングレートを大幅に向上させ、実用化に向けた大きな前進と言える。図②-(1)-1-1.85 に混合ガス（塩素＋フッ素 7%、酸素 9%）を用いた場合の実加工形状を示す。実験結果においては 50nm/min のエッチングレートを達成している。

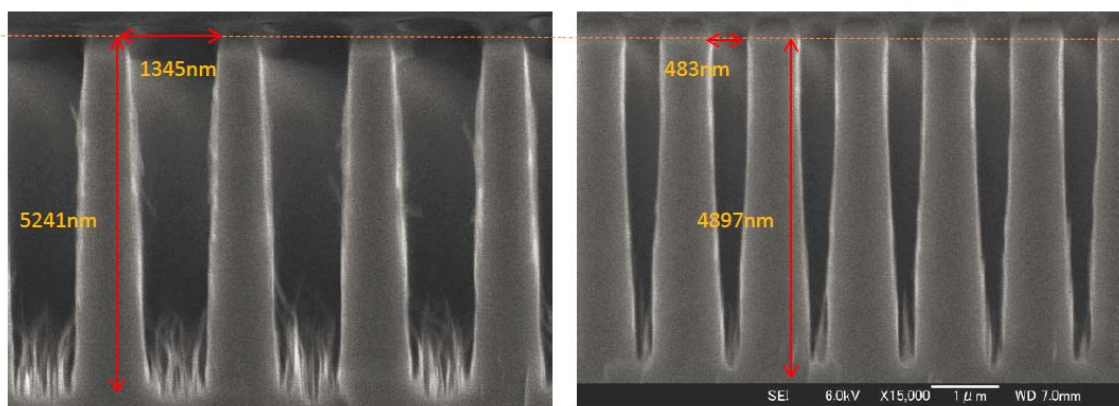
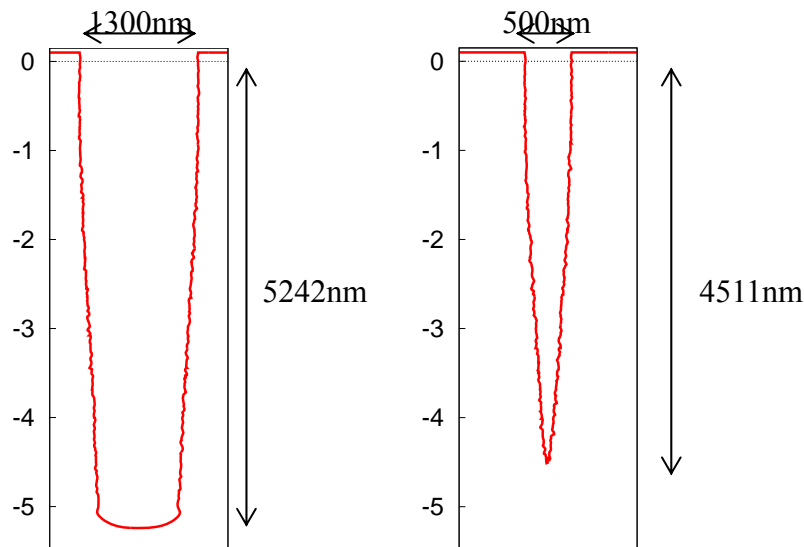


図 ②-(1)-1-1.85 混合ガス（塩素＋フッ素 7%、酸素 9%）を用いたエッチングの断面 SEM 画像

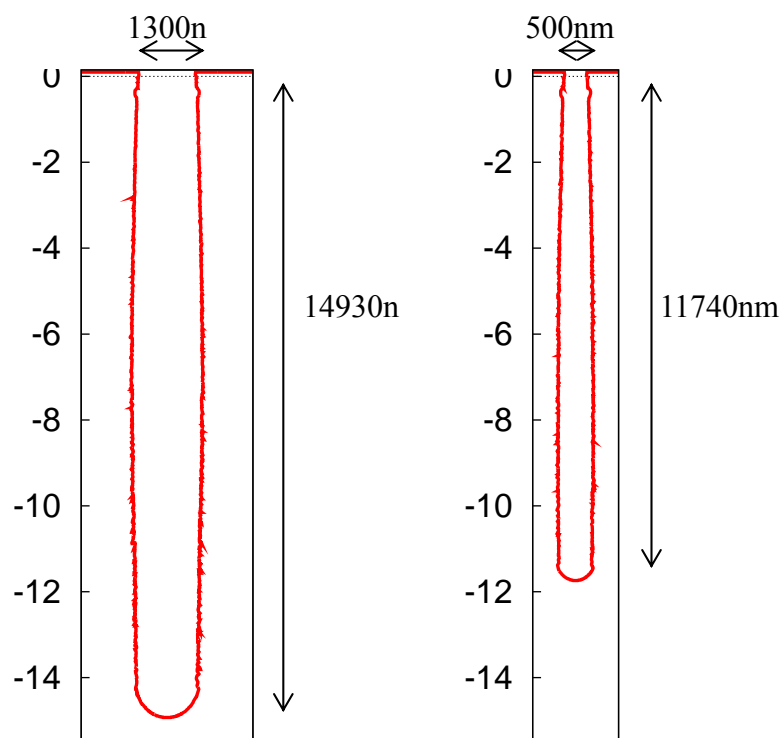
ガス種が異なることで、これまで検討してきた塩素単体の表面反応モデルの修正が必要になる。酸素ガスには皮膜効果があり、フッ素ガスを用いたエッチングが熱励起型であることを考慮し、上記の加工形状に対してパラメータフィッティングを行ったシミュレーション結果を図②-(1)-1-1.86に示す。



図②-(1)-1-1.86 混合ガスを用いた加工形状に対する形状シミュレーション結果

実用化にはさらなるエッチングレートの向上が要求される。一般にエッチングレートを向上させる要因として、活性種のフラックス量増加と脱離率の増加が挙げられる。前者はプラズマ密度の増加に対応し、後者は印加バイアスの大きさに対応する。

目標のエッチングレート 300nm/min を想定し、上記の二つの要因を上げることの効果を、形状シミュレーションを用いて検証した。ここで、脱離率が印加バイアスの平方根に比例することをを用いた。



図②-(1)-1-1.87 プラズマ密度を4.3倍にした場合の加工形状。エッチングレートは約250nm/min。

図②-(1)-1-1.87 に、プラズマ密度を4.3倍にした場合の結果を示す。実験におけるプラズマ密度は約 $2E11[1/cm^3]$ であり、実質的なプラズマ密度の限界が $1E12[1/cm^3]$ 程度であることを考慮すると、限界値と考えられるがエッチングレート約250nm/minの可能性を示した。一方、300nm/minを可能にする脱離率を用いた場合も、印加バイアスは16kV相当となり現実的なバイアス条件とはならなかった。

現状では、上記の値までフラックス量や脱離率を上げることは技術的に困難であるが、表面反応現象の解明や理解、さらには、エッチング条件の最適化に対する検討手段として形状シミュレーションが有効な手段であることが確認された。

b. 超低損傷エッチングの効果検証

超低損傷エッチング技術のMEMSの機械特性に対する効果は、要素研究においてカンチレバーのQ値と共振周波数を用いた評価手法により確認されている。実証/基盤技術研究では新たな損傷指標を導入し、定量的な検討手法を確立した。この手法を用いて超低損傷エッチングのシース電圧とシリコン

表面損傷の関係、真空紫外光と表面損傷の関係、表面損傷の浸入深さ等の検討を行った。また、エアギャップトランジスタにおける超低損傷エッチングの効果検証を行った。さらに、プラズマエッチングと超低損傷エッチングのそれぞれで作製した櫛歯振動子において、インサーションロス特性の比較を行った。

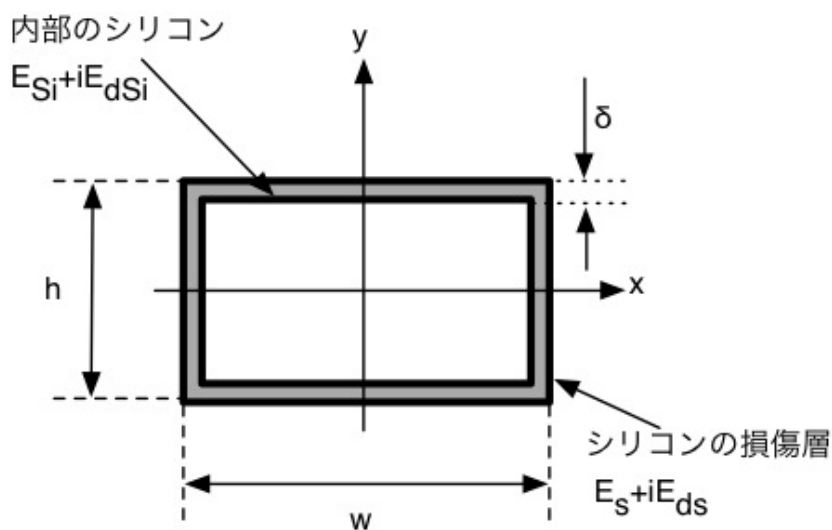
ア. カンチレバーによる効果検証

カンチレバーを使った超低損傷エッチング効果検証に対する取り組みは要素研究の段階において、 Q 値と共振周波数 f の比 Q/f において損傷の大きさを検討してきた。実証/基盤技術研究では議論を進めて、より定量的な値で評価する。まず表面の損傷状態を表す $Q_{Surface}$ の理論式は次式である。

$$Q_{surface} = \frac{E_{Si}}{\delta E_{ds}} \frac{wh}{2(h+3w)} \quad \dots \quad (1)$$

ここで E_{Si} 、 E_{ds} はそれぞれ、シリコンのヤング率と表面に形成された損傷層の複素ヤング率である。 δ は損傷層の厚み、 w 、 h はそれぞれ、カンチレバーの幅と厚みである。図②-(1)-1-1.88 にこれらパラメータとカンチレバー断面図との関係を示した。

示した式(1)から、損傷の指標となるべき係数は、材料定数設計寸法と関係



図②-(1)-1-1.88 カンチレバーの断面図

のない E_{ds} である事がわかる。この値を損傷指標とし、比較する事で定量的な検討が行える。算出方法の実際はまず、計測される Q_{Total} から次式で $Q_{Surface}$ を求める。

$$\frac{1}{Q_{Total}} - \frac{1}{Q_{Air}} - \frac{1}{Q_{Support}} - \frac{1}{Q_{TED}} = \frac{1}{Q_{Surface}} \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $Q_{Surface}$ の式に含まれるカンチレバー厚み h は SOI ウェハ作製誤差の影響で公称値からおよそ $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 変動し、共振特性に大きなばらつきを生み出す。従って、厚みは共振周波数 f との関係から、次のように算出する。

$$h = 2\pi f \frac{k_i^2}{l^2} \sqrt{\frac{12\rho_{Si}}{E_{Si}}} \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 k_i は共振定数であり 1 次振動の場合 1.875 となる。 l はカンチレバーの長さ、 ρ_{Si} はシリコンの密度である。結局、カンチレバーの共振周波数と Q 値を式(1) ~ (3)までの関係式に代入する事で、 E_{ds} の値が算出可能である。この損傷指標 E_{ds} の値を用いて超低損傷エッチング加工面の検討を行った事例を以下に示す。

● プロセスと損傷の関係検討

我々はカンチレバーの Q 値と共振周波数から E_{ds} を算出する手法を用いて、シリコンの各種表面状態を有するカンチレバーを評価し、超低損傷エッチング加工面の状態を定量的に評価する事を目指した。

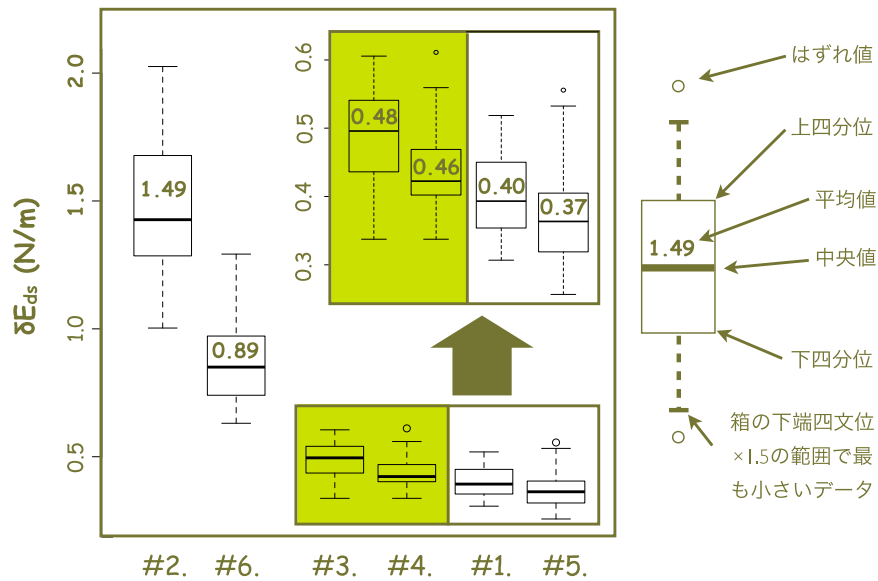
評価方法については前述した通りであり、どのような表面を評価するかであるが、MEMS プロセスで使用される一般的なシリコン表面状態について検討する事が望ましい。ここで SOI(シリコンオンインシュレータ)ウェハから MEMS デバイス作製までの行程について考えてみる。SOI ウェハのデバイスとなる層は購入当初、研磨プロセスによって鏡面加工が施されている。この鏡面に数回のフォトリソとエッチング、デポジション、洗浄行程を経て MEMS デバイスは完成することになる。ここで洗浄やフォトリソ行程では大きな損傷や表面改質は生じず、エッチング及びデポジション行程で表面状態の変化が起こると仮定し、表②-(1)-1-1.8 に示すようなサンプルを作製した。

#1 のサンプルは購入当初の研磨仕上げの損傷について検討する目的でプロセスを決定した。#2 のサンプルは P-CVD (プラズマケミカルベーパーデポジション)によって形成される損傷について検討する目的でプロセスを決定した。#3 のサンプルは Wet 酸化による酸化膜堆積プロセスによって形成される損傷を検討する目的で作製した。#4 のサンプルは超低損傷エッチング加工面を検証する目的で作製した。この条件では超低損傷エッチングの中性粒子衝突エネルギーを比較的低位設定 (Bias パラメータ) したためエッチングレートが低くなり(約 1 nm/min)加工が困難であった。そこでフッ素ガス(F-Gas)と塩素ガス(Cl-Gas)を混合したガスを使用し、エッチングレートを向上させている。このときのエッチングレートは約 200 nm/min 程度であった。#5 のサンプルは#4 と同じく超低損傷エッチング加工面を検証する目的で作製した。#5 のエッチング条件では超低損傷エッチングの中性粒子衝突エネルギーが比較的高くなるように設定した。このときのエッチングレートは約 10 nm/min 程度であった。#6 のサンプルはプラズマエッチングの加工面を検討する目的で作製した。なお、#1~#6 までのカンチレバーの形成エッチングでは RIE(反応性イオンエッチング)によるプラズマエッチングを行っているが、この時カンチレバー上面はマスク材料で覆われているため、プラズマ損傷の影響があるとすればカンチレバーの側壁であるが、カンチレバーの厚み h は 1.5 μm と薄く、損傷が挿入された場合でもその影響は小さいと考えている。

表②-(1)-1-1.8 カンチレバー作製プロセス

#	パターンニング時のマスク形成手法	パターンエッチング	カンチレバー上面の表面改質
1.	レジスト製膜	RIE	RCA 洗浄
2.	P-CVD	RIE	フッ酸による酸化膜除去
3.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去
4.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、超低損傷エッチング {Bias:200 Vpp, Cl-Gas:40 sccm, F-Gas:40 sccm, Depth:100 nm }
5.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、超低損傷エッチング {Bias:1200 Vpp, Cl-Gas:80 sccm, F-Gas:0, Depth:100 nm}
6.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、プラズマエッチング

これらのカンチレバーの評価結果を図②-(1)-1-1.89 に示した。縦軸は δE_{ds} であり、横軸にサンプルナンバーを示した。値の分布状態がわかるよう箱ひげ図を用いて結果を示した。プラズマプロセスを使用した#2、#6 の結果から、プラズマを使用した場合は大きな損傷が表面に挿入される事がわかる。プラズマデポジションのプロセスを考えれば、プロセス開始時から極短時間のうちに酸化膜が表面のシリコンを覆うだろうから、シリコンが直接プラズマにさらされる時間は短い。また、プラズマエッチングプロセスでも損傷層の形成とエッチングが同時に起こるため、シリコンがプラズマにさらされる時間は実質的にはそれほど長い時間でない可能性が高い。従って、プラズマ損傷は極めて短い時間で発生していることが予測される。プラズマ損傷と諸条件との関係は大変興味深いのが、詳細な検討には更なる追加実験を必要とし、超低損傷エッチングの効果を検討する今回の研究では、「プラズマプロセスによって大きな損傷が発生する事は明らかだ」という結論に止めた。



図②-(1)-1-1.89 サンプル評価結果

次に超低損傷エッチングによる加工面#3、#4 の検討であるが、ほぼ同程度の値であり二つのサンプルで損傷量の違いは見られなかった。中性粒子の衝突エネルギーと損傷との関係は薄いと考えられる。従って大きなビームエネルギーを印可し、エッチングレートをかせぐ手法は有効であることを示している。

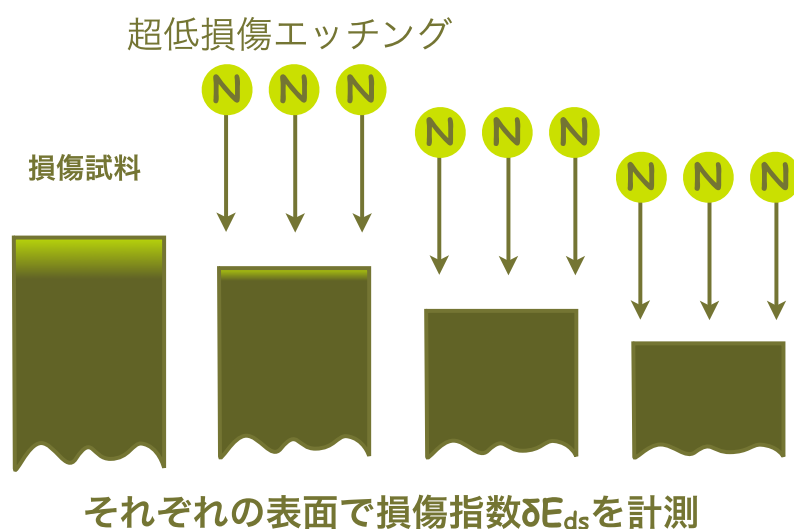
最後に#1、と#5 についてであるが、#1 の結果はウェハ購入当初の研磨加工面に対する損傷量である。#5 のサンプルは wet 酸化膜形成によって損傷層が一部取り除かれ、研磨仕上げ面より良好な表面を有している事を示している。従って、MEMS プロセスで使用される最も清浄な面と考えてよい。#3、#4 と#1、#5 の値に大きな違いが見られない事から、超低損傷エッチング加工面は購入当初のシリコン面に近い非常に清浄な表面であると言える。

● プラズマ損傷の浸入深さ検討

前項の検討から、#2 のプラズマデポジションプロセスによって大きな損傷が形成される事がわかった。このサンプルに追加工として超低損傷エッチングを少量ずつ行った。そしてエッチングの都度、損傷指数 E_{ds} を測定し推移を記録した。

図②-(1)-1-1.90 には検討実験の流れを示す。初期のカンチレバーではプラズマ損傷により E_{ds} の値は大きい事が予測される。しかし損傷を少しずつ取り除けば徐々に損傷は低減し、ついには初期の損傷が除去されるため E_{ds} の値

は一定の値を示す事が予測される。



図②-(1)-1-1.90 プラズマ損傷浸入深さ検討実験の流れ

実験結果を図②-(1)-1-1.91 にて示した。100 nm 程度の深さまでの超低損傷エッチングでは E_{ds} の低減が観察されたが、これ以上のエッチングでは E_{ds} の低減は観察されない結果となった。従って、P-CVD によるプラズマダメージは表面から深さ約 100 nm 程度までダメージ層が浸入している事が明らかとなった。このようなダメージ層の深さを検討する取り組みは、 CF_4 プラズマ損傷とダイオードのリーク電流の関係について調べた Oehrlein らの研究によって、30 nm と見積もられている。我々の実験とガスの種類は異なるが表面から ~100 nm の所に損傷は集中している可能性が高い。従って超低損傷エッチングを「仕上げエッチング」として 100 nm 程度の加工を行うことは、清浄な加工面を得るための有効な手段であると言える。

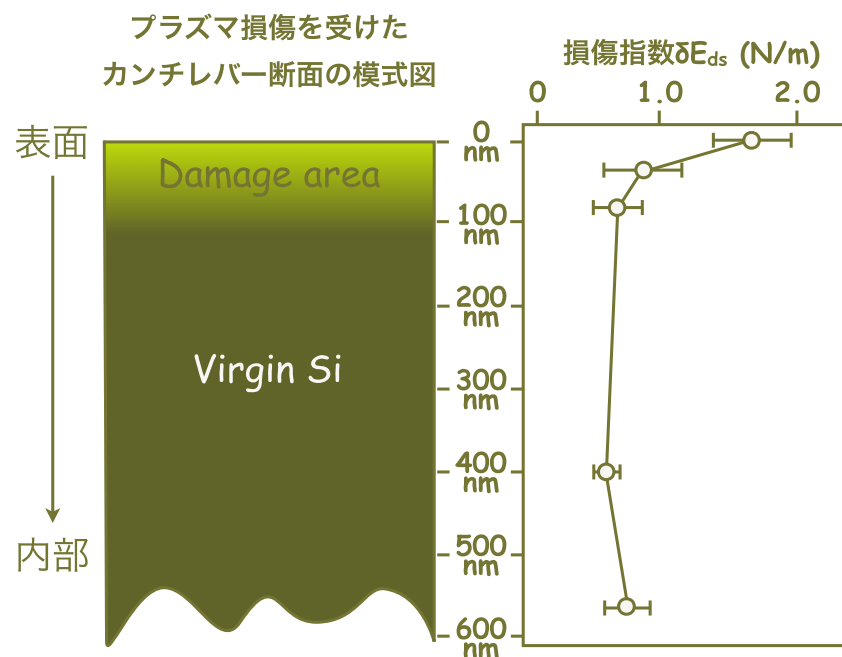


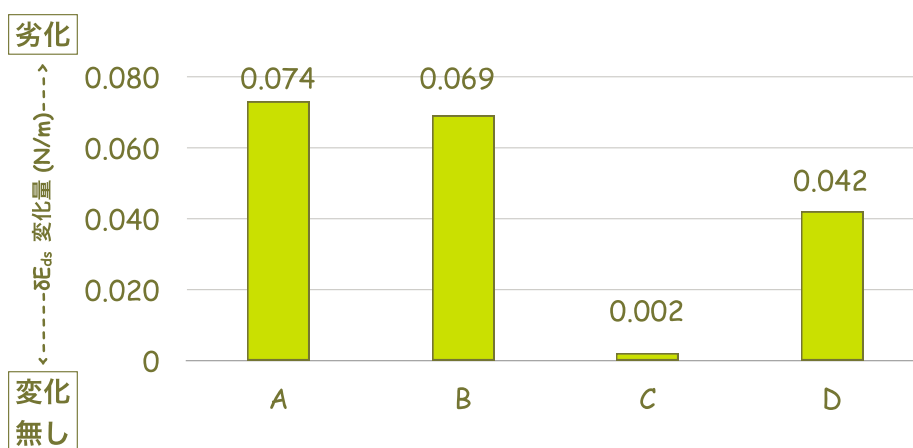
図 -(1)-1-1.91 プラズマ損傷浸入深さ検討実験結果

● プラズマ中の真空紫外光の影響検討

プラズマエッチングによる損傷の主たる原因は、エネルギー粒子の衝突エネルギーとプラズマ中で発生する波長が短くエネルギーの高い真空紫外光であるとされており、超低損傷エッチングはこれらの中から真空紫外光と、荷電粒子の衝突を妨げ遮蔽し、低損傷エッチングを実現している。

これまで、真空紫外光のみを照射し損傷を測定するという切り分け実験は行われてこなかった。我々はこれを立命館大学の放射光装置を用いて実現した。立命館大学の放射光装置は 300 nm~25 nm の範囲で任意の波長、任意の照射量(photon/cm²)でサンプルに光を照射する事が可能であり真空紫外光と損傷の関係を詳細に検討する事ができる。実験方法は表②-(1)-1-1.8 : #1 のサンプルの初期 Eds 値を計測し、その後真空紫外光照射を行ったサンプルの特性を再度測定し変化量を観察した。図②-(1)-1-1.92 に測定結果を示す。ここで、A は白色光(25~300 nm の波長が入り交じった)を 2 時間、 2.0×10^{17} photon/cm² の照射を行ったサンプル。B は白色光を 8 時間、 8.0×10^{17} photon/cm² の照射を行ったサンプル。C は 130 nm の波長を 2 時間、 5.0×10^{16} photon/cm² 照射したサンプルである。この時、照射量は A の白色光に含まれる 130 nm の波長成分の

照射量と同等である。Dは105 nmの波長を2時間、 3.0×10^{16} photon/cm²照射したサンプルである。この時、照射量はAの白色光に含まれる105 nmの波長成分の照射量と同等である。 2.0×10^{17} photon/cm²という照射量に関して、プラズマ中の真空紫外光の照射量は $10^{11} \sim 10^{12}$ photon/cm²・s程度であるため、十分な量の真空紫外光が照射できていると考えている。また、波長130 nmの波長は塩素プラズマ、105 nmの波長はアルゴンプラズマを想定している。



図②-(1)-1-1.92 プラズマ損傷浸入深さ検討実験結果

測定結果の考察に入る。まずAとBの結果が同程度であることから、照射時間による変化は飽和しており、影響を見るために十分な照射量である事が示唆されている。次にCサンプルの結果から130 nmの波長に対する変化量は非常に小さく変化はほとんど見られないこの波長での影響は少ないようである。一方Dサンプルの波長105 nmを照射したサンプルでは大きな損傷が発生している。ここで、表②-(1)-1-1.9にプラズマに使用される反応性ガスと生じる真空紫外光の関係を示した。100 nm~135 nmの範囲に通常のエッチング、パッシベーション、アッシングとしてMEMSプロセスに使用される反応性ガスの波長が集中している事がわかる。当然波長が短くエネルギーの高い真空紫外光はシリコンのダングリングボンドに大きな損傷を与えるだろうから、アッシングなどに使用されるO₂プラズマでは真空紫外光に起因する損傷は少ないが、Arプラズマでは真空紫外光に対する影響が大きいことが予測される。波長130 nm~105 nmの間のどこかには損傷が発生するしきい値があるかもしれない。これらのサンプルから得られたE_{ds}の変化量は、プラズマで発生する

損傷と比べ小さい値であるが、これら真空紫外光の損傷がトリガーとなり損傷が発生している可能性がある。これらの実験結果は、プラズマエッチングにおける複雑な損傷発生メカニズムの解明に寄与する可能性がある。

表②-(1)-1-1.9 ガス種と真空紫外光の波長・照射量の関係

ガス	波長 nm	エネルギー eV	照射量 photon/cm ² ・s
He	58.4	21.2	6.5×10^{11}
Ar	104.8	11.8	1.0×10^{12}
	106.7	11.6	
CHF ₃	114.9	10.8	2.7×10^{11}
CF ₄	115.0	10.8	8.0×10^{10}
SF ₆	121.6	10.2	5.5×10^{11}
O ₂	130.5	9.5	1.9×10^{11}
Cl ₂	135.2	9.2	7.0×10^{13}

イ. 電気特性からの効果検証

超低損傷エッチングによる加工面は、プラズマエッチングのそれと比較し電気的特性を向上させること従来研究により示されている。Endo らは、それぞれのエッチング手法で Fin-FETs を作製し、その静特性を評価することで超低損傷エッチングの有効性を示している。しかしながら Endo らが開発した、Fin-FETs のチャンネル幅は 60 nm~100 nm 程度と小さい。一方、我々がこれまで BEANS で開発してきた超低損傷エッチング技術は、MEMS などのマイクロデバイスを主な対象とした技術である。マイクロデバイスのエッチングを考えた場合、原子レベルの平滑性のみならずマクロサイズの加工形状の影響についても考慮する必要がある。そこで、我々はマイクロエアギャップトランジスタを超低損傷エッチング、ボッシュプロセス、ナノボッシュプロセスのそれぞれで作製し、それらの電気特性から超低損傷エッチングの効果を検証した。

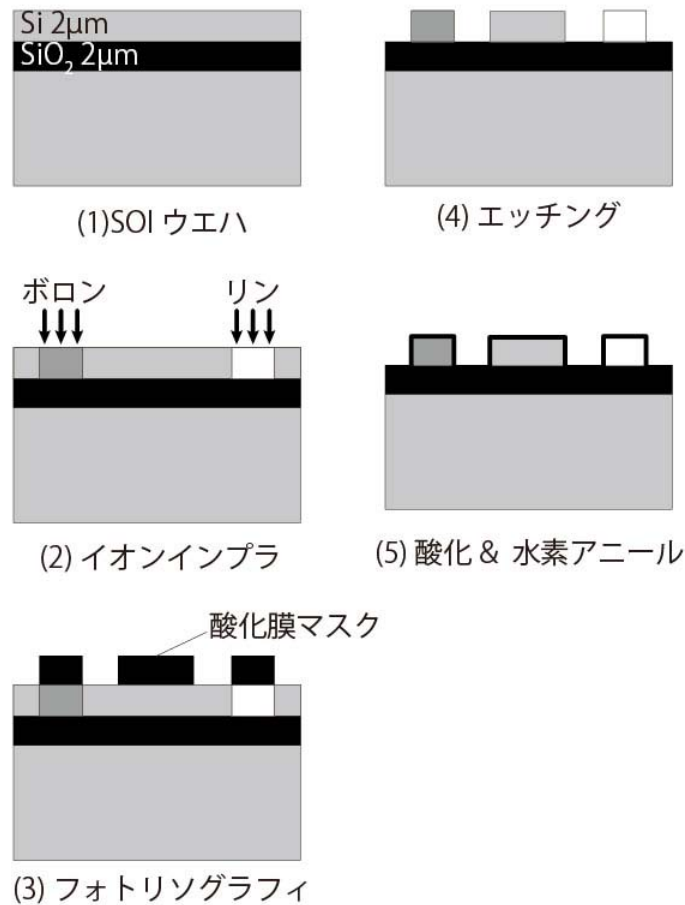
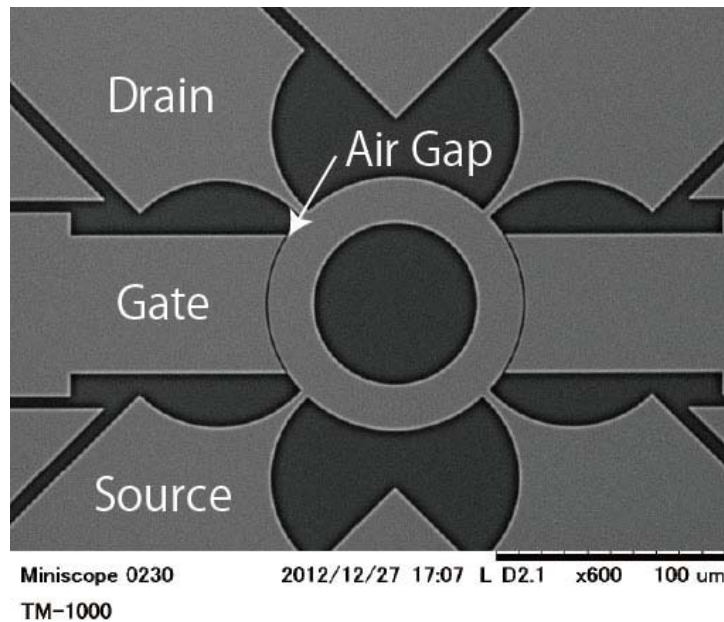


図 (1)-1-1.93 エアギャップトランジスタ作製プロセス

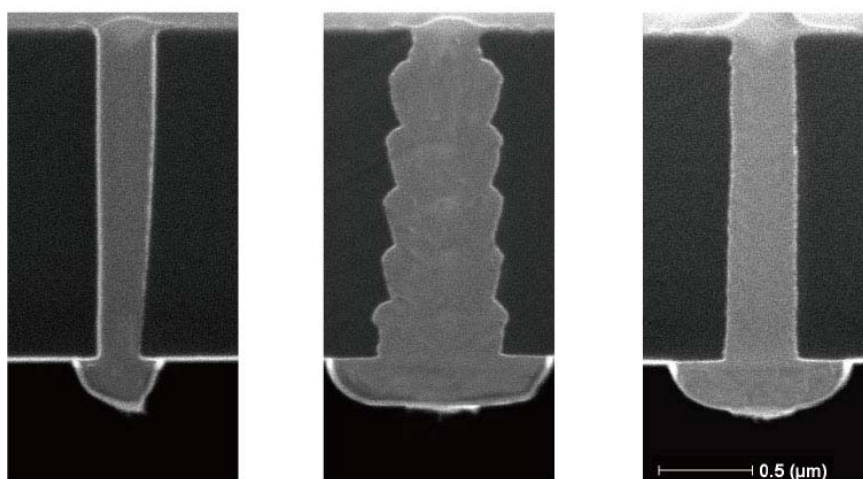
我々は、SOI 基板を用いて、図②-(1)-1-1.93 に示すプロセスフローでエアギャップトランジスタを作製した。(1)SOI 基板は、デバイス層 $2.0\ \mu\text{m}$ 、BOX 層 $2.0\ \mu\text{m}$ 、基板 $400\ \mu\text{m}$ のものを使用する。(2)ゲート、ソース、ドレインにそれぞれボロンまたはリンをイオンインプラする。(3)酸化膜マスクにエアギャップトランジスタの形状をフォトリソグラフィによりパターンニングする。エアギャップは $0.3\ \mu\text{m}$ とした。(4)異なる 3つのエッチングプロセス(超低損傷エッチング、ボッシュプロセス、ナノボッシュプロセス)で形状を作製する。(5)酸化と水素アニールによりゲートおよびチャネル表面を良化する。このようにして作製したエアギャップトランジスタを図②-(1)-1-1.94 に示す。MEMS リング振動子の側壁部分にエアギャップトランジスタを作製し、ゲート、ソース、ドレイン、エアギャップを図の通り配置し、リング振動子部分はフッ酸でリリースせずに基板に固定した状態である。



図②-(1)-1-1.94 エアギャップトランジスタ作製工程図

エアギャップ部分のFIB断面観察の結果を図②-(1)-1-1.95に示す。超低損傷エッチングは、マスク形状をほぼ忠実に転写し開口部が $0.278\mu\text{m}$ で形成されているが、やや先細りのテーパ形状となり底部は $0.215\mu\text{m}$ となっている。

ボッシュプロセスは、大きなボッシュスキヤロップを5つ有し、マスク幅よりも大きく $0.334\mu\text{m}$ の幅で開口している。また、スキヤロップの深さは、 $0.065\mu\text{m}$ となっている。

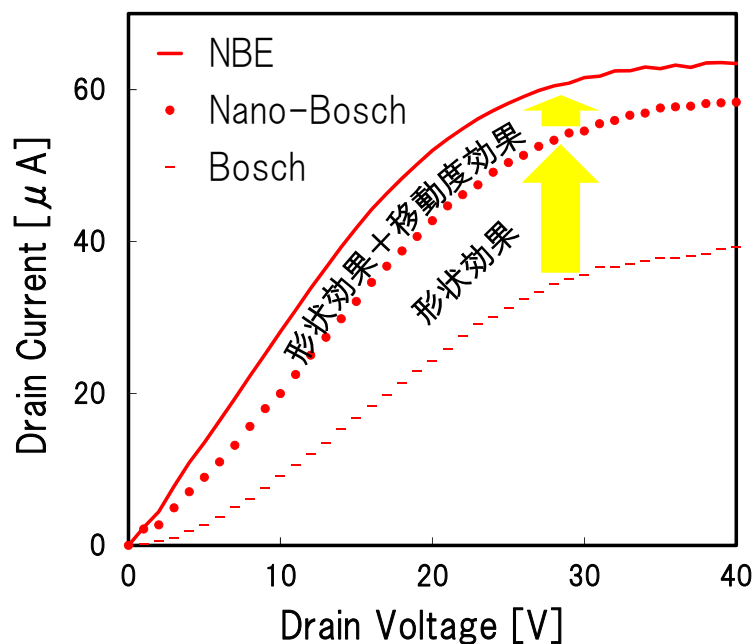


(1) 超低損傷エッチング (2) ボッシュプロセス (3) ナノボッシュプロセス

図②-(1)-1-1.95 エアギャップ部分の FIB 観察図

ナノボッシュプロセスは、通常のボッシュスキヤロップと比較し、非常に小さくなり、かつ、ほぼ垂直に形状が形成されている。しかし、マスク幅に対し、開口がやや拡大しており上部が $0.382\ \mu\text{m}$ で底部が $0.309\ \mu\text{m}$ で形成されている。我々は、このように異なるエッチングプロセスで作製したエアギャップトランジスタの静特性 (I-V カーブ) を測定し、それらを比較することで超低損傷エッチングの優位性を検証した。

それぞれのエッチング手法で作製されたエアギャップトランジスタの測定結果を図②-(1)-1-1.96 に示す。



図②-(1)-1-1.93 作製したエアギャップトランジスタの I-V カーブ

測定にはアジレント社製の半導体パラメータアナライザを用いた。ゲート電圧が 50V であるときのドレイン電流-ドレイン電圧の関係を示してある。

結果の考察を行う。ボッシュプロセスにおいては、開口幅の増加やスキヤロップといったマクロな加工形状の影響により大幅に特性が悪化していることが確認できた。

ナノボッシュプロセスにおいては、形状は垂直であるものの開口幅が増加した影響と Endo らが示した電子移動度悪化の影響での相互作用により、特性が若干低下している。超低損傷エッチングでは、表面欠陥の抑制による良好な移動度とマスクの開口を忠実に再現したエッチング形状により最も良い特性が得られた。

これらの結果から、超低損傷エッチングはマスク形状に対して最も忠実な加工が実現でき、マイクロ・ナノスケールの形状効果から、最も優れたエアギャップトランジスタの I-V 特性を得た。今後はこの特徴を活かしエアギャップトランジスタと MEMS 振動子の集積デバイスである VB-FET に適用し、特性向上や作製プロセスの簡素化を目指す。

ウ. 櫛歯振動子による効果検証

歯振動子の構造を形成する時、超低損傷エッチングとプラズマエッチング(それぞれのエッチング条件を表②-(1)-1-1.10 に示す)によって作製した櫛歯振動子において、インサージョンロス(S21)特性の違いを検討した。櫛歯振動子におけるインサージョンロスは、振動信号の「検出しやすさ」を表すパラメータである。振動子の共振現象を使用したアプリケーションを作製する場合、共振時の信号とそれ以外の周波数時の信号の S/N 比が大きければ、より感度の高いセンサが実現される。

櫛歯振動子による比較ではデバイスの形状が複雑であるため、カンチレバーのような定量的な比較は難しい。設計パラメータを表②-(1)-1-1.11 に記す。しかし、櫛歯振動子の構造はジャイロセンサや加速度センサなど MEMS の振動構造として広く用いられているため、超低損傷エッチング加工による効果がより実感できるはずである。

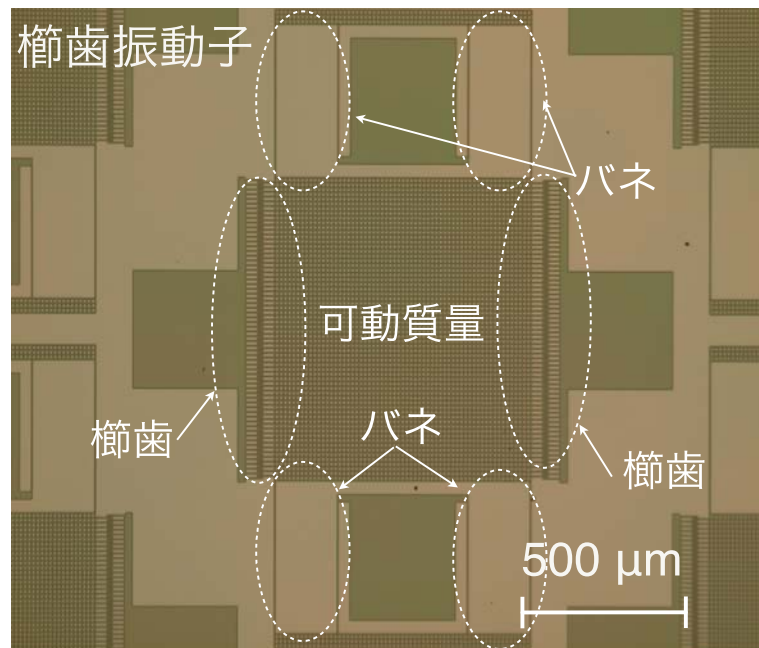
表②-(1)-1-1.10 櫛歯振動子のエッチング条件

	プラズマエッチング	超低損傷エッチング
RF パワー	600 W	1300 W
Bias パワー	13 W (100~200 V)	1200 V
エッチングガス	SF ₆	Cl ₂
: 流量	130 sccm	80 sccm
パッシベートガス	C ₄ F ₈	Null
: 流量	85 sccm	Null
加工時間	98 sec	4800 sec

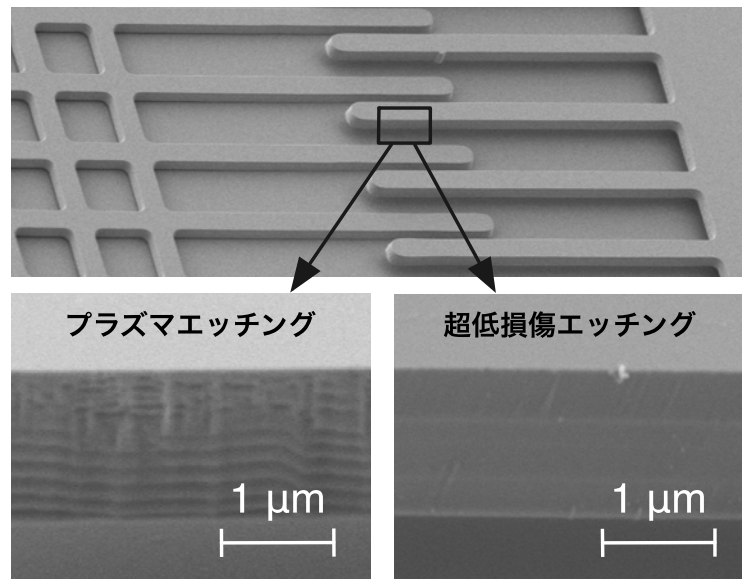
表②-(1)-1-1.11 櫛歯振動子設計パラメータ

可動質量	9.51 × 10 ⁻¹⁰ kg
バネ定数	68.6 × 10 ⁻³ kg
櫛歯の数(片側)	66
櫛歯ギャップ	3.0 μm
共振周波数	8.49 kHz

実験に用いた櫛歯振動子の写真を図②-(1)-1-1.97 に示した。3 端子の櫛歯振動子である。プロセスはサーフェスマイクロマシニングを用いて作製した。図②-(1)-1-1.97 に示した倍率ではプラズマエッチングとの差異を観察する事はできない。図②-(1)-1-1.98 では櫛歯部分の SEM(走査型電子顕微鏡)像を示した。



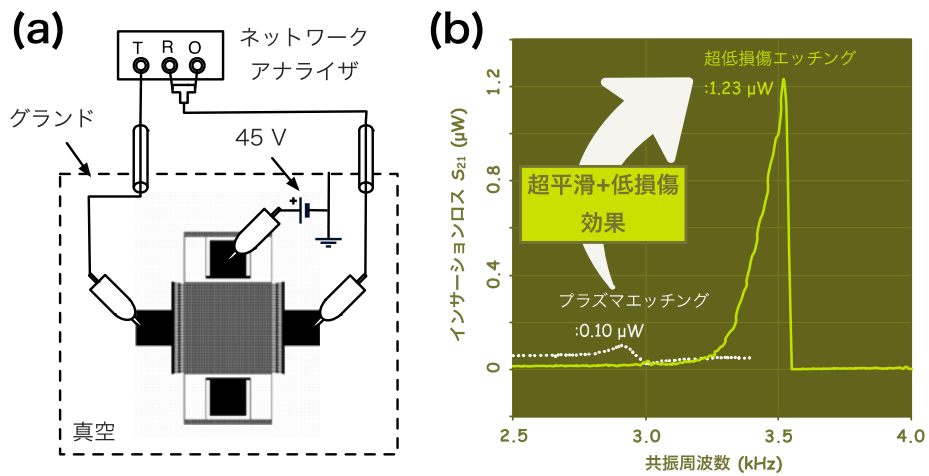
図②-(1)-1-1.97 櫛歯振動子の光学写真



図②-(1)-1-1.98 櫛歯部分の SEM 観察像

プラズマエッチングを用いて櫛歯振動子を作製したサンプルでは側壁に Bosch プロセスによるスキヤロップ、レジストマスクがパターンエッジ部で薄くなりエッチング中にはがれ落ちる事から発生する縦筋などが観察される。

一方で超低損傷エッチングにおいて作製された櫛歯振動子では滑らかな側壁が実現されている。超低損傷エッチングの側壁には 2 本の横筋が観察されるが、これは装置の連続可動時間が 30 分である事に起因している。装置冷却系からの制限事項であるため今後の装置開発において改善は容易であると思われる。



図②-(1)-1-1.99 (a):楯歯振動子の計測方法を示した図。(b):楯歯振動子の測定結果

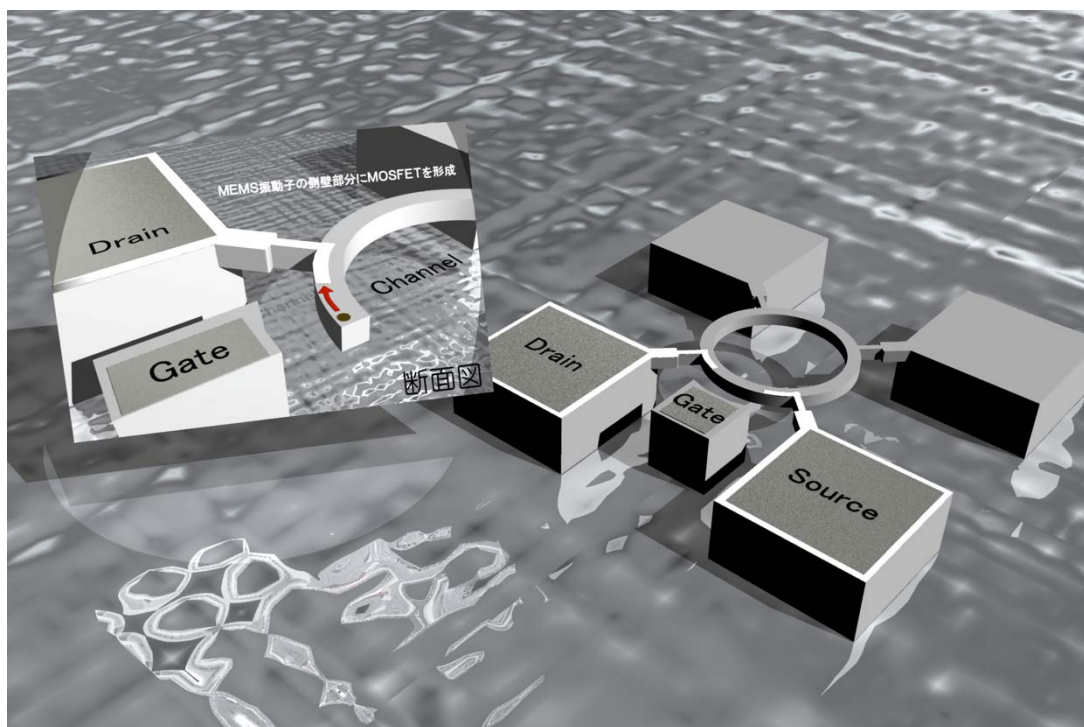
図②-(1)-1-1.99 (a)には楯歯振動子の測方法模式図を示した。測定は真空チャンバ内で行われ、チャンバの外壁は共通のグランドとして接続する。真空度は 3.0×10^{-3} Pa 以下であり、空気の粘性抵抗の影響が出ない領域である。中央部の可動質量には 45 V の直流電圧を印可し、左右の固定電極から信号の入出力を行う。信号はネットワークアナライザーによって処理されインサージョンロス(S_{21})を得る。そして、図②-(1)-1-1.99 (b)にはプラズマエッチングと超低損傷エッチングによって作製した楯歯振動子の特性をそれぞれ示してある。超低損傷エッチングで加工する事によって、共振時インサージョンロス特性の大幅な改善が実現された。

計測された共振周波数は設計値に対して低い値であるが、マスク加工精度、フォトリソグラフィ精度、アンダーエッチングによって可動質量が軽くそして、バネ定数は低くなった事が原因である。従って、比較的共振周波数の高い超低損傷エッチングサンプルはアンダーエッチングが少なくより高精度なエッチングである事を示す。

c. 超低損傷エッチングを用いた新規デバイス検討

超低損傷エッチング技術は、試料にダメージを与えない超低損傷エッチングと原子レベルの平滑加工が特徴の加工技術である。超低損傷エッチング技術の MEMS の機械特性に対する効果は、平成 21 年度・22 年度の要素研究においてカンチレバーの Q 値と共振周波数を用いた評価手法により確認され

ている。これらの結果を踏まえて、我々は、機械特性だけでなく電気特性に対してもより良い効果が確認されている超低損傷エッチング技術を効果的に活用できるデバイスとしてトランジスタと MEMS の集積化デバイスである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET) に着目した (図②-(1)-1-1.100)。本デバイスは、真の集積化デバイスとして海外でも注目されており、さまざまな高周波デバイスが検討されている。そこで、本研究では、VB-FET を MEMS 等価回路設計手法によって設計し、電気と機械の相互作用を考慮した専用設計ツールを構築した。そして、具体的なアプリケーションとしてチューナブルバンドパスフィルタを設計、評価することで従来技術に比べて有効なデバイスであることを実証した。また、デバイスの試作では、平行平板型やディスク型の VB-FET を 8 インチファンドリによって作製し、特性評価することにより実用化に向けた作製技術の実証も行った。

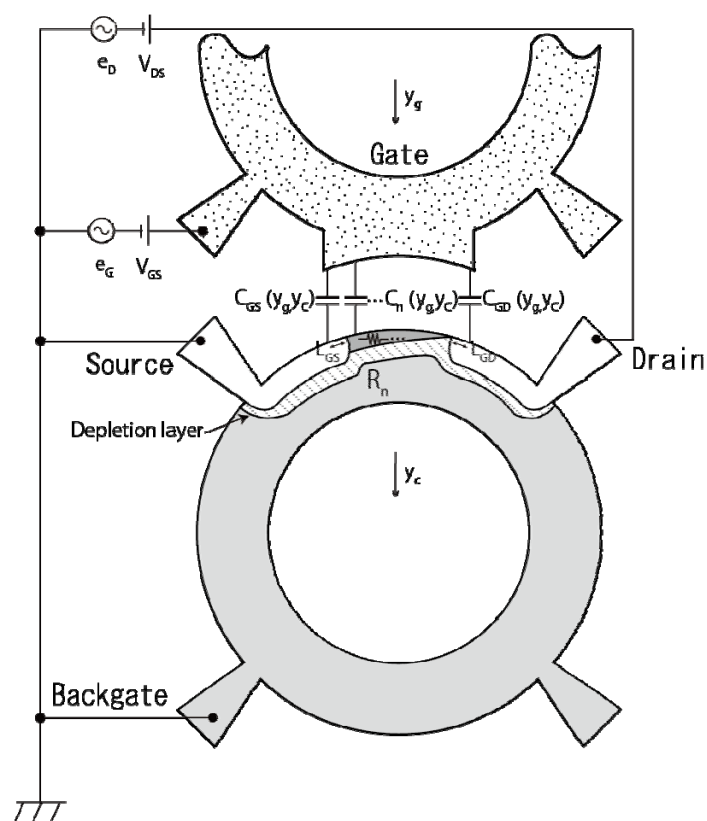


図②-(1)-1-1.100 VB-FET の概要図

ア. 高周波デバイスの概要

VB-FET は、2007 年に D.Grogg らによって提案されたデバイスである[5, 6]。その構造は、MEMS の側壁部分に形成されたチャネルと固定されたゲートから成る構造であり、MEMS とトランジスタの集積デバイスである。VB-FET

は、ゲートと駆動するチャネルの相互作用によりトランジスタ機能を発現し、入力信号を低インピーダンスに変換することができ、MEMS の共振周波数で信号を増幅することができる。本研究で、我々は新たに駆動するゲート構造を有する Coupled VB-FET を提案し、異なる2つの共振周波数で信号を増幅することを可能とした(図②-(1)-1-1.101)。これら2つの共振ピークを利用することによって、周波数窓を形成しフィルタ機能を発現することが可能となる。これにより SAW や FBAR などの高周波フィルタにかわるチューナブルバンドパスフィルタの実現や集積化構造による部品点数削減・低消費電力化などが可能となる。



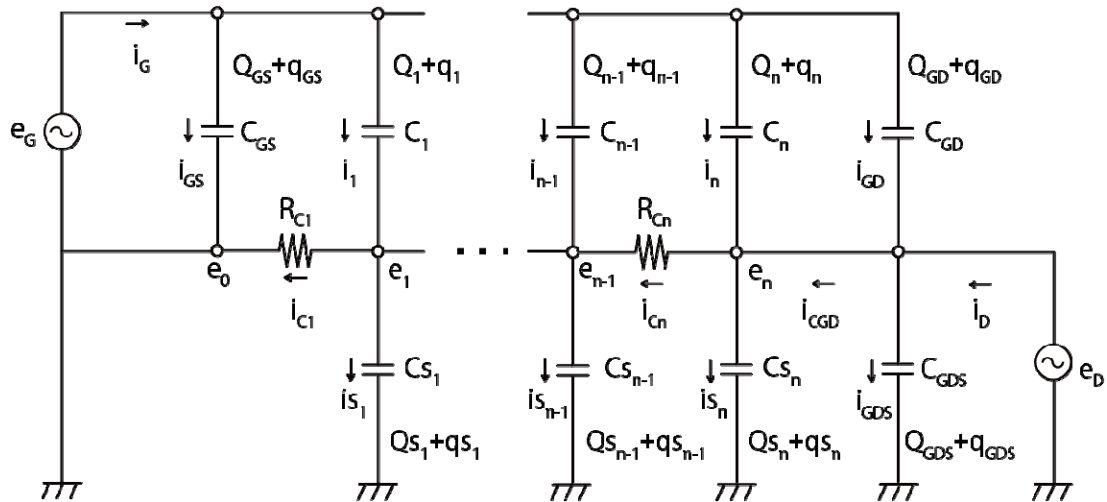
図②-(1)-1-1.101 VB-FET の回路図

イ. MEMS 等価回路設計手法による特性評価

● 連成モデルのフィルタ設計

我々は、MEMS 等価回路設計手法を用いて図②-(1)-1-1.101 に示した Coupled VB-FET 構造を有するフィルタを設計した。MEMS 等価回路設計手法では、ラグランジュ運動方程式を用いることで電気系と機械系のエネルギー

の伝達を表すことができる。そのため、電気系デバイスである MOS-FET と機械デバイス系デバイスである MEMS の集積デバイスの Coupled VB-FET をモデル化するためには、本手法を用いることは非常に有効である。我々は、はじめに図②-(1)-1-1.101 に示した Coupled VB-FET の等価回路を図②-(1)-1-1.102 の通り表した。



図②-(1)-1-1.102 Coupled VB-FET の等価回路図

本モデルでは、ゲート・チャネル間のキャパシタンス C は、駆動するゲートとチャネルそれぞれの変位 y_g と y_c の関数となる。また、ソース・チャネル間の表面電位には勾配があるため、キャパシタンス C を n 分割し、微小区間のキャパシタンス C_k で表した。この手法は、従来の MOS-FET をモデル化する時に用いられる一般的な手法であり、我々はそれを適用した。ここで、ゲート・チャネル間容量 Q_k 、ゲート・ソース間容量 Q_{GS} 、ゲート・ドレイン間容量 Q_{GD} 、ゲート・チャネル間空乏層キャパシタンス C_{sk} 、ゲート・チャネル間空乏層容量 Q_{sk} 、ゲート・ドレイン間空乏層容量 Q_{GDS} 、チャネル抵抗 R_k 、チャネル内交流電位 e_k 、チャネル内直流電位 V_k 、ゲート電流 i_g 、ドレイン電流 i_D 、ゲート・ソース間容量 C_{GS} 、ゲート・ドレイン容量 C_{GD} とすると各パラメータは次式で表される。

$$V_c(k) = \frac{V(k-1) + V(k)}{2} \quad (1)$$

$$Q(k) = C_{OX}(V_P - V_c(k)) \quad (2)$$

$$Q_s(k) = \sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_c(k))} \quad (3)$$

$$R_c(k) = \frac{\Delta x}{W\mu(Q(k) - Q_s(k))} \quad (4)$$

$$C_k = \frac{\varepsilon_0 \Delta x W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (5)$$

$$C_{sk} = \frac{\varepsilon_s \Delta x W q N_A}{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_c(k))}} \quad (6)$$

$$Q_{GS} = C_{OX} V_{GS} \quad (7)$$

$$Q_{GD} = C_{OX} (V_{GS} - V_{GD}) \quad (8)$$

$$C_{GS} = \frac{\varepsilon_0 L_{GS} W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (9)$$

$$C_{GD} = \frac{\varepsilon_0 L_{GD} W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (10)$$

$$C_{GDS} = \frac{\varepsilon_s L_{GD} W q N_A}{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_{DS})}} \quad (11)$$

$$C_k = \frac{\varepsilon_0}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (12)$$

ここで、ゲートとソース・ドレインがオーバーラップしている幅をそれぞれ L_{GS} ・ L_{GD} 、真空の誘電率 ε_0 、チャンネル幅 W 、チャンネル長 L 、ギャップ d_0 、直流バイアスによるゲート側変位 d_g 、チャンネル側変位 d_c 、電気移動度 μ 、閾値電圧 V_T とする。

次にこれらの式を用いて、ラグランジアン L と散逸関数 F を導出した。ラグランジアン L は、ゲート・チャンネルが駆動する運動エネルギー、ゲート・チャンネル間の静電力によるエネルギー、チャンネル・ゲートのバネによるエネルギーから式 (13) の通り表され、散逸関数 F は、機械抵抗と電気抵抗のそれぞれの項から表され、式 (14) の通りとなる。ここで、ゲートの質量 m_g 、ゲートのバネ定数 k_{sg} 、チャンネルの質量 m_c 、チャンネルのバネ定数 k_{sc} とする。

$$L = \frac{1}{2} m_g v_g^2 + \frac{1}{2} m_c v_c^2 - \frac{1}{2C_k} \sum_{k=1}^n (\Delta x W Q(k) + q_k)^2 - \frac{1}{2C_{sk}} \sum_{k=1}^n (\Delta x W Q_s(k) + q_{sk})^2$$

$$- \frac{(L_{GS} W Q_{GS} + q_{GS})^2}{2C_{GS}} - \frac{(L_{GD} W Q_{GD} + q_{GD})^2}{2C_{GD}} - \frac{(L_{GD} W Q_{GDS} + q_{GDS})^2}{2C_{GDS}} \quad (13)$$

$$- \frac{1}{2} k_{sg} (d_g + y_g)^2 - \frac{1}{2} k_{sc} (d_c + y_c)^2$$

$$F = \frac{1}{2} r_g v_g^2 + \frac{1}{2} r_c v_c^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n R_c(k) i_c(k) \quad (14)$$

これらの式をラグランジュ運動方程式で線形化し、速度 v と電流 i の連立方程式を構築すると次の式で表される。

$$f_g = \left(r_g + j\omega m_g + \frac{k_g}{j\omega} \right) v_g - \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(Q_{GS0} i_{GS} + Q_{GD0} i_{GD} + \sum_{h=1}^n Q(h) i_h \right) \quad (15)$$

$$f_c = \left(r_c + j\omega m_c + \frac{k_c}{j\omega} \right) v_c - \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(Q_{GS0} i_{GS} + Q_{GD0} i_{GD} + \sum_{h=1}^n Q(h) i_h \right) \quad (16)$$

$$e_G(k) = \sum_{h=1}^k \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \frac{1}{j\omega C_k} i_k$$

$$+ \sum_{h=k+1}^n \left(\sum_{m=1}^k R_c(m) \right) (i_h - i_{sh}) + \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_{GD} + i_D - i_{GDS}) - \frac{Q(k)}{j\omega \mathcal{E}} (v_g + v_c)$$

(17)

$$e_{GS}(k) = - \sum_{h=1}^k \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \frac{1}{j\omega C_{sk}} i_{sk}$$

$$- \sum_{h=k+1}^n \left(\sum_{m=1}^k R_c(m) \right) (i_h - i_{sh}) - \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_{GD} + i_D - i_{GDS})$$

(18)

$$e_G = \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(\frac{i_{GS}}{C_{GS0}} - Q_{GS0} v_g - Q_{GS0} v_c \right) \quad (19)$$

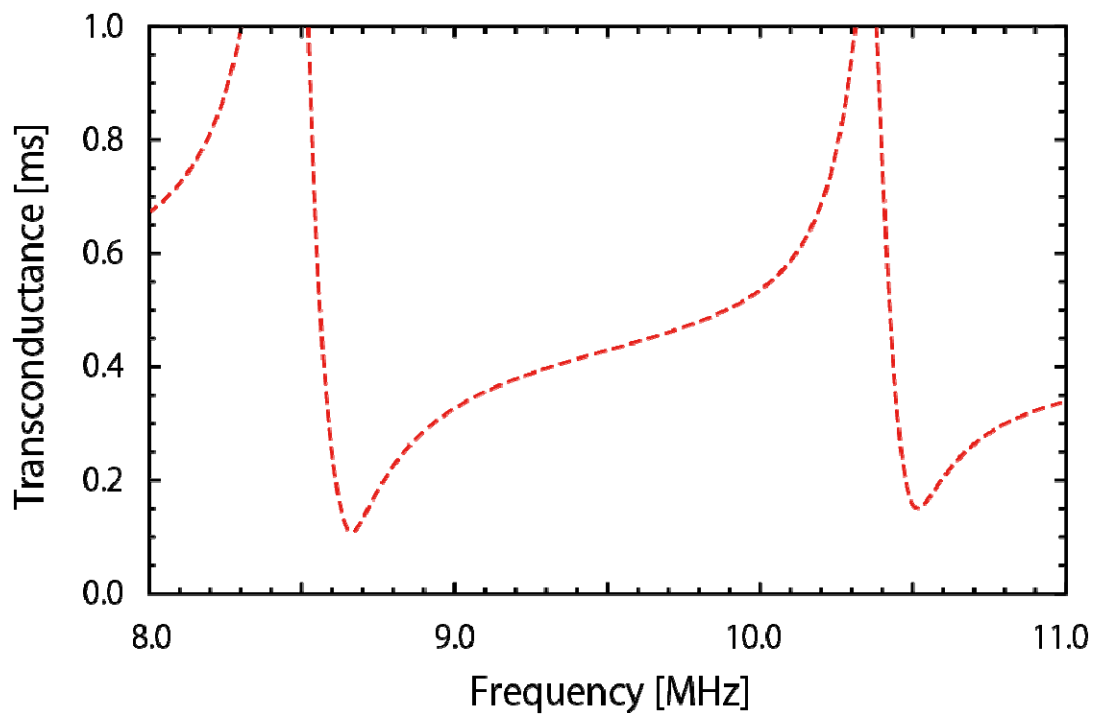
$$e_G = \sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh})$$

$$+ \left(\sum_{m=1}^n R_c(m) + \frac{1}{j\omega C_{GD0}} \right) i_{GD} + \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_D - i_{GDS}) - \frac{Q_{GD0}}{j\omega \mathcal{E}} (v_g + v_c) \quad (20)$$

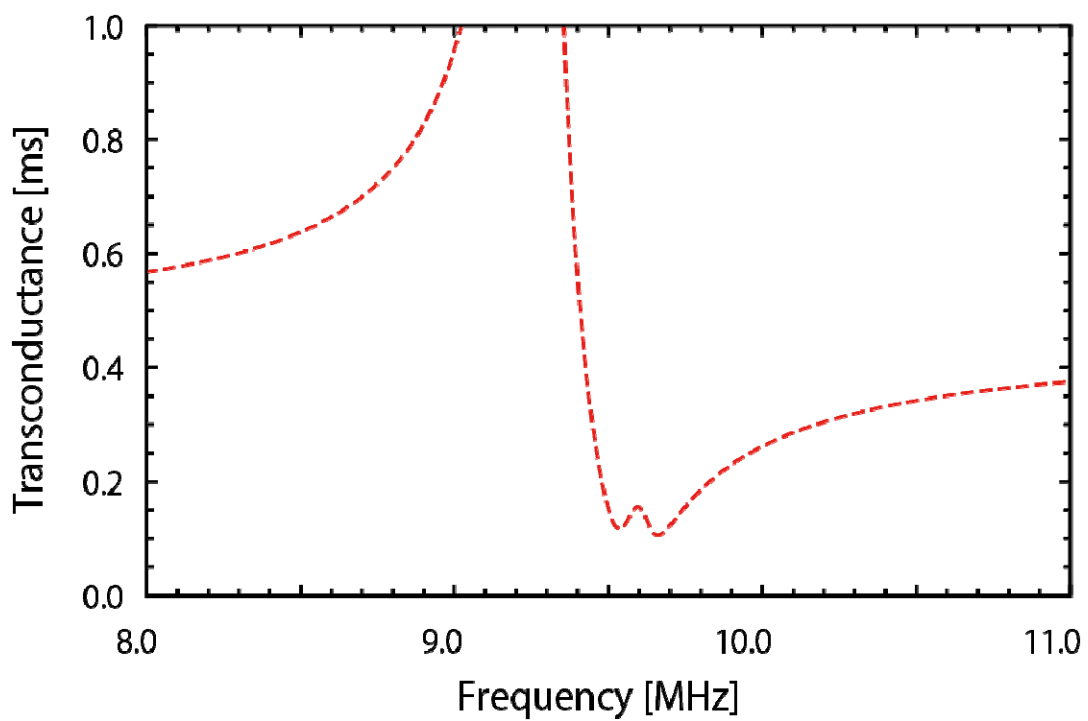
$$e_D = -\sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h)I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \left(\sum_{m=1}^n R_c(m) + \frac{1}{j\omega C_{GDS}} \right) i_{GDS} - \sum_{m=1}^n R_c(m)(i_D + i_{GD}) \quad (21)$$

$$e_D = \sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h)I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) - \sum_{m=1}^n R_c(m)(i_{GD} + i_D - i_{GDS}) \quad (22)$$

ここで、図②-(1)-1-1.102 に示した Coupled VB-FET フィルタに微小交流信号を入れたモデルを検討する。この場合、連立方程式 (15) - (22) に $f_g = 0$ 、 $f_c = 0$ 、 $e_G = 1$ 、 $e_D = 0$ の条件を適応し、ゲート長 $L = 2 \mu\text{m}$ 、ゲート幅 $W = 100 \mu\text{m}$ として相互コンダクタンス ($g_m = \partial i_D / \partial e_G$) を計算した。図②-(1)-1-1.103 に相互コンダクタンスの計算結果を示す。この結果より、ゲートとチャネルそれぞれの共振周波数で相互コンダクタンスがピークを有することが確認できた。一方で、同時に反共振ピークが発生することが分かった。フィルタを設計する場合、ゲートとチャネルの共振周波数を適切に設計することで、共振周波数間に周波数窓を形成する。ここで、周波数窓を形成する為にゲート・チャネルの共振ピークを近づけて設計した計算結果を図②-(1)-1-1.104 に示す。その結果、反共振ピークが存在すると片側の共振ピークが反共振ピークの影響で小さくなり、周波数窓を形成できない問題が確認できた。その為、周波数窓形成には反共振ピークが発生しないようなデバイス設計が必要であることが分かった。



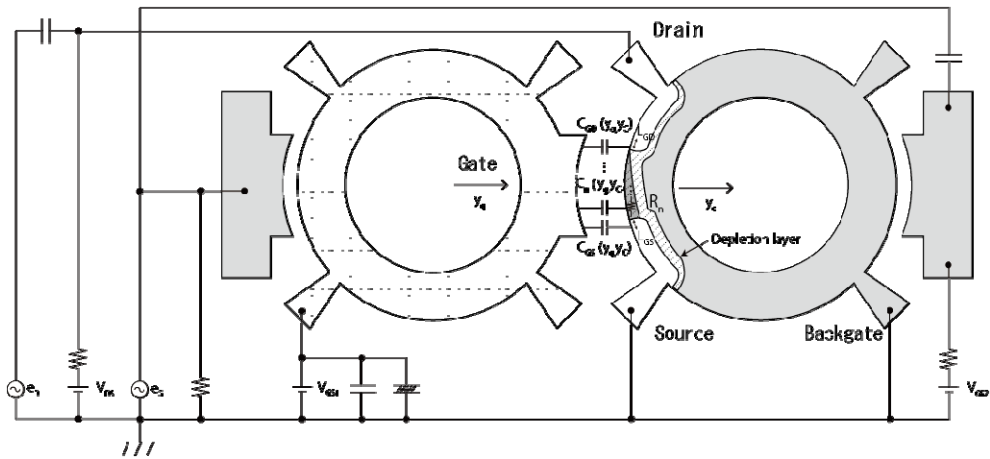
図②-(1)-1-1.103 相互コンダクタンスの計算結果（共振位置が離れている場合）



図②-(1)-1-1.104 相互コンダクタンスの計算結果（共振位置が近い場合）

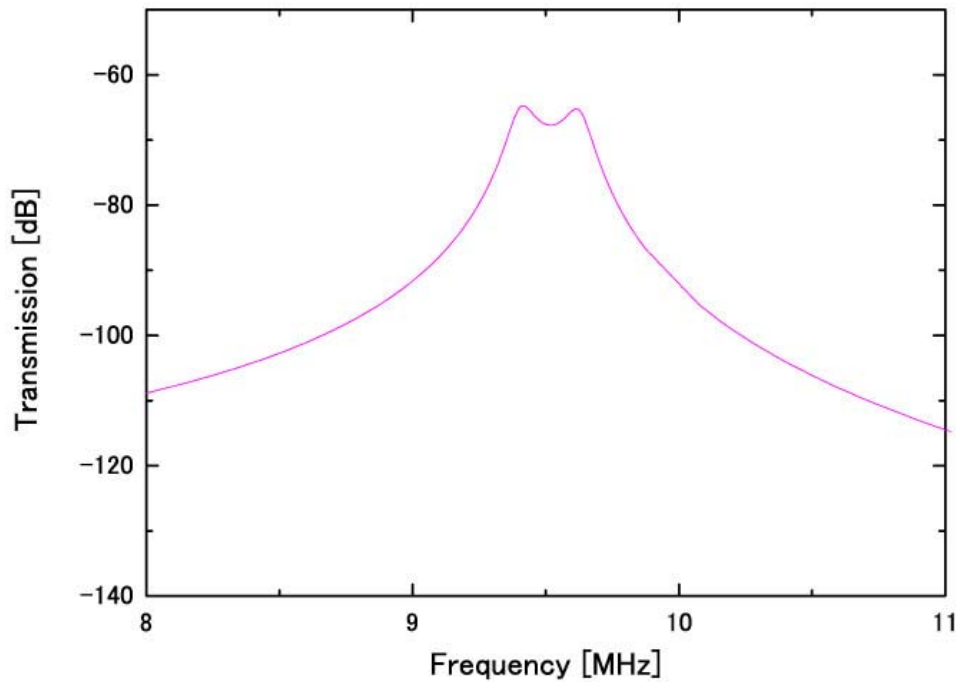
● 外力モデルのフィルタ設計

我々は上述の反共振ピークの課題を解決するために図②-(1)-1-1.105 を考案した。固定された駆動電極2つとリング振動子2つから形成され、VB-FETを外力で駆動させる構成となっている。



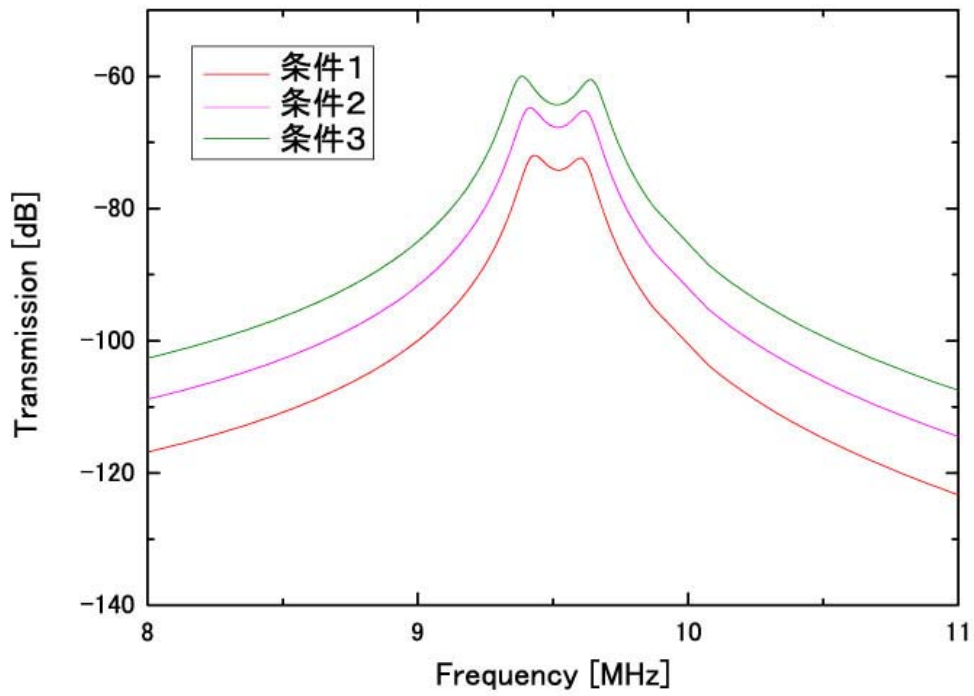
図②-(1)-1-1.105 外力モデル Coupled VB-FET の 概要図

我々は図②-(1)-1-1.105 のモデルを評価する為に、先に求めた連立方程式 (15) ~ (22) に $f_g = f_{g0}$, $f_c = f_{c0}$, $e_G = 0$, $e_D = 0$ の条件を適用し、相互コンダクタンス ($g_m = \partial i_D / \partial e_G$) を計算した。ここで外力 f_{g0} , f_{c0} は固定された駆動電極とリング振動子部分の解析により得られた式を用いる。図②-(1)-1-1.106 にトランスミッション (S21) の計算結果を示す。この結果から、ゲートとチャネルの共振ピーク間で周波数窓が形成され、フィルタとして機能することが確認できた。

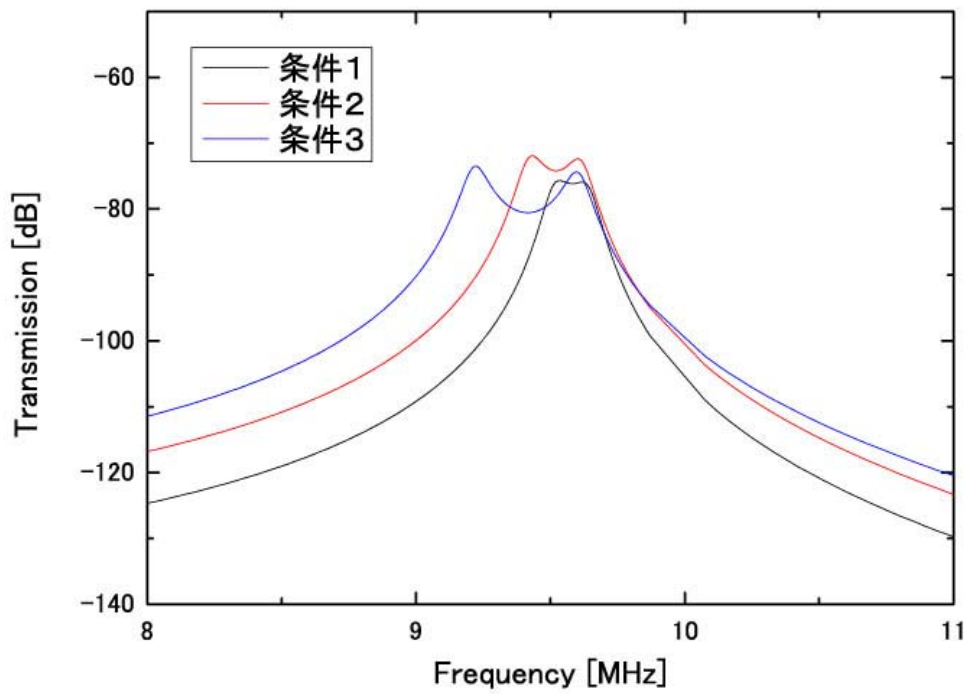


図②-(1)-1-1.106 外力モデルのトランスミッション計算結果

更に我々は、ゲート電圧、ドレイン電圧などのパラメータを調整することで、チューナブルバンドパスフィルタとして機能することを図②-(1)-1-1.107, 図②-(1)-1-1.108 に示す通り確認した。図②-(1)-1-1.107 では、パラメータを調整することで周波数窓の中心周波数を固定したままに、幅を変化できる特性を有することを確認した。また、図②-(1)-1-1.108 では、周波数窓の一端を固定し、もう一方を変化させることで、幅を自由に变化できることを確認した。このように、我々は本デバイスのチューナブルバンドパスフィルタとしての可能性について、シミュレーションを通じて十分に機能することを実証した。



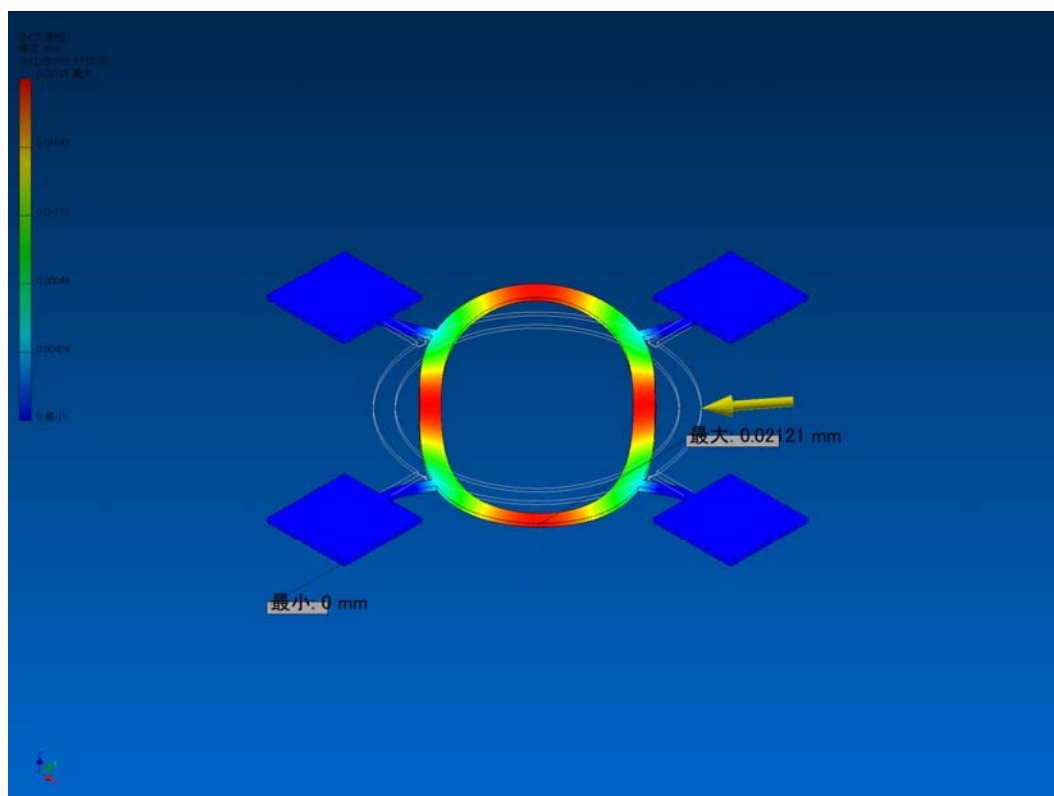
図②-(1)-1-1.107 チューナブル特性評価結果①



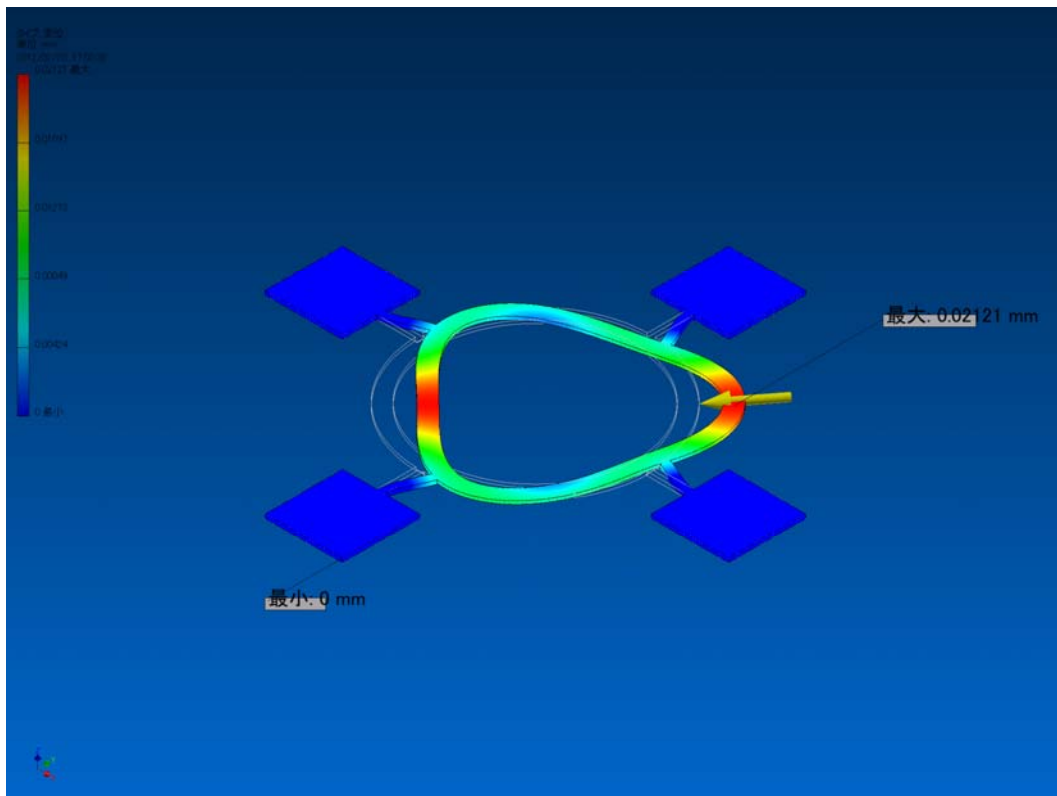
図②-(1)-1-1.108 チューナブル特性評価結果②

- 振動モードの検討

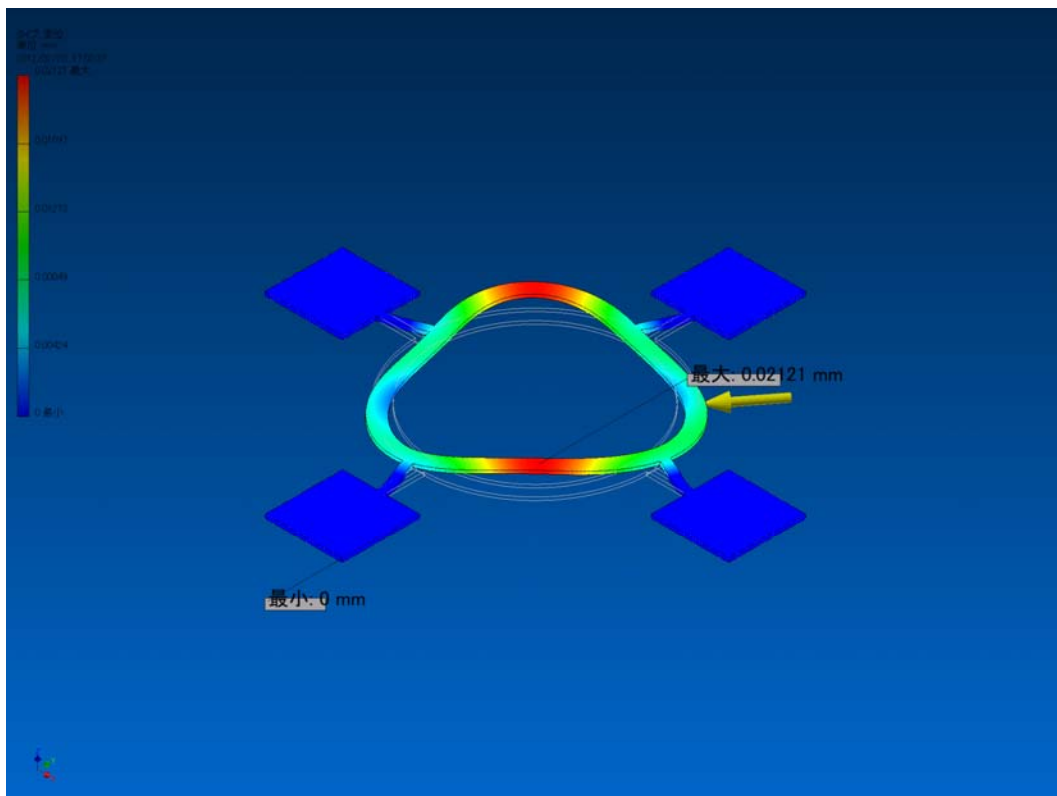
我々は、構造解析ソフト（Autodesk Inventor）を用いてリング振動子型 VB-FET の振動モード解析を行った。リング振動子は振動モードによって、変形形状と周波数が異なるため、デバイス設計に有利となる振動モード利用する必要がある。本研究では、外形 $150\ \mu\text{m}$ 、内径 $130\ \mu\text{m}$ のリング形状が4点の支持部で固定されている構造を想定した。本構造は、上述での設計でシミュレーションを行った構造と同じリング構造である。また、構造解析は外力 $1 \times 10^{-6}\ \text{N}$ を付加した状態で20次モードまで解析を行った。主に面内方向に振動する8次、11次、12次モードの結果を図②-(1)-1-1.109、図②-(1)-1-1.110、図②-(1)-1-1.111 にそれぞれ示す。



図②-(1)-1-1.109 構造解析結果（8次モード振動）



図②-(1)-1-1.110 構造解析結果 (1 1次モード振動)



図②-(1)-1-1.111 構造解析結果 (1 2次モード振動)

この解析の結果、共振周波数はそれぞれ8次モードが3096657 Hz、11次モードが4941196 Hz、12次モードが4942643 Hz となった。8次モードは一般的にワイングラスモードと呼ばれるモードであり、円形から楕円形へと変形し対称的に振動する。一方、11次・12次モードでは、円形から三角形へと変形し振動する。これらの結果から、8次モードを活用した場合、支持部の間各4か所すべてにゲートを設置できる利点がある。また、上下方向と左右方向の位相が反転して得られるなど拡張性に優れていることが分かった。一方で、11次・12次モードは、対称性が無い為にゲート設置位置に工夫が必要となるものの、一方で共振周波数が8次モードと比較して1.9 MHz 高くなる利点がある。以上のことからフィルタ設計において、8次モードを使用することを前提に設計する方が容易であると考えられるが、今後より高周波化を進めるためには、11次・12次のモードを使用し、構造的な工夫を検討する必要があると考えられる。

ウ. 高周波デバイスの作製

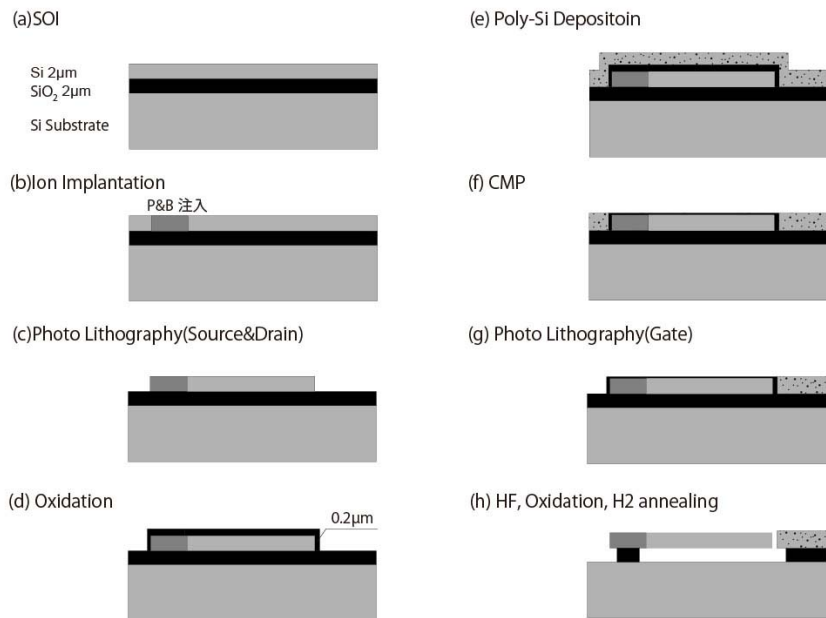
● 作製デバイスの概要

プロセス評価を実施する為に、①共振周波数 500kHz の平行平板型 VB-FET、②外形 30 μm 、共振周波数 300MHz のディスク型 VB-FET の2種類の VB-FET を、8インチファンドリを用いて作製した。

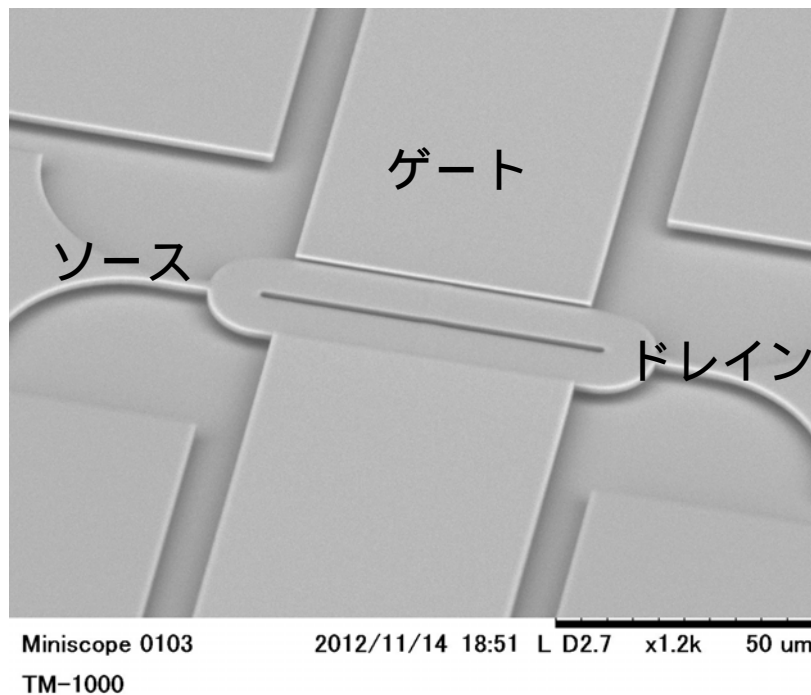
● デバイス作製プロセス

SOI 基板を用いて図②-(1)-1-1.112 に示す手順により作製した。まず、(a)デバイス層 2 μm 、BOX 層 2 μm の SOI 基板を準備。(b)ソースとドレインにはリン(P)とヒ素 (As) を、バックゲートにはボロン(B)と BF_2 をイオンインプラすることでそれぞれN型と P⁺型にした。(c)次にソースとドレインをフォトリソグラフィにて形成する。(d)その後、基板全体を 0.2 μm 酸化することで、ゲート・チャネル間のギャップを形成する。(e)次にゲートを作製するための Poly-Si を全体に積層する。(f)CMP により段差部分を除去し、表面を平坦にする。(g)ゲートをフォトリソグラフィにて形成する。(h)最後にフッ酸により BOX 層を除去し、リリースする。最後に全体を酸化する。このようにして作製した平行平板型およびディスク型の VB-FET の SEM 写真をそれぞれ図②-(1)-1-1.113, 図②-(1)-1-1.114に示す。ゲート、ソース、ドレインは、それぞ

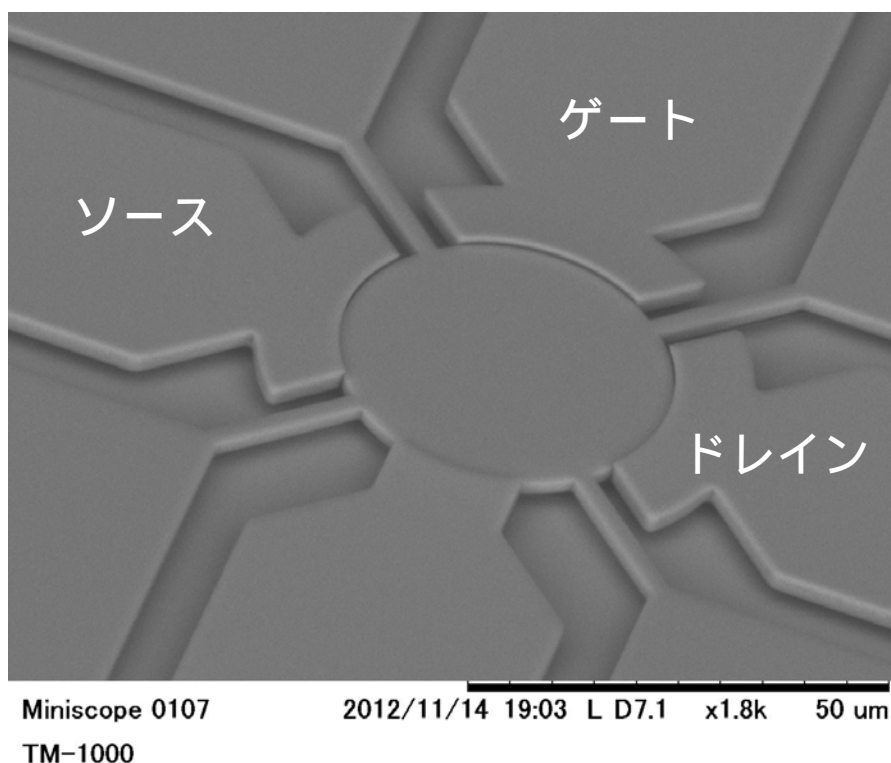
れ図示の通り配置した。今回の試作ではこのように作製したが、超低損傷ドライエッチングを用いれば、(d),(e),(f)工程が削減でき、大幅な簡素化が期待できる。



図②-(1)-1-1.112 VB-FETのプロセスフロー図



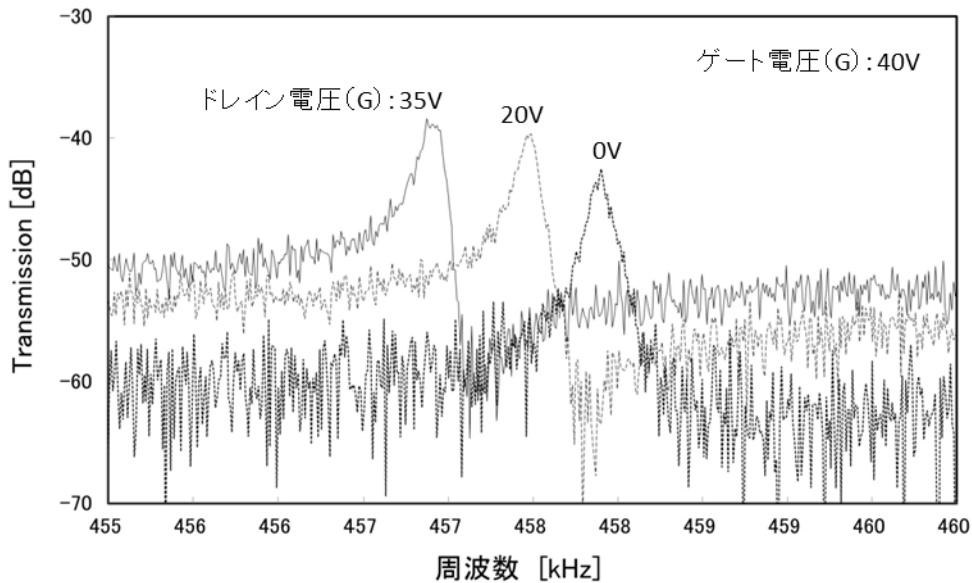
図②-(1)-1-1.113 作製した平行平板型 VB-FET の SEM 写真



図②-(1)-1-1.114 作製したディスク型 VB-FET の SEM 写真

- デバイス特性評価

500kHz 平行平板型 VB-FET の特性評価結果を図②-(1)-1-1.115 に示す。特性評価では、ネットワークアナライザと真空プローバを用いて測定を行った。真空条件は、 10^{-3} Pa 以下とした。その結果、平行平板の共振周波数付近において、トランスミッション (S_{21}) のピークを観察した。一般的に、ドレイン電圧を増加させた場合、MEMS のみの共振信号であればゲート電圧との電位差の関係から振動子の駆動力が低下し、それにともない信号ピークも低下する。しかしながら、本デバイスはドレイン電圧の増加に応じ、ピークが大きくなっている。これは、側壁部に形成したトランジスタが機能しているためであり、本デバイスが、VB-FET として機能していることを示している。一方、300MHz ディスク振動子についても同様の手法で測定を行った。しかしながら、電気信号を検出することが出来なかった。VB-FET 素子そのものの遮断周波数は 300MHz を大きく超える設計であり問題がなかったが、電極パッドの寄生容量および測定プローブの接触抵抗が原因で想定よりも遮断周波数が大幅に小さくなったことが原因と考えられる。



図②-(1)-1-1.115 平行平板型 VB-FET の S_{21} 測定結果

d. 無線放射線量率センサネットワークへの応用

超低損傷エッチングを用いた高密度3次元ナノ構造形成技術を無線センサネットワークへの適用が期待される放射線量率センサの構造に応用するための試作開発を実施した。ここでは、PIN フォトダイオードのセンサ部、920MHz帯の無線通信回路等の通信部とノイズ低減の為に3次元微細シールド実装構造部からなる端末の設計・試作を行った結果について述べる。

ア. 無線センサ端末の設計、試作

920MHz帯の無線通信回路に関しては、以下の性能を有する無線端末を試作することとした。

- ・測定項目：線量率（0.1 μ Sv/h 以下から 10mSv/h 以上）
- ・測定敷地範囲：10,000m² (100m × 100m)以上
- ・連続使用期間：1年以上

線量率測定に関しては、政府は国際放射線防護委員会（ICRP）が定める緊急時被ばく状況の国際的な目安の中から、最も安全寄りの数値＝年間 20 ミリシーベルトを基準に選び、政府はそれに従って避難等の対策を決定している1)。この値を線量率に変換すると約 2.3 μ Sv/h であり、線量率測定範囲下限はこの値を測定できる値とした。上限については福島第一原子力発電所の事故

当時の線量率が 10mSv/h 程度であった 2)ため、その値を上限とした。測定敷地範囲に関しては、学校の平均敷地面積は、例えばさいたま市では中学校の平均の敷地面積が 7877m²、最大敷地面積が 10944m² であり 3)、概ね測定敷地面積範囲内となる。連続使用期間に関しては、本開発では 1 年としているが、特に端末の大きさを制限する必要のないものであるため、必要であれば電池搭載数を多くするなどして連続試用期間を延長させることは可能である。

上記仕様を満たすため、各部の仕様を下記のように定めた。

1. 測定部

(独)産業技術総合研究所が開発している全数校正システムを有する放射線量測定モジュールを用いる。センサ部は PIN フォトダイオードであり、放射線量率測定範囲は 0.1□Sv/h(長時間測定では 0.01□Sv/h)から 10mSv/h 程度である。本目的では、線量率測定のみ出来ればよいが、放射線量の分析では降雨、風などの環境情報も必要なパラメータとなる可能性もあり、温湿度センサ (Sensirion 社製 SHT21)、AD 変換ポート×1 を用意した。また、放射線センサでは衝撃がノイズとなる可能性があるため、加速度センサ (STMicroelectronics 社製 LIS3DH) も搭載した。

2. RF 部

本目的のような用途の場合、無線周波数としては、2.4GHz や 920MHz、315MHz などが用いられる。一般的に周波数が高い場合には通信レートを高速に、アンテナサイズを低減できるメリットがあり、低い場合には同じ電力で送信した場合には通信距離を増加できるメリットがある。本目的では通信データ量が少なく、比較的遠距離通信が必要であり、運用上アンテナサイズは小さいほうが良いという理由から 920MHz を採用した。表(1)-1-3-1はその無線部の仕様である。

表②-(1)-1-1.12 無線部の仕様

周波数	920.6MHz～928MHz	8チャンネル
送信出力	20mW	+20% -80%
変調方式	2GFSK	
通信レート	50kBPS	
周波数変移	25kHz	変調指数 M=1
占有帯域幅	100kHz以下	
規格	ARIB-STD-T108に準拠	

システムに必要な通信距離が端末1つの通信距離を超える場合には、マルチホップ・ネットワークを構築する必要があるが、その場合には端末は受信動作を必要とするため消費電力が大きくなる。本システムでは、マルチホップ・ネットワークを構築せず、スター型、単方向通信とした。950MHz、100kbps、10mWの送信では見通しがよい環境で1500m程度の通信距離となることが報告されており4)、目的を達するには、十分な無線通信性能といえる。

3. 電源、消費電力

電源は単4電池2本とした。この電池の電力容量は880mAhと報告されているが5)、この値は0.9Vを終止電圧としたときの値である。本端末は2V程度以上必要であるため、電力容量を500mAhと仮定する。この時、1年の連続使用時間を実現するためには平均消費電流を57mA以下とする必要がある。表(1)-1-3-2に端末に搭載する主要な素子の電流消費量を示す。待機時消費電流の合計値は45.3mA、測定、送信時(99ms)の平均消費電流は6.42mA程度となる。従って、3分に1回環境測定、送信した場合の平均消費電流はほとんど変わらず、48.5mAとなり上記仕様を満たす。

表②-(1)-1-1.13 主要素子の消費電流

	線量率測定時 消費電流(μA)	環境測定、送信時	
		時間(ms)	消費電流(μA)
MCU (Silicon labs 製 C8051F930) ^[12]	(Timer 稼働) 0.6	99 (下記測定、送信時間)	4100
RF-IC(Silicon labs 製 Si4461) ^[13]	0.05	キャリアセンス: 5	10700
		30byte,13dBm 送信: 5	29000 (868MHz)
放射線モジュール	44	99	44
温湿度センサ (SHT21) ^[14]	0.15	88	300
加速度センサ (LIS3DH) ^[15]	0.5	1	2

4. 試作結果

図- (1)-1-1.116に試作した端末を示す。受信用端末はUSBシリアル変換基板を有し、USBを介してパソコンと接続できる。RF部にはアンテナ切替スイッチIC(SKYWORKS製 SKY13355-374LF)を設けており、チップアンテナとのダイバシティ動作も可能にしている。

図- (1)-1-1.117は端末のSMA端子での出力評価の結果である。端末とスペクトラムアナライザをSMAケーブルで接続し、RF-ICからの出力を924.4MHz、20mW、無変調信号として設定し、評価を行ったSMAケーブルのロスが0.7dBであるため出力は

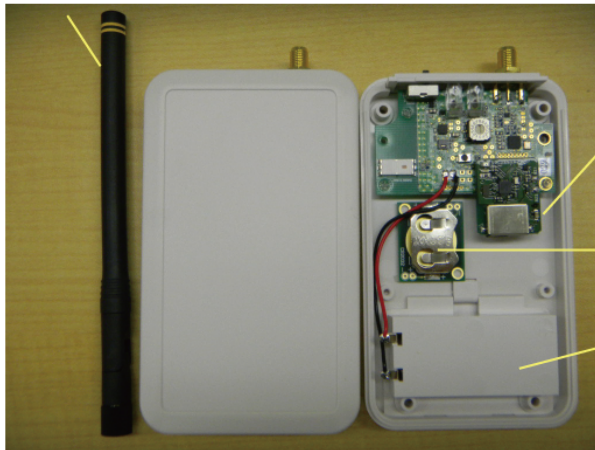
$$11.82\text{dBm} + 0.7\text{dB} = 12.52\text{dBm} = 17.86\text{mW}$$

となり、ICからの出力を低いロスでアンテナと接続するマッチング回路が形成できていることを確認した。端末と受信機の無線通信ができることも確認し、パソコン上で環境計測値を表示することができた。

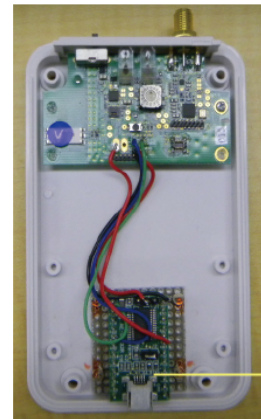
線量率測定時の消費電流はおよそ45.5μAであった。図- (1)-1-1.118に環境測定、送信時の測定結果を示す。この測定では5Ωの抵抗を電源と直列に接続し、その両端電圧を測定している。(図では測定の都合上、正負が逆になっている)概ね表(1)-1-3-1記載の値通りになっているが、環境測定時間が増加し

ている。表(1)-1-3-1 は代表値であるためその最大値程度の値が出ていると考えられるが、この測定値であっても平均消費電流はおよそ 48.7 μ A であり仕様を満たす消費電流値にはなっている。

920MHz 帯用アンテナ 送信用端末



受信用端末内部



線量計
モジュール

CR2032
(補助用)

電池ボックス
単4電池 x 2

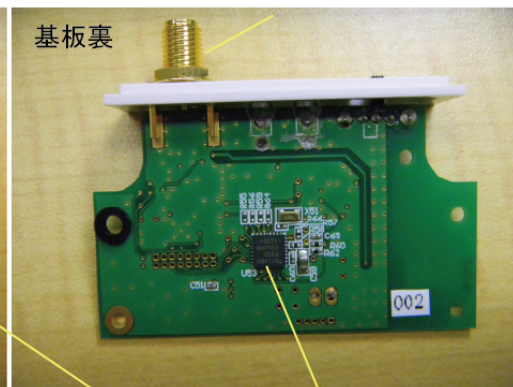
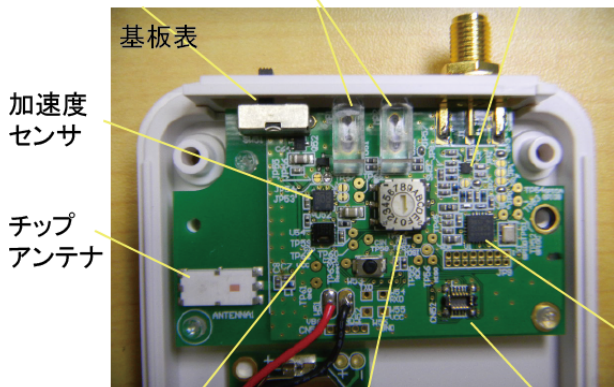
USB
端子

電源 SW

Light pipe

送受信、
アンテナ切替 IC

SMA コネクタ



加速度
センサ

チップ
アンテナ

温湿度センサ

CH 選択用 SW

線量計接続コネクタ

RF-IC

MCU

図- (1)-1-1.116 送信用、受信用端末写真。端末サイズ：115 × 69 × 20mm³ 重さ：86g(電池なし)

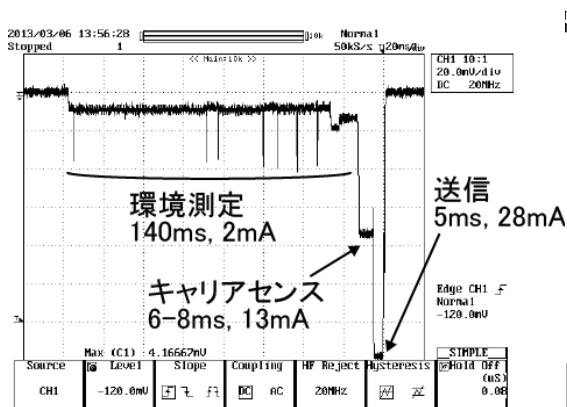


図- (1)-1-1.117 RF 出力測定結果

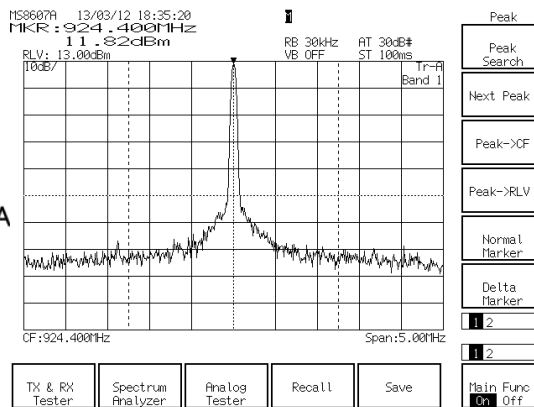


図- (1)-1-1.118 消費電流測定結果

イ. 3次元シールド実装構造の試作

放射線量率センサに混入するノイズを遮断するための3次元微細構造を実装する端末の設計・試作を行った。超低損傷エッチングを用いた高密度3次元微細構造を試作し、センサへのシールド構造実装の可能性を検証した。中性粒子ビームによるエッチングにおけるビームの直進性を利用してSi実装基板に形成された平滑な高アスペクト比トレンチ構造をノイズ遮断用シールドとして用いるための3次元微細構造を試作した。

1. 試作したシールド構造の原理

放射線量率センサをセンサ端末とする無線センサネットワークを構成する際、無線通信キャリアのための電磁波がセンサ検出のノイズとして混入しないようにシールドする必要がある。図- (1)-1-1.119 に試作したシールド構造の原理を示す。従来からあるシールドは金属板で全面を覆う構造が一般的であるが、今回の試作では部分的に覆うパターンシールド構造を採用する。本シールド構造の狙いを以下説明する。無線通信キャリアの電磁波発生源では、コイルに高周波数の電流を流すと磁界が誘起され、その結果電界が発生してノイズになる。そこで、電界を外部に発生させないようにシールドが必要になるが、全面シールドではそのシールド導体中に渦電流が誘起され、それがノイズ源となる。パターンシールドの狙いはその導体に渦電流が流れにくいように電流の経路を分断することにある。

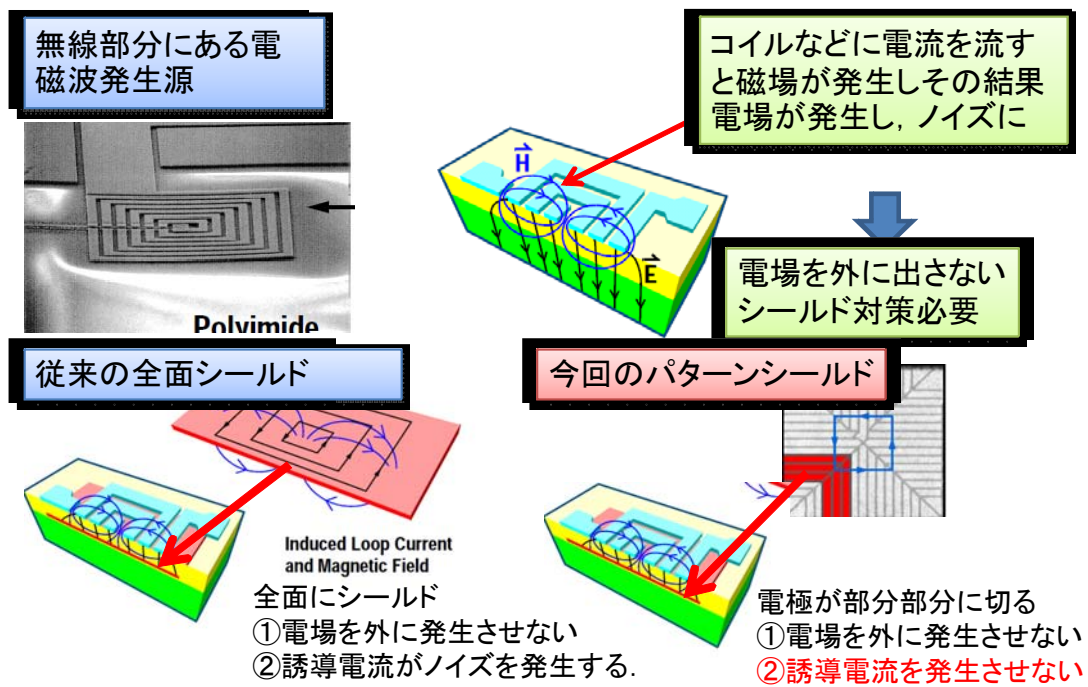


図- (1)-1-1.119 試作したパターンシールド構造の原理

2. 3次元シールド実装センサの試作プロセス

放射線量率センサを端末とする無線センサネットワークを構築するためには、センサ端末の低コスト化が必須の要件である。そこで、シールド構造として効果的なパターンシールドをSIP(システムインパッケージ)的な発想で、センサチップを大口径ウェハの上に実装するC to W接合実装の手法を適用した。これにより、手作業組立によらないシールド一体型センサチップとして低コスト化が可能になる。

図- (1)-1-1.120 にシールド一体型センサチップの構想図を示す。パターンシールドはSi基板上に形成された3次元微細構造の電磁波シールドと薄膜構造の光シールドからなり、放射線量率センサチップの感応部を覆うように配置してC to W接合により実装する。

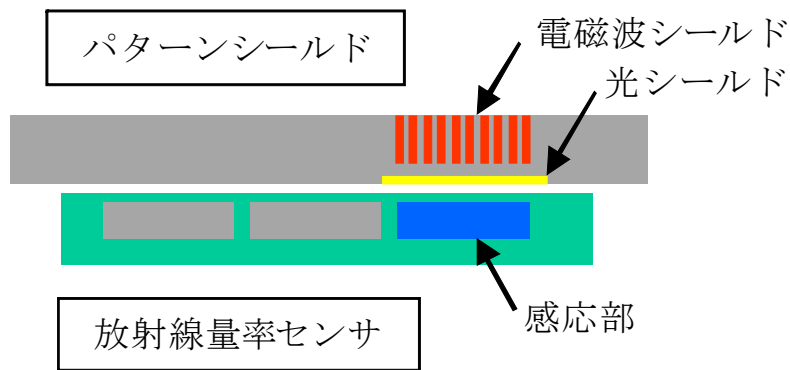


図- (1)-1-1.120 シールド一体型センサチップ構想図

次に、パターンシールド製作プロセスとセンサチップとの接合実装プロセスについて、図- (1)-1-1.121 を用いて説明する。

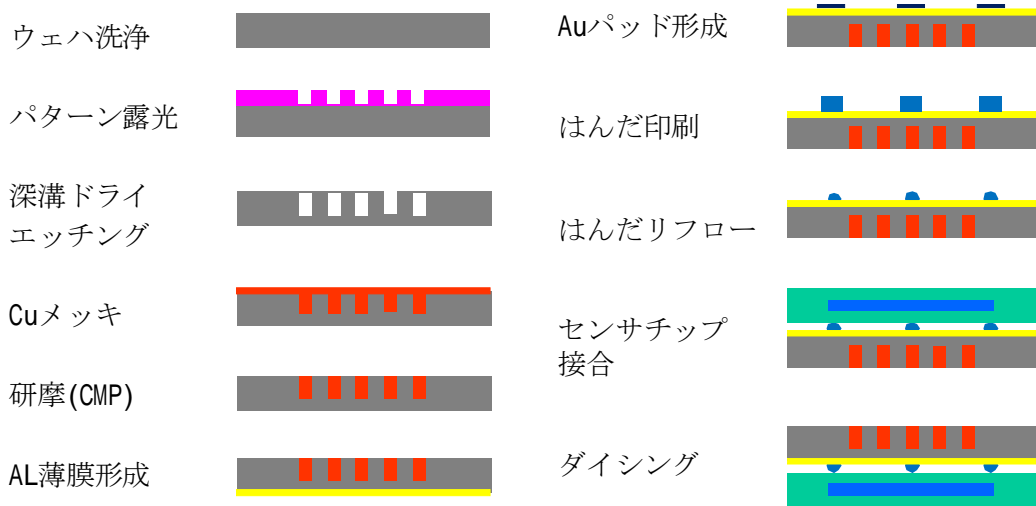


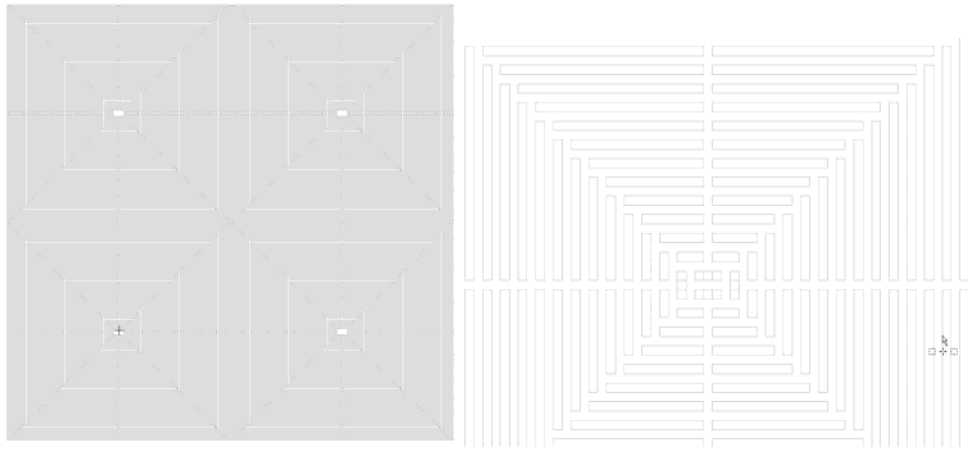
図- (1)-1-1.121 パターンシールド製作・実装プロセスフロー

パターンシールド部については、コスト低減への適性を考慮して直径300mmの大口径Siウェハを用いて、実装実験TEGとして製作した。シールドパターンをマスクレス露光装置を用いて描画し、深溝ドライエッチング装置でSiトレンチ構造を加工し、Cuメッキで埋め込んだあと、CMP研磨で電磁波シールドを形成し、AL薄膜をスパッタ成膜して光シールドを形成した。センサチップの実装は、はんだバンプを用いたC to W接合プロセスにより実施し、ダイシングによりMEMSシールド構造としてセンサチップに分割・形成した。

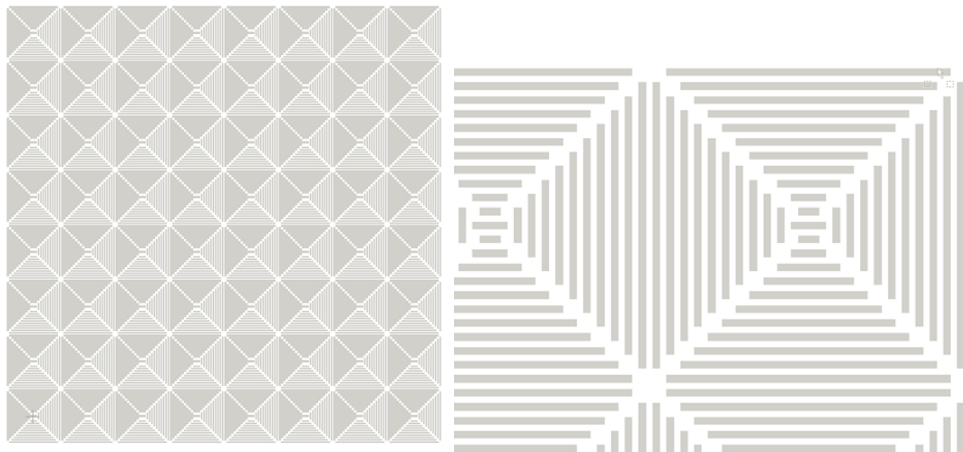
パターンシールド部については、コスト低減への適性を考慮して直径

300mm の大口徑 Si ウェハを用いて、実装実験 TEG として製作した。シールドパターンをマスクレス露光装置を用いて描画し、深溝ドライエッチング装置で Si トレンチ構造を加工し、Cu メッキで埋め込んだあと、CMP 研摩で電磁波シールドを形成し、AL 薄膜をスパッタ成膜して光シールドを形成した。センサチップの実装は、はんだバンプを用いた C to W 接合プロセスにより実施し、ダイシングにより MEMS シールド構造としてセンサチップに分割・形成した。

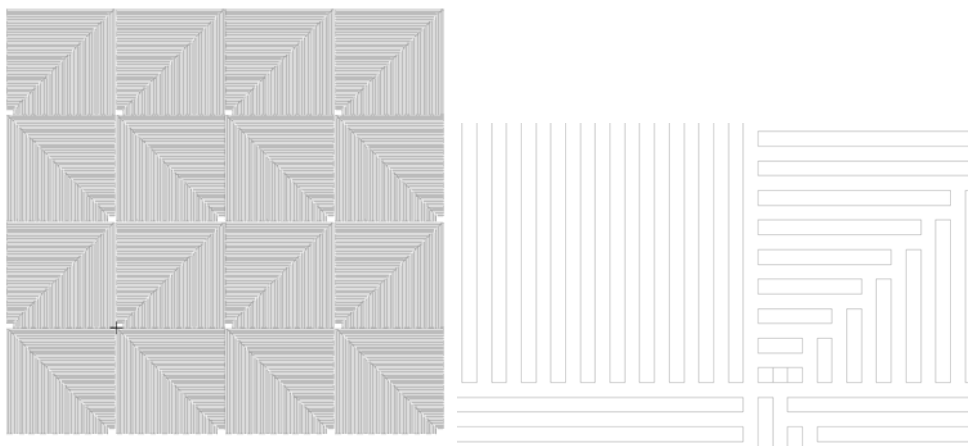
また、シールド効果を検討するために、パターンを 3 種類作成した。図-(1)-1-1.122 に作成したシールドパターンを示す。



(a) パターン 1



(b) パターン 2



(c) パターン 3

図- (1)-1-1.122 シールドパターン

今回、3次元シールド構造実装試作のため、少量多品種対応実装設備(スクリーン印刷機と真空リフロー装置)を導入した。図- (1)-1-1.123 に、その外観写真を示す。スクリーン印刷機は、最大 12 インチウェハ対応装置で、メタル(ステンシル)マスクによるはんだ印刷と、スクリーンマスク(メッシュ)を用いたフラックス印刷の両プロセスが可能な装置を選定した。真空リフロー装置は、8-12 インチウェハ対応装置で、はんだペーストの真空脱泡リフローと、はんだボールの酸化防止 N2 リフローの両プロセスが可能な装置を選定した。



(a) スクリーン印刷機



(b) 真空リフロー装置

図- (1)-1-1.123 導入した少量多品種対応実装設備

3. 3次元シールド実装構造の試作結果

シールド構造の試作結果について説明する。図- (1)-1-1.124 に深溝トレンチ構造に Cu メッキを埋め込んだシールド構造の表面の写真を示す。本図ではメッキ処理前と Cu メッキ埋め込み後の表面について倍率を変えて示している。深溝の幅は 25-30 μm で、Cu スパッタ膜と無電解 Ni 積層膜をシード層として Cu を電解メッキにより埋め込んだ。図- (1)-1-1.125 に Cu メッキ後の断面観察像を示す。トレンチ溝の途中までではあるが、溝の埋め込みがほぼ終了し、シールド構造として問題ない形状が得られている。このあと、CMP(研磨)でシールド構造を有する実装実験用 TEG として完成した。

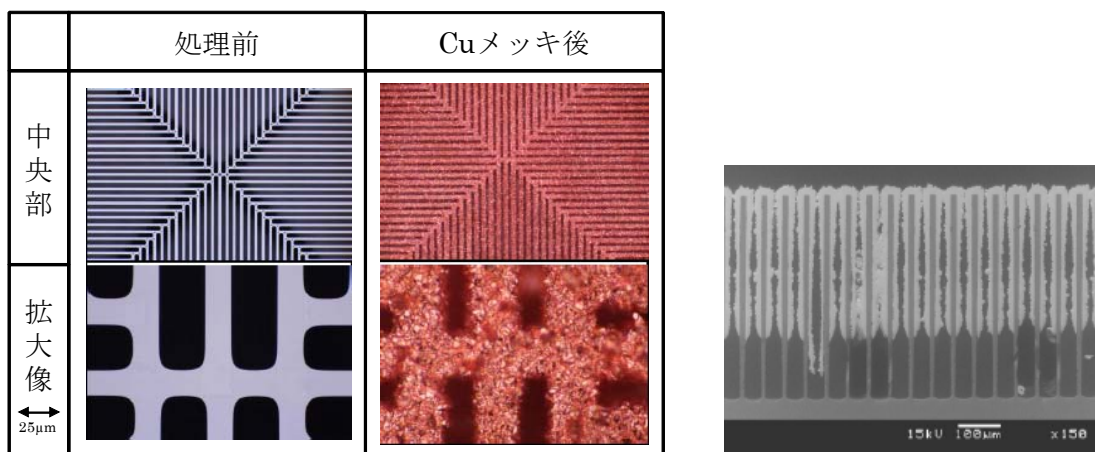
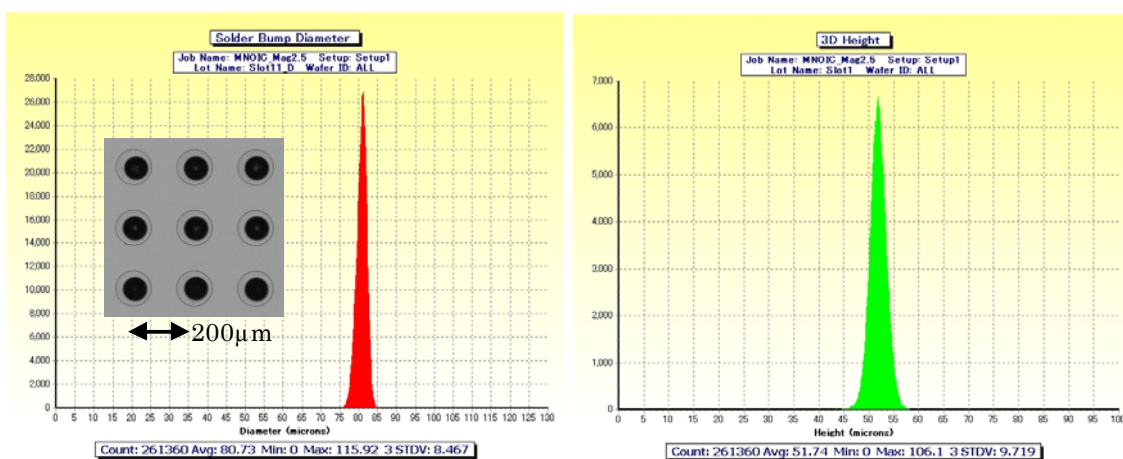


図- (1)-1-1.124 Cuメッキ埋込みシールド構造 図- (1)-1-1.125 Cuメッキ断面

次にこのシールド構造ウェハに実装接合用はんだバンプを形成した実験結果について説明する。はんだ材料としては、鉛フリー材として一般的な Sn-Ag-Cu 合金(融点 220)と低融点(融点 138)の Sn-Bi バンプを用いた。はんだバンプを形成する面には、はんだとの親和性の良い Au パッド(直径 120 μ m)を配列ピッチ 200 μ m でパターンニングして、その上にはんだ印刷・リフローによりはんだバンプを形成した。はんだバンプ形状の設計目標値は直径 120 μ m 、高さ 40 μ m のドーム型とした。



(a) 試作はんだバンプ直径分布

(b) 試作はんだバンプ高さ分布

図- (1)-1-1.126 試作したはんだバンプ形状の分布評価結果

図- (1)-1-1.126 に、試作したはんだバンプ形状(直径及び高さ)の分布を 12 インチウェハ全面にわたって測定評価した結果を示す。はんだバンプ直径は

平均約 80 μm 、高さは約 52 μm であり、設計よりも背の高いバンプとなった。(a)直径データの挿図に示した観察像からは、Au パッド直径よりも小さいバンプが形成されていることが分かる。この結果から、バンプの直径が小さくなった分、背の高い 型の形状になったことが分かる。この原因としては、Au パッドに対する溶融はんだの濡れ性が不十分であったためと推測できる。

今回ののはんだバンプ形成実験結果を総括すると、はんだバンプの形成においては、はんだペーストの成分、メタルマスクのステンシル開口形状と厚さ、はんだリフロー条件を総合的に最適化する必要があることが確認された。ただし、バンプ高さのばらつきは、3 で約 10 μm となり、まずまずの結果が得られたと考えている。

4. はんだバンプ利用 C to W 接合実験結果

12 インチ Si ウェハからなる 3 次元シールド構造とセンサチップの実装を想定して、Sn-Ag-Cu はんだバンプを介した C to 12 " W 接合実験を実施した。接合に使用した装置は、(独)産業技術総合研究所所有のボンドテック社の C to W 接合装置とパナソニック社から借用したフリップチップボンダ FCB-3 である。

ボンドテック社の接合装置においては、はんだバンプ表面をプラズマ処理したのち接合を試みたが、その接合強度は不十分で、ウェハハンドリング時の振動や衝撃で接合部が剥離する結果となった。一方、パナソニック社の借用装置では、事前の前処理として、Ar イオンシャワー装置を借用して物理的スパッタ処理を施して接合した結果十分な接合強度が得られることが分かった。

5. パターンシールド構造のノイズ低減効果について

試作した 3 種類のパターン構造のノイズ低減効果をシミュレーションによって検討した。図(1)-1-3-12 にノイズ低減効果のシミュレーション検証結果を示す。

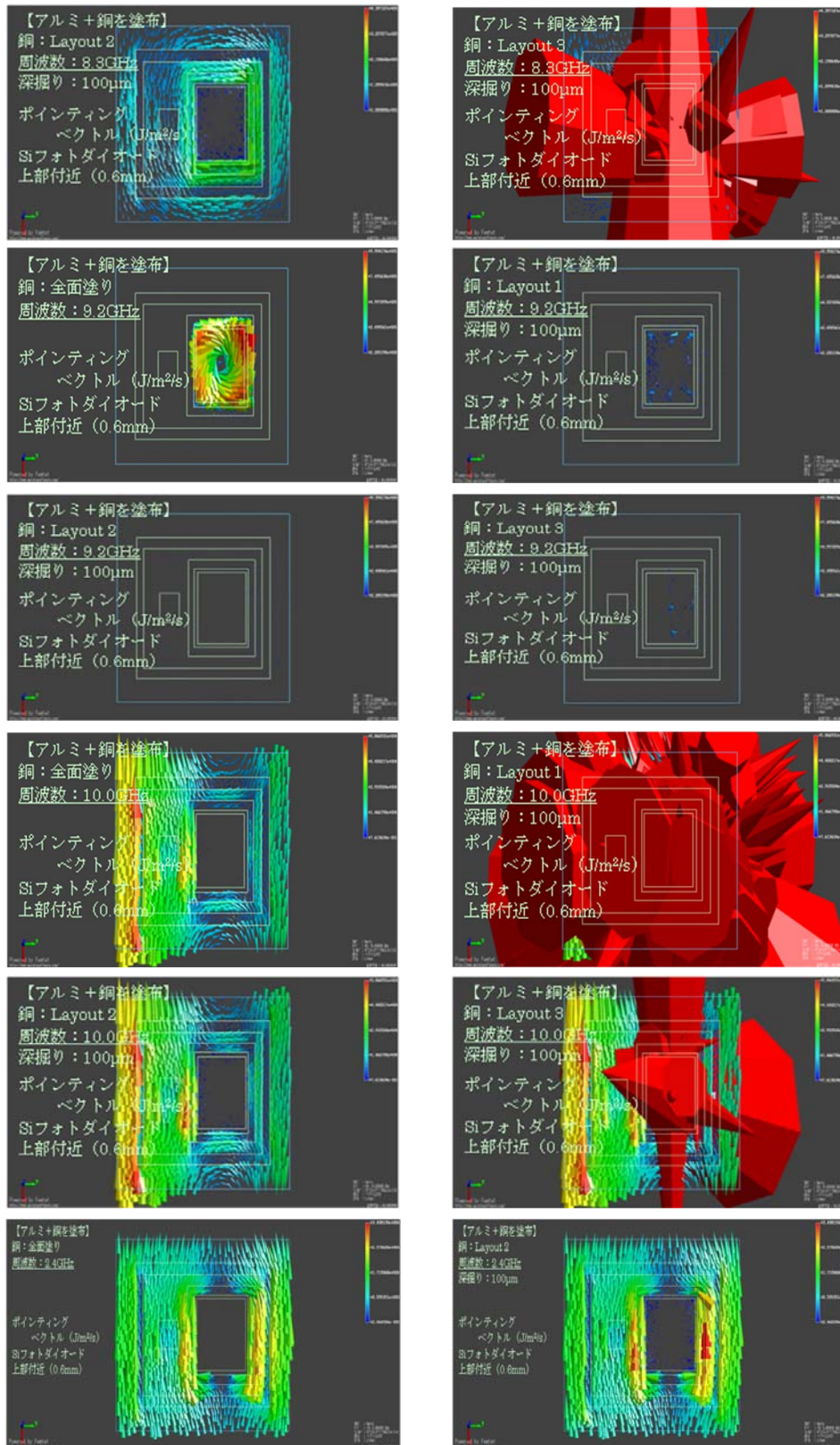


図- (1)-1-1.126 ノイズ低減効果のシミュレーション検証結果

図(1)-1-3-12 から、パターン 2 は、Si フォトダイオード付近において、全面ベタ塗りに比べて、10GHz では差異はほとんどないが、8.3GHz と 9.2GHz では、明らかに電磁的エネルギーが小さくなっている。また、パターン 1 と 3 においては、Si フォトダイオード付近に電磁的エネルギーが大きく発生していることが分かった。また 2.4GHz においては、パターン 2 では電磁的エネルギーが大きくなり、良好なシールド効果を表している。このことから、パターン 2 によるシールド構造が良いとの結果を得た。

以上の検討から、3 次元ナノ構造形成技術を用いてノイズ低減効果のあるパターンシールド構造を試作し、センサノイズ低減のためのセンサチップとシールドウェハの接合実装を作成した。

ウ. 無線放射線量率センサネットワークへの応用検討結果

本開発では、超低損傷エッチングを用いた高密度 3 次元ナノ構造形成技術を、学校、公共施設及び除染プラント等のシステムに適用可能な無線放射線量率センサネットワークに応用するための要素開発を行った。その端末を試作した結果、単 4 電池 2 本で 1 年程度の連続測定と、100m 程度の通信ができる見込みを得た。また、超低損傷エッチング技術により 3 次元シールド構造を試作し、センサノイズ低減の為にシールド実装が可能であることを明らかにした。

参考文献

- [1] R. Abdolvand and F. Ayazi, *Sensors and Actuators A*, 144, 109-116 (2008).
- [2] K. Endo and E. Suzuki et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, 53, 1826 (2006).
- [3] S. Samukawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L779 (2001).
- [4] T. Kubota and S. Samukawa et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 28, 1169 (2010).
- [5] D. Grogg and A. M. Ionescu, *Transducers and Eurosensors*, 1709 (2007)
- [6] D. Grogg and A. M. Ionescu, *ESSDERC*, 14 (2009)
- [7] 首相官邸ホームページ、放射線から人を守る国際基準～国際放射線防護委員会 (ICRP) の防護体系～, http://www.kantei.go.jp/saigai/senmonka_g5.html
- [8] 東京電力ホームページ、福島第一原子力発電所の現況,
http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/outline/pdf/f12np-gaiyou_4.pdf
- [9] 用途別の実態把握と評価分析,
<http://www.city.saitama.jp/www/contents/1306481263403/files/siryos2-1.pdf>
- [10] 野崎正典、et.al., “スマートネットワーク向け無線マルチホップ通信技術”,
OKI テクニカルレビュー, Vol. 78, No. 1, pp. 78-81
- [11] トランジスタ技術編集部、電池応用ハンドブック, CQ 出版, p.316
- [12] C8051F930 Datasheet,
<http://www.silabs.com/Support%20Documents/TechnicalDocs/C8051F93x-92x.pdf>
- [13] Si4461 Datasheet,
<http://www.silabs.com/Support%20Documents/TechnicalDocs/Si4464-63-61-60.pdf>
- [14] SHT21 Datasheet,
http://www.sensirion.co.jp/pdf/doc_center/01_humidity/01_SHT/jp/Datasheet_SHT21_V2.0_J.pdf
- [15] LIS3DH Datasheet,
<http://www.st.com/st-web-ui/static/active/jp/resource/technical/document/datasheet/CD00274221.pdf>

(1)-1-2 fs レーザ改質を用いた 3 次元加工

(1)-1-2-1 はじめに

石英ガラスなどの透明基板内部にフェムト秒レーザーを集光照射すると、集光部で改質が起こり、屈折率が変化する。さらに、このようにして形成した改質部は、非改質部に比べてエッチング耐性が弱くなり改質部が選択的にエッチングできることが知られている。(本稿では上記加工技術をフェムト秒レーザーアシスト・エッチングと呼ぶ)。近年、このような短パルスレーザーを用いた技術加工を応用して、ガラスやシリコンなどの基板に 3 次元的なマイクロチャンネルを形成¹⁾し、貫通配線²⁾やマイクロ化学チップへ応用する提案がなされている。ただし、これらはいずれもミクロンから数十ミクロンオーダーでありレーザーをもちいたナノオーダーの加工については、十分な研究がなされていない。それらをマイクロからナノオーダーへ加工技術を高めることにより、数ミクロン～ナノオーダーの生態を取り扱うバイオ分野への新たなアプリケーションの開拓、従来の技術では達成できなかった合成反応の研究、さらには、電子部品の高性能化への貢献が期待できると考えられる。そこで、本プロジェクトではフェムト秒レーザーアシスト・エッチングの技術を発展させ、ナノオーダーの 3 次元構造を形成すること、さらには、それらナノ構造技術を用いた先進的デバイスについて基礎的な検証を行うことを目標とした。

フェムト秒レーザーを用いた加工技術の基礎を以下で説明する。パルスの時間幅がフェムト秒領域にあるフェムト秒レーザーは短パルス幅、高強度という特徴を有しており、このことが特殊な加工を可能にする。特に、絶縁体や半導体に高強度のフェムト秒レーザーを照射すると、強度に対して非線形に光子吸収確率が増加し緩和時間に対してしてはるかに早く光子を吸収する、いわゆる多光子吸収が起こり、電子が価電子帯へ励起される。このような高エネルギー状態から十分長い時間を経た時、石英ガラスにみられるシリコンを中心とした正四面体構造から準安定な構造へと形態変化 (= 改質) が起こる。このようにして形成した改質部はその詳細が分析されており、その構造にはいくつかの種類があることが知られている³⁾。フェムト秒レーザー改質で特に注目される現象として、石英ガラス基板内部にある条件で集光、照射したときに周期的な濃淡模様が形成されることが挙げられる。例えば合成石英の場合、プラズマ密度の高い領域で酸素原子が欠乏した層を形成する。この酸素の欠乏した層はフッ酸等のエッチャントに対して非照射領域よりもエッチング速度が速くなり、エッチング選択性が極めて大きくなることが

知られている。上記、周期構造の形成原理には諸説あり現在定説と呼べるものはないが、いずれの場合も電子プラズマ密度が周期的に変調することで形成されるという点は共通している^{4),5)}。また、形成される周期構造の向きは入射光電場に対して水平な方向となる。

本プロジェクトは3年間の要素研究と2年間の実証/基盤技術研究からなる。

要素研究では、実証/基盤技術研究に向けて、本技術のポテンシャルを評価することを主目的とし、基礎的な現象の把握および汎用性を意識した加工プロセスの確立を目指すこととした。従って、基板には加工原理が解明されている石英ガラスを用い、ナノオーダーの加工を実現するためにレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値近傍あるいは、改質閾値近傍として評価を行った。これは従来フェムト秒レーザーアシスト・エッチングで評価が行われてきたのが主に改質閾値より十分大きなエネルギーにおいてであり、アブレーション閾値近傍あるいは、改質閾値近傍でのエッチング選択性評価は今まで詳しく調査されていないためこの領域での研究をおこなうことでナノオーダーの新たな特性を見出したいためである。また、エッチング方法に関してはドライエッチング・ウェットエッチング両方について検討を行い、レーザ改質部における周期構造のエッチング選択性を評価しその特徴をまとめその優劣を判断した。このなかで最も大きな成果は、単層改質とウェットエッチングによりナノオーダーの高アスペクト比な流路加工が実現できたことといえる。

そこで、実証/基盤技術研究では、この成果を活かして真の3次元加工を実現することとし、今まで十分検討してこなかったこと、たとえば、要素技術では30 μmに限定していたものをより深部へ、直線に限定されていた加工を、曲率を持ったものに発展させるべく検討を行った。さらに、流路の形状に関しても、長軸1 μm以下、短軸100 nm以下、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100と具体的な数字目標を設定しそのプロセス技術の確立を最終目標とした。加えて、安価なガラスへのナノ流路形成技術として、ホウケイ酸ガラスについても検討を実施した。

さらに、ナノ流路を用いた応用デバイスについて調査を行った。その中から、特に基板内部にナノ流路を形成することで大きな特性向上が見込まれるデバイスをピックアップし、実際にデバイスの作製、評価を行うことで、優位性やその効果の検証を行った。本プロジェクト内で評価したデバイスはバクテリア単体で捕捉・培養デバイスと、ドロップレット作製デバイスの2種類である。バクテリア単体捕捉・培養デバイスは、バクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独

で観察するデバイスである。従来バクテリアは群で取り扱われてきたため、単独でバクテリアを観察する試みは今までなされていない。そのため新たなバクテリアの生体反応や、仕組みなどを知るうえで有効なデバイスとなり得る。また、ドロップレット作製デバイスはナノ流路を用いて、安定的に微小なドロップレットを作製するためのデバイスである。特に、バイオ・ケミカルの分野では、たとえば、ドロップレット内での化学反応や生体分子合成、ドラッグデリバリーなど、ドロップレット作製技術は、その応用範囲も広くプロジェクト終了後も広く検討、展開していけると考えている。

以下でそれぞれの検討結果についてその詳細を述べていく。

(1)-1-2-2 要素研究の概要(H20-H22)

a. 中間目標

本研究の目標は本プロジェクトではフェムト秒レーザーアシスト・エッチングの技術を発展させ、ナノオーダーの3次元構造を形成すること、さらには、それらナノ構造技術を用いた先進的デバイスについて基礎的な検証を行うことである。特に中間目標では、実証/基盤技術研究に向けて、本技術のポテンシャルを評価することを主な目的とし、具体的には、基礎的な現象の把握および汎用性を意識した加工プロセスの確立を目指すこととした。そのような目標を実現すべく、以下の検討を行った。最初は、基礎的な現象を把握するという意味で、レーザー照射部と非照射部とのエッチング選択性の高く、加工原理が解明されている合成石英を加工対象とした。また、レーザー照射領域を基板の表面直下から深さ 30 μm の領域とした。これは従来研究がなされてきた加工領域は基板表面と基板表面からおおよそ 30 μm 以下の深い領域であり、表面直下からおおよそ深さ 30 μm の領域は未だ詳しく調査されていないためである。この領域において研究が詳しくなされてこなかったのは、光の散乱による影響がナノ加工に対してどのように影響するかについてわかっていないためであると考えられる。

さらにナノオーダーの加工を実現するためにレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下あるいは、改質閾値近傍として評価を行った。これは従来フェムト秒レーザーアシスト・エッチングで評価が行われてきたのが主に改質閾値より十分大きなエネルギーにおいてであり、アブレーション閾値以下あるいは、改質閾値近傍でのエッチング選択性評価は今まで詳しく調査されていないためこの領域での研究をおこなうことでナノオーダーの新たな特

性を見つけだしたいと考えたためである。また、エッチング方法に関してはドライエッチング・ウエットエッチング両方について加工を試み、レーザー改質部における周期構造のエッチング選択性を評価することを実施した。

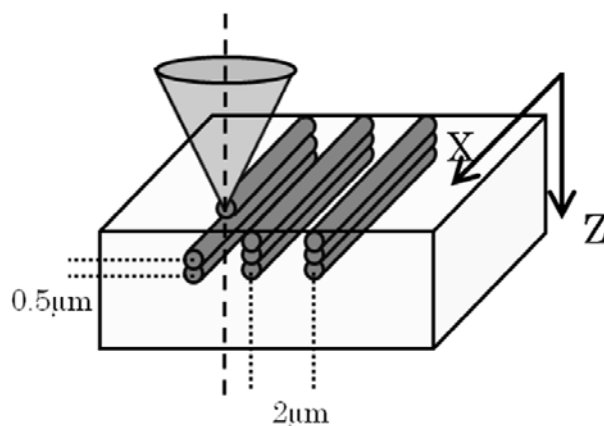
b. 表面改質部へのドライエッチング効果

ア. 実験方法

本研究で評価に用いたフェムト秒レーザーはチタン・サファイアレーザーである。レーザーパルスは波長 800nm、パルス時間幅 260-300fs、繰返周波数 200kHz を使用し、開口数 0.5 の対物レンズによって集光照射した。レーザーの走査速度は 1mm/s である。また本研究ではレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下である 40-90nJ の範囲で検討を行った。

ドライエッチングでは CCP-RIE によるエッチングを実施した。CCP-RIE における加工条件は RF パワー1000W エッチング時間 5 分、ガス組成が CF_4 と O_2 で流量はそれぞれ 45.5sccm であり、その他のパラメータを適宜変更した。

図②-(1)-1-2.1 にレーザー照射方法を示す。合成石英基板内部の X 軸方向に沿って、レーザー照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所レーザー改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所のレーザー改質部を形成する動作を繰り返してトレンチ状に改質部を形成した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。



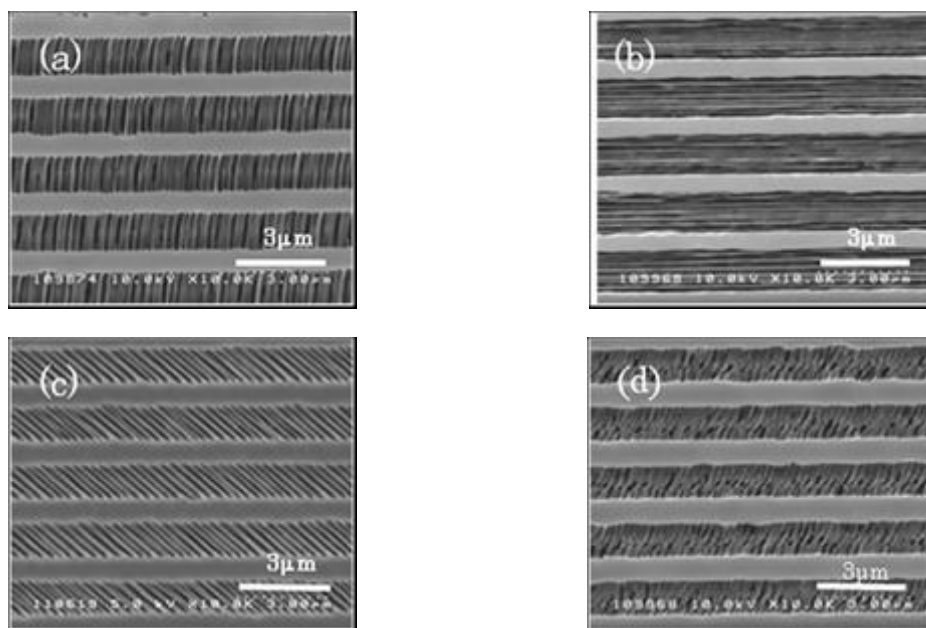
図②-(1)-1-2.1 トレンチ構造のレーザー照射方法を示す模式図

イ. 実験結果 ~ 偏波依存性の調査 ~

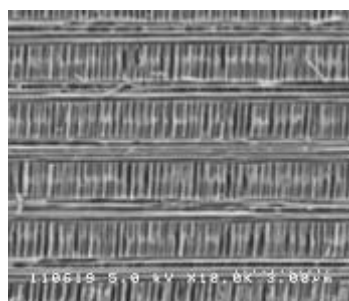
まずレーザーの偏波を変えることでどの様に周期構造が変化するかを調査した。偏波はレーザーの走査方向に対して、水平、垂直、 45° の直線偏波と円偏光の4条件で、レーザー照射時のパルスエネルギーは 50nJ/pulse 、エッチングには CCP-RIE を用い、プロセス圧力を 80Pa とし評価をおこなった。SEM による観察結果を図②-(1)-1-2.2 に示す。図②-(1)-1-2.2(a)はレーザー走査方向に対して偏波を水平、(b)はレーザー走査方向に対して偏波を垂直、(c)はレーザー走査に対して偏波を 45° 、(d)は円偏波でレーザー照射した後、ドライエッチングによって加工をおこなった観察結果を示す。

(a)~(c)ではそれぞれ偏波に対して垂直な方向に周期構造の溝が形成されることが確認された。またこのときの周期構造のピッチは 200nm 程度であった。一方、(d)では特異な形状が形成されることが確認された。レーザー照射後は円筒状の凸部が形成されているが、エッチング後には斜めに傾いた周期構造が形成された。これは円偏波で短パルスでレーザー照射した際には偏波の回転方向に渦を巻いた形状となることが知られており、連続的に照射されるとこのような特異な形状になるものと考えられる。

さらに、レーザーを2段階にレーザー照射する方法を試みた。まずレーザー走査に対して偏波を垂直に照射した後、その後偏波を 90° 回転させレーザー走査に対して偏波を水平としレーザー照射をおこなった。レーザーパルスエネルギーは 50nJ 、エッチング条件は本節で示した同一条件で加工を行った。結果を図②-(1)-1-2.3 に示す。偏波を変えた際にレーザー照射位置がわずかにずれているが、後からレーザー走査方向に垂直に形成された周期構造の幅の方が広い。すなわち先にレーザー照射をおこなった構造改質の履歴が消え、後からレーザー照射を行った構造改質の履歴が反映される結果となった。



図②-(1)-1-2.2 周期構造の偏波方向依存を観察した SEM 像。(a)レーザー走査方向と偏波が水平、(b)レーザー走査方向と偏波が垂直、(c)レーザー走査方向と偏波が 45° 、(d)円偏波でレーザー照射を行い、CCP-RIE にてエッチングを実施。



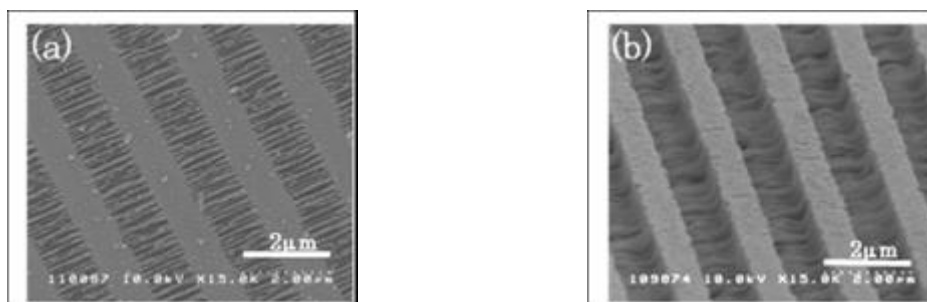
図②-(1)-1-2.3 偏波履歴が消えることを確認した SEM 像

ウ. 実験結果 ～ドライエッチング条件による形状制御性～

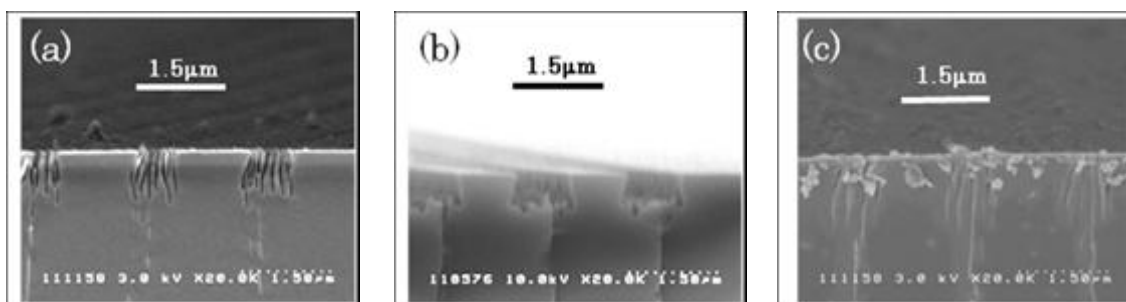
次にドライエッチング条件を変えることで周期構造の形状がどの様に変化するか観察をおこなった。レーザーパルスエネルギーは 50nJ であり、エッチングは CCP-RIE を用い、プロセス圧力を $20\text{--}80\text{Pa}$ で変化させてエッチング後の形状観察を行った。結果を図②-(1)-1-2.4 に示す。図②-(1)-1-2.4(a)(b)はエッチング圧力がそれぞれ 20 、 80Pa としたときの鳥瞰図であり、レーザー偏波をレーザー走査に対して水平とし、周期構造の溝とレーザー走査方向とが互いに垂直となるように加工を実施した。この際レーザー非照射部は 1200\AA 程エ

ッチングされている。プロセス圧力が低圧のときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、高圧となるときにはレーザー照射部が全体的に窪み、底部に周期構造が形成されるようになる。さらに詳細を観察するため、周期構造の溝をレーザー走査方向に対して水平となるようにし、断面を観察した結果が図②-(1)-1-2.5(a),(b)であり、エッチング前の断面を図②-(1)-1-2.5(c)に示す。(a),(b)はドライエッチング時のプロセス圧力はそれぞれ 20、80Pa である。プロセス圧力が高い 80Pa では、レーザー照射部全体がエッチングされ、底部に周期凹凸が形成される。一方で圧力が 20Pa と低圧であるときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、周期構造の凸部はレーザー非照射部の高さとはほぼ一致することが確認された。

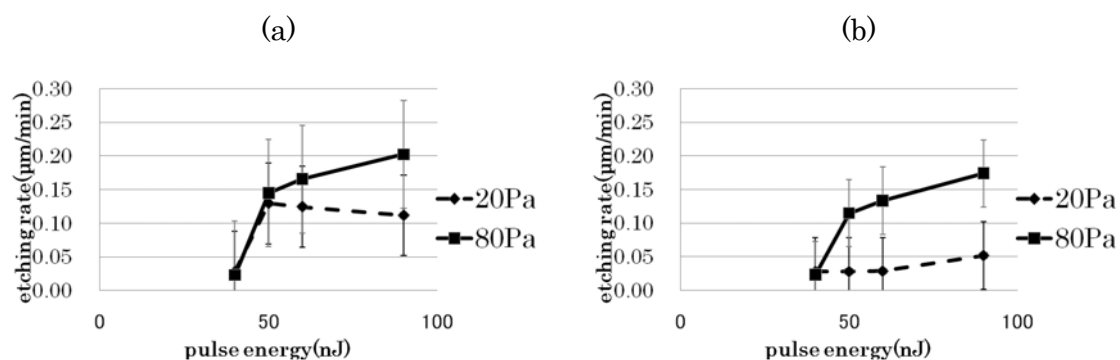
この観察結果を踏まえ、圧力 20Pa、80Pa における凹部及び凸部のエッチングレートを図②-(1)-1-2.6 に示す。(a)は凹部の(b)は凸部のエッチングレートをそれぞれ示しており、パルスエネルギーを 40nJ-90nJ で変化させ調査を行った。パルスエネルギーが 40nJ のときには周期構造がエッチング後に形成されず、エッチングレートはレーザー非照射部にほぼ一致した。その他のパルスエネルギーでは凹部のエッチングレートは、非照射部に対して選択的なエッチングが進行するが、プロセス圧力に対してそれほど大きな差がない。一方で凸部のエッチングレートは、プロセス圧力が 20Pa のときにはレーザー照射部は非照射部のエッチングレートとほぼ一致するが、80Pa のときには非照射部のエッチングレートよりも大きくなり、凸部においてのみプロセス圧力が周期構造の形状制御に大きく関わることを確認された。



図②-(1)-1-2.4 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い①。(a)CCP-RIE のプロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを行った結果。



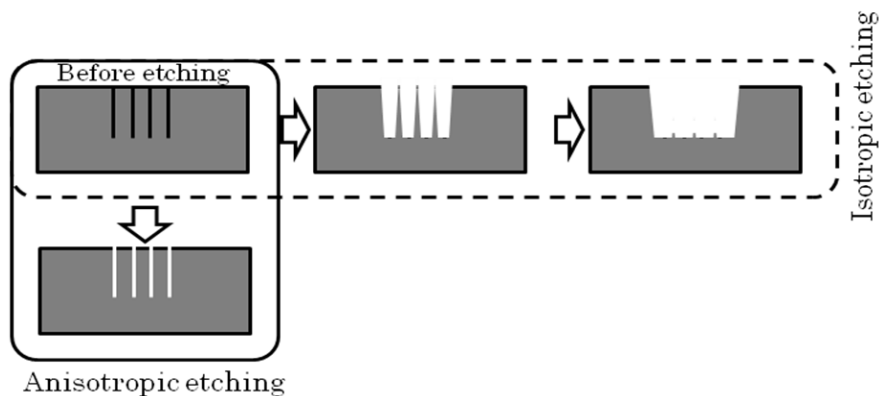
図②-(1)-1-2.5 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い②。(a)プロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを実施した結果。(c)はレーザー照射後の断面を観察した結果。



図②-(1)-1-2.6 プロセス圧力の違いによる凹凸部のエッチングレート。(a)凹部、(b)凸部のエッチングレート。

工. 考察

周期構造の形状がプロセス圧力によって制御される要因として、イオンの加速の違いが考えられる。プロセス圧力が 20Pa、80Pa のとき V_{DC} はそれぞれ 230V、0V であった。すなわち、プロセス圧力が大きいときにはイオンの平均自由行程が短く、イオンの加速がほぼゼロでラジカルによる等方性エッチングが進行する。一方で、プロセス圧力が小さいときには平均自由行程が大きくなり、イオンが加速されイオンによる異方性エッチングとなる。等方性エッチングの場合、サイドエッチングが進行するため凸部の幅が細くなり、最終的には凸部が無くなるため、結果としてレーザー照射部全体がエッチングされ底部に周期構造が形成される形状となった(図②-(1)-1-2.7)。一方で異方性エッチングの場合にはサイドエッチングが進行せず、周期構造のみを選択的にエッチング出来るため、ハイアスペクトな周期構造が形成されたと考えられる。



図②-(1)-1-4.7 等方性・異方性エッチングにおける加工メカニズム

c. 内部垂直方向改質部へのエッチング効果

ア. 実験方法

さらに内部に形成された改質部のエッチング選択性の効果を確認するため、図②-(1)-1-2.1 に示した方法でレーザー照射をおこなった。合成石英基板内部の X 軸方向に沿ってレーザー照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで6箇所のレーザー改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで6箇所のレーザー改質部を形成する動作を繰り返した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。またエッチングはウェットエッチングとドライエッチングの両加工方法によって評価を実施した。

イ. 実験結果～ウェットエッチングによるエッチング選択性評価～

まずレーザー照射されたサンプルをウェットエッチングによって加工することを試みた。レーザー偏波をレーザー走査方向に対して垂直とし、周期構造の溝がレーザー走査方向に対して平行に形成されるようにした。ウェットエッチングには0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を32分とした。この際レーザー非照射部は 1000\AA エッチングされる。

結果を図②-(1)-1-2.8 に示す。(a)(b)はそれぞれレーザーパルスエネルギーを50、60nJ で照射したものである。パルスエネルギーが50nJ のとき、内部にハイアスペクトなナノオーダのトレンチが形成されることが確認された。加工幅は200nm、深さ $\sim 5\mu\text{m}$ であり、基板表面近傍には周期構造が形成された(a)。一方でパルスエネルギーが60nJ であるときには加工幅が50nJ の時よりも広く、側面が荒れたトレンチが形成された(b)。トレンチの深さは今回のレーザー照

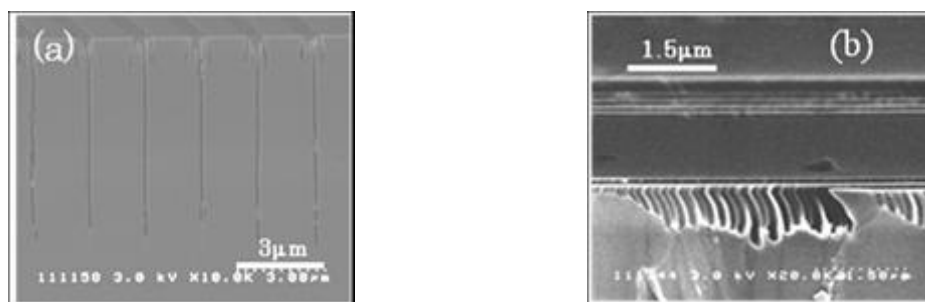
射領域とほぼ一致しており、更に深い領域までレーザー照射を行うことで、更に深い領域まで加工することが可能であり、本検討で用いたレーザー加工条件では最大 10 μm 程度の深さまでトレンチが形成されることを確認している。



図②-(1)-1-2.8 トレンチの断面を観察した SEM 像①。(a)レーザーパルスエネルギー 50nJ、(b)60nJ にてレーザー照射を行い、その後フッ酸によってエッチングを実施。

次にエッチング時間を変更し加工幅がどの様に変化するかを調査した。図②-(1)-1-2.9(a)はエッチング時間 8 分で加工をおこなったものであり、このときの非照射部のエッチング量は 250 \AA である。レーザーの深さ方向のピッチはスループットをあげるため 1 μm として評価をおこなった。エッチング時間 8 分のとき、加工幅はおよそ 66nm で、エッチング深さは 5 μm 程度であった。本結果より、エッチング初期の段階で、エッチャントが深い領域まで進行し、加工幅を広げていることが推察される。そのためエッチング時間が更に短い条件を用いると加工幅がより小さく、深さが同程度のトレンチが形成されるものと考えられる。

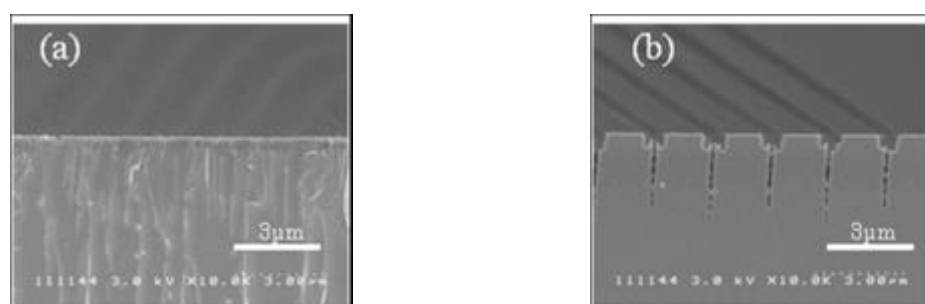
更にレーザーの偏波を 90 $^\circ$ 回転し、周期構造がレーザー走査方向に対して垂直に形成されるように加工を行い同様な検討を実施した。レーザー走査方向に対して斜めに基板を分割し断面観察を行った結果を図②-(1)-1-2.9(b)に示す。先ほどの結果とは異なり内部にトレンチは形成されず、表面の周期構造のみが形成されることが確認された。すなわちナノオーダのハイアスペクトなトレンチを形成させるにはレーザー偏波とレーザー走査の方向との関係が重要であり、互いに垂直となる状態でレーザー照射を行う必要があるといえる。



図②-(1)-1-2.9 トレンチの断面を観察した SEM 像②。(a)0.5%フッ酸で 8 分エッチングを行った後のトレンチの断面、(b)偏波をレーザー走査に対して水平としてレーザー照射し、フッ酸によるエッチングを行った結果。(b)はレーザー走査方向に対して斜め方向の断面観察を実施。

ウ. ドライエッチングによるエッチング選択性評価

同様な検討をドライエッチングにて実施した。ドライエッチングでは表面の周期構造がガスの侵入を阻害する恐れがあるため、表面の周期構造部分を研磨した後ドライエッチングをおこなった。結果を図②-(1)-1-2.10 に示す。(a)がプロセス圧力 20Pa、(b)がプロセス圧力 80Pa の結果であり、レーザー照射時のパルスエネルギーはいずれも 50nJ である。圧力が 20Pa の時には内部の周期構造のエッチングが進行せず、圧力が 80Pa の時には周期構造の選択的なエッチングが観察された。すなわち圧力が高く等方的なエッチングの方が内部のエッチングが進行しやすいものと考えられる。



図②-(1)-1-2.10 ドライエッチングによる内部改質部のエッチング。(a)プロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa で CCP-RIE にてエッチングを実施。

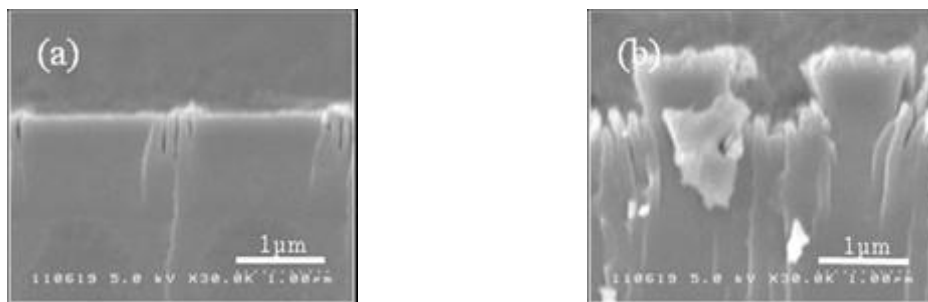
エ. 考察

ハイアスペクトなトレンチ形状が形成されるには、(1)加工閾値近傍のより小さなパルスエネルギー、(2)レーザー走査方向が偏波に対して垂直の 2 つの

条件が必要となる。

(1)のパルスエネルギーがより小さい程、加工幅が小さくなる理由として内部に形成される周期構造の数が大きく起因しているものと考えられる。通常、レーザー照射を行うと複数本の周期構造が偏波に対して垂直に形成される。さらにレーパルスエネルギーを小さくすると周期構造の本数が減り、最終的には周期構造の本数が1本になる。パルスエネルギーを変えたときの周期構造を断面観察した結果を図②-(1)-1-2.11に示す。(a)はパルスエネルギー50nJ、(b)は90nJでのレーザー照射後の断面を観察した結果である。パルスエネルギー50nJの時には内部に1本の周期構造が、90nJの時には複数本の周期構造が内部に形成されることが確認された。パルスエネルギー40nJでは周期構造が形成されなかったため、50nJは周期構造形成の加工閾値近傍とあってよい。すなわち加工閾値近傍のパルスエネルギーで加工を実施した際には周期構造1本が形成され、その領域のみが選択的にエッチングされるため、ハイアスペクトな孔が形成される。そのため、文献によっては周期構造の幅が20nm程度との報告がなされているので、理論上はトレンチの加工幅を20nm程度にまですることが可能であると予想される。

(2)レーザー走査方向が偏波に対して垂直となる条件が必要となる理由であるが、こちらの加工原理は詳しくはわかっていない。しかしながら先に述べた偏波の履歴が消えるため現象によって履歴が完全に消えてしまうこと、あるいは周期構造の周期がレーザー走査に垂直となる場合には複数のパルス照射によって、同じ箇所に周期構造が絶えず形成されるように加工が進行するが、周期構造の周期がレーザー走査に対して水平となるときには自己形成的に周期構造が形成されるものの、必ずしも干渉の強まる箇所が一定の場所とはならないため、エッチング選択性が得られる程の周期構造が形成されないことが要因ではないかと考えている。

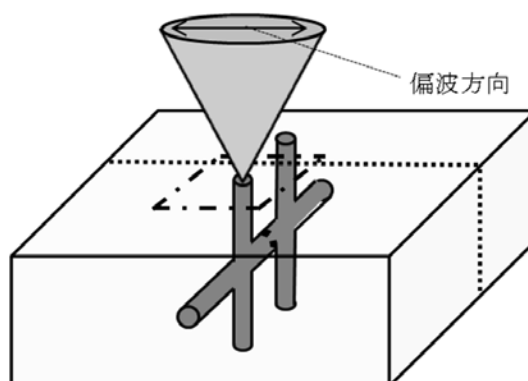


図②-(1)-1-2.11 レーザー照射後の断面観察像。(a)レーザーパルスエネルギー50nJ、(b)90nJでレーザー照射

d. 内部水平方向改質部へのエッチング効果

ア. 実験方法

前節の結果を踏まえ合成石英基板内に3次元構造の形成を試みた。図②-(1)-1-2.12にレーザー加工方法を示す。まず基板内部に水平にレーザー照射を行い、次に垂直にレーザー照射を行った。エッチングにはウェットエッチングを用いた。エッチャントは基板表面から垂直にレーザー照射を行った領域から侵入し、水平孔をエッチングするようになっている。レーザーの偏波はレーザー照射に対して垂直となっており、レーザー走査方向に対して水平に周期構造の溝が形成されるようにした。ウェットエッチングには0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を32分とした。この際レーザー非照射部は1000 Å程度エッチングされる。



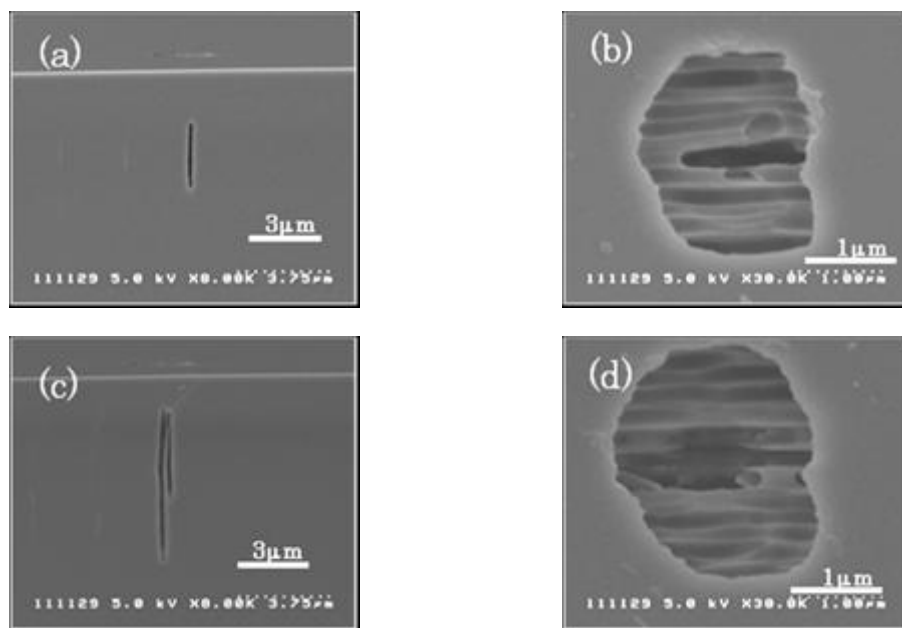
図②-(1)-1-2.12 3次元構造のレーザー照射方法を示す模式図

イ. 実験結果

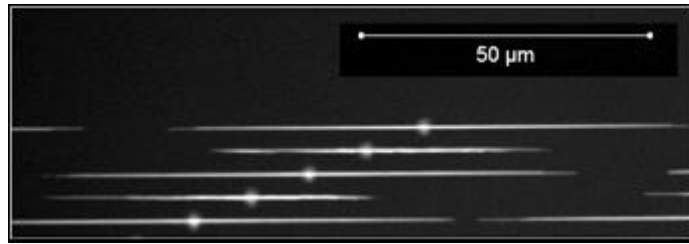
実験結果を図②-(1)-1-2.13に示す。(a),(b)はパルスエネルギー60nJ、(c),(d)は

90nJ の結果であり、(a),(c)が基板の断面を、(b),(d)は基板表面から観察をおこなったものである（それぞれ図②-(1)-1-2.7 の点線、点実線に対応した箇所を観察）。(a)では垂直孔から 7 μm 離れた領域の断面であり、(c)についても同様な箇所を観察している。パルスエネルギー60nJ では幅 200nm、高さ $\sim 3\mu\text{m}$ の水平孔を基板表面からの深さ数ミクロンの領域に形成することに成功した(a)。また垂直方向からの観察では幅 200nm \times $\sim 1.3\mu\text{m}$ の垂直孔が形成されている(b)。さらにパルスエネルギー90nJ では 2 本の孔が同時に形成されることが確認された(c),(d)。

次に水平方向のエッチングがどの程度進行しているかを調査した。図②-(1)-1-2.14 は孔内部に蛍光色素（FITC-dextran）を充填し、紫外光を照射させながら顕微鏡によって観察をおこなったものである。垂直孔は丸くデフォーカスになっている場所にあり、蛍光色素を垂直孔から差圧によって充填した。水平方向のエッチング量は最大で45 μm 程度であり、垂直方向のエッチング量 10 μm 程度に対して、水平方向のエッチングの方が進行しやすいという結果が得られた。

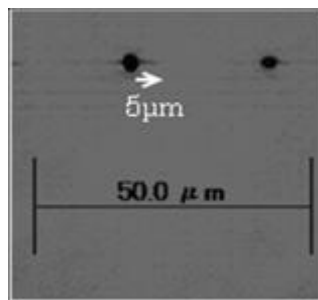


図②-(1)-1-2.13 3次元構造の SEM 観察像。(a)(b)レーザーパルスエネルギー60nJ、(c)(d)90nJ、(a)(c)水平孔の断面、(b)(d)垂直孔の上面を観察。



図②-(1)-1-2.14 3次元構造の蛍光観察写真

更にドライエッチングによっても水平方向にエッチングが出来るかを調査した。レーザー照射はパルスエネルギー90nJで図②-(1)-1-2.12に示した方法を用い評価を実施した。またエッチングには CCP-RIE を用い、このときの加工条件はプロセス圧力 80Pa、エッチング時間 10 分である。結果を図②-(1)-1-2.15 に示す。本結果については蛍光色素を充填せず明視野で顕微鏡観察を行った。ドライエッチングを用いることで横方向に 5μm 程度のエッチングがされることが確認された。図②-(1)-1-2.13 の結果を踏まえるとエッチング形状は図②-(1)-1-2.13(c),(d)のように孔が 2 本並んで形成されていると考えられる。ウェットエッチングではパルスエネルギー60nJ 以上で水平孔を形成することができたが、ドライエッチングを用いた場合にはパルスエネルギー60nJ ではレーザー照射部のエッチング選択性が確認されなかった。また、パルスエネルギー90nJ ではドライエッチングを用いるとウェットエッチングよりもエッチング選択性が小さく、エッチング選択性を大きくするためにはさらなる条件の最適化が必要になる。



図②-(1)-1-2.15 ドライエッチングによって形成された3次元構造の顕微鏡観察写真。

e. 要素研究まとめ

アブレーション閾値以下、もしくは改質閾値近傍でフェムト秒レーザーパ

ルスを表面近傍から深さ 30 μm 以内の領域に照射することで、表面には周期構造を、内部にはナノオーダースケールの改質層が得られた。

また、改質部のエッチングにドライエッチングを用いることで表面の周期構造の形状を容易に制御することが出来ることが分かった。プロセス圧力が低いときには異方性のエッチングとなりハイアスペクトな周期構造が、プロセス圧力が高いときには等方性のエッチングとなり、レーザー照射領域全体が窪み底部に周期構造を配する形状が実現できる。等方性エッチングでは内部の 3 次元的な改質層を選択的にエッチング出来ることを確認した。

さらには、エッチングとしてウェットエッチングを用いることでトレンチ構造では最小幅 66 nm、深さ 5 μm で、3 次元構造では幅 200 nm、高さ 3 μm の横孔を形成できることを示した。以上の結果から、3 次元的なナノ空間を形成するには、ドライエッチングよりもウェットエッチングが適しているといえる。

(1)-1-2-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

a. 最終目標

要素研究では加工技術において基礎的な検討を行ってきた。その中で、ウェットエッチングによりナノオーダーの高アスペクト比なナノ流路加工が実現可能であることが最も大きな成果である。そこで、真の 3 次元加工を実現するために、今まで検討されてこなかったこと、たとえば、ナノ流路のさらなる高アスペクト比化、要素技術では 30 μm に限定していたものをさらに深部へ、直線に限定されていた加工を、曲率を持ったものへ発展させる。加えて、流路の形状に関しても、長軸 1 μm 以下、短軸 100 nm 以下、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ 10000、100 と具体的な数字目標を設定しそのプロセス技術の確立を目標とした。また、安価なガラスへのナノ流路形成として、ホウケイ酸ガラスへの展開や、本技術を用いた応用製品の模索を行い、その中で実際にいくつかピックアップを行い、デバイスを作製し評価を行うことで、その効果を検証することを目標とした。

b. 加工技術について

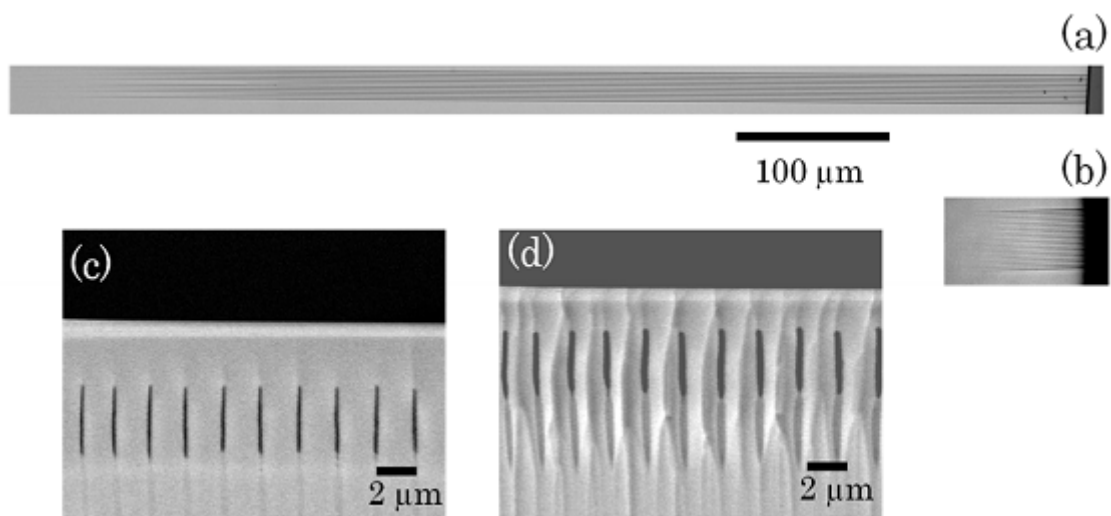
ア. ウェットエッチングによる高アスペクト比化

構造改質部と非構造改質部とのエッチング選択性を高めるエッチャントとして、近年、水酸化カリウム水溶液が注目を浴びている⁶⁾。なぜフッ酸より

も高アスペクトな加工が可能であるのか、メカニズムは十分に解明されていないが、レーザー改質部と非改質部とのエッチング選択性を高めるエッチャントとして水酸化カリウム水溶液は極めて有効であり、単一周期構造からなるレーザー改質部におけるエッチング選択性の評価をおこなった。

まず、フッ酸水溶液と水酸化カリウム水溶液によるエッチングとのエッチング長の比較をおこなった。フッ酸は 0.5 w%濃度、常温の水溶液に 32 分、水酸化カリウムでは 8 mol/l 濃度、40 °C の水溶液に 110 分間サンプルを浸漬した。前記エッチング条件はいずれの場合もナノホールの短径が $\sim 0.2 \mu\text{m}$ となる加工条件である。図②-(1)-1-2.16(a)は水酸化カリウム水溶液、(b)はフッ酸水溶液によってエッチング加工されたナノホールを上面から光学顕微鏡で観察したものであり、(c)は水酸化カリウム (d)はフッ酸水溶液によってエッチング加工されたナノホールを断面側面方向から観察した SEM 像である。フッ酸によるエッチングでは、エッチング長が 70 μm 程度のナノホールが形成されているのに対し、水酸化カリウムによるエッチングではエッチング長が 650 μm 程度のナノホールが得られ、10 倍弱の高アスペクト化が達成された。

このように、水酸化カリウム水溶液によるエッチングは高アスペクト化に非常に有効な手段であることが確認された。そこで、エッチング条件の最適化を行い、更なるエッチングの高速化・高アスペクト化の検討をおこなった。エッチャントの温度が高い程、エッチング長がより伸びる傾向がみられる。しかしながら、温度が高いほど開口幅も広がるため、エッチング長と短径との比であるアスペクト比は温度が高いほど小さくなる。但し、エッチャントの温度が 70°C のとき、加工幅 $\sim 280 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 800 程度のナノホールが 5 分間のエッチングで加工され、高速加工としては適した加工であった。また、エッチャントの濃度が低いほど開口幅は小さくなるため、高アスペクト化には濃度を下げることが有効であった。濃度 2 mol/l、温度 40°C、エッチング時間 8 時間のときにはエッチング長 1.96 mm、開口幅 $\sim 0.26 \text{ nm}$ 、アスペクト比 7000 以上のナノホール形成に成功した。



図②-(1)-1-2.16 水酸化カリウム水溶液とフッ酸水溶液によってエッチングされたナノ流路の形状比較。

イ. 高アスペクト比化再考

前節では高アスペクト比なナノ流路を実現するためには水酸化カリウムをエッチング液として採用し、濃度と温度をパラメータにした検討により、短径260nm、深さ1.96mm、アスペクト比6000の微細孔がガラス内部に形成することが可能となることを示したが、さらなる高アスペクト比化を目的に、反応速度の観点から整理を行った。化学エッチングは輸送能力と反応能力のバランスで決定されるものであるが、今、エッチングレートが反応速度に比例すると仮定すると、エッチングレートは温度依存項と反応種の濃度、今の場合、 SiO_2 と KOH の濃度に関係する。反応速度と温度の関係はアレニウスの式に従うことになるが、実際にエッチングレートの実測値と温度の関係をプロットしたグラフを図②(1)-1-2.17 に示す。近似曲線がアレニウスの式に対して R^2 が 0.996 とかなりの制度で一致している。これにより、さまざまな温度でエッチングレートの推測が可能となる。同様に、改質部のエッチングレートについても、反応速度の観点から整理を試みたが、改質部は微小空間のエッチングになるので同様の方法でエッチングレートを直接測定することが困難であるので、近似曲線の傾きから見積もる方法を用いている。そのようにして算出したエッチングレートと温度依存についてプロットしたものを図②(1)-1-2.17 に示すが、こちらも、非改質部と同様にアレニウスの関係に従っていることが確認できた。この時の活性化エネルギーは 21 kJ/mol と見積もるこ

とができ、この現象を単純なエッチングとみなすと、こればバルクのシリコンの活性化エネルギーよりも小さい結果であり、これは改質部のエッチング耐性の弱さを際立たせる結果である。

図②(1)-1-2.17 から、高アスペクト比なナノ流路を作製するには低温でエッチングすることが重要になることがわかる。実際に改質後に2mol/l のKOH溶液を用いて8°Cで87時間エッチングを行った結果を図②(1)-1-2.18に示す。

図②(1)-1-2.18(a) は基板面から観察した光学顕微鏡写真であり、図②(1)-1-2.18(b)はその断面写真である図②(1)-1-2.18(b) から短径は約90 nm程度と確認でき、また、その時のエッチング深さは最大で2.3 mmであり、アスペクト比になおすと25000になる。さらに、温度のみを常温を変化させ同様のエッチング条件で実験を行うと、エッチング深さは約2.5 mmと、8°Cのときとほとんど同等レベルであった。このことから、このエッチング液を用いたときのエッチング深さは2mm以上では拡散律速になり、エッチング時間を延ばしてもエッチングをこれ以上深くすることは非常に困難であると推測される。

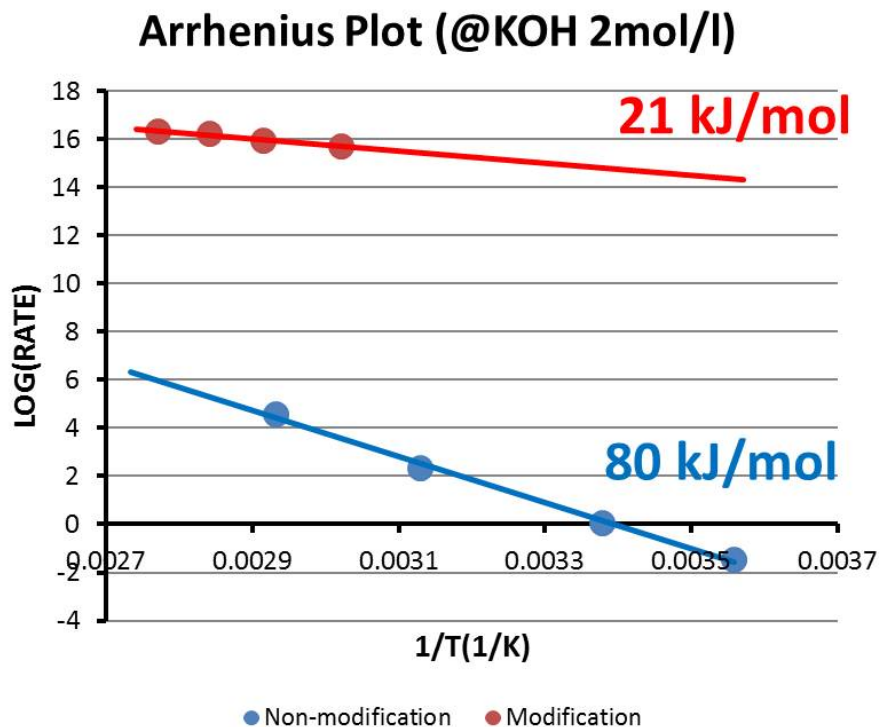
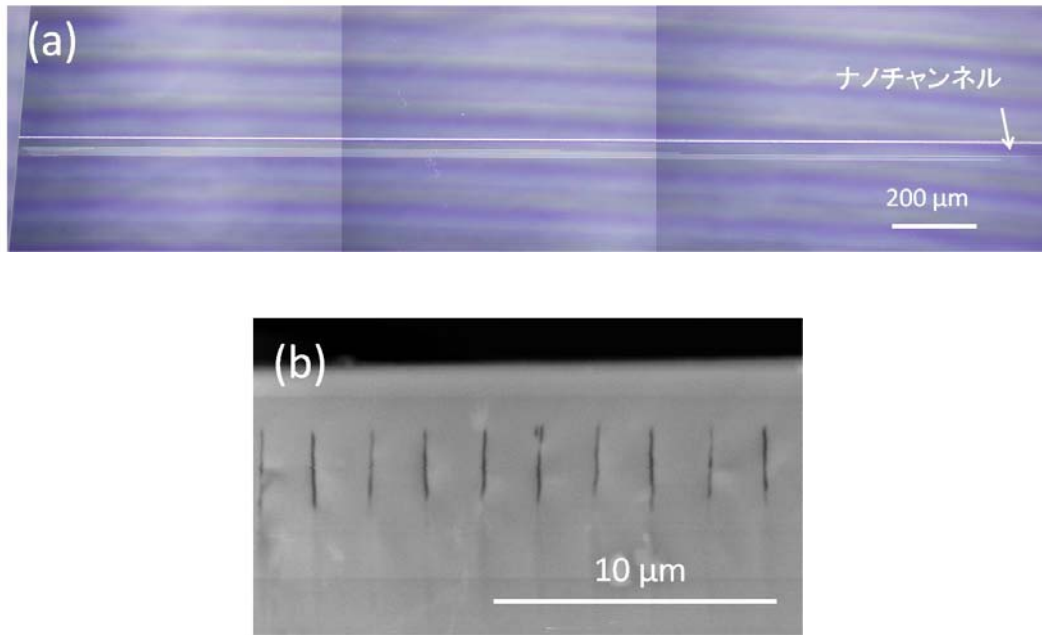


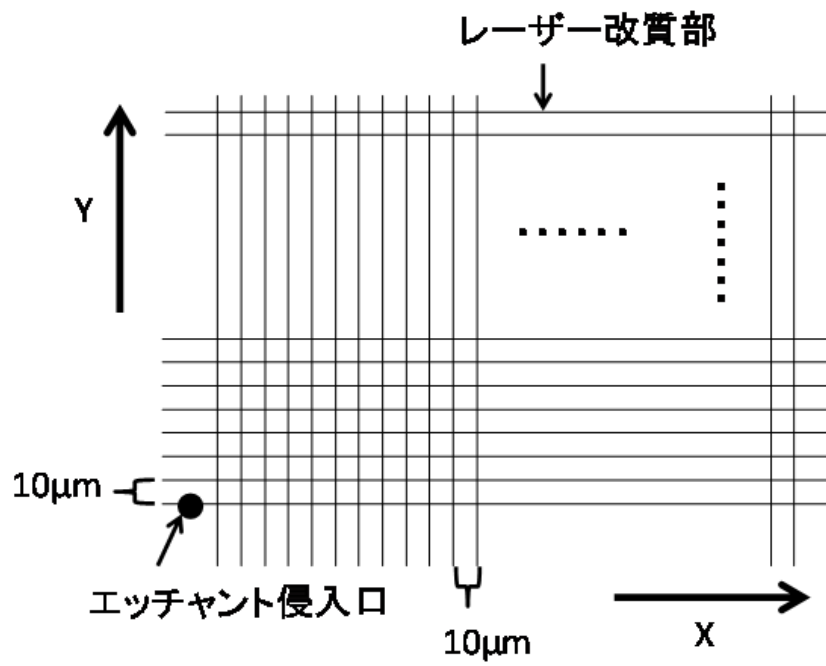
図- (1)-1-2.17 エッチングレートと温度の関係



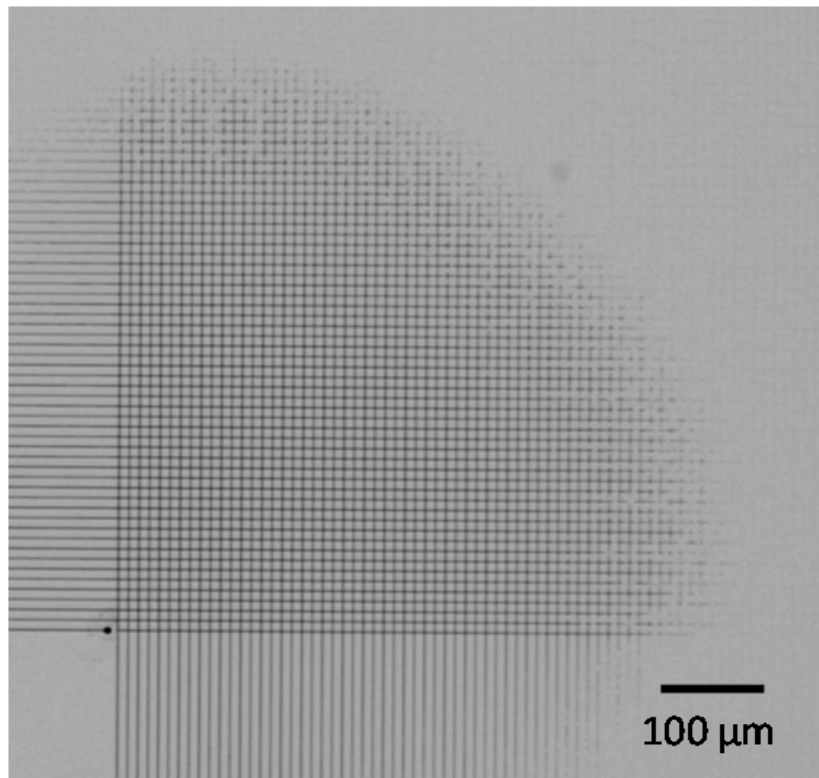
図②-(1)-1-2.18 (a) 基板面からみた光学顕微鏡写真。(b) 断面SEM写真

ウ. 格子状のナノ流路

水酸化カリウム水溶液によるナノホールの高アスペクト化により、水平方向に複数分岐したナノ流路の形成が容易に可能となった。そのデモンストレーションとして2次元的な加工としてグリット状ナノ流路の形成を行った。図②-(1)-1-2.19に構造の模式図を示す。単一周期構造からなるレーザー改質部をX、Y方向に10 μmピッチで複数形成した。このとき、レーザー改質部のX方向とY方向はそれぞれレーザー走査方向とレーザー偏波とが垂直となるようにレーザーの偏波を90°回転させ、照射を行った。また、レーザー改質部上にレーザーアブレーションによって垂直孔を設け、エッチャントをレーザー改質部へと供給する侵入口とした。グリット状ナノ流路の加工結果を図②-(1)-1-2.20に示す。長さ>500μmで侵入口からほぼ放射状にナノ流路が形成されることが確認され、グリット状のナノ流路の形成に成功した。



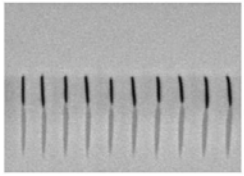
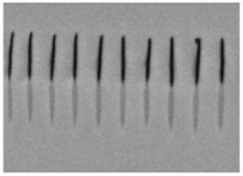
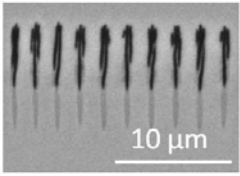
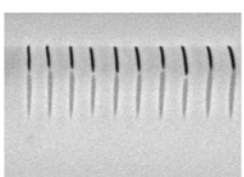
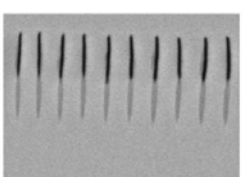
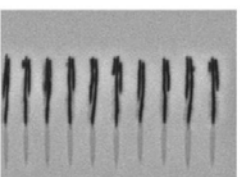

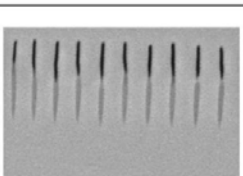
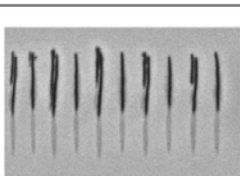
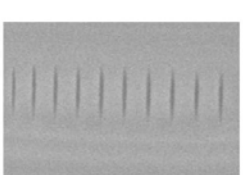
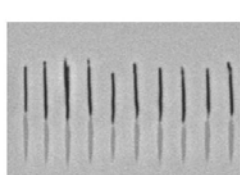
図②-(1)-1-2.19 グリット状ナノ流路の模式図。



図②-(1)-1-2.20 作製されたグリット状ナノ流路。

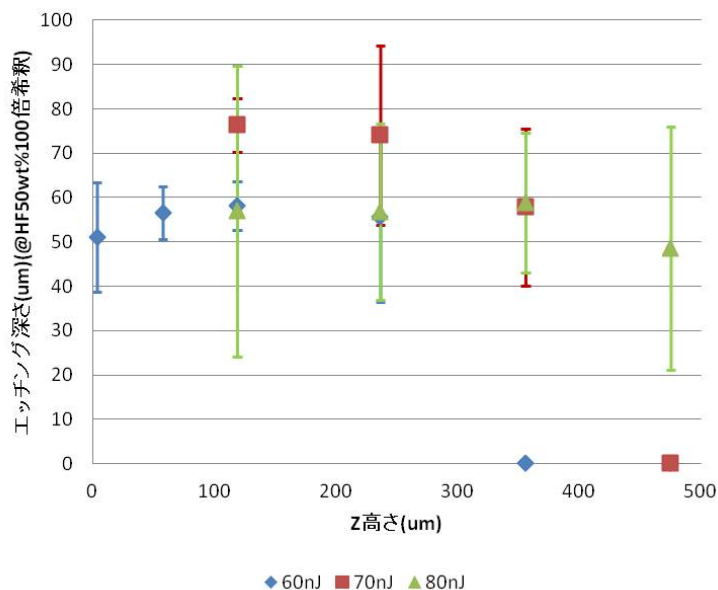
エ. 深さ方向へのアプローチ

前節にて2次元的な加工が実現できることを示したが、これを3次元にするためには表面近傍に限った検討ではなく、基板深部へのナノ加工の実現が必須となる。そこで、従来の直線偏光を用いたナノ加工技術を深部へ展開すべく検討を行った。深部では、散乱やデフォーカスの影響で改質閾値近傍のパルスエネルギーを照射しても、集光部ではそのフルーエンスが変化するため表面近傍とは異なった照射条件が必要になると考えられる。そこで、表面からの深さと改質に必要な入射パルスエネルギーの関係を見積もるための以下の実験を行った。パルスエネルギーには表面近傍でナノオーダの加工ができる60 nJ/pulseのほかに、70, 80 nJ/pulseを加え、それぞれのパルスエネルギーで表面から120, 240, 360, 480 μm 内部へ照射をおこない改質部の形成を試みた。その他の照射条件は、中心波長800 nm、パルス幅160 fs、繰返周波数200 kHz、走査速度1 mm/secであり、改質後にHF 50wt%を100倍希釈した水溶液を用いてエッチングを行い、その後顕微鏡にて観察を行った。その断面写真を図②-(1)-1-2.21に示す。表面から120 μm 内部に照射した場合、60nJでも表面近傍と同様の加工が可能であったのに対し、表面から360 μm 内部ではエッチングが可能な改質部は形成されず、エッチングが進まないことが分かった。70 nJ/pulseの場合、表面から120 μm の内部に加工した場合、単層の改質を形成することが可能であったが、光軸方向の径が長い。しかしながら、70 nJ/pulseでは、60 nJ/pulseで加工できなかった表面から360 μm 内部へも微細孔の形成が可能である。ただし、480 μm 内部ではナノ加工はできない。さらに80 nJ/pulseにパルスエネルギーを上げると、表面近傍では単層改質ではなく周期構造の本数が増えるため、表面から120 μm 内部では短径自体が大きくなってしまう。しかしながら表面から480 μm 内部であったとしても微細孔の形成が可能となる。このとき、80 nJ/pulseでは表面から120 μm 内部では周期構造の本数が3本となり短径が太くなっていたものが、表面から480 μm 内部では、単層で改質が実現できることが確認できる。これは、散乱やデフォーカスの影響でフルーエンスが低下することにより焦点では改質閾値近傍のエネルギーになっているからと推測される。また図②-(1)-1-2.22はその時の測長結果をまとめたものであるが、エッチングの深さは、パルスエネルギーを一定とした時、高さを変えても変化はなく、エッチング可能な改質部が形成されていれば、同じエッチングレートになることがわかった。

		パルスエネルギー(nJ/pulse)		
		60	70	80
基板表面からの高さ(μm)	120			
	240			
	360			
	480	写真無し		

図②-(1)-1-2.21 表面からの高さとパルスエネルギーの関係

Z高さ vs エッチング深さ

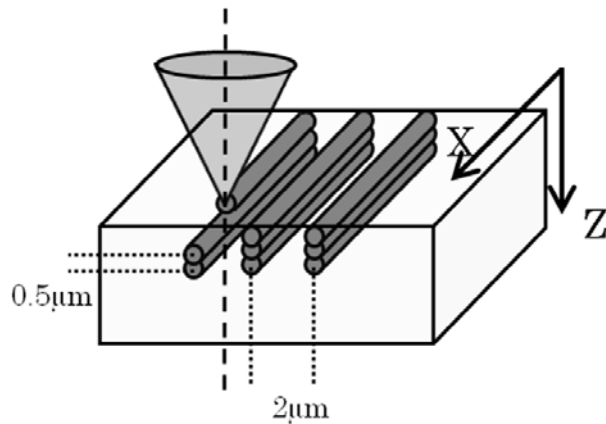


図②-(1)-1-2.22 Z高さのエッチング深さ依存

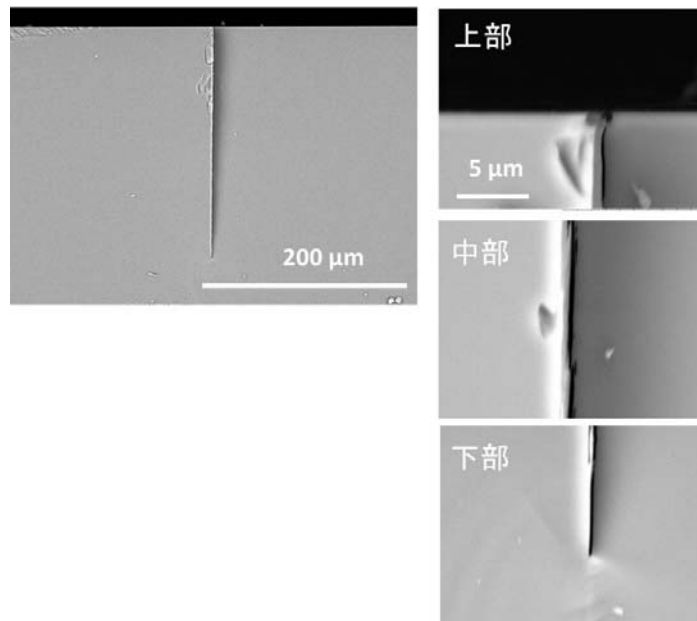
オ. トレンチナノ構造の作製

表面2次元的な加工に加え、ガラス深部へのナノ加工もパルスエネルギーを最適化することでナノ流路を自在に作製にできることが確認できたので、上記技術を組み合わせてナノ幅を持ったトレンチ構造の作製をこころみた。図②-(1)-1-2.23 にレーザー照射方法を示す。トレンチ構造を作製するために、合成石英基板内部の X 軸方向に沿って、レーザー照射を行い、その後、集光部を Z 軸方向に 2 μm 高さを変え、レーザー改質部を形成する動作を繰り返しトレンチ状に改質部を形成した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成している。以前にも同様の実験を行っているが、今回は 200 μm の深さまで改質部を形成している点が異なる。パルスエネルギーは、単層改質に加え、光軸方向に長く形成される 70nJ/pulse を用い、その他レーザー照射条件は、中心波長 800 nm 、パルス幅 160 fs 、繰返周波数 200 kHz、走査速度 1 mm/sec である。次いで、改質後に KOH にて開口幅が約 200nm 程度になる条件でエッチングを行い、その後、破断により断面を露出させ断面 SEM 観察を実施した。その結果を図②-(1)-1-2.24 に示すが、上部と下部いずれも太さに差はなく幅 200 nm 程度の超高アスペクト比トレンチが形成できていることが確認できる。このことからエッチング液はエッチング開始と同時にほぼ底部に到達していると考えられる。なお、このと

きの深さは約 $200\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比になおすと 1000 になる。



図②-(1)-1-2.23 トレンチ構造のレーザー照射方法を示す模式図



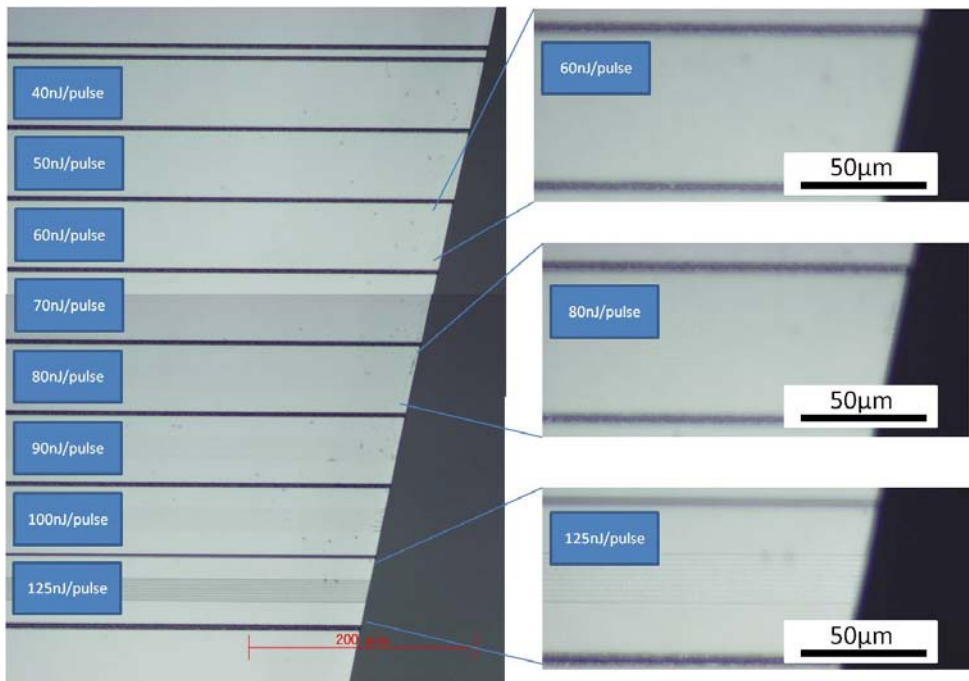
図②-(1)-1-2.24 トレンチ構造

c. 曲率を持った加工の検討

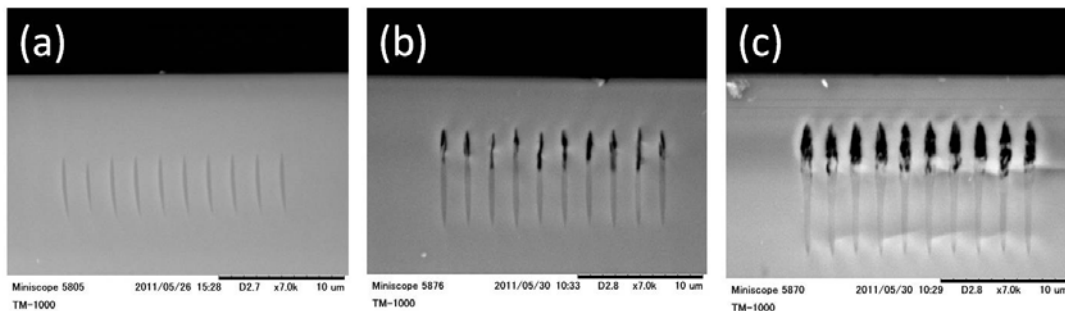
前節まででえられたナノオーダの加工技術は、ガラス内部に集光させたフェムト秒レーザーの焦点を偏光の向きに対して垂直走査しなければならないことから、すべて直線に限った加工である。そこで、真の3次元化を目指して、基板表面近傍に曲率を持ったナノ流路を実現すべく検討を行った。直線偏光のように一定の方向を持った電場をガラスに照射すると、偏光に対して垂直な周期的配列をもった改質構造が形成される⁷⁾ことから、ランダムな方向

を持った電場をガラス内部に照射すると、規則的でないランダムな改質構造が形成できると期待される。これにより、様々な向きにエッチングレートの早い改質部が形成できるため、それら改質部が準連続的につながり曲率を持った微細孔の形成が可能となると期待できる。そこで、我々は電場の向きが高速に変化する円偏光を用いて改質を実施し、ナノ空間作製を試みた。ナノオーダの加工を実現するためには円偏光での改質閾値を探す必要があるため、まずパルスエネルギーをパラメータにして加工を行った。1/4 波長板にて直線偏光から円偏光に変換したレーザー光を、中心波長 800 nm, パルス幅 190 fs, 繰返周波数 200 kHz、走査速度 1 mm/sec と固定し、パルスエネルギーを 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125 nJ/pulse と振って改質形成を行った。その後 KOH 2mol/l 40°Cの条件で 5 時間 42 分エッチングを行った後、顕微鏡にて観察を実施した。エッチング後の外観写真を図②-(1)-1-2.25 に示す。図②-(1)-1-2.25(a)は基板面から観察した鳥瞰図である。まず、直線偏光では 60nJ/pulse で数 100 μm 以上の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないことがわかる。偏光の向きが一定でないため、改質部が十分成長していないことが考えられる図②-(1)-1-2.26 にそのときの断面写真を示すが、80nJ 条件で加工したサンプルの断面観察では微細孔の形成が確認できるが、基板面から観察すると深さ方向にはエッチングはほとんど進んでいない。これは、エッチングが進む改質部は形成できているが、改質部が連続的につながっていないためエッチングが進んでいかないと考えられる。さらにパルスエネルギーを上げて、改質をおこなったところ、125nJ を超えたあたりでエッチング量が急激に大きくなることが確認できる。従って、円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、ランダムライクな改質部を連続的につなげるために、直線偏光の閾値より 1.5~2 倍程度のパルスエネルギーが必要であることが新たに分かった。この時の流路幅は 900 nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。

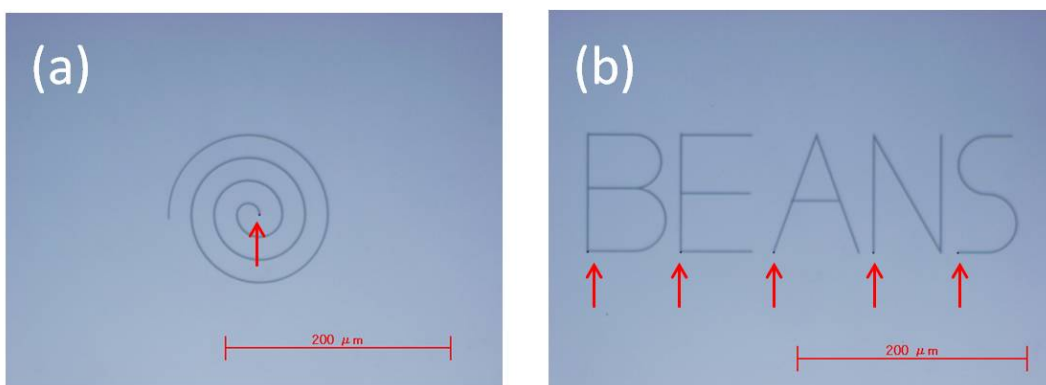
この技術を用いて作製した曲率を持った微細孔のデモンストレーションを図②-(1)-1-2.27 に示す。図②-(1)-1-2.27 の矢印はエッチング液を侵入させるための縦穴である。以上の結果により、円偏光で改質することで文字や曲線をナノオーダで高速に加工できることが確認でき、本検討によりナノオーダの 2 次元的な加工が可能であることが実証された。



図②-(1)-1-2.25 円偏光によって改質したサンプルのエッチング後外観



図②-(1)-1-2.26 円偏光によって改質したサンプルのエッチング後の断面観察。パルスエネルギーはそれぞれ(a) 60nJ/pulse, (b) 80nJ/pulse (c) 125nJ/pulse。

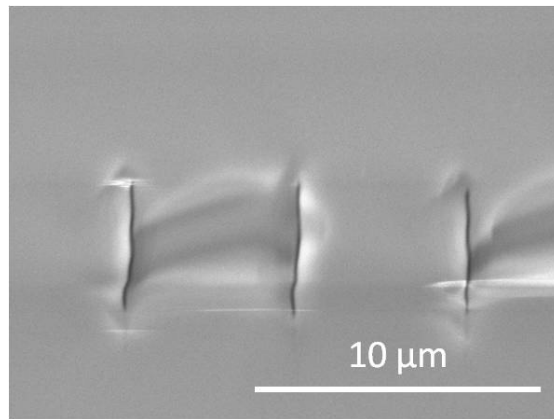


図②-(1)-1-2.27 円偏光加工によるデモンストレーション

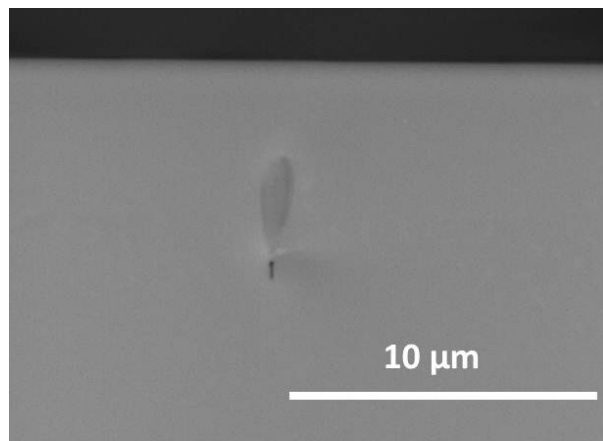
d. 石英以外のガラスの検討

以上説明してきたとおり、石英ガラスに関しては、自在にナノ流路加工ができることが確認できた。しかし、石英ガラスは、加工が容易である点や、不純物を含まないことから現象整理や考察が容易である等のメリットがある半面、非常に高価な材料であるため産業に広く展開するには足かせになる懸念がある。また、一般的にガラスには異物がたくさん含まれているので、フェムト秒レーザーを照射することでプラズマ化した時、様々な大きさの電荷が存在することから、プラズマ電子の分布が石英のように整然としないことで石英ガラスとは異なった現象を引き起こすことが推測され、学術的にも興味深い。そこで、石英ガラス以外で代表的なガラスであるホウケイ酸ガラスについてナノ流路形成を試みた。

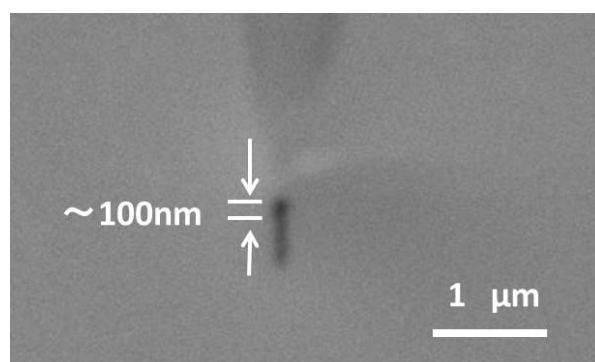
まず電子部品分野で代表的なホウケイ酸ガラスであるパイレックスガラスについて検討を行った結果について述べる。石英ガラスと同様に、改質閾値を模索すべく、パルスエネルギーをパラメータにした検討を実施した。照射条件として、中心波長 800 nm、パルス幅 190 fs、繰り返し周波数 200kHz、N.A.0.8、走査速度 1 mm/sec、偏光⊥走査方向と固定し、パルスエネルギーを 10 - 400 nJ/pulse と振った。その後、KOH 2mol/l 40°Cで3時間エッチングを行い、顕微鏡によって断面観察を行った。結果、パイレックスガラスは図②(1)-1-2.28に示すように 100 nJ/pulse でナノオーダーの加工ができていることが確認された。エッチング深さは走査方向に起因したばらつきはあるが、Max で 1.1mm 程度のエッチング深さが得られている。しかし、200 - 400 nJ/pulse の条件ではエッチングは進行せず、改質条件にスポット的な条件が存在していることがあわせて明らかになった。また、同じホウケイ酸ガラスであっても D-263 を用いると全く異なる結果が得られている。とくに N.A. を大きくして加工したときには図②-(1)-1-2.29、図②-(1)-1-2.30 に示すように改質先端にのみナノ流路が形成可能であることを見出した。なお、このときの流路の深さは最大で 10 μm 程度である。このことは、ガラス組成の影響でプラズマ電子の分布が大きく異なることを示唆する結果であり、今後その詳細を検討していきたい。



図②-(1)-1-2.28 パイレックスガラスのナノ加工



図②-(1)-1-2.29 D263 のナノ加工



図②-(1)-1-2.30 図②-(1)-1-2.29 の拡大改質部写真

e. 応用デバイス

ナノ流路を用いた応用デバイスとして、マイクロチップやバイオ分野を中心に検討を行った。その中で、ナノ流路を基板内部に形成することで特徴が出せるデバイスであるであるバクテリア単体捕捉デバイス (Single Bacterium Culture Device (以下 SBCD と記載)) と、ドロップレット作製デバイスの2種類のバイオチップについて実際に作製し評価を行った。以下でその詳細についてまとめる。

ア. バクテリア単体捕捉・培養デバイス

フェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって形成されるナノ流路の応用デバイスとして、SBCD を提案する。SBCD はバクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独で観察するデバイスである。従来バクテリアは群で取り扱われてきたため、単独でバクテリアを観察する試みは今までなされていない。そのため SBCD を用いたバクテリアの単体観察は新たなバクテリアの生体反応や、仕組みなどを知るうえで有効なデバイスとなり得る。SBCD の構造は、ピペットを水平に配するが、ピペットの少なくとも一辺をバクテリアサイズ (通常サブミクロンオーダー) よりも小さくことで、バクテリアを単独で捕捉し、捕捉したバクテリアを高倍率の光学顕微鏡で裏面から観察することが可能となる。

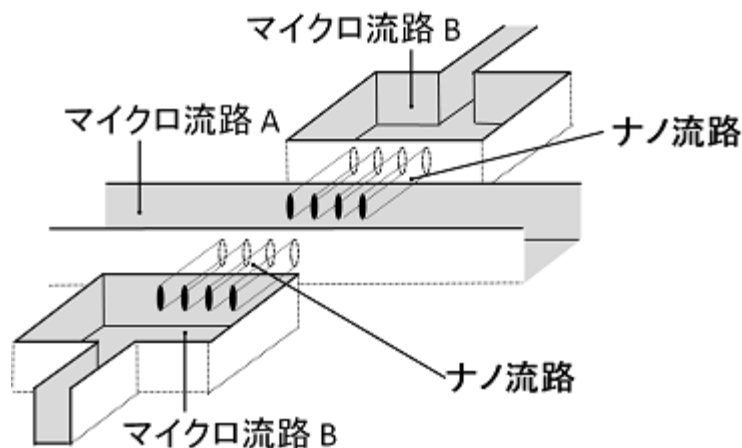
フェムト秒レーザーアシスト・エッチングを用いれば、上記デバイスの水平ピペットを容易かつ歩留まり良く形成することが可能となる。そこで水平ピペットがフェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって加工された上記デバイスを作製し、SBCD としての動作確認をおこなった。以下ではその結果について報告を行う。

● SBCD の設計及び作製

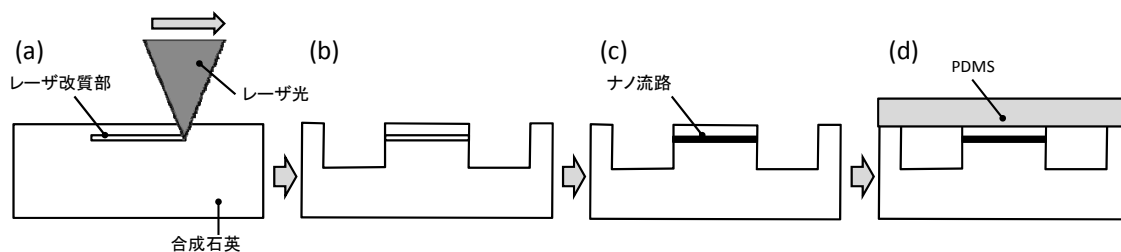
図②-(1)-1-2.31 に SBCD の構造の模式図を示す。SBCD は対向するマイクロ流路の間に連通するようにナノ流路を設けた構造であり、前記ナノ流路はフェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって形成される。マイクロ流路の一方 (マイクロ流路 A) はバクテリア搬送用のマイクロ流路であり、他方のマイクロ流路 B はバクテリア捕捉時に減圧するためのものである。減圧用のマイクロ流路 B を減圧することで、ナノ流路入口付近に存在するバクテリアを捕捉する。また、捕捉されたバクテリアは流路裏面より光学顕微鏡等によ

って観察することが可能である。SBCD のプロセスフローを図②-(1)-1-2.32 に示す。SBCD 形成工程は主に 4 行程からなる。まず、フェムト秒レーザー照射によって合成石英基板内部にレーザー改質部を形成し（第一工程(a)）、フォトリソグラフィ及びドライエッチングによって、マイクロ流路を形成する（第二工程(b)）。その後、ウェットエッチングによって、レーザー改質部の領域にナノ流路を形成し（第三工程(c)）、PDMS スラブを接合する（第四工程(d)）。

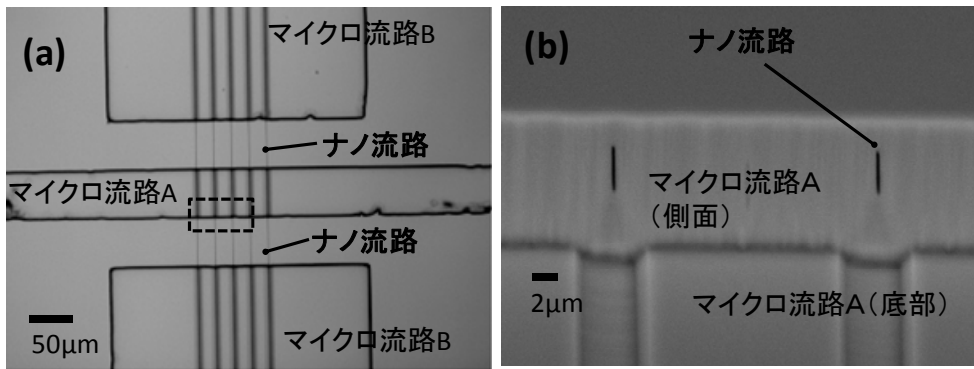
上記製造行程によって作製された SBCD の加工結果を図②-(1)-1-2.33 に示す。図②-(1)-1-2.33 では観察を容易にするため、第三工程を実施した後に観察を行っている。(a)は SBCD を上面から観察した光学顕微鏡写真で、(b)はナノ流路を斜め 45 度の角度から観察した SEM 像である。上記製造プロセスによって対向するマイクロ流路 A および B の側面を連通するナノ流路（高さ $\sim 4\ \mu\text{m}$ 、幅 $\sim 200\ \text{nm}$ 、長さ $\sim 55\ \mu\text{m}$ ）を設計通りに作製することに成功した。



図②-(1)-1-2.31 SBCD 型デバイスの構造を示す模式図



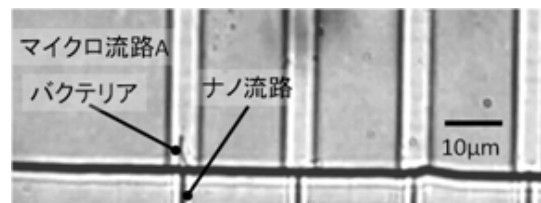
図②-(1)-1-2.32 SBCD 型デバイスのプロセスフロー



図②-(1)-1-2.33 加工された SBCD 型デバイスの観察像。(a)上面から観察した光学顕微鏡写真、(b)斜め 45 度上面から観察した SEM 像。

● 機能実証と課題抽出

作製した SBCD 型デバイスを用い、細菌の捕捉を試みた。今回、捕捉を行った細菌は *B. Subtilis* である。細菌の短径は 500 nm 程度でナノ流路の短径よりも細菌サイズの方が大きいため、ナノ流路は細菌を捕捉することが可能である。細菌を SBCD によって捕捉した観察写真を図②-(1)-1-2.34 に示す。幾つかのナノ流路入口では細菌の単独捕捉に成功した。しかしながら、細菌の保持時間は 1 時間程度であること、加えてサンプルによる捕捉時間のばらつきが大きく、培養デバイスとして用いるには、より安定的に捕捉できる構造を模索する必要がある。加えて、ナノ流路の形状が、スリット或いは略楕円形状となっているため、複数の細菌が一つのナノ流路に捕捉される確率が高く、細菌の単独捕捉の確率を高めることが今後の課題となる。

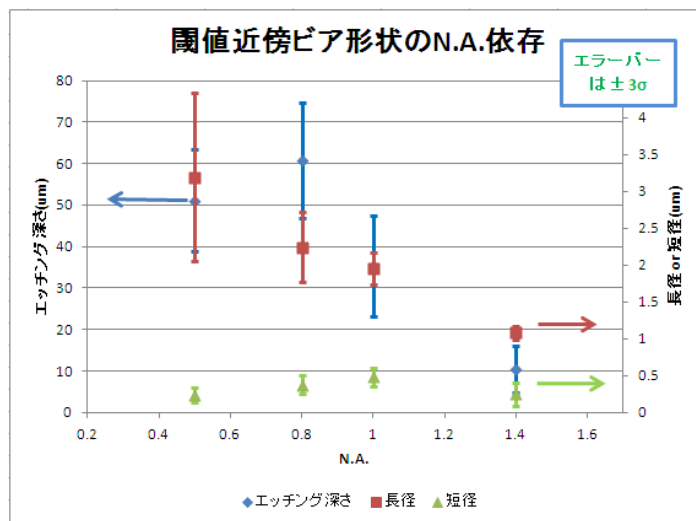


図②-(1)-1-2.34 捕捉された細菌を観察した光学顕微鏡写真。

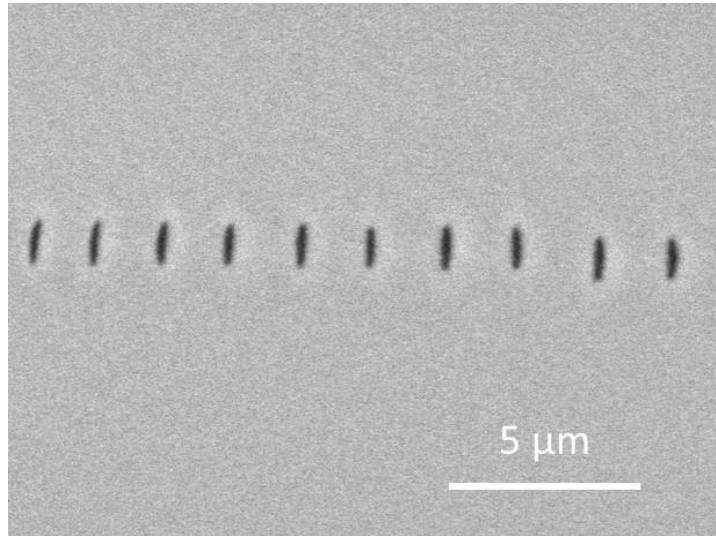
● 対策①～長径制御～

細菌の単独捕捉の確率を高めるには、ナノ流路の長径をより短くすることが有効である。改質部の形状に関しては、集光部での光強度分布が重

要となる。本研究で用いているフェムト秒レーザーは TEM00 モードのガウシアンビームであり、強度分布を円形に近づけるためには、レイリー長を小さくする、すなわち波長を短くするか、N.A.を大きくすることが有効であると推測できる。そこで、本研究では開口数をパラメータにした検討を実施した。上記に示した長径 3 μm のナノ流路はも N.A. 0.5 で加工したものであり、今回、0.8、1.0(W)、1.4(O)の対物レンズを用いて実験を行った。その他のレーザー条件は、中心波長 800nm、繰返周波数 200 kHz 走査速度 1 mm/sec であり、かつ、それぞれのレンズでパルスエネルギーを改質閾値近傍に調整したのち改質を行った。次いで 50wt% HF を 100 倍希釈した水溶液を用いて 30 min エッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-2.35 に示す。横軸に開口数を、縦軸にエッチング量を記載しているが、結果、想定通り N.A.が大きくなるにしたがって、長径は低減できていることが確認できる。N.A.(O)1.4 のレンズを用いたときの断面を図②-(1)-1-2.36 に示す。このときの長径は約 1 μm 程度と、N.A.0.5 の時に比べて 1/3 から 1/4 に低減できている。また、N.A.を大きくするにしたがい、エッチング深さが小さくなる傾向になるが、こちらについてはその原因は明確になっておらず検討を継続している。



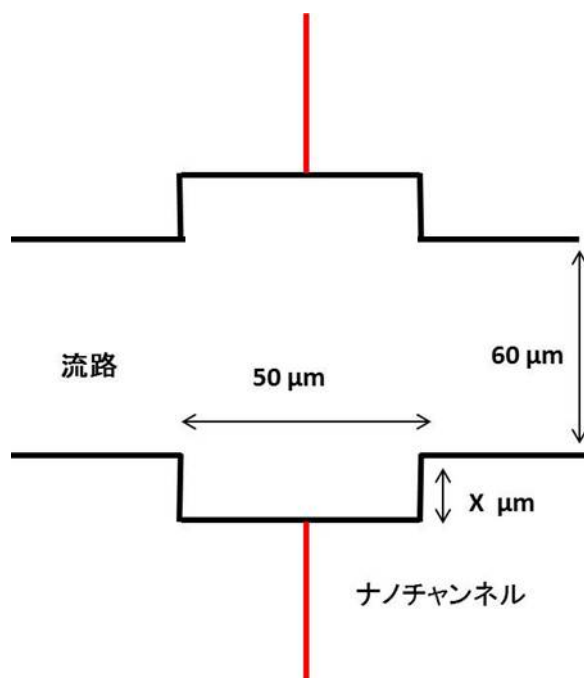
図②-(1)-1-2.35 開口数とエッチング量の関係



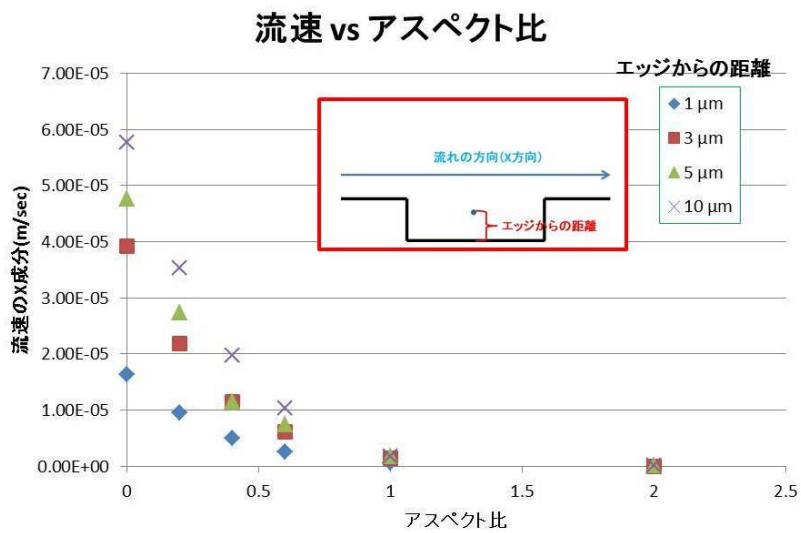
図②-(1)-1-2.36 N.A.1.4 を用いたときのナノ流路の断面 SEM 写真

● 対策②～くぼみ構造の検討～

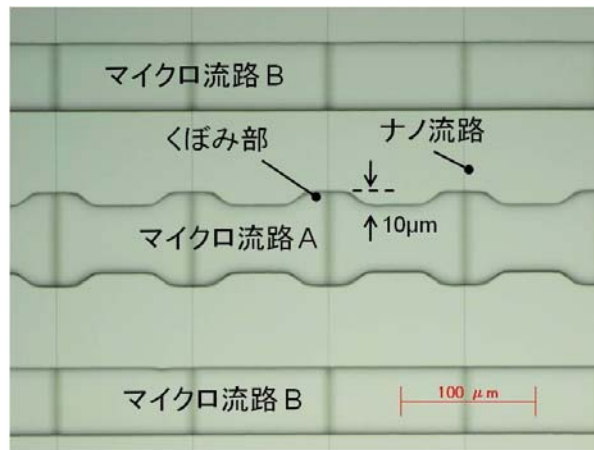
捕捉時間と安定性を向上させるためにマイクロ流路の補足部に図②-(1)-1-2.37 のようなくぼみをつけた構造を考案した。このような構造にすると、マイクロ流路が太くなる場所で流速が低減するため捕捉安定性が向上すると考えた。そこで、くぼみをつけることでどの程度の改善が見込めるかを見積もるために数値流体解析によりくぼみ部の流速の変化について計算を行った。計算に用いたマイクロ流路の構造を図②-(1)-1-2.37 そのものであり、マイクロ流路の深さは $10\mu\text{m}$ とした。また、計算上、流体の物性値として水を用い、流速は $40\mu\text{m}/\text{sec}$ を想定した。なお、この条件ではレイノルズ数は非常に小さくなるので、層流モデルで計算を実施している。パラメータはくぼみの深さ（図②-(1)-1-2.37 に X と記載）とし、壁からの距離 $1, 3, 5, 10\mu\text{m}$ で流速を計算した。流路高さの中間で X 軸方向の捕捉部の流速を計算した結果を図②-(1)-1-2.38 に示す。このグラフは横軸にくぼみのアスペクト比を、縦軸に流速の X 成分をとったものである。また、四角枠で囲ってある凡例は壁からの距離を表している。この結果から、 $10\mu\text{m}$ くぼみをつけると、くぼみなしと比べて流速を半分程度まで減速できることが分かる。そこで、図②-(1)-1-2.39 に示すように、マイクロ流路に $10\mu\text{m}$ くぼみをつけた構造を作製し、評価を行った。結果、捕捉時間は数倍に向上し約 5 時間の連続補足に成功した。



図②-(1)-1-2.37 マイクロ流路にくぼみを付けた構造



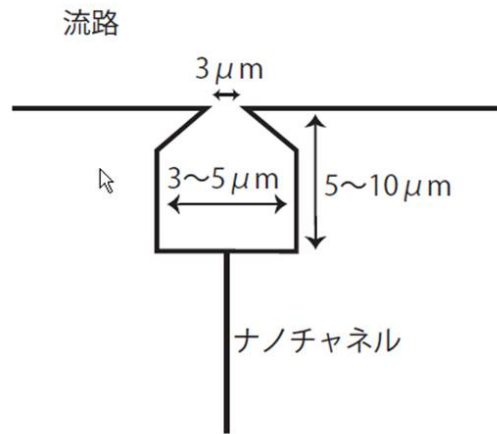
図②-(1)-1-2.38 流速と流路のアスペクト比の関係



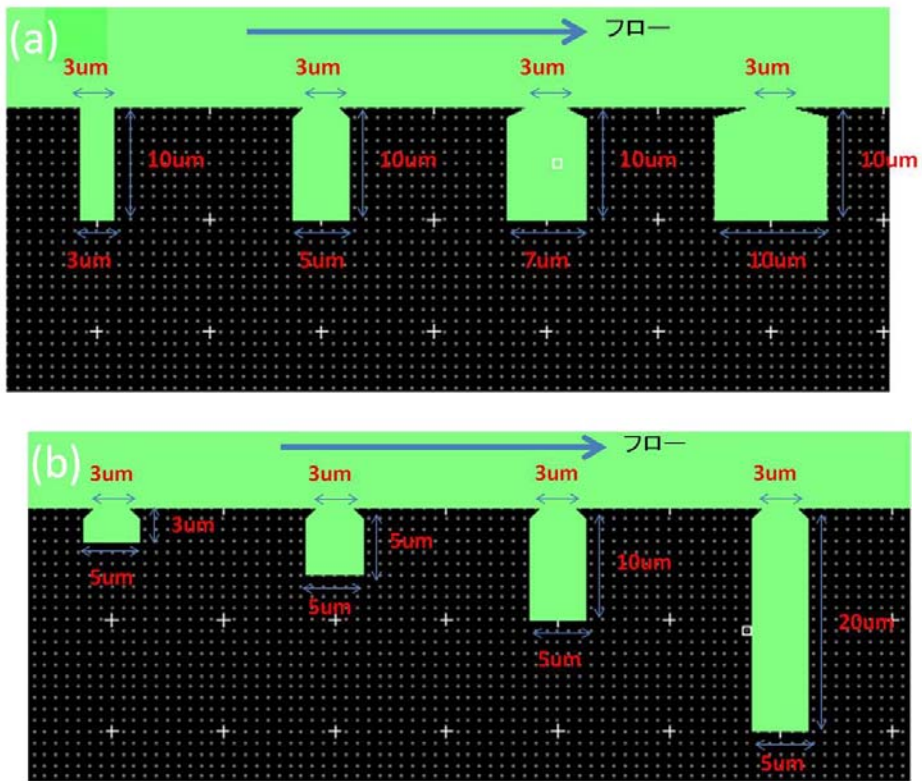
図②-(1)-1-2.39 補足部にくぼみをつけたマイクロ流路の構造

● 対策③～マイクロチャンバ構造の検討～

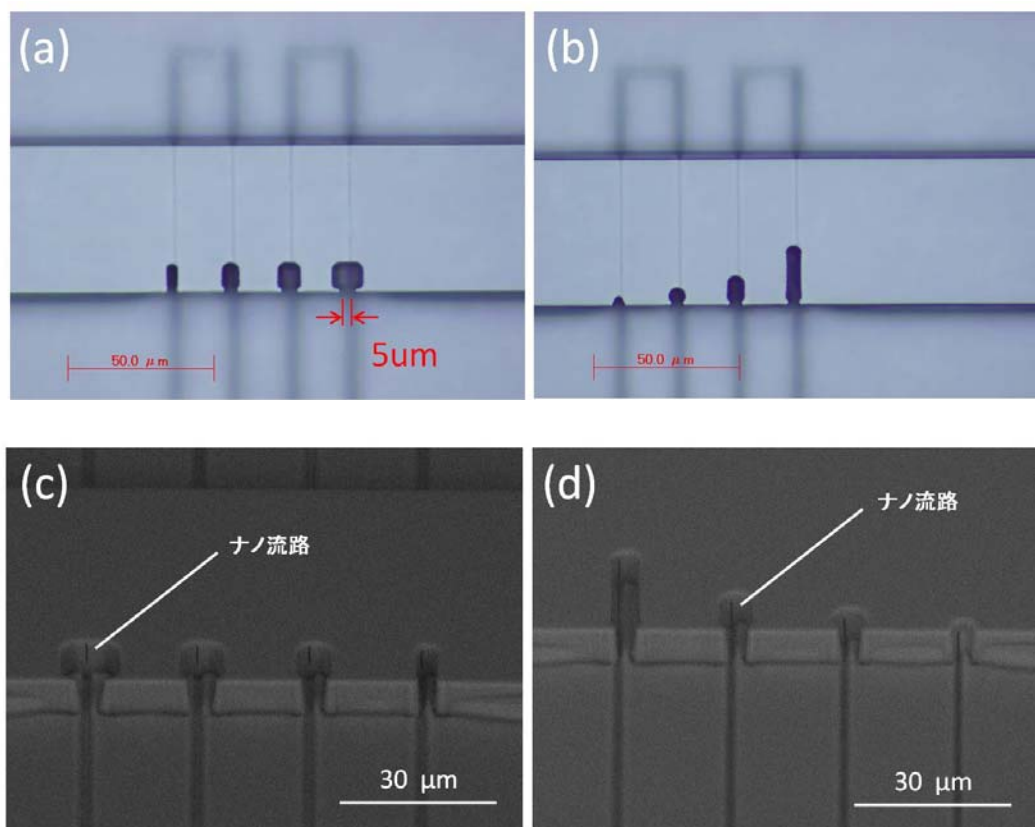
さらなる捕捉時間の向上と、捕捉時間のばらつき低減を目的に図②-(1)-1-2.40のような構造を考案した。これは、従来の構造からアスペクト比を高く、し庇を設けてマイクロチャンバ構造にしたものである。これにより、チャンバ内へのフローの影響を抑えることができるので流れによる影響をさらに小さくできる。加えて、庇の構造をテーパにし、かつ浅くすることで、チャンバ内部と外部の循環性を向上することができ常にフレッシュな液を供給できると考えられる。さらには、もし捕捉がはずれたとしても、少しの間であればチャンバ内にとどまることができると考えられるため、再捕捉できる可能性もある。そこで図②-(1)-1-2.41に示すようにチャンバの幅とチャンバの深さをパラメータにした設計でマイクロ流路の作製を行った。図②-(1)-1-2.41(a)の構造はマイクロチャンバの開口部の径を $3\ \mu\text{m}$ 、深さを $10\ \mu\text{m}$ と固定し、マイクロチャンバの幅を $3\sim 10\ \mu\text{m}$ と振ることで、庇の長さを変えており、庇の効果、影響を確認することを目的にしている。また図②-(1)-1-2.41(b)の構造はマイクロチャンバの開口部の径を $3\ \mu\text{m}$ 、チャンバの幅を $5\ \mu\text{m}$ と固定し、チャンバの深さを $3\sim 20\ \mu\text{m}$ と振ることで、フローの影響について差異をつけ最適化を図るものである。作製したデバイスを図②(1)-1-2.42(a)-(d)に示す。図②-(1)-1-2.42(a)、(b)は作製したデバイスの光学顕微鏡写真であり、図②-(1)-1-2.42(c)、(d)その断面SEM写真である。



図②-(1)-1-2.40 マイクロ流路の新規構造



図②-(1)-1-2.41 バクテリア捕捉デバイス新規構造



図②-(1)-1-2.42 作製したデバイス構造。(a)チャンバの幅をパラメータにした構造の光学顕微鏡写真。(b) チャンバの深さをパラメータにした構造の光学顕微鏡写真。(c) チャンバの幅をパラメータにした構造のSEM画像。(d) チャンバの深さをパラメータにした構造のSEM画像。

本デバイスを用いて評価を行った結果、72 時間以上にわたりマイクロチャンバ内に細菌がとどまっていることが確認された。これは細菌の生体評価の時間スケールとしては十分使用できるものであり、本構造は細菌を捕捉、培養できるデバイスとして非常に完成度の高いものと考えている。今後は本デバイスを用いて捕捉、培養を行い、細菌の生体評価実験へ適用していきたいと考えている。

イ. ドロップレット作製デバイス

基板上に微小な構造体を設けたマイクロ流体チップの登場以来、ドロップレットの作製やそれを用いた応用技術はマイクロ/ナノ流体工学の最も大きな研究分野の一つとして発展している^{8), 9), 10)}。中でも、バイオ・ケミカル分野では、たとえば、ドロップレット内での化学反応や生体分子合成、ドラッ

グデリバリなど、その応用範囲も広く、現在も世界中で活発な研究がおこなわれている。

現在のところ、マイクロ流路を用いて作製したドロップレットは数十 μm ～数百 μm の粒径分布のものが主流である。粒径がミクロンオーダーもしくはそれ以下の小さいドロップレットに関しては、その要望自体は潜在的に存在するが、実際にこれらをマイクロ流路チップで作製するとなると、その作製自体が困難であるのが実情で、さらにそれを用いた研究になるとほぼ手つかずの状態に近い。このような要望に対し、微小なドロップレット作製に関する論文がいくつか散見されるが^{11), 12)}、応用するために必要な、高速、安定、かつ容易に、となるといずれも十分なものとは言い難い。

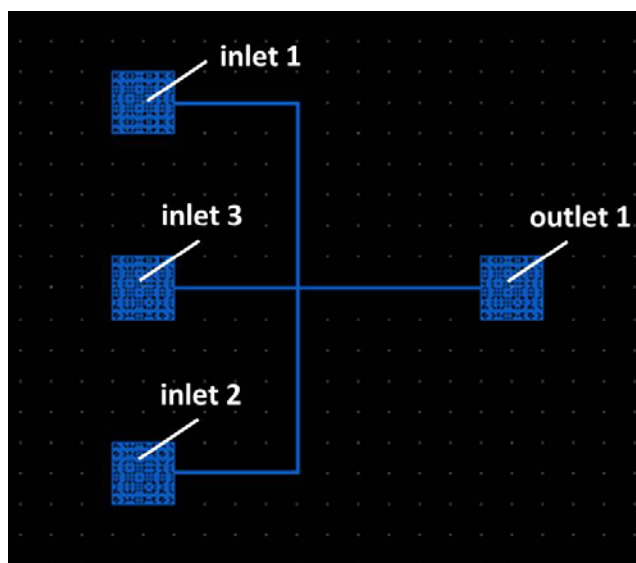
そこで、微小なドロップレットを高速、安定、かつ容易に作製するために、本加工成果により可能となったナノオーダーの流路形成技術を用いたドロップレット作製デバイスの提案を行った。本技術は、ナノオーダーの加工が容易であることに加え、流路を形成する場所が自在であることから、マイクロ流路の側壁に流路を設けることが可能である。このことは吐出部において基板と液体との接触面積を低減できることに等しく、より小さなドロップレットの作製が期待できる。

● デバイス設計について

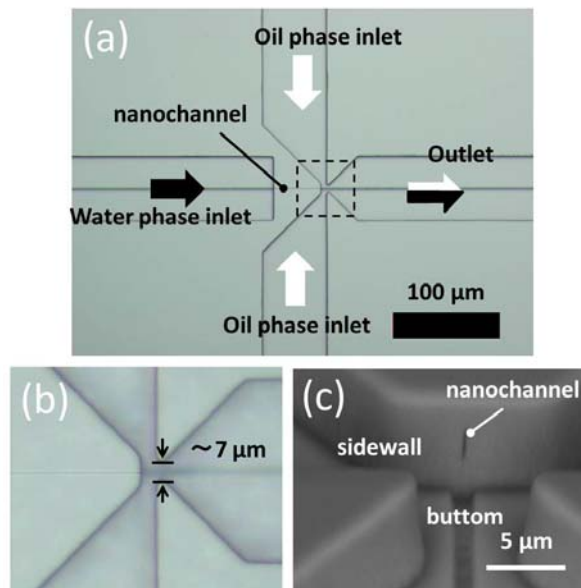
一般的にマイクロチップ上でドロップレットを作製するための流路構造は、Tジャンクション型¹³⁾とフローフォーカス型¹⁴⁾の2種類に大別される。Tジャンクション型は、T字状に形成された流路に液体を流すことで、流れの力によってせん断し、ドロップレットを作製する技術である。それに対し、フローフォーカス型は圧力、流速、界面張力の関係をバランスよく利用してせん断する技術である。今回は、微小なドロップレットの作製で実績のあるフローフォーカス型で主に評価を行った。加えて、我々の加工技術はナノ流路を容易に作製できることから、ナノ流路をクロスさせた流路構造を考案し、こちらについてもドロップレット作製を試みた。本構造ではナノ流路内部でせん断される場合と、水相と油相が平行に流れて、マイクロ流路に吐出されたときにせん断される場合と、2つのケースが考えられるが、いずれにせよ、小さなドロップレットの作製が期待できるものである。図②-(1)-1-2.43はデバイスの全体鳥瞰図であり、こちらは、inlet 1 と inlet 2 から油相を流し、inlet 3 から水相を流し、outlet に流れている図②-(1)-1-2.44にフローフォーカス

型の吐出部の外観写真を示す。、マイクロ流路を用いた一般的なフローフォーカスデバイスでは、中央部に形成されたくぼみ部による圧縮と、その先にある流路の広がりによる流れの減速が重要となる。なお、図②-(1)-1-2.44(b)は図②-(1)-1-2.44(a)の点線で囲まれたエリアの拡大写真であり、マイクロ流路で狭くなる個所の幅は約 $7\ \mu\text{m}$ である。図②-(1)-1-2.44(c)にナノ流路の SEM 写真を示すが、マイクロ流路凹部の側壁にナノ流路が形成されていることが確認できる。ナノ流路は幅 200nm 、高さ約 $3\ \mu\text{m}$ で $45\ \mu\text{m}$ の長さがある。

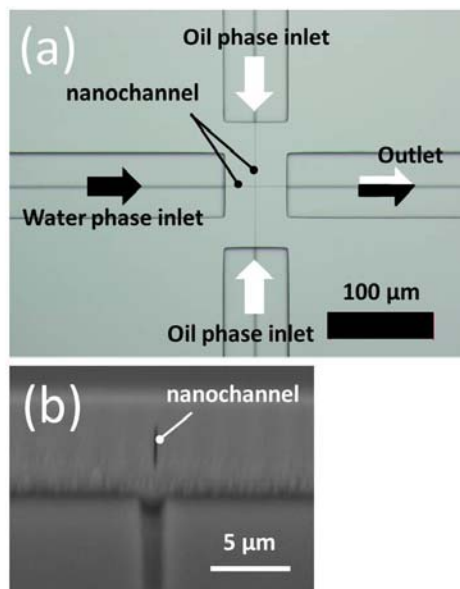
図②-(1)-1-2.45 に作製したナノ流路十字構造のデバイスを示す。図②-(1)-1-2.45(a)はデバイスの鳥瞰写真であり、上部および下部から油相が、左から水相が流れ、ナノ流路内部で混合しない2液が出会い右に流れていく。ナノ流路は、フローフォーカスの時と同様に幅は 200nm 、高さは約 $3\ \mu\text{m}$ であるが、流路長は $120\ \mu\text{m}$ および $60\ \mu\text{m}$ と長くなっている。



図②-(1)-1-2.43 デバイス鳥瞰図



図②-(1)-1-2.44 フローフォーカス型デバイスの外観



図②-(1)-1-2.45 ナノ十字構造外観

● ドロップレット作製実験

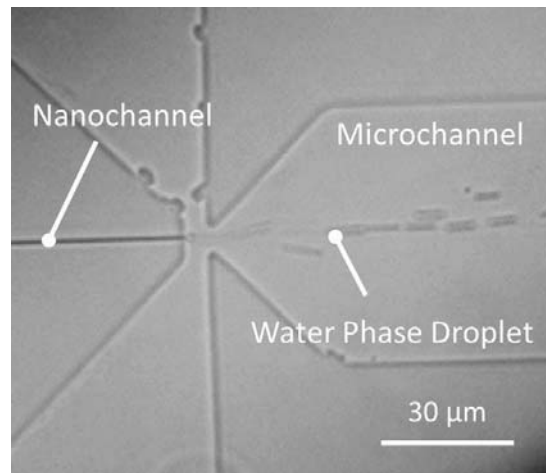
本研究では油相の中に水相のドロップレットの作製を試みている。油相にはミネラルオイルとシスロール DPHS の混合液を、水相には HEPES KOH pH 7.5、KCl、FDG(fluorescein di-β-D-galactopyranoside)、β-galactosidase を含んだ水溶液を用いている。これはのちにドロップレット内で酵素反応の評価を行うために、酵素とその基質を含み、また最適 pH に調整されたものになっている。

それぞれが溶解し合わない水相と油相をシリンジに用いて PDMS の穴を通じてマイクロ流路内に注入する。生成したドロップレットはハイスピードカメラで撮影し、その画像から粒径を測定して評価を行った。

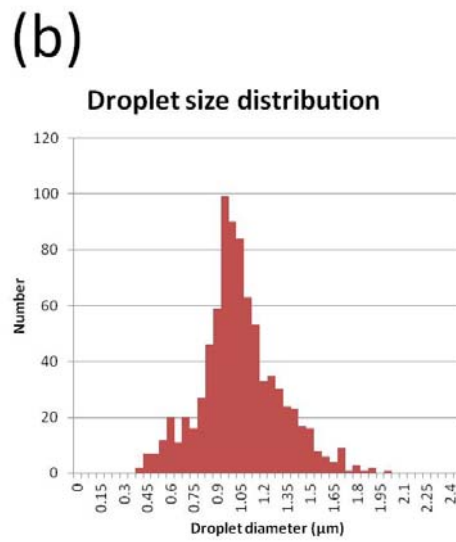
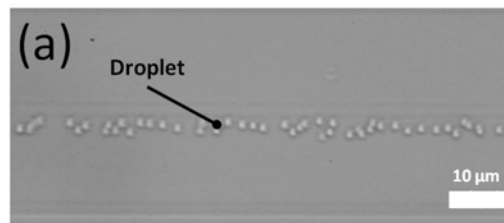
フローフォーカス型にてドロップレットを作製している様子を図②-(1)-1-2.46 に示す。ドロップレットの作製が確認できるが、詳細に観察を行うと、従来の技術で知られているような、マイクロ流路のくぼみ部でせん断されるものとは異なり、吐出部がナノ流路である場合には界面張力の影響が支配的になりマイクロ流路に出た瞬間にドロップレットが形成されていることが確認された。このことは、吐出部の流路がナノ流路とマイクロ流路の場合では、最適なデバイス構造自体も違うものになることを意味し、引き続き詳細な調査を行っていきたいと考えている。

作製したドロップレットの外観と粒径の分布を図②-(1)-1-2.47 に示す。粒径は正規分布であり、このことから本デバイスがドロップレット作製デバイスとして良好な性能を有していることが分かる。ちなみに、このとき作製したドロップレットの粒径平均は $1.1\ \mu\text{m}$ であり、標準偏差は $250\ \text{nm}$ であった。同じデバイスを用いて流速を変化させることにより、さらに小さなドロップレットの作製も可能である。現在得られている最少径のドロップレットの外観写真を図②-(1)-1-2.48 に示すが、このときの平均粒径は $680\ \text{nm}$ で、標準偏差は $190\ \text{nm}$ であった。

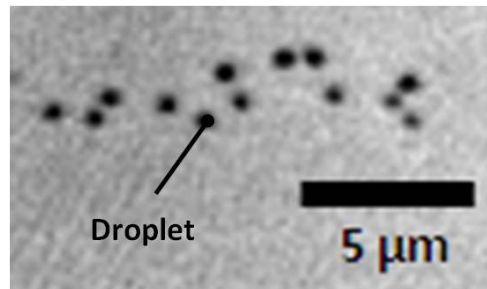
ナノ流路十字構造に関しても、フローフォーカスと同様に微小なドロップレットが作製可能であることが確認されている。現在のところ、前記記載のいずれの原理によりドロップレットが作製されているかまでは確認できておらず、今後詳細な調査が必要となる。ナノ流路十字構造のデバイスを用いて作製したドロップレットの外観写真を図②-(1)-1-2.49(a) に示すが、平均粒径は $650\ \text{nm}$ で標準偏差 $110\ \text{nm}$ であった。



図②-(1)-1-2.46 ドロップレット作製の様子



図②-(1)-1-2.47 ドロップレット外観と粒径分布

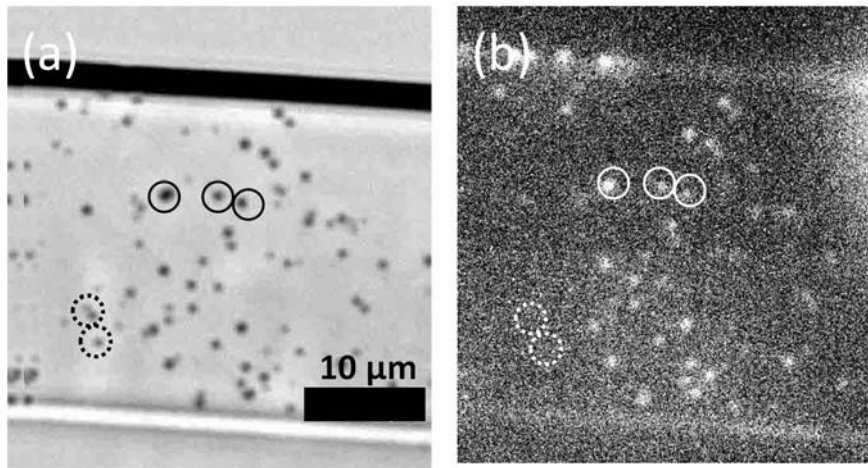


図②-(1)-1-2.48 小さなドロップレット

● ドロップレット内部での酵素反応

本ドロップレットがマイクロキャビティとしての機能を有していることを確認するために、ドロップレット内部での酵素反応について評価を行った。水相には酵素である β -galactosidase とその基質である FDG が混入されており、特に β -galactosidase は $1\ \mu\text{m}$ のドロップレット内に平均 0.5 個程度存在するようにあらかじめ濃度調整してある。本基質は、 β -galactosidase の存在によって分解され、無蛍光の FDG から蛍光色素であるフルオロセインに変化するため、蛍光強度をモニタすることで、ドロップレット内部での酵素反応が評価できる。

図②-(1)-1-2.49(a)と同じ場所を、ある一定の時間たった後に、蛍光を用いて観察した結果を図②-(1)-1-2.49(b)に示す。狙い通り、ドロップレットの形状を保った丸いものが光っていることが確認でき、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の微小空間であっても酵素反応場として十分機能し、そしてイメージングできることが分かった。詳細にみると、ラインの丸で囲ってある場所のように、明視野観察と蛍光観察の両方でドロップレットが観察できる個所と、ドットの丸で囲っている場所のように、明視野だとドロップレットが確認できるが蛍光では観察できない箇所の、2種類存在していることがわかる。明視野のみで確認できるドロップレットは内部に酵素が存在していないとみなすことが可能であり、このことは、微小なドロップレットを用いて1分子レベルの反応でさえ観察可能であることを示唆する結果である。今後、時間依存性と輝度の関係など、さらなる詳細な評価を実施する予定である。



図②-(1)-1-2.49 ドロップレット内部での酵素反応

f. 実証/基盤技術研究(H23-H24)まとめ

要素研究の成果を踏まえて、ウェットエッチングを中心としたナノ加工プロセス技術の向上、および新規応用デバイスの提案について検討を行ってきた。加工技術に関しては、エッチング液を HF から KOH に変更することで、アスペクト比の大幅な向上に成功した。ここでは温度と濃度をパラメータにした検討を実施し、濃度 2 mol/l、温度 40°C、エッチング時間 8 時間のときエッチング長 1.96 mm、開口幅～0.26 nm、アスペクト比 7000 以上のナノホール形成に成功している。さらに、反応速度の観点からその詳細についてまとめを行い、温度が低い場合に高アスペクト比が得られることを理論的に示した。実際に 8°C でエッチングを行った時には、アスペクト比 25000 のナノ流路の形成が可能であった。

また、円偏光を用いて改質を行うことにより、曲率を持ったナノ流路が形成可能であることを示した。ここでは、直線偏光では 60nJ/pulse で数 100 μm 以上の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないこと、また改質部が形成できたとしても閾値近傍では深いナノ流路は形成できないことを示した。今回の実験では円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには、直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、直線偏光の閾値より 1.5～2 倍程度のパルスエネルギーが必要であった。なお、この時の流路幅は 900 nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。

さらに、基板表面から 500 μm 程度の深部へのナノ流路形成についても成功

している。ここでは、表面からの高さごとにナノ加工をおこなうための照射条件が異なっており、それぞれに応じた条件が存在することを示した。さらにデモンストレーションとして、アスペクト比 1000 のナノトレンチ構造を作製し、その効果を実証した。

加えて石英以外のガラスを用いてナノ流路作製の検討も行ってきた。本稿ではホウケイ酸ガラスでの加工結果について述べているが、石英ガラスとは異なり、周期構造はできないこと、ガラスと条件によっては改質部の先端でのみナノ孔が形成できることを示した。

さて、以上が加工技術について本プロジェクトで得た成果であるが、その応用として、バクテリア単体捕捉・培養デバイス、および、ドロップレット作製デバイスを考案し検討を行った。ナノ流路構造に関しては N.A. を大きくすることで長径を低減させる検討を行い 1 μm 程度まで低減することができた。また、マイクロ流路構造に関しては、最終的に、捕捉部にくぼみと底を持った構造を提案し、72 時間以上の連続安定捕捉に成功した。今後は、バクテリアの生体を評価する検討を本格的に実施していきたいと考えている。

ドロップレット作製デバイスは、吐出するための流路をナノ流路とし、かつ、ナノ流路の開口部を側壁に形成することを特徴としたデバイスである。フローフォーカス型のマイクロ流路を用いて実験を行った結果、1 μm 程度のドロップレットが容易に作製できることが分かった。しかも作製したドロップレットの粒径は正規分布であり、今後の応用展開に向けて非常に期待のもてる結果であった。また、流速を変化させることで、より小さな平均 680 nm 程度のドロップレットが作製可能であることも分かった。さらに、ナノ十字構造でドロップレット作製を試みたところ、フローフォーカス型デバイスと同等レベルの 650 nm のドロップレットが作製可能であった。最後に、ナノ十字型デバイスで作製したドロップレット内部での酵素反応について評価を行い、アトリットルレベルの微小空間内において酵素反応の計測に初めて成功した。今後、これらを微小なチャンバに見立てた 1 分子計測の分野への応用も検討していきたいと考えている。

(1)-1-2-4 まとめ

本テーマの総括を行う。

最初の 3 年間は要素研究として、フェムト秒レーザー改質および改質部の選択エッチングを用いたナノ加工技術について、そのポテンシャル評価を行った。ここ

では、アブレーション閾値以下でフェムト秒レーザーパルスを表面近傍から深さ $30\mu\text{m}$ 以内の領域に照射することで、表面には周期構造を、内部にはナノオーダースケールの任意の 3 次元構造を自己形成的に形成可能な改質層が得られること、ドライエッチングを用いることで表面の周期構造の形状を容易に制御することが出来こと、ウェットエッチングを用いるとナノオーダーの開口幅を有する 3 次元構造を形成することが出来ること、などが主な成果としてあげられる。とくに HF を用いたウェットエッチングで改質部のエッチングを行った場合には、ドライエッチングで加工を行ったときよりも、より選択的な加工が可能で、最小幅 66nm 、深さ $5\mu\text{m}$ のトレンチ構造が、また、幅 200nm 、高さ $3\mu\text{m}$ の横孔を形成できることがわかった。

実証研究では、加工技術に関しては、さらにウェットエッチングを用いて詳細な調査を行い、エッチング液を KOH に変更してエッチングを行った時にはさらなる高アスペクト比をもつナノ流路が形成可能であることを示した。とくに濃度 2mol/l 、温度 40°C 、エッチング時間 8 時間の条件ではエッチング長 1.96mm 、開口幅 $\sim 0.26\text{nm}$ 、アスペクト比 7000 以上のナノホールが形成できることを確認した。さらなる発展として、温度をパラメータにした反応速度について詳細なエッチング特性の調査も行い、そのエッチング特性を明らかにした。KOH 2mol/L を用いたときに改質部の活性化エネルギーはシリコンよりも小さくなることが確認され、改質部は非常に反応性が高い状態となっていることが分かった。また、円偏光を用いて改質を行うことにより、曲率を持ったナノ流路が形成可能であることを示した。ここでは、直線偏光では 60nJ/pulse で数百 μm の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、 60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないこと、また改質部が形成できたとしても閾値近傍では深いナノ流路は形成できないことを示した。今回の実験では、円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには、直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、直線偏光の閾値より 1.5~2 倍程度のパルスエネルギーが必要であった。なお、この時の流路幅は 900nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。さらに、基板表面から $500\mu\text{m}$ 程度の深部へのナノ流路形成についても成功した。ここでは、表面からの高さごとにナノ加工をおこなうための照射条件が異なっており、それぞれに応じた条件が存在することを示した。そのデモンストレーションとして、アスペクト比 1000 のナノトレンチ構造を作製し、その効果を実証した。石英以外のガラスに関しては、ホウケイ酸ガラスを用いて加工を行ない、ナノ加工が可能であることを示した。た

だし、こちらは、改質部に周期構造ができず、改質部は石英ガラスとは本質的に異なっている。

以上がナノ加工技術の成果である。形成する流路が、直線か曲線か、表面近傍か深部か、などによってレーザ照射条件の調整し、必要なアスペクト比、構造などによってエッチング液を選定すれば、図②-(1)-1-2.50 に示すようなガラス内部に自由自在なナノ流路を形成できる。

本技術の応用として、石英ガラスに加工したナノ流路を用いてバクテリア単体を捕捉・培養できるデバイス（SBCD）と、ドロップレット作製デバイスについて検討を行った。

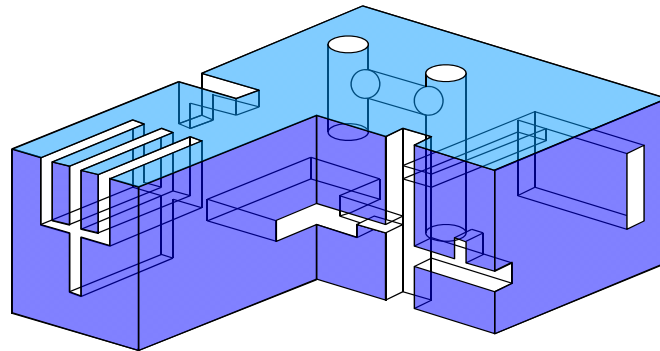
SBCD はバクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独で観察するデバイスである。これは、群れの中の生体ではなく、単独でバクテリアを観察できるため、相互作用の影響により見えなかった新たなバクテリアの生体反応や、その仕組みなどを調査できるところがおもしろい。SBCD の構造はピペットを水平に配するが、ピペットの少なくとも一辺をバクテリアサイズ（通常サブミクロンオーダー）よりも小さく設計する必要がある、このような構造がバクテリアを単独で捕捉し、捕捉したバクテリアを高倍率の光学顕微鏡で裏面から観察することを可能にした。作製した SBCD デバイスの評価を行ったところ、*B. Subtilis* の単体捕捉に成功した。しかしながら、バクテリアの保持時間は 1 時間程度であること、加えてサンプルによる捕捉時間のばらつきが大きく、培養デバイスとして用いるには、より安定的に捕捉できる構造を模索する必要がある。加えて、ナノ流路の形状が、スリット或いは略楕円形状となっているため、複数のバクテリアが一つのナノ流路に複数引きトラップされるなどの課題も明確になり、長径の低減とマイクロ流路構造の変更について検討を行った。特に流路構造に関しては、捕捉部にくぼみと庇を持った構造を提案し、72 時間以上の連続安定捕捉に成功した。今後は、バクテリアの生体を評価する検討を本格的に実施していきたいと考えている。

ドロップレット作製デバイスは、吐出するための流路をナノ流路とし、かつ、ナノ流路の開口部を側壁に形成することを特徴としたデバイスである。フローフォーカス型のマイクロ流路を用いて実験を行った結果、1 μm 程度のドロップレットが容易に作製できることが分かった。しかも作製したドロップレットの粒径は正規分布であり、今後の応用展開に向けて非常に期待のもてる結果であった。また、流速を変化させることで、より小さな平均 680 nm 程度のドロップレットが作製可能であることも分かった。さらに、ナノ十字構造でドロップレット作製を試みたところ、フローフォーカス型デバイスと同等レベルの 650 nm のドロップレ

トが作製可能であった。最後に、ナノ十字型デバイスで作製したドロップレット内部での酵素反応について評価を行い、アトリットルレベルの微小空間内において酵素反応の計測に初めて成功した。今後、これらを微小なチャンバに見立てた1分子計測の分野への応用も検討していきたいと考えている。さらに、デバイス評価に関しては、粒径と流速の定量的関係や、ナノ流路などをパラメータにしたより具体的な評価を行う予定にしている。また、本稿では、安定性に関しては良好な結果が得られたことを示したが、その他、高速化、容易性については評価が不十分であり、改善の余地があると考えている。高速化に関しては、流路にかかる圧力の最適化が必要であるが、その他にも、吐出にナノ流路を用いた場合、マイクロ流路に出た瞬間に界面張力の影響でドロップレットが形成できることが今回の実験で確認されたことから T ジャンクション型で平行にナノ流路を並べるなどの方法でも 1 μm 程度のドロップレットが作製できると期待できる。しかしながら、高速化を目的にした加圧増には限界があり、容易性の観点からみると、やはりナノ流路での圧力損失の低減が求められる。条件・構造の最適化に向けて引き続き検討していく予定である。

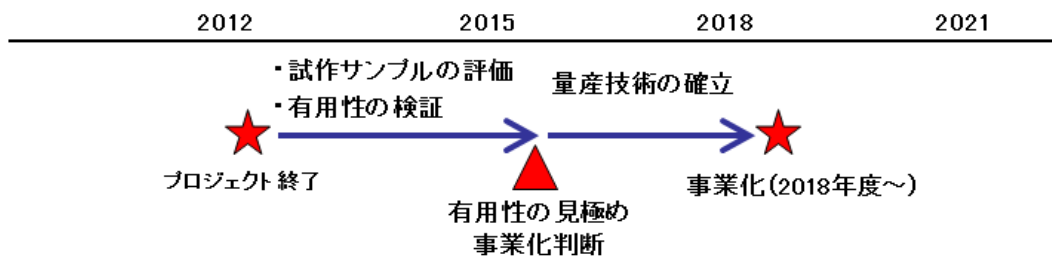
以上が、本プロジェクトで行った検討の全容である。フェムト秒レーザーアシスト・エッチングによりガラス基板内部にナノ流路を形成することにより、バクテリアの単体捕捉や、ナノドロップレットが作製可能なデバイスの提案を行った。これはいずれも凹状に形成したマイクロ流路の側壁にナノ流路を形成していることを特徴としている点で従来の技術とは異なる。

プロジェクト終了後のスケジュールを図②-(1)-1-2.51 に示す。終了後最初の3年間で、試作サンプルの評価による本技術の有用性を見極めを行う。その後、継続と判断できる材料があれば量産化技術を確立し、事業として展開していきたい。



図②-(1)-1-2.50 本プロジェクトで実現できるナノ構造の例

実用化に向けたスケジュール(構想)



図②-(1)-1-2.51 今後の予定

参考文献

- 1) A. Marcinkevicičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, H. Misawa, J. Nishii, "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica", *Opt. Lett.* 26, p277-279 (2001)
- 2) H. Wakioka, O. Nukaga, S. Yamamoto, T. Suemasu, and H. Hashimoto, "True 3D Through-Hole Interconnections", *International Conference on Electronics Packaging (ICEP 2009)*
- 3) Rod Taylor, Cyril Hnatovsky, and Eli Simova, "Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanoclacks inside fused silica glass", *Laser & Photon Rev.* 2, No1-2, 26-46 (2008)
- 4) Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qui, and K. Hirao, "Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses", *Phys. Rev. Lett.* 91, pp.247405-1-4 (2003)
- 5) V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, "Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica", *Phys. Rev. Lett.* 91, pp. 057404-1-4 (2006)
- 6) Haruki Sumi, Satoshi Kiyama, Takuro Tomita, Shuichi Hashimoto, "Femtosecond laser-assisted etching of Pyrex glass with aqueous solution of KOH", *Applied Surface Science* 255, 9758–9760 (2009)
- 7) R. S. Taylor, E. Simova, and C. Hnatovsky, "Creation of chiral structures inside fused silica glass", *Opt. Lett.*, Vol. 33, No. 12, 1312-1314 (2008)
- 8) G.M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics", *Nature*, 2006, 442, 368-373
- 9) P. Abgrall, N. T. Nguyen, "Nanofluidic Devices and Their Applications", *Anal. Chem.*, 80, 2326-2341 (2008)
- 10) Shia-Yen Teh, Robert Lin, Lung-Hsin Hung and Abraham P. Lee, "Droplet microfluidics", *Lab on Chip*, 8, 198-220 (2008)
- 11) Yung-Chieh Tan, Vittorio Cristini, Abraham P. Lee, "Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device", *Sensors and actuators B* (2005)
- 12) Lingling Shui, Albert van den Berg, Jan C. T. Eijkel "Scalable attoliter monodisperse droplet formation using multiphase nano-microfluidics", *Microfluid Nanofluid* 11, 87-92(2011)

13) T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake, "Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device", Phys. Rev. Lett., 86, 4163-4166 (2001)

14) S.L. Anna, N. Bontoux, and H.A. Stone, "Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels", Appl. Phys. Lett. 82 (3) (2003)

(1)-2 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

(1)-2-1 AV S2011

AVS 58th International Symposium & Exhibition(AVS2011)は、アメリカの真空科学学会が開催するカンファレンスであり、エネルギー(太陽電池等)、Low-K、High-K マテリアル、バイオフィアブリケーション、ナノマニュファクチュアリング、光透過性の導電体、トライボロジ等の研究分野について表面科学、界面状態、プラズマ科学、真空技術等の観点から議論がおこなわれていた。具体的な数字を示せば、140以上のオーラル、ポスターセッションの中で1300以上の発表と250以上の招待講演が4日間でなされた。トピックスは非常に多岐に渡り、日本の応用物理学会のような印象を受けるが、各セッションの初めにはその分野を引率する研究者が招待講演をおこない、強みや課題の包括的な内容が説明される事によって参加者の専門から少し離れているような内容でもその後の一般発表をスムーズに拝聴するための工夫がなされていた。BEANS プロジェクトでは以下の4件が採択され、研究成果を発表した。

1. Theoretical Analysis of Electron Transfer during the Process of Neutral Beam Generation
2. Energy and Angular Distribution Analysis for Neutral Beam and Application for Etching Simulation
3. High-Aspect-Ratio Silicon Etching using Large-Diameter Neutral Beam Source
4. Qualitative Research on Low-Damage Neutral Beam Etching Effect of Mechanical Properties

プラズマのセッションでは、多層配線において下層と上層配線をつなぐビア(Via)の形成を目的としたDeep-Etching 技術やグラフェンやSIOCなどの成膜技術プラズマによる有機薄膜のエッチング技術等の発表がおこなわれていた。これらの内容ではダメージフリーなエッチングやスキヤロップフリーといった問題が顕著になっている事を改めて実感でき、中性粒子ビームエッチング技術の目指している方向性が重要である事を確認できた。特にこれからの22nm, 13nm ルールの半導体プロセスにおいてプラズマダメージは半導体特性に深刻な影響を与えることが盛んに訴えられていた。このような問題点を克服するためには主に

300~450℃の熱を加えることによるトリートメントが行われ、特性の回復を図られることが多いようだ。このような分野でも中性粒子ビーム技術の応用が期待できると感じた。Neutral Beam and Low Damage Processing というセッションも開催され、東北大学の寒川らの研究グループから中性粒子ビームエッチング装置の効果を示す結果（主に酸化膜製膜について）や、シミュレーション技術の進捗技術によって報告がなされた。一般的にこのようなプラズマによるエッチングシミュレーションは現象が複雑で結果を予測する事は難しいが、紫外線によるダングリングボンドの欠損がない状況ではシミュレーションと実験結果によい一致が見られこれらの結果とプラズマエッチングを行ったときのディスマッチを比較する事でプラズマによるエッチング現象の解明に近づけるかもしれないということが主張された。私のポスターセッションではこの寒川らの発表内容を聞いた方からの質問が多く、中性粒子ビーム技術の関心度が高い事が感じられた。

(1)-2-2 MEMS 2012

MEMS2012 国際会議は MEMS 技術に関する研究者が毎年集う世界的な会議である。2012 年 1 月 29 日(日)~2 月 2 日(木)の 5 日間の期間に、フランス・パリにあるマリオットホテルで開催され、口頭発表 48 件、ポスター発表 298 件から構成されていた。口頭発表は 1 会場で行われるため、全ての発表を MEMS2012 に参加した方全員が聴講することができ、異分野からの幅広い意見が聞ける場となっていた。本会議では「RECOVERY OF PLASMA-INDUCED MECHANICAL DAMAGE IN RESONATORS USING NEUTRAL BEAM ETCHING: WAFER-SCALE VALIDATION BY ARRAYED CANTILEVERS」について発表し、その評価を得るとともに MEMS 関連情報の収集をおこなった。

ポスター発表において、中性粒子ビームエッチング装置構造については、通常のプラズマエッチングと中性粒子ビームエッチングを切り替える事ができるか？等の質問を受けた。もちろん、現在の装置構造では実現できないが、これは金属加工等に例えると、荒削りと仕上げ削りを同一の装置でおこなうようなイメージであり、この構造について特許性があるか検討する事となった。また、RF-MEMS 関連の研究発表では素子のノイズに着目した研究が多くなる傾向にあり、中性粒子ビームエッチングの効果が発揮できる可能性を感じた。

・ CMOS INTEGRATED SILICOON/GLASS-BONDED 3D FORCE/TORQUE SENSOR

Freiburg 大学より発表された研究は、基盤上に接着された Pyrex の圧力、剪力を周りにちりばめられた CMOS センサでひずみ検知する事により読み取るセンサであり、構造的に安定で衝撃に強い構造であった。このような CMOS センサと機械的な構造を組み合わせたデバイスにおいては、プラズマによる半導体素子の特性低下問題がどうしても発生するようである。

・ A 27MHz Temperature Compensated MEMS Oscillator With Sub-PPM Instability

本研究発表はデバイスの形状が BAW 振動子と呼ばれており、振動子の下部にはキャビティが設けられている構造であるが、電極のパターンは SAW 振動子の特徴も兼ね備えているデバイスである。シリコン酸化膜とシリコンの温度変化によるヤング率の変動をうまく利用し、圧電体下部にシリコンと酸化膜のメッシュ構造

を設け、温度変化による周波数変動を大変低く抑えてある。

・ Stochastic Gravity Sensor With Robust Output Using White-Noise Applied Bi-Stable State for Low S/N Environments

このデバイスはホワイトノイズのばらつきが正規分布に従うという特性をうまく利用した重力センサである。可動部にはプルインに十分な直流バイアスをパルス状に加え、固定部には増幅されたホワイトノイズを入力する。そしてプル印する確率から重力を判定する。この方式は従来の周波数変動等によるセンサとは異なる方式であり、プルイン時の信号は大きく、環境ノイズ（環境ノイズも正規分布に従う必要があると思われる。）に強い計測方法となっている。構造から当然の事ではあるが、入力するノイズの増幅率を変動することで、測定重力幅を調整する事が可能である。

(1)-2-3 AVS2012

American Vacuum Society International Symposium(AVS, アメリカ真空協会)は毎年米国で開催され、真空関連技術や半導体、表面科学、マイクロ・ナノテクノロジー等に関する幅広い研究者が世界中から集まる世界レベルの伝統的な国際学会である。本学会では26の部門からトータルで約1300件の講演があり、米国を中心として、ヨーロッパ、日本の他、アジア等の世界各国の研究者が参加していた。セッションは Applied Surface Science, Biomaterial, Electronic Material and Processing, Magnetic Interfaces, Graphene and Related Materials, MEMS and NEMS、Nanometer-Scale Science, Plasma Science, Thin Film, Vacuum Technology, 等に分かれており、各セッションでは各分野の著名な研究者らによる招待講演が多数おこなわれる共に一般の研究者・技術者らから最新成果を含む多数の発表が相次いだ。

MEMS and NEMS Poster Session において、「LOW DAMAGE ETCHING PROCESS FOR FABRICATING MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS (MEMS) DEVICES USING NEUTRAL BEAM」と題して、中性粒子ビームによる Si エッチングの研究成果のポスター発表をおこなった。この発表に対して中性粒子ビーム発生原理や低ダメージである理由や、どの程度のアスペクト比までエッチング可能であるのか、エッチングレートはどの程度であるのかといった質問があった他、本発表に対して多数の研究者らが大いに興味を示し、ナノデバイスの作製には低ダメージエッチングが重要であることや中性粒子ビームエッチングの優位性を議論した。これらの質疑応答から、中性粒子ビームを利用した MEMS デバイスを提案した研究成果に対する人々の関心の高いことが伺われると共に、中性粒子ビームという革新的技術を今後さらに世界中の研究者・技術者へ広く知らしめることが必要であると感じた。

以下に本学会において関連する研究発表について報告する。

・ Fabrication of Nanomechanical Switch Based on Ultrananocrystalline Diamond Nanowire (A. V. SUMANT et.al, Argonne National Laboratory)

マイクロ波プラズマ CVD 法で成膜したグレインサイズが 3-5nm のナノクリスタルダイヤモンド膜を、HSQ 膜をマスクとした EB リソグラフィーでパターンニングした後、RIE と ICP によってエッチングすることで線幅 50-100nm のナノワイヤー及びナノメカニカルスイッチを形成した。ナノクリスタルダイヤモンドを

用いることで 100ns のスイッチング速度を得ることが可能となった。最近、その耐高電圧性等からダイヤモンドパワーデバイス等の開発が発表されており、ダイヤモンドのナノスケール加工は今後重要な技術になると考えられる。本発表によりダイヤモンドのナノスケール加工が従来技術の応用によって可能であることがわかった。

・ Carbon Nanotube Templated MEMS: Three Dimensional Microstructures in Semiconductors, Ceramics, and Metals (R. C. DAVIS et.al, Brigham Young University)

はじめに基板上に Fe の触媒層からなるパターンを形成し、そのパターン上の垂直方向に長さ 600 μm 程度のカーボンナノチューブを成長させることで、カンチレバー等の 3次元 MEMS や半導体、セラミックデバイスを形成するというユニークな発想に基づいた研究であった。エッチング等のトップダウン手法によって高アスペクト比の 3次元構造を形成することは困難な場合が多いが、本研究のようなボトムアップ手法を用いることでデバイス製造プロセスが容易になることが予想される。しかしながら、本研究の方法を用いることができる材料はカーボンナノチューブ等の垂直成長可能な材料に限られるという制約がある。そのため本研究の方法により、材料は限定されるが 3次元構造を比較的容易に形成できる可能性が非常に高いと考えられる。

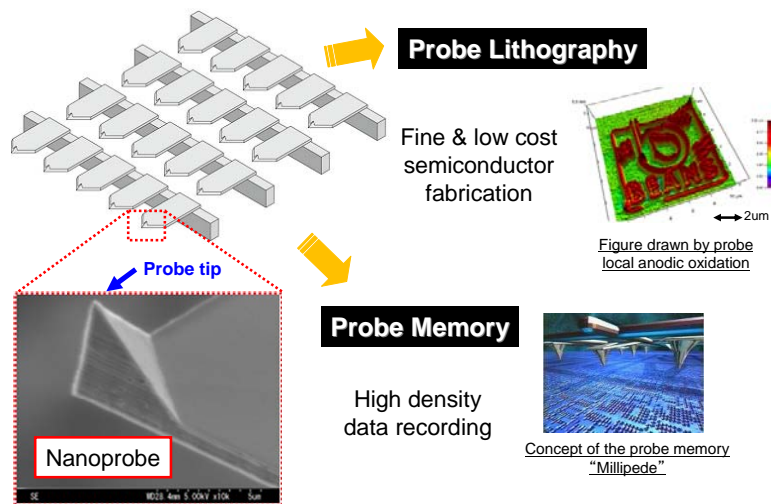
(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発

(2)-1-1 耐摩耗新構造マルチプローブとナノトライボロジー制御

(2)-1-1-1 はじめに

近年、コンピュータやインターネット技術の発展により、ユーザが取り扱うデジタルデータ、コンテンツの情報量が飛躍的に拡大している。しかし、こうした情報量増大のニーズとはうらはらに、情報の記録を担う半導体メモリの配線微細化やハードディスクドライブの記録密度向上に関して、技術的限界が叫ばれるようになってきている。この限界を打破するため、ナノスケールの微小先端を有するプローブをアレイ化したマルチプローブアレイデバイスを用い、微細な配線描画（プローブリソグラフィ）¹⁻³⁾ や高密度な情報記録再生（プローブメモリまたはプローブストレージ）⁴⁻⁶⁾ を行う技術の実用化が切望されている（図②-(2)-1-1.1）。



図②-(2)-1-1.1 マルチプローブアレイデバイスとその応用⁴⁾

こうした背景から、本プロジェクトではマルチプローブアレイデバイスの実用化を念頭に置き、以下の2つのテーマについて取り組みを実施してきた。

- 主としてプローブリソグラフィへの適用を念頭に置いた、耐摩耗新構造プローブの開発と、その実用化適用可能性の実証
- マルチプローブアレイデバイス全般の実用化を想定した、プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御技術の確立

以下に、それぞれのテーマについての取り組みの概略について述べる。

a. 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用

プローブリソグラフィ¹⁻³⁾が工業的に大規模に使用される微細加工技術となるには、スループットの向上やプローブ先端摩耗の抑制など、克服すべき大きな課題が残っている。プローブリソグラフィのスループットの向上には、プローブのスキャン速度を高速化することのみならず、複数のプローブを設け、それらが同時に描画動作を行うことが有効だと考えられている。しかし、スキャン速度を高速化すると、プローブ先端の摩耗が激しくなり、プローブ先端の電氣的接触が不安定化になり、プローブの有効寿命を縮めることがある。よって、プローブリソグラフィの描画特性を安定に維持し、プローブの摩耗による描画線幅の変化を防ぐため、プローブ耐久性を向上しなければならない。プローブリソグラフィを工業的に実用化するには、安く、安定的に供給できる耐摩耗特性に優れたマルチプローブの開発が不可欠である。多くの研究グループがマルチプローブアレイを用いた並列描画により、プローブリソグラフィのスループットを向上させることを試みてきた¹⁾。しかし、そのようなプローブアレイの微細化につれて高度なリソグラフィ技術を必要とするため、製造コストが高くなる。プローブリソグラフィの描画安定性は、プローブ先端の摩耗状態に強く依存している。従来では、プローブ先端に DLC (Diamond-like Carbon) などの硬い材料をプローブの先端にコーティングすることにより、プローブの耐久性を向上する試みがあるが、描画基板にダメージを与えてしまい、また微小領域での導電性確保と両立ができないなどの課題がある。また、非接触走査モードでプローブ先端の摩耗を減らすことができるが、スキャン速度の高速化が難しいため、プローブリソグラフィのスループットが低下してしまう。仮にこれらの問題がすべて克服されていても、プローブが任意パターンの描画能力を持っていなければ意味がない。

上記の議論をまとめると、プローブリソグラフィの実用化に際しては、以下の5つの課題が存在することになる。

- 1) プローブ先端の耐久性とナノ加工能力の両立
- 2) 低コスト量産適用可能プローブの作製方法の確立
- 3) 描画安定性向上

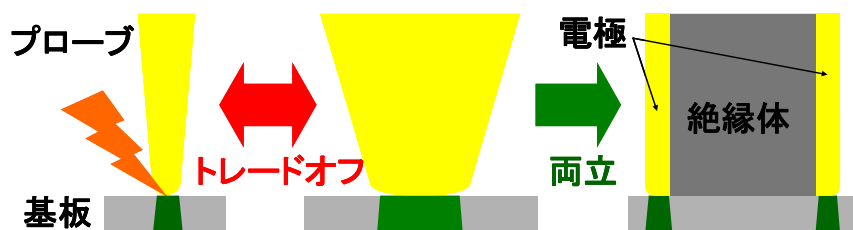
- 4) マルチプローブ化によるスループットの向上
- 5) 任意パターン描画能力

ア. 要素研究(H20-H22)

要素研究期間である H20-H22 の 3 年間においては、上記プローブリソグラフィの課題 1)、2)の解決に向けた取り組みを行った。具体的には、以下の項目を実施した。

- ・ 耐久性に優れたプローブの構造を考案する。
- ・ 先端電極部を数 100 nm まで微細化可能なプローブ構造を考案し、マルチ化をふまえた大面積加工に適用可能な製造プロセスを確立する。

前述したプローブ構造に対する機能要求を満たすため、本プロジェクトオリジナルの提案（特許取得済み）として、プローブ先端に耐摩耗ナノ構造を組み込んだ新しいプローブを考案した。同プローブは、マイクロスケールの機械的な接触部（絶縁性）とナノスケールの電気的な接触部（電極）を分離した構造になっている。これらの二つの部位が摺動対象に対して同時に接触するため、電極単一の場合と比較して相対的に接触面積が増大し、接触面圧が低減する分、摩耗量を抑えることができる。一方、プローブ先端が摩耗したとしても、先端に露出する電極の幅は常に一定であるため、通常の鋭利先端プローブのように描画されるパターンの幅が摩耗の進行とともに増大することではなく、常に安定した描画を実現できる（図②-(2)-1-1.2）。



図②-(2)-1-1.2 耐摩耗新構造プローブのコンセプト

プロジェクト開始当初には、鉛筆型耐摩耗プローブとトレンチ型耐摩耗プローブを提案した。ただ、これらのプローブ構造では、プローブの先端の電極部において、ナノスケールまでの微細化に課題があった。プローブ先端電

極幅の数 100 nm までの微細化を可能にするため、次に薄膜型のトレンチタイプの耐摩耗プローブを提案した。しかし、薄膜型のプローブの作製に FIB (Focused Ion Beam System) 加工が必要なため、プローブの作製プロセスを大面積加工に適用できなかった。これらの課題を受け、更なるプローブの構造改良を実施した。薄膜型の摩耗プローブの先端に庇構造を設置することにより、耐摩耗プローブの作製を大面積加工に適用できるようにした。この結果、中間目標を大きく上回り、先端電極幅を 30 nm まで微細化した耐摩耗プローブの試作に成功した。

イ. 実証/基盤技術研究(H23-H24)

H20-H22 の要素研究の結果を受けて、H23-H24 の実証/基盤技術研究期間においては、課題 3)、4)の解決に向けた取り組みを行う。更に課題 5)の解決についても、最終目標範囲を超えた取り組みとして、併せて実施する。具体的には、以下の項目を実施する。

- ・先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗プローブを作製し、メートル級の耐久性と描画安定性を実証する。
- ・大面積加工に適用可能なマルチプローブの構造および製造方法を確立し、複数本のプローブの並列描画によるスループット向上の可能性を示す。
- ・任意パターンの描画能力を有することを実証する。(最終目標範囲外取り組み)

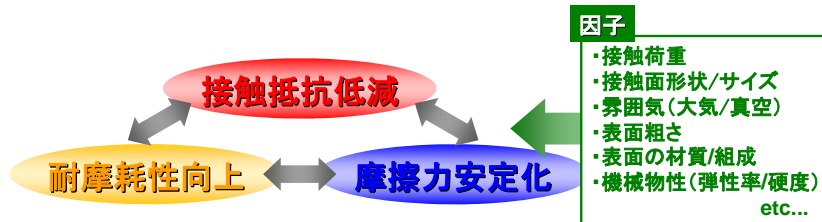
b. プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御

前節でも少し言及したが、プローブデバイスの実用化を考えた場合、描画パターンや記録ビットの均一性を保証するために、個々のプローブ先端における電氣的接触抵抗を低減させるとともに、デバイスの長寿命化のためにプローブ先端の耐摩耗性向上が必要になる。また、プローブ先端の精密位置決めのためには摩擦力の安定化も望まれる。しかしこれらの機能要求は、プローブ先端の摺動系を構成する諸々の因子の影響を介して、互いにトレードオフの関係にある(図②-(2)-1-1.3)。直径わずか数 nm~数 10 nm 程度という微小なプローブ先端サイズを維持しつつ、これら 3 つのトライボロジー的機能要求を同時に満たす系を実現した研究例は過去に存在していなかった。

トライボロジー的機能要求

- ・接触電気抵抗の低減（プロセス安定化）
- ・耐摩耗性の向上（高信頼性&長寿命化）
- ・摩擦力の安定化（精密位置決め）

→ 上記を、極力小さい電氣的接触面積（ ϕ 数nm～数10nm）で実現



図②-(2)-1-1.3 実用化に向けたトライボロジー的機能要求

前述した耐摩耗プローブ開発は、電氣的接触面積を小さく抑えつつ、耐摩耗性向上を狙った取り組みである。しかし、これに加えて接触抵抗低減、摩擦力安定化という、互いに二律背反するこれらの要求を両立し得る最適設計の実現のためには、電流が通過するプローブ先端のナノスケール接触面における接触抵抗、摩耗、摩擦力等の各種トライボロジー現象を的確に測定・評価・解明し、これを制御することが必須となる。しかし、デバイス動作を実証するデモンストレーション的な研究が先行する中で、こうしたある種『地道』な研究は立ち遅れており、このことがマルチプローブアレイデバイスの大規模な実用化を遅らせる原因の一つとなっていた。

ア. 要素研究(H20-H22)

上記を受け、要素研究期間である H20-H22 の 3 年間においては、プローブ先端ナノトライボロジー現象の中で最も解明が立ち遅れている『接触抵抗値』の評価および把握に焦点を絞り、まずは代表的ないくつかの系における接触抵抗挙動の評価系を立ち上げ、それぞれの系の基本的な特性の把握および理論的解析に取り組んだ。具体的には、以下の 3 項目を実施した。

- ・非摺動接触時における鋭利先端シングルプローブの接触抵抗挙動に関する評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。
- ・鋭利先端プローブをマルチアレイ化した際の摺動接触抵抗挙動ばらつきに関する評価系を立ち上げ、シングルプローブにおける挙動との比較を行

う。

・前述した耐摩耗新構造プローブを摺動接触させた際の、接触抵抗値と耐摩耗性の相関関係についての評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。

はじめに、プローブ先端の非摺動接触時における接触抵抗値と接触荷重との相関を評価し、古典理論との比較を行った結果、Archard の接触理論に基づく古典的Holmの式では接触抵抗が荷重の $2/3 \sim 1$ 乗に反比例するのに対し、実際のナノコンタクト領域では、接触面の清浄化および接触速度の低下を図ってもなお $2 \sim 3$ 乗に反比例し、古典理論との乖離が残存することを明らかにした。

次に、マルチプローブ評価装置を用いてマルチプローブ先端の接触抵抗値を計測し、シングルプローブにおける摺動接触時の挙動との比較を行った。結果として、個々のプローブ間の製造プロセスばらつきに起因する個体差の影響が顕著なものの、接触抵抗値の挙動はシングルプローブにおける挙動と概略等しい傾向になることが示された。

最後に、耐摩耗新構造プローブの摺動特性評価を実施した。プローブを構成する二物質が媒体に対して同時に接触しつつ、良好な電氣的が得られ続けるためには、電極材料、カンチレバー母材である Si、摺動対象媒体のヤング率および硬度をほぼ同程度とする必要があることを理論的に示した。上記の条件が満たされた系において、50 mm の摺動後にも、継続してプローブ先端の良好な導通が得られることを実証した。

イ. 実証/基盤技術研究(H23-H24)

H23-H24 の実証/基盤技術研究期間においては、評価対象となるプローブ先端ナノトライボロジー現象を『摩擦力』および『プローブ摩耗』にまで拡大し、『接触抵抗』と合わせた3現象に関してそれぞれ評価結果をもとに現象のモデル構築を目指す。更に、これらのモデルを念頭に置いた上で、従来の鋭利先端プローブを使用しつつも、実用化の指針となるいくつかの目標値の達成に向けたナノトライボロジー現象制御の可能性に取り組む。具体的には、以下の項目を実施する。

・摺動接触時における『接触抵抗』『摩擦力』『プローブ摩耗』の各種プロー

ブ先端ナノトライボロジー現象を記述するモデルを構築する。

・上記モデルを踏まえ、鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、メートル級摺動においてプローブの接触抵抗値を 1 MΩ 以下に抑えられることを実証する。

(2)-1-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

本開発項目が H22 年度までの達成目標（中間目標）として実施計画書に掲げていた内容は、以下の通りである。

トライボロジ評価プローブの先端電極部を数百 nm まで微細化する。さらに、表面にナノ構造を導入したマルチプローブの作製プロセスを提案し、試作を行う。マルチプローブのトライボロジ特性評価を行い、理論的解析を行う。また、ナノ構造の導入によるトライボロジ特性の変化を検証する。

これを、耐摩耗新構造プローブ開発とナノトライボロジー評価技術開発の2つのテーマにブレイクダウンした結果、前節にも記したとおり、具体的な実施項目として以下に示した取り組みを行うこととなった。試作した耐摩耗ナノ構造プローブの評価はシングルプローブの評価系にて実施し、マルチプローブのトライボロジ特性評価は、G デバイスプロジェクトで立ち上げた最先端 8 インチ MEMS ラインにて試作した鋭利先端マルチプローブを用いて実施した。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

- ・ 耐久性に優れたプローブの構造を考案する。
- ・ 先端電極部を数 100 nm まで微細化可能なプローブ構造を考案し、マルチ化をふまえた大面積加工に適用可能な製造プロセスを確立する。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

- ・ 非摺動接触時における鋭利先端シングルプローブの接触抵抗挙動に関する評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。
- ・ 鋭利先端プローブをマルチアレイ化した際の摺動接触抵抗挙動ばらつきに関する評価系を立ち上げ、シングルプローブにおける挙動との比較を行う。
- ・ 前述した耐摩耗新構造プローブを摺動接触させた際の、接触抵抗値と耐

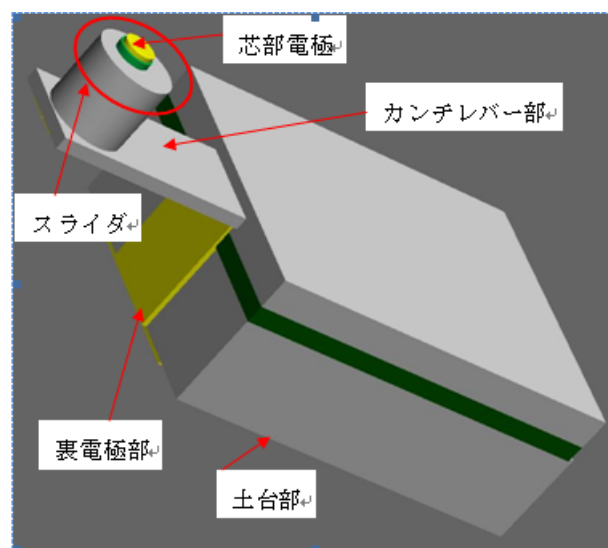
摩耗性の相関関係についての評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。

以下に、中間評価までの具体的な成果について述べる。なお、本節で述べる耐摩耗プローブの一連の試作と評価および理論的解析、マルチプローブにおける接触抵抗挙動の一括評価は、いずれも世界で初めての取り組みである。

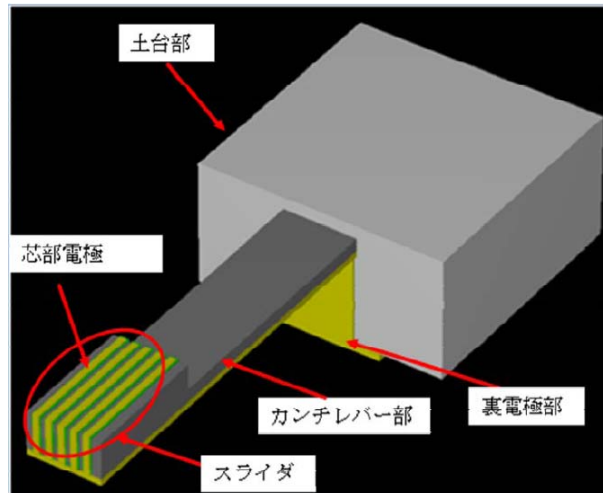
a. 中間成果 1：耐摩耗プローブの構造提案および製造プロセスの確立

ア. 耐摩耗新構造プローブの考案と試作

マイクロプローブ先端の接触面積拡大による耐摩耗性の向上と、極小スポットでの電氣的接触による描画線幅の微細化を両立させるというコンセプトのもとで、はじめに鉛筆型（図②-(2)-1-1.4）とトレンチ型（図②-(2)-1-1.5）の耐摩耗新構造プローブを提案した。鉛筆型マイクロプローブとトレンチ型マイクロプローブは、先端部の Si 製のスライダ内に直径もしくは幅が一定である先端電極部を設けた構造を有する。描画基板に接触するプローブ先端の面積が大きく、より広い面積で荷重を受けることができるため、先端電極部の摩耗を抑えられ、プローブの耐摩耗性に優れる。また、スライダ部と先端電極部が摩耗したとしても、先端に露出する電極の面積は常に一定であるため、安定な描画特性を維持することができる。『鉛筆の芯』に相当するプローブの先端部電極を細くすることで、微細なパターンの描画とプローブ耐摩耗寿命の向上の両立の実現が期待できる。

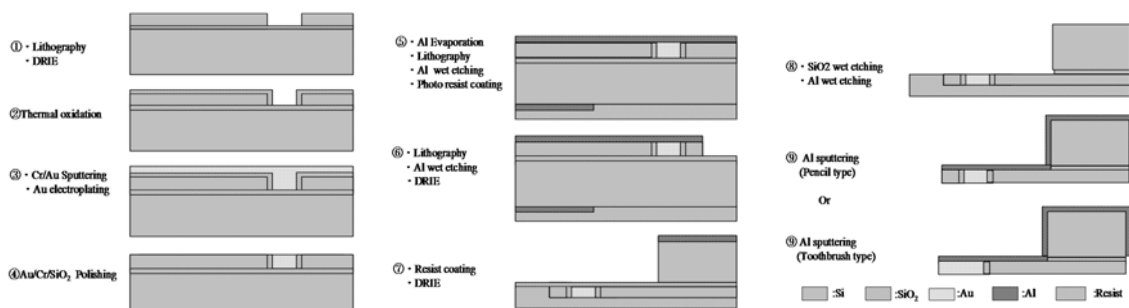


図②-(2)-1-1.4 鉛筆型耐摩耗プローブの概念図



図②-(2)-1-1.5 トレンチ型耐摩耗プローブの概念図

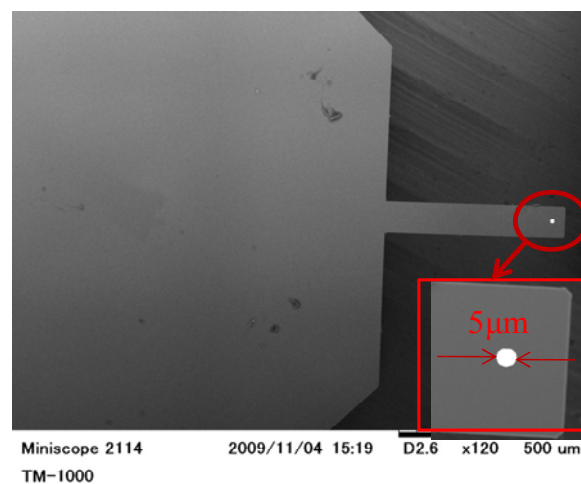
提案した鉛筆型マイクロプローブとトレンチ型マイクロプローブの製造性を検証するため、図②-(2)-1-1.6 に示すようなプロセスフローを用いて、プロトタイプの実験を実施した。



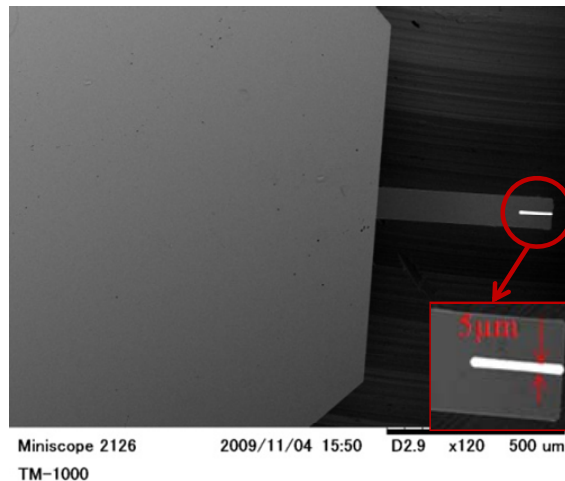
図②-(2)-1-1.6 鉛筆型とトレンチ型耐摩耗プローブのプロセスフロー

試作にはデバイスレイヤー、ボックスレイヤー、ハンドリングレイヤーの厚さがそれぞれ 10 μm 、0.5 μm 、380 μm である SOI (Silicon on Insulator) 基板を用いた。初めに、リソグラフィ工程によりレジストをパターンニングし、ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma Reactive Ion Etching) 装置を用いて、デバイス層をエッチングすることで、プローブ先端の穴/トレンチを形成する。次に、熱酸化工程により、作製した穴/トレンチの幅を細くすると共に、プローブ先端の穴/トレンチ電極と Si スライダ保護円柱間の絶縁性を確保する。その後、スパッタを用いて、基板表面にシード層である Cr/Au 薄膜 (Cr/Au=40 nm/40

nm) を形成し、電気めっき工程により、プローブ先端の穴/トレンチを Au で充填する。その後、まずは機械研磨を用いてウェハ表面の Au の厚膜が薄くなるまで粗く削ってから、最終的には CMP (Chemical Mechanical Polishing) で、残りの Au 膜および SOI 基板のデバイス層の酸化膜を精密に研磨する。その後、再びリソグラフィ&DRIE (Deep RIE) 工程を行うことで、SOI 基板のデバイス層にプローブの形状を形成する。次に、SOI 基板の表面をレジストで保護し、SOI 基板を裏返す。同様に、SOI 基板のハンドリング層にリソグラフィ&DRIE 工程により、プローブの土台部を形成する。その次に、BHF (Buffered HF) でBOX層をエッチングし、プローブをリリースする。最後に、Alのスバタリング工程により、プローブのバックサイドの電極を形成し、プローブの作製が完了する。作製した鉛筆型とトレンチ型耐摩耗プローブの SEM (Scanning Electron Microscope) 画像をそれぞれ図②-(2)-1-1.7、図②-(2)-1-1.8 に示す。



図②-(2)-1-1.7 作製した鉛筆型耐摩耗プローブの SEM 写真

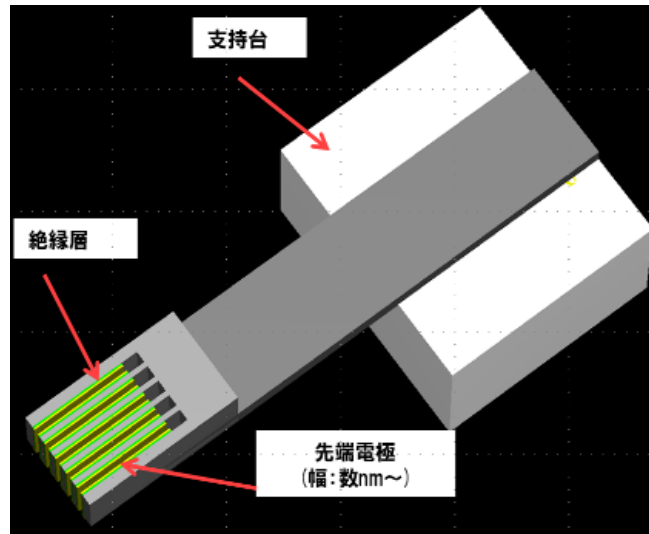


図②-(2)-1-1.8 作製したトレンチ型耐摩耗プローブの SEM 写真

イ. 電極幅微細化・大面積加工適用プロセスの考案と試作

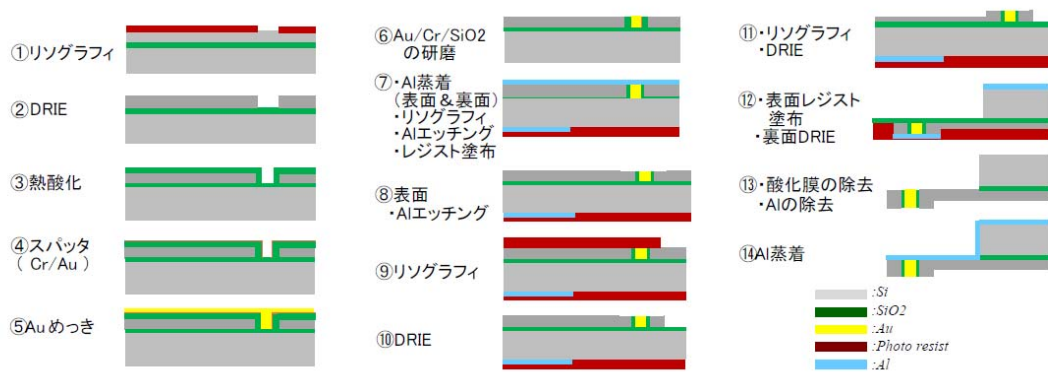
このように耐摩耗新構造プローブの試作に成功したものの、鉛筆型およびトレンチ型耐摩耗プローブの構造では、メッキ工程により先端電極部形成の必要があるため、電極サイズをナノスケールまでの微細化するのは困難であった。この課題を踏まえて、耐摩耗プローブの構造改良およびプローブ先端電極材料の最適化に取り組み、低コストで量産適用可能な耐摩耗プローブの作製方法の確立を目指した。

まず、狭ギャップトレンチへの電極材料の埋め込みという難度の高いプロセスを経ることなく、数 10～数 100nm オーダーの電極幅を実現するために、図②-(2)-1-1.9 に示すような側壁型耐摩耗プローブを提案した。このようなプローブ構造だと、先端トレンチの側壁のみに金属薄膜を形成するだけで先端電極が形成できるため、成膜時間の短縮により電極膜を薄くすることで、容易に電極幅を微細化することができる。なお、後述するトライボロジー評価を反映し、電極材料には硬度の大きい W（タングステン）を採用することにした。

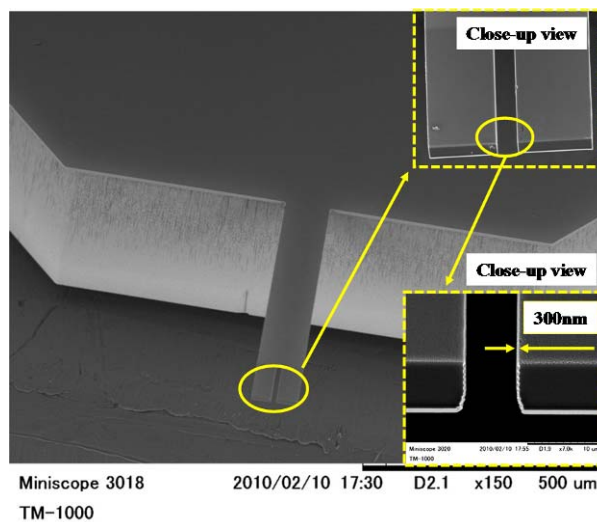


図②-(2)-1-1.9 側壁型耐摩耗プローブの概念図

側壁型耐摩耗プローブの試作プロセスフローを図②-(2)-1-1.10 に示す。はじめに、リソグラフィ工程および DRIE 工程により、SOI 基板のデバイス層にプローブの形状を形成し、次に熱酸化工程により、約 400 nm の酸化膜を形成するところまでは、鉛筆型やトレンチ型と共通のプロセスである。その後、リソグラフィ工程および DRIE 工程により、SOI 基板の裏面側にプローブ土台部分を形成する。その次、BHF より、SOI 基板の BOX 層の酸化膜を除去すると、プローブが基板からリリースされる。次に、SOI 裏側から金属膜 (W、Ru など) をスパッタリングする。最後に、プローブ先端部の Si と金属薄膜両方を FIB で削ることで、トレンチの側壁の電極を独立させ、プローブの作製が完了する。作製した側壁型マイクロプローブ (電極幅約 300 nm) の SEM 画像を図②-(2)-1-1.11 に示す。

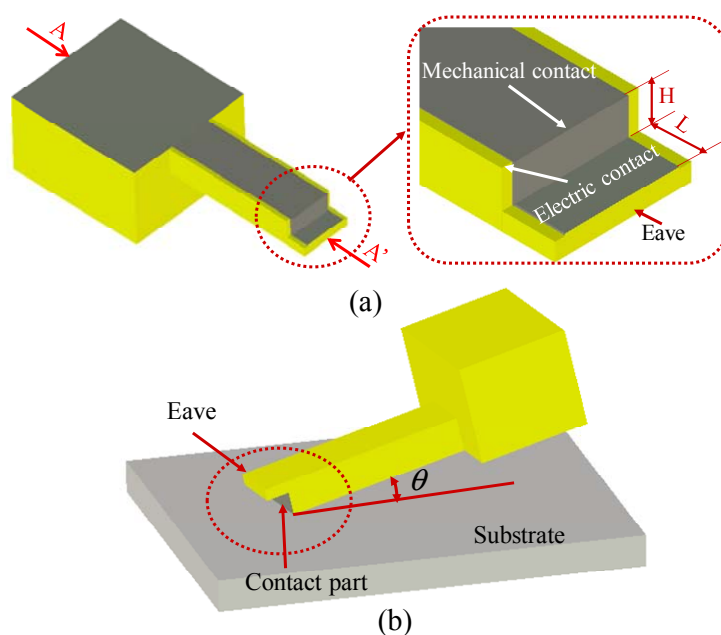


図②-(2)-1-1.10 薄膜トレンチタイプ耐摩耗プローブの試作プロセス



図②-(2)-1-1.11 作製した側壁型耐摩耗プローブの SEM 写真

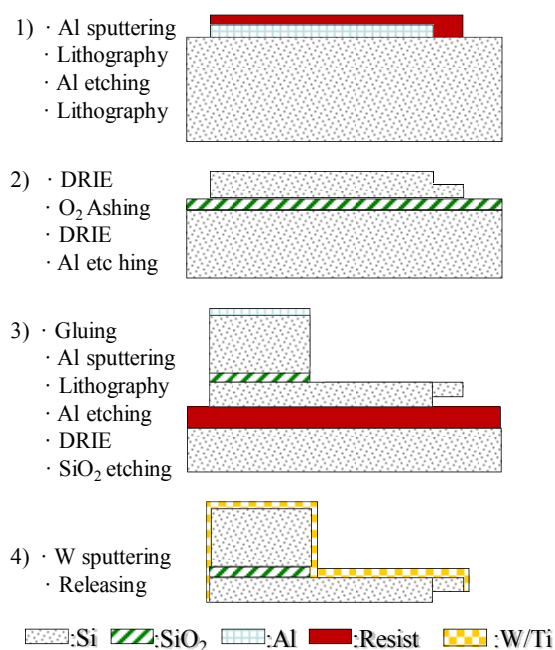
このようにして試作した側壁型耐摩耗プローブは電極幅の微細化が容易ではあるものの、作製プロセスの最終工程で FIB 加工が必要なため、マルチプローブ化の前提となる大面積加工への適用が困難である。この課題を受け、更なるプローブの構造改良として、摩耗プローブの先端に庇構造（図②-(2)-1-1.12）を設置することにより、側壁型耐摩耗プローブの作製を大面積加工に適用できるようにした。



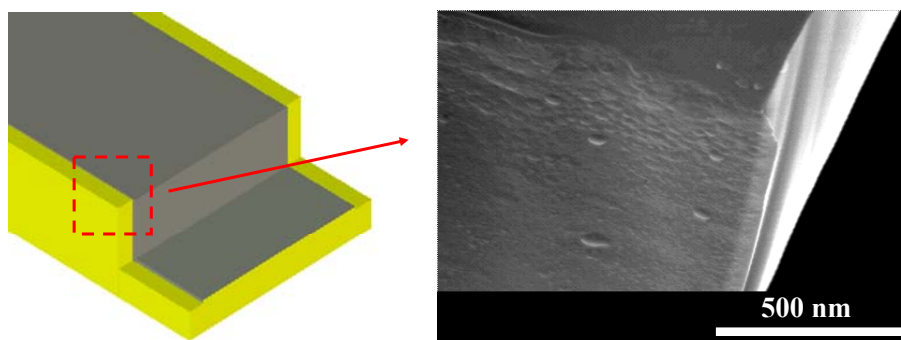
図②-(2)-1-1.12 (a) 庇付き側壁型耐摩耗プローブの構造、
(b) 耐摩耗プローブと描画基板と接触時の様子

庇構造付きの側壁型耐摩耗プローブの試作プロセスを図②-(2)-1-1.13 に示す。まず、スパッタリング、リソグラフィおよび RIE により、プローブ先端の庇形状作製用のダミーアルミマスクを SOI 基板（Si : SiO₂ : Si = 5 μ m : 1 μ m : 500 μ m）のデバイス層に形成する。ここで、アルミマスクの幅は実際プローブの幅より大きく設けることがポイントである。その後、再度リソグラフィ工程を実施し、プローブ作製用のレジストマスクを形成する。ウェットエッチング工程を用いて、作製したレジストマスクから露出しているアルミをエッチングすることにより、プローブ形状作製用レジストマスク底部の形成用アルミマスクのアライメントを行う(ステップ 1)。DRIE 等の工程により、SOI 基板の BOX 層にまで、エッチングし、プローブの形状を作製する。その後、O₂

Ashing 工程により、レジストマスクを徐去し、アルミマスクを露出させる。この状態で再度 DRIE 工程を実施することで、底部を形成される(ステップ 2)。次に、SOI 基板のデバイス層に支持基板に張り合わせ、アルミ成膜、リソグラフィ等の工程により、ハンドリング層にプローブ土台部を形成するためのアルミマスクを形成する。また、DRIE 工程および SiO₂ ウェットエッチング程により、プローブの土台部を作製する(ステップ 3)。最後に、SOI 基板を支持基板からリリースし、ハンドリング層からタングステンをスパッタリングすることにより、側壁電極を形成し、プローブの作製が完成する(ステップ 4)。作製したプローブの一例を図②-(2)-1-1.14 に示す。

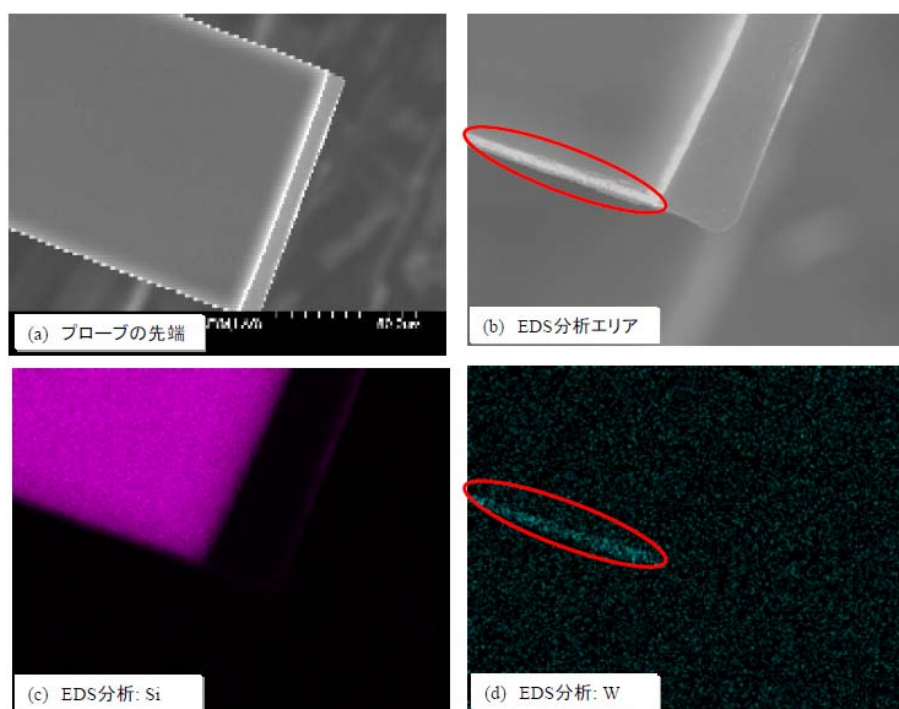


図②-(2)-1-1.13 底付き側壁型耐摩耗プローブの試作プロセス



図②-(2)-1-1.14 作製した底付き側壁型耐摩耗プローブ先端の SEM 画像

耐摩耗プローブ先端の電極部の成膜状態はプローブ描画特性に大きな影響を与えることがある。作製した耐摩耗プローブ先端電極部の成膜状態を調べるために、エネルギー分散型分析装置（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer）を組み込んでいる電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、プローブ先端部の形状および元素構成分析を行った。EDS は電子線を試料表面に照射し、そこから発生する特性 X 線を検出して試料の元素分析を行う装置である。EDS を用いて、作製した耐摩耗プローブ先端の元素構成を調べた。その結果を図②-(2)-1-1.15 に示す。作製した耐摩耗プローブの先端の側壁のみに W 電極が形成されたことが確認できた。なお、形成された W 電極の幅は約 30 nm であった。これは、中間目標におけるターゲット値（数 100 nm）を大幅に上回る成果である。



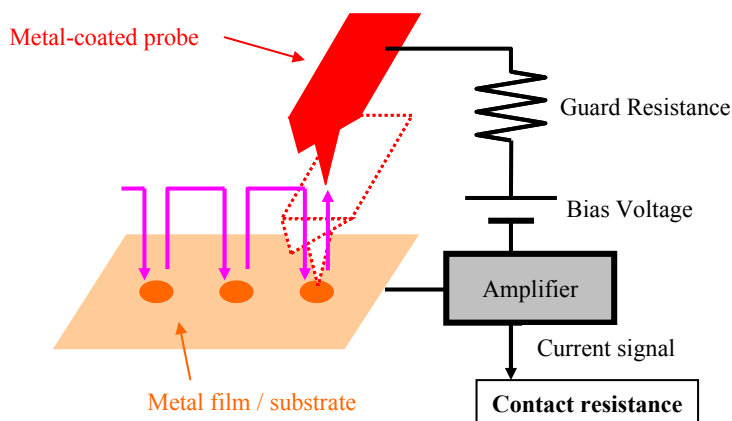
図②-(2)-1-1.15 作製した耐摩耗プローブ先端の元素分析

b. 中間成果 2 : ナノトライボロジー特性の評価

ア. 非摺動接触時のナノトライボロジー特性評価

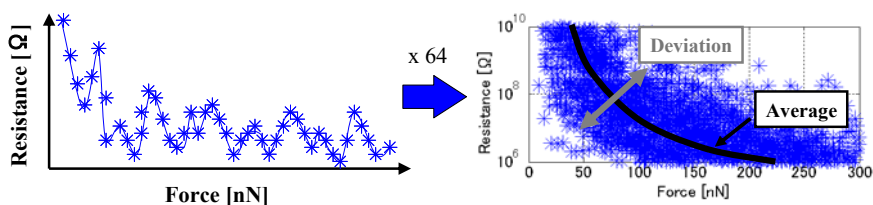
実験装置の概略構成を図②-(2)-1-1.16 に示す。実験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『SPA-300HV』（SII ナノテクノロジー社）の測定モードの一つである『FIS (Force Imaging Spectroscopy)』

モード』を使用した。これは具体的には、測定開始点や測定点の間隔、プローブ押付け&引離し速度、最大押し込み変位などを指定することで、図に示すように、測定場所を少しずつ変えながらプローブの押付け→引離しを繰り返して実施できるモードである。試料台に一定の電圧を印加した状態でこのモードによる観測を行い、プローブの押付け時、引離し時のそれぞれにおけるプローブ接触荷重と、プローブ先端を流れる微小電流値を同時計測する。そしてオームの法則から、接触抵抗値を算出する。



図②-(2)-1-1.16 非摺動接点における接触抵抗評価の実験系

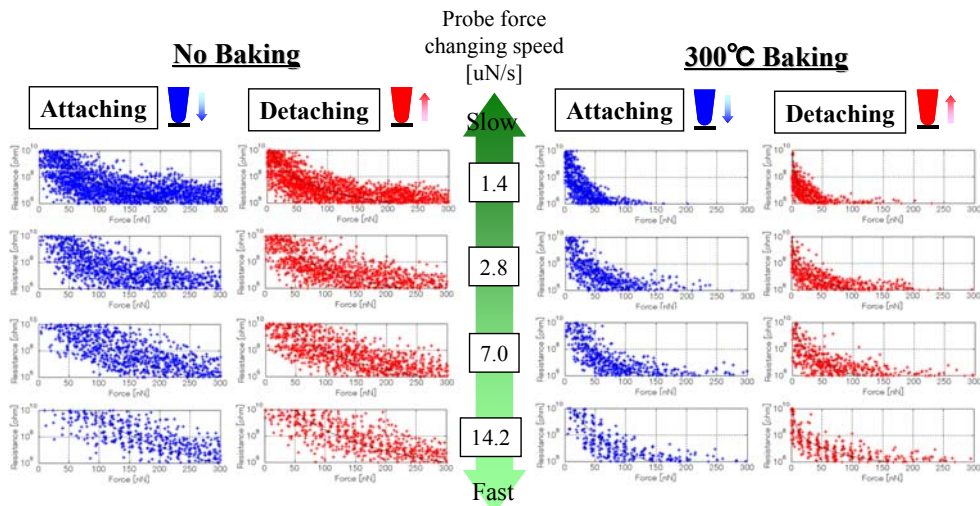
この際、得られたデータは1回1回の測定ごとに大きくばらつくため、一つの試験条件について64回の繰り返し測定を実施し、それを一つのグラフ上に重ね書きした上でカーブフィッティングを行うことにより、平均的な抵抗値特性とそのばらつきの両方を定量的に測定することを目指した（図②-(2)-1-1.17）。評価の際、プローブの押付けと引離し時の荷重変化速度を $1.4 \mu\text{N/s} \sim 14.2 \mu\text{N/s}$ の範囲で振ることで、結果に対する速度の依存性を調査した。



図②-(2)-1-1.17 測定結果の平均的特性とばらつき

試験には、Rh コーティング導電性プローブ “SI-DF3-R シリーズ” を使用した。この際、プローブ先端の半径が約 50 nm と約 100 nm の 2 水準のものを用いることで、プローブ先端半径の依存性を調査した。一方、プローブの接触対象となる試料媒体としては、Ru スパッタ膜と Pt 単結晶の 2 種類の貴金属媒体を用意した。媒体の表面に付着する異物(コンタミ、自然酸化膜、水分子など)については、デバイスの実用化を想定した際に工学的に許容されるレベルで、極力これらを除去する方針とし、有機溶媒による超音波洗浄を実施した。また、大気中の水分子等の付着を抑えるために、装置の真空チャンバを活用し、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa の真空環境下で測定を行った。これに加えて更に、計測前に媒体に対して 300 /1 h 以上の真空ベークを実施し、媒体表面に付着した水分子(もしくは高温で飛散する有機系のコンタミなど)を除去するという処置を行った場合と行わない場合とで、測定結果のばらつき量がどの程度変化するかという点についても調査を行った。なお、測定温度は室温とし、300 /1 h のベークを行った媒体に対しても、室温にまで自然冷却されるのを待ってから測定を行った。

図②-(2)-1-1.18 は、先端半径 50 nm のプローブと Pt 単結晶媒体を用いた場合の測定結果である。各グラフの X 軸は接触荷重を、Y 軸は接触抵抗を表し、各グラフには 64 回の繰り返し測定結果が全て重ね書きでプロットされている。媒体に 300 /1 h 以上のベークを施すことにより、同一荷重における接触抵抗値が大幅に低下し、測定ばらつきも減少していることが分かる。全ての測定条件において、プローブ引離し時の抵抗値は、押付け時の抵抗値より小さくなっている。また、特に未ベークの状態において、プローブ荷重変化速度が 1.4 $\mu\text{N/s}$ と遅い方が、14.2 $\mu\text{N/s}$ での測定結果と比較して、抵抗値は小さくなる傾向にある。最もこの傾向が顕著である未ベーク、押付け時においては、プローブ荷重変化速度が遅くなるにつれて徐々に同一荷重での接触抵抗値が低下し、これに伴って接触抵抗値のばらつきが低減されていることが視覚的に読み取れる。



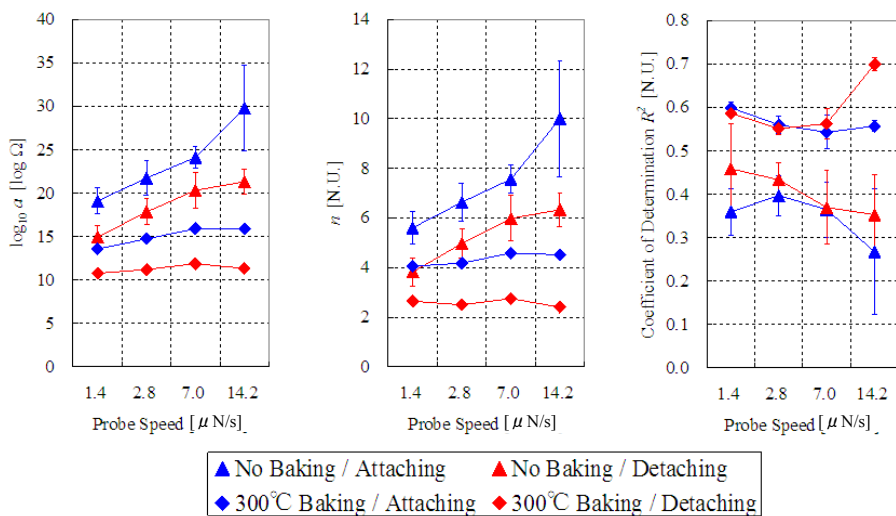
図②-(2)-1-1.18 プローブ押付け/引離し速度とベーキングの影響

これらの計測データに対してカーブフィッティングを実施する際に用いる数式としては、Archard⁷⁾および Holm⁸⁾らにより提唱される古典理論を出発点とする。すなわち、以下の形で表される式(1)を採用する。 R は接触抵抗、 W は接触荷重である

$$R = a \cdot W^{-n} \dots\dots\dots (1)$$

上記の式を用いてカーブフィッティングを行った場合、 a は抵抗値全体の大小を決めるフィッティングパラメータ、 n は抵抗値変化の傾斜の大小を決めるフィッティングパラメータとなる。前述の通り、仮に n が 2/3~1 の範囲に収まっていれば、プローブ先端と金属媒体との接触抵抗挙動は、弾性変形域内における古典理論のみで説明がつくことになる。また、最小二乗法カーブフィッティングを行う際、同時に近似線の R^2 値 (決定係数) を算出し、これを測定ばらつきの大小の指標とした。

プローブの荷重変化速度を X 軸として、図②-(2)-1-1.19(a) はパラメータ a の底を 10 とした対数、図②-(2)-1-1.19(b) はパラメータ n 、図②-(2)-1-1.19(c) は決定係数 R^2 値をそれぞれ Y 軸にプロットしたものである。三角でプロットされた点はベーキングなしの、四角でプロットされた点はベーキングありの場合の結果である。図中の青いプロットが押付け時、赤いプロットが引離し時の結果を示している。



図②-(2)-1-1.19 プローブ押付け/引離し速度とベーキングの影響

(a) パラメータ $\log a$ 、(b) パラメータ n 、(c) 決定係数 R^2

まず決定係数に着目すると、媒体を 300 /1 h でベーキングした場合の R^2 値は 0.5~0.7 程度と、ベーキングなしの場合の値 (0.2~0.5) から向上しており、64 回の繰り返し測定における挙動ばらつきが減っていることを示している。また、ベーキングの実施に伴って、抵抗値の大小を表すパラメータ a 、および抵抗値の荷重依存性の大小を表す n が共に減少しており、図②-(2)-1-1.18 に示した傾向を定量的に表現できていることが分かる。これは、300 /1 h のベーキング処理によって媒体表面に付着した物理吸着水を減少させたことで、古典理論で説明可能な理想状態に近付いていることを表していると考えられる。ただ、媒体ベーキングによって n の値は低下するものの、その値は押付け時で 4~5 程度、引離し時で 2~3 程度であり、Archard の理論によって説明できる数値 ($n = 2/3 \sim 1$) となお乖離がある。ここで、プローブ荷重変化速度の影響に着目する。パラメータ a 、 n は、ベーキングを実施していない状態においては荷重変化速度が速いほどに増加する傾向にある。これに対しベーキングを実施した状態では、プローブ速度依存性は劇的に低減している。以上の検討により、実際のナノコンタクト領域では、接触面の清浄化および接触速度の低下を図ってもなお Archard の接触理論に基づく古典的 Holm の式との乖離が残存することが明らかになった。

更に異なる媒体での計測結果、先端半径の異なるプローブでの計測結果の比較や、ナノインデントの計測結果を基にした理論的検討により、媒体表面の付着異物を除去して良好な導電性を得るために重要なのは、プローブの

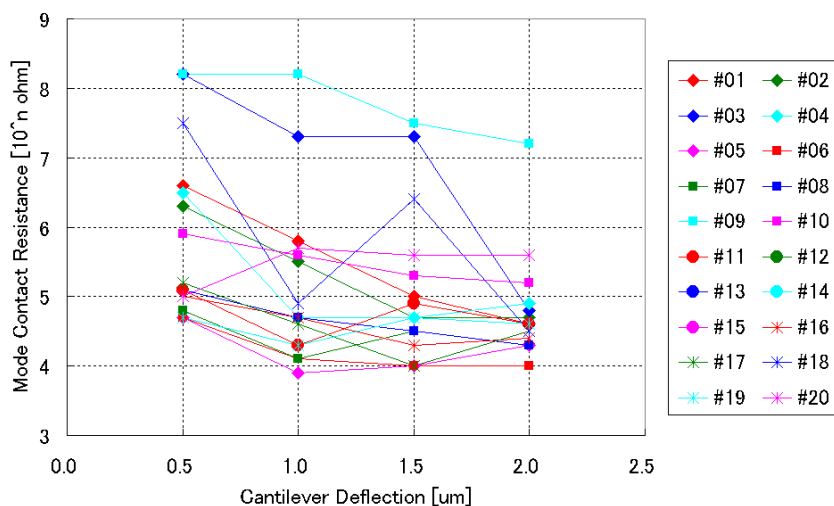
接触荷重増大による接触面積の増加ではなく、接触面近傍における圧力（応力）の増大であることが判明した。しかし、この際に必要となる圧力は接触面での降伏現象を伴うほどの大きなものであるため、デバイスを実用化する上での信頼性とトレードオフ関係にあることが示唆されるに至った。

イ. マルチプローブのナノトライボロジー特性評価

プローブをマルチ化した場合における複数プローブ先端の接触抵抗値計測は、H22 年度に G デバイスプロジェクトの加速予算にて導入された、マルチプローブ搭載 SPNL (Scanning Probe Nano Lithography) システム (住友精密工業) を用いて実施した (図②-(2)-1-1.41)。詳細については次節にて後述するが、高スループットのプローブリソグラフィを主目的として開発された同装置は、マルチプローブ先端のナノトライボロジー現象の評価装置としても適用可能である。具体的には、最大 20 本のプローブに対して電圧一定、電流一定の各条件下でバイアスを印加し、個々のプローブ先端に流れる電流値を個別に計測することができる。

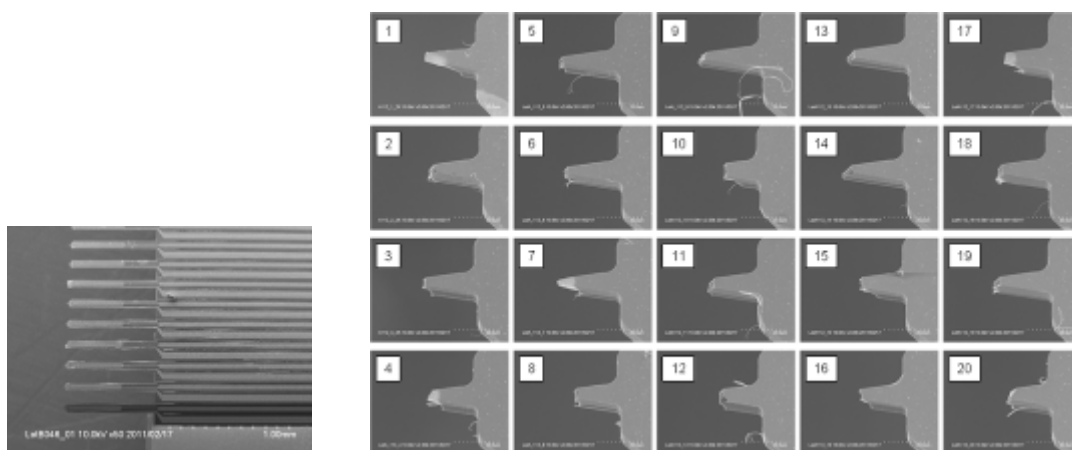
G デバイスプロジェクトにおいて立ち上げた最先端 MEMS 用 8"ラインにて試作を行った、20 本のプローブを有するマルチプローブアレイデバイスを用いて、20 本のプローブ先端の摺動接触時における接触抵抗値の同時計測を実施した。プローブ表面の電極材料は Au、摺動媒体は超音波洗浄した Ru スパッタ膜を用い、計測環境は大気中とした。摺動速度は $1 \mu\text{m/s}$ 、総摺動距離は $20 \mu\text{m}$ とし、摺動が行われる 20 秒間の個々のプローブ先端電流値を $10 \mu\text{sec}$ 間隔で計測して得られた $20 \text{ sec} / 10 \mu\text{sec} = 2000$ 点の計測結果から接触抵抗値の度数分布を求めた。更に、アレイの両端に位置するプローブの撓み量を $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \mu\text{m}$ の 4 水準に調整することで、接触荷重の依存性を評価した。

摺動中の接触抵抗値は大きくばらつくが、その分布のピーク値（最頻値）に着目し、横軸をプローブ撓み量、縦軸を接触抵抗ピーク値としてまとめてプロットしたものを図②-(2)-1-1.20 に示す。全体として、撓み量（接触荷重に比例）の増加に伴って接触抵抗値が減少していくという、非摺動接触時のシングルプローブ評価と同様の傾向 (図②-(2)-1-1.18) が見られる。しかしその一方で、抵抗値の大小の絶対値、および荷重増による抵抗減少の傾きは個々のプローブにおける大きく異なっており、個体ばらつきが顕著である。



図②-(2)-1-1.20 マルチプローブ接触抵抗値の荷重依存性

こうした個体ばらつきが生じる原因の一つとして、製造プロセスに起因する個々のプローブの形状差が挙げられる。図②-(2)-1-1.21 に、各プローブ先端部をSEM観察した結果を示す。本来であれば全てのプローブの先端は#1番、#7番のように鋭利な先端を有しているはずだが、これ以外のプローブは先端に欠けが生じている。これは、Au電極をリフトオフする過程で超音波洗浄を使用したことに起因して発生した形状ばらつきである。これにより、実際に媒体に接触している部分の実質的なプローブ先端曲率半径に差異が生じ、接触抵抗値にばらつきを生じさせたと考えられる。

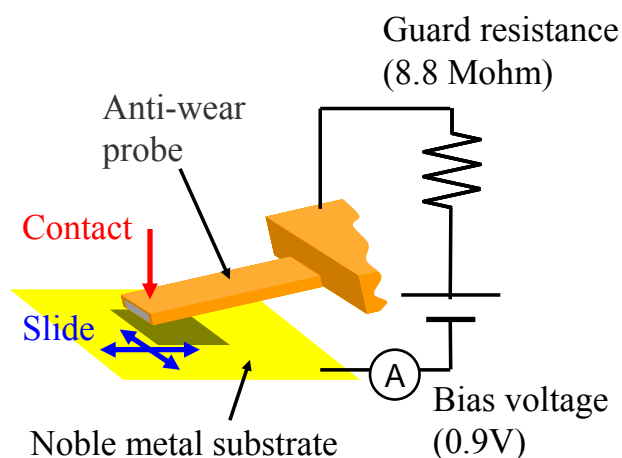


図②-(2)-1-1.21 試験に用いたマルチプローブ先端のSEM画像

プロセス起因のばらつきには他に、電極材料製膜時の応力分布によるプローブ反り量のばらつき、リソグラフィ時の合わせずれによるプローブバネ剛性のばらつき、プローブ先端部のレジスト残渣の有無などが挙げられるが、これに摺動媒体側のばらつき（局所的な表面粗さ、コンタミ付着の有無など）の影響が加わることで、最終的な接触抵抗値の挙動が決定されるものと考えられる。

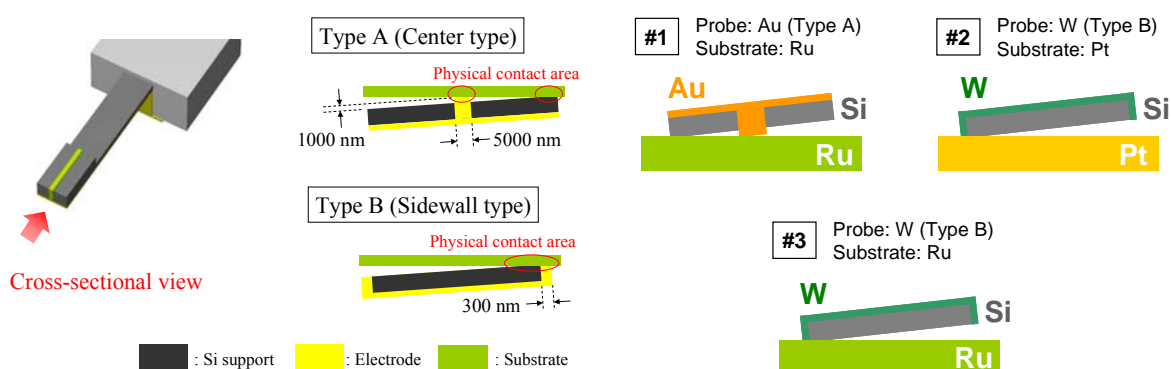
ウ. 耐摩耗ナノ構造導入時のナノトライボロジー特性評価

耐摩耗プローブの摺動評価実験は、図②-(2)-1-1.22 に示す系を用いて実施した。導電性貴金属媒体（機械研磨した単結晶 Pt、Ru）に対し、プローブ先端を接触荷重約 $1\ \mu\text{N}$ で接触させた状態で、所定の観察エリア ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) におけるコンタクト AFM (Atomic Force Microscopy) 像を繰り返し計測することでプローブ先端を摺動（摺動速度： $20\ \mu\text{m/s}$ ）させるとともに、同時に電流像を計測して、摺動中の接触抵抗状態を評価した。1回の観察におけるスキャンライン数は128ラインであるため、ラインとラインの間のピッチは約 $78\ \text{nm}$ 、1回の観察における摺動距離は約 $2.6\ \text{mm}$ である。摺動実験は、個々のプローブの累積摺動距離が $50\ \text{mm}$ を超えるまで繰り返し実施された。非摺動接触時の評価手順に倣い、摺動対象媒体は有機溶剤および超音波洗浄を行った後、真空環境下 ($10^{-4}\sim 10^{-3}\ \text{Pa}$) で $300\ ^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ のベーキングを行い、媒体表面の付着物や水分を除去した。測定はそのまま真空環境下で、媒体が室温に戻った後に実施した。



図②-(2)-1-1.22 耐摩耗プローブ摺動評価系の概要

実験に用いたプローブの構造と材質、および摺動対象媒体の組み合わせを図②-(2)-1-1.23 に示す。試験#1 に用いたのはトレンチ型耐摩耗プローブ (Type A) である。また、試験#2 および#3 に用いた側壁型耐摩耗プローブ (Type B) は、底構造ではなくプローブ先端を FIB でカットしたタイプのものである。電極部分の寸法については図②-(2)-1-1.23 に示したとおりである。実用化を想定した場合、電極幅は数 10 nm まで縮小していくことが望ましいが、今回の実験では、現象理解を容易にするためマクロモデルを用いた。



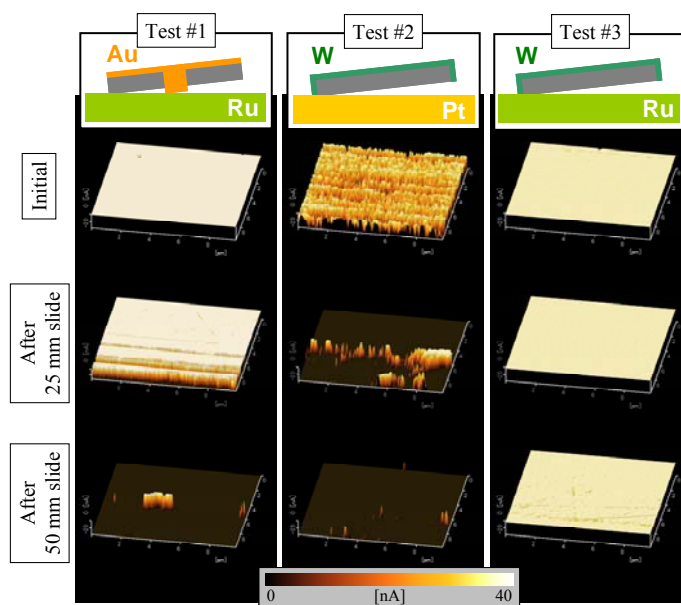
図②-(2)-1-1.23 プローブおよび摺動媒体の組み合わせ

3つの試験条件において、摺動開始直後、累積摺動距離約 25 mm、累積摺動距離約 50 mm (試験終了直前) に計測された電流像の一覧を図②-(2)-1-1.24 に示す。電流像が明るいエリアは、計測された電流値が 40 nA 以上の領域であり、プローブがこの領域を摺動している最中には接触抵抗値がほぼ 10^6 Ω 以下の良好な導電性が得られていることを意味する。一方、電流像が暗くなっているエリアではプローブ先端の電氣的接触がほぼ喪失している。

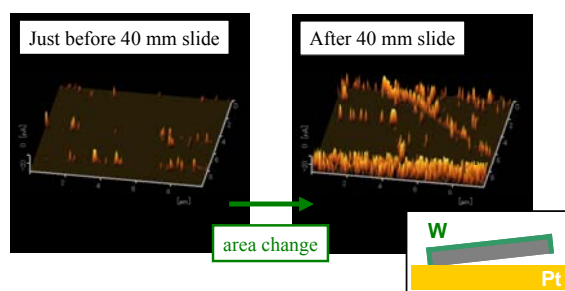
Au 電極部が突出している Type A のプローブを用いた試験#1 では、初期段階では電流像のほぼ全体が白くなっており、良好な電氣的コンタクトが得られているものの、摺動を重ね、累積摺動距離が 25 mm を超える頃には徐々に通電が悪化し始め、最終的に累積摺動距離が 50 mm を越える頃には通電が全く失われる。なお、この後観察エリアを変更して再度摺動試験を実施したが、良好な通電が回復することはなかった。一方、Type B のプローブを使用した試験#2 については、摺動直後こそ若干の電氣的導通が得られているものの、摺動を経ることで最終的に電流像が得られにくくなる点は試験#1 の傾向と同じである。ただし、試験#2 に特徴的な傾向として、プローブを摺動させる観

察エリアを変更した直後のみ、一時的に通電が回復した（図②-(2)-1-1.25）。試験#3では、試験#2と同じW電極のType Bプローブを使用しているにもかかわらず、試験終了時まで良好な電氣的コンタクトを維持した。なお、全ての試験条件において、プローブを変更して2回ずつの試験を実施したが、いずれの条件においても傾向が再現する結果となった。

なお、試験に用いたプローブの先端摺動痕をFE-SEMで観察したところ、いずれの試験においても、摺動対象媒体に対して電極部がSi支持部と同時に摺動接触しているという、想定通りの摺動モードが実現できていることが検証された。

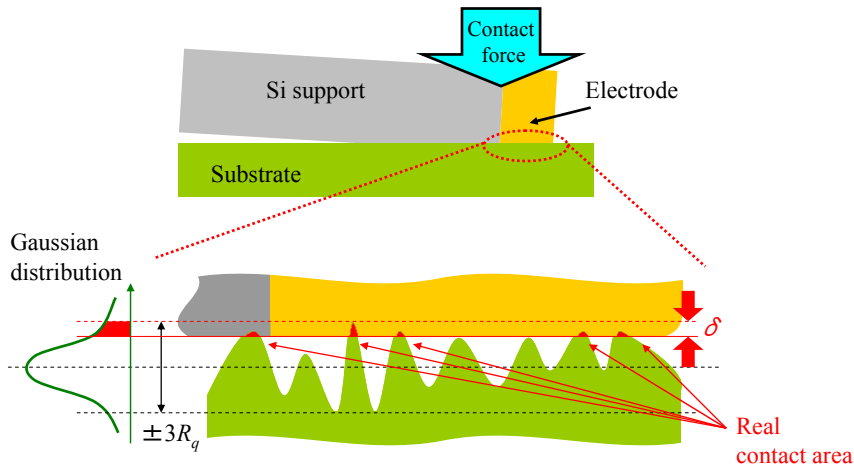


図②-(2)-1-1.24 代表的な電流像の計測結果



図②-(2)-1-1.25 摺動エリア変更に伴う通電の回復（試験#2）

これらの結果を元に、摺動距離延伸に伴って通電状態が徐々に変化していく理由を、物理的モデルに基づき考察した。具体的には、図②-(2)-1-1.26 に示すモデルを想定し、媒体表面粗さに起因する見かけ上の接触面積と真実接触面積の違いの影響を考慮した物理的検討を行った。



図②-(2)-1-1.26 耐摩耗プローブの接触モデル

結果としてプローブ電極部および摺動対象媒体は、良好な通電のために摺動中にある程度以上の接触面圧力を維持しつつも、極端に速く摩耗することがないように、十分な硬度を有していなければならない、更に摺動中に接触面の圧力バランスが変化してしまうのを避けるという観点から、絶縁性の支持部についても同等に硬いことが望ましいという結論が得られた。また、本検討によりこの他に、『媒体やプローブの表面は極力フラットであることが望ましい』『プローブの接触荷重は、電極部の接触面圧力を一定水準以上に維持しつつも材料の降伏応力を超えることのないような、丁度良い値に設定されていなければならない』といったいくつかの設計上の指針を獲得することができた。

結論として、上記の材料選択指針、設計指針がある程度満たされた系において、50 mm の連続摺動接触における良好な通電の維持を実証し、これにより耐摩耗ナノ構造の導入が、耐摩耗性向上と接触抵抗低減のトレードオフ関係改善に対して有効であることを示した。

(2)-1-1-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

本開発項目が最終目標として実施計画書に掲げていた内容は、以下の通りである。

プローブ先端におけるナノトライボロジーモデルを構築するとともに、先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作し、プローブリソグラフィの性能特性評価により、メートル級の摺動距離を経たプローブの接触抵抗値を 1 M Ω 以下に抑えられることを実証する。

これを、中間目標のときと同様に2つのテーマにブレイクダウンした結果、前節にも記したとおり、具体的な実施項目として以下に示した取り組みを行うこととした。メートル級の摺動耐久性については、『耐摩耗プローブを用いたプローブリソグラフィによる描画特性評価』および『系の材料・設計最適化による接触抵抗評価（目標 1 M Ω 以下）』の両面から検証を実施した。なお、試作した耐摩耗プローブによる任意パターンの描画能力検証は、最終目標を超える、実用を目指した追加的な取り組みである。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

- ・ 先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗プローブを作製し、メートル級の耐久性と描画安定性を実証する。
- ・ 大面積加工に適用可能なマルチプローブの構造および製造方法を確立し、複数本のプローブの並列描画によるスループット向上の可能性を示す。
- ・ 任意パターンの描画能力を有することを実証する。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

- ・ 摺動接触時における『接触抵抗』『摩擦力』『プローブ摩耗』の各種プローブ先端ナノトライボロジー現象を記述するモデルを構築する。
- ・ 上記モデルを踏まえ、鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、メートル級摺動においてプローブの接触抵抗値を 1 M Ω 以下に抑えられることを実証する。

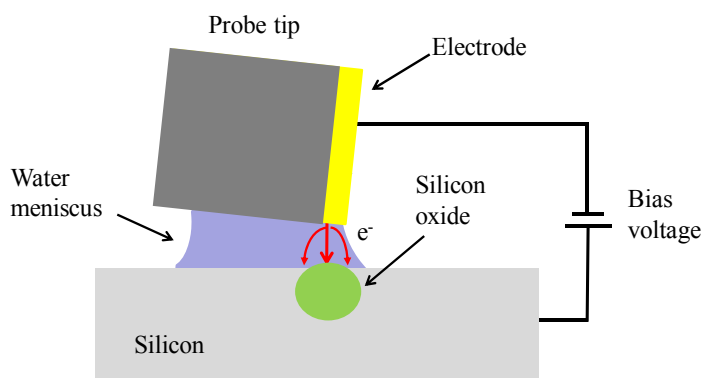
a. 実施内容 1：耐摩耗マルチプローブの試作とプローブリソグラフィへの適用実証

ア. 耐摩耗プローブの描画安定性検証

● プローブ陽極酸化

試作した耐摩耗プローブの描画安定性検証に際しては、プローブによる局所陽極酸化法による描画実験を行うこととした。以下に、プローブ陽極酸化の原理を簡単に説明する。

図②-(2)-1-1.27 に示すように、大気中の環境で、導電性を有するプローブの先端を試料基板に接触させ、プローブと基板の間に電圧を印加することで、基板に電流を注入すると、プローブと基板の接触部位には、陽極酸化反応により構造体が形成される。大気中環境では、プローブと基板が接触している表面には吸着水が存在するため、電圧印加時に水の電気分解による陽極酸化反応が進行する。この陽極酸化反応を利用することで、試料基板表面に微細構造体を構築することができる。例えば、大気中で導電性の AFM 探針を Si 基板に接触させ、探針に電圧をかけながら特定パターンのみ走査すると、上述したメカニズムにより Si 酸化物のパターンを作ることができる。近年、このようなナノリソグラフィの手法は、超微細デバイスの作製法として注目されている³⁾。



図②-(2)-1-1.27 プローブ陽極酸化の概念図

● プローブ耐久性および描画安定性評価

アサイラム社製 AFM (MFP-3D) を用いて、作製した耐摩耗プローブの耐久性と描画安定性を調べた。具体的には、プローブを媒体に対して 2 m 摺動させる前後で、プローブ先端の形状および描画線幅を比較することにより、耐

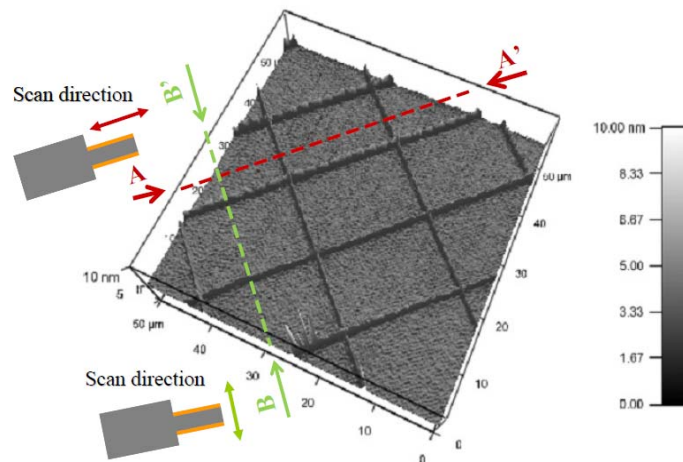
摩耗プローブの耐久性および描画安定性を評価した。

まず、図②-(2)-1-1.14 に示した庇付きの側壁型耐摩耗プローブ（先端電極幅：30 nm）を用いて、プローブ陽極酸化による描画実験を行った。耐摩耗プローブ先端の保護部（母材）の幅が約 80 μm であるため、既存の鋭利先端プローブの先端サイズと比べ遥かに大きい。そのため、耐摩耗プローブ自身により描画したパターンを正確に AFM イメージングするのは難しい。従ってここでは、まず基板表面のマーカーにより描画エリアを特定し、耐摩耗プローブ陽極酸化により描画を行う。その後、鋭利先端プローブにより描画エリアを特性し、描画したパターンをイメージングする。上記の手順で、まずは未摺動の耐摩耗プローブを用いて、表②-(2)-1-1.1 の①に示した条件で、プローブ陽極酸化を実施した。なお、本節の一連の実験において、実験環境の温度は 25～27 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 60～70 %の範囲内に保った。

表②-(2)-1-1.1 プローブ用陽極酸化実験および摺動実験の条件詳細

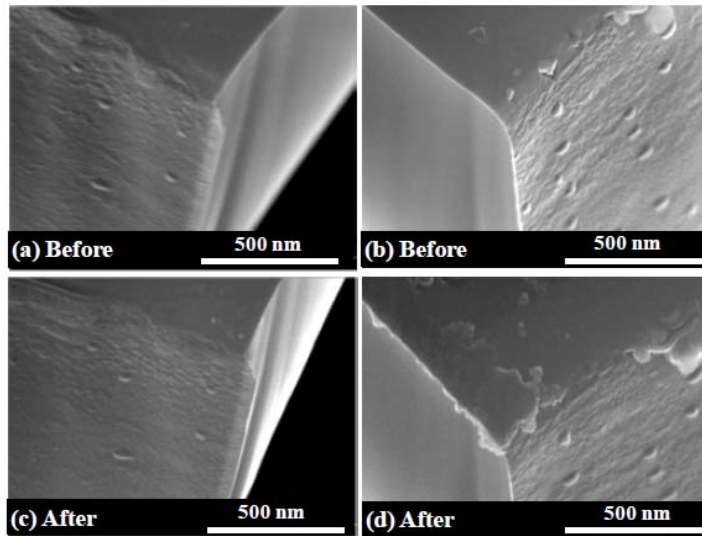
	接触荷重 [nN]	走査レート [$\mu\text{m/s}$]	印加電圧 [V]	バネ係数 [N/m]	摺動距離
①耐摩耗プローブ 陽極酸化実験	400	1	-10	10.4	1 mm
②耐摩耗プローブ 摺動実験		500	0		2 m
③耐摩耗プローブ 陽極酸化実験		1	-10		1 mm
④鋭利先端プローブ 陽極酸化実験		1	-10	2.0	1 mm
⑤鋭利先端プローブ 摺動実験		1	0		20 mm
⑥鋭利先端プローブ 陽極酸化実験		1	-10		1 mm

描画結果を図②-(2)-1-1.28 に示す。プローブの走査方向に依存せず、高さが約 3 nm、幅が約 200 nm の SiO_2 パターンが描画できることが分った。



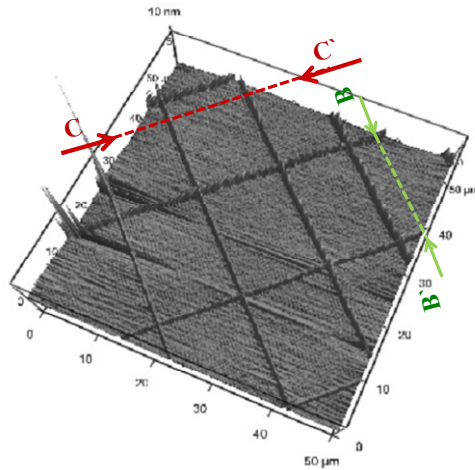
図②-(2)-1-1.28 耐摩耗プローブ陽極酸化で描画した線パターンの3D AFM イメージ

次に、耐摩耗プローブの耐久性を評価するため、上記の耐摩耗プローブ陽極酸化実験を実施した後、表②-(2)-1-1.1 の②に示した条件で、Si 基板の表面で耐摩耗プローブを 2 m 摺動させた。摺動実験の前後におけるプローブ先端の SEM 画像を比較したものを図②-(2)-1-1.29 に示す。2 m 摺動の前後で、耐摩耗プローブの先端に目立つ変化は観測されなかった。即ち、作製した耐摩耗プローブが 2 m の耐久性を示したことが分った。これは同じ先端電極サイズを有する鋭利先端プローブの耐久性の 1000 倍程度に相当する。ただ、2 m 摺動後の耐摩耗プローブ先端に摩耗粉の付着が観測され、EDS 分析の結果、摩耗粉の主成分は Si であることが分った。これは 2 m 摺動実験の間、Si 基板およびプローブの保護部(Si)が摩耗し、その摩耗粉の一部がプローブの先端に付着したものであると思われる。実用化にあたっては、摺動中の摩耗粉発生量の低減、もしくは発生した摩耗粉の除去などの対策を検討する必要がある。



図②-(2)-1-1.29 2 m 摺動前後の耐摩耗プローブ先端 SEM 画像
(a)(b)摺動前、(c)(d)摺動後

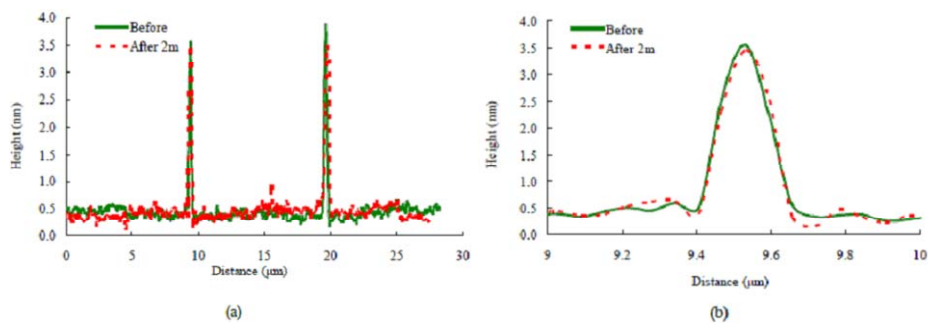
プローブの描画安定性を検証するため、上記 2 m 摺動実験を実施した後、同様の条件で再度描画実験を行った（表②-(2)-1-1.1 の条件③）。結果を図②-(2)-1-1.30 に示す。2 m 摺動後の耐摩耗プローブを用いても、描画されたパターンに顕著な劣化は見られない。



図②-(2)-1-1.30 2 m 摺動後の描画パターンの 3D AFM イメージ

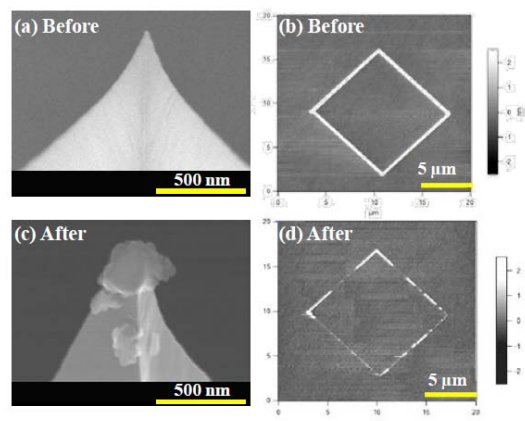
描画安定性をより精確に比較するために、描画パターンの断面プロファイルによる比較を行う。具体的には、耐摩耗プローブを長手方向に摺動させた際の描画パターンに着目し、プローブ摺動前（図②-(2)-1-1.28 の B-B'断面）と

摺動後（図②-(2)-1-1.30 の B-B'断面）を重ね合わせて比較する。結果を図②-(2)-1-1.31 に示す。2 m 摺動の前後における描画パターンの幅はそれぞれ 190 nm、194 nm である。すなわち、2 m 摺動前後での描画線幅の変化は約 2.1% であり、実用化時に想定される描画線幅のばらつき許容範囲 (< 10%) 以内である。これらの結果から、2 m 摺動した後も、耐摩耗プローブが安定な描画特性を維持していることが実証された。



図②-(2)-1-1.31 描画パターンの断面プロファイル比較

なお、比較として既存の鋭利先端 Pt プローブ (先端直径 : 30 nm) を用いて、同様にプローブの耐久性および描画安定性を評価した。具体的にはまず、新品の鋭利先端 Pt プローブを用いて描画実験を実施する (表②-(2)-1-1.1 の条件④)。その後、プローブを 20 mm 摺動させ (同 : 条件⑤)、再度描画実験を行い (同 : 条件⑥)、摺動前後のプローブ先端形状変化および描画線幅の変化について調べた。20 mm 摺動前後の Pt プローブ先端 SEM 画像および描画結果を図②-(2)-1-1.32 に示す。わずか 20 mm の摺動によってプローブ先端が激しく摩耗し、描画が不安定になったことが分かる。



図②-(2)-1-1.32 20mm 摺動前後の Pt プローブ先端 SEM 画像および描画結果

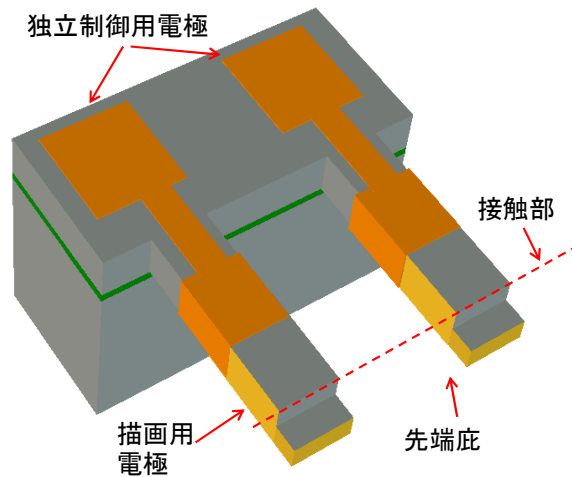
以上の評価結果から、試作した先端電極部（電極材料：W）の幅が 30 nm である耐摩耗プローブが、同等の先端電極径を有する鋭利先端 Pt プローブと比較して 2 桁以上の耐久性および描画安定性を有していることが実証された。これにより、提案した耐摩耗プローブの構造有効性を確認することができ、プローブリソグラフィの実用化に向けた大きな前進となった。

イ. マルチプローブ化によるスループットの向上

● マルチ耐摩耗プローブの構造

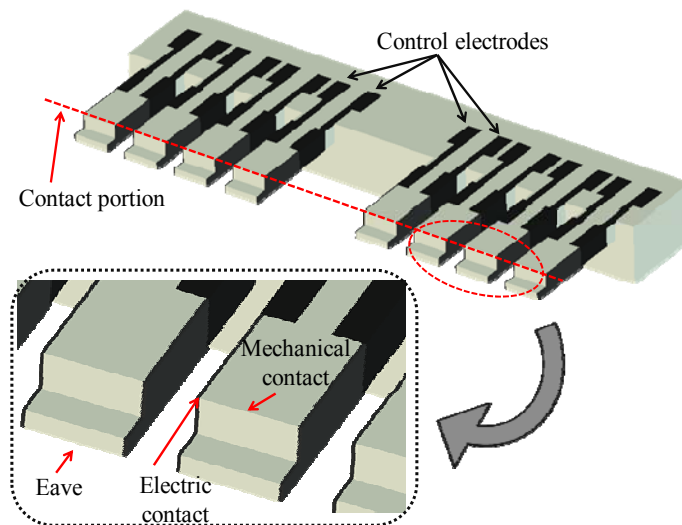
以上の取り組みにより、底付き耐摩耗プローブが構造有効性（耐久性と描画安定性が優れていること）、大面積加工適用性を有することを確認できた。これを受けて、プローブリソグラフィのスループットを向上させるため、マルチ耐摩耗プローブの開発に取り込んだ。

シングルタイプ耐摩耗プローブの構造をマルチ化し、また個々のプローブの独立描画能力を持たせるため、図②-(2)-1-1.33 に示すようなマルチ耐摩耗プローブの構造を考案した。マルチ耐摩耗プローブにおける個々のプローブは、先端部分に設置されている描画用電極（黄色）と土台部分に設けられている独立制御用電極（オレンジ）をそれぞれ有する。描画用電極と独立制御用電極はプローブの根元側壁付近で一部がオーバーラップしているため、両者は電氣的に接続されている。描画を行う際には、独立制御用電極に対してバイアス電圧を入力する。このとき、提案したマルチ耐摩耗プローブの構造であれば、おのおのの独立制御用電極は電氣的に絶縁されているため、個々のプローブ先端に印加するバイアス電圧をそれぞれ個別に制御し、独立した描画を実施することができる。



図②-(2)-1-1.33 マルチ耐摩耗プローブの構造（側壁電極非分離タイプ）

図②-(2)-1-1.34 は、先のマルチ耐摩耗プローブの構造を更に改善したものである。マルチプローブの場合、全てのプローブを確実に基板に接触させるためには、個々のプローブをかなりの接触荷重で押し付けなければならない。すると、個々のプローブ先端の両サイドにある側壁電極が、どちらも基板に接触してしまう。図②-(2)-1-1.33 の構造のマルチ耐摩耗プローブでは両サイドの側壁電極が電気的に接続されているため、バイアス電圧印加によってどちらの電極でも同時に描画が行われてしまい、誤描写の原因となる。しかし、図②-(2)-1-1.34 の構造であれば、プローブ先端両サイドの側壁電極は互いに絶縁されており、独立制御用電極もそれぞれの側壁電極に対して個別に設けられているため、両側壁電極で独立した描画を実施することができる。



図②-(2)-1-1.34 マルチ耐摩耗プローブの構造（側壁電極分離タイプ）

底構造耐摩耗プローブにおける設計上の注意点として、底部の設計が挙げられる。具体的には、マルチプローブにおける各プローブの先端の接触部のみを確実に基板と接触させつつも、底部が基板に接触しないように、底の高さ H 、底の長さ L および SPM 装置のプローブホルダーの搭載角 θ は式(2)の関係を満足していなければならない。

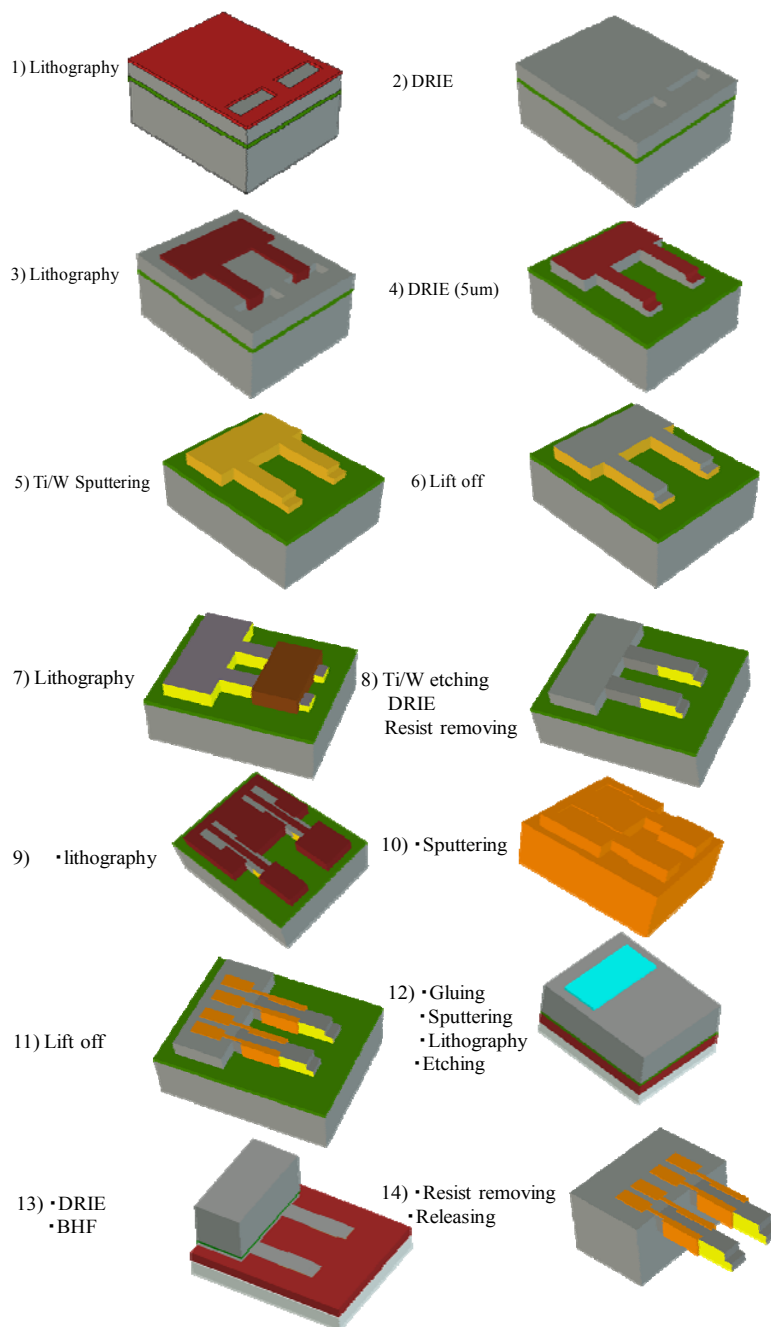
$$H > L \cdot \tan \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

例えば、プローブホルダーが通常約 13° 傾いているような SPM 装置に搭載する場合、 $L = 10 \mu\text{m}$ であったとすると、 $H > 2.31 \mu\text{m}$ であれば、底部の基板側への接触を避けることができる。今回試作したデバイスでは、余裕をもたせるため、 $L = 8 \mu\text{m}$ 、 $H = 3 \mu\text{m}$ の値を採用している。他に、設計したマルチ耐摩耗プローブの各プローブの主要寸法および機械特性は下記の通りである。

- ・長さ：700 μm
- ・幅：80 μm
- ・厚さ：5 μm
- ・バネ係数：1.07 N/m
- ・共振周波数：6.07 kHz

- マルチ耐摩耗プローブの試作プロセスフロー

先に提案した2つのマルチ耐摩耗プローブはほぼ共通のプロセスフローで作製することができるため、ここでは後者（側壁電極分離タイプ）のマルチ耐摩耗プローブの作製方法を中心に述べる。同プローブの試作プロセスフローを図②-(2)-1-1.35に示す。試作にはSOI基板（Si : SiO₂ : Si = 5 μm : 1 μm : 500 μm）を用いる。

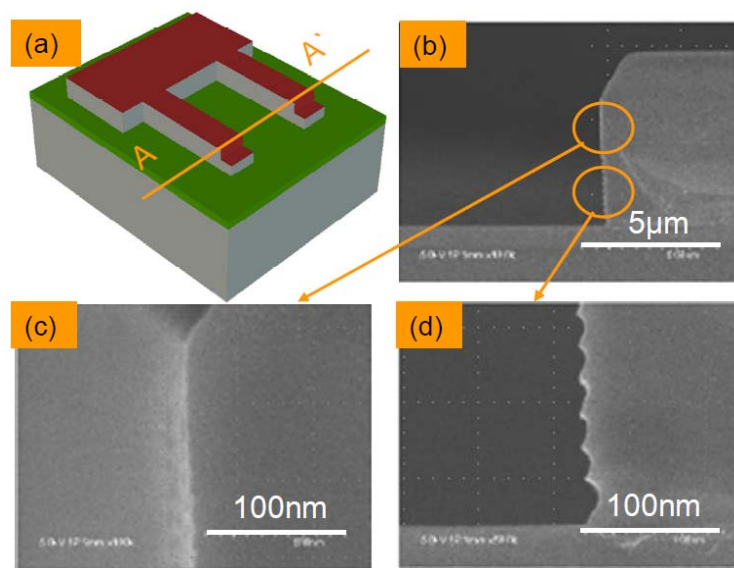


図②-(2)-1-1.35 マルチ耐摩耗プローブの試作プロセスフロー（側壁電極分離タイプ）

まず、リソグラフィ工程により、プローブ先端の底部を加工するレジストマスクを形成する（ステップ1）。その後、DRIE工程により、プローブ先端底部（深さ：3 μm ）の段差を形成する（ステップ2）。再度リソグラフィ工程により、プローブの形状を形成するレジストマスクを作製し（ステップ3）、DRIE工程によりSOI基板のデバイス層にプローブの形状を形成する（ステッ

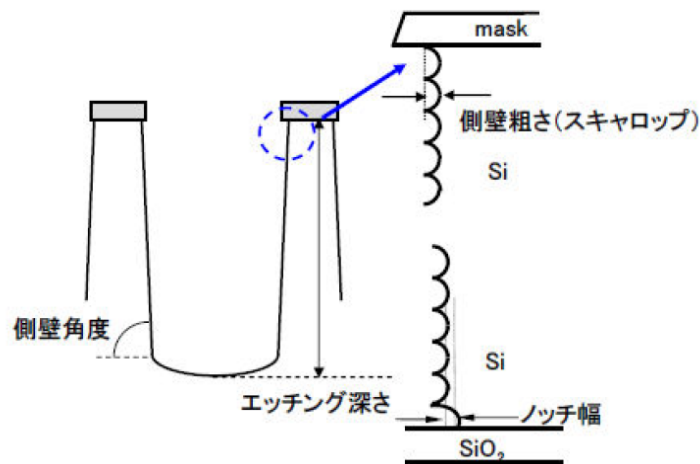
プ 4)。

プローブの側壁の平坦性が描画安定性に大きな影響を与えることがある。特に側壁上部は描画の際に基板に直接接触する部分になるため、この部分には数 10 nm 級に表面粗さを抑えることが望ましいが、一方で側壁下部は描画に寄与しないため、ある程度の粗さを許容できる。ここでは最先端量産用シリコン深掘り装置 ASE-Pegasus (住友精密工業) を活用し、Scallop サイズを 20 nm 程度まで低減した平坦なプローブ先端側壁の加工を実施した。加工面の SEM 観察画像を図②-(2)-1-1.36 に示す。



図②-(2)-1-1.36 プローブ側壁 DRIE 後のプローブ形状 (ステップ 4)

Scallop の平坦性を評価するため、図②-(2)-1-1.37 に示す定義に沿って DRIE 加工後の側壁粗さを計測したところ、側壁の最上部から約 2 μm までの領域については Scallop サイズが 24 nm と小さく仕上げられていた。これは側壁電極の目標厚さである 30 nm より小さいため、本プローブの作製にあたり十分許容可能な粗さであると判断した。



図②-(2)-1-1.37 プローブ側壁粗さの定義

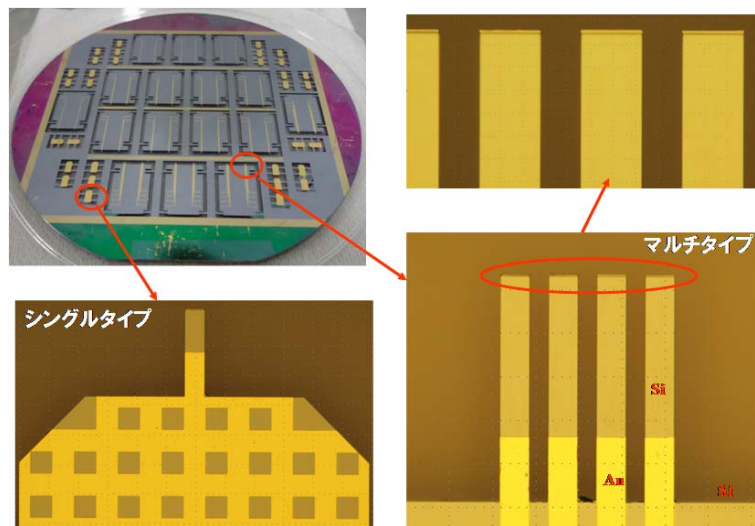
次に、Ti 膜 (10 nm) を下地層として W 膜 (50 nm) をスパッタリングすることで、描画用電極薄膜を成膜する (ステップ 5)。その後、リフトオフ工程により、プローブ表面の金属薄膜が除去され、側壁のみ電極を残す形となる (ステップ 6)。ここでのポイントは、プローブの先端に庇構造が設けられているため、電極膜をスパッタリングする際、接触部側壁以外の箇所は全て DRIE 工程時のレジストで保護されたままになっている点である。従って、リフトオフ後にはプローブ接触部の側壁にのみ電極膜が残り、接触部におけるプローブ長手方向と直交する面には電極が形成されないため、側壁電極幅のみで電氣的な接触幅が決まることになる。この工程を経ることにより、FIB 加工無しで、マルチ耐摩耗プローブの製作をウェハレベルで実現することが可能となる。

その後、再度リソグラフィを実施し、各プローブ先端部付近をレジストで保護する (ステップ 7)。更に、W/Ti のウェットエッチング工程により、各プローブの根元部および土台部の側壁電極をエッチングする (ステップ 8)。これにより、マルチプローブの各描画用電極 (側壁電極) 間が電氣的に独立となる。次に、再度リソグラフィを実施し、独立描画制御用電極のマスクパターンを作製する (ステップ 9)。この時、独立電極と描画電極を電氣的に接続するため、各プローブの描画電極の一部をマスクパターンから露出させておくことが重要である。

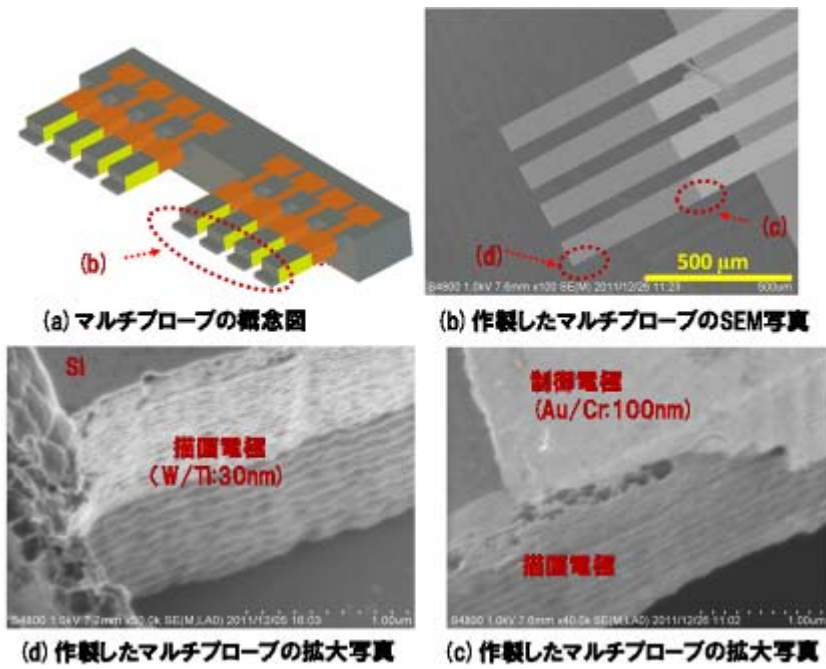
その次に、再度スパッタリングを実施し、独立制御用電極 Au 薄膜 (90 nm) を、Cr 下地層 (10 nm) の上に形成する (ステップ 10)。ここで再度リフトオフ工程を実施することで、独立制御用電極を作製する (ステップ 11)。その

後、SOI 基板のデバイス層をレジストで保護し、支持基板に張り合わせる。Al スパッタリングおよびリソグラフィなどの工程により、SOI 基板のハンドリング層に土台部を形成するための Al マスクを作製する（ステップ 12）。DRIE および SiO_2 のウェットエッチング工程により、プローブの土台部を形成する（ステップ 13）。最後に、保護レジストを除去することで、プローブを支持基板からリリースし、プローブの作製が完了する（ステップ 14）。

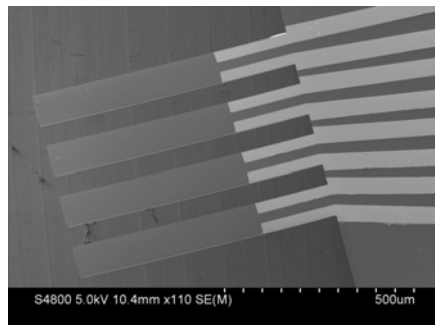
作製したマルチ耐摩耗プローブの光学顕微鏡画像を図②-(2)-1-1.38、SEM 画像を図②-(2)-1-1.39 および図②-(2)-1-1.40 にそれぞれ示す。作製したマルチプローブは 8 本独立したプローブを有し、各プローブの先端は幅 $80\ \mu\text{m}$ の機械的な接触部と厚さ $30\ \text{nm}$ の描画電極を有する。



図②-(2)-1-1.38 作製したマルチ耐摩耗プローブの光学顕微鏡画像



図②-(2)-1-1.39 作製したマルチ耐摩耗プローブ（側壁非分離タイプ）



図②-(2)-1-1.40 作製したマルチ耐摩耗プローブ（側壁分離タイプ）

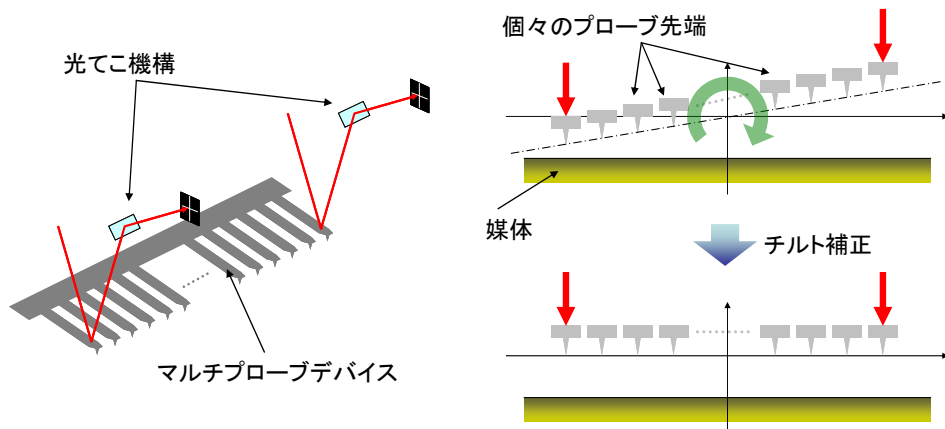
● マルチプローブ評価システムの概要

作製したマルチ耐摩耗プローブの描画特性評価は、前節のトライボロジー評価にも用いたマルチプローブ搭載 SPNL システムを使用した。SPNL システムの外観写真を図②-(2)-1-1.41 に示す。



図②-(2)-1-1.41 SPNL システムの外観写真

同装置では、最大 20 本のマルチプローブに対して、電圧一定もしくは電流一定の条件でプローブ先端への印加バイアスを個別に制御できるため、各プローブでそれぞれ別々のパターンを描画することが可能である。また、同装置は 2 系列の光テコ検出機構を有するため、マルチプローブアレイ両端の二つのプローブの撓み量を同時に測定することが可能である。この撓み量が同一になるように同装置に備わったチルト補正機構を調整すれば、マルチプローブの両端のプローブを基板に対して同一荷重で接触させることができる(図 ②-(2)-1-1.42)。一般的には、アレイ状に一行に配置されているマルチプローブの両端のプローブが基板に同一荷重で接触した場合、それらに挟まれている他のプローブもほぼ同一荷重で基板に接触していると見なすことができる(実際には製造ばらつきに起因する若干の誤差を含むが、これについては後述する)。即ち、マルチプローブアレイの両端に位置するプローブの接触状態を制御することで、すべてのプローブの接触状態が管理可能となる。

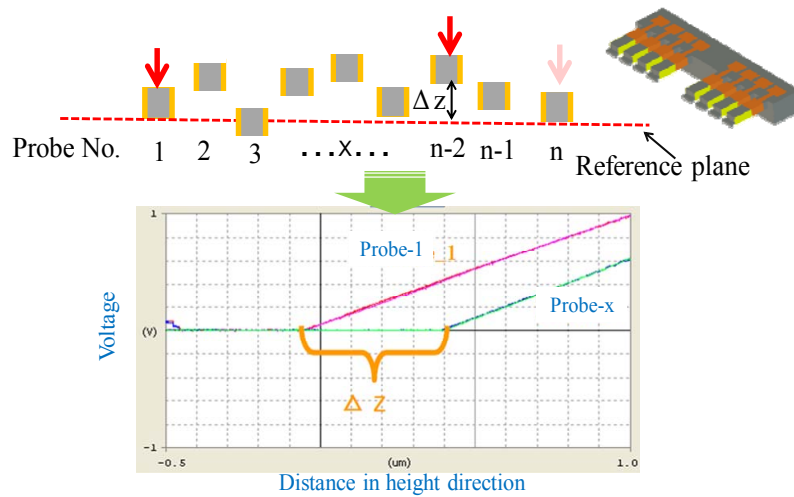


図②-(2)-1-1.42 2式光テコによるチルト補正機構

● マルチ耐摩耗プローブの先端ばらつき評価

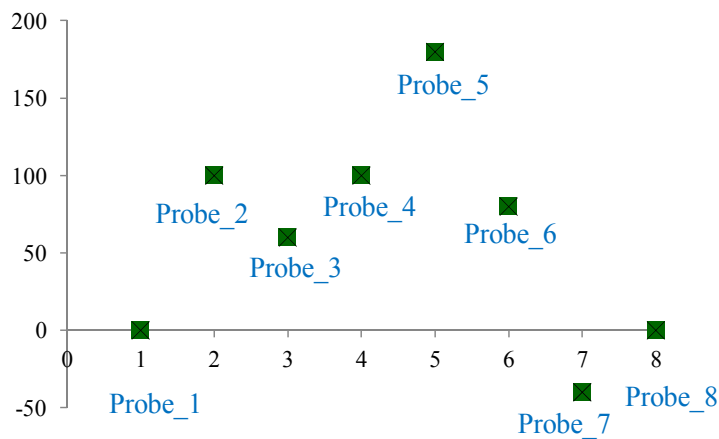
マルチプローブアレイを構成する各プローブと基板との接触状態は描画安定性に大きな影響を与える。そのため、描画実験を実施するにあたっては、個々のプローブの接触状態不均一化の原因となるプローブ先端高さばらつきを把握しておく必要がある。これを受け、プローブアレイ両端のプローブが同時に基板に接触する時の平面を基準平面としたときの、それ以外のプローブの先端高さばらつきの評価を実施した。

具体的には、図②-(2)-1-1.42 に述べた2つの光テコによるチルト補正機構を利用し、両端のプローブが同時に基板側に接触するようにチルトを調整する。次に、片側の光テコレーザーをそのままに固定し、もう片側のレーザーをアレイ両端以外のプローブに移し、再度基板に接近させる。この際、図②-(2)-1-1.43 に示すように、光テコレーザーが照射されている2つのプローブの Force Curve を測定する。もし2つのプローブの先端高さが同じであれば、計測された2本の Force Curve の横軸切片は同じになるはずである。しかし、図に示すように横軸切片が異なる場合、そのオフセット Z の分だけ、両方のプローブ先端に高さの差が生じていることになる。こうして、両端のプローブを結ぶ平面に対する、それ以外のプローブの高さ方向のズレを計測することができる。



図②-(2)-1-1.43 マルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつき評価手法

上記の方法で、マルチ耐摩耗プローブ先端の高さばらつきの評価を実施した結果を図②-(2)-1-1.44 に示す。両端のプローブ（Probe_1 と Probe_8）が同時に基板に接触する際の平面を基準面（高さ 0 nm）としたとき、作製したマルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつきは約-40 nm～180 nmであった。作製したマルチ耐摩耗プローブのバネ係数は約 1 N/m であるため、すべてのプローブを基板側に同時に接触させるため必要な最小接触荷重は約 180 nN であることが分かる。



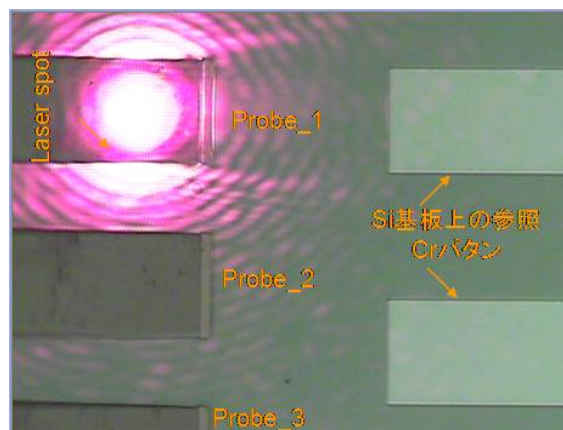
図②-(2)-1-1.44 作製したマルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつき

● プローブ陽極酸化による並列描画

試作したマルチ耐摩耗プローブを用いて、陽極酸化による並列描画実験を行

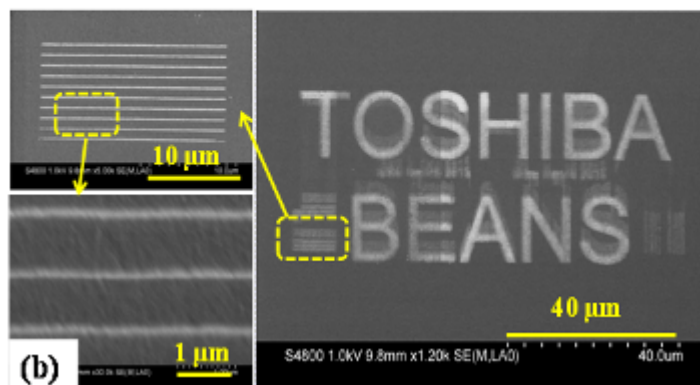
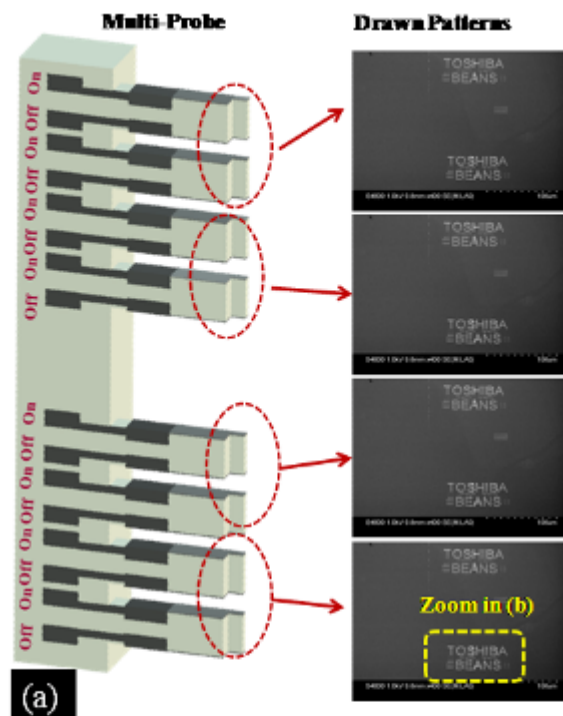
った。試験実施に当たっては、描画されたパターンを SEM 観察する際の観察場所を特定するため、事前に位置特定用のパターンニングを行った Si 基板を使用した（図②-(2)-1-1.45）。描画はラスタスキャンモードで、マルチプローブの先端にバイアス電圧を一括制御する条件で行った。描画に際しては、アレイ両端のプローブが同時に基板にアプローチするようにチルト補正を行っているが、先に実施したプローブ先端の高さばらつき計測結果から、全てのプローブ先端が同時に基板と接触するために必要となる最小接触荷重は約 180 nN であることが分かっているため、マージンを見て接触荷重設定値を 200 nN とした。その他の描画条件は以下のとおり。

- ・印加バイアス電圧：-10 V（基板側が正）
- ・ Write time：15 ms
- ・ Pixel size：100 nm
- ・ 接触荷重：200 nN
- ・ 環境湿度：55～60 %
- ・ 環境温度：25～26



図②-(2)-1-1.45 Si 基板上的描画位置特定用パターン

これらの条件のもとで、大きさ数 10 μm ～100 nm のマルチスケールパターンの描画を実施した。描画パターンは 1000×500 のピクセルを有し、これは 100 μm × 50 μm の描画エリアに相当する。一回の描画におけるプローブの累積摺動距離は 50 mm であり、描画時間は約 27 分であった。描画結果を図に示す。作製した 8 本のマルチ耐摩耗プローブにより、数 10 μm ～100nm のマルチスケールパターンが並列描画できていることが分かる。



図②-(2)-1-1.46 耐摩耗プローブで並列描画したマルチスケールパターン

なお、比較のため、今回試作したマルチ耐摩耗プローブとほぼ同じ描画電極サイズ（30 nm）を有する鋭利先端 Pt プローブを用いて、同様な描画条件で描画試験を行った。結果を図 ②-(2)-1-1.47 に示す。約 800 μm の描画を行ったところでプローブの先端が激しく摩耗し、描画線幅が太くなり、描画特性が不安定になっていることが分かる。

これらの描画結果により、既存の鋭利先端プローブと比べ、提案したマルチ耐摩耗プローブは優れた耐久性と描画安定性を有し、またプローブリソグラフィのスループット向上に有効であることが示された。

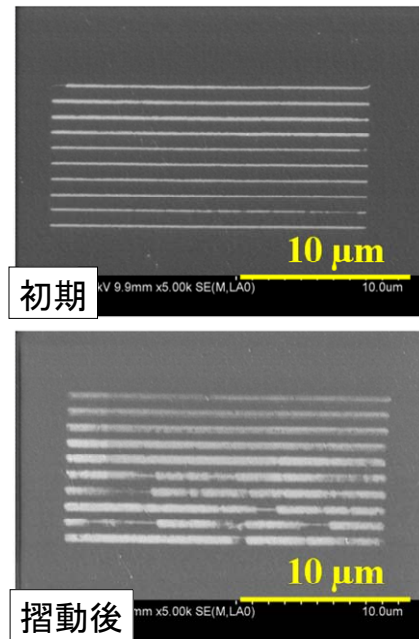


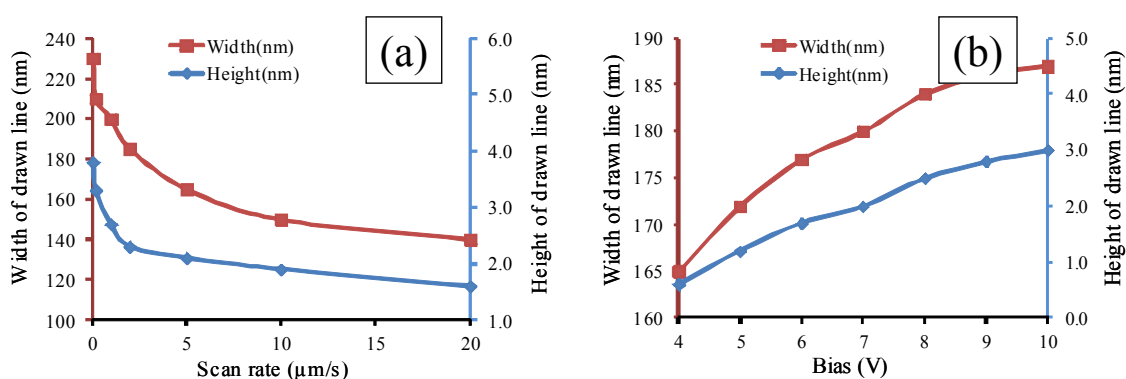
図 - (2)-1-1.47 先端直径 30 nm の鋭利先端 Pt プローブによる描画パターン

ウ. 耐摩耗プローブの任意パターン描画能力検証

これまでに述べた取り組みにより、プロジェクトの最終目標である『メートル級の摺動耐久性と描画安定性の両立』『プローブのマルチアレイ化によるスループット向上』は共に達成された。しかし、はじめに述べたように、プローブリソグラフィを実用化する上では、個々のプローブが任意パターンを描画できることが前提となる。試作した耐摩耗プローブがこのような任意パターンの描画能力を有しているかどうかを検証するため、最終目標達成範囲を超えた追加の取り組みとして、耐摩耗プローブにおける各種描画条件の描画パターンへの依存性調査、および実際の任意パターン描画試験を実施した。

陽極酸化法により描画を行う際、描画パターンの寸法は主にプローブの先端に印加したバイアス電圧、プローブの走査レート、環境湿度および温度等に左右される。プローブの先端状態と周囲雰囲気とを一定の状態に保持したとき、プローブにより描画した酸化物パターンの幅と高さは主にスキャン速度と印加バイアス電圧により決定されることが報告されている⁹⁾。試作した耐摩耗プローブにおいても同様の傾向が成立するかどうかを確認するため、描画環境（湿度と温度）を一定の範囲内に保った状態で、描画パターンの走査レートおよび印加電圧依存性について調査を行った。実験環境の温度は 25～27 °C、湿度は 60～70 %の範囲内に保ち、プローブ先端の接触荷重は 400 nN に固定した。

印加電圧を-10 Vに固定したまま走査レートを50 nm/sから20 $\mu\text{m/s}$ まで少しずつ増加させていった場合、および走査レートを1 $\mu\text{m/s}$ に固定したまま印加電圧は-4V~-10Vに変化させた場合の描画パターン幅および高さを、それぞれ図②-(2)-1-1.48の(a)と(b)に示す。まず、走査レートの増加につれて、描画パターンの高さおよび幅が減少していく傾向を示すことが分った。ただし、走査レートの増加につれて、パターンサイズの微細化が飽和していく傾向にある。一方、印加電圧の増加につれて、描画パターンの高さおよび幅は増加していく傾向にあることが示された。これらの結果から、印加電圧を極力小さく、走査レートを極力大きくすることで、描画パターンサイズの更なる微細化が可能であることが示唆された。



図②-(2)-1-1.48 描画パターンサイズの描画条件依存性

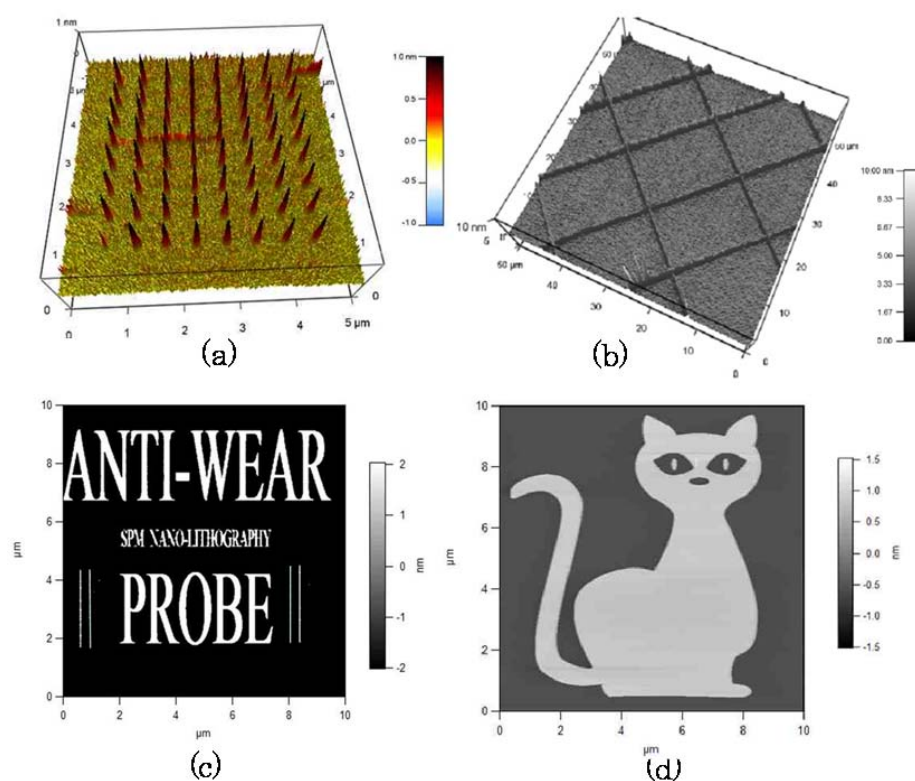
(a) 走査レート、(b) 印加電圧

次に、プローブの任意パターン描画能力を検証するため、一定の描画条件で代表的なパターンの描画を実施した。描画結果を図②-(2)-1-1.49に示す。図の(a)はコンタクトモードで、プローブの先端に-8 Vのバイアス電圧を印加し、ドットごとにプローブを描画箇所を1秒ずつ滞留させるという条件で描画したドットパターンを示している。この条件で、直径が約100 nm、高さが0.8 nmのドットパターンが均一に描画されたことが分かった。

図②-(2)-1-1.49の(b)は、プローブをカンチレバーの長手方向と垂直な方向に沿って走査しながら描画した線パターンの三次元AFM像を示したもので、図②-(2)-1-1.28および図②-(2)-1-1.30に示したものと同一描画方法である。描画は印加電圧-10 V、スキャン速度1 $\mu\text{m/s}$ の条件下で、コンタクトベクトルモードで行われた。この描画条件において、描画した酸化パターン物の高さと幅はそれぞれ約2.7 nmおよび190 nmであり、カンチレバーの長手方

向と垂直な方向に沿って均一にパターンを描画出来ることを示した。

図②-(2)-1-1.49 の(c)および(d)は、プローブの先端に-10 Vのバイアス電圧を印加した状態で、ラスタコンタクトモードで描画したパターンの 2D AFM 像である。プローブの走査レートは約 12.5 $\mu\text{m/s}$ であり、512 ラインで 10 μm \times 10 μm の描画エリアを走査した。描画所要時間は 6.8 分であり、ピクセルサイズは 19.5 nm に相当する。これらの結果から、耐摩耗プローブを用いても、描画線幅数 10 nm から数 10 μm に至る任意のマルチスケールパターンの描画が可能であることが実証された。



図②-(2)-1-1.49 耐摩耗プローブによる任意パターンの描画例

ラスタキャンモードに比べて、ベクターキャンモードは描画時間と距離が短いため、高スループット描画とプローブ先端の摩耗の低減を狙うのに適している。ただし、マルチプローブアレイを用いてパターンの並列描画を行う際には、ベクターで指定された同一の走査経路を持つ繰り返しパターンのみの並列描画に用途が限定される、という制約がある。一方、ラスタキャンモードの場合は描画エリアを全面走査するため、比較的に描画時間と描画距離が長くなる。そのため、スループットがやや低下する傾向があり、プ

プローブの摩耗も激しくなる。しかし、ラスタキャンモードでは、マルチプローブアレイを用いた際にも任意パターンの並列描画が可能であるため、実用性が高い。よって、描画したいパターンに合わせて、描画条件、描画モードおよび走査モードを選択するのが重要である。

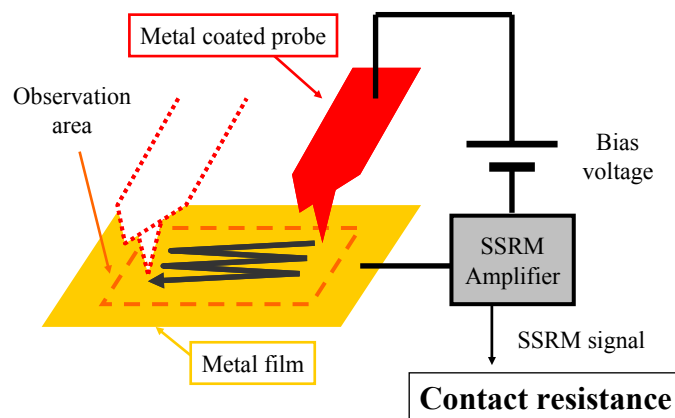
b. 実施内容 2 : ナノトライボロジーモデルの構築とその制御

ア. ナノトライボロジーモデル構築(1) : 摺動接触抵抗値

H20-H22 に取り組んだ非摺動接触時の接触抵抗に関する議論を踏まえた上で、次にプローブと媒体の摺動接触時における接触抵抗値の評価を行った。具体的には、表面粗さや組成の違う複数の摺動対象サンプルに対して、摺動条件を振りながら摺動時の接触抵抗値を計測する。そしてその傾向を非摺動接触の結果と比較する。

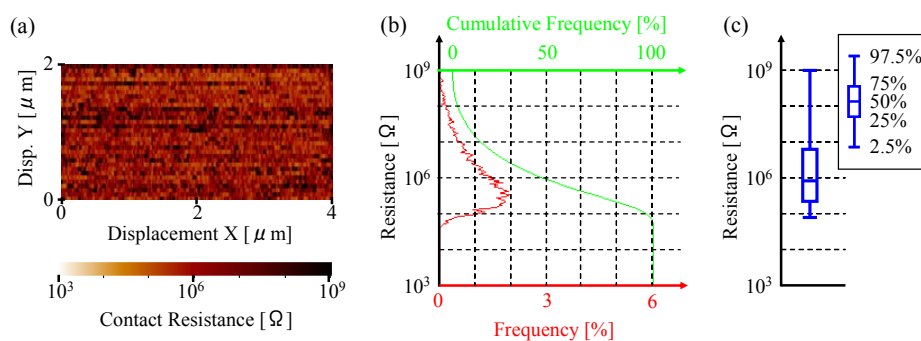
● 摺動接触抵抗の評価実験条件と評価方法

プローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摺動中の接触抵抗値を広いレンジで測定可能な SSRM (Scanning Spread Resistance Microscope) を用いる (図②-(2)-1-1.50)。SSRM 機能は、環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『E-sweep』(SII ナノテクノロジー社) のオプション機能である。SSRM の利点は、対数アンプによって非常に広いレンジの接触抵抗値 ($10^3 \sim 10^9$) を安定して測定できることである。非摺動接触評価に用いたリニア電流アンプの場合、測定したい接触抵抗値のレンジに合わせてバイアス電圧や保護抵抗の値を変更し、更にオームの法則により電流値を抵抗値に換算しなければならない。しかし SSRM であればこうした必要はなく、任意のバイアス電圧を印加することができ、保護抵抗の挿入も不要である。



図②-(2)-1-1.50 SSRM による摺動時接触抵抗計測

本評価において重要なのは、接触抵抗値の位置的な分布ではなく、抵抗値自体の分布である。また、計測された接触抵抗値の分布は非常に大きくばらつき、場合によりその分布は4~5桁に亘る。従って、その度数分布の広がりを視覚的に分かりやすくするため、ボックスプロットを用いて結果を表現することとした。具体的には、SSRM 計測によって得られた接触抵抗値の2次元マップ（図②-(2)-1-1.51 (a)）を複数の計測データの集合とみなし、これを度数分布、ひいては累積度数分布（同：(b)）に変換し、ボックスプロット（同：(c)）として表記する。



図②-(2)-1-1.51 SSRM 測定結果の処理方法：(a) SSRM 画像、(b)度数分布(赤線)および累積度数分布(緑線)、(c)ボックスプロット

計測時のプローブ摺動条件を表②-(2)-1-1.2 に示す。プローブ接触荷重、および測定環境については複数条件を設定したが、括弧付きで表記されていないものがセンター条件である。前節の結果により、接触抵抗値には摺動速度

依存性があることが示唆されているが、本節では非摺動時と摺動時の比較、および媒体物性値の影響の調査を目的としているため、摺動速度は一定とした。

表②-(2)-1-1.2 プローブ摺動条件（接触抵抗値計測）

Observation area	4 μm \times 2 μm
Scanning line #	32 lines
Total sliding distance	about 260 μm
Sliding speed	0.4 $\mu\text{m/s}$
Probe contact force	(100 nN) / 500 nN / (1000 nN)
Current sensing	SSRM
Bias voltage	0.10 V
Environment	(Vacuum) / Atmosphere

測定に用いたサンプルおよびその物性値は表②-(2)-1-1.3 の通り。プローブは非摺動接触評価と同じ先端 Rh コートの『SI-DF**-R シリーズ』を用いたが、今回はプローブ摩耗を顕在化させるため、公称先端直径は 30 nm のものを用いた。一方、摺動対象媒体としては、Si 基板の上に密着層として Ti をスパッタし、更にその上に様々な金属薄膜をスパッタ成膜（膜厚狙い：100 nm）したものを用いた。金属箔膜の材料としては、非摺動接触評価からの継続性を考慮して Pt を選択したほか、実用化に即した材料という観点から、一般的な半導体の配線材料として使用される W、WN、TiN を選択した。また W についてはスパッタ成膜したそのままのもの（as depo）と、表面を Chemical Mechanical Polishing (CMP) 処理して平坦化したものの 2 種類を用意することで、表面粗さが計測結果に与える影響を調査できるようにした。なお、測定の際にはアセトンによる超音波洗浄を実施して媒体表面の有機系コンタミネーションを除去した。

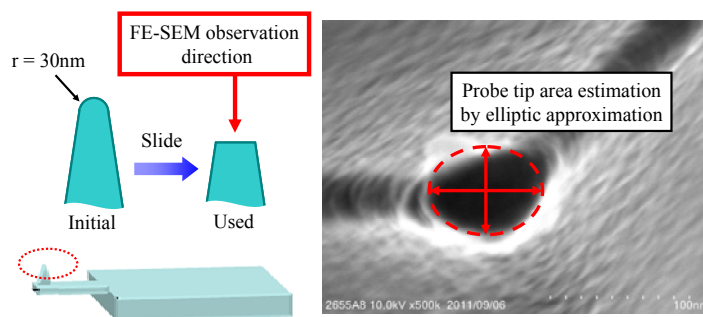
それぞれのサンプルの物性値として、表面粗さ、硬度、媒体表面酸化膜の厚さを計測した。W as depo 膜については硬度および酸化膜厚計測を行っていないが、スパッタ成膜条件は W CMP 膜と同一であることから、これら物性値についても同程度の数値であると予想される。表面粗さはタッピングモード AFM、硬度はナノインデントによりそれぞれ計測した。媒体の表面酸化膜厚は、膜厚が薄い Pt については XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で計測した。一方で、酸化膜が厚い媒体については断面をカットした薄片を作成し、

これを FE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscopy) で観察することで直接厚さを計測した。

表②-(2)-1-1.3 サンプルおよび物性値一覧

Category	Wiring metals				Noble metal	Probe
	WN	W (asdepo)	W (CMP)	TiN		
Surface roughness (Ra) [nm]	0.28	1.13	0.28	0.96	0.91	-
Thickness of surface oxide layer [nm]	3.7	-	1.8	1.0	0.1	-
Nanoindenter hardness [GPa]	19.5	-	14.1	12.8	7.5	13.0

一本のプローブの繰り返し使用による摩耗累積の影響を除外するため、試験に用いたプローブは1回の試行ごとに交換した。なお、摺動によってプローブ先端は摩耗し、未使用状態のような球面ではなく平面に近い状態になってしまうため、前節のように AFM でプローブ先端曲率半径を測定することは行わず、代わりに試験後のプローブの先端は FE-SEM にて観察し、摩耗後の先端面積を算出した。具体的には、図②-(2)-1-1.52 に記したようにプローブの先端を真上から観察し、画像上の接触面から長径と短径をピックアップすることで、先端面積を楕円近似で算出した。その上で、プローブ摺動摩耗後の先端面積を見かけ上の接触面積と等価とみなし、接触抵抗値の相関を評価した。なお、先端面積の計測に当たっては、突起先端の平面部を接触面と定義し、その周囲に付着物があっても電気的導通に寄与していない可能性が高いことから、先端面積には含めなかった。

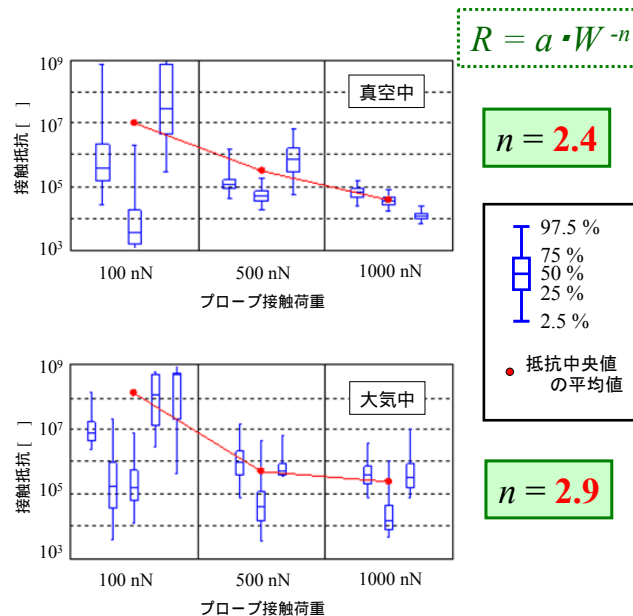


図②-(2)-1-1.52 試験後プローブの先端面積の評価

● 測定環境と接触荷重の影響

まず、測定対象媒体を W CMP 膜に固定し、前節の調査によって接触抵抗への寄与が明らかになっている測定環境（真空中/大気中）と接触荷重の影響の把握を行った。具体的には、両環境下でプローブの接触荷重を 100 nN/500 nN/1000 nN の 3 条件で変化させながら、接触抵抗の分布を調査した。なお、前節の手法を踏襲し、真空中 (10^{-3} Pa 以下) で測定を行う際は、媒体表面の物理吸着水の影響を除去するため事前に 300 /1 h 以上の媒体ベークを行っている。同一条件下で、3~5 回の測定を試行した。

結果を図②-(2)-1-1.53 に示す。縦軸には接触抵抗値を log スケールで表示している。グラフ上の赤点は、各試行における接触抵抗中央値の平均値を表す。まず、各条件において接触荷重を一定にして計測しているにも関わらず、計測値はときに 4~5 桁以上の極めて大きなばらつきを示す。しかし、接触荷重の増大により接触抵抗の平均値は低下し、まだばらつきも減少する。また、真空ベークにより接触抵抗値は低下し、その荷重依存性も低減されて傾斜がなだらかになっている。これらは非摺動接触時と定性的には同じ傾向である。しかし、接触抵抗値の平均値に対して、非摺動接触時と同様にカーブフィッティングを実施すると、パラメータ a および n の値は真空中&ベークありで $(\log a, n) = (12, 2.4)$ 、大気中&ベークなしで $(\log a, n) = (14, 2.9)$ となり、非摺動接触時には極めて影響が大きかったベーク有無の差が顕著ではなくなっている。



図②-(2)-1-1.53 測定環境と接触荷重の影響 (W CMP 膜)

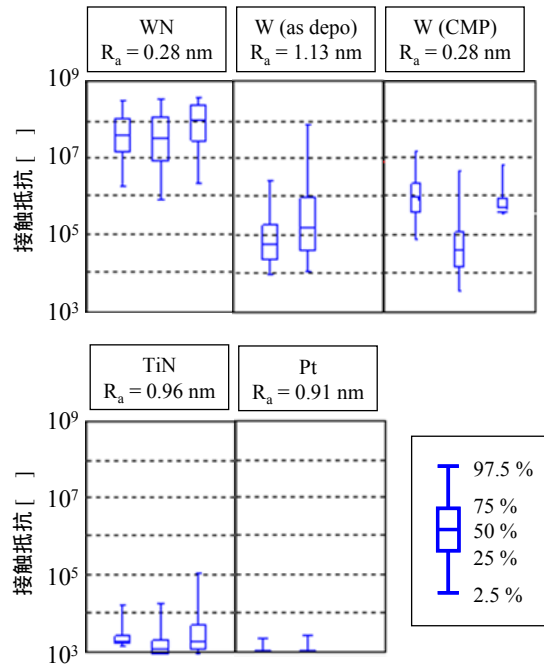
差異の原因となるのはおそらくプローブ先端および媒体の摩耗である。摺動摩耗によってプローブ先端が球面から平面に近くなるため、接触荷重の増減による真実接触面積の変動が球面に比べて小さくなり、結果として荷重依存性が低下する。また、媒体の摩耗によって、媒体表面の物理吸着水やコンタミネーションなどは除去されてしまうため、真空ベークの影響は小さくなる。結果として、摺動接触時における接触抵抗の挙動はHolmが提唱した古典理論にむしろ近づく方向となる。

なお、この実験において、プロジェクトの最終目標である『接触抵抗値 1 MΩ 以下』を達成できる可能性のある荷重条件は 500 nN 前後であるという結果が得られたことから、以後の実験では接触荷重を 500 nN に固定して評価を行うこととした。

● 媒体材料の影響

次に、表②-(2)-1-1.3 に記した 5 種の媒体を用いて、接触抵抗値の計測結果を比較した。前述のように接触荷重は 500 nN に固定し、また、先の実験で真空ベーク実施時と大気中測定の結果に大きな差が見られなかったことから、今回は大気中でのみ計測を行った。他の条件は表②-(2)-1-1.2 のものを採用した。各試料につき、2～3 回の測定を試行した。

結果を図②-(2)-1-1.54 に示す。接触抵抗値には強い材料依存性があり、WN > W > TiN > Pt の傾向にある。これに対し、同一材料で表面粗さの異なる試料 (W As depo/CMP) では結果に有意な差が見られず、表面粗さの影響は小さいことが分かる。

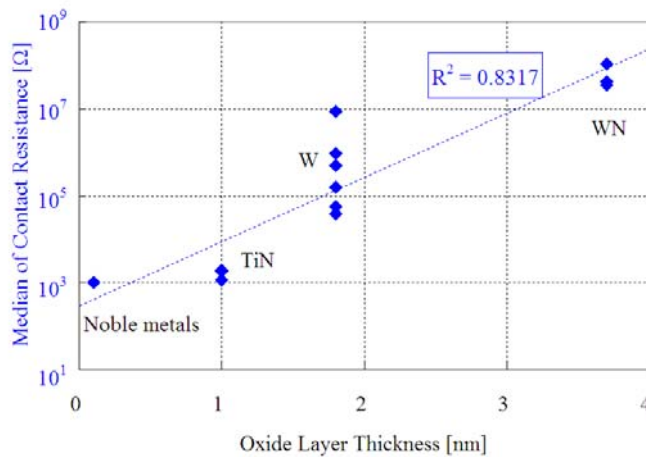


図②-(2)-1-1.54 摺動接触抵抗における媒体材料の影響

上記の測定結果を、X 軸を表面酸化膜厚、Y 軸を摺動接触抵抗分布の中央値としてプロットしたグラフを図②-(2)-1-1.55 に示す。グラフ上において酸化膜厚と接触抵抗中央値の間にはほぼ直線関係が成立しているが、Y 軸は log スケールで表示されているため、酸化膜厚 s と接触抵抗 R_f の間には式(3)の関係が成立していることになる。

$$R_f \propto \exp(s) \quad \dots\dots\dots (3)$$

これは、後述するトンネル電流の式と似た形であることから、接触抵抗値に対するトンネル電流の寄与が疑われる。



図②-(2)-1-1.55 表面酸化膜厚と摺動接触抵抗中央値

● 酸化膜厚と接触抵抗値の関係の詳細評価

以上のように、摺動接触抵抗値には表面酸化膜が支配的な役割を果たすが、厳密な議論のためには古典的な材料抵抗率比例の膜抵抗とトンネル電流の寄与の比較が必要になる。このため、更に媒体をいくつか準備した上で、追加実験を実施した。

追加実験に用いる3つの媒体の仕様を表②-(2)-1-1.4に示す。いずれもSiウェハ上に電極として貴金属であるPtがスパッタ成膜されているが、一つ目の媒体はPt電極膜をスパッタしたそのままの膜であり、その表面には極めて薄い自然酸化膜が形成されている。これは先の実験で用いたPt膜と同一のものである。一方、残り2つの媒体は、一つ目の媒体に対してO₂プラズマによるアッシング処理を行い、Pt膜表面の酸化を促進して酸化膜厚を増大したものである。これら3つの媒体の表面酸化膜はどちらもPtO_xであることから、純粋に酸化膜厚の影響のみを比較することを狙っている。

先の実験と同様に、表面酸化膜の厚さはXPSにより計測した。なお今回の計測の際には、酸化膜の厚さ計測のみではなく、酸化膜中のPtOとPtO₂の原子数比をXPSスペクトルの波形分離により算出した。なお、PtO結晶の格子定数は0.3~0.5 nm程度であり¹⁰⁾、自然酸化膜の計測結果である0.1 nmはこれより薄いことから、実際には自然酸化膜は均一膜の形は取っておらず、粒状のPtOが散在するような形態を取っていることが予想される。XPSで計測した膜厚はあくまで均一厚さの連続膜を想定した場合の算出結果であり、計測面積である200 μm内の平均的な膜厚を求めているにすぎないため、他のサンプルについても、実際の膜厚には場所によりばらつきが存在するものと考え

えられる。

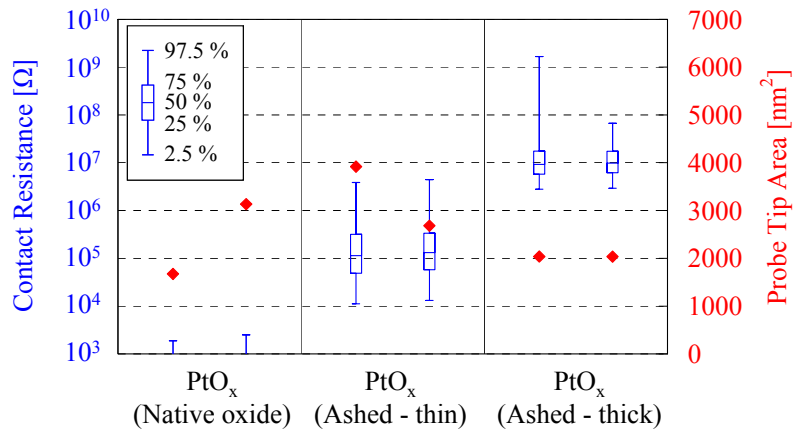
表面粗さは、タッピングモード AFM により計測を行った。なお、表②-(2)-1-1.4 では後の処理のため、一般的に表面粗さの表記に用いられる R_a 値ではなく、二乗平均粗さの R_q 値を記している。Pt 膜の表面が PtO_x 膜で覆われていくにつれて表面粗さが低下していることが分かる。

表②-(2)-1-1.4 Pt 膜上の PtO_x 膜媒体一覧

Name	Native	Ashed - Thin	Ashed - Thick
Electrode film	Pt (thickness: about 100 nm)		
Oxide film	PtO_x (native oxide)	PtO_x (O_2 ashing 1 min)	PtO_x (O_2 ashing 10min)
Oxide thickness	0.1 nm	1.9 nm	2.8nm
PtO:PtO ₂ ratio	1.00 : 0.00	1.00 : 1.09	1.00 : 1.75
Roughness (R_q)	1.23 nm	0.95 nm	0.34 nm

これらの媒体に対して有機溶媒および超純水による超音波洗浄を行い、先ほどと同じ条件(表②-(2)-1-1.2 のセンター条件)で SSRM による摺動試験を、各試料に対して 2 回ずつ実施した。プローブも前節と同じ公称先端直径 30 nm の Rh コートプローブを用いた。

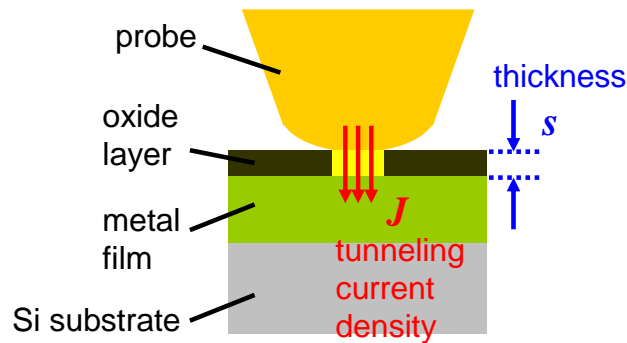
結果を図②-(2)-1-1.56 に示す。グラフ中の青い線は接触抵抗値を(第 1 Y 軸)、赤い点はプローブ先端面積を(第 2 Y 軸)それぞれ表す。前節同様、接触抵抗値の結果はボックスプロットにより表示した。酸化膜厚さが 0.1 nm である自然酸化 Pt 媒体では、接触抵抗値はほぼ測定レンジ下限 ($10^3 \Omega$) 以下の値となっており、良好な導電性を示しているのに対し、酸化膜厚さが 1.9 nm の酸化促進 Pt 媒体の接触抵抗値は中央値で 2 桁以上、ばらつきを含めた最大値では 3 桁以上大きい。更に酸化膜厚さが 2.8 nm になると、接触抵抗中央値は更に 2 桁上昇する。この調査においても、酸化膜厚と接触抵抗中央値の関係は明確な非線形性を示している。



図②-(2)-1-1.56 PtO_x膜の摺動接触抵抗値比較

● トンネル電流の寄与に関する考察

このように、酸化膜厚と摺動接触抵抗中央値の関係が非線形性を示したことから、PtO_x膜を介した電氣的接触においてもトンネル電流の寄与が示唆される。これを検証するために、図②-(2)-1-1.57のようなモデルを考える。



図②-(2)-1-1.58 トンネル電流を想定したモデル

2つの金属電極が膜厚 s の絶縁性酸化膜を挟んで相対するとき、印加されるバイアス電圧 V が、金属電極の平均仕事関数 ϕ よりも十分に小さい場合、両金属電極間を流れるトンネル電流の密度 J は、式(4)から式(6)で表される¹¹⁾。

$$J = J_L V \sqrt{\phi} \exp(-A_L \sqrt{\phi}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、

$$J_L = \frac{\sqrt{2m}}{s} \left(\frac{e}{h} \right)^2 \dots\dots\dots (5)$$

$$A_L = \frac{4\pi s}{h} \sqrt{2m\phi} \dots\dots\dots (6)$$

である。 e は電子電荷、 m は電子質量、 h はプランク定数をそれぞれ示す。これらの式を用いて、PtO_x膜のポテンシャル障壁が完全に理想的な矩形波形状であるような絶縁体だと仮定し、バイアス電圧 0.1 V のときの Rh プローブと Pt 電極の間のトンネル電流を試算した結果を、図②-(2)-1-1.59のグラフに緑色の線で示す。グラフの X 軸は酸化膜の厚さを、Y 軸はトンネル電流密度をそれぞれ表している。なお、試算に用いた仕事関数の値はそれぞれ、Rh は 4.98 eV、Pt は 5.65 eV とした¹²⁾。

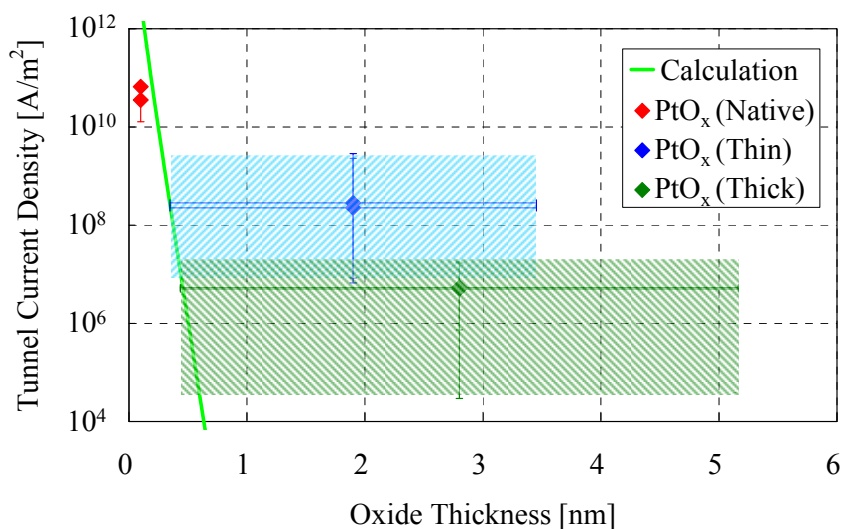
同じ図②-(2)-1-1.59のグラフ上に、実測された各試料におけるプローブ先端の電流密度の実測値をプロットした。電流密度は、接触抵抗値からオームの法則により導かれる電流値を、プローブ先端面積の実測値で割って算出した。グラフ上のプロット点は、X 軸を平均酸化膜厚の値、Y 軸を摺動接触抵抗値の中央値(図②-(2)-1-1.56のボックスプロットの中央)とした際の結果である。なお、接触抵抗値は大きな分布を持つが、この分布を、Y 軸方向のエラーバーとして表記した。

一方、酸化膜厚に関しても、成膜条件や結晶性などに起因する膜厚ばらつきが存在すると考えられる。そこで、平均酸化膜厚がわずか 0.1 nm である自然酸化 Pt 媒体の表面粗さを、Pt 電極膜本来の表面粗さ R_{q_Pt} であると想定し、式(7)を用いて酸化促進 Pt 媒体の表面粗さ R_{q_ox} から Pt 電極の表面粗さの影響を差し引くことで、酸化膜のみの厚さばらつき σ_{t_ox} を求めた。

$$\sigma_{t_ox} = \sqrt{R_{q_ox}^2 - R_{q_Pt}^2} \dots\dots\dots (7)$$

上記より導かれる酸化膜厚の標準偏差を元に、 $\pm 2\sigma$ の範囲を図②-(2)-1-1.59グラフの X 軸方向エラーバーとして表記した。2つの酸化促進 Pt 媒体については、X 軸および Y 軸の両エラーバーで囲まれる範囲をハッチングして表記

した。



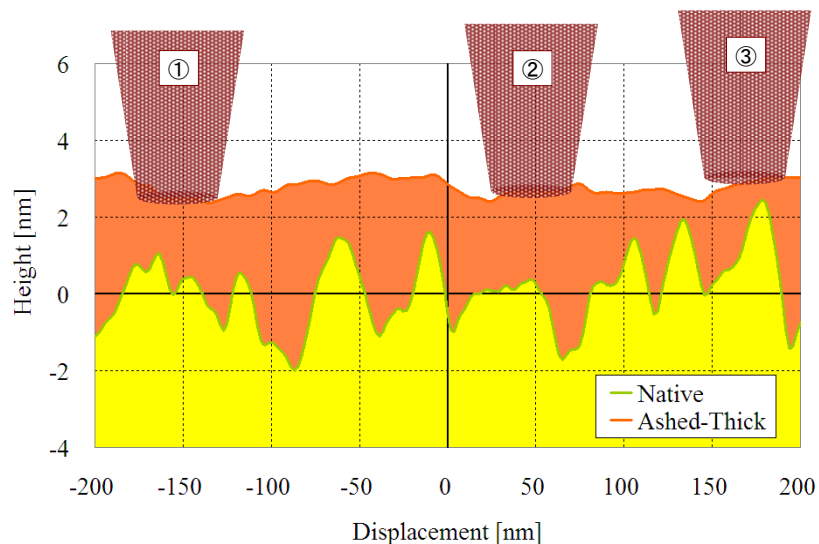
図②-(2)-1-1.59 トンネル電流密度理論値と実測値の比較

このようにしてプロットした実測結果を理論計算値と比較する。自然酸化 Pt 媒体については、実測電流密度が理論値よりも小さくなっている。しかし、自然酸化 Pt 媒体の実測結果は SSRM アンプの測定レンジ下限 ($10^3 \Omega$) によるサチュレーションの影響を受けているため、仮に真の接触抵抗値が $10^0 \sim 10^2 \Omega$ のオーダーであったとすれば、電流密度も $10^{11} \sim 10^{13} \text{ A/m}^2$ のオーダーとなり、理論値上に乗ってくることになる。前述のように自然酸化 Pt 媒体の表面 PtO_x は均一膜ではないと推測されるため、PtO_x が存在していない箇所については更に電流密度が大きくなる可能性もある。

しかし一方で、2つの酸化促進 Pt 媒体では、酸化膜厚が最も薄い状態（膜厚 0.3~0.4 nm 程度）で理論値と実測値が一致するという結果になった。これは、プローブ先端が接触している領域内において、最も酸化膜厚が薄い部分にトンネル電流が集中的に流れており、酸化膜が厚くなっている部分は電流実測結果に寄与しないということを意味している。

上記の理屈が成り立つためには、プローブ先端が接触している領域近傍において、どこか一箇所は常に酸化膜の薄い部分が存在していなければならない。これを確認するために、プローブ先端の接触状態の推定を試みる。図②-(2)-1-1.60 のグラフは、自然酸化 Pt 媒体と、酸化膜厚 2.8nm の厚い酸化促進 Pt 媒体の表面形状 AFM 計測結果から断面プロファイルを切り出し、両者の平

均高さの差がちょうど酸化膜厚である 2.8 nm になるように、両者をオフセットして表記したものである。すなわち、地の Pt 膜の表面上に平均膜厚 2.8 nm の PtO_x が積層されている状態を模している（実際には地の Pt 膜の凹凸と PtO_x 膜表面の凹凸には相関があると推測されるが、ここではその影響を考慮せず、ただ異なる 2 箇所の実測断面プロファイルを重ねているにすぎないことに注意が必要である）。一方、図②-(2)-1-1.56 が示すように、摺動摩擦後のプローブ先端面積は 2000~4000 nm² 程度であり、その直径はおおむね 50~70 nm となる。また、別途調査の結果、一回のプローブ摺動において媒体側酸化膜に生じる摩擦は 0.3~0.5 nm 程度であったことを受け、このプローブが PtO_x 膜を 0.3~0.5 nm 程度摩擦させながら媒体表面にめりこむように接触している状態を想定すると、ちょうど図②-(2)-1-1.60 に示した①~③のような要領でプローブが媒体表面上に存在していることになる。このとき、図の③に示した位置にプローブが存在していれば、プローブ先端と Pt 膜との再接近距離は 0.4 nm 程度であり、トンネル電流のみではほぼ接触抵抗値を説明できることになる。しかし、①、②にプローブが存在している場合、プローブ先端から Pt 膜まで 1~2 nm 程度離れていることになり、トンネル電流のみでの現象説明は難しくなってくる。



図②-(2)-1-1.60 膜の断面プロファイルとプローブ先端の接触状態

以上から、表面が Pt 酸化膜で覆われた Pt 膜に対する摺動接触抵抗の挙動にはトンネル電流の寄与が認められるものの、酸化膜自身の抵抗率に起因する

抵抗との重ね合わせを想定しなければ現象を説明し切れないことが分かる。なお、図②-(2)-1-1.56 の摺動接触抵抗中央値から逆算した酸化促進 Pt 媒体 (酸化膜厚 2.8 nm) の酸化膜抵抗率は約 $10^1 \Omega\text{m}$ となる。Pt 酸化膜の抵抗率については $10^{-2} \Omega\text{m}^{13)} \sim 10^4 \Omega\text{m}^{14)}$ と様々な値が報告されているが、前述した算出値はこれら既報値と比べても決して不自然な値ではないことを補記しておく。より厳密な議論のためには、酸化膜の絶縁破壊、リーク電流などの影響も考慮する必要がある。

● 摺動接触抵抗値に関するまとめ

上記の検討により判明した、摺動接触抵抗値の挙動モデルをまとめると以下のようなになる。

- ・非摺動接点においては、物質表面付着物など阻害要因や、接触面における塑性変形の発生により、接触抵抗と接触荷重の関係は Holm らの唱える古典理論から乖離する。しかし、摺動接触においては、プローブおよび媒体の摩耗によってこうした阻害要因が除去されるためこれらの影響が小さくなり、むしろ接触抵抗挙動は、摩耗後の表面酸化膜厚のみによってシンプルにほぼ決定される傾向に近づく。
- ・真実接触面積の増大は、接触抵抗値の低減に直接的には寄与しない。接触荷重一定の条件下においては、面積増大は接触面圧力の低下につながるため、上述した物質表面付着物や表面酸化膜などの阻害要因を除去する力が失われ、逆に接触抵抗値の増大要因となり得る。
- ・表面を酸化膜で覆われた媒体に対するプローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摩耗により薄くなった酸化膜の最薄部を流れるトンネル電流と、古典的な材料抵抗率比例の酸化膜抵抗が重ねあわさった複雑な挙動を示す。

イ. ナノトライボロジーモデル構築(2)：摩擦力とプローブ摩耗

一般に摩擦力は、物体間の真実接触面において発生した凝着力を剪断によって引離すために必要な力の総和として定義されると考えられている。接触荷重の増大とともに物体表面の変形によって真実接触面積が増加し、それに伴って凝着力の総和が増えるために、結果として接触荷重の増大に比例して摩擦力が増えることになる。凝着力には、大きくは以下の4つが存在する。

- 1) 原子の化学的な結合力
- 2) 静電気力
- 3) 凝縮した液体の表面張力
- 4) ファンデルワールス力

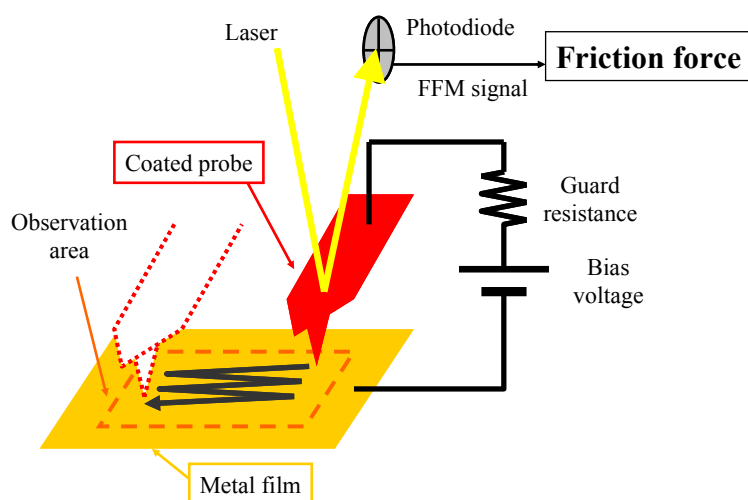
特に 1), 4) は、接触する物体同士の組成に依存するものであり、その大小を理論的に説明するようなシンプルな法則はいまだ確立されていない。また、2) は物体間に印加されるバイアス電圧、3) は摺動を行う系の周囲環境および湿度にそれぞれ影響を受けるものと考えられる。

一方、摩擦力と摩耗のあいだに一定の相関関係が認められていることもよく知られた概念であり、両者は同一の視点で議論することが求められる。先に述べた凝着力によって物体間の真実接触面部分が剪断されることで生じる摩耗を一般に『凝着摩耗』と呼び、あらゆる摩耗現象の中で最も基本的な形態であると言われているが、その生成機構は十分には明らかにされていない。これに対し、特に硬い材料と柔らかい材料の間で摺動が発生する際、摺動面が切削の要領で大きく削れるタイプの摩耗を『アブレッシブ摩耗』と呼ぶ。

これらを念頭に置き、本節では実際のデバイスに近い材料系、摺動条件を念頭に置いた上で現象の評価およびその結果の物理的解釈を行い、摩擦力およびプローブ摩耗を記述する挙動モデルの構築を目指す。

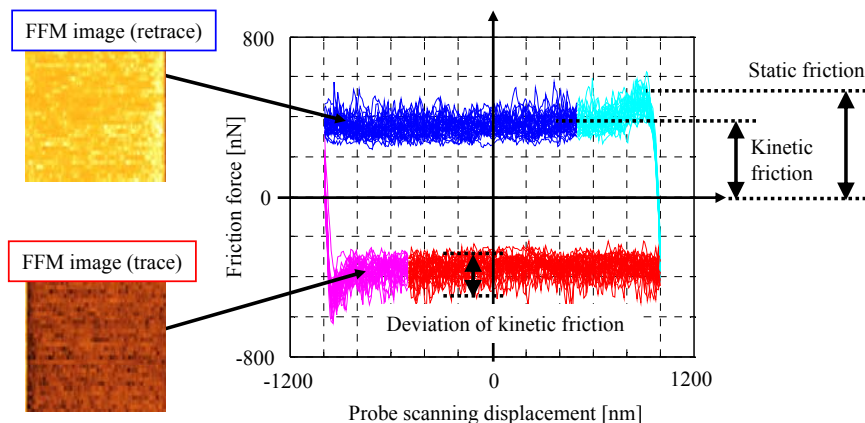
● 摩擦力の計測方法と実験手順

摩擦力の測定には、環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『SPA-300HV』（SII ナノテクノロジー社）の一機能である摩擦力顕微鏡(FFM: Friction Force Microscopy)を用いる(図②-(2)-1-1.61)。FFMでは、プローブ先端と媒体が摺動接触する際、プローブのカンチレバー長手方向と直交する方向に媒体を摺動させる。するとプローブ先端に働く摩擦力によってカンチレバーに振れが発生する。通常はカンチレバーの曲げ(接触荷重に比例)を検出するために用いられる光テコの4分割フォトダイオードを用いてこのカンチレバー振れ量を検出し(FFM 信号)、それに然るべき係数をかけることで摩擦力へと変換する。



図②-(2)-1-1.61 FFMによる摩擦力計測

具体的な摩擦力算出の手続きを説明する。まず、所定の観察エリアについて、FFM 信号を2次元マッピングした FFM 像を計測する。この際、AFM 像や SSRM 像のように摺動の往路のみではなく、復路についても像を計測する。そして計測された FFM 像からスキャンラインごとに往路と復路の FFM 信号の平均値を差し引くことによって、FFM 信号のオフセットやドリフトを除去する。その後、スキャンラインごとに得られた FFM 信号を、横軸にスキャン方向変位 (FFM 像の X 軸変位)、縦軸に FFM 信号としてプロットすると、フリクショナルカーブと呼ばれる図②-(2)-1-1.62 に示したグラフがスキャンラインの数だけ得られる。このうち、プローブの摺動方向折り返し直後に、一時的に FFM 信号の値が大きくなる部分 (水色線、ピンク色線で表した領域) が、静止摩擦の挙動を表す。逆にそれ以外の、FFM 信号の値がほぼ一定になっている部分 (青色線、赤色線で表した領域) が動摩擦の挙動を表す。これに基づき、このグラフから、水色、ピンク色の部分をデータ処理から除外し、青色、赤色の部分の平均値および分散を、動摩擦力およびそのばらつき幅としてそれぞれ算出した。



図②-(2)-1-1.62 動摩擦力の算出

計測時のプローブ摺動条件を表②-(2)-1-1.5に示す。□ $2\ \mu\text{m}$ のエリアを32回の走査でマッピングするため、得られるフリクショナルカーブの数も32組となる。また、計測の前に計8往復のプリスキャン動作が行われるため、1回の測定における総摺動距離は約 $160\ \mu\text{m}$ となる。摺動速度や接触荷重は、摺動接触抵抗計測時の摺動条件と一致させた。更に、このときの実験系と電気的な状態を一致させ、凝着力に対する静電力の影響を一定にする目的から、プローブに対し $0.1\ \text{V}$ のバイアス電圧を印加した。一方で、経路への過電流を防止するため、経路に $8.8\ \text{M}\Omega$ の保護抵抗を挿入した(図②-(2)-1-1.61)。測定は大気中で行ったが、別途評価により環境湿度の影響が今回の系における摩擦摩耗測定結果に与える影響はそれほど大きくないことが確認されたため、実験において環境湿度の制御は行わないこととした。摺動対象媒体は測定の事前に有機溶媒および超純水による超音波洗浄を実施した。

表②-(2)-1-1.5 プローブ摺動条件 (摩擦力&摩耗計測)

Observation area	$2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
Scanning line #	32 lines
Total sliding distance	about $160\ \mu\text{m}$
Sliding speed	$0.4\ \mu\text{m/s}$
Probe contact force	$500\ \text{nN}$
Bias voltage	$0.10\ \text{V}$
Environment	Atmosphere

また、摺動接触抵抗値計測時と同様に、試験に用いた後のプローブの先端

は FE-SEM にて観察した上で、プローブの先端面積を楕円近似にて算出し(図(2)-1-1.52)、これをプローブの摩耗量の評価指標とした。

● 摩擦摩耗評価用サンプル

測定に用いたサンプルは表②-(2)-1-1.6 の通り。プローブは摺動接触抵抗評価に用いた Rh コートプローブ（公称先端直径 30 nm）に加え、摩耗評価実験用に、TiN（表では便宜的に TiN-A と表記）、W、SiN など、半導体材料に一般的に用いられる様々な材料を Si プローブ先端にスパッタ成膜したプローブを用意した。先端の直径はコーティング材により若干のばらつきがあるものの、おおむね Rh と同じ直径 30 nm に揃うように成膜時間を調整した。また、コーティングを行っていない Si のプローブそのままのものも用意した。

一方、摺動対象媒体側の材料としては、接触抵抗計測時に用いた W(as depo、CMP の 2 種)、WN、TiN、Pt に加え、表面酸化膜の薄い貴金属において材質の差が凝着力、ひいては摩擦力に与える影響を調査するため、貴金属媒体として更に Au、Rh、Ru、Pd 膜のサンプルを用意した。いずれも Si 基板の上に、Ti を下地としてスパッタ成膜（膜厚狙い：100 nm）したものである。この際、Ru については下地となる Ti の膜厚を調整することで、Ru の成膜条件を同じにしつつ表面粗さの異なる 2 つのサンプルを作成した。これにより、表面酸化膜の厚い W だけでなく、表面酸化膜の薄い貴金属についても表面粗さの影響を同一材料で評価できるようにした。

表②-(2)-1-1.6 摩擦摩耗評価用サンプルおよび物性値一覧

Category	Wiring metals			
Material	WN	W (as depo)	W (CMP)	TiN A
Surface roughness (Ra) [nm]	0.28	1.13	0.28	0.96
Thickness of surface oxide layer [nm]	3.7	-	1.8	1.0
Nanoindenter hardness [GPa]	19.5	-	14.1	12.8

Category	Noble metals					
Material	Pt	Au	Pd	Ru (rough)	Ru (flat)	Rh
Surface roughness (Ra) [nm]	0.91	0.87	1.33	0.99	0.52	1.07
Thickness of surface oxide layer [nm]	0.1	0.0	0.2	0.1	-	0.3
Nanoindenter hardness [GPa]	7.5	2.3	4.3	13.2	-	13.0

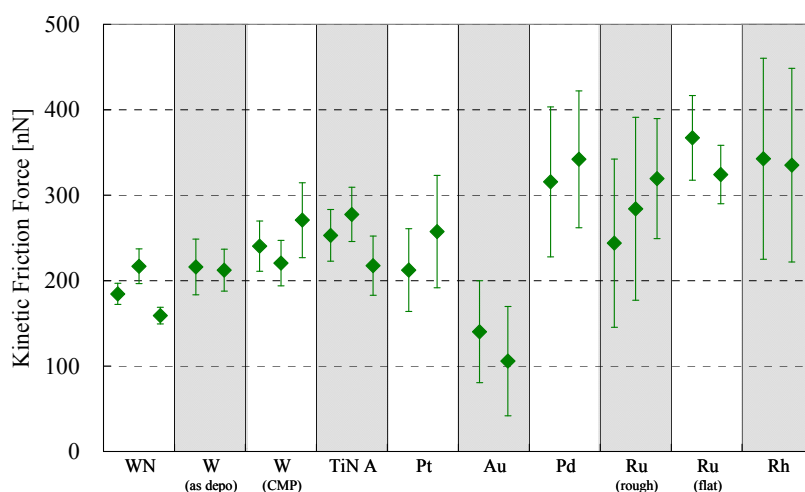
Category	Probes				
Material	Rh	W	TiN	SiN	Si
Nanoindenter hardness [GPa]	13.0	14.1	12.8	12.3	13.5

各サンプルについてはタッピングモード AFM により表面粗さを、ナノインデンテーションにより硬度を、断面 TEM および XPS により表面酸化膜厚さを

計測した。これらの結果も併せて表②-(2)-1-1.6 に示す。なお、プローブのコーティングに用いた材料の硬度は、平らな Si 基板上に同一の成膜プロセスで厚さ 100 nm 以上の成膜を行った面に対してナノインデンテーションを実施することで測定した。

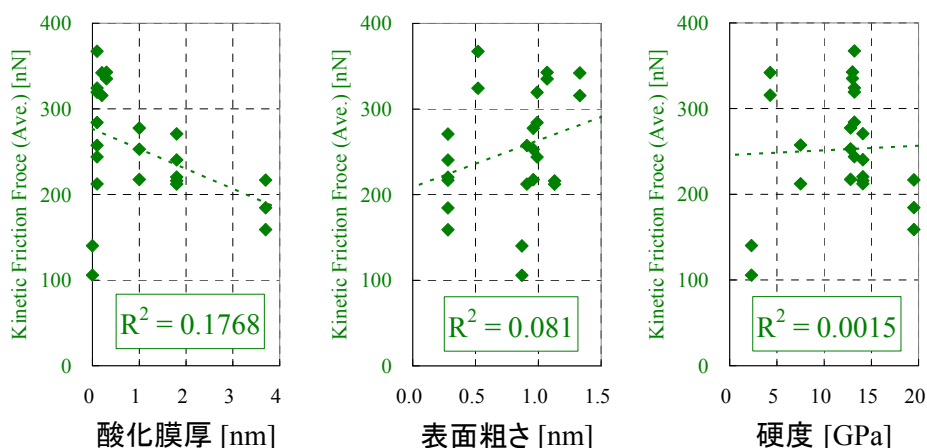
● 材料物性値の影響～摩擦力

前述した全ての媒体に対して、Rh プローブを用いて動摩擦力を計測した。各媒体に対し、2 回～3 回の測定を試行した結果を図②-(2)-1-1.63 に示す。動摩擦力の平均値を◆点、動摩擦力の分散（ばらつき）をエラーバーとして表記している。接触荷重が 500 nN であることを考えると平均動摩擦係数は 0.1～0.4 程度ということになり、マクロな系における一般的な無潤滑摺動時の動摩擦係数と同程度の値が得られている。



図②-(2)-1-1.63 媒体材料と摩擦力

上記の結果から、それぞれの試料媒体における 3 つの材料物性値（表面粗さ、表面酸化膜厚、硬度）の影響の大きさを評価する。具体的には、それぞれの物性値を X 軸に、動摩擦力の平均値を Y 軸にプロットし、両者の線形近似直線を引いた際の、決定係数 R^2 の値の大小に着目した。なお、同一材料で表面粗さの異なる媒体（W、Ru）については、表面酸化膜厚および硬度は同一であるとして処理を行った。結果を図②-(2)-1-1.64 に示す。

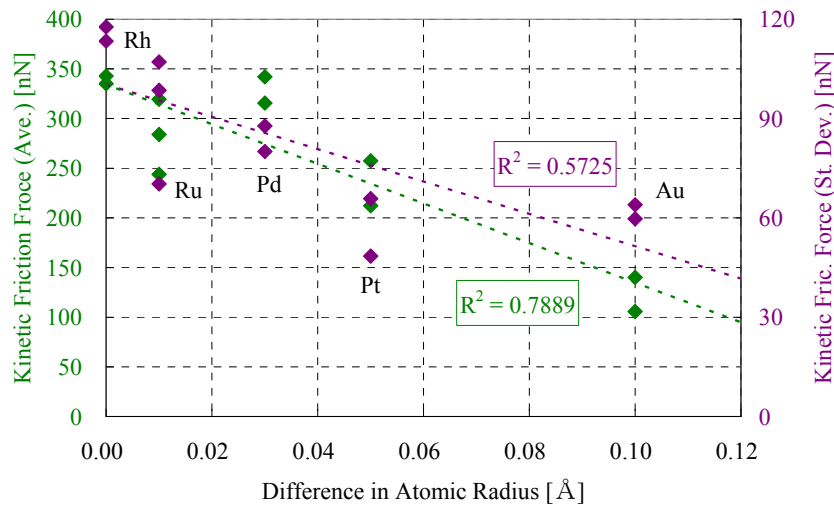


図②-(2)-1-1.64 各種材料物性値と平均動摩擦力の相関

3つのグラフを見比べると、3つの材料物性値のうち、最も摩擦力との相関が強いのは表面酸化膜厚であることが分かる。改めて図②-(2)-1-1.63を見てみると、酸化膜の薄い貴金属系6媒体においては、摩擦力のばらつきが非常に大きく、また材料による摩擦力の大小が顕著である。特にプローブ、媒体ともにRhである条件（とも材）で摩擦力が最大となっている。これに対し、非貴金属系4媒体においては摩擦力の差がほとんど見られず、またばらつきも小さく非常に値が安定している。表面酸化膜によってプローブ先端の原子間相互作用が低下し、それが摩擦力の低減および安定化に寄与した可能性がある。

ただし、3つの物性の中で最も相関が強いとはいえ、酸化膜厚と動摩擦力（平均）との間の決定係数 R^2 は約 0.18 と決して高くはない。これは、酸化膜が薄い貴金属媒体6種においては、必ずしも酸化膜厚と摩擦力との間に相関が認められていないことが原因となっている。貴金属媒体の摩擦力に関しては、何か他の原理が働いていると考えられる。

貴金属同士の摺動接触における原子間相互作用起因の摩擦力を決定する要素として、安藤らが提唱する、摩擦係数と再近接原子間距離（原子半径）の差に相関関係があるという説¹⁵⁾に着目する。そこで、貴金属媒体6種のうち、表面粗さが他と大きく違うRu (flat)膜を除いた5種について、プローブ被覆材であるRhとの最近接原子間距離の差分をX軸、実測された平均動摩擦力を左の第1Y軸（緑線）、動摩擦力の分散を右の第2Y軸（紫色線）としてプロットした結果を図②-(2)-1-1.65に示す。両者の間に強い相関関係が見られ、安藤らの主張した傾向が確認できる。

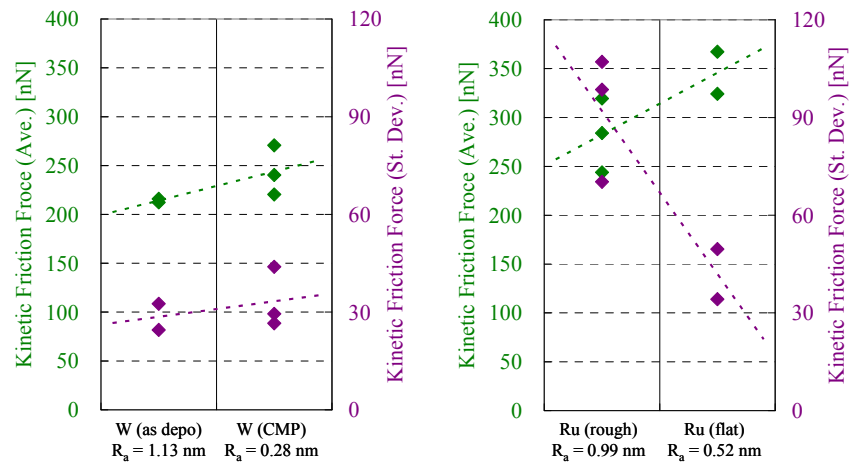


図②-(2)-1-1.65 最近接原子間距離の差分と摩擦力

一方、表面酸化膜に比べると、表面粗さと摩擦力との相関はそれほど強くはないものの、若干の相関が認められる。そこで、同一材料で表面粗さの異なる媒体 (W、Ru) のみの結果に着目し、それぞれにおける動摩擦力の平均と分散をプロットしたものを図②-(2)-1-1.66 に示す。

同一材料同士の結果を比較すると、表面の平坦化によって、平均摩擦力が増大する傾向にあることが分かる。これは図②-(2)-1-1.64 とは逆の傾向であるが、他の物性値の影響が混在した図②-(2)-1-1.64 の結果ではなく、図②-(2)-1-1.66 の方が物理的傾向を正確に表しているものと考えられる。また、摩擦力の分散は W では表面粗さによらずほぼ一定な一方で、Ru では表面粗さの減少によって明確な分散の増大が見られる。

上記の現象は、媒体の表面粗さの増減に伴う、見かけ上の接触面積 (=プローブ先端面積) に対する真実接触面積の割合の変化によって説明することができる。表面粗さが増大すると真実接触面積が減少するため、接触面において働く原子間相互作用も低減し、結果として摩擦力は低下する。これに対し、媒体がフラットになると真実接触面積は見かけ上の接触面積に近づき安定するため、摩擦力のばらつきも減少することになる。この仮説は、表面酸化膜が薄いため原子間相互作用の影響が大きい Ru 膜において、上述した傾向がより顕著に見られていることから裏付けられる。



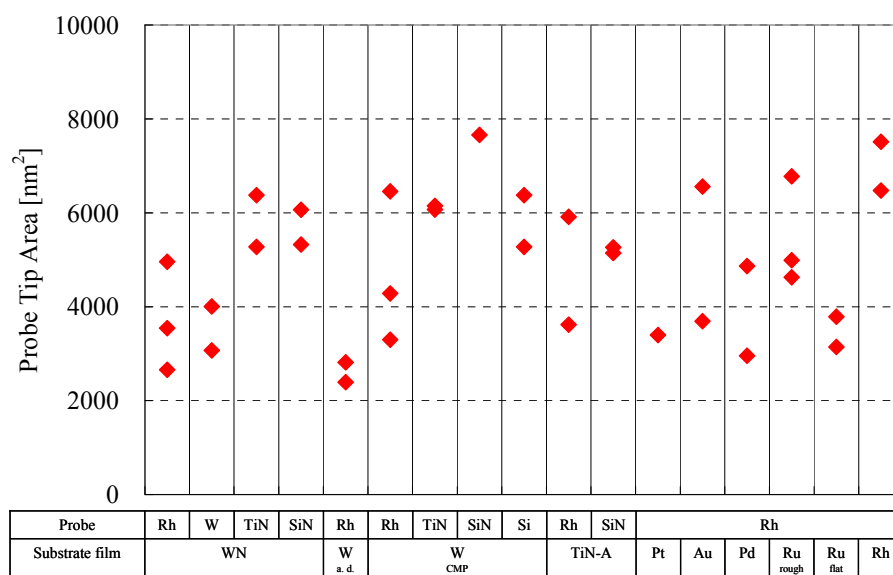
図②-(2)-1-1.66 同一材料で表面粗さの異なる媒体の比較

なお、媒体の硬度と摩擦力との間には相関がほとんど見られなかった。

● 材料物性値の影響～プローブ摩耗

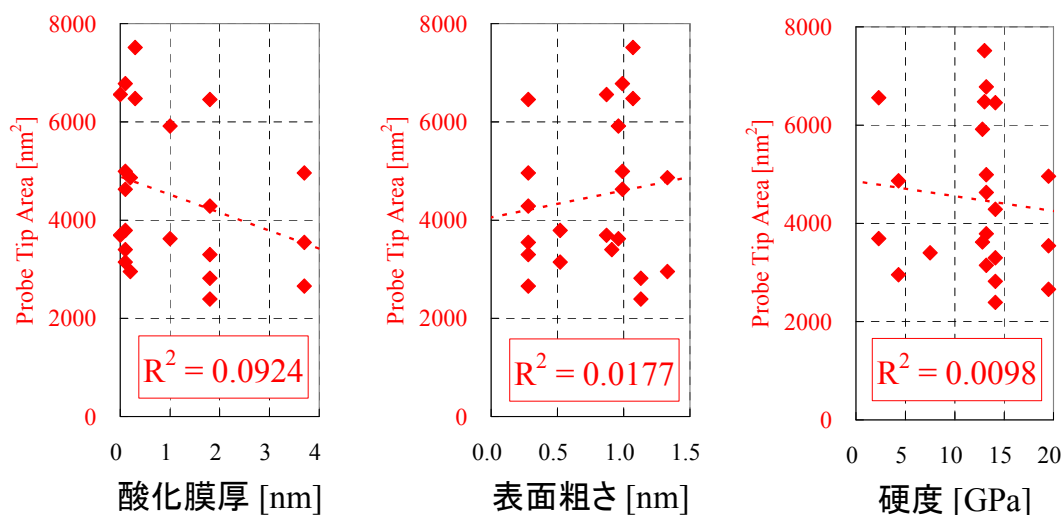
以上のように、摩擦力に対して最も影響の大きい材料物性値は表面酸化膜厚であり、硬度の影響は小さかった。仮に、プローブ先端の摩耗において凝着摩耗が支配的であるとすれば摩擦力と摩耗の挙動に同様の傾向が見られるはずだが、アブレッシブ摩耗が支配的であれば、相対的に硬度の影響が大きくなっていくことが予想される。これらを踏まえ、プローブ摩耗の評価を実施した。

摩耗評価においては、前節で摩擦力計測に用いたプローブ先端の面積を計測したほか、媒体を WN、W (CMP)、TiN の 3 種に限って、表②-(2)-1-1.6 に記した Rh 以外のプローブでも摺動試験を行い、同様に摺動後のプローブ先端面積を計測した。なお、その際の摺動条件は前節と同一 (表②-(2)-1-1.5) にした。計測されたプローブ先端面積を図②-(2)-1-1.67 に示す。非常に個体ばらつきが大きく、同一のプローブ材料および媒体材料を用いた場合においても先端面積に 2 倍程度の開きがあるケースも見受けられる。



図②-(2)-1-1.67 プローブ被覆材料&媒体材料とプローブ摩耗

まずは、それぞれの試料媒体における材料物性値の影響の大小のみを切り分けるため、上記の結果のうち Rh プローブを用いた計測結果のみをピックアップし、摩擦力分析の手法と同様に、それぞれの物性値を X 軸に、摩耗後のプローブ先端面積を Y 軸にプロットして、両者の線形近似直線を引いた際の決定係数 R^2 の値の大小を評価した。結果を図②-(2)-1-1.68 に示す。

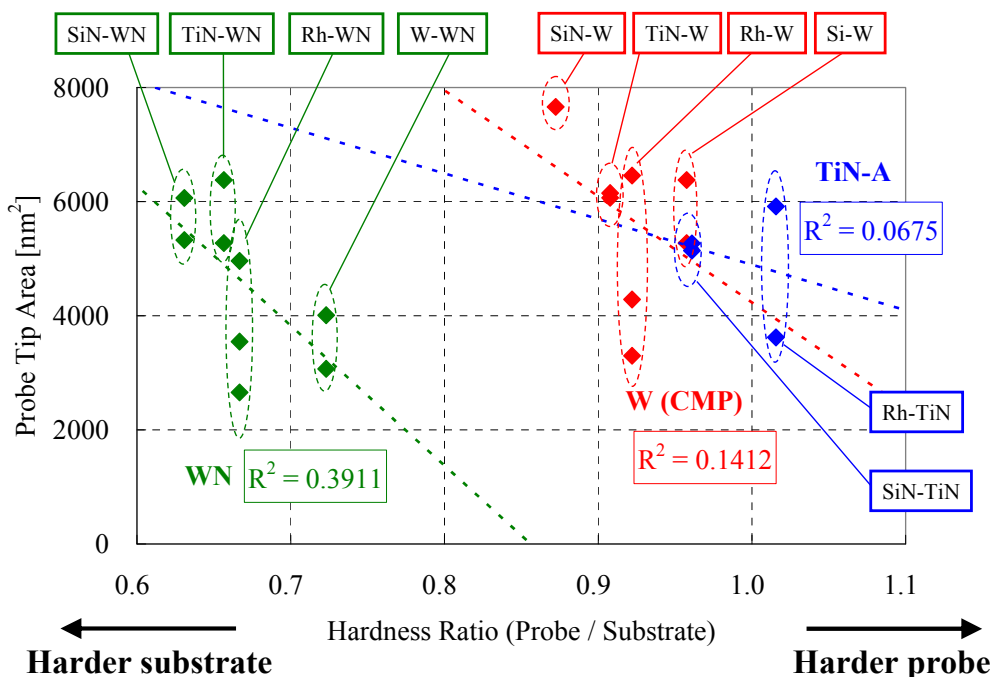


図②-(2)-1-1.68 各種材料物性値とプローブ摩耗の相関

3つの材料物性値とプローブ摩耗との相関は、決定係数 R^2 が 0.1 以下と、いずれもそれほど高くない。特に硬度は $R^2 = 0.01$ 以下と最も小さい。これは、プローブの摩耗において凝着摩耗が支配的になっていることを示唆している。

一方で、前節の摩擦力評価においては、表面酸化膜が厚い媒体では原子間相互作用が低減し、摩擦力が減少するという傾向が見られた。このことから考えると、表面酸化膜が厚い媒体のみに着目すれば、凝着摩耗の影響が相対的に低下し、アブレッシブ摩耗に支配された挙動を取っている可能性がある。

そこで、今度は図②-(2)-1-1.67 の結果の中から、複数のプローブ材料を WN、W(CMP)、TiN の3種に媒体に対して摺動させたときの結果のみをピックアップし、個々の媒体ごとに硬度とプローブ摩耗の関係をまとめた。図②-(2)-1-1.69 のY軸はプローブ先端面積を、X軸はプローブと媒体の硬度比を表している。X軸の値が大きくなるほどプローブが媒体より硬くなることから、摺動後のプローブ先端面積についても小さくなることが予想される。実際にグラフを見てみると、一つの媒体での結果のみに着目すれば、グラフは右肩下がりになっていることが分かる。また、決定係数 R^2 も、図②-(2)-1-1.68 よりは大きな値を示している。このことから、上述した仮説の妥当性が示されている。

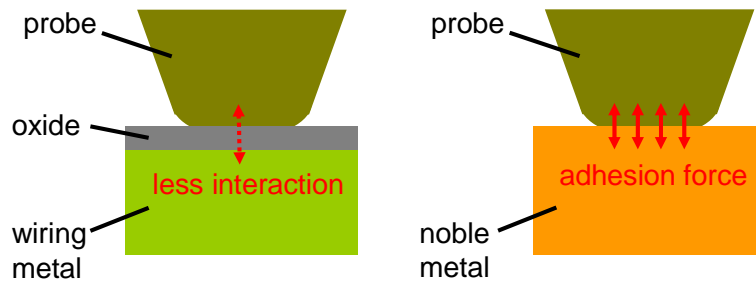


図②-(2)-1-1.69 同一媒体におけるプローブ硬度と摩耗の相関

上記の議論からも、表面酸化膜厚はプローブ先端摩耗に支配的なモード(凝着摩耗/アブレッシブ摩耗)を切り替えるキーファクターとしての役割を果たしていることが示唆される(図②-(2)-1-1.70)。実際、3つの材料物性値とプローブ先端面積との間の決定係数は、表面酸化膜厚が相対的に最も大きい。

表面に何らかの酸化膜が存在する非貴金属系媒体においては、アモルファス的に結晶格子の乱れた酸化膜がある種の固体潤滑剤のような役割を果たすと同時に、プローブ材料と媒体材料との間に原子間相互作用が働くことを阻害するため、結果として凝着摩耗の傾向が薄れ、アブレッシブ摩耗の傾向が強まる。このため、同一媒体におけるプローブの摩耗はプローブ側材質の硬度の影響を強く受けるようになり、原子半径など、凝着摩耗に効くといわれるパラメータは影響してこなくなる。

一方、表面酸化膜が極端に薄い貴金属同士の摺動においては、真実接触面における原子間相互作用の働きが無視できなくなり、凝着摩耗の傾向が強まる。このため、摩擦力のばらつきは大きくなり、また摩擦力が極端な材料依存性を示すようになる。更に、真実接触面積と相関の強いパラメータである表面粗さが、摩擦力に対して強い影響を示してくるようになるものと考えられる。



図②-(2)-1-1.70 酸化膜の有無による摩擦摩耗モードの違い

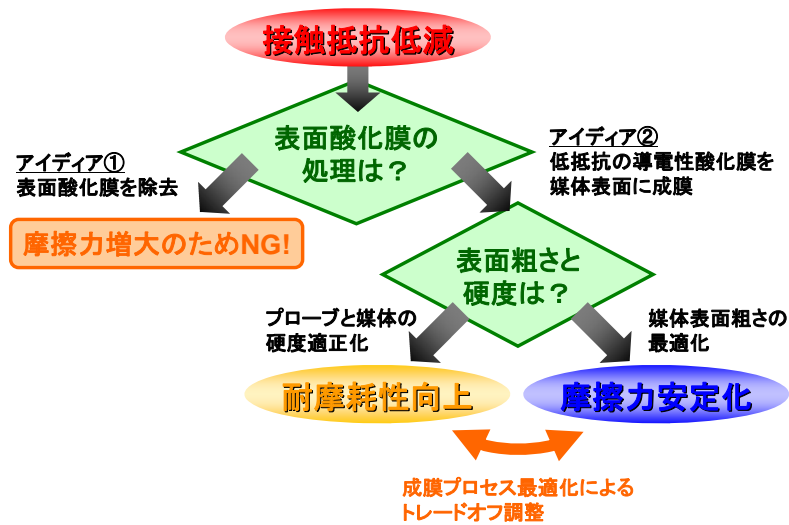
● 摩擦力およびプローブ摩耗に関するまとめ

上記の検討により判明した、摩擦力およびプローブ摩耗の挙動モデルをまとめると以下のようなになる。

- ・表面酸化膜厚の大小により、摩擦摩耗現象のモードが変化する。酸化膜が極端に薄い場合、材料の原子間相互作用による凝着摩耗の影響が顕在化するのに対し、酸化膜が厚い場合は上述した相互作用の働きが抑制されるため、プローブの摩耗低減、および摩擦力の安定化に対しては有利に働く。
- ・表面酸化膜が厚い系においては、凝着摩耗の傾向が弱まり、代わってアブレイシブ摩耗の傾向が強まるため、プローブの硬度の増大がプローブ摩耗抑制に対し有効になる。
- ・表面粗さのプローブ摩耗に対する寄与は不明瞭だが、摩擦力に対してはある程度の影響を有する。また、その影響は表面酸化膜の薄い貴金属媒体のほうが強い。表面粗さによって、原子間相互作用の働く真実接触面積の大小が変化しているためと考えられる。

ウ. モデルに基づくナノトライボロジー現象の制御

ここまでの検討によって得られたナノトライボロジー現象の挙動モデルに関する知見を元に、『接触抵抗値低減』『摩擦力安定化』『プローブ耐摩耗性向上』の3つのトライボロジー的機能要求のトレードオフ関係を両立し得る系とは、具体的にどのような系であるかを考察する（図②-(2)-1-1.71）。

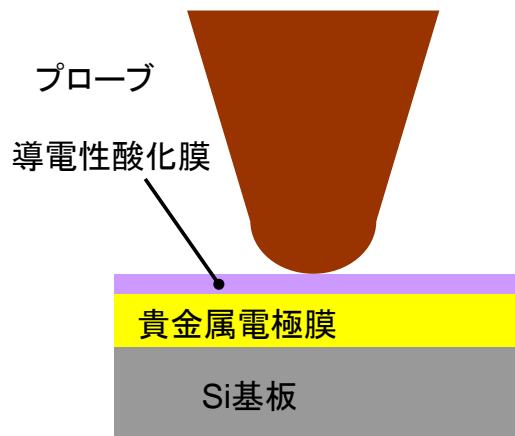


図②-(2)-1-1.71 系の材料選択および設計最適化プロセス

まず、プローブ摺動接触時における接触抵抗値の決定に関するキーファクターは媒体表面の酸化膜であり、表面粗さ、硬度といった他の物性値の影響は小さい。また、摺動条件に関わる因子としては、接触荷重は適切に制御しなければいけないものの、周囲環境（大気/真空、湿度等）については積極的に制御を行う必然性は薄いと言える。これを受け、接触抵抗値を低減させる具体策として以下の2つが考えられる。

- (1) プローブの一度の摺動で表面の酸化膜が完全に除去されてしまうくらい表面酸化膜の薄い媒体を採用する
- (2) 酸化膜の材料抵抗率に比例する抵抗が、トンネル電流により決定される見かけの抵抗と同等程度であるような、抵抗率の低い表面酸化膜を有する媒体を採用する

これに対し、摩擦力および摩耗現象においても、やはりキーファクターは表面酸化膜の有無であることが明らかになった。加えて、原子間相互作用に起因する摩擦力やプローブ凝着摩耗を低減するためには、接触抵抗値の場合とは逆に、ある程度の表面酸化膜が存在しているほうが有利であることが示された。従って、『接触抵抗値低減』『摩擦力安定化』『プローブ耐摩耗性向上』の3者のトレードオフ関係最適化を狙う場合、上述した2つの選択肢のうちの(1)は採用不可ということになり、(2)の選択肢が有望となる。具体的には、図②-(2)-1-1.72 に示したような系になる。



図②-(2)-1-1.72 媒体表面に極薄の導電性酸化膜を成膜した系

摩擦摩耗に関する検討ではこれ以外に、表面酸化膜を有する媒体においては、プローブ摩耗の低減に硬度が、摩擦力の安定化に媒体表面粗さがそれぞれ寄与することも明らかになっている。従って、図②-(2)-1-1.72 を構成する表面酸化膜の材質を決定した後で、プローブの摩耗と摩擦力が低減されるように、膜の硬度および表面粗さの設計値を最適化していく、というプロセスを経れば、先に述べた3者のトレードオフ関係を最適化することが可能になると考えられる。

● RuO_x 膜による改善検討実験

Ru 酸化物の中でも最も一般的である二酸化ルテニウム(RuO₂)は、導電性を示すことが多いルチル構造の金属酸化物の中でも、特に抵抗率が低いことで知られている。これを受け、ルテニウムの酸化膜(RuO_x膜)を図②-(2)-1-1.72 に示した系における導電性酸化膜として利用することを試みる。

本来は、RuO_x 膜の下地となる電極膜の材料についても最適化検討の範囲に含めなければいけないところであるが、今回は簡易的な成膜プロセスで設計パラメータを振ることを優先したため、Ru スパッタ膜に対してO₂アッシング処理を行うことにより RuO_x 膜を生成した。本節の試験に用いるために用意したサンプルを表②-(2)-1-1.7 に示す。ベースとなるのは、表②-(2)-1-1.6 にある2つの Ru 膜媒体のうち、平坦なほう (Ru flat) である。これに対し、アッシャーで 10 秒、60 秒ずつアッシングを実施した膜を作成した。更に、RuO₂ のスパッタターゲットから直接、Si 基板表面の熱酸化 SiO₂膜の上に RuO_x を成膜したサンプルについても用意した。この媒体の RuO_x 単一膜の抵抗率を四探針

法にて計測したところ、抵抗率は $1.2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ と良好な導電性を示した。この RuO_x スパッタ膜をナノインデンテーション測定したところ硬度は 13.5 GPa となり、Ru 膜単独のときとそれほど変わらない結果となった。このことから、本節の試験に用いる媒体の硬度はいずれも同等程度であると考えられる。

表②-(2)-1-1.7 Ru 膜上の RuO_x 膜媒体一覧

Name	Native (flat)	Ashed - Thin	Ashed - Thick	RuO_x sputtered
Electrode film	Ru (thickness: about 100 nm)			RuO_x (sputtering)
Oxide film	RuO_x (native oxide)	RuO_x (O_2 ashing 10 sec)	RuO_x (O_2 ashing 60 sec)	
Oxide thickness	0.1 nm	2.7 nm	7.0 nm	about 100 nm
$\text{RuO}_2 : \text{RuO}_{3,4}$ ratio	3.6 : 1.0	1.3 : 1.0	2.0 : 1.0	2.6 : 1.0
Roughness (R_a)	0.52 nm	0.52 nm	0.96 nm	1.07 nm
Hardness	13.2 GPa	-	-	13.5 GPa

その他の膜物性値についても併せて表②-(2)-1-1.7 に示す。酸化膜の厚さは、自然酸化 Ru 膜媒体と酸化促進 Ru 膜の RuO_x が薄いほうの媒体については XPS で、また 2 つの酸化促進 Ru 膜媒体は断面 TEM 観察でそれぞれ計測した。 RuO_x の薄い酸化促進 Ru 膜については両測定手法の結果を比較したが、いずれも 2.7 nm と一致した値を示した。また、全試料における Ru 酸化物中の RuO_2 とそれ以外(RuO_3 、 RuO_4)の成分比を XPS で計算したところ、ばらつきはあるもののいずれも RuO_2 の方が主成分となった。なお、 RuO_2 ターゲットを用いて成膜した膜においても、 RuO_2 以外の成分は含まれていた。一方、表面粗さはタッピングモード AFM により計測を行った。酸化膜が厚くなるにつれて表面が粗くなっていく傾向が見られる。

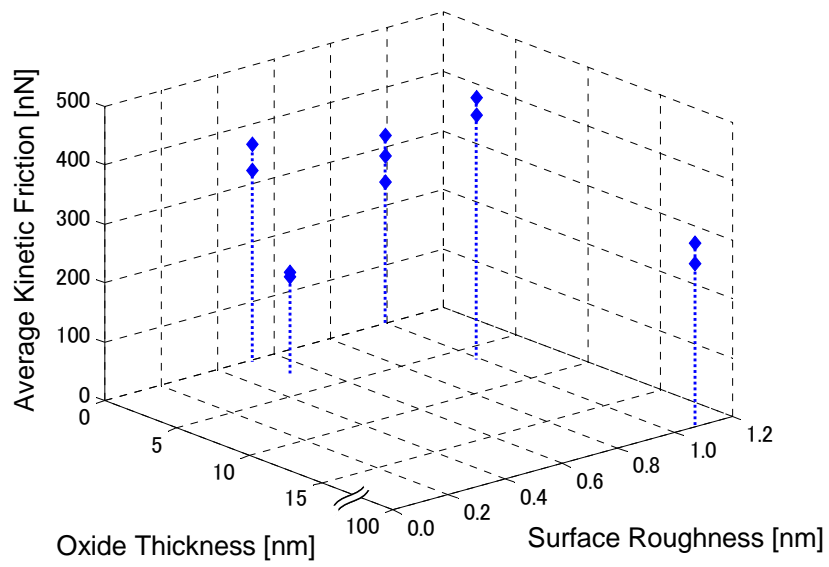
● 摩擦力計測および計測後のプローブ先端面積

これらの媒体に対して、まず前節で用いたのと同じ手法で、Rh プローブ（公称先端直径 30 μm ）先端との摩擦力を計測した。摺動条件についても、表②-(2)-1-1.5 と同一とした。先の検討で得られた知見によると、表面に酸化膜が生成されると摩擦力は低減する一方、表面粗さの変化も摩擦力に対し影響を与える。両者を振ったサンプルの中で、どこかにスイートスポットが存在するはずである。

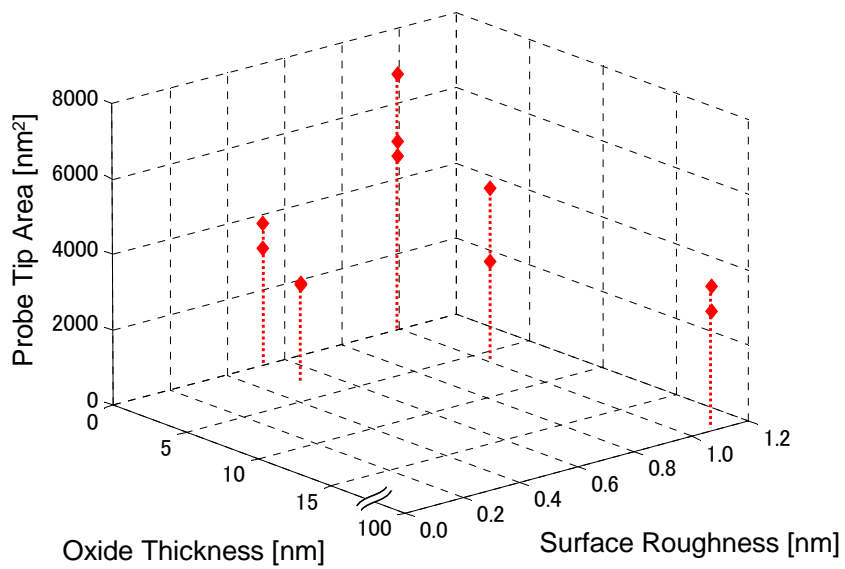
摩擦力計測結果、および計測に使用したプローブの摺動後先端面積を、X 軸を酸化膜厚、Y 軸を表面粗さ、Z 軸を平均動摩擦力もしくはプローブ先端面

積として 3D グラフでプロットしたものをそれぞれ図②-(2)-1-1.73、図②-(2)-1-1.74 に示す。平均動摩擦力、および摺動後のプローブ先端面積のどちらについても、RuO_x 膜厚 2.7 nm のサンプル(Ashed-Thin)が最も小さい値を示している。Ru 膜の表面に 2.7 nm の RuO_x 膜が形成されることで、摩擦、摩耗とも大きく低減できていることが分かる。一方で、更に酸化膜の厚い RuO_x 膜厚 7.0 nm の媒体においては、逆に平均動摩擦力、プローブ摩耗のどちらも増大している。媒体の硬度はほぼ同じであることから、これは表面粗さの差に起因している可能性が示唆される。ただし図②-(2)-1-1.66 の検討結果では表面粗さが増大するにつれて摩擦力の平均値は減っており、逆の挙動を示している。酸化膜によって原子間相互作用起因の凝着力が減少したことから、表面粗さの寄与に変化が生じている可能性があるが、詳細メカニズムの解明については追加調査を要する。なお、複数の媒体の評価結果全てで見た傾向（図②-(2)-1-1.64）であれば、表面粗さの増大に伴って摩擦力平均値も増加しており、今回計測された傾向に合致している。

これらの 3D グラフのプロット点は少ないものの、奥から手前に向けて摩擦力、摩耗とも値が低下している傾向が読み取れる。よって、酸化膜の値を 2.7 nm 程度、もしくはそれ以上にしつつ、表面粗さを 0.52 nm より小さくしていったところに、最適な設計点が存在すると考えられる。今回はアッシングという成膜方法を選択したため両者を個別に振ることはできなかったが、Ru 膜およびその下地の Ti 膜の成膜条件の最適化、さらに RuO_x 膜をアッシングでなくスパッタ成膜する、などの手段により独立した最適化を行うことは可能と推測される。更に、電極膜を Ru 膜ではなくより硬度の低い Pt や Pd などに変更することで、プローブ摩耗の更なる抑制も狙えると考えられる。



図②-(2)-1-1.73 酸化膜厚さ、表面粗さと平均動摩擦力



図②-(2)-1-1.74 酸化膜厚さ、表面粗さとプローブ先端面積（摩擦力計測後）

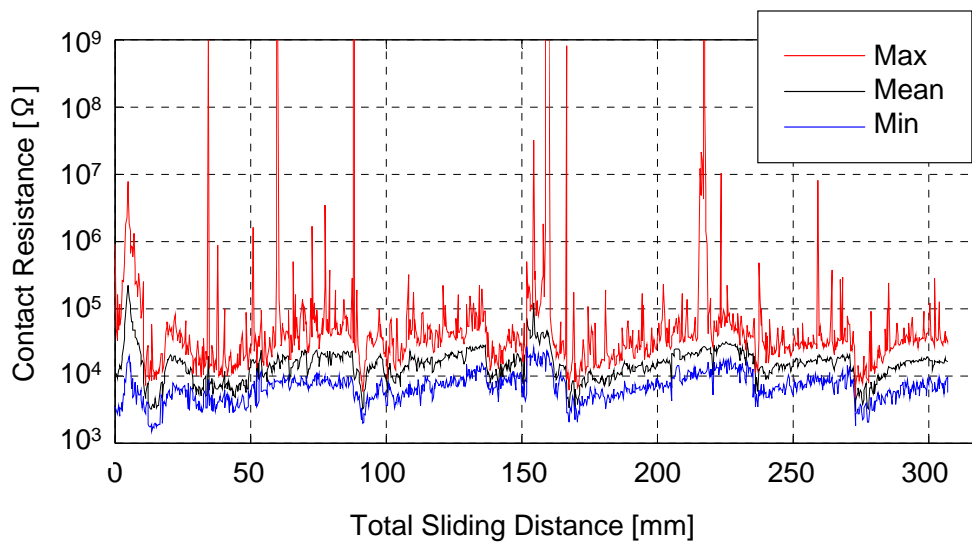
● 長距離摺動試験

摩擦摩耗低減の観点から考えると、今回試作した媒体の中では、酸化膜厚 2.7 nm の媒体が最も良好な特性を有していると判断できる。そこで、この媒体を用いて、プローブの長距離摺動試験を行った。摺動距離のターゲットを 0.3 m (300 mm) とし、摺動中の接触抵抗計測には SSRM アンプ (図②-(2)-1-1.50) を用いた。プローブには、先端径の大きい Rh コートプローブ (公称先端直径 300 nm) のものを用い、摺動条件は表②-(2)-1-1.8 に示した値を設定した。

表②-(2)-1-1.8 長距離摺動試験条件

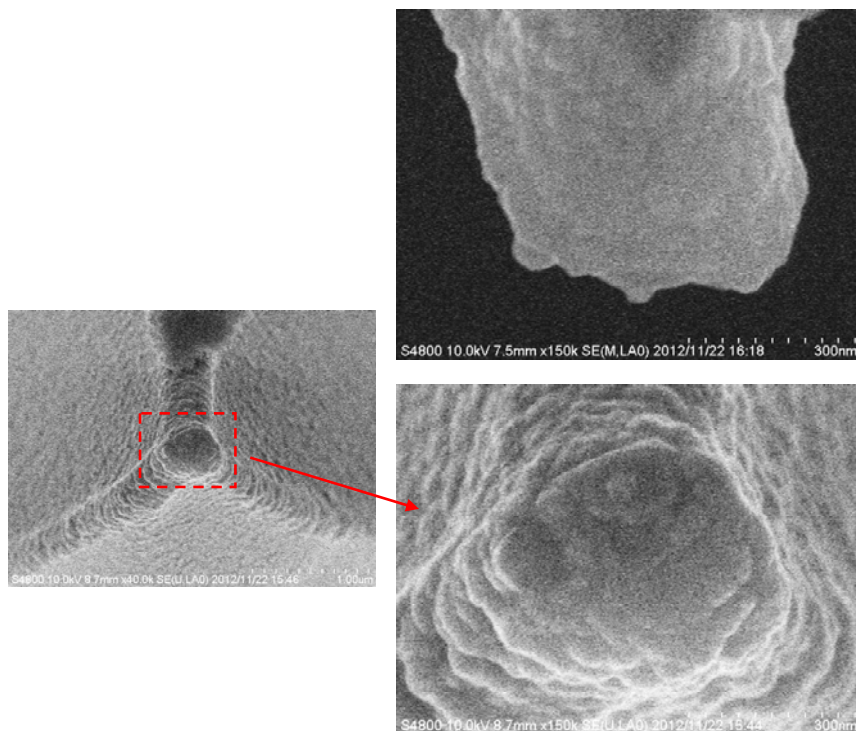
Observation area	150 μm \times 150 μm
Scanning line #	1024 lines
Total sliding distance	about 300 mm
Sliding speed	100 $\mu\text{m/s}$
Probe contact force	100 nN
Resistance sensing	SSRM
Bias voltage	+0.1V
Guard resistance	None
Environment	Atmosphere

長距離摺動試験中の接触抵抗値計測結果を図②-(2)-1-1.74 に示す。従来の試験条件と比較して接触荷重がかなり軽い(100 nN)ことから値がばらついているが、平均接触抵抗値はほぼ全摺動期間を通じて $10^5 \Omega$ 以下に収まっており、プロジェクトの最終目標に定めた『 $1\text{M}\Omega$ 以下』というターゲットを下回っている。



図②-(2)-1-1.74 長距離摺動時の接触抵抗値の変遷 (RuO_x Ashed-Thin 媒体)

また、摺動後のプローブ先端 FE-SEM 観察画像を図②-(2)-1-1.75 に示す。先端径の大きなプローブを使ってではあるものの、ほとんどプローブ先端を摩耗させることなく、0.3 m の長距離摺動を達成できたことが分かる。



図②-(2)-1-1.75 長距離摺動試験後のプローブ先端 FE-SEM 画像

このように、Ru 膜上 RuO_x 膜媒体を用いたプローブの長距離摺動試験においては、0.3 m の摺動距離にわたって平均 10⁶ Ω 以下の良好な接触抵抗を維持できることが実証された。このことから、各種トライボロジー機能要求の両立にとって最適な材料選択手法および設計手法として、『極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体を用い、媒体の表面粗さおよび硬度を適宜最適化する』という我々の提案するアプローチが有効であることが示された。

(2)-1-1-4 まとめ

a. 最終成果

本開発項目における最終成果を、2つのテーマごとにそれぞれ以下に記す。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

まず、H20-H22 の要素研究で確立した庇構造付きの耐摩耗プローブの先端電極の微細化に取り組んだ。MEMS 技術を用いて、先端電極幅を 30 nm まで微細化した耐摩耗プローブの作製を行った。作製した耐摩耗プローブを用いて、約 2 m の摺動実験を実施し、プローブの先端がメートル級の耐久性および描画安定性を有することを実証した。

次に、庇構造付きの耐摩耗プローブをマルチ化するためのプローブ設計および製造プロセスフローを考案し、それらに沿ってマルチ耐摩耗プローブの試作を行った。完成したマルチ耐摩耗プローブを用いて陽極酸化法によるプローブリソグラフィの性能評価を行い、複数本のプローブによる並列描画に成功。プローブリソグラフィのスループット向上の可能性を実証した。

更に、最終目標を上回る追加成果として、描画パターン寸法の主要描画パラメータの依存性を調査し、作製した耐摩耗プローブが各種走査モードでマルチスケールの任意パターンを描画する能力を有することを確認した。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

はじめに、『接触抵抗値』のモデル構築に向けた取り組みを実施した。その結果、摺動接触時においては、プローブおよび媒体の摩耗によって非摺動接触時に支配的であった物質表面付着物などの阻害要因の影響が小さくなり、むしろ接触抵抗挙動は、キーファクターである表面酸化膜のみに支配される傾向に近づくことを示した。具体的には、表面を酸化膜で覆われた媒体に対

するプローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摩耗により薄くなった酸化膜の最薄部を流れるトンネル電流と、古典的な材料抵抗率比例の酸化膜抵抗が重ねあわさった複雑な挙動を示すことを明らかにした。一方で、真実接触面積の増大は、接触抵抗値の低減に直接的には寄与せず、むしろ接触荷重一定の条件下においては、面積増大は接触面圧力の低下につながるため、逆に接触抵抗値の増大要因となり得ることを示した。

次に、『摩擦力』『プローブ摩耗』のモデル構築に向けた取り組みを実施した。その結果、キーファクターである表面酸化膜厚の大小により、摩擦摩耗現象のモードが変化することを示した。具体的には酸化膜が極端に薄い場合、材料の原子間相互作用による凝着摩耗の影響が顕在化するのに対し、酸化膜が厚い場合は上述した原子間相互作用の働きが抑制されるため、プローブの摩耗低減、および摩擦力の安定化に対しては有利に働くことが明らかになった。また、表面酸化膜が厚い系においては、凝着摩耗の傾向が弱まり、代わってアブレッシブ摩耗の傾向が強まるため、プローブの硬度の増大がプローブ摩耗抑制に対し有効になることが分かった。更に、表面粗さが摩擦力に対してある程度の影響を有し、その影響は表面酸化膜の薄い貴金属媒体のほうが強いことから、表面粗さによって、凝着力の働く真実接触面積の大小が変化している可能性を示唆した。

上記の挙動モデルを念頭に置いた上で、一般的な鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、『接触抵抗低減』『摩擦力安定化』『耐摩耗性向上』の各種ナノトライボロジー的機能要求を両立させる可能性を検討し、『極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体を用い、更に媒体の表面粗さおよび硬度を適宜最適化する』というアプローチを提案した。そして、このアプローチに沿って選択したRu膜上RuO_x膜媒体を用いてプローブの長距離摺動試験を実施し、選択された膜が0.3 mの摺動距離にわたって平均1 MΩ以下の良好な接触抵抗を維持できることを実証した。

b. 今後の展開

以下に、本開発項目の最終目的であるマルチプローブアレイデバイスの実用化に向けた今後の展開について述べる。

ア. プローブリソグラフィ

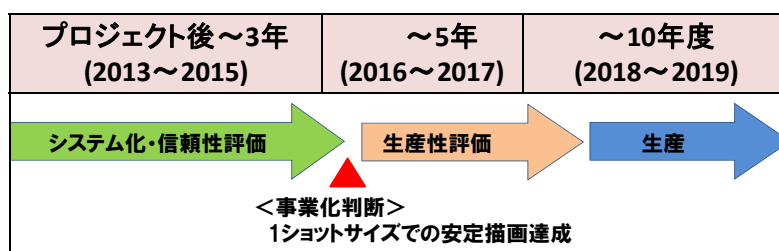
冒頭で述べたように、プローブリソグラフィを工業的に大規模実用可能な

微細加工技術とするには、下記の5つの課題を克服しなければならない。

- 1) プローブ先端の耐久性とナノ加工能力の両立
- 2) 低コスト量産適用可能プローブの作製方法の確立
- 3) 描画安定性向上
- 4) マルチプローブ化によるスループットの向上
- 5) 任意パターン描画能力

5年間に亘る BEANS プロジェクトでの研究開発を通して、上記プローブリソグラフィの5つの課題を同時に克服できるプローブ構造とその製造方法を確立するに至った。特に、本プロジェクトで実証された 2 m の摺動耐久性は、数 1000 本レベルのマルチプローブを用いたとすれば、数 cm 角のナノインプリントの原版程度であれば十分に描画できる性能である。これらの成果はプローブリソグラフィ実用化への扉を開き、事業展開の可能性を強く示唆するものとする。

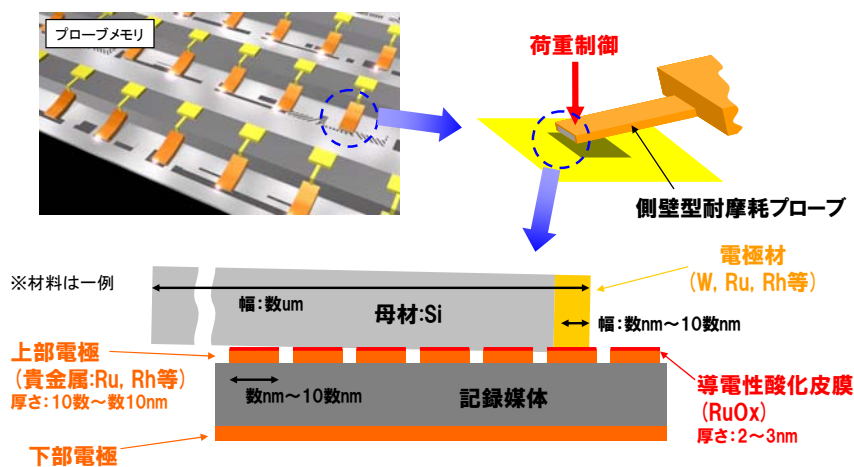
プロジェクト終了後の、耐摩耗プローブリソグラフィの実用化に向けた開発ロードマップとしては、例えば図②-(2)-1-1.76 に示すようなものが考えられる。まず、プロジェクト終了後3年以内（～2016）を目処に、耐摩耗プローブリソグラフィのシステム構築および描画信頼性評価を実施する。プローブリソグラフィを実際に半導体チップの大規模量産工程へと適用するためには、最低でもステッパーの1ショットサイズである数 cm 角エリアの安定描画を実現しなければならない。これを達成できるかどうか、事業化に関するジャッジポイントと言えそうだ。プロジェクト終了から5年後（～2018）までには、システム化したプローブリソグラフィ装置の生産評価を行い、生産性が十分かどうかをジャッジする。ここで十分な生産性が確認できれば、装置の量産に向けた大きな可能性が開かれることになる。



図②-(2)-1-1.76 耐摩耗プローブリソグラフィ開発のロードマップ案

イ. プローブメモリ

製造装置であるプローブリソグラフィに比べ、最終製品としてエンドユーザの手に直接渡るプローブメモリは、要求されるプローブ耐摩耗性や摩擦力安定性のレベルが高いことが予想され、実用化へのハードルは一段高いといえる。ここでは、実用化に向けたデバイス設計最適化の出発点となるようなプローブおよび摺動対象媒体の材料、構造、寸法、摺動条件等の叩き台として、図②-(2)-1-1.77の系を提案する。



図②-(2)-1-1.77 プローブメモリの実用化に向けた最適な系のありかた

系を構成する各コンポーネントについて説明すると、以下のようになっている。

- ・強誘電体材料、相変化材料などで構成された記録媒体の上には、直径数 nm～十数 nm 程度のビットパターン化された上部電極が配置されている。更に上部電極の表面には、厚さ 2～3 nm 程度の極薄の導電性酸化皮膜が形成されている。

- ・上部電極は Ru、Rh 等の、硬度が高く導電性の良い貴金属で構成されている。また、その表面の導電性酸化膜は、 RuO_x など摩耗粉のプローブへの再付着時にも抵抗率が悪化しない材料を選択する。

上部電極の成膜条件の最適化により、上部電極表面は平坦化処理されている。

- ・複数のプローブアレイを構成する個々のプローブには、側壁型耐摩耗構

造が採用されている。電極幅は記録ビットの幅と同程度の、数 nm～十数 nm である。

- ・耐摩耗構造プローブの絶縁支持部は非ドーパ Si、側壁電極部は Ru、Rh、W などいずれも硬度の高い材料で構成されているが、電極部と媒体側上部電極の材料は同一ではない（とも材の回避）。

- ・個々のプローブのカンチレバー根元部分には、カンチレバー撓み方法に駆動する MEMS アクチュエータが構成されており、これでプローブ先端の接触荷重を適切に制御する。

- ・デバイスのパッケージ内環境は真空、乾燥 N₂ などが考えられる。意図的に上部電極表面の酸化を促進したい場合、乾燥空気という選択肢も考えられる。

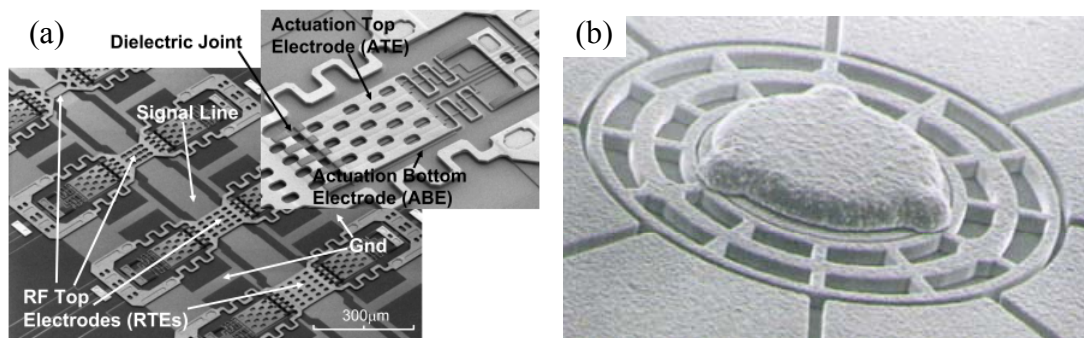
本研究で得られた諸々の実測データから推測すると、上記の系において、設計を最適化することにより、プローブ先端に数 m 程度の摺動耐久性を持たせることは十分に可能と考える。しかし、実際のメモリデバイスにどの程度の摺動耐久性が要求されるかは、デバイスの用途やサイズによっても異なる。また、図②-(2)-1-1.77 の系において上部電極の保護膜として用いられている RuO_x 酸化皮膜についても、プローブの摺動によって徐々に摩耗していくことが予想されるため、同一箇所の繰り返し摺動に対しては不利である（これについては、上述のように意図的にパッケージ内に酸素を封入して、摩耗後の上部電極再酸化を促すという選択肢も有り得る）。従って、エントランスモデルとして、記録再生回数や総摺動距離に対する要求レベルが相対的に低い、アーカイブ用途向けストレージデバイスなどから実用化を図っていくことが妥当と考えられる。そして市場投入により信頼性ノウハウを蓄積し、徐々に適用範囲を NAND フラッシュメモリや HDD の代替へと広げていく戦略が望ましい。

ウ. その他のアプリケーション

近年は MEMS 技術の進歩により、多様な MEMS デバイスが実用化検討段階に入っているが、この中には RF-MEMS スイッチや MEMS モータのように、ナノスケール摺動面において電氣的導通を要する MEMS デバイスも存在する（図②-(2)-1-1.78）。これらのデバイスにおいても、摺動面におけるナノトライボロジー的機能要求を満たすための具体的な設計指針を導く汎用的な知見

は得られていない。BEANS プロジェクトでの取り組みによって獲得されたナノトライボロジー現象に関する数々の知見や、耐摩耗プローブの試作評価により得られたノウハウは、これらの MEMS デバイス全般に対しても、その設計の一助となる汎用的指針を提供し得るものである。

過去5年間に亘る本プロジェクトでの我々の取り組みは、上記の貢献によってマイクロ・ナノデバイスによる新規製品分野の創出に道を開き、日本の電子デバイス産業の復活に寄与するものであると確信している。



図②-(2)-1-1.78 (a)RF-MEMS 可変容量キャパシタ¹⁶⁾、(b)MEMS 静電モータ¹⁷⁾

参考文献

- [1] K. Kakushima, T. Watanabe, K. Shimamoto, T. Gouda, M. Ataka, H. Mimura, Y. Isono, G. Hashiguchi, Y. Mihara, and H. Fujita, "Atomic Force Microscope Cantilever Array for Parallel Lithography of Quantum Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 6B, pp. 4041–4044, Jun. 2004.
- [2] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 56(20), pp.2001-2003, May 1990.
- [3] E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, and T. K. Higman, "Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.13, pp.2805-2808, Nov./Dec. 1995.
- [4] E. Eleftheriou, T. Antonakopoulos, S. Member, G. K. Binnig, G. Cherubini, M. Despont, A. Dholakia, U. Dürig, M. A. Lantz, H. Pozidis, H. E. Rothuizen, and P. Vettiger, "Millipede — A MEMS-Based Scanning-Probe Data-Storage System," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 39, no. 2, pp. 938–945, 2003.
- [5] K. Tanaka, Y. Kurihashi, T. Uda, Y. Daimon, N. Odagawa, R. Hirose, Y. Hiranaga, and Y. Cho, "Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy Nano-Science and Technology for Next Generation High Density Ferroelectric Data Storage," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 3311–3325, May 2008.
- [6] C. D. Wright, M. Armand, and M. M. Aziz, "Terabit-per-square-inch data storage using phase-change media and scanning electrical nanoprobe," *IEEE Transactions On Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 50–61, Jan. 2006.
- [7] J. F. Archard, "Elastic deformation and the laws of friction," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 243, no. 1233, pp. 190–205, 1957.
- [8] R. Holm, *Electrical Contacts - Theory and Application*. Springer Verlag, 1967.
- [9] S. C. Minne, "Increasing the throughput of atomic force microscope," Ph.D. Thesis, Stanford University 1996
- [10] J. R. McBride, G. W. Graham, C. R. Peters, and W. H. Weber, "Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 3, pp. 1596–1604, 1991

- [11] J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 6, p. 1793, 1963.
- [12] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [13] Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki, "Preparation of PtO and α -PtO₂ Thin Films by Reactive Sputtering and Their Electrical Properties," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 4, pp. 2092–2096, 1999
- [14] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, and J. L. Gillson, "Crystal Chemistry of Metal Dioxides with Rutile-Related Structures," *Inorganic Chemistry*, Vol. 8, No. 4, pp. 841–849, 1969
- [15] Y. Ando, Y. Tamura, H. Takahashi, and K. Hiratsuka, "Experimental Studies on Revealing a Dominant Factor in Friction Coefficient Between Different Metals Under Low Load Conditions," *Tribology Letters*, vol. 47, no. 1, pp. 43–49, May 2012.
- [16] T. Ikehashi, T. Miyazaki, H. Yamazaki, A. Suzuki, E. Ogawa, S. Miyano, T. Saito, T. Ohguro, T. Miyagi, Y. Sugizaki, N. Otuska, H. Shibata, and Y. Toyoshima, "An RF MEMS Variable Capacitor with Intelligent Bipolar Actuation," in *Proceedings of IEEE International Solid-State Circuits Conference - ISSCC 2008*, 2008, pp. 582–584.
- [17] T. Hirano, T. Furuhashi, and H. Fujita, "Dry-Released Nickel Micromotors with Low-Friction Bearing Structure," *IEICE transactions on electronics*, vol. E78, no. C2, pp. 132–138, 1995.

(2)-1-2 生体分子認識による選択的ナノ材料修飾

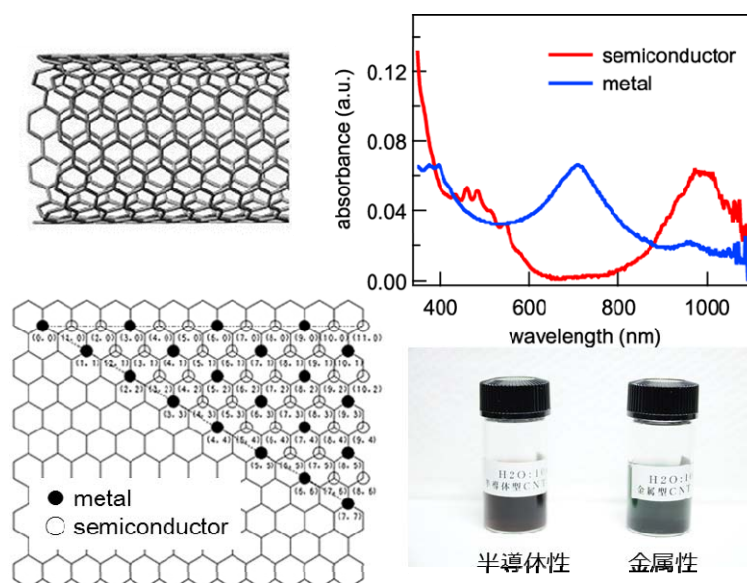
(2)-1-2-1 はじめに

近年のトップダウンプロセス技術の向上により、シリコンやガラス材料等を基板とした種々のマイクロセンサチップが実用化されつつあり、さらに、その微細構造化、センシング対象の多様化等が求められている。現在、チップ基板上へのナノ機能構造の実装例として、金属や半導体ナノドットを自己組織的に形成し構造化する方法があるが、この構造形成には、一般的に複雑な工程を必要とする。また、多様化の一例として、センサチップ上に自己組織化単分子膜を介して DNA や抗体等の生体ナノプローブを配置し、生体反応の基質特異的性質の利用により対象分子を検出するマイクロアレイ解析システム等が存在するが、このようなシステムを効率よく稼働させるためには、プローブ分子を最適な配向を持つ形で基材表面へ固定化することが望まれる。

生体機能高分子であるタンパク質は、その構成要素であるペプチド鎖同士が互いを認識することによって高次複合体を自己組織形成しており、さらにそのペプチド鎖の物質親和性は、生体分子のみならず無機物質に対してまでおよぶことが知られている。特に物質選択的吸着性を備えた低分子量ペプチド分子はペプチドアプタマーと呼ばれ、これまでに多くの対象物質に親和性を示すペプチド配列が人工ライブラリ系より取得されてきた⁽¹⁾。アプタマー分子は対象表面へ自律的吸着することが可能であり、この性質を利用することによって各種ナノ材料の配向的固定化を可能とするほか、その表面修飾プロセスが簡素化されると期待される。

本研究では、対象ナノ材料としてカーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) を選択した。CNT は、ナノメートル領域の直径を持った sp^2 混成の炭素のみからなる円筒状のナノ材料であり、その円筒構造を形成する際の電子系の螺旋構造に由来して、高い導電性を持った金属的性質、または、半導体的性質を示すほか (図 (2)-1-3-1.1)、高い熱伝導性、引張強度、柔軟性、潤滑性など、ユニークな電気的および機械的特性を有している。また、垂直配向した CNT は紫外光から遠赤外光領域に至る理想的な黒体となる⁽²⁾ 一方、水平配向した薄膜 CNT は透過性を維持するといった光学的性質をもち、レアメタルを含んだ ITO (Indium Tin Oxide) の代替光学材料としても期待される⁽³⁾。さらに、触媒反応活性を持つナノ金属を担持したナノカーボン材料は燃料電池電極材料やセンサ素子としても機能することが知られている⁽⁴⁾。そのため、それら特性を活かした薄膜トランジスタやセンサ、フレキシブルデバイス等、各種ナノデバイスの研究開発が行われている。しかしなが

ら、CNT デバイスの複雑な製造プロセスや製造コストの面から、実用化されているものは少ない。そのため、CNT を扱い易い形状に分散化する、各性質の CNT に分離精製する、位置選択的に配列する、配向制御する、高次構造化する、機能化のために化学官能基を導入するなど、そのハンドリング技術開発が重要となっている^(5,6)。



図②-(2)-1-2-1.1 単層 CNT の微細構造と構造に由来する性質

本研究では、物質特異的認識機能を備えたアプタマー分子をバイндаとして利用することで、シンプルなプロセスによりナノ粒子やナノチューブ等の機能構造を位置選択的に基板表面に修飾する技術の開発を行った。

平成 22 年度は、要素技術研究として既存の無機材料表面認識ペプチドアプタマーを用いてモデルナノ粒子を位置選択的に配列する技術についての検証を行うとともに、CNT に結合性を示すペプチドアプタマーをライブラリ系から分子進化工学的手法により取得し、その基礎特性評価を行った。

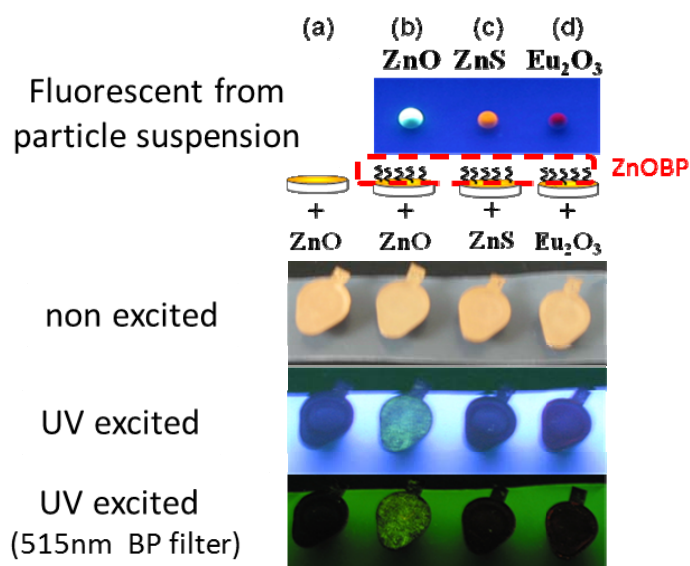
平成 23-24 年度は、基盤技術研究として、CNT の微細構造を識別可能なバイнда分子の探索を進めるとともに、実証研究として、同定したペプチドアプタマーについて 2 重認識バイнда分子を設計し、CNT センサ構造上への自律的ナノ粒子配列、ならびに、バイнда分子を介した基板表面への CNT の配向的固定化について検討を行い、CNT 修飾表面の摩擦特性評価、および、CNT モデルデバイスの構築を行った。

(2)-1-2-2 材料結合性ペプチドを用いたナノ粒子パーニング技術の検証

材料結合性ペプチドの性質を利用すると、自律的な吸着プロセスにより、目的分子を対象材料表面へ直接・簡便な手法により固定化可能となることが期待される。本項では、酸化亜鉛 (ZnO) の表面構造を結合対象無機物とし、物質選択的結合分子として、以前の研究にて同定された ZnO 結合性ペプチドをアダプター分子として利用することで、機能性モデルナノ粒子を材料表面選択的、位置選択的に修飾配列する技術の基礎検証を行った⁽⁷⁾。

a. 酸化亜鉛結合性ペプチド

本研究にて用いた酸化亜鉛結合性ペプチドは、以前に同定したペプチドの中から最も ZnO への親和性の高いアミノ酸配列[EAHV^MHKVAPRP] (解離定数 $K_d = 169$ nM) を用いた⁽⁸⁾。このペプチド (ZnOBP) を金表面に固定化し、各種蛍光性粒子を滴下した際の結果を図②-(2)-1-2-2.1 に示した。蛍光検出の結果から、ペプチドが存在しない場合には、ZnO 粒子は吸着せず、ペプチドを固定化した表面に ZnO 粒子が固定化された。また、ペプチド固定化表面に他の粒子は吸着しないことから、材料に対する選択性が高いことが示されている。

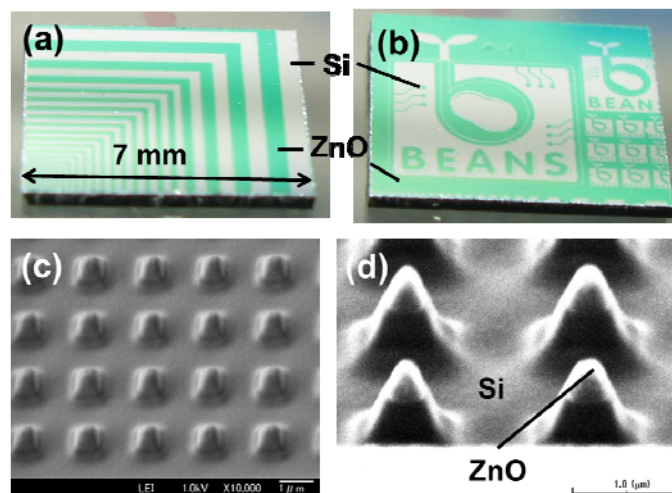


図②-(2)-1-2-2.1 酸化亜鉛結合性ペプチドの特性

b. 酸化亜鉛薄膜パターンシリコン基板の作製

酸化亜鉛薄膜をパターン化したシリコン (Si) 基板は、フォトリソグラフおよびイオンビーム加工により作製した。以下にその方法の概要を示す。はじめに、フォトレジスト S1818™にてパターン形成した Si 基板の上に、高周波スパッタ装置にて ZnO を 300 nm 膜厚にて成膜した。続いて、その基板をアセトンに浸し、超音波洗浄することで不要な ZnO 部をリフトオフすることによってマイクロメートルオーダーの ZnO パターンを形成した。図②-(2)-1-2-2.2 (a), (b)において、緑色の干渉色が見える部位が ZnO の成膜された位置に該当する。

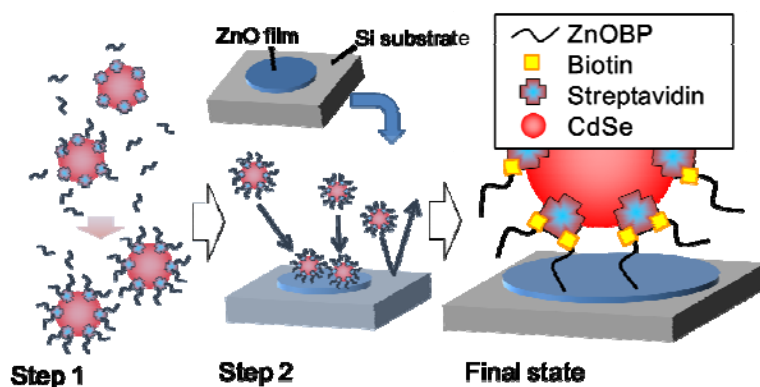
マルチプローブ形状を模した複数のコーン構造を持つシリコン基板の作製およびその先端へのナノメートルオーダーの ZnO パターニングは、同じく高周波スパッタ装置にて ZnO 成膜した Si 基板を集束イオンビーム (FIB) 装置 (SMI 2200, Seiko Instruments Inc.) により、イオン源としてガリウム液体金属を用い、加速電圧 30 kV、電流密度 5500 pA/cm² の条件にて加工することで、図②-(2)-1-2-2.2 (c)、および (d)に示した形状の基板を作製した。



図②-(2)-1-2-2.2 酸化亜鉛薄膜パターンニングシリコン基板. (a), (b) フォトリソグラフィーにより作製した ZnO 二次元パターン基板, (c), (d) FIB 加工により作製した ZnO 先端修飾マルチコーン構造基板(SEM 像)

c. 酸化亜鉛結合性ペプチドによるナノ粒子の位置選択的配列

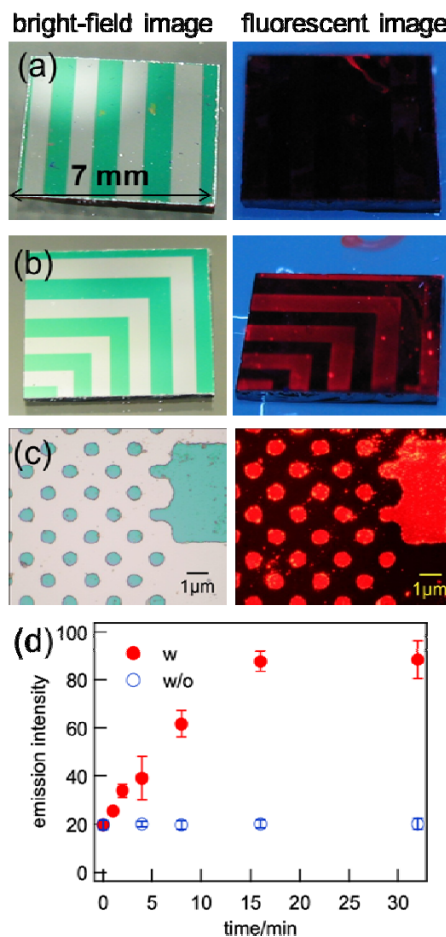
ペプチドアダプタマーの親和性を利用することによる、ZnO 表面上への機能性モデルナノ粒子の選択的修飾が可能であるかについて検証を行った。試料、材料については、ZnOBP [EAHVMHKVAPRP] の N 末端にリンカーアミノ酸配列 [-GGGS-] を介してビオチン分子を結合したビオチン化 ZnOBP (Biotin-ZnOBP) を有機化学合成により取得し、また、機能性ナノ粒子として、粒子サイズに応じた波長の蛍光を発する量子ドット (quantum dot: QD) として機能するセレン化カドミウムナノ粒子 (CdSe-NP) を用いた。はじめに、ビオチンと高い結合親和性を有するストレプトアビジンが表面に修飾された CdSe-NP (終濃度 3 nM) を Biotin-ZnOBP と界面活性剤を含んだリン酸緩衝水溶液中 (15 μ M Biotin-ZnOBP, 10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 0.05% Tween-20; pH7.5) にて 30 分間混合することでナノ粒子表面に ZnOBP を被覆した CdSe-NP を調製した (図②-(2)-1-2-2.3; Step 1)。次に、この溶液に ZnO をパターン化した Si 基盤を浸すことで、ZnO 表面への CdSe-NP の吸着固定化反応を行った (図②-(2)-1-2-2.3; Step 2)。続いて、固定化反応後の基板を、ペプチドを含まないリン酸緩衝液 A (10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 0.05% Tween-20; pH7.5) にて洗浄後、遠心力により洗浄液の除去、および、乾燥窒素により基板の乾燥を行った (図②-(2)-1-2-2.3; Final state)。



図②-(2)-1-2-2.3 ZnOBP によるナノ粒子の位置選択的配列方法

ZnO をマイクロメートルスケールにて二次元パターンニングした Si 基板について、光学像、ならびに、蛍光顕微鏡像の取得を行い、CdSe-NP からの紫外光励起-蛍光発光を検出することで修飾状態の評価を行った (図②-(2)-1-2-2.4)。

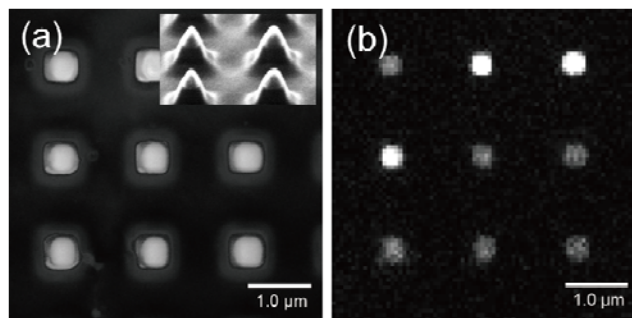
ZnOBP がコートされていない CdSe-NP を適用した場合、基板からの蛍光発光は観測されない (図②-(2)-1-2-2.4(a)) のに対し、ZnOBP がコートされたナノ粒子を使用した際には、ZnO 薄膜が存在する領域から CdSe-NP の蛍光発光が観測され、Si の部位にその蛍光は観測されなかった (図②-(2)-1-2-2.4(b))。さらに、より微細に加工したパターンの ZnO 膜上について CdSe-NP の修飾を検証したところ、直径 1 μm 程度の ZnO パターンに一致して CdSe-NP の蛍光を観測した (図②-(2)-1-2-2.4(c))。また、吸着固定化反応の時間依存を調査するため、CdSe-NP からの蛍光強度を処理時間に対しプロットしたところ、15 分間の常温静置にて飽和状態に到達した (図②-(2)-1-2-2.4(d))。このことから、ZnOBP による材料表面認識は比較的短時間に達成され、自律的に ZnO に結合することが明らかとなった。



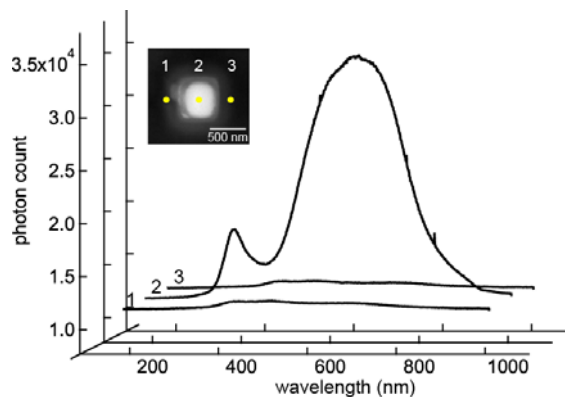
図②-(2)-1-2-2.4 ZnO 二次元パターン基板への CdSe-NP の修飾 (a)ZnOBP 無;
(b)ZnOBP 有; (c)直径 1 μm スポットへの CdSe-NP 修飾;(d)ZnOBP の有無による CdSe-NP 修飾反応の時間依存性

続いて、FIB により三次元加工した基板について、同様の手法により CdSe-NP の修飾を行い、修飾基板について電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSN 7000F, 日本電子) による表面状態観察、ならびに、その装置内に取り付けられた、カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 装置 (MP-32M, Horiba) による CdSe-NP の電子線励起-発光検出、スペクトル測定を行った。

図②-(2)-1-2-2.5 にマルチプローブ構造基板の SEM 像(a)、ならびに CL 像(b)を示した。SEM 像と CL 像の比較を行うと、コーン形状の先端部、直径 500 nm 以下の領域からのみ発光が検出され、また、コーン形状周囲の発光スペクトル測定 (図②-(2)-1-2-2.6) からは、その先端部からのみ 655 nm に極大を持つ CdSe-NP の発光を示すことがわかる。これらのことから、無機材料認識ペプチドアプタマーを用いた物質・位置選択的なナノ粒子の配列が可能であり、それはナノメートルオーダー、三次元形状を持つ試料についても適用可能であることが示された。



図②-(2)-1-2-2.5 3次元加工基板先端への QD のナノ修飾 (a)SEM 像, (b)CL 像

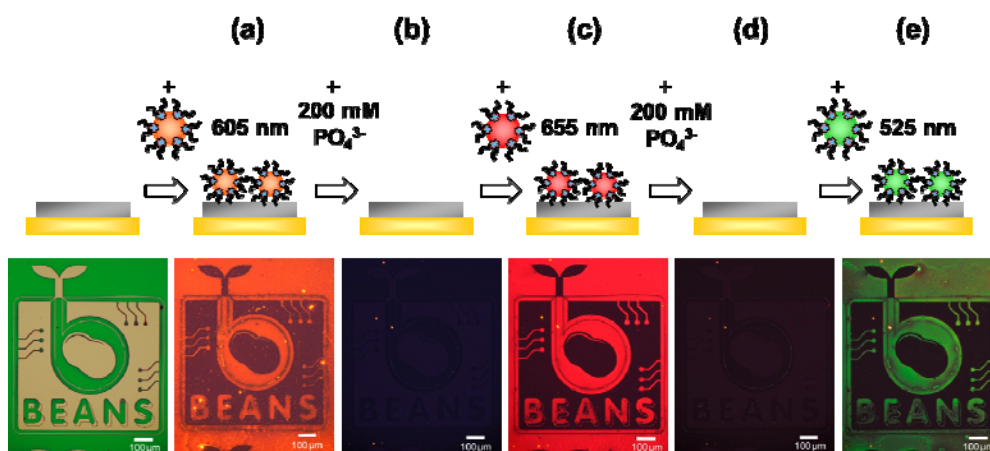


図②-(2)-1-2-2.6 コーン構造部における発光スペクトル; (inset: SEM 像)

d. 酸化亜鉛結合性ペプチドによるナノ粒子の可逆的修飾

ペプチド分子の無機材料に対する選択的認識能力は、共有結合による強固な化学結合よりもむしろ、水素結合や電荷的相互作用、ファンデルワールス力等の比較的弱い結合力や分子間相互作用により形成されている。今回用いた ZnOBP は、緩衝溶液中のリン酸濃度を調節することによりその結合力を制御可能であることが判明した。そこで、本節では、この性質を利用し、シリコン基板上にナノ粒子を位置選択的に修飾後、それらを回収可能な可逆的修飾操作についての検証を行った。

前述の方法にて CdSe-NP を ZnO 二次元パターンに配列した基板について、200 mM リン酸 (pH 7.5) を含んだ緩衝液 A を 30 分間処理することで、修飾された CdSe-NP を回収した。ZnOBP の性質を利用したナノ粒子の繰り返し可逆的修飾の蛍光顕微鏡像を図②-(2)-1-2-2.7 に示す。はじめに、605 nm に発光極大を持つ CdSe-NP を修飾後 (a)、200 mM リン酸を適用すると CdSe-NP からの発光は完全に観測されなくなる (b)。この操作の繰り返しにより、655 nm (c)、525 nm (e) に発光を持つそれぞれの CdSe-NP の可逆的修飾が可能であることを示した。また、この可逆的修飾は、マイクロ流路チップにおいても適用可能であった。この ZnOBP の性質を利用した可逆的修飾操作は、生理条件に比較的近いリン酸濃度の変化のみで達成されており、熱や pH の変化などタンパク質複合体の変性の原因となる要素を必要としないことから、それらの外的要因に弱い生体材料に対しても適用可能であると考えられる。



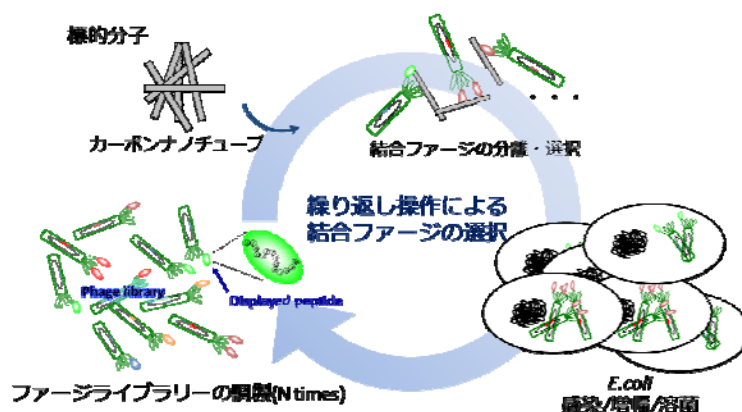
図②-(2)-1-2-2.7 酸化亜鉛表面認識ペプチドによるナノ粒子の可逆的修飾

(2)-1-2-3 カーボンナノチューブ結合性ペプチド分子の探索

本項では、分子進化工学的手法によりペプチド提示ファージライブラリから、CNT に結合親和性を示すペプチドのスクリーニングし、基礎特性評価として吸着反応の熱力学的解析を行った。また、その解析結果を基に結合様式を調査した。

a. 分子進化工学的手法による CNT 結合性ペプチドの選択

CNT に親和性を示すペプチド配列のスクリーニングには、M13 バクテリオファージのコートタンパク質の 1 つである pIII の翻訳後末端部に 12 残基のランダムアミノ酸配列を有するペプチド鎖を提示した市販のバクテリオファージ群 Ph.D.-12 Phage Display Peptide Library Kit (New England BioLabs) を用い、選択系に一部改良を加えた。 1×10^{11} pfu/ml 規模の M13 バクテリオファージと 10 $\mu\text{g/ml}$ の単層壁 CNT (single-walled CNT: SWCNT) または、多層壁 CNT (multi-walled CNT: MWCNT) を界面活性剤 2% Tween 20 を含んだ緩衝液中 (10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 2% Tween-20; pH7.5) にて混合することで非特異的な吸着を抑えた。非結合状態のファージは遠心分離 (20000 xg, 2 min) により除去し、この緩衝液による洗浄操作を 10 回繰り返した後、CNT に結合したファージは酸性緩衝溶液により溶出した。回収したファージを大腸菌 ER2738 株へ感染させて、 1×10^{13} pfu/ml スケールに増幅した。溶菌したファージを精製することで二次ライブラリを調製した (図②-(2)-1-2-3.1)。これらの選択・精製操作を 5 ラウンド繰り返した後、核酸精製カラムによりファージ DNA を調製し、DNA シークエンシングアナライザーにより pIII タンパク質の塩基配列解析を行うことで、各 CNT に結合するペプチド配列を決定した。



図②-(2)-1-2-3.1 ペプチドファージ提示法による CNT 結合配列の取得

b. CNT 結合性ペプチドのアミノ酸配列

SWCNT および MWCNT を選択対象にして得られた上位のペプチド配列、ならびに各配列の等電点を表②-(2)-1-3-3.1 に示し、SWCNT、MWCNT に対するペプチド配列をそれぞれ SWCNTBP、MWCNTBP にて表記した。得られたペプチド配列は、正電荷を持つアミノ酸 (アルギニン(R), リシン(K), ヒスチジン(H)) を比較的多く含有し、MWCNTBP-2 を除き高い等電点を示した。また、アミノ末端 (N 末端) 側に疎水性アミノ酸や芳香族環を有するアミノ酸が存在し、特に N 末端アミノ酸がヒスチジンである割合が高い。カルボニル末端 (C 末端) 側は親水性アミノ酸の存在確立が高かった。また、SWCNTBP-1 および MWCNTBP-3 は以前より SWCNT との相互作用が報告されている SWCNTBP-R と比較的良い相同性を示している。CNT は非常に疎水性が高く、その表面が π 電子に覆われている。これらのペプチド配列は、N 末端から中間領域において芳香族 π 電子ならびに、正電荷残基のカチオンが CNT の π 電子系と相互作用し、C 末端側は溶媒に親和的であると推定される。

表②-(2)-1-2-3.1 同定した CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

選択対象	配列名	アミノ酸配列	等電点 pI
SWCNT	SWCNTBP-1	HMSHKNTRLSSG	11.51
	SWCNTBP-2	GETKSLEKFDLI	4.68
	SWCNTBP-3	HAWSNAPYRMVQ	8.75
MWCNT	MWCNTBP-1	VSVGAQRNATFT	11.10
	MWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGN	7.54
	MWCNTBP-3	HMGLTKIHYSAL	9.54
	SWCNTBP-R	HWSAWSIRSNQS	10.85

非極性(黒), 極性(緑), 正電荷(赤~橙), 負電荷(青), 芳香族環(太)を持つアミノ酸

c. CNT 結合性ペプチド分子吸着特性評価

CNT に対し親和性を示したペプチド配列の基礎特性評価としてペプチドの吸着反応についての熱力学的解析を行った。以下にその手法を示す。同定したペプチド配列にリンカーアミノ酸配列 [-GGGS-] を介しペプチドの N 末端または C 末端リシン側鎖にフルオレセインにより蛍光標識した分子を化学合

成した。0.05%の Tween 20 を含んだリン酸緩衝液 A 中にて蛍光標識した各濃度のペプチド分子と標的 CNT を一定温度にて 1 時間混合し吸着反応を行った。吸着平衡に到達後、超遠心分離装置 (ナノ粒子分離装置) により遠心分離 (300,000 x g, 30 分間) を行い、上清の未吸着ペプチド画分を回収した。また、同時に CNT を含まない参照標品を同じ操作により準備した。それらについて 480 nm 励起時の蛍光分光測定を行うことにより各 CNT へのペプチド吸着量を算出した。Langmuir の吸着等温式を用いた解離平衡定数の算出方法について以下に述べる。Langmuir 式は、Langmuir 理論から導き出される。溶媒の粒子への吸着無視できるとした場合、粒子の吸着サイトにペプチドが単相吸着するとき、Langmuir 式は以下のように表される。

$$W = aW_s C / (1+aC) \quad (1)$$

このとき、吸着量 W 、飽和結合量 W_s 、吸着平衡定数 a 、濃度 C とする。式(1)を変換すると、式(2)を得ることができる。

$$1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C) \quad (2)$$

式(2)から、 $1/C$ に対して $1/W$ をプロットすると、傾きと切片から、 W_s と a を算出することができる、結合平衡定数 a から解離平衡定数 K_d を算出した。

結合に関する熱力学的パラメータを算出するため、4~35°C の各温度における等温吸着特性をプロットし、Langmuir 式に当てはめることで、各温度での平衡解離定数 K_d を算出、van't Hoff 式に当てはめることで、熱力学的パラメータを算出した、熱力学的パラメータの算出は以下のとおりである。

$$\Delta G = RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\ln K_d = \Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (5)$$

van't Hoff 式(3)とギブスエネルギーの式(4)より、(5)の式が導き出され、 $1/T$ に対する $(-\ln K_d)$ 値をプロットすることで、傾きと切片から熱力学的パラメータを算出した。ここで、 ΔH [kJ/mol] をエンタルピー変化、 ΔS [kJ/mol·K] はエントロピー変化、 ΔG [kJ/mol] ($= \ln K_d$) はギブスの自由エネルギー、 R [J/mol·K]

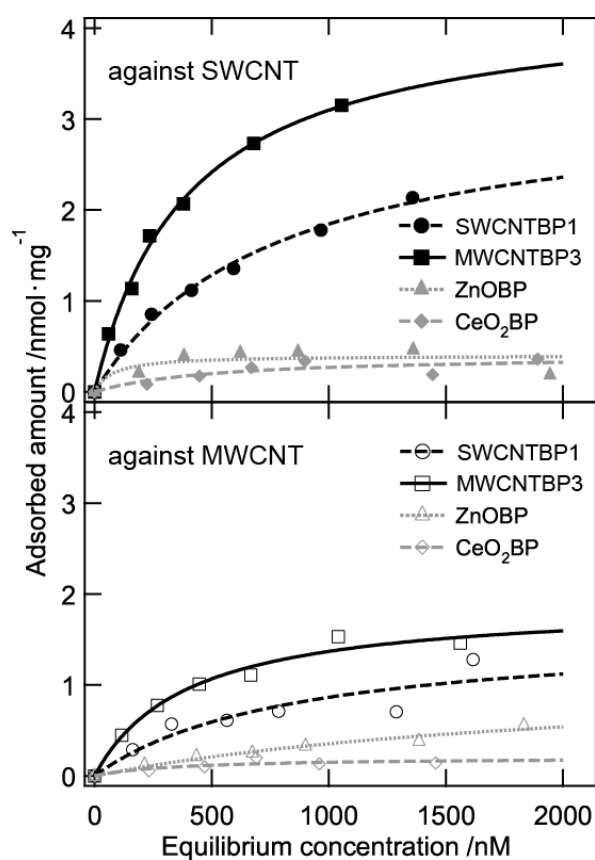
は気体定数、 T [K] は温度である。

SWCNT および MWCNT を対象にして得られたペプチドより、従来報告とよく似た特徴を持つ SWCNTBP-1 ならびに MWCNTBP-3 について SWCNT および MWCNT に対する吸着特性を評価した。図②-(2)-1-2-3.2 に 4°C におけるそれぞれの CNT に対するペプチドの等温吸着結合曲線を示す。SWCNTBP-1 および MWCNTBP-3 とともに SWCNT、MWCNT の両 CNT への吸着を示した。一方、比較として ZnO、CeO₂ に結合特性を示すペプチド (ZnOBP, CeO₂BP) の CNT に対する吸着曲線を併記したが、これらはどちらの CNT へも殆ど吸着しない。これらの結果から、SWCNTBP-1 ならびに MWCNTBP-3 は CNT に対する結合親和性を示すものの、2つの CNT の微細な構造を認識するまでは至らないことが解った(図②-(2)-1-2-3.2)。続いて、熱力学的パラメータを導出した。表②-(2)-1-2-3.2 に、各熱力学的パラメータを示す。MWCNTBP-3 は、SWCNTBP-1 よりも SWCNT に対する K_d 、 ΔG 値が低く、 W_s は最も高い。このことから、MWCNTBP-3 の SWCNT に対する吸着性が最も良いことが示された。さらに、その結合は SWCNT に対してエンタルピー ΔH が支配的であり、図②-(2)-1-2-3.4 のモデルに示したように、配列中に存在する正電荷残基や π 電子による π - π スタック等、静電的な相互作用が優先していることが示唆された。

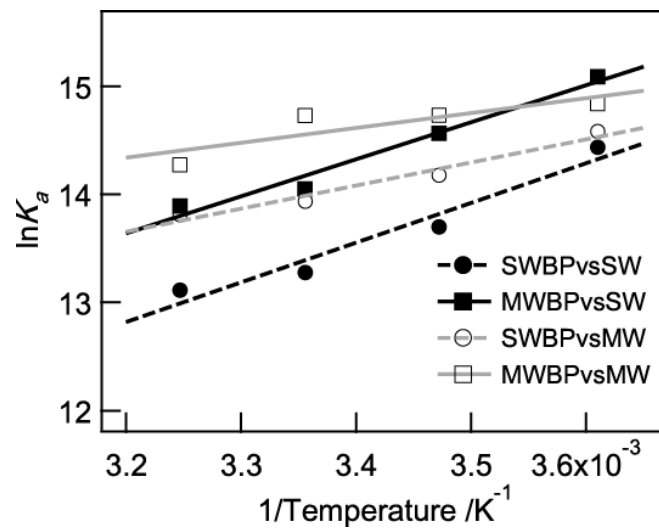
一方で、MWCNT に対する吸着では、温度依存性が低くなりエントロピー ΔS の寄与の割合が増加した。MWCNT では CNT の曲率半径が大きくなっていると予想され、ペプチド内のアミノ酸残基の相対位置が、SWCNT の場合とは若干のずれを生じ、それにより電荷的な相互作用が弱くなった分を ΔS 項の結合が補っている可能性がある。この傾向は SWCNTBP-1 においても同様であり、アミノ酸配列の違いよりも、結合対象の CNT における表面電子状態の差異に依存したものであったと考えられる。これらのことから、SWCNT と MWCNT に対するペプチドの結合様式が異なることが示された。

表②-(2)-1-2-3.2 CNT 結合性ペプチドの吸着反応における熱力学的パラメータ

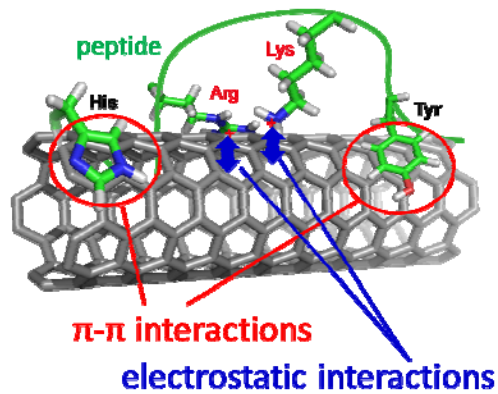
against	peptide	K_d [nM]	W_s [nmol/mg]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	$-T\Delta S$ [kJ/mol]
SWCNT	SWCNTBP-1	539	2.71	-33.0	-30.5	-2.5
	MWCNTBP-3	240	3.20	-34.9	-31.8	-3.1
MWCNT	SWCNTBP-1	464	1.14	-33.4	-17.7	-14.7
	MWCNTBP-3	360	1.83	-34.2	-11.4	-22.9



図②-(2)-1-2-3.2 SWCNT/MWCNT に対する種々のペプチドの等温吸着プロット



図②-(2)-1-2-3.3 SWCNT/MWCNT 結合性ペプチドの吸着反応温度依存性
 SWCNTBP-1 をSWBP(●○実線), MWCNTBP-3 をMWBP(■□点線), SWCNT に対する結合をSW(黒)、MWCNT に対する結合をMW(灰)にて示した。



図②-(2)-1-2-3.4 SWCNT へのペプチドアダプターの吸着モデル

(2)-1-2-4 ナノ微細構造識別バイнда分子のスクリーニング

CNT はその僅かな構造の違いにより様々に性質を変化させることが知られており、それぞれの性質の CNT を分離する技術が重要となる。そこで、本項では、要素研究段階で得たペプチドアダプターに加えて、各種構造の違いを持つ CNT に対してスクリーニングを行い、それらの構造を識別可能なバイнда分子を取得可能であるか検討を行った。

a. 各種 CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

各種 CNT を選択対象にして得た上位のペプチド配列、ならびに各配列の等電点 pI を表②-(2)-1-2-4.1 に示す。半導体性、金属性 SWCNT に対するペプチド配列をそれぞれ ScSWCNTBP、MtSWCNTBP にて表記した。ScSWCNTBP および MtSWCNTBP とともに等電点が高く全体的に正電荷を帯びたアミノ酸残基が多く存在した。また、ScSWCNTBP は上位の 3 配列の相同性が比較的良いほか、SWCNTBP-R および MWCNTBP-2 と非常に相同性が高い。特に、ScSWCNTBP-2 は MWCNTBP-2 の C 末端アスパラギン[N] がグルタミン[Q] に置き換わった配列であった。先述した MWCNTBP-2 は半導体性の CNT 表面と相互作用する可能性が示唆される。一方で、MtSWCNTBP の 3 配列の相同性は低く、また、ScSWCNTBP とは全く異なるアミノ酸配列を有した。

DNA により分散化した SWCNT を選択対象にして得られた上位のペプチド配列を DNA-SWCNTBP にて表記した。得られたペプチド配列において、SWCNTBP と同様に正電荷を持つアミノ酸が目立ち等電点が高いものの、負電荷アミノ酸 (グルタミン酸 [E]) も配列中に存在した。また、SWCNTBP と比較し芳香族側鎖のアミノ酸残基が減少している。これらは DNA が SWCNT を覆うことにより CNT の親水性が増加したことに由来しているものと推測される。

表②-(2)-1-2-4.1 各種 CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

選択対象	配列名	アミノ酸配列	等電点 pI
MWCNT	MWCNTBP-1	VSVGAQRNATFT	11.10
	MWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGN	7.54
	MWCNTBP-3	HMGLTKIHYSAL	9.54
SWCNT	SWCNTBP-1	HMSHKNTRLSSG	11.51
	SWCNTBP-2	GETKSLEKFDLI	4.68
	SWCNTBP-3	HAWSNAPYRMVQ	8.75
	SWCNTBP-R	HWSAWSIRSNQS	10.85
半導体性 SWCNT	ScSWCNTBP-1	HFSVHRYTQTSP	8.76
	ScSWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGQ	6.46
	ScSWCNTBP-3	HWSPHAQTFRAQ	9.76
金属性 SWCNT	MtSWCNTBP-1	LYAKKPLLNPNR	10.29
	MtSWCNTBP-2	SEFPRSWMETN	4.14
	MtSWCNTBP-3	GAAAQLRGHMR	12.00
DNA 分散 SWCNT	DNA-SWCNTBP-1	WSKEGRSSIPIIP	8.75
	DNA-SWCNTBP-2	THREGWAETSLY	5.37
	DNA-SWCNTBP-3	LPRTTLEILRSW	9.60

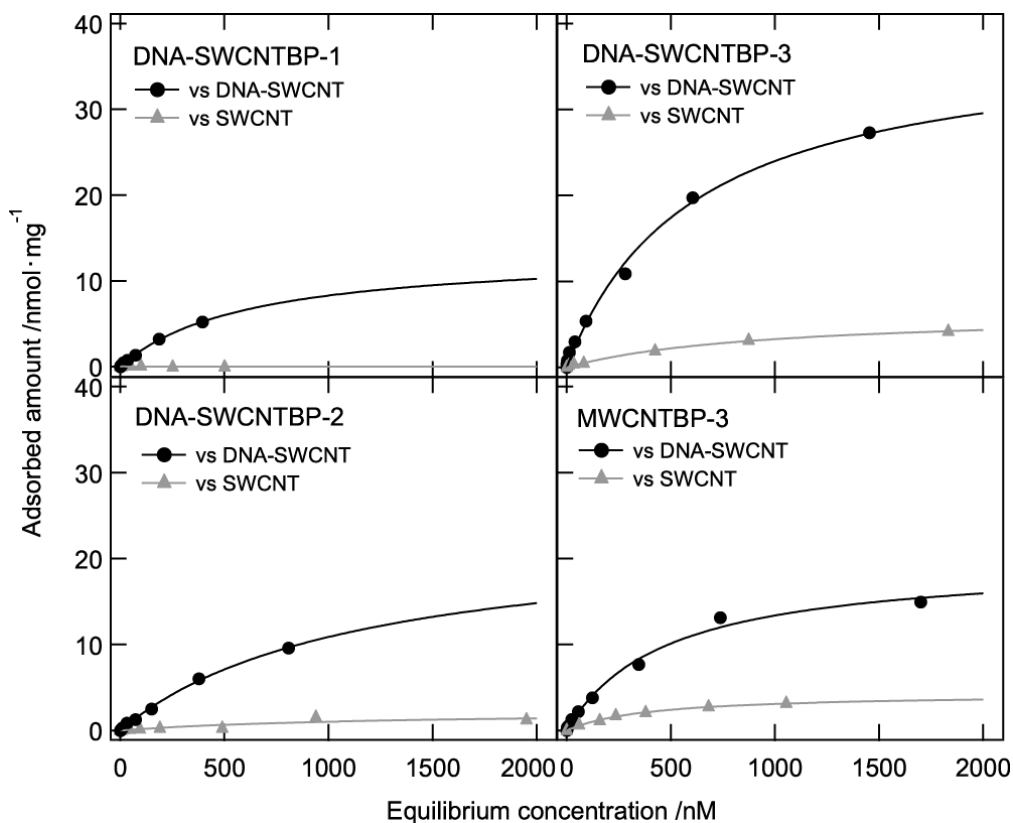
非極性(黒), 極性(緑), 正電荷(赤~橙), 負電荷(青), 芳香族環(太)を持つアミノ酸

b. DNA 分散化 SWCNT 結合ペプチドの吸着特性評価

DNA により分散化した SWCNT を対象にして得られたペプチドより DNA-SWCNTBP-1、DNA-SWCNTBP-2、DNA-SWCNTBP-3 ならびに比較対象として MWCNTBP-3 について SWCNT および DNA-SWCNT に対する吸着特性を評価した。DNA-SWCNT は次の方法にて調製した。リン酸緩衝液 A 中にて 1 mg/ml の SWCNT (HiPCO Purified, NanoIntegris Inc.) と 0.2 mM ssDNA (5'-(GT)₂₀-3') を 4°C にて 90 分間超音波処理にて分散化をした後、遠心分離 (10,000 xg, 5 min, 4°C) の上清を回収し DNA-SWCNT 標品とした。濃度調整は可視-UV 分光光度計により行った。

図②-(2)-1-2-4.1 に 4°C におけるそれぞれペプチドの等温吸着結合曲線を示す。比較対象である MWCNTBP-3 を DNA-SWCNT に吸着させた際、SWCNT と比

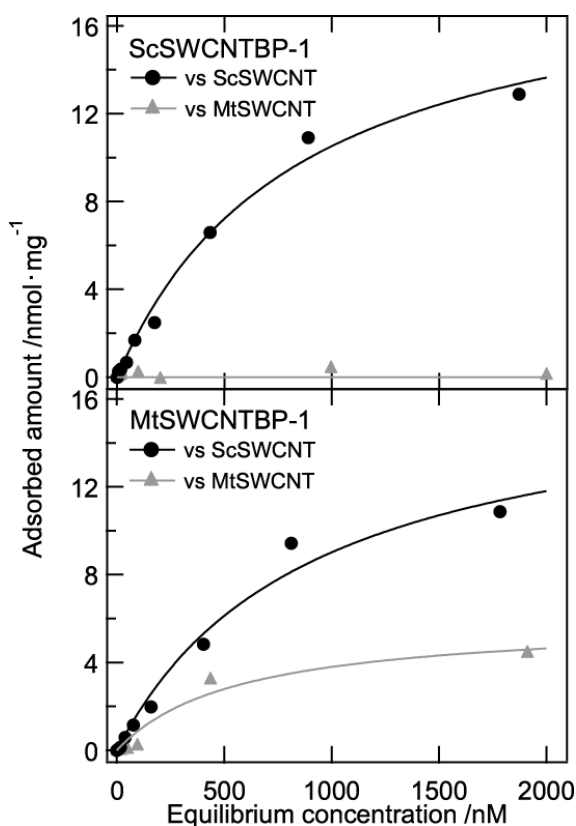
較し、およそ5倍の吸着を示した。このことは、MWCNTBP-3がDNAにより被覆されていないSWCNT部分へ吸着することを示唆するほか、DNAによりCNTが水溶液中に分散されCNTの比表面積ならびに結合サイト数が増加した効果に由来することが推測される。DNA-SWCNTBP-3は選択されたペプチドの中で最もよくDNA-SWCNTへの結合性が高く、MWCNTBP-3の2倍量程度吸着し、SWCNTへMWCNTBP-3と同程度の吸着を示す。また、DNA-SWCNTBP-2はDNA-SWCNTへMWCNTBP-3と同程度吸着し、SWCNTに対する吸着量は減少した。これらの結果は、DNA-SWCNTBP-2および-3においてDNA-SWCNTへの選択性が向上したが、高い選択性を有していないことを示す。一方で、DNA-SWCNTBP-1は、DNA-SWCNTへの吸着がMWCNTBP-3と比較し若干劣るものの、SWCNTへの吸着が非常に低く、高い選択性を示した。DNA-SWCNTBP-1のアミノ酸配列がSWCNTを被覆しているDNAや、DNAとSWCNTの界面等の微細な構造差を識別することを示唆する。



図②-(2)-1-2-4.1 DNA-SWCNTに対する種々のペプチドの等温吸着プロット

c. 半導体/金属性 SWCNT 結合ペプチドの吸着特性評価

半導体性および金属性 SWCNT を対象にして得られたペプチドより ScSWCNTBP-1、MtSWCNTBP-1 について半導体性の ScSWCNT および金属性の MtSWCNT に対する吸着特性を評価した。ScSWCNT、MtSWCNT にはそれぞれ、NanoIntegrus Inc.の IsoNanotubes-S および IsoNanotubes-M の水中分散液を使用した。図②-(2)-1-2-4.2 に 4°C におけるそれぞれペプチドの等温吸着結合曲線を示す。ScSWCNTBP-1 を ScSWCNT に作用した場合、 W_s は 20~50 nmol/mg と高い値を示したのに対し、MtSWCNT には全く結合しなかった。このことから、ScSWCNTBP-1 は ScSWCNT にのみ高い親和性を持ち、半導体性/金属性といった、CNT の微細な構造・表面電子状態を認識できる可能性が示唆された。一方、MtSWCNTBP-1 は ScSWCNT と MtSWCNT の両 CNT に結合し、むしろ、ScSWCNT に高い吸着が見られ、それらを識別できるものではないことが示唆された。しかしながら、分散剤として用いられている界面活性剤の影響も考慮する必要があり、今後、他の候補ペプチドアプタマーと共に詳細が明らかになると期待される。



図②-(2)-1-2-4.2 ScSWCNT/MtSWCNT に対するペプチドの等温吸着プロット

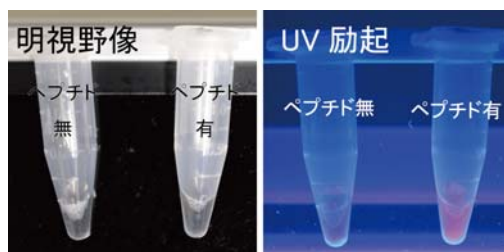
(2)-1-2-5 2重認識バイнда分子によるナノ材料の自律的固定化技術の検証

本項では、要素研究段階にて得た CNT 結合性ペプチドを用いて各種 2 重認識バイнда分子の設計を行い、ペプチドアダプター分子を利用したナノ材料の自律的固定化プロセスについて実証を行った。

a. 機能性ナノ粒子の CNT 表面修飾

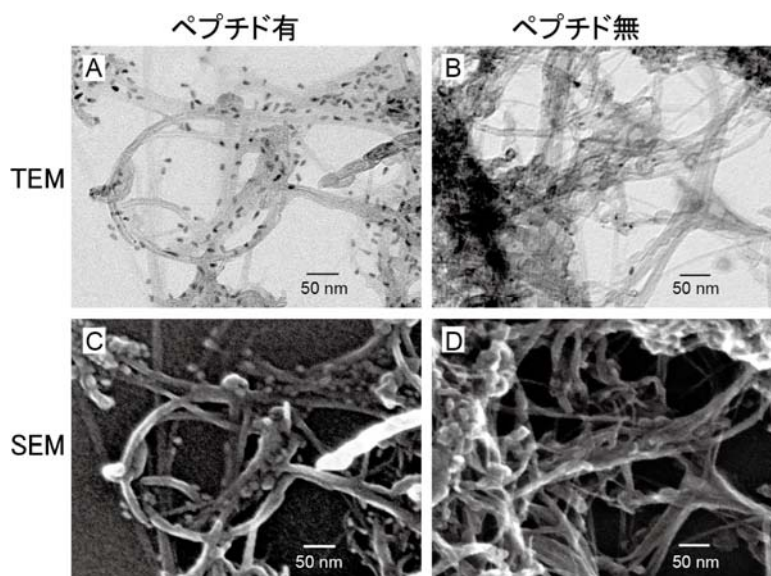
CNT 表面への機能性ナノ粒子の修飾を行うため、SWCNT および MWCNT のどちらの CNT にも高い親和性を示した MWCNTBP-3 を CNT 結合性ペプチド (CNTBP) として用いた。機能性ナノ粒子は、要素研究フェーズにおける ZnO 表面修飾時と同様にストレプトアビジン修飾された CdSe-NP を用い、CNTBP の C 末端にリンカー配列[-GGGS-]を介してリシン[K]を配置し、その K 側鎖にビオチン分子を化学修飾した 2 重結合性 biotin-CNTBP を合成した。はじめに、5 nM CdSe-NP および 0.1 mg/ml SWCNT を 100 μ M biotin-CNTBP の有無により、リン酸緩衝液 A 中にて単純混合することで、ペプチド分子をバイндаとした CNT 表面への CdSe-NP の吸着固定化反応を行った。次に、固定化反応後のサンプルについて遠心分離操作を行い、非吸着の CdSe-NP を洗浄除去したのち、紫外線励起-蛍光発光検出 (図②-(2)-1-2-5.1) および、電子顕微鏡像 (図②-(2)-1-2-5.2) を取得し評価を行った。

図②-(2)-1-2-5.1 より、試料に紫外線照射をした場合、Biotin-CNTBP が存在する試料に CdSe-NP からの強い蛍光が観測され、Biotin-CNTBP が両ナノ材料間のアダプター分子として機能していることが示唆された。また、ストレプトアビジンや CdSe-NP による非特異的な吸着はほぼ存在しないことが示された。



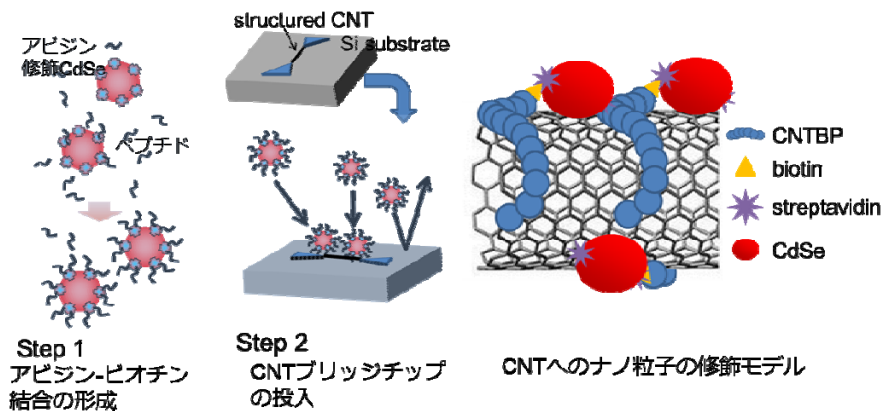
図②-(2)-1-2-5.1 CNTBP による CdSe-NP 修飾

さらに、図②-(2)-1-2-5.2 の透過型電子顕微鏡像 (TEM) および、走査型電子顕微鏡像 (SEM) から Biotin-CNTBP 存在下でのみ CdSe-NP が SWCNT バンドルに沿う形で観測され、このペプチド分子が CNT 結合性アプタマーとして機能していることが明らかとなった。



図②-(2)-1-2-5.2 CNT 結合性ペプチドによる QD 修飾 (電子顕微鏡像)

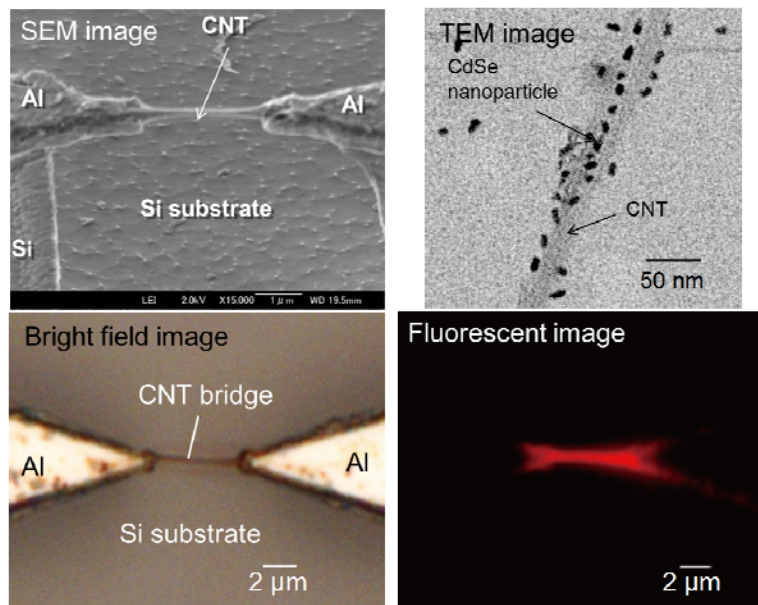
続いて、誘電泳動法により SWCNT バンドルを架橋し、三次元構造化したモデル CNT センサ基板 ((2)-1-3 節参照) に対して CNT 結合性ペプチドを用いて CdSe-NP の後処理修飾を行った。図②-(2)-1-2-5.3 に修飾方法の概要を示す。はじめに、終濃度 10 μ M biotin-CNTBP と 5 nM CdSe-NP をリン酸緩衝液 A 中にて混合することで、CdSe-NP 表面に CNTBP をコーティングした。次に、この溶液中に CNT 架橋センサ基板を 30 分間浸すことで CNT 架橋部への CdSe-NP 修飾処理を行った後、リン酸緩衝液 A で洗浄、窒素ガスにより基板を乾燥した。



図②-(2)-1-2-5.3 CNT 架橋構造基板への機能性ナノ粒子修飾方法

図②-(2)-1-2-5.4 に CNT 架橋基板の SEM 像、修飾処理を行った基板の光学顕微鏡・蛍光顕微鏡イメージ、および CNT に対し CdSe-NP を修飾した際の TEM イメージを示した。蛍光イメージにおいて CdSe-NP からの蛍光は SWCNT 架橋部のみから発光され、基板母材である Si、電極材の Al、およびそれらの酸化膜からは発光は検出されなかった。これは、この系において CNTBP の物質選択性が高いことを意味する。

これらのことから、材料認識性ペプチドをバインダ分子として利用することで、機能性ナノ材料の位置・材料表面選択的固定化が可能であることを実証し、CNT センサ・プローブの高機能化の可能性を示した。



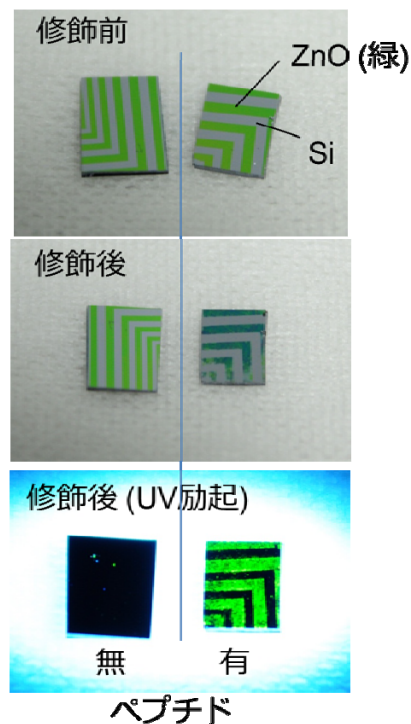
図②-(2)-1-2-5.4 誘電泳動法により構造化した CNT 基板への機能性ナノ粒子修飾

b. ペプチドアプタマーによる CNT 薄層の形成

材料結合性ペプチドの性質を利用すると、無機基板表面へ目的分子を直接・簡便に固定化できることを要素研究において実証した。ここでは、ペプチド分子をバインダとして用いた CNT の位置選択的固定化を検討するため、パターン形成が可能な金属や金属酸化物に 2 重結合性バインダ分子を介して CNT を固定化する技術の検証を行うとともに、ペプチドアプタマーにより固定化した CNT 表面の摩擦特性についての評価を行った。

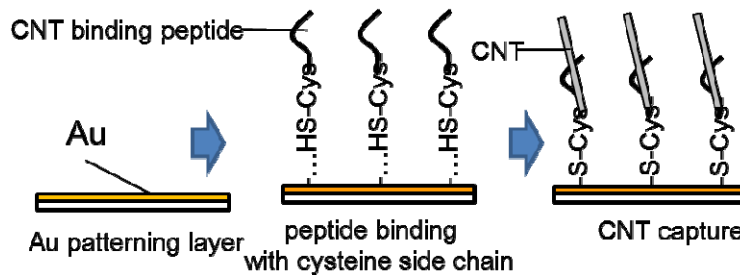
はじめに、ZnO 表面への CNT の固定化を行うため、CNTBP [HMGLTKIHYSAL]に、(2)-1-2-2 節にて用いた ZnOBP [EAHVMHKVAPRP]をリンカー配列[-GGGS-]を介してタンデムに結合した 2 重特異性ペプチド分子 ZnO-CNTBP [HMGLTKIHYSAL-GGGS-EAHVMHKVAPRP]を作製した。はじめに、蛍光修飾した一本鎖 DNA により分散化した CNT を調製し、Biotin-ZnOBP をリン酸緩衝液 A 中にて混合することで CNT 表面に ZnO-CNTBP を被覆した SWCNT を調製した。次に、この溶液に ZnO をパターン化した Si 基板を浸すことで、ZnO 表面への CNT の吸着固定化反応を行った。続いて、固定化反応後の基板をリン酸緩衝液 A にて洗浄後、遠心力により洗浄液の除去、および、乾燥窒素により基板の乾燥を行った。

図②-(2)-1-2-5.5 に ZnO-CNTBP の有無により修飾を行った基板の様子を示す。ZnO-CNTBP を適用しない場合、修飾反応前後において基板の ZnO 領域の干渉色に変化はなく、紫外光励起した際にも蛍光発光を示さないのに対し、ZnO-CNTBP を用いた場合、ZnO の干渉色に変化し、ZnO の領域に一致する蛍光を観測した。以上のことから、2 重特異性ペプチドアプタマーによる物質表面選択的な CNT のパターン修飾が可能であることが示された。



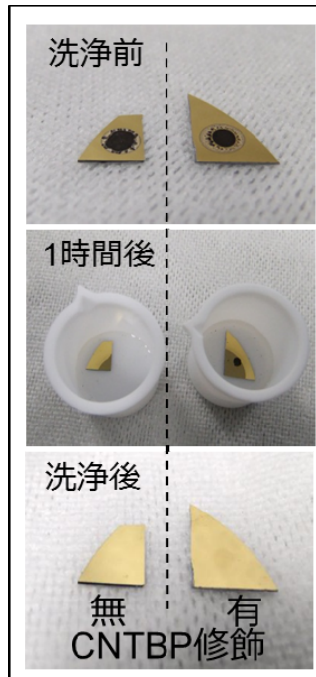
図②-(2)-1-2-5.5 2重特異性ペプチド ZnO-CNTBP を用いた CNT の自律的固定化

続いて、金 (Au) 表面を対象にペプチドアダプターによる CNT の固定化を検討した。方法の概要を図②-(2)-1-2-5.6 に示す。はじめに、2重結合性バインダ分子として CNTBP の C 末端にリンカー配列を介してシステイン[C]を配置することで Au 表面に結合可能なチオール (-SH) 基を導入した CNTBP-SH を化学合成した。続いて、C 側鎖の -SH 基と Si 基板上にスパッタした Au との Au-S 結合によりペプチド分子の自己組織化膜を形成した。10 μ M CNTBP-SH を含んだリン酸緩衝液 A 中に O₂ プラズマにて洗浄した Au 基板を浸し 4°C にて 4 時間の振盪を行い、ペプチドを Au 表面修飾後、超純水により洗浄・窒素ガスによる乾燥を行った。CNTBP を固定化した基板への CNT を固定化は、DNA により分散化した 0.1 mg/ml SWCNT を含んだリン酸緩衝液 A をペプチド固定基板へ塗布し、減圧乾燥した。リン酸緩衝液 A による振盪洗浄後、超純水にて流水洗浄・窒素ガスによる乾燥を行った。

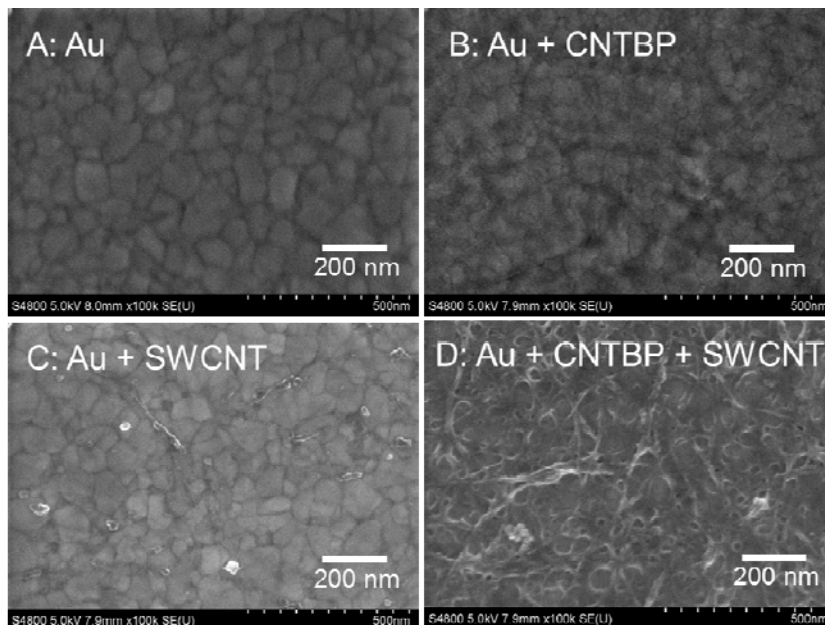


図②-(2)-1-2-5.6 ペプチド分子を用いた自律的 CNT 固定化

図②-(2)-1-2-5.7 にその様子を示す。50 rpm による 1 時間の洗浄後、CNTBP を修飾した基板では CNT が留まった一方、無修飾基板では SWCNT は完全に剥離した。このことから、Au 表面に固定化された CNTBP がこの系においてもアプタマーとして機能していることが示唆された。十分な攪拌洗浄により目視では確認できなくなるまで CNT の除去を行い、基板の表面状態について SEM により評価を行った。図②-(2)-1-2-5.8 に各種条件により処理した基板の SEM 像を示す。CNTBP および CNT とともに未処理の基板では Au の粒界のみが見られたのに対し、CNTBP 処理を施した基板では、表面状態が明確に異なり、Au 表面に形成された CNTBP の分子膜の様子が分かる。それぞれの基板に SWCNT 分散液を適用した場合、ペプチド修飾を行っていない基板では、除去しきれなかった僅かの CNT が残留したのに対し、CNTBP 膜が存在する基板では、高密度に CNT が固定化されていることを確認した。これらの結果は固体表層に修飾されたペプチド分子の材料認識によりその固液界面でのみ CNT が固定化されたことを示唆し、本プロセスにより透明 CNT 薄層形成が可能であることを示した。



図②-(2)-1-2-5.7 CNT 分散液の塗布による CNT 基板上修飾

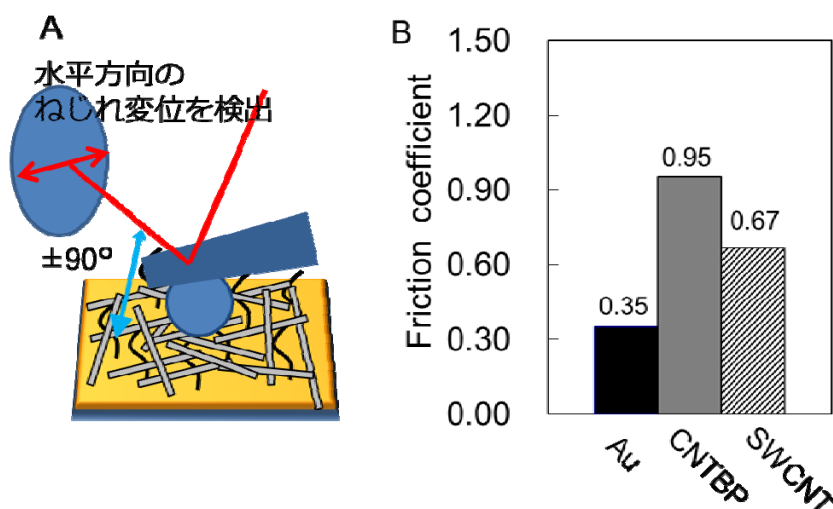


図②-(2)-1-2-5.8 CNT 修飾基板の走査型電子顕微鏡像

さらに、CNTBP により形成した CNT 薄膜の機械的特性を評価するため、走査型プローブ顕微鏡により CNT 修飾表面の摩擦係数を求めた (参照②-(2)-1-1 節, ②-(2)-1-3 節)。原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) と先端にシリカコロイド (直径 2.5 μm) を持つカンチレバープローブを用い、1500 nN の

荷重をかけた際のプローブのねじれ変位を検出した (図②-(2)-1-2-5.9A)。

それにより得られた摩擦像から、未修飾 Au 表面、CNTBP 修飾表面、SWCNT 修飾表面の摩擦係数 μ を算出した。その結果を図②-(2)-1-2-5.9B に示す。SWCNT 修飾表面の摩擦係数は、 $\mu = 0.67$ となり、CNTBP 表面と比較し 30%程度の低下を示したが、未修飾の Au 表面 ($\mu = 0.35$) と比較すると 2 倍の値となった。従来の報告では、垂直配向した CNT にて $\mu = 0.8$ 、水平配向した場合は $\mu < 0.1$ が報告されている⁽⁹⁾。しかしながら、本実験系では、分散剤として CNT 表面を覆っている 1 本鎖 DNA ならびにペプチドアプタマーが存在しており、CNTBP のみを修飾した表面の摩擦係数が大きいことから、それら生体材料間との摩擦がより支配的であるためと推測される。



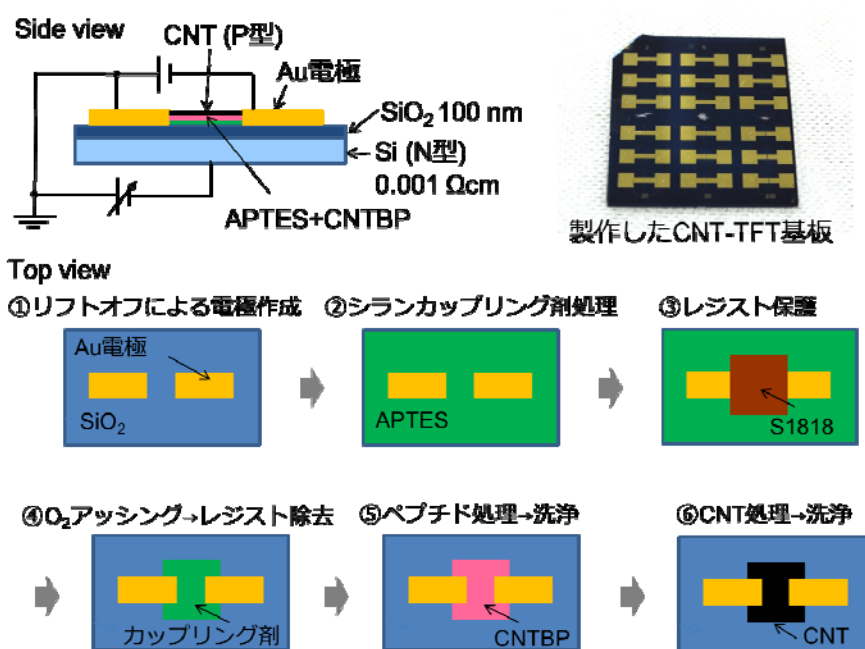
図②-(2)-1-2-5.9 CNT 修飾表面の摩擦特性評価

c. CNT 薄膜トランジスタの作製

ペプチドアプタマー分子による CNT 薄層形成技術を応用した実証デバイスとして、CNT 薄膜トランジスタ (thin film transistor; TFT) の試作を行った。作製した CNT-TFT の概念図ならびに作製プロセスを図②-(2)-1-2-5.10 に示す。

Si 熱酸化膜 (100 nm) 付 N 型 (P ドープ) シリコン基板 (抵抗率 $0.001 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) 上にフォトリソグラフ S1818 にて電極パターンを形成後、Cr および Au を蒸着し、アセトンにてレジスト部分をリフトオフすることによりソースおよびドレイン電極を形成した。続いて、シランカップリング剤 (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) を処理することにて基板表面全体にアミノ基を導入し、

Au 電極間を中心にフォトリソにて保護膜を作製した。酸素プラズマ処理により保護されていないエリアの APTES を除去し、その後、保護膜を取り除いた。CNTBP の基板上への固定化は、電極間に提示されたアミド基とペプチドリンカー末端のカルボニル基にてアミド結合を形成することにより行った。1 本鎖 DNA により分散化した SWCNT を CNTBP 固定部に滴下し、4°C にて 1 時間静置後、超純水にて洗浄を行った。

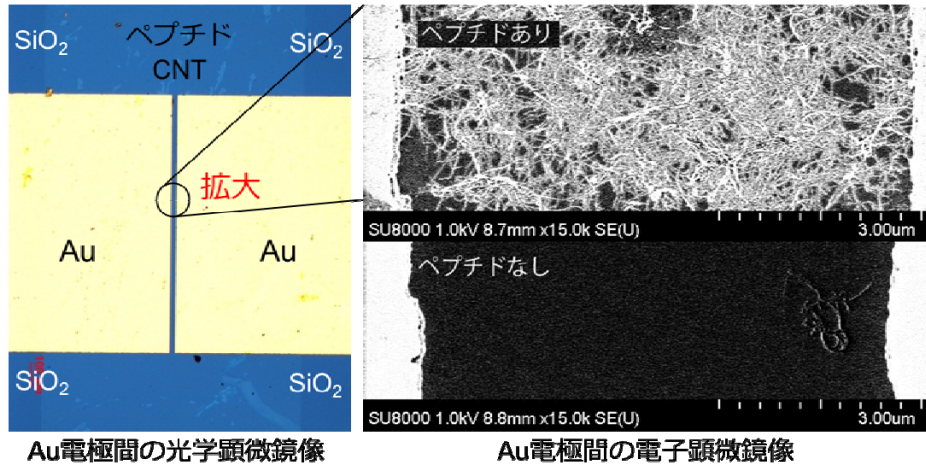


図②-(2)-1-2-5.10 作製した CNT-TFT、概念図およびプロセス

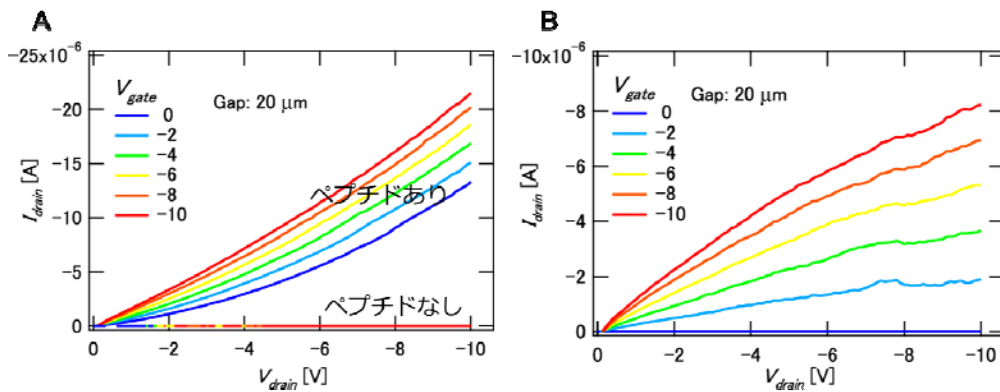
図②-(2)-1-2-5.11 に Au 電極間の光学顕微鏡ならびに SEM 像を示した。SWCNT 処理後の基板の光学顕微鏡像において、SWCNT 固定化領域と SiO₂ 基材部において若干の干渉色の違いが確認できるものの、Au 表面に CNT を修飾した際と同様に SWCNT が存在する様子を確認することはできなかった。しかしながら、その基板の SEM 観察より、CNTBP の存在下ではペプチド固定化表面に SWCNT がネットワーク上に薄膜を形成していることを確認した。一方、CNTBP 非存在下では SWCNT 薄膜を形成していない。

作製した CNT-TFT デバイスの電気特性評価の結果を図②-(2)-1-2-5.12 に示す。これらのデバイスについて、ソース-ドレイン電極間の電流-電圧 (I - V) 特性評価を行ったところ、SWCNT が固定化されたデバイスのみ導電性を確認した (図②-(2)-1-2-5.12A)。これは、未精製の SWCNT を使用しており金属性 CNT が

混在しているためである。また、ゲート電圧 (V_{gate}) をかけなかった際の I - V 特性をベースにした I - V 曲線を図②-(2)-1-2-5.12B に示した。 V_{gate} に応じた明確なドレイン電流 I_{drain} の変化が見られ、固定化された SWCNT が透明電極としてのみではなく、P 型チャンネルの電界効果トランジスタとして機能することが示された。



図②-(2)-1-2-5.11 CNT-TFT 電極間の光学顕微鏡ならびに SEM 像



図②-(2)-1-2-5.12 CNT-TFT の電気特性評価

(2)-1-2-6 材料結合性ペプチド分子による生体材料の自律的配向固定化の検証

近年、リボ核酸や抗体等の生体プローブを基板上に固定化し、生体反応の基質特異的性質を利用したマイクロアレイ解析システム等が存在するが、このようなシステムを効率よく稼働させるためには、プローブ分子を最適な配向を持つ形で基材表面へ固定化することが望まれる。特に、抗体分子等のタンパク質の固定化は、特定のアミノ酸側鎖や末端の官能基を利用することにより基板と化学的に結合を行うが、外的要因に弱いタンパク質複合体を変性せず、活性を保った状態にて固定化することは困難であるほか、20種類のアミノ酸より構成されるタンパク質には、同じアミノ酸、化学官能基が多数あることから、それらタンパク質を目的の配向性を持って固定化することは不可能に近い。そこで、本項では、材料結合性ペプチド配列をタンパク質にタグ配列として導入することで、対象材料表面に自律的に配向配列する技術の検証を行った。

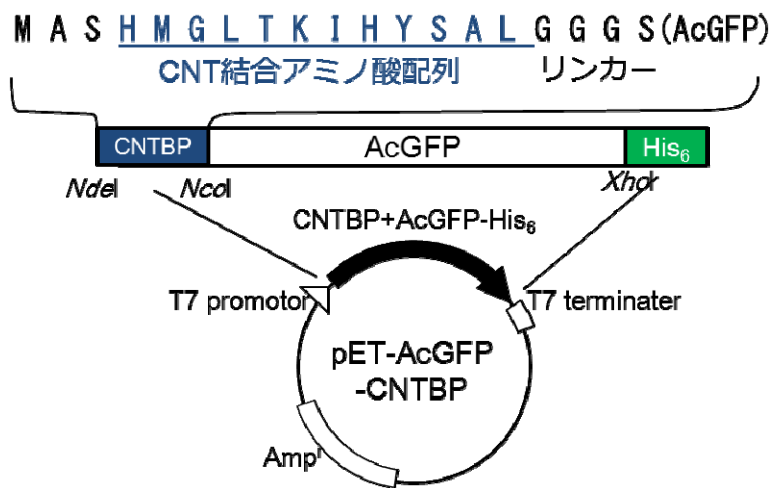
a. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質発現系の構築

同定したCNT結合性ペプチドCNTBP [HMGLTKIHYSAL] をタグ配列として導入した緑色蛍光タンパク質 (green fluorescent protein: GFP) の大腸菌 BL21 (DE3)株による生産系の構築を行った。

オワンクラゲ *Aequorea coerulescens* の持つ GFP (AcGFP) の構造遺伝子は、市販のプラスミドベクター pIRES2-AcGFP1 (Clontech) を鋳型に次の2つのDNAプライマー (AcGFP1-F [GGATCCATGGTGAGCAAGGGCGCCGA], AcGFP1-R [GGCCTCGAGCTTGTACAGCTCATCCATGCCGTG]) と KOD -plus- Neo DNA ポリメラーゼ (東洋紡) を用いてポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) により増幅した。増幅した構造遺伝子を精製回収後、制限酵素 *Nco* I および *Xho* I による消化した DNA 断片を、T7 フェージの強力な mRNA 転写プロモーターを備えるベクター pET20b(+) (Novagen) の同制限酵素認識部位に T4 リガーゼにより導入した。pET20b(+) ベクターの上記制限酵素サイトに導入することにより、6 個の His 残基が発現タンパク質の C 末端に付加され、金属担持アフィニティカラムを用いた簡易精製が可能となる。CNTBP の遺伝子配列は次の2つのDNAプライマー (MWCNTBP3-F1 [CGGCTACATATGGCTAGCCACATGGGTCTGACTAAG ATTCATTATTCTG], MWCNTBP3-R1 [TTTCCATGGATCCACCACCCAGCGCA GAATAATGAATCTTAGTCAGACC])、下線部は相補領域) にてアニーリングを行ったのち KOD -plus- Neo DNA ポリメラーゼにより伸長反応を行い合成した。

合成した DNA 断片を制限酵素 *Nde* I および *Nco* I により消化し、AcGFP の構造遺伝子上流に導入することで、発現ベクター pET-AcGFP1-CNTBP を構築した (図②-(2)-1-2-6.1)。また、CNTBP 配列を持たないコントロール発現ベクター pET-AcGFP1 の作製は、DNA プライマー AcGFP1-F2 [GGATCCCATATGGTGAGCAAGGGCGCCGA] と AcGFP1-R を用いた PCR 増幅断片を制限酵素 *Nde* I および *Xho* I による消化後、pET20b の同制限酵素サイトに導入することで行った。作製した発現ベクターにより大腸菌 DH5 α 株を形質転換しサブクローニングを行い、GenElute Plasmid Miniprep Kit (Sigma Aldrich) によるベクターの回収後、塩基配列を DNA シークエンスアナライザーにより確認した。

作製した pET-AcGFP1-CNTBP、または、pET-AcGFP1 により大腸菌 BL21 (DE3) 株 pLysS を形質転換し、抗生物質を含んだ LB 培地により 30°C にて振盪培養を行い、分光光度計 (Hitachi U-5100) にて波長 600 nm の濁度 OD₆₀₀ が 0.5 に達した時点で、終濃度 0.5 mM isoproryl-1-thio- β -D-galactoside (IPTG) を添加し AcGFP の発現を誘導した。

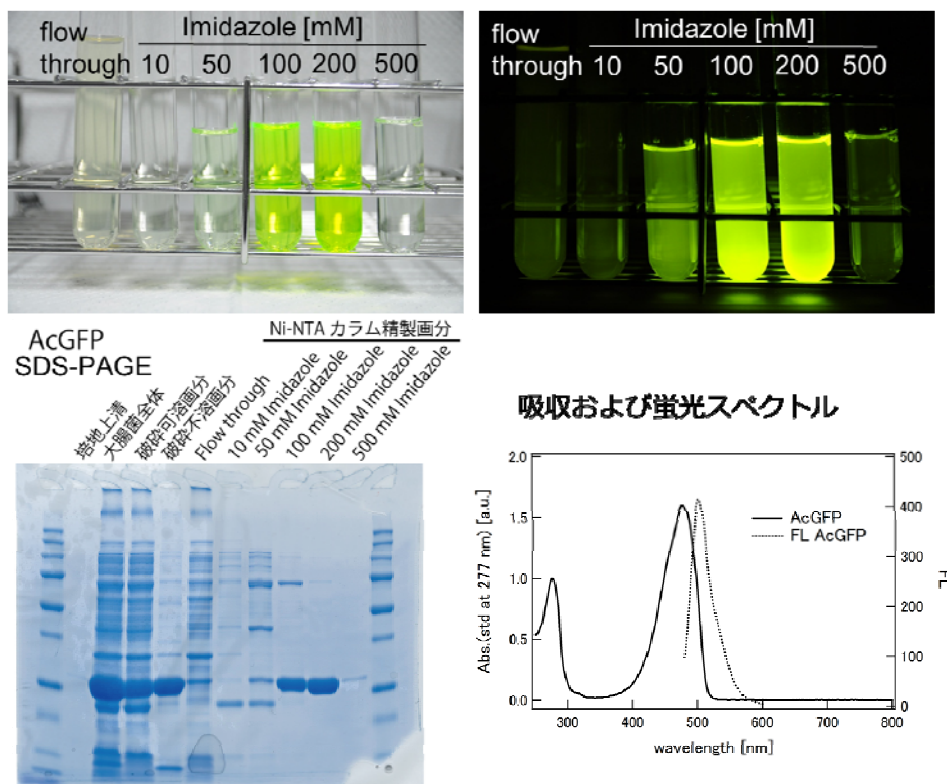


図②-(2)-1-2-6.1 pET-AcGFP1-CNTBP ベクターマップ

b. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質の精製

CNTBP を融合した AcGFP の精製は、以下の方法により行った。一晚、IPTG によりタンパク質の発現誘導をした大腸菌 BL21 (DE3) 株を遠心分離により回収し、培養液の 1/10 量のリン酸緩衝液 A に再懸濁した。細胞懸濁液を超音波破碎機 (TOMY UD-211) により 10 分間 (20W, 4°C) の処理を行うことで細胞を

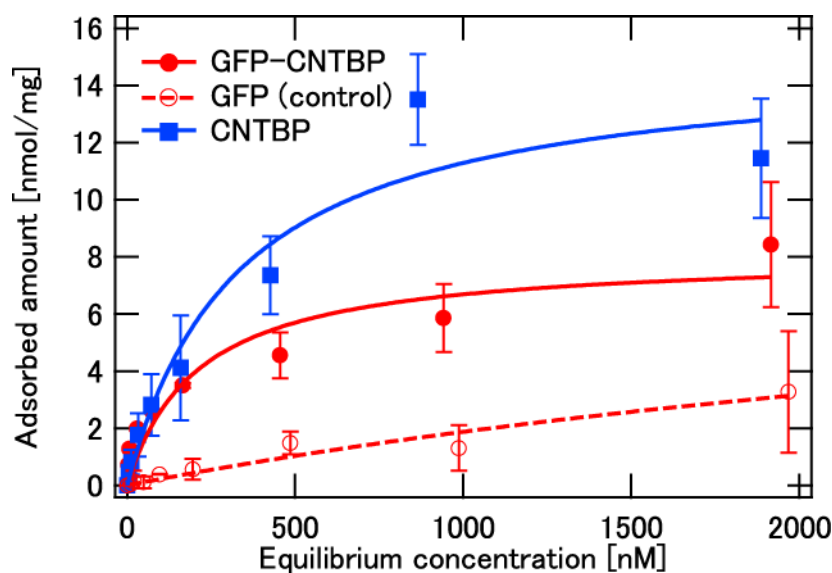
破碎し、遠心分離により上清を回収した。回収した上清を Ni キレート iminodiacetic acid 担持カラム (Probond Resin, Invitrogen) に適用し、His 側鎖の類似化合物である 10 mM imidazole を含んだリン酸緩衝液 A による洗浄後、500 mM まで imidazole 濃度を段階的に上昇することにより AcGFP を溶出させた。精製における各溶出画分、ならびに、そのポリアクリルアミド電気泳動 (SDS-PAGE) の結果を図②-(2)-1-2-6.2 に示す。CNTBP を融合した AcGFP の多くは 100 mM から 200 mM imidazole にて溶出し、470 nm 青色 LED 照明により励起した試料からは明確な GFP の蛍光を確認した。また、SDS-PAGE の結果から、200 mM imidazole 画分に 1 本のバンドのみを確認し、また、GFP の極大吸収 $A_{478\text{nm}}$ とタンパク質吸収 $A_{276\text{nm}}$ の比が 1.60 であり十分に高い精製度が得られていることが示された。さらに、この画分について 1L 培地あたりの収量を AcGFP のモル吸光係数 $\epsilon_{475\text{nm}} = 32500$ から求めたところ、1.5 mg/L であった。そこで、この 200 mM imidazole 溶出画分について Amicon Ultra-15 (MWCO: 10kDa) (Millipore) により限外濾過を行い、溶媒を 20% glycerol を含んだリン酸緩衝液 A に置換した後、 -80°C 以下にて凍結保存し吸着特性評価に用いた。



図②-(2)-1-2-6.2 精製した CNTBP 融合 AcGFP の評価

c. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質の結合特性評価

CNT センサ素材上へ CNTBP 融合タンパク質の自律的な配向修飾を検討するため、DNA により分散化した SWCNT に対する、AcGFP の等温吸着曲線の取得を行った。図②-(2)-1-2-6.3 にその結果を示す。コントロールとして作製した CNTBP 配列を有さない GFP は SWCNT に対する吸着をほとんど示さないのに対し、CNTBP を融合した AcGFP は、CNTBP 単体と比較し若干劣るものの、優位に吸着を示す様子が分かる。これは、非特異な吸着ではなく、タンパク質に導入した CNTBP 配列部が物質選択的吸着に機能していること、ならびに、タンパク質表面に導入したことにより分子の表面積が増大したため、結合対象となる CNT へ吸着可能な絶対量が減少したことを示唆している。また、この配列は、モデル蛍光タンパク質 GFP の N 末端部にのみ存在しており、CNT 上のタンパク質は配向を維持して自律的に吸着していることが推定される。このように、物質結合性ペプチド配列は工学的にタンパク質上に設計すること可能であり、生体プローブとなる各種タンパク質と融合することによって、プローブ分子を最適な配向を持つ形でセンサ基材表面へ固定化できる可能性を示した。



図②-(2)-1-2-6.3 CNTBP 融合 AcGFP の DNA 分散 SWCNT に対する吸着特性

(2)-1-2-7 まとめ

本研究では、BEANS (Bio Electoro-mechanical Autonomous Nano Systems) の”Autonomous”「自律的、自発的」を1つの課題として、ナノ材料選択的結合性生体分子であるペプチドアダプターに着目し、自律的な吸着によるデバイス作製プロセス、単純に材料を混合するだけで機能デバイスを作製可能となるようなプロセスの構築を目指した。

はじめに、要素技術研究として既知の酸化亜鉛表面認識ペプチドアダプターを蛍光性モデルナノ粒子 (CdSe-NP) にコーティングすることで物質選択的・位置選択的に配列する技術の確立を行うとともに、対象ナノ材料として各種CNTに結合性を示すペプチドアダプター配列をファージライブラリ系から分子進化工学的手法により取得した。それらの吸着特性評価から、CNTの微細構造を識別し優先的に結合するバイнда分子が存在することを確認した。

続いて、実証研究として、同定したCNT結合性ペプチドアダプターについて各種2重認識バイнда分子を設計し、①液浸後修飾処理によりCNTセンサ構造上への自律的に蛍光性ナノ粒子を配列することに成功した。このことにより、CNTデバイスをシンプルな手法により高機能化できる可能性を示した。また、バイнда分子を介した各種基板表面(金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜)に対して、CNTを水平配向した状態で固定化することで、透明CNT薄膜を形成することに成功した。CNT修飾表面の摩擦特性評価の結果、30%程度の摩擦抵抗の低減を確認したが、表在する生体材料の効果により劇的な低下は見込めないことを明らかにした。

さらに、実証デバイスとしてペプチドアダプターにより自律的にCNTを固定化した薄膜トランジスタ(TFT)を作製した。作製したCNT-TFTはゲート電圧に応じた電界効果トランジスタとしての機能があることを明らかにしたが、未精製のSWCNTを用いたため導電性も示した。このことは、精製のSWCNTを用いればより効率の良い透明CNT-TFTのほか、透明CNT電極の形成も可能であり、すべてCNTのみで透明デバイスが作製可能であることを示唆している。また、ポリマー素材に対してこれらのバイнда分子とCNT固定化を行えば透明でフレキシブルなデバイス作製が可能となるほか、インクジェット技術との組み合わせによる微細化や、微細構造を認識するペプチド分子を配列する技術の確立することにより未精製のSWCNT懸濁液に基材を浸すのみでこれらの機能デバイスが自律的に可能となることが期待される。

また、生体の基質特異的性質を利用したセンサシステムを構築する上で重要な

技術の一つである、効率的なプローブ分子の配向配列技術を確立するため、④同定したペプチド配列をタグ配列としてタンパク質に組み込み、センサ素材上へ選択的および自律的に配向修飾する技術の検証を行った。リン酸緩衝液中において、CNTBPを組み込んだ GFP は CNT への優先的な吸着を示し、外的要因に弱いタンパク質複合体を、活性を保った状態にて固定化することが可能であることを明らかにした。材料結合性ペプチド配列は、工学的にタンパク質上に設計すること可能であり、生体プローブとなる各種タンパク質と融合することによって、それらプローブ分子を最適な配向を持つ形でセンサ基材表面等の対象材料表面に自律的に配向配列することが可能となると期待される。

ペプチドアプタマー分子は、抗体分子ほどの厳密な物質選択性は期待できないものの、分子量が小さいため化学物質として性質が大きく、タンパク質等よりも耐久性があるほか、工学的に設計・合成可能であるといった利点が存在する。以上の①から④は、ペプチドアプタマー分子の自律的吸着性を利用することによって、ナノ粒子やナノチューブ、生体分子等の機能構造の物質選択的・位置選択的・配向的な表面修飾をシンプルな混合プロセスにより実現した。これらのことから、最適なアプタマーを選択すれば、各種デバイスの構築プロセスに適用可能であることが示されたほか、生体材料と無機材料との融合分野での実用化も期待される。

参考文献

- 1) K. Shiba : “Exploitation of peptide motif sequences and their use in nanobiotechnology.”, *Curr. Opin. Biotechnol.*, Vol.21, No.4 pp.412 (2010)
- 2) Yumura and K. Hata : “A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes.”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol.106, No.15, p.6044 (2009)
- 3) N. Saran, K. Parikh, D.S. Suh, E. Munoz, H. Kolla and S.K. Manohar : “Fabrication and characterization of thin films of single-walled carbon nanotube bundles on flexible plastic substrates.”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, No.14 pp.4462 (2001)
- 4) S. Hrapovic, Y. Liu, K.B. Male and J.H. Luong : “Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes.”, *Anal. Chem.*, Vol.76, No.4 pp.1083 (2004)
- 5) D. Vairavapandian, P. Vichchulada and M.D. Lay : “Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing”, *Anal. Chim. Acta*, Vol.626, p.119 (2008)
- 6) N. Karousis, N. Tagmatarchis and D. Tasis : “Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes”, *Chem. Rev.*, Vol.110, pp. 5366 (2010)
- 7) Y. Shimada, M. Suzuki, M. Sugiyama, I. Kumagai and M. Umetsu : “Bioassisted capture and release of nanoparticles on nanolithographed ZnO films”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 27, pp. 275302 (2011)
- 8) M. Umetsu, M. Mizuta, K. Tsumoto, S. Ohara, S. Takami, H. Watanabe, I. Kumagai and T. Adschiri : “Bioassisted Room-Temperature Immobilization and Mineralization of Zinc Oxide—The Structural Ordering of ZnO Nanoparticles into a Flower-Type Morphology”, *Adv. Mater.*, Vol. 17, No. 21, pp. 2571 (2005)
- 9) P.L. Dickrell, S.B. Sinnott, D.W. Hahn, N.R. Raravikar, L.S. Schadler, P.M. Ajayan and W.G. Sawyer : “Frictional anisotropy of oriented carbon nanotube surfaces”, *Tribology Letters*, Vol.18, No. 1 pp. 59 (2005)

(2)-1-3 誘電泳動法によるプローブ尖頭への CNT 修飾

(2)-1-3-1 はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、グラフェンシートが丸まり円筒状構造をもち、シートが 1 層からなる単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube:SW-CNT)と、複数の層からなる多層カーボンナノチューブ(Multi-walled Carbon Nanotube:MW-CNT)がある。いずれの CNT も形状が数 nm~数十 nm の直径に対して、長さが数 μm 以上といった高アスペクトな構造をもつ。CNT は一般的に弾性率や長軸方向の引張り強度が大きいなど機械的性質が優れていることから、プローブ顕微鏡(AFM)用のカンチレバーの探針として実用化されている。¹⁾ また CNT は機械的性質だけでなく電気伝導性、熱伝導性に対しても従来の材料より優れていることが知られており、近年半導体デバイスやガスセンサなど新規デバイスへの応用に向けて研究がおこなわれている。²⁾⁻⁵⁾

本研究では CNT を用いたデバイス実用化や機能性の向上を目的とし、図②-(2)-1-3.1 に示すようなアプリケーション開発の検討および CNT 修飾技術の確立を目指した。AFM 用 CNT カンチレバーについては、従来のシリコンや窒化シリコンの材料で作製されるものと比べて、先端径を SW-CNT 1 本の直径までに小さくすることができ、CNT のもつ剛性や柔軟性による耐磨耗性に優れた理想のカンチレバーであると言える。また CNT カンチレバー先端形状は CNT の高アスペクトな構造をもつため、従来シリコンプロセスで作製されたピラミッド形状のカンチレバーでは計測不可能であった高アスペクトな段差のサンプルに対しても正確な表面形状計測が可能となる。CNT ガスセンサについては、CNT の半導体の電気特性とセンサ部の表面積を大きくすることができるという特徴を利用し、CNT の電気抵抗の変化をモニタリングすることで従来の酸化物半導体よりも高感度なガス検知が期待できる。一方 CNT 表面修飾による固体潤滑では、CNT を MEMS 構造体や機械式時計部品などの摺動面に修飾することで、摩擦の低減や磨耗性の向上が期待される。

以上の CNT を用いたデバイスの実用化や機能性の向上の検討をおこなう上で、CNT を 3 次元構造の任意の箇所に操作し修飾させる技術が必要となる。そこで我々は CNT を修飾させる方法として誘電泳動法を選び、本研究期間で誘電泳動法による任意の電極表面への CNT 修飾の技術の確立をおこなった。誘電泳動法の他に CNT を任意の 3 次元構造体に修飾させる方法としては、基板上にあらかじめ CNT を配置して SEM 観察下でプローブによって手動制御しながら CNT を電極間に付

着させる”ピックアップ法”⁶⁾や、金属触媒粒子を用いて CNT の原料となる炭化水素系のガス雰囲気下で化学気相成長させる方法がある。⁷⁾ しかし、ピックアップ法は熟練した作業を必要とする点や効率性、量産性に問題がある。また化学気相成長法では CNT の成長を所定の位置から狙った方向に制御することや、CNT のもつ金属性や半導体性といった電気的性質を分離することが困難であるという課題がある。一方我々が採用した誘電泳動法は、あらかじめ CNT の電気的性質が分離、精製された分散液を用いて CNT を修飾することが可能であるため、金属や半導体の電気特性を利用するデバイス作製に適していると考えられる。さらに実験は室温・大気環境下でおこなうことができ、CNT 修飾が溶液プロセスで容易に実現できることから MEMS 技術との親和性も高く、将来 CNT を用いたデバイスを作製する上で低コスト化や量産性など点で優れていると考えられる。

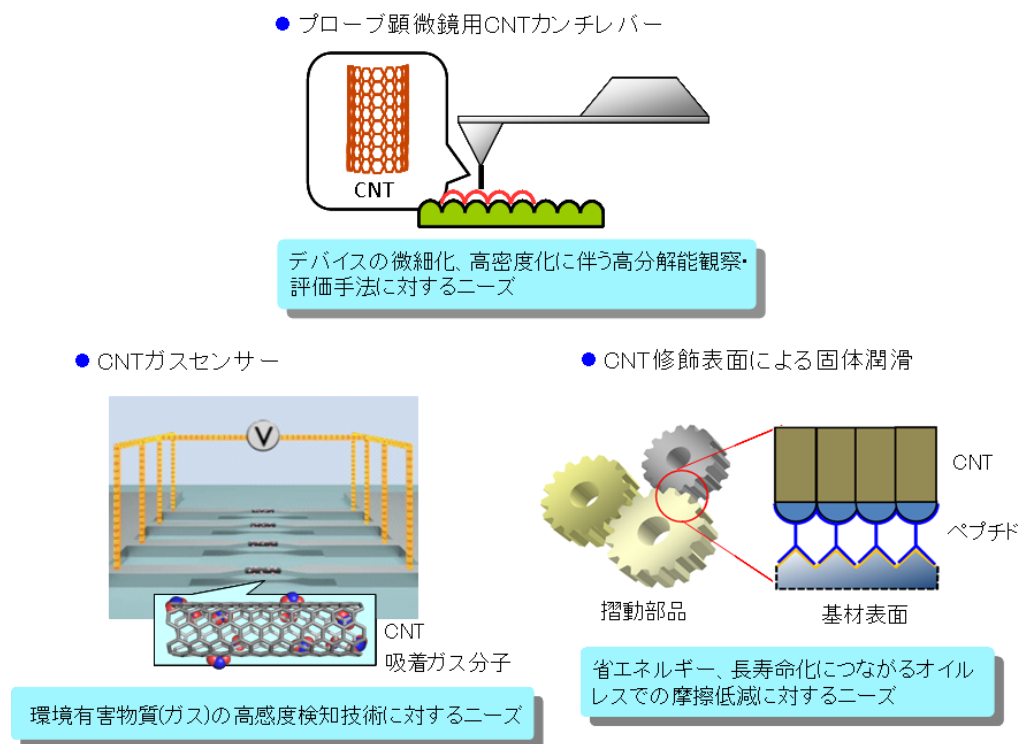


図 - (2)-1-3.1 本研究で実用化を目指す CNT アプリケーションの概略図

本 BEANS プロジェクトは 5 年間のプロジェクトであり、3 年間の要素研究期間と 2 年間の実証/基盤技術研究期間からなる。

要素研究では、将来の CNT デバイス(具体的には CNT カンチレバーやガスセンサー)の作製に向けて誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立を目指した。加えて CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの CNT と

基材を選択的に修飾することができるバイнда分子の探索をおこなった。そこで MEMS プロセスを用いて作製した複数の尖頭部をもつ櫛歯形状の電極を用いて誘電泳動をおこない、電極間に形成される CNT バンドルについて評価した。誘電泳動法は CNT 分散液中でミクロン程度のギャップで対向させた電極間に交流電圧を印加することで CNT バンドルを形成させるため、CNT バンドルの直径や歩留まりは、印加する交流電圧や印加時間、溶液の濃度、電極形状などに影響すると考えられる。要素研究において我々はガラス基板上にパターンニングした電極やシリコンに段差構造をもたせた電極を用いて、100nm から数 μm の直径をもつ CNT バンドルを形成することに成功した。またバンドルの形成過程は印加電圧および電極間距離に依存し、印加時間とともに確率的に形成することが確かめられた。電極間に形成されたバンドルについてマイクロオージェ電子分光やラマン分光測定をした結果、バンドルは複数の CNT から構成されることが確認できた。

以上の要素研究での結果をふまえ、実証/基盤技術研究では CNT カンチレバーの作製および評価や CNT ガスセンサを想定した CNT バンドルの電気特性の評価、また CNT 修飾表面の摩擦係数の測定などを実施した。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。また CNT にペプチド分子を介した機能性ナノ粒子の研究でフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子による蛍光観察下での in-situ 泳動モニタリング実験を試みた。そして CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM によるタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこない、いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回ることがわかった。

以下に要素研究および実証/基盤技術研究で実施した詳細について示す。

(2)-1-3-2 要素研究の概要(H20-H22)

a. 中間目標

H20からH22年度の要素研究における中間目標は、将来的に高機能・高スループットのAFM用CNTマルチカンチレバーや、微小機械部品の摺動面にCNTを修飾させることによる摩擦低減および耐磨耗性の向上を想定して、まず金属やシリコンの材質による電極の先端部分にCNTを修飾させる技術の開発を目指す。具体的には誘電泳動法を用いて、MEMS技術によって3次元形状に加工された一定間隔に尖頭形状が並ぶマルチ電極に直径100nm以下のCNTバンドルを架橋させることである。あわせてCNTに対して機能性ナノ材料を修飾させたり、ペプチドやDNAなどのCNTと基材を選択的に修飾したりすることができるバイнда分子の探索をおこなう。図②-(2)-1-3.2と図②-(2)-1-3.3に要素研究で目指すデバイスの概略図を示す。図②-(2)-1-3.2はAFMのカンチレバーが多数並ぶマルチタイプのカンチレバーの先端にCNTバンドルを修飾させ、さらにバイнда分子を用いることでカンチレバー先端への位置の選択性や基材との結合力の向上を試みる。これにより従来のシリコンカンチレバーでは為し得なかった、高分解能観察や高スループット、耐磨耗性が優れたカンチレバーが実現できる。図②-(2)-1-3.3は図②-(2)-1-3.2のマルチタイプカンチレバーへのCNT修飾を想定して、シリコンやガラス基板上に作製された数 μm のギャップをもつ尖頭形状の電極間にCNTバンドルを架橋させた様子を示している。誘電泳動法はあらかじめ金属や半導体の電気特性が分離、精製されたCNT分散液を使用することで、従来のCVD法では困難であった半導体のCNTのみを電極間に架橋することが可能であり、将来のCNTデバイスの作製において優位のプロセスであることを示すことができる。

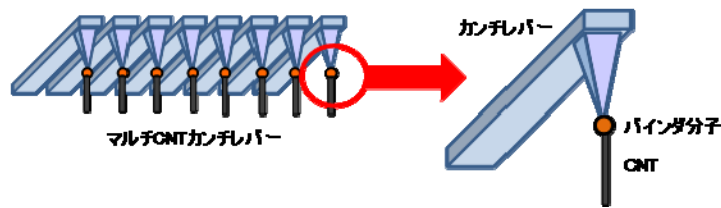


図 -(2)-1-3.2 CNT 修飾されたマルチカンチレバーの概略図



図 -(2)-1-3.3 電極間に架橋した CNT バンドルの概略図

b. 誘電泳動法による CNT バンドル形成実験

CNT を応用したデバイスの作製方法として、従来の方法として炭化水素系のガス中に熱を加えることで、金属触媒粒子から直接 CNT を成長させる方法があるが、成長時に半導体や金属といった CNT の電気特性を制御することは困難である。センサとして 2 端子の電極による CNT の電気特性を利用するためには、何らかの別の作製プロセスの導入が必要であると考えられる。

したがって将来へのデバイス応用を考慮すると、あらかじめ分離、精製された CNT の分散液を用いた修飾方法の開発が不可欠である。本研究開発では、誘電泳動法を用いた電極先端への CNT の修飾技術の検討をおこなった。誘電泳動法は CNT 分散液中に配置した電極に交流の電圧を印加させることで、CNT を分極させ電場に沿って配列させる方法である。電極先端部に電界集中が起きるので、CNT は電極先端部に集まり、位置選択的に修飾することが期待される。

図②-(2)-1-3.4 には誘電泳動法の実験概略図を示す。電極はカンチレバーのマルチアレイ化を想定し、先端が尖頭形状をもち一定の間隔で配置された複数の電極をガラスまたはシリコン基板上に形成したものを用いた。CNT 分散液は電気特性が分離可能な単層 CNT(SW-CNT)を使用した。CNT 分散液の処理方法としては、有機溶媒(IPA)に SW-CNT を分散させ、遠心分離機にて精製した分散液をさらに IPA で希釈し、メンブレンフィルタを用いて分散しきれていないものを除去した。分散液中で電極に交流電圧を印加して CNT の誘電泳動実験をおこなった。

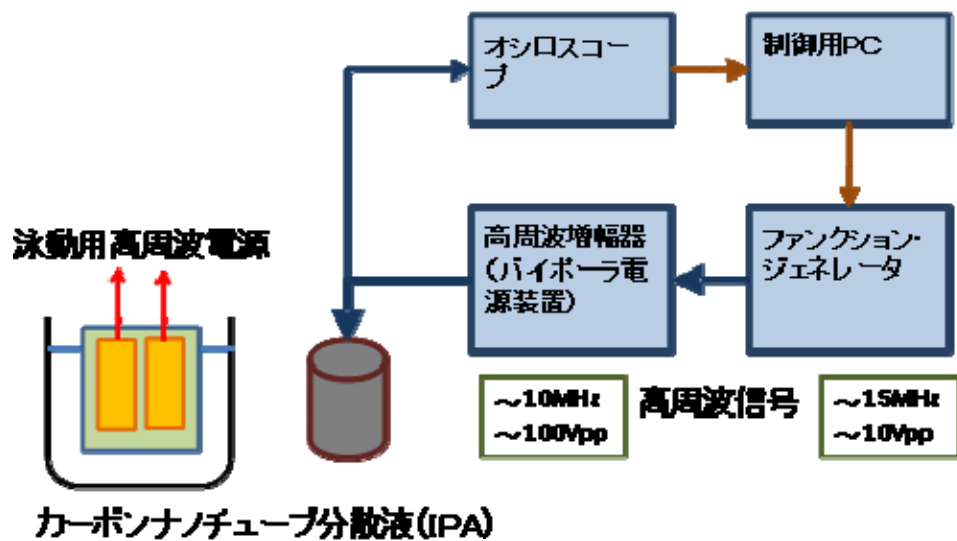


図 - (2)-1-3.4 CNT 誘電泳動実験の概略図

電極は、図②-(2)-1-3.5 の SEM 像で示すように、マルチプローブを想定して、かつ電界集中による CNT の位置選択効果を期待し、櫛歯状に多数の突起部を設けてある。また突起部は、先端にさらに強い電極集中を生じさせるため、先鋭化した形状としてある。突起部のピッチは $25\mu\text{m}$ である。交流電圧を印加するため左右対称形であり極性はない。電極材質は、溶媒耐性および先鋭化した電極形状を容易に作製できることなどを考慮し、アルミニウム薄膜とした。基板は、絶縁性と強度を保つためパイレックスガラスである。今回用意したサンプルの電極間隔は、 $10\mu\text{m}$ である。

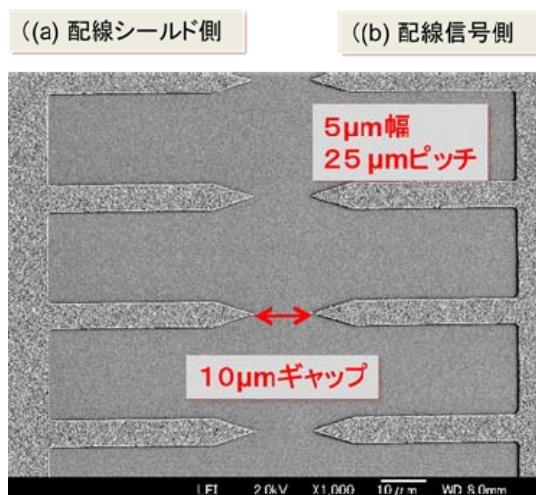


図 - (2)-1-3.5 誘電泳動実験で用いた櫛歯状電極の SEM 像

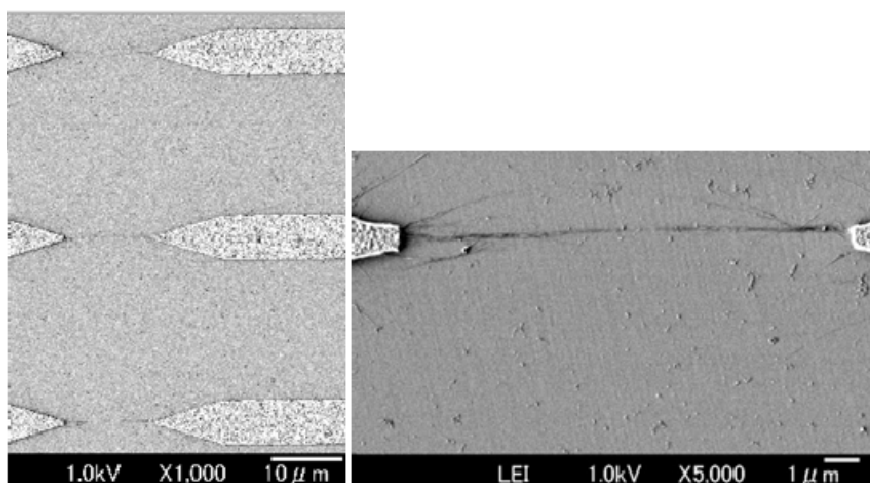


図 - (2)-1-3.6 誘電泳動法により形成された SW-CNT バンドルの SEM 像

図②-(2)-1-3.6 に、上記の櫛歯状電極に誘電泳動法によって形成した CNT バンドルの SEM 像を示す。先端を先鋭化した電極形状により、電極間に電極が集中することから平面基板上ではあるが、直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルを形成できていることがわかる。また、1 度の泳動プロセスで複数の電極間に SW-CNT バンドルが形成されており、誘電泳動法が CNT 修飾マルチプローブデバイスの実現に有効であることを示すことができた。

以上のように、平面形状の電極においては目標値の SW-CNT バンドルを形成することができたが、MEMS 技術などを用いて形成した 3 次元形状基板上に配向・配置するには至っていない。そこで、基板を 3 次元加工に適したシリコンウェハに変更し、段差を設けた 3 次元的形状の電極を形成して誘電泳動実験をおこない、電極間の電極先端部に SW-CNT バンドルの形成を試みた。

図②-(2)-1-3.7 に 3 次元的形状の電極基板の SEM 像を示す。単結晶シリコンウェハ上に絶縁層（酸化膜）を形成し、さらに電極層（アルミニウム薄膜）を堆積させる。RIE（反応性イオンエッチング）プロセスにより、シリコン基板を 5 μ m ほど掘り下げて段差構造を形成している。電極パターンは平面基板の電極パターンと同様である。この電極に図②-(2)-1-3.6 と同様に誘電泳動実験をおこなった結果、いくつかの電極間に SW-CNT バンドルと思われる架橋部が形成できている様子が観察できた。図②-(2)-1-3.8 に誘電泳動後の電極間の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。観察結果から SW-CNT バンドルと思われる架橋部は、完全に基板から離れ独立した状態で形成されていることがわかる。

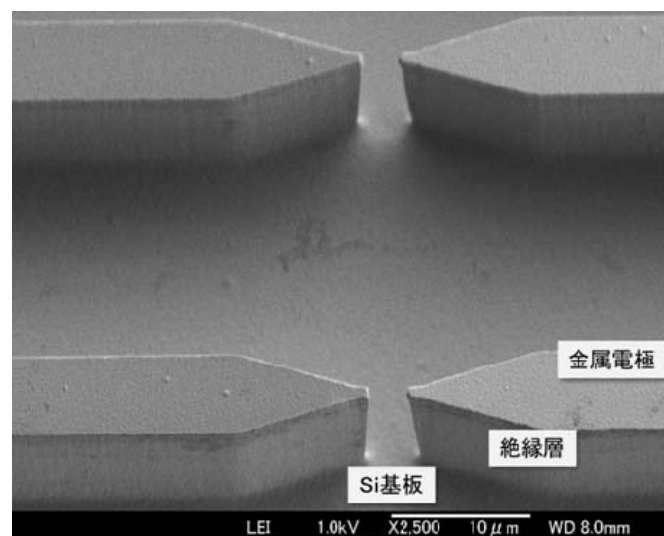


図 ②-(2)-1-3.7 3次元形状の電極基板の SEM 像

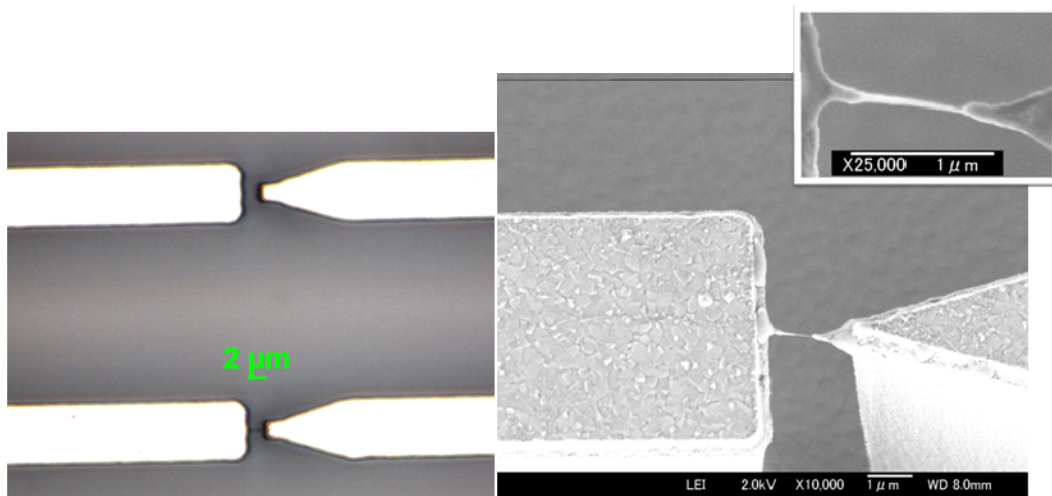


図 ②-(2)-1-3.8 誘電泳動後の 3 次元的形状の電極間の光学顕微鏡像(左)と SEM 像(右)

3 次元形状電極においても、複数の電極対に架橋部が形成されているが平面形状電極における実験に比べて形成率（歩留まり）が低い。そこで電極形状と泳動時間による架橋部の形成率を調べた。図②-(2)-1-3.9 と図②-(2)-1-3.10 に、電極間隔と泳動時間による SW-CNT バンドルの形成率（電極対 100 個中の形成数）を示す。電極間距離 $1\mu\text{m}$ では泳動時間 1min から架橋部の形成が確認でき、泳動時間とともに形成率が上がっている。一方、電極間距離 $5\mu\text{m}$ では泳動時間 10min でも架橋部が形成されていないことがわかる。泳動時間とともに架橋部の形成率は上がっているが、架橋部の形成が生じていないサンプルでは、SW-CNT バンドルの成長途中と考えられるような構造は観察されておらず、架橋部の形成プロセスは確率的であることが推測される。したがって、架橋部の形成率（歩留まり）を向上し、かつ各 SW-CNT バンドルの形状を一定のものとするためには、泳動中における各電極対における SW-CNT バンドルの形成状態を何らかの手段で個別にモニタリングし、それに応じてプロセスを制御する必要がある。

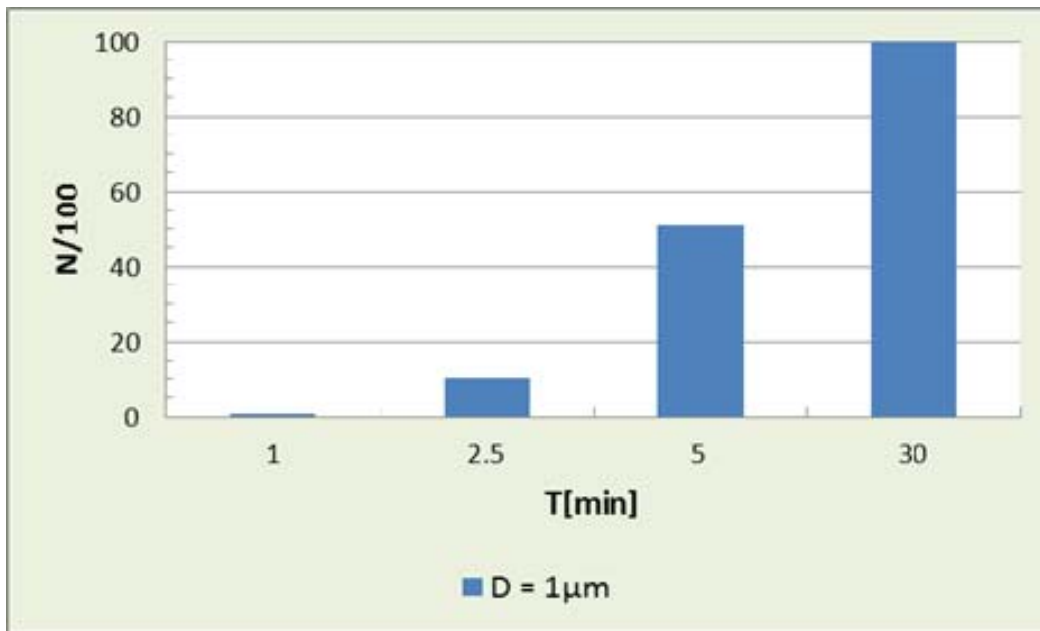


図 - (2)-1-3.9 電極間距離 1 μm の場合の SW-CNT バンドル形成率

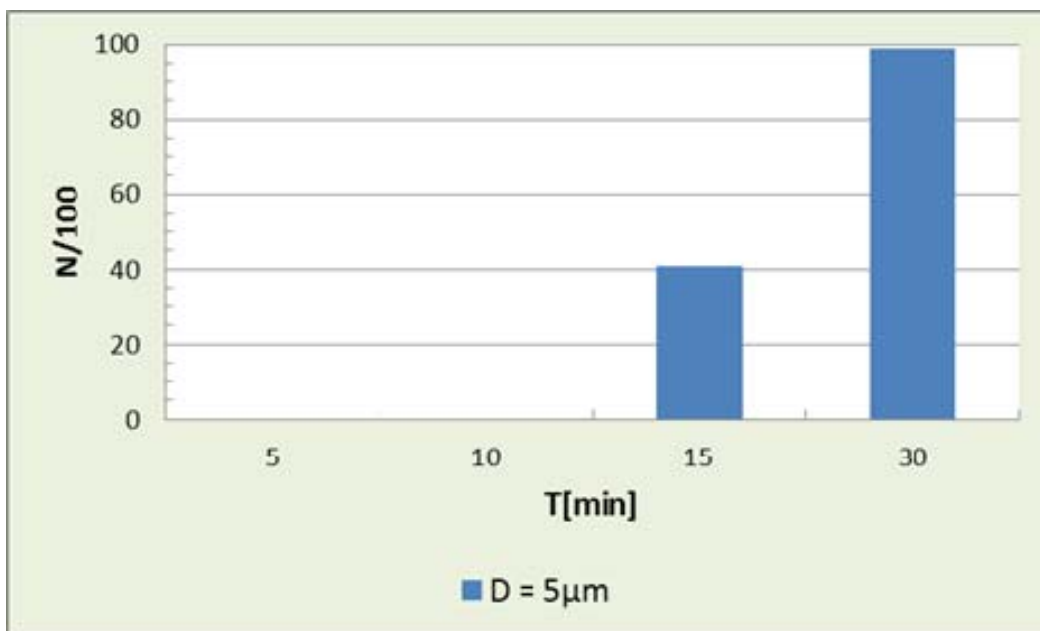


図 - (2)-1-3.10 電極間距離 5 μm の場合の SW-CNT バンドル形成率

c. バンドル部分のマイクロオージェ電子分光分析

SEM観察から電極間に SW-CNT バンドルが架橋した様子が確認されたが、架橋部の成分を調べるためにマイクロオージェ電子分光を用いて架橋部の元素分析をおこなった。図②-(2)-1-3.11 にマイクロオージェ電子分光分析の測定点(ビーム照射点)を示す。測定点1はSW-CNTバンドルと考えられる架橋部、

測定点2は電極のないシリコン基板上である。

図②-(2)-1-3.12 に、各点のマイクロオージェ電子分光分析による元素分析結果を示す。架橋部分は主に炭素が占めており、SW-CNTがバンドルとなって架橋部を形成しているものと考えられる。なお、不純物のナトリウムは溶媒にSW-CNTを分散させるために用いられる界面活性剤によるものと推測される。また基板にはアルミニウムの Al は、電極材料のエッチング残りであると考えられる。

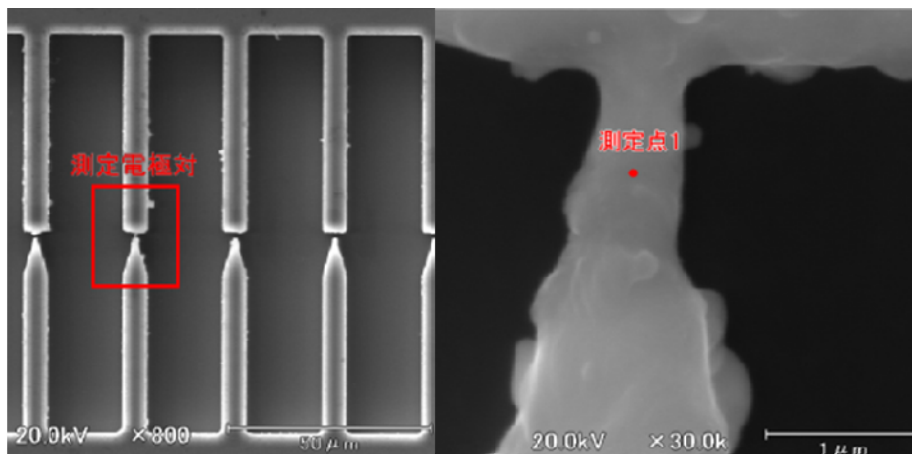


図 ②-(2)-1-3.11 マイクロオージェ電子分光分析の測定点（ビーム照射点）

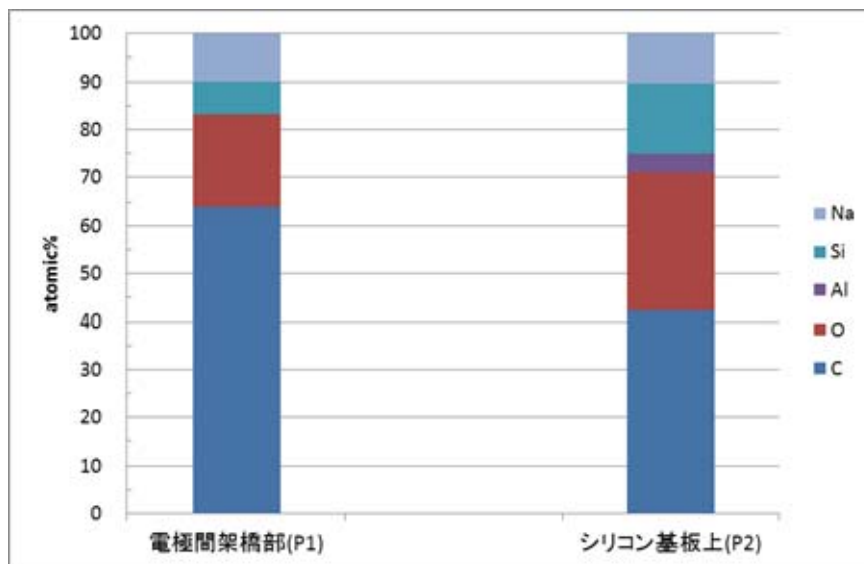


図 ②-(2)-1-3.12 マイクロオージェ電子分光分析結果

d. バンドル部分のレーザーラマン分光分析

マイクロオージェ電子分光分析の測定結果より、電極間の架橋部分が主として炭素を含み、ほぼ SW-CNT バンドルであると推測されるが、さらに詳細に分析するため、顕微レーザーラマン分光分析をおこない、架橋部分の構造が CNT から成るものであるかどうかを分析した。レーザーラマン分光分析は、サンプルにレーザー光（入射光）を照射し、強い弾性散乱の波長成分をフィルタで除去し、ラマン散乱（分子振動などによる変調）の波長成分のみを検出する。入射光とラマン散乱との振動数の差（ラマンシフト）は、サンプル（分子）の構造に特有の値となるため、その物質構造を特定することが可能となる。

図②-(2)-1-3.13 と図②-(2)-1-3.14 にレーザーラマン分光分析の分析結果を示す。図②-(2)-1-3.13 に示すラマンスペクトルは、基準サンプルとして実験に用いた CNT 分散液の原料である SW-CNT 粉末の測定結果である。図②-(2)-1-3.14 のラマンスペクトルから電極間に架橋したバンドルは、原料粉末の SW-CNT と同じ 1593cm^{-1} の位置にピークをもつ、グラファイト構造をもつことがわかった。また 520cm^{-1} の位置にあるピークは、電極下部のシリコンを反映しているものと考えられる。図②-(2)-1-3.13 のラマンスペクトルでは、 1350cm^{-1} の位置で見られるアモルファス構造に由来するピークや、 $150\sim 200\text{cm}^{-1}$ の位置で見られる RBM(Radial Breathing Mode)由来のピークが観測されている。以上のことから電極間に形成された架橋部分は、原料と同じ SW-CNT バンドルで形成されていることが明確に示された。

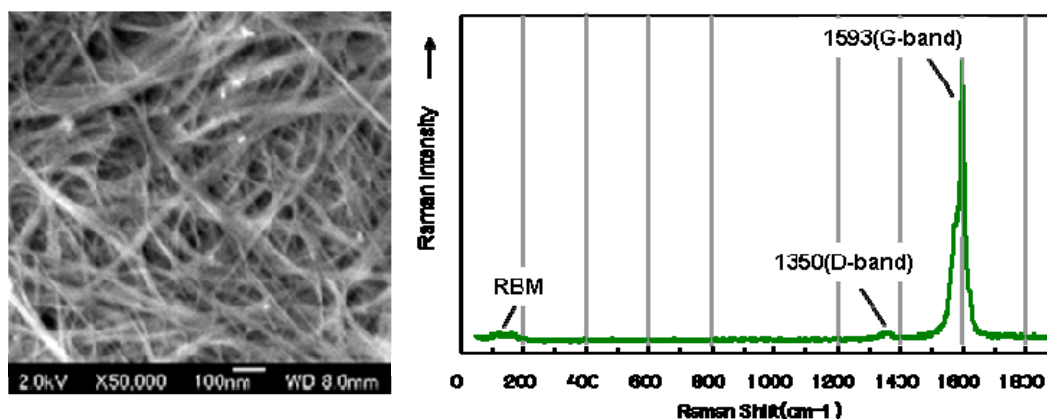


図 ②-(2)-1-3.13 SW-CNT 原料粉末のラマンスペクトル

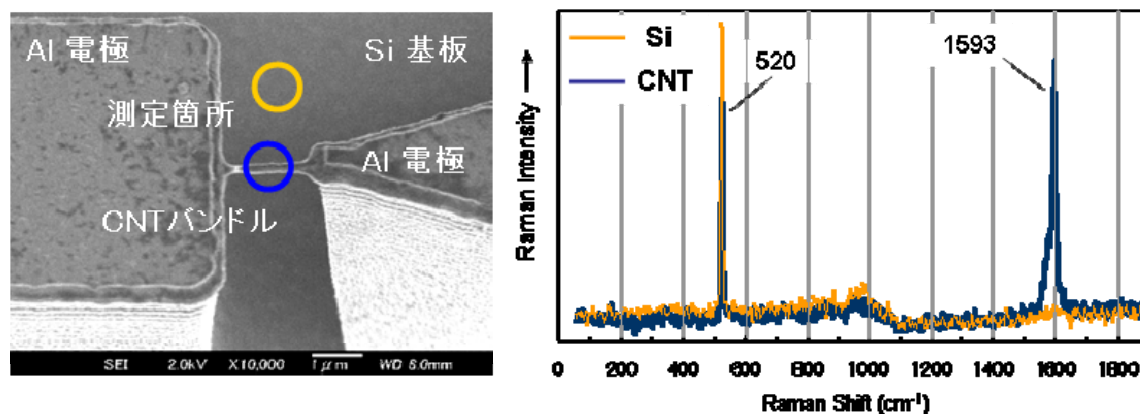


図 - (2)-1-3.14 電極間に架橋した SW-CNT バンドルのラマンスペクトル

e. 要素研究のまとめ

以上の要素研究の成果をまとめると、SW-CNT 分散液を用いた誘電泳動法によって櫛歯形状電極の先端に直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルの形成が可能であることを実証した。さらにシリコンに段差構造を設けた 3 次元形状の電極についても同様に、直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルの架橋構造を形成することができた。これらの架橋部の構造は、マイクロオージェ電子分光分析およびレーザーラマン分光分析により分散液の原料である SW-CNT で構成されていることも明確に示すことができた。

(2)-1-3-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

a. 最終目標

要素研究では誘電泳動法による CNT バンドルの形成の基礎的な検討をおこなった。実証/基盤技術研究では要素研究での成果や検討をふまえ、直径 100 nm 以下の CNT バンドルを均一性 10%以上で AFM 用カンチレバー尖頭に修飾するプロセスを開発し、アスペクト比 5 以上の表面段差測定を目指す目標を立てた。さらにマルチプローブへの適用可能性や CNT に機能分子を修飾したセンサ・プローブの可能性を示す。また CNT 修飾による潤滑化を検討し、無修飾時に比べ摩擦抵抗を 1/10 を実現することを目標とした。

b. CNT 誘電泳動実験

実証/基盤技術研究では、要素研究と同様の誘電泳動装置を用いて、複数の尖頭形状をもつ電極先端に CNT バンドルが架橋するように実験をおこなった。誘電泳動実験は、CNT 分散液中で複数の尖頭形状をもつ櫛歯電極に交流電圧

を印加することで、電極先端部に不均一な電界が生じる。そして、その電界方向に CNT が分極・配向することで式(1)に表される誘電泳動力を受け、電極先端部に集まり電極間に CNT バンドルが架橋する。本実験の場合、電極に印加する交流電圧は、数 μm 程度のギャップをもつ電極に対し、振幅 $10V_{pp}$ から $20V_{pp}$ 、周波数 5MHz の条件でおこなった。また、オシロスコープを用いて電極に印加される交流電圧を測定した。

図 -(2)-1-3.15にはCNTが誘電泳動力を受ける様子の模式図を示す。電極間に交流電圧を印加させた場合、電極間に発生する電界によって CNT が受ける誘電泳動力は式(1) と式(2)で表される。⁸⁾

$$F_{DEP} = \frac{\pi}{6} r^2 l \epsilon_m \text{Re}[K(\omega)] |\nabla|E|^2 \quad (1)$$

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_n^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^*} \quad (2)$$

ここで r 、 l はそれぞれ CNT の半径と長さであり ϵ_m は CNT 分散液の誘電率の実数部、 E は電極間に発生した電界の強さである。また、式(2)で表される $K(\omega)$ は Clausius-Mosotti 因子と呼ばれ、交流電圧の角周波数が ω の場合、CNT とその分散液

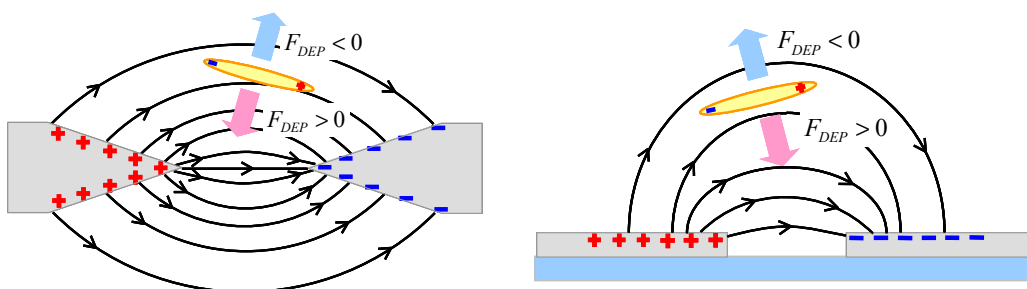


図 -(2)-1-3.15 CNTが誘電泳動力を受ける様子の模式図

の複素誘電率 ϵ_n^* と ϵ_m^* を用いて表される。この Clausius-Mosotti 因子が電極間に印加される交流電圧の周波数によって、 $K(\omega)$ が正または負の符号をとることで、CNT が受ける誘電泳動力は斥力または引力となる。

次に図 -(2)-1-3.16 に本実験で用いた尖頭形状電極のプロセスフローを示す。

まず、シリコン基板上に電極層との絶縁層として厚さ 300nm の酸化膜を熱酸化によって形成する。そして電極層として厚さ 300nm のアルミニウム層(またはクロム・金層)を成膜した後、フォトリソグラフィを用いて複数の尖頭形状をもった楕歯形状になるようにレジストのパターニングをおこない、アルミニウムのウェットエッチングにより電極形状を作製する(平面型電極)。また、シリコンの深堀エッチングをおこなうことで電極外周に深さ 10 μ m の段差をつけた 3 次元構造を形成する(3 次元形状電極)。なお電極の形状は、平面型電極も 3 次元形状電極も同じである。図 -(2)-1-3.17 には作製した 3 次元形状電極の SEM 像を示す。深さ 10 μ m の段差を設け、各電極の尖頭形状は電極の形状によって電極間に架橋する CNT バンドルの条件を調べるために、それぞれ三角や四角、円形といった組み合わせのものを用意した。電極の外周部はシリコンのサイドエッチングにより、電極層がシリコン層に対してオーバーハングした構造をしている。

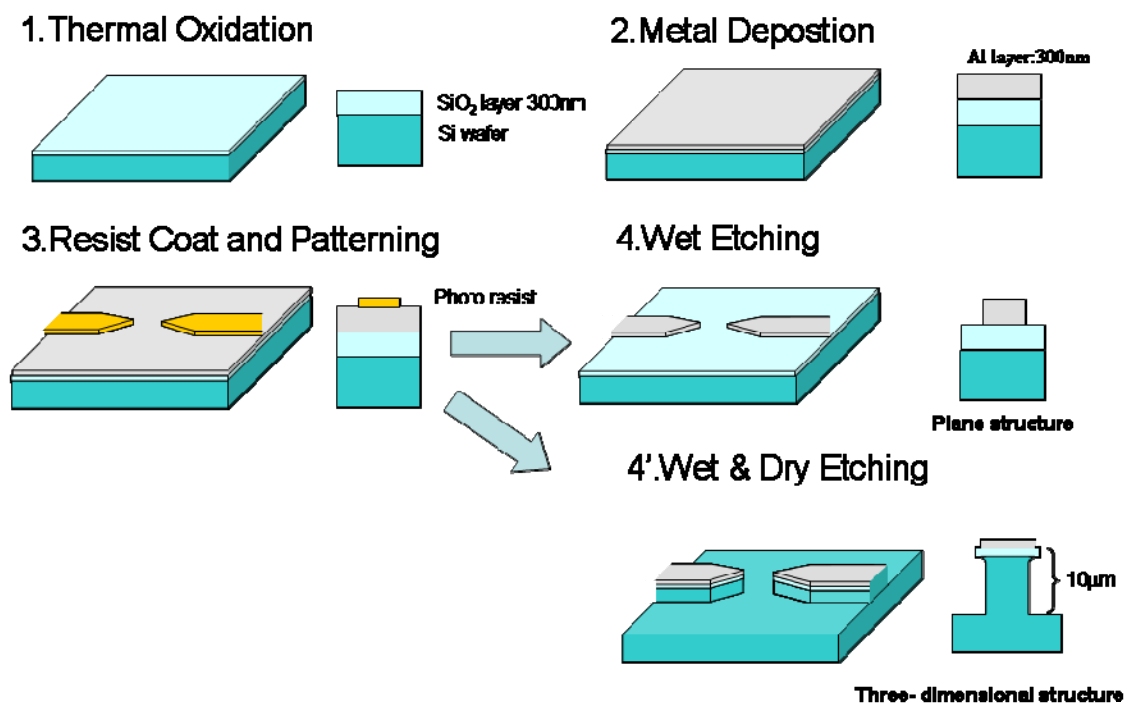


図 -(2)-1-3.16 CNT 泳動実験で用いた尖頭形状電極のプロセスフロー

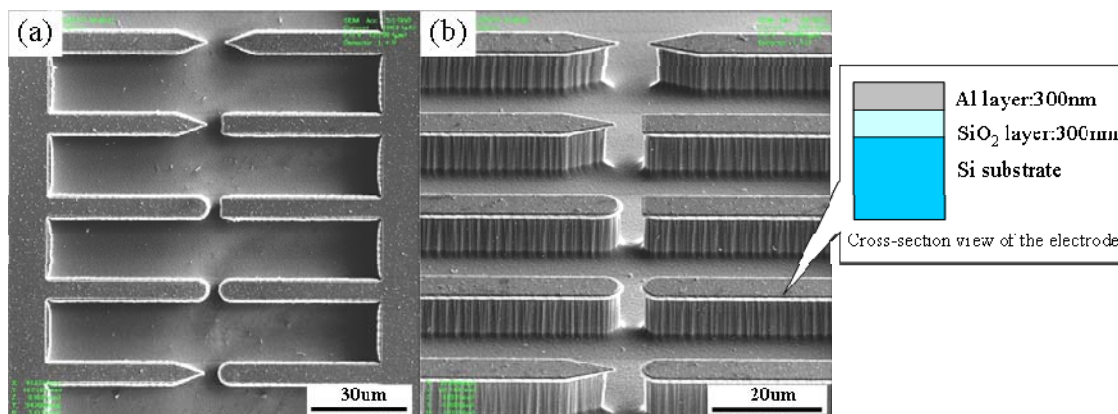


図 - (2)-1-3.17 3次元形状電極のSEM像、(a)真上観察、(b)チルト観察

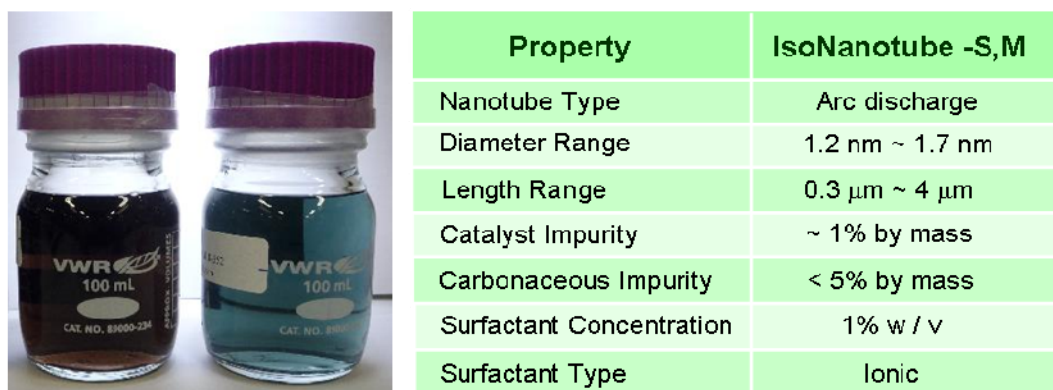


図 - (2)-1-3.18 本実験で使用した SW-CNT 分散液、(左)半導体性、(右)金属性

要素研究での泳動で用いた CNT 分散液は、SW-CNT の原料粉末を有機溶媒 (IPA) に分散させ、超遠心分離機とメンブレンフィルタを用いて精製したものであった。ここでは CNT がもつ金属、半導体の電気特性を利用したセンサーデバイスの作製に向けて、あらかじめ金属、半導体の電気特性が分離・精製された SW-CNT 分散液を用いて実験をおこなった。図 - (2)-1-3.18 には本実験で使用した金属および半導体の SW-CNT 分散液 (IsoNanotubes-S™、IsoNanotubes-M™、NanoIntegris Inc.) の概観写真とその材料特性を示す。使用した SW-CNT 分散液は、界面活性剤を用いて脱イオン化水に分散させている。金属と半導体のカイラリティによって可視光の吸収波長が異なり、水溶液の色が金属の場合は緑色、半導体の場合はピンク色を示す。実験ではこの SW-CNT 分散液を 10 倍に希釈して 1µg/mL の濃度で使用した。

図 - (2)-1-3.19 に 3次元形状電極に架橋した SW-CNT バンドルの SEM 像を示す。泳動は半導体 SW-CNT 分散液を用いて交流電圧 15V_{pp}、周波数 5MHz、

泳動時間 15 分間の条件でおこなった。電極の形状の組み合わせは、三角形-三角形、四角形-円形、四角形-三角形の 3 種類であり、それぞれの電極間距離は 6.0 μm 、4.4 μm 、2.3 μm である。それぞれの電極を用いて同一条件による誘電泳動をおこなった結果、図 -(2)-1-3.19(a)では電極間に直径が 100nm 程度の直線状に架橋した SW-CNT バンドルを得ることができた。さらにバンドルの一部をより高倍率で観察したところ、架橋したバンドルは直径が数十 nm 程度の SW-CNT バンドルが互いに絡み合うように巻きついている様子がわかった。分散液の原料である SW-CNT の直径は、1.2nm から 1.7nm であることから、分散液中では SW-CNT は直径が数十 nm のバンドルとなった状態で分散しているものと考えられる。そして電極間に発生する電界によって、分散液中の SW-CNT が分極・配向し、電界が最も集中する電極先端部に引き寄せられながら電極間に架橋していくと考えられる。一方、図 -(2)-1-3.19(b)と図 -(2)-1-3.19(c)の場合、電極間に架橋したバンドルは図 -(2)-1-3.19(a)で得られたバンドルの形状と異なり、SW-CNT が互いに網目状に重なり合うような構造をしていることがわかった。電極形状と架橋する SW-CNT バンドルの形状の相関を調べるために、有限要素法解析ソフト(TriComp Advanced Science Laboratory Inc.)を用いて電極間に発生する電界強度の計算をおこなった。図 -(2)-1-3.19(d)に各電極間に発生する電界強度の計算結果を示す。図 -(2)-1-3.19(d)から電極間に発生する電界強度分布と架橋した SW-CNT の形状がほぼ一致している様子がわかる。電極の先端形状がそれぞれ四角形-円形、四角形-三角形の場合、三角形-三角形の電極に比べ電界分布がより広くなるため、SW-CNT が電極間のバンドルの隙間を埋めるように引き寄せられることが考えられる。このことから電極間に架橋する SW-CNT バンドルの形状は、電極の先端付近および電極間に発生する電界分布によって制御することが可能である。

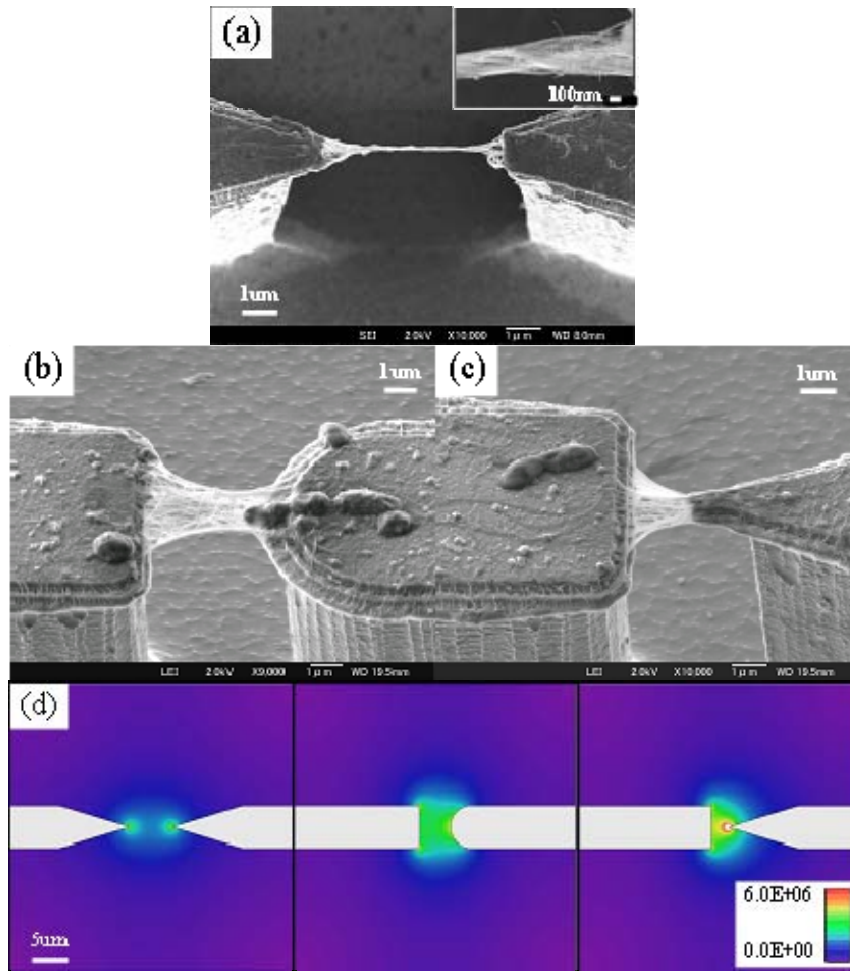


図 - (2)-1-3.19 3次元形状電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 観察像、(a)三角-三角形状電極、(b)四角-円形状電極、(c)四角-三角形状電極、(d)各電極間の電界強度の計算結果

要素研究では主に3次元形状電極を用いて、電極間隔と泳動時間によるCNTバンドルの形成率について調べた。その結果、CNTバンドルの形成率は泳動時間とともに増加し、電極間隔が小さいものほど同じ泳動時間で形成率が大きいことから、バンドルの形成過程は確率的な要素で決まると考えた。ここでは誘電泳動により電極間にCNTバンドルが形成していく過程をより詳細に調べるために、in-situでのモニタリング実験を検討した。要素研究での誘電泳動実験は、電極基板をビーカーに満たしたCNT分散液に浸しておこなっているため、泳動中での電極間の状態を観察することができなかった。そこで、顕微鏡下で観察しながら誘電泳動がおこなえるように電極基板上にCNT分散液を満たすための液溜まり部を設け、電極に交流電圧が印加できるよう配線を作製した。さらに泳動中の分散液の蒸発や温度上昇を防ぐために、液面を

マイクロカバーガラスで蓋をし、ペルチェ素子による電極基板全体の冷却をおこなった。in-situ での泳動実験は 20 倍の対物レンズを用いて明視野像による観察と CNT にフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)の修飾をおこなった蛍光による観察を試みた。

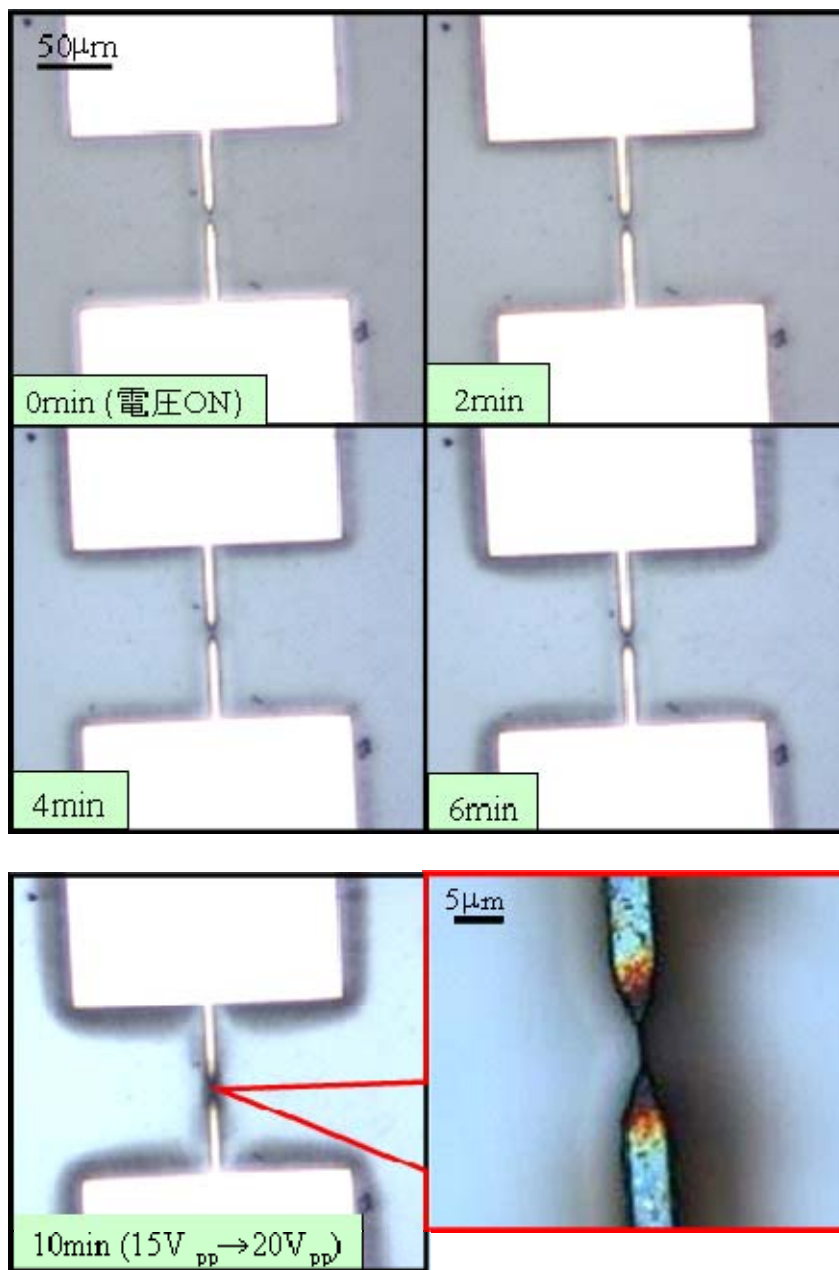


図 -(2)-1-3.20 3次元形状電極を用いた明視野観察

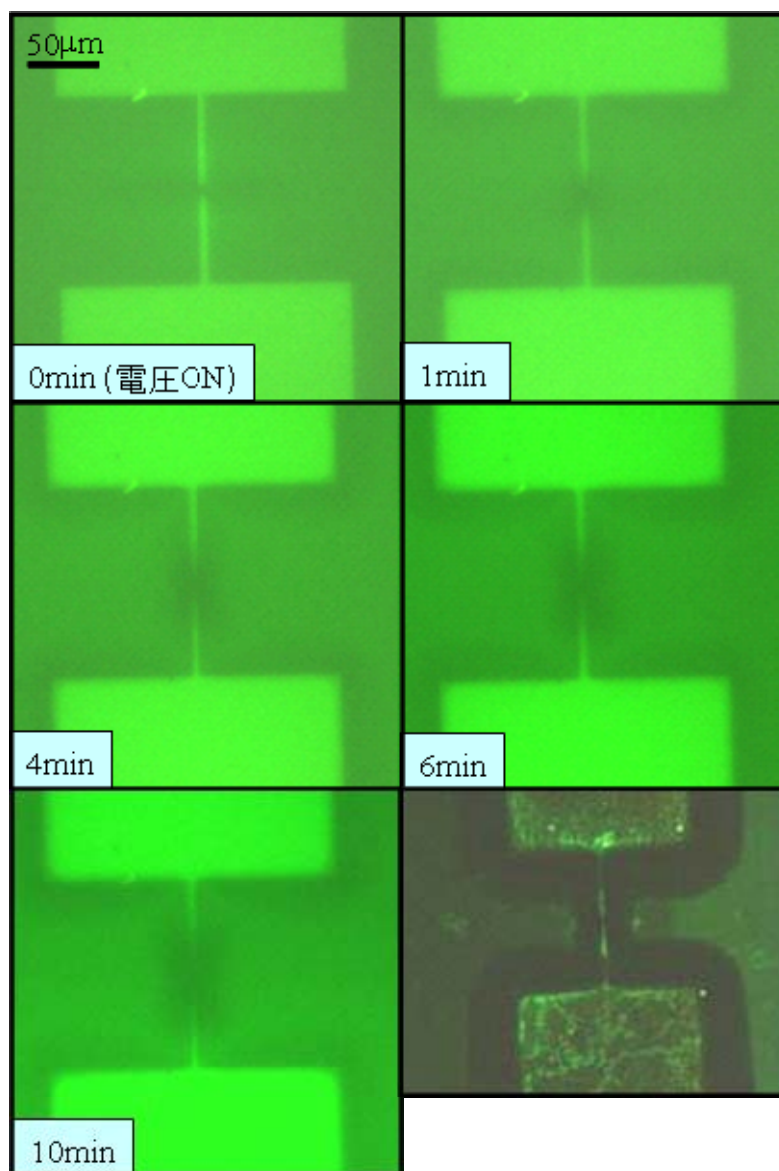


図 - (2)-1-3.21 平面型電極を用いたフルオレセインによる蛍光観察

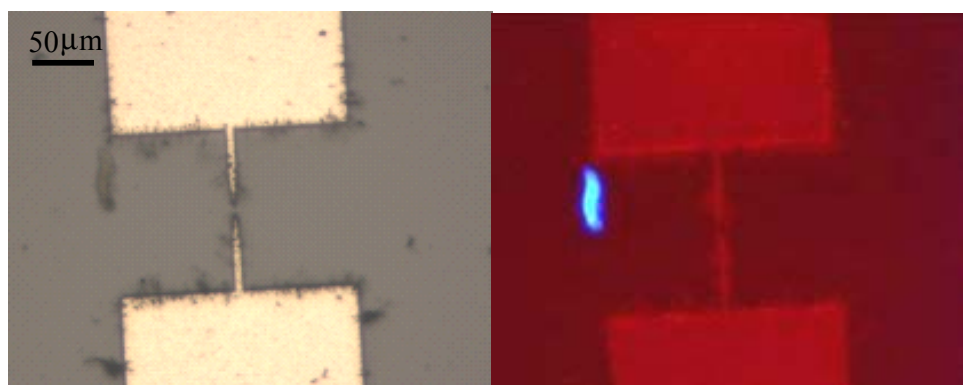


図 - (2)-1-3.22 平面型電極を用いた CdSe 粒子修飾による蛍光観察

図 -(2)-1-3.20 には、3 次元形状電極を用いて誘電泳動をおこなった場合の明視野像で観察した結果を示す。電極の先端形状は三角-三角形であり、電極間隔は $5\mu\text{m}$ であった。振幅 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz の交流電圧を印加すると、2 分後には電極間と電極外周部に SW-CNT が集まり、電界方向に配列する様子がわかった。さらに時間が経過するにつれ、電極周囲に配列する CNT の量が多くなり、特に電極間に集中して集まっている様子が観察された。10 分間の泳動をおこなった後、電極を純水で洗浄、乾燥させて観察したところ、電極間に SW-CNT バンドルが架橋していることがわかった。

次に図 -(2)-1-3.21 には、SW-CNT にフルオレセインを修飾させた分散液を用いて蛍光観察をおこなった結果を示す。電極は平面型電極を使用し、図 -(2)-1-3.20 と同様に振幅 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz の交流電圧を印加した。泳動実験開始 1 分後には電極間が暗くなり時間が経過するにつれ、電極間と電極外周部が暗くなる様子が観察された。泳動実験後に明視野に切り替えて電極を観察したところ、電極間や電極外周部に SW-CNT バンドルが付着していることがわかった。このことは今回 SW-CNT にフルオレセインを修飾して泳動中の蛍光観察を試みたが、分散液にフルオレセイン未修飾の SW-CNT が存在していたために、未修飾 SW-CNT が電極近傍に集まったものと考えられる。また、図 -(2)-1-3.22 には CdSe 粒子修飾による蛍光観察の結果を示す。CdSe 粒子修飾の場合は、フルオレセインのときと異なり泳動中に電極近傍の蛍光が暗くなるということはないが、CdSe 粒子修飾 SW-CNT の分散性が悪かったため、詳細な CNT バンドルの形成過程を観察することができなかった。したがって、CNT の蛍光修飾による in-situ でのモニタリング実験をおこなうには分散液の精製も含め、最適な実験条件を確立する必要がある。

c. CNT ガスセンサに向けた基本特性評価

CNT ガスセンサの作製および評価を進めるにあたって、まず、半導体の電気特性をもつ SW-CNT バンドルを電極間に形成してその電気特性を評価する必要がある。ここではあらかじめ金属、半導体の電気特性が分離・精製された SW-CNT 分散液を用いて誘電泳動をおこない、それぞれの SW-CNT バンドルについて I-V 特性を測定した。電極はシリコン基板に厚さ 300nm の酸化膜と、同じく厚さ 300nm のアルミニウムの電極層からなる平面型電極を使用した。図 -(2)-1-3.23 に SW-CNT バンドルの電気特性評価の実験概略図と、電極間に

形成した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 像および I-V 特性を示す。電気特性は室温・大気圧雰囲気下でプローバーと半導体パラメータアナライザ(4155C Agilent Technology Inc.)を用いて測定した。泳動条件は交流電圧 15V_{pp}、周波数 5MHz、泳動時間 15 分である。

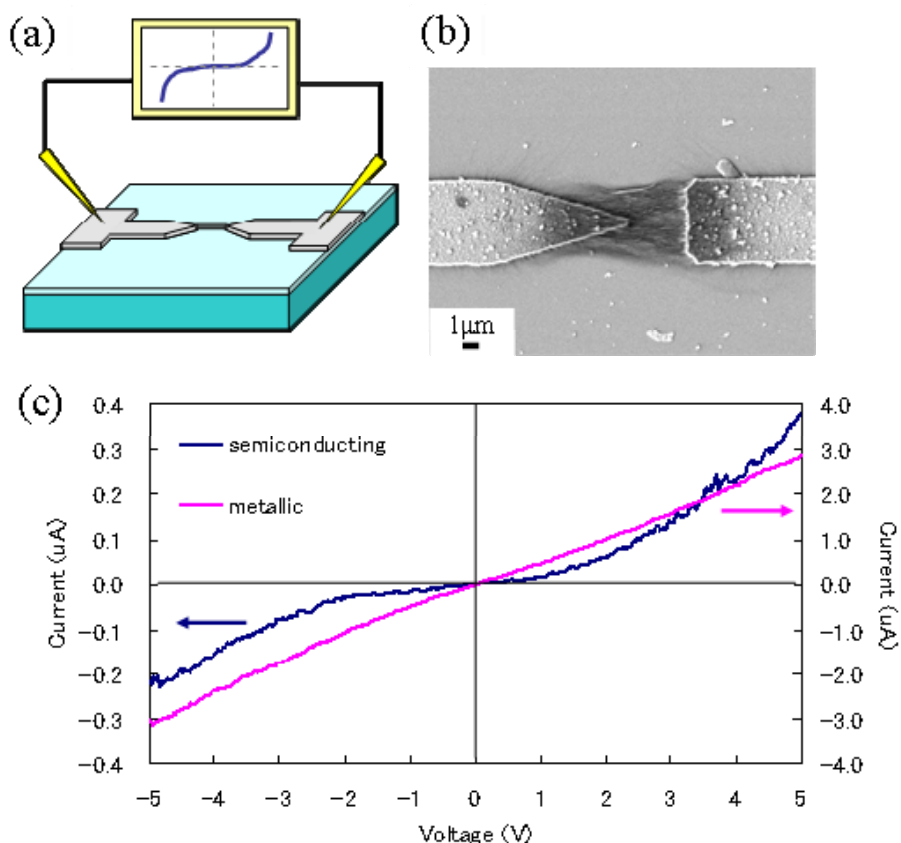


図 - (2)-1-3.23 SW-CNT バンドルの電気特性評価、(a)I-V 測定の概略図、(b)半導体 SW-CNT バンドルの SEM 像、(c)金属、半導体 SW-CNT バンドルの I-V 特性

図 - (2)-1-3.23(b)から、SW-CNT バンドルが電極間に発生した電界方向に配向し、電界強度が最も大きい電極先端部に集中して架橋している様子がわかる。図 - (2)-1-3.23(c)には同じ先端形状の電極を用いて、金属または半導体 SW-CNT 分散液で誘電泳動をおこない、電極間に架橋した SW-CNT バンドルについて I-V 特性を測定した結果を示す。図 - (2)-1-3.23(c)から両者の I-V 特性には明確な違いが現れていることがわかる。半導体 SW-CNT バンドルの場合、電圧が 0V 付近で電極と SW-CNT バンドルとの間に電流が徐々に流れにくくなるショットキー特性が見られる。また、I-V 曲線の左右対称性から SW-CNT バ

ンドルと電極のショットキー接合が両電極に形成していることがわかる。一方の金属 SW-CNT バンドルの場合、直線的な I-V 特性が得られ、オーミックな振る舞いを示すことがわかる。したがって我々の誘電泳動法では電極間に金属、半導体といった異なる電気特性をもつ SW-CNT バンドルを分離して架橋させることができ、CNT の電気特性を用いたデバイス作製のプロセスにおける優位性を改めて確認することができた。

次に半導体 SW-CNT バンドルが架橋した電極を用いて CNT ガスセンサとして評価をおこなった。図 -(2)-1-3.24(a)には、複数の尖頭形状をもつ電極間に半導体 SW-CNT バンドルが架橋した平面型電極の光学顕微鏡像を示す。電極は先端形状が三角形であり、5 本を 1 つの組として計 100 本の電極が並列に配置されている。半導体 SW-CNT 分散液を用いて、交流電圧 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz、泳動時間 15 分間の条件で SW-CNT バンドルを架橋させた。室温・大気雰囲気下でこの電極の電気抵抗を測定したところ $1.1M\Omega$ であった。しかし、室温・大気雰囲気下では架橋した SW-CNT バンドルの抵抗値が時間経過とともに大きくばらついてきた。このばらつきの要因を調べるために、まず真空環境下で SW-CNT バンドルの電気抵抗を測定しながら、空気または不活性アルゴンガスを導入した場合の電気抵抗の変化を測定した。図 -(2)-1-3.24(b)と図 -(2)-1-3.24(c)にそれぞれの測定結果を示す。グラフの縦軸は、初期の抵抗値で規格化した値を示している。

図 -(2)-1-3.24(b)の結果から、架橋した半導体 SW-CNT バンドルの抵抗値について、真空状態から 800 秒後に空気を導入した時点から抵抗値がばらつき始め、さらに 400 秒後の大気雰囲気下では、抵抗値のばらつきが大きくなることともなだらかに減少する結果となった。一方、図 -(2)-1-3.24(c)の場合は 300 秒後にアルゴンガスを導入しても抵抗値の変化が見られず、真空と大気圧状態でのばらつきも変わらない結果となった。さらに同様の実験を、窒素ガスを用いておこなったところ、ここでは特にグラフを示していないが、アルゴンガスの場合と同様に抵抗値の減少やばらつきは見られなかった。

以上のことから、今回 CNT ガスセンサの評価をおこなう上で大気中に含まれる水分が CNT の電気抵抗が大きくばらつく要因であることが考えられる。本研究では残念ながら CNT の電気抵抗のばらつきを抑えた状態でガスセンサの評価をおこなうに至らなかったが、CNT ガスセンサの作製および評価の第一歩として CNT バンドルが架橋した電極を CNT ガスセンサとして用いる場合の課題や検討すべきことなどを把握することができた。

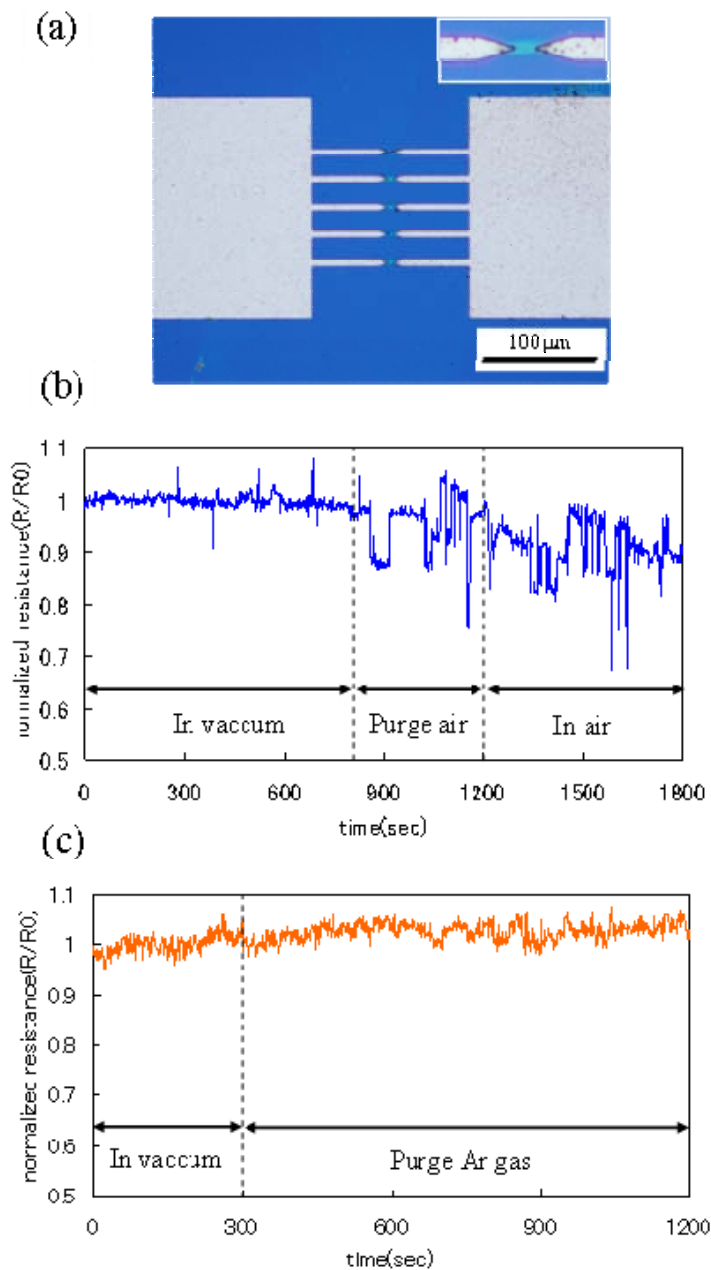


図 - (2)-1-3.24 (a)平面型電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの光学顕微鏡像、(b)空気に対する電気抵抗の時間変化、(c) アルゴンガスに対する電気抵抗の時間変化

d. 誘電泳動法を用いた CNT カンチレバーの作製

誘電泳動法による CNT カンチレバー作製の実験概略図を図 - (2)-1-3.25 に示す。我々の方法ではカンチレバーに SW-CNT バンドルが形成する様子を顕微鏡でモニタリングすることで判断、制御することが可能である。SW-CNT の分散液には市販の界面活性剤に分散されたもの(IsoNanitubes™ NanoIntegris Inc)を

使用し、SW-CNT 分散液を超純水で希釈させたのち、15 分間の超音波処理をおこなった。カンチレバーは市販されているシリコンカンチレバー (OMCL-AC240TM-B2 オリンパス社製) を用いた。カンチレバーはグラウンドに接地したブロックに固定し、カンチレバーに対向させる電極として先端径 $1.2\mu\text{m}$ のタングステンプローブを用いた。誘電泳動法による CNT カンチレバーの作製プロセスは以下の4つの手順で構成される。アライメントプロセスでは、顕微鏡で観察しながら、プローブとカンチレバー先端との距離がおよそ $10\mu\text{m}$ 以下となるようにマイクロステージでプローブを近づけた。高さ方向のアライメントには顕微鏡像の焦点位置を合わせることで調整をおこなった。アライメントの後、プローブとカンチレバー間に $20V_{pp}$ 、 5MHz の交流電圧を15分間印加した。このとき CNT はプローブとカンチレバー間に生じる不均一な電界によって分極・配向し、電界強度が最も強いプローブ先端またはカンチレバー先端に引き寄せられる。顕微鏡観察によって時間経過とともにプローブとカンチレバー間に SW-CNT がバンドルとして架橋していく様子がリアルタイムで確認することができ、SW-CNT バンドルが架橋した時に交流電圧の印加を止めた。このときの SW-CNT バンドルの形成過程について、架橋されるバンドルの直径は主に印加電圧、SW-CNT 分散液の濃度、印加時間に大きく影響することがわかった。SW-CNT バンドルがプローブとカンチレバー間に架橋した後、SW-CNT 分散液を取り除き十分に乾燥させた後でプローブをカンチレバーから徐々に引き離す。この時に SW-CNT バンドルはプローブとカンチレバー間で引きちぎるようにしてプローブとカンチレバー先端両方に形成される場合と、プローブまたはカンチレバーどちらか一方に SW-CNT バンドルが残る場合の2つが存在することがわかった。SW-CNT バンドルはプローブまたはカンチレバー先端にファンデルワールス力に物理吸着しているために、どちらかに SW-CNT バンドルが残るという問題は両者の先端形状と表面粗さに大きく影響されると考えられる。そのため我々は、カンチレバー先端に SW-CNT バンドルが残るように、先端径が細くかつ表面が滑らかなタングステンプローブを用いることにした。

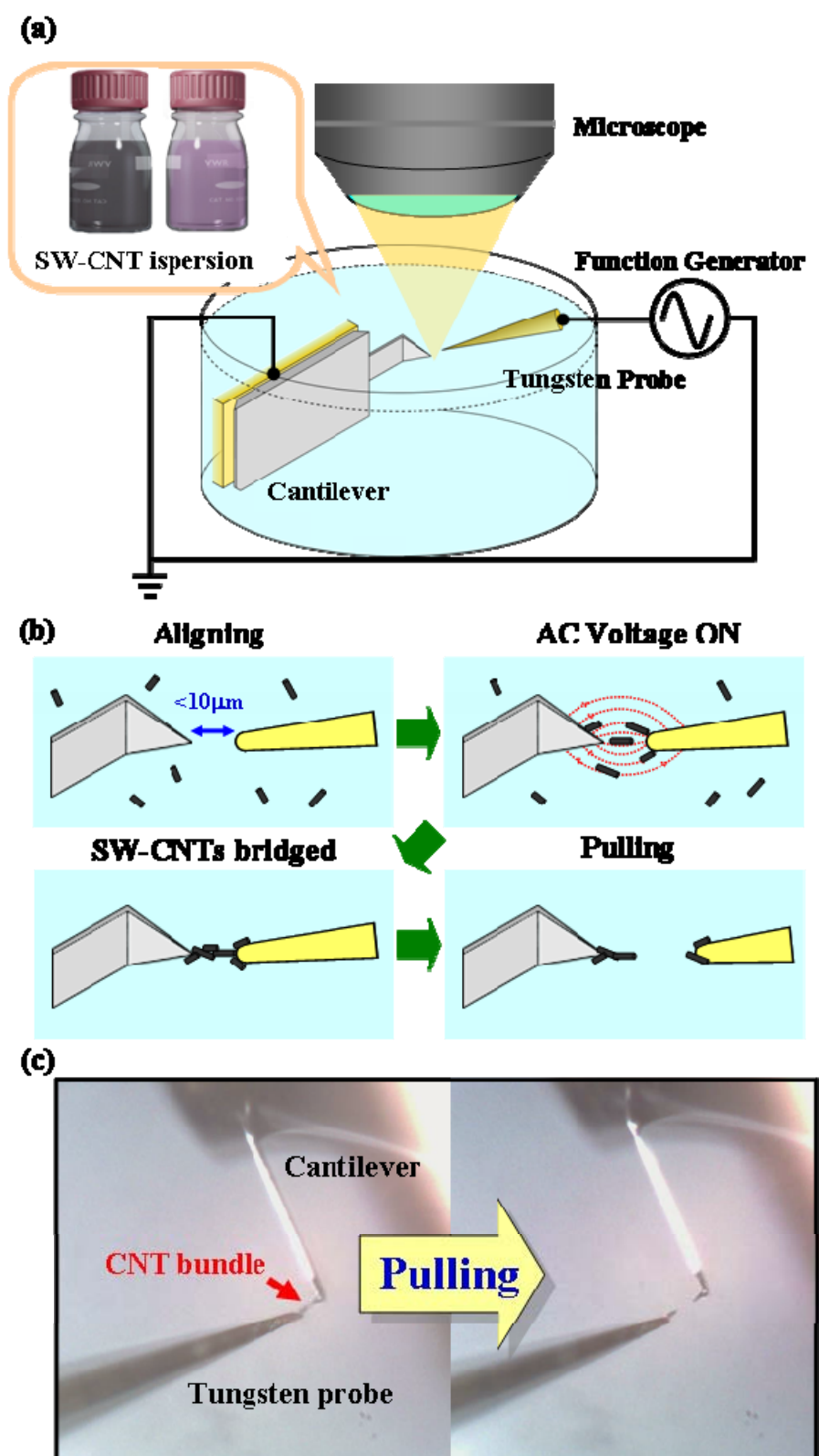


図 - (2)-1-3.25 誘電泳動法による CNT カンチレバー作製実験の概略図

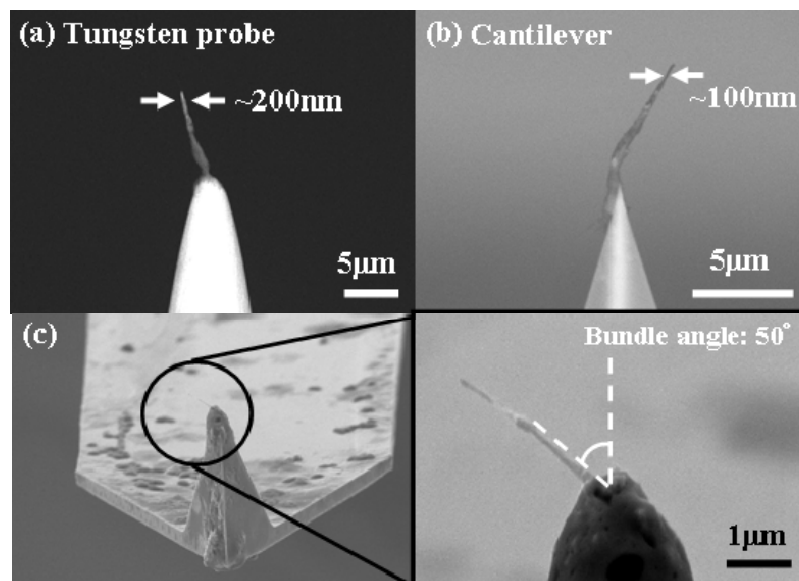


図 - (2)-1-3.26 タングステンプローブとカンチレバー先端に形成した SW-CNT バンドルの SEM 像

図 - (2)-1-3.26 にタングステンプローブまたはカンチレバー先端に形成された SW-CNT バンドルの SEM 像を示す。SEM 像からタングステンプローブ先端にはおよそ 200nm の直径をもつ SW-CNT バンドルが、カンチレバー先端には 100nm の直径をもつ SW-CNT バンドルが形成していることがわかる。両方に SW-CNT バンドルが形成されていることから、この場合はプローブを引き離す過程で SW-CNT バンドルが両者の間で引き剥がれたものだとわかる。図 - (2)-1-3.26(c)にはカンチレバー先端に先端径が 100nm 以下の SW-CNT バンドルが形成された SEM 像を示す。SW-CNT バンドルがカンチレバーの軸に対しておよそ 50 度傾いているのは、アライメントの際にプローブとカンチレバー先端を対向させるときに生じる角度に起因しており、プローブとカンチレバーの対向させる角度を適切に調整することで、図 - (2)-1-3.27 に示すようなカンチレバーの軸にほぼ平行な SW-CNT バンドルを形成することが可能である。

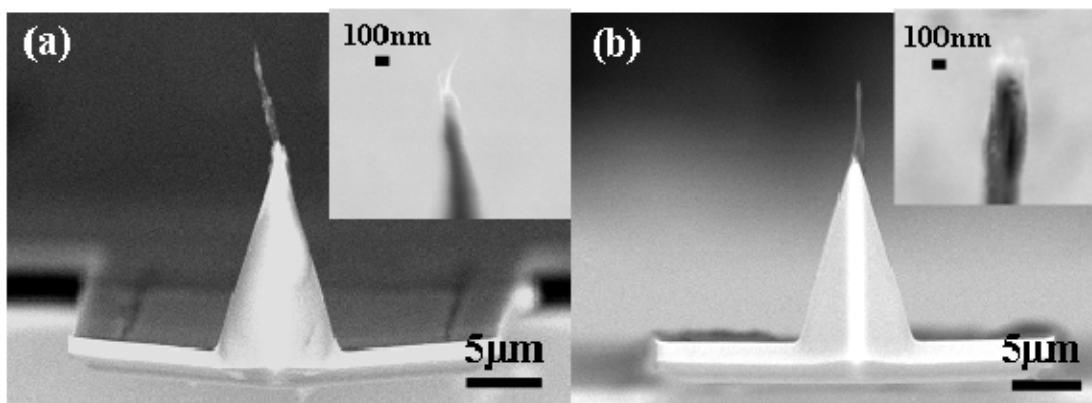


図 - (2)-1-3.27 カンチレバー先端に形成した SW-CNT バンドルの SEM 像

次に上記の誘電泳動法で得られた CNT カンチレバーの性能を従来の市販されているカンチレバーと比較するために、多孔質アルミニウム基板(PA01 Micromesh Corp)の AFM 観察をおこなった。図 - (2)-1-3.28 には多孔質アルミニウム基板の構造の概略図を示す。多孔質アルミニウム基板は深さがおよそ 40nm のポアが六員環構造をもっており、そのピッチ間隔が 100nm 程度、ポア同士を仕切っているパーティションの幅が 5nm 以下である。また比較するカンチレバーとしては、従来のシリコンカンチレバー(OMCL-AC240TM-B2 オリンパス社製)と市販されている CNT カンチレバー(SI-DF40C エスアイアイナノテクノロジー社製)を用いた。

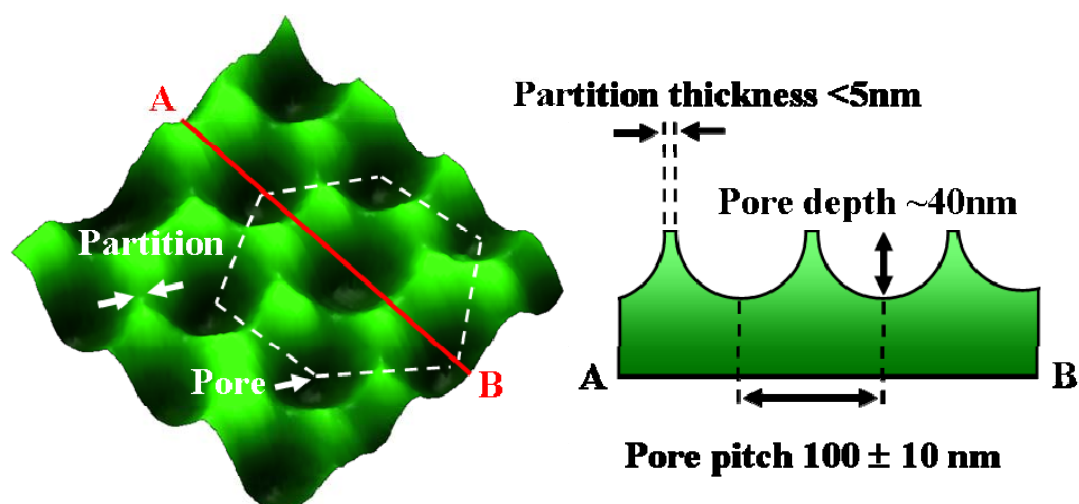


図 - (2)-1-3.28 多孔質アルミニウム基板の構造の概略図

SI-DF40C の CNT カンチレバーは SEM 観察下で CNT をプローブによってピックアップでカンチレバー先端に配置し、電子ビームによるカーボンデポジションで固定したものである。図 -(2)-1-3.29 にはそれぞれのカンチレバー先端の SEM 像と AFM 像およびラインプロファイルを示す。測定は大気雰囲気下でエスアイアイナノテクノロジー社製 Nanocute AFM 装置を用いて、スキャン範囲が $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 、ノンコンタクトモードの条件でおこなった。図

-(2)-1-3.29 の AFM 像から、いずれのカンチレバーでも多孔質アルミニウム基板のもつポアの形状や周期構造を明確に観察できていることがわかった。それぞれのカンチレバーの先端曲率半径について、従来のシリコンカンチレバーや市販の CNT カンチレバーがともにおよそ 10nm であったのに対し、我々の誘電泳動法で作製した CNT カンチレバーはおよそ 50nm であった。また SEM 像からもわかるようにカンチレバー先端に形成された SW-CNT バンドルがピンセットの形のように2つにスプリットしている。そのためポアの底面の AFM 像には、このスプリットした先端によるアーティファクトが観察されていた。しかし、我々の方法では図 -(2)-1-3.27(a)に示したような本来の SW-CNT の直径程度の先端をもつ CNT カンチレバーを作製することが可能である。さらにここでは明示していないが、サンプルを何度もスキャンをしても安定的に高分解能観察ができ、AFM 測定後の SEM 観察から我々の CNT カンチレバーの先端にはダメージが観測されていなかった。このことは従来の先端が弱いとされているシリコンカンチレバーにはない優位な点であり、耐磨耗性に優れたカンチレバーであることが言える。また CNT バンドルによる高アスペクトな構造をもつカンチレバーを容易に実現でき、高分解能観察のみならずアスペクト比の高い垂直段差構造をもつサンプルの正確な測定にも適していることがわかった。

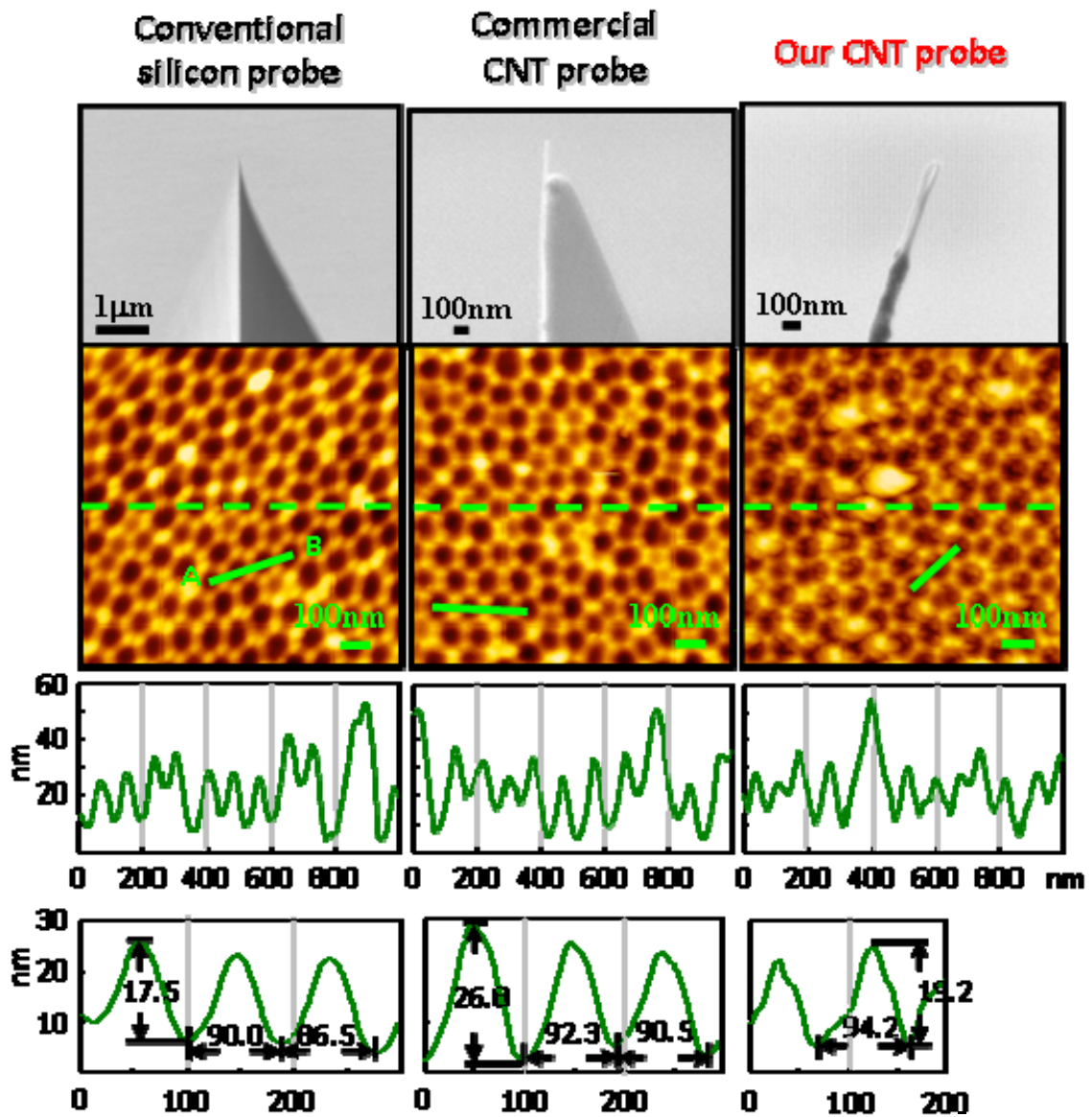


図 -(2)-1-3.29 各カンチレバー先端のSEM像とAFM測定結果

e. CNT修飾表面による固体潤滑の検討

CNTによるアプリケーションの1つとして、ある基材表面にCNT層を形成することで、MEMS構造体や時計部品などの微細構造をもつ摺動面の低摩擦化および耐磨耗性の向上が挙げられる。ここでは、タングステンおよび蒸着によって成膜した金表面にCNTを修飾し、AFMを用いてCNT修飾・未修飾表面の摩擦係数の測定をおこなった。図-(2)-1-3.30にAFMを用いた摩擦測定の概略図を示す。一般的にAFMを用いた摩擦係数の測定では、カンチレバーをある荷重で試料表面に接触させた状態でカンチレバーの長手方向と直交する方向に走査する。その際にカンチレバーの撓み量を検出するための4分割

フォトディテクターによってカンチレバーの捩れ量を計測し、カンチレバーの寸法に由来する係数などをかけることで捩れ量を摩擦力へと変換することができる。この摩擦力をカンチレバーに加えた荷重で割ることによって、試料表面の特有の摩擦係数が得られる。

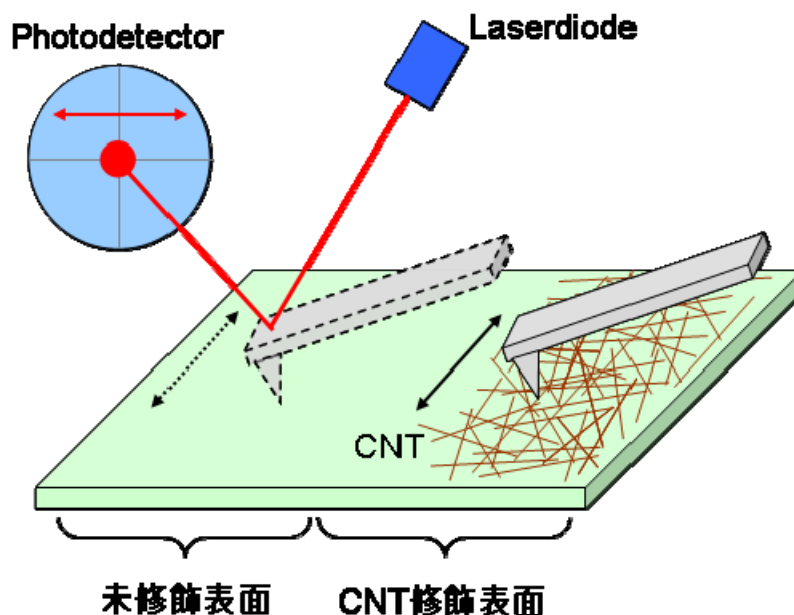


図 - (2)-1-3.30 AFMによるCNT修飾・未修飾表面の摩擦測定の概略図

次にタングステン基板へのCNT修飾方法について説明する。タングステン表面へのCNT修飾は電気泳動法を用いた。電気泳動法はCNT分散液中で2つのタングステン基板を対向させた状態で両者間に直流電圧を印加する。CNT分散液は粉末状のCNT(SuperPureTubes™ NanoIntegris Inc)を混酸中で超音波処理することで、サンプルに含まれる金属触媒粒子の除去をおこない、またCNT表面の格子欠陥によりCNTは溶液中で負の表面電荷を帯びる。混酸処理したCNTは無水ジメチルホルムアミド(DFM)の溶液に分散させた。表面電荷を帯びたCNT分散液中に対向させたタングステン電極を浸し直流電圧を印加すると、タングステン電極の陽極のみにCNT修飾が可能となる。図-(2)-1-3.31にはタングステン電極の陽極に形成されたCNT薄膜のSEM像とAFM像を示す。SEM像やAFM像から電気泳動法によってタングステン表面の広範囲に渡ってCNTがランダムに付着している様子が確認でき、タングステンなどの金属表面にCNT薄膜の層を形成することができた。そこでこのCNT修飾表面について以下の測定条件で摩擦係数の測定をおこなった。

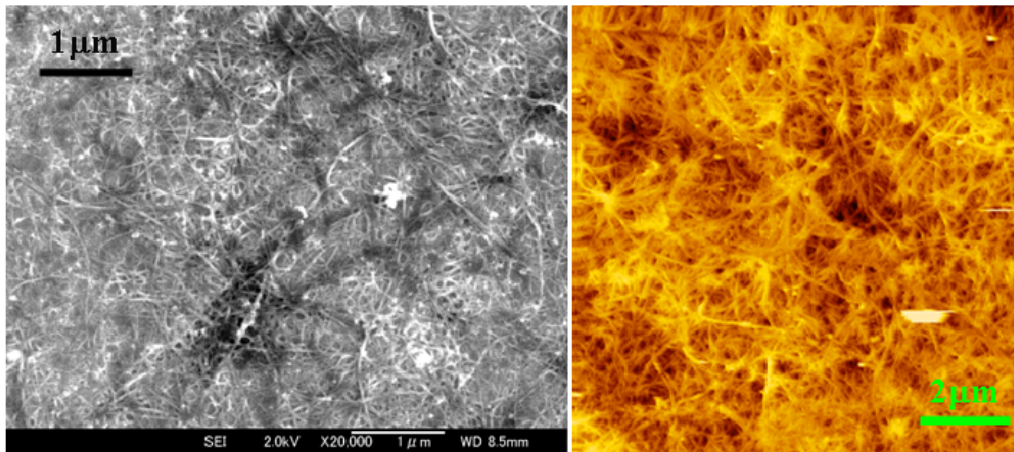


図 -(2)-1-3.31 電気泳動によって修飾したCNT薄膜表面のSEM像(左)とAFM像(右)

【AFM 摩擦測定条件】

装置：NanocuteAFM(エスアイアイナノテクノロジー社製)

カンチレバー：シリコンカンチレバー(SI-DF3、SI-DF20 エスアイアイナノテクノロジー社製)、金コロイダルプローブ(金粒子の直径4μm sQube 社製)

走査エリア：10μm × 2.5μm = 400μm

走査速度：2μm/sec(0.1Hz)

摺動距離：20μm(往復 10μm × 2) × (16 Line+プリスキャン 4 Line) = 400μm

接触荷重：100nN(SI-DF3)、500nN(SI-DF20)、
1500nN(金コロイダルプローブ)

測定環境：大気中

図 -(2)-1-3.32にはそれぞれの接触荷重(100nN、500nN、1500nN)におけるタングステン基板(CNT 未修飾)と CNT 修飾表面の摩擦係数の測定結果を示す。グラフからどの接触荷重に対しても CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が大きいことがわかる。シリコンカンチレバーによる測定では、タングステン表面の摩擦係数がおよそ 0.6~0.8 であるのに対し、CNT 修飾表面ではおよそ 1~3 程度であった。これは元々のタングステン基板の表面の粗さが網目状にランダムに分布している CNT 表面よりも小さく、100nN の低荷重では CNT 自身の凹凸形状を反映して摩擦係数が大きくなっていることが推測できる。また 500nN の荷重では、図 -(2)-1-3.33 に示すように摺動前後で CNT 修飾

表面に摺動したラインの履歴が残っていることから、カンチレバー先端が CNT 表面を引っかくようにして走査していることがわかった。以上の結果をふまえて 1500nN の高荷重では、カンチレバーの先端形状を従来のピラミッド型から球状のコロイダルプローブに変えて摩擦係数を測定した。コロイダルプローブでの摩擦係数はシリコンカンチレバーに比べバラツキが大きいものの、シリコンカンチレバーと同様に CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも大きいという結果が得られた。

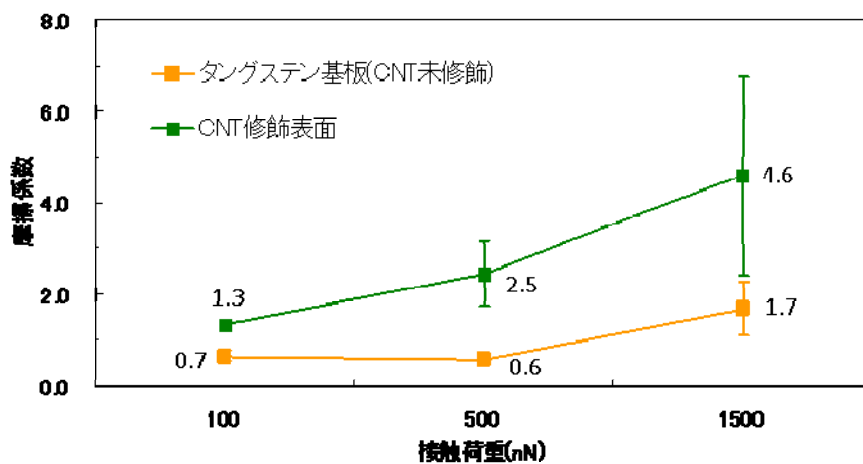


図 -(2)-1-3.32 各接触荷重におけるタングステン基板と CNT 修飾表面の摩擦係数

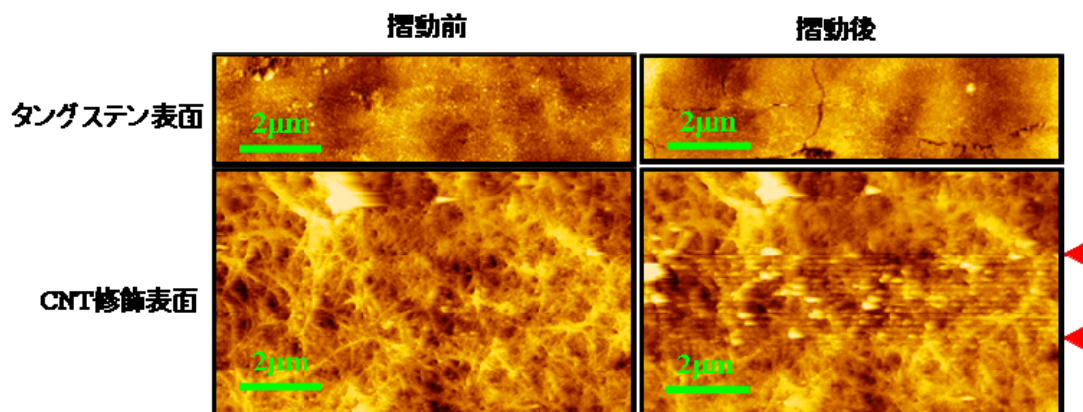


図 -(2)-1-3.33 接触荷重 500nN での測定前後の AFM 像(赤印が摺動ラインの履歴)

同様の摩擦測定を、ペプチド分子を用いた CNT 修飾表面についてもおこなった。我々は CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの生体分子を用いて、CNT と基材を選択的に修飾することができるバインダ分子の探索をおこなった。ペプチド分子による CNT の修飾方法の詳細は(2)-1-2 節に譲るが、本研究では金表面に対して選択的に吸着するペプチドを用いて CNT 薄膜層を形成した。ペプチド分子を用いた金表面への CNT 修飾は、金表面へのペプチド分子の固定と CNT の周りに巻きついている DNA とペプチド分子が吸着するプロセスで構成されている。したがって AFM による摩擦測定は、前回と同様にシリコンカンチレバーとコロイダルプローブを用いるとともに金表面、ペプチド分子固定表面、CNT 修飾表面の3つの表面について実施した。図 -(2)-1-3.34 に測定結果を示す。図 -(2)-1-3.34 からタングステン基板への CNT 修飾の場合と同様に、どの荷重においても CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回るという結果が得られた。ペプチド修飾表面と CNT 修飾表面の摩擦係数についてはあまり大きな違いは見られなかったが、両者の摩擦係数は CNT 未修飾の金表面に比べて 2 倍程度大きいことがわかった。

以上のことからタングステンや金表面に形成した CNT 修飾表面の摩擦係数は、元々の表面に比べ増加するということがわかった。当初我々は摺動表面への CNT 修飾をおこなうことで、摩擦の低減および耐磨耗性の向上を想定していた。CNT による固体潤滑への応用は、同じ炭素系であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)に比べ研究事例も少なく、そのメカニズムや機構についてよく知られていない。今回電気泳動やペプチド分子をバインダに用いることで、任意の金属表面に選択的に CNT 修飾が可能であることを示すことができた。我々の方法を用いれば容易に任意の基材表面に CNT 薄膜を一様に形成できるだけでなく、微細なパターンニングも可能である。したがって、MEMS 部品など 3 次元構造をもつ特定の箇所に CNT 修飾をすることによって新たな応用が見つかるものと考えられる。

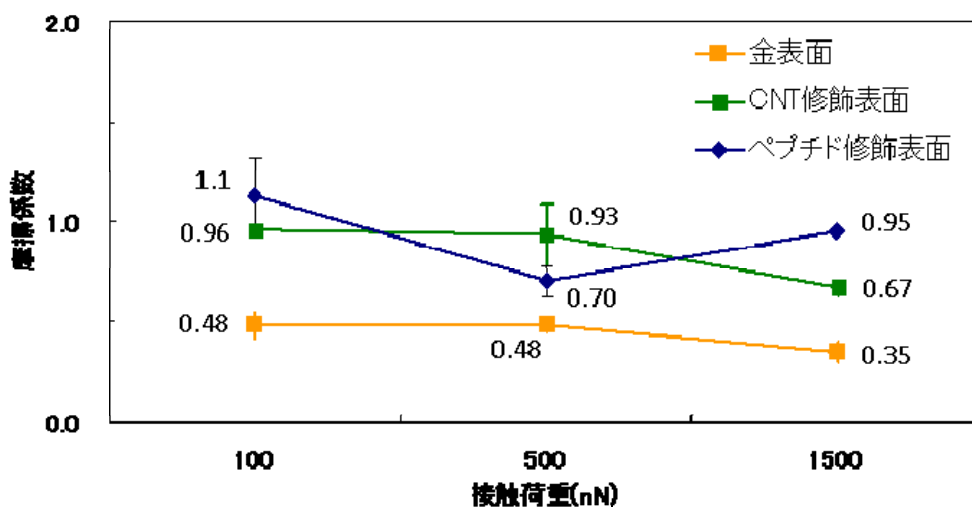


図 - (2)-1-3.34 各接触荷重における金表面とペプチド、CNT 修飾表面の摩擦係数

f. 実証/基盤技術研究のまとめ

実証/基盤技術研究では要素研究で得られた結果をふまえて、CNT を用いたアプリケーションを想定して実験および評価をおこなってきた。具体的には CNT カンチレバーの作製、CNT ガスセンサや CNT による固体潤滑の検討である。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。ガスセンサとしての評価は、大気雰囲気下での半導体 SW-CNT の電気抵抗のバラツキによって実施できなかったが、CNT をセンシング材料として応用する上での課題などを把握することができた。CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM を用いてタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこなった。いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回り、当初の想定した低摩擦・耐摩耗性の向上を実証することができなかったが、電気泳動やペプチド分子をバイндаとして任意の基材表面に一樣に CNT 薄膜の形成や材料へ選択的に結合するペプチドの探索などの成果を得ることができた。

(2)-1-3-4 まとめ

本項目では CNT を用いたデバイス実用化や機能性の向上を目的とし、図 (2)-1-3.1 に示すようなアプリケーション開発の検討および CNT 修飾技術の確立を目指した。要素研究(H20-H22)では、将来の CNT デバイスの作製に向けて、誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立をおこなった。加えて CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの CNT と基材を選択的に修飾することができるバイнда分子の探索をおこなった。具体的には MEMS プロセスを用いて複数の尖頭部をもつ櫛歯形状の電極を作製し、誘電泳動法によって電極間に CNT バンドルを形成した。誘電泳動法は CNT 分散液中でミクロン程度のギャップで対向させた電極間に交流電圧を印加することで CNT バンドルを形成させるため、CNT バンドルの直径や歩留まりは、印加する交流電圧や印加時間、溶液の濃度、電極形状などに影響すると考えられる。要素研究において我々はガラス基板上にパターンニングした電極やシリコンに段差構造をもたせた電極を用いて、100nm から数 μm の直径をもつ CNT バンドルを形成することに成功した。バンドルの形成過程は、印加電圧および電極間距離に依存し、印加時間とともに確率的に形成することがわかった。また、電極間に形成されたバンドルについてマイクロオージェ電子分光やラマン分光測定をおこない、電極間に形成したバンドルは複数の CNT から構成されることを確認した。

実証/基盤技術研究では要素研究で得られた結果をふまえて、CNT を用いたアプリケーションを想定して実験および評価をおこなってきた。具体的には CNT カンチレバーの作製、CNT ガスセンサや CNT による固体潤滑の検討である。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバー(シリコンカンチレバー、CNT カンチレバー)と同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。ガスセンサとしての評価は、大気雰囲気下での半導体 SW-CNT の電気抵抗のバラツキによって実施できなかったが、CNT をセンシング材料として応用する上での課題などを把握することができた。また CNT にペプチド分子を介した機能性ナノ粒子の修飾でフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子に

よる蛍光観察下あるいは明視野下での in-situ 泳動モニタリング実験を試みた。CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM を用いてタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこなった。いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回り、当初の想定した低摩擦・耐磨耗性の向上を実証することができなかったが、電気泳動やペプチド分子をバイндаとして任意の基材表面に一様に CNT 薄膜の形成や材料へ選択的に結合するペプチドの探索などの成果を得ることができた。

本 BEANS プロジェクトの 5 年間で我々は上記に述べた誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立、CNT カンチレバーの作製をはじめとする CNT アプリケーションの実用化への検討を実施した。これらの成果は今後の実用化や事業展開に向けた貴重な知見となる。最後にプロジェクト終了後の取り組みとスケジュールを図 - (2)-1-3.35 に示す。終了後の最初の 3 年間で各 CNT アプリケーションの技術的評価の検証と見極めをおこない、継続と判断できれば量産化技術を確立し事業として展開していきたい。

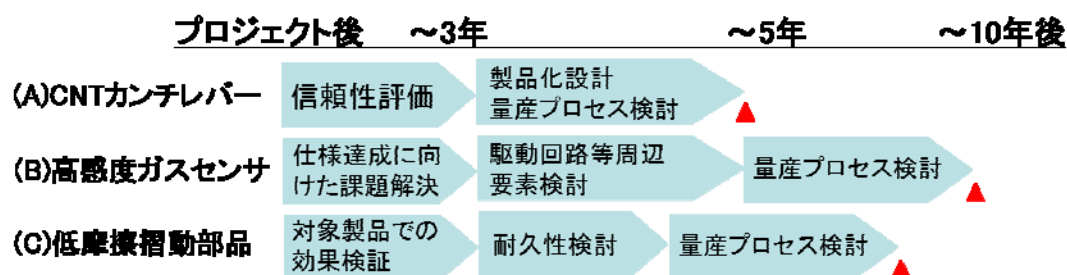


図 - (2)-1-3.35 プロジェクト終了後の事業展開に向けた取り組み

参考文献

- 10) Dai H, Hafner JH, Rinzler AG, Colbert DT, Smalley RE, Nature, 384, 147 (1996).
- 11) A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert and R.E. Smalley, Science, 269, 1550 (1995).
- 12) R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett., **73**, 2447 (1998).
- 13) Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, Cees Dekker, Science, 294, 1317 (2001)
- 14) Junya Suehiro, Guangbin Zhou, Hiroshi Imakiire, Weidong Ding, Masanori Hara, Sensors and Actuators B, 108, 398 (2005).
- 15) Fukuda T, Arai F, Dong L, Proc IEEE, 91, No.11 1803 (2003).
- 16) Ernesto Joselevich and Charles M. Lieber, Nano Letters, **2**, No.10 1137 (2002).
- 17) Jones, T. B., Cambridge University Press, Cambridge, (1995).

(2)-1-4 3D 構造への機能性ナノ粒子配列

(2)-1-4-1 はじめに

近年、環境・省エネ、健康・医療、安全・安心などの社会ニーズから、環境計測への関心が高まってきている。例えば、農業や植物向上等での温度湿度計測や、大気中に存在する環境汚染物質や人体への有害ガス検出などである。なかでも、環境汚染物質である揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds VOC)は溶剤等の用途として幅広く利用されている。しかし、揮発性有機化合物が環境中に放出されると光化学スモッグ等の環境汚染や健康被害を引き起こす。このような問題から、揮発性化合物の大気環境への排出規制により環境汚染や健康被害の抑制が取り組まれている。環境中のガスを計測する方法の一つとして、半導体式ガスセンサが広く知られている。半導体式ガスセンサは検出感度が比較的高く、センサコストが低いので経済性が高いといった特徴があり、多くのセンサを必要とする多点計測へ利用する場合に有効である。しかし、半導体表面でのガス反応が高温で発生する事を利用するので半導体センサ材料の加熱が必要となる。通常は加熱用ヒータがガスセンサに組み込まれているが、加熱に必要な電力はセンサ素子の消費電力の中でも大きなウエイトを占める事になり、電源の引けない計測環境では長時間駆動出来ないといった問題が発生する。よってガスセンサの長時間駆動へ影響を与える事からガスセンサヒーターの低消費電力化が望まれている。この問題を解決する一つの手段として Micro Electro Mechanical Systems(MEMS)の微細加工技術を利用し、センサ及び加熱用ヒータのサイズダウンを行い、低消費電力化及び低コスト化を図る研究が活発に行われている。¹⁾ 本研究ではこのような半導体ガスセンサのさらなる低コスト化と高機能化を目指し、ガスセンサ層の形成を微粒子の分散した懸濁液を用いて成膜する手法を提案している。このような成膜手法はディップコーティング法等と呼ばれ、基板の一括処理や装置構成が簡素な事から低コストプロセスとして期待されており本研究ではガスセンサの製作プロセスとして採用している。また、懸濁液を利用するメリットはセンサの低コスト化だけではなく半導体ガスセンサ層へのナノ・マイクロ構造の導入が簡便に行える為、コストを維持しつつデバイスの高機能化や高性能化も期待できる。そして懸濁液を用いた塗布方法はガスセンサだけでなく MEMS デバイスのような複雑な 3 次元構造が形成された基材に対しても適用拡大が期待される。このような背景から、微粒子配列技術の 3 次元構造への適用を検討した。

H20 年度からの要素技術研究では、まず基礎的な微粒子の 3 次元構造 (シリコ

ン深掘りトレンチ等) への配列や充填構造の検討を行い、それらの配列技術のガスセンサ膜への適用を検討した。要素技術研究での主要な成果として、3次元構造であるトレンチ構造の側壁部に選択的に微粒子を配列する手法の確立、トレンチ構造内への微粒子充填構造の形成、微粒子充填構造をベースに多孔性を向上させた逆オパール構造ガスセンサ層の形成及び試作評価、逆オパール構造ガスセンサの適用によるセンサ感度向上が挙げられる。しかし、要素技術研究の段階で試作したガスセンサは外部のヒータから加熱して動作させており、実際に運用できるような機能を有するデバイス構造とはなっていない。

これを受けて、H23年度からの実証／基盤技術研究ではMEMSプロセスで製作したマイクロヒーター基板上に、H22年度まで開発して来た多孔体のガスセンサ層を形成し、MEMSチップとして動作検証を行う事に重点を置き目標を設定した。マイクロヒーターを形成した基板はトレンチ加工を行う事が困難である為、樹脂で形成したトレンチ構造を利用し微粒子配列プロセスの適用を検討した。またガスセンサ感度のさらなる向上を目標にセンサ層の多孔性の改良や触媒粒子の添加検討を行った。そして応用上重要となる新規ガス計測についても検討を行い、広い分野で利用されているVOCガスの検出検証を行った。最終的には、ディップコーティングのように懸濁液を利用し塗布する新規プロセス技術の導入によって、低コストおよび高機能等の特徴を持った新規デバイスであるガスセンサを製品化する事が実用化の目標である。このようにデバイス製品の実用化を狙いの一つとして、BEANSプロジェクトにおける要素技術研究および実証／基盤技術研究を進めた。

表②-(2)-1-4.1 に要素技術研究での目標及び成果と実証／基盤技術研究での目標を記載する。本報告書での報告内容をまとめると、H20年度からH22年度まで行って来た要素技術研究では3次元構造への微粒子配列技術の開発と3次元構造微粒子配列技術のガスセンサ形成プロセスへの適用結果について報告する。また、H23年度から行って来た実証／基盤技術研究では、マイクロヒーター上に試作したガスセンサの動作検証、センサ感度向上の為にセンサ構造の改良結果、半導体ガスセンサ微粒子表面上への触媒粒子の添加及び形成確認、VOC等の新規ガスへの適用検証について報告する。

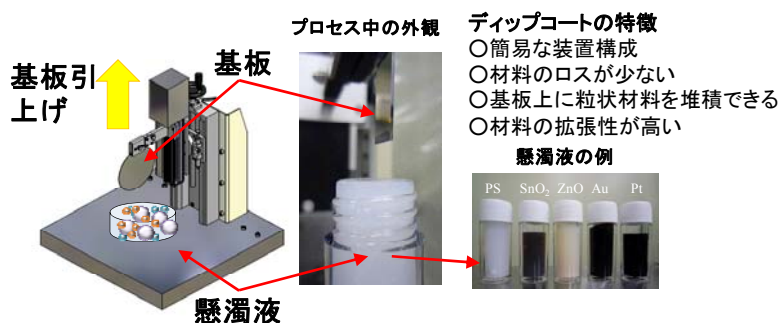
表②-(2)-1-4.1 要素技術・実証／基盤技術研究目標

要素技術研究		実証／基盤技術研究
中間目標	中間成果	最終目標
3次元構造への微粒子配列技術の適用	3次元構造であるトレンチ構造の側壁部分に微粒子を配列	3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する
3次元構造微粒子配列技術のガスセンサ形成プロセスへの適用	トレンチ構造への微粒子充填方法をベースにガスセンサを試作し動作を確認	エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 を実現する。
		検出対象ガス種を拡大し VOC、SO _x 、NO _x 等の新規ガス検出を検討する

(2)-1-4-2 要素技術の概要

a. 概要

粒状の物質に最密充填構造を取らせると高表面積、高密度等の優位性を示すことから、微粒子の自己整列構造を利用したデバイス及びプロセスが盛んに研究されている。²⁾ 自己組織化構造を製作する方法の一つにディップコーティング法が挙げられ、基板の一括処理が可能な低コストのプロセスとして注目されている。微粒子が分散した懸濁液に基板を浸漬させ引き上げる事で膜を堆積させるこのプロセスは、堆積材料の種類が豊富で、有機物、金属、金属酸化物などの材料を基板に堆積させることができる。(図②-(2)-1-4.1)

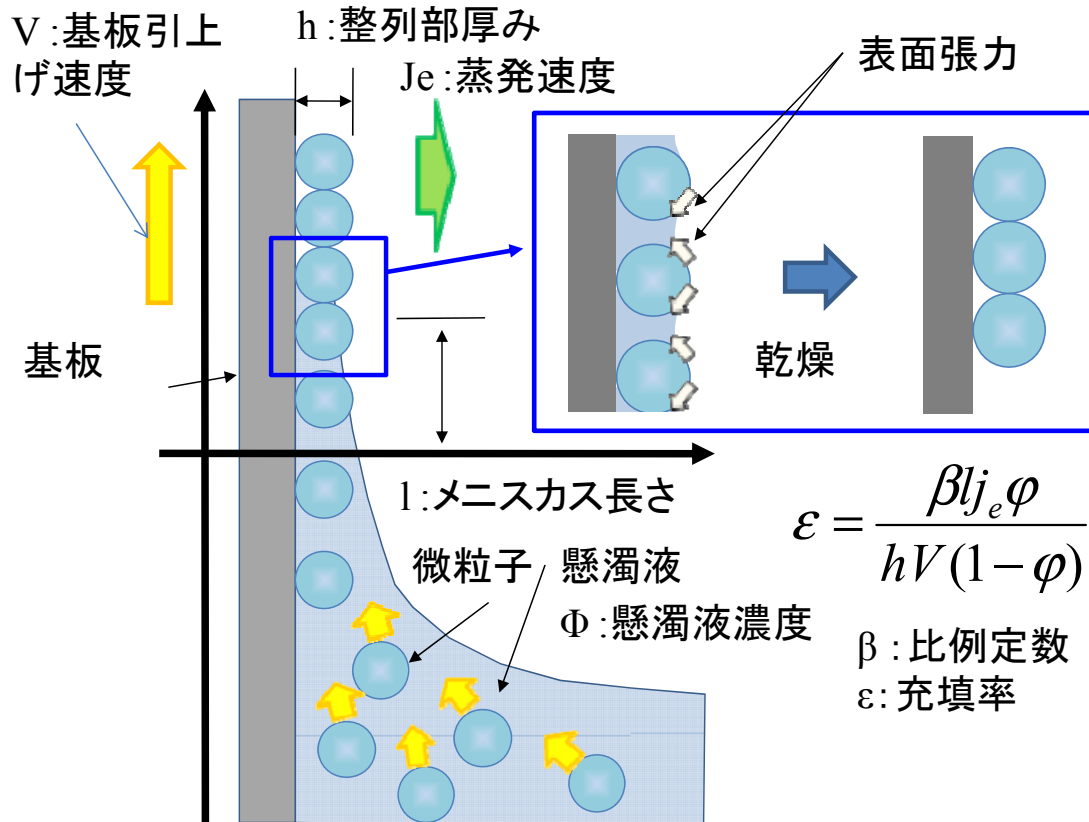


図②-(2)-1-4.1 ディップコーティング構成

また基板の化学的組成や表面構造を制御することで、基板上に微粒子の配列パターン形成が可能であり数多くの報告がなされている。³⁾ このような液層でのプロセスの大きな利点として微細な3次元構造へ材料を供給できる点が挙げられる。本研究ではこれらの点に着目し3次元構造への微粒子配列プロセスの研究と、豊富な堆積材料の利点を生かし微粒子配列技術のガスセンサ応用を検討した。H22年度までの中間目標としてナノ粒子を3次元構造の特定箇所配列し、ナノ粒子の配列技術を利用し細孔を形成した逆オパール構造ガスセンサの性能検証を行った。

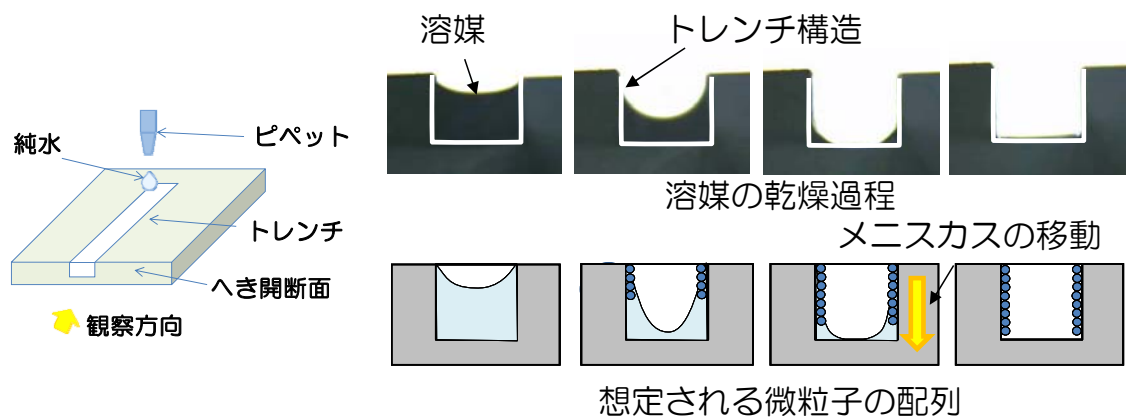
b. 3次元構造へのナノ粒子配列

ディップコーティングは微粒子を基板に堆積させる事が可能であるが、この方法は微粒子の堆積は基板と懸濁液間に形成されるメニスカス付近で発生する。図②-(2)-1-4.2 に平坦な基板に対するディップコーティングの原理を示す。



図②-(2)-1-4.2 平坦基板におけるディップコーティングの原理

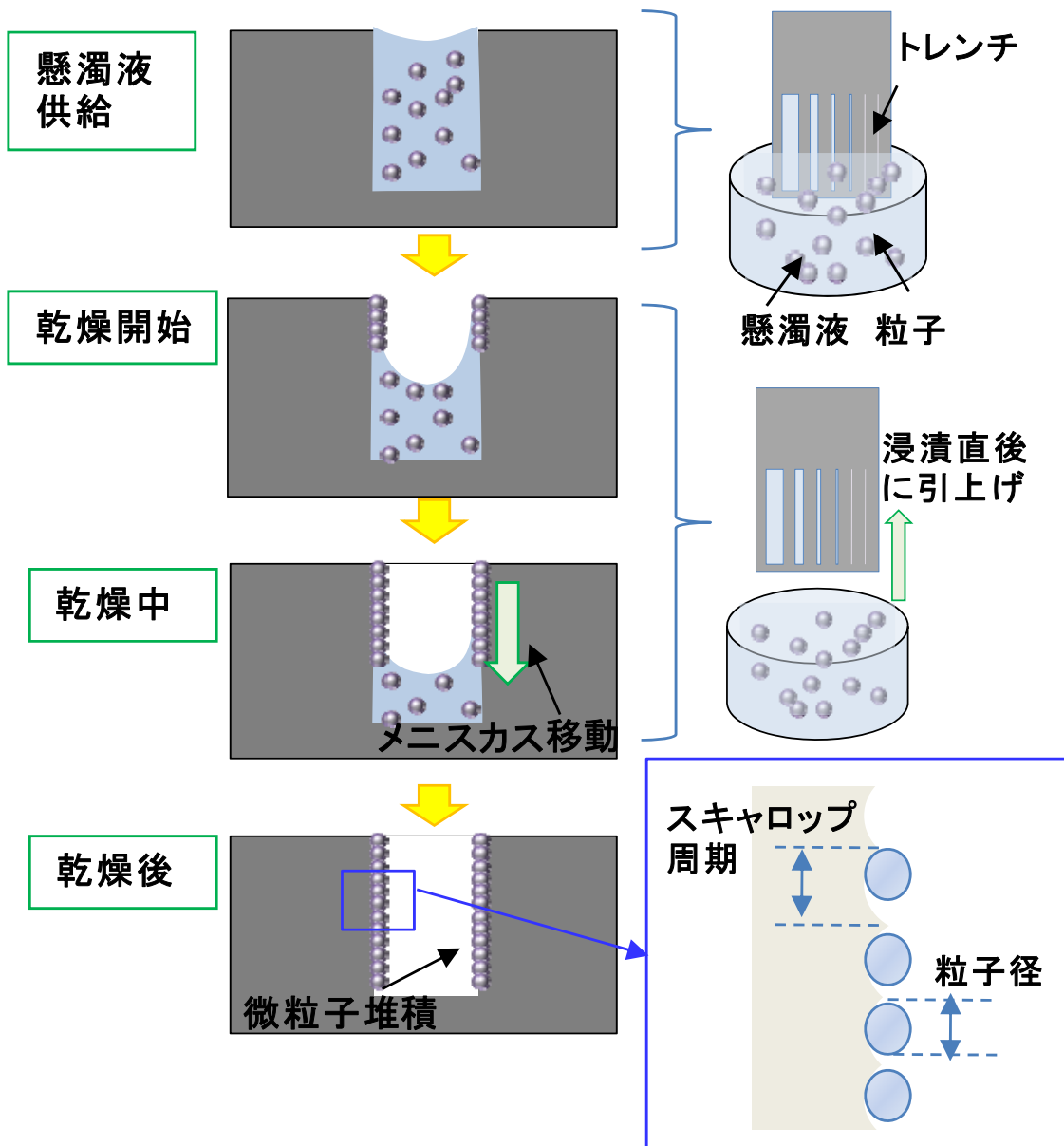
分散溶媒の蒸発が起るとメニスカス先端部に溶媒の流れが発生し微粒子が供給される。メニスカスの先端部は非常に薄い液膜を形成しているが液膜が微粒子程度になると、微粒子間にもメニスカスが形成され横方向の表面張力が働く。この表面張力によって自己組織化的に微粒子が引き合い、堆積後の微粒子は充填構造をとる。この時基板を懸濁液から低速度で引上げる事で微粒子の堆積する場所を移動させていくことで微粒子膜を得る事ができる。微粒子の比表面積は粒子径の微細化に伴い増大するため、ナノサイズの粒子等を利用する事で高表面積の構造を集積化できる手法として知られている。3次元構造にディップコーティングを適用する場合、ポイントとなるのはメニスカスを移動させる点である。この点を考慮し、トレンチ内が溶媒に満たされ乾燥する時にメニスカスがどのような挙動を示すかで微粒子の配列可否が判断できると考え、トレンチ内容媒の乾燥過程を観察しメニスカスの挙動を確認した。(図②-(2)-1-4.3)初めトレンチ内には溶媒が満たされメニスカスはトレンチの開口部に固定されている。乾燥が進むとメニスカスはトレンチ側壁に固定されたまま溶媒の形状が変形する。その後メニスカスが後退を初め、トレンチ側壁を移動し最終的に乾燥する。メニスカスが側壁部分を移動する時に微粒子が配列する可能性がある為、実際に懸濁液を使って微粒子の配列実験を行った。



図②-(2)-1-4.3 トレンチ内容媒の乾燥過程観察

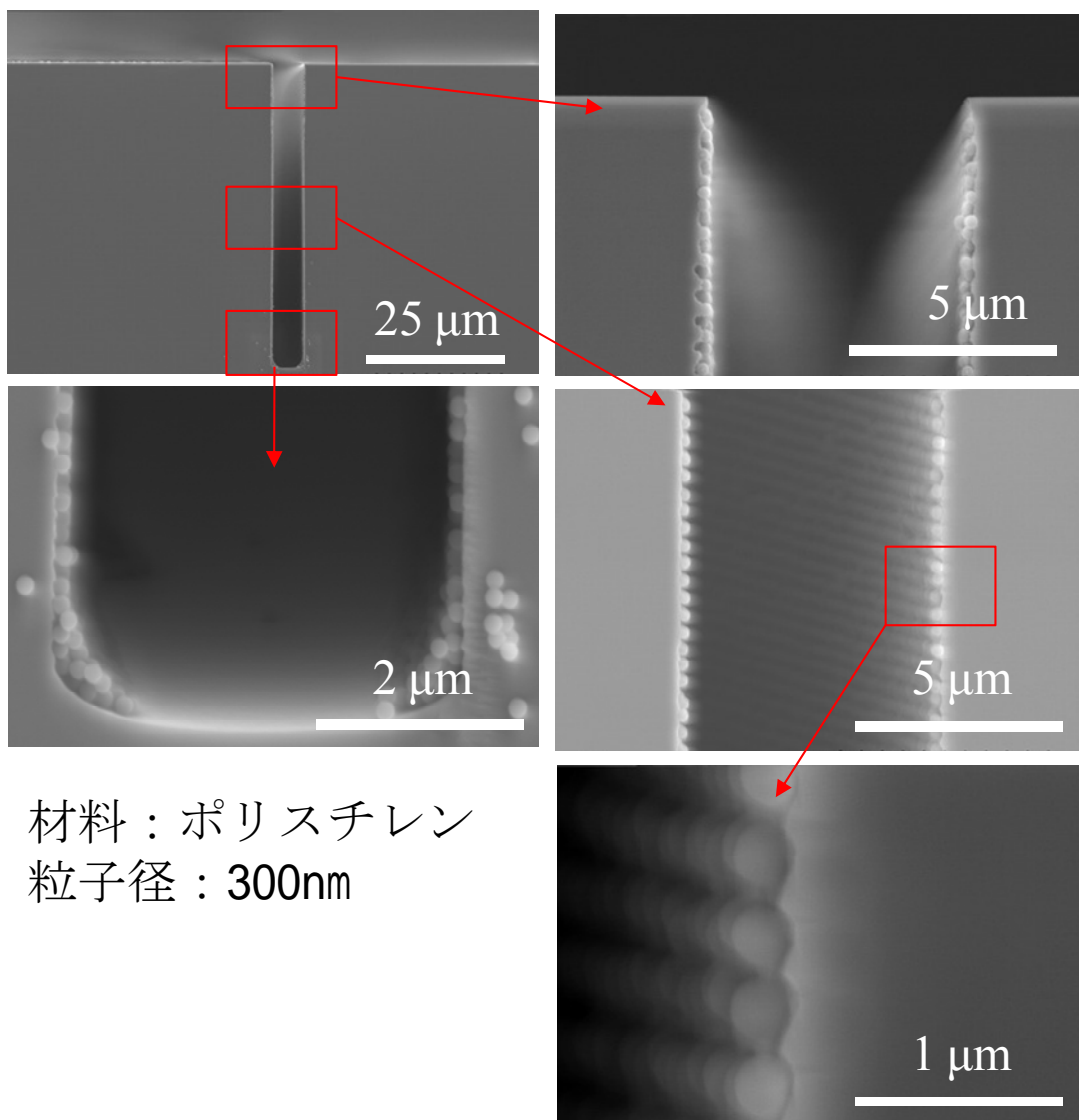
図②-(2)-1-4.4 に実験方法を示す。実験には Deep RIE によるトレンチ加工を行った Si 基板を利用した。この Si 基板に O₂ プラズマ処理を施し表面を超親水性化する。その後に懸濁液に浸漬させ直後に引上げて乾燥させた。また、

Deep RIE 加工による Si トレンチにはスキヤロップと呼ばれる周期構造が形成される。周期構造が微粒子の配列状態に与える影響も同時に確認する為にスキヤロップ周期を変化させて Si トレンチを準備した。トレンチの寸法は、幅 $5\mu\text{m}$ 、深さ $60\mu\text{m}$ 、長さは 10mm で、スキヤロップ周期は約 150nm から約 600nm で形成し、配列した微粒子は 300nm のポリスチレン微粒子を利用した。



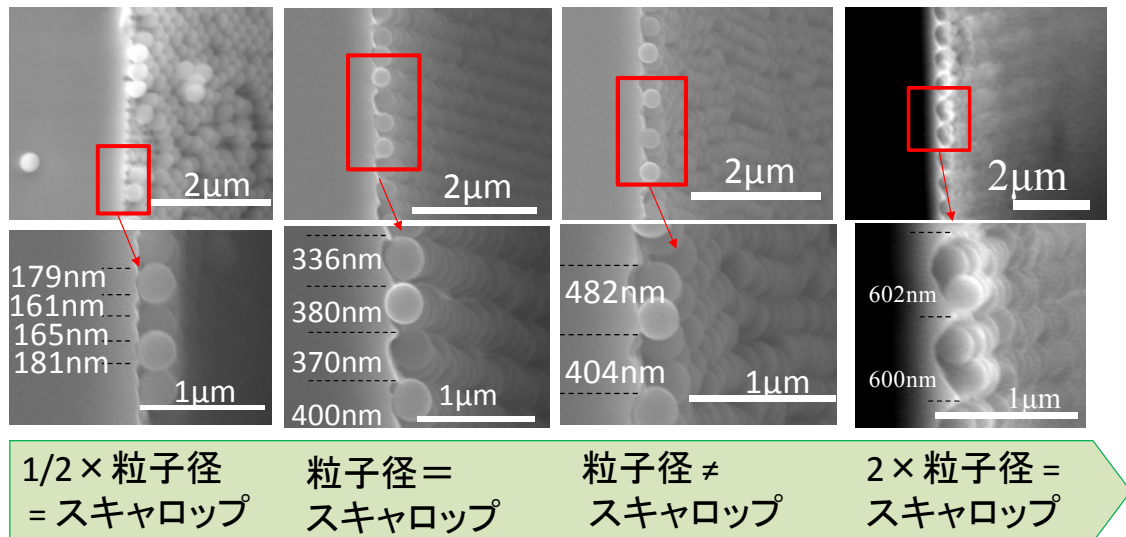
図②-(2)-1-4.4 3D 構造への微粒子配列実験方法

図②-(2)-1-4.5 にディップコート後に乾燥させたトレンチ基板をへき開し SEM 観察した結果を示す。SEM 像からトレンチの側壁部に球状の微粒子が配列している事が確認できる。また、微粒子はトレンチの開口部からトレンチの底部まで配列しており、トレンチの底部では微粒子の堆積が確認さず、トレンチの側壁部に選択的に微粒子が配列している事が確認できる。また、トレンチ側壁部に周期的に形成されるスキヤロップに沿って微粒子が配列されている事も確認できる。



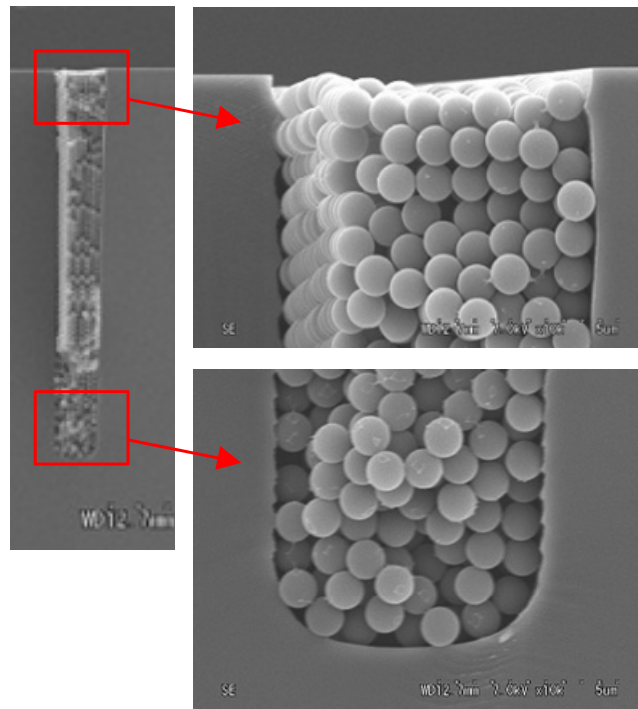
図②-(2)-1-4.5 トレンチ構造側壁に堆積した微粒子の SEM 画像

微粒子径に対してスキヤロップ周期がどのように影響するかを確認する為、スキヤロップ周期を条件に微粒子を配列した結果が図②-(2)-1-4.6 である。スキヤロップ周期が微粒子径の半分程度の 150nm である場合、微粒子はスキヤロップにソートされず六方最密構造に近い状態で配列している。一方で粒子径に近い 300~400nm のスキヤロップ周期の場合には微粒子がソートされ 1 列に配列している事がわかる。また、微粒子径よりも大きい 400nm~482nm では微粒子の周期性は乱れ始めるが、微粒子の 2 倍の周期である 600nm になると 2 個微粒子がスキヤロップ内に配置され周期的に配列する事が確認された。スキヤロップ周期が微粒子径の整数倍となると周期的に配列する事が確認された。



図②-(2)-1-4.6 トレンチ側壁部微粒子のスキヤロップ周期による変化

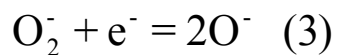
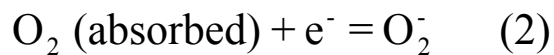
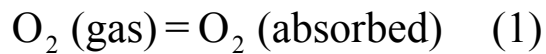
また一方で浸漬時間を数時間以上にして、ディップコーティングした Si トレンチ構造の断面 SEM 画像を図②-(2)-1-4.7 に示す。微粒子がトレンチ内部に充填されている事が確認できる。トレンチ構造に合わせて微粒子の膜が形成されており膜の寸法制御が高精度に行える事が伺える。厚膜コーティングへの適用が可能と考えこの充填技術をベースにガスセンサ層形成技術を検討した。



図②-(2)-1-4.7 微粒子を充填したトレンチ断面 SEM 画像

c. 逆オパール構造ガスセンサ

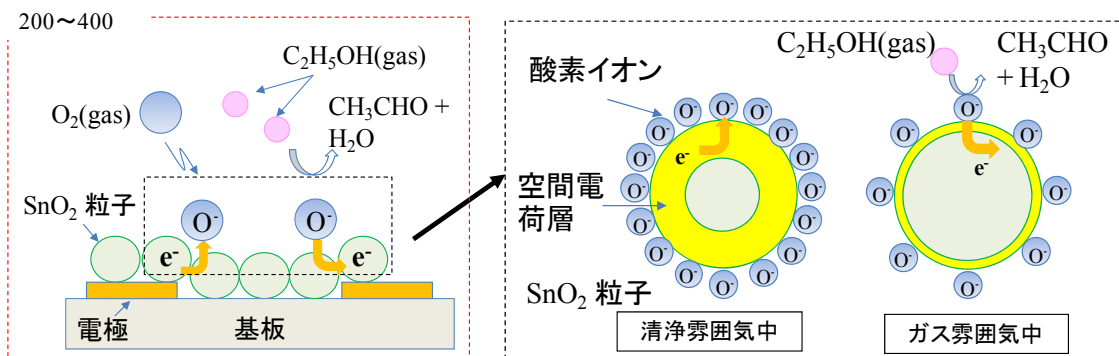
本研究では微粒子配列技術をガスセンサに応用するため、金属酸化物である酸化錫(SnO_2)粒子を利用した。酸化錫は半導体式ガスセンサ材料の中でも一般的な材料である。半導体式ガスセンサの動作は材料表面での化学反応により発生する。例えば材料が酸化錫で対象ガスがエタノールの場合を式(1)～(4)に、模式図を図②-(2)-1-4.8に示す。高温加熱した大気雰囲気下では材料の表面上に酸素イオンが吸着しており金属酸化膜中の伝導電子を捕縛し、金属酸化物の抵抗値は高抵抗となっている。



可燃性ガスであるエタノールが存在する雰囲気さらされると、酸化錫の表面では次式に示すように表面の吸着酸素を利用してエタノールからアルデヒドと水になる。

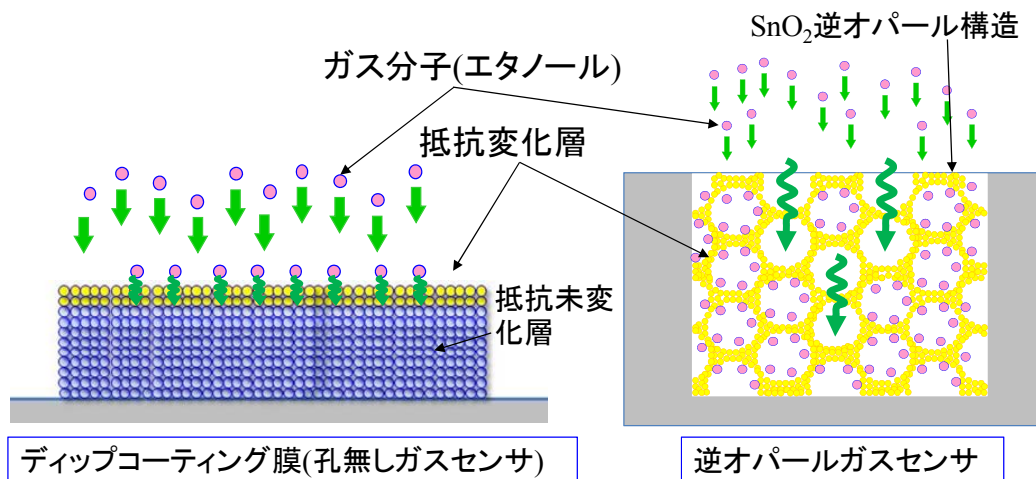


ここで、吸着酸素の離脱に伴い捕縛電子が酸化錫内部に帰るため、抵抗率が変化し抵抗値は減少する。⁵⁾この抵抗値変化を基板に形成した電極間で計測する事によりガス濃度を計測する。また、ガスセンサ感度は粒子径に依存し、粒子径が微細になる程、表面での反応による材料内の空間電荷層の変化が強く影響するので数 nm～数十 nm 程度の粒子径が用いられる。⁵⁾



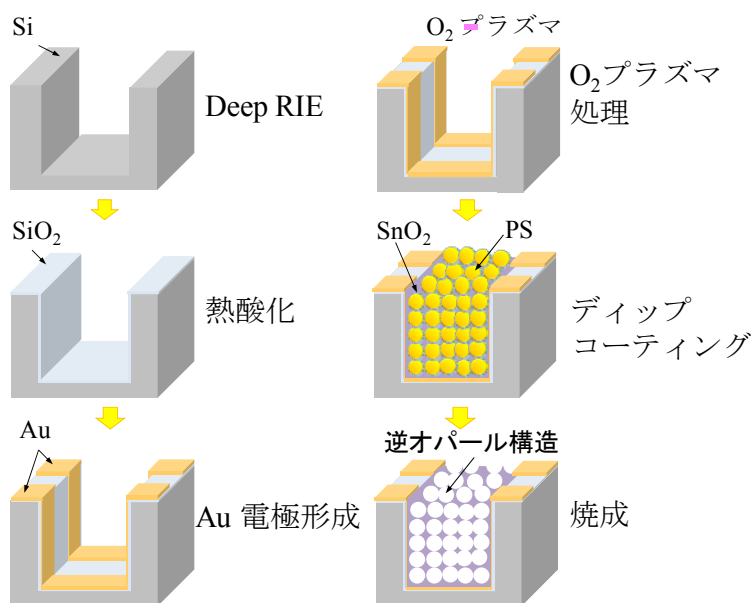
図②-(2)-1-4.8 半導体ガスセンサの原理

しかしこのような微細な粒子をディップコーティングにより集積化すると間隙は減少し、センサの応答速度低下やセンサ全体にガスが行き渡らなく事により感度が低下する。図②-(2)-1-4.9 それ故、ガス拡散パスを意図的に形成し、ガスセンサの反応表面を増大させるため、酸化錫膜中に細孔を形成する手法を検討し逆オパール構造のガスセンサを提案し、実際に逆オパール構造ガスセンサを試作し通常のディップコーティング膜との比較検証を行った。



図②-(2)-1-4.9 微粒子膜の問題点

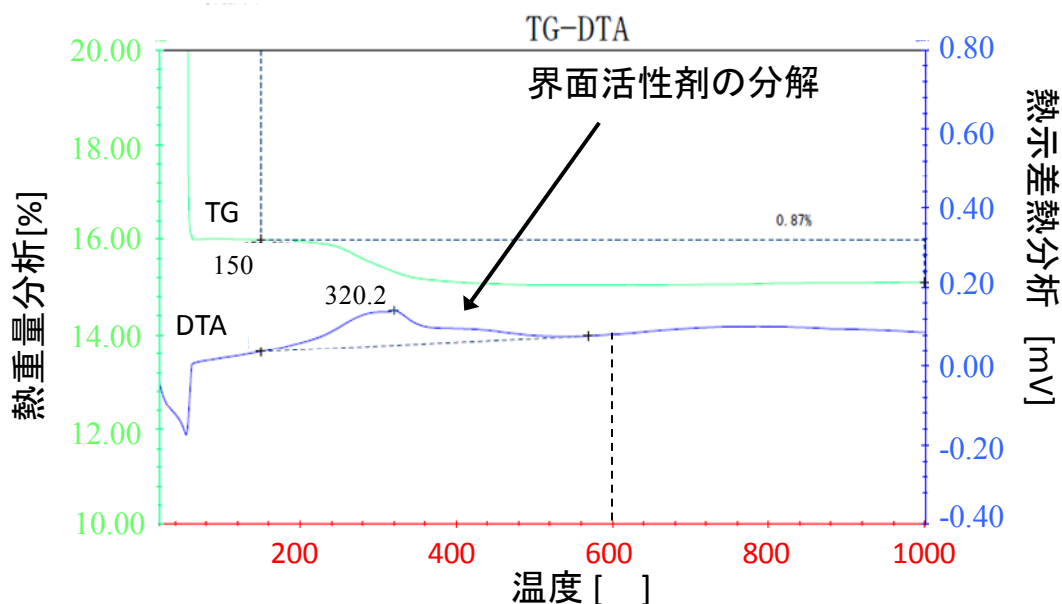
図②-(2)-1-4.10 に逆オパール構造ガスセンサのプロセスフローを示す。基板には Si 基板を用いた。



図②-(2)-1-4.10 ガスセンサのプロセスフロー

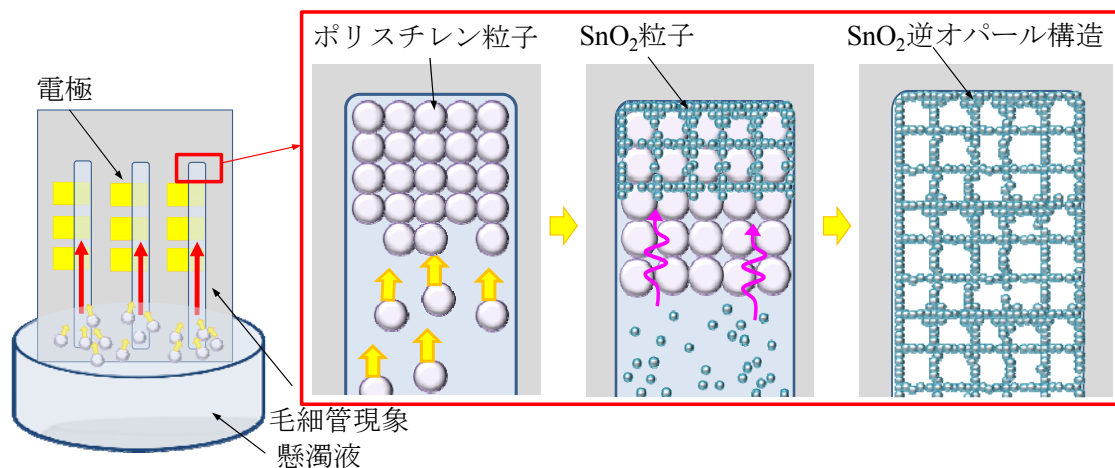
まず、フォトリソグラフィーでレジストのパターニングを行い、Deep-RIEにより Si 基板にトレンチを形成し、レジストを除去後に基板に絶縁用の熱酸化膜を成膜する。次にスパッタリングによりトレンチをカバーする Au 電極を形成する。Au 電極は撥水性を示すためにこのままでは懸濁液を供給できない、よって O₂ プラズマによる親水性処理を電極に施した。またこのプラズマ処理により熱酸化膜も親水性化する。次に濡れ性を改善した基板にディップコー

ティングを行い、センサ層を形成する。その後基板を加熱する事で焼成を行った。焼成に関しは温度を決定する為、熱重量—示差熱分析法（TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を用いて SnO₂ 懸濁液に添加されている界面活性剤の分解温度を確認した。図②-(2)-1-4.11 に SnO₂ 懸濁液を常温して計測した TG-DTA 曲線を示す。界面活性剤は 160℃ 近辺から徐々に分解し、およそ 320℃ の点でピークを迎え、600℃ 以上では発熱反応は発生しなくなった。この為、焼成の温度は 600℃ に設定し実験を行った。



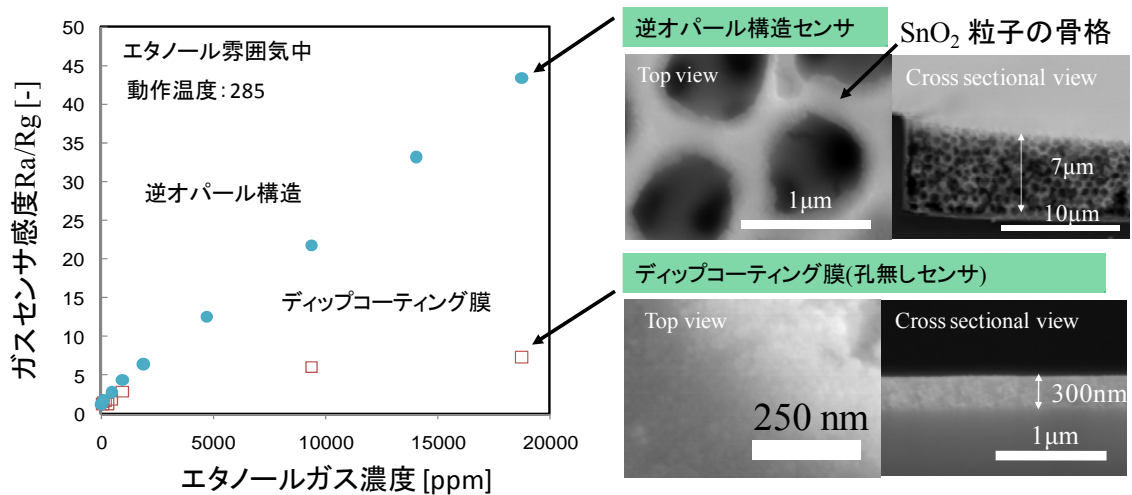
図②-(2)-1-4.11 熱重量—示差熱分析法での界面活性剤分解温度の同定

また、図②-(2)-1-4.12 にディップコーティング工程の詳細を示す。ディップコーティングは通常基板を液に浸漬させ低速度で引き上げる事で微粒子を堆積させる。しかし、本研究ではトレンチ構造を作製した基板にセンサ層を形成するため毛細管現象を利用した。この方法ではセンサ層の寸法がトレンチ寸法で精度良く規定できる。実際のプロセスでは、懸濁液に基板の一部を浸漬させ固定することで毛細管力によりトレンチ内に懸濁液を供給する。一方で懸濁液溶媒の蒸発に伴い、トレンチ内には懸濁液の流入が起り続け、微粒子が順次充填される。初めにポリスチレン微粒子のコーティングを行い充填された後、基板を液面から引上げ自然乾燥する。



図②-(2)-1-4.12 ディップコーティングの詳細

十分に乾燥した後に SnO_2 微粒子懸濁液に再度浸漬させ微粒子の充填構造を得た。ポリスチレンの除去も兼ねて焼成し、加熱により 600°C まで昇温して同温度を 1 時間保持し降温を行った。そして焼成後に SEM 観察及び、センサ特性評価を行った。センサ評価は密閉した容器内でエタノールを蒸発させ温度 23°C 湿度 $60\% \text{RH}$ の雰囲気中で行い、エタノール濃度を $9 \sim 18753 \text{ppm}$ に変化させ、ガスセンサの抵抗値を測定した。ガスセンサは密閉容器内に設置したヒーターによって加熱を行い 285°C の動作温度を保った。また、測定したガス導入無し時の抵抗値 (R_a) とガス導入時の抵抗値 (R_g) から、センサ出力 (R_a/R_g) を算出した。図②-(2)-1-4.13 に逆オパール構造ガスセンサとディップコーティング膜のガスセンサのエタノールに対するガス濃度依存性と各センサの SEM 画像を示す。逆オパール構造ガスセンサには膜中に $1\mu\text{m}$ 程度の細孔が形成されており隣り合う細孔は連結しているのに対して、ディップコーティング膜は非常に滑らかで粒子が緊密に密集している。また、逆オパール構造ガスセンサはメニスカスの形状を反映しトレンチの深さ $10\mu\text{m}$ に対して $7\mu\text{m}$ の膜厚になっており、ガスセンサ全体に細孔が形成されている事が確認された。エタノールに対するガスセンサ感度特性は逆オパール構造の感度が高く。約 3 倍程度感度が向上する。この結果によってガスセンサの膜中への細孔の形成はセンサ感度特性を向上させることが確認された。



図②-(2)-1-4.13 センサ構造によるガスセンサ感度の比較

しかしながら要素研究で試作したガスセンサには課題も存在する。ガスセンサの動作に必要な温度はセンサ外部のヒーターで加熱しておりセンサチップ単体では行えない。また、センサ層の多孔性が向上する事により感度が向上するが、さらに多孔性を高める余地もある為検討するべきである。これら点は実用化に向けての課題であり、H23年度からの実用化研究で引き続き開発を行った。

(2)-1-4-3 実証/基盤技術研究

a. 実証/基盤技術研究概要

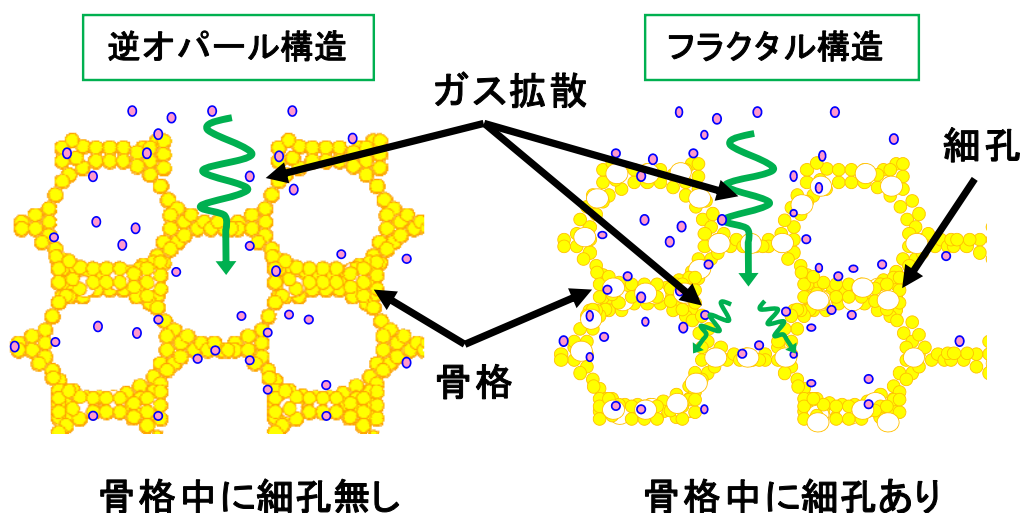
H22年度までの研究結果を受けてH23年度からの基盤技術の実証研究では、ガスセンサ感度の向上、ヒーターと一体型のデバイス開発、新規ガス種の計測を目標に研究を行った。ガスセンサ感度向上の方法としてはガスセンサ層への細孔形成手法の高度化と触媒粒子の添加の2つをとり、それぞれ形成状態の確認を行った。また、ヒーターとガスセンサを一体で作製する為にプロセスの問題点抽出・対策・試作を行い、試作したガスセンサについては動作検証を行った。ガスセンサの動作検証にはエタノールガスを対象に 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 以上を実現する事を目標とし、感度向上の為の施策を適用したセンサ層での感度評価を行った。新規ガス計測の可能性を検討する為に VOC、SOX、NOX 等の検出検討を実施する。これは測定対象ガスの選定や試作したガスセンサでの動作確認及びセンサ感度評価を行い検出対象ガスの拡大を検討した。最終目標及び実施内容を表②-(2)-1-4.2 にまとめる。

表②-(2)-1-4.2 最終目標と実施項目

最終目標	実施内容
3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する	●マイクロヒーター上にセンサ層を形成しMEMSチップの状態でセンサ動作検証
エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 以上を実現する	ガスセンサ層の細孔形成手法の高度化 感度向上の為触媒粒子添加 エタノールによるセンサ感度特性評価
検出対象ガス種を拡大し VOC、SOX、NOX 等の新規ガス検出を検討する	VOC ガスの選定と感度評価

b. ナノ細孔構造の形成

H22年度までの研究結果ではガスセンサの反応表面を増大させるため、我々は逆オパール構造を有した酸化錫ガスセンサをトレンチ基板上に作製してセンサ層の多孔性がセンサ感度向上に影響する事を確認して来た。しかし、逆オパール構造の骨格部分は微細な酸化錫粒子で形成されており、拡散が不十分となって感度低下を引き起こしている可能性がある。そこで、図②-(2)-1-4.14 に示すように逆オパール構造の骨格中に細孔を形成し、ガス反応場の向上を検討した。



図②-(2)-1-4.14 最終目標と実施項目

c. 細孔の形成方針

本研究での逆オパール構造ガスセンサの形成は、有機物粒子間に酸化錫粒子を充填し、酸素雰囲気下での加熱分解により有機物粒子を消失させ行っており、有機物粒子は犠牲層のような役割を担っている。このような、逆オパール構造を作製するために必要な要素として、骨格材料よりも低温度で消失する事と、粒子径の種類の豊富さや均一性が挙げられる。このため、粒径均一性の高い粒子が入手でき、酸素雰囲気下で 200℃から徐々に分解が始まるポリスチレン粒子を用いた。また、逆オパール構造中にさらに細孔を形成するため、粒子径の異なる大小2種のポリスチレン粒子と逆オパール構造骨格として残り、センサとして機能する酸化錫粒子が必要となる。次に形成する細孔の径に関しての方針を述べる。細孔は孔径の大きさにより、50nm 以上がマクロ細孔、2nm 以上 50nm 以下がメソ細孔、2nm 以下がマイクロ細孔に分類される。また、式(5)に示す wheeler の式による拡散係数は、細孔径 100nm 以下程度になると低下を始め、気体同士がぶつかりながら拡散する分子拡散から、気体分子が管壁にぶつかりながら移動する Knudsen 拡散が支配的となる。

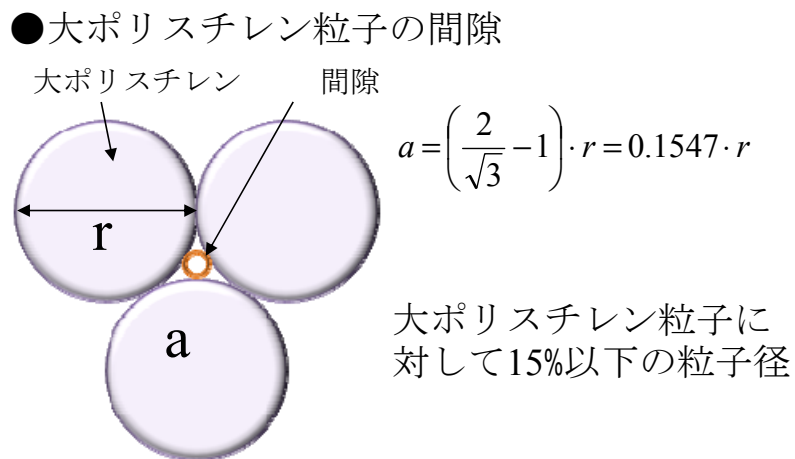
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda (1 - e^{-2r/\lambda}) = D_B (1 - e^{-D_K/D_B}) \quad (5)$$

今回利用している酸化錫粒子の平均粒子径は 30nm である。球状粒子を仮定した場合、式(6)から幾何学的に酸化錫粒子の間隙は約 5nm となる。上述の細孔分類ではメソ細孔であり、ガスの拡散は起こり難い状況にある。(図②-(2)-1-4.15)

$$a = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot r = 0.1547 \cdot r \quad (6)$$

同様に骨格中に形成する細孔の径も分子拡散が支配的となる範囲で形成すべきと考え、逆オパール構造骨格中に形成する細孔の径は 100nm を目標とした。また、前述したように逆オパール構造形成用と骨格中への細孔形成用の大小2種類の粒子を持つポリスチレンが必要となる。骨格中に形成する細孔の目標が 100nm であるので、小ポリスチレン粒子の粒子径は 100nm とした。

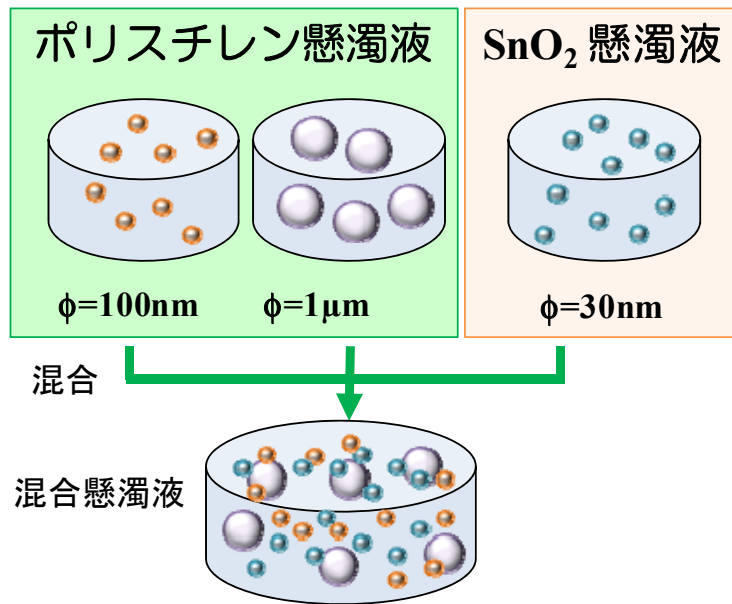
逆オパール構造骨格を形成するための大ポリスチレン粒子は式(6)から、粒子径 647nm から充填可能であると考えられるが、粒子径のバラツキ等も考慮し 1 μ m の粒子径を採用した。



図②-(2)-1-4.15 充填可能な2次粒子径

d. SnO₂骨格中への細孔形成プロセス

プロセスの概略は H22 年度まで行って来た図②-(2)-1-4.10 に示す工程とほぼ同様であるが変更点を述べておく。図②-(2)-1-4.16 に示すように今回はプロセスの工程数をなるべく少なくするため、3種の懸濁液を混合し一度のプロセスで行った。懸濁液の調整において、混合する3種の粒子の割合により最終的な構造に影響が出るものと考えられる。このため、粒子径 1 μ m のポリスチレン粒子と、粒子径 100nm のポリスチレンの添加量を変化させ、細孔の形成状態を確認した。



図②-(2)-1-4.16 懸濁液の混合方法

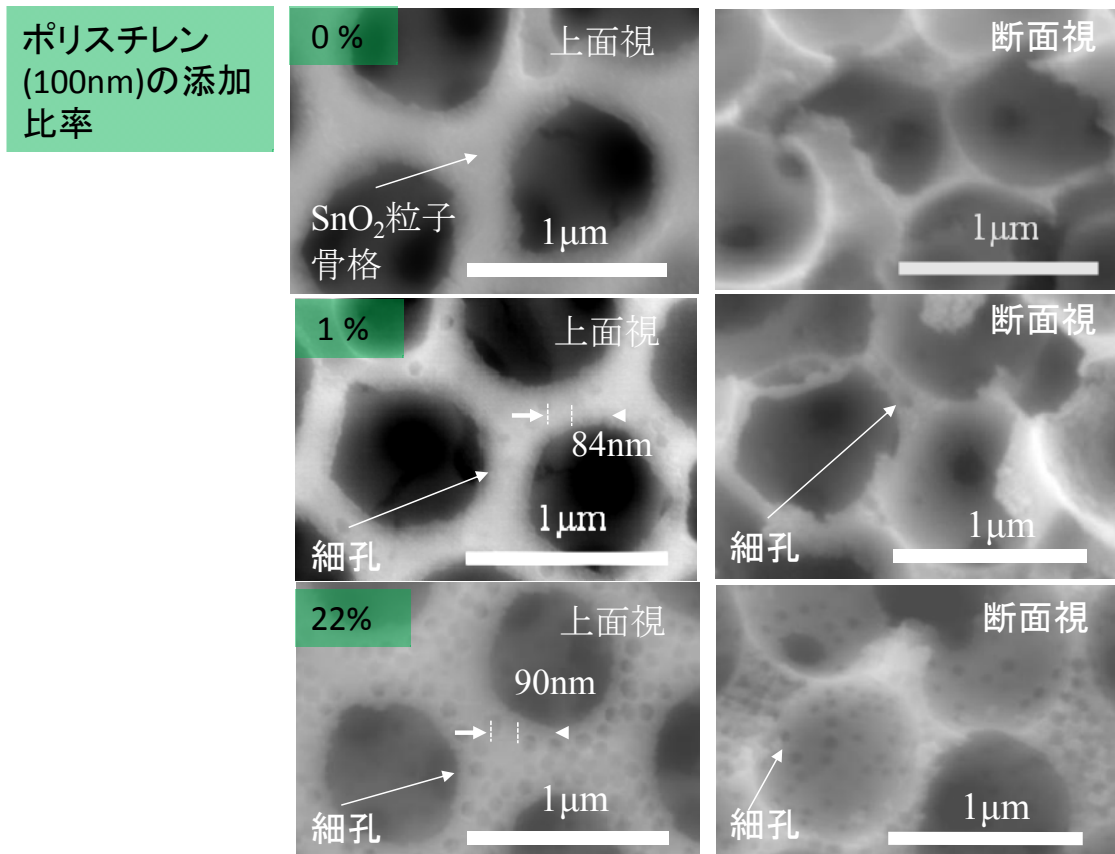
表②-(2)-1-4.3 に各プロセスでの条件をまとめる。基板は面方位 (100) の Si 基板で、トレンチの寸法は幅 $100\mu\text{m}$ 、深さ $10\mu\text{m}$ 、長さ 10mm のテンプレート基板を作製した。懸濁液に混合した材料はポリスチレン(粒子径 100nm 、 $1\mu\text{m}$) と酸化錫(粒子径 30nm)である。粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子に対しての酸化錫粒子の体積比率を 10% の割合で固定し、同様に粒子径 100nm のポリスチレンの体積比率を $0\sim 22\%$ の範囲で変化させた。ディップコーティングは温度 23°C 、湿度 $60\%\text{RH}$ の雰囲気下で行い、浸漬は 12 時間続けて行いその後自然乾燥をした。ポリスチレンの除去は焼成も兼ねて 600°C まで昇温し同温度を 1 時間保持し降温を行った。焼成後に SEM 観察及び、センサ特性評価を行った。センサ評価は密閉した容器内でエタノールを蒸発させ、温度 23°C 湿度 $60\%\text{RH}$ の雰囲気中でエタノール濃度を $9\sim 18753\text{ppm}$ に変化させ、センサの抵抗値を測定した。また、測定したガス導入無し時の抵抗値(R_a)とガス導入時の抵抗値(R_g)から、センサ出力(R_a/R_g)を算出した。

表②-(2)-1-4.3 SnO₂骨格中への細孔形成プロセスの実験条件

基板	材料	Silicon (100)		
	トレンチ幅	100μm		
	トレンチ深さ	10μm		
	トレンチ長さ	10mm		
懸濁液	粒子材料	ポリスチレン		SnO ₂
	粒子径	100nm	1μm	30nm
	材料混合比	0~22%	-	10%
	溶媒	純水		
ディップコーティング	温度	23 deg C		
	相対湿度	60%RH		
	時間	12 hour		
焼成	600 deg C			
	1 hour			

e. SnO₂骨格中への細孔形成結果

図②-(2)-1-4.17に各条件で作製した逆オパール構造のSEM画像を示す。粒子径 100nm のポリスチレンを添加したサンプルには逆オパール構造骨格中に細孔が形成されている事が分かる。骨格中の細孔径はSEM画像から、80nm から90nm程度で、粒子径よりも小さく形成されている。これは、ポリスチレン粒子が酸化錫粒子に若干埋るために起こっていると考えられる。また、断面SEM画像から、深さ方向にも細孔が形成されている事が確認でき、逆オパール構造全体に細孔が形成されている事が確認された。粒子径 100nm のポリスチレンが増加すると、逆オパール構造骨格中の細孔数も増加する事が確認できる。また、図②-(2)-1-4.17のSEM画像からは、細孔内にさらに骨格や細孔が確認される事から、細孔同士が連結している事が確認できる。これはガスの拡散経路となって感度向上に資すると期待される。ただし、酸化錫と粒径 100nm のポリスチレン粒子を合わせて32%の添加量であり、六方最密充填構造や体心立方格子構造の間隙率に近い、これ以上粒径 100nm のポリスチレン粒子を過剰に含めると、構造が弱くなる事が懸念され、22%程度が妥当な量と考えられる。



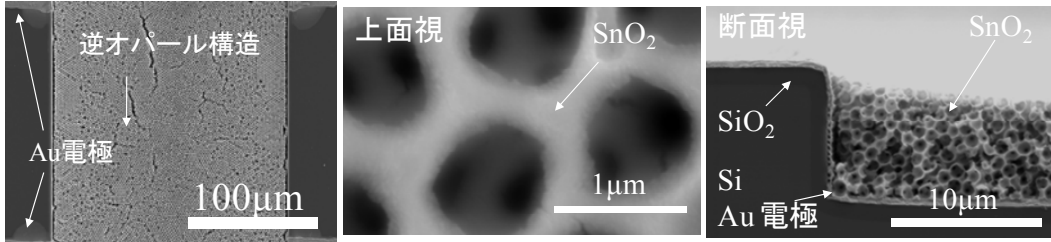
図②-(2)-1-4.17 SnO₂骨格中への細孔形成結果

細孔の影響を確認する為、細孔有り無しでガスセンサ特性を比較した。図-(2)-1-4.18 に逆オパール構造骨格中に細孔を形成したガスセンサ（粒径100nm ポリスチレン1%）のSEM画像と逆オパール構造のみを形成したガスセンサのSEM画像をそれぞれ示す。膜厚はそれぞれ約7μmで、ディップコーティングの際のメニスカスの形状が反映されている。電極は側壁と底部をカバーしている。

(a) 骨格中に細孔形成

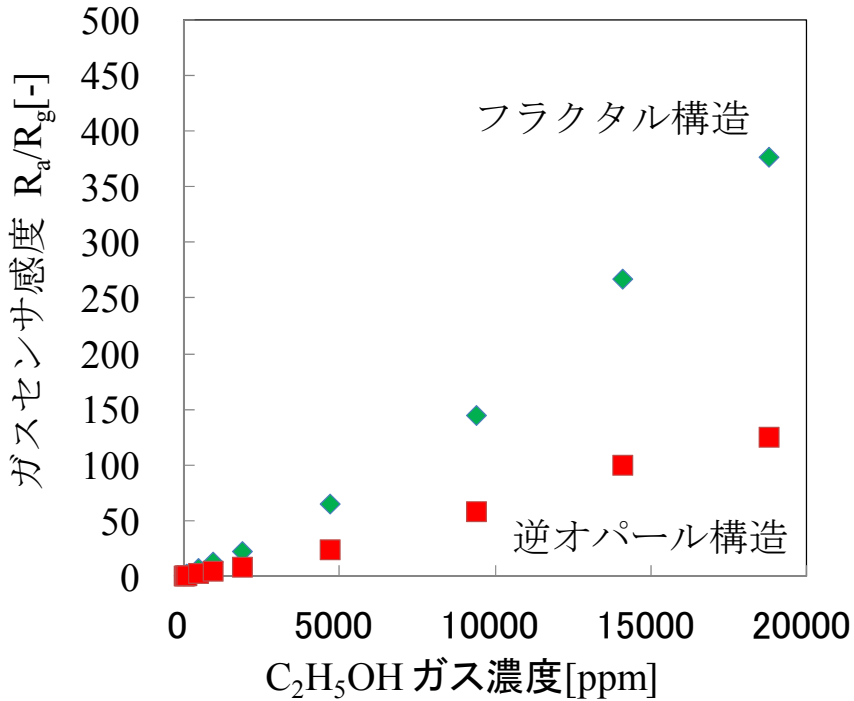


(b) 骨格中に細孔無し



図②-(2)-1-4.18 骨格中に細孔が形成されたガスセンサの SEM 画像

図②-(2)-1-4.19 に両ガスセンサ出力とエタノール濃度の関係を示す。エタノール濃度にほぼ比例したセンサ出力が得られ、細孔を有するガスセンサは細孔がない場合と比較して特性が改善され、ガスセンサ感度が向上することを確認した。



図②-(2)-1-4.19 骨格中の細孔形成状態によるガスセンサ感度比較

f. 触媒粒子添加

ガスセンサ感度を向上させる為、SnO₂ 表面へ異種材料の表面修飾を検討し、材料の選定を行った。本研究では水系懸濁液を使用しており、微粒子材料の堆積後焼成を行っている。そこで修飾材料の選定に関しての方針として、SnO₂ への添加例がありガスセンサ感度が向上する事、純水溶媒に可溶な事、焼成温度が現行条件の 600°C 近辺である事とし、添加材料の水溶性、添加した場合のガスセンサ感度、焼成温度、の項目で調査した。表②-(2)-1-4.4 に調査の結果得られたガスセンサの添加触媒をリスアップする。

表②-(2)-1-4.4 触媒材料の選定

●選定方針

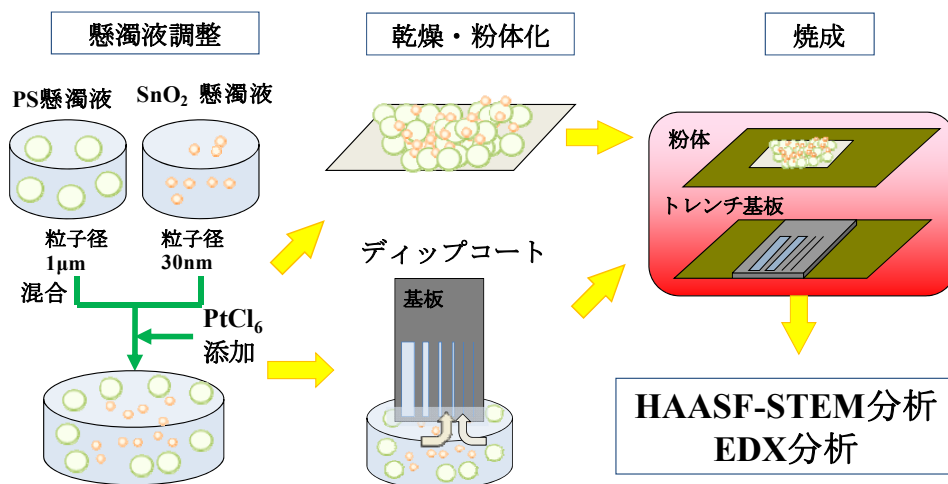
- ・ SnO₂-エタノールに対する添加例があり、感度が向上する材料
- ・ 水溶性の触媒化合物
- ・ 焼成温度が現行条件の600 近辺

材料	化合物	エタノール感度	水溶性	焼成温度
Pt	PtCl ₆	700	○	400–800
Pd	PdCl ₂	450	○	600
Ag	—	90	—	450
La ₂ O ₃	—	400	—	—
Ni	NiSO ₄	200	○	800

ガス濃度1000ppmでの感度 対象ガス:エタノール

表面修飾材料としては白金、パラジウム、銀、酸化ランタン、ニッケルが挙げられ金属や酸化物等の材料が酸化スズへの添加例がある。白金、パラジウム、ニッケルの材料に関しては金属化合物の情報が得られたが、銀に関しては添加化合物までは開示されておらず添加した結果のみで、酸化ランタンに関しても同様であった。また合わせてエタノールに対するガスセンサ感度を示す調査した範囲では 1000ppm のエタノールに対するガス感度は白金がも

っとも高く、パラジウム、酸化ランタンと続く。水溶性に関して情報を得られたのは、白金、パラジウム、ニッケルのみで、銀と酸化ランタンの知見は得られなかった。また、焼成温度に関しては 400～800℃の範囲で報告例がある。酸化物半導体粒子を高温で焼成する場合、粒子径が増大し感度が低下する恐れがあり、現状条件の 600℃を考慮するとニッケルの焼成温度には問題がある。白金とパラジウムでは、両者ともにガスセンサ感度の向上が見込めるが、より感度向上が見込める、白金の SnO₂ 粒子への添加を試みることにした。SnO₂ 粒子表面への白金の添加検証の実験方法を図②-(2)-1-4.20 に示す。実験の方法は懸濁液調整、微粒子の堆積及び乾燥、焼成、分析の順に行った。懸濁液の調整では、ポリスチレン懸濁液と SnO₂ 粒子の懸濁液を混合する。粉末状の塩化白金(PtCl₆)を純水に添加し得られた溶液を懸濁液に添加する。懸濁液に含まれる SnO₂ 量に対して白金が 2wt%の割合になるように塩化白金の添加し懸濁液を調整した。サンプルは粉体と多孔体膜の状態準備し、粉体で白金粒子の形状と粒子の組成確認を、トレンチ基板に堆積させた状態で白金添加量の確認と実際のデバイス作製プロセスの白金添加量の検証を行った。その後、両サンプルを 600℃の大気雰囲気下で焼成した。分析方法は白金粒子の形状の確認と材料の組成を確認する為に、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法 HAADF-STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)と、エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry)を採用した。粉体サンプルは、粉碎後に HAADF-STEM、EDX で評価し、トレンチ基板に堆積させたサンプルは EDX で添加量を評価した。各工程の実験条件の詳細は表②-(2)-1-4.5 に示す。

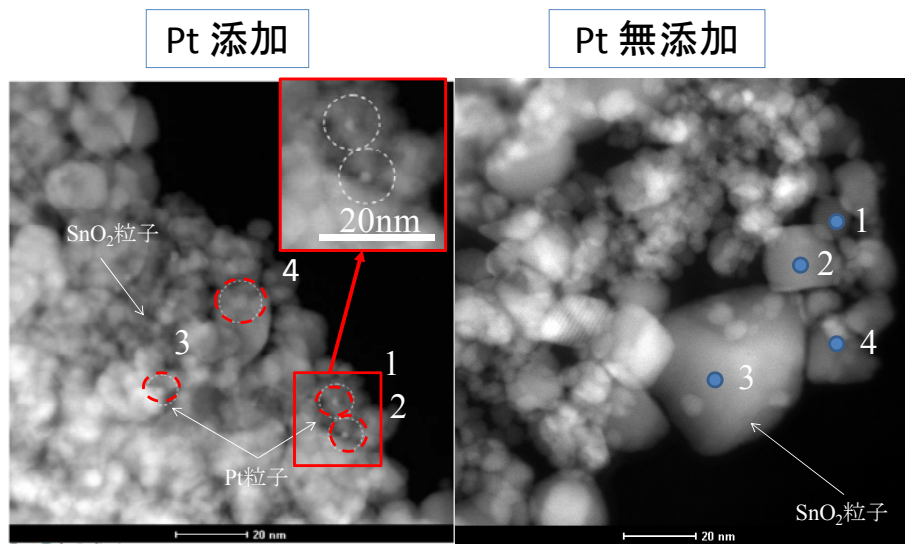


図②-(2)-1-4.20 表面修飾実験の工程図

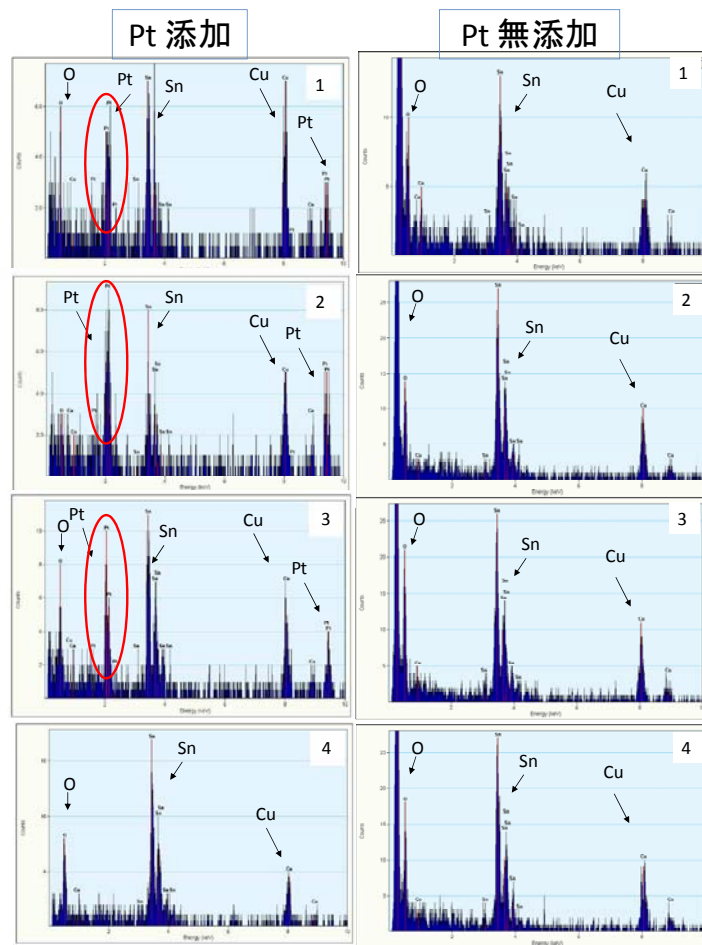
表②-(2)-1-4.5 表面修飾実験条件

工程	項目		条件
懸濁液工程	懸濁濃度	SnO ₂	0.01vol%
		PS	0.001vol%
		Pt Cl ₆	0.001vol%
	混合容量	SnO ₂	2.5ml
		PS	2.5ml
		Pt Cl ₆	5ul
	Pt Cl ₆ 添加濃度		2wt%
乾燥工程	温度		80
	時間		12h
ディップコート工程	温度		23
	湿度		8%RH
	基板	幅	30um
		深さ	30um
焼成工程	焼成温度		600
	焼成時間		1h

図②-(2)-1-4.21 に白金を添加した Pt-SnO₂ 粒子及び参照用の無添加 SnO₂ 粒子の HAADF-STEM 観察画像を示す。観察前に粒子を粉碎している為に多孔構造ではない。この画像から白金と想定される部分を 1~4 点ピックアップし、EDX 分析を行った結果が図②-(2)-1-4.22 である。無添加 SnO₂ の EDX 分析結果から、酸化スズに含まれるスズ Sn と酸素 O に起因するピークが確認され、画像内の大部分を占める白色の部分は酸化スズである事が確認された。また白金を添加した Pt-SnO₂ 粒子の HAADF-STEM 観察画像から微小な円形の部分が観察された為、計測点 4 に関しては Pt 起因のピークは観測されず Sn、O のピークが観測された。Pt では無い事が判明した。一方で、計測点 1~3 では Sn、O、以外に Pt の存在によるピークが検出された。HADDF-STEM 画像から判断すると、形成された Pt 粒子のサイズは約 5nm 程度である事が確認された。これにより、懸濁液に PtCl₆ を 2wt% 添加により、SnO₂ 粒子表面に Pt が形成可能である事が示された。

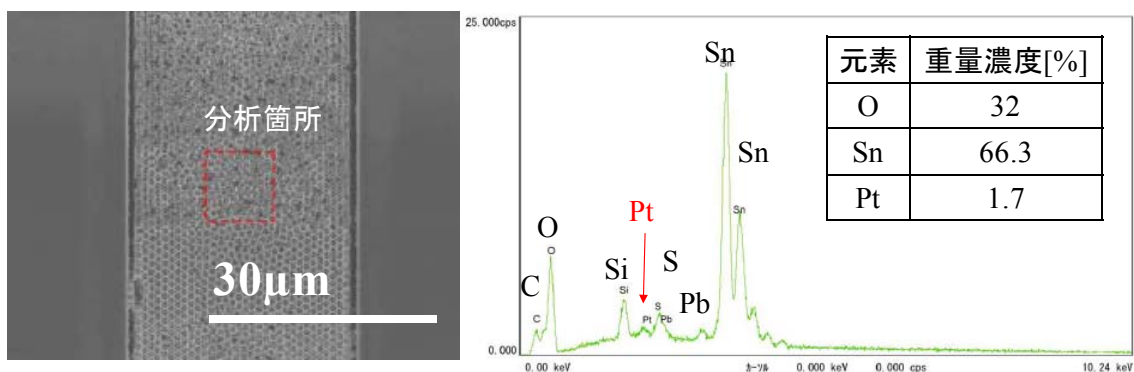


図②-(2)-1-4.21 SnO₂上に形成した Pt 粒子の HAADF-STEM 画像



図②-(2)-1-4.22 SnO₂上に形成した Pt 粒子の EDX 分析結果

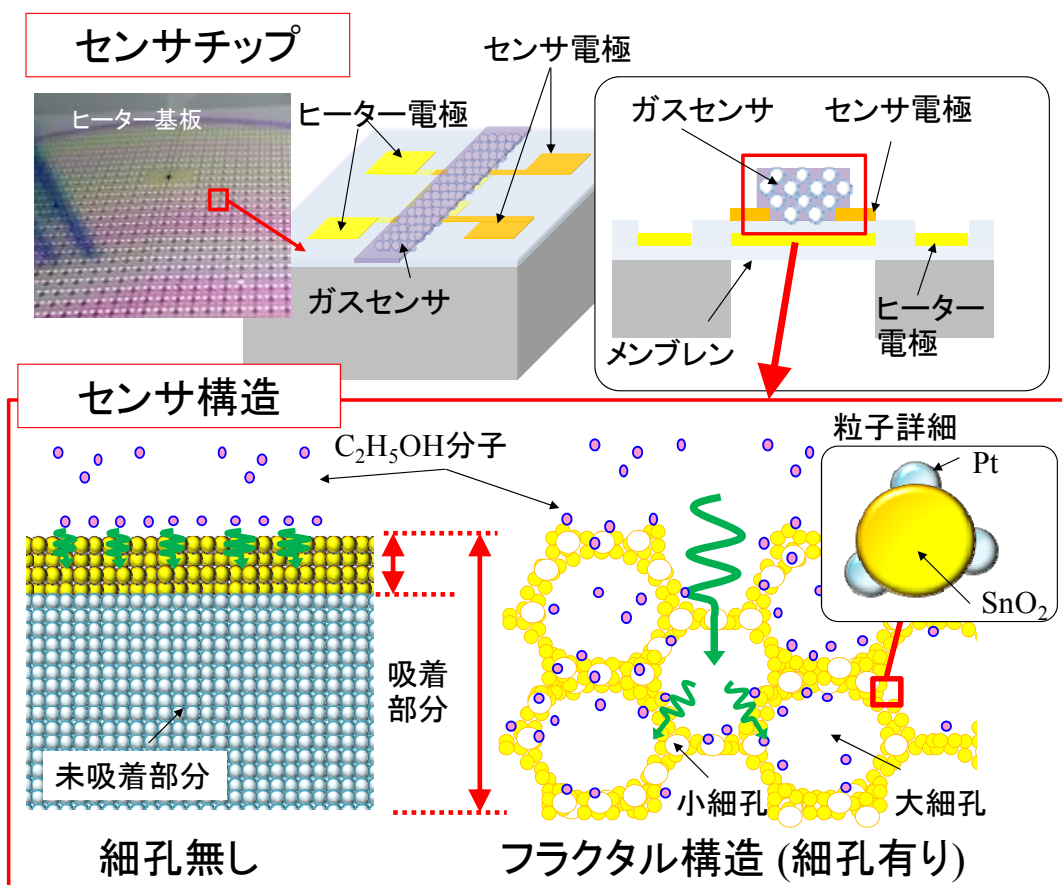
また、図②-(2)-1-4.23 にトレンチ基板に堆積させた白金添加 SnO₂ 粒子の SEM 画像と EDX 分析結果を示す。このサンプルは観察前に粉砕していないので多孔構造のまま分析している。図②-(2)-1-4.23 中の四角で囲った範囲で EDX 分析を行い、計測されたスペクトルから Sn、O、Pt の重量比を取ると、白金の添加量 1.7wt% である事が確認された。添加量 2wt% に対してほぼ狙い通りの添加が出来ておりこの条件でガスセンサの試作を行った。



図②-(2)-1-4.23 EDX によるセンサ構造の Pt 添加濃度計測

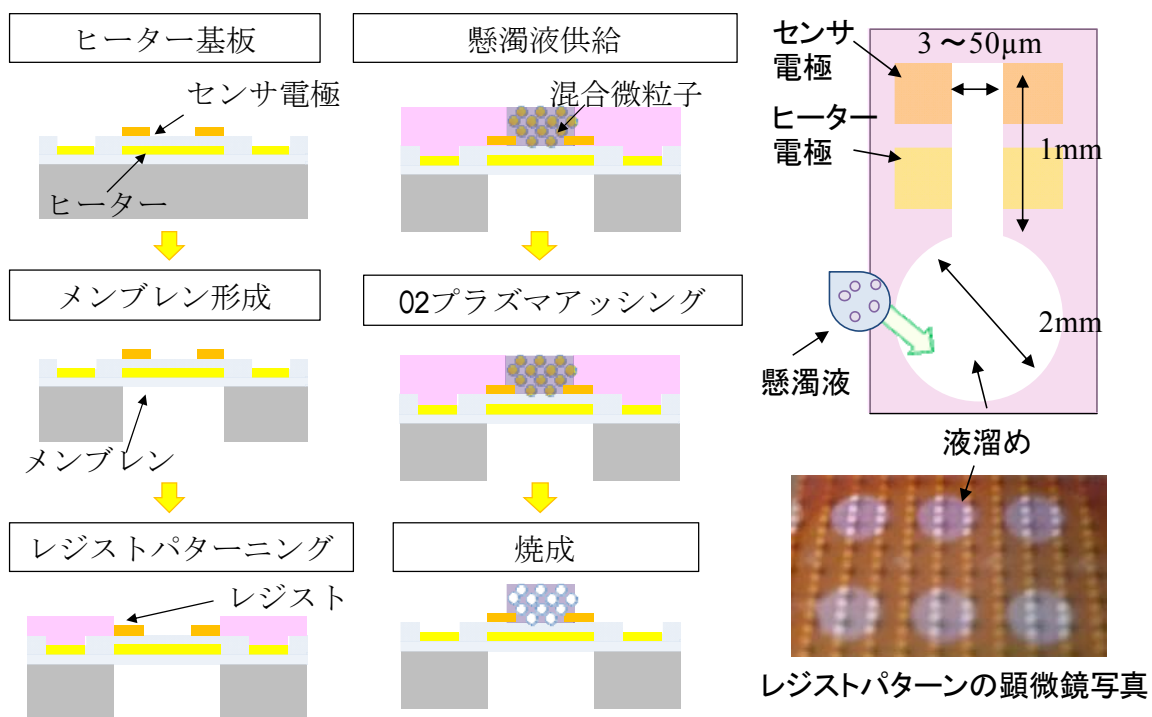
g. MEMS チップ化の検討

酸化物半導体ガスセンサは、材料表面でのガス反応が高温で発生する為、通常は加熱用ヒーターがガスセンサに組み込まれている。MEMS プロセスを利用する事でヒーターを小型し、局所的に加熱を行う事でデバイスの低消費電力化を行っている。本研究ではさらに微粒子配列技術を利用してガスセンサ層を形成し低コスト化を図る。図②-(2)-1-4.24 に目標とするガスセンサのデバイス構造を示す。ガスセンサはヒーターとガスセンサ層から構成されており、通常、加熱用マイクロヒーターは熱散逸を抑制し低消費電力動作をさせる為にデバイスの裏面を空洞化し膜状に形成する。膜の膜厚は数マイクロメートル程度の厚みの薄膜であり、このような薄膜膜化した基板へのトレンチ加工は基板破損等の懸念があり困難である。したがって従来まで利用してきた基板にトレンチ構造を作製し鋳型を形成する方法は今回利用できない。この為、樹脂によるトレンチを鋳型として形成し微粒子を充填した後除去する工程とした。また、ガスセンサ感度向上効果を比較する為、細孔を導入したフラクタル構造ガスセンサ層と細孔を導入しないガスセンサ層を作製した。



図②-(2)-1-4.24 ヒーター一体型のガスセンサ構造

図②-(2)-1-4.25 にデバイスのプロセスフローを示す。まずマイクロヒーターを形成した基板の裏面加工を行い、ヒーターをメンブレン状態にした後レジストの塗布及びフォトリソグラフィを行う。この後レジストの濡れ性を改善する為に O_2 プラズマ処理を行い、レジスト表面を超親水性にする。またレジストパターンにはガスセンサを形成するトレンチパターンと懸濁液を供給する液溜めパターンを形成しておく。懸濁液はディスペンサーを用いて液溜めパターンに供給した。乾燥後に O_2 プラズマアッシング処理を行いレジストの除去を行った後に焼成を行った。このようなプロセスである為、鋳型として利用するレジストの濡れ性確認とレジストトレンチへの微粒子充填の観察による確認、センサ形状のSEM観察、マイクロヒーター上へのセンサ層の形成とガスセンサ特性評価を実験にて確認した。また、実験条件を表②-(2)-1-4.6にまとめる。

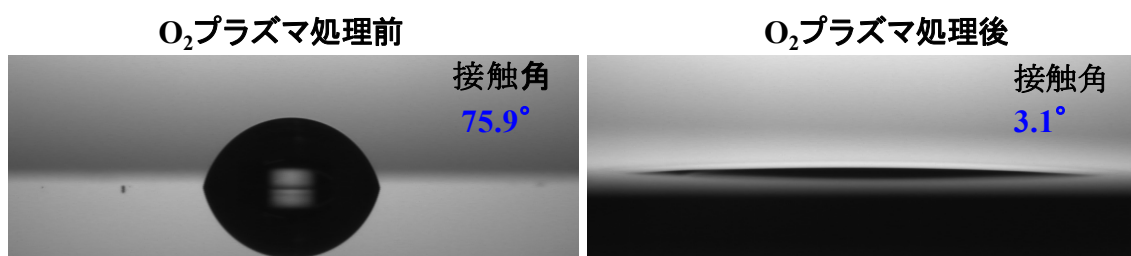


図②-(2)-1-4.25 ヒーター一体型のガスセンサのプロセスフロー

表②-(2)-1-4.6 ヒーター一体型のガスセンサのプロセス条件

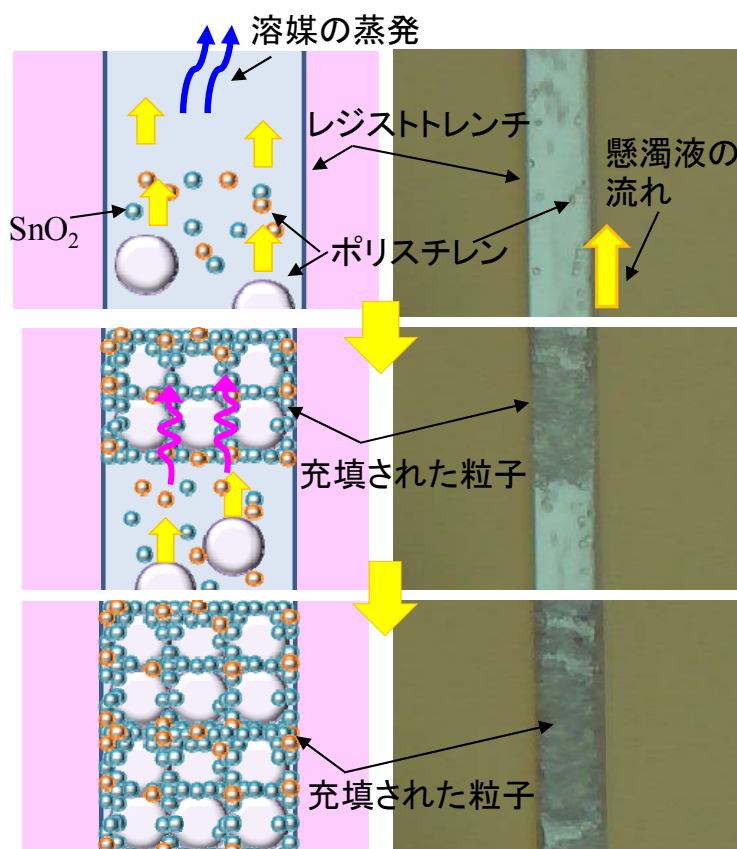
レジストパターン	幅	3~50μm		
	膜厚	5μm		
	長さ	1mm		
懸濁液	粒子材料	ポリスチレン	SnO ₂	
	粒子径	100nm	1μm	30nm
	材料混合比	22%	-	10%
	溶媒	純水		
滴下雰囲気	温度	23 deg C		
	相対湿度	60%RH		
焼成	600 deg C			
	1 hour			

図②-(2)-1-4.26 にレジストを塗布パターンニングした基板の純水に対する接触角の測定結果を示す。O₂ プラズマ処理前のレジストの接触角は 75.9° であるのに対して、O₂ プラズマ処理後の接触角は 3.1° まで低下している。酸素プラズマ処理により超親水表面のレジスト膜を得た。



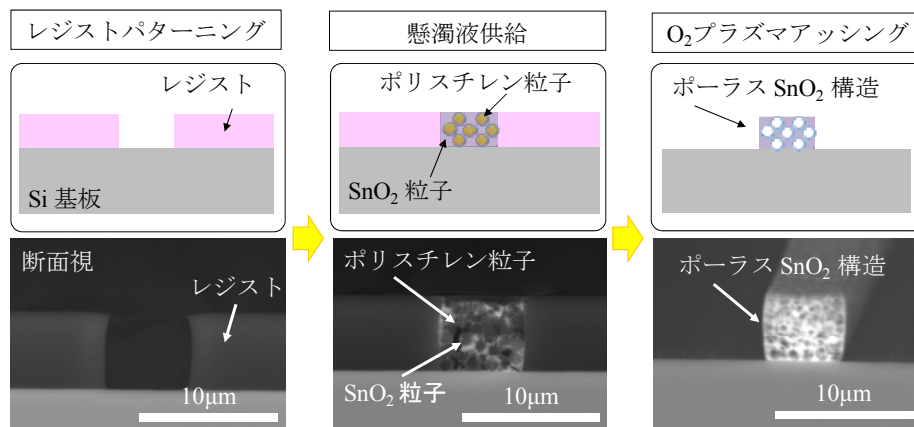
図②-(2)-1-4.26 レジストの接触角

得られたレジストトレンチに微粒子が充填されるかを確認する為、実際に懸濁液を供給し顕微鏡観察した結果を図②-(2)-1-4.27 に示す。顕微鏡で観察している事から粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子のみが観察されている。従来の Si トレンチ基板と同様にレジストトレンチ内部への懸濁液の流れが発生している。懸濁液の乾燥に伴い微粒子が充填され、最終的にトレンチ内部が完全に充填され、レジストで作製したトレンチ構造にも微粒子が充填される事が確認された。そして十分に懸濁液を乾燥させた後 SEM での構造観察を行った。

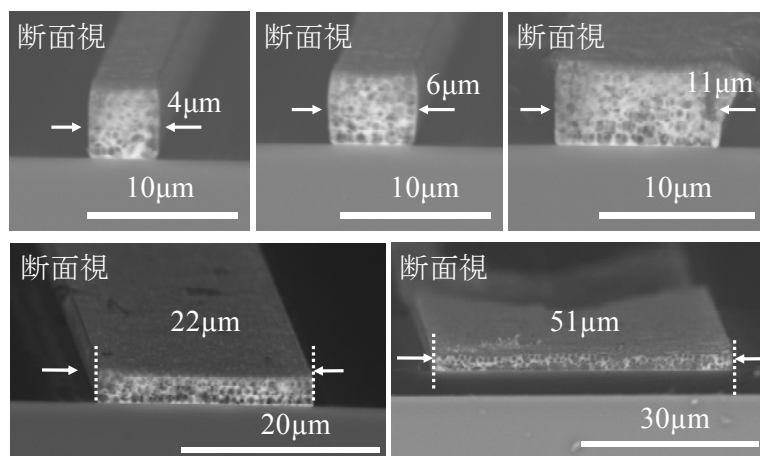


図②-(2)-1-4.27 微粒子の充填過程

図②-(2)-1-4.28 に作製した SnO₂ センサ層の断面 SEM 像を示す。SEM 観察はレジストパターンニングから O₂ プラズマアッシング処理までの各工程で行い、観察画像を図中に示してある。レジスト作製したレジストトレンチは垂直形状を有しており、懸濁液の供給後に混合してあるポリスチレン微粒子と SnO₂ 微粒子の混在する充填構造が確認できる。さらに O₂ プラズマアッシング後の観察画像から SnO₂ の多孔構造が基板上に形成され、鋳型として使用していたレジストが除去されているとともに、膜中に存在するポリスチレン微粒子も同時に除去されている事がわかる。レジストの寸法構造を反映し膜が形成されているので、フォトリソグラフィ技術との併用により高精度での多孔構造が製作できる事が確認された。また図 ②-(2)-1-4.29 に示すように数 μm から数十 μm 程度幅の構造体であれば作製可能である。

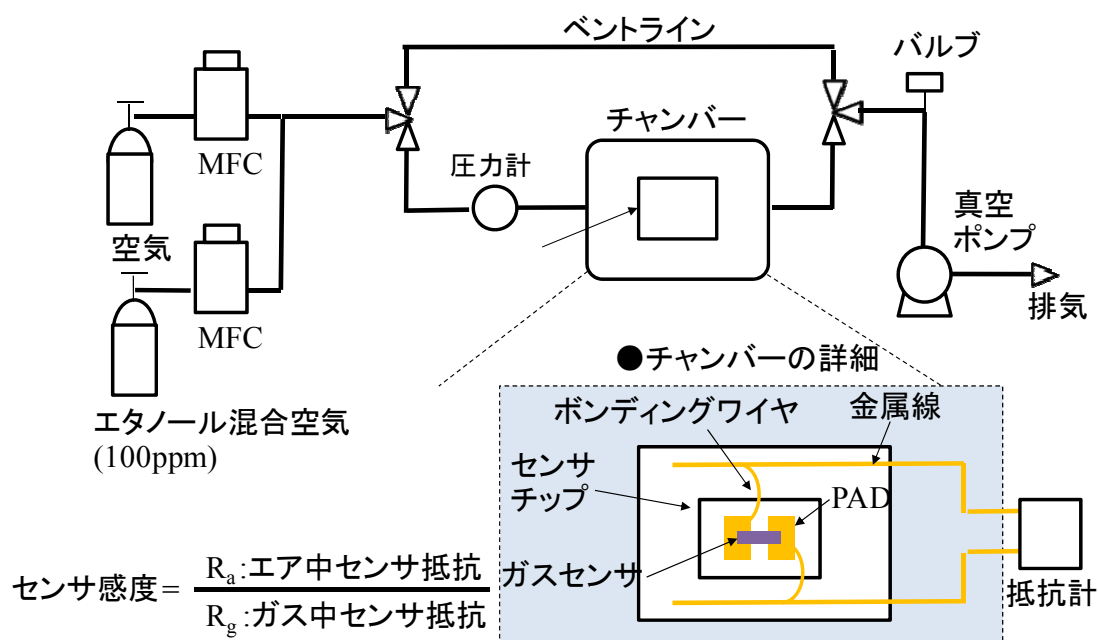


図②-(2)-1-4.28 基板上に形成した SnO₂ センサ層の SEM 画像



図②-(2)-1-4.29 基板上に形成した SnO₂ センサ層の形成可能寸法

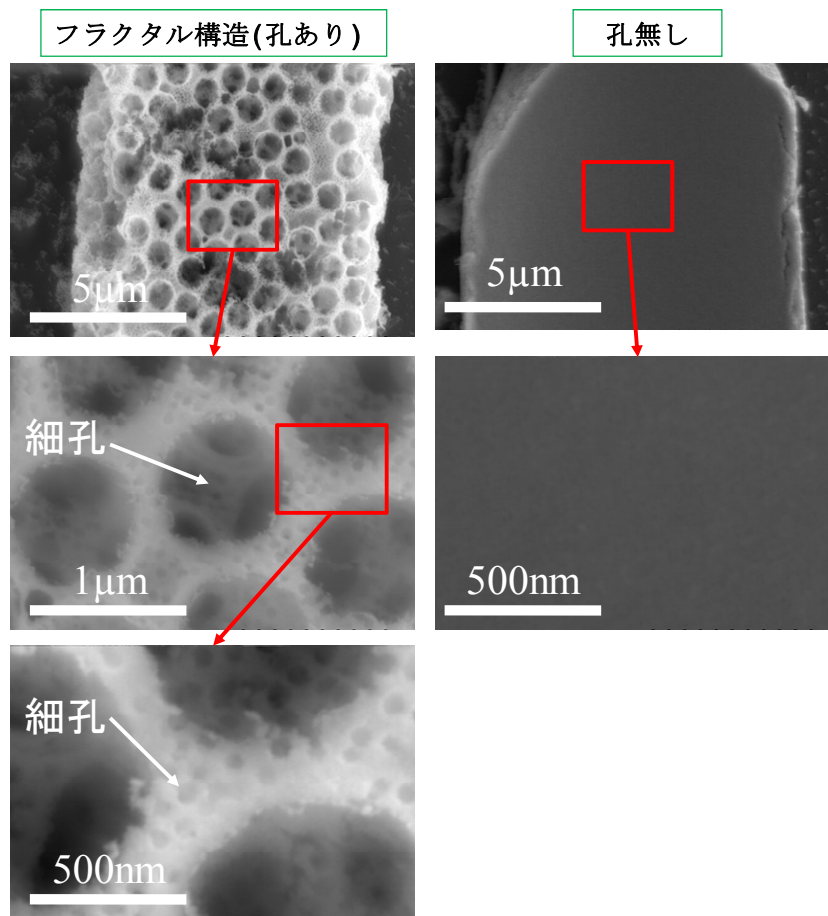
図②-(2)-1-4.30 にガスセンサ評価に使用した評価系のシステム図を示す。ガスセンサの評価系は大きく分けてガスの供給系、チャンバー、排気系で構成されており、エタノールは 100ppm 混合されているボンベを使用している。エタノールガスの濃度は空気とエタノール混合空気の混合をマスフローコントローラーで行い調整した。マイクロヒーター基板に電圧を印加し 320°Cの加熱をして、0~100ppm濃度のエタノール雰囲気下でセンサ電極間の抵抗値を測定した。エア中センサ抵抗値とガス中センサ抵抗値の比を取りガスセンサ感度を計測した。



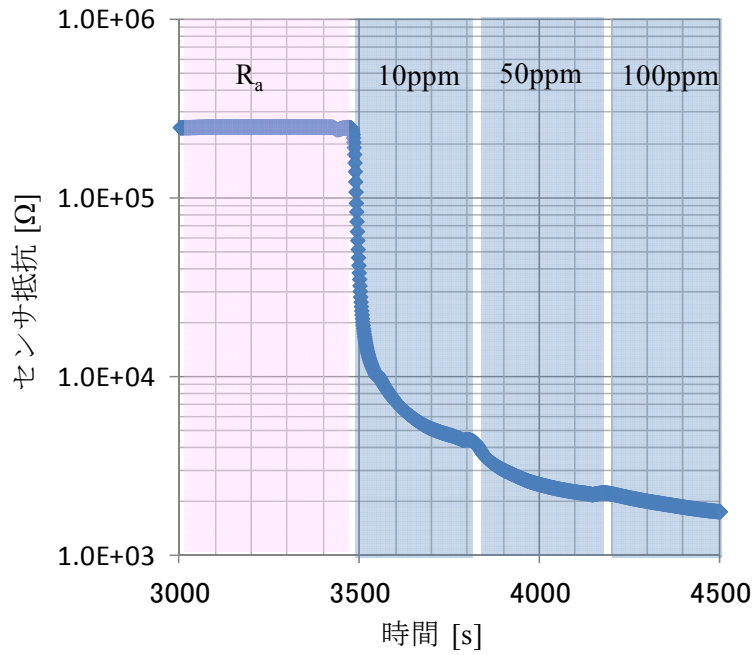
図②-(2)-1-4.30 ガスセンサの評価系

図②-(2)-1-4.31 に評価を行ったガスセンサ層のSEM画像を示す。フラクタル構造を持つガスセンサには、図に示すようにおよそ 1 μm の細孔が形成され骨格中にはおよそ 100nm の細孔が形成されている。一方で孔無し of ガスセンサの表面は非常に滑らかな表面形状を有している。図②-(2)-1-4.32 にフラクタル構造ガスセンサの動作特性を示す。エタノールガスの導入によってセンサ抵抗が低下しており、ガスの導入によるセンサ動作が確認された。また図②-(2)-1-4.33 にガスセンサのエタノール濃度特性を示す。エタノール濃度 100ppm でのセンサ感度は 136 となった。センサ層の細孔の有無でガスセンサ感度が向上している。この実験からヒーターと一体型デバイスの動作が確認

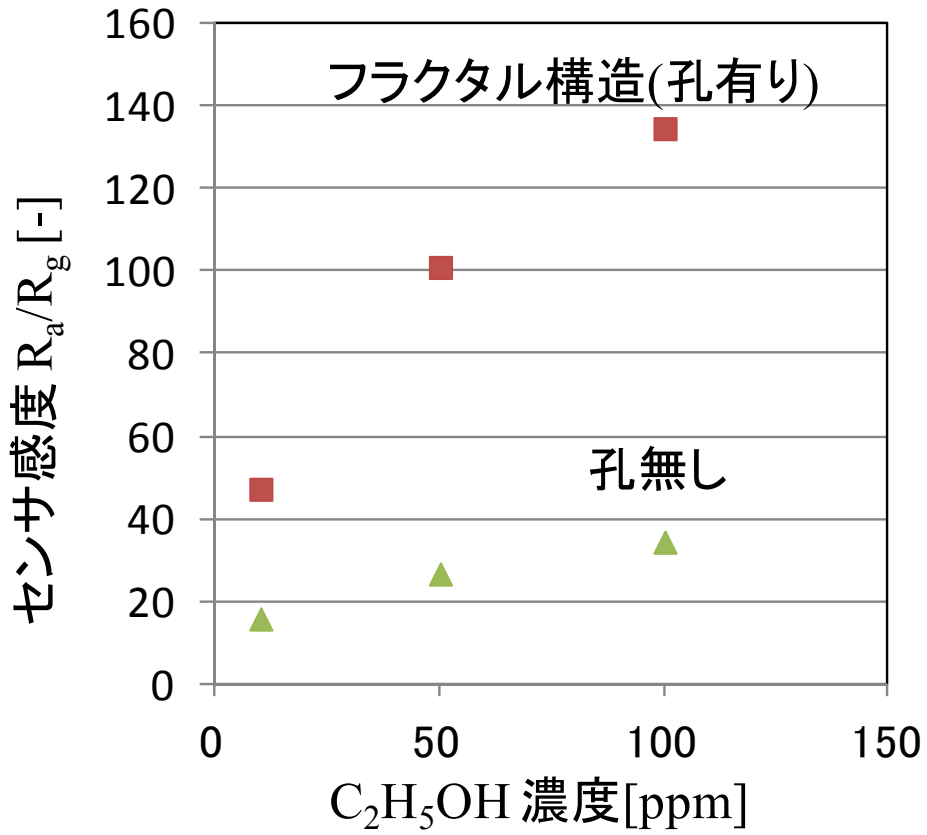
された。



図②-(2)-1-4.31 ヒーター基板上に形成したガスセンサの SEM 画像



図②-(2)-1-4.32 ガスセンサのエタノールに対する動作特性



図②-(2)-1-4.33 ガスセンサのエタノールに対する感度特性

h. 新規ガスの計測

揮発性有機化合物は常温常圧で容易に大気に揮発する有機化合物の総称である。H12年度の日本排出量は146.5tで塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤、ガソリン等に含まれているトルエン、キシレン、酢酸エチル等が代表的な物質である。これらの揮発性有機化合物が放出されると炭化水素類の一次汚染物質として大気中に含まれる事になるが、工場や自動車等の排ガス中に含まれる窒素酸化物と太陽光中の紫外線により化学反応を起こし、2次汚染物質として光化学オキシダントを生成する。光化学オキシダントは強力な酸化作用を持つことから大気中に停留する事で光化学スモッグを発生させ、健康被害を起こす大気汚染物質として知られている。これらの揮発性有機化合物は大気汚染防止法で排出規制がなされおり、揮発性有機化合物を使用する施設の規模(排気もしくは送風能力)により施設からの排出基準が定められている。(表②-(2)-1-4.7)施設からの排出基準は400[ppmC]から60,000[ppmC]の範囲である。

表②-(2)-1-4.7 施設からの排出基準

対象施設	規模	排出基準	
揮発性有機化合物を溶剤として使用する化学製品の製造の用に供する乾燥施設	送風機の送風能力が3,000m ³ /時以上のもの	600ppmC	
塗装施設（吹付塗装に限る。）	排風機の排風能力が100,000m ³ /時以上のもの	自動車の製造の用に供するもの	既設700ppmC 新設400ppmC
		その他のもの	700ppmC
塗装の用に供する乾燥施設（吹付塗装及び電着塗装に係るものを除く）	送風機の送風能力が10,000m ³ /時以上のもの	木材・木製品の製造の用に供するもの	1,000ppmC
		その他のもの	600ppmC
印刷回路用銅張積層板、粘着テープ・粘着シート、はく離紙又は包装材料成樹脂を積層するものに限る。）の製造に係る接着の用に供する乾燥施設	送風機の送風能力が5,000m ³ /時以上のもの	1,400ppmC	
印刷の用に供する乾燥施設（オフセット輪転印刷に係るものに限る。）	送風機の送風能力が7,000m ³ /時以上のもの	400ppmC	
印刷の用に供する乾燥施設（グラビア印刷に係るものに限る。）	送風機の送風能力が27,000m ³ /時以上のもの	700ppmC	
工業製品の洗浄施設（乾燥施設を含む。）	洗浄剤が空気に接する面の面積が5m ² 以上のもの	400ppmC	
ガソリン、原油、ナフサその他の温度37.8度において蒸気圧が20キロパスカルを超える揮発性有機化合物の貯蔵タンク（密閉式及び浮屋根式（内部浮屋根式を含む。）のものを除く。）	1,000kl以上のもの（ただし、既設の貯蔵タンクは、容量が2,000kl以上のものについて排出基準を適用する。）	60,000ppmC	

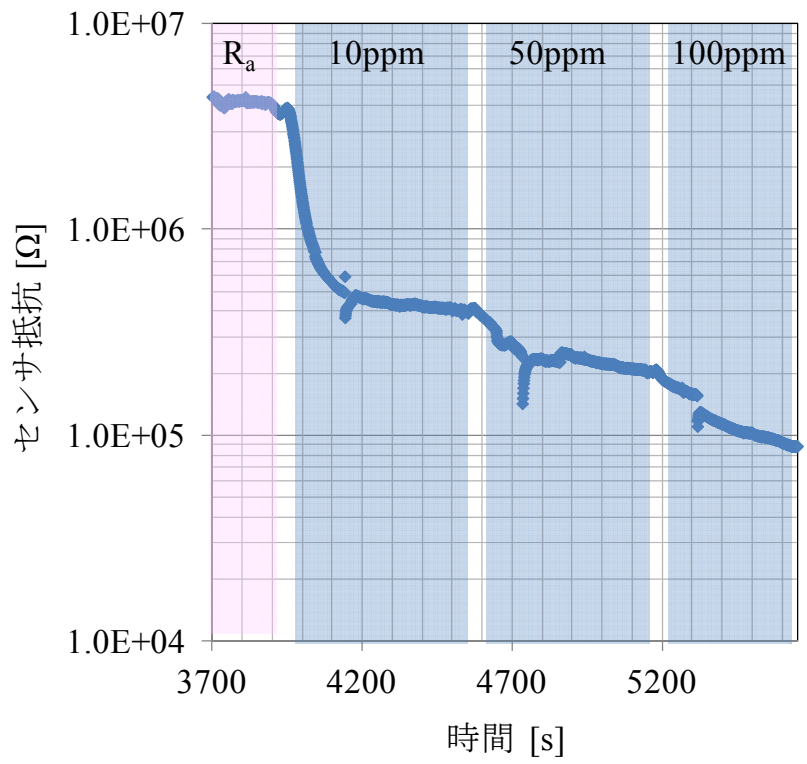
また、揮発性有機化合物が原因物質として問題視されている事例としてシックハウス症候群が挙げられる。シックハウス症候群は新築の住居等で起こる倦怠感、めまい、頭痛、湿疹、喉の痛み等を伴う体調不良の呼び名である。近年居住環境の向上により住宅の断熱性や気密性が向上してきており、室内の換気が不十分になりやすいとされている。それに伴い、住居の建築や家具の製造に使用される接着剤、塗料、防腐剤等に含まれる揮発性有機化合物が室内に滞留する事で体調不良が発生するとされている。住宅内の空気調査を元に多く見られた物質を中心に人体への影響を考慮した有機化合物の室内濃度指針値を表②-(2)-1-4.8 に示す。室内濃度指針値は 0.02[ppb]~0.88[ppm]の範囲である。このように安心、安全、健康、環境へのニーズから揮発性有機化合物を検出する用途は幅広く存在し、検出する意義は大きいと考えられる。

今回はこれら揮発性有機化合物の中でも比較的一般的で利用用途の多いトルエンガスの検出を行う事とした。

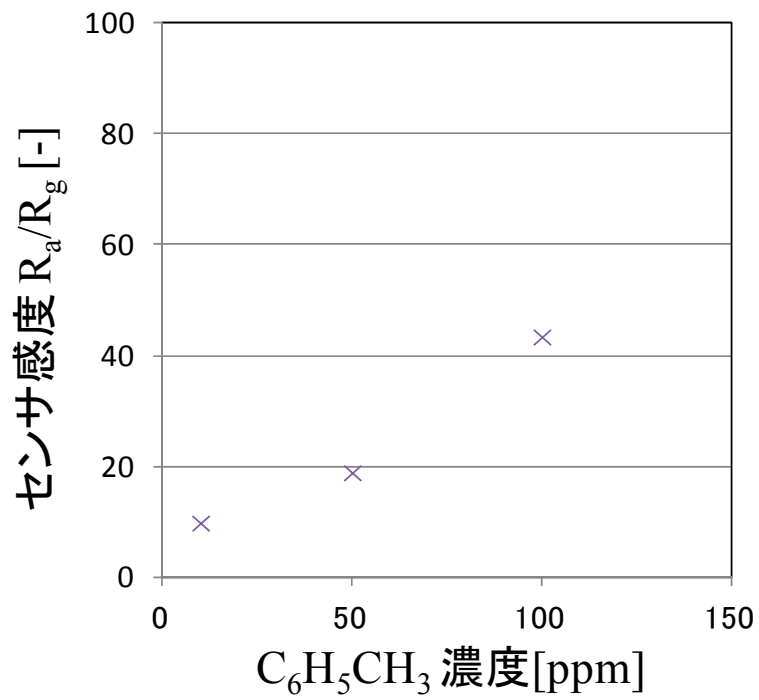
表②-(2)-1-4.8 揮発性有機化合物の室内濃度指針値

揮発性有機化合物	室内濃度指針値
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03ppm)
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppm)
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20ppm)
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88ppm)
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05ppm)
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) 小児の場合0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.007ppb)
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8ppb)
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppb)
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppm)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6ppb)

実験は図②-(2)-1-4.30 の評価系を利用し行う事とした。検出ガスはトルエンガスであるので、空気にトルエンを 100ppm 添加した混合ガスを使用した。エタノールでのガスセンサ感度評価と同様に、空気とトルエン混合空気を混合し、0~100ppm の範囲でトルエン濃度を調整した。ガスセンサの加熱温度は 320°C に設定し、フラクタル構造のセンサ構造にてガスセンサ感度を評価した。図②-(2)-1-4.34 にトルエンガス導入に伴うガスセンサ抵抗値の変化を示す。トルエンガスの導入によってセンサ抵抗が低下しており、ガスの導入によるセンサ動作が確認された。また、図②-(2)-1-4.35 にガスセンサ感度のトルエンガス濃度依存性を示す。トルエン濃度 100ppm でのセンサ感度は 43 となった。



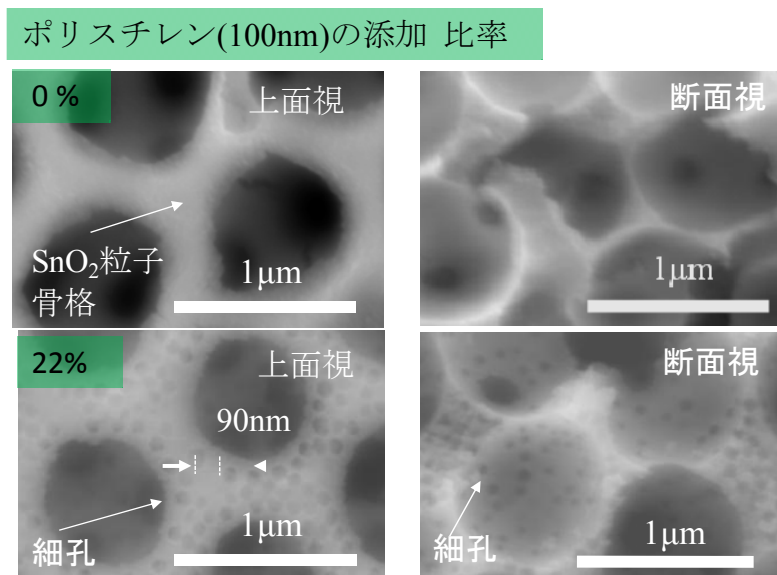
図②-(2)-1-4.34 ガスセンサのトルエンに対する動作特性



図②-(2)-1-4.35 ガスセンサのトルエンに対する動作特性

(2)-1-4-4 まとめ

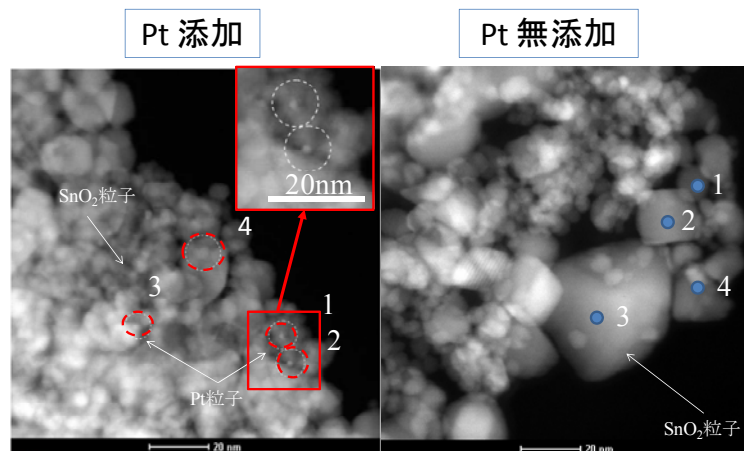
H20 からの要素技術研究では低コスト成膜が可能な微粒子配列プロセスの堆積材料を、酸化物半導体材料である酸化錫(SnO_2)に拡張しガスセンサプロセスへ適用してきた。要素技術研究でのガスセンサの問題点として、ガスセンサ材料である酸化物半導体を加熱する機能が無く実用的なデバイスでは無かった点と、ガスセンサ素子の多孔性を向上させて高感度化を図る余地があった点が挙げられる。これを受けて H23 年度からの実証/基盤技術研究では、ガスセンサを加熱するヒータ基板上に微粒子配列技術を利用した多孔体ガスセンサ層を形成し、ヒータ一体型のガスセンサを動作検証する事に重点を置き目標を設定した。マイクロヒータを形成した基板はトレンチ加工を行う事が困難である為、このような特定基板向けに樹脂で形成したトレンチ構造を利用し微粒子配列プロセスの適用を検討した。また、ガスセンサ感度のさらなる向上を目標にセンサ層の多孔性の改良と触媒粒子の添加検討を行った。個別の実施目標について触れておくと、センサ層の多孔性改良では、従来 SnO_2 粒子と粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン有機物粒子を混合していたが、さらに粒子径 100nm のポリスチレン粒子を混合する事で SnO_2 粒子骨格中に細孔を形成し、センサ層の多孔性を向上させた。(図②-(2)-1-4.36)



図②-(2)-1-4.36 SnO_2 骨格中への細孔形成結果

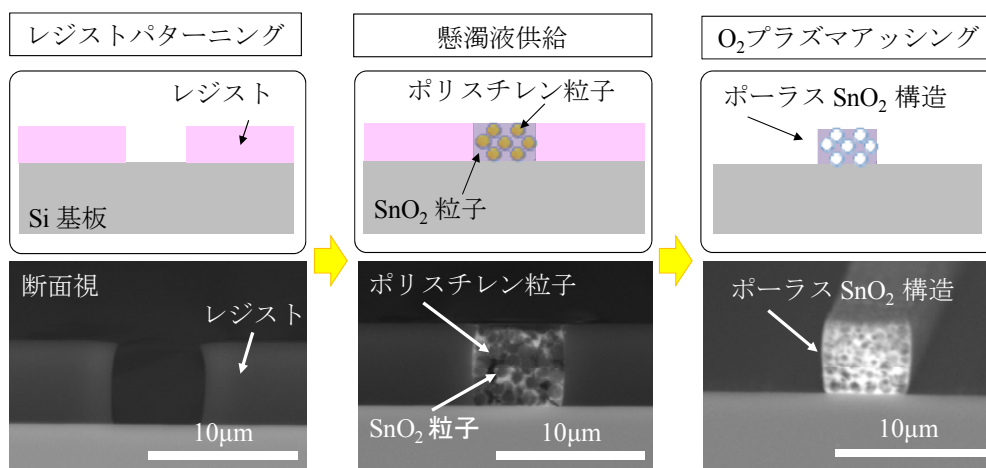
SnO_2 粒子表面上への触媒粒子の添加検討を行った結果が図②-(2)-1-4.37 である。触媒粒子として Pt を選定し、 SnO_2 懸濁液へ塩化白金(PtCl_6)を添加し焼成を行う事

で、直径約 5nm の白金微粒子が形成可能であることを確認した。



図②-(2)-1-4.37 Pt 粒子の形成結果

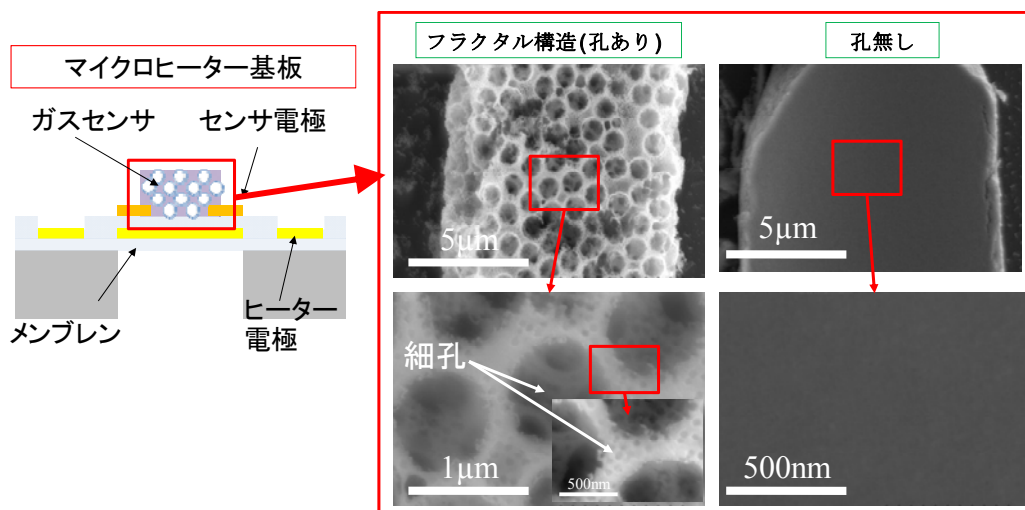
ヒーター一体型のガスセンサを動作検証は、図②-(2)-1-4.38 のようなセンサ構造作製プロセスを提案した。レジストパターンにより鋳型を形成し、SnO₂ 粒子とポリスチレン粒子を混合した懸濁液を鋳型内部に供給する。酸素プラズマ処理により、ポリスチレン微粒子及びレジストパターンを除去する事で基板上に凸構造を持つ多孔体を形成できる事を確認した。



図②-(2)-1-4.38 基板上への SnO₂ センサ層の形成結果

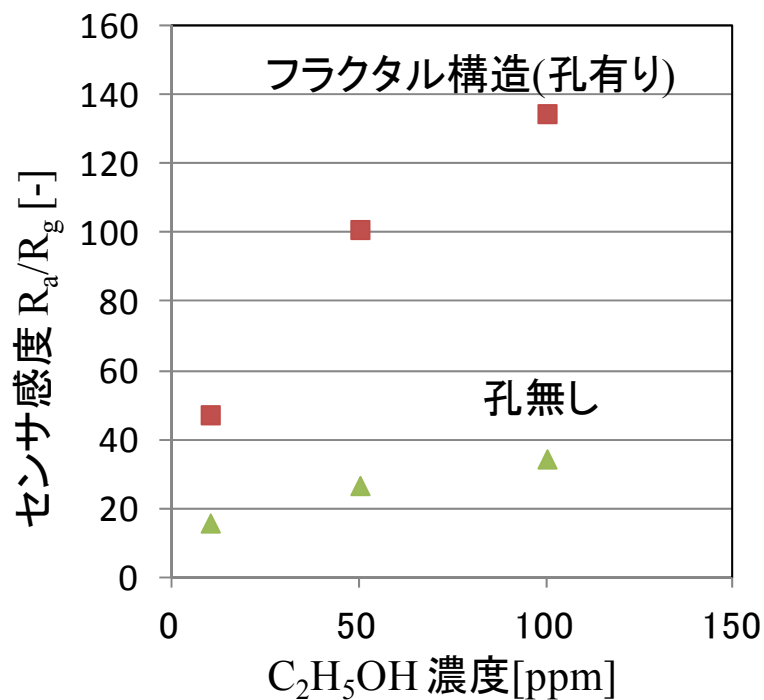
また、上記のプロセスを適用し、図②-(2)-1-4.39 に示すようなマイクロヒーター基板上に多孔体ガスセンサ層の形成を行った。センサ層中に細孔が形成されている事が確認でき、微粒子配列プロセスを適用してヒーター一体型のガスセンサの作

製を達成した。比較の為に細孔無しのセンサ層も合わせて記載する。



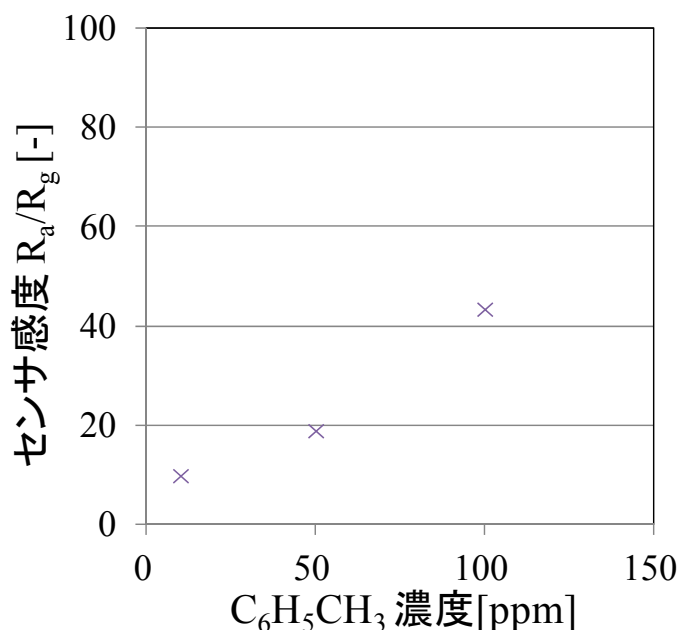
図②-(2)-1-4.39 ヒーター基板上への SnO₂ センサ層の形成結果

試作したヒーター一体型のガスセンサを使用し、エタノール濃度に対する感度特性を取得した結果を図②-(2)-1-4.40 に示す。エタノール濃度が増加するにつれてセンサ感度が増加しており、ガスセンサ動作をしている事が確認できる。また、センサ中の細孔の有無により、センサ感度が向上する事も確認できる。



図②-(2)-1-4.40 ガスセンサのエタノールに対する感度特性

また、試作したガスセンサを使用して新規ガスを計測した。測定対象ガスは揮発性有機化合物(VOC)であるトルエンガスの計測を行った。結果を図②-(2)-1-4.41に示す。トルエンガス濃度に対してもガスセンサ動作をしている事が確認できる。



図②-(2)-1-4.41 ガスセンサのトルエンに対する感度特性

以上の結果から得られた成果を表②-(2)-1-4.9 にまとめる。これらの結果から、複数の微粒子を混合して堆積させ除去する事により、ナノ・マイクロサイズの細孔をセンサ層内に形成できる事を示し、多孔性を向上させる事でガスセンサ感度が向上する事を確認した。また、あらかじめ懸濁液中に水溶性材料を添加する事で酸化物微粒子表面へ異種材料を形成可能である事を示し、本研究では塩化白金を懸濁液に添加する事により、SnO₂粒子表面へPt粒子を形成した。また、従来基板側にトレンチ構造を作製して多孔体を形成して来たが、樹脂による鋳型を利用する事で平坦な基板上に多孔体をパターンニング出来る事を示し、マイクロヒーターと一体型のガスセンサ形成プロセスに展開した。このように新規微粒子配列技術を利用する事により、低コストかつ低消費電力なガスセンサへの可能性を示す事が出来た。しかしながらコーティングを行える基板サイズは数十 mm 程度であり改良の余地が残されている。また今回はガスセンサを応用先とし研究開発を行って来たが、BEANS プロジェクトで開発して来た微粒子配列プロセスは堆積材料

の豊富な成膜方法であり、さらなる異種材料の堆積に応用展開が期待される。今後は新しい応用先の検討をして新規材料への展開や大面積基板プロセス等への展開を検討していく。

表②-(2)-1-4.9 最終成果まとめ

最終目標	実施内容	成果
3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する	●マイクロヒーター上にセンサ層を形成しMEMSチップの状態でセンサ動作検証	●微粒子配列プロセスを応用しMEMSチップ上でセンサ動作を確認
エタノールを対象に濃度500ppmのガス存在下の抵抗変化比5以上を実現する。	ガスセンサ層の細孔形成手法の高度化 感度向上の為触媒粒子添加 エタノールによるセンサ感度特性評価	●逆オパールガスセンサ骨格中への細孔形成手法の確立 Pt触媒粒子の形成確認 MEMSチップ化したガスセンサでエタノール感度評価を行い100ppmでの感度136を達成
検出対象ガス種を拡大しVOC、SOX、NOX等の新規ガス検出を検討する	VOCガスの選定と感度評価	VOCガスであるトルエンを選定しガス感度評価を行い100ppmでの感度43を達成

参考文献

- 1) In-Sung Hwang, Eui-Bok Lee, Sun-Jung Kim, Joong-Ki Choi, Jung-Ho Chac, Ho-Jun Lee, Byeong-Kwon Ju, Jong-Heun Lee, “Gas sensing properties of SnO₂ nanowires on micro-heater”, Sensors and Actuators B, 113, 2006 pp. 937–943.
- 2) Jianhui Ye et al.: “Integration of Self-Assembled Three-Dimensional Photonic Crystals onto Structured Silicon Wafers:”, Langmuir, Vol.22, pp. 7378-7383 (2006)
- 3) 諸貫他：「濡れ性パターンを用いた微粒子の自己整列(第1報)」, 精密工学会誌, Vol.72, No.9 pp. 1113-1117 (2006)
- 4) Jian-Ping Ge et al.: “High ethanol sensitive SnO₂ microspheres”, Sensors and Actuators B, Vol. 113, pp. 937–943 (2006)
- 5) U. Simon et al.: “Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors:”, small, Vol.2, No.1 pp. 36 – 50 (2006)

(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜

(2)-2-1 はじめに

近年のボッシュエッチング技術の進展によりアスペクト比（凹部の縦横比）が100を超える3次元構造の形成が可能になってきている。これに従来の犠牲層エッチングや異方性エッチング技術を組み合わせることにより自由度の高い3次元構造を形成することが可能であり、新規デバイスの開発や既存デバイスの特性向上に向けた構造変更が検討されている。しかしながら、これらのデバイスはシリコンウェハを加工することにより得られるシリコン剥き出しの3次元構造を利用するに留まっており、あくまでシリコンの持つ機械的特性や電気特性を利用しているに過ぎない。これに対し、3次元構造に対し金属膜や絶縁膜などの機能性薄膜をコーティングする、あるいは充填することができれば本当の意味での任意の3次元構造デバイスを形成可能である。製膜技術に目を向けると、CVDやALDなど回り込み性の良い製膜技術が開発されているものの、均一に膜を形成できるのはアスペクト比が30程度までであるため上述のような超高アスペクト比構造にとっては十分とは言い難い。これに対し、超臨界流体中においてCVD同様に金属錯体を酸化あるいは還元することにより薄膜を堆積する超臨界流体製膜法(Supercritical Fluid Deposition ; SCFD)は超高アスペクト比への製膜が期待できる唯一の技術であり、開発意義が高い。

SCFDは2000年前後にマサチューセッツ大学Watkinsや山梨大学近藤らによって新規に提案された技術である。開発当初はULSIの微細化に伴い生じる極微細構造への配線形成を目指し極薄連続膜形成や埋め込み性に関し検討が行われてきた。これらの検討の中で、我々はプロジェクト開始前までに50nmアスペクト比10のビアパターンに対して10nm以下の極薄膜を形成可能であることや、欠陥なく埋め込み可能であることを示してきた。SCFDは主にULSIにおける配線形成をターゲットとしてきた経緯があり、主にナノメートルオーダーの3次元構造への埋め込み性が評価されてきた。MEMSデバイスへの応用を考えると、ナノメートルスケールで検討されてきたSCFD技術をマイクロメートルスケールの超高アスペクト比構造へ適用させることポイントとなる。以下にSCFD技術をMEMSデバイスへ応用する際の課題および実用化へ向けた課題を抽出し、これらに対する本研究成果をまとめた。

【金属膜堆積，酸化膜堆積】

(2)-2-1-1 地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜では，原料である金属錯体を還元し金属膜を析出されるのに H₂ などの還元剤を必要している。この現象を詳しく見ると，金属錯体は scCO₂ 中に溶解している H₂ 分子とは直接反応せず，導電体基板表面で解離吸着し H 原子となることで初めて反応が起こる。そのため，金属膜 SCFD は導電性基板に対する下地選択性を有している。この特性はシリコンウェハ裏面への望まない製膜が回避できるなど望ましい側面も有するが，MEMS デバイスへの応用を考えると，Si 基板表面および絶縁性基板表面への金属製膜が必要不可欠である。これに対し，SCFD において Cu 有機錯体と Mn 有機錯体を同時に供給すると，絶縁性上であっても CuMnOx 膜(Cu と MnOx のコンポジット)が形成でき，かつ CuMnOx 膜上には金属膜が形成できることを我々は BEANS 開始前に明らかにした。しかし，現象解明や制御には至っていなかった。本研究により，Si，SiO₂，パリレンなどの MEMS デバイスで汎用的に使用されている材料上への製膜を可能にした。

(2)-2-1-2 超高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

これまでの SCFD では，ULSI の配線形成などを目的としており，アスペクト比 10 程度の 3 次元構造を対象としてきた。そのため，MEMS への応用を考えた場合には，製膜の高アスペクト比化が必要となる。本研究により，アスペクト比 100 の 3 次元構造への製膜を可能とした。

(2)-2-1-3 デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜や絶縁膜製膜はフィージビリティ検討や反応機構解析に多くの時間が割かれてきた。これにより，高アスペクト比構造への製膜可能性や反応の制御方針が明らかとなってきた。今後は，実際のデバイスによる特性を示すことにより SCFD により得られた膜の品質を明らかにし，キラーアプリケーションの創出が実用化研究を加速させることとなる。本研究では，トレンチ内に SCFD による Cu 電極膜と SiO₂ 誘電体膜を積層することにより高容量キャパシタの作製に成功した。

(2)-2-1-4 ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保(要素研究 H20-H22)

これまでの SCFD 検討の多くは高压容器内に原料や基板を封入し行う閉鎖系(バッチ式)製膜手法が用いられてきた。本手法は実験の簡便さなどから基礎的な検討に適しているが、超臨界流体中に溶解した原料が全て消費されるとそれ以上は製膜が進行しないなど量産を考えると必ずしも最適な装置とは言い難い。そのため、反応器内に設置された基板に対し連続的に減量を供給する連続式(フロー式)製膜手法の開発が求められる。本研究においてフロー式手法を用いた小型装置を構築し、実用化に向けた手法の拡張性を検討した。結果として、フロー式製膜においても Cu 膜や前述の CuMnOx 膜の堆積に成功した。

(2)-2-1-5 ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服(要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, H23-H24 は BEANS からスピニアウトしての継続研究成果)

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型装置からウェハスケール装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD は超臨界流体を反応場として利用しているが、超臨界流体は高密度、低粘性な流体であり、反応器内部では対流や乱流を引き起こしやすい。そのため、小型装置の構造をそのままスケールアップしても整った流れ(層流)を得ることは難しく現実的ではない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立する必要がある。本研究では、流れによる影響を特に受けやすい SiO₂ 製膜を対象とし実験を行い、シミュレーション結果と照らし合わせることにより、予測精度の高いシミュレーションツールの構築を目指した。これにより、ウェハスケール装置の反応器形状を予測することが可能となり、反応器構造を設計できる環境が整った。

(2)-2-1-6 ウェハスケール装置の原料供給系の開発(実証/基盤技術研究 H23-H24, BEANS からスピニアウトしての継続研究成果)

前項においてウェハスケール装置の反応器形状が明らかとなってきたが、シミュレーション通りに流体や原料を導入する供給系の構築が不可欠である。実用化を目指したウェハスケール装置では、前述のように流通式を用いることとなるため、原料を反応器に連続的に供給する必要がある。SCFD では原料を超臨界流体中に溶解させ、還元剤となる H₂ と混合した後に予熱をかけ反応器内に供給する手順

を取る。供給原料濃度の上限値は原料の超臨界流体中での溶解度によって決定されるが、 H_2 の混合や予熱により溶解度が低下すると供給配管内に原料が析出し最悪の場合には閉塞につながる。小型装置では供給する原料の量が少なく、これらの問題は顕著ではなかったが、ウェハスケール装置では、ウェハ全面に製膜するだけの多量の原料を供給する必要があり、これらの問題に非常に敏感である。そのため、本研究では Cu 原料の超臨界流体中における原料溶解度、 H_2 混合による原料溶解度の変化、予熱による原料溶解度変化を測定し、ウェハスケール装置の原料供給系設計指針を明らかにした。

(2)-2-1-7 ウェハスケール装置の作製（参画企業内にて進行中）

ここまでの研究において、小型装置を使用し反応機構や反応速度を抽出し、超臨界流体の流れ解析シミュレーションに基づき反応器を設計し、原料溶解度の測定により上記を満たす原料供給系の構築に取り組んできた。これらの知見が揃ったことにより、ウェハスケール装置を作製する環境が整った。本項に関してはこれまでの研究成果をもとに参画企業内にて進行中であり、本報告書には含めない。

【有機半導体膜堆積】

(2)-2-1-8 ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

これまでの報告内容は SCFD による金属膜や絶縁膜の堆積をターゲットとしているが、有機エレクトロニクスの進展に伴い、高アスペクト比構造への有機分子充填技術も求められるようになってきた。有機薄膜太陽電池の変換効率は現在 10%程度であるが、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を結晶性良く充填することが可能であれば、15%程度まで高効率化できると予測している。しかしながら、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を充填する技術が確立されておらず、教科書的な議論に終わっている。本研究では超臨界流体の高い埋め込み性を活かし、有機半導体材料のナノスケール高アスペクト比構造への充填技術を独自に開発した。

(2)-2-2 要素研究の概要（H20-H22）

【中間目標】

・酸化物製膜において、ナノサイズの開口でアスペクト比が 30 以上の微細溝や孔へ SiO_2 を空隙なく埋め込む。また、金属製膜とともに、高アスペクト比 3 次

元構造を有するデバイスへの適用可能性を検討する。

- ・金属製膜において、製膜可能な金属種を拡大するとともに、酸化物表面を有するナノサイズの開口でアスペクト比が30以上の微細溝や孔へ金属を空隙なく埋め込む。

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

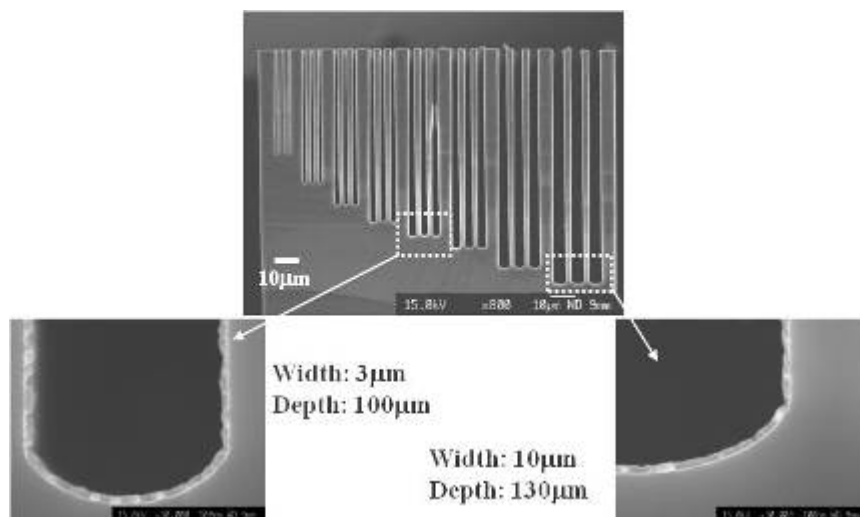
- ・数値流体シミュレーションにより装置スケールアップの検討を行う。

【実施内容】

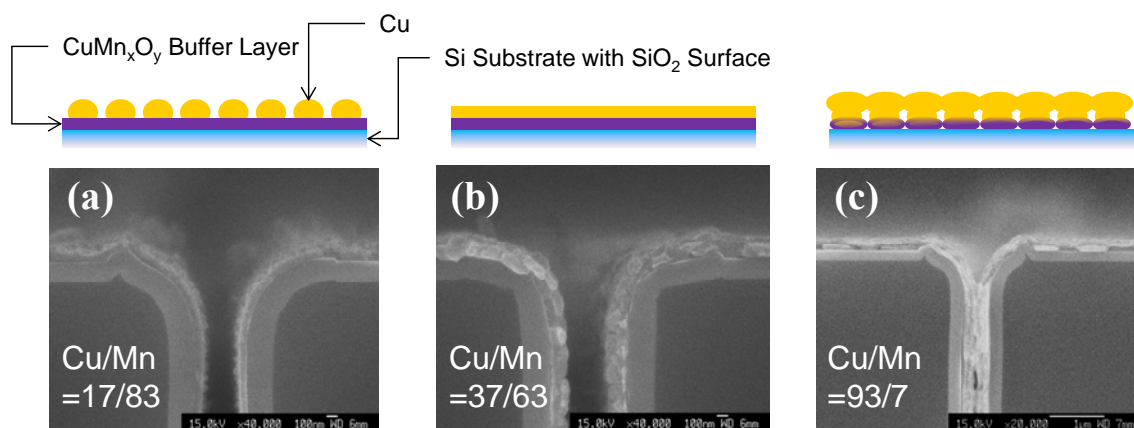
下地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

本節では、SCFDの導電性下地への選択性を克服し、シリコン上および絶縁膜上への金属製膜形成に取り組んだ。下地選択性は下地の表面状態に依存すると考え各種前処理を検討したところ、フッ酸による前処理によりシリコン基板上の製膜が可能となった。また、縁性下地上への製膜には、SCFDによりCuMnOx膜を製膜することが有効であるが、CuとMnOxの組成比により膜特性が変化することを見出した。シリコン基板への製膜結果およびCuMnOxの組成比と膜質の関係をそれぞれ下図に示す。Cu原料、Mn原料の導入比率を変数とし、3種のCuMnOx膜を作成し各特性を評価したところ、CuMnOxはMnOxリッチの場合には、連続かつ平滑な膜が形成され、Cuの原料濃度増加に伴い、徐々に表面モフォロジーが低下し、究極的には不連続な膜となった。絶縁膜上の金属膜は下地との表面エネルギー差が大きく凝集しやすいのに対し、絶縁膜上の絶縁膜は表面エネルギー差が小さく平滑な連続膜が形成されることが一般に知られており、本結果はこの傾向によるものと思われる。この時、それぞれの膜抵抗はMnOxリッチな膜から順に測定不能()、 2×10^8 、65.3、15.2 μ cmであった。Cu比率の増加に従って抵抗値も低下している。続いて、CuMnOx上にCuを製膜した。MnOxリッチなCuMnOx膜上のCuはグレイン上になっているのに対し、CuリッチなCuMnOx膜上のCuは連続膜となっている。CuMnOx中のCuは、Cu-SCFD時の触媒下地となっていると考えられ、Cu比率の低いCuMnOxは触媒機能に乏しく、グレイン上の不連続Cuとなったと思われる。一方、CuリッチなCuMnOx膜は不連続ではあるものの、触媒機能に優れ、不連続CuMnOxの間を埋めるようにCuが堆積され見かけ上連続に見える。しかし、この場合、金属膜は絶縁下地に対し未着性に乏しく、容易に剥離してしまう。このように、CuMnOx膜は下地である絶縁材料との密着剤（グルー）としての役割とその後の金属SCFDの触媒層としての機能を同時に

発現しており，Cu/MnOx 膜の含有比率によってこの性質が制御可能であることが分かった。また，最適条件における埋め込み性を確認したところ，開口幅 300nm，アスペクト比 50 のトレンチに対しても均一な製膜を確認した。



図②-(2)-2-2.1 シリコンへのフッ酸前処理による Cu 製膜結果

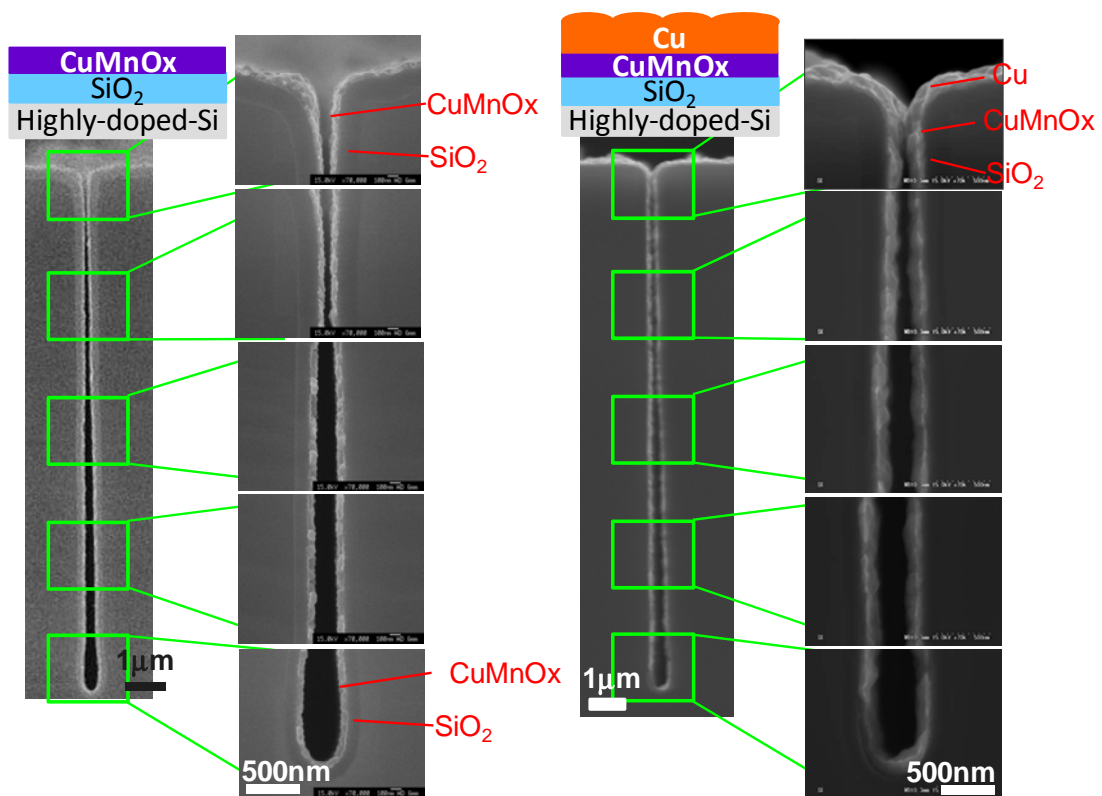


図②-(2)-2-2.2 CuMnOx 膜の Cu/Mn 比率による形状の違いおよびその後の Cu-SCFD への触媒性能の違い

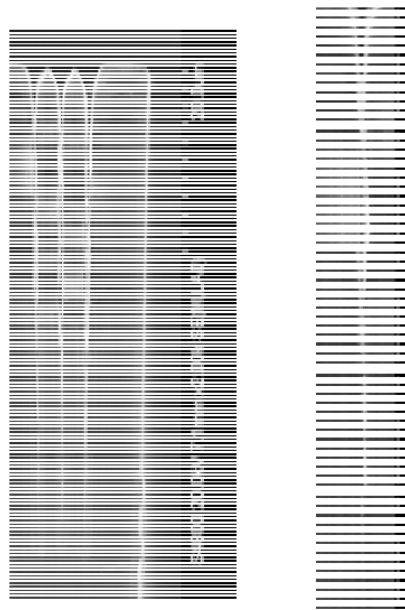
高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

高アスペクト比 Si トレンチを用い，CuMnOx および Cu の埋め込み性を検討した。アスペクト比 76（開口幅 $0.17\ \mu\text{m}$ ，深さ $13.0\ \mu\text{m}$ ）のトレンチに対して SiO₂-SCFD により 100nm 程度の酸化膜を製膜し，その上に CuMnOx，Cu を順次製膜したところ，下図に示すように，SCFD の優れた回り込み性により，トレンチ上部から底部にかけて均一な膜厚の製膜を確認した。このことは，絶縁性表面を有する高アス

ペクト比トレンチ上にバッファ層を介して金属膜を形成できたことを示しており、大変望ましい結果である。続いて、埋め込み性についても検討した。アスペクト比 102 (開口幅 $0.53\ \mu\text{m}$, 深さ $53.7\ \mu\text{m}$) に対し, CuMnOx, Cu を製膜したところ, 上部から底部までボイドのない埋め込みを達成した。なお, 断面写真の不明瞭さは分析の困難さによるものであり, FIB などの断面加工ツールを導入することにより, より鮮明な画像が得られるものと思われる。



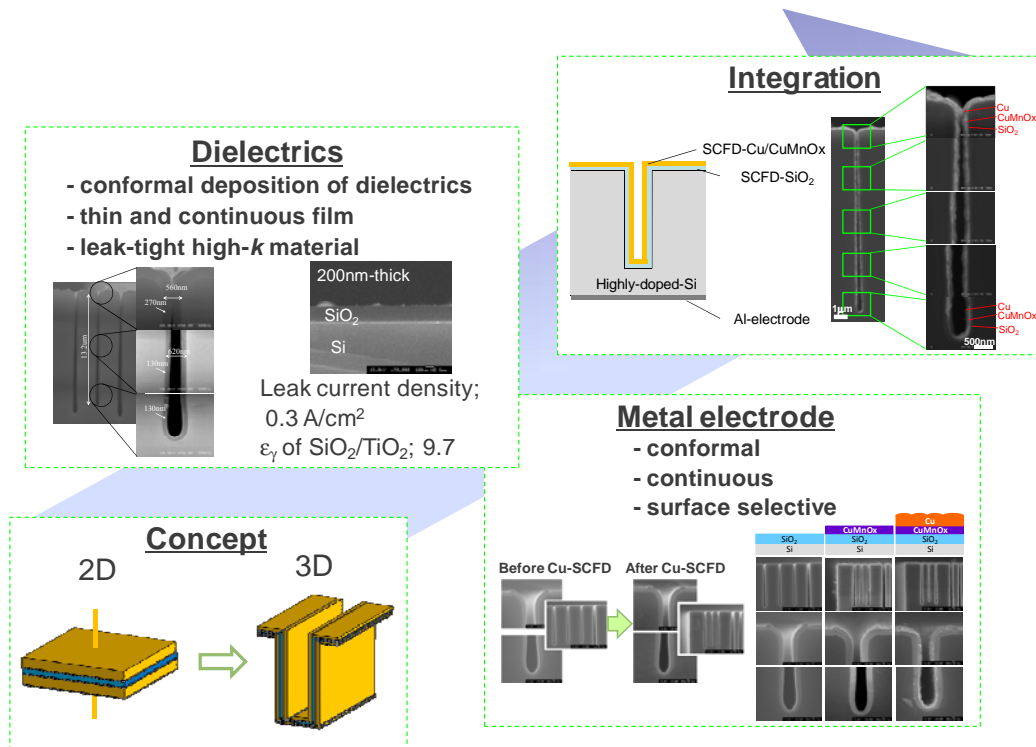
図②-(2)-2-2.3 アスペクト比 76 トレンチへの製膜結果



図②-(2)-2-2.4 アスペクト比 102 トレンチへの製膜結果

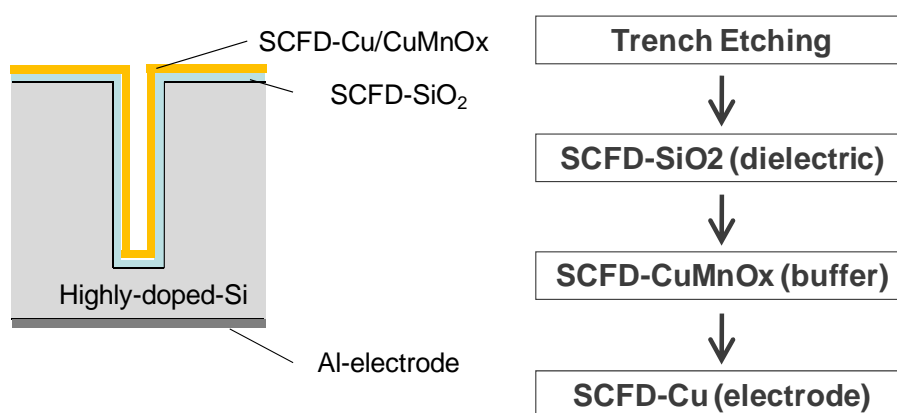
デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定 (要素研究 H20-H22)

現在、センサ/アクチュエータなど MEMS デバイスは様々な用途で使用が検討されている。しかし、これらの素子を駆動させるには、素子の搭載されたチップの外から電源を供給する必要がある。この電源が一般にセンチスケールであることから、最終的なデバイスのサイズはセンチスケールであることが多い。このように、センサヘッド/アクチュエータなどの MEMS 素子部分はマイクロスケールで作られているにも関わらず、そのスケールメリットを MEMS デバイス全体のスケールメリットとしては活用できてはいない。そのため、発電器や蓄電器といった電源供給系を MEMS チップ上に搭載できれば、デバイス全体が 1 チップで完結することになり、微小空間での測定/駆動などマイクロスケールのデバイスを作製が可能である。発電機に関しては、Life 九州 BEANS センター始め各所で検討が進んでおり、本節では蓄電器に相当する平行平板型キャパシタに関して検討を進めた。チップ上の小スペースで大きな静電容量を稼ぐためには、誘電膜材料の高誘電化、誘電膜の薄膜化、3次元化による表面積の拡大などが考えられる。今年度は SCFD の高い回り込み性を生かし、3次元化に取り組んだ。



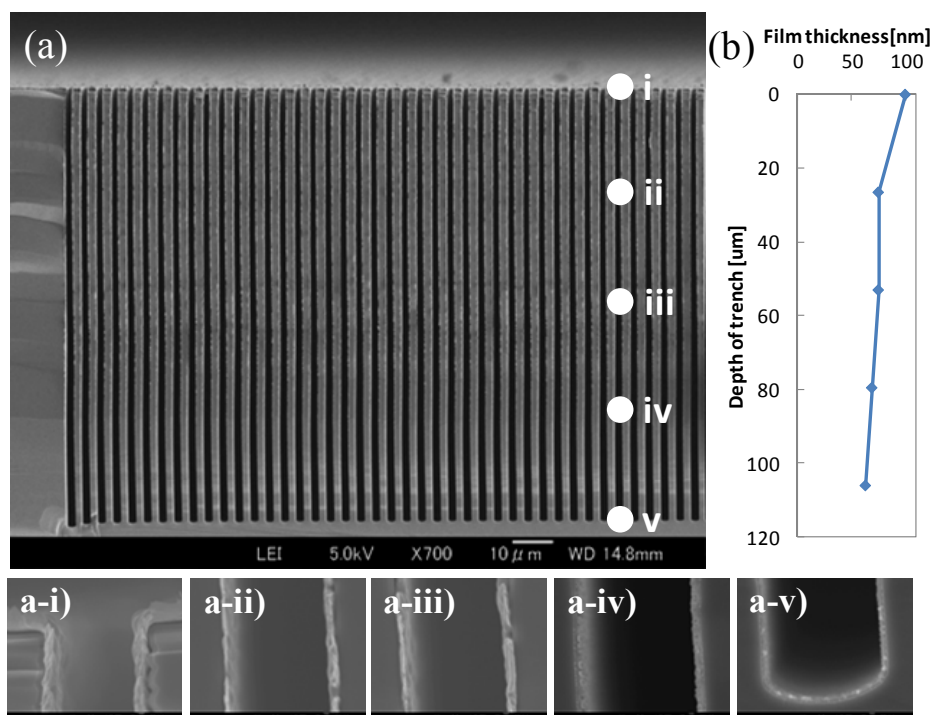
図②-(2)-2-2.5 キャパシタ作成の研究展開概念図

3次元キャパシタはボッシュエッチングによりトレンチ形成した後に、3つのSCFDプロセスを経て作製した。具体的にはSiO₂-SCFDによる誘電膜形成、CuMnOx-SCFDによるバッファ層形成、Cu-SCFDによる電極形成である。下図に示すように、基板には低抵抗Siを用いており、これを下部電極とした。裏面にはAlを製膜してあり、電気特性を計測する際の下部電極の接触不良がないようにした。また、製膜後には、電気特性を計測するため、キャパシタ部分を素子分離する必要があるため、キャパシタを形成したトレンチ外周をFIBにより削り込んだ。

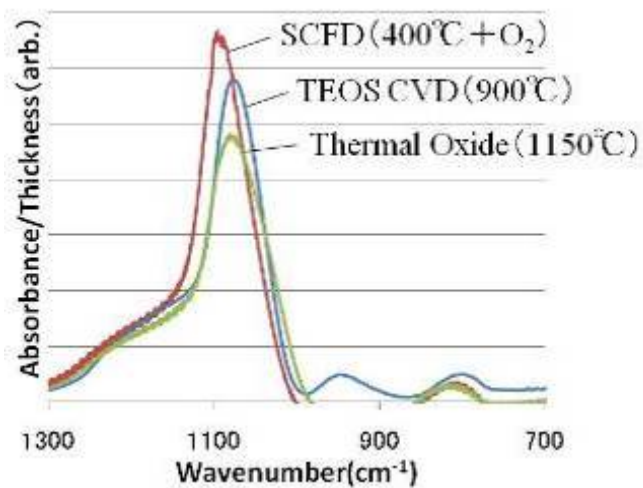


図②-(2)-2-2.6 プロセスフロー

実際に作製した3次元キャパシタの断面構造を下図に示す。上部から底部にかけてSiO₂/CuMnOx/Cu膜を形成できていることが分かる。また、この時のSiO₂膜厚は上部で100nm、底部で70nmであった。なお、同一基板上的平坦部分から2次元キャパシタを同様に形成し、特性比較のためのコントロールサンプルとした。同条件にて形成したSiO₂膜のFT-IR分析から、SCFD-SiO₂膜は熱酸化膜やCVDにより形成した膜と同等のSi-Oストレッチングピークを示しており、良好な膜質を有していることが分かる。



図②-(2)-2-2.7 3次元キャパシタの断面構造



図②-(2)-2-2.8 SCFD-SiO₂のFT-IR分析結果

作製した2次元/3次元キャパシタの静電容量を計測した。LCRメータを用い、2次元キャパシタでは31pF、3次元キャパシタでは2200pFとなり、約70倍の高容量化に成功した。なお、表面積やSiO₂膜厚のトレンチ内の分布を考慮しキャパシタンスを算出したところ、3次元キャパシタのキャパシタンスは2564pFであり、上記の実験値と符合する結果となった。

表②-(2)-2-2.1 2次元/3次元キャパシタの電気特性

Capacitor Type	Planar	3D-trench (Line/Space=2/1.5um, AR=53)
Surface Area [cm ²]	9.0x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻² (61.6 times higher than 2D)
Leakage Current Density [A/cm ²]* ¹	7.9x10 ⁻⁸	3.8x10 ⁻⁵
Measured C [pF]* ²	31	2200 (70.1 times higher than 2D)
Estimated C [pF]* ³	31.1	2564

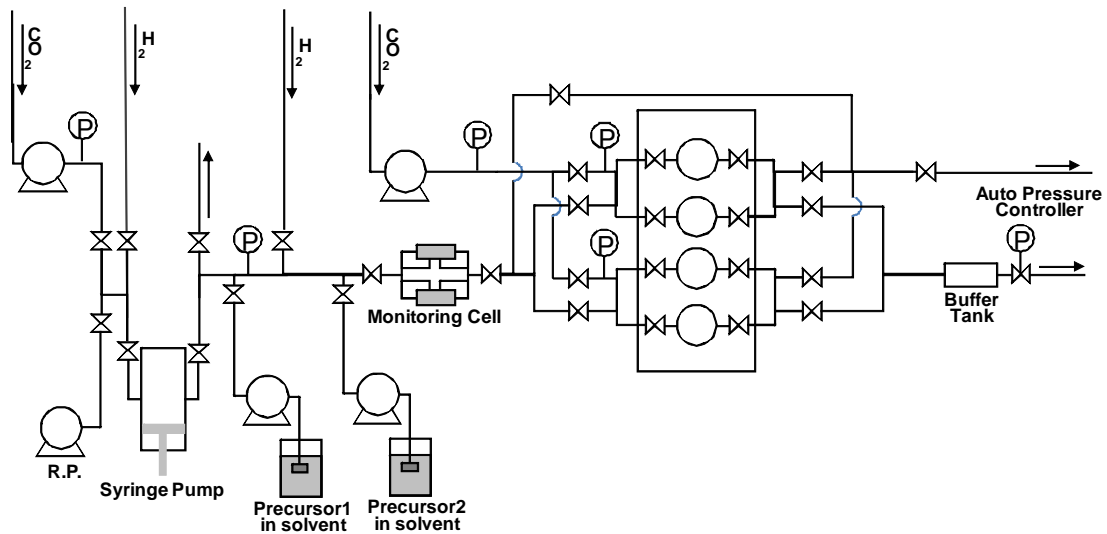
*¹ Leakage current was measured at applied voltage of 15 V.

*² C was measured at applied voltage of 1 V.

*³ Parallel-configuration capacitors model was adopted for estimating the C of the 3D capacitor, because film thickness of SiO₂ has distribution in the trench direction. ε_γ of 3.9 was used.

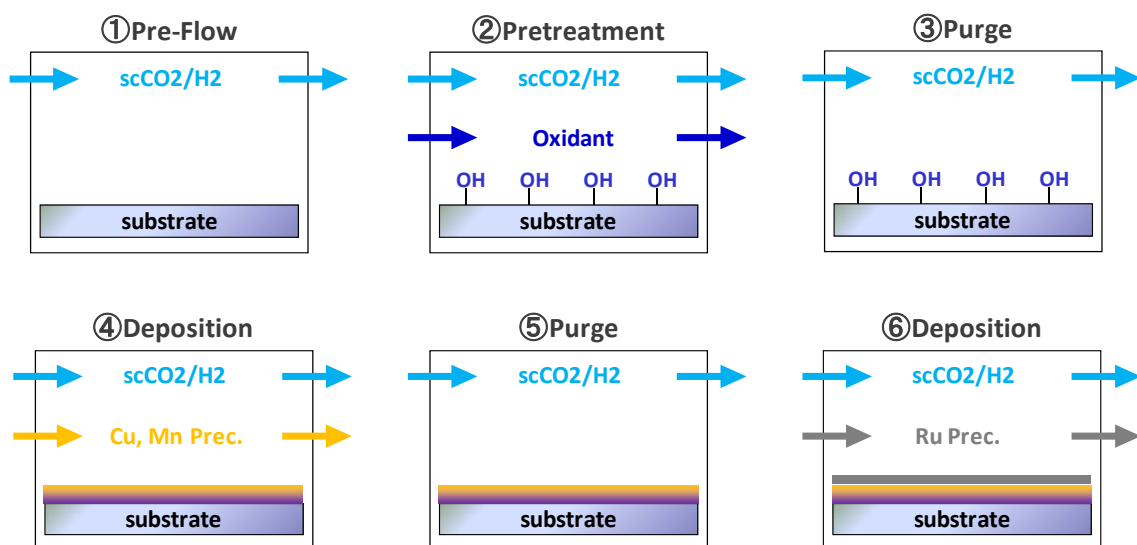
ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保（要素研究 H20-H22）

下図にウェハスケール装置と同様の原料供給機構を有する小型フロー式製膜装置の系統図を示す。シリンジポンプ内に CO₂, H₂ を充填し混合流体を作製した後、反応器へフローさせる。反応器への経路中に二つの原料導入ポートが存在し、それぞれにおいて、液体溶媒に溶解した固体原料が加圧供給される。反応器を通過した混合流体は下流に設置された自動圧力制御装置により一定流量で排気される。

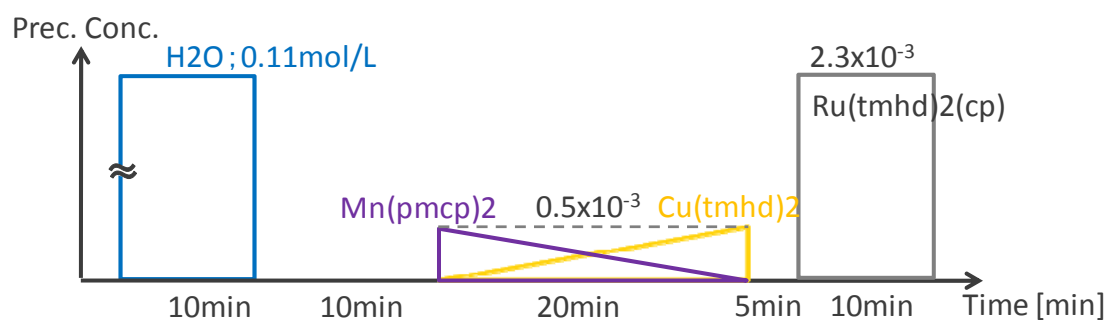


図②-(2)-2.2.9 傾斜組成 CuMnO_x 膜の作製用実験装置系統図

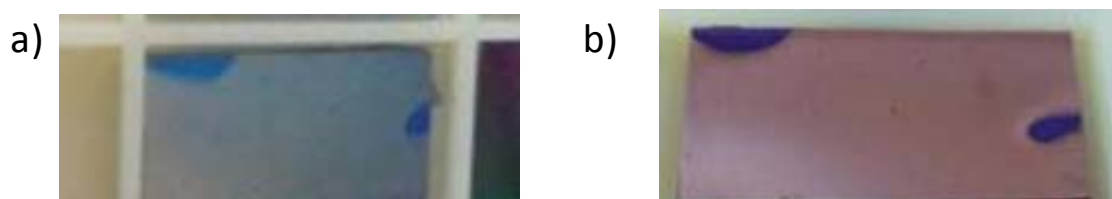
本装置を実際に作製し検討を重ねたところ、連続かつ安定した混合流体のフローおよび原料供給が可能となった。閉鎖反応器では、絶縁膜上に Cu などの金属膜を形成するのに、CuMnO_x 膜と金属膜の2度の製膜が必要であった。これに対し、フロー式では原料の供給をオンオフすることにより絶縁膜下地上に CuMnO_x 膜、金属膜を順次形成できるはずである。検討を進めたところ、CuMnO_x 膜の製膜前に水分を微量供給することが必要ではあるが、1ステップでの製膜を実現した。バッチ式では反応器内に必然的に含まれてしまう水分が存在しており、これが CuMnO_x 膜の成長に関与しているものと思われ、そのため水分の含まれないフロー式製膜においては意図的に供給する必要があるものと思われる。下図にフロー式製膜手法により 230°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、何の製膜も起こらなかったが、バッファ層を形成することによって、良好に Ru を製膜することができた。また、同様の手法によりバッファ層形成後に Cu を製膜した様子が右図である。Ru 同様、Cu を製膜することが可能となった。



図②-(2)-2-2.10 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製におけるフローシーケンス



図②-(2)-2-2.11 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製における原料供給レシピ



図②-(2)-2-2.12 傾斜組成 CuMnOx 製膜上に形成した Ru(左図)および Cu(右図)薄膜. 左上と右端のスポットは基板抑えの跡

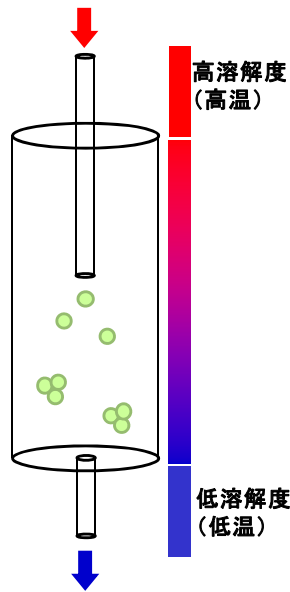
ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

有機太陽電池においては、2次元平面上に n 型 P 型を積層するのではなく 3次元上に積層することにより高効率化を狙っている。電子の有機半導体内の有効拡散

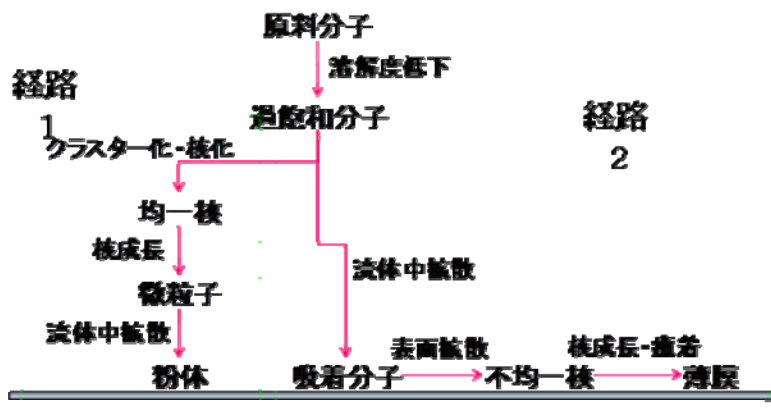
長は数十 nm オーダーと推算されており、100nm 以下の微細な 3 次元構造に対し有機半導体を埋め込む技術が求められている。しかし、これまでの検討から真空蒸着やスピコーティングではアスペクト比 3 のトレンチへの埋め込みが限界である。他方、これまでの検討から、超臨界流体はその低粘性、高拡散性により金属膜、酸化膜、有機グラフト膜のいずれにおいても高い埋め込み性を有することを示してきた。そのため、超臨界流体を用いて高アスペクト比微細構造に対し、有機半導体を埋め込むことができれば本技術の大きなアドバンテージとなりうる。酸化膜や金属膜の製膜においては化学反応を用いる化学的製膜法を用いてきたが、本技術では超臨界流体中における有機半導体材料の溶解度の温度依存性を利用し、有機半導体を物理的に析出させる物理的製膜法を検討することとした。超臨界流体中における物理的析出法としては RESS 法(Rapid Expansion of Supercritical Solutions)が有名であるが、この手法は超臨界流体の急速な膨張により析出を促すものであり、高い配向性制御は難しいと思われ、我々の検討する温度差法は有機半導体埋め込みの唯一解となりうる。

本手法は以下のような機構によって製膜が進む。

- ・超臨界流体で満たされたリアクタ内に原料となる有機分子を溶解させた超臨界流体をノズルから導入（圧力は一定）
- ・リアクタ下部は冷却されており基板及び基板極近傍は導入する流体よりも温度が低くなっている
- ・ノズルを出た流体は基板極近傍で冷却され、原料溶解度が低下するため、過飽和が生じ、原料分子が析出される
- ・過飽和原料分子が基板表面に吸着、表面拡散し、不均一核形成を経て薄膜が形成される

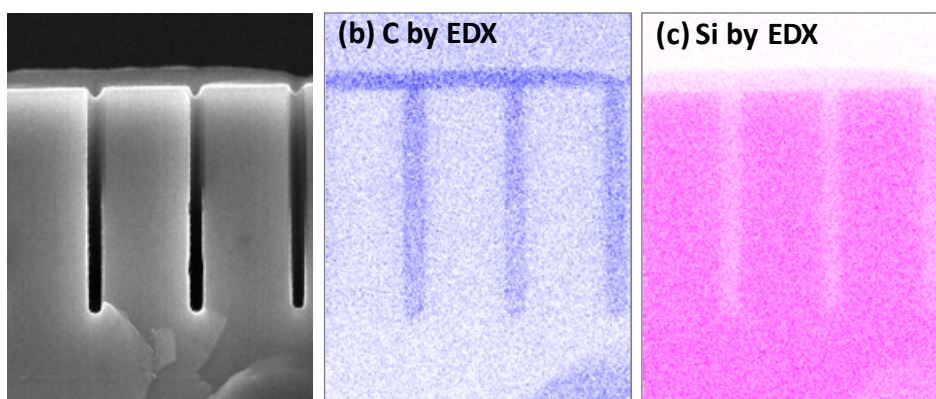


図②-(2)-2-2.13 温度差を用いた超臨界製膜における反応器内の様子



図②-(2)-2-2.14 温度差を用いた超臨界有機膜製膜の製膜経路

以下の条件における製膜結果を示す。動作圧力 15Mpa, 原料溶解温度 180℃, 基板温度 80℃, ノズル径 1.4 インチ, 流速 17cc/min, ノズル/基板間距離 1cm。下図に示すように, アントラセンの連続膜を形成した。また, 下図に示すようにアスペクト比 10 (開口幅 1 μ m, 深さ 10 μ m) の Si トレンチに対し, ボイドなく埋め込みが出てきている様子 SEM 観察及び EDX による組成分析から確認した。なお, SEM 観察時には, アントラセン膜が電子線ダメージを受けるため, 表面にオスミウムを数 nm コートした。従来技術ではアスペクト比 3 のトレンチにしか埋め込みができていないことを考えると, 本手法の優位性を認識できる。今後, 本手法によって製膜した膜の結晶性や条件による埋め込み性や結晶性を評価指標とし手法の体系化を目指す必要がある。



図②-(2)-2.15 アントラセンを埋め込んだ Si トレンチ内の断面 SEM 写真と EDX による組成分析結果

(2)-2-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

【最終目標】

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型装置からウェハスケール装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD は超臨界流体を反応場として利用しているが、超臨界流体は高密度、低粘性な流体であり、反応器内部では対流や乱流を引き起こしやすい。そのため、小型装置の構造をそのままスケールアップしても整った流れ（層流）を得ることは難しく現実的ではない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立する必要がある。本研究では、流れによる影響を特に受けやすい SiO_2 製膜を対象とし実験を行い、シミュレーション結果と照らし合わせることにより、予測精度の高いシミュレーションツールの構築を目指した。また、実用化レベルのウェハスケール装置における原料供給手法の確立を目指した。

【実施内容】

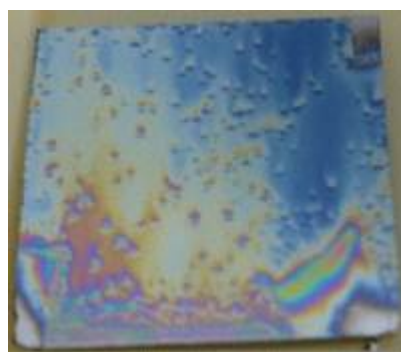
ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服(要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, ※H23-H24 は BEANS からスピナウトしての継続研究成果)

これまでに Cu 製膜に関しては実用機での使用が見込まれているフロー式製膜手法においても薄膜を形成できることを示した。実用化に向けては反応器内部での流れパターンによる製膜への影響を考えなければならない。これには、超臨界流体の流れパターンを予測できるシミュレーションツールが必要である。しかしながら、これまでのところ、SCFD にて利用している超臨界二酸化炭素の流れパター

ンを正確に予測するツールは開発されていない。そこで、本研究では流れパターン解析用シミュレーションの構築に取り組んだ。途中過程では、シミュレーション結果を実験結果と対比することによりシミュレーションツールへのフィードバックを行った。様々な材料の SCFD が研究されているが、 SiO_2 製膜は下図に示すようにチップ内の膜厚分布が反応器内の流れパターンの影響を強く受けるため、シミュレーションの手法検証に最適であると判断し、比較対象とした。



(a)基板温度 350



(b)基板温度 400

図 - (2)-2-2.16 各温度における SiO_2 堆積結果. (350°Cでは温度が低いため反応が進まず製膜できなかった。一方、400°Cでは製膜可能であるが、流れパターンの影響を受け膜厚分布が不均一である)

以下では、反応器内における流れパターンの解析を行い、局所的不均一が流れパターンによるものであるという仮説を検証した。基板表面近傍における自然対流を再現し、速度・温度境界層の形成や、自然対流に起因する乱流を計算するため、基板表面近傍のみを計算対象領域とする。下図は反応器の模式図であり、点線枠内は計算対象領域である。

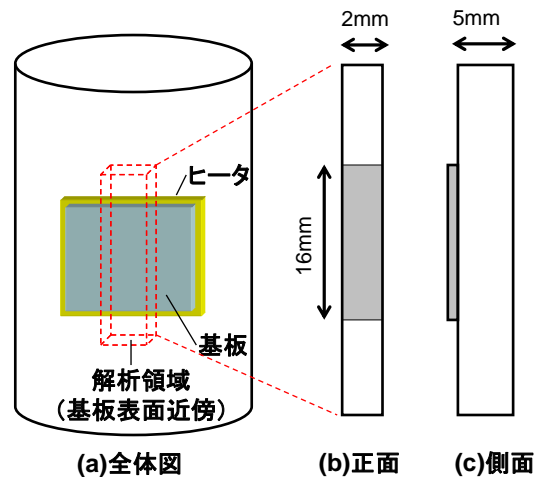
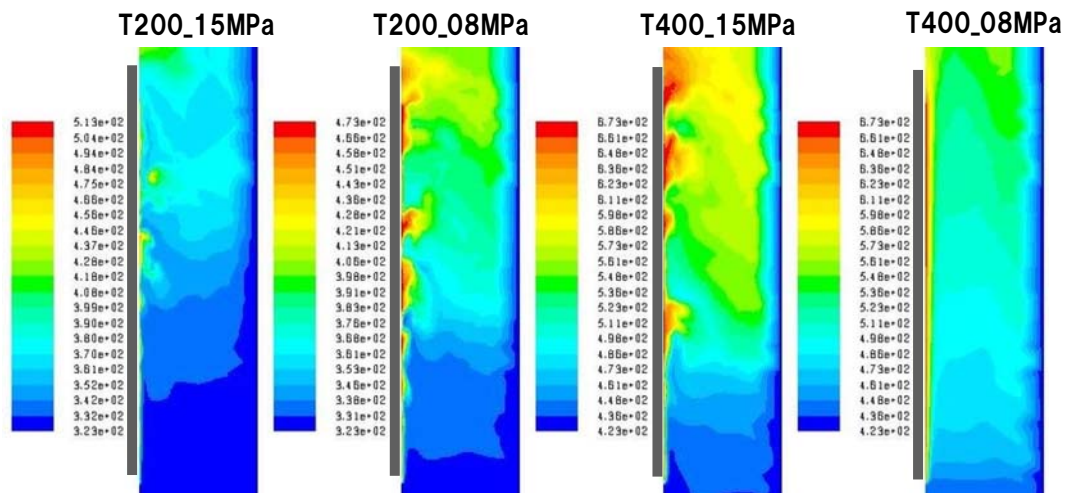


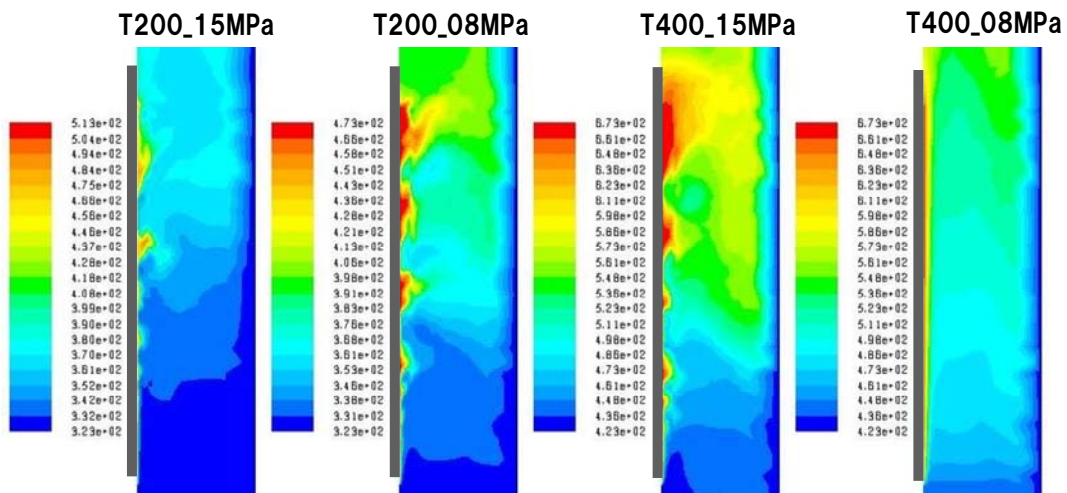
図 - (2)-2-2.17 基板表面近傍 自然対流シミュレーションの計算体系

下図に非定常計算開始から 2.00 秒後, 2.05 秒後, 2.10 秒後の温度分布を示す。解析領域の左側に示しているグレーの線がヒータにより加熱される基板である。基板温度 400°C, 圧力 8MPa のケース (最も密度および密度差が小さいケース) では基板表面近傍の流れには時間的な変化が見られず, 流れの状態も層流であり, 基板表面に安定な温度・速度境界層が形成されていることがわかる。また, 基板温度 200°C, 圧力 15MPa のケース (最も密度および密度差が大きいケース) では, 基板下部では比較的安定な温度・速度境界層が形成されているが, 基板中ほどから乱流が発達しており, 基板上部にかけて大きな乱れが生じている。他方, 製膜実験結果からは, 前者の条件では均一な膜が得られているのに対し, 後者の条件では基板内に膜厚不均一が生じていた。上述の条件以外でも流れパターンと膜の均一性には相関があり, 膜厚不均一は乱流によるものと考えられる。以上より, 流れ解析ツールが良好に構築されたこと, 膜厚不均一が乱流により生じることがわかった。

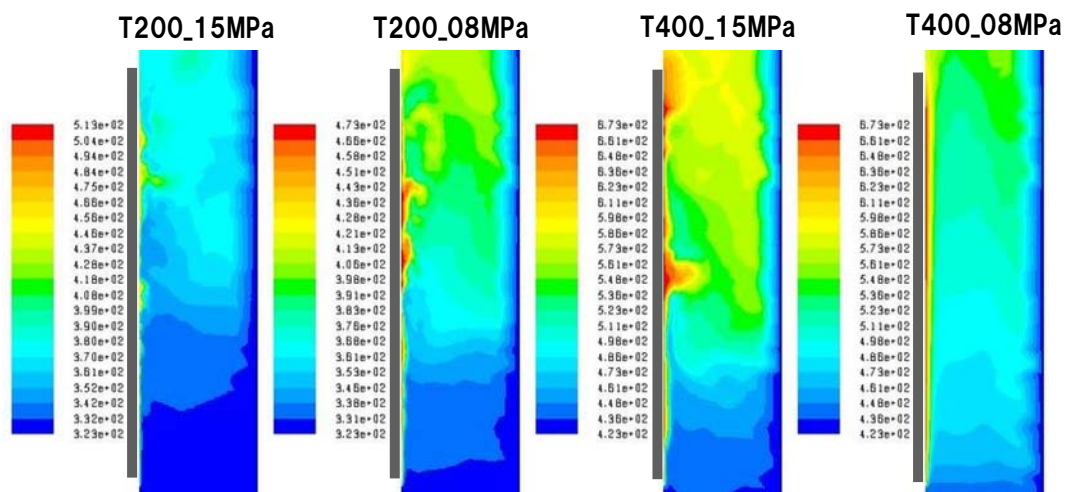
✓



(b) Time=2.05sec



(a) Time=2.00sec



(c) Time=2.10sec

図②-(2)-2-2.18 温度分布の時間変化 (非定常計算結果)

流れパターンと膜厚均一性の相関に関しては既に報告したが、製膜のための反応が基板表面でのみ起きているとすると、流れパターンによらず膜厚分布は均一になるはずである。つまり、本系では流体中における反応が製膜に関与していることを示唆している。従って、予想通り本系は流れパターンの影響を強く受ける系であり、流れパターンの解析には適した反応系であることが確認できた。この後はウェハスケールで装置設計に向けた反応器内の流れ解析に移行する予定であるが、そのためには予め反応を解析しておく必要がある。そこで、続いては製膜に関与する反応をトレンチ内の膜厚分布を手がかりに解析した。トレンチ内部の製膜の評価には物質収支によるトレンチ製膜モデルを用いた。トレンチを用いた場合、物質収支の式は、

$$Wd \left\{ -D \frac{dC}{dx} \Big|_x \right\} - Wd \left\{ -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x+dx} \right\} = 2ddx(k_s C)$$

のようになる。この式は、トレンチ全体のある深さ x における単位深さ dx の領域に拡散によって流入する反応物質から流出される反応物質を引いたものが単位深さ dx のトレンチ壁面への製膜に消費された反応物質の量に等しいことを示している。また、境界条件として、トレンチ開口部では、

$$x=0, C=C_0$$

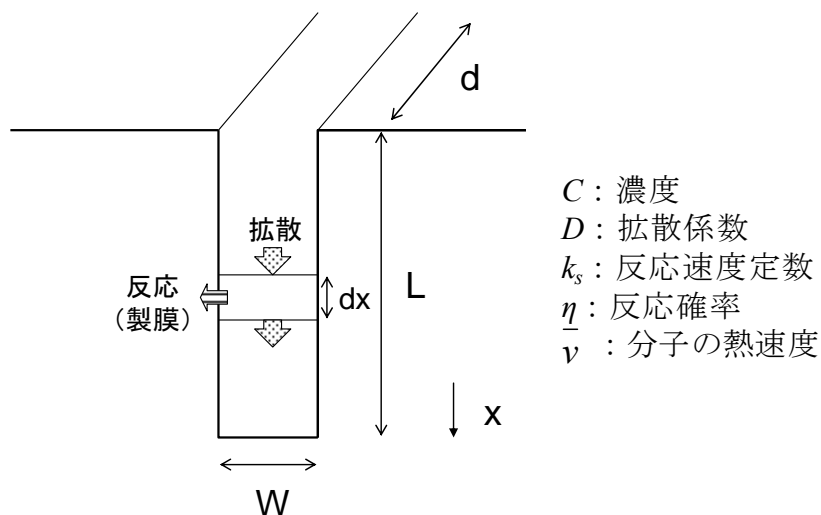
となる。また、トレンチ底面では側壁だけでなく底面にも製膜されるため、

$$x=L, -D \left(\frac{dC}{dx} \right) = k_s C$$

となる。これらの式を整理すると

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\cosh\left(\phi \frac{L-x}{L}\right) + \frac{W}{L} \frac{\phi}{2} \sinh\left(\phi \frac{L-x}{L}\right)}{\cosh(\phi) + \frac{W}{L} \frac{\phi}{2} \sinh(\phi)}$$

となる。この 2 つの式を用いてトレンチの深さ方向の反応物質の濃度分布から膜厚を算出した。ここで、拡散係数 D は超臨界 CO_2 の一般的な値から $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。



図②-(2)-2-2.19 トレンチ内部の物質収支の概念図

圧力 12 MPa, CO_2 モル流量 $6.0 \times 10^{-1} \text{ mol/min}$, O_2 モル流量 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$, TEOS モル流量 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ の場合の SEM 画像およびトレンチ開口部から深さ方向への膜厚を下図に示す。A.R.76 のトレンチ底部まで SiO_2 が製膜できている様子がわかる。また、トレンチ内部の膜厚は開口部から底部へかけて減少しており、トレンチ底部の膜厚を開口部の膜厚で除したステップカバレッジは 38% となっている。

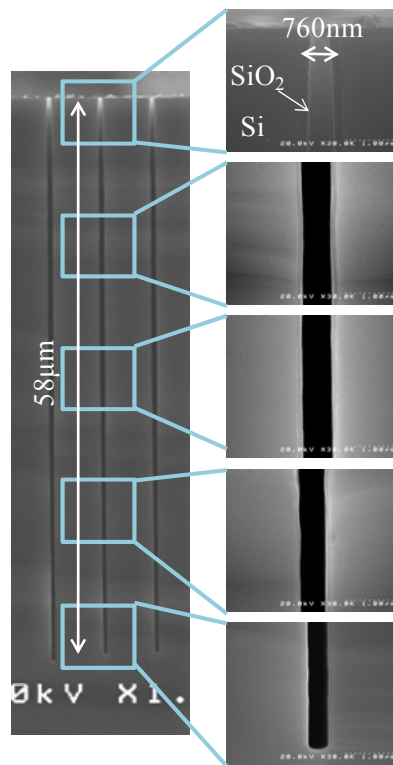


図 -(2)-2-2.20 トレンチ内部への SiO₂ 製膜の様子

先ほど示した評価方法を用いて、トレンチ内部の製膜メカニズムを推定する。結果を示していないが要点のみを記載すると、トレンチ内部への製膜が 1 種類の製膜種による製膜を仮定すると、トレンチ開口部の膜厚分布にフィットするように合わせても、底部でフィットするように合わせてもトレンチ内のすべての膜厚分布を再現できない。これは、1 種類の製膜種による製膜ではないことがわかった。トレンチ内部への製膜が 2 種類の製膜種による製膜であると仮定すると、下図のように、トレンチ開口部から底部にかけて実測の膜厚とよく合うことが分かる。この時、高活性の製膜種の付着確率は $\alpha_H = 2.5 \times 10^{-6}$ 、低活性の製膜種の付着確率は $\alpha_L = 2.5 \times 10^{-8}$ 、高活性種の寄与度は 25 %、低活性種の寄与度は 75 %であった。このように、トレンチ内部への製膜は 2 種類の製膜種によって製膜されていると考えられる。

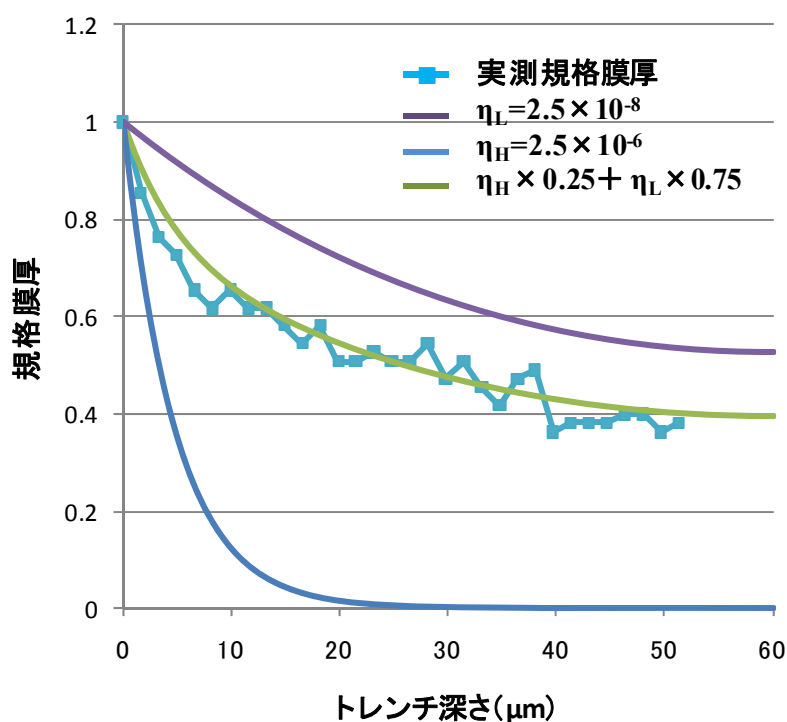


図 - (2)-2-2.21 トレンチ深さと理論膜厚 (2 種類の製膜種)

先ほど決定した η_H および η_L を用いることによって、ここでは示していないが、他の条件においてもトレンチ内の膜厚分布と製膜の濃度分布の割合を合わせ込むことができている。従って、 $\text{SiO}_2\text{-SCFD}$ は $\eta_H = 2.5 \times 10^{-6}$ 、 $\eta_L = 2.5 \times 10^{-6}$ の 2 種類の製膜種によって製膜されていると結論できる。

製膜時間を変化させた場合、チャンバー内の流体の滞留時間を長くすると高活性種の寄与度が増加していく。これは、滞留時間を長くすることにより流体がヒータで昇温される時間が長くなり流体中で原料がある程度分解された高活性種が増加したことが原因と推測される。また、 O_2 モル流量や TEOS モル流量を増加させると高活性種の寄与度が増加する。これは、流体中の原料や酸化剤の量が増加することによって流体中で反応する確率が上がり、高活性種が増加したことが原因と推測される。ここまでの議論はトレンチという局所における解析結果であるが、その結果、2 種の反応中間体が反応に寄与していることを明らかにした。

2 つの反応中間体を制御するには各中間体が生成される反応速度を評価し、その結果に基づき反応器を設計する必要がある。但し、上記で使用した反応器では、層流条件下においても反応器内部には自然対流が発生しているため、原料は反応機内を滞留しているある瞬間に反応中間体になり基板表面に供給されており、実

験に得られた膜厚分布などから各中間体の生成速度を評価することは難しい。このことは自然対流のない層流環境を実現できる反応器を使用した解析の必要性を示唆している。

本来であれば、この後には層流環境における反応器設計および解析に関して論じる予定であるが、 SiO_2 -SCFD の有用性を示すため、ここで埋込み結果を示しておく。これまでに得られた知見を元に、条件を最適化し高アスペクト比構造への製膜を試みると、下図のように、A.R.44 の埋め込みに成功した。なお、トレンチ底部では、熱酸化による形状変化により隙間が開いてしまうものの、いずれの場合においてもトレンチ下部で埋め込みできていることがわかる。

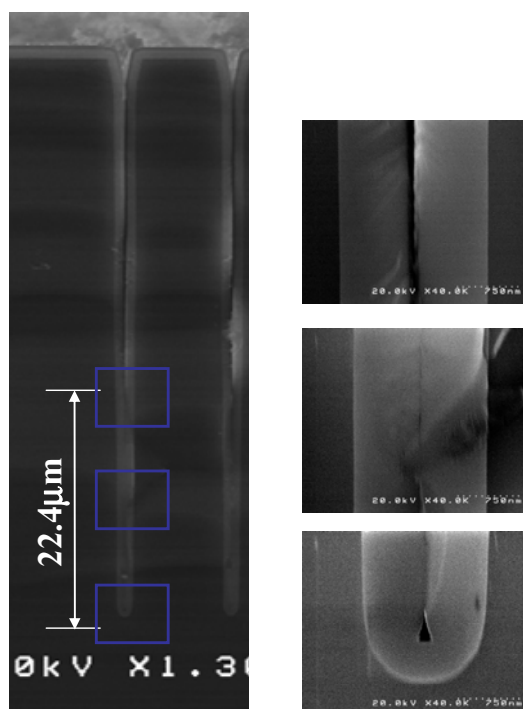
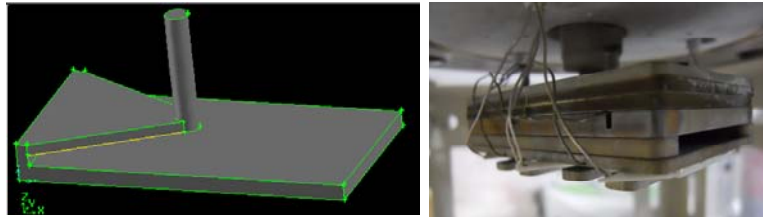


図 -(2)-2-2.22 製膜後のトレンチの様子

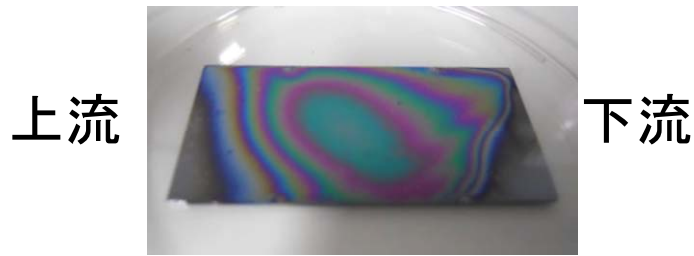
以下では SCFD において確実に層流を生み出すフローチャネル型反応器を設計・作成し検討した結果を示す。超臨界流体は高密度かつ低粘性流体であるため、反応器内にて非常に自然対流が発生しやすい。なお、本研究テーマは H22 に終了しており、以降の記述内容は別スキームにてにて実施した内容を参考のために紹介するものである。

装置コンセプトから説明を始める。上述のような、流体中での反応が大きく関与する反応系においては、流体温度を低く、基板温度を高く保つコールドウォール型リアクタが望ましい。しかし、超臨界流体は Gr(グラスホフ数)が大きく自然

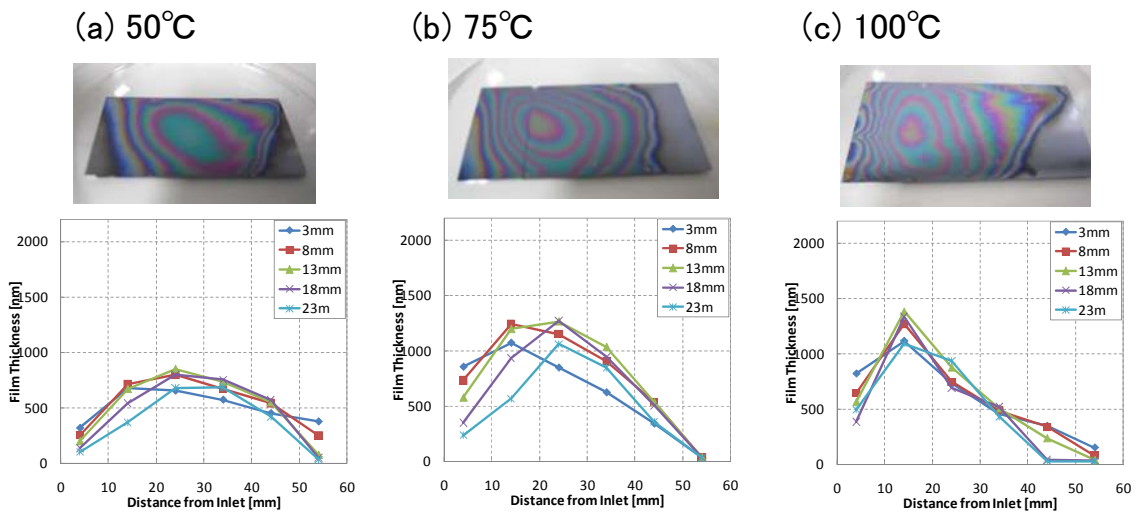
対流が起りやすいため、リアクタ内の流体の温度上昇と原料の滞留長時間化により、粉体生成を抑制しきれない。これに対し、原料を溶解した流体をリアクタ内に連続かつ高速に供給し、強制対流に支配されたフローチャネルリアクタを用いることが一つの解である。このとき、リアクタ断面積が大きいと、高密度流体である超臨界流体を自然対流以上に高速で供給し強制対流支配とすることは装置上困難であり、反応器高さの低い(断面積の小さな)狭チャネル構造が必要である。このように、狭フローチャネル構造を導入することにより、流体中における粉体生成や自然対流による膜厚不均一を効果的に抑制できるものと思われる。そのため本研究では、円筒形の耐圧容器内に簡易フローチャネルを作製しコンセプトを実証した。本機は下図のように複数枚のステンレス板、ヒータからなっており、容器上部のインレットに接続した。耐圧容器内は 12 MPa の scCO_2 で満たされており、チャネルから排出された CO_2 は容器側面のアウトレットから排出される。チャネル底面に設置した基板を 450°C に保持し、原料となる TEOS、酸化剤となる O_2 を scCO_2 に溶解させ供給した。 scCO_2 の流速は液体換算で 6 cc/min とし、チャネル内を数秒で通過する。実験開始当初は基板上での粉体の形成や配管内での粉体形成による配管詰まりなどの課題に直面したが、構築した流体シミュレーションツールを駆使し、供給配管内や反応器内に流れの淀む箇所がないよう装置構造や製膜条件を修正したところ、粉体生成がなく、局所的な膜厚不均一もない理想的な SiO_2 薄膜を得た。この話の裏側には多くの実験とシミュレーション結果が存在するが、未公開データであるため、文章でのみ紹介することとする。なお、得られた膜は流れ方向に膜厚分布を持っているが、これは流体中で生成された反応前駆体濃度が関与しているためである。続いて、供給流体温度を変えて製膜した時の膜厚分布も示した。詳細な議論は割愛するが、この結果は 2 種の製膜種が関与していること、原料自身が基板表面で直接膜変化するのではなく、何らかの中間体を経由した後に膜に取り込まれることを意味している。トレンチ解析から 2 種の製膜種が関与してことが分かっており、これらを考え合わせると、流体中では、原料から高活性中間体となり、さらに低活性中間体となる反応が起きており、その各段階で基板表面に供給されると膜として取り込まれることを意味している。今後、こういった流れ方向の膜厚分布の条件依存性を速度論に基づき解析することにより、基板表面反応、流体中反応を含んだ総括的反應モデルを構築する予定である。さらに、これにより、大面積に均一な膜を形成可能な製膜条件やリアクタ形状の最適化が可能になる予定である。



図②-(2)-2-2.23 フローチャンネルリアクタ構造.左) 構造模式図, 右) 実際のリアクタ外観.



図②-(2)-2-2.24 フローチャンネル型リアクタにより作製したSiO₂薄膜(干渉縞により多様な色を示している)



図②-(2)-2-2.25 供給流体温度と上流から下流にかけての膜厚分布

ウェハスケール装置の原料供給系の開発 (実証/基盤技術研究 H23-H24, ※ BEANS からスパインアウトしての継続研究成果)

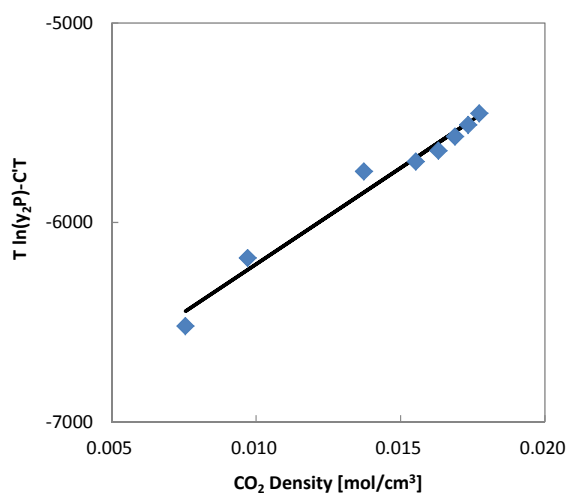
量産レベル半導体製造装置では一般にリアクタ内に設置されたウェハに対し連続的に原料を供給するフロー式リアクタが用いられており, SCFD の実用化を考えると, 安定した原料供給と濃度制御のための原料溶解度データが不可欠である。SCFD の発展と共に, 金属錯体の超臨界 CO₂ 中の溶解度データは蓄積されつつある

が、例えば Cu 堆積の反応場である CO₂/H₂ 混合系における溶解度データは報告されていない。本研究では、吸光度測定を用い以下の解析結果を得た。

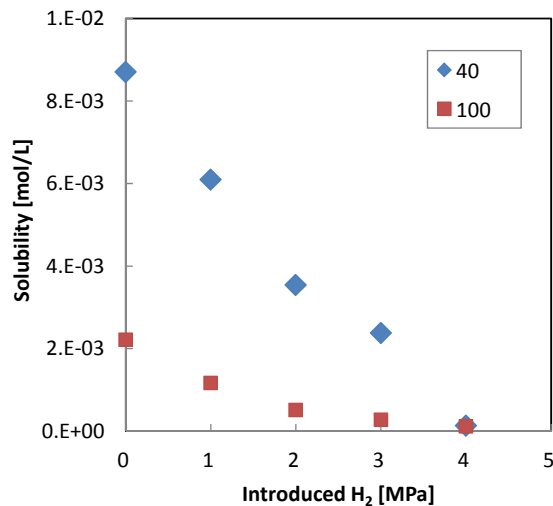
吸光係数の同定：原料の導入量を変化させ、40°C、15 MPa における吸光度の測定したところ、 8.7×10^{-3} mol/L までは比例関係を示し、それ以上では一定値を取った。比例領域にランバートベールの法則を適用し、モル吸光係数 $43.1 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ を得た。

手法の健全性確認：飽和溶解度に比べ過剰量の原料を導入し、40~100°C、11~15 MPa における飽和溶解時の吸光度を測定し、上記モル吸光係数を用いて溶解度を算出した。得られた結果を経験式に適用したところ、下図に示すように良好な線形関係が得られ、手法の健全性を確認できた。

混合系における溶解度：全圧を 15 MPa とし、H₂ 導入量と溶解度の関係を測定した。下図のように、H₂ 導入量の増加に伴い、溶解度が激減した。この低下は H₂ 導入による CO₂ 密度低下による効果よりも 20%程度低く、H₂ が溶解度低下に関して本質的役割を果たしている可能性が高い。フロー式 SCFD 製膜装置では、原料濃度と H₂ 濃度を独立に制御した後混合する供給系になると予想され、その際の原料析出の可能性を示唆している。実際の製膜装置では、上記の混合の後に 100°C 程度まで余熱をかける予定であるが、その際には別途取得している温度依存性データも使用する。これらのデータを活用することにより供給原料濃度の最大値、反応器に到達するまでの望まない配管内析出などを抑制することが可能となった。



図②-(2)-2-2.26 Modified Mendez-Santiago-Teja 式による Cu 原料溶解度のフィッティング結果



図②-(2)-2-2.27 CO₂/H₂ 混合系 15MPa における溶解度の H₂ 導入圧力依存性

(2)-2-4 まとめ

【最終成果】

MEMS デバイスへの新機能の実装や性能の向上に向けてアスペクト比（凹部の縦横比）が数十を超える 3 次元構造の導入が検討されているが、3 次元構造に対し金属膜や絶縁膜などの機能性薄膜をコーティングする、あるいは充填する技術の目処が立っていない。本研究では、超臨界流体中において CVD 同様に金属錯体を酸化あるいは還元することにより薄膜を堆積する超臨界流体製膜法(Supercritical Fluid Deposition; SCFD)を検討した。具体的には、MEMS デバイスへの適用性検討、反応機構解析を通じた制御指針の確立、デバイス試作によるプロセス性能の実証、ウェハスケール装置の作製に向けたスケールアップ検討である。これらの結果を受けて、現在は参画企業内にてウェハスケール装置の開発を行っている。

以下に結果の要点をまとめる。

【金属膜・酸化膜】

■ 下地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜は導電性基板上に選択的に製膜する性質を持っており、MEMS デバイスへの応用を考えると、Si 基板表面および絶縁性基板表面への金属製膜が必要不可欠である。本研究において SCFD により CuMnO_x 膜が絶縁性下地上に堆積できること、その上には SCFD による金属膜を堆積できることを示した。また、膜の平坦性や金属膜堆積時の触媒能から最適な膜組成も明らかにした。このバッファ層によりいかなる下地表面にも金属膜の SCFD が可能となり MEMS デバイス

への SCFD 適用が可能となった。

■ 超高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

本研究により、MEMS デバイスに必要とされる開口幅数 μm 、アスペクト比 100 の 3 次元構造への均一製膜や埋込みを可能にした。

■ デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定（要素研究 H20-H22）

上述の Cu-SCFD と後述する SiO_2 -SCFD を組み合わせることにより、アスペクト比 50 のトレンチ内に Cu 電極膜と SiO_2 誘電体膜からなる高容量 3 次元キャパシタを作製した。本キャパシタは 2 次元構造に比べ 70 倍の高容量を有しており、SCFD は 3 次元構造に均一な膜厚で製膜が出来るだけでなく、3 次元構造内でも望ましい膜質を有していることを示した。

■ ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保（要素研究 H20-H22）

これまでの SCFD 検討の多くは簡便な閉鎖系（バッチ式）製膜手法が用いられてきた。一方、量産、実用化時には連続系（フロー式）製膜手法が使用されると考えられている。本研究においてフロー式手法を用いた小型装置を構築し、実用化に向けた手法の拡張性を検討し、フロー式製膜においても Cu 膜や CuMnOx 膜を形成できることを明らかにした。

■ ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服（要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, ※H23-H24 は BEANS からスピニアウトしての継続研究成果）

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型フロー式装置からウェハスケールフロー式装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD では反応器内部での対流や乱流が起りやすく、小型装置をそのまま大きくしても同じ結果は得られない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立した。さらに、検討過程で生まれた予測精度の高いシミュレーションツールによりウェハスケール装置の反応器形状を設計することが可能となった。

■ ウェハスケール装置の原料供給系の開発（実証/基盤技術研究 H23-H24, ※BEANS からスピニアウトしての継続研究成果）

本節では、ウェハスケール装置への原料供給手法を検討した。原料の超臨界流体中における原料溶解度などからウェハスケール装置の原料供給系設計指針を確立した。

【有機半導体膜堆積】

■ ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

高アスペクト比構造への有機分子充填技術が有機エレクトロニクスにおいて求められるようになってきた。有機薄膜太陽電池の変換効率は現在 10%程度であるが、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を結晶性良く充填することが可能であれば、15%程度まで高効率化できると予測している。本研究では超臨界流体の高い埋め込み性を活かし、有機半導体材料のナノスケール高アスペクト比構造への充填技術を独自に開発し、アスペクト比 10 のトレンチ内に欠陥なく充填することに成功した。

【今後の展開】

ここまでに、反応機構や反応速度を抽出し、流れ解析に基づき反応器を設計し、原料供給系の構築に取り組んできた。これらの知見を総動員し、ウェハスケール装置を参画企業内にて進行中である。

(2)-3 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

(2)-3-1 Tranceducers2011

国際会議 Transducers 2011 (The 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems)が中国の都市北京で2011年6月5日(日)から6月9日(木)の期間で開催された。国際会議 Transducers 2011は他の国際会議 MicroTAS や MEMS' と同様にマイクロ・ナノテクノロジーの特にバイオロジー/ケミストリー分野における主要国際会議で、アメリカ、ヨーロッパ、アジアの各地域から持ち回りで隔年開催されており、今回は30回目にあたる。

BEANS プロジェクトからも複数人参加し、①LARGE-SURFACE-AREA 3D SELF-ASSEMBLED NANO-POROUS STRUCTURE FOR HIGH-SENSITIVITY GAS-SENSING、②BIOASSISTED SELECTIVE-CAPTURE AND RELEASE OF NANOPARTICLES TOWARD APPLICATION ON MICROFLUIDIC DEVICES というタイトルで研究発表をおこない、BEANS プロジェクトでの研究成果をアピールする事ができた。

Wet assembly のオーラルセッションでは、自己組織化現象をMEMS センサの基板への System in package へ応用した研究発表があり、アッセンブリ用テンプレートとマグネット、液面への振動を使って高い歩留まりの選択配置が可能との知見を得られた。また、配列対象(チップ部品)に親疎水の異方性を設ける事で、配列対象の向きを制御可能との知見を得られた。ケミカルセンサのセッションではMEMS の機械構造に吸着膜を形成しガスセンサとして利用している研究発表があり、高濃度側での応答直線性が増している。ウェハレベルで作製できるので、プロセスの安定性、生産性の面で優位性があると考えられる。また、ポスターセッションでは、吸水性ポリマーを基材とした紙ベースのマイクロフルイディクスの研究が発表された。吸水性ポリマー基板に耐水性のポリプロピレンフィルムを張り付けて、ナノインプリント技術をベースに流路を形成。部分的に耐水フィルムに開口部をあけておき、水を滴下すると膨潤し流路を塞ぐマイクロバルブもオンチップで作製している。

その他、CNT を利用したキャパシタやスイッチ等の研究報告があり、多くは触媒成長 CNT や官能基を化学的に導入した CNT による成膜法を利用し、金属・半導体の性質を未分離であった。また、CdSe 量子ドットを PDMS スタンプによりパターン化後、電極を形成することでLEDとして応用したデバイスも報告されていた。

(2)-3-2 MRS2012

MRS2012 は「マテリアル」をキーワードに、様々な分野の研究者が半年に一度集う世界的な会議である。MRS2012 での発表分野は、半導体材料や光機能性材料、無機・有機材料、ナノ材料、ナノ構造体、バイオなど非常に多岐にわたり、シンポジウムが Symposium:A~Z, AA~ZZ, AAA~CCC と 55 の分野に分かれている。また、開催期間が 4/9(月)~4/13(金)にわたり、それぞれの分野を専門とする数多くの研究者が参加していた。発表内容はどれも最先端の研究成果であり、各セッションでは活発な質疑応答がなされていた。本会議において BEANS プロジェクトでの研究成果として 4 名が以下のタイトルでポスター発表をおこなった。

1. SELECTIVELY CONTROLLED ALIGNMENT OF SINGLE CARBON NANOTUBE BUNDLES BY DIELECTROPHORESIS
2. IMMOBLIZATION OF NANOPARTICLES ONTO CARBON NANOTUBES BASED ON AFFINITY BINDING PEPTIDES
3. HIGH-SENSITIVITY GAS SENSOR WITH INVERSE-OPAL NANO-FRACTAL STRUCTURE IN TRENCHES FABRICATED BY HYBRID-PARTICLES
4. TRUE THREE DIMENSIONAL EMBEDDED ULTRA-HIGH-ASPECT-RATIO NANOCHANNELS BY FEMTOSECOND LASER DRAWING AND WET-CHEMICAL DEVELOPMENT

本会議における技術動向調査として Symposium EE 「New Functional Nanocarbon Devices」のセッションで発表されていた「X 線発生源に用いるための CNT による電界放射陰極の作製」について以下に報告する。

・ Optically Driven X-Ray Sources for Stationary Tomosynthesis Systems

本題目ではカーボンナノチューブ(CNT)を X 線の励起源として電界放射陰極に用いる試みを紹介していた。一般的に X 線の励起源である電子エミッタの性能向上には、電子ビームのプロブ電流を大きく保ったまま、電子プロブ径を小さくする必要がある。この観点から、高輝度電界放射陰極を X 線励起源に用いる研究が数多くなされている。電界放射陰極は一般的に従来の熱電子陰極より 3~4 桁ほど高い輝度を有し、実効的なソースサイズが極めて小さいため、ターゲット上で微小電子プロブを形成させるのに有利な特長を持つ。CNT 陰極はレーザ励起

によって電子を発生しており、**p-i-n** フォトダイオードをアレイ状に形成した部分に多層 CNT(MW-CNT)を基板に対して垂直方向に成長させている。MW-CNT から発生する電子ビームのプロープ電流は、励起源であるレーザの強度で制御することができる。MW-CNT 電界放射陰極の性能を評価した結果、10%程度の高い量子効率をもち、電流密度が 0.2Acm^{-2} の CNT 電界放射陰極を開発し、小型化かつ安定的に長時間の 2 次元の X 線透過像の撮像に成功していた。

(2)-3-3 APCOT2012

国際会議 IEEE APCOT2012 (The Sixth Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies)が中国、南京で2012年07月08日(日)から7月11日(水)の期間で開催された。APCOTは隔年で開催される、アジア、太平洋地域での最大規模のナノテク関連の国際会議であり、今回6回目になる。APCOT2012のNano Devices and Nano Sensingのセッションにおいて、「A SIMPLE MASS-PRODUCTION-READY ANTI-WEAR PROBE FOR NANO-LITHOGRAPHY」というタイトルで、耐摩耗プローブの研究成果に関する口頭発表をおこなった。発表後、耐摩耗プローブリソについてどの程度の分解能まで出せるのか、描画基板のダメージ対策といった性能や課題、今後の展開に関する質問が多く寄せられ、関心が高いことが伺えた。また、関連性がある研究が複数見受けられ、AFMプローブの信頼性向上に対する研究開発が注目されるようになりつつあるという感触を持った。なお、MEMS加工技術、各種類トランスデューサ及びセンサをはじめ、それらを応用したデバイス関連の研究が幅広く報告され、BEANSの研究活動を世界にアピールする場及びMEMS技術の情報収集の場として適していることがわかった。

(2)-3-4 Nano2012

XI International Committee on Nanostructured Materials (NANO2012)は、2年に一度開催されるナノ材料およびナノ構造の世界有数の学会である。開催期間は、2012年8月26日(日)から31日(金)の6日間であった。” NANO ELECTRONICS, NANODEVICES, NANOC SEMICONDUCTORS, AND DEVICES ”、” NANOMATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS & GREEN NANO ”、” NANOMEDICINE, NANOBIO TECHNOLOGY ENVIRONMENT AND NANOTOXICOLOGY”、” MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MATERIALS”など BEANS プロジェクトに関連する21のテーマからなる8のセッションで構成され、6日間で6件の plenary talk、189件の invited talk、246件の contributed talk および300件のポスター発表が行われた。また、世界74カ国からの参加があり、本会議への関心の高さが伺えた。BEANS プロジェクトでの研究成果として以下のタイトルで2件のポスターおよび口頭発表をおこなった。

1. Multiple Probes for Parallel SPM LAO NANO Lithography
2. PEPTIDE-ASSISTED IMMOBILIZATION AND SURFACE FUNCTIONALIZATION FOR CARBON NANOTUBE BASED NANO-ASSEMBLING DEVICES

本会議では新規ナノ材料の形成及び応用などの分野を中心に、研究動向の情報収集をおこなった。特に注目した発表の概要について以下に報告する。

・ THE SYNTHESIS OF DIFFERENT ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES: TETRAPOD-LIKE WHISKERS, NANOCOMBS, NANO AEROPLANES, NANOBELTS, BEAD-LIKE NANOFORMS. (S.A. Al Rifai, A.E. Popov, M.S. Smirnov, S.V. Ryabzev, E.P. Domashevskaya. Russian Federation)

化学蒸着法 (CVD 法) を用いて、テトラポッドのようなウィスカー (T-ZnO)、ナノ航空機状、ナノ櫛状、ナノベルト及びビーズ状の酸化亜鉛の合成に成功していた。原料ガス混合比と酸化の速度は酸化亜鉛のこれらの形態の成長に大きな影響を与え、これらの条件を制御することにより、酸化亜鉛の形態を制御することを可能としていた。テトラポッド状のウィスカー (T-ZnO) を石英管の壁上の触媒なしで成長させ、T-ZnO の構造や形態を調べることで、T-ZnO の4つの足がすべて

針のような形になり、[001]方向に成長していることを明らかにした。

・ STABILISATION OF ENZYMES USING NANOPARTICLES. (T. D. Clemons, M. Fitzgerald, S. A. Dunlop, A. R. Harvey, B. Zdyrko, I. Luzinov, K. S. Iyer and K. A. Stubbs)

酵素は高い特異性と触媒特性を有するため、工業と医療分野で大きな関心を集めているが、酵素関連技術ではその固有の熱的不安定性が主要な課題となっている。更に、酵素の安定化技術及び固定技術は、酵素活性化と持続可能性及びリサイクル性向上のキー技術となっている。本研究では、カチオン性磁気や蛍光高分子ナノ粒子の存在下で酵素の多様性（ α -グルコシダーゼ、 β -ガラクトシダーゼおよび酸性ホスファターゼ）の安定化について調べ、ナノ粒子の存在下で酵素はナノ粒子を含まない酵素と比較して、一定な温度範囲内で、熱活性化と永続性（安定性）が高くなることを明らかにしていた。これらの酵素の安定化には、ラクトースフリー、乳製品の生産から菓子製造まで酵素関連業界の特定のアプリケーションへの展開可能性が考えられている。更に、磁気や蛍光機能のナノ粒子を導入することにより、生体内イメージングと追跡をすることも可能になる。

(2)-3-5 MEMS2013

Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 2013 は、台湾・台北、Taipei International Convention Center で 2013 年 1 月 21 日（月）から 1 月 24 日（木）の期間で開催された。MEMS 関連技術の学会であり、機械・光・流体・バイオ等のデバイスに関する発表やナノチューブ、ナノ粒子等、応用用途は多岐にわたり、参加者総数 700 名以上の大規模な国際学会であり、今年で第 26 回目の開催となる。本プロジェクトからは 3 名が以下のタイトルでポスター発表をおこなった。①「INTEGRATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE BUNDLE ON CANTILEVER BY DIELECTROPHORESIS」では、原子間力顕微鏡のプロブに用いるカンチレバーの先端への誘電泳動法を用いて単層 CNT のバンドルの形成について、②「ATTOLITER ORDER DROPLET FORMATION USING NANOCHANNELS AND ENZYME REACTION INSIDE A DROPLET」では、フェムト秒レーザによる改質とエッチングにより形成したナノ流路デバイスを用いたナノ液滴の形成について、③「NANO-FRACTAL GAS SENSOR INTEGRATED ON MICRO HEATER FABRICATED WITH SUSPENSION COATING」では MEMS ホットプレート上に形成されたナノフラクタル構造を持つ高感度ガスセンサの作製方法とその評価について発表した。どの発表も様々な質問を受け、本研究について関心が高いことを確認した。同会議の発表内容のうち、③の微粒子の配列に関連があると思われるものについて以下に記載する。

・ MEMS LC MICROCHIP WITH LOW DISPERSION AND LOW PRESSURE DROP TURN STRUCTURE USING DISTRIBUTION CONTROLLED MICRO PILLAR ARRAY

液クロマトグラフィーに関する内容で、カラムの形成を MEMS 技術により形成する事で小型化に成功している。カラムの形成方法としては、DEEP-RIE にて作製した Si 基板とガラス基板の張り合わせをおこない、液体を流す流路の中に Si ピラーを形成する事で対象の液体を分離する。カラムの小型をする為に流路をつづら折りにレイアウトしているが、流路のカーブの部分で液体の行路差が発生する為、クロマトグラフィーの分解能に影響を与えピークがブロードとなる問題が発生する。この問題を解決する為に、流路カーブ内の Si ピラーの密度を変化させることで液体分離能力の向上をおこなっていた。

・ BIMETALLIC MICROMOTOR AUTONOMOUSLY MOVABLE IN BIOFUELS

ポリスチレンビーズに対して半球状、球状に金属を堆積させ、2種類の金属面を持つポリスチレン微粒子を形成しているとの内容であった。堆積させている金属は Pt と Zn であり、この2種類のメタル表面を半球状を持った微粒子をスパッタリングと真空蒸着法を利用して作製している。溶液中に上記の微粒子を分散させると、Zn 表面では負のゼータ電位から微粒子近傍の溶液に引き寄せられるプロトンにより帯電する。一方 Pt 表面では発生しない為に、微粒子の周りに電位差が発生し、溶液中のイオン流が発生する。この流れにより微粒子が自動的に移動を始め動き出す。粒子の移動速度は $0.25\mu\text{m/s}$ で、原因は不明であるが方向のバラツキは一定ではない。粒子の形状が球体である為に移動の方向が定まらない可能性もあるので、異方性のある形状についての評価も今後の課題との事だった。

・ SIMPLE THROUGH SILICON INTERCONNECT VIA FABRICATION USING DRY FILLING OF SUB-MICRON AU PARTICLES FOR 3D MEMS

金ナノ粒子を使用して貫通電極を形成する報告。Si 基板に DEEP-RIE により形成したビアにシードレイヤーを形成し、金ナノ粒子をコート充填する。この時点ではビアは貫通していない。充填後に表面に堆積した余分な Au 粒子をスキージにてはぎ取る。またその後、CMP で基板両面を研磨し貫通孔を形成する報告であった。