

平成 21 年度研究開発成果等報告書

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「pH 計測システムに用いる超小型乾式 pH センサーチップの開発」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 7 月

関東経済産業局

委託先 財団法人埼玉県中小企業振興公社

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業  
「pH 計測システムに用いる超小型乾式 pH センサーチップの開発」  
研究開発成果等報告書目次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	6
1-2-1 研究組織	6
1-2-2 管理体制	6
1-2-3 管理員及び研究員	7
1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名	8
1-2-5 他からの指導・協力者	8
1-3 成果概要	9
1-3-1 薄膜（めっき）による電極の形成	9
1-3-2 乾式イオンセンサーチップの作製	11
1-3-3 フォトリソ技術を用いたダウンサイジング	12
1-3-4 実装技術の確立	12
1-4 当該研究開発の連絡窓口	13
第 2 章 本論	13
2-1 薄膜（めっき）による電極の形成	13
2-1-1 薄膜形成法	13
2-1-2 参照電極の形成	15
2-1-2-1 AgCl 作製方法	15
2-1-2-2 ナフィオン膜の皮膜方法	16
2-1-2-3 KCl の皮膜方法	17
2-1-2-4 総合評価	18
2-1-3 作用電極の形成	19
2-1-3-1 Pt 膜の検討	19
2-1-3-2 パラキシレン重合膜の作製	20
2-1-3-3 総合評価	21
2-1-3-4 成膜の安定化のために	21
2-1-4 真空キャスト法	24
2-1-5 電極サイズと応答性	24

2-2 乾式イオンセンサーチップの作製	25
2-2-1 パターン形状とマスク	26
2-2-2 センサーチップ	26
2-3 フォトリソ技術を用いたダウンサイジング	27
2-3-1 パターン形成基礎実験	27
2-4 実装技術の確立	30
2-4-1 実装技術	30
最終章 全体総括	31
謝辞	31
参考文献	31

## 第1章 研究開発の概要

本事業での取り組みは、3ヵ年計画で、超小型サイズで作製する pH センサーチップの開発である。薄膜作製技術を用いることで、従来形状のように電極部に液体を使用せず高価なセンサー内蔵型の交換部品よりも、より安価な pH センサーの作製を最終目標としている。本年度は1年目にあたる。

現在に至るまでに 25mm×25mm プレート内に電極を作製したセンサーでの応答性を確認できているものの、汎用性、製造コスト等考慮すると、さらにチップの小型化が求められる。小型で、且つ良好な応答性をも兼ね備えたセンサーチップを作製するため、物理気相成長(Physical Vapor Deposition) の一種であるイオンプレーティング法、及びプラズマ重合法、真空キャスト法等のめっき技術を駆使して開発し、改良を重ねる。この際、作製した参照電極、作用電極を用いて水素イオン濃度を電位差として計測したとき、ネルンストの式から求められる起電力の理論値は 1pH 当たり 59.16mV (水温 25℃) であり、この値に近づくようにそれぞれの電極に用いる各薄膜の最適条件を見出す。さらに各電極面積を小さくした場合の応答性の変化(電位差)を確認し、薄膜形成条件や膜構成との因果関係について調査検討、改良する。

当該目標は、5mm×5mm の乾式イオンセンサーチップの作製とし、その形状は線幅 0.3mm、スペース 0.3mm のくし歯型電極とする(4ページ図2参照)。この電極作製にはメタルマスクによる Mask Holder を用い、このパターン形状の選定、Mask Holder の作製を行った上で、参照電極、作用電極を形成して応答性評価を実施する。改善を繰り返しながら両電極が形成されたチップを作製する。

将来的にはフォトリソ技術を用いたダウンサイジングを行い、チップサイズ 1mm×1mm の超小型センサーチップを作製し、安価で高機能を維持したセンサーチップの量産化を事業化目標としている。今年度はその足がかりとしてフォトリソの技術を学ぶため、基礎実験としてパターン形成を行う。

実装技術では、最終的に作製する超小型乾式 pH センサーチップを簡便且つ安全に取り付け可能なホルダーを作製し、感知した pH を電気信号に変換することの出来るセンシングシステムの構築が将来目標である。今年度は、外形 5mm×5mm の、くし歯電極を有する乾式イオンセンサーチップが搭載できるチップホルダーの設計、作製を行う。

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

センサーは温度、湿度計をはじめ様々な種類の測定対象物を計測することが可能で、日用品や家電製品、生産管理、危機管理における産業分野、医療分野などあらゆる分野において必要不可欠であり、今もなお様々なセンサーが開発されている。目的に応じた様々なセンサーは、対象となる自然現象や人工物の機械的、電磁氣的、熱的、音響的、化学的性質あるいはそれらで示される空間情報、時間情報を何らかの科学的原理を応用して、人間や機械が扱い易い別媒体の信号に置き換えて数値化することにより、瞬時に状況を把握する手段として多くの場面で用いられている。

センサーは大別すると物理センサーと化学センサーになる。物理センサーは光、音、圧力などの物理的な値を計測するためのもので、化学センサーは種々の化学物質を計測するものである。化学センサーはさらに一般の化学物質を計測するケミカルセンサーと生体成分を計測するバイオセンサーに分類される。今回、我々が取りあげた pH センサー等のケミカルセンサーは産業用や環境用として広範囲にわたり用いられ、家庭用や自動車用のガスセンサーなどは、かなりの市場を形成している。また、イオンセンサーと化学センサーは水質分析やガス分析などにも用いられており、環境分野への応用も広がっている。今後、新しい産業の中で化学センサーがどのように使われるかによって、その市場規模が決まってくるといっても過言ではない。したがって今後とも着実にマーケットが拡大していくと推測される<sup>1)</sup>。

さらに、マイクロマシン技術やナノテクノロジーを活用したマイクロシステムの開発が進んでおり、物理センサー、化学センサーも MEMS 技術を駆使した開発が行われている。今後、さらに市場拡大が期待され小型化、高集積化が進むと思われる。

現在、日本国内における pH 計の流通台数は 50 万台程度と見込まれており、耐用年数を 7 年と仮定すると 350 万台程度が使用されている。取り扱う主な業種は、医療品業界、食品業界、環境関連業界、研究機関が挙げられる。代表的な応用例として、食品分野であれば飲料水や食品類の pH 計測による味、期限等一定の品質の指標と安全性の管理、環境分野であれば大気や雨水、河川の pH 計測による環境の管理等に利用されている。また、医療分野では、さらなる高齢化社会を迎え、簡便なる体調管理のひとつに皮膚や口腔内の pH 計測による健康状況の把握等も考えられており、多岐にわたる汎用性が期待できる。さらに直接計測しなくても水分量や温度等と計測機器の組み合わせにより測定対象物の精度向上に役立つことも考えられる。

現在主に販売されている水素イオン濃度センサー (pH センサー) は作用電極と参照電極がそれぞれ独立し、直径 1cm、長さ 10cm と大きめのサイズで、測定対象としては水溶液の計測や大きな面積を確保できる固相面での計測でしか有効でない。また、多くのものがガラス製で塩化カリウム飽和溶液を必要としているため、破損や電極の劣化、水溶液の交換等の問題を抱えており交換部品も 4,000 円程度はする。一方、半導体センサーを用いた pH センサーでは交換部品がセンサー部分と比べ大きく、交換部品も安価ではない (8,000 円程度)。

これまで弊社ではケミカルセンサーの一つである有機膜を用いた pH 濃度を検知するセンサーについて実験を行ってきた。本研究では、塩化カリウム飽和溶液を必要とせず、社内で所有している薄膜化の技術を用いて積層させることにより従来と同等の特性を出すことを特徴としている。作製にあたって、弊社主業務であるイオンプレーティング法 (PVD) による薄膜形成技術に加え、プラズマ重合法、真空キャスト法 (真空容器中でディップと乾燥を行う) にて行っている。プラズマ重合法では、真空中におけるプラズマを用いてモノマーを重合させることにより有機物の薄膜化を行っており、条件を見出すこ

---

<sup>1)</sup> 軽部 征夫 ; Hnadbook of Biosensors and Chemical sensors, (㈱テクノシステム) (2007)

とによりモノマー特性を損なうことなく、薄膜強度、密着性等、ディップ法やスピコート法などに比べ優れた膜を形成することができる。これまでの成果として、25mm×25mm プレート内に薄膜で形成した電極を有するチップを作製し、pH5~10 において直線的な応答性を有するチップの作製に成功している。しかし、ネルンストの式から得られる一電子あたりが移動したときの pH 電極の起電力の理論値、59mV の 50%程度の応答性しか有しておらず、チップサイズが減少することにより応答性能が急激に悪くなる事が確認されている (図1)。

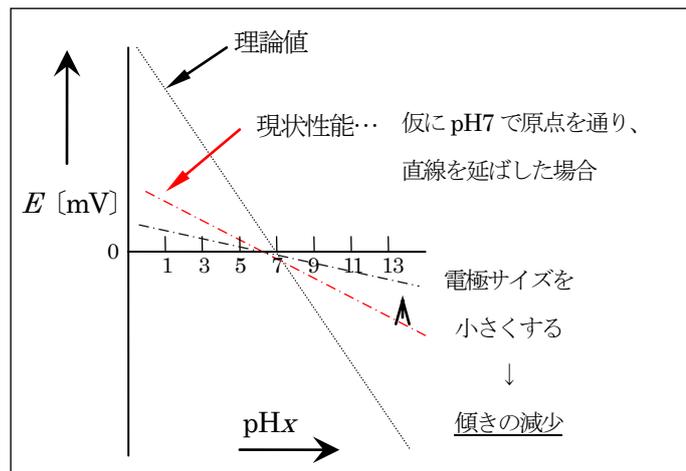


図1 理論値と現状性能 (応答性)

図2は平成 21 年度での作製を目標とするサイズのくし歯電極のイメージである。従来形状と比較して電極部分のサイズが比較的大きくとれることが可能であり、反応する領域となる面積がより大きく取ることができれば応答性の向上につながる。これにより感度が高くなり詳細な pH 値まで解析が可能となる。

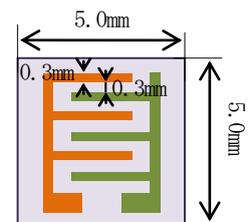


図2 センサーチップのイメージ図

本研究のセンサーは下図 (図3) のような膜構成で検討している。また、有機物の薄膜化にはプラズマ重合法を用いる。プラズマ重合法は有機物モノマーを真空中で気化あるいは昇華させプラズマ中にさらすことにより薄膜化できる手法である。先に述べたように特性を十分に発揮できる最適条件を見出すことが本研究の最も重要なポイントであり、薄膜強度、密着性等、ディップ法やスピコート法に比べ優れている点を含めセンサーへの応用性に非常に有効である。このようにプラズマ重合法は汎用性があり、今も各方面で盛んに研究が行われている。

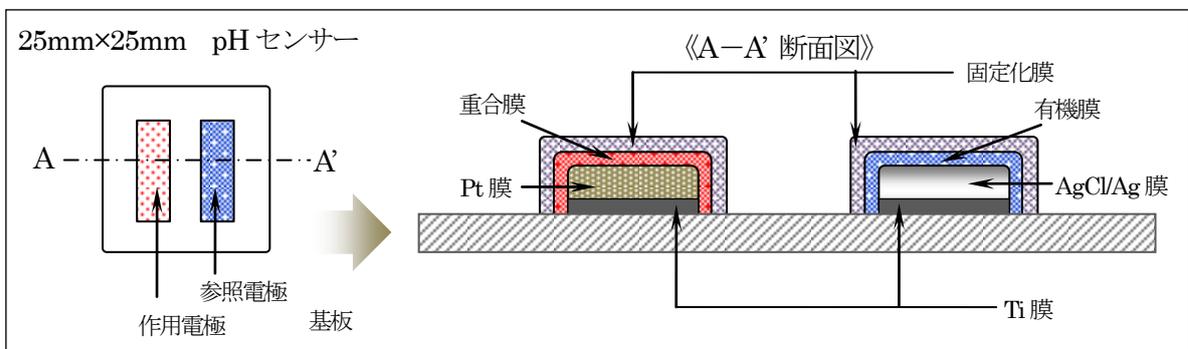
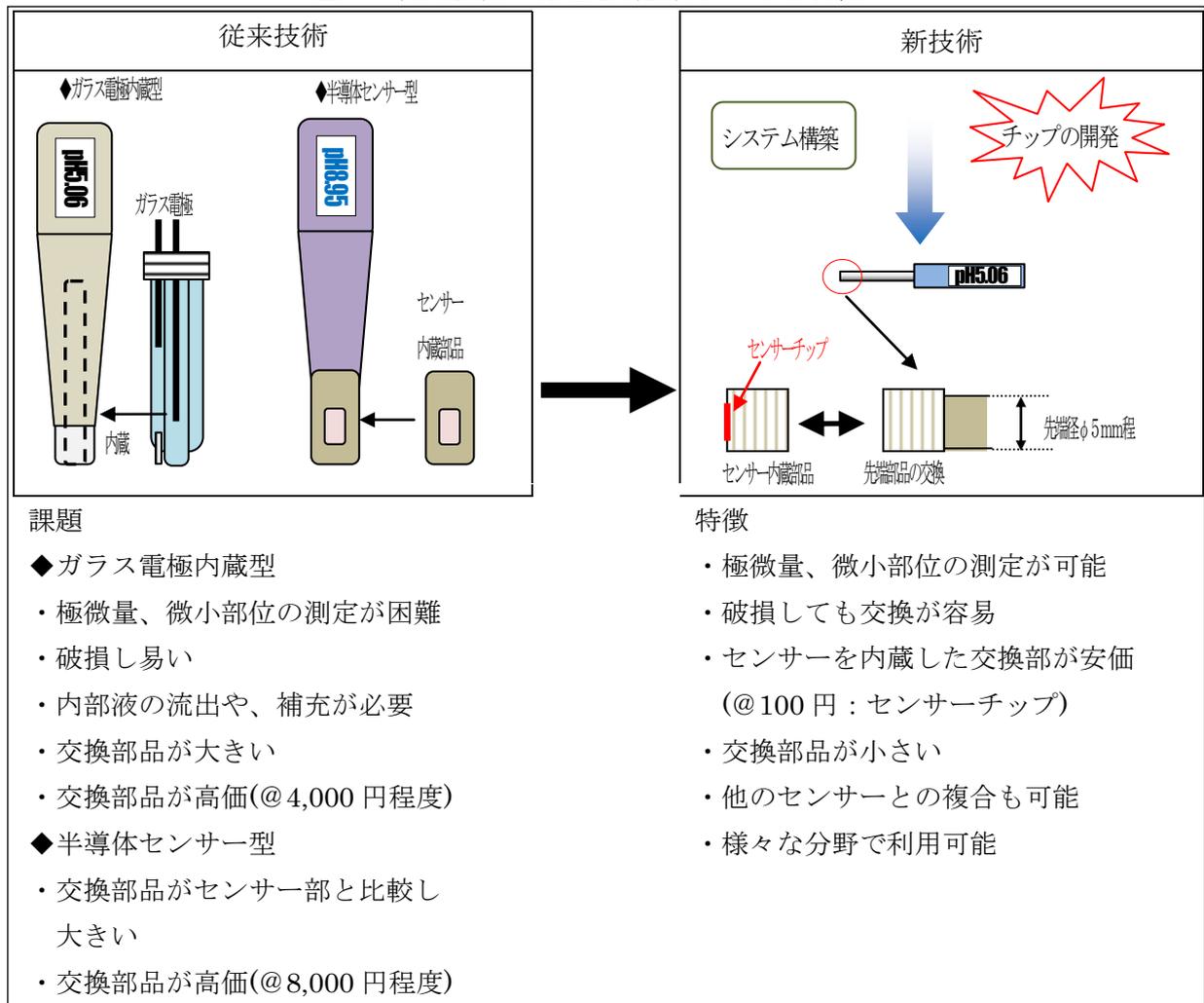


図3 25mm×25mm pH センサー電極部の薄膜構成図

本研究開発の目的は、超小型乾式 pH センサーチップを開発することである。先に述べたとおり、従来形状の pH 計は電極部に使用している液体の交換、充填が必要であり破損した場合は電極部分を全て交換する必要がある。またセンサー内蔵部品を有するものでは交換部品が高価である。そこで、超小型乾式 pH センサーチップを開発し、交換部品を小さなセンサー内蔵部品にすることで、より小型かつ安価なものとし、多くの分野への応用を可能とすることである (図 4)。

研究目標として、まず各電極膜の作製最適条件を見出し、水素イオン濃度に対する応答性 (電位差) の向上実験を行い、これをふまえてマスクを用いた線幅 0.3mm、スペース 0.3mm、外形 5mm×5mm のくし歯型電極チップである乾式イオンセンサーチップ (図 2) を作製する。将来的にフォトリソ技術を用いたダウンサイジングにより、線幅 0.05mm、スペース 0.05mm、外形 1mm×1mm の超小型乾式 pH センサーチップの作製を目標としている (図 5)。実装技術では、センサーチップを簡便かつ安全に取り付けることのできるホルダーを作製する。最終的に作製する超小型乾式 pH センサーチップを搭載した際に、感知した pH を電気信号に変換することができるセンシングシステムの構築が将来目標である。

図 4 従来技術の課題と新技術における特徴



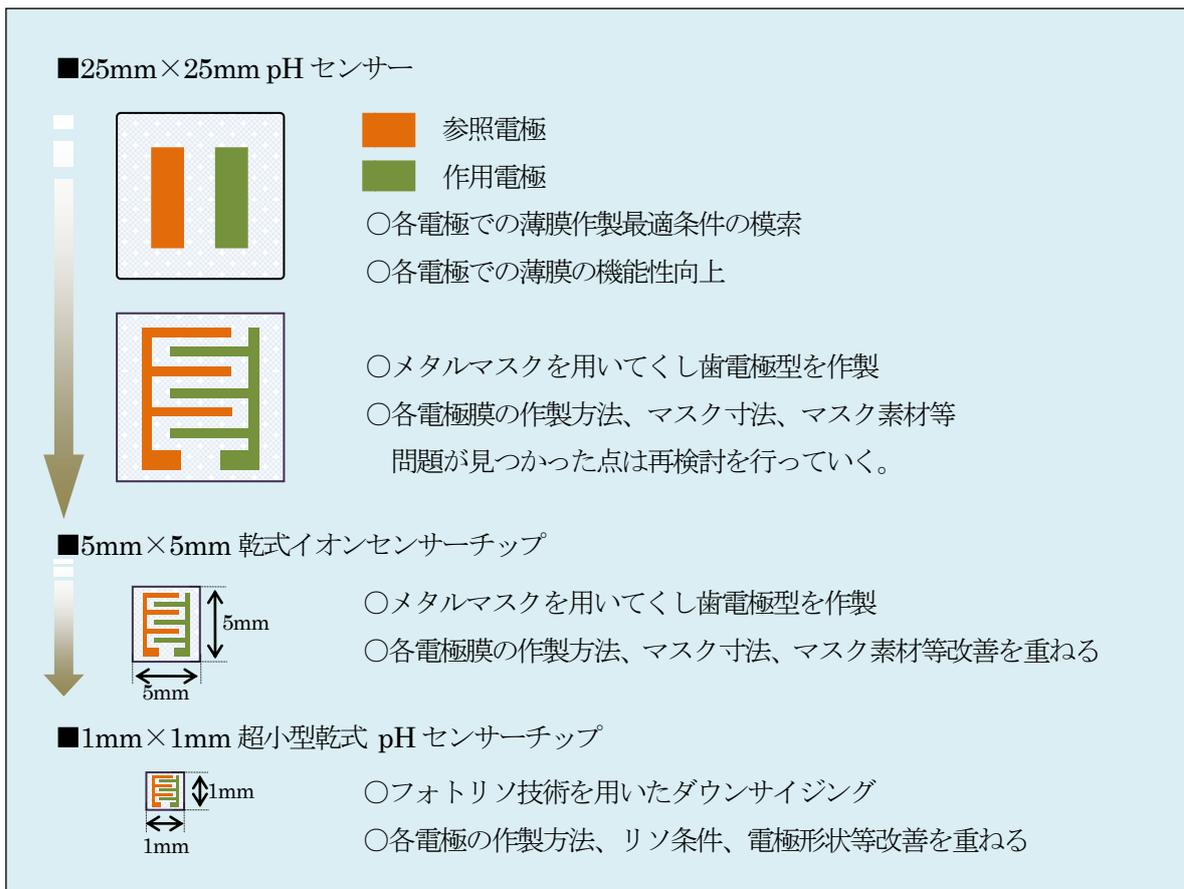


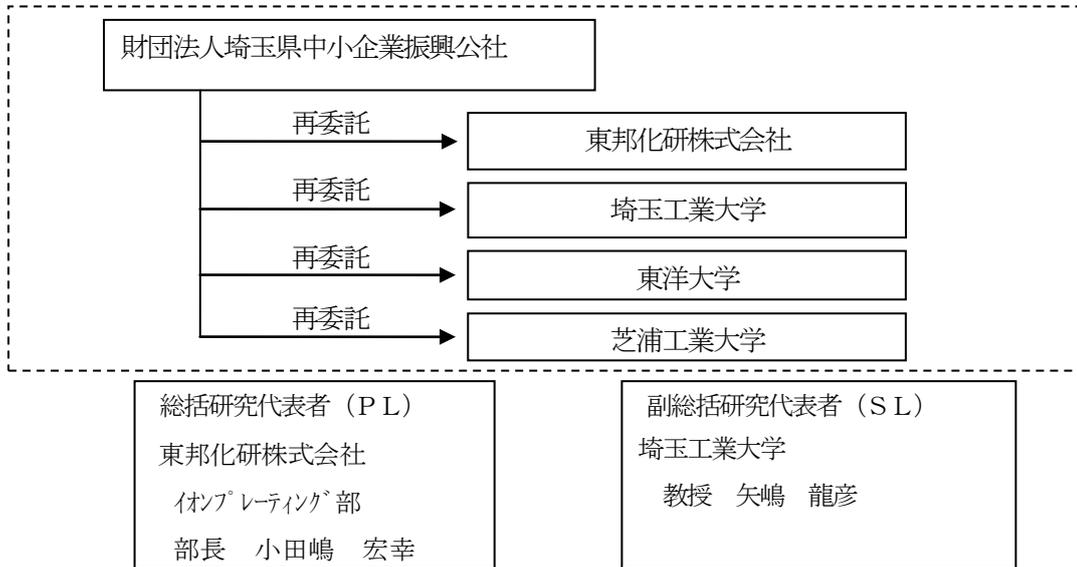
図5 開発目標フロー（基板サイズの小型化）

期待される効果としては、小型化により他のセンサーとの複合体の作製が容易となる。その一例として、湿度計、温度計、溶存水素計、溶存酸素計、圧力計、各種バイオセンサー等との組み合わせが考えられる。複合体として形成することによりプロファイリングが容易になり、分析への信頼性向上につながる。分析計測の場面においても微量サンプルから計測可能となるため、サンプル採取も従来と比較し容易となることが期待される。たとえば一滴しか採取できないサンプルでも計測できる。本研究に伴い、医療品業界、食品業界、環境関連業界、研究機関等、多くの分野への応用が可能となる。

本委託期間では、課題であった、くし歯電極形の乾式 pH センサーチップの作製に関して精度の良いチップが作製できたことが一番の成果である。当初、過去の実験より、ダウンサイジングにより応答性の低下が確認されたため、外形を 5mm 角にした場合では 15mV 程度になることを予想していた。しかし 30mV の傾きが得られたことで、来期以降の目標である、さらなるダウンサイジング（目標サイズ 1mm×1mm）でもある程度の傾きを得られる可能性がある。このサイズで直線性を有し、傾きも得られればセンサーは完成となる。今年度は研究期間が短く、再現性や繰り返し試験、詳細な電極解析（本年度より矢嶋教授の指導の下、学習会を開催）、埼玉工業大学に導入した装置を用いた応用実験が出来なかったこと、また新たに見つかった課題に対しても、さらに研究体制を整備し、機能向上に努めていきたい。

1-2 研究体制

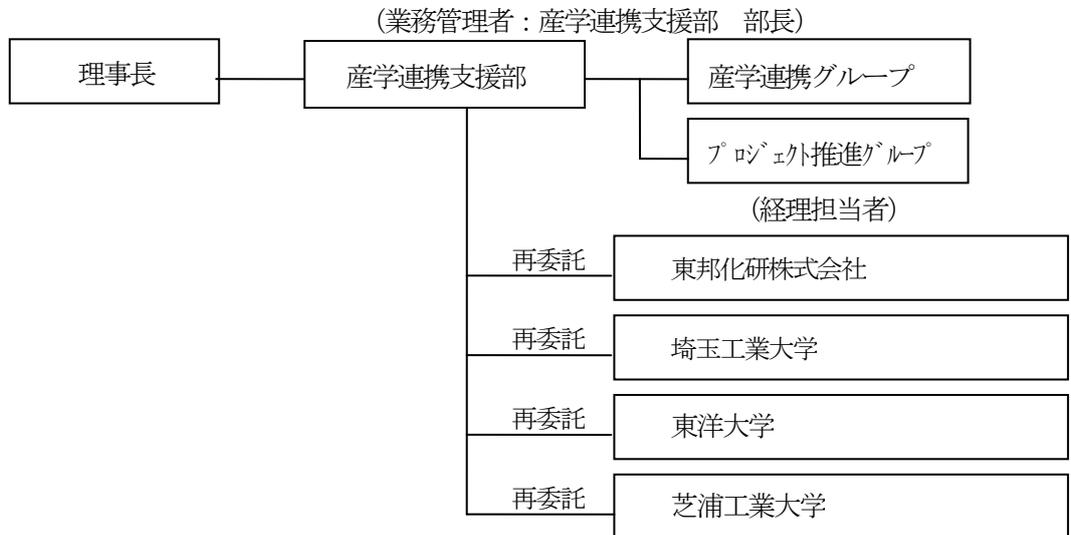
1-2-1 研究組織 (全体)



1-2-2 管理体制

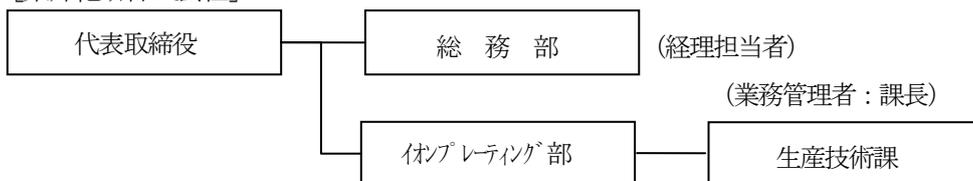
①事業管理者

[財団法人埼玉県中小企業振興公社]

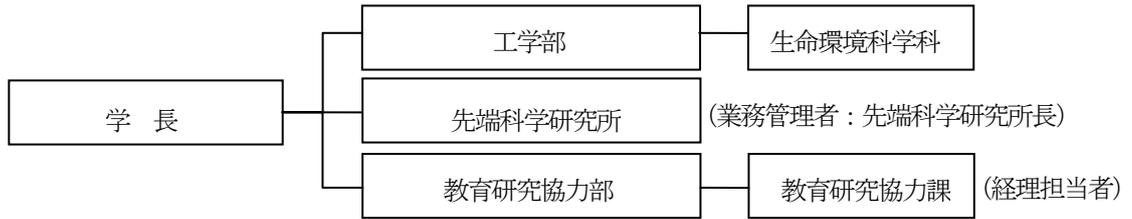


②再委託先

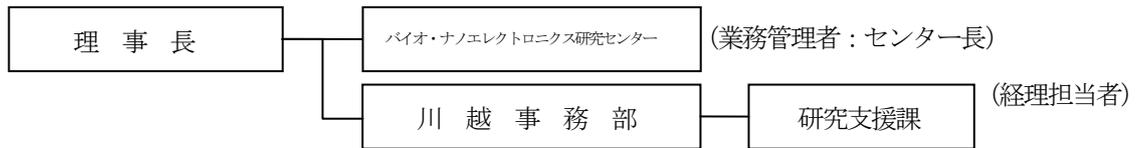
[東邦化研株式会社]



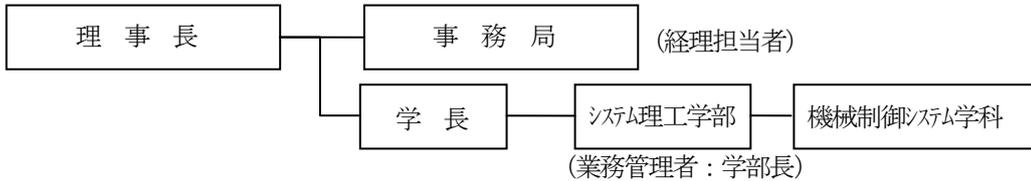
[埼玉工業大学]



[東洋大学]



[芝浦工業大学]



### 1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人埼玉県中小企業振興公社  
管理員

氏名	所属・役職
中島 和広	産学連携支援部 プロジェクト推進グループ 主査
関根 一宣	産学連携支援部 産学連携グループ 主査

【再委託先】

(研究員)

東邦化研株式会社

氏名	所属・役職
小田嶋 宏幸	イノベーション部 部長
江口 隆志	イノベーション部生産技術課 係長
中村 憲治*	イノベーション部生産技術課 1係主任
為ヶ井 晴章	イノベーション部生産技術課 1係主任
小暮 徹	イノベーション部生産技術課 2係主任
岩崎 博	イノベーション部生産技術課 3係主任
松尾 藍*	イノベーション部生産技術課 2係

※研究員、中村憲治平成22年1月20日をもって退社。  
研究員、松尾藍を平成22年1月21日より新たに登録。

埼玉工業大学

氏名	所属・役職
矢嶋 龍彦	工学部生命環境科学科 教授
小山 利幸	先端科学研究所 客員研究員

東洋大学

氏名	所属・役職
吉田 泰彦	バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター 副センター長
相川 俊一	バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター 研究員

芝浦工業大学

氏名	所属・役職
米田 隆志	システム理工学部機械制御システム学科 教授

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人埼玉県中小企業振興公社

(経理担当者) 産学連携支援部プロジェクト推進グループ 主査 中島 和広  
 (業務管理者) 産学連携支援部 部長 山本 誠

(再委託先)

東邦化研株式会社

(経理担当者) 総務部 部長 工藤 浩一  
 (業務管理者) 仕上レーティング部 生産技術課 課長 永井 弘夫

埼玉工業大学

(経理担当者) 教育研究協力課 吉岡 昌美  
 (業務管理者) 先端科学研究所長 手塚 還

東洋大学

(経理担当者) 川越事務部研究支援課 課長 田中 明子  
 (業務管理者) バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター長 前川 透

芝浦工業大学

(経理担当者) 事務局 課長 神谷 優子  
 (業務管理者) システム工学部 学部長 三浦 昌生

1-2-5 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
小田嶋 宏幸	東邦化研株式会社仕上レーティング部 部長	【PL】
矢嶋 龍彦	埼玉工業大学工学部生命環境科学科 教授	【SL】
吉田 泰彦	バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター 副センター長	
米田 隆志	システム工学部機械制御システム学科 教授	
江口 隆志	東邦化研株式会社仕上レーティング部生産技術課 係長	委
中村 憲治 <sup>*</sup>	東邦化研株式会社仕上レーティング部生産技術課 一係主任	委
為ヶ井 晴章	東邦化研株式会社仕上レーティング部生産技術課 一係主任	委

小暮 徹	東邦化研株式会社イノベーション部生産技術課 二係主任	委 委 委
岩崎 博	東邦化研株式会社イノベーション部生産技術課 三係主任	
松尾 藍*	東邦化研株式会社イノベーション部生産技術課 二係	
小山 利幸	先端科学研究所 客員研究員	
相川 俊一	バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター研究員	
関根 一宣	財団法人埼玉県中小企業振興公社 産学連携支援部 主査	
近藤 拓士	財団法人埼玉県中小企業振興公社 産学連携コーディネータ	

※研究員、中村憲治平成22年1月20日をもって退社。  
研究員、松尾藍を平成22年1月21日より新たに登録。

### 1-3 成果概要

実施計画書に記載した実施内容に対して実際にどのような実験を行い、どのような成果が得られたのかを簡便に述べる。なお、実施内容は以下に記載した四つの大項目に分かれている。

- ①薄膜（めっき）による電極の形成（PVD法、CVD法、真空キャスト法）
- ②乾式イオンセンサーチップの作製
- ③フォトリソ技術を用いたダウンサイジング
- ④実装技術の確立

#### 1-3-1 薄膜（めっき）による電極の形成（PVD法、CVD法、真空キャスト法）

##### ■参照電極の形成・・・参照電極の形成と機能性向上

[実施内容]

- ・塩化銀ペーストと銀膜作製後塩酸溶液中で分極した銀・塩化銀薄膜の応答性能による比較検討。
- ・有機膜の形成手法の違いによる応答性能比較実験。（CVD法、直接ディップした後真空乾燥）
- ・有機膜をCVD法で形成する際のアルゴンガス変動による応答性能比較試験。

[成果]

- ・塩化銀膜は、ペースト、PVD法で作製後分極の両作製方法で市販のRE-1B<sup>2)</sup>との応答性能の差は見られなかった。よって今後目標とするダウンサイジングを考慮すると、後者の作製方法が最適である。また、銀薄膜は一般的な分極条件で塩化銀とする場合、最低でも膜厚は3μm必要であることが確認できた。理由は、薄いと全て塩化銀となり下地Ti膜との密着性が失われ剥離が生じるためである。
- ・有機膜はディップして真空乾燥したものの方がCVD法に比べ若干ではあるが応答性能が良かった。しかし、ダウンサイジングを考慮するとCVD法が適しており、来期の課題として取り組む。
- ・CVD法での有機膜形成におけるアルゴンガス変動条件では、アルゴンガス流量0、10SCCMに比べ

<sup>2)</sup> RE-1B; 銀、塩化銀参照電極（ピー・イー・エス株式会社製）

50、100SCCMのほうがRE-1Bとの応答性試験において、時間変動による電位変動が少なく安定していた。よって50SCCM以上アルゴンガスは必要との結論が得られた。

#### ■作用電極の形成・・・作用電極の形成と機能性向上

##### [実施内容]

- ・イオンプレーティング法にてPt/Ti膜について検討実施。Pt膜厚を0.5 $\mu$ mと0.2 $\mu$ mの二種類作製し抵抗値、密着性、応答性能の違いについて評価。
- ・重合膜について、高周波出力変動実験、アルゴンガス変動実験を実施し応答性能比較試験。

##### [成果]

- ・検討したPt膜厚0.5 $\mu$ m、0.2 $\mu$ mでは、抵抗値は0.5 $\mu$ mのほうが低く、密着性は0.2 $\mu$ mのほうが優れており、応答性能は同等であった。密着性試験にて0.5 $\mu$ mの一部に剥がれが生じたことと、各基板種への汎用性を考慮すると0.2 $\mu$ mが最適であるとの結論を得た。
- ・重合膜での高周波出力変動実験では、10、150Wで形成したものが、RE-1B参照電極との応答性試験にて直線性を有しており、50、100Wでは中性領域で不安定であった。これは以前の実験結果と異なり再現性が無い。本事業での実験設備移転による影響と推測される。来期は、新規購入したプラズマ基礎研究装置での安定した成膜を目指す。
- ・アルゴンガス変動では有機膜と同様、アルゴンガス流量0、10SCCMに比べ50、100SCCMのほうがRE-1Bとの応答性試験において傾きが大きく応答性能が優れていることが判明した。よって50SCCM以上アルゴンガスは必要との結論が得られた。

#### ■真空キャスト法・固定化膜・・・真空キャスト法の確立と固定化膜の形成

##### [実施内容]

- ・真空キャスト装置の改善。新規装置を作製し、過去使用していた装置より高効率、低コスト、より簡便に固定化膜が皮膜できるものにする。
- ・KClを単独の層として固定化膜の下に作製し、混入した場合との性能比較を実施。

##### [成果]

- ・新規装置が完成。効率は3倍以上、コストは1/3以下、手順も以前より簡便に皮膜可能となり、真空キャスト法が確立できた。
- ・KCl（飽和溶液にディップして真空乾燥）を単独の層で作製すると結晶粒が大きく固定化膜で完全にカバーすることができない。結果、作用電極との応答性試験においてアルカリ側でpH標準液と反応し黄色化した。よって単独でのKCl層の作製は弊害となる事が判明した。従来の固定化膜に混入したものではありません。特に影響は無く、効率も考えるとこの手法が良いとの結論を得た。来期は、サイクル試験を実施し、その結果如何では、KClの混入方法（界面活性剤を加える等）の更なる検討を行っていく。  
※なお、第2章本論では参照電極の改善に位置するため、その項にて述べる。

## ■応答性評価・・・各電極の応答性評価

### [実施内容]

- ・足がかりとして、実際に25mm×25mmのベース基板に、銅で作製した電極15mm×5mm、10mm×5mm、5mm×5mmに各薄膜を形成し、応答性試験を実施。

### [成果]

- ・応答性能と電極サイズに相関が無く、別の要因によって応答性能の低下が発生したと推測。銅も反応に寄与したと思われる。この作製方法は難があり、サイズとの関係性は確認出来なかった。しかし、1-3-2 ②乾式イオンセンサーチップの作製で後述するが、小型化できる確証は得られた。

## ■プラズマ基礎研究装置・・・新規装置での安定した膜形成

### [実施内容]

- ・装置仕様決定にあたり、装置メーカーとの綿密な打ち合わせを実施。(直接メーカー本社を訪問して仕様打ち合わせ)
- ・装置出荷時にはメーカーでの立ち会い検査実施。(搬入前後での装置変動確認)
- ・サーモチャラー(別メーカー)を購入し基板冷却機構を使用。(流量計にて水量チェック)
- ・より安定したガス供給のため、マスフローコントローラー(自動)を外部に設置。

### [成果]

- ・要求どおりの装置が完成した。ただし、出荷立ち会い検査ではプラズマ確認に酸素ガスを使用しており、弊社納入時にアルゴンガスにてテストを行ったところ、ガス配管内に放電が入り込み、ベルジャ内でのガス導入接続口(テフロンチューブにシャワーヘッドに接続しているSUS管を差し込んでいる境目)でテフロンチューブが焼き切れるという症状が発生。改善策として、ガス配管内圧力を低くする条件での成膜にて解決した。またメーカーから、別形状のシャワーヘッド支給の提案があり、来期、こちらでも試みる。重合に関しては、以前と同様にアセトンにも耐久性を有する膜形成が達成できた。来期の課題は、この装置での各種条件変動を実施し最適条件を見出すこと、および有機膜についても同装置で皮膜形成が可能か試みることである。

## 1-3-2 乾式イオンセンサーチップの作製

## ■パターン形状の選定・・・パターン形状の選定とマスク作製

### [実施内容]

- ・パターン形状は図2のとおり作製。素材は、基板にガラス、マスクホルダーをSUSにて作製。マスクを参照電極側、作用電極側と別個で作製。外形25mm×25mm、線幅1.5mm、スペース1.5mmのもの、外形5mm×5mm、線幅0.3mm、スペース0.3mmの二サイズを作製。
- ・作製したマスクホルダーを用いて25mm×25mm、5mm×5mmの二サイズのセンサーチップを作製。

### [成果]

- ・参照電極、作用電極の両電極成膜後、電極間で絶縁が取れているくし歯のパターンが形成できた。よ

ってマスクホルダーの作製は成功と言える。ただし、成膜による付き回りが若干発生しており、求めていた幅に対して10%程度太くなっているため、次年度では更なる改善を行う。

#### ■センサーチップの応答性評価

[実施内容]

- ・センサーチップの応答性評価を実施。

[成果]

- ・直線性を有するセンサーチップを作製することができた。サイズに関しても、25mm×25mm、5mm×5mmの二サイズとも直線性のある応答を示し、この方法で進めていける確証を得た。

#### 1-3-3 フォトリソ技術を用いたダウンサイジング

#### ■ダウンサイジングの基礎実験・・・本格実施は二年目以降、本年度はパターン形成基礎実験

[実施内容]

- ・パターンを設計し、レチクル（フォトマスク）を作製する。
- ・作製したフォトマスクを用いパターン形成基礎実験を行う。銀の必要膜厚が3 $\mu$ m以上であるため、一般的な条件ではその3倍のレジスト厚が必要となる。下地に粘性が高い厚膜用レジスト、上にカバーとしてのレジストの二層レジストを用いて、どこまでパターンの崩れが無く厚くできるかレジストの塗布条件を変動させ、塗布乾燥後、試しに銅を成膜して試験実施。

[成果]

- ・最も良い条件で1.5 $\mu$ mの銅パターンが形成できた。次年度は、さらに粘性の高いレジストや厚膜レジストフィルム等を用いて最終的に5 $\mu$ mの銅が綺麗にリフトオフできるような条件を見出す。

#### 1-3-4 実装技術の確立

#### ■チップホルダー設計と作製・・・5mm×5mmのくし歯電極チップ用

[実施内容]

- ・芝浦工業大学、米田教授と話し合い方向性を決定。作製依頼する。

[成果]

- ・外形サイズ5mm×5mmの乾式イオンセンサーチップを搭載し、携帯型で計測可能とするためのセンサーパッケージが作製できた。測定の際に、中央付近の棒状の箇所を握り、電極部分を対象に押し当てることで計測するもので、結果等が別置き専用装置またはパソコンに取り込むことで表示するタイプである。計測部位や対象に押し当てた際の安定性を考慮し、デザイン、モックアップとも数種類作製していただいている。また、その内部に組み込むシステムについても、過去弊社にて作製した25mm×25mm pH センサーを用いて電圧特性を評価していただいております。来期は、実際に多くのユーザーに試してもらい評価していく。

## 1-4 当該研究開発の連絡窓口

- |                 |  |
|-----------------|--|
| ■氏名；小田嶋 宏幸      | 所属；東邦化研株式会社 休プレイング部 部長                       |
| 電話；048-989-2050 | FAX；048-989-2052 e-mail；odajima@tohokaken.jp |
| ■氏名；江口 隆志       | 所属；東邦化研株式会社 休プレイング部 生産技術課 係長                 |
| 電話；048-989-2050 | FAX；048-989-2052 e-mail；eguchi@tohokaken.jp  |
| ■氏名；為ヶ井 晴章      | 所属；東邦化研株式会社 休プレイング部 生産技術課 一係主任               |
| 電話；048-989-2050 | FAX；048-989-2052 e-mail；tame@tohokaken.jp    |

## 第2章 本論

第1章で述べたように、本事業は超小型乾式 pH センサーチップの作製を見据え開発を行っている。平成21年度の事業は第一期にあたり、基礎的な部分の改善を行ってきた。おおまかには、電極膜の改善、チップの作製に着手、フォトリソ基礎実験、実装技術の確立の四項目に分けられる。次項目よりその内容及び成果について述べるが、その原理や手順等にも触れていきたいと思う。

### 2-1 薄膜（めっき）による電極の形成

本研究では薄膜の形成方法として、ドライプロセスにおける物理気相成長法（PVD；Physical Vapor Deposition）に分類されるイオンプレーティング法、およびプラズマ重合法、ウェットプロセスでのテ  
ィップ法と多種にわたる手法を用いている。一般的な手法ではあるがこれらについて簡単に述べる。

#### 2-1-1 薄膜形成法

本研究にて用いた手法は、弊社主業務であるイオンプレーティング法及びプラズマ重合法である。また本研究では真空中にて塗布する方法も用いているが、これについては[2-1-4 真空キャスト法]にて述べる。

一般的なイオンプレーティング法の概略図を図6に記す。コイルに高周波をかけてプラズマを発生させ、高周波励起によりイオン化を行うものである。特徴は、イオン化効率が高く基板の温度上昇も少ないため、

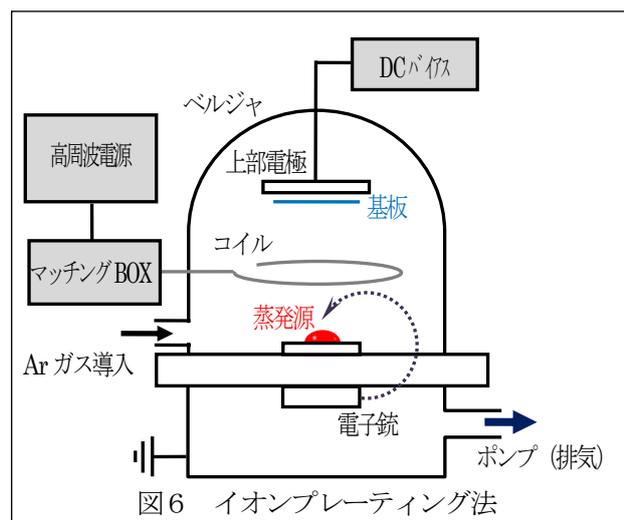


図6 イオンプレーティング法

(…印加させなければ真空蒸着法)

低融点基板の表面にも付着力良く薄膜が形成できる点である。また、生成したプラズマ中の電子によって蒸着原子をイオン化、あるいは活性化させるため、酸化物、窒化物、炭化物などの化合物の薄膜形成を有効に行うことが可能である。

図7はプラズマ重合装置の概略図である。プラズマ重合の歴史はきわめて古く、1798年には炭化水素を、そして1862年にはアセチレンの反応実験を行っている。その後多くの研究がなされ、1960年には有機化合物の放電で生成する薄膜が基板に対し優れた密着性と均一性を持つことに着目し、はじめてメタルコーティングへの応用を検討したのはGoodmanの研究である。以後、ピンホールフリーのサブミクロン薄膜の新合成法として注目され、1960年代には活発な研究が開始されるようになった。プラズマ重合による薄膜が、絶縁性、密着性、均一性、科学的・物理的安定性に優れたものであると評価されると合成法の容易さとあいまって、応用研究を中心に幅広く研究されるようになり現在に至る<sup>3)</sup>。

特徴は、通常の方法と比較するとよく分かる。通常、高分子の重合では、重合反応のモノマーを希釈した溶媒（溶液）中にて開始剤を添加して重合が始まるラジカル重合や、イオン重合反応を用いて高分子を得る<sup>4)</sup>。さらには重合した目的の高分子の単離精製が必要で、基板上に塗布するにはさらに、塗布溶液の調整、基板洗浄、コーティング、乾燥等いくつかの過程を経なければならない。しかしプラズマ重合では、真空チャンバー内にて減圧下で高周波放電による熱的非平衡状態（低温プラズマ）を利用して、モノマーからスタートし一気に終了してしまう。

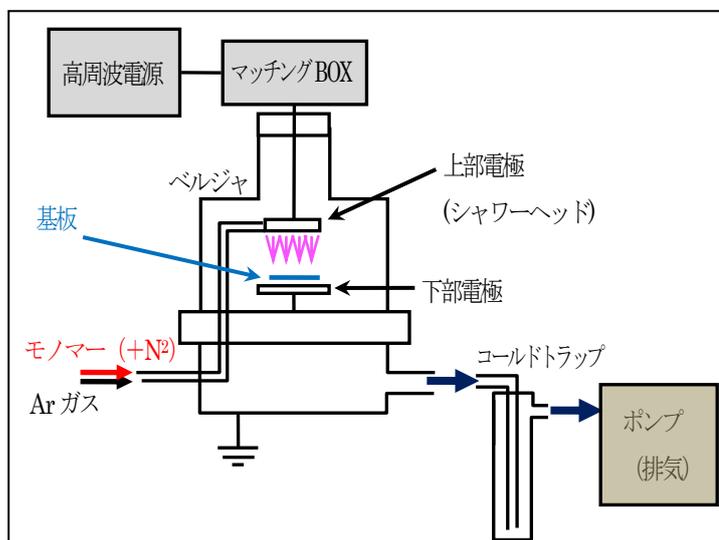


図7 プラズマ重合装置外略図

もう一つの特徴は、ビニルモノマーや環状化合物に加えて通常の方法では重合しない飽和炭化水素や芳香族化合物、有機金属化合物までもがきわめて容易に重合できることである。

プロセスはモノマーガスがプラズマ空間にて励起され、電子、イオン、ラジカル等を含んだ状態となりプラズマ化する。この空間は比較的低温であるため、多くの有機化合物は熱分解されずに高架橋化される。結果、重合に関与していない部分のモノマー特性を損なうことなく、密着力が強く、物理的、化学的に安定で平滑な薄膜となる。特性は先に述べたように、非晶質で、ピンホールが無く、架橋しており、耐熱性もあり、耐薬品性に優れていることである。また、重合条件によっては油状ポリマーから、可溶性、柔軟性のある薄膜も調整可能である<sup>3)</sup>。

<sup>3)</sup> 永田 義仁；プラズマ重合（株東京化学同人）（1986）

<sup>4)</sup> 黒澤茂、愛澤秀信、小島明浩、吉本稔、寺島和夫、矢嶋龍彦；表面技術 vol.58, No12, 2007

## 2-1-2 参照電極の形成

参照電極は、一般的に使用されている銀・塩化銀電極を、薄膜のみを用いて作製した。その膜構成は、最表層より、固定化膜 [(+KCl) or /KCl] /有機膜/AgCl/Ag である。

電極形成における検討項目として、①AgClの作製方法 ②有機膜の皮膜方法 ③KClの皮膜方法が挙げられる。最適条件を見出すため、この三項目について比較検討実験を行った。

### 2-1-2-1 AgCl作製方法

AgCl作製方法による応答性能への影響を見るため、AgClペーストを用いる手法と、Ag薄膜表面を分極にてAgClにしたもので比較検討した。AgClペーストは、市販されている参照電極用銀塩化銀インク（ビー・エー・エス株）を用い、ガラスに下地電極としてCu膜を形成したものに手動印刷機で必要な部分のみAgClペーストを塗る（図8）。不必要な部分はメッシュにマスキングしておけばよい。塗布後、真空チャンバー内で加熱（150°C / 10min程度）を行い放冷乾燥させる。AgClの厚みはメッシュで調整し15~20μm程度とした。

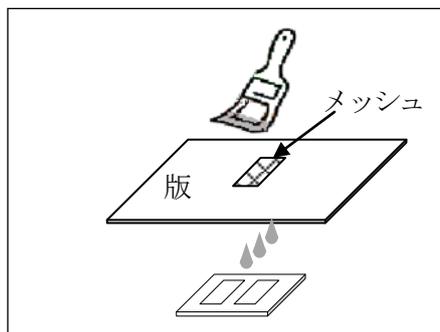


図8 AgClペースト塗布イメージ

一方、Ag膜を用いる方法は以下のとおり作製した。

まず、洗浄したガラス上にAg/Ti膜をイオンプレーティング法にて皮膜する。分極の前に、表面を3M-HNO<sub>3</sub>で洗浄し、次いで純粋にて洗浄する。対極にPt電極を用い、0.1M-HCl中で電流密度0.3~0.4mA/cm<sup>2</sup>で30minアノード分極を行う<sup>5)</sup>（図9）。

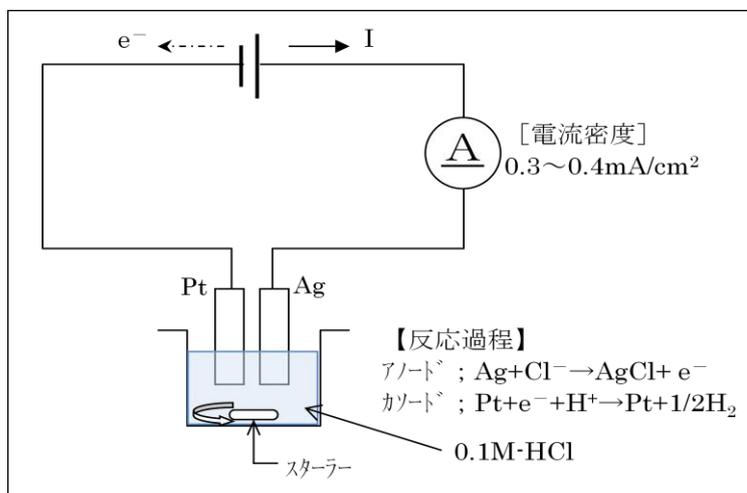


図9 Ag膜のアノード分極

アノード分極後、Ti膜との境目で剥離するものが発生した。剥離していない基板を、SEM（走査型

電子顕微鏡；JEOL：JSM-5600LV）観察及びEDS（エネルギー分散形X線分光法；JED-2200）分析にて調査したところ、表面より3μm弱の領域がAgClとなっていることが判明した（図10）。剥離したものは、Agの膜厚が3μm以下であったために全て反応してAgClとなり、Ti膜との密着力を失い剥離したものである。この結果より、Agの最低必要膜厚は3μm以上という結論を得た。これは

<sup>5)</sup> 藤島昭、相澤益男、井上徹；電気化学測定法（上）（技報堂出版株）（2001）

あくまで一般的な分極方法にのっとり実施した結果である。将来的に微細化した場合、新たな分極条件の確立、または他の手法の模索も必要であろう。

なお、電位差計測による電極評価は有機膜、固定化膜、KCl も含めて行っているため後述（2-1-2-4 総合評価）する。

### 2-1-2-2 有機膜の皮膜方法

本研究での皮膜方法は、直接ディップした後、真空乾燥する方法とプラズマ重合法での2種方式にて行った。また、プラズマ重合法で皮膜する方法において、アルゴンガス流量を変動した場合の応答性に対する影響を調査した。ここでは、プラズマ重合法でのアルゴンガス流量変動実験の結果のみ記載し、ディップ法とプラズマ重合法での電位差計測による比較は、AgCl、固定化膜、KCl も含めて行っているため後述（2-1-2-4 総合評価）する。

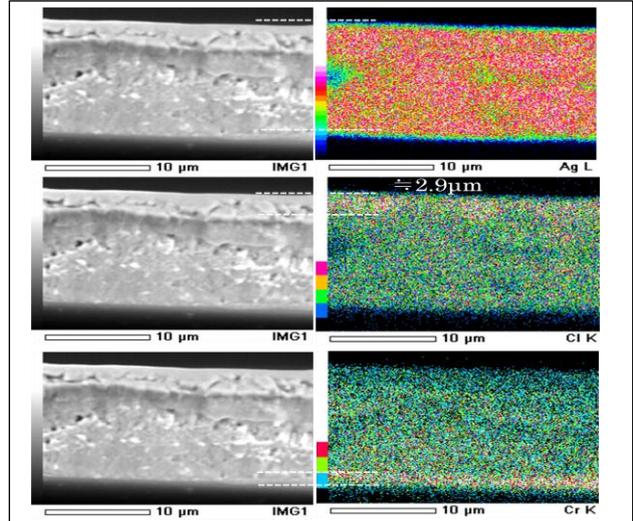


図10 AgCl膜（剥離なし）の断面写真とマッピング

プラズマ重合法での実験では、社内にて設計開発した簡易ガラス装置（流通管形）を用いて行った。その装置概略図を図11に記す。なおこの実験では、他の要素が影響しないよう、有機膜皮膜時のアルゴンガス流量以外（下地のAgCl膜、固定化膜、皮膜時の他のパラメーター）を

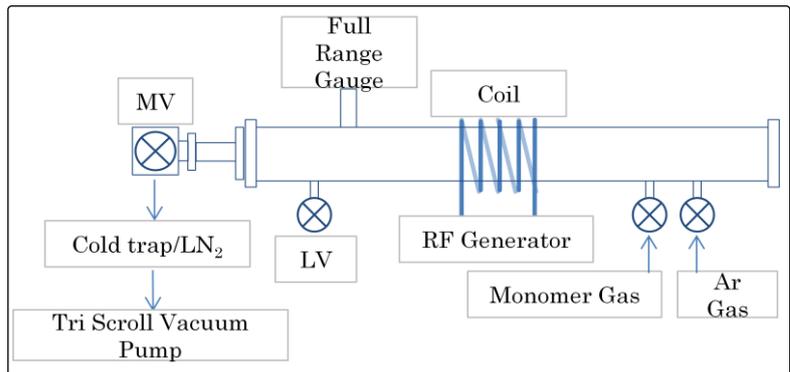


図11 簡易ガラス装置概略図および写真

一定とした。作製した参照電極の性能確認は、既存の参照電極（ビー・エー・エス株式会社製品；RE-1B）と3M・NaCl溶液中での電位差を計測することで検証した。また、自然電位の計測にはALSモデル802Bデュアル電気化学アナライザーを用いた。

アルゴンガス流量が0、10 SCCM の場合は電位が安定せず、時間の経過とともにRE-1Bとの電位差が大きくなっている（図12）。これは本研究における皮膜条件として不適正で、有機膜の効果が機能していな

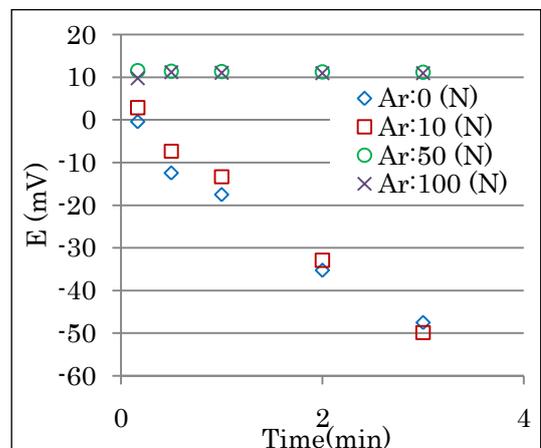


図12 電位差計測（×RE-1B）

いことを表しており、塩化物イオンの出入りが発生している。一方 50、100 SCCM では電位が安定しており、基準とされる $\pm 20\text{mV}$ 以内<sup>6)</sup>に入っている。

また、電極面積を小さくすると応答性能が悪くなる問題の取り組みとして、ガラス表面をアルミナ研磨材でブラスト処理して表面積を増やしたものについても同様の実験を実施したが、上記とほぼ同等の傾向が見られた。

よって有機膜形成条件として、アルゴンガス流量が 50SCCM 以上必要であることが判明した。

### 2-1-2-3 KCl の皮膜方法

KCl の皮膜方法は、固定化膜成分入りシクロヘキサン溶液に拡散させながら皮膜したものと、単独で KCl 層を挟むもので両性能の比較検討を実施した。以前より前者の方法で行っており問題は発生していないが、さらなる性能向上のため後者ではどのようになるかをテストした。設けた箇所は、有機膜と固定化膜の間である。飽和塩化カリウム溶液を調整し、有機膜を皮膜したものをディップして真空乾燥させて層を形成した。その後、TPX を皮膜し作用電極との応答性試験を実施した。

応答性試験結果を以下に記す。

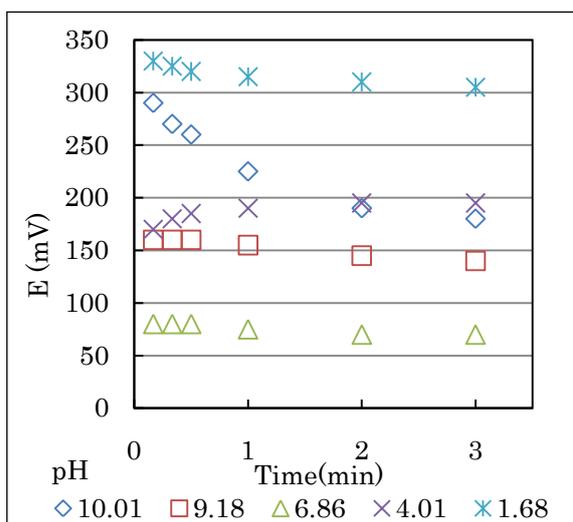


図 1 3 各 pH における電位と経過時間

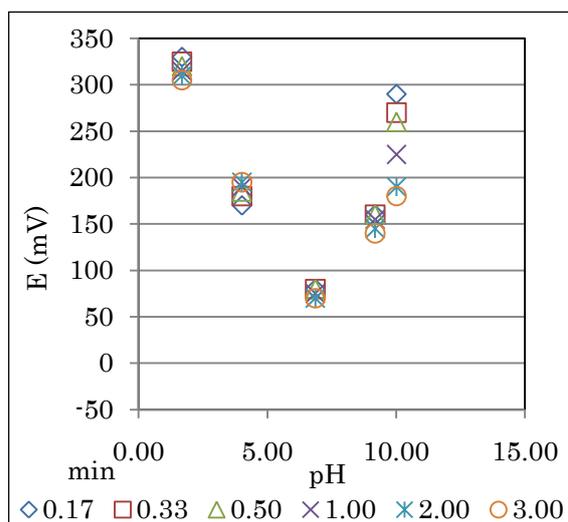


図 1 4 経過時間ごとの応答性

図 1 3、1 4 から分かるように、アルカリ側で異常な電位変動が生じた。本来（理想形）であれば直線性を有するものであるが、V 字のような結果となり、表面が黄色に変色した。また、酸性溶液に浸けると元に戻ることから pH 標準液成分と反応していると推測されたため、SEM にて観察を行った。固定化膜に KCl を混入する従来手法で作製した表面は完全に皮膜されているのに対し、変色したものでは欠陥が確認された。また最も変色が激しかった所では、KCl の大きな結晶粒が見られ（図 1 5）、固定化膜でカバー出来ないものと推測される。飽和溶液を用いたこともあるが、単独で KCl 層を挟むと固定化膜でカバーできない可能性があり、その結果電極寿命を縮めることにつながる。さらに皮膜工程

6 ビー・エー・エス(株)；ホームページより参照

も一工程多くなることでコストがかかる。総合的に見ると KCl に関しては現状の手法 (TPX への混入) が最も良いと思われる。

今後、KCl の改良を行うとすれば、固定化膜に混入させるのではなく、界面活性剤等を用いてシクロヘキサンに溶かして機能させることが考えられるが、界面活性剤成分の影響も考慮し選択しなければならないため、現状工程のまま進めていきたいと思う。

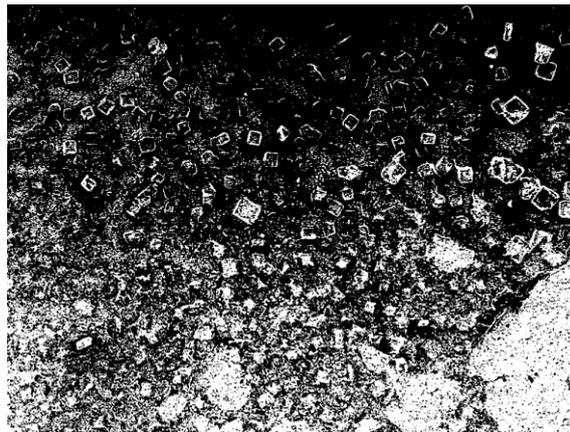


図 15 変色部位の観察 (×70)

#### 2-1-2-4 総合評価

参照電極の形成において、各種パラメーターを変動させ調査を実施した。その総合評価として RE-1B との電位差計測を実施したものを下図 (表 1、図 16) に記す。もっとも RE-1B との電位差が小さかった条件は、『AgCl ⇒ 分極、有機膜 ⇒ ディップ、KCl ⇒ 固定化膜への混入』で、±10mV 以内であった。よって薄膜での参照電極形成はできたといえる。来期、微細化を行う上で、今期の実験結果より改良しなければならない点がいくつか考えられるが、この課題は来期微細化とともに改善、改良を重ねていきたいと思う。

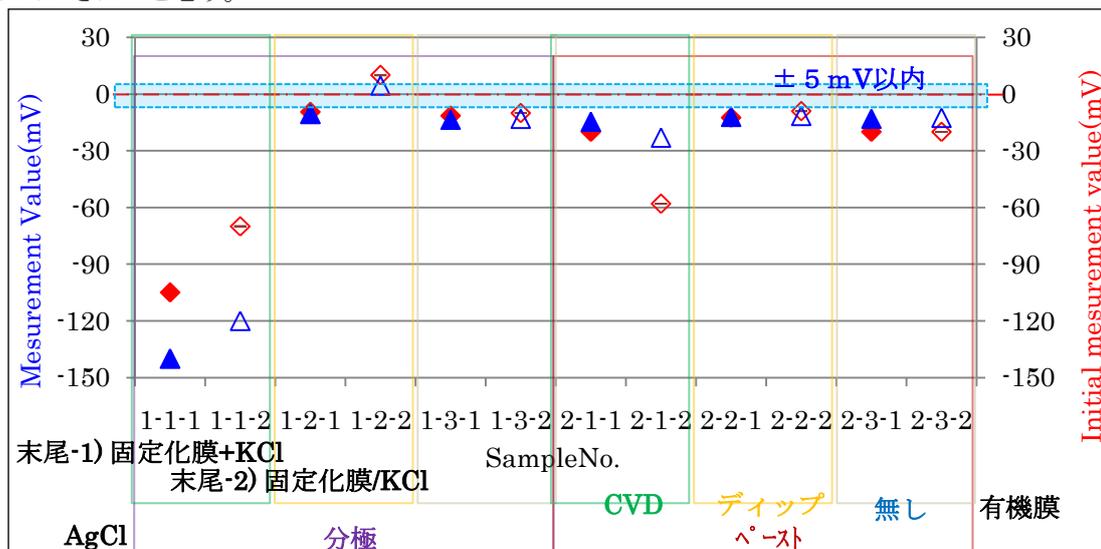


図 16 作製した参照電極と RE-1B との電位差計測結果

表 1 参照電極作製手順

作製電極	AgCl	有機膜	KCl
参照電極	1) 分極 2) ペースト	1) プラズマ 2) ディップ 3) 無し	1) TPX/KCl 2) TPX(+KCl)

### 2-1-3 作用電極の形成

作用電極は、一般的に使用されている Pt 電極に機能膜として重合膜を用いている。その膜構成は、最表層より、固定化膜/重合膜/Pt である。

電極形成における検討項目として、①Pt 膜厚の検討 ②重合膜の作製があり、最適条件を見出すため、この二項目について比較検討実験を行った。最後に導入したプラズマ基礎研究装置についても述べる。

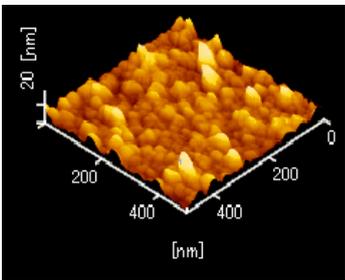
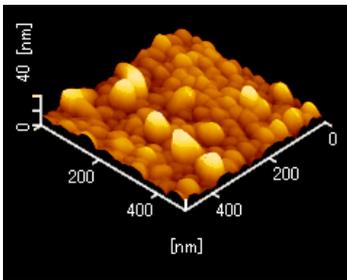
#### 2-1-3-1 Pt 膜の検討

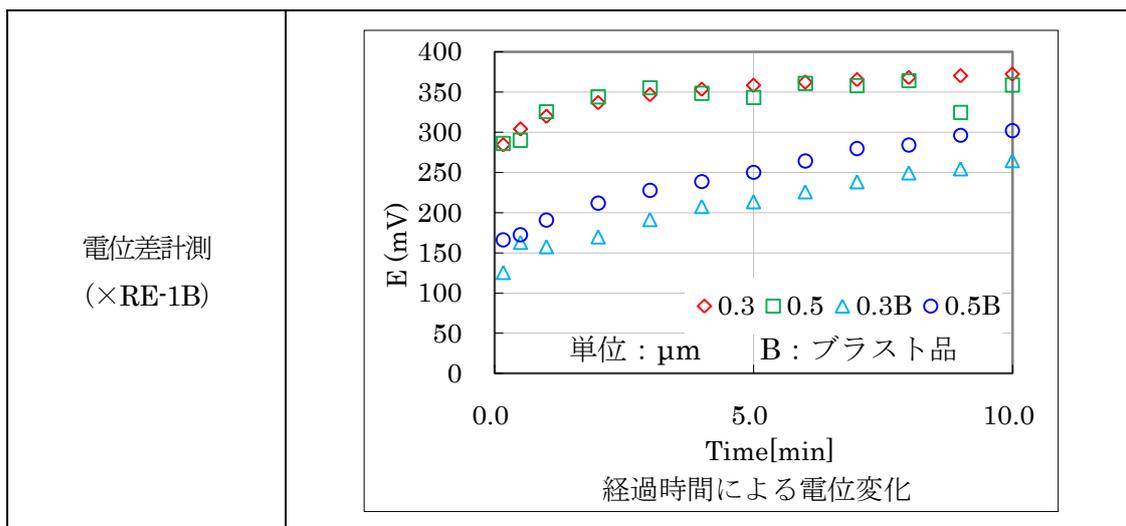
下地 Pt 膜厚を薄くまたは厚くすることで、導電性や密着性、表面粗さ等が上位層、第二層（重合膜）、三層（固定化膜）に影響があるため検証を行った。Pt 膜厚は  $0.2\mu\text{m}$  と  $0.5\mu\text{m}$  をイオンプレーティング法にて成膜し、基板（ガラス）との密着力を得るため下地に Ti 膜を  $0.05\mu\text{m}$  挟み、Pt/Ti 膜とした。

面粗さ（粗い分表面積が増える）と表面抵抗（より低抵抗）を考えると  $0.5\mu\text{m}$  のほうが優れているが、電位差計測では差がない（この程度の表面積の差では応答性能に影響は無い）、密着力に欠ける（剥離が発生）、コスト（ $\approx$ 倍）、各種基板への汎用性（樹脂等の耐熱温度の低い基板も想定）等考慮すると、 $0.2\mu\text{m}$  のほうが適している（表2）。よって今後は、Pt 膜厚  $0.2\mu\text{m}$  にて行うこととした。

また、ブラスト品では一定時間が経過しても電位が安定せず、応答性能に難があることが判明した（表2の図参照）。参照電極作製時もブラスト品での応答性能は悪く、ダウンサイジングによる応答性の低下に対して表面積拡大により改善を図ろうとするのであれば、もっとマイクロサイズでの表面積の凹凸作製が必要である。これは来期のダウンサイジングにて、応答性能に問題が発生した場合の課題として取り組みたいと思う。

表2 Pt 膜評価

Pt 膜厚	$0.2\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m}$
表面抵抗( $\Omega/\square$ )	$1.280 \times 10^0$ (n=5)	$4.496 \times 10^{-1}$ (n=5)
密着力 (テープヒールテスト) ※同箇所にて 3回実施	良好 	剥がれあり 
表面状態 (DFM)		
平均面粗さ (Ra)	$2.941\text{E}+00\text{ nm}$	$4.351\text{E}+00\text{ nm}$



### 2-1-3-2 重合膜の作製

本案件は、埼玉工業大学の矢嶋教授発案の膜構成となっており、その一つが本重合膜である。その経緯は、多種類のモノマーについてプラズマ重合膜を作製し pH 応答を調べた結果、直線性、勾配、応答時間など総合的に本重合膜が良好な結果（標準液および食品に対して）を示したので、これを標準としている。ベンゼン環と適切な側鎖の存在が、適切な細孔を形成していると考えられる。芳香族系の炭化水素は一般に発癌性が問題となるが、ベンゼン環に側鎖が付くと、発癌性や毒性が低下することが知られている。トルエンでは催奇形性など別の作用が問題となる。しかし、低圧下で合成されるプラズマ重合薄膜にはこれら原料モノマーは存在しないため、発癌性等の心配はないと考えられ、固定化膜で被覆もしているため生体と直接接触することもない。

本事業では各実験設備の導入にあわせ、実験設備（簡易ガラス装置含む）を 1F ⇒2F に移動している。移設後、過去の実験で得た条件にてプラズマ重合を行ったところ、膜がうまく形成できずテストを繰り返している。よって、このパラキシレン重合膜については、高周波出力変動（過去との比較も含め）、アルゴンガス変動による応答性の違いについて調査した。

過去の実験では高周波出力 100W が最も安定した直線性と傾きを有していたが、新たに行った実験では、10、150W が良好で、50、100W

では不安定であった。図 1 7 は成膜時間 3min の場合で、5min の場合では 50W が最も不安定であった。なお、5min のときも 10、150W に関しては直線性を有している結果となり、過去の条件とはまったく異なる結果となった。これは、移設により皮膜可能な条件が変わったことに起因している。また、弊社

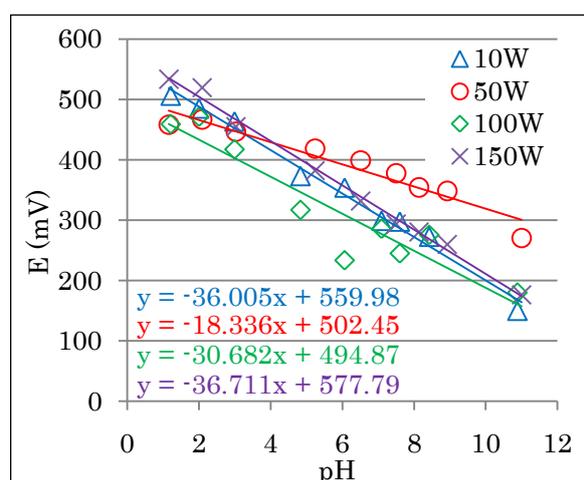


図 1 7 RF変動による応答性変化

で作製した簡易装置であるため、その変動量が一般のメーカーの装置より大きかったことも考えられる。  
 今回、このような事態も含め、簡易ガラス装置での不安定さを解消するためプラズマ基礎研究装置を購入している。このことについては、2-1-3-3 成膜の安定化のために で述べたいと思う。

アルゴンガス流量変動では、50、100SCCMの傾きが大きく、100 SCCM で最も安定した直線が得られた(図18)。これは有機膜形成時と同様の傾向で、この簡易ガラス装置ではアルゴンガス流量が多いほうが良いことが判明した。

### 2-1-3-3 総合評価

作用電極形成では、Pt膜厚0.2μm、簡易ガラス装置における重合膜形成条件は、高周波出力150W、アルゴンガス導入量は100SCCMが適していることが分かった。ただし、簡易ガラス装置での不安定要素が判明せず、以前と条件が変わったことが問題である。次項で解説するが、新たに導入する装置での安定した条件確立が必須条件であろう。

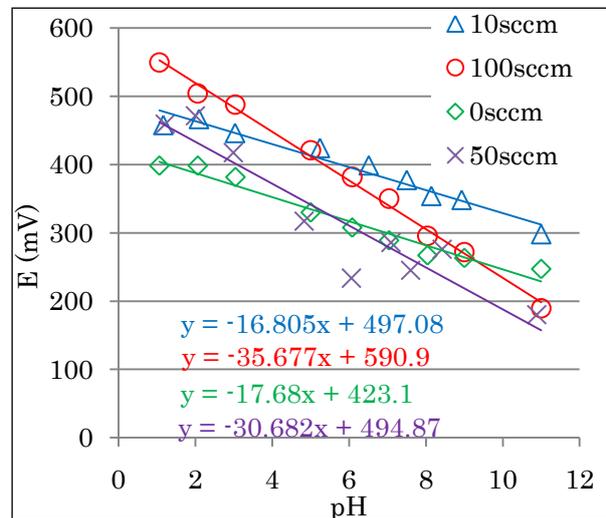


図18 アルゴンガス流量変動による応答性変化

### 2-1-3-4 成膜の安定化のために

上記のとおり、PVDに比べると若干のガス流量の変化やガスの流れ方により皮膜条件が大きく変動する。またモノマーが基板に対して水平に流れるため堆積の仕方に偏りが生じる。過去の実験でも、搭載位置を数cm変えただけでほとんど膜が形成されないこともあった。今後、センサーを効率よく開発して行くには再現性も重要な要素となる。

そのため本事業での目的の一部として基礎実験装置の導入を思案し、液体モノマーを導入できる、条件変動が大きく取れる、かつ安全な成膜ができるものを選択した。また、ある程度の大きさと生産性を兼ね備えた装置では、後々細かいところの修正、改造に大きな手間と費用がかかるため小型であるほうが望ましい。そこで基礎研究装置としてサムコ(株)製BP-1に決定し、入念な仕様詳細打ち合わせを経て装置導入に至った(図19)。



図19 装置外観写真

実際にこの装置にて重合膜が膜形成できる条件を模索し、アセトンでも流れない重合膜が形成することができた (図20)。

さらに、この新規装置を用いての最適条件を探すため、膜が形成できた条件にて高周波出力を10Wから10W刻みで変動させ100Wまで実施した。

皮膜されたパラキシレン重合膜の膜厚は、おおよそ300~500nmで、高周波出力との相関は特に無かった。膜厚は透過率から求めたものと、重合膜の上に、金属酸化膜を成膜し接触式表面粗さ計にて段差計測した結果はほぼ同じであった。透過率からの求め方は次項に記す。

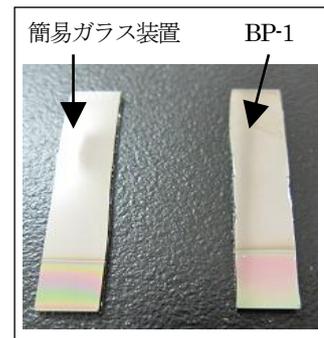


図20 皮膜後写真

次いで、成膜後の基板を用いて参照電極 RE-1B との電位差計測を実施した (図21)。

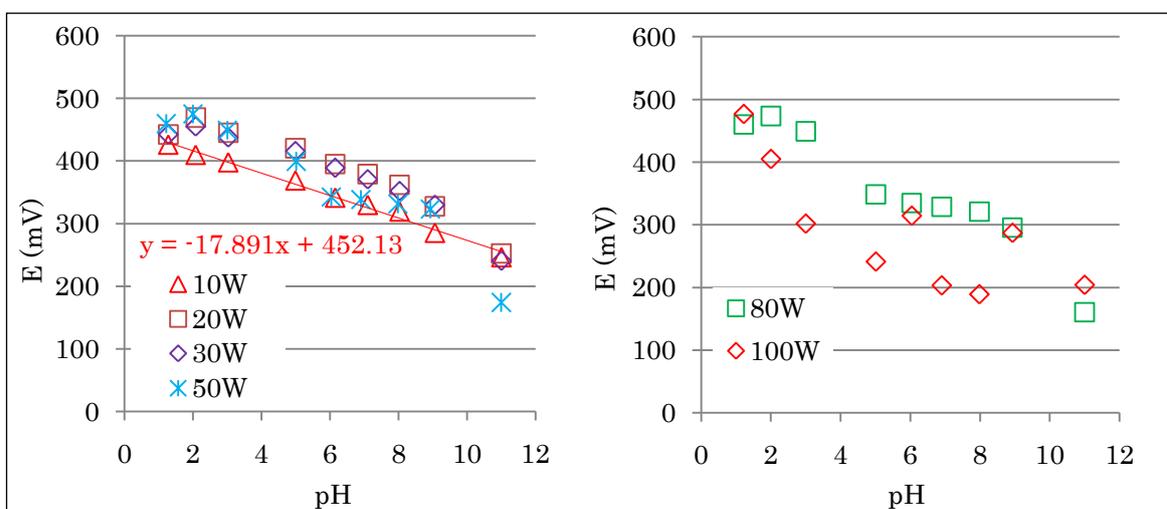


図21 RF変動による応答性変化

出力が10~30Wでは直線性を有しており、センサーとして用いることが可能と考える。一方、高出力側では直線性が失われ、pHによって安定しない箇所が見られる。簡易ガラス装置に比べると高周波出力が低く、エネルギー効率が良いことを示している。

XPSによる分析結果<sup>7)</sup>(図22)でも、10Wのシャープなピークに比べると高周波出力が高いほど酸化され、強度も低くなっていることから本来の特性が失われている可能性が示唆される。そこでSPMにて表面状態

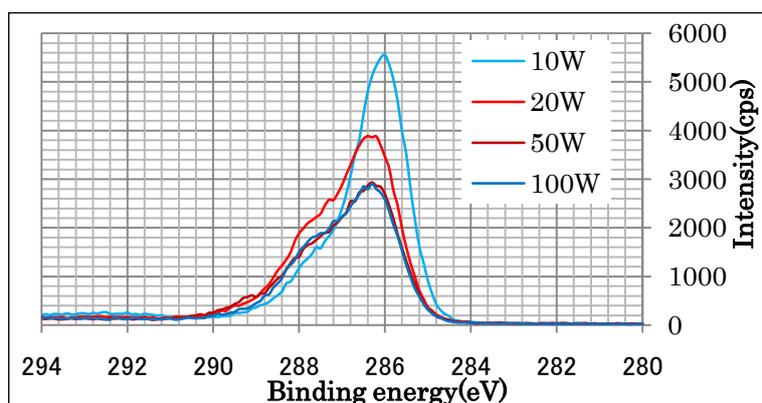


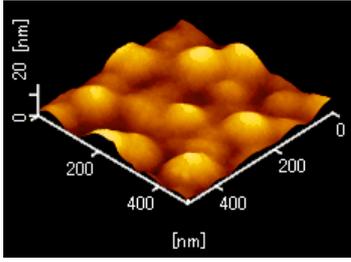
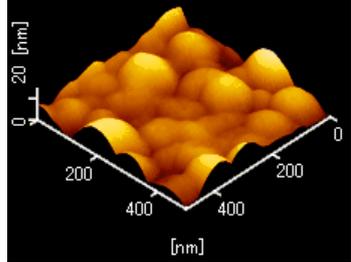
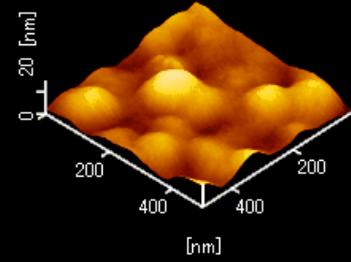
図22 p-Xylene重合膜分析

<sup>7)</sup> C.D.wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg(Editor); HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

の観察を行った（表3）。

結果、表面状態に大きな差は見られなかった。成膜速度、膜厚に大きな差が無い場合、高周波出力 10～100W での表面状態はほぼ一定と言える。応答性能の低下は、XPS での解析結果より酸化が原因と推測される。その応答性能（安定した直線性）から考えると高周波出力は 10W が適していることがいえるが、圧力や成膜速度等各種条件の変動が可能のため、来期も引き続き改善を行いたいと思う。

表3 各高周波出力による重合膜の表面状態

RF10W	RF50W	RF100W
		
平均面粗さ (Ra) 2.804E+00 nm	平均面粗さ (Ra) 3.623E+00 nm	平均面粗さ (Ra) 3.100E+00 nm
10点平均粗さ (Rz) 1.331E+01 nm	10点平均粗さ (Rz) 1.559E+01 nm	10点平均粗さ (Rz) 1.213E+01 nm

— 光学特性からの膜厚の求めかた<sup>8)</sup> —

白板ガラスに成膜した膜を分光光度計にて透過率  $T$  を計測し、各極小値の波長を  $\lambda_1$ 、 $\lambda_3$  とする。その波長における白板ガラスのみの透過率  $T_s$  から次式を用いると、ガラスの屈折率  $n_s$  が求められる。

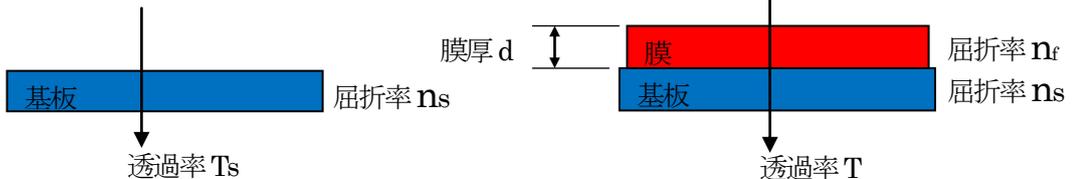
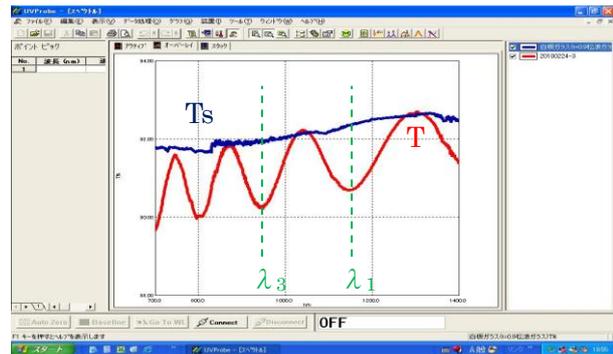
$$n_s = (1 + ((1 - T_s) / (1 + T_s))^{1/2}) / (1 - ((1 - T_s) / (1 + T_s))^{1/2})$$

求めたガラスの屈折率  $n_s$  と透過率  $T$  から次式を用いて極小値の  $\lambda_1$ 、 $\lambda_3$  における膜の屈折率  $n_1$ 、 $n_3$  が求められる。

$$n = (n_s (1 + (1 - T)^{1/2}) / (1 - (1 - T)^{1/2}))^{1/2}$$

求めた波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_3$  における屈折率  $n_1$ 、 $n_3$  より膜厚  $d$  は次式より求められる。

$$d = \lambda_1 \lambda_3 / 2(n_3 \lambda_1 - n_1 \lambda_3)$$



<sup>8)</sup> 小檜山 光信；光学薄膜の基礎理論（榊オプトロニクス社）（2003）

## 2-1-4 真空キャスト法

真空キャスト法は、その名の通り真空中で溶液中に基板を浸け引き上げる方法で、固定化膜成分をシクロヘキサンに溶かした溶液を用いている。

過去の実験における固定化膜の形成は、簡易ガラス装置に付属部品を改造して取り付け実施していたが難があった。一つ目に、一回皮膜工程が終了するたびに装置内を全て大気にするため、シクロヘキサン溶液が入っている容器内も大気にさらされ、再び長時間の真空引きが必要であったことである。二つ目に、溶液が入っている容器内を真空にする際に液体窒素で溶液を固化させ、また溶解させる際には外部よりドライヤーで熱を加えて溶かしていた。しかし、突沸により基板全てが使用できなくなる事が多々あり、結果として自然溶解させていたため、一日に数回しか皮膜できなかつたことである。

この問題をクリアするため新たに装置を設計し作製した。下記に概略図(図23)を記す。

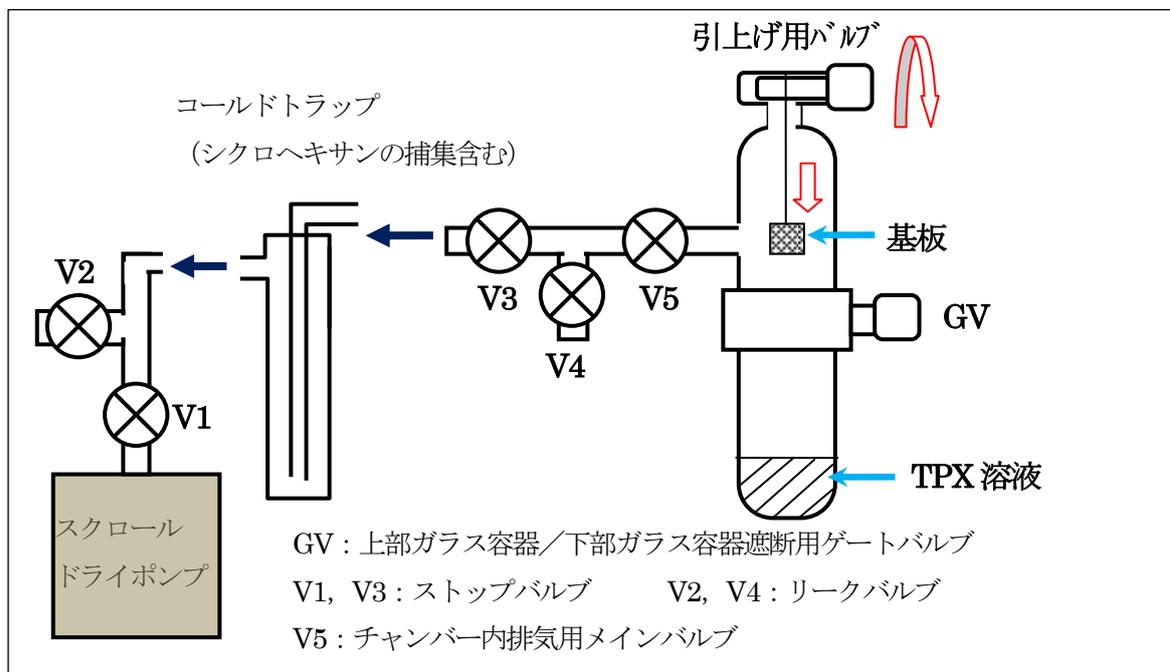


図23 装置概略図

この新規装置の完成により、効率で3倍以上、コストは1/3以下、手順も以前より簡便に皮膜可能となった。真空キャスト法はこれで確立できたと言える。

## 2-1-5 電極サイズと応答性

電極サイズの違いによる応答性を改善するため、電極素材に銅を用いる試みを行った。15mm×5mm、10mm×5mm、5mm×5mmサイズの電極(図24)を作製し、参照電極膜、作用電極膜をそれぞれ皮膜し、応答性能の違いを確認した。また、電極は溝を作ったガラスに接着剤

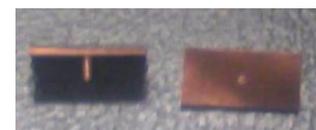


図24 銅電極

で埋め込みフラットに近い状態として作製した。

応答性結果を図25に記す。電極サイズと応答性能の相関が全く無く、10mm×5mm 以外は直線性も失われていた。素材表面を研磨したものを使用しているが表面状態は余り綺麗ではなく傷も多かったため影響が出たと考えられる。また、電極を裏面に通すためにピンを圧入で作製したがこの部分より溶液が入り込み、電極表面だけではなく、銅そのものも含めた応答性(反応)となっていると推測される。

よって素材に銅を用いることは難しく、各電極を切り離した状態での組み上げは難しいと判断できる。

ダウンサイジングに向けて、比較的大きなセンサーではあるがこのような手法でも作製できると考えていたがやはり難しく、別の構想も練る必要があると思われる。

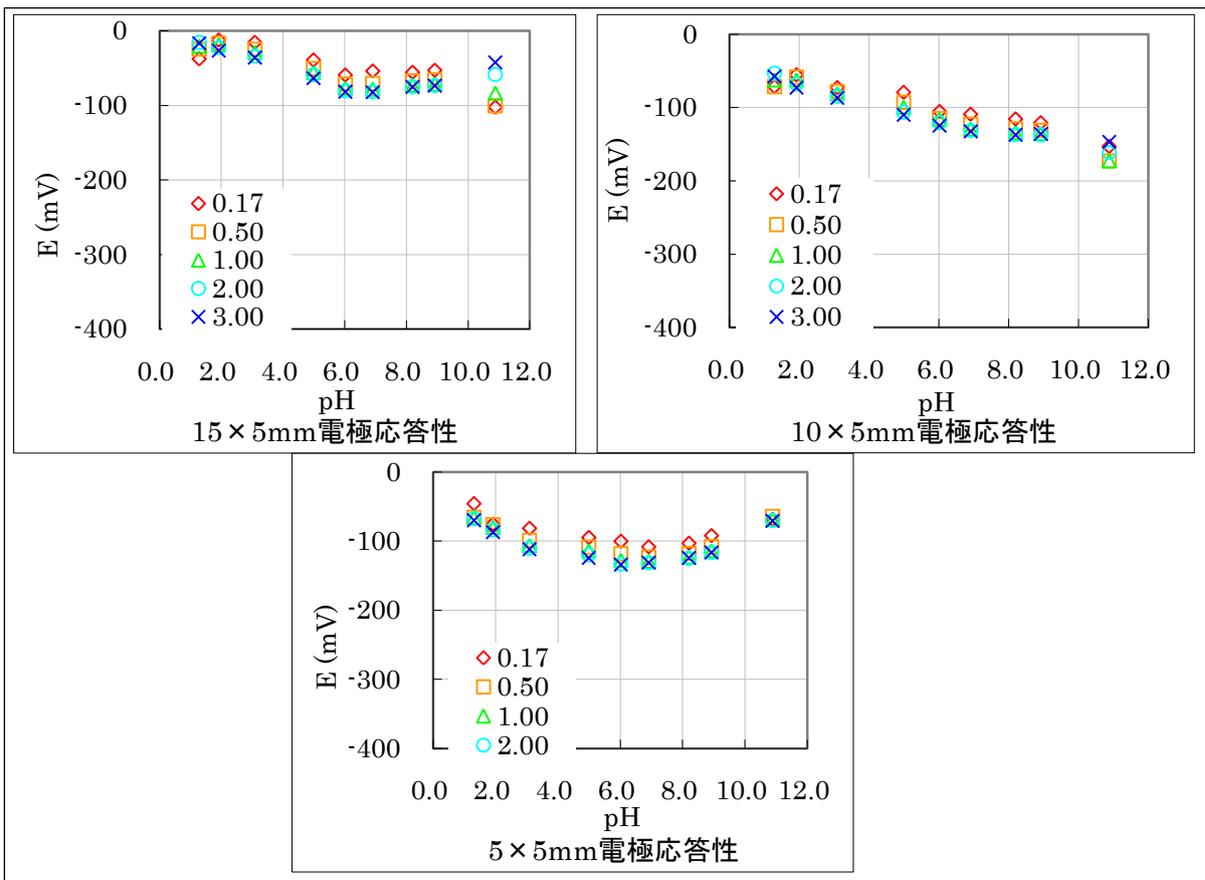


図25 各電極サイズと応答性 (時間ごとにプロット)

## 2-2 乾式イオンセンサーチップの作製

第1章で述べたが、本研究開発の目的は、超小型乾式pHセンサーチップを開発することである。pHセンサーの小型化により他のセンサーとの複合化、それによるプロファイリングが簡素化、信頼性の向上へとつながる。その第一歩として、くし歯電極型のチップを作製し、良好な応答性能を得たい。来期本格的にとりかかる予定の、フォトリソ技術を用いたダウンサイジングにもつなげるための重要なファクターである。

ここでは弊社の経験を生かし、マスクを用いてくし歯電極パターンを形成したセンサーで、直線性を有する応答性が得られるかどうか検証した。

### 2-2-1 パターン形状とマスク

パターン形状は一般的に用いられるくし歯電極を選定し、マスク作製を行った。協議の結果、マスクはメタルマスク (SUS 素材)、基板はガラスとし、外形 25mm×25mm、線幅及びスペースを 1.5mm とした大きめのセンサーと、目標値である、外形 5mm×5mm、線幅及びスペースを 0.3mm としたセンサーチップを作製することとした。

まずホルダーに関しては弊社の経験より、板厚、素材 (SUS430、304) を選定し、マスクは浮きが出ないように裏面から磁石 (サマリウム - コバルト) で引き寄せて行う設計とした。

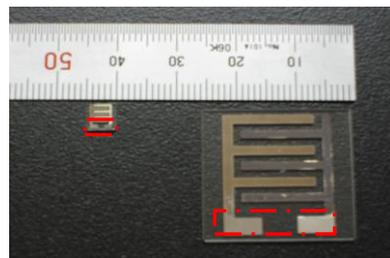


図 2 6 pH センサー写真

### 2-2-2 センサーチップ

上記、マスクホルダーにて作製した pH センサー写真が図 2 6 である。パターン、スペース幅は設計に対し 20%以下で成膜できた。また、スペースは確保できており、対を成す電極との絶縁は取れている。

下地電極膜成膜後、アノード分極、重合膜、有機膜、固定化膜皮膜時は赤線部分に皮膜しないようマスキング等により保護した。 応答性試験結果を下図に記す。

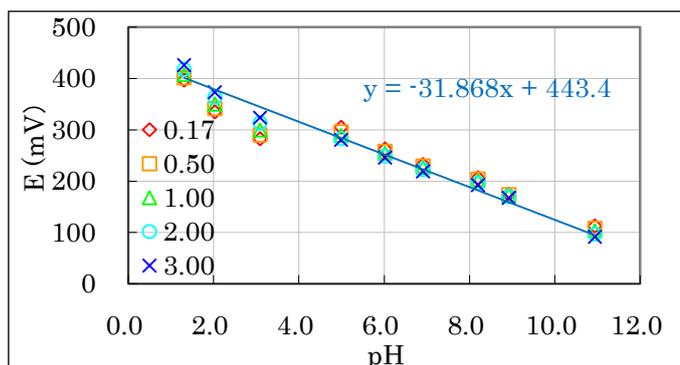


図 27 25mm×25mm pHセンサー

25mm×25mm センサーでは傾き≒32mVの直線性を有する応答性を得ることが出来た。なお図中の 0.17~3.0 は経過時間 (min) である。測定開始 10sec から 3min まで大きな変動も無く、応答速度が速いことが分かる (図 2 7)。

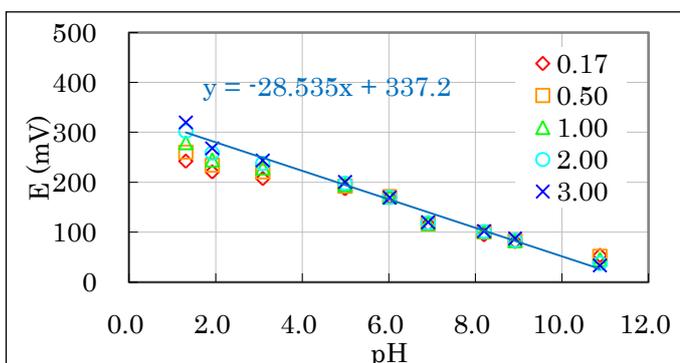


図 28 5 mm×5mm pHセンサーチップ

次いで、同様に 5mm×5mm のセンサーチップについても実施した。

こちらも直線性を有し、傾きは≒29mVであった。(図 2 8) 応答速度も酸性側 (pH3 以下) を除け

ば 10sec から 3min まで安定しており、応答速度が速いことを示している。

前項の結果より、応答速度 10sec 以下（強酸側除く）で、傾き $\approx 29\text{mV}$ の直線性を有する、 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  乾式 pH センサーの作製に成功したと言える。来期、さらなる性能向上に向け取り組んでいく最重要課題であろう。

### 2-3 フォトリソ技術を用いたダウンサイジング

現在、社内のパターン技術では「メタルマスク」を用いたパターンが主流で「アディティブ法」で製作したマスクで  $30\mu\text{m}$  の L&S が MIN となっている。本事業では、外形  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$  を最終目標に掲げており、その初期段階として今期は初期実験を行うこととした。また、Ag 膜厚が現状のアノード分極条件では  $3\mu\text{m}$  以上必要であるため、目標を高く設定し、線幅、スペースともに  $10\mu\text{m}$ 、膜厚は  $5\mu\text{m}$  以上とした。初期実験であるため、一般的に配線材料として用いられる Cu 膜を使用して模擬パターンで実験を行うこととした。

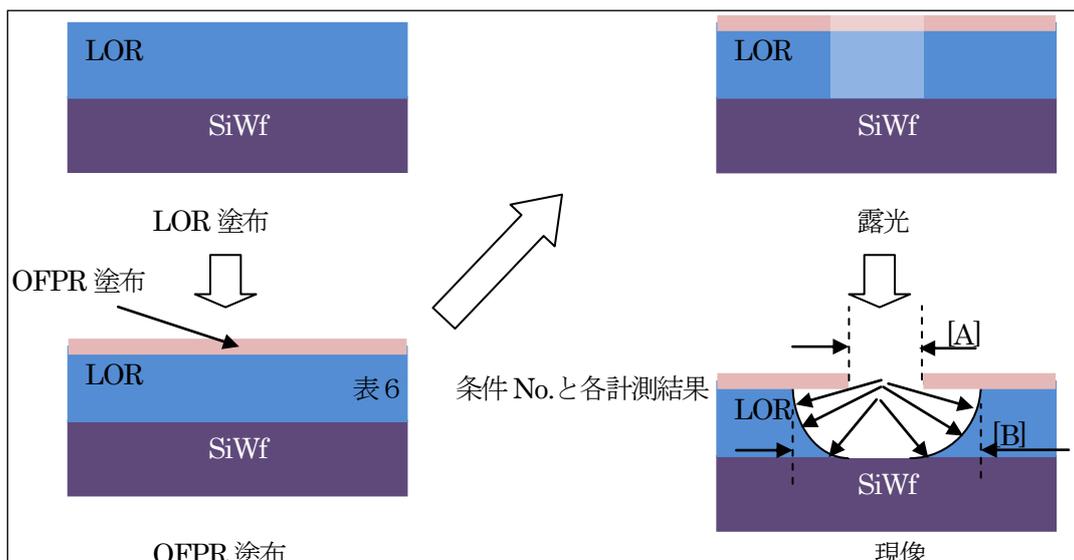
#### 2-3-1 パターン形成基礎実験

今回使用した機器は、スピナー（ミカサ製スピナー MS-A200）及びマスクアライナー（KarlSuss 製 MA6）である。レジスト液等の薬剤は、一層目のレジスト液（日本化薬製 MICRO-CHEM LOR-20B）二層目のレジスト液（日本化薬製 OFPR-800）、現像液（NMD 3）、剥離液（Remover PG）を用いた。なお、変動条件は下表（表4）のようにして行い、他の条件は共通とした。

表4 変動条件表

条件No	1	2	3	4	5	6	7	8
LOR 本速回転速度 (rpm)	3500	3500	500	1000	1000	1000	1000	1000
LOR 本速(sec)	60	60	65	45	45	45	45	45
露光時間(sec)	8	7	7	7	7	7	7	7
現像時間(min)	3	1.5	2	3	3.5	4	3	3.25

今回使用したレジストは次項の図の様に「LOR 材」にて 1 層目のレジストを塗布、「OFPR 材」にて 2 層目のレジストを塗布、その後、露光後、現像液で現像する。現像液は OFPR、LOR 共に現像できる。LOR で  $2\sim 6\mu\text{m}$ 、OFPR は  $1\mu\text{m}$  も付いていない。現像は液で実施するため、LOR が等方的にエッチングされる（図 2 9）。それを利用して逆テーパを作り Cu を成膜する。



下表のライン幅[A],[B]は現像後、[C],[D]はリフトオフ後のライン幅を計測した寸法とし計測結果を記す。レジスト膜厚は表面粗さ計、POST の[C(炭素)量]検出を EDS、各ライン幅計測はマイクロSCOPE VHX-900 を使用した。ライン幅は計測した平均とし測定出来なかった部位は「—」とする(表5)。

表5 各条件によるライン幅

計測位置	 抜け幅 ; [A]=OFPR, [B]=LOR				 エリア ; [C]=Cu 成膜, [D]=Cu 膜厚薄			
	条件No	1	2	3	4	5	6	7
膜厚(μm)	3.1 μm	2.6 μm	6.4 μm	4.7 μm	4.7 μm	4.6 μm	4.6 μm	4.7 μm
[C]検出量 (at%)	3.89%	4.60%	4.23%	4.42%	4.41%	6.11%	5.15%	3.92%
ライン幅[A](μm)	12.71	7.88	—	10.57	8.36	—	8.02	8.35
ライン幅[B](μm)	26.81	16.89	—	16.56	25.44	—	17.65	19.73
ライン幅[C](μm)	8.68	7.69	—	7.17	6.31	—	5.81	5.29
ライン幅[D](μm)	17.74	13.83	—	16.23	21.71	—	17.04	18.88
レジスト塗布後外観	LOR NG	正常	ライン幅 抜けNG	正常	LOR NG	LOR NG	ライン部 分的NG	ライン部 分的NG
リフトオフ後外観	ライン無	正常	Cu 膜無	Cu 膜無	ライン無	ライン無	正常	Cu 膜無

最も綺麗にパターンが形成できたものは条件 No.2、7 であった。それ以外のサンプルに関しては、現像後パターンが崩れていた。最も良好なパターンが得られた No.7 および崩れてしまったパターンに関して一部代表例を載せる (図30)。

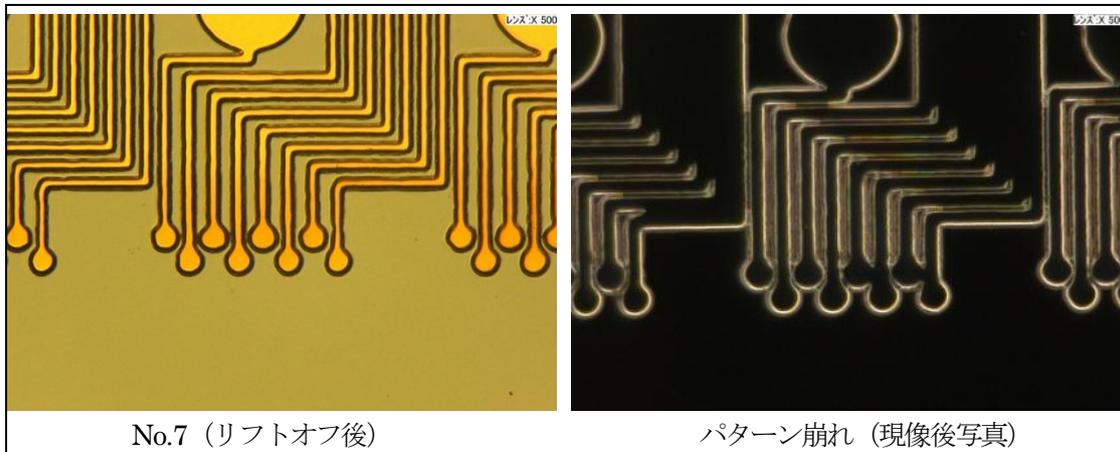


図30 パターン観察結果

要因は現像時間にある。本来使用する膜厚より厚くしようとしているため、現像時間を延ばさざるを得ない。しかし、それが災いし下層の LOR が無くなり、上層 OFPR のみ残り右図のようなパターン崩れとなってしまった。

正常にリフトオフが出来た条件 No.2、7 の寸法測定より、「LOR-20B」の等方性にエッチングされた幅と膜厚により、Cu のライン幅が決定する。結果に関して次頁に記す。レジスト厚は LOR 塗布時の回転速度に依存する (図31)。これは、製造元の「MICROCHEM」のデータとほぼ合致するため、回転速度を決定する事で、レジスト厚も制御可能である。ただし、rpm1000、500 では端に液溜りができ、Hard Contact 露光時にクリアランスが発生するためラインが不鮮明になる。液溜りに関しては、別途、試験が必要である。

レジスト塗布、およびリフトオフ前後ライン幅において、 $[A]$ OFPR の抜け幅  $= [C]$ Cu 成膜エリアとなれば正常であるが、条件2は LOR の厚みが薄いため  $[A] \neq [C]$  となっている。しかし、条件7では

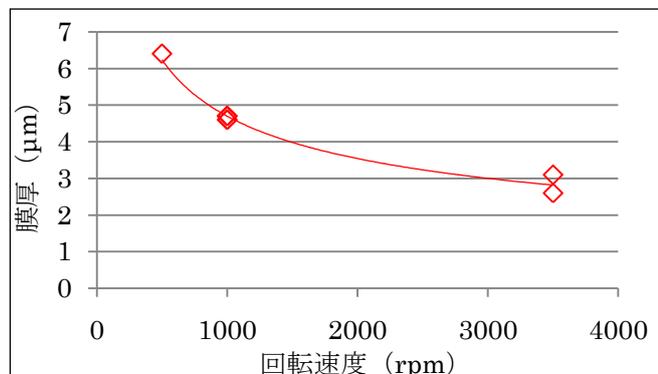


図31 LOR回転速度とレジスト厚相関

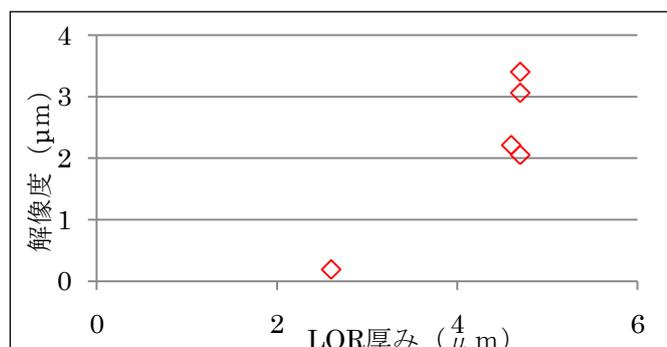


図32 LOR厚みと解像度

LOR の厚みが厚いため $[A]-3\mu\text{m}\approx[C]$ となったことから、厚み分成膜ライン幅が狭くなる傾向があることが判明した(図4 4)。LOR の厚みと「OFPR の開口—Cu 成膜後のライン幅」を「解像度」とした時、LOR の厚みと解像度は図3 2の様な傾向となる。

LOR は等方的にエッチングされるため、LOR の高さ方向(厚み)と同様に、横方向(幅)も等価的にエッチングされる。よって $10\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを製作しようとする時、LOR の厚みは必然的に $5\mu\text{m}$ 以下と制限されてしまう。またLOR の厚みが $5\mu\text{m}$ では、仮にCu 膜を $5\mu\text{m}$ 成膜したとしてもLOR がCu 膜で埋まってしまうためエッチングが困難となり、LOR を使用したリフトオフで「ラインアンドスペース= $10\mu\text{m}$ 、Cu 膜厚 $5\mu\text{m}$ 以上」は不可能となる。

来期は、LOR ではなく厚膜ドライフィルム等を用いて、同様のパターンでの検証を継続する。また、同様の手順で開口部を変更するなどして、パターンとしてCu 膜厚をどの程度まで成膜する事が可能かも並行して検証して行く。

## 2-4 実装技術の確立

実装技術は、最終的に作製する超小型乾式pH センサーチップを簡便且つ安全に取り付け可能なホルダーを作製し、感知したpH を電気信号に変換することの出来るセンシングシステムの構築を将来目標に掲げている。今年度は、外形 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ のくし歯電極を有する乾式イオンセンサーチップが搭載できるチップホルダーの設計、作製を行うことを目標とした。

### 2-4-1 実装技術

作製は、芝浦工業大学 米田教授に依頼している。米田教授は、福祉ロボット(モバイルロボット)寝たきり者の日常生活支援のためのモバイルロボットシステムの開発や、医療ロボット(前立腺肥大症手術用、脳神経外科用ロボット)医師の肉体的・精神的負担を軽減することを目的とした前立腺肥大症手術用マスタ・スレーブシステムの開発、皮膚の硬さに関する研究を行っており、本事業でも実装技術の部門のみならず、全面的にご教授いただいている。pH センサーについても、過去の実験で作製した $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ のものを評価し、その性能を実証していただいた。

米田教授には、本事業にて作製するpH センサーの実装技術の確立とともに、ご専門である福祉関係や皮膚の病気等でも本センサーを用いて役立てないか、その汎用性も検証していただく予定である。

今回、作製いただいた外観のデザインペーパーおよびモックアップ写真を次項に記す。図3 3は先端が小さなものと、先端形状を大きくしたものである。ともに測定の際、中央付近の棒状の箇所を握り、電極部分を対象に押し当てることで計測するものである。計測結果等についてはケーブルを用いて別置の専用装置またはパソコンに取り込むことで表示するタイプである。計測部位や対象に押し当てた際の安定性を考慮して、デザイン、モックアップ(図3 4)とも作製していただいている。来期は、このモックアップを用いて実際に多くのユーザーに試してもらい評価、改善していく。



図3 3 デザイン (先端2形状)



図3 4 モックアップ写真

## 最終章 全体総括

本年度の課題であった、くし歯電極形の乾式 pH センサーチップの作製に関して精度の良いチップが作製できたことが一番の成果である。当初、過去の実験より、電極サイズを  $15\text{mm} \times 5\text{mm}$  から 3分の1の  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  にしたもので応答性を示す傾きが  $30\text{mV}$  弱であったため、外形が  $5\text{mm}$  角のチップでは半分の  $15\text{mV}$  程度になることを予想していた。しかし  $30\text{mV}$  の傾きが得られたことで、来期以降の目標である、さらなるダウンサイジング (目標サイズ  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) でもある程度の傾きを得られる可能性がある。このサイズで直線性を有し、傾きも得られればセンサーは完成する。今後も改善を重ね、精度を向上させる。

本年度は非常に短い期間での研究であり、再現性や繰り返し試験、詳細な電極解析 (電極分析については本年度より矢嶋教授の指導の下、学習会を開催している)、埼玉工業大学に導入した装置を用いた応用実験が出来なかったため、来期はさらに研究体制を整備し、一年間での研究期間で機能向上に努めていきたいと思う。

最後に、本研究にてご指導ご鞭撻いただきました、矢嶋龍彦教授 (埼玉工業大学)、吉田泰彦教授 (東洋大学/協力)、中島義賢助教、米田隆志教授 (芝浦工業大学)、各大学にてご協力いただいた皆様に謝意を表します。また本プロジェクトを管理、運営いただいた財団法人埼玉県中小企業振興公社の、山本誠様、近藤拓士様、関根一宣様、中島和広様、高木利光様に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 軽部 征夫 ; Hnadbook of Biosensors and Chemical sensors, ((株)テクノシステム) (2007)
- 3) 永田 義仁 ; プラズマ重合 ((株)東京化学同人) (1986)
- 4) 黒澤茂、愛澤秀信、小島明浩、吉本稔、寺島和夫、矢嶋龍彦 ; 表面技術 vol.58, No12, 2007
- 5) 藤島昭、相澤益男、井上徹 ; 電気化学測定法 (上) (技報堂出版株) (2001)
- 6) ビー・エー・エス株 ; ホームページより参照
- 7) 小檜山 光信 ; 光学薄膜の基礎理論 ((株)オプトロニクス社) (2003)
- 8) C.D.wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg(Editor) ; HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY