

平成30年度

戦略的基盤技術高度化支援事業

「マスクレス超低損傷加工を実現するミニマル・バイオテンプレート
形成装置とミニマル中性粒子ビームエッチング装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成31年3月

担当局 経済産業省関東経済産業局

補助事業者 一般社団法人研究産業・産業技術振興協会

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	5
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	8

第2章 本論

2-1	バイオテンプレート加工の課題対応	9
2-2	中性粒子ビームエッチングの課題対応	12
2-3	バイオテンプレート薬剤開発の課題対応	23
2-4	共通課題	29

最終章	全体総括	38
-----	------	----

その他、補助事業の成果に係る発表など	40
--------------------	----

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

高価な光リソグラフィ装置を用いずに高精度なナノ構造を形成するためのミニマル装置を開発する。ミニマル・バイオテンプレート形成装置は、マスクを用いずにサブ10nmの均一なテンプレートを作成し、ミニマル中性粒子ビームエッチング装置では、従来装置で問題であった欠陥を極限まで低減する事を目指す。これら装置の市場投入により、超低コストでナノドットデバイスの作成が可能となる。

○従来技術の課題と新技術

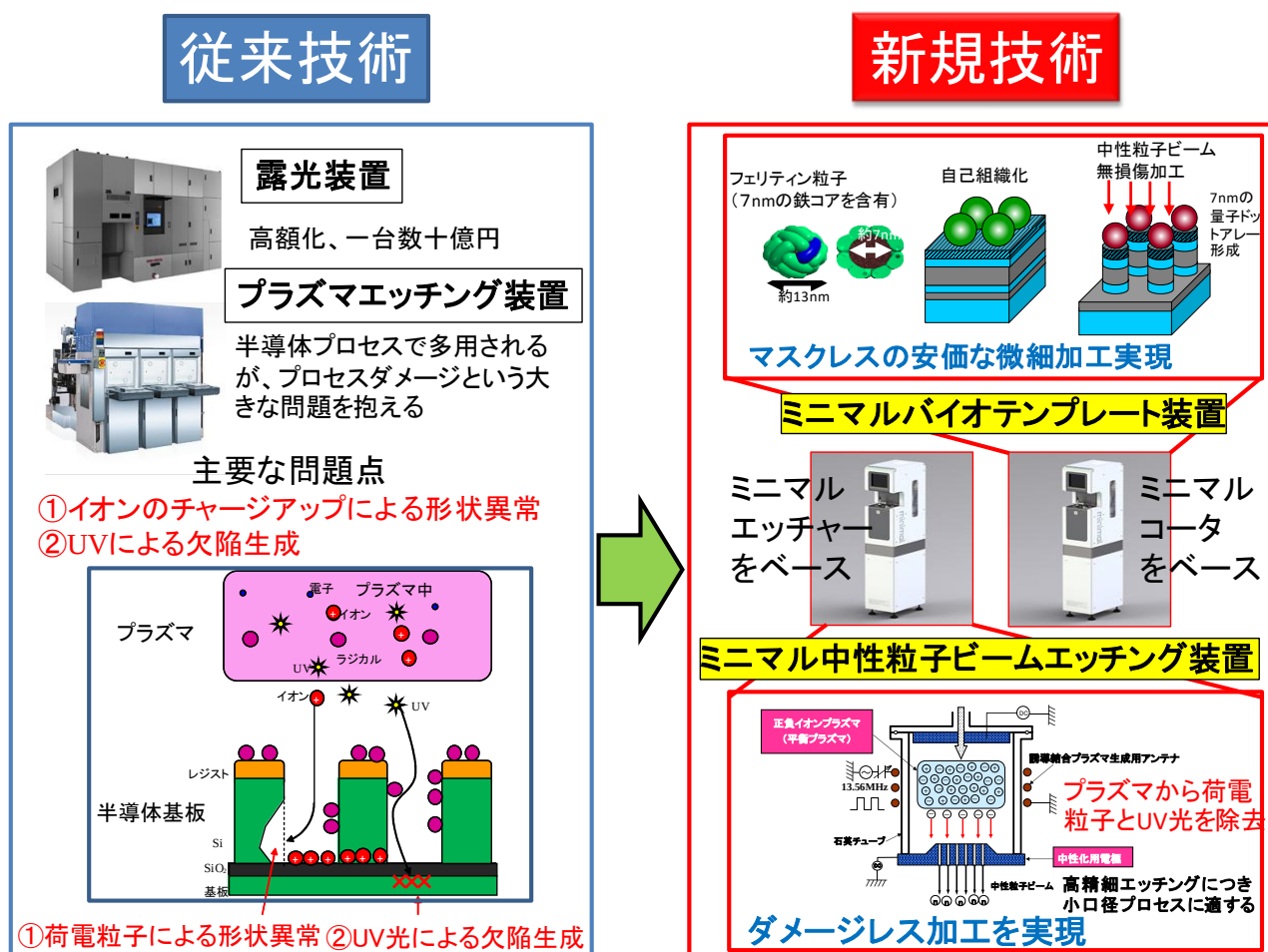


図 1-1-1 従来および新規技術の比較

近年、環境発電が大きな市場になりつつある。これまでシリコンで培った微細加工技術を用いて、ナノサイズ量子ドットを用いた太陽電池や熱電変換素子等を安価に高精度に製造することができれば、環境電源として高効率の発電が可能となり、IoT用途の素子を供給する川下企業からも大きく注目を集めている。しかしながら、微細パターンの形成に用いられる、レジストマスクを用いたフォトリソグラフィ法では、近年の加工寸法の微細化に伴い、照射する光の波長の短波長化が進み、ArF等エキシマレーザや、EUV光を必要として、一台数十億円もする様な高価な装置を導入が必須となり、もはや中小企業が気軽に導入できる様な装置からは大きく乖離してしまった。また、光の干渉の影響でパターン寸法

の揺らぎが 10%以上となり、サブ 10nm のナノ構造による量子効果を実現するためには無視できない揺らぎとなる。従ってこれらの高価でバラツキの大きなリソグラフィー装置に頼ることなく、量子ドット等の微細パターンを形成することのできる新たな手法の開発が望まれている。

ナノ構造の形成には、ナノインプリント法という微細な金型を押し付けて形成する手法も存在するが、ナノインプリントでは、形成できる構造の高さに限りがあり、また残留応力の点で寸法ばらつきも大きいという問題が存在し、熱電変換向けのナノ構造体の作製には不向きである。

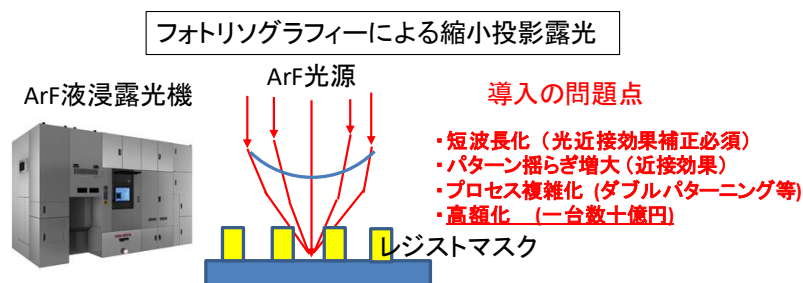


図 1-1-2 フォトリソグラフィーの問題点

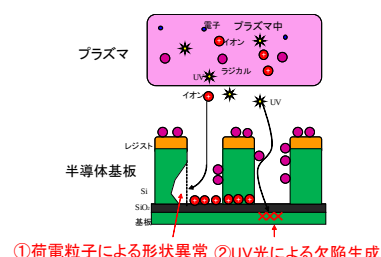


図 1-1-3 プラズマによるエッチングダメージの問題

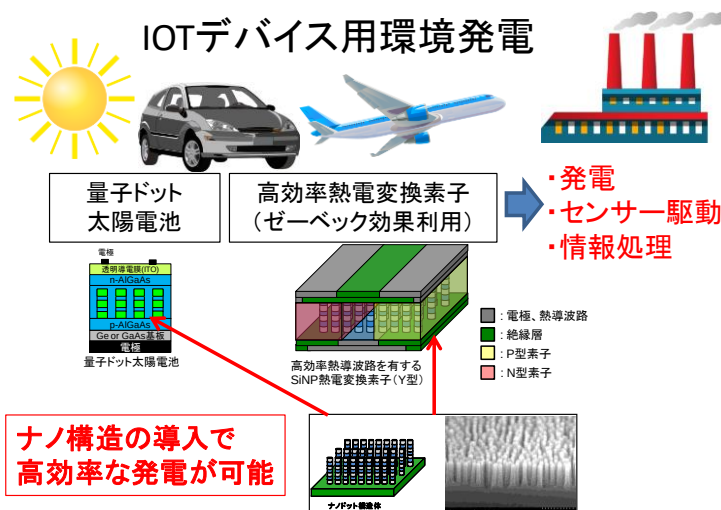


図 1-1-4 量子ナノドットを用いた IOT 向け環境発電デバイス

一方、レジストマスクを形成した後は、プラズマエッチングにより微細加工が行われる。このプラズマエッチングには、従来から反応性プラズマが用いられており、被加工物にプラズマを照射することにより、被加工物表面に化学変化を生じさせて加工が行われる。しかしながら、プラズマ中には荷電粒子や紫外光が存在するので、これらが素子にダメージを与える。たとえば、プラズマからの紫外線が基板表面に照射されると、10nm 以上の深さにわたり、シリコン表面に欠陥が形成されることが東北大学・寒川等によって報告されている。これにより、例えばシリコン中の電子の輸送速度を示す移動度が劣化してしまうなどの問題点が報告されている。従って、素子に欠陥を形成することのない加工技術の開発が大いに望まれる。

以上の状況を鑑み、川下製造業者の要求に答えるために、本研究開発では、高価なフォトリソグラフィーを用いることなく、低コスト・マスクレスでナノ構造が形成できるミニマル・バイオテンプレート形成装置を開発する。また、無欠陥加工を可能とし、ナノ構造素子や CMOS 回路のさらなる微細化・高性能化に必須となる、ミニマル中性粒子ビーム加工装置を開発する。

これまで東北大学にて、フェリティンを用いたバイオテンプレート法が開発されているが、手作業主体のプロセスであったため、再現性良くプロセスを構築するのが困難であった。本開発では、ミニマルファブ規格のバイオテンプレート装置を開発する。まずは、フェリティン溶液合成の収率を向上し、更にミニマル装置向けに最適化し、それをスピニングで基板上に均一に塗布する技術を開発する。更には、他のプロセスとのコンタミネーション（汚染）の観点から、ウエハーのエッジにはフェリティンが塗布されない必要があり、ウエハーエッジを洗浄するエッジリンス技術、フェリティンから鉄のコアを効率的に形成し、2次元に周期的に配列させるためのベーキング技術を開発する。中性粒子ビームに関しても、東北大にてプロトタイプの装置が開発されており、そのノウハウを基にミニマルファブ規格の装置を完成させる。反応室の設計製造、中性化のための電極の開発、電源とその印可方法の開発を行う。

両技術ともに高精細なプロセスのため、ミニマルプロセスと極めて親和性が非常に高く、低コスト及び高効率で、デバイスに搭載可能な実用レベルのナノ構造体を形成することが現実化する。他のミニマル装置も活用することで、開発したナノ構造素子を短時間で製品化し量産することが可能となる。また、ミニマルファブは少量多品種を基本としたオンデマンド生産が可能なシステムであり、様々な環境に応じて効率的に発電が可能になる様に、ナノ構造体をオンデマンドで設計して多品種生産することも可能になる。開発した装置類やレシピは、ミニマルファブを活用する他のデバイスの研究開発にも適用可能であり、更には、ミニマルファブシステムに、高精細なエッチングシステムがラインアップされることで、ミニマルファブの生産対象を $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細デバイスにも拡大することができ、ミニマルファブシステム自体をLSI生産に適用するためにも不可欠な装置と位置付けられる。

○高度化目標

高度化目標については、以下の項目を目指す。

(三) 精密加工に係る技術に関する事項

(3) 川下分野横断的な共通の事項

オ. 生産性・効率化の向上、低コスト化

○技術的目標値

技術的な目標値は以下の通りとした。

【(1) バイオテンプレート加工の課題対応】

(1) - 1 塗布方法の開発

1辺 $10\mu\text{m}$ の矩形領域内で $5 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 以上の密度の2次元結晶構造配列を得る。

(1) - 2 エッジリンス方法の開発

周辺 0.5mm 以内の金属を除去。

(1) - 3 アニール方法の開発

アニール後に自己組織化構造に変異が無いこと。

【(2) 中性粒子ビームエッチングの課題対応】

(2) - 1 RF 電源システムの開発、および、パルスプラズマの開発

反応室設計とRF電源の検討を行い、プラズマ密度 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 以上の密度を持つパルスプラズマを生成する。

(2) - 2 中性化電極設計

中性化電極の設計と中性化電極へのRF印加システムの開発を行い、中性化率90%以上の中性粒子ビームを生成する。

(2)－3 バイアス電極の設計

イオンを加速して中性化電極に導くための、DC 電極の設計と電源システムの開発を行う。シリコンのエッチングレートがバイアス印加により可変することを実証する。

(2)－4 ミニマル装置化

上記 1～4 の各目標を満たしたうえで、装置のミニマル規格への対応を行う。

【(3) バイオテンプレート薬剤の課題対応】

(3)－1 収率向上に関する検討

長瀬産業による予備実験では、収率は 10%以下にとどまっている。工程の改良により収率 10%以上が得られる精製プロセスを確立する。

(3)－2 純度向上に関する検討

長瀬産業による予備実験では純度 80%以上が得られている。工程の改良により純度 90%以上を確立する。

(3)－3 フェリティン塗布液の組成確立

リソテックで行う塗布試験のフィードバックを受け、酢酸アンモニウム濃度等塗布液組成の決定を行う。

1－2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

(1) 研究組織

統括研究代表者（P L）

リソテックジャパン株式会社 アナリシス・サイエンス・グループ 副グループ長 門井 幹夫

副統括研究代表者（S L）

国立大学法人東北大学 流体科学研究所 教授 寒川 誠二

再委託先、研究者氏名

リソテックジャパン株式会社

ナノサイエンスグループ 副グループ長 門井 幹夫

ナノサイエンスグループ グループ員 武内 翔

ナノサイエンスグループ グループ員 太田 陽介

ナノサイエンスグループ グループ員 松本 陽子

ナノサイエンスグループ グループ員 南 紘子

SPP テクノロジーズ株式会社

マーケティング部 担当部長 野沢 善幸

製造部 次長 富阪 賢一

技術部 プラズマ基礎技術グループ グループ長 宮崎 俊也

技術部 プラズマ基礎技術グループ マネージャー 藤井 竜介

技術部 プラズマ基礎技術グループ リャオ ブライアン

技術部 機械設計グループ 砂場 啓佑

技術部 機械設計グループ 向井 剛史

技術部 機械設計グループ 稲田 照雄

技術部 機械設計グループ 柳 雅英

技術部 機械設計グループ 本多 史誉

営業部（補助員） 田淵 明日子
 技術部 プロセスグループ（補助員） 鶴木 愿
 住友精密工業株式会社 資材部（補助員） 前川 和美
 長瀬産業株式会社
 ナガセ R&D センター 基盤研究課 統括 曾田 匡洋
 ナガセ R&D センター 基盤研究課 研究員 田中 麻美
 国立大学法人東北大学
 流体科学研究所 グリーンナノテクノロジー研究分野 教授 寒川 誠二
 流体科学研究所 グリーンナノテクノロジー研究分野 技術職員 尾崎 卓哉
 流体科学研究所 グリーンナノテクノロジー研究分野 博士研究員 大堀 大介
 独立行政法人産業技術総合研究所
 ナノエレクトロニクス研究部門 新材料デバイス集積グループ長 遠藤 和彦
 ナノエレクトロニクス研究部門 ミニマルシステムグループ長 原 史朗
 ナノエレクトロニクス研究部門 ミニマルシステムグループ 主任研究員
 クンブアン・ソマワン
 ナノエレクトロニクス研究部門 新材料デバイス集積研究グループ 主任研究員
 水林 亘
 ナノエレクトロニクス研究部門 招聘研究員 野田 周一

2) 管理体制

事業管理者

一般社団法人研究産業・産業技術振興協会
 （経理担当者） 総務部 松田 香織
 （業務管理者） 事務局長 獅山 有邦
 総務部長 松岡 太郎
 企画交流部 守谷 哲郎

間接補助先

リソテックジャパン株式会社
 （経理担当者） 総務・経理グループ 瀬下 由美子
 （業務管理者） 総務・経理グループ統括 土本 克美
 アナリシス・サイエンス・グループ 副グループ長 門井 幹夫
 SPP テクノロジーズ株式会社
 （経理担当者） 業務部 部長 菊池 隆吉
 （業務管理者） マーケティング部 担当部長 野沢 善幸
 長瀬産業株式会社
 （経理担当者） 企画開発課 統括 野本 史樹
 （業務管理者） 基盤研究課 統括 曾田 匡洋
 独立行政法人産業技術総合研究所
 （経理担当者） 総務本部経理部 経理決算室長 小河原 良雄
 （業務管理者） ナノエレクトロニクス研究部門 部門長 中野 隆志
 国立大学法人東北大学
 （経理担当者） 流体科学研究所 経理係長 菅生 博子

3) アドバイザー

セントラル硝子株式会社

化学研究所 主任研究員 菊池 亜紀応

独立行政法人産業技術総合研究所

イノベーション推進本部 地域連携推進部中小企業連携室 産業技術指導員 鈴木 孝和

1-3 成果概要

(1) バイオテンプレート加工の課題対応

「アニール方法の開発」に取り組み、ミニマルコーターで塗布を行った後、実験用パージベーク炉を使って種々のアニール条件でサンプルを作成し、XPS 測定によってタンパク質の除去状況を確認した。その結果、400℃で5分以上酸素雰囲気ベークを行う事により、タンパク質が除去できることがわかった。また、アニールの前後で同一カ所の SEM 観察を行い、アニールによりフェリチン粒子配列の変化が起きていない事を確認した。

これらの結果により、当初計画した目標を達成した。

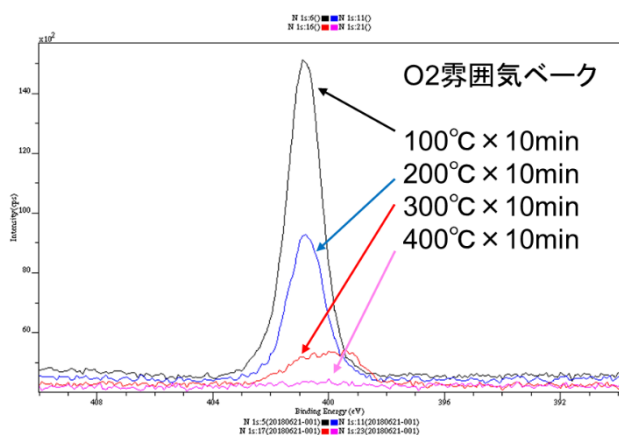


図 1-3-1 タンパク質除去率のアニール温度依存性
(XPS による N1s の測定結果より)

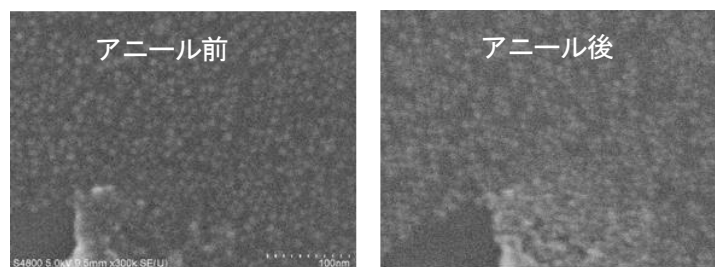


図 1-3-2 アニール前後のフェリチン粒子配列
SEM 観察

(2) 中性粒子ビームエッチングの課題対応

ミニマル装置化：

- ・各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計を実施。実験チャンバの評価結果を元に各種改良を実施。プラズマソース設計に反映した。
- ・新制御システム対応ソフトウェアは、ミニマルファブ規格ユーザーインターフェースに準拠し、中性粒子ビームエッチング装置向けの新規設定を追加し完成した。
- ・以上をミニマル筐体フレーム内に組み込み、製作を完了した。

課題解決、性能確認：

- ・ エッチングレートの安定化：製品版プラズマソースでは、ソースチューブの大きさの見直し、上部電極のカーボン化等のハードウェアの最適化により、チャンバ開放後 3 時間ほどのコンディショニングでエッチングレートはほぼ安定し、エッチング残渣も見られないことを確認。
- ・ 中性化率測定：新カロリメーターを用い、中性化率の再測定を実施。ウエハ室圧力が 0.6Pa 条件で 82～90%の中性化率を確認した。
- ・ フェリチンパターンエッチング評価：リソテックジャパン殿によるフェリチンパターン塗布、及びアニール後、東北大により SiO₂ 膜を除去したフェリチンパターンを本装置でエッチングを行い、シリコンナノピラー構造の異方性加工を実現した。

(3) バイオテンプレート薬剤開発の課題対応

フェリチンの精製方法に関しては、既に確立していたゲルろ過法と新たに取り組んだ UF 膜法の比較によって、ゲルろ過法の方が優れていることを明らかにした。塗布液組成に関しては、各種助剤の検討により、安価なグリセロールを 1%の濃度で添加することによって、高密度かつ精緻な整列を実現した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

一般社団法人研究産業・産業技術振興協会
企画交流部 守谷哲郎
電話 029-886-3652 FAX 029-886-3653
E-mail : moriya@jria.or.jp

第2章 本論

2-1 バイオテンプレート加工の課題対応

リソテックジャパン株式会社

課題と目標

開発項目（課題）	達成目標
① -1 塗布方法の開発	1モノレイヤー2次元結晶を実現する。1辺10 μm の矩形領域内で $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 以上の密度の2次元結晶構造配列を得る。乾燥によるノズル詰り防止を行う。
① -2 エッジリンス方法の開発	周辺0.5mm以内を除去する 除去部に金属汚染が無いことと確認する
① -3 アニール方法の開発	アニール後に自己組織化構造に変異が無いこと タンパク質が除去できていること

表 2-1-1 達成目標

<<平成28年度>>

課題①-1 塗布方法の開発

まずは東北大で実績のある、手作業による塗布条件を再現し、フェリチン粒子の2次元配列を再現できることを確認した。

既存のミニマルコーターを改造し、レジストとは異なる薬液を使用するために専用の塗布カップを導入すると共に、温湿度制御機構を追加して塗布テストを開始した。

一部では2次元配列を観察する事が出来たが、ウェーハ上の広い範囲に渡って綺麗に配列させる条件はまだ見つからなかった。

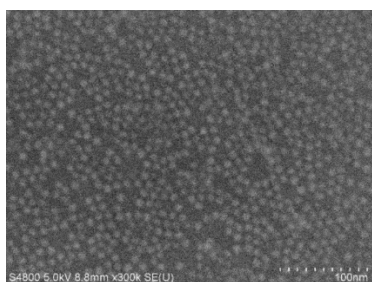


図 2-1-1 卓上コーター
による塗布結果
(粒子密度 $5.65 \times 10^{11} / \text{cm}^2$)

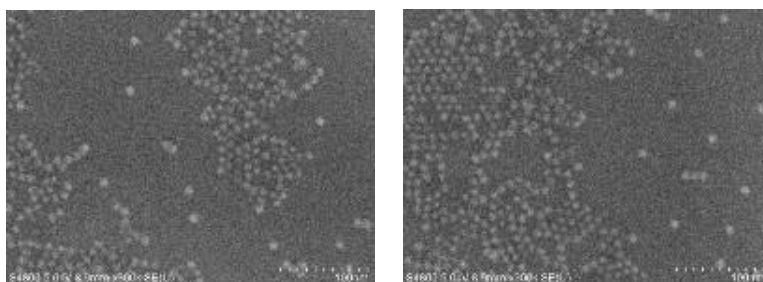


図 2-1-2 ミニマルコーターによる塗布結果

課題①-2 エッジリンス方法の開発

既存のミニマルコーターに、レジスト用とは異なるリンス液を使用するために専用のラインを導入し、エッジリンス液として適切な薬液を選定するためのテスト環境を整えた。

<<平成29年度>>

課題①-1 塗布方法の開発

ミニマルコーターで様々な条件による塗布テストを実施し、ウェーハ全体にわたりフェリチン粒子の2次元配列を実現し、目標を達成した。

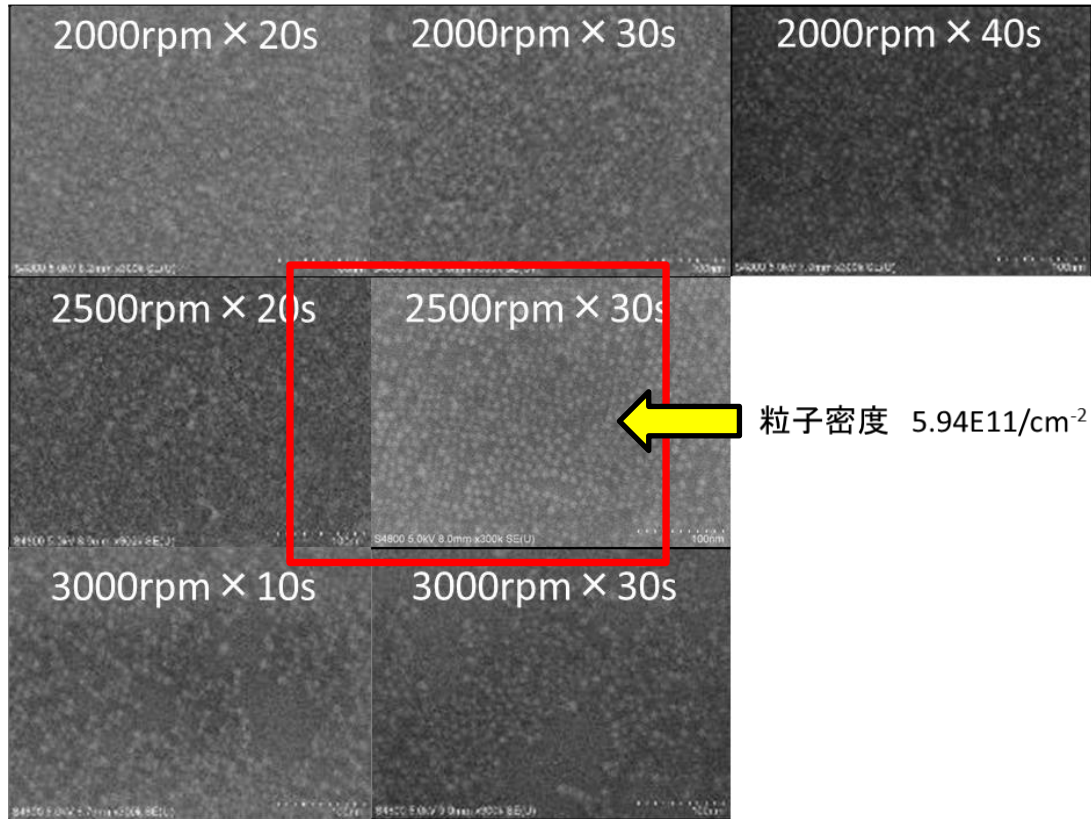


図 2-1-3 塗布条件の最適化

課題①-2 エッジリンス方法の開発

塗布したフェリチン粒子を効果的に除去するリンス液の選定を行い、周辺 0.5mm 以内を除去しながらウェーハ中心エリアにリンス液を飛散させないリンス条件（ノズル径、リンス液量、ウェーハ回転数など）を探索した。その結果、1.5%アンモニア水溶液によるエッジリンスで、周辺 0.5mm 以内のフェリチンを除去し、且つ除去部に金属汚染が残っていない事を確認し、目標を達成した。



図 2-1-4 エッジリンス後のウェーハ写真

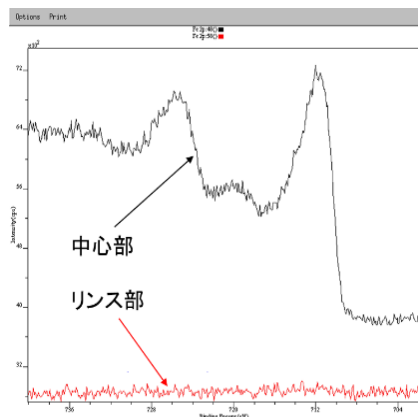


図 2-1-5 XPSによるFe2pの計測結果
リンス部にFeの残留が無い事を確認

課題①-3 アニール方法の開発

ミニマルコーターで塗布したサンプルを、酸素雰囲気下でアニールテストするためのパージベーク炉を作成し、実験によりアニール条件を確立するための環境を整えた。



図 2-1-6 テスト用パージベーク炉

<<平成30年度>>

課題①-1 塗布方法の開発

本課題についてはH29年度の研究開発により、ミニマルコーターにおいて $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上の密度の2次元結晶構造配列を実現し、目標を達成している。

課題①-2 エッジリンス方法の開発

本課題についてはH29年度の研究開発により、アンモニア水溶液を使用したエッジリンス条件を確立し、周辺0.5mm以内の幅でのフェリチン粒子除去と、除去部の金属汚染が無い事を確認し、目標を達成している。

課題①-3

実験用パージベーク炉を使って種々のアニール条件でサンプルを作成し、XPS 測定によってタンパク質の除去状況を確認した。その結果、400℃で5分以上酸素雰囲気ベークを行う事により、タンパク質が除去できることがわかった。また、アニールの前後で同一カ所の SEM 観察を行い、アニールによりフェリチン粒子配列の変化が起きていない事を確認した。

これらの結果により、当初計画した目標を達成した。

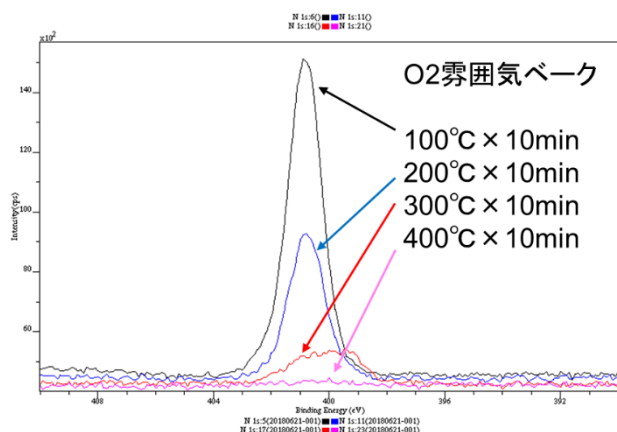


図 2-1-7 タンパク質除去率のアニール温度依存性
(XPS による N1s の測定結果より)

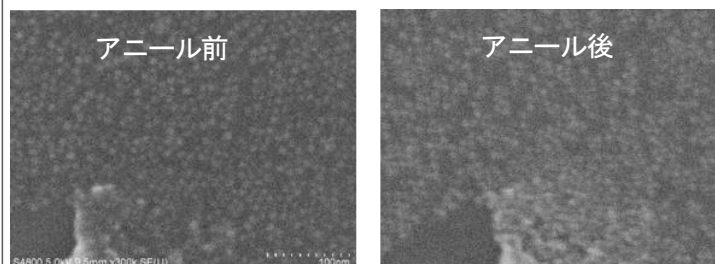


図 2-1-8 アニール前後のフェリチン粒子配列
SEM 観察

2-2 中性粒子ビームエッチングの課題対応

SPP テクノロジーズ株式会社

<<平成28年度>>

【課題】

- ・中性粒子ビームエッチング装置の反応室をミニマル化することにおいては、ただサイズを小さくしただけでは、無欠陥加工が可能な中性粒子ビームエッチング装置とはならない。
- ・プラズマソースサイズに応じた印加 RF 周波数の設定に加え、中性粒子ビーム生成のための各種要素技術 (※) をミニマル装置に展開することが必要。
(※パルス印加システム、中性化電極、及び中性化電極への RF 印加システム、DC バイアス電極、反応室、試料台等)
- ・上記各種要素技術を組み入れたミニマルソースでの確実なプラズマ着火、放電安定性の確認に加えて、ミニマル装置での中性化率測定方法の確立と検証も必要。
- ・本年度は加工ダメージの無い中性粒子ビームを生成し得るプラズマを再現させるための評価用プラズマチャンバを製作し、各種プラズマ基礎評価を実施。

【平成28年度の目標】

期間	達成目標	内容
1 年目 (2016年9月 ～2017年3月)	・ 主要部品の購入とソース部製作。 ・ プラズマ密度 1×10^{11} 以上。	1) パルスプラズマを生成させるプラズマソース、及びRF電源システムの開発 2) 中性化電極設計、及び中性化電極へのRF印加システムの開発 3) バイアス電極の設計

表 2-2-1 達成目標

【開発の進め方】

- ① ミニマル Si-DRIE, Metal エッチャー向けに開発した小型 RF システム、小径 ICP ソースをベースにする。
- ② 実験チャンバを製作し、中性粒子ビームエッチング装置向けの要素開発を実施。
(パルス印加システム、ソース設計、中性化電極設計、RF 印加システム、DC バイアス電極、反応室、試料台等)
- ③ 実験チャンバは実験効率向上のためプラズマ密度、中性化率等を測定するチャンバとエッチング性能を確認するチャンバの 2 チャンバを製作。

【成果①：実験用チャンバ設計、製作】

ミニマル中性粒子ビームエッチング装置仕様を元に、実際の実験用チャンバを設計、製作。

図 2-2-1 に実験チャンバ装置外観を示す。

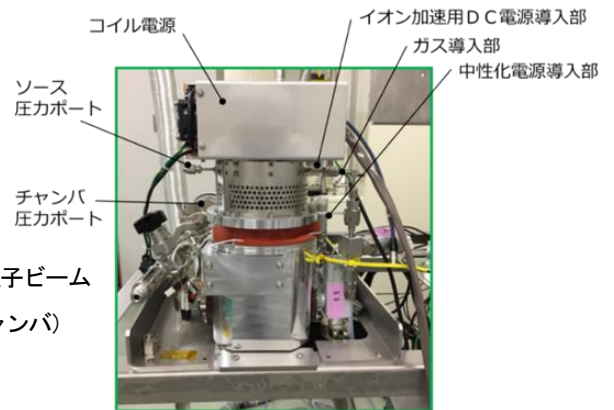


図 2-2-1 ミニマル中性粒子ビームエッチング装置（実験チャンバ）

【成果②：評価用装置の設計・製作】

- ・ 実験効率向上のため 2 チャンバ製作（①測定（実験）チャンバ、②処理チャンバ）
- ・ プラズマ生成室や反応室のベースは ミニマル向け小径 ICP ソースとする。
- ・ 下記、図 2-2-2、図 2-2-3 に各々コンセプト図、設計図を示す。

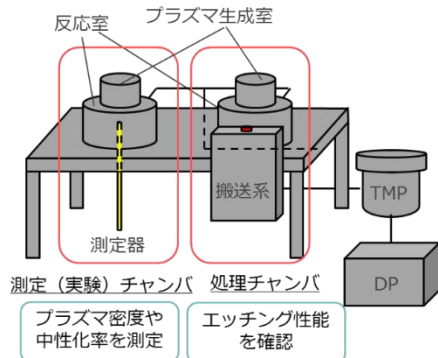


図 2-2-2 評価用装置のコンセプト図

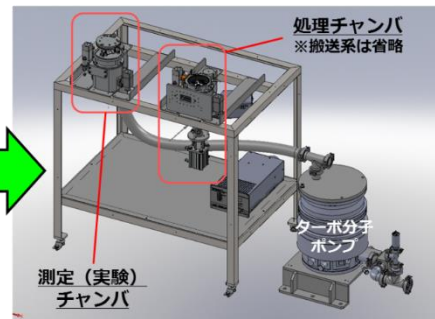


図 2-2-3 コンセプト図を元にした評価用装置の設計図

- ・ 図 2-2-3 の実験・処理チャンバ設計図を元に評価用装置を製作。（図 2-2-4）

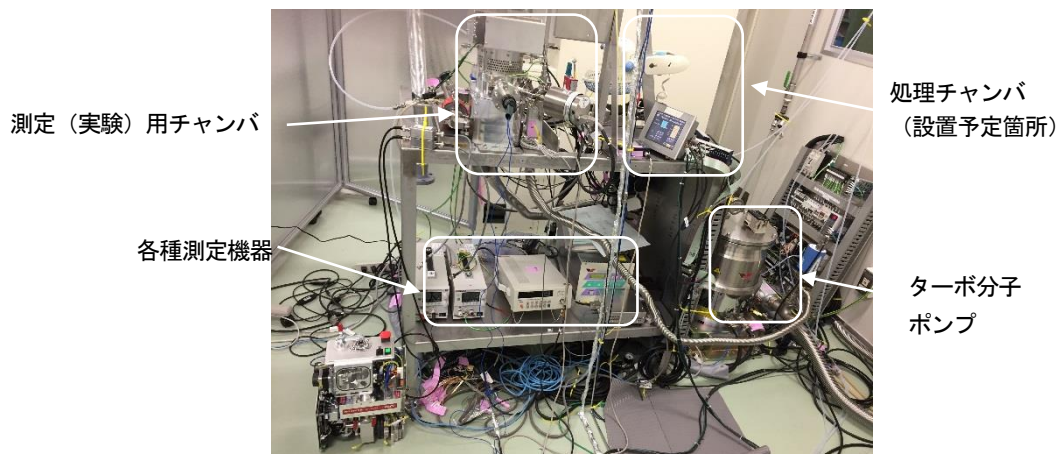


図 2-2-4 ミニマル中性粒子ビームエッチング 評価用装置

【成果③：実験用チャンバによるプラズマ放電評価】

実験用チャンバによるプラズマ放電評価（パルス印加条件）を実施。（図 2-2-5）

中性粒子ビーム生成のための各種要件を満たし、Ar プラズマにて安定して放電することを確認。

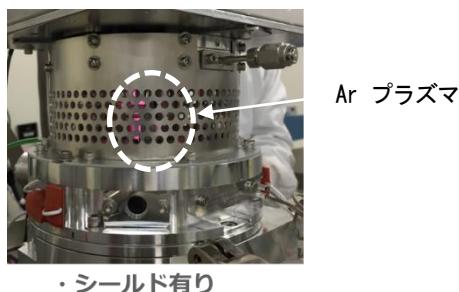


図 2-2-5 実験チャンバによる Ar プラズマ放電確認

【成果④：ソース電源へのパルス印加状況確認】

成果③で確認したプラズマ放電条件でのソースへのパルス印加状況をオシロスコープでモニタした結果を示す。（図 2-2-6）

上記プラズマ条件で使用した 10KHz、Duty 比 50% のパルスを出力していることを確認。

図 2-2-7 には、さらに種々の Duty 比においても安定に出力し、かつ安定したプラズマ放電も確認。

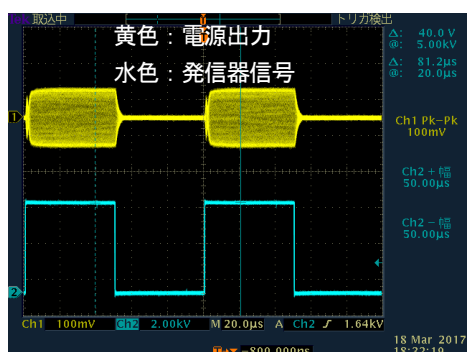
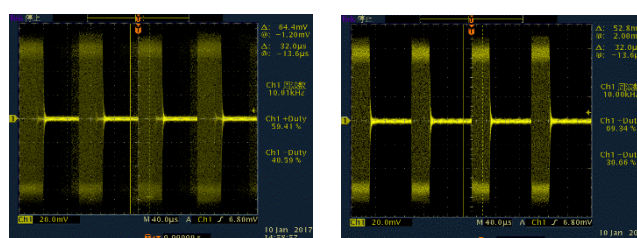


図 2-2-6 ソース電源 パルス印加状況

※パルス周波数：10KHz、Duty 比：50%
(On/OFF=50us/50us)



Duty 比：40%
(On/OFF=40us/60us)

Duty 比：30%
(On/OFF=30us/70us)

図 2-2-7 ソース電源 パルス出力状況

【成果⑤：プラズマ測定機器の設計・製作】

各種プラズマ測定を実施するためにミニマルソース用のプラズマ測定機器を製作。

図 2-2-8 はミニマル装置向けに内製したプラズマ密度を測定するプラズマ吸収プローブ (Plasma absorption probe) を示す。

図 2-2-9 には中性化率を測定するためのファラデーカップ、及びそれを実験チャンバに取り付けている状態を示す。

(ファラデーカップは東北大寒川研が製作。測定のための取り付け治具等は SPT が製作)

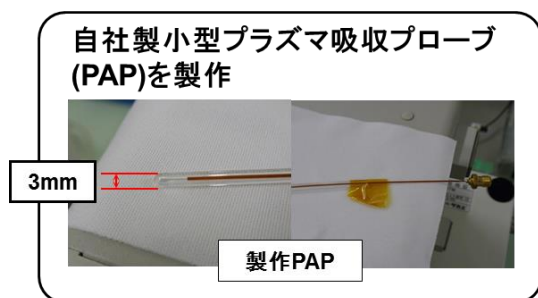


図 2-2-8 ミニマル装置対応プラズマ吸収プローブ

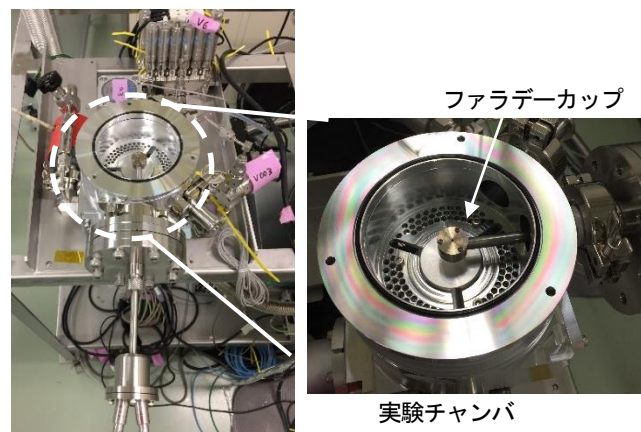


図 2-2-9 実験チャンバ（ファラデーカップ導入図）

ファラデーカップとカロリメーターを使用し、中性化率の測定を開始。
平成 29 年度は、上記測定機器を使用し、中性化率、プラズマ密度測定を実施しつつ、各種計測器の改善、改良も継続実施した。

【成果⑥：プラズマ密度測定結果】

ミニマル装置向けに内製したプラズマ吸収プローブ（図 2-2-8）を用い、今回のミニマル中性粒子ビームエッチング装置（実験チャンバ）のプラズマ密度を測定。

表 2-2-2 にプラズマ条件とプラズマ密度を示す。

表 2-2-2 プラズマ条件とプラズマ密度

圧力 (Pa)	Ar 流量 (sccm)	ソースパワー (W)	パルス条件	DC バイアス (V)	プラズマ密度 (cm ⁻³)
10	8	30	50%Duty, 10KHz (50μsON / 50μsOFF)	-100	2.00E+11

まず、中性化電極が無い状態で測定を実施。平成 28 年度の目標であった、 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 以上のプラズマ密度が達成できた。

<<平成 29 年度>>

【課題】

- ・平成 28 年度は加工ダメージの無い中性粒子ビームを生成し得るプラズマをミニマル装置で再現させるため、各種要素技術を盛り込んだ評価用プラズマチャンバを製作し、Ar によるパルス変調プラズマ放電が安定して生成することを確認した。
- ・平成 29 年度はその実験用チャンバを用い
 - 1) Cl₂ の中性粒子ビームによるシリコン異方性エッチングを実現させるため、安定な Cl₂ パルス変調プラズマを生成させる。
 - 2) さらに生成した Cl₂ 負イオンを効率よく中性化電極へ導入させ、かつ中性粒子ビームも効率よく基板に到達させるための高周波系ハードウェアの開発を行う。
 - 3) 中性化率測定を実施し、90%以上の中性化率を持つ中性粒子ビームが生成できる中性化電極の

設計を行う。

- 4) Cl₂ プロセスによるシリコン異方性エッチングを確認し、上部 DC 電極、および中性化電極に印加するバイアスパワーを変えることでエッチングレートが可変できることを示す。

【平成 29 年度の目標】

中性粒子ビームエッチング装置の開発	目標仕様： 中性化率90%以上の中性粒子ビームの生成、バイアスDC印加によるエッチレートの可変
開発項目	項目ごとの技術的目標値
②-1 RF電源システムの開発、および、パルスプラズマの開発	反応室設計とRF電源の検討を行い、プラズマ密度 1×10^{11} 以上の密度を持つパルスプラズマを生成する。
②-2 中性化電極の設計と電極へのRF印加システムの開発	中性化電極の設計と中性化電極へのRF印加システムの開発を行い、中性化率90%以上の中性粒子ビームを生成する。
②-3 バイアス電極の設計	イオンを加速して中性化電極に導くための、DC電極の設計と電源システムの開発を行う。シリコンのエッチングレートがバイアス印加により可変することを実証する。

表 2-2-3 目標仕様

【実験装置について】

評価用プラズマチャンバに真空搬送ロボット (Vac-PLAD) を搭載。

エッチングチャンバに真空ロードロック室を付属させることで、エッチングチャンバ内を常にクリーンな状況に維持し、エッチング前のプラズマシーズニングが実施できることで、チャンバ内壁からの出ガス等を抑制し、中性粒子ビームによる低ダメージシリコンエッチングが安定に再現よくできるようになった。

【成果①：SF₆ および Cl₂ パルス変調プラズマの安定放電を確認】

シリコンエッチングのためのプロセスガスである SF₆、Cl₂ において、中性粒子ビーム生成のための各種要件（パルス印加、中性化電極に RF 印加、上部電極に DC バイアス印加）を満たして、安定したパルス変調プラズマ放電を確認。（図 2-2-11）

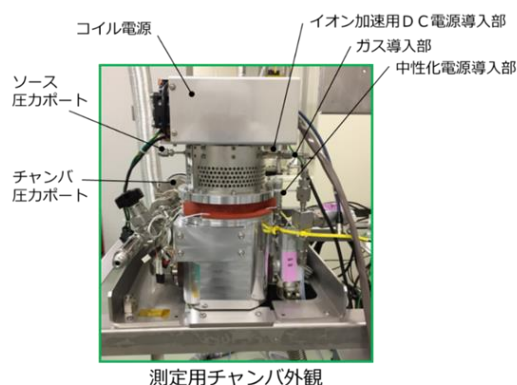


図 2-2-10 ミニマル中性粒子ビームエッチング装置（実験（測定用）チャンバ）



SF₆プラズマ放電状態



Cl₂プラズマ放電状態

図 2-2-11 SF₆ および Cl₂ パルス変調プラズマの安定放電結果

【成果②：Cl₂ プロセスによるシリコン異方性エッチングを確認】

- ・ 中性化電極を付けて Cl₂ プロセスによるシリコンの異方性エッチングを実施。ビームによるシリコンの異方性エッチングを確認した。（図 2-2-12）

- ・プロセス条件の適正化で、エッチング残渣の無い形状も確認。（図 2-2-13）
※エッチング残渣発生の要因については引き続き調査継続。

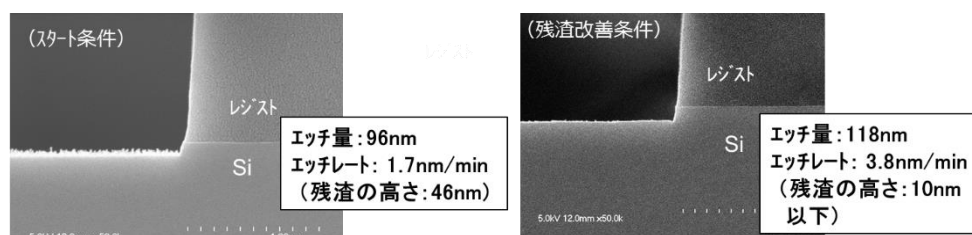


図1 Cl2⁷ 0t⁸ Siエッチング形状【スタート条件】
図 2-2-12 Cl2 プロセス Si エッチング形状
【スタート条件】

図2 Cl2⁷ 0t⁸ Siエッチング形状【残渣改善条件】
図 2-2-13 Cl2 プロセス Si エッチング形状
【残渣改善条件】

【成果③： シリコンエッチングのバイアスパワーによるレート可変の確認】

中性化電極への印加パワー（バイアスパワー）を変えた場合のシリコンエッチングレートを測定。

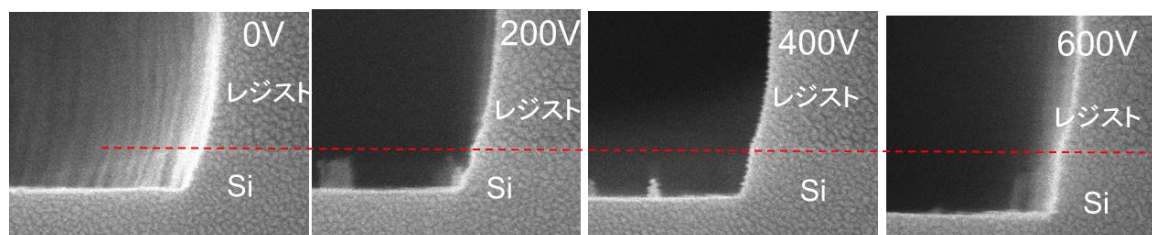


図 2-2-14 Cl2 プロセス Si エッチング形状
(中性化電極印加パワー依存性)

表 2-2-4 エッチングレートの中性化電極印加パワー依存性

中性化電極印加パワー	0V	200V	400V	600V
エッチレート (nm/min)	2.4	2.5	2.9	3.7

中性化電極印加パワー（バイアスパワー）増加に伴い、シリコンエッチングレートが増加。エッチレートが可変であることを確認。ビーム（中性粒子ビームあるいはイオンビーム）でシリコン異方性エッチング加工ができていることを確認できた。（図 2-2-14、図 2-2-15）

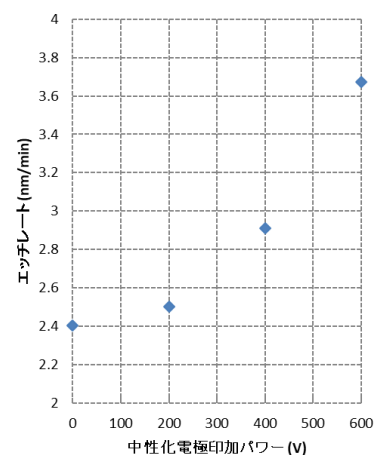


図 2-2-15 エッチングレートの中性化電極印加パワー依存性

【成果④： ファラデーカップによる残留イオン電流フラックスの測定】

平成28年度に東北大学製作の小型化カロリメータ、及びファラデーカップを準備し、ミニマル中性粒子ビームエッチング装置で中性化率測定を実施。

しかし、得られた中性化率については計測上に課題の有る結果であった。よって、まずファラデー

カップによる中性化電極下の残留イオンフラックスを測定し、90%以上の中性化率を持つ東北大の装置の結果と比較する方向で進めることとした。

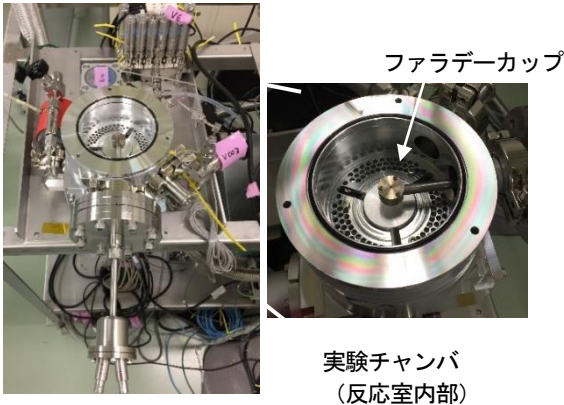


図 2-2-16 実験チャンバ（ファラデーカップ導入図）

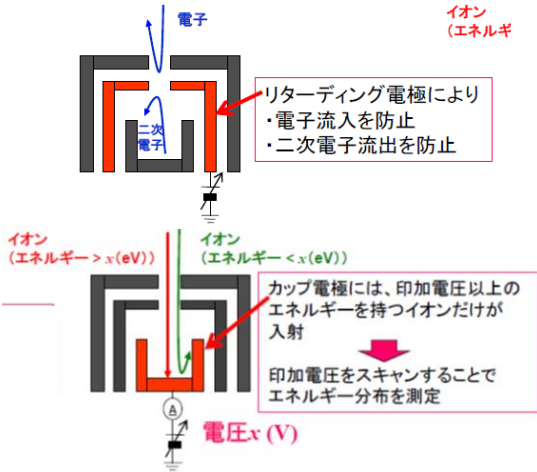


図 2-2-17 リターディング電極付ファラデーカッ

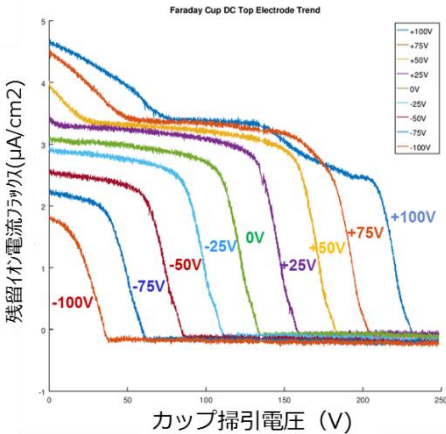


図 2-2-18 カップ 掃引電圧に対する残留イオン電流フラックス

表 2-2-5 測定結果

上部電極 DCBias	残留イオン 電流フラックス (最大値) (uA/cm ²)	残留イオン 電流フラックス (最小値) (uA/cm ²)	残留イオン 電流 (最大値) (nA)	残留イオン 電流 (最小値) (nA)	ピーク エネルギー (eV)
+100V	4.69	-0.14	36.86	-1.09	219.60
+75V	4.50	-0.10	35.34	-0.82	192.70
+50V	3.98	-0.08	31.30	-0.65	170.58
+25V	3.35	-0.07	26.30	-0.56	146.08
0V	3.10	-0.11	24.35	-0.90	121.54
-25V	2.90	-0.17	22.81	-1.34	97.81
-50V	2.58	-0.20	20.29	-1.61	75.03
-75V	2.27	-0.22	17.82	-1.72	50.66
-100V	1.82	-0.22	14.27	-1.75	29.88

ファラデーカップによる中性化電極下の残留イオン電流フラックスを測定。（図 2-2-18）

東北大装置 (※) の残留イオン電流フラックスは、約 30 (uA/cm²) 。

(※) 中性化率 90%以上、プラズマ密度：1×10¹¹/cm³以上。

東北大装置と比べてもミニマル中性粒子ビームエッチング装置は十分低い値 (1.82～4.69uA/cm²) であることが確認できた。（表 2-2-5）

【成果⑤：ファラデーカップによる残留イオン電流フラックス値からの中性化率測定】

3 mm厚の中性化電極を準備し、同様に中性化電極下の残留イオン電流フラックスをファラデーカップで測定。アスペクト比の低い3 mm厚の中性化電極ではプラズマは遮蔽できるが、残留イオン電流はプラズマ中のイオン電流と仮定できるので、ラフな計算ではあるが 10 mm厚中性化電極での残留イオン電流値との比から中性化率を簡易的に測定することとした。

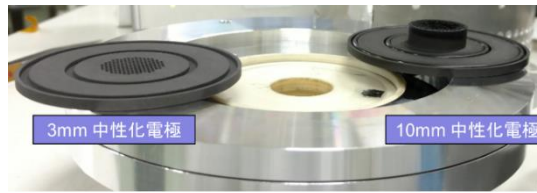


図 2-2-19 3mm 厚、10mm 厚 中性化電極

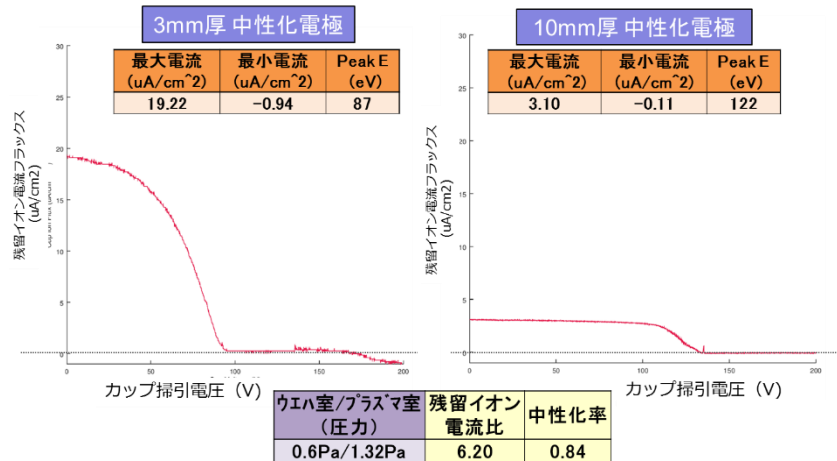


図 2-2-20 3mm厚電極（左）と 10mm 厚電極での残留イオン電流フラックス

3mm 厚中性化電極では中性化率：0%と仮定して、3mm 厚と 10mm 厚での残留イオン電流フラックスの比率から中性化率を簡易的に測定した結果、中性化率 84%の結果を得た。（図 2-2-20）
3mm 電極での中性化率を 0%と仮定した結果なので、84%以上の中性化率と推定できる。

<<平成 30 年度>>

【課題】

- 平成 29 年度は実験用中性粒子ビームエッチングチャンバーにおいて、安定な Cl₂ パルス変調プラズマの生成を確認。その Cl₂ プロセスによるシリコン異方性エッチングの実施と中性化電極に印加するバイアスパワーを変えることでエッチングレートが可変できることを示した。
加えてファラデーカップを用いた中性化率測定を実施し、3mm 厚と 10mm 厚の中性化電極下での残留イオン電流フラックスの比率から Ar プラズマ条件で簡易的な方法ながら中性化率 84%の結果を得た。
- 平成 30 年度は 1 年目、2 年目の各目標を満たした上で、下記に示す中性粒子ビームエッチング装置のミニマル装置化への対応を行い、ミニマル規格に準拠した中性粒子ビームエッチング装置を製作する。
 - 1) 各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計
 - 2) 新制御システム対応ソフトウェア開発
- 加えて、課題解決、性能確認として、エッチングレートの安定化評価と、新たに改良し製作したカロリメーターを用いた中性化率の再測定を実施。
また、完成したミニマル中性粒子ビームエッチング装置にて、フェリチンパターンを塗布したシリコン基板のエッチングを実施し、シリコンナノピラーの加工を実施。

【平成30年度の目標】

期間	達成目標	内容
3年目 (2018年4月 ～2019年3月)	②－4 ミニマル装置化 1年目、2年目の各目標を満たした上で、 装置のミニマル規格への対応 課題解決、性能確認	1) 各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計 2) 新制御システム対応ソフトウェア開発 3) ミニマル装置製作 1) エッチングレート安定化 2) 中性化率測定（カロリーメータによる再測定） 3) フェリチンパターンのエッチング及び、ダメージ測定

表 2-2-6 達成目標

【成果① 各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計】

実験チャンバによる評価結果を元に各種改良を実施。プラズマソース設計に反映した。

【成果② 新制御システム対応ソフトウェア開発】

ミニマルファブ規格のユーザーインターフェースに準拠。

中性粒子ビームエッチング装置向けの下記に示す新規設定項目を追加。（図 2-2-21）

- 1) パルス設定
- 2) 中性化電極（パワー、周波数設定）
- 3) 上部電極 DC バイアスパワー、
- 4) プラズマ室圧力計モニタ等。

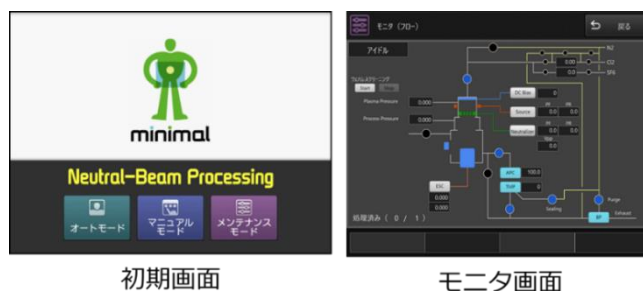


図 2-2-21 ソフトウェア画面抜粋(初期画面、モニタ画面、レシピ編集画面)

【成果③ ミニマル装置製作】

1年目、2年目の各目標を満たし、各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計を施し、新制御システム対応ソフトウェアをインストールしたミニマル装置を製作。（図 2-2-22）



図 2-2-22 ミニマル中性粒子ビームエッチング装置

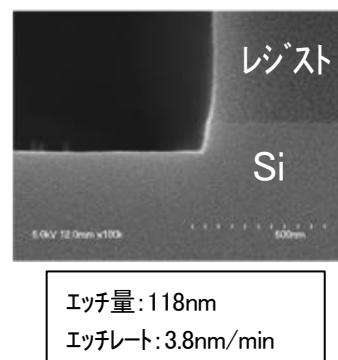


図 2-2-23 シリコンエッチング結果

製作したミニマル中性粒子ビームエッチング装置において、シリコンのエッチングを実施した結果、実験チャンバで得られた残渣の無い異方性エッチング加工が再現できていることを確認。(図 2-2-23)

【成果④ エッチングレートの変動安定化】

- ・プラズマエッチング装置では反応生成物のチャンバ壁付着等によるチャンバ雰囲気の変動によりエッチングレート変動が見られることが有り、安定稼働のためにはプラズマクリーニング、コンディショニング等を実施、運用している。
- ・今回のプラズマソースにおいても、同一サンプルを同一プロセス条件でエッチングし、そのエッチングレート変動状況をモニタ。その結果を運用方法の最適化、ハードウェア改善にフィードバック。

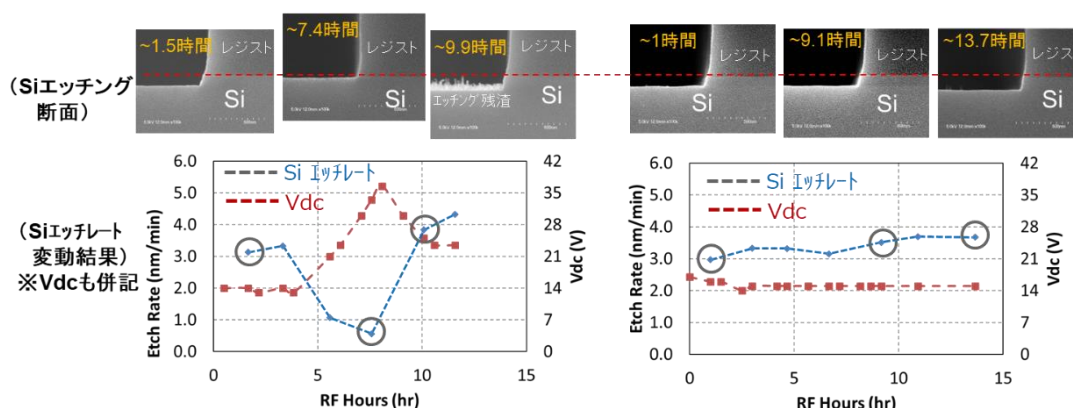


図 2-2-24 シリコンエッチングレートモニタ結果
(実験機プラズマソース)

図 2-2-25 シリコンエッチングレートモニタ結果
(製品版プラズマソース)

- ・実験機プラズマソースではエッチングレートの大きな変動や、エッチング残渣が見られる場合があった。(図 2-2-24)
- ・チャンバパーツ、内壁材料等の適正化により、エッチング残渣等の発生を抑制でき、エッチングレートの変動安定化を達成した。(図 2-2-25)

【成果⑤ 新カロリメーターによる中性化率の再測定】

平成29年度、カロリメーターによる中性化率測定を実施したが、得られた中性化率については計測上に課題が有る結果であった。今回、高性能サーモパイルをベースとし改良した新カロリメーターを東北大殿に準備していただき、中性化率の再測定を実施。(図 2-2-26)

<新カロリメーター>

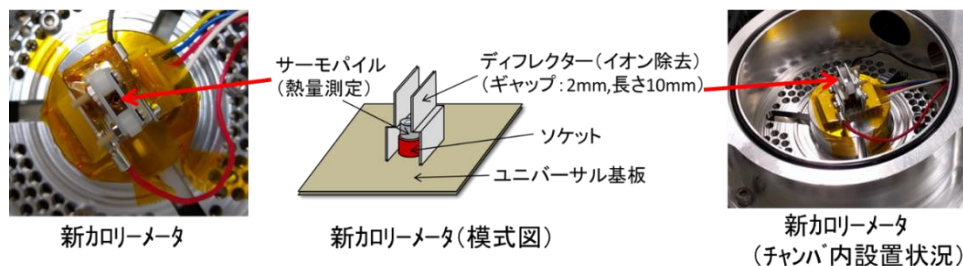


図 2-2-26 新カロリメーター

<測定方法>

上記カロリメーターを反応室に設置し、各種プラズマ条件での中性化電極下の入熱量を測定。

カロリーメーターに入る入熱量^(※)は下記で示される。

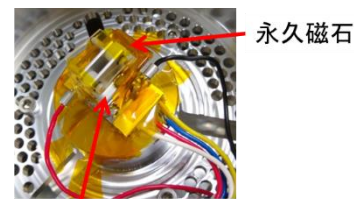
$$\text{※入熱量} = \text{光} + \text{電子} + \text{イオン} + \text{中性粒子}$$

ここで、光エネルギーフラックスはカロリーメーター上部にガラスカバーを設置し測定。(図 2-2-27)

電子は付属の永久磁石で除去し、イオンフラックスはディフレクタに電圧を印加することで除去した。

以上の条件で測定した入熱量を元に中性化率を下記の式で計算した。

$$\text{中性化率} \approx \frac{\text{熱量飽和値(デフレクタON、磁石)} - \text{熱量飽和値(ガラス、磁石)}}{\text{熱量飽和値(デフレクタOFF、磁石)} - \text{熱量飽和値(ガラス、磁石)}}$$



カロリーメーター上部に
ガラスカバー設置

図 2-2-27 新カロリーメーター

<測定結果>

図 2-2-28、表 2-2-7 にプラズマソースのパルス印加条件を振った場合のカロリーメーターへの入熱量の変化をディフレクタが ON の場合と OFF の場合で測定した結果と、そこから計算された中性化率を示す。

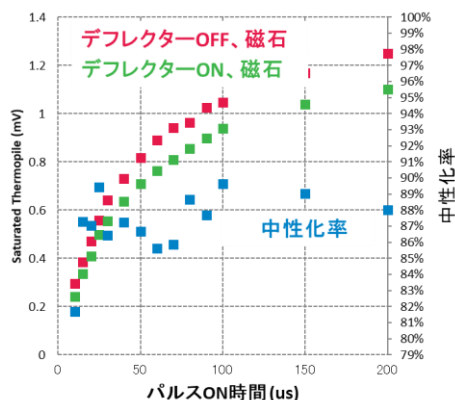


図 2-2-28 新カロリーメーターでの測定
結果

ON時間 (us)	熱量飽和値 [デフレクタOFF、磁石]	熱量飽和値 [デフレクタON、磁石]	中性化率
10	0.30	0.24	82
15	0.39	0.34	87
20	0.47	0.41	87
25	0.56	0.50	89
30	0.64	0.55	86
40	0.73	0.64	87
50	0.82	0.71	87
60	0.89	0.76	86
70	0.94	0.81	86
80	0.96	0.85	89
90	1.03	0.90	88
100	1.05	0.94	90
150	1.17	1.04	89
200	1.25	1.10	88

表 2-2-7 新カロリーメーターでの測定結果ま
とめ

- ・ パルス ON 時間を変えることで中性化率 82%~90%を達成。
- ・ 別に実施した中性化率のウエハ室圧力依存性評価では、今回の条件から高压にシフトさせると中性化率は増加することが判明。よって、今回の条件からウエハ室圧力が高い領域では中性化率は 90%以上と推定される。

【成果⑥ フェリチンパターンエッチング評価】

長瀬産業で合成したフェリチンをリソテックジャパン殿のミニマルコーターによりシリコン基板上に塗布、その後アニールを実施し、東北大で SiO₂ 膜を除去した Fe コアドットパターンのシリコン基板を準備。

今回製作したミニマル中性粒子ビームエッチング装置において Cl₂ 中性粒子ビームによりエッチングし、シリコンナノピラー構造の異方性加工を確認した。(図 2-2-29)

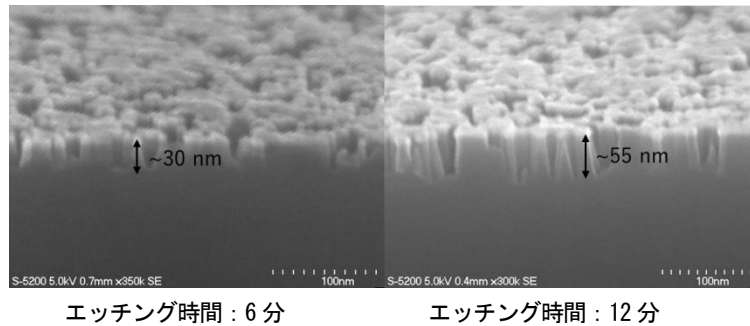


図 2-2-29 フェリチンパターンエッチング結果

2-3 バイオテンプレート薬剤開発の課題対応

長瀬産業株式会社

バイオテンプレートは微生物体内で合成されるため、微生物を培養する際に高濃度で使用する栄養素、特に無機塩類等が精製後に残留してしまう。このようなバイオテンプレートを実用化させるには、1) 大量生産微生物の構築、2) 工業生産可能な工程の確立、3) 金属粒子の充填率向上、4) 精製後の無機塩類の除去、5) 塗布液の開発および保存方法、等の課題の克服が必要である。本研究開発の目的の一つとして低コストでナノ構造が形成できるミニマル・バイオテンプレート形成装置を開発するには、微生物自体の生産量の向上と精製工程における回収率向上が鍵となり、それらに加えて精製工程の簡略化が求められる。特に収率の向上と純度の向上は、プロセスコスト低減化と、プロセスの高度化、加工精度の向上には必須であり、少なくとも収率 10%の達成と、純度 90%以上の達成が、半導体プロセスへの適用には必須である。そこで本事業では、平成 28 年度に収率 10%の達成、平成 29 年度に純度 90%以上達成、平成 30 年度に塗布液組成の確立、これらを目標に各種検討を行った。

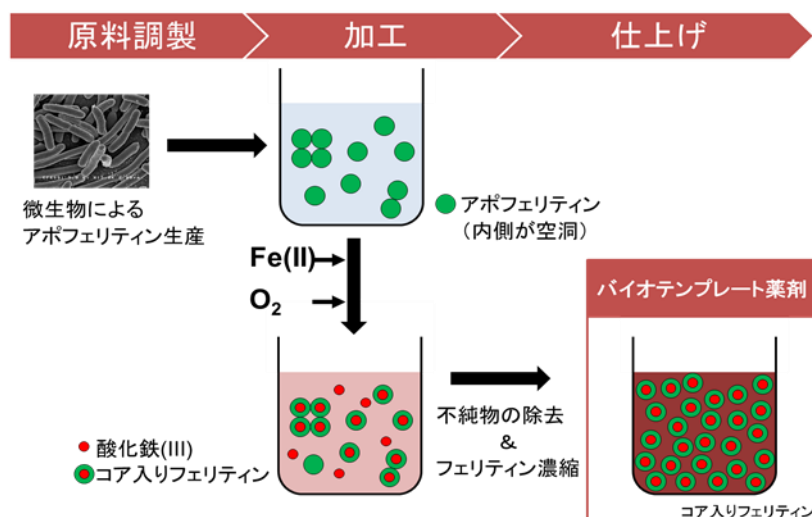


図 2-3-1 製造プロセス概要

<<平成 28 年度>>

平成 28 年度の開発項目とその目標を以下の表に示す。

開発項目	検討項目
収率の向上-反応条件	鉄コア入れ反応条件の最適化
純度の向上-前処理法	添加剤の影響
バイオテンプレート加工検討用 サンプル供給	他の研究実施機関の検討用にフェリティンサンプルを供給

表 2-3-1 平成 28 年度の開発項目

本事業採択前に長瀬産業(株)が開発した改良工程での最終収率は、微生物により生産されたアポフェリティン量(=全フェリティン量)の10%以下で、依然低い状態にある。また、純度(鉄コア入りフェリティン全量に占める1量体の割合)については80%程度であった。平成28年度は収率改善に向けてさらなる工程改良を施した。具体的には、精製工程においてフェリティンを安定化させる糖類を添加剤として用いて、鉄コア導入率の改善検討を行った。また、鉄入れ工程時の通気量、温度、攪拌速度等のパラメータを最適化することで、鉄コア導入フェリティンの収率改善を検討した。

鉄コア導入率の改善検討の結果を以下のグラフに示す。糖を添加せずに鉄コア入れ工程を実施した場合に比べ、二糖(スクロース、トレハロース、マルトース)を加えた場合には鉄コア導入率の向上が認められた。フェリティンを量子ドット作製用のマスク材として用いる際には高密度の鉄コア形成が求められていることから、本検討結果はフェリティンの品質向上に大きく寄与するものである。

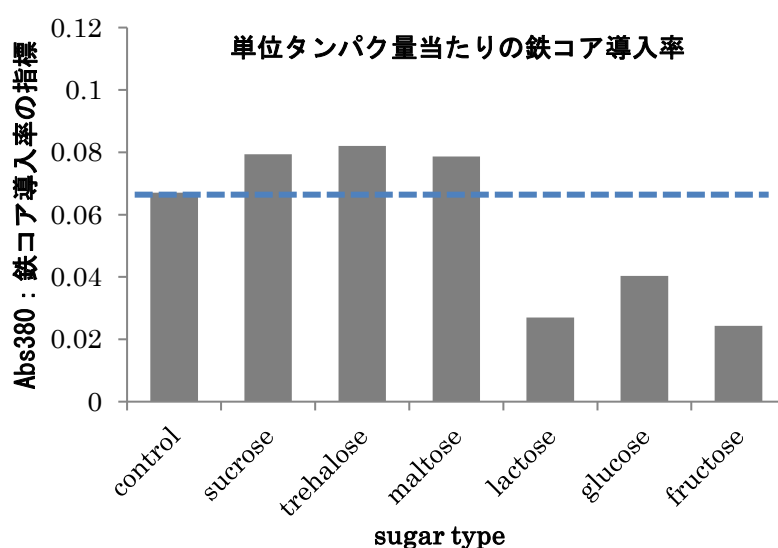


図 2-3-2 鉄コア導入率

次に、鉄入れ工程時の各種パラメータの検討結果を図 2-3-3 に示す。フェリティンのコア導入率は、反応温度が 15 度以下、空気供給量が 100 mL/min. 以上、Fe 添加量 4.2 mM 以上の条件の時に高い値を示した。

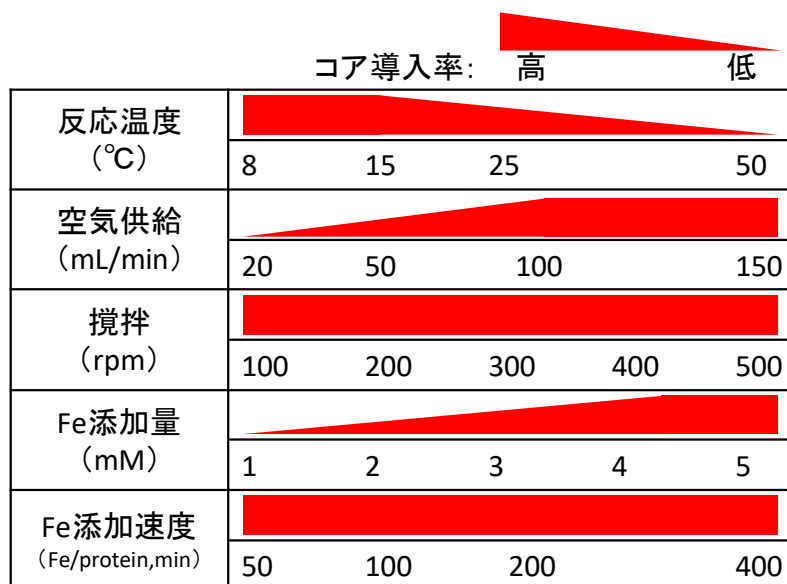


図 2-3-3 条件による鉄コア導入率の変化

これらの改良工程の導入により、最終的にコア入りフェリチンの収率は、改良前の 5%から 15%へと改善され、当初目標の 10%を大きく上回る成果を得た。

<<平成 29 年度>>

平成 29 年度の開発項目とその目標を以下の表に示す。

開発項目	検討項目
収率の向上-反応条件	これまでの 5 mg 製造から 100 mg 製造にスケールアップ
純度の向上-前処理法	精製前の添加剤等による前処理
純度の向上-UF 膜精製	UF 膜精製法の検討
バイオテンプレート加工検討用 サンプル供給	他の研究実施機関の検討用にフェリチンサンプルを供給

表 2-3-2 平成 29 年度の開発項目

ミニマル・バイオテンプレート形成装置を実用化するには、バイオテンプレート（フェリチン）の生産量向上と精製工程における回収率向上が鍵となり、それらに加えて精製工程の簡略化が求められる。平成 28 年度には、ラボスケールにおいて、フェリチンの収率を改良前の 5%から 15%へと改善し、当初目標の 10%を大きく上回る成果を得た。その際、ラボスケールでの 1 回の製造量はわずか 5 mg であり、工業生産可能なプロセスによる大量生産に目途をつける必要があった。実生産に目途をつけるためには、より大容量での生産方法の確立が必要であった。そこで平成 29 年度は上表に示した項目について検討を実施した。目標は、100 mg の製造スケールにおいて、少なくとも収率 10%かつ純度 90%以上の達成であった。

平成 29 年度は、工業生産への前段階として、1 回の生産量 100 mg 以上を可能とする製法を検討した。これまでの原料フェリチン含有液 80 ml の約 20 倍に相当する 1500 ml を元に各種検討を行い、その結果、1 回の製造で目標を大きく上回る 200 mg 以上の生産を可能とするプロセスを確立した。また、

得られたフェリチンの純度は95%以上であり、従来のプロセスで製造したフェリチンと遜色ない品質を保持していることが共同研究先へ提供したフェリチンによる試験結果で確認できた。

精製法	コア導入 反応容量 [mL]	アポ フェリチン [mg]	コア入り フェリチン [mg]	純度 [%]	収率 [%]
ゲル濾過	80	40	10.5	95	26
ゲル濾過	1500	750	206	95	27

表 2-3-3 純度と収率比較

次に、量産化の際にゲル濾過法よりも有利な UF 膜法を用いた精製方法を検討した。表 2-3-4 の通り、収率はほぼ同等であったものの、純度については11%下回る結果となった。

精製法	コア導入 反応容量 [mL]	アポ フェリチン [mg]	コア入り フェリチン [mg]	純度 [%]	収率 [%]
ゲルろ過	1500	750	206	95	27
UF 膜	1500	750	185	84	25

表 2-3-4 純度と収率比較

UF 膜法により製造したフェリチンサンプルをウェファへの塗布試験に供したが、ウェファ上にはきれいに整列しなかった。後の原因究明検討において、フェリチン製造の母体となる大腸菌の DNA がサンプル内に残留していることが判明した。現在、DNA を除く工程を検討中である。

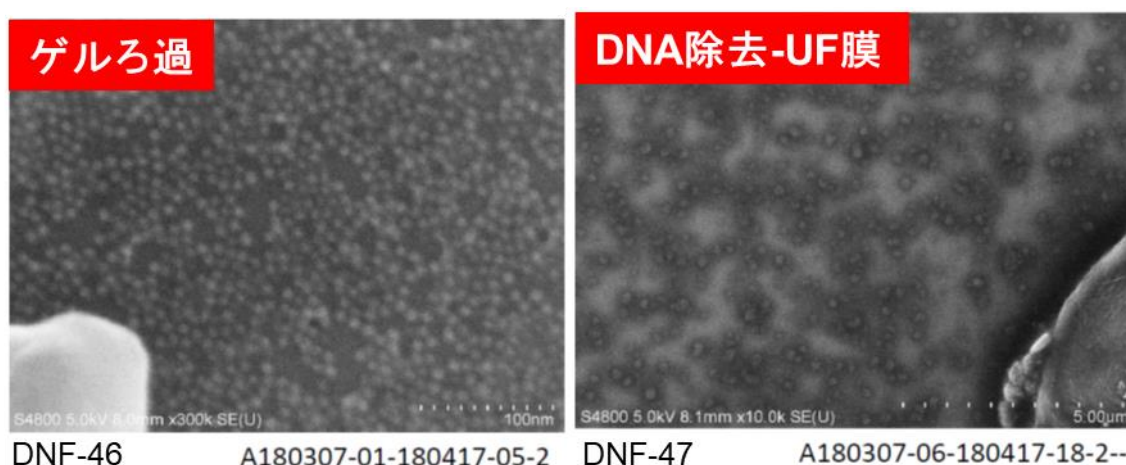


図 2-3-4 フェリチン分子の整列写真。左：ゲルろ過法によって調製したフェリチン、右：DNA を分解後に UF 膜法で調製したフェリチン

<<平成30年度>>

平成30年度の開発項目とその目標を以下の表に示す。

開発項目	検討項目
純度の向上-UF 膜精製	UF 膜精製法の利用可否
塗布液組成の検討	塗布液添加剤候補を絞って条件を検討
バイオテンプレート加工検討用 サンプル供給	他の研究実施機関の検討用にフェリティンサンプルを供給

表 2-3-5 平成30年度の開発項目

現在、フェリティン分子の分離・精製にはゲルろ過法を用いているが、ゲルろ過法はコスト面で工業化時の大量生産には適していない。そこで、平成29年度からUF 膜による精製法の検討を開始していた。平成29年度は、不純物（大腸菌由来のDNA および脂質）の混入によってフェリティン分子がウェフア上にきれいに整列しないことが確認されたため（図2-3-4）、それら不純物を取り除く方法について検討を行った。

脂質除去のため、Triton X-114による二相分配工程を追加してUF 膜法でフェリティンを調製し、リソテック社の協力を得て塗布試験を行った。その結果は、下の写真右のとおり、フェリティン分子の存在すら確認できないものであった。原因としては、界面活性剤によるフェリティンの物性変化、UF 膜透過時の圧力によるフェリティン分子の崩壊等が考えられるが、詳細は不明である。

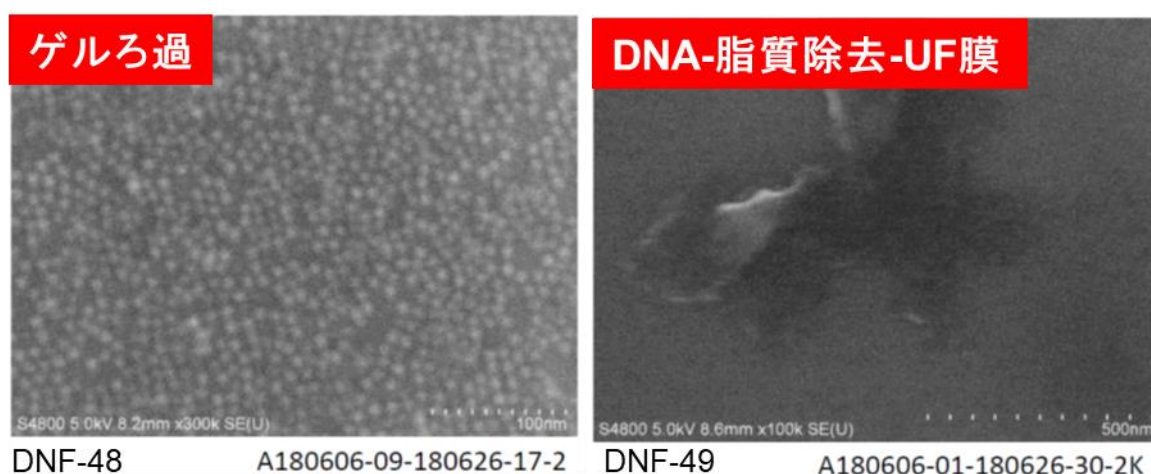


図 2-3-5 フェリティン分子の整列写真。左：ゲルろ過法によって調製したフェリティン、右：DNA および脂質を分解後にUF 膜法で調製したフェリティン

製造コスト低減を狙ってUF 膜利用を検討したが、その後の様々な検討においても、UF 膜で精製したフェリティン分子の二次元配列は一向に改善しなかった。ゲルろ過法でも大規模化が可能であること、大規模化しても事業収益上問題ないと判断できたため、UF 膜法の適用は諦め、フェリティンの精製はゲルろ過法で行うことに決定した。

次に、保存時のフェリチン溶液の安定化とウェファ上での整列への影響を検討するため、精製したフェリチン溶液にタンパク質保護作用を有する物質を添加した塗布試験用サンプルを調製した（表2-3-6）。これらサンプルは、東北大にて塗布試験に供された。

ロットno.	検討項目	条件		コメント
DNF-25	コントロール			従来通りの製法。コントロール。
DNF-26	pHの影響	pH	7.0	Tris、酢安ともに左記pHに調整したものを混合。
DNF-27			7.5	
DNF-28			8.0	
DNF-29			8.5	
DNF-30			9.0	
DNF-31	酢安濃度の影響	酢安濃度 (mM)	20	コントロールとして酢安40 mMのDNF-25。
DNF-32			80	
DNF-33	フェリチン濃度の影響	フェリチン濃度 (mg/mL)	2.5	コントロールとしてフェリチン5.0 mg/mLのDNF-25。
DNF-34			1.0	
DNF-35			0.5	
DNF-36	添加剤の影響	スクロース (%)	2	コントロールとして添加剤非含有のDNF-25。
DNF-37			20	
DNF-38		トレハロース (%)	2	
DNF-39			20	
DNF-40		グリセロール (%)	2	
DNF-41			20	
DNF-42		PVA (%)	0.1	
DNF-43			0.5	

表 2-3-6 添加剤の最適化

各種物質の中で、スクロース、トレハロース、グリセロールがそれぞれ2%の際に、これら物質を添加しない場合に比べ、フェリチンが非常にきれいに整列することを確認した。この中で、生物試料の冷凍保管に使われる安価な助剤であるグリセロールに関して、濃度を1%、2%、4%、8%に振って更なる検討を行ったところ、濃度1%の際に細密充填の状態となることが判明した。以上の結果から、フェリチン塗布液は1%グリセロール溶液とすることに決定した。

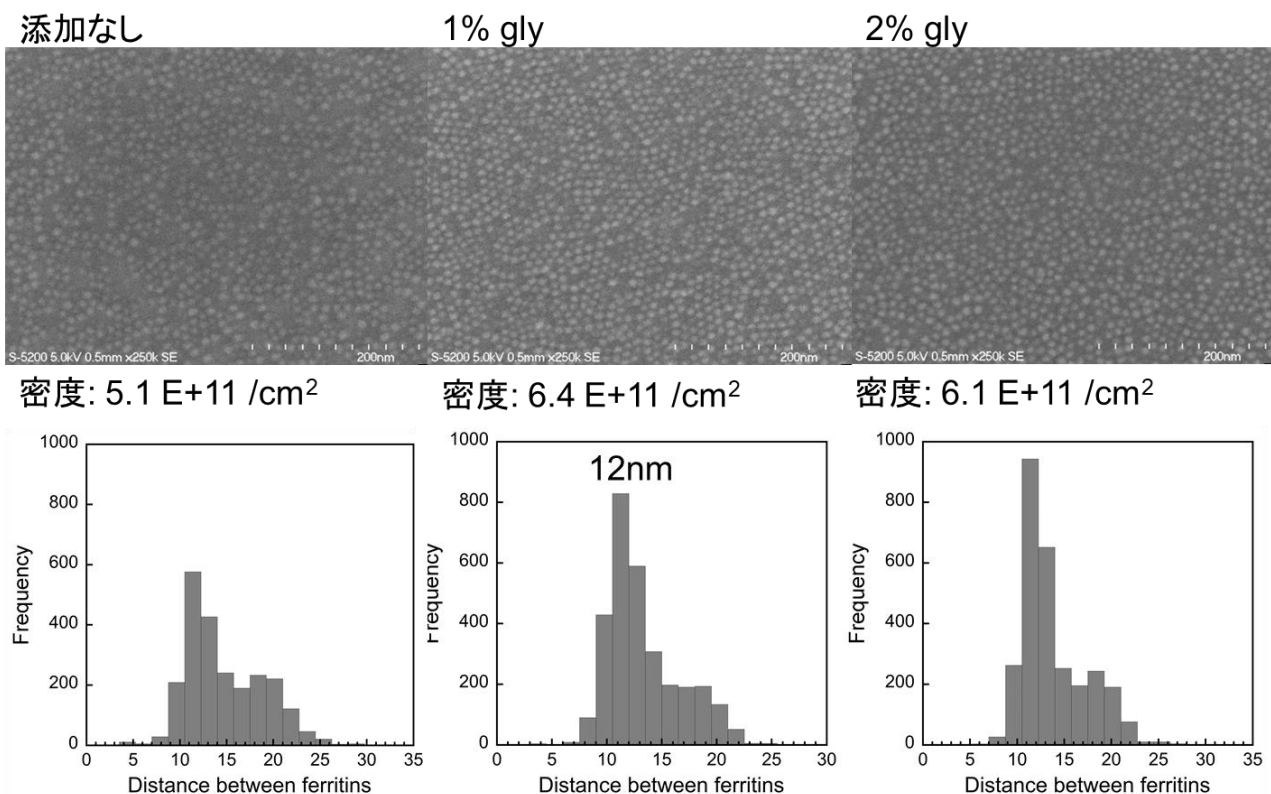


図 2-3-6 塗布されたフェリチン膜の密度と粒子間隔分布

2-4 共通課題（東北大学、産総研）

東北大学

<<平成28年度>>

【課題】

- ① 従来バイオテンプレート形成は、ほとんどすべての工程を手作業で行っており、少量の試料作製にしか対応できないとともに形成品質のばらつきが大きかった。このため、自動化装置の開発は非常に意義が大きい。手作業で行っていた非常に繊細な作業を自動化するためには、バイオテンプレートを形成するフェリチンたんぱく質の基板表面での配列メカニズムの解明と、これに基づいての自動化装置に適用する方式の選択、詳細条件の最適化が不可欠である。このためリソテックジャパンが行うバイオテンプレート形成装置の開発に関わる研究支援を行う。具体的には、フェチリン配列密度 $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 以上を可能とする形成装置の開発指針を得るための実験協力と各種情報の提供を行う。
- ② 中性粒子ビームエッチング装置は、従来のプラズマエッチング装置、特に誘導結合型プラズマ (ICP) 源に中性化電極などを加えて比較的簡便な構造で低損傷、高精度微細加工に必要な中性粒子ビームを発生することができる。すでにミニマル対応のプラズマエッチング装置では SPP テクノロジーズが装置開発実績を持っており、これをもとにミニマル中性粒子ビームエッチング装置の開発を行う

が、本装置は東北大学独自の技術であるため、開発に必要な各種情報の提供、研究支援が必要となる。特に ICP 源から引き出す中性粒子ビームの中性化率測定技術は、装置の開発、プロセス特性の最適化には不可欠のもので、従来の技術をミニマル装置に適用するための小型化測定装置の開発を行う。

- ③ バイオテンプレート形成で用いるフェリティンたんぱく質の工業的利用を可能とする高品質化、低コスト化を目指した開発を長瀬産業が行うが、フェリティンたんぱく質の品質と基板上の塗布特性には相関がありそうなことが既に分かっている。このため、合成されたロットでのフェリティン配列特性の定量的な評価方法を確立してバイオテンプレート薬剤開発を支援する。

【成果①：フェリティン配列技術および評価技術に関する研究支援】

東北大学でのスピンコーターを用いた手作業による一連のフェリティン配列（スピン塗布）技術をすべて開示するとともに技術支援を行い、リソテックジャパンでのコーターによる塗布実験および産総研ミニマル装置での塗布実験、および産総研共通ファシリティ（NPF）の走査型電子顕微鏡（SEM）でのフェリティン配列状態の観察が可能となった。手動スピンコーターとミニマル装置での特性差の傾向が明らかになりつつあり、最適化実験により試料基板上の部分的にはあるが $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ の密度でフェリティンが配列できることを確認した。

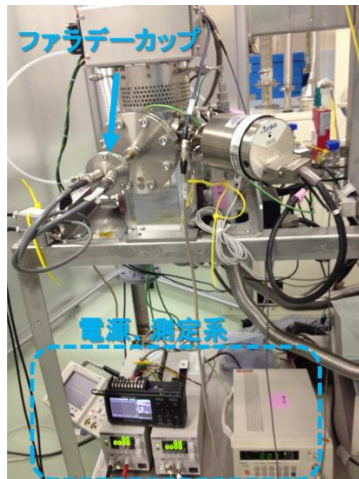
【成果②：中性粒子ビーム装置構造の情報開示と中性化率測定装置の開発】

東北大学での中性粒子ビーム装置構造、基本仕様に関する情報を開示し SPP テクノロジーズにおいてチャンバ、高周波電源、等の設計、製作を行い、プラズマ放電（パルス放電含む）、等すべての基本動作を確認できた。並行して中性化率測定のための小型化カロリメータ、ファラデーカップの製作を進めて、試作装置での測定テストを行い、基本動作を確認した。

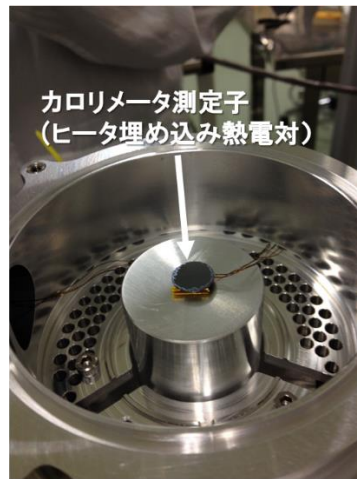
図 2-4-1 は、試作装置に取り付けた中性粒子ビーム中性化率測定装置を示す。図 2-4-1 (a) は、ファラデーカップおよびそれを駆動するための電源系、エレクトロメータおよびデータロガーを、(b) は試料ステージ上に取り付けたカロリメータ測定子（ミニマルウエハを用いて熱電対と校正用のヒーターを埋め込んだもの）を示す。

図 2-4-2 は、ICP 源から引き出した中性粒子ビーム中に含まれる残留 Ar^+ イオンの電流値とエネルギー分布を示す。ミニマル中性粒子ビーム装置においても問題なくイオン電流とエネルギー分布が測定できることを確認した。

図 2-4-3 は、カロリメータの校正結果を示す。ミニマル装置では従来のカロリメータは大きすぎて適用することが不可能であったため、小型化を検討した。図 2-4-1 (b) に示すように検出部にはミニマル仕様のウエハを用い、これに熱電対付きの歪ゲージを取り付け、歪ゲージの抵抗体をヒーターとして熱量測定のための感度校正を行った。図 2-4-3 (a) は、検出部に 5, 10, 25 mW の電力を印加した時の検出部の温度上昇応答を調べた結果を示す。電力印加後 5 秒間程度は直線的に応答することが確認された。5 秒間の傾きと印加電力の関係を図 2-4-3 (b) に示す。この範囲で、検出部に流入する熱量と上昇温度勾配はほぼ直線的に応答することが確認された。この結果から得られた検出部の熱容量は 50 mJ/Kcm^2 と非常に小さく高感度で、しかも短時間で測定が可能であることを確認した。



(a) ファラデーカップ



(b) カロリメータ

図 2-4-1 中性化率測定装置

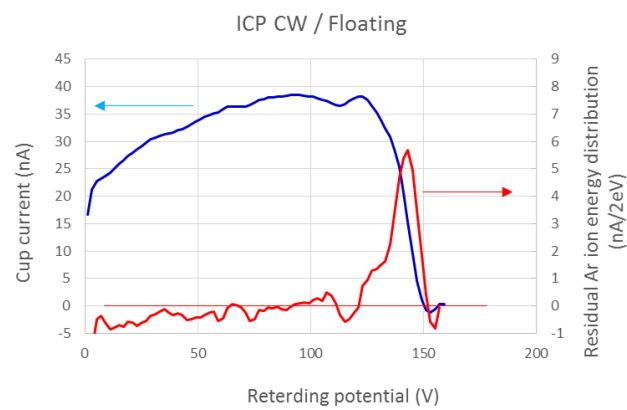
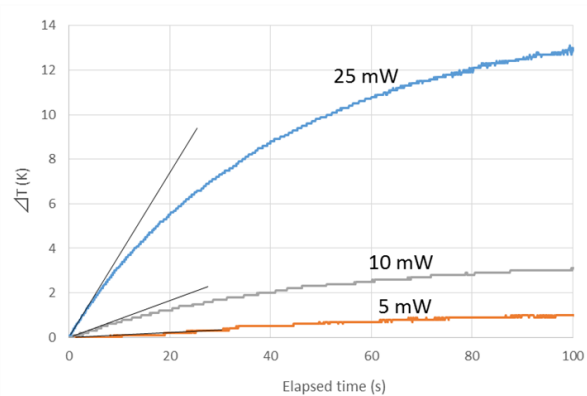
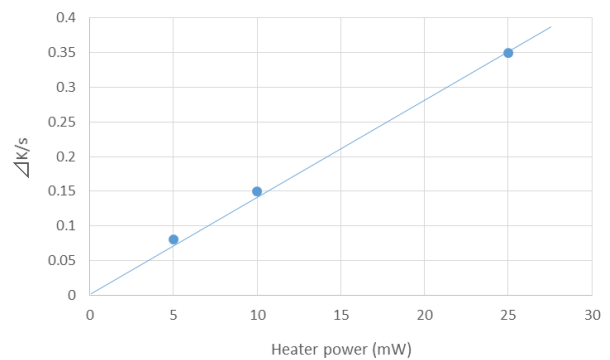


図 2-4-2 ファラデーカップにより測定した残留 Ar+イオン電流とエネルギー分布



(a) 検出部の感度評価結果



(b) 検出部感度の直線性

図 2-4-3 カロリメータの校正結果

【成果③：フェリティン配列評価方法の確立】

開発中のバイオテンプレート薬剤（フェリティン分散溶液）の評価および管理のための一つの方法として、フェリティンを実際に基板上に配列した時の分布を定量的に評価する基準を検討した。図 2-4-4 および表 2-4-1 は、その手順、内容を示す。フェリティン塗布は当面は東北大の設備を用いて行うこととした。まず、所定の標準プロセス条件に従って、ミニマル Si ウエハ上にフェリティンを配列する。次いで画像処理ソフトウェアを利用して、配列密度を計数、粒子の中心間距離を求める、最後に中心間距離の度数分布からピーク値、分散値を収集する手順を標準としてデータを蓄積する。

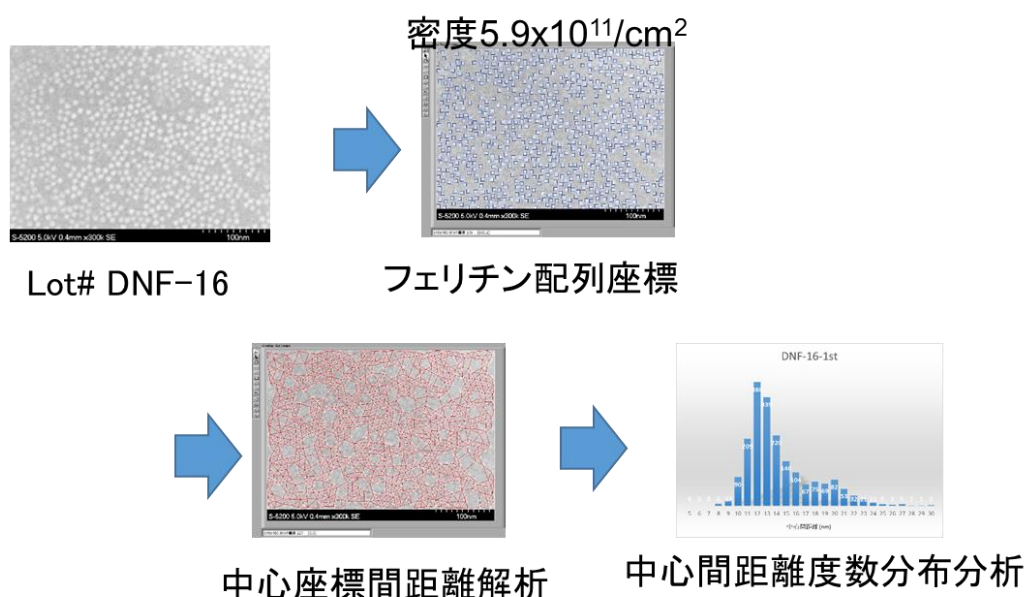


図 2-4-4 フェリティン配列状態の定量化手順

表 2-4-1 配列状態定量化基準

標準化項目	内容
配列密度	x300kSEM画像で計数
密度面内分布	面内4か所
中心間距離	ピーク値、分布形状、分散値

<<平成29年度>>

【課題】

①バイオテンプレート加工装置によるフェリティン塗布については、ミニマル装置で概ね $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 以上の密度での配列が可能となる装置改良と塗布条件を見出している。本年度はフェリティン塗布工程と連続するエッジリンスに対する最適なリンス液の選択と処理条件の設定が必要である。更にフェリティンたんぱく質除去のためのアニール装置開発に必要な予備実験の必要がある。これらの開発に必要な各種実験や測定に関する支援を行う。

②中性粒子ビームエッチング装置に関しては、中性化率 90%以上達成のための、プラズマソース、中性化電極、バイアス電極の改善、改良設計、製作、および、RF 電源、DC 電源、パルスジェネレーターの改善を行うための各種実験と中性化率測定に関する支援および中性化率測定自体の精度向上を行う。さらに、塩素ガスを用いてのシリコン基板のエッチング実験、評価に間関する支援を行う。

③東北大学では、引き続きロット間のデータを蓄積してその結果をフィードバックして薬剤の品質向上に有効なデータを提供する。

【成果①：エッジリンスの開発における実験および評価方法に関する研究支援】

エッジリンスにおいては当初の有機溶剤によるリンスに替えて、TMAH およびアンモニア溶液のアルカリによるリンスを検討した。その結果アンモニア溶液で良好なウエハーエッジのフェリティン除去特性を得ることができた。XPS 分析によりエッジ部においてタンパク質および Fe の成分が大幅に減少しているものの僅かな残留成分が認められているが、条件の最適化により解決可能と思われる。また、ミニマル・バイオテンプレート形成装置で作製したフェリティン配列サンプルを東北大学のアニール炉、中性粒子ビームエッチングを用いて後続プロセス処理して、シリコンナノピラーの形成が可能であることを確認した。また、アニールによるフェリティンたんぱく質除去の予備試験を行い、大気中のレーザー加熱によりたんぱく質がほぼ除去されていることを XPS 表面分析により確認した。更に詳細な評価を行い、次年度のアニール方法開発につなげていく。

【成果②：中性粒子ビーム源開発における各種測定およびエッチング実験に関する研究支援】

中性粒子ビーム源については、ミニマル装置対応での小型化により、東北大装置に比べて様々な特性差があることが確認された。また、エッチング特性についても違いがみられた。ビーム源に関しては、ミニマル装置では東北大装置に比べプラズマ室のポテンシャルがかなり高い傾向がみられた。しかし、今回開発した装置は、パルス放電およびバイアス RF の位相制御を自在に制御できるようにしたことから、従来以上に精密なエネルギー・フラックス制御が可能であることをファラデーカップを用いた精密測定から明らかにすることができた。エッチング特性に関しては、当初 SF_6 による Si のテストエッチングにおいてエッチングがほとんど進まないという現象が発生したが、表面分析により石英チャンバーから放出される酸素成分による表面酸化によってエッチングが阻害されていることが確認された。これに対しアルミナチャンバーに変更することにより酸素放出が抑制されエッチングが可能となった。塩素ガスによるエッチングでは、残留ガスモニタによる計測で、微小リークが確認されたため、上部電極真空シール箇所を暫定的に変更するとともに、VacPLAD（ロードロック室）を用いることによりエッチング実験を可能としたが、シリコンが全くエッチングされないという現象が確認された。表面分析によって SF_6 で問題となっていた表面酸化は起こっておらず、東北大機との最適条件範囲のずれが原因と思われる。塩素ガスの流量増加、チャンバー圧力制御、中性化電極から基板の距離等の最適化によってエッチングは可能となった。主に中性化電極—基板間距離が低いほど、エッチング室の圧力が低いほどシリコンのエッチレートは増大したことから中性粒子ビームの特徴がよく表れていることが確認できた。ミニマル装置での最適化条件をしぼりこむため、現在ファラデーカップおよびアパーチャアスペクト比の異なる中性化電極を使った残留イオンのフラックス・エネルギー分析から中性粒子ビーム発生条件の最適化を検討している。これによって中性化率が 90%以上であることが改めて確認できたが、間接的な測定であるため、小型サーモパイルを利用した小型高感度カロリメータの試作を継続して行っている。

【成果③：フェリティン配列実験における測定、状態観察に関する支援】

バイオテンプレート薬剤開発においては、鉄コア入りフェリティンの改良ロットおよび添加剤を変化させたサンプルを東北大標準プロセスを用いて Si 基板上に塗布し、フェリティン配列特性を調べた。鉄コア入りのフェリティンの濃度および純度が配列特性に影響することは昨年度までの研究で明らかになっていたが、今年度、添加剤の効果を調べた。フェリティンへ与える影響が少ないと考えられる、スクロース、トレハロース、グリセロールおよびポリビニルアルコール (PVA) の添加を試みたところ、PVA を除く添加剤で 2% 程度の添加を行うと、添加剤のないものに比べてフェリティン配列が高密度、均一になる傾向が明らかとなった（長瀬産業の塗布液組成一覧表を参照）。特にグリセロール 2% の添加では、その効果が非常に高いことが確認された。

<<平成30年度>>

【バイオテンプレート加工に関する課題と成果】

バイオテンプレート加工に関する今年度の課題として、フェリティン塗布後のたんぱく質除去のためアニール方法の開発に関する装置開発、実験、およびバイオテンプレートプロセス評価のための支援を行った。最適化された酸素アニール条件によりたんぱく質が除去されることは XPS により確認されたが、Fe コアをエッチングマスクとしたナノピラーの中性粒子ビームエッチングのためには基板表面のケミカル酸化膜の除去プロセスが必須となる。この酸化膜除去において Fe マスクがリフトオフしてしまい、Fe コアの配列が乱れてしまうという懸念があるため、処理条件最適化のための評価を東北大にて実施した。

図 2-4-5 は SEM 写真で観察した結果一例（観察箇所 3）を示す。リソテックジャパンにおいてミニマル装置（産総研）でフェリティン塗布、テスト用パージベーク炉で 400℃ の酸素アニールの後、東北大にて、 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ ラジカル処理を行いケミカル酸化膜を除去した Fe コア配列を示す。ウエハー面内均一に配列したフェリティンは、酸素アニールによるたんぱく質除去、この後のケミカル酸化膜除去プロセスを経ても、2 次結晶配列構造に乱れはなく、高い密度も維持されていることから、Fe コアのリフトオフやドリフトのないプロセスが可能であることが確認できた。

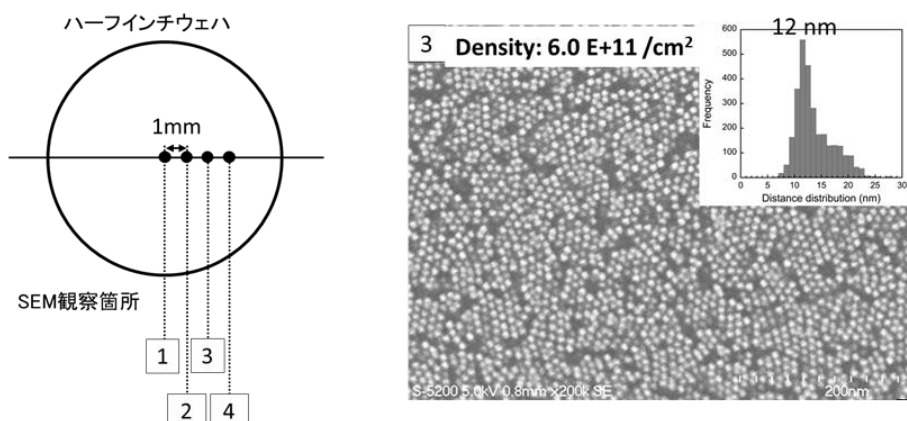


図 2-4-5 酸素アニール、ケミカル酸化膜除去後の鉄コア配列のSEM観察

【中性粒子ビームエッチング装置に関する課題と成果】

中性粒子ビームエッチングに関する課題として、引き続き中性化率測定手法の簡略化と測定精度向上にかかわる開発。また、ミニマル装置化を念頭に、エッチングプロセスの安定化、制御条件の最適化等の実験支援を行った。

既に中性化率 90%を確認しているが、昨年までに開発していた方法では測定手法が間接的で実験に非常に時間がかかるため、過去に用いていたカロリーメーターによる中性粒子ビームの運動エネルギーフラックスの検出による直接計測方法を再検討した。方法自体はすでに確立しているものであるが、ミニマル装置で用いるための小型化が課題であった。図 2-4-6 は開発した超小型のカロリーメーターとそれをエッチングチャンバーにセットした様子を示す。ガス検知器などに用いる赤外線検出用のサーモパイル素子から赤外線透過フィルターを取り外して中性粒子ビームが検温部を直接照射できるように改造（特注）した素子を用い、中性化できなかった残留イオンビームを電場で偏向除去する偏向フィルターを組み込んだ構造となっている。エッチングチャンバーにはウエハーが置かれる部分に超小型カロリーメーターを取り付けた。図示していないが、ここに熱源となる電子を除去のための磁気フィルターと紫外線カットのための合成石英フィルターも着脱できる構造となっている。

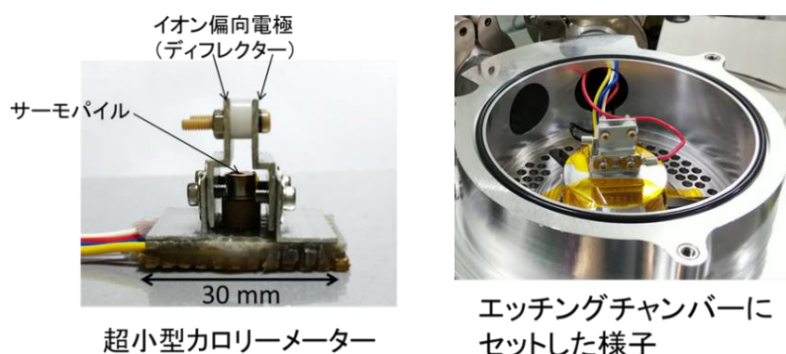


図 2-4-6 超小型カロリーメータ～

図 2-4-7 は、超小型カロリーメーターを用いた時の出力とビーム源の ICP 電力の関係を示す。黒丸(●)が中性粒子ビーム、イオンビーム、電子、紫外光による熱量の総和であるトータルフラックスを示す。トータルフラックスは ICP 電力に対してほぼ比例して増加することが分かった。トータルフラックスに対し、各種のフィルターを挿入することにより、それぞれに対応する発熱成分が除去されていることが確認された。中性粒子ビームによる発熱は白三角(△)で示され、ICP から引き出されるイオンからの中性化率としては、85～90%であることが確認。小型にすることにより、磁気フィルターとサーモパイルの距離が近いと思われる若干の変動が認められ改善の余地があるが、従来に比べ非常に簡便に測定ができるようになった。また、中性粒子ビームが照射されるサーモパイル部分の塩素ビームによる劣化が懸念されたが、数時間にわたる実験でも素子が壊れることはなかった。

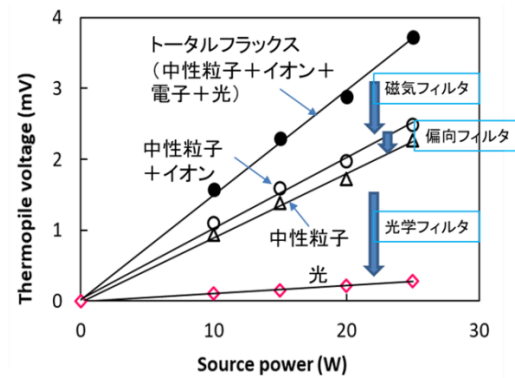


図2-4-7 超小型カロリーメーターによる測定結果

【バイオテンプレート薬剤開発に関する課題と成果】

バイオテンプレート薬剤開発に関しては、引き続き試作試料の塗布特性を調べた塗布液組成最適化実験を支援した。図2-4-8はフェリチン配列に効果が認められた添加液のうちグリセロール添加効果を示した一例である。図2-4-8からグリセロールの添加効果は明らかであり、添加率として1～2%が最適であることが確認された。

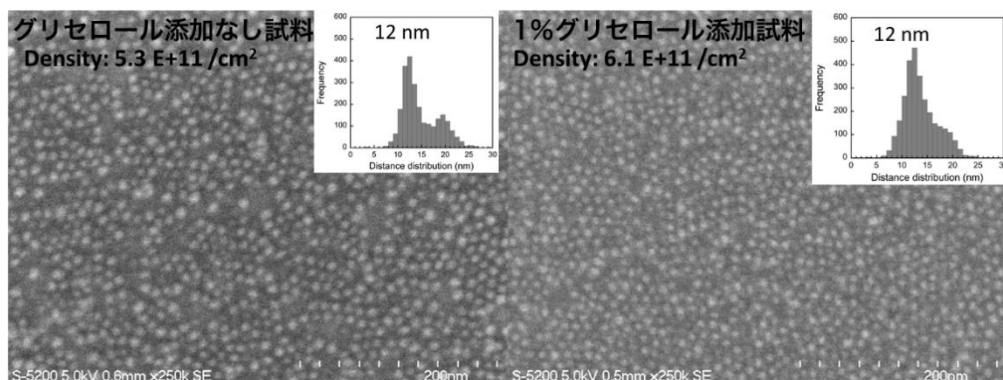


図2-4-8 最適化塗布液組成での塗布画像（右図）

【成果のまとめ】

上記①～③までの成果として得られた新規開発技術を統合して、バイオテンプレートを用いたナノピラー形成プロセスを実証するための各種実験、評価を支援した。

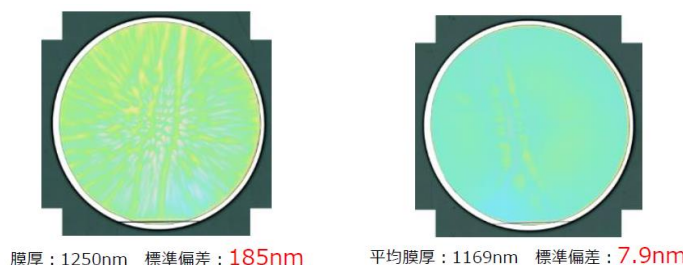


図 2-4-9 ミニマルコータの気流制御

図 2-4-9 は、気流制御無し、および吹上型の気流制御を行ってレジスト材料の塗布を行った場合の、レジストの塗布むらを示している。気流制御を行うことにより、レジストの塗布均一性を大幅に向上させることが可能となった。そこで、フェリチンの塗布においても、本方式の気流制御を行った塗布が望ましいことが分かった。

中性粒子ビームに関しては、産総研設置の既存装置にて、シリコンやゲルマニウムのエッチング条件の検討を行っている。図 2-4-10 にゲルマニウムのエッチングを行った適用例を示す。エッチング後の側壁に、ダメージやラフネスを生じさせることなく、シリコンやゲルマニウムのエッチングが行えることを確認した。

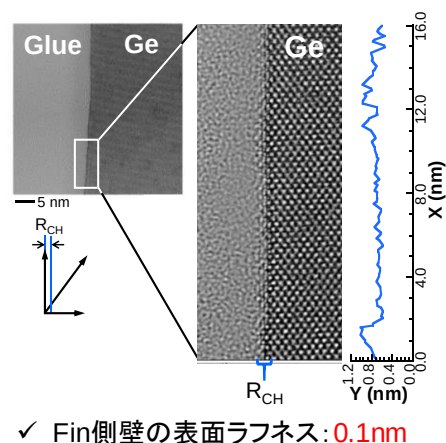


図 2-4-10 中性ビームによるゲルマニウムエッチング結果

産総研に展開中のミニマルファブ装置を用いて、リソテックによる塗布実験の補助を行った。具体的には、ミニマルコーターを用いた塗布実験と、それに伴うフェリチン塗布液の調整、塗布後のウエハー観察の補助を行った。またシリコンウエハー上に形成したフェリチンをエッチングマスクにしたバイオテンプレートマスク技術を用いて、東北大装置や SPP テクノロジーズで開発中の中性粒子ビーム装置を利用したエッチング実験を行うための支援を行った。

リソテックによる塗布実験、エッジリンス実験およびアニール実験の補助を継続した。具体的には、ミニマルコーターを用いた塗布実験と、それに伴うフェリチン塗布液の調整、塗布後のウエハー観察の補助を行った。更には、エッジリンスを行ったサンプルの金属汚染分析支援、およびアニール方法の検討においては、アニール条件の調整のための各種実験の支援を行った。

研究開発成果

(1) バイオテンプレート加工の課題対応

モノレイヤーの2次元配列（粒子密度 5×10^{11} 以上）を達成し、ナノ構造作成が可能であることを確認した。フェリチン塗布膜のエッジ部が除去できるリンス液を確定し、ノズル径とリンス液流量、回転数の最適化により、リンス幅 0.5mm 以下を達成し、XPS を使用した解析により、金属汚染が無い事を確認した。パージベーク炉を作成し、最適なアニール条件を探索した。XPS 解析によりタンパク質の除去を確認すると共に、SEM 観察によりアニール前後で Fe コアの移動が無い事を確認した。ミニマル装置で同様の酸素雰囲気アニールが可能となる改造を実施し、完全ミニマル装置による塗布～アニール工程を実現した。

(2) 中性粒子ビームエッチングの課題対応

新加リーターを用いた中性化率の再測定を実施し、0.6Pa 条件で 82–90% の中性化率を確認した。中性化電極を付けてシリコンの異方性エッチングを実施し、ビームでのエッチングを確認した。各種要素部品（電源系、プラズマチャンバ系、ガス供給系、真空系、電気制御系）の小型化設計を実施し、ミニマル筐体格納設計を完了した。新制御システム対応ソフトウェア開発を実施し、ミニマルアップ規格ユーザーインターフェースに準拠する、中性粒子ビームエッチング装置向けの新規設定を追加し、完成した。ミニマル筐体フレームに組み込み製作を完了した。

(3) バイオテンプレート薬剤開発の課題対応

アポフェリチンに鉄コアを導入するステップについて、各種添加剤の影響、温度等の反応条件について収率との関連を把握し、最適条件を組み合わせ収率 10% 以上を達成した。精製後の純度が量産化可能なスケールアップ工程で 95% 程度となり、ラボレベルの標準品 95% と同等以上のサンプル製造に成功した。フェリチン液に 1–2% 程度のグリセロールを加えることにより、無添加よりもきれいに整列させることに成功した。

補助事業の成果に係る事業化展開について

(1) ミニマルバイオテンプレート装置

事業者：リソテックジャパン(株)

東北大などの研究により、バイオテンプレートを用いた量子ドット構造による高効率太陽電池や熱電変換素子などの実現性が既実証されており、これを量産化する事により量子ドット構造デバイスの需要が世界的に高まり、製造装置の需要も拡大する事が期待できる。

ナノ量子ドット構造を作成するミニマル装置として販売を開始し、当初は熱電素子向け、その後平成 33 年頃から半導体向け装置としての需要が拡大するとの推定に基づく。1 台当り 5,000 千円の売り上げを想定している。

経済効果：LED/照明業界、再生エネルギー業界、熱電変換に関する業界などへ、全く新しい日本発信の技術として、世界的な普及が期待される。

(2) ミニマル中性粒子ビームエッチング装置

事業者：SPP テクノロジーズ(株)

中性粒子ビームエッチング装置に用いられるミニマルファブ装置対応のプラズマソース及び、そのエッチングシステムは、シリコン深掘リエッチング装置、Metal エッチング装置として既に市場に拡販、展開された実績のあるプラズマソース、及びエッチングシステムとして実証されているが、この技術に低ダメージエッチングプロセスが適用できれば、バイオテンプレート構造を用いた高効率量子ドットデバイス等の量産化は早期に進み、全世界的に本装置の需要拡大が期待できる。

最初に熱電変換デバイス向け装置市場が立ち上がって、続いて半導体向け装置販売が始まることを想定し、最終的にミニマル半導体ラインの5%に、本開発装置が導入されることを想定した。

経済効果：ミニマル中性粒子ビームエッチング装置による低ダメージエッチングプロセスが、バイオテンプレート構造を用いた高効率量子ドットデバイス等に展開、量産化されれば、当社子会社 SPT-USA 社及び、当社親会社 SPTS 社というチャンネルを用いて、これらバイオテンプレート構造を用いた高効率量子ドットデバイスの全世界的な展開、量産化が可能となる。

(3) 量子ドット作製用バイオナノテンプレート

事業者：長瀬産業(株)

バイオテンプレート構造を用いて、室温において量子閉じ込めに基づく階段状電気特性世界で初めて観測することに成功し、高効率量子ドット太陽電池、高効率波長自在量子ドット LED および高効率量子ドット熱電変換素子の実現可能性を既に実証しており、量産化できることで世界的にバイオテンプレートの需要が見込まれる。

量子ドットの試験研究用、また応用デバイスを開発、販売する企業へフェリチン溶液を販売する。平成 31 年度～平成 35 年度までに対象となるデバイス個数として 12,000 個から 120,000 個へ市場が伸長するという推定に基づく。

経済効果：LED/照明業界、再生エネルギー業界、熱電変換に関する業界などへ、全く新しい日本発信の技術として、世界的な普及が期待される。

その他、補助事業の成果に係る発表など

講演会、学会発表、展示会

○（検討中）SEMICON Japan 2019、2019 年 12 月 11-13 日、東京

特許出願等

○特願 2018-063134、サブテーマ（２）、SPP テクノロジーズ(株)

W02018/173227 A1、サブテーマ（２）、SPP テクノロジーズ(株)

○（出願予定）サブテーマ（１）、リソテックジャパン(株)、東北大学等