



本記事は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 秀でた利用成果について紹介するものです。

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和元年度秀でた利用成果

21 世紀の「黄金の国ジパング」を目指して ～ナノテクノロジープラットフォーム東京大学微細加工拠点による 光触媒・超親水性機能融合反射防止多層膜材料の開発～

コニカミノルタ株式会社 生産本部 生産イノベーションセンター 多田 一成
東京大学大学院工学系研究科 電気系工学専攻 准教授
(兼) 附属システムデザイン研究センター 基盤デバイス研究部門 三田 吉郎 (文)

ユーザー：コニカミノルタ株式会社 多田 一成，清水 直紀，水町 靖

実施機関担当者：東京大学 澤村 智紀，藤原 誠，水島 彩子，Eric Lebrasseur，太田 悦子



(左から) コニカミノルタ株式会社 清水 直紀，多田 一成，水町 靖



1. はじめに ～21 世紀の宝を生み出す ナノテクノロジープラットフォーム～

13 世紀末，冒険家のマルコ・ポーロは「東方見聞録 (Livre des Merveilles)」において中国東方の「チパング (Cipangu)」という島国を語った [1]。「最も黄金と宝石が豊かな国 [2]」「宮殿は金で出来ている」といった魅力的な記述に，クリストファー・コロンブス [3] を含むあまたの探検家が魅せられたことを歴史は語る。確かに佐渡金山や石見銀山など，日本列島には古来より素材が豊富にあった。しかし時は流れて二千年紀。多くの鉱山が閉鎖

となった。果たして現世の日本に「宝」は出るのだろうか？
答えは「Yes」である。

21 世紀の日本に「宝」を生み出す力は，研究者・技術者の想像力，そして想像力を形にする「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (以下：ナノテク PF)」である。厳選された素材に半導体加工によって微細な構造を作りこむ。素材と構造の両者がタッグを組めば，素子の価値が不連続・飛躍的に向上する。尽きない発想が世界初・世界最高の新規素材に結び付き，無数の宝が生み出される。

ナノテク PF 微細加工拠点では，自分の手で実際に新規素子を試作することで，研究者の自由な発想の成立性を



図1 東京大学武田先端知ビルとスーパークリーンルーム（クラス1部分）

短期間に検証することが可能である。東大拠点には山手線の内側では唯一といえる、連邦規格クラス1（205m²）を含む600m²のスーパークリーンルーム「武田先端知ビルスーパークリーンルーム（寄付建物）」があり、高速描画が可能な電子線描画装置2台（Advantest F5112, F7000S）、高速シリコン深掘りエッチング装置（SPTS MUC-21 ASE-Pegasus）等エッチング装置7台を含む、約60台の共用装置が装備されている（図1）。装置は専任のエンジニアによって常に整備・調整され、簡単な手続きでアシスタント付きで利用ができる。建屋・装置の価値総額76億円、年間運転経費2.5億円、利用者700名を超える、世界に伍する一流の共同利用研究拠点である。本稿では、有識者からなる選考委員会の厳正な審査を経て、年間3000（総数2万件）を超す報告書の中から「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和元年度『秀でた利用成果』[4]」に選ばれた、「光触媒機能・超親水機能を兼ね備えた反射防止誘電体多層膜」の研究概要を紹介する。

新規素子の開発に成功したのは、コニカミノルタ株式会社 生産本部 生産イノベーションセンター所属の多田一成氏である。先端生産技術開発部 先端プロセス技術開発グループに所属し、新規デバイスならびに生産技術の研究開発を行っている。コニカミノルタ株式会社は、1873年（明治6）年に杉浦六三郎氏が写真および石版材料の取り扱いを開始した小西屋六兵衛店（後のコニカ株式会社）ならびに、1928（昭和3）年に田嶋一雄氏が創業した「日独写真機商店」（後のミノルタ株式会社）が2003年の経営統合を経て2013年コニカミノルタ株式会社となったもので[5]、国産カメラ（ニフカレット、ミノルタ1928年）、国産カラーフィルム（さくら天然色、コニカ1940年）、世界初の指先測定型パルスオキシメーター（ミノルタ1977年）、世界初のCDピックアップ用非球面プラスチックレンズ（コニカ1984年）等、特に写真技術、撮像技術を核として、先駆的な新素材・素子・デバイス・システムを開発、販売してきた。因みに執筆者の所属する東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻は奇しくもコニカと同級生。1873年創立の「世界初の電気工学を専門とした学部」工部省工学寮電信科の流れを組む。

明治維新の熱気冷めやらぬ中、全国の英才を集め、創意ということを主眼とし、実地練習に重きを置いた教育を施し、豊かな国を作らむと、新しいものを学び、創意し、実用化に挑んだ先人たちの時代である[6]。



2. 構想 ～光触媒機能・超親水機能を兼ね備えた反射防止誘電体多層膜～

本研究の目的はレンズ等の反射防止膜の強靱化である。IoT時代を迎え、撮像素子の応用範囲が飛躍的に広がっている。機器の性能を求めるほど、撮像性能に対する要求は厳しくなる。特に、今後の展開が期待できる屋外使用時における難点は、レンズへの汚れや水滴の付着による撮像性能の低下である。

「汚れを自分でクリーニングし、しかも水滴の付着しない反射防止膜は出来ないか」

研究はここから始まった（図2）。

汚れを自動的に落とす仕組みとして最も有名なものは二酸化チタン（TiO₂）による触媒効果である。「本多-藤嶋効果[7]」で水素生成源として期待された後、紫外光の照射によって微量の汚染物質を分解する機能が注目され、現在では建築等幅広い応用分野に展開中だ[8]。さらに橋本和仁氏らによって、紫外光の照射によってTiO₂は接触角（図3）がほぼ0度となる超親水性[9]を示すことも知られていた。ところが、紫外光を照射する前のTiO₂表面への水の接触角は72 ± 1°[9]であり、紫外光照射が無くなると数時間で接触角が元に戻ってしまう。付着した水滴は広がるよりも表面張力によって玉にまとまろうとする。雨天の夜という、最も明瞭な視界を必要とする状況を考えると、光が無い状態でも親水性を発現する素材が必要である。そこで多田が注目したのは、ガラス素材として工業的に広く用いられている「ソーダガラス」素材を親水性表面として使う手法である。例えばソーダ-ライムガラスが表面処理によって22°程度までの低い接触角を示すことは昔から良く知られていた[10]。しかし、単純に親水性の材料で表面を完全に覆ってしまうと、光触媒機能が損なわれてしまう。あちらを立てればこちらが

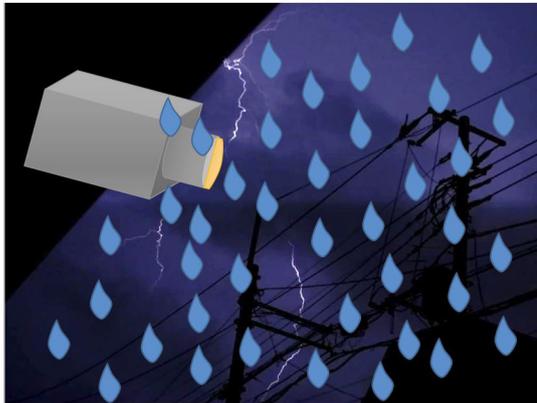
立たず、ジレンマである。

「親水性の高い材料を最表面に配置した状態で、TiO₂ 触媒の効果を発揮できないか？」

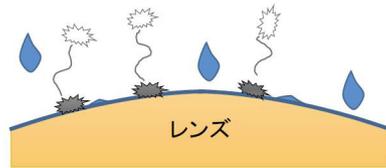
この問いに対して、多田は考えた。

「TiO₂ 触媒層の上にソーダガラスを積層製膜し、微小孔を開ければ孔を通じて触媒の効果を引き出せるのではないか？ (図4)」

特許関係も調べたが、この考え方は特許化されていない

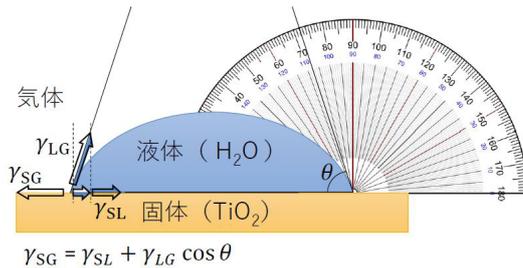


(a) IoT応用が広がるほど、カメラやレンズは劣悪な環境にさらされる

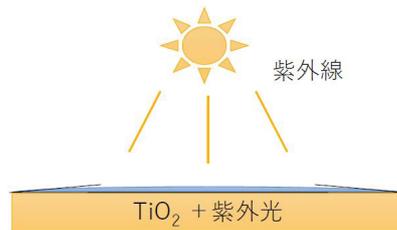


(b) 汚れを自動的に分解 & 水滴が付かない理想の反射防止膜

図2 IoT時代の撮像素子が置かれる環境と、理想の反射防止膜



(a) 液体・固体・気体の間に生ずる表面張力で接触角が決まる (72° の例)



(b) TiO₂表面に紫外線を照射すると超親水化する (接触角 ~ 0°)

図3 液体・固体・気体の間に生ずる接触角と、TiO₂ + 紫外光による超親水化現象

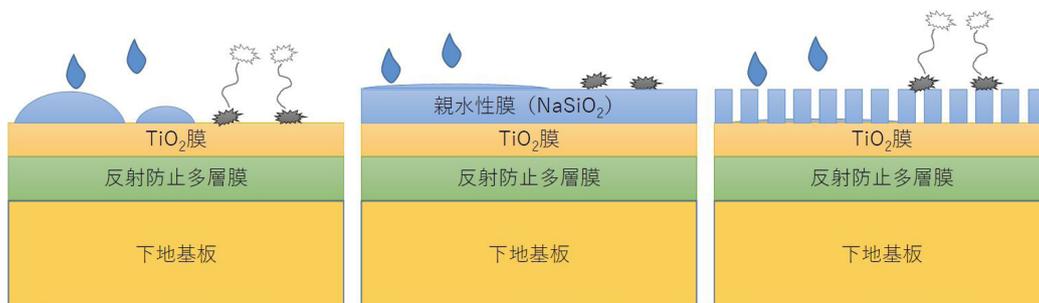


図4 親水性と、光触媒機能とを同時に実現するための構想。実験による検証が必要

いようだ。善は急げ。一刻も早く、構想の成立性を確かめたい。2018年4月2日、多田は東大武田先端知ビルへのゲートに入館カードをかざし、スーパークリーンルームに入った。



3. 実現 ～ナノテク PF 東大拠点による成立性の検証～

多田の属する先端プロセス技術開発グループは2014年7月18日に東京大学微細加工拠点に新規メンバ登録された。圧電材料のエッチング微細加工の課題から始め、同僚の清水と共に様々な自社の開発課題に取り組む中で、東大拠点のエンジニアによる技術指導を受けながら、自分単独で扱える機器利用装置を増やしてきた。

構想の成立性の鍵は二点ある：

- 孔あき構造でTiO₂触媒の効果は引き出せるのか（機能検証）
- どの程度の大きさの孔まで触媒効果が引き出せるのか（量的検証）

これを確認するには、

- 孔や溝の形状を用意して、形や寸法を様々に変化したテスト素子で触媒効果が出るかどうかを調べればよい（業界では「パラメータを振ってテストする」と表現する）。一方、
- 触媒効果を目視で確かめるためには、センチメートル平方程度の大面積に渡ってパターンが必要である。

上記の課題を同時に解決するために、多田は東京大学の高速大面積電子線描画装置 F5112+VD01（アドバンテスト株式会社）を使用した。同装置は可変成形ビーム（VSB）方式 [11] という、大きさ可変の矩形電子ビームによって形状を描画する装置であり、実効解像度 50nm を実現し

ながら、4インチウエーハへの全面ベタ塗り描画が1時間以内に終了する。通常の電子線描画装置を知るエンジニアからは考えられない、桁違いの「高速描画性」と「精密描画性」を同時に実現できる、世界でも屈指の高性能描画装置である。条件を様々に振ったデザインを用意し、持参したウエーハの描画処理を、午前中の予約時間内で完了できた。

ウエーハには自社の装置でTiO₂膜、親水性膜を製膜済。この上に「レジスト」を塗布、電子線で形状を直接描画現像し、親水性膜をプラズマ中でエッチング加工してレジスト形状のとおり転写する（図5）。レジスト材料は、厚膜電子線レジスト OEBR-CAP112（東京応化工業）を利用した。この品種は電子線レジストとしては異例の、1ミクロンを超える厚膜コートが可能で、それでいながら最小解像寸法は穴あき形状 200nm、1:1 解像度 500nm である。まさに「フォト（光）レジストと EB（電子線）レジストの良い所を合わせ持つ」、非常に有益便利なレジストだ。東大拠点のクリーンルームでは共同購入試薬として自由に使うことが出来る。

描画現像した後のウエーハを、アッシング装置によって軽くデスカム処理した後、11:00～13:30に予約しておいた汎用 ICP プラズマエッチング装置（CE-300I）にて表面親水性薄膜のエッチング処理を行った。エッチング時間と深さとの間には相関があることは知識として知られているが、実際の装置でどのような条件で行えばどのような結果になるか、具体的な点は試してみない限り正確にはわからない。幸い、東京大学拠点の支援員は過去の案件で SiO₂ のエッチング速度（エッチレート）を持っていたので、拝借してエッチングを試みた。結果、図6に示すような、周期的に孔のあいたサンプル素子①を作製することができた。

加工済のサンプルを自社に持ち帰り、インクでマーキ

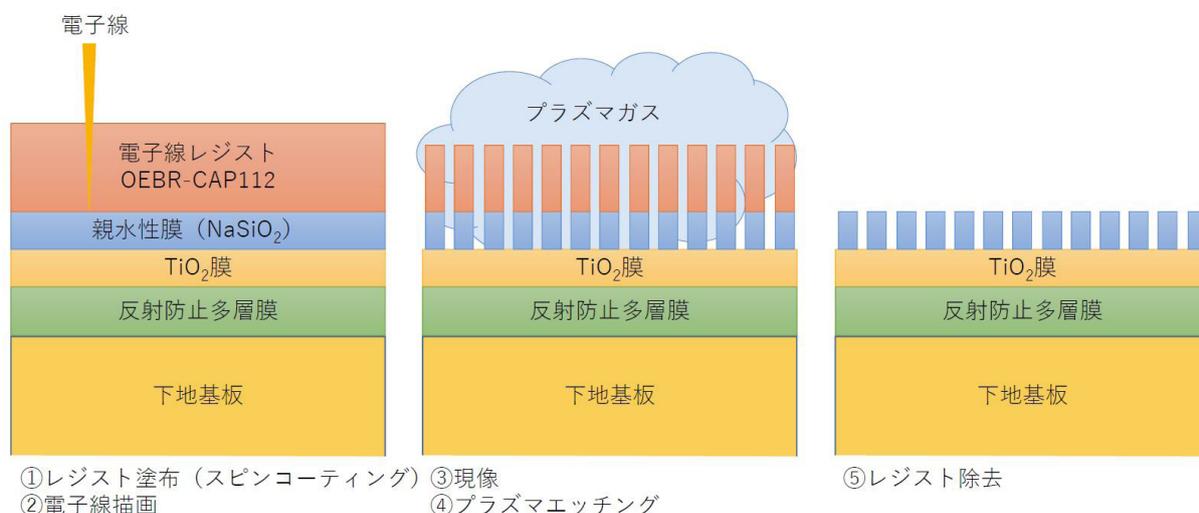


図5 成立性検証のために作製した素子①の作製プロセス断面図（注：寸法は不正確）

ングし、紫外線照射を行ったところ、
「インクが数分で消えた！」
さらに、霧吹きで水滴を吹きかけると、
「水滴が玉にならず、すぐに膜状に伸びた！」
反射防止多層膜表面の微細加工により「光触媒」及び「超親水性」の両方が成立することが確認されたのである。



4. 検証 ～自社技術との融合、信頼性・再現性実験～

多田らは、わずか1回の試行で、「これは、いける」と確信した。成立性検証、まずはおめでとう、と喜ぶところである。しかし、企業の生産技術としては、単に成立性の検証をただけではまだまだ未熟である。安定して、しかも大量生産に向けた技術の開発が必要である。特に、レンズに適用するためには、曲率のある面にナノオーダーのパターニングを行わなければならない。これは平坦な面への露光を旨とする、普通の半導体露光技術では実現困難である。

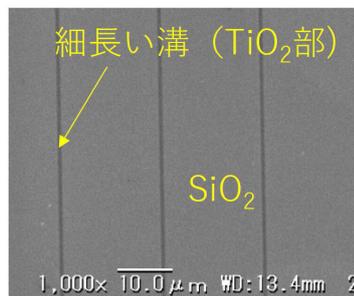
実験の結果、光触媒は孔の形状によらず、とにかく孔がTiO₂層に到達していれば発現することがわかった。一

方で、光学素子としての性能を考えると、第一の実験で用いた「周期的構造」は光学干渉パターンの発生が懸念され、望ましくない。すなわち、

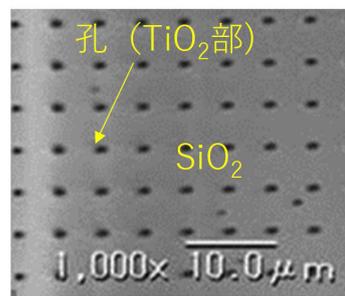
- 光の波長未満の寸法で、且つ
- 干渉が生じないようにランダムなパターンを、
- 曲率のあるレンズ上に、
- 素子の全表面に渡って描画する、

画期的な描画手法が必要である。上記4点の要求に対しては、通常のマスクアライナー等の光学リソグラフィ手法や、レーザー光による描画は明らかに不向きである。ランダムパターンを生成して電子線描画も考えられるが、東大拠点の装置がいくら高速であるとはいっても、大量生産のレンズ表面に一枚一枚微細孔パターンを描画することはコスト高である。

そこで多田らは、創業以来の「銀塩写真」で培った技術を導入し、金属材料によるランダムパターンの自己組織化的生成でリソグラフィを行うことを構想した(図7)。反射防止膜の上に、自社の蒸着製膜技術によって、銀薄膜を島状に堆積する。最適な温度に加熱しながら製膜することで、光波長未満のランダムな微細パターンを形成することができた。4月27日に再度東大拠点を訪問し、自己組織化マスク材の乗ったサンプルウエーハ②を処理



1 μm溝・ピッチ20 μm



Φ400nm孔・ピッチ5 μm

図6 成立性検証のために作製した素子①の電子顕微鏡写真

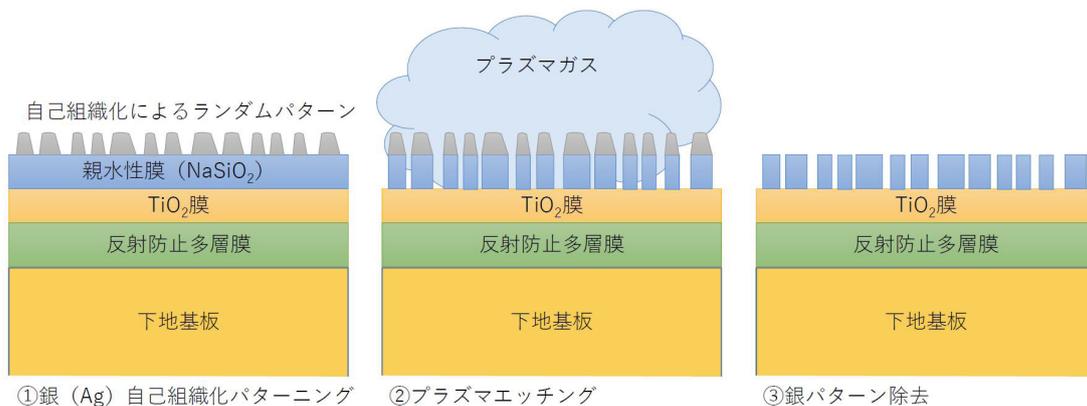


図7 生産性と経済性を高めた素子②のプロセスチャート

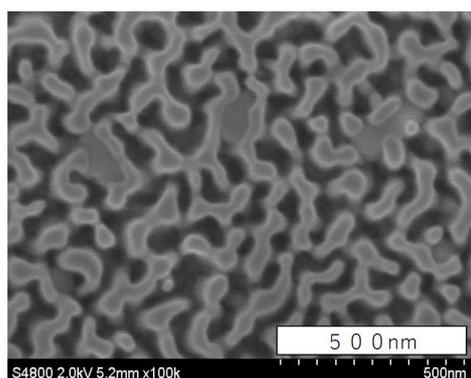
し、銀ナノパターンをマスクとしたエッチングが可能であること（加工プロセスの成立性）が確かめられた。図8に示す作製パターンは、接触角 10° の親水性と、光触媒効果を発現した。

その後多田らは、自社と東大微細加工拠点を往たり来たりしながら、数ヶ月かけて加工法の高度化並びに素子の信頼性検証作業を行った。

- 最適なエッチング時間の探索（東大拠点）
- レンズ形状へのリソグラフィ（自社）と、エッチング（東大）によるデモ素子の作製

- 工業規格に準じた光触媒機能の検証（自社）
 - たわしなど、引っ掻きに対する耐性（自社）
- 等、考えられる全ての懸念点をクリアし、生産技術を確立することができた。関連の特許も申請することができた。

同技術を利用して作製したレンズによる機能デモンストレーションを図に示す。図9は光触媒機能のデモであり、紫外線照射機に入れて20Jのエネルギーを与えることでメチレンブルーが消えている、図10は親水性のデモンストレーションであり、通常のレンズと比較し



(a) 転写されたランダムパターン



(b) 接触角 10° を達成

図8 転写されたランダムパターンの電子顕微鏡写真と親水性実験



図9 光触媒機能のデモンストレーション。メチレンブルーが消滅した

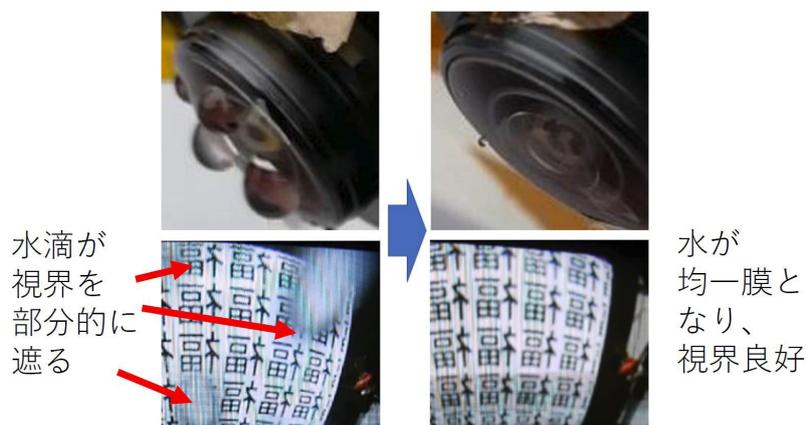


図10 親水性機能のデモンストレーション。親水性表面には液滴が付かない



図 11 秀でた利用成果授賞式後、支援チームとの記念撮影

て本光触媒・親水性融合膜を用いたレンズには水滴が生成しないことわかる。レンズ状態と撮像したビデオ画像からも分かるように、レンズ表面が撥水性で水玉が生じてしまうと、それがマイクロレンズとして働き、視界が妨げられる。一方親水性表面では付着した水は速やかに膜状に延びてレンズ全面を覆うため、視界が遮られることが無い。

ナノテク PF では、プロジェクトごとに最低年 1 回以上、当該年度の利用報告が必要である。多田らは同成果を 2018 年度利用報告書にしたため、提出した。これに当時の拠点マネージャ（筆者）が反応し、令和元年度秀でた利用成果の一つとして推薦した。厳正な審査の後に受賞が決定、2020 年 1 月 29 日の授賞式（図 11）へとつながった。

本技術は受賞を契機に多数の引き合いを受けるようになった。現在は研究成果を国際会議に投稿する [12] とともに、清水、水町と共に実用化に向けた今一段の研究及び想定利用者との相談を重ねている。



5. 結び ～ナノプラ東大拠点利用のすすめ～

本稿では、研究者の自由な発想が形になり、宝へと進化していく様子を、ルポルタージュ風に叙述した。東京

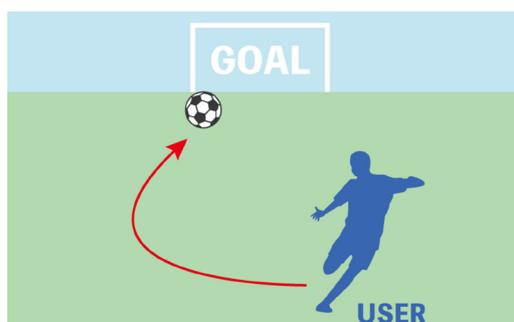
大学ナノテク PF 拠点の凄い所は、新発明や新発見を目指して「残り 156 件の独立した研究」が、同時平行で進んでいることである。表 1 は 2018 年度東京大学利用報告書の研究分野を筆者の視点で分類したものである。実に多様な分野での社会ニーズ、学問的課題に取り組まれていることが理解できる。それもそのはず、2019 年度末の登録研究室は 370 研究室、内訳は産業界：他大学・公的機関：東京大学＝1：1：1 である。退職や産業化の目的が立った、学生が卒業した等で、年度ごとに利用研究室は入れ替わるが、総数は右肩上がりの成長を 15 年以上続けている。2019 年度の実利用研究グループ数は 157 研究室。15 年前の 8 倍である。

東大拠点は、オープンプラットフォームの価値観を共有する産学官の利用者に等しく開かれている。「分かち合うことで得をする」ことが考え方の基本である。例えば本稿で紹介した電子線レジスト。1 研究者で購入するには量が多すぎ（例えば 1Qt = 925mL を 1 研究者で購入しても使いきれない）、しかも高価である（ボトルあたり 150 万円を超える価格も珍しくない）。ところが「数は力」、東京大学の電子線描画利用は年間 1300 描画を超える高頻度なので、共同購入によって利用者個々人は 1 ピペット単位の低い負担金額で利用できるのだ。しかも常に新しいものが利用できるという、研究者にとっての夢の世界が実現されている。

「自立した研究者同士のイコールパートナーシップ」を

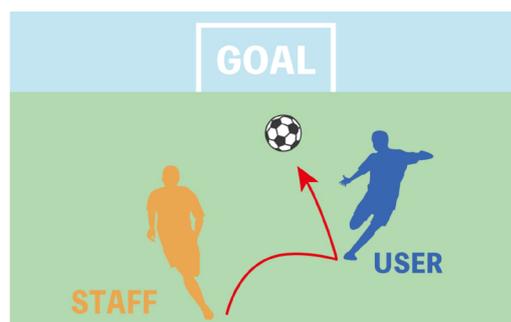
表 1 2018 年度東京大学利用報告書の研究分野（順不同）

MEMS	スピン	ナノ材料	加工技術	光素子	電子源
μ TAS	センサ	バイオ	基礎物理	光物性	電子素子
ロボティクス	テラヘルツ	プラズモン	教材開発	実装光学	電波天文
エネルギー	トライボロジ	プロセス技術	計測ツール	素材	熱素子
グラフィック	ナノ構造	マイクロ波	光計測	超音波素子	有機素子



【機器利用】

自分で装置を操作してゴール（研究成果）を狙う
 利点：慣れれば自分自身で迅速にゴールに到達
 欠点：慣れるまでそれなりの回数失敗＆再トライ



【技術補助】

スタッフのアシストでゴールを狙う
 利点：練習時から直接ゴールに到達できる
 欠点：支援員とのスケジュール調整が必要

図 12 東大拠点を利用した微細加工研究の進め方イメージ（画：酒井技術職員）

趣旨とし、研究室単位の自律分散協調系を理想としている。最終的には一人一人が自分の力で世界初を狙う、「機器利用」のエースストライカーに育ててほしい（図 12）、これは高等教育機関としての大学の使命でもあると考えている。同時に、ナノテクプラットフォーム事業により専任エンジニアを雇用しており、アシスタントによる利用「技術補助」により、初めての方でもすぐにプロ並みの成果を得ながら、自分自身も成長してゆくというショートカットも用意している。

本稿を読み、少しでも「そういえば、こんなことはできないだろうか」といった構想が浮かんだ方は、どうぞ遠慮なく問合せを頂きたい [13]。目的ははっきりしているが、到達方法がわからない、そのような場合でも大丈夫。「技術相談」によって、最適な解決法のアドバイスを提供できる。勿論、東京大学の学術知が必要な場合は「共同研究」も紹介できる。

前千年紀に「埋蔵素材の宝の国」として世界を魅せた日本。次の千年紀は「素材を創造する宝の国」になることが使命だろう。構想を形にするフィールドは全国のナノテクノロジープラットフォームにある。尽きない創造力を携えて、新世紀の宝探しに数多くの冒険家が旅立つことを願ってやまない。



6. 参考文献

[1] Marco Polo, “Livre des merveilles”
<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b52000858n/f151.item>

[2] Andre Thevet, “De Zipangu, en la mer de Mangi”, *La cosmographie universelle d'André Thevet. Vol. 1 (Afrique, Asie)*, Chez Guillaume Chaudiere, Paris, p.459 (1575)
<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k109341b/f955.image.r=Cipangu>

[3] Gabriel Gravier, “Les Normands sur la route des Indes”, p.28 (1880)
<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k5783874w/f34.image.r=Cipangu?rk=21459;2>

[4] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和元年度「秀でた利用成果」の発表について
<https://www.nims.go.jp/news/press/2019/12/201912180.html>

[5] コニカミノルタ株式会社「沿革」
<https://www.konicaminolta.com/jp-ja/corporate/history.html>

[6] 東京大学電気系同窓会「諸先生のおもかげ 第一集 東大電気工学科の生い立ち」昭和 34 年 3 月 オーム社
https://todaydenki.jp/mediabuf/omokage_1st.pdf
 (東大電気系同窓会「諸先生のおもかげ」https://todaydenki.jp/hist/?page_id=413 より)

[7] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38 (1972)
<https://doi.org/10.1038/238037a0>

[8] 藤嶋昭, 「教養とセンスを磨かなければいい研究はできません」, *Harima Quarterly* No.140, pp. 4-5 (2019)
<https://www.harima.co.jp/hq/compass/140/index.html>

[9] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, “Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, Vol. 388, pp.431-432 (1997)
<https://doi.org/10.1038/41233>

[10] J. W. Whalen and K.-Y. Lai, “Adhesion on Modified Soda-Lime Glass Surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 59, No. 3, pp. 483-489 (1977)
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90044-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90044-3)

[11] Akio Higo, Tomoki Sawamura, Makoto Fujiwara, Eric

Lebrasseur, Ayako Mizushima, Etsuko Ota, Yoshio Mita, "Experimental Comparison of Rapid Large-area Direct Electron Beam Exposure Methods with Plasmonic Devices", *Sensors and Materials*, Vol.31, No.8, pp.2511-2525 (2019)
<https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2443>

[12] Kazunari Tada, Yasushi Mizumachi and Jinichi Kasuya, "Antireflection coating with both superhydrophilicity and photocatalysis effect", *Symposium*

on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), Lyon, France, Jun 2020 (accepted for publication).

[13] 武田先端知ビルスーパークリーンルーム
<http://nanotechnet.t.u-tokyo.ac.jp/>

(東京大学大学院工学系研究科 電気系工学専攻 准教授
(兼) 附属システムデザイン研究センター 基盤デバイス
研究部門 三田 吉郎)



【お問い合わせ】

微細加工プラットフォーム
東京大学 超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点
☎ 03-5841-1506
E-mail nanotech@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

ホームページ
<http://nanotechnet.t.u-tokyo.ac.jp/>