

3.6 共通基盤科学技術

この節では、基礎および応用の科学技術を支える「共通基盤技術」について述べる。これには、大別して「加工・プロセス」、「計測・解析」、および「理論・計算科学」がある。

ナノテクノロジー分野は微細加工技術に支えられている。半導体において究極まで発展した微細加工技術は、半導体分野にとどまらず、ナノメカニクス、スピントロニクス、バイオナノテクノロジーなどへの波及が進んでいる。本節では、超 LSI の微細加工技術に絞り、シングルナノメータ・リソグラフィをめざす最先端技術の現状と今後の開発課題を述べる。今まで微細化の最先端を走って来た電荷蓄積型メモリは微細化の限界を迎え、3次元構造に転換する状況となっている。最新の半導体ロードマップ ITRS2.0 によると、トランジスタのゲート寸法は 10 nm で微細化の限界が見え始めているが、デバイス微細化の限界に挑戦する技術として、EUV 露光光学系の高度化でシングルナノメートル領域を実現しようという技術開発が進んでいる。この他、ナノインプリント技術と、自己組織化技術、電子ビーム直描などのマスクレスリソグラフィも注目される。

計測は *mother of science* とされ、科学の未解決問題に対応するために、「計測・解析」の高度化が求められている。ナノ計測については、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡 (SPM) に加え、放射光・X 線、超短パルス光などの電磁波、中性子、ミュオン、陽電子などの粒子線ビームが用いられる。今後のナノサイエンスには、プロセスの微視的解明のため使用環境下でのその場計測である「オペランド計測技術」に高いニーズが存在する。例えば、生体の細胞表面や細胞内部の三次元的観測、触媒や燃料電池の内部反応状態の解明、高温、ガス環境、電場、磁場、応力などの「環境下」の計測などの課題がある。この節ではオペランド計測に焦点を当ててナノ計測の現状と課題について述べる。SPM においては、大気中・液中へと展開する研究が世界中で進められており、各種電池の電極反応、金属腐食反応、触媒反応、酵素反応などに応用されている。電子顕微鏡においては、ガス環境セルの開発が進んでおり、試料周辺を 1atm ~ 1.5atm の極めて高い圧力のガス環境中の試料をおよそ 1000°C まで加熱することができ、燃料電池の動作時における材料の変化過程や、自動車用排ガス浄化触媒の動作時微細構造観察がなされている。放射光・X 線は観測対象とする動作状態に影響を及ぼさない点においてオペランド計測に適したプローブである。電位変化に伴う電極触媒の反応素過程の解明、電極界面の構造変化の直接観測、電極反応中の各元素の化学結合状態や電子状態の直接観測などのオペランド計測が行われている。超短パルス光を用いた計測は、フェムト秒の時間分解能で、物質中の電子や原子核の動きに伴う光学的性質の時間変化を分光計測するもので、オペランド計測に必要なナノの空間分解能とフェムト秒の時間分解能を併せ持つ計測法である。

「理論・計算科学」は、物質・材料科学の基礎を支える重要な科学技術で、量子力学や統計力学の諸知見を活かし、物質の構造、物性、材料組織、化学反応機構などを高精度に解析・予測する技術の確立を目指す。原子・電子レベルの現象の解明と、それらがミクロな組織や物性に与える影響、メゾスコピックレベルの非線形現象とマクロな特性の関係等マルチスケールな解析を行うことにより、諸現象の制御方法を明らかにし、新たな材料の設計指標を提供する。また、極限環境下など実験的手段による解析が難しい場合に、非経験的で予言能力の高いシミュレーション技術が大きな役割を果たすことが期待される。

3.6.1 加工・プロセス技術

(1) 研究開発領域の簡潔な説明

シングルナノメートルレベルまでのシリコンの微細加工プロセスの高度化を実現する。現状の ArF 液浸露光技術とマルチプルパターンニング技術の組合せの高度化に加え、EUV リソグラフィ技術、ナノインプリント技術、ブロックコポリマー（block copolymer）の自己組織化パターン形成などの利用による従来リソグラフィ技術の限界を超えるシングルナノメートルレベルの新たなリソグラフィ技術と加工技術、およびこれらのトランジスタ・配線作製への適用性検証などの研究開発課題がある。

(2) 研究開発領域の詳細な説明と国内外の研究開発動向

現在のデジタル家電、パソコン、スマートフォンなどの小型化・高性能化や、クラウド／インターネット環境の普及などにより、生活の利便性が大きく向上しているが、これらは、トランジスタなどの素子や配線の微細化による大規模集積回路（LSI）の高集積化により実現されてきた。一方、世界的な環境・エネルギー問題の顕在化により、多量の電力を消費するデータセンターなどの電力使用量の削減要求が近年高まっている。このため、LSI にはより高性能化に加え、低消費電力で動作できるように、さらなる微細化および回路機能の高集積化が望まれている。

このような高集積化による LSI の高性能化や低消費電力化を可能にするのが微細加工技術である。微細加工技術の中心となる光リソグラフィ技術は、使用する光の短波長化、縮小投影技術、近接効果補正、液浸技術など光学系やマスクの工夫、レジスト材料の改良、ケミカルメカニカルポリッシング（CMP）、ダブルパターンニング技術など様々な技術を取り入れてきた。これらの合わせ技により、現在では波長 193 nm のフッ化アルゴン（ArF）エキシマレーザー光を用いて、10 nm 台の回路パターン LSI の大量生産が実現されている。

しかし、最先端の半導体加工技術に転換期が訪れている。今まで微細化の最先端を走って来た NAND 型のフラッシュメモリの最小寸法が 13-14 nm レベルで限界を迎え、これ以上の微細化を追求せず、3次元構造を持つ方向に転換する状況となった。これは、電荷蓄積型メモリの微細化の限界を意味している。DRAM やロジックの微細化は当面続くと予想されるものの、トランジスタのゲート寸法は微細化の限界が見え始めている。このようなデバイス微細化の終焉を迎えて、加工・プロセス技術の動向にも大きな影響が出ると予想される。

従来、半導体集積回路の微細化は、メモリ素子とその先端を切り開いてきた。1980年代、1990年代は DRAM が、2000年代に入ると NAND フラッシュメモリが微細化の最先端を走って来た。しかし、フラッシュメモリにおいては蓄積電荷数の限界から3次元構造を取らざるを得なくなり、加工寸法も大きく後退することとなった。これに対しロジック系素子は高速化・低消費電力化の要求から、ハイエンド製品を中心に微細化への挑戦が続いている。

現在、最先端のロジック系集積回路では、14/16 nm 技術ノードが使われているが、この技術ノードの記述は、実際のデバイス寸法とは大きく離れている。例えば、実際の配線ピッチはこの値の数倍の領域であり、まだ加工限界には至っていない。このため、従来技術の

光リソグラフィ技術である ArF 液浸露光技術を用い、マルチパターニング技術で分割露光する手法により、工業的に対処している。今後も 10 nm 技術ノード、7 nm 技術ノードと微細化は進んでいくと予想されるが、このままではマルチパターニングの回数を、4回、5回と増加せざるを得なくなり、コストのさらなる上昇が最大の課題になってきている。このため、従来の ArF 液浸露光方式から、極端紫外光（EUV）リソグラフィ技術への移行が求められており、その研究開発に拍車がかかっている。この EUV リソグラフィ技術において最大の課題であった光源出力の向上に関しては、2015年から2016年に大きな変化があった。それまでは 10～20W レベルに低迷していた光源出力が、最近 40W、80W、120W と急上昇して来た。目標の 250W も実験室的には実現され、実際の露光装置への適用も近いと予想される。

この光源出力が急激に向上した理由は、プリパルス技術の進化によるところが大きい。現在の EUV 光源は、直径 20～30 μm の Sn ドロップレットに CO₂ レーザー光を照射することで生成する Sn プラズマから得られる EUV 光を用いている。しかし、Sn ドロップレットに直接大出力の CO₂ レーザー光を照射すると、CO₂ レーザー光出力と EUV 光出力の変換比 CE（Conversion Efficiency）が 1～2% 程度と低い。これに対し、プリパルスと呼ばれるレーザー光で、Sn ドロップレットを一旦細かい粒子群に粉碎し、これにメインの CO₂ レーザーを照射することにより、CE を飛躍的に高めることができる。これにより、EUV 光出力を 40～80W へと高めることが可能となった。

この光源出力の向上で、EUV リソグラフィ技術の実用化の可能性が一気に高まった。EUV リソグラフィ技術の実用化が実現すれば、マルチパターニングのコスト増から解放されると期待されており、7 nm 技術ノードからの適用が見込まれている。現状の EUV リソグラフィ技術は、最小加工寸法として 13 nm 程度が 1 回の露光で実現でき、マルチパターニングから解放される。しかし更なる微細化、特にサブ 10 nm 領域（シングルナノメートル領域）は、現状では EUV リソグラフィ技術にダブルパターニング技術を適用することが必要となる。そこで、EUV 露光光学系の NA を現状の 0.33 から 0.45 に高 NA 化することで、1 回の露光でシングルナノメートル領域を実現しようという技術開発も進んでいる。

EUV リソグラフィ以外の技術開発としては、ナノインプリント（NIL）技術と、DSA（Directed Self Assembly）技術、電子ビーム直描などのマスクレスリソグラフィ（ML2:Maskless Lithography）が注目される。特に NIL 技術は、東芝と Hynix が共同で NAND フラッシュメモリ系素子への適用を検討している。インプリント用の転写装置に関しては、モレキュラーインプリント（MII）社が、半導体応用に適したステップアンドリピート型の転写装置を開発していた。最近この MII 社の半導体応用装置の部門をキヤノン社が買収し、4ヘッドのクラスター型の生産用ナノインプリント装置を発表したりして本格的に装置開発を始めている。この他、DNP 社もインプリント用のテンプレート製作で協力しており、メモリ系素子へのナノインプリント技術の適用が期待される。

電子線による直接描画技術（ML2）も、一部で検討が進んでいる。コンプリメンタリーリソグラフィ技術と呼ばれる、ラインアンドスペース系のパターンをベースとして、SRAM やロジック回路を形成する方式が広く用いられるようになってきている。この技術に於いて、最初に形成したラインアンドスペースパターンの一部を、電子線描画で形成したホール系パターンでカットして所望の回路を構成する手法である。

EUV に関しては、レジストの高解像度化、高感度化、低エッジラフネス化等の材料技術の改良、マスク基板の欠陥密度の低減など、従来から検討されている技術課題の解決はもちろん必要であるが、最近急速に課題として浮上しているのが、マスク使用時の異物付着の防止である。メモリ系素子と、ロジック系素子で、最も大きく異なるのが、欠陥に対する対策である。メモリ系素子では冗長技術が利用できるため、欠陥密度がある程度まで低減できれば実用化可能となるが、ロジック系素子では冗長技術の適用が難しいため、欠陥の低減に対して非常に厳しい条件が付く。従来の光リソグラフィ技術では、マスク利用時の異物付着による欠陥増加を回避するため、ペリクル膜をマスク上に貼り付けている。一方、EUV リソグラフィ技術では、EUV 光を十分に透過する膜の作製が極めて難しいため、ペリクル膜を使わない方法を検討してきた。特殊な Dual Pod と呼ばれるケースにマスクを収納することによりマスク利用時の異物付着を防止し、露光装置内でこの Dual Pod からマスクを取り出して露光しようという方法である。しかし、実際にパイロットラインでの装置運用が始まり、Dual Pod から取り出されたマスクに露光装置内で異物が付着してしまう問題が顕在化し、ペリクル膜の必要性が急浮上した。メモリ系素子への適用では許される範囲の異物付着でも、ロジック系素子では許容されないため、ペリクル膜の開発が数年前から急速に始まっている。現在、ASML 社が 50 nm 程度の厚さを持った Poly Si の薄膜で、150mm 角のマスクほぼ全面をカバーする大きさまで実現し、試用を始めている。ただし、まだ透過率の目標である片道の透過率 90% には達せず、85% 程度にとどまっている。また 80W 程度の光源出力でも、露光中のペリクルの温度が数百℃になるため、透過率のさらなる向上（透過率の高い材料の開発）が求められている。

ナノインプリント（NIL）技術はナノメートルレベルの微細構造を低コストで形成できることが最大の魅力である。半導体用の最先端リソグラフィ利用においては、欠陥低減、重ね合わせ精度向上、スループット向上などが課題となっている。特に欠陥密度低減は、メモリ系素子への適用を最初の目標としているとはいえ、かなりハードルが高い。テンプレート欠陥の低減から始まり、インプリント時の泡等の異物の挟み込み排除、レジスト中の異物の低減、マスクとウエハの離形時の欠陥の低減、装置内異物の低減、テンプレートのクリーン化、テンプレートの欠陥検査など、従来の光リソグラフィ技術とは大きく異なる技術の開発と蓄積が必要になる。一方、ナノインプリント技術は半導体用の最先端リソグラフィ用途だけでなく、ビットパターンドメディアの作製、ディスプレイや太陽電池パネルの反射防止の構造形成などへの利用も検討されている。このような利用では大面積モールド作製が課題となっている。また、どちらの用途においても、モールドのパターンの寸法がシングルナノ領域になると充填する樹脂の性質が大きく変化する現象も顕著になり、この領域での物性の解明も課題となっている。

DSA 技術に関しては、数年前学会で大きな関心を集め、多くの研究開発が報告され、一気に開発が進むと期待されていたが、実際は未だ実用化に至っていない。この理由としては、まず欠陥密度の低減が最大の課題である。現状では、欠陥密度が要求レベルの数ケタ高いという状況で、対策が求められている。また、欠陥検査手法にも課題がある。DSA では、表面観察状態でパターン形状が所望の形状であっても、膜中で様々なモードの欠陥が生じる可能性があり、トップダウンでの検査だけでは、十分でないことが指摘されている。この他、微細化に関して、現在のポリスチレン/ポリメチルメタクリレート（PS-PMMA）系では、ハーフピッチで十数nmが限界であり、さらなる微細化には、2成

分の相互作用パラメータ χ の大きな新しい材料の開発が求められている。

当初、DSA はラインアンドスペース系の形状への適用が考えられていたが、最近ではホール系への適用が先になるというのが一般的予想である。ホール系では、ホールサイズの微細化に有利であり、その寸法制御性も高いことが特徴となる。しかし、この場合には位置制御性が課題になる。ガイドとなるパターンの形状によって位置が変化することが知られており、ガイドパターンの形状制御が重要となる。このため、各種シミュレーション技術により、2次元、3次元の形状や位置の制御技術の向上が必要になっている。

(3) 注目動向

パターンの微細化に伴って、アスペクト比の増大が続き、レジスト倒れが微細化の限界を支配するようになってきている。このため、レジスト膜厚の薄膜化は不可避であるが、一方で下地パターンへの転写が難しい状況に陥っている。このため、様々なプロセス処理の提案が行われており、以下で2つの注目する技術について紹介する。一つは、日産化学社が提案している Dry development rinse process (DDR 法) と呼ばれる方法である。レジストパターンを無機材料で置き換えて、アスペクト比の小さなパターンでも、無機材料のパターンにして、下地加工に耐えるようにする。特に ArF 液浸リソグラフィや EUV リソグラフィにおける微細パターンの下地転写に有効とされている。この技術は、日本が得意な材料・プロセス技術を駆使した技術で、従来の現像・リンス・乾燥というプロセスで発生するレジスト倒れに対し、リンス時に無機材料を含んだ溶液を用いる事で、現像液でレジストが除去された部分を置き換え、これをそのままパターンとして使うものである。従って、リンスに用いる水の乾燥時に発生するレジスト倒れを防ぐと共に、無機材料を用いることで、下地エッチング時のエッチング耐性を強化するものである。日本発のアイデアで、IMEC と共同で、実用化を進めている。

もう一つは、無機レジストの導入である。KrF から ArF さらに ArF 液浸まではポリマーをベースとした化学増幅系材料が広く適用されてきたが、上記のアスペクト比の確保、下地転写耐性の確保、酸拡散に伴う Line-Edge Roughness (LER) の増大など課題も多く、その限界が見えてきている。これらの問題に対処すべく、金属酸化物系の無機レジスト材料に注目が集まっている。HfOx 系、ZrOx 系材料がその候補となり、最近では SnOx 系材料も注目されている。米国 Inpria 社が、HfOx、ZrOx といった金属酸化物をベースとした材料の開発を行っている。当初は、解像度は高いが感度が低く安定性も十分でないという問題があったが、最近では EUV 光の吸収が大きい SnOx をベースとした材料を開発し、感度も比較的高く、安定性も高いものが報告されている。また、ナノパーティクル系無機レジスト材料 (HfOx や ZrOx 材料のナノ構造がベース) を用いた米国コーネル大の C. Obar 教授らの研究もある。わが国でも EIDEC が独自のナノパーティクル系材料を開発し発表している。ナノパーティクル系材料の特徴は、感度が非常に高いことにある。

ナノインプリント技術に関しては、2014年2月にキヤノンがモレキュラーインプリントの半導体用ナノインプリント部門を買収しキヤノンナノテクノロジーズを設立した。また、2015年2月には東芝が SK ハイニックス社とナノインプリントリソグラフィの共同開発を契約締結した。さらに、東芝が四日市工場でナノインプリントを利用した NAND フラッシュメモリの生産を2017年度に開始し、2018年度には量産に入る計画であり、東芝、キヤノン、DNP の3社で研究開発を継続している。

アライメントなしでの大面積一括転写型のナノインプリントと高精度アライメントでステップアンドリピート型の最先端半導体用ナノインプリントの研究開発が進展する一方で、これらの中間領域に位置するアライメントありウエハー一括ナノインプリントの技術開発が欠落していた。これに対し、最近になって EVG と CEA-LETI が協力して、この領域の研究開発が開始された。

(4) 科学技術的課題

レジスト材料の限界も見えてきている。目標とする加工寸法レベルが 10 nm 領域またはそれ以下となり、レジスト材料として用いられてきた高分子材料そのものの大きさと同程度となったことや、従来用いられてきた化学増幅系材料における酸の拡散が、加工寸法の制御や、パターンエッジのラフネスに直接影響するレベルとなり、転写材料の本質的な転換が迫られている。これらの問題に対処するため、高分子材料から単分子レジストなど、構成材料そのものの微細化がこれまでも検討されてきたが、パターン倒れ対策、ドライエッチング耐性向上といった観点から、高分子有機系材料から、金属酸化物無機系材料への転換が必要になってきている。

また、デバイス構造についても、電荷を蓄積する形のメモリ素子から電荷蓄積を使わないメモリへの転換も近い将来訪れようとしている。これは、先に述べた 3 次元構造への転換とは別のアプローチである。ここでは、メモリ構造として抵抗変化型や結晶構造変化型など、従来とは大きく異なったアプローチが取られる。また微細加工的には、リソグラフィ技術にとって有利な、クロスポイント型のメモリ構造へと移行することが予想される。この場合、従来型のリソグラフィ技術と共に、マルチパターンニング系の技術が今後も有効に使われると予想される。さらに、高集積化の一つの方向として 3 次元化は避けられず、これらの新たな材料・デバイスや 3 次元構造に対応できる微細加工技術が必要になってくる。

ナノインプリントリソグラフィにおいては、薄い残膜形成が課題である。樹脂の膜厚が 30 nm 以上であれば樹脂の粘度は一定であるが、それ以下になると粘度が急激に上昇するため、これを低減する工夫が必要である。また、樹脂充填においてもホールパターンの直径が 20 nm 以下になると充填が困難になる現象が見えている。この原因を解明し解決する必要がある。このほか、ナノスケールで様々なディフェクトが問題化しつつあり、このナノディフェクトマネジメントも課題である。

(5) 政策的課題

半導体集積回路の高集積化を担う先端半導体メーカーが全世界でも限られるようになり、米国の Intel、韓国の Samsung、台湾の TSMC が 3 強として先導し、米国の Global Foundries や Micron、日本の東芝や韓国の Hynix がこれを追う状況で、先端リソグラフィ技術の開発も新たな展開を迎えている。最も象徴的なのは、SEMATECH がその技術開発の先導としての役割を終え、技術開発の中心は各デバイスメーカーが主導するプライベートコンソーシアムや、ベルギーの IMEC やフランスの LETI といったコンソーシアムに移っている。この中で、リソグラフィ技術の動きとして、2016 年 2 月に米国のニューヨーク州が Global Foundries 社とニューヨーク州立大 Albany 校 (SUNY) に、向こう 5 年間で 5 億ドル支出して、EUV リソグラフィ技術の開発を行うことが発表された。さ

らにローレンスバークレー国立研究所内に、Intel や Samsung、TSMC、inpria が出資し、EUREKA と呼ぶ研究センターが形成されたことも報告された。このような中で、日本としてどのようにして微細加工の技術開発をしていくのか、難しい状況にある。EUV のマスク関係の技術開発や DSA 技術の開発を行っていた民間コンソーシアムの EIDEC は 2016 年度より名称を(株) EUVL 基盤開発センター (EIDEC) から(株)先端ナノプロセス基盤開発センター (EIDEC) に変更し、ナノレベル欠陥の改善・制御や次世代デバイスの研究開発を進めているが、国としてどのようなナノエレクトロニクスデバイスに注目し、それに関わる計測評価技術や微細加工技術、作製プロセス技術開発の施策を作るのか、難しい課題となっている。

(6) キーワード

微細加工技術、シングルナノ、リソグラフィ、マスク、ペリクル、ArF 液浸、EUV、ナノインプリント (NIL)、DSA、マルチパターニング、電子線描画技術 (ML2)、コンプリメンタリーリソグラフィ、高分子レジスト、無機レジスト、ナノディフェクトマネージメント

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	○	↘	日本においては、最先端のリソグラフィ技術の利用者が、東芝 1 社に限られ、しかもその応用が NAND Flash メモリに限られることから、先駆的な基礎研究への期待が従来に比べ低下している。一方、ナノインプリント技術に関連する周辺技術と DSA に関連するシミュレーションと材料技術の一部では、先駆的な研究も見られる。兵庫県立大学、大阪府立大学、東北大学、産業技術総合研究所で CREST 後も精力的に研究開発が進められている。極限ナノ造形・構造物性研究会ではシングルナノ領域のナノインプリントに取り組んでいる。
	応用研究・開発	○	→	EUV 技術に関しては、露光装置の活動が全くないが、光源、マスク基板、レジスト材料技術ではまだ非常に高いレベルを保っている。EIDEC がその EUV 技術開発中心の活動を終え、技術開発が新しい段階に移行している。 ナノインプリント技術は、半導体応用に関して、東芝、キャノン、大日本印刷が強力に実用化を推進しており、現状では日本の活動が独壇場である。 DSA に関しては東芝での活動が目立つ程度で、応用研究は必ずしも活発でない。
米国	基礎研究	◎	→	EUV に関して LBNL での EUREKA の活動は、EUV の基礎研究活動として注目に値する。また無機レジストでの Cornell 大の活動や、レジスト関連の評価技術で SUNY の CNSE の活動も注目すべきである。 ナノインプリント技術はプリンストン大、ミシガン大で精力的に研究されている。 DSA に関してもシカゴ大の活動が注目される。
	応用研究・開発	◎	→	次世代の中心技術として EUV に関し、Intel を中心に実用化への活動を活発化している。また NY 州の支援を受けた GF の Advanced Patterning and Productivity Center の活動も注目される。 モレキュラーインプリントの半導体セクションはキャノンナノテクノロジーズとなったが、引き続き米国を拠点として研究開発を進めている。
欧州	基礎研究	○	→	露光装置技術に関して、ASML との共同で TNO、フラウンホーファー研等の研究機関による、次世代技術への取り組みに注目が集まっている。 ナノインプリントは Lund 大、Wuppertal 大、PSI、LETI などで研究されている。ただし、NaPaNIL の後は大きなプロジェクトは走っていない。
	応用研究・開発	◎	↑	ASML、Zeiss を中心とした露光装置技術、IMEC、LETI を中心とした Application & Process Development の活動は、世界をリードしている。 EVG および LETI がウエハ一括ナノインプリントの実用化に力を入れている。
中国	基礎研究	△	→	様々なテーマに積極的に取り組んでおり、SIOM 等から各種学会での発表事例は散見されるが、現状では特に注目すべき動きは無い。
	応用研究・開発	○	↑	半導体工場の誘致が盛んであり、また中国製の露光装置の開発（中古部品を集めて組立）等、先端技術の習得に非常に熱心である。

台湾	基礎研究	△	→	リソグラフィ技術の先駆的研究は必ずしも活発ではない。
	応用研究・開発	◎	↗	EUVに関して、TSMCの活動は最先端レベルである。ASMLから最新型を導入して実用化への技術開発を先導している。 照明用LEDの開発でPSS (Patterned Sapphire Substrate) をナノインプリントで作製している。
韓国	基礎研究	△	→	EUVに関しては、Hanyang大がその中心だが、活動内容はまだ十分ではない。Korea大などでナノインプリントの基礎研究が行われている。
	応用研究・開発	◎	↗	EUV光源の出力の向上と共に、Samsungの活動が活発化し、次世代の主力技術と位置づけて大幅に開発人員を増強している。 SKハイニックス社が東芝とナノインプリントの共同研究を行う予定である。

(註1) フェーズ

基礎研究フェーズ：大学・国研などでの基礎研究のレベル

応用研究・開発フェーズ：研究・技術開発（プロトタイプの開発含む）のレベル

(註2) 現状 ※わが国の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価である。

◎ 特に顕著な活動・成果が見えている、○ 顕著な活動・成果が見えている

△ 顕著な活動・成果が見えていない、× 活動・成果がほとんど見えていない

(註3) トレンド

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

(8) 参考文献

- 1) https://www.toshiba.co.jp/about/ir/jp/private/tec_book/tec201508.pdf
- 2) <http://www.itrs2.net/>
- 3) A. A. Schafgans et al, Proc of SPIE Vol. 9422 p94220B (2015)
- 4) <http://www.gigaphoton.com/en/news/4657>
- 5) P. A. Kearney et al, Proc of SPIE Vol. 9048 p90481O (2014)
- 6) D. Brouns et al, Proc. of SPIE Vol. 9776 p97761Y(2016)
- 7) Y. Borodovsky, Proc of SPIE Vol &153 p625301 (2006)
- 8) S. Shigaki et al, Proc. of SPIE Vol. 9425 p942512 (2015)
- 9) S. Chakrabarty et al, Proc. of SPIE Vol. 8679 p867906 (2013)
- 10) M. Toriumi et al, Appl. Phys. Express 9(3) 031601 (2016)
- 11) <http://euvsymposium.lbl.gov/pdf/2014/911454264aa940b59b2db18adb694ff5.pdf>
- 12) <http://evertiq.com/design/38771>
- 13) http://ieuvi.org/TWG/Resist/2015/7_LBNL_IEUVI_resist_workshop_Naulleau.pdf
- 14) <http://pc.watch.impress.co.jp/docs/news/687068.html>

3.6.2 ナノ・オペランド計測技術

(1) 研究開発領域の簡単な説明

物質や材料の物性は、ナノスケールの構造に起因する。さらには、複雑な現象（生命現象を含む）も、ナノスケールの領域における原子または分子間の相互作用によって理解できる場合が多い。したがって、材料（無機、有機、生体を含む）の物性や諸現象の起源を明らかにするには、ナノスケールの構造や物性、さらにはその動的変化を計測できるナノ計測技術が求められている。とりわけ、触媒における化学反応の動的観察、電池における充放電下での動的観察、トライボロジーでの摩擦摩耗の観察、生体における *in vivo* 動的観察など、*in-situ*（その場）で動作状態、あるいは生存状態のまま観察・計測するオペランド計測が強く求められている。オペランドは、実用を強く意識した用語であり、単に固気界面での反応過程や外場による物性変化を扱う従来の「*in-situ*」とは区別される。

(a) 走査プローブ顕微鏡

尖鋭なプローブと試料の間に働くさまざまな近接相互作用を感度よく検出することにより、レンズを使わずにナノスケールの形状や物性を計測する顕微鏡を走査プローブ顕微鏡 (SPM) と呼ぶ。SPM には走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型近接場光顕微鏡 (SNOM)、磁気力顕微鏡 (MFM) をはじめ、さまざまな相互作用を使った多種類のプローブ顕微鏡が開発されている。この節では、環境下でオペランド計測を行う技術に重点を置いて、SPM によるナノ計測を紹介する。SPM はナノスケールの形状観測にとどまらず、ナノスケールの物性測定や特性評価、さらには微細加工技術に積極的に利用されるようになっており、特に、様々な環境下でのオペランド計測を可能にするプローブおよびシステムの開発が行われている。

(b) 電子顕微鏡

電子顕微鏡の大きな技術的進展は、これまで補正することが困難であった電磁レンズ系の球面収差さらには色収差を補正する技術が実用技術として克服されたこと、各種制御系の高度な安定性が実現されてきたことに起因する。現在では、透過型電子顕微鏡 (TEM) よりもむしろ走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を利用したナノ領域の解析技術が一般化されつつあり、種々の材料解析において欠くことのできない必須の解析技術として認知され、各国ともに類似設備の導入が広まりつつある。

一方、TEM のオペランド計測では、完全な利用環境下での実働計測が求められる。例えば、ガス環境を想定する場合には、大気圧という観点が重要となる。リチウムイオン電池の作動状況をオペランド計測するという場合には、環境が完全に大気環境でなければならない。TEM においては、この完全な大気環境を実現し、さらに種々の計測を行うという点については、技術開発をさらに大きく進展させていく必要があると考えられる。

(c) 放射光・X線

放射光を用いたオペランド計測の目的は、素子や電池などのデバイスにおける物質や材料の動作中の結晶構造や電子状態の変化を可視化することにある。多くの場合、X線は観測対象とする動作状態に影響を及ぼさないのでオペランド計測に適したプローブである。さらに、デバイスの機能を担う部位が表面に露出していることは稀であり、パッケージ内部の状態変化を捉える必要性からも、透過力の高いX線や中性子線による解析が有効である。放射光・X線による主な解析法としては、X線回折、X線分光、X線イ

メージング、および、これらの複合的手法が用いられる。特に、X線分光の元素選択性の利活用により、観察対象とする部位が特徴的に含有する元素の化学的・磁気的变化に着目したオペランドX線分光解析が行われている。現在、オペランド計測は日常的に実施されており、デバイス解析評価におけるスタンダードとなりつつある。

(d) 超短パルス光計測

フェムト秒パルスに代表される時間的に短いパルス光を用いた分光計測によって、物質の超高速の時間変化を計測するものである。紫外～可視～赤外光領域で行われる物質の電子状態と振動状態についての分光計測を元に、テラヘルツやX線など、広範な波長領域の計測へと分光計測は拡大している。分光計測技術は、光科学の基盤であると同時にフロンティアであり続けている研究開発領域であり、生体イメージングやレーザー加工などの応用にも波及している。

極短パルス光を用いたオペランド計測においては、デバイスが動作している状態で電子および原子、分子の動的過程（ダイナミクス）を追跡する必要がある。例えば、動作中の触媒反応においては、触媒表面における反応種の吸着・拡散・構造変化・脱離と一連の過程が連続して起きる。これらの動作過程を追跡するには、ナノオーダーの空間分解能とナノ秒からピコ秒にいたる時間分解能を両立させることが不可欠となる。

(2) 研究開発領域の詳細な説明と国内外の動向

(a) 走査プローブ顕微鏡

SPMと総称される顕微鏡技術には、STM、AFMおよび、これらに分類されないSPM技術として、近接場光を用いて検出するSNOM、液中でのイオン電流を検出する走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）、誘電体の非線形応答を検出する走査型非線形誘電率顕微鏡（SNDM）などが提案され実用化されている。

近年の大きなトピックスは、超高真空STMと超高真空AFM技術の融合である。従来型のAFMにおけるカンチレバーとレーザー光による光てこ方式の変位検出器を用いた装置構成は、STMに比べてはるかに複雑で、レーザーの発熱が問題になるなど、容易にSTM研究者が利用することが難しいものであったが、小型の水晶振動子の先端に電解研磨した探針を貼り付けて利用するqPlusセンサでは、振動の検出を電流の検出によって行うことから、STMとの親和性が改善され、STM/AFMの同時計測が容易に実現できるようになった。これを契機に、欧米中心のSTM技術分野と日本・ドイツ・スイスなどで発展してきた超高真空AFM技術が融合し、現在ではその垣根はほとんどなくなった。

もう一つの流れは、高分解能AFM技術の液中応用の発展である。従来のコンタクトモードAFMでは、生体試料など柔らかい試料の表面を傷つけることなく観察することは困難で、一方で、ダイナミックモードAFMと呼ばれる方式では、液中での原子スケールの計測ができなかった。2005年に金沢大学はFM方式のダイナミックモードAFMを液中で動作させることに成功し、世界で初めて液中原子分解能観察を可能とした。これを契機に、世界的にダイナミックモードAFMによる液中原子分解能観察技術の開発が進められ、AM-AFM、PM-AFM、Bimodal AFMなど様々な手法による原子分解能観察が実現した。この分野は、現在、特に日本が世界を大きくリードしており、いくつかの欧州のグループがそれに続く状況である。

最近、力学的物性の計測技術の産業応用展開が成熟期を迎える一方で、表面電位・電荷分布計測、不純物密度分布などを中心とする電位物性計測技術の産業応用が盛んに模索されている。従来超高真空 AFM の分野で極めて高度なレベルで基礎研究が進められてきた研究を、大気中・液中へと展開する研究が世界中で精力的に進められており、各種電池の電極反応、金属腐食反応、触媒反応、酵素反応などに応用されつつある。

(b) 電子顕微鏡によるオペランド計測

TEM/STEM は、電子線が気体分子によって散乱されることを防ぐ必要があるため基本的に高真空に排気された鏡筒が必須である。散乱による効果が増大することは、得られる像の劣化や電子線プローブのボケなどの要因となるため、目的とする分解能を得ることができなくなるばかりか、そもそも、何も情報が得られない状況にもなる。実働環境下で計測を行うというオペランド計測を実現させるという観点からは、気体分子に起因する電子線の散乱を如何に克服するかという技術開発がもっとも重要な要素となる。

気体分子の散乱効果を極力低減させるために、試料極近傍領域のみの環境を調整することを基本技術として、現在主流となっているのが次の2つの方法である。一つは、試料をガスとともに囲んでしまう「環境セル」を用いる方法である。このセルは試料ホルダーに固定できる程度の大きさで、鏡筒と環境を完全に遮断でき、かつ、電子線が透過できる非常に薄い隔膜を有している。試料を液体などとともにセル内へ封じ込める液中セルも開発された。このセルに関する技術としては、この隔膜材質の開発、ならびに、その環境セル内への外部刺激（温度、電極など）のアクセス方法の開発が挙げられる。もう一つの方法は、試料近傍領域のみガス圧を調整し、鏡筒部分を高真空に保つことができるように差動排気を行う方法あるいは、試料ホルダー部に雰囲気遮断できるシールドをセットして観察を実施するという手法がある。シールド部分には電子線を透過させるための微小な開口部を設置するため、この開口部からのガス流出が生じるが差動排気機構を用いることでおおよそ数千 Pa のガス圧が実現できる。このような電子顕微鏡を E-TEM (Environmental-TEM) と呼称することが多い。試料ホルダー部にガス吹き付け口を設置し試料へガスを噴出させる特殊ホルダーなども開発されている。広義には前者の環境セルを用いた場合にも E-TEM と呼称することもある。いずれの手法においても、加速電圧は高いほうが好ましい。この基本的な技術概念についての歴史は古く、TEM/STEM を用いた環境下での計測に関する要求は非常に高くなってきているが、大きな革新的技術開発につながる芽はまだ認められていない。

(c) 放射光・X線

SPring-8 では、2009年に京都大学を中心とする NEDO のプロジェクト「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業：RISING」を推進するためのビームライン (BL28XU) を新設した。X線回折やX線分光実験など各種の放射光X線オペランド計測が推進されており、電気自動車用途のリチウムイオン電池に関する基礎研究や、ポストリチウムイオン電池となる新規蓄電池の開発に寄与している。SPring-8 の東京大学アウトステーション (BNL07LUS) は、軟X線発光分光やナノ ESCA を中心的ツールとしてオペランド分光が積極的に推進されており、リチウムイオン電池や燃料電池に関する充放電中の放射光X線オペランド計測が盛んに行われている。

また、2010年度より、NEDO のプログラム「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 / 基盤技術開発 / MEA 材料の構造・反応・物質移動解析」のサブテーマ「時空間

分解X線吸収微細構造 (XAFS) 等による触媒構造反応解析」がスタートし、SPring-8に専用ビームライン (BL36XU) が建設された。ここでは、実燃料電池の発電動作下における電極触媒の化学反応状態および劣化過程をリアルタイムで非破壊その場観察し、そのメカニズムを解明することを目標としている。燃料電池は様々な構成要素が多層構造を形成した複雑システムであり、高温・ガス雰囲気下で空間的に不均一に反応が起こる複雑系であるため、時間分解 XAFS/XRD 法、XAFS イメージング法、雰囲気制御型硬X線光電子分光 (HAXPES) 法を中心とするオペランド放射光分析法を用いた取り組みを行っている。

さらに、JAEAの専用ビームライン (一部は2016年よりQSTに移管) が文部省ナノテクノロジープラットフォーム事業により広く利用者に公開され、多様な研究が行われている。共用ビームラインのBL47XUでは、HAXPESにおいて高真空内に湿潤な試料環境を保てる雰囲気制御セルの開発に成功した。またBL11XUでは窒化物薄膜成長中のX線回折により新たな知見が得られている。今後は、主に二次電池等の電解質溶液-電極における劣化研究等に着目した固液界面オペランドおよび時分割ダイナミクス計測法への発展が期待される。

この他、スピントロニクス分野においては、電流を用いず電圧印加のみにより素子界面の磁性を制御して発熱ゼロの省電力デバイスの実現を目指すImPACTのプロジェクト「無充電で長期間使用できる究極のエコIT機器の実現・電圧トルクMRAMプロジェクト」(2014年度～)を支援するため、電圧印加条件下でXMCDを測定可能な環境がBL25SUに整備された。

(d) 超短パルス光

超短パルス光を用いた計測は、超短パルス光の持続時間であるフェムト秒の時間分解能で、物質中の電子や原子核の動きに伴う光学的性質の時間変化を分光計測するものである。したがって、オペランド計測に必要な「電子・原子レベルのナノオーダーの空間分解能」と「フェムト秒の時間分解能」を原理的に併せ持つ計測法であると言える。

超短パルス光を用いる利点は、時間分解能が向上しただけにとどまらず、光電場強度の尖頭出力が著しく増大したことも挙げられる。尖頭出力の増大により光電場強度のべき乗に比例する非線形光学効果が効果的に発現し、光の波長変換も容易となった。この波長変換技術を活用して、紫外から可視域さらには赤外にいたる波長領域において、物質の電子状態や振動状態についての分光計測が可能となり、テラヘルツやX線など、広範な波長領域へと分光計測の範囲が拡大している。実用の光波長領域の拡大に伴って、新しい技術が常に生み出されており、光検出技術、顕微技術、生体イメージング、レーザー加工などの応用分野へも波及している。

振動分光法を紫外～可視域の超短パルス光で励起した過渡的な状態のプロブとして用いて、生体分子を含む複雑な分子系を対象に分光計測が行われ、例えば、励起状態のダイナミクス、結合の切断、分子内及び溶媒への振動エネルギー再分配、コンフォメーション変化などを追跡することが可能となっている。

中赤外からテラヘルツ域は、分子の振動・回転や結晶格子のフォノンなど、物質の構造に関わる情報を豊富に含んでいるだけでなく、モノサイクルのテラヘルツパルスを用いた時間分解計測は、電荷キャリアの輸送特性といった固体などの凝縮系物質の基本的性質を調べるためにも有用である。さらには、そのような電荷キャリアの集団運動を直

接光で駆動することにより、キャリアのスピンダイナミクスを解明したり、コヒーレントスピンを操作したりすることも可能になった。

深紫外領域においてもチタンサファイア再生増幅器と非線形光学効果を利用して10フェムト秒級の光パルスが生成され、光電子分光法の励起光源に用いられる。紫外光電子分光法では、金属の仕事関数や半導体のイオン化ポテンシャルの測定が可能である。

さらに短波長であるX線領域の時間分解X線計測は、物質の電子状態と構造力学の最も敏感なプローブである。吸収分光法では、電荷分布やスピン状態の変化に関する情報を得ることができ、回折法は、タンパク質などの時間的構造変化を直接的に観測することができる。X線パルスを得るには、フェムト秒レーザー光を金属に集光させて発生させる方法の他、電子線ビームを加速させて放射させる方法もある。

フェムト秒よりさらに短いアト秒パルスの発生、それを用いたアト秒の超高速時間分解分光の試みも進んできた。アト秒パルスは、強力なレーザー光を原子・分子に照射することによって軟X線領域で発生させる。電磁波が伝搬するには、原理的に半サイクルを超える光電場振動が必要であるため、パルスの時間幅をアト秒領域とするには、必然的に光電場周期もアト秒台になる軟X線領域となる。

(3) 注目動向

オペランド計測に重点を置いて、最近の注目すべき動向を述べる。

(a) 走査プローブ顕微鏡

□ オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM)

液中での電位分布計測技術の研究が新たな展開を見せている。従来、大気中や真空中で用いられてきたケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KPFM) は、液中での動作が困難であった。最近、オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) が開発され、液中でのナノスケール電位分布計測が可能となった。さらに、金属腐食反応のナノスケール分布計測にも応用された。本技術は、まだ原理的な理解が十分でなく、その適用条件に大きな制約があるが、その実現可能性が示されたことで、この分野が発展するものと予想される。

□ 高速 AFM によるその場計測

金沢大学では AM-AFM をベースとして高速 AFM 技術を開発し、それをタンパク質動態の液中観察へと応用してきたが、近年、同様の高速化の動きが他の SPM 技術にも波及しており、新たな波及効果が生まれようとしている。ナノスケールの開口を持つガラスプローブを試料に対して非接触領域で走査する高速 SICM では、柔らかい生細胞を非接触で観察できる可能性が期待されている。また、液中周波数変調 AFM (FM-AFM) において、従来の 50 倍程度の高速化が達成され、鉱物結晶の溶解過程の原子分解能その場観察に成功している。

□ SPM イメージの 3 次元化

近年、装置の低ドリフト化に加えて、高速化の恩恵により、3次元力分布を1分前後の時間で計測できるようになってきた。これにより、比較的ドリフトが大きい固液界面においても、3次元力分布計測が実施できるようになった。この測定技術は、数年前に提案され、その測定原理を裏付けるシミュレーション結果や、測定した力分布を水の密度分布に変換する理論式が提案されるに至り、本手法は着実に確立への道を進んでいる。

最近では、水分子だけでなく、表面で揺動する分子鎖の空間分布も可視化できる可能性が示されてきた。

(b) 電子顕微鏡

□ TEM/STEM における環境セル

ホルダータイプのガス環境セルは、試料周辺のガス圧を大気圧近傍の 1atm まで高めることが可能であり、1.5atm の極めて高いガス圧を実現することが可能な国外製品もある。また、MEMS を使用した渦巻き状のヒーターを備えたホルダーが国外で市販されており、ガス環境中の試料をおよそ 1000°C まで加熱することができる。これにより燃料電池の動作時における材料の変化過程や、自動車用排ガス浄化触媒の動作時微細構造観察が可能になった。

□ 原子分解能磁場フリー電子顕微鏡

従来、TEM/STEM では磁場レンズを用いることが基本であるために、試料中には対物レンズの磁場が存在している。スピン物性を計測するためには、試料中に作用するこの磁場の影響を極力低減させることが必須である。JST 先端計測分析技術・機器開発プログラムにおいて採択された「原子分解能磁場フリー電子顕微鏡の開発」プログラムでは、磁場の無い状態で試料のスピン物性の計測が計画されている。

□ TEM/STEM における“場”を計測する技術の確立

TEM における電場・磁場の計測は電子線ホログラフィー法で行われてきた。ホログラフィー計測は、物体中を透過した電子線と基準となる空間を通過した電子線とを干渉させる必要があるため入射電子線を二つに分離するプリズムが必要であるが、最近、三波干渉技術が開発され、リチウムイオン電池の電極近傍における電場解析などに用いられている。既存の STEM に検出器を追加するだけで同様の場を検出し、それを像として形成させることができる微分移送コントラスト法（Differential phase contrast : DPC）という革新的な手法が開発され、近年実用化され市販されるに至っている。DPC 法では、試料中に電場、磁場が存在することによってわずかに偏向した電子線を環状検出器で受ける。偏向した方向ではその検出強度が増加し、反対側の検出強度は減少する。この差を像へ反映させれば、試料中の場を画像として得ることができる。この考えのもと、検出器を 16 分割した多分割検出器を開発し、STEM の特徴を活かした場の直接観察を精力的に実現させてきた。この分割検出器は市販されている既存の装置へ容易に設置できること、解析のためのソフトも整備されていることから、現時点において完全に実用域に達している技術である。

(c) 放射光・X線

□ 燃料電池電位変化に伴う電極触媒の反応素過程の解明

オペランド計測による最近の成果として、燃料電池電位変化に伴う電極触媒の反応素過程の解明、燃料電池の起動・停止時のガス交換操作による電極触媒の劣化機構の解明、ガス雰囲気下（3000 Pa）での燃料電池電極触媒の HAXPES 計測などがある。現在、燃料電池動作下の 100 nm 空間分解 3次元 XAFS イメージング計測、同一観察領域に対する XAFS・XRD・CT イメージング等によるオペランド複合同時系列計測や、大気圧下での HAXPES 計測が進行中である。

□ 電極界面の構造変化の直接観測

近年の成果として、金単結晶に加え、モデル界面作成によってリチウム電池電極界面

の構造変化の直接観測が表面 X 線散乱・回折で可能となったことは、デバイス開発の方針を見出す方法として大きなインパクトを与えた。今後の方向として、アニオン型燃料電池用非白金系電極触媒の開発も進行中である。

□ XAFS によるインテリジェント触媒の再生機構の解明

自動車関係としては排気ガス浄化触媒の研究も行われており、通常の XAFS によってインテリジェント触媒の再生機構が解明されたことをきっかけに、当該ビームラインでのエネルギー分散型時分割 XAFS によるその場観察測定や脱貴金属触媒を目指した研究に発展している。XAFS イメージング計測の高効率化・高空間分解能化や X 線照射による試料損傷の低減などは今後の課題として取り組んでいく必要があると考えられる。

□ 燃料電池触媒の電極反応中の各元素の化学結合状態や電子状態の直接観測

Cui、池永等は、実作動条件である反応ガスを制御した燃料電池触媒の電極反応中の各元素の化学結合状態や電子状態を直接観測した結果を報告した。ここで Pt 微粒子への酸素表面吸着に起因して強い軌道混成が起きることを明らかにし、水分子よりも酸素分子が触媒劣化に強く影響することを実験検証しており、固気界面におけるオペランド HAXPES 計測技術を確立している。

□ 電圧制御スピントロニクスとの界面磁性に関する起源の解明

BL25SU における整備の結果、多層構造の磁性素子モデル試料 (MgO (1.5 nm)/Fe-Co (0.5 nm)/Au (5 nm)) における電圧印加の符号に依存して Fe が酸化/還元する現象が観測されたが、別の試料 (MgO (2 nm)/Fe (0.5 nm)/V (30 nm)) では、酸化/還元現象が生じないことが示された。また、電界効果トランジスタ (FET) に高周波を印加し、放射光 X 線パルス同期させるポンプ&プローブ計測等も精力的に行われている。

(d) 超短パルス光

□ 超短パルス光と電子顕微鏡の組み合わせ

電子顕微鏡の有する優れた空間分解能に、ピコ秒からフェムト秒の時間分解能を組み合わせる手法として、超高速電子顕微鏡 (UEM) が鋭意開発されている。オペランド計測という観点からは、固体光触媒材料を対象に、触媒内の局所的な活性部位における原子配置の動的変化を、超高速電子顕微鏡を用いて測定する研究が挙げられる。具体的には、チタノシリケート触媒材料の異なる格子面からの時間分解回折強度を測定することにより、光触媒中で単一のチタン活性中心における原子の動きをフェムト秒の時間分解能で可視化、Ti-O 結合距離とともに、チタンの価数が増減する様子を直接とらえている。触媒活性部位の動的な性質を原子レベルで理解することは、効率的な光触媒材料を開発するために重要と考えられる。

□ 超短パルス光と X 線回折・X 線吸収の組み合わせ

X 線を用いた計測は、X 線の透過性と元素選択性といった性質から、オペランド計測には最適の手法といえる。最近、電子ドープしたペロブスカイト型酸化物 LaSrTiO_3 においてフェムト秒近赤外パルスで励起された電荷キャリアの再結合ダイナミクスを、X 線自由電子レーザーパルスでチタン原子の 1s 状態からの光電子放出をモニターしたことが報告された。

固体デバイスにおけるオペランド光電子計測では、フェムト秒 XFEL パルスを用いた時間分解光電子分光法により、計測の妨害となる空間電荷効果と真の観測対象である

電荷キャリアの再結合ダイナミクスとを分離することが可能となり、界面の電荷移動現象や動作中の半導体の電子状態の観察につながるものが期待される。

□ コヒーレントラマン顕微鏡

コヒーレントラマン散乱は3次の非線形光学過程であるため、尖頭出力の高い超短パルス光のメリットを享受できる。2光子蛍光顕微鏡と異なり、蛍光プローブを付けずに、物質固有の分子振動あるいは格子振動を指標として微視的構造の空間分布を画像化できる。また、時間分解測定により、振動寿命の異なるモードを分別することもできる。コヒーレントラマン散乱分光法を用いたオペランド計測の一例として、バーナーで燃焼させた火炎の温度と酸素分圧を測定した報告がある。火炎に含まれる燃焼ガス分子には、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 などがあるが、これらの分子の回転運動をピコ秒の時間分解能で観測した。さらには、パルスレーザーの単一ショットで画像計測を行い、火炎中における温度と酸素分圧の空間分布を可視化する試みも進んでいる。燃焼状態のオペランド計測は、ナノ計測とは言えないまでも、実用上の価値はきわめて高いと考えられる。

□ 近接場光学顕微鏡

超短パルス光計測の時間分解能を最大限に生かしつつ、光の回折限界を上回る空間分解能を実現する別の方法として、近接場光学顕微鏡がある。金属カンチレバーに超短パルス光を照射し、プローブの先端に生じる近接場によって、試料の局所的な光学特性を測定できる。散乱型近接場光学顕微鏡 (Scattering-SNOM) を用いて、20 nmの空間分解能を有するポンププローブ赤外分光法が実現されている。オペランド計測の観点からは、コヒーレントラマン分光とともに、赤外振動分光が有用な手法となりうる。近接場光学顕微鏡との組み合わせによる赤外振動ナノイメージングの進展が注目すべき点である。高い空間分解能で赤外振動分光が実現すると、固体デバイス材料のナノスケールにおける組成、ドメイン形態、秩序/無秩序構造、分子配向および結晶相に関する情報が得られる。実際のオペランド計測の実施例は、今後飛躍的に報告されてくるものと期待される。

(4) 科学技術的課題

(a) 走査プローブ顕微鏡

最近急速に進展してきたのが、FPGA (Field Programmable Gate Array) と呼ばれるプログラムを用いた再構成可能なデジタル信号処理回路の設計・開発である。この技術を使えば、従来技術では考えられなかったリアルタイムな高機能処理が可能となるが、日本には、この技術を実装できる研究者、あるいは研究グループが限られている。FPGA を使いこなすことは、SPM の重要な技術的課題である。

STM の発明以来解決されずに残されている最大の課題は探針先端の制御である。SPM では、表面との接触による探針の変化は避けがたく、それがイメージの解釈を複雑にし、再現性も低下させるので、原子・分子レベルの計測でのみならずナノスケールの計測においても重要な研究課題である。電気化学反応、結晶溶解・成長過程、生体分子の動的挙動などのオペランド計測においては、溶液環境が変化する場合が多く、探針への付着物なども完全に制御することは不可能に近い。この原理的な問題を解決あるいは緩和する努力は、今後も続けていく必要がある。

もう一つは、SPM 技術全体の問題である化学種の識別・同定能力の欠如である。も

もちろん、限られた条件下で限られた原子種について原子種を特定した例もあるが、必ずしも汎用的ではない。これらの弱点を克服するためには、従来の SPM の枠にとらわれない、ビームテクノロジーとの融合を積極的に模索する必要がある。

(b) 電子顕微鏡

今後、TEM/STEM は、先鋭的なハードの開発とともに、これらの技術を普段のツールとして用いるための汎用性の高い技術進展に対する要求は高い。試料へのダメージを与えない低加速電圧から一般的な透過能力を有する 200kV まで広範囲に使用でき、短時間での分析、さらには、自動化処理が組み込まれたマルチパーパス機の開発と実用化が今後 10 年程度で行われていくものと考えられる。試料の方位合わせ、非点、フォーカスや収差の調整といった試料観察に至るまでの機器調整、さらには、分析や回折図形の撮影などがレシピとして PC 上のクリック操作で実現できる自動化処理のためのソフト制御技術が完成されていくだろう。合わせて、データ解析のための解析ソフトの一体化も実現される実装されていくものと考えられる。

オペランド計測に関連して、環境ホルダーを用いたガス環境における材料の観察には、いくつかの懸念が報告されている。ガス環境ホルダー内の試料が設置される狭空間にガスを流した場合、気体の偏流が発生することが報告されており、実働環境における観察を目指すオペランドとは異なる環境となっていることが危惧されている。また、ガス環境 TEM 観察ではガスに電子線を照射しており、電子線がガスと相互作用しイオン化しているとの報告もある。そのためイオン化したガスと材料の反応を観察してしまっている可能性もある。

オペランド観察の実現を目指し機器開発が進められているが、観察環境の変化と、それによる試料への影響の検討が今後の課題である。

(c) 放射光・X線

放射光オペランド計測は、今後ともリチウムイオン電池や燃料電池開発分野での利用が継続すると予想される。モデル試料における基礎的な観点での計測から、パッケージ製品の直接観察の重要性が増すとすれば、より高エネルギーの X 線を利用した分光（コンプトン散乱等）や X 線 CT、さらには、コヒーレント X 線回折によるナノ構造の可視化などが急速に発展すると予想される。しかし、多くのデバイス開発研究者にとって、このような計測の可能性を知る機会が必ずしも十分でないため、大規模プロジェクト毎に放射光計測の専門家を取り込み、その計測技術の適用をプロジェクト内部から提案して推進することが効果的と考えられる。一方、SPring-8 をはじめとする放射光施設側では、既存の放射光計測技術にオペランド計測に必要な外場などを複合する要素技術開発を先行して積極的に進め、具体的な計測ニーズの発生に備えることで、速やかな対応を可能とする基盤整備が求められる。

(d) 超短パルス光

オペランド計測は、非接触および非破壊、室温あるいは動作温度環境下で、固体中あるいは液体中での測定が求められる。超短パルス光を固体中あるいは液体中に照射する場合、系の屈折率分散によってパルス波形および持続時間幅が大きく変化する。各測定点におけるパルス波形の管理が、超短パルス光をオペランド計測に用いる場合に検討すべき最大の課題といえよう。

(5) 政策的課題

• 高価な設備の共有利用の充実化

TEMにおいて収差補正技術が実用化されるに至って設備の価格が大きく上昇し、いまや、5億円以上がベースとなりつつあり、環境セルを用いた実験において、セル開発自体についての研究開発コストは大きくない場合でも隔膜の開発やその実証試験を行うためには、この高価な設備が必要となる。これは、開発において大きな障害の一つとして挙げる事ができるであろう。

同様なことが、周辺計測技術の開発についても当てはまる。国家としての取り組みの一つとして、このようなベースとなる高価な設備を共有で利用できる施設の整備を充実化させることが必要最低限の指針と考えられる。この意味で、現在文部科学省が主体となって進めているナノプラットフォーム事業は適切な政策と考えられる。我が国が国内外の状況を踏まえてさらに進展するためには、これらの設備をより集約させたハブ拠点の整備と、各地で特徴的な機能を提供する地域拠点との間で、有機的なネットワークを形成することが重要である。ハブ拠点の整備が望ましい。

• 異分野間連携と放射光施設・技術者の充実

放射光によるオペランド計測を効果的に進めるためには、実際にデバイス評価の課題を有する研究者と放射光計測技術の知識を有する研究者が緊密に連携して取り組む必要がある。また、デバイス動作下という特殊環境下の計測である事情から、試料の種類や計測の目的毎に装置の一部改造を必要とし、一般的な計測よりも機器および人的コストがかかる。放射光施設のビームラインにおける技術者の確保が課題である。

• 専門外の研究者に使えるユーザビリティの高い光源および計測機器の開発支援

超短パルス光のレーザー光源および計測装置は専門性が高く、一般の専門外の研究者が気軽に使える状況になっているとは言いがたい。最先端の計測技術を分野外のユーザーにも使えるように汎用性を重視した機器開発を重点政策として継続すべきではないだろうか。

(6) キーワード

SPM、STM、AFM、原子・分子計測、表面・界面計測、E-TEM、環境セル、液中セル、実環境、ピクセル検出器、EELS、HAXPES、XAFS、XRD、CT、オペランド計測、固気界面、酸化還元現象、光触媒、XFEL、ポンププローブ測定、コヒーレントラマン顕微鏡、散乱型近接場光学顕微鏡

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↑	<p>SPM: 液中における高速 AFM、原子分解能 AFM、電位分布計測技術、3次元計測技術、SICM など、最近の注目すべき研究成果の多くにおいて日本が先導的な役割を果たしている。</p> <p>電子顕微鏡: 環境セルの開発やその場観察技術を大きく進展させる新たな技術開発の面から一歩遅れを取っている感をぬぐえない。一方、STEM による像形成法に関する新たな手法の開発については、近年の最新技術を用いた開発において日本が先鞭をつけた。</p> <p>放射光・X線: モデル試料を用いた基礎的オペランド計測は、電池材料やスピントロニクス素子材料の研究で進んでいる。SPring-8 においては電池材料に関するオペランド解析が、京都大学や電気通信大学の各専用ビームライン等で推進されている。電場印加条件下の電子状態や磁気状態を解析する計測は、東京大学アウトステーションや共用の固体分光ビームラインで行われている。</p> <p>超短パルス光: 優れた分野も多いが、最先端では米国・欧州に次ぐ2番手であることも多い。国際共同研究の比率が低い印象があり、日本単独で奮闘しているところもある。</p>
	応用研究・開発	○	↑	<p>SPM: 生体分子計測研究所から、金沢大学の安藤グループで開発された液中高速 AFM が市販されており、これは世界的な競争力を持つ商品と言える。特に、最近ではプローブスキャン型の高速 AFM を販売開始し、細胞などの大きな試料の高速観察も可能となった。また、島津製作所から発売された液中高分解能 FM-AFM もユニークな製品ではあるが、国際的には販売があまり伸びていない。日立ハイテクサイエンス社から、測定パラメータの自動設定機能など、ユーザビリティを重視した特徴的な大気中・液中用 AFM が売り出されている。ただし、やはり国際的な販売はこれからである。</p> <p>電子顕微鏡: 材料分析関係では、多くの研究者による報告がなされており、十分貢献できている。ハード開発の点では、現在、試料近傍において無磁場を実現できる新たな対物レンズの開発が世界に先駆けて進行している。低加速電圧域での収差補正技術についても開発が進行しており、国内技術の再加速化に関して希望が持てる。国内の顕微鏡メーカーが着実に新型 STEM/TEM の市販を進めているほか、周辺技術に関しても積極的に市販化への努力を行っている。</p> <p>一方、TEM/STEM に付属する計測機器開発については、完全に遅滞状態にあり、この部分での技術進展が望まれる。</p> <p>放射光・X線: オペランド計測の複合化が進みつつある。たとえば、電界と磁界を同時に印加する、または、光電子分光と蛍光分析の同時計測技術の開発などが始まっている。SPring-8 の産業利用率は約 20% であり、オペランド計測の産業利用も一定数含まれていると考えられる。企業が大型の測定ベンチを SPring-8 に設置して大学と共同で実験を行う方式は、フロンティアソフトマタービームラインで推進されている。</p> <p>超短パルス光: 最先端の基礎研究と応用開発との間にまだギャップがある。個別の要素技術に関する基礎研究に特化しており、複数の要素技術をバランスよくシステム化することが不得手である。</p>
米国	基礎研究	○	→	<p>SPM: 従来から、米国では力学物性計測の基礎研究成果が多くみられたが、最近では、この分野が成熟してきて、成果が出る速度も落ちてきたように見える。</p> <p>放射光・X線: 特に、SPring-8 と並んで世界三大放射光施設の 1 つである Advanced Photon Source (APS) で、オペランド計測が進められている。</p> <p>超短パルス光: レーザーの発明以来、初期の超短パルス光源の開発は米国が独走状態とも言えたが、近年では、欧州に比べて分野の流行り廃りに連動して研究課題が取捨選択されている印象がある。出版論文や国際会議発表等で欧州との共同も目立ってきた。</p>
	応用研究・開発	◎	→	<p>SPM: Asylum Research 社は、洗練された環境制御機能を統合したことや、光熱励振法を市販の装置で初めて採用した点など、技術的な評価は高い。Bruker 社の装置は、Peak Force Tapping による力学物性マッピングや、最近では 100 nm 以下の分解能を持つ Peak Force SECM と呼ばれるモードも開発している。ただし、アプリケーションデータも少なく、その性能の実証はこれからである。Keisight Technologies 社は、歴史的には電気化学計測に強味を持つ液中 AFM 装置を販売してきた経緯があるが、最近ではあまり目立った新機能の開発などの成果は聞かれない。</p> <p>放射光・X線: 産業分野での利用は比較的小さいため、該当するオペランド計測も低い割合であることが予想される。</p> <p>超短パルス光: 最先端の成果を製品に結びつける力は安定している。</p>

欧州	基礎研究	◎	↑	<p>SPM：最近、液中高速 AFM や液中高分解能 FM-AFM の研究に取り組む研究グループが増えてきた。しかし、日本で開発された技術の後追いの段階であり、日本の研究レベルにまだ追いついていない。</p> <p>電子顕微鏡：研究の特徴としては、従来型の機種を用いた研究ではなく、TEM/STEM の進展に呼応するように開発間もない新規技術を取り入れる速度が非常に速いのが特徴として挙げられる。この点は、国内の関連分野研究者との違いを大きく感じる。</p> <p>放射光・X線：ナノ計測、および、時分割実験によるダイナミクス研究などで高いレベルの基礎研究が行われており、オペランド計測においても一定数が該当すると考えられる。</p> <p>超短パルス光：近年、独が底力を十分に発揮している。米国に比べて、基礎研究を地道に着実に進めている感がある。特に超高速分光の分野では、国際会議などで招待講演者の候補者を選ぶとすると、独国で独占される印象が強い。英仏も実力は安定しており、伊、オーストリア、スイスなども着実。欧州の独自路線もあれば、米国との共同研究もある。</p>
	応用研究・開発	◎	→	<p>SPM：ドイツの JPK Instruments 社の販売している倒立型顕微鏡と AFM の複合機が、特に生物学分野を中心に世界的なシェアを誇っている。また、スイスの Nanosurf 社は、教育用途を目的として小型の汎用型 SPM 装置を販売しており、世界的に認知されている。</p> <p>電子顕微鏡：国立研究所を中心とした共同研究をベースとして既存技術の着実な進展と新規技術の開発が進展している感がある。また、環境セルなどの市販に関して、ベンチャー企業の関与が極めて多いことがその特徴である。現在主流となりつつある環境型ホルダーや MEMS 加工を応用した環境ホルダーなど、その多くはベンチャー系企業で行われている。それらの技術をいち早く材料解析に展開させている研究例が多く発表されている。既存技術の高度化という点において注目できる技術進展が着実になされている。たとえば超高エネルギー分解能 STEM の市販化、ピクセル検出器の開発などを上げることができる。</p> <p>放射光・X線：欧州では ESRF をはじめとして多数の中型放射光施設が稼働しており、オペランド計測についても相当数の実績があると考えられる。多数の放射光施設を一概に評価することは難しいが、産業利用でのオペランド計測はあまり進んでいない印象がある。</p> <p>超短パルス光：最先端の成果を製品に結びつける力が最近特に強い印象。</p>
中国	基礎研究	△	→	<p>SPM：液中 AFM の分野では目立った成果はない。</p> <p>放射光・X線：放射光施設 (SSRF、BSRF、NSRL、SSRL) に関しては、放射光施設 HP の英語コンテンツが希薄であり、特に、最新の放射光施設である SSRF でさえ、2014 年以降の論文リストがアップされていない。オペランド計測についても実施されているとは予想されるが、情報として引き出せない。</p> <p>超短パルス光：論文数、発表数の伸びは著しいが、最先端分野では欧米発祥のアイデアを踏襲することも多い。</p>
	応用研究・開発	○	→	<p>SPM：製品化についても、目立った成果は見られない。</p> <p>放射光・X線：SSRF では、ナノイメージング技術である STXM を重点技術と位置づけている。軟 X 線による STXM ではオペランド計測は非現実的である。主として医薬品業界の利用が中心とされているが、産業利用の割合は採択課題の 2% 前後である。オペランド解析についての産業利用についても停滞していると見られる。</p> <p>超短パルス光：非線形光学結晶など、中国が特に強いという分野がいくつかある</p>
韓国	基礎研究	△	→	<p>放射光・X線：近年のアクティビティとしては高い水準を保っているが、オペランド計測というキーワードの入った論文発表は皆無に近い。</p> <p>超短パルス光：韓国独自というよりは、欧米の研究機関に所属することで研究を進めている事例もある。</p>
	応用研究・開発	△	→	<p>SPM：SICM は少なくとも学術研究レベルではすでにその価値が認識されており、徐々に需要が高まっている。</p>

(註 1) フェーズ

基礎研究フェーズ：大学・国研などでの基礎研究のレベル

応用研究・開発フェーズ：研究・技術開発（プロトタイプの開発含む）のレベル

(註 2) 現状 ※わが国の現状を基準にした評価ではなく、CRDS の調査・見解による評価である。

◎ 特に顕著な活動・成果が見えている、○ 顕著な活動・成果が見えている

△ 顕著な活動・成果が見えていない、× 活動・成果がほとんど見えていない

(註 3) トレンド

↑：上昇傾向、→：現状維持、↓：下降傾向

(8) 参考文献

(a) 走査プローブ顕微鏡

- 1) N. Kodera, et al., Nature 468 (2010) 72.
- 2) N. Kobayashi, et al. Rev. Sci. Instrum. 81 (2010) 123705.
- 3) T. Fukuma, et al., Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 016101.
- 4) K. Voïtchovsky, et al., Nat. Nanotechnol. 5 (2010) 401.
- 5) C. Dietz, et al., Nanotechnology, 22 (2011) 125708.
- 6) K. Kobayashi, et al., J. Chem. Phys. 138 (2013) 184704.
- 7) E. T. Herruzo, et al., Nanoscale 5 (2013) 2678.
- 8) T. Fukuma, et al., Phys. Rev. B 92 (2015) 155412.
- 9) K. X. Ngo, et al., eLife 4 (2015) 04806.
- 10) M. Imamura, et al., Nano Lett. 15 (2015) 1331.
- 11) K. Honbo, et al., ACS Nano 10 (2016) 2575.
- 12) R. Yamasaki, et al., ACS Nano, 10 (2016) 81.
- 13) J. Tracey, et al., Nanotechnology 27 (2016) 415709.
- 14) K. Miyazawa, et al., Nanoscale 8 (2016) 7334.
- 15) K. Amano, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 23 (2016) 5534.
- 16) http://www.ribm.co.jp/equipment/sub_psnex_jp.html
- 17) http://www.an.shimadzu.co.jp/surface/8000fm_01.htm

(b) 電子顕微鏡

- 1) 柴田直哉, 顕微鏡, 47, 157 (2012).
- 2) Xin et al., Microsc. Microanal., 19, 1558 (2013)
- 3) 上野武夫 他, 顕微鏡 43, 15-19 (2014).
- 4) 川崎忠寛 他, 顕微鏡 49, 93-97 (2014).
- 5) J. Park, et al., Science, 349, 290-295 (2015).
- 6) Bataineh, Rev. Sci. Instrum, 87, 023705 (2016).
- 7) <https://snsf.stanford.edu/equipment/eim/titan.html>
- 8) <http://www.jeol.co.jp/products/detail/JEM-1000.html>
- 9) <http://www.gatan.com/products/tem-imaging-spectroscopy/gif-quantum-energy-filters>
- 10) <http://hummingbirdscientific.com/>
- 11) <http://protochips.com/>
- 12) <http://denssolutions.com/>
- 13) <https://www.kitano-seiki.co.jp/>
- 14) <https://www.jst.go.jp/sentan/hyouka/h27cyuukan/4-07shibata.html>
- 15) <http://www.nion.com/>
- 16) <http://www.nims.go.jp/acnp/>

(c) 放射光・X線

- 1) <http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp/index.html>
- 2) N. Ishiguro, et al., J. Phys. Chem. C, 120, 19642 (2016))
- 3) G. Samjeské, et al., ChemElectroChem, 2, 1595 (2015))

- 4) Y. Takagi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 105, 131602 (2014))
 - 5) 近藤、魚崎、*表面科学*、37、72-77(2007)
 - 6) H. Hirayama, et al., *JACS* 132, 15268-15276 (2010)
 - 7) 菅野了次他、*表面科学*、37、55-59 (2016)
 - 8) Y. Nishihata, *Nature*, 418,164-167 (2002)
 - 9) Y. Cui, E. Ikenaga et al., *J. Phys. Chem. C*, 120 (20), pp 10936–10940 (2016).
 - 10) F. Bonell, et al., *Appl. Phys. Lett.* 102, 152401(2013)
 - 11) S. Miwa, et al., *Appl. Phys. Lett.* 107, 162402(2015))
 - 12) M.A. Bañares, *Catalysis Today* 100, 71 (2005).)
 - 13) M. Itou, et al., *J. Synchrotron Rad.* 22 (2015) 161
- (d) 超短パルス光
- 1) 尾嶋正治, *SCAS NEWS* 2015- I 号 (Vol.41)
 - 2) F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Editors), *Femtochemistry*, Wiley-VCH (2001)
 - 3) B.-K. Yoo, Z. Su, J. M. Thomas, Ahmed H. Zewail, *Proc Natl Acad Sci USA* 113, 503–508 (2016)
 - 4) L-P Oloff, et al., *Sci. Rep.* 6, 35087; doi: 10.1038/srep35087 (2016).
 - 5) S. P. Kearney, *Combustion and Flame* 162, 1748–1758 (2015)
 - 6) S. Larcheri, et al., *Micron* 40, 61–65 (2009)
 - 7) M. Lucas, E. Riedo, *Rev. Sci. Instrum.* 83, 061101 (2012)

3.6.3 物質・材料シミュレーション

(1) 研究開発領域の簡潔な説明

量子力学や統計力学の諸知見を活かし、物質の構造、物性、材料組織、化学反応機構などを高精度に解析・予測する技術の確立を目指す研究開発領域である。原子・電子レベルの現象の解明だけではなく、それらがミクロな組織や物性にどのような影響を与えているのか、メゾスコピックレベルの非線形現象がどのようにマクロな特性・反応と関係しているのか等のマルチスケールな解析を行うことによって、諸現象の制御方法を明らかにし、新たな材料の設計指標を提供する。また、極限環境下など実験的手段による解析が難しい場合に、非経験的で予言能力の高いシミュレーション技術が大きな役割を果たすことが期待される。

(2) 研究開発領域の詳細な説明と国内外の研究開発動向

日本における喫緊の課題としてエネルギー問題があり、その解決の鍵を握るのは化学・電気・熱などのあらゆる形態のエネルギーの相互変換や貯蔵・輸送・利用であり、その技術を支えるのは物質科学的な総合知識基盤である。物質の性質はその電子状態をいかに制御するかに関わっており、構造自身の自由度に加えて電子状態における軌道自由度、電荷自由度、スピン自由度の4つの自由度を自在かつ同時に操る技術を確立することは、新規機能性物質を開発する上で極めて重要である。

また材料設計・開発におけるキーテクノロジーは“材料組織”の制御にある。材料組織とは、顕微鏡で観察されるメゾスケール（数十nm～数百 μm ）の不均一パターンであり、そのパターンのサイズや形態が機械的・熱的・電氣的・磁気的特性、そして各種機能の発現に決定的な影響を及ぼす。したがって、メゾスケールの現象を如何に正しく理解して制御するのかが、多くの材料開発・設計の現場における要諦となっている。

近年の計算機環境の大幅な向上と、計算プログラムの高度化により、計算物質科学、計算生命科学の分野は10年前と比較して格段に進展しており、今や実験結果の解釈ばかりではなく、実験の設計をする段階でのスクリーニング、および、スクリーニングによって得られた構造に対する物性予測に用いられている。特に、その信頼度の向上、および、成功事例の蓄積に伴い、若手の実験家も自分自身で計算機を用いたモデリングを行うようになっており、計算物質科学の専門家と実験研究者の距離は以前にも増して近づいている。したがって、計算物質科学者の目指す研究の方向性は、新規の現象の解析、実験研究者の取り扱うサイズよりもさらに大規模な系、実験研究者が手に負えない複雑な現象をはらむ系、解析に多大なる時間と労力を要する系など、取り扱う問題の複雑化が進んでいる。そのような問題を解決するためには、従来の計算機や計算プログラムを高度化する必要があり、計算機分野と物性研究者の間で密な共同研究が数多く進められている。それらを支えているのは、主に多くのプロジェクト型研究、および、科学研究費であり、それらが結実することで計算物質科学の技術基盤がより強固なものになると考えられる。

計算物質科学においては、様々なプログラムが開発され、実際にそれらを用いて数々の応用計算がなされている。以下では個々の分野においてスタンダードに使われるプログラム、およびその分野での特に優れた進展を示す。なお、人名、所属が明記してあるものは、日本の研究者によるものである。

- 分子系電子状態計算分野

一般的によく用いられているプログラムは Gaussian (有償) があるが、他の有償プログラムとして、Spartan、Jaguar、Q-Chem、molpro、molcas、Aces III、TURBOMOLE、ADF などがある。一方、無償のプログラムとして Gamess、NWChem、Orca、Columbus、Firefly、NTChem (中嶋、理化学研究所)、Smash (石村、分子科学研究所)、Bagle などがある。各々のプログラムには得意とする計算手法、物性計算があることから、どのプログラムを使うのかは、どういった計算を志向するかに依存する。他には、SAC-CI (中辻、量子化学研究協会)、モデル空間量子モンテカルロ法および F12 (天能、神戸大学)、Divide&Conquer 法 (中井、早稲田大学)、Fragment Molecular Orbital (FMO) 法 (北浦、AICS RIKEN)、Matrix Product State (MPS) 波動関数法を用いた密度行列繰り込み群 (DMRG) 法 (柳井、分子科学研究所) など、理論手法開発における日本の貢献度は大きい。

- 固体系電子状態計算分野

有償ソフトウェア VASP が最もよく使われているが、他には Wein2K、Siesta、Castep、Crystal14、Phase などよく用いられる。一方で無償のプログラムとして、Quantum Espresso、CPMD、CP2K、exciting、TAPP (山内、慶応大学)、RSDFT (岩田、東京大学)、OPEN-MX (尾崎、東京大学)、R-SPACE (筑波大学)、State (森川、大阪大学)、QMAS (石橋、産業総合技術研究所)、Conquest (宮崎、物質材料機構) などかなり充実している。最近では、実空間密度汎関数法をベースとした電子ダイナミクスの計算手法である ARTED (矢花、筑波大学) を用いた応用計算が注目されている。また、明石 (東京大学) らによって開発されている超伝導に対する密度汎関数手法が高圧下における硫化水素の超伝導状態の解析に貢献したことが記憶に新しい。

- 分子シミュレーション分野

数々の有償 (Amber, Charmm) や無償 (LAMPSS, Gromacs, NAMD, MODYLAS (岡崎、名古屋大学)、myPrest (中村、大阪大学)、GENESIS (杉田、理化学研究所)、Cafemol (高田、京都大学)、Marble (池口、横浜市立大学)) のソフトウェアの開発が進められている。分子動力学計算 (MD) においては、汎用グラフィカルボード (General purpose graphical processing unit; GPGPU) や Intel Xeon Phi などのメニーコア型演算加速器向けプログラムの開発が進められている。これらの中でも、LAMPSS は無機材料や金属などの固体や表面などの計算によく用いられるようになってきている。

- モンテカルロシミュレーション分野

格子系に関しては無償ソフトウェア DSQSS (川島、東京大学) があるが、実装の容易さや特定系に対するカスタマイズの必要性などの観点で考えた場合には定番のソフトウェアは多くない。一方で、ALPS プロジェクト (藤堂、東京大学) などモンテカルロ計算に関する様々なライブラリを提供する取り組みもある。また、材料科学においては、結晶成長やアモルファス構造の生成のために、動的モンテカルロ法と第一原理計算を組み合わせた研究手法が開発されるなど、構造が不規則な系に対するアプローチとして、今後有望な方法であると考えられる。

- 統計力学に基づく積分方程式

溶液中の溶質の溶媒和の問題に関しては RISM-SCF や 3D-RISM (吉田、九州大学) などのプログラム開発が行なわれている。また、エネルギー表示法に基づく ERmod (松

林、大阪大学)は、従来、MD計算では時間が非常にかかる溶媒和自由エネルギーの計算を簡便に求められ、しかも、小分子から高分子まで取り扱い可能であり適用範囲は広い。また、Boltzmann方程式は気体などの問題ばかりでなく、電導体中の電子の運動の解析にも用いられるなど、材料科学分野でスタンダードな手法として定着している。最近ではモンテカルロ法などとの併用により、量子論効果まで含めた電導理論が開発されつつある。

- 連続体モデル

Micress、MMSP、OpenPhase、OCTA(土井、北京航空航天大学)などが挙げられる。主に固体などの混晶構造の解析や、ソフトマターの構造転移などの問題に適用されている。特にOCTAはミクロスケールからメゾスケールまで様々な系を取り扱うことができるソフトウェアプラットフォームであり、物質のマルチスケールシミュレーションの草分け的プログラムである。流体力学計算を用いるOpenFormは、化学反応、燃焼、熱伝導、乱流などの化学プロセスが関与する計算分野において、広く用いられるようになってきている。

- その他

第一原理計算や分子動力学計算を併用する方法として、構造探索問題(GRRMおよびAFIR(前田、北海道大学)、マルチカノニカル分子動力学法(岡本、名古屋大)、カスケード型分子動力学法(原田、筑波大))や分子振動・フォノン分散の解析(分子に対してはSindo(八木、RIKEN)、固体に対してはPhonopy(東後、京都大学)やALAMODE(只野、東京大学))があげられる。また、励起状態間の遷移を取り扱うsurface hopping法などの非断熱ダイナミクスに関しても、MCTDH、Newton X、PIMD、CPMDなどの無償の汎用ソフトウェアが入手可能であり、様々な電子状態計算ソフトウェアと結合することにより光化学反応の解析などが実行可能である。

(3) 注目動向

[日本]

日本における大型プロジェクトとしては、京コンピュータの開発と同時に行われてきた、革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラストラクチャー(HPCI、2011～2016年度)があり、5つの戦略プログラム(分野1「予測する生命科学・医療および創薬基盤」、分野2「新物質・エネルギー創成」、分野3「防災・減災に資する地球変動予測」、分野4「次世代ものづくり」、分野5「物質と宇宙の起源と構造」)から構成されていた。これらの戦略プログラムは、京コンピュータを中心としたHPCIを活用し、画期的な成果の創出、計算科学技術の飛躍的な発展を目指す文部科学省のプログラムであった。

特に本研究開発領域と関係の深い分野2においては、計算材料科学、計算物性物理学、計算化学などが集結し、計算手法開発並びに応用計算をベースとする研究者による数多くの共同研究がなされ、大きな成果が挙げられている。

2014年度から開始された文部科学省のポスト「京」開発事業(フラグシップ2020プロジェクト)は、上記のHPCI戦略プログラムと重複する形で、ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発を目的としたプロジェクトである。下表の通り、5つのカテゴリ、9つの重点課題を設定している。

カテゴリー	重点課題
健康長寿社会の実現	(1) 生体分子システムの機能制御による革新的創薬基盤の構築 (2) 個別化・予防医療を支援する統合計算生命科学
防災・環境問題	(3) 地震・津波による複合災害の統合的予測システムの構築 (4) 観測ビッグデータを活用した気象と地球環境の予測の高度化
エネルギー問題	(5) エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発 (6) 革新的クリーンエネルギーシステムの実用化
産業競争力の強化	(7) 次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成 (8) 近未来型ものづくりを先導する革新的設計・製造プロセスの開発
基礎科学の発展	(9) 宇宙の基本法則と進化の解明

HPCI 戦略プログラムにおける分野 1 が重点課題(1)と(2)に、分野 2 は重点課題(5)と(7)に、分野 3 は重点課題(3)と(4)に、分野 4 は重点課題(6)と(8)に、分野(5)の一部は重点課題(9)に引き継がれた形となっており、HPCI 戦略プログラムに属していた研究者が、引き続きポスト「京」に向けたプログラム開発と革新的な応用研究に向けて、研究を進めている。

このフラグシップ 2020 プロジェクトの特徴は、計算機やシステム作成段階から、計算科学（計算物性科学）と計算機科学（システム設計、OS・コンパイラ設計など）の間での共同設計（Co-design）が実施され、計算プログラムの最適化と計算機の選定などにおいて、両者が密に議論して設計を行っている。そのため、計算機が完成した際には、速やかにそのアプリケーションが実行できる環境の提供とその維持体制がおかれており、他国には見られない日本独特の研究スタイルが実現している。

2015 年度より科学技術振興機構（JST）の支援によって、物質・材料研究機構（NIMS）において情報統合型物質・材料開発研究拠点（拠点長：寺倉清之）が設立され、また、それと連携する形で戦略的創造研究推進事業（さきがけ）「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」（研究総括：常行真司、東京大学）が始まるなど、情報科学の研究手法を物質設計に活用し、データベースの構築や機械学習により新規物質、高性能化のための物質設計指針の導出の自動探索に向けた取り組みがなされている。

その他、文部科学省の元素戦略プロジェクト（研究拠点形成型）（2012～2021 年度）においては、磁石材料（拠点長：広澤哲、NIMS）、触媒・電池材料（拠点長：田中庸裕、京都大学）、電子材料（拠点長：細野秀雄、東京工業大学）、構造材料（拠点長：田中功、京都大学）の各拠点において、様々な実験・計測、および計算・理論研究が有機的に連携した取り組みが精力的になされている。

[米国]

2011 年に発表された「Materials Genome Initiative (MGI)」をきっかけに、米国ではこの期間に物質・材料分野へ 5 年間で \$150 million (150 億円程度) もの巨額な資金が投入され、また、経済界からも物質デザインの分野への積極的投資が行われている。2016 年度は MGI の最終年目にあたり、各種学会や業界団体における白書の提出や、5 大学（ノースウェスタン大学、南カルフォルニア大学、ライス大学、ジョージア工科大学、イリノイ大学）が産学官連携のための地域別会議を開催するなど、成果を取りまとめている段階である。特に、Science や Nature などのトップジャーナルにおいても、有機結晶構造探索や電子デバイス設計をマテリアルズ・インフォマティクス手法で行った研究などが掲載されるなど、本分野を世界的に牽引している。また、各国立研究所（オークリッジ、

ローレンス・リバモア、アルゴンヌ、DOE など）においては、超並列計算機の導入（Top10 中4基がアメリカに設置）やその代替機の計画が進行しており、エクサフロップス級（京コンピュータの100倍の演算性能）の計算機に向けて着々と研究が進行している。それに伴い、計算物質科学分野においてもGPUやIntel Xeon Phiに対するプログラム実装の論文がかなり増えてきており、すでに計算機の本格稼働にむけて研究のシーズが芽生えつつある状況である。

[欧州]

欧州科学財団（European Science Foundation: ESF）は2009年にMaterials Science and Engineering Expert Committee (MatSEEC)を組織し、欧州各国において物質材料科学分野に集中的な支援を行ってきている。MatSEECでは第4部会（WG4）としてComputational Techniques, Methods and Materials Designが選定されている。一方で、2012年にPartnership for Advanced Computing in Europe (PRACE)が組織され、2020年までの9年間にわたって、計算科学の諸分野への支援がなされる計画である。参加国は25カ国で、特に、計算機システムに関してはBSC（スペイン）、CINECA（イタリア）、GCS（ドイツ）、GENCI（フランス）の各国研究機関が担当する。PRACEでは物質科学における研究動向調査が行われており、当該分野における重点課題として「強相関電子系」、「ソフトマター」、「量子化学」、「光化学（励起状態）」、「第一原理に基づくデバイス設計」、「ナノ構造形成」を挙げ、2020年までの達成目標としている。また、欧州ではIntegrated Computational Materials Engineering expert group (ICMEg)を中心に物質、構造材料、機械などの産業分野における計算科学分野の連携研究も重層的に進められている。

[アジア諸国]

中国においては、計算物質科学研究に関する論文が格段に増加しており、質の高さでも日本を凌駕している。これは、論文に対しての給与外の金銭的なインセンティブがあることに起因していると考えられ、今後もこの勢いは益々顕著になっていく傾向にあると考えられる。超並列計算機環境も、世界のTop1と2を占めており、応用計算に多くの資源が供給されている。しかしながら、プログラム開発に関してはまだまだ途上にあり、計算物質科学分野においては中国発のプログラムは存在しない。

シンガポールに関しては、国外の研究者にインセンティブを与えることで積極的に誘致し、また、アジアでいち早く大学のグローバル化を進めてきている影響もあり、研究力もここ数年で格段にレベルが上がっている。そのことは、The Times Higher Educationなどの世界の大学ランキングに強く反映されている。

韓国、台湾においても当該分野への関心が高まっており、中国やシンガポールと同様に海外からの研究者の積極的な獲得を通じ、研究レベルの向上を図っている途上にあると考えられる。特に韓国では電気・電子材料に、台湾では基礎研究への投資が多くなされている。中央アジアにおいては、サウジアラビアも海外の研究者の積極的誘致や計算機環境の向上に勤めており、今後のさらなる発展に期待が持てる。

(4) 科学技術的課題

近年の計算機環境、計測・分析機器の進展および理論・計算手法の向上により、ナノ、メゾ、マクロといったそれぞれのスケールにおける物質・材料の組織や特性の詳細が明らかになってきている。第一原理に基づく分子シミュレーションや統計力学理論（溶液論、フェイズフィールド法）との融合によって、より高度なマルチスケールモデリング計算手法を開発し、より現実の系に則したナノ構造体における反応や物性の制御がシミュレートできる環境を整えることが重要である。そのためには、物理・化学・材料科学の諸分野の力を結集するだけでなく、数学・化学工学・機械工学などの分野、さらには情報科学技術分野とも融合する必要がある。

計算物質科学の裾野は広がっており、宇宙・惑星科学、地球科学、海洋科学領域などにおける極限環境下での特異な物質・物性に関して、その基礎研究に計算物質科学の研究手法をもっと適用していくべきである。他にも、分子生物学、構造生物学、薬学、医学などの生命科学の諸分野でも計算物質科学との共同研究は可能である。これらの分野においては、従来の研究領域とは異なる条件や要請があり、それらを解決するための手法開発が必要となるであろう。

(5) 政策的課題

計算物質科学の分野における「個々」の日本の研究者の層は非常に厚く、研究の独自性やプログラムの機能も欧米に引けを取らない一方で、研究のフォロワー、および、ユーザーが少ない（シェアが小さい）ことが一番の難点である。現状を打破するためには、個々の研究を一つに束ねる核となる施策と、国際共同研究への支援策が課題である。

一方で、発想を大きく転換し、海外の主要オープンソースの開発に積極的に参入する、という考えもありうる。欧米においては、コード開発のための研究会が頻繁に開催されており、その場に積極的に参加し、パッケージのある部分でも我が国が主導権をとることができれば欧米諸国から日本で研究を行うことを希望する研究者も増えると期待され、それによって日本の計算物質科学分野の底上げが期待される。そもそも海外の主要なオープンソースは多国籍で開発されており、その中に日本が入り込むことは十分に可能である。そのためには、グローバルで活躍できる人材育成・活用体制の構築が必要である。特にイノベーションの本質は人であることから、グローバルな視点を備えた計算物質科学のエキスパートが、産業の強化・革新、新産業の創出を担う企業において活躍できる場を設けることも政策的にみて極めて肝要であると考えられる。

(6) キーワード

計算物質探索・材料設計（コンピューショナルマテリアルデザイン：CMD）、第一原理電子状態計算、量子化学、分子シミュレーション、（第一原理）分子動力学法、（量子）モンテカルロ法、フェーズフィールド法、マテリアルズ・インフォマティクス

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↑	<ul style="list-style-type: none"> 従来から電子状態計算法の開発が盛んであり、高い独自性を発揮している。特に近年では、京コンピュータ開発に関連して超並列電子状態プログラムの開発でも世界をけん引している。 量子化学計算においては反応経路自動探索プログラム GRRM が注目を集め、電子状態計算と化学反応とを結びつける理論開発において世界に先駆けている。 一方、GPGPU などの演算加速器へのプログラム対応については諸外国から完全に立ち後れていると言える。
	応用研究・開発	○	↑	<ul style="list-style-type: none"> 国の大型予算プロジェクトに参画する研究者の増加にともない、プロジェクトドリブンの応用研究が増えつつある。 理論と実験、さらに産官学が合同でチームを作ることが一般的になりつつある。 材料系・製薬系のメーカーにおいて、物質・材料シミュレーションの重要性が高く認識され、計算部門を単独で持つ企業や、実験と計算を掛け持ちする研究者や、計算物質科学者の雇用が増えつつある。
米国	基礎研究	◎	↑	<ul style="list-style-type: none"> 商用のプログラム、無償プログラムが充実し、新理論の導入やバージョンアップが盛んに進められている。 優秀な研究者が世界中から集まり、新しい理論開発が極めて活発である。 固体系の第一原理計算に関する新しい計算理論の開発の最前線であり、ソフトウェアはいくつか開発されている。ただし、パッケージ化されたものはあまり見られない。 欧州主導の開発に参画している研究者もいる。 分子シミュレーション専用計算機 ANTON により様々なタンパク質の機能解析が進められている。
	応用研究・開発	◎	↑	<ul style="list-style-type: none"> GPU 化への対応を含めてプログラム開発および公開などが活発である。 主に手法開発に取り組んできた研究者が、最近ではエネルギー材料や電子デバイスなどの応用研究も手がけている。 物質・材料シミュレーションのソフトウェア開発自身が一つの産業として定着しており、様々な高機能ソフトウェアメーカーが存在する。 タミフルの薬剤設計の例に見るように、産業界においてシミュレーション分野の貢献が大きくなっている。 材料組織のデータベースの分野で、材料組織の三次元解析ソフトの DREAM.3D が定番ソフトの地位を確立しつつある。
欧州	基礎研究	◎	↑	<ul style="list-style-type: none"> EU 全体としてのプロジェクトを推進し、活発な研究開発が行っている。 計算の高速化や高精度化を目指した電子状態計算ソフトウェアが充実している。 反応解析ソフトウェア開発も進んでいる。
	応用研究・開発	◎	↑	<ul style="list-style-type: none"> 欧州を中心に開発されたソフトウェアは有償で公開されているなど、ソフトウェア開発そのものが産業の一部となっている。 特に、分子系および固体系共に電子状態研究やダイナミクスの研究においては、企業内での注目度も高く、将来的に産業に大きく貢献する可能性が高い。 状態図分野では、スウェーデン王立工科大で開発した Thermo-Calc が世界のスタンダードとなっている。 フェーズフィールド法のソフト開発では、ドイツが大きく先行している。 物質・材料シミュレーション分野のソフトウェア開発への注目度は大きい。
中国	基礎研究	△	↑	<ul style="list-style-type: none"> 一般的な中国発の方法論および計算プログラムはほとんど存在しない。一方、近年では日欧米へ留学していた研究者を引き戻しており、今後、方法論およびプログラムの開発力が向上する可能性がある。
	応用研究・開発	○	↑	<ul style="list-style-type: none"> プログラム開発や基礎理論の面では、まだまだ日欧米の後塵を拝しているが、博士課程の学生数や欧米の有名大学への留学生が急速に増加していることから、今後、その劣位性は徐々に解消される可能性がある。
韓国	基礎研究	△	→	<ul style="list-style-type: none"> 韓国発の方法論開発は乏しく、欧米や日本へ留学して帰国した研究者が引き続き海外で開発しているプログラムへ貢献している程度である。 フェーズフィールド法関連の基礎研究に対する韓国の貢献度は大きいですが、一部の著名な研究者に限定されている。
	応用研究・開発	△	→	<ul style="list-style-type: none"> 流行りの研究に特化することが多く、全体的に独創性の高い研究開発を行っているとは言えない。 一部の巨大企業を中心に、シミュレーション部門を強化している様子も見受けられ、将来的には産業化へ寄与する可能性が高い。

(註 1) フェーズ

基礎研究フェーズ：大学・国研などでの基礎研究のレベル

- 応用研究・開発フェーズ：研究・技術開発（プロトタイプの開発含む）のレベル
- (註 2) 現状 ※わが国の現状を基準にした評価ではなく、CRDS の調査・見解による評価である。
◎ 特に顕著な活動・成果が見えている、○ 顕著な活動・成果が見えている
△ 顕著な活動・成果が見えていない、× 活動・成果がほとんど見えていない
- (註 3) トレンド
↑：上昇傾向、→：現状維持、↓：下降傾向

(8) 参考文献

- 1) 物質科学シミュレーションのポータルサイト、<http://ma.cms-initiative.jp/ja>
- 2) 理化学研究所 計算科学研究機構 量子系分子科学研究チーム HP、http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html
- 3) <http://smash-qc.sourceforge.net>
- 4) 量子化学研究協会 HP、<http://www.qcri.or.jp>
- 5) アドバンスソフト株式会社 HP、<http://www.advancesoft.jp>
- 6) HPCI 戦略プログラム分野ソフトウェア一覧、<http://www.scls.riken.jp/scruise/software.html>
- 7) ALPS プロジェクト HP、http://alps.comp-phys.org/mediawiki/index.php/Main_Page/ja
- 8) OCTA HP、http://octa.jp/index_jp.html
- 9) 量子化学探索研究所 HP、<http://iqce.jp>
- 10) High performance computer infrastructure (HPCI) HP、<http://www.hpci-office.jp>
- 11) NPO 量子化学探索研究所 HP、<http://iqce.jp/>