

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13264

研究課題名(和文) 拡張ナノ空間溶液のX線構造解析法の創成

研究課題名(英文) Creation of X-ray structural analysis method for liquid confined in extended-nano space

研究代表者

馬渡 和真 (Mawatari, Kazuma)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：60415974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：数100nmの空間の水の物性はバルクとは異なることがわかり、非常に注目を集めている。そこで本研究では、この空間の水の構造を明らかにするために、X線構造解析法を創成することを目的とした。その結果、極微小空間であり測定が極めて困難なこの空間ではじめて信号を得ることに成功した。今後、この空間の液体構造を解析することで、物性発現の機構が明らかになると期待される。

研究成果の概要(英文)：Liquid confined in 100 nm space is gathering much attention due to the unique liquid properties different with those in bulk space. The purpose of this study is to create X-ray structural analysis method in this space to clarify the structure. As a result, we obtained signal in this space, where it was very difficult due to the ultrasmall size. It is expected that the mechanism of generation of the unique liquid properties is clarified in the next phase.

研究分野：マイクロフルイディクス/ナノフルイディクス

キーワード：マイクロ化学チップ 拡張ナノ空間 溶液物性 X線構造解析

1. 研究開始当初の背景

1nm 以下の空間の孤立分子群を対象としてきたナノテクノロジーと、1-100 μm 空間のバルク液体を対象としたマイクロfluidicsをつなぐ空間として、10-100nm 空間 (以下拡張ナノ空間と呼ぶ) の化学・流体が注目されている。拡張ナノ空間は孤立分子と通常の液相をつなぐ過渡的空間であり、ユニークな溶液物性が期待される。しかし、マイクロ空間よりも3桁小さい極微小空間となる拡張ナノ空間では、研究ツールが欠如しておりこれまで溶液物性は未知であった。

一方申請者らのグループは、ガラスのナノ加工/低温接合、fL/秒の圧力流体制御、単一分子検出など、拡張ナノ空間の基盤技術を世界に先駆けて実現して、粘度上昇やプロトン移動度の上昇、酵素反応速度の上昇など、さまざまなユニークな溶液物性・化学特性をはじめて明らかにし、壁面から水が緩やかに構造化したプロトン移動相モデルを提案してきた。また、これらの溶液物性を利用したユニークなデバイス開発にも成功している (例: 高いプロトン移動度を利用したマイクロ燃料電池)。

これらユニークな溶液物性の発現において、そのメカニズムの検証は新しい学術として非常に重要である。通常、メカニズムの研究において理論化学が用いられるが、この空間は 100nm の空間であり、これまで理論化学が対象としてきた 1nm スケールの空間と比べて体積で 100 万倍程度大きい。したがって、現状解析は困難である。そこで、実験的なアプローチが不可欠である。そのための基本情報として溶液のマイクロ構造解析 (分子間距離、配位数) が挙げられ、通常溶液 X 線回折が用いられている。しかし、厚み 1mm のガラス基板に形成した 100nm の空間では、S/B 比が $1/10^4$ 以下となり、溶液の信号がガラスのバックグラウンドに埋もれてしまい、測定は非常に困難である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、シリコンとガラステクノロジーを融合した新しいマイクロ化学チップを開発することにより S/B 比を大きく改善して、拡張ナノ空間の溶液 X 線回折を世界ではじめて実現する。そして、これまで見出してきたユニークな溶液物性との関連を検証して新しい学術創成に資することを目的とする。

3. 研究の方法

前述のように、通常用いられるガラス製マイクロチップでは基板の厚みが 1mm 程度であり、Si 原子や O 原子由来の信号が拡張ナノ空間の水の信号よりも4桁以上大きい。そこで、マイクロ化学チップ上において、X 線照射部の基板厚みを μm 程度まで

薄くしたマイクロ化学チップを開発して、S/B 比を $1/10$ 程度まで大きく改善したマイクロ化学チップを実現することを着想した。

ガラス基板の一部のみを薄くするために、ガラスのウェットエッチングが考えられるが、mm スケールからはじめて μm レベルで制御することは通常困難である。そこで、異種材料を用いることでウェットエッチングの精度を向上することを考えた。

作製したマイクロ化学チップを図 1 に示す。基板を Si とし、拡張ナノ空間をガラスで形成する構造とした。Si 基板上に SiC 薄膜と SiO₂ 薄膜を形成した。そして、電子線リソグラフィとドライエッチングにより SiO₂ 薄膜上に拡張ナノ流路を形成して、ガラスで囲まれた拡張ナノ流路を実現した。また、水を導入するために Si 基板に mm 径の貫通孔を形成した。ここで、測定部を薄くするために応力の制御が必要である。SiO₂ は収縮する方向に強い応力を有するために、そのままでは測定部にたわみを生じる。そこで、引っ張り方向の応力を有する SiC 膜を積層した。そして、膜厚を制御することで、応力を打ち消した。また、貫通孔と拡張ナノ流路を接続するためにマイクロ流路を形成した。実際の加工に当たっては、1 枚の基板に拡張ナノ流路とマイク

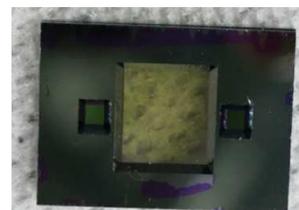
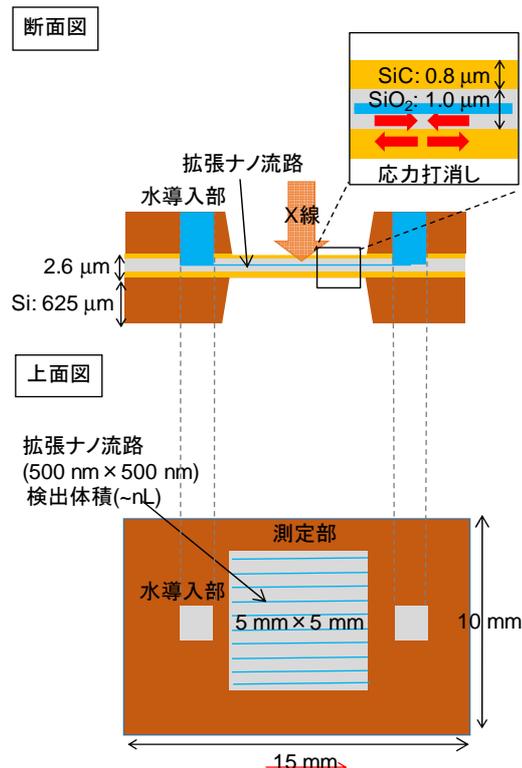


図 1 開発したデバイス

口流路を、別の基板に貫通孔を形成した。これら2枚の基板を接合することが必要である。通常、ガラス基板同士の接合には熱融着が用いられるが、異種材料の組み合わせでは熱膨張率が異なり、熱融着により薄膜に亀裂が生じる。そこで、当グループが開発した低温接合法（温度 100℃、圧力 5000N）による接合を試みた。その結果、薄膜の亀裂を生じることなく、接合することに成功した。最終的に測定部を薄くするために、測定部のみ Si をウェットエッチングした。この際、SiC はウェットエッチングの保護層としても機能するために、Si 部のみを選択的にエッチングすることができ、薄膜部のみを残すことが可能である。

以上のように、測定部のみを 2.6 μm とすることに成功した。実際に水を導入したところ、液漏れが生じないことを確認した。開発したデバイスを用いて水の X 線回折パターンの測定を試みた。X 線光源に波長 0.2 \AA の放射光 (SPring-8, BL04B2) を用いた。また、空気からの散乱 (バックグラウンド) を防ぐために 30Pa の雰囲気で測定した。測定は 1 スキャン 1 時間とし、スキャンを繰り返すことでデータを積算した。

4. 研究成果

拡張ナノ空間は極微小空間であり、放射光を用いたとしてもこれまでのバルク空間と同様の S/N (100 以上) を達成できるとは限らない。そこで S/N の改善のためには、測定時間を長くすることが必要である。また、拡張ナノ空間の信号に加えて基板の信号が水の信号と同等以上で発生するが想定されることから、差分を算出する必要もある。そこで、X 線照射部を変えずに同じ位置の測定結果から差分を算出するために、次のような測定手順を設定した。

- ①水を導入して水導入部をアルミテープでシールして回折パターンを測定。
- ②マイクロチップを動かさずにアルミテープをニードルで破ることで水を完全蒸発。
- ③基板の回折パターンを測定。
- ④差分から水の信号を算出。

最初に、①の測定時間の最大化を試みた。500nm の拡張ナノ流路を用いて、スキャンを繰り返した。13 回目までは特に回折パターンの変化はなく、S/N 改善のために積算できることを確認した。しかし、14 回目では蒸発と考えられる回折パターンの変化が見られた。これは空気の散乱を抑えるために 30Pa の雰囲気で測定しているためと考えられる。従って、スキャンの最大回数を 13 回 (測定時間 13 時間) に設定した。

次に、②の乾燥に必要な最短時間を求めた。アルミテープを破って、同様に測定を繰り返したところ、12 時間で基板の回折パターンと同じになり、完全乾燥には 12 時間必要であることがわかった。

最後に基板の信号を測定して、8 スキャン (測定時間 8 時間) で S/N が水の信号と同等になることがわかった。

以上から、①13 時間、②12 時間、③8 時間、全体として一回あたりの測定時間を 33 時間とした。

これらの条件のもと、X 線回折パターンを測定した。測定結果を図 2 に示す。

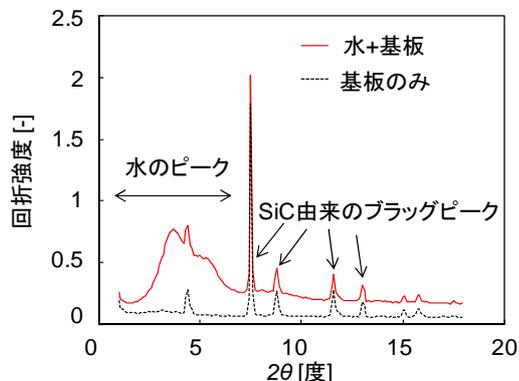


図 2 X 線回折測定結果

水+基板の条件では、5 度付近に水と考えられるピークが観測された。さらに、これら水の信号に加えて、多結晶体である SiC のブラッグピークも観測された。次に水を乾燥させて基板のみの条件で測定したところ、5 度付近の水と考えられるピークは消失して、SiC 由来のブラッグピークおよび SiO₂ のバックグラウンドのみが観測された。

そこで、これら 2 つの X 線回折パターンの差分を算出した。結果を図 3 に示す。バルクと同様の回折パターンが得られ、今回得られた信号が水由来であることが確認され、拡張ナノ流路からの X 線回折測定にはじめて成功した。S/N は 100 程度であり、バルク測定とほぼ同等の性能が得られた。

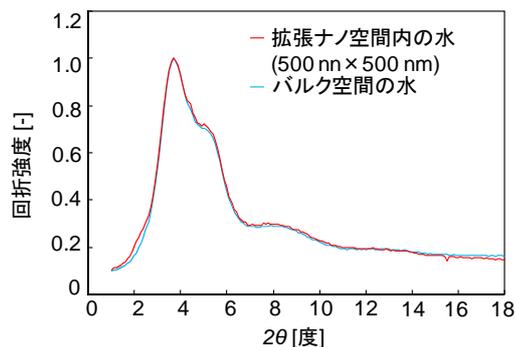


図 3 拡張ナノ空間の X 線回折測定結果

また、X 線回折パターンは大きな変化は見られなかったが、一部違いも観察された。

今後は、この回折パターンをベースに動径分布関数を求めて解析することで、拡張ナノ空間の水の構造情報が得られると期待される。そのためには、統計精度の検証とともに、サイズ依存性などこれまで当グループが見出してきた物性変化との相関を検

証するなど多角的な検討が必要であると考
えられる。

以上、本研究により拡張ナノ空間の X 線
回折法を創成して、本萌芽研究の目的を達
成した。この方法を展開すれば、孤立分子
からバルク空間に至る水の液体としての本
質に迫ることができると考えられる。また、
流動と構造の関係など流体力学としても新
しい知見をもたらすと考えられる。さらに、
今回開発した方法は、同様に微小空間であ
る細胞間／細胞内空間の水の構造、分離工
学で用いられる膜の中の水の構造、さら
には土壌中の水の構造にも展開でき、化学
やバイオに広く貢献できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者
には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

①Hiroki Koreeda, Shinji Kohara, Toshio
Yamaguchi, Koji Yoshida, Kazuma
Mawatari, Takehiko Kitamori,
“STRUCTURAL ANALYSIS OF WATER
IN EXTENDED-NANO SPACE”,
μTAS2015, Korea.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬渡 和真 (MAWATARI, Kazuma)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60415974

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：

(4) 研究協力者
()