

機関番号：17102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760495

研究課題名 (和文) DNA シーケンサ用新規シリコンナノポア形成法の開発

研究課題名 (英文) New methods of Si nanopore formation for DNA sequencing

研究代表者

生駒 嘉史 (IKOMA YOSHIFUMI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90315119

研究成果の概要 (和文)：

ナノメートルサイズの微細孔(ナノポア)は、近年高性能 DNA シーケンサ開発の際に重要な要素として注目されている。本研究では、新規ナノポア形成法を開発することを目的として、化学気相堆積法によりシリコン基板上へシリコンカーバイド薄膜を形成する際に導入される、{111}ファセットのピット形成に着目した。SOI 基板裏面に異方性ウェットエッチングを施すことにより、基板の一部を薄膜化した表面にピットを導入することで、数 10 ナノメートルのナノポアが形成可能であることがわかった。

研究成果の概要 (英文)：

A nanometer-sized pore (nanopore) is attractive for applications to molecular sensors such as DNA sequencers. We investigated the formation of nanopores obtained by utilizing the {111} faceted pit formation during the chemical vapor deposition of the SiC growth on Si substrates. It was found that the nanopores with the size of several 10 nm were obtained on a Si membrane which was formed by anisotropic etching of a SOI substrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ナノポア、ナノプロセス、化学気相堆積法、シリコン、シリコンカーバイド

1. 研究開始当初の背景

米国ではヒトゲノム解読を 1000 ドルで行うことを目標とする \$1000 ゲノムプロジェクトが展開されている。この目標を達成するための技術として注目されているのが、ナノメートルサイズの微細孔を用いたナノポア DNA シーケンサである。ナノポアの形成には、シリコンナイトライド薄膜へのイオンビーム照射や、シリコン酸化膜への電子線照射

が用いられている。しかしながら上記の方法では、ナノメートルオーダーの加工を一つずつ行うため量産化が問題であり、新たなナノ加工技術の開発が望まれている。本研究では、化学気相堆積法(CVD)によりシリコン(Si)基板上へシリコンカーバイド(SiC) 薄膜をヘテロエピタキシャル成長させた際に基板内部に導入されるピットに注目した。原料ガスより供給された C 原子と基板 Si 原子が反応し

て SiC 薄膜が成長するが、その際に基板 Si 原子の拡散が生じ、{111}ファセットの逆ピラミッド型ピットが形成される。Si 基板をサブミクロン程度に薄膜化することでピット先端部を利用したナノポア形成が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では CVD 法による SiC/Si(100)ヘテロエピタキシャル成長を利用した SOI 基板上への新しいナノポア形成法を目指して、

- (1) 薄膜 Si 上での極薄 SiC 成長とピット形成条件の最適化
- (2) 貫通ナノポア形成のための SOI 基板の異方性エッチングおよび単結晶 Si メンブレンの作製
- (3) 貫通ナノポア形成を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 超音速パルスバルブ、マニピュレータ付基板加熱装置を備えたターボ分子ポンプ排気のパルスジェット CVD 装置(図 1)を用いて、メチルシランパルスジェット照射により、SOI 基板上へ 10 nm 程度の極薄 SiC 成長およびピット成長条件の最適化を行った。

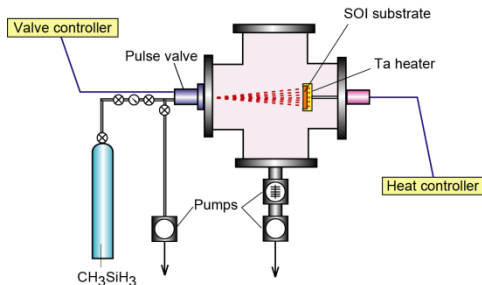


図 1 パルスジェット CVD 装置.

(2) 貫通ナノポア形成に最適な SOI 基板に加工するため、基板裏面のエッチング条件の最適化を行った。また基板裏面にランプ加熱装置によりエッチングマスクとしての熱酸化膜を形成し、リソグラフィおよび異方性ウェットエッチングにより単結晶 Si メンブレン(図 2)を形成した。

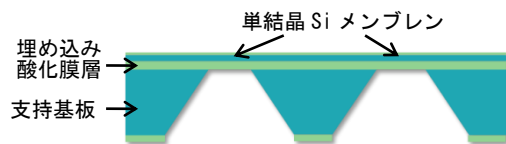


図 2 SOI 基板のエッチングによる加工.

(3) エッチングを施した基板に SiC 薄膜成長を行い、単結晶 Si メンブレン上にピットを導入した後、BHF エッチングによりナノポアを

形成した。また基板裏面より CVD 成長を行い、ナノポア形成位置制御を試みた(図 3)。

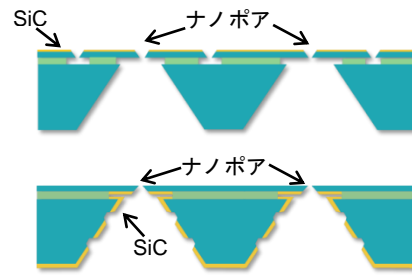


図 3 ナノポア形成.(a)基板表面への形成, (b)基板裏面からのピット導入による形成位置制御.

4. 研究成果

(1) 薄膜 Si 上での極薄 SiC 成長とピット形成条件の最適化を調査するために、表面単結晶 Si 層が 180 nm の SIMOX(100)基板を用いて CH_3SiH_3 パルスジェットの照射数を変化させた。図 4 に基板温度 900°C 、周波数 5Hz にて照射した後、BHF 溶液にてピット直下の埋め込み酸化膜層を除去した場合の SEM 観察結果を示す。6000 パルス照射の場合では、最大で $0.2\ \mu\text{m}$ のピットが観察されたが、ナノポアの形成は確認されなかった。18000 パルス照射の場合では、ナノポアの形成を示す直径 $1\ \mu\text{m}$ の円形コントラストが現れており、ポア密度はおよそ $2 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ であることがわかった。さらに照射数を 18000 パルスとした場合では、ポア密度は $4 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ に増加していることがわかった。これらの結果より、照射パルス数を変化させることで、ナノポア密度のコントロールが可能であることがわかった。

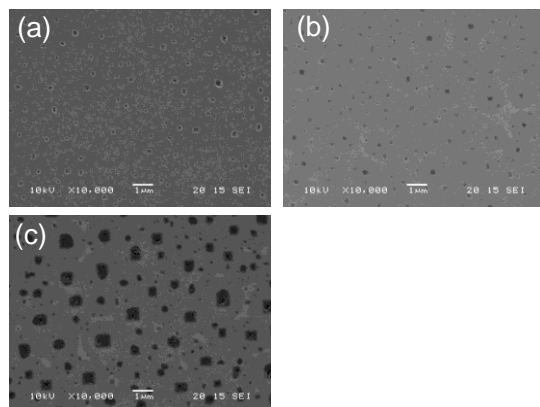


図 4 ナノポア形成の CH_3SiH_3 パルス照射数依存性. 照射パルス数: (a) 6000, (b) 9000, (c) 18000.

(2)貫通ナノポアを形成するために、単結晶 Si メンブレンを作製した。基板には張り合わせ SOI(100)基板裏面を用いた。はじめに TMAH によるエッチングおよび熱酸化により表面 Si 層厚さを $0.2\ \mu\text{m}$ とした。次に基板裏面の熱酸化膜にフォトリソグラフィにて 1 辺約 $450\ \mu\text{m}$ の四角形マスクパターンを形成し、TMAH 溶液を用いて異方性エッチングを行った。図 5 に異方性エッチングおよび BHF 溶液による酸化膜除去を施した試料の SEM 観察結果を示す。基板裏面の一部は異方性エッチングを示す $\{111\}$ ファセットが形成されており、幅約 $0.2\ \mu\text{m}$ の表面 Si 層がメンブレンとして形成されていることを確認した。

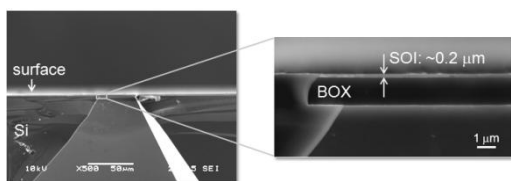


図 5 異方性エッチングおよび酸化膜除去により得られた単結晶 Si メンブレンの SEM 像。

(3)基板裏面の異方性エッチングにより Si メンブレンを形成した SOI 基板に CVD 成長により SiC 成長を行った。表面 Si 層上へ CH_3SiH_3 パルスジェット照射を行った後、BHF エッチングにより埋め込み酸化膜層を除去した試料の SEM 像を図 6 に示す。中央の 1 辺約 $50\ \mu\text{m}$ の四角形コントラストは、Si メンブレンに相当している。四角形内部には幅 $1\ \mu\text{m}$ 以下の黒いコントラストが形成していることがわかる。また外部では、黒いコントラストに加え、直径 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ の円状コントラストが観察された。これは埋め込み酸化膜の一部がピット先端よりエッチングされたことを示しており、ナノポアが試料全体に形成されていることを示している。

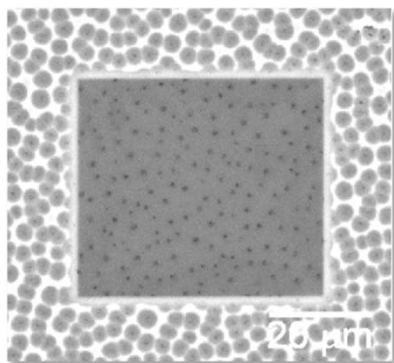


図 6 基板表面よりナノポア形成を行った場合の SEM 像。

Si メンブレン上に形成したナノポアの TEM 観察結果を図 7 に示す。 $\{111\}$ ファセットのピット形成を示す幅 $370\ \text{nm}$ の四角形コントラストが存在しており、その内部に幅約 $20\ \text{nm}$ のナノポアが観察された。

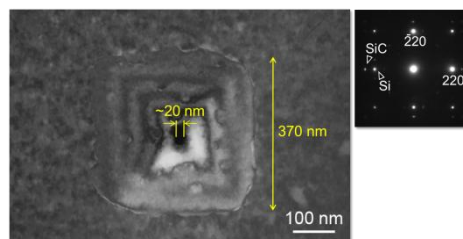


図 7 ナノポアの TEM 観察結果(暗視野像)。

CVD プロセス前に Si メンブレン直下の埋め込み酸化膜層を除去し、ピット導入により直接ナノポアを形成した場合の TEM 観察結果を図 8 に示す。ポアサイズは数 $100\ \text{nm}$ に粗大化しており、酸化膜層の有無でポアサイズが大きく異なることがわかった。Si-O 結合の解離エネルギー ($535.6\ \text{kJ/mol}$) は Si-Si 結合 ($225.9\ \text{kJ/mol}$) よりも大であることを考慮すると、ピット下部に埋め込み酸化膜が存在する場合、ピット先端が Si メンブレンを貫通後は Si-O 結合により Si 原子の拡散が阻害されると考えられる。一方で Si メンブレンのみの場合では、ピット先端が Si メンブレンを貫通後も下地 Si 原子の外方拡散が継続してポアが粗大化したと考えられる。これらの結果は、CVD プロセスの際のピット直下の酸化膜層の存在が重要であり、ピット形成後の BHF による酸化膜エッチングによりナノポア形成が可能であることを示している。

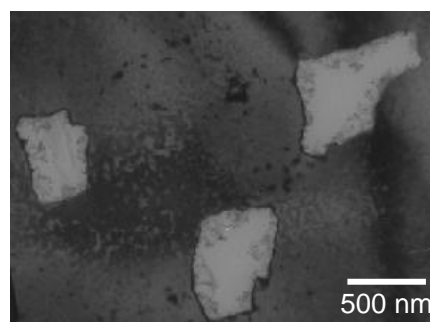


図 8 Si メンブレンへのピット導入により形成したポアの TEM 観察結果(明視野像)。

ナノポア形成位置をコントロールするため、基板裏面より CVD プロセスを行った場合の結果を図 9 に示す。ピットおよびナノポアの存在を示す黒いコントラストは、Si メンブレンのみに存在しており、基板裏面より SiC 成

長を行うことで、ナノポア形成位置をコントロールすることが可能であることがわかった。

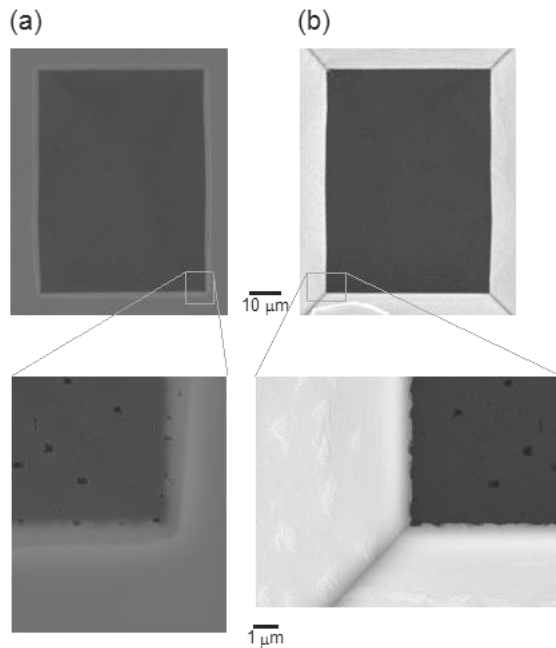


図9 基板裏面よりSiC成長を行った試料のSEM観察結果。(a)基板表面,(b)基板裏面。

以上、本研究では量産性に優れた半導体プロセスであるCVDを用いることにより、ナノポアの形成が可能であることが明らかとなった。

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2件)

1. Yoshifumi Ikoma, Hafizal Yahaya, Hirofumi Sakita, Yuta Nishino, and Teruaki Motooka, “Position-controlled formation of Si nanopores by chemical vapor deposition of SiC/SOI(100)”, Proc. SPIE 7995, 79951Y (2010). (査読有り)
2. Hafizal Yahaya, Yoshifumi Ikoma, Keiji Kuriyama, and Teruaki Motooka, “Fabrication of nanopores utilizing SiC/Si(001) heteroepitaxial growth on SOI substrates: nanopore density control”, Proc. SPIE 7995, 799520 (2010). (査読有り)

[学会発表] (計10件)

1. Hafizal Yahaya, Yoshifumi Ikoma, and Teruaki Motooka, “Microscopic observation of Nanopores formed in SIMOX (100) utilizing methylsilane pulse jet CVD”, International colloquium on “Recent progress in nanofabrications of MEMS and NEMS: Science

and innovation technologies”, 2011.03.23, 博多都ホテル。

2. Yoshifumi Ikoma, Hafizal Yahaya, Hirofumi Sakita, Yuta Nishino, Teruaki Motooka, “Position-controlled formation of Si nanopores by chemical vapor deposition of SiC/SOI(100)”, 7th International Conference on Thin Film Physics and Applications (TFPA2010), 2010.09.26, Tongji University, China.

3. Hafizal Yahaya, Yoshifumi Ikoma, Keiji Kuriyama, Teruaki Motooka, Fabrication of nanopores utilizing SiC/Si(001) heteroepitaxial growth on SOI substrates: Nanopore density control, 7th International Conference on Thin Film Physics and Applications (TFPA2010), 2010.09.26, Tongji University, China.

4. Hafizal Yahaya, 崎田博文, 西野勇太, 生駒嘉史, 本岡輝昭, Formation of nanopores utilizing SiC heteroepitaxial growth on SOI (100): Pit faced orientation, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010.09.16, 長崎大学。

5. 崎田博文, 西野勇太, Hafizal Yahaya, 生駒嘉史, 本岡輝昭, SiC/Si(100)ヘテロエピタキシャル成長を利用した半導体ナノポアの形成, 日本金属学会九州支部日本鉄鋼協会九州支部共催平成22年度合同学術講演会, 2010.06.05, 熊本大学。

6. Yoshifumi Ikoma, Hafizal bin Yahaya, Hirofumi Sakita, Yuta Nishino, and Teruaki Motooka, Nanopore formation on SOI substrates by chemical vapor deposition, International colloquium on “Recent progress in nanotechnologies: From nanoindentation on semiconductor materials to DNA and molecular devices, 2010.03.15, 博多都ホテル。

7. Yoshifumi Ikoma, Kenta Ono, Mutsunori Uenuma, Tomohiko Ogata, Teruaki Motooka, New approach to formation of nanopore on SOI: SiC/Si heteroepitaxial growth by supersonic jet CVD, The 11th International Symposium on Materials Science and Engineering between Chonbuk National University and Kyushu University, 2009.11.05, Chonbuk National University, Korea.

8. 生駒嘉史, 栗山恵司, 崎田博文, ハフィザルビンヤハヤ, 本岡輝昭, SiC/Si(001)ヘテロエピタキシャル成長を利用したSOI基板へのナノポア形成(IV), 2009年(平成21年)春季第56回応用物理学関連連合講演会, 2009.03.31, 筑波大学。

9. ハフィザルビンヤハヤ, 栗山恵司, 崎田博文, 生駒嘉史, 本岡輝昭, SiC/Si(001)ヘテロエピタキシャル成長を利用したSOI基板へのナノポア形成(III), 2009年(平成21年)春季第56回応用物理学関連連合講演会, 2009.03.31, 筑波大学。

10. 栗山 恵司, 生駒 嘉史, 本岡 輝昭, SiC/Si(100)へテロエピタキシャル成長を利用した SOI 基板へのナノポア形成, 平成 20 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2008.11.29, 宮崎大学.

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生駒 嘉史 (IKOMA YOSHIFUMI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90315119

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：