

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310089

研究課題名(和文)有機膜直接蒸着法を用いた液体機能デバイスの研究

研究課題名(英文) Study on functional liquid devices fabricated by the method of depositing organic film directly on liquid surface

研究代表者

松本 潔 (Matsumoto, Kiyoshi)

東京大学・IRT研究機構・教授

研究者番号：10282675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液体上に有機膜を直接蒸着し封止する手法を用いて、液体を機能要素として持つマイクロデバイスの研究開発を行った。封止技術の確立に関して、有機膜の厚さにより物質の透過性を制御する手法、また振動場を用いて液体含浸ビーズ上に有機膜を蒸着する手法を開発した。また機能性デバイスとして、微小環境計測用機能性マイクロビーズ、イオン液体ゲートトランジスタガスセンサ、熱音響水中超音波発信デバイスの研究開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, by using the method of depositing organic film directly on liquid surface, the research and development of micro devices with liquid as functional elements were carried out. For the establishment of the depositing technology, a method of controlling the permeability of material by the thickness of the film, and a method of depositing the film on the liquid-impregnated beads under vibrating field were developed. For the application devices, the functional micro beads for measurement of micro environment, the gas sensors with ionic-liquid-gate transistors, and the underwater ultrasonic transmission devices by thermal acoustic generation were developed.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：マイクロファブリケーション 液体デバイス マイクロ情報デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

液体を用いたマイクロデバイスとして、誘電体エレクトロウエットング (EWOD, Electro Wetting On Dielectrics) 技術を用いたデバイスが盛んに研究されている。しかしこれらのデバイスは液体が直接気体にふれているため、形状が安定しない、振動に弱い、気化・蒸発による散逸、不純物の混入、などの問題があった。

これに対して申請者らは、液体上に有機膜を直接蒸着することで、液体を封止する手法を開発した。この手法を用いると、あらかじめデバイス上に液体を配置しておき、そのままの形で固定化することが可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究は、液体上に直接有機膜を蒸着し封止する手法を用いて、液体を機能要素として持つマイクロデバイスを研究開発することを目的とする。液体が持つ特徴として、液体を介して光・物質・振動などの伝達が可能、大変形や大移動が可能であり駆動し続けても疲労破壊がない、などの点が挙げられる。このように固体材料にはない特徴的な機能を利用することで、新規なデバイスの構成法を切り開くことが可能となる。

### 3. 研究の方法

本研究では、微小液体の機能を工学的に活用するために、(1)微小液体への有機膜蒸着による封止技術の確立、(2)液体界面での物質や力・振動等の伝搬解析および機能性デバイスへの適用、の2つの項目を中心に研究を行う。

### 4. 研究成果

(1)微小液体への有機膜蒸着による封止技術の確立に関連して、以下の研究成果を得た。

#### ・液滴界面でのパリレン膜マイクロ構造の評価

平面状にシリコンオイルを塗布し、その上にパリレン膜の蒸着を行った。図 1-1 は、蒸着したパリレン膜を引き剥がした様子である。またこの引き剥がしたパリレン膜の SEM 観察画像を、図 1-2 に示す。上側 (液体と反対側) の表面はスムーズで稠密であるが、下側 (液体と接触側) の表面はあれていて、ポーラス状になっていることが観察された。

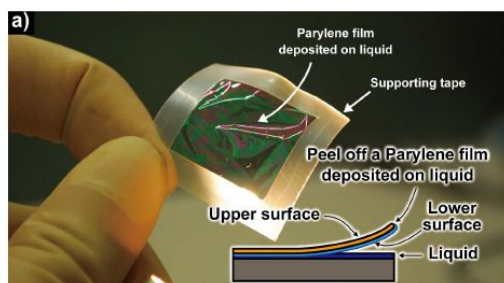


図 1-1 液体上から引きはがしたパリレン膜

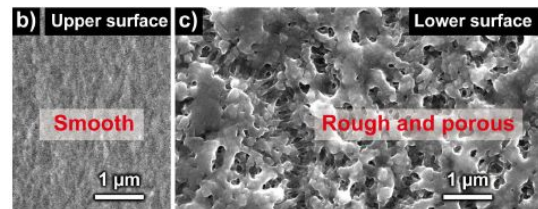


図 1-2 液体状に蒸着したパリレン膜の SEM 写真

(左) 上側 (液体と反対側) のパリレン表面  
(右) 下側 (液体と接触側) のパリレン表面

そこで引き剥がしたパリレン膜を切断し、断面の SEM 画像を行った。その結果を図 1-3 に示す。液体と接触側を上向きにしてある。液体との界面から、約 1.2 μm のポーラス状のパリレンが生成しており、さらにその上では通常の平坦で稠密なパリレンが生成している。

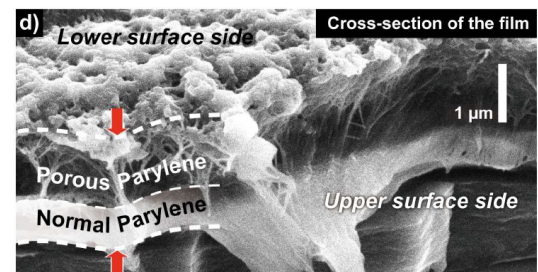


図 1-3 パリレン膜断面の SEM 写真

分子量の異なる 3 つのシリコンオイルやグリセリンを用いて、膜の生成の違いを調べた結果を図 1-4 に示す。a) から c) の順に分子量が小さくなっており、それに伴い生成されたポーラス面の粗度も細かくなっている。e) はそれぞれの粗さの空間周波数と強度であり、f) は分子量と、空間周波数の強度ピークとの関係である。分子量とポーラス面の粗さには、正の相関がみられた。

液体上と固体上での、パリレンの生成時間と膜圧の関係を調べた結果を図 1-5 に示す。具体的には、a) のように液体と固体の境界があるサンプル上にパリレンを蒸着し、それを引き剥がして厚さを計測し、液体上と固体上での膜厚の比較を行った。固体上の膜厚と液体上の膜厚の変化を b) に示す。液体上では、

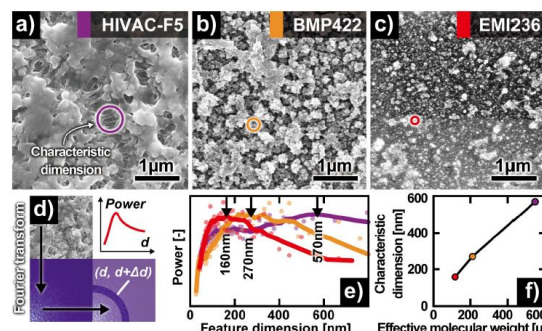


図 1-4 液体との接触面の SEM 写真と粗度分布

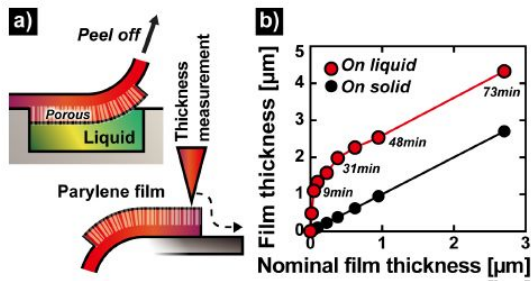


図 1-5 液体と固体上でパリレンの生成速度

蒸着初期にポーラスパリレン膜の生成が急に進む。これは前述の約 1.2 μm 厚のポーラス状パリレンの生成が行われている時間である。しばらくすると今度は通常の稠密なパリレン膜が生成し始め、生成速度は固体上への生成と同様となる。

・液体のパリレン膜によるカプセル化

液体をパリレン膜で封じし、液滴のカプセルを作成する技術の開発を行った。従来、液体のカプセル化は溶媒中で界面重合や析出を利用して液体の周囲に高分子膜を生成させる方法が主であり、膜の性質が弱く溶媒中で安定に使用できる液体ビーズを製作することは困難であった。そこで液体をパリレン膜で封じし、液滴のカプセルを作成する技術の開発を行った。

液体のカプセル化のための構造を、図 1-6 に示す。シリカビーズに液体を含浸させることで、液体のサポートとする。この上にパリレンを蒸着し、カプセル構造とする。シリカビーズとして、直径が 64 - 210 μm に分布のピークを持つ固体の多孔質シリカビーズを用いた。多孔質ビーズと液体を混合、攪拌することで、液体は毛細管現象によってビーズ内に収着され、表面との相互作用によって固定される。液体は、パリレンを蒸着するため、蒸気圧が低いイオン液体を用いた。

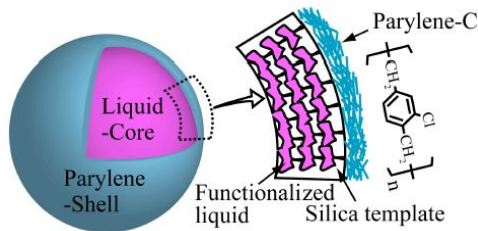


図 1-6 液体のカプセル化のための構造

無機物質であるシリカと、有機物質であるパリレンの密着力は弱い。そのため、図 1-7 に示すようにヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用いてビーズの表面処理を行い、シリカビーズ表面を疎水性に改質することで、パリレンとの密着力を向上させた。

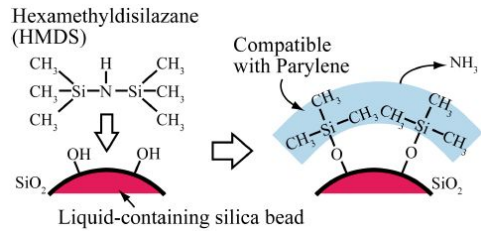


図 1-7 ヘキサメチルジシラザンによるシリカビーズの表面処理

シリカビーズの全面にパリレン膜を蒸着するため、図 1-8 に示す Vibration-CVD 法を提案した。パリレン膜の蒸着中にビーズ同士が凝集したり壁面へ固着したりすることを防ぐために、真空チャンバー内でボイスコイルモータによりビーズを振動させながら CVD 蒸着を行うものである。

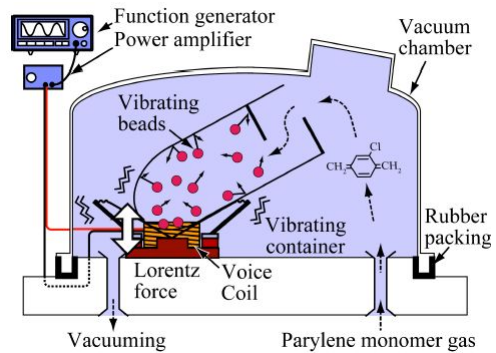


図 1-8 Vibration-CVD

製作したビーズの SEM 写真を図 1-9(a)に、集束イオンビーム (FIB) によりビーズの表面を部分的に加工した後のビーズ表面の写真を図 1-9(b)に示す。

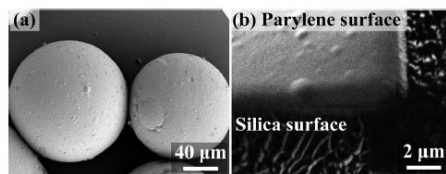


図 1-9 ビーズの SEM 写真

パリレンを蒸着したシリカビーズで、パリレンの防御膜としての機能を評価した。イオン液体に蛍光物質 (Rhodamine B) を溶解させた液体ビーズを製作し、水及びエタノール溶媒中での蛍光強度の減少を観測することで、膜を透過して溶媒中に漏れ出る蛍光物質の量を見積もった。実験結果を図 1-10 に示す。パリレンを蒸着していないビーズでは、40 分間で水は 18%、エタノールは 88% 蛍光強度が減少したが、0.65 μm パリレンを蒸着したビーズでは蛍光強度の減少は観測されなかった。

Vibration-CVD 法の効果を検証するため、基板上に置いたビーズにパリレンを蒸着したもの (図 1-11(a))と、Vibration-CVD によっ

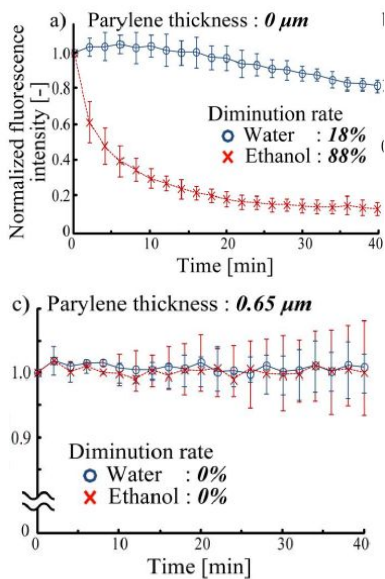


図 1-10 溶媒中での蛍光強度の変化

てパリレンを蒸着したビーズ(図 1-11(b))と用い、同様の実験を行った。蒸着したパリレンの厚さは  $0.4 \mu\text{m}$  である。蛍光強度の減少割合は、基板上で製作したビーズの場合は 62%、Vibration-CVD で製作したビーズの場合は 10% であった。Vibration-CVD で製作したビーズは、全面にパリレンが蒸着されており、蛍光強度の減少割合が少なくなった。

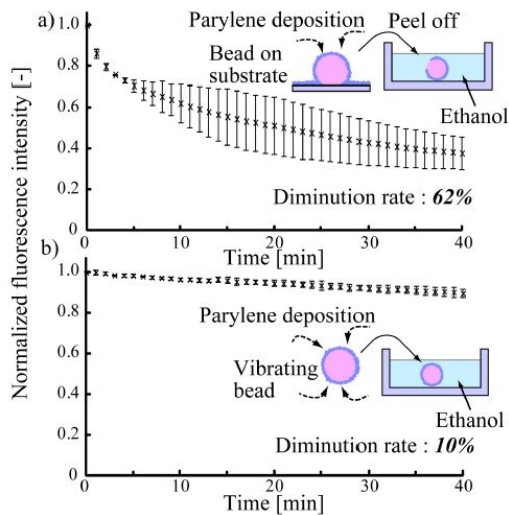


図 1-11 Vibration-CVD の効果の検証

(2) 液体界面での物質や力・振動等の伝搬解析および機能性デバイスへの適用に関連して、以下の研究成果を得た。

・微小環境計測用機能性マイクロビーズ

微小空間の特性を利用して化学反応や分析を行うマイクロ化学や、細胞の性質を研究する生化学分野の分野において、反応の主要パラメータである微小空間の温度や pH をリアルタイムで計測することは重要である。試薬やセンサとして一般的に用いられている機能

性液体をこれら微小スケールの環境で利用するため、微小体積の液体をカプセル化し、パリレン膜を通して内部の液体と外部の環境との間で反応させる機能性マイクロビーズを提案した。

微小液体と外部環境との間の状態や物質のやりとりは、液体を覆うパリレン膜の厚さでコントロールすることができる。本研究では、機能性マイクロビーズの応用例として、Rhodamine B を用いた温度センサと、プロモチモルブルー (BTB) を用いた pH センサの実証を行った。

温度センサは、Rhodamine の蛍光強度の温度依存性を用いて、蛍光強度から温度を検出する。蛍光強度は Rhodamine の濃度にも依存するため、温度測定の際には濃度を一定に保つ必要がある。そこでパリレン膜厚を  $0.7 \mu\text{m}$  とし、膜を通しての物質の出入りはないようにした。ビーズと蛍光の様子を図 2-1(a)-(c) に、温度と蛍光強度の関係を図 2-1(d) に示す。2 種の Rhodamine を用い、温度による景況強度変化の比から、温度を算出している。蛍光強度は温度に対して単調に減少し、温度の計測が可能であることを確認した。

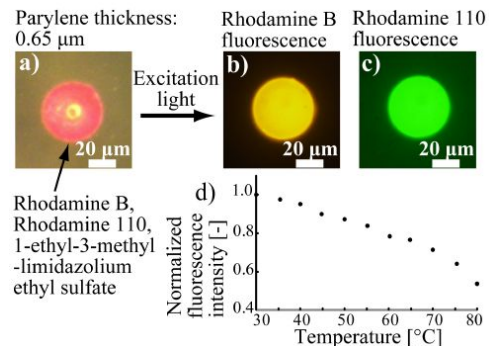


図 2-1 Rhodamine を用いた温度センサ



図 2-2 BTB を用いた温度センサ

pH センサは、プロモチモルブルー (BTB) 溶液を用いて、色の変化から pH を検出する。OH-イオンが容易にパリレン膜を通過するよう、膜厚を  $0.2 \mu\text{m}$  と薄くした。一方、内部の BTB は、分子量が大きいためパリレン膜を通過しにくい。pH センサをアンモニア水中に入れた際の色の変化の様子を図 2-2 に示す。パリレンを蒸着していないビーズの場合は BTB 分子が溶媒中に溶解するため色が残らないが、パリレン膜蒸着をしたビーズでは BTB 分子を留

めることができ、色から周囲環境の pH の計測が可能であった。

・イオン液体ゲートトランジスタガスセンサ  
液体をパリレンで封止したデバイスとして、イオン液体を用いたガスセンサの研究を行った。イオン液体とグラフェンチャンネルにより FET (電界効果トランジスタ) を構成するものである。デバイスの構造を図 2-3 に示す。イオン液体はガスの種類による選択性をもつ。またグラフェンチャンネルは周囲 1nm 程度の電気 2 重層に敏感に反応する。これらにより、低電圧で駆動が可能で、ガスの種類、濃度に反応して異なった特性を示す電界効果トランジスタを形成できる。

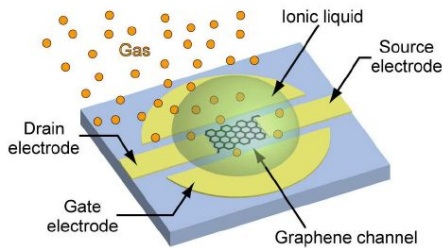


図 2-3 イオン液体ゲートグラフェンガスセンサの構造

イオン液体とガスの組み合わせを変えた場合の、ゲート電圧とドレインソース電流の変化を図 2-4 に示す。ガスとして、アンモニア、過酸化水素、ヨウ素の 3 つを選択し、またイオン液体も異なった 3 種を用いた。

いずれの場合も、ゲート電圧-ドレインソース電流特性は、典型的な V 次形状を示した。アンモニアについては V 字のボトムが負の方向にシフトした。これはアンモニアからグラフェンへの負の電荷の移動によるものと考えられる。過酸化水素、ヨウ素は逆に右にシフトしており、これは酸化傾向が強いにより正の電荷がグラフェンへ移動したためと考えられる。

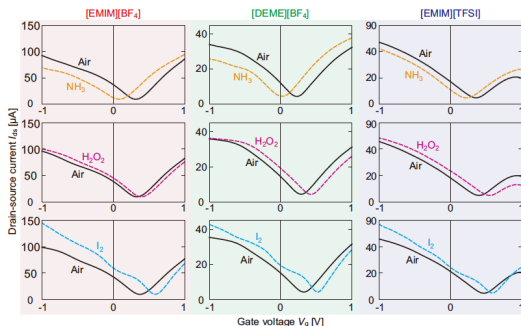


図 2-4 イオン液体をガスを変えた場合のゲート電圧-ドレインソース電流特性

ゲート電圧を 0.8V としたときの、空気を基準とした各ガスのドレインソース電流の比を図 2-5 に示す。得られた応答パターンは線形

独立であることから、複数のガスセンサからの応答パターンにより、ガス種の推定が可能であることがわかった。

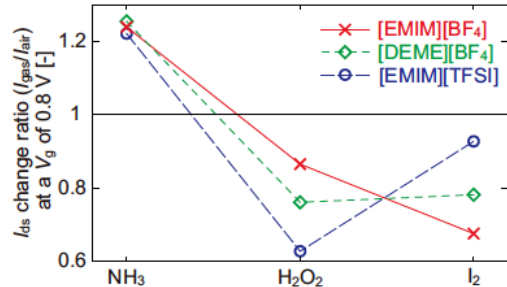


図 2-5 ゲート電圧 0.8V におけるドレイン電流比率

・熱音響水中超音波発信デバイス

液体をパリレンで封止したデバイスとして、熱音響効果を用いた水中超音波発信デバイスの研究を行った。比熱が小さく膨張しやすい液体をヒータで加熱することで、機械的振動を発生させる。通常の超音波発信デバイスと違い、機械的共振を用いないため、フラットで高い周波数まで伸びた特性が期待できる。デバイスの構造を図 2-6 に示す。ヒータを形成した基板の上に膨張用の液体としてシリコンオイルを載せ、さらにパリレンで封止した構造である。

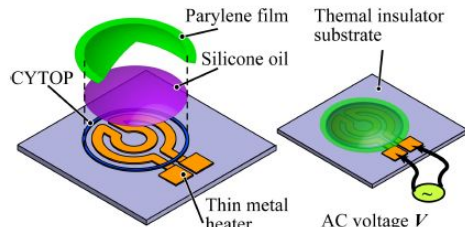


図 2-6 水中超音波発信デバイスの構造

試作した水中超音波発信デバイスを用いて、水中で超音波を発生させたときの様子を図 2-7 に示す。超音波の受信は、B&K 社製の水中マイクを用いた。またデバイスのヒータ抵抗は約 15 Ω であった。ヒータへの入力は、35kHz、26Vp-p の電圧である。発熱によってシリコンオイルが膨張して振動が発生するので、発生した超音波の周波数は 2 倍の 70kHz となる。デバイスから 20mm の位置に水中マイクを置いてあり、そこで検出された音圧は約 6Pap-p であった。

試作した水中超音波発信デバイスの周波数特性を図 2-8 に示す。50 -150kHz の間で超音波を発信できていることがわかる。また図には比較として、シリコンオイルの封止構造を用いず、直接電極だけを水中に入れて駆動した例も載せてある。水に比べシリコンオイルは比熱が小さく膨張しやすいため、3 倍程度高い音圧が発生できていることがわかる。

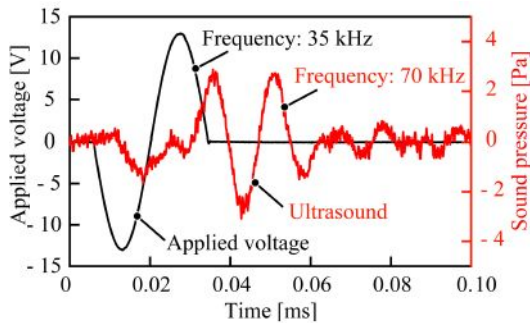


図 2-7 熱音響により誘起された超音波振動

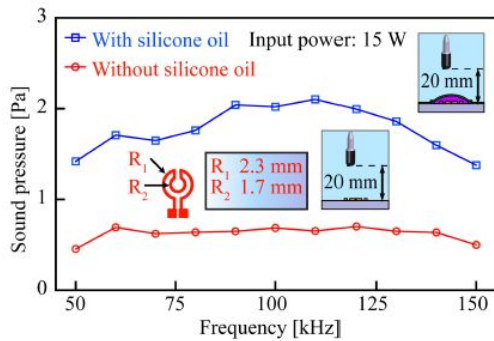


図 2-8 周波数特性

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Kan, H. Aoki, N. Binh-Khiem, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “Ratiometric optical temperature sensor using two fluorescent dyes dissolved in an ionic liquid encapsulated by Parylene film”, *Sensors*, 査読有, vol. 13, no. 4, 2013, pp. 4138-4145,

<http://www.mdpi.com/1424-8220/13/4/4138>

〔学会発表〕(計 7 件)

P. Quang-Khang, N. Minh-Dung, N. Binh-Khiem, H. Phuong Phan, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “MULTI-AXIS FORCE SENSOR WITH DYNAMIC RANGE UP TO ULTRASONIC,” The 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '14), Jan.26, 2014, San Francisco, USA

D. Hoang-Giang, N. Thanh-Vinh, K. Noda, P. Hoang-Phuong, N. Binh-Khiem, T. Takahata, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “MICRO LIQUID-BASED THERMO-ACOUSTIC TRANSMITTER FOR EMITTING ULTRASOUND IN LIQUID MEDIUM”, The 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '14), Jan.26, 2014, San Francisco, USA

A. Inaba, Y. Takei, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “IONIC LIQUID-GATED GRAPHENE FET ARRAY WITH ENHANCED SELECTIVITY FOR

ELECTRONIC NOSE”, The 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '14), Jan.26, 2014, San Francisco, USA

N. Thanh-Vinh, K. Matsumoto, I. Shimoyama, “THREE- DIMENSIONAL TACTILE SENSOR WITH A CAVITY UNDERNEATH PIEZORESISTIVE CANTILERVERS FOR SENSITIVITY ENHANCEMENT”, センサ・マイクロマシンと応用システム, Nov.5, 2013, 仙台国際センター, 宮城

A. Inaba, G. Yoo, Y. Takei, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “A GRAPHENE FET GAS SENSOR GATED BY IONIC LIQUID,” The 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '13), Jan.20, 2013, Taipei, Republic of China

H. Aoki, N. Binh-Khiem, T. Kan, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “FUNCTIONALIZED MICRO BEAD WITH LIQUID-CORE PARYLENE-SHELL STRUCTURE,” The 25th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '12), Feb.2, 2012, Paris, France

K. Sato, N. Binh-Khiem, M. Hosono, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “SHEAR FORCE SENSOR USING A CANTILEVER WITH LIQUID- EMBEDDED HINGES,” The 25th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '12), Feb.2, 2012, Paris, France

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：液体アクチュエータ

発明者：下山 勲、松本 潔、野田 堅太郎、ゲンビン キェム、ディン ホアン ジャン

権利者：東京大学

種類：特願

番号：2013-032004

出願年月日：2013 年 02 月 21 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.leopard.t.u-tokyo.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)

東京大学・I R T 研究機構・教授

研究者番号：1 0 2 8 2 6 7 5