

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560861

研究課題名(和文) ソフトリソグラフィーを駆使したシリコンナノ構造の自在配線

研究課題名(英文) What should we do for fabrication of silicon nano structures using soft lithography techniques ?

研究代表者

花尻 達郎 (HANAJIRI, TATSURO)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：30266994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の中核技術として、ソフトリソグラフィー用の高性能走査プローブ顕微鏡(SPM)について真の原子分解能を有する事実上唯一の次世代高速SPM「原子分解能多機能走査プローブ顕微鏡」を開発、整備することに成功した。また、ソフトリソグラフィーのための基板表面被覆材料の一つとして、シリコンゴムや、他にもグラフェンおよびその関連物質に着目し、基礎物性評価を行なうと共に、シリコン配線を行なうための、条件の最適化を試みた。更にソフトリソグラフィーのためのプラットフォームとして我々が着目するSOI基板やSOQ基板内の電界について等角写像を用いた数学モデルによって、その振舞いを解析することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We established some techniques critical for design and fabrication bio-nano fusion systems by using soft lithography. We succeeded in developing a high-performance SPM for soft lithography. This SPM has atomic spatial resolution, and it has advantages for next-generation ultra fine patterning. We proposed that PDMS, grapheme and related materials should be helpful for ultra fine patterning of Si wires to develop novel devices for bio-nano fusion systems. We characterized fundamental properties of the advanced materials, and optimized their coating conditions for soft lithography. Finally, we proposed that SOI(Silicon On Insulator) wafers or SOQ (Silicon On Quartz) wafers should be favorable for platforms of bio-nano fusion systems, and we succeeded in analyzing the behaviors of electric fields in quartz layers of SOI wafers or SOQ wafers by formulating models using conformal transformation technique.

研究分野：ナノエレクトロニクス

キーワード：SPM  $\mu$ -TAS SOQ SOI GO rGO

## 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子は、ナノデバイスへの応用に留まらず、バイオ分野への幅広い応用も期待されており、シリコンナノ粒子に関しても、基礎物性評価から様々な工学応用に至るまで、研究が非常に活発に行われている。例えば、光学的見地からは、高機能太陽電池への応用、生体内での識別バーコードへの応用(バイオセンサーやバイオアッセイなど)があり、電子的性質に関しても、メモリ素子、単電子トランジスタなど情報通信への応用の研究も多くされている。しかしながら、粒子の位置制御については、シリコンナノ粒子に関しては、殆ど未解決のままであり、更に位置制御されたナノ粒子の活用方法についても検討されていない。シリコンナノ粒子を細線等のナノ構造、さらにそれを利用したバイオデバイスに展開していくアイデアも皆無である。

一方で、半導体ナノ配線については、シリコン半導体デバイスの高精度・超高密度化に伴い電子デバイスのナノ配線が必須になりつつある。現在まで配線加工の主流であるフォトリソグラフィ法では、100nm以下の加工は困難であり、今後の電子デバイスの配線材料の開発に向け、様々な研究開発が行われている。ナノワイヤとしては、金属ナノ細線、半導体ナノ細線、高分子ナノ細線などが挙げられるが、いわゆるシリコンナノワイヤに関しては、作製法および基礎物性評価に関して研究が緒に就いたばかりであり、特に自在な配線をするまでには全く至っていない。ここで、粒子を用いて配線を行う方法としては、特に後者は、ソフトマテリアルをインクとして、回路などのパターンを書き込むフォトリソグラフィなどの方法があり、それなりに確立しているが、いずれも対象は高分子にまだ限定されており、半導体ナノ粒子に関する研究例はほとんどない。

しかしながら、ここでもし、ソフトリソグラフィを用いてシリコンナノ粒子を自在に配列し、そのシリコンナノ粒子を後プロセスでお互いに結合させることができれば、シリコンナノ配線を自在なサイズ、自在なパターンで非常に大きな自由度で行うことが可能となり、シリコンナノ電子デバイス/回路の実現に大きく寄与すると共に、新規のバイオセンサーなどへの幅広い応用を切り拓く可能性が生じる。

半導体ナノ粒子に関しては、ここ数年、複数の民間企業と共同研究を進めてきており、金属コロイド粒子については十種類程度、作製している。この方法は、物質・材料研究機構(NIMS)所有の特許をベースにした特殊な真空蒸着法によるものであるが、粒径の制御性は極めて良好であり、所望のナノサイズの粒子を均一に大量生産する事が可能である。既にこの独自のナノ粒子を触媒に用いて長さ

功している。ごく最近になって、この手法を半導体材料に応用しシリコンナノ粒子も入手できる段階にきている。この粒子については基礎物性評価を本申請グループで鋭意、進めている。

一方、シリコン材料の基礎物性評価や新規シリコン電子デバイスの提案、試作については、もともと本申請グループの得意とする処であり、特に、シリコン基板の代替材料としてのSOI(Silicon On Insulator)基板や更に進んでSOQ(Silicon On Quartz)基板の基礎物性評価やそのバイオ・ナノ応用(セルソーターへの応用)に関しては、先駆的な研究を行ってきており、本研究以前にもここ数年、本科研費の補助も継続して頂いている。

## 2. 研究の目的

将来的に、新規のバイオセンサーなどへの幅広い応用を切り拓くために、(1)シリコンナノ粒子を、ソフトリソグラフィで位置制御し、(2)そのシリコンナノ粒子がお互いに結合すれば、非常に大きな自由度でのシリコンナノ配線を行なう、ことを可能ならしめるべく、そのために要素技術として何か必要になるかをよく整理し、その各々の要素技術について基礎を確立し、シリコンテクノロジーを活用したバイオ・ナノ研究への展開についての指針を立てるところまでを目標とする。

## 3. 研究の方法

本研究におけるソフトリソグラフィの中核技術となるのは、ソフトリソグラフィ用の高性能走査プローブ顕微鏡(SPM)の整備であるが、まず、これに関しては、真の原子分解能を有する事実上唯一の次世代高速SPM「原子分解能多機能走査プローブ顕微鏡(SPM)」の整備に精力を傾注する。

次に、シリコン配線の為のプラットフォームに関して、 $\mu$ -TASでよく用いているシリコンゴムの一種であるPDMS(poly-Dimethyl-Siloxane)の表面コーティング条件の最適化を行なった。

これに加えて、シリコン配線の為のプラットフォームに関して、グラフェンおよびその関連物質(酸化グラフェン(GO)、還元酸化グラフェン(rGO))にも着目し、シリコン配線の際の下地物質としての可能性について検討を加える。

また、基板として、SOI(Silicon On Insulator)基板やSOQ(Silicon On Quartz)基板に着目し、この上でソフトリソグラフィにより新規デバイスを作製する際に、SOI基板やSOQ基板内の石英層部分を通して回り込む電界がデバイス特性に影響を与える可能性があることを考え、その電界分布についてモデリングやシミュレーションにより解析を行なう。

#### 4. 研究成果

ソフトリソグラフィー用の高性能走査プローブ顕微鏡 (SPM) に関しては、当初予定では、SPM 技術について以前より連携して共同研究を展開してきた民間企業と共同開発の形で、早期から整備を鋭意、進める予定であったが、実行段階において、その企業都合 (別会社への吸収) により、止むを得ず計画にやや遅れが生じた時期もあったが、最終年度までには、真の原子分解能を有する事実上唯一の次世代高速 SPM 「原子分解能多機能走査プローブ顕微鏡 (SPM)」を整備することに成功した。計画初年度において、新 SPM システムを導入し、最終年度に更に機能を拡張させた。これにより、通常は両立が極めて困難とされる高分解能 / 高精度の画質と高速度測定の両立が実質的に初めて可能となった。これにより本研究で目的とする極微細レベルでのソフトリソグラフィーによる大面積パターンニングのための中核技術が確立できた。このシステムは大気中だけでなく液中においても、DC モード、AC モード、ケルビンフォース顕微鏡モード、フォーススペクトロスコーピー、マニピュレーションなど多くの測定や加工が可能である多機能型 SPM であり、ソフトリソグラフィーの為に SPM としては唯一最適の装置を開発、整備できたものと判断している。将来的にソフトリソグラフィーにおいては対象物質の多様性、リソグラフィー環境の多様性 (大気中、真空中、液中、ガス中) に対応すべき独自の見通しに基づき、最終年度においては、このシステムに更に拡張機能を付与した。これは、SPM のカンチレバーを、従来のピエゾ制御と原理的に全く異なる光熱ドライブ方式を導入した点が特筆すべき特徴であり、これにより、従来の SPM では実質的に不可能であった液中での原子・分子像イメージングや、ガス中、液中での試料表面の精密な温度制御の元での原子・分子像イメージングが初めて可能になった。

次に、ソフトリソグラフィーのための基板表面被覆材料の一つとして、シリコンゴムの一種である PDMS の表面コーティング条件の最適化に関しては、PDMS 表面への MPC 分子の被覆に関しては、XPS (光電子分光) や今年度、整備を完了した高分解能 SPM などの分析機器を用いた評価によって、MPC コーティングの最適化を系統的に行った。本研究により開発、整備を行なった高分解能 SPM を早速用いて、MPC コーティング面の電気的、機械的性質についても分析を試みた。

他のソフトリソグラフィーのための基板表面被覆材料の一つとして、グラフェンおよびその関連物質は、酸化、還元レベルによって、電気伝導性などの物性制御が可

能であるとの独自の見通しをたてた。本申請グループにおいては、特殊な薬品あるいは特殊な大型精密機器などを要せず、大面積で均一に試料作製が可能になる点で産業的に優位な熱プロセスによってグラフェンおよびその関連物質の酸化、還元の制御が在る程度可能であることを XPS や熱分析の評価により既に示し、グラフェンおよびその関連物質の酸化、還元の制御による壁面近傍の電気浸透流の抑制や疎水性・親水性の制御の可能性についても示した。

ソフトリソグラフィーのためのプラットフォームとして我々が着目する SOI 基板や SOQ 基板内の電界については、等角写像を最大限に活用した数学モデルによって、その振舞いを解析することに成功した。その結果は精度の高いデバイスシミュレーションの結果にもかなり一致した。これにより、基板内の石英層を回り込む電界が基板上のデバイスに与える影響を予想し、低減、制御する見通しを得ることができた。

以上、ソフトリソグラフィーに関して、新 SPM システムの構築、新材料の検討、基板の設計など様々な視点から、要素技術として何が必要になりそうかをよく考慮し、その各々について、基盤技術を確立し、新規バイオ・ナノ融合デバイスの設計、試作への新しいアプローチの可能性について示すことができた。

#### 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 11 件)

(英文原著論文)(査読付き)(計 11 編)

Neha Chauhan, V. Palaninathan, S. Raveendran, AC .Poulse, Y. Nakajima, Y. Hasumura, T .Uchida, T .Hanajiri, T. Maekawa and DS.Kumar, "N-2-Plasma-Assisted One-Step Alignment and Patterning of Graphene Oxide on a SiO<sub>2</sub>/Si Substrate Via the Langmuir-Blodgett Technique," *ADVANCED MATERIALS INTERFACES* vol.2(5) first published on line 2015 年

DOI: 10.1002/admi.201400515

T.Yamada, T. Hanajiri, and T. Toyabe, "Modeling of Drain Electric Flux Passing Through the BOX Layer in SOI MOSFETs-Part II: Model Derivation and Validity Confirmation," *IEEE Transactions on Electron Devices* 61(9) pp.3030-3035 2014 年

DOI: 10.1109/TED.2014.2340900

T.Yamada, T. Hanajiri, and T. Toyabe, "Modeling of Drain Electric Flux Passing Through the BOX Layer in SOI MOSFETs - Part

I: Preparation for Modeling Based on Conformal Mapping,” IEEE Transactions on Electron Devices vol. 61(9) pp.3023-3029 2014 年  
DOI: 10.1109/TED.2014.2325595

T. Yamada, S. Abe, Y. Nakajima, T. Hanajiri, T. Toyabe, and T. Sugano, “Quantitative Extraction of Electric Flux in the Buried-Oxide Layer and Investigation of Its Effects on MOSFET Characteristics,” IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES vol.60(12) pp. 3996-4001 2013 年  
DOI: 10.1109/TED.2013.2284792

T. Yamada, Y. Nakajima, T. Hanajiri, T. Toyabe, and T. Sugano, “Improvement of electrical characteristics of local BOX MOSFETs by heavily doped structures and elucidation of the related mechanism,” JOURNAL OF COMPUTATIONAL ELECTRONICS vol. 13(2) pp. 400-407 2014 年  
DOI: 10.1007/s10825-013-0549-5

Sreejith Raveendran, Neha Chauhan, Y. Nakajima, T. Higashi, S. Kurosu, Y. Tanizawa, R. Tero, Y. Yoshida, T. Hanajiri, and T. Maekawa, “Ecofriendly Route for the Synthesis of Highly Conductive Graphene Using Extremophiles for Green Electronics and Bioscience,” PARTICLE & PARTICLE SYSTEMS CHARACTERIZATION vol.30(7) pp.573-578 2013 年 DOI: 10.1002/ppsc.201200126

Ankur Baliyan, Y. Nakajima, T. Fukuda, T. Uchida, T. Hanajiri, and T. Maekawa, “Synthesis of an Ultradense Forest of Vertically Aligned Triple-Walled Carbon Nanotubes of Uniform Diameter and Length Using Hollow Catalytic Nanoparticles,” JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY vol.136(3) pp.1047-1053 2014 年  
DOI: 10.1021/ja410794p

Ankur Baliyan, T. Fukuda, Y. Hayasaki, T. Uchida, Y. Nakajima, T. Hanajiri, and T. Maekawa, “CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a catalyst: synthesis of a forest of vertically aligned CNTs of uniform diameters by plasma-enhanced CVD,” JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH vol.15(6) Article Number: UNSP 1693 2013 年  
DOI: 10.1007/s11051-013-1693-3

T. Yamada, Y. Nakajima, T. Hanajiri, and T. Sugano, “Suppression of Drain-Induced Barrier Lowering in Silicon-on-Insulator MOSFETs Through Source/Drain Engineering for Low-Operating-Power System-on-Chip Applications,” IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES vol. 60(1) pp.260-267 2013 年  
DOI: 10.1109/TED.2012.2225063, ERRATUM

to (vol 60, pg 260, 2013) vol.60(12) pp. 4281-4283

Ankur Baliyan, Y. Hayasaki, T. Fukuda, T. Uchida, Y. Nakajima, T. Hanajiri, and T. Maekawa, “Precise Control of the Number of Walls of Carbon Nanotubes of a Uniform Internal Diameter,” JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C vol. 117(1) pp. 683-686 2013 年  
DOI: 10.1021/jp309894s

G Baiju Nair, T. Fukuda, T. Mizuki, T. Hanajiri, and T. Maekawa, “Intracellular trafficking of superparamagnetic iron oxide nanoparticles conjugated with TAT peptide: 3-dimensional electron tomography analysis,” BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS vol. 421(4) pp.763-767 2012 年 DOI: 10.1016/j.bbrc.2012.04.080

〔学会発表〕(計 14 件)

(国際会議)(審査有)(計2編)

Y. Yoshihara, T. Shimizu, Y. Nakajima and T. Hanajiri, “The influence of channel surface coating on zeta potential causing electroosmotic flow,” 2013 International Semiconductor Device Research Symposium, 2013 年 12 月 13 日, Hyatt Regency Bethesda, One Bethesda Metro Center(7400 Wisconsin Ave.), Maryland, USA 20814

Q. Zhao, H. Miyazawa, Y. Nakajima, T. Hanajiri and T. Sugano, “Interfacial Defects Peculiar to Silicon on Insulator (SOI) Wafers,” 1st International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, 2012 年 06 月 01 日 ~ 2012 年 06 月 06 日, Singapore

(国際会議)(審査無)(計9編)

V.A. Kumar, Y. Katsube, Y. Nakaoka, T. Uchida, T. Mizuki, Y. Nakajima, T. Hanajiri and T. Maekawa, “Green simple synthesis of biocompatible, SERS active silver nanoparticles,” The 12<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2014 年 11 月 14 日-15 日, 東洋大学(埼玉県・川越市)

T. Shimizu, T. Ukai, T. Higashi, Y. Nakajima and T. Hanajiri, “The improvement of accuracy and precision of zeta potential in electrophoretic Coulter method,” The 12<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2014 年 11 月 14 日-15 日, 東洋大学(埼玉県・川越市)

T.Higashi, N.Minegishi, S.Suzuki, D.Sato, A.Echigo, Y.Nagaoka, R.Usami, T.Hanajiri and T.Maekawa, “Portable PCR devices based on thermal generation of magnetic nanoparticles under AC magnetic fields for rapid DNA detection,” The 12<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2014年11月14日-15日, 東洋大学(埼玉県・川越市)

T.Higashi, H.Minegishi, Y.Nagaoka, A.Echigo, Y.Nishizawa, Y.Nakajima and T.Hanajiri, “Continuous flow PCR devices using hysteresis loss of magnetic nanoparticles under AC magnetic fields for rapid PCR examination, The 11<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2013年11月15日, 東洋大学(東京都・文京区)

Y.Yoshihara, T.Shimizu, T.Aarakawa, Y.Ito S.Shimazaki Y.Shigemori, Y.Nakajima and T.Hanajiri, “The influence of the coating of channel surfaces with MPC on zeta potential causing electroosmotic flow in ECM,” The 11<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2013年11月15日, 東洋大学(東京都・文京区)

Y.Nishizawa, Y.Nakajima and T.Hanajiri, “Proposal of silicon optical devices on quartz wafers and experimental demonstration of their advantages,” The 11<sup>th</sup> International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, 2013年11月15日, 東洋大学(東京都・文京区)

Q.Zhao, Y. Nishizawa, Y. Nakajima, T. Hanajiri, and T. Sugano, “In-depth profiling of interfacial defects peculiar to silicon on insulator (SOI) wafers,” BNERC and IJAA international symposium on advanced science and technology, 2012年12月07日～2012年12月08日, 東洋大学(東京都・文京区)

T.Higashi, H.Minegishi, Y.Nagaoka, A.Echigo, R.Usami, T.Maekawa, T.Hanajiri, “Novel PCR models using hysteresis loss heating of magnetic nanoparticles for development of portable DNA testing micro-devices,” BNERC and IJAA international symposium on advanced science and technology, 2012年12月07日～2012年12月08日, 東洋大学(東京都・文京区)

Y.Yoshihara, H.Uchida, T.Shimizu, T.Mizuki, Y.Nakajima, T.Hanajiri, “Compatibility of graphene sheets with blood components,” BNERC and IJAA international symposium on advanced science and technology, 2012年12月07日～2012年12月08日, 東洋大学(東京都・文京区)

(国内学会)(審査無)(計3編)

清水俊彰、水木徹、鶴飼智文、東利晃、中島義賢、花尻達郎 「電気泳動コールド法における精度向上」2015年第62回応用物理学会春季学術講演会 [14a-D6-5]

2015年3月14日、東海大学(神奈川県・平塚市)

西澤悠佑、山田辰哉、東利晃、中島義賢、花尻達郎 「SOQ MOSFET特性の照射光波長依存性」2015年第62回応用物理学会春季学術講演会[11p-A25-14] 2015年3月11日、東海大学(神奈川県・平塚市)

大木達也、菅原広充、市川浩気、古佩儒、藤山和彦、花尻達郎、石川良、上野啓司、孫建文、白井肇 「霧化塗布法 PEDOT:PSS のテクスチャーSi上へのミスト輸送、基板付着過程の診断」2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会[18a-A25-12], 2014年9月18日 北海道大学(北海道・札幌市)

〔その他〕ホームページ等

花尻 達郎 researchmap  
<http://researchmap.jp/hanajiri/>  
東洋大学 量子デバイス工学研究室 発表論文  
<http://quantum.eng.toyo.ac.jp/journals/index.html>  
東洋大学 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター  
<http://bionano.toyo.ac.jp/JPN/indexpage.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

花尻 達郎 (HANAJIRI TATSURO)  
東洋大学・理工学部・教授  
研究者番号：30266994

### (2) 研究分担者

前川 透 (MAEKAWA TORU)  
東洋大学・理工学部・教授  
研究者番号：40165634

中島 義賢 (NAKAJIMA YOSHIKATA)  
東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授  
研究者番号：40408993

水木 徹 (MIZUKI TORU)  
東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授  
研究者番号：80408997

東 利晃 (HIGASHI TOSHIAKI)  
東洋大学・バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター・研究助手  
研究者番号：90624742