

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：33924

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24681020

研究課題名(和文) 低環境負荷の液中セルフアセンブリプロセスでつくるマイクロ・ナノデバイス構造

研究課題名(英文) Making micro-/nano-device structures by self-assembly using environmental-friendly in-solution process

研究代表者

熊谷 慎也 (Kumagai, Shinya)

豊田工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70333888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,600,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ・バイオ材料を基板上に組み込んでマイクロ・ナノデバイスを作製する、融合プロセスの開発に取り組んだ。液中における静電相互作用を利用して、ナノ・バイオ材料を基板表面上にパターンニングした。表面修飾法によって基板表面上に正負の電荷パターンを形成した。液中における静電相互作用距離を制御して、引力作用を示す電荷パターン上にナノ・バイオ材料を選択的に配置することに成功した。このような配置パターンを利用して、MEMSデバイスの特性向上を実現した。配置パターンを利用して、MEMSデバイスの特性向上を実現した。

研究成果の概要(英文)：We developed novel micro-/nano-fabrication processes that used nanobio-materials as building blocks for constructing device structures. The nanobio-materials were patterned on a substrate using electrostatic interaction in solution. On the substrate, positively/negatively charged groups were displayed using surface modification. Controlling the charge screening length, the nanobio-materials were selectively adsorbed on the charged patterns which had attractive interaction. Using the selectively patterned nanobio-materials, the performances of MEMS devices were improved.

研究分野：ナノバイオテクノロジー

キーワード：ナノ・バイオ材料 MEMS/NEMS

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの発展の中で、ナノ材料はバルク材とは異なる量子効果が現れて特性を示すことから発光素子、電子デバイスの分野で着目され、MEMS/NEMS、ドラッグデリバリーの分野では、バイオ材料をも巻き込んで、研究が進められている。ナノ・バイオ材料の特性を十分に引き出すためには、固体表面上の狙った位置に配置して利用することが不可欠である。しかも、その機能配置構造を狙った場所からセルフアセンブリで作ることが望ましく、研究者の夢といえる。

ナノ材料を配置する手法として以下のものがある。1) 走査型プローブ顕微鏡を用いるとナノ材料を一つずつ並べることが可能であるが、ナノをナノの技術で並べており、スループットが低い。2) ブロックコポリマー分子の自己組織化を利用したナノ材料の規則構造作製がある。周期的な構造を広い面積にわたって作るのによいが、固体表面上のある特定の位置から構造を開始させることには工夫が必要である。3) 構造開始点を決定する点では、材料表面を認識するペプチドアダプターを用いたバイオと無機材料の接合配置手法もある。応用上興味深いが、その吸着メカニズムには不明な点も多い。明確な学理に基づいた、誰もが利用できるナノ構造作製技術の確立が望まれる。4) リソグラフィに基いたトップダウン加工手法は機能構造の開始点の決定性では優れており、そこにあわせてボトムアップ的な要素で構造を作ることがひとつの解になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ・バイオ材料と固体表面との間の静電相互作用を制御して、デバイス構造の中に複数種のナノ・バイオ材料をセルフアセンブリで組み込むことを目的とする。トップダウン加工によるマクロな構造に、ボトムアップで作製されたナノ材料を組み込む、機能構造作製プロセスの有効性を実証する。

3. 研究の方法

ナノ・バイオ材料を溶液中に分散させると、溶液分子との相互作用によって熱運動をはじめめる。この熱運動をナノ・バイオ材料の駆動力として利用すれば、あとは固体表面上の目的位置に到達するためのガイド構造を準備することで、選択的パターニングが出来ると考えられる。本研究では、溶液中における静電相互作用に着目した。

マイクロ・ナノデバイスの基板として使用される Si であるが、その表面は、大気中では酸化によって SiO₂ となっている。この基板を液中にいと、SiO₂ 表面の解離反応の結果、負の電荷が表面に現れる。一方、各種のナノ・バイオ材料の表面も、同様の解離反応によって、正/負の電荷が提示される。ここで、Si 基板表面に正負の電荷パターンを作り出

せば、各表面が持つ正負の電荷に基づいた静電相互作用によって、選択的なパターニングができると考えられる (図 1)。

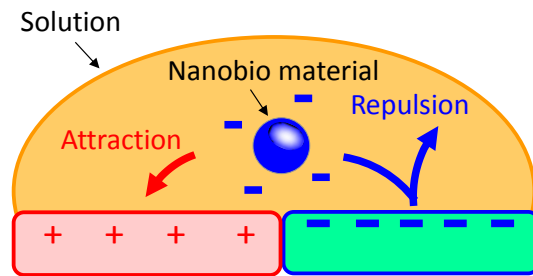


図 1. 溶液中における静電相互作用を利用した選択的パターニング手法の原理。

本実験では、アミノシラン分子を用いた表面修飾によって、Si 基板表面にアミノ基を提示させた。中性付近の pH 条件では、このアミノ基の部分は正に帯電する。下地の SiO₂ 表面は負に帯電しているため、正負の電荷のコントラストを基板上に作り出した。この正負の電荷コントラストパターンに、電荷を持ったナノ・バイオ材料を吸着させる。

選択的な吸着パターニングを実現するためには、さらに溶液中の静電相互作用距離 (Debye 長) を考慮する必要がある。溶液中にはイオンが存在しているため、帯電した表面上に集積して、表面の電荷を静電遮蔽する。Debye 長は溶液中のイオン強度の関数として表される。

$$\lambda = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r kT / 2e^2 I} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は比誘電率、 k はボルツマン定数、 T は温度、 e は素電荷量、 I はイオン強度である。式(1)より、理想的な pH7 の条件では Debye 長は 1 μ m にもおよび、 $I=100$ mM の条件では 1nm になる。Debye 長が長ければ、基板上に形成される正電荷パターンは下地基板の負電荷に起因するポテンシャルによって遮蔽されると考えられる。Debye 長を短くしていくと、正電荷に起因するポテンシャルが現れるようになり、選択的なパターニングができると考えられる。この Debye 長をパラメータとして吸着の評価を行った。

また、ナノ・バイオ材料のパターン配置を利用した機能構造作製手法の有効性を示すために、MEMS (micro electromechanical systems) デバイスを試作し、その特性を評価した。

4. 研究成果

4.1 ナノ・バイオ材料のパターニング条件の解析

溶液中の電場分布は Poisson-Boltzmann 方程式によって記述される。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i e z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{e z_i}{kT} \phi\right) \quad (2)$$

ここで、 ϕ は静電ポテンシャル、 z_i はイオンの価数、 n_{i0} はイオンの密度を表す。この静電ポテンシャル分布は、溶液中のイオン強度に加えて、各種表面の電荷密度、電荷パターンの大きさの影響を受ける。実験的に選択的パターンニングを実現する条件を見出すことは容易ではない。そこで、この Poisson-Boltzmann 方程式を数値計算で解き、静電ポテンシャル分布を求めた。その後、吸着系のもつ自由エネルギーの変化量を計算し、ナノ・バイオ材料に作用する相互作用場の構造を導き出した。

Si 基板に正負の電荷パターンを作製するために、アミノシラン分子を用いた Si 基板の表面修飾法と半導体微細加工で使われるリフトオフ法を組み合わせた。リソグラフィーでレジスト膜に吸着パターンを描画した後、そのレジストパターン基板とアミノシラン分子の液滴を密閉容器に設置し、1 昼夜静置した。この間に露出した基板表面とアミノシラン分子が化学的に結合する。その後、リフトオフすることによって、表面修飾された電荷パターンを得た。

予測された吸着条件を元にして、ナノ材料の選択的パターンニングを実現した (図 2,3)。

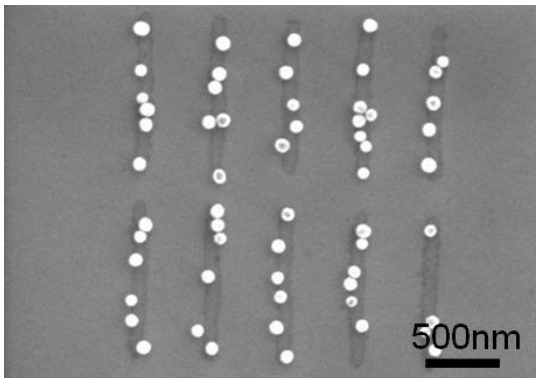


図 2. ライン状の静電吸着パターンに配置した $\phi 100\text{nm}$ シリカ微粒子。

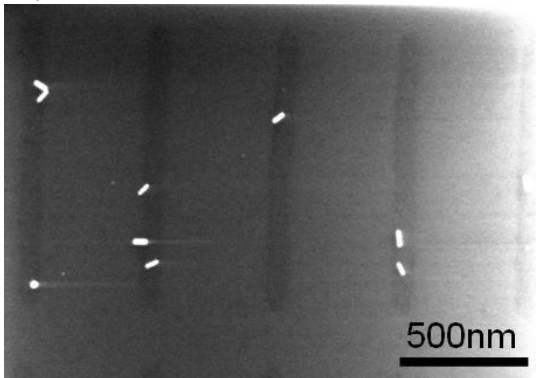


図 3. ライン状の静電吸着パターンに配置した Au ナノロッド。

4.2 MEMS デバイスの動作特性向上のためのパターンニングされたナノ粒子の利用

Si 薄膜は、MEMS デバイスの作製に広く用いられている材料の一つである。堆積プロセスによって、様々な材料の上に製膜できることが大きなメリットである。MEMS デバイスと制御用の IC を同一基板上に作製することも可能になる。しかしながら、Si 薄膜は結晶粒構造を持っている。Si 薄膜を用いてアクチュエータのようなデバイスを作製することを考えると、デバイスを駆動した際に、結晶粒界のような欠陥部では内部摩擦によってエネルギーの散逸が起きることになる。低消費エネルギー・高効率動作のデバイスを実現することを考えると、薄膜中の欠陥を可能な限り取り除いてデバイスを作ることが望ましい。

Si 薄膜の結晶性は、基本的には高温でアニールすることで改善される。しかしながら、Si 薄膜を単にアニール処理しただけでは、薄膜中でランダムに発生した結晶核から成長が進むことになる。結晶粒を大きく成長させて欠陥構造を減少させるためには、結晶成長核の発生を制御して、特定の核からの成長を促進させる必要がある。本研究では、金属誘起横方向結晶成長 (Metal-Induced Lateral Crystallization, MILC) に着目した。

MILC は金属と Si とのシリサイド反応を利用して、低温で結晶化を促進させる手法である。ここでは金属材料として、Ni ナノ粒子を用いた。Ni ナノ粒子を CVD で製膜した Si 薄膜上に配置し、アニールを行うと、Ni シリサイドが 400°C 以下で形成する。Ni シリサイドの一つである NiSi_2 は Si との格子不整合が 0.4% であるため、この NiSi_2 が結晶成長の核として機能する。Si 薄膜を自然核発生によって結晶成長させるためには、 $650\text{-}800^\circ\text{C}$ もの温度が必要であるが、パターン配置された Ni ナノ粒子を起点として、結晶を成長させることができる。堆積された Si 薄膜に対して、ボトムアップで結晶化状態を制御する手法といえる。

MEMS デバイスとして、Si 薄膜カンチレバー型振動子の結晶状態の均一結晶化を試みた。Si 薄膜を製膜し、プラズマエッチングによって、カンチレバー形状を形成した。事前に加工したカンチレバー形状の根元部分に Ni ナノ粒子をパターンニングし、MILC を行った。Si 薄膜は事前に加工されているため、MILC 成長の方向は物理的な制約を受けてカンチレバーの軸方向に進むことになる (図 4)。カンチレバーの幅を狭くしていくことで、ある一つの結晶からの成長を優先的に促進させることができ、均一な結晶化状態のカンチレバーを得ることができる。カンチレバーの幅をパラメータとして MILC 処理を行い、電子後方散乱回折法 (Electron BackScatter Diffraction, EBSD) によって結晶化状態を解析した。

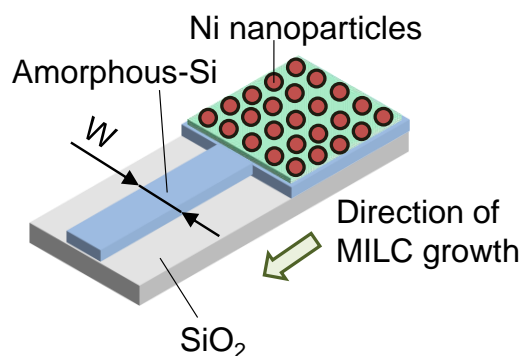


図 4. エッチング加工形状を利用した MILC 成長。未結晶化状態の Si はカンチレバーの本体部分に存在するため、結晶化はカンチレバーの軸方向に進む。

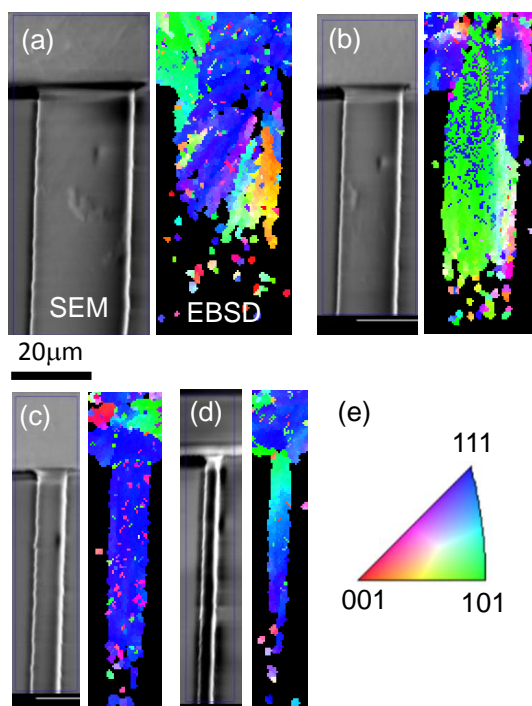


図 5. SEM と EBSD によるカンチレバー振動子の観察結果。カンチレバーの幅は、(a) 30µm (b) 20µm (c) 10µm (d) 5µm。(e)は結晶方位マップ。

カンチレバー幅が 30µm では、複数の結晶化状態が見られる。カンチレバー幅を狭くしていくにつれて特定の結晶粒からの成長が優先的に促進され、幅 10µm 以下では、カンチレバー本体は均一な結晶化状態となった (図 5)。

カンチレバー振動子本体の均一結晶化を行った後に、下地の SiO₂ 犠牲層をフッ酸蒸気を用いてエッチング除去して、カンチレバーを基板からリリースした。カンチレバー振動子を静電駆動した。共振特性を測定して Q 値を指標として評価した。MILC 処理を行った振動子では、MILC 処理を行っていない参照の振動子によりも大きな Q 値が得られた。

堆積によって得られる Si 薄膜に対して、ナノ・バイオ材料を利用してボトムアップで結

晶性を向上させることの有効性が示唆された。

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)

[学会発表] (計 2 件)

T. Tomikawa, J.-H. Jeong, Shinya Kumagai, I. Yamashita, Y. Uraoka, M. Sasaki, “DESIGNING POSITIONS OF GRAIN BOUNDARIES IN Si THIN-FILM FOR LOW-ENERGY-LOSS OPTICAL MEMS/NEMS DEVICES”, 2014 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, Aug. 17-21, 2014.

[Invited] S. Kumagai, I. Yamashita, Y. Uraoka, M. Sasaki, “Bio-Nano Crystallization of Amorphous Si Thin-Film for MEMS Devices”, The 15th International Meeting on Information Display, EXCO, Daegu, Korea, Aug. 18-21, 2015.

[その他]

豊田工業大学研究者一覧

<http://ttiweb.toyota-ti.ac.jp/public/user.php>

豊田工業大学 マイクロメカトロニクス研究室ホームページ

<http://www.toyota-ti.ac.jp/mems/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 慎也 (KUMAGAI, Shinya)

豊田工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70333888

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし