

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20760088  
 研究課題名(和文) ハイブリッドパターンによるナノ粒子集積構造の形成と化学センサーへの応用

研究課題名(英文) Self-assembled micro-structure on chemically and geometrically patterned substrate and its application to gas sensor

## 研究代表者

金子 新 (KANEKO ARATA)  
 首都大学東京・システムデザイン学部・准教授  
 研究者番号：30347273

## 研究成果の概要(和文)：

幾何学形状と化学状態をパターンニングした基板では、液体に対して選択的な濡れを実現できる。このパターン基板を微粒子懸濁液から引き上げることで、mm 四方に領域に  $\mu\text{m}$  オーダーの粒子集積構造(列)を選択的に形成させることが可能となった。この技術を応用して酸化錫粒子のラインアンドスペース状微細構造を基板上に作製し、同構造にエタノール気化ガスが吸着すると酸化錫粒子列の抵抗値が減少するため、ガスセンサーとして機能することが確認された。

## 研究成果の概要(英文)：

Hybrid-patterned substrate, hydrophilic micro-grooves surrounded by hydrophobic film, allows some kinds of liquid to be selectively spread. Micro/nano-particles can be self-assembled on only the micro-grooves by dip coating process. The resistivity of line-and-space structure of SnO<sub>2</sub> particles, fabricated by the above process, slightly decreases with an introduction of ethanol gas, so that it is demonstrated that the structure is candidate for specific gas sensor.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

キーワード：ナノ粒子、パターン基板、自己組織化、センサー

## 1. 研究開始当初の背景

様々な化学物質に囲まれている現代では、安全・安心な社会作りのために特定の有害物質を高速・高感度で検知できるセンサーや分

析装置が望まれている。微小流路による微小化学分析( $\mu\text{-TAS}$ )は一定の成果を挙げているが、反応時間が液中拡散に依存しているという課題がある。そこで、微細化にともなっ

て相対的に大きくなる表面の影響を利用して、固体表面に担持させた基準物質と検査対象を反応させる方法が提案されている。この手法では表面を微細構造化して面積を拡張することで反応時間を短縮化できるが、そのような表面創成は半導体プロセスで高コストとなり機械加工では微細化に限界がある。

申請者は液体の濡れ性を制御する化学パターンと移流集積法により、球状粒子を所定領域に自己集積させることに成功している。レーザー・マニピュレーションとは異なり、集積構造を一括プロセスで大面積 (>mm 四方) に作製できる。このような粒子構造は表面積を  $2 \cdot r^2 \cdot \rho$  (r: 粒径,  $\rho$ : 粒子数密度 [1/m<sup>2</sup>]) 増加させ、かつ無機材料である粒子表面はシランカップリングによって有機物質を担持できる。このことから、これらの粒子構造をセンサー素子 (反応場) として適していると考えられる。

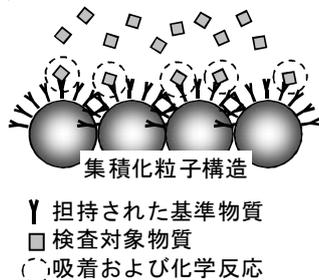


図1 粒子集積構造によるセンサー応用

## 2. 研究の目的

本研究ではハイブリッドパターンを用いた櫛歯型粒子構造の作製を試みる。化学的パターンと幾何構造を融合させたハイブリッドパターン (図2) を移流集積法に適用すれば、低欠陥、高転写性、そしてパターン端での安定した整列を実現する高精度粒子集積が可能であると考えられる。しかし、ハイブリッドパターンの適用例はほとんど無く、その具体的な影響や効果的な設計指針については報告されていない。これらにより、化学センサーの反応場となる集積化粒子構造を試作し、同構造表面で簡易な化学反応を実施してセンサー素子としての適性を評価することを大目的とする。

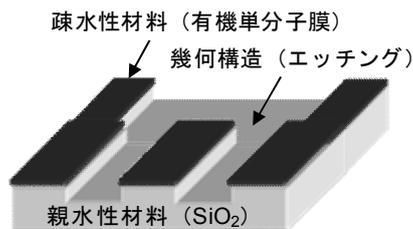


図2 ハイブリッドパターン基板

上記提案(大目的)を実現させるために、本

研究では以下4点の小目的として設定する。

- ・粒子集積化に適したハイブリッドパターンの設計指針 (作製工程) を確立する
- ・熱凝着あるいはポリマー被膜等で粒子間接着を行う
- ・反応効率の指標として、検査対象を模した物質の粒子構造表面への吸着

## 3. 研究の方法

本研究では、次のような方法で研究を進めている。はじめに、ハイブリッドパターンの試作として、親水性の SiO<sub>2</sub> ウェハに光リソグラフィとエッチングで幾何構造 (凹凸) を作製し、PDMS をスタンプとした接触プリンティングによって疎水性の有機単分子膜を形成させる。次いで、ハイブリッドパターンへの粒子集積化の特性調査として、パターン仕様および移流集積条件が粒子構造に及ぼす影響を実験的に調査する。このとき、熱的あるいは化学的手法により粒子固定化方法を検討する。そして、粒子構造への吸着試験として、粒子表面へのたんぱく質吸着と構造化の試作を行う。最後に、粒子構造によるガスセンサーを試作し、その可能性を検証する。

## 4. 研究成果

(1) ハイブリッドパターン基板の作製と高精度粒子集積化構造への適用

パターン基板上の移流集積法 (図3(a)) をハイブリッドパターンへ適用し、図3(b)および(c)のように2段階移流集積により高精度整列および異種粒子複合構造の作製を試みる。

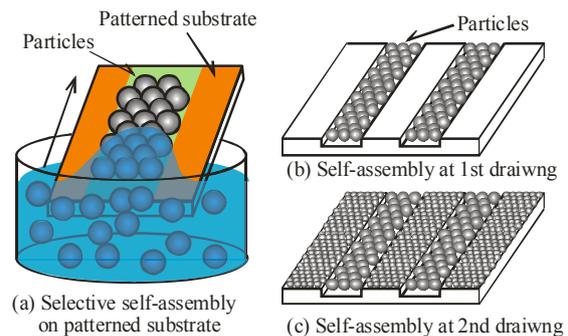


図3 ハイブリッドパターンへの粒子集積

図4に示すように、あらかじめドライエッチングで微細溝を加工した Si 基板を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中で化学酸化し、その後に PDMS ブロックによる接触プリントで凸部 (メサ) 上にオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の単分子膜を形成した。これにより微細溝内部は親水性の SiO<sub>2</sub> となり、メサは OTS 膜によって疎水性となる。

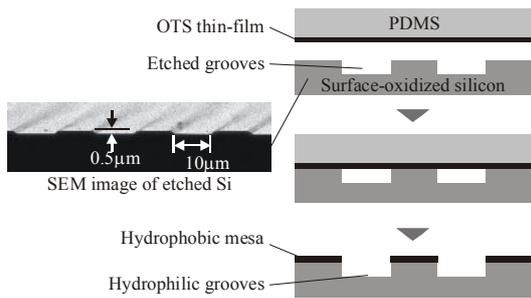


図4 基板作製プロセス

本研究ではシリカ粒子構造をシロキサン結合による固定化を試みた。図4のパターン基板にシリカ粒子を整理させ、図5(a)のような構造を作製する。シリカ粒子表面はヒドロキシル基で覆われており、強酸中では脱水縮合反応によってシロキサン結合が形成され、粒子が固定化される。この固定化の特性を調査するため、(a)の基板を水に浸漬させてから引き上げた。固定化しない場合には図5(b)のように粒子が脱離してしまうが、塩酸(5mol/L)あるいは硫酸(18mol/L)に15分間浸漬させた基板は、図5(c)のように全般的には粒子構造が保持される。すなわち、シロキサン結合によってされ、粒子同士あるいは基板との接着が実現できたと考えられる。浸漬回数をパラメータとして、粒子の残存率を調査したところ、1回目の浸漬以降は全般的には粒子は保持されることがわかった(図6)。

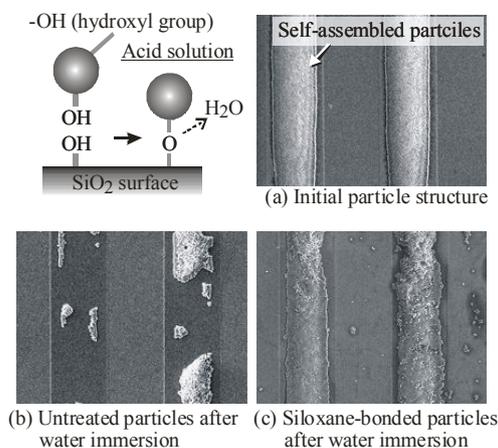


図5 シロキサン結合による粒子固定化

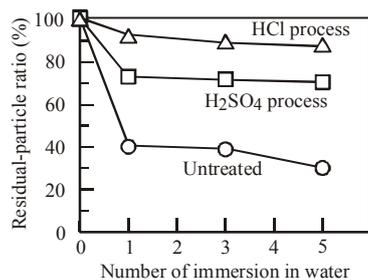
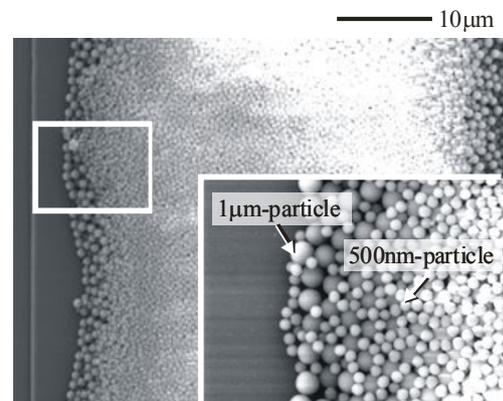


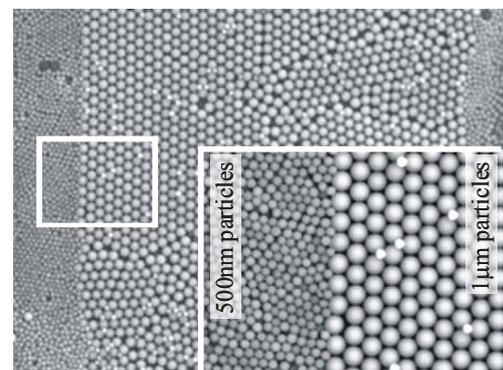
図6 浸漬回数の影響

図4に示したパターン基板を、粒径1 μmのシリカ懸濁液(濃度1%)から速度4 m/sで引き上げ、微細溝内部にシリカ粒子を選択整理させ、次いで同基板をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に浸漬させて微粒子の固定化を行った。この1 μmシリカ粒子列の間、すなわちメサ上に粒径500nmのシリカ粒子の整理を試みた。ここで、メサ上部はOTS被膜によって疎水化されており、そのままでは移流集積が実現できないと考えられる。そこで、1 μmシリカ粒子を整理させた基板を2枚準備し、一方はそのまま500nm粒子の懸濁液から引き上げ、他方はプラズマ処理後に引き上げを行った。

図6は粒径1 μmのシリカ粒子整理後に、粒径500nmのシリカ粒子の懸濁液から引き上げた基板表面である。両者とも初めに整理した1 μm粒子列が確認でき、前述の固定化が懸濁液に対しても有効であることがわかった。しかし、プラズマ処理を施さなかった(a)では、500nm粒子はメサ上ではなく1 μm粒子上に堆積されている。一方、プラズマ処理を施した(b)では、500nm粒子は1 μm粒子列の間隙を埋めるようにメサ上部に自己整理している。以上のことから、シリカ粒子を対象とした場合には、ハイブリッドパターンと粒子固定化プロセスの併用で、高精度かつ異種粒子を交互配列構造の作製が可能であることを実証できた。



(a) Self-assembly without plasma treatment



(b) Self-assembly after plasma treatment

図6 2段階整列後のパターン基板  
(2) タンパク質吸着粒子の作製と構造化

物理吸着させる材料はバイオセンサへの応用を狙ってタンパク質の一種である牛血清アルブミン(BSA)とし、静電相互作用を利用して SiO<sub>2</sub> 微粒子へ吸着させることを試みた。図7は SiO<sub>2</sub> および BSA のゼータ電位と水溶液の pH の関係を示している。SiO<sub>2</sub> 微粒子および BSA の等電点は、それぞれ 2~4 と 4.8 程度である。pH をこれらの等電点の間に調節した水溶液中では SiO<sub>2</sub> 微粒子および BSA は逆極性に帯電するため、静電引力により BSA を SiO<sub>2</sub> 微粒子へと吸着させることができると考えられる。そこで、pH を 4.5 に調節したリン酸緩衝液中にて SiO<sub>2</sub> 微粒子への BSA 吸着を試みた。なお、吸着の評価を行うために、事前に BSA を蛍光ラベル化している。

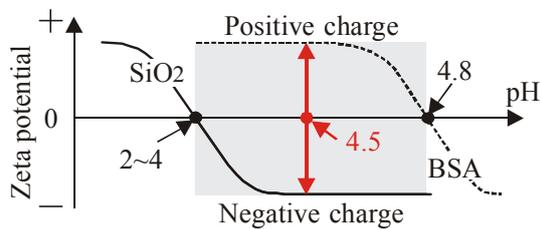
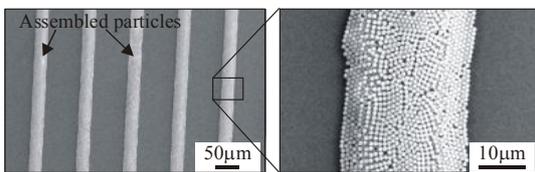
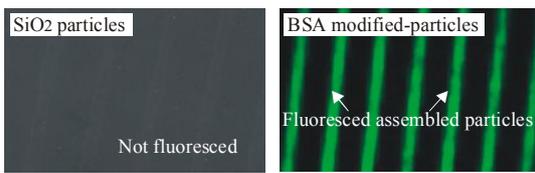


図7 BSA の等電点

BSA を物理吸着させたシリカ粒子を整列させた結果を図8(a)に示す。パターンに沿った微粒子列を形成していることがわかる。整列した微粒子が BSA を保持したまま整列しているかを確認するために、微粒子列を蛍光顕微鏡で観察した。微粒子が BSA を保持していれば、BSA に結合させた蛍光物質が発色する。観察結果を図8(b)に示す。SiO<sub>2</sub> 微粒子列からは蛍光発色を確認することはできなかったが、BSA 吸着微粒子列からそれを確認することができた。また、微粒子列部のみが蛍光発色していることがわかった。以上より、物理吸着のような弱い吸着による修飾微粒子においても、吸着材を保持したまま微粒子列を形成することがわかった。



(a) SEM images BSA-modified particles assembly



(b) Fluorescence microscope images of SiO<sub>2</sub> and BSA-modified particle assembly

図8 タンパク質吸着粒子の構造化  
(3) 粒子構造によるガスセンサー作製

酸化錫および酸化亜鉛などの金属酸化物は、酸素の脱着によって電子空乏層（電位障壁）の厚さが変化する。本検証実験では、親水性および疎水性材料をパターンニングした基板（以下、親水/疎水パターン）を酸化錫および酸化亜鉛（粒子直径～数 10nm）懸濁液に浸漬させ一定速度で引き上げ、親水部のみに微粒子を自己整列させガスセンサの試作を試みている。

はじめに粒子整列特性について以下のように実験を行った。粒子濃度の異なる懸濁液を準備し、同一のパターン基板（親水幅 50 µm）と引き上げ条件（4 µm/s）で粒子を整列させた。その結果、両粒子とも濃度上昇とともに充てん率（親水部の粒子被覆率）が増加し、充てん率が低い場合には親水部中央部に未整列領域が生じる。これらの関係を理論的に説明するには、さらなる実験的検討が必要となる。しかし、ある粒子濃度以上の懸濁液を用いることで、安定した金属酸化物粒子の整列構造が得られることが明らかとなった。

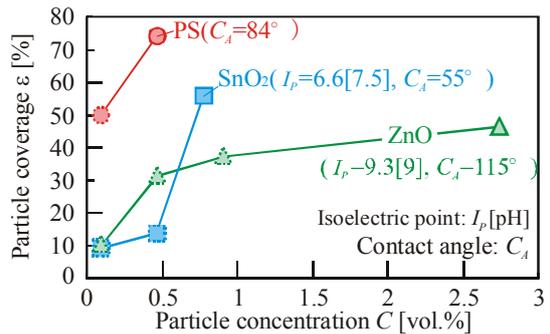


図9 懸濁液粒子濃度と充てん率の関係 (CA : 接触角、I<sub>p</sub> : pH、PS : ポリスチレン粒子 (参考値))

次いで図10に示す評価装置を試作して、製した試料の基礎抵抗特性を調査した。半導体ガスセンサは表面の酸素の脱着が促進される 300°C 付近の高温環境が必要であるため、大気中にて 200~400°C の範囲で調査した。粒子列を挟む形で金電極を設けてプローブを接触させている。なお、粒子列はすべてが電極と接しているため並列回路を形成している。また、抵抗測定には LCR メータを用い、4 探針法で測定を行った。

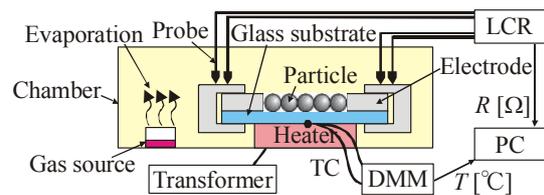


図10 ガスセンサ特性の評価実験装置

図 11 に ZnO<sub>2</sub> 粒子を対象としたセンサー特性の測定結果を示す。室温 (23°C) では GΩ オーダーの高い抵抗値を示すが、温度の上昇にともなって抵抗値が急激に減少しており、半導体中の電子が価電子帯から伝導帯に励起され電荷の担体の数が増加する傾向が確認できた。

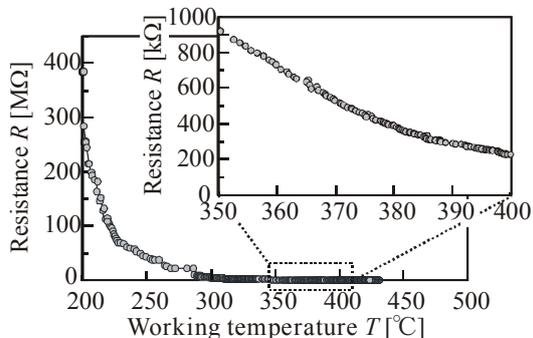


図 11 試作したセンサーの温度特性

次いで、整列幅 179 μm、平均粒子膜厚 1.17 μm、温度 270°C における、エタノール曝露時の粒子間抵抗を測定した結果を図 12 に示す。図 10 に示したチャンバー内で一定量のエタノールを蒸発させて 1 vol.% のガス雰囲気を整え、一方で粒子列を加熱して大気中で抵抗値が安定したのを確認した後にエタノールの気化ガスを導入している。大気中で 7.8 MΩ であった抵抗値が 6.2 MΩ まで減少した。すなわち、粒子整列構造をガスセンサーとして利用できることを検証できた。

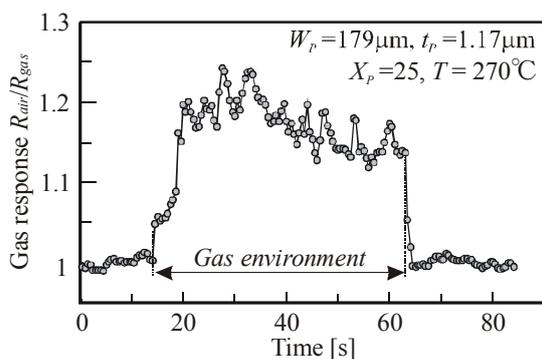


図 12 ガス曝露時の抵抗変化

#### (4) まとめと今後の展望

ハイブリッドパターンの作製と高精度かつ複雑な粒子構造作製への適用について調査し、その特性や適切な工程について明らかにできた。また、粒子表面の吸着についてもタンパク質等による検証が行え、バイオセンシングへの適用についても可能性を示せた。ガスセンサーについては、エタノールを例とした検出を実証できた。櫛型センサーにつ

いては、基板からの粒子剥離工程が十分に検証できず、今後はその点について追加調査を行う予定である。しかしながら、本研究成果のより、粒子構造を活かしたマイクロデバイス作製について、十分な可能性を示すことが出来たと言える。

#### 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 2 件)

- ① Daisuke ARUGA, Arata KANEKO, et al., Design of Quick-Dry Surface Using Structured Surface, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing Vol. 2, No. 4, 2008, 773-782. (査読有)
- ② Yoshihito KANAMORI, Arata KANEKO, et al., Self-Assembly of Fine Particles on Patterned Wettability in Dip Coating and Its Scale Extension with Contact Printing, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol. 2, No. 4, 2008, 783-791. (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

- ① A. Kaneko, D. Aruga, N. Moronuki, Y. Kanamori, Self-assembly of Surface-modified Fine Particles on Patterned Substrate, Proceeding of the 9th international conference of euspen, 2, 2009, 414-417, 欧州精密工学会国際会議, 2009年6月3日, スペイン・サンセバスチャン.
- ② 金子新 ほか, ナノ粒子の大面積自己整列とエッチングマスク応用に関する研究, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 年 8 月 4 日, 神奈川・横浜国立大学
- ③ 金子新 ほか, 局所的疎水化した微細溝パターンへの微粒子整列, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 4 日, 愛知・中文大学.
- ④ 金子新 ほか, パターン基板を利用したマイクロ/ナノ粒子の位置選択自己整列, 第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2008 年 10 月 23 日, 沖縄・沖縄コンベンションセンター.
- ⑤ 金子新, 親水/疎水パターンを利用したウェハースケール微粒子整列, 産総研・

先進製造プロセス部門ワークショップ，  
2008年12月4日，茨城・産業技術総合  
研究所。

- ⑥ 金森義仁，金子新 ほか，ぬれ性パターンを援用した微粒子の自己整列，2009年度精密工学会春季大会，2009年3月12日，東京・中央大学。
- ⑦ 有賀泰祐，金子新 ほか，表面修飾微粒子の親水・疎水パターンへの自己整列，2009年度精密工学会春季大会，2009年3月12日，東京・中央大学。
- ⑧ 金子新 ほか，パターン基板への自己整列を用いた異種粒子複合構造の作製，日本機械学会 2009年度年次大会，2009年，9月15日，岩手・岩手大学。
- ⑨ 成田行人，金子新 ほか，ぬれ性パターンを援用した微粒子の自己整列，2009年度精密工学会秋季大会学術講演会，2009年9月11日，兵庫・神戸大学。
- ⑩ A. Kaneko, D. Aruga, Y. Kanamori, N. Moronuki, Micro-structured particles by using self-assembly for micro-device and functional surface, Proceeding of Asian Symposium for Precision Engineering and Nanotechnology 2009, 2009, 1-5 (CD-R) , アジア精密工学国際会議，2009年11月12日，日本・北九州市。
- ⑪ M. Nishio, A. Kaneko, N. Moronuki, Complex Assembly of Fine Particles by Repeated Dip-coating Process, Proceeding of Asian Symposium for Precision Engineering and Nanotechnology 2009, 2009, 1-5 (CD-R), アジア精密工学国際会議，2009年11月12日，日本・北九州市。
- ⑫ 内山翔，金子新 ほか，親水・疎水パターンへの金属酸化物微粒子の自己整列とその応用，2010年度精密工学会春季大会学術講演会，2010年3月17日，埼玉・埼玉大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金子 新 (KANEKO ARATA)  
首都大学東京・システムデザイン研究  
科・准教授  
研究者番号：30347273