

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510133

研究課題名（和文） カーボン微細構造のMEMSチップ上の展開

研究課題名（英文） Study of Carbon Micro Structures on MEMS Chip

研究代表者

小西 聡（KONISHI SATOSHI）

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50288627

研究成果の概要：

オンチップで実現するパイロポリマーMEMSに関して研究を行い、技術展開および応用可能性の実証について着実に成果をあげることができた。パイロポリマーMEMSのもつ利点：1）カーボン材料としての特徴、2）複雑なマイクロ・ナノ微細構造の特徴、を活かすことを目的として研究を進め、特にナノ細線アレイ（線幅450nm、線中心間距離15nm）の電気化学電極としての応用研究を重点的に進めた。ナノ細線アレイの高いS/N特性を得るに至っている。三次元メッシュ構造の応用についても研究成果をあげている。チパイロポリマーのカーボン材料としての可能性を拡げる研究として、パイロポリマーのヒーター構造による局所加熱手法を提案し成果をあげた。チップ上の炭素化温度をこれまでの1000度以下から1700度程度の高温度域に広げること成功している。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボン材料、パイロポリマー、MEMS、微細構造

1. 研究開始当初の背景

当初、米国において微細構造のパイロポリマーに関して研究例が二グループから報告され、MEMS構造の炭化に関する研究が活気づいてきていた。電気化学分野からのアプローチを行っているカリフォルニア州立大学の研究グループの活動と、研究代表者自身が2003年に当該研究を共同で開始したカリフォルニア工科大学のMEMS研究グループの活動である。これらの成果は、関連の国際学会や論文誌で報告され、注目を浴びていた。その後、いくつかの研究グループが参入し利用検討を

開始している状況にあった。

パイロポリマーの特性評価については、歴史的にも多くの研究がされてきたが、チップ上で実現しようとするパイロポリマーMEMS構造の特性が同様の特性を示すかの確認が重要な関心であり、研究が進められてきた。

パイロポリマー微細構造の形成技術においては、炭化前のポリマーの微細構造の形成技術およびその後のポリマー微細構造の炭化技術が重要な研究課題となっていた。

応用については、特に研究代表者らは、基礎研究の成果を受け、化学センサ（電気化学センサ含）、生化学センサに注目していた。

新しい可能性としては、半導体特性に着目した応用にも関心をもっていた。

さらに、微細構造の利点を生かしたものとしては、メッシュ構造を利用した $\mu T A S$ (Micro Total Analysis Systems の略) 用電極やナノ細線アレイによる電気化学的電極等に着目し、その応用可能性の検討を考えていた。

2. 研究の目的

本研究は、カーボン材料をMEMSチップ上に導入し、新たなMEMSの可能性を開拓・展開することを研究目的とする。応募者が進めてきた基礎研究の成果を、本研究においてさらに発展、展開することをねらう。

導入をねらっているカーボン材料は、ポリマーを炭化して得られるパイロポリマーと呼ばれる材料である。ナノテクノロジーや三次元微細加工技術も積極的に利用し、これまで難しかったカーボン微細構造のチップ上での展開の促進を図る。応用については、有望な複数の課題について、検討を行い、有力対象に応用研究ターゲットを絞り、応用展開の可能性の検討と実証を目指す。

3. 研究の方法

研究前半では、パイロポリマー微細構造の特徴を生かす応用の探索、選定を行う。

現在応用検討を進めている複数の課題について、応用展開の可能性の検討を行い、検討結果に基づき、有力対象に応用研究ターゲットを絞る。選定にあたってはパイロポリマーMEMSのもつ利点：1)カーボン材料の一種としての特徴、2)複雑なマイクロ・ナノ微細構造の特徴、を活かすことを重視する。

並行して現在推進中の基礎研究についても継続して研究を行う。基礎研究の推進にあたっては、応用研究の探索、選定過程において生じる要請に応じて、特に応用研究の推進に必要な課題に集中して取り組む。

研究後半では、前半で選定をおこなったパイロポリマーの応用展開の可能性の検討と実証に取り組む。選定した応用ターゲットに焦点を絞り、応用展開を推進する。選定時に重視したパイロポリマーMEMSのもつ利点を活かすことを重視する。

4. 研究成果

現在応用検討を進めている課題の中でも、特に有望と考えられた電気化学電極を取り上げた。電気化学電極としての利用可能性を検証するために、パリレンCを900度で熱処理したパイロポリマー薄膜について、電気化学特性を評価したところ、明確な酸化還元ピーク

を示すことが確認できた(図1参照)。膜厚によらずこの酸化還元ピークが確認できた。検証実験の結果、十分電気化学電極として利用が可能であるとみている。さらには、本研究の特徴とするMEMS技術との融合(複雑なマイクロ・ナノ微細構造の特徴を活かす)の観点から、加工技術の可能性拡張のために、ナノ加工技術の導入にも挑戦し、ナノ細線アレイによる電気化学電極の形成にも取り組んだ(図2参照)。線幅450nm、線中心間距離15nmの細線アレイにより、単純な薄膜電極より高いS/Nが実現できることを実証した。表1に細線アレイの幅を小さくしていった際の変化について調べた結果を示す。細線化によるS/N特性が向上できていることがわかる。マイクロ領域では、計算値に近い値が計測されている。サブマイクロの領域に入ると、計算値との間に差がでてくる。この点についてはさらに検討が必要であると考えている。本研究を通して得られたこれらの成果は、学術論文として掲載されるに至った。

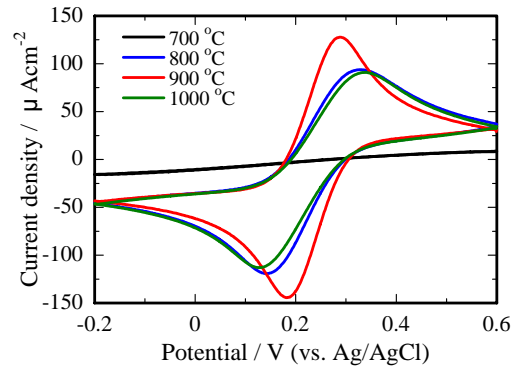


図1 パイロポリマー電極の電気化学特性

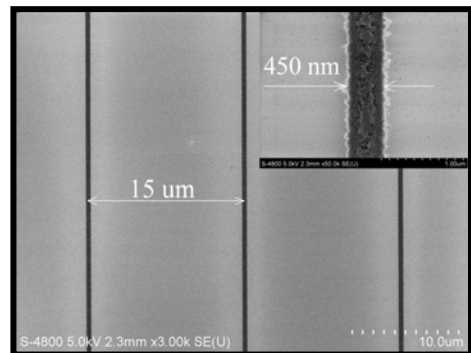


図2 ナノ細線アレイ

表1 ナノ細線アレイの電気化学特性評価

Electrode type	Width of the band electrode ($6.0 \times 0.5 \text{ mm}^2$)	Signal-to-Noise ratio		
		Absolute	Normalized	Theoretical
Planar		15.08	1	
Micro	5.0 μm	45.32	3.00	3.00
Nano 01	700 nm	304.2	20.17	21.43
Nano 02	450 nm	404.4	26.81	33.33

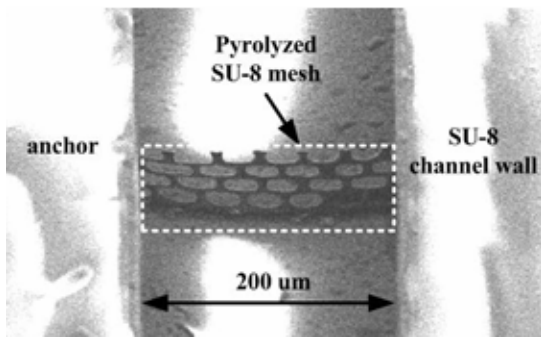


図3 パイロポリマーによるメッシュ電極

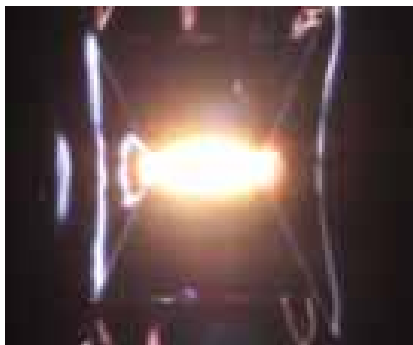
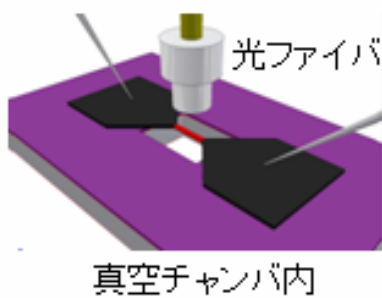


図4 パイロポリマーのマイクロヒーターの加熱評価。加熱中の発光スペクトル解析評価系（上）と加熱発光中のマイクロヒーター（下）

複雑な三次元微細構造の例として取り組んでいたパイロポリマーによるメッシュ電極（図3参照）の応用に関しては、これまで成果を

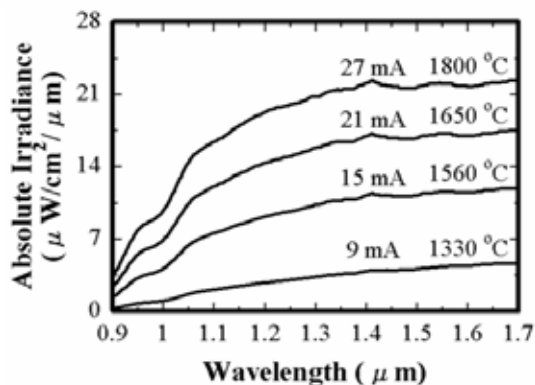


図5 自己加熱温度の評価結果

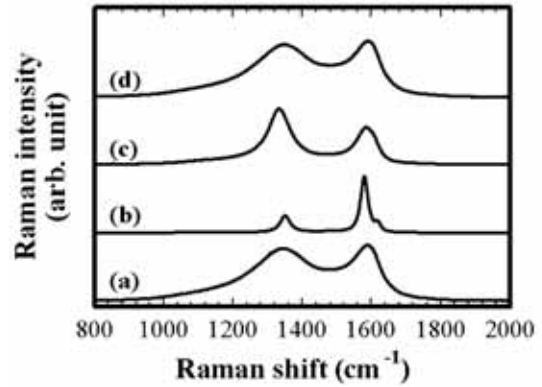


図6 自己加熱構造のラマンスペクトル解析

あげていたゲート型センサとしての可能性に加え、 μ TAS用の流路内ポンプとしての機能を実証し、成果は国際会議で論文が採択され、発表することができた。

並行して実施した基礎研究の一環として、チップ上の炭素化温度限界を拡張することについても取り組んだ。パイロポリマーのヒーター構造を低温処理で形成し、ヒーターの自己過熱により局所的な温度上昇を可能とした（図4参照）。また、この自己加熱温度の評価および生成材料の特性評価を対応させることにより1800度程度の加熱が実現できていることがわかった（図5参照）。また、本手法により生成したパイロポリマーに関してラマンスペクトル評価を行ったところ、生成物に違いがでていることがわかった。炭化限界温度の拡張は応用の可能性を広げることになる。パイロポリマーのヒーター構造自体が、パイロポリマーMEMSであり、ユニークな成果であるといえる。本成果の内容についても詳細を詰め、学术论文として掲載されるに至っている。

以上の成果は、パイロポリマーMEMSのもつ利点：1)カーボン材料の一種としての特徴、2)複雑なマイクロ・ナノ微細構造の特徴、といった利点を生かしており、微細構造の特徴の活用と生成可能なカーボン材料の拡張という意味をもつ重要な成果であるといえる。

さらに新たに取り組んだ、犠牲層プロセスのパイロポリマー技術への応用については、消失材料であるポリマー（PMMA）と組み合わせた微細加工技術の検討を開始した。この他に、パイロポリマーの原材料ポリマーに各種粒子を混入したコンポジットに関する

可能性についても検討を開始する等、加工性、特性の向上について継続して取り組んだ。

またパイロポリマーの半導体特性に関する研究では、これまで成果をあげていた歪抵抗変化に関するものに加え、p型、n型の特性をもつ各種パイロポリマーの評価とその組み合わせによる応用等について研究を進め、知見を得ている。

以上、チップ上で展開可能なパイロポリマー-MEMSについて応用を意識しながら、新しい知見を得、電気化学応用を中心に今後の展開に資する成果を上げることができた。

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4件)*すべて査読有

1. K.Naka, K.Okamoto, and S.Konishi, , " Local Self-Heating of Pyrolyzed Polymer Microstructure for Further Carbonization at Higher Temperature on Silicon Chip ", Japanese Journal of Applied Physics Vol.47, No.12, 2008, pp.8982-8985(2008)

2. K. Naka, H. Hayashi, M. Senda, H. Shiraishi and S. Konishi, " Nano Stripe Electrode of Pyrolyzed Polymer for HighSignal-to-Noise Ratio Electrochemical Detector ", Japanese Journal of Applied Physics Vol.47, No.12, RP080376. Pp037001-1-037001-4 (2009)

3. K. Yoshioka, K. Naka and S. Konishi, " Promotion Effect of Iodine Treatment on Carbonization of Polymer Films for MEMS Chips ", Sensors and Materials, Vol. 19, No. 7, pp. 405-415 (2007).

4. 中 圭介, 橋新 剛, 玉置 純, 小西 聡, " パイロポリマーの電気特性における NO₂ ガス吸着効果 ", 電気学会論文誌 E, Vol. 127, No. 4, pp. 228-233 (2007)

[学会発表](計3件)

1. D.Wakui, N. Imai, Y. Nagaura, H. Sato, T. Sekiguchi, S. Konishi, S. Shoji, and T. Homma, " Ehd Micro Pump USing Pyrolyzed Polymer 3-D Carbon Mesh Electrodes " Proc. Of.22nd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 09), pp.499-502, Sorrento, Italy (2009.1)

2. 岡本 貫二, 中圭介, 小西 聡, " 局所自己発熱による MEMS チップ上高温生成パイロポリマーに関する研究 ", 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, 沖縄コンベンションセンター, P-1-9, (2008.10)

3. 中 圭介, 林 宏樹, 千田 貢, 白石 晴樹, 小西 聡, " パイロポリマー製ナノ細線アレイによる高 S/N 比電気化学電極 ", 第24回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, pp. 449-452, (2007.10)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小西 聡 (KONISHI SATOSHI)
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号: 50288627

(2)研究分担者

(3)連携研究者