

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630025

研究課題名(和文) 触媒反応の局所空間制御による表面化学ナノファブリケーション

研究課題名(英文) Novel Nanofabrication Techniques Based on Highly Localized Catalytic Chemical Reaction

研究代表者

柴田 隆行 (SHIBATA, TAKAYUKI)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10235575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、白金(Pt)触媒または酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)光触媒を被覆した原子間力顕微鏡(AFM)プローブを加工用ツールとし、探針先端の極近傍のみに化学反応を局在化することで、ナノメートルレベルの除去加工を行う新規なナノ化学加工技術を開発した。Pt触媒AFMプローブを用いた純水中での単結晶Siのナノ化学加工(エッチング)、TiO<sub>2</sub>光触媒AFMプローブを用いた生体分子(DNA)のパターニング(局所光分解反応)および細胞のナノ化学加工技術(細胞膜穿孔)としての有効性を実証した。

研究成果の概要(英文)：I proposed novel nanofabrication techniques based on highly localized chemical reaction using a catalytically active atomic force microscope (AFM) probe. By employing a Pt-coated AFM probe as a tool for nanomachining, nanoscale grooves can be fabricated on a Si surface at room temperature via Pt-assisted catalytic chemical etching in just water without adding any chemicals to be used as an etchant for Si. Moreover, the photocatalytic decomposition (patterning) of DNA molecules can be performed under UV irradiation based on localized photochemical oxidation using a TiO<sub>2</sub>-coated AFM probe. I also demonstrated that this technique can be applied to penetrate a cell membrane for intracellular delivery.

研究分野：MEMS, マイクロ・ナノマシニング

キーワード：ナノ加工 原子間力顕微鏡(AFM) AFM加工 ナノファブリケーション 触媒援用加工 白金触媒AFMプローブ 酸化チタン光触媒AFMプローブ

### 1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡 (AFM) は、原子・分子像を直接観察でき、かつ摩擦力、硬さなどの機械的特性や電氣的・磁氣的・熱的特性をナノメートルレベルの空間分解能で評価できることから、ナノ・バイオテクノロジーにおける強力なツールとなっている。さらに、ナノ加工への応用も可能であり、種々の方法が提案されている。代表的な「付加工」としては、探針-試料間に電圧を印加することで電気化学的に基板表面 (Al や Si など) に酸化膜を形成 (陽極酸化) する方法がある。一方、「除去加工」としては、スクラッチングによる機械的なナノ切削加工 (主に軟質な金属やポリマー) が代表的な加工法である。しかし、機械的な除去加工の場合には、探針先端部の摩耗が避けられず、かつ加工表面には結晶欠陥やひずみが生じる。このため、高品位なナノ加工表面を創成するためには、化学的な除去加工 (エッチング) を行うことが原理上、不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では、加工対象である固体表面と雰囲気物質 (液体または気体分子) の化学反応を“触媒”によって促進し、かつ当該反応をナノ空間内に制御することで、位置選択的に材料除去 (化学エッチング) を行う革新的なナノ加工技術 (表面化学ナノファブリケーション) の開発を目的として実施した。

### 3. 研究の方法

白金 (Pt) 触媒または酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 光触媒を被覆した AFM プロブを利用し、探針先端の極近傍のみに化学反応を局在化してナノメートルレベルの除去加工を行う新規なナノ化学加工技術の可能性を検討した。本提案技術の特徴は、①化学反応を利用するため結晶欠陥や熱変質層のない高品位な加工が実現でき、②触媒反応を積極的に援用することで水中や大気中での室温加工を可能とする革新的な低環境負荷技術である。また、③加工材料、雰囲気物質、触媒材料 (本研究では Pt と  $\text{TiO}_2$ ) の組合せを最適化することで様々な材料の加工が可能となり、④AFM を利用するため位置選択的な加工のみならず、加工後の形状計測も *in situ* で行える利点も有する。さらに、⑤ $\text{TiO}_2$  光触媒で生成される活性酸素種を利用することで、ポリマーや生体材料 (DNA, 細胞など) の直接加工が可能となる。

### 4. 研究成果

#### (1) Pt 触媒プロブを用いたナノ加工

市販の Si 製 AFM プロブ (オリンパス AC200TN, ばね定数 9N/m) に厚さ 80nm の酸化膜 (マッフル炉: 950°C, 150min) を形成した後、スパッタ法によって Pt/Ti (膜厚 100nm/10nm) を成膜して Pt 触媒 AFM プロブを作製した。加工対象には、p 型 Si(100)

基板 (抵抗率 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ ) を使用した。Si 基板の前処理として、RCA 洗浄後に、希フッ酸 (DHF) 洗浄によって自然酸化膜を除去した。さらに、硫酸・過酸化水素水 (SPM) 洗浄を行うことで、Si 表面を OH 基で終端させることで清浄表面を維持した。

実験には市販の AFM 装置 (MFP-3D-BIO) と専用の電気化学セルを使用し、Si 基板を水中 (主に純水) に浸漬して加工を行った。また、ポテンシostat (北斗電工 HA-305) を使用し、Pt プロブを作用電極、Si 基板を対極、Ag/AgCl 電極を参照電極とした 3 電極法によって加工を行った (図 1 参照)。なお、加工はコンタクトモードで行い、加工溝深さの評価は AFM 像 (タッピングモード) から求めた。

図 2(a) に Si のナノ化学加工結果を示す。加工は純水中で行い、加工力 2.0 $\mu\text{N}$ 、走査速度 1 $\mu\text{m/s}$ 、加工距離 4 $\mu\text{m}$  とし、同一ライン上を 25 往復させた。加工中にカンチレバーを励振 (水の攪拌作用) させることでナノメートルオーダーの溝 (深さ 0.3~0.5nm, 幅 471~549nm) が形成できることを実証した。図 (c) に加工力 1.0 $\mu\text{N}$ 、走査速度 0.1 $\mu\text{m/s}$  で描いた文字加工の一例を示す。加工メカニズムとして、Pt の触媒作用と水中の溶存酸素が重要な役割を果たすことがわかった。さらに、カンチレバーの励振による加工液の攪拌作用が不可欠であり、加工点近傍に効率よく反応種である溶存酸素を供給することが、加工速度の向上に重要となることがわかった。

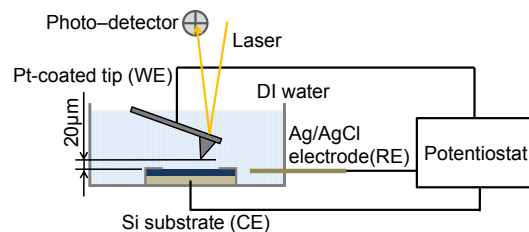


図 1 実験装置の概略図

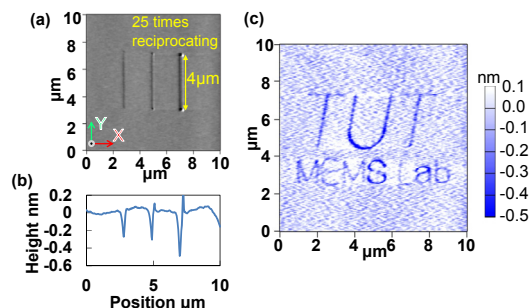


図 2 純水中での Si のナノ化学加工の例

次に、電気化学的な観点から加工メカニズムを考察した。図 3 に電流-電圧 (I-V) 特性を示す (電位掃引速度 5mV/s, 探針先端と Si 基板との距離 20 $\mu\text{m}$ )。図(b)に浸漬電位 (電流値がゼロとなる電位) 付近を拡大した I-V 特

性を示す. Pt プローブおよび Si 基板の浸漬電位はそれぞれ+354mV, +262mV であり, Pt 側が貴, Si 側が卑となっている. この電位差によって局部電池が形成され, Pt プローブ表面で還元反応, Si 基板表面で酸化反応が起きていると推察される.

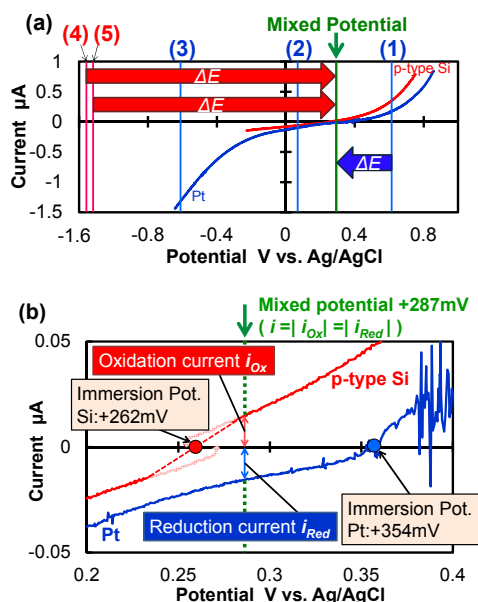


図3 Pt触媒 AFMプローブとp型SiのI-V特性

表1 電気化学反応式

	Nernst equation [V vs. NHE]	Equilibrium potential (in DI water) [V vs. Ag/AgCl]	Over voltage $\Delta E$ [V]
(1) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	$1.23 - 0.059 \text{ pH}$	+0.61	-0.32
(2) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	$0.68 - 0.059 \text{ pH}$	+0.07	(+0.22)
(3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$0.00 - 0.059 \text{ pH}$	-0.61	(+0.90)
(4) $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	$-0.95 - 0.059 \text{ pH}$	-1.56	+1.85
(5) $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 4\text{OH}^-$	$-0.91 - 0.059 \text{ pH}$	-1.52	+1.81

溶存酸素の存在する水中における半反応式の候補を表1に示す. Pt 表面では溶存酸素の還元反応が生じていることが推測されることから, (1)式と(2)式が候補反応となる. ネルンストの式から算出した平衡電位の値を図3(a)に示す. 平衡電位と混成電位(Si側の酸化電流とPt側の還元電流の値が等しくなる電位)の差, すなわち過電圧が大きいくほど反応速度が大きくなる. また, 還元反応が起こるには平衡電位が混成電位より貴(正の電位)となっている必要があるため, (1)式に基づく還元反応による水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )の生成が支配的であると考えられる. 当初想定していた水の分解反応(3)式による $\text{OH}^-$ の生成は混成電位より平衡電位が卑(負の電位)であるため, 電位を制御しない加工においては反応への寄与が少ないと言える. 一方, 平衡電位が混成電位より卑となっている場合には酸化反応が起こる. したがって, Si基板表面では(4)式によって水に可溶性ケイ酸塩( $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ )が生成されていると推察される. また, (5)式による $\text{SiO}_2$ の生成反応の過電圧の大きさは(4)式と同程度であり, 隆起の発生( $\text{SiO}_2$ の形成と推定)する場合の主要

因の一つとして考えられる.

加工実験および電気化学反応に基づく考察から, 図4に示すようなPt触媒ナノ化学加工のメカニズムが推定できる. 純水中でのSiの化学的除去加工は, ①Pt触媒表面での $\text{O}_2$ の還元反応による $\text{OH}^-$ の生成, ②生成された $\text{OH}^-$ とSiの酸化反応による $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ の生成によるものと考えられる.

さらに, 第3電極として水中に浸漬したPt電極の電位を制御することで, Pt触媒AFMプローブ表面(加工点近傍)での溶存酸素の還元反応(水酸化物イオンの生成)が促進され, 加工速度が50倍程度まで大きく向上することを示した.

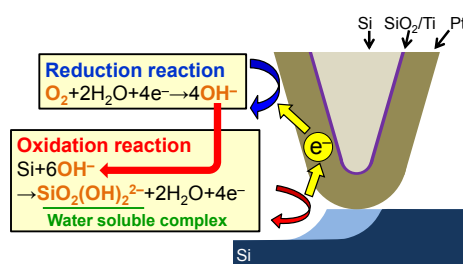


図4 Pt触媒AFMプローブによるSiの加工メカニズム

## (2) TiO<sub>2</sub>光触媒プローブを用いたナノ加工

陽極酸化によるTiO<sub>2</sub>薄膜の作製方法を検討した. 図5(a)に陽極酸化装置の概略図を示す. 先ず, TiO<sub>2</sub>薄膜の基本的な特性を評価するために, 単結晶Si(100)基板(20mm角)上にTiO<sub>2</sub>薄膜を形成した. Si基板表面には予めマッフル炉(950°C, 2.5h)を用いて熱酸化膜(厚さ80nm)を形成し, スパッタ法によってTi薄膜を厚さ100nm成膜した. この基板を陽極とし, 陰極には白金線(直径0.3mm)を用いた. 電解質溶液には1Mの希硫酸を用い, 直流電源(菊水電子工業社製PAS160-2)を用いて定電圧制御(最大電流0.2A)で行った.

図(b)に印加電圧100V(電圧印加時間40min)で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のラマン分光分析結果を示す. 市販のラマン分光装置(日本分光社製NRS-7100)を用い, レーザ波長532nm, 露光時間10s, 積算回数10回の条件で分析を行った. また, 対物レンズは100倍(レーザスポット径0.8 $\mu\text{m}$ )を使用した. 図のように398 $\text{cm}^{-1}$ および639 $\text{cm}^{-1}$ にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>に起因するピークが確認できる. 一方, アナターゼ型に比べ光触媒活性が低いとされるルチル型に起因するピークは認められない. なお, 524 $\text{cm}^{-1}$ の強いピークはSiに起因するピークである. この結果から陽極酸化によって作製したTiO<sub>2</sub>薄膜は光触媒活性が高いアナターゼ型の単相膜であることがわかった.

作製したTiO<sub>2</sub>薄膜を用いて, 光触媒反応による局所的な有機物の分解の可能性を調査した. 本研究では, 生体分子であるDNA(塩基長19bp)の分解を試みた. 図6に実

験装置の概略図を示す。図のように倒立顕微鏡（ニコン社製 TE-2000U）を用い、超高圧水銀ランプ（HBO 103W/2N）の光をマスクを介して対物レンズ（Plan Fluor 10×）で縮小し、蛍光標識 DNA を固定化した TiO<sub>2</sub> 基板に照射した。なお、水銀ランプの光は透過波長 330~380nm の蛍光フィルタ（UV-2A）を用いて紫外線の波長を選別した。また、実験は大気中で行った。図に示すように、照射時間が 3min から 10min に増加するにつれて、蛍光 DNA の輝度が減少し、マスクパターンの輪郭が鮮明になっていることがわかる。

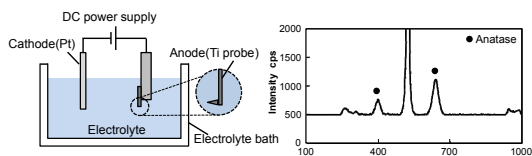


図 5 Ti の陽極酸化とラマン分光結果

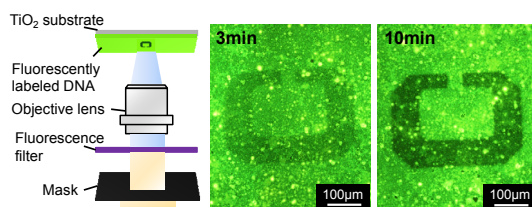
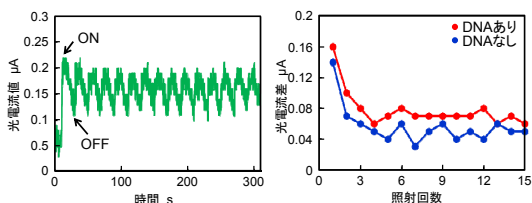


図 6 TiO<sub>2</sub> 光触媒による DNA 分子の分解



(a) 光電流変化 (b) UV 照射前後の電流差  
図 7 DNA 分解時の光電流の変化

半導体である TiO<sub>2</sub> に紫外線を照射することで光電流が発生し、さらに TiO<sub>2</sub> 表面の光分解が起こることで、分解量に依存して光電流が増加することが知られている。このことから、光電流の変化量を検出することで分解量を定量的に測定できる可能性がある。DNA のパターンニングと同様な実験装置を用いて水中（硝酸ナトリウム水溶液、濃度 0.1M）に TiO<sub>2</sub> 基板を浸漬させ、DNA のパターンニングを行った。紫外線照射は 10s ごとに照射と停止を繰り返し 15 回行った。DNA のパターンニング中の光電流の変化を図 7(a)に示す。図から紫外線照射の有無による光電流の増減が確認された。また、TiO<sub>2</sub> 基板上の DNA が無い領域に紫外線を照射し、この時の光電流も測定した。DNA がある領域とない領域それぞれにおいて、照射時と停止時の光電流の差を照射回数ごとにプロットした。図(b)にその結果を示す。DNA がない領域に比べ DNA

がある領域の方が光電流の差が大きくなることがわかった。この差が DNA の分解によって増加している光電流であると考えられる。以上の結果から、分解量を定量的に検出できる可能性が示唆された。

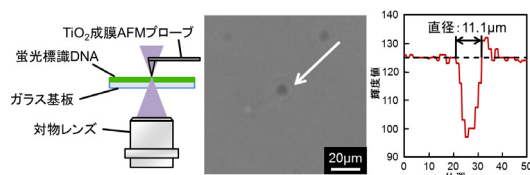


図 8 DNA の局所光分解加工

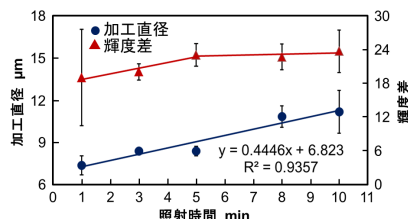


図 9 加工直径と輝度差の時間変化

TiO<sub>2</sub> 光触媒 AFM プローブ（印加電圧 140V）を用いて蛍光標識 DNA の光分解実験を行った。市販の AFM 装置（Asylum Research 社製 MFP-3D-BIO）を用い、プローブ探針先端を DNA を固定化したガラス基板表面に荷重 2μN で押し付け、ガラス下側から紫外線を照射した。これによって、探針先端部の TiO<sub>2</sub> 光触媒反応を促進させることで DNA の分解を試みた。図 8 にその結果を示す。図から、探針先端が接触していた極近傍の領域に対応して黒い斑点が認められた。

画像解析ソフト（ImageJ）を使用して、この黒点を中心とした 50μm 範囲の輝度値のプロファイルを求めた。図 9 に黒点の中心部の輝度値および加工直径の時間変化を示す。図のように、黒点の輝度値は照射時間 5min でほぼ一定となった。これは探針近傍直下の DNA が完全に分解されたためである。一方、加工直径は照射時間に比例して増加傾向を示した。以上の結果から、TiO<sub>2</sub> 表面で形成された酸化種によって DNA の光分解が可能であり、かつ AFM プローブ探針の極近傍の局所領域に光触媒反応を制御できることを実証した。

さらに、TiO<sub>2</sub> 光触媒 AFM プローブを用いた生細胞（HeLa 細胞）の細胞膜穿孔が可能であることを実証し、細胞のナノ化学加工技術としての有効性を示した。

### (3) まとめ

本研究では、加工対象である固体表面と雰囲気物質（液体または気体分子）の化学反応を“触媒”によって促進し、かつ当該反応をナノ空間内に制御することで、位置選択的に材料除去（化学エッチング）を行う革新的なナノ加工技術（表面化学ナノファブ리케이션）を提案し、その可能性を実証した。本

提案技術は、ナノテクノロジーを推進する上で必要不可欠なナノファブリケーション技術の新たな可能性を提案するものであり、生体材料を含む様々な材料への3次元ナノ加工や次世代超 LSI 向けのナノリソグラフィ技術としての応用が期待できる。また、ナノ空間に制御した触媒反応を利用した化学的加工のメカニズムの解明は、学術的な観点からも意義がある。

## 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)

[学会発表] (計 11 件)

- ① K. Yamamoto, J. Sasano, M. Nagai, T. Shibata, Localized Catalytic Chemical Etching of Silicon with Platinum-coated AFM Probe for Nanoscale Patterning, The 16th Int. Conf. on Precision Engineering (ICPE 2016), 2016年11月14~16日, Hamamatsu, Japan.
- ② T. Shibata, N. Iio, H. Furukawa, M. Nagai, Localized Photocatalytic Chemical Etching Using TiO<sub>2</sub>-coated AFM Probe, The 42nd Int. Conf. on Micro and Nano Engineering 2016 (MNE 2016), 2016年9月19日~23日, Vienna, Austria.
- ③ 山本紘太, 藤井信吾, 笹野順司, 永井萌土, 柴田隆行, 白金触媒AFMプローブを用いたナノ化学加工技術の開発(第2報) -除去加工メカニズムの電気化学的検討-, 2016年度精密工学会春季大会学術講演会, 2016年3月17日, 東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市)
- ④ 飯尾尚浩, 古川裕望, 永井萌土, 柴田隆行, TiO<sub>2</sub>光触媒AFMプローブを用いたナノ化学加工技術の開発, 2016年度精密工学会春季大会学術講演会, 2016年3月16日, 東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市)
- ⑤ 飯尾尚浩, 古川裕望, 永井萌土, 柴田隆行, 酸化チタン光触媒AFMプローブを用いたナノ加工技術の基礎研究, 第25回ライフサポート学会フロンティア講演会, 2016年3月8日, 東京工科大学蒲田キャンパス(東京都大田区)
- ⑥ K. Yamamoto, S. Fujii, J. Sasano, M. Nagai, T. Shibata, A Novel Nanofabrication Technique for Silicon Based on Localized Catalytic Chemical Etching Using Platinum-coated AFM Tip, The 3rd Int. Conf. of Global Network for Innovative Technology (IGNITE 2016), 2016年1月28日, Penang, Malaysia.
- ⑦ 藤井信吾, 山本紘太, 永井萌土, 柴田隆行, Pt触媒反応を利用した水中でのSiのナノ化学加工, 第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015年10月29日, 新潟朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
- ⑧ H. Furukawa, N. Iio, M. Nagai, T. Shibata, Fundamental Study on Nanofabrication Technique Based on Localized TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reaction, The Irago Conference 2015 (Irago 2015), 2015年10月23日, Tahara, Japan.
- ⑨ 飯尾尚浩, 永井萌土, 柴田隆行, TiO<sub>2</sub>光触媒反応を利用したナノ化学加工の基礎研究, 日本機械学会2015年度年次大会, 2015年9月14日, 北海道大学工学部(北海道札幌市)
- ⑩ 山本紘太, 永井萌土, 柴田隆行, 白金触媒反応の局所空間制御によるナノ化学加工技術の提案, 日本機械学会2015年度年次大会, 2015年9月14日, 北海道大学工学部(北海道札幌市)
- ⑪ 佐藤圭輔, 山本紘太, 永井萌土, 川島貴弘, 柴田隆行, 白金触媒AFMプローブを用いたナノ化学加工技術の開発, 2015年度精密工学会春季大会学術講演会, 2015年3月19日, 東洋大学白山キャンパス(東京都文京区)

[その他]

ホームページ等

<http://mems.me.tut.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柴田 隆行 (SHIBATA, Takayuki)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10235575