

研究課題別評価

1 研究課題名:

マイクロ・ナノマシニングを用いた水晶振動子型分子認識チップの創製

2 研究者氏名:安部 隆

3 研究のねらい:

水晶は、結晶内部の摩擦によるエネルギー損失が低く、優れた機械振動特性を持つことが知られている。特に、空気、液体とのダンピングによる振動損失が低い厚みすべり振動モードを持つ AT-カット水晶は原理的には原子の吸着も検出することができるほど高感度である。本プロジェクトでは、この水晶にマイクロ・ナノマシニング技術で微細加工を加え、水晶の持つ優れた機械振動特性を限界まで引き出した高性能な振動子を製作評価することを目的とした。さらに、この振動子を配列させたセンサアレイを試作し、温度補償、非特異的吸着評価、ケモメトリック分析等の新たな機能を持つ水晶振動子ベースの計測システムを実現することを目指した。

4 研究成果:

本プロジェクトでは、工学から理学にわたる研究、つまり、センサの加工から、発振回路、ソフトウェアそして計測へと一貫した研究を実施した。特に世界的に QCM 研究者がほとんど手をつけていないセンサ加工部に重点をおいた。振動子加工の研究の大勢は通信用振動子の開発にあり、金額的に圧倒的なマイノリティである QCM へはその技術がそのまま転用されている状況である。そのため、研究者の大部分はセンサに修飾する膜の研究を重用視しほとんど手がけられていなかった。これは大きな賭けであったが、実際の計測においても従来の通信用振動子の流用品では測れない現象を測定できるなど幸いにも大きな成果につながった。

(1) 振動子加工技術に関する技術進歩

従来の水晶微細加工技術は主に機械研磨と湿式加工技術で行なわれてきた。本研究では、乾式加工(深掘反応性イオンエッチング)技術をベースにして水晶のダメージを減らしてかつ高速加工が可能な技術の開発を進めた。すでにその研究当初からその加工技術を有していたが、添加ガスとその組成を工夫し未加工と同等の Q 値(エネルギーの損失の程度を示す因子)を得ることに成功した。具体的には、アルゴン、キセノンといった希ガスを添加することにより加工面をより鏡面にすることができ、さらに Q 値の改善にも成功した。分子レベルの吸着挙動を観察する場合には不可欠な加工技術である。

(2) 高性能振動子のミニチュア化

本プロジェクトの開始時に4つの振動子のアイデアとその製造工程を提案したが、(a)振動子を

レンズ形状にする方法と(b)逆メサ形状に加工する方法についてのみ構造の最適化に成功した。

(a)のレンズ形状の振動子のねらいは振動子の中央部に質量が分布する振動子形状による安定性の向上にある。つまり、1Hz以下の周波数で測れるようにすることにある。この振動子の形状は、ホトレジストをレンズ形状にしてドライエッチングで転写するという方法で実現した。この考え方は、将来、水晶振動子製造のスタンダードになるものと期待される。半導体マイクロマシニングを用いるために量産性に優れており、加工時間も数十分と短時間で完了する。従来技術では数日から数週間必要である。振動子の厚さ分布のばらつきも小さく隣接振動子との共振周波数差は50ppm以下である。また、振動特性も優れており、Q値は未加工の場合の2倍程度になる。振動子の裁断面をレンズ外縁にまで小型化した場合においては一桁も改善した。

(b)の逆メサ形状の振動子のねらいは高周波化による感度向上にある。これは、1Hzあたりの質量感度が厚さの自乗に逆比例する理論を根拠としている。100 μm 加工しても表面粗さがnmのオーダーの加工技術を開発しこれを用いて高周波振動子のアレイを試作した。支持損失が低減できる最適なサイズを振動子の直径が200 μm から1mmの範囲において見いだした。逆メサ構造は液体等の負荷により不安定になりやすいためガスセンサなどのような振動子への質量負荷が低い目的に適している。

以上のように、半導体マイクロマシニングを用いた水晶振動子製作の方法論と実際に製作する技術を確認し、得られた振動子の性能が優れていることを実証した。

(3) 計測システムのプロトタイプを試作

振動子アレイを用いてセンシングする場合には、アレイ間の周波数応答の違いを評価する特別な装置が必要である。高周波スイッチとネットワークアナライザを用いて多チャンネル振動子を評価する二次元センサ評価装置と2チャンネルで環境ドリフト補償を目的とする装置を開発した。

多チャンネルタイプでは、256chの振動子の共振周波数変化を記録できる。この装置による信号集録の時間分解能は4分程度であり、最終的に検知対象が吸着したかどうかの親和力の差を判断する目的には適するが実時間で計測するその場測定のためには適さない。環境補償ができることは実証したが、センサの歩留まりや性能分布の一括評価などにしか使用できなかった。多チャンネル振動子は表面修飾技術の自動化など課題が多く、また、ついたかつかないかだけの評価であれば蛍光標識を用いる他の研究手法に対して競争力がないことが見えてきた。

2チャンネルタイプは、環境ドリフトが完全に補償できるようになれば次世代QCMとして有望になるであろうという判断から研究を進めてきた。2つの振動子を同一ウエハ上で製作すると、共振周波数、周波数の温度係数が揃ったものが製作できる長所がある。別に製作したものを使用するとその確認が不可欠になるとともに、振動子間の距離が離れてしまうのが難点である。発振回路間は基本的に電磁シールドがされていれば干渉しない。同一ウエハ上で製作しているためにセンサチップ上での機械的振動結合が問題であるが、振動カップリングが全く観察されないレベルの振動子アレイを製作できたので干渉は見られなかった。実際、片方の振動子への質量負荷に対して、1000Hz変化しても全く周波数変化を示さなかった。また、試料用振動子から参照用振動子の共振周波数を引いて環境ドリフトをリアルタイムで除去し表示するソフトウェアを開発した。測定時間は

連続で一週間近く記録できるようにし研究室で使用できるレベルの測定システムの試作には成功した。

(4) 外乱下における界面現象のその場測定の実現へ

試作した測定システムを用いて、紫外線を照射する、マイクロポンプより高温に熱したガスを導入するなどの環境操作を加えて、環境ドリフトを除去できるかどうか調べた。紫外線照射に関しては0から30mW/cm²の照射強度の範囲で検討し、環境ドリフト除去を0.6Hz以下にまでおさえることに成功した。高温に熱したガス導入についても100度程度の温度差ではほぼ完全な環境ドリフトの除去ができた。従来のQCMではほぼ不可能な温度や光などのアクティブな環境操作下で計測に利用できそうである。また、振動子の安定も優れており、環境制御なしで4日間に2Hz以下の周波数変動しかみられず、長期にわたるサブ原子層レベルの質量変化を記録できることが実証された。これはQCMを利用した経験がある研究者には驚きの性能である。

以上の性能を試すために実際の物性測定への応用を試みた。行なった実験は、試料用振動子の表面にアルキルチオール自己組織化単分子膜を修飾し紫外光を照射して光酸化反応をその場測定することである。チオールは254nmの光で酸化しチオレートになることが知られている。これらの知見は、XPSやSIMSを用いた測定から既に得られているがその場測定ではないことに注意したい。我々の方法では、紫外線照射下(熱変化も伴う)で、一週間にわたるようなゆっくりとした反応をサブ原子層レベルの感度で追うことができる。測定の結果、予想される光酸化に伴う質量増加による周波数低下を観察したが、その変化が多段であることを見いだした。つまり、酸化反応はまず一つの酸素がすべてのチオール基に反応するまでは次の酸素が反応しないことを示している。これは、一見、当たり前のような結果であるが外乱下で長期間に渡る反応をサブ原子層レベルでその場測定できる手段がなかったためにこれまで測定した例はない。

以上のように、徐々にではあるが、基礎研究における先端計測機器としての潜在力が見えてきた。今後、基礎研究応用においてさらなる展開が期待される。

5 自己評価:

分子認識チップの創製が本プロジェクトのゴールである。外乱下で原子層レベルの感度を維持したまま感応膜間の親和力の差を測定するチップ開発に成功した。つまり、チップの創製という意味ではゴールしたと思う。また、研究室で利用するには十分なレベルの測定システムのプロトタイプも完成し、今後の研究展開が楽しみである。しかし、計測機器開発の醍醐味は他の方法で測れないような測定例を示し未知の現象を解明することにある。その点から判断すると、一例は示せたものの論文執筆開始の段階にたどり着くのがようやくであり少し不満が残るものとなった。この研究成果の持つ真のポテンシャルをこの成果報告書の段階で公知にできなかったのは残念である。いずれにしても、研究を継続し発展させるためにどう世の中に説明し理解してもらうかが今後の課題であり、今回の自己評価は中間評価と捉えるぐらいの気持ちで奮起したい。

6 研究総括の見解:

新しい原理に基づいたものではないが、マイクロ加工を応用することによって古典的な振動子の

極限的特性を得るという、工学的に面白く、最も実用化に近い研究の一つであった。明確な方針の下に着実な研究を重ね、種々の試みを行って、超小型、2チャンネル型による実用化の狙える技術を作り上げたことは評価でき、現段階でも商品化されれば多くの需要があると思われる。ある程度見えていた目標設定ではあったが、計画通りに目標を達成したことは大いに評価できる。また、領域内の他の研究者に対する積極的な研究協力も評価できる。開発した技術をもとに、さらに各種の応用へ展開・実用化することが期待される。

7 主な論文等:

論文(4件)

[1] Li Li, Masayoshi Esashi, Takashi Abe, A miniaturized bi-convex quartz-crystal microbalance with large-radius spherical thickness distribution, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2652-2654 (2004)

[2] Li Li, Takashi Abe, Masayoshi Esashi, Fabrication of miniaturized bi-convex quartz crystal microbalance using reactive ion etching and melting photoresist, *Sens. and Actuators A*, 114, 496-500 (2004)

[3] Li Li, Takashi Abe, Masayoshi Esashi, Smooth surface glass etching by deep reactive ion etching with SF₆ and Xe gases, *J. of Vac. Sci & Tech B* 21, 2545-2549 (2003)

[4] Xinghua Li, Takashi Abe, Masayoshi Esashi, Highly selective reactive-ion etching using CO/NH₃/Xe gases for microstructuring of Au, Pt, Cu, and 20% Fe-Ni, *J. of Vac. Sci & Tech B* 21, 2159-2162 (2003)

投稿準備中(2件)

Takashi Abe, Xinghua Li, In-situ measurement of photooxidation of alkylthiol self-assembled monolayer by dual-channel quartz crystal microbalance, manuscript in preparation.

Takashi Abe, Eiji Sakata, Xinghua Li, Dual-channel quartz crystal microbalance for sensing under active environmental disturbances, manuscript in preparation

特許(2件)

[1] 安部隆、李麗、江刺正喜「圧電材料の加工方法」特願2003-142894(PCT出願)

[2] 安部隆、李麗「圧電素子の製造方法」特願2004-25780(PCT出願)

受賞(1件)

坂田英治(メンバー)、江刺正喜、西澤松彦、安部隆 平成17年度電気学会全国大会優秀論文発表賞(内定)

招待講演(1件)

Takashi Abe, Miniaturization of AT-cut quartz-crystal resonators by using deep RIE technology

345th WE-Heraeus-Seminar on Acoustic-Wave-Based Sensors, 2005年4月, Germany

国際会議(9件)、国内会議(12件)