

1. はじめに

微小電気機械システム (MEMS: Micro Electro Mechanical Systems)・マイクロシステム (MS: Micro System) は高齢化, 低環境負荷, 高度情報化などをキーワードとする人間と機械の調和を目指す 21 世紀の社会基盤を構築するキーテクノロジーである. 一方, ナノテクノロジーへの集中的な研究開発努力は着実に成果を挙げ, ナノスケールの機能部品と MEMS・MS の融合により医薬分野, 環境など多くの分野で生活を質的に変える成果が生まれると期待されている. しかし微細加工技術を駆使してシステムのスケールダウンを目指すトップダウンアプローチでは, MEMS・MS へのナノ機能部品のアSEMBルはまだ実現できていない. 一方, 分子・原子のセルフアSEMBリを用いるボトムアップアプローチでは, ナノ材料創生などではシンプルな微細構造をエレガントに実現できるが, 複雑な MEMS・MS の製造に適用できる見通しは立っていない. そこでトップダウンとボトムアップのそれぞれのアプローチの特長を併せ持ち, ナノ機能を有する次世代の MEMS・MS の基盤製造技術となる新規なコンセプトのナノアSEMBル技術の開発が期待されている.

本研究の最終目標は, 微細加工技術でシリコン基板 (ターゲット基板) 上に製作された MEMS に, 個別に作製された数ミクロンからサブミクロンの微小機能要素 (以下, コンポーネント) をアSEMBルして集積化を達成する技術の確立である. 本稿では, 前述の目標を達成するために必要な 2 つの技術課題, (1) コンポーネントをアSEMBル領域に誘導するために, 溶液中のコンポーネントを長距離 (数 cm オーダー) 搬送する技術, (2) コンポーネントのシーケンシャルセルフアSEMBリ (組付け順序を制御したアSEMBリ) を行なうためにコンポーネント相互の結合力 (短距離力, 数 nm オーダー) を組付け順序に従って外部から制御する技術, を解決する手段を提案し, その実現可能性を確認した結果を報告する.

2. 光誘起誘電泳動を用いた長距離力制御

2-1 コンセプト

これまでに疎水間力[1], 界面張力[2]などさまざまな相互作用力を用いたセルフアSEMBル技術が実現されている. セルフアSEMBルは基板上のサイトから相互作用力が働く距離にコンポーネントを近接させることが必要である. コンポーネント数を増やすことで, サイト近傍でのコンポーネントの存在確率を増やすことができるが, 存在確率を増加させるにつれてコンポーネント作製コストが増加する. そこでコンポーネントを操作し, サイト近傍に集めることでサイト近傍コンポーネントの存在確率を増大させ, 高い効率でセルフアSEMBルによる集積化を実現する手法を提案する. この手法では, コンポーネントのアライメントはセルフアSEMBルにより達成されるため, アSEMBル操作に高い位置精度を必要とせず, ナノスケールコンポーネントへの応用に適している点も特徴である.

2-2 光誘起誘電泳動

光照射を用いてコンポーネントを非接触で基板上の任意箇所にもニピューレーションできる光誘起誘電泳動を用いる. 誘電泳動はコンポーネント周辺の電場強度の非対称性によりコンポーネントに作用する誘電泳動力を用いてコンポーネントをにもニピューレーションする技術である. 誘電泳動力の方向はコンポーネントと溶媒の誘電特性によって決まる. 電場強度が大きい方へ動く場合を正の誘電泳動, 逆を負の誘電泳動と呼ぶ. 例えば, 図 1(a)のように平行電極間に電場を加えると, 正の誘電泳動の場合, 電極の端部にコンポーネントが集まる. 光誘起誘電泳動では, 基板上に形成した光導電性膜に光を照射することによって導電性の高い領域, すなわち電極領域を生成してコンポーネントを集め, その後光照射領域を移動させることでコンポーネントをにもニピューレートする(図 1(b)).

2-3 光誘起誘電泳動装置

構築した光誘起誘電泳動装置を図 2 に示す. クセノンショートアークランプより生成された光を DMD (Digital Mirror Device) に照射し, DMD 上に形成した像をレンズにより光導電性膜上に結像させる. 光学系の倍率により DMD 素子の 1 画素が基板上に形成する最小スポットサイズは可

変であり、現在の構成における最小サイズは 6 μm である。使用した光導電性膜は 25.1 mW/cm² の光で約 1000 倍の導電率変化を示す。

2-4 数値解析による検証

光誘起誘電泳動力を理論から予測した。誘電泳動力はコンポーネントを粒子と仮定した場合、

$$F = 2\pi r^3 \epsilon_m \text{Re}[K(\omega)] \nabla E^2 \quad (1)$$

と表せる。ここで、 r は粒子半径、 ϵ_m は溶媒の誘電率、 $K(\omega)$ はクラジウスモソッティ因子、 E は電場である。ここで、図 1(b) を二次元化したモデルを用いて電場強度の 2 乗、誘電泳動力を計算した結果を図 3 に示す。等高線図は電場強度の 2 乗、矢印はコンポーネントを 10 μm の PMMA 粒子、溶媒を水と仮定した場合の誘電泳動力のベクトル線図を表している。この条件では正の誘電泳動が起こり、電場強度の大きい白い部分、つまり光の端部にコンポーネントが集まることがわかる。最も強いところで nN オーダーの誘電泳動力が作用し、重力 (pN オーダー) より大きく、コンポーネントを動かすのに十分な値であることが確認できた。

2-5 実験による検証

光誘起誘電泳動実験は正の誘電泳動を示す 10 μm の PMMA 粒子と水を用いて行った。印加電圧は 10~50 V、周波数は数十から数万 Hz を用いた。10 μm の PMMA 粒子を用いた実験結果より、光の端部に粒子が集まることが確認できた(図 4(a))。さらに光を動かすことにより粒子がマニピュレートされることが確認できた。負の誘電泳動を示す、10 μm のシリカ粒子及び水を用いて同様の実験を行った結果、光と光の間に粒子が集まり、光を動かすことで粒子をマニピュレートできることが確認できた。

3. DNA を用いた短距離力制御

3-1 コンセプト

MEMS に「位置」と「順序」を制御してナノ・マイクロオーダーのコンポーネントをセルフアセンブルすることで、その性能を飛躍的に向上させることができると期待されている。これまで ssDNA (single strand Deoxyribo Nucleic Acid) で表面を修飾した μm , nm オーダーの微粒子を位置制御してセルフアセンブルさせた報告例はあるが[3, 4], セルフアセンブル順序の制御を実現した例はない。

ssDNA は糖とリン酸からなる一本鎖上にアデニン、チミン、シトシン、グアニンの 4 種の塩基を配列した構造をしている。ある ssDNA にはそ

れと相補的な塩基配列を持つ ssDNA が存在し、これらが選択的に結びつくことで dsDNA (double strand DNA) が形成される。これをハイブリダイゼーション (以降ハイブリ) という。これを利用すれば、アセンブルを行いたいコンポーネントの表面を ssDNA 分子で修飾することにより、ここに相補的な塩基配列を持つ ssDNA で修飾したコンポーネントを選択的に付着させることができる。一方 dsDNA には、雰囲気温度をある特定の温度 (T_m) まで上げることで 2 本の ssDNA に分離する性質がある。この T_m 以上であれば、ssDNA はハイブリを起こしにくい。 T_m は DNA の塩基配列等によって決定される。以上のような DNA の特性から、基板と微小コンポーネントの表面を様々な種類の ssDNA で修飾することにより、雰囲気温度の制御を用いて、これらのセルフアセンブルの位置と順序を制御することができると期待される (図 5)。

本研究では、最終目標であるナノ・マイクロスケールコンポーネントのセルフアセンブル実現に向けて、温度を制御した環境における ssDNA で表面修飾した、(1) nm スケールの Au ナノ微粒子の凝集実験反応、(2) nm スケールの Au ナノ粒子の基板への吸着に関する実験、を行った。

3-2 実験方法

アセンブルに用いたのは直径 15 nm の Au ナノ微粒子コロイドと、Au 薄膜を蒸着した Si 基板である。D21, D21', D9, D9' と名付けた 4 種類の ssDNA (D21, D21', D9, D9') を表面修飾に用いた。これらの DNA の末端には Au と共有結合を形成する SH 末端を付加した。D21 と D21' は T_m が高い (約 65°C) 相補的ペア、D9 と D9' は T_m が低い (約 50°C) 相補的ペアである。

粒子凝集実験では、上記 4 種類の ssDNA で表面修飾した Au ナノ粒子コロイドを混合して相補的な Au ナノ粒子を含むコロイドを 2 種類 (D21-D21', D9-D9'), 非相補的な Au ナノ粒子を含むコロイドを 2 種類 (D21-D9', D9-D21') 作製した。これらコロイドの温度を時間経過と共に段階的に変化させた時の吸収スペクトルを測定した。

Au ナノ粒子の基板吸着実験では、D21 と D9 で表面修飾した基板を、それぞれ D21', D9' で表面修飾した粒子のコロイドに浸漬し、温度を時間経過と共に段階的に変化させた。粒子の基板吸着を確認するために、サンプル基板の反射率スペクトルを測定 (平滑な Au 表面の反射率を 100 % とする) した。

粒子表面および基板表面の ssDNA 修飾状態が粒子吸着量に与える影響を調べるために、スペクトロメータを用いて粒子表面の修飾状態を評価し、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて基板表面の修飾状態を評価した。

3-3 実験結果

吸収スペクトルの測定結果を図 6 に示す。530 nm 付近のピークは Au ナノ粒子が分散している事を示し、ピークの低下は Au ナノ粒子がハイブリによって凝集し沈殿した事を示す。まず 65 °C にて 24 時間保持することで T_m の高い相補的コロイド(D21-D21')が、続いて温度を 50 °C に下げてから 24 時間保持することで T_m の低い相補的コロイド(D9-D9')にハイブリが観察された。65 °C および 85 °C で 10 分間加熱することにより、これらハイブリは順次解離し、コロイドが再分散した。この間、非相補的なコロイドは変化を示さなかった。これより、DNA のハイブリを用いた Au ナノ粒子凝集反応の選択性・順次性・可逆性が確認できた。

反射率スペクトルの測定結果を図 7 に示す。530 nm 付近の減衰ピークの深さは粒子吸着量に対応する。55 °C (図中 1st プロセス) にて T_m の高いサンプル基板で、続いて 40 °C に温度を下げて(図中 2nd プロセス)から T_m の低いサンプル基板で、一定量の Au ナノ粒子の吸着が確認された。これより、基板への粒子吸着反応においても順次性が確認された。基板吸着反応に際して様々な温度域での実験を行ったところ、 T_m の高いサンプル基板の粒子吸着量は T_m の低いサンプル基板と比較して少なかった。

修飾状態の測定結果より、表面がより長い ssDNA によってより密に修飾されている場合に、粒子吸着反応量が減衰することが明らかになった。

4. まとめと今後の研究方向

光誘起誘電泳動を用いた長距離力制御では、光による電場制御によって粒子をマニピュレートできることを実証した。今後、構築した光誘起誘

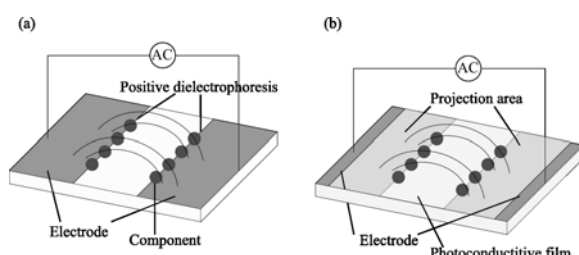


図 1 (a) 正の誘電泳動力, (b) 光による電場制御を用いたマニピュレーション

電泳動装置を用いて、数十 μm 以下の微小コンポーネントをマニピュレートした後、セルフアセンブルを用いて基板上に集積化する実験を進める。

DNA を用いた短距離力制御では、ナノ粒子凝集系のみならず基板表面への粒子吸着系において、順次的・選択的アセンブルが可能であることを実証した。今後、基板上に固定された ssDNA のハイブリ挙動解明などの基礎実験を実施し、マイクロチップの位置と基板への組付け順序を制御したアセンブル技術確立に向けた研究を進める。

参考文献

- [1] H. Onoe, K. Matsumoto and I. Shimoyama, *J. Micro. Sys.*, 13, 4, 603, 2004
- [2] U. Srinivasan, D. Liepmann and R. T. Howe, *J. Micro. Sys.*, 10, 1, 17, 2001
- [3] Y. Maeda et al. *App. Phy. Let.* 79, 1181, 2001
- [4] J. J. Storhoff and C. A. Markin. *Chem. Rev.* 99, 1849, 1999

成果の発表

- [1] 日下部達哉, 菅野公二, 土屋智由, 田畑 修, DNA修飾した微小コンポーネントのシーケンシャルセルフアセンブリ, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「分子・物質総合合成・解析支援グループ」成果発表会, pp. 24-25, 2007年3月22日-23日, 岡崎
- [2] 日下部達哉, 種村 友貴, 樋口 雄一, 菅野公二, 土屋智由, 田畑 修, DNAの選択性および温度特性を利用した Au ナノ微粒子のセルフアセンブル, 粉体工学会第43回夏期シンポジウム「微粒子集積体の配列構造・自己組織化: ボトムアップテクノロジーとしての可能性を探る」, 2007年8月6日-7日, 京都(発表予定)
- [3] 田畑 修, 光誘起誘電泳動装置, 特願 2007-162824

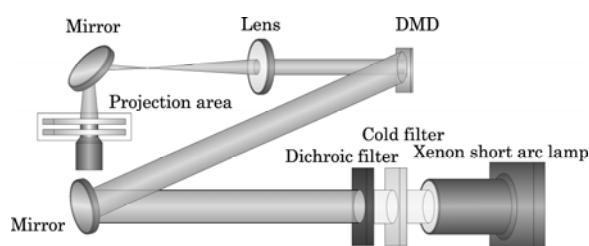


図 2 構築した光誘起誘電泳動装置

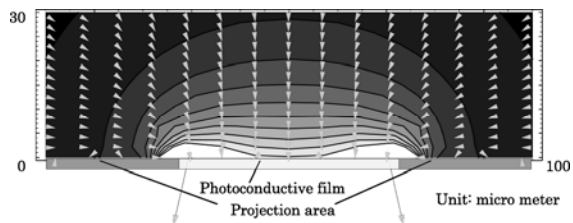


図 3 光誘起誘電泳動力の解析結果
(図 1(b)の場合)

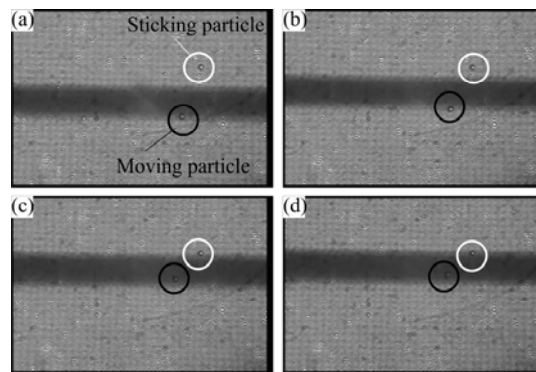


図 4 水に分散した 10 μm の PMMA
粒子の光誘起誘電泳動実験

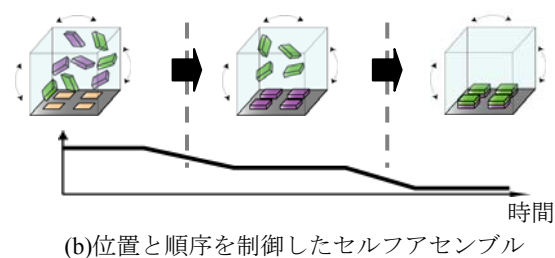
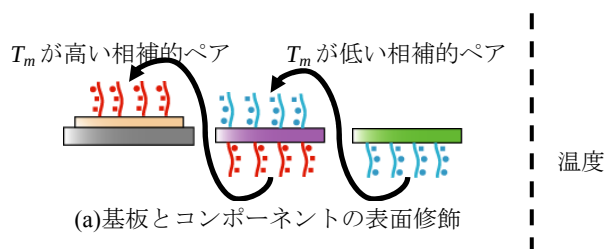


図 5 DNA を用いた微小コンポーネントのセルフアセンブルの概念

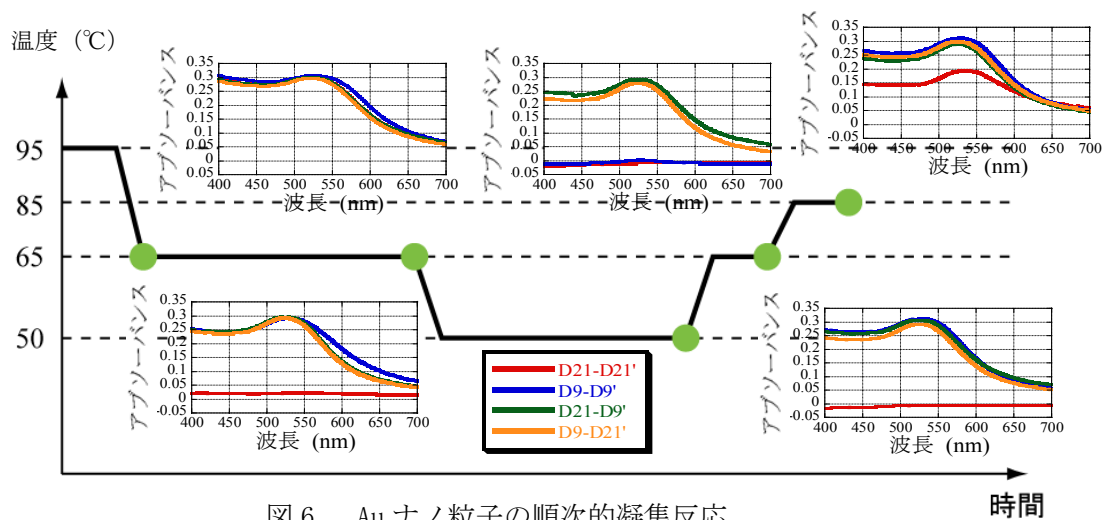
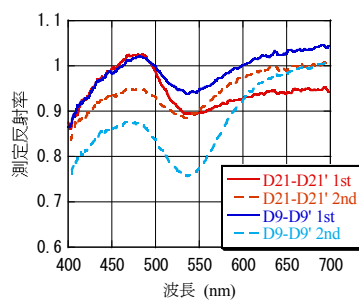
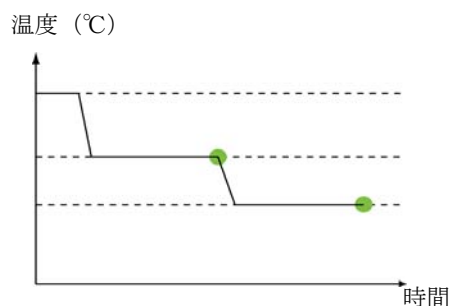


図 6 Au ナノ粒子の順次的凝集反応



(a) 温度の時間変化プロセス

(b) サンプル基板の反射率測定結果(Au 表面基準)

図 7 Au ナノ粒子の順次的基板吸着反応