

先端的分析化学のための ナノ流体デバイスの作製技術

1 はじめに

ナノ流体デバイスとは、ナノメートルサイズの流路（ナノ流路）が彫り込まれた数センチ四方のガラス板のことで、極微小流体実験環境として近年非常に注目されている。ナノ流体デバイスは、化学・バイオ技術に従来のセンチメートル（cm）、マイクロメートル（ μm ；マイクロリアクターやマイクロ流体デバイスなどが代表例）からナノメートル（nm）へのドラスティックなデバイスサイズの変革をもたらし、化学諸分野で新しい領域を開拓しつつある¹⁾。これまでのナノ流体デバイス研究分野では、特異的なイオン輸送現象およびユニークな溶液物性の発見と解明を目的としたナノ流体特性の基礎研究と、超高効率分離、超高感度計測、1細胞分析、1分子検出等の先端的分析化学を中心とした応用探索が行われてきた²⁾。本稿では、先端的分析化学に向けたナノ流体デバイスの作製によく用いられる技術について概説する。

2 ナノ流体デバイスの基本構造と基板材料

一般的には、ナノ流体デバイスは主に溶液（サンプル）の導入を担うマイクロ流路とナノ流体を取り扱うナノ流路によって構成されている。ナノ流路はほとんどのナノ流体デバイスのコアコンポーネントである。ナノ流路の作製に使われる基板材料は様々であるが、技術進化の歴史が存在する。初期には、マイクロエレクトロニクス分野で確立された半導体ナノ加工技術を直接転用して、シリコン基板でのナノ流路が製作されていた。その後、ガラス（一般的には石英ガラス）基板でのナノ流路の製作法が開発された。最近では、樹脂やジメチルポリシロキサン（PDMS）などの低コストの基板材料を用いたナノ流路作製法も報告されている。その中で、ガラスは、そのナノ加工技術が十分に確立されていることに加えて、化学、バイオの研究や応用に適した優れた特性を持つため、現在ではナノ流体デバイスの主要な基板材料となっている。特に、ガラスの有する優れた光透過性、熱安定性、化学・生化学薬品耐性、溶液導入に有利な親水性などの特性は、先端的分析化学の研究開発において魅力的である。

図1にガラス基板を用いたナノ流体デバイスの作製プロセスの一例を示す。通常、一方のガラス基板にマイクロ流路を作製し、もう一方のガラス基板にナノ流路を

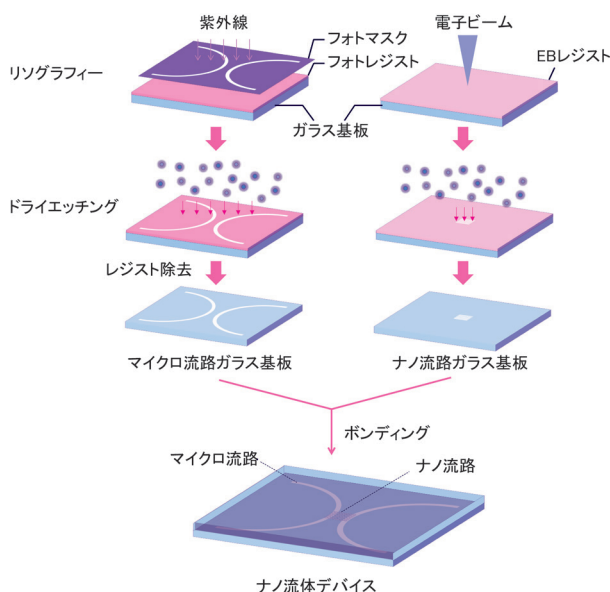


図1 ナノ流体デバイス作製プロセスの一例

作製する。その後、二つのガラス基板を接合することで完成となる。ナノ流体デバイスを作製するためには、基板上にパターンを転写するリソグラフィーを含めた高度なマイクロ・ナノ加工技術を組み合わせることが必要となる。リソグラフィー技術は多くの種類が存在するが、本稿ではガラス基板を用いたナノ流体デバイス作製によく使用されるものに関して紹介する。

3 リソグラフィー

3.1 フォトリソグラフィー

光照射によってパターンを作製する方法である。フォトレジストと呼ばれる薬剤には感光した部分が溶解する「ポジ型」と感光した部分が残る「ネガ型」が存在する。ここではポジ型フォトレジストを用いた方法について記述する。フォトレジストを塗布した基板上にパターンを有するフォトマスクを被せ、光を照射する。その後、照射部分を溶解する現像液に基板を浸すことで、フォトレジストが溶解され基板表面が露出される。露出された部分に後述するエッチングを用いて基板上にパターンが作製される。通常、フォトリソグラフィーでは光の回折限界により、線幅の分解能は主に μm スケールに制限される。現在では使用する光の波長をさらに短くすることで、nmスケールの分解能の実現も可能となっているが、通常は図1に示したように、プロセスが簡便・短時間・低コストなことからマイクロ流路作製に利用されている。

3・2 電子ビームリソグラフィー

電子ビーム (electron beam, EB) を用いてナノパターンを作製する方法である。描画前に基板表面に電子感受性レジスト (EB レジスト) を塗布する。電子ビームをレンズにより収束させ、極小のスポットを形成し、精密な位置制御により基板上に照射し、希望のパターンを描画する。その後、フォトリソグラフィーと同様に現像、エッチングのプロセスを経て、パターンが基板に転写される。電子線の波長は光に比べて非常に短いため、数 nm の分解能が実現でき、ナノ流路のような微細加工に広く利用される (図 1)。その一方で、プロセスに時間がかかる、設備に大きなコストが必要といった課題がある。

3・3 集束イオンビームリソグラフィー

集束させたイオンビーム (focused ion beam, FIB) を用いてナノパターンを作製する方法である。集束イオンビーム装置では、イオンを細く収束させ、加速電圧により基板表面に照射することで加工のみでなく、蒸着、観察なども行うことができる。イオン材料としては主にガリウムイオンが使用される。リソグラフィー用途ではイオンの衝突により表面原子を弾き飛ばすことで、基板表面を切削する。そのため、電子ビームリソグラフィーとは異なりエッチングプロセスを経ることなく、直接ナノ構造の作製が可能となる。電子ビームリソグラフィーと同様にコストが高く、プロセス時間が長いことが課題として挙げられる。

4 エッチング

エッチングの方法には溶液を用いて化学反応により不要部分を除去するウェットエッチングと溶液を用いずにガスやプラズマを利用するドライエッチングが存在する。ナノ流体デバイス作製には、半導体の製造などの微細加工で広く使用されるドライエッチングが主に使用されている。代表的なものに反応性イオンエッチング (reactive ion etching, RIE) と呼ばれる反応性ガスのプラズマを用いた方法がある。この方法では入射方向にのみエッチングが進行する異方性エッチングが実現可能であるが、設備に大きなコストが必要となる。

5 ボンディング

通常、ナノ流体デバイスの作製ではマイクロ流路を作製した基板とナノ流路を作製した基板を接合する工程が必要となる。このようなプロセスはボンディングと呼ばれる。ボンディングの方法には加熱しながら電圧をかけることで行われる陽極接合やフッ酸を用いた湿式接合等も存在するが、ナノ流体デバイスの作製には高温 (約 1000 °C) での直接融着接合が用いられる場合が多い。このプロセスでは、基板表面を十分に洗浄することで親

水性にし、水素結合による仮接合を行う。その後、真空下で高温に加熱することで、Si-O-Si 結合によって強固に接合される。このような高温条件でのボンディングでは機能化した素子が破壊されてしまうため、2 段階のプラズマ表面活性化プロセスを用いた約 200 °C での低温ボンディング³⁾や O₂/CF₄ ガスを用いた室温下でのボンディング方法⁴⁾も開発されている。

6 Nano-in-Nano 集積化技術

数々のナノファブリケーションの発展によりナノ流体デバイスの作製が実現されてきた一方で、デバイスを機能化するための技術は不足している。閉じられた空間であるナノ流路内を部位特異的に機能化することは大きな課題となっている。この課題を解決するために、近年「Nano-in-Nano 集積化」という技術が開発された。この技術では数十 nm スケールの精度での配置制御と低温ボンディングを組み合わせることで、ナノ流路内に様々な機能性素子を集積化することが可能となる。これまでに、分子ナノアレイを有するナノ流路⁵⁾、ナノ流体の自在制御が可能なバルブ⁶⁾、極微量の水流で生じた電流の *in situ* 検出⁷⁾、ナノ気液界面の作製と分子濃縮⁸⁾などがこの技術を利用して既に実現されている。ナノ流路を機能化することは、ナノ流体デバイスを利用した先端的分析化学の基礎研究と応用研究の両方に大きく貢献することが期待される。

7 まとめ

これまでナノ加工技術の発展に伴い、複数の高度な技術を組み合わせて様々なナノ流体デバイスの作製が行われてきた。今後は、より多くの機能を備えたデバイスの開発が行われることにより、ナノ流体デバイスが分析化学に限らず、生物学、医療、創薬、材料科学、エネルギー等の様々な分野の発展に貢献することが期待される。

文 献

- 1) Y. Xu : *Adv. Mater.*, **30**, 1870019 (2018).
- 2) J. Yang, Y. Xu : *Chin. Chem. Lett.*, **33**, 2799 (2022).
- 3) Y. Xu, C. Wang, Y. Dong, L. Li, K. Jang, K. Mawatari, T. Suga, T. Kitamori : *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**, 1011 (2012).
- 4) Y. Xu, C. Wang, L. Li, N. Matsumoto, K. Jang, Y. Dong, K. Mawatari, T. Suga, T. Kitamori : *Lab Chip*, **13**, 1048 (2013).
- 5) Y. Xu, N. Matsumoto, Q. Wu, Y. Shimatani, H. Kawata : *Lab Chip*, **15**, 1989 (2015).
- 6) Y. Xu, M. Shinomiya, A. Harada : *Adv. Mater.*, **28**, 2209 (2016).
- 7) Y. Xu, B. Xu : *Small*, **11**, 6165 (2015).
- 8) H. Kawagishi, H. Kawamata, Y. Xu : *Nano Lett.*, **21**, 10555 (2021).

〔大阪府立大学大学院工学研究科 小林 丈〕
〔大阪公立大学大学院工学研究科 許 岩〕