エレクトロスプレー・デポジション法による マイクロ・ナノパターンニング

山 形 豊*

1. はじめに

微細なパターンを基板上に形成する技術は極めて広範に必要とされている。特に半導体の製造技術分野においては、フォトリソによるマスキングの手法により主に金属や酸化物・窒化物などの無機物の薄膜をパターンニングする技術が極めて発達しており、100 nm 以下の線幅もすでに実用に供されているのは周知の事実である。これらのパターンニングに用いられる手法としては、真空蒸着（抵抗加熱式、電子ビーム式、スパッタリングなど）による薄膜材料の形成とパターン形成されたフォトリソによるエッチング（ドライ、ウェット）が主なものである。

一方で、合成有機高分子、有機物、生体高分子（蛋白質、DNA など）の無機物以外の材料を用いた微細なパターンニングの手法についてはかなり事情が異なっている。これらの材料は一般的に熱や真空中に弱く、真空蒸着のような手法が利用できないだけでなく、フォトリソなどのマスキング材料を上面に塗布した場合に剥離が不可能になる場合が多い。さらに、ドライ・ウェットを問わずエッチングのような強力な化学反応によって変性してしまう物質も多く存在する。そのためこうした、有機物質・生体高分子等のパターンニングには、スクリーンプリンティング、ス泼ティング、コンタクトプリンティングなどの手法が利用されている。また、薄膜の形成方法も、スピンコート法やブレード法、スプレー法などが利用されており薄膜の形成精度、パターンの形成精度の点で前記の無機材料のパターンニング技術とは大きく異なっている。これらの比較を表1にまとめる。

著者らは、当初は蛋白質などの生体高分子をチップ化する目的でエレクトロスプレー・デポジション法（ESD 法）の研究開発を行ってきた。この方法は、静電気力によるスプレーで形成される微細なパーティクルを静電気の力を利用したステンシルマスクによってパターンニングするという方法で、常温・常圧にて実施可能なため多くの蛋白質などでも変性させることなくパターンニングが可能であるという特長を持つ。本稿では、ESD 法にて形成された各種有機・生体高分子材料の微細パターン事例について紹介する

表1 有機・生体高分子のパターンニング法の比較

	有機/生体高分子	無機物質
薄膜形成法	スピンコーティング、ブレード塗布、スプレーコーティング、引き上げ法	真空蒸着（抵抗加熱、電子ビーム、スパッタリング）、CVD、スピンコート
パターンニング法（除去加工方式）	フォトリソ（限定的）、ステンシルマスク+ドライエッチング	フォトリソマスク+エッチング（ウェット、ドライ）
パターンニング法（付着加工方式）	スクリーンプリンティング、コンタクトプリンティング、ス泼ティング、インクジェット、ステンシルマスク、光/電気化学合成	ステンシルマスク、フォトリソ（リフトオフ）

と共にこの手法の応用の可能性について述べる。

2. 有機合成高分子・生体高分子のパターンニング

生体高分子である DNA や蛋白質をパターンニングする手法は、DNA マイクロアレイや蛋白質チップの製造手法としてさまざまな研究がなされている。DNA マイクロアレイの分野では、DNA 自体が化学的に容易に合成可能であるという特長を利用し、光化学反応や電気化学反応を利用して目的のスポット上に直接合成する手法が良く知られている¹⁾。また万年筆のペン先のような器具で液滴をデリバリーする手法（ス泼ティング）も簡易な手法として広く利用されている²⁾。さらに、比較的柔らかいシリコンゴムなどの素材に微小な凸部を形成しサンプルを転写するマイクロコンタクトプリンティングと呼ばれる手法³⁾やインクジェット法もいくつかの報告例⁴⁾がある。エレクトロスプレー・デポジション法は、こうしたバイオチップの形成手法として Morozov らにより提案された⁵⁾。著者らは Morozov らの協力の下に ESD 法によるバイオチップの形成手法、マイクロ・ナノパターンニングの形成手法について研究を行っており、ガラス等のマスクを利用することで数百～数十 μm 程度の分解能が得られることを実証している。またさらに、MEMS 技術による微細ステンシルマスクにより 2 μm ライン・スペースの分解能が得られることが判明している。

* Yamagata, Yutaka
(独) 理化学研究所 中央研究所 大森素形材工学研究室
和光市広沢 2-1 (〒351-0198)
2005.5.6 受理

3. エレクトロスプレー・デポジション法 (ESD 法)

図1にESD装置の構成を示す。サンプルは、細い先端(〜50 μm)を持つガラス等のキャピラリー内に収められ、サブストレートとの間に数千Vの電圧を印加される。これによりサンプルが静電気力によりスプレーされ、微細な液滴(〜1 μm 程度とされている)を形成する。微細な液滴は表面積が体積に比べ非常に大きいため短時間のうちに蒸発し、微細な帯電したパーティクルとなる。これらのパーティクルは静電気力により基板にひきつけられ堆積する。この際に、絶縁性のマスクを基板上に設置すると、絶縁性物質はスプレーにより容易に帯電し、その電荷は短時間では消失しないため、静電的な反発力により帯電したパーティクルの着地を妨げる。この効果により、絶縁性マスクにはスプレーされた物質がほとんど付着せず、導電性のあるサブストレートのみに堆積物が集中しパターンニングされる。この際の捕集効率を高めるために、ガードリングやコリメータ電極などの補助電極を使用することで、80〜90%のサンプルをサブストレート上のスポットへ再捕集することも可能である。

この一連のESDのプロセスは、通常は常温常圧、大気中にて実施されるため、スプレーされたサンプルへのダメージは非常に少なく、有機高分子などはもとより蛋白質やDNAなどの生体高分子においても80%以上の活性を保ったままデポジットされているとの報告もある。デポジットされたサンプルは、その条件やサンプルの性質により図2に示すよう微細なパーティクル状あるいはファイバー状の形状を取ることが知られている^{6)~8)}。合成高分子からファイバーを形成する手法は特にエレクトロスピンングと呼ばれている。

図1 エレクトロスプレーデポジション装置の構成

4. パターニング実験

4.1 ガラスマスクによるパターニング

微細なパターニングをESD法にて実現するには、絶縁物から形成された微細マスクの製造法と構造が重要である。ガラスは、絶縁性が高く、機械的強度も高いためマスクとして非常に優れた材料である。図3上にアブレイシブジェット法により加工された微細孔(直径約200 μm)を324個持つガラスマスクの顕微鏡写真を示す。ガラスの厚さは約100 μm である。図3下は、ESD法により形成されたたんぱく質のドット(直径約120 μm)を示している。ガラス基板にアブレイシブジェット法によりパターニング

図2 ESD法により形成されたデポジットの微細構造
(左: α -lactalbuminにより形成されたパーティクル状構造, 右: polyethyleneoxideにより形成されたナノファイバー)

図3 ガラスマスクを用いたたんぱく質の微細スポット形成

する場合の分解能は $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度が限界と考えられ、これ以上の微細パターンニングには異なる手法が必要である。

4.2 MEMS プロセスによる微細マスクによるパターンニング

より微細なパターンを形成する手法としては、光硬化性樹脂による方法⁹⁾などがすでに提案されているが、より微細なパターンを形成するため SiN 薄膜を利用した手法を用いた^{10), 11)}。

図4に SiN 薄膜による微細マスクの形成プロセスを示す。シリコンウエハー表面に形成された SiN 薄膜（厚さ約 170 nm ）を利用し、シリコンの KOH による異方性エッチングと SiN のドライエッチングを組み合わせた手法によりマスクを形成した。この方法によればサブミクロンのマスクを形成することも原理上は可能である。

図5にはライン状のマスクとそれによるデポジットの形成例を示す。基板には ITO コートされたガラスを用い、蛍光ナノビーズ（直径約 50 nm ）をサンプルとしてスプレーした。マスクの観察は走査型電子顕微鏡を、スプレーされたサンプルの観察は蛍光顕微鏡を用いている。図5下は形成されたマスクの形状を示しており、上はデポジットされたパターンの蛍光顕微鏡画像である。最も小さい $2\text{ }\mu\text{m}$ ライン/スペースのパターンも転写されていることがわかる。

さらに、図6には、約 $80\text{ }\mu\text{m}$ 長さ約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の長方形のマスクを用いて同様のパターンニング試験を行った結果を示す。同様に、マスクのパターンが基板上に転写されていることがわかるが、中央部がやや糸巻き状に狭くなっていることがわかる。この形状は、静電気力の形状効果により発生するものと考えられ、同様の形状がガラスマスクを用いた場合でも確認されている。このことは、 170 nm の厚さの SiN 薄膜にて形成されるマスクが、静電気力による反発効果を発揮してパターンニングが実施されていることを示唆するものであり、マイクロ～ナノメートル領域においても静電気力により微細なパターンニングの制御が可能であることを示すものと考えられる。

図4 窒化シリコン (SiN) による微細ステンシルマスクの形成法

5. 考察とまとめ

ESD 法と微細な絶縁体からなるステンシルマスクを利用することにより、生体高分子などのさまざまな物質をパターンニングする手法について紹介した。ガラスを用いたマスクを利用することで、分解能が $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度までのパターンニングが可能であり、さらに MEMS プロセスを利用した

図5 窒化シリコン微細マスクによるマイクロパターン形成例（上：蛍光顕微鏡によるデポジット画像，下：SEM によるマスクの画像）

図6 長方形マスクによるパターンニング実験結果

微細 SiN マスクを利用することで 2 μm ライン/スペースまでのパターニングが可能であることが判明した。このような微細パターニングは、ウェットなパターニングプロセスであるインクジェット法、スポッティング法、スクリーンプリンティング法などでは極めて困難と考えられ、乾燥したナノパーティクルを静電気力によりパターニングする ESD 法の大きな利点と考えられる。

ESD 法による微細パターニング技術は極めて広範囲な応用が考えられる。すでに報告されているように、たんばく質チップ等のバイオチップの形成手法として有効であることは明らかであり、従来の 96 穴マイクロタイタープレート等を用いたアッセイと同程度の感度が ESD 法により形成された 150 μm 程度のスポットにて実現可能であることが示されている¹²⁾。また、非接触にて微細なパターニングが実現可能であるという観点から直接液滴を塗布することが困難なマイクロ構造体、MEMS デバイス等へのたんばく質などの機能性物質のパターニングが可能であることも報告されている¹³⁾。さらに、生物・医学研究に用いられる各種基板のコーティング、パターニングにも応用可能であると考えられる。電子デバイスやディスプレイデバイス関連では、高分子系の有機色素や EL 向け発光物質のコーティング・パターニングにも応用できると考えられる。さらに一般化すれば、真空蒸着などの加熱・真空プロセスに耐えられないほとんどの材料をパターニング・コーティングする新しい手法としてさまざまな応用が期待できると考えられる。

謝 辞

本研究の実施にあたり、エレクトロスプレー・デポジション法装置の開発は(株)フューエンス代表取締役井上浩三氏をはじめとする担当者の方々、デポジットの微細構造の解析は東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 谷岡明彦教授ならびに研究室の方々、MEMS 技術による微細マスクの形成は、東京大学生産技術研究所 金範俊助教授ならびに研究室の方々のご助力をいただいております。各位のご協力に謝辞を表します。

参 考 文 献

- 1) Affymetrix 社の Web ページ <http://www.affymetrix.com/>
- 2) Haab, B. B., Dunham, M. J. and Brown, P. O.: *Genome Biol.*, **2**(2) (2001)
- 3) A. Bernard, E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, H. R. Bosshard, and Biebuyck, H.: *Langmuir*, **14**(9), pp.2225-2229 (1998),
- 4) Lemmo, A. V., Fisher, J. T., Geysen, H. M. and Rose, D. J.: *Anal. Chem.* **69**, 543 (1997)
- 5) Morozov, V. N. and Morozova, T. Y.: *Anal. Chem.* **71**, 1415 (1999)
- 6) 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形 豊, 井上浩三: 高分子論文集, **59**(11), 706 (2002)
- 7) 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形 豊, 井上浩三: 高分子論文集, **59**(11), 710 (2002)
- 8) Uematsu, I., Matsumoto, H., Morota, K., Minagawa, M., Tanioka, A., Yamagata, Y. and Inoue, K.: *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, **269**, 336 (2004)
- 9) Kim, G., Kim, B. J. and Brugger, J.: *Sensors and Actuators*, **A 107**, 132 (2003)
- 10) Kim, J. W., Yamagata, Y., Kim, B. and Higuchi, T.: 17th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS 2004 TECHNICAL DIGEST, IEEE Robotics and Automation Society, 625 (2004)
- 11) 山形 豊, 金 俊完, 金 範俊, 樋口俊郎, 大森 整, 成形加工シンポジウム'04, 355 (2004)
- 12) Lee, B. H., Kim, J. W., Ishimoto, K., Yamagata, Y., Tanioka, A. and Nagamune, T.: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **36**(11), 1370 (2003)
- 13) Kim, J. W., Yamagata, Y., Kim, B. J., Takeuchi, S. and Higuchi, T.: 7th International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems, **399** (2003, October 5-9)