

低温マイクロプラズマを用いた有機材料の局所的表面改質法の開発

学籍番号 46131 寺嶋研究室 野間由里

【1. 緒言】

近年、マイクロ/ナノテクノロジーの発展を促すサブミクロンスケールのプラズマプロセスが学界や産業界の注目を集めており、世界中でその研究開発が精力的に行われている。本研究で用いる低温マイクロプラズマは大気圧下でもわずかな電力(数 mW)と原料ガスで高密度プラズマを発生できるため省エネルギー、省コスト、高速のプロセスが期待されている。さらに、このマイクロプラズマはプラズマを微小化することによってφ数~数百 μm 範囲内の任意の場所へマスクなしの局所的な 2 次元、3 次元表面改質の実現(局所性)が可能とされている。また、プラズマ熱容量の微小化に伴うプラズマ温度の低温化(氷点下も含む)も可能とされ(低温性)、特に、室温(300 K 程度)付近での数 K の温度変化に敏感な生体高分子を含む有機材料表面の局所表面改質をする際の温度精密制御への応用が大いに期待される。

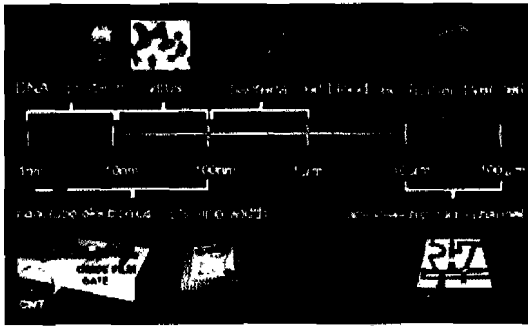


図1. スケールマップ

この低温マイクロプラズマの優位性を活かした応用先の一つとしてバイオセンサー分野が挙げられる。特に、次世代のバイオセンサーは、ポータブル且つ安価な有機材料を基板材料として、たんぱく質・DNA 等のそれ 1 分子自身がセンサー機能を持つ生体高分子をその有機基板上に局所的に固定することが望まれている。局所的と言っても、固定する目的の生体高分子によってそのサイズは変わる。例えば Lab-on-a-chip に DNA やタンパク質を集合体として一箇所に複数固定する場合は反応場の大きさは流路幅に対応して数十 μm ~数百 μm 四方である必要があるが、集合体ではなく、生体高分子を個別に固定する場合は反応場の大きさはその生体材料の大きさに依り、1 μm 四方を切る必要がある(図 1)。また、次世代バイオセンサーは機能の種類を複数化(数十チャンネル~)することによって、一度の測定で多くの情報を得ることを目指している。

生体高分子を有機基板上に失活させずに固定するには、基板表面の微小領域の生体適合性や親水性を向上させる等、固定する生体高分子に応じて適切な反応場を局所的に作製(表面改質)する必要がある。微小領域の表面加工において、半導体デバイスならばフォトリソグラフィが非常に有効な手段である。しかしながら、リソグラフィ技術は局所反応場の作製を行うには適切ではない。なぜなら①マスク作製・レジスト

塗布・露光・表面処理・アッシングと多段階の工程を経るために時間がかかる、②アッシングの際、作製した局所反応場を荒らす可能性がある、③複数の異なるチャンネルを任意の場所に局所的に作製するのは操作上困難などの問題が残されているからである。

以上を背景として、本研究では低温マイクロプラズマの高反応性に加え、局所性と低温性という優位性に焦点を当て、次世代のバイオセンサーのように熱に敏感な有機材料上に微小領域反応場の作製が必須な分野において基盤技術となる、有機材料の局所的表面改質法を開発することを最終目的とする。具体的には、まず低温マイクロプラズマを発生し、その物性を調べる。次に有機材料表面に窒素官能基を低温マイクロプラズマで表面修飾することによって水分子の吸着性を向上させる局所的反応場(直径数百 μm)を作製した。また、作製した局所的反応場の物性を調べ、その上で局所的反応場としての有効性を評価した。

【2. 実験方法】

図 2 に本研究で用いた低温マイクロプラズマ発生システムの概略図を示す。発生システムは電源系・チャンパーマイクロプラズマトーチ・気体冷却器・ロータリーポンプから構成されている。マイクロプラズマはチャンパー内トーチの先端の石英管内で発生し、石英管外へ噴出する。石英ガラス管内に挿入したステンレスワイヤをドライブ電極とし、石英ガラス管の周りの導電性ペーストをアース電極とした。尚、有機材料局所表面処理の際にはマイクロプラズマの対面に基板ホルダーを設置し、マイクロメータでトーチ先端から基板までの距離 d を調節した。

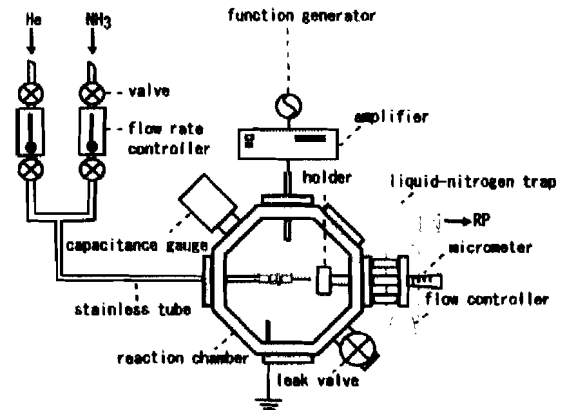


図2. 実験装置概略図

以下の表 1~3 に(A)~(C)の実験で用いた低温マイクロプラズマの具体的な実験条件を示す。また、原料ガスとして NH_3 と He の混合気体を用いており、マイクロプラズマを発生させる雰囲気は $\text{NH}_3 : \text{He} = 1:10$ となっている。

【表 1.全実験共通実験条件】

圧力 [Torr]	有機材料の種類	STW素子の共振周波数 [MHz]
720	500	300

【表 2.(A) で用いた実験条件】

圧力 [Torr]	有機材料の種類	He 流量 [sccm]	NH ₃ 流量 [sccm]
1.4~1.9	7	200	5 ~ 10

【表 3.(B),(C) で用いた実験条件】

有機材料の種類	圧力 [Torr]	He 流量 [sccm]	有機材料の厚さ [nm]	処理時間 [sec]	STW素子の共振周波数 [MHz]
PPS	1.6	10	200	5	4 ~ 8

(A) NH₃/He-低温マイクロプラズマの物性測定

有機材料の窒素官能器表面修飾に重要な役割を果たす NH ラジカルの発光スペクトル (336 nm) の印加電圧依存性、NH₃ 流量依存性を発光分光分析により測定し、NH₃/He-低温マイクロプラズマの物性測定をした。一般的に圧力が高く、粒子同士の衝突が多い系ではガス温度は回転温度に近くなるとされる[1]。そこでプラズマ中の N₂ 分子 2nd positive band (C³Πu-B³Πg) の振動エネルギー準位 (0, 2) 間の遷移に伴う発光のスペクトル測定より N₂ 回転温度を求め、ガス温度を推測した。

また、NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力を求めるために、電荷 - 電圧測定を行った (表 2 で印加電圧 1.9 kV, NH₃ 流量 5 sccm)。測定より得られたリサーチ図形の面積から消費電力を求め、NH₃/He-低温マイクロプラズマの電子温度及び電子密度を算出した。

(B) 被表面修飾有機材料の表面分析

NH₃/He-低温マイクロプラズマで表面改質された Si ウエハ上のプラズマ重合スチレン膜 (PPS) の表面を XPS で表面分析した。具体的には表面修飾した窒素や酸素の原子濃度を調べるために C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} のスペクトル測定を行った。

また、NH₃/He-低温マイクロプラズマで表面改質した PPS 膜において表面改質の局所性を視覚化するために、300 μm 間隔で N_{1s} と O_{1s} の信号強度を測定し、その結果をマッピングした。そして処理効果の距離依存性 (d = 4, 6 mm) と処理時間依存性 (t = 1, 10 sec) を調べた。さらに、電子取り出し角度を変化させることによって各被改質試料に対して非破壊で深さ方向分析を行った。

(C) PPS 被膜 600MHz STW 素子による NH₃/He-低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定

STW 素子は素子表面に接した物質の弾性的・電気的変化を実時間で高感度に検出するものである[2]。素子の感度は素子の面積の大きさに反比例するので、素子が小さくなるほど素子表面の重量増加によつての共振周波数の減少率が大きくなり、感度が良くなる。特に近い将来、主流になる GHz オーダーの STW 素子上に反応場を作製するにはマイクロプラズマを用いることが適当であると言える。そこでプラズマ重合スチレン膜で被覆された表面弾性波 (Surface Transverse Acoustic Wave; STW) 素子を処理時間や距離をパラメータとして NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理し、素子の共振周波数変化を *in situ* で測定した (相対湿度 RH~0%)。そこから N, O 修飾による重量増加分を計算した。実験に使用した STW 素子の詳細を以下の表 4 に示す。

【表 4. 実験使用 STW 素子の特性】

共振周波数 [MHz]	素子表面積 [cm ²]	STW素子の厚さ [nm]
600	5.2 × 10 ⁻²	60~70

また、被処理素子の RH% における共振周波数変化測定により吸着水分重量を計算し、XPS による結果と併せて NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理による有機材料表面への水分子吸着性向上効果の考察をした。

【3. 実験結果と考察】

(A) NH₃/He-低温マイクロプラズマの物性測定

発光分光分析により、印加電圧を増加し (1.4 kV → 1.9 kV)、NH₃ 流量が減少する (10 sccm → 5 sccm) ほど NH ラジカルの発光強度は増加した (図 3 (a), (b))。この傾向は、印加電圧の増加に伴い、NH₃ 一分子に衝突する高エネルギー電子の数が増加し、分解反応が促進されたことと、NH₃ 流量の減少に伴い、ペニング効果が効率的に起こることによると考える。

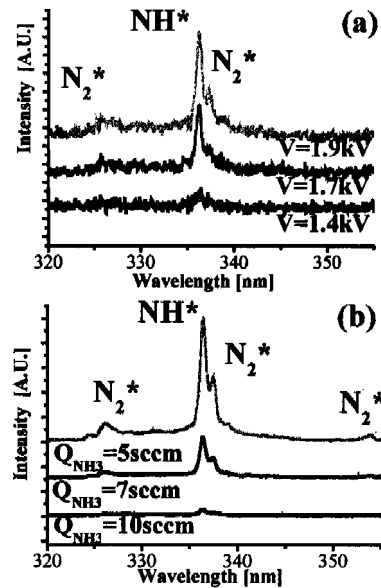


図 3. NH ラジカル発光分光スペクトルの (a) 印加電圧依存性 (b) NH₃ 流量依存性

次に、プラズマ中の N₂ (C³Πu-B³Πg) 発光スペクトル測定より得られたのスペクトル強度分布をあらかじめある温度を仮定して計算された理論値のスペクトル強度分布と比較した結果 (図 4)、本研究における NH₃/He-低温マイクロプラズマガス温度は T_g ≒ T_r ≒ 290 K (誤差 ± 20 K) となった。室温付近であるため、有機物表面改質の際、熱的ダメージの低減が期待される。

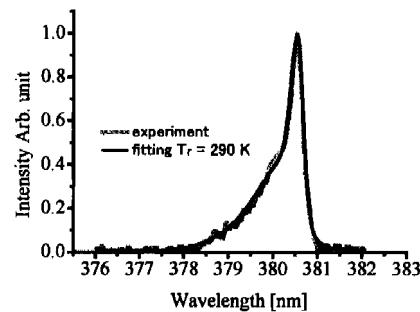


図 4. NH₃/He-低温マイクロプラズマの N₂ (C³Πu-B³Πg) 発光スペクトルのフィッティング

また、 NH_3/He -低温マイクロプラズマの消費電力は 6.2 mW、電子温度は 10 eV、電子密度は時間的・空間的に平均して 10^8 cm^{-3} オーダーとなった。

(B) 被表面修飾有機材料の表面分析

表 4 の XPS による C_{1s} 、 N_{1s} 、 O_{1s} のスペクトル測定の結果より、表面改質の際にトーチ先端から基板までの距離 d が小さくなるほど、そして処理時間が長くなるほど窒素、酸素官能基表面修飾の割合が増加することも明らかになった。

【表 2.(A) で用いた実験条件】

処理時間 (sec)	距離 (mm)	C_{1s} (%)	N_{1s} (%)	O_{1s} (%)
4	1	90.52	1.35	8.13
4	10	81.65	5.64	12.71
6	10	90.32	1.71	7.97

酸素はマイクロプラズマ処理の際に有機材料内に残っていた水分やチャンパー内残留酸素が分解したり、処理後に大気中で残留ラジカル酸素が反応したりすることによって混入したと考えられる。

マッピングの結果(図 5)、 $d = 4 \text{ mm}$ 、 $t = 1, 10 \text{ sec}$ の条件での処理において窒素官能基はマイクロプラズマトーチ先端の石英管内径に相当する直径 $500 \mu\text{m}$ の円の範囲程度に局所的に修飾されていることが示唆された。また、酸素官能基修飾範囲の方が窒素官能基修飾範囲に比べて広がるのが速いことがわかった。これは C-O や C=O などの酸素を含む分子間結合エネルギーの方が C-N など窒素を含む分子間結合エネルギーよりも低く、安定であることに起因すると考える。

さらに、角度解析の結果から窒素官能基の深さ方向修飾は 2~3 nm 程度であり、極表面にしか修飾されていないことがわかった。

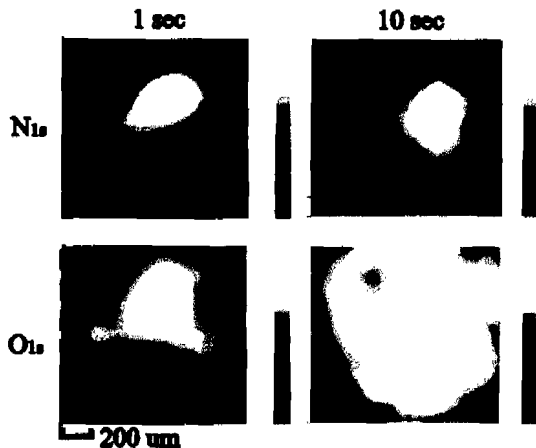


図 5. N_{1s} と O_{1s} の信号強度 ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 1, 10 \text{ sec}$)

(C) PPS 被膜 600MHz STW 素子による NH_3/He -低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定

共振周波数シフト Δf は処理時間にほぼ比例して減少し、また、トーチ先端から素子表面までの距離が短くなるほどその比例係数は小さくなることが明らかになった(図 6)。

STW 素子は表面を均一に処理できないと信号を正しく検出できないことから十分に長い処理時間をとって測定を行い、処理時間 0 sec の時の Δf を 0 に固定した線形近似直線をひくことによって処理時間が短いときの Δf を推測する。その結果、 $d = 4 \text{ mm}$ 、 $t = 1 \text{ sec}$ 処理で N_2O が $\phi 500 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲に局所表面に修飾されることによ

って $\Delta f = 1.52 \times 10^3 \text{ Hz}$ 変化すると推測される。600 MHz STW 素子では 1 cm^2 に 2.75 pg の重量増加があると、1 Hz 減少する[3]ので、 $\Delta f = 1.52 \times 10^3 \text{ Hz}$ の変化は $8.1 \sim 11.6 \text{ pg}$ の N_2O 修飾による局所表面反応場を作製したことに対応する。

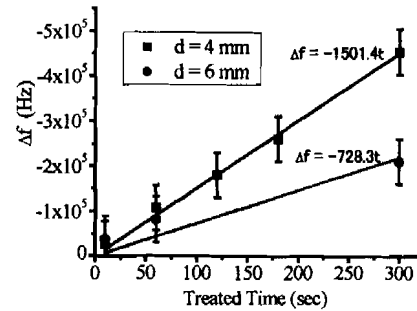


図 6. NH_3/He -低温マイクロプラズマによる共振周波数シフト

さらに、RH9%中での被処理素子の共振周波数変化測定により吸着水分重量を計算した結果、 $d = 4 \text{ mm}$ 、 $t = 300 \text{ sec}$ 処理では未処理のものと比較し、水分子吸着量が 2.63 倍になった。つまり、 $d = 4 \text{ mm}$ 、 $t = 1 \text{ sec}$ の NH_3/He -低温マイクロプラズマ処理によって作製した局所表面反応場 ($\phi 500 \sim 600 \mu\text{m}$) においても水分子吸着量が 2.63 倍になると考えられ、水分吸着率を向上させる局所的反応場の作製が示唆された。実際には、1 sec 処理でも均一に処理ができる、素子サイズをさらに縮小した共振周波数が GHz オーダーの STW 素子で検証する必要がある。

[4. 結論]

大気圧付近 (720 Torr) で NH_3/He -低温マイクロプラズマを発生し、有機材料表面に窒素官能基を表面修飾することによって親水性を持つ局所的反応場を作製した。

XPS によって被処理 PPS 膜の局所反応場の 3 次元解析を行った結果、直径数百 μm 、深さ方向 2~3 nm に窒素官能基が局所修飾されていることがわかった。

本研究のマイクロプラズマを用いた PPS 被膜 STW 素子の表面処理では、PPS 膜表面に局所的 ($\phi 500 \sim 600 \mu\text{m}$) に pg オーダーの表面反応場プロセスを実現した。作製した局所表面反応場は水分の吸着性が向上していると考えられ、今後マイクロサイズの湿度センサーとしての応用が期待できる。

今回は XPS や STW 素子にて表面物性を測定するために検出限界を考慮して $\phi 500 \mu\text{m}$ の低温マイクロプラズマを使用したのが、現在 $\phi 20 \mu\text{m}$ の低温マイクロプラズマの発生に成功している。例えばこれを用いて同様の処理を行い有機材料表面に $\phi 20 \mu\text{m}$ 程度の疎水性局所表面反応場を作製すれば、1 個の動物細胞 (平均サイズ $20 \mu\text{m}$) の局所表面反応場への吸着性を向上させることができる。

さらに、用途に合わせて機能の異なる局所反応場を多数、一有機基板上に作製すれば、一度の測定で多くの情報を得られる多機能集積バイオセンサーの高速プロセスが実現可能となるだろう。

[5. 参考文献]

[1] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J. M. Pouvesle, J. Phys. D: Appl. Phys., 33, 1493-1498, (2000)
 [2] S. Shiohara and J. Kondoh, 電子情報通信学会論文誌, J78-C-I, 11, 573, (1995)
 [3] Japan Radio Co., Ltd, Laboratory (private communication, Dec, 2005)