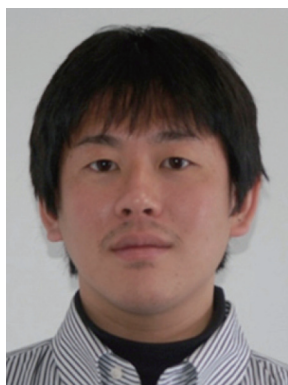


## 自己組織化微細構造をマスクに利用した、超撥水・超親水シリコン微細構造の作製と濡れ挙動解析

千歳科学技術大学<sup>1</sup>，東北大学 WPI 原子分子材料科学高等研究機構<sup>2</sup>，東北大学 多元物質科学研究所<sup>3</sup>，JST-CREST<sup>4</sup> 平井 悠司<sup>1, 4</sup>，下村 政嗣<sup>2, 3, 4</sup>  
北海道大学 松尾 保孝，大西 広



(左から) 千歳科学技術大学, JST-CREST 平井 悠司  
東北大学 WPI 原子分子材料科学高等研究機構, 東北大学 多元物質科学研究所, JST-CREST 下村 政嗣,  
北海道大学 松尾 保孝, 大西 広



### 1. はじめに

自然界には微細構造により発現された様々な機能性表面があり、これらの構造と機能を模倣することで優れた材料を作製する、バイオミメティクスと呼ばれる研究分野が近年注目を集めている [1]。特に自然界には生体表面の微細構造を利用し、水をコントロールしている生き物が多数存在している。例えば我々の身近な生物で水を微細構造で輸送しているものとしてフナムシがいる [2]。フナムシは鰓呼吸であり、鰓に水分がないと呼吸が出来ないにもかかわらず、水中に潜ってしまうと鰓呼吸が出来なくなり溺れてしまう。そこでフナムシは海岸の水たまりから丁度良い量の水分を鰓に取り込むための特別な機構を有する脚を進化の過程で得ている。フナムシは左右に七対の脚をもっており、そのなかでも 6 本目と 7 本目の脚の表面には毛がライン上に並んだ微細構造を有している (図 1)。この微細構造によって水の濡れ性が強調され、この部分だけ水がよく濡れる表面になっている。そしてこの脚を水たまりに浸けると、脚の微細構造表面を伝って水たまりから鰓に水分を補給することができるよ

うになっている。一方、水を捕集する昆虫としてナミブ砂漠に住む甲虫も有名である [3]。ナミブ砂漠に住む甲虫は背中に親水性と超撥水性のパターン構造を有しており、朝、霧が発生するとその表面の親水性部分に水分をトラップし、大きな水滴を形成させる。ある程度大きくなるとその水滴は親水性領域でトラップできなくなり、超撥水性の部分を転がって口に行き、その水滴を飲んで水分補給していると言われている。これらの表面構造を模倣することで、優れたマイクロ流路や水滴捕集デバイスなどへの応用が可能となる。

作製手法に関しても、自然現象を利用した微細構造作製が可能である。我々は結露した水滴を鋳型とすることで作製可能な高分子ハニカム状多孔質膜について報告している [4][5][6]。ハニカム状多孔質膜は溶媒を製膜する際に生じる結露した水滴を鋳型として利用する高分子多孔質膜であり、その作製手法は非常に簡便で基本的には高湿度下で高分子溶液を塗布・製膜するだけである。図 2 にその表面の電子顕微鏡像と形成メカニズムを示す。固体表面に塗布された高分子溶液は、(1) 溶媒の蒸発、(2) 気化熱による溶液表面の冷却、(3) 溶液表面への水滴の結露、(4) 毛管力による水滴のパッキング、(5) 溶媒蒸発に伴う高分子の析出、(6) 水滴の蒸発、というプロセスが自然に起こ

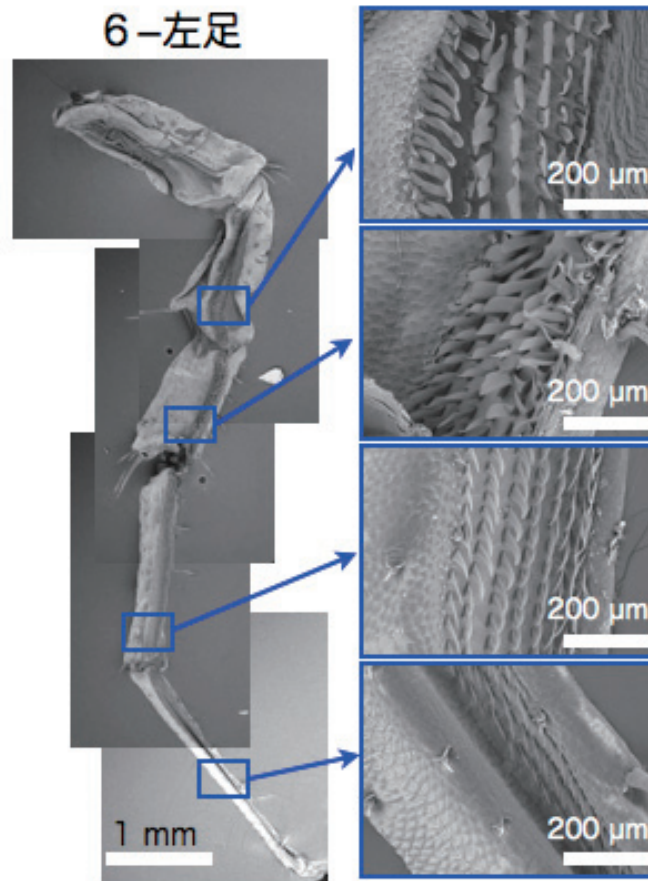


図1 フナムシの左側の6本目の脚の電子顕微鏡像。脚の表面にライン上に配列した毛やペダル状の構造が観察できる。

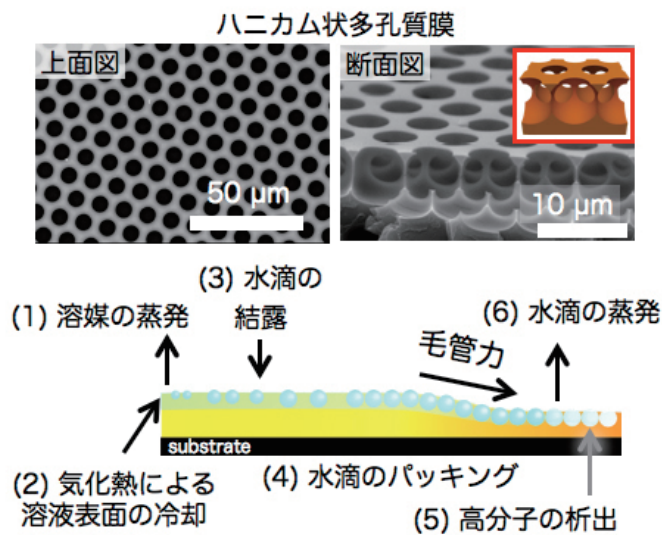


図2 ハニカム状多孔質膜の電子顕微鏡像と形成メカニズム。

り、(5) の高分子が析出する際に水滴を鋳型とすることでハニカム状の高分子多孔質膜が形成する。このハニカム状多孔質膜の形成は、いくつかの条件をクリアすれば様々な材料への応用が可能であり、非常に汎用的な微細構造材料となっている。このハニカム状多孔質膜の上層のみをシリコン基板上に固定化し、シリコン基板のドライエッチング

マスクとして利用することでシリコンの微細構造を形成させることが可能となる [7][8][9]。本報告では自己組織化によって作製可能なハニカム状多孔質膜を利用してシリコン基板を加工し、フナムシの脚に存在する水の吸い上げ機構や、ナミブ砂漠に住む甲虫の超撥水性・親水性パターン表面における水滴捕集に学ぶ、機能性材料を作製した。

本研究の遂行においてシリコン基板への微細加工（ドライエッチング）は必須であった。しかしながら、ドライエッチング装置に関する知識不足や通常のドライエッチングに用いるマスク材料とは異なる多様な高分子材料を用いることから実験に困難が生じることが予測されていた。また、最大の問題点として自身では装置を所有していないという現実があった。そこで、学生時代を過ごした北海道大学が微細加工装置群を共用化していることを頼りに、研究相談を行ったところ内容を十分に把握した上で快くお引き受けいただいた。研究進捗や方向性についての細かいディスカッションから装置担当者との装置特性や運用状況などへのフォローもさることながら、古い装置のために生じるトラブルなどへも適宜対応いただき良い成果を得るに至ったことから、その詳細について報告する。



## 2. 実験方法

### 2.1 ハニカム状多孔質膜マスクの作製とシリコン基板のエッチング

図3 (a) に実験方法のイメージ図を示す。ハニカム状多孔質膜は既報に従い作製した [10]。ハニカム状多孔質膜の材料としてポリスチレン (PSt, Chart 1(a), Mw=280000, Aldrich) と N-dodecylacrylamide と 6-acrylamidehexanoic acid のラジカル共重合体である両親媒性高分子 (1, Chart 1(b)) を重量比 13:2 で混合したクロロホルム溶液 (15mg/ml) を使用した。上記のクロロホルム溶液 10ml を高湿度下 (約 90%) で 15cm × 12cm のガラス基板の上に塗布・製膜することでハニカム状多孔質膜を作製した。作製したハニカム状多孔質膜を 1 分間 UV オゾン処理 (OS2506 型, ヤマト科学株式会社) することで表面を若干親水化させ、ポリビニルアルコール (PVA, Chart 1 (c), 和光純薬工業株式会社) の 1wt% 水溶液を 1000rpm で 120-150s スピンコートした。ス

ピンコートした試料の上面をシリコン基板 (N-type, 結晶面: 100, The Nilaco Cooperation) に押し付けてハニカム状多孔質膜をシリコン基板の上に貼り付けた。その後、90°C のオープンで 10 分程度乾燥させた後、スコッチテープでハニカム状多孔質膜の底面を剥がしとることで、シリコン基板の上にハニカム状多孔質膜の上面のみが残るようにした。ハニカム状多孔質膜の空孔部分に滲んでいる過剰な PVA を脱イオン水で洗浄することで、シリコン基板の上にハニカム状多孔質膜のマスクを作製した。その後、シリコン基板を北海道大学微細加工プラットフォームで提供されている ICP ドライエッチング装置 (SPM-200, Sumitomo Precision Products Co., Ltd.) を用いてエッチングした。その際、エッチングガスとして SF<sub>6</sub>、パッシベーションガスとして C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> を用いた。このとき、エッチングプロセス (5s, SF<sub>6</sub>:50sccm, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>:90sccm) とパッシベーションプロセス (5.5s, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>:140sccm) を交互に繰り返すことによりシリコン基板をエッチングした [11]。

### 2.2 シリコン基板表面の濡れ性パターンニング

上記で作製した試料上に、石英基板の上にクロムを蒸着したフォトマスク (Fig. 5. 挿入図, 合成石英製 1951USAF ターゲット (ネガ), Edmund Optics Japan Ltd.) を直接置き、15 分 UV オゾン処理した。作製した試料はオスミウムコーター (HPC-1SW, VACUUM DEVICE INC.) によってオスミウムコートした後に、FE-SEM (S5200, 3kV, 10 μA, Hitachi) により表面構造解析を行った。表面の元素分析は X 線光電子分光法 (XPS, 10mV, 10mA, JEOL) を用い、Al の K α 線 で 1400-0eV の範囲で測定を行った。また、各シリコン基板における水滴の接触角は自動接触角計 (Drop Master, Kyowa Interface Science Co., Ltd.) を使用して測定した。このとき、シリンジには 28G のテフロンコート針を用いて約 3.0 μl の超純水 (25°C, 18.2M Ω · cm) を基板に接触、または滴下してその接触角を測定した。

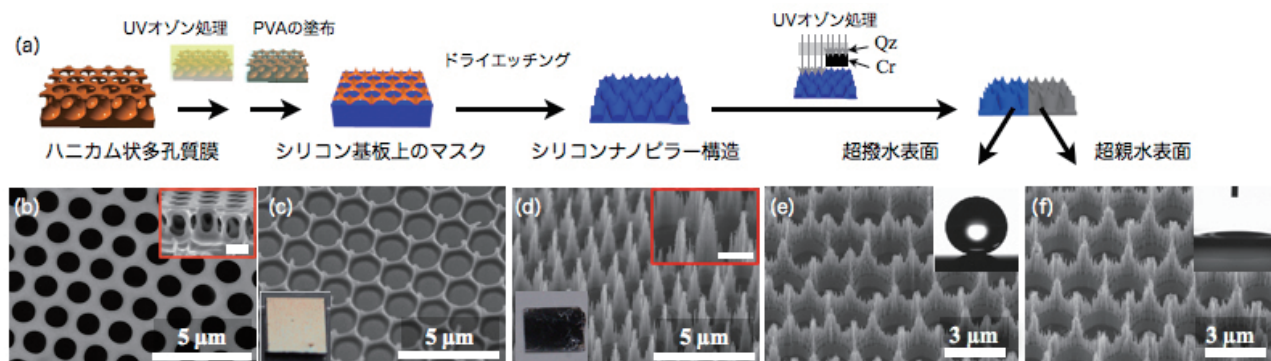


図3 (a) 実験のイメージ図。(b) ハニカム状多孔質膜、(c) シリコン基板上のハニカム状多孔質マスク、(d) シリコンナノピラー構造、(e) UV オゾン処理後の超撥水表面、(f) UV オゾン処理後の超親水表面の電子顕微鏡像。





### 3. 結果および考察

#### 3.1 試料の表面構造解析

図3 (b-f) に作製した各実験段階におけるサンプル表面のFE-SEM像を示す。水滴を鋳型とすることで作製された高分子ハニカム状多孔質膜はハニカム状に空孔が配列した構造を形成していた。またその断面像から、このハニカム状多孔質膜も上層と下層が細い柱上の構造で支えられた2層構造を有していることが確認された。このハニカム状多孔質膜を利用してシリコン基板上に作製されたハニカム状多孔質マスクのFE-SEM像を図3 (c) に示す。ハニカム状多孔質マスク構造は周期的に空孔があり、その部分はシリコン表面が露出していた。さらに、高分子突起構造も形成しており、三次元的な構造がシリコン基板上に作製された。この基板を用いて30分間エッチングを行った結果、マスクとして使用した高分子構造と同様なシリコン微細突起構造が形成した。さらに良く観察すると、マスクの突起構造よりも小さな突起状の構造が数多く形成していた。この小さな突起状の構造は、エッチングの最中に生成してしまったゴミ粒子をマスクとして形成したと考えられる [12]。以上のことからハニカム状多孔質膜の上層をマスクとして用いてシリコン基板をエッチングすることで、階層的な突起構造を有するシリコンナノピラー構造が形成することが明らかとなった。

#### 3.2 試料の水滴の接触角測定と元素分析

作製したシリコンナノピラー構造表面の水滴の接触角を測定した結果、エッチングした試料の接触角は約165度であった。通常のシリコン酸化表面は親水性を示すこ

とから、この試料表面には疎水性の物質が付着していることが示唆される。そこでXPSによりその表面の元素分析を行った(図4)。その結果、エッチング後にはそれ迄の試料表面には存在しないフッ素原子が検出された。このフッ素原子はエッチングの際に使用したパッシベーションガスが試料表面で付着、重合したものと考えられる。通常のドライエッチング後にはマスクを除去するために酸素プラズマ処理等を行う必要があるが、本実験においては、ドライエッチングの際にマスクも同時にエッチングすることで、その高分子マスクの三次元構造をシリコン基板表面に転写しており、最終的に高分子マスクが無くなっているためにマスク除去処理は必要とせず、フルオロカーボンが試料表面に残存・吸着していると考えられる。そこで、シリコンナノピラー構造をUVオゾン処理することで表面のフルオロカーボンの除去を試みた。図3 (f) に処理後のFE-SEM像を示す。処理後においてもその階層的な構造が変わることなく残っている様子が観察された。また、そのサンプル上で水滴の接触角を測定した結果、試料表面は超親水性を示すことが明らかとなった(図3 (f) 挿入図)。一方、フォトマスクで保護された領域はUVオゾン処理後も超撥水性を保っていることも確認された(図3 (e) 挿入図)。XPSによる表面元素分析を行った結果、フッ素原子は完全には除去されなかったが、酸素原子の比率が大きく上昇しており、表面のシリコンは酸化されており、その親水性と表面の階層的な微細構造により超親水性を示したと考えられる(図4)。

#### 3.3 表面濡れ性のパターンニングと水滴挙動の観察

以上の結果から、UVオゾン処理することで試料の表面を超撥水性から超親水性に変えることができることが明らかとなった。そこで、表面濡れ性のパターンニングを試みた。図5にUVオゾン処理による表面濡れ性のパター

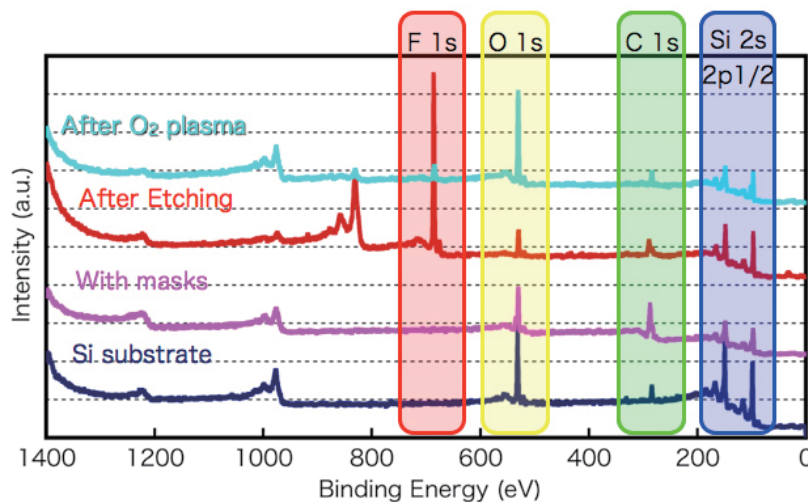


図4 各状態でのXPSによる表面元素分析の結果

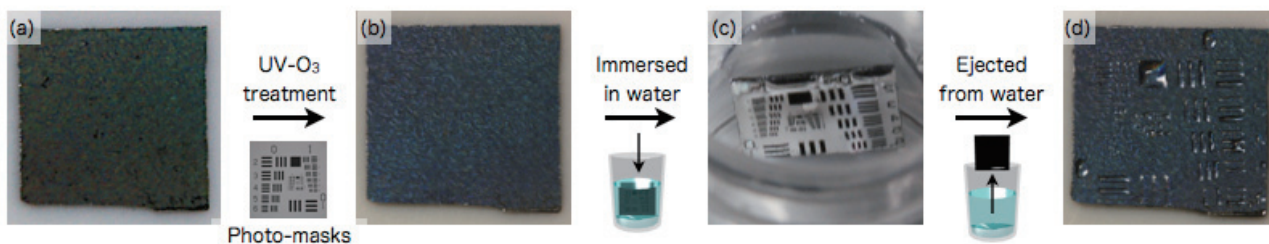


図5 シリコンナノピラー構造の濡れ性パターニング。  
 (a) UV オゾン処理前, (b) UV オゾン処理後, (c) 水に浸漬中, (d) 自ら引き上げた後, の写真.

パターニング前後における写真を示す。フォトマスクを用いてUV オゾン処理を15分間行ったところ、見た目は特に変化しなかった。しかしながら処理した試料を水に浸漬したところ、フォトマスクの影となっていた部分が光をよく反射した(図5(c), 白色光沢部分)。これは処理されていない表面は超撥水性を保持しており、空気を試料表面にトラップしているため、空気-水の界面に大きな屈折率差が生じることでよく光を反射したと考えられる。一方でUV オゾン処理された部分は、光が反射することなく外観の色にも変化がないことから、内部迄水が浸入していると示唆された。その後、この試料を水から取り出すと、処理された部分には水が残り、それ以外の部分は水を弾いていることから超撥水性を保持していることが明らかとなった(図5(d))。以上の結果より、フォトマスクを用いてシリコンナノピラー構造をUV オゾン処理することで超撥水性と超親水性表面のパターニングができることが明らかとなった。

次に、ドット状のフォトマスクを利用してゴミムシダマシのような水滴捕集ができる蚊を確認した。図6にドット状に超親水領域をパターニングしたシリコンナノピラー構造を示す。その基板に水滴を霧吹きによって吹きかけたところ、超親水領域に水滴がトラップされ、時間とともに大きくなっていく様子が観察された。基板表面に付着した水滴は十分な大きさになると表面を落下していることから、ナミブ砂漠に住む甲虫と同様に水滴を捕集することに成功した(図6(c))。

さらに、V字型に超親水領域をパターニングすることで水の輸送に成功した。図7(a)にパターニングに用いたフォトマスクの写真を示す。このフォトマスクを用いてシリコンナノピラー構造の濡れ性をパターニングした後、基板を傾けておき、水滴を滴下した。滴下された水滴は超親水性表面を濡れ拡がって行く様子が観察された。さらに、この基板が傾いていても水滴は濡れ拡がって行く様子が観察された(図7(b))。これは、超親水領域の周りに超撥水領域が存在することで、水が転がり落ちて行くことができず、弾かれてしまうために上方に拡がる超親水領域を濡れ拡がって行くために、横から見ると水滴が登っているように見えるためである。以上の結果から、シリコンナノピラー構造の濡れ性をパターニングす

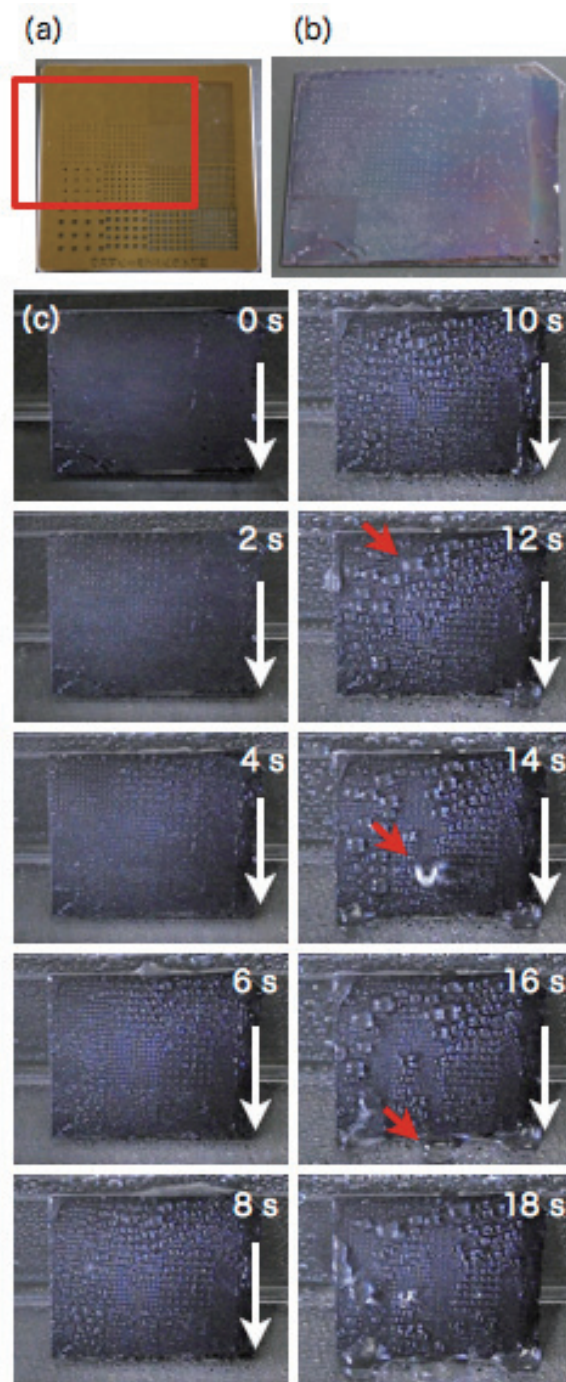


図6 (a) 使用したフォトマスクの写真。赤い線内の部分を利用。  
 (b) UV オゾン処理後に湿らせた状態の写真。  
 (c) 霧吹きで水を吹き付けている時の連続写真。



ることで、水滴の捕集や輸送を可能とする基板の作製に成功した。



#### 4. まとめ

以上の結果より、自己組織化現象を利用することで簡便に作製される高分子ハニカム状多孔質膜を二次加工して得られる、高分子微細構造をシリコンのドライエッチングのマスクとして用いることで、マスクとして用いた高分子

微細構造と同様の突起構造をもった階層的なシリコンナノピラー構造の作製に成功した。また作製されたシリコンナノピラー構造はエッチングの際に使用したパッシベーションガスである  $C_4F_8$  がフルオロカーボンとして残存しており、その微細構造による大きな表面積により濡れ性が增强され、超撥水性を示すことが明らかとなった。さらに、シリコンナノピラー構造はUVオゾン処理することで表面のフルオロカーボンを除去することができ、超親水性を示した。これらの結果を利用することで、任意に超撥水表面と超親水表面をパターン化することに成功した。この濡れ性がパターン化された表面は、パターンのデザインだけで様々な水滴の動きを制御できる可能性を秘めており、優れたマイクロ流路や水輸送デバイス等としての応用が期待される。



#### 謝辞

本研究のシリコン基板加工や表面元素分析は北海道大学において、「文部科学省 ナノテクノロジー・ネットワーク」、さらには「文部科学省 ナノテクノロジープラットホーム」事業を通じた技術的支援を受けて実施されました。他機関かつ通常の微細加工とは少し異なる分野の実験にも真摯に対応していただけたこと、所属を東北大学より千歳科学技術大学（2013年2月）に異動しても研究進捗を滞らせる心配無く同じ環境下で実験できたことは非常に心強く感じられました。心より御礼申し上げます。



#### 参考文献

- [1] F. Xia, L. Jiang, *Advanced Materials*, **20**, 2842, (2008).
- [2] H. Horiguchi, M. Hironaka, V. B. Meyer-Rochow, T. Hariyama, *Biological Bulletin*, **213**(2), 196, (2007)
- [3] A. R. Parker, C. R. Lawrence, *Nature*, **414**, 33, (2001).
- [4] G. Widawski, M. Rawiso B. Francois, *Nature*, **369**, 387, (1994).
- [5] N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijiro, O. Karthaus M. Shimomura, *Thin Solid Films*, **329**, 854, (1998).
- [6] U. H. F. Bunz, *Advanced Materials*, **18**, 973, (2006).
- [7] Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro M. Shimomura, *Macromolecular Symposia*, **295**, 77, (2010).
- [8] Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro M. Shimomura, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 10804, (2010).
- [9] 平井 悠司, 藪 浩, 松尾 保孝, 居城 邦治, 下村 政嗣, *表面科学*, **32**(7), 416, (2011)
- [10] H. Yabu, Y. Hirai M. Shimomura, *Langmuir*, **22**, 9760, (2006).

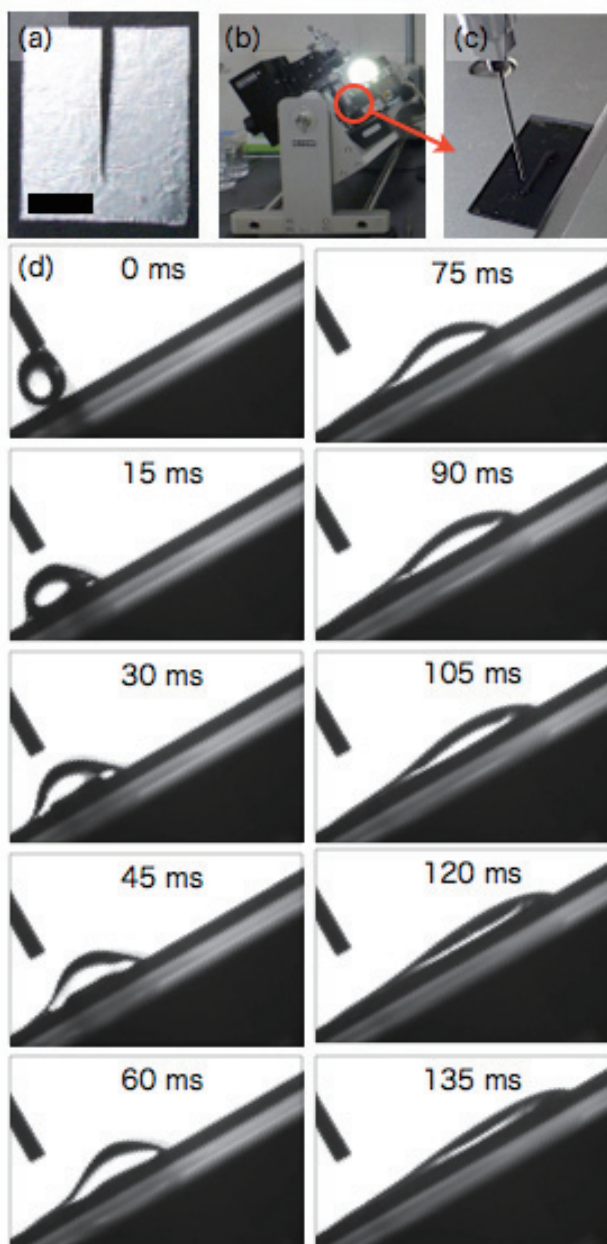


図7 (a) 使用したフォトマスクの写真。石英基板とアルミテープを用いて作製した。(b) 測定の様子の写真。(c) (b) のサンプル部の拡大写真。(d) 水滴落下時の連続写真。15ms 毎に撮影。

[11]A. A. Ayon, R. Braff, C. C. Lin, H. H. Sawin M. A. Schmidt, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 339, (1999).

*Journal of Micromechanics and Microengineering*, **5**, 115, (1995).

[12]H. Jansen, M. Deboer, R. Legtenberg M. Elwenspoek,

(千歳科学技術大学 平井 悠司)



**【お問い合わせ】**

微細加工プラットフォーム

北海道大学

☎ 011-706-9340

E-mail [nanoplat@cris.hokudai.ac.jp](mailto:nanoplat@cris.hokudai.ac.jp)

ホームページ

<http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat/>