

誘電泳動によるナノマテリアル操作技術とデバイス応用

正員 末廣 純也*

Dielectrophoretic Manipulation of Nanomaterials and its Application to Device Fabrication

Junya Suehiro*, Member

The Dielectrophoresis (DEP) is electrokinetic motion of dielectrically polarized materials in non-uniform electric fields. DEP has been successfully applied to manipulation of nanomaterials including carbon nanotubes, metallic nanoparticles and semiconducting nanowires. Under positive DEP force, which attracts nanomaterials toward the higher field region, nanomaterials are trapped in the electrode gap and automatically establish good electrical connections between them and the external measuring circuit. This feature allows us a fast, simple and low-cost fabrication of nanomaterial-based sensors based on a bottom-up basis. This paper firstly presents a theoretical background of DEP phenomena and then reviews recent works of the present author, which were aimed to develop nanomaterial-based sensors, such as a carbon nanotube gas sensor and a ZnO nanowire photosensor, using DEP fabrication technique.

キーワード：誘電泳動，ボトムアップ法，カーボンナノチューブ，センサ

Keywords : dielectrophoresis, bottom up, carbon nanotube, sensor

1. はじめに

1990年代以降，分子・原子レベルでの物質操作と応用を目的とするいわゆる「ナノテクノロジー」が注目を集めるようになった。ナノテクノロジーでは，DNA，タンパク質といった生体関連物質もバイオテクノロジーの流れをくむ形で主要な研究対象となっているが，無機物や有機物などのあらゆる物質が対象になっている点が特徴である。例えば，ナノテクノロジーを代表する物質であるカーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) は，文字通り炭素だけからなるナノスケール物質である。CNTの発見から既に10年以上が経過し，ナノテクノロジーの中核をなす材料として活発な研究開発が続けられている。発見当初は，その合成法が最も重要な研究課題であったが，既に様々な合成法が開発され，大量合成法の確立にも目処が立ちつつある。今後CNTがより安価かつ容易に入手できるようになれば，センサなどの様々電子デバイスへの応用研究が更に加速するであろう。CNTに限らずナノマテリアルのデバイス応用に際してはその操作技術が重要となる。ナノプロセスでは，従来のマイクロプロセスで用いられてきたフォトリソグラフィなどのトップダウン法に代わり，ボトムアップ法が中心になると考えられている。本稿では，ボトムアップ法の一つとして注目を集めている誘電泳動現象を応用したナ

ノマテリアル操作技術の概要とデバイス作製への応用例を紹介する。

2. 誘電泳動現象

静電界を応用した微粒子操作は，既にバイオテクノロジーなどの幅広い分野で実用化されており，それらは電気泳動 (Electrophoresis, EP) と誘電泳動 (Dielectrophoresis, DEP) の2つに大別できる。図1に誘電泳動の概念図を示す。誘電泳動とは，外部電界とそれによって微粒子に誘起される分極電荷の静電的相互作用によって誘起される微粒子の運動を意味している。外部電界 E 中に置かれた半径 a の球形

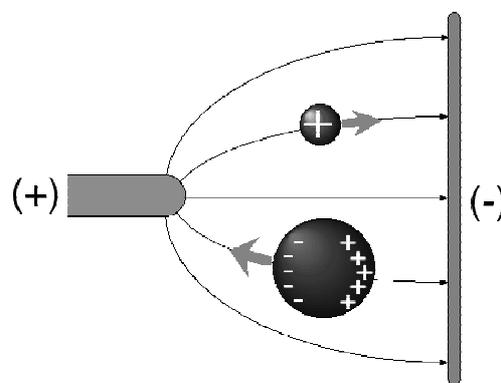


図1 誘電泳動

Fig. 1. Dielectrophoresis (DEP).

* 九州大学

〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Kyushu University

744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

誘電体粒子に作用する誘電泳動力 F_D は次式で与えられる⁽¹⁾。

$$F_D = 2\pi a^3 \epsilon_m \operatorname{Re}[K(\omega)] |\nabla E|^2 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 ϵ_p^* 、 ϵ_m^* は誘電体粒子、周囲媒質の複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon - j(\sigma/\omega)$ である (ϵ : 誘電率、 σ : 導電率、 ω : 外部電界の角周波数)。(1)式から明らかのように、誘電泳動による運動方向は電界の極性とは無関係に電界強度の勾配によって決定されるため、直流だけでなく交流電界を利用することができる。特に高周波電界を使えば電気化学反応を抑制できるので、液体中での操作が基本となるバイオ・ナノマテリアルの操作では大きなメリットとなる。更に微粒子に誘起される分極電荷は自身の物性だけでなく外部媒質の物性や電界周波数に依存するため、微粒子の自己電荷に作用するクーロン力を利用する電気泳動に比べ多用な制御が可能であるという特徴を有している。誘電泳動に関する系統的な研究と理論解析は、1970年代に Pohl によって始められた⁽¹⁾。バクテリアや細胞などのマイクロサイズ生体物質は、初期の研究から既に主な操作対象として取り上げられており、バイオテクノロジーは主要な応用分野の一つであった。(1)式からもわかるように、誘電泳動力を発生させるには空間的に強度が変化する不平等電界を形成する必要がある、その強度と不平等性が大きいほど大きな誘電泳動力を発生できる。Pohl らの初期の研究では、先端が尖った針電極や細いワイヤー電極をサブ mm オーダーのギャップを介して対向させる電極系がもっぱら用いられていた。これらの電極は、身近な材料を使って手作業でも簡単に作製できる長所がある反面、電極のサイズや組み立て精度に限界があるため、大きな誘電泳動力を得るためには電極に印加する電圧を高くする必要があった。ところが、1990年頃から、それまでモノリシック半導体デバイスの微細加工技術として進歩してきたフォトリソグラフィ技術やエッチング技術の誘電泳動用電極への応用が試みられるようになり⁽²⁾、現在ではこちらが主流となっている。微細加工技術を用いることで μm オーダーのギャップをもつ電極(マイクロ電極)が容易に作製できるようになり、数 V 程度の低電圧でも 1 MV/m 程度の高電界が容易に発生できるようになった。さらに、電極が厚さ 100 nm オーダーの金属薄膜であることから、そのエッジ部ではさらに高い電界集中効果が得られる。微細加工技術は、金属や半導体だけでなく、ガラス・プラスチックなどの材料加工にも適用され、サンプル液体の流路や駆動部品などの微細加工技術へ応用されるようになった。その結果、マイクロ加工技術に基づく化学分析システム、アクチュエーター、センサなどの開発を目的とする、 μ -TAS (Micro total analysis system), MEMS (Micro electro mechanical system), Lab-on-a-chip と呼ばれる技術分野が形成されるに到っている。

3. 誘電泳動を用いたナノマテリアル操作技術

近年、ナノマテリアルの操作に誘電泳動を応用する試みが数多く報告されるようになってきている。多くの場合、ナノマテリアルは有機溶媒などの液体中に分散・懸濁させた状態で誘電泳動操作される。Tang ら⁽³⁾は金属針電極先端の電界集中に CNT を誘電泳動によって電界方向に配向させた状態で長さ方向に集積し、長さ cm オーダーの CNT 線維を得ることに成功している。この方法では、最初に捕集された CNT の先端に新たな電界集中部が形成され、この部分に別の CNT が順次集積される。これは一種の自己組織化と言えるであろう。CNT の特徴である高アスペクト比を生かすためには、その配向を制御する必要がある。Prasse ら⁽⁴⁾は、硬化中のエポキシ/CNT の複合材料に交流電界を印加し、図 5 のように CNT を電界方向に配向させ、その導電率や誘電率に 10~20 倍の異方性を持たせることに成功している。また、Yamamoto らによって、高周波電界による CNT の配向は、周波数が高いほど顕著となることが報告されている⁽⁵⁾。Krupke ら⁽⁶⁾は、金属 CNT の誘電率が半導体 CNT よりも大きいことを利用して、金属 CNT のみに誘電泳動力を作用させてこれを分離精製できることを報告している。Yamamoto ら⁽⁷⁾は、高周波電界中では CNT の移動速度がカーボン粒子よりも大きいことを利用して、CNT を分離精製できることを示した。Hermanson ら⁽⁸⁾は、金ナノ粒子を誘電泳動によって集積して直径 μm オーダーで長さが cm オーダーにも達するマイクロワイヤを形成する手法を提案している。Nishijima ら⁽⁹⁾は、高周波電界による CNT の分離精製、配向技術を巧みに利用して CNT を走査プローブ顕微鏡の探針として利用する技術を開発している。Krupke ら⁽¹⁰⁾は、単層 CNT の単一バンドルを誘電泳動によって電極間を橋絡した状態で配向固定しその電気抵抗を四端子法で正確に測定した。

4. 誘電泳動を用いたナノデバイス作製技術

以上見てきたように、誘電泳動はナノマテリアル操作技術として有用であり、今後は単なる操作ではなく、ボトムアップ法によるナノデバイス作製を実現する手段として発展していくものと期待される。筆者は誘電泳動による各種ナノマテリアルをトランスデューサに用いたナノセンサの作製法に関する一連の研究を行っている^{(11)~(16)}。ナノセンサは、CNT などのトランスデューサへのガス分子吸着や光照射などによって生じる電気抵抗変化を利用する。抵抗変化測定のためには、ナノマテリアルがマイクロ電極ギャップ間を橋絡するように集積・固定し良好な電氣的接続を得る必要がある。更に一定の感度を持つセンサを再現性良く作製するためには、ナノマテリアルの集積量を定量し制御する必要がある。誘電泳動集積法による CNT ガスセンサ作製装置の概要を図 2 に示す。同装置は、筆者がバクテリアの迅速検出法として開発した誘電泳動インピーダンス検出装置 (DEPIM)⁽¹⁷⁾をベースにしたものである。フォトリソグラフィによりクロム薄膜の櫛歯型マイクロ電極をガラス

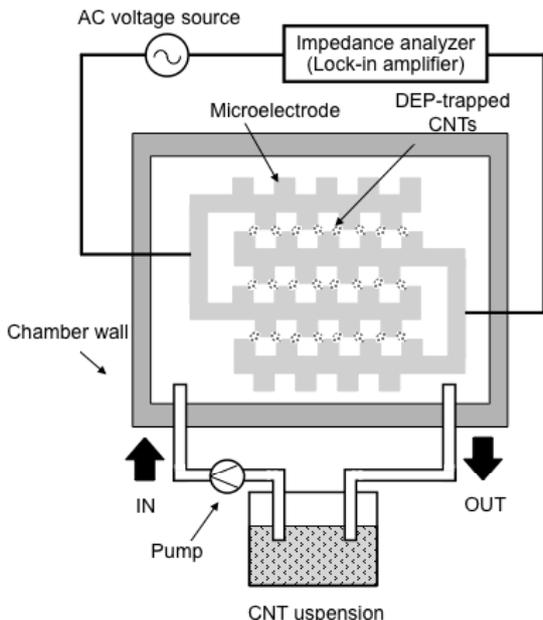


図2 誘電泳動集積法による CNT ガスセンサ作製装置⁽¹¹⁾
 Fig. 2. DEP-based CNT gas sensor fabrication⁽¹¹⁾.

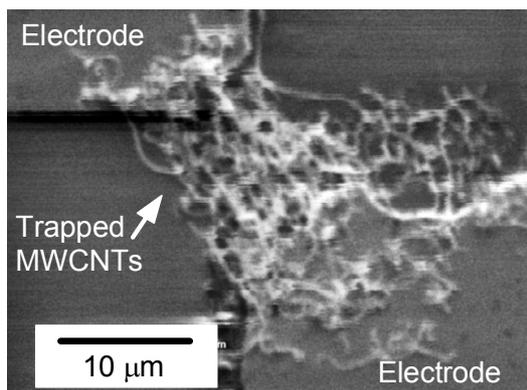


図3 誘電泳動によって電極上に集積された CNT の SEM 像⁽¹¹⁾
 Fig. 3. SEM image of DEP-trapped CNTs⁽¹¹⁾.

基板上に作製した。電極は一辺 $50\ \mu\text{m}$ の矩形凹凸が最短ギャップ長は $5\ \mu\text{m}$ で規則的に並んだ Castle-wall 型のパターンに加工した。誘電泳動に必要な不平等電界はこのパターンと電極薄膜のエッジ部の両方の電界集中効果によって形成される。周波数 100kHz 、振幅 5V の正弦波高周波電圧を印加したマイクロ電極上に CNT 懸濁液を連続的に流しながら誘電泳動集積を行ったところ、図 3 に示すように誘電泳動開始の数分後に、多数の CNT が凸型電極の角対向部に捕集・集積された⁽¹¹⁾。CNT の誘電泳動集積と同時に測定した電極コンダクタンスの経時変化を図 4 に示す⁽¹¹⁾。コンダクタンスは、誘電泳動後の時間経過すなわちより多くの CNT が電極に捕集されるに伴い増加した。このように DEPIM 法はナノマテリアル集積量のリアルタイムモニタリングやセンサ応答の較正に応用可能である⁽¹²⁾。誘電泳動集積法で作

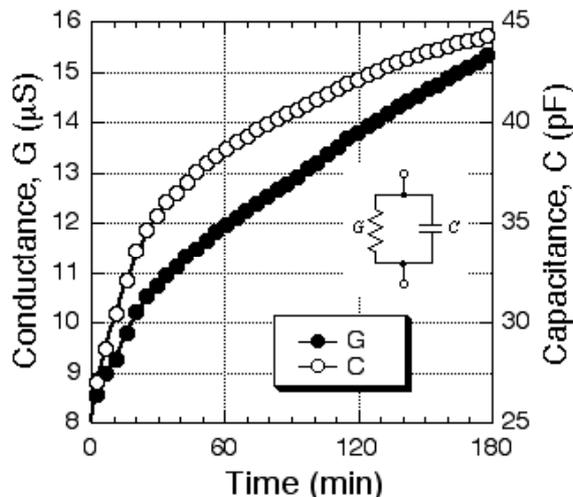


図4 誘電泳動集積過程におけるマイクロ電極インピーダンスの経時変化⁽¹¹⁾⁽¹²⁾
 Fig. 4. Temporal variation of microelectrode impedance during DEP-based fabrication of CNT gas sensor⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

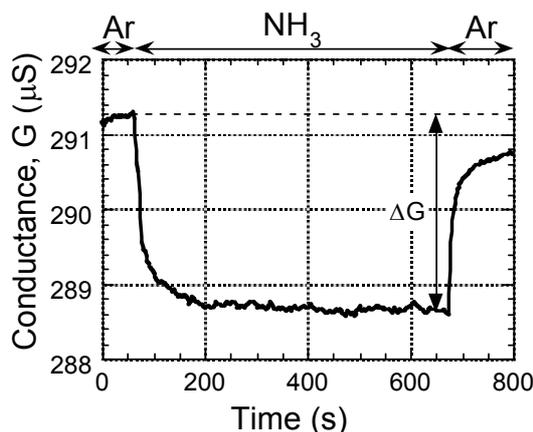


図5 誘電泳動集積法で作製した CNT ガスセンサのアンモニアガスへの応答⁽¹¹⁾
 Fig. 5. Ammonia response of DEP-fabricated CNT gas sensor⁽¹¹⁾.

製した CNT センサを濃度 10ppm の NH_3 ガスに常温で暴露したところ、図 5 に示すようにコンダクタンスは減少した⁽¹¹⁾。同じ CNT センサを濃度 10ppm の NO_2 ガスに暴露すると NH_3 ガスの場合とは逆にコンダクタンスは増加した⁽¹²⁾。還元性の NH_3 ではコンダクタンスが減少し、酸化性の NO_2 では逆に増加していることから、センサに用いた CNT が p 型半導体であることが示唆される。誘電泳動によるナノデバイス作製法の特徴の一つに、多種多様なナノマテリアルやマイクロ電極の材質に適用できることがある。筆者らはこの特徴を生かし、CNT ガスセンサ以外にも、 ZnO ナノワイヤを集積した UV 光センサ (図 6) や⁽¹³⁾、パラジウムナノ粒子を集積した水素ガスセンサの作製に成功している⁽¹⁴⁾。更に、CNT を集積するマイクロ電極の材質を変化させることで、シヨ

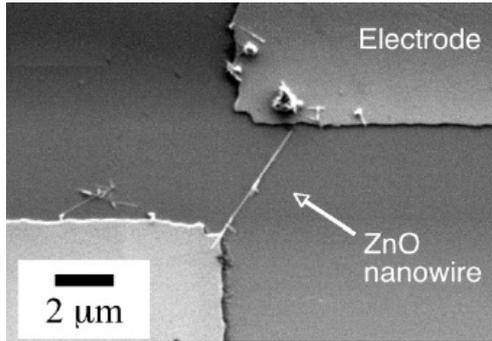


図 6 誘電泳動によって電極上に集積された ZnO ナノワイヤの SEM 像⁽¹³⁾

Fig. 6. SEM image of DEP-trapped ZnO nanowire⁽¹³⁾.

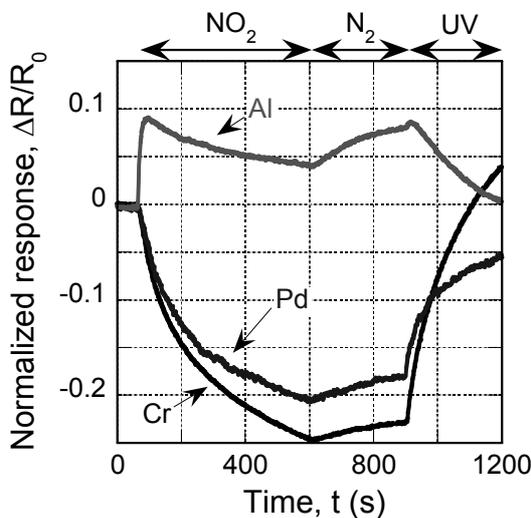


図 7 誘電泳動用マイクロ電極の材質が CNT ガスセンサの NO₂ 応答に及ぼす影響⁽¹⁵⁾

Fig. 7. Response of three CNT gas sensors (fabricated onto Cr, Pd, or Al electrodes) to 1 ppm NO₂⁽¹⁵⁾.

ットキー接合を利用した高感度 NO₂ ガスセンサ (図 7)⁽¹⁵⁾ やパラジウムナノ微粒子の触媒作用を利用した CNT 水素ガスセンサの作製も実現している⁽¹⁶⁾。

5. むすび

誘電泳動操作には、電界を形成するための電極が必要であり、多くの場合フォトリソグラフィーで作製したマイクロスケールの金属薄膜電極が用いられている。従来のフォトリソグラフィではナノスケールのパターンを作製することは困難であるため、ナノパターン形成のためには、ナノ粒子の自己組織化現象を積極的に利用する必要がある。誘電泳動現象は、ナノ粒子に誘起される分極電荷間の相互作用により、そのような自己組織化にも応用可能であることを指摘しておきたい。

(平成 21 年 4 月 8 日受付)

- (1) H. Pohl : Dielectrophoresis, Cambridge University Press, Cambridge (1978)
- (2) M. Washizu, T. Nanba, and S. Masuda : "Handling biological cells using a fluid integrated circuit", *IEEE Trans. Industr. Applic.*, Vol.26, pp.352-358 (1990)
- (3) J. Tang, B. Gao, H. Geng, O. D. Velev, L. C. Qin, and O. Zhou : "Assembly of 1D nanostructures into sub-micrometer diameter fibrils with controlled and variable length by dielectrophoresis", *Adv. Mater.*, Vol.15, pp.1352-1355 (2003)
- (4) T. Prasse, J.-Y. Cavaillé, and W. Bauhofer : "Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment", *Composites Sci. & Tech.*, Vol.63, pp.1835-1841 (2003)
- (5) K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama : "Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis", *Jpn J. Appl. Phys.*, Vol.35, pp.L917-L918 (1996)
- (6) R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Löneysen, and M. M. Kappes : "Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol.301, pp.344-347 (2003)
- (7) K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama : "Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.31, pp.L34-L36 (1998)
- (8) K. D. Hermanson, S. O. Lumsdon, J. P. Williams, E. W. Kaler, and O. D. Velev : "Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions", *Science*, Vol.294, pp.1082-1086 (2001)
- (9) H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasu : "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.74, pp.4061-4063 (1999)
- (10) R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes, and H. V. Löneysen : "Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields", *Appl. Phys. A*, Vol.76, pp.397-400 (2003)
- (11) J. Suehiro, G. Zhou, and M. Hara : "Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.36, pp.L109-L114 (2003)
- (12) J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, and M. Hara : "Controlled fabrication of carbon nanotube NO₂ gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement", *Sens. & Actuators B: Chem.*, Vol.108, pp.398-403 (2005)
- (13) J. Suehiro, N. Nakagawa, S. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, and M. Hara : "Dielectrophoretic fabrication and characterization of a ZnO nanowire-based UV photosensor", *Nanotechnology*, Vol.17, pp.2567-2573 (2006)
- (14) T. Okada and J. Suehiro : "Synthesis of nano-structured materials by laser-ablation and their application to sensors", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.253, pp. 7840-7847 (2007)
- (15) J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, and M. Hara : "Schottky-type response of carbon nanotube NO₂ gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis", *Sens. & Actuators B: Chem.*, Vol.114, pp.943-949 (2006)
- (16) J. Suehiro, S. Yamane, and K. Imasaka : "Carbon nanotube-based hydrogen gas sensor electrochemically functionalized with palladium", *Proc. of IEEE Sensors 2007*, art. no. 4388458, pp.554-557 (2007)
- (17) J. Suehiro, R. Yatsunami, R. Hamada, and M. Hara : "Quantitative estimation of biological cell concentration suspended in aqueous medium by using dielectrophoretic impedance measurement method", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.32, pp.2814-2820 (1999)

末 廣 純 也 (正員) 1961 年 3 月 9 日生。1985 年 3 月九州大学大学院修士課程修了。同年 4 月新日本製鐵(株)入社。1988 年 4 月九州大学工学部助手。現在、九州大学大学院システム情報科学研究教授。主として、静電気応用工学、高電圧パルスパワー工学、電力工学に関する研究に従事。博士(工学)。

