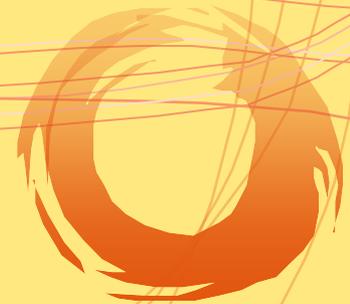


表面応力を利用した センシング技術

吸着分子が物質表面に作るストレス
利用と応用

物質・材料研究機構

板倉明子



OUT LINE

- ・ この研究には何が必要か？
- ・ NIMS/MPIPで行っているガス検出
 ストレスって何？
 ガスの作るストレスを検出する
 マイクロカンチレバーの利点
 問題点と関連/発展研究
- ・ 自己紹介あれこれ（プライベートなど）
- ・ まとめ

この研究にどんな知識が必要か？

分野：Surface Science = 表面科学

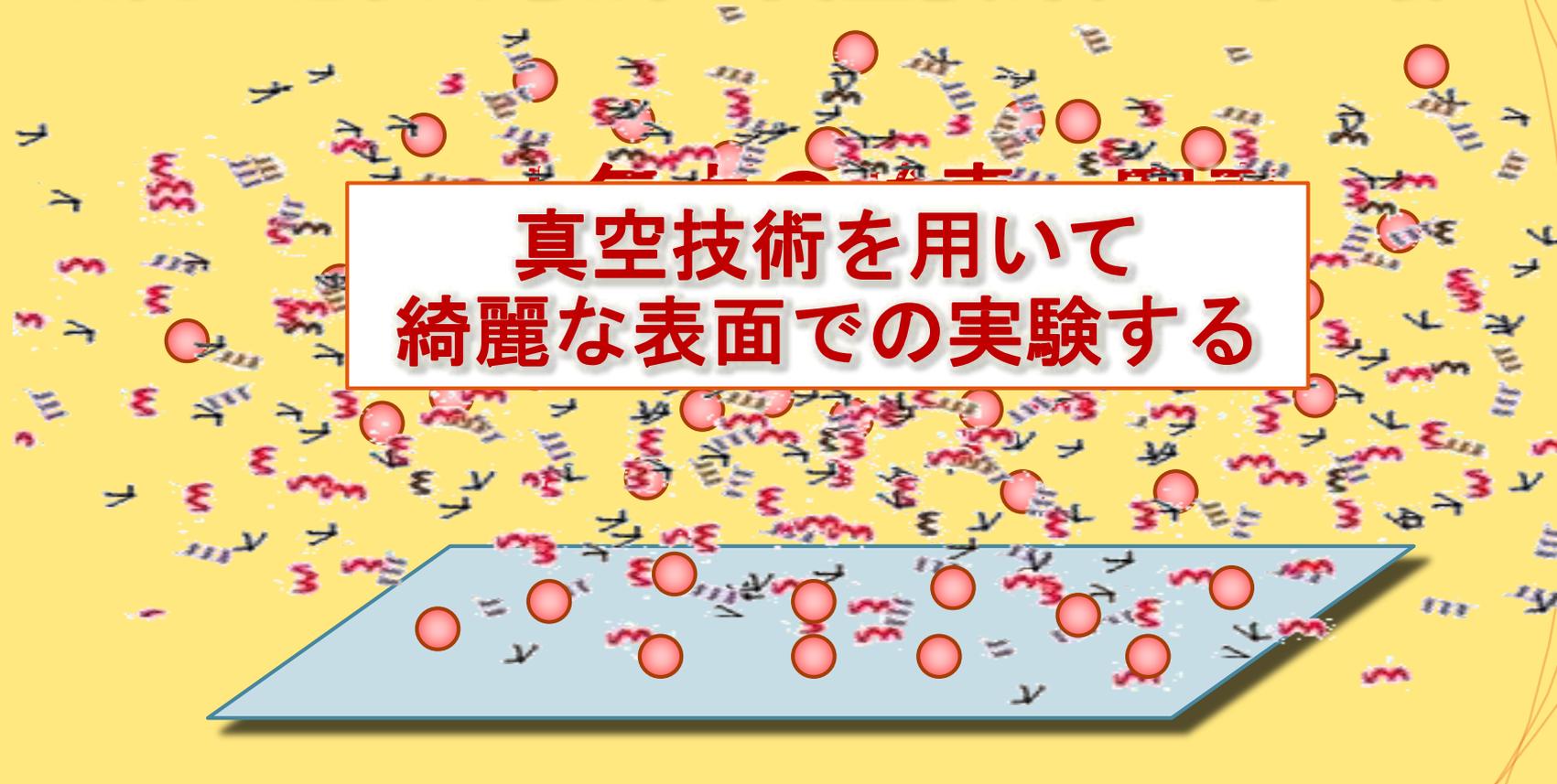
研究に必要な知識：物理&化学

研究に必要な技術：真空技術、工学知識
コンピュータ、理論計算の知識

---境界領域---

物理化学、化学物理、生物物理、
バイオサイエンス、ナノバイオ 他多数

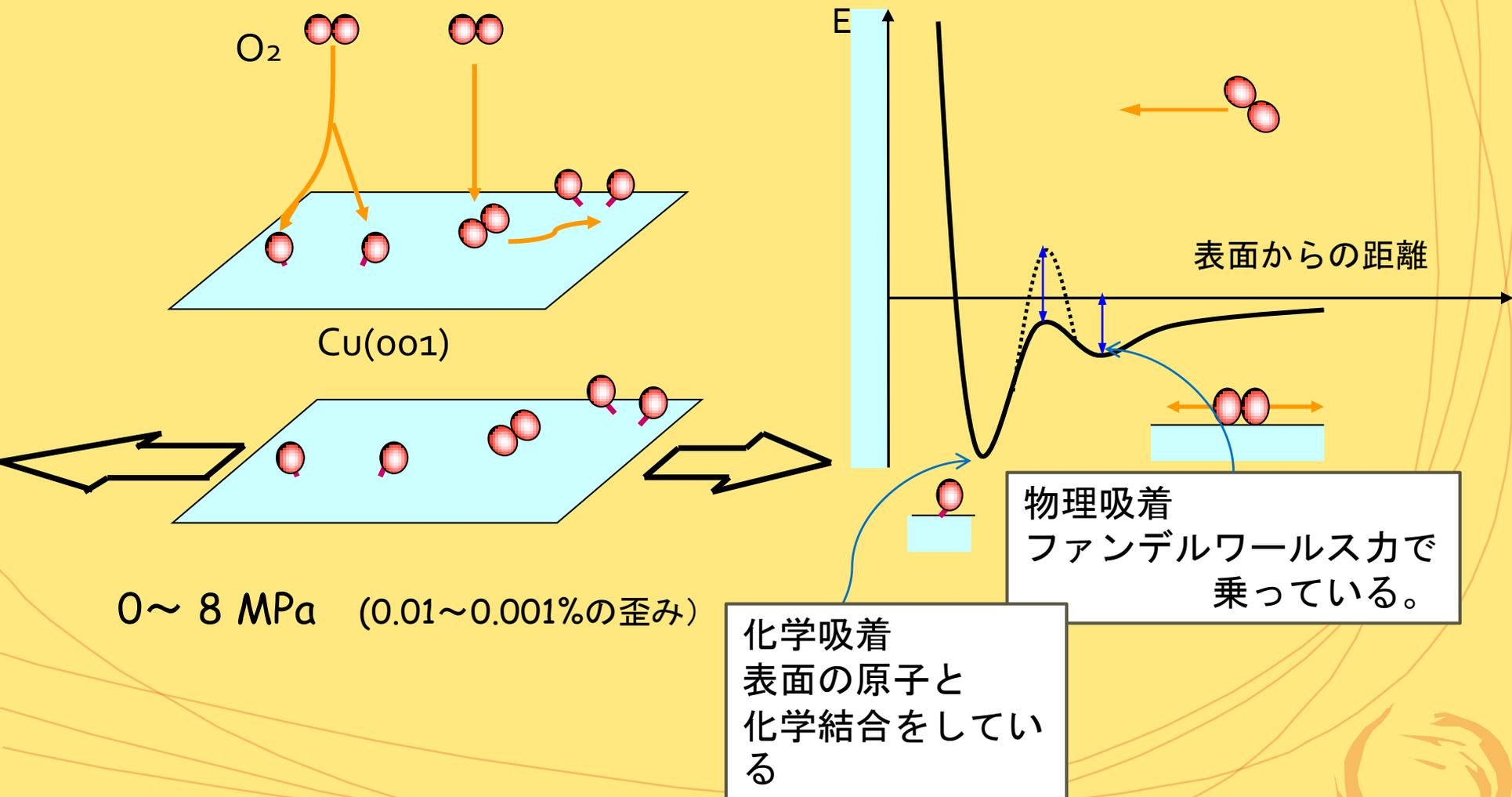
研究に必要な技術：真空技術、工学知識



真空技術を用いて
綺麗な表面での実験する

吸着、表面反応、脱離
(酸化、構造変化、特性変化、触媒反応)

真空排気をすることによって、 特定分子だけのふるまいを見ることが出来る



表面応力（ストレス）を利用した ガス検知・ガス分析



応力=ストレス：Stress とは何？



物質固体中に存在する力
気体で言うところの圧力
外から見えない
歪み：Strainと固さとから計算

物質を歪ませる/コーティングを剥離させる/割れの原因
応力誘起電流/絶縁破壊/応力腐食/反応の不均一性

Stressは小さいほうがいい・消したほうがいい

Trans. MRS-Japan, 24, 75 (1999), Appl. Surf. Sci., 159, 62 (2000), JJAP 43, 281-286 (2004)
Applied Physics Letters 80, 3712 (2002), Appl. Surf. Science, 216, 41 (2003)
「酸化膜ストレス緩和方法およびその方法を用いた酸化膜構成体」特許 第3864213号

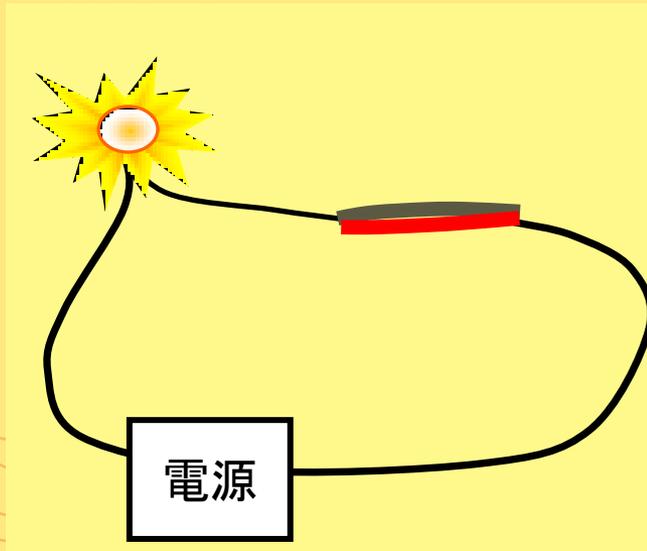
積極的にStressを使うことも可能！

『二次元パターンニング… 電子デバイスの作成方法』特許 第4405201号

Stress 利用の一例

たとえば点滅する
クリスマスのイルミネーションは
熱ストレスである
バイメタル効果を利用

膨張率の違う金属の貼り合わせ
温度が上がるとスイッチが切れる
冷めると点灯する



ガス分析装置



大阪大学 質量分析器



島津 質量分析器



JEOLガスクロ



TOFによる分析(フォトンファクトリー)



医療系(液相) 質量分析



東京都環境センター



飲酒チェック



質量分析器 ガス半導体センサー

イオン化>>比電荷
イオン化>>飛行時間測定
化学反応>>発色
化学反応>>電気伝導性の変化
血液検査>>血中含有量の調査

巨大/高価/持ち運べない
特定ガスについて例外あり

安価でどこでも動き回れるガス検知手段

麻薬捜査犬
です。



爆発物探査犬
です。



小型/安価/移動可能
丈夫である

匂いが薄いと分からないし、
濃すぎれば死んじゃうし、
強さも伝えられない

ダイナミックレンジが小さい
濃淡がわかりにくい
誤差やミス危険性



ガスセンサーとして何が要求されるか？

移動できること
高感度・高信頼性
ダイナミックレンジが大きいこと
小型であること
安価なこと

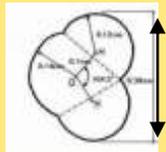
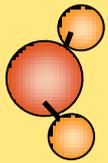


カンチレバーでストレスを検出して
ガスセンシングができないか？

回覧中のサンプル

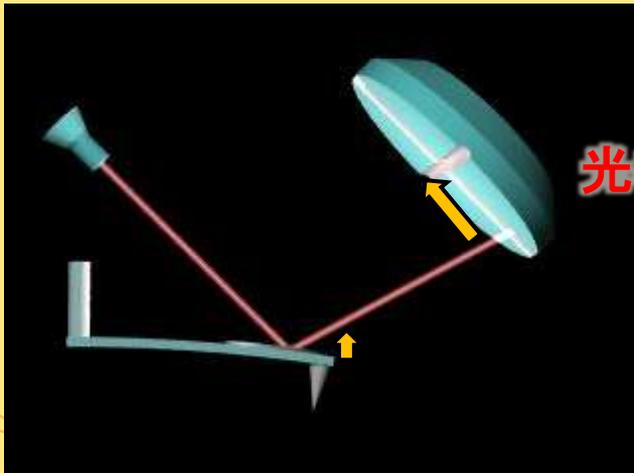
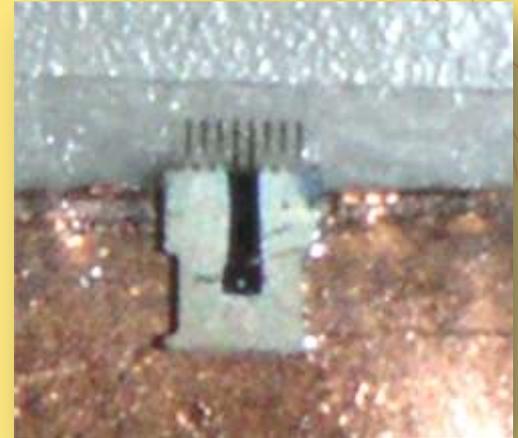
AFM（原子間力顕微鏡）などに用いる マイクロカンチレバー

AFM：表面形状を探針が受ける反発力として検出する装置。
マイクロカンチレバー：厚み1 μ 、幅30 μ 、長さ500 μ 程度のシリコン薄板



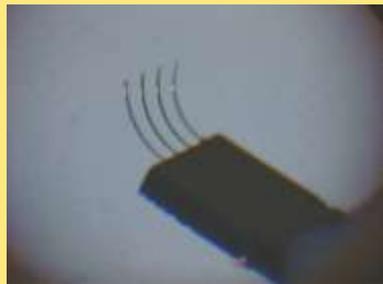
0.38nm

こんな小さな分子を
検出できるのか？



**歪んだ値を
光楯子で拡大して検出**

サイズが変わらない薄い基板の上に、
膨張（収縮）するものが張り付いた場合、
基板ごと歪む



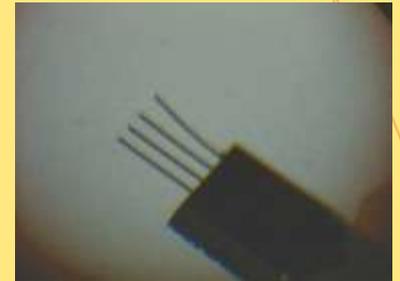
SiO₂ 60nm

5%HF 10min



SiO₂ 40nm

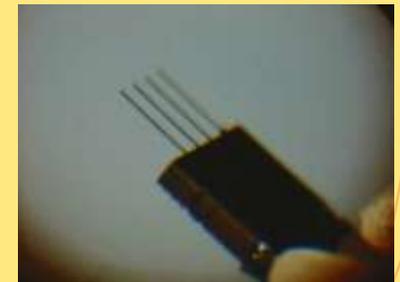
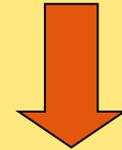
5%HF 5min



SiO₂ 26nm

5%HF

5min



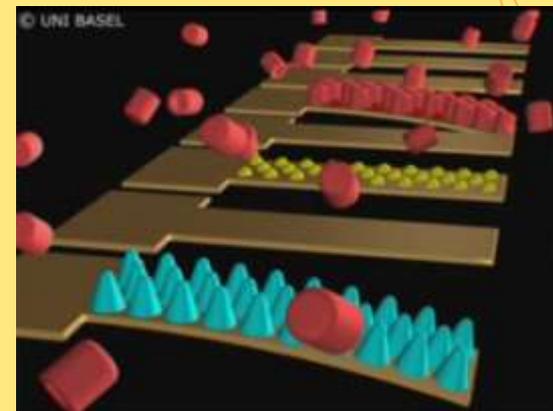
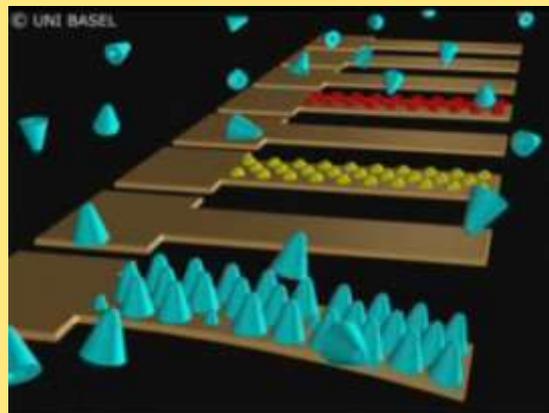
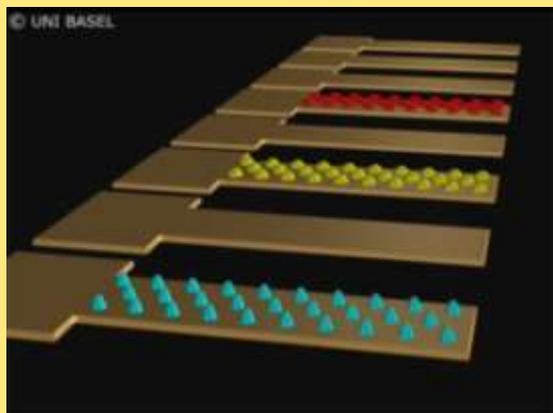
SiO₂ 2.5nm

表面酸化は材料の内部に、酸素が割り込んだ状態だから、酸素の分だけ、酸化物の体積が膨らんでいる

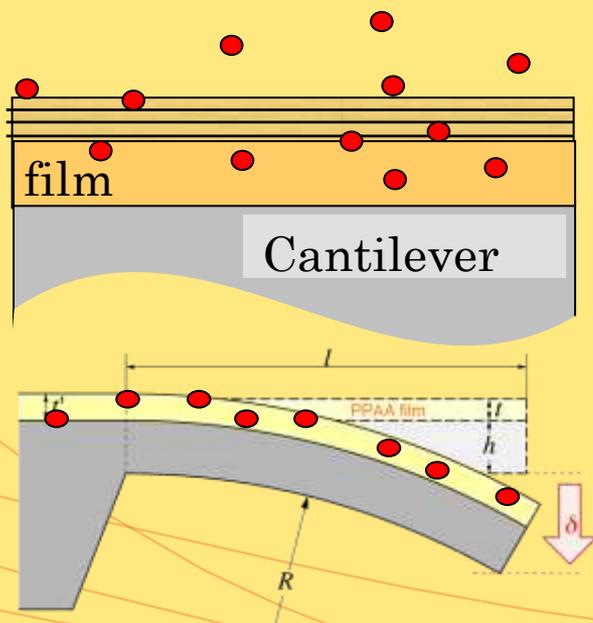


0.06 μ の酸化膜の作る力が、こんなに拡大される

Stress はこんな風に現れる

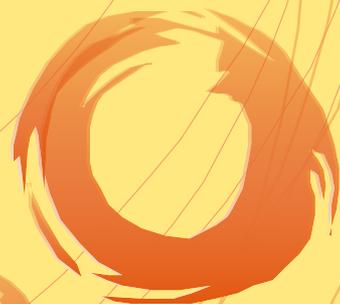


Pictures from Univ. BASEL



カンチレバー表面の
stressを利用して
分子センシングを行う

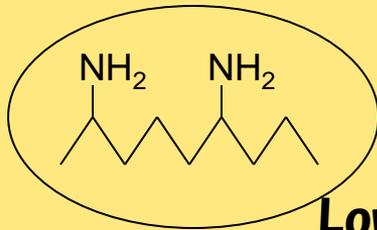
最近の研究成果



Plasma-Polymerized Allylamine Film

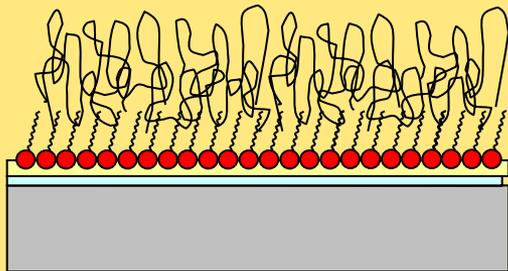
PPAA film structure depends on the plasma power.
Swell in water, swell under high humid air.
One side coating is possible on the cantilever.

Low power plasma $P \leq 5W$



"chain"

Low cross link



Self-assembled monolayer
of dodecanethiol
to provide good adhesion

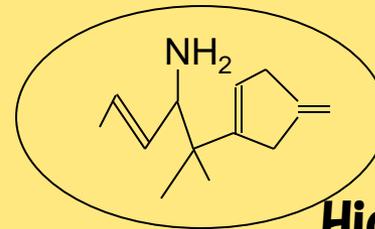
Au: 20nm (or 50, 60nm)

Cr: 2nm

Si or glass plate

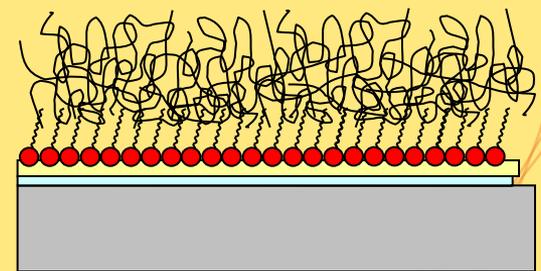
swell in water up to double thick

High power plasma $P > 5W$



"net"

High cross link

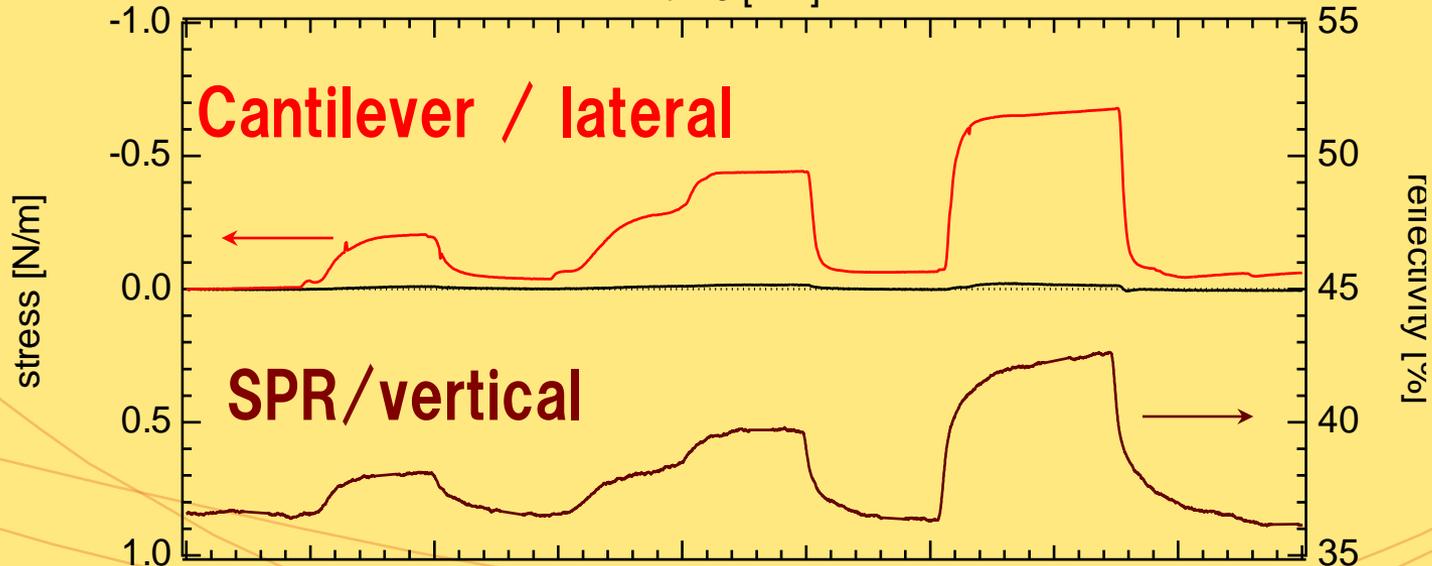
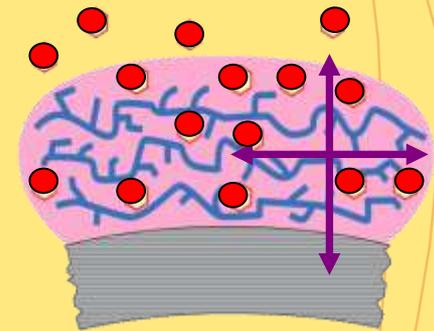
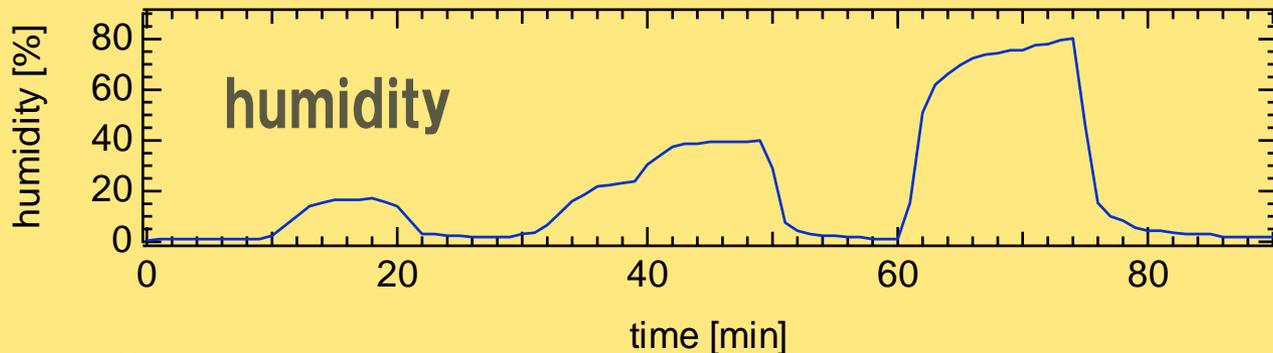


indicates not big swelling in water

Experimental result of PPAA swelling

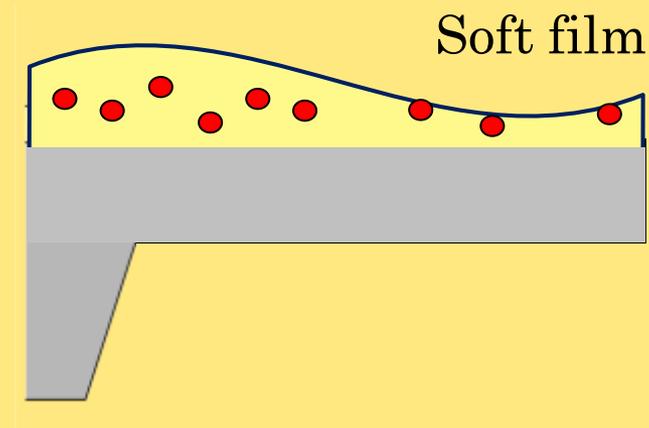
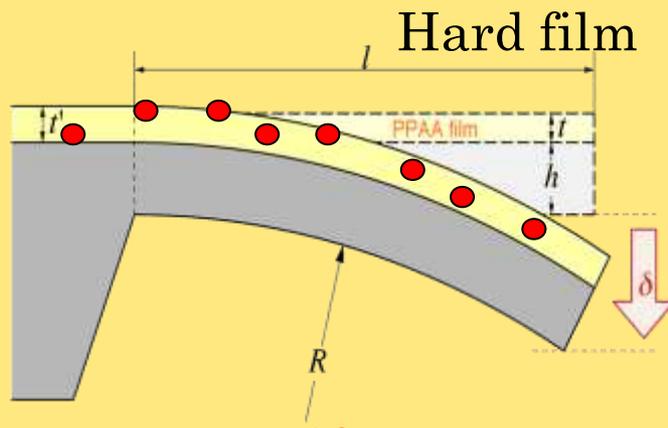
Swelling signals of high & low cross link film

S.Igarashi et.al. Appl.Phys.Lett 88, 143119 (2006)



Young's modulus measurement of nano-order thin film

There was no tool to know the hardness of nano-order films, as Young's modulus the bulk material.



Bimetal formula

$$\delta = \frac{l^2}{2R} = \frac{3l^2 E_{Si} E_{film} ht(h+t)}{(E_{Si} h^2)^2 + (E_{film} t^2)^2 + 2E_{Si} E_{film} ht(2h^2 + 3ht + 2t^2)} \alpha H$$

E_{Si} : Young's modulus of MCS (165 GPa for Si)

E_{film} : Young's modulus of film (unknown)

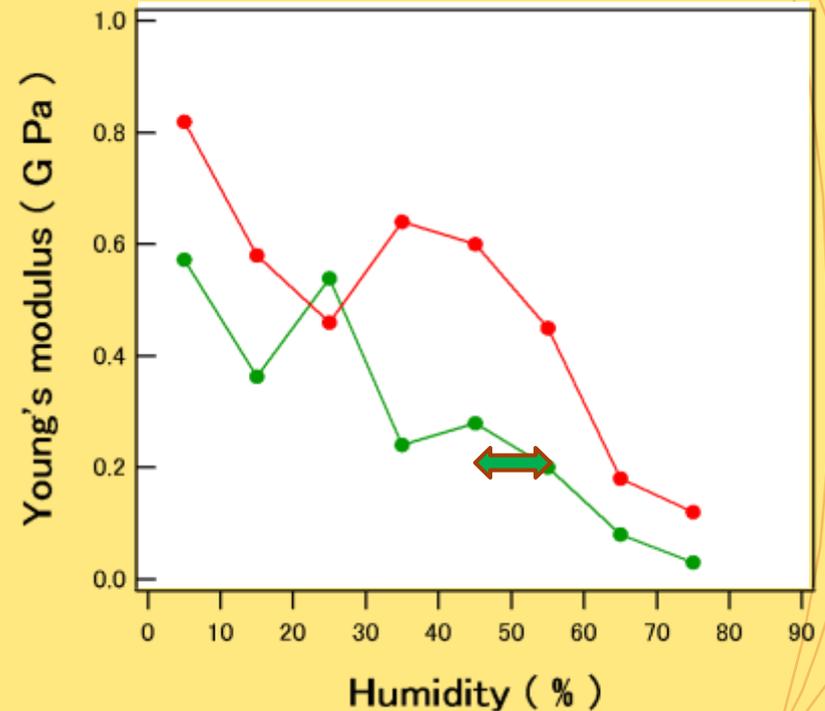
α : expansion coefficient (from SPR measurement)

H : humidity

Young's modulus of PPAA films

humid	5W film (G Pa)	90W film (G Pa)
5	0.57	0.82
15	0.36	0.58
25	0.53	0.46
35	0.24	0.64
45	0.28	0.6
55	0.2	0.45
65	0.08	0.18
75	0.03	0.12

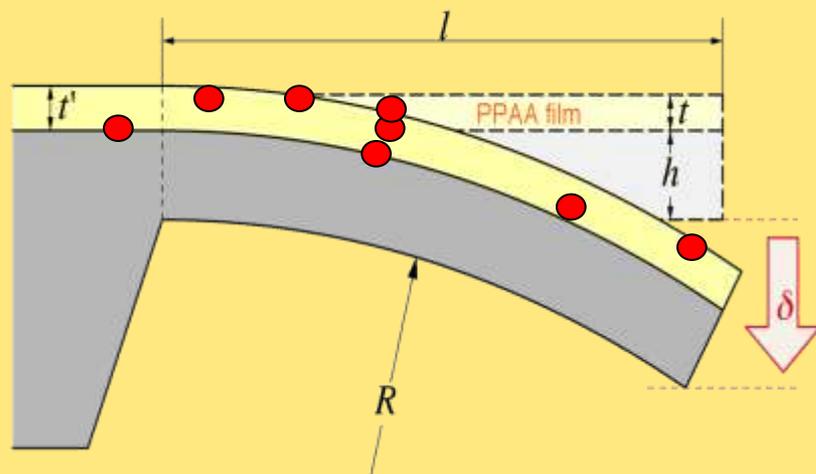
Young's modulus of ~100nm PPAA films



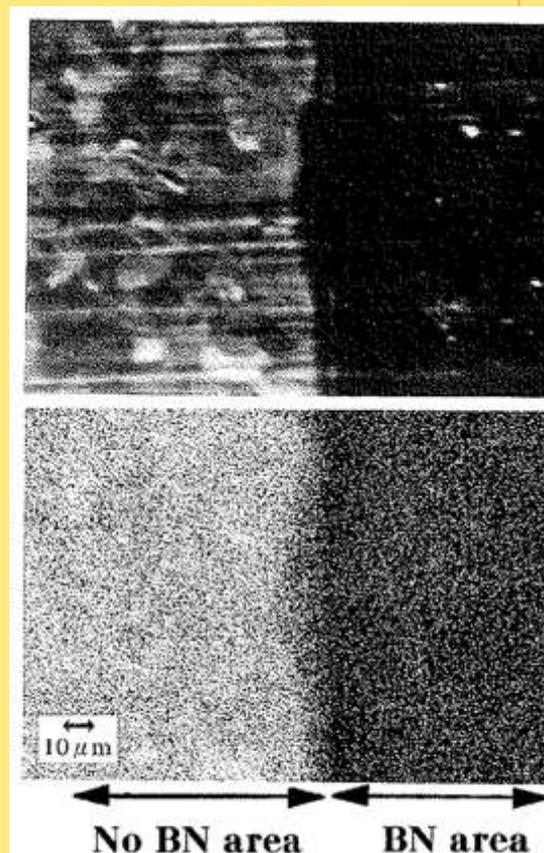
“Active Young's modulus” of PPAA thin films decrease with increasing ambient humidity.

The value is not real Young's modulus of PPAA material but with water molecules.

Sensing of hydrogen in Metals



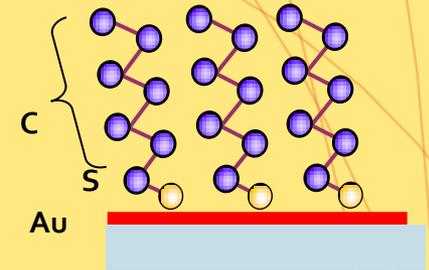
H⁺ ESD from SUS



Where are hydrogen molecules in a metal,
in a grain boundary or in a grain?
Find the hydrogen-site and
find out the stress of it.

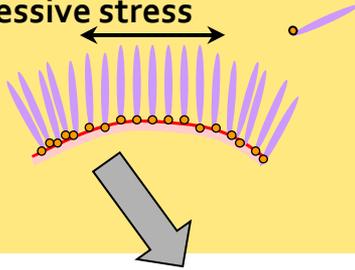
>> 水素脆化モニターなど

Alkanethiol; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$



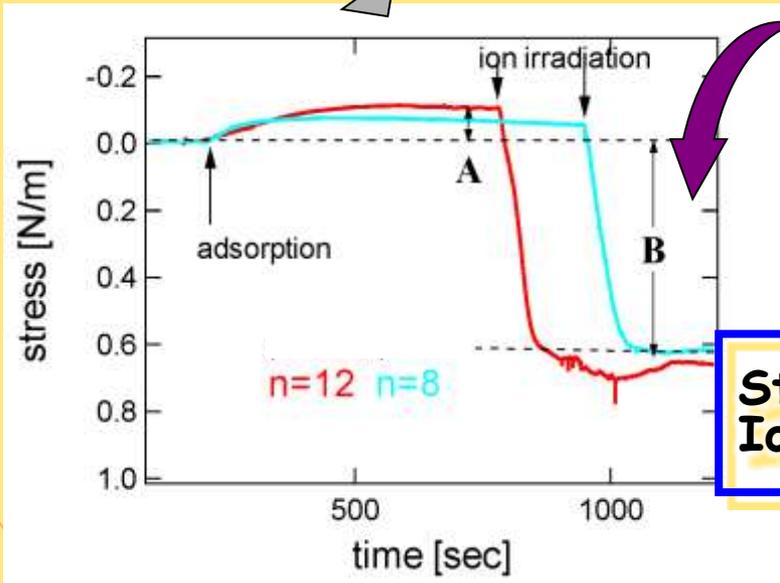
Stress of SAM adsorption and desorption

during SAM formation,
compressive stress



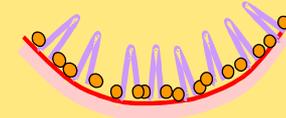
Tensile stress and Compressive stress
can be made using Self-assembled monolayer.

APL 80 (2002),



Under ion irradiation
tensile stress $\sim 1 \text{ GPa}$

Ar^+ 1 nA x 60sec



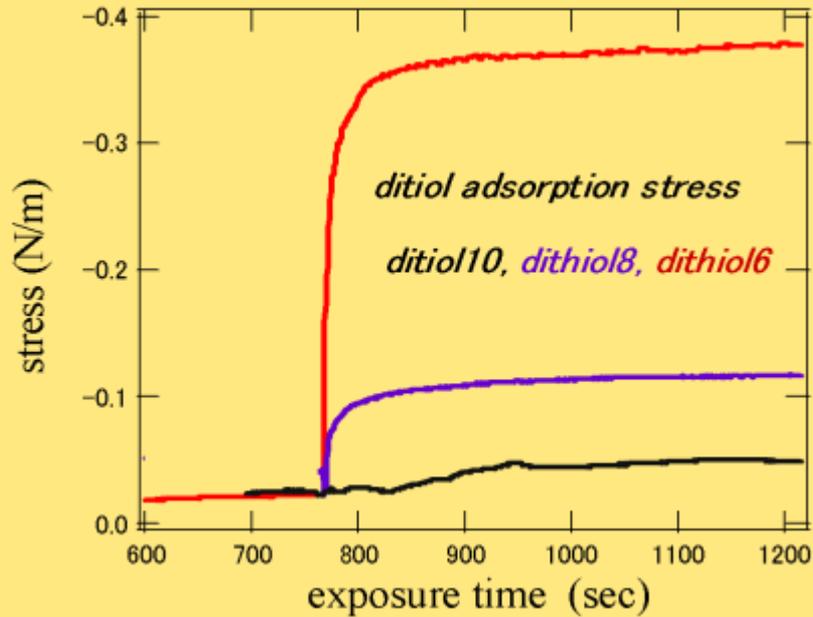
Stress turns over at only ion irradiated area.
Ion projection pattern \rightarrow Stress pattern

*Long molecule makes
big compressive stress
but.....*

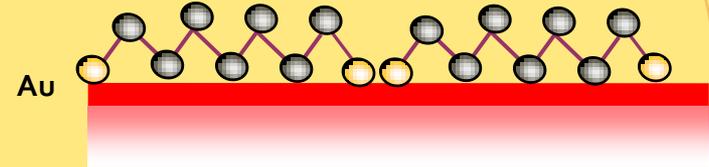
『二次元パターンニング… 電子デバイスの作成方法』 特許 第4405201号

『自己集合単分子膜… 微細加工方法』 特許 第 3924610号

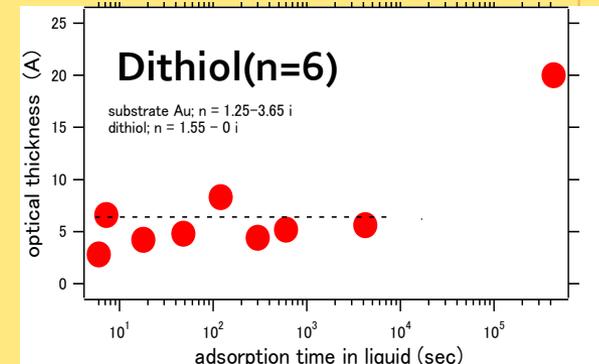
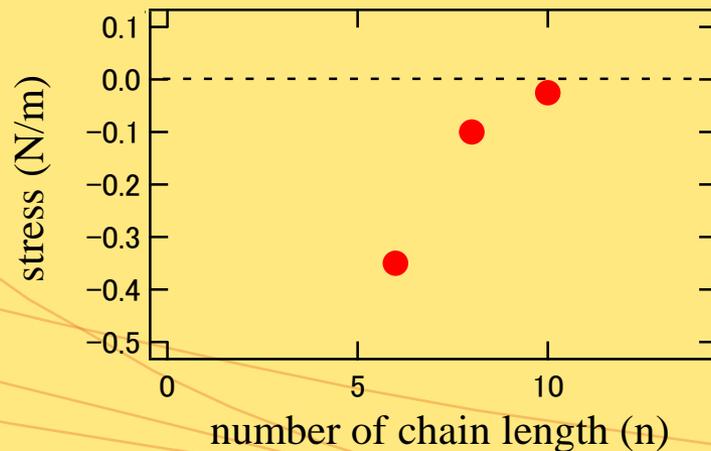
Compressive-stress of dithiol SAM adsorption



Dithiol ; SH-(CH₂)_n-SH



Dithiol makes striped-phase of SAM on gold (striped phase = lie down phase)
K. Kobayashi et al. Appl. Surf. Sci. **144-145** (1999) 435-438



The compressive stress increase with decreasing of carbon chain length.

Contrary to alkanethiol stress.

Thank you for your attention,
thanks to my group members,



and to my kids.

プライベートの話を少々

結婚とか研究とか女性研究者とか



1. 経歴など (わかりやすいように、年齢で書いてみました)

とにかくフィールドは
Surface Science

- 19歳 ~ 28歳 — 東邦大学物理科の学生
学習院大学博士課程の学生
(実験系物理の研究室)
- 29歳 ~ — 科学技術庁金属材料技術研究所 ← 結婚・東京在住つくば勤務開始
(正規職員・研究官) ★時々つくばの単身宿舎に泊っていました。
- 33歳 ~ — 同上配置換え 上司と気が合わない。転職? 留学? 出産?
(COE研究へ転属命令) ← 第1子出産
★半年間育児休業を取りました。部署変更まで
- 35歳 ~ — 同上配置換え
(希望転属, 主任研究官) ← 半導体研究の醍醐味
★盛んに特許申請・海外出張
- 37歳 ~ — (研究所独法化 物質・材料研究機構) ← 東京医科歯科大学講師
- 39歳 ~ — JSTさきがけ予算獲得 ← 第2子出産 ★育児休業無し
- 40歳 ~ — 科研費獲得 (主幹研究員) ← カレル大学(チェコ)客員教授
- 43歳 ~ — 振興調整費取得 (主席研究員) ← 管理部門への出向
- 46歳 ~ — 科研費獲得 ← 横浜市立大学客員教授
その他学会役員多数

ドイツ・バイロイト



スイス・チューリッヒ



ドイツ・ニュルンベルグ



ドイツ・マインツの
Max-Planck Inst.



アイルランド・ダブリン



子供はよく泣く



ドイツ・マインツの Max-Planck Inst.for Polymer Materials



アムステルダム



夏休みに娘が遊びに来たり
カナダの学会に子連れで行ったことも



韓国・済州島



ストックホルム



中国・北京

- 研究一筋と書いていても、プライベートは……
プライベートの方が他人に代わってもらうのが難しいので、
仕事とプライベートを競争させないように心がける。
- 研究者にとって、生活と研究は独立ではない
〇〇だから不可能.. あきらめる..ではなく、どうしたら可能かを考える。
案外やってみればどうにかなる気がする。
- 精神的なストレスを緩和しあえるように働く
子供を育てるのはとても面倒ですが、触っているとほっとします♪
- 自分にとってどんなライフスタイルがいいのか
研究でもプライベートでも、一年後やプロジェクト後など近い将来と、
もっとさきの10年後、20年後をイメージしてみる。

ご清聴ありがとうございました。

板倉 明子