

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360068

研究課題名(和文)アトリットルの精度を有するナノ微粒子・ナノ材料堆積システムの開発

研究課題名(英文)Deposition system of nanoparticles with atto-liter scale accuracy

研究代表者

岩田 太(Futoshi, Iwata)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：30262794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はナノ微粒子やナノ材料を基板表面に微細に堆積加工する手法の開発である。レーザートラップ技術と電気泳動堆積法を組み合わせた全く新しい方法により、コロイドナノ微粒子をドット堆積やライン状に基板表面に堆積させる技術を実現した。また、ナノ微粒子を堆積させながらビームスポットを基板垂直方向に動かすことでナノ微粒子を立体状に積み上げ、ピラー状立体構造物を形成した。造形したピラーに関して電子顕微鏡の真空試料室内で駆動するナノマニピュレータを用いて機械物性を評価した。ばね定数が既知の原子間力顕微鏡カンチレバーを用いてピラー状構造物に既知の荷重を印加し、その際のたわみ量より、ピラー機械物性を評価した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel local electrophoresis deposition assisted with a laser trapping technique. Colloidal Au nanoparticle solution is filled in a liquid cell consisting of two conductive substrates. The nanoparticles trapped by the laser spot are positioned in the vicinity of the substrate, and then they are deposited onto the conductive substrate by controlling electrical potential applied between the two substrates. Fabrications of two-dimensional dot pattern and three-dimensional structures such as pillars have been performed. The deposition parameters such as laser intensity and moving speed of the positioning stage have been optimized to fabricate the pillars. Furthermore mechanical properties of the micro pillars were evaluated. The mechanical properties of the pillars were evaluated using a micro manipulator put in a sample chamber of a scanning electron microscope. The deflection of the pillars bent with a cantilever of an atomic force microscope was observed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

キーワード：光ピンセット ナノ微粒子 ナノ堆積加工 電気泳動

### 1. 研究開始当初の背景

機能性のナノ材料を基板表面上に微細にパターンニングする技術はマイクロおよびナノスケールでのテクノロジーとして重要な課題である。特に金属ナノ微粒子の基板上へのパターンニングは電子デバイスや光導波路、バイオセンサーなどへの応用が期待できる。こうした基板上にパターンニングする技術として、光や電子ビームを用いたリソグラフィープロセスは現在の微細デバイス作製技術において広く用いられている。しかしながらリソグラフィープロセスは蒸着やスパッタなど薄膜作製後に露光、現像、エッチングといった多くの複雑なプロセスや高価な設備が必要である。近年、比較的安価なパターンニング技術としては、インクジェットのプロセスを用いた手法が知られている。しかしながら、インクジェットプリンター等の最小堆積量はピコリットル程度であり、基板上にサブミクロン以下のサイズで微細にパターンニングすることは困難である。よって安価な手法で且つ高精度な微細パターンニング手法が求められている。

レーザートラップはナノ材料やナノ微粒子をレーザースポット内に補足しマニピュレーションできる技術として知られている。この手法は溶液中において分散させたナノ微粒子をレーザースポット内に集めることができる。よって捕捉された微粒子を基板表面に堆積できれば、集光されたレーザースポットサイズで高精度にナノ微粒子やナノ材料をパターンニングできる可能性がある。また、レーザートラップは真空環境など高価な設備を必要とせず、コストも安価であるため、本手法を用いた堆積法の開発が望まれる。しかしながら実際にはレーザートラップした微粒子を基板上に堆積固定しようとするとき、基板表面と微粒子表面の電気二重層の反発により堆積困難な場合が多く、この課題の解決が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究ではレーザートラップ技術を用いて捕捉したナノ微粒子を基板表面に微細に堆積する手法を開発することである。本手法はレーザートラップにより補足された微粒子を電気泳動法により基板に局所的に堆積させる新しいパターンニング法である。インクジェットのようにノズルを用いないため、安定した堆積加工が可能である。本報告書ではナノ微粒子のドットやラインパターンの堆積例を示し、本手法の有効性を述べる。また、本手法を用いて堆積させながらステージを垂直方向に移動させることによって立体構造物を堆積する手法も開発したので報告する。さらに堆積加工した構造物に関して、その機械物性を評価した結果についても示す。堆積加工された微細構造物の機械物性を評価することは MEMS などのデバイスへ応用を検討する上で重要である。本研究では、走

査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の真空チャンバー内で動作可能なマニピュレーターを用いて、作製したピラー状の構造物のバネ定数およびヤング率の測定を行った。

### 3. 研究の方法

図1に局所的電気泳動堆積法を行うための装置構成の概略図を示す。Nd:YAG レーザー ( $\lambda=532\text{ nm}$ ) で発振されたレーザー光はビームエキスパンダーで拡張され、対物レンズ (N.A. 0.70, Olympus) を用いて基板表面に集光する。集光したスポットおよび堆積している様子は CCD カメラを用いて観察する。また、ハロゲンランプによって試料の下から照明することにより基板上的様子を観察できるようにになっている。

図2は酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO) をコートした基板とカバーガラスからなる液中セルを示している。スペーサーによって導電面が挟まれている。堆積の過程は以下の通りである。まず、金ナノ微粒子のコロイド水溶液をセルに満たす。基板にレーザーを集光するとレーザースポットの周りの金微粒子がレーザースポットに集まる。しかし、基板と微粒子の間の電気二重層によって、レーザースポットに集まった金微粒子は堆積しない。この状態でカバーガラスと基板の間に電界をかけることによって、液中の金微粒子が電気泳動によって正に帯電している基板に向かって動く。レーザースポットにトラップされた金微粒子だけを堆積させるために、適切な電圧を印加する必要がある。堆積している間に Z 軸方向にステージを移動させることによってピラーのような 3 次元構造物を作製することも可能である。3 次元構造物の機械物性の評価は SEM 観察下で動作可能なマイクロマニピュレーターを用いて行った。図3に作製したピラーのバネ定数を評価するための装置構成を示す。ピラーをたわませるために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) のカンチレバーを用いた。カンチレバーのバネ定数は既知であるため、ピラーに加えられた力を求めることができる。

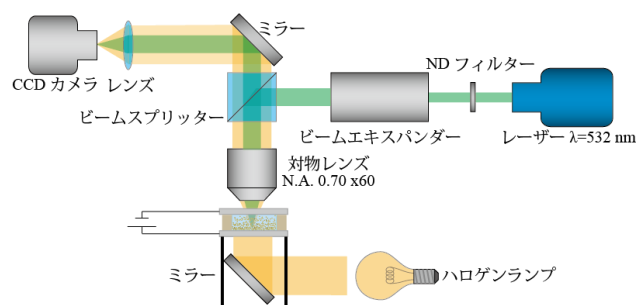


図1 局所的電気泳動堆積法のための装置構成

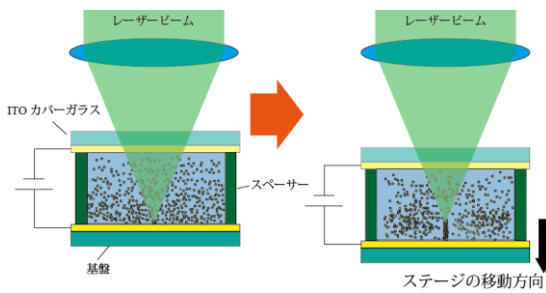


図2 立体構造物の作製方法

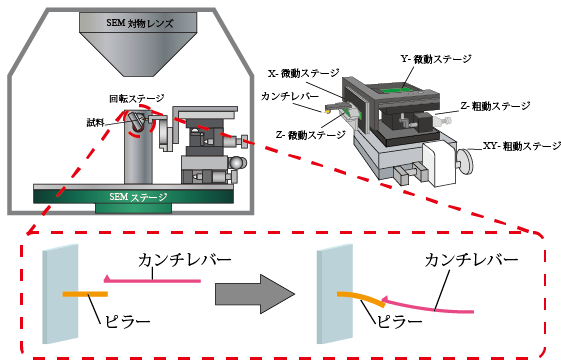


図3 ピラーの機械物性評価装置

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノ微粒子のパターニング堆積

図4 (a)はAu ナノ微粒子が堆積される様子を観察した光学顕微鏡像である。この像において明るいスポットはレーザービームスポットである。スポット周りでのAu コロイド微粒子はビームスポット内に引き寄せられ、その後、電界を印加することで基板表面に堆積させた。この図において2つの暗いスポットが堆積痕である。ドット直径は集光したレーザースポットサイズとほぼ等しいことがわかる。堆積条件として、レーザー出力および電界印加時間はそれぞれ8mW および1sである。堆積後にコロイド溶液を除去し、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した像を図4 (b)に示す。このSEM像において明るく見える部分はナノ微粒子が凝集して堆積したドットである。コロイド溶液を取り除いた後も安定して堆積できている様子がわかる。ビームスポット内に集められ、局所的に高濃度になった微粒子は電気泳動中において容易に凝集され比較的強固に堆積される。図5はレーザー強度と堆積時間の関係を示している。この図からわかるようにレーザー強度や堆積時間を増すことで堆積されるドットサイズを大きくすることができる。

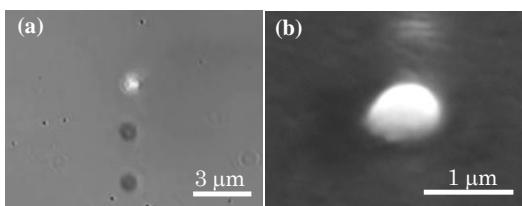


図4 ドット状に堆積したAu ナノ微粒子

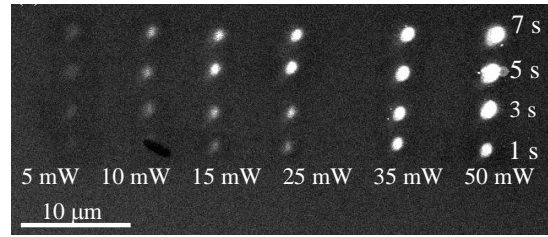


図5 ドットサイズとレーザー強度依存性

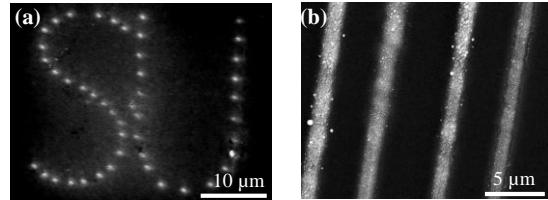


図6 パターニング例

- (a) ホログラフィックミラーを用いた一括堆積、
- (b)連続ステージ操作によるラインパターニング

ドットアレイのパターニングを高速に行うために空間位相変調器により、複数のビームスポットを形成し、一括で堆積を試みた。図6(a)はこの堆積痕のSEM像であり、45個のスポットによる”SU (Shizuoka Univ. のイニシャル)”の文字の堆積痕が明るく見えることがわかる。各ビームスポットの周辺のAu微粒子はスポット内にトラップされ、それらの微粒子が基板に堆積された。このように複数のスポットを用いて一括堆積することでプロセス時間を高速化できる。堆積中にステージを横に動かしながら連続的に堆積させることでライン状のパターニングも可能である。図6(b)は連続的な堆積加工によりラインパターンを形成した例である。ライン幅1.5 μmのパターンが形成できていることがわかる。レーザー出力やステージ移動速度を変更すればライン幅を制御することも可能である。

##### (2) 立体造形法と機械物性評価

微細デバイスを作製するためには、平面的な堆積だけではなく、立体的な加工を行う必要がある。本研究では3次元微細造形の開発に取り組んだ。ナノ微粒子を局所堆積させながら、ステージをZ軸下方向へ移動させることでAu ナノ微粒子がピラー状に堆積する。図7は作製したピラーのSEM像である。ステージをZ軸下方向に1 μm/sで10 μm移動させた。直径1 μm程度で垂直方向にピラー状で堆積できている様子がわかる。

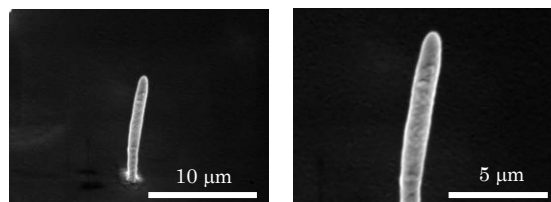


図7 作製したピラーのSEM像



本研究では、作製したピラーについて機械物性を評価した。様々な直径のピラーを用いて機械物性の評価を行うため、レーザーの強度を変化させ直径を変化させた。図 8(a)にピラーの SEM 像を、図 8(b)にピラーの直径とレーザーの強度の関係を示す。ステージ移動速は  $0.58 \mu\text{m/s}$  とした。レーザーの強度が高くなるにつれて直径が大きくなるのがわかる。これは、レーザーの強度が強くなるにつれて、より多くの微粒子をトラップすることができるためであると考えられる。

### (3) 機械物性の評価

作製したピラーのバネ定数およびヤング率の測定を行った。測定は電子顕微鏡の真空試料室内で稼働するマイクロマニピュレータに AFM のカンチレバーを取りつけて、作製したピラーに既知の荷重を印加した際のピラーのたわみ量より求めた。図 9 にマニピュレータを用いてピラーおよびカンチレバーをたわませた際の SEM 像を示す。使用した AFM のカンチレバーのバネ定数は  $0.05 \text{ N/m}$  である。この図より測定したたわみ量からピラーのバネ定数は  $0.04 \text{ N/m}$  と見積もることができる。本測定により、ピラーの弾性特性を実測する手法を実現した。測定した弾性特性は、レーザー強度やステージ速度などの作製条件により依存性があるため、今後それらとの関係を明らかにしていく必要がある。

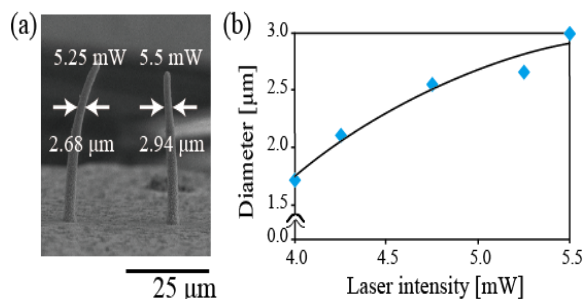


図 8 レーザー強度変化によるピラー直径依存性

- (a) 作製されたピラーの SEM 像  
(b) レーザー強度とピラー直径の関係

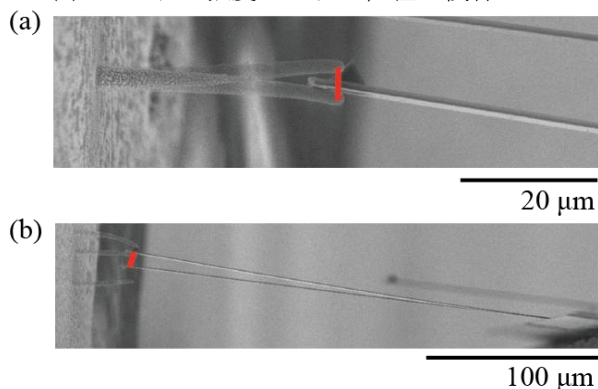


図 9 AFM カンチレバーによるピラーのたわみ

- (a) ピラーのたわみ前後の重ね合わせ像  
(b) カンチレバーのたわみ前後の重ね合わせ像

最後に本研究についてまとめる。

本研究ではレーザートラップ技術と電気泳動堆積法を複合化させることでナノ材料を基板表面の任意の位置に局所的に堆積可能な新規な手法を開発した。Au ナノ微粒子のコロイド水溶液を用いてドットやライン状のパターニング結果を示した。また、金属微粒子のみではなく、DNA などのナノ物質も適用可能であることも実証した。さらに本手法でナノ微粒子を基板に堆積させながら、レーザースポットを垂直方向に移動させることで、3次元立体造形も可能であることを示した。堆積パラメータとして、レーザー強度を変更することによって直径の異なるピラーを作製した。作製したピラーのヤング率を SEM の試料室内で動作するマニピュレータを用いて既知の荷重を印加した際のたわみの測定から評価を行った。このように本手法は基板上において2次元のパターニングや3次元の微細立体造形が可能なことから、ナノ・マイクロ領域におけるデバイス作製技術やバイオ分野などさまざまな応用が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. F. Iwata, Y. Mizuguchi, H. Ko and T. Ushiki, "A compact nano manipulator based on an atomic force microscope coupling with a scanning electron microscope or an inverted optical microscope", J Micro-Bio Robot, 8 (2013) 25-32
2. H. Nakao, S. Tokonami, T. Hamada, H. Shiigi, T. Nagaoka, F. Iwata and Y. Takeda, "Direct observation of one-dimensional plasmon coupling in metallic nanofibers prepared by evaporation-induced self assembly with DNA", Nanoscale, 4 (2012) 6814-6822
3. I. Ishisaki, Y. Ohashi, T. Ushiki, F. Iwata "Nanomanipulator based on a high-speed atomic force microscopy", Key Eng. Mater. 516 (2012) 396-401
4. S. Ito, K. Ito and F. Iwata, "Probe type micro magnetic manipulator utilising localised magnetic field with closed-loop magnetic path" Int. J. Nanomanufacturing, 8 (2012) 161-172
5. S. Ito, F. Iwata, "Nanometer-scale Deposition of Metal Plating Using a Nanopipette Probe in Liquid Condition", Jpn. J. Appl. Phys, 50 (2011) 08LB15 (6page)
6. F. Iwata, Y. Mizuguchi, K. Ozawa, and

T. Ushiki, "Nanomanipulation of biological samples using a compact atomic force microscope under scanning electron microscope observation", J. Electron Microsc 60 (2011) 359-366

[学会発表] (計 18 件)

1. 高井 隆成, 豊田 元気, 岩田 太, "レーザートラップ支援局所的電気泳動体積法により造形された微細立体構造物の機械物性評価", 日本機械学会 関東支部第 20 期総会・講演会【光計測とその応用(2)】(東京農工大学) 2014. 3. 15
2. T. Takai, G. Toyoda and F. Iwata, "Local electrophoresis deposition assisted with laser trapping for fabrication of microthree-dimensional structures", International Symposium on Super-Resolution Imaging (浜松アクトシティホテル) 2013. 12.2
3. T. Takai, G. Toyoda, and F. Iwata, "Evaluation of mechanical properties of micro three-dimensional structures fabricated using a laser trap technique", Proc of Asian Soc .of Prec. Engg and Nano Tech(Taiwan) 2013.11. 12-15
4. 高井 隆成, 豊田 元気, 岩田 太, "レーザートラップを用いた電気泳動による局所堆積法により造形された微細立体構造物の機械的物性評価", 2013 年度精密工学会秋季大会 (関西大学) 2013.9.12-15
5. F. Iwata, "Micro/Nano Manipulator Based on Scanning Probe Microscope for Biological Application", 3<sup>rd</sup> International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale 2013 (Suzhou, China) 2013. 8. 27
6. 安達 誠, 平藤 衛, 岩田 太, "原子間力顕微鏡を用いた単一細胞の剥離・回収システムの開発", 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会(東京工業大学) 2013. 3. 15
7. K. Yamazaki, K. Ishizaki, T. Sakurai, T. Ushiki, and F. Iwata, "Nanoelectroporation for low-invasive delivery of biomolecules into a single living cell using a scanning ion conductance microscope", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (沖縄かりゆしアバンゾート・ナ 沖縄県) 2012. 12. 16-19
8. H. Ui, T. Tojo and F. Iwata, "Electrostatic Ink-jet Deposition Using a Positioned Nanopipette for Photomask Repair", The 5th International Conference on Positioning Technology (Garden Villa Taiwan) 2012. 11. 15
9. M. Adachi, Y. Mizuguchi, and F. Iwata, "Single Cell Scraper Based on an Atomic Force Microscope", 23rd International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science.(Nagoya University) 2012. 11. 7
10. 目時 淳也, 岩田 太, "ナノピペットを用いた電気泳動堆積の電流制御による立体造形法の高性度化", 2012 年度 生体分子機能解析のための走査型プローブ顕微鏡手法研究会 (SUNPLAZA SEASONS 名古屋) 2012.10.14-15
11. 目時 淳也, 岩田 太, "ナノピペットを用いた電気泳動堆積法による微細造形法の開発", 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会(九州工業大学) 2012. 9. 16
12. 宇井 洋之, 東條 徹, 岩田 太, "ナノピペットを用いた静電インクジェットパターンニングによるマスクリペア法の開発", 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会(九州工業大学) 2012. 9. 16
13. F. Iwata, M. Takahashi, H. Ko and M. Adachi, " Development of a compact nano manipulator based on an atomic forcemicroscope", 2012 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (Jianguo Hotel China) 2012. 8. 30
14. 岩田 太, "SPMを用いた微細加工とマニピュレーション", 精密工学会 生産自動化委員会(中央大学) 2012. 9. 28
15. 岩田 太, "プローブ顕微鏡関連の位置決め技術」PE 2 位置決め技術の応用事例", Optics & Photonics International 2012 ポジショニング特別セミナー(パシフィコ横浜) 2012. 4. 26
16. S. Ito K. Yamazaki and F. Iwata, "Development of Local Deposition Technique using A Nanopipette in Liquid Condition", 4th International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (香港) 2011. 11. 16-20
17. F. Iwata, "Development of Novel Nanomanipulators based on Scanning Probe Microscope", 2011 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, (Nagoya University), 2011.11.7-9
18. 伊東 聡, 山崎 晃資, 宇井洋之, 岩田 太, "液中で動作可能なナノピペットプローブを有する FM-AFM の開発と微細加工法への応用", 2011 年秋季 第 72 回会 応用物理学会学術講演会 (山形大学) 2011. 8. 31

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩田 太 (IWATA FUTOSHI)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：30262794

### (2) 研究分担者

中尾 秀信 (NAKAO HIDENOBU)

独立行政法人物質・材料研究機構・

主任研究員

研究者番号：80421395

### (3) 連携研究者

川田 善正 (KAWATA YOSHIMASA)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：70221900