

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011年度～2012年度

課題番号：23656077

研究課題名（和文）超高压振動ナノ接点の粘塑性流動による金属ナノペインティング法の開拓

研究課題名（英文）Development of Metal Nano-painting Method Using Visco-plasticity Induced by an Oscillated Nano-contact

研究代表者

村岡 幹夫 (MURAOKA MIKIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：50190872

研究成果の概要（和文）：金属ナノペインティングは、延性金属を被覆した探針を有する原子間力顕微鏡カンチレバーの接触共振を利用して、基板と探針の接触部における超高压振動ナノ接点の粘塑性流動により、基板表面にパターンニングする独自の提案技術である。これを実現するためナノペインティング用集中質量型カンチレバーを作製して、その2次振動モードの利用により、金ナノドットのパターンニングに成功した。本技術によれば、基板上の意図した箇所に簡便に金属パターンニングが可能となる。

研究成果の概要（英文）：Atomic force microscopy (AFM)-based nanopainting is proposed for a method of metallic patterning. The Au film coated on a cantilever tip is painted as Au nanodots (NDs) onto a sapphire substrate through an effective utilization of Au viscoplastic flow induced by the ultrasonic resonance of a concentrated-mass cantilever in a second vibration mode. The present method makes it available to paint in individual Au ND at intended location to avoid introducing the unnecessary damage into the entire substrate. Moreover, it is independent of the conductivity of the substrate and operation environment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ナノ加工、ナノ接点、超高压振動、金属ペイント、パターンニング

1. 研究開始当初の背景

大規模な設備を必要としないナノスケールのパターンニング法として、原子間力顕微鏡 (AFM) を利用したディップペンリソグラフィ法がある。これは、ペイントとして高分子溶液を利用し、探針により、これを塗布する技術である。この技術では金属ペイントを利用することはできない。また、金属導電性探針と基板間に電圧を付加し、放電により金属を溶解して基板上に滴下する方法も提案されているが、基板は導電性を有するものに限られる。基板の材質を問わず適用でき、意図した箇所に金属のナノパターンニングを行え

る手法が未だ開発されていない状況にある。

2. 研究の目的

ナノ探針と基板の接触部における超高压と超音波振動発熱制御を利用した金属ナノペインティング法を開拓し、金属ナノパターンニングの簡便手法を提供すると共に、ナノスケール・超高压・超音波振動下での金属の粘塑性流動・拡散現象を理解することを目的とする。具体的には、AFM カンチレバーの探針に金などの延性金属膜を蒸着し、これを金属ペイントとして利用する。基板に探針を接触

させた状態での超音波加振により接触共振を励起し、振動発熱により金属ペイントを軟化させ基板上に付着させる。金属ナノペインティング法の提案は他に類を見ない斬新なアイデアであり、金属パターニングを省エネルギーで簡便に実現できるため、ナノテクノロジーのグリーン化・進展に大きく貢献する。

3. 研究の方法

集中質量(CM)型カンチレバーとは、弾性計測用の原子間力超音波顕微鏡(AFAM)技術において弾性計測の高感度化を目的に、代表者が先に考案した技術である。その接触共振における1次モードは、集中質量の慣性により、振動中に探針を効率的に基板に押し込むことができるため、弾性計測の高感度化をもたらす。一方、2次モードは、探針先端が基板表面上を面内運動する特徴な挙動を示す(図2)。また、探針と基板の接触力が僅かでも、接触面積が微小であるため、容易に超高压状態(数GPa)下の高周波せん断振動が実現できる。本研究では、このせん断振動を利用し、さらに延性金属(金属ペイント)により被覆した探針を用いて、2次モードにおける超高压せん断振動を利用して金属ペイントを基板表面に付着させることによりパターニングを実現する。本研究の方法は次のとおりである。

まず、金属ペイントとして、金などの延性金属の適用可能性について実験的に調査する。市販のシリコンカンチレバーの探針に延性金属をスパッタ製膜し、さらに、探針上部のカンチレバー背面に集中質量としてタングステン微粒子を接着し、ナノペインティング用集中質量型カンチレバーを製作する。基板として、サファイアなどを使用する。AFMに加振用外部発信器およびロックインアンプを加え、探針の接触状態を反映したカンチレバー振幅の共振スペクトル計測を行う。その後、共振周波数近傍に加振周波数を固定し、平衡接触力、振幅、加振時間を種々変化か

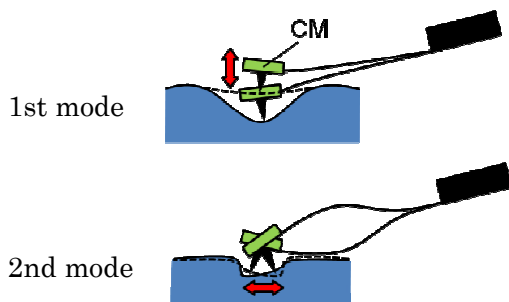


図1 集中質量型カンチレバーの振動モード

せ実験を行う。基板に付着したナノドット状の金属ペイントに対し、AFM、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、表面形状・断面組織観察や元素分析を行い、ナノペインティングの基本条件を実験的に調査する。また、理論的考察により金属ナノペインティング法の基礎を構築する。さらに、応用として作製した金ナノドットを触媒として用いた酸化亜鉛ナノワイヤの合成を行う。

4. 研究成果

(1) 金属ナノドットのパターニング

図2に作製したCMカンチレバーの一例のFE-SEM画像を示す。探針上部に取り付けたタングステン粒子とシリコン(Si)カンチレバーとの質量比は約21である。Si探針(先端半径約10nm)の表面には厚さ20nmのクロム(Cr)を介して厚さ200nmのAu(金ペイント)が被覆されている。

図3に探針接触時の2次の共振ピーク近傍の振動スペクトルを示す。基板はサファイアウエハ(11-20)面である。接触力 F_c の増加に伴い共振ピークが高周波側に移動してい

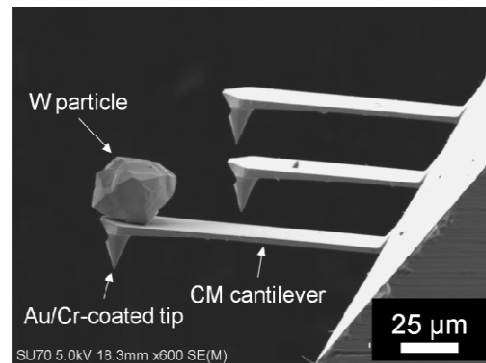


図2 試作した集中質量型カンチレバーの例

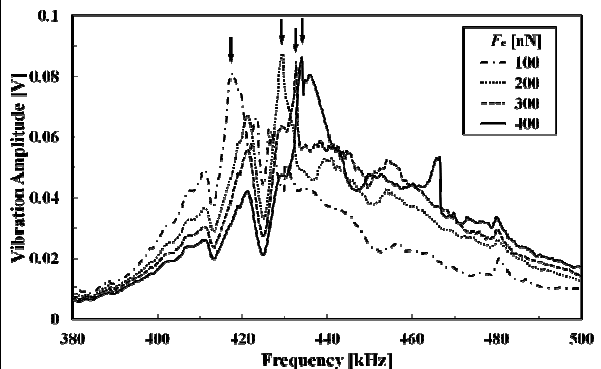


図3 接触共振スペクトル(2次モード)に及ぼす接触力の影響

る。このような共振周波数の増加は、原子間力超音波顕微鏡の理論から推測すると、接触剛性の増加によるものであると考えられる。また、接触剛性の増加は、主に接触面積の増加によるものであると推定できる。さらに、共振曲線が周波数方向に広がって粘性減衰効果が強いことが理解できる。接触力が100~200 nNの間において、共振ピークが高周波側に大きく移動しており、この範囲において粘塑性流動が促進され、Auの付着量が著しく増加したと考えられる。

図4にパターニングしたAuナノドットのAFM画像を示す。ナノドットの高さおよび直径は、 $F_c = 100$ nNにおいて、約1 nmおよび約100 nmである。 $F_c = 200$ ~400 nNでは、高さが10 nm、直径が約200~230 nmであり、直径は F_c の増加に伴い増加している。また、200 nNを境にAuの付着量が著しく増加していることが見て取れる。この結果から、接触力が100~200 nNの間にAuの粘塑性流動が促進され、接触面積が増加したという推測は妥当であると考えられる。

図5にAuナノドットの元素分析(EDX分析)結果を示す。ここでは、元素分析の精度を上げるため、敢えて大きなナノドットをパターニングしている。図5より、Auおよびサファイア(Al_2O_3)を構成するアルミニウム

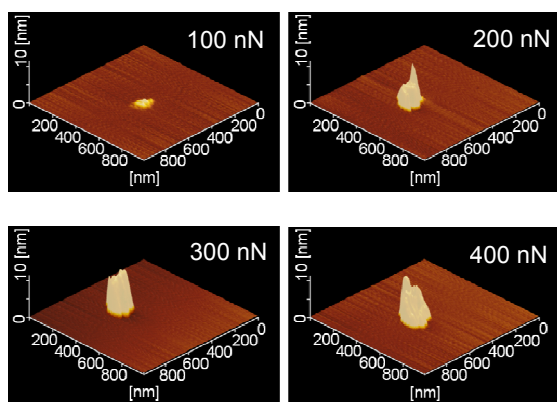


図4 金ナノドットのパターニング例(鋭い探針を利用した場合)

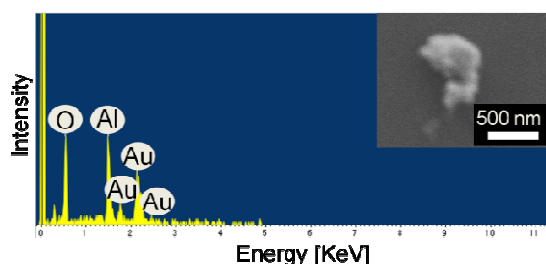


図5 サファイア基板の上にペイントした金ナノドットの元素分析(EDX分析)

(Al)と酸素(O)を示すピークが顕著であることがわかる。AlとOが検出された理由として、入射電子線がナノドットを通過し、基板の元素まで分析したことが挙げられる。また、カンチレバーの素材であるSiやAu被覆層の下地層であるCrが検出されなかったことから、本手法によりAuのみを基板にパターニングできることが確認できる。

集中質量型カンチレバーの2次共振は、質量なしのゼンマイバネと集中慣性モーメントを有する1自由度回転振動モデルにて良好に近似できるという利点を有する。この1自由度振動理論モデルおよびせん断弾性変形の接触力学理論モデルを用いて、図3の共振周波数変化と図4のナノドット直径から得られる接触面積の実験的關係に基づき、接触剛性に寄与する有効ヤング率を評価することができる。本評価によれば、図4のいずれの接触力においても、接触部の有効ヤング率の評価値は、金のバルク材の値とほぼ同様であった。このことから、探針接触部の超高压超音波振動による金ペイントの粘塑性流動が発生しても、金ペイントの弾性は保存されていることがわかる。

(2) 金属ナノペインティングの再現性向上のための検討

接触共振が明確に現れないという不良な場合にしばしば遭遇した。探針先端半径の比較的大きい探針(先端半径約150 nm)を用いると改善がみられたが、パターニングの寸法精度の低下を伴った(図6)。一方、良好に接触共振が現れる場合には、その接触共振周波数の接触力依存性は、接触部において滑りが生じない弾性接触の理論と整合することがわかった。この結果から推測できることは、探針接触部におけるせん断力を滑りが発生しない程度に小さく抑えることができれば、良好な

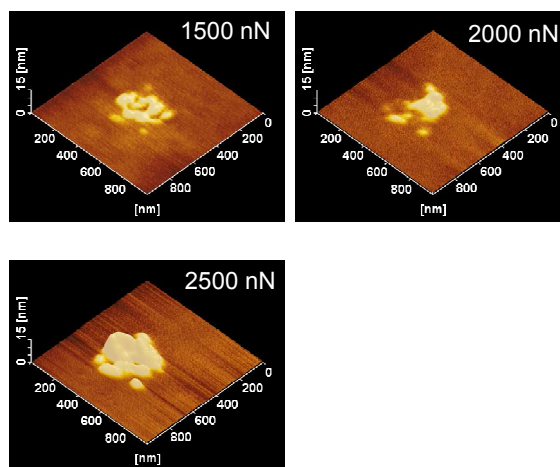


図6 金ナノドットのパターニング例(鈍化した探針を利用した場合)

接触共振が観測できるということである。加振力を低減すれば、せん断力を抑えることができるが、振動振幅も微弱になるため計測が困難になってしまう。これを解決する手法として、探針が短いカンチレバーを用いれば、大きな振動振幅でも接触部のせん断力を低減できることを見出した。

(3) 金ナノドットを触媒としたナノワイヤ合成への応用

サファイア基板上に金属ナノペインティング法により金のナノドット（直径100 nm程度）をパターンニングし、管状反応炉において酸化亜鉛微粉末および炭素微粉末を原料として、熱昇華法により酸化亜鉛ナノワイヤの合成を行った。その結果、金ナノドットの位置から直径約100nmの酸化亜鉛ナノワイヤが成長していることが確認できた。

本研究で提案実証したナノペインティング法の他の応用として、ナノワイヤの電極へのスポット接合などが考えられる。本研究では、スポット接合への応用実施までは至らなかったが、ナノワイヤの電極への配置のために必要となるマニピュレーションについても付加的に検討した。

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1件）

Y. Yoku, K. Koboyashi, M. Muraoka, Repositioning technique in nanowire manipulation by oscillating gripper, *Micro & Nano Letters*, 査読有, 8 (2013), pp.63-65.

〔学会発表〕（計1件）

①村岡幹夫、三上洋右、超高压振動ナノ接点の粘塑性流動による金属ナノドットパターンニング、日本機械学会第20回機械材料・材料加工技術講演会、大阪工業大学（大阪市）、2012年12月2日。

〔図書〕（計1件）

①M. Muraoka, Chapter 7: Enhanced Sensitivity of AFAM and UAFM by Concentrated-Mass Cantilevers, *Acoustic Scanning Probe Microscopy*, eds. F. Marinello, D. Passeri, E. Savio, Springer, 2013, pp. 189-226.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村岡 幹夫 (MURAOKA MIKIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究所・教授
研究者番号：50190872