

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560105

研究課題名（和文）

0.1アトリットルを滴下制御するナノピペットプローブ顕微鏡微細加工装置の開発

研究課題名（英文）

Development of scanning nanopipette probe microscope for 0.1 atto little deposition

研究代表者

岩田 太 (IWATA FUTOSHI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30262794

研究成果の概要（和文）：本研究ではナノスケール堆積加工に関して微小開口を先端に有するナノピペットを SPM プローブに用いることでプローブ先端から液体滴下を可能にするプローブ顕微鏡微細加工装置を開発した。ナノピペットに  $\text{CuSO}_4$  などの電解液を充填し、Au 薄膜表面に堆積する際、電気化学反応で生じるチャージ量を制御することで、ナノスケール（サブアトリットル）での Cu めっき堆積量を制御しながら高安定に滴下可能な手法を開発した。

研究成果の概要（英文）：

We developed a novel volume control technique for local metal-plating deposition using a scanning probe microscope with a nanopipette probe. The nanopipette probe was filled with  $\text{CuSO}_4$  electrolyte solution. A Cu dot was electrochemically deposited on an Au surface by applying a dc bias voltage between the electrolyte solution and the surface. The volume of the deposited Cu dot was dependent on the electric charge during the electrochemical reaction. By controlling the electric charge during the deposition, it was possible to control the volume of the Cu dot.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	1,470,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：ナノ・マイクロ加工，ナノピペット，プローブ，SPM，マニピュレーション，微細加工，堆積微細加工，滴下制御

## 1. 研究開始当初の背景

走査型プローブ顕微鏡（SPM: Scanning Probe Microscope）は極細なプローブを利用し、表面上を走査することによりナノメートルスケールという高い空間分解能で表面状態を観察可能であることから幅広い分野で活用されている。近年、この SPM 技術

開発は観察手段としてのみでなく、ナノスケール微細加工技術としての開発も盛んに行われるようになり、MEMS や電子デバイスなどマイクロ・ナノデバイスの加工やバイオ試料のマニピュレーションへの研究が国内外で盛んに取組まれている。

しかしながら一般的に用いられている AFM

プローブでは、基板表面に微細堆積加工を行うことは困難であった。そこで我々はさまざまな物質・材料を基板表面にナノスケールで堆積させる方法として、ナノピペットプローブを用いた局所的堆積加工法を開発してきた。ナノピペットは先端が先鋭化された中空のガラス毛细管であり、先端に 100 nm 程度の開口を有している。この中空のナノピペットは内部にさまざまな溶液試薬を充填することができ、先端開口を通して基板表面へ滴下することができる。しかしながら、ナノピペットプローブを用いたこれらの堆積加工では、基板表面上に堆積される物質の堆積量は加工ごとに均一ではなく、定量的に堆積量を制御することは困難であり、加工再現性の向上が必要であった。

## 2. 研究の目的

本研究ではナノピペットプローブを用いた局所的電析堆積加工における滴下量制御法について述べる。上述したようにこれまでの堆積加工ではドットでパターンニングした場合、滴下量はドット加工ごとにばらつきが生じ、一定量を繰り返し堆積する事は困難であった。この原因としては、ナノピペット開口径のばらつきや表面の起伏および凹凸、加工位置における表面抵抗の変化などが考えられる。そこで本実験では、電気化学反応中のイオン電流に着目し、堆積加工中にナノピペットプローブを流れるイオン電流を検出し、電荷量を見積もることにより堆積量の制御を行った。

## 3. 実験の方法

### 3.1 電荷量による堆積量制御

本研究では、中空ガラス管を熱引き加工により先鋭化したナノピペットプローブを使用した。外径 1.0 mm、内径 0.6 mm のボロシリケート製の芯入り中空ガラス管(ナリシゲ)を CO<sub>2</sub> レーザタイプのピペットブラー(P-2000, SUTTER)を用いて局所的に加熱しながら両端に張力を加えることで先鋭化した。

ナノピペットプローブを用いた基板上への堆積加工法として、本研究では電気化学反応による局所的な Cu めっき堆積を用いた。図 1 にナノピペットプローブを用いた Cu めっきドットの堆積法を示す。ナノピペットプローブ内には 0.005 M の CuSO<sub>4</sub> 電解質溶液が充填された。ナノピペット内部には電気化学反応の電極として直径 0.1 mm の Cu ワイヤ(ニラコ)が挿入された。またへき開したマイカ表面に Au を真空蒸着し導電性基板として使用した。ナノピペットプローブを基板表面

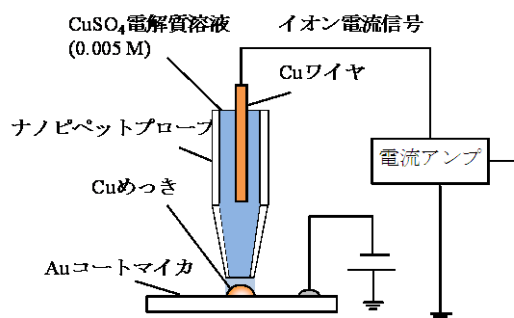
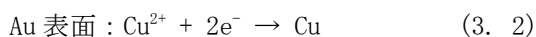
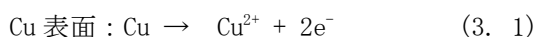


図1 ナノピペット用い堆積法

に接近させると、基板表面とナノピペット間に電解質溶液のメニスカスが形成される。この状態で Cu ワイヤと Au 表面をそれぞれ陽極および陰極としてバイアス電圧を印加すると、以下のような電気化学反応が生じる。



結果として Au 表面上に Cu が電析し堆積加工が行われる。このとき電析する体積はファラデーの電気分解の法則により定まり、すなわち、電析された物質の体積は流れた電荷量に比例する。ここで電荷量  $Q$  は電気化学反応中に流れた電流  $I$  および流れた時間  $t$  より以下の式で表わされる。

$$Q = I \cdot t \quad (3.3)$$

したがって電析する Cu の堆積  $V$  [m<sup>3</sup>] はファラデーの電気分解の法則により、以下の式で求まる。

$$V = \frac{QM}{zF\rho} \quad (3.4)$$

ここで  $M$  は Cu の原子量 (63.564),  $z$  は Cu イオンの価数 (2),  $\rho$  は Cu の密度を表す。  $F$  はファラデー定数であり、電子 1 mol あたりの電荷量、すなわち素電荷 ( $1.602 \times 10^{-19}$  C) とアボガドロ定数 ( $6.02 \times 10^{23}$ ) の積に等しく、  $9.65 \times 10^4$  [C/mol] で与えられる。この式より、電気化学反応中によって電析する Cu の体積  $V$  は電荷量  $Q$  に比例し、電荷量を調整することで堆積量の制御が可能であることが分かる。

### 3.2 ナノピペットを有する FM-AFM の構成

本実験で使用したナノピペットプローブを有する FM-AFM の構成を図 2 に示す。本実験の AFM は主に 3 つ系統から構成されている。

図 2 中の黒色で表示された矢印は FM-AFM のシステムを示し、プローブ - 表面間の距離制御および試料表面の形状像取得に用いられる。赤色で表示された矢印は堆積加工中のイオン電流検出のシステムを示す。また青色で示された矢印は堆積加工時の試料スキャナの操作のシステムを示す。

導電性基板にはへき開したマイカに Au を真空蒸着したものを使用した。Au を真空蒸着したマイカは X, Y, Z 方向に変位する圧電素子(富士セラミックス)スキャナ上に置かれた。AFM のプローブとして使用したナノピペットプローブの振動は TF-QCR に接触させ、TF-QCR の圧電効果によりプローブ振動の電流信号として検出され、 $I-V$ 変換回路を用いて電圧信号に変換され増幅される。このプローブ振動信号は 2 つに分岐され、1 つは自励発振回路に入力され、プローブは常にその共振周波数である。もう 1 つのプローブの振動信号は PLL 回路に入力され、プローブの共振周波数シフトが検出される。PLL 回路で検出された周波数シフト信号は AFM 制御回路に入力され、プローブ振動の共振周波数シフトが一定となるように PZT スキャナの Z 方向に印加する電圧の調節を行う。

次にイオン電流を検出するシステムについて説明する。CuSO<sub>4</sub> 電解質溶液を充填したナノピペットプローブを用いて、局所的な電気化学反応により基板上への Cu めっきドットの堆積を行った。このときナノピペットプローブ開口を流れる微弱なイオン電流を  $I-V$ 変換回路により検出し、PC により堆積加工中の電荷量を制御することにより堆積量の制御が可能になる。本研究のナノピペットプローブは堆積加工だけでなく、堆積物の形状像取得にも使用された。

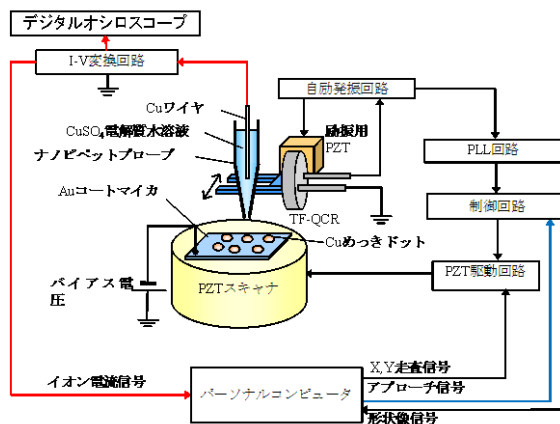


図 2 ナノピペットプローブを有する FM-AFM

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 Cu ドットアレイの堆積量の制御

電荷量制御の有無による堆積を行って、電荷量制御による堆積量制御の効果を評価した。図 3 に電荷量制御無しで堆積加工を行った結果を示す。電荷量制御無しの堆積加工では堆積時間を 0.5 s と一定とし、Cu ワイヤ - Au 基板間に 1 V のバイアス電圧を印加して繰り返し堆積を行った。図 3 (a) に Au 基板表面に堆積された 6 点の Cu めっきドットの形状像を示す。図中のローマ数字は堆積加工の順番を示す。図 3 (b) は Cu めっきドットのラインプロファイルを示す。堆積加工時間は一定であるが、堆積されたドットの幅と高さは加工ごとに著しく異なっていることがわかる。図 3 (c) は堆積加工中のイオン電流の変化を示す。この図で示すように、堆積加工中のイオン電流は不安定であり、結果としてそれぞれのドット堆積中に検出された電荷量は異なっていることがわかる。これら 6 点の電荷量の平均値は 59.8 pC であり、最大値と最小値の差は 16.4 pC と大きく、電荷量の平均値の 27.4% に相当する。このように堆積時間一定でのドット加工において、その時に検出された電荷量は加工ごとにばらつきが生じてしまい、したがって一定の堆積加工時間を設定することでは堆積量を一定に制御することは困難であることがわかる。

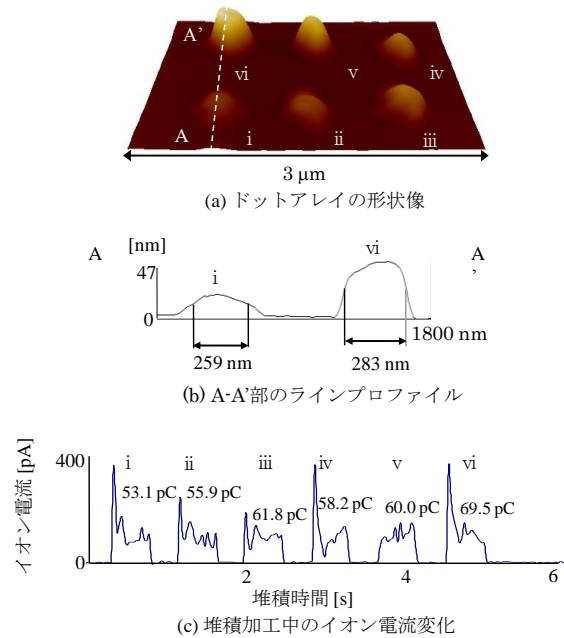


図 3 電荷量制御なしでのドット堆積

次に本研究により開発した電荷量の制御を用いて堆積量制御を行った Cu めっきドット堆積加工の実験結果を図 4 に示す。この堆積加工において、電荷量は 75 pC に設定され、その設定された電荷量に到達するまでプローブ先端は基板表面に接触され、電気化学反応が継続して行われた。図 4(a) に Au 表面に堆積した 6 点の Cu めっきドットの形状像を示す。また図 4(b) には堆積された Cu ドットのラインプロファイルを示す。堆積された Cu ドットの平均の幅は 201 nm、平均の高さは 51 nm であり、堆積されたドットはほぼ同じ大きさであった。また堆積されたドットの幅はナノピペットプローブ開口径と同程度 (200 nm) で繰り返し加工できていることが分かる。

図 4(c) は堆積加工中のイオン電流の変化を示す。6 点の堆積中の電荷量の平均値は 75.8 pC であった。電荷量から見積もられた電析した Cu ドットの体積は  $2.79 \times 10^{-21} \text{ m}^3$  であり、先に述べた AFM の形状像より見積もられた体積とよく一致している。堆積加工中の電荷量の最大値と最小値の差は 0.9 pC であり、これは電荷量の平均値の 1.1% に相当する。すなわち、電荷量制御有りでの堆積加工を行った場合の電荷量のばらつきは電荷量制御無しの場合と比較して十分に減少していることがわかる。したがって、電荷量の制御による堆積量制御法は局所的な金属めっきを用いた堆積において堆積量制御に効果的であると言える。

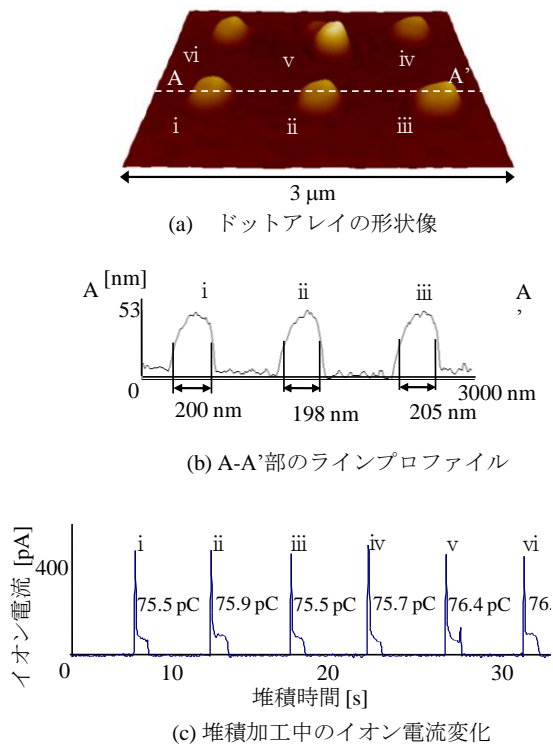


図 4 電荷量制御有りでのドット堆積

まとめとして以下本研究について主要な結果を述べる

1. ナノピペットプローブを用いて Au 基板表面に堆積された Cu めっきドットの体積は、堆積加工中の電荷量に比例して増加した。
2. 堆積加工中の電荷量を 100 pC 以下で制御することにより、ナノピペットプローブ先端開口径 (200 nm) 程度の Cu めっきドットを堆積することが可能であった。
3. 電荷量を制御することによって、堆積加工中の電荷量の平均値に対するばらつきを 27.4% から 1.1% に改善することができた。

#### 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 9 件)

1. S. Ito, K. Ito and F. Iwata: “Probe type micro magnetic manipulator utilizing localized magnetic field with closed loop magnetic path”, International Journal of Nanomanufacturing, 査読有, 2011, (掲載決定)
  2. S. Ito and F. Iwata: “Nanometer-scale Deposition of Metal Plating Using a Nanopipette Probe in Liquid Condition”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 2011, (掲載決定)
  3. S. Ito, T. Keino, and F. Iwata: “Volume Control of Metal-Plating Deposition Using a Nanopipette Probe by Controlling Electric Charge”, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 査読有, 2010, 08LB16 (5page)
  4. F. Iwata, Y. Mizuguchi, K. Ozawa, and T. Ushiki: “Operation of Self-Sensitive Cantilever in Liquid for Multiprobe Manipulation”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08LB14 (5page)
  5. R. Kakei a, A. Ogino, F. Iwata, M. Nagatsu “Production of ultrafine atmospheric pressure plasma jet with nano-capillary” Thin Solid Films 査読有, 518 (2010) 3457-3460
  6. 伊東 聡、岩田 太、中尾 秀信、七里元晴: “マイクロ磁気プローブで操作された磁性体微粒子による生体試料のマニピュレーション” 精密工学会誌, 76 (2010.01) 64-68
- その他 3 編

[学会発表] (計 26 件)

1. S. Ito, K. Yamazaki and F. Iwata : Development of Nanometer-scale

- Deposition Technique Using a Nanopipette Probe in Liquid Condition, The 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (Atagawa) 2010.12.9-11
2. S. Ito and F. Iwata : Volume Control Technique of Nano Metal Plating Using a Precisely Positioned Nanopipette Probe The 4th International Conference on Positioning Technology (Paradise Hotel, Busan, Korea ) 2010.11.24-26
  3. S. Ito and F. Iwata : Counting of Electric Charge for Control of Local Metal Plating Using a Scanning Nanopipette Probe Microscope.10th International Symposium on Measurement and Quality Control (Osaka) 2010.09.06
  4. S. Ito and F. Iwata : MoP-31 Local Metal Deposition Using a Scanning Nanopipette Microscope by Constant Charge Control The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference (Sapporo) 2010/5/10
  5. S. Ito, T. Keino and F. Iwata : Fabrication of Nano-Meter Scale Dots Using a Scanning Nanopipette Probe Microscope by Controlling Electric Charge. The 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (Atagawa) 2009/12/10 p p 46 講演番号 S4-13
  6. S. Ito, T. Keino , M. Kani, K. Okada and F. Iwata : Fabrication of nanometer-scale metal dots using a scanning nano-pipette probe microscope with an electric charge control. 3rd International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (Kokura ) 2009/11/11-13 講演番号 2A2-3
  7. 伊東聡、山崎晃資、岩田 太, ナノピペットプローブを有する原子間力顕微鏡を用いた液中での金属めっきドット堆積法の開発” 2011 年度春季第 5 8 会応用物理学会学関係連合講演会, 神奈川工科大学 2011. 3. 26
  8. 伊東 聡、山崎 晃資、岩田 太, ナノピペットプローブを用いた電気泳動による液中堆積加工法の開発, 2010 年度精密工学会秋季大会, 名古屋大学 2010. 9. 27
  9. 伊東聡、岩田 太, 電荷量制御によるナノピペットプローブを用いた金属めっきドットの堆積量制御法の開発”, 2010 年第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 2010. 9. 16
  10. 伊東聡、岩田 太, 電荷量制御による走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いた金属めっきドットの堆積量制御法の開発”, 応用物理学会 (M&BE 分科会) 有機バイオ SPM 研究会・2010, 幕張メッセ 2010. 9. 3
  11. 深田 徹、岩田 太, “ナノピペットプローブを用いた微細立体造形法の開発” 2010 年度精密工学会春季大会 H10、pp. 625-626, 埼玉大学 2010. 03. 16
  12. 伊東聡、岡田光希、慶野拓也、可児昌寛、岩田 太, “走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いた微細金属ドット堆積法の開発” 2009 年度精密工学会秋季大会 K62. pp811-812, 神戸大学 2009. 9. 10-12
  13. 岩田 太 “ナノ微粒子のマニピュレーションおよび堆積加工法” JST 静岡大学連携による新技術説明会, 2008. 06  
その他 1 3 編
- [図書] (計 1 件)
1. 岩田 太 (分担), 産業技術サービスセンター, 「実用 精密位置決め技術事典」2008, 612-617.
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
岩田 太 (IWATA FUTOSHI)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号 : 30262794
  - (2) 研究分担者  
( )  
研究者番号 :
  - (3) 連携研究者  
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  
  
佐々木 彰 (SASAKI AKIRA)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号 : 80022309