

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289016

研究課題名(和文) ナノスケールプラズマジェット照射可能なプローブ顕微鏡微細加工システムの開発

研究課題名(英文) Scanning Probe Microscope capable of irradiation of nano-meter scale plasma jet.

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマジェット(APPJ)は親水化や殺菌、材料加工などへ応用されており、また真空環境を必要としない利便性から近年、活発に研究されている。我々はサブミクロンの開口を持つナノピペットプローブをAPPJのノズルとした走査型プローブ顕微鏡を用いた微細加工法を開発した。ナノピペットはシエアフォース制御することでナノスケールで表面近傍に先端を位置決め可能とし、表面に局所的に大気圧照射できる。この装置をもちいた微細加工のパフォーマンスとして、ヘリウムガスを使った大気圧プラズマを用いて、フォトリソ表面の微細加工を実現した。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric pressure plasma jets (APPJs) with low temperature is expected for various application in biomedicine and material processing because of the simple set up without expensive vacuum systems. In this study, the APPJ is localized for fine material processing using a nanopipette which has a submicrometer aperture as a fine nozzle. Additionally, the nanometer scale positioning of the nanopipette was achieved by using a SPM technique. As positioning of the nanopipette, shear force control using an optical detection system was employed to stabilize the plasma jet. Photoresist film was fabricated using the APPJ system. The processing depth was controlled by controlling a pulse voltage applied on the pipette electrode.

研究分野：精密工学，応用物理

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 ナノピペット ナノ加工 ナノ計測 大気圧プラズマ

1. 研究開始当初の背景

プラズマ技術は表面処理や薄膜堆積など半導体デバイスや MEMS 等のプロセスに必要不可欠であり、新材料、新プロセス開発など日々進歩を遂げている。また、工学分野のみでなく、生体組織や細胞への応用などバイオ・医療分野においても関心が高まり、今日、多岐にわたっている。近年、高価な真空設備などを必要とせず、低コストで広い環境で利用可能な「大気圧プラズマ」は表面加工や改質、滅菌・殺菌、有害物質分解などに利用されており、ナノテクノロジー・バイオテクノロジー・メディカルサイエンスといった複合新領域の分野において活発に研究されている。特に大気圧プラズマ源の微細化の開発はマスクレスでの微細パターンニングやエッチング、局所的な生体組織の殺菌や活性化といった応用が期待できるため、次世代の革新的な微細加工・処理技術として注目されている。現在のプラズマ加工サイズは主にサブミリメートル程度であるが、ナノメートルサイズまで微細化できればナノスケールの加工や計測、単一細胞の処理など広い応用が期待でき、切望されている。

2. 研究の目的

本研究では大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jet: APPJ) を用いた微細加工を実現するために、微細な開口を有するキャピラリーガラス管 (ナノピペット) をノズルとして用いることでこの APPJ の照射範囲を開口サイズ程度のサブミクロンまで微細化することを実現する。さらに本研究では、これに走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) の機能を付加することで、ノズルとなるナノピペット先端をナノスケールで位置決め制御し、加工および観察が可能なシステムを開発した。このシステムは大気圧下でサブミクロンオーダーの材料加工を可能とし、マスクレスで加工を行えることに加え、加工後の表面形状においてナノピペットをプローブとした SPM によりその場で観察することが可能である。

3. 研究の方法

(1) APPJ 照射方法及び加工原理

図 1 は本研究に用いた局所的 APPJ の生成手法について示している。円柱状の誘電体であるガラス管内へ流入した He ガスを外周に巻かれた銅電極へ高電圧矩形波を印加して励起することにより、大気圧環境下でプラズマジェットを生成する。この大気圧プラズマジェット (APPJ) は低周波で駆動するために常温に近い温度でプラズマを生成させることが可能であり、試料へ与える熱的なダメージが小さい。また誘電体内や大気中へ長く伸展するプラズマブルームにより、先端に取り付けたナノピペットをノズルとして大気圧下でプラズマジェットを噴射することが可能である。

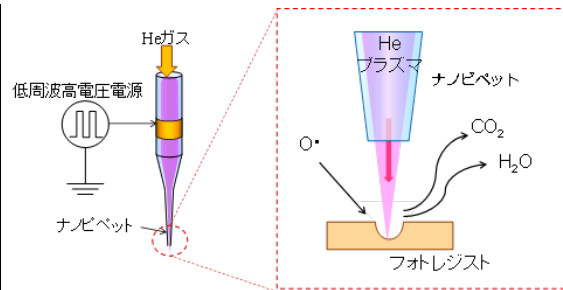


図 1 局所的 APPJ 発振とレジスト加工原理

開発した装置の APPJ の照射サイズを評価するために、フォトレジスト表面に局所的に照射し、その加工痕を観察した。加工原理はレジストを構成する C および H の元素間の結合をプラズマにより励起された大気中の酸素が C および H と結合し分解することで行われるアッシングと呼ばれる手法である。

(2) シェアフォース距離制御と装置構成

本研究で加工形状の評価およびノズル先端の位置決め技術として採用したシェアフォース制御について述べる。シェアフォース制御とは物質表面に存在する水分子等の粘性抵抗やファンデルワールス力などの微小な力をプローブとの相互作用力 (シェアフォース) として検出することで行う距離制御手法である。シェアフォースの検出には横方向に微小に振動させたプローブを用いる。このプローブ先端を試料表面にある一定の領域 (シェアフォース領域) まで接近させた時、シェアフォースが作用し、探針-試料間距離に依存した振動振幅の減衰、位相・周波数のシフトが生じる。本研究ではこの周波数シフトを PLL 回路により検出することでナノピペット先端-試料表面間の距離制御を行う。本研究で用いた微細加工装置について述べる。科研費申請書の計画では、水晶振動子をプローブ先端に押し付けることによりプローブの振動を検出し、フィードバック制御を行う予定を示していた。しかしながら、この手法で試みたところ、振動子に取り付けられた電極がピペット内部のプラズマの状態を不安定にさせるため、高精度な加工が困難であることが分かった。そこで本手法では振動検出においてレーザーを用いた光学的な手法に変更することでプラズマによる発振を抑制し、ナノピペット先端の距離制御を実現させた。本実験で用いた実験装置の概略図を図 2 に示す。レジストの加工に用いた微細プラズマジェットはマスフローコントローラーにより流量制御された He ガスを誘電体管へ流入し、外周部に巻かれた電極 (銅テープ) へ高電圧矩形波を印加することで He ガスをプラズマ化させる。図 3 は APPJ を発振しているときのナノピペットの様子を示している。(a) はナノピペットの SEM 像である。開口径は 200 ~ 300 nm 程度のものを用いた。

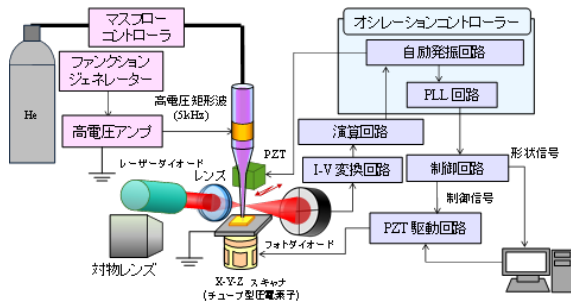


図2 実験装置構成概略図

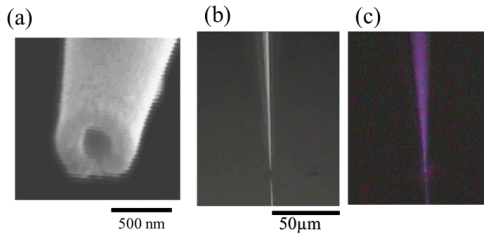


図3 ナノピペットでのAPPJ発振の様子
(a) ナノピペットのSEM像, (b) APPJ照射前のナノピペット(光学顕微鏡像), (c) APPJ照射中のナノピペット(光学顕微鏡像)

(b)および(c)はAPPJ発振前後のナノピペットの光学顕微鏡像を示している。ナノピペットが紫色に発光しており, APPJ照射を確認できる。

加工時にノズルとして用いたナノピペットはシアフォース制御手法を用いてピペット先端と基板表面の位置決めで使用される。プローブとなるナノピペットはPZTにより共振周波数で励振される。そのピペット先端の振動はレーザーおよびフォトディテクターを用いて検出される。自励発振回路はプローブが常に共振周波数で振動するように信号をフィードバックする。プローブが試料表面の近接領域まで接近し, シヤフォースを検出すると共振周波数が変化する。これを上述したようにPLL回路により検出し, 制御回路により周波数のシフトを一定に制御するようにPZT駆動回路を通してPZTスキャナに制御信号を入力する。これによりプローブ-試料表面間の距離が近接領域で一定に制御される。また, 本手法を用いて, 試料を平面方向に走査させることで試料表面の形状像を取得し, 加工形状の評価に用いる。

4. 研究成果

(1) ドット穴加工におけるピペットと表面間距離の依存性

プラズマジェットによるレジスト表面加工におけるピペット先端-レジスト表面間距離の加工依存性について評価した。加工方法として, ピペット先端を制御領域まで接近させた状態([ピペット先端-試料表面間距離] < 20 nm)から上方に100 nm刻みで離しながらプラズマジェット照射した。プラズマ照射における印加したパルス電圧は7kV, 周波数は

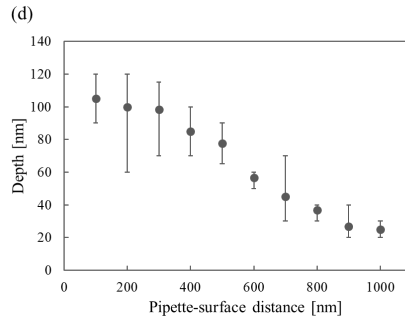
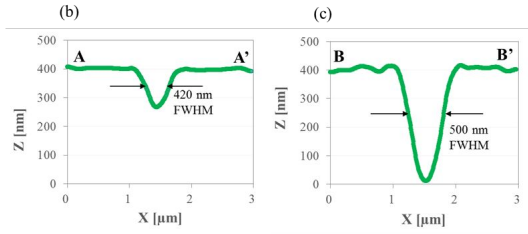
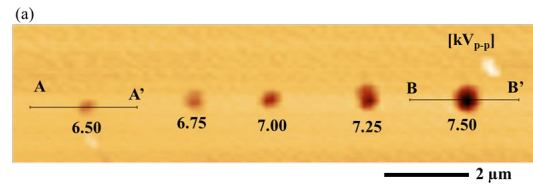


図4 ドット穴加工におけるピペットとレジスト表面間の距離依存性

(a) 形状像, (b)(c) ラインプロファイル, (d) ドット穴深さのピペット-表面間距離との依存性

5kHz, 印加時間は0.5秒間である。加工後はそのまま同じナノピペットをSPM探針として用いてその加工痕を観察した。図3に実験結果を示す。図4(a)はシアフォース制御により得られた形状像であり, 図4(b)および(c)は(a)像において線分におけるラインプロファイルである。サブミクロンの直径でドット穴加工ができていることが分かる。図4(c)はドット穴深さとピペット レジスト表面距離の関係を示している。ピペットとレジスト表面間の距離を接近させることで, 加工深さが深くなることがわかる。これはピペット開口付近でのプラズマ励起種の密度が高く, 開口から離れるに従い, 徐々に密度が低下するためと思われる。これにより, 微細プラズマジェットを用いて深堀りの加工を安定して行うためにはノズル先端を材料表面へナノスケールの近接領域まで接近させることが有効であることがわかる。

(2) ドット穴加工における印加電圧依存性

APPJの発振はピペットの電極に印加するパルス電圧の大きさに依存することから本手法における加工依存性を評価した。図5は印加電圧を変化させた場合のドット穴加工の様子である。この図より, 印加電圧の増加に伴い, ドット穴深さが深くなっていくことがわかる。印加電圧を増加させることによりノズルから発射させるプラズマバレット量

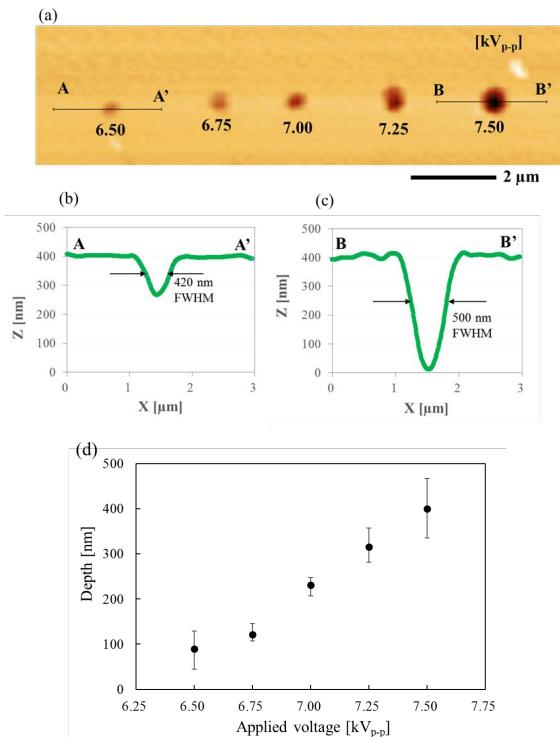


図5 ドット穴加工における印加電圧依存性 (a) 形状像, (b)(c) ラインプロファイル, (d) ドット穴深さの印加電圧依存性

を増加でき、その結果、加工量が増加したと思われる。このようにナノピペットと材料表面の距離や印加電圧をパラメータとして、加工量を制御できることがわかる。

(2) ライン加工

本装置を用いてピペット先端をレジスト表面近傍に位置決めした状態で APPJ を照射しながら、レジスト表面上を動かすことでライン描画加工を行った。図6はピペット先端を試料表面上に接近させ、速度 5 μm/s で3本のラインを加工した結果を示している。図6(a)はレジスト表面の形状像、(b)はラインプロファイルである。

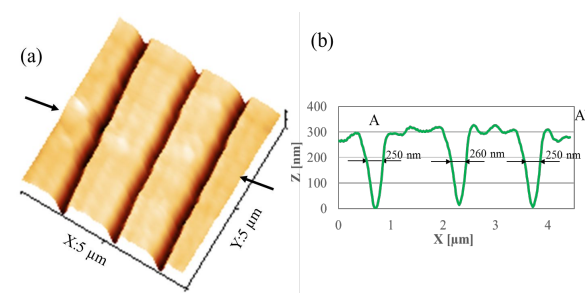


図6 ライン加工されたレジスト表面. (a) 形状像, (b) ラインプロファイル

図6より、加工幅 250nm、加工深さ 300 nm 程度の微細なライン加工が途切れることなく行えていることが分かる。このように本手法を用いるとサブミクロンの加工幅で描画加工も可能であることがわかる。今後はより微細な開口径を持つナノピペットを用いることで、加工幅のさらなる縮小が期待できる。

本研究では、局所的 APPJ および SPM を組み合わせた大気圧下での微細加工および観察装置を開発した。光学系にチェアフォース制御を用いることでナノピペットを材料表面近傍にナノスケールで位置決め可能であった。また、プラズマ生成が安定し、より微細な加工が可能となることを示した。プラズマの駆動電源となる電極への印加電圧を変化させることによりノズルから発射させるプラズマバレットの量を制御させることで加工量を制御できることを示した。

今後の課題として添加ガスの使用や駆動ガスとして混合ガスを用いることにより加工速度の向上や他材料の加工および堆積加工などへ取り組む。また、ノズルとなるナノピペット開口の微細化による加工精度の向上についても取り組む予定である。

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 3 件)

F. Iwata, D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, and M. Nagatsu, “Scanning nanopipette probe microscope for nanofabrication using atmospheric pressure plasma jet”, *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 査読有, Vol. 519, 2016, pp. 109-115.
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-46490-9_16

T. Abuzairi, M. Okada, R. W. Purnamaningsih, N. R. Poespawati, F. Iwata, and M. Nagatsu, “Maskless localized patterning of biomolecules on carbon nanotube microarray functionalized by ultrafine atmospheric pressure plasma jet using biotin-avidin system”, *Appl. Phys. Lett.* 査読有, Vol. 109, 2016, pp. 023701 (3 page)
 doi: 10.1063/1.4958988

D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata “Development of a scanning nanopipette probe microscope for fine processing using atmospheric pressure plasma jet”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有,

Vol. 55, 2016, pp. 08NB15 (6 page)
(<http://iopscience.iop.org/1347-4065/55/8/S1/08NB15>)

〔学会発表〕(計 10 件)

森松大亮, 杉本啓光, 中村篤志, 萩野明久, 永津雅章, 岩田 太, “添加ガスを加えた大気圧プラズマジェット局所照射によるサブマイクロスケール加工”, 2017 年度精密工学会春季学術講演会 2017.03.13 (慶応大学矢上キャンパス, 神奈川県・横浜市)

森松大亮, 杉本啓光, 中村篤志, 萩野明久, 永津雅章, 岩田 太, “大気圧プラズマジェット照射可能な走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いた材料表面ノエッチング”, 2016 年真空・表面科学合同講演会, 2016.11.29 (名古屋国際会議場, 愛知県・名古屋市)

D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu and F. Iwata, “Development of a localized atmospheric pressure plasma jet for surface treatments using a scanning nanopipette probe microscope”, 16th International Conference on Precision Engineering (ICPE2016), C304-8202, 2016.11.16 (ACT City Hamamatsu & Hotel Okura, Hamamatsu, Shizuoka)

D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, F. Iwata, “Nanometer scale positioning technique of a nanopipette for localized atmospheric pressure plasma jet ultrafine processing”, The 7th International Conference on Positioning Technology (ICPT2016), 2016.11.8-11 (Seoul Garden Hotel, Seoul Korea)

F. Iwata, D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino and M. Nagatsu, “Scanning nanopipette probe microscope for nanofabrication using atmospheric pressure plasma jet”, The 15th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia 2016, 2016.09.26-28 (Warsaw, Poland)

森松大亮, 杉本啓光, 中村篤志, 永津雅章, 萩野明久, 岩田 太, “大気圧プラズマジェット照射可能な走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いた表面微細加工”, 第 15 回表面科学会中部支部学術講演会 2015.12.19 (名古屋工業大学, 愛知県・名古屋市)

森松大亮, 杉本啓光, 中村篤志, 永津雅章, 萩野明久, 岩田 太, “ナノピペットを有する走査型プローブ顕微鏡による大気圧プラズマジェット微細加工”, 2015 年度 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.09.13-16 (名古屋国際会議場, 愛知県・名古屋市)

森松大亮, 杉本啓光, 中村篤志, 永津雅章, 萩野明久, 岩田 太, “ナノピペットを有する走査型プローブ顕微鏡を用いた大気圧プラズマジェット加工法における試料帯電の影響”, 2015 年度精密工学会秋季大会, 2015.09.04-06 (東北大学, 宮城県・仙台市)

D. Morimatsu, H. Sugimoto, M. Nagatsu, A. Ogino, and F. Iwata, “Atmospheric pressure plasma jets fine processing using a scanning nanopipette probe microscope”, 6th International Conference of Asia Society of Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015), 2015.08.18 (Harbin Victories Hotel, Harbin, China)

D. Morimatsu, H. Sugimoto, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata, “Development of a scanning probe microscope for atmospheric pressure plasma jets fine processing”, The 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2015.12.10-12 (Hilton Niseko Villege, Niseko, Hokkaido)

〔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

永津 雅章 (NAGATSU, Masaaki)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号: 20155948

萩野 明久 (OGINO, Akihisa)
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号: 90377721