

有機ナノデバイス作製に向けた単一分子・粒子堆積技術の開発

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2014-02-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 改正, 清広 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/7608

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4日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710157

研究課題名（和文）有機ナノデバイス作製に向けた単一分子・粒子堆積技術の開発

研究課題名（英文）Development of single molecule or particle deposition technique for nanoscale organic electronic device fabrication.

研究代表者

改正 清広（KAISEI KIYOHIRO）

静岡大学・教育学部・講師

研究者番号：20423030

研究成果の概要（和文）：Si 半導体プロセスに代わる安価で低環境負荷である電子デバイス製造技術が求められる。そこで局所物性評価用に用いられてきた原子間力顕微鏡を用い、超微小液滴堆積技術を開発した。液滴は原子間力顕微鏡探針近傍に作製された内径がサブマイクロメートルの開口物から電界によって試料表面に堆積された。堆積量はサブアトリットル程度である。また同様のノズルから電子材料として金コロイド溶液を誘電泳動法を用いて堆積した。

研究成果の概要（英文）：There is great demand in nanoscale fabrication technique, which is inexpensive and environmental-friendly. The local droplet deposition technique was developed using atomic force microscope. Droplets are deposited through a nozzle located in the vicinity of an AFM tip using an electric field. The droplet volume ranges around sub-atolitter. Using similar nozzle, fabricated by focused ion beam, Au colloid solution was also deposited.

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	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, マイクロ・ナノデバイス

キーワード：インクジェット印刷、原子間力顕微鏡、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

Si 半導体回路製造技術はチャンネル部の不純物の統計的ゆらぎにより製造上の物理限界に達しつつある。これに対し、安価に製造できる電子デバイスとして印刷技術を用いた半導体回路製造技術であるプリンテッドエレクトロニクスが注目され、研究が進められている。印刷技術は、無版技術として一般的なグラビア印刷などがある。そのうち、最も作製精度の高いものとして、既にナノインプリントリソグラフィー法が提案され、10 nm 程度の構造作製が実証されている。しかし、この技術は電子線ビームリソグラフィー技術による原盤を必要とし、製造上のスルー

プットが上がらない欠点があった。そこでインクジェットプリンティング法による構造作製技術に注目が集まっている。既存のインクジェットプリンティング法ではピエゾ駆動方式やバブルジェット方式を用いているため最少液滴量は数 pL 程度であるが、エレクトロスプレー法を用いた方式では fL 以下の液滴の達成が可能であり、 μm 以下の線幅の構造を作製できる。これに対し、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) の探針を用いた微少液滴の堆積技術も提案されている。しかし、これらの方法は、探針が試料表面に接触するため、その表面エネルギーや粗さの影響を受ける問題があった。

そこでダイナミックモード AFM を用いて、試料表面に接触しない直径数 100 nm の開口を用いたエレクトロスプレー技術を実現することを試みてきた(図 1)。その結果、 $z(10^{-21})$ L 以下の微量イオン液体液滴の作製に成功し、その z L 液滴を用いて液体薄膜の作製にも成功した。

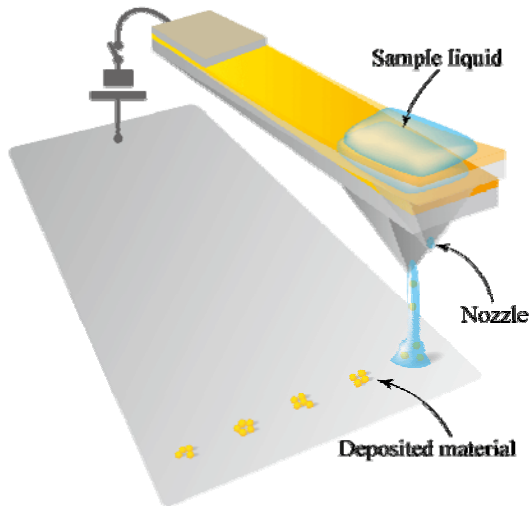


図 1: ナノインクジェットプリンティング法

2. 研究の目的

従来の方法では、溶液ノズルが探針近傍部に存在しており、エレクトロスプレーを生じさせる電界分布が不均一であった。そこで収束イオンビーム化学気相成長法(FIB-CVD)を用いて試料表面に垂直なノズルを製作し、そこから溶液を電界射出することで微小液滴の堆積を試みる。一方で、直流電界ではなく、交流電界を用いた選択的粒子堆積法として誘電泳動法を用いた粒子堆積も試みる。

3. 研究の方法

(1) 集束イオン顕微鏡によるノズルの作製

エスエスアイナノテクノロジー社製集束イオン顕微鏡(SMI-2050MS)を用いてオリンパス社製カンチレバー(OMCL-HA100WS)上へノズルを作製する。

(2) 金属基板上へ液滴の堆積

エスエスアイナノテクノロジー社製走査プローブ顕微鏡 SPA300/SPI4000 を用いて、まず加工後のカンチレバーでの表面観察も可能となっているかをフォースカーブ測定によって確認し、その後表面形状の観察を行う。ここで金属基板は、微量液滴の堆積に適するようにアニール処理により平坦化した $Al_2O_3(0001)$ 基板上に Pt を 4 nm の厚みで堆積させた平坦金属基板を用いた。また、溶液は堆積後直ちに観察可能なイオン液体を用い

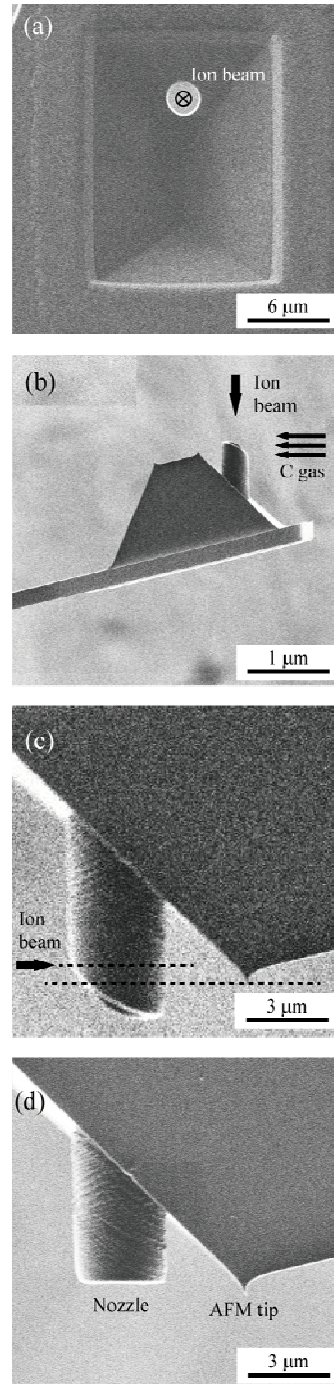


図 2: ノズル: (a) 探針中空部からの予備開口作製. (b) FIB-CVD によるノズルの作製. (c) ノズル長さの調整. (d) 作製後のカンチレバー.

た。

(3) 誘電泳動法による液滴堆積

溶質を制御性よく堆積するため積極的にメニスカスを介した堆積を行う。溶質(Auコロイド)は、溶質溶液間の比誘電率差を利用した誘電泳動法により堆積される。事前に有

限要素法による計算により最適な周波数を求めた。一方、メニスカスを制御性よく生成できるバネ定数の小さいカンチレバー上に前述と同様に開口部と貯留部を FIB および FIB-CVD を用いて作製した。堆積を試みた。堆積後は、観察に適したばね定数の大きいカンチレバーを用いて液滴形状を観察した。

4. 研究成果

(1) ノズルの作製

典型的な加工条件として試料電流を 9 pA、Dwell time を 0.5 ms とした。また温度ドリフトによるノズル形状劣化を抑制するため、10 秒から 60 秒間隔で位置補正を行いながらカーボンノズル部を堆積した。まず探針中空部側から予備的に開口を作製する(図 2(a))。その後、探針側からノズル部を堆積した(図 2(b))。ノズル先端と堆積試料表面の平行度や探針-ノズル間の距離調整のため、ノズルの横から余分なノズル部を除去した(図 2(c))。図 2(d)に示すように、探針とノズル開口面はカンチレバー母材面に対し、13 度傾いた面に対し平行に位置するように加工できていることが確認できた。また、ノズル部内径は $1.4 \mu\text{m}$ となった。本手続きにより、加工時のカンチレバーの状態により位置補正の時間間隔に若干のばらつきは見られたが、安定してノズル付き探針が作製できることが確かめられた。

(2) FIB-CVD ノズルからのイオン液体液滴の堆積

溶液はイミダゾリウム系のイオン液体 (1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate) を用いた。図 2 のようなノズルを用い、150 V、50 ms のパルス電圧を用い、液滴の堆積に成功した。図 2(b)に示すように液滴の典型的な形状は液滴高さが 30 nm、直径が 200 nm で堆積は 0.96 aL であった。この結果を踏まえ電圧、パルス時間を変えた実験を試みたが、堆積量に変化は見られなかった。これは、エレクトロスプレー法による堆積において知られているようにノズル部から滴状の液滴が取り出させるのではなく、長い尾を持って堆積される形式に依るもの(結果的にメニスカスを介した堆積)であったためであると推測される。この形式による堆積の場合、液滴を微小化することは困難であり、今回の目的はナノデバイスの作製であったが、本手法では堆積量が開口部の直径に制約を受けることが確かめられた。

さらに今回堆積を行った結果、堆積と同時に探針直下にも堆積物が存在することも確認できた。 Si_3N_4 の探針と Pt/Sapphire 薄膜といういずれも反応性が低い材料ではあるが、非常に高い電界下 (100 MV/m 以上) において

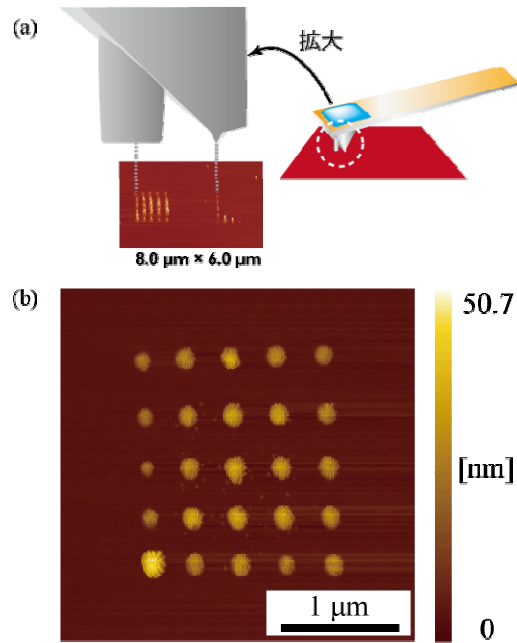


図 3: (a) 液滴アレイの作製. (b) 5×5 の液滴アレイ.

電気化学反応が生じて堆積物ができたと考えられる。これは環境を窒素置換した場合においても生じることから、探針や試料表面上に微量存在する水の影響も考えられる。

一方、FIB-CVD により作製したノズルを用いた場合、従来本手法に見られなかった現象が生じた。FIB 加工後のカンチレバーは通常の AFM 観察も可能であるはずだが、観察できなかった。これを検証すると高い頻度で再現し、フォースカーブ測定を試みると長距離力がはたらいっていることが確認されたため、探針近傍部にノズルが存在することで、すなわちノズルに含まれる残留電荷の影響で観察ができなくなったと推測された。このため、UV オゾン洗浄やイオナイザを用いて帯電状態の緩和を試みたが解消されず、ノズルを有

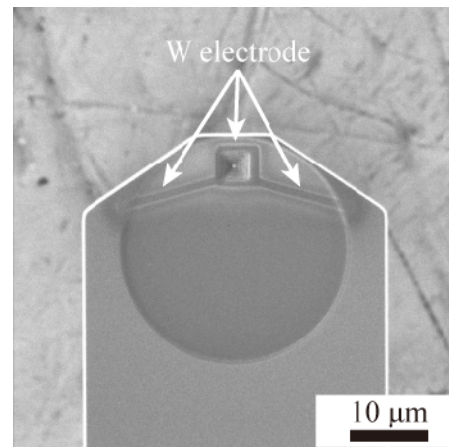


図 4: 誘電泳動堆積用カンチレバー

機溶媒等で洗浄することで解除された。

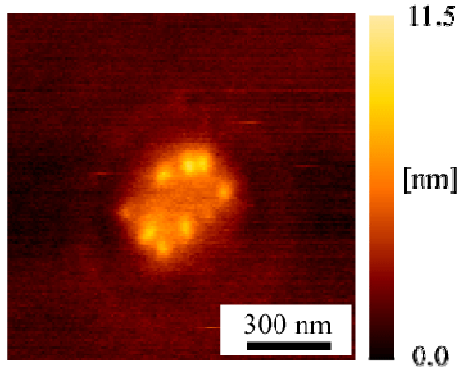


図 5: 100 kHz, 10 V, 3 秒の交流パルスを加えて作製した液滴の真空下周波数変調 AFM による表面形状像。

(3) 誘電泳動法を用いた Au コロイドの堆積

Au コロイドの堆積のためのカンチレバーの構造を図 4 に示す。メニスカスを効果的に生成するため、ばね定数の小さなカンチレバー (0.82 N/m) を用いており、誘電泳動力を発生させるために溶液貯留部にはタングステンを用いた電極を FIB-CVD により作製した。直径が 10 nm の Au コロイドに対し正の誘電泳動力がはたらく堆積に適した周波数は有限要素法による計算から 10 kHz 以上と求められた。なお溶液の溶媒はグリセリンを用いた。これらを踏まえ、液滴堆積を試みた。電圧パルス印加時は、開口部と金属基板 (Pt/Al₂O₃(0001)) を接触させた。100 kHz, 10 V, 3 秒の電圧パルスによる液滴の堆積結果を図 5 に示す。大気中では Au コロイドは堆積物中で Au コロイドを区別できなかったため、試料基板を真空下において周波数変調 AFM にて液滴の高分解能観察を行った結果、液滴中に明瞭な Au 粒子と推測される形状が確認できた。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 6 件)

- ① 宮本一輝, 改正清広, 小林圭, 山田啓文: Nano-inkjet printing 法により作製した微少イオン液体液滴の表面電位計測, 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 2013 年 3 月 30 日, 神奈川工科大学.
- ② K. Kaisei, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: Ultrasmall droplet deposition by Nano-inkjet printing method, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 17 December 2012, 沖縄かりゆしアーバンリゾート・ナハ.
- ③ 宮本一輝, 改正清広, 小林圭, 山田啓文: 有機半導体上へのイオン液体の微少液滴堆積とその電極応用, 第 73 回応用物理学

関係連合講演会, 2012 年 9 月 11 日, 松山大学.

④ 宮本一輝, 改正清広, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 微小開口付き微細加工カンチレバーを用いた金ナノ粒子の局所堆積, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 16 日, 早稲田大学.

⑤ K. Kaisei, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: Sub-attoliter droplet deposition using dynamic mode AFM with an FIB-CVD-fabricated nozzle, 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 19 December 2011, 洞爺湖万世閣.

⑥ 改正清広, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: FIB-CVD 法により作製したノズルによる微小液滴堆積技術, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

改正 清広 (KAISEI KIYOHIRO)

静岡大学・教育学部・講師

研究者番号: 20423030

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし