

ナノピペットを用いた表面微細加工およびマニピュレーションに関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2015-03-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 伊東, 聡 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008111

静岡大学 博士論文

ナノピペットを用いた表面微細加工および
マニピュレーションに関する研究

2011年9月

創造科学技術大学院 自然科学系教育部

光・ナノ物質機能専攻

伊東 聡

目次

	頁
第1章 序論	
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	4
1.3 本論文の構成	5
第2章 原子間力顕微鏡	
2.1 原子間力顕微鏡の原理	6
2.2 ナノピペットプローブを用いた堆積加工	16
第3章 電荷量制御による堆積量制御法の開発	
3.1 はじめに	19
3.2 電荷量制御による堆積量制御法	
3.2.1 電荷量制御による Cu めっきドット堆積量の制御	20
3.2.2 FM 検出を用いたシェアフォース制御	26
3.2.3 ナノピペットプローブを有する FM-AFM の構成	34
3.3 ナノピペットを用いた堆積と堆積量制御	
3.3.1 電荷量による Cu めっきドットの堆積量変化	40
3.3.2 Cu めっきドットアレイの堆積加工における堆積量の制御	43
3.4 まとめ	51
第4章 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法の開発	
4.1 はじめに	
4.1.1 ナノピペットを用いた大気中での加工の問題点	52
4.1.2 SPM を用いた液中での堆積加工法	53
4.2 ナノピペットを有する FM-AFM による液中での堆積法	
4.2.1 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法	55
4.2.2 液中で動作可能なナノピペットプローブを有する AFM	59
4.2.3 液中でのプローブ共振周波数の変化	64
4.3 ナノピペットを用いた液中での堆積加工	
4.3.1 ナノピペットプローブを用いた液中での AFM 観察	68
4.3.2 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工	
4.3.2.1 電気泳動によるナノ微粒子の堆積	70
4.3.2.2 電気化学反応による Cu めっきの局所堆積	72

4.3.3	ドットアレイ堆積と加工再現性の評価	80
4.4	まとめ	83
第5章 閉磁場構造を有するナノピペットを用いた磁気マニピュレータ		
5.1	はじめに	
5.1.1	マイクロ/ナノスケールのマニピュレーション技術	84
5.1.2	磁気を用いたマイクロマニピュレーション技術	85
5.2	磁気マニピュレータの構成	
5.2.1	開磁場構造を有する磁気マニピュレータ	87
5.2.2	ナノピペットを用いた閉磁場構造を有する磁気マニピュレータ	94
5.2.3	交流消磁法	100
5.2.4	磁気マニピュレータの構成	107
5.3	磁気マニピュレータによる磁性体微粒子の操作	
5.3.1	磁性体微粒子の操作と交流消磁法を用いた再配置	110
5.3.2	磁気マニピュレータで操作された磁性体微粒子を用いた加工	114
5.3.3	開磁場および閉磁場を用いた磁性体微粒子の操作	118
5.4	まとめ	124
第6章 結論		125
参考文献		128
謝辞		133
業績目録		134

第1章 序論

1.1 本研究の背景

微小対象物の観察や微細加工，マニピュレーションは微細デバイス作製等の理工学的分野だけでなく，生物学的分野においても重要な技術であり，広く用いられている¹⁾。とりわけマイクロ/ナノメートルスケールの微細加工やマニピュレーションは電子デバイスや微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical System: MEMS)等の微細デバイスの作製や修復，微小部品の組立てや位置決めにおいて，その発展が望まれている。また生物学的分野においても，微細加工やマニピュレーションの技術は顕微解剖や生体試料の分配および配列等への幅広い応用が期待されている。近年では，デバイスの微細化や高集積化の発展に伴って，ナノメートルスケールでの微細加工および操作技術に注目が集まっている。さらに生物学的分野においてもナノメートルオーダーでの生体試料の微細加工やマニピュレーション技術の要求が高まっている。

ナノメートルスケールの微細加工およびマニピュレーションの技術として走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)²⁾や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)³⁾に代表される走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)を用いた方法が研究されている。SPMは先鋭化されたプローブ(探針)を試料表面に接近させた状態で走査することにより，試料の表面形状や物性の表面分布をナノメートルの分解能で計測可能な顕微鏡の総称であり，試料表面のナノメートルスケール計測および評価に幅広く用いられている。またSPMはプローブをナノメートルオーダーで位置決め操作できることから，近年では計測装置としてだけでなく，プローブと表面間の相互作用力を積極的に応用することにより，ナノメートルスケールの微細加工装置やマニピュレータとしての応用も研究されている。

これまでSPMを用いた表面のナノスケール加工法として，機械的な切削といった除去加工⁴⁻⁸⁾やプローブによって引き起こされる局所的な化学反応⁹⁻¹³⁾，基板表面上への物質の堆積加工¹⁴⁻²⁰⁾などが報告されている。特に，SPMを用いた物質の滴下・堆積加工技術はナノメートルスケールの加工精度で基板表面上にパターンニングできることから微細デバイスの作製や修復への応用が期待されている。さらに近年では医学や生物学的分野においても，単一の生体細胞内への遺伝子導入²¹⁻²³⁾を可能にするなど，その応用分野はますます拡大している。しかし

ながら、これらの STM や AFM のいわゆる“針先”を用いた堆積加工では、表面形状の観察に最適化されたプローブを用いているために、堆積可能な物質が限定的であり、デバイス作製分野や生物学的分野において要求されるさまざまな物質を堆積することは困難である。

また SPM を用いたマニピュレーションにおいては、これまでに STM 原子・分子の操作^{24, 25)}やナノメートルオーダーの微小物体の移動法^{26, 27)}などが提案されている。しかしながら、これらの SPM によるマニピュレーションでは、高真空を必要としたり^{24, 25)}、プローブと操作対象との接触による操作^{26, 27)}を必要としたりする。そのため、操作可能な環境が制限されたり、脆弱な対象のマニピュレーションが困難であったりする。

このように、SPM を微細加工やマニピュレーションに用いた場合、一般的な STM や AFM のプローブでは堆積可能な物質や操作可能な対象に限られるため、さまざまな物質の堆積加工や微小対象物のマニピュレーションへの応用が問題である。よって堆積加工やマニピュレーションに適した機能性を有するプローブが望まれている。

本研究では、ナノピペットをプローブとして用いることにより、堆積加工およびマニピュレーションを行ったものである。ナノピペットプローブとは先端に 100 nm 程度の開口を有するキャピラリー管であり、その内部にはさまざまな種類の溶液試薬を充填することができる。これまでもナノピペットを SPM のプローブとして用いたさまざまな研究が報告されている²⁸⁻³²⁾。ナノピペットプローブは先端に 100 nm 程度の開口を有するキャピラリー管であり、その内部に様々な種類の溶液試薬を充填することができる。ナノメートルスケールで物質を堆積加工する方法として、ナノピペットプローブを有する AFM による堆積加工法が開発されている²⁸⁻³⁰⁾。ナノピペットプローブ内部に充填された溶液試薬は基板表面との相互作用を用いて、そのプローブ先端の開口を通して基板上に滴下し、開口径程度の直径で堆積加工を行うことができる。このようにナノピペットプローブを有する AFM を用いた微細加工はさまざまな種類の物質を基板表面に堆積することができるため、微細デバイスの作製や修復などへの応用が期待されている。しかしながら、ナノピペットプローブを用いた堆積法は、使用するナノピペット先端開口径のばらつきや基板表面の凹凸や表面抵抗の変化によって堆積量にばらつきが生じることが知られており、堆積量を制御する方法が求められている。またナノピペット内部に充填された溶液試薬の乾燥や詰ま

りが生じ易く、そのため連続して堆積を行うことが困難となり、加工再現性が低下することが知られている。これらの問題はナノピペットプローブを用いて液中環境で堆積加工を行うことにより解決可能であると考えられる。

一方、ピペットを用いたマニピュレーション技術においては、これまで先端に数 μm の開口を有するホールディングピペットを用いて操作対象を吸引し操作するマニピュレータが市販され^{33,34)}、広く用いられている。しかしながら、これらのマニピュレータは直径 100 μm 以上の卵細胞などの生体試料の操作を前提としたものであり、数 μm から数 100 nm 程度の微小な対象のマニピュレーションは困難である。このような微小対象を操作する目的において、局在化した磁場を応用したプローブ型マニピュレータが開発されている³⁵⁻³⁷⁾。磁気マニピュレータは先鋭化されたプローブ先端に磁極を形成することにより、局所的に磁場を発生させて微小な磁性体の対象を操作することができる。しかしながら、これらの磁気マニピュレータで形成される磁場は開磁場構造を有するため、磁場はプローブ先端から拡散し、選択的な対象の操作が困難になる。この問題に対し、ナノピペットプローブは内部にさまざまな物質を内部に充填できるため、その内部および外部を磁性体材料で被覆することにより、先端に閉磁場を形成する磁気プローブとしても使用することが可能であると考えられる。

1.2 研究の目的

本研究の目的はナノピペットを用いたナノスケール堆積加工法およびマニピュレーション技術の開発である。

内部に電解質溶液を充填したナノピペットをプローブとして応用するAFMを用いて、局所的な電気化学反応により基板表面にピペット開口径程度のCuめっきドットの電析を行った。本研究では堆積量を定量的に制御するために、堆積加工中のイオン電流を検出し堆積量をモニターする手法について提案する。

またナノピペットプローブを用いて液中環境下における堆積法について提案する。液中環境下で堆積加工を行うことにより、ナノピペットプローブ内部の乾燥や詰まりを防止することが可能であると考えられる。本手法ではナノピペットプローブを有する液中動作可能なAFMを開発し、溶液中でナノピペット先端と基板表面間の距離をナノメートルスケールで制御し堆積加工を行った。

さらに微小対象物のマニピュレーション技術として、ナノピペットを用いた磁気マニピュレータを提案する。この磁気マニピュレータはナノピペットの内外を磁性体材料で被覆することにより、ナノピペット先端において局所的な閉磁場を形成し磁性体対象の選択的な操作を行う。

1.3 本論文の構成

以下に本論文の構成と各章の概要を述べる。

第1章では本研究の背景と目的を示す。

第2章では原子間力顕微鏡(AFM)の原理およびAFMを応用した表面微細加工法について説明する。またナノピペットプローブを有するAFMを用いた表面微細堆積加工について紹介する。

第3章ではナノピペットプローブを用いた堆積加工法と電荷量制御による堆積量制御法について詳細を説明する。まず初めにCuSO₄電解質溶液を内部に充填したナノピペットプローブを用いた電気化学反応による基板上へのCuめっき堆積および電荷量の制御による堆積量制御法について詳細について記述する。次にナノピペットプローブを有するシェアフォース制御を用いたAFMについて、原理と実験装置の構成を示す。そして電荷量の制御による堆積量制御の実験の結果および考察について述べる。

第4章ではナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法について詳細を説明する。初めに、SPMを用いた従来の液中堆積加工法とそれらの問題点について紹介する。次に本研究のナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法について説明し、ナノピペットプローブを有する液中での動作可能なタッピングモードFM-AFMの装置構成を示す。そしてナノピペットプローブを有するFM-AFMによる液中での堆積加工の実験の結果および考察について述べる。

第5章ではナノピペットを用いた磁気マニピュレータについて詳細について説明する。初めに磁気マニピュレータによる磁性体対象の操作原理について示す。次に、閉磁場および開磁場を形成する磁気マニピュレータの原理と作製方法について説明する。そして、作製した2種類の磁気マニピュレータを用いて行った磁性体微粒子のマニピュレーション実験の結果と考察について述べる。

第6章では結論として本研究の主要な成果を示す。

第 2 章 原子間力顕微鏡

2.1 原子間力顕微鏡の原理

本研究では、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)³⁾を応用した表面微細加工と表面形状の観察を行った。ここでは、一般的な AFM の原理と AFM を応用したナノメートルスケール表面微細加工法について述べる。

AFM はナノメートルスケールの先鋭化された先端を有するプローブを用いてプローブ先端と試料表面間に働く原子間力を測定し、試料表面をなぞるように走査することで、その表面形状や表面物性の分布をナノメートルオーダーの分解能で観察可能な SPM の一種である。原子間力は近接する 2 つの物体間の相互作用力であり、物体間距離に依存する関数である。ナノメートルスケールにおいてプローブ先端と試料表面間にはこの原子間力が作用する。一般に中性原子間に働く相互作用のポテンシャル $U(r)$ は、2 原子間の距離を r として以下の式で近似される³⁸⁾。

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

ここで σ は原子または分子の半径、 ϵ は誘電率を表す。この式は第一項の距離の -12 乗に比例した斥力と第二項の 6 乗に反比例した引力が働いていることを仮定しており、Lennard-Jones 型のポテンシャルと呼ばれている。図 2.1 に $\epsilon = 0.02 \text{ F/m}$, $\sigma = 0.4 \text{ nm}$ のときの Lennard-Jones 型のポテンシャルを示す³⁸⁾。(2.1)式より 2 つの原子が離れているとき ($r > \sigma$) には引力が大きく作用し、接近したとき ($r < \sigma$) には斥力が大きく作用することが分かる。AFM はこの原子間力をプローブのたわみ変位から測定することによってプローブと試料間に働く局所的な相互作用力を検出し、試料表面の形状を取得している。

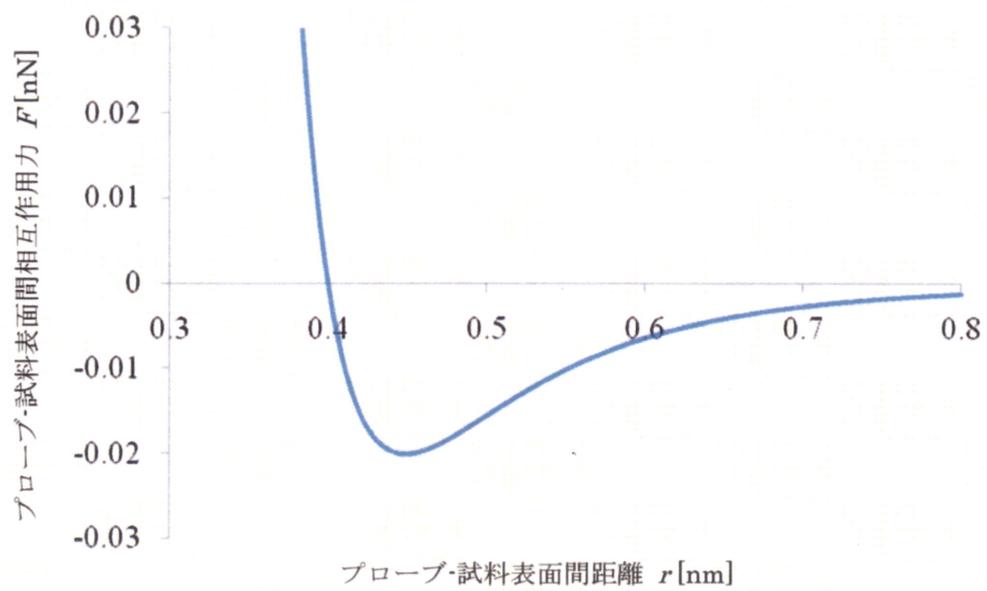


図 2.1 Lennard-Jones 型のポテンシャル³⁸⁾

図 2. 2 に一般的な光てこ法³⁹⁾を用いた AFM の基本的な構成を示す。AFM は相互作用力を検出するプローブとプローブの変位を検出するセンサ、空間的走査を行う圧電素子ステージの 3 要素から構成されている。プローブはカンチレバーによって支持されており、プローブ先端が試料表面に接近するとカンチレバーにたわみが生じる。カンチレバーのたわみ変位はセンサにより検出されるが、このたわみ変位の測定方法として代表的なものに光てこ法がある。光てこ法は図 2. 2 に示されるようにカンチレバー背面にレーザ光を照射し、その反射光を 2 分割フォトダイオード(Photodiode: PD)等の光検出器で検出することによってカンチレバーのたわみ変位を測定する。試料表面形状はカンチレバーのたわみ変位を一定に保つように圧電素子ステージを Z 方向にフィードバック制御し、X-Y 方向に走査することで計測される。このようなカンチレバーのたわみから試料の表面形状を観察する AFM はコンタクトモード AFM³⁾または DC モード AFM と呼ばれている。

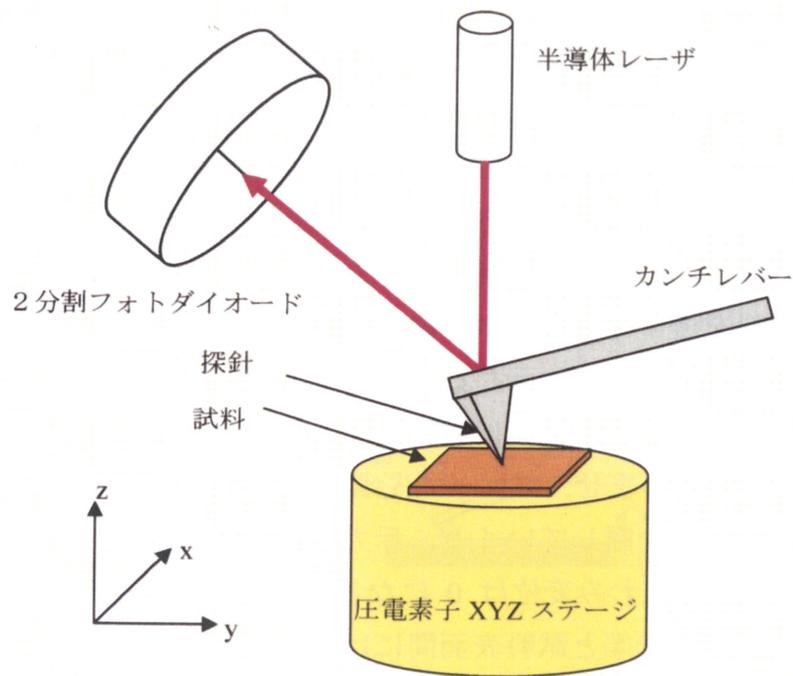
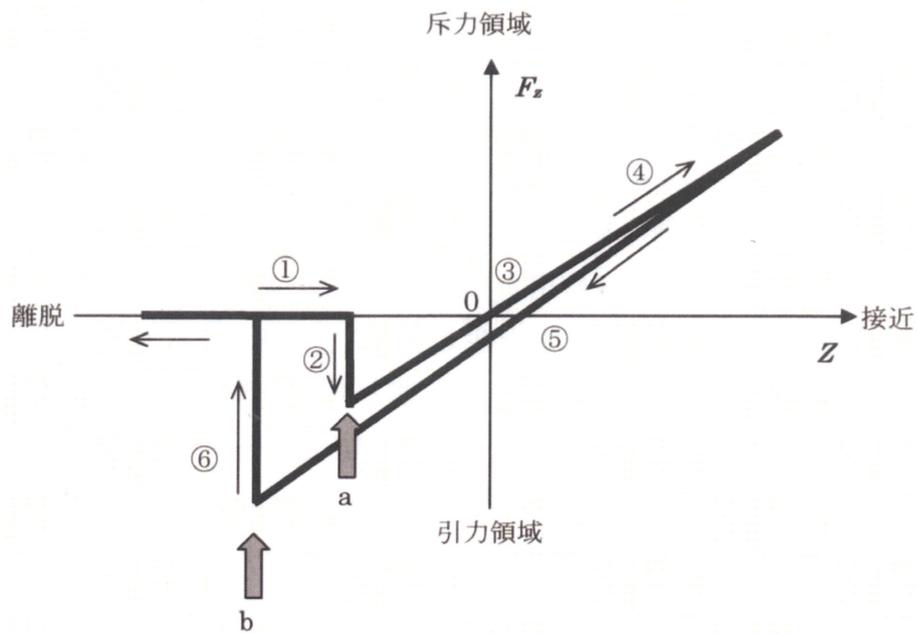
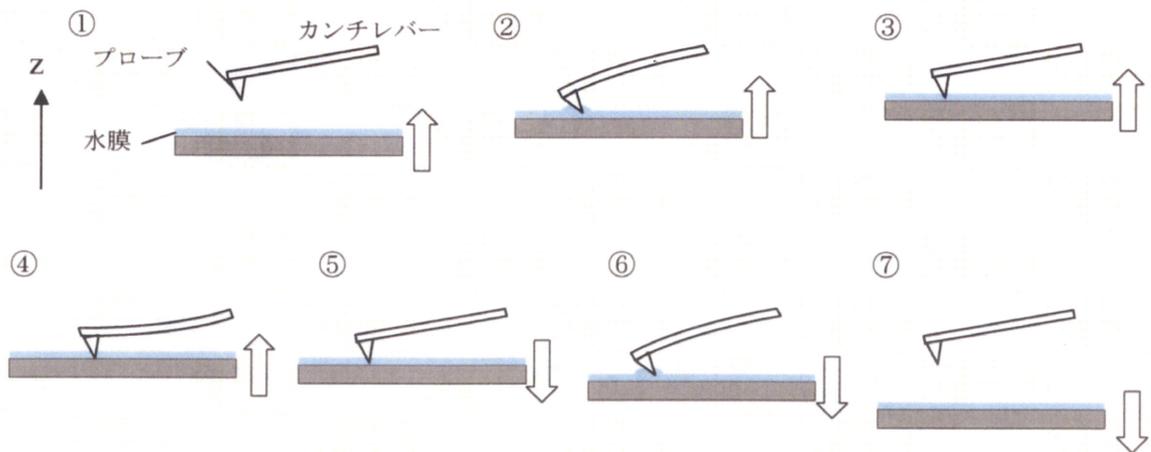


図 2.2 光てこ法を用いた AFM の構成

DC モード AFM のカンチレバーのたわみ変位と試料の Z 方向の変位量の関係を測定した曲線をフォースカーブと呼ぶ。図 2.3 に大気中のフォースカーブの模式図を示す。図 2.3(a)において、グラフの横軸はプローブと試料表面間距離の Z 方向の変位量を示し、カンチレバーのたわみ変位がゼロになる点を縦軸の 0 点として仮定している。横軸の正の方向は試料表面が Z 方向にさらに変位し、プローブ先端が試料表面に押し込まれている状態を示している。また横軸の負の方向はプローブ先端と試料表面が離れている状態を示している。図 2.3(a)は、試料とプローブを予め離れた状態から徐々に接近させていき接触させ、その後徐々に離していくときのカンチレバーのたわみ変化を示している。図 2.3(b)はプローブと試料表面間の位置関係を示しており、それぞれの数字は図 2.3(a)に示す状態に対応している。①で示すように、試料表面を徐々にプローブ先端に近づけていくと、プローブは矢印 a で示される点において、試料表面の水膜の表面張力によりカンチレバーが急激に下方向にたわむ。このときプローブ先端と試料表面間には、②に示すように水膜の吸着力(メニスカス力)による引力が作用している。さらに試料を近づけると、水膜による吸着力とカンチレバーのたわみが釣り合い、たわみ変位は、③に示すように 0 となる。さらに試料表面をプローブに近づけていくとプローブ先端は試料表面と接触し、④のように徐々にカンチレバーを上方向にたわませ、プローブ先端と試料表面間には斥力が作用する。この状態から試料表面を離していくと、斥力は徐々に減少し、やがて⑤に示すようにカンチレバーのたわみ変位は 0 になる。さらに試料を離していくと、⑥に示すようにプローブ先端と試料表面間には水膜の表面張力による引力が作用し、カンチレバーを下方向にたわませる。この引力はプローブ先端が水膜から離れる直前(矢印 b)に最大になり、凝着力と呼ばれている。プローブ先端が試料表面の水膜から離れると、カンチレバーのたわみ変位は⑥に示すように再び 0 になる。この吸着力と凝着力は大気中の試料表面に存在する水膜によって引き起こされ、液中においてはこのような現象は生じないが、カンチレバーのたわみに起因する力は液中においても大気中においても同様に発生する。



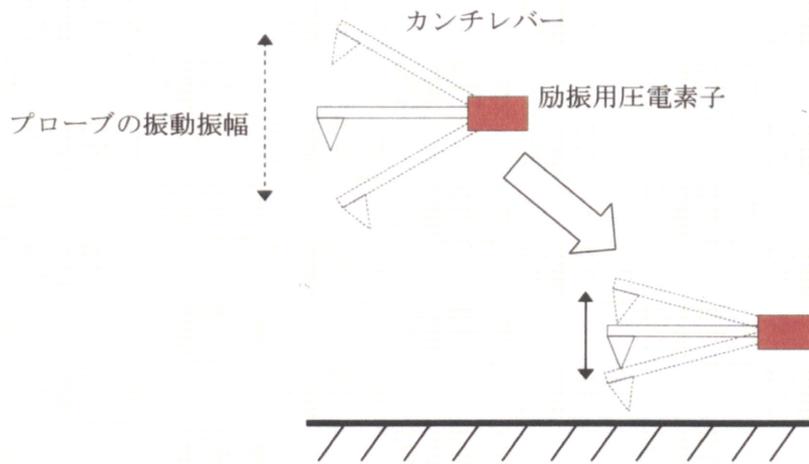
(a) DC モード AFM のフォースカーブのモデル



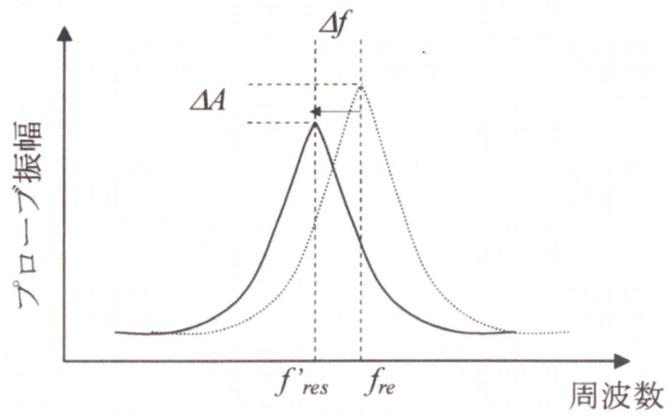
(b) プローブと試料表面の位置関係

図 2.3 DC モード AFM の大気中でのアプローチカーブ

DC モード AFM は常にプローブ先端と試料表面が接触しているため、生体試料のような柔らかい試料の場合には、プローブの走査によって試料表面に損傷が生じることがある。この欠点を克服したものがタッピングモード AFM⁴⁰⁾やインターミittentコンタクトモード AFM⁴¹⁾と呼ばれる AC モード AFM である。図 2.4 に一般的な AC モード AFM の原理を示す。プローブを励振用圧電素子により共振周波数近傍で振動させた状態で試料表面に接近させていく。するとプローブ先端と基板表面間の相互作用力により、図 2.4 に示すようにプローブ振動振幅の減衰や共振周波数のシフトが生じる⁴²⁾。このとき、プローブ振動振幅の減衰量や共振周波数シフト量はプローブ先端と基板表面間の距離に依存する。プローブ振動振幅の減衰量を一定に保つように圧電素子ステージの Z 方向のフィードバック制御を行い、走査する方法を振幅変調(Amplitude Modulation: AM)検出法^{40, 41)}という。また共振周波数のシフト量が一定となるようにフィードバック制御を行う方法を周波数変調(Frequency Modulation: FM)検出法⁴³⁾という。これらがインターミittentコンタクトモードと呼ばれている方法である。AC モード AFM では試料とプローブの相互作用力が小さいため、試料に与える影響が DC モード AFM に比べて少ないという利点がある。



(a) タッピングモード

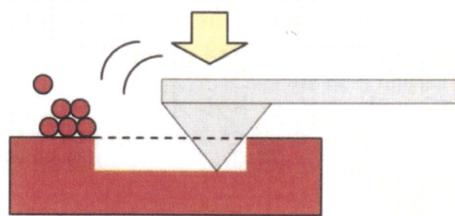


(b) プローブの振幅と位相の変化

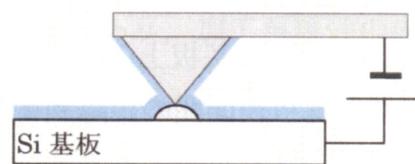
図 2.4 AC モード AFM の原理⁴²⁾

AFM はナノメートルオーダーの精度でプローブを位置決めすることができ、またプローブ先端と試料表面間の局所的な相互作用を応用することにより、ナノメートルスケールの表面微細加工にも応用されている。図 2.5 は AFM を用いた表面微細加工の例を示す。AFM は前述の通り、プローブ先端と基板表面間の相互作用力を制御することができる。そこでプローブ先端を基板表面に押し込み、荷重を加えた状態で走査することにより、図 2.5(a)に示すようにプローブを切削工具として用い除去加工を行うことができる⁴⁻⁹⁾。また大気中ではプローブと基板の表面には水膜が存在する。そこで導電性を有するプローブを用いて、基板表面とプローブ間にバイアス電圧を印加すると、プローブ先端部において局所的に電気化学反応を生じさせることができる。これを応用することで図 2.5(b)に示すように、Si 基板表面に局所的な陽極酸化パターンを形成することができる^{9, 10)}。また AFM を用いてナノスケールで物質・材料を滴下することも行われている。AFM を用いたナノスケール堆積加工法の一例としてディップペン・ナノリソグラフィー(Dip-Pen Nanolithography: DPN)¹⁴⁾が開発されている。DPN は図 2.5(c)に示すように、アルカンチオールと Au 表面の自己組織化による結合を用いて、AFM のプローブを介して分子を直接基板表面に堆積させることができる¹⁵⁻¹⁸⁾。またナノインクジェット法^{19, 20)}は集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)により穴開け加工された AFM プローブを用いて、電界により基板上にイオン性溶液の堆積加工を行うことができる。

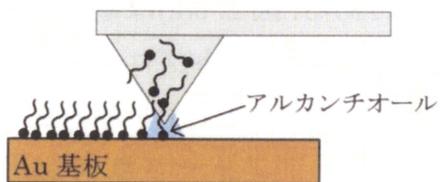
AFM を用いた表面微細堆積加工は、ナノメートルスケールの精度でプローブの位置決めを行って基板表面に物質を局所的にパターンニング可能なことから、微細デバイスの作製や修復、細胞などの生体試料への試薬等の注入などへの応用が期待されている。しかしながら、これらの AFM プローブを用いた表面微細堆積加工では、表面形状の観察のためのプローブを応用しているため、堆積可能な物質が限られており、微細デバイス作製や生物学的分野において要求されるさまざまな物質の堆積パターンニングには十分ではないと考えられる。



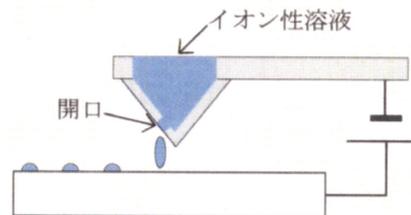
(a) 切削・除去加工



(b) 陽極酸化パターニング



(c) ディップペン・ナノリソグラフィー



(d) ナノインクジェットプリント法

図 2.5 AFM を用いた表面微細加工法

2.2 ナノピペットプローブを用いた堆積加工

一般的に AFM で用いられているカンチレバー先端のプローブでは、基板表面に微細堆積を行うことができる材料・物質が限定的であり、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²⁸⁻³⁰⁾が開発されてきた。ナノピペットプローブの作製方法や詳細については第 3 章で述べる。ここではナノピペットプローブを用いた微細堆積加工法について紹介する。

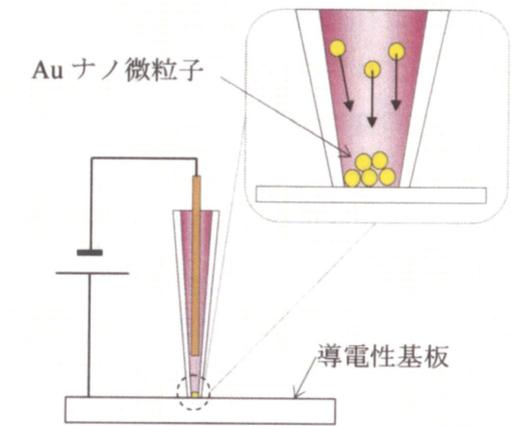
ナノピペットは先端が先鋭化された中空のガラス毛细管であり、先端部分に 100 nm 程度の開口を有している。このナノピペットを AFM のプローブとして用いることで、基板上の任意の場所において、ナノメートルオーダーでプローブ先端と基板表面間の距離制御でき、AFM プローブと同様に試料の表面形状を計測することが可能である。

また、この中空のナノピペットプローブは内部にさまざまな溶液試薬を充填することができる。ナノピペットプローブの内部に充填された溶液試薬は、溶液と基板間の相互作用により先端開口を通して滴下することができる。図 2.6 にナノピペットプローブを用いた基板表面への微細堆積加工法を示す。これらの堆積加工は全て大気中環境にて行われたものである。図 2.6(a)は電気泳動による金属ナノ微粒子の堆積加工法³⁰⁾を示している。ナノピペットプローブ内部には金属ナノ微粒子のコロイド溶液を充填し、電極として Au ワイヤが挿入されている。ナノピペット先端と基板表面間の距離はシェアフォース制御を用いた AFM²⁸⁾により一定に制御される。ナノピペットプローブ先端を基板表面に接触するよう距離制御を行った状態で、電極ワイヤと基板間にバイアス電圧を印加するとコロイド溶液中のナノ微粒子は電気泳動により、ナノピペット内部を移動し、基板表面に堆積される。その結果、基板表面にはナノピペット先端開口径程度の直径で Au ナノ微粒子が堆積される。基板表面に堆積された Au ナノ微粒子の観察は、堆積加工に用いたものと同じのナノピペットプローブを用いて行われ、図 2.6(b)はナノピペットプローブを用いて観察された Au ナノ微粒子の堆積痕の AFM 形状像を示している³⁰⁾。

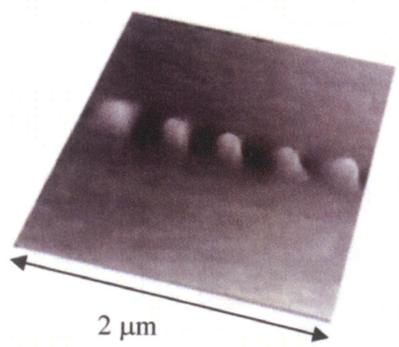
また図 2.6(c)は電気化学反応による金属めっきドット堆積法を示している。ナノピペットプローブ内部には CuSO₄ 電解質溶液が充填され、電極として Cu ワイヤがナノピペット内部に挿入される。同様にナノピペットプローブ先端を導電性基板表面に接触させた状態で Cu ワイヤと基板間にバイアス電圧を印加すると、

基板表面上では電解質溶液中の Cu イオンが還元され、基板表面上にはナノピペット先端開口径程度の Cu めっきが電析する。図 2. 6(d)は基板表面に堆積した Cu めっきドットの形状像を示している²⁹⁾。

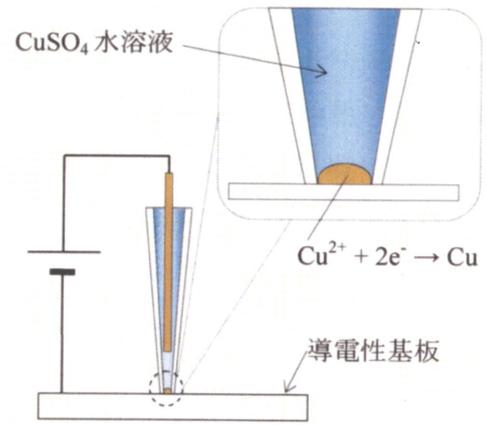
このようにナノピペットプローブを有する AFM は、AFM のナノスケール精密位置決め技術を用いてナノピペット先端開口径程度の堆積加工を基板上の任意の位置で行うことができる。ナノピペットプローブ内部に充填する溶液試薬を交換することで、さまざまな物質・材料を同様の手法を用いて堆積させることが可能であると考えられる。しかしながら、ナノピペットプローブを用いたこれらの堆積加工では、基板表面上に堆積される物質の堆積は加工ごとに均一ではなく、定量的に堆積量を制御することは困難であり、加工再現性の向上が必要であると考えられる。



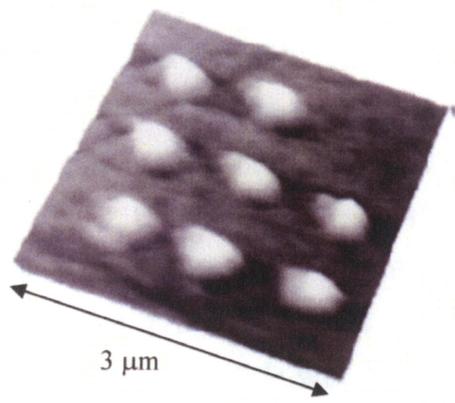
(a) 電気泳動によるナノ微粒子の堆積加工



(b) Au ナノ微粒子の堆積痕³⁰⁾



(c) 電気化学反応による Cu めっき堆積加工



(d) Cu めっきドット堆積痕²⁹⁾

図 2.6 ナノピペットプローブを用いた堆積加工法

第3章 電荷量制御による堆積量制御法の開発

3.1 はじめに

本章ではナノピペットプローブを用いた堆積加工における堆積量制御法について述べる。第2章で述べたように、ナノピペットプローブを用いた堆積加工は内部に様々な溶液試薬を充填することで基板表面にナノスケール加工が可能な技術であり、その応用が期待されている。とりわけ内部に電解質溶液を充填したナノピペットプローブを用いることにより、基板表面の任意の位置で局所的に電気化学反応を生じさせ電析等を起こさせる事ができる。しかしながら、これらの堆積加工では堆積量は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。堆積量にばらつきが生じる原因としては、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。堆積量を一定に制御することはナノメートルスケールの表面微細堆積加工において重要な技術であり、ナノデバイス作製の分野においては、堆積される機能性分子の個数を加工位置ごとに調整したり、物質のナノメートルスケールにおける機械的および化学的な特性を評価したり^{19,20)}することへの応用が研究されている。また生物学的分野においても、生体試料の分配や生物学的な検定⁴⁴⁻⁴⁶⁾、ナノメートルスケールの構造物の作製^{47,48)}などへの応用が期待されている。

そこで本研究では、電気化学反応中のイオン電流に着目し、電荷量をモニターすることで堆積量を制御することを試みた。本章ではナノピペットプローブを用いた電気化学反応による局所的堆積加工における電荷量の制御による堆積量制御について述べる。基板表面上への堆積加工はナノピペットプローブを有するAFMを用いて行った。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。プローブ先端と基板表面間の距離はナノメートルスケールで精密に制御するために、周波数変調(Frequency Modulation: FM)検出法を用いたシェアフォース制御により行った。次節より、電荷量による堆積量の制御方法および実験装置の構成について説明し、実験の結果および考察を示す。

3.2 電荷量による堆積量制御法

3.2.1 電荷量による Cu めっきドットの堆積量制御

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. 図 3.1 にナノピペットプローブの作製方法を示す. 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 CO₂ レーザタイプのピペットプラー(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. 集光した CO₂ レーザにより加熱されたガラス管には, ばねによる比較的弱い張力と電磁石による強い張力が段階的に加えられる. 本研究で使用したピペットプラーはガラス管に加える熱量や張力などのパラメータを設定することで, 開口径や形状を調整する事ができる. 以下に本研究で使用したピペットプラーのパラメータとその内容について記述する.

HEAT : レーザパワーに起因したガラス管に加える熱量

FILL : ガラス管に照射するレーザービーム幅

VER : 電磁石による張力へ移行する時点での引っ張り速度

DEL : 電磁石による張力へ移行するまでの遅れ時間

PULL : 電磁石による張力

本研究で使用したピペットプラーのパラメータを表 3.1 に示す. 表 3.1 の数値はピペットプラーのパラメータの設定値を示している. 作製したナノピペットプローブ先端を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)を用いて観察した. 図 3.2 にナノピペットプローブ先端の SEM 像を示す. 先端開口径が 200 nm 程度のナノピペットプローブを用いて堆積加工を行った.

表 3.1 ナノピペットプラー作製パラメータ

Step	HEAT	FILL	VER	DEL	PULL
1	350	3	30	220	0
2	330	2	27	180	250

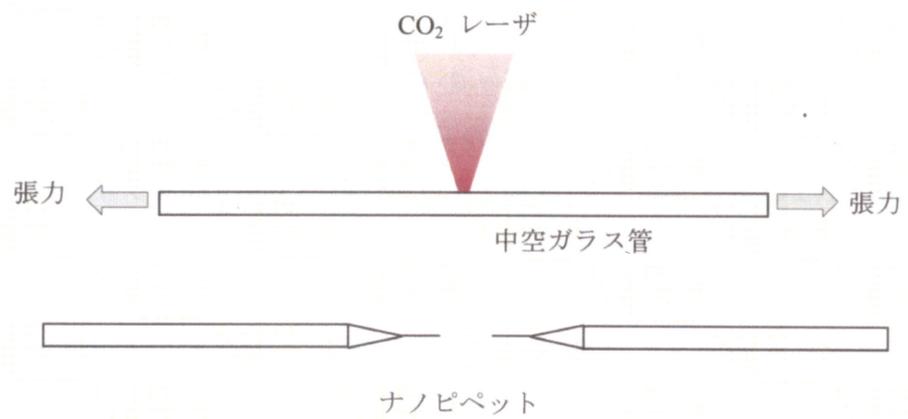


図 3.1 ナノピペットプローブの作製

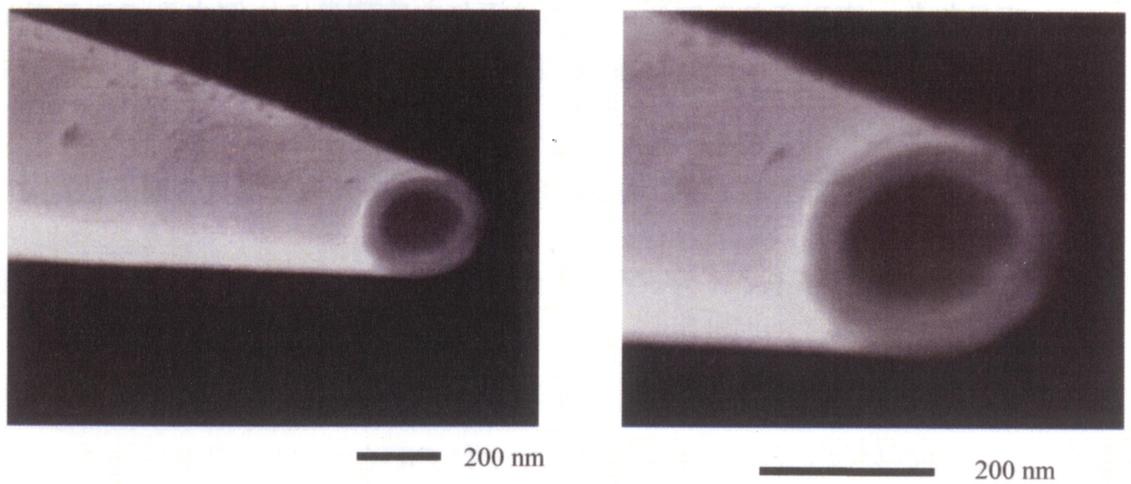
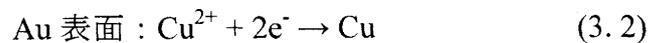
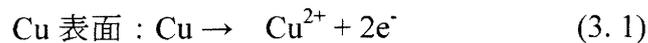


図 3.2 ナノピペットプローブ先端開口部分の SEM 像

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²⁹⁾を用いた。図 3.3 にナノピペットプローブを用いた導電性基板表面への 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 5×10^{-3} M の CuSO_4 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、電解質溶液と接触している 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^{44, 45)}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^3] 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), ρ は Cu の密度 (8.92×10^6 g/ m^3)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(1.602×10^{-19} C)とアボガドロ定数(6.02×10^{23})の積に等しく、 9.65×10^4 C/mol で与えられる。よって(3.4)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。

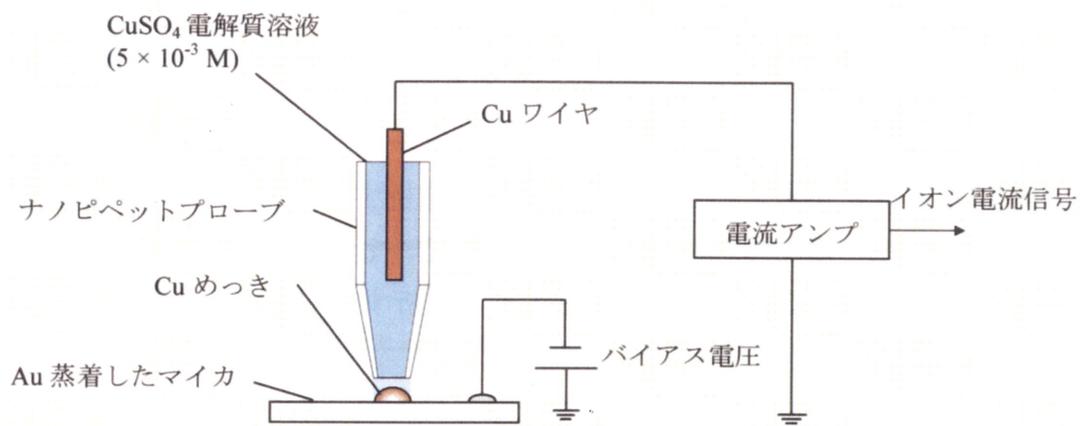
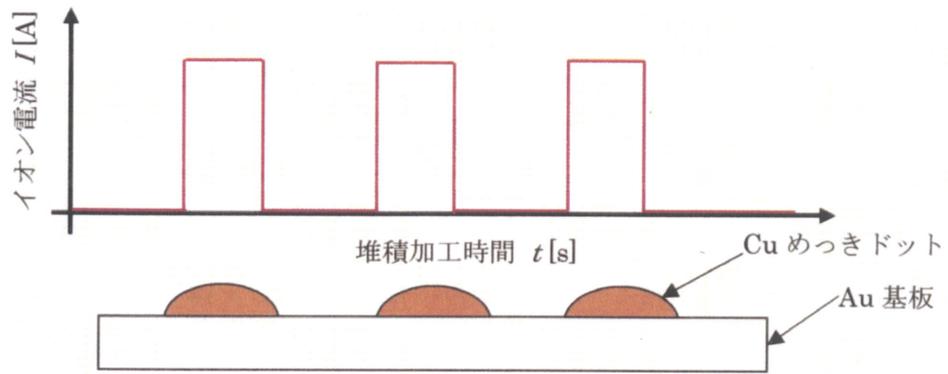


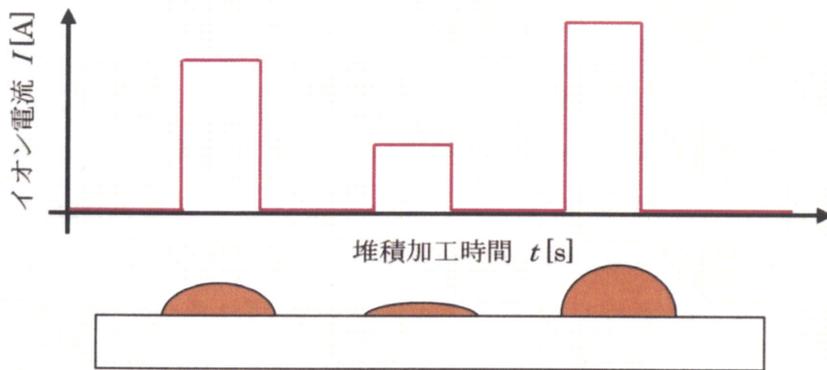
図 3.3 ナノピペットプローブを用いた Cu めっきドットの堆積加工法

次に電荷量を用いた堆積量の制御方法⁵⁰⁾について述べる. 図 3. 4 に電荷量による堆積量制御の概念図を示す. 従来のナノピペットプローブを用いた Cu めっきドットの堆積加工²⁹⁾では, 図 3. 4(a)に示すように, ピペットを流れるイオン電流は堆積ごとに一定であると仮定してバイアス電圧の印加時間を同一にすることで一定量の繰り返し堆積加工が試みられた. 図 3. 4(a)においてグラフの横軸は堆積加工時間, 縦軸は堆積加工中にピペットを流れるイオン電流を示し, グラフ下の模式図は電析した Cu ドットを表す. しかしながら, 導電性基板表面の凹凸や起伏によってナノピペット先端と基板表面間に形成されるメニスカスが不安定になったり, 基板表面の導電性膜の厚さのばらつきやコンタミネーションによって表面抵抗にばらつきが生じたりするため, 実際には図 3. 4(b)に示すようにナノピペットプローブを流れるイオン電流は堆積ごとに異なる. 表面抵抗の分布は電流計測 AFM⁵¹⁾を用いて計測することができるが, 表面抵抗分布と堆積加工では使用するプローブが異なるためナノメートルスケールでの位置合わせが困難になることが考えられる. 前述の通り, 電析する Cu ドットの体積は電荷量, すなわち電流と電圧印加時間の積に比例する. したがってバイアス電圧を一定時間印加しても, イオン電流が変化すると電析する Cu ドットの体積は堆積加工ごとに変化する.

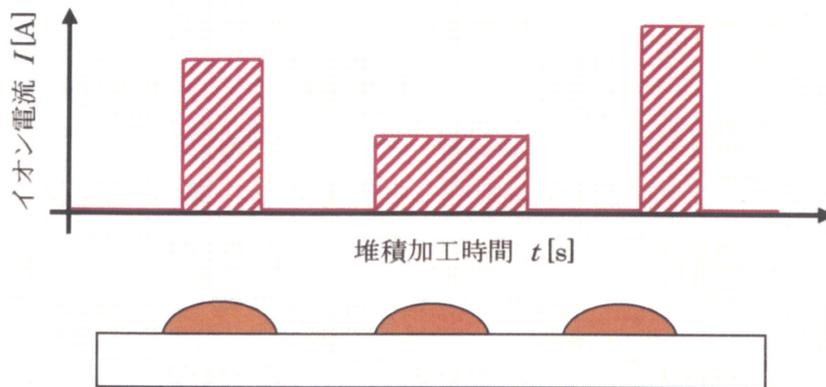
そこで本研究では堆積加工中の電荷量をモニターすることで電析する Cu ドットの堆積量を制御する手法を開発した. 図 3. 4(c)に電荷量の制御による堆積量制御法の概念図を示す. 堆積加工中にナノピペットプローブを流れるイオン電流は直列に接続された電流アンプにより検出される. 電荷量はこのイオン電流とバイアス電圧の印加時間の積から見積もられる. このとき計測されるイオン電流は基板の表面抵抗を含んでいるが, 前述の(3. 3)式および(3. 4)式において電析する金属の体積は流れたイオン電流と加工時間の積に比例するため, 堆積量制御への影響は小さいと考えられる. 電気化学反応による堆積加工は電荷量が予め設定されたある一定量に達するまで継続して行われる. 電荷量が一定量に達した時点でナノピペットプローブ先端を基板表面から引き離し加工を終了させる. したがってイオン電流が小さい場合にはバイアス電圧印加時間を増加させ, 一方でイオン電流が大きい場合にはバイアス電圧印加時間を減少させることで, 堆積ごとの電荷量, すなわち図 3. 4(c)において斜線で示された部分の面積が一定となるように堆積加工時間の調整を行う. その結果, 電析する Cu ドットの堆積量は一定にすることができる.



(a) バイアス電圧印加時間一定での加工 (イオン電流は一定と仮定)



(b) バイアス電圧印加時間一定での加工 (イオン電流は加工ごとに変化)



(c) 電荷量一定での加工 (バイアス電圧印加時間は加工ごとに変化)

図 3.4 ナノピペットプローブを用いた Cu めっきドットの堆積加工法

3.2.2 FM 検出を用いたシェアフォース制御

本研究で使用するナノピペットプローブは、一般的な AFM カンチレバーと異なり長く真直ぐな形状をしているため、光てこ法³⁹⁾を用いたコンタクトモードなどの DC モード AFM や AC モード AFM の機構を応用することが困難である。そこで本研究ではナノピペットプローブ先端と基板表面間の距離制御法として、プローブを基板表面に対して水平方向に振動させるシェアフォース(Shear-force)制御⁴⁸⁾を採用した。シェアフォース制御はプローブ先端と基板表面距離を非接触で制御可能であるため、光ファイバーを用いた走査型近接場光学顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscope: SNOM)の距離制御法⁴⁹⁻⁵³⁾として広く用いられている。シェアフォース制御を用いることで、本研究ではナノピペットプローブの内部に充填された電解質溶液を基板表面に接触させることなく基板表面や堆積された構造物の形状像を取得できるという利点を有している。

図 3.5 にシェアフォースを用いたプローブ先端と基板表面間の距離制御法の原理を示す。図 3.5(a)に示すようにナノピペットプローブを共振周波数で基板に対して水平方向に振動させた状態で基板表面に接近させると、表面に存在する水膜のメニスカス力によってシェアフォースと呼ばれる外力^{42, 58)}がプローブに作用する。ここでプローブ先端が基板表面から十分に離れた状態でのプローブ振動周波数を f_{res} 、振動振幅を A と定義する。プローブ先端が試料表面に接近し、シェアフォースが作用すると図 3.5(b)に示すように振動周波数は f_{res} から f'_{res} に Δf 変化し、振動振幅は ΔA 減衰する⁴²⁾。この Δf や ΔA の変化量はプローブ先端と試料表面間の距離に依存する。シェアフォース制御を用いた AFM は Δf または ΔA を一定に保持するようにプローブ先端と試料表面間距離のフィードバック制御を行った状態で、試料表面を走査することにより形状像の取得を行う。

本研究で使用するナノピペットプローブは、前述の通り光てこ法を用いてプローブの振動を検出することが困難である。そこで本研究ではプローブ振動の検出に音叉型水晶振動子(Tuning Fork Quartz Crystal Resonator: TF-QCR)を用いた自己検知法を採用した。水晶は圧電効果を有し、機械的な変形が加えられると分極が生じる。このとき分極した TF-QCR を I - V 変換回路に接続すると微弱な電流が発生する。この電流を検出する事により、プローブの振動振幅の検出を行った。本研究では共振周波数 32.768 kHz、ばね定数 14.9 kN/m の TF-QCR(DT-38, 大真空)を使用した。図 3.6 は本研究で使用した TF-QCR の寸法を示している。

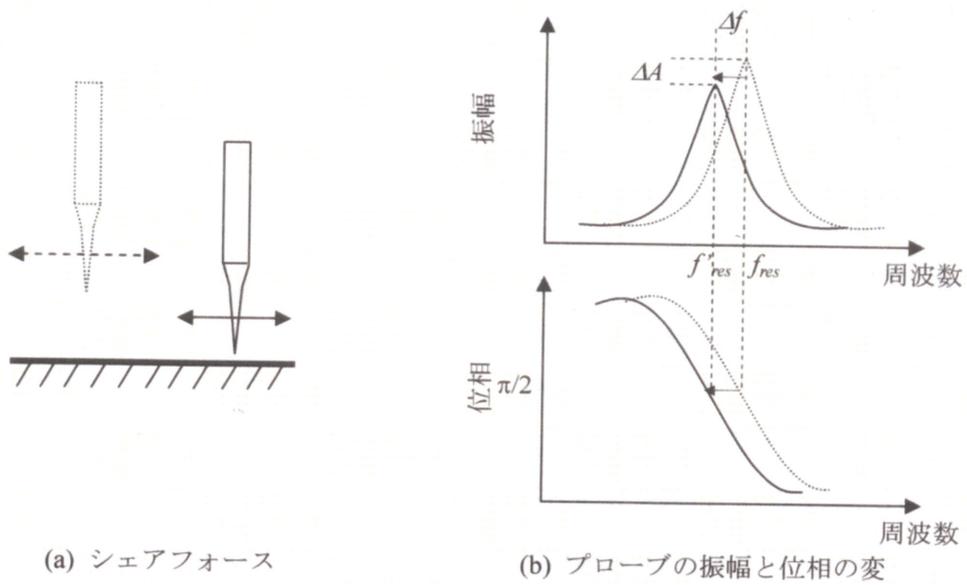


図 3.5 シェアフォースを用いたプローブ-基板間距離制御法の原理

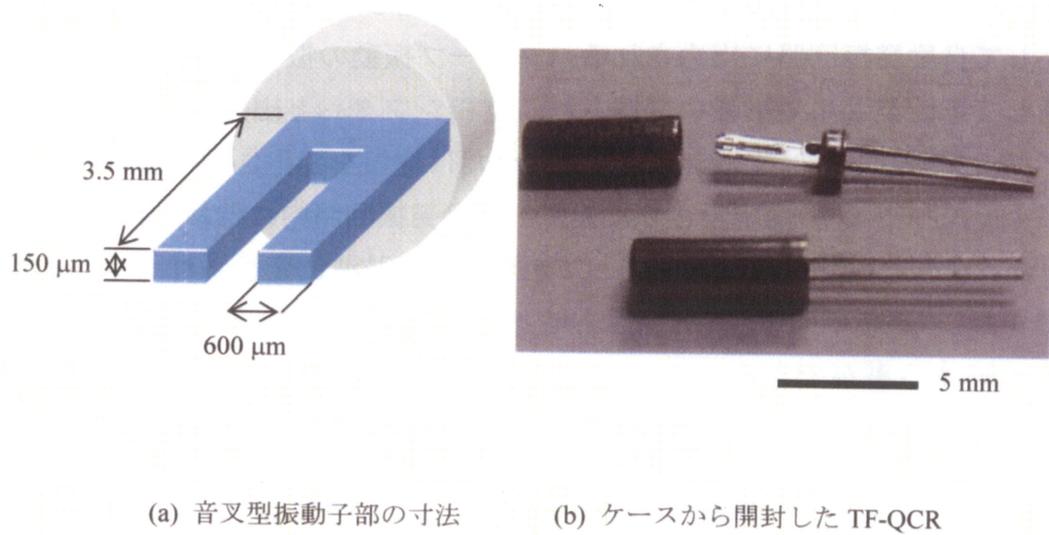


図 3.6 音叉型水晶振動子(TF-QCR)の寸法

図 3. 7 は TF-QCR を用いたナノピペットプローブの振動検出方法を示している。TF-QCR は機械的に振動を加えるためにエポキシ系接着剤を用いて励振用 PZT(富士セラミックス)に固定された。ナノピペットプローブは接着剤などを使用せずに TF-QCR の音叉部分の片腕に押し付けるように接触させた⁵⁸⁾。励振用 PZT に発振機から正弦波の信号が印加されると、ナノピペットプローブは TF-QCR と共に共振周波数で基板表面に対して水平方向に加振される。前述したとおり、TF-QCR は振動すると水晶の圧電効果によって微弱電流が発生する。この微弱電流は電流-電圧($I-V$)変換回路により検出され、プローブの振動信号として出力される。ナノピペットプローブ先端にシェアフォースが作用し、プローブの振動周波数や振動振幅が変化すると TF-QCR からの出力信号も同様に变化する。共振周波数は TF-QCR の片腕とナノピペットプローブの接触や押し付け量によって変化するが、TF-QCR の共振周波数近傍(32 kHz 付近)で発振する事が報告されている⁵⁹⁾。

また本研究では TF-QCR とプローブを常に共振周波数で振動させるために自励発振回路³⁸⁾を使用した。TF-QCR を機械的共振器とする電気-機械発振系を構成することで、プローブは常に TF-QCR の共振周波数で自励発振するようになっている。図 3. 8 に自励発振回路を用いたプローブ振動機構の構成を示す。プローブの振動は TF-QCR 後の $I-V$ 変換回路を通して検出され、プローブ振動信号として自励発振回路に出力される。プローブ振動の振幅信号はコンパレータを通して正弦波から矩形波に変換され、位相シフタへと出力される。検出されたプローブ振動信号は位相シフタで $\theta = \pi/2$ だけ位相を変化させて出力され、増幅器によって利得 G の増幅をされた後に、自励発振回路内に内蔵されたローパスフィルタ(Low pass filter: LPF)を通して矩形波を正弦波に変換され、プローブの励振信号として励振用 PZT へと帰還させる。この結果、プローブは共振周波数で振動し続ける事ができる。このときのプローブの励振信号を $F_0 e^{i\omega t}$ とすると、TF-QCR の振動 $z(t)$ の運動方程式は以下の式で表わすことができる⁵⁷⁾。

$$m\ddot{z} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} + kz = F_{ls}(z) + F_0 e^{i\omega t} + Ge^{i\theta}z \quad (3.5)$$

ここで ω_0 は自由振動時のプローブの共振角周波数、 $k (=m\omega_0^2)$ はプローブのばね定数、 Q は自由振動における Q 値、 $F_{ls}(z)$ はプローブ - 試料表面間の相互作用力を表わす。プローブ先端が試料表面から十分に離れている場合($F_{ls} = 0$)には、

$\theta = \pi/2$, $z = Ae^{i\omega t}$ より等価的な Q 値 Q_{eff} は以下のようなになる⁵⁴⁾.

$$\frac{1}{Q_{eff}} = \frac{1}{Q} - \frac{G}{m\omega_0\omega} \quad (3.6)$$

(3.6)式より, Q_{eff} は $G > 0$ で増大し, $G < 0$ で減少することが分かる. よって G を増加させることにより, 振動系の Q 値を改善する事ができる. また Q 値の増加はプローブ先端と試料表面間の相互作用力 $\langle F_{ts} \rangle$ の大きさとも関連し⁶⁰⁾, 以下のように近似することができる^{43,61)}.

$$\langle F_{ts} \rangle \approx kA_0 \frac{1}{Q_{eff}} \left(2 \frac{\Delta A}{A} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

これより, Q_{eff} の増加によってプローブ - 表面間の相互作用力が減少し, 形状像取得時の試料への影響が減少することが分かる. また TF-QCR は高い Q 値を有しているために, 室温においてはジョンソン雑音によって共振周波数で熱振動が生じる⁶²⁾. そのため発振器などを使用せずに, 自励発振回路を用いることにより常にプローブの共振周波数で安定してプローブを振動させる事ができる.

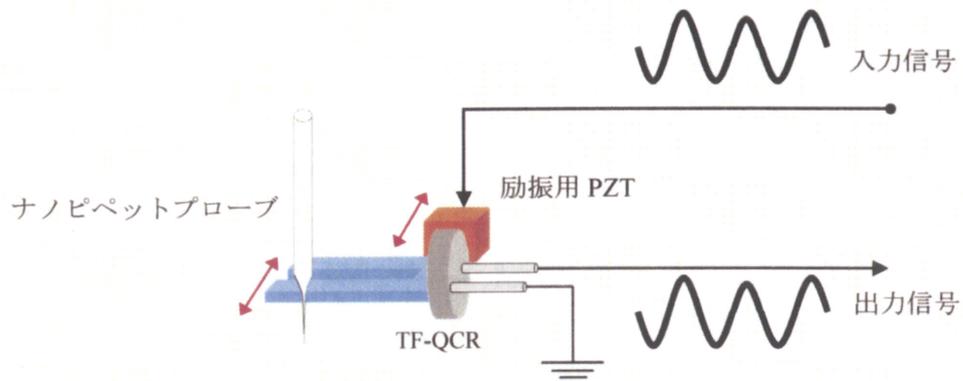


図 3.7 TF-QCR を用いたナノピペットプローブの振動検出方法

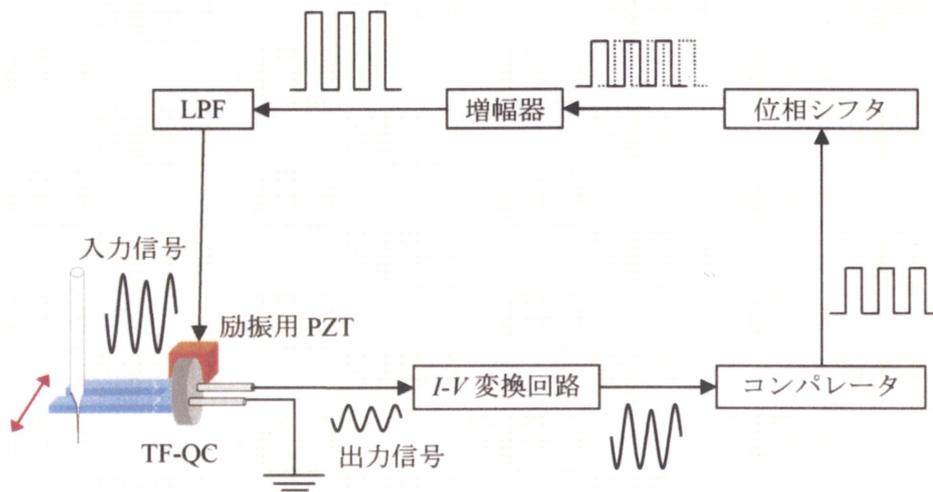


図 3.8 自励発振回路を用いたプローブ発振機構の構成

シエアフォース制御を用いたプローブと試料表面間距離の制御法にはプローブ振動の振幅減衰量 ΔA を一定に保つ振幅変調(Amplitude Modulation: AM)検出法と周波数シフト量 Δf を一定に保つ周波数変調(Frequency Modulation: FM)検出法があるが、相互作用力の検出感度が高いことから本研究ではFM検出法⁴¹⁾を採用した。FM検出法は、高いQ値をもつプローブ共振系の応答速度を改善するために開発された³⁸⁾。そのため、FM検出法は高いQ値を有するTF-QCRを用いる本研究のプローブ共振系のプローブ先端と基板表面間の距離検出に適切であると考えられる。またFM検出法を用いて測定される周波数シフトの大きさと向きは、プローブと試料表面間の相互作用力を敏感に実時間で反映することから⁶⁰⁾、サブナノメートルオーダーでプローブと試料表面間の距離制御を実現できる。

FM検出ではプローブ-試料間の微弱な相互作用力を自励発振系プローブの共振周波数変化として捉える。FM検出法における共振周波数の変化は、原理的には位相の変化として捉えられている⁴¹⁾。プローブ先端が試料表面に接近しシエアフォースがプローブ先端に加わると、シエアフォースの影響によってプローブには相互作用力が加わる。プローブと基板間距離がZ方向に変化したとき、この相互作用力によってプローブ振動の共振角周波数が ω_0 から ω に変化する。このときの相互作用力の変化は以下の式のように近似することができる^{41, 63)}。

$$\langle F_{ts} \rangle = kA_0 \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \quad (3.8)$$

ここで、 $\omega_0 - \omega$ はFM検出におけるプローブ共振周波数の周波数シフトを示している。すなわち、シエアフォースによって生じるプローブと基板表面間の相互作用力の変化が周波数に関係することが分かる。

周波数シフトの検出には位相同期ループ(Phase Locked Loop: PLL)回路を使用した。図3.9にPLL回路による周波数シフト検出法を示す。PLL回路では電圧制御発振器(Voltage Controlled Oscillator: VCO)の出力信号を常に入力信号と位相同期させ、そのときのVCOの電圧制御値を周波数変化に比例する制御信号として用いる。位相比較器ではプローブ振動信号とVCOからの信号と位相比較され、位相差に相当する位相差信号として出力される。出力された位相差信号はループフィルタで高周波成分が除去され、直流電圧の周波数シフト信号として出力される。この周波数シフト信号は分岐され、一方はAFMの制御回路に入力され、プローブ-表面間の距離制御に用いられる。もう一方はVCOの制御電圧値とし

て入力される。VCO は入力された制御電圧値に応じた周波数の交流信号を出力する。

本研究において基板表面上に堆積されるドットはナノピペット開口径程度の微細な直径のため、他の計測装置へ移動させ位置決めを行い計測することは困難である。そこで堆積されたドットは同一のナノピペットプローブを用いて形状像の取得が行われた。FM 検出法ではプローブ共振周波数のシフト量の設定値を変化させることで、プローブ先端と基板表面間距離を調整することが可能であり、すなわち加工と観察を同一のプローブを用いて実現可能であることを示している。

シェアフォース制御はプローブ先端と基板表面間の距離を非接触で制御することができるが、ポリマーと金属のように表面エネルギーの異なる物質により構成された表面のイメージングではシェアフォースの減衰特性がそれぞれ異なるために、形状像の誤差(アーチファクト)を生じることが知られている⁶³⁾。本研究では Au 表面上の Cu ドットの表面形状の計測を行っているが、Au と Cu の表面エネルギーの違いはポリマーと金属よりも小さい^{64, 65)}。したがって、シェアフォース制御を用いた AFM により計測された形状像は Cu ドットの堆積量評価においても有効であると考えられる^{66, 67)}。

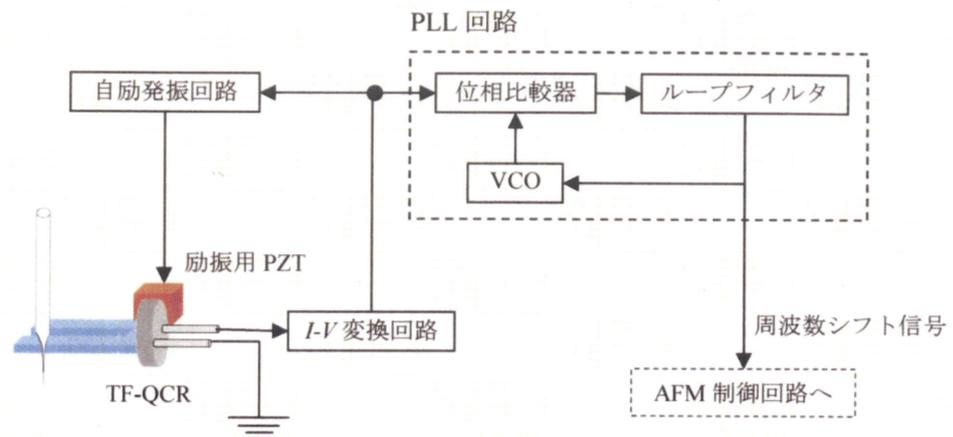


図 3.9 PLL による周波数シフト検出法

3.2.3 ナノピペットプローブを有する FM-AFM の構成

本研究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 3. 10 に示す。本研究の AFM は主に 3 つの系統から構成されている。図 3. 10 中の黒色で表示された矢印は FM-AFM の系統を示しており、プローブ先端と試料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系統を示しており、堆積中の電荷量の制御に用いられている。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系統を示している。

まず始めに、FM-AFM を構成する系統について詳細を述べる。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(Lead Zirconate Titanate: PZT, Z60H9.8 × 11C-EYXN, 富士セラミックス)スキャナ上に置かれた。前項で述べたとおり、本研究ではナノピペットプローブを 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 に押し付けるようにして接触させ、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る。TF-QCR を用いて検出されたプローブの振動信号は I - V 変換回路を用いて電圧信号に変換され増幅される。図 3. 11 はプローブ振動を検出するセンサとして用いた TF-QCR の周波数特性を示している。励振用 PZT には入力電圧の二乗平均平方根(Root Mean Square: RMS)値を 1 V に設定した正弦波を印加し、その周波数を掃引することでプローブの周波数特性を測定した。図 3. 11(a)は TF-QCR 単体での周波数特性を示している。共振周波数は 32.792 kHz, Q 値は 3488 であった。図 3. 11(b)はナノピペットプローブを TF-QCR の片腕に接触させた状態で測定した TF-QCR の周波数特性を示している。共振周波数は 32.627 kHz であり, Q 値は 1736 であった。ナノピペットプローブを TF-QCR 片腕に接触させたことによって共振周波数および Q 値が低下したが、プローブの共振周波数は明確に判別することができる。

I - V 変換回路で検出されたプローブ振動信号は 2 つに分岐され、一方は自励発振回路(easyPLL plus Controller, nanoSurf)に inputs され、プローブは常にその共振周波数で振動する。もう片方の振動信号は PLL 回路(easyPLL plus Detector, nanoSurf)に inputs され、プローブの共振周波数シフトが検出される。本研究で用いた PLL 回路の仕様では、周波数シフトの検出範囲を共振周波数に対して ± 732 Hz に設定したとき、22 mHz であった。PLL 回路で検出された周波数シフト信号

は AFM 制御回路⁶⁸⁾に入力される。制御回路はプローブ振動の共振周波数シフトが一定となるようにフィードバック方式で PZT スキャナの Z 方向に印加する電圧の調節を行う。PLL 回路から出力された周波数シフト信号と参照信号である制御目標電圧値の差は制御回路内のインスツルメンテーション・アンプにより計測され、PZT 駆動回路に出力される。PZT 駆動回路で増幅された信号は PZT スキャナの Z 軸方向に印加され、プローブ先端-試料表面間の距離が一定に保たれる。

XY 方向の走査信号はパーソナルコンピュータ(PC)に搭載されたデジタル/アナログ(Digital/Analog: D/A)変換ボード(PCI-3523A, Interface)から出力され、PZT 駆動回路で増幅された後に、PZT スキャナの X および Y 軸に印加され走査を行う。試料表面の形状像の取得は、PZT スキャナの X, Y 方向の走査に同期させて Z 方向の電圧信号を PC に搭載されたアナログ/デジタル(Analog/Digital: A/D)変換ボード(PCI-3135, Interface)を用いて取得することで構成される。D/A 変換ボードから出力される XY 軸の走査信号は、堆積加工においても加工位置の位置決め操作に使用される。

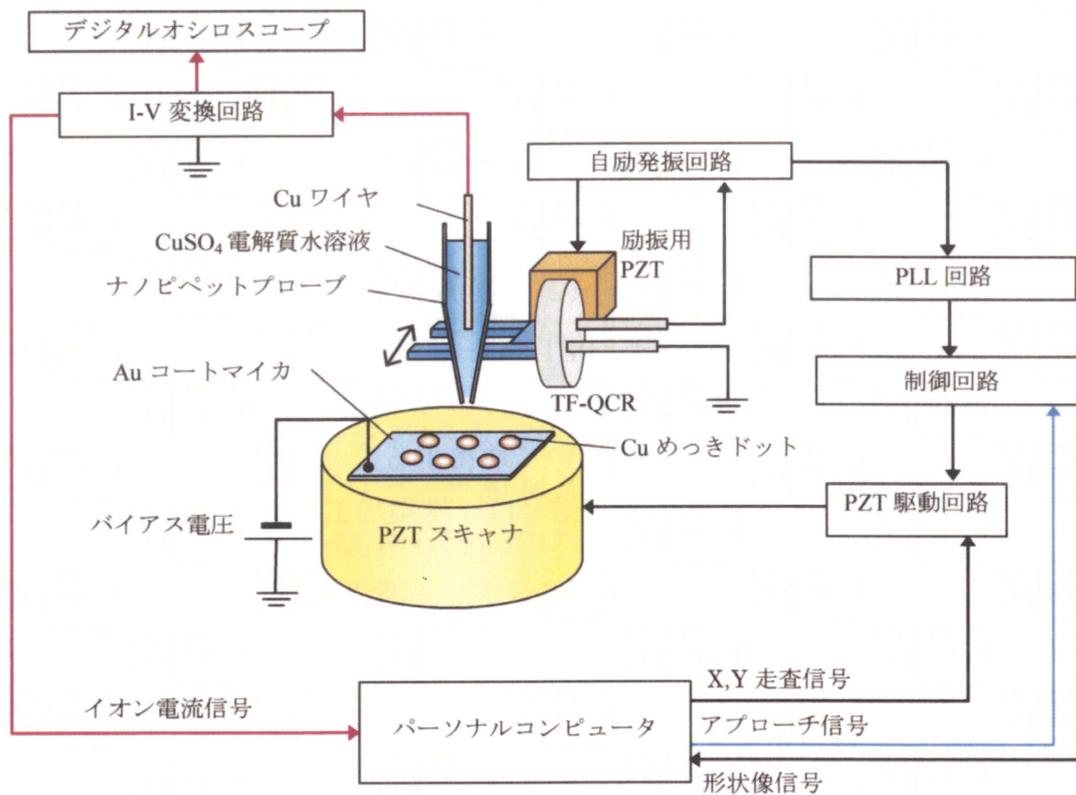
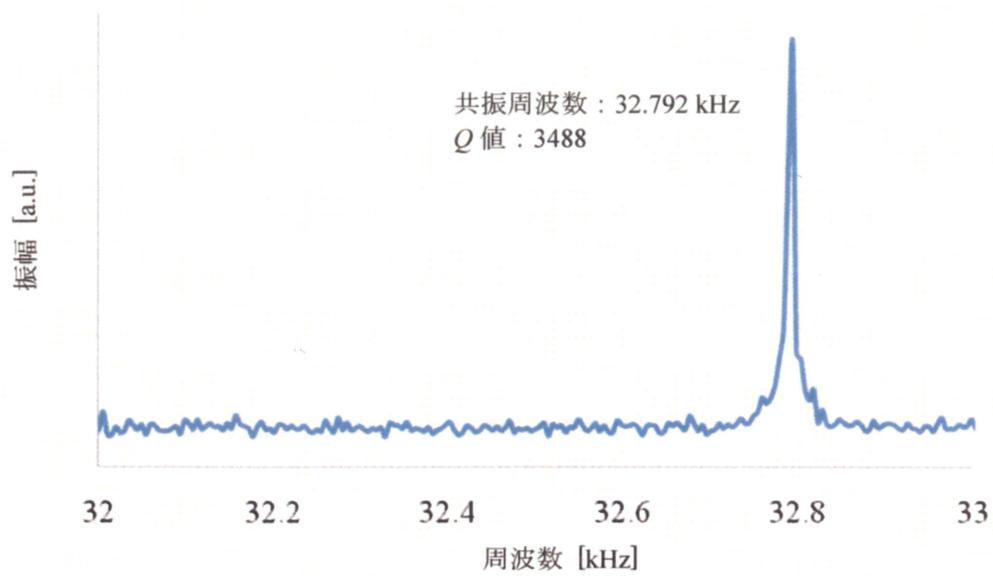
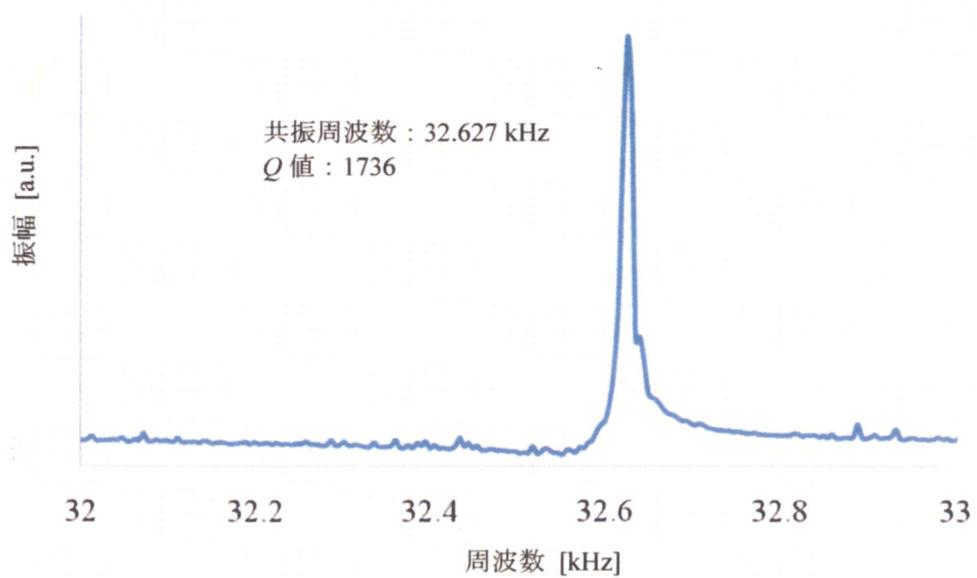


図 3.10 ナノピペットプローブを有する FM-AFM の構成



(a) TF-QCR 単体の周波数特性



(b) ナノピペットプローブを接触させた TF-QCR 単体の周波数特性

図 3.11 TF-QCR の周波数特性

次にイオン電流を検出する系統について説明する。3.2.1項で述べたとおり、本研究では CuSO_4 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。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検出するために、STM のトンネル電流検出用 I - V 変換回路⁶⁹⁾を応用した。イオン電流検出時のノイズを低減させるために、イオン電流検出用 I - V 変換回路は AFM ユニットのプローブホルダ近くに設置され、ナノピペットプローブ内部に挿入された Cu ワイヤの一端は I - V 変換回路の入力端子に接続された。検出されたイオン電流信号は PC の A/D 変換ボードに入力され、ソフトウェアにより電荷量を見積もられる。また堆積加工中のイオン電流の変化はデジタル・ストレージ・オシロスコープ(Digital Storage Oscilloscope: DSO, DLM2054, 横河電機)を用いて記録される。本研究では堆積加工中の微弱なイオン電流の検出を行うことによって、基板表面上への堆積量の制御を試みた。周囲の電磁波によるノイズの影響を低減するために、AFM ユニット全体はアースに接地された金属製のケース内に収納された。また AFM ユニットと金属ケースは周囲の外乱や振動の影響を除去するために除振台上に設置された。

堆積加工の開始と終了は PZT スキャナの Z 軸ステージを用いて、ナノピペットプローブ先端と基板表面間の距離を変化させることにより制御された。堆積位置へのプローブ位置決め操作や形状像取得の走査時には、プローブの共振周波数シフト量の設定値を一定に保つことで、プローブ先端と試料表面間の距離を一定に保持する。一方、加工時にはプローブの共振周波数シフト量の設定値を増加させることにより、ナノピペットプローブ先端を Au 基板表面にアプローチさせて、ナノピペット先端をわずかに基板表面に接触させる。堆積加工中のプローブ共振周波数シフト量の設定値はアプローチ信号として PC の D/A 変換ボードから出力される。Cu ワイヤと Au 基板間にバイアス電圧を印加した状態でナノピペットプローブ先端を Au 基板表面に接触させると、イオン電流を伴って Cu めっきドットが堆積される。加工中のイオン電流は前述の方法で検出され、PC のソフトウェアにより電荷量を見積もられる。見積もられた電荷量は 10 ms 毎に予め設定された電荷量の設定値と比較され、設定された電荷量に達するまで堆積は継続して行われる。電荷量が予め設定した値に達した時点で、制御目標電圧値を走査時の値に戻すことで、ナノピペットプローブを Au 基板表面から

引き離し，堆積を終了させる．

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る．すなわち堆積された Cu めっきドットは同一のナノピペットプローブを用いて即座に観察を行うことができる．Cu めっきドットの堆積加工および形状像の取得はすべて気温 22℃，湿度 50%の一定に保たれたクリーンルーム内で行われた．

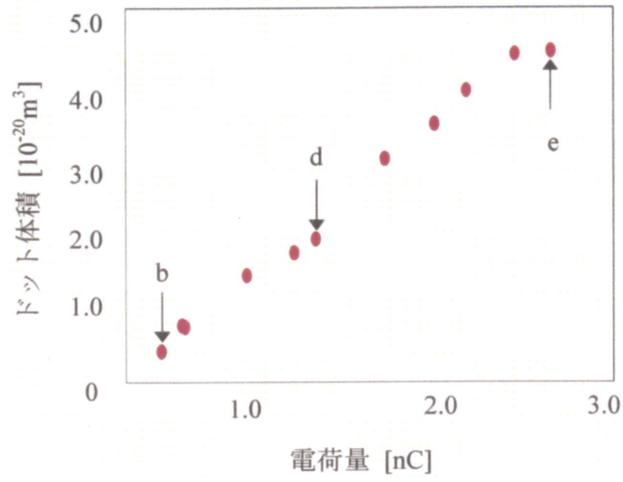
3.3 ナノピペットを用いた堆積と堆積量制御

3.3.1 電荷量による Cu めっきドットの堆積量変化

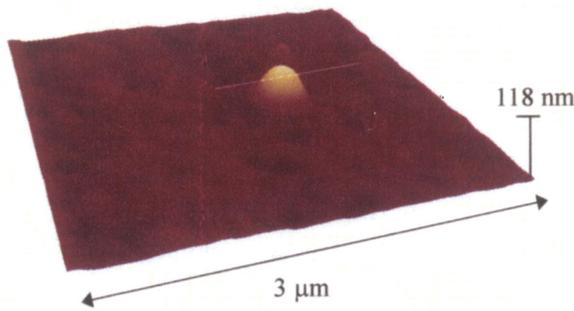
電荷量の設定値を変化させて Cu めっきドットの堆積加工を行った。ナノピペットプローブ内部には 5×10^{-3} M の CuSO_4 電解質水溶液を充填し、Cu ワイヤと Au 基板間には 1 V のバイアス電圧を印加して堆積加工を行った。堆積されたドットの形状像はナノピペットプローブを用いて取得された。堆積加工および形状像の観察は、プローブ先端と基板表面間の距離はフィードバック制御によって一定に保たれた状態で連続して行われた。これらの一連の工程に要した時間は 30 分程度であった。この間、FM 検出を用いたプローブ先端と基板表面間のフィードバック制御は保たれており、温度変化によるプローブ共振周波数の変化やドリフトは加工および観察を困難にするものではないと考えられる。図 3. 12(a)は電荷量の設定値を変化させて堆積加工したときの、電荷量と Cu めっきドットの堆積量をプロットした結果を示している。図 3. 12(a)において、グラフの横軸は堆積加工中の電荷量、縦軸は AFM の形状像から算出された Cu めっきドットの体積を示す。SPM 用画像処理ソフトウェア(SPIP, Image Metrology A/S)を用いて見積もられた。ドット堆積量は形状像の高さ情報から算出された。取得された形状像より基板部分の算術平均粗さ Ra を計測し、Ra 以上の高さのピクセルをドットとして堆積量を計算した。

図 3. 12(b), (d), (e)は堆積された Cu めっきドットの形状像の一例を示す。図 3. 12(b)に示す Cu ドットは設定電荷量 0.2 nC で堆積され、形状像から見積もられたドットの体積は 0.4×10^{-20} m³ であった。図 3. 12(c)は図 3. 12(b)に示す Cu ドットのラインプロファイルを示す。堆積された Cu ドットの幅は 240 nm であり、ナノピペットプローブ先端の開口直径とほぼ同程度であることが分かる。図 3. 12(d)および(e)はそれぞれ設定電荷量 1.2, 2.6 nC で堆積加工を行った。これらの Cu ドットの体積も同様に形状像から見積もられ、それぞれ 1.9×10^{-20} , 4.4×10^{-20} m³ であった。Cu の体積は(3. 4)式より電析する電荷量に比例することが分かるが、図 3. 12 においても Cu ドットの体積は電荷量の増加に伴って比例していることがわかる。すなわち、堆積加工中の電荷量を制御することで Cu めっきドットの堆積量を制御することが可能であることが分かる。また図 3. 12(b)より、ナノピペットプローブ開口径程度の堆積加工を行うためには 100 pC 以下で電荷量を制御することが必要であることがわかる。

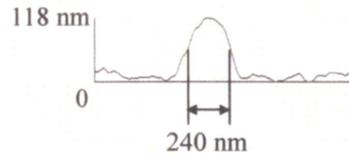
図 3. 12(a)に示すグラフにおいて、電荷量をさらに増加させたときの堆積量はある一定の値で飽和すると推測される。本研究では、堆積加工中のナノピペットプローブ先端と基板表面間の距離はシェアフォース制御を用いた AFM により、一定に保たれた。また堆積加工中もドットの頂上部分とプローブ先端間の距離が一定となるようにフィードバック制御が行われていた。しかしながら、Cu ドットの堆積量が増加し、AFM の PZT スキャナの動作範囲以上になると、それ以上の堆積を行うことが困難となり堆積量は飽和するものと考えられる。



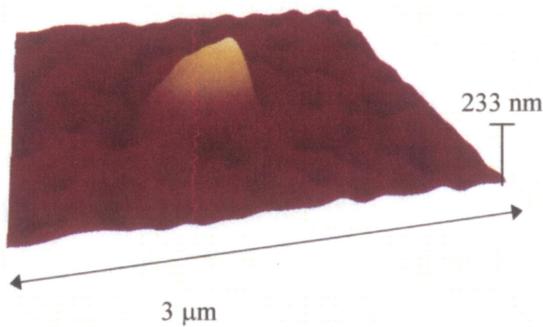
(a) 電荷量とドット体積の関係



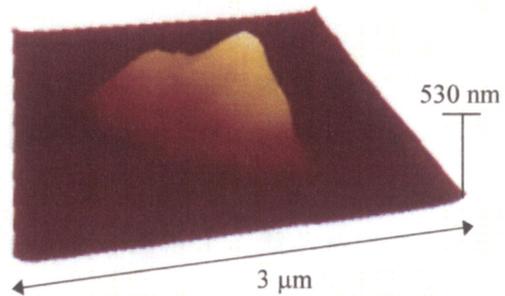
(b) 電荷量 0.2 nC



(c) ドット(b)のラインプロファイル



(d) 電荷量 1.2 nC



(e) 電荷量 2.4 nC

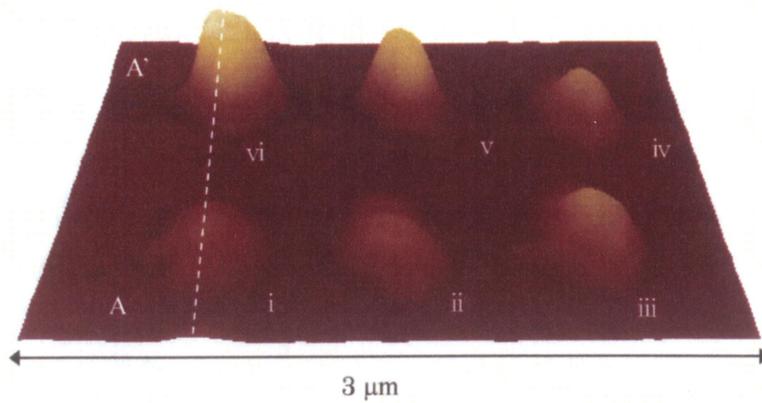
図 3.12 ナノピペットを用いた Cu ドット堆積

3.3.2 Cu めっきドットアレイの堆積加工における堆積量の制御

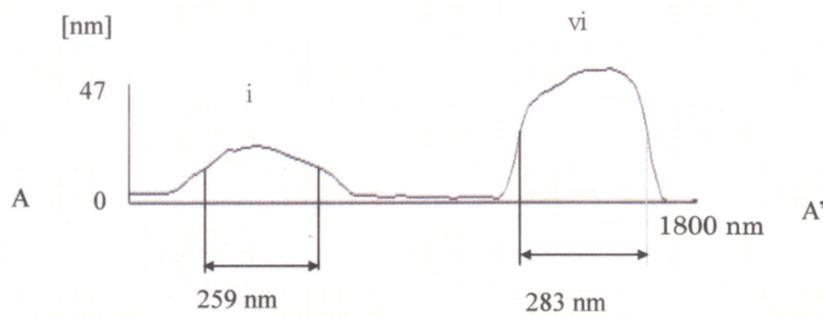
電荷量制御の有無による堆積を行って、電荷量制御による堆積量制御の効果を評価した。本研究ではナノピペットプローブ開口径と同程度の Cu めっきドットをアレイ状に繰り返し堆積加工を行って、堆積量制御の再現性を検証した。

2.3.1 項で述べた通り、ナノピペットプローブ開口径と同程度の Cu めっきドット堆積加工を行うためには電荷量を 100 pC 以下で制御する必要がある。図 3.13 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 ワイヤと Au 基板間には 1 V のバイアス電圧が印加され、繰り返し堆積を行った。本研究で使用した FM-AFM では、プローブと基板表面間距離はプローブ共振周波数シフト量の設定値を変化させることで調整できる。形状像取得時およびプローブ平行移動時のプローブ共振周波数シフト量は 0.1 Hz に設定され、一方、堆積加工時のプローブ共振周波数のシフト量は 0.5 Hz に設定された。堆積加工時の周波数シフト量が 0.5 Hz となるように予め設定された電圧を AFM 制御回路の制御目標電圧値として設定し、プローブの平行移動と加工中で制御目標電圧値を切り替えることによってプローブ-基板間距離を調整した。したがって、堆積加工中においてもプローブ先端と試料表面間の距離はシェアフォースを用いたフィードバック制御によって一定に保たれた。図 3.13(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 3.13(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。

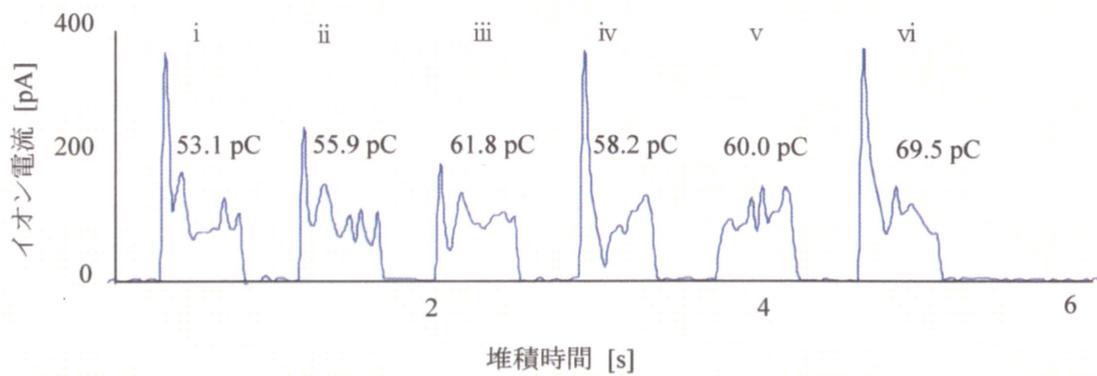
図 3.13(c)はサンプリング周波数 1 kHz に設定されたデジタル・ストレージ・オシロスコープを用いて記録された堆積加工中のイオン電流の変化を示している。図 3.13(c)において、それぞれのピーク上に示された数字は堆積加工中のイオン電流から見積もられたそれぞれの堆積ドット加工中に検出された電荷量を示している。この図が示すように、堆積加工中のイオン電流は不安定であり、結果として、それぞれのドット堆積中に検出された電荷量は異なっていることがわかる。これら 6 点の電荷量の平均値は 59.8 pC であり、最大値と最小値の差は 16.4 pC と大きく、電荷量の平均値の 27.4%に相当することがわかる。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。



(a) ドットアレイの形状像



(b) A-A'部のラインプロファイル



(c) 堆積加工中のイオン電流変化

図 3.13 電荷量制御無しでの Cu めっきドット堆積加工

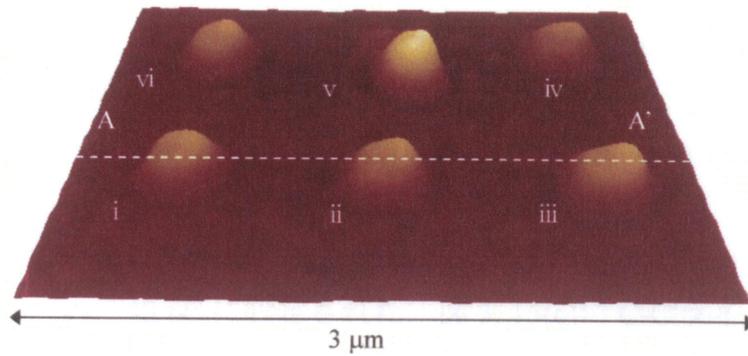
また図 3. 13(a)に示された形状像より見積もられた最大のドット体積は最小のドット体積の 3.1 倍であった。しかしながら、この堆積量の違いは堆積中の電荷量に比例していないことが図 3. 13(c)よりわかる。このドットの堆積量と電荷量の不一致は堆積中のナノピペットプローブ先端と基板表面間のシェアフォース制御の発振によって生じたものと考えられる。この実験において、堆積中のプローブの共振周波数シフト量は 0.5 Hz に設定されたが、これはナノピペットプローブ先端を基板表面に確実に接触させるために実験的に決定された。しかしながら、0.5 Hz のプローブ共振周波数シフト量ではプローブ先端と基板表面間の相互作用力が強すぎたために安定したフィードバック制御が実現されず、堆積中にプローブと基板表面間の距離制御の不安定な発振が生じてしまったと思われる。その結果、ナノピペットプローブ内部に充填された電解質溶液は基板表面と断続的に接触したと考えられる。電気化学反応ではバイアス電圧印加を印加した瞬間にイオン電流が著しく増加する⁶⁸⁾。このイオン電流の著しい増加は電極と電解質溶液との界面に形成される電気二重層によって生じる。フィードバック制御の発振によってナノピペット先端と基板表面が断続的に接触すると、著しいイオン電流の増加が生じる。しかしながら、実験に使用したデジタル・オシロスコープのサンプリング周波数は 1 kHz であったため、このイオン電流の著しい変化を検出することが困難であったと考えられる。その結果、実際の堆積中の電荷量は検出された電荷量よりも大きかったと推測される。したがって、電荷量を安定して検出して堆積量を制御するためには、堆積中の安定したフィードバック制御を実現することも必要であることがわかる。

次に本研究で開発した電荷量の制御を用いた Cu めっきのドット堆積加工の実験結果を図 3. 14 に示す。この堆積加工ではイオン電流の検出を用いてプローブ先端と基板表面間の接触を確認することにより、堆積加工中のナノピペットプローブ先端と基板表面間の安定したフィードバック制御を実現した。堆積位置においてプローブの共振周波数シフト量の設定値を連続して変化させることによって、ナノピペットプローブ先端を基板表面にアプローチさせる。このアプローチの際、ナノピペット Cu ワイヤ電極と Au 表面間にはバイアス電圧が印加されているため、プローブ先端が基板表面に接触するとイオン電流が検出される。このときのプローブ先端と基板表面間の距離をフィードバック制御により一定に維持することで堆積加工を行った。堆積加工は電荷量が予め設定された一定量に達するまで行われ、電荷量が一定量に達したらプローブの共振周

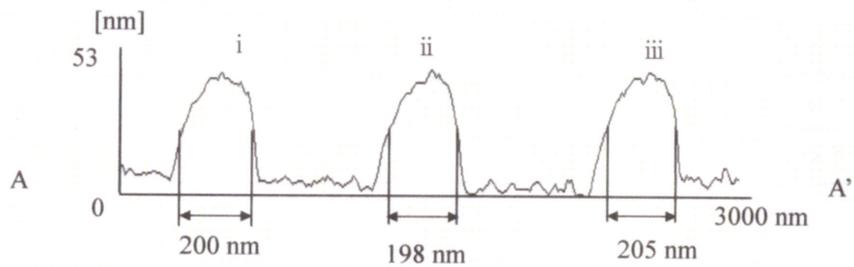
波数シフト量の設定値を走査時の値に変更することでプローブ先端を基板表面から離し、堆積を終了させた。

このプローブアプローチ方法では、堆積加工中にプローブと基板表面間の距離制御の発振が生じにくく、安定したフィードバック制御によりプローブの位置決めが可能になった。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達するまでプローブ先端は基板表面に接触した状態で、堆積加工が継続して行われた。図 3. 14(a)は Au 表面に堆積した 6 点の Cu めっきドットの形状像を示している。また図 3. 14(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。

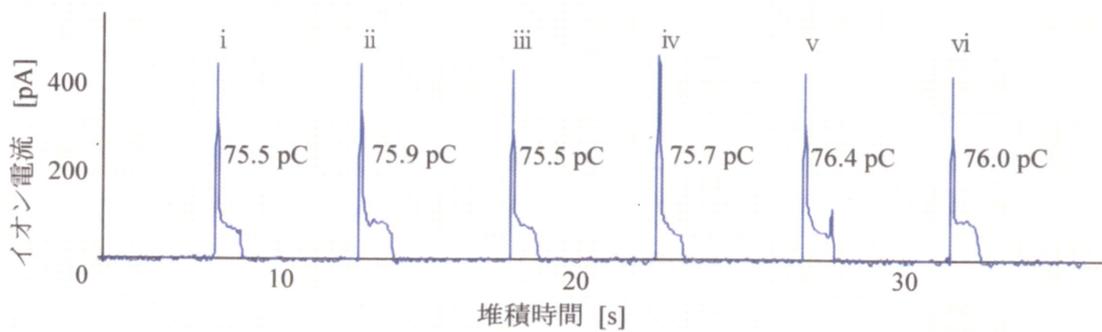
図 3. 14(c)は堆積加工中のイオン電流の変化を示している。また表 3. 1 は図 3. 15 に示す i から iii までの形状像から見積もられた堆積量と電荷量から見積もられた堆積量の比較を示している。電荷量から見積もられた堆積量は(3. 4)式より計算された。形状像と電荷量のそれぞれから見積もられた堆積量の誤差は 10% 未満であった。表 3. 1 において電荷量より見積もられた堆積量は形状像より見積もられた堆積量よりも大きく算出された。電荷量より見積もられた堆積量は、バイアス電圧印加直後に発生する電気二重層の形成による著しいイオン電流の増加による電荷量を含んでいるために形状像から見積もられた堆積量よりも増加したと考えられる。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 ドットの堆積量の平均値は $2.79 \times 10^{-21} \text{ m}^3$ 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。表 3. 1 に示される最大の堆積量のドットは最小の堆積量のドットより 3.8% 大きいことが分かる。図 3. 13 に示す電荷量制御無しでの堆積加工では最大のドットの堆積量は最小のドットの堆積量より 310% 増加した。すなわち、堆積中の電荷量を制御し電荷量のばらつきを減少したために、堆積量の変化も減少していることが分かる。したがって、電荷量の制御による堆積量制御法は電気科が買う反応による局所的な堆積の堆積量制御において有効であると考えられる。



(a) ドットアレイの形状像



(b) A-A'部のラインプロファイル



(c) 堆積加工中のイオン電流変化

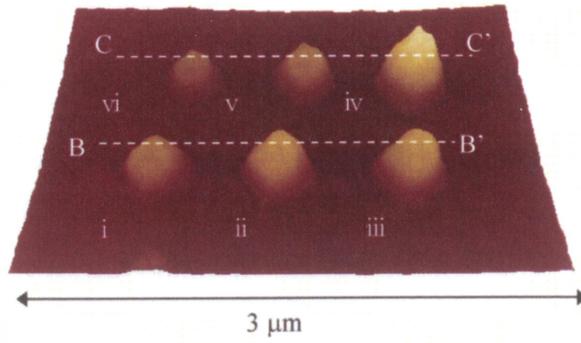
図 3.14 電荷量制御を用いた Cu めっきドット堆積加工

表 3.1 電荷量と形状像から見積もった堆積量の比較

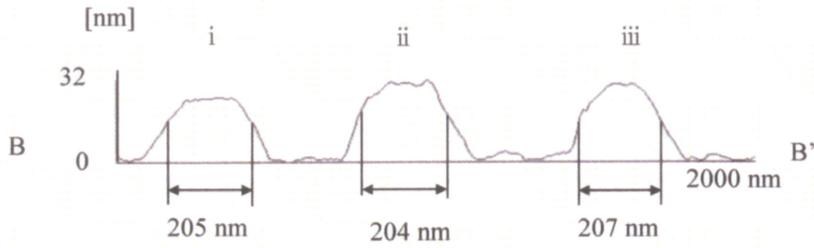
No.	電荷量 (pC)	電荷量から見積もった堆積量 (10^{-21} m^3)	形状像から見積もった堆積量 (10^{-21} m^3)	誤差 (%)
i	75.5	2.64	2.78	5.6
ii	75.9	2.62	2.80	6.9
iii	75.5	2.54	2.78	9.6

電荷量制御を用いて個々の Cu ドットの堆積量制御を行った結果を図 3. 15 に示す。この堆積加工では加工ごとに電荷量を設定した。図 3. 15(a)に堆積した Cu ドットの形状像を示す。この形状像において、B-B'ラインで示された 3 点の Cu めっきドットは電荷量の設定値を 40 pC として加工を行った。図 3. 15(b)は B-B'ラインのラインプロファイルを示す。堆積された Cu ドットの幅と高さはほぼ同一であった。一方、C-C'ラインで示された 3 点の Cu めっきドットはそれぞれに電荷量の設定値を変更して堆積加工を行った。一連の堆積加工の電荷量の設定値はそれぞれ 50, 45, 40 pC に設定された。図 3. 15(c)に C-C'ラインのラインプロファイルを示す。また堆積加工中のイオン電流変化を図 3. 15(d)に示す。堆積加工中にそれぞれのドットごとの電荷量が制御され、その電荷量の増加に伴って堆積されたドットの幅および高さが増加していることがわかる。堆積された Cu ドットの幅は主にナノピペットプローブ先端の開口径に依存している。一方で、ドットの高さは堆積加工中の電荷量に依存している。これはシェアフォース制御下でプローブと基板表面間の距離が一定に保たれた状態で Cu めっきが堆積されたためであると考えられる。

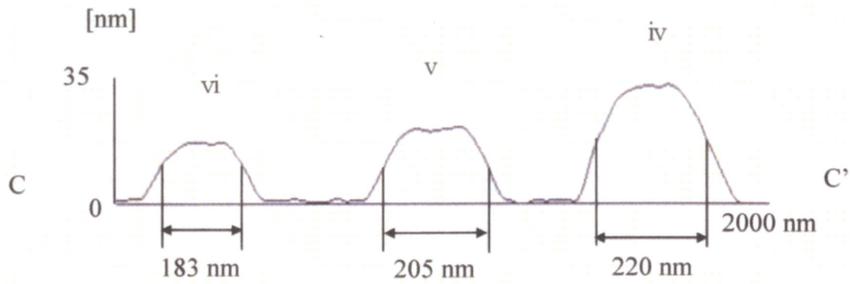
基板上の Cu ドットの体積は堆積加工中の電荷量に比例するため、ナノピペット先端開口径の変化や表面の起伏、表面抵抗のばらつきなどが存在しても、電荷量を制御することにより堆積量制御が可能であることがわかる。また大気中ではナノピペット先端開口と基板表面間に形成されるメニスカスは表面張力によって維持される。そのためドット堆積においては、堆積ドットの形状はナノピペットプローブ先端開口径の形状に依存すると考えられる。本研究で開発した電荷量制御法では 10 ms 毎に電荷量を検出し、堆積量の制御を行っている。堆積中のイオン電流の平均値は約 100 pC であることから、本研究の堆積量制御法で制御可能な電荷量は 1 pC 相当する。これを(3. 4)式から堆積量を見積もると、 $3.7 \times 10^{-22} \text{ m}^3$ に相当し、最小で 0.37 aL の堆積量を制御することが可能であると推測される。すなわち本研究の電荷量制御による堆積量の制御法では 0.1 aL オーダーで堆積量を調整することが可能であると考えられる。電荷量をモニターし制御する本研究の堆積量制御法は Cu めっきだけでなく、電気化学反応を用いたナノメートルスケールでの表面微細加工に応用が可能であると考えられる。



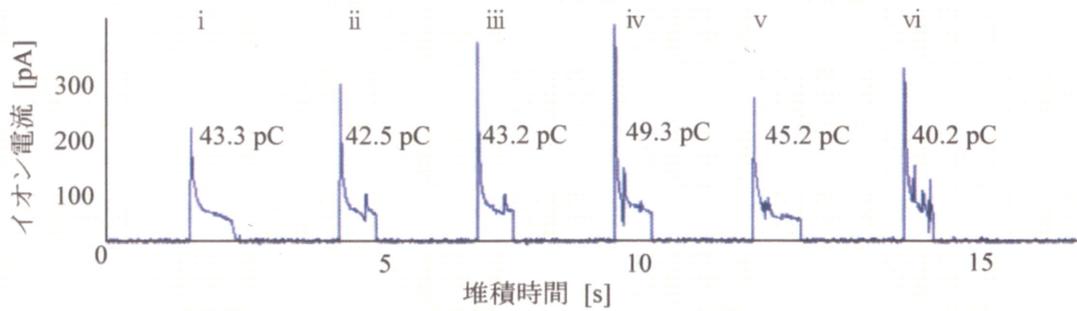
(a) ドットアレイの形状像



(b) B-B'部のラインプロファイル



(c) C-C'部のラインプロファイル



(d) 堆積加工中のイオン電流変化

図 3.15 電荷量制御を用いた Cu ドットの堆積量制御

3.4 まとめ

本章では，ナノピペットプローブを有する AFM を用いためっきドット堆積加工において，電荷量の制御による堆積量を制御方法について述べた。

CuSO₄ 電解質溶液を内部に充填したナノピペットプローブを用いて，電気化学反応により Au 基板表面にナノピペット先端開口径程度の Cu めっきドット堆積加工を行った。また電気化学反応中のイオン電流を検出し，電荷量を計測することで電析する Cu の堆積量を制御した。以下に本章の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。
4. 堆積加工ごとに電荷量を設定することにより，個々の Cu めっきドットの体積を制御することが可能であった。

ナノピペットプローブは内部に様々な溶液試薬を充填することが可能であることから，電解質溶液の種類を変更することにより基板表面で局所的に電気化学反応を生じさせて様々な堆積加工を行うことができると考えられる。またファラデーの電気分解の法則より，電析される物質の体積は電気化学反応中の電荷量により定まる。よって，電荷量を制御する本実験の堆積量制御法は他の物質の堆積加工にも応用が可能であると考えられる。本実験の加工法と堆積量制御法は，様々な分野におけるナノメートルスケール加工，とりわけナノデバイスなどの加工において応用が期待される。

第4章 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法の開発

4.1 はじめに

4.1.1 ナノピペットによる大気中での加工の問題点

前章において、ナノピペットプローブを用いた基板表面へのナノスケール堆積加工法について述べた。ナノピペットプローブは内部に充填された溶液試薬を先端開口部から基板表面上に滴下し、溶液と基板表面間の相互作用を用いて先端開口径程度の局所的な堆積加工を行うことができる²⁸⁻³⁰⁾。しかしながら、これらの堆積加工は大気中で行われているため、ナノピペット内部に充填された溶液試薬の乾燥が生じ、内部で詰まりが生じてしまう。また大気中においてはナノピペットプローブ先端開口部の溶液と基板表面間に気液界面が存在するため、溶液試薬と基板表面との接触が困難になることがしばしば生じる。これらの現象は堆積加工の再現性低下を引き起こす。また液中環境下での溶液試薬の滴下および堆積は、生物学的分野においても乾燥に脆弱な生体試料などへの応用が期待される。ナノピペットを用いた液中環境における試薬や試料の堆積や滴下は、微量の試料を分配・配置させたり、細胞などの生体試料へ試薬を注入したりすることへの応用が可能であると考えられる。

本章ではこれらの現象によって生じる加工再現性の低下を改善するために、ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法を提案する。ナノピペットプローブ先端を溶液中に浸入させた状態で堆積加工を行うことで、ナノピペット内部の溶液試薬の乾燥を防止し、また充填された溶液試薬と基板表面間には気液界面が存在しないため加工再現性の低下が改善されることが期待される。本章ではまず、従来のSPMを用いた液中での堆積加工について紹介し、次節よりナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法について説明する。また液中環境下でプローブと試料表面間の距離を制御するために開発した液中で動作可能なナノピペットプローブを有するAFMの構成について詳細を述べる。

4.1.2 SPM を用いた液中での堆積加工法

これまで提案されてきた SPM を用いた液中での堆積加工法として、STM を用いた電解質溶液中での金属ドット堆積法⁷¹⁻⁷³⁾がある。これらの堆積加工法は STM の金属探針を電解質溶液中に挿入させ、探針と基板表面間にバイアス電圧が印加されたとき探針と基板表面の相互作用によって引き起こされる反応を用いて、導電性基板上に数 nm 程度の金属ドットの堆積を実現している。しかしながら、STM は測定原理上、導電性試料に限られているため、陽極酸化パターン^{74, 75)}のような電気化学反応により形成された絶縁性物質を同一の探針を用いてその場で観察することが困難であると言える。また STM では探針と基板表面を覆っている電解質溶液の電気化学反応によって堆積されるため、堆積可能な材料・物質は金属に限られてしまう。

これに対し、ナノピペットプローブを用いる手法は多様な材料・物質の堆積が期待できる。ナノピペットプローブを用いた液中で動作可能な SPM の一例として、走査型イオン伝導顕微鏡(Scanning Ion-Conductance Microscope: SICM)³¹⁾が知られている。SICM は電解質溶液を充填したナノピペットをプローブとして使用し、ナノピペットプローブ先端開口部分を流れるイオン電流を検出することにより電解質溶液中においてプローブと試料表面間距離の制御を行う。ナノピペットプローブ先端開口が試料表面に接近し、プローブ先端と試料表面間の距離がナノピペット開口径の半分程度になると、イオン電流の減衰が生じる。SICM はこのイオン電流の減衰を検出し、減衰量を一定に保持するようにプローブ先端と試料表面間の距離を非接触で制御することにより液中で形状像の取得を行うことができる。また SICM は、ナノピペットプローブ内に免疫グロブリン G (Immunoglobulin G: IgG)やデオキシリボ核酸(Deoxyribonucleic acid : DNA)などの生体試料を充填することにより、それらの生体試料を溶液中で基板上に堆積させることも可能である^{32, 76, 77)}。しかしながら、SICM は前述の通り、非接触でプローブ先端と試料表面間の距離を制御しているため、試料表面とナノピペットプローブ先端間には、ナノピペット先端開口径の約半分程度の数 10 nm のギャップが存在する³¹⁾。その結果、ナノピペットプローブ内に充填された溶液試薬は溶液中で拡散し、堆積された物質・材料のドットの直径はナノピペットプローブ先端開口径に比べ、その数倍大きくなってしまう³²⁾。

本研究で提案するナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法では、AFM の機構を用いてナノピペットプローブ先端と基板表面間の距離を制御する

ことにより、プローブ先端を基板表面に接触させた状態で堆積加工を行う。このことにより、溶液中での物質・材料の拡散はナノピペット先端開口によって制限され、ナノピペット先端開口径程度の堆積を行うことができると考えられる。

次節より、ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法および実験装置の構成、実験の結果について示す。

4.2 ナノピペットを有する FM-AFM による液中での堆積法

4.2.1 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工法

本研究で使用したナノピペットプローブは第 3 章で使用したものの同一の条件で作製された先端開口径 200 nm 程度のナノピペットを使用した。本研究では電気泳動によるコロイドナノ微粒子²⁸⁾の堆積および電気化学反応による局所めっき形成³⁰⁾について液中環境での堆積加工法を開発した。図 4.1 は大気中および液中でのナノピペットプローブ内部に充填された溶液の模式図を示している。図 4.1(a)に示すように、大気中でナノピペットプローブ内に充填された溶液が乾燥すると、溶液に含まれるコロイド微粒子の凝集や電解質溶液中の物質の析出によって、ナノピペットプローブ内でしばしば詰まりが生じる。また図 4.1(b)に示すようにナノピペットプローブ先端の開口部では充填された溶液試薬と基板表面の間に気液界面が存在すると、表面張力によって充填された溶液試薬の液面がナノピペット内部に引き込まれるため、溶液試薬が基板表面に接触することが困難になる。これらの現象によってナノピペットプローブ内部に充填された溶液が基板表面に接触することができず、溶液試薬の堆積を行うことが困難になる。これに対し、図 4.1(c)に示すようにナノピペットプローブ先端を溶液中に挿入させると、ナノピペット先端開口より毛細管現象によって周囲の溶液が吸い上げられ、ナノピペット内部は常に溶液で満たされる。その結果、ナノピペットプローブ内部に充填された溶液の乾燥が防がれ、コロイド微粒子の凝集や電解質の析出は生じなくなる。また図 4.1(d)に示されるように、液中ではナノピペット先端に気液界面が存在しないため、表面張力が存在しない。このため、ナノピペット内部に充填された溶液試薬は容易に外部に引き出すことが可能になる。

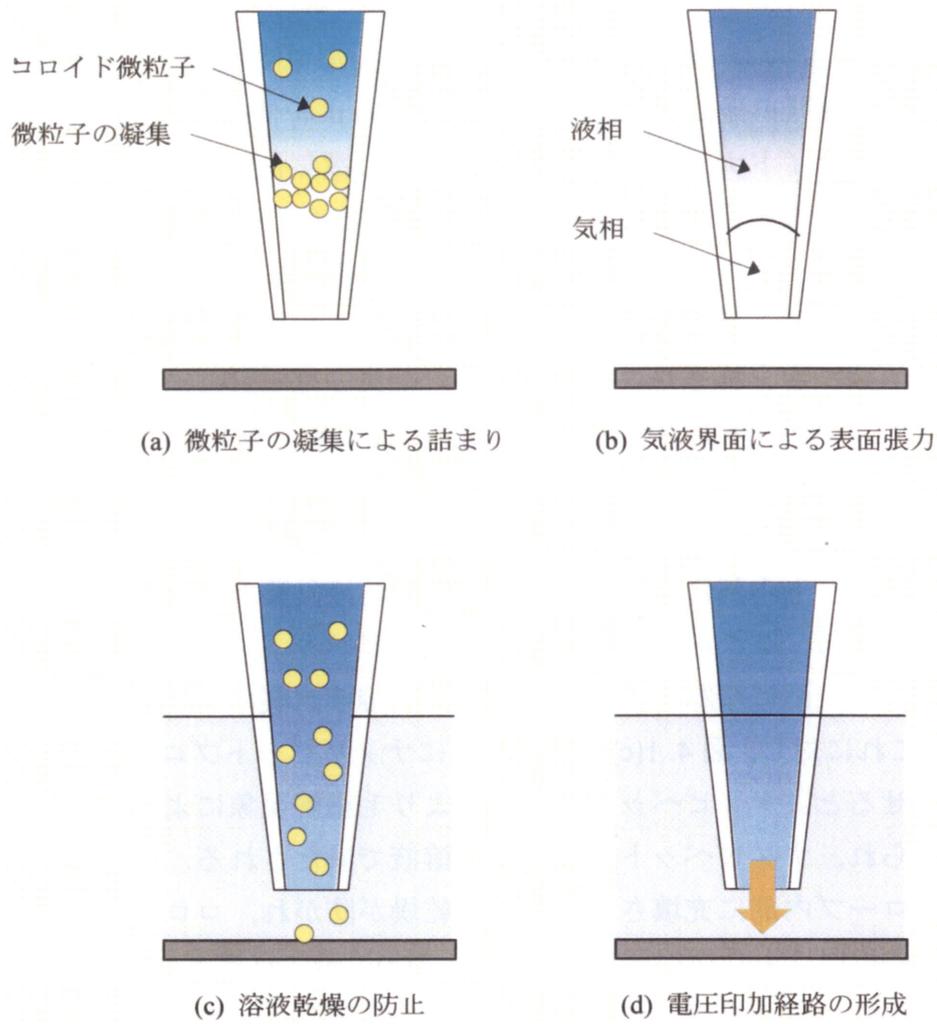


図 4.1 大気中および液中におけるナノピペットプローブ内の溶液状態

ナノピペットプローブ先端を溶液中に挿入させた状態で堆積加工を行うことにより、溶液試薬と基板表面間にはバイアス電圧を安定して印加できる経路が形成される。しかしながら、前述の SICM と同様に溶液中環境ではナノピペット内部に充填された溶液試薬の拡散が問題となる。図 4. 2 は電気泳動による溶液中環境でのナノ微粒子コロイド溶液の堆積加工法を示している。図 4. 2(a)に示すように、溶液中においてナノピペットプローブ先端と基板表面が著しく離れた非接触の状態では、電気泳動によって移動したナノ微粒子は溶液中に拡散し、堆積加工の範囲はナノピペットプローブの先端開口径よりも大きくなってしまふ。そこで本研究では図 4. 2(b)に示すように、ナノピペットプローブ先端を基板表面に接触させた状態で堆積加工を行った⁷⁸⁾。プローブ先端を基板表面に接触させた状態では、コロイド溶液の拡散はナノピペット先端の開口によって制限され、結果としてナノ微粒子はその開口の内部で堆積する。また図 4. 3 は電気化学反応を用いた溶液中環境での堆積加工法を示す。電気泳動による堆積加工と同様に、ナノピペットプローブ先端と基板表面が非接触の状態では、イオン電流が流れる経路は拡散してしまい、金属めっきが電析する範囲はナノピペットプローブ先端の開口径よりも大きくなる。この時、ナノピペットプローブ先端を基板表面に接触させた状態では、イオン電流はナノピペット開口部分のみを流れるため、めっきのドットはナノピペット開口内で電析する。このようにナノピペットプローブ先端を基板表面に接触させた状態で堆積加工を行うことで、溶液中環境でも物質・材料やイオン電流の拡散が無く、ナノピペット開口径程度の局所的な堆積加工が可能であると考えられる。しかしながら、これらの堆積加工を実現させるためには溶液中でプローブ先端と基板表面間の距離を精密に制御し、堆積加工中にプローブ先端と基板表面間の接触状態を維持することが必要となる。溶液中でプローブ先端と基板間の距離を制御する方法に関しては次項でその詳細を説明する。

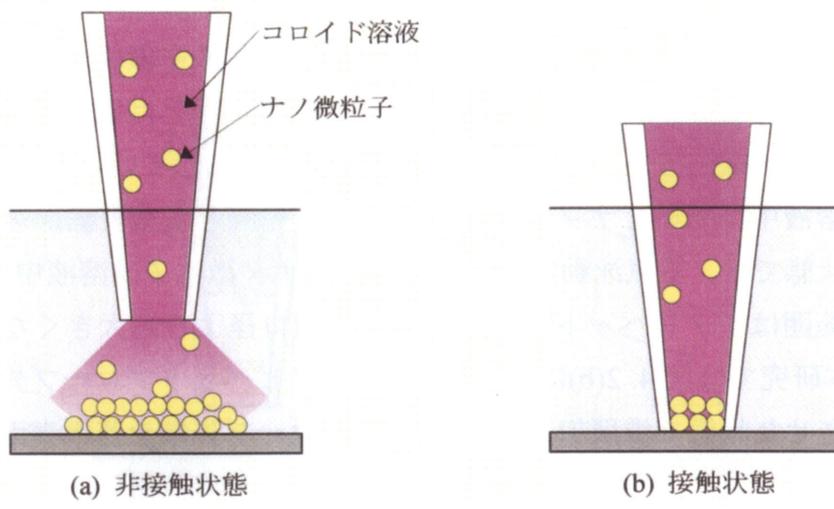


図 4.2 電気泳動を用いた液中での堆積加工

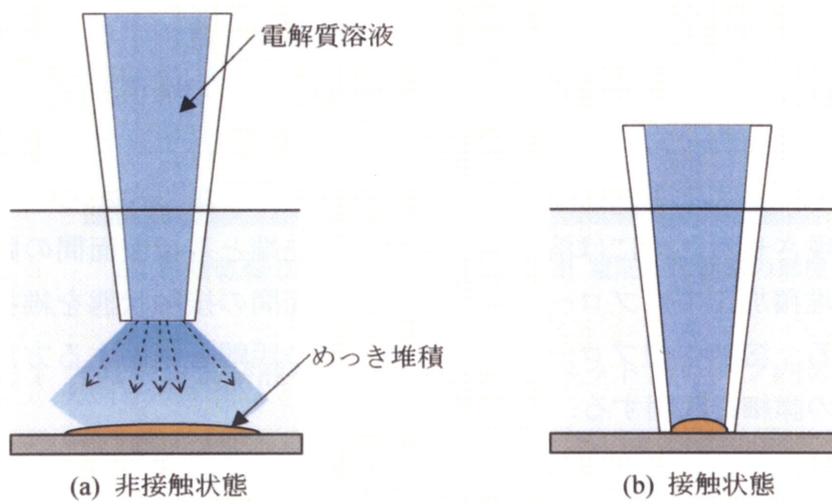


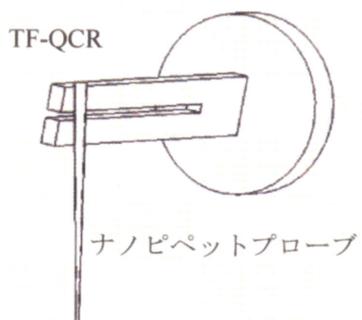
図 4.3 電気化学反応を用いた液中での堆積加工

4.2.2 液中で動作可能なナノピペットプローブを有する AFM

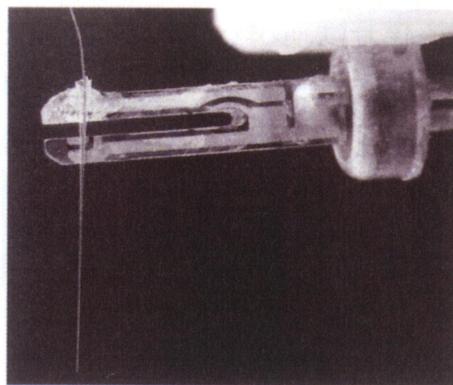
4.2.1 項で述べた通り、液中環境下においてナノピペットプローブを用いてピペット開口径程度の微細な堆積加工を実現するには、プローブ先端と基板表面間の距離をナノメートルスケールで制御し、堆積加工中はナノピペット先端と基板表面間の接触状態を維持することが必要となる。ナノピペットを用いて液中環境下でプローブ先端と基板表面間の距離を制御し、堆積加工を行う方法としては、4.1.2 項で述べた SICM を用いた方法が提案されている^{32, 76, 77)}。SICM は液中環境でナノピペットプローブ先端開口を流れるイオン電流を検出することにより、電解質溶液中においてプローブ先端と基板表面間の距離を制御している。しかしながら、プローブ先端と基板表面間が接触状態ではイオン電流の流れがほとんど妨げられるため、SICM では原理上、プローブ先端と基板表面間の距離を制御して接触状態を維持することは困難である。また、第 3 章で述べたシェアフォースを用いた制御は大気中の基板表面における水膜のメニスカスによる相互作用力^{60, 79)}を検出しているため、溶液環境において適用することは困難である。そこで本研究では、液中でナノピペットプローブと基板表面間の距離を制御するために、ナノピペットプローブを基板に対して垂直方向に振動させる AC モード AFM を構築した。このナノピペットプローブの振動検出方法には、第 3 章と同様に、TF-QCR の圧電効果を用いた。TF-QCR はクォーツ時計用に大量生産されており、安価で購入することができる⁶²⁾。また TF-QCR のばね定数は 14.9 kN/m であり、一般的な AC モード AFM で使用されるカンチレバーのばね定数(数 10 N/m)と比較して非常に高い。AFM のカンチレバーは真空中では 10^4 以上の高い Q 値⁴²⁾を有しているが、大気中では大気の影響などによって Q 値は 10^2 程度まで減少することが知られている⁸⁰⁾。一方、TF-QCR のばね定数はカンチレバーと比べて高いために、周囲の影響を受けにくく大気中においても高い Q 値を維持できることが報告されている⁷⁷⁾。しかしながら、TF-QCR のばね定数は一般的な AFM カンチレバーのばね定数⁸²⁾に比べて 3 桁ほど高いために、プローブ先端と基板表面間の相互作用力が比較的大きな AM-AFM では堆積した構造物やナノピペットプローブ先端に損傷を与える可能性がある。そこで本研究では AM-AFM と比較して相互作用力が小さく、検出感度が高い FM 検出法^{52, 83)}を用いた。

本研究で使用した TF-QCR を用いた力センサの構成を図 4.4(a)に示す。ナノピペットプローブは振動を検出するために、熱引きされ細くなったテーパー部分

を TF-QCR 音叉部分の片腕に接着剤により固定された。本研究では電気泳動や電気化学反応を用いて堆積加工を行うために、ナノピペット内部に充填された溶液試薬と基板表面間にバイアス電圧を印加する必要がある。そのためにナノピペットプローブ内には電極として直径 30 μm の Cu ワイヤを挿入した。この Cu ワイヤと TF-QCR の電極の短絡を防ぐために、ナノピペットプローブは TF-QCR の音叉部分の上腕側面に接着された。また TF-QCR の下腕とナノピペットプローブが干渉しないように、TF-QCR はプローブの垂直方向に対して僅かに傾けられた状態でプローブを接着された。接着剤が硬化した後、ナノピペットプローブはテーパー部分で切断された。作製された力センサの写真を図 4. 4(b) に示す。ナノピペットプローブの全長は 4 mm 以下である。ナノピペットプローブ内への溶液試薬の充填はナノピペットの毛細管現象を用いて行った。ナノピペットプローブの先端を充填する溶液試薬に挿入させると、溶液試薬は毛細管現象によってナノピペット内部に吸い上げられる。その後、ナノピペットプローブの切断面側から電極として用いる Cu ワイヤを挿入した。ナノピペットプローブ先端を溶液中に挿入しておくことで、ナノピペットプローブは毛細管現象によって周囲の溶液を吸い上げて、再充填される。したがって、ナノピペットプローブ内部の溶液は装置稼働中においても乾燥することなく、常に一定量の溶液で満たされている。



(a) TF-QCR センサの構成



2 mm

(b) 作製した TF-QCR センサ

図 4.4 TF-QCR を用いた力センサの構成

図 4.5 に本研究において用いた FM-AFM の構成を示す。ナノピペットプローブを取り付けた TF-QCR は励振用 PZT にエポキシ系接着材を用いて固定された。このときナノピペットプローブは基板に対して垂直になるよう取り付けられた。TF-QCR のプローブ振動信号は $I-V$ 変換回路を用いて検出された。プローブは TF-QCR と共に励振用 PZT を用いて基板に対して垂直方向に加振される。またプローブは自励発振回路(easyPLL plus Controller, nanoSurf)を用いて常にその共振周波数で振動させている状態でナノピペットプローブ先端を試料表面に接近させると、原子間力が作用してプローブの共振周波数がシフトする。この原子間力によりシフトしたプローブの共振周波数は PLL 回路(easyPLL plus Detector, nanoSurf)を用いて検出される。PLL 回路により検出されたプローブ共振周波数シフト信号は、プローブ先端と基板表面間の距離を一定に保つために AFM 制御回路⁶⁸⁾に入力される。制御信号は PZT 駆動回路で増幅された後に PZT スキャナの Z 軸に印加され、プローブと基板表面間の距離を一定に保つ。

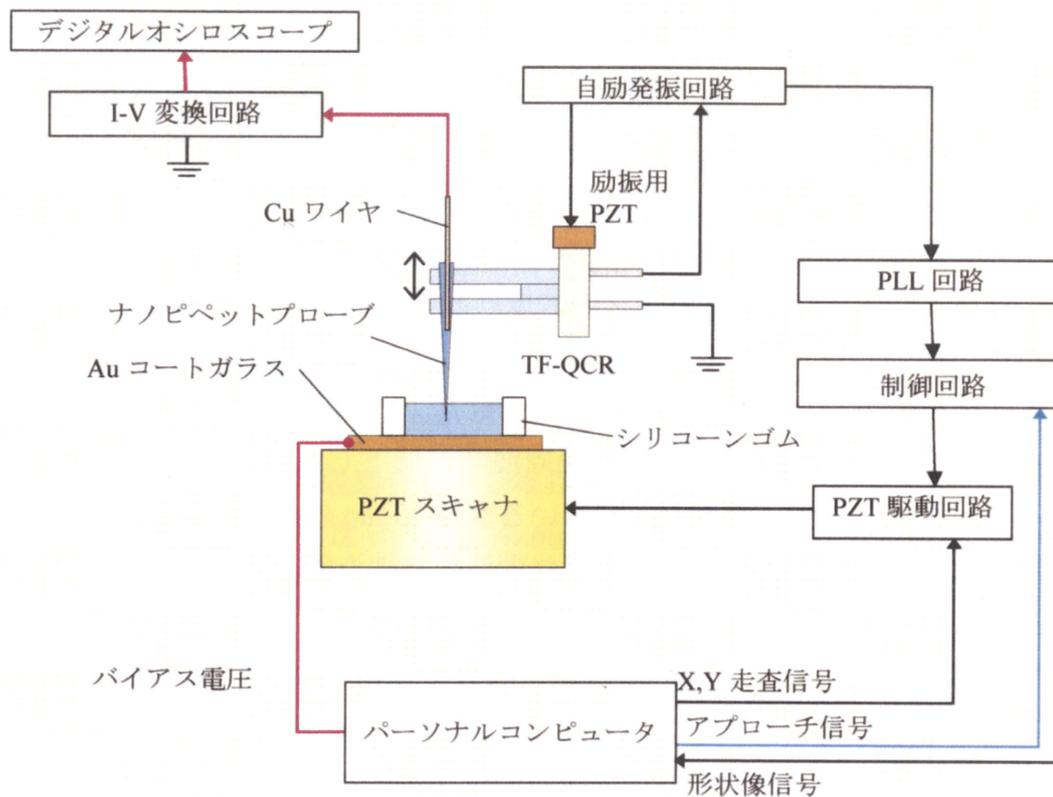


図 4.5 液中動作可能なナノピペットプローブを有する FM-AFM の構成

4.2.3 液中環境でのプローブ共振周波数の変化

ナノピペットプローブに Cu ワイヤを挿入したり溶液を充填させたりしたときのプローブの共振周波数への影響を観察するために、プローブの周波数応答特性を評価した。励振用 PZT には入力電圧の二乗平均平方根(Root Mean Square: RMS)値を 1 V に設定した正弦波を印加し、その周波数を掃引することでプローブの周波数特性を測定した。図 4.6 は TF-QCR の周波数特性の測定結果を示している。図 4.6 に示すグラフの横軸はプローブ振動周波数、縦軸はプローブの振動振幅の RMS 値を示す。図 4.6(a)の周波数特性は TF-QCR にナノピペットプローブを接着した状態で、ナノピペットプローブ先端を基板表面から十分に離れた位置で計測された。プローブの共振周波数 f'_{res} は 30.553 kHz, Q 値は 996 であった。

本研究で使用した TF-QCR の共振周波数 f_{res} の規格値は 32.768 kHz であるため、プローブを接着した事により、共振周波数が低下したと考えられる。次にナノピペットプローブ内に電極として用いる直径 30 μm の Cu ワイヤを挿入した状態で周波数特性を測定した。測定された周波数特性を図 4.6(b)に示す。Cu ワイヤを挿入したことによって、プローブ共振周波数 f'_{res} は 30.443 kHz に低下し、 Q 値も 794 に減少した。TF-QCR は音叉部分の両腕が共鳴することにより高い Q 値を実現している。そのため、TF-QCR の片腕だけ質量が増加したり外力が付加されたりすると音叉部分の共振周波数や位相がそれぞれ異なるため、 Q 値が低下したと考えられる。図 4.6(c)は図 4.6(b)の測定条件から、ナノピペット内部に超純水を充填した状態で計測された周波数特性を示している。プローブの共振周波数 f'_{res} は 30.241 kHz, Q 値は 395 であった。ナノピペット内部に溶液が充填されたことにより質量が増加したため、共振周波数と Q 値が低下したことが確認できる。堆積加工を行う時と同様に、溶液を充填したナノピペットプローブ内に Cu ワイヤを挿入した状態で、プローブ先端を超純水中に侵入させてプローブの周波数特性を測定した。ナノピペットプローブは液中において基板表面から十分に離れた状態で振動させた。図 4.6(d)に測定された周波数特性を示す。共振周波数 f'_{res} は 30.232 kHz, Q 値は 313 であった。溶液の粘性の影響を若干受けているものの、大気中における共振周波数や Q 値はほとんど変化がないことが確認できる。これはナノピペットプローブを垂直方向に振動させているため液中の抵抗を受けにくいことが原因であると考えられる。また液中における一般的なカンチレバーを用いたタッピングモード AFM による観察では、カンチレバ

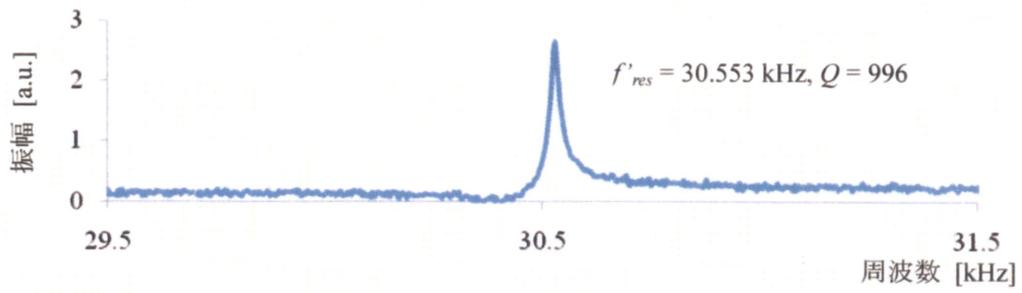
一の振動によってスプリアスの共振周波数ピーク⁸⁴⁾が現れることがしばしば問題となるが、図 4. 6(d)においてプローブの共振周波数は明確に判断することができる。一般的な AFM のカンチレバーを用いた液中観察ではプローブ先端だけでなくカンチレバー全体を液中に挿入させるため、カンチレバーだけでなく周囲のカンチレバーホルダー等の振動も溶液を介してプローブ振動に影響を与える。一方で、本研究で使用したナノピペットプローブでは、プローブ先端だけを溶液中に挿入させ、加振部分と振動検出部分は大気中に設置されているため溶液の影響を受けず、液中でも安定してプローブを共振周波数で振動させ、また振動信号を検出することが可能である。これにより、液中においても安定して FM 信号検出を行い、プローブ先端と基板表面間の距離のフィードバック制御ができる。

図 4. 6(d)はプローブの周波数特性を示している。この図より、プローブの振動振幅を見積もった。本研究で使用したプローブの励振用 PZT の変位/電圧特性は 1 nm/V である。FM-AFM 観察時および堆積加工時に励振用 PZT に印加する電圧は RMS 値で 100 mV に設定した。図 4. 6(d)において、共振周波数のピーク値よりプローブ振動振幅は約 10 倍に増加していることがわかる。これより、観察時および加工時の振幅は 10 nm 程度であると見積もることができる。

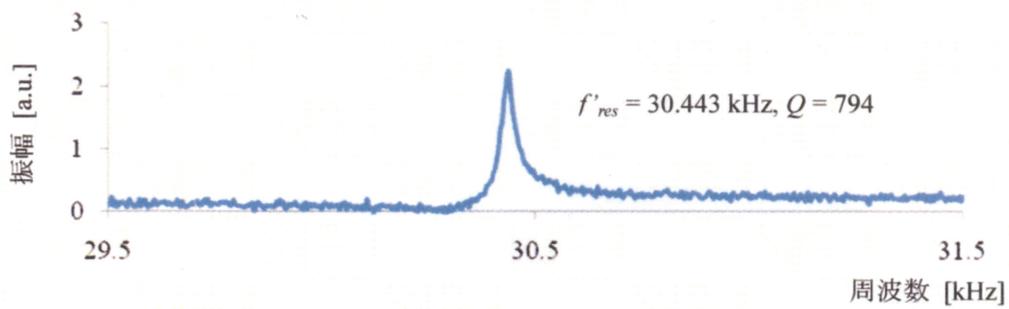
堆積加工の手順として、最初にプローブの共振周波数のシフト量を設定し、プローブ先端と基板表面間の距離を FM-AFM のフィードバック制御により一定に保持する。本研究では、表面形状の取得および加工位置へのプローブ移動はプローブ共振周波数のシフト量を 5 Hz に設定した状態で行い、このシフト量は実験的に決められた。ナノピペットプローブの位置決めは PC の D/A 変換ボード(PCI-3523A, Interface)から X 軸および Y 軸の駆動信号を出力し、PZT 駆動回路で増幅した後に PZT スキャナの X および Y 軸に印加することで行った。加工位置までナノピペットプローブを移動させた後に、プローブ共振周波数のシフト量の設定値を増加させることにより、ナノピペットプローブ先端を基板表面に接近させる。本研究の FM-AFM では、プローブの共振周波数シフト量はプローブ先端と基板表面間の距離に依存する。そのためプローブの共振周波数シフト量の設定値を変化させることにより、プローブ先端と基板表面間距離を調整することができる。堆積位置においてプローブ共振周波数のシフト量の設定値を増加させ、ナノピペット先端を Au 基板表面に接触させる。ナノピペットプローブ先端と基板表面間の接触をフィードバック制御により維持した状態において、

Cu ワイヤと Au 表面間にバイアス電圧を印加し、堆積を行う。本研究では、プローブ位置決めおよび表面形状取得時と堆積加工中のプローブ共振周波数シフト量の設定値を変更することにより、プローブ先端と基板表面間の距離を調整した。堆積加工中、プローブ共振周波数シフト量の設定値を PC の D/A 変換ボードから出力されるアプローチ信号により変化させることで、ナノピペットプローブ先端を基板表面に接近させた。

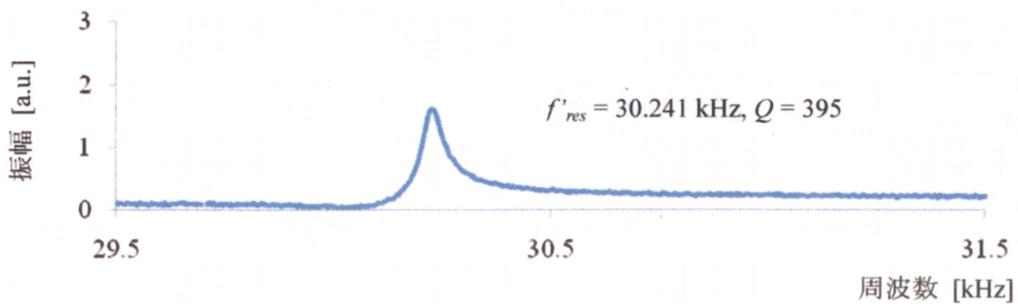
堆積加工中に Cu ワイヤと Au 表面間に印加するバイアス電圧は PC の D/A 変換ボードから出力した。また堆積加工中に Cu ワイヤと Au 表面間を流れるイオン電流は $I-V$ 変換回路⁶⁹⁾を用いて検出された。加工中のイオン電流の変化はデジタル・ストレージ・オシロスコープ(DSO)により記録された。



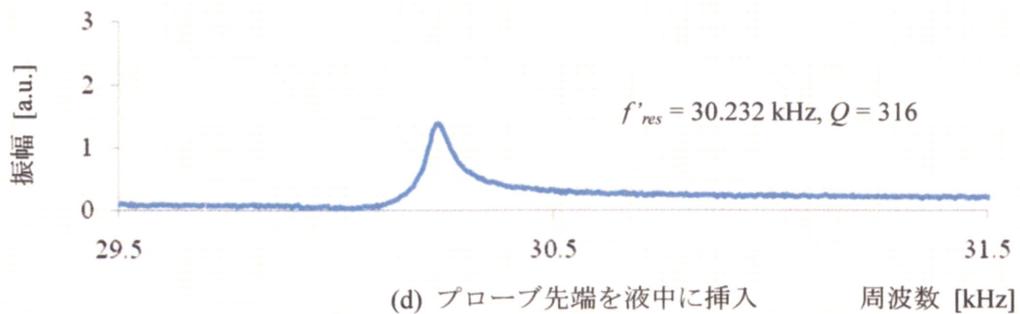
(a) ナノピペットプローブ取付後



(b) Cu ワイヤ挿入後



(c) ナノピペットプローブ内に超純水充填後



(d) プローブ先端を液中に挿入

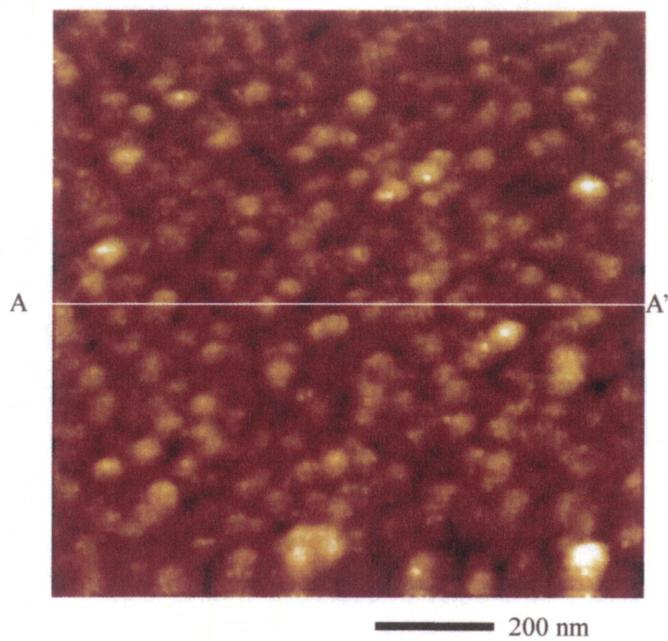
図 4.6 TF-QCR センサの周波数特性の変化

4.3 ナノピペット用いた液中での堆積加工

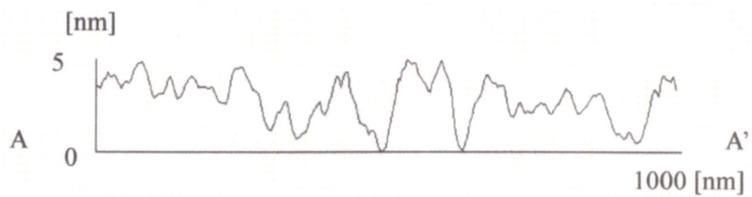
4.3.1 ナノピペットプローブを用いた液中での AFM 観察

本研究において作製したナノピペットプローブを有する TF-QCR 力センサを用いて、液中 AFM 形状像の取得を行った。試料にはへき開面に Au をスパッタしたマイカを用いた。Au スパッタしたマイカ表面上には液漏れを防止するために厚さ 2 mm のシリコンゴム製リングを置き、リング内部を超純水で満たした。超純水中にナノピペットプローブ先端を挿入させ、Au 表面の形状像取得を行った。TF-QCR 後の I - V 変換回路のゲインは 10^7 に設定した。使用したプローブの共振周波数は 30.21 kHz であった。AFM の形状像取得中のプローブ共振周波数のシフト量は 10 Hz とした。

図 4.7(a)にナノピペットプローブを用いて超純水中で取得した Au スパッタ膜の $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の AFM 形状像を示す。取得された形状像より、個々のスパッタ微粒子を識別することができる。図 4.7(b)は AFM 像のラインプロファイルを示している。ラインプロファイルからも個々のスパッタ微粒子が観察できていることが確認できる。本研究で使用したナノピペットプローブ先端開口部の内径が約 200 nm、外径が約 300 nm のものを使用した。しかしながら、図 4.7 に示す形状像で観察された Au スパッタ微粒子の直径は 100 nm 未満であった。FM-AFM ではプローブ先端の試料に最も近い部分において原子間力が相互作用し、プローブ共振周波数のシフトを引き起こしていると言われている^{82, 85, 86}。本研究のナノピペットプローブにおいては、ナノピペット先端開口部端面の試料表面に最接近している部分がプローブ先端として作用し、共振周波数シフトを検出していると考えられる。そのため、ナノピペット先端の外径以下の分解能で形状像を取得することが可能である。



(a) Au スパッタ膜の AFM 形状像



(b) A-A'部のラインプロファイル

図 4.7 ナノピペットプローブによる液中での AFM 形状像の取得

4.3.2 ナノピペットプローブを用いた液中での堆積加工

4.3.2.1 電気泳動によるナノ微粒子の堆積

ナノピペットプローブを用いて液中で基板表面への堆積加工を行った。本研究では堆積加工として電気泳動を用いたナノ微粒子の堆積と電気化学反応を用いたためつきドットの堆積を行った。

図 4.8 にナノピペットプローブを用いた電気泳動による液中でのナノ微粒子の堆積加工法を示す。ナノピペットプローブ内部には粒径 3 nm の Au ナノ微粒子コロイド溶液(田中貴金属工業)を濃度 0.002 wt%に超純水で希釈した溶液を充填した。第 3 章では導電性基板として Au を真空蒸着したマイカを用いた。しかしながら、液中環境ではマイカの親水性によって基板表面上に溶液を保持することが困難であったため、本研究では Cr を蒸着した後に Au を蒸着したスライドガラスを使用した。この Au 基板の上に厚さ 2 mm のシリコーンゴム製リングを置き、溶液セルとして使用した。溶液セル中には超純水を充填し、セル内の超純水中にナノピペットプローブ先端を挿入させて堆積加工と形状像の観察を行った。Au ナノ微粒子は超純水中では負に帯電しており⁸⁷⁾、電場を印加すると電気泳動によって移動させることができる³⁰⁾。本研究ではナノピペットプローブ内部に挿入された直径 30 μm の Cu ワイヤと Au 表面間にバイアス電圧を印加することにより、電気泳動を用いてナノピペットプローブ内部に充填された Au ナノ微粒子を基板上へ移動させ堆積させた。堆積加工中、Cu ワイヤと Au 表面間には 8 V のバイアス電圧を 2 s 間印加した。また堆積加工中のプローブ共振周波数のシフト量は 10 Hz に設定された。Au ナノ微粒子の堆積を行った後、直ちに同一のナノピペットプローブを用いて堆積痕の AFM 観察を行った。図 4.9(a)にナノピペットプローブを用いて電気泳動により超純水中で基板上に堆積された Au ナノ微粒子の形状像を示す。形状像取得時のプローブ共振周波数のシフト量は 5 Hz に設定された。また図 4.9(b)には堆積された Au ナノ微粒子ドットのラインプロファイルを示す。堆積されたドットの幅は 275 nm、ドット高さは 37 nm であった。このドットの幅は使用したナノピペットプローブの先端開口径と同程度である。FM-AFM を用いてナノピペットプローブ先端を基板表面に接触制御させることによって、加工中に基板に堆積する Au ナノ微粒子はナノピペットプローブによって拡散が制限される。その結果、液中でもナノピペット先端開口径程度の堆積加工を行うことができたことがわかる。

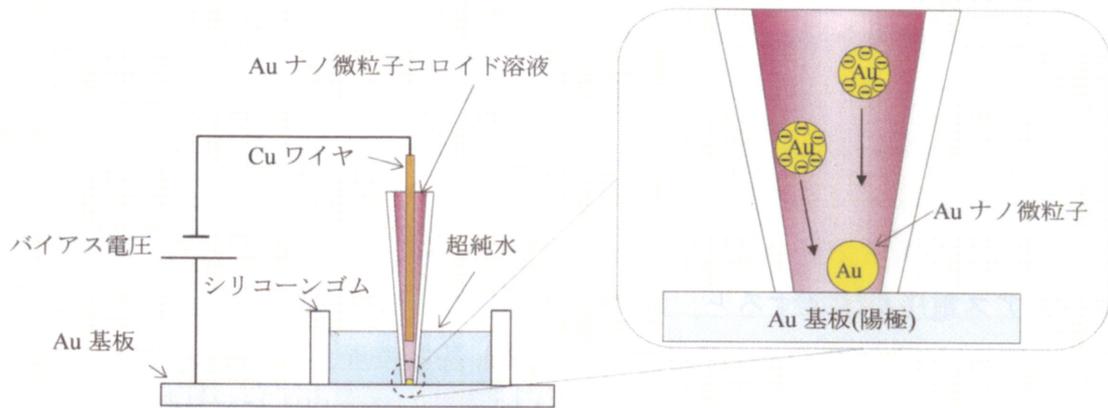


図 4.8 電気泳動による液中での Au 微粒子堆積

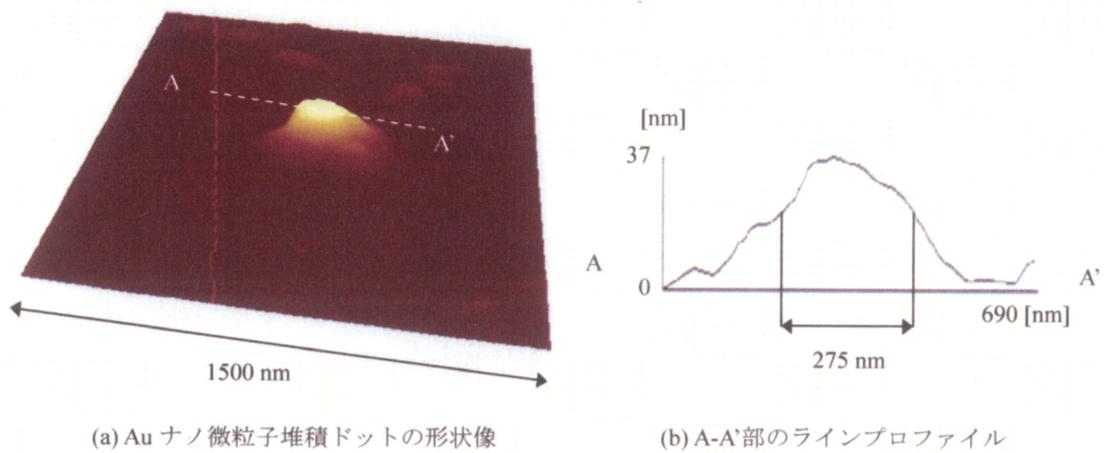


図 4.9 電気泳動により液中で堆積された Au ナノ微粒子堆積痕の AFM 形状像

4.3.2.2 電気化学反応による Cu めっきの局所堆積

図 4. 10 はナノピペットプローブを用いた電気化学反応による液中での Cu めっきドット堆積法を示している。堆積加工を行う基板には前述の Au 基板を使用した。ナノピペットプローブ内部には 0.001 M の CuSO_4 電解質溶液を充填し、ナノピペット内部に電極として Cu ワイヤを挿入した。Au 基板上に置かれた溶液セル内部も同一の CuSO_4 電解質溶液が充填された。ナノピペットプローブ先端を CuSO_4 電解質溶液中に挿入させた状態で、Cu ワイヤ電極と Au 基板表面間にバイアス電圧を印加すると、電気化学反応により Au 基板表面に Cu が電析する。このとき、ナノピペットプローブ先端と基板表面が離れていると、イオン電流が拡散し、Cu が電析する範囲はナノピペット開口以上に拡大する。そこで FM-AFM を用いてナノピペットプローブ先端を Au 表面に接触させた状態を維持したままバイアス電圧を印加すると、イオン電流の拡がりにはナノピペットプローブにより制限され、イオン電流はナノピペット開口部分のみを通過する。その結果、溶液中でナノピペット開口部分のみ選択的に電気化学反応を生じさせることが可能になる。堆積加工中、Cu ワイヤ電極と Au 基板表面間には 3.5 V のバイアス電圧を 2 s 間印加した。また堆積加工中のプローブ共振周波数のシフト量は 10 Hz に設定された。Cu めっきドットの堆積を行った後、直ちに同一のナノピペットプローブを用いて堆積痕の AFM 観察を行った。形状像取得時には、プローブ共振周波数のシフト量は 5 Hz に設定された。図 4. 11(a) に電析した Cu ドットの形状像を示す。また図 4. 11(b) には堆積された Cu めっきドットのラインプロファイルを示す。堆積されたドットの幅は 198 nm、ドット高さは 29 nm であった。堆積された Cu めっきドット幅は使用したナノピペットプローブ先端開口径とほぼ同程度である。この結果からプローブ先端を基板表面に接触させた状態でバイアス電圧を印加するとイオン電流が流れる経路はナノピペット先端開口で制限され、開口部分のみで電気化学反応が生じることがわかる。また前述の通り、プローブ振動振幅は 10 nm 程度である。堆積された Cu ドットの幅はナノピペット開口径が同程度であることから、ナノピペットプローブの振動振幅はイオン電流の拡散を制限するのに十分小さいと考えられる。

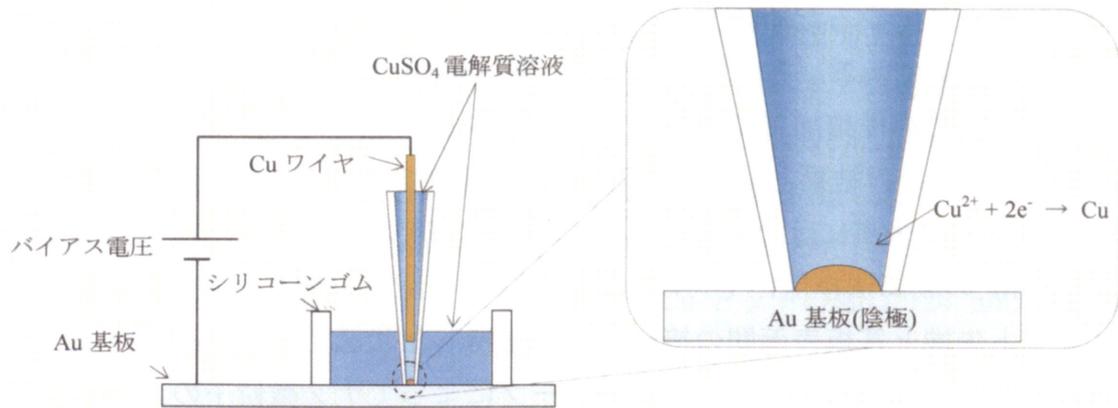


図 4.10 電気化学反応による液中での Cu めっき堆積

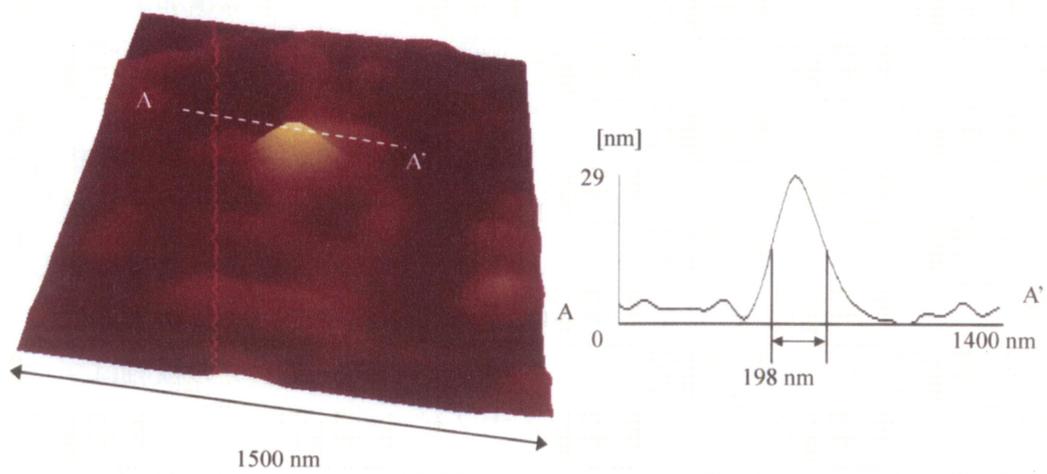


図 4.11 電気化学反応により液中で電析された Cu めっきの AFM 形状像

ナノピペットを用いて同様に液中で基板上への堆積加工が試みられた例として SICM を用いたものが報告されている^{32, 72, 73}). しかしながら, SICM によるナノピペットを用いた液中での堆積加工ではプローブと基板間の距離は非接触状態で制御されているため, プローブ先端を基板表面に接触させた状態を維持することは困難である. そのため先端開口径 100 nm 程度のナノピペットを使用しても, 液中での堆積加工では溶液がナノピペット先端開口と基板表面間で拡散してしまう. その結果として, SICM による堆積加工では基板上に堆積される範囲は 800 nm 未満にはならない³²). 一方, 本研究で提案した堆積加工法では, FM-AFM の制御法を用いてプローブと基板間の距離を制御しているため, ナノピペット先端と基板表面間の接触状態を維持した状態で堆積加工を行うことができる. そのため, ナノピペットプローブによってナノ微粒子のような物質やイオン電流の拡散が制限され, 結果として液中でもナノピペット先端開口径程度の堆積加工を行うことが可能である.

ナノピペットプローブによって拡散が制限されていることを確認するために堆積加工中のプローブ先端と基板表面間距離を変化させて堆積を行い, 堆積されたドットの幅および高さの変化を評価した. 堆積加工法には電気化学反応による Cu めっきドット堆積を用い, 前述の Cu めっきドット堆積加工と同一のナノピペットプローブを使用した. また本研究の FM-AFM では, プローブ共振周波数のシフト量はプローブと基板表面間の距離に依存する. よって, プローブの共振周波数シフト量の設定値を変更することで, プローブ先端と基板表面間の距離を調整することができる. 図 4.12 はプローブと基板表面間の距離とプローブ共振周波数シフト量の関係を示す. このグラフは共振周波数で振動しているナノピペットプローブの先端を CuSO_4 電解質溶液中で Au 基板表面にアプローチさせることにより取得された. 図 4.12 において, グラフの横軸はプローブ先端と基板表面間距離の変位量を示す. ナノピペットプローブ先端が基板表面に接近すると, プローブ共振周波数のシフト量が増加している. 横軸のゼロ点はプローブ共振周波数のシフト量が増加し始める点として定義された. このプローブ共振周波数シフト量の設定値を変化させ, Cu めっきドットの堆積を行った. 共振周波数のシフト量はそれぞれ 5, 10, および 15 Hz に設定した. プローブと基板表面間距離の変位量は図 4.12 から見積もられた. 本研究では FM-AFM による形状取得時のプローブ共振周波数シフト量は 5 Hz に設定された. 共振周波数シフト量を 10 Hz に設定した場合, 形状像取得時よりもナノピペットプロー

ブ先端は 6 nm 基板表面に接近していることがわかる。同様に，共振周波数シフト量が 15 Hz に設定した場合にはナノピペットプローブ先端は形状像取得時よりも 11 nm 基板に接近しているの見積もられる。図 4. 13(a)および(c)に共振周波数シフト量の設定値を 5 Hz および 10 Hz に設定して堆積加工を行った Cu めっきドットの形状像を示す。これらのドットは 3.5 V のバイアス電圧を 2 s 間印加し堆積を行った。図 4. 13(b)および(d)は図 4. 13(a)および(c)に示すドットのラインプロファイルを示している。共振周波数シフト量を 5 Hz に設定したときに堆積された Cu ドットの幅は 260 nm，高さは 233 nm であった。また共振周波数シフト量を 15 Hz に設定したときに堆積された Cu ドットの幅は 124 nm，高さは 28 nm であった。

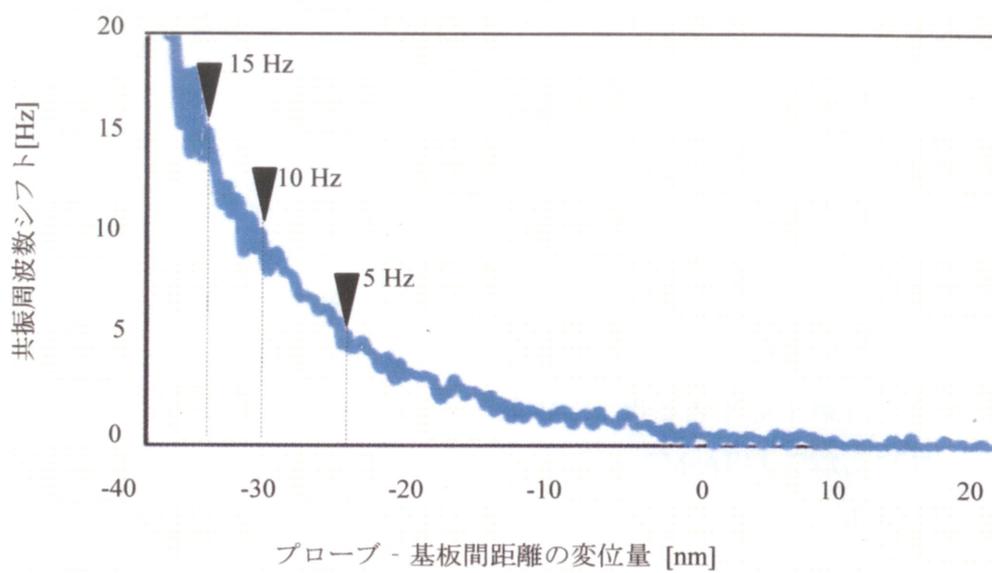
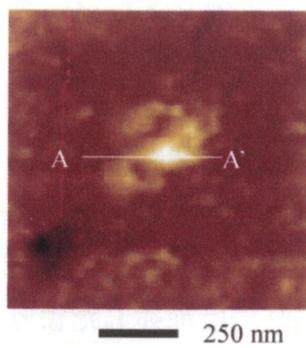
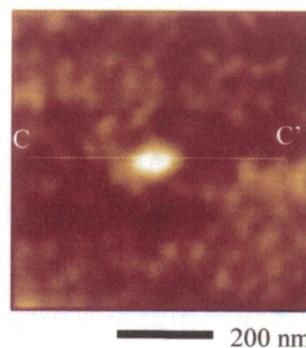


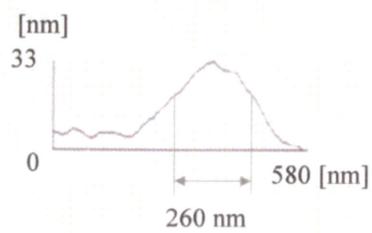
図 4.12 プローブ基板間距離と共振周波数シフト量の関係



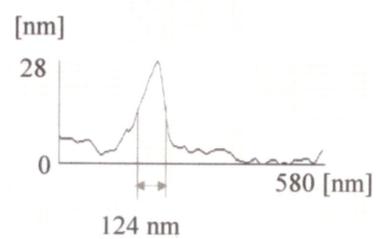
(a) 周波数シフト: 5 Hz



(c) 周波数シフト: 15 Hz



(b) A-A'部のラインプロファイル

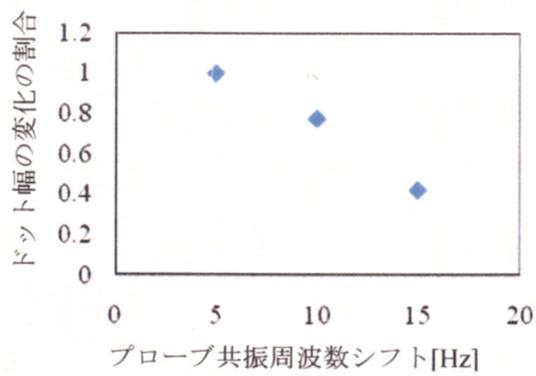


(d) C-C'部のラインプロファイル

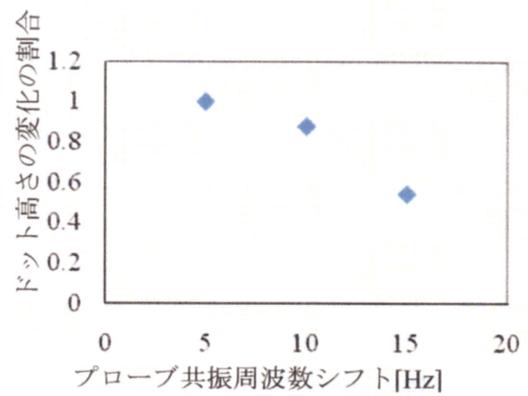
図 4.13 共振周波数シフト量を変化させたときの Cu ドット堆積

図 4. 14 には堆積された Cu ドットの幅および高さとの堆積加工中のプローブ共振周波数シフト量の関係をそれぞれ示す。図 4. 14(a)および(b)の横軸は堆積中のプローブ共振周波数シフト量を示している。一方、縦軸はプローブ共振周波数のシフト量を 5 Hz に設定したときに堆積されたドットの幅および高さをそれぞれ 1 としたときのドットの幅および高さの変化の割合を示している。この図より、堆積加工中のプローブ共振周波数シフト量の設定値が増加すると、堆積された Cu ドットの幅および高さは減少していることがわかる。このドットの幅と高さの減少は、堆積加工中にナノピペットプローブ先端が基板表面に接近することによってイオン電流の拡散が減少したことを示している。堆積加工中のイオン電流はナノピペットプローブの先端開口だけを流れるため、結果として、ナノピペット先端開口によって拡散が制限されたと考えられる。

本研究では FM-AFM を用いてプローブと基板表面間距離を離制御してナノピペットプローブ先端を基板表面に接触させた状態で堆積加工を行うことにより、溶液中においてもナノピペット先端開口径程度の堆積加工を実現した。プローブと基板表面間距離を非接触で制御する SICM では前述したように溶液の拡散が生じるため、ナノピペット開口径程度の堆積加工を行うことは困難である。また STM による堆積加工は、本研究と同様に基板上で局所的に電気化学反応を生じさせて堆積を加工することが可能である。しかしながら、STM では非導電性試料の観察が困難であるため、酸化物などの堆積パターンを同一のプローブを用いて観察することは難しい。これに対して本研究の FM-AFM は、ナノピペットプローブ先端と試料表面間距離に依存する相互作用力を検出することにより、プローブと基板表面間の距離制御を行っている。そのため、試料の導電性、非導電性にかかわらず形状像の取得を行うことが可能である。これは堆積パターンニングされた様々な試料をその場で観察できるという利点を有しており、多様な物質・材料のナノスケール堆積加工への応用が期待される。



(a) 共振周波数シフトとドット幅



(b) 共振周波数シフトとドット高さ

図 4.14 プローブ共振周波数シフト量とドットの幅および高さの関係

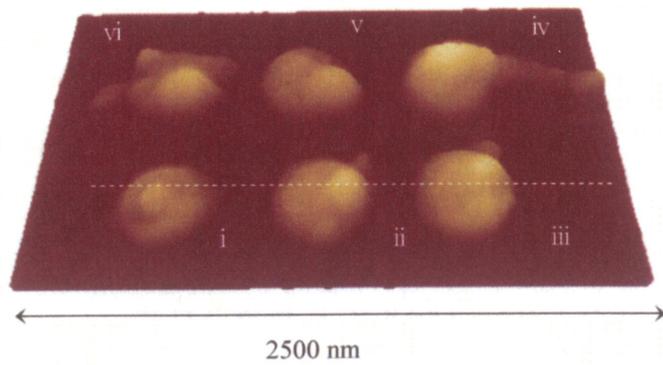
4.3.3 ドットアレイ堆積と加工再現性の評価

電解質溶液中での Cu めっきドットの堆積加工では、ナノピペット先端周辺も同一の電解質溶液で満たされており、ナノピペットプローブの毛細管現象によって自然に再充填される。そのため、ナノピペットプローブ内部には限られた少量の電解質溶液しか充填できなくても、電解質溶液やイオンはナノピペット先端から供給される。その結果、同一のナノピペットプローブを用いて堆積加工を繰り返し行うことができる。本研究では、ナノピペットプローブを用いた液中での堆積の加工再現性を評価するために、アレイ状の Cu めっきドット堆積を行った。3.3.2 項の Cu めっき堆積実験と同様に、ナノピペットプローブ内部と溶液セルには濃度 0.001 M の CuSO_4 電解質溶液を充填した。図 4.15(a) に CuSO_4 電解質溶液中で堆積した Cu めっきドットアレイの形状像を示す。これらのドットはすべて 3.5 V のバイアス電圧を 3 s 間印加して堆積加工を行った。図中のローマ数字は堆積加工の順番を示す。堆積加工中のプローブ共振周波数シフト量は 10 Hz に設定された。図 4.15(b) 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 6 点の Cu ドットの平均の幅と高さはそれぞれ 272 nm および 25 nm であった。堆積された Cu ドットの体積は SPM 用画像処理ソフトウェア (SPIP, Image Metrology A/S) を用いて見積もられた。Cu めっきドットの平均の体積は $2.37 \times 10^{-21} \text{ m}^3$ であった。最大ドットの体積は最小ドットの体積より 115% 大きかった。本論文の 3.2.2 項では、ナノピペットプローブを用いて大気中で一定時間のバイアス電圧を印加して Cu めっきドットの堆積加工を行ったが、最大ドットの体積は最小ドットの体積の 3.1 倍であった⁴⁰⁾。図 4.15(c) に堆積加工中のイオン電流の変化を示す。ピーク上の数字は堆積加工中のイオン電流から見積もられたそれぞれの加工点における電荷量を示す。加工中の電荷量の平均値は 136.3 pC であった。6 点の堆積加工における電荷量の最大値と最小値の差は 0.6 pC であり、堆積中の平均電荷量の 0.4% に相当する。ファラデーの電気分解の法則^{48, 49)}によると、電析する Cu ドットの体積は堆積加工中の電荷量に比例して増加する。大気中では、Cu めっきはナノピペット開口と基板表面との間でメニスカスが形成されることにより堆積される。しかしながら、プローブ先端と基板表面間のメニスカスは表面の凹凸や基板の表面抵抗のばらつき、表面エネルギーの違いなどにより大気中では常に安定して同じように形成されるとは限らない。その結果、堆積加工中のイオン電流の流れは不安定になり、Cu めっきの体積は加工ごとに異なり一定にならない。一方、溶液中では、プローブと

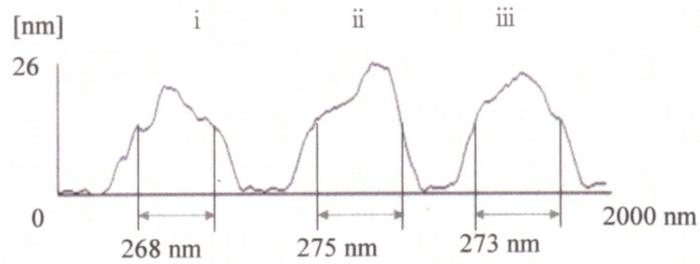
基板表面間に流れるイオン電流の経路はナノピペットプローブ周囲の溶液によって安定して形成される。液中での堆積加工では大気中と比較してイオン電流の流れは安定であるため、その結果、堆積された Cu ドット体積はそれぞれの加工において一定になる。

また図 4. 15(a)に示される形状像より、堆積されたドットは非対称な形状であることがわかる。これは堆積中にナノピペット先端開口と基板表面が垂直でなかったためと推測される。本研究で使用したナノピペットプローブは基板表面に対して垂直になるように TF-QCR に接着された。しかしながら、本研究の FM-AFM はプローブを基板に対して垂直に微調整する機構を搭載していないため、ナノピペットプローブ先端を基板に対して傾きが生じる。堆積加工中にナノピペットプローブ先端開口が基板表面に対して傾いていたため、堆積されたドットの形状は非対称になったと思われる。プローブホルダーに傾斜ステージなどを用いてプローブ先端と基板表面間の傾きを調整することにより、対称な形状のドット堆積が実現できると考えられる。

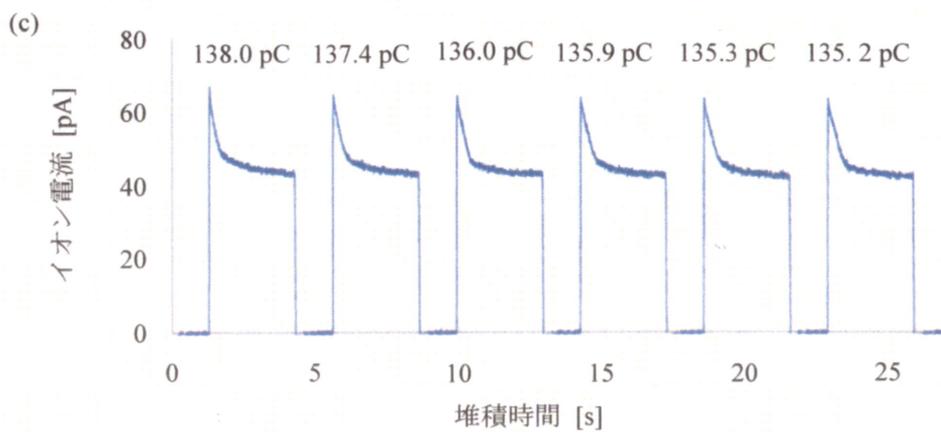
プローブと基板表面間の距離制御に関して FM-AFM を用いることによって、溶液中においてもイオン電流の拡散無しにナノピペット開口径程度の堆積を行うことが可能になった。また液中ではイオン電流の流れる経路が安定して形成されるため、堆積加工中の電荷量を制御しなくても一定時間バイアス電圧を印加することで繰り返し一定量を堆積することができる。さらにナノピペットプローブはその内部にさまざまな溶液試薬を充填することが可能であるため、本手法は Cu めっきだけでなくさまざまな物質・材料を液中で堆積したり滴下したりすることにより、ナノデバイス作製などへの応用が期待される。とりわけ液中環境での物質や材料を滴下可能な特徴を有する本手法は、生物学的分野において細胞などの生体試料への試薬注入などの応用も期待される。



(a) ドットアレイの形状像



(b) 堆積ドットのラインプロファイル



(c) 堆積加工中のイオン電流変化

図 4.15 電解質溶液中でのドットアレイ堆積加工

4.4 まとめ

本章では、ナノピペットを用いた液中での堆積加工法について説明し、ナノピペットプローブを有するタッピングモードFM-AFMを用いて液中での堆積加工を行った。FM-AFMの機構を用いてナノピペットプローブ先端と基板表面間を接触させた状態で堆積加工を行うことにより、溶液中でナノピペットの先端開口径(200 nm)程度の堆積を行うことが可能であった。以下に本章の主要な成果を述べる。

1. ナノピペットプローブを有するTF-QCRを用いた力センサにより、液中でタッピングモードFM-AFMにより形状像取得を行った。
2. FM-AFMを用いて堆積加工中のプローブと基板表面間の距離を制御することにより、電気泳動および電気化学反応を用いて溶液中でナノピペット先端開口径程度の堆積加工を行うことができた。
3. 堆積したドットの幅は加工中のプローブと基板表面間の距離に依存した。
4. 溶液中ではイオン電流が流れる経路が安定して形成されるため、バイアス電圧の印加時間を一定にすることで繰り返し一定量を堆積することができた。
5. 溶液中での電荷量のばらつきは平均電荷量に対して0.4%であり、最大ドットの体積は最小ドットの体積より115%大きかった。

FM-AFMの機構を応用することにより、溶液中でも物質やイオン電流の拡散を制限してナノピペット開口径程度の堆積加工を行うことが可能になった。ナノピペットプローブ内部に充填する溶液試薬を変更することにより、様々な物質・材料の堆積加工に応用が可能であると考えられる。本実験で提案した堆積加工法はナノスケールのデバイス作製やナノテクノロジー分野だけでなく、液中でも堆積や滴下が行えるという利点から生物学的分野、とりわけ生体細胞への試薬の注入などへの応用にも期待できる。

第 5 章 閉磁場構造を有する

ナノピペットを用いた磁気マニピュレータ

5.1 はじめに

5.1.1 マイクロ/ナノスケールのマニピュレーション技術

本論文の第 3 章および第 4 章ではナノピペットプローブを用いた局所的な堆積加工法について述べた。しかしながら、微細デバイス等の作製においては加工対象の位置決めを行ったり、作製されたデバイス部品を組み立てたりするためには個々の対象を選択的に操作するマニピュレーションの技術も重要である。また生物学的分野では、顕微授精や細胞および生体組織などの生体試料の顕微解剖や分配、回収などにおいてマイクロ/ナノスケールの対象を精密に操作する技術が求められている。

本章ではマイクロ/ナノスケールの微小対象物のマニピュレーション技術として、磁気を応用したマニピュレータを提案する。ナノピペットの内部と外部を磁性体材料で被覆し磁化することにより、ナノピペット先端に閉磁場を形成する。この閉磁場を用いて微小な磁性体の操作を行った。また開磁場構造を有するプローブ形状の磁気マニピュレータを作製し、マニピュレータ先端に形成される磁場による磁性体対象の操作性の違いを評価した。本章では閉磁場構造を有する磁気マニピュレータの開発について説明し、磁性体操作対象に及ぼす磁気力について検討する。さらに、それらの磁気マニピュレータを用いて磁性体微粒子を操作することで、それぞれの磁気マニピュレータの操作性について議論する。

5.1.2 磁気を用いたマイクロマニピュレーション技術

光学顕微鏡観察下における数 100 nm からマイクロメートルオーダーの微小対象物の操作技術は、マイクロマシンや微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical System: MEMS)といった微小デバイスの作製および組立てだけでなく、生物学的分野における生体試料の操作においても重要な技術であり、幅広い応用分野が期待されている¹⁾。マイクロニードルやマイクロピペットに代表される接触型マニピュレータはマイクロメートルスケールの微小対象物の操作や分類、サンプリングなどに幅広く使用されている。しかしながら、生体試料などの脆弱な試料の操作では、物理的な接触による試料の汚染や破損が問題となる。さらに微小対象物の操作ではニードルやマイクロピペット表面と試料の接触によって試料が吸着し、再配置が困難になる。そのため、微小対象物の操作では非接触型のマニピュレーション技術が要求されている。

マイクロスケールの微小対象を非接触でマニピュレートする技術には電気泳動^{88, 89)}や誘電泳動⁹⁰⁾、進行波誘電泳動^{91, 92)}、音響トラップ⁹³⁾および、流体力学的な流れ⁹⁴⁾などを用いた操作方法が提案されているが、これらの方法は微小領域において個々の操作対象を選択的に操作することは困難である。微小対象を選択的に非接触で操作可能なマニピュレーション技術として光ピンセットが知られている^{95, 96)}。光ピンセットは高開口数の対物レンズで集光されたレーザービームを用いて単一の操作対象を非接触で3次元操作可能であり^{97, 98)}、生体細胞⁹⁹⁾や染色体¹⁰⁰⁾、DNA¹⁰¹⁾などの生体試料の操作にも幅広く応用されている。しかしながら、光ピンセットではレーザー照射によって操作対象に熱的な影響の危険性があることが知られている^{102, 103)}。

これに対して、操作対象への熱的な影響が小さい操作技術として磁場を用いたマニピュレーション技術が開発されている^{35, 104, 105)}。磁場を用いることにより、マイクロ/ナノメートルスケールの磁性体微粒子を非接触で操作することができる。また表面を化学的に修飾した磁性体微粒子は細胞やタンパク質、DNAなどの生体試料に容易に吸着させることが可能であるため、生体試料の分離や抽出に幅広く用いられている^{106, 106)}。そのため、磁性体微粒子を操作することで生体試料をマニピュレーションすることが可能になる。こうした磁気を用いたマイクロマニピュレータに関しては、これまで格子状の電磁気マトリックス¹⁰⁸⁾や平面コイルアレイ¹⁰⁹⁾などが2次元アレイ状の電磁気デバイスとしてマイクロメートルスケールの磁性体対象の操作のために開発されている。これらのアレイ状

の電磁気デバイスはフォトリソグラフィ法により基板上に作製されたマイクロメートルスケールの導電性ワイヤで構成されており，導電性ワイヤに電流を印加すると基板上で局所的に磁場が発生する．この局所的な磁場を用いて，磁性体微小物体を引き付けて移動操作を行う．しかしながら，局所的に発生する磁場の範囲は操作対象のマイクロメートルスケールの磁性体微粒子よりもずっと大きいために，これらのアレイ状電磁気デバイスを用いてマイクロメートルスケール以下の単一磁性体微粒子を操作することは難しい．さらに，これらの電磁気デバイスではマイクロ導電性ワイヤのジュール熱が試料に熱的な影響を及ぼす問題が指摘されている³⁵⁾．単一の磁性体微粒子のマニピュレーション技術として，磁化されたプローブを用いるマイクロマニピュレータが開発されている．プローブ型の磁気マイクロマニピュレータには，ソレノイドにより磁化されたマイクロプローブ³⁶⁾や硬磁性体材料でコートされた磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope: MFM)のプローブ³⁵⁾を用いる方法が開発されている．いくつかのプローブ型磁気マニピュレータはソレノイドコイルを用いて磁性体のプローブ先端を磁化させるが，ソレノイドコイルはマニピュレータ先端から離れた位置に取り付けられるため，アレイ状磁気マニピュレータに比べて，ジュール熱の影響は非常に小さい．他のプローブ型磁気マニピュレータは磁化された硬磁性材料によりマニピュレーションを行うため，熱的な影響は生じない．また，磁化された磁性体プローブでは先鋭化された先端が磁極として作用するため，発生する磁場はアレイ状電磁気デバイスよりも局在化される．したがって，磁気プローブ先端の局在化した磁場を用いて，熱的な影響なしにマイクロメートルスケールの磁性体対象を操作することができる．しかしながら，これらのプローブ型磁気マニピュレータ先端に形成される磁場は開磁場構造を有するため，磁場はプローブ先端から拡散し，選択的な対象の操作が困難になる．この問題に対し，本研究ではナノピペットを用いた閉磁場を形成する磁気マニピュレータの開発を行った．

次節より，磁気マニピュレータの原理および構成について述べ，実験装置の構成および実験の結果について示す．

5.2 磁気マニピュレータの構成

5.2.1 開磁場構造を有する磁気マニピュレータ

本実験では、マニピュレータ先端で開磁場および閉磁場を形成する2種類の磁気マニピュレータを用いて磁性体微粒子を操作し、磁場の局在化の比較を行う。本節では開磁場を形成する磁気マニピュレータの構成と原理について詳細を述べる。

マニピュレータ先端で開磁場を形成する磁気マニピュレータ³⁷⁾では、先鋭化されたプローブ形状に加工した軟磁性体をソレノイドによる外部磁場によって磁化し、先端の局在化された磁場を用いて磁性体微粒子の操作を行う。図 5.1 に開磁場を形成する磁気マニピュレータに用いた純鉄プローブの作製方法を示す。磁気マニピュレータには強磁性を有する軟磁性体である純鉄のワイヤ(直径: 0.8 mm, Fe: 99.5%, 比透磁率: $\mu = 5000$, 保持力: $H_c = 80 \text{ Am}$)の先端を先鋭化し開磁場を形成する電磁気プローブとして用いた。純鉄のワイヤはエッチング溶液 ($\text{CaCl}_2 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 60 : 4 : 36$)中で 1 V の交流電圧を印加し電界研磨により先端を先鋭化させる。図 5.2 に交流電圧を印加し、先鋭化させた純鉄のワイヤの先端 SEM 像を示す。先端は先鋭化されているが、表面には凹凸が存在していることが確認できる。電磁気プローブが磁化されるとエッジ部分が磁極として作用するため、プローブ側面は平滑な表面を有することが望ましい。そこで先鋭化後に、純鉄のワイヤを陽極として 1 V の直流電圧を印加することで表面を平滑化させた。図 5.3 に表面平滑化後の純鉄のワイヤ先端 SEM 像を示す。表面が平滑になっている様子が確認できる。また先端曲率半径は 10 μm 程度であることがわかる。

磁性体微粒子に作用する磁気力は操作中にソレノイドに印加される電流から見積もられた。図 5.4 は、半径 a の円形電流 \vec{I} によって生じる磁束密度を示している。ソレノイドの中心軸上の磁束密度 $d\vec{B}$ は、電流の微小成分を $d\vec{s}$ とするとビオサバールの法則より以下のように表わされる。

$$d\vec{B} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\vec{I} d\vec{s}}{r^2} \times \vec{r} \quad (5.1)$$

ここで、 \vec{r} は以下のように示される。

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}}{r} \quad (5.2)$$

ビオサバールの法則より，(5.1)式をソレノイド中心軸に沿って積分すると， x 方向以外の成分は互いに打ち消しあうため，磁束密度の x 方向成分 $d\vec{B}_x$ だけが残る，以下の式で示される。

$$dB_x = \frac{\mu}{4\pi} \frac{Ids}{r^2} \cos\theta = \frac{\mu}{4\pi} \frac{Ids}{r^2} \frac{a}{r} \quad (5.3)$$

(5.3)式をソレノイド中心軸に沿って積分すると

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} dB_x = \oint \frac{\mu}{4\pi} \frac{Isds}{(a^2 + x^2)^{3/2}} \quad (5.4)$$

ここで

$$\oint ds = 2\pi a \quad (5.5)$$

より，(5.4)式は以下のように示される。

$$B = \oint \frac{\mu}{4\pi} \frac{2\pi a I a}{(a^2 + x^2)^{3/2}} = \frac{\mu I a^2}{2(a^2 + x^2)^{3/2}} \quad (5.6)$$

ソレノイドはこの円形電流が積み重なった状態と考えられる。巻数 N ，長さ L の有限長のソレノイドを仮定すると，図 5.5 に示すように，ソレノイドの一端から距離 d の位置におけるソレノイドの中心軸上の磁束密度は

$$B = \int_{d-L}^d \frac{\mu N I a^2}{(a^2 + L^2)} dx = \frac{\mu N I}{2} \left[\frac{d+L}{\{a^2 + (d+L)^2\}} - \frac{d}{(a^2 + d^2)} \right] \quad (5.7)$$

となる。ここでソレノイドの端部($d=0$)において(5.7)式は以下のように表わされる¹¹⁰⁾。

$$B = \frac{\mu N I L}{2(a^2 + L^2)} \quad (5.8)$$

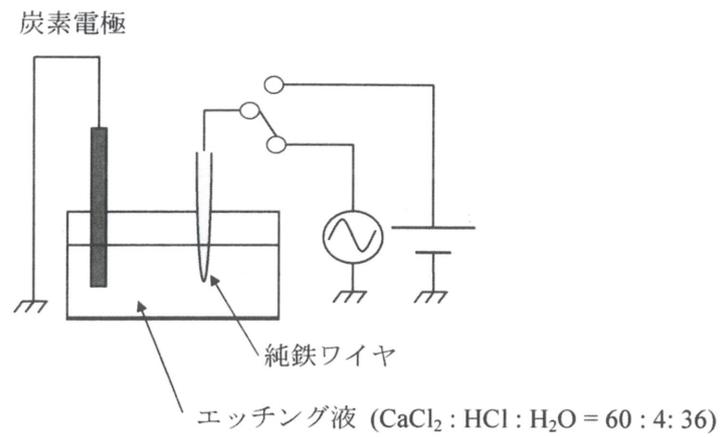
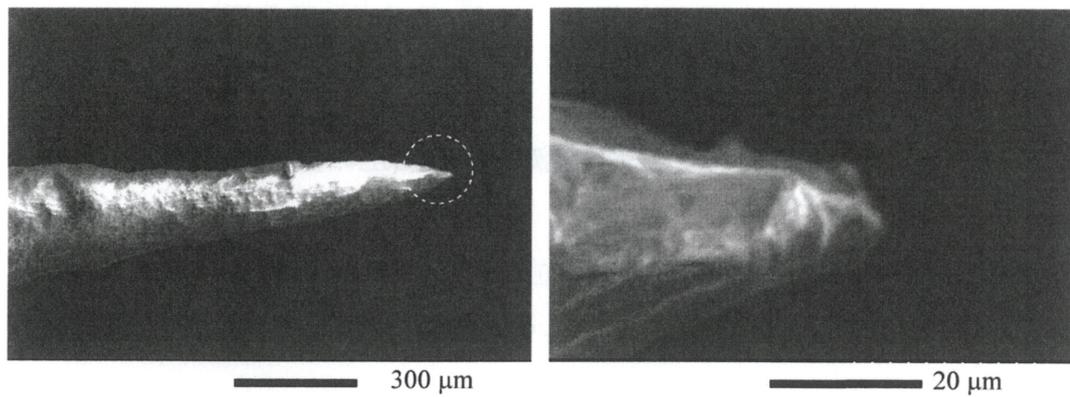
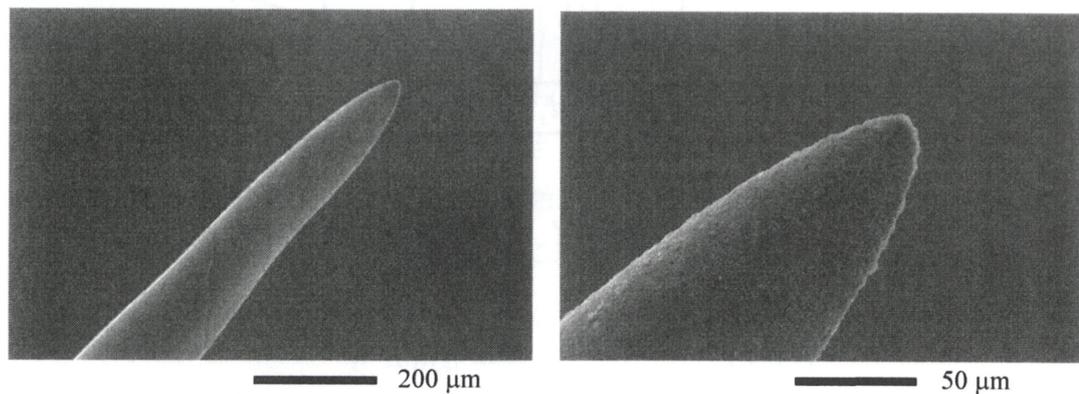


図 5.1 純鉄ワイヤの先鋭化方法



(a) プローブ全体 (b) 先端部分

図 5.2 先鋭化後の純鉄ワイヤ先端の SEM 像



(a) プローブ全体 (b) 先端部分

図 5.3 表面平滑化後の純鉄ワイヤ先端の SEM 像

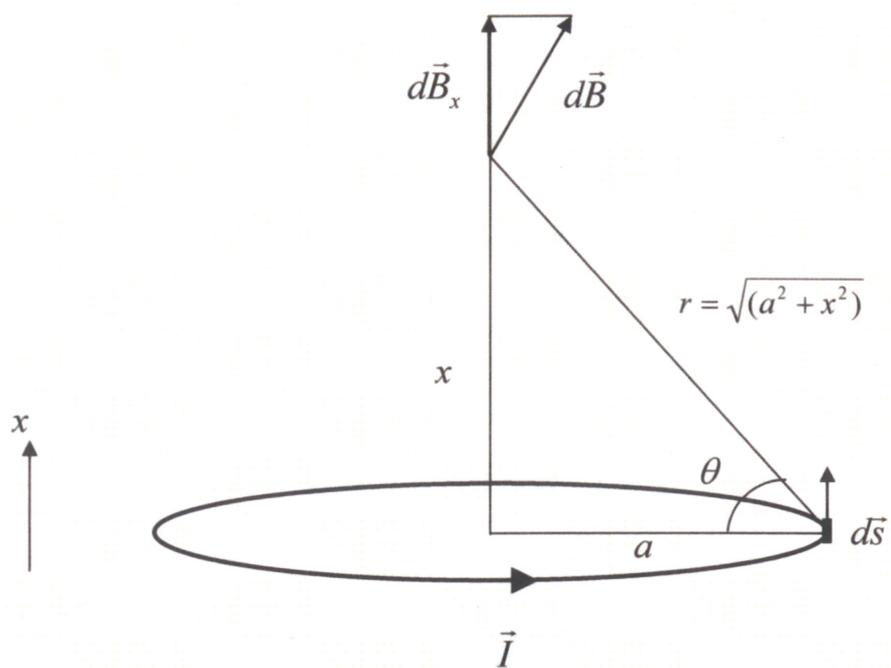


図 5.4 円形電流の中心軸上の磁束密度

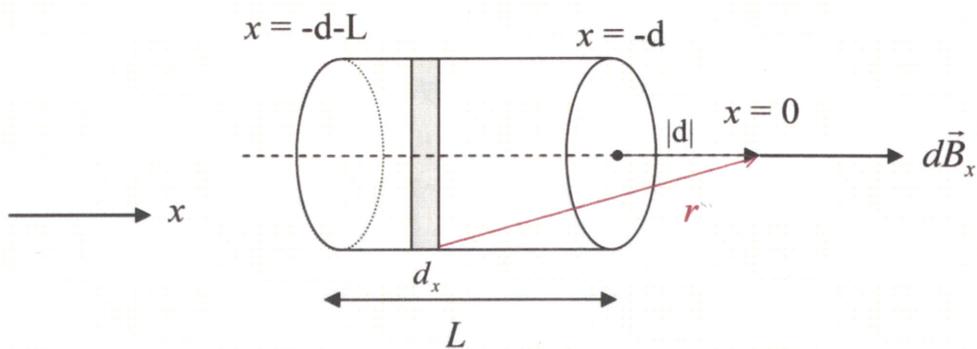


図 5.5 ソレノイド中心軸上の磁束密度

ここで、 $L \gg a$ で十分長い場合にはソレノイド端部における中心軸上の磁束密度 \vec{B}' は次式のように近似でき、ソレノイド印加電流 \vec{I} とプローブ透磁率 μ からソレノイド中心軸上における磁場 \vec{H} を求めることができる。

$$\vec{B}' = \frac{\mu N \vec{I}}{2L} = \frac{\mu \vec{H}}{2} \quad (5.9)$$

一方で、ソレノイド内部における中心軸上の磁束密度 \vec{B} は次式で示される。

$$\vec{B} = \mu N \vec{I} = \mu \vec{H} \quad (5.10)$$

よってソレノイド端部における中心軸上の磁束密度はソレノイド内部の磁束密度の半分であることがわかる。

またマニピュレータ先端の磁極 m はプローブ先端の曲率半径より、以下のよう
に求まる。

$$m = 4\pi r^2 \mu \frac{NI}{L} = 4\pi r^2 \mu |\vec{H}| \quad (5.11)$$

プローブ先端から距離 x だけ離れた位置での減衰した磁場 $|\vec{H}'|$ は大気中の透磁率を μ_0 とすると、次式のように求まる。

$$|\vec{H}'| = \frac{m}{4\pi\mu_0 x^2} \quad (5.12)$$

よって磁場 H' は周囲に磁性体が存在しない場合、図 5.6 に示すように用にプローブ先端から距離が離れるにつれて減少し、磁場は放射状に広がっていく。そのためマニピュレータ先端を磁性体微粒子に近づけていくと、プローブ先端近傍の磁場により磁性体微粒子が引き寄せられ操作することができる。

プローブ先端から距離 x にある磁性体微粒子に作用する磁気力 F はマニピュレータ先端の磁気勾配により以下のように表わすことができる。

$$\vec{F} = mx \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial x} \right) \quad (5.13)$$

操作対象の磁性体微粒子に作用する磁場の方向が変化しても、その場で回転

するか、磁性体微粒子の磁場分極が外部磁場に配向することによって常にマニピュレータ先端へと引き寄せられる。マニピュレータ先端に捕捉された磁性体微粒子はマニピュレータと磁性体微粒子の相対位置を変化させることにより移動させることができる。すなわち、磁性体微粒子は磁気マニピュレータの移動に追従し、操作を行うことが可能である。

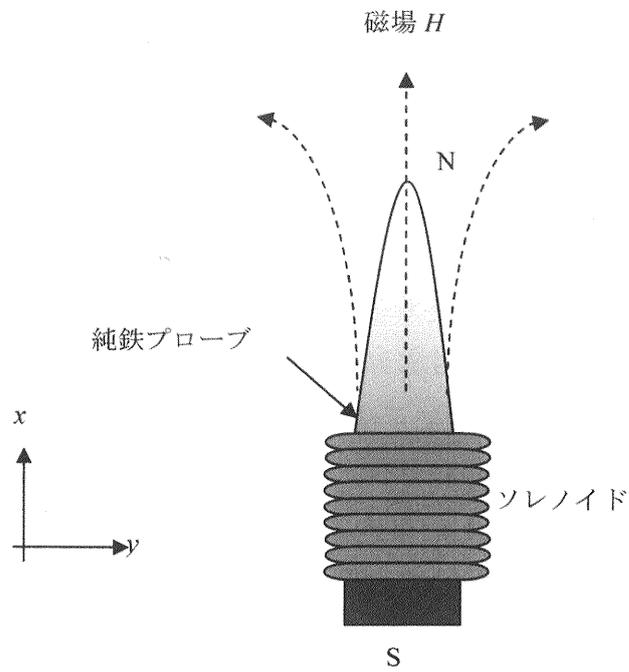


図 5.6 開磁場を形成する磁気マニピュレータ

5.2.2 ナノピペットを用いた閉磁場構造を有する磁気マニピュレータ

本実験では、閉磁場を形成するマニピュレータ先端を作製するためにナノピペットの内部と外部を磁性体材料により被覆し、磁気マニピュレータとして使用した¹¹⁾。図 5.7 に閉磁場構造を有する磁気マニピュレータの作製方法を示す。ナノピペット内部には強磁性体材料として純鉄が被覆された。作製手順を以下に示す。外径 1.0 mm, 内径 0.75 mm のキャピラリー石英ガラス管の内部に直径 0.1 mm の純鉄ワイヤを挿入する。次に、先鋭化された先端を有するナノピペットを作製するために、純鉄ワイヤを挿入した石英ガラス管を CO₂ レーザタイプのピペットプラー(P-2000, SUTTER)を用いて熱引き加工する。純鉄の融点は 1530°C であり、石英の融点 1730°C より低い。そのため、熱引き加工中に純鉄ワイヤは石英ガラス管内で融解し、石英ガラス管と一緒に熱引き加工される。その結果、石英ガラス管内は図 5.7(b) に示すように、融解した純鉄で覆われる。熱引き加工後に、図 5.7(c) に示すようにナノピペット外部全体をパーマロイでスパッタする。作製した磁気マニピュレータの SEM 像を図 5.8 に示す。これらの SEM 像はナノピペット内部の融解した純鉄を観察するために、コントラストを調整して取得された。図 5.8(a) に示される SEM 像はナノピペット先端開口部が観察できるように SEM のコントラストを調整して取得された。ナノピペット先端の内径は 800 nm 程度であることが確認できる。石英ガラス管は融解した純鉄ワイヤが内部に充填された状態で熱引き加工されるため、先端開口径が増加したものと考えられる。またナノピペット外部にはスパッタされたパーマロイ膜を観察することができる。次にナノピペット内部に融解し充填された純鉄を観察するために、SEM 観察において画像のコントラストを調整した。図 5.8(b) に示すように、ナノピペット内部には融解した純鉄が充填されている様子が確認された。SEM による観察から、ナノピペットの内部および外部を強磁性体材料により被覆することができることが確認された。

図 5.9(a) に閉磁場を形成する磁気マニピュレータの構成を示す。マニピュレータ先端で磁場を形成するために、磁性体で被覆されたナノピペットはソレノイドによって磁化される。ナノピペット内部および外部の強磁性体材料は、それぞれ純鉄製のソレノイド芯材(直径: 5 mm, 長さ: 24 mm)の両端に直径 0.1mm の純鉄ワイヤで接続され、磁化される。マニピュレータ先端では極性の異なる 2 つの磁極が存在するため、閉磁場が形成される。マニピュレータ先端に形成される磁場の模式図を図 5.9(b) に示す。磁場はナノピペット内部の純鉄と外部のパ

ーマロイの間で閉磁場構造を形成する．この閉磁場を用いて，磁性体微粒子を操作することができる．図 5.10 はナノピペット先端に形成される閉磁場構造の磁場 \vec{H}_g の模式図を示している．本研究では，プローブ先端に形成される磁場を図 5.10(a)に示すようなギャップを有する環状の強磁性体の一部をソレノイドにより磁化されたモデルと仮定した．図 5.10(b)はナノピペット先端においてナノピペットの内部と外部の磁化された強磁性体によって形成される閉磁場を示している．ナノピペット先端に形成される閉磁場は，図 5.10(b)に示すように異なる極性を有する微小な磁極によって形成される．ここで，磁化した強磁性体の磁極の微小面積 dA_c とギャップ部分の微小面積 dA_g から形成される閉磁場をナノピペットの x 軸周りに積分することで見積もられた．ナノピペット先端に閉磁場が形成された時の磁場 \vec{H}_g は以下のように示される¹¹²⁾．

$$\left| \vec{H}_g \right| = \frac{n \left| \vec{I} \right|}{g + (l_c \mu_0 / \mu) (A_g / A_c)} \quad (5.14)$$

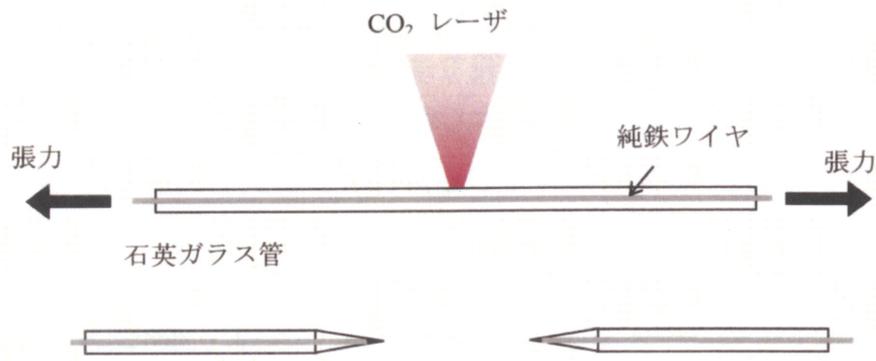
ここで， n ， \vec{I} ， l_c はそれぞれソレノイドの巻数，ソレノイド印加電流，ソレノイド芯の長さを示す．また， g はナノピペット先端内部と外部の強磁性体材料のギャップ距離を示す． A_g はナノピペット先端の石英ガラス部分の面積を示す．同様に A_c は強磁性体材料部分の面積を示す． A_g ， A_c および g は図 5.8 に示すナノピペット先端の SEM 像より計測された． μ_0 は真空における透磁率を示し， μ は強磁性体材料の比透磁率を示す．閉磁場を形成する磁極 m_g は次式で表わされる．

$$m_g = A_c \mu \left| \vec{H}_g \right| \quad (5.15)$$

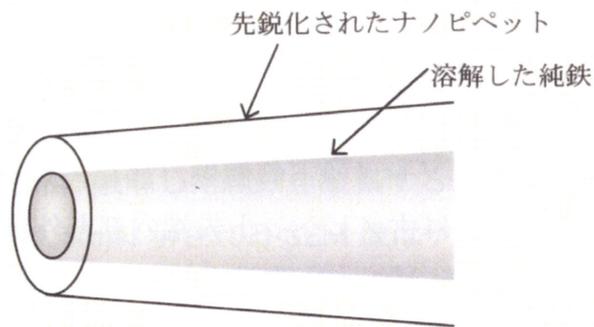
また，ナノピペット先端から距離 x だけ離れた位置での減衰した磁場 $\left| \vec{H}'_g \right|$ は以下のようになる．

$$\left| \vec{H}'_g \right| = \frac{m_g}{A_c \mu' x^2} \quad (5.16)$$

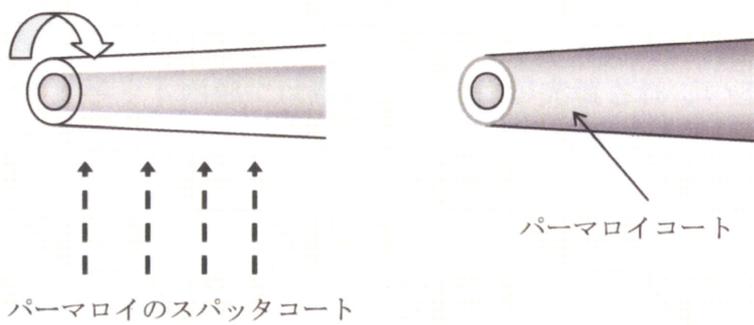
これを用いて前述の(5.13)式より，磁性体微粒子に作用する磁気力を見積もることができる．マニピュレータ先端の磁場はナノピペット内部と外部の間で形成されるため，開磁場構造のように広がることなく，ナノピペット先端部分に局在化される．



(a) 溶解した純鉄が充填されたナノピペット

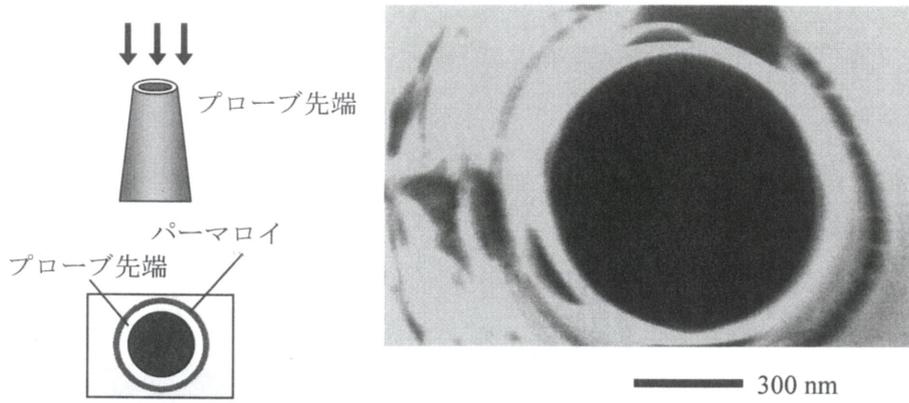


(b) 熱引きされたナノピペットの構成

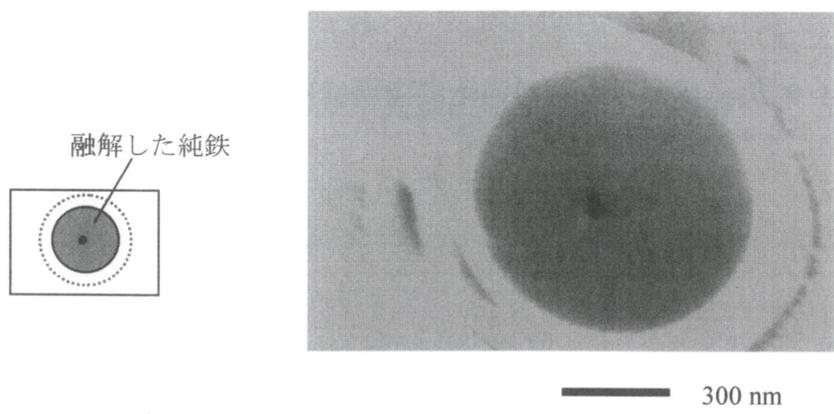


(b) ナノピペット外部のパーマロイコート

図 5.7 ナノピペットを用いた磁気マニピュレータの作製方法

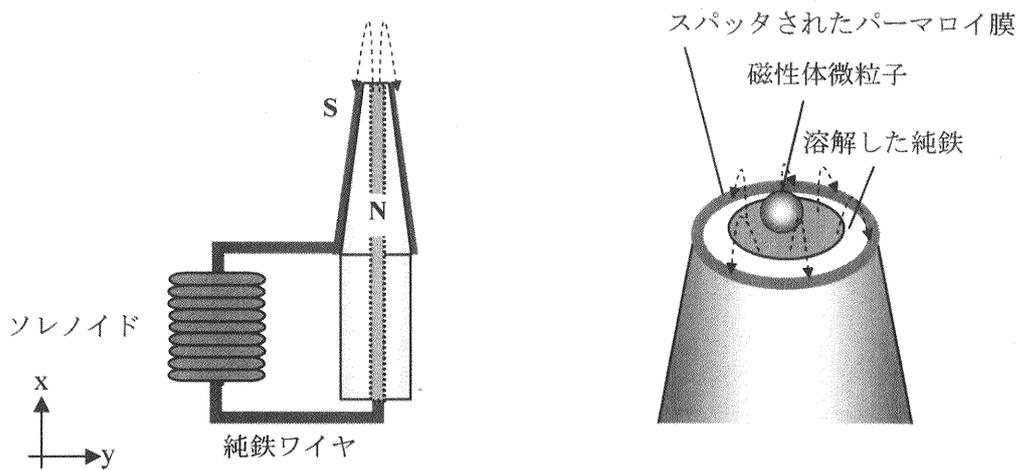


(a) ナノピペット先端の SEM 像



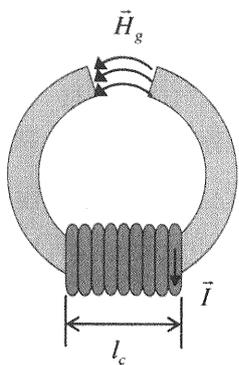
(b) ナノピペット内に融解し充填された純鉄の SEM 像

図 5.8 強磁性体材料を被覆したナノピペット先端の SEM 像

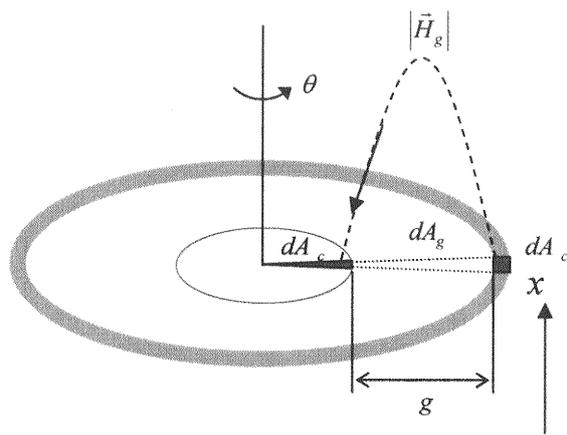


(a) 閉磁場を形成する磁気マニピュレータ (b) ナノピペット先端の閉磁場

図 5.9 ナノピペットを用いた閉磁場構造を有する磁気マニピュレータ



(a) ギャップを有する環状の強磁性体



(b) ナノピペット先端の閉磁場の模式図

図 5.10 ナノピペット先端に形成される閉磁場

5.2.3 交流消磁法

本実験では磁性体のプローブに外部磁場を加えることにより磁化し、磁性体微粒子の操作を行う。しかしながら、磁性体プローブには残留磁化が生じるためにソレノイド印加電流の ON/OFF 制御だけでは磁性体微粒子の捕捉/再配置を制御することは困難である。本実験のマニピュレータでは残留磁化を抑制するために、交流消磁法¹¹³⁾を用いた。本節では残留磁化の生じる原因および交流消磁法の原理について説明する。

磁性体に磁場 H を加えると磁化 M が生じる。この磁化は磁場を加えたときだけ生じる。強磁性体以外の物質に磁場を加えたときの磁化はごく微弱であり、磁化率 $X (= M/\mu_0 H)$ は 10^{-3} 程度である。これに対して、強磁性体の磁化率 X は非常に大きく、 10^5 以上にも達する。また磁化と磁場との関係も、強磁性体では図 5.11 に示すような履歴現象を示す。そして外部磁場を加えない状態でも強く磁化している。強磁性は自発磁化によって生じており、磁性体では外部から磁場を加えなくても、その内部に非常に強い磁化が自発的に生じている。ただし図 5.11 において 0 点などで磁化が 0 であるのは、結晶全体が互いに反対方向の自発磁化を持つ多くの領域に分かれており、磁化が平均として打ち消しあっているためである。図 5.12 は強磁性体の磁区構造と磁化の概念図を示している。この図において、自発磁化を持つ各領域は磁区と呼ばれ、磁区内の矢印は各磁区内での磁化の方向を示している。図 5.11 において 0 点など磁化が 0 であるとき、図 5.12(a) のように磁区は存在するが、互いに打ち消しあい平均の磁化は 0 となる。ここに図 5.12(b) の方向に磁場が加わると磁区の境界、すなわち磁壁が移動し、外部の磁場と同じ向きに磁化した磁区が広がる。その結果平均して磁化が生じる。この磁壁の移動は条件にもよるが、弱い磁場でも容易に移動し、大きな磁化を引き起こす。また結晶全体が磁場方向と同方向の単一磁区になると、磁化はそれ以上ほとんど増えず飽和する。このときの磁化は自発磁化 M_s と一致する。

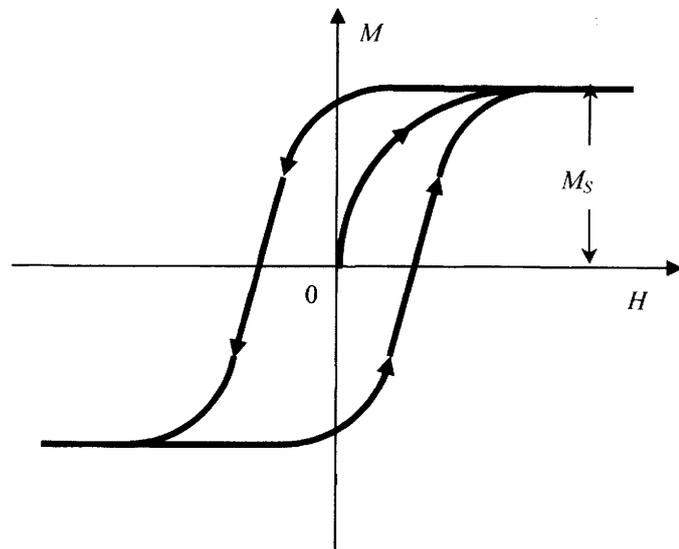
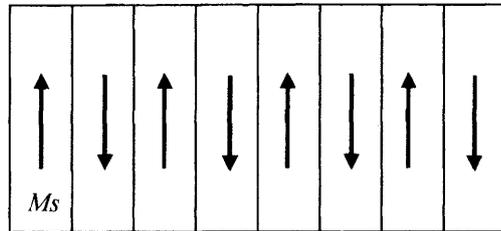
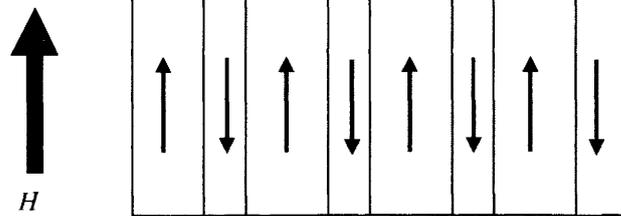


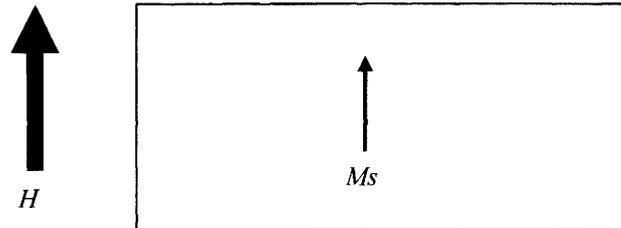
図 5.11 強磁性体の磁気履歴曲線



(a) 初期状態 $H=0$, $\langle M \rangle = 0$



(b) 磁化状態 $H \neq 0$, $\langle M \rangle \neq 0$



(c) 飽和状態 $\langle M \rangle = Ms$

図 5.12 強磁性体の磁区構造と磁化の概念図

また磁性体には大きく分類して硬磁性体と軟磁性体の2種類が存在する。軟磁性体は図 5. 13(a)に示すように、外部磁場 H の大きさにより磁化が大きく変化する特性を持つ。そのため印加する外部磁場によって磁化 M を制御することが可能になる。一方、硬磁性体は永久磁石のように外部磁場 H に対して磁化がほとんど変化しない。図 5. 13(b)に示すように、一端大きな外部磁場を印加して磁化された後は、その磁場を取り去っても大きな磁化が残留する。これを残留磁化と呼び、この残留磁化の大きさは、外部磁場が印加されてもほとんど変化しない。

強磁性体の磁化は外部磁場の印加された状態での磁壁の移動する方向に依存する。外部磁場が印加されたとき、図 5. 12(b)に示すように磁場方向に向けた磁区を広げるように動こうとする。しかし実際には結晶内の不純物や歪みあるいは析出物などによって磁壁の移動が妨げられる。例えば図 5. 14 に示すような強磁性体の中に常磁性の析出物、鉄結晶中の炭素微粒子のようなものを考える。常磁性体の中では磁化はとて小さくほとんど 0 であるので、図 5. 14(a)のように磁化が生じる。この状態において常磁性体内部には、図 5. 14(a)の破線で示すような磁場が発生する。このとき余分な相互作用エネルギー $-\int \vec{H} M_s \cdot d\vec{r} / 2 > 0$ が発生する。一方、図 5. 14(b)に示すように磁壁がちょうど析出物上を通っている場合、磁化の影響は打ち消しあい、相互作用エネルギーは約半分に減少する。この結果、磁壁の移動はこうした析出物によって妨げられる。このほかにも結晶粒界などさまざまな原因によっても磁壁の移動は妨げられ、ヒステリシスを引き起こす。その結果、磁壁の移動は妨げられ、図 5. 12(a)に示すような初期状態に戻ることができず残留磁化が残る。

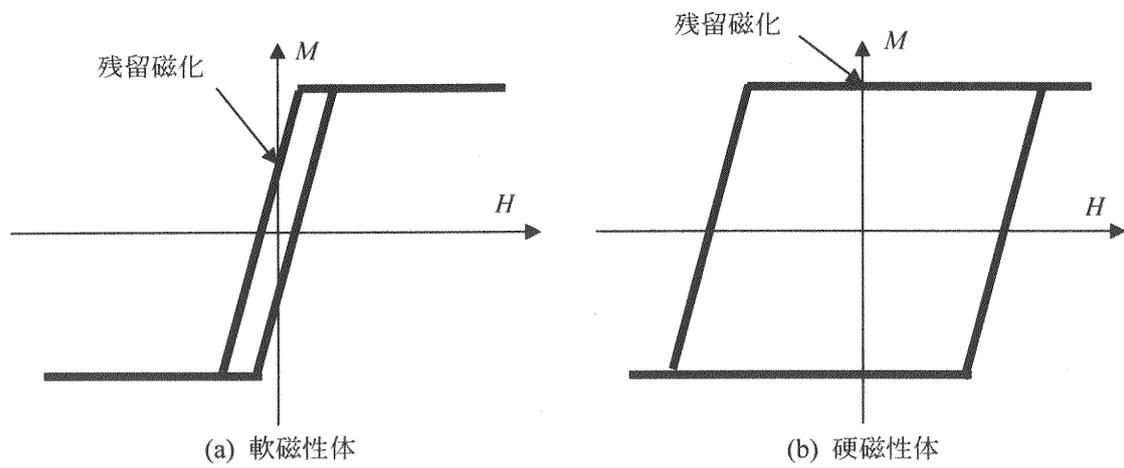


図 5.13 軟磁性体と硬磁性体の磁化特性

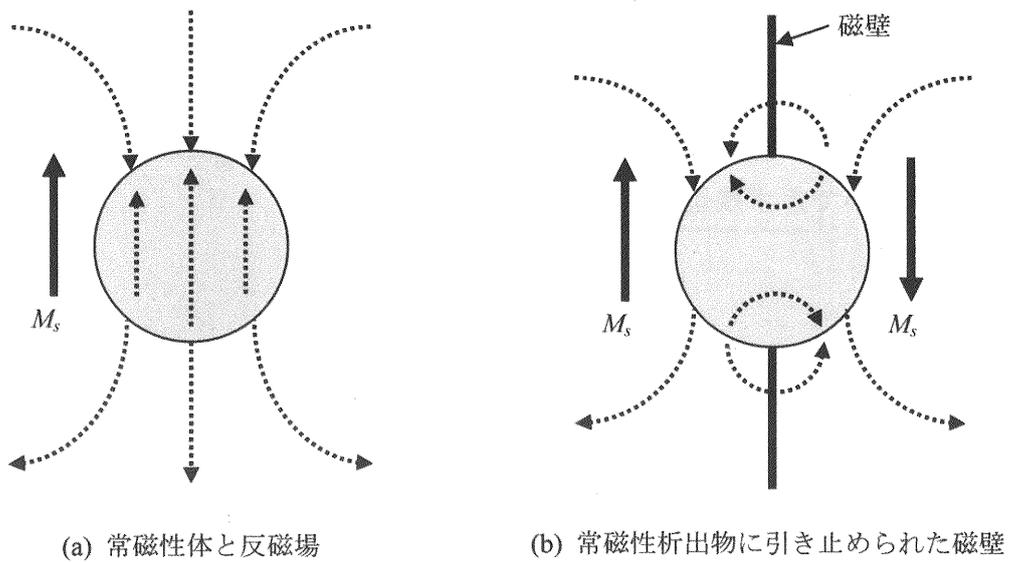


図 5.14 強磁性体中の常磁性析出物と反磁性

残留磁化は、磁性体物質中の析出物などの常磁性体もしくは反磁性体が存在することによって生じる。実際の軟磁性体には微量の不純物が含まれており、外部磁場を 0 にしても完全に残留磁化を 0 にすることは難しい。磁性体が磁化される時、図 5. 15(a)に示すように印加される磁場が十分に大きければ磁壁は析出物を乗り越えて移動する。しかし外部磁場を 0 にしたとき、磁壁の移動は析出物の反磁場に打ち勝つことができず図 5. 15(b)に示すように残留磁化として留まる。このとき最初に磁化した方向と逆向きに磁場を磁性体に印加することにより、図 5. 15(c)に示すように磁壁は再び析出物を乗り越えることができる。これを繰り返しながら次第に印加する磁場を小さくしていくと磁区は図 5. 12(a)のような状態に収束し、自発磁化同士で相殺しあい全体としての磁化は 0 に近づく。実際には交流の磁場を印加して、次第にその磁場の大きさを減衰させていくことで残留磁化を著しく減少させることができる。交流の磁場を印加して残留磁場を除去する方法を交流消磁という。

本実験で使用した磁気マニピュレータでは、磁性体微粒子の捕捉および移動時にはソレノイドに直流電流を印加してプローブを磁化させた。一方、磁性体微粒子の再配置を行う場合には、ソレノイドに交流電流を印加し、その振幅を徐々に減衰させることでプローブの消磁を行った。このように交流消磁を用いることで、ソレノイド電流の制御により、磁性体微粒子の捕捉と再配置を行った。

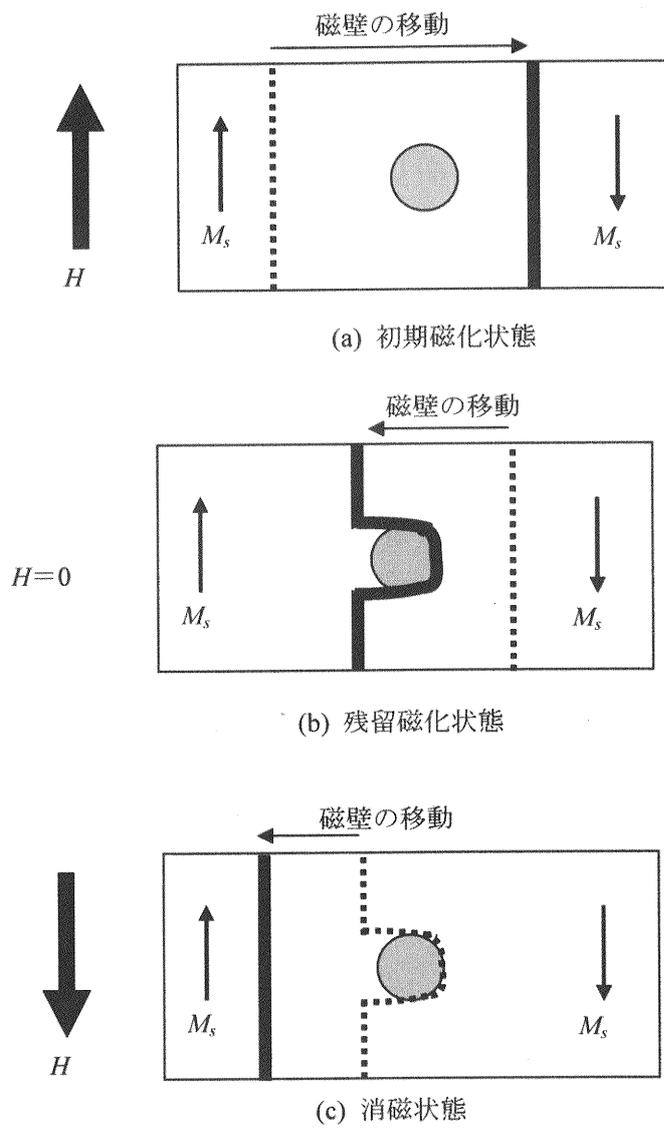


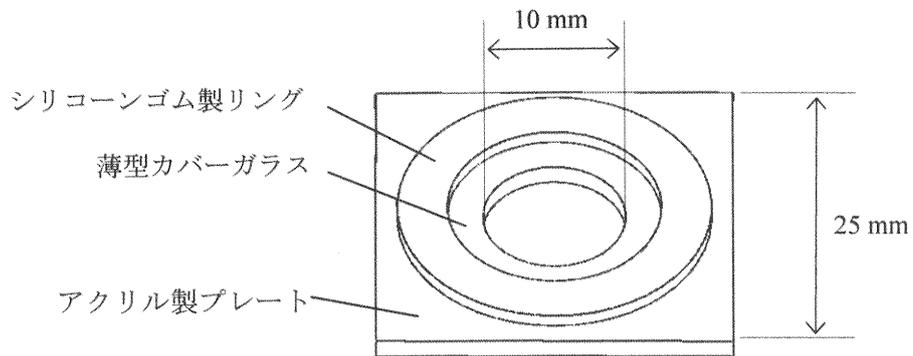
図 5.15 磁壁の移動と消磁

5.2.4 磁気マニピュレータの構成

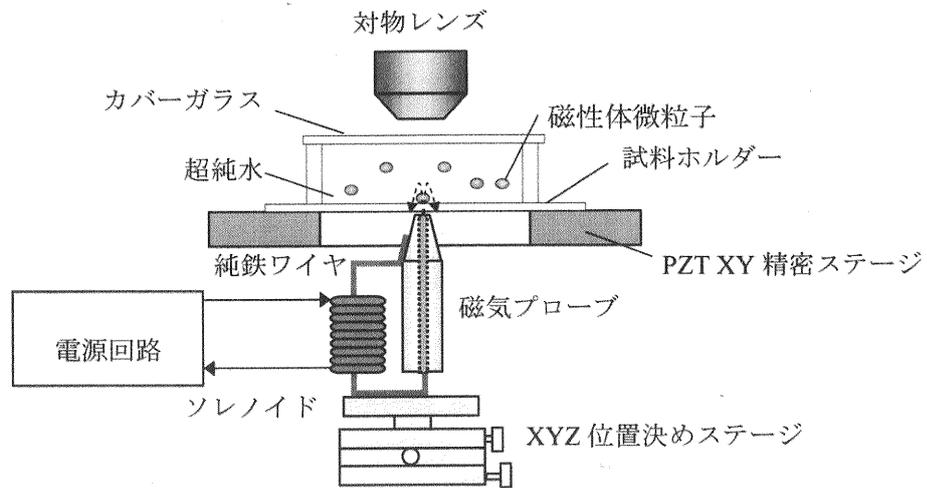
図 5.16 に電磁気プローブを用いたマニピュレータの装置構成を示す。磁性体微粒子の操作を行う試料ホルダーおよびその周辺部品には磁化の影響を避けるために全て非磁性体材料からなるもので作製された。図 5.16(a)に磁性体微粒子の操作を行う試料ホルダーの構成を示す。磁性体微粒子の操作は超純水中で行った。磁性体微粒子は周囲を厚さ 2 mm のシリコンゴム製リングで囲われた薄型カバーガラス(厚さ: 60 μm , No. 00, 松浪硝子)上に滴下された超純水中に拡散した状態で操作される。超純水の乾燥を防ぐためにシリコンゴム上面はカバーガラスで覆われる。ガラス基板は直径 10 mm の開口を有するアクリル製プレート上に固定される。

マニピュレーションの様子は光学顕微鏡を用いて観察された。図 5.16(b)に磁気マニピュレータの構成を示す。磁気プローブはソレノイド(巻数: 700)によって磁化される。ソレノイドは電源回路に接続され、磁性体微粒子の操作時には直流電流が印加される。また微粒子の再配置を行う場合には、ファンクションジェネレータから交流電流を印加し、その振幅を徐々に減衰させることで交流消磁を行う。交流消磁法については次節で詳細を述べる。磁気プローブとソレノイドは対物レンズとの位置決めのために X, Y, Z の 3 軸位置決めステージ上に固定される。試料ホルダーは光学顕微鏡の試料台に設置された PZT 駆動の精密 XY ステージ(MESS-TEK)上に置かれる。磁性体微粒子の移動操作時には、精密 XY ステージを移動させ、磁気プローブと磁性体微粒子の相対位置を変化させることによりマニピュレーションを行う。

図 5.17 に磁気マニピュレータを取り付けた光学顕微鏡の写真を示す。

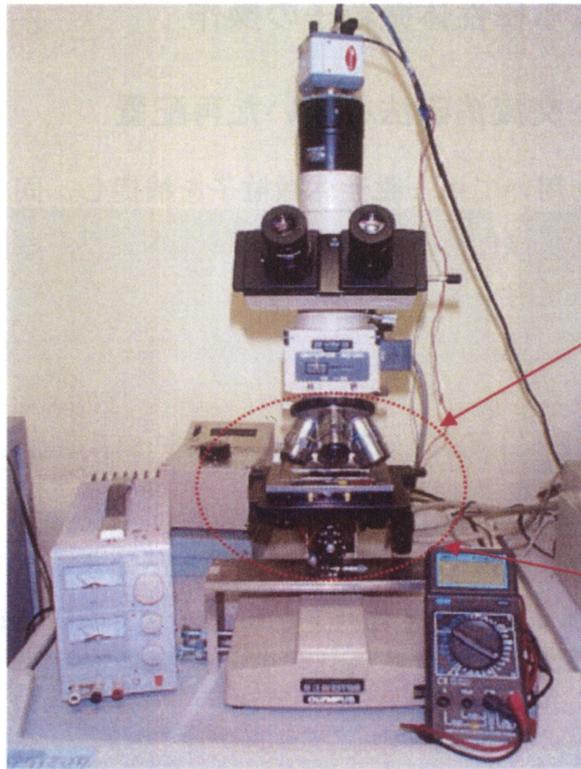


(b) 試料ホルダーの構成



(b) 磁気マニピュレータの実験装置の構成

図 5.16 磁気プローブを用いたマニピュレータの構成

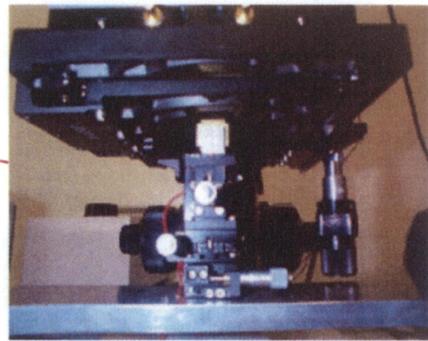


100 mm



20 mm

電磁気プローブと XYPZT ステージ



30 mm

ソレノイドと XYZ ステージ

図 5.17 磁気マニピュレータを取り付けた光学顕微鏡

5.3 磁気マニピュレータによる磁性体微粒子の操作

5.3.1 磁性体微粒子の操作と交流消磁法を用いた再配置

開発した磁気マニピュレータを用いて単一磁性体微粒子を捕捉し、同一基板表面の任意の位置に移動し配置する操作を行った。この磁性体微粒子の操作には5.2.1項で説明した開磁場を形成する電磁気プローブを用いた。操作対象には直径1 μm の軟磁性体微粒子(MagneBind Carboxyl Derivatized Beads, PIERCE)を使用した。磁性体微粒子は超純水中に濃度 1×10^4 個/mL に拡散したものをを用いた。図5.18に磁気マニピュレータを用いた磁性体微粒子の操作の様子を示す。図5.18(a)は移動前の様子を示している。電磁気プローブ先端のシルエットをカバーガラスの基板越しに観察でき、先端位置を確認することができる。ソレノイドに250 mAの直流電流を印加し電磁気プローブを磁化させて微粒子を捕捉し、破線の矢印が示す方向に50 μm 移動させた。移動後の様子を図5.18(b)に示す。マニピュレータ先端の磁場により捕捉された単一の磁性体微粒子が、プローブの移動に伴い操作された様子が確認できる。次にソレノイド印加電流を0 mAまで下げて微粒子の再配置を行った。その後、図5.18(c)中の破線の矢印で示す方向にプローブを50 μm 移動させた。しかしながら、図5.18(d)に示すように磁性体微粒子はプローブの残留磁化により引き寄せられ、10 s後にはプローブ先端位置まで到達する様子が観察された。

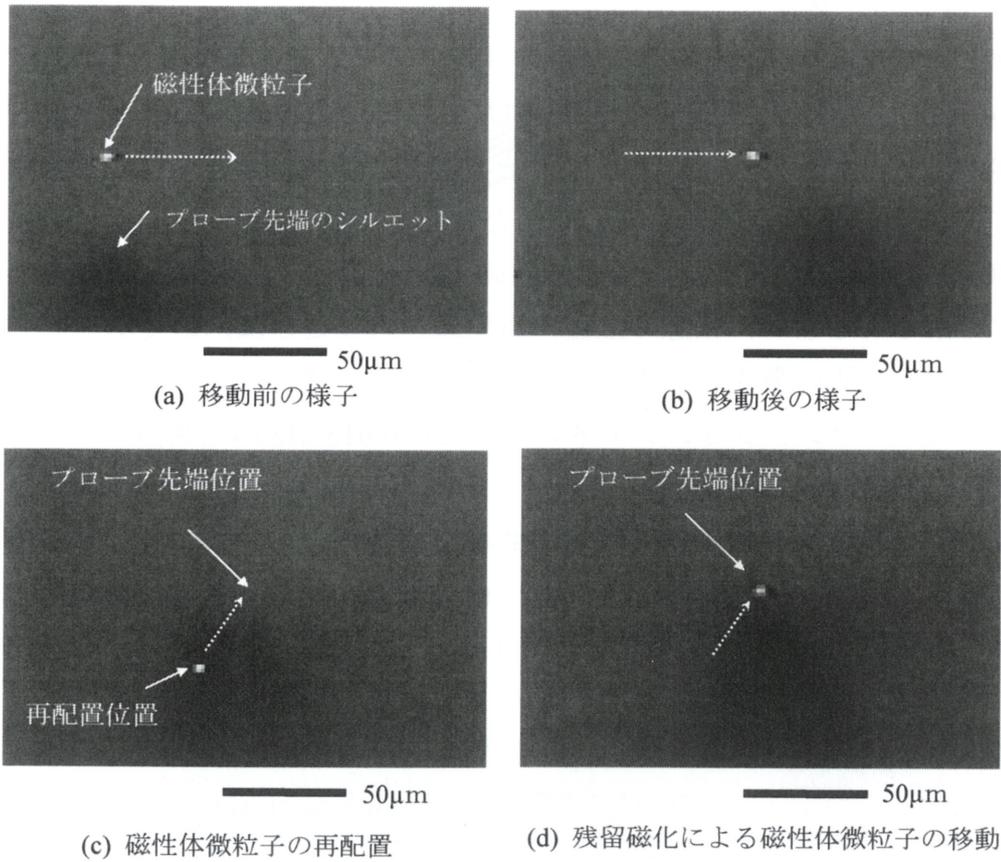


図 5.18 残留磁化による磁性体微粒子の移動

磁性体微粒子に作用する磁気力を見積もるために、マニピュレータ先端の磁束密度を測定した。ソレノイド印加電流に対するマニピュレータ先端の磁束密度の測定結果を図 5. 19 に示す。磁気マニピュレータ先端からガラス基板と同じ $60\ \mu\text{m}$ 離れた位置での磁束密度をホール素子(THS119, 東芝)により測定した。図 5. 19 から、ソレノイド印加電流を $250\ \text{mA}$ から $0\ \text{mA}$ にしても磁気マニピュレータ先端には $0.34\ \text{mT}$ の残留磁化が生じていることがわかる。この残留磁化によってはたらく磁気力を(5. 12)式および(5. 13)式から見積もると $11.2\ \text{pN}$ となる。この値はレーザートラップの捕捉力¹¹⁴⁾とほぼ同程度であり、すなわち微粒子を動かすには十分な力が発生していることになる。よってソレノイド印加電流の ON/OFF 制御だけで捕捉と再配置の制御を行っても、残留磁化により磁性体微粒子は移動してしまい、任意の位置に再配置を行うことは困難である。そこで磁性体微粒子の再配置を行う際に交流消磁法を用いてプローブの残留磁化の除去を行った。ファンクションジェネレータより $0.015\ \text{Hz}$ の三角波により変調された $1\ \text{Hz}$ の正弦波の交流電流をソレノイドに印加すると、図 5. 19 に示すように磁気マニピュレータの磁束密度は履歴曲線を描きながら減少することが確認できる。図 5. 19 において残留磁化を $0.02\ \text{mT}$ まで減少させたとき、磁性体微粒子に作用する磁気力は $0.1\ \text{pN}$ まで減少できると見積もられる。これはレーザートラップの捕捉力と比較しても十分に小さい。

交流消磁法を用いた磁性体微粒子の再配置を図 5. 20 に示す。先程と同様にソレノイドに $250\ \text{mA}$ の直流電流を印加した状態で磁性体微粒子を捕捉して移動させた後、前述した条件の交流電流をソレノイドに印加し交流消磁を行った。消磁後に磁気マニピュレータを $50\ \mu\text{m}$ 移動させた様子を図 5. 20(b)に示す。図中の矢印は磁性体微粒子を再配置した位置を示す。消磁後の磁気マニピュレータを移動させても磁性体微粒子は残留磁化の影響を受けず、再配置された位置に留まっていることが確認できる。

交流消磁法を用いることで、磁気マニピュレータの残留磁化を効果的に減少させることができる。これにより、ソレノイド印加電流を制御するだけで磁性体微粒子を選択的に捕捉および再配置することが可能になる。

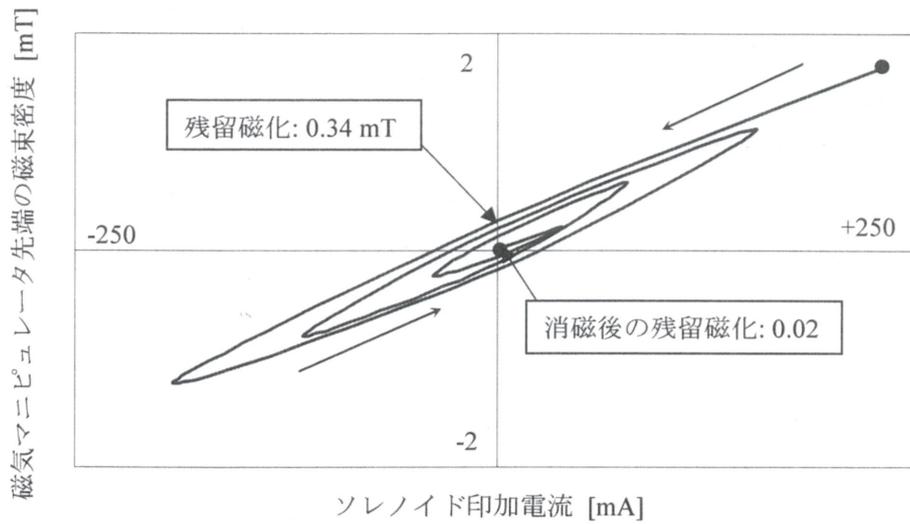


図 5.19 磁気マニピュレータの磁気履歴曲線

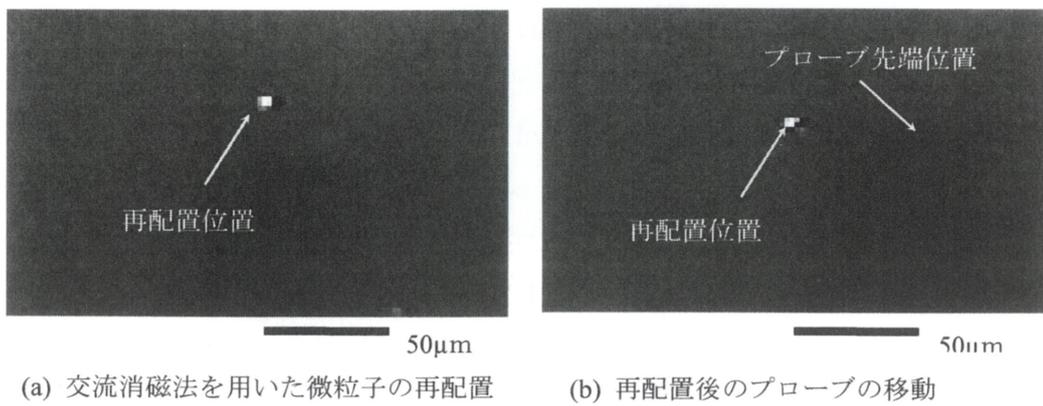


図 5.20 交流消磁法を用いた磁性体微粒子の再配置

5.3.2 磁気マニピュレータで操作された磁性体微粒子を用いた加工

磁気マニピュレータで操作されている磁性体微粒子は常にプローブ先端の磁極に向かって磁気力が作用するため、プローブ先端近傍では基板に対して垂直方向に磁気力による荷重が作用する。また磁性体微粒子は金属微粒子であるため、生体試料などと比較すると非常に硬く、試料上で磁性体微粒子を操作することによって、切断加工に応用することが可能であると考えられる。

本研究では磁性体微粒子による切断加工の試料として、基板上に伸張固定された DNA 試料を用いた。伸張固定された DNA は、工学的分野においても分子エレクトロニクスの特プレートとしての応用が研究されており、微小デバイス作製における応用が期待されている。DNA 試料は気液界面移動による伸張固定法¹¹⁵⁾によって作製された。図 5.21 は DNA 試料の伸張固定法を示している。ポリカーボネイトをスピコートしたガラス基板上に λ -DNA(和光ニッポンジーン)を含んだ溶液を滴下した後に、マイクロピペットを用いて再び溶液を吸い上げる。この時、溶液中の DNA 試料は気液界面の移動によって伸張される。ポリカーボネイト基板上では、DNA がポリカーボネイトのベンゼン環との π - π 相互作用によって固定される。本研究で使用した DNA 試料は独立行政法人 物質・材料研究機構 中尾秀信博士より提供していただいた。

磁気マニピュレータで操作された磁性体微粒子による DNA 試料の切断加工法を図 5.22 に示す。基板上に伸張固定された DNA 試料上に直径 1 μm の軟磁性体微粒子(MagnaBind Carboxyl Derivatized Beads, PIERCE)を含んだ溶液を滴下する。DNA 試料上で単一の磁性体微粒子に磁場を印加して捕捉する。この状態から磁気プローブを平行移動させると、磁性体微粒子は基板表面に押し付けられながら移動し、微粒子との摩擦によって DNA 試料が切断される。

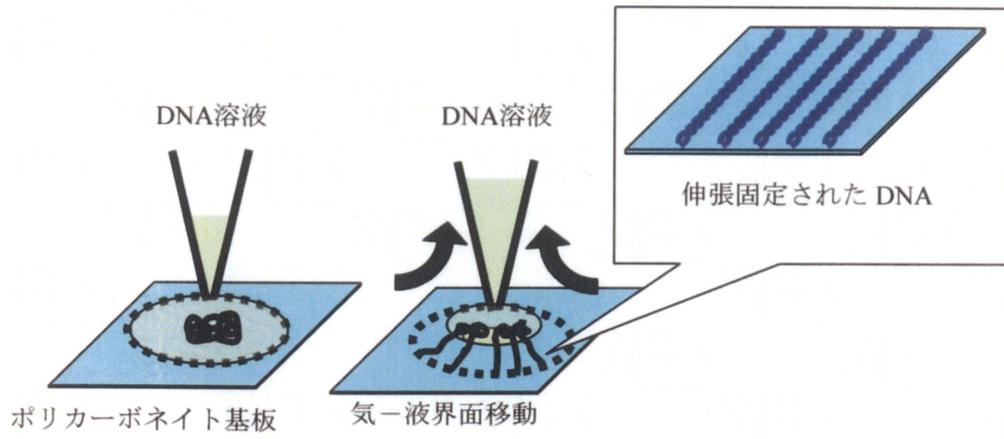


図 5.21 DNA 試料の伸張固定法

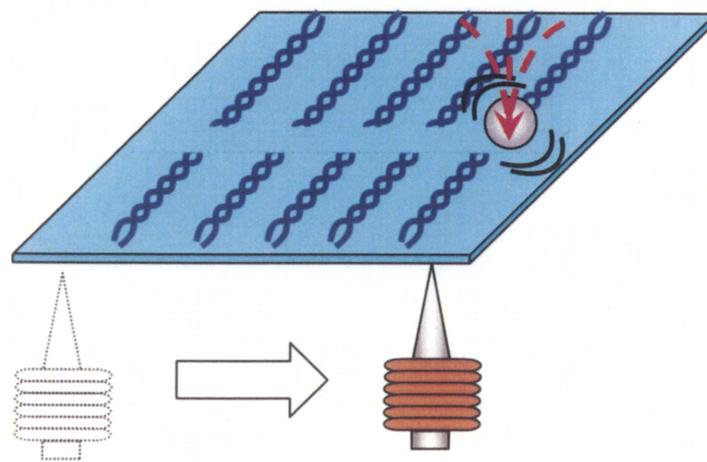
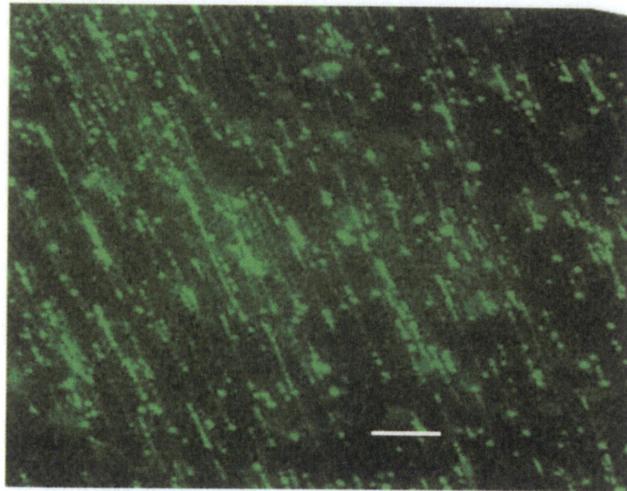


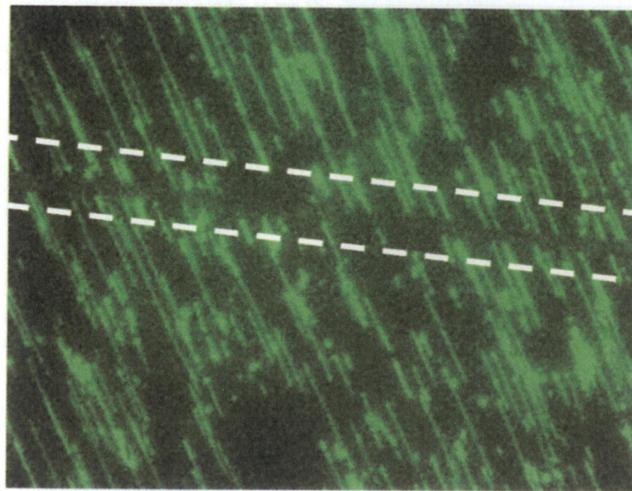
図 5.22 磁気マニピュレータによる切断加工

DNA の直径は約 2 nm であり、通常の光学顕微鏡では観察することができない。そこで本研究では、DNA 試料を YOYO-1(励起波長: 491 nm, 最大蛍光波長: 509 nm, Molecular Probes)で蛍光染色し、蛍光顕微鏡を用いて観察した。図 5. 23(a) はポリカーボネイト基板の上に伸張固定された DNA 試料の蛍光顕微鏡像を示している。DNA 試料が基板上で一方向に伸張され固定されている様子が確認できる。次に磁気マニピュレータを用いて DNA 試料上で磁性体微粒子の移動操作を行い、切断加工を行った。図 5. 23(b)は切断加工後の DNA 試料の蛍光顕微鏡像を示している。破線の領域は DNA 試料が磁性体微粒子により矢印方向に切断された領域を示している。この図より、DNA 試料が切断されており、切断された幅は 1 μm であり、加工に使用した磁性体微粒子の直径とほぼ同程度であることがわかる。DNA 試料切断加工中のプローブ先端の磁束密度は 3.1 mT であった。このとき磁性体微粒子に作用する磁気力は、(5. 12)式および(5. 13)式より、39.1 nN と見積もることができる。DNA の切断には 20 から 80 nN 程度の荷重が必要なことが報告されている²⁶⁾。本研究の開磁場を形成する磁気マニピュレータは、ソレノイド印加電流を増加させることにより、磁性体微粒子に数 10 nN オーダーの磁気力をさせることができる。磁気マニピュレータを用いて操作された磁性体微粒子は加工ツールとして応用することも可能であり、微細加工や顕微解剖のツールとしての応用も期待される。



10 μm

(a) ポリカーボネイト基板に固定された DNA



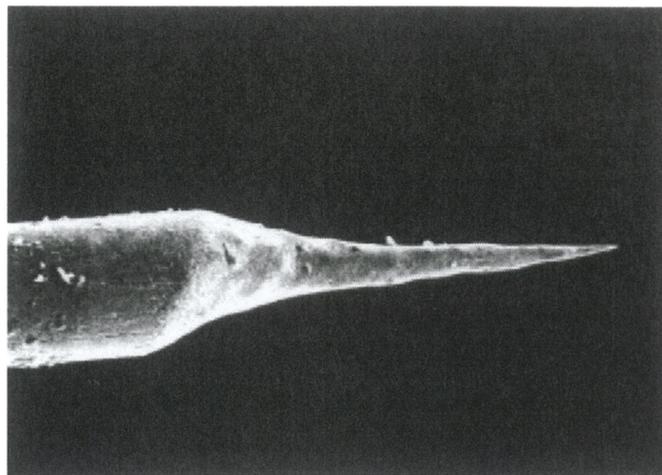
10 μm

(b) 磁性体微粒子による伸張固定された DNA の切断

図 5.23 磁性体微粒子を用いた DNA 試料の切断加工

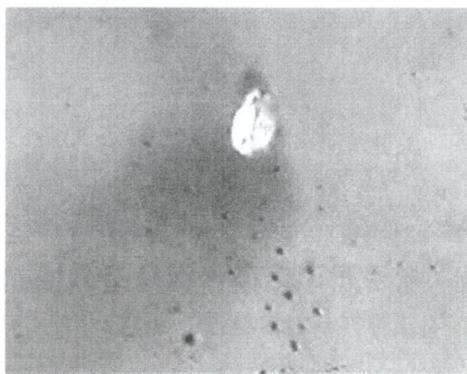
5.3.3 開磁場および閉磁場を用いた磁性体微粒子の操作

マニピュレータ先端における磁場の局在化を評価するために、2種類の電磁気プローブを用いて磁性体微粒子の操作を行った。本研究では 3.32×10^8 個/mL の濃度の磁性体微粒子を含む溶液を使用した。まず始めに、電磁気プローブ先端で開磁場を形成する磁気マニピュレータを用いて磁性体微粒子の操作を行った。本研究では後述する閉磁場構造を有する電磁気プローブの先端径と同程度の電磁気プローブを用いるために、0.1 mm の純鉄ワイヤを電界研磨により先鋭化したものを使用した。図 5.24 に、本研究で使用した純鉄プローブの SEM 像を示す。先端曲率半径は $1 \mu\text{m}$ であり、ナノピペットを用いて作製した閉磁場構造を有する電磁気プローブの先端径と同程度であることが分かる。図 5.25 に、開磁場構造を有する磁気プローブを用いて磁性体微粒子の操作を行った様子を示す。図 5.25(a) はプローブ先端を磁化する前の初期状態を示す。図 5.25 において、白い点はプローブ先端の反射光であり、プローブ先端位置を確認することができる。ソレノイドに 100 mA の直流電流を印加して磁化したとき、操作中の磁気力は(5.13)式より 12.3 nN と見積もられる。図 5.25(b) はプローブを磁化したときの様子を示す。プローブを磁化すると多数の磁性体微粒子が周囲からプローブ先端に引き寄せられている様子が確認できる。開磁場構造を有するプローブでは、磁場はプローブ先端から広がっていくため、マイクロメートルオーダー以下で磁場を局在化させることは難しく、微粒子の濃度が高い状態では選択的に単一の磁性体微粒子を操作することができない。この磁場の広がりにはプローブを磁化するソレノイドの印加電流を減少させることで制限することができる。しかしながら、ソレノイド印加電流の減少は磁気力の低下を引き起こし、その結果、磁性体微粒子を動かすのに必要な磁気力を得ることが困難になる。そのため、開磁場構造を有する電磁気プローブはマニピュレーションを行うために必要な磁気力を有しながら、磁場を局在化させ単一磁性体微粒子を操作することは困難である。



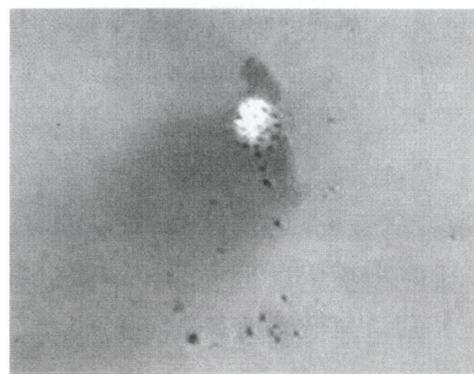
100 μm

図 5.24 直径 0.1 mm の純鉄ワイヤより作製されたプローブ



10 μm

(a) 初期状態



10 μm

(b) プローブ磁化状態

図 5.25 開磁場構造を有する磁気マニピュレータによる磁性体微粒子操作

一方、閉磁場構造を有する電磁気マニピュレータを用いて磁性体微粒子の操作を行った様子を図 5. 26 に示す。この実験も同一の磁性体微粒子濃度の溶液を使用して行われた。微粒子の操作中、ピペット先端は光学顕微鏡で観察しながら、試料ホルダーのカバーガラス基板の下側にほぼ接触するまで接近させた。図 5. 26(a)中で示された単一の磁性体微粒子がプローブ先端の磁場に捕捉され、基板上を移動された。微粒子の操作中、ソレノイドには 100 mA の直流電流が印加された。(5. 16)式より、厚さ 60 μm のガラス基板上の磁性体微粒子にはたらく磁気力は 9.3 nN と見積もられた。ここで A_g , A_c , g は図 5. 8 の SEM 像より、それぞれ $3.62 \times 10^{-13} \text{ m}^3$, $4.41 \times 10^{-13} \text{ m}^3$, 130 nm とした。次に図 5. 26(b)に示すように、この磁性体微粒子は横方向に移動された。この図より、ナノピペットプローブ先端のシルエットを操作されている磁性体微粒子の下側にわずかに観察できる。そして、図 5. 26(c)に示す位置で交流消磁法を用いて電磁気プローブの消磁を行って、微粒子を再配置した。その後、再度プローブを磁化して図 5. 26(c)に示すように別の磁性体微粒子を操作し、既に前の操作により再配置された磁性体微粒子に接近させた。図 5. 26(d)に別の磁性体微粒子を接近させた後の様子を示す。2 個の微粒子の間隔は 2 μm 未満であった。2 個の微粒子間隔がこのように接近しても、既に先に再配置されていた磁性体微粒子は同じ位置に留まっていることが確認できる。先端で閉磁場を形成する磁気マニピュレータでは、プローブ先端の磁場はナノピペット先端開口径程度に局在化され、開磁場を形成する磁気マニピュレータと比較しても磁場の広がりはずっと小さい。そのため、より選択的に単一のマイクロメートルスケールの磁性体微粒子の操作を行うことが可能であると考えられる。

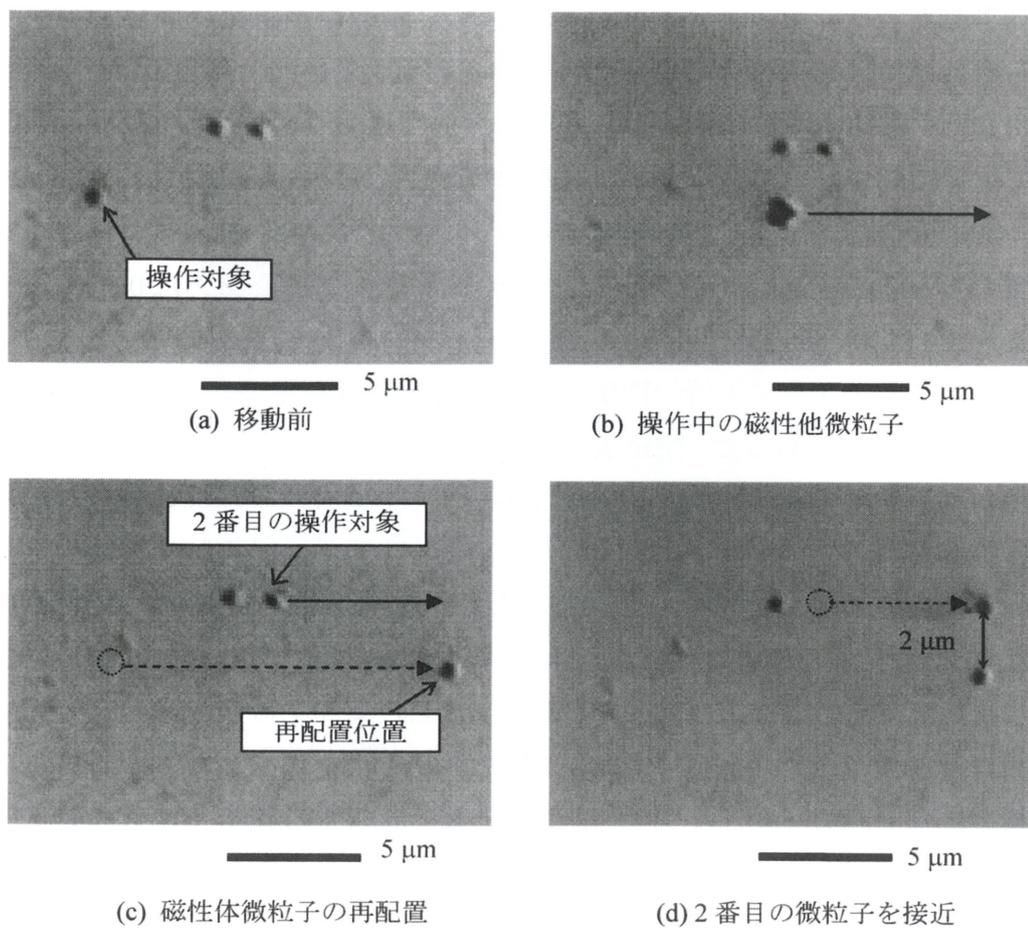
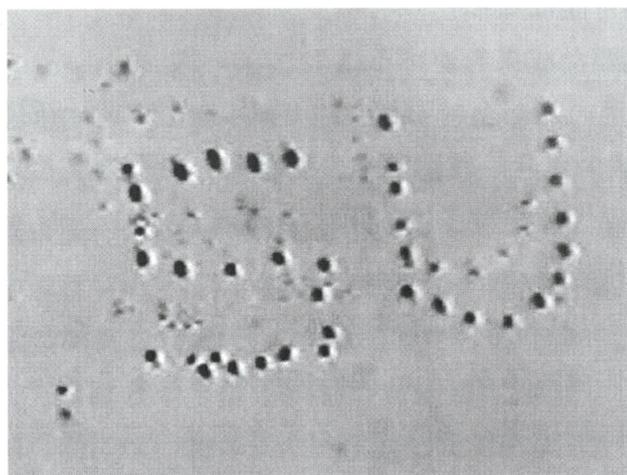


図 5.26 閉磁場構造を有する磁気マニピュレータによる磁性体微粒子操作

本研究で開発した閉磁場を形成する磁気マニピュレータの応用として、磁性体微粒子の配列を行った。図 5. 27 に磁性体微粒子を基板上に配列した結果を示す。純水中に拡散した状態の磁性体微粒子は閉磁場を形成する磁気マニピュレータを用いて 1 個ずつ操作され、SU(Shizuoka University のイニシャル)のパターンに配列された。ナノピペット先端に形成される閉磁場が磁気マニピュレータ先端から離れた位置で磁性体微粒子に作用する磁気力を(5. 13)式および(5. 16)式から算出した。磁性体微粒子がガラス基板を介して磁気プローブ先端から 100 μm 離れた位置で超純水中に拡散された磁性体微粒子に作用する磁気力は 2.3 nN であり、200 μm 離れた位置では 0.57 nN まで減衰する。さらに磁気マニピュレータ先端から 300 μm 離れた位置で磁性体微粒子に作用する磁気力は 0.3 pN まで減少する。これはレーザートラップの捕捉力と比較しても十分小さいことが分かる¹¹⁴⁾。一方で、磁気プローブ先端の閉磁場を用いて磁性体微粒子は 2 μm 間隔で配列させることが可能であった。閉磁場を形成する磁気マニピュレータでは、図 5. 7(a)で示される x 軸方向の磁場の拡散と比較して、 y 軸方向の磁場の拡散が小さいためと推測される。本研究の閉磁場を形成する磁気マニピュレータはナノピペット先端に極性の異なる磁極が存在するため y 軸方向の磁場の拡散は制限される。またナノピペット先端に形成される閉磁場は磁極間の距離をより接近させることによって局在化される。これは熱引き加工の条件を最適化しナノピペット先端開口径をよりしたり、ナノピペット先端の形状を加工したりすることにより可能であると考えられる。本研究の閉磁場を形成する磁気マニピュレータは操作対象の磁性体微粒子を非接触で操作可能であり、また磁気力はソレノイド印加電流を調整することで制御できる。このように個々の微粒子を独立して操作することが可能であることから、微細デバイスの作製において微細部品を移動させたり組み立てたりすることへの応用が期待できる。また液中において熱的な影響がなく操作できることから、生物学的分野における生体試料の操作にも応用ができると考えられる。



5 μ m

図 5.27 磁性体微粒子の配列(SU: Shizuoka University)

5.4 まとめ

本章ではナノピペットを用いて局所的に閉磁場を形成する磁気マニピュレータを開発し、液中で粒子径 $1\ \mu\text{m}$ の磁性体微粒子の移動操作および配列を行った。ナノピペットの内部および外部を強磁性体材料で被覆し、それらを異なる極性で磁化することによりナノピペット先端で閉磁場を形成することができた。また交流消磁法を用いることで、残留磁化の影響なく磁性体微粒子を基板上に再配置させることが可能になった。

以下に本章の主要な成果を述べる。

1. 交流消磁法を用いることで磁気マニピュレータの残留磁化を $0.34\ \text{mT}$ から $0.02\ \text{mT}$ まで減少させ、残留磁化の影響なく再配置することができた。これは操作対象の磁性体微粒子に作用する磁気力を $11.2\ \text{pN}$ から $0.1\ \text{pN}$ まで減少させたことに相当する。
2. ナノピペットを用いた閉磁場を形成する磁気マニピュレータを用いることにより、磁性体微粒子を $2\ \mu\text{m}$ 間隔で配列させることが可能になった。ナノピペット先端に閉磁場を形成させることによって、磁場の及ぶ範囲はナノピペット先端径程度まで局在化させることができた。

本研究の閉磁場構造を有するナノピペットを用いた磁気マニピュレータは、局在化された閉磁場を用いて磁性体材料を非接触で操作することができる。また磁場が発生するマニピュレータ先端部と電流を印加するソレノイド部が離れているため、操作対象への熱的な影響も非常に小さいと考えられる。一方で、比較として用いた開磁場を形成する磁気マニピュレータは容易に磁気力を増加させることが可能であるため、磁性体微粒子の移動操作だけでなく、操作された磁性体微粒子自体を加工ツールとして用いたり、広範囲に磁場が及ぶ特性を利用して磁性微粒子を集めて局所的に濃度を上昇させたりすることも可能である⁹⁴⁾。これらの磁気マニピュレータの特性を活用することによって、微細デバイス作製における微細部品の組立てや位置合わせだけでなく、生物学的分野における生体試料のマニピュレーションにも有効であると考えられる。

第6章 結論

本研究ではナノピペットを用いた堆積加工およびマニピュレーションに関する研究を行った。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、SPMの原理およびSPMを用いた表面微細加工について述べた。またナノピペットプローブを有するSPMによる表面微細堆積加工について述べた。

第3章では、ナノピペットをプローブとして用いるシェアフォース制御AFMにより基板上への堆積加工と堆積量制御法の開発を行った。ナノピペットプローブ内にCuSO₄電解質溶液を充填することで、基板上に電気化学反応によりナノピペット先端開口径程度の大きさでCuめっきドットの堆積加工を行った。また電気化学反応中にナノピペットを流れるイオン電流を検出し、電荷量を見積もることで堆積量の制御を行った。堆積加工中の電荷量を制御することで、電荷量の平均値に対するばらつきは27.4%から1.1%に減少し、一定量を繰り返し堆積させることが可能になった。また、連続したCuめっきドットの堆積における(最大堆積量/最小堆積量)の比は310%から3.8%に減少した。

本研究で開発した堆積量制御法は加工ごとに電荷量を設定することにより、個々の堆積ドットの体積を制御することができた。電荷量を検出することにより堆積量を制御する本手法は、ナノピペットプローブ内部に充填する電解質溶液の種類を変更することで様々な物質・材料を定量的に堆積させるために有効な手法であると考えられる。

第4章ではナノピペットプローブを有する液中で動作可能なタッピングモードFM-AFMを開発し、液中での堆積加工を行った。ナノピペットプローブをTF-QCRを用いたセンサに接着することで、溶液中でも安定してプローブと基板表面間の距離のフィードバック制御を実現することができた。また、FM-AFMを用いてプローブと基板表面間の距離を制御し、プローブ先端を基板表面に接触させた状態を維持して電気泳動および電気化学反応を用いて液中で堆積加工を行った。プローブ先端と基板表面間の接触状態を維持することによって、溶液中でのコロイド微粒子やイオン電流の拡散がナノピペットにより制限され、ナノピペット先端開口径程度の堆積加工を行うことが可能であった。さらに、液中環境では電気化学反応中のイオン電流の流れる経路が安定して形成されるため、電荷量を制御する必要がなく、バイアス電圧印加時間を堆積ごと同一に

することによって一定量の Cu を基板上に電析させることが可能になった。液中でナノピペットプローブ開口径程度の堆積加工が可能な本手法は、微細デバイスだけでなく、液中で使用可能という利点を活用し、生物学的分野における試料や試薬の分配などへの応用も期待される。

第 5 章ではナノピペットの内部および外部を強磁性体材料で被覆し、それらを異なる極性で磁化することにより、ナノピペット先端で閉磁場を形成する磁気マニピュレータを用いて液中で磁性体微粒子のマニピュレーションを行った。ナノピペット先端に局所的に形成される閉磁場をもちいることで、液中で粒子径 1 μm の単一磁性体微粒子を選択的に捕捉し、移動操作させることができた。また閉磁場を用いて磁性体微粒子を操作することにより、2 μm 間隔で微粒子を配列させることが可能であった。さらに交流消磁法を用いて磁気マニピュレータの消磁を行うことにより、残留磁化による磁気力を 11.2 pN から 0.1 pN まで減少させることができた。交流消磁法では、ソレノイド印加電流を調整することにより磁性体微粒子の捕捉と再配置を制御することが可能であった。閉磁場を形成する本研究の磁気マニピュレータは微細デバイス作製における微細部品の組立てや位置合わせだけでなく、熱的な影響の少なから生物学的分野における生体試料のマニピュレーションにも有効であると考えられる。

結論として、本研究ではナノピペット内部に様々な物質や材料が充填できるという特性を用いて、溶液試薬や機能性材料を充填することでナノスケールの堆積加工やマニピュレータとしての応用を開発した。堆積加工に関しては、ナノピペット内部に充填する溶液試薬を変更し堆積加工に用いる溶液と表面間のさまざまな相互作用を利用することで、今後さらに多様な材料・物質の堆積加工が可能であると考えられる。またナノピペットプローブを用いて溶液環境中で形状像の観察や堆積加工が可能なことは生物学的分野への応用にも期待される。特に乾燥に脆弱な生体試料を溶液中でナノスケールに分配させたり細胞などの生体試料中への試薬を注入したりすることへの応用も考えられる。マニピュレータに関しては、局所的に閉磁場を形成することが可能であることから、MEMS やマイクロ/ナノマシンなどの微細デバイスの組立てや微細部品の位置合わせへの応用が考えられる。また磁気マニピュレータは磁気力を容易に制御可能であり、操作対象への熱的な影響が少なく選択的に磁気力を作用させることが可能なため、生体試料のマニピュレーションにおいても試料の分配だけでなく、生体試料の粘弾性等の力学的計測の応用も可能であると考えられる。

ナノピペットプローブを用いた表面微細加工法およびマニピュレーション技術は、MEMS や微細デバイス作製などのナノスケール加工やナノテクノロジーの分野だけでなく、生物学的分野においても計測やマニピュレーションなどに応用できる有用な技術であると考えられる。

参考文献

- 1) 宮崎英樹, 機械学会誌, Vol. 100, pp. 943, 1997.
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Wiebel, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 40, pp. 178, 1982.
- 3) G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, pp. 930, 1986.
- 4) H. Haga, S. Sasaki, M. Morimoto, K. Kawabata, E. Ito, A. Abe, and T. Sambongi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 3860, 1998.
- 5) F. Iwata, T. Matsumoto, R. Ogawa, and A. Sasaki, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 17, pp. 2452, 1999.
- 6) F. Iwata, M. Kawaguchi, H. Aoyama, and A. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 3834, 1997.
- 7) F. Iwata, M. Yamaguchi, and A. Sasaki, *Wear*, Vol. 254, pp. 1050, 2003.
- 8) F. Iwata, K. Saigo, T. Asao, M. Yasutake, O. Takaoka, T. Nakaue, and S. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 08JB20, 2009.
- 9) J. C. Huang, Y. J. Weng, S. Y. Yang, Y. C. Weng, and J. Y. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 095001, 2009.
- 10) W. C. Lin, H. Y. Chang, Y. T. Hu, and C. C. Kuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 08JB07, 2009.
- 11) S. J. Ahn, Y. K. Jang, H. Lee, and H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, pp. 2592, 2002.
- 12) M. Ara, H. Graaf, and H. Tada, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, pp. 2565, 2002.
- 13) B. W. Maynor, S. F. Ilocamo, M. W. Grinstaff, and J. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp. 522, 2002.
- 14) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*, Vol. 283, pp. 661, 1999.
- 15) S. H. Hong and C. A. Mirkin, *Science*, Vol. 288, pp. 1808, 2000.
- 16) Y. Li, B. W. Maynor, and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, pp. 2105, 2001.
- 17) A. Meister, M. Liley, J. Brugger, R. Pugin, and H. Heinzelmann, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp. 6260, 2004.
- 18) A. P. Fang, E. Dujardin, and T. Ondarc, *Nano Lett.*, Vol. 6, pp. 2368, 2006.
- 19) K. Kaisei, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada, *Ultramicroscopy*, Vol. 110, pp. 733, 2010.
- 20) K. Kaisei, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 06GH02, 2010.
- 21) S. W. Hang, C. Nakamura, I. Obataya, N. Nakamura, and J. Miyake, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 332, pp. 633, 2005.
- 22) S. W. Hang, C. Nakamura, I. Obataya, N. Nakamura, and J. Miyake, *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 20, pp. 2120, 2005.
- 23) C. M. Cuerrier, R. Lebel, and M. Grand bois, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 355, pp. 632, 2007.

- 24) M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai, *Phys. Rev. B.*, Vol. 78, pp. 201405, 2008.
- 25) R. Wiesendanger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 94, pp. 12749, 1997.
- 26) J. Hu, Y. Zhang, B. Li, H. B. Gao, U. Hartmann, and M. Q. Li, *Surf. Interface. Anal.*, Vol. 36, pp. 124, 2004.
- 27) F. Iwata, K. Ohara, Y. Ishizu, H. Aoyama, and T. Ushiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, pp. 6181, 2008.
- 28) F. Iwata, Y. Sumiya, S. Nagami, and A. Sasaki, *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 422, 2004.
- 29) F. Iwata, Y. Sumiya, and A. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 4482, 2004.
- 30) F. Iwata, Y. Sumiya, S. Nagami, and A. Sasaki, *Nanotechnology*, Vol. 18, pp. 105301, 2007.
- 31) P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. A. C. Gould, and C. B. Prater, *Science*, Vol. 243, pp. 641, 1989.
- 32) K. T. Rodolfa, A. Bruckbauer, D. Zhou, Y. E. Korchev, and D. Klenerman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 44, pp. 6854, 2005.
- 33) 株式会社サンキョウメディック製品カタログ
- 34) 株式会社日本医科器械製作所カタログ
- 35) E. Mirowski, J. Moreland, A. Zhang, and S. E. Russek, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, pp. 243901, 2005.
- 36) M. Barbic, J. J. Mock, A. P. Gray and S. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 1897, 2001.
- 37) 伊東聡, 岩田太, 中尾秀信, 七里元晴, 精密工学会誌, Vol. 76, pp. 64, 2010.
- 38) 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋, 実戦 ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光, 裳華房
- 39) G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, pp. 1045, 1988.
- 40) T. Sulchek, G.G. Yaralioglu, C.F. Quate, and S.C. Minne, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 73, pp. 2928, 2002.
- 41) M. H. Whangbo, S.N. Magonov, and H. Bengel, *Probe Microsc.*, Vol. 1, pp. 23, 1997.
- 42) 山田啓文, *J. Vac. Soc. Jpn.* (真空), Vol. 49, pp. 667, 2006.
- 43) T. R. Rodriguez and Ricardo Garcia, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp. 4821, 2003.
- 44) D. J. Lockhart and E. A. Winzeler, *Nature*, Vol. 405, pp. 827, 2000.
- 45) D. S. Wilson and S. Nock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 42, pp. 494, 2003.
- 46) G. MacBeath and S. L. Schreiber, *Science*, Vol. 289, pp. 1760, 2000.
- 47) N. C. Seeman, *Nature*, Vol. 421, pp. 427, 2003.
- 48) 小久見善八, 電気化学, オーム社
- 49) 米山弘, 電気化学, 大日本図書株式会社
- 50) S. Ito, T. Keino, and F. Iwata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 08LB16, 2010.
- 51) L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 3527, 1999.

- 52) E. Betzig, P. L. Finn and J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60, pp. 2484, 1992.
- 53) R. Micheletto, K. Nakajima, M. Geisler, M. Hara, and W. Knoll, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 144, pp. 514, 1999.
- 54) W. Plieth, H. Dietz, G. Sandmann, A. Meixner, M. Weber, P. Moyer, and J. Schmidt, *Electrochim. Acta*, Vol. 44, pp. 3659, 1999.
- 55) R. Brunner, M. E. Kosal, K. S. Suslick, R. Lamche, O. Marti, and J. O. White, *Ultramicroscopy*, Vol. 84, pp. 149, 2001.
- 56) M. Futamata and A. Bruckbauer, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 341, pp. 425, 2001.
- 57) G. Y. Shang, W. H. Qiao, F. H. Lie, J. F. Angiboust, M. Troyon, and M. Manfait, *Ultramicroscopy*, Vol. 105, pp. 324, 2005.
- 58) A. Crottini, J.L. Staehli, B. Deveaud, X.L. Wang, and M. Ogura, *Ultramicroscopy*, Vol. 90, pp. 97, 2002.
- 59) P. Muhlschlegel, J. Toquant, D. W.Pohl, and B. Hecht, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 77, pp. 016105, 2006.
- 60) M. A. D. Roby and G. C. Wetsel, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp. 3689, 1996.
- 61) A. S. Paulo and R. Garcia, *Phys. Rev. B.*, Vol. 64, pp. 193411, 2001.
- 62) F. J. Giessibla, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, pp. 1470, 2000.
- 63) R. D. Jaggi, A. F. Obregon, P. Studerus, K. Ensslin, *Appl. Phys Lett.*, Vol. 79, pp. 135, 2001.
- 64) W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surf. Sci.*, Vol. 62, pp. 267, 1977.
- 65) A. Kaminska, H. Kaczmarek, and J. Kowalonek, *Eur. Polym. J.*, Vol. 38, pp. 1915, 2002.
- 66) D. Haefliger, M. Muenchinger, G. Schitter, and A. Stemmer, *Sens. Actuators A*, Vol. 103, pp. 353, 2003.
- 67) A. Sikora, T. Gotszalk, and R. Szeloch, *Microelectron. Eng.*, Vol. 84, pp. 542, 2007.
- 68) A. Sasaki, F. Iwata, A. Katsumata, and J. Fujiyasu, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 68, pp. 1296, 1997.
- 69) S. Gangopadhyay, A.K. Kar, S.K. Ray, and B.K. Mathur, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 156, pp. 183, 2000.
- 70) M. E. T. Molaes, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter, *Adv. Mater.*, Vol. 13, pp. 62, 2001.
- 71) W. Li, A. Virtanen, and M. Penner, *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, pp. 6529, 1992.
- 72) D. M. Kolb, R. Ullmann, and T. Will, *Science*, Vol. 275, pp. 1097, 1997.
- 73) D. M. Kolb and F. C. Simeone, *Electrochim. A.*, Vol. 50, pp. 2989, 2005.
- 74) H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, Vol. 14, pp. 1223, 1996.
- 75) W. C. Moon, T. Yoshinobu, and H. Iwasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 4754, 2002.
- 76) A. Bruckbauer, L. Ying, A. M. Rothery, D. Zhou, A. I. Shevchuk, C. Abell, Y. E. Korchev, and D. Klenerman, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp. 8811, 2002.

- 77) A. Bruckbauer, D. Zhou, L. Ying, Y. E. Korchev, C. Abell, and D. Klenerman, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, pp. 9835, 2003.
- 78) S. Ito and F. Iwata, *Jpn. J. Appl. Phys.* (掲載決定)
- 79) M. Antognozzi, A. D. L. Humphris, and M. J. Miles, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, pp. 300, 2001.
- 80) D. Sarid, "Scanning Force Microscopy", Oxford University Press, 1994.
- 81) G. M. King, J. S. Lamb, and G. Nunes, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 1712, 2001.
- 82) F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, and J. Mannhart, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 140, pp. 352, 1999.
- 83) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, Vol. 69, pp. 668, 1991.
- 84) K. Umeda, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, K. Matsushige, and H. Yamada, *Appl. Phys. Express.*, Vol. 3, pp. 065205, 2010.
- 85) F. J. Giessibl, *Phys. Rev. B.*, Vol. 56, pp. 16010, 1997.
- 86) F. J. Giessibl and H. Bielefeldt, *Phys. Rev. B.*, Vol. 61, pp. 9968, 2000.
- 87) F. Iwata, M. Kaji, A. Suzuki, S. Ito, and H. Nakao, *Nanotechnology*, Vol. 20, pp. 235303, 2009.
- 88) L. Kremser, D. Blaas and E. Kenndler : *Electrophoresis*, Vol. 25, pp. 2282, 2004
- 89) C. R. Cabrera and P. Yager, *Electrophoresis*, Vol. 22, pp. 355, 2001.
- 90) M. P. Hughes, *Electrophoresis*, Vol. 23, pp. 2569, 2002.
- 91) R. Pethig, M. S. Talary and R. S. Lee, *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.*, Vol. 22, pp. 43, 2003.
- 92) H. Morgan, N. G. Green, M. P. Hughes, W. Monaghan and T. C. Tan, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 7, pp. 65, 1997.
- 93) H. M. Hertz, *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, pp. 4845, 1995.
- 94) J. O. Kessler, *Nature*, Vol. 313, pp. 218, 1985.
- 95) A. Ashkin, *Phys Rev. Lett.*, Vol. 24, pp. 156, 1970.
- 96) A. Ashkin, J. M. Dziedzic and T. Yamane, *Nature*, Vol. 330, pp. 769, 1987.
- 97) V. Bingelyte, J. Leach, J. Courtial and M. J. Padgett, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp. 829, 2003.
- 98) D. McGloin, G. C. Spalding, H. Melville, W. Sibbett and K. Dholakia, *Opt. Commun.*, Vol. 225, pp. 215, 2003.
- 99) C. T. Lim, M. Dao, S. Suresh, C. H. Sow, and K. T. Chew, *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 1837, 2004.
- 100) X. Liu, H. Wang, Y. Li, Y. Tang, Y. Liu, X. Hu, P. Jia, K. Ying, Q. Feng, J. Guan, C. Jin, L. Zhang, L. Lou, Z. Zhou, and B. Han, *Journal of Biotechnology*, Vol. 109, pp. 217, 2004.
- 101) G. J. L. Wuite, R. J. Davenport, A. Rappaport, and C. Bustamante, *Biophys. J.*, Vol. 79, pp. 1155, 2000.
- 102) P. P. Calmettes and M. W. Berns, *Biophysics*. Vol. 80, pp. 7197, 1983.
- 103) K. C. Neuman, E. H. Chadd, G. F. Liou, K. Bergman, and S. M. Block, *Biophys. J.*, Vol. 77, pp. 2856, 1999.

- 104) H. Lee, A. M. Purdon, and R. M. Westervelt, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp. 1063, 2004.
- 105) C. Gosse and V. Croquette, *Biophys. J.*, Vol. 82, pp. 3314, 2002.
- 106) O. S. Gabrielsen, E. Homes, L. Korsnes, A. Ruet, and T. B. Oyen, *Nucl. Acids. Res.*, Vol. 15, pp. 6253, 1989.
- 107) T. Hultman, S. Stah, E. Homes, and M. Uhlen, *Nucl. Acids. Res.*, Vol. 17, pp. 4937, 1989.
- 108) C. S. Lee, H. Lee, and R. M. Westervelt, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 3308, 2001.
- 109) A. Rida, V. Fernandez, and M. A. M. Gijs, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 2398, 2003.
- 110) W. H. Hayt 著, 山中惣之助, 宇佐美興一, 岡本孝太郎 翻訳, 工学系の基礎電磁気学, 朝倉書店
- 111) S. Ito, K. Ito, and F. Iwata, *Int. J. Nanomanufact.* (掲載決定)
- 112) 桜井良文, 現代磁気工学, オーム社
- 113) D. M. Hopstock, *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 59, pp. 45, 2000.
- 114) Y. Inouye, S. Shoji, H. Furukawa, O. Nakamura, and S. Kawata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. L684, 1998.
- 115) H. Nakao, M. Gad, S. Sugiyama, K. Otobe, and T. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 125, pp. 7162, 2003.

謝辞

本研究を遂行するに際し、ご指導およびご鞭撻を賜りました、静岡大学工学部 機械工学科 岩田太教授に心より感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、ご指導およびご助言を賜りました、静岡大学 創造科学技術大学院創造科学技術研究部 近藤淳教授、工学部機械工学科 川田善正教授、電子工学研究所 村上健司准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、DNA 試料をご提供いただいた独立行政法人 物質・材料研究機構 中尾秀信博士に心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、染色体試料をご提供いただいた株式会社 生体分子計測研究所 七里元晴博士に心より感謝いたします。

生体試料を用いた研究全般にご助言を賜りました独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 曲山幸生博士、杉山滋博士に心より感謝します。

ナノピペットを用いた堆積加工法の開発にご協力いただいた慶野拓也氏に深く感謝します。

磁気マニピュレータの開発にご協力いただいた伊藤健次氏に深く感謝します。

最後に、本研究を遂行するにあたりさまざまな面からご支援いただいた岩田研究室の皆様に心より感謝いたします。

業績目録

A. 学位論文申請資格に関わる論文

- 1) **So Ito**, Kenji Ito, and Futoshi Iwata, “Probe type micro magnetic manipulator utilizing localized magnetic field with closed loop magnetic path”, *International Journal of Nanomanufacturing*, (掲載決定).
- 2) **So Ito** and Futoshi Iwata, “Nanometer-scale Deposition of Metal Plating Using a Nanopipette Probe in Liquid Condition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, No. 8, 2011, pp. 08LB15(6p).
- 3) **So Ito**, Takuya Keino, and Futoshi Iwata, “Volume Control of Metal-Plating Deposition Using a Nanopipette Probe by Controlling Electric Charge”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, No. 8, 2010, pp. 08L16(5p).
- 4) **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*, Vol. 76, No. 1, 2010, pp. 64-68.

B. その他の論文

- 1) Futoshi Iwata, Masayuki Kaji, Atsushi Suzuki, **So Ito**, and Hidenobu Nakao, “Local electrophoresis deposition of nanomaterials assisted by a laser trapping technique”, *Nanotechnology*, Vol. 20, 2009, pp. 235303 (6p).

C. 国際会議・国内会議における発表

国際会議

- 1) **So Ito**, Koji Yamazaki, and Futoshi Iwata, “Measurement and Deposition of Nanometer-scale Cu dot Using an Atomic Force Microscope with a Nanopipette Probe in Liquid Condition”, *7th International Symposium of Precision Engineering Measurement and Instrumentation*, Aug. 7-11, Lijiang, Yunnan, China, 2011, F-MCM-001. (Oral)
- 2) **So Ito**, Koji Yamazaki, and Futoshi Iwata, “Development of Nanometer-scale Deposition Technique Using a Nanopipette Probe in Liquid Condition”, *The 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy*, Dec. 9-11, Atagawa, Japan, 2010, S4-16, pp. 53. (Poster)
- 3) **So Ito** and Futoshi Iwata, “Volume Control Technique of Nano Metal Plating Using a Precisely Positioned Nanopipette Probe”, *The 4th International Conference on Positioning Technology 2010*, Nov. 24-26, Busan, Korea, 2010, B1-4, pp.117-118. (Oral)
- 4) Futoshi Iwata, Hideyuki Kou, Yuya Mizuguchi, **So Ito**, and Hisayuki Aoyama, “Compact Manipulator Based on an Atomic Force Microscope for Multi-probe Operation”, *Proceedings of The Twenty-fifth Annual Meeting of The American Society for Precision Engineering*, Oct. 31 – Nov. 4, Atlanta, GA USA, 2010, Session V Design of Precision Machines I. (Oral)

- 5) **So Ito** and Futoshi Iwata, “Counting of Electric Charge for Control of Local Metal Plating Using a Scanning Nanopipette Probe Microscope”, *The 10th International Symposium on Measurement and Quality Control*, Sep. 5-9, Osaka, Japan, 2010, C2-098. (Oral)
- 6) **So Ito** and Futoshi Iwata, “Local Metal Deposition Using a Scanning Nanopipette Microscope by Constant Charge Control”, *The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference*, May. 10-12, Sapporo, Japan, 2010, MoP-31, pp. 93. (Poster)
- 7) **So Ito**, Takuya Keino, and Futoshi 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*, Dec. 10-12, Atagawa, Japan, 2009, S4-13, pp. 52. (Poster)
- 8) **So Ito**, Takuya Keino, Masahiro Kani, Koki Okada, and Futoshi Iwata, “Fabrication of nanometer-scale metal dots using a scanning nano-pipette probe microscope with an electric charge control”, *3rd International Conference of Asia Society for Precision Engineering and Nanotechnology*, Nov. 11-13, Kokura, Japan, 2009, 2A2-3. (Oral)
- 9) Toru Fukada, Kenji Ito, **So Ito**, Akira Sasaki, and Futoshi Iwata, “Development of micro magnetic manipulator utilizing looped magnetic field”, *The 3rd International Conference on Positioning Technology 2008*, Nov. 26-28, Hamamatsu, Japan, 2008, Japan, PPS7. (Poster)
- 10) **So Ito** and Futoshi Iwata, “Micro Magnetic Manipulator using micro-electronic probe”, *The 1st International Conference on Positioning Technology 2004*, Jun. 9-11, Hamamatsu, Japan, 2004, AP-8, pp. 129-130. (Oral)

国内会議(口頭発表, 査読無し)

- 1) **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”, 第72回応用物理学会学術講演会, 8月29日～9月2日, 山形, 2011, 31a-ZC-3, pp. 06-321.
- 2) **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年春季第58回応用物理学会関係連合講演会, 3月24～27日, 神奈川, 2011, 26p-BR-3, pp. 06-313.
- 3) **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学術講演会, 9月27～29日, 名古屋, 2010, A19, pp. 25-26.
- 4) **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学術講演会, 9月10～12日, 神戸, 2009, K62, pp. 811-812.
- 5) **伊東聡**, 山本龍二, 岩田太, 佐々木彰, “レーザマニピュレーションと界面相互作用を用いた微粒子の基板固定方法の開発”, 2006年度精密工学会春季大会学術講演会, 3月15～17日, 野田, 2006, L37, pp. 939-940.
- 6) **伊東聡**, 岩田太, 佐々木彰, “マイクロマグネティックマニピュレータの

開発と磁気微粒子の非接触操作”，2004年度精密工学会秋季大会学術講演会，9月15～17日，島根，2004, L16, pp. 901-902.

国内会議(ポスター発表，査読無し)

- 1) 伊東聡，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音叉型水晶振動子を用いたFM-AFMの開発と堆積加工法の開発”，応用物理学会(有機分子・バイオエレクトロニクス分科会) 有機バイオ表面界面研究会・2011，9月9日，千葉，2011, P-12.
- 2) 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学術講演会ポスターセッション，9月27～29日，名古屋，2010, pp. 25-26.
- 3) 伊東聡，山崎晃資，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”，第71回応用物理学会学術講演会，9月14～17日，長崎，2010, 16a-P9-25, pp. 06-319.
- 4) 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，9月3日，千葉，2010, A-9, pp. 5.
- 5) 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学術講演会ポスターセッション，9月10～12日，神戸，2009, pp. 811-812.

D. 表彰

- 1) 2010年度精密工学会秋季大会学術講演会 ベストポスタープレゼンテーション賞、「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9月
- 2) 2009年度精密工学会秋季大会学術講演会 ベストポスタープレゼンテーション賞、「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9月
- 3) 2004年度精密工学会秋季大会学術講演会 ベストプレゼンテーション賞、「マイクロマグネティックマニピュレータの開発と磁気微粒子の非接触操作」、2004年9月