

(続紙1)

京都大学	博士（工学）	氏名	改 正 清 広
論文題目	プリンタブルエレクトロニクスに向けた 走査プローブ顕微鏡応用ナノスケール液滴堆積技術に関する研究		
（論文内容の要旨） 本論文は、走査プローブ顕微鏡（SPM）を応用したナノスケール液滴作製技術の開発に関する研究として、液滴作製技術とその応用をまとめたものであり、6章からなっている。 第1章は序論である。プリンタブルエレクトロニクスのデバイス製造技術における印刷技術の重要性について指摘し、特にインクジェットプリンティング(IJP)技術の応用可能性について述べている。この IJP 技術は生化学センサーに用いられる液滴アレイの微細化の進展にも寄与することも指摘している。次に、マイクロ/ナノスケール液滴の局所堆積に関して原子間力顕微鏡（AFM）を用いた液滴堆積技術について概観し、微少液滴の堆積に関する研究については堆積された液滴そのものの蒸発特性なども研究対象として注目されている点について指摘している。最後に、従来技術であるコンタクトモード AFM による液滴堆積技術の課題について述べた上で、本論文の研究目的について説明している。 第2章では本論文の理論的内容について説明を行っている。まず、SPM のひとつであるダイナミックモード AFM の動作原理について解説した後、これをベースとした接触電位差測定法であるケルビンプローブ AFM の動作原理について説明している。次に、固体表面での液滴の形成機構について述べた後、特異的な液滴の振る舞いに加えて、そのような液滴を堆積するための液滴堆積技術と観察技術について、後述の第4章および第5章における液滴堆積の結果を考察するために AFM を用いた三種類の液滴堆積技術の堆積メカニズムについて説明を行っている。最後に、堆積された微少液滴の形状観察におけるダイナミックモード AFM の優位性について記述している。 第3章では本研究で開発したナノスケール液滴作製技術について説明している。ガラスキャピラリーを用いて AFM カンチレバーの背面に装填された溶液は、カンチレバー背面の金属コーティングと導電性基板間に加えられた電圧パルスによって、集束イオンビーム装置を用いて開けられた探針近傍部の開口を通して、液滴として基板上に堆積される。したがって、第3章では本技術の具体的内容として、集束イオンビーム加工装置を用いた液滴堆積用カンチレバーの作製方法、導電性基板の作製方法、カンチレバーへの液滴の装填方法、堆積位置や印加電圧の制御方法、液滴の堆積および観察環境などについて述べている。			

第4章ではイオン液体を用いたナノスケール液滴堆積の結果について説明している。まず、本堆積技術に用いる試料溶液に求められる要件とともに、試料溶液となったイオン液体について説明している。続いて、直流単一パルスを用いた液滴の単一箇所堆積および複数箇所同時堆積の結果について述べ、その堆積メカニズムについて考察している。さらに振幅変調方式および周波数変調方式 AFM の液滴の形状観察に関する比較を行い、周波数変調方式 AFM では安定して液滴観察が可能であることを確認するとともに、振幅変調方式 AFM による液滴観察では形状観察することによって隣接する複数の液滴が凝集することを確認している。それらの結果を踏まえ、液滴を密にアレイ状に堆積することにより薄膜が作製できることを明らかにし、単層および多層薄膜の作製を行っている。これらは一層の膜厚が 4 nm の薄膜が単層または多層になっているものであることが示唆されたが、このような薄膜が形成されるのは単一パルスあたりの堆積量と加えた電場が強く影響を与えていると結論づけている。さらに、交流電圧パルスを用いてヨクトリットルオーダーの極微量液滴の堆積に成功した内容についても説明している。

第5章では機能性物質を含むグリセリン溶液を用いたナノスケール液滴堆積の結果について説明している。第3章、第4章で開発したナノスケール液滴堆積技術を一般的な有機溶媒であるグリセリンに適用し、生化学試料であり、カーボンナノチューブの生成触媒金属としての応用が期待されているフェリチン分子を含むグリセリン溶液の堆積を試みている。一方、溶媒であるグリセリンの蒸発はダイナミックモード動作に大きな影響を与えるだけでなく、分散溶液の溶質を凝集させる。そこで、溶媒蒸発の防止策を検討し、その有効性を実証している。この溶媒蒸発防止策を施した状態で、電解質と Au コロイドを含むグリセリン溶液の液滴堆積を試みている。ここで Au コロイドの堆積は表面プラズモン効果を利用した生化学センサーや線幅がマイクロメートル以下の金属配線の作製を考慮している。Au コロイドグリセリン溶液を用いた液滴の局所堆積は堆積された液滴の表面形状像から Au コロイドの堆積に成功したと判断している。

第6章は本論文の内容を総括し、今後の課題について述べている。本論文では、プリンタブルエレクトロニクスのデバイス製造技術としてナノスケール液滴堆積技術を用いた金属コロイドの局所堆積に取り組んだが、被堆積試料基板は Pt 薄膜であり、実用可能性について検討すれば、絶縁性基板への堆積が強く求められる点について指摘している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、プリントブルエレクトロニクスの基盤技術として金属ナノ微粒子や有機半導体などの機能性物質を用いた局所堆積技術の確立を目指したもので、ダイナミックモード原子間力顕微鏡(AFM)を用いた新規微少液滴堆積技術の提案とその実験結果を記したものである。本論文により得られた研究成果は以下の通りである。

1. 集束イオンビーム加工装置を用いて AFM 探針部に開口を作製した上で、その開口付き探針を使用したダイナミックモード AFM により、新規のナノメートルスケール液滴の堆積技術を開発した。
2. 溶液としてグリーンケミストリーの分野において注目を集めているイオン液体を用い、zeptoliter から yoctoliter の極微量液滴を堆積した。さらに、振幅変調方式 AFM を用いて液滴の凝集過程を観察するとともに、周波数変調方式 AFM を用いて液滴の微細構造を安定的に観察した。一方、液滴の堆積密度を調整することにより、単層薄膜や多層薄膜を作製することが可能であることを初めて実証した。これは、本技術が MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスの潤滑膜作製プロセスなどに応用展開できることを示唆している。
3. 本技術を用いて多様な機能性物質を堆積するために、溶媒をイオン液体から一般的な有機溶媒であるグリセリンに変更することを試みた。しかし、この場合、試料溶媒の蒸発が生じる。このような蒸発は、ダイナミックモード AFM の安定動作を阻害するだけでなく、分散溶液中の溶質を凝集させる。このため、新規の溶媒蒸発抑制法を独自に発案し、この蒸発抑制法を用い、バイオセンサー等に使用される金コロイドを溶解したグリセリン溶液を対象にして、単一または数個の孤立した金コロイドの導電性基板上への局所堆積を実証した。

以上の内容により、本論文は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 7 月 30 日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。