

STM プラズモニック 探針作製の最適化に向けた交流電解研磨システムの構築

Optimization of STM Plasmonic Tip Fabrication via an AC Electrochemical Etching System

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 青野 明悟

1. 研究背景と目的

金属ナノ粒子に特定波長の光を照射すると、局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)が励起され、ナノ粒子近傍で局所的な光電場増強が生じる。LSPR は重要な研究対象であり、走査プローブ顕微鏡の分野では、LSPR を励起可能なプラズモニック探針を用いることで、光の回折限界を超えたナノスケール集光が実現されている。

これにより、探針増強ラマン散乱による単一分子観察⁽¹⁾や、単一分子の操作・反応制御⁽²⁾が報告されている。このような LSPR による原子・分子レベルの観察および制御には、探針先端形状および材料が重要となる。プラズモニック探針材料には金⁽³⁾が広く用いられており、交流電解研磨により先鋭な探針の作製が可能である。一方で、探針形状の再現性には課題が残されている。そこで本研究では、交流電解研磨法により、再現性良く高品質な金探針を作製可能なシステム構築を目的とした。具体的には、現行装置による金探針作製、評価を通じてシステムの課題を抽出し、それらを解決する新規システムの設計を行った。

2. 研究方法

本実験では、まず現行装置を用いて金探針の作製を行った。電解液として、25%塩酸とエタノールを混合比 7:5 で調整した溶液を用いた。電極には、線径 0.3 mm の金ワイヤおよび線径 0.3 mm、直径 15 mm のタングステンリングを使用した。金ワイヤはリング中央において、浸漬量 2 mm および 1 mm の 2 条件で配置した。しきい値電流は 10 mA および 20 mA に設定し、交流電圧 2.5V を印加して電流の時間変化を測定した。作製した探針の先端形状は、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、得られた像から先端の曲率半径 r および先端角 θ を算出することで形状評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 金探針の評価

図 1(a)-(c)に、浸漬量を 1 mm および 2 mm、しきい値電流を 20 mA、10 mA で作製した金探針の SEM 像を示す。浸漬量 1 mm [図 1(a)]では明確な探針形状は得られなかったが、2 mm [図 1(b), (c)]では先鋭な探針形状が形成され、特にしきい値電流 10 mA の条件[図 1(c)]でより先鋭な形状が得られた。ただし、いずれの条件においても探針表面には凸凹構造が観察された。SEM 像から算出した先端曲率半径 r および先端角 θ は、図 1(b)で $r = 81 \text{ nm}$ 、 $\theta = 13^\circ$ 、図 1(c)で $r = 27 \text{ nm}$ 、 $\theta = 7^\circ$ であった。図 1(d)に研磨中の電流時間変化を示す。浸漬量 1 mm では、電流は初期に 70 mA まで立ち上がった後に減少し、248 s で研磨が終了した。一方、浸漬量 2 mm では電流が最大で約 140 mA まで立ち上がり、研磨終了時間は、しきい値電流 20 mA では 337 s、10 mA では 328 s であった。

3.2 電解研磨過程と作製条件の検討

先行研究⁽⁴⁾では、金の交流電解研磨過程において、リング電極近傍への電場集中により局所的なくびれが形成され、そ

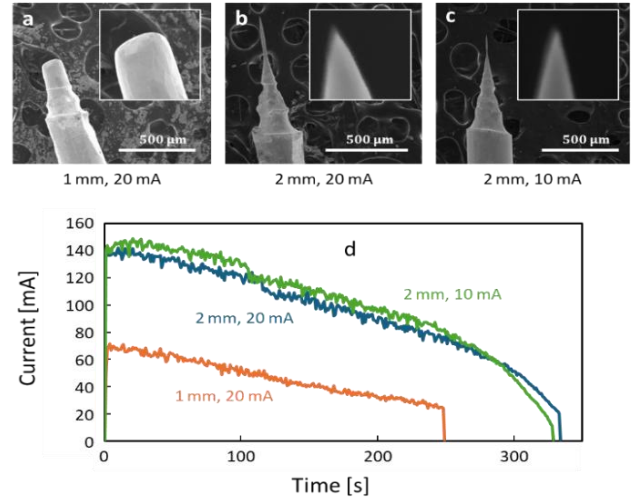


Fig. 1 SEM images of Au tips under different etching conditions and corresponding etching current-time profiles.

の後、下側の金ワイヤが自重で脱落することで探針形状が得られると考察されている。本実験では、浸漬量 1 mm の場合には明確な探針形状が得られなかったのに対し、浸漬量が 2 mm の場合には先端が細長い形状が形成された。浸漬量 2 mm において先端が細長い原因は、くびれ形成後も下側ワイヤが脱落せず、探針先端が引き延ばされた状態で残存した可能性が考えられる。これは下側ワイヤに作用する自重より浮力の影響が相対的に大きく、脱落に必要な質量が確保されなかったと解釈できる。また、曲率半径および先端角の評価結果から、しきい値電流 10 mA とした条件において、より先鋭な探針が得られる傾向が確認された。このことから、電流条件が探針形状に大きく寄与していることが示唆される。

3.3 現行システムの課題と新規システムの設計指針

現行の電解研磨装置にはいくつかの課題が明らかとなった。まず、電解液に塩酸を用いているため、装置の一部に腐食や錆が確認された。このため新規システムでは、耐酸性材料の採用が不可欠である。また、現行装置では、制御パラメータが、浸漬量、しきい値電流、印加電圧に限定されている。特に、浸漬量は位置の微調整が困難であるため、研磨条件の最適化が困難であり、再現性の高い探針作製には制約があった。そこで、新規システムで任意電圧波形を制御可能な電源と高精度な位置制御機構を導入し、多様かつ精密な研磨条件の検討を可能にする設計を指針とした。

4. 新規交流電解研磨システムの設計

4.1 新規装置本体の設計・構築

現行の電界研磨装置で認められた課題を踏まえ、新たに電解研磨システムの設計を行った。図 2 に装置本体の設計図および構築した装置の外観を示す。新規装置では、酸性環境下

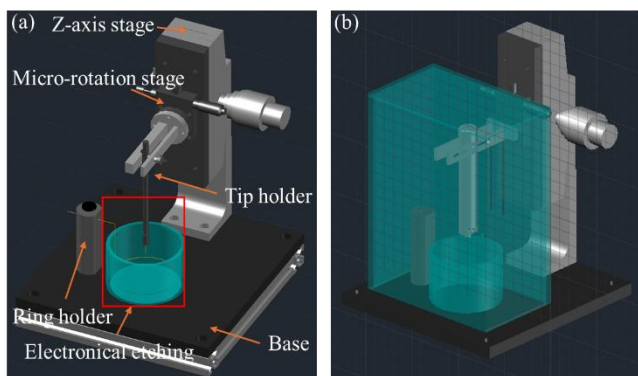


Fig. 2 Design of the newly developed AC electrochemical etching system. (a) Three-dimensional CAD model of the apparatus; the red box indicates the electrochemical etching region. (b) Schematic view with a protective cover.

での長期的な安定動作を確保するため、装置の土台およびリング固定具には耐塩酸性を有する ABS 樹脂を採用した。一方、探針固定具には導電性を考慮してピンバイスを用い、その固定部には ABS 樹脂を使用することで導電性と耐塩酸性の両立を図った。また、探針の浸漬量を高精度に制御するため、z 軸ステージには 0.1 mm 単位での位置制御が可能な機構を導入した。さらに、微動回転ステージを組み合わせることで、探針の角度調整も可能とし、浸漬量および姿勢を含めた精密な位置制御を実現した。加えて、電解研磨中に発生する電解液の飛沫から周辺機器を保護するため、図 2(b)に示すカバー構造を考案した。このカバーは内部を主として耐塩酸性材料で構成し、劇薬の飛散防止と装置全体の安全性向上を両立する設計とした。

4.2 コントローラの設計と動作確認

図 3 に、設計した電解研磨装置の電圧制御系の構成を示す。金探針作製における実験結果から、探針表面に観察された凹凸構造は、電解反応に伴う気泡発生によって電解液が攪乱され、局所的に電流密度が変化した結果、研磨が不均一に進行したことが一因と考えられる。このことから、精密かつ再現性の高い研磨を実現するためには、従来の電圧一定型ではなく、電流を所望の値に維持する電流制御型が有効であると考えられる。そこで本研究では LabVIEW を用い、電解研磨中に測定した電流値をフィードバック信号として印加電圧を制御する電流フィードバック型の電圧制御システムを設計した。本システムでは、定電圧モードと定電流モードの切り替えが可能な構成とし、定電流モードにおいては PID 制御と目標電流を設定することで、検出電流を目標電流に追従させる制御プログラムを作成した。PID 制御の動作確認では、研磨進行に伴い抵抗値が時間とともに上昇する状況を模擬したモデルを作成し、まず定電圧モードにおいて動作確認を行

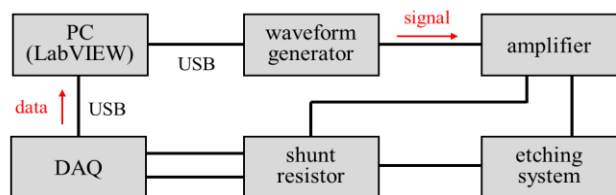


Fig. 3 Block diagram of the current-feedback voltage control system for electrochemical polishing.

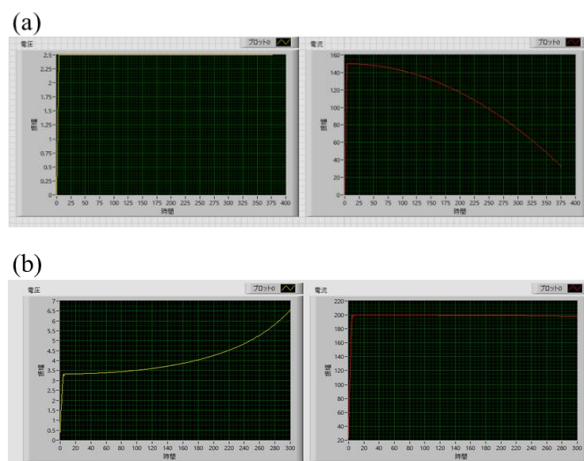


Fig. 4 Verification of the current-feedback control program using a simulated polishing model: (a) constant-voltage mode, (b) constant-current mode.

った。図 4 にコントローラの動作確認画面を示す。図 4(a)に示すように、電流の時間変化は図 1(d)に示した実験結果と同様の波形を示し、本モデルが電解研磨過程を適切に再現していることが確認された。

次に、同一のプログラムを用いて定電流モードでの動作確認を行った。目標電流を 200 mA、比例ゲインを $P = 0.01$ 、積分時間を $T_i = 0.01$ min に設定したところ、図 4(b)に示すように、電流は時間と共に目標値に追従し、ほぼ一定値に保たれた。一方で、電圧は、研磨の進行とともに上昇しており、定電流モードが適切に機能していることが確認された。今後は、本システムを用いることで、電解研磨過程における電流を安定して制御可能となり、その結果として、研磨の均一化および探針形状の再現性向上が期待される。

5. まとめ

本研究では、再現性の高い金探針作製を目的として交流電解研磨システムの設計を行った。まず、現行装置を用いた金探針作製および評価を通じて、装置および研磨プロセスに関する課題を整理した。これらの結果を踏まえ、耐酸性および安全性を考慮した装置構成に加え、電流制御および精密な位置制御が可能な交流電解研磨システムを設計した。今後は、本システムの構築後、研磨条件と探針形状の関係を系統的に検討することで、再現性および品質のさらなる向上を図る。

文献

- (1) D. Kuroski, Advances of tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) in electrochemistry, biochemistry, and surface science, *Vibrational Spectroscopy*, 91, 3 (2017).
- (2) X. Huang, X. Li, A. Chen, H. Gu, S. Li, T. Hou, S. Zhu, S. Yu, Y. Song, and J. Zhang, Electronic structure engineering of single atomic sites by plasmon-induced hot electrons for highly efficient and selective photocatalysis, *Nano Research*, 17, 6960 (2024).
- (3) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, and Y. Kim, Fabrication of Sharp Gold Tips by Three-Electrode Electrochemical Etching with High Controllability and Reproducibility, *The Journal of Physical Chemistry C*, 29, 16950 (2018).
- (4) 大町天生, “プラズマニック探針の形状評価と作製条件の最適化”, 高知工科大学(2024).