

マイクロコントローラを利用した金ナノ粒子誘電泳動の自動停止機構

浦江 哲也[†] 島田 宏[†]
水柿 義直^{†a)} (正員)

Microcontroller-Based Automatic Shut-Off System for Dielectrophoretic Assembly of Gold Nanoparticle Arrays

Tetsuya URAE[†], Hiroshi SHIMADA[†], Nonmembers,
and Yoshinao MIZUGAKI^{†a)}, Member

[†] 電気通信大学大学院情報理工学研究所, 調布市

Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications (UEC Tokyo), 1-5-1 Chofugaoka, Chofu-shi, 182-8585 Japan

a) E-mail: y.mizugaki@uec.ac.jp

DOI:10.14923/translej.2022JCF6001

あらまし 誘電泳動法により微小電極ギャップ内に金ナノ粒子配列を形成することで単一電子素子を実現できるが、形成に要する時間は一定ではない。我々は、金ナノ粒子配列形成に伴う電極間インピーダンスの減少を検知して誘電泳動電圧印加を停止する誘電泳動自動停止システムを構築した。

キーワード インピーダンス測定, 電界整列, 金コロイド溶液, 単一電子帯電効果

1. まえがき

Schönenberger らの報告 [1] 以降, 金ナノ粒子を島電極とする単一電子素子が数多く研究されてきた。微小電極ギャップ内に金ナノ粒子配列を形成する方法の一つに, 誘電泳動法がある [2]~[9]。我々は誘電泳動法による金ナノ粒子配列形成に取り組んできたが [10], 形成過程には確率的な側面があり, 誘電泳動に使用する交流印加電圧の周波数, 振幅, 印加時間を固定しても, 同一の結果は得られない [11]。特に, 金ナノ粒子配列形成に適切な誘電泳動時間は大きくばらつき, 金ナノ粒子の集合が見られない事態や, 逆に長すぎて過電流破壊が発生する事態にしばしば遭遇する。

電極間に金ナノ粒子配列が形成されると, それが新たな電流経路となり, 電極間のインピーダンスが低下する。よって, 誘電泳動中の電極間インピーダンスの大きさ (以下 $|Z|$) をモニターすることにより, 金ナノ粒子配列形成状況の把握, 更には形成工程の制御に用いることができる。本研究では, 誘電泳動実施中の $|Z|$ をリアルタイムでモニターするとともに, $|Z|$ が設定基準 (Z_{stop}) 未滿に低下した際に電圧印加を停止する誘電泳動自動停止システムを構築した。

2. 誘電泳動自動停止システムの構成

自作制御ユニット, 誘電泳動の交流電源となるファンクションジェネレータ (FG), 及びプログラミング/表示用 PC からなる誘電泳動自動停止システムの構成を図 1 に示す。自作制御ユニットには, オペアンプ回路からなるアナログ回路とマイクロコントローラ (マイコン) を主体としたデジタル回路が含まれる。マイコンには Microchip Technology 社製 dsPIC33EP256GP502 [12] を用いた。電極ギャップ間にかかる交流電圧 V とグラウンドに流れる交流電流 I を, 全波整流及び平滑して直流化し, マイコン内蔵の AD 変換器 (10-bit, 1.1 Msps) で読み取ったのち, それらの値をマイコンにて除算して $|Z|$ を求める。また, マイコンから FG に対して振幅変調 (AM) 信号を送り, FG の出力振幅を制御する。なお, FG 出力の周波数と最大出力振幅は手で設定する。

動作フローの概略を図 2 に示す。FG 出力振幅の制御 (停止判定) は次の 3 通りとした。(i) 誘電泳動開始前の電極間 $|Z|$ を FG 出力 $amp_1\%$ にて計測し, その値が Z_{shrt} 未滿であった場合は電極間が短絡しているとみなし, FG 出力を停止する (AM 信号を 0% にする)。(ii) 電極間 $|Z|$ が Z_{shrt} を上回った場合は, FG 出力を 100% として $|Z|$ を計測する。これを初期値 Z_{init} として, 誘電泳動を継続する。誘電泳動中の $|Z|$ が $(1 - \delta)Z_{init} (= Z_{stop})$ を下回った場合, 電極間に金ナノ粒子配列が形成されたとみなし, FG 出力を停止する。ここで $\delta (> 0)$ は判定基準とする減少率である。(iii) 誘電泳動開始から t_{end} の時間が経過した場合は, そのままでは金ナノ粒子配列が形成できないとみなし, FG 出力を停止する。

$|Z|$ の算出及び停止判定は, 速度を優先するため割り込み処理で行うようにプログラムした。あわせて, V と I の値を複数回取得後に平均化してから $|Z|$ を算

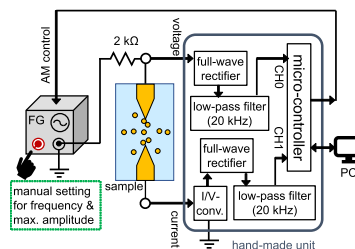


図 1 誘電泳動自動停止システムの構成
Fig. 1 Configuration of the dielectrophoresis (DEP) automatic stop system for assembling gold nanoparticles (GNPs).

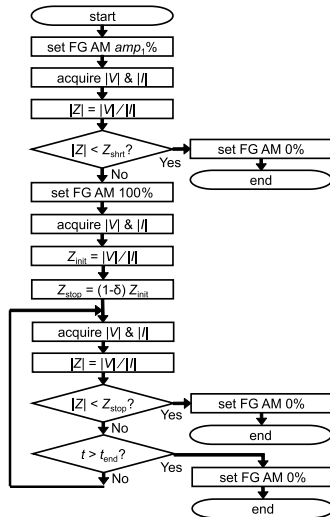


図2 誘電泳動自動停止システムの動作フローの概略
Fig. 2 Simplified operation flow of the DEP automatic stop system.

出する機能を付加した。割り込み処理のデータはマイコン内のバッファに格納し、自動停止後にバッファ内のデータをPCに送信することにした。更に、割り込み処理が行われていないタイミングにおいて、その時点での最新のデータのみをPCに送信し、PCにリアルタイム表示するようにした。

3. 自作制御ユニットでの $|Z|$ 計測間隔の評価

誘電泳動自動停止システムでは、自作制御ユニットでの $|Z|$ 計測の時間間隔が重要な性能評価指標の一つとなる。誘電泳動でのナノ粒子配列形成時間として、 $10\ \mu\text{m}$ 幅の電極間ギャップを直径 $150\ \text{nm}$ の金ナノ粒子配列で架橋するのに $4\ \text{ms}$ を要したとの報告[13]があり、 $|Z|$ 計測間隔は $1\ \text{ms}$ を十分下回る必要があるといえる。そこで、実際の試料の代わりに $20\ \text{k}\Omega$ の抵抗器を接続し、平均化測定回数を1回から128回まで変化させて、 $|Z|$ の計測値と計測間隔を調べた。なお、バッファのサイズは2000点とし、FGの最大出力振幅と周波数をそれぞれ $5.5\ \text{V}_{\text{pp}}$ と $100\ \text{kHz}$ に設定した。

図3に各平均化測定回数に対する $|Z|$ の計測値（エラーバーは標準偏差 σ ）と計測間隔を示す。平均化測定回数を増やすと $|Z|$ の標準偏差 σ が小さくなる一方、計測間隔は長くなる。そこで両者のバランスをとって16回平均を採用することとした。このときの計測間隔は $32.5\ \mu\text{s}$ であり、目安とした $1\ \text{ms}$ を大きく下回っている。また、標準偏差 σ は 0.15% であることから、誘電泳動停止基準とする減少率 δ は $\pm 3\sigma$ の幅である

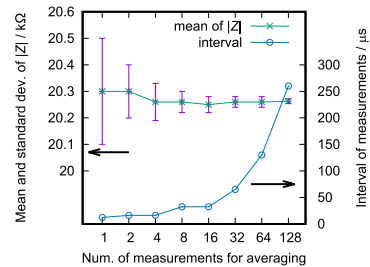


図3 自作制御ユニットでの平均回数と $|Z|$ 計測値及び計測間隔。試料の代わりに $20\ \text{k}\Omega$ の抵抗器を用いた。

Fig. 3 Measurement results of $|Z|$ values and intervals of acquisitions. A $20\ \text{k}\Omega$ resistor was used in place of a nanogap sample.

0.9% 以上に設定すれば計測のばらつきの影響をほぼ排除できる。

4. 誘電泳動自動停止システムを利用した金ナノ粒子配列形成

誘電泳動自動停止システムを利用して金ナノ粒子配列形成を試みた。実験では、まず酸化膜付きシリコン基板上に、電子線描画と斜め真空蒸着によって、幅 $200\ \text{nm}$ 程度のギャップをもつ2端子のニクロム/金電極を作製した。1度目と2度目の真空蒸着のニクロム/金の膜厚は、それぞれ $5/20\ \text{nm}$ と $5/45\ \text{nm}$ とした（ちなみに、乾燥状態での電極間の $|Z|$ は $100\ \text{kHz}$ にて約 $100\ \text{k}\Omega$ である）。続いて $5\ \text{mM}$ デカンジチオール(1,10-decanedithiol)溶液に18時間液浸して金電極表面をジチオールで修飾した。その後、粒径 $30\ \text{nm}$ の金ナノ粒子のコロイド溶液(クエン酸溶媒)を滴下し、誘電泳動自動停止システムを用いて金ナノ粒子の誘電泳動を行った。誘電泳動終了後は、直ちに試料を超純水に $30\ \text{s}$ 浸した後、更に新たな超純水に $1\ \text{min}$ 浸して金コロイド溶液を除去し、窒素ガンで乾燥させた。

図4はFGの周波数と最大出力振幅を $100\ \text{kHz}$ と $5.5\ \text{V}_{\text{pp}}$ に設定し、 $\delta = 3\%$ で誘電泳動を行ったときの自動停止直前のインピーダンスの変化の様子である。自動停止直前にて $|Z|$ は小さな増減を繰り返し、 Z_{stop} を下回ったところで自動停止した。

図5は電極間ギャップ近傍の走査電子顕微鏡写真であり、電極間に金ナノ粒子配列が形成されていることが分かる。また、この金ナノ粒子配列の室温での抵抗値は $3.1\ \text{G}\Omega$ であった。これは、我々の過去の研究において経験的に得た「単一電子帯電効果が発現する抵抗値の範囲($10\ \text{k}\Omega$ 以上、 $28\ \text{G}\Omega$ 以下)」[11]に収まっている。

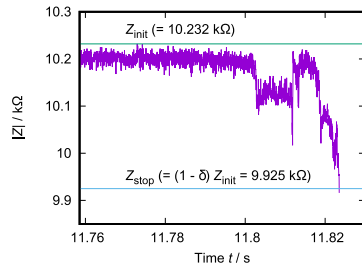


図4 金ナノ粒子の誘電泳動を実施した際の自動停止直前の $|Z|$ の変化の様子。 δ は 3% に設定した。

Fig. 4 Impedance transition acquired by the DEP automatic stop system. δ was set at 3%.

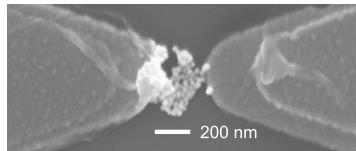


図5 電極ギャップ付近の走査電子顕微鏡像

Fig. 5 SEM image of GNPs assembled around the gap between two electrodes.

なお、この実験では、 $amp_1\%$ 、 Z_{shrt} 、 t_{end} をそれぞれ 25%、7 k Ω 、90 s に固定した。これらは、金ナノ粒子配列形成には不十分と思われる電圧振幅、コロイド溶液滴下直後の典型的な $|Z|$ が 100 kHz にて約 10 k Ω であること (図 4 参照) に基づいた短絡判定値、過去の研究における金ナノ粒子配列形成時間の最大値 (約 70 s) の 3 割増しの時間、として決めたものであるが、最適化されたものではなく、誘電泳動そのものの条件とあわせて、より適切な値を調査していく必要がある。

5. むすび

本研究では、誘電泳動時のインピーダンスの変化に着目して、マイコンを用いた誘電泳動自動停止システムを開発した。16 回平均時の $|Z|$ 計測時間間隔は 32.5 μ s、20 k Ω 抵抗体の $|Z|$ 計測値のばらつきは標準偏差で 0.15% であった。 $\delta = 3\%$ に設定した誘電泳動自動停止システムを用いて 30 nm 径の金ナノ粒子を 200 nm 程度の電極間ギャップに誘電泳動したところ、 $|Z|$ が Z_{stop} を下回ったとき自動停止した。走査電子顕微鏡像により金ナノ粒子配列形成が確認された。本システムは、誘電泳動工程の評価及び制御に有効なツールとなることが期待できる。

謝辞 電気通信大学の関係者、特に瀬賀直功氏と守屋雅隆博士の協力に感謝する。本研究の一部は JSPS 科研費 JP20H02201 の助成のもと行われた。

文 献

- [1] C. Schönenberger, H. van Houten, and H.C. Donkersloot, "Single-electron tunnelling observed at room temperature by scanning-tunnelling microscopy," *Europhys. Lett.*, vol.20, no.3, pp.249–254, Oct. 1992. DOI: 10.1209/0295-5075/20/3/010
- [2] I. Amlani, A.M. Rawlett, L.A. Nagahara, and R.K. Tsui, "An approach to transport measurements of electronic molecules," *Appl. Phys. Lett.*, vol.80, no.15, pp.2761–2763, April 2002. DOI: 10.1063/1.1469655
- [3] L. Zheng, S. Li, J.P. Brody, and P.J. Burke, "Manipulating nanoparticles in solution with electrically contacted nanotubes using dielectrophoresis," *Langmuir*, vol.20, no.20, pp 8612–8619, Sept. 2004. DOI: 10.1021/la049687h
- [4] S.O. Lumsdon and D.M. Scott, "Assembly of colloidal particles into microwires using an alternating electric field," *Langmuir*, vol.21, no.11, pp.4874–4880, May 2005. DOI: 10.1021/la0472697
- [5] R.J. Barsotti Jr., M.D. Vahey, R. Wartena, Y. Chiang, J. Voldman, and F. Stellacci, "Assembly of metal nanoparticles into nanogaps," *small*, vol.3, no.3, pp.488–499, March 2007. DOI: 10.1002/smll.200600334
- [6] S. Kumar, Y.-K. Seo, and G.-H. Kim, "Manipulation and trapping of semiconducting ZnO nanoparticles into nanogap electrodes by dielectrophoresis technique," *Appl. Phys. Lett.*, vol.94, no.15, 153104, April 2009. DOI: 10.1063/1.3118588
- [7] D. Cheon, S. Kumar, and G.-H. Kim, "Assembly of gold nanoparticles of different diameters between nanogap electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol.96, no.1, 013101, Jan. 2010. DOI: 10.1063/1.3280859
- [8] W. Liu, C. Wang, H. Ding, J. Shao, and Y. Ding, "AC electric field induced dielectrophoretic assembly behavior of gold nanoparticles in a wide frequency range," *Appl. Surf. Sci.*, vol.370, pp.184–192, May 2016. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.118
- [9] A. Barik, X. Chen, and S. Oh, "Ultralow-power electronic trapping of nanoparticles with sub-10 nm gold nanogap electrodes," *Nano Lett.*, vol.16, no.10, pp.6317–6324, Oct. 2016. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02690
- [10] M. Moribayashi, T. Yagai, M. Moriya, H. Shimada, A. Hirano-Iwata, F. Hirose, and Y. Mizugaki, "Single-electron charging effects observed in arrays of gold nanoparticles formed by dielectrophoresis between SAM-coated electrodes," *AIP Conf. Proc.*, vol.2067, 020019, Jan. 2019. DOI: 10.1063/1.5089452
- [11] Y. Mizugaki, M. Moribayashi, T. Yagai, M. Moriya, H. Shimada, A. Hirano-Iwata, and F. Hirose, "Dielectrophoretic assembly of gold nanoparticle arrays evaluated in terms of room-temperature resistance," *IEICE Trans. Electron.*, vol.E103-C, no.2, pp.62–65, Feb. 2020. DOI: 10.1587/transle.2019ECS6011
- [12] <https://www.microchip.com/en-us/product/dsPIC33EP256GP502#>, 参照 March 10, 2022.
- [13] T. Koshi, Y. Nakajima, and E. Iwase, "Voltage and current conditions for nanoparticle chain formation using dielectrophoresis," *Micro & Nano Lett.*, vol.12, no.8, pp.532–535, Aug. 2017. DOI: 10.1049/mnl.2017.0125

(2022 年 3 月 18 日受付, 5 月 23 日再受付,
6 月 9 日早期公開)