平成 21 年度『大阪大学工業会賞』受賞研究

量子ビーム装置へのイオン液体導入によるマイクロ・ナノ構造体 作製法の開発

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 上浩 井 重 物質機能化学コース 博士前期課程2年 桑畑研究室

【緒言】

イオン液体はアニオンとカチオンのみで構成される 常温で液体の有機塩であり、一般に不揮発性、不燃性、 イオン伝導性、熱的安定性など、多くの特異な特徴を 有している。図1に一般的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazoliumbis (trifluoromethanesu lfonyl) amide (BMI-TFSA) の構造式を示す。当研 究グループでは、イオン液体が不揮発性である点に着 目し、高真空下でナノスケールの観察が可能な電子顕 微鏡への導入や¹⁾、スパッタコーターを利用したナノ 材料の開発²⁾を行っている。これらの研究の過程で、 NaAuCl4 を溶解したイオン液体に電子ビームを照射 すると、照射部位に特異的に発生する二次電子によっ て、金イオンが還元・析出されて金微粒子が生成する ことを見出した**(図2)**⁴⁾。

電子ビームやイオンビームなどの量子ビーム技術 は、集束したビームの照射部位で活性種の発生を誘起 し、化学反応による高分子などの生成や分解を引き起 こす。高い真空度を必要とするため、一般には固体、





M⁺:金属カチオン M: 析出金属 図2 量子ビーム照射による二次電子発生と金属の還元析出メ カニズム

あるいは一部の昇華性ガスを用いてマイクロ・ナノレ ベルの加工が行われている。そこで、イオン液体を量 子ビーム装置に導入し、これまでは不可能であった液 体への量子ビームの照射を試みた。液体中に量子ビー ム照射を行うと、ビームの照射部位に化学反応が誘起 されると同時に、周囲から物質拡散によって反応種が 供給される。そのため、固体系では不可能な、物質の 成長反応などが誘起できると考えられる。

以上のことを踏まえ、本研究では、電子ビーム (EB) または集束イオンビーム (FIB) 装置にイオン液体を 導入した。高度に制御することにより、イオン液体中 での金属の還元析出による新規な金属パターンの構築 技術の開発を行った。さらに、重合性を持つイオン液 体に集束イオンビームを照射することで、イオン液体 の重合を誘起することによる、高分子パターンの構築 技術の開発を行った。

【実験】

イオンビームの照射による金のパターンの作製は、 以下の手順で行った。まず、NaAuCl4・2H2Oを0.1M、 Polyvinylpyrrolidone を 5wt % 含む BMI-TFSA 溶液 を調製した。次に、金と基板の吸着性を高める目的で、 表面を (3-Mercaptopropyl) triethoxysilane を用い てメルカプト基末端で被覆した単結晶シリコンウェハ (n型、Pドープ、100、100 Ω cm⁻¹)を作製した。こ のメルカプト基被覆基板に BMI-TFSA 溶液をスピン コートし、真空条件下で電子ビーム (30keV)、また は集束イオンビーム (30keVGa⁺) を照射することで、 還元析出した金のパターンを作製した。ビーム照射後 の基板は、アセトニトリルで洗浄した。得られた析出 物は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。 析出物の元素分析は、エネルギー分散型蛍光X線分 析 (EDX) によって行った。本研究で用いた電子ビー ム描画装置、及び集束イオンビーム描画装置を図3に 示す。

さらに、本研究では FIB 装置を用いた高分子パター ンの形成についても検討した。高分子パターン作製時 のモノマー源にはそれ自身が重合性のイオン液体であ る、1-allyl-3-ethylimidazoliumbis (trifluoromethanes ulfonyl) amide (AEI-TFSA) を用いた。AEI-TFSA と基板の親和性を高める目的で、表面を 3-Aminopro pvltrimethoxysilane を用いてアミノ基末端で被覆し









【結果及び検討】

NaAuCl4・2H2O(0.1M)、及び Polyvinylpyrrolidone (5wt%) を含む BMI-TFSA 溶液を基板に塗布し、図 6 (a) に示したパターンでイオンビーム照射した。 イオン液体を除去した後、基板上に得られた析出物を SEM 観察すると、図6(a) に示すデザインにほぼ一 致する析出物を確認することができた(図6(b))。

平成 21 年度『大阪大学工業会賞』受賞研究

た単結晶シリコンウェハに、エタノールで希釈した AEI-TFSA をスピンコートした。真空条件下で集束 イオンビームを照射し、高分子パターンを作製した。 基板をアセトニトリルで洗浄した後に、基板上に得ら れた高分子パターンを SEM によって観察した。実験 手順を図4、作製したメルカプト基、及びアミノ基末 端被覆シリコンウェハの表面モデルを図5に示す。



集束イオンビーム描画装置

図5 メルカプト基被覆(a)、及びアミノ基被覆(b)シリコンウェハ基板表面モデル

これを斜めから観察したところ、基板上に堆積してい ることが明らかとなった(図6(c))。また、エネルギー 分散型蛍光 X 線分析 (EDX) によって金であること が分かった。すなわち、溶液の塗布・ビーム照射・イ オン液体除去のわずか3工程で金のリソグラフィパ ターンを作製することに成功した。



の SEM 画象

(c) 斜めからの SEM 画象

続いて、イオンビームに比べて小さいビーム径を持 ち、付与するエネルギーが小さい電子ビームを用いた 金属析出を試みた。0.1MのNaAuCl4・2H2Oを含む BMI-TFSA 溶液を基板に塗布し、図7(a) に記した パターンで電子ビーム照射を行った。得られた金のパ ターンを図7 (b) に示す。照射パターンどおりの金 のプレートが得られ、電子ビームによっても金のリソ グラフィパターンの作製に成功した。今後、さらに高 度な制御を行うことでナノメートルオーダーの金属パ ターンの作製が可能と考えられる。

照射パターン



2 um

図7 (a) 設定した電子ビーム 照射パターン

(b)得られた析出物の SEM 画象

既存の技術で金属パターンを作製する際には、まず レジストを用いて高分子による鋳型を作り、その上か ら別の方法で金属を析出させる必要があり、必然的に 工程数が多くなる。イオン液体を用いた本研究によっ て、わずか3工程で容易に金属パターンを作製するこ とが可能となり、半導体作製技術や金属の微細配線技 術への応用が期待される。

金属パターンに加え、高分子パターンの作製も試み た。それ自身がアリル基を持つ重合性のイオン液体、 AEI-TFSA をエタノールで希釈し、基板上にスピン コートした。この基板に対して 5µm × 20µm のスケー ルで Osaka という文字を設定してイオンビーム照射 をした。

得られた析出物の SEM 画像を図8(a)、(b) に示す。興味深いことに、非常に嵩の高い3次元高分 子構造体を得ることが出来た。この構造体は、イオン ビーム照射に由来するラジカルなどの活性種によって AEI-TFSA が重合したものであると考えられる。さ らに、ビームのスキャン回数の増加に伴って、図8(c) に示すような、従来の固体に対するビーム照射では不 可能であった、縦方向に成長した高アスペクト比(底 辺の短辺と高さの比)を持つ高分子構造体を作製する ことに成功した。

前述の結果から、ビーム照射を適切にコントロール



SEM 画象

することによって、通常の量子ビームによる高分子加 工では作製不可能である、逆テーパー型の構造体も達 成できるのではないかと考えた。そこで、図9(a) に示すように、ビーム照射によって描く円の大きさを 徐々に大きくして、円形を重ねるような設定を用いて イオンビーム照射を行った。得られた構造体の SEM 画像を図9(b)に示すが、ほぼ、設定どおりの逆テー パー型の構造体の作製に成功した。

構造体の SEM 画象



(b)得られた構造体の斜めからの SEM 画象。

さらに、より複雑な形状であるブリッジ型構造を持 つ3次元高分子構造体の作製を試みた。エタノールで 希釈した AEI-TFSA を基板にスピンコートし、図 10 (a) に示すような設定でイオンビーム照射を行っ



図 10 (a) ブリッジ型高分子構造体作製時に設定したイオンビーム照射パターン。最初に 2 つの四角形の構造体を作製し、その上 に四角形の構造体を作製した。(b)得られた構造体の斜めからの SEM 画象。

アスペクト比が大きい構造体や逆テーパー型、ブ リッジ型などの複雑な形状を持つ微細な構造体の作製 技術は、MEMS やマイクロマシニングなどに応用す る上で非常に重要である。本研究では、イオン液体を 量子ビーム装置に導入することで、複雑な形状を持つ 3次元高分子構造体を簡易に作製できる新規技術の開 発に成功した。また、これらの高分子構造体の作製所 要時間は 60 秒程度であり、FIB-CVD 技術などにく らべて、非常に速く構造体を作製できる技術であるこ とがわかる。

以上のことから、本研究では、イオン液体を用いる ことにより、真空中での液体への量子ビーム照射を可 能にし、微細な金属パターンや複雑な3次元高分子構 造体を簡易に作製できる全く新規な技術の開発に成功 した。これらの技術は半導体産業、あるいは電子材料 産業に大きく貢献すると期待できる。



図9 (a) 逆テーパー型高分子構造体作製時に設定したイオンビーム照射パターン。基板に近い側から徐々に大きな円形を描画した。

平成 21 年度『大阪大学工業会賞』受賞研究

た。得られた3次元高分子構造体のSEM 画象を図 10 (b) に示す。ほぼ設定どおりの、ブリッジ型の構 造を持つ3次元高分子構造体の構築に成功した。

<参考文献>

- 1) S. Arimoto, D. Ovamatsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata, ChemPhysChem., 9, 763 (2008).
- 2) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, and T. Torimoto, Chem. Commun., 637 (2008).
- 3) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, Adv. Mater., 21, 1 (2009)
- 4) A. Imanishi, M. Tamura, and S. Kuwabata, Chem. Commun., 1775 (2009).



(株) 旭化成イーマテリアルズ 基盤材料事業部 基盤材料技術開発

(応化 平成 20 年卒 22 年前期)