

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656447

研究課題名(和文) トップダウン・ボトムアップ融合型微細加工による金属ナノ構造体の創成と制御

研究課題名(英文) Creation and Control of Metal Nano-structure Using Combination of Top-down and Bottom up Nanofabrication

研究代表者

山本 洋揮 (YAMAMOTO, HIROKI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00516958

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子レベルで制御できる新規微細加工技術の創製するために有機溶媒中での金属ナノ粒子の形成メカニズムの解明するために、テトラヒドロフラン(THF)およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶媒中での金属イオン分子と電子との反応性についても調べた。また、銀ナノ粒子や金ナノ粒子はPMMAで安定化され、THFのような低極性溶媒中での金ナノ粒子と銀ナノ粒子の作製に成功した。また、ポリマー薄膜中での金属ナノ粒子のアグリゲーション過程を調べた。これらの結果より、トップダウン・ボトムアップ融合型微細加工による金属ナノ構造体の形成が可能であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Nanoparticles of silver and gold have been produced in THF and PGMEA in one step by using the gamma-irradiation of Ag⁺ and KAuC14 solutions, and stabilization with the polymer PMMA. The radiolytic yields of silver or gold nanoparticles are somewhat lower than in water or alcohols, because of the very low dielectric constant and the stronger competition of the metal ion reduction with the geminate recombination between the solvated electron and the parent cation. These results showed it is possible to construct metal nano-structure by using the combination of top-down and bottom-up nanofabrication.

研究分野：放射線化学

キーワード：材料加工・処理 ナノ材料 半導体微細化 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

現在、40 nm 以下の大量生産を可能にしているリソグラフィ技術は、将来のナノテク産業における加工ツールとして有望視されている。半導体業界をはじめ、ナノテク産業では今から 10 年後には 11 nm 以下のパターンを 1 nm 以下の精度で加工することが要求されることが見込まれており、その要求の厳しさからトップダウンの代表であるリソグラフィの限界が唱え始められ、革新的な微細化加工技術が求められている。一つの解として、トップダウン技術とボトムアップ技術の融合が唱えられているが、単にナノ構造を作製することに重点がおかれている。そこで、このような問題を打開するために、ナノ空間でどのような反応が起こっているかを理解し、その知見に基づいて新規微細加工技術の創製を行うといった発想に至った。1nm 以下のパターン制御には、金属結晶成長が好ましいと考え、ポリマー薄膜中で金属原子がアグリゲーションというボトムアップの長所と量子ビームの優れたトップダウンの長所を融合し、金属ナノ構造体の創成と制御するという発想に至った

2. 研究の目的

本研究では、モノを削っていくトップダウン手法であるリソグラフィ技術では困難である 1 ナノレベルの制御を行うため、金属ナノ粒子のアグリゲーションという自己集合的なボトムアップ手法をトップダウン手法に融合することで、原子レベルで制御できる新規微細加工技術の創製することを目的とする。

3. 研究の方法

溶液中および固体中での放射線化学初期過程の研究を行うために、励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザー、および両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムおよびキセノ

ンランプを使用したナノ秒パルスラジオリシス法を利用して有機溶媒中での金属ナノ粒子の形成メカニズムの解明を行った。さらに、コバルト 60 ガンマ線を利用してテトラヒドロフラン (THF) のようなエーテル中での金ナノ粒子と銀ナノ粒子を合成を行った。これらの金属ナノ粒子のブローズモン吸収スペクトルは可視領域で強く、特徴的であるので銀イオンと金イオンがモデル前駆体として選んだ。ポリマーとしてポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いた。金属イオンには過塩素酸銀 (AgClO_4) の金属塩を用いた。それらをテトラヒドロフラン (THF) 溶液に溶かして調整した溶液をガンマ線で照射して銀ナノ粒子の作製を試みた。また、電子線 (28 MeV、パルス幅 8 ns) を励起源として用い、キセノンランプをプローブ光として利用してナノ秒パルスラジオリシス法で PHS 固体中での反応中間体の観測を行った。

さらに、塩化金酸水溶液から金ナノ粒子を合成した。レジスト溶液をシリコン基板上にスピンコートすることで、薄膜を形成し、電子ビーム描画装置で照射し、微細パターンを形成した。そのパターンを使って、リフトオフ法によって金の微細パターンを作製した。その後、2種類の分子鎖の異なるジチオール自己組織化単分子層 (SAM) 溶液中に浸漬させた後、合成した金ナノ粒子を化学結合させ、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

4. 研究成果

原子レベルで制御できる新規微細加工技術

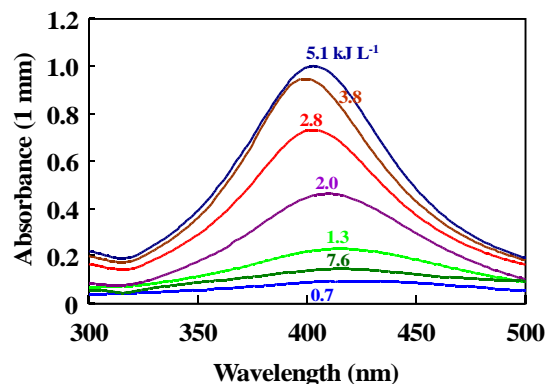


図1. 0.025 M のPMMAと 10^{-3} M の AgClO_4 を溶かした THF 溶液の光学吸収スペクトル

の創製するために有機溶媒中での金属ナノ粒子の形成メカニズムの解明を目指した。THFは様々なポリマーやイオン分子を溶かすことができるので、まずコバルト60のガンマ線を使ってTHFのようなエーテル中での金ナノ粒子と銀ナノ粒子を合成することを試みた。図1は0.025 MのPMMAと 10^{-3} Mの AgClO_4 を溶かしたTHF溶液に線量を増加させながら線照射した後の光学吸収スペクトルである。400 nmに銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドが観察された。また、0.2 Mの2-プロパノールがある場合とない場合の0.025 MのPMMAと 10^{-3} Mの AgClO_4 を溶かしたTHF溶液に線量を増加させながら線照射した。結果は0.2 Mの2-プロパノールがある場合とない場合で等しかった。図2は 4.2 kJ L^{-1} で得られた銀ナノ粒子のHRTEM画像である。銀ナノ粒子の直径はおよそ5 nmであり、111面で0.24 nmの格子定数であった。このように、銀ナノ粒子はPMMAで安定化され、THF中での銀ナノ粒子の作製に成功した。

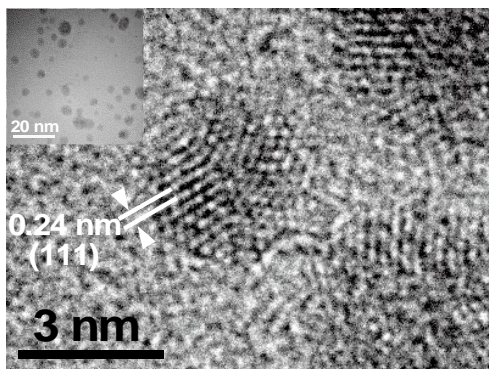


図2. 4.2 kJ L^{-1} で得られた銀ナノ粒子のHRTEM画像

かなり低い誘電率と溶媒和電子と親ラジカルカチオンとの間のジェミニート再結合と金イオン還元が競争反応のため、銀ナノ粒子や金ナノ粒子は放射線分解収率が水やアルコールよりも幾分低いと考えられる。THFは7.4と低い誘電率のエーテルであり、THF溶媒和電子の強い還元剤の放射線分解形成が観察さ

れている。そこで、THF放射線分解機構もまたピコ秒領域でパルスラジオリシスによって研究した。銀イオンや金イオンのような金属イオンから金属元素への放射線還元機構は水をはじめとした極性溶媒およびいくつかのアルコールで確立されている。ピコ秒パルスラジオリシス法を用いてTHFやPGMEA中での溶媒和電子の生成過程を調べた。図3は波長1300 nmにおけるテトラヒドロキシフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルである。このように、THFに量子ビームが入射すると溶媒和電子が生成され、赤外に吸収ピークを持つ非常に幅の広い吸収ピークが測定してTHF中での二次電子の分布を明らかにした。THFおよびPGMEA溶媒中での金属イオン分子と電子との反応性についても調べた。

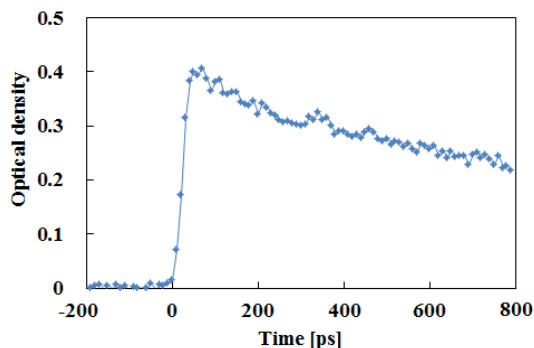


図3. 固体 PHS のパルスラジオリシスで得られた過度吸収スペクトル

また、ナノ秒パルスラジオリシスを使って固体ポリマー中で電子との反応性を調べた。図4はTHFに溶かしたPHSから作製した固体PHSのパルスラジオリシスで得られた過度吸収スペクトル(0 ns, 100 ns, 250 ns)を示す。この近赤外領域におけるブロードな吸収はPHSダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴バンドである。このように、THFやPGMEAに溶かしたPHSから作製した固体PHSのパルスラジオリシスも同じ吸収バンドが観測された。この吸収バンドは250 ns以内では減衰しなかった。

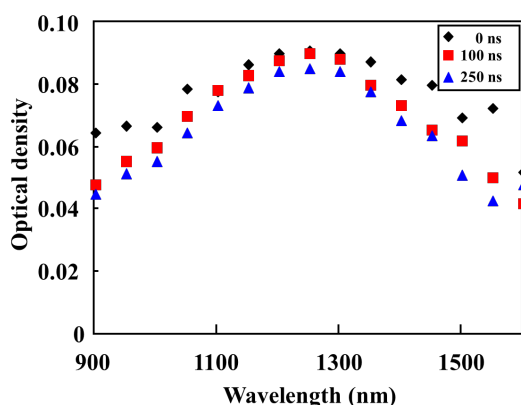


図4. 固体 PHS の過渡吸収スペクトル

このように、THF中での初期過程反応の解明及び有機溶媒中での金ナノ粒子と銀ナノ粒子の作製に成功した。さらに、実際に、透過型電子顕微鏡(TEM)で粒子サイズや粒子サイズ分布も明らかにできたので、高分子薄膜中でも金属ナノ粒子がどのように生成されるか明らかになりつつある。

また、化学的手法で合成した金ナノ粒子は30 nm以下の均一なナノ粒子が合成されたことが確認された。その金ナノ粒子を使って、2種類のジチオールSAM膜の微細パターン上に金ナノ粒子を並べたものが図5である。ジチオールSAMを使って合成した金ナノ粒子を微細パターン上に固定することができることを明らかにした。また、使用したジチオールの鎖長の違いによって、金ナノ粒子の付着が異なることが明らかにした。

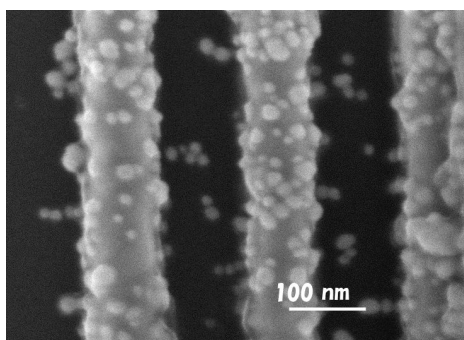


図5. SAMパターン上に並べた金ナノ粒子のSEM画像

ポリマー薄膜中での金属ナノ粒子のアグリゲーション過程の解明を試みた。実際に、石英基板及びシリコン基板の上にスピコートし、

薄膜を形成し、75 kVの電子線描画装置及びガンマ線などの量子ビームを使って薄膜中で金属ナノ粒子が形成可能かどうか調べた。ポリマー薄膜中で生成されたかどうかはプラズモン吸収を分光測定法によって調べた。ポリマー構造によって金属ナノ粒子ができる場合とできない場合があることが明らかになった。また、照射線量の違いによって生成する金属ナノ粒子の大きさが異なることが明らかになった。

以上のように、本研究によって、トップダウン・ボトムアップ融合型微細加工による金属ナノ構造体の形成が可能であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

1. H. Yamamoto, T. Seki, J. Matsuo, K. Koike, T. Kozawa
High-aspect-ratio patterning by ClF₃-Ar neutral cluster etching
Microelectron. Eng. **141** (2015) 145-149.
2. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, T. Kozawa
Position Control of Metal Nanoparticles by Self-Assembly
J. Photopolym. Sci. Technol. **27** (2014) 243-247.
3. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and T. Kozawa
Controlled arrangement of nanoparticles capped with protecting ligand on Au nanopatterns
Microelectron. Eng. **121** (2014) 108-112.
4. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, T. Kozawa
Controlled Array of Silver Nanoparticles on Nanopatterns
J. Photopolym. Sci. Technol. **26** (2013) 495-499.
5. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, T. Kozawa
Formation of Nanoscale Reaction Field Using Combination of Top-down and

Bottom-up Nanofabrication
Microelectron. Eng. **110** (2013) 369-373.

6. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Naito, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, and J. Belloni
Radiation-induced synthesis of metal nanoparticles in ethers THF and PGMEA
Radiat. Phys. Chem **91** (2013) 148-155.

7. H. Yamamoto, A. Ohnuma, T. Kozawa, and B. Ohtani
Location Control of Nanoparticles Using Combination of Top-down and Bottom-up Nano-fabrication
J. Photopolym. Sci. Technol. **25** 2012 449-453.

〔学会発表〕(計8件)

1. H. Yamamoto, T. Seki, J. Matsuo, K. Koike, T. Kozawa
High-aspect-ratio patterning by ClF₃-Ar neutral cluster etching
40th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2014)
2014年9月22日 ~ 2014年9月26日
ローザンヌ、スイス

2. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Naito, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, and J. Belloni
Radiation-induced synthesis of metal nanoparticles in ethers THF and PGMEA
The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry
2014年9月8日 ~ 2014年9月11日
Tokyo Japan

3. Position Control of Metal Nanoparticles by Self-Assembly
H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, T. Kozawa
30th International Conference of Photopolymer Science and Technology
2014年7月8日 ~ 2014年7月11日
Chiba Japan

4. H. Yamamoto, K. Okamoto, T. Kozawa
Acid generation Mechanism in Solid Poly(4-hydroxystyrene) upon Exposure to Electron Beam
26th International Microprocess and Nanotechnology Conference
2013年11月5日 ~ 2013年11月8日
Hokkaido, Japan

5. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and, T. Kozawa
Controlled arrangement of nanoparticles capped with protecting ligand on Au nanopatterns
39th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2013)
2013年9月16日 ~ 2013年9月19日
London, England

6. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and T. Kozawa
Controlled Array of Silver Nanoparticles on Nanopatterns
30th International Conference of Photopolymer Science and Technology
2013年6月25日 ~ 2013年6月28日
Chiba, Japan

7. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani and T. Kozawa
Formation of Nano reaction field Using Combination of Top-down and Bottom-up Nanofabrication
38th International Micro & Nano Engineering Conference
2012年9月16日 ~ 2012年9月20日
Toulouse France

8. H. Yamamoto, A. Ohnuma, T. Kozawa, and B. Ohtani
Location Control of Nanoparticles Using Combination of Top-down and Bottom-up Nano-fabrication
29th International Conference of Photopolymer Science and Technology
2012年06月26日 ~ 2012年06月29日
Chiba, Japan

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 洋揮 (YAMAMOTO HIROKI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：00516958

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし