

## 研究課題別評価

1 研究課題名:有機-無機複合ピラー構造の周期配列制御と機能発現

2 研究者氏名:瀬川 浩代

3 研究のねらい:

リソグラフィ技術は近年の微細素子の作製において重要な役割を果たしている。用いる光源に応じて、数十 nm～数 $\mu\text{m}$  オーダーの種々の微細素子を作製することが可能である。これらの方法において、アスペクト比(構造の高さ/構造間隔)が大きくなればなるほど、現像プロセスにおける凝集力が大きくなるため、作製した構造体が不安定になり、倒れることが知られている。本研究では、これらの倒れ現象を積極的に取り入れることによって、光感应性有機-無機複合材料に作製した数百 nm～数 $\mu\text{m}$  オーダーの微細構造のピラー構造体の自己組織化による新しい周期構造体の形成を目指す。特に、凝集力などのパラメータの検討により、これらの構造作製時に起こる自己組織化に関与する因子を明らかにし、中・長距離的な周期性を有する構造体を創製し、さらにそれらの光学特性に注目して新規フォトニックデバイスとしての可能性を探る。

4 研究成果:

4.1 材料の選択

光微細加工を行うためには、光感应性を有する材料を作製することが重要である。これまでの研究により、C=C 結合を有する Si アルコキシドとメタクリル酸が配位した Zr アルコキシドから作られる  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  系複合材料は紫外線によって微細加工できることがわかっている。この材料中にはあらかじめ光重合開始剤が添加されており、紫外線を露光することによってラジカルを発生し、材料中の C=C 結合が重合することによって露光部のアルコールへの溶解度が低下することから、光微細加工が可能となる。膜の柔軟性も非常に高いため、非常に厚い膜(10 $\mu\text{m}$  以上)を簡単に形成することが可能である。このため、比較的大きなサイズのピラーの作製が可能であることから、紫外線を用いてピラーを作製する際の材料として用いた。

一方、作製した構造をフォトニック結晶への応用することを鑑みると材料の屈折率が高いことが重要となってくる。このような観点から、無機成分に高屈折率の  $\text{TiO}_2$  を含む有機-無機複合材料を対象にして材料の探索を行った。原料として用いる Ti アルコキシドは非常に反応性が高いことが知られており、 $\beta$ -ジケトンと反応しキレート環を形成する。形成したキレート環は紫外～可視域に  $\pi\text{-}\pi^*$  遷移に帰属される吸収をし、このキレート環の吸収に対応する光を露光することによって容易に励起し、キレート環が開裂後、この構造変化によって露光部はアルコールへの溶解度が低下し、現像によって未露光部を除去することによって微細構造を作製することが可能となる。本研究では、 $\beta$ -ジケトンとして、Dibenzoylmethane (DBM) 及び 2-(methacryloyloxy) ethyl acetoacetate(MEAcAc)の二種類を用いた。

4.2 レーザー干渉法による周期構造体の作製とその周期制御

4.2.1 DBM を用いた  $\text{TiO}_2$  系複合材料による周期構造体の作製[8]

DBM と  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  及びメタクリル酸を原料に用い作製した場合には、屈折率 1.72 となる膜を作製することに成功した。作製した膜を多光束レーザー干渉法によって露光した。Ti:サファイアレーザー(波長:800 nm、パルス幅:150 fs、繰り返し周波数:1 kHz)からのフェムト秒パルスを用いて回折光学素子(G1023A MEMS Optical Inc.)によって数本のビームに分光した後、対角の位置にある4本のビームを選択し、膜表面に集光した。対角する4光束を干渉した場合には正方格子状の光強度分布を有することが知られている。露光したビームのトータルエネルギーを20-160  $\mu\text{J}$  とした。露光後の膜を2-ethoxyethanolに浸し、未露光部を除去した。

60 $\mu\text{J}$  の露光エネルギーで作製した周期構造体は高さ0.3 $\mu\text{m}$  の円柱(ドット)が1.3 $\mu\text{m}$  間隔に正方格子に並んだドット状のアレイとなっていることがわかる。また、露光時間が長くなるほど得られるドットの径が大きくなり、60分間の露光では直径が0.96  $\mu\text{m}$  となった。露光時間の増加によって

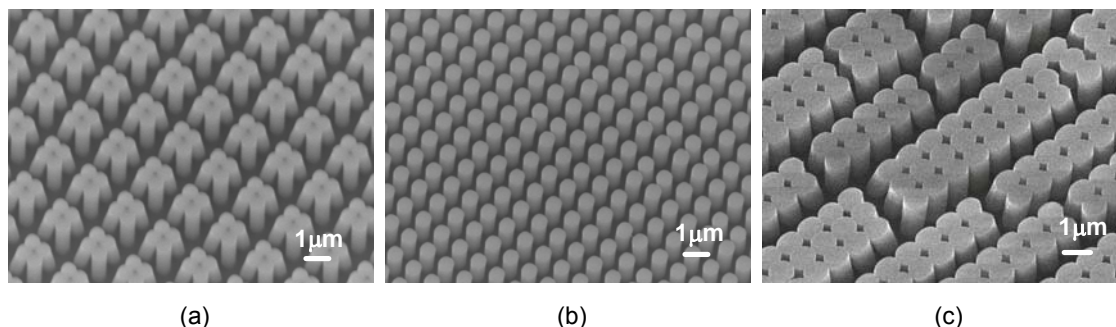


図 1 異なる露光時間によって作製した構造体の SEM 像(露光エネルギー:30μJ)  
 (a)100 秒, (b)140 秒, (c)300 秒間露光

キレート環の分解反応が進行しているためであると考えられる。この材料の屈折率を測定したところ、焼結温度の増加に伴って屈折率が上昇し、700°C の焼結で屈折率 2.51 となった。

#### 4.2.2 MEAcAc を用いた周期構造体の作製とその周期制御

レーザー光を干渉し膜表面で集光した場合には、数百 nm 程度の微細加工を行うことが可能である。光感应性有機-無機複合材料をゾル-ゲル法で合成し、レーザー干渉法を用いることによって、ピラーが約 1μm 周期の正方格子に配列した二次元周期構造体の作製を試みた。作製した構造体の電子顕微鏡像の一例として露光時間を変えて作製したものを図 1 に示す。図 1(b)は露光した干渉光の強度分布を反映しておりピラーが正方格子に配列している。また、図 1(a)ではピラー4本ずつが寄り集まり、錐形構造を形成し、新しい周期を有する周期構造体となっている。また、図 1(c)では、ピラーが太いために、隣接するピラーがくっついてしまい周期性を失ってしまっている。このように露光時間を変えることによって、異なる構造体を得られた。また、このほかにも露光エネルギーや、膜厚を変化させることによって、錐形構造体が形成され周期の異なる周期構造体が形成できることを明らかにした。

これまで露光条件や膜厚を変えて周期構造体の作製を行ってきた。倒れ現象を力学的に理解する場合には、構造因子を用いた評価が重要であると考えられる。そこで、まずは露光エネルギーとピラーの太さの対応関係の検討を行ったところ、露光エネルギーの増加に伴ってピラー直径が増加する傾向が確認された。これは重合反応が露光エネルギーの増加に伴って進行し、より広い範囲において光重合が起こっていることを表している。

露光エネルギーとピラー直径に密接な関係があることから、種々の条件で作製したピラーの直径と得られた構造体の形状の対応関係を検討した。得られた周期構造体中の立っている1本のピラーと4本ずつ(2×2)、9本ずつ(3×3)集まって錐形構造となっているピラーの本数の割合をピラー直径に対してプロットした。図 2 には一例として、高さ 1.4μm のピラーからなる構造体の場合の結果を示した。図 2 では、倒れ構造が形成されなくなる臨界直径が 0.75μm 程度であることが分かる。またこれらの系では臨界直径より少しピラーが細かい場合に4本のピラーによる2×2の錐形構造が、さらに少し細かい場合に9本のピラーによる3×3の錐形構造が形成されることが分かった。図よりピラーが倒れにくい直径(約 0.75μm)よりピラー直径が太い場合に4本のピラーからなる倒れ構造が形成されることが分かった。グラフには示していないが、ピラー直径が細くなるほど、集まるピラーの本数は増加し、ピラーの直径が太くなりす

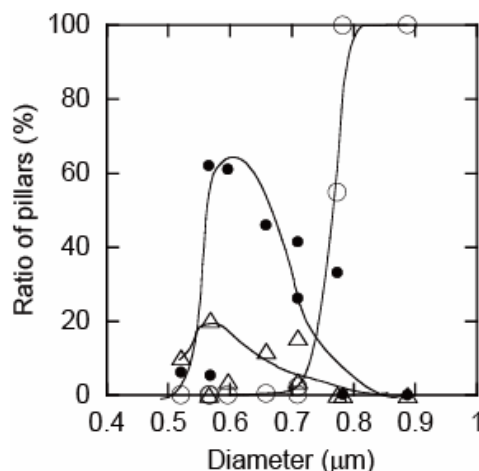


図 2 ピラー直径と構造体中のピラーの本数の割合の関係;○1本、●4本ずつ集まっているもの、△9本ずつ集まっているもの

ぎた場合にも隣接するピラーがくっつき集まるピラーの本数が増加した。これらの結果はピラーが倒れない条件(臨界直径)より少し細いあるいは少し太い場合に倒れ現象が起こることを示唆しているといえる。これらの系ではピラー中心間の距離は約  $1\mu\text{m}$  に固定されており、ピラーの直径が太くなるにつれて、ピラー間隔が狭くなり、乾燥時にピラーが復元しようとする力が強いために倒れない構造が作られるものと考えられる。また、ピラーの高さが高くなった場合にはピラーが倒れる臨界直径が大きくなり、4本や9本からなる錐形構造ができやすいピラー直径が大きくなる傾向も確認された。

また、干渉させるレーザー光線を3本に変えると楕円柱の光強度分布となる。ピラーの形状を変えることによって毛管力の働き方に変化が生じるかどうかの検討を行った。露光条件を検討することによって楕円柱からなる二次元周期構造体の作製に成功した。また、露光エネルギーを小さくすることによって部分的に集まった構造ができた。倒れる場合には短径方向に寄り集まりやすいことが分かった。

このようにレーザー干渉法で作製したピラー構造に関して、乾燥時にピラーに働く毛管力と復元力を考慮することでどのような場合に倒れ現象が起こり、錐形構造体を形成するのかを明らかにすることができた。

#### 4.2 紫外線露光による周期構造体の作製と倒れ現象の解明

レーザー干渉露光によって作製されるピラーは小さく、倒れ現象においてもっとも重要であると考えられる乾燥過程を詳細に観察することは非常に難しい。そこで、詳細に観察過程を *in situ* 観察するために直径  $5\mu\text{m}$  のピラーが  $20 \times 20$  本正方格子配列した構造体を作製して倒れ現象の検討を行った。レーザー干渉法で作製した構造の約8倍程度の大きさとなっている。

ピラー間の距離を変えて作製したところ、ピラー間の距離が離れるとピラーは倒れにくくなることが分かった。ピラーが倒れなくなる臨界距離は高さが  $8\mu\text{m}$  のとき  $6\mu\text{m}$ 、高さ  $12\mu\text{m}$  のときは  $9\mu\text{m}$  となった。また、ピラー間の距離が臨界距離より少し短いときに4本の倒れ構造が形成された。レーザー干渉法の結果と同様にマスク露光で作製した場合にも錐形ピラーが形成されることからマスク露光で作製した構造を用いてレーザー干渉法で起こる倒れ現象を理解することが可能であることが確認された。

紫外線露光によって作製した構造に関して乾燥過程の観察を行った。乾燥はピラー構造の外側から進行していき、正方格子の  $x, y$  のどちらかの一方方向に沿って乾燥が起こった。一方方向の程度進んだところで、それに垂直な方向に乾燥が進んでいった。このようにピラーが正方格子状に並んでいる場合、ピラーが配列した辺に沿ってほぼ同時に乾燥が進んでいく。このため毛管力を制御して錐形周期構造体を形成するためには、乾燥開始点が一点になるようにすればいいものと考えられた。さらに詳細に検討するために、ピラー数本に注目して、乾燥時の様子を観察した。大きく分けて二種類の乾燥の仕方あった。

- ① 溶媒が上から乾燥していき、ピラーは乾燥過程でほとんど動かない
- ② 溶媒の乾燥がはじまると、溶媒は一旦数本のピラーの間に保持される。→溶媒の保持による毛管力によって寄り集まったピラーが元の位置に戻るかそのまま倒れる(図3参照)

②のようにピラーが乾燥後に元の位置に戻るか戻らないかを決定する因子が何であるのかについては *in situ* 観察からはよく分からなかった。しかしながら乾燥過程の観察からピラーの復元力を小さくすることによ

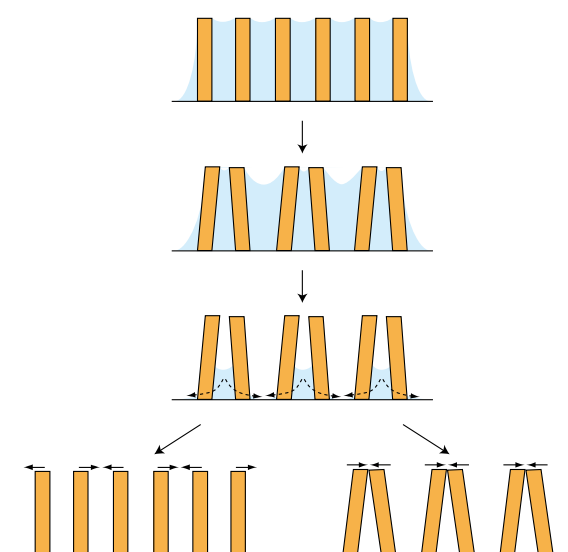


図3 乾燥過程における現象

って、溶媒乾燥時に寄り集まった構造がそのまま反映され、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  などの錐形構造が周期的に配列した錐形周期構造体をより簡単に形成できるものと思われた。このためにはピラーの太さや高さなどの構造因子及びそのヤング率をコントロールすることが重要であると考えられる。

紫外線露光の結果よりレーザー干渉法で作製される場合にも乾燥過程において同様の倒れ現象が起こっているものと見なすことができる。このような観点から考えると、乾燥開始点を決めること及びピラーの構造因子及びヤング率を制御することで錐形構造の周期配列を制御できるといえる。

#### 4.3 回折像の測定

レーザー干渉法で作製した錐形周期構造体の光学特性の一つとして、回折像の測定を行った。ピラーが倒れていない 2D 構造、4 本のピラーが集まった錐形周期構造、9 本のピラーが集まった錐形周期構造の三種類に関しての回折像の測定を行った。集まるピラーの本数が  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 9$  本と増加するにつれて、形成される構造の周期は  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  倍と増加することに対応して回折像が  $1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/3$  の位置に現れることを観察した。これにより錐形周期構造体を形成することによって異なる回折パターンを有する回折光学素子として利用できる可能性を示すことができた。

#### 5 自己評価:

レーザー干渉法はフォトニック結晶の作製として用いられる手法であり、フォトニック結晶の作製過程において得られた錐形周期構造が元になってこの研究を開始した。研究期間においては、当初目標としていた新機能性の発現には至らなかったものの、倒れ現象を引き起こす原動力になるものが毛管力であることをいくつかの実験から明らかにすることができた。数百 nm～数  $\mu\text{m}$  のサイズのピラーについてピラーの太さや高さ、ピラー間の距離や溶媒の種類を変えることによって起こる毛管力の変化に応じてピラーは倒れ、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  にピラーが配列した錐形構造体を形成することを示すことができた。この点においては、倒れ現象のメカニズムを明らかにするという目標を達成できたと思う。また、この結果は毛管力を制御することができれば任意の場所のピラーを倒すことができることを示唆しており、今後積極的に欠陥を導入した構造体の形成が可能となるものと考えられる。また、均一な錐形周期構造体を形成するためには、乾燥時における不均一さをなくすために、一点から乾燥を開始すればいいことが明らかになった。ただしその技術は確立されておらず、乾燥開始点の制御方法を確立する必要があると考えている。

また、作製した錐形周期構造体を利用した機能性材料の作製には至っていないが、現在錐形周期構造体をテンプレートとした発光体アレイの作製を行っているところである。また、これらの構造体を電氣的に可変にすることによって新しい光学素子の作製へと応用することを現在進めているところである。本研究を通じてこれまで注目してこなかった表面の制御という点に新しく目を向けることができたことはさきがけ研究の成果の一つであるといえる。これらの知識を生かして新しい研究の方向性を見いだしていきたい。

#### 6 研究総括の見解:

光感应性ゾルゲル膜から多孔束レーザー干渉法を使ってフォトニック結晶を作製する過程で見出した、ピラーの倒れ現象による錐形周期構造生成のメカニズムを解明し、それをもとに中・長距離的な周期性を有する構造体を作成し、新規フォトニック材料の創製につなげようという興味深い研究であった。研究期間内に実施場所を3度移動するという障害もあったが、ピラーの形状やピラー間の距離、溶媒の種類を変える実験から、倒れ現象を引き起こす原動力が溶媒乾燥時にピラー間に働く毛管力であることを明らかにして、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  にピラーが配列した錐形構造体の形成に成功したことは評価できるが、周期構造の生成を支配する乾燥プロセスの制御方法がまだ確立されていないために、当初の目標である錐形周期構造体を利用した機能性材料の作製には至っていないのは残念である。今後、材料のトポロジー制御に欠かせない諸因子を実験的・理論的に検討することで、サブマイクロ領域における任意サイズの均一周期構造を作成する手法として確立することを期待している。

## 7 主な論文等:

### 論文(6 件)

1. H. Segawa, S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, and H. Misawa, "Top-Gathering Pillar Array of Hybrid Organic-Inorganic Material by Means of Self-organization", *Appl. Phys. A.*, in press.
2. H. Segawa, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, "Top-Gathering Periodic Array Derived from the Self-Organization of Inorganic-Organic Hybrid Pillars", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114** (2006) 120-124.
3. H. Segawa, J. Tabuchi, K. Yoshida, T. Kondo, S. Matsuo and H. Misawa, "Periodic Structures of Organic-Titania Hybrid Materials Recorded by Multi-Beam Laser Interference Technique", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **32** (2004) 287-291.
4. Y. Arai, H. Segawa and Y. Yoshida, "Synthesis of Nano Silica Particles for Polishing Prepared by Sol-Gel Method", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **32** (2004) 79-83.
5. H. Segawa, S. Matsuo, H. Misawa, "Fabrication of fine-pitch TiO<sub>2</sub>-organic hybrid dot arrays using multi-photon absorption of femtosecond pulses", *Appl. Phys. A.*, **79** (2004) 407-409.
6. H. Segawa, K. Tateishi, Y. Arai, K. Yoshida, "Patterning of hybrid titania film using photopolymerization", *Thin Solid Films*, **466** (2004) 48-53.

### 解説(1 件)

1. 三澤弘明、瀬川浩代「フェムト秒レーザーを用いた材料の微細加工」*New Glass*, **19** (2004) 27-34.

### 特許(1 件)

1. フォトニック結晶及びその製造方法、特願 2003-50614、出願日平成 15 年 2 月 27 日、発明者:瀬川浩代、出願人:科学技術振興事業団

### 招待・依頼講演(3 件)

1. 瀬川浩代、「レーザー干渉法を用いた有機-無機ハイブリッド周期構造体の作製」、第 65 回 レーザ加工学会講演論文集、123-129,(2005)(2005/12/5,6)
2. 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料のレーザー微細加工」、平成17年度多元技術融合光プロセス第 3 回研究会 2005/11/16
3. 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料の光微細加工」、第 3 回ハイブリッド材料研究会 (2004).

### 取材等

1. Japan Nanonet Bulletin 34 号(2003/9/13)
2. 工業材料 **52** (2004) 1-4.