

# 有機-無機複合ピラー構造の周期配列制御と機能発現

瀬川 浩代

東京工業大学大学院理工学研究科

## 1. 研究のねらい

リソグラフィー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り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。

## 2. 研究成果と考察

### 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

Dibenzoylmethane (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  $\text{TiO}_2$  系複合材料を作製した場合には、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(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 $^\circ\text{C}$  の焼結で屈折率 2.51 となった。

### 2.2 MEAcAc を用いた周期構造体の作製とその周期制御

2-(methacryloyloxy) ethyl acetoacetate(MEAcAc)と  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  を原料に用い  $\text{TiO}_2$  系複合材料を作製し、レーザー干渉法によって周期構造体を作製した。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錐形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、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、周期の異なる構造体が形成できることを明らかにした。

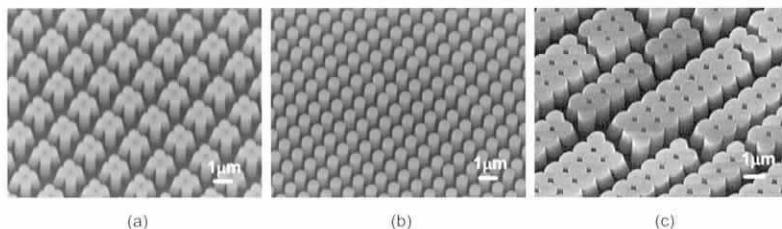


図 1 作製した構造体の SEM 像(露光エネルギー: 30 $\mu\text{J}$ )  
(a)100 秒, (b)140 秒, (c)300 秒間露光

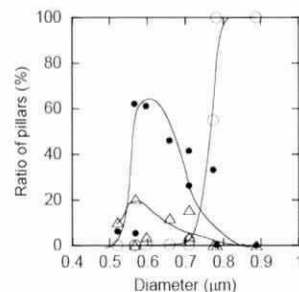


図 2 ピラー直径と構造体中のピラーの本数の割合の関係:  
 $\circ 1 \times 1$ 、 $\bullet 2 \times 2$ 、 $\triangle 3 \times 3$

これまでの検討により、ピラー直径が構造と密接な関係を有していることが推定された。そこで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1.4 $\mu\text{m}$ 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0.75 $\mu\text{m}$ 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ピラーが少し細い場合に2×2の錐形構造が、さらに少し細い場合に3×3の錐形構造が形成されることが分かった。また、ピラーの高さが高くなった場合にはピラーが倒れなくな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るピラー直径が大きくなる傾向も確認された。

錐形周期構造体の光学特性の一つとして、ピラーが倒れていない1×1構造、2×2及び3×3の錐形周期構造の回折像の測定を行った。ピラーの本数が1→2×2→3×3と増加するにつれて、構造体の周期が1→2→3倍と増加し、それらの回折像が1→1/2→1/3の位置に現れた。このことより錐形周期構造体が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。

### 2.3 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20×20本正方形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本の錐形構造が形成された。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構造が形成されることから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。大きく分けて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→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、の二種類の乾燥が観察された。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、2×2や3×3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ことが明らかになった。

### 3. 謝辞

ご指導、ご助言を頂きました曾我直弘総括、アドバイザーの先生方、ご支援を頂いた科学技術振興機構ならびに領域事務所の皆様、1、2、3期生の皆様、特に物質・材料機構の宮崎英樹博士に心より感謝申し上げます。本研究はいくつかの場所で遂行いたしました。大分大学、徳島大学、ペンシルバニア州立大、北海道大学、東京工業大学で多くの助言を頂きました先生方、大学院生、学部生の皆様にはいろいろな場面で助けて頂きました。ここの場を借りて深く感謝いたします。

### 4. 主な論文(計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.

### 5. その他 解説(1件)、特許(1件)、招待・依頼講演(3件)