

電子線ビーム露光技術を利用した触媒ナノ粒子のパターン配置 Patterning nanoparticles on a Si substrate using electron beam lithography

熊谷 慎也

Shinya Kumagai

豊田工業大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

電子ビーム露光技術を利用してナノスケールの電荷パターンを作製し、溶液中における静電的相互作用を利用してナノ粒子の静電パターン上への選択配置を試みた。溶液中の静電相互作用を利用することで数 100nm オーダーのパターン配置から、ナノ粒子 1 個の単独配置までを実現した。

Nanopatterns of positive charges were fabricated on SiO₂ surface using electron beam lithography. Using electrostatic interaction in solution, nanoparticles were successfully selectively patterned on the positively charged patterns. The achieved nanoparticle patterns ranges from several hundred nm scale to single nanoparticle scale.

背景と研究目的：

ナノ粒子は通常バルク材料とは異なった性質を発揮することから、ナノテクノロジー研究において精力的に研究されている。応用においては、ナノ粒子を固体表面上の狙った位置に配置する技術が必要になってくる。配置したナノ粒子の触媒活性能を利用すれば、配置した箇所からのナノワイヤ/ナノチューブの成長や、下地基板材料の改質を行うことができる。

ナノ粒子の配置手法にはいくつかのアプローチがあるが、従来のリフトオフ法を利用したナノ粒子のパターン配置法では、レジストパターン内に残留する気体の影響のため微細な領域でのナノ粒子の選択的パターン配置に適用が困難であった。¹⁾本研究では溶液中におけるナノ粒子と固体表面の静電相互作用を制御することで、ナノ粒子をナノスケールでパターン配置することを試みた。

パターン配置の原理：

パターン配置手法の概略をFig.1に示す。デバイス作製に使用されるシリコン基板は溶液中で

は、表面官能基の解離反応の結果、負に帯電している。そこで、何らかの手法で正に帯電する電荷のパターンを作製すれば、溶液中で負に帯電しているナノ粒子は正の電荷パターンに自己集積的に吸着される。

実験：

電子ビーム(EB)描画によるパターン作製

サンプル作製は豊田工業大学クリーンルームの設備を利用して行った。シリコンウェハ上への静電パターン作成にはリフトオフ法を利用した。SiO₂膜のついた基板をUV/オゾン処理により、表面をクリーニングした。電子線レジスト ZEP520A-7(日本ゼオン)にZEP-A(日本ゼオン)を加えて10%に希釈し、スピンドクターによって塗布した。スピンドクターは500rpmで10秒回転させた後、3000rpmで30秒回転させて行った(レジスト膜厚：約15nm)。EB描画装置のDose量[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]を変化させて、微細なパターンの描画を行った。描画パターンの現像はZED-N50(日本ゼオン)に30秒間浸漬することで行い、その後、窒素ガスでブローし、乾燥さ

せた。

電荷パターンの作製

シリコン基板上に正電荷を導入する手法として、シランカップリング剤を用いた表面修飾手法がある。ここでは、この表面修飾手法とリフトオフ手法を組み合わせることで電荷パターンを作製した。

密閉した容器の中に、レジストパターンのついたシリコン基板とシランカップリング剤(3-aminopropyltriethoxysilane: APTES)を設置し、静置した。この過程で蒸気になったAPTES分子はレジストパターン底部に露出しているシリコン基板と化学的に結合し、溶液中で正に帯電するアミノ基を基板外部に向けて提示させることができる。密閉して4-5時間静置した後、容器内から基板を取り出し、エタノール、純水を用いてリンスする。その後、この表面修飾した基板をZDMAC(日本ゼオン)溶液に浸漬し、基板表面に堆積したAPTES分子薄膜をリフトオフし、シリコン基板上に正電荷のパターンを得る。

ナノ粒子のパターン配置

作製した電荷パターン基板上にナノ粒子を含む溶液を滴下した。1分間保持した後、純水でリンスし、窒素ガスでブローして乾燥させた。

結果および考察：

ナノ粒子を配置した基板をSEMで観察した。Fig.2(a),(b)に数100nmのスケールで作製した吸着パターンを示す。数字"7"を形作ったものだが、パターン通りにナノ粒子が配置されていることが分かる。静電吸着パターン以外の箇所には吸着しているナノ粒子があまり見られない。正電荷と負電荷との間で引力相互作用が、負電荷と負電荷の間で斥力相互作用が働き、吸着パターンを実現していることが分かる。

静電吸着パターンのサイズが $\phi 30-40\text{nm}$ になると、一つのパターン上に3-5個のナノ粒子が吸着した(Fig.3(a))。静電吸着パターンのサイズをさらに小さく設計値 $\phi 15\text{nm}$ にすると、パターン上にナノ粒子が1個だけ吸着することが確認できた(Fig.3(b))。静電相互作用は長距離相互作用の側面を持っているが、適切に制御することでナノ粒子1個を配置する分解能を実現できることが分かる。Fig.3(b)ではナノ粒子の1個配置も見られるが、ナノ粒子が複数個吸着している個所もあり、作製した静電吸着パターンにばらつきがあると考えられる。電子線描画時に安定したパターンが得られるように、描画パターンや描画条件の改善が必要である。

まとめ：

静電相互作用を利用したナノ粒子のパターン配置について検討した。静電パターンのサイズによって、数100nm級の吸着パターンから、1個

配置までを実現した。今後は得られた配置パターンをもとに高次のナノ構造の作製を行っていく予定である。

参考文献

- 1) S.Kumagai, S. Yoshii, K. Yamada, I. Fujiwara, N. Matsukawa, I. Yamashita, J. Photopolym. Sci. Technol. **18** (2005) 495

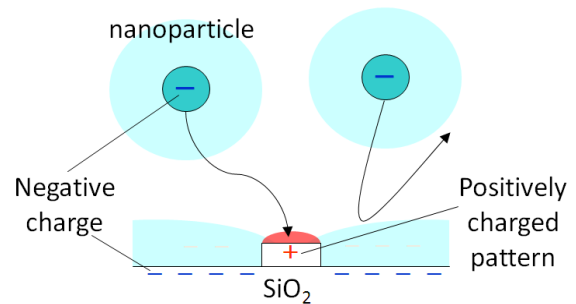


Fig. 1: Principle of electrostatic patterning of nanoparticles.

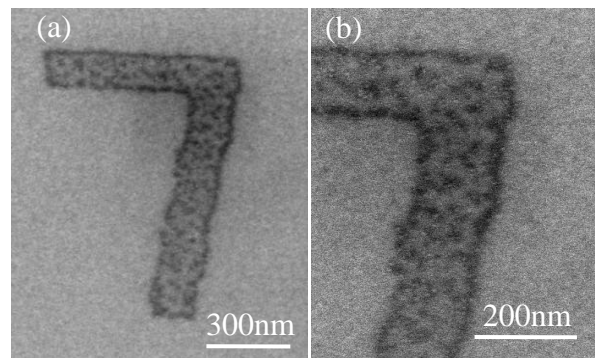


Fig. 2: (a) SEM image of nanoparticles patterned number of "7" shape. (b) Magnified image.

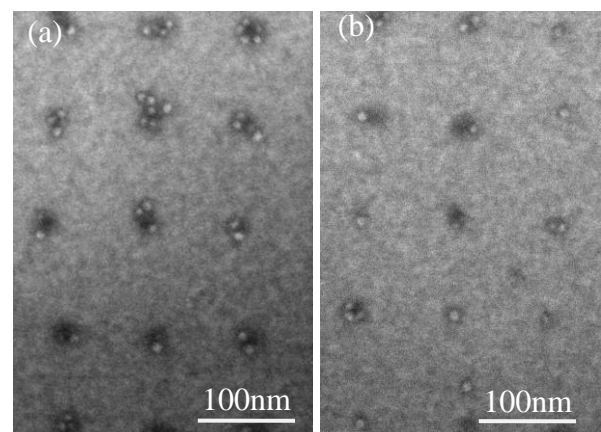


Fig. 3: SEM image of patterned nanoparticles. The diameters of positively charged disk patterns are (a) $\phi 30-40\text{nm}$ and (b) $\sim\phi 15\text{nm}$, respectively.