

粒子飛跡内反応を応用した超微細構造体形成技術

関 修平^{A)}、佃 諭志^{A)}、佐伯昭紀^{A)}、古澤孝弘^{A)}、田川精一^{A)}

杉本雅樹^{B)}、出崎 亮^{B)}、田中 茂^{B)}

^{A)} 大阪大学産業科学研究所 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

^{B)} 日本原子力研究所高崎研究所 〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

概要

我々はこれまで、イオントラック内での極めて高い活性種濃度の存在下、従来の化学反応場とは決定的に異なった化学反応様式を与えることを明らかにしてきた[1-3]。イオントラック内の活性種密度及びその分布は、LET等の入射するイオンの線質を変化させることにより制御が可能であり、イオントラック内での高分子架橋反応は、ナノメートルスケールの量子細線を与える。さらにそのサイズが入射イオンの線質を変化させることにより精密に制御可能である。これらイオン照射により形成されたナノワイヤーを実際の伝導性ワイヤーや電界発光素子等として応用を図るためには、その空間的位置決め・配列技術が不可欠の要素となると考えられる。そこで本研究では、高分子材料の架橋反応効率の違いによるサイズ制御性の検証、並びに実際に位置決め・配列を行う上で重要なキーテクノロジーとなるナノワイヤーの表面固定技術と配向制御について検討を行うと同時に、形成されたナノワイヤーの電気特性評価を行った結果について報告する。

1 実験

照射線源として、日本原子力研究所高崎研究所のサイクロトロン (TIARA) 及び東京大学原子力研究総合センターの Van de Graaff 型加速器からの各種イオンビームを使用した。TIARA での照射ポートは LD 1 を用いている。ターゲットとなる高分子材料は poly(methylphenylsilane) (PMPS)、polycarbosilane (PCS)、及び混合比の異なる PCS-polyvinylsilane (PVS) 複合高分子系である。各高分子はシリコン基板を表面処理後、スピンコート・溶媒キャストし、真空中で均一照射した。試料膜厚は、0.2 μm ~ 2 μm としている。照射後の溶媒処理、基板上に独立に形成された量子細線について、SPI-3800 型原子間力顕微鏡及び JSM-6335F 型 SEM により直接観察を行った。

2 結果と考察

PMPS のビーム誘起反応は照射イオンの線質に非常に強く依存し、LET にして約 1 eV/nm を Threshold として主鎖分解主導型から架橋主導型へと変化する[4]。イオン照射におけるポリシラン架橋反応の追跡は、特異な高分子ゲル化の様式を示し、照射による化学コア占有面積から次式を与える。

$$g = 1 - \exp(-\sigma n) \quad (1)$$

ここで g はゲル分率、 n は単位面積あたりのイオントラック数 (照射線量)、 s は単一化学コア面積を示す。(1)式は生成したゲルの分率に対し一致を示し、ポリシラン薄膜での

高分子ゲル化が、入射したイオントラック内において起こることを強く示唆している[5]。また、生成ゲル量の上式による取り扱い、唯一の最適化因子である単一化学コア面積 (半径) を与え、本研究で用いた各種イオンに対し求められた、各種シリコン含有高分子中での化学トラック半径を表にまとめた。

Table Chemical core sizes in silicon based polymers with different molecular weights for a variety of ion beams.

Ion Beams	LET ^a (eV/nm)	$r+dr$ (nm)		
		PMPS ^b	PCS ^b	PCS-PVS ^b
500 MeV ¹⁹⁷ Au ³¹⁺	11600	10.7	29.6	24.2
450 MeV ¹²⁹ Kr ²³⁺	8500	6.9	22.4	19.0

^aThe values of LET were calculated for PMPS by using TRIM92 calculation code. The densities of PMPS and PCS were 1.0 and 1.1 gcm^{-3} , respectively. ^bPMPS (Mn = 4.0 ~ 5.0 $\times 10^3$), PCS (Mn = 2.6 $\times 10^3$), and PVS (Mn = ~ 1 $\times 10^3$).

ナノワイヤーの半径は(1)式により求められた化学コア半径によく一致し、さらにその数密度は照射線量を、長さはターゲット薄膜の厚さを完全に反映する。

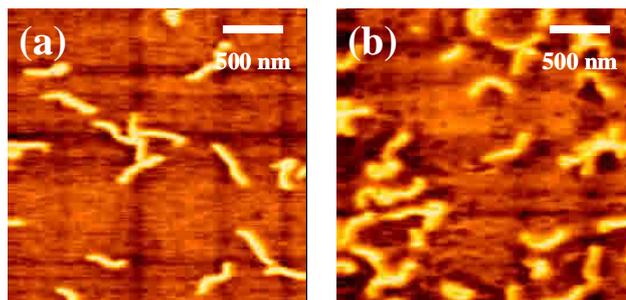


Figure 1 AFM images of nano-wires adhered on a Si substrate observed on the way of development procedure. The nano-wires were formed by the 500 MeV ¹⁹⁷Au³¹⁺ irradiation to (a) PMPS (Mn = 2.6 $\times 10^3$) thin film (250 nm thick) at 5.0×10^{17} ions/cm², and (b) PCS thin film (400 nm thick) at 1.0×10^{17} ions/cm², respectively. The development was performed by using benzene, and stopped at the proper time.

一方で溶媒現像過程後も、基板上に観測されるナノワイヤー数密度が入射する粒子数を反映する事は、形成されたナノワイヤーの一端が基板上に化学結合していることを示唆している。図 1 に PMPS 及び PCS をベースとし、基板上に固定されたナノワイヤーの AFM 像を示す。PCS に PVS を加えた場合では、ナノワイヤー径は PCS より小さくなり、これらのナノワイヤー径はすべてイオントラック内にお

ける penumbra と呼ばれる領域に集中している。この領域における初期エネルギー付与密度は、動径距離(r)の関数として、

$$\rho_p(r) = \frac{LET}{2} \left[2\pi^2 \ln \left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

に依存するとされ[6,7]、本研究で得られた PMPS と PCS におけるナノワイヤー径は、(1)式におけるエネルギー密度比とそれぞれの架橋の G 値 (PMPS: $G(x)=0.12$ [1], PCS: $G(x)=1.0$ [8])を反映することから、ナノワイヤー境界における高分子架橋反応がそのサイズを決定することを強く示唆している。

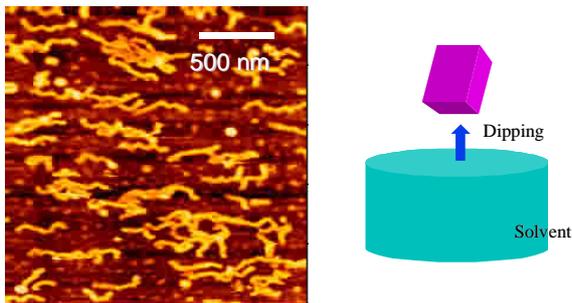


Figure. 2 AFM images of nano-wires on a Si substrate after development by slow dipping into benzene. The nano-wires were formed by the 450 MeV $^{128}\text{Xe}^{23+}$ irradiation to a PMPS ($M_n = 1.1 \times 10^5$) thin film (400 nm thick) at 5.6×10^9 ions/cm 2 .

ナノワイヤー末端の基板への結合に鑑み、図2には溶媒現像過程における配向制御の手法と結果の一例を示す[9]。極めて簡便な Dipping 法により、形成されたワイヤーの基板上配向性をある程度制御可能であることが示された。

これらの手法により形成されたナノワイヤーの有する物性について、DC 測定による電気特性評価を行った。基板上に固定されたナノワイヤーに対し、レジストを塗布後、電極パターンを形成し、ギャップ間 100 nm の平行対向 Pt 電極を形成した。この電極間において観測された電流-電圧曲線を図3に示す。ギャップ間に存在するナノワイヤー数密度は、AFM による直接観察により行った。ほぼ、ベースとなった PMPS のバンドギャップを反映する結果が得られ、高分子架橋ナノワイヤーの形成を強く示唆している。

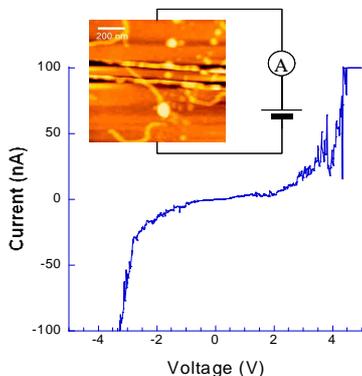


Figure. 3 Current-voltage (I-V) characteristics of PMPS based nanowires between nanogap electrodes. The nanowires were formed by Au 500 MeV ion irradiation to PMPS ($M_n = 8.5 \times 10^4$) thin film at 350 nm thick. Fluence of ions was 1.0×10^9 cm $^{-2}$.

3 結論

シリコン含有高分子に対するイオンビーム照射法により形成されたナノワイヤーは、その一端が基板表面に固定される。この技術は、形成されたナノワイヤーの空間的位置決め法として有効であると同時に、高配向ナノワイヤーの形成にとっても極めて重要である。

参考文献

- [1] S. Seki, K. Kanzaki, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, T. Sasuga, T. Seguchi, and H. Shibata, Radiat. Phys. Chem. 50 (1997) 423.
- [2] S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, Y. Yoshida, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, T. Sasuga, T. Seguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai, and K. Ishigure, J. Phys. Chem. B103 (1999) 3043.
- [3] S. Seki, K. Kanzaki, Y. Yoshida, S. Tagawa, H. Shibata, K. Asai, and K. Ishigure, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5361.
- [4] S. Seki, H. Shibata, Y. Yoshida, K. Ishigure, and S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem. 49 (1997) 410.
- [5] K. Maeda, et al., Nucl Instr. Meth. Phys. Res. In press.
- [6] J. L. Magee and A. Chattarjee. Kinetics of Nonhomogenous Processes; G. R. Freeman Ed.; Chapter 4; (1987) 171.
- [7] S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata, Adv Mater. 13 (2001) 1663.
- [8] T. Seguchi, Radiat. Phys. Chem. 57 (2000) 367.
- [9] S. Seki, S. Tsukuda, Y. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Sugimoto, S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 4159.