

フォーカス 26 <第2 1回> : 成果事例クローズアップ (阪大複合機能ナノファウンドリ)  
**量子ビームによるフッ素系高分子の微細加工に関する研究**

早稲田大学 理工学術院 総合研究所 理工学研究所 鷺尾方一, 福武直之, 裏川達也, 大山 (五輪) 智子, 高澤侑也, 高橋朋宏, 大久保聡, 坪倉英裕, 巽貴浩  
 大阪大学産業科学研究所 田川精一, 大島明博



早稲田大学 鷺尾方一 (最前列左から5人目)  
 大阪大学 田川精一 (最前列左から3人目), 大島明博 (2列目左から1人目)

**1. はじめに**

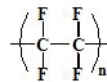
早稲田大学 鷺尾研究室では、電子ビーム、レーザー、イオンビームなどの量子ビーム発生とその応用による高度先端科学研究ならびにそれらのビームを用いた新規の機能性材料創製研究を各方面との連携・協力により進めています。その一環として、我々は、フッ素系高分子に対するナノスケール微細加工に関する研究を、文部科学省『先端研究施設共用イノベーション創出事業』ナノテクノロジーネットワークに参画する『阪大複合機能ナノファウンドリ』と共同で行っています。

フッ素系高分子は、耐候性・耐薬品性に優れ、高電気絶縁性、非接着性、防汚性等の優れた特性を持つことから、電子・電気部品をはじめ、ガスケット、摺動材、人工臓器の各種部材等の広範囲にわたって使用されています [1]。代表的なフッ素樹脂の分子構造式を右図に示します。

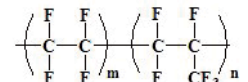
このように優れた特性を持つフッ素系高分子を MEMS や NEMS の部材として利用するためには、マイクロオー

ダー以下のスケールで微細加工する技術が必要不可欠です。しかしながら、フッ素系高分子は、その優れた諸特性のためにマイクロスケールの加工でさえモールドを用いた加工法の適用は難しいことが知られています。

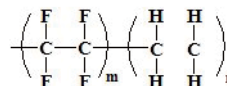
我々は、2000年より住友重機械工業株式会社 (SHI) の放射光源 (AURORA-2S) を利用して架橋フッ素樹脂のマイクロスケールの微細加工体作製を SHI との共同研究によって進めてまいりましたが、光源のトラブルにより実験ができなくなってしまいました。当時、ナノテクノロジーネットワーク (ナノネット) に参画する大阪大学『複



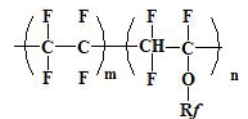
(1) PTFE (T<sub>g</sub>:327°C)



(2) FEP (T<sub>g</sub>:270°C)



(3) ETFE (T<sub>g</sub>:260°C)



(4) PFA (T<sub>g</sub>:310°C)

代表的なフッ素樹脂の分子構造式:

- (1)PTFE: ポリテトラフルオロエチレン
- (2)FEP: テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体
- (3)ETFE: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体
- (4)PFA: テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体

代表的なフッ素樹脂の分子構造式

\* 問い合わせ  
 阪大複合機能ナノファウンドリ  
 〒 565-0047  
 大阪府茨木市美穂ケ丘 8-1  
 産業科学研究所 阪大複合機能ナノファウンドリ  
 電話: 06-6879-4309  
 E-mail: info-foundry@sanken.osaka-u.ac.jp

合機能ナノファウンドリ』において、阪大産研の田川教授、関助教授（現 阪大教授）らのグループと集束イオンビームによるフッ素系高分子の直接微細加工に関する研究を進めていたことから、同ナノネットに参画する立命館大学の放射光施設（AURORA）をご紹介頂き、SR光による微細加工研究を継続して進めることができました。

本稿では、放射光（SR光）、イオンビームといった量子ビームを用いたフッ素系高分子の直接微細加工に関して、ナノテクノロジーネットワークに参画する立命館大学ならびに大阪大学と進めてきた研究をご紹介すると共にその応用に関しても述べさせていただきます。

## 2. 放射光によるマイクロスケール微細加工

SR光は、電子を磁場によりその軌道を曲げた際に接線方向に放出されるX線領域の波長帯を含む光を指しますが、SR光を用いたリソグラフィ技術は、一般に1980年代にドイツ・カールスルーエ原子核研究所で開発されたLIGA（Lithographie, Galvanoformung, Abformung）プロセスとして有名です[2]。図1（a）～（d）に典型的なLIGAプロセスを示します。LIGAプロセスは、基板上にレジスト（主にPMMA）を数百 $\mu\text{m}$ 程度成膜後、AuなどのX線吸収マスクを介してSR光照射（a）し、パターンをレジストに転写します。レジストの露光部分は、分子鎖が切断し分子量が減少することで現像液に溶解し、未露光部分は変化せずにそのまま残ることで、マスクパターンと同一形状のレジストの微細構造体が形成されます（b）。その後、めっきによって、レジストの型に対応する金属構造体を形成し（電鍍）、レジストを除去してモールドを作製します（c）。この段階で金属構造体を微細部品とする場合もありますが、このモールドを用いて、高

分子やセラミックスを型成形し微細部品とします（d）。

一方、PVdF等の一部を除き、耐薬品性に優れるフッ素系高分子は、LIGAプロセスにおける現像過程が適用できないため、SHIが開発したTIEGA<sup>®</sup>（Teflon included etching galvanicforming）を用いる必要があります[3]。TIEGA<sup>®</sup>技術では、PTFEを対象としてLIGAプロセスにおける現像過程（図1（b）のプロセス）を直接エッチングによって行ってしまい、微細加工体を得ますが、この技術を利用して各種フッ素系高分子（PTFE、架橋PTFE、FEP、PFA、ETFE）について、その加工性やエッチングメカニズムを評価してきました。

光源には、SHIのAURORA-2S（常伝導型）[4]と立命館大学のAURORA（超伝導型）を用いました。大気中にSR光を取り出すため、SHIのラインでは、10 $\mu\text{m}$ のBeフィルターをライン上に挿入してSR光に含まれる可視光成分を除去（ビーム加熱を防ぐため）し、フッ素のK殻吸収端を含む光（500eV～10keV）を照射しました。一方、立命館大学のラインでは、既設で400 $\mu\text{m}$ のBeフィルターが挿入されているため、軟X線領域のSR光を照射し、両者を比較しました。

図2は、SHIでフッ素のK殻吸収端を含む光（500eV～10keV）を、架橋密度の異なる架橋PTFEの $\alpha$ 分散温度以上の140 $^{\circ}\text{C}$ でSR照射したときのフルエンスとエッチング深さの関係をまとめたものです[5][6][7]。図中の表記は、架橋線量（数字が大きい方が高架橋密度）を表します。当初、架橋PTFEの持つ高い耐放射線性[8]ゆえに、このTIEGA<sup>®</sup>技術が適用できないのではないかという考え方もありましたが、結果としてSR光による直接エッチングが、通常のPTFE（エッチングレート50nm/min/mA）よりも速いことが明らかになりました（但し、架橋密度にも依存し、高架橋密度の試料では、エッチングレ

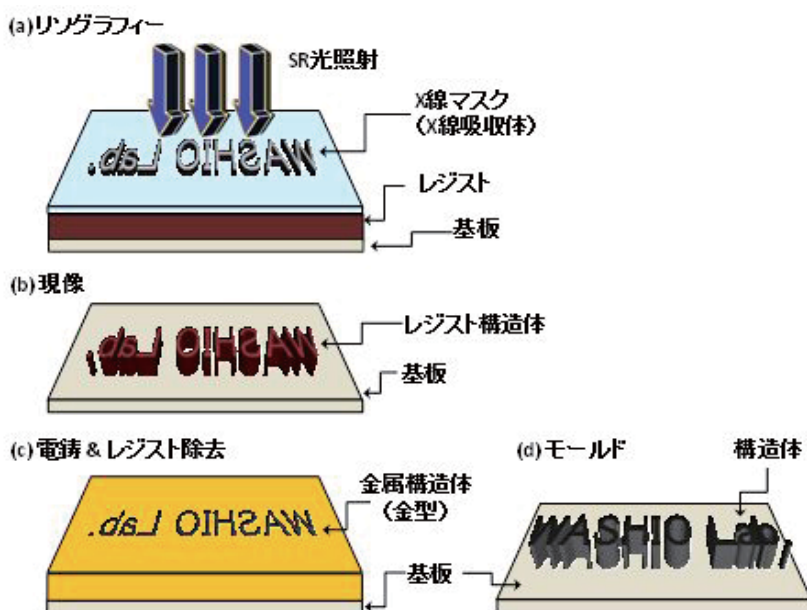


図1 典型的なLIGAプロセス

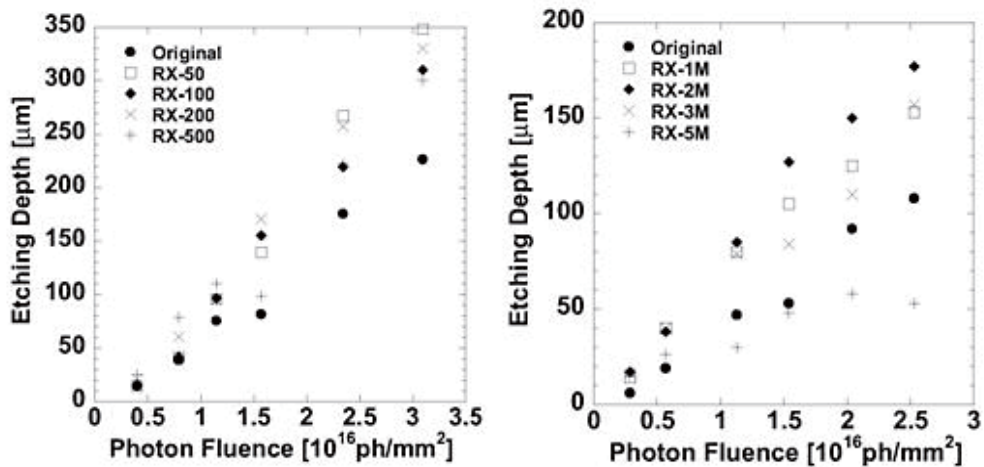


図2 SR光直接エッチングによるPTFE (Original) と各種架橋PTFEのエッチング深さと光子フルエンスの関係 (図中RX-以下の数字は、架橋時の線量50kGy～5MGy)

トは遅くなります)。図3に示したようなマイクロスケールの微細加工体 (マイクロギアやマイクロフィルター等) の作製も可能であり、アスペクト比70以上のものも比較的簡単に得ることができます。また、その共重合体であるFEPやPFAに関しても、架橋PTFEと同じようにSR加工が可能であり、140℃で照射したときのエッチングレートは、それぞれ100nm/min/mA、30nm/min/mAでした[9]。この時の反応機構は、フッ素のK殻吸収端へ直接エネルギーを付与することにより、解離的電子付加反応を経由して、主鎖のβ-scissionを誘起し、エッチングが進行することを明らかにしています[5][6][7][9]。

一方、ETFEに関しては、本条件では加工ができませんでした。これは、用いた光が炭素のK殻吸収端を含まないため、主鎖の炭素原子同士を直接切断できないこと、

また、脱離したフッ素は水を引き抜いて橋掛けすると共に共役二重結合を形成し、エッチングのモードにならないためです[9]。

立命館大学のAURORA (Beフィルター400μm)からの軟X線領域のSR光の場合、耐放射線性に優れる架橋PTFEでは、X線誘起による高分子主鎖の切断が抑制され、エッチングが進みにくくなることが確認できました[10]。

我々は基礎研究の立場から、フッ素のK殻吸収端に着目してC-F結合の直接切断反応による加工研究を中心に研究を進めてきましたが、立命館大学のSR光を用いて実験を重ねたことによって、SR光源の装置構成によっては、エッチングレート等の加工性が異なってくることに注意が必要であることがわかりました。すなわち、国内の利用可能な放射光施設の微細加工用ビームラインを調

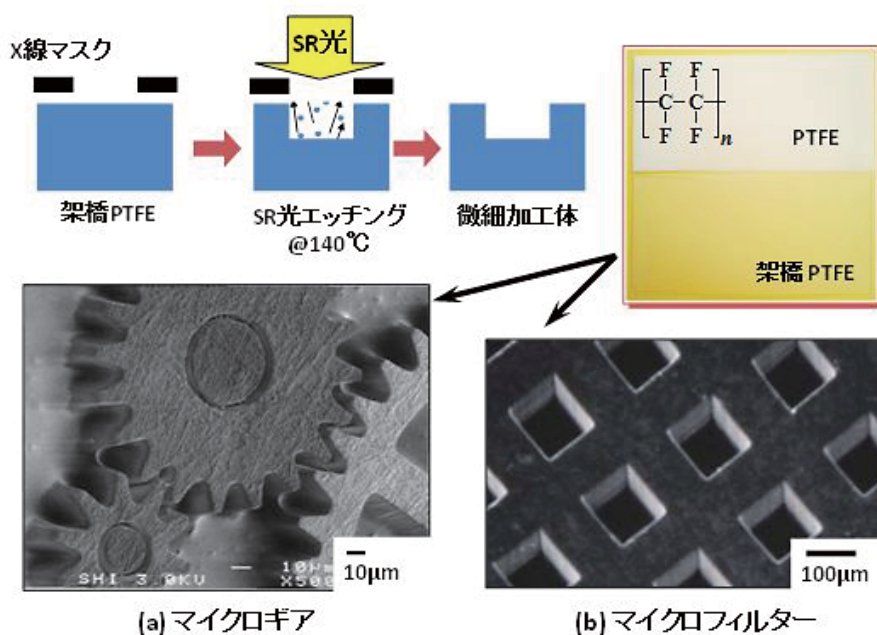


図3 SR光直接エッチングによる架橋PTFEの微細加工例



べた結果、その多くには、立命館大学の場合と同じように、装置設備等の真空保持の安全上 100 $\mu\text{m}$  以上の厚さの Be フィルターがライン上に挿入されており、利用可能な波長は、低エネルギー成分がカットされた 1keV 以上の軟 X 線領域が中心であるからです。このため電子線照射等で誘起される反応と同様な、いわゆる放射線化学反応によるフッ素系高分子の主鎖の分解反応を原因としてエッチング反応が進むため、エッチング効率等が異なってくるからです。つまり、加工対象の各高分子の耐放射線性が、SR 加工時のエッチングレートに影響してくるからです。

以上のように、SR 光による TIEGA<sup>®</sup> を利用した各種フッ素系高分子の直接エッチングによる微細加工は、70 以上の高アスペクト比加工が可能です。しかしながら、超微細なナノスケールでの加工に関しては、フッ素系高分子の表面平滑性が不十分であり、マスクとの密着性が不十分であること、 $\alpha$  分散温度以上の 140 $^{\circ}\text{C}$  で照射するため熱応力による変形が起きやすいこと [11]、軟 X 線成分を遮蔽可能なナノスケールマスクが高価であること等の理由で、SR 光によるナノオーダーの超微細加工は非常に困難であることがわかりました。

### 3. イオンビームによるナノスケール微細加工

イオンビームを用いたリソグラフィ技術は、最近では、PBW (Proton Beam Writing) [12][13][14] この方法は、SR 光による露光と異なり、マスクを用いずにコンピュータで位置制御した高エネルギーの集束 H<sup>+</sup> ビームを PMMA 等の樹脂に照射します。照射後のプロセスについては、先に述べた LIGA プロセスと同じように照射された部分は主鎖が切断（あるいは架橋）され分子量が減少（あるいは増加）することで現像液に溶解（不溶化）させます。溶媒に可溶性 PVdF 等を除いてフッ素系高分子に対しては、LIGA プロセス同様 PBW 技術も適用できないため、『阪大複合機能ナノファウンダリ』の集束イオンビーム (FIB) 加工装置によるイオンスパッタによる直接エッチングによって微細加工の研究を進めました。FIB による微細加工は、従来から TEM の試料切片切り出しなどの電顕観察試料の調整に用いられておりますが、兵庫県立大学の松井

教授らによる FIB 化学気相堆積法 (FIB-CVD 法) による 3 次元造形によって脚光を浴びてきました [15]。

FIB を用いたトップダウンナノテクノロジーによる各種高分子の微細加工に関して、直接エッチングによる微細加工体の作製研究が PMMA やポリスチレン (PS) 等の高分子に対して行われていたが、加工体表面への再付着やデブリなどが観察されており、ナノスケールの微細加工体を得ることは困難でした。

我々は、並行して進めてきた、これまでのフッ素系高分子に関する SR 光での直接加工に関する知見から、直接エッチングによるイオンビームリソグラフィーが可能であると考え、我々は、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトを利用して 2003 年より、イオンビームリソグラフィーに関する研究を始めました。研究当初は、SR 光により加工と比較するため 400 $\mu\text{m}$  の架橋 PTFE に対して、各種線幅 (10 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ ) のライン加工やマイクロスケールの矩形加工等を行ってきました。得られた加工体には、デブリや再付着物は全く観察されず、アスペクト比が 400 近いマイクロスケールの微細構造体を得ることに成功してきました [16]。そこで、次のステップとしてナノスケールの微細構造体を得ることを試みました。

ナノスケール加工を行うに当たっては基材となる架橋 PTFE の表面平滑性が非常に重要です。従来のスカイブ法によって得られた PTFE フィルムを出発物質として得た架橋 PTFE では、その表面の平滑性は、原子間力顕微鏡 (AFM) による面二乗平均粗さ (RMS) 評価から、200nm  $\pm$  40nm 程度あり、100nm のサイズをきるナノレベルの加工体の作製には不向きです。このため PTFE 分散液を用いた膜作製を試みた結果、その RMS は、43nm  $\pm$  3nm 程度と大きく改善することができました [17]。

図 4 は、シリコンウェハ上に PTFE 分散液をスピコートし、その後、研究室の低エネルギー電子線照射装置 (NHV Corp. 社製 Curetron<sup>®</sup>, 200kV) を用いて特殊条件下で架橋処理を行った厚さ 1.5 $\mu\text{m}$  の架橋 PTFE を阪大の FIB 装置 (SII-NT 社製 SMI2050, Ga<sup>+</sup>, 30kV) で超微細加工した結果です。ナノスケールにおいてもデブリや再付着のない加工を行うことができ、しかも  $\Phi$  90nm で、アスペクト比 17 のシリコン基板上に規則正しく Self-standing

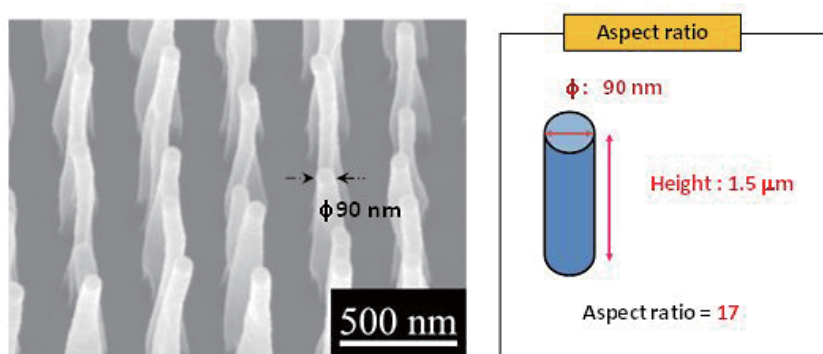


図 4 FIB による架橋 PTFE のナノ加工例 (アスペクト比 17, 直径 90nm のナノファイバー)

したナノファイバーを得ることに成功しました。フッ素系高分子の場合、表面エネルギーが低いこと、耐熱性が高いこと等の事由で、イオン照射時の分解・脱離していく低分子量体の再付着や高分子の熱歪による変形による影響が少ないために綺麗な微細加工体が得られるものと考えられます。

そこで、各種フッ素系高分子に対するFIBによる微細加工性を検討しました。Ga<sup>+</sup>イオンのフルエンスと各種フッ素系高分子のエッチング深さの関係をプロットしたものを図5に示します。図5からわかるように、PTFE,

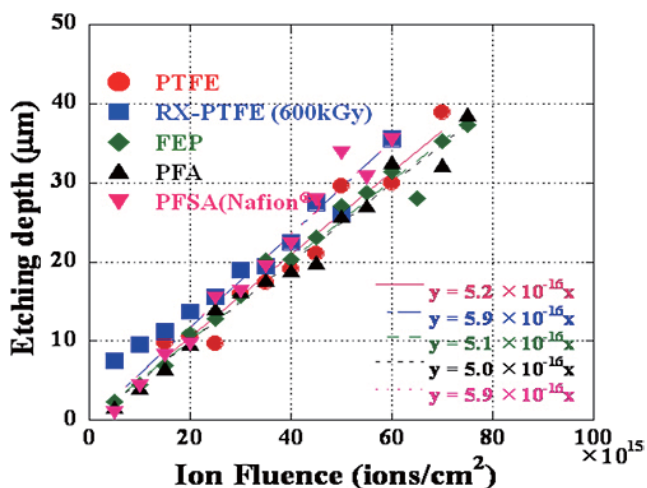


図5 FIBによるPTFE、架橋PTFE、FEP、PFA、パーフルオロスルホン酸 (PFSA) のエッチング深さとイオンフルエンスの関係

架橋PTFE、PFA、FEP、PFSA (Nafion®) のエッチング深さは、フルエンスの増加と共に直線的に増加します。各プロットの一次近似を行い、その傾きを評価することで、エッチングレートを求めた結果、 $5 \sim 6 \times 10^{-16} \mu\text{m}/(\text{ions}/\text{cm}^2)$  であることがわかりました。つまり、これは1 $\mu\text{m}$ のエッチング加工をするためには約 $2 \times 10^{15} \text{ions}/\text{cm}^2$ のFIB照射が必要であることを示しています。

一方、PS等での加工では、1 $\mu\text{m}$ のエッチングに $1 \times 10^{18} \text{ions}/\text{cm}^2$ 程度の照射が必要であることを実験的に求めており、フッ素系高分子が極めて高効率でエッチングされていることがわかりました。

図6に、FIBによる微細加工例を示す。シリコンウェハ上に成膜した架橋PTFE (600kGy, 1.5 $\mu\text{m}$ , RMS 43nm) を用いて、X線の集光系に用いるゾーンプレート (直径50 $\mu\text{m}$ , 最外線幅60nm) ならびにマイクロギア (直径10 $\mu\text{m}$ ) 形状の微細加工体を作製したものです。

また、我々は、イオンビームリソグラフィーに関するエッチングメカニズムを評価するために、(独)放射線医学総合研究所のHIMC施設を利用して、6MeV/uの高エネルギーの軽イオンH<sup>+</sup>から重イオンXe<sup>54+</sup>までの各イオンビーム誘起の物理化学反応を含めた研究を進めています。その結果、Ne<sup>10+</sup>以上の重イオンでは、直接エッチングが進むことを明らかにしており、30kVのGa<sup>+</sup>イオンを用いたFIB装置によるエッチングレートと比較して、高エネルギーイオンの場合、4桁近く少ないフルエンスでエッチングが可能であることを見出しております。この結果、フッ素系高分子のエッチングメカニズムは、電子

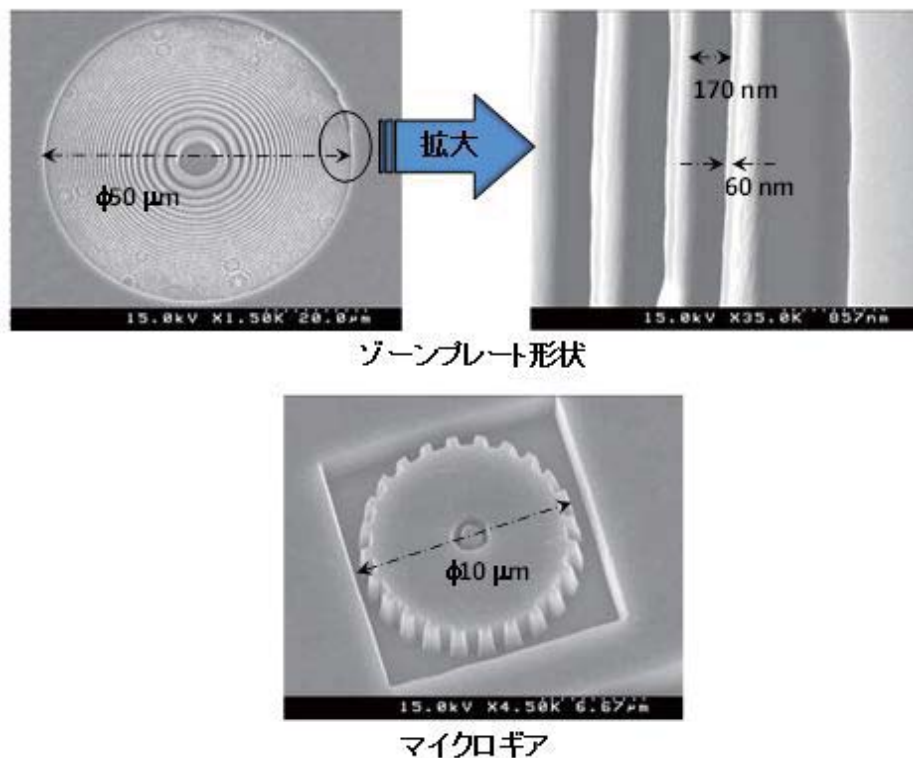


図6 FIB直接エッチングによる架橋PTFEの微細加工例

反応による主鎖切断が中心となって進んでいるものと考えております。

#### 4. 今後の展開とまとめ

これまでに紹介してきたSR光やFIBなどの量子ビームによるフッ素系高分子の微細加工に関しては、トップダウン型のドライプロセスですが、我々は、FIB装置を用いて、位置制御したナノスケールのパターン照射を行い、イオンの進行飛跡に沿った部位に中間活性種（ラジカル）を誘起し、その後、真空中で各種モノマーをグラフト反応させることで機能性を付与するボトムアップ的な加工も可能であることを見出しています [18]。ナノレベルで位置制御した機能成膜材料の合成やMEMS, NEMSなどの材料としての展開も現実的な視野に入ってきており、次なるフェーズにおいても、当研究室で保有していない各種先端装置の利用をナノネットなどの共用プログラムを用いて相互に進めていきたいと考えております。

その他、加工されたフッ素系高分子を直接モールドすることで剥離剤フリーのナノインプリントリソグラフィ（NIL）に関しても、従来のUV光だけでなく、電子ビームを用いて研究を進めています。電子ビームNIL法（EB-NIL）でもUV-NIL同様非常に綺麗な転写体が得られており [19]、今後は、EBの特徴を生かした高アスペクト比の微細加工体作製法へ展開を図っていきたく考えています。

#### 謝辞

本研究は、文部科学省「先端研究施設共用イノベーション創出事業」ナノテクノロジーネットワークに参画する「阪大複合機能ナノファウンダリ」との共同研究および立命館大学SRセンターの施設利用によって行いました。また、放射光実験に関しては、住友重機械工業株式会社の加藤隆典博士、青木康博士との共同研究であり、重イオンビーム照射に関しては、（独）放射線医学総合研究所重粒子線がん治療装置の共同利用の一環として行いました。関係各位の多大なるご支援を頂きました。この場をお借りしまして深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] フッ素系材料の応用技術, 監修山辺正顕, シーエムシー出版 (2006)  
[2] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, Microelectronic Engineering, Vol. 4,35-

56(1986).

- [3] 住友重機械工業株式会社 技術開発センター光・量子技術 Web サイト  
[4] 住友重機械工業株式会社 技術開発センター成膜・微細加工技術 Web サイト  
[5] D. Yamaguchi, T. Katoh, Y. Sato, S. Ikeda, M. Hirose, Y. Aoki, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata, M. Washio, Macromolecular Symposia, , 181, 201-211(2001)  
[6] 大島明博, 鷺尾方一, 放射線化学, No.76, 3(2003)  
[7] Y. Sato, D. Yamaguchi, T. Katoh, A. Oshima, S. Ikeda, Y. Aoki, Y. Tabata, M. Washio, Nucl. Instr. and Meth. B, 208, 231-235(2003)  
[8] A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 49, 279-284(1997)  
[9] A. Oshima, T. Urakawa, N. Fukutake, Y. Takasawa, K. Okamoto, S. Seki, T. Katoh, M. Washio, S. Tagawa, Proceeding of the 9th RadTech China, 41-45(2008)  
[10] 大島明博, 裏川達也, 五輪智子, 鷺尾方一, 文部科学省ナノテクノロジーネットワーク (放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析) 研究成果報告書, Vol.1, 99-100(2007)  
[11] A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 49, 581-588(1997)  
[12] J. A. van Kan, A. A. Bettiol, F. Watt, Nano Letters, 6, 579(2006)  
[13] Frank Watt, Mark B. H. Breese, Andrew A. Bettiol, and Jeroen A. van Kan, Materials Today, Vol.10(6), 20-29 (2007)  
[14] 西川宏之, 放射線と産業 122号 (2009)  
[15] S. Matsui, T. Kaito, M. Komuro, K. Kanda and Y. Haruyama, J. Vac. Sci. Technol. B18, 3181-3184(2000)  
[16] N. Miyoshi, A. Oshima, T. Urakawa, N. Fukutake, H. Nagai, T. Gowa, Y. Takasawa, T. Takahashi, Y. Numata, T. Katoh, E. Katoh, S. Tagawa, M. Washio, Radiat. Phys. Chem. 80, 230-235 (2011).  
[17] N. Fukutake, N. Miyoshi, Y. Takasawa, T. Urakawa, T. Gowa, K. Okamoto, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, Jpn. J. App. Phys., 49, 065201-1-5(2010)  
[18] Y. Takasawa, N. Fukutake, K. Okamoto, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, J. Photopolymer. Sci. Tech., 22, 341-346(2009)  
[19] T. Takahashi, Y. Takasawa, T. Gowa, S. Okubo, T. Sasaki, T. Miura, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, J. Photopolym. Sci. Technol. 23, 69-74(2010).

(大阪大学産業科学研究所 大島明博)