

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進

平成 23 年度～平成 27 年度

「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」

研究成果報告書

平成28年5月

学校法人名 学校法人 芝浦工業大学

大学名 芝浦工業大学

研究組織名 フレキシブル実装工学研究センター

研究代表者 西川 宏之

(芝浦工業大学 工学部電気工学科)

# はしがき

本学における 80 年にわたる、ものづくりを基軸とした教育の伝承をもとに、創立 90 周年に向けての新たな発展・革新にむけた SIT90 作戦にもとづく全学的取り組みの下、「グローバルに活躍するものづくりイノベーション人材」を目指した教育研究に取り組んでいる。本研究課題は、高エネルギー陽子線描画という、独自の先端的なビーム技術をもものづくりイノベーションにつなげるための研究拠点形成への取り組みである。従来の工学の枠組みにとらわれず、バイオ・ナノテク・材料といった境界領域へのアプローチにより、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出する。

テーマ 1 では、集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの創出、統合および超実装工学の推進をめざし、PBW 技術を開発・駆使し、多機能三次元柔構造を利用した高機能フレキシブルデバイスを創出し、材料レベルで統合化する。我々は陽子線描画技術、Proton Beam Writing (PBW) を三次元柔構造を含むものづくりに適用することを提案する。本研究課題は、実装分野を支えるものづくりイノベーションをもたらす「超実装」工学の推進のため、集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現に取り組む。

テーマ 2 では、三次元柔構造の機能発現とデバイス応用、および超実装工学の推進をめざす。光・電子・物理・化学反応など多様な形態を有する情報を入力可能な機能を実現するべく、材料・デバイスの開発は、省エネルギー家電・機器や安全安心を守る各種のヘルスケア・センサーデバイスの実現において不可欠である。さらに、これらのヘルスケア・センサーデバイスの究極の形態の一つは、ウェアラブルあるいはインプラントブルなデバイスである。本テーマにおいては、独自の高エネルギーの集束陽子線描画技術 (Proton Beam Writing, PBW) を三次元柔構造を含むものづくりに適用する。本研究の目的は、この PBW 技術を駆使して多様な機能を有する三次元柔構造を作り出し、高機能フレキシブルデバイスを創出する。同時に多様な機能を材料レベルで統合化する、「超実装」実現への取り組みを推進し、概念実証モデルの構築とその実現を支援する PBW プロセスの研究を行う。

# 目次

1. 研究の概要
  - 1.1 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要
  - 1.2 研究組織
  - 1.3 研究施設・設備等
  - 1.4 研究発表の状況
  
2. 研究の経過報告(H23 年度～H26 年度)
  - 2.1 H23 年度
  - 2.2 H24 年度
  - 2.3 H25 年度
  - 2.4 H26 年度
  
3. 主要な研究成果の別刷り

# 1. 研究の概要

## 1. 研究の概要

### 1.1 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

本研究の目的は、**集束陽子線描画(Proton Beam Writing、PBW)技術**を開発・駆使し、多様なフレキシブル材料の高精度な作製プロセスにより**三次元柔構造**を実現することである。本学のものづくりの伝統に則り、**高エネルギー陽子線**という先端的な**量子ビーム技術**をものづくりイノベーションに結びつけるための研究基盤形成に取り組んでいる。従来の工学の枠組みにとらわれず、**バイオ・ナノテク・材料**といった境界領域に微細なものづくりでアプローチすることで、新たな価値創造に取り組む。

具体的には、光・電子・化学情報処理機能を有する**三次元柔構造デバイス**を創出し、統合する取り組みを行うとともに、既存の実装を超えた枠組みの提案として、新たな**超実装工学**の概念を提唱、推進する。ものづくりイノベーションを推進する。また、本学のものづくりの伝統に則り、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出するとともに、我が国の安全・安心やグローバル化する環境問題に貢献する。

本プロジェクトでは、以下の2テーマに取り組んだ。

#### (テーマ1)集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

##### ① PBW によるものづくり基盤技術の開発

MeV 級の陽子線の高い直進性を活かした三次元、長深度加工技術を開発し、三次元柔構造を実現する PBW 基盤技術を開発する。1  $\mu\text{m}$  以下の陽子線を安定に発生、制御し、三次元柔構造を高精度に再現性良く作製するため、現有 PBW 装置の加工装置としての限界性能を見極め、装置性能を向上させる。キャピラリー集束による描画、大気ビーム取り出し等の挑戦的課題に取り組む。

##### ② 陽子線によるナノ空間反応性の研究

高エネルギー陽子線の物質中での飛跡近傍のナノ空間における反応性を明らかにし、微細加工の観点から研究を行う。

#### (テーマ2)三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

##### ① 機能発現する PBW 用材料探索

光・電子・生体親和性機能に優れた材料群を探索し、上述の PBW 加工を駆使した加工プロセスを開発する。

##### ② 三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作

個々の材料の優れた特性に加えて、三次元柔構造デバイスを創製する。前述の PBW によるプロトタイプを検証後、熱インプリントリソグラフィ用金型転写技術を用いて、三次元柔構造デバイスの低コストかつ高スループット加工技術を開発する。

##### ③ 超実装工学の先導的研究

上記①、②に加え、三次元柔構造デバイスの環境調和性を実現するため、多様な材料をフレキシブルな基板やファイバに三次元的に展開、加工することで、光・電子・生体親和性機能を統合化する、フレキシブル実装技術への取り組みを行う。これにより、従来の実装の延長線上にはない、工業システムの変革を促

す「超実装」工学を推進する。

以上のテーマ1および2への取り組みにより、本研究計画の基盤となる**PBW 技術の深化と三次元柔構造デバイスの創出・統合**を図る。これにより、小型、多機能、生体適合性を有する高機能デバイスを材料レベルで統合し、**環境・エネルギー、医療分野**といった、**グリーン・ライフイノベーション**への波及が期待できる。さらに材料レベルでデバイスの実装を検討し、環境調和にも配慮した**超実装工学の可能性**を拓く。

## 1.2 研究組織

表1に研究メンバーを一覧にまとめた。本研究プロジェクトにおいては、学内8名、学外8名、計16名からなる研究体制を組織し、

**(テーマ1)集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現、**

**(テーマ2)三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進**

の2課題について役割分担を決め、研究を推進した。

なお、研究代表者の西川(量子ビーム応用)は上記2テーマのいずれにも関与するとともに、プロジェクト全体を統括し、外部機関との連携と課題解決に取り組んだ。

表1. 研究メンバー

研究者名	所属・職名	プロジェクトでの研究課題	プロジェクトでの役割
西川 宏之	電気工学科・教授	PBW 専用装置開発、超実装工学支援プロセスの開発	プロジェクトの総括、テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発)、2 (超実装工学の先導的研究)担当
長谷川 忠大	電気工学科・教授	PBW 専用装置開発、ヘルスケアデバイス応用	テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発)、テーマ2 (三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作)
小池 義和	電子工学科・教授	生体適合型圧電体材料と応用	テーマ2 (機能発現する PBW 用材料探索)担当
松村 一成	材料工学科・教授	バイオセンサ応用	テーマ2 (機能発現する PBW 用材料探索)担当
大石 知司	応用化学科・教授	デバイス用新規材料探索	テーマ2 (機能発現する PBW 用材料探索)担当
吉見 靖男	応用化学科・教授	三次元神経細胞培養への応用	テーマ2 (機能発現する PBW 用材料探索)担当
山口 正樹	電子工学科・准教授	強誘電体 MEMS デバイス応用	テーマ2 (三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作)担当
堀口 常雄	通信工学科・教授	光ファイバ・デバイス応用	テーマ2 (超実装工学の先導的研究)担当
(共同研究機関等) 神谷 富裕	原子力機構・研究主幹	イオンビーム技術開発	テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発)担当

石井 保行	原子力機構・研究副主幹	イオンビーム技術開発	テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発) 担当
前川 康成	原子力機構・研究主幹	放射線化学によるナノ空間反応	テーマ1 (陽子線によるナノ空間反応性の研究) 担当
成沢 忠	高知工科大学・教授	キャピラリー集束による大気中照射技術	テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発) 担当
大木 義路	早大理工学術院・教授	ポリマー光デバイス開発	テーマ2 (三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作) 担当
内田 諭	首都大学東京・准教授	誘電泳動デバイス開発	テーマ2 (三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作) 担当
渡辺 徹	ナノプレーティング研究会・代表	電鍍による三次元金属構造形成	テーマ2 (テーマ2 (三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作) 担当
林 秀臣	エコデザイン推進機構・理事	超実装コンセプトモデルの構築	テーマ2 (超実装工学の先導的研究) 担当

各テーマの役割分担は以下のとおりである。

**テーマ1**では、神谷・石井(ビーム発生・制御・計測)、長谷川(マイクロ化学デバイス)、成沢(キャピラリー集束技術)が、**PBW によるものづくり基盤技術の開発**に取り組んだ。前川(放射線化学)は陽子線による**ナノ空間反応性の研究**に取り組んだ。

**テーマ2**では、渡辺(めっき技術)、大石(新材料)、小池・山口(生体適合性圧電体、MEMS)、大木(光デバイス)、松村・内田・吉見(バイオデバイス)を中心に、**三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作**に取り組んだ。デバイス実装の観点から堀口(光ファイバデバイス)および林(実装技術)が**超実装工学の先導的研究**を推進した。

なお、研究代表者の西川は、テーマ1 (PBW によるものづくり基盤技術の開発)、2 (超実装工学の先導的研究)のいずれにも関与することでプロジェクト全体を統括する責任を担うことで、プロジェクト運営の責任体制を整えている。

### <大学院生や RA の人数や活用状況>

本研究計画では、大学院生の本研究計画への積極的な参画を図った。当該分野においてH23年度からH27年度まで、修士課程17名および博士課程1名が学位を取得した。この間、H22-25年度は上記の博士課程学生1名をRAとして採用した。

### <研究支援体制>

本研究計画の主たる実施場所である SIT 総合研究所先端工学研究機構棟(大宮キャンパス)には、主たる実験装置である PBW 装置が設置・管理されている。同所には**共同実験室が設置**され、FIB、FE-SEM、TEM、クリーンルーム等の高度な分析・解析およびものづくりを支える設備を備える。共同実験室には、技術支援員1名が配置

され、充実した研究支援体制が整備されている。

また、豊洲キャンパスにおいても H27 年度より、1F テクノプラザに全学に開放された**共同機器センターが整備**され、新たに整備した原子間力顕微鏡や X 線回折装置などの先端分析機器による研究を行うことができた。

### <主たる外部機関との連携状況>

**テーマ1**に関して、**原子力機構**と連携し、同機構 TIARA 施設にてシングルエンド加速器のマイクロビームラインを利用し、マシンタイム(H23:9日、H24:9日、H25:8日、H26:5日、H27:5日)を課題申請・採択により得て、本学では困難な、**高エネルギー(～3MeV)の集束陽子線描画や蛍光 X 線分析**を利用した研究を推進した。これらのマシンタイムに合わせて、原子力機構の共同研究者神谷博士、石井博士、前川博士と進捗報告と情報交換を行った。その他の研究分担者とは、研究会を通じて定期的に意見交換を行った。

**テーマ2**のデバイス応用面で主たる連携先の首都大学東京の内田博士とは、**誘電泳動デバイス開発のため**、H23～H27 年度の間、**月例ミーティング**を実施し、情報共有と共同研究を積み重ねている。

また、プロジェクト運営全体に係る、全体会合としては、

第 6 回 PBW 研究会 (2012 年 1 月 23 日、豊洲)

第 7 回 PBW 研究会 (2014 年 3 月 10 日、日本原子力機構高崎量子応用研究所)

第 8 回 PBW 研究会 (2015 年 3 月、群馬大学)

と定期的に研究会を行い、情報共有を密にして、プロジェクトとしての連携を強化した。

また、第 9 回目は PBW シンポジウム(2016 年 2 月 24 日、芝浦工大豊洲キャンパス)を開催し、当該分野の専門家である、兵庫県立大学 松井真二教授、国立シンガポール大学 Andrew Bettiol 教授、ハンガリー ATOMKI の Istvan Rajta 博士を招待講演者として招き、成果の公開と研究プロジェクトの総括を行った。

## 1.3 研究施設・設備等

### <実施場所>

芝浦工業大学大宮キャンパス SIT 総合研究所 先端工学研究機構にて「フレキシブル実装工学研究センター」を置き、当該プロジェクトの基幹となる実験装置である陽子線描画装置を含む主要設備を整え、主たる実施とした。

### プロジェクト専用研究室

・フレキシブル実装工学研究センター104 室(184.28m<sup>2</sup>、10 名)、201 室(26.88m<sup>2</sup>、4 名)

### 共同実験室

・共同実験室 202 室(105.77 m<sup>2</sup>、8 名)、クリーンルーム 101 室(93.95 m<sup>2</sup>、6 名)  
使用者数は H27 年度のものである。

これらに加えて、芝浦工業大学豊洲キャンパス電気工学科電気材料実験室、共同研究者の首都大学東京内田研究室、早稲田大学大木研究室、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 TIARA の設備を活用して、研究分担した。



## <研究施設・設備(大宮、豊洲キャンパス)>

### 主たる実験装置

・陽子線描画装置(水素イオンビーム発生装置および高エネルギーイオンビーム集束/計測装置、利用時間数:3900 時間)。

・ハイブリッド MEMS 評価装置 (228 時間)

以上は、大宮キャンパス、フレキシブル実装工学研究センターに設置され、主たる実験装置として利用した。共通実験室にて、

・集束イオンビーム加工装置(FIB) (910 時間)

豊洲キャンパスにて

・走査型電子顕微鏡(SEM) (2600 時間)、レーザ顕微鏡(3120 時間)

の利用を行った。

### 本プロジェクトによる導入機器

・三次元柔構造作製システム(H25年2月設置、大宮キャンパス、共同実験室クリーンルーム内設置) (1248 時間)、

・陽子線誘起反応計測システム(H26年3月設置、フレキシブル実装工学研究センター内、260 時間)

## 1.4 研究成果の概要

申請時に設定した研究テーマと項目、最終目標を以下に示し、その達成度を述べる。

### ●最終目標

#### (テーマ1)集束陽子線描画(PBW)による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

① 三次元高アスペクト比構造(アスペクト比: >100@TIARA、>30@SIT)を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。

② 「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能: ~1ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。

③ 微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

テーマ1では、本学の研究グループと原子力機構の共同研究者が緊密に連携し、上記の目標①~③に対応した取り組みを行った。

以下に述べる成果を得て、最終目標を概ね達成することができた。

## <共同研究機関である原子力機構における取り組み>

同研究グループと共にナノワイヤ、橋架け構造やドーム型構造等、特殊な3次元中空構造に関する加工プロセス、ビーム強度分布の可視化技術等を開発した(\*1)。また、ポリイミドをエレクトロニクス実装用エンジニアリングプラスチックのモデル材料として、ポジ型・ネガ型の反応性機構を明らかにした(\*2)。

これらの基礎的な知見に基づいて、マイクロレンズ形成を始めとする三次元構造体の形成に成功し、柔軟性と耐熱性を備えた PET フィルム上へのレンズ形成法も

確立した(\*3)。これにより、マイクロ流路デバイス等、三次元柔構造デバイスへのPDMS 製マイクロレンズ等の導入などが可能になり、いわゆる光学機能とマイクロ流路デバイスを融合した optofluidics への展開の見通しを得た。

### <本学フレキシブル実装工学研究センターにおける取組み>

芝浦工大での小型 PBW 装置開発にて、以下の成果を得た。加速器からの陽子ビーム安定化への取組みとして、構造上の問題を見直した。H25 年度に加速器の改良工事を行い、ビーム不安定化の原因となる加速器発電機のシャフト駆動に由来するターミナル電圧の変化を抑制し、ビームの安定化を図った。

ビーム描画技術の高度化を狙いとして、照射ステージの XYZθ4 軸化と駆動ソフトウェア開発を行った(\*4)。これにより基板への斜め照射等、多様な三次元柔構造体の形成が可能なシステムを同装置にて構築した。H25 年度陽子線誘起反応計測システムを装置チャンバー内に導入し、試料からの発光分光および蛍光 X 線分析の観察によるその場反応性の評価が可能となった。典型的なレジストである、SU-8 および PMMA などにおいて、その動作を検証した。

ハードウェア面では、PBW における陽子線描画機能を高速化し、高精度な描画を実現するため、これまで低速の電源(スルーレート:~数百  $\mu$ s)により律速されていた描画システムに、より応答性の高い(立ち上がり数百 ns 程度)のブランキングアンプを導入し、ラスタースキャンによる描画システムを構築した。この際、ステージの駆動はクローズドループ制御による高い位置再現性により、ビーム走査の範囲(200 $\mu$ m 角)を超えた描画にも対応している。

大気中照射技術に関しては、現有システムにおける光学系と干渉するという問題から、キャピラリー集束技術の導入を断念した。新たな大気照射手法の導入を検討した結果、原子力機構にて研究分担者の石井らが開発した、樹脂フィルムによる真空隔壁を介した大気中照射法(\*1)の導入が最も簡便かつ有効であることを見いだした。これにより、真空中プロセスを回避し、簡便に大気中照射が可能となった。

また、PMMA に代表されるポジ型反応を示す分解性の高分子における分子量の役割、ネガ型反応を示すエポキシ系 SU-8 における架橋反応時の光酸発生剤の役割、分解・ガス化により直接エッチングが進むポリ乳酸やテフロン樹脂、難加工性のダイヤモンドにおけるアモルファス化等、種々の材料が示す多様な反応性を見いだすことが出来た。今後は、これらの反応を放射線化学および加工・応用の視点から見た、有機無機材料系の陽子線誘起反応に関する整理・体系化を行う予定である。

## (テーマ2)三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

### ●最終目標

- ① 三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現(微生物捕集デバイス等)
- ② インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの確立

③ 多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセスの提示

上記①～③に対応する以下の3項目に取り組んだ。

### <機能発現のための材料・プロセス探索>

PBW によるポリ乳酸(\*5)、テフロン(\*6)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)(\*7)の直接加工プロセスを開発した。生体適合性や生分解性を有するポリ乳酸については、生体適合性圧電素子の開発に向けて、加工プロセスおよびデバイス化の検討を行った。

優れた離型性を有するテフロンについては、PBW にて直接加工したテフロンモールドによるポリジメチルシロキサンの型加工への応用可能性を示すことができた。また、PVDF の圧電性を活かした柔構造センサへの応用のため、 $\beta$  型 PVDF や圧電性のより優れた TrFE-PVDF 共重合体によるデバイス化への取り組みを行った。圧電性を有する PVDF の応用先として、触覚センサ等への応用が考えられる。特に PBW による微細加工による感度の向上や柔構造とすることによる適用範囲の向上など、センサ技術の高機能化への貢献が期待できる。

また、リポソームを用いたバイオセンサ用の新たな基材としてハニカムフィルム、およびコラーゲン、インプリント高分子等の機能性高分子の微細加工に関して研究した(\*8)。

その他に、露光工程での生産性向上のため感光性ポリイミドの陽子線誘起反応性を調査し、PBW 技術のエレクトロニクス実装分野への適用の課題と可能性を検討した(\*9)。さらにポリイミド基板への電鍍(めっき)による Cu 埋め込みに関する知見(\*10)に基づき、実装用配線技術への展開を検討した。また、無機材料として PBW による反応性を新たに見出した、ダイヤモンドの改質(\*11)、非鉛系のビスマス系強誘電体薄膜のパターニング(\*12)に関する研究を行った。

### <デバイス応用>

微生物濃縮、マイクロパーツなどの操作を目的として、誘電泳動デバイスの高機能化および応用研究(\*13)を推進した。さらに誘電泳動デバイスを柔構造化し、実用性の高いフレキシブル誘電泳動デバイスを開発した(\*14)。新たな取り組みとして、触媒機能等を有する誘電泳動による金属ナノ粒子の三次元集積化(\*15)を提案し、検証を行った。

PBW による樹脂型、あるいは電鍍(めっき)により作製した金型を用いた転写プロセス(PB-LIGA)(\*16)により、高アスペクト比でフレキシブルな三次元構造部材とマイクロ流路形成技術の確立に取り組んだ。本研究は H24 年度導入したインプリントリソグラフィ装置を中心とする三次元柔構造作製システムにより大きく進展した。

また三次元柔構造のベースとして、光ファイバへの三次元微細構造体の形成を試みた。PMMA 光ファイバへの局所加工(\*17)、また、陽子線による物質の改

質効果を利用し、PMMA、感光性ポリイミド、PDMS の PBW による屈折率変化を利用した 光導波路作製プロセスおよびマツハツエンダー型光スイッチ を試作した。(\*18)。

三次元柔構造における、更なる機能性発現の探求のため、無機ナノ粒子を導入したナノコンポジット材料の加工プロセスの研究を行った(\*19)。銀、二酸化ケイ素、チタニア、アルミナ等の金属、酸化物ナノ粒子を添加したレジストを PBW に適用し、その反応性、加工性を検討した。レジスト感度と解像度に及ぼすナノ粒子の添加効果を調べ、SU-8 や PDMS といった汎用レジスト材料との適合性を明らかにした。

### <超実装工学の先導研究>

超実装工学の推進において、上記のビーム技術、材料、プロセス、デバイスにわたる、種々の基礎的研究の検討過程を通じて「実装を超越した実装研究」を基盤とする、概念実証モデルの構築に取り組んでいる。その基本構想は、従来の部品レベルのアセンブルに基づく従来の実装概念から脱却し、精密ビーム加工に基づく一括加工である。

具体的には、部品の製造と部品の組み立てを同時に行う新しい実装技術である。その一つの方向性として、GTH 構造を提案した(\*20)。この構造では、機能性を発揮する材料を収納する溝 (Groove) を 接続穴 (Thru-Hole) により連結するものであり、その材料系の探索とプロセスの検討を行っている。

エコデザインの視点から超実装の概念モデルに基づく環境調和性を検討した。環境調和の観点からは、電子機器に実装される回路基板の製造から廃棄に至るまでのトレーサビリティが重要となる。そこで、トレーサブルな微細標識(\*21)の作製を検討し、現在に至る。

その他、集束陽子線描画に 包括的かつ先導的に取り組む研究グループとして、国際会議やセミナーに招かれ、本研究の取り組みに関する招待講演を行った(\*22)。

### <H25 年度中間審査結果>

H26 年 5 月通知の H25 年度の中間審査の結果、2 名の専門委員の評価による総合評価はいずれも **B(進捗は見られるが、改善すべき点がある)**であった。総合所見として、「研究拠点としての目標を一層具体的にして、成果と発展の道筋を明確にすること、論文としての成果発表によりいっそう取り組むこと」、などが挙げられており、今後、一層の成果発表に取り組む。

### <課題点>

以下に、本研究計画の遂行において明らかとなった、課題点と今後の対応を述べる。

#### (テーマ1)集束陽子線描画(PBW)による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

中間目標に掲げたキャピラリー集束系の試作、導入とそれを利用した大気中照射

技術への取り組みを残していた。**キャピラリー集束系の導入**にあたり、現有システムとの干渉が生じることから断念した。しかしながら、代替手法として、原子力機構の共同研究者らの開発した樹脂隔壁を介した大気中照射手法により、目標とする大気中での陽子線描画を可能とする見通しを得た。

### **(テーマ2)三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進**

プロジェクト後半の H26 年度より取り組みを開始した**ナノコンポジット材料**への陽子線描画の適用は、三次元構造の有するカタチから機能を創出するためのキーテクノロジーとしての大きな可能性を秘めている。今後は、樹脂とナノ粒子の相互作用、および添加する無機ナノ粒子による照射効果への影響を検討する必要がある。

また、超実装工学の先導研究は、「超実装」という新概念の構築から着手し、現在に至る。概念実証モデルである **GTH 構造**をいかに具現化し、その有用性を実験的に検証するかかが課題である。モデル構造を樹脂および金属から、機能性を有する半導体材料に拡張するべく、前述の**ナノコンポジット材料の積層化**と一括加工法、**ペンタセン**等の有機半導体および **IGZO** 等の酸化物半導体の導入を検討した。

ナノコンポジットの積層化については材料面でのハードルは高いと考えられ、当該分野の専門家とのコラボレーションが必要となると考えられる。一方、IGZO については産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センターにて新たな共同研究者を得て、液相からの塗布と焼結という簡便なプロセスの提案を受けて、耐熱性の高いプラスチック基板上への形成について、良好な見通しを得た。

### **<優れた成果が上がった点>**

特に優れた成果として、陽子線に対して特異な振る舞いと加工性を示す、シリコーン系、フッ素系樹脂など一群の材料系を見いだした点を挙げたい。具体的には、①柔構造として優れた特性を有する PDMS の直接加工性の発見とマイクロレンズ形成、②フッ素系樹脂の特異な反応性とそれに基づく加工性、③誘電泳動デバイスのフレキシブル化、④誘電泳動を活かした金属ナノ粒子アセンブリプロセス、⑤ナノ粒子添加樹脂の加工性の検討は、将来につながる結果として成果であると考えられる。

論文という形での成果は示せないが、本プロジェクト(H22-H27)およびそれ以前の 5 年間の文科省プロジェクト(H17-H21)を含めた過去 10 年間の研究プロジェクトの遂行を通して、本学のような私立の単科系工業大学において、モノづくりを念頭にした陽子線描画装置というユニークな研究装置を開発・維持し、それを改良し、維持することが出来たのは大きな成果であると考えられる。これらの遂行にあたり、本学の実学に則した、モノづくり教育の理念を踏まえた取り組みに対して、大学当局からの多大なる理解と支援があったことを付記したい。

### **<自己評価の実施結果と対応状況>**

プロジェクトの進捗状況を確認するための成果報告書(SIT 総合研究所研究成果報告)を毎年度作成し、自己評価を行っている。さらに中間目標を設定し、その達成度を H25 年度に提出した、研究進捗状況報告書において報告して報告し

ている。5年間の研究機関を終了した現時点での最終目標に対する自己評価および対応状況を表2にまとめた。

**表 2. 自己評価の実施結果（○：達成、△：部分的に達成、×：達成せず）と対応状況**

<b>(テーマ1) 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現</b>			
目標	達成度	対応する成果番号	自己評価、および達成度が△や×の場合の対応状況
①三次元高アスペクト比構造(アスペクト比: >100@TIARA、>30@SIT)を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。	○	*1~*4	原子力機構および芝浦工大にて保有する陽子線描画装置の特性を活かし、当該課題に対して効果的な取り組みと役割分担ができた。
②「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能: ~1ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。	○	*1	研究計画において、当初想定していたキャピラリー方式は困難であることが判明したが、樹脂隔壁を用いた手法により解決した。
③微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。	△	*2 *5~*12	有機・無機機能材料に関する多数の加工事例を得ることが出来た。今後は体系化に取り組むと共に、ナノコンポジットや酸化物半導体に展開する。
<b>(テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進</b>			
①三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現(微生物捕集デバイス等)	○	*5~*15	誘電泳動デバイスは首都大東京との密接な連携により、フレキシブルデバイス化が進展した。
②インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの確立	○	*16	インプリントリソグラフィ装置等の新規装置の導入により、研究が進展すると共に、テフロンなどの材料特性を活かしたプロセスを見いだした。
③多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセスの提示	△	*1~*22	高エネルギー陽子線の長深度加工の特性を活かした GTH 構造などの多層構造を超実装のモデル・プロセスとして示すことが出来た。デバイス具現化のため、ナノコンポジットや酸化物半導体など機能材料系の検討に着手した。

### ＜外部(第三者)評価の実施結果と対応状況＞

本研究プロジェクトは、SIT 総合研究所の研究センター(フレキシブル実装工学研究センター)として推進している事業であり、毎年の自己点検とともに、総合研究所としての外部評価委員会による評価を受けている。H23～27 年度と過去 5 回の外部評価を受けている。

外部評価委員は以下のとおりである。

(独) 東京都立産業技術研究センター 理事長 片岡 正俊 氏  
(株) I H I 執行役員 技術開発本部長 館野 昭 氏  
東京大学大学院情報学環 教授 大島 まり 氏  
慶応義塾大学大学院システムデザイン・マネジメント研究科 顧問・上席研究員 狼 嘉彰 氏

直近の評価委員会 (H28 年 3 月 24 日実施) における評価コメントを抜粋すると、以下のとおりである。

- ・PBW に適した素材による事例をつくり産業界へのアピールをお願いしたい。
- ・集束陽子線描画装置 (PBW) の高度化が図られており、システムとして完成度が高くなったことは、本装置によるデバイス開発の進展で重要であり、評価できる。
- ・超実装化の具体的な例も示していただきながら、研究を進めていただけると、産業応用の面も含めてさらなる発展が期待できるのではないかと思います。
- ・PBW ならではの実用例 (キラーアプリケーション) を生み出すことを期待したい。

これらのコメントより、本研究プロジェクトの技術的な取り組みに対する評価は高いが、産業界へのアピールも含めた取り組みへの要望・期待感が高く、当該プロジェクトの今後の課題として受け止めたい。

### ＜研究期間終了後の展望＞

当該プロジェクト終了後も、これまで蓄積したソフト・ハード面の蓄積の有効活用を図る。特に、他に類を見ない、陽子線描画装置および周辺技術の有効活用を図ることで、本学におけるモノづくり研究の成果をさらに発展させると共に、継続的に産業界にアピールすることが可能な体制としての研究拠点化を一層推進する。そこで、本学における陽子線描画装置の共通機器化を図ると共に、本研究プロジェクトを発展的に解消し、継ぎ目なく新規研究プロジェクトを立案する。

### ＜研究成果の副次的効果＞

共同研究機関(原子力機構、首都大学東京)とともに出願済みの、「三次元誘電泳

**動デバイス**」(特願 2010-010945、西川宏之、古田祐介、内田諭、神谷富裕、石井保行、佐藤隆博、(学)芝浦工業大学、(公)首都大学東京、(独)日本原子力研究開発機構、平成 22 年 1 月 21 日)について本学知財部による審査請求を経て、本特許を権利化することが出来た(特許第 5750661 号、平成 27 年 5 月 29 日)。

さらに産業界へのアピールを目的として、**小型陽子線描画装置の実用化**に向けて、共同研究機関である日本原子力研究開発機構の石井博士とともに、金属系の 3D プリンター技術に着目し、複数の関連装置メーカーと連携し、3D 微細加工用小型 MeV イオンマイクロビーム形成装置の開発のための取り組みを開始した。産業界からのニーズの高い金属系の PBW 加工は未踏の領域であり、材料面でのブレークスルーを要する。これまでに築いた材料科学面での知見をもとにして、当該領域に取り組む予定である。



#### 1.4 研究発表の状況(研究論文等公表状況。印刷中も含む。)

##### <雑誌論文>

以下のリスト中、() 内\*付き番号は、1.3 節の研究成果の記載に対応している。

##### (2015 年)

1. Frequency dependence and assembly characteristics of silver nanomaterials trapped by dielectrophoresis, R. Kataoka, H. Tokita, S. Uchida, R. Sano, H. Nishikawa, Journal of Physics: Conference Series 646 (2015) 012005. (\*15)
2. ソフトリソグラフィによる誘電体ピラーを利用した3次元誘電泳動効果、渡部涼、内田諭、西川宏之、電気学会論文誌 A、135 巻、No.9, 548-552 (2015). (\*16)
3. Development of embedded Mach-Zehnder optical waveguide structures in polydimethylsiloxane thin films by proton beam writing, W. Kada, K. Miura, H. Kato, R. Saruya, A. Kubota, T. Satoh, M. Koka, Y. Ishii, T. Kamiya, H. Nishikawa, O. Hanaizumi, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B348, 218-222 (2015). (\*18)
4. Development of microbeam technology to expand applications at TIARA, T. Kamiya, T. Satoh, M. Koka, W. Kada, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B348, 4-7 (2015). (\*1)

##### (2014 年)

5. Fabrication of polydimethylsiloxane microlens arrays on a plastic film by proton beam writing, H. Kato, J. Takahashi, H. Nishikawa, J. Vac. Sci. Technol. B32, 06F506/1-4 (2014). (\*3)
6. Construction of a 300-keV compact ion microbeam system with a three-stage acceleration lens, Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kojima, T. Kamiya, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B332, 156-159 (2014). (\*1)
7. Fabrication of fine imaging devices using an external proton microbeam, T. Sakai, R. Yasuda, H. Iikura, T. Nojima, M. Koka, T. Satoh, Y. Ishii, A. Oshima, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B332, 238-241 (2014). (\*1)

##### (2013 年)

8. Application of proton beam writing for the direct etching of polytetrafluoroethylene for polydimethylsiloxane replica molding, H. Nishikawa, T. Hozumi, J. Vac. Sci. Technol. B31, 06F403-1-4 (2013). (\*6)
9. Enhancing proton beam writing system with auto scanning software and stage movement, T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, Microelectronic Engineering 102 (2013) pp.12-17. (\*4)
10. Control of Refractive Index of Fluorinated Polyimide by Proton Beam Irradiation, Y. Arai, Y. Ohki, Keisuke Saito, and H. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 012601/1-5 (5 pages). (\*18)
11. Fabrication of curved PDMS microstructures on silica glass by proton beam writing aimed for micro-lens arrays on transparent substrates, K. Saito, H. Hayashi, H. Nishikawa, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B306, 284-287 (July, 2013). (\*1)
12. Fabrication of micro-prominences on PTFE surface using proton beam writing, A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, T. Kamiya, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B306, 288-291 (July, 2013). (\*6)

13. Fabrication of Micropatterns on Teflon Surface by Proton Beam Writing and Nitrogen Ion Beam Irradiation, A. Kitamura, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 38[1] 101-104 (2013). (\*6)

**(2012 年)**

14. Visualization of focused proton beam dose distribution by atomic force microscopy using blended polymer films based on polyacrylic acid, M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 09/2012; 12(9):7401-4. (\*1)
15. Microprocessing of Arched Bridge Structures with Epoxy Resin by Proton Beam Writing, K. Takano, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, M. Sugimoto and H. Nishikawa, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 25, No.1 (2012) pp.43-46. (\*1)
16. Fabrication of Concave and Convex Structure Array Consisted of Epoxy Long-Nanowires by Light and Heavy Ion Beams Lithography, K. Takano, M. Sugimoto, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, and H. Nishikawa, Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol.37, No.2 (2012) pp.237-240. (\*1)
17. Fabrication of Poly(9,90-dioctylfluorene)-Based Nano- and Microstructures by Proton Beam Writing, Y. Maeyoshi, K. Takano, A. Asano, H. Marui, M. Omichi, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, A. Saeki, and S. Seki, Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012) p.045201/1-045201/4. (\*1)
18. Ion-Beam-Induced Luminescence Analysis as Diagnostic Tool for Microstructure Patterning on Diamond by Proton Beam Writing, W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FB07 (5 pages).(\*11)
19. Immobilization of a single intact liposome onto a peptide-modified glass microwell, Y. Kasuya, K. Tsukamoto, D. Yamada, K. Matsumura, Chemistry Letters, 2012; 41(10) pp.1191-1192. (\*8)
20. Optical counting of trapped bacteria in dielectrophoretic microdevice with pillar array, S. Uchida, R. Nakao, C. Asai, T. Jin, Y. Shiine, H. Nishikawa, Intelligent Automation and Soft Computing, Vol.18, No.2, (2012) pp.165-176. (\*13)
21. Fabrication of Polymer Optical Waveguides for the 1.5- $\mu\text{m}$  Band Using Focused Proton Beam, K. Miura, Y. Machida, M. Uehara, H. Kiryu, Y. Ozawa, T. Sasaki, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, and H. Nishikawa, Key Engineering Materials Vol.497 (2012) pp.147-150. (\*18)

**(2011 年)**

22. Electroforming of Ni mold for imprint lithography using high-aspect-ratio PMMA microstructures fabricated by proton beam writing, Y. Tanabe, H. Nishikawa, Y. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, T. Watanabe, A. Sekiguchi, Microelectronic Engineering, Vol.88, Issue 8, (August 2011), pp.2145-2148. (\*16)

23. Microbeam complex at TIARA: Technologies to meet a wide range of applications, T. Kamiya, K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, H. Nishikawa, S. Seki, M. Sugimoto, S. Okumura and M. Fukuda, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 269, No.20 (October 2011) pp.2184–2188. (\*1)
24. Fabrication of silica-based three-dimensional structures by changing fluence using proton beam writing, R. Tsuchiya and H. Nishikawa, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.36, No.3, (September 2011) pp.325-328. (\*1)
25. Nano-micro Processing of Epoxy Resin Systems by Ion Beam Lithography with Multiple Energies and Species, K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, M. Koka, T. Kamiya, T. Ohkubo, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.36, No.3 (September 2011) pp.305-308. (\*1)
26. Design of a compact focusing lens system with short acceleration tube at 300 kV, Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kojima, T. Kamiya, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 269, 2193–2196 (2011). (\*1)

### <学会発表>

以下のリスト中、()内\*付き番号は、1.3節の研究成果の記載に対応している。

#### (2015年)

1. Proton beam writing on a removable negative-tone resist as a mother for Ni electroplating, The 41st Micro and Nano Engineering (MNE2015), H. Nishikawa, J. Takahashi, Y. Ishii, T. Kamiya, Paper No.Tue-A-p50 (Sep. 21-24, 2015). (\*16)
2. Proton beam writing on polyvinylidene difluoride films for high-aspect-ratio micro-structuring, H. Matsuoka, H. Hayashi, H. Nishikawa, H. Koshikawa, Y. Maekawa, The 59th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2015), Paper No. P07-03 (May 26-29, 2015). (\*7)
3. Frequency dependence and assembly characteristics of Ag nanomaterials trapped by dielectrophoresis, R. Kataoka, H. Tokita, S. Uchida, R. Sano, H. Nishikawa, Paper No.P1.03, Electrostatics 2015 (12–16 April, 2015). (\*15)
4. Robust Micro Identification Marking on FPC Surface, Hidetaka Hayashi, Ryo Sano, Hiroyuki Nishikawa, EcoDesign 2015, paper No.C5-4 (December 3, 2015). (\*21)
5. 強誘電体厚膜へのプロトン照射効果、山口正樹、西川宏之、増田陽一郎、第76回応用物理学会 14a-PA1-1 (2015年9月14日)(\*12)
6. 三次元誘電泳動による金属ナノ粒子アセンブリーピッチ径及びピッチに対する捕集形状の影響ー、片岡良介、内田諭、佐野遼、西川宏之、第76回応用物理学会、Paper No.15p-2A-22 (2015年9月15日)(\*15)
7. 集束陽子線によるナノ粒子含有高アスペクト比微細構造体の作成、佐野遼、西川宏之、林秀臣、石井保行、電気学会 第46回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、Paper No.MVP-10 (Sep. 3-5, 2015) (\*19)

(2014 年)

8. **(Invited Talk)** High-aspect-ratio micro-fabrication by proton beam writing, H. Nishikawa, Y. Ishii, and T. Kamiya, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), Paper No. 6A-5-2 (November 4th-7th, 2014). (\*22)
9. Local Refractive-Index Changes in Polydimethylsiloxane Induced by Proton Beam Writing Aimed for Optical Waveguides, H. Kato, A. Ikeda, H. Nishikawa, R. Saruya, W. Kada, K. Miura, O. Hanaizumi, International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Paper No. D1-O26-002 (2014/8/26). (\*18)
10. **(Invited Talk)** A flexible dielectrophoretic device with high-aspect-ratio pillar arrays fabricated by proton beam writing, G. Ayugase, H. Nishikawa, H. Tokita, S. Uchida, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya, 14th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications Book of Abstracts, p.34 (July 7-11, 2014). (\*14)
11. Development of embedded Mach-Zehnder optical waveguide structures in PDMS thin films by proton beam writing, W. Kada, R. Saruya, O. Hanaizumi, H. Kato, A. Kubota, K. Miura, T. Sato, M. Koka, Y. Ishii, T. Kamiya, H. Nishikawa, 14th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications Book of Abstracts, p.35 (July 7-11, 2014). (\*18)
12. Fabrication of PDMS micro-lens arrays on a PET film by proton beam writing, H. Kato, H. Hayashi, H. Nishikawa, The 58<sup>th</sup> International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication, Paper No.P14-01 (May 27-30, 2014). (\*3)
13. ポリフッ化ビニリデン表面への陽子線照射効果、西川宏之、松岡北斗、佐野遼、林英臣、前川康成、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、11a-B2-7 (2015/3/11) (\*7)
14. 三次元構造誘電泳動デバイスを用いた金属ナノ材料の立体形成、片岡良介、時田寛也、内田諭、佐野遼、西川宏之、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、13p-D5-9 (2015/3/13) (\*15)
15. 集束陽子ビーム加工による PDMS 薄膜内包型光スイッチング素子の開発、川端駿介、猿谷良太、加藤聖、新木潤、三浦健太、加田渉、佐藤隆博、江夏昌志、石井保行、神谷富裕、西川宏之、花泉 修、第 62 回応用物理学会春季学術講演会 13p-P10-2 (2015/3/13) (\*18)
16. ナノ粒子を添加した SU-8 の集束陽子線による加工に関する研究、佐野遼、林秀臣、西川宏之、第 57 回自動制御連合講演会(SICE)、オーガナイズドセッション「ナノ・マイクロ計測制御のためのイオンビーム加工と評価」、No.2D07-2 (2014/11/11) (\*19)
17. 誘電泳動による金属ナノ材料の立体配置の基礎検討、時田寛也、内田諭、佐野遼、西川宏之、第 75 回応用物理学会 No.19p-A3-15 (2014/9/19) (\*15)
18. プロトンビームによる誘電体厚膜への直接パターンニング、渡辺和貴、山口正樹、西川宏之、第 61 回応用物理学会春季学術講演会 17p-PG1-8 (2014/3/17) (\*12)
19. PBW 微細加工による PDMS を基材としたフレキシブル光導波路の開発、猿谷良

- 太、加藤聖、久保田篤志、三浦健太、加田渉、佐藤隆博、江夏昌志、石井保行、神谷富裕、西川宏之、花泉修、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19a-PA 1-28 (2014/3/19) (\*18)
20. ピラー構造誘電泳動デバイスの菌捕集分布における流量及びピラー高さの影響、時田寛也、内田諭、鮎瀬銀也、西川宏之、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-E15-8 (2014/3/19) (\*13)
- (2013 年)**
21. Effects of the Height of Pillar Arrays Fabricated by Proton Beam writing on the Trapping Capability of Bacteria by 3-D Dielectrophoresis, G. Ayugase, H. Nishikawa, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, H. Tokita, and S. Uchida, 26<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2013), 7P-7-112 (Nov. 5-8, 2013). (\*13)
22. Micro-fabrication of polyimide films by proton beam writing, H. Nishikawa, Y. Takeno, H. Hayashi, Y. Maekawa, 39th International Conference on Micro and Nano Engineering, P-Fab-59 (16-19 September 2013). (\*9)
23. **(招待講演)** イオンビームによる高アスペクト加工、西川宏之、日本学術振興会荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会 第 208 回研究会(2013/12/13) (\*22)
24. **(招待講演)** 集束陽子ビーム描画によるフレキシブルな高アスペクト比微細加工と応用、西川宏之、新科学技術推進協会電子情報技術部会 MEMS分科会講演会「ナノ・マイクロ三次元加工の最新動向」(2013/11/26) (\*22)
25. 集束プロトンビームにより作製した三次元構造体の誘電泳動に関する研究、佐野遼、西川宏之、内田諭、鮎瀬銀也、2013 年放電学会 年次大会、P-10 (2013/11/13) (\*13)
26. 集束プロトンビーム描画を利用した微細構造形成と転写プロセスの開発、高橋 潤一、加藤聖、林秀臣、西川宏之、2013 年 放電学会 年次大会、P-11 (2013/11/13) (\*16)
27. 集束陽子線による PET フィルム上のマイクロレンズアレイ作製、加藤 聖、林秀臣、西川宏之、日本機械学会マイクロ・ナノ工学部門主催、第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、7PM1-D-3(2013/11/7)(\*3)
28. プロトンビーム描画によるフレキシブル誘電泳動デバイスの創成、鮎瀬銀也、西川宏之、内田諭、佐藤隆博、石井保行、神谷富裕、第 8 回高崎量子応用研究シンポジウム 1P-48 (2013/10/10) (\*14)
29. 強誘電体厚膜形成におけるクラック抑制、山口正樹、渡辺和貴、西川宏之、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 18a-P1-2、(2013/9/18) (\*12)
30. ピラー構造誘電泳動デバイスを用いた菌捕集量の流量依存性及びピラー配置依存性の検証、浅井千尋、時田寛也、内田諭、寺島大貴、西川宏之、春季第 60 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、29a-G17-11 (2013/3) (\*13)
31. プロトンビームによる強誘電体および白金薄膜パターンの形成、渡辺和貴、山口正樹、西川宏之、塩寄忠、27a-PB1-9 (2013/3) (\*12)
32. プロトンビーム描画を用いたフレキシブル誘電泳動デバイス作製、鮎瀬銀也、寺島大貴、西川宏之、内田諭、平成 25 年電気学会全国大会 3-101 (2013/3/20)

(\*14)

33. シリコン樹脂への集束プロトンビーム描画を用いたマイクロレンズアレイの形成、加藤 聖、齋藤圭祐、林 秀臣、西川宏之、平成 25 年電気学会全国大会 3-110 (2013/3/22)
34. Si イオンを注入したシリコン熱酸化膜におけるナノ Si 形成の制御、村上了太、西川宏之、石井保行、神谷富裕、平成 25 年 電気学会全国大会 2-095 (2013/3/21)

**(2012 年)**

35. Effect of Pillar Structure in Dielectrophoretic Device on Trapping Characteristic of Microorganisms, C. Asai, H. Tokita, T. Enjoji, S. Uchida, D. Terajima, H. Nishikawa, SETAC (the Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Asia Pacific 2012 Meeting, p. 267, 2P-8-9 (Sep. 2012). (\*13)
36. Microelectronic devices on polyimide substrate processed by Proton Beam, H. Hayashi, Y. Takeno, H. Nishikawa, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, O-39, p.50 (22-27 July 2012). (\*2)
37. Micromachining of Polytetrafluoroethylene by Direct Etching Using Proton Beam Writing, H. Nishikawa, S. Makita, Y. Harashima, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, O-42, p.53 (22-27 July 2012). (\*6)
38. Flexible optical components of silicone fabricated by proton beam writing, K. Saito, H. Nishikawa, H. Hayashi, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, P-67, p.140 (22-27 July 2012). (\*3)
39. Proton Beam Writer (PBW) for novel processing tool to increase surface utility of flexible printed circuits (FPC), Hidetaka Hayashi, Hiroyuki Nishikawa, Electronics Goes Green 2012+ (9-12 Sept. 2012). (\*20)
40. 誘電泳動による微粒子のサイズ分離に関する研究、鮎瀬 銀也、寺島 大貴、西川宏之、内田諭、2012 年 放電学会年次大会 D-3-2, pp.71-72 (2012/12/1) (\*13)
41. 集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバの微細加工及びそのセンサ応用に関する研究、加藤聖、齋藤圭祐、高橋潤一、林秀臣、西川宏之、2012 年放電学会年次大会 P-19, pp.123-124 (2012/12/1) (\*17)
42. 感光性材料による誘電体膜の形成、山口正樹、西川宏之、第 73 回応用物理学会 学術講演会、13a-PB1-1 (2012/9/13) (\*12)
43. PB-LIGA を用いた局所インプリントプロセスとその応用展開、高橋潤一、岩本隆志、田邊裕介、西川宏之、林秀臣、石井保行、神谷富裕、佐藤隆博、エレクトロニクス実装学会、第 22 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2012)、2B1-2(2012/9/13) (\*16)
44. 集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバーの微細加工、加藤 聖、西川宏之、林 秀臣、エレクトロニクス実装学会、第 22 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会(MES2012)、2B1-4 (2012/9/13) (\*17)
45. 誘電泳動によるリポソーム捕集効果に対するピラーアレイの及ぼす影響、鮎瀬銀也、寺島大貴、西川宏之、内田諭、A-3、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム (2012/9/10-12) (\*13)
46. ソフトリソグラフィによる誘電体ピラーを導入した 3 次元誘電泳動効果の検討、渡部

- 涼、坂下 裕介、西川宏之、内田諭、浅井 千尋、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、MVP-5 (2012/9/10-12) (\*16)
47. 集束陽子線描画を用いた、誘電泳動用高アスペクト比誘電体ピラー作製条件の検討、寺島 大貴、鮎瀬 銀也、西川宏之、浅井千尋、内田諭、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、MVP-19 (2012/9/10-12) (\*13)
48. プロトンビーム描画による PTFE の微細加工、牧田翔太、原島勇氣、西川宏之、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-B5-4 (2012/3/17) (\*6)
49. 誘電泳動デバイスにおける微小立体構造の捕集効果、神孝之、浅井千尋、内田諭、椎根康晴、西川宏之、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-F8-2 (2012/3/17) (\*13)
50. ピラー構造誘電泳動デバイスを用いた菌捕集量のピラー高さ依存性の検証、浅井千尋、神孝之、内田諭、西川宏之、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-F8-3 (2012/3/17) (\*13)
51. 感光性材料により形成した誘電体膜の漏れ電流特性、山口正樹、西川宏之、第 59 回応用物理学関係連合講演会、18p-A4-1 (2012/3/18) (\*12)
52. 集束プロトンビーム照射によるポリ乳酸の照射効果、小池義和、竹内均、小倉智裕、萩原央紀、青木大地、石川拓也、熊谷研、西川宏之、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-DP2-4 (2012/3/17) (\*5)
53. 集束プロトンビーム描画によるプラスチック上の微細電極作成、武野泰、西川宏之、林秀臣、第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、論文番号 8C-09 (2012/3/8)(\*10)

#### (2011 年)

54. Investigation of basic characteristics of trapping bacteria with a three-dimensional dielectrophoretic device, C. Asai, T. Jin, S. Uchida, Y. Shiine and H. Nishikawa, Abstracts of International Union of Microbiological Societies 2011 Congress, P-AM06-2 (Sep. 2011). (\*13)
55. Effect of pillars with additional structure in dielectrophoretic device on collection characteristic of E.coli, T. Jin, C. Asai, S. Uchida, Y. Shiine and H. Nishikawa, Abstracts of International Union of Microbiological Societies 2011 Congress, P-AM06-3 (Sep. 2011). (\*13)
56. Micro processing of poly L lactic acid (PLLA) by proton beam writing, H. Takeuchi, Y. Koike, T. Ogura, H. Hagiwara, H. Nishikawa, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Paper No. B B4-6 (June 2011). (\*5)
57. Negative Epoxy Resist for Permanent Use Optimized for Proton Beam Writing, H. Nishikawa, T. Nishiura, T. Mita, T. Takemori, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Paper No. BB1-4 (June 2011). (\*16)
58. Micromachining of Polyimide Films by Proton Beam Writing, Y. Takeno, H. Nishikawa, H. Hayashi, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Paper No. BB-PO3-6 (June 2011). (\*2)
59. Surface Modifications and Micromachining of Diamond by Proton Beam Writing, Y. Harashima, T. Kaneko, H. Nishikawa, H. Kato, S. Yamasaki, ICMAT2011, Paper No. BB-PO3-4 (June 2011).(\*11)

60. Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement, T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, IC MAT2011, Paper No. BB4-3 (June 2011). (\*4)
61. 集束プロトンビームを用いた多段金属構造の作製と応用、岩本隆志、田邊祐介、西川宏之、2011年放電学会年次大会講演予稿集 P-24 (2011/11/26)、pp.51-52 (\*16)
62. イオン照射によるフッ素化ポリイミドの屈折率上昇、新井之貴、大木義路、齋藤圭祐、西川宏之、2011年放電学会年次大会講演予稿集 P-23 (2011/11/26)、pp.49-50 (\*18)
63. ソフトリソグラフィによる3次元構造のPDMSピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製、渡部涼、坂下裕介、神孝之、浅井千尋、内田諭、西川宏之、2011年放電学会年次大会講演予稿集 D-3-6 (2011/11/26)、pp.118-119 (\*16)
64. シリコンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製とバイオチップへの応用、齋藤圭祐、西川宏之、林秀臣、2011年放電学会年次大会講演予稿集 D-3-7(2011/11/26)、pp.120-121 (\*18)
65. プロトンビーム描画による高アスペクト比ピラー配列の試作と誘電泳動特性、寺島大貴、椎根康晴、西川宏之、小池義和、佐藤隆博、石井保行、神谷富裕、神孝之、浅井千尋、内田諭、第72回応用物理学会学術講演会 1a-ZG-3 (2011/9/1) (\*12)
66. プロトンビーム描画による圧電性ポリ乳酸薄膜の微細加工と評価、萩原央紀、小池義和、竹内均、小倉智裕、青木大地、石川拓也、熊谷研、西川宏之、原島勇氣、第72回応用物理学会学術講演会、30a-ZL-6 (2011/8/30) (\*5)
67. 粒子線露光量が誘電体薄膜パターンに及ぼす影響、山口正樹、西川宏之、第72回応用物理学会学術講演会、30a-ZL-7 (2011/8/30) (\*12)

#### <研究成果の公開状況>(上記以外)

##### シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

- ・フレキシブル実装工学研究センターウェブサイト URL、  
<http://www.flex.ae.shibaura-it.ac.jp>
- ・芝浦工業大学 産学官連携研究交流会 (2012年3月16日(金)、於大宮校舎)
- ・第22回マイクロマシン/MEMS展 (2011年7月13日~15日、東京ビッグサイト) にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。
- ・2012年度マイクロエレクトロニクスショー、「アカデミックプラザ」展示・発表(2012年6月13日~15日、東京ビッグサイト)。
- ・第23回マイクロマシン/MEMS展アカデミック出展(2012年7月11日~13日、東京ビッグサイト)にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。
- ・2013年度マイクロエレクトロニクスショー、「アカデミックプラザ」展示・発表(2013年6月5日~6月7日、東京ビッグサイト)。
- ・ナノ・マイクロビジネス展(2013年7月7日~5日、東京ビッグサイト)にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。
- ・2014年度ナノ・マイクロビジネス展(2014年4月23日~25日、パシフィコ横浜)にて「芝浦工業大学マイクロナノコンソーシアム」参画研究センターとして出展。



- ・ nanotech2015（第 14 回国際ナノテクノロジー総合展・技術展）「芝浦工業大学マイクロナノコンソーシアム」として出展。（東京ビッグサイト、2015 年 1 月 28 日～30 日）
- ・ 2015 年度マイクロエレクトロニクスショー「アカデミックプラザ」展示・発表（2015 年 6 月 3 日～6 月 5 日、東京ビッグサイト）。
- ・ nanotech2016（第 16 回国際ナノテクノロジー総合展・技術展）「芝浦工業大学マイクロナノコンソーシアム」として出展。（東京ビッグサイト、2016 年 1 月 27 日～29 日）
- ・ 第 3 回プロトンビームライティングとその応用に関するシンポジウム（芝浦工業大学、2016 年 2 月 24 日）

### <その他の研究成果等>

以下のような取り組みを行った。

#### ・企業との共同研究

2011.4～2011.12 丸善石油化学(株)「PBW(プロトンビーム描画)に適応する照射対象材料の研究」

#### ・外部資金による研究成果実用化への展開

H25 年度 JST 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム【FS】ステージ(ASTEP)探索タイプ採択(「シリコン樹脂の三次元曲面加工によるプロジェクト用マイクロレンズアレイ応用」)により研究成果の展開を目指した。

#### ・学内コンソーシアム結成

H25 年度、芝浦工業大学マイクロ・ナノイノベーションコンソーシアム(Micro Nano Innovation Consortium: MiNI)を組織し、本研究プロジェクトの枠を超えた機械系研究者との連携体制を構築した。

#### ・産学官連携関連活動

上記 MiNI コンソーシアムとして、以下の活動を行った。

**平成 25 年度採択大学等シーズ・ニーズ創出強化支援事業(イノベーション対話促進プログラム)**において、「スマートコミュニティにおけるイノベーションの創出」に「**マイクロ・ナノ技術**」研究領域から参画した。「ロボット技術」、「M2M(machine to machine)技術」等の異分野との相乗効果を目指し、本学イノベーション創出活動に貢献した。

・平成 25 年採択文科省 COC(知の拠点事業)、芝浦工業大学 **地(知)の拠点整備事業**の1プロジェクトとして、2014 年度「地域と医療に貢献するマイクロ・ナノ医工連携イノベーション」、2015 年度「マイクロ・ナノものづくり教育イノベーション」という課題にて参画し、地域と連携したイノベーション創出に向けた活動を行っている。

## 2. 研究の経過報告(H23 年度～H26 年度)

本プロジェクトを実施した 5 年間のうち、最終年度 H27 を除く各年度ごとの成果報告を経過報告としてまとめる。

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進

〔研究代表者〕 工学部電気工学科 西川 宏之

## 〔研究分担者〕

松村 一成 (材料工学科)	機能発現する PBW 用材料探索 (バイオセンサ応用)
大石 知司 (応用化学科)	機能発現する PBW 用材料探索 (デバイス用新規材料探索)
小池 義和 (電子工学科)	機能発現する PBW 用材料探索 (生体適合型圧電体材料と素子応用)
吉見 靖男 (応用化学科)	機能発現する PBW 用材料探索 (三次元神経細胞培養への応用)
山口 正樹 (電子工学科)	三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作 (強誘電体 MEMS デバイス応用)
長谷川 忠大 (電気工学科)	三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作 (ヘルスケアデバイス応用)
神谷 富裕 (原子力機構高崎)	PBW によるものづくり基盤技術の開発 (イオンビーム技術開発)
石井 保行 (原子力機構高崎)	PBW によるものづくり基盤技術の開発 (イオンビーム技術開発)
前川 康成 (原子力機構高崎)	PBW によるものづくり基盤技術の開発 (放射線化学によるナノ空間反応)
成沢 忠 (高知工大)	PBW によるものづくり基盤技術の開発 (キャピラリー集束照射技術開発)
大木 義路 (早大・理工学術院)	三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作 (ポリマー光デバイス開発)
内田 諭 (首都大東京)	三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作 (誘電泳動デバイス開発)
渡辺 徹 (客員研究員)	三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作 (電鋳による三次元金属構造形成)
堀口 常雄 (通信工学科)	超実装工学の先導的研究 (光ファイバ・デバイス応用)
林 秀臣 (客員研究員)	超実装工学の先導的研究 (超実装コンセプトモデルの構築)

## 1. はじめに

本学のものづくりの伝統に則り、高エネルギー陽子線という先端的な量子ビーム技術をものづくりイノベーションに結びつけるための研究基盤形成に取り組む。伝統的な工学の枠組みにとらわれず、バイオ・ナノテク・材料といった境界領域に微細なものづくりでアプローチし、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出する。

本研究の目的は、集束陽子線描画 (Proton Beam Writing, PBW) 技術を開発・駆使し、多様なフレキシブル材料の高精度な作製プロセスにより三次元柔構造を実現する。これにより、光・電子・化学情報処理機能を有する三次元柔構造デバイスを創出し、統合することで新たな超実装工学の概念を提唱、推進する。ものづくりイノベーションを推進し、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出するとともに、我が国の安全・安心やグローバル化する環境問題に貢献する。

具体的には、以下の2テーマを設定し、下記の通り取り組む。

### 〈テーマ1〉 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

H23-25 年度、現有装置の限界性能を見極める。現有装置をH23-27年度継続的に改良し、キャピラリー集束を含む挑戦的課題に取り組み、「超実装」工学を実現するための PBW によるものづくり基盤技術の開発を行う。H25年度陽子線誘起反応計測システムを導入し、陽子線によるナノ空間反応性の研究を推進し、PBW のものづくり技術としての科学的基盤を支える。

### 〈テーマ2〉 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

H23-25 年度、機能発現する PBW 用材料探索を推進し、PBW 用材料の絞り込みを行う。H24年度三次元柔構造作製システムを導入し、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組む。さらに超実装工学の先導的研究のため、H23-25年度「超実装」コンセプトを確立し、テーマ1の基盤技術を取り込み、「超実装」コンセプトの実証モデル・プロセスを構築する。

上記の目的の達成のため、学内8名、学外8名からなる研究体制を組織し、上記 2 課題について研究を推進する。

研究代表者の西川(量子ビーム応用)はプロジェクトを統括し、包括的に取り組む。テーマ1では、神谷・石井(ビーム発生・制御・計測)、長谷川(マイクロ化学デバイス)、成沢(キャピラリー集束技術)が、**PBW によるものづくり基盤技術の開発**に取り組む。前川(放射線化学)は陽子線による**ナノ空間反応性の研究**に取り組む。

テーマ2では、渡辺(めっき技術)、大石(新材料)、小池・山口(生体適合性圧電体、MEMS)、大木(光デバイス)、松村・内田・吉見(バイオデバイス)が中心に、**三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作**に取り組む。デバイス実装の観点から堀口(光ファイバデバイス)および林(実装技術)が**超実装工学の先導的研究**を推進する。

## 2. 研究計画

### 2. 1 (テーマ1) 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

本テーマにおいては、5か年を通して、  
**(1)PBW によるものづくり基盤技術の開発**  
**(2)陽子線によるナノ空間反応性の研究**  
の二つの柱について検討を続ける。以下、23年度とそれ以降に分けて記す。

#### 2. 1. 1 平成 23 年度

原子力機構(JAEA)および芝浦工大(SIT)設置の現有PBW装置を基盤として、プロジェクトを立ち上げる。

##### (1)PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a)計測・制御技術(神谷、石井):陽子線照射下での加工対象物からの種々の信号検出法を検討する。主にTIARA装置(JAEA)にて開発を行う。信号検出用二次電子ビーム標準開発はテーマ2と連携する。

(b)PBW 装置開発(西川、長谷川、成沢):現有PBW専用装置改善(SIT設置)を基盤として、操作容易化、ビーム安定化、スループット改善を目的としたビームラインの各機能要素(電流制限・対物スリット、エンドステーション等)の5か年にわたる開発を計画する。ガラスキャピラリー集束系の組込みを念頭にビームライン改造を開始する。

(2)陽子線によるナノ空間反応性の研究(前川)汎用レジストやエンジニアリングプラスチックを中心に微細加工の観点から、顕微分光法

(フォトルミネッセンス、赤外吸収、ラマン散乱)等による陽子線の誘起する反応性の調査を行う。

#### 2. 1. 2 平成 24 年度～平成 27 年度

以下の中間目標、最終目標を設定し、前掲の(1)および(2)の2項について取り組む。

##### <中間目標(H25年度)>

中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)高品位二次標準(ビーム径 $<0.5\mu\text{m}$ 集束対応)開発、プロセスモニタ用ビーム計測(電流値 $<1\text{pA}$ )を実現する。

(2)新規ビームライン開発における、ビーム安定化機構の組み込み、ガラスキャピラリー集束系の試作を行う。

(3)微細加工の観点からエポキシ系、アクリル系樹脂における反応因子を明らかにする。

##### <最終目標(H27年度)>

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)三次元高アスペクト比構造( $>100@JAEA$ 、 $>30@SIT$ )を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。

(2)「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能: $\sim 1$ ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。

(3)微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

### 2. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

本テーマにおいては、

#### (1)機能発現するPBW用材料探索

#### (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作

#### (3)超実装工学の先導的研究

を掲げて研究計画を推進する。

#### 2. 2. 1 平成 23 年度

##### (1)機能発現するPBW用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

樹脂を中心に、導電体、半導体、絶縁体など、デバイス応用に有用な機能性材料探索(センサ、生体適合性と圧電性、細胞培養等)の指針・評価法の検討を行う。PBWによる露光・現像実験を行い、反応性・加工性を評価する。

##### (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

PBWにより10-100ミクロンレベルの厚膜試料作製、露光、現像プロセスを確立する。デバイス試作では、PBWによるマイクロ流路を利用し、血液検査デバイス、圧電デバイス、PMMAの屈折率変化を利用した光デバイス等の開発を行う。既の実績のある微生物捕集デバイスでは三次元柔構造を利用した小型化・高機能化を図る。

### (3) 超実装工学の先導的研究 (堀口、林、西川)

「超実装」の概念実証モデル・プロセス構築を目的として、ファイバ等を基板とする超実装の概念実証モデルを提案する。モデル実現のための機能材料の探索指針の検討を行う。

## 2. 2. 2 平成24年度～27年度

以下の中間目標および最終目標を設定し、前掲の(1)～(3)の3項について研究に取り組む。

### < 中間目標 (H25年度) >

達成すべき中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1) 光・電子機能実現における有望な材料群の発掘とプロセスの確立 (センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養)

(2) PBWによる三次元柔構造加工プロセス確立 (典型的なPMMAおよびSU-8等を対象とする)

(3) 超実装の概念実証モデル・プロセスの提示

### < 最終目標 (H27年度) >

(1) 三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現 (微生物捕集デバイス、血漿分離デバイス)

(2) インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの加工限界を明らかにする。

(3) 多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセス (最終版) の提示

## 3. 計画の進行状況

### 3. 1 (テーマ1) 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

研究計画の機軸となる集束陽子線描画技術は、本研究プロジェクトの要として基礎から応用に至るまでの研究のあらゆるフェーズに適応した装置技術の進化が要求される。本年度は、研究計画の全体を見越して、精密加工レベルのビーム安定化とその実現のためのその場計測技術から、大気ビーム取り出し技術、三次元柔構造デバイス実現のためのビーム描画技術の高度化に至るまでの装置開発計画の検討に着手した。その一環として、原子力機構

のグループは、イオン誘起発光のその場測定により、従来の二次電子およびX線検出に加えて、その有用性を明らかにした。また、芝浦工大に設置されているPBW装置開発においては、ビーム描画技術の高度化を狙いとして、現行照射ステージのXYZ軸からXYZθ4軸化へと多軸化を検討した。描画ソフトウェア開発により、ステージを多軸で駆動し、基板への斜め照射等、多様な三次元柔構造体の形成法を開発する。エレクトロニクス実装の基幹材料であるポリイミドのポジ型反応性に加えて、新たに陽子線描画で誘起されるネガ型反応性を見出した。

### 3. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

ポリ乳酸、テフロン(PBW)による直接加工性を見出した。ポリ乳酸は優れた生体適合性やグリーンプラスチックとしての特性を有する。現在、生体適合性を有する圧電素子の開発に向けて、圧電性を発現させるための材料およびプロセスに関する検討を行っている。テフロンはその優れた化学的、機械的特性から、インプリントリソグラフィ用のモールド、マイクロ部品等として、MEMS分野等への応用可能性が拓けると考えられる。また、ポリイミド上のCu電鍍プロセスにより、高アスペクト比、フレキシブル配線技術の検討が進み、フレキシブルな高密度Cu配線の可能性が示されている。これにより、三次元柔構造における導体のパターンニング技術を確立することができる。

無機材料として非鉛系のビスマス系強誘電体薄膜の加工についてもプロトンビーム照射量等の加工性に及ぼす影響について詳細な検討を行っている。また単結晶ダイヤモンドについて、PBWによる局所のグラファイト化の機構と加工応用について調べた。今後はダイヤモンドコーティングされた樹脂等、三次元柔構造に適合した複合材料への照射効果を検討する。

デバイス応用面では、微生物などの微粒子操作を目的とした誘電泳動デバイスの三次元柔構造デバイス化を目指して、PBWにより作製した樹脂母型もしくは電鍍により作製した金型およびを利用したインプリントリソグラフィおよびソフトリソグラフィを用い、高アスペクト比でフレキシブルな三次元構造部材とマイクロ流路形成技術の確立に取り組んでいる。

また、超実装工学の推進においては、上記の種々の基礎的研究の検討過程を通じて「実装を超越した実装研究」をスローガンに概念構築に取り組んでいる。その基本的なアイデアは、従来の部品

レベルのアセンブルに基づく従来の実装概念から脱却するため、優れた機能を有する多様な材料群に、PBW を中心とする精密微細加工プロセス技術で横串を通し、**三次元柔構造**を中心に据えたコンセプトモデルを構築、実証することを念頭に取り組んでいる。

### 3. 3 特に優れた研究成果

新たに PBW 加工に取り組んだ**テフロン樹脂**において、**直接エッチング加工**が可能を見出した。これは、現像液を介さず、ドライプロセスにより樹脂を加工できることを意味する。同様の加工性は**ポリ乳酸**でも見られることから、直接エッチングの機構を解明し、直接エッチングが可能なる材料系の範囲を拡げる。また、**エンジニアリングプラスチック**の典型であるポリイミドの加工性で新たに**ネガ型**の反応性(照射部位が現像液に不溶となる)を見出し、その機構を明らかにしたことで、**エレクトロニクス実装分野**への適用可能性が拓かれると考えられる。

### 3. 4 問題点とその克服方法

現在、エレクトロニクス配線用の**金属(導体)**とフレキシブル基材となる**樹脂(絶縁体)**の組み合わせにより、受動的な機能素子形成の探索の方向性が見通しが得られた。また、導光についても PBW 照射による PMMA、ポリイミド等の改質技術による光導波路形成の見通しが得られた。今後、電氣的、光学的なスイッチング、発光、光増幅等の**能動的機能**を発現させるためには、キャリア制御が可能なる半導体、非線形光学材料等の導入が必須であり、**三次元柔構造化**に有用な有機材料やナノコンポジット材料の導入を検討している。

### 3. 5 研究成果の実用化や特許の申請など研究成果の活用の見通し

ポリ乳酸およびテフロンなどの新規材料への加工性の調査を系統的に行い、これらを利用した**バイオ、MEMS 分野**での知財化を行う。

### 3. 6 PBW 研究会の開催

前身のフレキシブル微細加工研究センターの設置時に開始し、第 6 回を数える PBW 研究会を開催した。2012 年 1 月 23 日、芝浦工大豊洲キャンパスにおいて、第 6 回 PBW 研究会を開催した。今回の PBW 研究会は、フレキシブル実装工学研究センターのキックオフとしての位置づけも有する。

当日の実施プログラムを以下に示す。

1. フレキシブル実装工学研究センター設置の目的と今後、西川宏之(芝浦工大 電気工学科)
2. イオンビーム加工と放射線計測、神谷富裕(原子力機構高崎 放射線高度利用施設部)
3. 神経/機械インターフェイス実現のための要素技術の開発、吉見靖男(芝浦工大応用化学科)
4. イオンビームによる高分子材料の改質と微細加工、前川康成(原子力機構高崎 量子ビーム応用研究部門)
5. PBW と実装の接点、超実装工学の観点から、林秀臣(エコデザイン推進機構)
6. 研究報告
  - (1) ポリ乳酸の PBW 照射効果と圧電特性の評価、萩原央紀(芝浦工大電子工学科 小池研究室)
  - (2) PBW によるフッ素系高分子材料表面への三次元構造体創製、喜多村(小川)茜(原子力機構高崎 放射線高度利用施設部)
  - (3) バイオデバイス応用を目指した機能性ポリマーの PBW 加工、松村一成(芝浦工大 材料工学科)
  - (4) ダイヤモンドへの PBW 加工技術の開発と荷電粒子誘起発光によるその場評価、加田渉(原子力機構高崎 放射線高度利用施設部)
  - (5) ソフトリソグラフィによる PDMS 製三次元構造部材を導入した誘電泳動デバイス、渡部涼(芝浦工大 電気工学科 西川研究室)
  - (6) プロトンビームと重イオンビームを使った高分子材料の 3 次元加工技術開発、高野勝昌(阪大 応用化学科 関研究室)

### 4. 今後の計画

フレキシブル実装工学センターの立上げにあたる本年度は応用を念頭に入れ照射装置開発と材料の研究に重点をおいた。本年度のポリイミド、ポリ乳酸、テフロンなどの新規材料への新たな取り組みから、これまで PBW による加工に関する研究が取り組まれていない、高機能かつ多様な材料群への加工性を明らかにすることの有効性を確認することができた。この方針に沿って**新規な材料のスクリーニング**を効果的に行うべく、デバイス分野や産業界等の出口に近い学内外の研究者との効果的な連携する。これにより、PBW 技術のデバイスへの応用が加速すると思われる。同時に多様な材料群への照射効果に関する知見を体系化し、当該分野の**学術基盤を確立**することが、陽子線描画によるものづくりイノベーションを推進する。

# マイクロ化学チップのためのステージ移動を用いた集束プロトンビーム描画システムの開発

芝浦工業大学工学部 電気工学科

長谷川 忠大

## 1. 研究目的

集束プロトンビーム描画 (Proton Beam Writing, 以後PBWと呼ぶ) は、プロトン(陽子= $H^+$ )を高電圧発生装置である加速器によりミクロンからサブミクロンサイズに集束し、MeV(百万電子ボルト)オーダーの高いエネルギーまで加速されたプロトン(陽子= $H^+$ )を走査しながら描画する技術である[1]。PBWを含む荷電粒子ビーム加工を比較する。電子ビームは電子の質量が軽いため、物質内で分子に散乱されながら広がってしまう[2]。結果として、加工範囲が広範囲になってしまう。集束イオンビームは物質表面の原子を弾き飛ばすことによって、物質を削る[3]。しかし、表面加工であるために、深さをもった加工が困難である。これに対して、PBWは電子ビームと加工原理はほとんど同様だが、プロトンは電子に対して1800倍もの質量を有するため物質中でもほとんど進行方向を変えず、かつ発散せず、加工していく[4, 5]。このため、多種類の材料の改質や加工ができる特徴をもっている[6-8]。さらに、PBWを利用して約20nm幅の造形物製作やプロトンビームの加速エネルギーによって加工深さを制御し、三次元構造体の製作に成功している[9]。しかし、PBWを利用してマイクロ化学チップを製作する場合、ビームスキャンを利用した加工範囲が200 $\mu\text{m}$ 角と狭く、数センチメートル角あるチップ製作は困難である (Fig.1(a))。また、ビームスキャンを利用した200 $\mu\text{m}$ 角の造形物をステージ移動により重ね合わせ数センチメートル角の構造物を作製した場合、Fig.1(b)に示すようにビームスキャンに起因した原因により約1度傾いてしまう問題があった。そこで、CADデータ

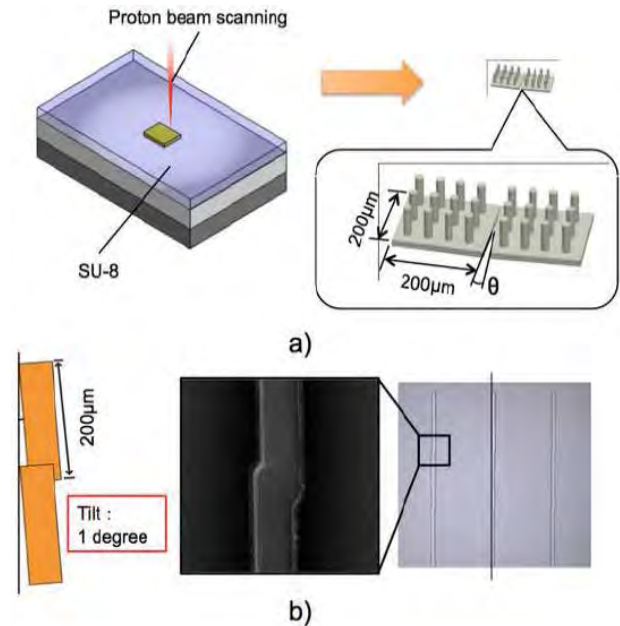


Fig. 1 The limitation of our current PBW system  
 (a) Illustration of pillar arrays on a cm-sized substrate, where 200- $\mu\text{m}$  squared areas written by the electrostatic scanning were stitched with an angle of inclination  $\theta$ .  
 (b) Experimental results - 200 $\mu\text{m}$ -long simple rectangles using the electrostatic beam scanning are stitched one by one

を基にビームスキャンとステージ移動を自動制御させ、広範囲描画させることにより、PBWを利用したマイクロ化学チップ製作システムを開発することを研究目的とする。また、本研究室では、これまでヘルスケアデバイスへの応用を目指して、マイクロ分注システムや多分岐切換バルブチップ等を開発してきた。ステージ移動を利用したPBWシステムをデバイス開発へ適応していく[11, 12]。

## 2. 研究計画

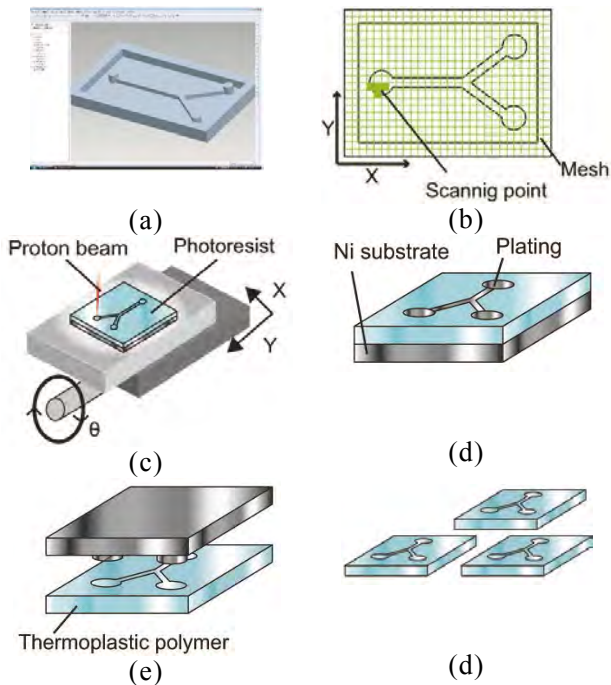


Fig. 2 The basic concept of PBW microfabrication system

a) Design in CAD software b) Transform from CAD data to scanning pattern c) Fabricate photoresist mold using the stage movement d) Ni-plate e) Fabricate micro chemical chip using imprint process d) Complete Micro chemical chips

#### <平成23年度>

XY平面における，CADデータからステージ移動のスキャンパターン自動生成プログラムおよびPBWを利用した広範囲描画の有効性を検討する。

#### <平成24年度>

XY- $\theta$ の自由度を有したステージを導入して，3D空間における，CADデータからステージ移動のスキャンパターン自動生成プログラムおよびPBWを利用した広範囲かつ3次元描画の有効性を検討する．さらに，無電解メッキを利用したインプリントプロセスの有効性も検討する。

#### <平成25年度>

上記システムに，プランカ機能とビームスキャンを組み込み，最適な描画パターン生成プログラムを検討する．また，無電解メッキを利用したインプリントプロセスを実用化していく。

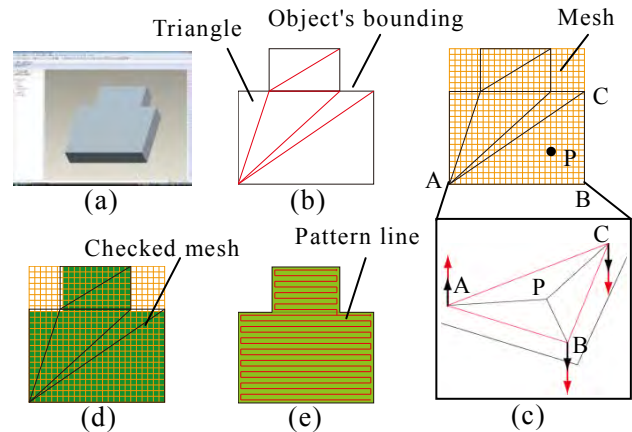


Fig. 3 Transformation Process from CAD data to pattern data

a) Design the microstructure with CAD software b) Save the CAD data in STL format c) Create meshes that entirely cover the area of the microstructure and select meshes that expose the proton beam by the stage movement. d) Map scan points e) Build scanning pattern

#### <平成26年度>

開発した上記システムを利用して，マイクロ流路内にマイクロミキサーやマイクロフィルターを有したヘルスケアデバイスの開発を実施する。

### 3. 計画の進行状況

#### 3.1. ステージ移動を利用したPBWシステムの提案

マイクロ化学チップなどの広範囲造形物製作のためのPBWシステムの概要をFig.2に示す．3次元CADソフトで任意形状を設計したデータからステージ移動用のスキャンパターンに変換する(Fig.2(a),(b))．このデータを基にステージ制御し，型を造形する(Fig.2(c))．このとき，ビームを固定してステージ移動を利用して型のエッジを造形することにより，PBWのスキャン軸の傾きの影響を受けない．この製作した型にメッキし，スタンピングすることにより，マイクロ化学チップをマスクレスで大量生産可能とする(Fig.2(d),(e),(f))．これにより，高分解能・高アスペクト比を実現するマイクロ化学チップ製作が可能となる．また，CADソフトの導入により，エンドユーザがフレキシブルに設計製作ができるようになる。

#### 3.2. スキャンパターンの算出



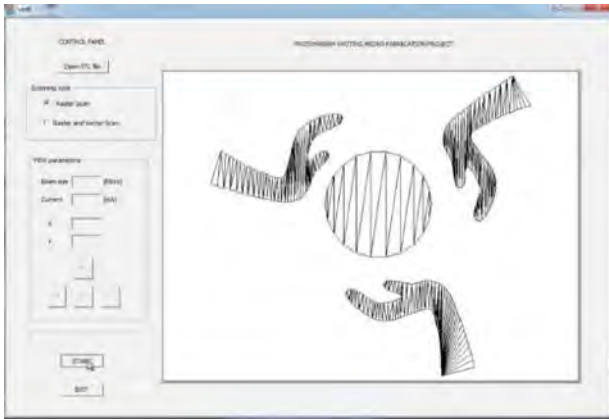


Fig. 4 Auto scanning software interface

造形物のCADデータからステージ移動のスキャンパターンの算出方法についてFig.3に示す。まず、市販されているSolidworksやPro EngineeringなどのCADソフトを用いて任意形状を設計し、多くのCADの保存形式に採用されているSTLファイルフォーマットで保存する (Fig.3(a))。STLファイルフォーマットは三角形で分割した多面体で3次元構造物を近似している [3] (Fig.3(b))。そこで、構造物を覆うようにPBWのスポットサイズの長方形のメッシュを作成する (Fig.3(c))。長方形メッシュがSTLファイルの各三角形上に存在する場合、スキャンポイントとした (Fig.3(d))。このスキャンポイントから、スキャンパターンを生成する (Fig.3(e))。この変換したスキャンパターンを用いて以後の実験を実施した。Fig.4にこの算出方法を組み込んだグラフィックユーザインターフェイスを示す。

### 3.3. ステージ移動速度の検証

PBWで加工する場合の適切なステージ移動速度を検証した。これまでの経験から、暫定的に照射面積  $S=4\mu\text{m}^2$ 、電流量  $A=50\text{pA}$ 、照射量  $D=100\text{nC}/\text{mm}^2$ とした。式(1)よりステージの移動速度を算出し、基準値とする。

$$T = D/(A/S) = 8\text{ms}$$

$$V = X/T = 2\mu\text{m}/8\text{ms} = 250\mu\text{m}/\text{s} \quad (1)$$

ただし、Tは照射時間、Vはステージ移動速度、Xは照射幅である。検証実験方法として、ステージの移動速度を変更した条件において、幅50 $\mu\text{m}$ 、長さ1cm角の四角形の造形物

Table1 Stage speed and width of micro structure (Width of design : 50 $\mu\text{m}$ )

	Left [ $\mu\text{m}$ ]	Center [ $\mu\text{m}$ ]	Right [ $\mu\text{m}$ ]
4000 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.6	44.9	54.4
3000 $\mu\text{m}/\text{s}$	54.9	46.2	55.3
2000 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.6	48.5	56.0
1000 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.2	54.0	56.3
500 $\mu\text{m}/\text{s}$	54.0	53.3	51.2
400 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.1	54.2	54.5
300 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.5	54.7	55.3
250 $\mu\text{m}/\text{s}$	55.1	54.7	54.6

を製作した。その際、左端・中央・右端部分からランダムにそれぞれ10箇所ずつ計30箇所の寸法を共焦点レーザー顕微鏡により測定し、設計値との誤差によりステージ移動速度を評価した。測定結果を表1に示す。ステージ移動速度が、250 $\mu\text{m}/\text{s}$ から1000 $\mu\text{m}/\text{s}$ までは中央部分と両端部分の幅のサイズはほとんど変わらないことが分かる。また、設計値50 $\mu\text{m}$ より4~5 $\mu\text{m}$ の造形誤差がある。後述するが、これはプロトンビームのスポットサイズに起因しており、ステージ移動速度の影響によるものではない。つぎに、ステージ移動速度が2000 $\mu\text{m}/\text{s}$ から4000 $\mu\text{m}/\text{s}$ までは中央部分の幅のサイズが両端の幅のサイズより狭くなっているのが分かる。これは、ステージの移動速度が速く、中央部分の照射量が足りないからだと考えられる。以上のことから、PBWにおいて、エポキシ系レジストSU-8を利用する場合、適切なステージ移動速度が1000 $\mu\text{m}/\text{s}$ ~2000 $\mu\text{m}/\text{s}$ にあるが、歩留まりを考慮して、ステージ移動の最高速度を1000 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。このステージ移動速度1000 $\mu\text{m}/\text{s}$ は、プロトンビームの照射量が約25  $\text{nC}/\text{mm}^2$ で加工できることを示している。

### 3.4. 検証実験結果

ステージ移動によるPBW描画について検証した。Fig.5(a)に、ラスタースキャンのみで製作した造形物を示す。Fig.5(a)から、側面が波打っていることが分かる。しかし、従来のビームスキャンによる造形においても同様の現象があるため、ステージ移動以外の原因が考えられるが、原因は解明できていない。そこで、上記問題の改善策として、Fig.5(b)に示すようにラスタースキャンだけでなく、ベクタースキャンを取り入れ造形を実施した。Fig.5(b)はラスタースキャンとベ

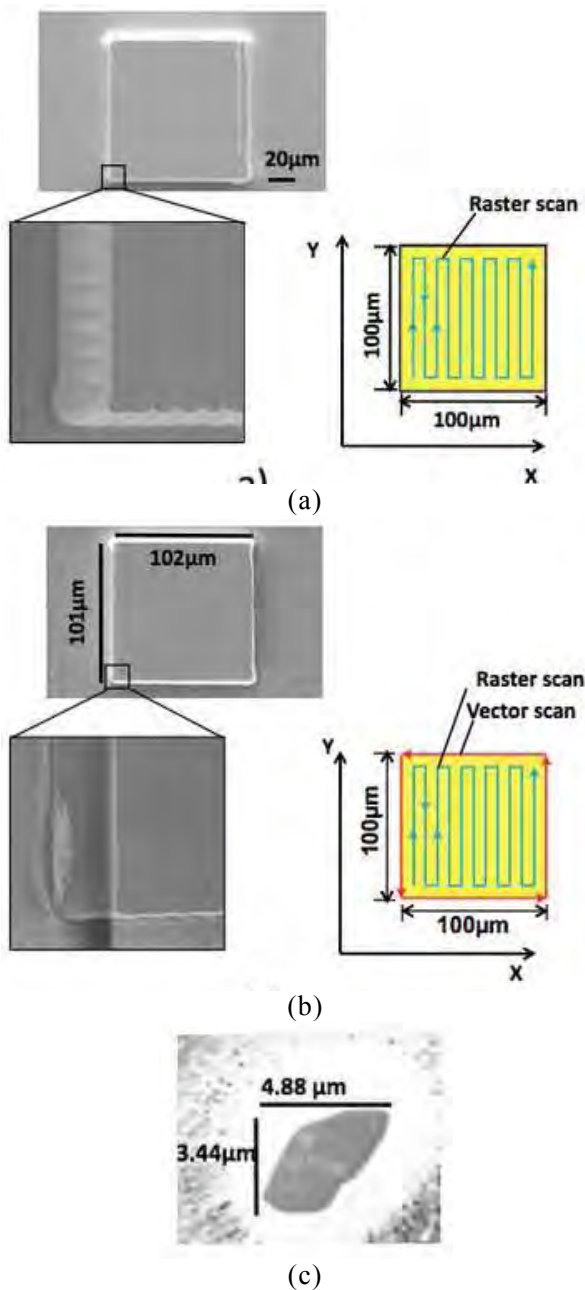


Fig.5 Stage control verification on SU8 – resist layer, thickness 15 micrometers, current 10pA, stage velocity 50µm/s  
 a) Raster scan by the shuttle pattern of the stage movement b) Raster & vector scan by the stage movement c) Single shot

クタースキャンを1回づつした造形物である。Fig.5(a)、(b)の造形物の拡大図から、ラスタースキャンとベクタースキャン両方を実施した場合、側面の波打ちが軽減されることが分かる。このことから、1回のスキャンでは波打ちが露光形状に直接反映されたが、多重スキャンすることにより照射量のムラが平均化されたと推測される。今後、さらなる検証

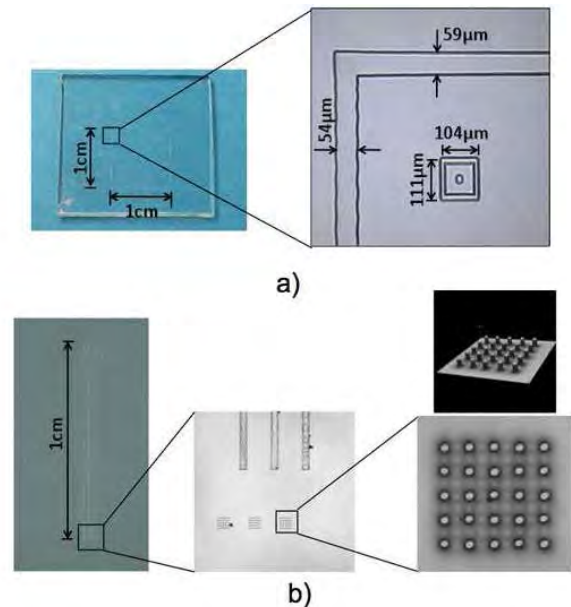


Fig.6 Fabrication of the microstructure within the centimeter range on SU8, current 50pA, stage velocity 250µm/s  
 a) A microstructure inside a centimeter rectangle  
 b) A centimeter structure and an array of 6 micrometer-diameter pillars

が必要である。また、Fig.5に示す造形物は、縦101µm、横102µmであり、設計値の100µm角より縦1µm、横2µm大きいことが分かる。Fig.5(c)に示すようにビーム径は、縦3.44µm、横4.88µmであり、3.3.に示した設定条件である2µm角より縦1.44µm、横2.88µm大きいことが分かる。このことから、製作時のビーム径の値から設定時のビーム径の値の差分を設計値に加算した場合、Fig.5に示す造形物と等しくなる。したがって、造形物の寸法誤差はステージ移動が原因でなく、ビーム径の大きさが原因であることが分かる。これにより、スポットサイズを考慮してステージ制御を補正する必要があることが分かった。

次に、ビームスキャンとステージ移動を併用して造形物製作を試みた。Fig.6(a)に示す構造物は、1cm角の四角形をステージ移動を利用し、内部の100µm角の四角形をビームスキャンに切り換えて製作したものである。また、Fig.6に示す構造物は、1cmの直線をステージ移動を利用し、100µm角のピラーはビームスキャンに切り換えて製作したものである。この結果より、センチメートルサイズの造形物とマイクロメートルサイズの造形物の同時製作を実証できた。さらに、この結果は、マ

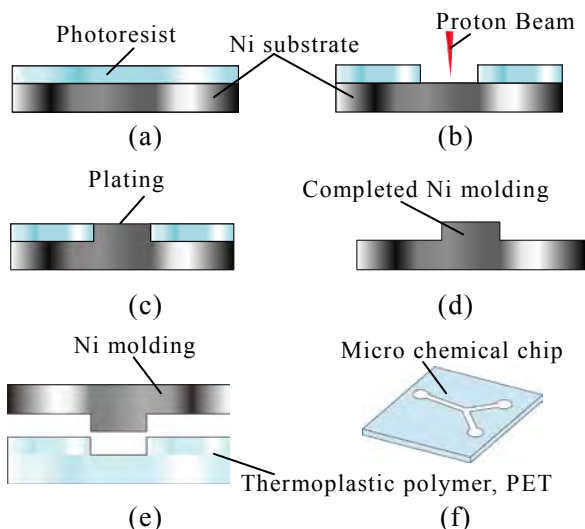


Fig.7 Micro fabrication process using the Ni molding for micro chemical chips  
 (a) Coat photoresist on the Ni substrate (b) Fabricate micro structures using PBW (c) Ni-plate (d) Remove the sacrificial resin and complete the Ni molding (e) Imprint the thermoplastic polymer using the Ni molding (f) Complete Micro chemical chips

マイクロチャンネル中にセンサ等に利用する構造物を造形することに応用できる。

### 3.5. インプリントプロセスの検討

#### 3.5.1. 概要

Fig.7に、本研究で実施するインプリントプロセスを示す。まず、ニッケル基板上にフォトリソをスピコートにより成膜し、その表面にPBWで任意のパターンを描画する(Fig.7(a)(b))。フォトリソはPBの照射の有無により、現像液に浸漬した際、溶けて無くなりNi基板が露出する部分と、溶けずにフォトリソが残る部分が現れる。次に、ニッケル基板が露出した部分にメッキを施して金属を充填し、余分なフォトリソを除去することでモールドが完成する(Fig.7(c)(d))。最後に、モールドをプラスチック等にインプリントすることにより、マイクロ化学チップを製作する(Fig.7(e)(f))。また、マイクロ化学チップの材料には耐薬品性があり、低コストで汎用的に使用されているPET樹脂を用いるため、熱方式インプリントを採用した。

#### 3.5.2. 無電解Niメッキの採用

メッキには電解メッキと無電解メッキがあ

る。本研究では、マイクロオーダのパターンにメッキを施すため、大きさや形状に関わらず、析出膜厚が均一になる後者を選定した。また、析出させる金属は熱方式インプリントによるパターン転写時の加重や加熱を考慮し、耐摩耗性、耐熱性に優れるNiを選定した。以下に、メッキ工程を示す。

- 1) プラズマ処理：レジスト表面の親水性を向上させ、メッキ時に発生する水素を除去しやすくする。
- 2) 脱脂：アルカリ脱脂剤(奥野製薬工業株式会社製エースクリーンA-220と純水の混合液)に浸漬する。密着不良の原因となる油分を除去し、密着力を向上させる。
- 3) 活性化：35%塩酸と純水の混合液に浸漬する。密着不良の原因となるNi基板表面の酸化膜を除去することで析出させるNiとの密着力を向上させる。
- 4) メッキ：無電解Niメッキ液(奥野製薬工業株式会社製 NNPニコロンLTC-M, NNPニコロンLTC-AD, NNPニコロンLTC-1と純水の混合液)に浸漬する。Ni基板表面に約10 $\mu\text{m}/\text{h}$ の速度でNiが析出する。

#### 3.5.3. モールドの試作

無電解メッキを用いたNiモールドについて検証した。また、本研究室で開発しているマイクロ分注チップの流路パターンについて検証した(Fig.8(a))。Niモールドの結果から、以下の2点の問題があることが分かった。

##### 1) モールドの寸法精度

表2に、メッキ前の母型とメッキ後のNiモールドのパターン幅の測定値を示す。Niモールドの方が小さいことが分かる。これはフォトリソ(この実験ではSU-8を使用)の線膨張係数が52ppm/ $^{\circ}\text{C}$ と大きいため、メッキ液中で熱膨張を起こし、パターンが狭くなった状態でNiが析出したことが原因であると考えられる。この対策として、予め熱膨張を考慮したパターン設計が必要である。

Table 2 Width of the Master and the Ni molding

		Master	Ni molding
Width [ $\mu\text{m}$ ]	Ave.	92.8	90.1
	SD	0.42	1.32

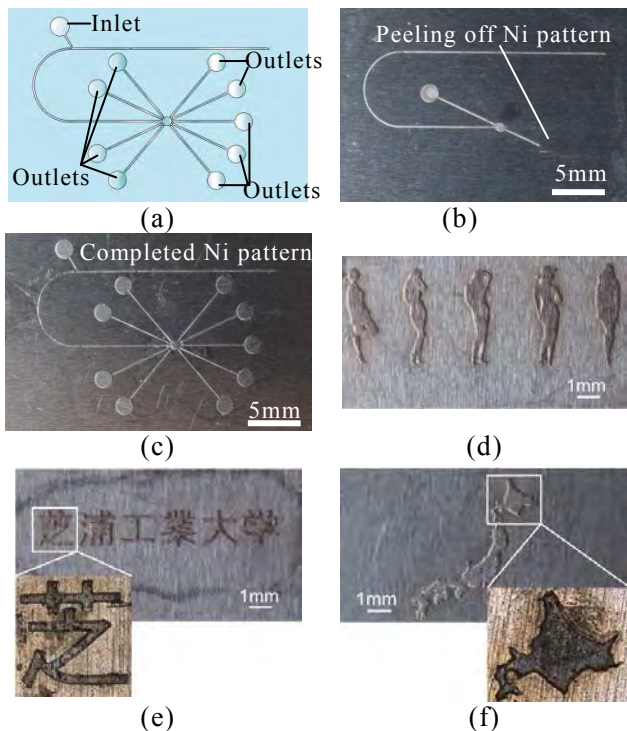


Fig.8 Ni molding by the electroless plating  
 (a) Schematic diagram of the micro dispenser chip (b) Peeling off Ni patterns of the dispenser chip (c) Complete the Ni molding for the dispenser chip (d) Silhouette of women (e) Kanji for SIT (f) Ni molding for a micro Japanese map

## 2) Niメッキの剥離

Ni基板とメッキした構造物との密着力が弱く、粘着テープを使用した簡易な密着力検査において、メッキ物が剥離してしまった (Fig.8(b))。これはNi基板の活性化が不十分であり、酸化膜が完全に除去できていないこと、かつ活性化工程後に行う水洗中に新たな酸化膜が形成されてしまうことが原因であると考えられる。これらの対策として、活性化工程時の混合液に浸漬する時間をこれまでの3分から5分に延ばし、浸漬後の水洗時間を10秒から1秒に短くして、酸化膜の除去率を向上させた。その結果、レジスト除去時のメッキ物の剥離は起こらなくなった (Fig.8(c))。また、上記の改善により、任意形状についてもNiモールドが実現できることを実証した (Fig.8(d)~(f))。

## 3.5.4. インプリントによるパターン転写

Fig.8(c)に示すマイクロ分注チップ用のNiモールドを用いて、熱方式インプリントによ

り、PET樹脂に転写実験を実施した。また、プレス部上側の加熱板により温度調整が可能な、アズワン株式会社製の簡易型万力熱プレス機を用いた。加熱板の温度をPET樹脂のガラス転移温度約70°Cを超える150°Cに設定し、5分間押し付けた。Fig.9に、インプリントしたモールドと転写後のパターンの拡大図と断面の形状を示す。また、表3に、各寸法の比較結果を示す。この結果より、モールドと同様の形状でパターンが成形されていることを確認した。しかし、インプリント後PET樹脂からモールドを簡単に剥離させられなかった。今後、離型材をNiモールドに塗布するなどの表面加工を施す必要があると考えられる

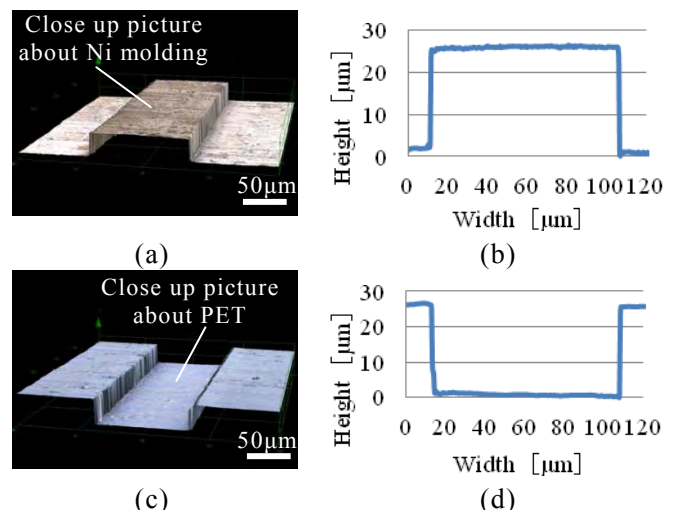


Fig.9 Comparing Ni molding and the imprinted pattern

(a) Ni molding observed by a confocal microscope (b) Cross-section size of the Ni molding (c) Imprinted pattern observed by a confocal microscope (d) Cross-section size of the imprinted pattern

Table 2 Dimensions of Ni molding and PET pattern

		Ni molding	PET pattern
Height [µm]	Ave.	24.1	24.0
	SD	1.33	1.41
Width [µm]	Ave.	95.6	95.8
	SD	1.21	1.29

## 3.5.5. 考察

インプリントプロセスによるマイクロ化学チップの製作を検討した。Niモールド製作に

において、母型に対してモールドのパターン幅が小さくなることを確認した。フォトレジストの熱膨張が原因であることを見出し、熱膨張を考慮したパターン設計により改善できることを示した。また、インプリント時のNiモールドの破損を防ぐため、活性化工程における混合液への浸漬時間と、浸漬後の水洗時間を変更し、密着力の向上に成功した。さらに、Niモールドを用いて、PET樹脂にインプリントによるパターンの転写を行った。その結果、モールドの形状と同様のパターンが転写できることを実証した。今後は、実用化へ向けた条件出しや安定にインプリントできるよう検討を行う。

#### 4. 参考文献

- [1] J.A. van Kan, J.L. Sanchez, T. Osipowicz, F. Watt, "Proton micromachining: a new technique for production of three-dimensional microstructures", *Microsystem Technologies*, 6 (2000), 82-85.
- [2] Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, and Naomichi Okamoto, "Nonlinear optical waveguide fabrication by direct electron-beam irradiation and thermal development using a high Tg polymer", *Applied physics lett*, 71 (1997), 1924-1926.
- [3] Yung-Chun Lee, Pin-Chang Chen, Hung-Yi Lin, Fabrication of seamless roller mold with excimer laser direct writing technology, *Nano/Micro engineered and molecular system*, 2009, 767-770.
- [4] Y. Furuta, N. Uchiya, H. Nishikawa, J. Haga, M. Oikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, "Fabrication of high-aspect-ratio pillars by proton beam writing and application to DEP-devices", *Microprocesses and Nanotechnology*, 2007, 340-341.
- [5] Weisheng Yue, Yaping Ren, Jeroen Aton van Kan, Sher-yi Chiam, Linke Jian, "Herbert O. Moser, thomas Osipowicz, Frank Watt, Proton beam writing and electroplating for the fabrication of high aspect ratio Au microstructures", *Nuclear instruments and methods in physics research*, B267 (2009), 2376-2380.
- [6] Frank Watt, Mark B.H. Breese, Andrew A. Bettiol, and Jeroen A. van Kan, Proton beam writing, *Materials today*, 10 (2007), 20-29.
- [7] P.Mistry, I. Gomez-Morilla, R.C. Smith, D. Thomson, G.W. Grime, R.P. Webb, R. Gwilliam, C. Jeyness, A. Cansell, M. Merchant, K. J. Kirkby, "Maskless proton beam writing in gallium arsenide, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys*, B 260 (2007), 437-441.
- [8] J.A. van Kan, A. A. Bettiol, S. Y. Chiam, M.S.M. Saifullah, K.R.V. Subramanian, M. E. Welland, F. Watt, New resists for proton beam writing, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys*, B260 (2007), 460-463.
- [9] Yusuke Furuta, Naoyuki Uchiya, Hiroyuki Nishikawa, Junji Haga, Takahiro Sato, "Masakazu Oikawa, Yasuyuki Ishii, Tomihiro Kamiya, Fabrication of threedimensional structures of resist by proton beam writing", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 25, 6(2007), 2171-2174.
- [10] M. Szilivasy Nagy, Gy. Matyasi, "Analysis of STL file", *Mathematical and Computer Modeling*, 38 (2003), 945-960.
- [11] T. Hasegawa, et al, "Multi-directional micro switching valve chip with rotary mechanism", *Sensors and Actuator. A. Physical* 143 (2008), 390-398.
- [12] T. Hasegawa, et al, "PORTABLE MICRO LIQUID DISPENSER SYSTEM WITH PRESSURIZATION AND DECOMPRESSION SWITCHABLE MICRO PUMP CHIP", *The 12th International Symposium on Micro Total Analysis System ( $\mu$ -TAS 2008)*, pp.384-386, (2008)

#### 5. 学会投稿状況

<査読付学術論文>

- [1] Phi Nguyen Truong, Ryo TESHIMA, Tadahiro HASEGAWA, and Hiroyuki NISHIKAWA, "Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement", *Journal of Microelectronics Engineering*, (Available online 3 March 2012, In Press, Corrected Proof)

<査読付国際会議>

- [1] Phi Nguyen Truong, Ryo TESHIMA, Tadahiro HASEGAWA, and Hiroyuki NISHIKAWA, "Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement", International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), Symposium BB, No. BB4-3, Suntec, Singapore.

<国内の学会発表>

- [1] 川上信和, 長谷川忠大, "インプリントプロセスによるマイクロ化学チップ製作の検討", 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2012, 1A1-U01 (2012)

- [2] 手島良, ングエンチョンフィー, 長谷川忠大, 西川宏之, "ビームスキャンとステージ移動を併用した集束プロトンビーム描画システムの検討", 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2011, 1A2-H07 (2011)
- [3] ングエンチョンフィー, 手島良, 長谷川忠大, 西川宏之, "PBWステージ駆動描画システムの提案", 芝浦工業大学 先端工学研究機構 フレキシブル微細加工研究センターシンポジウム, pp.134 (2011)

## 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用

(芝浦工業大学・工学部電気工学科)	西川 宏之
(芝浦工業大学・工学部応用化学科)	大石 知司
(芝浦工業大学・工学部材料工学科)	松村 一成
(芝浦工業大学・工学部応用化学科)	大石 知司
(芝浦工業大学・工学部電子工学科)	小池 義和
(芝浦工業大学・工学部応用化学科)	吉見 靖男
(芝浦工業大学・工学部電子工学科)	山口 正樹
(芝浦工業大学・工学部電気工学科)	長谷川 忠大
(早稲田大学・理工学術院)	大木 義路
(首都大学東京)	内田 諭
(ナノプレーティング研究会)	渡辺 徹
(エコデザイン推進機構)	林 秀臣

### 1. 目的

光・電子・物理・化学反応など多様な形態を有する情報を入出力可能な機能を実現する材料・デバイスの開発は、省エネルギー家電・機器や安全安心を守る各種のヘルスケア・センサーデバイスの実現において不可欠である。さらに、これらのヘルスケア・センサーデバイスの究極の形態の一つは、ウェアラブルあるいはインプラント可能なデバイスである。本テーマにおいては、独自の高エネルギーの集束陽子線描画技術(Proton Beam Writing, PBW)を三次元柔構造を含むものづくりに適用する。

本研究の目的は、この PBW 技術を駆使して多様な機能を有する三次元柔構造を作り出し、高機能フレキシブルデバイスを創出する。同時に多様な機能を材料レベルで統合化する、「超実装」実現への取り組みを推進し、概念実証モデルの構築とその実現を支援する PBW プロセスの研究を行う。

光・電子・生体親和性機能に優れた多様な機能性を有する材料群を探索し、PBW 技術を駆使した三次元柔構造作製プロセスを開発する。機能を発現するデバイス機能を検証する。さらに「超実装」工学の先導的研究においては、従来型の機能部品・部材の組み合わせによらない、材料レベルの統合を狙いとする。

### 2. 研究計画

#### 2. 1 研究課題

以下の 3 課題について取り組む。

##### (1)機能発現する PBW 用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

従来技術で加工不可能な汎用的かつ産業的に有用な材料系(金属、半導体、絶縁体)を見出すことを目的として、PB 照射試験を行う。顕微分光(PL、ラマン、FT-IR)等の機器分析による反応性の評価を行う。

##### (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

「三次元柔構造作製システム」を整備し(H24年度予算)、以下に取り組む。上記(1)の有用な材料群への微細な三次元柔構造作製を目的として、PBW による直接描画によるフレキシブルな試作技術の確立を行う。PBW で作製した母型により金型に転写するための電鋳技術を利用し、インプリントリソグラフィによる簡便・安価な作製プロセスに適用する。さらに材料・プロセス・機能をデバイスに具現化することを目的として、三次元柔構造デバイスを試作する。

##### (3)超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

ウェアラブル、インプラント可能な視野に入れた樹脂基板、ファイバ等をベースとする超実装の概念実証モデル・プロセスを提案する。また概念実証モデルの実現を支援するプロセス

を、基板も含めた一括加工が可能な PBW 技術を提案する。これにより、部品レベルのアセンブルではなく、材料レベルの機能統合を実現することにより、「超実装」工学を推進する。エコデザインの視点から超実装の環境調和性の評価を行う。

## 2. 2 年次計画

### 2. 2. 1 平成 23 年度

#### (1)機能発現する PBW 用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

樹脂を中心に、導電体、半導体、絶縁体など、デバイス応用に有用な機能性材料探索(センサ、生体適合性と圧電性、細胞培養等)の指針・評価法の検討を行う。PBW による露光・現像実験を行い、反応性・加工性を評価する。

#### (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

PBWにより10-100ミクロンレベルの厚膜試料作製、露光、現像プロセスを確立する。デバイス試作では、PBWによるマイクロ流路を利用し、血液検査デバイス、圧電デバイス、PMMAの屈折率変化を利用した光デバイス等の開発を行う。既に実績のある微生物捕集デバイスでは三次元柔構造を利用した小型化・高機能化を図る。

#### (3)超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

「超実装」の概念実証モデル・プロセス構築を目的として、ファイバ等を基板とする超実装の概念実証モデルを提案する。モデル実現のための機能材料の探索指針の検討を行う。

### 2. 2. 2 H24~H27 年

プロジェクトの中間および最終段階において達成すべき目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

#### <中間目標(H25年度)>

- (1)光・電子機能実現における有望な材料群の発掘とプロセスの確立(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養)
- (2)PBWによる三次元柔構造加工プロセス確立(典型的なPMMAおよびSU-8等を対象とする)
- (3)超実装の概念実証モデル・プロセスの提示

#### <最終目標(H27年度)>

- (1)三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現(微生物捕集デバイス、血漿分離デバイス)

(2)インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの加工限界を明らかにする。

(3)多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセス(最終版)の提示

## 3. 計画の進行状況

以下では、PBWを用いて作製した部材を利用したデバイスへの応用として、ソフトリソグラフィによる3次元構造のPDMSピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製およびシリコンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製の二つの研究について報告する。

### 3. 1. ソフトリソグラフィによる3次元構造のPDMSピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製

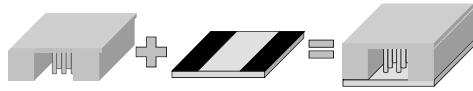
#### 3. 1. 1 はじめに

現在、溶液中の生体粒子操作(分離・抽出)は、医療・食品・衛生検査における重要な技術であり、微量での検査の迅速化が求められている。そこで期待されているのが、微生物分離法である。その中には微生物の電気的特性を利用した誘電泳動<sup>(1)</sup>によるデバイスは多数報告されている。<sup>(2)</sup>

我々は高アスペクト比構造が作製可能な集束プロトンビーム描画<sup>(3)</sup>(PBW: Proton Beam Writing)を用いて無電極型誘電泳動デバイス<sup>(4)</sup>を作製した。<sup>(5)</sup>電界の歪みを誘起するエポキシ樹脂のピラー配列を組み込むことで誘電泳動力による微生物捕集場が高密度に形成され、高さ方向にも捕集場を拡張できる。これを3次元誘電泳動効果と呼ぶ。

本研究の目的は、ピラー構造の製作過程を簡便化するため転写法を導入することである。PBWにより作製した微細な樹脂型を用いて、ピラー配列組み込み流路をポリジメチルシロキサン(PDMS: Dow Corning社製 Sylgard184)にソフトリソグラフィで転写する。転写法により作製プロセスの簡略化を図り、PDMSに流路を複数回、転写できるのでPBWの低い生産性を補うことが可能である。Fig.1にPDMS製のピラー配列組み込み流路を導入した3次元誘電泳動デバイスの概略図を示す。





PDMS 流路 ガラス基板 DEP デバイス

Fig.1 Schematic illustration of a three-dimensional dielectrophoresis device equipped with a micro-fluidic channel with built-in pillar arrays.

### 3. 1. 2 実験方法

#### (1) 母型の作製

まずスピコート法により 1.5 cm 角の Si 基板に SU-8 2002 を用いて 2.4  $\mu\text{m}$  のバッファー層を作製後、SU-8 3025 を用いて 15.2  $\mu\text{m}$  の成膜を行った。この SU-8 膜に対して、芝浦工大先端研フレキシブル実装工学研究センターに設置された PBW 装置 ((株) 神戸製鋼所製 MB-S1000) を用いて直接描画による露光を行った。この際、エネルギー 1.0 MeV のプロトンビームを集束径 1.5  $\mu\text{m}$ 、ビーム電流 50 pA、照射量は 50 nC/mm<sup>2</sup> とし直接描画した。Fig. 2 に (a) および (b) にピラー付流路成型用母型全体図および格子パターンの拡大図をそれぞれパターンを Fig. 2 に示す。

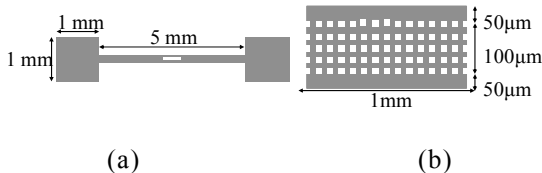


Fig.2 Pattern of PBW for (a) a plastic mold for the replication of a micro-fluidic channel with built-in pillar arrays, and (b) a detailed pattern of the center of the channel (circled area in Fig.2 (a)) for the pillar arrays. (square: 8  $\mu\text{m}$ , pitch: 20  $\mu\text{m}$ )

#### (2) PDMS の転写プロセス

前項の工程にて作製した母型を用いて、以下の方法にてソフトリソグラフィを行い、PDMS 製のピラー付流路を作製した。PDMS はベース剤と硬化剤の 2 種からなり、これらを 10:1 の分量で混合し、母型に滴下。混合時および滴下時に PDMS 内の空気を真空中で脱気し、120  $^{\circ}\text{C}$  にて熱処理を行った。熱処理時間の増加により PDMS の強度が上がるため<sup>(6)</sup>、PDMS の母型からの剥離

性の熱処理時間依存性を調査した。熱処理後、室温にて冷却後、母型から PDMS を離型した。またフッ素を主成分とした離型剤 ((株) ダイキン工業 ダイフリー GW-250) を純水で 50% に希釈し、スピコート法を用いて母型表面を処理し PDMS の剥離の改善効果を調べた。

### 3. 1. 3 実験結果および考察

#### (1) PDMS 転写

Fig.3 にピラー配列が転写された (熱処理時間 40 分) PDMS 表面の共焦点レーザー顕微鏡による観察結果を示す。Fig.3 (a),(b) より、PDMS ピラーは母型の形状を忠実に再現している。これに対して、熱処理時間が 20 分および 60 分の場合は Fig.4 (a),(b) にそれぞれ示す通り、ピラー底部からの破損を確認した。これらの観察結果をまとめ、Fig.5 に PDMS ピラーの高さおよび転写成功率の熱処理時間に対する依存性を

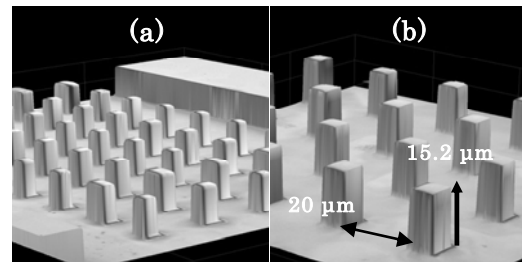


Fig.3 Confocal laser microscope images of (a) replicated PDMS surface obtained by heat treatment at 120  $^{\circ}\text{C}$  for 40 min. in the curing process of PDMS and (b) a magnified image of (a).

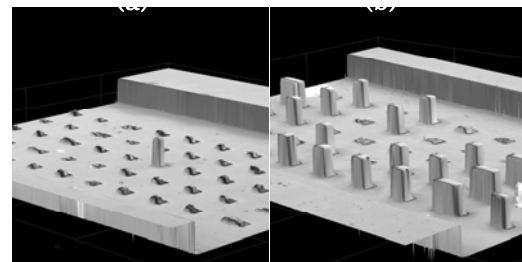


Fig.4 Confocal laser microscope images of replicated PDMS surface obtained by heat treatment in the curing process for (a) 20 min. and (b) 60 min.

示す。20 分間では転写ピラーの高さがピラー形成用の孔の深さの 1/7 程度に破断しており、PDMS の強度不足と考えられる。40 分以上の

熱処理により、ピラー高さが上昇し、熱処理時間の増加による PDMS の強度の増大効果が得られた。60 分では強度が増加しても摩擦によりパターン形成ができなかったと考えられる。

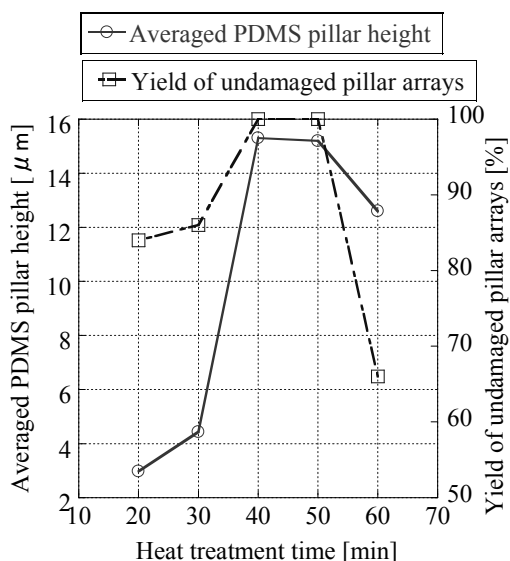


Fig. 5 Averaged PDMS pillar height and yield of undamaged pillar arrays as a function of the curing time of PDMS at 120 °C.

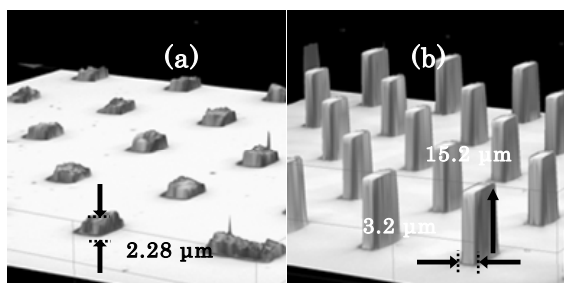


Fig. 6 Confocal laser microscope images of replicated PDMS surface (a) without and (b) with treatment using a fluorine-based mold releasing agent.

Fig.6 に離型剤を用いた場合を示す。熱処理時間 20 分の場合でも、 $3.2 \times 5.2 \mu\text{m}$ 、高さ  $15.2 \mu\text{m}$  の転写に成功した。離型剤のフッ素化合物の特性により母型表面全体が非粘着性となり PDMS の破断が避けられたと考えられる。

(2) PDMS 流路の電極基板への組み込み結果  
Fig.7 に PDMS 製流路の電極基板への組み込み結果の光学顕微鏡像を示す。Fig.1 の過程にてマスクライナーを用いることで電極と

PDMS 製のピラー配列組み込み流路は  $\pm 1 \mu\text{m}$  の精度で貼り合わせが可能となった。Fig.7 より PDMS ピラーの頂点はガラス基板と密着している様子が観察できる。シリンジポンプにより純水を  $0.4 \text{ ml/h}$  にて送液試験したところ、漏えいなくマイクロ流路が機能することを確認した。

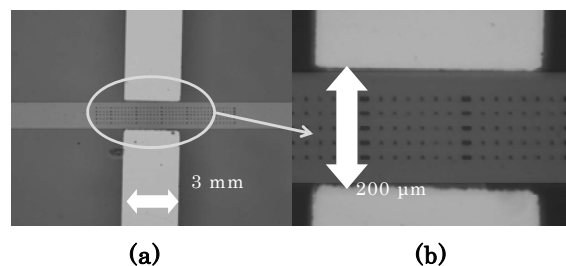


Fig. 7 Optical microscope images of (a) a sealed glass plate with a PDMS film with a micro-fluidic channel and built-in pillar arrays, and (b) magnified image of pillar arrays placed in the electrode gap.

### 3. 3. 4 結論

3次元構造体を用いた誘電泳動デバイスの作製を効率よく実現するために、母型を PBW により作製し PDMS へ転写するソフトリソグラフィを行った。剥離の課題を熱処理条件による強度改善及び離型剤の導入により解決した。その結果、PDMS 転写により、ピラー角  $3.2 \mu\text{m} \times 5.2 \mu\text{m}$  の高さ  $15 \mu\text{m}$  のピラー配列を作製できた。PDMS 製のピラー配列組み込み流路をガラス基板で封止し、流路デバイスとして機能することを確認した。今後は誘電泳動による微生物捕集効果を検証する予定である。

### 3. 3 項の文献

- (1) M. Suzuki, T. Yasukawa, H. Shiku, and T. Matsue, "Separation of Live and Dead Microorganisms in a Micro-Fluidic Device by Dielectrophoresis", BUNSEKI KAGAKU, Vol.54, pp.1189-1195 (2005) (in Japanese).
- (2) S. Uchida, "Collection, Measurement and Treatment of Microorganism Using Dielectrophoretic Micro Devices", IEEJ Trans. FM, 129 pp.565-568 (2008)(in Japanese).
- (3) F. Watt, Mark B. H. Breese, Andrew A. Bettiol, and Jeroen A. van Kan, "Proton beam writing",

Materials Today Vol.10, pp.20-29 (2007).

(4) Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, "Fabrication and evaluation of 3D-electric micro filters using proton beam writing", Microelectronic Engineering, Vol.86, pp.1396-1400 (2009).

(5) Chia-Fu Chou, J. O. Tegenfeldt, O. Bakajin, S. S. Chan, E. C. Cox, N. Darnton, T. Duke, and R. H. Austin, "Electrodeless Dielectrophoresis of Single- and Double-Stranded DNA", Biophysical Journal, Vol. 83, pp.2170-2179 (2002).

(6) D. Fuard, T. Tzvetkova-Chevolleau, S. Decossas, P. Tracqui, P. Schiavone, "Optimization of poly-di-methyl-siloxane (PDMS) substrates for studying cellular adhesion and motility", Microelectronic Engineering, Vol.85, p.1283-1293 (2008).

### 3. 2 シリコンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製

#### 3. 2. 1 はじめに

従来、光部品・素子は優れた光学的特性からシリカガラスを代表とする無機シリカ系材料が汎用的に用いられている。しかし、高硬度で脆性を有することから実装に限界がある上、レーザー加工で高精度な微細加工が難しい。また、近年では通信分野に限らず、 $\mu$ -TAS といったバイオ分野への応用にも関心が集まっている[1]。この課題に対して、我々はシリコンゴムの1種であるポリジメチルシロキサン (Polydimethyl siloxane: PDMS) への集束プロトンビーム描画 (Proton Beam Writing: PBW) によるマイクロレンズアレイ作製の検討を行った。

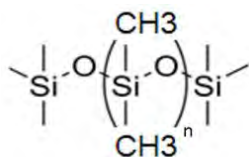


Fig.1. Structure of PDMS

PBW とは微細加工のためのマスクレスリソグラフィ技術の1種である。荷電粒子であるプロトンを加速して用いるため、直接描画で自由度の高い加工が可能な点や高エネルギーで加速することで  $100 \mu\text{m}$  レベルの長深度加工が可能な点において、3次元加工やプロトタイプ

ングとして有用な技術である[2]。

また、加工対象のシロキサン材料は(Si-O-Si)骨格を有する材料のことで、焼成や UV 照射、PBW によってシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 系薄膜を形成し、リソグラフィによる微細加工や改質が可能なが報告されている[3, 4]。その中でも Fig.1 に示す構造を有する有機材料で、透明度および生体適合性が高く、機械的柔軟性に富む PDMS を使用した。

#### 3. 3. 2 実験方法

PDMS(Dow Corning 社製 Sylgard184)は、PBW に対してネガ型反応を示すことが明らかになっている[5]。一般に PDMS はベース剤と架橋剤の二つの材料の反応によって形成されるが、本研究では PBW による架橋効果を利用するため、ベース剤のみ使用した。成膜は、シリコンまたはシリカ基板上に PDMS を滴下し、スピコート法により膜厚  $13 \mu\text{m}$  の膜を得た。露光後、現像液として THF: $\text{CH}_2\text{CN}$ (8:2)を用い、浸漬時間は2分に設定して現像を行った。

PBW は本学、先端研フレキシブル実装工学研究センター内の集束・描画機能を備えた  $1 \text{ MV}$  シングルエンド静電加速器にて行った。現像後の評価として、観察には走査型電子顕微鏡 (株式会社津製作所製 Shimadzu SSX-550)、共焦点レーザー顕微鏡 (OLYMPUS:LEXT OLS4000) を用いた。

#### 3. 2. 3 実験結果および考察

##### (1) PDMS 薄膜の高さ-照射量依存性

PBW によって微細な構造物を作製、設計するため PDMS の照射量依存性を検討した。その結果を Fig.2 に示す。

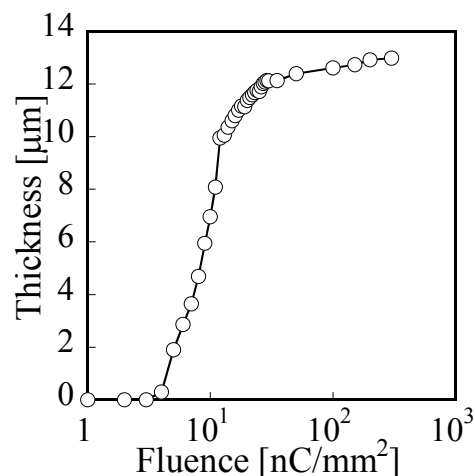


Fig.2. Remaining film thickness of PDMS on silicon as a function of the fluence of PB.

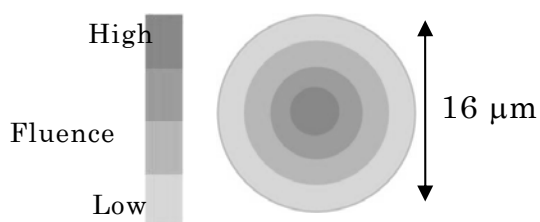
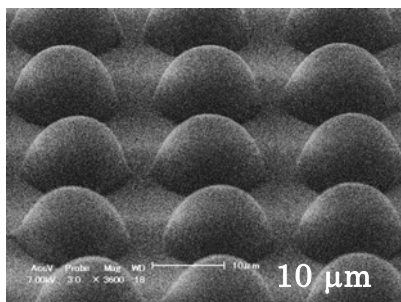
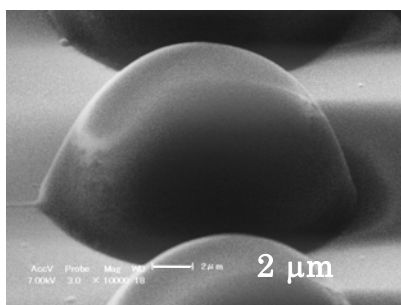


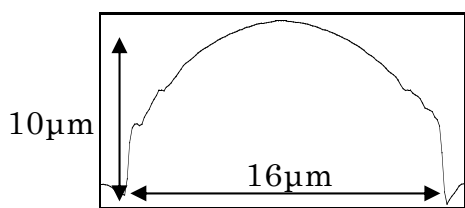
Fig.3. Method of changing PB fluence to produce curved surfaces of PDMS



(a) Lens arrays.



(b) Magnified image of lens.



(c) Surface profiles of lens.

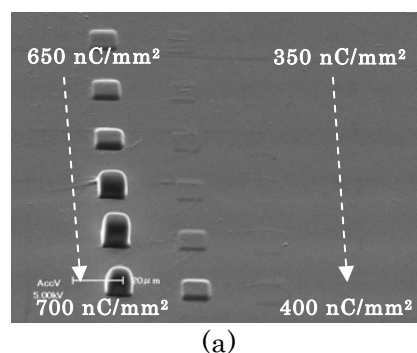
Fig.4. SEM images (a) and (b) of curved surfaces of PDMS on silicon by PBW and the surface profile (c) development for PDMS film.

ここでは、照射量を  $1.0 \text{ nC/mm}^2$  から  $300 \text{ nC/mm}^2$  まで変化させた際の PDMS の高さ変化を示している。  $4.0 \text{ nC/mm}^2$  から構造物が残存し始め、照射量が増加するにつれて残存し、  $10 \text{ nC/mm}^2$  以上で垂直性の高い構造が形成された。これより、PDMS のベース剤への PB 照射によってパターン形成が可能であると同時にその挙

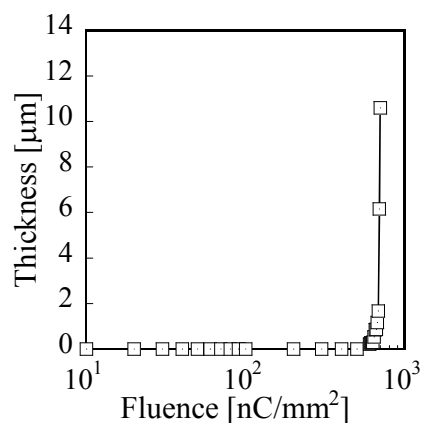
動が、照射量の変化に対し、残存領域が連続的に変化するアナログレジストであることが確認できた。

## (2) PDMS 曲面構造作製

上記で示された PDMS のアナログレジストであるという特性を活かし、直径  $16 \mu\text{m}$ 、高さ  $10 \mu\text{m}$  の曲面構造作製を検討した。その際、Fig.3 のように照射量が中心に向かうほど大きくなるように  $5 \text{ nC/mm}^2 \sim 14 \text{ nC/mm}^2$  の照射量を 4 段階に振り分けて描画した。作製した表面の SEM による観察結果を Fig.4 に示す。報告にあるマイクロレンズ[5]は直径  $40 \mu\text{m}$ 、高さ  $10 \mu\text{m}$  であったのに対し、直径が半分以下の  $16 \mu\text{m}$  で高さ  $10 \mu\text{m}$  の曲面構造をより高密度に作製できた。



(a)



(b)

Fig.5. SEM image (a) of PDMS on silica glass by PBW and remaining thickness of PDMS on silica glass (b) as a function of the fluence of PB.

## (3) シリカガラス基板へ成膜後の照射結果

マイクロレンズを生体分子、生体細胞検査を対象とするバイオチップに応用するには、マイクロレンズに対して光源からの光（可視光）は常に垂直に入射または出射する必要がある。そのため、マイクロレンズが形成される基板は可

視光領域で十分な透過性を有する材料が望ましい。そこで、可視光において十分な透過性を示すシリカガラス基板に PDMS を塗布し、PB 照射した際の反応性を調べた。

Fig.5 に照射量を  $350 \text{ nC/mm}^2$  から  $700 \text{ nC/mm}^2$  まで変化させた構造物の変化の様子を調べた結果を示す。Fig.5(a) より照射量  $600 \text{ nC/mm}^2$  から構造物が残存し始め、 $690 \text{ nC/mm}^2$  からは垂直性の高い構造物が得られることがわかる。

ここで興味深い点は、シリコン基板上での照射に比べて感度が  $4 \text{ nC/mm}^2$  から  $600 \text{ nC/mm}^2$  に大きく低下した点である。現時点で原因は不明であるが、PDMS との密着性の違い、基板からの反射電子、または基板の帯電による影響が PDMS の実効的な感度低下に影響を与えたと考えられる。

### 3. 4 まとめ

PBWにより誘起されるPDMSの特徴的な反応性を利用したマイクロレンズアレイ作製を検討した。その結果、微小で曲率の高い高密度に集積されたマイクロレンズアレイ作製を実現した。また、バイオチップへの応用を目指しシリカガラス基板上でのPDMSの反応性を確認したところシリコン基板上に比べ実効的な感度が低下した。基板に依存したPDMSの反応性を検討する必要がある。また、作製したマイクロレンズの機能評価を検討する必要がある。

### 3. 2 項の文献

- [1] S. J. Lee and S. Y. Lee, "Micro total analysis ( $\mu$ -TAS) in bio technology", Appl. Microbiol. Biotechnol. 64, 289-299 (2004)
- [2] F. Watt, Mark B. H. Breese, A. A. Bettiol, and J. A. van Kan, "Proton beam writing", Materials Today 10, 20-29 (2007)
- [3] H. Nishikawa, R. Tsuchiya, T. Yasukawa, T. Kaneko, Y. Furuta, and T. Ohishi, "Micro patterning of siloxane films by proton beam writing", J. Photopolymer Sci, Tech. 22, 239-243 (2009)
- [4] J. A. van Kan, F. Zhang, C. Zhang, A. A. Bettiol, F. Watt, "Exposure parameters in proton beam writing for hydrogen silsesquioxane", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B

266, 1676-1679 (2008)

- [5] H. Nishikawa, R. Tsuchiya, "Micro-patterning of thick Siloxane films by Proton Beam Writing", 第20回日本MRS学術シンポジウム, Innovative Materials Technologies Utilizing Ion Beam, Paper No. S-21-M (2010)

## 4. 今後の計画および成果の発表状況

### 4. 1 今後の計画

三次元柔構造の機能発現とデバイス応用を目的とした取り組みとして、**ソフトリソグラフィによる3次元構造のPDMSピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製およびシリコンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製**を紹介した。すでに、ポリイミドやテフロンといった材料についても加工性を明らかにしつつあり、より多くの優れた材料における機能発現のための探索に取り組む予定である。

### 4. 2 発表論文

- (1) S. Uchida, R. Nakao, C. Asai, T. Jin, Y. Shiine, H. Nishikawa, Optical counting of trapped bacteria in dielectrophoretic microdevice with pillar array, Intelligent Automation and Soft Computing, Vol.18, No.2, pp.165-176 (2012)
- (2) Y. Tanabe, H. Nishikawa, Y. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, T. Watanabe and A. Sekiguchi, Electroforming of Ni mold for imprint lithography using high-aspect-ratio PMMA microstructures fabricated by proton beam writing, Microelectronic Engineering, 88, (August 2011), pp.2145-2148
- (3) T. Kamiya, K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, H. Nishikawa, S. Seki, M. Sugimoto, S. Okumura and M. Fukuda, Microbeam complex at TIARA: Technologies to meet a wide range of applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269, No.20 (October 2011) pp.2184-2188
- (4) R. Tsuchiya and H. Nishikawa, Fabrication of silica-based three-dimensional structures by changing fluence using proton beam writing, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Volume 36, Number 3 (September 2011) pp.325-328
- (5) K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, M. Koka, T. Kamiya, T. Ohkubo, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Nano-micro Processing of Epoxy Resin Systems by Ion Beam Lithography with Multiple

Energies and Species, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Volume 36, Number 3 (September 2011) pp.305-308

(6) K. Miura, Y. Machida, M. Uehara, H. Kiryu, Y. Ozawa, T. Sasaki, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, Takeru Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, and H. Nishikawa, Fabrication of Polymer Optical Waveguides for the 1.5- $\mu$ m Band Using Focused Proton Beam, Key Engineering Materials Vol. 497 (2012) pp.147-150

(7) H. Takeuchi, Y. Koike, T. Ogura, H. Hagiwara, H. Nishikawa, Micro processing of poly L lactic acid (PLLA) by proton beam writing, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB4-6 (June 2011)

(8) H. Nishikawa, T. Nishiura, T. Mita, T. Takemori, Negative Epoxy Resist for Permanent Use Optimized for Proton Beam Writing, ICMAT2011, Symposium BB, Nanoscale Imaging, Fabrication and Materials Modification Using Ion Beams, Paper No. BB1-4 (June 2011)

(9) Y. Takeno, H. Nishikawa, H. Hayashi, Micromachining of Polyimide Films by Proton Beam Writing, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB-PO3-6 (June 2011)

(10) Y. Harashima, T. Kaneko, H. Nishikawa, H. Kato, S. Yamasaki, Surface Modifications and Micromachining of Diamond by Proton Beam Writing, ICMAT2011, Symposium BB, Paper No. BB-PO3-4 (June 2011)

(11) T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement, ICMAT2011, Symposium BB, Paper No. BB4-3 (June 2011)

(12) 萩原央紀、小池義和、竹内 均、小倉智裕、青木大地、石川拓也、熊谷 研、西川宏之、原島勇気、プロトンビーム描画による圧電性ポリ乳酸薄膜の微細加工と評価、第 72 回応用物理学学会学術講演会、30a-ZL-6 (2011/8/30)

(13) 山口正樹、西川宏之、粒子線露光量が誘電体薄膜パターンに及ぼす影響、第 72 回応用物理学学会学術講演会、30a-ZL-7 (2011 年 8 月 30 日)

(14) 寺島大貴、椎根康晴、西川宏之、小池義和、

佐藤隆博、石井保行、神谷富裕、神 孝之、浅井千尋、内田 諭、プロトンビーム描画による高アスペクト比ピラー配列の試作と誘電泳動特性、第 72 回応用物理学学会学術講演会 (山形大学) 1a-ZG-3 (2011 年 9 月 1 日)

(15) 岩本 隆志、田邊祐介、西川宏之、集束プロトンビームを用いた多段金属構造の作製と応用、2011 年放電学会年次大会講演予稿集 P-24、(2011/11/26)

(16) 新井之貴、大木義路、齋藤圭祐、西川宏之、イオン照射によるフッ素化ポリイミドの屈折率上昇、2011 年放電学会年次大会講演予稿集 P-23 (2011/11/26)

(17) 渡部涼、坂下裕介、神孝之、浅井千尋、内田諭、西川宏之、ソフトリソグラフィによる 3 次元構造の PDMS ピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製、2011 年放電学会年次大会講演予稿集 D-3-6 (2011/11/26)

(18) シリコンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製とバイオチップへの応用、齋藤圭祐、西川宏之、林秀臣、2011 年放電学会年次大会講演予稿集 D-3-7(2011/11/26)

(19) 牧田翔太、原島勇気、西川宏之、プロトンビーム描画による PTFE の微細加工、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-B5-4 (2012/3/17)

(20) 神 孝之、浅井千尋、内田 諭、椎根康晴、西川宏之、誘電泳動デバイスにおける微小立体構造の捕集効果、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-F8-2 (2012/3/17)

(21) 浅井千尋、神 孝之、内田 諭、西川宏之、ピラー構造誘電泳動デバイスを用いた菌捕集量のピラー高さ依存性の検証、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-F8-3 (2012/3/17)

(22) 山口正樹、西川宏之、感光性材料により形成した誘電体膜の漏れ電流特性、第 59 回応用物理学関係連合講演会、18p-A4-1 (2012/3/18)

(23) 小池義和、竹内 均、小倉智裕、萩原央紀、青木大地、石川拓也、熊谷 研、西川宏之、集束プロトンビーム照射によるポリ乳酸の照射効果、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-DP2-4 (2012/3/17)

(24) 武野泰、西川宏之、林秀臣、集束プロトンビーム描画によるプラスチック上の微細電極作成、第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、論文番号 8C-09、2012 年 3 月 8 日(木)

# PBWによる電子実装技術の革新と超実装への展開

(エコデザイン推進機構)	林 秀臣
(原子力機構高崎)	前川 康成
(芝浦工業大学・電気工学科)	西川 宏之
(ナノプレーティング研究会)	渡辺 徹

## 1. 研究目的

グローバル化する世界の環境問題[1][2]や複雑化する社会の安全・安心問題に対応するには、ソフト的な対応だけではなく、革新的な生産技術の確立に待つところが大きい。

陽子ビームは(1)加速電圧を変える事で、物質への透過深さが可変出来る(2)物質へのエネルギー移動の大きさにはエネルギー依存性がある。即ち、高速な材料進入部では少なく、低速となる物質内部で極大となる。(3)ビームの到達点(停止点)近くでビームは広がるが数 $\mu\text{m}$ 程度である。という物質との相互作用上の特徴がある[3][4]。このような陽子ビームの特性を物質加工に応用する事で革新的実装技術、即ち超実装技術を、電子、光、バイオなどの機能発現現象を融合する技術として確立し、我が国の競争力を高めることを目的とする。

## 2. 研究計画(平成23~26年度)

(1) H23-25年度、PBW用材料探索を推進する。重要なパラメータは、物性を変化させる照射感度である。工業技術として利用可能な感度は、照射面積、即ち部品設計に依存する。

(2) H24年度以降、電子デバイスへの応用を目的として、新たに提案したグループ、スルーホール、スタック構造(GTS構造:図-1)



図1 GTS構造(G (Groove) T (Thru-hole) S (Stack)): 部品保持体(エンジニアリングプラスチック)に溝(Groove)内に機能性材料を収容し貫通穴(Thru-hole)を通して積み上げる(Stack)ことで、多様な機能を組み込んだデバイスを実現する。

(3) H23-25年度にGTS構造を基本に「超実装」コンセプトを確立する。

補足：図-1において、機能材料を収容する部分は、部品保持体の中に機能体として収納する形態（所謂部品内蔵[5]類似）と収納した後で材料に新たな機能を発現させる形態までがある。後者は今までの実装技術に含まれない実装領域であるが、陽子線照射を応用した超実装ではこの全てを含む。

### 3. 計画の進行状況

H23年度においては、電子実装を念頭にしてポリイミド及びポリエステル反応性の研究及び銅めっきによる電極形成の研究を行った。これらの研究により、PBWを用いたエンジニアリングプラスチックへの $\mu\text{m}$ 領域の微細加工が可能であり、この微細構造部分に電気回路を形成することも可能である事が確認された。生産性については、通常のエンジニアリングプラスチックでは非常に低く、生産性を高める為の材料の更なる研究が必要である。今年度以降、電子実装で多様な開発が行われている感光性材料を中心に新たな材料の研究を継続する。

#### 3. 1 ポリイミドの反応性の研究

陽子線の照射により、ポリイミドの分子構造が変化する[6]。その結果、特定の化学薬品への

反応性に差が生じ、所謂、ネガ型反応（照射した部分が薬品への耐性をます事により残留する）とポジ型反応（照射した部分が薬品への耐性が弱まり溶解する）の反応が生じ、パターン形成が可能となる。研究の結果、ポリイミドの場合、これらの反応は、処理する薬品により同時に発現される事を確認した。最も、一般的に用いられているポリイミド材料であるKapton<sup>®</sup>に対する照射では、薬品に東レエンジニアリング製ポリイミドエッチング液TP-3000（ヒドロアルキルアミン、アルカリ金属化合物等からなる水溶液）[7][8]を用いた場合、ネガ型特性を示し、6.0 wt% NaClO水溶液を用いた場合、ポジ型反応を示した。陽子線照射による化学反応メカニズムについては、電子線照射との類似性を確認した。

その結果、照射吸収線量をパラメータにした場合、ほぼ同程度の反応性がある事が確認された。電子線照射の際にサンプルの昇温も認められているが、Kapton<sup>®</sup>の反応に影響する値ではない。従って、このことから、ポリイミド陽子線による化学反応は主に、電子反応機構であると推論される。

陽子線照射の効果と電子線照射の効果を調査した結果を次項(1)および(2)にまとめた。さらに、これらの結果を踏まえて、陽子線による反応機構を(3)項にて議論する。



(1) 陽子線の照射効果

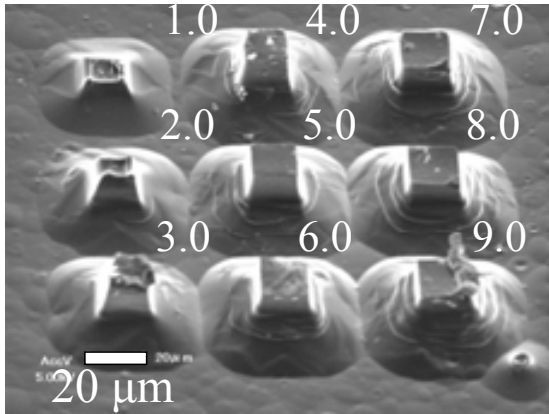


図-2 : 12.5  $\mu$  m Kapton-Hに対するネガ反応  
(TP-3000、常温7分による) 光学顕微鏡観察  
図中の数字は、陽子線照射量 ( $\mu$  C/mm<sup>2</sup>)

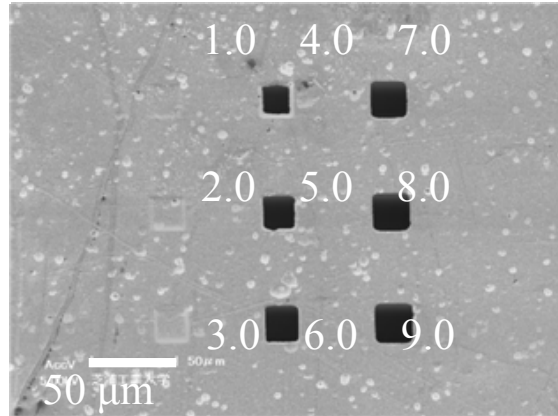


図-4 : 12.5  $\mu$  m Kapton-Hに対するポジ反応  
(6.0wt% NaClO 水溶液 pH9.0 温度60°C  
72時間) 光学顕微鏡観察。図中の数字は、陽子線照射量 ( $\mu$  C/mm<sup>2</sup>)

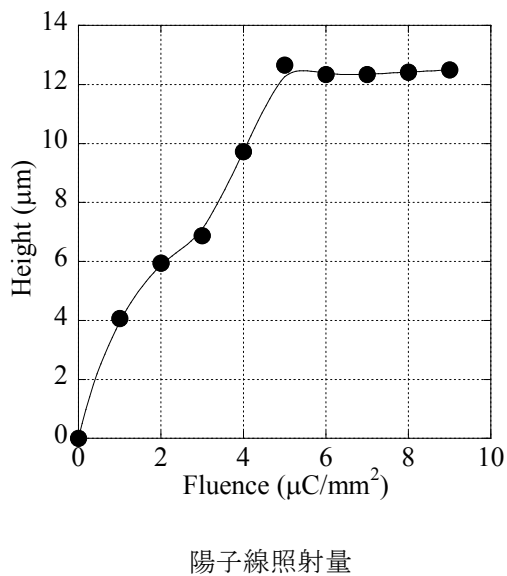


図-3 12.5  $\mu$  m Kapton-Hに対するネガ反応  
(TP-3000、常温7分による) 感度曲線

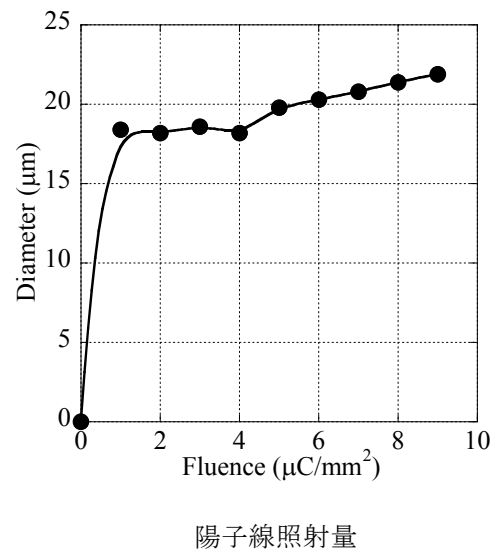
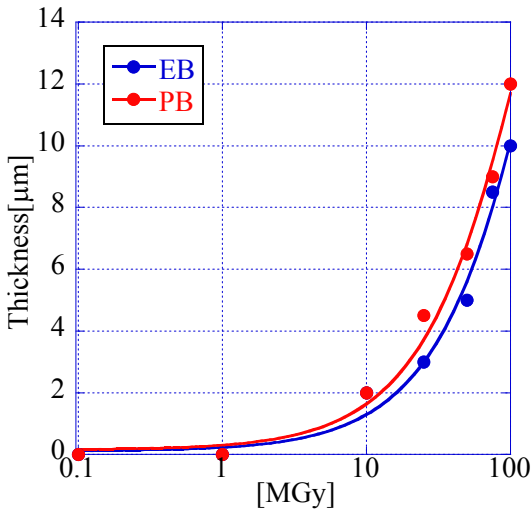


図-5 : 12.5  $\mu$  m Kapton-Hに対するポジ反応  
(6.0wt% NaClO 水溶液 pH9.0 温度60°C  
72時間) 感度曲線

(2) 電子線の照射効果

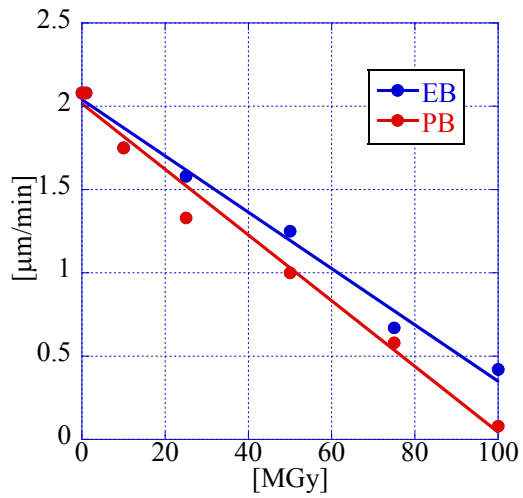


吸収線量換算照射量

図-6 現像残膜厚さの照射線量依存性

EB: 電子線照射、PB: 陽子線照射

(TP-3000、常温7分現像、ネガ型挙動)

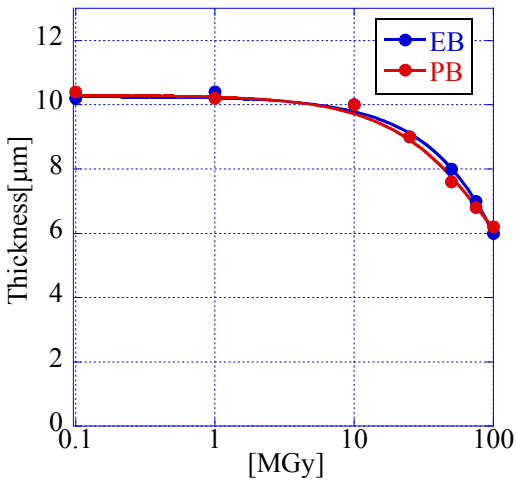


吸収線量換算照射量

図-8 現像溶解速度の照射線量依存性

EB: 電子線照射、PB: 陽子線照射

(TP-3000、常温7分現像、ネガ型挙動)



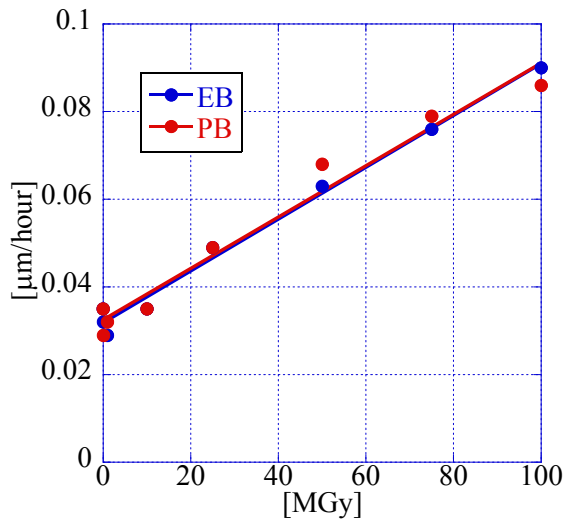
吸収線量換算照射量

図-7 現像残膜厚さの照射線量依存性

EB: 電子線照射、PB: 陽子線照射

(6.0wt% NaClO 水溶液 pH9.0 温度60°C

72時間、ポジ型挙動)



吸収線量換算照射量

図-9 現像溶解速度の照射線量依存性

EB: 電子線照射、PB: 陽子線照射

(6.0wt% NaClO 水溶液 pH9.0 温度60°C

72時間、ポジ型挙動)

### (3) 反応機構の考察

ポリイミドでは、現像液の種類によりネガ型反応 (TP-3000)、ネガ型反応 (NaClO) が生じる。これらの現象をFT-IR法によるスペクトラム観察により解析した。その結果、照射によりイミド環ピーク (C=O:  $1770\text{ cm}^{-1}$ 、C-N-C:  $1374\text{ cm}^{-1}$ ) やベンゼン環C-Hピーク ( $1494\text{ cm}^{-1}$ ) の減少が確認された。ポジ型、ネガ型が生じる理由は、PBWによる結合が切断された部分に対する現像液の反応性の違いによるものである。NaClOでは、分解に伴うポリイミドの分子量の低下が現像において促進される。これに対し、TP-3000では、分解を進めるために必要な中間生成物ポリアミック酸カリウムの生成も阻害される結果、ネガ的反応が生じると判断される。

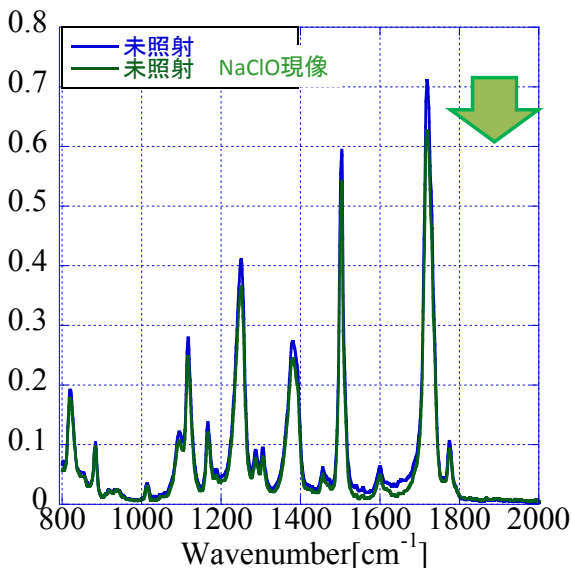


図-10 未照射KaptonのFT-IRスペクトラム  
NaClO現像でスペクトラム強度は低下する。

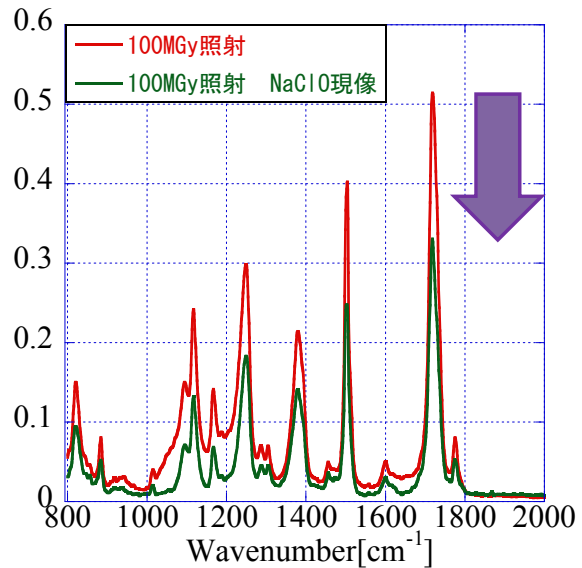


図-11 KaptonのEB照射後のFT-IR : グラフの右の矢印は、イミド環ピーク (C=O:  $1770\text{ cm}^{-1}$ 、C-N-C:  $1374\text{ cm}^{-1}$ ) やベンゼン環C-Hピーク ( $1494\text{ cm}^{-1}$ ) の現像後の強度低下が照射と共に大きくなる事を示す為に表示してある。

この反応は、部分的な分解が進んでいる事を暗示しており官能基を組み込んで重合させる感光性PIの反応とは全く異なる。

### 3. 2 樹脂加工部分への電極形成

電子実装への基本的確認事項として、ポリエステル (東レ製、ルミラー®) に楕円電極の溝加工を行い、溝の中に電気めっき法による電極形成の可能性を評価した。回路精細度は2020年段階での実装の最先端レベル相当のピッチ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とした。ポリエステルの照射条件は、加速エネルギー:  $1.0\text{ MeV}$ 、集束径:  $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、照射量  $2.0\text{ }\mu\text{C}/\text{mm}^2$ である。ポリエステルの現像液には、 $5.0\text{ wt\%}$ 水酸化カリウム水溶液 (KOH) を使用し、

30分間現像を行った。リンスには超純水を使用した。液温はウォーターバス中で60°Cに調整した。

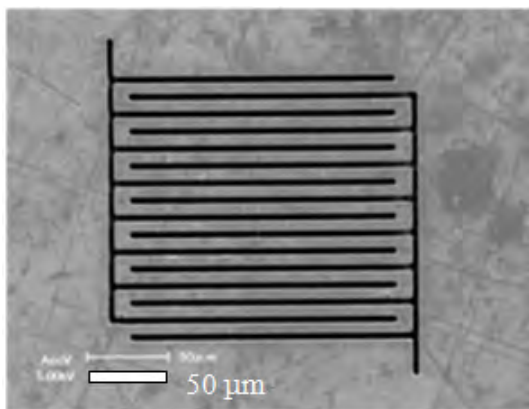


図-12 PETへの溝加工 (L/S=5 μm/5 μm)

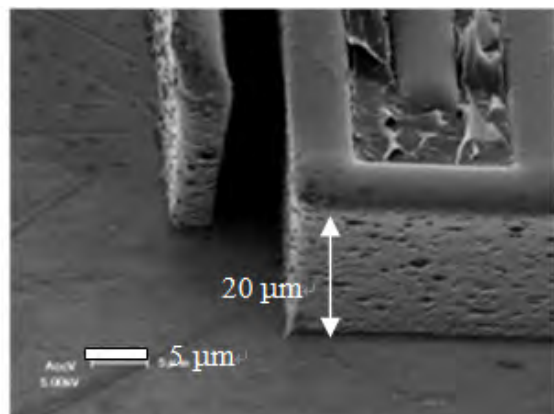


図-13 溝部にCuめっき後、PETを剥離した状態  
 フォトレジストを用いた回路形成では、PMMAを用いたピッチ8 μmのCu回路を、ポリイミド上にセミアディティブ法により形成出来る事が確認できた。

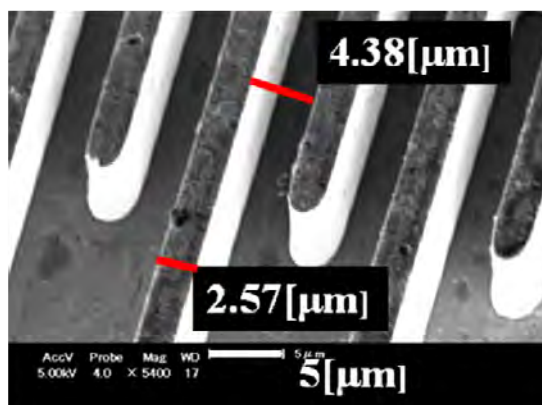


図-14 Ni上Cuをシード層としたポリイミド上への回路形成。レジストにはPMMAを使用

### 3. 3 生産性から設定する感度

工業生産の見地では、加工速度が重要なパラメータになる。今までの知見から、加工時間は単位面積あたりの総電荷量 (C/mm<sup>2</sup>) で規定される。陽子線のLET (Linear Energy Transfer) は、速度の関数であることから、正確には加速電圧、進入深さを規定しなければならない。LETを元にして材料別に反応速度を求めることは、今後の研究課題である。昨年度は、大まかな目安として、電荷Dose量と加工時間の関係性を求めた。この場合、加工法はマスクレスな一次元加工 (集束ビームをスキャンすることでパターンを形成する事) を前提にした。その結果が、表-1である。

表-1 1 $\mu$ mに集束したPBWの加工時間

1 $\mu$ m $\square$ Beam Process		Exposure Area		
Fluence [nC/mm <sup>2</sup> ]	Time	1 $\mu$ m $\square$	1mm $\square$ (P=2 $\mu$ m)	10mm $\square$ (P=2 $\mu$ m)
2	sec	0.0001	25	2,500
	min	1.67E-06	0.4	41.7
	hour	2.78E-08	6.94E-03	0.7
	day	1.16E-09	2.89E-04	2.89E-02
20	sec	0.001	250	25,000
	min	1.67E-05	4.2	416.7
	hour	2.78E-07	6.94E-02	6.9
	day	1.16E-08	2.89E-03	2.89E-01
2000	sec	0.1	25,000	2,500,000
	min	1.67E-03	417	41,667
	hour	2.78E-05	6.94E+00	6.94E+02
	day	1.16E-06	2.89E-01	2.89E+01
8000	sec	0.4	100,000	10,000,000
	min	6.67E-03	1,666.7	166,666.7
	hour	1.11E-04	2.78E+01	2.78E+03
	day	4.63E-06	1.16E+00	1.16E+02

注：照射試料へのパターン加工は、最小ビーム幅とし、ピッチはビーム幅の2倍として試料全体を加工した場合の計算値（ブランカー動作などの動作は考慮していない。資料電流は20pA/ $\mu$ m<sup>2</sup>する）

この表から、物質の感度が8000nC/mm<sup>2</sup>（Kapton）場合、1mm $\square$ でも約28時間を要する事になる。工業生産に適合させる時間としては、100倍以上の感度を有する材料との組み合わせが必要となる。この観点で、感光性PIに対する加工も平成24年度の課題とした。

このような加工の他、他の方法と同じマスクを用いた加工法も考えられる。この方法は、マスクに広い均一ビームを用いる事で可能となる。この方式については、現在の研究計画には組み込まれていない。但し、加工時間及び集束サイズの限界から将来の課題としては考慮すべき方式である。

### 3. 4 環境調和的課題

環境問題の中ではまず、物質消費を節減する事が最も重要な課題である。この観点から、FPCの新しい構造を提案してきている[9] [10]。平成24年度では、これらの課題も研究する。

### 4. 参考文献

- [1] Hayashi, H: Proc.EGG2000+ Vol.2 pp205-206
- [2] Hayashi, H, Suga, T, Kitamura, M.: “Integrated inverse distribution and production system of electric and electronic products” Proc. EcoDesign2009 ST3-3B-2 (2009)
- [3] F. Watt et al., Materials Today, 30 (2007) 20-28.
- [4] Ziegler, J.F, Biersack, J. P, Ziegler, M. D.: “SRIM -The Stopping and Range of Ions in Matter,” SRIM Co. Chester, USA 2008
- [5] エレクトロニクス実装技術の現状と展望、エレクトロニクス実装学会誌特集：Vol15, No. 1 (2012)
- [6] 放射線化学のすすめ：日本放射線科学会編、学会出版センター（2006年）
- [7] 小国隆志：ウエットプロセスによるポリイミドエッチング加工技術 表面技術 Vol155, No7(2004)pp457-461
- [8] USP 6, 218, 022 B1 Apr. 17, 2001
- [9] Hayashi, H: “Design consideration to

reduce material usage in electronic interconnection and packaging (Jisso),” Proc. EGG2000+ pp89-92

[10] Hayashi, H: “Skeleton Circuit Structure (SCS) for advanced electronic applications”, ICEP2009 Apr. 2009 Kyoto

[11] 青木幸一 他、微小電極を用いる電気化学測定法:電子情報通信学会(1998)

[12] 狩野拓也、金子智紀、西川宏之、林秀臣: プロトンビームによるプラスチックの直接加工、第24回エレクトロニクス実装学会春期講演大会(2010)212-23.

[13] 山下嗣人他, 銅の電析における添加剤の吸着機構, 表面技術, Vol. 60, p. 761 (2009)

[14] 渡辺徹, ナノ・プレーティング, 高精細めっき技術, 日刊工業新聞社(2007)

## 5. 学会投稿状況

[1] Y. Takeno, H. Nishikawa, H. Hayashi, Micromachining of Polyimide Films by Proton Beam Writing, ICMAT2011, Symposium BB Nanoscale Imaging, Fabrication and Materials Modification Using Ion Beams, Paper No. BB-P03-6 (June 2011)

[2] 武野泰、西川宏之、林秀臣: 集束プロトンビーム描画によるプラスチック上の微細電極作成、エレクトロニクス実装学会春期講演大会

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進

[研究代表者]

工学部電気工学科 西川 宏之

[研究分担者]

松村 一成	(材料工学科)	バイオセンサ応用
大石 知司	(応用化学科)	デバイス用新規材料探索
小池 義和	(電子工学科)	生体適合型圧電体材料と素子応用
吉見 靖男	(応用化学科)	三次元神経細胞培養への応用
山口 正樹	(電子工学科)	強誘電体 MEMS デバイス応用
長谷川 忠大	(電気工学科)	ヘルスケアデバイス応用
神谷 富裕	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
石井 保行	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
前川 康成	(原子力機構高崎)	放射線化学によるナノ空間反応
成沢 忠	(高知工大)	キャピラリー集束照射技術開発
大木 義路	(早大・理工学術院)	ポリマー光デバイス開発
内田 諭	(首都大東京)	誘電泳動デバイス開発
渡辺 徹	(客員研究員)	電鋳による三次元金属構造形成
堀口 常雄	(通信工学科)	光ファイバ・デバイス応用
林 秀臣	(客員研究員)	超実装コンセプトモデルの構築

## 1. 序論

本学のものづくりの伝統に則り、高エネルギー陽子線という先端的な量子ビーム技術をもつくりイノベーションに結びつけるための研究基盤形成に取り組む。伝統的な工学の枠組みにとらわれず、バイオ・ナノテク・材料といった境界領域に微細なものづくりでアプローチし、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出する。

本研究の目的は、集束陽子線描画 (Proton Beam Writing, PBW) 技術を開発・駆使し、多様なフレキシブル材料の高精度な作製プロセスにより三次元柔構造を実現する。これによ

り、光・電子・化学情報処理機能を有する三次元柔構造デバイスを創出し、統合することで新たな超実装工学の概念を提唱、推進する。ものづくりイノベーションを推進し、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出するとともに、我が国の安全・安心やグローバル化する環境問題に貢献する。

具体的には、以下の 2 テーマを設定し、下記の通り取り組む。

### 〈テーマ 1〉 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

H23-25 年度、現有装置の限界性能を見極め

る。現有装置を H23-27 年度の間、継続的に改良し、キャピラリー集束を含む挑戦的課題に取り組み、「超実装」工学を実現するための PBW によるものづくり基盤技術の開発を行う。また、H25 年度陽子線誘起反応計測システムを導入し、陽子線によるナノ空間反応性の研究を推進し、PBW のものづくり技術としての科学的基盤を支える。

## 〈テーマ 2〉 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

H23-25 年度、機能発現する PBW 用材料探索を推進し、PBW 用材料の絞り込みを行う。H24 年度三次元柔構造作製システムを導入し、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組む。さらに超実装工学の先導的研究のため、H23-25 年度、「超実装」コンセプトを確立し、テーマ 1 の基盤技術を取り込み、「超実装」コンセプトの実証モデル・プロセスを構築する。

上記の目的の達成のため、学内 8 名、学外 8 名からなる研究体制を組織し、上記 2 課題について研究を推進する。

研究代表者の西川（量子ビーム応用）はプロジェクトを統括し、包括的に取り組む。テーマ 1 では、神谷・石井（ビーム発生・制御・計測）、長谷川（マイクロ化学デバイス）、成沢（キャピラリー集束技術）が、PBW によるものづくり基盤技術の開発に取り組む。前川（放射線化学）は陽子線によるナノ空間反応性の研究に取り組む。

テーマ 2 では、渡辺（めっき技術）、大石（新材料）、小池・山口（生体適合性圧電体、MEMS）、大木（光デバイス）、松村・内田・吉見（バイオデバイス）が中心に、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組む。デバイス実装の観点から堀口（光ファイバデバイス）および林（実装技術）が超実装工学の先導的研究を推進する。

## 2. 研究計画

### 2. 1 (テーマ 1) 集束陽子線描画による誘

## 起反応性制御と三次元柔構造の実現

本テーマにおいては、5 か年を通して、

### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

### (2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究

の二つの柱について検討を続ける。以下、24 年度とそれ以降に分けて記す。

#### 2. 1. 1 平成 24 年度

原子力機構 (JAEA) および芝浦工大 (SIT) 設置の現有 PBW 装置を基盤として、プロジェクトを立ち上げる。

### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

#### (a) 計測・制御技術 (神谷、石井)

前年度開発の高品位二次電子ビーム標準を用い、現有装置 (@JAEA) の分解能の検証を行い、加工限界を明らかにする。標準的なポジ型 PMMA・ネガ型 SU-8 を対象とする。

#### (b) PBW 装置開発 (西川、長谷川、成沢)

陽子線照射下の材料・基板からの信号 (二次電子、X 線、蛍光) 等、検出方法を検討する。これらを指標とした加工プロセスのモニタリングについて、PBW 専用装置をベースとした検討を進める。また、ビーム安定化のため、ビーム電流のフィードバック機能導入の検討を行う。ガラスキャピラリー集束系導入のためのエンドステーション設計と微細加工応用を検討する。 (@SIT)。

### (2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究 (前川)

前年度の結果をふまえ微細加工の観点から反応因子を整理し、加工精度への影響を明らかにする。比較のため、異なる線種 (電子線等) との比較を行う。次年度導入予定の陽子線誘起反応計測システムの組み込み方法を検討する。

#### 2. 1. 2 平成 25 年度～平成 27 年度

以下の中間目標、最終目標を設定し、前掲の (1) および (2) の 2 項について取り組む。

〈中間目標 (H25 年度) 〉



中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

- (1)高品位二次標準(ビーム径 $<0.5\mu\text{m}$  集束対応) 開発、プロセスモニタ用ビーム計測(電流値 $<1\text{pA}$ )を実現する。
- (2)新規ビームライン開発における、ビーム安定化機構の組み込み、ガラスキャピラリー集束系の試作を行う。
- (3)微細加工の観点からエポキシ系、アクリル系樹脂における反応因子を明らかにする。

#### <最終目標 (H27 年度) >

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

- (1)三次元高アスペクト比構造 ( $>100@JAEA$ 、 $>30@SIT$ ) を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。
- (2)「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能:  $\sim 1$  ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。
- (3)微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

### 2. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

本テーマにおいては、

- (1)機能発現する PBW 用材料探索
  - (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作
  - (3)超実装工学の先導的研究
- の3項について研究計画を推進する。

#### 2. 2. 1 平成 24 年度

##### (1)機能発現する PBW 用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

機能性材料群の探索と評価(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養等)を行う。陽子線描画による露光および現像実験を行い、反応性と加工性(微細度、加工深度、側面平滑性)を評価し、適合性を見極める。

##### (2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試

##### 作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

「三次元柔構造作製システム」を導入する。三次元金属構造作製のための電鋳技術を開発し、二次加工プロセス(電鋳、インプリントプロセス)の確立を行う。デバイス試作においては、PBWによるマイクロ流路を利用した新規なデバイスとして、血液検査デバイス、強誘電体を利用した圧電デバイス、PMMAの屈折率変化を利用した光デバイス等に取り組む。誘電泳動デバイスの開発において、微小三次元電極の導入を検討する。

##### (3)超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

超実装の概念実証モデル・プロセス構築のため、種々の機能材料系の陽子線照射の試験を行う。

#### 2. 2. 2 平成 25 年度~27 年度

以下の中間目標および最終目標を設定し、前掲の(1)~(3)の3項について研究に取り組む。

#### <中間目標(H25 年度) >

達成すべき中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

- (1)光・電子機能実現における有望な材料群の発掘とプロセスの確立(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養)
- (2)PBWによる三次元柔構造加工プロセス確立(典型的なPMMAおよびSU-8等を対象とする)
- (3)超実装の概念実証モデル・プロセスの提示

#### <最終目標(H27 年度) >

- (1)三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現(微生物捕集デバイス、血漿分離デバイス)
- (2)インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの加工限界を明らかにする。
- (3)多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセス(最終版)の提示

### 3. 計画の進行状況

テーマ1および2に分けて、以下の通り、進捗を報告する。

#### 3. 1 (テーマ1) 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

本研究計画の基軸となる集束陽子線描画技術の継続的な改善を行っている。本年度は、研究計画の遂行に必要となる、精密加工レベルのビーム安定化とその実現のため、その場計測技術に関する研究、真空(XYZ $\theta$ )4軸ステージ導入によるビーム描画技術開発、および加速器改造等の装置開発計画の検討を行った。

##### (1) 原子力機構における研究開発

共同研究者である原子力機構のグループにおいて、従来の二次電子や蛍光X線検出に加えて、イオン誘起発光のその場測定法を開発し、その有用性を明らかにした。これらの研究を踏まえ、陽子線によるナノ空間反応性の研究を進めるために、蛍光、X線、ラマン分光等の分光計測機能を備えた陽子線誘起反応計測システムの仕様を定め、H25年度設備として導入計画案を具体化した。

また、同研究グループと共に超臨界現象・乾燥を利用した、橋架け構造やドーム型構造等、特殊な3次元中空構造に関する高度な加工プロセス技術を実現した。

##### (2) 本学フレキシブル実装工学研究センターにおける研究開発

芝浦工大に設置されている小型PBW装置開発においては、ビーム描画技術の高度化を狙いとして、XYZ $\theta$ 4軸化と駆動ソフトウェア開発を行った。これにより、基板への斜め照射等、多様な三次元柔構造体の形成法を開発した。

ポリイミドの陽子線誘起反応性に関する知見に基づき、スループットを向上させるための感光性ポリイミドの陽子線誘起反応性を調査し、エレクトロニクス実装分野へのPBW技術の適用のための課題と可能性を検討した。

さらに現有加速器からの陽子ビーム安定化への取り組みとして、ビーム不安定化の原因

となる加速器発電機の機構を大幅に改善する具体案を策定した。本計画に基づき、H25年度初頭には加速器の改造工事に着工する。

#### 3. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

前年度見出したPBW加工に適合した新材料であるテフロン、ポリイミド、ポリ乳酸等のPBWによる直接加工性について応用に取り組んだ。

##### (1) 機能発現のための材料・プロセス探索

PBWによるテフロンの直接加工プロセスを開発した。インプリントリソグラフィ用のモールド適用にあたっての課題を明らかにし、ポリジメチルシロキサン製バイオチップ作製に向けた応用の可能性を検討した。

前年度のポリイミド基板をベースとするフCu埋め込みに関する知見に基づき、生産性向上のため、感光性ポリイミドの導入のために、PBWによる反応性を調査した。

また、生体適合性やグリーンプラスチックとして優れた特性を有するポリ乳酸については、昨年度に続き、生体適合性を有する圧電素子の開発に向けて、圧電性を発現させるための材料プロセス、およびデバイス化に関する研究を継続した。また、PBWによる反応性を見出している非鉛系のビスマス系強誘電体薄膜の感光性に関する研究を継続した。

##### (2) デバイス応用

デバイス応用面では、微生物、マイクロパーツなどの微粒子操作を目的とした、誘電泳動デバイスの高機能化および応用研究を推進するとともに、誘電泳動デバイスを柔構造化するプロセスを開発した。

PBWによる樹脂型、あるいは電鋳技術併用により作製した金型を利用した転写プロセスを開発し、高アスペクト比でフレキシブルな三次元構造部材とマイクロ流路形成技術の確立に取り組んだ。今年度末に導入される、インプリントリソグラフィ装置を中心とする、三次元柔構造作製システムの利用により研究を加速する。

三次元柔構造プラットフォームとして、光ファイバへの三次元微細構造体の形成の研究を行った。具体的には、PMMA 光ファイバへの局所加工によるセンサデバイスの形成技術を検討した。また、マイクロレンズアレイの透明基板上への形成技術の確立、感光性ポリイミドのPBWによる屈折率変化を利用した光導波路作製プロセスを調査した。

本年度末、計画していた、三次元柔構造作製システムが導入された。本設備整備により、超臨界現像・乾燥装置およびインプリントリソグラフィといった、PBW 利用技術の展開に必要な整備が整う。同時に進行している、電鋳による金型作製やテフロンモールドを利用したインプリントリソグラフィへの展開も期待される。

### (3) 超実装工学の先導研究

超実装工学の推進において、上記のビーム技術、材料、プロセス、デバイスにわたる、種々の基礎的研究の検討過程を通じて「実装を超越した実装研究」を基盤とする概念実証モデルの構築に取り組んでいる。その基本構想は、従来の部品レベルのアセンブルに基づく従来の実装概念から脱却し、精密ビーム加工に基づく一括加工である。その一つは、PBWと誘電泳動を組み合わせた三次元微細加工とその操作・組立を狙いとした、マイクロパーツファクトリの構築に取り組み、要素技術の開発に着手した。第二の方向性として、現時点では概念レベルにとどまるが、優れた機能を有する多様な材料群の多層化と、PBWによる誘起反応性を利用したデバイス作製プロセスの検討を進めた。

### 3. 3 特に優れた研究成果

PDMS 製マイクロレンズアレイを、透明ガラス基板上に形成するプロセスを確立し、その光学的特性を検証した。今後、バイオチップへの導入などのデバイス組み込みに取り組む。

エレクトロニクス実装用に感光性ポリイミドの反応性を調査した。ネガ型感光性ポリイミドの感度は、非感光性ポリイミドと比べて、

最大で3ケタ向上することを見出した。これにより、エレクトロニクス実装における生産性向上の方向性を見出した。一方、ポジ型感光性ポリイミドについては、反応性および加工性について改善の余地がある。

テフロン直接エッチング加工において、微細モールドとして利用するための平滑性および加工深さを得るための技術として目途が得られた。今後は、PBWの特徴を活かした、高アスペクト比モールド化に向けた加工精度向上を目指す。

デバイス応用面では、PET フィルムをベースとした、透明電極型フレキシブル誘電泳動デバイスの作製プロセスを開発した。これにより、安価かつフレキシブルな三次元柔構造デバイスの一つの可能性を拓いた。

### 3. 4 問題点とその克服方法

PBWによる樹脂加工と電鋳による金属配線埋め込みによる、受動的な機能素子形成のため、感光性ポリイミド樹脂を導入し、ネガ型ポリイミドに関しては適用可能性を見出した。今後は電鋳技術について、密着性や電鋳プロセス開発および信頼性評価等のモノづくり面での着実な取り組みを行う。

また、光デバイスにおける導光機能について、PBW照射によるポリイミドの改質技術による屈折率変化を制御手法に関する知見を得た。また、PDMS製のマイクロレンズを透明基板上に形成するための基本技術は確立できた。今後は、これらの材料プロセス技術を、光導波路やマイクロ流路など、デバイスへの組み込み技術へと展開する予定である。

また、受動的機能のみならず、電氣的、光学的なスイッチング、発光、光増幅等の能動的機能を発現させるためには、半導体、非線形光学材料等の導入が必須であり、三次元柔構造化に有用な有機材料やナノコンジット材料の導入を検討している。

同時にエレクトロニクス実装に向けた実用的な観点から、感光性ポリイミド樹脂への無機充填材導入による熱的、機械的特性の向上等、現実的

な取り組みが必要である。

### 3. 5 研究成果の副次的効果（実用化や特許の申請など研究成果の活用の見通し）

本研究に先立って、共同研究機関（原子力機構、首都大学東京）とともに出願済みの、「三次元誘電泳動デバイス」（特願2010-010945、三次元誘電泳動デバイス、西川宏之、古田祐介、内田諭、神谷富裕、石井保行、佐藤隆博、(学)芝浦工業大学、(公)首都大学東京、(独)日本原子力研究開発機構、平成22年1月21日）について、本学知財部による審査請求の準備を進めている。今後、共同研究機関との連携をさらに深め、本研究の課題であるフレキシブルデバイス化を視野に入れた、三次元誘電泳動デバイスの実用化の道を探る。

## 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

### 4. 1 今後の研究方針

これまでの材料探索指針に基づき、デバイス分野や産業界等の出口に近い学内外の研究者との効果的な連携により、効率的な新規材料のスクリーニングを継続する。すでに可能性が見えてきた、ポリイミド、ポリ乳酸、テフロンなどの新規材料はデバイス応用へと研究開発のフェーズを進める。同時に多様な材料群への照射効果に関する知見を体系化し、当該分野の学術基盤を確立し、学会およびシンポジウム開催により情報発信することが、陽子線描画によるものづくりイノベーションを推進する上で、重要であると考えられる。

プロジェクトの要となる、三次元柔構造作製システムが導入されるので、フレキシブルデバイスの創成に向けて、今年度確立した材料・プロセスを利用した三次元柔構造の作製に適用する。

### 4. 2 今後期待される研究成果

現在、PBW によるプラスチック基板へのマイクロレンズアレイの形成を進めている。これにより、安価なフレキシブル光学デバイス

やバイオチップとの統合化への展開を進める。今後、プラスチック基板などの柔構造基板上への形成をめざし、誘電泳動デバイス等、バイオチップ等への組み込みなどの研究を行う。

PBW によるポリイミド基板加工のエレクトロニクス実装への適用に向けて、より生産性の高い感光性ポリイミド上の高密度配線と三次元実装への適用に着手した。これらは市販のUV感光性をポリイミドであるが、特にネガ型材料は十分な感光性を示した。一方、ポジ型については、より詳細な検討を要する。今後PBWによるパターンニングとCu電鍍による抵抗、インダクタ、キャパシタなどの受動部品の作製プロセスに関する研究を進める。

## 4. 3 研究成果

### 4. 3. 1 雑誌論文（査読あり）

- (1) T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, Enhancing proton beam writing system with auto scanning software and stage movement, *Microelectronic Engineering*, 102 (2013) pp.12-17
- (2) Y. Arai, Y. Ohki, Keisuke Saito, and H. Nishikawa, Control of Refractive Index of Fluorinated Polyimide by Proton Beam Irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 012601/1-5 (5 pages)
- (3) K. Saito, H. Hayashi, H. Nishikawa, Fabrication of curved PDMS microstructures on silica glass by proton beam writing aimed for micro-lens arrays on transparent substrates, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (Available online 2 January 2013, in press)
- (4) M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Visualization of focused proton beam dose distribution by atomic force microscopy using blended polymer films based on polyacrylic acid, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 09/2012; 12(9):7401-4.

(5) K. Takano, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, M. Sugimoto and H. Nishikawa, Microprocessing of Arched Bridge Structures with Epoxy Resin by Proton Beam Writing, Journal of Photopolymer Science and Technology, Volume 25, Number 1 (2012) pp. 43-46.

(6) K. Takano, M. Sugimoto, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, and H. Nishikawa, Fabrication of Concave and Convex Structure Array Consisted of Epoxy Long-Nanowires by Light and Heavy Ion Beams Lithography, Transactions of Materials Research Society of Japan, Volume 37, Number 2 (2012) pp. 237-240.

(7) Y. Maeyoshi, K. Takano, A. Asano, H. Marui, M. Omichi, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, A. Saeki, and S. Seki, Fabrication of Poly(9,9-dioctylfluorene)-Based Nano- and Microstructures by Proton Beam Writing, Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012) pp. 045201/1-045201/4

(8) W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, K. Takano, T. Satoh, and T. Kamiya, Ion-Beam-Induced Luminescence Analysis as Diagnostic Tool for Microstructure Patterning on Diamond by Proton Beam Writing, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FB07 (5 pages)

(9) S. Uchida, R. Nakao, C. Asai, T. Jin, Y. Shiine, H. Nishikawa, Optical counting of trapped bacteria in dielectrophoretic microdevice with pillar array, Intelligent Automation and Soft Computing, Vol.18, No.2, (2012) pp.165-176

#### 4. 3. 2 国際会議 (査読あり)

(1) H. Hayashi, Y. Takeno, H. Nishikawa, Microelectronic devices on polyimide substrate processed by Proton Beam, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 0-39, p.50 (22-27 July 2012)

(2) H. Nishikawa, S. Makita, Y. Harashima, Micromachining of Polytetrafluoroethylene by Direct Etching Using Proton Beam Writing, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 0-42, p.53 (22-27 July 2012)

(3) K. Saito, H. Nishikawa, H. Hayashi, Flexible optical components of silicone fabricated by proton beam writing, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, P-67, p.140 (22-27 July 2012)

(4) C. Asai, H. Tokita, T. Enjoji, S. Uchida, D. Terajima, H. Nishikawa, "Effect of Pillar Structure in Dielectrophoretic Device on Trapping Characteristic of Microorganisms", SETAC (the Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Asia Pacific 2012 Meeting, p. 267, 2P-8-9, Kumamoto, Japan (Sep. 2012)

#### 4. 3. 3 学会発表 (査読なし)

(1) 高橋潤一、岩本隆志、田邊裕介、西川宏之、林秀臣、石井保行、神谷富裕、佐藤隆博、PB-LIGA を用いた局所インプリントプロセスとその応用展開、エレクトロニクス実装学会、第22回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2012), 2B1-2(2012/9/13)

(2) 加藤 聖、西川宏之、林 秀臣、集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバーの微細加工、エレクトロニクス実装学会、第22回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会(MES2012), 2B1-4 (2012/9/13)

(3) 鮎瀬 銀也、寺島 大貴、西川 宏之、内田 諭、誘電泳動によるリポソーム捕集効果に対するピラーアレイの及ぼす影響、第43回電気

電子絶縁材料システムシンポジウム A-3、平成 24 年 9 月 10 日(月)-12 日(水)

(4) 渡部 涼, 坂下 裕介, 西川 宏之, 内田 諭, 浅井 千尋、ソフトリソグラフィによる誘電体ピラーを導入した 3 次元誘電泳動効果の検討、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム MVP-5、平成 24 年 9 月 10 日(月)-12 日(水)

(5) 寺島 大貴, 鮎瀬 銀也, 西川 宏之, 浅井 千尋, 内田 諭、集束陽子線描画を用いた、誘電泳動用高アスペクト比誘電体ピラー作製条件の検討、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム MVP-19、平成 24 年 9 月 10 日(月)-12 日(水)

(6) 山口正樹、西川宏之、感光性材料による誘電体膜の形成、第 73 回応用物理学会学術講演会、13a-PB1-1 (2012/9/13)

(7) 鮎瀬 銀也, 寺島 大貴, 西川 宏之, 内田 諭、誘電泳動による微粒子のサイズ分離に関する研究、2012 年 放電学会年次大会 D-3-2、pp. 71-72、平成 24 年 12 月 1 日

(8) 集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバの微細加工及びそのセンサ応用に関する研究、加藤 聖、齋藤 圭祐、高橋 潤一、林 秀臣、西川宏之、2012 年 放電学会年次大会 P-19、pp. 123-124、平成 24 年 12 月 1 日

(9) PB-LIGA を用いた局所インプリントプロセスとその応用展開、高橋潤一、岩本隆志、林秀臣、西川宏之、2012 年 放電学会年次大会 P-17、pp. 119-120、平成 24 年 12 月 1 日

(10) 鮎瀬銀也、寺島大貴・西川宏之、内田 諭、プロトンビーム描画を用いたフレキシブル誘電泳動デバイス作製、平成 25 年電気学会全国大会 3-101 (2013 年 3 月 20 日)

(11) 加藤 聖、齋藤圭祐、林 秀臣、西川宏之、シリコーン樹脂への集束プロトンビーム描画を用いたマイクロレンズアレイの形成、平成 25 年電気学会全国大会 3-110 (2013 年 3 月 22 日)

(12) 村上了太、西川宏之・石井保行、神谷富裕、Si イオンを注入したシリコン熱酸化膜におけるナノ Si 形成の制御、平成 25 年 電気学会全国大会 2-095 (2013 年 3 月 21 日)

(13) 浅井千尋, 時田寛也, 内田 諭, 寺島大貴, 西川宏之, 「ピラー構造誘電泳動デバイスを用いた菌捕集量の流量依存性及びピラー配置依存性の検証」, 春季第 60 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29a-G17-11 (2013 年 3 月)

#### 4. 3. 4 シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

(1) フレキシブル実装工学研究センターウェブサイトにおける研究活動と成果の公開。

<http://www.flex.ae.shibaura-it.ac.jp>

(2) 2012 年度マイクロエレクトロニクスショー、アカデミックプラザ 2012 展示・発表(2012 年 6 月 13 日(水)～15 日(金)、東京ビッグサイト)

(3) マイクロマシン/MEMS 展アカデミック出展 2012 年 7 月 11 日(水)～13 日(金)、東京ビッグサイト

# マイクロ化学チップのためのステージ移動を用いた 集束プロトンビーム描画システムの開発

芝浦工業大学工学部 電気工学科 長谷川 忠大

## 1. 序論（はじめに，まえがき，目的）

集束プロトンビーム描画 (Proton Beam Writing, 以後 PBW と呼ぶ) は, プロトン (陽子=H+) を高電圧発生装置である加速器によりミクロンからサブミクロンサイズに集束し, MeV (百万電子ボルト) オーダーの高いエネルギーまで加速させ, このプロトンを走査しながら描画する技術である. ここで, PBW を含む荷電粒子ビーム加工を比較することにより, PBW の利点を示す. はじめに, 電子ビームは電子の質量が軽いため, 物質内で分子に散乱されながら広がってしまい, 他の荷電粒子ビームと比較して加工精度が悪くなってしまふ. 次に, 集束イオンビームは物質表面の原子を弾き飛ばすことによって物質を削るが, 表面加工であるために深さをもった加工が困難である. 最後に, PBW は電子ビームと加工原理はほとんど同様だが, プロトンは電子に対して 1800 倍もの質量を有するために物質中でもほとんど進行方向を変えず, かつ発散せず加工していく. このため, 多種類の材料の改質や加工ができる特長をもっている. さらに, PBW を利用して約 20nm 幅の造形物製作やプロトンビームの加速エネルギーによって加工深さを制御し, 三次元構造体の製作に成功している. しかし, PBW のアプリケー

ションへの適用としてマイクロ化学チップ製作に利用した場合, ビームスキャンを利用した加工範囲が  $200\mu\text{m}$  角と狭く, 数センチ

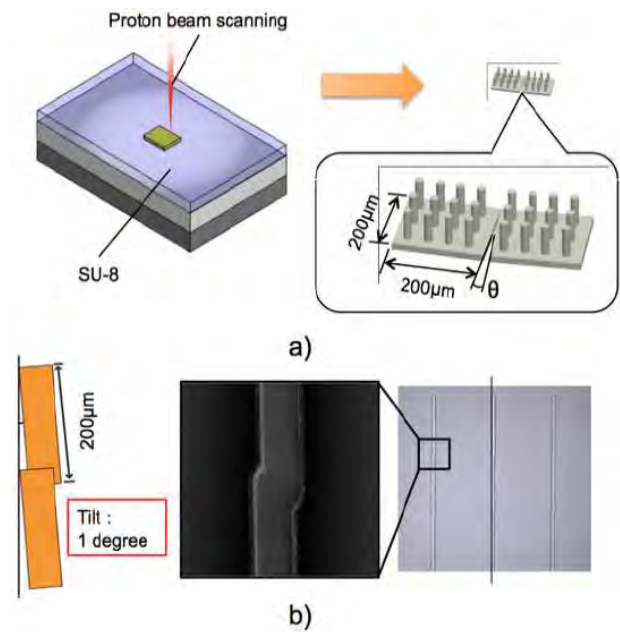


Fig. 1 The limitation of our current PBW system  
(a) Illustration of pillar arrays on a cm-sized substrate, where  $200\mu\text{m}$  squared areas written by the electrostatic scanning were stitched with an angle of inclination  $\theta$ .  
(b) Experimental results -  $200\mu\text{m}$ -long simple rectangles using the electrostatic beam scanning are stitched one by one

メートル角あるチップ製作は困難である (Fig.1(a)). また, ビームスキャンを利用した 200 $\mu\text{m}$  角の造形物をステージ移動により重ね合わせ数センチメートル角の構造物を作製した場合, Fig.1(b)に示すようにビームスキャンに起因した原因により約 1 度傾く問題があった

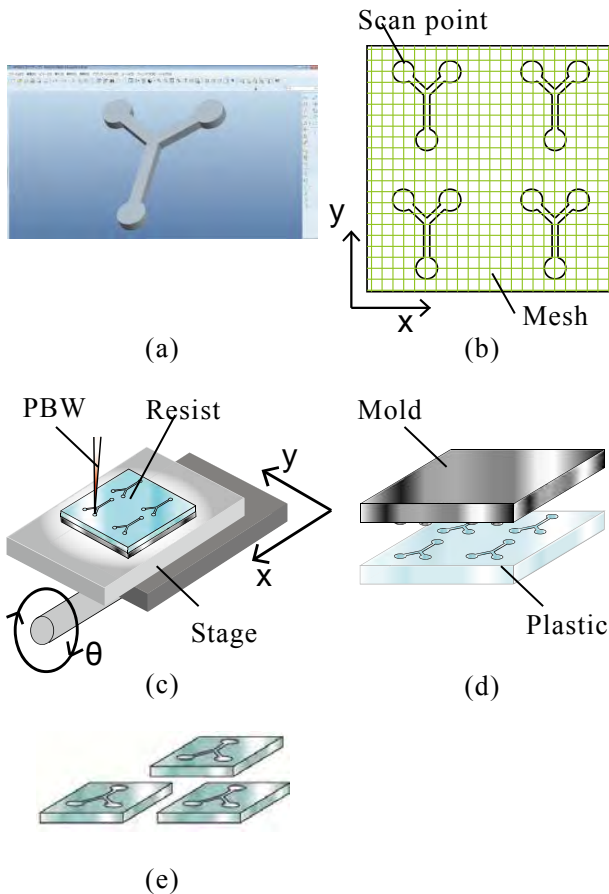


Fig. 2 The basic concept of PBW Micro fabrication system

- a) Design in CAD software
- b) Transform from CAD data to scanning pattern
- c) Fabricate photoresist mold using the stage movement
- d) Plate photoresist mold with Ni and Fabricate micro chemical chip using imprint process
- e) Complete Micro chemical chips

た. そこで, CAD データを基にビームスキャンとステージ移動を自動制御させ, 広範囲かつ 3 次元マイクロ・ナノ描画させることにより, ミキサーやフィルターなどの機能要素を組み込んだマイクロ化学チップ製作システムを開発することを研究目的とする.

## 2. 研究計画

<平成 24 年度>

XY- $\theta$  の自由度を有したステージを導入して, 3D 空間における, CAD データからステージ移動のスキャンパターン自動生成プログラムおよび PBW を利用した広範囲かつ 3 次元描画の有効性を検討する. さらに, 無電解メッキを利用したインプリントプロセスの有効性も検討する.

<平成 25 年度>

上記システムに, プランカ機能とビームスキャンを組み込み, 最適な描画パターン生成プログラムを検討する. また, 無電解メッキを利用したインプリントプロセスを実用化していく.

<平成 26 年度>

開発した上記システムを利用して, マイクロ流路内にマイクロミキサーやマイクロフィルターを有したヘルスケアデバイスの開発を実施する.

## 3. 計画の進行状況

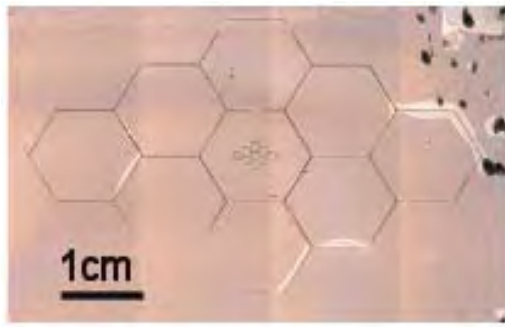
### 3.1 ステージ移動を利用した広範囲描画の検証

マイクロ化学チップの広範囲造形物製作のためのステージ移動制御を利用した PBW システムを提案してきた (Fig.2). まず, 汎用の 3 次元 CAD ソフトで任意形状を設計したデータをステージ用スキャンパターンに変換する (Fig.2(a)(b)). 次に, スキャンパターンを元にステージを動作させ, ビームを固定した状態でレジストを成膜した基板に照射し, 母型を製作する (Fig.2(c)) 最後に, 母型にめっきを施し, それをモールドとして PET 樹脂にナノインプリントする (Fig.2(d)(e)).

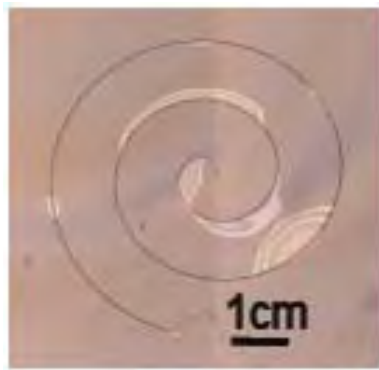
本研究では, 3 自由度を有するステージ (神津精機株式会社製 真空対応位置決めステージ x, y 軸: MVXA10A-R1,  $\theta$  軸 (y 軸周り軸周り): MVRA05A -W) を導入した. このステージは最少分解能 0.05 $\mu\text{m}$ , 可動範囲 50mm 角であることから, PB のサブミクロンの分解



能でセンチオーダの広範囲な領域に任意のパターンを造形できる。また、ビームを固定す



(a)



(b)

Fig.3 Fabricate the complex profile and wide range microstructures on high resolution stage and controller (PMMA material)

a) beehive structure with multiple direction movement b) Archimedean spiral with high accuracy and complex movement

ることにより、直行性の問題は解決される。

Fig.3 に実験結果を示す。ステージ移動速度の最適値を検証した結果、広範囲に任意のマイクロ構造物を造形可能なことを実証した。また、共焦点レーザ顕微鏡により、造形したパターンの 12 箇所を計測し、平均値および標準偏差を算出した結果、設計値との誤差が  $1\mu\text{m}\pm 4\mu\text{m}$  と概ね設計通りに造形出来ていることが確認できた。

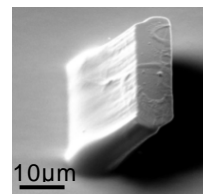
### 3. 2 $\theta$ 方向駆動を用いた 3 次元加工

y 軸まわりの回転駆動(以後  $\theta$  方向駆動と呼ぶ)を用いた 3 次元加工を検証した。まず、任意の傾斜角度を有する構造物の製作が可能か検証するために、傾斜角度  $45^\circ$  の構造物を製作した。Fig.4(a)に傾斜構造物を示す。傾斜

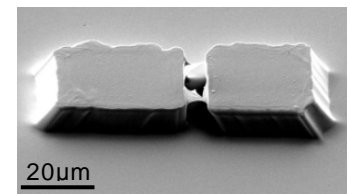
角度を計測したところ  $44.2^\circ$  であり、任意の傾斜角度を有する構造物の製作が可能であることを実証した。次に、マイクロ流路内に傾斜構造物を造形することを想定して、左右と中央の 3 か所を照射して台形パターンを造形した。検証結果より、以下の課題が判明した。

- 1) ビームの進入位置の補正
- 2) ビームの回転軸上への位置合わせ

1)に関しては、回転軸から造形物表面までの厚さ  $d$  に伴い、x 軸方向に  $d \sin\theta$  補正する必要がある。2)に関しては、造形位置が回転軸から離れるほどビームの焦点距離との差が生じ、ビームが発散してしまう。また、ビーム位置が回転軸上からずれることで 1)の補正值が左右のパターンで異なってしまう。そのため、ビームの回転軸上への位置合わせが重要である。しかし、PBW 装置は毎回の実験でビームの位置が変化するため、実験毎にビームの位置合わせが必要がある。そこで、本研究では位置合わせの方法として、被造形物が取り付けてある試料台の回転軸上に  $200\mu\text{m}$  角のアライメントマークを設置し、2 次電子計測器によって観察しながら位置合わせを行



(a)



(b)

Fig.4 Verify the rotation accuracy (PMMA material) a) Single incline structure with 44 degree of the slope b) Right side part was disconnected

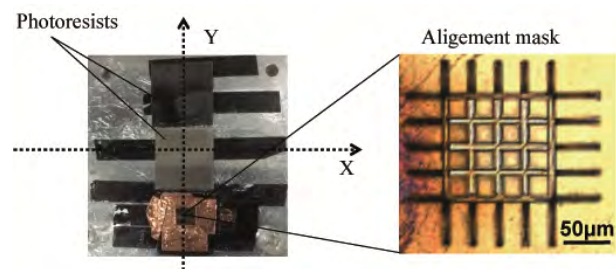


Fig.5 Alignment process to determine the rotation centre of stage

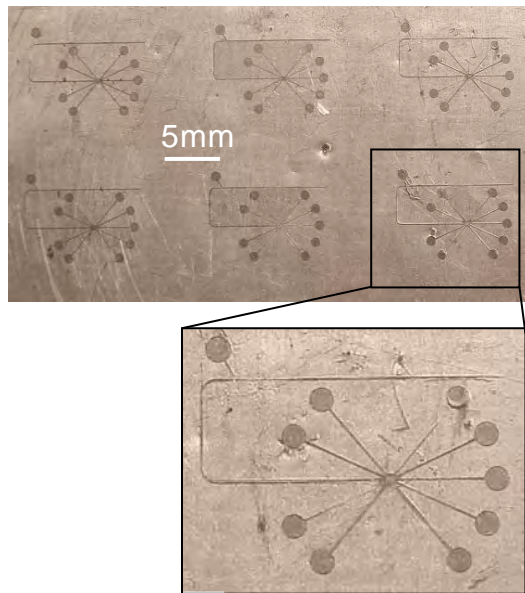


Fig.6 Ni mold for mass production

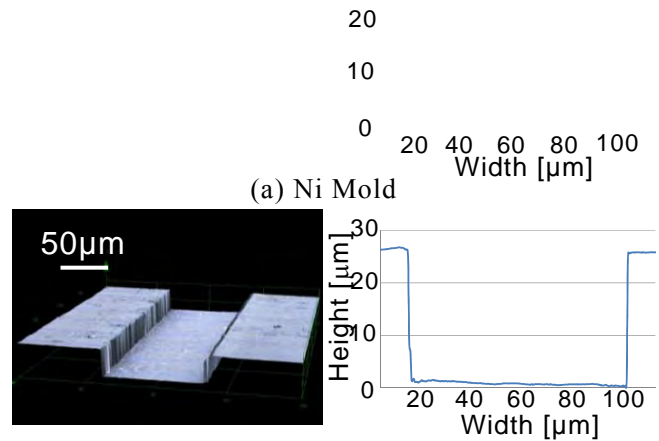
う方法を提案した (Fig.5). 上記の 2 点を考慮し, 検証実験を行った結果を Fig.4(b)に示す. しかし, ビーム位置が回転軸からずれていたため, 左と中央のパターンが重なってしまった. 造形したパターン間の距離から厚さ  $d$  を算出した結果, 厚さ  $d$  の値に約  $137\mu\text{m}$  の誤差があり, 厚さ  $d$  を正確に測定する方法の検討が必要であることが分かった.

### 3.3 大量生産 Ni モールドの試作およびナノインプリントへの適用

本システムでは, 母型に Ni めっきを施すことで Ni モールドを製作し, 樹脂にナノインプリントすることにより任意形状のパターンを有するマイクロ化学チップを大量生産することを目指している. Fig.6 に示すように, 無電解めっきにより, 6 個の流体チップを有する Ni モールドの製作に成功した. さらに, Fig.7 に示すように, ナノインプリントにより, Ni モールドを PET 樹脂にパターン転写できることも確認した. これより, マイクロ化学チップの一括大量生産の実現可能性が示せた.

### 4. 今後の計画及び学会, 論文等投稿・発表状況

今後も研究計画に則り, 研究課題を推進していく.



(b) PET substrate after imprint

Fig.7 Comparison of structure after imprint

#### <査読付学術論文>

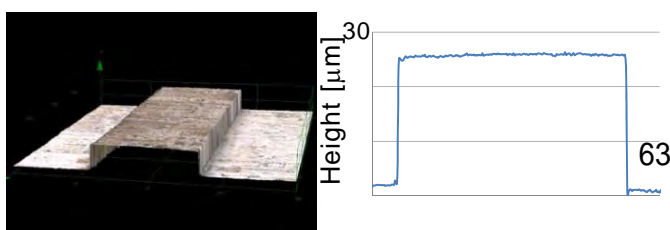
- [1] Truong Phi Nguyen, Ryo TESHIMA, Tadahiro HASEGAWA, and Hiroyuki NISHIKAWA, "Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement", Journal of Microelectronics Engineering, Vol.102, pp.12-17 (2013)

#### <査読付国際会議>

- [1] Truong Phi Nguyen, Nobukazu Kawakami, Tadahiro Hasegawa, and Hiroyuki Nishikawa, "Versatile Proton Beam Writing System with Stage Movement", The 6th IEEE international Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering, pp. 51-55 (2012)
- [2] Nguyen Truong Phi, Nobukazu Kawakami, Tadahiro Hasegawa, and Hiroyuki Nishikawa, "Advanced Proton Beam Writing System With Auto Scanning Pattern Program And Stage Movement", the 7th South East Asian Technical University Consortium (SEATUC) Symposium, OS-5.5, (2013)

#### <国内の学会発表>

- [1] 川上信和, 長谷川忠大, "インプリントプロセスによるマイクロ化学チップ製作の検討", 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 2012, 1A1-U01 (2012)



# バイオセンサ応用

材料工学科 松村 一成

## 1. 序論

微細加工技術の発展は様々な学術・産業分野に波及効果をもたらす。生体由来物質を特異的に検出するバイオセンシング技術もそのひとつであり、様々な微細加工技術が応用検討されてきた。現在すでに DNA アレイチップに代表される微小デバイス加工技術を適用したバイオセンサーが登場し、生命科学・医療現場等にて実用化されており、今後ますますこの分野の多様な発展が予想される。

バイオセンサーの構築は生体関連物質による表面化学修飾(固定化)が必要であり、デバイス表面の化学的性質(及び nm オーダーの表面形状)と、 $\mu\text{m}$  オーダーでのデバイス形状との両者がセンシングデバイス総体としての性能を規定する。新規バイオセンサーの開発には、基盤材料の微細加工と他の工程を互いにフィードバックして行う必要がある。

集束プロトンビーム描画(以下 PBW)を用いた微細加工プロセスは、高分解能かつ高アスペクト比の形状生成が可能(高い形状自由度)であり、マスク形成過程を必要としないため形状加工の試行が容易(自在なプロトタイピング)という特徴がある。この微細加工システムの 2 つの意味で「フレキシブル」な性質は、バイオセンサーの開発に応用するにあたって非常に有利に働くものと期待できる。

以上を背景として、本研究における研究課題を 1) 多細胞型脂質膜を展開できる新規支持構造体の創製、2) コラーゲン、インプ

リント高分子などの機能性高分子の微細加工の 2 つに設定した。

それらの研究背景については研究計画にて個々に示すが、いずれもバイオチップ・バイオセンサーといったバイオデバイスを作製するための基盤的手法として確立し、提案することを目標とする。これらの知見はフレキシブルデバイスのバイオ関連の実装例という側面に留まらず、膜タンパク質の機能解析技術につながり、医療・創薬分野の発展に寄与するものである。

## 2. 研究計画

H24年度の研究計画を序論で述べた1)、2)に分けて下記に示す。

1) ハニカムフィルムは、高分子フィルムの溶液製膜のプロセスにおいて、均一径の凝結水滴が自己組織的に規則配列したものを鋳型として形成されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである。ハニカムフィルムの上面のテーパー端を持つ円孔構造は自立脂質膜を展開するのに適しており、内部の隣接孔が互に通じた構造は物質輸送やシグナル伝達の人工モデルを作成するのに適している(図 1)。

本研究では、このハニカムフィルムをデバイス応用するためにプロトンビーム描画法(PBW)を用いてさらに加工することを検討する。今年度においては 2 種の高分子からなるハニカムフィルムに PB を照射し、現像結果を評価した。

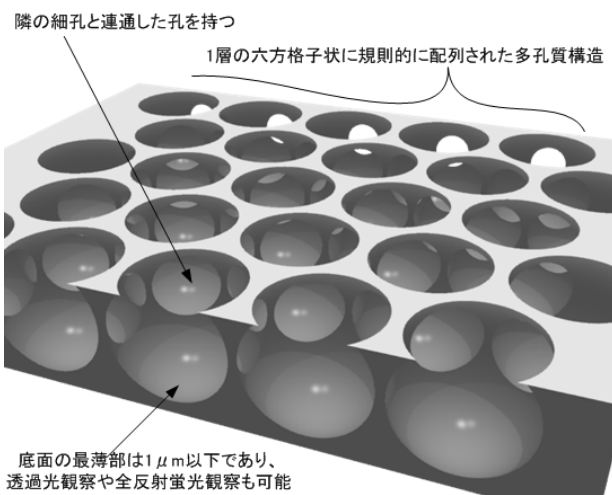
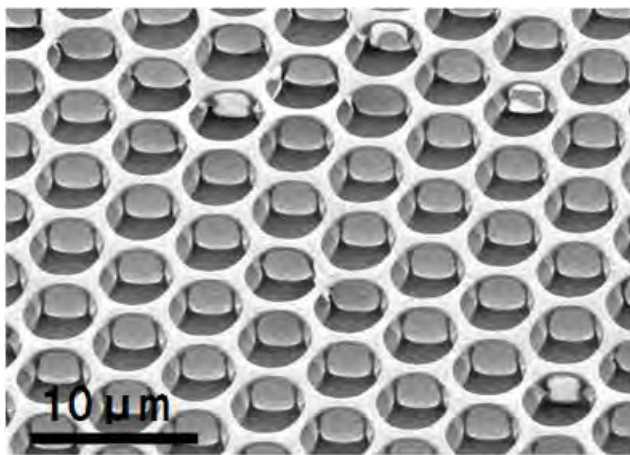


図1 ハニカムフィルムの電顕写真(上)とその特長(下)

2) コラーゲンは生体内の細胞外マトリクスとして細胞の増殖・分化の調節を行っており、その高い生体親和性から主に細胞の足場材料として利用されている。コラーゲンゲルの力学的強度を向上させるために架橋剤やγ線による架橋構造の導入が試みられており、また細胞の空間制御を目指した微細形状加工への注目も集まっている。高アスペクトでの厚膜加工や3次元加工を特長とするPB照射にてコラーゲンの微細パターンニングが可能になれば、マイクロバイオデバイス作成技術の飛躍をもたらすと期待される。本年度はコラーゲンの製膜条件や架橋剤がもたらすPB照射の種々の現像効果を検討した。

### 3. 計画の進行状況

1) ハニカムフィルムの基材としてポリ乳酸(PLA)とエポキシ樹脂系レジスト(SU-8)を選択肢、PB照射を行った。

PLA膜をPB照射後アンモニア水に浸漬させると照射部位が可溶化したことが確認された。従ってPLA膜はPBにより高分子鎖の開裂反応が進行し、ポジ型のレジストとして機能することが示された。照射部位が完全に溶解した現像結果は得られなかったため、現像条件等の今後の再検討が必要である。

一方、SU-8はネガ型のフォトレジストであり、PBを用いてもネガ型として良好にパターンニングされることが本センター長の西川氏の研究で示されている。SU-8にてハニカムフィルムを作製し、その膜をPB照射させた。図2にその現像結果(a)、b)と、パターンニングに用いたCuシートメッシュの顕微鏡写真c)を示す。

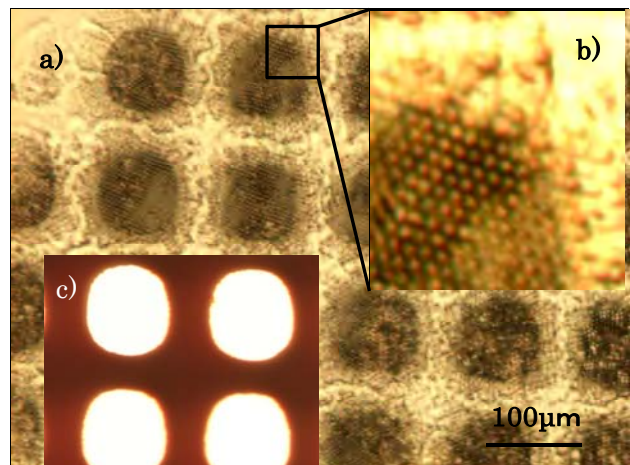


図2 SU-8 ハニカムフィルム(PB照射量: 600nC/mm<sup>2</sup>)の現像結果(a)、拡大図b)とメッシュパターン(c)

図1よりPB照射後、SU-8ハニカムフィルムを酢酸エチルに浸漬させると、非照射部位の大部分が溶解し、照射部位は溶解しなかった。よって、SU-8膜はネガ型のパターンニングを形成することが確認できた。しかしながら、図1b)より照射部位の外周部は非照射でありながら高分子膜が残存していることが示された。SU-8はレジストに含まれている光酸発生剤

が露光によってプロトンを生じ、その酸触媒によってエポキシ樹脂の架橋反応が進行する。従って、露光から現像に至るまでのプロトンの拡散によって非照射部位の不溶化が進行したと考えられる。外周部はハニカム構造が崩れていることからその架橋度は低いと考えられ、露光後の処理時間・現像条件を最適化することで、より解像度の高い加工が可能になると考えられる。

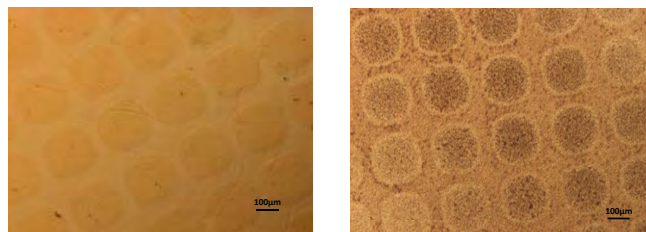
以上より、PLA 膜はポジ型、SU-8 膜はネガ型のパターンニングが形成されることが確認できた。また、自己組織化と微細加工の両者を組み合わせたパターンニングを形成できることが示された。

2) PB 照射によるパターンニングを行うコラーゲン膜として、コラーゲン水溶液に別々の架橋剤を加えた2つの膜を用意した。一方の膜には glutaraldehyde(GA)を加え、もう一方には trimethylolpropane triglycidyl ether (GE) 及び光酸発生剤である triphenylsulfonium hexafluoro antimonite (TPS)を加えた。

GA 架橋膜は製膜直後からイミン形成による架橋反応が予想される一方、GE 架橋膜の架橋反応は照射による光酸発生剤を必要とするため製膜直後は純水に溶解すると予想される。そのため2つの架橋膜の耐水性を純水に浸漬させることで確認した。その結果、GA 架橋膜は長時間浸漬させてもほとんど溶けることなく基板上に残り、高い耐水性を有していたが GE 架橋膜は純水に溶解した。このことからこれらの架橋膜を PB 照射し現像処理を行うと、GA 架橋膜では照射部の架橋構造が破壊され易溶化するポジ型、GE 架橋膜では照射部で架橋構造が形成され不溶化するネガ型になるであろうと予想した。

次に架橋膜への PB 照射によるパターンニングを行った。PB 照射後および現像作業後の光学顕微鏡による観察結果をそれぞれ図 3、図 4

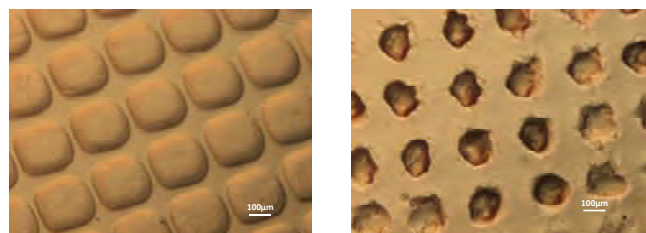
に示す。



GA 架橋膜

GE 架橋膜

図 3 PB 照射直後のコラーゲン膜表面形状



GA 架橋膜

GE 架橋膜

図 4 現像後のコラーゲン膜のパターン形状

これらの結果より架橋膜上に PB 照射によってパターンニングされたことが確認できたが予想と異なり共にポジ型の現像結果となった。

GA 架橋膜では、照射部がゆるやかに凹部となるポジ型像となった。これは GA による分子間架橋が PB 照射によって解離したと考えられる。一方、GE 架橋膜では照射部が洗浄によりなくなり、ポジ型像となった。これは、レジスト膜そのものが製膜後に照射光を必要としない遅い架橋反応で徐々に不溶化した後、照射による酸発生で塩基性のコラーゲンが易溶化したと考えられる。長時間の保持による GE 架橋膜の不溶化は参照実験にて確認された。

#### 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

##### 今後の計画

本年度にて行った 1)、2)の研究結果は、いずれもバイオデバイスの基材となりうる高分子膜に対する PB 照射応答を検討したものである。これ等の高分子膜の PB 照射の化学的応答に関する知見はまだ十分とは言えず、デバ

イス実装に向けてより詳細な条件検討が必要である。H25年度以降の研究においてはPB照射・現像処理などの条件最適化に関する検討を進め、必要十分な空間解像度にて微細加工を可能にする基盤的技術の獲得を推進していく予定である。

学会・論文など発表状況

平久 剛、久保将成、藤田純気、落合佐紀、松村一成「リポソーム吸着層の融合現象のQCMによる追跡と高分子の添加効果」、第6回QCM研究会、2012年8月、東京

松村一成「リポソームを用いた脂質膜固定化QCMセンサーの構築」第6回QCM研究会、2012年8月、東京

廣瀬 嵩人、粕谷 有造、松村 一成「ハニカム状金属骨格を支持体とする人工生体膜の構築とその応用」第6回バイオ関連化学シンポジウム、2012年9月、札幌

三上雅史、横田哲、粕谷有造、松村一成「ラントニドイオンとクラウンエーテル誘導体によるRNA加水分解反応」第62回錯体化学討論会、2012年9月、富山

安達強志、平久剛、松村一成「リポソーム膜融合現象の実時間追跡と活性化因子の評価」第34回日本バイオマテリアル学会大会、2012年11月、仙台

浅野優史、廣瀬嵩人、松村一成「新規脂質平面膜-固相複合体の構築と膜透過現象の検出」第34回日本バイオマテリアル学会大会2012年11月、仙台

塩川弘樹、粕谷有造、松村一成「集束イオンビームを用いたリポソームアレイの作成

とその全反射蛍光観察」日本化学会第93春季年会、2013年3月、滋賀

Yuzo Kasuya, Kei Tsukamoto, Daisuke Yamada, Kazunari Matsumura, "Immobilization of a single intact liposome onto a peptide-modified glass microwell", Chemistry Letters. 2012; 41(10) 1191-1192.

## PBW の超実装技術への応用に向けた基礎的研究

SIT 総合研究所・客員研究員 林秀臣  
電気工学科 西川宏之

### 1. 序論

電子機器は、個別の部品を配線板などの構造物に配置し、それらを相互に接続する事により作られている。このような部品を機器内に配置して相互に接続する技術が「実装技術」である。電子機器が小型化する中に高性能化を進めるには、部品も小型化し処理する電気信号も高周波化が進むことになり、従来型の実装技術では、部品の位置決めや相互接続が極めて困難になる。このような困難は、部品の製造と組み立てがそれぞれ独立しているために生じる問題で、部品の製造と組み立てが同時に行われる場合にはこのような困難を回避することが出来る。我々は、部品の製造と部品の組み立てを同時に行う新しい実装技術を「超実装技術」と命名する。本研究は、集束陽子ビーム (PBW) を超実装技術に展開するための基礎的研究である。

PBW が超実装技術に展開できる可能性を有することは、次の事実に基づいている。即ち、陽子は電子に比べて約 1840 倍の質量を有しており 1 MV 加速により、金属を含む多くの物質に対して 10  $\mu\text{m}$  程度の侵入深さを有し、しかも散乱は 1  $\mu\text{m}$  程度である。この事は、陽子を微細なビームに集束できれば物質の 2 次元的な広がりをも 1  $\mu\text{m}$  程度に抑えて、10  $\mu\text{m}$  程度の深さに反応エネルギーを伝達出来る事を意味す

る。陽子ビームは電氣的に制御可能であるため、電気信号により自由に部品の形状を描くことが可能である。また、加速エネルギーを変化させる事で、侵入深さを変えることも可能である。これらを総合すると、加速陽子ビームの有するエネルギーが物性変化に影響を与える物質を選定する事で、機能性のある部分を物質内に 3 次元的に形成する事が出来るという事になる。

個別の研究課題としては、(1) 陽子ビームによる反応性を発揮する物質を見つけ出すこと、(2) 反応による物性変化が機能部品としての利用できること、(3) 未反応の部分が構造物として機能できる材料を見つけ出すこと、(4) 未反応部分を犠牲材料として除去した後を代替する構造材料があること、(5) 以上の反応により機能性を持つ部品構造が作られる事、(6) 工業的に利用可能な生産工程に仕上げられる事、などがある。

昨年までに確認されていることは、エンジニアリングプラスチック (ポリイミド、ポリエステル) に対する反応性である。これらの材料は、PBW 照射により反応性が付与され、アルカリ性の現像液に対してポジ型 (溶解) あるいはネガ型 (非溶解) 反応性を示し数  $\mu\text{m}$  の微細加工性もある。一方、反応に必要な照射量は 4000nC/mm<sup>2</sup> 程度である。これを本学に設

置している PBW (20pA/ $\mu\text{m}^2$ ) での加工時間に換算すると、1  $\mu\text{m}^2$  あたり 0.1 秒程度の照射時間 (集束陽子ビームによる描画と仮定) となり、工業技術として応用するには大きな制約がある事を示している。

そこで 2012 年度は反応性の高い材料を用いた微細部品構造の研究を行い工業技術として応用可能であることを確認する。

## 2. 超実装技術における部品構造と研究計画

超実装は部品の製造から相互接続迄を統合した実装技術である。技術の内容としては (1) 部品実装空間を 3 次元の個別実装空間を形成し、(2) その空間を埋めている材料物性を制御して機能化を達成するという 2 段階の技術が含まれる。導波路を含む光学系部品の実装では空間を形成する材料に陽子ビームを照射して機能を発現させている。しかし、空間の形成と空間を埋める材料を分ける事で材料選択の自由度が増し応用も広がる。

2012 年においては、(1) の段階の可能性を明らかにする。即ち、空間を形成する材料として反応性が高く耐熱性、機械的強度、誘電的特性に優れた UV 感光性ポリイミドの反応性の評価と実装構造の検討を行う。2013 年以降では実装構造を応用した機能性モジュールを製作し特性を評価する。

## 3. 計画の進行状況

ポジ型 UV 感光性ポリイミドとして、PI 技術研究所製の Q-RP-21-11103、ネガ型 UV 感光性ポリイミドとして、三井化学株式会社製、PCF-802 を選定して特性を評価した。いずれも FPC 用途としての可撓性を有する汎用材料である。評価結果の概要を以下に纏める。

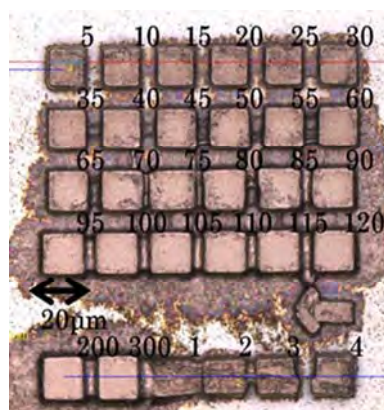
### 3. 1 実験手順

いずれも、Si 基板 (15mm 角、525  $\mu\text{m}$ ) に SPM 洗浄を施し、マグネトロンスパッタリング後、スピナーを用いて 10~15  $\mu\text{m}$  の成膜

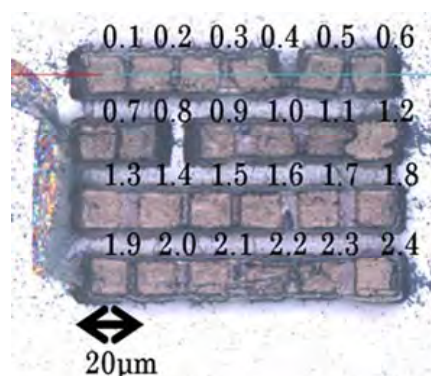
を行った。その後、Q-RP-21-11103 では 95 $^{\circ}\text{C}$   $\times$  10 分、PCF-802 では、120 $^{\circ}\text{C}$   $\times$  50 分の乾燥、ベーキング処理の後、集束陽子ビームで照射した。照射量は、PCF-802 は、1~300 nC/ $\text{mm}^2$ 、Q-RP-21-11103 は、10~2000 nC/ $\text{mm}^2$  である。その後、PCF-802 は 2.38wt% の TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide)、Q-RP-21-11103 は 5.0wt% の TMAH による現像を行い、純水洗浄を行った。

### 3. 2 構造物の形成状況

ネガ型 (PCF-802) に対し 20  $\mu\text{m}$  角に照射したパターンの現像結果の共焦点レーザー顕微鏡による観察結果を図-1 に示す。



(a) ネガ型感光性ポリイミド (PCF-802) に 1~300nC/ $\text{mm}^2$  照射時の現像結果 (数字は、照射量 (nC/ $\text{mm}^2$ ) を示す)



(b) ネガ型感光性ポリイミド (PCF-802) に 0.1~2.4nC/ $\text{mm}^2$  照射時の現像結果

図-1 感光性ポリイミドを用いた PBW での照射実験結果 (共焦点レーザー顕微鏡像)

(a) は、1~300 nC/ $\text{mm}^2$ 、(b) は、0.1~2.4



nC/mm<sup>2</sup>に対する結果である。図-2 に、照射量と構造物の高さ、幅の関係を示す。

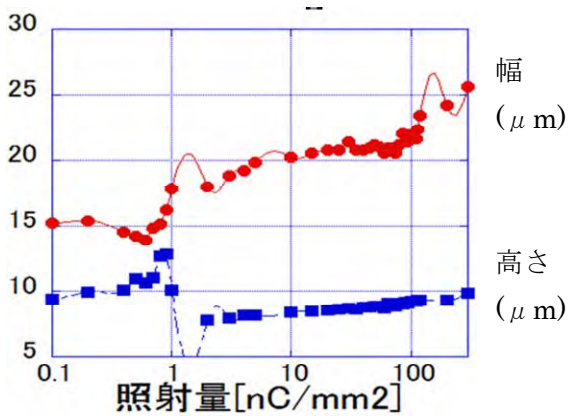


図-2 ネガ型感光性ポリイミド (PCF-(802))における照射量：構造物高さとの関係  
(描画パターンの照射幅は 20 μm)

ポジ型 (Q-RP-21-11103) に対し 20 μm 角のパターンを 10~490 nC/mm<sup>2</sup> の範囲で 20 nC/mm<sup>2</sup> ずつ変化させ、照射を行った場合の現像結果の SEM 像を図-3 に示す。

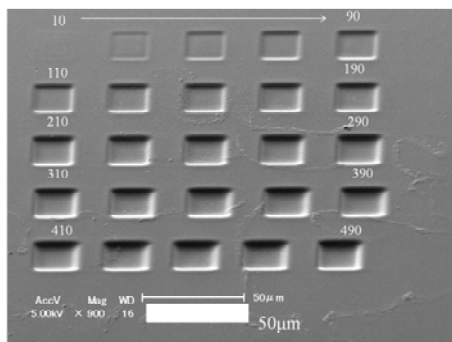


図-3 ポジ型感光性ポリイミド (Q-RP-21-11103) に 10~490 nC/mm<sup>2</sup> 照射時の現像結果  
(現像時間 15 分)

### 3. 3 形状の考察

ネガ型 (PCF-802) に対する照射量と構造物の高さ、幅の関係、図-2 で 1 nC/mm<sup>2</sup> 前後で不連続な変化を示している。この原因の究明は出来ていないが、この領域を挟んでサンプルが異なっていることも一因であると考えている。

ポジ型 (Q-RP-21-11103) の照射量と現像時間による構造物の高さの変化を、図-4 に示す。

この図から、Q-RP-21-11103 は照射量、現像時間に対するアナログ的特性が顕著であることが読み取れる。このような特性が制御可能であれば、現像時間、照射量を管理する事で、照射エネルギーを変えずに 3 次元的な構造物を形成する事が可能となる。図-5 に照射量を変化させて、作成したピラミッド状の構造物を示す。

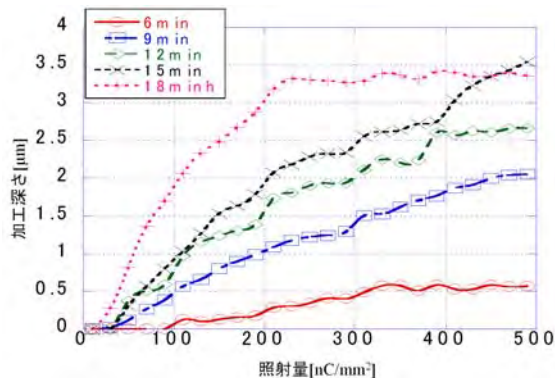


図-4 ポジ型感光性ポリイミド (Q-RP-21-11103) の照射量と加工深さの関係 (現像時間パラメータ)

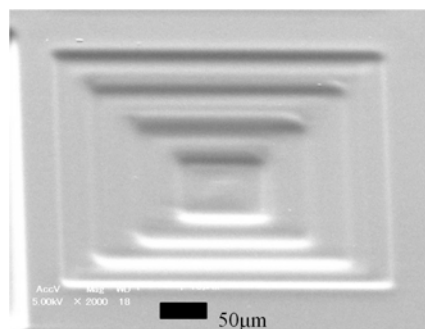


図-5 ポジ型感光性ポリイミドに対し、中心に向けて 100 nC/mm<sup>2</sup> ずつ照射量を増やして作成した逆ピラミッド型 (中心 500 nC/mm<sup>2</sup>)

### 3. 4 応用に向けた考察

感光性ポリイミドの反応性を確認した結果、汎用のポリイミドに対し 1000 倍程度の反応性を有する事が示された。このことは単位時間あたりに加工する部品の面積を容易に 1000 倍にする事を意味しており工業技術としての可能性を示すことが出来た。

また、これらの材料を用いた実装構造は 3 次元の微細空間の形成であり、その内部に機能性材料を収納することで機能性を発揮する。微細空間は機能性材料の収納空間でありその空間の 3 次元寸法の制御が実装技術の課題

となる。

このような微細空間による実装構造の具体例として、2012 年度に提示した構造は、GTH 構造である。この構造では、機能性を発揮する材料を収納する溝 (Groove) を接続穴 (Thru-Hole) により連結する。

物質に対する陽子ビームの侵入深さは加速エネルギーにより変化する。この特性を応用する事で、物質の反応深さを変える事が出来る。しかし、今回感光性ポリイミドで示されたように空間の深さは照射電荷量と現像時間を制御する事により変えられる。従って、収納空間を形成する場合には、必ずしも照射エネルギーを変える必要はない (図-4、図-5)。

2012年に検討した感光性ポリイミドの2次元的な微細加工性は、10~20 $\mu\text{m}$  となった。この値は、汎用のポリイミドで示された3 $\mu\text{m}$  に比べ粗く、引き続き研究を継続する必要がある。

実装技術の主要な学会である IEEE CPMT 及びエレクトロニクス実装学会などへの論文および講演として投稿する。また、GTH 構造に組み込む機能材料の探索を行う。

2012 年度中の学会発表は次の通りである。  
[1] H. Hayashi, Y. Takeno, H. Nishikawa, Microelectronic devices on polyimide substrate processed by Proton Beam, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 0-39, p.50 (22-27 July 2012, Lisbon, Portugal)  
[2] H. Hayashi, H. Nishikawa: Proc. EGG2012+ Berlin (2012), p20

#### 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

2013 年度以降では、GTH 構造を共振器に組み込んだモジュール部品を研究する。成果は

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進

[研究代表者]

電気工学科 西川 宏之

[研究分担者]

松村 一成	(材料工学科)	バイオセンサ応用
大石 知司	(応用化学科)	デバイス用新規材料探索
小池 義和	(電子工学科)	生体適合型圧電体材料と素子応用
吉見 靖男	(応用化学科)	三次元神経細胞培養への応用
山口 正樹	(電子工学科)	強誘電体 MEMS デバイス応用
長谷川 忠大	(電気工学科)	ヘルスケアデバイス応用
神谷 富裕	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
石井 保行	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
前川 康成	(原子力機構高崎)	放射線化学によるナノ空間反応
成沢 忠	(高知工大)	キャピラリー集束照射技術開発
大木 義路	(早大・理工学術院)	ポリマー光デバイス開発
内田 諭	(首都大東京)	誘電泳動デバイス開発
渡辺 徹	(客員研究員)	電鋳による三次元金属構造形成
堀口 常雄	(通信工学科)	光ファイバ・デバイス応用
林 秀臣	(客員研究員)	超実装コンセプトモデルの構築

## 1. 序論

本学のものづくりの伝統に則り、高エネルギー陽子線という先端的な量子ビーム技術をもつくりイノベーションに結びつけるための研究基盤形成に取り組む。伝統的な工学の枠組みにとらわれず、バイオ・ナノテク・材料といった境界領域に微細なものづくりでアプローチし、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出する。

本研究の目的は、集束陽子線描画 (Proton Beam Writing, PBW) 技術を開発・駆使し、多様なフレキシブル材料の高精度な作製プロセスにより三次元柔構造を実現する。これによ

り、光・電子・化学情報処理機能を有する三次元柔構造デバイスを創出し、統合することで新たな超実装工学の概念を提唱、推進する。ものづくりイノベーションを推進し、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出するとともに、我が国の安全・安心やグローバル化する環境問題に貢献する。

具体的には、以下の 2 テーマを設定し、下記の通り取り組む。

<テーマ 1> 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

プロジェクト前半、H23-25 年度の間、現有

PBW 装置の集束および加工における限界性能を探求する。同時に H23-27 年度の間、同装置を継続的に改良し、キャピラリー集束を含む挑戦的課題に取り組む。これにより「超実装」工学を実現するための PBW によるものづくり基盤技術の開発を行う。また、H25 年度陽子線誘起反応計測システムを導入し、陽子線によるナノ空間反応性の研究を推進し、PBW のものづくり技術としての科学的基盤を支える。

## 〈テーマ 2〉三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

前半の H23-25 年度、機能発現する PBW 用材料探索を推進し、PBW 用材料の絞り込みを行う。第二年度 H24 年度三次元柔構造作製システムを導入し、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組んだ。さらに超実装工学の先導的研究のため、H23-25 年度、「超実装」コンセプトを確立し、テーマ 1 の基盤技術を取り込み、「超実装」コンセプトの実証モデル・プロセスを構築する。

上記目的の達成のため、学内 8 名、学外 8 名からなる研究体制を組織し、研究を推進する。

研究代表者の西川（量子ビーム応用）はプロジェクトを統括し、包括的に取り組む。テーマ 1 では、神谷・石井（ビーム発生・制御・計測）、長谷川（マイクロ化学デバイス）、成沢（キャピラリー集束技術）が、PBW によるものづくり基盤技術の開発に取り組む。前川（放射線化学）は陽子線によるナノ空間反応性の研究に取り組む。

テーマ 2 では、渡辺（めっき技術）、大石（新材料）、小池・山口（生体適合性圧電体、MEMS）、大木（光デバイス）、松村・内田・吉見（バイオデバイス）が中心に、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組む。デバイス実装の観点から堀口（光ファイバデバイス）および林（実装技術）が超実装工学の先導的研究を推進する。

## 2. 研究計画

### 2. 1（テーマ 1）集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

本テーマにおいては、5 か年を通して、  
(1) PBW によるものづくり基盤技術の開発  
(2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究  
の二つの柱について検討を続ける。以下、25 年度とそれ以降に分けて記す。

#### 2. 1. 1 平成 25 年度

(1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a) 計測・制御技術（神谷、石井）：現有装置（@JAEA）の加工限界（深さ、分解能）を明らかにする。テーマ 2 で明らかになった機能材料系へと加工対象を拡張する。

(b) PBW 装置開発（西川、長谷川）：前年度検討したビーム計測、フィードバック系、ガラスキャピラリー集束系の導入のための予備実験を行う。大気中描画を実現するためのエンドステーションを設計する。

(2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究（前川）：陽子線誘起反応計測システムを導入する。

#### 〈中間目標〉

中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1) 高品位二次標準（ビーム径 $<0.5\mu\text{m}$  集束対応）開発、プロセスモニタ用ビーム計測（電流値 $<1\text{pA}$ ）を実現する。

(2) 新規ビームライン開発における、ビーム安定化機構の組み込み、ガラスキャピラリー集束系の試作を行う。

(3) 微細加工の観点からエポキシ系、アクリル系樹脂における反応因子を明らかにする。

#### 2. 1. 2 平成 26、27 年度

前掲の(1)および(2)の 2 項について以下の通り、取り組む。

#### 〈平成 26 年度〉

前年度までの成果を踏まえ、最終目標である「超実装」コンセプト実証モデル・プロセス最終版の設計を行う。

(1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a)計測・制御技術(神谷、石井):エネルギー・ドーズ変調による、多段階・中空構造といった構造の加工精度を明らかにし、LIGAやEB描画など多技術にはない三次元加工技術としてのPBWの優位性を検証する。

(b)PBW装置開発(西川、長谷川、成沢)

ビームラインへの計測系・フィードバック系の導入、および信号を陽子線描画にフィードバックするソフトウェア開発を行う。また、大気中描画プロセスを実現するための機能を現有ビームラインに組み込み、試験照射する。

## (2)陽子線によるナノ空間反応性の研究(前川)

陽子線照射下での顕微分光機能(陽子線誘起反応計測システム)により、照射量およびエネルギーをパラメータとし、その反応性をモニターする。誘起反応における各パラメータの及ぼす三次元加工精度への影響を検討する。

### <最終目標(H27年度)>

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)三次元高アスペクト比構造(>100@JAEA、>30@SIT)を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。

(2)「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能:~1ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。

(3)微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

## 2.2(テーマ2)三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

本テーマにおいては、

(1)機能発現するPBW用材料探索

(2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作

(3)超実装工学の先導的研究

の3項について研究計画を推進する。

### 2.2.1 平成25年度

(1)機能発現するPBW用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

機能性材料群の絞込みとPBWによる三次元加工性評価(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養等)

(2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

機能材料の三次元加工と機能性発現(圧電性、生体親和性、光導波)と二次加工プロセスの適用、微生物捕集デバイス、血漿分離デバイスの試作を行う。

(3)超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

超実装の概念実証モデル・プロセス構築のため、種々の機能材料を組み合わせた試作と機能統合を行う。

### <中間目標>

達成すべき中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)光・電子機能実現における有望な材料群の発掘とプロセスの確立(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養)

(2)PBWによる三次元柔構造加工プロセス確立(典型的なPMMAおよびSU-8等を対象とする)

(3)超実装の概念実証モデル・プロセスの提示

### 2.2.2 平成26、27年度

前掲の(1)~(3)の3項について、以下の研究に取り組む。

### <H26年度>

(1)機能発現するPBW用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

機能性材料群の三次元加工性評価(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養等)

(2)三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

より高度な三次元構造(中空、三次元)構造を利用した、三次元柔構造による高機能化検討する。また、陽子線によるデバイス試作(バイオセンサ、MEMS、細胞培養、光導波路、

光スイッチ等)を行う。高アスペクト比部材作製における電鍍・インプリントプロセスの適用(微生物捕集・センサデバイス)の検討を合わせて実施する。

### (3)超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

機能材料を基板やファイバ上に統合するためのPBWプロセスの検討を行う。また環境調和性の評価を目的として、エコデザインの視点から超実装の概念モデルに基づく環境調和性を検討する。

### <最終目標(H27年度)>

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

- (1)三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現(微生物捕集デバイス、血漿分離デバイス)
- (2)インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの加工限界を明らかにする。
- (3)多機能フレキシブルデバイスを統合した超実装コンセプト実証モデル・プロセス(最終版)の提示

## 3. 計画の進行状況

テーマ1および2に分けて、以下の通り、申請時に設定した研究テーマと項目、中間目標を以下に示し、その達成度を述べる。

### 3.1(テーマ1)集束陽子線描画(PBW)による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

#### <中間目標>

- (1)高品位二次標準(ビーム径 $<0.5\mu\text{m}$  集束対応)開発、プロセスモニタ用ビーム計測(電流値 $<1\text{pA}$ )を実現。
- (2)PBW装置におけるビーム安定化機構の組み込み、ガラスキャピラリー集束系の試作。
- (3)微細加工の観点からエポキシ系、アクリル系樹脂における反応因子の解明。

テーマ1では、本学の研究グループと原子力機構の共同研究者が緊密に連携し、PBW技術基盤技術について取り組んでいる。上記の

中間目標(1)(2)に対応して、基軸となる集束陽子線描画技術について継続的な技術的改善を行っている。具体的には、以下の成果を得て、中期目標をおおむね達成する見通しである。

**(原子力機構における取組み)** 共同研究者の原子力機構の神谷らは、中間目標(1)の達成のため、従来の二次電子や蛍光X線検出に加えて、イオン誘起発光のその場測定法を開発し(\*1)、その有用性を明らかにした。また、同研究グループと共に超臨界現像・乾燥を利用した、ナノワイヤ、橋架け構造やドーム型構造等、特殊な3次元中空構造に関する高度な加工プロセス技術、さらにビーム強度分布の可視化技術等を開発した(\*2)。また、ポリミドをモデル材料として、原子力機構の1MeV電子ビーム照射装置を利用した反応性調査を行い、その機構を明らかにした。今後、その手法をエポキシ系、アクリル系樹脂についても展開する。

**(本学フレキシブル実装工学研究センターにおける取組み)** 芝浦工大に設置し、開発を進めている小型PBW装置開発において、以下の取り組みを行った。まず、本装置における陽子線によるナノ空間反応性の研究を進めるために、原子力機構における上記の蛍光、X線等の分光計測に関する成果を踏まえて陽子線誘起反応計測システムを定め、H25年度の新規設備として導入した。これにより中間目標(1)を達成することが可能となる。さらに同装置では、ビーム描画技術の高度化を狙いとしてXYZθ4軸化と駆動ソフトウェア開発を行った(\*3)。これにより基板への斜め照射等、多様な三次元柔構造体の形成が可能なシステムを同装置にて構築した。

さらに加速器からの陽子ビーム安定化への取り組みとして、ビーム不安定化の原因となる加速器発電機の駆動機構の設計を変更し、改善するシャフト工事をH25年8月末に実施した。これにより課題であったシャフト駆動に由来するターミナル電圧の変化を抑制し、ビーム安定化に一定の見通しを得ている。

### 3. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

#### <中間目標>

(1)光・電子機能実現における有望な材料群の発掘とプロセスの確立(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養)

(2)PBW による三次元柔構造加工プロセス確立(典型的な PMMA および SU-8 等を対象)

(3)超実装の概念実証モデル・プロセスの提示  
テーマ2では、上記(1)、(2)、(3)に対応する以下の3項目に取り組んだ。PBW 加工に適合した新材料であるテフロン、ポリイミド、ポリ乳酸等の PBW による直接加工性について応用に取り組んだ。

**(1)機能発現のための材料・プロセス探索：**  
PBW によるポリ乳酸(\*4)、テフロン(\*5)の直接加工プロセスを開発した。また、生体適合性やグリーンプラスチックとして優れた特性を有するポリ乳酸については、生体適合性を有する圧電素子の開発に向けて、圧電性を発現させるための材料プロセス、およびデバイス化に関する研究を行った。PBW により直接加工したテフロンのインプリントリソグラフィ用モールドとしての活用し、ポリジメチルシロキサン製バイオチップ作製への応用を検討した(\*6)。リポソームを用いたバイオセンサー用の新たな基材としてハニカムフィルム、およびコラーゲン、インプリント高分子などの機能性高分子の微細加工性に関する研究に着手した(\*7)。

より実用的な観点からは、エレクトロニクス実装の基幹材料であるポリイミドの陽子線誘起反応性に関する基礎的な知見(\*8)を得た。スループットを向上させるための感光性ポリイミドの陽子線誘起反応性を調査し、エレクトロニクス実装分野への PBW 技術の適用のための技術的課題と展開可能性を検討した(\*9)。さらにポリイミド基板への電鋳による Cu 埋め込みに関する知見(\*10)に基づき、実装用配線技術への展開を目指し、生産性の高い感光性ポリイミドの PBW による反応

性を調査した。

また、PBW による反応性を見出している非鉛系のビスマス系強誘電体薄膜の感光性に関する研究(\*11)を行った。

**(2) デバイス応用：**微生物、マイクロパーツなどの微粒子操作を目的とした、誘電泳動デバイスの高機能化および応用研究(\*12)を推進するとともに、誘電泳動デバイスを柔構造化するプロセスを開発した(\*13)。

PBW による樹脂型、あるいは電鋳技術併用により作製した金型を利用した転写プロセスを開発し(\*14)、高アスペクト比でフレキシブルな三次元構造部材とマイクロ流路形成技術の確立に取り組んだ。H24 年度末に導入されたインプリントリソグラフィ装置を中心とする、三次元柔構造作製システムの利用により研究を加速することができる。

三次元柔構造プラットフォームとして、光ファイバへの三次元微細構造体の形成の研究を行った。具体的には、PMMA 光ファイバへの局所加工によるセンサデバイスの形成技術を検討した(\*15)。また、マイクロレンズアレイの透明基板上への形成技術の確立(\*16)、PMMA や感光性ポリイミドの PBW による屈折率変化を利用した光導波路作製プロセスを開発した(\*17)。

**(3) 超実装工学の先導研究：**超実装工学の推進において、上記のビーム技術、材料、プロセス、デバイスにわたる、種々の基礎的研究の検討過程を通じて「実装を超越した実装研究」を基盤とする、概念実証モデルの構築に取り組んでいる。その基本構想は、従来の部品レベルのアセンブルに基づく従来の実装概念から脱却し、精密ビーム加工に基づく一括加工である。具体的には、部品の製造と部品の組み立てを同時に行う新しい実装技術である。その一つの方向性として、GTH 構造を提案した(\*18)を提案した。この構造では、機能性を発揮する材料を収納する溝(Groove)を接続穴(Thru-Hole)により連結するものであり、その材料系の探索とプロセスの検討を行っている。

### 3. 3 特に優れた研究成果

新たに PBW 加工に取り組んだテフロン樹脂において、直接エッチング加工が可能なことを見出した。これは、現像液を介さず、ドライプロセスにより樹脂を加工できることを意味する。同様の加工性はポリ乳酸でも見られることから、直接エッチングの機構を解明し、直接エッチングが可能な材料系の範囲を拡げる。

また、エンジニアリングプラスチックの典型であるポリイミドの加工性で新たにネガ型の反応性（照射部位が現像液に不溶となる）を見出し、その機構を明らかにしたことで、エレクトロニクス実装分野への適用可能性が拓かれた。そこで、エレクトロニクス実装用に感光性ポリイミドの反応性を調査した。ネガ型感光性ポリイミドの感度は、非感光性ポリイミドと比べて、最大で3ケタ向上した。これにより、エレクトロニクス実装における生産性向上の方向性を見出した。一方、ポジ型感光性ポリイミドは、改善の余地がある。

PDMS 製マイクロレンズアレイを、透明ガラス基板上に形成するプロセスを確立し、その光学的特性を検証できたため、バイオチップへの導入などのデバイス組み込みに展開可能性が拓けた。また、化学的・機械的特性に優れるテフロン直接エッチング加工を可能とし、微細モールドとして利用するための平滑性および加工深さを得るための技術として目途を得た。今後は、PBW の特徴を活かした、高アスペクト比モールド化に向け加工精度向上を目指す。

デバイス応用面では、PET フィルムをベースとした、透明電極型フレキシブル誘電泳動デバイスの作製プロセスを開発した。これにより、安価かつフレキシブルな三次元柔構造デバイスの一つの可能性を拓いた。

光デバイスにおける導光機能については、PBW 照射による PMMA やポリイミドの改質技術による屈折率変化の制御手法に関する知見を得た。また、PDMS 製のマイクロレンズを透明

基板上に形成するための基本技術は確立できた。今後は、これらの材料プロセス技術を、光導波路やマイクロ流路など、デバイスへの組み込み技術へと展開する。

### 3. 4 問題点とその克服方法

#### (テーマ1) 集束陽子線描画 (PBW) による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

加速器のビーム安定化および信頼性向上が最大の課題であったが、H25 年度 8 月末に実施した加速器の発電機用シャフト工事によりビーム安定化と信頼性の向上の見通しを得た。その上で、中間目標に掲げたキャピラリー集束系の試作、導入とそれを利用した大気中照射技術への取り組みを残しており、H25 年度末に向けて試作を実施する。

#### (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

(1)機能発現のための材料・プロセス探索、および(2) デバイス応用に関しては着実に進めており特に不安な点はない。一方、(3)超実装工学の先導研究は、「超実装」という新概念の構築から着手し、現在に至る。今後は、前述の**概念実証モデルである GTH 構造**をいかに具現化し、その有用性を実験的に検証するかが課題である。そのためには、既存の材料系にとらわれない、新しい材料系の導入の検討が必要である。**グラフェン、有機半導体、ナノコンポジット材料**等の優れた物性を有する材料系を積極的な導入を実施計画に組み込む。

### 3. 5 研究成果の副次的効果（実用化や特許の申請など研究成果の活用の見通し）

本研究に先立って、共同研究機関（原子力機構、首都大学東京）とともに出願済みの、「**三次元誘電泳動デバイス**」（特願 2010-010945、三次元誘電泳動デバイス、西川宏之、古田祐介、内田諭、神谷富裕、石井保行、佐藤隆博、(学)芝浦工業大学、(公)首都大学東京、(独)日本原子力研究開発機構、平成 22 年 1 月 21 日)について、本学知財部に



よる審査請求を行った。今後、共同研究機関との連携をさらに深め、本研究の課題であるフレキシブルデバイス化を視野に入れた、三次元誘電泳動デバイスの実用化の道を探る。

#### 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

##### 4. 1 今後の研究方針

これまで蓄積した材料探索指針に基づき、デバイス分野や産業界等の出口に近い学内外の研究者との効果的な連携により、効率的な新規材料のスクリーニングを継続する。すでに可能性が見えてきた、ポリイミド、ポリ乳酸、テフロンなどの新規材料はデバイス応用へと研究開発のフェーズを進める。

同時に多様な材料群への照射効果に関する知見を体系化し、当該分野の学術基盤を確立し、学会およびシンポジウム開催により情報発信することが、陽子線描画によるものづくりイノベーションを推進する上で、重要である。そこで、当該分野で指導的な役割を担う、日本学術振興会 132 委員会（荷電粒子ビームの工業への応用）等への積極的な参加を予定している。

H24 年度には、プロジェクトの要となる三次元柔構造作製システムを導入した。フレキシブルデバイスの創成に向けて、今年度確立した材料・プロセスを利用した三次元柔構造の作製に適用を開始した。また、H25 年度末に陽子線誘起反応計測システムを導入し、本研究計画で予定した装置の整備が完了した。以上の設備の充実により更なる研究展開が期待できる。

##### 4. 2 今後期待される研究成果

PBW によるプラスチック基板へのマイクロレンズアレイおよび誘電泳動デバイスの作製を進め、安価なフレキシブルデバイスやバイオチップとの統合化への展開を進める。また、PBW によるポリイミド膜のエレクトロニクス実装への適用に向け、より生産性の高い感光性ポリイミド上の高密度配線と三次元実装への

適用に着手した。これらは市販の UV 感光性ポリイミドであるが、特にネガ型材料は十分な感光性を示した。

一方、ポジ型については、より詳細な検討を要する。今後 PBW によるパターンニングと Cu 電鍍による抵抗、インダクタ、キャパシタなどの受動部品の作製プロセスに関する研究成果が期待される。

また H24 年度末に導入した三次元柔構造作製システムにより、超臨界現像・乾燥装置およびインプリントリソグラフィといった、PBW 利用技術の展開に必要な整備が整った。同時に進行している、電鍍により作製した金型や PBW により直接加工したテフロンモールドを利用したインプリントリソグラフィへの展開を遂行中である。

##### 4. 3 研究成果

###### 4. 3. 1 雑誌論文（査読あり）

末尾の\*と番号は 3.1 および 3.2 節の進捗状況の記述と対応する成果である。

(1) H. Nishikawa, T. Hozumi, Application of proton beam writing for the direct etching of polytetrafluoroethylene for polydimethylsiloxane replica molding, Published online on the 19<sup>th</sup> of September 2013, in Journal of Vacuum Science & Technology B (Vol.31, Issue 6) (\*5)

(2) T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, Enhancing proton beam writing system with auto scanning software and stage movement, Microelectronic Engineering, 102 (2013) pp.12-17. (\*3)

(3) Y. Arai, Y. Ohki, Keisuke Saito, and H. Nishikawa, Control of Refractive Index of Fluorinated Polyimide by Proton Beam Irradiation, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 012601/1-5 (5 pages). (\*17)

(4) K. Saito, H. Hayashi, H. Nishikawa, Fabrication of curved PDMS microstructures on silica glass by proton

beam writing aimed for micro-lens arrays on transparent substrates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B B 306, 284-287 (July, 2013).

(\*16)

(5) M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Visualization of focused proton beam dose distribution by atomic force microscopy using blended polymer films based on polyacrylic acid, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 09/2012; 12(9):7401-4.

(\*2)

(6) K. Takano, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, M. Sugimoto and H. Nishikawa, Microprocessing of Arched Bridge Structures with Epoxy Resin by Proton Beam Writing, Journal of Photopolymer Science and Technology, Volume 25, Number 1 (2012) pp. 43 -46. (\*2)

(7) K. Takano, M. Sugimoto, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, and H. Nishikawa, Fabrication of Concave and Convex Structure Array Consisted of Epoxy Long-Nanowires by Light and Heavy Ion Beams Lithography, Transactions of Materials Research Society of Japan, Volume 37, Number 2 (2012) pp.237-240. (\*2)

(8) Y. Maeyoshi, K. Takano, A. Asano, H. Marui, M. Omichi, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, A. Saeki, and S. Seki, Fabrication of Poly(9,90-dioctylfluorene)-Based Nano- and Microstructures by Proton Beam Writing, Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012)

pp.045201/1-045201/4. (\*2)

(9)W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Ion-Beam-Induced Luminescence Analysis as Diagnostic Tool for Microstructure Patterning on Diamond by Proton Beam Writing, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FB07 (5 pages). (\*1)

(10) Y. Kasuya, K. Tsukamoto, D. Yamada, K. Matsumura, Immobilization of a single intact liposome onto a peptide-modified glass microwell, Chemistry Letters, 2012; 41(10) 1191-1192. (\*7)

(11) S. Uchida, R. Nakao, C. Asai, T. Jin, Y. Shiine, H. Nishikawa, Optical counting of trapped bacteria in dielectrophoretic microdevice with pillar array, Intelligent Automation and Soft Computing, Vol.18, No.2, (2012) pp.165-176. (\*12)

(12) Y. Tanabe, H. Nishikawa, Y. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, T. Watanabe and A. Sekiguchi, Electroforming of Ni mold for imprint lithography using high-aspect-ratio PMMA microstructures fabricated by proton beam writing, Microelectronic Engineering, Volume 88, Issue 8, (August 2011), pp.2145-2148. (\*14)

(13) T. Kamiya, K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, H. Nishikawa, S. Seki, M. Sugimoto, S. Okumura and M. Fukuda, Microbeam complex at TIARA: Technologies to meet a wide range of applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269, No.20 (October 2011) pp.2184-2188. (\*2)

(14) R. Tsuchiya and H. Nishikawa, Fabrication of silica-based three-dimensional structures by changing fluence using proton beam writing, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Volume 36, Number 3,

(September 2011) pp.325-328. (**\*16**)

(15) K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, M. Koka, T. Kamiya, T. Ohkubo, M. Sugimoto, H. Nishikawa, S. Seki, Nano-micro Processing of Epoxy Resin Systems by Ion Beam Lithography with Multiple Energies and Species, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Volume 36, Number 3 (September 2011) pp.305-308. (**\*2**)

(16) K. Miura, Y. Machida, M. Uehara, H. Kiryu, Y. Ozawa, T. Sasaki, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, and H. Nishikawa, Fabrication of Polymer Optical Waveguides for the 1.5- $\mu$ m Band Using Focused Proton Beam, Key Engineering Materials Vol. 497 (2012) pp.147-150 (**\*17**)

#### 4. 3. 2 国際会議 (査読あり)

(1) H. Nishikawa, T. Hozumi, Application of Proton Beam Writing to a Direct Etching of PTFE for PDMS Replica Molding, Shibaura Institute of Technology, The 57th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology & Nanofabrication, P01-02, May 28 - 31 (2013). (**\*6**)

(2) C. Asai, H. Tokita, T. Enjoji, S. Uchida, D. Terajima, H. Nishikawa, "Effect of Pillar Structure in Dielectrophoretic Device on Trapping Characteristic of Microorganisms", SETAC (the Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Asia Pacific 2012 Meeting, p. 267, 2P-8-9, Kumamoto, Japan (Sep. 2012). (**\*12**)

(3) H. Hayashi, Y. Takeno, H. Nishikawa, Microelectronic devices on polyimide substrate processed by Proton Beam, 13th International Conference on Nuclear

Microprobe Technology & Applications, 0-39, p.50 (July 2012). (**\*18**)

(4) H. Nishikawa, S. Makita, Y. Harashima, Micromachining of Polytetrafluoroethylene by Direct Etching Using Proton Beam Writing, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 0-42, p.53 (22-27 July 2012). (**\*5**)

(5) K. Saito, H. Nishikawa, H. Hayashi, Flexible optical components of silicone fabricated by proton beam writing, 13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, P-67, p.140 (22-27 July 2012). (**\*16**)

(6) H. Takeuchi, Y. Koike, T. Ogura, H. Hagiwara, H. Nishikawa, Micro processing of poly L lactic acid (PLLA) by proton beam writing, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB4-6 (June 2011). (**\*4**)

(7) H. Nishikawa, T. Nishiura, T. Mita, T. Takemori, Negative Epoxy Resist for Permanent Use Optimized for Proton Beam Writing, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB1-4 (June 2011). (**\*12**)

(8) Y. Takeno, H. Nishikawa, H. Hayashi, Micromachining of Polyimide Films by Proton Beam Writing, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB-P03-6 (June 2011). (**\*8**)

(9) C. Asai, T. Jin, S. Uchida, Y. Shiine and H. Nishikawa, Investigation of basic characteristics of trapping bacteria with a three-dimensional dielectrophoretic device, Abstracts of International Union of Microbiological Societies 2011 Congress, P-AM06-2 (Sep. 2011). (**\*12**)

- (10) T. Jin, C. Asai, S. Uchida, Y. Shiine and H. Nishikawa, Effect of pillars with additional structure in dielectrophoretic device on collection characteristic of E. coli, Abstracts of International Union of Microbiological Societies 2011 Congress, P-AM06-3 (Sep. 2011). (**\*12**)
- (11) T. P. Nguyen, R. Teshima, T. Hasegawa, H. Nishikawa, Enhancing Proton Beam Writing System with Auto Scanning Software and Stage Movement, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Symposium BB, Paper No. BB4-3 (June 2011). (**\*3**)

#### 4. 3. 3 学会発表 (査読なし)

- (1) 浅井千尋、時田寛也、内田 諭、寺島大貴、西川宏之、「ピラー構造誘電泳動デバイスを用いた菌捕集量の流量依存性及びピラー配置依存性の検証」、春季第 60 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、29a-G17-11 (2013 年 3 月)。 (**\*12**)
- (2) 鮎瀬銀也、寺島大貴・西川宏之、内田 諭、プロトンビーム描画を用いたフレキシブル誘電泳動デバイス作製、平成 25 年電気学会全国大会 3-101 (2013/3/20)。 (**\*13**)
- (3) 加藤 聖、齋藤圭祐、林 秀臣、西川宏之、シリコーン樹脂への集束プロトンビーム描画を用いたマイクロレンズアレイの形成、平成 25 年電気学会全国大会 3-110 (2013/3/20)。 (**\*16**)
- (4) 塩川弘樹、粕谷有造、松村一成、集束イオンビームを用いたリポソームアレイの作成とその全反射蛍光観察、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月、滋賀 (**\*7**)
- (5) 高橋潤一、岩本隆志、田邊裕介、西川宏之、林秀臣、石井保行、神谷富裕、佐藤隆博、PB-LIGA を用いた局所インプリントプロセスとその応用展開、第 22 回マイクロエレクトロニクス シンポジウム (MES2012)、

2B1-2(2012/9/13)。 (**\*14**)

(6) 加藤 聖、西川宏之、林 秀臣、集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバーの微細加工、第 22 回マイクロエレクトロニクス シンポジウム 秋季大会 (MES2012)、2B1-4 (2012/9/13)。 (**\*15**)

(7) 鮎瀬 銀也、寺島 大貴、西川 宏之、内田 諭、誘電泳動によるリポソーム捕集効果に対するピラーアレイの及ぼす影響、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム A-3 (2012/9/10-12)。 (**\*12**)

(8) 渡部 涼、坂下 裕介、西川 宏之、内田 諭、浅井 千尋、ソフトリソグラフィによる誘電体ピラーを導入した 3 次元誘電泳動効果の検討、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム MVP-5 (2012/9/10-12)。 (**\*13**)

(9) 寺島 大貴、鮎瀬 銀也、西川 宏之、浅井 千尋、内田 諭、集束陽子線描画を用いた、誘電泳動用高アスペクト比誘電体ピラー作製条件の検討、第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム MVP-19、(2012/9/10-12)。 (**\*12**)

(10) 山口正樹、西川宏之、感光性材料による誘電体膜の形成、第 73 回応用物理学会学術講演会、13a-PB1-1 (2012/9/13)。 (**\*11**)

(11) 鮎瀬 銀也、寺島 大貴、西川 宏之、内田諭、誘電泳動による微粒子のサイズ分離に関する研究、2012 年 放電学会年次大会 D-3-2、pp. 71-72 (2012/12/1)。 (**\*12**)

(12) 加藤 聖、齋藤 圭祐、高橋 潤一、林 秀臣、西川宏之、集束プロトンビームを用いた PMMA 光ファイバの微細加工及びそのセンサ応用に関する研究、2012 年 放電学会年次大会 P-19、pp. 123-124、(2012/12/1)。 (**\*15**)

(13) 高橋潤一、岩本隆志、林秀臣、西川宏之、PB-LIGA を用いた局所インプリントプロセスとその応用展開、2012 年 放電学会年次大会 P-17、pp. 119-120 (2012/12/1)。 (**\*14**)

(14) 廣瀬 嵩人、粕谷 有造、松村 一成、「ハニカム状金属骨格を支持体とする人工

生体膜の構築とその応用」第6回バイオ関連化学シンポジウム、2012年9月、札幌(\*7)

(15) 武野泰、西川宏之、林秀臣、集束プロトンビーム描画によるプラスチック上の微細電極作成、第26回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、論文番号8C-09(2012/3/8)。( \*10)

(16) 小池義和、竹内 均、小倉智裕、萩原央紀、青木大地、石川拓也、熊谷 研、西川宏之、集束プロトンビーム照射によるポリ乳酸の照射効果、第59回応用物理学関係連合講演会、17p-DP2-4(2012/3/17)。( \*4)

(17) 山口正樹、西川宏之、感光性材料により形成した誘電体膜の漏れ電流特性、第59回応用物理学関係連合講演会、18p-A4-1(2012/3/18)。( \*11)

(18) 萩原央紀、小池義和、竹内 均、小倉智裕、青木大地、石川拓也、熊谷 研、西川宏之、原島勇氣、プロトンビーム描画による圧電性ポリ乳酸薄膜の微細加工と評価、第72回応用物理学学会学術講演会、30a-ZL-6(2011/8/30)。( \*4)

(19) 山口正樹、西川宏之、粒子線露光量が誘電体薄膜パターンに及ぼす影響、第72回応用物理学学会学術講演会、30a-ZL-7(2011年8月30日)。( \*11)

(20) 寺島大貴、椎根康晴、西川宏之、佐藤隆博、石井保行、神谷富裕、神 孝之、浅井千尋、内田 諭、プロトンビーム描画による高アスペクト比ピラー配列の試作と誘電泳動特性、第72回応用物理学学会学術講演会1a-ZG-3(2011/9/1)。( \*12)

(21) 岩本 隆志、田邊祐介、西川宏之、集束プロトンビームを用いた多段金属構造の作製と応用、2011年放電学会年次大会講演予稿集P-24(2011)。( \*14)

(22) 新井之貴、大木義路、齋藤圭祐、西川宏之、イオン照射によるフッ素化ポリイミドの屈折率上昇、2011年放電学会年次大会講演予稿集P-23(2011)。( \*17)

(23) 渡部涼、坂下裕介、神孝之、浅井千尋、内田諭、西川宏之、ソフトリソグラフィによ

る3次元構造のPDMSピラーを用いた誘電泳動デバイスの作製、2011年放電学会年次大会講演予稿集D-3-6(2011)。( \*12)

(24) 齋藤圭祐、西川宏之、林秀臣、シリコーンゴムへの集束プロトンビーム描画による光デバイス作製とバイオチップへの応用、2011年放電学会年次大会講演予稿集 D-3-7(2011)。( \*16)

#### 4. 3. 4 シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

(1) フレキシブル実装工学研究センターウェブサイトにおける研究活動と成果の公開。  
<http://www.flex.ae.shibaura-it.ac.jp>

(2) 2012年度マイクロエレクトロニクスショー、アカデミックプラザ2012展示・発表(2012年6月13日(水)～15日(金)、東京ビッグサイト)

(3) マイクロマシン/MEMS展アカデミック出展2012年7月11日(水)～13日(金)、東京ビッグサイト

・フレキシブル実装工学研究センターウェブサイト URL、  
<http://www.flex.ae.shibaura-it.ac.jp>

**(H23年度)**

・芝浦工業大学 産学官連携研究交流会(2012年3月16日(金)、於大宮校舎)

・第22回マイクロマシン/MEMS展(2011年7月13日(水)～15日(金)、東京ビッグサイト)にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。

**(H24年度)**

・2012年度マイクロエレクトロニクスショー、「アカデミックプラザ」展示・発表(2012年6月13日(水)～15日(金)、東京ビッグサイト)。

・第23回マイクロマシン/MEMS展アカデミック出展(2012年7月11日(水)～13日(金)、東京ビッグサイト)にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。

**(H25年度)**

・2013年度マイクロエレクトロニクスショー、

「アカデミックプラザ」展示・発表（2013年6月5日（水）－6月7日（金）、東京ビッグサイト）。

・ナノ・マイクロビジネス展（2013年7月7日～5日、東京ビッグサイト）にて「フレキシブル実装工学研究センター」として出展。

**<これから実施する予定のもの>**

H26, 27年度 ナノ・マイクロビジネス展への出展。

# (テーマ 1) 集束陽子線描画による誘起反応性制御と 三次元柔構造の実現

電気工学科	西川 宏之
電気工学科	長谷川忠大
原子力機構高崎	神谷 富裕
原子力機構高崎	石井 保行
原子力機構高崎	前川 康成
高知工大	成沢 忠

## 1. 目的

本研究の目的は、PBW 技術を開発・駆使し、多機能三次元柔構造を利用した高機能フレキシブルデバイスを創出し、材料レベルで統合化することである。我々は陽子線描画技術、Proton Beam Writing (PBW) を三次元柔構造のものづくりに適用することを提案する。

申請者のグループは文科省私立大学学術研究助成事業（学術フロンティア、H18-H22）を受け、原子力機構 (JAEA) と共同で PBW を基軸とする微細加工システムの実証に取り組み、サブミクロン集束、深さ 50 ミクロン以上の加工を実現し、PBW によるフレキシブルな加工システムを実証した。

この過程で本学 (SIT) にて PBW 専用装置を開発・設置した。本研究課題は、実装分野を支えるものづくりイノベーションをもたらす「超実装」工学の推進のため、集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現に取り組む。

## 2. 研究計画

### 2. 1 全体計画

上述の現有 PBW 装置 (JAEA および SIT) を基盤として、装置の高性能化を図るべく改良に取り組む。種々の材料における反応制御因子を明らかにし、精密ビーム加工を実現する。以下にそれぞれの課題を掲げる。

#### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

##### (a) 計測・制御技術 (神谷、石井)

陽子線発生・制御の安定化を目的とした、精密加工レベル (サブミクロン、サブ pA レベル) の陽子線計測・制御技術を開発する。電鍍技術を用いた高品位二次電子ビーム標準、マイクロファラデーカップアレイ、ビームサイズ測定用のビームファイnderを開発・作製し、ビーム集束・計測に供する。

##### (b) PBW 装置開発 (西川、長谷川、成沢)

精密加工レベルのビーム安定化を有する PBW 技術の達成を目的として、図 1 に示す、本学先端研にて神戸製鋼所と共同開発した独自の陽子線描画装置において、加速器およびビームライン装置におけるビーム不安定化要

因を明らかにする。その知見をもとに、ハードウェア、ソフトウェアレベルで改良する。

PBWによるものづくりイノベーションにフォーカスし、大気中での陽子線描画という挑戦的課題に取り組む。ガラスキャピラリー作製の開発とキャピラリー中の陽子線の挙動を明らかにし、加工上の分解能、スループット等を決める因子を明らかにする。本知見を踏まえて、大気中での照射システムを構築する。



図 1. 本学にて開発された PBW 専用装置の外観

## (2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究(前川)

PBW 技術の特徴は高エネルギー陽子線の形成するトラックにおける二次電子放出を媒介とする放射線化学反応により、対象となる材料の幅が広いという点である。しかし、微細加工の観点から系統的な研究はなされていない。トラック近傍のナノ空間反応性を明らかにするため、「陽子線誘起反応計測システム」(H25 年度予算)を導入する。

## 2. 2 平成 25 年度

### (1)PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a)計測・制御技術(神谷、石井):現有装置(@JAEA)の加工限界(深さ、分解能)を明らかにする。テーマ2で明らかになった機能材料系へと加工対象を拡張する。

(b)PBW 装置開発(西川、長谷川):前年度検討したビーム計測、フィードバック系、ガラスキャピラリー集束系の導入のための予備実験を行う。大気中描画を実現するためのエンドステーションを設計する。

(2)陽子線によるナノ空間反応性の研究(前川):前年度決定した仕様に基づき、陽子線誘起反応計測システムを導入する。

### <中間目標>

中間目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)高品位二次標準(ビーム径 $<0.5\mu\text{m}$  集束対応)開発、プロセスモニタ用ビーム計測(電流値 $<1\text{pA}$ )を実現する。

(2)新規ビームライン開発における、ビーム安定化機構の組み込み、ガラスキャピラリー集束系の試作を行う。

(3)微細加工の観点からエポキシ系、アクリル系樹脂における反応因子を明らかにする。

## 2. 3 平成 26, 27 年度

### <平成 26 年度>

前年度までの成果を踏まえ、最終目標である「超実装」コンセプト実証モデル・プロセス最終版の設計を行う。

(1)PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a)計測・制御技術(神谷、石井):エネルギー・ドーズ変調による、多段階・中空構造といった構造の加工精度を明らかにし、LIGA や EB 描画など多技術にはない三次元加工技術としての PBW の優位性を検証する。

(b)PBW 装置開発(西川、長谷川、成沢)

ビームラインへの計測系・フィードバック系の導入、および信号を陽子線描画にフィードバックするソフトウェア開発を行う。また、大気中描画プロセスを実現するための機能を現有ビームラインに組み込み、試験照射する。

(2)陽子線によるナノ空間反応性の研究(前川)

陽子線照射下での顕微分光機能(陽子線誘起反応計測システム)により、照射量およびエネルギーをパラメータとし、その反応性をモニターする。誘起反応における各パラメータの及ぼす三次元加工精度への影響を検討する。



## <平成 27 年度>

各課題最終目標の達成度を確認しつつ、「超実装」コンセプト実証モデル・プロセスの構築に取り組む。

(1)PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a)計測・制御技術（神谷、石井）：多段階・中空構造を有する三次元加工性の検証を行う。

(b)PBW 装置開発（西川、長谷川）：大気中描画プロセスにおける加工精度を決定する要因の検討実施と改善を図る。

(2)陽子線によるナノ空間反応性の研究（前川）：(1)の成果を基盤として「超実装」コンセプト実証モデル実現へのプロセスとしての適用可能性、および環境負荷の観点からのエコデザインへの適用可能性の検討を行う。

## <最終目標>

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1)三次元高アスペクト比構造（>100@JAEA、>30@SIT）を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。

(2)「超実装」を実現するための大気中プロセ

ス(分解能：～1ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。

(3)微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

## 3. 計画の進行状況

### 3. 1 陽子線誘起反応計測システムの導入

本年度は、研究設備として、陽子線誘起反応計測システムを導入した。三次元柔構造デバイス・実装を実現するための基幹技術である、陽子線による加工原理と精度や生産性の決定因子を明らかにするために、多種多様な機能を有する材料に対する陽子線の反応性を明らかにすることを狙いとする。

現有するビームラインのエンドステーションに陽子線照射時の顕微ルミネッセンス分光分析等が可能なシステムを導入した。これにより種々の材料の反応を明らかにするとともに、これらを加工結果にフィードバックし、三次元柔構造デバイス・実装のための加工時のプロセスモニタとして有用な信号、指針を得ることが可能になった。

## <集束陽子線描画装置>（現有装置）

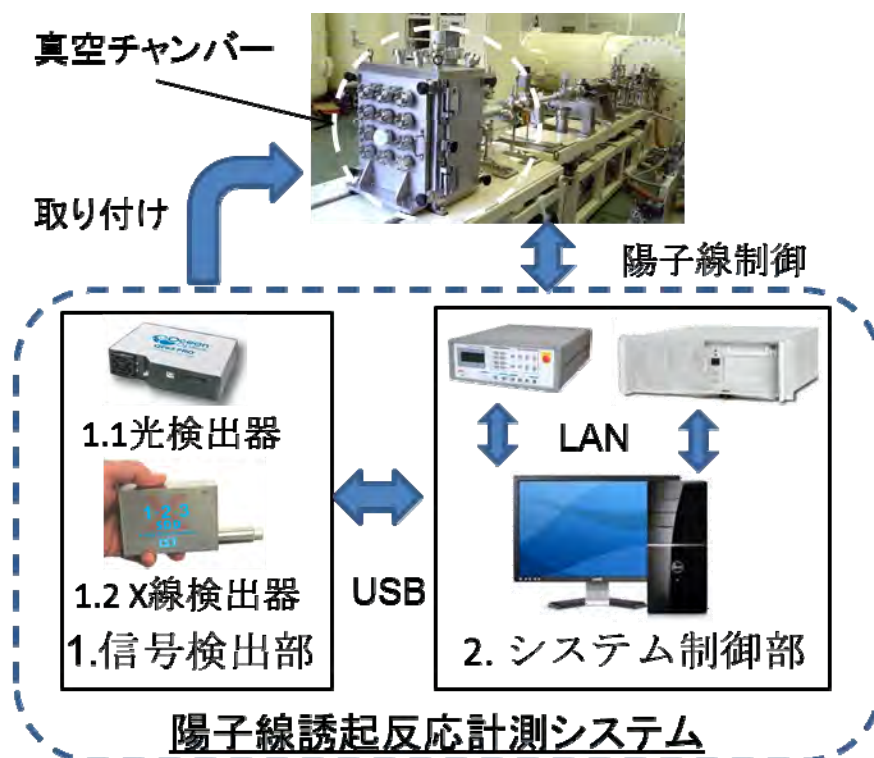


図 2. 陽子線誘起反応計測システムの構成図

導入したシステムの構成を図 2 に示す。現有の PBW 装置のチャンバーに光検出器および X 線検出器を導入し、PBW 装置のビーム走査およびブランキング機能などの陽子線制御と同期しながら、陽子線照射下での試料表面からの蛍光および特性 X 線検出が可能になる。

### 3. 2 シンチレーション型二次電子検出器の導入

現有の二次電子検出器は、AMPEKTEK 社製の AMPEKTRON MD502 においては、二次電子検出部にセラトロンと呼ばれる、セラミック製の電子増倍検出構造を有する、高真空下で動作する小型かつ高感度の電子、イオン、X 線検出器を用いている。本装置を導入してから 6 年以上が経過し、検出感度の低下などの劣化が著しいため、その交換を行った。その際、同部品は生産中止となっていたことから、特注により対応するなど、部品の入手が困難になりつつある。

また、近年、新材料への PBW に取り組む過程で、ガス放出の激しいテフロンなどのサンプルについては、セラトロンが試料からの放出ガスの吸着により、影響を受ける可能性があるため、従来型のセラトロンは不利である。

以上のことから、二次電子検出器として、より汎用性の高い、シンチレーションタイプの二次電子検出器を導入した。同検出器のメリットは、二次電子をシンチレータにより光に変換し、その後、光電子増倍管にて検出する機構を有するためにガス放出等による劣化に対する耐性が強く、汎用的な部品によりメンテナンスが容易であるなどのメリットがある。

図 3 に、今回導入したシンチレータ型二次電子検出器の構成、および導入したチャンバー内の二次電子検出器の設置の様子を示す。サイズが大型化するなどのデメリットもあるが、特に操作性での問題は生じていない。また、シンチレータ型検出器を用いることにより、より精細な二次電子画像が得られている。これにより、ビーム集束時の二次電子検出機

能の向上が図られ、PBW のパターンニングの高精細化が期待できる。

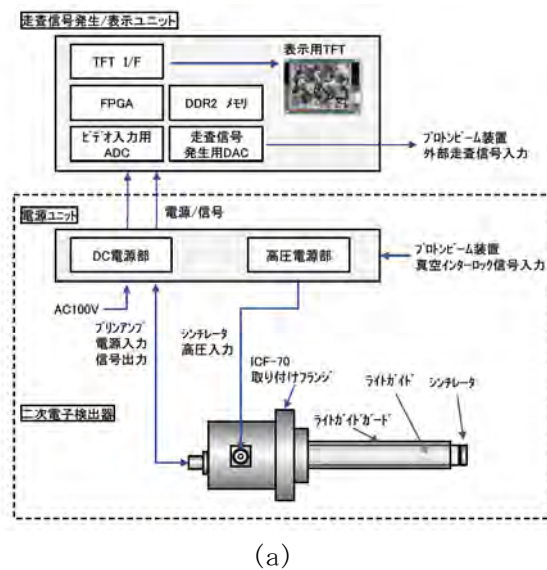


図 3. (a)シンチレータ型二次電子検出器の構成および(b)チャンバー内の二次電子検出器の様子(左に旧二次電子検出器、右にシンチレータ型二次電子検出器)

### 3. 3 ビーム安定化のための加速器改造

イオンビームを走査した際の二次電子像の観察時にビームの振幅 200nm 程度、十数 Hz の振動が生じる現象が観察された。これは、PBW 時におけるビーム軌道のノイズになるため、パターン分解能に影響を与えることから、これを除去する必要がある。

これまでの検討から、描画時のノイズは加速器内にて 1MV まで昇圧されたイオン源に給電するための発電機の駆動シャフトの揺らぎに起因する。従来型は、加速器の 2m 程度のアクリル製シャフトを駆動するために、たわみ

を生じて、ターミナル電圧の変動をもたらしていると考えられる。

また、長尺のシャフトは支持部を要し、摩擦による損傷などの故障の原因となってきた。そこで、図4に示すように、シャフト駆動のためのモータ取り付け部をイオン源近傍に移動し、この距離を1m程度に短尺化し、シャフトの摩擦の原因となるシャフトの支持部を無くすことにより、加速器としての信頼性を高めることができた。



図4. 改善された加速器シャフトの配置変更と短尺化の様子

### 3. 4 超深度、高アスペクト比構造形成

従来より、我々が誘電泳動デバイス用に作製し、応用してきたピラー構造などの高アスペクト比構造においては、その高さは約 $30\mu\text{m}$ にとどまっております。集束プロトンビーム描画の長深度加工を十分に活かせていない。高アスペクト比ピラー作製の原因として、高アスペクト比化および、ピラー間隔を狭くしていくと表面張力によるパターン同士の付着や倒壊が挙げられる。図5にパターンが現像やリンスした後に液体が乾燥していく過程のイメージ図を示す。パターン周囲に比べて毛細管力により液体がパターン間に多く残る状態である。このような状態が形成されると液体/空気の圧力差にともなう力(毛細管力)が作用し、空気側からパターンが押されるようになる。パターン強度がこの毛細管力に耐えられな

ければ、パターンは倒れることになる。この毛細管力 $P$ は、

$$P = P_R - P_A = \frac{2\gamma\cos\theta}{D} \quad (1)$$

ここで、 $P_R$ と $P_A$ は各々リンス液内および空気の圧力、 $\gamma$ はリンス液の表面張力、 $D$ はラインパターン間隔、 $\theta$ はパターン部でのリンス液の接触角である。この毛細管力 $P$ はパターンの曲げのモーメントを生じさせる。そこでかかるストレスは幅 $W$ 、高さ $H$ のパターンの間に液体が残った場合を考慮すると

$$\sigma_{\max} = \frac{2\gamma\cos\theta}{D} \left(\frac{H}{W}\right)^2 \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_{\max}$ は最大ストレスである。

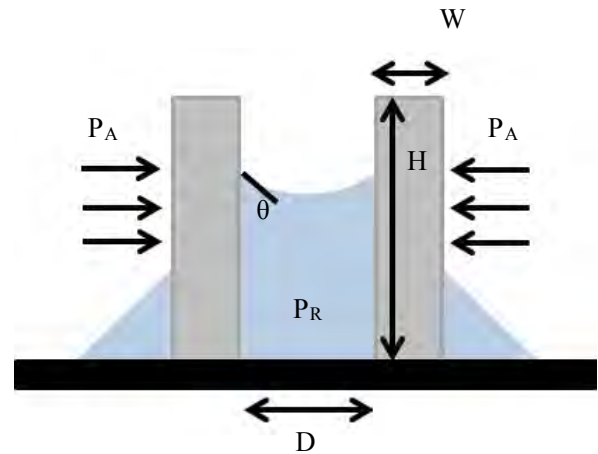


図5. ピラー間に加わる毛細管力 ( $P$ : 毛細管力、 $P_R$ : リンス液内圧力、 $P_A$ : 空気の圧力、 $\gamma$ : リンス液の表面張力、 $D$ : ラインパターン間隔、 $\theta$ : 接触角、 $H$ : 高さ、 $W$ : 幅)

したがって、この $\sigma_{\max}$ が倒壊ストレス $\sigma_{\text{CRIT}}$ を超えた時にピラー構造は倒壊する。これよりパターン倒れをなくすためには、

- (1) ライン間隔 $D$ を広げる、
- (2) アスペクト比( $H/W$ )を小さくする、
- (3) リンス液の表面張力を小さくする、
- (4) 微細パターンの機械的強度を強くする、
- および(5) 基板との密着性を上げること、

などが挙げられる。

本報告では、(4)の手法による高アスペクト比ピラー作製を目指した。図6に集束プロトンビームによる高アスペクト比ピラー作製手順を示す。高アスペクト比ピラーの作製には、ネガ型の感光性樹脂SU-8 3025 (MicroChem社製)を使用した。Cr電極パターンを形成したガラス基板にスピコート法にてSU-8を成膜し、高崎量子応用研究所イオン照射施設のPBW装置にて照射(ビームエネルギー3.0MeV、ビームサイズ1.0 $\mu\text{m}$ 、試料電流10pA、照射量100nC/mm<sup>2</sup>)を行った。

その後、露光後に熱処理(Post exposure bake: PEB)を95 $^{\circ}\text{C}$ 、3min.行い、専用現像液(MicroChem社製SU-8 Developer)に浸漬し、2-propanolでリンスし、ピラーパターンを走査型電子顕微鏡により観察を行った。

PEBとは、化学増幅作用を有する光酸発生剤を含むレジストに有効な熱処理であり、照射量が不足している部分の架橋を促進させる効果や、架橋を促進させることでレジストの機械的強度を上げる効果のある手法である。本報告では、95 $^{\circ}\text{C}$ 、3minのPEB処理によりSU-8

度( $\sim 100\mu\text{m}$ )、高アスペクト比( $>30$ )構造形成を行った。次にMeVクラスの長深度加工を活かし、高さ100 $\mu\text{m}$ 級のピラーを作製した。

間隔を変化させて、作製したピラーアレイのSEM像を図7に示す。図7(a)~(d)より、ピラー底面部に行くにつれパターンが太くなるテーパ形状の構造が観察された。また図7(e),(f)より、ピラー間隔を狭めていくと、ピラー底面部で径の増加により、ピラー同士が付着する様子が観察された。

図8に高さ100 $\mu\text{m}$ のピラーを例に、侵入深さに対するピラー径の変化をまとめたグラフを示す。ピラー頭頂部ではピラー径3.0 $\mu\text{m}$ だが、底面部では14.7 $\mu\text{m}$ となり5倍程度ピラー径が大きくなった。図9にSRIMシミュレーションにより得られた、3.0MeVの陽子のSU-8に対する電子阻止能の深さ方向分布を示す。これより、プロトンの侵入深さ増加に伴い、電子阻止能が増加し、ピラー径が増大したと考えられる。

以上のように、PEBによりパターンの機械的強度を上げることは有効であるが、10 $\mu\text{m}$ 未満のスペースになると、表面張力による力が優

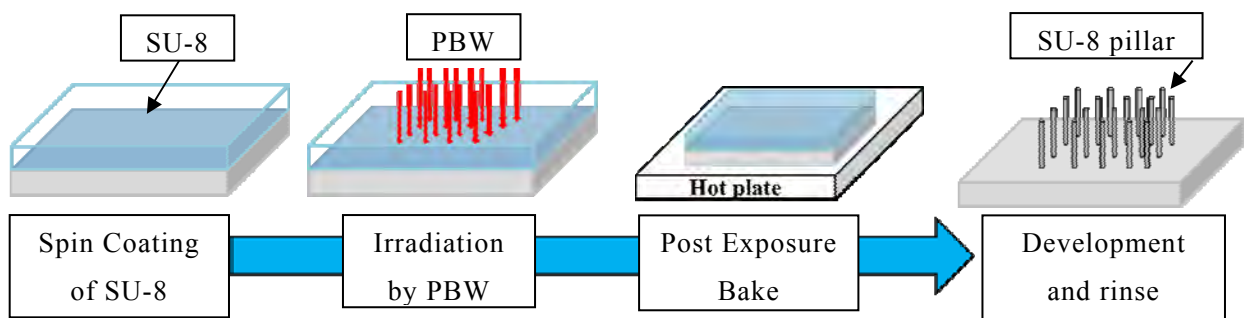
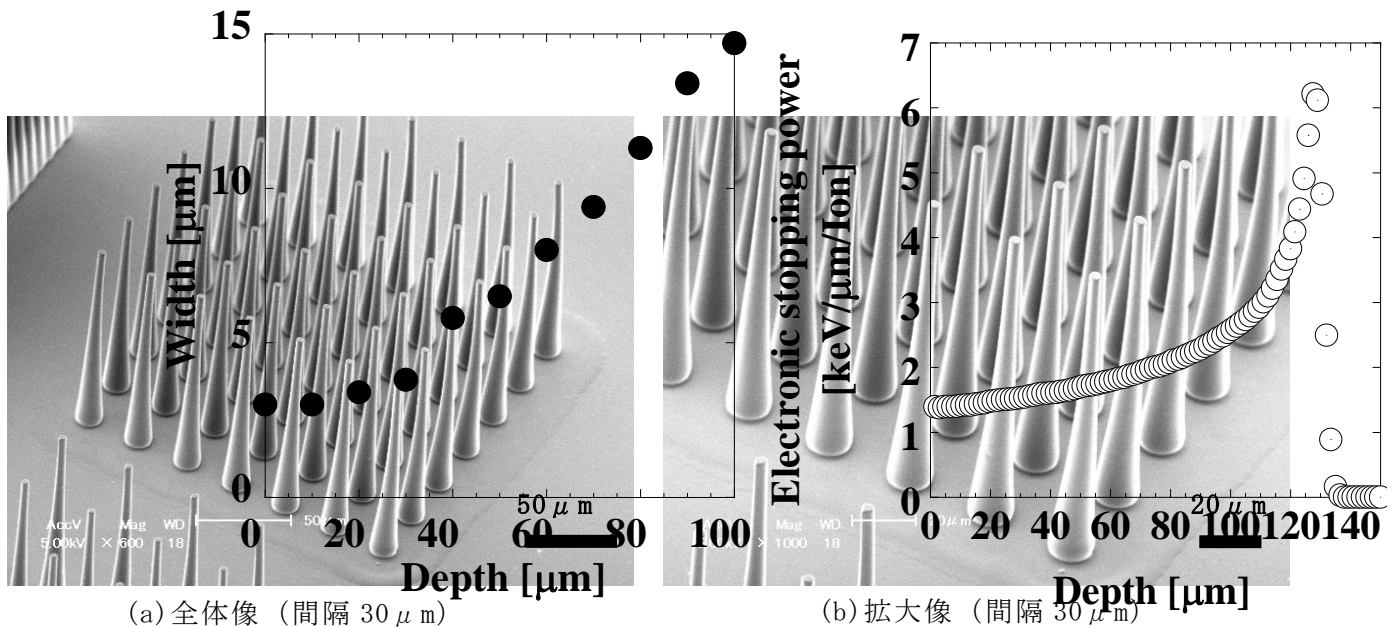


図 6. 高アスペクト比ピラーアレイ作製手順

のレジスト強度の向上を試みる。

原子力機構にて運転中のPBW装置は3MVの加速電圧を有するシングルエンド型加速器に接続され、サブミクロン集束にて、十数pAオーダーの高いビーム電流値にて描画可能である。この特性を活かして、超高アスペクト・超深

勢になるため、前掲(3)のリンス液の表面張力を無くす手法として、超臨界状態を利用した超臨界洗浄、乾燥手法が有用である。

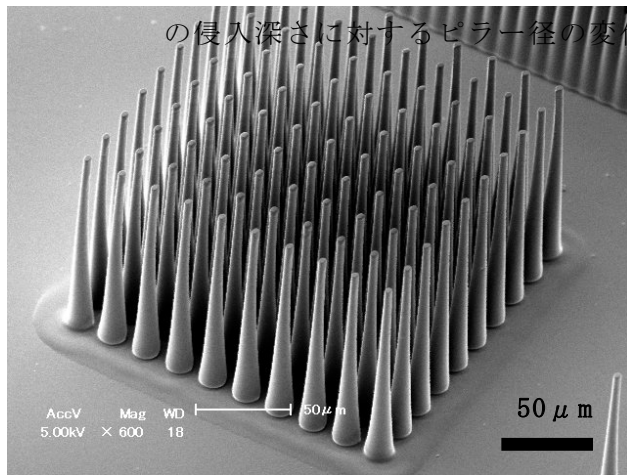


(a) 全体像 (間隔 30 μm)

(b) 拡大像 (間隔 30 μm)

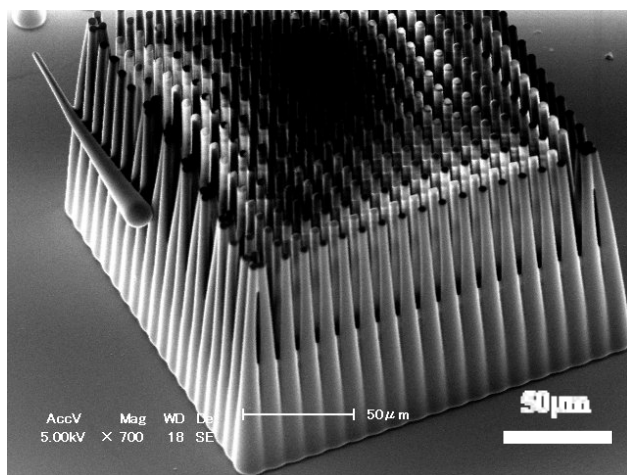
図 8. SU-8 樹脂に入射した 3.0MeV プロトンの侵入深さに対するピラー径の変化

図 9. SU-8 樹脂に入射した 3.0MeV プロトンの SED シミュレーションによる電子阻止能の深さ方向分布



(c) 全体像 (間隔 20 μm)

(d) 拡大像 (間隔 20 μm)



(e) 全体像 (間隔 10 μm)

(f) 拡大像 (10 μm)

図 7. SU-8 ピラーの SEM 像 (Beam energy: 3.0MeV, fluence: 100nC/mm<sup>2</sup>, PEB: 95°C, 3min., pillar height: 101 μm)

#### 4. 今後の計画及び学会, 論文等投稿・発表状

況

#### 4. 1 今後の研究計画

本年度 H25 年度末の陽子線誘起反応計測システムの導入により本プロジェクトの設備導入計画は完了した。同装置による、PB 照射下でのレジストの反応性のその場観測を行うことが可能になる。これにより、PBW によるモノづくり技術の基盤がその場計測により裏打ちされることになる。PMMA や SU-8 等の典型的なレジスト材料の基礎的データの蓄積を開始する。

誘電泳動デバイス用の高アスペクト比構造の形成においては、適切な熱処理を行うことによって、 $100\ \mu\text{m}$  級のピラー構造の作製が可能であることを示すことができた。間隙の小さなピラー構造の形成においては、リンス液の乾燥時に強い表面張力が働くために、 $10\ \mu\text{m}$  以下の間隔では限界がある。

現在、H24 年度に導入した三次元柔構造作製システムにおける、超臨界洗浄・乾燥装置を用いて、狭ギャップピラー配列体の形成に取り組み、その有用性を確認している。本研究の成果を活かして、テーマ 2 に関連して、誘電泳動デバイスの高機能化を目指した研究に取り組んでいる。

#### 4. 2 論文投稿・発表状況

時田寛也，内田諭，鮎瀬銀也，西川宏之、ピラー構造誘電泳動デバイスの菌捕集分布における流量及びピラー高さの影響、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-E15-8 (2014/3/19)

## (テーマ 2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用

電気工学科	西川 宏之
応用化学科	大石 知司
材料工学科	松村 一成
応用化学科	大石 知司
電子工学科	小池 義和
応用化学科	吉見 靖男
電子工学科	山口 正樹
電気工学科	長谷川 忠大
早稲田大学	大木 義路
首都大学東京	内田 諭
ナノプレーティング研究会	渡辺 徹
エコデザイン推進機構	林 秀臣

### 1. 目的

光・電子・物理・化学反応など多様な形態を有する情報を入出力可能な機能を実現する材料・デバイスの開発は、省エネルギー家電・機器や安全安心を守る各種のヘルスケア・センサーデバイスの実現において不可欠である。さらに、これらのヘルスケア・センサーデバイスの究極の形態の一つは、ウェアラブルあるいはインプラントブルなデバイスである。本テーマにおいては、独自の高エネルギーの集束陽子線描画技術(Proton Beam Writing, PBW)を三次元柔構造を含むものづくりに適用する。

本研究の目的は、この PBW 技術を駆使して多様な機能を有する三次元柔構造を作り出し、高機能フレキシブルデバイスを創出する。同時に多様な機能を材料レベルで統合化する、「超実装」実現への取り組みを推進し、概念実証モデルの構築とその実現を支援する PBW

プロセスの研究を行う。

光・電子・生体親和性機能に優れた多様な機能性を有する材料群を探索し、PBW 技術を駆使した三次元柔構造作製プロセスを開発する。機能を発現するデバイス機能を検証する。さらに「超実装」工学の先導的研究においては、従来型の機能部品・部材の組み合わせによらない、材料レベルの統合を狙いとする。

### 2. 研究計画

#### 2. 1 研究課題

以下の 3 課題について取り組む。

#### (1)機能発現する PBW 用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

従来技術で加工不可能な汎用的かつ産業的に有用な材料系(金属、半導体、絶縁体)を見出すことを目的として、PB 照射試験を行う。顕微分光(PL、ラマン、FT-IR)等の機器

分析による反応性の評価を行う。

## (2) 三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

「三次元柔構造作製システム」を整備し(H24年度予算)、以下に取り組む。上記(1)の有用な材料群への微細な三次元柔構造作製を目的として、PBW による直接描画によるフレキシブルな試作技術の確立を行う。PBW で作製した母型により金型に転写するための電鋳技術を利用し、インプリントリソグラフィによる簡便・安価な作製プロセスに適用する。さらに材料・プロセス・機能をデバイスに具現化することを目的として、三次元柔構造デバイスを試作する。

## (3) 超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

ウェアラブル、インプラントを視野に入れた樹脂基板、ファイバ等をベースとする超実装の概念実証モデル・プロセスを提案する。また概念実証モデルの実現を支援するプロセスを、基板も含めた一括加工が可能なPBW 技術を提案する。これにより、部品レベルのアセンブルではなく、材料レベルの機能統合を実現することにより、「超実装」工学を推進する。エコデザインの視点から超実装の環境調和性の評価を行う。

### 3. 計画の進行状況

以下では、PBW を用いて作製した部材を利用したデバイスへの応用として、フレキシブル誘電泳動デバイスの作製と応用、フレキシブル光デバイス作製の二つの研究について報告する。

#### 3.1 高アスペクト比ピラーの誘電泳動効果とフレキシブル誘電泳動デバイスへの応用

##### 3.1.1 研究背景

現在食品製造業の衛生管理において危害分析及び重要管理点(HACCP: Hazard

Analysis-Critical Control Point)方式の導入が進んでいる。しかし、導入にかかる問題として特にコスト面での負担が大きいため、多くの企業が導入に踏みとどまっている。また、細菌が検出された場合、菌を判定するまで時間を有するといった課題がある[1]。

上記の課題に対して高速性と簡易性を兼ね備えた手法である誘電泳動[2](DEP: dielectrophoresis)が注目されている。誘電泳動とは不均一電界中の誘電体微粒子において、粒子左右に形成される電界強度の差に応じて、誘起双極子が及ぼす力の差が発生し、誘電体微粒子が移動する現象である。

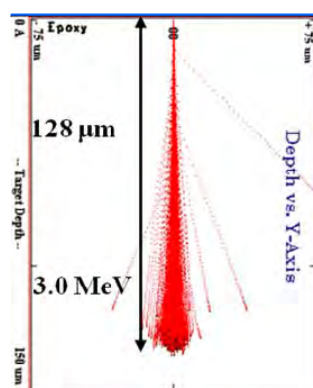


図 1. SU-8 中のプロトン(3.0MeV)の飛跡

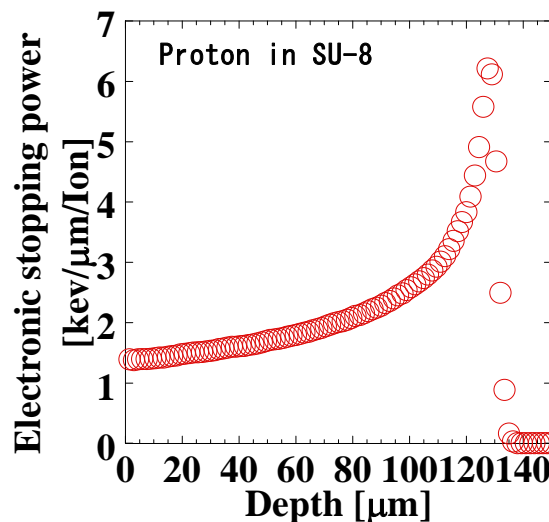


図 2. SU-8 に対するプロトン(3.0MeV)の侵入深さに対する電子阻止能の変化

我々の研究グループでは、集束プロトンビーム描画[3](PBW: Proton Beam Writing)による3次元構造の導入に着目し、誘電泳動デバ



イスの電極間にピラー配列を作製することで、高さ方向にも捕集場が拡張された3次元誘電泳動デバイスを報告してきた[4, 5]。しかしながら、ピラー間隔の狭小化やピラーの高アスペクト比化により倒壊してしまうといった課題があり、PBWの長深度加工(図1, 2参照)を十分に活かせていない。

本研究の目的は、ピラーの高アスペクト比化の検討および作製した高アスペクト比ピラーが微粒子捕集に与える影響を調査することである。また、低コストデバイスが必要とされていることから、従来ガラス基板上に作製した3次元誘電泳動デバイスを柔軟性、透明性に優れたPETフィルム上に作製し、フレキシブルで高効率、低コストの誘電泳動デバイスを作製する。

### 3. 1. 2 実験方法

#### (1) 高アスペクト比ピラー作製

高アスペクト比ピラーの作製には、ネガ型の感光性樹脂 SU-8 3025(MicroChem 社製)を使用した。Cr 電極パターンを形成したガラス基板にスピコート法にてSU-8を成膜し、高崎量子応用研究所イオン照射施設のPBW装置にて照射(ビームエネルギー3.0 MeV、ビームサイズ 1.0 $\mu$ m、試料電流 10 pA、照射量 100nC/mm<sup>2</sup>)を行った。その後、化学増幅作用を有する光酸発生剤を含むレジストに有効な露光後の熱処理であるPEBを95 $^{\circ}$ C, 3min. 行い、専用現像液(MicroChem 社製 SU-8 Developer)に浸漬し、2-propanolでリンスし、ピラーパターンを走査型電子顕微鏡(SEM, 島津製作所製 Shimadzu SSX-550)により観察を行った。

超臨界乾燥によるピラー作製手順では、上記と同様に成膜、照射および現像し、IPAによるリンス後の工程(チャンバー内温度:40 $^{\circ}$ C, 圧力 12MPa)にて超臨界洗浄・乾燥装置(レグザム社製 SCDR4)を用いた。

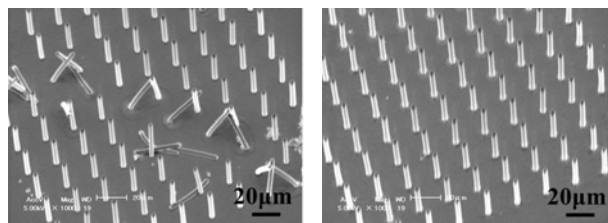
#### (2) 誘電泳動実験

2.1 節にて作製したピラー付きデバイスを

セルホルダーにセットし評価した。対象となる微粒子には大腸菌(E. coli; Escherichia coli K1 ATCC 11775)を用い、SYTO9 (Molecular Probes 社製)にてシアニン核酸染色後、D-mannitol 溶液に混和、遠心分離して作製した懸濁液をポンプでセルホルダーに送液しつつ、電極に交流電圧を印加し、蛍光顕微鏡により大腸菌の濃縮効果を観察した。

#### (3) フレキシブル誘電泳動デバイス作製

フレキシブル誘電泳動デバイス誘電泳動デバイスの電極には、誘電泳動効果を外部から観察可能にするため、透明導電膜である酸化インジウムスズ(ITO: Indium Tin Oxide)を用いた。ポジ型観光性樹脂の OFPR-5000LB (東京応化工業(株)製)をスピコート法にて塗布した後、ITO付きPETフィルムに電極ギャップおよびアライメントマークのパターンを含むマスクを介しUV露光し(照射量:12.5 mJ/cm<sup>2</sup>)、現像した。その後、ITOエッチング液(関東化学(株)製)によりPETフィルム上のITO電極を形成した。



(a) PEBなし

(b) PEB:95 $^{\circ}$ C, 3min.

図3. PEBの有無によるピラー配列のSEM像

### 3. 1. 3 実験結果および考察

#### (1) 高アスペクト比ピラー作製結果

2.1 節の手順にて作製したSU-8ピラーのSEM像を図3に示す。まず、PEBの効果を検証するため、PEBの有無によるピラー作製結果を比較した。図3(a)より、PEBなしの場合ではピラー同士の付着や倒壊が見られるが、PEBを施した図3(b)では、倒壊なくピラー配列が作製できた。

また、図 4 に示すように PEB を施すことで SU-8 の架橋反応が促進し、実測値がピラー設計値より大きくなる。したがって、PEB による加工分解能の低下に留意する必要がある。

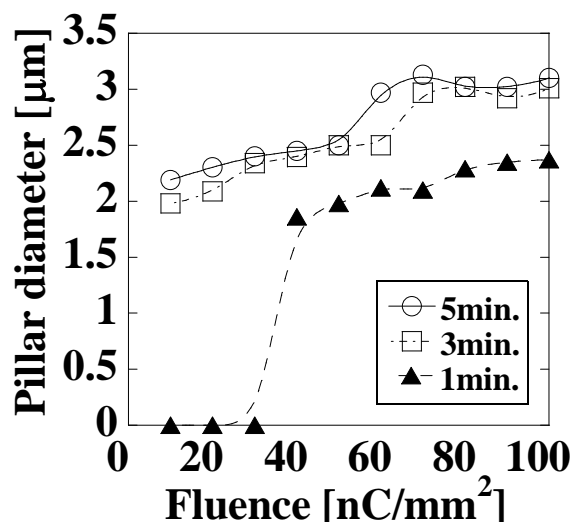
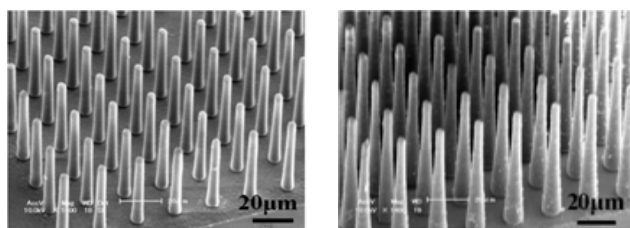


図 4. PEB が設計値  $2 \mu\text{m}$  のピラーの実寸に与える影響



(a) height:  $45 \mu\text{m}$  (b) height:  $70 \mu\text{m}$

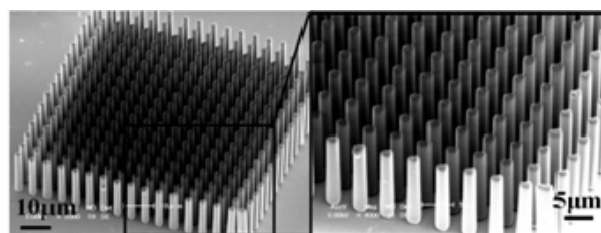
図 5. SU-8 ピラーの SEM 像 (Beam energy:  $3.0\text{MeV}$ , fluence:  $100\text{nC/mm}^2$ , PEB:  $95^\circ\text{C}$ , 3min., pillar diameter:  $3.0 \mu\text{m}$ , pillar pitch:  $20 \mu\text{m}$ )

図 5 に PEB を施し作製した高アスペクト比ピラーの SEM 像を示す。図 3(b) の高さ  $15 \mu\text{m}$  のピラーでは、垂直なピラー配列が得られたが、図 5(a) および (b) の高さ  $45 \mu\text{m}$ ,  $70 \mu\text{m}$  のピラーにおいては、ピラー底面に行くにつれパターンが太くなるテーパ状の構造が観察された。これは図 2 に示したようにプロトンの SU-8 への侵入深さの増加に伴い、電子阻止能が増加するためだと考えられる。

しかしながら、PEB を施した場合でも、 $5 \mu\text{m}$  程度までピラー間隔を狭めてゆくと、リンス

液の乾燥時に生じる表面張力によりピラーが倒壊した。そこで、IPA によるリンス後の工程において、表面張力の作用しない超臨界状態の  $\text{CO}_2$  で置換後、乾燥する工程を導入した。

その結果、図 6 に示すように狭間隔ピラーを倒壊なく作製できた。また、図 5 に示したパターン解像度の低下もなく、ピラー作製が可能である。また、超臨界乾燥によるリンスの後に、PEB と同様の熱処理 ( $95^\circ\text{C}$ , 3min.) により、解像度の低下がなく、ピラーに強度を持たせることが可能である。



(a) 全体像 (b) 拡大図

図 6. 超臨界乾燥により作製した狭間隔ピラーの SEM 像 (Beam energy:  $3.0\text{MeV}$ , fluence:  $150\text{nC/mm}^2$ , pillar height:  $15 \mu\text{m}$ , pillar diameter:  $2.0 \mu\text{m}$ , pillar pitch:  $5 \mu\text{m}$ , pressure in chamber:  $12\text{MPa}$ , temperature:  $40^\circ\text{C}$ ).

## (2) 誘電泳動実験結果

図 3(b), 図 5(a) および (b) に示したピラー高さの異なる誘電泳動デバイスを用い大腸菌の濃縮性能を評価した。図 7 に高さ  $15 \mu\text{m}$ ,  $45 \mu\text{m}$ , および  $70 \mu\text{m}$  のピラーを有する誘電泳動デバイスに電圧印加後 15 分後の蛍光顕微鏡像を示す。

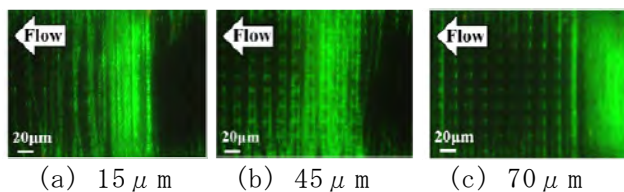


図 7. 電極間に捕集された大腸菌からの蛍光顕微鏡像の時間依存性 ( $V_{pp}$ : 60V,  $f$ : 50kHz, flow rate: 20ml/h, pillar diameter:  $3.0\ \mu\text{m}$ , pillar pitch:  $20\ \mu\text{m}$ , concentration of *E. coli* in D-Mannitol solution:  $4 \times 10^6$  CFU/ml.)

図 7(a)および(b)では、ピラー上流（図中右端）から中流にかけて大腸菌が捕集された。図 7(c)では下流側に大腸菌が供給されず、ピラー最前列から前方にて大腸菌が捕集された。これより、ピラー配列の役割として電界勾配を誘起するだけでなく、流れを変調させる効果があると考えられる。実際、流体シミュレーションによりピラー周囲の領域で 3 分の 1 程度に流速の低下が生じることを確認した。

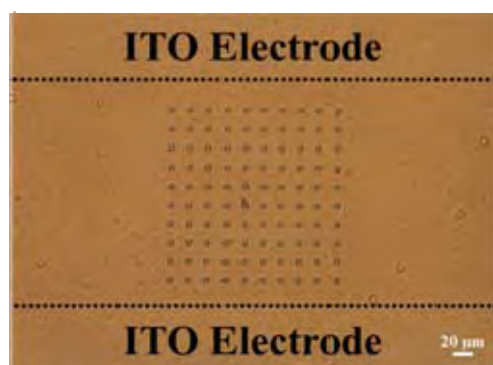


図 8. ITO 電極間に作製した SU-8 ピラーの光学顕微鏡像

### (3) フレキシブルデバイス化

図 8 に前節の手順にて作製したフレキシブル誘電泳動デバイスの ITO 電極間への SU-8 ピラー作製結果を示す。本基板を用いた予備的実験により、従来ガラス基板に作製したデバイスと同様に、誘電泳動デバイスとしての基本的な機能を示すことを確認した。

## 3. 1. 4 結論

誘電泳動デバイスの高機能化に向け、PEB および超臨界乾燥の工程による高アスペクト比ピラーを作製した。両工程ともに高アスペクト比ピラー作製に非常に有用な手法であるが、PEB の工程では設計値よりパターンが大きくなることに留意する必要がある。

高アスペクト比ピラーを有する誘電泳動デバイスの大腸菌濃縮実験では、ピラーの高さが大腸菌捕集に影響すると考えられるので、効果的な捕集のためにピラーの配列や流体の影響を検討してゆく。

デバイスの低コスト化、柔構造化に向け、PET フィルム上にデバイスを作製し、基本的な機能を確認した。今後は基板の柔軟性を活かした検査手法を検討する。

## 3. 1 節の参考文献

- [1] 厚生労働省 食品の高度衛生管理に関する実態調査について
- [2] H. A. Pohl, Dielectrophoresis, Cambridge University Press (Cambridge, 1987)
- [3] F. Watt et al., Materials Today, 30, (2007) pp.20-29.
- [4] H. Nishikawa, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Vol.128, No.7, (2008) pp.461-466
- [5] Y. Furuta, et al., Microelectronic Engineering, Vol.86, (2009) pp.1396-1400.

## 3. 2 フレキシブル基板上のマイクロレンズアレイの形成

### 3. 2. 1 研究背景

近年のフレキシブルエレクトロニクスに代表されるように、フィルムやシートといったフレキシブル基板へ光学素子の高密度実装が注目されている。有機 EL ディスプレイは従来ガラス基板上に薄膜トランジスタおよび発光素子を積層していたが、フィルム上へ素子を実装することで薄く、軽く、曲げられるディスプレイが実現できる[1]。また液晶ディスプレイ用フィルムも年々生産を拡大し、バックライトの拡散板としてマイクロレンズアレイが実装されたマイクロレンズフィルムの実装が報告されている[2]。

このように、フレキシブル基板上へ光学素子を形成することで幅広い応用展開が期待されている。しかし、今日報告されているマイクロレンズはグレースケールマスクによる UV 露光や熱リフローによる形成方法が一般的であり[3]、多段階のプロセスであることやコスト面において課題が残っている。

この課題に対して、我々は集束陽子線描画 (Proton Beam Writing: 以下 PBW) による三次元加工性能を活かし、ポリジメチルシロキサン製のマイクロレンズアレイをフレキシブル基板である PET フィルム上へ作製することを目的とする。

PBW とは微細加工のためのマスクレスリソグラフィ技術の一種である。荷電粒子であるプロトンを加速して用いるため、直接描画で自由度の高い加工が可能な点や MeV オーダーの高エネルギーに加速することで 100  $\mu\text{m}$  レベルの長深度加工が可能な点や高い反応性を利用した材料への適用が可能な点において、3次元加工やプロトタイピングに有用な技術である[4]。

本研究では、加工対象としてシロキサン結合 (Si-O-Si) を主骨格として形成される有機シロキサン系材料の PDMS (Poly dimethyl siloxane) を使用した。PDMS はシリコーン樹脂の一種で透明性・柔軟性・生体適合性に優

れた特徴があることから、マイクロ流体デバイスの材料として汎用されている。また先行研究では、PBW によりネガ型レジストとしての挙動を示すこと[5]を利用し、シリカガラス基板上へのマイクロレンズ形成に応用した報告[6]がある。

### 3. 2. 2 実験方法

PET フィルム、PET フィルムに導電性を兼ね備えた ITO 付き PET フィルムに PDMS (Dow Corning 社製 Sylgard184) を滴下し、スピコート法により 13  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した。その後、本学の先端工学研究機構フレキシブル実装工学研究センター内の静電加速器 (神戸製鋼製 MB-S100) によりビームエネルギー 1.0 MeV、ビームサイズ 1.3  $\mu\text{m}$ 、試料電流 4 pA の条件でプロトンビーム照射を行った。照射後は THF (Tetra Hydro Furan) : CH<sub>2</sub>CN = 8:2 の現像液を用いてパターンを形成した。

露光、現像後の観察、評価として光学顕微鏡 (Nikon: ECLIPSE LV 100D)、走査型電子顕微鏡 ((株) 島津製作所製 Shimadzu SSX-550)、共焦点レーザー顕微鏡 (OLYMPUS: LEXT OLS4000) を用いた。

### 3. 2. 3 実験結果および考察

#### (1) PDMS への PB 照射反応性

両基板上に PDMS 薄膜を形成し、10  $\mu\text{m}$  角パターンを照射することで陽子線 (PB) 照射に対する反応性を調査した。照射量を 1 ~ 100 nC/mm<sup>2</sup> まで変化させた際の両基板上における PDMS の反応を図 9 に示す。ITO 付き PET フィルム上での PDMS は照射量 5 nC/mm<sup>2</sup> からパターンが形成され、照射量に対して残膜高さが連続的に増加していることがわかる。照射量 1 ~ 42 nC/mm<sup>2</sup> まで変化させたときの ITO 付き PET フィルム上における観察結果を図 10 に示す。一方、PET フィルム上ではパターン形成が確認されなかった。

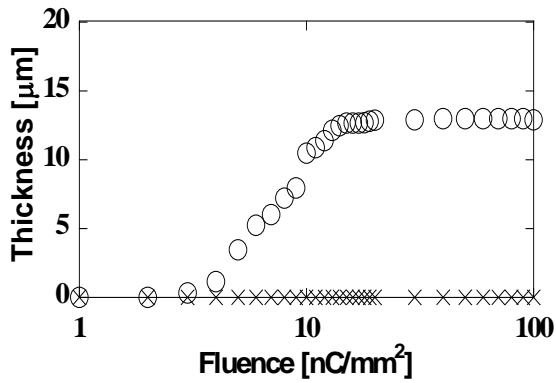
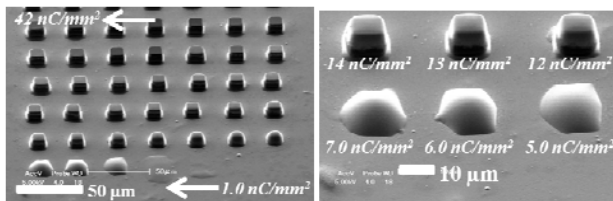


図 9. PET フィルム、ITO 付き PET フィルム上における PB 照射量依存性



(a) 全体 (SEM 像) (b) 拡大 (SEM 像)

図 10. 照射量 1~42nC/mm<sup>2</sup>における ITO 付き PET フィルム上での PB 照射反応性

PET フィルムと ITO 付き PET フィルム上で PB 照射の感度差が生じた原因として、PB 照射した際の基板の帯電が考えられる。SRIM シミュレーション 7) からプロトンは PDMS 膜中を 15  $\mu\text{m}$  の深さまで侵入するため、13  $\mu\text{m}$  の PDMS 膜を通過して基板表層で停止する。ITO 付き PET フィルムに比べて導電率の低い PET フィルムは帯電しやすいため、基板表層と PB が通過した PDMS 膜にも同種の電荷が蓄えられたとすれば、反発力が作用し、形成パターンが剥離した可能性が考えられる。

## (2) PDMS 製マイクロレンズの形成

ITO 付き PET フィルム上において、PDMS は PB 照射量に対して現像後の残膜高さが緩やかに変化する、いわゆるアナログレジストの現像特性を示した。この特性を活かして、図 11 のように円を重ねて描画し、外側から中心

に向かって照射量を増加させることで曲面構造を設計した。マイクロレンズアレイの形成結果を図 12 に示す。

図 12 より、200  $\mu\text{m}^2$  領域に素子数 16 個の直径 40  $\mu\text{m}$ 、高さ 13  $\mu\text{m}$  の表面が滑らかな曲面構造を形成することができた。

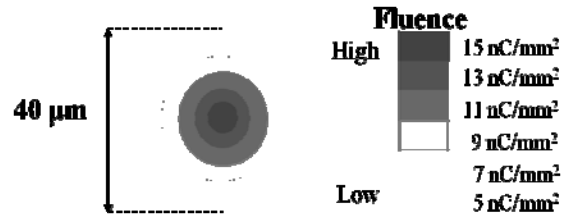
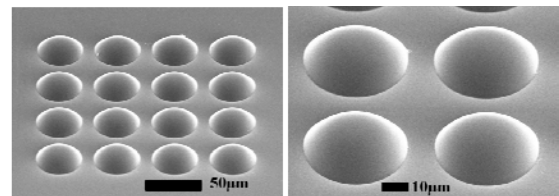
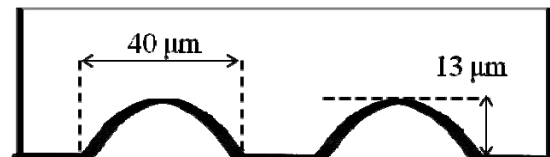


図 11. 照射量変調による曲面構造形成の描画方法



(a) 全体 (SEM 像) (b) 拡大 (SEM 像)



(c) 曲面状態のプロファイル

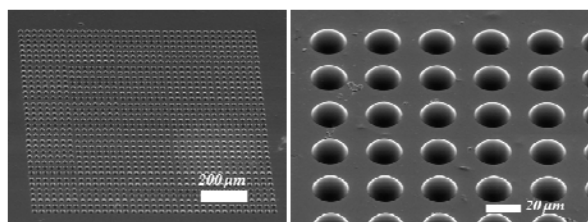
図 12. ITO 付き PET フィルム上に形成した PDMS 製マイクロレンズアレイ

## (3) 集束陽子によるマイクロレンズアレイの生産性

PDMS 製マイクロレンズアレイを 1  $\text{mm}^2$  領域に作製し、集束陽子線による生産性を検証する。ビームエネルギー 1.0 MeV、ビームサイズ 1.3  $\mu\text{m}$ 、試料電流 4 pA の条件下で、直径 20  $\mu\text{m}$ 、高さ 5  $\mu\text{m}$ 、素子数 1225 個のマイクロレンズアレイを 1  $\text{mm}^2$  領域に作製した。その描画時間は、以下の式で表すことができる。

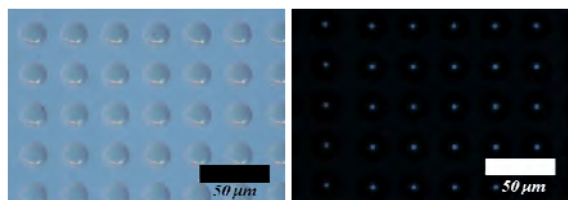
D は照射量、S は描画面積、I は試料電流である。これより 1225 個のマイクロレンズアレイ

イに、計算上 10 分を要するが、実測値では、照射パターン間のブランキング時間やデータ転送等の影響を受け、15 分 42 秒を要した。図 13 に試作したマイクロレンズアレイの作製結果を示す。



(a) 全体 (SEM 像)      (b) 拡大 (SEM 像)

図 13. 1mm<sup>2</sup>領域に作製した素子数 1225 個の PDMS 製マイクロレンズアレイの SEM 像



(a) 透過像      (b) フォーカス時

図 14. 光学顕微鏡の透過光による集光評価



図 15. PDMS 製マイクロレンズアレイによりイメージされた”PBW”

#### (4) 形成したマイクロレンズアレイの評価

(3) 節で形成した ITO 付き PET フィルム上の曲面構造がマイクロレンズとして機能するかを検証するために、光学顕微鏡の透過光(ハロゲンランプ光源)による集光スポットの観察をした。図 14(a)にフォーカス前、(b)にフォーカス後の観察結果を示す。

光学顕微鏡の微動ハンドルでフォーカスを曲面中心に合わせることで、レンズにより集光されたスポット光を観察することができた。また、”PBW”の文字を形取るスリット(縦 6 mm × 横 4 mm)を光学顕微鏡の透過光からマイクロレンズを介して観察した。図 15 に示すようにスリットからの透過光はマイクロレンズにより結像し、縮小されたイメージ像が得られた。以上より形成した曲面構造がレンズ機能を有することを確認した。

### 3. 2. 4 結論

PDMS の PB 照射における PET フィルム、ITO 付き PET フィルムにおける反応性を検証した。導電性を兼ね備えた ITO 付き PET フィルム上において PDMS のパターン形成の実効的な感度が向上することを見出した。ITO 付き PET フィルム上の PDMS のアナログ的な現像特性を活かして、曲面構造を形成した。

集束陽子線によるマイクロレンズアレイの生産性を検証するために、1 mm<sup>2</sup>領域に 1225 個作製し、15 分程度と合理的な時間内に作製できた。また、形成した曲面構造のレンズ機能を集光効果およびイメージの投影実験により評価した。

### 3. 2 節の参考文献

- [1] H. Y. Lin et al., Optics Express 16 15 1104-11051 (2008)
- [2] C. Y. Wu et al., Optics Express 16 24 19978-19985 (2008)
- [3] X. H. Zhang et al, J. Sol-Gel Sci Technol 60 71-80 (2011)
- [4] F. Watt, Mark B. H. Breese, A. A. Bettiol, and J. A. van Kan, “Proton beam writing”, Materials Today 10, 20-29 (2007)
- [5] R. Tsuchiya et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 36, 325-328 (2011)
- [6] K. Saito, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 306 284-287 (2013)

7) J. F. Ziegler et al., The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York (1985)

#### 4. 今後の計画及び学会,論文等投稿・発表状況

##### 4. 1 今後の計画

簡便かつ簡易な計測を目指したPETフィルム上の誘電泳動デバイスのPBWによる作製技術については目途がついた。今後は、このフレキシブル誘電泳動デバイスの適用範囲を検討するための実環境を検討し、検査デバイスとしての試作を行って行く。

また、PBWによるマイクロレンズアレイの形成については、液晶プロジェクタ等への応用を目指すために、作製したマイクロレンズの寸法誤差および、耐久性について検討する。

上記の成果は、いずれも平成24年度に導入した三次元柔構造作製システムを活用して達成することができたものであり、今後も同装置を活用しての成果が期待される。

##### 4. 2 学会,論文等投稿・発表状況

###### 4. 2. 1 査読付き論文

(1) H. Nishikawa, T. Hozumi, Application of proton beam writing for the direct etching of polytetrafluoroethylene for polydimethylsiloxane replica molding, J. Vac. Sci. Technol. B 31, 06F403 (2013)

(2) K. Saito, H. Hayashi, H. Nishikawa, Fabrication of curved PDMS microstructures on silica glass by proton beam writing aimed for micro-lens arrays on transparent substrates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 306, 284-287 (July, 2013).

###### 4. 2. 2 査読付き国際会議発表

(1) H. Nishikawa, T. Hozumi, Application of Proton Beam Writing to a Direct Etching of PTFE for PDMS Replica Molding, The 57th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology &

Nanofabrication, P01-02, May 28 - 31 (2013)

(2) Y. Koike, H. Hagiwara, T. Ogura, D. Aoki, Y. Anzai, K. Seki, and H. Nishikawa, Micro fabrication of Poly L Lacid using PBW and Piezoelectric application, 39th International Conference on Micro and Nano Engineering, P - Fab - 58 (16-19 September 2013)

(3) H. Nishikawa, Y. Takeno, H. Hayashi, Y. Maekawa, Micro - fabrication of polyimide films by proton beam writing, 39th International Conference on Micro and Nano Engineering, P - Fab - 59 (16-19 September 2013)

(4) G. Ayugase, H. Nishikawa, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, H. Tokita, and S. Uchida, Effects of the Height of Pillar Arrays Fabricated by Proton Beam writing on the Trapping Capability of Bacteria by 3-D Dielectrophoresis, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2013), 7P-7-112 (Nov. 5-8, 2013)

###### 4. 2. 3 国内学会

(1) 集束陽子線によるPETフィルム上のマイクロレンズアレイ作製、加藤 聖、林 秀臣、西川 宏之、日本機械学会マイクロ・ナノ工学部門主催 第5回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム、7PM1-D-3、(2013/11/7)

(2) プロトンビーム描画によるフレキシブル誘電泳動デバイスの創成、鮎瀬銀也、西川宏之、内田諭、佐藤隆博、石井保行、神谷富裕、第8回高崎量子応用研究シンポジウム 1P-48 (2013/10/10)

(3) 強誘電体厚膜形成におけるクラック抑制、山口正樹、渡辺和貴、西川宏之、第74回応用物理学会秋季学術講演会 18a-P1-2、(2013/9/18)

(4) 佐野遼、西川宏之、内田諭、鮎瀬銀也、集束プロトンビームにより作製した三次元構造体の誘電泳動に関する研究、2013年放電

学会 年次大会、P-10 (2013/11/13)

(5) 高橋 潤一、加藤 聖、林 秀臣、西川 宏之、集束プロトンビーム描画を利用した微細構造形成と転写プロセスの開発、2013 年 放電学会 年次大会、P-11 (2013/11/13)

(6) 渡辺和貴、山口正樹、西川宏之、プロトンビームによる誘電体厚膜への直接パターンニング、第 61 回応用物理学会春季学術講演会 17p-PG1-8 (2014/3/17)

(8) 猿谷良太、加藤聖、久保田篤志、三浦健太、加田渉、佐藤隆博、江夏昌志、石井保行、神谷富裕、西川宏之、花泉修、PBW 微細加工による PDMS を基材としたフレキシブル光導波路の開発、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19a-PA1-28 (2014/3/19)

(9) 時田寛也、内田諭、鮎瀬銀也、西川宏之、ピラー構造誘電泳動デバイスの菌捕集分布における流量及びピラー高さの影響、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-E15-8 (2014/3/19)



# 集束陽子線描画による三次元柔構造を利用したフレキシブルデバイスの創出、統合および超実装工学の推進： バイオデバイス

材料工学科 松村 一成

## 1. 序論

微細加工技術の発展は様々な学術・産業分野に波及効果をもたらす。生体由来物質を特異的に検出するバイオセンシング技術もそのひとつであり、様々な微細加工技術が応用検討されてきた。現在すでに DNA アレイチップに代表される微小デバイス加工技術を適用したバイオセンサーが登場し、生命科学・医療現場等にて実用化されており、今後ますますこの分野の多様な発展が予想される。

バイオセンサーの構築は生体関連物質による表面化学修飾(固定化)が必要であり、デバイス表面の化学的性質(及び nm オーダーの表面形状)と、 $\mu\text{m}$  オーダーでのデバイス形状との両者がセンシングデバイス総体としての性能を規定する。新規バイオセンサーの開発には、基盤材料の微細加工と他の工程を互いにフィードバックして行う必要がある。

集束プロトンビーム描画(以下 PBW)を用いた微細加工プロセスは、高分解能かつ高アスペクト比の形状生成が可能(高い形状自由度)であり、マスク形成過程を必要としないため形状加工の試行が容易(自在なプロトタイピング)という特徴がある。この微細加工システムの 2 つの意味で「フレキシブル」な性質は、バイオセンサーの開発に応用するにあたって非常に有利に働くも

のと期待できる。

以上を背景として、本研究における研究課題を 1)多細胞型脂質膜を展開できる新規支持構造体の創製、2) コラーゲン、インプリント高分子などの機能性高分子の微細加工 の 2 つに設定した。

それらの研究背景については研究計画にて個々に示すが、いずれもバイオチップ・バイオセンサーといったバイオデバイスを作製するための基盤的手法として確立し、提案することを目標とする。これらの知見はフレキシブルデバイスのバイオ関連の実装例という側面に留まらず、膜タンパク質の機能解析技術につながり、医療・創薬分野の発展に寄与するものである。

## 2. 研究計画

H25年度の研究計画を序論で述べた1)、2)に分けて下記に示す。

1) ハニカムフィルムは、高分子フィルムの溶液製膜のプロセスにおいて、均一径の凝結水滴が自己組織的に規則配列したものを鋳型として形成されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである。ハニカムフィルムの上面のテーパ端を持つ円孔構造は自立脂質膜を展開するのに適しており、内部の隣接孔が互いに通じた構造は物質輸送やシグナル伝達の人工モデルを作成するのに適している(図 1)。

本研究では、このハニカムフィルムをデバイス応用するためにプロトンビーム描画法 (PBW) を用いてさらに加工することを検討する。今年度においては前年度の PLA (ポリ乳酸)、SU-8 に加え、新たに PC (ポリカーボネート) からなるハニカムフィルムに PB を照射し、現像結果を評価した。

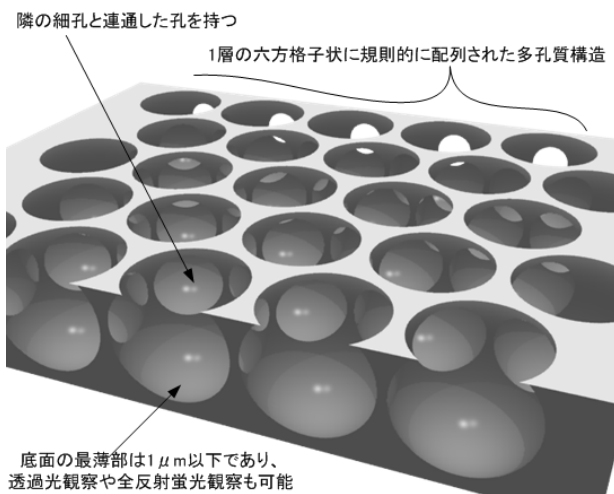
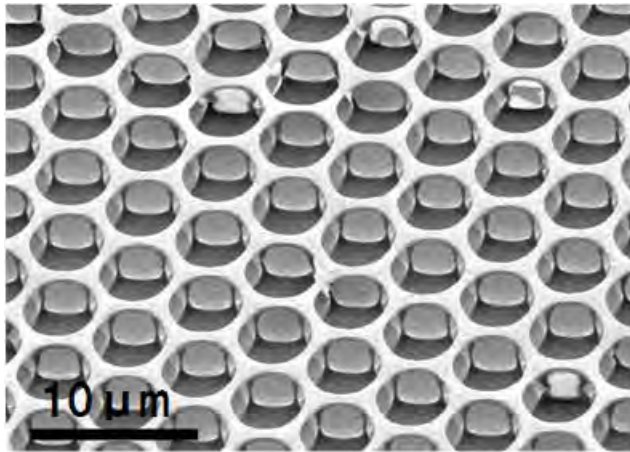


図1 ハニカムフィルムの電顕写真(上)とその特長(下)

2) コラーゲンは生体内の細胞外マトリクスとして細胞の増殖・分化の調節を行っており、その高い生体親和性から主に細胞の足場材料として利用されている。コラーゲルゲルの力学的強度を向上させるために架橋剤やγ線による架橋構造の導入が試みられており、また細胞の空間制御を目指した微細形状加工への注目も集まっている。高アスペクトでの厚膜加工や3次元加工を特長とするPB照射にてコ

ラーゲンの微細パターンニングが可能になれば、マイクロバイオデバイス作成技術の飛躍をもたらすと期待される。本年度は主にコラーゲン膜のPBリソグラフィーに対する照射量の依存性について明らかにすることを計画した。

### 3. 計画の進行状況

1) ハニカムフィルムの基材として PC を用いてその PB 照射効果を検討した。PB は非集束線を用い、マスク材として Cu メッシュ (200-A、400-A) を用いることで照射パターンを得た。現像処理としてシクロペンタノンに浸漬後、純水で洗浄を行うことで、可溶部位を除去した。典型的な現像結果を図2に示す。

当初、ポリカーボネートの四級炭素が PB 照射による開裂部位として機能することでポジ型の現像結果を示すと予想していたが、意外にも非照射部位よりも可溶性が低減してネガ型の性質を示した。

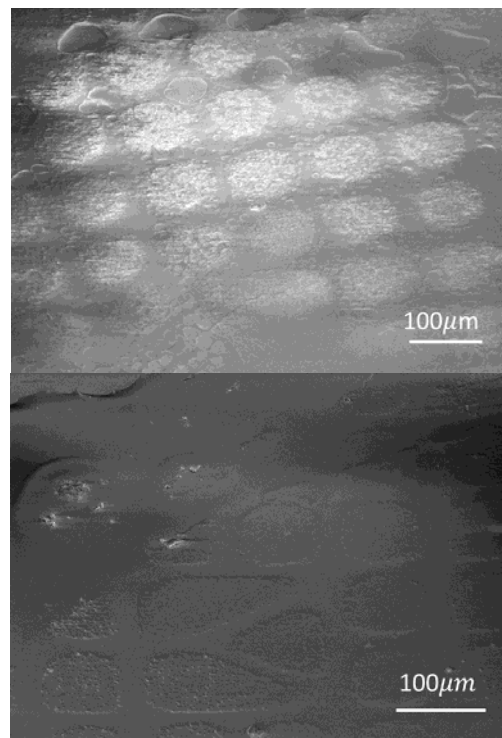


図2 PCハニカムフィルム (PB照射量: 上 1000 nC/mm<sup>2</sup>、下 200 nC/mm<sup>2</sup>) の現像結果

反応機構はまだ明確には判っていないが、PC の四級炭素部分がホモ開裂して生成した

ラジカルが再結合することによって架橋構造が形成されたことが考えられる。また、現像後のパターンのコントラストは低く、可溶性の差はさほど大きくないことも示唆された。各種有機溶媒を用いた現像処理を試みた結果、上記のシクロペンタノンを用いた処理が最も良好な結果となっている。露光後の処理時間・現像条件をさらに最適化することで、より解像度の高い加工が可能になると考えられる。

PCはPLAなどに比べると機械的強度が高く、自立脂質膜を展開する基板として応用するには適していると言える。今年度検討した自己組織化と微細加工の両者を組み合わせたPC膜のパターニング手法は、平行して行っているハニカム構造の脂質膜デバイスとしての応用展開と良好に適合すると期待出来る。

2) PB リソグラフィーを行うコラーゲン膜として、本年度は鮭由来 Type I コラーゲンと加水分解コラーゲンの 2 種類を使用した。Type I コラーゲンは線維性コラーゲンであり 3 重らせん構造を形成する一般的なコラーゲンである。加水分解コラーゲンは酵素分解などによってらせん構造が解かれた低分子コラーゲンである。そのため一般的なコラーゲンに比べ水溶性が強く、バイオマテリアル用途としては化学架橋を用いて不溶化させる必要がある。そこでコラーゲン (5% w/v) と架橋剤である glutaraldehyde (GA) (1% v/v) を含む水溶液 20  $\mu$ l をガラス基板上にキャスト後、60  $^{\circ}$ C で 30 min 加熱乾燥させることで成膜した。この操作を 4~5 回繰り返すことで膜厚 20~30  $\mu$ m のコラーゲン膜を得た。この膜を銅メッシュ (目開き 30~85  $\mu$ m) でマスクした後に 1.2 MeV に加速したプロトンを 120~1000 nC/mm<sup>2</sup> で照射した。照射後に純水による浸漬および洗浄により可溶部位を除去し現像を行った。その後、Pt によるイオンスパッタリングを行った後に走査型電子顕微鏡 (SEM)

を用いて加工形状の観察を行った。また、膜を切断しウルトラマイクロームによって断面切削を行い、加工深さの観察も行った。

GA添加コラーゲン膜は成膜直後からイミン形成による架橋反応が進む。その架橋膜の不溶性を純水に浸漬させることで確認した結果、24 h以上浸漬させてもほとんど溶けることなく基板上に残存した。その不溶性は架橋構造が必須であり、架橋膜をPB照射し現像処理を行うと、照射部位の架橋構造が破壊され可溶化するポジ型になるであろうと予想した。次に GA 添加コラーゲン膜への PB 照射を行った。PB 照射後および現像後の光学顕微鏡および SEM による観察結果を図 3 に示す。

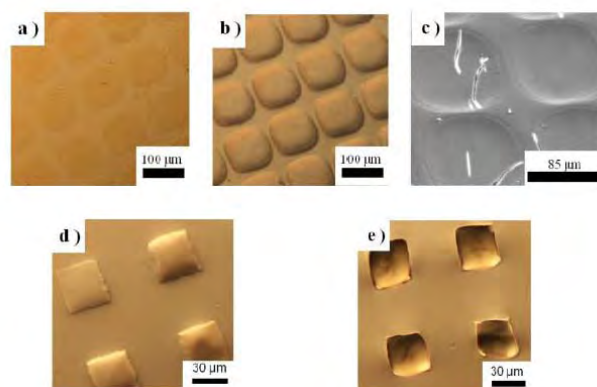


図3 PB照射後のType I コラーゲン膜の観察像  
a, b, c) 120 nC/mm<sup>2</sup>、d, e) 1000 nC/mm<sup>2</sup>  
a, d) 現像前、b, e) 現像後、c) b)のSEM像

図3より、現像後のGA添加コラーゲン膜は照射部位が可溶化するポジ型となることが確認された。これは、PBによる電離作用によって架橋構造が分解されたものと考えられる。また架橋膜の表面上の加工形状は、使用したメッシュサイズとほぼ一致する結果となった。次に線量の違いによる加工結果の比較を行った。同じ条件で成膜したコラーゲン膜に対し異なる線量(120~1000 nC/mm<sup>2</sup>)でPB照射・現像を行い観察した。加水分解コラーゲン膜による結果を図4に示す。

Type I コラーゲンによる架橋膜においては低線量(120 nC/mm<sup>2</sup>~)でも加工形状は確認でき

た(図 3b, c)が、加水分解コラーゲンでは低線量では現像されず(図 4a)に 500 nC/mm<sup>2</sup>付近から現像される(図 4b)結果が得られた。線維性である Type I コラーゲンは、そのらせん構造にて形成される水素結合によって GA との反応部位が少なく、形成される架橋点が少ない一方、加水分解コラーゲンは架橋点が多数形成されると予想される。その結果、PB 照射によって架橋構造が破壊されるのに必要な線量は架橋密度の高い加水分解コラーゲンの方がより大きいと考えられる。

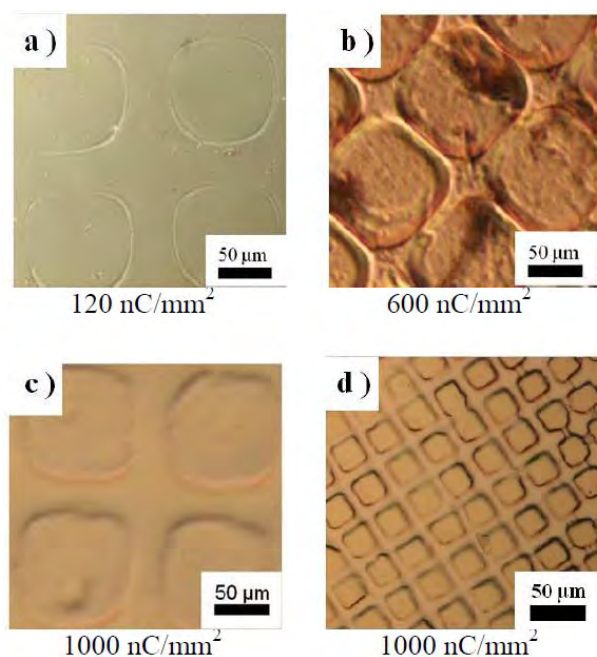


図4 PB照射後の加水分解コラーゲン膜の現像結果 a,b,c) 目開き 85 μm、d) 目開き 30 μm

以上の結果から、架橋コラーゲン膜に対する PB 照射条件と現像結果の関係について基礎的な知見が得られた。今後さらに照射条件、現像条件を最適化することで細胞足場材料の微細加工技術としての有用性を向上することができると思われる。

#### 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況 今後の計画

本年度にて行った 1)、2)の研究結果は、いずれもバイオデバイスの基材となりうる高分

子膜に対する PB 照射応答を検討したものである。これ等の高分子膜の PB 照射の化学的応答に関して基盤的知見を得たが、デバイス実装に向けてより詳細な条件検討が必要である。今後の研究においては PB 照射・現像処理などの条件最適化に関する検討を進め、必要十分な空間解像度にて微細加工を可能にする基盤的技術の獲得を推進していく予定である。

#### 学会・論文など発表状況

卯野貴紀、堀井貴裕、松村 一成「二本鎖型ピレン誘導体プローブのリポソーム膜内位置と膜相構造」、第 7 回バイオ関連化学シンポジウム、2013 年 9 月、名古屋

田島尋、西川宏之、松村一成「プロトンビームリソグラフィーによるコラーゲン膜の微細加工」、第 35 回バイオマテリアル学会、2013 年 11 月、東京

齋藤江皆、廣瀬嵩人、松村一成「ハニカムフィルムを支持体とした多細胞型生体膜モデルの構築」、第 23 回日本 MRS 年次大会、2013 年 12 月、横浜

堀井貴裕、卯野貴紀、松村一成「脂質膜中におけるピレン標識ジアルキルアンモニウムの蛍光特性」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月、名古屋

Sadaya Hosokawa, Kai Yoshida and Kazunari Matsumura, "Preparation and Fluorescent Properties of Lanthanides (III) Macro-cyclic Schiff-base complexes as Probes in biological Application, The 8th SEATUC Symposium, March 2014, Johor Bahru

## 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進

[研究代表者]

電気工学科 西川 宏之

[研究分担者]

松村 一成	(材料工学科)	バイオセンサ応用
大石 知司	(応用化学科)	デバイス用新規材料探索
小池 義和	(電子工学科)	生体適合型圧電体材料と素子応用
吉見 靖男	(応用化学科)	三次元神経細胞培養への応用
山口 正樹	(電子工学科)	強誘電体 MEMS デバイス応用
長谷川 忠大	(電気工学科)	ヘルスケアデバイス応用
神谷 富裕	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
石井 保行	(原子力機構高崎)	イオンビーム技術開発
前川 康成	(原子力機構高崎)	放射線化学によるナノ空間反応
成沢 忠	(高知工大)	キャピラリー集束照射技術開発
大木 義路	(早大・理工学術院)	ポリマー光デバイス開発
内田 諭	(首都大東京)	誘電泳動デバイス開発
渡辺 徹	(客員研究員)	電鑄による三次元金属構造形成
堀口 常雄	(通信工学科)	光ファイバ・デバイス応用
林 秀臣	(客員研究員)	超実装コンセプトモデルの構築

### 1. 序論

本研究プロジェクトにおいては、本学のものづくりの伝統に則り、高エネルギー陽子線という先端的な量子ビーム技術をものづくりイノベーションに結びつけるための研究基盤形成に取り組む。伝統的な工学の枠組みにとらわれず、バイオ・ナノテク・材料といった境界領域に微細なものづくりでアプローチし、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出する。

本研究の目的は、集束陽子線描画 (Proton Beam Writing, PBW) 技術を開発・駆使し、多様なフレキシブル材料の高精度な作製プロセスにより三次元柔構造を実現する。これによ

り、光・電子・化学情報処理機能を有する三次元柔構造デバイスを創出し、統合することで新たな超実装工学の概念を提唱、推進する。ものづくりイノベーションを推進し、社会経済的価値の新たな創造に取り組む人材を輩出するとともに、我が国の安全・安心やグローバル化する環境問題に貢献する。

具体的には、以下の2テーマを設定し、これまで下記の通り、取り組んできた。

#### <テーマ1> 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

プロジェクト前半、H23-25年度の間、現有PBW装置の集束および加工における限界性能

を探究した。同時に H23-27 年度の間、同装置を継続的に改良し、キャピラリー集束を含む挑戦的課題に取り組んできた。これにより「超実装」工学を実現するための PBW によるものづくり基盤技術の開発を行っている。H25 年度に導入した陽子線誘起反応計測システムを用いて、陽子線によるナノ空間反応性の研究を推進し、PBW のものづくり技術としての科学的基盤を構築している。

## 〈テーマ 2〉三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

前半の H23-25 年度、機能発現する PBW 用材料探索を推進し、PBW 用材料の絞り込みを行った。H24 年度に導入した三次元柔構造作製システムにより、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組んだ。さらに超実装工学の先導的研究のため、H23-25 年度、そのコンセプトを確立するべく、テーマ 1 の基盤技術を取り込み、実証モデル・プロセスを検討した。

上記目的の達成のため、現在、学内 8 名、学外 8 名からなる研究体制を組織し、研究を推進している。

研究代表者の西川（量子ビーム応用）はプロジェクトを統括し、包括的に取り組んでいる。テーマ 1 では、神谷・石井（ビーム発生・制御・計測）、長谷川（マイクロ化学デバイス）、成沢（キャピラリー集束技術）が、PBW によるものづくり基盤技術の開発に取り組んでいる。前川（放射線化学）は陽子線によるナノ空間反応性の研究に取り組んでいる。

テーマ 2 では、渡辺（めっき技術）、大石（新材料）、小池・山口（生体適合性圧電体、MEMS）、大木（光デバイス）、松村・内田・吉見（バイオデバイス）が中心に、三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作に取り組んでいる。デバイス実装の観点から堀口（光ファイバデバイス）および林（実装技術）が超実装工学の先導的研究に取り組んでいる。

## 2. 研究計画

### 2. 1（テーマ 1）集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

本テーマにおいては、5 か年を通して、  
(1) PBW によるものづくり基盤技術の開発  
(2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究  
の二つの柱について検討を続けてきた。以下、26 年度とそれ以降に分けて記す。

#### 2. 1. 1 平成 26 年度

##### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a) 計測・制御技術（神谷、石井）：現有装置（@JAEA）の加工限界（深さ、分解能）を明らかにする。テーマ 2 で明らかになった機能材料系へと加工対象を拡張する。

(b) PBW 装置開発（西川、長谷川）：前年度検討したビーム計測、フィードバック系、ガラスキャピラリー集束系の導入のための予備実験を行う。大気中描画を実現するためのエンドステーションを設計する。

(2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究（前川）：陽子線誘起反応計測システムを導入する。

#### 2. 1. 2 平成 27 年度（最終年度）

前掲の(1)および(2)の 2 項について以下の通り、取り組む。

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1) 三次元高アスペクト比構造(>100@原子力機構、>30@芝浦工大)を実現するビーム発生・制御と材料系を確立する。

(2) 「超実装」を実現するための大気中プロセス(分解能：～1 ミクロン)を可能とするビームラインを構築する。

(3) 微細加工の観点から材料の反応性を系統的に整理し、加工可能な材料群を機能面からマッピングする。

### 2. 2（テーマ 2）三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

本テーマにおいては、  
(1) 機能発現する PBW 用材料探索

(2) 三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作

### (3) 超実装工学の先導的研究

の3項について研究計画を推進した。

#### 2. 2. 1 平成 26 年度

前年度までの成果を踏まえ、最終目標である「超実装」コンセプト実証モデル・プロセス最終版の設計を行った。

##### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a) 計測・制御技術（神谷、石井）：エネルギー・ドーズ変調による、多段階・中空構造といった構造の加工精度を明らかにし、LIGA や EB 描画など多技術にはない三次元加工技術としての PBW の優位性を検証した。

##### (b) PBW 装置開発（西川、長谷川、成沢）

ビームラインへの計測系・フィードバック系の導入、および信号を陽子線描画にフィードバックするソフトウェア開発を行う。また、大気中描画プロセスを実現するための機能を現有ビームラインに組み込み、試験照射した。

##### (2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究（前川）

陽子線照射下での顕微分光機能（陽子線誘起反応計測システム）により、照射量およびエネルギーをパラメータとし、その反応性をモニターする。誘起反応における各パラメータの及ぼす三次元加工精度への影響を検討した。

#### 2. 2. 2 平成 27 年度

前掲の(1)～(3)の3項について、以下の研究に取り組む。

最終目標を下記の通り設定し、プロジェクトの達成度を点検する。

(1) 三次元柔構造作製プロセスの確立とデバイス機能の実現（微生物捕集デバイス、血漿分離デバイス）

(2) インプリントリソグラフィを併用した低コスト、高スループットデバイスプロセスの加工限界を明らかにする。

(3) 多機能フレキシブルデバイスを統合した

超実装コンセプト実証モデル・プロセス（最終版）の提示

### 3. 計画の進行状況

#### 3. 1 <テーマ 1> 集束陽子線描画による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

##### (1) PBW によるものづくり基盤技術の開発

(a) 計測・制御技術（神谷、石井）：エネルギー・ドーズ変調による、多段階・中空構造といった構造の加工精度を明らかにし、LIGA や EB 描画など他の技術にない三次元加工技術としての PBW の優位性を検証した。すでにマイクロレンズ形成を始めとする三次元構造体の形成に成功しているが、従来のガラス基板のみならず、柔軟なプラスチックフィルム（PET）上に形成できた。これにより、マイクロ流路デバイス等、三次元柔構造デバイスへの PDMS 製マイクロレンズ等の微細な光学構造の導入に見通しを得た [研究成果 (1), (2), (6) : 以下、4.3 節の研究成果の番号に対応]。

##### (b) PBW 装置開発（西川、長谷川、成沢）

ビームラインへの計測系・フィードバック系の導入、および信号を陽子線描画にフィードバックするソフトウェア開発を行った。あわせてハード面で PBW における陽子線描画機能を高速化し、高精度な描画を実現するため、これまで低速のブランキングアンプにより律速（～数百  $\mu$  s）されていた描画システムに、立ち上がり数百 ns 程度のブランキングアンプを導入した。

一方、大気中描画プロセスを実現するため現有ビームラインに組み込身を計画していたが、キャピラリー集束系が既存の試料ステージと干渉するため、より効果的な配置をするための設計見直しを行い、キャピラリー集束の試行実験を行う。

##### (2) 陽子線によるナノ空間反応性の研究（前川）

陽子線照射下での分析機能（H25 年度導入、陽子線誘起反応計測システム）により、照射量およびエネルギーをパラメータとし、反応

性をモニターする機能を本学に現有の PBW 装置に付加した。蛍光および蛍光 X 線検出器を組み合わせた、その場観察システム構築のためのソフトウェア構築を行い、その動作を検証中である。同時に、先行して原子力機構 TIARA 装置において、PIXE を用いた新規ナノ粒子添加レジストにおいて、ナノ粒子の分布のマッピング実験を試行し、その有用性を確かめた。

### 3. 2 (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

#### (1) 機能発現する PBW 用材料探索(小池、松村、大石、吉見)

機能性材料群の三次元加工性評価(センサ、生体適合性、圧電性、細胞培養等)を行った。昨年度までの研究成果に基づき、紫外線等に反応性を持たないフッ素系樹脂について反応性の調査を行った。特に、有機圧電材料として知られるポリフッ化ビニリデン(PVDF)の加工性を見出した[[研究成果\(8\)](#)]。

今後、PVDFの圧電性を活かした柔構造センサへの応用に向けたデバイス化への取り組みを行っている。

三次元柔構造における、更なる機能性発現の探求のため、無機ナノ粒子を導入したナノコンポジット材料の探索を開始した。銀および酸化銀を添加したナノ粒子を添加したレジストをPBWに適用し、加工性を検討した。レジスト感度と解像度に及ぼすナノ粒子の添加効果を調べ、SU-8やPDMSといった実績のあるレジスト材料の適合性を明らかにした[[研究成果\(7\)](#)、([11](#))]。

#### (2) 三次元柔構造作製プロセスとデバイス試作(渡辺、山口、長谷川、大木、内田)

新規な三次元構造として、ポジ型レジストにPBWにより形成した微細な穴や溝形状を配置するタイプの誘電泳動デバイスを開発し、微粒子の捕集性能を確認した。これは、従来開発してきたピラー型誘電泳動デバイスに比べ、構造的に強固であるため、作製時の歩留まり向上とともに、樹脂基板上に柔構造

化した際の破損が回避できるなど実用面から利点は多い。プラスチックフィルム上の形成した、実用性の高い簡易フレキシブル誘電泳動デバイスとして開発を進めている[[研究成果\(4\)](#)]。

集束陽子線描画によるデバイス試作(バイオセンサ、MEMS、細胞培養、光導波路、光スイッチ等)の一環として、PDMSにおける誘起屈折率変化を利用して、PBWにより光回路を書き込み、埋込み型マッシュウェンダー型光スイッチを試作した[[研究成果\(3\)](#)、([5](#))、([10](#))]。

新たな取組みとして、触媒機能等を有する金属ナノ粒子の三次元集積化を狙いとして、誘電泳動による三次元構造体の作製法を提案し、その検証を行った[[研究成果\(9\)](#)、([12](#))]。

#### (3) 超実装工学の先導的研究(堀口、林、西川)

機能材料を基板やファイバ上に統合するためのPBWプロセスの検討を行った。前年度までの検討で、機能性材料を収納する溝(Groove)を、接続穴(Thru-Hole)により連結する、Groove-Trench-Hole(GTH)構造を提案した。今年度以降、超実装の概念をより推し進めるため、ナノ粒子添加樹脂、金属、半導体、誘電体等の積層体を形成し、それらを貫通する陽子線による誘起プロセスを用いた三次元柔構造の作製法を検討した。ナノ粒子、樹脂界面、異種構造界面等に生じる反応性・機能性の調査を行い、超実装モデルの具現化に向けた取り組みを行った。

また、環境調和性の評価を目的として、エコデザインの視点から超実装の概念モデルに基づく環境調和性を検討した。環境調和の観点からは、電子機器に実装される回路基板の製造から廃棄に至るまでのトレーサビリティが重要となる。現在、トレーサブルな微細標識への応用を検討した。

## 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

### 4. 1 今後の研究方針

H26年5月通知の本研究プロジェクト中間



審査の結果、2名の専門委員の評価による総合評価はいずれもB（進捗は見られるが、改善すべき点がある）であった。総合所見として、「研究拠点としての目標を一層具体的にして、成果と発展の道筋を明確にすること、論文としての成果発表によりいっそう取り組むこと」、などが挙げられており、今後、一層の成果発表に取り組む。

#### 4. 2 今後の研究課題

以下に、本研究計画の遂行において、取り組むべき研究課題を上げる。

##### (テーマ1) 集束陽子線描画 (PBW) による誘起反応性制御と三次元柔構造の実現

中間目標に掲げたキャピラリー集束系の試作、導入とそれを利用した大気中照射技術への取り組みを残している。キャピラリー集束系の導入にあたり、現有システムとの干渉が生じるため、実施を延期した。今後、設計の見直しによりキャピラリー導入を行う。

##### (テーマ2) 三次元柔構造の機能発現とデバイス応用および超実装工学の推進

超実装工学の先導研究は、「超実装」という新概念の構築から着手し、現在に至る。今後は、概念実証モデルであるGTH構造をいかに具現化し、その有用性を実験的に検証するかが課題である。そのために、今年度よりナノコンポジット材料の探求に着手した。

#### 4. 3 研究成果

本年度は、国際会議における2件の招待講演も含め、新たな成果および知見を得ることができた。以下、通し番号にて研究成果を示す。通し番号は、3章の研究計画の進行状況の記述と対応する。本研究プロジェクトの研究者を下線を付して示す。

##### <雑誌論文 (査読あり)>

(1) Fabrication of polydimethylsiloxane microlens arrays on a plastic film by proton beam writing, H. Kato, J. Takahashi and H. Nishikawa, J. Vac. Sci. Technol. B 32, 06F506 (2014); <http://dx.doi.org/10.1116/1.4900419>.

##### <国際会議 (査読あり)>

(2)(Invited Talk) High-aspect-ratio micro-fabrication by proton beam writing, H. Nishikawa, Y. Ishii, and T. Kamiya, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), Paper No. 6A-5-2, (November 4th-7th, 2014).

(3) Local Refractive-Index Changes in Polydimethylsiloxane Induced by Proton Beam Writing Aimed for Optical Waveguides, H. Kato, A. Ikeda, H. Nishikawa, R. Saruya, W. Kada, K. Miura, O. Hanaizumi, International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), Paper No. D1-O26-002 (2014/8/26).

(4)(Invited Talk) A flexible dielectrophoretic device with high-aspect-ratio pillar arrays fabricated by proton beam writing, G. Ayugase, H. Nishikawa, H. Tokita, S. Uchida, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya, 14th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, Book of Abstracts, p.34 (July 7-11, 2014).

(5) Development of embedded Mach-Zehnder optical waveguide structures in PDMS thin films by proton beam writing, W. Kada, R. Saruya, O. Hanaizumi, H. Kato, A. Kubota, K. Miura, T. Sato, M. Koka, Y. Ishii, T. Kamiya, H. Nishikawa, 14th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications Book of Abstracts, p.35 (July 7-11, 2014).

(6) Fabrication of PDMS micro-lens arrays on a PET film by proton beam writing, H. Kato, H. Hayashi, and H. Nishikawa, P14-01, The 58th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (May 27-30, 2014).

##### <学会発表 (査読なし)>

(7) ナノ粒子を用いた高アスペクト比微細構造体への導電性付与、佐野遼、林秀臣、西川宏之、第29回エレクトロニクス実装学会講演

大会、16P1-7 (2015/3/16).

(8) ポリフッ化ビニリデン表面への陽子線照射効果、西川 宏之、松岡 北斗、佐野 遼、林英臣、前川 康成、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、11a-B2-7 (2015/3/11).

(9) 三次元構造誘電泳動デバイスを用いた金属ナノ材料の立体形成片岡 良介、時田 寛也、内田 諭、佐野 遼、西川 宏之、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、13p-D5-9 (2015/3/13).

(10) 集束陽子ビーム加工による PDMS 薄膜内包型光スイッチング素子の開発、川端 駿介、猿谷 良太、加藤 聖、新木 潤、三浦 健太、加田 渉、佐藤 隆博、江夏 昌志、石井 保行、神谷 富裕、西川 宏之、花泉 修、第 62 回応用物理学会春季学術講演会 13p-P10-2 (2015/3/13).

(11) 佐野遼、林秀臣、西川宏之、ナノ粒子を添加した SU-8 の集束陽子線による加工に関する研究、第 57 回自動制御連合講演会(SICE)、オーガナイズドセッション「ナノ・マイクロ計測制御のためのイオンビーム加工と評価」、No. 2D07-2 (2014/11/11).

(12) 誘電泳動による金属ナノ材料の立体配置の基礎検討、時田寛也、内田諭、佐野遼、西川宏之、第 75 回応用物理学会 19p-A3-15 (2014/9/19).

#### 4. 4 シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

(1) フレキシブル実装工学研究センターウェブサイトにおける研究活動と成果の公開。

<http://www.flex.ae.shibaura-it.ac.jp>

(2) 2014 年度ナノ・マイクロビジネス展(2014 年 4 月 23 日～25 日、パシフィコ横浜)にて「芝浦工業大学マイクロナノコンソーシアム」参画の研究センターとして出展。

(3) nanotech2015 (東京ビッグサイト、2015 年 1 月 28 日～30 日)に「芝浦工業大学マイクロナノコンソーシアム」参画の研究センターとして出展。

(4) フレキシブル実装工学研究センター主催

にて第 8 回 PBW 研究会を以下の通り開催した。

プロトンビームライティングとその応用—イオンビームによる新しい加工の可能性—

・日時：2015 年 3 月 25 日 (水) 13:00-17:00

・場所：群馬大学工学部桐生キャンパス、理工学図書館 2F 多目的ホール(〒376-8515 桐生市天神町 1 丁目 5 番地 1 号)

・プログラム

1. 西川 宏之 (芝浦工大)、フレキシブル実装研究センター報告

2. 石井 保行 (原子力機構)、小型 PBW 装置開発 数 100keV 小型イオンマイクロビーム装置の形成ビーム径の縮小化

3. 神谷 富裕 (原子力機構)、ダイヤモンド薄膜による位置敏感型イオン検出器の開発

4. 森本 貴明 (早大)、イオン注入による結晶性低下が高誘電率単結晶のフォトルミネッセンスに与える影響

5. 加田 渉 (群馬大学)、イオン誘起発光分析用の顕微光学系開発

6. 林 秀臣 (芝浦工大)、PBW が開く新しい実装技術

7. 猿谷 良太 (群馬大学)、集束陽子ビーム加工による PDMS 薄膜内包型光スイッチング素子の開発

# 集束陽子線描画による三次元柔構造を利用したフレキシブルデバイスの創出、統合および超実装工学の推進： バイオデバイス

材料工学科 松村 一成

## 1. 序論

微細加工技術の発展は様々な学術・産業分野に波及効果をもたらす。生体由来物質を特異的に検出するバイオセンシング技術もそのひとつであり、様々な微細加工技術が応用検討されてきた。現在すでに DNA アレイチップに代表される微小デバイス加工技術を適用したバイオセンサーが登場し、生命科学・医療現場等にて実用化されており、今後ますますこの分野の多様な発展が予想される。

バイオセンサーの構築は生体関連物質による表面化学修飾(固定化)が必要であり、デバイス表面の化学的性質(及び nm オーダーの表面形状)と、 $\mu\text{m}$  オーダーでのデバイス形状との両者がセンシングデバイス総体としての性能を規定する。新規バイオセンサーの開発には、基盤材料の微細加工と他の工程を互いにフィードバックして行う必要がある。

集束プロトンビーム描画(以下 PBW)を用いた微細加工プロセスは、高分解能かつ高アスペクト比の形状生成が可能(高い形状自由度)であり、マスク形成過程を必要としないため形状加工の試行が容易(自在なプロトタイピング)という特徴がある。この微細加工システムの 2 つの意味で「フレキシブル」な性質は、バイオセンサーの開発に応用するにあたって非常に有利に働くも

のと期待できる。

以上を背景として、本研究における研究課題を 1)多細胞型脂質膜を展開できる新規支持構造体の創製、2) コラーゲン、インプリント高分子などの機能性高分子の微細加工 の 2 つに設定した。

それらの研究背景については研究計画にて個々に示すが、いずれもバイオチップ・バイオセンサーといったバイオデバイスを作製するための基盤的手法として確立し、提案することを目標とする。これらの知見はフレキシブルデバイスのバイオ関連の実装例という側面に留まらず、膜タンパク質の機能解析技術につながり、医療・創薬分野の発展に寄与するものである。

## 2. 研究計画

H26年度の研究計画を序論で述べた1)、2)に分けて下記に示す。

1) ハニカムフィルムは、高分子フィルムの溶液製膜のプロセスにおいて、均一径の凝結水滴が自己組織的に規則配列したものを鋳型として形成されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである。ハニカムフィルムの上面のテーパ端を持つ円孔構造は自立脂質膜を展開するのに適しており、内部の隣接孔が互に通じた構造は物質輸送やシグナル伝達の人工モデルを作成するのに適している(図 1)。

本研究では、このハニカムフィルムをデバイス応用するためにプロトンビーム描画法 (PBW) を用いてさらに加工することを検討する。今年度においては前年度行った PC (ポリカーボネート)/PS (ポリスチレン) 製ハニカムフィルムに対する PBW 加工をより効果的にするための機能性アクリレートモノマーの添加効果を検討した。

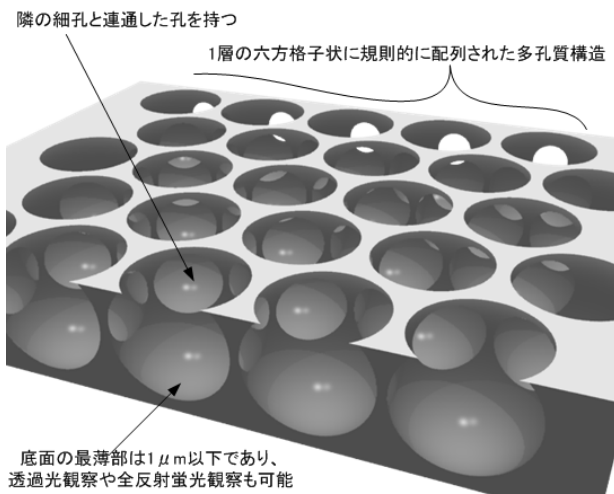


図1 ハニカムフィルムの構造とその特長

2) コラーゲンは生体内の細胞外マトリクスとして細胞の増殖・分化の調節を行っており、その高い生体親和性から主に細胞の足場材料として利用されている。コラーゲンゲルの力学的強度を向上させるために架橋剤や $\gamma$ 線による架橋構造の導入が試みられており、また細胞の空間制御を目指した微細形状加工への注目も集まっている。高アスペクトでの厚膜加工や3次元加工を特長とするPB照射にてコラーゲンの微細パターンニングが可能になれば、マイクロバイオデバイス作成技術の飛躍をもたらすと期待される。本年度はコラーゲン含有ハニカムフィルムを作成し、PBWの加工性を検討することを計画した。

### 3. 計画の進行状況

1) ネガ型レジストの PC ハニカムフィルムと PS ハニカムフィルムの作製を行った。PC ハニカムフィルムは PC と PC:Ethlene oxide-modified bisphenol A diacrylate (機能性アクリレート) = 4:1, 3:1, 2:1 のクロ

ロホルム溶液、PS ハニカムフィルムは PS:機能性アクリレート = 2:1, 1:4, 1:5 のクロロホルム溶液にそれぞれ界面活性剤作用を示す L- $\alpha$ -phosphatidylethanolamine (DOPE) クロロホルム溶液を加えた溶液をガラス基板にキャストした後、流速 0.8mL/min の高湿度空気 (80~90%) を吹き付け、クロロホルムを蒸発することでハニカムフィルムを作製した。その後、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行った。

まず、PC に光硬化性モノマーである機能性アクリレートを混合したハニカムフィルム、PS に同様に機能性アクリレートを混合したハニカムフィルムを図2に示す。

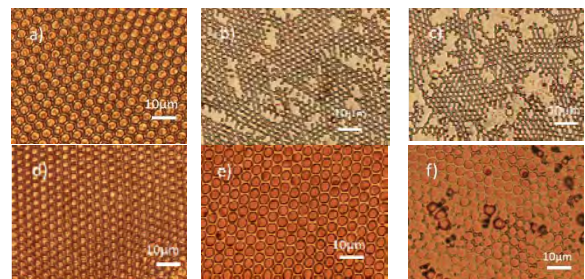


図2 機能性アクリレート混合ハニカムフィルムの明視野像(倍率 400 倍) (a) PC:機能性アクリレート=4:1, (b) 3:1, (c) 2:1, (d) PS:機能性アクリレート=2:1, (e) 1:4, (f) 1:5

図2の a, b, c より PC : 機能性アクリレート = 4:1 でハニカムフィルムを作製することができるが、それ以上機能性アクリレートの比率が高くなると規則性が崩れ、ハニカム構造の形成域が小さくなるのがわかる。一方、Fig. 4d, e, f より PS 機能性アクリレートでは PS:機能性アクリレート=1:4 まで規則性の高いハニカムフィルムを作製することができることが確認された。従って、PS は PC よりも機能性アクリレートとの相溶性が良く、より多くの機能性アクリレートと混合させてハニカムフィルムを作製することができるが示された。

照射量 1000 nC/mm<sup>2</sup> での PC ハニカムフィルムと PC 機能性アクリレート (PC:機能性アクリレート=4:1) ハニカムフィルムの PB 照射後の現像結果を検討した。PC ハニカムフィルム

は現像液に対して照射部位が不溶化し、非照射部位が溶解し、ネガ型のパターンが作製される。機能性アクリレートを混合したPC機能性アクリレートハニカムフィルムも同様にネガ型の性質を得たが、ピラー構造の脆弱性は機能性モノマーの添加により増加し、コントラストの高い加工性を得ることは出来なかった。

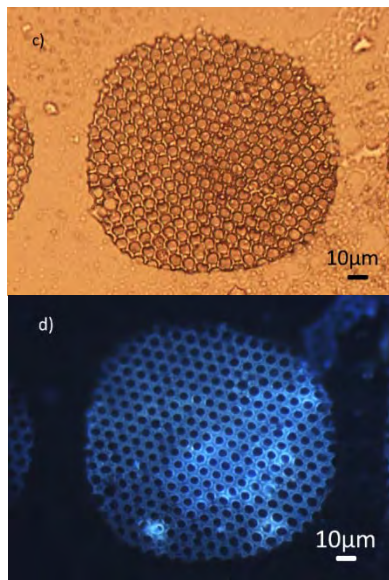


図3 PS-block-PB-block-PS 機能性アクリレートハニカムフィルムの現像結果  
照射量  $100\text{nC}/\text{mm}^2$  上) 明視野像 倍率 400 倍 下) 蛍光像 倍率 400 倍

一方、PS機能性アクリレートハニカムフィルムでは  $100\text{nC}/\text{mm}^2$  でネガ型のパターンを得ることができ、ハニカム構造を維持したパターンを作製することができた。照射前にPCと同様にハニカム膜に対してスクロース溶液を滴下して、水溶性の犠牲層を作成することにより、脆弱なピラー部位の崩壊を抑える効果を得ることが出来ることも確認した。

PSに加えてポリブチレン(PB)部分をもつ共重合体であるPS-block-PB-block-PS機能性アクリレートハニカムフィルムも同様に  $100\text{nC}/\text{mm}^2$  でネガ型のパターンを得ることができた(図3)。このレジスト膜は、照射後もハニカム構造を維持し、また照射/非照射に対応したコントラストのある良好なパターンを

得ることができた。

以上の結果から、これらのハニカムフィルムに対するPB照射による二次加工の知見を伸展させることにより、PBW用いたフレキシブルデバイスの応用性を高めることができると考えている。

2) PB照射によるパターニングを行うレジスト膜として、コラーゲンを加えたPoly(DL-lactic acid) (PLA)のハニカムフィルムを2種類用意した。1つ目は、加水分解コラーゲンを純水で溶解後メタノールを加えた溶液に、PLAのクロロホルム溶液と界面活性剤作用を示すL- $\alpha$ -Phosphatidylethanolamine (DOPE)のクロロホルム溶液を加えた溶液を作製した。2つ目は、繊維状/加水分解コラーゲンを1:1の割合で純水に溶解後メタノールを加えた溶液に、PLAとDOPEの各クロロホルム溶液を加えた溶液を作製した。各溶液の溶媒を留去後、クロロホルムで再溶解した溶液を原料溶液とした。各原料溶液をガラス基板上にキャスト後、流速  $0.8\text{L}/\text{min}$  の高湿度空気 ( $80\sim 90\%$ ) を吹き付け、クロロホルムを蒸発させることでハニカムフィルムを作製した。得られたハニカムフィルムにコラーゲンが被覆されたことを確認するためPicrosirius Red Stain Kit(染色液)で染色し、光学及び蛍光顕微鏡にて観察した。染色の確認後、ハニカムフィルムそれぞれにCuシートメッシュをマスクとしてPB照射 ( $200\sim 800\text{nC}/\text{mm}^2$ ) を行い、25%アンモニア水と純水を9:1で混合した溶液で2分間浸漬及び純水による洗浄を行い、可溶部位を除去し、現像を行った。その後、光学及び蛍光顕微鏡にて観察した。またハニカムフィルムの表面を撥水性から検討するため、多孔を持たないキャスト膜を  $\text{N}_2$  充填したチャンバー内で作製し、接触角を各々5回測定しハニカムフィルムと比較した。

各ハニカムフィルムをコラーゲン染色した結果の蛍光観察像から、ハニカムフィルムに

コラーゲンが被覆され DOPE と共に界面活性剤作用を示してフィルム表面層を形成していることが示唆された。また、加水分解コラーゲンのみを添加した膜よりも、加水分解コラーゲン/繊維状コラーゲンを添加した膜の方が強い蛍光を示した。本染色法は繊維状コラーゲンを強く染色するものであるため、ハニカム表面において繊維状コラーゲンがその高次構造を維持していることが確認された。

表 1 各高分子フィルムの接触角 (degree)

	コラーゲン (-)	加水分解コラーゲン (+)	繊維状/加水分解コラーゲン (+)
ハニカムフィルム	121±4	31±5	61±6
平面膜	89±3	47±1	79±5

また、接触角の測定結果(表 1)から、コラーゲンを含んだフィルムはコラーゲンに存在している親水基によって接触角が小さくなっていると共に、平面膜よりハニカムフィルムの方が小さな値を持つことが示された。これは、コラーゲンが孔内表面だけではなく、上層表面にも存在して物性に寄与していると考えられる。

図 4 に加水分解コラーゲン (+)ハニカムフィルムの PB 照射 (200nC/mm<sup>2</sup>)後の現像結果を示す。照射部位のみが現像によって溶解除去された明瞭な形状が得られた。PLA が PB により高分子鎖の開裂反応を起こし可溶化することでポジ型のパターニングが行われたと考えられる。

以上より、本法によって作成したコラーゲン被覆 PLA ハニカムフィルムが、PBW によってコントラストの高い二次加工できることが示された。ピラー構造の溶解によるハニカム構造の扁平化が見られることから、照射/現像条件にはさらなる最適化が必要である。

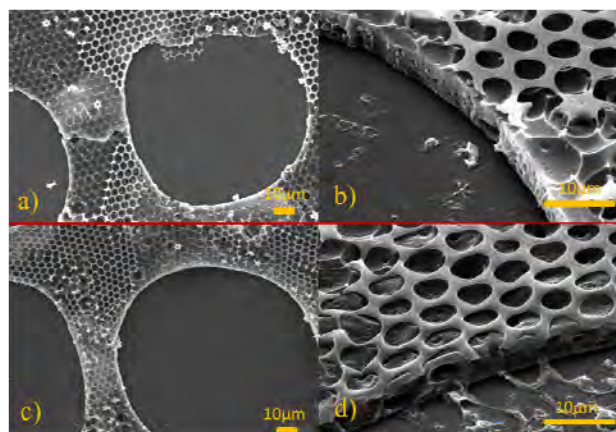


図 4 現像後の各コラーゲン被覆 PLA ハニカムフィルムの SEM 像

加水分解コラーゲン (+) (a) 倍率 700 倍、(b) 倍率 4500 倍 45°、加水分解/繊維状コラーゲン (+) (c) 倍率 700 倍、(d) 倍率 4500 倍 45° ((b) (d) 照射部位断面)

4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

#### 今後の計画

本年度にて行った 1)、2)の研究結果は、いずれもバイオデバイスの基材となりうる高分子膜に対する PB 照射応答を検討したものである。これ等の高分子膜の PB 照射の化学的応答に関して基盤的知見を得たが、デバイス実装に向けてより詳細な条件検討が必要である。

最終年度においては PB 照射・現像処理などの条件最適化に関する検討を進め、必要十分な空間解像度にて微細加工を可能にする基盤的技術の獲得を推進していく予定である。

#### 学会・論文など発表状況

齋藤江皆、松村一成「生体膜モデルのためのプロトンビーム照射を用いたポリマーハニカムフィルムの微細加工」、第 24 回日本 MRS 年次大会、2014 年 12 月、横浜

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進： 強誘電体セラミックス

電子工学科 山口正樹

## 1. はじめに

ペロブスカイト構造に代表される変位型強誘電体材料は、強誘電体メモリや加速度センサ、マイクロアクチュエータ、電気光学効果素子など広範にわたって応用されている。なかでも圧電応用に関しては、低酸素社会の実現にむけた環境発電技術への期待から、振動発電が注目されるようになってきている。とくにマイクロあるいはナノワット級のエネルギー・ハーベスタにおいては、バッテリーレス無線通信ネットワークの構築に対する期待からも需要が膨らんでいる。

首都高速道路株式会社の発表によれば、過去 6 年間の 1 日あたりの交通量は約 100 万台であり、路線長は 300km を優に越える。全線で振動発電が実現すると、エネルギー総量として 400 万 kW が得られるという試算もあり、全天候型の有効なエネルギー源としても期待できる。

現在試験的に行なわれている振動発電では、鉛系材料が中心とするセラミック材料が利用されている。そのため、環境負荷増大への懸念を払拭することができないばかりか、200Hz 程度までと低い有効利用周波数範囲に適合させるために、片持ち梁構造などの加工

が必要となっている。

この構造を従来の手法で作成するためには、結晶膜形成後に物理的・化学的なエッチング手法を用いなければならない。しかし、パターン側面の形状荒れや、欠陥導入による電気的特性の劣化問題があり、回復アニール処理などを必要としている現状にある。そのため、結晶化前にパターンを形成することができれば、これらの問題を解決するとともに、より複雑な形状をもつ素子を実現できるものと考えられる。

既存の技術では、電子線誘起反応を用いた直接パターンニングがあるが、強誘電・圧電体材料は比較的重い構成元素を含むため、誘起反応源として電子をした高アスペクト比加工は原理的に困難である。

そこで本研究課題では、膜内での直進性に優れるプロトンビームに注目し、これを解決することを試みる。対象とする材料には、非鉛系強誘電体材料の一つであるチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BIT) を選択した。この材料は固溶系材料の母材にもなるだけでなく、単一材料としてもその有用性が期待されている。また、プロトンを誘起反応源とする微細加工プロセスの前駆体膜には、オクチル酸金属塩

溶液および金属アルコキシド溶液をベースとして利用した。

## 2. 研究計画

本研究では、電子線誘起反応を用いた直接パターンニングの実績がある、オクチル酸金属塩を塗布溶液として用い、プロトンビームによる直接パターン描画の可能性について検証する。

また、強誘電体膜としての応用では薄膜化が求められるが、圧電体膜としての応用では10 μm オーダの厚膜形成が必要となるため、塗布溶液の選定と改質について検討を行っていく。

加えて、実際のプロトンビーム照射により、微細加工を実証するとともに、素子応用に向けて電氣的・機械的特性の評価を行っていく。

## 3. 計画の進行状況

### オクチル酸金属塩による誘起反応の確認

まず、プロトンを用いた誘起反応を確認するために、電子線誘起反応における成膜報告例のあるオクチル酸金属塩材料を用い、パターン形成の実験を行った。その結果、図1に示すように電子線誘起反応よりも一桁少ない照射量において、前駆体膜へのパターン形成が可能であることが明らかになった。

オクチル酸金属塩を用いた場合、描画から現像、仮焼、本焼成と、工程を重ねたときの描画形状は、図2に示すような変化をする。ここから明らかなように、仮焼から本焼成において急激に体積収縮が起き、パターンの割れと剥離が生じている。これは、オクチル酸

金属塩が熱分解をすることで、不要な有機基が脱離したことで、基板との密着性が低いこ

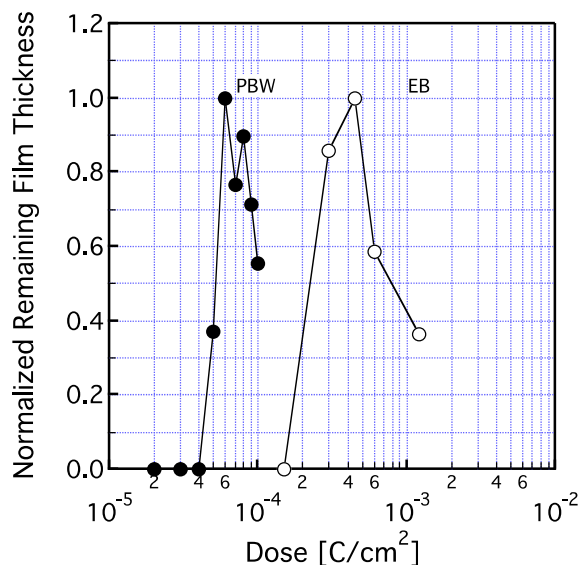


図1. プロトンと電子線照射による残存膜厚の比較

とによる。前駆体膜と基板との密着性を高めることは困難であるため、金属アルコキシド溶液を用いた系に変えることとした。

### アルコキシド溶液による厚膜形成

市販のアルコキシド溶液では、オクチル酸金属塩の場合に比べ、成膜後の体積収縮を抑えることができる。しかし、溶液粘度が低いことに加え、高原料含有量の溶液を入手できないことが問題となる。そのため、ポリビニルピロリドン (Polyvinylpyrrolidone, PVP) を市販溶液に添加し、塗布膜厚を増加させることを試みた。PVP 添加の効果として、原料分子の可動域を拡げ、結晶配向性を向上させるとともに、体積収縮に伴う応力の緩和が期待される。

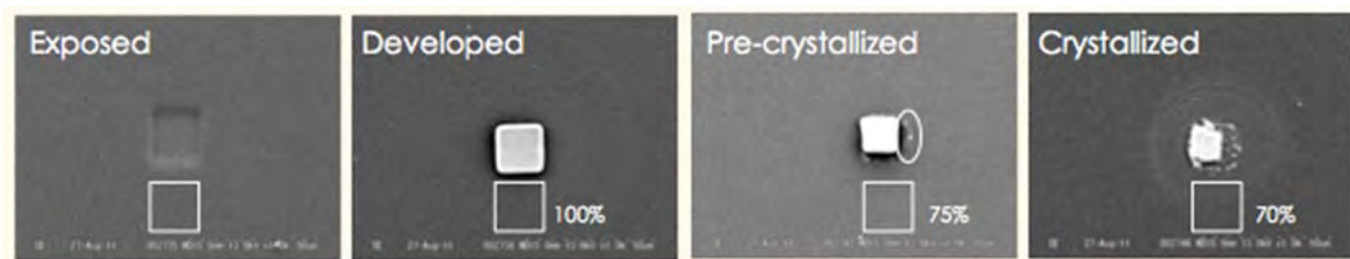


図2. 20 μm 角で形成した正方パターンの各工程における形状変化の様子



BIT のアルコキシド溶液に対する PVP の適

折線強度の著しい低下が見られていることから、添加量は 50%以下に抑える必要がある。

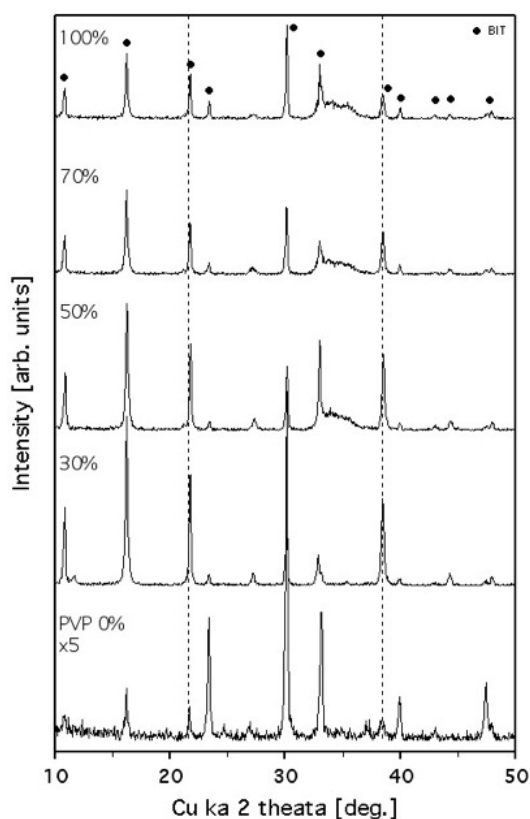


図 3 . PVP 添加量操作による XRD スペクトルの変化

正混合量を決めるため、 $TiO_2$  に対する PVP 単量体の mol 濃度を変化させ、結晶性などの変化について検討を行った。Bi/Ti 比は 10%Bi 過剰となるように調整した。

図 3 には PVP の混合比別の X 線回折測定の結果を示す。この図より PVP の混合により回折線強度の著しい変化が見られており、結晶化と c 軸配向性の促進効果があることが確認される。これは、PVP 添加量の増加に伴い、厚膜内における原子の可動域が増加し、その結果として自由エネルギーの低い c 軸配向性が高まったものと考えられる。一方で、PVP の添加量が過剰になると、回折線強度の全体的な低下、回折角強度の高角度側へのシフト、高次回折線の消失が生じていることがわかる。これは、膜内での PVP 分子の燃焼・蒸発量が増加した結果、原子間に過剰な空間が生じ、結晶構造の乱れが誘起されたことが原因であると考えられる。PVP 添加量 70%以上では、回

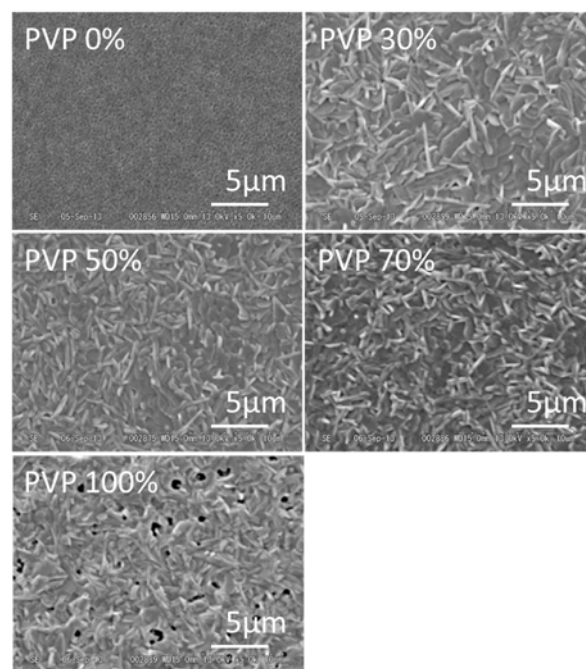


図 4 . PVP 添加量操作による BIT 膜の表面モフォロジーの変化

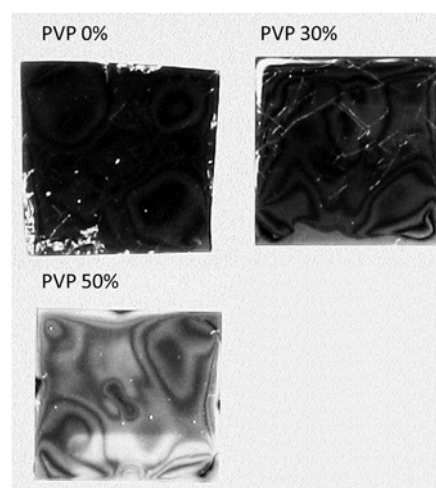


図 5 . PVP 添加量操作による BIT 膜のクラック発生量の変化

図 4 には形成した PVP 混合膜の SEM 像を示した。この図から、PVP 混合比の増加に伴い結晶粒は成長するが、X 線回折の結果と同様に PVP 混合比 70%以上では、表面には多数の孔が存在するように変化している。これは、過剰有機基の膜からの脱離過程において生じ、膜内にも高密度で存在しているものと考えられる。この結果、膜密度が低下することによ

って結晶成長が阻害され、X線回折の結果における回折強度の低下、格子定数の緩和、高次回折線の消失が起きているものと考えている。

図5には比較的良好な結晶性と表面モフォロジーが確認されたPVP30%ならびに50%添加試料の光学顕微鏡写真を示す。なお、比較のためにPVP未添加(0%添加)の試料もあわせて掲載している。この図より、PVP未添加時に存在していた高密度のクラックが、PVP添加量の増加に伴い減少していくことが分かる。これは、BIT膜の仮焼・本焼工程においてPVPが溶解し、膜内原子の流動性が増すことで、体積収縮に伴う応力が緩和されたものと考えられる。

以上の結果を踏まえ、クラックの消失するPVP添加量50%が最適であるとし、プロトンビーム照射による微細加工の実験を行った。

#### プロトンビームによる微細加工

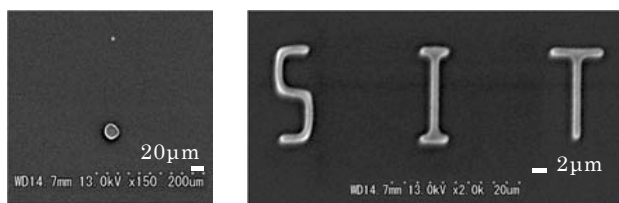
前節までに示したPVP添加によるBIT厚膜において、高アスペクト比加工を行うためにプロトンビーム照射を行った。最終膜厚は約 $4\mu\text{m}$ である。

本研究において使用したプロトンビームの加速電圧は1MV、収束ビーム径は $1\mu\text{m}$ とし、パターン照射実験に先立ち行った感度試験において $2,500\text{nC}/\text{mm}^2$ 以上の照射密度が必要であることから、ここでは照射プロトン量を $3,000\text{nC}/\text{mm}^2$ とした。

アルコキシド溶液を塗布・乾燥させた前駆体膜に対し、上記の条件にてプロトンビーム照射を行い、トルエンにより現像処理を行った後、仮焼・本焼成の処理を行った。

図6にはプロトンビーム照射によって描画した代表的なパターンを示している。ここからわかるように、ビーム走査により任意形状のパターン描画が可能であり、最小で $5\mu\text{m}$ のドットパターンが形成できている。これらのパターンは、焼成後も形状が大きく崩れることはなく、安定している。したがって、この上に上部電極を形成することにより、微細

キャパシタ構造の電気的特性などの測定が可能になるものと期待される。



(a) ドット描画

(b) 文字描画

図6. プロトンビーム加工により作成したBIT微細パターン

#### 4. 今後の計画及び学会、論文等投稿・発表状況

現在までに、アルコキシド溶液を用いることにより、前駆体への微細パターンの直接描画が可能であることを確認している。しかし、圧電体膜としての応用を考えると、さらなる厚膜化を実現する必要がある。

オクチル酸金属塩ならびにアルコキシド溶液では、前駆体の重ね塗りによる厚膜化は難しい。そのため、基板上への自立パターン形成ではなく、ビーム照射による改質効果を利用についても検討を行っていく予定である。また、実際の素子応用に向けて、電気的特性ならびに機械的特性の評価にも取り組んでいく。

現在までの学会・論文発表について、下記に列記する。

##### 《査読論文》

2015年

Journal of the Korean Physical Society (採録決定)

##### 《口頭発表》

2015年度

○第32回強誘電体応用会議

2014年度

○春の応用物理学会

- 秋の応用物理学会
- International Union of Materials Research Societies - The IUMRS International Conference in Asia 2014
- The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics
- 第31回強誘電体応用会議

2013年度

- 春の応用物理学会
- 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会
- 5th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (Invited)
- 秋の応用物理学会
- 第30回強誘電体応用会議

2012年度

- 春の応用物理学会
- 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会
- 4th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications
- 秋の応用物理学会
- 第29回強誘電体応用会議

2011年度

- 春の応用物理学会
- 日本電子材料技術協会第91回金属材料研究会
- 3rd China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (Invited)
- 秋の応用物理学会
- 第28回強誘電体応用会議

# 集束陽子線描画による三次元柔構造デバイスの 創出、統合および超実装工学の推進： プロトンビーム描画による圧電性ポリ乳酸薄膜の微細加工

電子工学科 小池義和

## 1. 序論

生体適合性の特徴を有するポリ乳酸 (PLA), 特にポリ L 型乳酸 (PLLA) に対して,  $1\mu\text{m}$  以下の微細加工の実現が求められている. 従来はレーザービーム加工, 熱転写を用いているため  $1\mu\text{m}$  オーダーの加工精度の実現が困難であった. 本研究グループは, 集束プロトンビーム描画 (PBW) を PLA に適用し, 現像液としてアンモニア水溶液を用いることで, 短時間 (照射時間 5 分以内, 現像時間 10s 以下) で  $1\mu\text{m}$  オーダーの加工精度の実現を目指す. また, PLLA は比較的高い圧電特性 (ずり変形圧電定数で  $10\text{pC/N}$ ) を持つことが知られている. 本研究は, PBW を用いた PLLA の微細加工の最適条件の探索と圧電特性を利用したデバイス (ナノ粒子の選別, 補足デバイス, フィルタ等) の実現を目的とする.

## 2. 研究計画

本研究課題は以下の項目に沿って進めた.

### 1) PBW による PLLA の微細加工の最適条件の探索

本プロジェクトが使用する PBW 装置は  $500\text{keV}\sim 1\text{MeV}$  の加速エネルギーである. そこで,  $1\text{MeV}$  の加速エネルギーで照射量を変化させ, アルカリ水溶液 (主に 30%濃度アン

モニア溶液) で PLLA の精度の高い微細加工条件を探索する.

### 2) 厚膜構造の高い圧電定数を持つ PLLA の生成方法

PLLA をクロロホルム溶液に溶かして, キャストフィルム法により PLLA の膜生成が可能であることが報告されている. また, PLLA に圧電性を与える処理として一軸延伸処理が一つの方法である. 本研究では  $10[\text{pC/N}]$  の圧電性が得られる成膜条件の検討を行う.

### 3) 3D プリンタを用いた PLLA の圧電性発現の検討

PBW による微細加工適用前の圧電性 PLLA 試料作成手段として熱溶解積層法の 3D プリンタを用いた圧電性 PLA フィルムの成形方法の検討を行う. 3D プリンタのフィラメントは融点が低いことから PLA が用いられており, 本研究では 3D プリンタのヘッドの移動速度を制御して圧電性 PLA の作成条件を探索した.

## 3. 計画の進行状況

### 3-1. PB 照射による照射効果と微細加工過程

放射線によって誘起される高分子の反応には架橋や酸化, 分解があり, PBW による PLLA の反応は, 分解や劣化が主である. 具体的には, PB を PLLA に照射することで, 高分子鎖

が切断され低分子量化が起こる。ビーム終端ではプロトンによる化学反応が起こり、気体が発生する。終端が気化することにより、照射表面の膨張や破裂が起こる。その破裂痕を除去するために、現像液にアルカリ水溶液を用いることで、加工が可能となる。PLLA へのプロトンの飛程に関しては、イオンビームの阻止能と飛程を計算するソフト(SRIM)により得た PLLA に対するイオンの侵入深さを図 1 に示す。微細加工に多く用いられているガリウムイオンに比べ、プロトンはエネルギー損失が少ないために、侵入深さが大きく PLLA に対して透過性を示している。

### 3-2. 圧電性 PLLA フィルムの作成方法

フィルム試料は、粒状の PLLA(0.1g)をクロロホルム(1ml)に溶解させる。その後、スピコート法およびキャストフィルム法を用いて膜の作製をおこなう。スピコート法では、Si 基板に PLLA を成膜 (4000rpm にて 60sec, 膜厚 11 $\mu\text{m}$ )する。キャストフィルム法では、PLLA を溶解させたクロロホルムを約 400 $\mu\text{m}$  の厚さのフィルムを得られるようにシャーレ上に流し込む。溶媒となるクロロホルムは、気泡の形成を防ぐために 24 時間室温空气中で徐々に蒸発させる。その後、大気環境下 170 $^{\circ}\text{C}$ および 120 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温室で 10 分および 1 時間加熱後、急冷して非晶質、結晶フィルムにした。配向サンプルは、大気環境下 80 $^{\circ}\text{C}$ で引張試験機を用いて延伸後、アニーリング処理をおこなっている。成膜、延伸の手順を図 2 に示す。

### 3-3. 圧電性 PLLA フィルムの評価

PLLA の圧電性は分子の結晶化度と配向度が高いほど、高い圧電性が得られ、また圧電性 PLLA フィルムの延伸倍率は 5 倍が最適だと報告されている。このため本研究では延伸倍率を 5 倍として、ひずみ速度を 5~50 [1/s]の間で 5[1/s]ずつ変化させ、各速度で延伸処理をしたフィルムを作製し結晶化度を測定した。そしてひずみ速度と圧電性 PLLA フィルムの結晶化度との関係を調査した。結晶化度を求めるために示差走査熱量測定 (Differential

scanning calorimetry : DSC)を用いた。図 3 に非晶質状態の PLLA と配向状態の PLLA の DSC 曲線を示す。DSC から結晶化エンタルピー  $\Delta H_c$ , 融解エンタルピー  $\Delta H_m$  を測定することによって結晶化度は以下の計算式(1)で求められる。

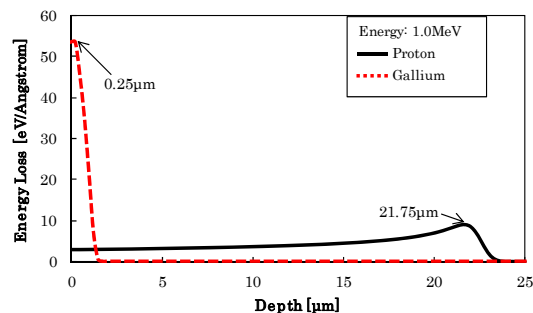


図 1. SRIM による PLLA へのイオン飛程解析

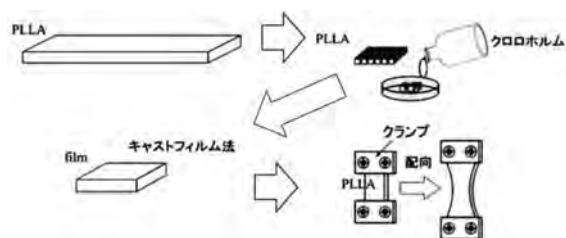


図 2. PLLA フィルムの成膜と配向手順

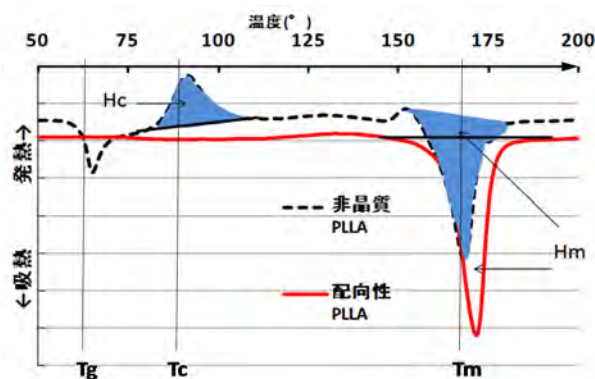


図 3. PLLA フィルムの DSC 測定結果

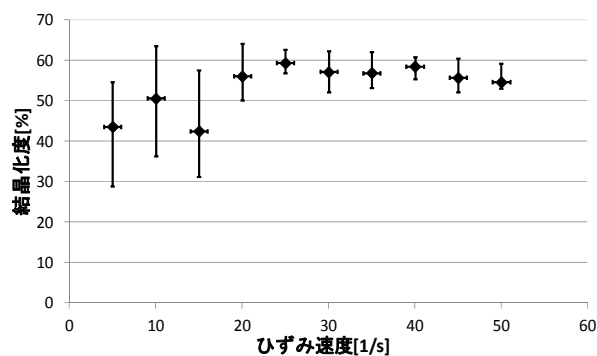


図 4. PLLA のひずみ速度に対する結晶化度

$$\%DOC = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f} \times 100 \quad (1)$$

\*  $\Delta H_f = 93 \text{ Jg}^{-1}$  ( PLLA における 100 % 結晶材料の融解熱)

式(1)から各ひずみ速度により延伸処理をした試料の結晶化度を求め、ひずみ速度との相関を調べた。

図 4 に PLLA のひずみ速度と結晶化度との相関について示す。図 4 より、全てのひずみ速度において PLLA の最高結晶化度である 60%前後の結果を得ることができた。またひずみ速度が高いと安定して高結晶化度を実現することができることを確認できた。この結果から最適なひずみ速度は 25[1/s] であることが確認できたので、これ以降の実験では、ひずみ速度 25[1/s]で延伸したフィルムを用いて実験する。

### 3-4. 配向性 PLLA フィルムの PBW を用いた微細加工精度

非晶、結晶、配向させた PLLA サンプルを PBW 装置にて描画パターンの形成をおこなった。PLLA サンプルは、50, 100, 300, 500, 700, 1000 ( $\text{nC}/\text{mm}^2$ )の照射量で照射をおこなった。照射後、現像液(アンモニア水 30%)中に 5 分間攪拌浸漬させた。

各サンプルの評価法として走査型電子顕微鏡(SEM)を使用し、微細パターンの観察をおこなった。また、PLLA への PB 照射効果を調べるためフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)を用いて分子構造の変化を調べている。図 6.(a)~(d)に非晶質バルクおよびフィルムに PBW で作製した“井型”および“角型”パターンの SEM 像を示す。現像前の非晶質のバルク(a)では照射部分の一部に破裂痕、フィルム(c)ではエッチングによるパターン形成が確認された。これは、PB 照射部位での側鎖結合の切断によって水素またはその他の低分子量気体が発生し、密度等の違いによりバルクでは破裂が起こり、フィルムではエッチングが生じたと考えられる。また、現像後の加工性はバルク(b)よりもフィルム(d)が良好であった。配向性 PLLA フィルムへ PB 照射により

形成した井型パターン図 6(a), (b)を示す。図 6 (a)は現像前の観察像であり、照射部の表面隆起や破裂痕が確認できる。図 6 (b)には、現像後の観察像を示す。これまで、非晶や結晶状態での現像時間は 5 分間あったが、配向化フィルムでは照射部に残渣が確認できたため、現像時間を 10 分に長くすることで加工精度の向上を確認できた。現像時間が遅いのは、PLLA に延伸処理を施したことで、分子鎖が長くなるために分子運動性が低下し、加水分解速度が低下するものだと考えられる。

図 7 に照射量に対する加工深さの測定結果

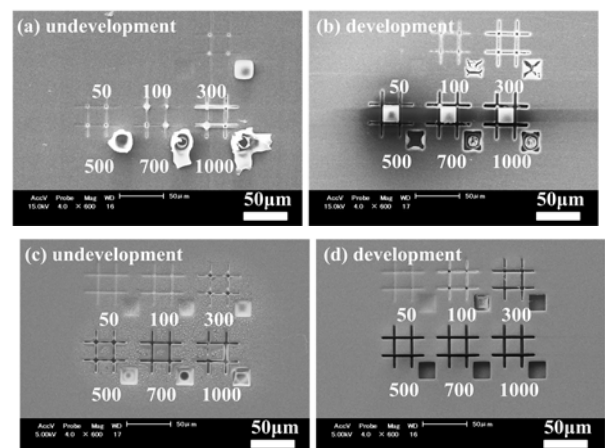


図 5. 非晶質 PLLA バルク試料とフィルムの PBW 描画後の SEM 観察結果。(a)非晶質バルク試料の現像前、(b)非晶質バルク試料の現像後、(c) 非晶質フィルムの現像前、(d) 非晶質フィルムの現像後の各観察結果。

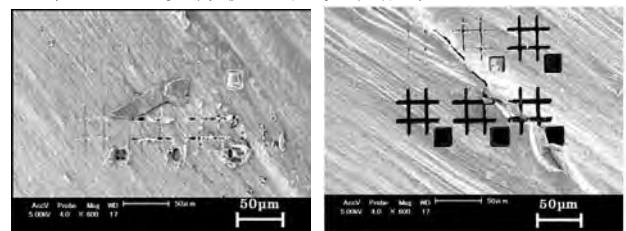


図 6. 配向性 PLLA フィルムの PBW 描画後の SEM 観察結果。(a) 配向性フィルムの現像前、(d) 配向性フィルムの現像後の各観察結果。

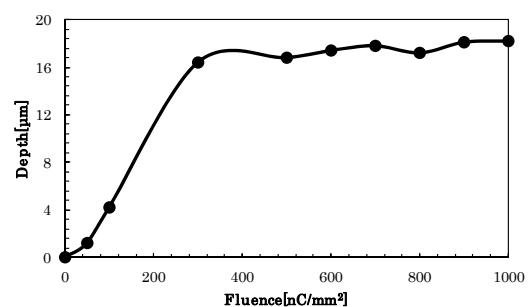


図 7. 配向性 PLLA フィルムの照射量依存性

を示す。照射量  $300 \text{ nC/mm}^2$  以上で  $18\mu\text{m}$  程度の加工深さが得られ, SRIM シミュレーションと比較すると, プロトンの侵入深さが短いことが確認できる。これに関しても, 分子を配向したことにより高強度や高弾性率が得られたため, 加工しにくくなったと考えられる。

### 3-5. PLLA への照射効果

PBW による PLLA の照射効果を明らかにするため, PB 照射前後の非晶質および結晶サンプルの FT-IR スペクトルを測定した。照射量の増加に伴い, 非晶質, 結晶試料ともに  $\text{C}=\text{O}$  結合( $1753\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  結合( $1050-1250\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  結合( $1300-1500\text{cm}^{-1}$ )が減少した。照射量の増加は, 分子結合の劣化を促進するため, 照射条件が最適でないと所定の加工が実現できないことが予想される

### 3-6. フィルム性状が加工線幅に与える影響

フィルムの性状 (非晶, 結晶, 配向 PLLA) と照射量が加工線幅に与える影響について測定した結果を図 8 に示す。設計線幅 ( $3\mu\text{m}$ ) であり, フィルムの性状にかかわらず照射量  $700 \text{ nC/mm}^2$  程度必要であることがわかり, 照射量の増減に比例して線幅が増減することが確認できる。同じ非晶領域をもつバルクやフィルムでは, 密度やプロトンの飛程の違いにより PLLA とプロトンとが反応する量と深さが異なるため, フィルムに比べ PLLA とプロトンが反応する量が多く, 深さが深いバルクの方が照射量による線幅の変化を受けやすいと考えられる。また, 結晶領域を多くもつ結晶 PLLA や配向サンプルでは照射量による影響を受けにくいと考えられるが, 配向サンプルでは非晶質バルクや結晶に比べ膜厚が薄く照射量による影響を受けやすいと示差される。

## 4. まとめ及び今後の予定

研究では, 圧電フィルムの振動特性も測定しており, フィルムの厚さが非常に薄い状態ではあったが振動を確認することができている。また, 3D プリントを用いた微細加工前の圧電試料の作成を試みているが, まだ, 十分な圧電特性を得るには至っていない。今後, さらに圧電特性の

発現が得られる条件を探索し, フィルタなどのデバイスの作成を試みる予定である。

## 5. 学会, 論文等投稿・発表状況

- [1] 竹内他, 第 71 回応用物理学会, 14a-ZA-1 (2010.9)
- [2] H. Takeuchi, ICMAT2011, BB4-6 pp.24 (2011.6)
- [3] 小倉他, 2011 年秋季日本音響学会, 2-P-

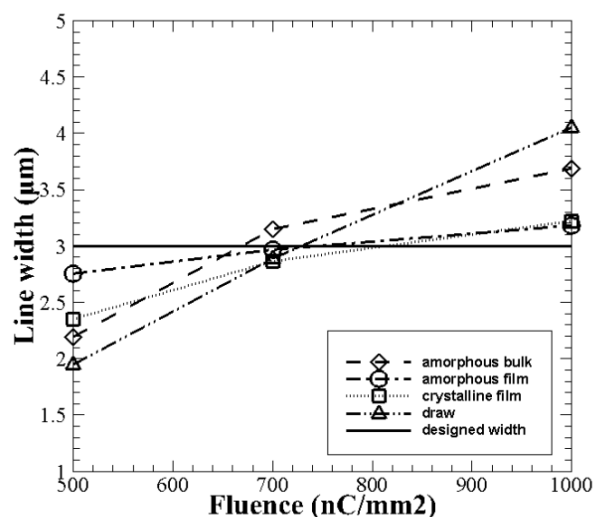


図 8. 加工線幅測定結果

- 10 (2011.9)
- [4] 萩原他, 第 72 回応用物理学会, 30a-ZL-6(2011.9)
- [5] 小池他, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-DP2-4 (2012.3)
- [6] Y.Koike et al, Proceedings of IEEE GCCE2012, p.60-61 (2012.10)
- [7] Y.Koike et al, 39th International Conference on Micro and Nano Engineering, P-Fab-58 (2013.9)
- [8] 青木他, 2014 春季日本音響学会講演論文集, 1-P5-24 (2014.3)

### 3. 主要な研究成果の別刷り



# Frequency dependence and assembly characteristics of silver nanomaterials trapped by dielectrophoresis

R Kataoka<sup>1</sup>, H Tokita<sup>1</sup>, S Uchida<sup>1\*</sup>, R Sano<sup>2</sup> and H Nishikawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami Osawa, Hachioji, Tokyo, 192-0397  
Japan

<sup>2</sup>Shibaura Institute of Technology 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135-8547 Japan

\*s-uchida@tmu.ac.jp

**Abstract.** For rapid and accurate fabrication of industrial products, the development of effective technique to manipulate and assemble nanomaterials is essential. In the present work, we investigated the dielectrophoretic behavior of silver nanoparticles and nanowires at various driving frequencies and voltage amplitudes, and examined three-dimensional assembly of the nanomaterials using dielectrophoretic devices with microstructures. The collectable range in frequency for nanoparticles and nanowires was from 10 kHz to 1 MHz. In particular, the aggregation shape of nanowires was changed against driving frequency. The bunch of nanowires was bridged between pillars of dielectrophoretic device. When the applied voltage was turned off, the trapped nanowires were entirely released. In pit type device, trapping of nanoparticles was observed in outermost pits of array. The aggregates of nanoparticles were directly fixed to the bottom electrode.

## 1. Introduction

Nanomaterials have high reactivity and applicability to various objects, since their specific interfacial area is large. The characteristics have been used to improve the performance of coloring materials and cosmetics. Nanomaterials have been also applied to new electronic devices such as high-functioning sensors and specific-shape microelectrodes [1-3]. Furthermore, nanowires and carbon nanotubes were examined for wiring parts of nano-circuits [4]. For rapid and accurate fabrications of above industrial products, the establishment of effective scheme to manipulate and assemble nanomaterials is essential.

Electrical handling by dielectrophoresis (DEP) is a powerful technique of bottom-up process for particulate manipulation. DEP is a phenomenon that the particles under non-uniform electric field migrate along the gradient of electric field. It is possible to control the particle behavior easily and rapidly, since DEP force strongly depends on the electric field gradient and driving frequency [5]. In fact, TiO<sub>2</sub> NWs were collected on the gold plate by DEP, and the formation products were available for sensor electrodes to detect organic vapors [6]. We fabricated three-dimensional DEP (3D-DEP) devices with dielectric pillars by proton beam writing [7] and succeeded in high concentration of bacteria around pillars. However, the suitable conditions of DEP trapping have not been understood well for variously-shaped nanomaterials.

In the present work, we investigated the frequency dependence of the trapping number and collected configuration for silver (Ag) nanoparticles (NPs) and nanowires (NWs). Moreover, we examined the trapping and release operation of Ag NWs around pillar array of DEP device. We also discussed the influence of voltage amplitude and polarity on the assembly state of Ag NPs using a pit type DEP device.

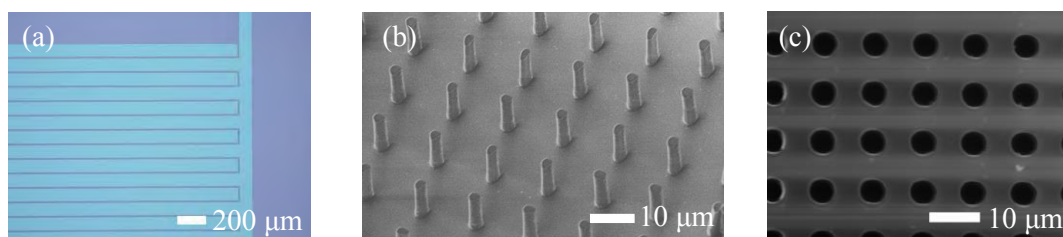


## 2. Materials and Method

We prepared Ag NPs of 100 nm in diameter, and NWs of 60 nm in diameter and 10  $\mu\text{m}$  in length (Sigma-Aldrich). 20 mg of NPs and 2-20  $\mu\text{l}$  of NWs were suspended each by distilled water. The measurements of conductivities of NPs and NWs were 0.41 mS/m and 0.19 mS/m, respectively.

The DEP device consists of basal plate with microelectrodes, cover plate with microchannel and device holder. Figure 1 shows photographs of the electrode configurations. Interdigitated electrodes were fabricated by deposition of indium tin oxide (ITO) on silica substrate. The electrode width is 110  $\mu\text{m}$  and gap length is 10  $\mu\text{m}$ . With respect to 3D-DEP devices, dielectric pillars were formed in a 200  $\mu\text{m}$  of gap area between electrodes. The diameter, height and pitch of pillar were 3  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  and 24  $\mu\text{m}$ , respectively. The pit type DEP device has ITO plate electrodes and silicon spacer of 500  $\mu\text{m}$  in thickness. Polymethyl methacrylate pits were deposited on the bottom electrode. The diameter, depth and pitch of pit were 4  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ , respectively.

The suspension was delivered into the channel using a peristaltic pump (PSM050DA, Advantec) for interdigitated plate and pillar type DEP devices. Only the suspension in pit type DEP device was filled using micropipettes. The applied voltage was supplied to the electrodes by a function generator (AFG3022, Tektronix). The collected state of nanomaterials was observed with a microscope (LV-100DA, Nikon) with CCD camera (DXM1200C, Nikon).

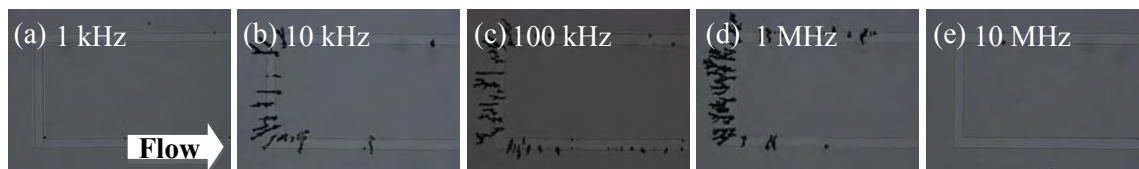


**Figure 1.** Photograph of electrode configurations. (a) interdigitated plate, (b) pillar and (c) pit.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Frequency dependence of dielectrophoretic trapping for nanomaterials

We investigated collecting characteristics of Ag NPs at various driving frequencies  $f$  from 1 kHz to 10 MHz as is shown in figure 2. Here, the voltage amplitude  $V_a$  was 15  $V_{pp}$  and flow rate  $\phi$  was 10 ml/h. Trapping of the particles did not occur at 1 kHz and 10 MHz. In collectable frequency region between 10 kHz and 1 MHz, the NPs were firstly trapped in the gap and then were chained each other. This reason is that electric field was generated locally at trapped particles in upstream part. The thickness of chain gradually increased with frequency.



**Figure 2.** Dielectrophoretic trapping of Ag nanoparticles at various frequencies.

In the case of NWs (figure 3), the collectable frequency region was same as that of NPs. However, the frequency dependency of collected shapes was different from that of NPs. At a 10 kHz of frequency, NWs are collected in a straight line on the gap. In addition, small aggregates were observed in the center of electrode. The wires were arranged as a netlike appearance on overall electrode at 100 kHz. Up to 1 MHz, they were parallelized along the gaps. Gierhart *et al.* showed that the collection amount and shape of NPs depend on the frequency change of direct and mutual DEP forces  $F_{DEP}$  [8]. In addition to the above reason, the balance of AC electroosmosis between microelectrodes [9] and external flow would influence the distribution of Ag NWs in the present system. The numerical

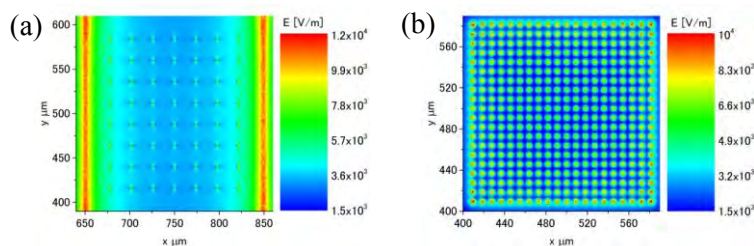
simulation of particle dynamics, however, should be required for quantitative and morphological assessment.



**Figure 3.** Dielectrophoretic trapping of Ag nanowires at various frequencies.

### 3.2. Numerical analysis of DEP force in 3D-DEP devices

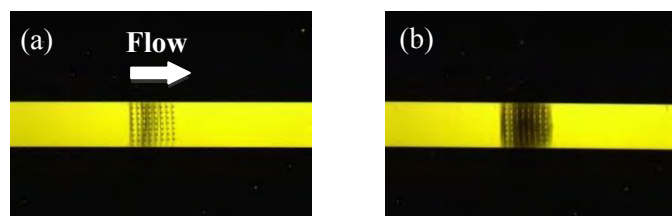
With an electromagnetic field solver (COMSOL Multiphysics 4.4), we calculated the special distribution of electric field  $E$  (figure 4). Here,  $V_a$  was normalized to be 1 V. In the pillar type,  $E$  at 5  $\mu\text{m}$  height distorts at boundary of pillar and medium.  $E$  around nearest pillars from the electrodes was about 1.6 times as large as that around central pillars.  $F_{\text{DEP}}$  at center and edge were  $3.7 \times 10^{-17}$  N and  $2.9 \times 10^{-15}$  N, respectively. These results suggested that bridging of NWs would occur from pillars near the electrodes. In the case of pit type at 12  $\mu\text{m}$  height from the bottom, outer pits had stronger  $E$  than inner pits, although the direction of  $E$  was parallel to pits. Since the present pitch of pits was narrow, the influence of nearest pits on distortion of  $E$  became large.  $F_{\text{DEP}}$  of inner and outer pits were  $2.2 \times 10^{-16}$  N and  $2.5 \times 10^{-15}$  N, respectively. The force ratio of inner and outer was one tenth compared with pillar type. The present numerical evaluations should be useful for voltage control of assembly process in 3D-DEP devices.



**Figure 4.** Spatial distribution of electric field. (a) pillar type and (b) pit type.

### 3.3. Trapping and release operations of nanowires using pillar type DEP device

On the basis of above findings, we tried the condensation and release operations of NWs using pillar type DEP device. Figure 5 shows the temporal behavior of Ag NWs between pillars.  $V_a$  was 10  $V_{\text{pp}}$ ,  $f$  was 100 kHz and  $\phi$  was 10 ml/h. NWs were collected only around pillars. After 30 min, the wires were bridged between the pillars and weakly-bind chains were formed. When the applied voltage was turned off, the NWs were rapidly released from pillars. In the case of over 10  $V_{\text{pp}}$ , the collected wires aggregated each other and the large aggregates broke some pillars.

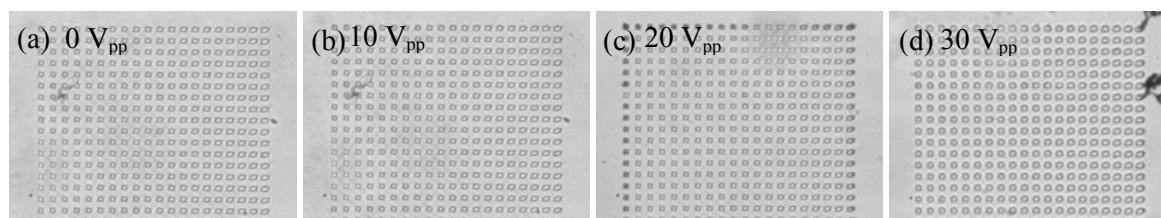


**Figure 5.** Temporal behavior of trapped nanowires in pillar type DEP device. (a) 5 min and (b) 30 min.

### 3.4. Assembly of nanoparticles using pit type DEP device

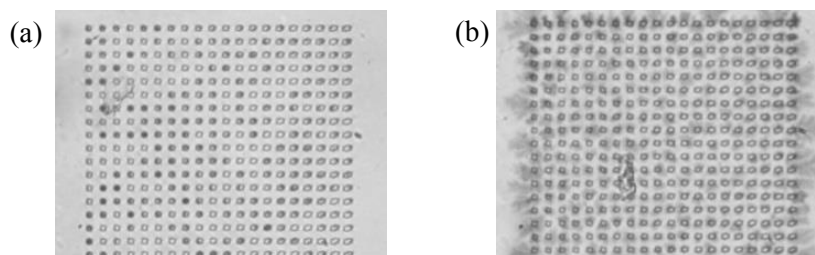
To explore effective assembly of nanomaterials, we investigated the voltage dependency of Ag NP trapping in pit type DEP device. Figure 6 shows the collecting states of NPs at 100 kHz. When  $V_a$  was

10  $V_{pp}$ , the particles were not collected anywhere. At a voltage of 20  $V_{pp}$ , they were focused in outermost pits at 30 min. However, the bunch of particles grew up to dendritic outside the pit within 1 min, if  $V_a$  was raised up to 30  $V_{pp}$ . The suitable threshold of  $V_a$  was 20 V under the present condition.



**Figure 6.** Voltage dependency of Ag nanoparticle trapping in pit type DEP device.

Moreover, we examined superposition of DC offset bias on AC driving voltage to transport NPs equally around every pit. As is shown in figure 7, the collectable points at 1 V bias were randomly observed in inner pits, although the total collection amount was rarely different from that without bias voltage. On the other hand, we obtained thin film of Ag particles on overall of pit array within 1 min by changing the polarity of offset bias. This film was not dispersed even if the applied voltage was turned off. They were then retained its shape even if explored in air.



**Figure 7.** Influence of offset voltage on DEP assembly. (a) 1.0 V at 90 min and (b) -1.5 V at 1 min.

#### 4. Conclusion

We investigated DEP characteristics and effective assembly of Ag nanomaterials using various microelectrodes. The trapping number of NPs depended on applied frequency. In particular, the collecting shape of NWs changed because of their large dipole moment. Using pillar type device, we succeeded in high concentration and rapid release of NWs around pillar. Also, we evaluated the voltage dependency for NP assembly and specified effective value of AC applied and DC bias voltages in pit type device. In the nearest future, we will fabricate functional nanostructures by DEP assembly on the basis of above information of control parameters.

#### References

- [1] Lee H J, Yasukawa T, Suzuki M, Lee S H, Yao T, Taki Y, Tanaka A, Kameyama M, Shiku H, Matsue T 2009 *Sens. Actuators B, Chem.* **136** 320-325
- [2] Bhatt K H and Velev O D 2004 *Langmuir* **20** 467-476
- [3] Ranjan N, Mertig M, Cuniberti G and Pompe W 2010 *Langmuir* **26** 552-59
- [4] Suehiro J 2010 *Biomicrofluidics* **4** 022804
- [5] Pohl H A 1978 *Dielectrophoresis* Cambridge University Press
- [6] Wang S, Lin Z-X, Wang W-H, Kuo C L, Hwang K C and Hong C-C 2014 *Sens. Actuators B, Chem.* **194** 1-9
- [7] Uchida S, Nakao R, Asai C, Jin T, Shiine Y and Nishikawa H 2012 *Intelligent Automation and Soft Computing* **15** 1-13
- [8] Gierhart B C, Howitt D G, Chen S J, Smith R L, and Collins S D 2007 *Langmuir* **23** 12450-12456
- [9] Ramos A, Morgan H, Green N G, Castellano A 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **217** 420-422

## ソフトリソグラフィによる誘電体ピラーを利用した 3次元誘電泳動効果

非会員 渡部 涼\* 正員 内田 諭\*\* 正員 西川 宏之\*a)

### Three-dimensional Dielectrophoresis with Dielectric Pillar Arrays Fabricated by Soft Lithography

Ryo Watabe\*, Non-member, Satoshi Uchida\*\*, Member, Hiroyuki Nishikawa\*\*a), Member

(2013年4月25日受付, 2015年2月13日再受付)

We studied 3D dielectrophoretic (DEP) effects induced by dielectric pillar arrays fabricated by soft lithography. Polydimethylsiloxane (PDMS) was casted onto a PMMA mold with arrays of high-aspect-ratio holes micromachined by proton beam writing (PBW), which is a novel direct-write lithographic technique using a scanning proton beam. Arrays of PDMS pillars with diameter of  $\sim 3 \mu\text{m}$  and a height of  $\sim 15 \mu\text{m}$ , were fabricated using the soft lithography. The 3D-DEP effect was demonstrated using the PDMS pillar arrays incorporated into a channel on a glass substrate by measuring a trapping capability of *E. coli*. Coupled use of the soft lithography with the PBW enables us to fabricate low-cost 3D-DEP devices with improved throughput.

キーワード: Proton Beam Writing, Dielectrophoresis, ソフトリソグラフィ

Keywords: proton beam writing, dielectrophoresis, soft lithography

#### 1. はじめに

溶液中に存在する細胞や微生物を操作し選択的に特定の細胞を分離・抽出する技術は医療・食品・衛生検査等の幅広い分野で必要とされている重要な基盤技術である。従来、目的とする微生物の分離には選択培地を用いたコロニーカウント法が用いられるが、培養時間を要する。また、培養できない微生物には適応できないなどの問題点がある。そのため、近年では様々な微生物分離法が開発されている<sup>(1)</sup>。

我々は微生物の電気的特性の相違を利用した手法である誘電泳動法に着目し、微細加工技術を利用したデバイス作製のための研究を行ってきた<sup>(2)</sup>。この過程で、我々は集束プロトンビーム描画 (PBW: Proton Beam Writing)<sup>(3)</sup>と呼ばれる、高アスペクト比・低ラフネス・3次元加工が可能な直接描画技術を用いた。

PBWによる微細加工により、エポキシ樹脂製の三次元構

造としてピラー配列体を電極基板上に形成した3次元誘電泳動デバイス提案し、三次元的な誘電泳動効果を実証した<sup>(4)</sup>。

著者らは既報において、ピラー配列体のより簡便な作製法として、レジストへの直接描画ではなく、PBWによる母型作製とそれによるPDMSへのパターン転写というFig.1(a)および(b)に示す工程により、ソフトリソグラフィを用いた

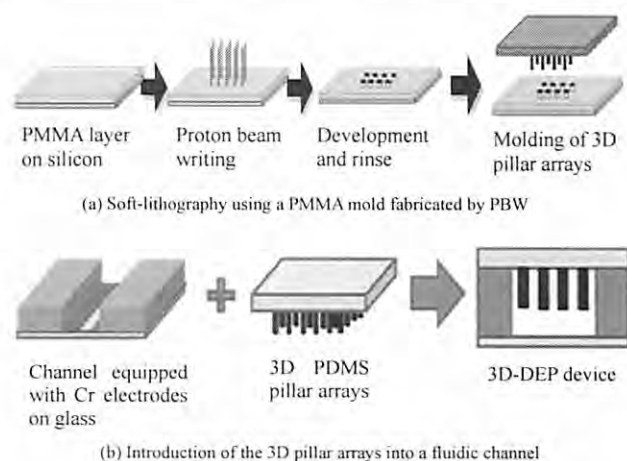


Fig. 1. Schematic illustrations of the fabrication of PDMS dielectric pillar arrays by soft lithography and its introduction to a DEP device.

a) Correspondence to: Hiroyuki Nishikawa. E-mail nishi@shibaura-it.ac.jp

\* 芝浦工業大学工学部電気工学科  
〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5  
Dept. of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology  
3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

\*\* 首都大学東京大学院理工学研究科電気電子工学専攻  
〒192-0397 八王子市南大沢 1-1  
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University  
1-1, Minami Osawa, Hachioji 192-0397, Japan

流路とピラー配列体の一体型デバイス作製の可能性を提案した<sup>(5)</sup>。

ソフトリソグラフィとはシリコンエラストマーを用いた造形法であり、マイクロ・ナノレベルまでの造形物を母型から転写することが可能である<sup>(6)</sup>。微生物を分離、抽出するための誘電泳動デバイスの作製にソフトリソグラフィを導入するメリットは二つある。ひとつは母型を作製すれば、転写により簡便に三次元構造体を得ることができる。さらに微生物捕集用のピラー配列体としてディスプレイなPDMS製の部材を利用することで、デバイスの電極およびマイクロ流路を繰り返し使用できる。

本研究の目的は、PBWによる母型作製とソフトリソグラフィを採用したピラー配列体の誘電泳動デバイスへの導入と有用性の検証である。本実験では、母型となる部分を新たにポジ型レジストであるPMMAを用いてモールドを作製し、PDMSに転写することで、三次元ピラーとして誘電泳動デバイスに組み込み、微生物捕集効果を検証する。

2. 誘電泳動

以下では、ピラー配列体などの三次元構造による誘電泳動効果について説明する。誘電泳動を用いれば、Fig.2(a)に示すような実験系において、菌を含有する媒質に交流電界を印加し、周波数を変化させることにより誘電応答の異なる菌を選択的に捕集することができる<sup>(7)</sup>。このとき、電極端部やピラー配列体などにより誘起される不均一電界中に置かれた誘電体微粒子において、粒子左右に形成される電界強度の差に応じて、誘起双極子が及ぼす力の差により微粒子が移動する。このとき作用する誘電泳動力は次式で表わされる。

$$F_{Dep} = 2\pi\epsilon_m \text{Re}[\hat{K}(\omega)] R^3 \nabla E^2 \dots\dots\dots (1)$$

$\epsilon_m$ : 媒質の誘電率,  $R$ : 粒子半径,  $E$ : 電界,  $\hat{K}(\omega)$ : Clausius-Mossotti Factor

であり、次式で表される。

$$\hat{K}(\omega) = \frac{\hat{\epsilon}_p - \hat{\epsilon}_m}{\hat{\epsilon}_p + 2\hat{\epsilon}_m} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

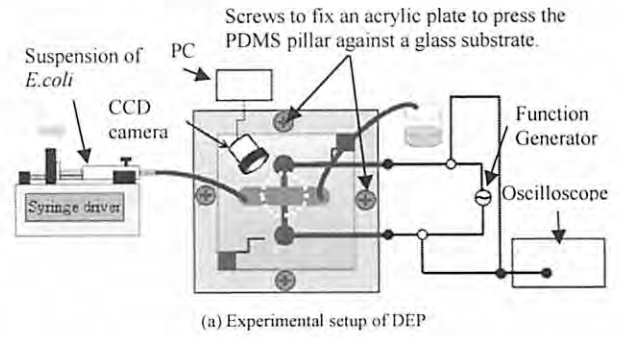
$$\hat{\epsilon}_m = \epsilon_m + \frac{\sigma_m}{j\omega} \dots\dots\dots (3)$$

$$\hat{\epsilon}_p = \epsilon_p + \frac{\sigma_p}{j\omega} \dots\dots\dots (4)$$

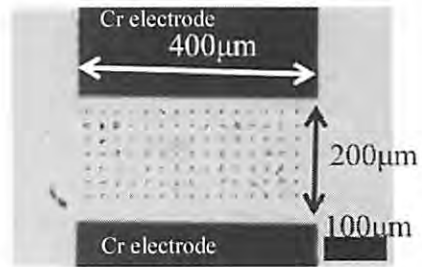
$\hat{\epsilon}_i$ : 複素誘電率,  $\epsilon_i$ : 誘電率,  $\sigma_i$ : 導電率, 添字  $i$  の  $m$  および  $p$  は媒質および粒子を表わす

である。

(1)式より、誘電泳動力の大きさは電界強度の二乗の勾配、 $\nabla E^2$ に強く依存することがわかる。また、(2)式の実部の正負で誘電泳動の方向が決まり、正の値ならば、微粒子は電界強度の強い方に移動する正の誘電泳動 (positive-DEP) となり、負の値ならば、微粒子は電界強度の強い領域から



(a) Experimental setup of DEP



(b) 3D pillar arrays introduced in the dotted circle area indicated in Fig. 2(a)

Fig. 2. Schematic illustration of (a) the experimental setup for DEP measurements using a fabricated DEP device and (b) optical micrograph of 3D PDMS pillar arrays introduced in the devices.

反発力を受け電界強度の弱い方向に移動する負の誘電泳動 (negative-DEP) となる。

従来型の二次元電極が誘電泳動力場として単純な楕円形平面電極ギャップの端部における電界集中を利用していた<sup>(6)</sup>のに対して、Fig.2(b)に示すように三次元誘電泳動は誘電体ピラーを電極ギャップ中の任意の位置に導入し、不平等電界を積極的に流路内に導入する新たな誘電泳動効果のデバイス作製手法である。

ピラー配列体の設計指針としては、微粒子を正の誘電泳動により吸引するため、ピラーの単位面積当たりの本数を大きくする必要がある。懸濁液の流れを阻害することなく、微粒子を捕捉する場を大きくするためには、ピラーの直径を小さく、かつ高くすることが重要である。そのため、ピラー配列体は直径数 $\mu\text{m}$ 、高さを10~20 $\mu\text{m}$ として、アスペクト比を5~20程度取ることが有効である<sup>(2)(4)</sup>。筆者らはこれら的高アスペクト比構造形成に優位性のあるPBW<sup>(3)</sup>を用いることを提案している<sup>(2)(4)</sup>。

3. 実験方法

〈3・1〉 PMMA母型の作製 ソフトリソグラフィにおける母型となるPMMAの成膜は40mm角のSi基板上にPMMAレジスト (PMMA 30 wt%アニソール溶液) を滴下し、スピンコート法で膜厚15 $\mu\text{m}$ を形成した。PMMAへの照射は、芝浦工業大学SIT総合研究所フレキシブル実装工学研究センターに設置のPBW装置 ((株)神戸製鋼所製MB-S1000)

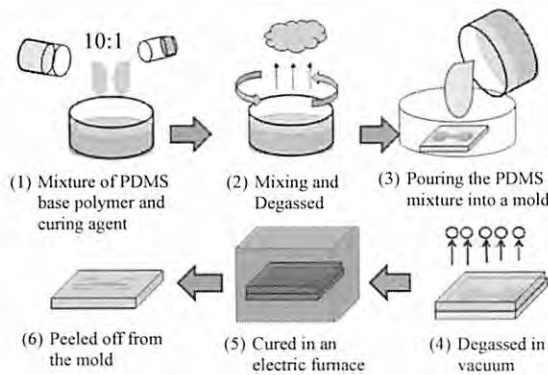


Fig. 3. Detailed steps in the fabrication of dielectric pillar arrays using polydimethylsiloxane (PDMS).

を用い、ビームエネルギー 1.0 MeV、照射量  $150 \sim 300 \text{ nC/mm}^2$  とした。母型のパターンは  $200 \times 200 \sim 200 \times 400 \mu\text{m}^2$  の領域に円柱パターン (ピラー径:  $3 \mu\text{m}$ , ピッチ:  $12 \sim 20 \mu\text{m}$ ) とした。照射後、現像はイソプロピルアルコール (IPA) と純水 7:3 の混合液を用いた。

〈3・2〉ソフトリソグラフィによるパターン転写 ポリジメチルシロキサン (PDMS: Dow Corning 社製 Sylgard184) をシリコンエラストマーとして、〈3・1〉節にて作製した PMMA 母型を用いて、PDMS 製のピラー配列体を作製した。このときデバイス封止用カバーも同時に作製する。

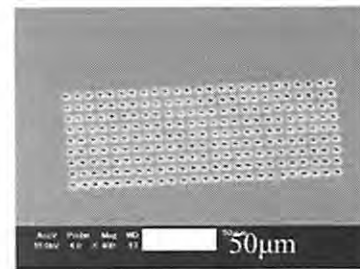
PDMS への転写の際は、Fig.3 の工程に示すようにベース剤と硬化剤を 10:1 にて混合し、母型に滴下した。混合時および滴下時に内包した空気を減圧下で脱気後、恒温乾燥器にて  $80^\circ\text{C}$  にて 180 分間の熱処理を行った。PMMA 母型および、PDMS ピラー配列体の評価は走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, SHIMADZU SSX550) を用いた。

〈3・3〉誘電泳動用デバイスの組み立て 誘電泳動用の電極にはガラスとの密着性の高い Cr を用いた。Fig.1(b) に示す Cr 電極と流路が一体となった  $40 \times 40 \text{ mm}^2$  のガラス基板を、前項の手順にて作製した PDMS ピラー配列体とカバーが一体となった PDMS シートで封止した。電極とピラーの位置合わせはマスクアライナー ((株)共和理研製 K-310P 100S) を用いた。これを、2 枚の亚克力板 ( $70 \times 70 \text{ mm}^2$ ) で挟み、圧着した。

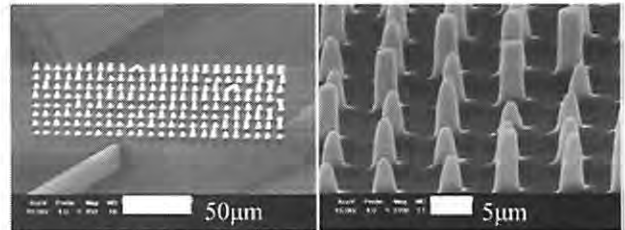
〈3・4〉誘電泳動実験 すでに Fig.2(a) に示した実験系において、捕集対象は大腸菌 (*Escherichia coli* K1 ATCC 11775: *E. coli*) を用い、SYTO9 (Molecular Probes 社製) にてシアニン核酸染色後、D-mannitol 溶液に混和、遠心分離して作製した懸濁液をポンプでデバイスに  $3 \text{ ml/h}$  にて送液し、電極に交流電圧を印加した。撮影した蛍光顕微鏡像より画像処理をし、蛍光部分の面積を比較し濃縮性能及び流量変化による捕集量を評価した。

#### 4. 実験結果及び考察

##### 〈4・1〉ソフトリソグラフィによるピラー配列体 Fig.4



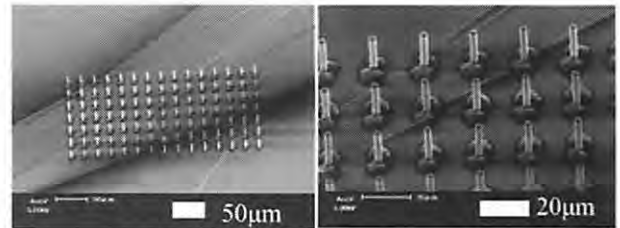
(a) PMMA mold



(b) Whole image of PDMS pillar arrays on glass substrate

(c) Magnified image of PDMS pillar arrays

Fig. 4. SEM images of (a) a PMMA mold fabricated by proton beam writing using a PMMA resist with molecular weight of 956 K and, and (b) and (c) PDMS pillar arrays.



(a) Whole image of PDMS pillar arrays on glass substrate

(b) Magnified image of PDMS pillar arrays

Fig. 5. SEM images of PDMS pillar arrays by soft lithography with a PMMA mold fabricated by proton beam writing using a PMMA resist with molecular weight of 120 K.

に作製した母型およびピラーの SEM 像を示す。PBW 用ポジ型レジストとして一般的に利用されてきた PMMA レジスト (分子量 956 K) では、Fig.4(a) のように、表面の母型パターンには問題ないように見える。しかしながら、転写された PDMS 構造には (b) および (c) に示すように高さが  $15 \mu\text{m}$  に満たない不良が生じた。これは PMMA 母型作製時の現像不良によるものと考えられる。

一般に PMMA レジストの膨潤とそのパターン詰まりによることを考え、その抑制に有効と考えられる、より低分子量の PMMA (分子量 120 K) を母型用材料として使用した。孔径  $3 \mu\text{m}$ 、深さ  $15 \mu\text{m}$  の穴を  $15 \times 7$  配置した母型を作製し、PDMS へと転写した結果、Fig.5(a) および (b) に示すように 99% のピラー配列体の形成を確認した。低分子量の PMMA を母型とするパターンでは均一な高さで転写できており、低分子量の PMMA の有用性を示す結果となった。

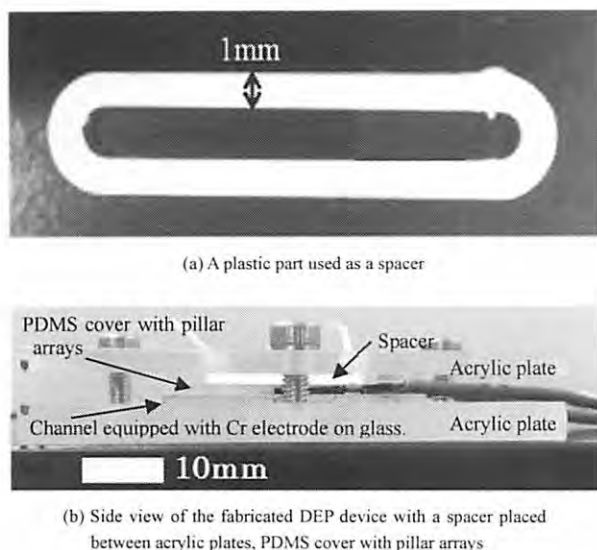


Fig. 6. (a) A spacer fabricated by a 3D printer and (b) a side view of the fabricated DEP device.

以上の結果より転写不良の原因はPMMAの現像段階にあり、低分子量のPMMAを使用することにより現像液に照射部位が溶けやすくなり微細な母型の形成が可能となったと考えられる。直径 $3\mu\text{m}$ 、高さ $15\mu\text{m}$ でアスペクト比約5のPDMS製ピラー配列体を有する部材を作製することができた。

**〈4・2〉 ピラー配列体のデバイスへの組み込み** ピラー配列体とデバイス封止用カバーが一体となったPDMS部材を電極付きガラス基板に貼り合わせた結果は、すでに Fig.2(b)に示す通りである。この際マスクアライナーを用い、ミクロンレベルで精度良くPDMSのガラス基板への貼りあわせができた。

さらにアクリル平板を用いて、カバー全体をガラス基板に圧着したところ、ピラーのない流路部分にてPDMSと基板が接触したため流路が閉塞し、液流が阻害された。そこで新たに Fig.6(a)に示す流路部を開口とした幅 $1\text{mm}$ のABS樹脂製のスペーサーを三次元プリンタ (Dimension SST, 1200es) で作製し、 Fig.6(b)のようにPDMSとアクリル平板の間に挿入することで、流路の閉塞を防止し、かつ懸濁液が漏洩無く流れるデバイスが作製できた。

**〈4・3〉 誘電泳動実験結果** Fig.7に誘電泳動デバイスによる大腸菌捕集時 (印加電圧 $72.8\text{V}_{\text{p-p}}$ 、周波数 $50\text{kHz}$ )の蛍光画像ピラー配列体を組み込んだ場合(a)とピラー配列体なし(b)の結果を示す。このとき電極への印加電圧と周波数は、これまでピラー配列体を用いた三次元誘電泳動において大腸菌の捕集に有効であった条件<sup>(2)(4)</sup>より決定した。ピラー配列体 (Fig.7(a)中の白丸で囲んだ部分)がある場合、電極間全体で蛍光が確認でき、均一な大腸菌の捕集ができた。特にピラー間を橋渡しする形で大腸菌が捕集されていることを確認した。ピラー配列体が無い場合、電界の集中する電極端部のみに蛍光部が集中し、電極間中央部では、

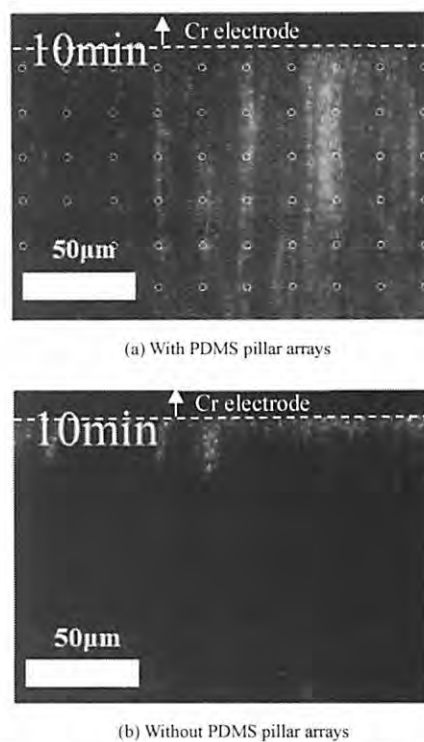


Fig. 7. Fluorescent images of trapped *E.coli* by DEP devices (a) with and (b) without PDMS pillar arrays. White lines and circles are drawn to show the placement of Cr electrodes and pillar arrays, respectively.

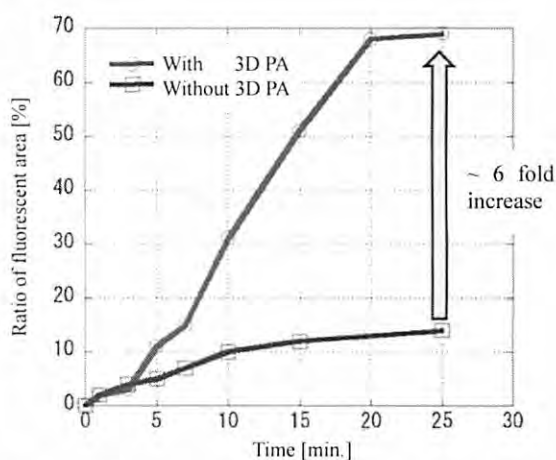


Fig. 8. Change in the trapped *E.coli* measured by the ratio of fluorescent area as a function of time after application of voltage across the gap obtained for the DEP devices with and without 3D pillar arrays (PA).

大腸菌の捕集効果は認められない。

Fig.8に大腸菌の蛍光部面積の割合(%)の経時変化を示す。電極間における蛍光を示す面積の割合(%)が大腸菌の捕集量を示すと考えると、電圧印加後25分後の大腸菌の捕集率は、ピラーの導入により、6倍程度増大し、三次元誘電泳動による微生物捕集効果を確認できた。



以上のように, PBW による PMMA 母型を用いたソフトリソグラフィにより, PDMS ピラーを形成し, それを流路中に導入した DEP デバイスの三次元誘電泳動効果を確認することができた。従来は, エポキシ系ネガ型レジストに対して PBW による直接描画で作製を行っていた。しかしながら, 母型を用いるソフトリソグラフィを用いれば, いったん PMMA 母型を形成すれば, PDMS への複数回の転写が可能となり, 生産性の向上が期待できる。

## 5. まとめ

高効率な三次元誘電泳動デバイスの作製プロセスにおいて, 簡便化を目指し, PBW を活用した PMMA 母型作製とソフトリソグラフィにより, アスペクト比約 5 の PDMS 製ピラー配列体を有する部材を作製した。この際に, 現像時の母型パターンの目詰りの回避において, 基材となる PMMA の低分子化が有効であることを示した。また, 作製したピラー配列体を含む部材を誘電泳動デバイスに組み込み, 大腸菌に対して, 誘電泳動効果を調べた。その結果, 三次元誘電泳動効果を得ることができた。これにより PMMA 母型の作製を用いた複数回のピラー配列体の転写を行うことで, PBW を利用した三次元誘電泳動デバイスの生産性の改善が見込める。

以上により, PBW によるモールド作製とソフトリソグラフィという新たな組み合わせ技術を用いて高いアスペクト比を有する誘電体ピラー構造を作製し, DEP デバイスへの実装とその検証を行った。

今後は, PDMS という材質の特徴を反映したプロセスおよびピラー構造設計, 及び誘電泳動力と流量の関係のシミュレーションを行うことにより高効率なデバイスの作製を目指す。

## 謝辞

本研究は, 文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 23~27 年度) の助成を受けて行われた。

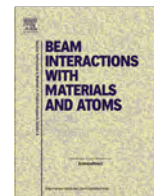
## 文 献

- (1) M. Suzuki, T. Yasukawa, H. Shiku, and T. Matue: "Separation of Live and Dead Microorganisms in a Micro-Fluidic Device by Dielectrophoresis", *BUNSEKI KAGAKU*, Vol.54, No.12, pp.1189-1195 (2005) (in Japanese) 鈴木雅登・安川智之・珠玖 仁・末永智一:「誘電泳動法による微小流体中での微生物の生死分離」, *分析化学*, Vol.54, pp.1198-1195 (2005)
- (2) Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, and S. Uchida: "Applications of microstructures fabricated by proton beam writing to electric-micro filters", *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res., Section B* 267, pp.2285-2288 (2009)
- (3) F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettioli, and J. A. van Kan: "Proton beam writing", *Materials Today*, Vol.10, pp.20-29 (2007)
- (4) Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, and S. Uchida: "Fabrication and evaluation of 3D-electric micro filters using proton beam writing", *Microelectronic Eng.*, Vol.86, pp.1396-1400 (2009)
- (5) Y. Shiine, H. Nishikawa, Y. Furuta, K. Kanamitsu, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, and S. Uchida: "Soft-lithographic methods for the fabrication of dielectrophoretic devices using molds by proton beam writing", *Microelectronic Eng.*, Vol.87, No.5-8, pp.835-838 (2010)
- (6) Y. Xia and G. M. Whitesides: Soft lithography, pp.550-575, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998)
- (7) 内田 諭:「誘電泳動マイクロデバイスを用いた微生物の捕集, 計測および処理」, *電学論 A*, Vol.128, No.9, pp.565-568 (2008)

渡部 涼 (非会員) 2011 年 3 月芝浦工業大学工学部電気工学科修了。2013 年 3 月同大学大学院工学研究科修士課程修了。誘電泳動デバイスの研究に従事。

内田 諭 (正員) 1970 年 7 月 14 日生。1998 年 3 月北海道大学大学院工学研究科博士課程中退。同年 4 月東京都立大学助手, 2005 年首都大学東京助教授, 2007 年同准教授, 現在に至る。博士 (工学)。放電プラズマおよび微小電気力学に関する研究に従事。

西川 宏之 (正員) 1964 年 4 月 5 日生。1993 年 3 月早稲田大学大学院博士後期課程修了。同年 4 月東京都立大学助手。2000 年芝浦工業大学工学部講師, 2003 年同助教授, 2007 年同准教授, 2009 年同教授。博士 (工学)。集束陽子線を用いたマイクロマシンング, マイクロデバイスの開発に関する研究に従事。



## Development of embedded Mach–Zehnder optical waveguide structures in polydimethylsiloxane thin films by proton beam writing



W. Kada<sup>a,\*</sup>, K. Miura<sup>a</sup>, H. Kato<sup>b</sup>, R. Saruya<sup>a</sup>, A. Kubota<sup>a</sup>, T. Satoh<sup>c</sup>, M. Koka<sup>c</sup>, Y. Ishii<sup>c</sup>, T. Kamiya<sup>c</sup>, H. Nishikawa<sup>b</sup>, O. Hanaizumi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjincho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

<sup>b</sup> Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

<sup>c</sup> Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 July 2014

Received in revised form 21 November 2014

Accepted 15 December 2014

Available online 8 January 2015

#### Keywords:

Proton beam writing

Polydimethylsiloxane

Mach–Zehnder optical waveguide

Interferometer

Embedded structures

### ABSTRACT

A focused 750 keV proton microbeam was used to fabricate an embedded Mach–Zehnder (MZ) optical waveguide in a polydimethylsiloxane (PDMS) film for interferometer application. The sample position was precisely controlled by a mechanical stage together with scanning microbeam to form an embedded MZ waveguide structure within an area of 0.3 mm × 40 mm. The MZ waveguides with core size of 8 μm was successfully embedded in PDMS film at a depth of 18 μm by 750 keV proton microbeam with fluences from 10 to 100 nC/mm<sup>2</sup>. The MZ waveguides were coupled with an IR fiber-laser with a center wavelength of 1550 nm and evaluated by using the transmitted intensity images from an IR vidicon camera. The results indicate that the embedded MZ waveguide structure in PDMS achieved single spot light propagation, which is necessary for building optical switching circuits based on polymer MZ waveguides.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Proton beam writing (PBW) is a powerful technique that enables the efficient fabrication of micro- or nano-structures on various materials [1–3]. Two- or three-dimensional micrometer-sized structures with high aspect ratios have been fabricated from poly(methyl methacrylate) (PMMA) [4,5] and SU-8 [6,7] for a wide range of applications. Also, there is increasing interest in developing optical components for integrated circuit structures in fields such as optical fiber telecommunications [8]. PBW can be used to fabricate micrometer-sized optical devices and much research has focused on performing various optical functions with light propagated through waveguide structures [9,10]. In our previous study, we developed thermo-optic switches with Mach–Zehnder (MZ) waveguide structures fabricated from PMMA to accomplish optical switching device in a flexible polymer material [11,12]. The PMMA-based MZ waveguide had an on/off ratio of 9.0 dB and a switching power of 43.9 mW, which is lower than for conventional silica-based switches [13]. However, the light extinction ratio still required improvement. Alternative substrate materials with better optical properties and advances in the device structures are necessary.

In another avenue of research, several studies have been conducted on various micro-devices made of polydimethylsiloxane (PDMS) [14–17]. PDMS is a flexible silicone rubber with good transparency and optical properties. Optical devices with micro-lenses [18] and waveguide structures [19,20] have been fabricated using focused microbeams. There are also prior works which had investigated relationship between the beam fluence and the changes in material structure of PDMS [21,22]. The device characteristics of the MZ waveguide-based thermal optical switch presented in our previous work [11–13] may improve if the whole structure were embedded in PDMS thin film. In the present study, we produced a millimeter-sized MZ waveguide structure in a PDMS film by a focused 750 keV proton microbeam. The light propagation for different excitation modes were evaluated by IR laser transmission images through the PDMS MZ waveguides irradiated at different fluences.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Proton beam writing for large-scale waveguide patterning

Fig. 1 shows a schematic illustration of the PBW pattern of an MZ waveguide. The pattern was created by symmetrically coupling two Y-junctions with a small overlap to ensure the optical throughput. The core structure of the waveguide had a line width of 8 μm

\* Corresponding author. Tel.: +81 277 30 1793.

E-mail address: [kada.wataru@gunma-u.ac.jp](mailto:kada.wataru@gunma-u.ac.jp) (W. Kada).

to propagate the light in a single mode [11]. The distance between the two arms of the MZ waveguide was approximately  $300\ \mu\text{m}$  and the branching angle was set to  $2^\circ$  to obtain a low branching loss [12]. The single-mode light propagation through MZ waveguide was simulated and then evaluated by proto-type of the waveguide fabricated on PMMA with an upper cladding cover layer, as shown in previous work [13].

A PBW processing system on a 3 MV single-ended accelerator at the TIARA facility of the Takasaki Advanced Radiation Research Institute of the Japan Atomic Energy Agency was used to fabricate the waveguide [23,24]. The whole beam-scan area was controlled by an electrostatic deflection scanner with a maximum area of  $800 \times 800\ \mu\text{m}$ . Additional movement of the sample was accomplished by using a 2-axis movable vacuum stage (Canon precision, movable range of 40 mm with precision of 20 nm) as a sample holder. A small hole was made on a sample holder and a beam dump (Faraday cup) connected with picoammeter was placed behind the sample. The beam current was observed by Faraday cup before and after the PBW procedure to obtain precise beam current. Continuous measurement of beam current through sample holder was also placed to notice the fluctuation on beam during irradiation. The total fluence of the proton microbeam was calculated from the integrated electrical charge per unit area ( $\text{nC}/\text{mm}^2$ ). Computer-assisted software controlled the exposure time and position at which the target was irradiated [25,26]. The diameter of the proton microbeam was estimated from a secondary electron image of a copper mesh taken before each irradiation experiment. The system was also capable to obtain secondary electrons, particle-induced X-ray emission, and ion luminescence analysis during irradiation [27].

## 2.2. Experimental procedure

The PDMS films were made by mixing a base polymer with the commercially available cross-linker, SYLGARD184 (Toray Dow Corning). A volume ratio of base polymer to cross-linker of 10:1 was used, and the mixture was spin-coated on a supporting silicon wafer ( $40 \times 20 \times 0.5\ \text{mm}$ ). The PDMS was cured at room temperature and kept in air for 1 day before being irradiated. The thickness of the PDMS film was evaluated as approximately  $30\ \mu\text{m}$  with a laser microscope (LEXT OLS4000, Olympus). The PDMS sample with a supporting silicon wafer was fixed on an aluminum plate and irradiated with the proton microbeam. No solution etching was performed before or after irradiation with the proton microbeam. Both edges of the PDMS film were cut to allow introduction

of the laser and transmission of the output light signals from the waveguide. Supporting silicon wafer was also able to be removed and flexible MZ waveguides embedded in the PDMS film was easily obtained after the irradiation. The MZ waveguides in PDMS film were coupled to a fiber laser (ECL-210, Santec) with a center wavelength of  $1550\ \text{nm}$  and evaluated by using the transmitted intensity images obtained from an IR vidicon camera (C2741-03, Hamamatsu Photonics). The different excitation modes were generated by changing incident angle of IR laser input toward PDMS MZ waveguides.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Modification of PDMS film by proton beam writing

Fig. 2 shows an optical microscope image of the PDMS films with an embedded MZ waveguide structure. The Y-junction and straight-line structures were well formed with no major distortion through the whole area of irradiation ( $40 \times 20\ \text{mm}$ ). The desired line width of the light propagation waveguide was determined to be  $8\ \mu\text{m}$  with a laser microscope for samples fabricated by scanning proton microbeam with typical diameter of  $1\ \mu\text{m}\Phi$  which was evaluated by secondary electron image.

### 3.2. Embedded waveguide structures

The embedded structure in PDMS was formed using protons from the terminal of a single-ended accelerator, with the proton energy precisely controlled to be 750 keV to 1 MeV. The structure was embedded at depths of 18 and  $25\ \mu\text{m}$  for the 750 keV and 1 MeV protons, respectively, as it predicted by the Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) calculations [28]. Fig. 3 shows the transmission image of  $1550\ \text{nm}$  laser light for the PDMS sample modified with 1 MeV protons. The surface region was identified in image in situ by introducing weak stray light from the top of the PDMS surface. The result indicated that waveguide with the intended configuration were successfully embedded, but with 1 MeV protons the transmitted light had asymmetric distribution. The distance from the bottom surface of PDMS film to the waveguide core might affected to the light propagation. Proton microbeam with energy of 750 keV was therefore employed for MZ waveguide fabrication embedded in PDMS film.

### 3.3. Optical throughput of Mach–Zehnder waveguide

Fig. 4 shows schematic of the optical transmission evaluation system for MZ waveguide/interferometer embedded in PDMS film. The transmission images of waveguides fabricated at different beam fluences were compared with different excitation conditions by changing the incident angle of laser as shown in Fig. 5. The propagated light produced a single spot for the waveguide fabricated at a beam fluence of  $100\ \text{nC}/\text{mm}^2$ , whereas light leakage formed multiple spots for the waveguide fabricated at  $40\ \text{nC}/\text{mm}^2$ . The results indicated that the embedded structure formed at a fluence of  $100\ \text{nC}/\text{mm}^2$  in PDMS achieved single-mode light propagation.

The thermo-optic switching properties were also examined by attaching a small titanium filament less than  $2\text{-}\mu\text{m}$ -thick to the PDMS based MZ waveguide fabricated at  $100\ \text{nC}/\text{mm}^2$ . Transmission images of the same PDMS MZ waveguide were compared with and without heating the titanium filament (Fig. 6). Light transmission was disrupted by applying a bias voltage to the filament electrode. The main light beam was distorted but restored after the certain voltage was removed. The length of the titanium filament attached to the PDMS could not be estimated accurately, thus the

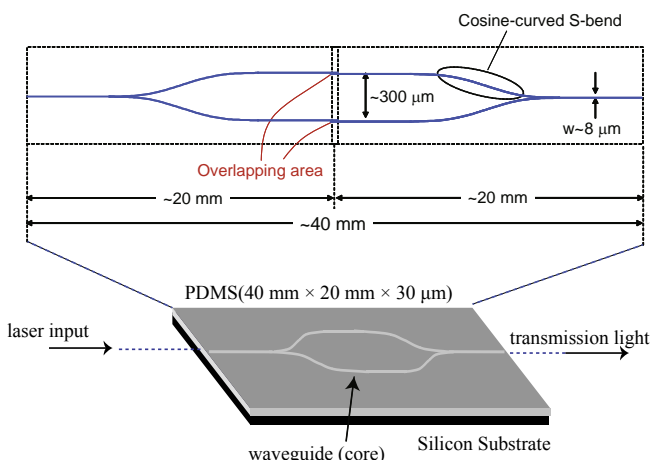


Fig. 1. Schematic of the MZ waveguide design used in PBW process with a focused proton beam.

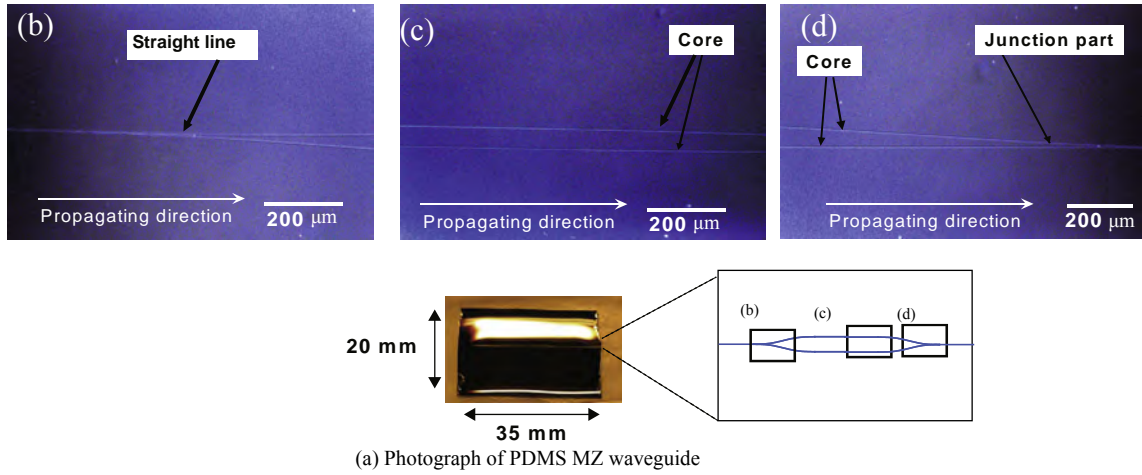


Fig. 2. Example of optical microscope image of embedded MZ waveguide structures in PDMS film.

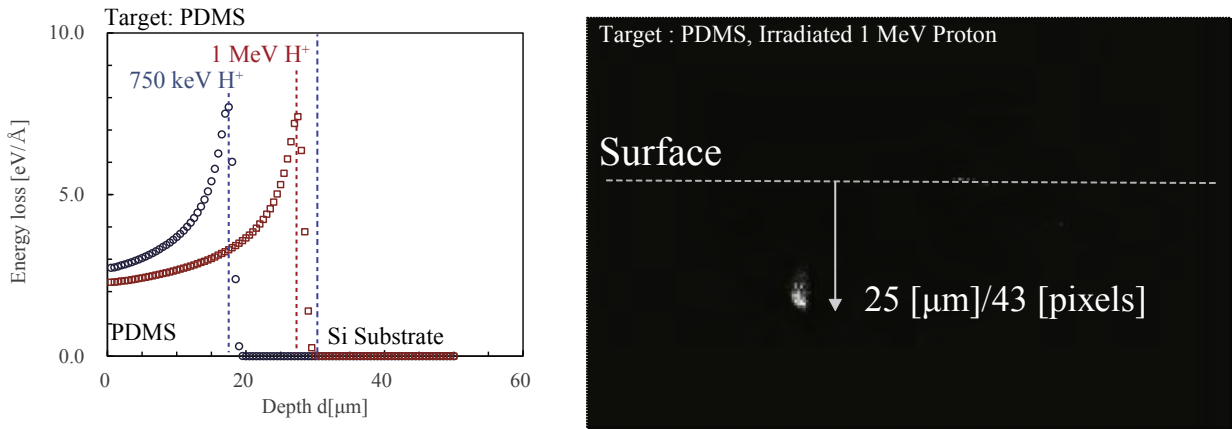


Fig. 3. Evaluation the embedded MZ waveguide depth by (left) SRIM calculation and (right) the transmission image of 1550 nm laser-light through the PDMS sample. Example of the waveguide fabricated by 1 MeV protons was obtained with an IR vidicon camera. The surface region was identified by weak stray light.

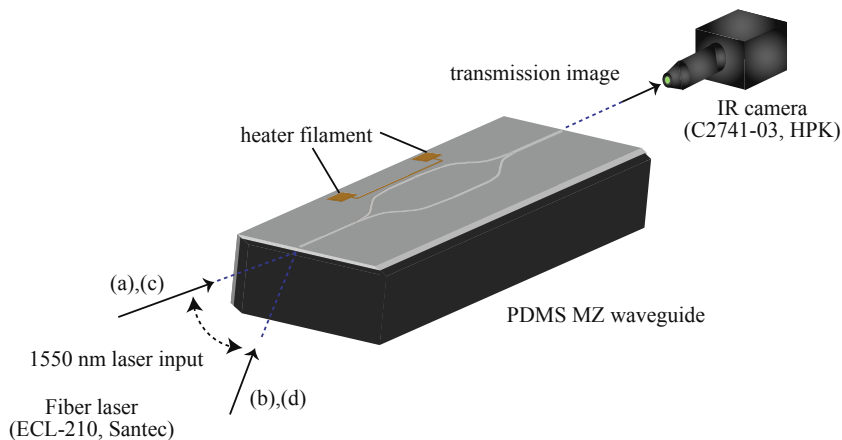
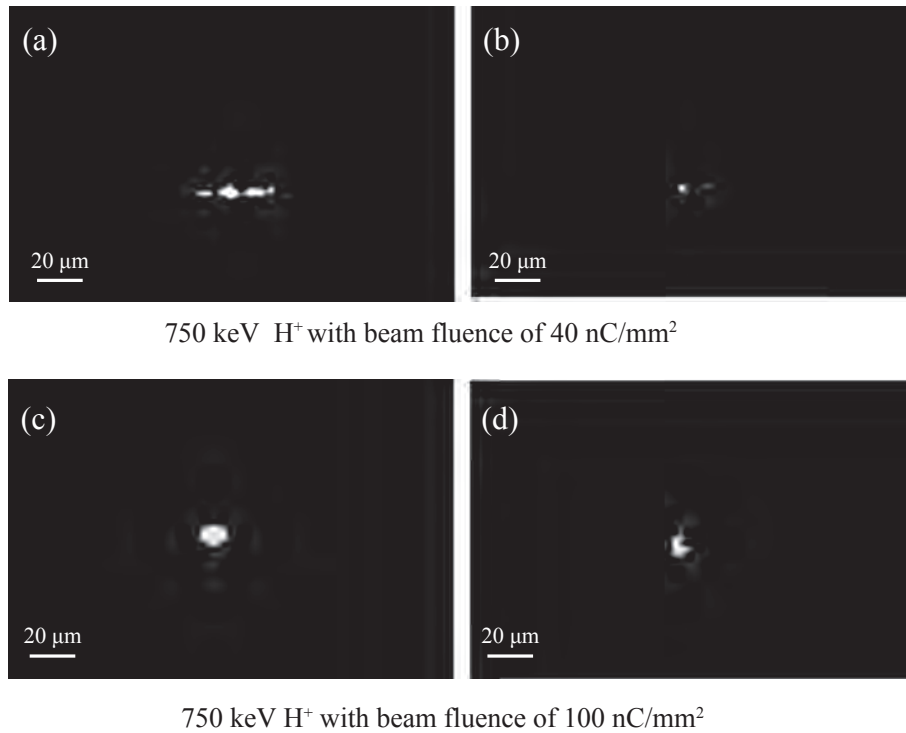


Fig. 4. Schematic of the optical throughput evaluation system for PDMS-based embedded MZ waveguide. Different excitation conditions were generated by changing incident angle of fiber laser light. Position of the waveguide was controlled by 3-dimensional precision stage.

amount of the power transferred to the sample could not be measured in this configuration. However, our preliminary results suggest that the PDMS waveguide could be used as an MZ

interferometer optical switch. The heater structures designed for MZ interferometers [29,30] is required to be optimized and attached to the devices for the evaluation of its energy consumption.



**Fig. 5.** Comparison of transmission images through the PDMS-based MZ waveguide fabricated with beam fluences of (a),(b) 40 and (c),(d)100 nC/mm<sup>2</sup>. Propagation mode of the IR light through the MZ waveguide was examined by using images obtained under different excitation conditions. Stray light generated multiple spot in image (a) and (b). Single-mode propagation was evaluated by the single light spot on the image obtained under the different excitation conditions (c) and (d).



**Fig. 6.** Preliminary results for interferometer function on the PDMS MZ waveguide with a titanium filament. Light transmission was disrupted by applying voltage to the filament. Heat transfer to the sample was not measured, but light transmission was recovered by removing the voltage from the filament.

#### 4. Conclusion

In this study, an embedded MZ optical waveguide was fabricated in a PDMS film using PBW. The waveguide was fabricated by precise control of both beam scanning and mechanical movement of a 2-axis movable stage. IR transmission through the embedded MZ waveguide structure was successfully obtained with a core size of 8 μm without extra clad attachment. Single light spot propagation through large-scale MZ waveguide was well examined with the device fabricated at beam fluence of 100 nC/mm<sup>2</sup>. The high brightness of the main light propagation and the limited surrounding stray light in the transmission image suggest that this PDMS waveguide could produce superior quality optical switches. Further improvements, including the development of the heater structures on the PDMS MZ waveguides, are required to establish MZ interferometers based on PDMS.

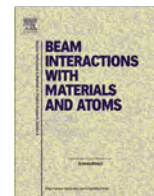
#### Acknowledgements

This research was partially supported by a MEXT/JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (no. 24510119) and by the Iketani Science and Technology Foundation. This study was carried out in the framework of “Element Innovation” Project by MEXT and the Human Resources Cultivation Center (HRCC), Gunma University, Japan.

#### References

- [1] R.L. Seliger, R.L. Kubena, R.D. Olney, J.W. Ward, V. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1610–1612.
- [2] J.A. van Kan, J.L. Sanchez, B. Xu, T. Osipowicz, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* **158** (1999) 179–184.
- [3] J.A. van Kan, P. Malar, Y.H. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **310** (2014) 100–111.

- [4] N. Uchiya, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, J. Haga, T. Satoh, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Kamiya, *Microsyst. Technol.* 14 (2008) 1537–1540.
- [5] J.A. van Kan, A.A. Bettioli, F. Watt, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1629–1631.
- [6] F. Watt, A.A. Bettioli, J.A. van Kan, E.J. Teo, M.B.H. Breese, *Int. J. Nanosci.* 4 (2005) 269–286.
- [7] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, *Nucl. Instr. Meth. B* 260 (2007) 405–408.
- [8] K. Watanabe, R. Kasahara, Y. Hashizume, *NTT Tech. Rev.* 8 (2010) 1–5.
- [9] T.C. Sum, A.A. Bettioli, H.L. Seng, I. Rajta, J.A. van Kan, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* 210 (2003) 266–271.
- [10] A.A. Bettioli, S. Venugopal Rao, T.C. Sum, J.A. van Kan, F. Watt, *J. Cryst. Growth* 288 (2006) 209–212.
- [11] K. Miura, T. Satoh, Y. Ishii, H. Kiryu, Y. Ozawa, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, O. Hanaizumi, *Key Eng. Mater.* 534 (2013) 158–161.
- [12] K. Miura, Y. Machida, M. Uehara, H. Kiryu, Y. Ozawa, T. Sasaki, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, H. Nishikawa, *Key Eng. Mater.* 497 (2012) 147–150.
- [13] K. Miura, H. Kiryu, Y. Ozawa, A. Kubota, Y. Hiratani, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, *Key Eng. Mater.* 596 (2014) 134–138.
- [14] S.Z. Szilasi, J. Kokavecz, R. Huszank, I. Rajta, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4612–4615.
- [15] S.Z. Szilasi, N. Hegman, A. Csik, I. Rajta, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 2885–2888.
- [16] R.K. Dutta, J.A. van Kan, A.A. Bettioli, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* 260 (2007) 464–467.
- [17] J.A. van Kan, C. Zhang, P.P. Malar, J.R.C. van der Maarel, *Biomicrofluidics* 6 (2012). 036502-1–036502-9.
- [18] K. Saito, H. Hayashi, H. Nishikawa, *Nucl. Instr. Meth. B* 306 (2013) 284–287.
- [19] C.N.B. Udalgama, S.F. Chan, S. Homhuan, A.A. Bettioli, T. Wohland, F. Watt, *Proc. of SPIE* 6882 (2008). 68820D-1–68820D-8.
- [20] S.Z. Szilasi, J. Budai, Z. Pápa, R. Huszank, Z. Tóth, I. Rajta, *Mater. Chem. Phys.* 131 (2011) 370–374.
- [21] H. Nishikawa, R. Tsuchiya, T. Yasukawa, T. Kaneko, T. Oishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 22 (2009) 239–243.
- [22] R. Huszank, S.Z. Szilasi, I. Rajta, A. Csik, *Opt. Commun.* 283 (2010) 176–180.
- [23] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. B* 104 (1995) 43–48.
- [24] T. Kamiya, H. Nishikawa, T. Satoh, J. Haga, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Ohkubo, N. Uchiya, Y. Furuta, *Appl. Radiat. Isot.* 67 (2009) 488–491.
- [25] T. Sakai, T. Hamano, T. Hirao, T. Kamiya, K. Murozono, J. Inoue, S. Matsuyama, S. Iwasaki, K. Ishii, *Nucl. Instr. Meth. B* 136–138 (1998) 390–394.
- [26] T. Sakai, R. Yasuda, H. Iikura, T. Nojima, M. Matsubayashi, W. Kada, M. Kohka, T. Satoh, T. Ohkubo, Y. Ishii, K. Takano, *Nucl. Instr. Meth. B* 306 (2013) 299–301.
- [27] W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 06FB07.
- [28] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [29] Y. Hiratani, O. Hanaizumi, Y. Hagiya, *IEICE Tech. Rep.* 104 (2005) 13–18.
- [30] O. Hanaizumi, K. Miura, Y. Hiratani, Y. Machida, M. Uehara, *Key Eng. Mater.* 459 (2011) 153–156.



## Development of microbeam technology to expand applications at TIARA

T. Kamiya<sup>a,\*</sup>, T. Satoh<sup>a</sup>, M. Koka<sup>a</sup>, W. Kada<sup>b</sup><sup>a</sup>Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan<sup>b</sup>Faculty of Science and Technology, Gunma University, Japan

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 4 July 2014

Received in revised form 12 December 2014

Accepted 16 December 2014

Available online 10 January 2015

## Keywords:

Microbeam

Ion beam analysis

Proton beam writing

Single ion hit

Diamond membrane detector

## ABSTRACT

Herein, we review the last half decade of progress in ion-microbeam technology and applications at the Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Applications facility. Materials were microanalysed with the light-ion-microbeam system by combining micro-particle-induced X-ray and  $\gamma$ -ray emission, nuclear-reaction analysis and micro-ion-beam-induced luminescence to analyse elements, including light elements such as lithium, boron or fluoride, and also their chemical states. For microfabrication, we used particle-beam writing and techniques of maskless patterning to processes materials without etching. The goal was to develop optical, magnetic or other new types of microdevices with both light-ion and the heavy-ion microbeam systems. In addition, techniques were developed to monitor in real time every individual ion injection by using an efficient scintillator or a thin diamond particle detector in both heavy-ion and high-energy heavy-ion microbeam systems.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The history of ion-microbeam technology began in the 1970s with the advent of proton microbeams, which were first used for local elemental analysis at mesoscopic length scales [1,2]. Since then, the applications of this technology have developed remarkably across numerous fields in science and technology, such as biomedicine, materials science, semiconductor-device engineering, geology, environment and archaeology [3–13]. In addition, techniques to focus ion beams have also seen much improvement, to the point that the highest spatial resolution is now on the order of several tens of nanometres [14]. While the majority of ion-microbeam systems focus light ions, such as protons or helium ions, heavy ions can also be used in the same manner in a microbeam. Heavy-ion beams are typically applied to study the effects of radiation on semiconductor devices or in biological cells by using the single-ion-hit technique, which exploits the diversity of the irradiation effects [15,16].

Micro-particle-induced X-ray emission (micro-PIXE) using a heavy-ion microbeam offers the interesting possibility of high energy resolution, as demonstrated by Mokuno et al. who used wavelength-dispersive X-ray spectroscopy to detect chemical effects with high sensitivity [17].

Research and development in ion-microbeam technology and applications at the Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Applications (TIARA) facility at the Takasaki Advanced

Radiation Research Institute of the Japan Atomic Energy Agency has been ongoing since 1990. To expand the variety of applications for ion-beam analysis and to fabricate mesoscopic-scale systems, we have maintained three different types of ion-microbeam systems, which were connected to a 3 MV single-ended accelerator, a 3 MV tandem accelerator and an azimuthally-varying-field cyclotron ( $K = 110$ ), as summarised in our previous paper [18]. The present paper summarises progress in several technologies, mainly concerning the end stations. This is followed by examples of new applications from the past half-decade.

## 2. Microbeam systems at TIARA

The configuration and performance of the three microbeam systems have not changed significantly since they were installed at TIARA. However, the end stations have been modified to meet the advanced requirements for analysing new samples, fabricating new structures or testing new types of devices or living samples. More applications now deal with environment or life sciences, which have come to be the main fields for such applications, reflecting the demands of ecology, health and safety.

## 2.1. Light-ion-microbeam system

The light-ion-microbeam system was designed for the in-air-micro-PIXE system to analyse small biological samples attached to thin polymer films. These films also serve as vacuum windows and initially have a diameter of 1 mm [19,20]. Depending on the

\* Corresponding author.

application, the target might have to be under vacuum: the beam energy loss in a window material reduces the energy resolution of scanning transmission ion microscopy. However, for three-dimensional elemental analysis, PIXE computed tomography (PIXE-CT) requires that the target be irradiated with a beam that has not traversed a window (a ‘windowless’ beam). Therefore, for service inside the vacuum, we developed a target stage that includes a rotation stage [21]. Now with the ordinary system, biomedical applications are more practical; for example, the analysis of erythrocyte elements in chronic hepatitis C patients treated with interferon and ribavirin [22], elemental analysis of lung-tissue particles and intracellular iron content of alveolar macrophages in pulmonary alveolar proteinosis [23] and fluorine analysis of human enamel around fluoride-containing materials under different pH cycling [24]. This system was also used to develop materials for Li-ion batteries, in particular, to obtain the distribution of Li in the electrode by means of particle-induced  $\gamma$ -ray emission (PIGE) and nuclear-reaction analysis (NRA) combined with micro-PIXE [25]. For example, we analysed the positive electrode of a Li-ion battery by positioning a thin film in front of the sample to simulate *in situ* lithium depth profiling [26].

In these types of applications that use PIXE or PIGE, the standard setup allows elemental distributions in the sample to be obtained; however, no chemical information related to those elements can be obtained. Recently, however, Kada et al. have developed a system based on ion luminescence combined with ordinary micro-PIXE that allows the distribution of the chemical state on the sample surface to be measured from the visible-light emission in accordance with elemental distribution [27]. By using ion-luminescence microscopic imaging and spectroscopy (ILUMIS), aerosol particles can be analysed and their origins can be estimated [28]. In addition, the system is also used for proton-beam writing (PBW), which was developed in collaboration with the Shibaura Institute of Technology [29]. For the practical use of PBW, the end-station was equipped with an X–Y *in vacuo* stage driven by ultrasonic motors. The stage-control system was originally designed to manipulate targets with a very high precision to expose areas larger than 10 mm<sup>2</sup> by using microbeam scanning. Using this system, Miura et al. attempted to draw large-scale patterns in order to change the optical parameters of a 40-mm-long polymethylmethacrylate sample and obtained a working Mach–Zehnder interferometer thermo-optic switch [30]. In another study, by utilising localised energy deposition as a thermal load form, Kitamura et al. demonstrated that microbeam irradiation introduces unique morphological changes in fluorinated polymers with extremely low thermal conductivity [31–33].

Microbeam patterning irradiation can be performed effectively by monitoring ion luminescence (IL) signal, which indicates change of crystal structure or the chemical state of the target material. By the microbeam irradiation of a diamond film, Kada et al. measured the IL related to graphitisation [34].

## 2.2. Heavy-ion microbeam system

The heavy-ion microbeam system and the single-ion hit technique were established for fundamental studies of single-event phenomena (SEP) induced when various heavy particles are injected into a semiconductor device with a basic diode structure [35–38]. Recently, charge-transient spectroscopy was performed by using alpha particles from a radiation source and the heavy-ion microbeam for characterising transient charge collection in a device and to evaluate any defects induced in the crystal by the radiation. This technique was used to study the characteristics of silicon carbide (SiC) or diamond, which are wide-band-gap semiconductors, for next-generation highly efficient power devices [39–42]. For these studies, the end station was modified to allow

the temperature of the semiconductor specimen to be varied over a wide range from 240 to 350 K [43].

Note that ion microbeams can cause changes in the physical properties of materials in minute, clearly localised regions. The degree to which irradiation changes the physical properties, such as the optical or magnetic properties, depends on the linear energy transfer of the beam in the material

## 2.3. High-energy heavy-ion microbeam

On the high-energy heavy-ion microbeam system, accurate beam positioning and the single-ion-hit system were established using the same concept as for the tandem accelerator. A high-energy system was required to study of the effect of long-range ion interactions on semiconductor devices or biological cells under an ambient atmosphere (i.e. with the sample outside of the vacuum system and irradiated through a thin window). For cell irradiation and SEP studies, another collimation system was used, which gives a hit accuracy of over 10  $\mu$ m for each ion [43]. Because maintaining a small spot size is difficult for light ions, such as carbon, because of the larger scattering at the collimator edge as compared with heavy ions, a special system is required to improve the resolution beyond 10  $\mu$ m without causing scattering.

Forming a microbeam requires high-quality beams from accelerators: the intensity must be stable and the beam must have high brightness and a low energy spread. Stability is not only required for the total beam intensity  $I_{\text{total}}$  but also for its distribution in phase space for the lateral direction  $I(x, x', y, y')$ , where  $x, x', y, y'$  are phase-space coordinates with the origin at the beam centroid. Furthermore, high intensity in the finite region around the origin, which is used to form the microbeam, is required for high brightness. In microbeam focusing, the beam-energy spread  $\Delta E/E$  of the accelerator is directly related to the chromatic aberration. Therefore, the accelerator itself is the part of the microbeam technology. Although a cyclotron is suitable to obtain various high-energy heavy-ion beams, it is difficult to obtain such a high-quality ion beam from a cyclotron because it is a radiofrequency accelerator. TIARA undertook some advanced research and development to overcome the problems associated with forming microbeams from cyclotron beams. For example, the techniques of flat-top accelerating and the beam-phase control were developed to confine the beam-energy spread  $\Delta E/E$  to a minimum value on the order of  $10^{-4}$  [44]. In addition, the beam-phase-bunching effect, which also reduces  $\Delta E/E$  of the beam from an AVF cyclotron, was studied briefly both theoretically and experimentally [45,46]. Because a cyclotron with external injection has very complicated beam optics in its central region, the beam transport must fit the central region of the cyclotron. For example, Kashiwagi et al. developed a beam-monitoring system to visualise the beam emittance in accordance with the acceptance of the system [47].

## 2.4. Single-ion-detection system

In the single-ion-hit technique, developed for both heavy-ion and high-energy heavy-ion microbeam systems, a key problem is how to detect every single ion injected into a sample for studying SEP or cell irradiation. For SEP studies that use a semiconductor-device sample, a single-ion signal can be obtained if an ion injected into the sensitive region generates charges that can be corrected at the device electrode. For biological applications or for nanostructuring by single-ion hits, the sample should be thin enough for the injected ions to penetrate so that the ions may be detected behind the sample. However, if the beam exit window simultaneously serves as the single-ion detector, it is perfect for irradiation of biological cells under ambient conditions. We tried to use thin



membranes to detect each single-ion that traversed it; however, such membranes can also act as secondary-electron emitters. Previously, a polycrystalline diamond membrane was tested as a single-ion detector [48,49]. Secondary-electron emission was studied to determine if it could serve for ion detection by using an electron multiplier or microchannel plate. Note, however, that unless secondary-electron detectors are placed in a very high vacuum, they suffer easily from noise originating from dark current that results from the residual gas. Maintaining a high vacuum inside the end station is usually difficult because of the low evacuation conductance of an end station of a microbeam-lens system. Another solution consists of a high-efficiency scintillation detector; however, this would require perfect darkness around the end station. Conversely, if this problem is clear, a further possibility exists for position-sensitive detection, which would be provided by an additional microscope and high-sensitivity CCD camera system rather than just a photon counter. Along these lines, Satoh et al. tested a system based on a  $\text{CaF}_2(\text{Eu})$  scintillator and obtained high detection efficiency and position-sensitive accuracy [50]. However, for sufficient efficiency, this method still requires that the scintillator be set behind the sample.

We are now trying to use thin diamond membranes to detect each single ion that traverses it. Diamond has high mechanical strength and is also a semiconductor material, which means that it can serve as a transmission-type particle detector and a vacuum window to extract the ion beam into the air. We showed that a monocrystalline diamond membrane can serve as a high-efficiency transmission-type particle detector; this was performed within an international collaboration with Croatia and France, with the goal being to develop a position-sensitive detector [51,52]. Analysis via the ion-beam-induced charge (IBIC) effect by using a proton beam is also an effective tool to determine the characteristics of semiconductor device [52,53].

### 3. Summary

For microanalysis of materials, we developed the methods of micro-PIXE, micro-PIGE and micro ion-beam-induced luminescence, which may now be used simultaneously on the light-ion microbeam system at TIARA. These techniques expand the range of possible analyses to include the analysis of the chemical state of elements within a sample. For micro-fabrication, we developed the PBW techniques of maskless patterning on materials without etching, which now constitutes a new tool fabricating microdevices. This research was done not only on the light-ion-microbeam system but also on the heavy-ion-beam system. Furthermore, the single-ion-hit technique was used primarily to study the ion-induced charge response in various semiconductor devices or to analyse the effects irradiation on individual cells. Such an application requires a technique to monitor every individual ion injection in real time, which improves the reliability and efficiency of the ion irradiation. We are also beginning the development of an efficient scintillator and a high-sensitivity camera for studying an additional implementation of a thin-film-type particle detector.

### Acknowledgements

This work was partly supported by Quantum Beam Technology Program of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan, the project 'Development of high-energy ion microbeam technology for novel applications of diamond' under the Strategic Japanese-Croatian Cooperative Program on Materials Science of the Japan Science and Technology Agency and the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia and Grant-in-Aid for Scientific Research (A), 26249149

MEXT. One of the applications of the heavy-ion microbeam was done in part within the framework of the IAEA CRP F11016 'Utilization of ion accelerators for studying and modelling of radiation induced defects in semiconductors and insulators'. The authors would like to thank Enago ([www.enago.jp](http://www.enago.jp)) for the English language review.

### References

- [1] J.A. Cookson, Nucl. Instrum. Methods 165 (1979) 477.
- [2] G.J.F. Legge, Nucl. Instrum. Methods B3 (1984) 561–571.
- [3] U. Lindh, Nucl. Instrum. Methods B54 (1991) 160–170.
- [4] J.W. McMillan, Nucl. Instrum. Methods B30 (1988) 474–479.
- [5] D.N. Jamieson, R.A. Brown, C.G. Ryan, J.S. Williams, Nucl. Instrum. Methods B54 (1991) 1–3.
- [6] H. Sekiguchi, T. Nishijima, I. Nishiyama, N. Kobayashi, T. Misawa, S. Yoshida, Nucl. Instrum. Methods B54 (1991) 225–230.
- [7] S.H. Sie, Nucl. Instrum. Methods B75 (1993) 403–410.
- [8] M. Jakšić, L. Kuček, V. Valković, Nucl. Instrum. Methods B77 (1993) 49–51.
- [9] C.G. Ryan, W.L. Griffin, Nucl. Instrum. Methods B77 (1993) 381–398.
- [10] F. Watt, J.P. Landsberg, Nucl. Instrum. Methods B77 (1993) 249–260.
- [11] G.E. Coote, R.W. Gaudie, I.F. West, Nucl. Instrum. Methods B54 (1991) 144–150.
- [12] C.P. Swann, Nucl. Instrum. Methods B104 (1995) 576–583.
- [13] X. Li, T. Han, X. Zhu, Y. Li, Y. Zheng, H. Shen, Nucl. Instrum. Methods B308 (2013) 1–5.
- [14] F. Watt, Nucl. Instrum. Methods B130 (1997) 1–8.
- [15] C. Fournier, P. Barberet, T. Pouthier, S. Ritter, B. Fischer, K.O. Voss, T. Funayama, N. Hamada, Y. Kobayashi, G. Taucher-Scholz, Radiat. Res. 171 (2009) 530–540.
- [16] G. Vizkelethy, B.L. Doyle, D.K. Brice, P.E. Dodd, M.R. Shaneyfelt, J.R. Schwank, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B231 (2005) 467–475.
- [17] Y. Shimizu, Y. Horino, T. Tadic, M. Terasawa, A. Kinomura, A. Chayahara, N. Tsubouchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B150 (1999) 109–113.
- [18] T. Kamiya, M. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, H. Nishikawa, S. Seki, M. Sugimoto, S. Okumura, M. Fukuda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B269 (2011) 2184–2188.
- [19] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, Nucl. Instrum. Methods B118 (1995) 447.
- [20] K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, S. Oikawa, Nucl. Instrum. Methods B181 (2001) 448.
- [21] T. Satoh, M. Oikawa, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2125–2127.
- [22] T. Nagamine, S. Tomioka, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, in: To be Presented in the 14th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications in 2014 (ICNMTA-2014).
- [23] Y. Shimizu, S. Matsuzaki, K. Dobashi, N. Yanagitani, T. Satoh, M. Koka, A. Yokoyama, T. Ohkubo, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Mori, Respir. Res. 12 (2011) 88.
- [24] H. Komatsu, H. Yamamoto, Y. Matsuda, T. Kijimura, M. Kinugawa, K. Okuyama, M. Nomachi, K. Yasuda, T. Satoh, S. Oikawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B269 (2011) 2274–2277.
- [25] K. Mima, R. Gonzalez-Arrabal, H. Azuma, A. Yamazaki, C. Okuda, Y. Ukyo, H. Sawada, K. Fujita, Y. Kato, J.M. Perlado, S. Nakai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B290 (2012) 79–84.
- [26] A. Yamazaki, T. Kamiya, T. Satoh, K. Kunioki, Y. Kato, K. Fujita, C. Okuda, H. Sawada, T. Saiyo, R. Gonzalez-Arrabal, J.M. Perlado, To be presented in ICNMTA-2014.
- [27] W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B318 (2014) 42–46.
- [28] Wataru. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B306 (2013) 94–98.
- [29] T. Kamiya, H. Nishikawa, T. Satoh, J. Haga, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Ohkubo, N. Uchiya, Y. Furuta, Appl. Radiat. Isot. 67 (2009) 488–491.
- [30] K. Miura, H. Kiryu, Y. Ozawa, A. Kubota, Y. Hiratani, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, M. Kohka, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, Key Eng. Mater. 596 (2014) 134–138.
- [31] A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B306 (2013) 288–291.
- [32] A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kobayashi, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B307 (2013) 610–613.
- [33] A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B314 (2013) 82–85.
- [34] Wataru Kada, Akihito Yokoyama, Masashi Koka, Katsuyoshi Takano1, Takahiro Satoh, Tomihiro Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 06FB07.
- [35] T. Kamiya, N. Utsunomiya, E. Minehara, R. Tanaka, I. Ohdomari, Nucl. Instrum. Methods B64 (1992) 362.
- [36] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, Nucl. Instrum. Methods B118 (1995) 423–425.
- [37] S. Onoda, T. Hirao, J.S. Laird, T. Okamoto, Y. Koizumi, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods B231 (2005) 497–501.
- [38] T. Hirao, S. Onoda, M. Oikawa, T. Satoh, T. Kamiya, T. Ohshima, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2216.
- [39] N. Iwamoto, B.C. Johnson, N. Hoshino, M. Ito, H. Tsuchida, K. Kojima, T. Ohshima, J. Appl. Phys. 113 (2013) 143714.

- [40] S. Onoda, N. Iwamoto, S. Ono, S. Katakami, M. Arai, K. Kawano, T. Ohshima, Transient response of charge collection by single ion strike in 4H-SiC MESFETs, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 3218–3222.
- [41] T. Ohshima, S. Onoda, N. Iwamoto, T. Makino, M. Arai, Y. Tanaka, Chapter 16 ‘radiation response of silicon carbide diodes and transistors’ of physics and technology of silicon carbide devices, in: Y. Hijikata (Ed.), *InTech*, ISBN 978-953-51-0917-4, 2012, pp. 379–402.
- [42] T. Ohshima, N. Iwamoto, M. Koka, S. Onoda, T. Makino, T. Kamiya, W. Kada, Y. Kanbayashi, O. Hanaizumi, N. Hoshino, H. Tsuchida, K. Kojima, To be presented in ICNMTA-2014.
- [43] T. Kamiya, T. Hirao, Y. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods B* 219–220 (2004) 1010–1014.
- [44] S. Kurashima, K. Yoshida, M. Oikawa, T. Satoh, N. Miyawaki, T. Yuyama, S. Okumura, H. Kashiwagi, I. Ishibori, T. Nara, T. Kamiya, M. Fukuda, W. Yokota, *Nucl. Instrum. Methods B* 267 (2009) 2024–2027.
- [45] N. Miyawaki, M. Fukuda, S. Kurashima, H. Kashiwagi, S. Okumura, K. Arakawa, T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods A* 715 (2013) 126–131.
- [46] N. Miyawaki, M. Fukuda, S. Kurashima, S. Okumura, H. Kashiwagi, T. Nara, I. Ishibori, K. Yoshida, W. Yokota, Y. Nakamura, K. Arakawa, T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods A* 636 (2011) 41–47.
- [47] H. Kashiwagi, N. Miyawaki, S. Kurashima, S. Okumura, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 02A735.
- [48] T. Kamiya, M. Cholewa, A. Saint, S. Prawer, G.J.F. Legge, J.E. Butler, D.J. Vestyck Jr, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1875–1877.
- [49] M. Cholewa, T. Kamiya, A. Saint, S. Prawer, G. Legge, J.E. Butler, D.J. Vestyck Jr, *Diamond Relat. Mat.* 7 (1998) 510–512.
- [50] T. Satoh, Masahi Koka, Wataru Kada, Akihito Yokoyama, Tomihiro Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B332 (2014) 242–244.
- [51] V. Grilj, N. Skukan, M. Pomorski, W. Kada, N. Iwamoto, T. Kamiya, T. Ohshima, M. Jakšić, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 243106–1–4.
- [52] V. Grilj, N. Skukan, M. Jakšić, W. Kada, T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 306 (2013) 191–194.
- [53] W. Kada, T. Kamiya, N. Iwamoto, S. Onoda, V. Grilj, N. Skukan, T. Makino, M. Koka, T. Satoh, M. Jaksic, T. Ohshima, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 38 (2013) 279–282.

# Fabrication of polydimethylsiloxane microlens arrays on a plastic film by proton beam writing

Hijiri Kato, Junichi Takahashi, and Hiroyuki Nishikawa<sup>a)</sup>

Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

(Received 27 June 2014; accepted 13 October 2014; published 29 October 2014)

This paper reports the fabrication of polydimethylsiloxane (PDMS) microlens arrays (MLAs) on a 5–13  $\mu\text{m}$ -thick PDMS layer on polyethylene terephthalate (PET) films using proton beam writing (PBW). The PBW is performed with a focused 1.3  $\mu\text{m}$  beam with an energy of 1.0 MeV. The sensitivity of the PDMS layer on an indium tin oxide (ITO)-coated PET film is improved compared to that on a bare PET film. The arrays of the PDMS microlenses with diameters of 20  $\mu\text{m}$  and a height of 4.5  $\mu\text{m}$  are fabricated by changing the proton beam fluence. The ITO layer on the PET film provides substrate conductivity for PDMS and the transparency required for flexible optofluidic devices. The patterning of  $35 \times 35$  MLAs is demonstrated in an area of  $1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$  within 16 min. The PDMS MLAs can be transferred to a Ni mold by electroplating and are then duplicated by ultraviolet imprint lithography on PET films. © 2014 American Vacuum Society. [<http://dx.doi.org/10.1116/1.4900419>]

## I. INTRODUCTION

Proton beam writing (PBW) has the potential to be a versatile tool for deep microfabrication using high-energy ( $\sim\text{MeV}$ ) protons. Compared with conventional techniques such as electron beam lithography and focused ion beams, the unique features of PBW provide the capability for deep micromachining up to 100  $\mu\text{m}$  and high reactivity with various materials.<sup>1–4</sup>

Siloxane, possessing a main backbone of Si-O-Si linkages, has excellent material properties, such as optical transparency and chemical resistance. There have been reports on the use of PBW on siloxane layers such as hydrogen silsesquioxane (Fox-16, Dow Corning)<sup>5</sup> or spin-on-glass (ACCUGLASS512B, Honeywell).<sup>6</sup> However, because these are originally intended for interlayer dielectrics for microelectronics, they are too thin ( $<1 \mu\text{m}$ ) for applications as optical components. Polydimethylsiloxane (PDMS), which is commercially available as a silicone elastomer kit (Sylgard 184, Dow Corning), can form a thicker layer ( $>10 \mu\text{m}$ ). We have previously reported low-contrast, negative-tone PDMS features on silicon<sup>7</sup> and silica glass<sup>8</sup> by PBW, demonstrating the smooth, curved microstructures possible with PDMS that is ideal for optical elements.

Microlens arrays (MLAs) are important optical elements for charge-coupled device imaging and liquid crystal display projection to achieve efficient light coupling. Previous lithographic techniques used to produce MLAs have involved multiple steps using UV lithography<sup>9</sup> or PBW (Ref. 10) to produce cylinder arrays followed by reflow via heating to form the convex-shaped surface. Polymer microlens replication has been also reported by using proton beam-fabricated Ni stamps.<sup>11</sup> The use of PBW has several advantages, allowing the user to directly write and control the curvatures

simply by changing the fluence. The use of grayscale lithography, which is a technique exposing a low-contrast photoresist with gradients of fluence to control the surface topology, has been reported on other types of resists (e.g., SU-8 and ma-N) with PBW.<sup>12</sup> However, a smooth surface suitable for optical elements has not been achieved. Fabrication of smooth convex lenses using compaction of the PDMS has been reported using PBW with a fluence of  $\sim 10^{15}$  ions/ $\text{cm}^2$  of 2.0 MeV protons.<sup>13</sup>

Polydimethylsiloxane can find many applications in optics because it is homogeneous, isotropic, and optically transparent to wavelengths from UV to the visible regions.<sup>14</sup> Because PDMS is a biocompatible material, PDMS optics can be easily integrated into microfluidics as optofluidics.<sup>15</sup> Moreover, if MLAs can be made on plastic films, the excellent features of this technique can be further exploited for the widespread use of optofluidics. Therefore, the development of PDMS micro-optics on plastic films may open up new optofluidics applications. From a practical point of view, the combined use of imprint lithography with PBW should be considered for large area patterning to compensate for the drawback of the serial writing of PBW.

In this study, we report the fabrication of PDMS MLAs on flexible films using PBW. We show that PBW can be used as a direct-write, grayscale lithography technique for PDMS on a transparent conductive layer on a flexible film. An imprint lithography technique using an Ni electroplated mold fabricated from the PDMS master is also demonstrated.

## II. EXPERIMENT

The PDMS elastomer can be obtained through a commercially available Sylgard 184 kit (Dow Corning Corp., USA) by mixing its base polymer and crosslinker in a volume ratio of 10:1, and subsequently curing the elastomer by heating (e.g., 60 °C for 2 h).<sup>14</sup> For PBW, we used only the base polymer of the Sylgard 184 kit to make the PDMS layer by spin

<sup>a)</sup>Electronic mail: nishi@shibaura-it.ac.jp

coating. As previously reported,<sup>7,8</sup> the cross linking of the base polymer can occur due to energy deposition by proton beam without the crosslinker, leading to a negative-tone reaction. The PDMS film layers were spin coated with a thickness of 5–13  $\mu\text{m}$  on the bare and indium-tin-oxide (ITO)-coated polyethylene terephthalate (PET) (V150L-OFME, Nitto Denko Corp., Japan, thickness: 150  $\mu\text{m}$ ). The spin speed was fixed at 8000 rpm, while the spinning time was varied as 30, 60, and 210 s to obtain PDMS thicknesses of 13, 10, and 5.0  $\mu\text{m}$ , respectively. After spin coating, the thickness of the PDMS film was measured by a spectroscopic reflectometer (Nano Calc-2000, Mikro Pack, Germany).

The PDMS layer on the ITO films was exposed to a proton beam with a beam energy of 1.0 MeV focused down to 1.3  $\mu\text{m}$  using the beamline installed at the Center for Flexible System Integration, Shibaura Institute of Technology, Japan. The beamline is equipped with a doublet quadrupole lens system to focus the proton beam from a 1.0 MV single-ended accelerator. The projected range of 1.0 MeV protons into the PDMS is estimated to be 26  $\mu\text{m}$  by stopping and range of ions in matter simulation,<sup>16</sup> which means that the protons penetrate through the PDMS layer and stop inside the 150  $\mu\text{m}$ -thick PET film. After exposure to the proton beam, the PDMS layer was developed by a solution of tetrahydrofuran–CH<sub>3</sub>CN (8:2) at the temperature of 60 °C for 2 min.

Fabrication of the MLAs was performed using the low-contrast feature of the PDMS base polymer of Sylgard 184 to the proton beam, as previously reported.<sup>8</sup> The proton beam fluence was increased as the beam was moved from the edge to center of the circles to form the convex shape of the microlens, as will be described later. The surface characterization of the PDMS was performed by a scanning electron microscope (SEM, Shimadzu SSX550, Japan) and a confocal laser microscope (CLMS, Olympus OLS4000, Japan) to obtain information about the surface features and profiles. We coated the surface with Au via sputtering to ensure the presence of conductive and reflective surfaces necessary for SEM and CLMS, respectively. The refractive index of the irradiated and nonirradiated PDMS was measured by a spectroscopic ellipsometer (SCI FilmTek2000, USA).

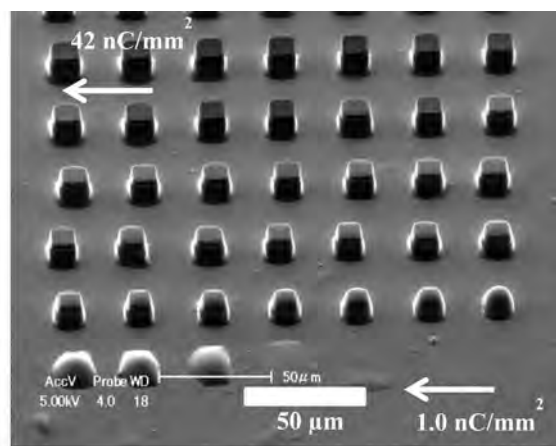
The sample was then electroplated with Ni to transfer each convex shaped surface of the PDMS MLAs as a mother into a concave-shaped patterned mold. A nickel sulfamate bath was used for the Ni electroplating with a seed layer of Au that was sputtered on the PDMS on silicon. The electroplating was performed at a cathode current density of 40 A/m<sup>2</sup> at 40 °C, as is described elsewhere.<sup>17</sup> The composition of the electrolyte was a solution of 1 mol/l nickel sulfamate [Ni(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O] and 0.5 mol/l boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) in water. The UV imprint was performed using an imprint lithography system (LithoTech Japan, LTNP-5000, Japan) on a UV-curable liquid resist (Toyo Gosei Co., Ltd, PAK-01, Japan) that was dispensed on the PET film. The UV exposure was made at a fluence of 200 mJ/cm<sup>2</sup> with an applied pressure of 500 N/cm<sup>2</sup> for 10 s.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

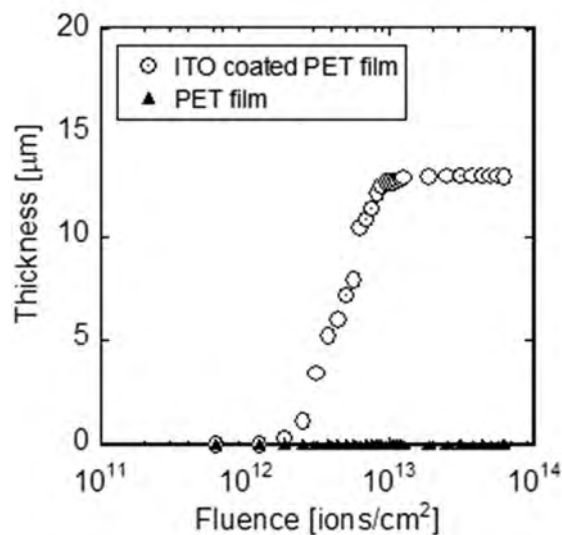
#### A. Contrast curves of the PDMS on PET films with and without an ITO coating

To obtain the contrast curve of the PDMS layers either on the PET film or on the ITO-coated PET film, we expose 10  $\mu\text{m}$ -wide square areas of PDMS with 1.0 MeV PBW with different fluence values up to  $6.3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. After development and coating with Au, we observe the PDMS surface by SEM and measure the height of the patterned structures by CLMS. For the PDMS on the PET film without an ITO coating, we are unable to observe any PDMS structures after development.

Figure 1(a) shows the SEM image of structures obtained by PBW arrays of 10  $\mu\text{m}$ -wide squares on the PDMS on an



(a)



(b)

FIG. 1. (a) SEM image of the structures fabricated by 10  $\mu\text{m}$  square arrays ( $6 \times 7$ ) written by 1.0 MeV PBW obtained for 13  $\mu\text{m}$ -thick PDMS layers on ITO-coated PET films at various fluence values equivalent to a surface charge density from 1 to 42 nC/mm<sup>2</sup> in steps of 1.0 nC/mm<sup>2</sup>. (b) Contrast curves obtained by plotting the height of the PDMS structures formed after resist development as a function of 1.0 MeV proton beam fluence. The data for PDMS layers on a bare PET film (triangles) and on an ITO-coated PET film (circles) are compared.

ITO-coated PET film obtained using proton beam surface charge densities from 1 to 42 nC/mm<sup>2</sup> in steps of 1 nC/mm<sup>2</sup>, which is equivalent to fluence values of 0.63–2.6 × 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup>. We can observe a negative tone feature with a sensitivity lower than a fluence of 6.3 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup> (10 nC/mm<sup>2</sup> in the surface charge density), which is comparable to typical negative-tone resists such as SU-8.<sup>18</sup> We also notice in Fig. 1(a) the presence of a less-defined edge, or droplet-shaped PDMS patterns, for fluences lower than 4 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>. This feature will be used to achieve smooth surface PDMS profiles using grayscale lithography with just a few fluence value steps.

Figure 1(b) compares contrast curves by plotting the height of PDMS structures formed on the bare and ITO-coated PET film. As described above, the 13 μm-thick PDMS layer on the bare PET film cannot be patterned up to a fluence of 6.3 × 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup>, though the PDMS on the ITO-coated PET exhibits a much improved sensitivity at fluences less than 6.3 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>. This is consistent with our previous study<sup>8</sup> showing that the effective sensitivity of PDMS on a silica substrate can be improved by increased surface conductivity. The increased conductivity of the PET substrate can suppress the charge build-up of both the PDMS layer and the PET substrate. Thus, we ascribed this result to the suppression of some interactions of charges built up in the PDMS layer with those in the PET substrate, both of which are good insulators. More detailed study is needed to clarify the interactions between the PDMS layer and the PET substrate in terms of the charge build up during proton beam irradiation.

Figure 2 shows the contrast curves obtained for three different PDMS film thicknesses. It should be noted that the thickness values from 5 to 13 μm follows almost the same curve at the fluence of 0.63–6.3 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>, with a relatively lower contrast, as previously reported.<sup>8</sup> The contrast  $\gamma$  is estimated from Fig. 2 to be 3.3, 1.9, and 1.3 for a thickness of 5, 10, and 13 μm, respectively. These low-contrast values

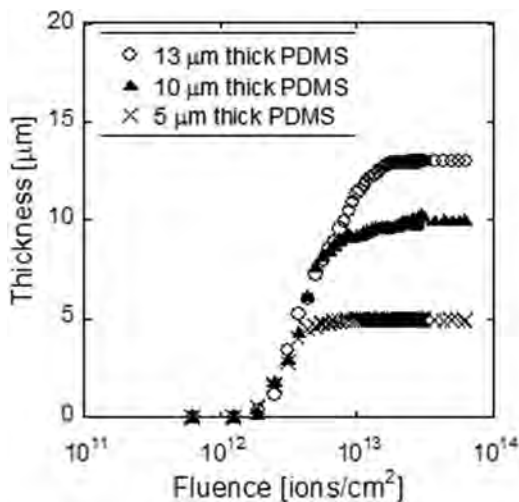


Fig. 2. Contrast curves obtained for different thickness of PDMS on ITO-coated PET films obtained by plotting the height of PDMS structures after resist development as a function of proton beam fluence at a beam energy of 1.0 MeV.

obtained for the ITO-PET film are almost consistent with those in the range of around 1.3–2 reported for silicon and Au-coated silica.<sup>8</sup> This indicates that we can perform grayscale lithography of PDMS independent of the film thickness.

## B. MLAs on PET films

Using the negative and low-contrast features of the PDMS by PBW, we can create curved structures by grayscale lithography, as previously reported.<sup>8</sup> In addition, if the substrate materials are transparent we can use the curved structures as MLAs. Therefore, ITO-coated PET is ideal as a flexible substrate for the PDMS MLAs.

Here, we demonstrate the fabrication of MLAs on the PET film. Figure 3 shows the fluence map of PBW with a beam size of 1.3 μm on the 5 μm-thick PDMS layer on an ITO-coated PET film to produce a microlens with a diameter of 20 μm. Concentric circles are written by changing the proton beam fluence values in a range of 3.1–5.0 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>, which is equivalent to a surface charge density of 5.0–8.0 nC/mm<sup>2</sup> as determined based upon the contrast curves, to obtain the height of a microlens up to 4.5 μm in Fig. 2.

Figure 4(a) shows an SEM image of 4 × 4 array of PDMS microlenses with 20 μm diameters fabricated on the ITO-coated PET film. Smooth PDMS surfaces suitable for MLAs are obtained. It is interesting to note that the smooth surface can be formed by grayscale lithography with just four levels of fluence, as shown in Fig. 3. As noted in Fig. 1(b), the success to realize such a smooth surface in just a few levels of grayscale is supported by the presence of the dropletlike feature observed for the low fluence region in Fig. 1(b). If the PDMS prepolymer is underdosed and is not sufficiently cross-linked to form rigid structures, the PDMS prepolymer can reflow to extend outside the area exposed to the proton beam. The surface profile obtained by CLMS is shown in Fig. 4(b), where a diameter of 20 μm and a height of 4.5 μm is observed. The radius of curvature of 13.5 μm is in good agreement with the profile of the PDMS microlens surface.

To estimate the throughput of the MLAs by PBW using our system, we have written more than a thousand (35 × 35 = 1225) PDMS MLAs in a 1.0 mm<sup>2</sup> area on the PET film. At a beam current of 4 pA with a beam size of 1.3 μm,

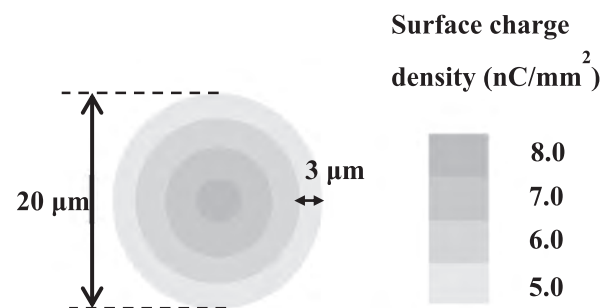
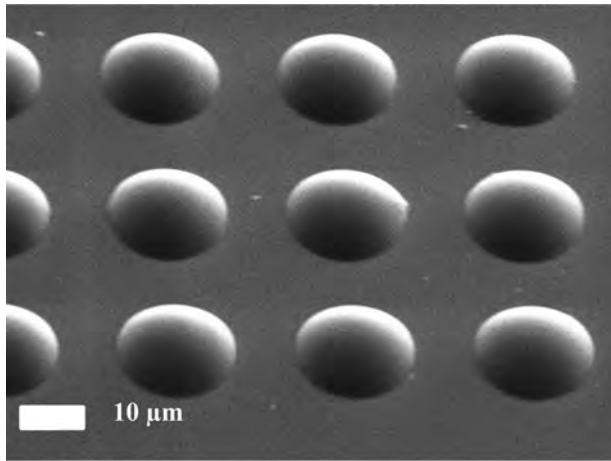
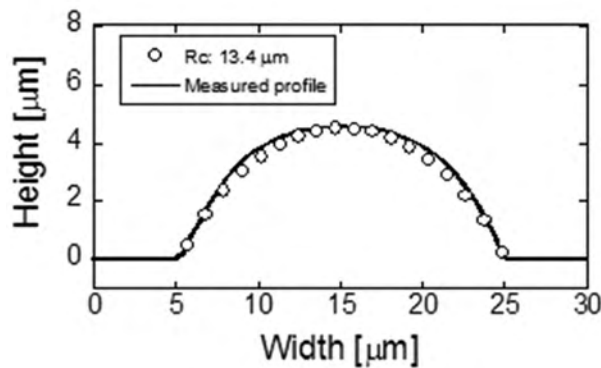


Fig. 3. PBW fluence map for MLAs with diameter of 20 μm with a height of 4.5 μm. Concentric circles with diameters of 20, 14, 8, and 2 μm are written by 1.0 MeV PBW, each at a fluence equivalent to a surface charge density of 5, 1, 1, and 1 nC/mm<sup>2</sup>, respectively. The accumulated surface charge density at each circle sums up to 5, 6, 7, and 8 nC/mm<sup>2</sup>, as illustrated on the intensity chart.



(a)



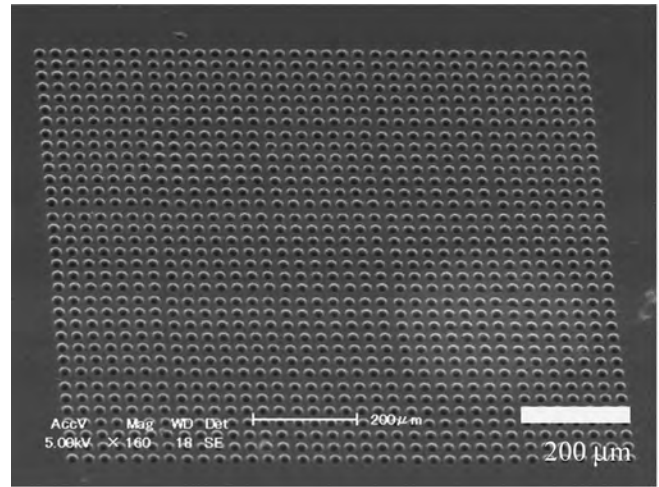
(b)

Fig. 4. (a) SEM observation of  $4 \times 4$  arrays of the microlenses with diameter and height of 20 and 4.5  $\mu\text{m}$ , respectively, fabricated on the ITO-coated PET film by PBW at 1.0 MeV. (b) The surface profile of the microlenses measured by CLMS (solid line) is compared with a radius of curvature of 13.4  $\mu\text{m}$  (hollow circles).

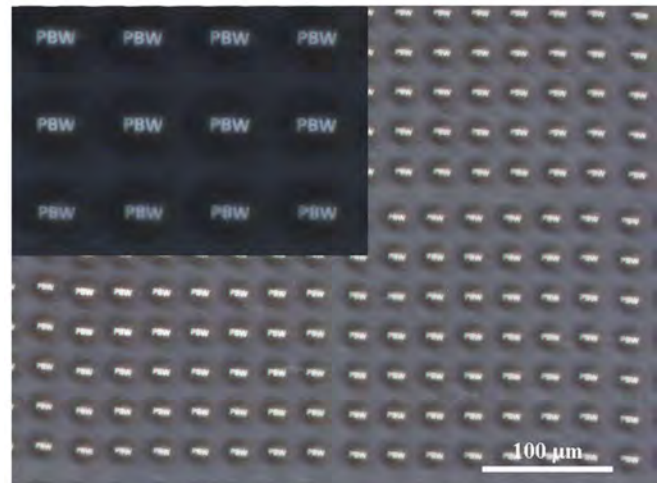
we are able to write  $35 \times 35$  MLAs, as shown in Fig. 5(a), within  $\sim 16$  min.

Using the refractive index  $n$  of 1.38 as measured by ellipsometry and a radius of curvature  $R_c$  of 13.4  $\mu\text{m}$ , we can estimate a focal length of  $f = R_c / (n - 1) \approx 35.1 \mu\text{m}$  for the MLAs in Fig. 5(a). Taking into account the value of the focal length, we obtain multiple images of the letters “PBW” through each microlens, as shown in Fig. 5(b). Here, an image of the letters PBW is made by a transmitted illumination of an optical microscope (NIKON LV100) of a stencil mask with the letters written in a rectangle area of  $4 \times 6$  mm. The image of the PBW is divided into multiple images by each microlens on the MLAs placed on the sample stage and then observed by an objective lens of the microscope.

It is quite important to assure a homogenous distribution of the refractive index to control the focal length,  $f$ , of the micro lenses by the radius of curvature,  $r_c$ . According to Ref. 13, a significant compaction of PDMS at the end of the range is expected by 2 MeV PBW with fluence values from  $10^{13}$  to  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. This can cause refractive index changes owing to increased density, as reported for polyimide.<sup>19</sup>



(a)



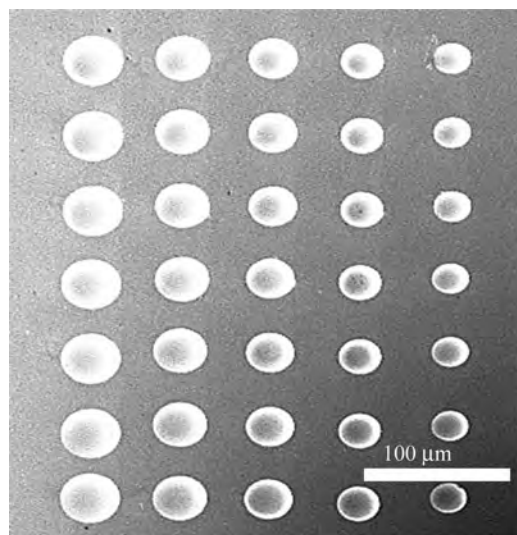
(b)

Fig. 5. (Color online) (a) SEM image of  $35 \times 35$  arrays of PDMS microlenses with a diameter of 20  $\mu\text{m}$  in a 1.0 mm<sup>2</sup> area fabricated by PBW at 1.0 MeV. (b) Optical microscope image of the multiple images of the letters PBW through the  $35 \times 35$  MLAs. Insets show the magnified images.

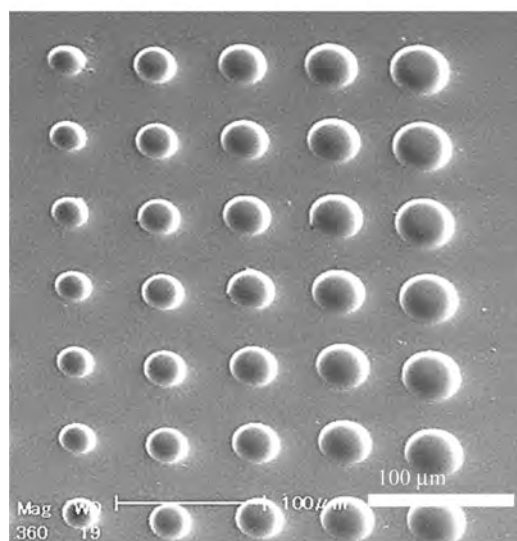
However, in this fabrication technique for the PDMS MLAs, we use only the ion tracks rather than the end of the range and, because the fluence of  $3.1\text{--}5.0 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> used for the fabrication of these MLAs is 1–2 orders of magnitude smaller than those discussed in Ref. 13, we do not expect any significant refractive index changes at the ion track where the PDMS crosslinking occurs. In fact, our refractive index measurement shows that the refractive index change of the irradiated PDMS is less than  $10^{-4}$  for the fluences of  $3.1\text{--}5.0 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Therefore, we expect that the refractive index of the microlenses fabricated by PBW is homogenous over the entire area.

### C. Fabrication of Ni mold from the PDMS master

A replication technique using imprint lithography is essential to improve the throughput of the large area



(a)



(b)

Fig. 6. SEM images of (a) an electroplated Ni mold fabricated from the PDMS MLA mother on silicon, which was patterned with diameters ranging from 25 to 40  $\mu\text{m}$  and a height of  $\sim 9 \mu\text{m}$ , and of (b) a UV-imprinted surface of the UV photoresist PAK-01 on the PET film.

patterning to compensate for the slow serial writing process of PBW. Here, we apply an imprint lithography technique to fabricate PDMS MLAs. Shown in Fig. 6(a) is an Ni electroplated mold taken from the PDMS MLAs with different diameters. The PDMS layer is resistant to the Ni electroplating bath and we obtain a Ni mold with concave shape, as shown in Fig. 6(a). The smooth UV-imprinted surface using the UV photoresist PAK-01 is obtained, as shown in Fig. 6(b). The difference of the diameters of each UV-imprinted microlens in Fig. 6(b) with those of each corresponding concave-shaped Ni mold in Fig. 6(a) is within a few percent.

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We report a method to fabricate curved microstructures for MLAs on an ITO-coated PET film using PBW. The

MLAs can be fabricated using the low-contrast feature of PDMS to the proton beam. We demonstrate that the ITO-coated PET film is an ideal flexible platform for the use of PBW to fabricate optical components such as MLAs. A smooth PDMS surface suitable for MLAs is obtained by grayscale lithography using just four levels of proton beam fluence. The successful fabrication of  $35 \times 35$  array of PDMS microlenses with diameters of 20  $\mu\text{m}$  and a height of 4.5  $\mu\text{m}$  by PBW in a 1.0  $\text{mm}^2$  area is achieved in a reasonable amount of time ( $\sim 16$  min).

The flexibility of the plastic film offers the opportunity for optofluidics in a variety of applications, including biochips and wearable devices. The PBW using MeV-energy protons offers the unique capability of micromachining curved surfaces for MLAs using a variety of materials such as PDMS. We also show that MLAs can be fabricated in a cost-effective way by PBW combined with Ni electroplating and imprint lithography.

#### ACKNOWLEDGMENTS

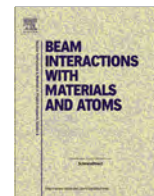
This work was partially supported by the MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities (2011–2014), and by the Adaptable and Seamless Technology Transfer Program through Target-driven R&D (ASTEP) from the Japan Science and Technology Agency (2013–2014).

- <sup>1</sup>F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettioli, and J. A. Van Kan, *Mater. Today* **10**, 20 (2007).
- <sup>2</sup>N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **260**, 405 (2007).
- <sup>3</sup>Y. Furuta, N. Uchiya, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, M. Oikawa, Y. Ishii, and T. Kamiya, *J. Vac. Sci. Technol., B* **25**, 2171 (2007).
- <sup>4</sup>J. A. van Kan, P. Malar, and Y. H. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **310**, 100 (2014).
- <sup>5</sup>J. A. van Kan, F. Zhang, C. Zhang, A. A. Bettioli, and F. Watt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **266**, 1676 (2008).
- <sup>6</sup>H. Nishikawa, R. Tsuchiya, T. Yasukawa, T. Kaneko, Y. Furuta, and T. Ohishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22**, 239 (2009).
- <sup>7</sup>R. Tsuchiya and H. Nishikawa, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **36**, 325 (2011).
- <sup>8</sup>K. Saito, H. Hayashi, and H. Nishikawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **306**, 284 (2013).
- <sup>9</sup>Z. D. Popovic, R. A. Sprague, and G. A. N. Connell, *Appl. Opt.* **27**, 1281 (1988).
- <sup>10</sup>A. A. Bettioli, K. Ansari, T. C. Sum, J. A. van Kan, and F. Watt, *Proc. SPIE* **5347**, 255 (2004).
- <sup>11</sup>R. K. Dutta, J. A. van Kan, A. A. Bettioli, and F. Watt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **260**, 464 (2007).
- <sup>12</sup>F. Menzel, D. Spemann, T. Koal, and T. Butz, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **269**, 2427 (2011).
- <sup>13</sup>S. Z. Szilasi, N. Hegman, A. Csilk, and I. Rajita, *Microelectron. Eng.* **88**, 2885 (2011).
- <sup>14</sup>J. L. Wilbur, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, E. L. Cheung, L. K. Lee, and M. G. Prentiss, *Chem. Mater.* **8**, 1380 (1996).
- <sup>15</sup>D. Psaltis, S. R. Quake, and C. Yang, *Nature* **442**, 381 (2006).
- <sup>16</sup>J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **268**, 1818 (2010).
- <sup>17</sup>Y. Seki, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, T. Nakata, T. Satoh, Y. Ishii, and T. Kamiya, *Microelectron. Eng.* **86**, 945 (2009).
- <sup>18</sup>J. A. van Kan, A. A. Bettioli, S. Y. Chiam, M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, M. E. Welland, and F. Watt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **260**, 460 (2007).
- <sup>19</sup>Y. Arai, Y. Ohki, K. Saito, and H. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **52**, 012601 (2013).



Contents lists available at ScienceDirect

## Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/nimb](http://www.elsevier.com/locate/nimb)

# Construction of a 300-keV compact ion microbeam system with a three-stage acceleration lens



Yasuyuki Ishii\*, Takeru Ohkubo, Takuji Kojima, Tomihiro Kamiya

Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

## ARTICLE INFO

## Article history:

Available online 15 March 2014

## Keywords:

Compact ion beam system  
Acceleration lens  
Focusing lens  
Microbeam

## ABSTRACT

Hydrogen ion microbeams were experimentally formed at beam energies below 150 keV using a 300-keV compact microbeam system that was constructed at the Japan Atomic Energy Agency. This paper is a preliminary report on the performance of the three-stage acceleration lens used in the compact microbeam system. This system consists of a three-stage acceleration lens and a plasma-type ion source. Since the three-stage acceleration lens was designed to simultaneously accelerate and focus the ion beam, the compact microbeam system is only about 1-m high and can be placed in a small experimental room. To evaluate the effectiveness of the three-stage acceleration lens, experimentally measured beam sizes are compared with theoretically calculated ones. The calculated and measured beam sizes were consistent within 10%. This shows that the three-stage acceleration lens is effective as a focusing lens for forming microbeams.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Proton and helium ion microbeams of several hundred keV are based either on medium energy ion scattering (MEIS) [1] or Rutherford back scattering (RBS) and are used in studies of inner structures of samples at micrometer resolutions. Such ion microbeams are also used in the microfabrication, based on proton beam writing (PBW) [2,3], of photoresists with depth profiles ranging from several micrometers to several tens of micrometers. These ion microbeams are generally produced by a microbeam system having a total size of over 4 m [4,5]; the system consists of an electrostatic accelerator, a beam transport line, and a focusing lens system. However, such a large size is an obstacle to installing a microbeam system in a general experimental room; therefore, compact ion microbeam systems are needed because they can be used in research and development applications of microbeams in universities and industries. One proposed way to reduce the size is to vertically connect the three elements, the liquid metal ion source, accelerator, and focusing lenses, in series [6]. Such a microbeam system was developed as an expansion of a focused ion beam system; however, because a metal ion source was used, samples can be damaged by the large sputtering effects of metal ions and residual metal ions that occur as impurities in samples. Another proposed system was to merge an accelerator tube and a beam

transport line [7], though the maximum acceleration voltage of this system was higher than those of the abovementioned systems. In both of these proposed systems, further size reductions are limited because the accelerator is separated from the focusing lens system. Therefore, to reduce the size of ion microbeam systems, we propose an acceleration lens that serves not only as a beam acceleration device but also as a focusing lens.

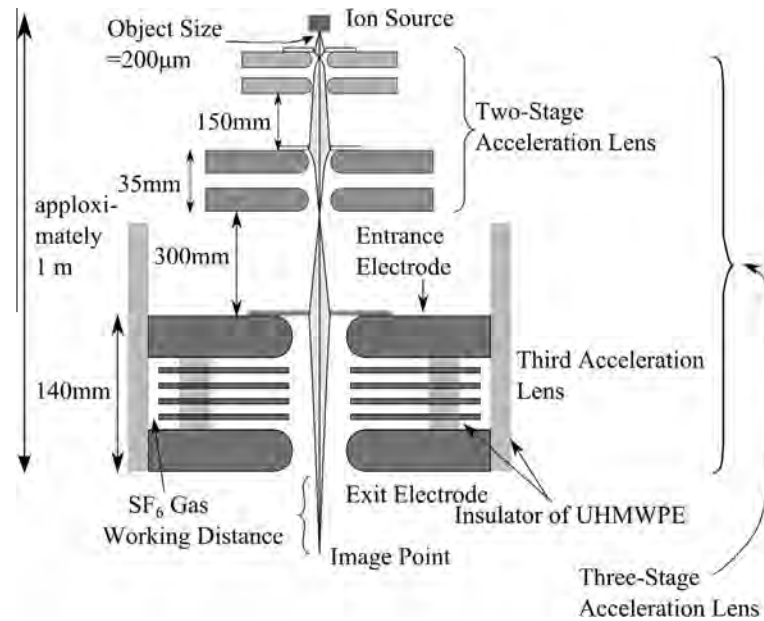
A 300-keV compact ion microbeam system with a three-stage acceleration lens and a duoplasmatron-type ion source [8], hereafter called the compact microbeam system, is being developed step-by-step at the Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The system, which is placed in air, is designed to produce ion microbeams of several hundred keV. The three-stage acceleration lens consists of a two-stage acceleration lens with two pairs of acceleration lenses of several keV [9], as shown in the upper part of Fig. 1, and a third acceleration lens of 300 keV [10]. This compact microbeam system has the potential to increase ion microbeam energy and reduce beam size by improving demagnification when a new third acceleration lens, with a higher voltage of 300 keV, replaces the present one in the future.

In this paper, we report results from preliminary studies on performance of the three-stage acceleration lens in the constructed compact microbeam system by comparing theoretically calculated and experimentally measured hydrogen ion microbeam sizes for beam energies below 150 keV. The beam energy was selected to form stable microbeams without electric discharges in the compact microbeam system. In the experimental design of the

\* Corresponding author. Tel.: +81 27 346 9654.

E-mail address: [ishii.yasuyuki@jaea.go.jp](mailto:ishii.yasuyuki@jaea.go.jp) (Y. Ishii).





**Fig. 1.** Schematic of the compact microbeam system. The two-stage acceleration lens and the three-stage acceleration lens were developed in a previous study. Scales in this figure are not realistic. Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was used as an insulator. In the third acceleration lens, the high voltage was applied by adding an insulation gas ( $\text{SF}_6$ ) between the lateral side of its lens and UHMWPE.

hydrogen microbeam formation, microbeam sizes were theoretically calculated to be between 140 and 150 keV by computing demagnifications and focal lengths using the computer code of Munro [11]. Based on the experimental design, a minimum beam size of  $17 \mu\text{m}$  was experimentally formed at an acceleration voltage of 143.78 keV. Additionally, beam sizes were formed by changing the acceleration voltages around 143.78 keV. The theoretically and experimentally formed microbeam sizes are consistent in the range  $17\text{--}25 \mu\text{m}$  within 10% of their beam sizes. The results of the beam-size comparison demonstrate that the three-stage acceleration lens works effectively as a focusing lens to form microbeams.

## 2. Brief description of constructed compact microbeam system and its experimental design

The compact microbeam system consists of a duoplasmatron-type ion source and a three-stage acceleration lens. The compact microbeam system occupies a small space, as shown in Fig. 1, by vertically connecting the ion source and the three-stage acceleration lens in series. The duoplasmatron-type ion source is a dedicated source that generates beam energies of several hundred eV with spreads in beam energy within 2 eV. Since the three-stage acceleration lens is a compact lens that serves not only as an acceleration tube but also as a focusing lens, the total height of the compact microbeam system is only about 1 m. A photograph of the compact microbeam system is shown in Fig. 2 together with a high-voltage power supply (300 keV) and a vacuum chamber.

As shown in Fig. 1, the three-stage acceleration lens is composed of a two-stage acceleration lens plus a third acceleration lens. The two-stage acceleration lens was developed at the JAEA; it has a demagnification of over 1000, as demonstrated by forming a 160-nm hydrogen ion beam at about 50 keV [12]. The third acceleration lens, with a high-voltage gradient of over 3 keV/mm, was designed because an image point was formed at the outside of its lens and demagnification of over 1 was obtained. This voltage gradient was experimentally demonstrated in [9]. Based on

calculated relations between demagnification and working distance, the third acceleration lens is placed 300 mm downstream of the two-stage acceleration lens.

To evaluate the sizes of formed microbeams, a beam-size measurement system [13] is placed downstream of the third acceleration lens, as shown in Fig. 3. Beam currents are changed by shifting a natural diamond knife-edge across the microbeam diameter; the knife-edge has a tip with a radius of curvature of 100 nm or less. Beam currents are measured using a precise Faraday cup in the beam-size measurement system. Beam sizes are estimated from measured beam currents using a fitting method.

Experimental formation of the microbeam was designed for an acceleration voltage of the third acceleration lens below 150 keV; at these voltages the compact microbeam system operated stably without electric discharges. Using the Munro code to compute lens parameters of the acceleration lenses, the position of images at around 145 keV was found to be 83 mm (the so-called working distance) downstream of the third acceleration lens.

To obtain theoretical beam sizes before starting experiments of microbeam formation, parameters for theoretical beam sizes, such as no-aberration beam size, divergence angle, working distance, and spherical and chromatic aberrations, were calculated using the lens parameters for the acceleration lenses obtained from the Munro code between 140 and 150 keV. In these calculations, we used the geometric arrangement of lenses in the three-stage acceleration lens as shown in Fig. 1. Given and calculated values of lens parameters are listed in Table 1.

The beam size, without aberrations at the image point, was calculated by dividing the object size by the total demagnification obtained by multiplying the separate demagnifications of the three acceleration lenses; this beam size is represented by  $d_{\text{mag}}$ . The beam size ( $d_{\text{mag}}$ ), spherical aberration ( $d^{\text{sp}}$ ), and chromatic aberration ( $d^{\text{ch}}$ ) were almost constant at 17.1, 0.4, and  $0.6 \mu\text{m}$ , respectively, in the voltage range of the third acceleration lens listed in Table 1. The increased beam size ( $d_{\text{in}}$ ), which occurred at the distance between the image position formed by the three-stage acceleration lens and the knife-edge placed at the working distance of 83 mm, was calculated by multiplying its distance by the



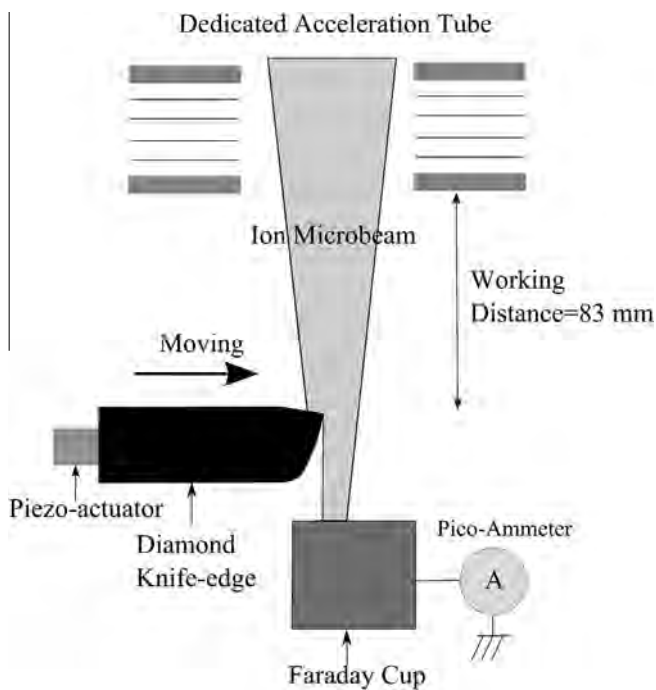
Plasma-type Ion Source  
(duoplasmatron-type ion source)

High-Voltage Power Supply  
(maximum voltage of 300 keV)

Three-stage Acceleration Lens System  
(covered by UHMWPE as an insulator)

Vacuum Chamber including Beam  
Size Measurement System

**Fig. 2.** Photograph of the compact microbeam system with a high-voltage power supply (300 keV) and a vacuum chamber placed next to it. The system is placed in air in a typical size laboratory.



**Fig. 3.** Schematic of the beam-size measurement system. The beam current is changed by shifting the knife-edge at an image point and was measured by an accurate Faraday cup.

**Table 1**  
Lens parameters for calculation of beam sizes at the image position.

	Two-stage acceleration lens	Third acceleration lens
Object size ( $\mu\text{m}$ )	200	36*
Injection voltage (keV)	0.6	17
Acceleration voltage (keV)	17	Changed from 100 to 200 keV in steps of 5 keV
Voltage stability of power supply	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
Diaphragm (mm)	0.3	1
Calculated beam size ( $\mu\text{m}$ )	36*	Beam size depended on acceleration voltage

\* Calculated values.

divergence angle at its image point. The increased beam size is plotted in Fig. 5. The theoretically calculated beam size ( $D$ ) was obtained using the following equation:

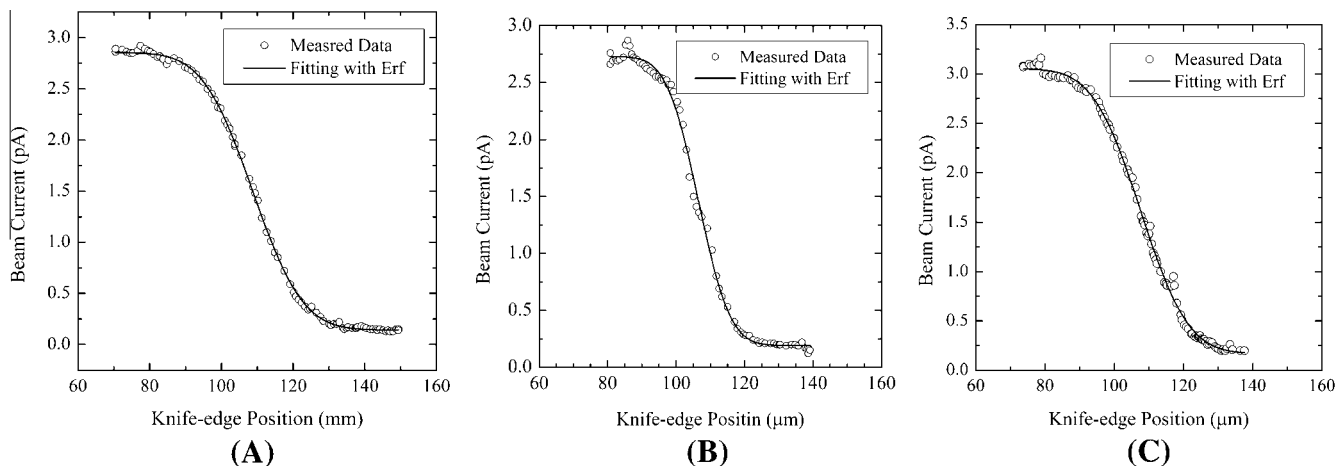
$$D = \sqrt{(d_{\text{mag}})^2 + (d^{\text{sp}})^2 + (d^{\text{ch}})^2 + (d_{\text{in}})^2}.$$

Theoretically calculated and measured beam sizes are compared in Fig. 6.

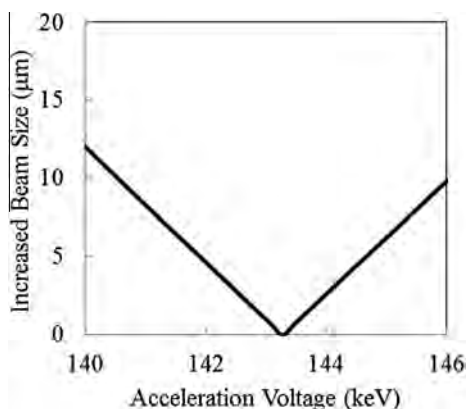
### 3. Results of experimental beam size measurements and brief theoretical considerations

Using the beam-size measurement system, the beam currents changed by shifting the knife-edge were measured as a function of the knife-edge position. The relation between beam current and knife-edge position is taken to be an error function in an integration of a Gaussian when the ion distribution in the beam is assumed to be Gaussian. Under this assumption, the beam size is defined to be the length corresponding to full-width at half maximum (FWHM) of the error function fitted to the measured beam current.

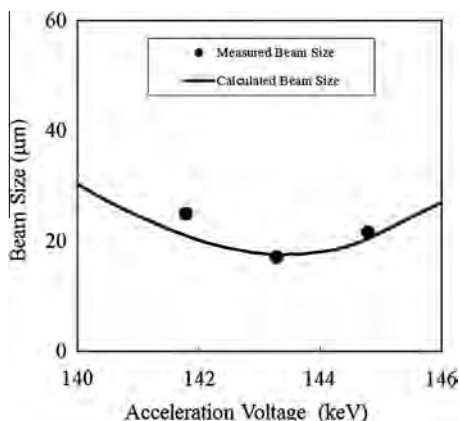
Hydrogen ion microbeams were experimentally formed at acceleration voltages below 150 keV after stabilizing the beam current by a warming-up operation of the ion source for over 3 h. Voltages applied to the ion source and the two-stage acceleration lens were experimentally adjusted to form a minimum beam size at the knife-edge position; those voltages were maintained at constant values during the experiments. The minimum ion beam size in this study was experimentally obtained at 143.28 keV from repetitive measurements of ion beam sizes by finely changing the voltage of the third acceleration lens between 140 and 150 keV. By fitting the experimentally measured beam currents to the error function, the minimum ion beam size was estimated to be  $17.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$  at 143.28 keV, which corresponds to FWHM of its error function, as shown in Fig. 4(B). Two other beam sizes of  $25.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$  and  $21.7 \pm 0.4 \mu\text{m}$  were also experimentally obtained at 141.78 and 144.78 keV, as shown in Fig. 4(A) and (C), respectively. These were obtained by changing the acceleration voltages of the third acceleration lens relative to the minimum beam size. These three beam sizes are plotted, with error bars based on the fittings, in Fig. 6 (filled circles) as a function of the acceleration voltage of the acceleration tube. The error bars in Fig. 6 cannot be looked clearly because they are small.



**Fig. 4.** Relationship between knife-edge position in the beam-size measurement system and beam current measured by the Faraday cup. Measured beam currents are represented by acceleration voltages of the third acceleration lens at (A) 142.87 keV, (B) 143.27 keV, and (C) 144.28 keV. The data were fit to the error function (Erf) based on a Gaussian. The beam sizes were defined as the FWHM of Erf.



**Fig. 5.** Increased beam size as a function of acceleration voltage. The increased beam size was calculated by multiplying the divergence angle at the image point by the difference between the knife-edge position and the working distance.



**Fig. 6.** Experimentally measured (filled circles) and theoretically calculated (solid line) beam sizes as functions of acceleration voltage of the third acceleration lens.

The beam sizes at 143.28 and 144.78 keV were consistent within the error bars. However, the measured and theoretically calculated beam sizes at 141.78 keV differ by about 10% over the error bar. In this study of the effectiveness of the three-stage

acceleration lens, this difference is not large because the theoretically calculated beam sizes were obtained by assuming the spread in beam energy was due only to voltage instabilities in the high-voltage power supplies and to the beam divergence angle on the object side of the geometrical configuration shown in Fig. 1. That is, a 10% difference between the theoretically calculated and experimentally obtained beam sizes is acceptable here. Therefore, from Fig. 6, estimated and calculated beam sizes were consistent within 10% for the range 17–25  $\mu\text{m}$ . This demonstrates that the three-stage acceleration lens performed as designed for a focusing lens.

#### 4. Summary

A compact ion microbeam system was constructed to produce an ion microbeam of several hundred keV. A three-stage acceleration lens system was assembled by adding the third acceleration lens developed in [9] to a two-stage acceleration lens. The experimentally formed and theoretically calculated beam sizes were compared in the range 17–25  $\mu\text{m}$ . This comparison showed that the theoretical and measured beam sizes were consistent within 10%, and the three-stage acceleration lens performed properly to form microbeams.

#### References

- [1] J.F. van der Veen, *Surf. Sci. Rep.* 5 (1985) 199.
- [2] J.A. Van Kan, A.A. Bettioli, K. Ansari, E.J. Teo, T.C. Sum, F. Watt, Proton beam writing: a progress review, *Int. J. Nanotechnol.* 1 (2004) 464–479.
- [3] J.A. van Kan, L.P. Wang, P.G. Shao, A.A. Bettioli, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* 260 (2007) 353.
- [4] M. Takai, T. Matsuo, A. Kinomura, S. Namba, K. Inoue, L. Ishibashi, Y. Kawata, *Nucl. Instr. Meth. B* 45 (1990) 553.
- [5] K. Ishibashi, K. Inoue, K. Yokoyama, Y. Kawata, *Nucl. Instr. Meth. B* 75 (1993) 526.
- [6] M. Takai, T. Kishimoto, R. Mimura, H. Sawaragi, R. Aihara, *Nucl. Instr. Meth. B* 118 (1996) 418–422.
- [7] I.G. Ignat'ev, D.V. Magilin, V.L. Miroshnichenko, A.G. Phnomarev, V.E. Storizhko, B. Sulkio-Cleff, *Nucl. Instr. Meth. B* 231 (2005).
- [8] Y. Ishii, R. Tanaka, A. Isoya, *Nucl. Instr. Meth. B* 113 (1995) 75.
- [9] Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kojima, T. Kamiya, *Nucl. Instr. Meth. B* 269 (2011) 2193.
- [10] Y. Ishii, A. Isoya, K. Arakawa, T. Kojima, R. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. B* 181 (2001) 71.
- [11] E. Munro, A Set of Computer Programs for Calculating the Properties of Electron Lenses, Cambridge Univ., Eng., Report CUED/B-ELECT/TR 45, 1975.
- [12] Y. Ishii, A. Isoya, A. Arakawa, T. Kojima, T. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. B* 210 (2003) 70.
- [13] Y. Ishii, A. Isoya, T. Kojima, K. Arakawa, *Nucl. Instr. Meth. B* 211 (2001) 415.

# Application of proton beam writing for the direct etching of polytetrafluoroethylene for polydimethylsiloxane replica molding

Hiroyuki Nishikawa<sup>a)</sup> and Takashi Hozumi

Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

(Received 23 May 2013; accepted 3 September 2013; published 19 September 2013)

A direct etching phenomenon of polytetrafluoroethylene (PTFE) is reported via 1.0 MeV proton beam writing. With a fluence level of more than  $0.9 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , direct etching of the PTFE is observed using a scanning electron microscope. The decrease of  $\text{CF}_2$  and  $\text{CF}_3$  bonds in the PTFE composition is also observed using Fourier-transform infrared analysis, which indicates that the decomposition of the PTFE is involved in the direct etching process. With increasing proton beam fluence levels up to  $9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , the depth of the micromachining increases to around  $55 \mu\text{m}$ , which is larger than the predicted range of  $16.5 \mu\text{m}$  for 1.0 MeV protons incident on PTFE. Coupled with heat treatments in vacuum or in air at temperatures of more than  $200^\circ\text{C}$ , holes with smooth sidewalls and a smooth bottom surface are obtained. Polydimethylsiloxane replication of square patterns down to  $5 \mu\text{m}$  wide and with a height of  $16 \mu\text{m}$  has been demonstrated. This direct PTFE etching technique may open new possibilities for micromachining PTFE molds by proton beam writing for polydimethylsiloxane replica molding. © 2013 American Vacuum Society. [<http://dx.doi.org/10.1116/1.4821650>]

## I. INTRODUCTION

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is widely used in many applications as a typical fluoropolymer<sup>1</sup> with superior chemical, mechanical, and thermal durability. However, it has been difficult to micromachine the PTFE since it cannot be chemically etched due to its chemical resistance. Therefore, standard photolithographic techniques cannot be applied for microfabrication of the PTFE. On the other hand, direct etching techniques have been reported using high-energy radiation and ions such as x-rays (2–12 keV),<sup>2</sup> MeV ions in vacuum or various atmospheres (1–4 MeV; proton, oxygen, and neon),<sup>3–6</sup> and low-energy ions using focused ion beams (30 kV;  $\text{Ga}^+$ ).<sup>7</sup>

Proton beam writing (PBW)<sup>8</sup> is a direct write technique with unique capabilities for fabricating deep, high aspect ratio microstructures of various materials.<sup>9,10</sup> Replication techniques including soft-lithography<sup>11</sup> and Ni mold fabrication for imprint lithography<sup>12</sup> have been reported, which have overcome the difficulties of low throughput typical of the serial proton beam writing process.

The PBW process typically involves a wet etching process for development after the exposure. However, high aspect ratio microstructures such as pillar arrays can be damaged when the pillars stick to each other due to capillary forces during the drying process after development. Therefore, if the wet etching process can be avoided by means of a direct etching reaction, we can prevent sticking and offer the flexibility available using a fast, direct-write, dry etching process. From a practical point of view, the dry etching process using an MeV proton beam (PB) is promising since etching rates as high as  $\sim 2.6 \mu\text{m}/\text{sec}$  at  $200^\circ\text{C}$  have been reported for PTFE using high-energy radiation.<sup>2</sup>

In this report, we investigate the capability of PBW to direct-etch PTFE, especially as it relates to the creation of polydimethylsiloxane (PDMS) replica molding for the fabrication of biochips and microfluidics. For this reason, we will focus on applying the direct-etching process to fabricate PTFE molds with smooth sidewalls and bottom surfaces suitable for the replication process.

## II. EXPERIMENT

The samples used in this study were commercially available PTFE substrates (1.0 mm-thick, SANPLATEC Corp.). The PBW was performed using a dedicated proton beam writer installed at the Center for Flexible System Integration, Shibaura Institute of Technology. The proton beam with an energy of 1.0 MeV was focused down to the size of  $2.0 \mu\text{m}$  and was electrostatically scanned at a beam current of  $\sim 80 \text{ pA}$  over square areas ( $5 \times 5$ – $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ) on the PTFE film in a vacuum of  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  Pa. The fluence of the proton beam varied from 0.30 to  $9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ . After exposure to the proton beam, heat treatments were performed either in a vacuum  $< 5.0 \times 10^{-4}$  Pa or in air, at temperatures from 100 to  $300^\circ\text{C}$  for 30 min.

The PTFE surface was examined using a confocal laser scanning microscope (CLSM, OLYMPUS LEXT4000) and a scanning electron microscope (SEM, SHIMADZU, S5X-550). We also measured the Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of the proton beam-scanned surface using FT-IR microspectroscopy (JASCO, MFT-2000).

The replica molding was performed using a mixture of PDMS prepolymer and a curing agent, which are both commercially available from Dow Corning (Sylgard 184). The mixture was cast in the PTFE mold and cured at  $150^\circ\text{C}$  for 11 min until it successfully cross-linked. The PDMS replica was then peeled from the PTFE mold for surface observation using a CLSM and SEM.

<sup>a)</sup>Electronic mail: [nishi@sic.shibaura-it.ac.jp](mailto:nishi@sic.shibaura-it.ac.jp)

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Direct etching of PTFE using a proton beam

Figure 1 shows SEM images of the PTFE surface exposed to PBW with different proton beam fluences. At fluence levels above  $1.2 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , etching of the PTFE surface is observed in the  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  area exposed to the 1.0 MeV proton beam. When the fluence increases to  $2.4 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , we observe direct etching of the hole down to a depth of  $\sim 16 \mu\text{m}$ , which corresponds to the predicted range into the PTFE of 1.0 MeV protons estimated by stopping and range of ions in matter (SRIM) simulations.<sup>13</sup> The PTFE surface is etched further with fluences of more than  $2.7 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , with the bottom surface etched deeper with increasing fluence. In addition, the sidewall roughness increases with increasing fluence values up to  $4.8 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ .

At fluence values of more than  $5.1 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , the linear edge of the square holes is becoming well defined, but the sidewall roughness is still large [Fig. 1(b)]. The deep bottom surface of the hole is not clearly observed by SEM for these high fluence levels, as seen in Fig. 1(b).

These observations indicate that the direct etching of the PTFE surface is possible by PBW. However, the etched hole with very rough sidewalls suggests that the direct etching mechanism in this procedure is not straightforward and may involve processes in addition to radiolysis induced by the 1.0 MeV protons.

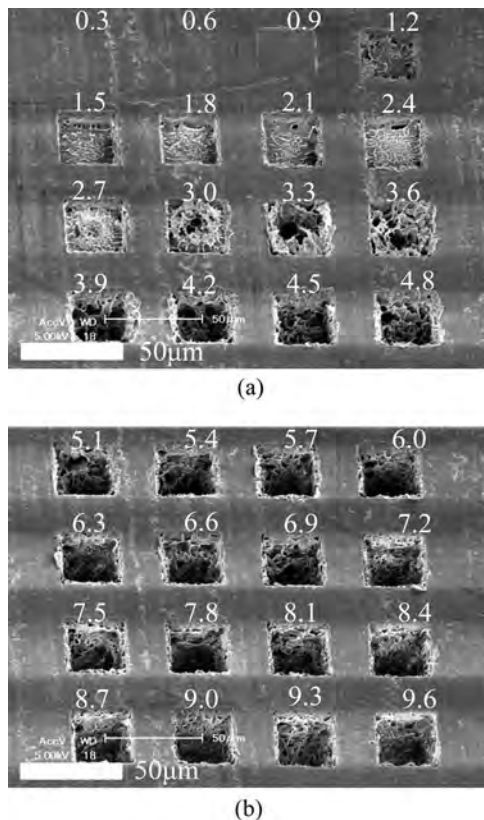


Fig. 1. SEM images obtained of the PTFE surfaces exposed to different fluence levels of the 1.0 MeV proton beam scanning an area of  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . (a) A low fluence level of  $0.3\text{--}4.8 \mu\text{C}/\text{mm}^2$  and (b) a high fluence level of  $5.1\text{--}9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ . The numbers represent the fluence levels of the proton beam in units of  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ .

#### B. Observation of the inner surface by PDMS replication

To observe the bottom surfaces of the etched holes inaccessible with SEM, we make PDMS surface replicas from the PTFE exposed to the PBW. Figures 2(a) and 2(b) show SEM images of the PDMS replicas, which are mirror images of the PTFE surfaces shown in Figs. 1(a) and 1(b), respectively.

The replicated PDMS structures show the etched PTFE holes as protrusions. In Fig. 2(a), the square structures with relatively smooth, flat surfaces are observed with fluence levels up to  $2.4 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , which is consistent with the direct SEM observation in Fig. 1(a). However, at fluence levels of more than  $2.7 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , the squared side edge is blurred and the protrusion grows higher with tapered sidewalls. This trend is even more clearly observed at the high PB fluence level of more than  $5.1 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ .

#### C. Depth as a function of PB fluence

In Fig. 3, we plot the depth of the etched PTFE surface, as estimated from the height of the replicated PDMS structures in Fig. 2, as a function of the PB fluence. An etching depth of up to  $55 \mu\text{m}$  is achieved at the PB fluence level of  $9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , which is more than the range of the 1.0 MeV protons into the PTFE predicted by simulations. We also

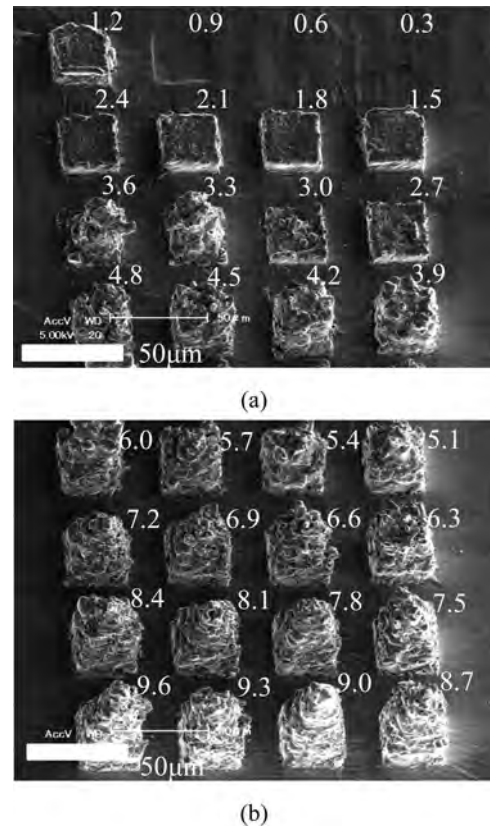


Fig. 2. SEM images of the replicated PDMS surface obtained from the PBW-etched PTFE surface shown in Fig. 1. Note that the PDMS surface is the mirror image of the layout shown in Fig. 1 for (a) low fluence levels of  $0.3\text{--}4.8 \mu\text{C}/\text{mm}^2$  and (b) high fluence levels of  $5.1\text{--}9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$  of the 1.0 MeV proton beam. The numbers represent the fluence of the proton beam in units of  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ .

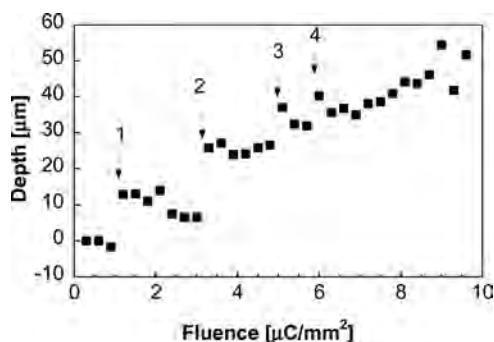


Fig. 3. Depth of the direct etching of the PTFE as a function of the 1.0 MeV proton beam fluence levels as estimated using the PDMS replica in Fig. 2. The abrupt transitions in the plots are indicated by arrows consecutively numbered from 1 to 4.

note that there are some discontinuities in the plots, as indicated by the arrows in Fig. 3.

At the transition from 0.9 to 1.2  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ , the first discontinuity of the depth level is observed in the plot in Fig. 3. This is consistent with the SEM images of the PTFE surface in Fig. 1(a) showing the transition from a slight swell on the surface to a hole. At the transition from 3.0 to 3.3  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ , a crater can be observed to suddenly appear at the bottom of the etched hole [Fig. 2(a)], causing the second discontinuity in the Fig. 3 plot. The third and the fourth transitions are not as evident in the SEM images of Figs. 1(b) and 2(b) compared to the first and second discontinuities.

The abrupt transitions of the etching depth in Fig. 3 suggest that direct etching of the PTFE involves a process which causes swelling of the PTFE surface and a subsequent blowup of the swelled surface. One possible cause of the swelling is an accumulation of gaseous species below the surface produced by the decomposition of PTFE induced by the 1.0 MeV protons. The buildup of this decomposition gas is predicted to be highly likely at the depth of  $\sim 16.5 \mu\text{m}$  for 1.0 MeV protons, where the deposited energy would be localized.

Direct etching of PTFE has been previously reported using high-energy radiation sources such as x-rays and using low energy, heavy ion irradiation with a low penetration depth, but such a stepwise etching has never been reported.<sup>2-7</sup> Since the energy deposition induced by these radiation sources is rather localized at the surface, the stepwise etching process is unlikely to occur due to them, in contrast to the above-mentioned etching mechanism of PTFE by PBW.

#### D. Fourier-transform infrared microspectroscopy

Figure 4 shows the FT-IR spectra obtained for the PTFE surface exposed to the 1.0 MeV proton beam at a fluence level of 1.5  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ . Before exposure to the 1.0 MeV proton beam, two peaks at 1152 and 1213  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{CF}_2$  stretching modes are observed. While these two bands practically disappear after exposure to the proton beam, two 703 and 778  $\text{cm}^{-1}$  peaks arising from amorphous  $\text{CF}_2$  appear.<sup>14</sup> Therefore, we can assume the residual material observed on the directly etched surface in Fig. 1 is amorphous  $\text{CF}_2$  produced by the decomposition of PTFE. As previously reported,<sup>5</sup> the primary mechanism of the decomposition of

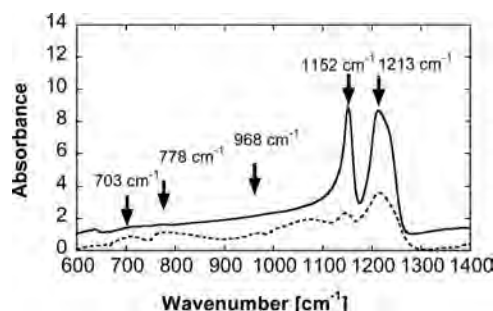


Fig. 4. FT-IR spectra obtained from the PTFE surface before (solid curve) and after (dotted curve) exposure to the 1.0 MeV proton beam with a fluence level of 1.5  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ .

PTFE is not a thermal one, but is instead radiolysis due to high electronic energy deposition by MeV light ions.<sup>1</sup>

#### E. Effects of heat treatments

In order to obtain a PTFE mold with a smooth surface suitable for PDMS replication, we examine the effects of the postexposure heat treatment on the roughness of the etched surface. Figure 5 shows the SEM images of the PBW-etched PTFE surface (PBW fluence of 3.0  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ ) without heat treatment [Fig. 5(a)] and with heat treatments of different temperatures [Figs. 5(c) and 5(d)]. The surface profiles of the etched holes are also obtained by CLSM and plotted in Fig. 5(e).

In Fig. 5(b), residual material remains at the edge and sidewalls after a heat treatment at 100 °C for 30 min. However, with heat treatments at more than 200 °C we obtain a smooth side edge and sidewalls, as shown in Figs. 5(c) and 5(d). Taking into account the data in Fig. 4, the surface structures can be drastically improved by the removal of the amorphous  $\text{CF}_2$  on the PTFE surface using a postexposure heat treatment at temperatures of more than 200 °C in vacuum. A similar surface cleaning effect is also observed with a thermal treatment in air (data not shown). Figure 5(e) shows the profiles measured by CLSM across the center of the 30  $\times$  30  $\mu\text{m}^2$  square areas obtained after the heat treatments at different temperatures. The steep sidewalls are formed and angled at 81° and 87° to the bottom surface after the heat treatment at 200 and 300 °C, respectively. The best depth profile with an almost vertical sidewall of 87° [Fig. 5(d)] can be attributed to the more efficient cleaning obtained during heat treatments at the higher temperature of 300 °C.

We can conclude that a PTFE mold with smooth sidewalls and a smooth bottom surface can be achieved by direct etching using PBW, when coupled with a postexposure thermal treatment at temperatures greater than 200 °C. This offers new possibilities for a PTFE direct-etching process using PBW, with the capability to produce a PTFE mold that can provide high aspect ratio microstructures.

#### F. Replica molding using the PTFE mold

To confirm that the etched PTFE can be used as a mold for PDMS replication, we fabricate a PTFE mold by using PBW combined with the postexposure thermal treatment

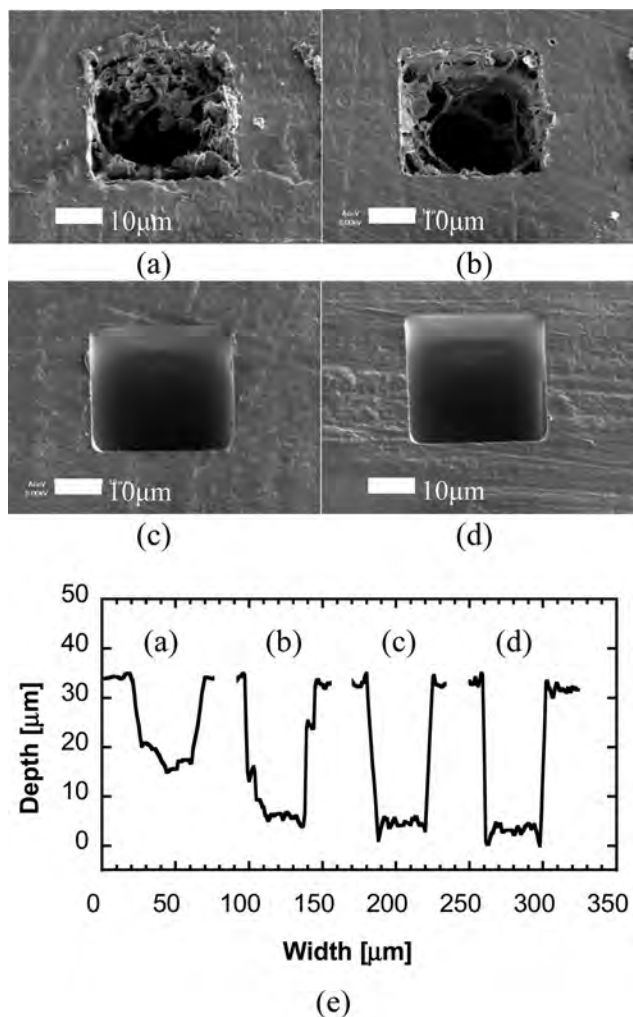


Fig. 5. SEM images of the PTFE surface scanned using 1.0 MeV PBW (fluence level of  $3.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ ) (a) without heat treatment and with postexposure heat treatments at (b) 100 °C, (c) 200 °C, and (d) 300 °C for 30 min in vacuum ( $5.0 \times 10^{-4}$  Pa). (e) The surface profile as measured across the center of the  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  square areas using a confocal laser scanning microscope.

mentioned in Sec. III E. Figure 6(a) shows an SEM image of the mold with 5–60  $\mu\text{m}$ -wide square patterns exposed to PBW with different fluence levels ranging from 0.9 to  $2.1 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ . The postexposure thermal treatment is performed at 300 °C in air. As expected, we are able to obtain a PTFE mold with a clear side edge and smooth sidewalls.

Figure 6(b) shows the replicated PDMS surface obtained using the mold in Fig. 6(a). We are successful in obtaining the 5–60  $\mu\text{m}$ -wide square PDMS microstructures with a height of  $\sim 16 \mu\text{m}$ , specifically by using the mold formed using PBW at a fluence level of  $0.9 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ . We can observe that the holes etched at fluence levels of more than  $1.2 \mu\text{C}/\text{mm}^2$  produce PDMS structures with steps, which are more clearly observed for the smaller sized holes. As discussed in Sec. III C, the formation of these step features on the PDMS can be explained by the stepwise etching process of PTFE where the bottom surface is etched deeper with increasing fluence of protons.

For high-quality PTFE molds that can produce PDMS replicas with higher aspect ratios, we must clarify the key

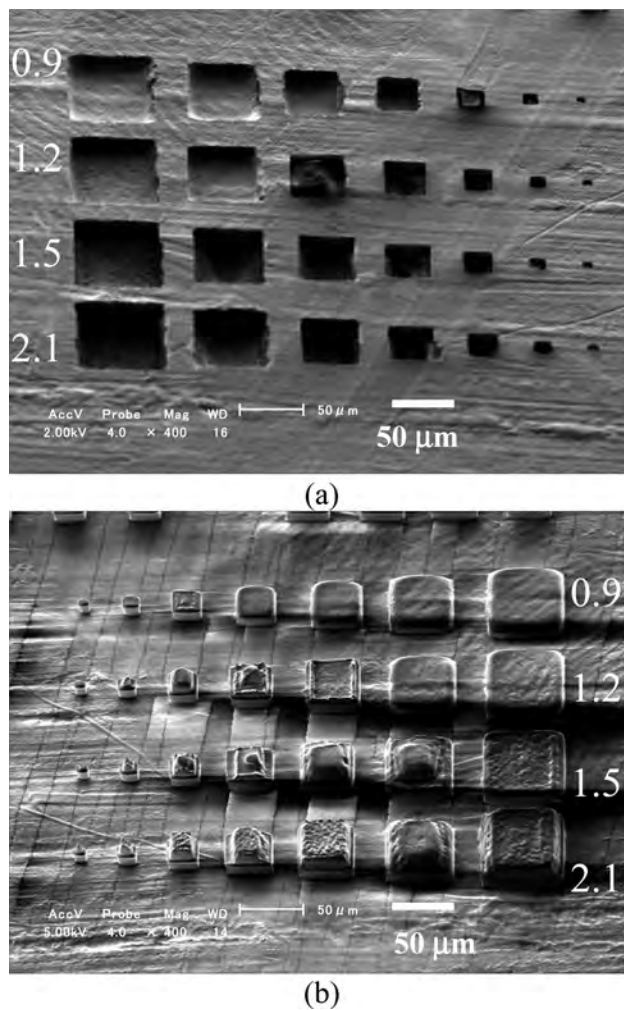


Fig. 6. (a) SEM image of the PTFE mold fabricated using a 1.0 MeV PBW at fluence levels of 0.9, 1.2, 1.5, and  $2.1 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , which are indicated by numbers in units of  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$ . The post exposure heat treatment is performed on the PTFE mold at 300 °C in air. (b) The SEM image of the PDMS surface replicated from the PTFE mold shown in (a).

parameters involved in the direct etching process to minimize the formation of steps introduced thereupon.

#### IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We study the effects of PBW exposure upon the PTFE surface. Direct etching was observed after exposure by 1.0 MeV PBW. Detailed observations of the PTFE surface directly and observations using PDMS replica molding reveal the direct etching process involves surface swelling and blowup, which is caused by the buildup of PTFE decomposition gas.

With increasing proton fluence levels up to  $9.6 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ , we achieve direct etching depths up to  $\sim 55 \mu\text{m}$ , which is larger than the predicted range of  $16.5 \mu\text{m}$  for 1.0 MeV protons incident upon PTFE. The surface roughness is improved after postexposure thermal treatments at temperatures greater than 200 °C due to the removal of the remaining amorphous  $\text{CF}_2$ . With a PB fluence level of  $3.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$  and by using postexposure annealing at 300 °C, we obtain  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$

square holes with a depth of  $32\ \mu\text{m}$  and with smooth and almost vertical ( $\sim 87^\circ$ ) sidewalls.

Using a PTFE mold with a depth of  $16\ \mu\text{m}$  fabricated using PBW direct etching and combined with the postexposure thermal process, we demonstrate PDMS replica molding of square features with sizes from 5 to  $60\ \mu\text{m}$  wide and with a height of  $16\ \mu\text{m}$ .

These results demonstrate the flexibility of direct etching of PTFE using PBW. For a PTFE mold with higher aspect ratios, further improvements are necessary to suppress the formation of the steplike features associated with the two-step, direct etching process characteristic of PBW.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge support from the MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities, 2011–2013.

<sup>1</sup>H. Teng, *Appl. Sci.* **2**, 496 (2012).

<sup>2</sup>Y. Ukita, K. Kanda, S. Matsui, M. Kishihara, and Y. Utsumi, *Microsyst. Technol.* **14**, 1567 (2008).

<sup>3</sup>G. W. Grime, C. J. Sofield, I. Gomez-Morilla, R. Gwilliam, M. D. Ynsa, and O. Enguita, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **231**, 378 (2005).

<sup>4</sup>I. Gomez-Morilla, C. J. Sofield, G. W. Grime, and R. Gwilliam, *J. Micromech. Microeng.* **15**, 698 (2005).

<sup>5</sup>C. I. Muntele, S. R. Allayarov, I. C. Muntele, and D. Ila, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **261**, 694 (2007).

<sup>6</sup>S. Brun, G. Guibert, C. Meunier, E. Guibert, H. Keppner, and S. Mikhailov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **269**, 2422 (2011).

<sup>7</sup>N. Miyoshi *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 230 (2011).

<sup>8</sup>F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettioli, and J. A. van Kan, *Mater. Today* **10**, 20 (2007).

<sup>9</sup>N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **260**, 405 (2007).

<sup>10</sup>Y. Furuta, N. Uchiya, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, M. Oikawa, Y. Ishii, and T. Kamiya, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2171 (2007).

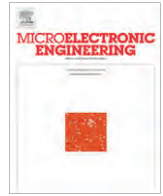
<sup>11</sup>Y. Shiine, H. Nishikawa, Y. Furuta, K. Kanamitsu, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, and S. Uchida, *Microelectron. Eng.* **87**, 835 (2010).

<sup>12</sup>Y. Tanabe, H. Nishikawa, Y. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, T. Watanabe, and A. Sekiguchi, *Microelectron. Eng.* **88**, 2145 (2011).

<sup>13</sup>J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**, 1818 (2010).

<sup>14</sup>D. L. Pugmire, C. J. Wetteland, W. S. Duncan, R. E. Lakis, and D. S. Schwartz, *Polym. Degrad. Stabil.* **94**, 1533 (2009).





## Enhancing proton beam writing system with auto scanning software and stage movement

Truong Phi Nguyen\*, Ryo Teshima, Tadahiro Hasegawa, Hiroyuki Nishikawa

Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 3 March 2012

#### Keywords:

Proton beam writing  
Scanning pattern  
Stage movement

### ABSTRACT

Proton beam writing (PBW) is known to be a powerful tool with unique advantages for microfabrication. In order to solve remaining problems and bring the PBW technology to a new level of applications, we propose a microfabrication system based on a PBW that makes fabrication of microstructures in an area only a centimeter large possible. We combined XY-stage control and electrostatic scanning to eliminate the area restrictions of our previous PBW system, and included a feature for importing CAD (Computer Aided Design) data which enables faster and more accurate development of complicated structures.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Proton beam writing (PBW) is a direct-write lithography technique, which uses a focused MeV proton beam to fabricate micro components [1]. Compared with other direct processes such as electron beam lithography [2] or laser direct-write techniques [3], the PBW technique has unique advantages. First, because of the high difference in mass between proton and electron ( $m_p/m_e \sim 1860$ ), the protons are less scattered than keV electrons that have the same penetration depth. As a result, the proton beam can offer a method of fabricating high aspect ratio microstructures with smooth and straight side surfaces [4,5]. Secondly, since the energy of the proton beam is controllable, PBW is a very promising technique for fabrication of complicated three-dimensional microstructures [6]. Furthermore, the PBW technique makes the fabrication and modification of many kinds of materials possible [7–9], and hence has the potential as a direct-write technique to produce sub-micron high aspect ratio structures for wide ranges of materials. These advantages over other lithography techniques indicate that the PBW can serve as a versatile tool for rapid prototyping using a variety of materials without the need for expensive masks.

We focused on the PBW technique as a prototyping tool for micro chemical devices. In the course of our trials, we found that there still remain some problems in fabrication of micro chemical devices when using the dedicated PBW system that we had been developing at the center for flexible micromachining, Shibaura Institute of Technology, since 2008. These problems include the narrow scanning range being limited to approximately 200 square micrometers and the low design property of beam scanning patterns. The original system had an electrostatic beam scanner to write arbitrary pat-

terns and the current writing software had been intended to stitch these patterns one by one to write whole structures with dimensions in the centimeter range. However, this requires assuring the quality of the whole of a written structure such as the connectivity problem, and the orthogonality of X–Y directions, of each pattern that arises from scanning hardware. The limitation of our current PBW system is shown in Fig. 1. Fig. 1(a) illustrates a PBW of pillar arrays using negative-type SU-8 resist on a cm-sized substrate, where 200- $\mu\text{m}$  squared areas written by the electrostatic scanning were stitched with an angle of inclination  $\theta$  due to the connectivity and the orthogonality of the electrostatic scanning. Fig. 1(b) shows that 200- $\mu\text{m}$  long rectangles are stitched one by one to write a 1-cm long rectangle. Two hundred millimeter long rectangles lean about  $1^\circ$  in consequence of the electrostatic scanning.

In this paper, we propose a method of enhancing our current PBW system with auto scanning software and stage movement to solve these problems and of bringing the superior characteristics of the proton beam to micro chemical devices.

### 2. Proposed proton beam writing system

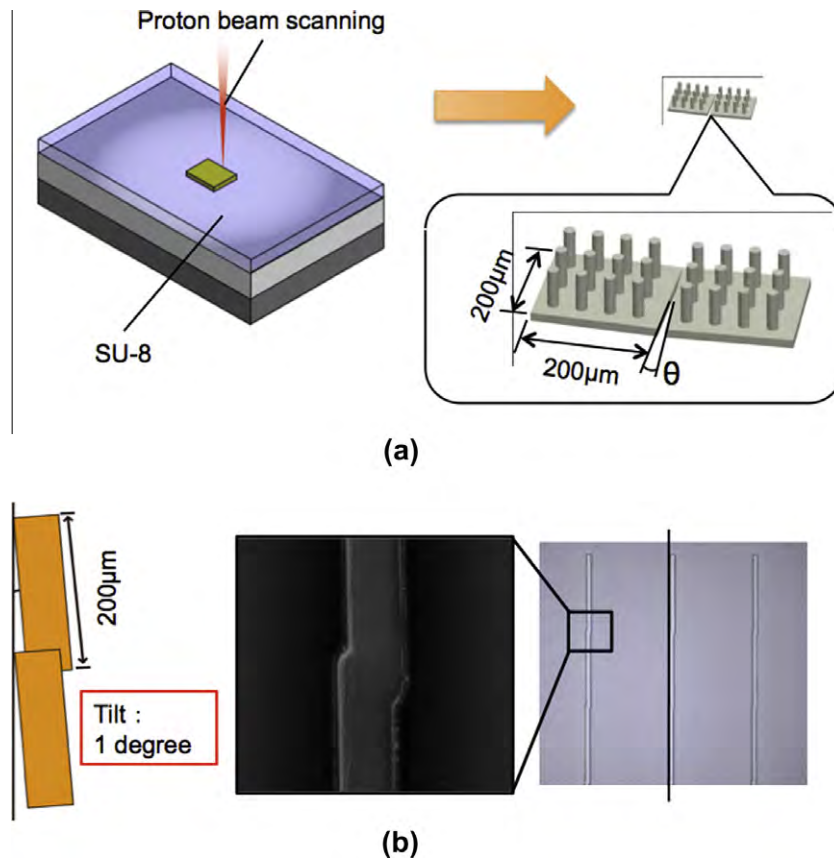
We were able to completely solve the low design property of the current PBW system by introducing the powerful design environment of CAD (Computer Aided Design). With the designing flexibility of CAD software, designing is no longer a problem in our system. We will then combine the stage movement and electrostatic scanning to solve the narrow range problem.

#### 2.1. Concept of the proposed PBW microfabrication system

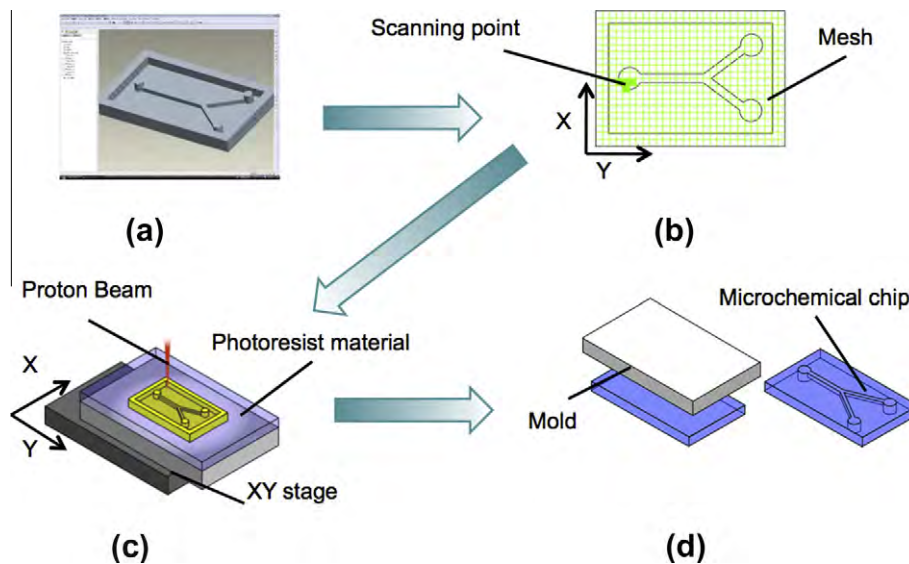
The proposed micro fabrication system includes four main parts, which are shown in Fig. 2. First, we design microstructures

\* Corresponding author. Fax: +81 3 5859 8211.

E-mail address: [m710508@shibaura-it.ac.jp](mailto:m710508@shibaura-it.ac.jp) (T.P. Nguyen).



**Fig. 1.** The limitation of our current PBW system. (a) Illustration of pillar arrays on a cm-sized substrate, where 200-µm squared areas written by the electrostatic scanning were stitched with an angle of inclination  $\theta$ . (b) Experimental results – 200-µm-long simple rectangles using the electrostatic beam scanning are stitched one by one.



**Fig. 2.** The basic concept of PBW microfabrication system. (a) Design in CAD software. (b) Transform from CAD data to scanning pattern. (c) Fabricate SU-8 mold using the stage movement. (d) Fabricate micro chemical chip using stamping process.

on 3D-CAD software (Fig. 2(a)). Here we use 3D-CAD software “Pro/Engineer” (Parametric Technology Corporation) that provides users with a convenient designing environment, where the designed data is saved in STL (Standard Triangulated Languages) [10]. Since the STL format is the most popular and supported by most CAD software, the proposed system accepts data from many sources. Moving to the next step in Fig. 2(b), we transform the CAD

data to pattern data, which is used on a PBW machine; this transformation process will be discussed later in the next section. In the third step in Fig. 2(c), we expose the resist layer (typically SU-8) on a substrate to fabricate a mold using stage movements in the XY plane perpendicular to the proton beam, while the proton beam is either fixed or electrostatically scanned. Finally in Fig. 2(d), the written patterns on resists were developed and the microstructure

is subsequently used as a mold for use in the stamping process to produce the microchips (see Fig. 3).

## 2.2. Data transform process

The process for transforming the CAD data to the pattern data is shown in Fig. 4. A microstructure is designed and the CAD data is saved in STL format, as shown in Fig. 4(a). STL files consist of a triangular facet representation of the surfaces of a microstructure (Fig. 4(b)). Since the surface of the microstructures is only divided into triangles, the number of triangles in the STL files depends not on the size of a microstructure but on the complexity of its shape. The more complicated the shape of the structure, the more triangles are needed. We use the information in the STL file to transform the CAD data to pattern data for stage movement. STL is a representation for 3D CAD objects, however the writing space of a proton beam is restricted to 2D and the third dimension perpendicular to the beam is defined by the thickness of the resist layer. Therefore, we selected the triangles in the XY plane to build the writing pattern, which is the 2D projection of the 3D object along the ion beam direction. The triangles in the XY plane are selected easily by checking the normal vector in the direction of the beam. After that, we create meshes that entirely cover the area of the microstructure and select meshes that expose the proton beam by the stage movement. The size of each rectangle depends on the spot size of the proton beam (we determine temporarily that the size of a rectangle is  $2 \times 2$  square micrometers). To determine meshes that expose the proton beam, we compare the position of every mesh with every triangle using the cross product. Fig. 4(c) shows the fundamental idea of applying the cross product to detect whether mesh P is inside a triangle ABC. Starting with a group of three vectors ( $\mathbf{AB}, \mathbf{AP}, \mathbf{AC}$ )

$$\begin{cases} \mathbf{V1} = \mathbf{AB} \times \mathbf{AC} \\ \mathbf{V1}' = \mathbf{AB} \times \mathbf{AP} \end{cases}$$

In the above formulas, two vectors  $\mathbf{V1}$  and  $\mathbf{V1}'$  are parallel with the Z axis because the triangle ABC and mesh P are all in the XY plane. In addition, corresponding to the right hand rule, vectors

$\mathbf{V1}$  and  $\mathbf{V1}'$  have the same direction if mesh P and vertex C are on the same side of vector  $\mathbf{AB}$ , and vice versa, mesh P and vertex C are not on the same side of vector  $\mathbf{AB}$  if the direction of vector  $\mathbf{V1}'$  is different from the direction of vector  $\mathbf{V1}$ . Also, the relationship between the directions of  $\mathbf{V1}$  and  $\mathbf{V1}'$  is figured out from their dot product. If they have the same directions, the dot product will return a positive value, and vice versa. We repeat these calculations with the two remaining groups ( $\mathbf{CA}, \mathbf{CP}, \mathbf{CB}$ ) and ( $\mathbf{BC}, \mathbf{BP}, \mathbf{BA}$ ) to detect the position of the mesh within a triangle as follows:

Mesh P is inside the triangle ABC

$$\begin{cases} \mathbf{V1} \cdot \mathbf{V1}' > 0 \\ \mathbf{V2} \cdot \mathbf{V2}' > 0 \\ \mathbf{V3} \cdot \mathbf{V3}' > 0 \end{cases}$$

Mesh P is outside the triangle ABC.

$$\begin{cases} \mathbf{V1} \cdot \mathbf{V1}' < 0 \\ \mathbf{V2} \cdot \mathbf{V2}' < 0 \\ \mathbf{V3} \cdot \mathbf{V3}' < 0 \end{cases}$$

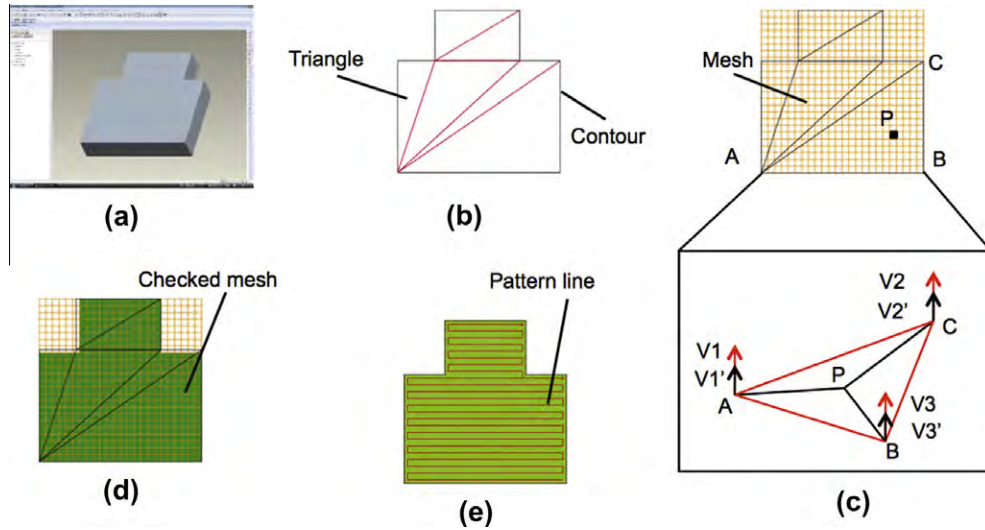
Mesh P is on the boundary of triangle ABC.

$$\begin{cases} \mathbf{V1} \cdot \mathbf{V1}' = 0 \\ \mathbf{V2} \cdot \mathbf{V2}' = 0 \\ \mathbf{V3} \cdot \mathbf{V3}' = 0 \end{cases}$$

After checking all meshes, the remaining meshes represent the shape of the microstructure, as shown in Fig. 4(d). Mapping from triangles of the STL file to squares of mesh only gives exposure regions, so that scanning patterns by the stage movement are created using position data at the edge of remaining mesh regions. For example, as shown in Fig. 4(e), the raster scan by the stage movement is created to fill up the exposure regions. Also, it is difficult to map an irregularly shaped object with an acute apex or a circular shaped object because of digitization. However, since the stage makes it possible to move along oblique lines or circular lines smoothly, it is important to create scanning patterns without a zig-zag scan using position data at the edge of remaining mesh



Fig. 3. PBW system at the center of flexible micro machining, Shibaura Institute of Technology.



**Fig. 4.** Transformation process from CAD data to pattern data. (a) Design the microstructure with CAD software. (b) Save the CAD data in STL format. (c) Create meshes that entirely cover the area of the microstructure and select meshes that expose the proton beam by the stage movement. (d) Map scan points. (e) Build scanning pattern.

regions. We also developed a software which provides a user-friendly graphical interface (Fig. 5), thus the transformation process can be manipulated easily even by non-experts.

**3. Experimental results**

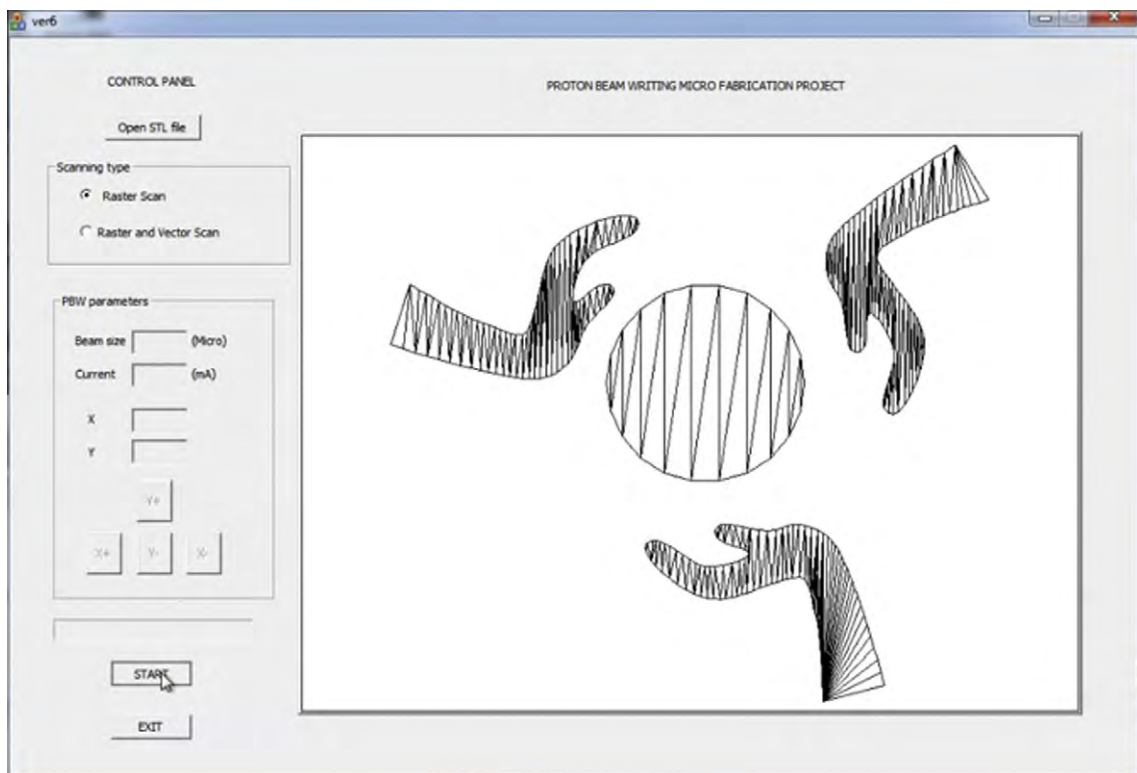
We demonstrated PBW using the proposed system without the electrostatic beam scanning to verify the stage movement. We chose base conditions to fabricate the SU-8 resist layer (thickness: 15 μm) on the glass as follows: Irradiation dose  $D = 100 \text{ nC/mm}^2$ ; irradiation area  $S = 2 \times 2 \text{ μm}^2$ ; and current  $A = 10 \text{ pA}$ . These basic

parameters determine the irradiation time  $T$  and the velocity  $V$  of the XY stage can be calculated by the Eqs. (1) and (2).

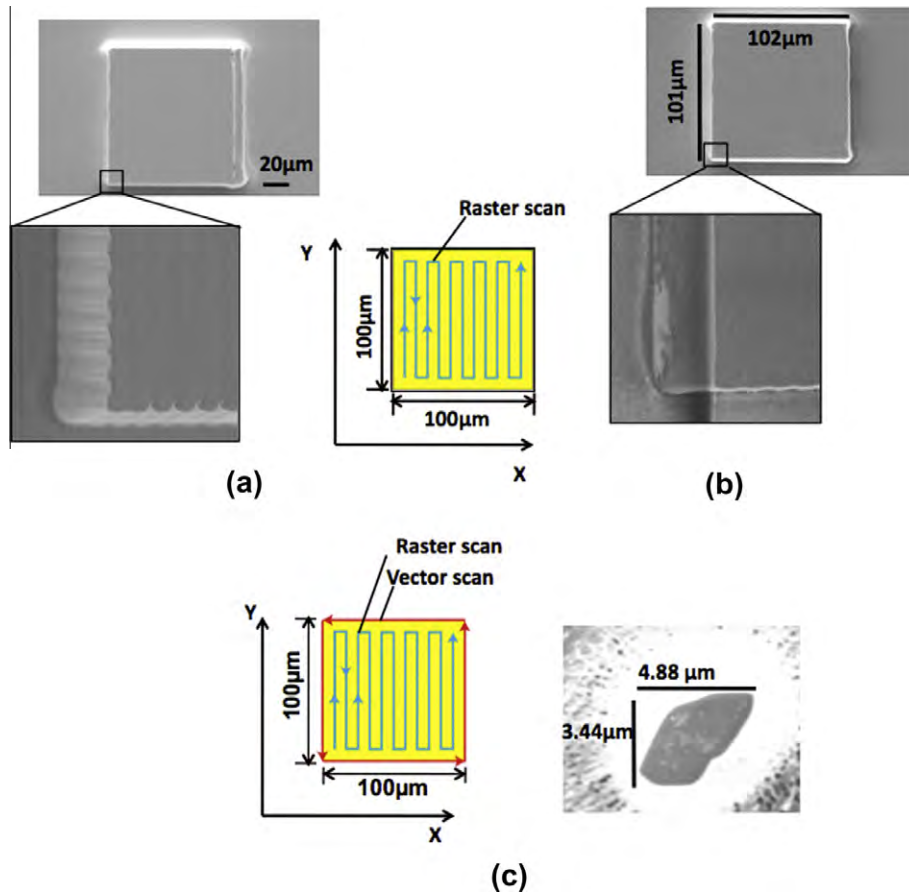
$$T = \frac{D}{A/S} = 40 \text{ ms} \tag{1}$$

$$V = \frac{X}{T} = 50 \text{ μm/s} \tag{2}$$

where  $T$  is the irradiation time;  $V$  is the velocity of the XY-stage; and  $X (=2 \text{ μm})$  is the width of the exposure area. Also, a XY-stage (08S256-US12C, Canon Precision Inc.) equipped with a ultrasonic



**Fig. 5.** Auto scanning software interface.



**Fig. 6.** Stage control verification on SU8 – resist layer, thickness 15  $\mu\text{m}$ , current 10 pA, stage velocity 50  $\mu\text{m/s}$ . (a) Raster scan by the shuttle pattern of the stage movement. (b) Raster & vector scan by the stage movement. (c) Single shot.

motor drive system and ball screws for the slider mechanism of each axis was used. The range resolution of each slider mechanism is 25 nm.

We performed experiments to solve the wavy shape problem of the lateral face by applying a vector scan. With only the raster scan, the final productions show a somewhat wavy shape on the side edges, as shown in Fig. 6(a). The wavy shape in X-axis direction is dependent on the shuttle pattern of the stage movement. Also, on the side edges in the Y-axis direction, the electrostatic scanning and the stage in X-axis direction are fixed and the stage in Y-axis direction is only moved based on a PID controller. In view of the range resolution and the axis direction of the stage movement, the wavy shape problem in Y-axis direction is not associated with the stage movement, but with the beam energy fluctuation at the accelerator. Since this is beyond the scope of this paper, we will not discuss this issue further in detail. On the other hand, when we applied both the raster and vector scans, the lateral face of the microstructure became smooth, as shown in Fig. 6(b). We considered that the double exposure to vector scans averaged the irradiation dose of the beam. Moreover, Fig. 6(b) shows the very high accuracy of the stage in fabrication of a square, while the slight difference in the X and Y width of  $\sim 1 \mu\text{m}$  can be explained by the somewhat deformed ellipsoidal shape and spot size of the beam (see the beam pattern in Fig. 6(c)).

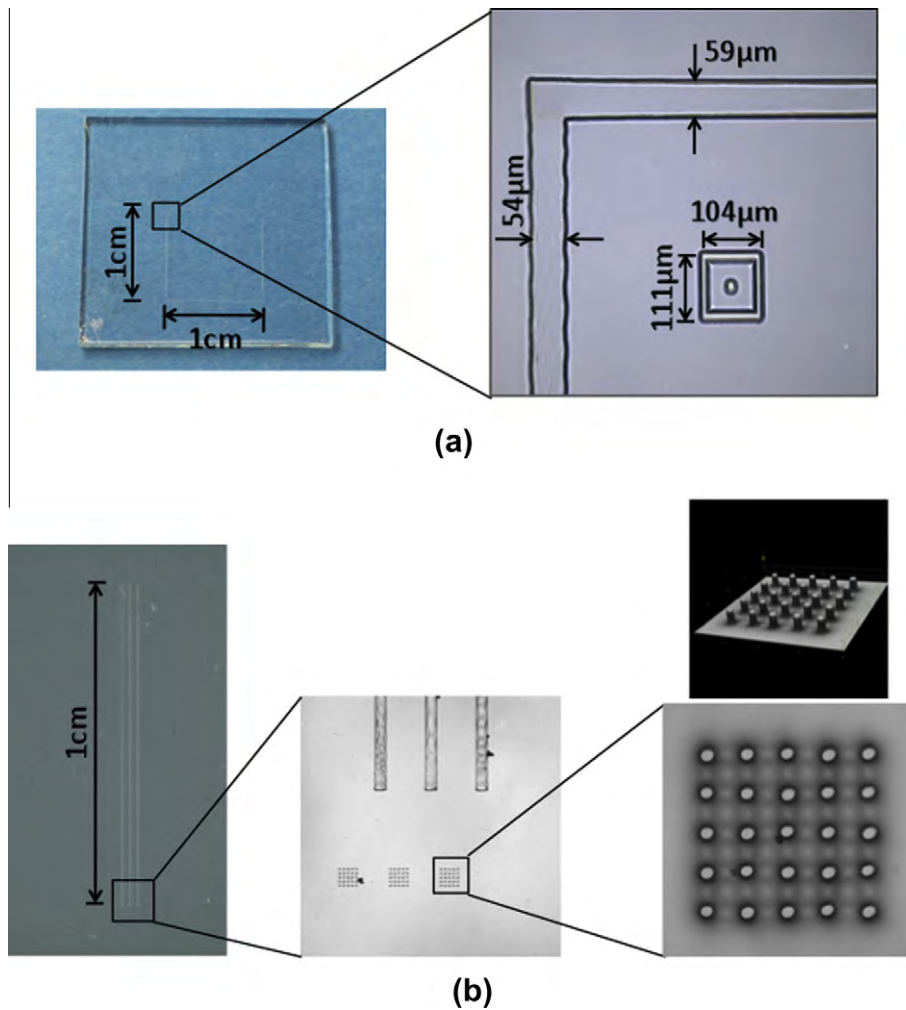
Finally, we demonstrate the fabrication of an SU-8 mold with patterns including both centimeter-sized structures by the proposed method and micrometer-sized structures by the beam scanner. Fig. 7(a) shows the success in writing a cm-long rectangle using the stage movement and the mm-long rectangle using the beam scan. Fig. 7(b) shows the success in writing cm-long simple

lines using the stage movement and the dots in micrometer using the beam scan. After the centimeter-sized structure was fabricated using the stage movement while the beam position was fixed, the spot of the proton beam was precisely and automatically positioned by means of stage movement, the micro component within a 200  $\mu\text{m}$ -square area was fabricated using the beam scanner. Therefore, we completely solved the stitching problem in fabricating the centimeter-sized microstructures. The experimental results show the great potential of the PBW technique in developing centimeter-scale microstructures that play very important roles in many fields, such as micro sensors and micro fluidic chips. With our experience in micro devices [11], improvements of the system for our dedicated proton beam writer are underway to bring the superior characteristic of proton beams to a new generation of micro chemical devices.

#### 4. Conclusion

We proposed enhanced PBW software with the capability of importing standard 3D-CAD formatted pattern data and controlling stages to write microstructures within the centimeter range area. The method of data conversion from the 3D-CAD format to fit the stage movement system was discussed. We also confirmed the performance of the proposed software in terms of its quality and size when using an SU-8 mold for micro chemical devices.

Application of the proposed system to the fabrication of working cm-scale devices is in progress. In addition, beam scanning and blanking features will be added to further improve the



**Fig. 7.** Fabrication of the microstructure within the centimeter range on SU8, current 50 pA, stage velocity 250 μm/s. (a) A microstructure inside a centimeter rectangle. (b) A centimeter structure and an array of 6 μm-diameter pillars.

quality of the written structures and writing speed. During these processes, we will also improve the flexibility of our PBW system by widening the input data source to other popular data formats.

## References

- [1] J.A. van Kan, J.L. Sanchez, T. Osipowicz, F. Watt, *Microsystem Technol.* 6 (2000) 82–85.
- [2] Hideki. Nakayama, Okihiro. Sugihara, Naomichi. Okamoto, *Appl. phys. lett.* 71 (1997) 1924–1926.
- [3] Yung-Chun Lee, Pin-Chang Chen, Hung-Yi Lin, Nao/Micro Engineered Mol. Syst. (2009) 767–770.
- [4] Y. Furuta, N. Uchiya, H. Nishikawa, J. Haga, M. Oikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, *Microprocesses Nanotechnol.* (2007) 340–341.
- [5] Weisheng Yue, Yaping Ren, Jeroen Aton van Kan, Sher-yi Chiam, Linke Jian, Herbert O. Moser, thos Osipowicz, Frank Watt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B267* (2009) 2376–2380.
- [6] Yusuke Furuta, Naoyuki. Uchiya, Hiroyuki Nishikawa, Junji Haga, Takahiro Sato, Masakazu Oikawa, Yasuyuki. Ishii, Tomihiro. Kamiya, *J. Vac. Sci. Technol. B 25* (6) (2007) 2171–2174.
- [7] Frank Watt, Mark B.H. Breese, Andrew A. Bettiol, Jeroen A. van Kan, *Materials today* 10 (2007) 20–29.
- [8] P. Mistry, I. Gomez-Morilla, R.C. Smith, D. Thomson, G.W. Grime, R.P. Webb, R. Gwilliam, C. Jeyness, A. Cansell, M. Merchant, K.J. Kirkby, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. B 260* (2007) 437–441.
- [9] J.A. van Kan, A.A. Bettiol, S.Y. Chiam, M.S.M. Saifullah, K.R.V. Subramanian, M.E. Welland, F. Watt, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys B260* (2007) 460–463.
- [10] M. Szilivasy Nagy, Gy. Matyasi, *Mathematical and Computer Modeling* 38 (2003) 945–960.
- [11] T. Hasegawa et al., *Sensors and Actuator. A. Physical* 143 (2008) 390–398.

## Control of Refractive Index of Fluorinated Polyimide by Proton Beam Irradiation

Yukitaka Arai<sup>1</sup>, Yoshimichi Ohki<sup>1</sup>, Keisuke Saito<sup>2</sup>, and Hiroyuki Nishikawa<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical Engineering and Bioscience, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Koto, Tokyo 135-8548, Japan

E-mail: nishi@sic.shibaura-it.ac.jp

Received July 13, 2012; accepted October 18, 2012; published online December 13, 2012

To clarify the feasibility of controlling the refractive index of a polymer by proton beam irradiation, we irradiated 1.0 MeV protons to a fluorinated polyimide film. Before and after the proton irradiation at a fluence between  $1 \times 10^{14}$  and  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , the film surface was scanned by a profilometer. It was found that the depth of a dent, which increases with fluence, was induced by the irradiation. The refractive index of the ion-irradiated region was calculated using the Lorentz–Lorenz equation, substituting the depth of the dent and the projected range of the protons. When the fluorinated polyimide was irradiated at a fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , the refractive index increased by about 3.3%, which agrees with the increment in refractive index measured by spectroscopic ellipsometry. The increment in refractive index (0.21%) induced by the irradiation of protons at the fluence of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  is comparable to the value (0.35%) observed when protons were irradiated to  $\text{SiO}_2$  glass at a similar fluence. Therefore, it is reasonable to assume that the ion irradiation to a polymer can be a good method for fabricating a high-performance polymer-based optical waveguide. © 2013 The Japan Society of Applied Physics

### 1. Introduction

In recent years, the optical communication network has increased its transmittable capacity very rapidly at a rate of more than 1 digit in 10 years.<sup>1,2)</sup> One of the key technologies realized thus far is wavelength division multiplexing (WDM),<sup>3)</sup> which multiplexes multiple optical signals with different wavelengths on an optical fiber. It requires various waveguide-type optical control devices to control multiple optical signals.<sup>3–6)</sup> Moreover, optical control devices must be able to handle signals in the form of light, without changing them to electric signals, in order to realize high-speed optical communication. For that purpose, a technology that can be used to control the refractive index of waveguide-type devices is very important. To realize high-capacity optical communication, the number of wavelengths multiplexed in one optical fiber must be increased. However, the number of transmittable wavelengths in an optical fiber is limited by various reasons, such as the dispersion of the fiber. Therefore, the signal rate must be increased. However, a further increase in the signal rate above 10 Gbps has problems related to the polarization of light, such as polarization mode dispersion, polarization-dependent loss, and differential group delay.<sup>7–12)</sup> Therefore, it has become important to control the polarization of light. In this regard, the authors paid attention to the facts that the polarization of light in a silica-based optical fiber can be controlled using the anisotropy of the refractive index or birefringence of silica, which can be realized by the irradiation of ions.<sup>13–17)</sup>

In this research, we examined whether a similar anisotropy can also be realized in polymer-based optical fibers. Polyimides, which are extensively used polymers in the electronics and aerospace industries because of their superior dielectric properties and high thermal stability,<sup>18)</sup> are promising for wafer-scale optical waveguide interconnects. However, pure polyimides are inferior in optical transparency at the wavelengths of 1.3 and 1.55  $\mu\text{m}$  required for optical telecommunication because of harmonic absorption in C–H bonds. In this regard, a fluorinated polyimide with C–F bonds has a superior optical transparency and a low optical loss at these wavelengths. Therefore, we irradiated protons to the fluorinated polyimide.

### 2. Experimental Procedure

As mentioned above, the sample examined in this research is a fluorinated polyimide, and we used a copolymer of two of its compounds. One is a compound of 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFDB), while the other is a compound of 6FDA and 4,4'-diaminodiphenyl ether(oxydianiline) (4,4'-ODA). The molar composition ratio of the former and the latter is 3 : 2, giving the chemical structure shown in Fig. 1, where the ratio  $x$  is 0.6. Films of 8  $\mu\text{m}$  thickness were prepared by spin coating on a single-crystal silicon wafer with a size of  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ .

The irradiation of  $\text{H}^+$  ions or protons with an energy of 1.0 MeV was carried out using a proton accelerator at the Center for Flexible System Integration in Shibaura Institute of Technology. The cross section of the proton beam is  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , and protons were irradiated by scanning the beam at a fluence of  $1 \times 10^{14}$ – $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  to a square area of  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . The projected range of protons with an energy of 1.0 MeV was calculated to be 20  $\mu\text{m}$  using SRIM2008,<sup>19)</sup> and the fluorinated polyimide layer thickness was determined to be 8  $\mu\text{m}$ , as mentioned above. Therefore, we irradiated the protons through a polyimide film used as an energy degrader with a thickness of 16  $\mu\text{m}$  so that the protons could stop around the center of the sample.

After the ion irradiation, the surface profile was compared between the irradiated and nonirradiated areas with a surface profilometer (ULVAC Dektak 6M). The refractive index was also compared between the irradiated and nonirradiated films with a spectroscopic ellipsometer (SCI FilmTek2000) and a halogen lamp. Furthermore, in order to investigate the structural changes induced by the ion irradiation, Raman spectra were measured with a spectrometer (Renishaw inVia Reflex) and X-ray photoelectron spectra (XPS) with an ULVAC-PHI spectrometer (VersaProbe WS).

### 3. Results and Discussion

Figure 2 shows the surface profiles obtained for the films irradiated by 1.0 MeV protons at various fluences. Dents, which were not observed before the proton irradiation, clearly appear. This finding indicates that the ion irradiation

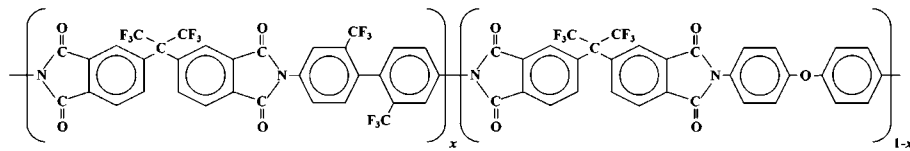


Fig. 1. Chemical structure of fluorinated polyimide.

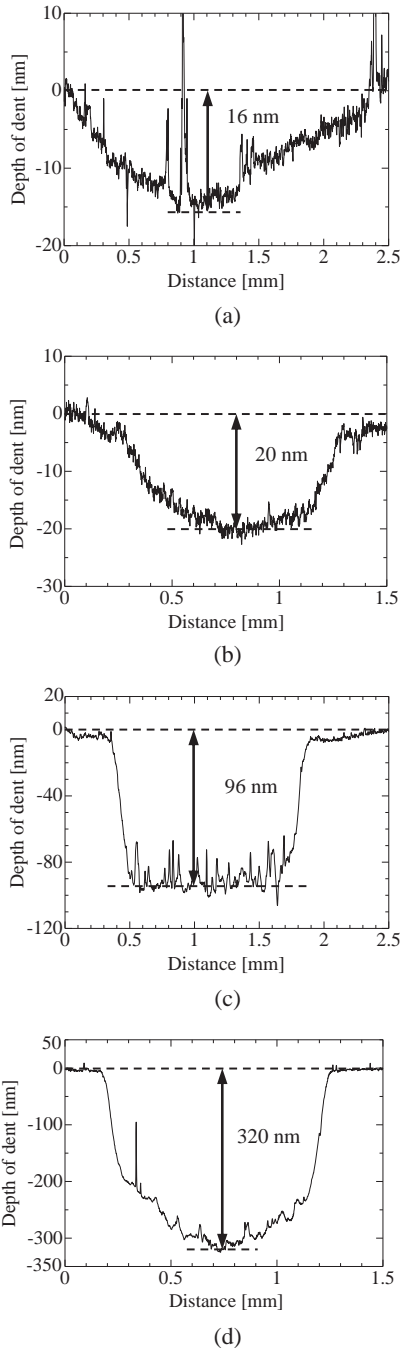


Fig. 2. Surface profiles after the H<sup>+</sup> irradiation at fluences of 1 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> (a), 3 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> (b), 1 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> (c), and 7 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> (d).

induces densification. The maximum depth of the dent observed for each sample is shown on the left vertical axis in Fig. 3 as a function of fluence. The depth increases monotonically with an increase in fluence.

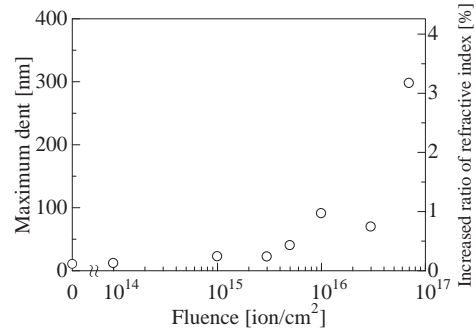


Fig. 3. Maximum dent induced by the H<sup>+</sup> irradiation as a function of fluence and incremental ratio of refractive index calculated using the Lorentz–Lorenz relation.

Generally, a crystalline material has a higher density than its amorphous counterpart. Therefore, when the crystalline material is irradiated by ions, its density decreases and its volume increases.<sup>20</sup> On the other hand, in the case of an amorphous material, the density of which is originally lower than that of its crystal, the ion irradiation induces densification.<sup>13–17</sup> This should also be the case for polymers. In addition, in the case of polymers, chemical bond scission is induced by the ion irradiation, which should enhance densification.<sup>21</sup> For these reasons, the dents shown in Fig. 2 were formed as a result of densification at the irradiated fluorinated polyimide surface. In this regard, the increase in refractive index induced by the dent in the ion-irradiated region can be calculated by the following Lorentz–Lorenz equation,<sup>22</sup>

$$\Delta n = -\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \frac{\Delta V}{V}, \quad (1)$$

where  $n$  and  $\Delta n$  are the refractive index and its increment, and  $V$  and  $\Delta V$  are the volume associated with the increase in refractive index and its increase, respectively. Here,  $\Delta V/V$  was assumed to be equal to  $\Delta L/L$ , where  $L$  is the projected range of ions and  $\Delta L$  is the maximum depth of the dent.

In the case of the proton irradiation at a fluence of 7 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>, the maximum depth of the dent observed is 320 nm, as shown in Fig. 2(d). On the other hand, when the ion energy is 1.0 MeV, the ions penetrate the sample to a depth of 4.0 μm, since we used the 16 μm polyimide film to decelerate the ions, as mentioned above. The refractive index of the unirradiated fluorinated polyimide is 1.547, as shown later in Fig. 4. By substituting these values into Eq. (1),  $\Delta n$  becomes 0.053 and the increased ratio  $\Delta n/n$  becomes 3.4%. The increased ratio of the refractive index was similarly calculated at other fluences, and the results are shown on the right vertical axis in Fig. 3. Figure 4 shows the



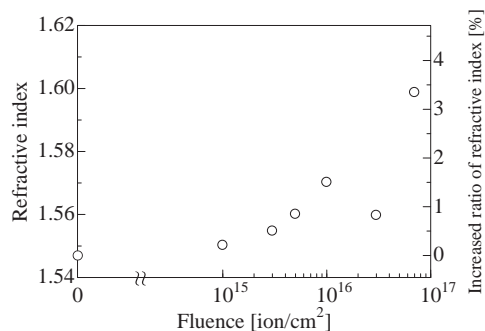


Fig. 4. Refractive index and its incremental ratio as a function of fluence of protons, measured at 1550 nm by ellipsometry.

refractive index and its increased ratio as a function of fluence, actually measured at 1550 nm by ellipsometry. The results shown in Figs. 3 and 4 agree with each other quite well.

The increment in refractive index (0.21%) induced by the proton irradiation at a fluence of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  is comparable to the value (0.35%) reported for SiO<sub>2</sub> glass<sup>23)</sup> irradiated with protons at a similar fluence. Therefore, it is reasonable to assume that the ion irradiation to the polymer can be a good method for controlling the refractive index for the fabrication of a high-performance polymer-based optical waveguide. Furthermore, the increment in refractive index (3.3%) induced by the irradiation of the fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  is extremely large. Moreover, as mentioned above, the maximum depth of the dent observed is 320 nm. This is much smaller than the average clad size of an optical waveguide, which is at least tens of  $\mu\text{m}$ . Therefore, the surface dents are not a problem in optical transmission.

Figure 5 shows Raman spectra observed for the samples, to which protons were irradiated at various fluences. Note that Raman spectroscopy, as well as XPS, which will be discussed later, was carried out at the fluence of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  or higher, where we can specify the ion-irradiated area on the sample surface. The presence of three peaks at 1378, 1620, and 1787  $\text{cm}^{-1}$  reflects the chemical structure of the polyimide, since they are considered to be due to C–N stretching in the imide group, C–C stretching in the aromatic ring, and the carbonyl group, respectively. Note that a sharp

peak at  $520 \text{ cm}^{-1}$  comes from the Si substrate. Since the intensities of Raman peaks vary owing to various factors, all the spectra were normalized by the height of the peak at  $520 \text{ cm}^{-1}$ . The three peaks at 1378, 1620, and 1787  $\text{cm}^{-1}$  are very clear when the sample was not irradiated or the fluence was below or equal to  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , while they disappear when the fluence was  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  or above. When fluence was higher than  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , broad shoulders appear at 1345 and 1580  $\text{cm}^{-1}$ . These two shoulders are assigned to graphitic carbon.<sup>24–27)</sup> Therefore, the Raman spectra clearly show that proton irradiation breaks chemical bonds in a fluorinated polyimide.

Figure 6 shows XPS spectra observed for proton-irradiated samples. The C 1s spectrum shown in Fig. 6(d) consists of several peaks. Therefore, we attempted to separate each component. Figure 7 shows the results of peak separation carried out for the spectra observed before and after the proton irradiation at a fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Here, the black solid curve in each figure denotes the experimentally obtained C 1s spectrum after the data scatter most likely due to noise was eliminated, and the red dashed curves are Gaussian-fitted peaks. Furthermore, the blue dotted curve represents the sum of the dashed curves. It is shown that the C 1s spectra before and after the proton irradiation can be resolved into four peaks at about 291, 287, 285, and 284 eV. Note that the small remainder seen in Fig. 7(a) at around 289–290 eV is the shakeup component with  $\pi$  electronic orbitals. It has been reported that the XPS peaks at about 291, 287, and 284 eV correspond to the C 1s ionization energies of trifluoromethyl carbon [referred to as C(CF<sub>3</sub>)], carbonyl carbon [C(C=O)], and phenyl carbon [C(Ph)], respectively.<sup>28)</sup> As for the peak at 285 eV, there are two candidates. One is phenyl carbon bonded with nitrogen [C(Ph-N)], and the other is carbon bonded to a fluorine atom [C(CF)].<sup>28)</sup> Table I shows the change in atomic content induced by the proton irradiation at a fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , calculated from the spectral intensities. Upon the proton irradiation, the F and C(CF<sub>3</sub>) contents decrease drastically and the N content decreases slightly. On the other hand, the C(Ph-N) content increases. Assuming that the 285 eV peak is mainly due to C(CF), Table I indicates that the proton irradiation detaches F to a large extent and N to some extent, leading to graphitic structures.

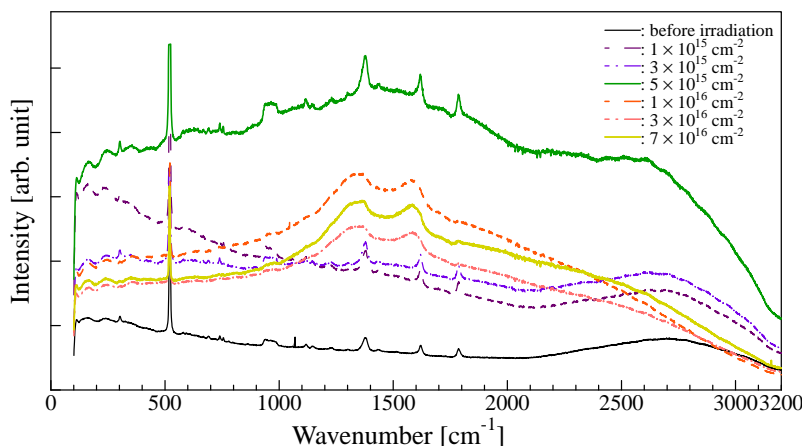
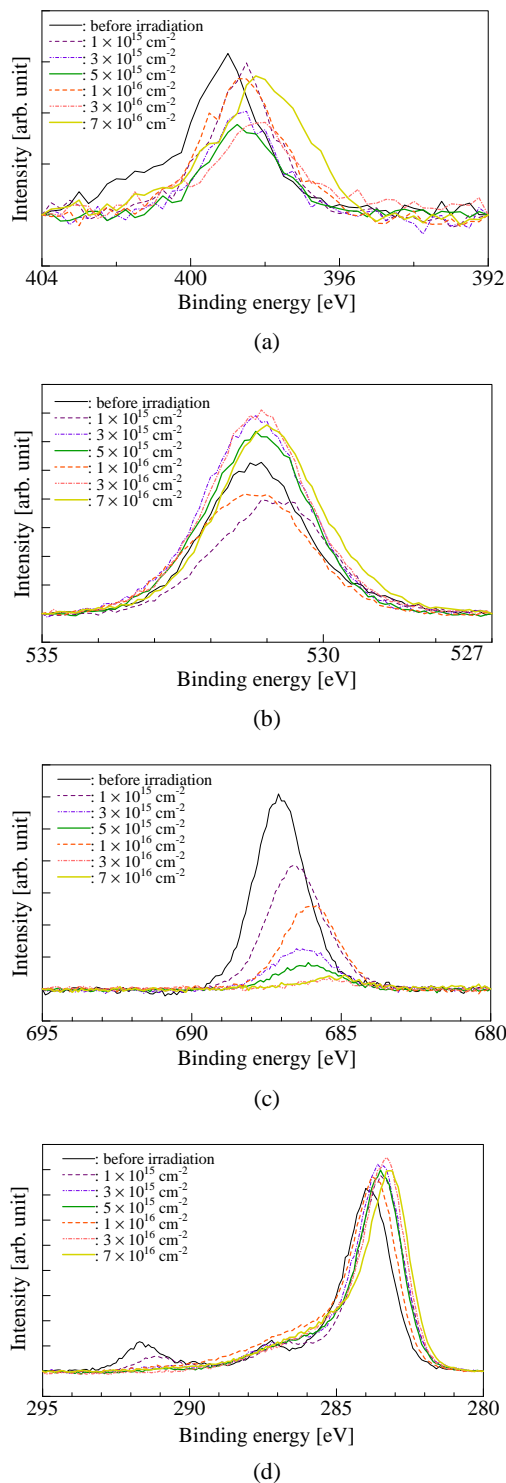


Fig. 5. (Color online) Raman spectra obtained before and after the H<sup>+</sup> irradiation.

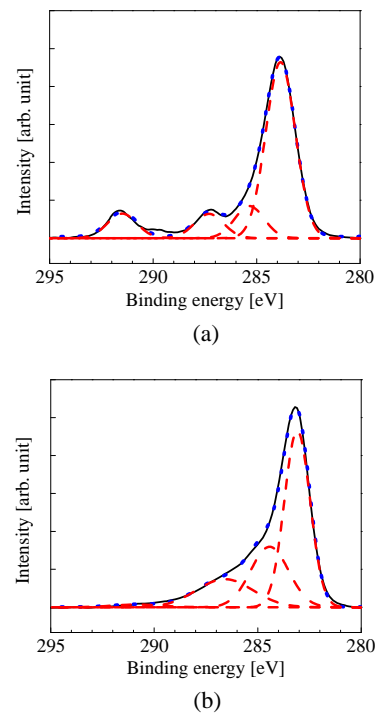


**Fig. 6.** (Color online) XPS spectra obtained before and after the H<sup>+</sup> irradiation: (a) N 1s; (b) O 1s; (c) F 1s; (d) C 1s.

According to Ref. 29, the propagation loss in the 1.55 μm band in a fluorinated polyimide waveguide does not increase when a diffraction grating was fabricated by synchrotron irradiation, and the reason for this was attributed to the high glass transition temperature of the material. If this is the case for the present proton irradiation, the loss increase would also be acceptably small.

#### 4. Conclusions

To demonstrate that ion irradiation to polymers can be a



**Fig. 7.** (Color online) C 1s XPS spectra obtained before and after the H<sup>+</sup> irradiation. The black solid curve and four red dashed curves represent the spectra obtained experimentally and fitted Gaussian curves, respectively. Blue dotted curve represents the sum of the dashed curves. (a) Before and (b) after irradiation at a fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

**Table I.** Change in atomic content induced by the H<sup>+</sup> irradiation at a fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (normalized by the content of each atom before the irradiation).

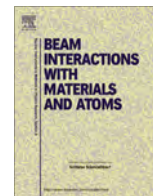
	C(Ph-N)						
	C(Ph)	or C(C-F)	C(C=O)	C(CF <sub>3</sub> )	N	O	F
After irradiation	1.00	1.88	1.16	0.11	0.86	1.25	0.07

good method for fabricating optically functional devices, protons were irradiated to a fluorinated polyimide. The depth of the dent and the refractive index increase monotonically with fluence. The incremental ratio of the refractive index calculated using the Lorentz–Lorenz relation and that measured by ellipsometry agree with each other quite well. The increment in refractive index (0.21%) induced by the proton irradiation at a fluence of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  is comparable to the value (0.35%) observed when protons of similar fluence were irradiated to SiO<sub>2</sub> glass. Therefore, the ion irradiation to the polymer can be a good method for fabricating a high-performance polymer-based optical waveguide. Furthermore, the increment in refractive index (3.3%) induced by the irradiation at the fluence of  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  is extremely large. Furthermore, Raman spectra clearly show that proton irradiation breaks chemical bonds in fluorinated polyimide, and XPS measurement indicates that the proton irradiation detaches F to a large extent and N to some extent, leading to graphitic structures. On the basis of these analysis results, these structural changes involving densification should induce an increase in the refractive index following the Lorentz–Lorenz equation.

## Acknowledgments

This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Challenging Exploratory Research from the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), and also by a research grant from Japan Power Academy. It was conducted in the Laboratory for Materials Science and Technology and Research Institute for Science and Engineering of Waseda University as well as in the Center for Flexible System Integration of Shibaura Institute of Technology.

- 1) T. Miki: *Denshi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi B* **J77-B-I** (1994) 251 [in Japanese] [Translation: *Electron. Commun. Jpn.* **77** (1994) 67].
- 2) S. Shimada: *Denshi Joho Tsushin Gakkaishi* **78** (1995) 1098 [in Japanese].
- 3) G. E. Keiser: *Opt. Fiber Technol.* **5** (1999) 3.
- 4) C. A. Brackett: *IEEE J. Sel. Areas Commun.* **8** (1990) 948.
- 5) B. Mukherjee: *IEEE J. Sel. Areas Commun.* **18** (2000) 1810.
- 6) D. Sadot and E. Boimovich: *IEEE Commun. Mag.* **36** (1998) 50.
- 7) R. Khosravani, S. A. Havstad, Y. W. Song, P. Ebrahimi, and A. E. Willner: *IEEE Photonics Technol. Lett.* **13** (2001) 1370.
- 8) D. A. Flavin, R. McBride, and J. D. C. Jones: *Opt. Lett.* **27** (2002) 1010.
- 9) T. Ono and Y. Yano: *IEEE J. Quantum Electron.* **34** (1998) 2080.
- 10) F. Corsi, A. Galtarossa, and L. Palmieri: *J. Lightwave Technol.* **16** (1998) 1832.
- 11) K. Tanaka, I. Morita, M. Suzuki, N. Edagawa, and S. Yamamoto: *Electron. Lett.* **34** (1998) 2257.
- 12) A. Mecozzi and M. Shtaif: *IEEE Photonics Technol. Lett.* **14** (2002) 313.
- 13) S. J. Yu, M. Suzuki, Y. Ohki, M. Fujimaki, and K. Awazu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 102405.
- 14) M. Fujimaki, Y. Ohki, J. L. Brebner, and S. Roorda: *Opt. Lett.* **25** (2000) 88.
- 15) S. J. Yu, M. Suzuki, Y. Ohki, M. Fujimaki, K. Awazu, E. Yamaguchi, and S. Okude: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **265** (2007) 490.
- 16) S. J. Yu, Y. Ohki, M. Fujimaki, K. Awazu, J. Tominaga, K. Sasa, and T. Komatsubara: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **266** (2008) 4762.
- 17) S. J. Yu, Y. Ohki, M. Fujimaki, K. Awazu, and J. Tominaga: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 032404.
- 18) E. Sugimoto: *IEEE Electr. Insul. Mag.* **5** (1989) 15.
- 19) Web [<http://www.srim.org/>].
- 20) K. Nomura, T. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, N. Kobayashi, S. Ishii, and K. Shima: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 064106.
- 21) L. Calcagno and G. Foti: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **19–20** (1987) 895.
- 22) P. D. Townsend: *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 501.
- 23) M. Fujimaki, Y. Nishihara, Y. Ohki, J. L. Brebner, and S. Roorda: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5534.
- 24) X. J. Gu: *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1568.
- 25) Z. Qin, X. Huang, D. Wang, T. He, Q. Wang, and Y. Zhang: *Surf. Interface Anal.* **29** (2000) 514.
- 26) X. L. Xu, D. Xu, H. L. Xu, R. Wang, S. C. Zou, G. D. Du, and G. Q. Xia: *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 3200.
- 27) D. S. Knight and W. B. White: *J. Mater. Res.* **4** (1989) 385.
- 28) Y. Y. Maruo, S. Sasaki, T. Haga, H. Kinoshita, T. Horiuchi, and T. Tamamura: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 2470.
- 29) J. Kobayashi, T. Ishii, Y. Maruo, and T. Tamamura: *Denshi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi C* **J83-C** (2000) 128 [in Japanese] [Translation: *Electron. Commun. Jpn.* **85** (2002) 59].



## Fabrication of curved PDMS microstructures on silica glass by proton beam writing aimed for micro-lens arrays on transparent substrates

Keisuke Saito<sup>a</sup>, Hidetaka Hayashi<sup>b</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Dept. of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

<sup>b</sup> Research Organization for Advanced Engineering, Center for Flexible System Integration, 307 Fukasaku, Minuma-ku, Saitama-shi, Saitama 337-8570, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 July 2012

Received in revised form 12 December 2012

Accepted 12 December 2012

Available online 2 January 2013

#### Keywords:

Proton beam writing

Polydimethylsiloxane

Micro-optical components

Micro-lens arrays

Microfluidics

### ABSTRACT

Polydimethylsiloxane (PDMS), a type of silicone rubber, has excellent material properties such as flexibility, optical transparency and biocompatibility. Therefore, it can offer possible applications in the field of microfluidics as flexible micro-optical components, when they can be formed on transparent materials such as silica glass. We performed proton beam writing (PBW) (with 1.0 MeV beam) on PDMS microstructures with curved surface on silica glass. We found that 13- $\mu\text{m}$  thick PDMS films on silica glass are sensitive only for proton fluences above 600 nC/mm<sup>2</sup> in contrast with the sensitivity of 4.0 nC/mm<sup>2</sup> when using a silicon substrate. Based on the hypothesis that the effective sensitivity was lower due to the electric charging of silica glass surface during PBW, we coated the silica glass surface by Au sputtering. As a result, we were able to observe the formation of PDMS on the Au-coated silica glass at a much lower fluence of 2.0 nC/mm<sup>2</sup>. Arrays of curved PDMS structures with a height of 13  $\mu\text{m}$  and diameter of 40  $\mu\text{m}$  have been fabricated on a semi-transparent Au-coated silica glass.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Among various lithographic techniques, proton beam writing (PBW) is a unique technique for 3D micro-fabrication by direct writing using a focused beam of MeV protons. The PBW has been reported to be useful for the fabrication of high-aspect-ratio micro-structures and prototyping of devices; moreover, it is applicable to a wide range of materials [1–3].

In recent years, there has been strong demand for 3D micro fabrication techniques for optical components in integrated circuits and packaging technology. Also, device flexibility is an important issue in order to achieve high-density packaging and range of applications. Particularly, flexible micro-optical components are required for microfluidic systems, which enable variable transport and sensing operation on liquids. Further application areas including biochip readers require micro-lens arrays, which are completely tunable and beam shaping for optical switching [4,5].

Polydimethylsiloxane (PDMS) is a flexible silicone rubber with good transparency and biocompatibility. The PDMS has widely been used as a basic material in the field of microfluidic devices [6]. The use of siloxane type resists such as hydrogen silsesquioxane, (HSQ, Fox-16, Dow Corning) [7] or spin-on-glass (SOG, ACCU-GLASS 512B, Honeywell) [8] have been reported and originally

developed as thin (<1  $\mu\text{m}$ ) inter layer dielectrics for microelectronics. On the other hand, the PDMS can be formed as a thick layer (>10  $\mu\text{m}$ ) patterned by PBW using compaction [9] or by PBW and subsequent wet etching process [10]. In the latter technique, the PDMS behaves as a negative resist with a feature suitable for a grayscale lithography, where the thickness of the exposed and developed PDMS gradually increases with fluence. The grayscale lithography technique has also been reported when using PBW in other resists (SU-8 and ma-N resists) [11].

Using a superior feature of PDMS as an optical material, several reports have been published on micro devices made of PDMS such as lenses, waveguides, or microfluidics devices using UV lithography, [12–15] or PBW [10,16–19]. Fabrication of convex lenses [16,17] using compaction of the PDMS has been reported using PBW with relatively high fluences up to 1.5–2.0  $\mu\text{C}/\text{mm}^2$  of 2.0 MeV PB. Other techniques to form the curved surfaces involve a lithography and subsequent processing steps such as reflow by heating [13], or replication using an electroplated Ni mold [18], an AZ4620 mold by UV proximity printing [14,15], and a SU-8 mold by PBW [19]. Since we can control the curvature of the PDMS micro lenses by just changing the proton fluence within relatively low values [10], the present results provide us with more rapid and flexible means to obtain micro-lens arrays on various substrates, when comparing with other previously reported techniques.

For applying this PDMS feature to the production of micro-lens arrays integrated into micro-channel devices, we must form the PDMS microstructures on a transparent substrate such as silica

\* Corresponding author at: Dept. of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan.

E-mail address: [nishi@sic.shibaura-it.ac.jp](mailto:nishi@sic.shibaura-it.ac.jp) (H. Nishikawa).

glass, which is another basic material for microfluidics. Therefore, the formation of the PDMS structures on transparent substrates should be further investigated.

In this study, aiming at application of the PDMS microstructure by PBW as optical components integrated to microfluidics, we studied the formation of PDMS structures on various substrates with different properties such as silica glass, silicon and thermal oxide on silicon. We also report fabrication of PDMS curved surface structures on silica glass for micro-optical components such as micro-lens arrays.

## 2. Experimental procedures

PDMS materials can be obtained through the commercially available Sylgard 184 kit (Dow Corning) by mixing its base polymer and crosslinker in a volume ratio of 10:1 and cured at 125 °C for 20 min [20]. However, we have used only the base component of the Sylgard 184 that was spin coated for 60 s at 8000 rpm onto various substrates those including silica glass, low-resistivity (100) silicon (1.0–20 Ohm cm), or 100-nm thick thermal oxide on silicon substrate. In our PBW process no curing process was needed neither before nor after the development, since the PDMS prepolymer was crosslinked just by irradiation of PB [10]. The thickness of the PDMS film on silicon was estimated to be 13  $\mu\text{m}$  by a spectroscopic reflectometer (Nano Calc-2000, Mikro Pack). The curved surface of the micro-lens was measured using a confocal laser microscope (OLYMPUS, LEXT OLS4000).

The PBW was performed using a proton beam writer (Kobe Steel Corp., MB-S1000) at beam energy of 1.0 MeV with a beam size of  $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$  and beam current of 1.5 pA. After exposure to the 1.0 MeV proton beam, the PDMS films were developed with a solution of THF-CH<sub>3</sub>CN (8:2) for 2 min. at temperature of 60 °C. The PDMS surface was observed by a scanning electron microscope (SEM, Shimadzu, SSX-550).

## 3. Result and discussion

### 3.1. Comparison of the PDMS sensitivity to PBW on various substrates

Fig. 1 shows a SEM image obtained for PDMS films on silica glass, which was scanned with  $4 \times 6$  arrays of 10- $\mu\text{m}$  squared patterns with proton beam (PB) at various fluences from 470 to 700  $\text{nC}/\text{mm}^2$  in steps of 10  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . The squared pattern was not visible at fluences lower than 600  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . Above this threshold,

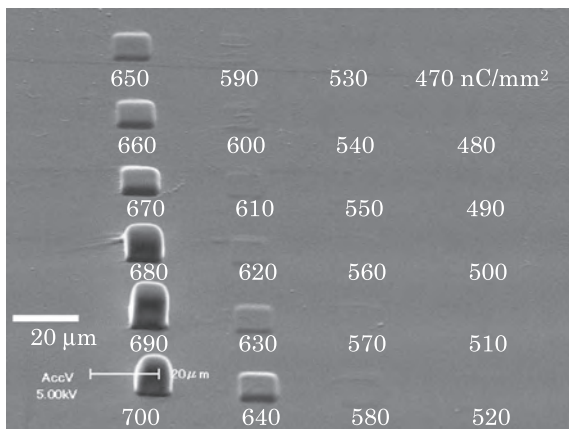


Fig. 1. A SEM image of a PDMS film on silica glass after development which was scanned with  $4 \times 6$  arrays of 10- $\mu\text{m}$  squared patterns by proton beam fluence from 470 to 700  $\text{nC}/\text{mm}^2$ .

PDMS film thickness gradually increased up to 13  $\mu\text{m}$  with increasing PB fluence.

To compare the PDMS sensitivity with PBW, the PDMS thicknesses obtained on silica glass, silicon and 100-nm-thick thermal oxide on silicon substrates were plotted as a function of the PB fluence (see Fig. 2). The result shows a clear difference between these substrates. The PDMS on silicon substrate was produced at fluence above 4.0  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . The PDMS on thermal oxides on silicon started to be formed at similar fluence as well, with thickness gradually increasing up to 600  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . From these observations, it is clear that the silica glass or the thermal oxide (SiO<sub>2</sub>) on silicon substrates affect the sensitivity to PBW. Since both substrates are typical insulators they are easily charged when subjected to high energy particles such as electron beam (EB) [21] and PB, we can here assume that the effective sensitivity of the PDMS is determined by the surface conductivity of the substrate. Actually, charging effects in EB lithography are well known to produce errors in the patterning placement [22].

### 3.2. Behavior of PDMS on Au coated silica glass substrate

In order to test the hypothesis of the above mentioned charge effect, we examined the behavior of the PDMS during PBW on silica glass substrates sputter coated with different Au thicknesses from 5.7 to 13.5 nm. Fig. 3 shows a SEM image obtained for PDMS films with 13.5-nm thick Au coating, which was scanned with  $6 \times 6$  arrays of squared patterns with PB at beam energy of 1.0 MeV by changing PB fluence from 1.0 to 36  $\text{nC}/\text{mm}^2$  in steps of 1.0  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . The results demonstrated that squared patterns were produced with fluences above 2.0  $\text{nC}/\text{mm}^2$  and that the thickness of PDMS structures gradually increases with increasing fluence. This indicates that the PBW fluence at which the negative type reactions occurs is reduced from 600 to 2.0  $\text{nC}/\text{mm}^2$  just by adding a conductive Au coating on the silica glass surface.

In principle, the sensitivity of the material cannot be affected by the substrate, since the cross-linking of the PDMS should occur by the energy deposition of the 1.0 MeV protons when traveling through the 13- $\mu\text{m}$  thick PDMS film. Therefore, we consider that the effective sensitivity changed due to the charging of the insulating silica glass substrate. Fig. 4 shows the thickness of the obtained PDMS structures plotted as a function of the 1.0-MeV PB fluence for

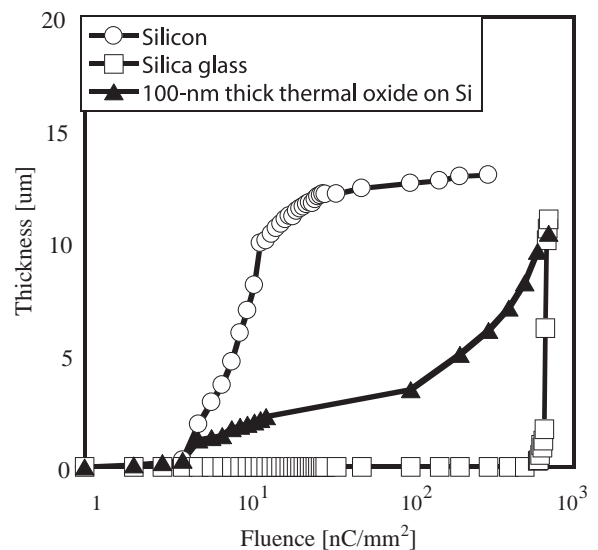
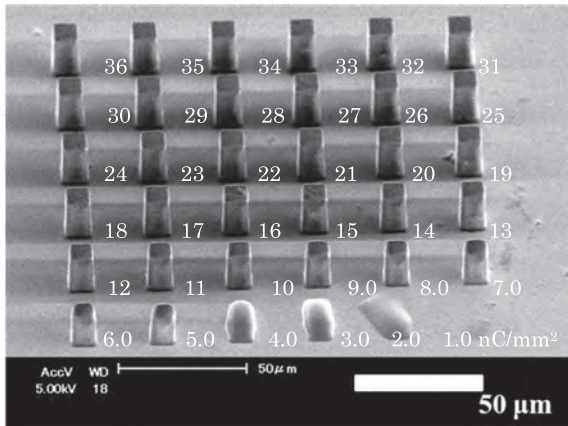
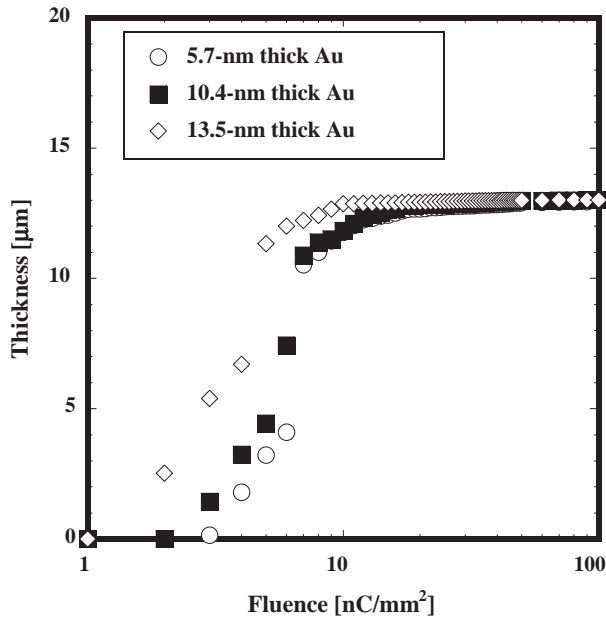


Fig. 2. Remaining PDMS thickness as a function of a fluence of PB at 1.0 MeV and after development obtained for different substrates such as silica glass, silicon substrate, and 100-nm thick thermal oxide on silicon.



**Fig. 3.** A SEM observation image of a 13- $\mu\text{m}$  thick PDMS on a 13.5-nm thick Au-coated silica glass substrate after exposure and development as a function of PB fluence from 1.0 to 36  $\text{nC}/\text{mm}^2$ . A pattern of  $6 \times 6$  arrays of 10- $\mu\text{m}$  squared area of the PDMS were exposed by PBW at 1.0 MeV.



**Fig. 4.** Remaining film thickness as a function of the fluence of PB at 1.0 MeV obtained for the PDMS on silica glass coated with different thickness of Au coating.

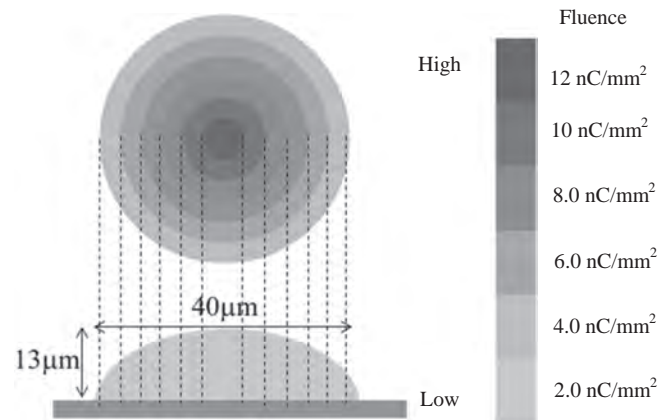
different Au coating thicknesses over silica glass. The effective sensitivity of the PDMS clearly increased with increasing thickness of the Au coatings from 5.7 to 13.5 nm. In Table 1, we summarize the sensitivity and contrast of these samples that can be extracted from Fig. 4. These data indicate that the formation of PDMS structures is affected by the surface conductive layer rather than by the surface chemistry. This is also consistent with the fact that 100-nm thick thermal oxide substrate shows lower sensitivity than silicon, but still higher sensitivity than silica glass substrate as shown in Fig. 2.

Table 1 also shows that the contrast of the PDMS on the thinner Au-coated silica glass is closer to the PDMS on the silicon substrate. We expect that the PDMS on the Au-coated silica glass can be used for the fabrication of the micro lenses, since the low contrast is good for grayscale patterning, as we have reported for PDMS on silicon substrate [10].

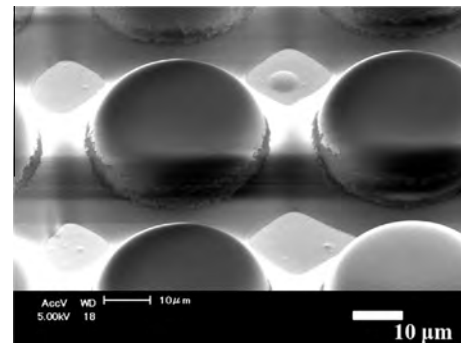
**Table 1**

The sensitivity and contrast of PDMS to proton beam writing obtained for silica glass with different coatings.

Substrates	Sensitivity ( $\text{nC}/\text{mm}^2$ )	Contrast $\gamma$
Silicon	5	1.34
Au (5.7 nm)/silica glass	4	1.44
Au (10.4 nm)/silica glass	3	1.70
Au (13.5 nm)/silica glass	2	1.96



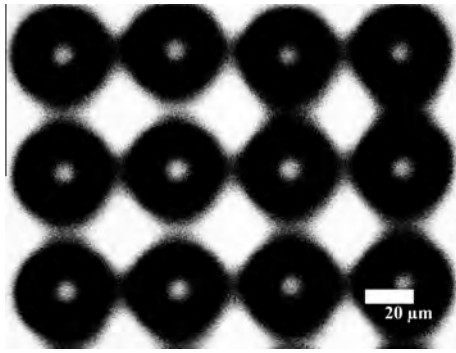
**Fig. 5.** A fluence map of PBW at 1.0 MeV to produce curved surface of a 13- $\mu\text{m}$  thick PDMS on silica glass substrate coated with 5.7-nm thick Au.



**Fig. 6.** SEM images of the curved surfaces of PDMS on silica glass coated with 5.7-nm thick Au fabricated by PBW at beam energy of 1.0 MeV by varying beam fluence from 2 to 12  $\text{nC}/\text{mm}^2$ .

### 3.3. Micro-lens arrays made of PDMS on Au-coated silica glass

As shown in Figs. 3 and 4, the height of PDMS microstructure on Au-coated silica glass substrate changed continuously with increasing PB fluence. Such a behavior is similar to that reported for PDMS on silicon [10]. Compared with a grayscale lithography reported for SU-8 and ma-N [11], a smooth surface was obtained thanks to the feature of PDMS suitable for the grayscale lithography shown in Fig. 4. We can apply this feature to produce curved PDMS microstructures on transparent silica substrate such as micro-lens. The curved surface was designed by increasing PB fluence gradually from the edge to the centre, as shown in Fig. 5. We were then able to observe the formation of curved PDMS microstructure arrays with a height of 13  $\mu\text{m}$  and a diameter of 40  $\mu\text{m}$  on semi-transparent Au coated silica glass, as shown in Fig. 6. Here, for better transparency (as high as 60%) a thin Au layer of 5.7 nm was used for the fabrication of micro-lens arrays rather than using an Au thickness of 13.5 nm with a transparency of 50%.



**Fig. 7.** Optical microscope images (transmitted light mode) of micro-lens array made of PDMS on silica glass coated with 5.7-nm-thick Au.

Fig. 7 shows optical microscope image observed in transmitted light mode, where concentrated light features are observed due to the focusing of light at the centre of each lens. Thus, we were successful in making a curved microstructure of PDMS on semi-transparent silica glass, where we improved the effective sensitivity of PDMS on insulating substrate by Au coating. The cause of the dependence on substrate conductivity is still unknown, but charging at the interface between PDMS and substrate is the most plausible factor, due to a repulsive electrostatic force between the substrate and microstructures. In fact, the projected range of 1.0 MeV protons into 13- $\mu\text{m}$  thick PDMS on silica glass is estimated to be about 15  $\mu\text{m}$  by SRIM simulation [23]. Therefore, the charging of silica glass substrate just underneath the PDMS structures can be significant, since the PDMS can be also insulating materials after cross linked.

Based on these observations, the conductive surface on silica glass is necessary to fabricate PDMS micro-lens arrays. The use of transparent conductive oxide such as indium tin oxide (ITO) on silica glass is underway to obtain better optical transmittance for fabrication of micro-lens arrays by PBW, instead of using the Au coating.

#### 4. Conclusion

We studied the behavior of PDMS on silica glass during PBW with a 1.0 MeV beam and compared with the results when using different substrates with different surface electric conductivity. Although the effective sensitivity to the beam fluence of the PDMS on silica glass was found to be significantly lower than the one

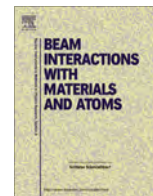
attained with a silicon substrate, improved sensitivity was achieved when coating the silica glass substrates with an Au conductive layer. Using this technique with a semi-transparent 5.7 nm thick Au-coating on a silica glass, we were able to produce curved PDMS structures with a height of 13  $\mu\text{m}$  and diameter of 40  $\mu\text{m}$ , and observe the light transmission typical of spherical shaped structures such as micro-lens.

#### Acknowledgment

This work was performed by MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities, 2011–2015.

#### References

- [1] F. Watt, Mark B.H. Breese, A.A. Bettioli, J.A. Van Kan, *Mater. Today* 10 (2007) 20–29.
- [2] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, *Nucl. Instr. Meth. B* 260 (2007) 405–408.
- [3] Y. Furuta, N. Uchiya, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Kamiya, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 (2007) 2171–2174.
- [4] A. Werber, H. Zappe, *Appl. Opt.* 44 (2005) 3238–3245.
- [5] Q. Kou, I. Yesilyurt, V. Studer, M. Belotti, E. Cambriil, Y. Chen, *Microelectron. Eng.* 73–74 (2004) 876–880.
- [6] J.C. McDonald, G.M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 491–499.
- [7] J.A. van Kan, F. Zhang, C. Zhang, A.A. Bettioli, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* 266 (2008) 1676–1679.
- [8] H. Nishikawa, R. Tsuchiya, T. Yasukawa, T. Kaneko, Y. Furuta, T. Ohishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 22 (2009) 239–243.
- [9] S.Z. Szilasi, R. Huszank, A. Csik, C. Cserhati, I. Rajta, *Nucl. Instr. Meth. B* 267 (2009) 2296–2298.
- [10] R. Tsuchiya, H. Nishikawa, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn* 36 (2011) 325–328.
- [11] F. Menzel, D. Spemann, T. Koal, T. Butz, *Nucl. Instr. Meth. B* 269 (2011) 2427–2430.
- [12] Y. Sakurai, S. Okuda, N. Nagayama, M. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* 11 (2011) 1077–1080.
- [13] M.K. Wei, I.L. Su, Y.J. Chen, M. Chang, H.Y. Lin, T.C. Wu, *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 368–374.
- [14] H. Yang, C.K. Chao, T.H. Lin, C.P. Lin, *Microsyst. Technol.* 12 (2005) 82–90.
- [15] T.H. Lin, H. Yang, C.K. Chao, *Microsyst. Technol.* 13 (2007) 1537–1543.
- [16] S.Z. Szilasi, J. Kokavecz, R. Huszank, I. Rajita, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4612–4615.
- [17] S.Z. Szilasi, N. Hegman, A. Csik, I. Rajita, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 2885–2888.
- [18] R.K. Dutta, J.A. van Kan, A.A. Bettioli, F. Watt, *Nucl. Instr. Meth. B* 260 (2007) 464–467.
- [19] J.A. Van Kan, C. Zhang, P.P. Malar, J.R.C. Van der Maarel, *Biomechanics* 6 (2012) 036502-1–036502-9.
- [20] T.T. Truong, R. Lin, S. Jeon, H.H. Lee, J. Maria, A. Gaur, F. Hua, I. Meinel, J.A. Rogers, *Langmuir* 23 (2007) 2898–2905.
- [21] Y. Huang, G.T. Paloczi, A. Yariv, C. Zhang, L.R. Dalton, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8606–8613.
- [22] J. Zhang, Mina Fouad, M. Yavuz, B. Cui, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 2196–2199.
- [23] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.



## Fabrication of micro-prominences on PTFE surface using proton beam writing

Akane Kitamura(Ogawa)<sup>a,\*</sup>, Takahiro Satoh<sup>a</sup>, Masashi Koka<sup>a</sup>, Tomohiro Kobayashi<sup>b</sup>, Tomihiro Kamiya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Advanced Radiation Technology, Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-Machi, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>b</sup> Advanced Science Institute, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 350-0198, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 2 January 2013

#### Keywords:

Proton beam writing  
Fluoropolymer  
Microfabrication

### ABSTRACT

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a typical fluoropolymer and it has several desirable technological properties such as electrical insulation, solid lubrication etc. However, the conventional microstructuring methods have not been well applied to PTFE due to its chemical inertness. Some effective micromachining using synchrotron radiation or ion beam irradiation has been reported. In this study, we create micro-prominences by raising the original surface using proton beam writing (PBW) without chemical etching. A conical prominence was formed by spiral drawing from the center with a 3 MeV proton beam. The body was porous, and the bulk PTFE below the prominence changed to fragmented structures. With decreasing writing speed, the prominence became taller but the height peaked. The prominence gradually reduced in size after the speed reached the optimum value. We expect that these porous projections with high aspect ratio will be versatile in medical fields and microelectromechanical systems (MEMS) technology.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Polytetrafluoroethylene (PTFE),  $(-CF_2-CF_2-)_n$ , is an important material for biochemical and medical tools, and microelectromechanical systems (MEMS) because of its remarkable properties such as high chemical stability, bio-inertness, electrical resistivity and weathering resistance. However, its applications area hampered in many cases because of its poor wettability and adhesion property with other materials [1]. In addition, microstructure fabrication had been difficult since there is no suitable solvent for chemical etching of the polymers to perform wet bulk micromachining [2]. Even if the conventional structuring methods for electronics and microtechniques (e-beam, laser and lithography) were used, the desired structures were not formed [3,4]. Recently, some effective techniques using synchrotron radiation (SR) [2,5] or ion beam irradiation [2,6–11] were reported, taking advantage of the sensitivity for ionizing radiation. Especially by a keV ion beam irradiation, the micro-protrusions are formed in high density at the surface [8–11]. The techniques used an erosion of PTFE due to thermal heating and degradation [12]. Therefore, there is still no technique of fabricating a microstructure on the initial surface of the sample. In this study, we achieved this fabrication using proton beam writing (PBW). PBW is a direct-writing process that uses a focused beam of MeV protons [13–15]. It does not require a mask because the beam is scanned across a sample [13]. The high-energy protons (e.g. 500 keV–3 MeV) penetrate deep into the materials

with a minimal amount of surface disruption and deposit energy at the end of their range. The depth of the proton penetration into the materials is controlled by the acceleration energy, typically ranging from several tens of micrometers to a hundred micrometers. PBW has been demonstrated in some high aspect ratio structures with smooth vertical walls in a relatively thick PMMA and SU8 resists [12,15–18].

Our idea is to create a microstructure at a PTFE surface by a morphological change from the inside of the sample using a MeV proton beam. In this paper, we report the result of morphological change on PTFE surface only by PBW with controls of the writing path and the writing speed. The writing areas were observed by a scanning electron microscopy (SEM).

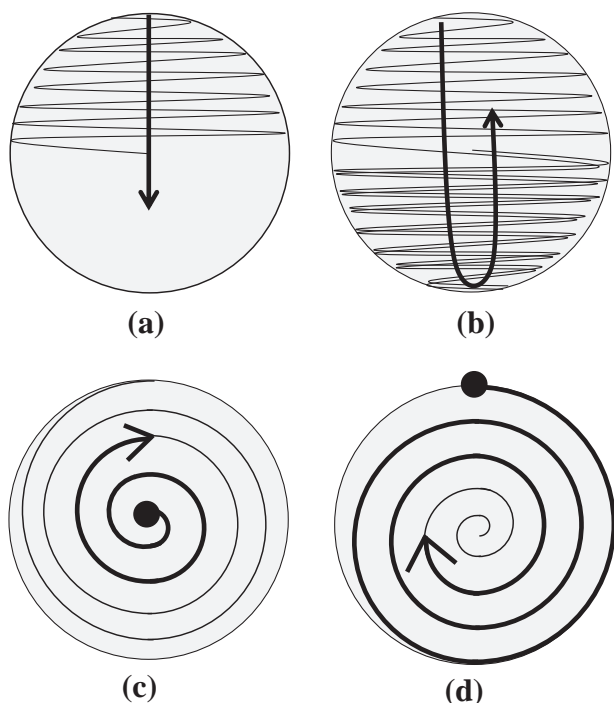
### 2. Experimental

PTFE sheets with 500  $\mu\text{m}$  thickness (Nichias Corp.) were chosen as the irradiation material. Before irradiation, the sheets were cleaned with ethanol and dried in air. The sheets were subjected to the scanning of the 3.0 MeV focused proton beam from a 3-MV single-ended accelerator placed at the TIARA facility of Takasaki Advanced Radiation Research Institute, JAEA [19]. The proton beam was focused down to about  $1 \mu\text{m}^2$ , which was measured using a secondary electron image of a copper mesh before each irradiation experiment. The beam position was controlled by two 16-bit digital-to-analog converters, two pairs of high voltage amplifiers and two pairs of electrostatic deflectors with a beam blanking system [19]. The maximum size of the writing field was  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  and one bit corresponded to 12 nm, which was

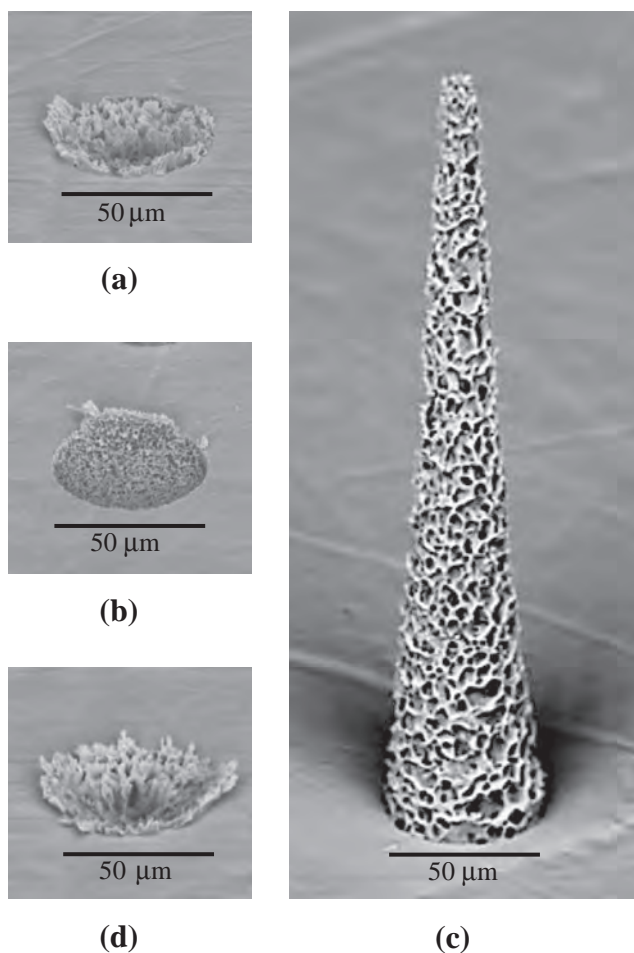
\* Corresponding author. Tel.: +81 27 346 9350; fax: +81 27 346 9690.

E-mail address: [ogawa.akane@jaea.go.jp](mailto:ogawa.akane@jaea.go.jp) (A. Kitamura(Ogawa)).





**Fig. 1.** Schematics of the writing paths; (a) one-way raster, (b) back-and-forth raster, (c) spiral from the center and (d) spiral to the center, respectively.

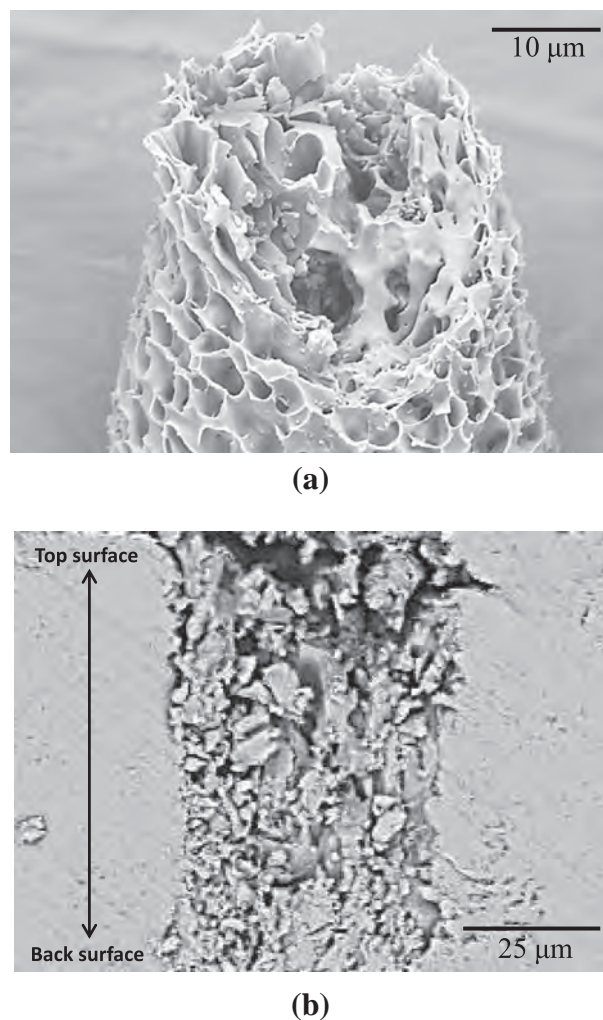


**Fig. 2.** SEM images of morphologies formed by a 3 MeV proton beam written in different paths at a PTFE surface. These writing paths of (a), (b), (c) and (d) corresponded to them of Fig. 1(a), (b), (c) and (d), respectively.

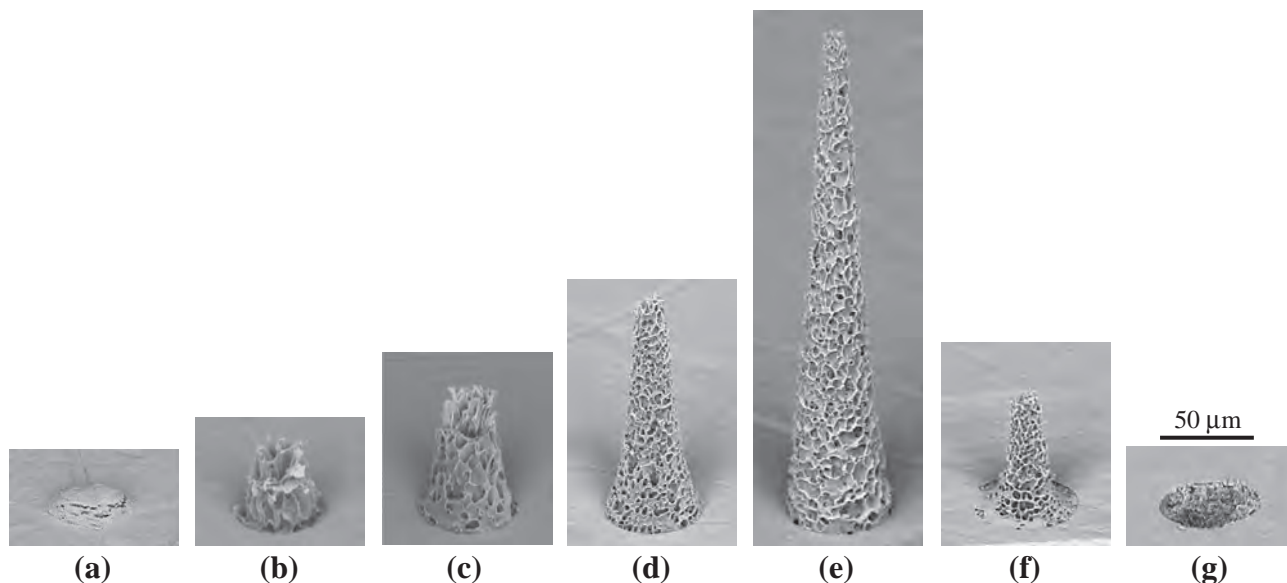
small enough for 1 μm microbeam. The beam current was typically 200 pA. The fluence was controlled by an exposure time and the beam current. The writing pattern was a closed circle of 50 μm in diameter, and the four different types of the writing path were chosen as shown in Fig. 1. Two of them were one-way or back-and-forth of the raster (Fig. 1a and b), and the other two were spiral paths from/to the center (Fig. 1c and d). The proton fluence was controlled by a writing speed, which varied between 20 and 1000 μm/s. The surface morphology of the samples was observed with a SEM (TM3000, Hitachi High-Tech. Corp.) after the surfaces were coated with a layer of gold using a plasma coater (JFC-1600, JEOL).

### 3. Results and discussion

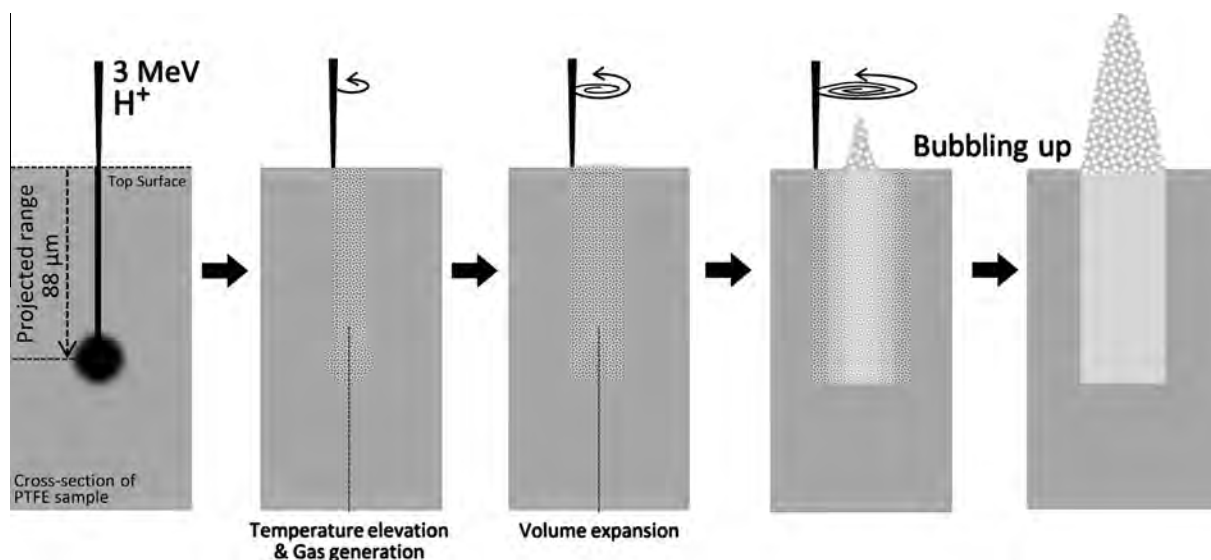
Fig. 2 shows the morphologies at the PTFE samples written by a 3 MeV proton beam in each paths. These writing speeds and fluences were 40 μm/s and 3.1 ions/cm<sup>2</sup>, respectively. The writing cycle of the one-way raster writing was twice (Fig. 2a), but these of the other cases were once. As shown in Fig. 2, a micro-prominence was formed when the proton beam was written spirally from the center (Fig. 2c). The prominence was 250 μm in height and the shape of bottom corresponded to the writing pattern. The SEM images of the inside and the under part of the prominence are



**Fig. 3.** SEM images of (a) the inside of the micro-prominence shown in Fig. 2(c), and (b) the cross-section of its under part, which was the cross-section of the PTFE sample.



**Fig. 4.** SEM images of morphological change on different writing speeds. The writing speeds and the fluences were (a) 1000  $\mu\text{m/s}$  and  $1.2 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, (b) 200  $\mu\text{m/s}$  and  $6.2 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c) 100  $\mu\text{m/s}$  and  $1.2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (d) 50  $\mu\text{m/s}$  and  $2.5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (e) 40  $\mu\text{m/s}$  and  $3.1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (f) 30  $\mu\text{m/s}$  and  $4.2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> and (g) 20  $\mu\text{m/s}$  and  $6.2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, respectively.



**Fig. 5.** Mechanism for the morphological changes in the PTFE surface written by a MeV proton beam.

shown in Fig. 3. Fig. 3b was the cross-section of the PTFE sample. These SEM images revealed that the body had a porous structure and the inside of the sample was also fragmented only under the prominence.

Fig. 4 shows the morphological changes on the various writing speeds. The writing paths were single spirals from the center, and their fluences were different as a function of the writing speed. The first morphological change was swelling of the writing area at the speed of 1000  $\mu\text{m/s}$  (Fig. 4a). When the speed decreased to 200  $\mu\text{m/s}$ , the tall foam was appeared on the surface (Fig. 4b). The structure became taller, and sharpened gradually with decreasing the writing speed (Fig. 4b–e). At the speed of 40  $\mu\text{m/s}$ , the height reached the peak (Fig. 4e). As the speed was reduced furthermore, the prominence became small (Fig. 4f) and finally the written areas were caved after swelling (Fig. 4g).

The mechanism of the morphological change is shown in Fig. 5. When the PTFE surface was exposed to a focused 3 MeV proton beam, the protons traveled along a straight line with some transverse fluctuation [13]. The range of the protons is approximately 88  $\mu\text{m}$  in PTFE according to the Stopping and Range of Ions in Matter calculation (SRIM-2006), and the protons transferred their energy in a sharp peak toward the end of their range, which is known as a Bragg peak. Along the proton trajectories, many atoms are given localized energies that exceed the bond breaking energies and it lead to degradation and cross-linking of PTFE molecules with emission of small molecules as gas [6,20,21]. The gases are fluorocarbon compounds of CF, CF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [22–24]. As the trajectories in the PTFE were softened and the gases were generated, the volume expanded and it was ejected toward outside of the sample as if bubbling up. In the case of the spiral writing from

a center, the proton beam energy was rapidly deposited near the center of the circle. As the irradiation position moved away from the center, the writing circumference became longer. Since the energies given to the atoms were lower and the amount of the generated gases was smaller, the volume expansion was decayed gradually toward the circumference. Therefore, the volume expansion started from the center of the circle and the conical prominence was formed. When the energy deposition exceeded a certain level, the gas was released in bursts with making holes. In the other writing paths, the raised structures did not form.

One of the applications of raised micro-prominences would be biomaterials. An expanded PTFE (ePTFE), which is porous, is improved in cell adhesion properties by ion beam irradiation and it is already used for artificial dura matter [24,25]. Since the micro-prominences formed by MeV protons are also porous and irradiated by ion beam, cells would be able to attach on the sides of the prominences. Therefore, the surface-formed porous micro-prominences will realize a three-dimensional structure, which can attach cells selectively.

#### 4. Conclusion

We created porous micro-prominences on the original PTFE surface using PBW. To fabricate a conical structure, the writing path was restricted to only the spiral from the center. The writing speed also had the best value for creating the tallest prominence. In this study, this height reached 250  $\mu\text{m}$  at the speed of 40  $\mu\text{m/s}$ . The prominence was formed by the volume expansion of the PTFE sample, which was induced by softening of the bulk and gas generation. This formation process was very unique for PTFE surface. Because the projections had porous structure and the other area was not damaged, they would be attractive for medical fields and MEMS technology.

#### References

- [1] R.J. Wu, in: X.D. Feng (Ed.), *Surface and Interface of Polymers*, Chinese Science Press, Beijing, 1998, p. 173.

- [2] 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 (2011) 230–235.
- [3] D. Cristea, P. Obreja, M. Kusko, E. Manea, R. Rebigan, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 1049–1055.
- [4] S. Brun, G. Guibert, C. Meunier, E. Guibert, H. Keppner, S. Mikhailov, *Nucl. Instrum. Meth. B* 269 (2011) 2422–2426.
- [5] A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, T. Seguch, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1995) 269–273.
- [6] G.W. Grime, C.J. Sofield, I. Gomez-Morilla, R. Gwilliam, M.D. Ynsa, O. Enguita, *Nucl. Instrum. Meth. B* 231 (2005) 378–383.
- [7] S. Brun, G. Guibert, C. Meunier, E. Guibert, H. Keppner, S. Mikhailov, *Nucl. Instrum. Meth. B* 269 (2011) 2422–2426.
- [8] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 33 (4) (2008) 1035–1038.
- [9] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, *Surf. Coat. Technol.* 203 (17–18) (2009) 2406–2409.
- [10] A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, *Nucl. Instrum. Meth. B* 267 (2009) 1638–1641.
- [11] A. Kitamura, T. Kobayashi, A. Suzuki, T. Terai, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 841–844.
- [12] L. Torrisi, L. Calcagno, A.M. Foti, *Nucl. Instrum. Meth. B* 32 (1988) 142.
- [13] F. Watt, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, J.A. van Kan, *Mater. Today* 6 (10) (2007) 20–29.
- [14] A.A. Bettiol, S.Y. Chiam, E.J. Teo, C. Udalgama, S.F. Chan, S.K. Hoi, J.A. van Kan, M.B.H. Breese, F. Watt, *Nucl. Instrum. Meth. B* 267 (2009) 2280.
- [15] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Meth. B* 260 (2007) 405–408.
- [16] J.A. van Kan, P.G. Shao, Y.H. Wang, P. Malar, *Microsyst. Technol.* 17 (2011) 1519–1527.
- [17] A.A. Bettiol, T.C. Sum, F.C. Cheong, C.H. Sow, S. Venugopal Rao, J.A. van Kan, E.J. Teo, K. Ansari, F. Watt, *Nucl. Instrum. Meth. B* 231 (2005) 346–371.
- [18] E.J. Teo, E.P. Tavernier, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, F. Watt, M.H. Liu, D.J. Blackwood, *Nucl. Instrum. Meth. B* 222 (2004) 513–517.
- [19] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, *Nucl. Instrum. Meth. B* 104 (1995) 43.
- [20] L. Torrisi, L. Calcagno, A.M. Foti, *Nucl. Instrum. Meth. B* 32 (1–4) (1988) 142–144.
- [21] S. Makkonen-Craig, M. Paronen, K. Arstila, K. Helariutta, E. Rauhala, P. Tikkanen, *Nucl. Instrum. Meth. B* 236 (1–4) (2005) 366–370.
- [22] J.C. Siegie, L.T. Muus, T.R. Lin, H.A. Larsen, *J. Polym. Sci. A* 2 (1964) 391.
- [23] P.P. Luff, M. White, *Vacuum* 18 (8) (1968) 437–440.
- [24] L. Odochian, C. Moldoveanu, A.M. Mocanu, G. Carja, *Thermochim. Acta* 526 (1–2) (2011) 205–212.
- [25] K. Kurotobi, M. Kaibara, Y. Suzuki, M. Iwaki, H. Nakajima, *Nucl. Instrum. Meth. B* 175–177 (2001) 791–796.

**Visualization of Focused Proton Beam Dose Distribution by Atomic Force Microscopy**  
**Using a Common Polymer Film**

*Masaaki Omichi<sup>1\*</sup>, Katsuyoshi Takano<sup>1</sup>, Takahiro Satoh<sup>2</sup>, Tomihiro Kamiya<sup>2</sup>, Yasuyuki Ishii<sup>2</sup>,  
Takeru Ohkubo<sup>2</sup>, Masashi Koka<sup>2</sup>, Wataru Kada<sup>2</sup>, Masaki Sugimoto<sup>2</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>3</sup>  
and Shu Seki<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University,  
2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, Japan

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, Takasaki Advanced Radiation Research Institute, 1233  
Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>3</sup>Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu,  
Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

\* Author to whom correspondence should be addressed:

Masaaki Omichi, Ph.D. and Shu Seki, Professor

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University

2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, Japan

Tel +81-6-6879-4587, Fax +81-6-6879-4588

E-mail: [seki@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:seki@chem.eng.osaka-u.ac.jp)

## **Abstract**

A simple and sensitive sub-micrometer scale method for visualization of the dose distribution of a focused proton beam (FPB) was developed, taking advantage of the formation of a bulky cross-linked structure induced by FPB irradiation of a common polymer and cross-linker, polyacrylic acid - *N,N'*-methylene bisacrylamide, blend film surface. The irradiated part of the film swelled as a peak, and the height of swelling increased with increasing FPB fluence. The film was used as a proton beam-sensitive polymer film by analysis of the irradiated film surface using atomic force microscopy. The method was successfully applied to confirm the FPB pattern. Typical misaligned spot shape of FPB gave clear 3-dimensional structures, and the half-solenoidal nanostructures are visualized clearly by use of crescent shaped beam.

**Key words:** Focused Proton Beam, Dose Distribution, Atomic Force Microscopy, Polyacrylic Acid, and *N,N'*-methylene bisacrylamide

Focused proton beam (FPB) has attracted growing interest in cancer radiation therapy, because FPB is expected to deliver a precise and larger dose in the Bragg peak with high energy to the interior of small deep-seated tumors compared with traditional radiation therapy including charged particle radiation, which is often accompanied by skin inflammation and mucositis.<sup>1,2</sup> Accuracy of the beam position and fluence are essential to achieve pin-point attack on tumors without damage to peripheral cells. Spatial dose distributions released by incident particles have been simulated using sophisticated calculation codes based on experimental dosimetry data for conventional ionization chambers and radiochromic films. Presently, poly-diacetylene based radiochromic films are widely used to evaluate the dose accuracy in radiation therapy.<sup>3-6</sup> The film responds to ionizing radiation by changing from colorless to blue and the dose distribution can be evaluated at micrometer scale. However, it is difficult to measure the distribution with sufficiently high spatial resolution to the cell-size level, in addition to taking as long as several hours to obtain visualized images after stabilization of the chemical changes induced by the irradiation.

High energy particles have also been a powerful tool used to fabricate materials at the nanometer level, and the relatively high momentum of individual particles secure their tracking in the materials, so that more precise pattern fabrication with an ultra-high aspect ratio can be achieved than that with conventional probes such as electron and photon beams used in the semiconductor industry.<sup>7-10</sup> Focusing of the beam into nanometer spaces is the key factor to determine the precision of a fabricated pattern, and rapid quantitative analysis of the focused beam size has often been realized by collecting images of the secondary electrons knocked out from the well-defined patterns. The average focusing size is statistically and simply examined using this technique; however, the shape and precise

structure of the single beam spot are difficult to visualize, despite being a key parameter for quality control of the fabricated pattern.

We have recently reported the fabrication of uniformly sized nanowires using the single particle nanofabrication technique (SPNT).<sup>11-15</sup> High-energy charged particles are used to fabricate nanowires along their trajectories as they penetrate into polymer films, and a non-homogeneous cross-linking reaction is induced in a nanometer scale cylindrical area. Etching of irradiated samples with organic solvents to remove the non-cross-linked polymer affords isolated nanowires. The potential of SPNT to fabricate polymer materials with the energy released by a single charged particle could offer visualization of dose distribution with an intrinsically high spatial resolution.

A magnetic lens is often used to focus charged particles into a micrometer-sized spot. The condenser optics have been designed to focus into a circular spot; however, misalignment of the charged particle trajectory leads to deformation of the spot shape. Typical deformation patterns obtained when focusing with a condenser lens system are crescent and kidney shaped, and the former is often accompanied with sub-micrometer structures. FPB with a fine structured spot can be applied to fabricate polymeric materials with nanometer-scale structures by combination with the SPNT.

Here, we report a method for the detection of dose distribution using atomic force microscopy (AFM) analysis without the need for an etching process, which employs a common polymer and cross-linker, polyacrylic acid (PAA) -*N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAAm), blend film as a proton beam-sensitive polymer film. Deformation of the beam spot via misalignment of the optics has been successfully used to fabricate thin polymer films into half-solenoidal structures.

PAA-MBAAm blend films were prepared on a silicon wafer by drop-casting an

ethanol solution of 1 wt% PAA with various MBAAm contents (PAA/MBAAm = 100/0, 95/5, 90/10, 80/20). The thickness of the films was adjusted to 2  $\mu\text{m}$  and confirmed using a stylus surface profiler. Irradiation of the films was conducted using a proton beam with an energy of 3 MeV from a light ion microbeam system connected to a 3 MV single-ended electrostatic accelerator.<sup>16</sup> Lines and spaces were patterned by shifting the spot irradiation with change in the fluence from  $0.5 \times 10^5$  to  $6.2 \times 10^5$  ions /  $\mu\text{m}^2$  and controlling the exposure time. The beam current was fixed at 3.5 pA.

Patterns were observed on the film surface using optical microscopy for MBAAm contents over 10 wt%, whereas patterns on films with the MBAAm content under 5 wt% were almost invisible. To examine the morphology of patterns on the film surfaces at the sub-micrometer scale, film surfaces with 10 and 20 wt% MBAAm were observed using AFM (Fig. 1). In both cases, the irradiated part of the film swelled as a peak.

To examine the chemical change by FPB irradiation, Fourier transform infrared-attenuated total reflectance (FTIR-ATR) spectra of the irradiated part of the films were measured after etching with ethanol (Fig. 2a). The IR peak at  $1710 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to the C=O stretching mode of the non-ionized carboxyl group in PAA. The IR spectra were very similar to that for a PAA-MBAAm gel produced from PAA and MBAAm by radical cross-linking under UV irradiation. Thus, it is most likely that FPB generated radicals, after which the radical cross-linking reaction of PAA and MBAAm proceeded. The formation of bulky and rigid cross-linked structures in the irradiated part resulted in swelling of the film surface, as shown in Figure 2b.

Figure 3 shows the relationship between the irradiation fluence and the height of swelling, as estimated from AFM, for 10 and 20 wt% MBAAm films. The height increased with increasing fluence, and reached a maximum for both the 10 and 20 wt% MBAAm



films; there was little difference in the maximum height of the 10 and 20 wt% MBAAm films. The swelling height reached a maximum due to lack of PAA as a reactant. In the case of the 10 wt% MBAAm film, the fluence can be estimated from the height using the proportional range. These results clearly indicate that the PAA-MBAAm film can be used to evaluate dose distribution of FPB irradiation at the sub-micrometer scale.

MBAAm is a cross-linker for the cross-linking reaction by FPB and it is a part of the cross-linked product structure; therefore, the 20 wt% MBAAm film had a greater response to FPB than the 10 wt% MBAAm film. Thus, films with high MBAAm content should be used for evaluation of lower fluence irradiation, while keeping the fluence within a dynamic range. Furthermore, it is expected that increase of the PAA-MBAAm film thickness would reduce the roughness of the film due to suppression of free volumes by MBAAm. The visualization method of FPB was applied to check the alignment of the FPB. A non-precise FPB was irradiated on a blend film with 20 wt% MBAAm, as shown in Figure 4a, and an optical microscope image of the film surface was obtained and is shown in Figure 4b. To evaluate these patterns at the sub-micrometer level, the beam patterns of areas c, d, e, and f in Figure 4b were analyzed using AFM. Crescent-shaped patterns were observed in all areas. Furthermore, all the patterns were different from one another (Fig. 4c-f), which clearly indicates misalignment of the beam. AFM analysis of the irradiated surface resulted in a simpler, more accurate method than traditional radiochromic films. The cross-linking density in the MBAAm film shows a clear dependence on the current distribution in a beam spot with a crescent shape, and lower density was observed at both ends of the crescent shape. This is clearly confirmed by the 3-dimensional structure of the crescent shape with lower height at the points, which suggests a higher degree of dissolution of the non-cross-linked polymer molecules. The patterns shown in Figs. 4c-e

strongly suggest that 3-dimensional half-solenoidal structures can be produced by optimization of the step interval for spot beam scanning; fine half-solenoidal structures are presented in Fig. 4f.

In conclusion, a simple and sensitive method was developed for visualization of the dose distribution of FPB at the sub-micrometer scale. This is the first report on the visualization of FPB dose distribution that takes advantage of the chemical change and formation of a bulky cross-linked structure induced by FPB irradiation on the surface of a proton beam-sensitive polymer film. The combination of a common polymer and cross-linker as the proton beam-sensitive polymer film is effective for rapid evaluation of the dose distribution of FPB irradiation at the sub-micrometer scale. Single beam spot deformation with fine structures was successfully applied to fabricate MBAAm films into 3-dimensional patterns with sub-micrometer spatial resolution, which suggests FPB could be a powerful tool for nanometer-sized fabrication.

**Acknowledgements:** This work was supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) Funding Program for Next-Generation World-Leading Researchers (NEXT Programs), and Grants-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 22226017, 19206105, 17560625) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan. Experiments were conducted at the Takasaki Ion/Accelerators for Advanced Radiation Application facility of the Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

## References and Notes

1. Emami, J. Lyman, A. Brown, L. Coia, M. Goitein, J. E. Munzenrider, B. Shank, L. J. Solin, and M. Wesson, *Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.* 21, 109 (1991).
2. S. Rieken, D. Habermehl, A. Nikoghosyan, A. Jensen, T. Haberer, O. Jäkel, M. W. Münter, T. Welzel, J. Debus, and S. E. Combs, *Int. J. Radiation Oncology Biol Phys.* 81, e793 (2010).
3. K. C. Humpherys, and A. D. Kantz, *Radiat. Phys. Chem.* 9, 737 (1977).
4. W.L. McLaughlin, C. Yun-Dong, C. G. Soares, A. Miller, G. Van Dyk, and D. F. Lewis, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* A302, 165 (1991).
5. A. Niroomand-Rad, C. R. Blackwell, B. M. Coursey, K. p. Gall, J. M. Galvin, W. L. McLaughlin, A. S. Meigooni, R. Nath, J. E. Rodgers, and C. G. Soares, *Med. Phys.* 25, 2093 (1998).
6. S. Devic, *Physica Medica.* 27, 122 (2011).
7. J. A. van Kan, A. A. Bettioli, and F. Watt, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1629 (2003).
8. K. Ansari, J. A. van Kan, A. A. Bettioli, and F. Watt, *Appl. Phys. Lett.* 85, 476 (2004).
9. J. A. van Kan, A. A. Bettioli, and F. Watt, *Nano Lett.* 6, 579 (2006).
10. T. Kamiya, K. Takano, Y. Ishii, T. Satoh, M. Oikawa, T. Ohkubo, J. Haga, H. Nishikawa, Y. Furuta, N. Uchiya, S. Seki, and M. Sugimoto, *Nucl. Instrum. Meth. B* 267, 2317 (2009).
11. S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, Y. Matsui, A. Saeki, and S. Tagawa, *Phys. Rev. B* 70, 144203 (2004).
12. S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, and S. Tagawa, *J. Appl. Phys.* 44, 5839 (2005).
13. S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, Y. Yoshida, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, T. Sasuga, T. Senguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai, and K. Ishigure, *J. Phys. Chem. B* 103, 3043 (1999).
14. S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata, *Adv. Mater.* 13, 1663 (2001).
15. S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka, and A. Oshima, *J. Phys. Chem. B* 108, 3407 (2004).
16. T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, and Y. Kobayashi, *Nucl. Instr. and Meth. B* 158, 250 (1999).

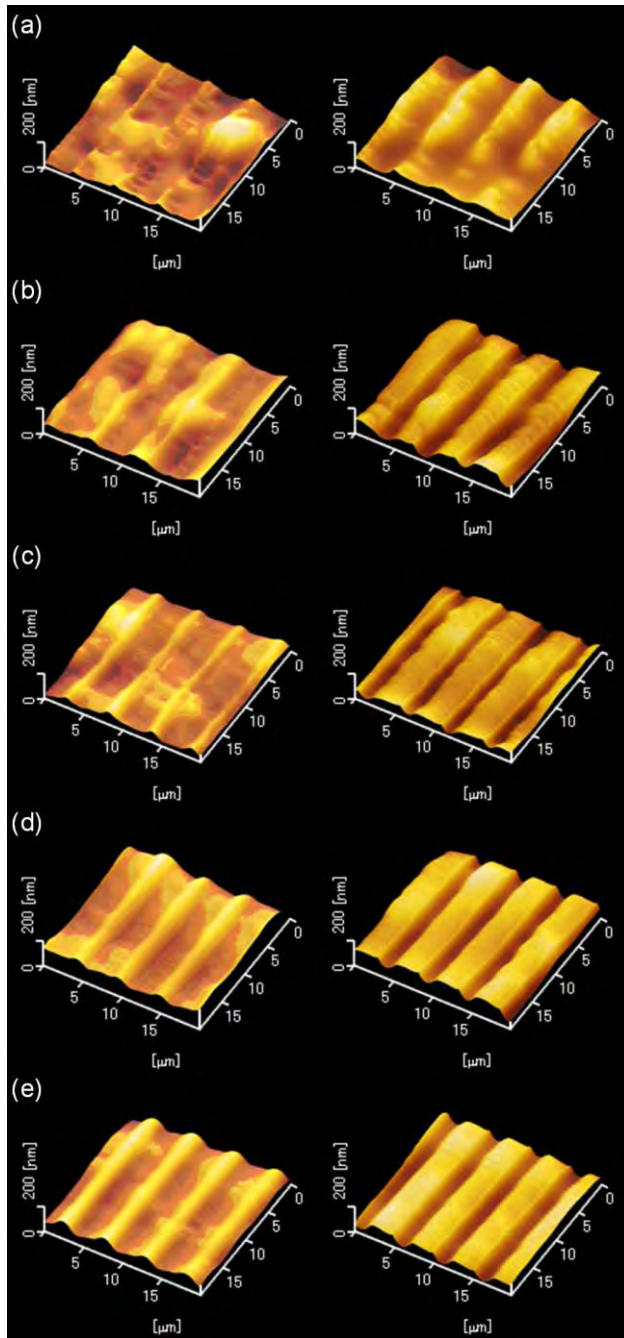
## Figure Legends

**Fig. 1.** AFM images of line and space patterns formed on PAA-10 wt% MBAAm (left) and PAA-20 wt% MBAAm (right) films using a 3 MeV FPB at fluence of (a)  $0.5 \times 10^5$ , (b)  $2.1 \times 10^5$ , (c)  $3.1 \times 10^5$ , (d)  $4.7 \times 10^5$ , and (e)  $6.2 \times 10^5$  ions/ $\mu\text{m}^2$ . The scan areas were  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .

**Fig. 2.** (a) FTIR-ATR spectra of the FPB irradiated part of the film after etching with ethanol (top) and PAA-MBAAm film under UV irradiation (bottom). (b) Schematic diagram of the swelling mechanism for PAA-MBAAm film by FPB irradiation-induced cross-linking reaction.

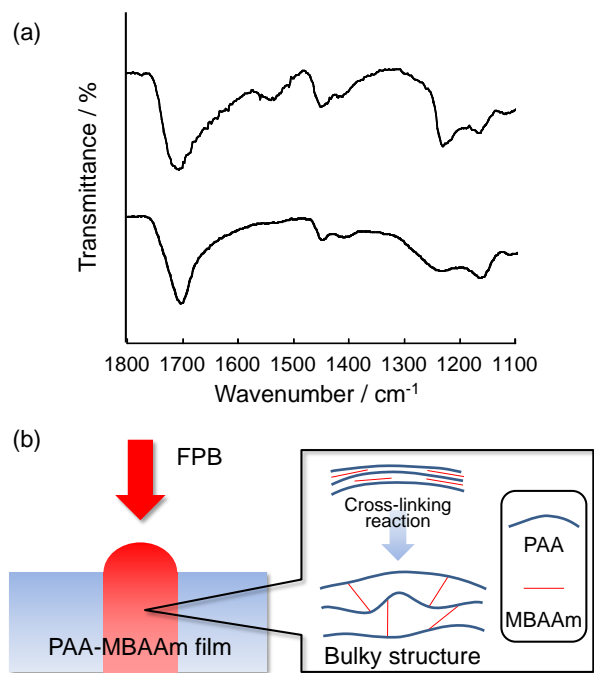
**Fig. 3.** Relationship between increase of the height and fluence for PAA-MBAAm films with 10 ( $\circ$ ) and 20 wt% ( $\bullet$ ) MBAAm.

**Fig. 4.** (a) Graphic of exposure radial line patterns. (b) Optical microscope images of radial line patterns formed using a 3 MeV proton beam without beam alignment. AFM images of areas c (c), d (d), e (e), and f (f) in 4b. The scan areas were  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .



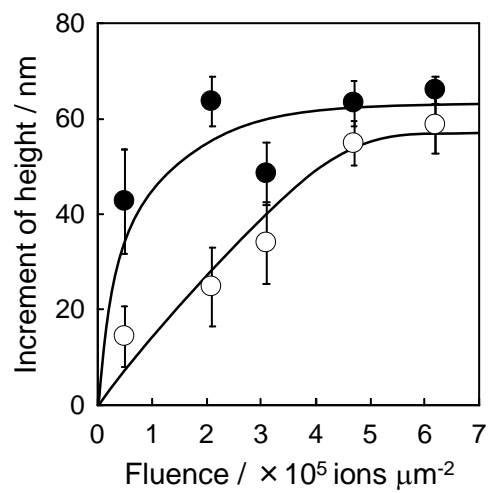
**Fig. 1.** M. Omichi, et al.

Visualization Method for Dose Distribution of Focused Proton Beam Coupled with Atomic Force Microscopy Using Common Polymer Film



**Fig. 2.** M. Omichi, et al.

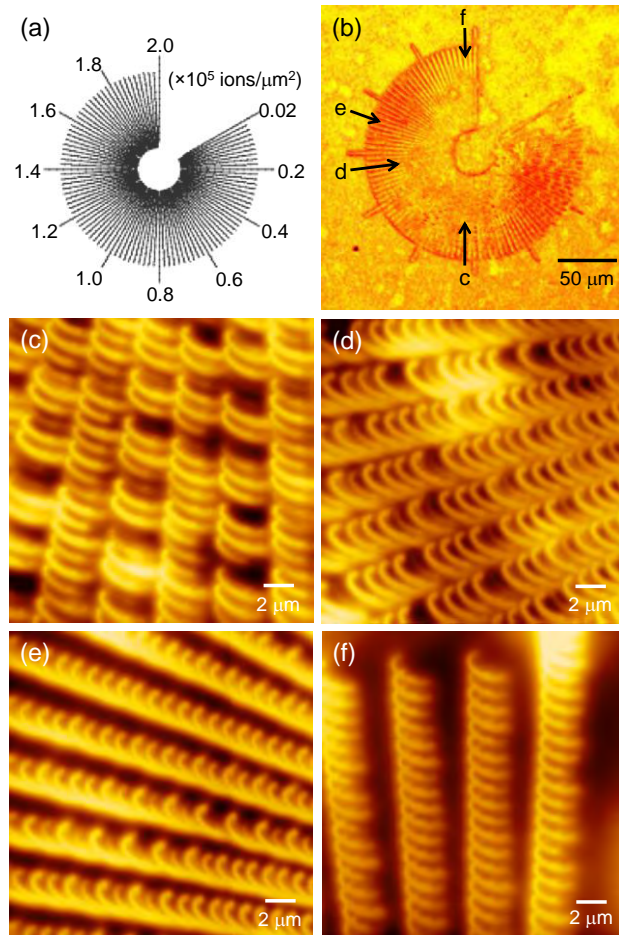
Visualization Method for Dose Distribution of Focused Proton Beam Coupled with Atomic Force Microscopy Using Common Polymer Film



**Fig. 3.** M. Omichi, et al.

Visualization Method for Dose Distribution of Focused Proton Beam Coupled with Atomic Force Microscopy Using Common Polymer Film





**Fig. 4.** M. Omichi, et al.

Visualization Method for Dose Distribution of Focused Proton Beam Coupled with Atomic Force Microscopy Using Common Polymer Film

## Fabrication of Poly(9,9'-dioctylfluorene)-Based Nano- and Microstructures by Proton Beam Writing

Yuta Maeyoshi, Katsuyoshi Takano, Atsushi Asano, Hiromi Marui, Masaaki Omichi, Takahiro Satoh<sup>1</sup>, Tomihiro Kamiya<sup>1</sup>, Yasuyuki Ishii<sup>1</sup>, Takeru Ohkubo<sup>1</sup>, Masashi Koka<sup>1</sup>, Wataru Kada<sup>1</sup>, Masaki Sugimoto<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>2</sup>, Akinori Saeki, and Shu Seki\*

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>1</sup>Department of Advanced Radiation Technology, TIARA, JAEA, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Koto, Tokyo 135-8548, Japan

Received December 9, 2011; accepted January 14, 2012; published online March 22, 2012

A new and direct nano-microprocessing technique for poly(9,9'-dioctylfluorene) (PFO) films using proton beam writing (PBW) based on the cross-linking reaction of the polymer without a cross-linking agent was proposed. Not only the surface morphology but also structure size and shape on PFO films can be controlled from the nanometer to micrometer scale by adjusting the fluence of incident protons. Fabrication of three-dimensional PFO structures with an aspect ratio of 12 was successfully demonstrated by PBW with the adjustment of fluence at  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ .

© 2012 The Japan Society of Applied Physics

### 1. Introduction

Poly(9,9'-dioctylfluorene) (PFO) is an attractive class of  $\pi$ -conjugated polymers with electronic conductivity and high photoluminescence quantum efficiency.<sup>1–3)</sup> Microprocessing techniques for PFO films have been developed for optical and electronic devices such as light-emitting diodes, photovoltaic cells, and field-effect transistors.<sup>4,5)</sup> Recently, the direct formation of polymer nanostructures has been studied using single-heavy-ion-induced cross-linking reactions, which is known as a single-particle nanofabrication technique (SPNT).<sup>6–10)</sup> The energy of heavy ions was set on the MeV order in SPNT processes, in which the electronic stopping power is dominant in the linear energy transfer (LET) despite the negligible nuclear stopping power. Cross-linking reactions along an ion trajectory are promoted by knocked-on secondary electrons, and the cross-links are distributed radially from the trajectory, leading to a very low density of cross-links for the polymer molecules at the nanostructure surfaces, such as one cross-link per polymer molecule.<sup>6,9)</sup> Thus, the properties of polymer nanostructures are almost similar to the intrinsic properties or are enhanced, although the value of LET is large enough for the complete deformation of the polymer structure in the inner (core) part of trajectories.<sup>11)</sup> The formation of nanostructures based on PFO by a single incident ion is expected to be applicable to optoelectronic devices and provides some anisotropy, periodicity, and quantum size effects. However, the use of a mask has been indispensable for the control of the position of nanostructures on a substrate fabricated by SPNT.

Although the LET of a proton beam is smaller than that of heavy ions, proton beam writing (PBW) using a focused proton beam with an energy in the range of 1–5 MeV has been expected to be a unique tool for direct and deep microprocessing at high aspect ratios.<sup>12,13)</sup> For a polymer target, cross-linking reactions or chain scission reactions are induced along the ion trajectory. When a polymer becomes insoluble in organic solvents via the efficient cross-linking reactions, some structures are formed on the patterned part after the development. In this work, the relationship between the fluence and the beam-induced chemical reaction in PFO

films has been investigated in order to fabricate PFO-based nano- and microstructures by PBW.

### 2. Experimental Procedure

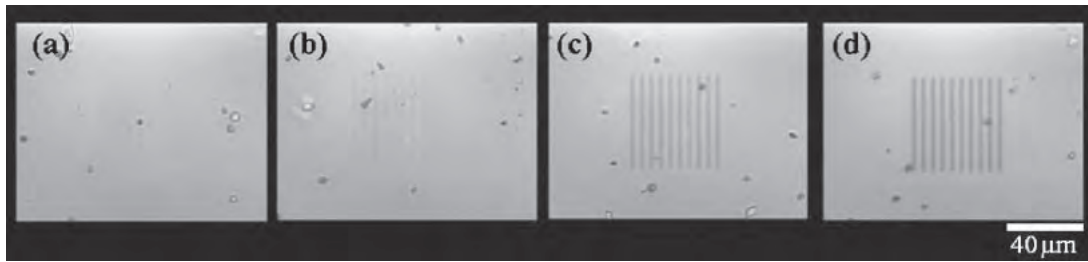
PFO films with a thickness of 10  $\mu\text{m}$  were fabricated by drop-casting of 4 wt % PFO solution onto a Si substrate that was exposed to UV/O<sub>3</sub> to remove organic contaminations from the surface. The 4 wt % PFO solution was prepared by dissolving PFO (number-average molecular weight,  $M_n$ ,  $6 \times 10^4$  g/mol; purchased from Sigma-Aldrich) in toluene without a cross-linking agent. The thickness of the PFO films was confirmed using a stylus surface profiler. PBW at an energy of 3 MeV was performed using a light ion microbeam system connected to a 3 MV single-ended electrostatic accelerator at Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application facility (TIARA) of JAEA/Takasaki.<sup>14)</sup> The proton beam was focused on an area of approximately  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  in the horizontal and vertical directions. The current of the proton beam was adjusted to be from 4 to 10 pA by measuring with a Faraday cup at the sample position. Line-and-space patterns were patterned by shifting the spot irradiated of fluences from  $1.0 \times 10^4$  to  $2.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$  by controlling exposure time.

After the writing, the surface of the PFO films was observed by optical microscopy and atomic force microscopy (AFM). The patterned PFO films were developed by dipping and stirring in toluene for 20 min, and then dried at room temperature. The fabricated structures were observed by AFM and scanning electron microscopy (SEM) at an acceleration voltage in the range from 2 to 15 kV without metal coating to avoid the electrical charge up.

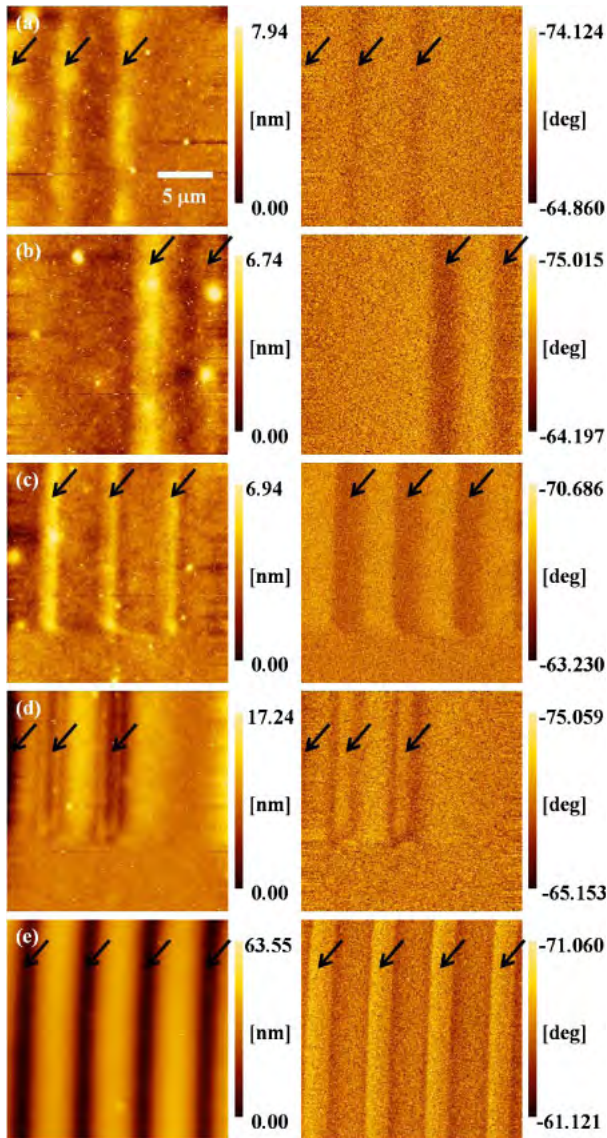
### 3. Results and Discussion

At postwriting, the writing traces were observed optically on the film surface at fluences of  $1.0 \times 10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$  and higher, as shown in Fig. 1. The traces became clear with increasing fluence. Under the fluence of  $1.0 \times 10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , the traces were almost invisible. By AFM, it was confirmed that the surface morphology changed slightly at the patterned area. The topographic and phase images of the film surface are shown in Fig. 2 in the left and right panels, respectively. The phase images of the patterned area were different from those of the nonpatterned area. This indicates

\*E-mail address: seki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

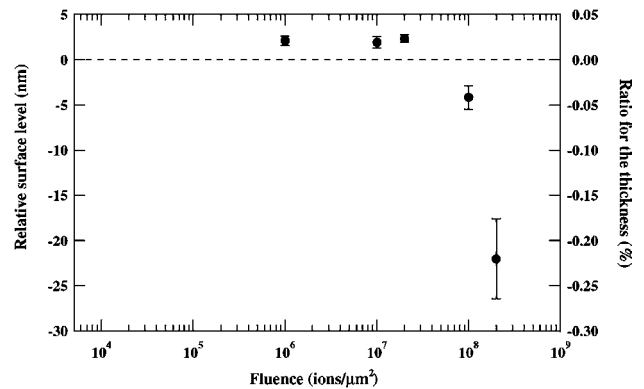


**Fig. 1.** Optical photographs of line and space patterns patterned by 3 MeV proton beam writing at the fluences of (a)  $1.0 \times 10^7$ , (b)  $2.0 \times 10^7$ , (c)  $1.0 \times 10^8$ , and (d)  $2.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$ .



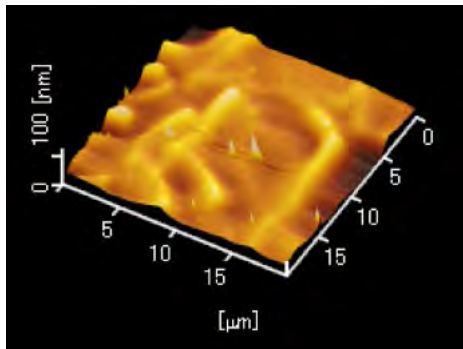
**Fig. 2.** (Color online) AFM images of patterns fabricated by 3 MeV proton beam writing with line-and-space patterns at fluences of (a)  $1.0 \times 10^6$ , (b)  $1.0 \times 10^7$ , (c)  $2.0 \times 10^7$ , (d)  $1.0 \times 10^8$ , and (e)  $2.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$ . The images in the right panels are phase images corresponding to the topographic images in the left panels. Arrows indicate patterned areas.

that the viscoelasticity of the patterned area changed via the cross-linking reactions of PFO upon proton beam irradiation. Taking into account the phase images and topographic images, the patterned parts at fluences of up to the  $2.0 \times$



**Fig. 3.** Relative surface levels at postirradiation with 3 MeV proton beam at various fluences. Relative surface level is defined as the difference in the height of the patterned area from that of the nonpatterned film surface (convex, positive value; concave, negative value).

$10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$  appeared convex, while those at fluences of over  $1.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$  appeared concave. The convex or concave trace in a section has an arc shape. The relative surface levels measured from AFM images were plotted against fluence, as shown in Fig. 3. Relative surface level is defined as the difference in height of the patterned area from that of the nonpatterned film surface (convex, positive value; concave, negative value). In the case of a fluence lower than  $1.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , the relative surface level increased up to 2 nm, and the ratio of the extent of film thickness was 0.02%. By contrast, the level decreased at a fluence higher than  $1.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$ . The decrease was 22 nm at  $2.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$  and the ratio of the extent of film thickness was  $-0.22\%$ . Taking into consideration the change in morphology at postwriting, the density of cross-links is expected to be low up to the fluence of about  $1.0 \times 10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$ . The patterned parts increased slightly in volume following the irradiation. At a fluence of over  $1.0 \times 10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , the density of cross-links is expected to increase with the progression of the cross-linking reaction. Compaction occurred owing to the enhanced cross-linking. However, the compaction ratio of the patterned area under the fluence of  $1.0 \times 10^8$  ions/ $\mu\text{m}^2$  is too small to provide the optical traces directly in the present case. The cross-linking reaction of the conjugated backbones bearing strong near-UV chromophores has been reported to considerably decrease the molar extinction coefficient with spectral red-shift, leading to the contrast of relative reflective indices of the patterned areas to those of the nonpatterned areas. This case is observable

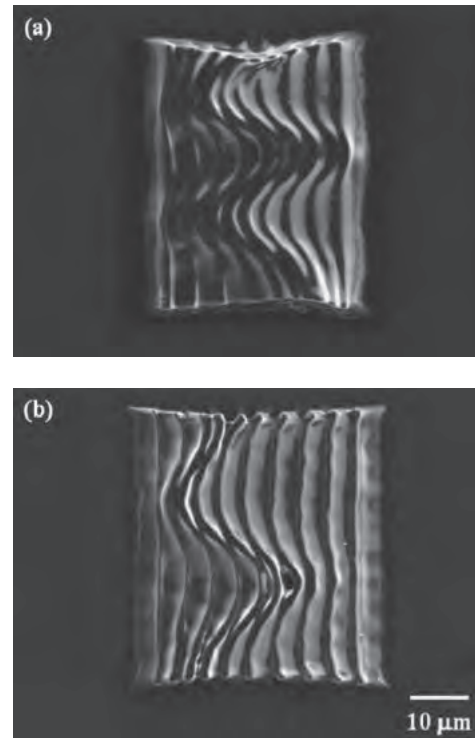


**Fig. 4.** (Color online) AFM image of cylindrical structure fabricated by 3 MeV proton beam writing at the fluence of  $1.0 \times 10^4$  ions/ $\mu\text{m}^2$ .

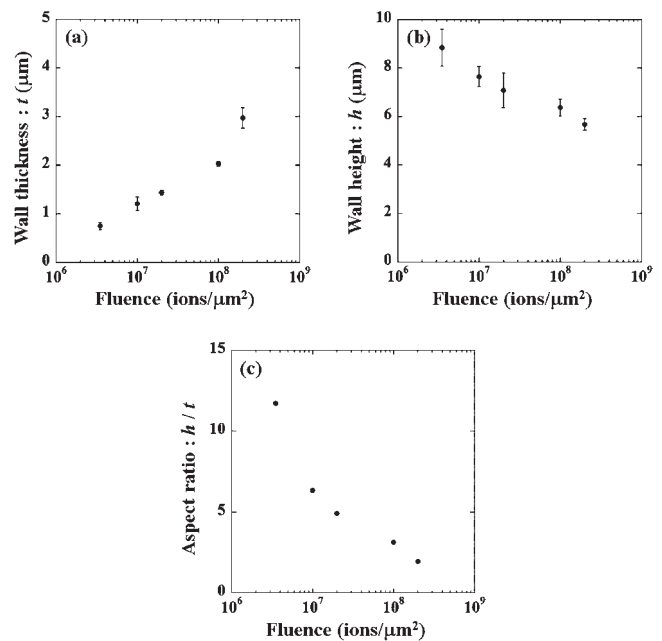
by optical microscopy of the latent patterns prior to the development procedures.<sup>15,16)</sup>

After the development, structures were produced on the substrate for all samples. The structures were clearly observed by AFM and SEM without the electrical charge up, because of the intrinsic semiconducting properties of the patterned PFO. Cylindrical structures were observed in the case of writing at the fluence of  $1.0 \times 10^4$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , as shown in Fig. 4. PBW was performed by 0.5- $\mu\text{m}$ -pitch spot irradiation. The proton beam penetrating into the PFO film gives its kinetic energy to a limited cylindrical area along its trajectory, leading to the formation of insoluble structures via cross-linking reactions of PFO.<sup>6,8)</sup> At a low fluence, the cross-linking reactions required for gelation were induced at the limited central part of the spot. Therefore, the interspot areas were dissolved during the development procedure, resulting in the formation of cylindrical structures. Isolated cylindrical structures were knocked down on the substrate, and two-dimensional (2D) images are observed in the figure under the fluence of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ . The wall structures were formed at fluences of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$  and higher. Figure 5 shows the laying and/or bending wall structures formed by PBW with line-and-space patterns. Owing to the complicated folding between the wirelike structures, the sizes of the structures could not be measured at fluences of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$  and lower. The wall thicknesses were (a) 1.2 and (b) 1.4  $\mu\text{m}$ , which were larger than the beam size. On the other hand, the heights were (a) 7.6 and (b) 7.1  $\mu\text{m}$ , which were smaller than the film thickness. The aspect ratios ( $h/t$ ) are (a) 6.3 and (b) 5.1.

From these observations, the cross-linking reactions rather than chain scission reactions were considered to be induced along the proton trajectory, and the irradiated parts became insoluble in the solvent owing to the gelation of PFO. The nonpatterned part dissolved in the solvent and was removed from the substrate, and the cross-linked parts remained and formed on the substrate. During the development, the structures were swollen by toluene used as the development reagent.<sup>17,18)</sup> Then the structures attached to the neighboring structures or were deposited on the substrate owing to the surface tension from toluene generated during drying. Wall thickness, height, and aspect ratio measured from SEM images were plotted against fluence (Fig. 6). Wall thickness increased with fluence. The proton-beam-induced cross-linking reactions spread widely with increasing fluence,

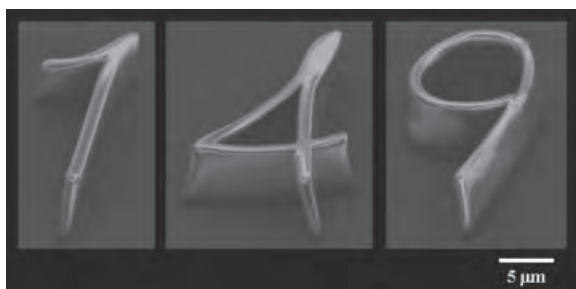


**Fig. 5.** SEM images of fabricated structures by 3 MeV proton beam writing with line-and-space pattern at fluences of (a)  $1.0 \times 10^7$  and (b)  $2.0 \times 10^7$  ions/ $\mu\text{m}^2$ .



**Fig. 6.** Size of the PFO walls changed the fluence of 3 MeV proton beam. The aspect ratios (c) for fluence were estimated from wall thickness (a) and wall height (b).

resulting in the increase in thickness. On the other hand, wall height decreased with increasing fluence. The density of cross-linking is expected to increase with increasing fluence, resulting in the decrease in height owing to the volume compaction of PFO. This is the case that results in the negative slope of the aspect ratio as a function of fluence.



**Fig. 7.** SEM images of fabricated type structures by 3 MeV proton beam writing with Arabic numerals patterns at the fluence of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ .

At the fluence of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , the wall structures having small widths were successfully fabricated; however, the structures were knocked down during development owing to their low mechanical strength. Thus, using support structures such as grids and round structures, we attempted to fabricate standing structures with high aspect ratios. Fabrication of type structures, which were traced handwritten Arabic numerals, was demonstrated by vector scanning of the proton beam to adjust the fluence at  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , as shown in Fig. 7. During the development, the structure was softened and bended, but standing upward due to supporting structures, such as corner, cross-shaped, and ring-shaped structures. The aspect ratio of the type structures was reproduced to be 12. Thus, not only the surface morphology but also structure size and shape on PFO films can be controlled from the nanometer to micrometer scale by adjusting fluence. Overhang or bridgelike structures can also be fabricated by changing beam energy (range of the particles in the media) to adjusted processing depth.<sup>19,20)</sup>

On the other hand, optical index in the patterned area was considered to increase with increasing density of cross-links. Excessive induction of cross-linking is supposed to affect the conductivity of PFO, although it was reported that polysilane-based structures fabricated by heavy ion irradiation maintain their intrinsic conductivity.<sup>11)</sup> The simultaneous modification of physical properties and formation of 3D structures will be possible by PBW. The application of nano-microprocessing of PFO films with PBW to functional organic materials in the new optical and electronic devices is expected. Investigation of the optical properties and conductivity of the fabricated PFO structures is needed.

#### 4. Conclusions

For the PFO films prepared without a cross-linking agent, PBW was performed systematically at various fluences in order to fabricate the designed structures with sizes from the nanometer to micrometer scale. The surface morphology of PFO films can be controlled by adjusting fluence. It was found that the patterned areas of PFO films became insoluble in solvent. The structures were formed through the

development processes, with the nonpatterned area removed by toluene exposure. The size of the structures can also be controlled by adjusting fluence, taking account of the relationship between fluence and the insoluble region. By patterning at the fluence of  $3.5 \times 10^6$  ions/ $\mu\text{m}^2$ , the three-dimensional PFO structures with the aspect ratio of 12 can be produced.

#### Acknowledgments

The authors would like to express their appreciation for the great cooperation of the staff in TIARA in carrying out the present experiments. This work was supported by a Funding Program for Next-Generation World-Leading Researchers (NEXT Program) of the Japan Society for the Promotion of Science and Grants-in-Aid for Scientific Research (Nos. 22226017, 19206105, and 17560625) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

- 1) D. Neher: *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 1365.
- 2) M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Sims, A. J. Cadby, P. A. Lane, and D. D. C. Bradley: *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 9975.
- 3) R. Xia, G. Heliotis, and D. D. C. Bradley: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3599.
- 4) M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gsele: *Science* **296** (2002) 1997.
- 5) S. Moynihan, P. Lovera, D. Carroll, D. Iacopino, and G. Redmond: *Adv. Mater.* **20** (2008) 2497.
- 6) S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, Y. Matsui, A. Saeki, and S. Tagawa: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 144203.
- 7) S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, and S. Tagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 5839.
- 8) 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. B* **103** (1999) 3043.
- 9) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata: *Adv. Mater.* **13** (2001) 1663.
- 10) S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka, and A. Ohshima: *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3407.
- 11) S. Tsukuda, S. Seki, A. Saeki, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 3810.
- 12) S. V. Springham, T. Osipowicz, J. L. Sanchez, L. H. Gan, and F. Watt: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **130** (1997) 155.
- 13) N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Satoh, Y. Ishii, and T. Kamiya: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **260** (2007) 405.
- 14) T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, and Y. Kobayashi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **158** (1999) 250.
- 15) H. Shibata, S. Seki, S. Tagawa, Y. Yoshida, and K. Ishigure: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **105** (1995) 42.
- 16) Y. Doi, A. Saeki, Y. Koizumi, S. Seki, K. Okamoto, T. Kozawa, and S. Tagawa: *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** (2005) 2051.
- 17) S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, and S. Tagawa: *Surf. Coatings Technol.* **201** (2007) 8526.
- 18) S. Tsukuda, S. Seki, and S. Tagawa: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 233119.
- 19) J. A. van Kan, J. L. Sanchez, B. Xu, T. Osipowicz, and F. Watt: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **148** (1999) 1085.
- 20) K. Takano, T. Satoh, Y. Ishii, M. Koka, T. Kamiya, T. Ohkubo, M. Sugimoto, H. Nishikawa, and S. Seki: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **36** (2011) 305.

## Ion-Beam-Induced Luminescence Analysis as Diagnostic Tool for Microstructure Patterning on Diamond by Proton Beam Writing

Wataru Kada\*, Akihito Yokoyama, Masashi Koka, Katsuyoshi Takano<sup>1</sup>, Takahiro Satoh, and Tomihiro Kamiya

Department of Advanced Radiation Technology, TARRI, JAEA, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Received November 30, 2011; accepted February 14, 2012; published online June 20, 2012

An *in situ* diagnostics technique for proton beam writing (PBW) on chemical vapor deposition (CVD) diamond was newly established by developing a method of monochromatic ion-beam-induced luminescence (IBIL) analysis. As a compact optic system of IBIL analysis, a couple of optics including a monochromator and a photon counting photomultiplier were installed on the microbeam line of a 3 MV single-ended accelerator. Changes in the crystal structure of single-crystal CVD diamond were continuously monitored by observing the decay of IBIL at a wavelength related to them. Two-dimensional microscopy images of IBIL were also clearly visualized as patterns on diamond in the postprocess of PBW with the same experimental setup. The total fluence of the proton microbeam was well linked to the photon count of IBIL for the fabrication of micrometer-sized carbonized layers in the CVD diamond crystal. © 2012 The Japan Society of Applied Physics

### 1. Introduction

As a wide-gap semiconductor material, diamond has advantages over other new semiconductor materials such as silicon carbide owing to its excellent electrical, mechanical, and optical properties together with its good thermal stability and high radiation resistivity.<sup>1,2)</sup> It has attracted much interest in the expansive research field dealing with the applications of these semiconductor devices using diamond. Radiation detectors using diamond have been extensively researched for many years to observe  $\alpha$ -rays and high-energy ionized particles.<sup>3,4)</sup> Recent studies have shown interest in the fabrication of position-sensitive detectors, especially those with a thin diamond film.<sup>5-7)</sup> These position-sensitive detectors are ideal but are beset with difficulties in the fabrication of their electrodes, especially when a spatial resolution of 5–7  $\mu\text{m}$  is required. Techniques for the precise patterning of multiple detector electrodes are under development with various microscale fabrication techniques.

Proton beam writing (PBW) is quite unique direct processing technique using an ion microbeam that enables the fabrication of micro- and nanostructures on a material that is not easily processed by normal chemical processes.<sup>8,9)</sup> Several researchers have reported on the development of three-dimensional micrometer-sized structures on SU-8 with high aspect ratios.<sup>10)</sup> Over the past years, there have been some papers on the use of ion beam implantation on diamonds. Several researchers have also reported on the fabrication of microstructural carbonized layers used as electrodes in diamond, while others have shown the fabrication of layers with different reflection indexes employed for optical waveguides using focused ion beam irradiation.<sup>11,12)</sup> The fabrication of two-dimensional (2D) microstructures as electrodes of radiation detectors made of diamond might be effectively carried out using ion beam irradiation operated by the PBW microprocessing technique.<sup>13-15)</sup>

The parameters in processing microstructures onto conventional lithographic materials have already been well investigated through the observation of samples, using an atomic force microscope (AFM) or secondary electron microscope (SEM) after etching processes. However, for

bulk diamond, the irradiation parameters including ion fluence have not yet been well estimated. The ion fluence required to modify the crystal structure of diamond can also be calculated using several simulation codes, but it is ideal to estimate irradiation effects for the formation of micrometer-sized modification in PBW experimentally while considering the actual conditions of irradiation.

To investigate the effects on and the damage induced by ion impact to diamond, several researchers have observed visible luminescence induced by ion impact.<sup>16,17)</sup> It has been reported that ion-beam-induced luminescence (IBIL) provides information on the crystal structure of bulk targets in terms of intensity and wavelength.<sup>18,19)</sup> IBIL with a wavelength of approximately 500 nm was found to be related to the crystal structure of chemical vapor deposition (CVD) diamond, and to its decay to the damage induced in the target.<sup>20,21)</sup> The relationship of IBIL to the crystal structure of diamond will be lost when bonds of carbon atoms are broken up on ion impact, thereby forming microscopic changes in the crystal. According to these results, we may be able to investigate PBW on diamond by observing the changes in IBIL.

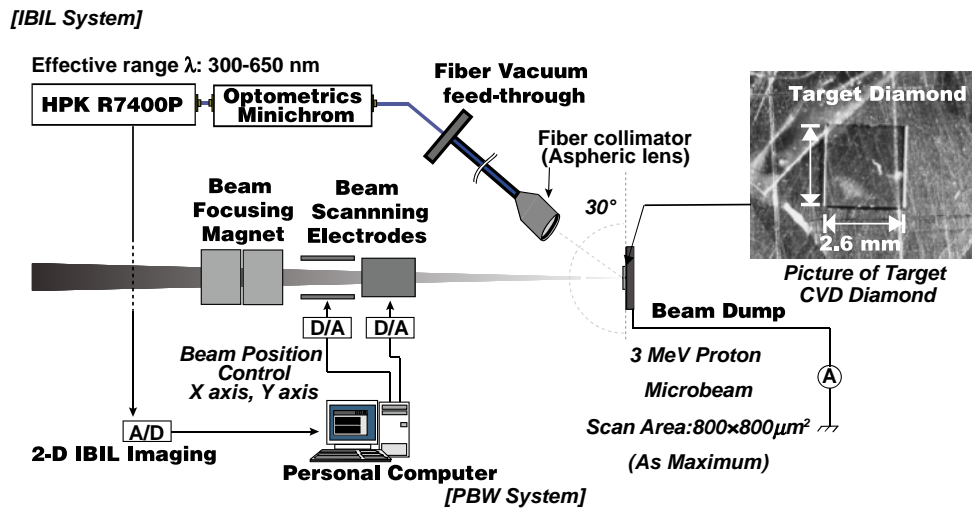
With the above motivation, an IBIL analysis system using a proton microbeam is developed on the same beam line for PBW processing. A compact optic system was installed in the PBW system.<sup>22)</sup> The microbeam irradiation experiment was carried out for the investigation of microscopic structural changes in diamond. A direct observation technique for PBW was investigated to analyze the intensity and distribution of IBIL under different total irradiation fluences for the patterning of CVD diamond.

### 2. Materials and Methods

#### 2.1 Proton beam writing system

The processing system for PBW has been developed on a 3 MV single-ended accelerator placed at the TIARA facility of Takasaki Advanced Radiation Research Institute, JAEA.<sup>23)</sup> It focuses a proton microbeam with a diameter of about 1  $\mu\text{m}$ , which was estimated from a secondary electron image of a copper mesh taken before each irradiation experiment. A picoammeter and a current monitor were connected to a beam dump (faraday cup) and used to observe beam current. The total fluence of the proton microbeam was calculated from integrated electrical charges per unit area

\*E-mail address: kada.wataru@jaea.go.jp



**Fig. 1.** (Color online) Schematic drawing of IBIL system combined with the proton beam writing system on 3 MeV single-ended accelerator for microstructural patterning on diamond.

( $\text{pC}/\mu\text{m}^2$ ). Computer-assisted software controls the exposure time, current, and irradiated position of the target. The whole beam-scan area was controlled by an electrostatic deflection scanner with a maximum area of  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ .

The irradiation target was fixed on an aluminum plate placed on a 2D mechanical stage in a vacuum chamber. The position of the beam was controlled by changing the X- and Y-axes of the stages and applied voltages on the electrostatic beam scanner electrodes.

Several research studies of this PBW system for the fabrication of nano- and microstructures on photoresist targets such as poly(methyl methacrylate) (PMMA) or SU-8 have been performed.<sup>24</sup> High-aspect-ratio micrometer-sized structures were successfully generated on polymers by high-energy proton impact.<sup>25,26</sup> These effects on the materials were clearly observed after the postprocedure of wet or dry etching. In contrast, in this study, we attempt direct writing on diamond without any pre- or post-processes to fabricate carbonized microstructures. An electrical-grade single-crystal CVD diamond wafer with the dimensions of  $2.6 \times 2.6 \times 0.3 \text{ mm}^3$  from Element Six<sup>27</sup> was employed as the target material for PBW. Visible luminescence was expected to be emitted from the CVD diamond crystal during the irradiation. Thus a compact optic was developed for the observations.

## 2.2 IBIL analysis system

A new analysis system for IBIL was installed on the ion microbeam line of the PBW system with very simple and compact optics, as shown in the schematic diagram in Fig. 1. Conventional analysis techniques using an ion microbeam are also available on the same microbeam line, but generally, they cannot obtain the changes in the crystal structure of diamond with a beam current of approximately several picoamperes.<sup>28,29</sup>

The optics of the IBIL consists of an aspheric collimator lens (Ocean Optics 84-UV-25), an optical-fiber vacuum feed-through (Ocean Optics VFT-600-VIS-275), a monochromator (Optometrics Mini-Chrom), and a photon-counting unit consist of a photomultiplier (HPK R7400P). This

optics is available for obtaining photon signals with a wavelength range from 300 to 650 nm. The mean optical throughput of the monochromator was calibrated using a standard lamp. The detection efficiency of the whole optics for IBIL was assumed to be approximately 20% from the optical throughput of the monochromator, the geometrical efficiency of the lens, and the quantum efficiency of the photomultiplier.<sup>22</sup> It does not have a high efficiency, however, the basic function of the IBIL system was well characterized with a high intensity of IBIL from CVD diamond.

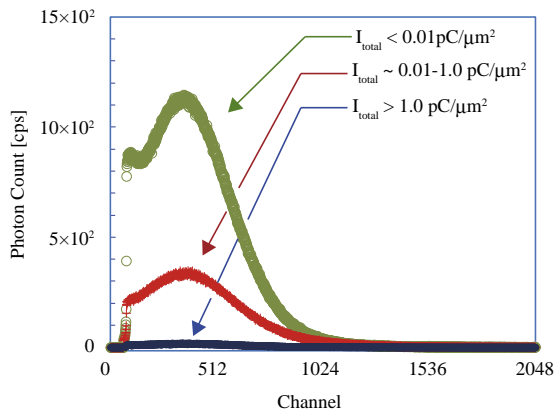
## 3. Results and Discussion

As expected, orange IBIL was observed from CVD diamond when a 3 MeV  $\text{H}^+$  microbeam was irradiated onto the target with a current of approximately 100 pA. A highly intense luminescence was first observed even with general charge coupled device (CCD) cameras and decayed very quickly as irradiation progressed. Then the measurements of IBIL were performed in two different steps: (1) continuous observation of IBIL in PBW and (2) IBIL imaging of PBW patterns during postirradiation of PBW in CVD bulk diamond crystal using the same microbeam probe of 3 MeV  $\text{H}^+$ .

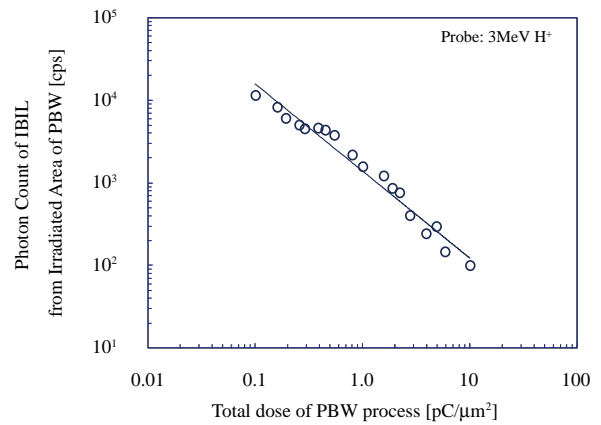
Micrometer-sized PBW patterns were drawn on CVD diamond using the proton microbeam with a scanning area of  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ . The total fluence was controlled by changing the irradiation time of the proton microbeam with a fixed beam current of 100 pA. The number of IBIL photon signals was counted in each time division after the irradiation was started. Then, the whole area of interest was scanned with a beam current under 1 pA to obtain an IBIL image of PBW patterns on diamond.

### 3.1 Continuous observation of IBIL

During PBW patterning, IBIL photons were continuously observed with a photomultiplier in the photon-counting mode. The intensity of this luminescence was strongly damped during the irradiation. The decay in the pulse height distribution of monochromatic IBIL at a band of approximately 500 nm was obtained, as shown in Fig. 2. The photon



**Fig. 2.** (Color online) Decay trend of IBIL continuously measured in the pulse height spectrum of IBIL photon counts at the specific wavelength of diamond a-band emission.



**Fig. 3.** (Color online) Relationship between the photon count of IBIL from irradiated area and the total fluence of PBW.

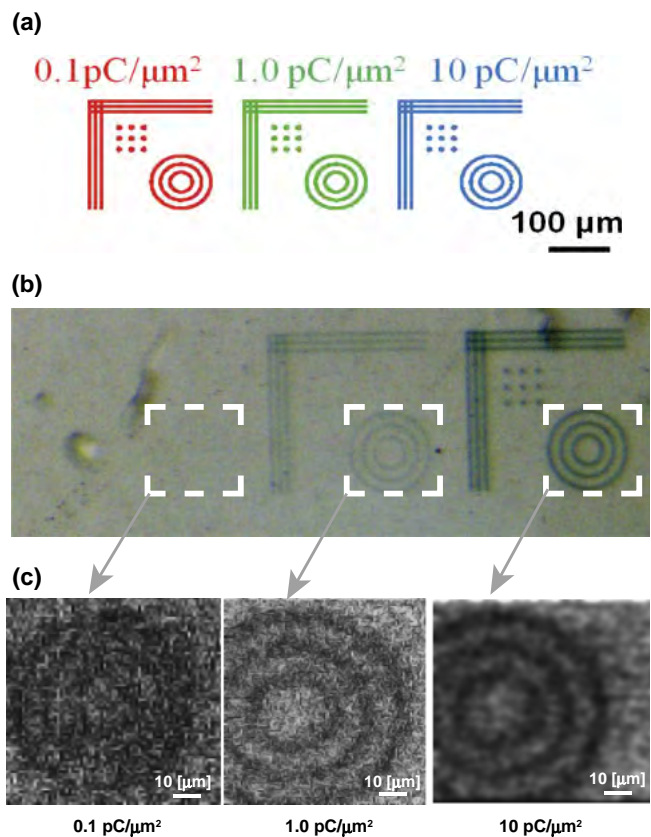
counting rates of the PBW patterned area were changed to 8500, 1000, and 100 cps by changing the total fluences to 0.1, 1.0, and 10 pC/μm<sup>2</sup>, respectively. This is clearly seen in the relationship between the IBIL count and the total fluence, as shown in Fig. 3. This linear correspondence between the photon count of IBIL and the total fluence plotted on a logarithmic scale showed us that the intensity of IBIL can be used as an indicator of the total fluence introduced in the area of interest.

### 3.2 IBIL imaging of PBW patterns on diamond

2D IBIL images were then obtained in the postirradiation of PBW. Figure 4 show the IBIL and optical microscopy images of the PBW pattern with circles and lines with total fluences of 0.1, 1.0, and 10 pC/μm<sup>2</sup>, respectively. The decay of IBIL was obtained during PBW. Thus, the images of IBIL can reveal the pattern of the structure with a contrast of photon counts. For the IBIL observation, the beam current was limited to under 1 pA to prevent damage to the patterns. Every circular pattern in PBW was well visualized from the result of IBIL imaging shown in each figure. It represents different contrasts of circular patterns with different total fluences.

An optical image of the patterns was also obtained by optical microscopy. Patterns of circles and lines for fluences of 1.0 and 10 pC/μm<sup>2</sup> were observed, but not for a fluence of 0.1 pC/μm<sup>2</sup>. PBW processing was observed as visible changes in the crystal when the total fluence reached 1.0 pC/μm<sup>2</sup>, which corresponds to an IBIL count rate of approximately 1000 cps.

Another PBW irradiation procedure was carried out with a test pattern of jigsaw-puzzle-like shapes, as shown as the example in Fig. 5. From the resulting optical image, the irradiation was successfully printed on a CVD diamond wafer at the same scale. The irradiation process was executed with a 3 MeV proton microbeam with a total fluence of approximately 1.0 pC/μm<sup>2</sup>. Figure 6 shows two-dimensional IBIL images obtained with three different sizes with resolutions of 100 × 100, 200 × 200, and 800 × 800 μm<sup>2</sup> and with scanning spot resolutions of 0.78, 1.56, and 6.25 μm/pixel, respectively. This test pattern was designed to simulate a practical case of process using shapes including straight lines and quadratic curves. The results of optical



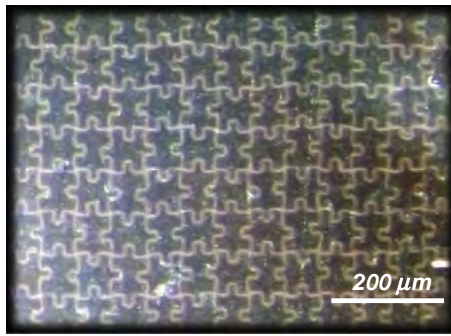
**Fig. 4.** (Color online) Images of test patterns of lines and circles with optical microscopy image and expanded IBIL images of each circle: (a) PBW test pattern of lines and circles with different total fluences, (b) Optical microscopy image of the test pattern of lines and circles, and (c) Expand IBIL images of the circles in the test pattern with different total doses.

imaging and IBIL imaging were obtained assuming that a single pixel of test patterns was well designed on the diamond with vertical and horizontal sizes of approximately 50 μm, the same as that of pattern designs.

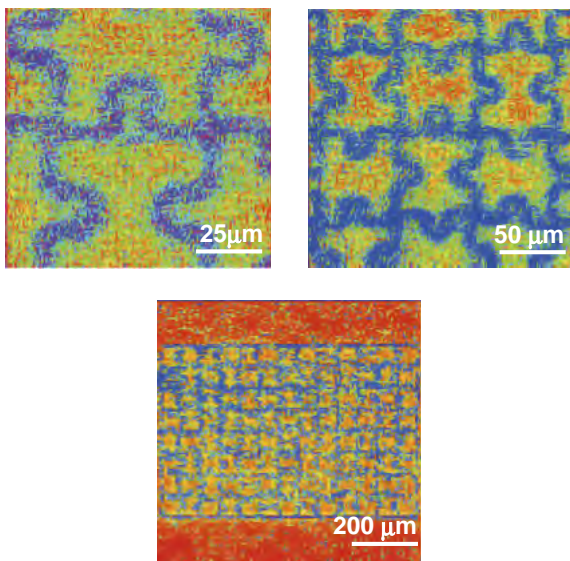
### 3.3 Comparison of result with calculation result of TRIM code

The structural change of diamond occurs when atoms of the crystal are displaced by the irradiation of protons that cause





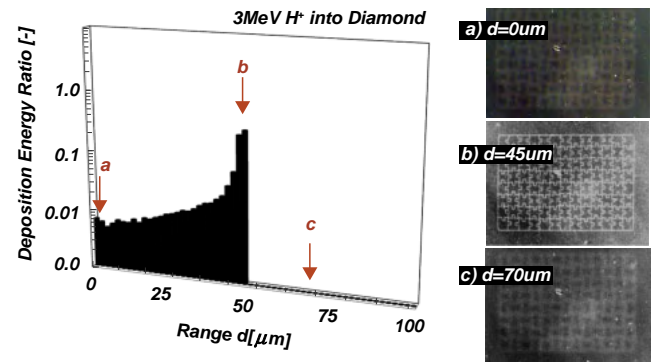
**Fig. 5.** (Color online) Optical microscopy image of 2D test pattern of PBW on diamond.



**Fig. 6.** (Color online) IBIL images of the test pattern of PBW on diamond.

damage to the bonds, thus causing a marked decrease in luminescence, observed only in the irradiated area. From the experimental result, the formation of irradiated layers was observed by optical microscopy when the IBIL image showed contrast in photon-counting signals under 1000 cps with a total fluence of approximately  $1.0 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ . The depth of the PBW patterns was approximately  $45 \mu\text{m}$  according to the focal point of the optical microscopy image shown in Fig. 7. This matched the end terminal of energy-deposition distribution known as the Bragg peak in the figure of the calculation result of the Monte-Carlo code of TRIM.<sup>30)</sup>

The TRIM simulation was also used for the estimation of the fluence needed for the modification. The number of vacancies created in diamond was estimated to be 24 vacancies/ion, using the code with a full cascade collision model. If the modification of the crystal structure of diamond occurred only with the displacement of the carbon atoms of the crystal, the total fluence should have been approximately  $1.5 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ , which is the fluence required to generate a single displacement in each crystal structure of diamond distributed in the cylindrical volume of the ion range. Then we treat the linear energy transfer (LET) on the crystal as thermal energy to break the bonds of atoms, the displace-



**Fig. 7.** (Color online) Calculated range of 3 MeV protons in diamond and optical microscopy images with focused point at corresponding depths.

ment energy of which was found to be 28 eV. The crystal change occurs with  $10^5$  bonds/ion by dividing the LET of 3 MeV  $\text{H}^+$  by the energy threshold in the Bragg peak region. From this calculation, the requirement of total fluence drops to approximately  $25 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ , which is similar to the experimental result shown in the region covered by the relation in Fig. 3. From the comparison of the experimental results with the calculation results, it is assumed that the crystal structure of diamond should be proportionally changed with the energy transfer of ion-electron collisions and should not be related to ion-atomic collisions or the displacement of atoms in crystals.

#### 4. Conclusions

A new *in situ* diagnostic and observation technique for PBW on diamond was developed by installing a simple optic system of IBIL in a microbeam facility of the single-ended accelerator at TARRI, JAEA. The luminescence induced by a proton microbeam was continuously observed during PBW on diamond. 2D IBIL imaging of patterns on diamond was achieved during PBW using a 3 MeV proton microbeam. The results suggest that IBIL signals are strongly related to the irradiation area of the proton microbeam. Thus the proposed technique would be an effective tool for the diagnosis of PBW on diamond.

#### Acknowledgment

Authors are gratefully thank Dr. Takuro Sakai for designing the PBW patterns used in this work.

- 1) J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstroem, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook: *Science* **297** (2002) 1670.
- 2) D. R. Kania, M. I. Landstrass, M. A. Plano, L. S. Pan, and S. Han: *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 1012.
- 3) E. K. Souw and R. J. Meilunas: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **400** (1997) 69.
- 4) W. Adam *et al.* (The RD42 Collaboration): *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **514** (2003) 79.
- 5) M. M. Zoeller, C. Bauer, I. Baumann, C. Colledani, J. Conway, P. Delpierre, F. Djama, W. Dulinski, A. Fallou, K. K. Gan, R. S. Gilmore, E. Grigoriev, G. Hallewell, S. Han, J. Hrubec, D. Husson, H. Kagan, D. Kania, R. Kass, K. T. Knopfle, M. Kramer, T. J. Llewellyn, P. F. Manfredi, D. Meier, L. S. Pan, H. Pernegger, M. Pernicka, V. Re, S. Roe, D. Roff, A. Rudge, M. Schaeffer, S. Schnetzer, V. Speziali, R. Stone, R. J.

- Tapper, R. Tesarek, W. Trischuk, R. Turchetta, G. B. Thomson, M. Walsh, P. Weilhammer, and H. Ziock: *IEEE Conf. Rec. Nuclear Science Symp.*, 1996, Vol. 1, p. 205.
- 6) P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tromson, C. Mer, B. Guizard, F. Foulon, and V. Amosov: *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 631.
  - 7) M. Bucciolini, E. Borchi, M. Bruzzi, M. Casati, P. Cirrone, G. Cuttone, C. De Angelis, I. Lovik, S. Onori, L. Raffaele, and S. Sciortino: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **552** (2005) 189.
  - 8) E. Valamontes, M. Chatzichristidi, N. Tsirikas, D. Goustouridis, I. Raptis, C. Potiriadis, J. A. van Kan, and F. Watt: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8600.
  - 9) H. Nishikawa, K. Fukagawa, T. Nakamura, Y. Ohki, M. Oikawa, T. Kamiya, and K. Arakawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **242** (2006) 437.
  - 10) N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **260** (2007) 405.
  - 11) P. Olivero, J. Forneris, M. Jakšić, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, and E. Vittone: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **269** (2011) 2340.
  - 12) S. Lagomarsino, P. Olivero, F. Bosia, M. Vannoni, S. Calusi, L. Giuntini, and M. Massi: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 233903.
  - 13) P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, and E. Vittone: *Diamond Relat. Mater.* **18** (2009) 870.
  - 14) A. A. Gippius, R. A. Khmelitskiy, V. A. Dravin, and S. D. Tkachenko: *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 1631.
  - 15) F. Picollo, P. Olivero, F. Bellotti, Ž. Pastuović, N. Skukan, A. Lo Giudice, G. Amato, M. Jakšić, and E. Vittone: *Diamond Relat. Mater.* **19** (2010) 466.
  - 16) C. Manfredotti, S. Calusi, A. Lo Giudice, L. Giuntini, M. Massi, P. Olivero, and A. Re: *Diamond Relat. Mater.* **19** (2010) 854.
  - 17) C. Manfredotti, G. Apostolo, G. Cinque, F. Fizzotti, A. Lo Giudice, P. Polesello, M. Truccato, E. Vittone, G. Egeni, V. Rudello, and P. Rossi: *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998) 742.
  - 18) K. G. Malmqvist, M. Elfman, G. Remond, and C. Yang: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **109** (1996) 227.
  - 19) P. D. Townsend, M. Khanlary, and D. E. Hole: *Surf. Coatings Technol.* **201** (2007) 8160.
  - 20) C. Manfredotti, E. Vittone, A. Lo Giudice, C. Paolini, F. Fizzotti, G. Dinca, V. Ralchenko, and S. V. Nistor: *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 568.
  - 21) H. Calvo del Castillo, J. L. Ruvalcaba-Sil, M. Barboza-Flores, E. Belmont, and T. Calderón: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **580** (2007) 400.
  - 22) W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, T. Satoh, and T. Kamiya: *Int. J. PIXE* **21** (2011) 1.
  - 23) T. Kamiya, T. Suda, and R. Tanaka: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **104** (1995) 43.
  - 24) T. Sakai, T. Hamano, T. Hirao, T. Kamiya, K. Murozono, J. Inoue, S. Matsuyama, S. Iwasaki, and K. Ishii: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **136–138** (1998) 390.
  - 25) N. Uchiya, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, J. Haga, T. Satoh, M. Oikawa, Y. Ishii, and T. Kamiya: *Microsyst. Technol.* **14** (2008) 1537.
  - 26) M. Murai, H. Nishikawa, T. Nakamura, H. Aiba, Y. Ohki, M. Oikawa, T. Sato, and T. Kamiya: *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 537.
  - 27) S. Gkoumas, A. Lohstroh, and P. J. Sellin: *Diamond Relat. Mater.* **18** (2009) 1338.
  - 28) S. Matsuyama, K. Ishii, H. Yamazaki, Y. Kikuchi, Ts. Amartaivan, S. Abe, K. Inomata, Y. Watanabe, A. Ishizaki, R. Oyama, Y. Kawamura, A. Suzuki, G. Momose, T. Yamaguchi, and H. Imaseki: *Int. J. PIXE* **15** (2005) 257.
  - 29) T. Satoh, M. Oikawa, and T. Kamiya: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **267** (2009) 2125.
  - 30) J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **268** (2010) 1818.

# OPTICAL COUNTING OF TRAPPED BACTERIA IN DIELECTROPHORETIC DEVICE WITH PILLAR ARRAY

SATOSHI UCHIDA\*, RYOTA NAKAO\*, YASU HARU SHIINE\*\* AND HIROYUKI NISHIKAWA\*\*

\*Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397 JAPAN

\*\*Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548 JAPAN

**ABSTRACT**— The development of rapid, accurate and simple screening system is essential in actual processes for large-volume water treatment from a standpoint of recent strict regulations. In the present work, we newly produced a dielectrophoretic device with three dimensional microstructures and sophisticated microchannel to trap and detect bacteria efficiently. We measured the luminous area and intensity of stained bacteria in the gap between electrodes, and estimated the number of trapped bacteria quantitatively. The dependence of the trapping efficiency of bacteria on flow velocity was also discussed.

**Key Words:** dielectrophoresis, microdevice, bacteria, pillar array, proton beam writing, fluorescence spectroscopy

## 1. INTRODUCTION

Recently, serious biological problems have been remarkable such as the spread of infection diseases and the contamination of water sources because of the emergence of drug-resistant strains of bacteria. Therefore, further strict control has been required for water quality. The world health organization (WHO) has revised the guideline of water-drinking quality to take account of new developments in risk assessment and management [1]. However, the inspection standard requires significant increase in the frequency of bacterial detection. It is certain that the development of rapid, accurate and simple screening system is essential in actual processes for large-volume treatment system. Instead of conventional biological methods with culture-based colony counting, various new techniques have been developed such as optical, electrochemical, and biochemical methods [2, 3]. In particular, an electrical scheme applying dielectrophoresis (DEP) is one of most attractive methods. DEP is a phenomenon of electrokinetics, i.e., the motion of a neutral particle under non equivalent electric field [4]. DEP is available to detect bacteria by counting the number of bacteria connected in series from the edge of electrode. The quantitative value per minute was defined as dielectrophoretic collection rate [5]. Then, Talary and Pethig performed the optical detection of bacteria in the gap between electrodes [6]. Moreover, Alsopp *et al.* [7] and Suehiro *et al.* [8] measured the electrical impedance between electrodes for quantitative estimation of bacteria in suspension. Although DEP methods have realized rapid and simple detection of bacteria mentioned above, DEP force decreases significantly with an increase in the distance from electrode. It is because that the distortion of electric field weakens far away from the electrode. Thus, we have fabricated high-aspect pillar array in the gap between electrodes of a DEP microdevice using proton beam writing (PBW) [9] and verified that trapped bacteria could be multilayered through numerical and experimental approaches [10, 11]. In the present work, we newly produced a DEP device combining the three dimensional structures with sophisticated microchannel. For the device, the flow rate in trapping area of bacteria was also accurately controllable. Thus, we measured the luminous area and intensity of stained bacteria in the electrode gap, and estimated the number of trapped bacteria quantitatively. Moreover, we discussed the dependence of the trapping efficiency of bacteria on flow velocity.

## 2. MATERIALS AND METHOD

### 2.1 Bacteria and chemicals

In order to investigate the collection characteristics of microorganisms in the present DEP device, we adopted *Escherichia coli* (*E. coli*). *E. coli* were cultured on a standard agar medium during 24 hours at 35 degree Celsius. Next, the bacteria were purified twice by centrifugal separator (CN-2060, HSIANGTAI). The separation condition per one process was 6000 rpm x 10 min. In addition, the bacteria were stained by a fluorescence reagent (SYTO<sup>®</sup>9, Molecular Probes). SYTO<sup>®</sup>9 is a cationic fluorescence reagent staining

greenly with the nuclear acid in a cell. The bacterial suspension was prepared by mixing scrubbed bacteria in sterilized solution. 0.15 M D-mannitol was dissolved in the solution to reduce the osmotic pressure gradient between cell and medium. The conductivity was  $0.1 \text{ mS m}^{-1}$  measured by multi water quality meter (D-54, Horiba). The concentration of bacteria was set to be  $5 \times 10^7 \text{ CFU ml}^{-1}$ .

## 2.2 Dielectrophoretic device

Figure 1 shows the appearance of the present DEP device. The device consists of three main parts such as basal plate with microelectrodes, cover plate with microchannel and plate holder. The dimension of basal plate is 60 mm (L) x 20 mm (W). The chromium electrodes were deposited on the glass plate. The electrode width is 5 mm and the gap length is  $200 \mu\text{m}$ . The pillar array in the gap between electrodes was arranged as shown in figure 2. The pillars were patterned using PBW technique. PBW is a direct lithographic process using focused beam of MeV-protons. The focused proton beam has some advantages as low scattering, energy controllability, and photo-mask free for fabrication of high-aspect-ratio structures. The present process was applied to exposure of a negative photoresist (SU-8) layer using a dedicated PB writer at the Center for Flexible Micromachining (CFM), Shibaura Institute of Technology.

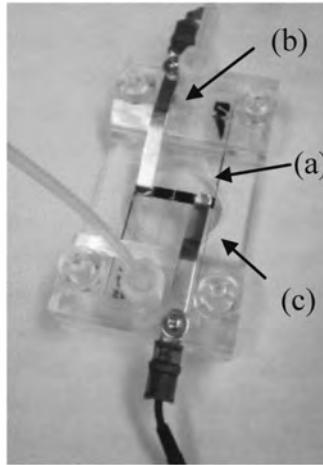


Figure 1. Photograph of the present dielectrophoretic device. (a) basal plate with microelectrodes, (b) cover plate with microchannel, and (c) plate holder.

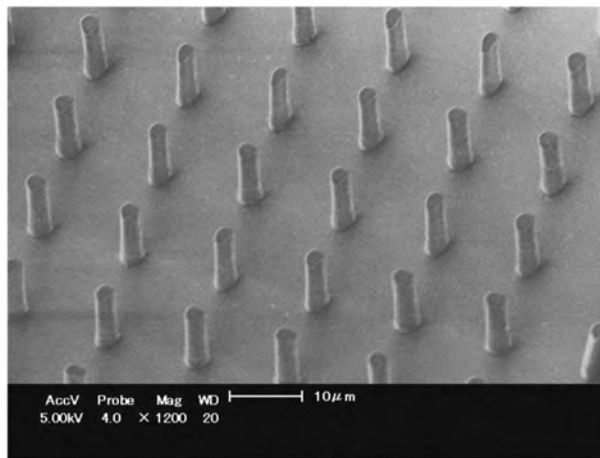


Figure 2. SEM image of pillar array in the gap between electrodes. The diameter, height and pitch of a pillar are 3, 10 and  $12 \mu\text{m}$ , respectively.

The beam energy was set to be 1.0 MeV. The beam was focused down to  $1.3 \times 1.3 \mu\text{m}^2$ , which was estimated from the secondary electron image of a Ni mesh. The diameter, height and pitch of a pillar are 3, 10 and 12  $\mu\text{m}$ , respectively. The cover plate was made of flexible polydimethylsiloxane (PDMS). Therefore, this plate can be self-attached to the basal plate. A microchannel and flow ports were molded on the plate. The dimension of microchannel is 55 mm (L)  $\times$  2.4 mm (W)  $\times$  0.1 mm (H). The plate holder clamps both plates simultaneously. In addition, the holder plays a role to connect the electrode terminals to a power supply, and the flow ports to a tube pump.

### 2.3 Fluorescence measurement apparatus

For achievement of the present attempt, it is essential to trap *E. coli* by dielectrophoresis and to detect the bacteria by fluorescence spectroscopy, simultaneously. Figure 3 shows the schematic of experimental equipments used in the present work. This measurement system is composed of voltage control, bacterial circulation, and optical detection units, respectively. The electrode terminals of DEP device were connected to a digital function generator (AFG3022, Tektronix) as a power supply. The amplitude and waveform of applied voltage were monitored using a digital oscilloscope (FLUKE123, FLUKE). The bacterial suspension was transported from a reservoir to the microchannel of DEP device by a peristaltic pump (PSM050DA, Advantec). Biological microscope (LV-100DA, Nikon) and CCD camera (DS-2Mv, Nikon) were mounted for monitoring and recording the behavior of bacteria. The microscope incorporates a filter block (B-2A, Nikon) for fluorescence observation. In addition, a spectroscopic equipment (S-2630, Soma Kogaku) was directly connected to the microscope.

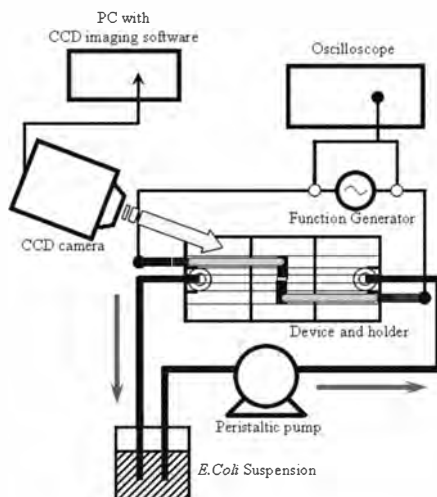


Figure 3. Schematic of the present experimental apparatus. This system is composed of voltage control, bacterial circulation, and optical detection units, respectively.

### 2.4 Experimental procedure

The experimental procedures for the trapping of stained bacteria and the measurement of fluorescence area and intensity are as follows. At first, the bacterial suspension was circulated sufficiently until the flow of suspended bacteria becomes stable. Next, the voltage was applied to the electrodes. The voltage amplitude and frequency were 56.2 V and 50 kHz, respectively. Then, the digital image of trapped bacteria was recorded each 3 minutes. The number of trapped bacteria was deduced from dividing total fluorescence area by average size of *E. coli* as  $2 \times 0.5 \mu\text{m}$ . On the other hand, the fluorescence intensity was measured each 1 minute using spectrometer. In order to avoid the degradation of fluorescence reagents, the exposure of excitation light was shielded except for the measurement operations. Moreover, the experimental time was limited to be in 10 min to eliminate the influence of bacterial propagation.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 4 and 5 show the spatio-temporal change of *E. coli* trapped in the gap between electrodes. The flow velocity of suspension was set to be  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . It is clear that the bacteria were firstly captured around pillars and bacterial chains were formed along the gap. The pillars were made of SU-8 mainly composed of epoxy resin. Since the relative dielectric constant ( $\sim 4.0$ ) is much smaller than that of water medium ( $\sim 80$ ), non equivalent area of electric field could be generated around the pillars. Therefore, DEP force effectively acted on bacteria even in the center of electrode gap. According to time evolution, bacterial chains increased gradually from upstream to downstream. Under the present conditions for treating time and throughput, the capture area of downstream was not saturated perfectly by bacteria.

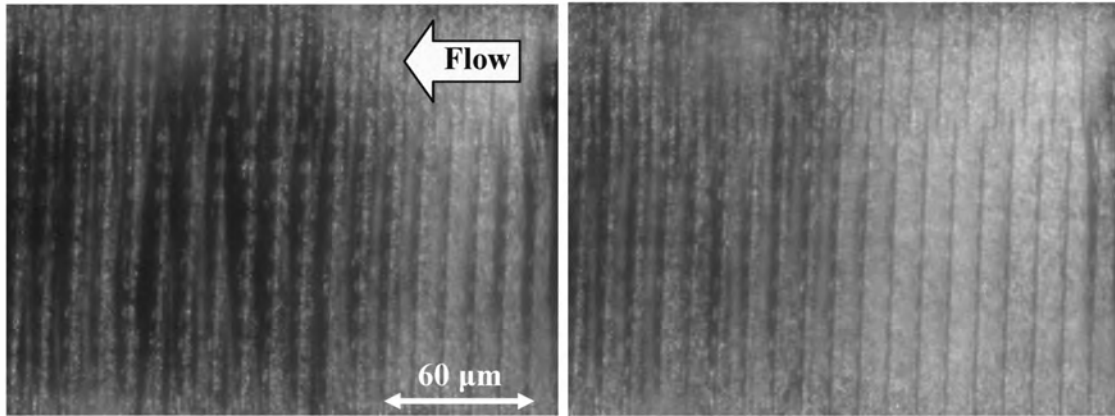


Figure 4. Time evolution of trapped bacteria in upstream of the microchannel at the flow velocity of  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . (a) 5 min and (b) 10 min.

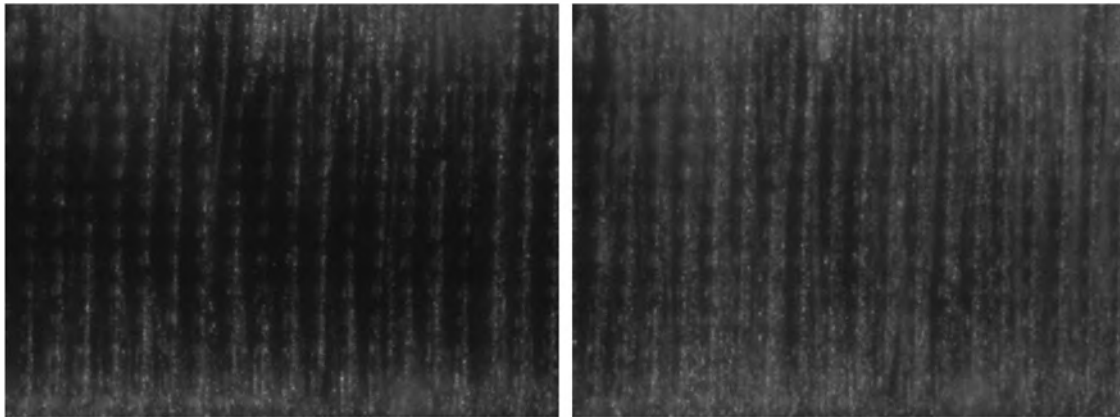


Figure 5. Time evolution of trapped bacteria in downstream of the microchannel at the flow velocity of  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . (a) 5 min and (b) 10 min.

In general, the condensation situation of bacteria strongly depends on the flow velocity of suspension medium in the microchannel. We counted the number of trapped bacteria quantitatively by an image analysis of photo luminous area. Figure 6 shows the influence of flow velocity on the horizontal concentrated volume of *E. coli*. Under low velocity condition such as  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ , the trapping number of *E. coli* reached to  $2.6 \times 10^4$  cells in measurement area at maximum. The trapping number at upstream is two times larger than that in downstream area in 3 minutes after the beginning of treatment. Since the trapping efficiency at upstream is high, the feed rate of bacteria should decrease at downstream. In 10 minutes, the ratio of difference becomes below 20 % because the feed rate at downstream increased with a decrease in the trapping efficiency at upstream. At middle range of flow velocity as  $4.63 \text{ cm s}^{-1}$ , trapping number of

bacteria at upstream was almost same as that at downstream. On the other hand, the condensation of bacteria around pillars hardly occurred over  $6.94 \text{ cm s}^{-1}$ . This result suggests that DEP force became smaller than drag force for microparticles. Consequently, the trapping number in 10 minutes was only 20 % in the case of  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . As is shown in figure 7, the time change in fluorescence intensity has different tendency from that in fluorescence area. In 10 minutes, the intensity in upstream area became 3 times as that in downstream area at a flow velocity of  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . In spite of saturation of horizontal propagation of bacteria after 5 minutes, the intensity increased linearly with time through 10 minutes. This result indicates the present DEP device has high performance for trapping effect of bacteria at vertical direction.

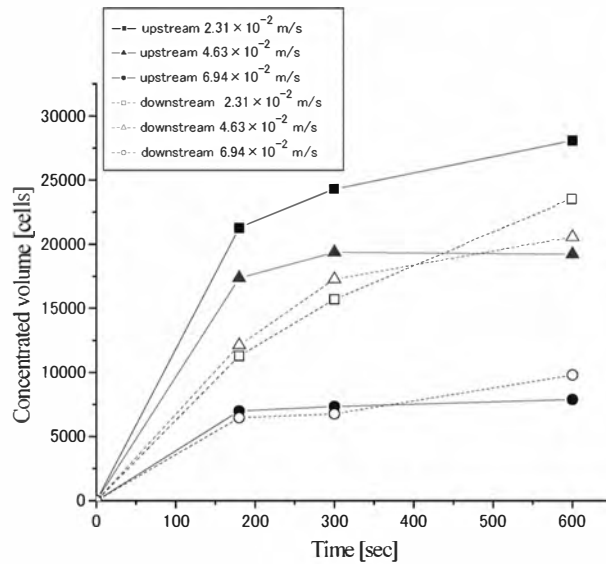


Figure 6. Time dependence of horizontal concentrated volume of *E. coli* at upstream and downstream of the microchannel. The present flow velocities are selected to be  $2.31, 4.63$  and  $6.94 \text{ cm s}^{-1}$ .

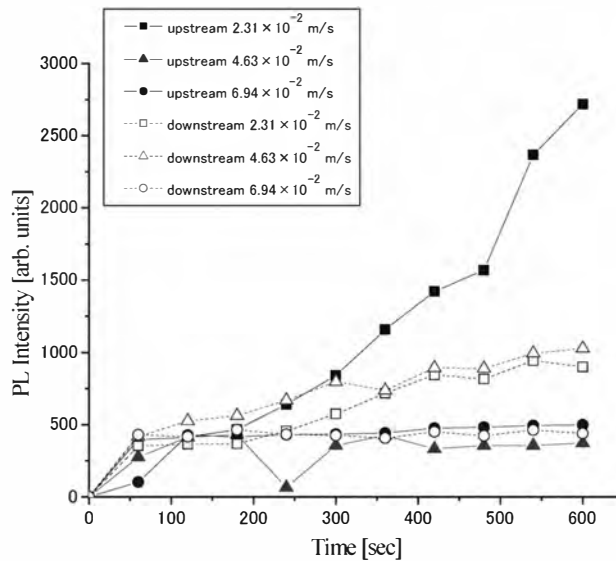


Figure 7. Time dependence of vertical concentrated volume of *E. coli* at upstream and downstream of the microchannel. The present flow velocities are selected to be  $2.31, 4.63$  and  $6.94 \text{ cm s}^{-1}$ .

#### 4. CONCLUSION

In the present work, we fabricated new DEP device with high-aspect ratio pillar array and accurate microchannel, and confirmed that DEP force effectively acted on bacteria around the pillars as well as the previous device. The dependence of the trapping volume of stained bacteria on flow velocity was investigated quantitatively. At a flow rate of  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ , the maximum trapping number of *E. coli* reached to  $2.6 \times 10^4$  cells in measurement area. The trapping number at upstream was two times larger than that in downstream area in 3 minutes after beginning of treatment. On the other hand, the condensation of bacteria was hardly generated around the pillars at  $6.94 \text{ cm s}^{-1}$ . It is certain that there is a threshold related to the balance between DEP and drag forces for microparticles. Investigations under various conditions should be required with numerical analyses. The horizontal propagation of bacteria was almost saturated after 5 minutes under the present condition. On the other hand, the fluorescence intensity increased linearly with time at  $2.31 \text{ cm s}^{-1}$ . This result indicates the present DEP device has high performance for trapping effect of bacteria at vertical direction.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by Grant-in-Aids for Scientific Research (B) (No. 21360154) and Young Scientists (B) (No. 21760317) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology.

#### REFERENCES

1. World Health Organization, "Guidelines for drinking-water quality, incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3rd ed.," 2006.
2. D. Ivnitski, I. Abdel-Hamid, P. Atanasov, E. Wilkins, "Biosensors for detection of pathogenic bacteria," *Biosensors and Bioelectronics*, 1999, Vol. 14, pp. 599-624.
3. C. L. Meays, K. Broersma, R. Nordin, A. Mazumder, "Source tracking fecal bacteria in water: A critical review of current methods," *Journal of Environmental Management*, 2004, Vol. 73, pp. 71-79.
4. H. A. Pohl, "*Dielectrophoresis: The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*," Cambridge University Press, London, 1978.
5. I. P. Ting, K. Jolly, C. A. Beasley and H. A. Pohl, "Dielectrophoresis of chloroplasts," *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1971, Vol. 234, pp. 324-329.
6. M. S. Talary and R. Pethig, "Optical technique for measuring the positive and negative dielectrophoretic behavior of cells and colloidal suspensions," *IEE Proceedings - Science Measurement and Technology*, 1994, Vol. 141, pp. 395-399.
7. D. W. E. Allsopp, K. R. Milner, A. P. Brown, W. B. Betts, "Impedance technique for measuring dielectrophoretic collection of microbiological particles," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, Vol. 32, pp. 1066-1074.
8. J. Suehiro, R. Yatsunami, R. Hamada, M. Hara, "Quantitative estimation of biological cell concentration suspended in aqueous medium by using dielectrophoretic impedance measurement method", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, Vol. 32, pp. 2814-2820.
9. F. Watt, M. B. H. Breese, A. A. Bettiol and J. A. van Kan, "Proton beam writing," *Material Today*, 2007, Vol. 10, pp. 20 – 29.
10. Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao and S. Uchida, "Fabrication and evaluation of 3D-electric micro filters using proton beam writing," *Microelectronic Engineering*, 2009, Vol. 86, pp. 1396-1400.
11. Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao and S. Uchida, "Applications of microstructures fabricated by proton beam writing to electric-micro filters", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2009, Vol. 267, pp. 2285-2288.



## Fabrication of Polymer Optical Waveguides for the 1.5- $\mu\text{m}$ Band Using Focused Proton Beam

Kenta Miura<sup>1, a</sup>, Yuki Machida<sup>1, \*</sup>, Masato Uehara<sup>1</sup>, Hiromu Kiryu<sup>1</sup>,  
Yusuke Ozawa<sup>1</sup>, Tomoyuki Sasaki<sup>1, b</sup>, Osamu Hanaizumi<sup>1, c</sup>, Takahiro Satoh<sup>2</sup>,  
Yasuyuki Ishii<sup>2</sup>, Masashi Kohka<sup>2</sup>, Katsuyoshi Takano<sup>2, \*\*</sup>, Takeru Ohkubo<sup>2</sup>,  
Akiyoshi Yamazaki<sup>2</sup>, Wataru Kada<sup>2</sup>, Akihito Yokoyama<sup>2</sup>, Tomihiro Kamiya<sup>2</sup>,  
and Hiroyuki Nishikawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu 376-8515, Japan

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-machi, Takasaki 370-1292, Japan

<sup>3</sup>Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

\*Present Affiliation: Canon Electronics Inc., Japan

\*\*Present Affiliation: Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

<sup>a</sup>miura@el.gunma-u.c.jp, <sup>b</sup>sasaki\_t@el.gunma-u.ac.jp, <sup>c</sup>hana@el.gunma-u.ac.jp

**Keywords:** proton beam writing, PMMA, optical waveguide, single mode, Y junction, 1.5- $\mu\text{m}$  band

**Abstract.** Proton beam writing (PBW) has attracted much attention recently as a next-generation micro-fabrication technology. It is a direct-drawing technique and does not need any masks to transfer micro-patterns to sample surfaces. In addition, the refractive index of a poly(methyl methacrylate) (PMMA) can be increased by proton-beam irradiation. In this study, we fabricated the first 1.5- $\mu\text{m}$ -band single-mode, straight-line waveguides and Y-junction waveguides consisting of PMMA layers using the PBW technique.

### Introduction

Proton beam writing (PBW) has recently attracted much attention as a next-generation micro-fabrication technology. It is a direct-writing technique and does not need any masks to transfer micro-patterns to the surfaces. PBW makes three-dimensional processes easier and provides higher processing throughput than other techniques such as electron-beam (EB) lithography [1-3].

Furthermore, the importance of planar polymer optical waveguides is recently increasing in fields such as optical fiber telecommunication and optical interconnection. Optical waveguides can be directly drawn in poly(methyl methacrylate) (PMMA) using the PBW technique because the refractive index of a PMMA can be increased by proton irradiation [4]. T. C. Sum et al. demonstrated PMMA optical waveguides drawn by proton-beam irradiation [5-7]. However, their working wavelength ( $\lambda$ ) was 633 nm, in the visible range.

In this paper, we demonstrate the first single-mode, straight-line waveguides and Y-junction PMMA-based waveguides fabricated using the PBW technique and working at  $\lambda=1.55 \mu\text{m}$  for long-haul optical-fiber telecommunication systems. Single-mode waveguides and Y-junctions are important components for constructing Mach-Zehnder interferometer (MZI) type thermo-optic switches [8].

### Fabrication and Evaluation of Straight-Line Waveguides

A 15- $\mu\text{m}$ -thick  $\text{SiO}_2$  film was deposited as an under-cladding on an Si substrate (20 mm  $\times$  20 mm  $\times$  0.5 mm<sup>t</sup>) using a radio-frequency magnetron sputtering apparatus (ULVAC, SH-350-SE). A PMMA (Microchem, 950A11) film was spin-coated onto the  $\text{SiO}_2$  film at 1350 rpm for 30 sec. The sample was then baked at 120 °C for 2 min. We repeated these processes twice, so the total thickness of the PMMA film became about 10  $\mu\text{m}$ . The refractive index of the  $\text{SiO}_2$  film was measured to be 1.440 and that of the PMMA film to be 1.485 at  $\lambda=1.55 \mu\text{m}$  using a prism-coupling system (Metricon, Model 2010).

We drew straight-line waveguides in the PMMA film by using a 3-MV single-ended accelerator in the Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application (TIARA) of the Japan Atomic Energy Agency. The proton ( $H^+$ ) beam energy was 1.7 MeV, and the beam current was around 60 pA. The beam diameter was focused to about  $1 \mu\text{m}$  and the total dose was set to  $200 \text{ nC/mm}^2$ . We drew seven parallel-line waveguides having widths ( $w$ ) of 4, 6, 8, 10, 12, 14, and  $16 \mu\text{m}$  at the same time onto a sample by controlling both  $H^+$  beam scanning and stage translation. All waveguides were 15 mm long. It is very difficult to measure the refractive index of their cores because the  $H^+$ -beam irradiated areas are too narrow to measure using a prism-coupling system. We therefore estimate the refractive index to be 1.488 from Ref. [4]. A  $10\text{-}\mu\text{m}$ -thick PMMA film was deposited again on the sample as an upper-cladding by spin-coating under the same conditions as the first PMMA layer. Fig. 1 schematically depicts the cross section of our waveguides.

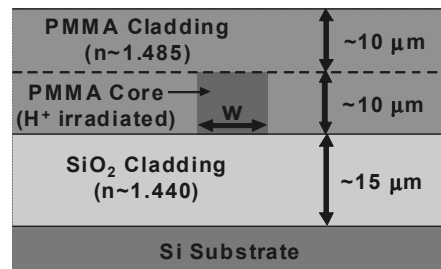


Fig. 1 Schematic of the cross section of our waveguides.

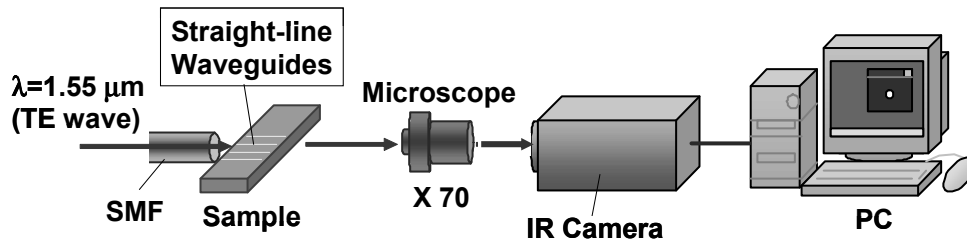


Fig. 2 Experimental setup for observing of NFPs.

We cleaved both sides of the sample in order to observe near field patterns (NFPs) of the waveguides. Fig. 2 illustrates the experimental setup for observing NFPs. We used a tunable wavelength laser (SANTEC, ECL-210) and a vidicon camera (Hamamatsu Photonics Ltd., C2741-03). The laser wavelength was set to  $1.55 \mu\text{m}$ , and light was injected through a single-mode fiber (SMF) into the cleaved edges of the waveguides.

Fig. 3(a) shows the NFP of the waveguide with  $w=8 \mu\text{m}$  at  $\lambda=1.55 \mu\text{m}$ . Its mode-field diameter (MFD) was almost  $10 \mu\text{m}$ . This is almost the same as the measured MFD of the SMF (vertical dimension:  $9.8 \mu\text{m}$ , horizontal dimension:  $10.5 \mu\text{m}$ ). It is therefore considered that the coupling loss between the waveguide and the SMF is low. We also regarded it as a single-mode waveguide because a fundamental mode shown in Fig. 3(a) was observed but any higher-order modes were not observed from it when the excitation condition was changed. All waveguides were evaluated by the same method, and we found that waveguides with  $w=4, 6, \text{ and } 8 \mu\text{m}$  were single-mode waveguides and waveguides with  $w=10, 12, 14, \text{ and } 16 \mu\text{m}$  were multi-mode waveguides. Fig. 3(b) shows the NFP of a higher-order mode of the waveguide with  $w=10 \mu\text{m}$ .

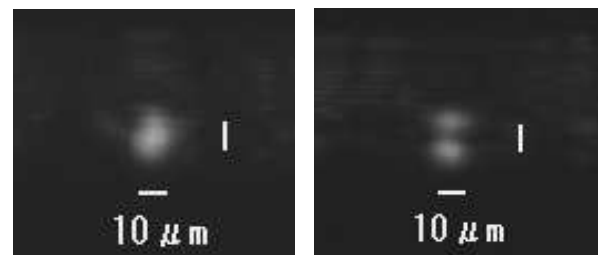


Fig. 3 NFPs of straight-line waveguides. (a) A fundamental mode ( $w=8 \mu\text{m}$ ) and (b) a higher-order mode ( $w=10 \mu\text{m}$ ).

We thus succeeded in fabricating the first single-mode, straight-line waveguides for  $\lambda=1.55 \mu\text{m}$  by using the PBW technique.

### Fabrication and Evaluation of a Y-Junction Waveguide

The fabrication process and the cross section of a Y-junction waveguide are almost the same as for the straight-line waveguides mentioned above, but the  $H^+$  beam current and the total dose were set to 10 pA and 100 nC/mm<sup>2</sup>, respectively. We drew a Y-junction waveguide with  $w=8\ \mu\text{m}$  in order for it to work as a single-mode waveguide, and we set its branching angle to  $2^\circ$  in order to obtain a low branching loss.

Fig. 4 presents a microscopic image of the Y-junction waveguide. We succeeded in drawing an objective Y-junction using the PBW technique. Fig. 5 shows an NFP and an optical-power profile of the Y-junction waveguide at  $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$ . Two spots were observed with an intensity ratio between them of 1:0.96. We thus found that this Y-junction can divide the light of  $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$  almost in a 1:1 ratio.

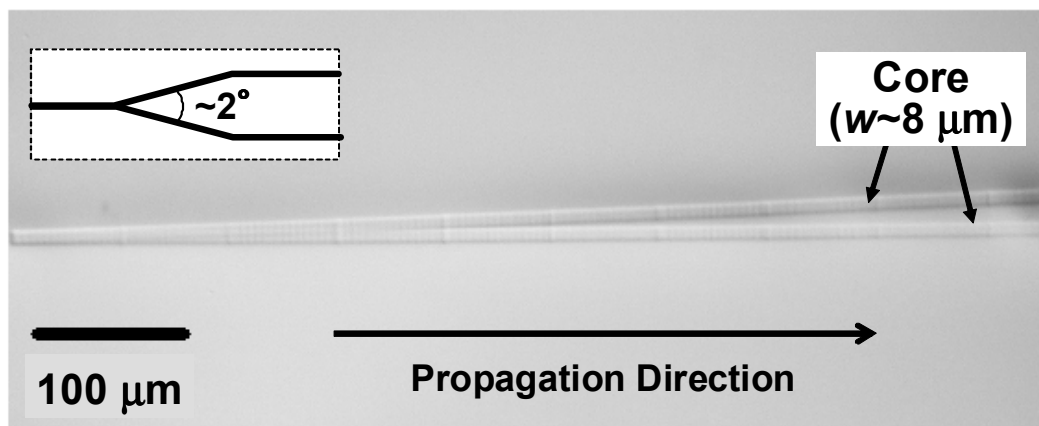


Fig. 4 Microscopic image of the Y-junction waveguide with a branching angle of  $2^\circ$ .

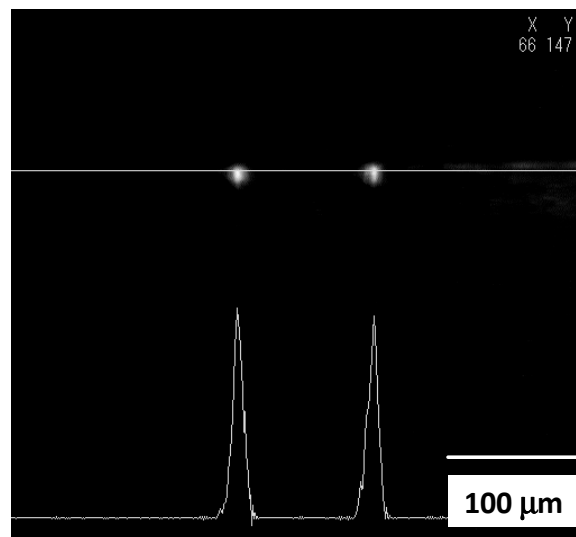


Fig. 5 NFP (upper side) and optical-power profile (lower side) of the Y-junction waveguide.

### Summary

We fabricated the first single-mode, straight-line and Y-junction PMMA waveguides for the 1.5- $\mu\text{m}$  band using the PBW technique. We found that our waveguides having  $w \leq 8\ \mu\text{m}$  were single-mode waveguides at  $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$ . We also demonstrated that our Y-junction can divide the light of  $\lambda=1.55\ \mu\text{m}$  almost in a ratio of 1:1. Such single-mode waveguides and Y-junctions are important components for constructing MZI type thermo-optic switches for optical-fiber telecommunication. As the next step to realize this type of optical switch, we are trying to fabricate MZI type waveguides by symmetrically coupling two Y-junctions using the PBW technique.

**Acknowledgments**

This work was supported by: a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) and a Grant-in-Aid for Young Scientists (Start-up) from the Japan Society for the Promotion of Science; the Support Center for Advanced Telecommunications Technology Research (SCAT); the Mazda Foundation; and Gunma University Foundation for Science and Technology, Japan. Part of this work was conducted in the Advanced Technology Research Center (ATEC), Gunma University, Japan.

**References**

- [1] A.A. Bettiol, T.C. Sum, F.C. Cheong, C.H. Sow, S.V. Rao, J.A. van Kan, E.J. Teo, K. Ansari, and F. Watt: Nucl. Instr. and Meth. B Vol. 231 (2005), p. 364.
- [2] F. Watt, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, and J.A. van Kan: Materials Today Vol. 10 (2007), p. 20.
- [3] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, and T. Kamiya: Nucl. Instr. and Meth. B Vol. 260 (2007), p. 405.
- [4] I. Rajta, S.Z. Szilasi, J. Budai, Z. Tóth, P. Petrik, and E. Baradács: Nucl. Instr. and Meth. B Vol. 260 (2007), p. 400.
- [5] T.C. Sum, A.A. Bettiol, H.L. Seng, I. Rajta, J.A. van Kan, F. Watt: Nucl. Instr. and Meth. B Vol. 210 (2003), p. 266.
- [6] A.A. Bettiol, S. Venugopal Rao, T.C. Sum, J.A. van Kan, F. Watt: J. Cryst. Growth Vol. 288 (2006), p. 209.
- [7] T.C. Sum, A.A. Bettiol, C. Florea, and F. Watt: J. Lightwave Technol. Vol. 24 (2006), p. 3803.
- [8] O. Hanaizumi, K. Miura, Y. Hiratani, Y. Machida, and M. Uehara: Key Engineering Materials Vol. 459 (2011), p. 153.



Accelerated Publication

## Electroforming of Ni mold for imprint lithography using high-aspect-ratio PMMA microstructures fabricated by proton beam writing

Yusuke Tanabe<sup>a,\*</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>a</sup>, Yoshihiro Seki<sup>a</sup>, Takahiro Satoh<sup>b</sup>, Yasuyuki Ishii<sup>b</sup>, Tomihiro Kamiya<sup>b</sup>, Tohru Watanabe<sup>a</sup>, Atsushi Sekiguchi<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Dept. of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

<sup>b</sup> Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>c</sup> Litho Tech Japan Corporation, 2-6-6-201 Namiki, Kawaguchi, Saitama 332-0034, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 14 January 2011

#### Keywords:

Proton beam writing  
Mold  
Electroforming  
Imprint lithography

### ABSTRACT

Proton beam writing (PBW) was applied for micromachining of a PMMA mother for Ni electroforming. Proton beam focused down to about 1  $\mu\text{m}$  at beam energy of 1.0–3.0 MeV was used for PBW on a PMMA layer on Si or Cu substrate. Using modified techniques for developing of 15–30- $\mu\text{m}$  thick resists exposed to PB and electroforming steps, fabrication of the Ni structures with aspect ratio up to 30 by electroforming with a 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother micromachined by PBW was successful. We also tried thermal imprint using a 15- $\mu\text{m}$  thick Ni microstructure on Cu substrate with an aspect ratio of more than 4 on a PMMA film.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In recent years, the fabrication techniques of microstructures in the field of micro-electromechanical systems (MEMS) are making progress toward devices with three dimensional structures with high aspect ratio [1]. Widely used technique is a deep reactive ion etching (DRIE) technique combined with a conventional lithography technique for silicon molds for nano-imprint lithography (NIL) [2,3] and through silicon via TSV technique [3,4].

Proton beam writing (PBW) is a direct-write technique using focused beam of MeV protons. The PBW has several advantages in comparison with conventional techniques such as UV and EB lithography [5]. We can expose and develop typical resists such as PMMA and SU-8 to fabricate high-aspect-ratio structures with thickness of several tens of micrometers [5,6]. We have previously reported on the trial to perform Ni electroforming using PMMA microstructures by PBW [7], but it has been only successful for the structures with aspect ratio of less than 5 for the film with a thickness of 5  $\mu\text{m}$ .

The electroforming is a technology used to make the minute metal structure. Since the deposition rate of metal is controlled at an atomic level by the cathode current density, the electroforming is a suitable technique for fabricating microstructures for imprint lithography [8].

In this paper, we report processes to manufacture high-aspect-ratio Ni molds which can be realized by the PBW technique com-

bined with electroforming. By introducing modified techniques, Ni microstructures with a thickness up to about 30  $\mu\text{m}$  were fabricated. Two processing issues in the development of the thick PMMA and the electroforming of Ni will be addressed.

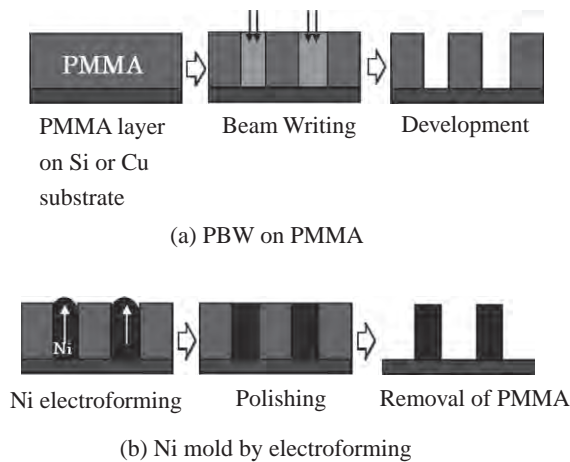
### 2. Experiments

Fig. 1 shows the process flow of fabricating a Ni mold using 15- or 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother, including (a) PBW of PMMA layer on Si or Cu substrate to make spin coating for patterning line and (b) Ni electroforming using an electrolyte with composition of nickel sulfamate ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). As shown later, the Cu substrate is used for thick PMMA in order to obtain the bottom-up growth of Ni. For the use of the microstructured Ni as a mold for imprint lithography, a surface treatment with EBAVATE-V37 (acid activator for copper) was performed to remove the oxide surface on the Cu substrate for improved adhesion of Ni.

Proton beam writing was performed at beam energy of 1.0 or 3.0 MeV, respectively, using a dedicated PB writer at the Center for Flexible Micromachining (CFM) and a microbeam line at the Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application (TIARA), JAEA [9]. Exposure was made with a proton beam focused down to  $1.1 \times 1.1 \mu\text{m}^2$  at beam current of 10 pA. The fluence was 150 or 500 nC/ $\text{mm}^2$  depending on the thickness of PMMA. After the exposure, the PMMA was developed with IPA-water solution (7:3) and rinsed in purified water [6,7]. Effects of ultrasonic agitation at a frequency of 40 kHz with a power of 55 W were also investigated.

\* Corresponding author. Tel.: +81 3 5859 8217; fax: +81 3 5859 8201.

E-mail address: [nishi@sic.shibaura-it.ac.jp](mailto:nishi@sic.shibaura-it.ac.jp) (Y. Tanabe).



**Fig. 1.** Typical fabrication processes of a PMMA mother by PBW and a Ni mold by subsequent electroforming on Si or Cu substrate by (a) proton beam writing on PMMA for a mother, and (b) Ni electroforming using an electrolyte with composition of nickel sulfamate, respectively. For the use of Si substrate, a seed layer for electroforming must be formed after development by Au sputtering.

Electroforming deposition rate of Ni was controlled by cathode current density at  $40 \text{ A/m}^2$  and the deposition time was 6 h [8]. After the electroforming, PMMA mother was removed using acetone by ultrasonic agitation. The microstructured surfaces of the PMMA and Ni were observed by scanning electron microscope (SEM, Shimadzu, SSX-550). For observation of the cross section, the Ni microstructure was sputtered by a focused ion beam (FIB, HITACHI FB-2000A) using  $\text{Ga}^+$  ions [7].

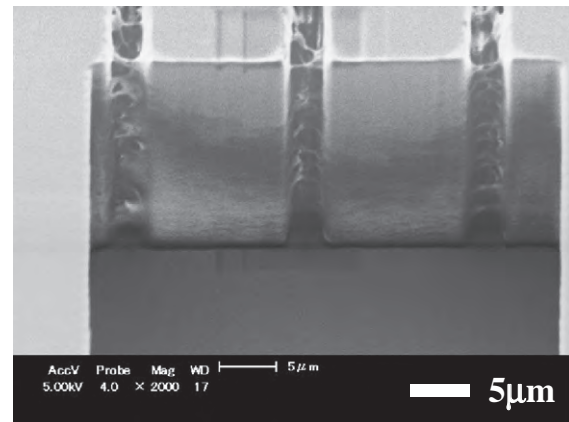
Thermal imprint was performed on 180- $\mu\text{m}$  thick PMMA film using LTNIP-5000 at  $140^\circ\text{C}$  with a pressure of  $2.2 \times 10^4$  and  $8.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$  at the Litho Tech Japan Corporation.

### 3. Results and discussion

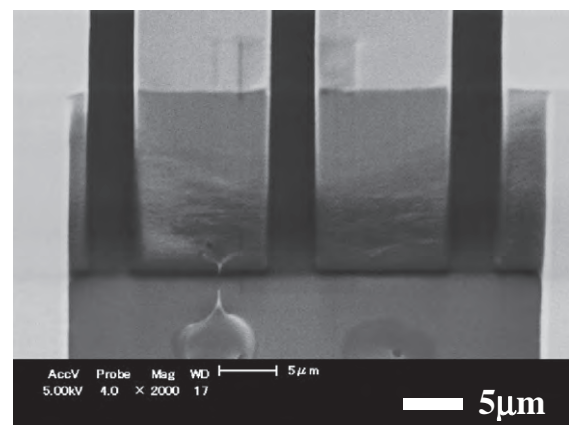
Fig. 2 shows the cross-sectional SEM images of the lines written on the 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA on Si by PBW at beam energy of 3.0 MeV with a fluence of 150 and 500  $\text{nC/mm}^2$ . At fluence of 150  $\text{nC/mm}^2$  shown in Fig. 2(a), the lines were not resolved and residue remains inside PMMA. Since such residue was not observed for 5  $\mu\text{m}$  PMMA in the previous report [7], we ascribe the residue to the increased thickness of the PMMA of 30  $\mu\text{m}$ , or the aspect ratio of around 10.

To promote the development of the thick PMMA, we increased the fluence to 500  $\text{nC/mm}^2$ . Then, the lines were resolved well, as shown in Fig. 2(b). The improved result can be understood in terms of the effect of increased PB fluence to promote the chain scission of the PMMA molecules and further dissociation by developer, thereby no residue remain inside the lines.

While the increased PB fluence was found to be effective, it is more practical in terms of the throughput, or the writing speed to achieve a successful development at lower PB fluence. Therefore, we also studied the effects of ultrasonic agitation on the development of high-aspect-ratio PMMA structures. Fig. 3 shows the sensitivity curves of the lines and spaces written on the 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother on Si by PBW (1.0 MeV), with and without ultrasonic agitation. For both cases, the sensitivity curve does not exhibit simple decaying curve but with additional shoulders, indicating that the development process is not only reaction limited. As we found residue stuck inside PMMA in Fig. 2(a), the development process can be limited by other factors such as diffusion of the dissolved PMMA. With ultrasonic agitation, the fluence at the remaining thickness of 50% decreased from 150 to 90  $\text{nC/mm}^2$ , so that the

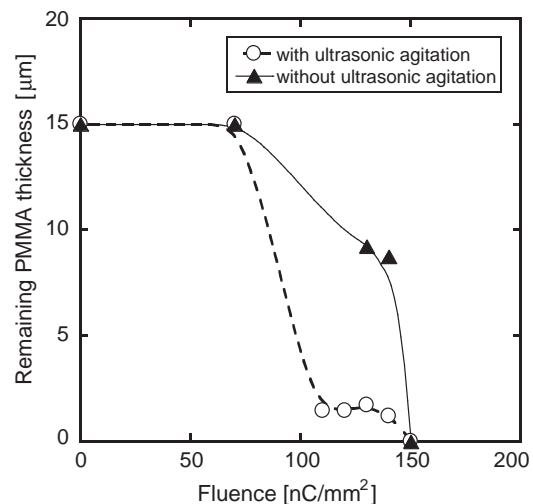


(a) Fluence of 150  $\text{nC/mm}^2$



(b) Fluence of 500  $\text{nC/mm}^2$

**Fig. 2.** Cross-sectional SEM images of the lines on a 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA on Si substrate by PBW at 3.0 MeV with a fluence of (a) 150  $\text{nC/mm}^2$ , and (b) 500  $\text{nC/mm}^2$ . The cross sections were revealed by additional PB exposure with a squared pattern across the lines.



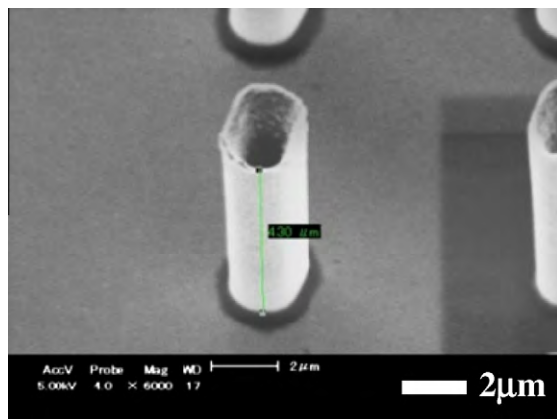
**Fig. 3.** Sensitivity curves obtained for 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA after exposure by PBW at 1.0 MeV with a fluence of 70–150  $\text{nC/mm}^2$ . The solid and dotted lines, respectively, indicate results with and without ultrasonic agitation during development. For development without ultrasonic agitation, the sample was immersed only in the developer for 40 min. The one with ultrasonic agitation is subjected to conventional development for 20 min, which was accompanied by subsequent application of ultrasonic agitation for 10 min.

effective sensitivity seems enhanced. It has been reported [10,11] that the development of PMMA exposed by PBW is initiated by the diffusion of water into irradiated region and subsequent swelling and dissolution into IPA. Therefore, the effect of ultrasonic agitation can be understood by promoted removal and dissolution of the swelled region of PMMA. As a result, the patterning by PBW succeeded at lower PB fluence by ultrasonic agitation. However, further trial to apply longer ultrasonic agitation for more than 10 min. was unsuccessful due to elevated temperatures and resultant damage on the PMMA surface. Therefore, care should be taken to minimize the effect of temperatures by the use of, for example, megasonic agitation operated at higher frequencies around 1 MHz [11].

Then, we fabricated Ni microstructures by electroforming using the modified development techniques for thick PMMA described above. The Ni structure by electroforming was made with a 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother on Si by PBW (1.0 MeV, 120 nC/mm<sup>2</sup>). For electroforming, we first used a technique to form a seed layer by Au sputtering after development, as previously reported [7]. However, the Ni structures formed on the 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother were fragile due to defects inside in the form of voids and even broken in the step of removal of PMMA mother in Fig. 1(b). Fig. 4 shows the typical SEM image of Ni structures by electroforming on a 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother on a Si substrate with an Au-sputtered seed layer by PBW at 1.0 MeV. The voids can be seen inside the pillar structures.

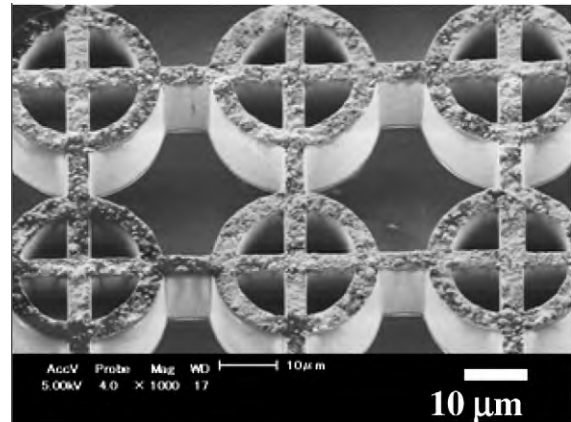
Since the seed layer formed after development was successful for 5- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother [7], we should also take into account the thickness of PMMA mother on electroforming. For a thicker PMMA mother with a seed layer formed after development, the growth of Ni from the bottom substrate can compete with the growth from edged surface, where the current density is relatively high. It is therefore expected that at thicker PMMA, the structure can be covered with Ni grown from the edges before bottom-up Ni growth is completed, so that the structure can end up with voids inside.

We avoid this problem by introducing only the bottom-up Ni growth with a seed layer placed only at the substrate. We have replaced the Si substrate with a 600- $\mu\text{m}$  thick Cu substrate. This type of seed layer only permits the bottom-up growth of Ni. Fig. 5(a) shows a SEM image of the Ni structure by electroforming with a 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother by PBW using the Cu substrate (1.0 MeV, 120 nC/mm<sup>2</sup>). Fig. 5(b) shows the cross section of the Ni structure which was revealed by the FIB milling. Despite with the thickness of 15  $\mu\text{m}$ , no voids can be seen inside the Ni microstructure.

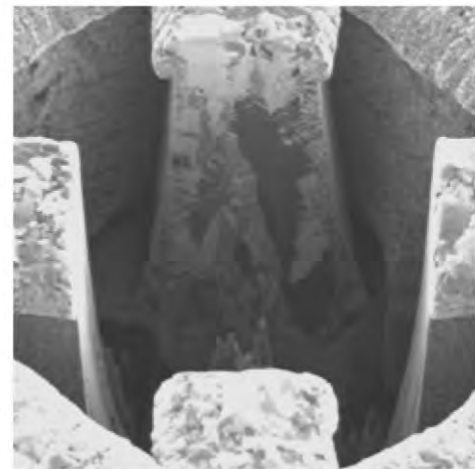


**Fig. 4.** The SEM image of Ni pillars by electroforming on a 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother on a Si substrate by PBW at 1.0 MeV. The seed layer for the Ni electroforming was formed by Au sputtering after the development.

Using the Ni bottom-up growth technique, further trials to make a higher-aspect-ratio Ni structure were performed with 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother. Fig. 6 shows a SEM image of the high-aspect-ratio Ni line structure using 30- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother by

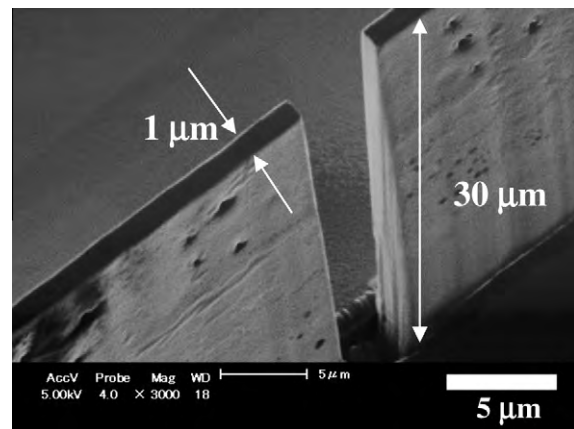


(a) Ni structure

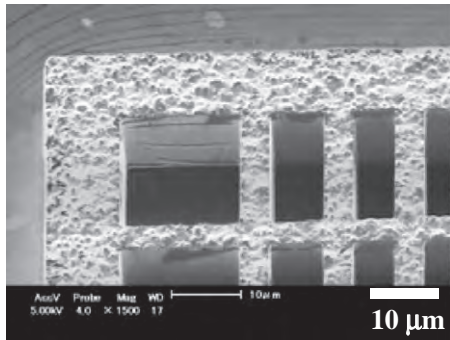
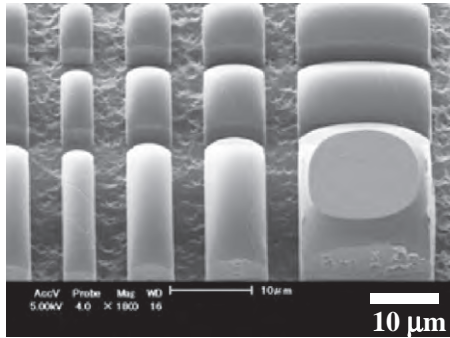
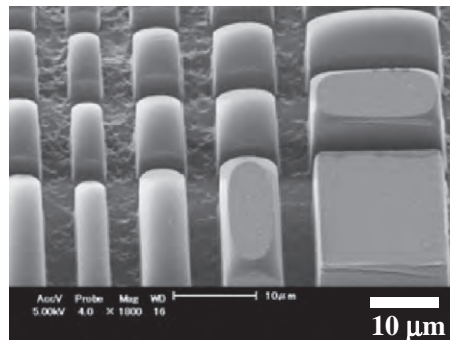


(b) Cross sectional image of the Ni mold

**Fig. 5.** SEM images of grid-and-circles patterned Ni structure by electroforming with a PMMA mother on a Cu substrate by PBW at 1.0 MeV. (a) using 15  $\mu\text{m}$  PMMA mother Ni structure, and (b) the magnified cross-sectional image revealed by FIB milling.



**Fig. 6.** SEM image of the 30- $\mu\text{m}$  thick Ni structure by electroforming with a high-aspect-ratio PMMA mother with a thickness of 30  $\mu\text{m}$  on Cu fabricated by PBW at 3.0 MeV (fluence: 500 nC/mm<sup>2</sup>).

(a) 15- $\mu\text{m}$  thick Ni mold on Cu substrate(b) PMMA surface thermally imprinted with a pressure of  $2.2 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ (c) PMMA surface thermally imprinted with a pressure of  $8.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 

**Fig. 7.** SEM images of (a) a Ni mold electroformed with a 15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother (PBW at 1.0 MeV), and the result of thermally-imprinted surface of 180- $\mu\text{m}$  thick PMMA film at 140 °C with a pressure of (b)  $2.2 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ , and (c)  $8.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ .

PBW (3.0 MeV, fluence: 500 nC/mm<sup>2</sup>). Despite with the use of thicker PMMA mother, the result of Ni electroforming was successful with no voids in the cross section revealed by FIB milling as shown in Fig. 6 by the bottom up electroforming process using Cu substrate. The Ni sidewall roughness is smooth as expected from the straight trajectory of MeV protons. The PBW technique, coupled with the use of the modified development and electroplating techniques presented here, we can fabricate 30- $\mu\text{m}$  thick Ni microstructure with an aspect ratio up to 30. The result shows, to our knowledge, the thickest Ni structure with the highest aspect ratio ever made by PMMA mother using proton beam writing. The results open up a new possibility of PBW for a fabrication technique of high-aspect-ratio molds for imprint lithography.

Finally, we made a trial to use the electroformed Ni as an imprint mold. Fig. 7(a) shows a Ni mold electroformed with a

15- $\mu\text{m}$  thick PMMA mother (PBW at 1.0 MeV). The top surface of the Ni mold is rough, since the mechanical polishing step in Fig. 1(b) was skipped. Fig. 7(b) and (c) show the SEM images of the results of thermal imprint with the 15- $\mu\text{m}$  thick Ni mold onto a 180- $\mu\text{m}$  thick PMMA film at 140 °C with a pressure of  $2.2 \times 10^4$  and  $8.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ , respectively. With increasing aspect ratio from 1 to 4, imprinted PMMA structures show round-shaped edge and surfaces with decreasing heights, indicating lower filling ratio of the PMMA into the Ni mold during imprint process. In addition to the pressure, we also expect improved pattern transfer by application of higher temperature during the imprint process. By comparing the results of Fig. 7(b) and (c), a better quality of the pattern transfer can be expected with application of higher pressure for better filling of PMMA into the Ni pattern. Apart from these detailed features, the transferred structures on the PMMA surface reflect a smooth side surface of the mold fabricated by a PMMA mother micromachined by PBW. We also note that the Ni mold was not damaged even after several times of experiments by a treatment on the Cu substrate before electroforming.

#### 4. Conclusions

Proton beam writing was applied to micromachine PMMA mothers of Ni electroforming for imprint lithography. Using modified techniques for developing and electroforming steps, fabrication of the Ni structure with aspect ratio up to 30 by electroforming with a PMMA mother up to 30  $\mu\text{m}$  micromachined by PBW was successful. Coupled with the maskless feature of PBW, the present results indicate that PBW has a potential to make a mold for imprint lithography with high aspect ratio. Although it is still a preliminary result, we tried thermal imprint using a 15- $\mu\text{m}$  thick Ni microstructure on Cu substrate with an aspect ratio of more than 4 on a PMMA film.

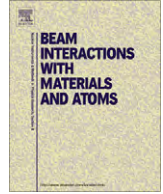
#### Acknowledgments

This work was supported by “Academic Frontier” Project and Grant-in-Aid for Scientific Research of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Japan. We also acknowledge the Maruzen Petrochemical Co., Ltd. for providing a customized resist of thick PMMA layers for electroforming.

#### References

- [1] See for example of Nanotechnology Business Creation Initiative (NBCI) website: URL, <http://www.nbci.jp/en/index.html>.
- [2] H.W. van Zeijl, D. Liu, P.M. Sarro, *Procedia Chemistry* 1 (2009) 1543–1546.
- [3] F. Niklaus, A. Decharat, F. Forsberg, N. Roxhed, M. Lapisa, M. Populin, F. Zimmer, J. Lemm, G. Stemme, *Sensors and Actuators A* 154 (2009) 180–186.
- [4] M. Puech, J.M. Thevenoud, J.M. Gruffat, N. Launay, N. Arnal, P. Godinat, *Design Test Integration and Packaging* (2008) 109–114.
- [5] F. Watt, M.B.H. Breese, A.A. Bettioli, J.A. van Kan, *Materials Today* 10 (6) (2007) 20–29.
- [6] N. Uchiya, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, J. Haga, T. Satoh, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Kamiya, *Microsystem Technologies* 14 (2008) 1537–1540.
- [7] Y. Seki, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, T. Nakata, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, *Microelectronic Engineering* 86 (2009) 945–948.
- [8] T. Watanabe, *NANO-PLATING: Microstructure Control Theory of Plated Film and Date Base of Plating Film Microstructure*, Elsevier, London, 2004.
- [9] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260 (2007) 405–408.
- [10] B. Rout, M. Kamal, A.D. Dymnikov, D.P. Zachry, G.A. Glass, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260 (2007) 361–371.
- [11] S. Bolhuis, F. Watt, J.A. van Kan, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 2302–2305.





## Microbeam complex at TIARA: Technologies to meet a wide range of applications

T. Kamiya<sup>a,\*</sup>, K. Takano<sup>a</sup>, T. Satoh<sup>a</sup>, Y. Ishii<sup>a</sup>, H. Nishikawa<sup>c</sup>, S. Seki<sup>d</sup>, M. Sugimoto<sup>b</sup>, S. Okumura<sup>a</sup>, M. Fukuda<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>b</sup>Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>c</sup>Department of Electrical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Toyosu, Tokyo 135-8548, Japan

<sup>d</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>e</sup>Research Center for Nuclear Physics, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 27 February 2011

#### Keywords:

Ion microbeam  
TIARA  
Micro-PIXE  
Single ion hit  
PBW  
Accelerator

### ABSTRACT

Since 1990 R&Ds of microbeam technology has been progressed at the TIARA facility of JAEA Takasaki. In order to meet a wide variety of ion beam applications, analysis, radiation effect studies, or fabrication in regions of micro- or nano-structures, three different types of ion microbeam systems were developed. In these systems, high-spatial resolutions have been achieved and techniques of micro-PIXE, single ion hit and particle beam writing (PBW) were also developed for these applications. Microbeams, on the other hand, require the highest quality of beams from the accelerators, the cyclotron in particular, which was an important part of the microbeam technology of TIARA. In this paper, the latest progress of the ion microbeam technology and applications are summarized and a future prospect of them is discussed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Ion beams are a kind of radiation with a wide variety of parameters. TIARA, an ion accelerator complex of Japan Atomic Energy Agency Takasaki, is a facility to provide a wide variety of ion beams with high quality for the advanced fields of materials science, life science and bio-technology [1]. Because an ion beam is a beam of charged particles, it can be precisely manipulated and transported to a region of interest of the target sample. Ion microbeam technology is a one of the ultimate techniques to control ion beams.

As George Legge reviewed in detail, the microbeam was started as proton microprobe to perform spatially resolved elemental analysis combined with an ion beam analysis technique such as the particle (proton) induced X-ray emission (PIXE) method in Harwell since 1970s [2–4]. Since then, nuclear microprobes have been mainly utilized for biological, medical, agricultural, semiconductors, geological or other fields in many universities or institutes, who had electro-static accelerators to provide relatively stable proton beams with the energy range of 2–4 MeV adequate for PIXE analysis [5–7]. In microbeam focusing, the stability of the ion beam in energy and also in intensity is essential to obtain a high spatial resolution with a sufficient current. Usually RF type accelerators have not been used for this purpose of ion microbeam analysis,

due to relatively wider energy variation of the beam, except for a few examples only [8,9].

Since 1990s, heavy ion microbeam systems were started to be constructed. Bernd Fischer at GSI, a pioneer in this area, established a system to focus high-energy heavy ion beams with energies of over several MeV/u in a large accelerator facility and also developed the single ion hit technique for the study of radiation response of semiconductor devices or biological cell bombardment by high energy single particles [10,11].

The study of radiation response requires a rather wide variety of irradiation parameters, e.g. ion energy and also ion species, so as to change the amount of linear energy transfer (LET) and the ion range in the sample. Such parameters are most essential as well for the characterization of single event phenomena in semiconductor devices caused by the bombardment by an energetic single ion. Sandia National Laboratory developed a heavy ion microbeam system on a beam line of an electrostatic accelerator for space applications. As Breese et al. mentioned in their review paper, single event phenomena (SEP) were mainly investigated by ion beam induced charge (IBIC) measurements on an ion microbeam system connected to a heavy ion accelerator [12]. This analytical technique is a powerful tool to reveal the behavior of charge generated by energetic particle hits in microelectronics devices. In TIARA, SEP have also been studied by means of measuring high-speed transient current pulses induced by single ion bombardment of the device, which is called transient ion beam induced Current (TIBIC) [13,14]. It was essential

\* Corresponding author.

E-mail address: [kamiya.tomihiro@jaea.go.jp](mailto:kamiya.tomihiro@jaea.go.jp) (T. Kamiya).

for this technique to introduce a single ion hit as a trigger of the measurement and to employ a high-speed digital oscilloscope to analyze pico-second order short current pulses.

These works were successfully performed using heavy ions with several MeV per nucleon energy which have a range of the order of 10  $\mu\text{m}$  in semiconductor devices. Then heavy ions of high energy with a longer range in the device were required to examine the behavior of charge generated in the bulk under the depletion layer of the device. For this reason, the utilization of high-energy accelerators was demanded. Actually, practical space devices dedicated for space use and commercially available ones to be used in space environment were evaluated using the high-energy machines in the world, such as the cyclotron at the Lawrence Berkeley National Laboratory [15,16].

For biological sample irradiation experiments, the ion microbeam should be extracted to the atmosphere to bombard living samples. In order to introduce some amount of radiation effect inside of biological cells or tissues, a range in water of several tens of  $\mu\text{m}$  is required. In case of light ion bombardment, MeV accelerators can be used for this purpose, but in case of heavy ions, aiming at a high energy deposit by single ions, machines providing hundreds of MeV are required for enough range [17–20]. A tandem machine with a terminal voltage over 10 MV seems to be a good solution like that of SNAKE at Munich [21].

On the other hand, ion beam lithography has been a major application for MeV energy ion microbeams to fabricate micro/nano structures with a high aspect ratio. The group of Frank Watt at Singapore has led this technology [22]. They have established the proton beam writing (PBW) technique using 2–3 MeV protons or hydrogen beams with a spatial resolution of less than 100 nm. Other groups, including ours, have begun to develop this technique during this decade [23,24]. While a 2–3 MeV proton beam is suitable to expose photo-resists as does UV or as do electron beams, other ion beams with different conditions, in energy and also in ion species can also be a source of exposure. In a way different to protons they can introduce sufficient energy for radiation processes in the material. In fact, a single particle with a high LET introduces enough energy to decompose polymers along the ion track to create an etch pit. A so-called etch-pit membrane can be produced in this way [25]. Conversely, in case of polymers in which radiation induces cross-linking, nano-wires can be created after development. The group of Shuhei Seki at Osaka University had

developed the single particle nanofabrication technique (SPNT) and shown many successful demonstrations of nano-wire fabrication from polymers including proteins using the AVF cyclotron at TIARA [26,27].

The microbeams at TIARA have been developed and progressed on these backgrounds for two decades. This paper firstly summarizes their technological performance followed by examples of applications.

## 2. Microbeams at TIARA

In order to cover a wide variation of ion beam conditions required for applications, there are four different types of accelerators at TIARA; the AVF cyclotron with a  $K$ -value of 110 (model 930, Sumitomo Heavy Industry), the 3 MV tandem accelerator (9SDH-2, National Electric Corporation), the 3 MV single ended machine (NC3000B, Nisshin High Voltage), and the 400 kV ion implanter (NH-40SR, Nisshin Electric).

Microbeam systems were installed on three of these machines at TIARA; the light ion microbeam system on the 3 MV single-ended machine [28], the heavy ion microbeam on the 3 MV tandem [29], and the high-energy heavy ion on the AVF cyclotron [30]. Characteristics, performances and purposes are summarized in Table 1.

### 2.1. Light ion microbeam

The light ion microbeam system was designed to achieve the highest spatial resolution for microbeam analyses using 2–3 MeV proton or helium beams. Aiming to reduce aberration effects in microbeam focusing, chromatic aberration in particular, the single-ended accelerator was specially designed to have a high voltage stability [31]. The system was designed for micro-PIXE analysis at first, but was currently utilized for PBW, too. Each required a dedicated end-station to be mounted independently on the same microbeam lens system. For the micro-PIXE, the end-station was designed to analyze small biological samples attached to thin polymer films that act as vacuum windows with a diameter of 1 mm [34]. For PBW, the end-station was equipped with a X/Y-stage in vacuum, driven by ultrasonic motors with a positioning accuracy of 10 nm and a total travel range of 40 mm (US80-S, Canon). This allows manipulating targets with a very high precision

**Table 1**  
Technical parameters and fields of application for the microbeam systems at TIARA.

Microbeam system	Light ion	Heavy ion	High-energy heavy ion
Establishment year	1994	1992	2007
Accelerator	3 MV single-ended	3 MV tandem	AVF-cyclotron ( $K = 110$ )
Available ions	H, D, He	H, He, C, N, O, ...Au,	Ne, Ar, C,
Energy (MeV)	0.5–3.0 MeV	$E = V(1 + Q)$ ; V: 1–3 MV <sup>a</sup>	260, 520, 220, respectively
Special features of accelerator	High-voltage stability: $10^5$	Wide variety of ions	High-magnetic field stability: $10^{-6}$ Flat top acceleration <sup>b</sup>
Focusing lens	Doublet Q	Doublet Q	Quadruplet Q
Demagnification	$12 \times 60$	$4.6 \times 16$	$5 \times 5$
Beam line direction	Horizontal	Horizontal	Vertical downward
Minimum beam size (FWHM)	>0.2 $\mu\text{m}$	>0.5 $\mu\text{m}$	>0.6 $\mu\text{m}$
Current at the minimum size	<10 pA	<1 pA	<0.1 pA
Special features of microbeam	In-air irradiation	Single ion hit	Single ion hit In-air irradiation
Application tools	Micro-PIXE PBW	TIBIC PBW	TIBIC Cell irradiation PBW
Application	Micro analyses (Biology, medicine, dental, material)	Single event upset study	Single event phenomena Bystander effect Micro-fabrication
	Micro-fabrication	Micro-fabrication	

<sup>a</sup> E: energy of ion (MeV), Q: positive charge state of accelerated ion, V: terminal voltage of the tandem machine (MV).

<sup>b</sup> Refer to [33].

to expose target areas of more than 10 mm square in combination with microbeam scanning.

In the future, another dedicated beam line will be required especially for PBW, in order to make the best use of the performance of the light ion microbeam system.

## 2.2. Heavy ion microbeam

The heavy ion microbeam system was the first machine of TIARA established in 1992. The highest spatial resolution of 1  $\mu\text{m}$  FWHM was achieved in the performance test with 15 MeV nickel ions at a current in the pA range. The problem of alternating stray magnetic fields around the beam line at that stage was eliminated by a magnetic shield on the beam line. Then accurate beam positioning and the single ion hit system were established and the sample stage at the end station was dedicated to perform TIBIC experiments on simple structured semiconductor micro-devices [32].

## 2.3. High-energy heavy ion microbeam

The high-energy heavy ion microbeam system is the latest system in TIARA. A quadrupole quadruplet lens system instead of a doublet system is used to focus the beams with higher magnetic rigidity than those from the single ended or tandem machines. The system was installed on a vertical beam line for the irradiation of biological samples like cultured cells, which are difficult to fix on a vertical thin film. The beam positioning and single ion hit system in combination with the beam scanning and stage manipulation systems were established to perform biological cell irradiations, TIBIC measurements on semiconductor devices, and single ion hit exposure for nano-structure fabrication. In principle, every ion beam extracted from the cyclotron can be focused, but only a few ion beams, i.e. 260 MeV Ne, 520 MeV Ar and 220 MeV C ions, have been achieved so far, due to the difficulty of optimizing the machine for each ion beam so that it can be focused down to a 1  $\mu\text{m}$  level [33].

## 3. Applications of microbeams

Applications have been performed using three different types of microbeams at TIARA and can be classified into three kinds: analysis, radiation effect evaluation, and micro/nano-fabrication. They are overviewed from technological points of view.

### 3.1. Analyses

On the light ion microbeam system, an in-air micro-PIXE analysis system was developed aiming at elemental imaging of biological samples in collaboration with Keizo Ishii's group at Tohoku University [34].

After the first success of in-air micro-PIXE analysis of biological cell samples, the two-dimensional imaging including Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM) imaging system and a micro-Nuclear Reaction Analysis (NRA) or Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) has been almost established technically. A number of practical uses of the system for biomedical research have been made routinely to date [35–51]. Recently, Takahiro Satoh has started to develop a 3-D elemental imaging technique with the combination of micro-PIXE and STIM for biomedical applications [52,53].

### 3.2. Evaluation of radiation effects

Ion beams are a kind of radiation of energetic charged particles with a large mass. Therefore, just a single ion can introduce a high-density energy deposition along its long trajectory in the material. At TIARA, the unique features of ion beam interaction with material were in the focus rather than the ability of analyzing materials. For this reason, a single ion hit technique was developed on the heavy ion microbeam system for the study of SEP and cell irradiations [54]. While a series of TIBIC measurements had been made using this microbeam system, the energy range of the system is limited using beams from the 3 MV tandem. In order to evaluate SEP of longer range interaction, higher energy heavy ion beams from the AVF cyclotron were used. At the beginning, a collimation type microbeam with a spatial resolution on the 10  $\mu\text{m}$  level was used for this purpose. After the establishment of the high-energy heavy ion microbeam system, TIBIC images with 1  $\mu\text{m}$  spatial resolution could be obtained [55,56].

For biological applications, on the other hand, in order to target living cells in atmosphere, the high energy heavy ion microbeam was utilized. At the beginning, another collimation system with a spatial resolution of 10  $\mu\text{m}$  was utilized [57]. The research target is clarifying bystander effects in cell irradiation. After the focusing system was completed, a faster and more accurate irradiation was realized. The first results of cell irradiations by this system will be presented elsewhere.

### 3.3. Micro/nano-fabrication

The application of micro/nano-fabrication by use of microbeam systems has been rapidly expanding at TIARA. The technique of ion beam lithography by means of PBW has been developed in collaboration with the Shibaura Institute of Technology using the light ion microbeam system. We succeeded to demonstrate the creation of high-aspect ratio structures [58–61]. Apart from ion beam lithography, we paid attention to the ability of ion beam irradiation to introduce optical changes in silica glass for optical devices [62–65]. On the other hand, we are trying to develop a technique to fabricate nano-wires in 3-D structures as a new approach of the ion beam assisted fabrication by PBW in combination with SPNT [66,67]. This is expected to be the technique to fabricate devices in the next generation of electric, optical, magnetic or biotechnological products. Another possibility of local modification of inorganic materials other than silica glass was also shown using the heavy ion microbeam. There, a magnetic alloy film was irradiated and localized magnetic states were induced at lattice defects by the high-density energy deposition [68].

## 4. Discussion

Microbeams require the highest quality of beams from accelerators, such as stability of the intensity, the brightness and the energy. The accelerators at TIARA, which are the important part of microbeam technology, satisfy these requirements at a high-level. The cyclotron, in particular, has many unique and advanced technologies for microbeam forming.

On the other hand, technology progresses, when applications demand it. The ion microbeam technology and applications at TIARA are based on many applications that access the microbeam systems there. Technology is sometimes forced to be developed by demands of applications, and applications sometimes are led by advanced technologies.

The most important feature of the ion beams is diversity. In order to make the best use of it, it will be required in the next step of ion beam technology, that the ion species and the energy can be

changed and stabilized in a short time, based on further accelerator technology progress. In the ion microbeam technology, including single ion hit, the technique allowing for quick parameter changes will have a big impact on every kind of applications as soon as it will be realized.

## 5. Summary

The current status of technology of three different types of ion microbeam systems at TIARA was overviewed and their applications, classified into three kinds, were summarized for the first time. The microbeam complex at TIARA in which advanced applications are performed based on the advanced microbeam technology has become to have a role as a center of excellence in the field of ion microbeam research.

## Acknowledgements

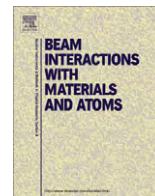
The achievements described in this paper are totally owing to the outstanding hard work of every staff member of TIARA and also to the enthusiastic collaboration of many scientists and students who were interested in coming to use this technology for their own research fields.

This work has been partly supported by Grants-in-Aid for Scientific Research and by the Quantum Beam Technology Program of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

## References

- [1] M. Maruyama, in: Proc. second Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research Mito, Japan, 1990, JAERI, 1990, p. 63.
- [2] J.A. Cookson, Nucl. Instrum. Methods 165 (1979) 477.
- [3] G.J.F. Legge, Nucl. Instrum. Methods B40/41 (1989) 675.
- [4] G.J.F. Legge, Nucl. Instrum. Methods B130 (1997) 9.
- [5] F. Watt, G.W. Grime, G.D. Blower, J. Takacs, D.J.T. Vaux, Nucl. Instrum. Methods 197 (1982) 65.
- [6] G.J.F. Legge, A.P. Mazzolini, Nucl. Instrum. Methods 168 (1980) 563.
- [7] J.R. Chen, H. Kneis, B. Martin, R. Nobling, D. Pelte, B. Povh, K. Traxel, Nucl. Instrum. Methods 181 (1981) 141.
- [8] H. Koyama-Ito, E. Wada, A. Ito, Nucl. Instrum. Methods B22 (1987) 205.
- [9] J.A. Quaeadackers, M.J.A. de Voigt, P.H.A. Mutsaers, J.J.M. de Goeij, G.J. van der Vusse, Nucl. Instrum. Methods B156 (1999) 252.
- [10] B.E. Fischer, Nucl. Instrum. Methods B30 (1988) 284.
- [11] B.E. Fischer, S. Metzger, Nucl. Instrum. Methods B104 (1995) 7.
- [12] M.B.H. Breesse, E. Vittone, G. Vizkelethy, P.J. Sellin, Nucl. Instrum. Methods B264 (2007) 345.
- [13] T. Hirao, I. Nashiyama, T. Kamiya, T. Suda, T. Sakai, T. Hamano, Nucl. Instrum. Methods B130 (1997) 486.
- [14] S. Onoda, T. Hirao, J.S. Laird, T. Okamoto, Y. Koizumi, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods B231 (2005) 497.
- [15] J.D. Black, A.L. Sternberg, M.L. Alles, A.F. Witulski, B.L. Bhuvu, L.W. Massengill, J.M. Benedetto, M.P. Baze, J.L. Wert, M.G. Hubert, IEEE Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 2536.
- [16] M.A. McMahan, Nucl. Instrum. Methods B241 (2005) 409.
- [17] T. Konishi, T. Ishikawa, H. Iso, N. Yasuda, M. Oikawa, Y. Higuchi, T. Kato, K. Hafer, K. Kodama, T. Hamano, N. Suya, H. Imaseki, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2171.
- [18] Ph. Barberet, A. Balana, S. Incerti, C. Michelet-Habchi, Ph. Moretto, Th. Pouthier, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 015101.
- [19] A.W. Bigelow, G.J. Ross, G. Randers-Pehrson, D.J. Brenner, Nucl. Instrum. Methods B231 (2005) 202.
- [20] B.E. Fischer, K.O. Voss, G. Du, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2122.
- [21] G. Dollinger, V. Hable, A. Hauptner, R. Krücken, P. Reichart, A.A. Friedl, G. Drexler, T. Cremer, S. Dietzel, Nucl. Instrum. Methods B231 (2005) 195.
- [22] A.A. Bettioli, S.Y. Chiam, E.J. Teo, C. Udalgama, S.F. Chan, S.K. Hoi, J.A. van Kan, M.B.H. Breesse, F. Watt, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2280.
- [23] Z. Fekete, B. Sinkovics, I. Rajta, G.A.B. Gal, P. Furjes, J. Micromech. Microeng. 20 (2010) 064015.
- [24] F. Menzel, D. Spemann, S. Petriconi, J. Lenzner, T. Butz, Nucl. Instrum. Methods B260 (2007) 419.
- [25] Y. Suzuki, T. Yamaki, H. Koshikawa, M. Asano, K.O. Voss, R. Neumann, M. Yoshida, Nucl. Instrum. Methods B260 (2007) 693.
- [26] S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 8526.
- [27] S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka, A. Ohshima, J. Phys. Chem. B108 (2004) 3407.
- [28] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, Nucl. Instrum. Methods B118 (1995) 447.
- [29] T. Kamiya, N. Utsunomiya, E. Minehara, R. Tanaka, I. Ohdomari, Nucl. Instrum. Methods B64 (1992) 362.
- [30] M. Oikawa, T. Satoh, T. Sakai, N. Miyawaki, H. Kashiwagi, S. Kurashima, M. Fukuda, W. Yokota, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods B260 (2007) 85.
- [31] Y. Saitoh, S. Tajima, I. Takada, K. Mizuhashi, S. Uno, K. Ohkoshi, Y. Ishii, T. Kamiya, K. Yotumoto, R. Tanaka, E. Iwamoto, Nucl. Instrum. Methods B89 (1994) 23.
- [32] T. Hirao, H. Mori, J.S. Laird, S. Onoda, T. Wakasa, H. Abe, H. Itoh, Nucl. Instrum. Methods B210 (2003) 227.
- [33] S. Kurashima, K. Yoshida, M. Oikawa, T. Satoh, N. Miyawaki, T. Yuyama, S. Okumura, H. Kashiwagi, I. Ishibori, T. Nara, T. Kamiya, M. Fukuda, W. Yokota, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2024.
- [34] K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, S. Oikawa, Nucl. Instrum. Methods B181 (2001) 448.
- [35] S. Harada, S. Ehara, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, T. Sato, S. Oikawa, Nucl. Instrum. Methods B260 (2007) 164–168.
- [36] M. Kasahara, C.J. Ma, T. Kamiya, T. Sakai, Nucl. Instrum. Methods B181 (2001) 622.
- [37] H. Komatsu, H. Yamamoto, M. Nomachi, K. Yasuda, Y. Matsuda, M. Kinugawa, T. Kijimura, H. Sano, T. Satou, S. Oikawa, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2136.
- [38] N. Kozai, T. Ohnuki, S. Komarneni, T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, T. Satoh, Nucl. Instrum. Methods B210 (2003) 513.
- [39] T. Kusakabe, K. Nakajima, K. Nakazato, K. Suzuki, H. Takada, T. Satoh, M. Oikawa, K. Arakawa, T. Nagamine, Toxicol. In Vitro 22 (2008) 1469.
- [40] T. Kusakabe, K. Nakajima, K. Suzuki, K. Nakazato, H. Takada, T. Satoh, M. Oikawa, K. Kobayashi, H. Koyama, K. Arakawa, T. Nagamine, Biometals 21 (2008) 71.
- [41] C.J. Ma, M. Kasahara, R. Holler, T. Kamiya, Atmos. Environ. 35 (2001) 2707.
- [42] C.J. Ma, M. Kasahara, S. Tohno, T. Kamiya, Water Air Soil Pollut. 130 (2001) 1601.
- [43] S. Matsuzaki, Y. Shimizu, K. Dobashi, T. Nagamine, T. Satoh, T. Ohkubo, A. Yokoyama, Y. Ishii, T. Kamiya, K. Arakawa, S. Makino, M. Utsugi, T. Ishizuka, S. Tanaka, K. Shimizu, M. Mori, Int. J. Immunopathol. Pharmacol. 23 (2010) 1.
- [44] T. Nagamine, K. Nakazato, K. Suzuki, T. Kusakabe, T. Sakai, A. Oikawa, T. Satoh, T. Kamiya, K. Arakawa, Biol. Trace Elem. Res. 117 (2007) 115.
- [45] K. Nakazato, T. Nagamine, K. Suzuki, T. Kusakabe, H.D. Moon, M. Oikawa, T. Sakai, K. Arakawa, Biometals 21 (2008) 83.
- [46] T. Ohnuki, F. Sakamoto, N. Kozai, T. Ozaki, I. Narumi, A.J. Francis, H. Iefuji, T. Sakai, T. Kamiya, T. Satoh, M. Oikawa, Nucl. Instrum. Methods B 210 (2003) 378.
- [47] E. Sakurai, K. Mizuma, T. Sakai, T. Satoh, T. Kamiya, H. Yamazaki, K. Ishii, K. Yanai, J. Pharmacol. Sci. 94 (2004) 128P.
- [48] H. Sakurai, M. Okamoto, M. Hasegawa, T. Satoh, M. Oikawa, T. Kamiya, K. Arakawa, T. Nakano, Cancer Sci. 99 (2008) 901.
- [49] Y. Shimizu, K. Dobashi, T. Kusakabe, T. Nagamine, M. Oikawa, T. Satoh, J. Haga, Y. Ishii, T. Ohkubo, T. Kamiya, K. Arakawa, T. Sano, S. Tanaka, K. Shimizu, S. Matsuzaki, M. Utsugi, M. Mori, Int. J. Immunopathol. Pharmacol. 21 (2008) 567.
- [50] N. Tanaka, H. Kimura, A. Faried, M. Sakai, A. Sano, T. Inose, M. Sohda, K. Okada, M. Nakajima, T. Miyazaki, M. Fukuchi, H. Kato, T. Asao, H. Kuwano, T. Satoh, M. Oikawa, T. Kamiya, K. Arakawa, Cancer Sci. 101 (2010) 1487.
- [51] Y. Zheng, H. Guo, K. Wei, W. Tang, T. Satoh, T. Ohkubo, A. Yamazaki, K. Takano, T. Kamiya, H. Shen, M. Yang, Y. Mi, Nucl. Instrum. Methods B268 (2010) 2152.
- [52] T. Satoh, K. Ishii, T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, K. Arakawa, S. Matsuyama, H. Yamazaki, Nucl. Instrum. Methods B210 (2003) 113.
- [53] T. Satoh, M. Koka, A. Yokoyama, T. Kamiya, presented at ICNMTA2010.
- [54] T. Kamiya, T. Hirao, Y. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods B219–220 (2004) 1010.
- [55] S. Onoda, T. Hirao, J.S. Laird, K. Mishima, K. Kawano, H. Itoh, IEEE Trans. Nucl. Sci. 53 (2006) 3731.
- [56] T. Hirao, S. Onoda, M. Oikawa, T. Satoh, T. Kamiya, T. Ohshima, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2216.
- [57] T. Funayama, N. Hamada, T. Sakashita, Y. Kobayashi, IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc. 36 (2008) 1432.
- [58] Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, Nucl. Instrum. Methods B267 (2009) 2285.
- [59] Y. Seki, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, T. Nakata, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, Microelectron. Eng. 86 (2009) 945.
- [60] Y. Shiine, H. Nishikawa, Y. Furuta, K. Kanamitsu, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, Microelectron. Eng. 87 (2010) 835.
- [61] N. Uchiya, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, J. Haga, T. Satoh, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Kamiya, Microsyst. Technol. Micro Nanosyst. Inf. Storage Process. Syst. 14 (2008) 1537.
- [62] H. Nishikawa, M. Murai, T. Nakamura, Y. Ohki, M. Oikawa, T. Sato, T. Sakai, Y. Ishii, M. Fukuda, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 8185.
- [63] M. Murai, H. Nishikawa, T. Nakamura, H. Aiba, Y. Ohki, M. Oikawa, T. Sato, T. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 537.
- [64] T. Souno, H. Nishikawa, M. Hattori, Y. Ohki, E. Watanabe, M. Oikawa, T. Kamiya, K. Arakawa, Nucl. Instrum. Methods B210 (2003) 277.

- [65] M. Hattori, Y. Nishihara, Y. Ohki, M. Fujimaki, T. Souno, H. Nishikawa, T. Yamaguchi, E. Watanabe, M. Oikawa, T. Kamiya, K. Arakawa, *Nucl. Instrum Methods B* 191 (2002) 362.
- [66] T. Kamiya, H. Nishikawa, T. Satoh, J. Haga, M. Oikawa, Y. Ishii, T. Ohkubo, N. Uchiya, Y. Furuta, *Appl. Radiat. Isot.* 67 (2009) 488.
- [67] T. Kamiya, K. Takano, Y. Ishii, T. Satoh, M. Oikawa, T. Ohkubo, J. Haga, H. Nishikawa, Y. Furuta, N. Uchiya, S. Seki, M. Sugimoto, *Nucl. Instrum Methods B* 267 (2009) 2317.
- [68] N. Fujita, T. Matsui, S. Kosugi, T. Satoh, Y. Saitoh, K. Takano, M. Koka, T. Kamiya, S. Seki, A. Iwase, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 060211.



## Design of a compact focusing lens system with short acceleration tube at 300 kV

Yasuyuki Ishii\*, Takeru Ohkubo, Takuji Kojima, Tomihiro Kamiya

Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 9 March 2011

#### Keywords:

Focusing lens system  
High demagnification  
Acceleration lens  
Gaseous ion nanobeam  
Acceleration tube

### ABSTRACT

A compact focusing lens system with high demagnification over 1500 was designed to form an ion nanobeam with 346 keV energy by adding a short distance acceleration tube for beam acceleration and focusing downstream of the existing double acceleration lens system. The demagnification, focusing points and aberrations of the acceleration tube were studied using beam trajectory calculation. The acceleration tube was designed to have a length of 140 mm and a demagnification of 2 at its acceleration tube voltage of 300 kV, which resulted in a new compact focusing lens system with a total length of about 640 mm. In addition, the maximum voltage and electric-field of the acceleration tube were confirmed experimentally on the built device to be 300 kV and 30 kV/cm, respectively. The final beam size formed by the system was estimated to be 130 nm in diameter using the design parameters. The result suggests that an ion nanobeam of 346 keV can be formed by an apparatus having the reasonable length of 2 m, which permits us to develop a system for 1 MV by elongating its tube length.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Focused gaseous ion beams in the energy range from several hundreds of keV to several MeV (hereafter focused ion beams) are useful tools for high-aspect ratio microfabrication of organic materials, such as positive or negative photo-resists, using PBW (Proton Beam Writing) [1–3]. So far, such a beam has been formed by a high-energy focused ion beam system composed of an electrostatic accelerator, a beam transport line with a high-resolution analyzing magnet and an ion microbeam apparatus, whose total size is over 20 m long [4,5]. The large size of these systems is an obstacle for their installation in an experimental room for industrial application. Therefore, we are developing a compact ion nanobeam apparatus with the reasonable size of about  $4 \times 4 \times 4 \text{ m}^3$ . One of the solutions is to merge the acceleration tube and the beam transport line as shown in Ref. [6]. Since a magnetic quadrupole lens system is still used in the system, further reduction of the size is required.

In most cases, beams of light ions are produced by a plasma-type ion source. The anode through-hole of the ion source has a diameter similar to the object size in a lens system. Since the beam spot size should be in the order of 100  $\mu\text{m}$  and a beam current in the range of micro-ampere is required for the ion source, a focusing lens system with a high demagnification of more than 1000 is necessary to form a 100 nm beam. The achievement of such a demagnification is, however, difficult using conventional lenses, e.g. einzel or magnetic lenses because they would need a long object distance.

An ion nanobeam system using a double acceleration lens system [7] has been developed at Japan Atomic Energy Agency (JAEA) to form a hydrogen ion nanobeam of several tens of keV. Since the double acceleration lens system does not only provide beam acceleration, but simultaneously acts as a focusing lens, its acceleration lens system has a compact size of only  $\sim 20 \text{ cm}$  length with a high demagnification over 1000.

In this paper, we described an extension of the existing setup that allows to produce ion nanobeams in the energy range of several hundred keV, with several MeV being our final goal. The new system uses a short acceleration tube that provides both focusing and acceleration additional to the existing double acceleration lens described in Ref. [7] and is expected to deliver 100 nm ion nanobeams.

The lens effect of the acceleration tube was mainly studied on the basis of demagnification, focusing point and aberrations using beam trajectory calculations. This high voltage gradient acceleration tube with 140 mm length was designed to withstand a maximum voltage of 300 kV which allows a demagnification of about 2 at 300 kV, to have a focusing point length enabling a sufficient working-distance, and electrodes that minimize aberrations. On the basis of this design, the acceleration tube was built and the maximum tolerable voltage of 300 kV experimentally confirmed. The compact focusing lens system was formed by adding this acceleration tube to the existing double acceleration lens system. The beam size at the final focusing point was estimated to be 130 nm in diameter at 346 keV taking the beam size and energy from the double acceleration lens determined in a previous study [8] as the object size for the acceleration tube. The demagnification of the compact focusing lens system, defined as the ratio of the anode-through hole to the final beam spot size, is over 1500. Despite

\* Corresponding author. Tel.: +81 27 346 9654; fax: +81 27 346 9690.  
E-mail address: [ishii.yasuyuki@jaea.go.jp](mailto:ishii.yasuyuki@jaea.go.jp) (Y. Ishii).

the high demagnification, the total length of the compact ion nano-beam apparatus, with the compact focusing lens system having 640 mm length, was estimated to be less than 2 m including the ion source and a vacuum chamber. These results almost satisfied our goal for the compact lens system in this study which was to experimentally form an ion nanobeam of 346 keV energy.

## 2. keV ion nanobeam system with the existing double acceleration lens

In this work, the compact focusing lens system was designed as a component of the compact ion nanobeam apparatus by enhancing the keV ion nanobeam system by adding an acceleration tube to the existing double lens system. The characteristics of the double acceleration lens are briefly summarized in this section. The existing double acceleration lens system, developed in a previous study [7] at JAEA, was composed of two acceleration lenses, which were two kinds of electrostatic lenses with similar shape producing a focusing effect by an electrostatic field in a pair of acceleration electrodes (see Fig. 1), i.e. (i) an immersion lens in the vicinity of the aperture of the entrance electrode (entrance immersion lens), (ii) beam acceleration in a uniform electric field between entrance and exit electrodes, (iii) an immersion lens in the vicinity of the aperture of the exit electrode (exit immersion lens). The effect of the exit immersion lens is small and negligible as a first-order approximation considering the small ratio of the exit electrode voltage to the entrance one (hereafter acceleration ratio), because the beam passes through the exit aperture in a short time. This approximation works for acceleration ratios between 2 and 1000.

In addition, a low energy ion beam with a small energy spread and small divergence angle, generated from an ion source was required to obtain a high demagnification using the existing double acceleration lens. A duoplasmatron-type ion source [9] was developed to meet the requirements.

The keV ion nanobeam system developed previously using the double acceleration lens and the duoplasmatron-type ion source yielded a minimum beam diameter of 170 nm at 46 keV energy with about 100 pA beam current [8].

## 3. Design and development of the acceleration tube

Since the acceleration tube used in the lens system works as a focusing lens, its demagnification and the aberrations were studied using the Elkind equation [10] in the beam trajectory calculations for an acceleration ratio of 100. In the study of the demagnification, two relations between the focusing positions and the acceleration voltages or the acceleration tube lengths were studied using the same equation as well.

The maximum voltage of the acceleration tube was designed to be 300 kV for the following reasons: (i) the voltage should be at

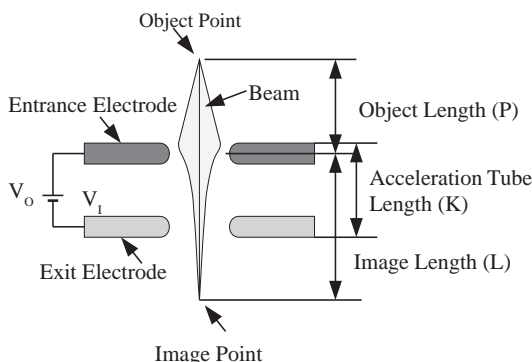


Fig. 1. Parameters of the double acceleration lens system.

least 4 times higher than that of the existing double acceleration lens of about 50 kV to obtain a demagnification of more than 2, (ii) the prototype of this lens system will be built and tested using a compact high voltage power supply in the atmosphere in our experimental room. In addition, penetration depths of several  $\mu\text{m}$  in photo-resists can be achieved by ion beams of 346 keV, making the focused ion nanobeam applicable to the fabrication of microstructures.

The relation between the demagnification and acceleration voltage as derived from the Elkind equation is represented in Fig. 2.  $K/P$  is the ratio of the acceleration tube length  $K$  to the object length  $P$ . The demagnification 1.0 means that the focused beam size is equal to the object beam size. The areas above and below of demagnification 1.0 correspond to smaller and larger beam sizes at the focusing point compared to the object sizes, respectively.

The relation of the focusing point to the acceleration ratio is shown in Fig. 3. Here, the ordinate axis represents the ratio  $L/K$  of the length  $L$  from the entrance electrode in the acceleration tube to the focusing point to the length  $K$  of the acceleration tube. For a ratio of  $L/K = 1.0$ , the broken line in Fig. 3, a beam is focused at the position of the center through-hole of the exit electrode.

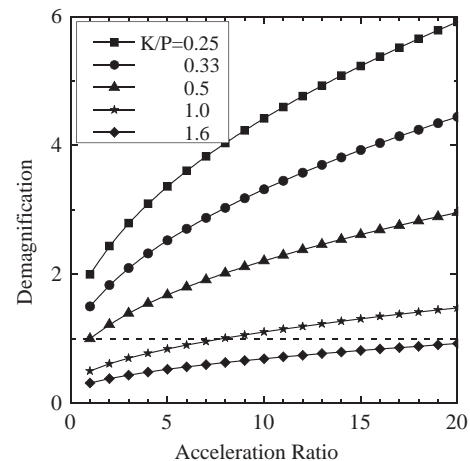


Fig. 2. Relation between demagnification and acceleration ratio. The acceleration ratio is the ratio of accelerated beam energy to incident beam energy. The broken line represents where the object size is equal to the image size.

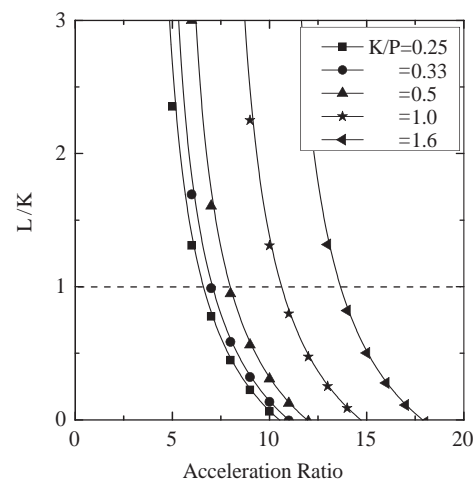


Fig. 3. The ratio  $L/K$  of the focusing point length to the length of the acceleration tube as a function of the acceleration ratio. The broken line represents the limit where the focusing point moves from the inside to the outside of the acceleration tube.

A larger acceleration ratio is required according to Fig. 2 to obtain a demagnification larger than 1.0. Then, however, the ion beam is focused on a point inside the acceleration tube, e.g. when employing acceleration ratios larger than 10. The combination of Figs. 2 and 3 shows that a small  $K/P$  value, i.e. a shorter acceleration tube length, allows the focus point to shift to the outside of the acceleration tube for a constant object length  $P$  and for demagnifications  $>1$  at the same time.

On the other hand, the minimal length of an acceleration tube is restricted by the breakdown voltage of the used insulator. In addition, a fine optical axis adjustment of the electrodes composing the acceleration tube is required to use the tube as an acceleration lens. Ultrahigh molecular weight polyethylene and fluorine-containing rubber *o*-rings were used as insulator for the acceleration tube and vacuum seals, respectively, after adjusting the optical axis of the electrodes. In addition, the insulation gas  $\text{SF}_6$  was used to increase the dielectric breakdown voltage between the electrodes. Using these conditions, the structure of the acceleration tube was designed with five stage electrodes with insulators of 20 mm length in between each of them.

A demagnification of about 2 at the acceleration tube voltage of 300 kV was selected to reduce the beam size and obtain a suitable working-distance of about 200 mm from the relations given in Figs. 2 and 3, taking into account the total length of 10 cm of the insulators used in the tube. The object length was determined from Figs. 2 and 3 to be 300 mm using the two values of the demagnification and the position of the focus point.

The shapes of the electrodes on both sides of the acceleration tube are closely related to spherical and chromatic aberrations. The shape designs were established using the calculated aberration values taking into account the aberration coefficients obtained by the calculation code described in [11], the object length of 300 mm and a collimator with a center through-hole placed on the entrance electrode of the acceleration tube. The coefficients of the spherical and the chromatic aberrations were calculated as a function of the curvature radii and bore diameters of the center through holes for both electrodes. Although a larger bore diameter leads to a smaller spherical aberration, the demagnification is reduced. The bore diameter was selected to be 10 mm not to deteriorate the demagnification. The collimator diameter was chosen to be 0.3 mm, as large as possible to get beam current into the acceleration tube. The stability of the commercially available high-voltage power supply is  $\Delta V/V = 1.0 \times 10^{-5}$ . The spherical and the chromatic aberration values calculated for an object length of 300 mm and a collimator of 0.3 mm in diameter are shown in Fig. 4 as a function of the curvature radius of the electrodes.

The spherical aberration is reduced when increasing the curvature radius  $r$  as can be seen in Fig. 4. The chromatic aberration, however, was almost constant. For a focused beam with one hundred nanometers diameter, the one order smaller aberrations were considered to be negligible. The acceleration tube with the 20 mm thick electrodes on both sides, their curvature radii of 10 mm and the bores of 10 mm as designed is shown in Fig. 5. It has a total length of 140 mm.

The electrodes of the acceleration tube were manufactured with mirror-like finishing. The optical axis of the tube was adjusted in its tube assembly by inserting a highly straight stick with a smooth surface into the center through-holes of the electrodes. The image of the manufactured acceleration tube is shown in Fig. 6. The dielectric breakdown voltage test was carried out after filling the insulation gas  $\text{SF}_6$  around the tube insulators. The 300 kV were stably applied on the acceleration tube at an insulation gas pressure of 2 atm, so that the breakdown voltage satisfied the specification of the maximum applied voltage of 300 kV. From this, the electric-field was evaluated to be 30 kV/cm.

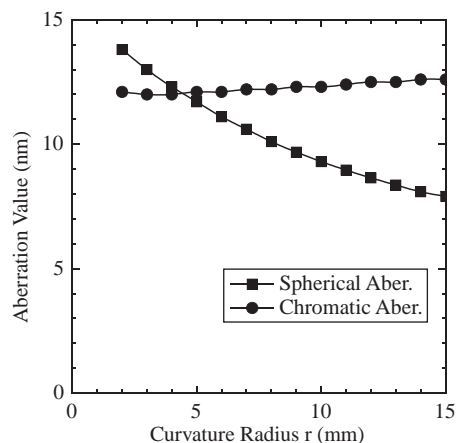


Fig. 4. Spherical and chromatic aberrations as a function of the curvature radius at the center through-holes of the electrodes. A collimator with 0.3 mm diameter and a power voltage generator with  $\Delta V/V = 1.0 \times 10^{-5}$  stability were used for the calculation. The coefficients of the spherical and the chromatic aberrations at the acceleration tube voltage of 300 kV are  $7.437 \times 10^4$  mm/rad<sup>3</sup> and  $3.108 \times 10^3$  mm/rad ( $\Delta V/V$ ), respectively.

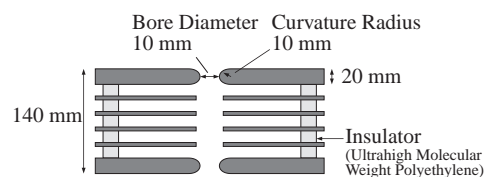


Fig. 5. Schematic of the designed short acceleration tube.

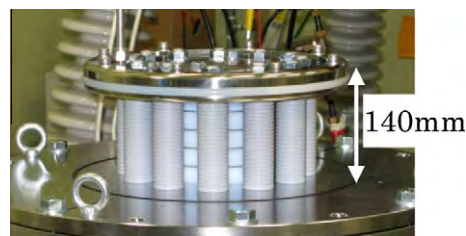


Fig. 6. Photograph of the manufactured short acceleration tube.

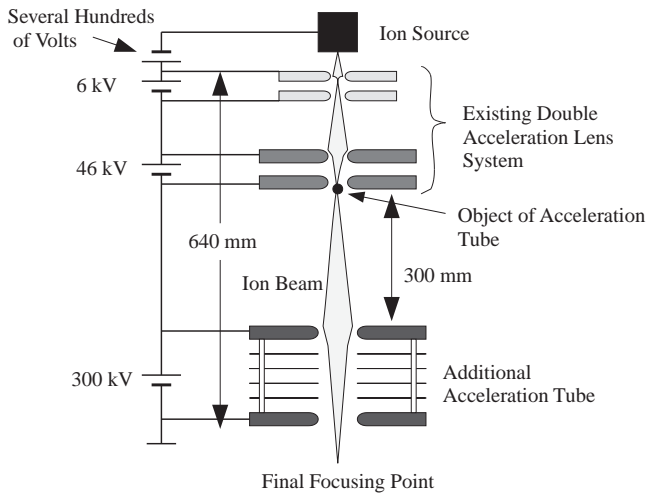
#### 4. Size of compact focusing lens system

The lengths of the acceleration tube and the existing double acceleration lens system are 140 and 200 mm, respectively. The distance between both parts is 300 mm corresponding to the object length of the tube. The total length of the focusing lens system is 640 mm as shown in Fig. 7. The total length of the compact focused beam apparatus is expected to be less than 2 m, including the ion source and an irradiation chamber. This size enables us to install the apparatus in the experimental room for a wide range of applications.

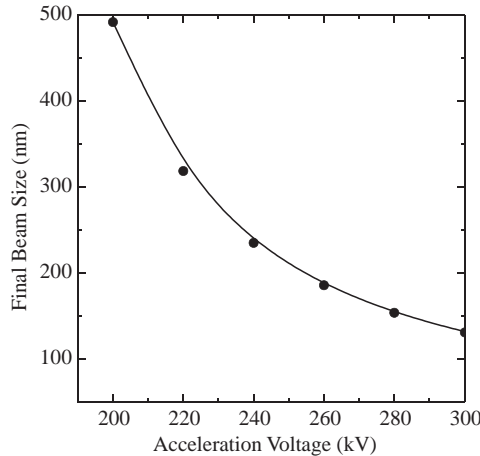
#### 5. Estimation of the final beam size

In order to estimate the final beam size, the object size of the acceleration tube formed by the double acceleration lens system is required. This object size was determined to be 260 nm at 46 keV in a previous study fitted with the compact focusing lens system. The final beam size after adding the acceleration tube including the spherical and the chromatic aberrations is shown





**Fig. 7.** Schematic of the compact acceleration lens system. The double acceleration lens system was developed in a previous study.



**Fig. 8.** Relation between the final beam size and the voltage at the acceleration tube. The object size of the acceleration tube formed by the double acceleration lens was taken from a previous study as 260 nm in diameter.

in Fig. 8 as a function of the acceleration voltage. For a demagnification and working-distance of the acceleration tube of 2 and 200 mm at the acceleration tube voltage of 300 kV, respectively, the beam size is estimated from Fig. 8 to be 130 nm in diameter at total energy of 346 keV by adding the injection beam energy of 46 keV in the previous study and the acceleration beam energy

of 300 keV. The demagnification, defined as the ratio of the anode size to the final beam size, was calculated to be more than 1500 with the anode size in the ion source being 200  $\mu\text{m}$ . The divergence angle and beam current at the beam spot are  $4.0 \times 10^{-4}$  rad and 10 pA, respectively, using the 0.3 mm collimator. This result demonstrates that the compact focusing lens system has a high-enough demagnification for the envisaged applications.

## 6. Conclusion

A compact acceleration lens system with high demagnification over 1500 was designed to form an ion nanobeam with 300 keV energy. This is achieved by adding a short acceleration tube working additionally as focusing lens to the existing double acceleration lens. The acceleration tube with the length of 140 mm was designed to have a demagnification of 2 at 300 keV. The dielectric breakdown voltage and the electric-field were determined experimentally to be 300 kV and 30 kV/cm, respectively. The total length of the focusing lens system composed of the double acceleration lens system and the acceleration tube is 640 mm. The beam size formed by the acceleration lens system is estimated to be 130 nm in diameter using the design parameters. The designed compact focusing lens system allows us to provide an ion nanobeam with 346 keV energy using an reasonable apparatus with a length of less than 2 m.

## Acknowledgement

This study was partly supported by Grants-in-Aid for Science Research, (C) No. 205607791 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

## References

- [1] N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, Nucl. Instr. Meth. B 260 (2007) 405.
- [2] Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, R. Nakao, S. Uchida, Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 2285.
- [3] Y. Seki, Y. Furuta, H. Nishikawa, T. Watanabe, T. Nakata, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, Microelectron. Eng. 86 (2009) 945.
- [4] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, Nucl. Instr. Meth. B 118 (1996) 447.
- [5] H. Imaseki, M. Yukawa, F. Watt, T. Ishikawa, H. Iso, T. Hamano, K. Matsumoto, N. Yasuda, Nucl. Instr. Meth. B 210 (2003) 42.
- [6] I.G. Ignat'ev, D.V. Magilin, V.I. Miroshnichenko, A.G. Ponomarev, V.E. Storizhko, B. Sulkio-Cleff, Nucl. Instr. Meth. B 231 (2005) 94.
- [7] Y. Ishii, A. Isoya, K. Arakawa, T. Kojima, R. Tanaka, Nucl. Instr. Meth. B 181 (2001) 71.
- [8] Y. Ishii, A. Isoya, T. Kojima, Nucl. Instr. Meth. B 210 (2003) 70.
- [9] Y. Ishii, R. Tanaka, A. Isoya, Nucl. Instr. Meth. B 113 (1996) 75.
- [10] M.M. Elkind, Rev. Sci. Instrum. 24 (2) (1953) 129.
- [11] E. Munro, "A set of computer programs for calculating the properties of electron lens" Cambridge, England, 1975.