

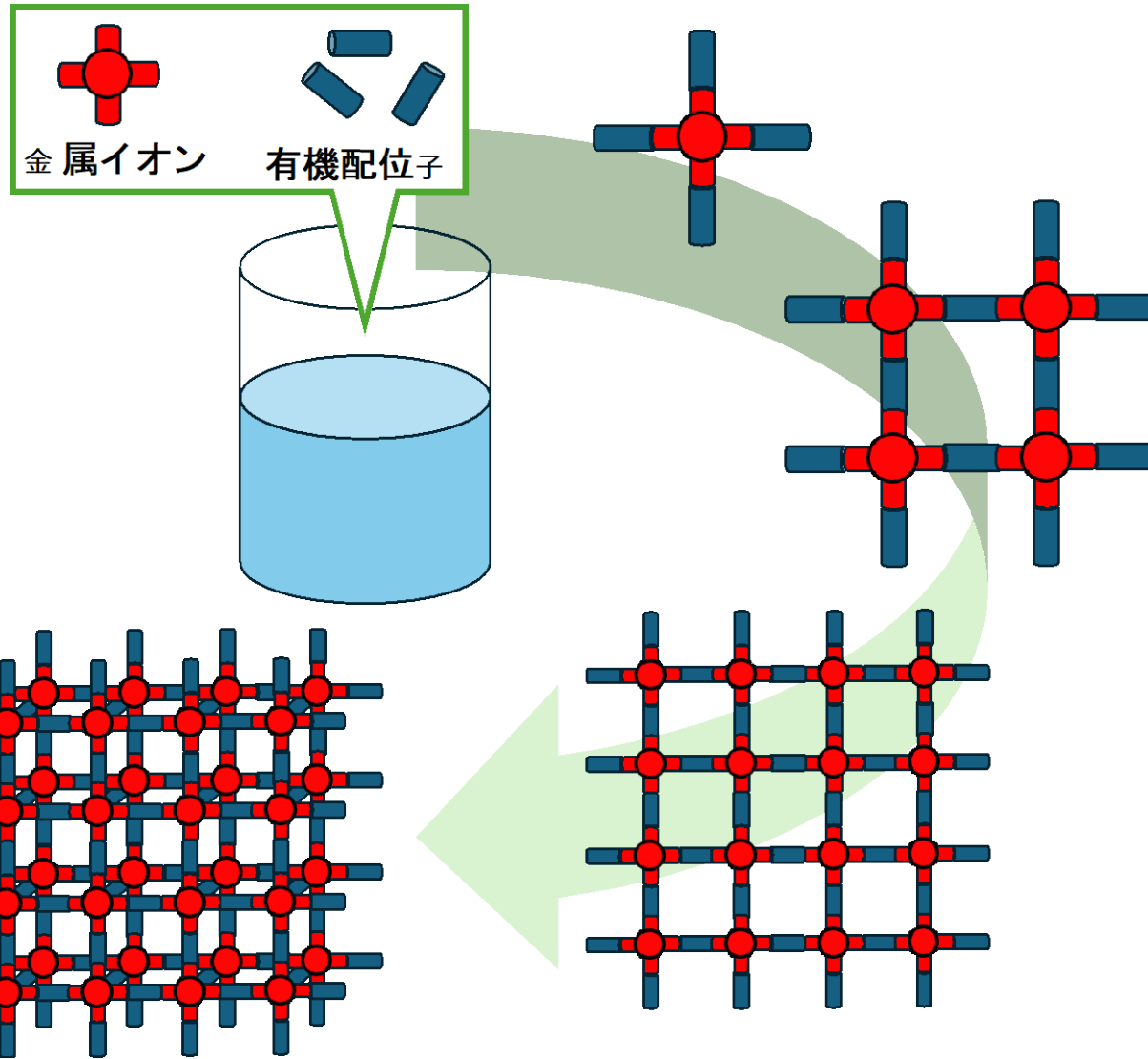
室温ドライエッチング可能な 金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks)

東京理科大学 先進工学部 物理工学科

教授 木下 健太郎

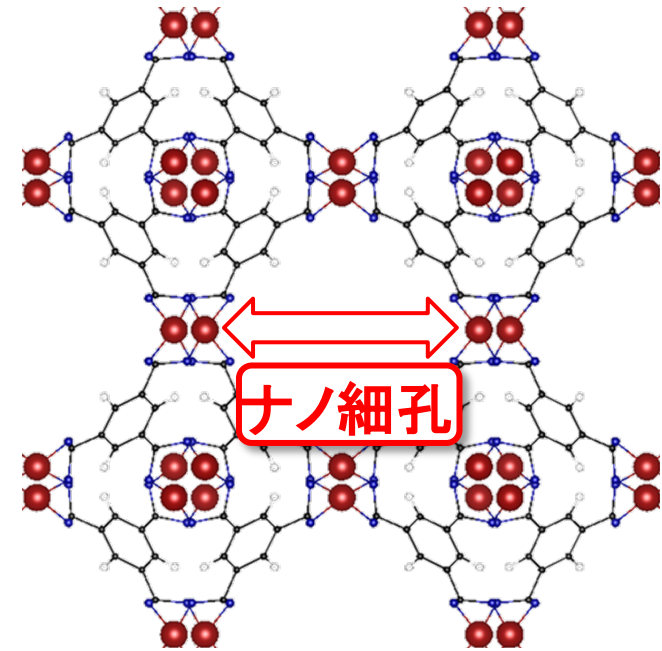
2024年11月7日

金属有機構造体 (MOF)



金属イオン × 有機配位子
で構成されるナノ多孔体

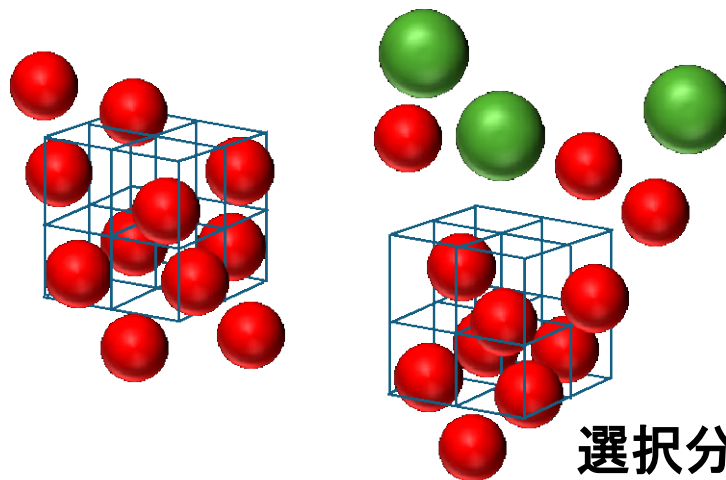
金属有機構造体 (MOF)



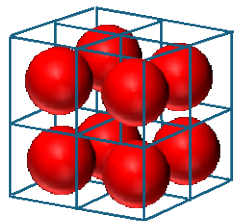
- 高デザイン性
- 高比表面積
- 高空隙率
- 秩序細孔
- 構造多様性

MOFの機能

分子吸脱着
貯蔵 (吸蔵)



配列・配線

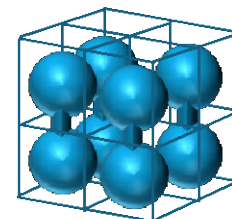
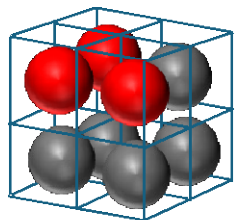


選択分離 (フィルタ)

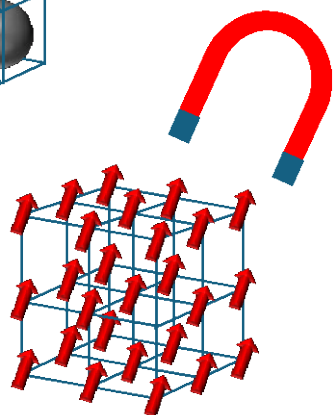


広範な応用可能性

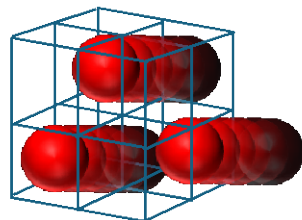
光機能



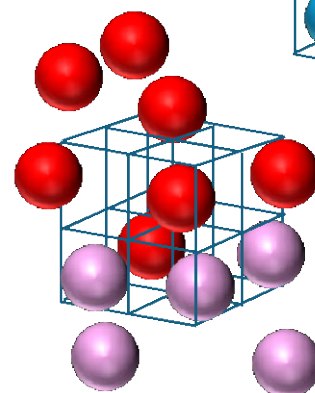
高分子合成
微細構造成形 (モールド)



磁気・電気物性



イオン伝導・輸送

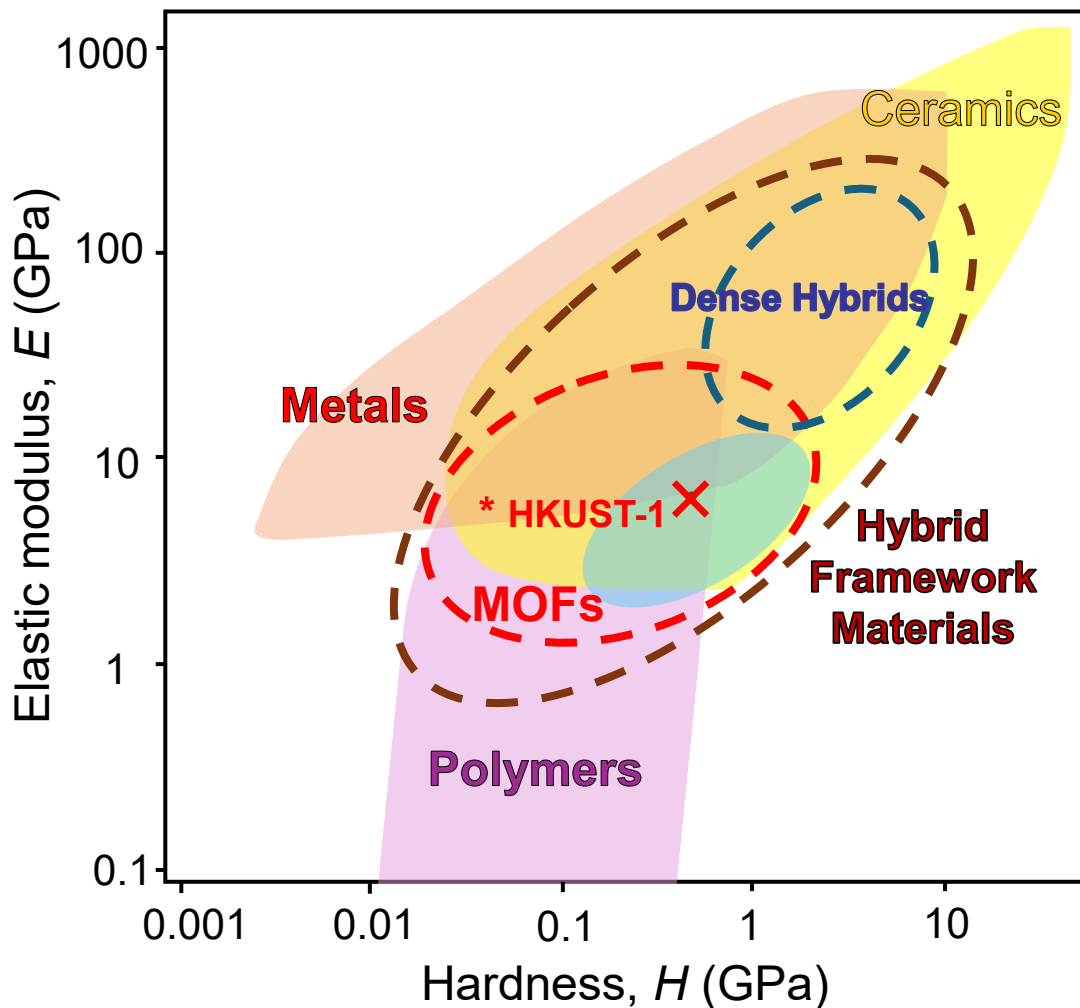


触媒

MOFの持つ多くの優れた機能ゆえに、巨大なマーケットが広がっている

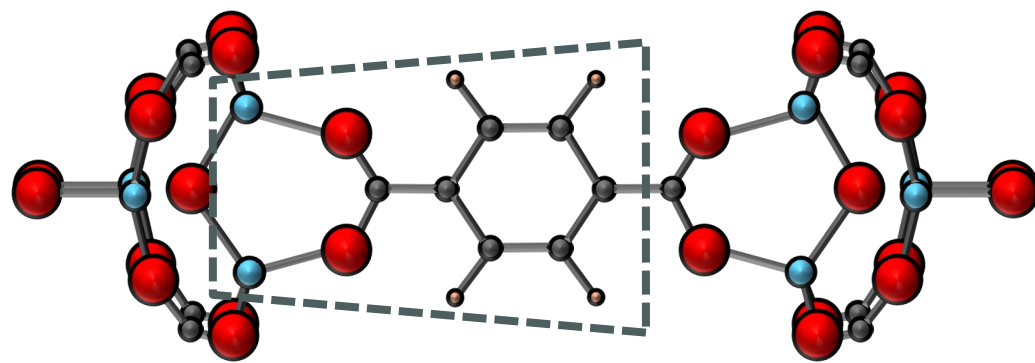
MOFの課題

1. 結晶の脆さ

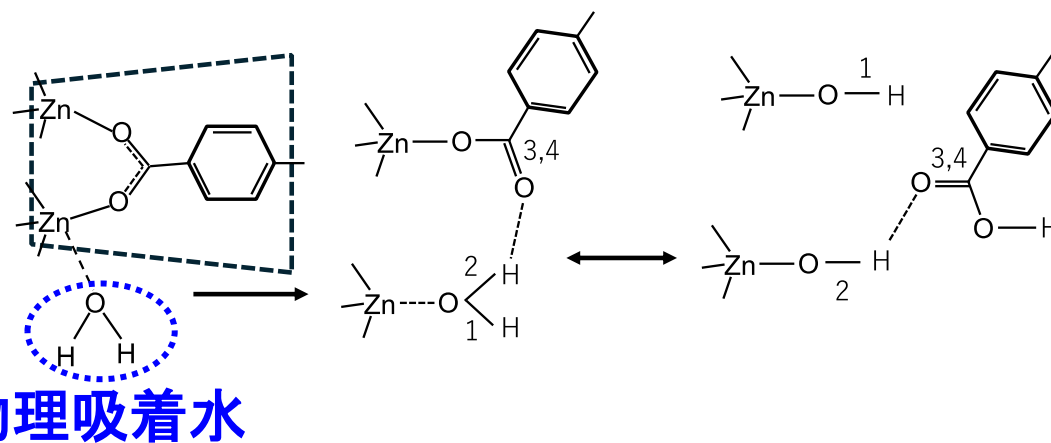


* HKUST-1 : 公知の代表的なMOF $\text{Cu}_3[\text{btc}]_2$
[btc] = benzene-1,3,5-tricarboxylate

2. 水分による劣化



MOF-5結晶の吸湿劣化機構

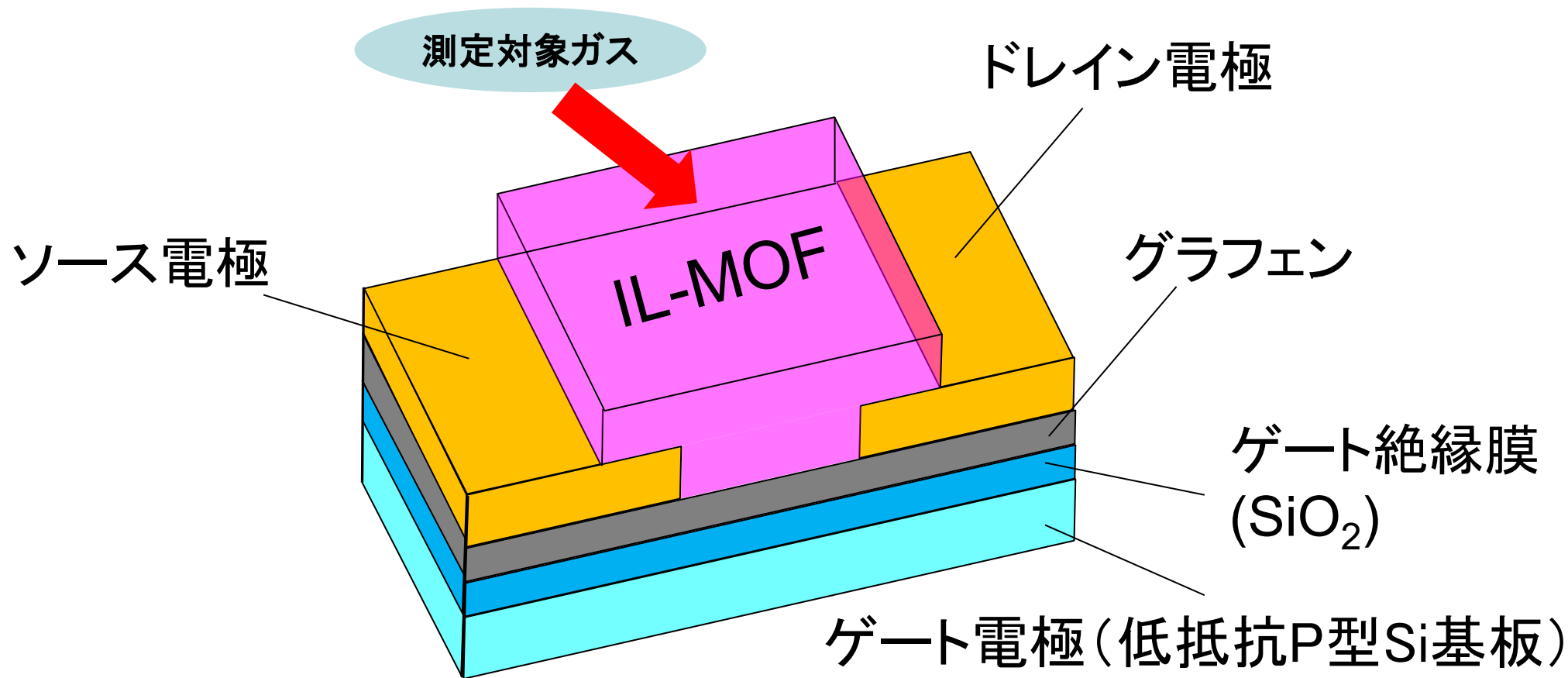


MOFの優れた特徴にもかかわらず
これらの課題が製品化を妨げている

MOFの電子デバイス応用

IL充填MOFを利用したFET型ガスセンサーの例:

IL-MOFに特定のガスが吸収されると、トランジスタ特性(しきい値電圧など)が変化する。高感度なガスセンサーが実現可能。

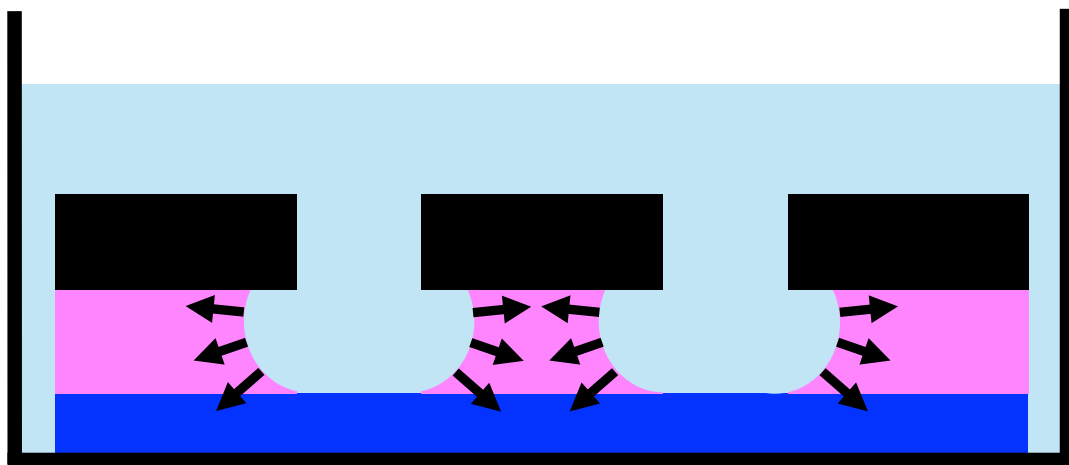


電子デバイス応用には微細加工技術の確立が必須

エッチング ウェット VS ドライ

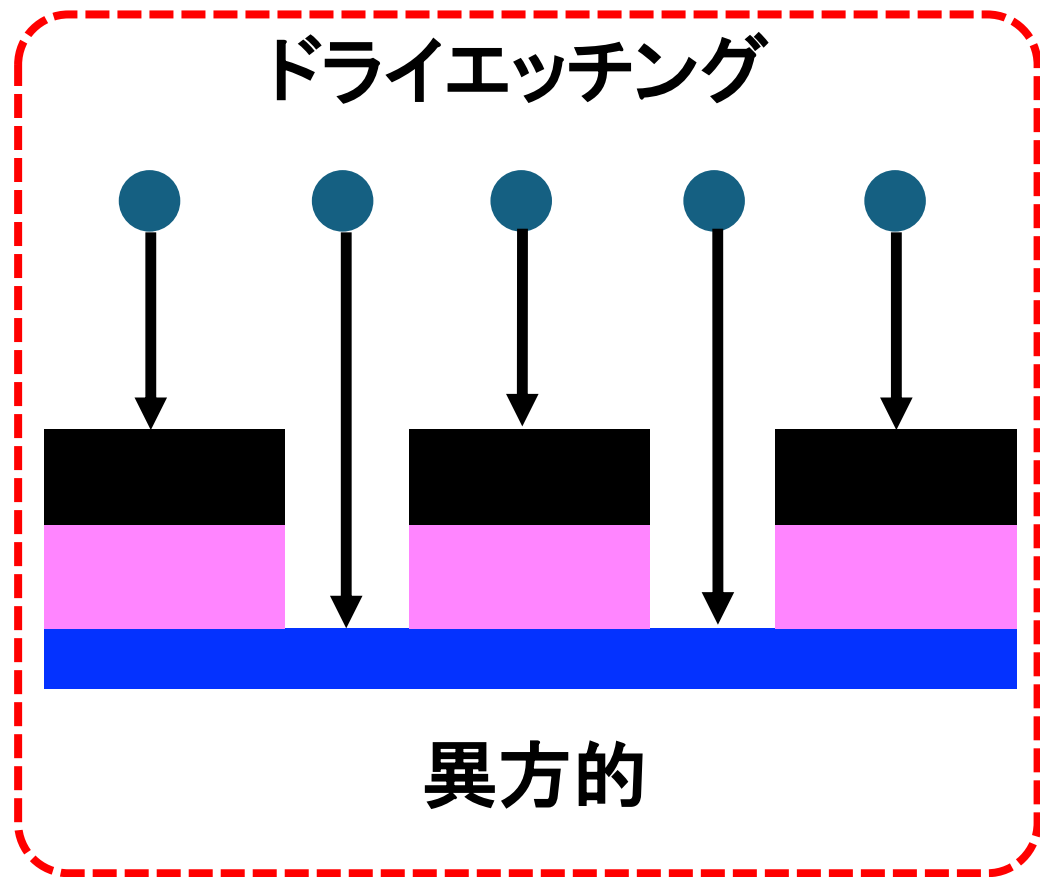
微細加工に有利

ウェットエッチング



等方的

ドライエッチング

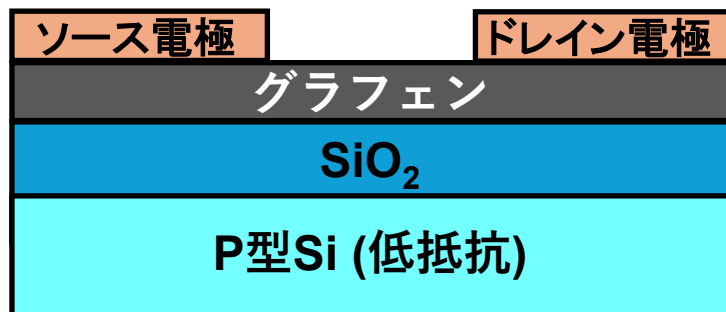


異方的

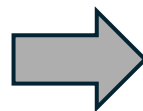
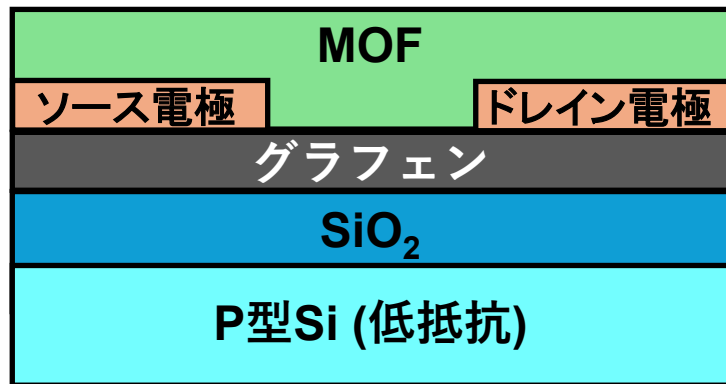
ドライエッチングの高い異方性が微細加工に有利

MOF-FETの簡易プロセス

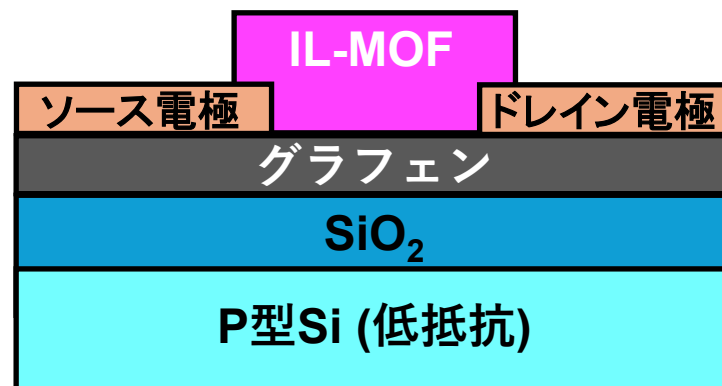
グラフェン転写p型Si熱酸化膜基板
上にソース/ドレイン電極を蒸着



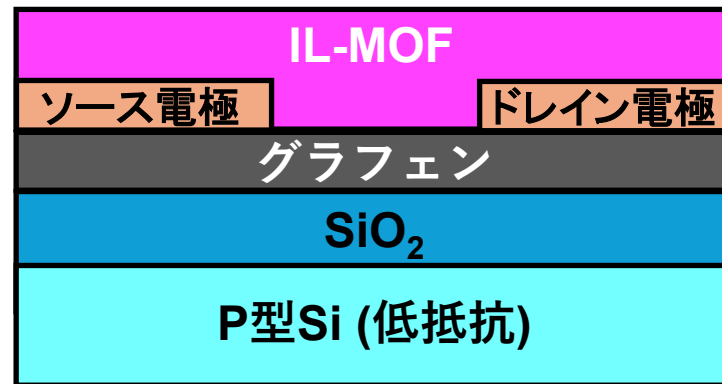
MOF薄膜成長



ドライエッチング

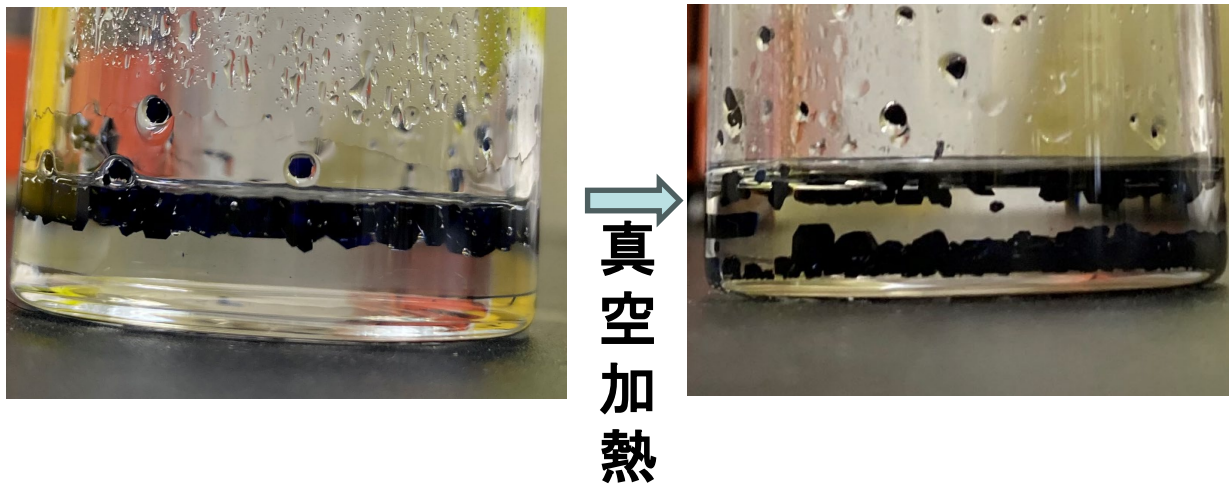
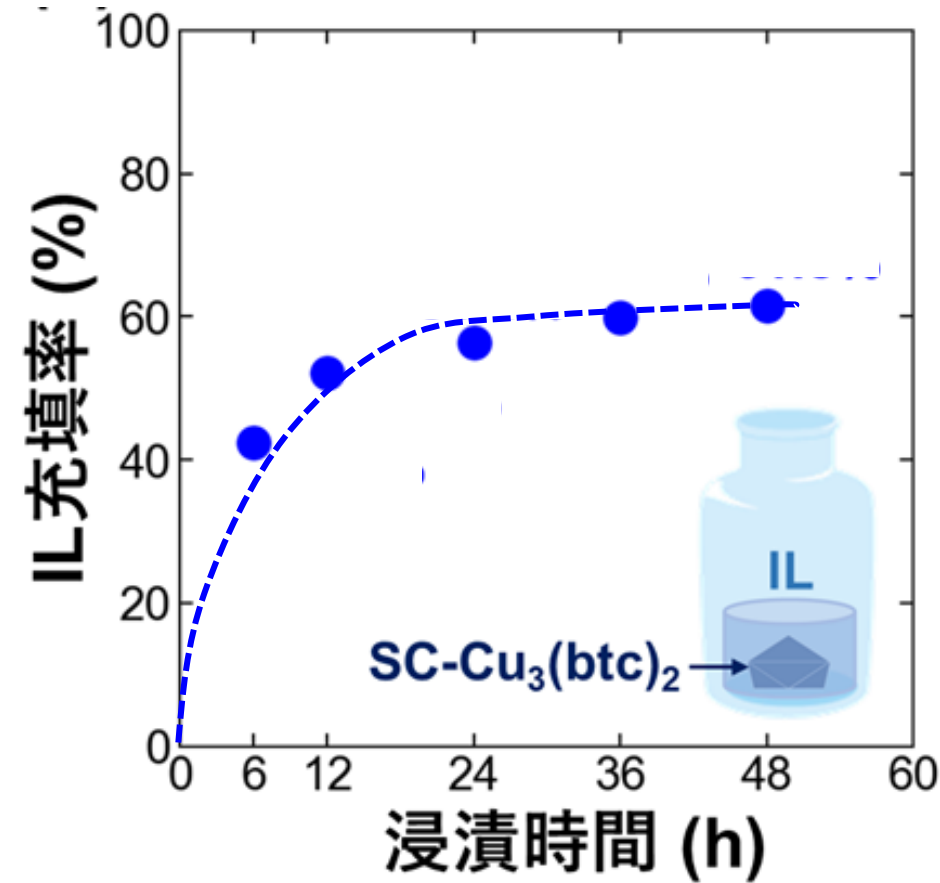
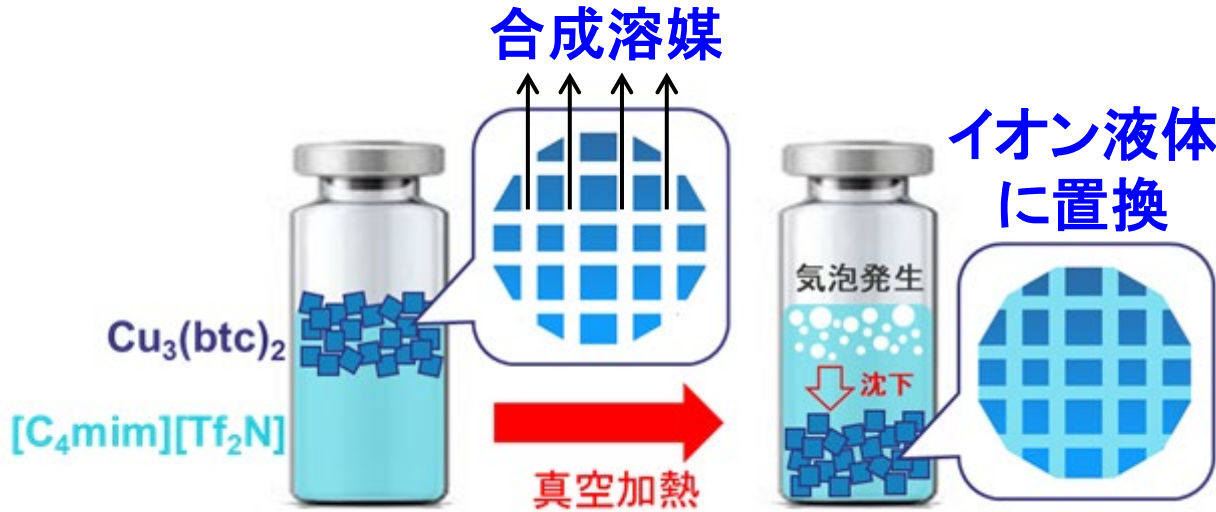


IL-MOF作製 (IL充填)



課題の解決 -MOFへのIL充填-

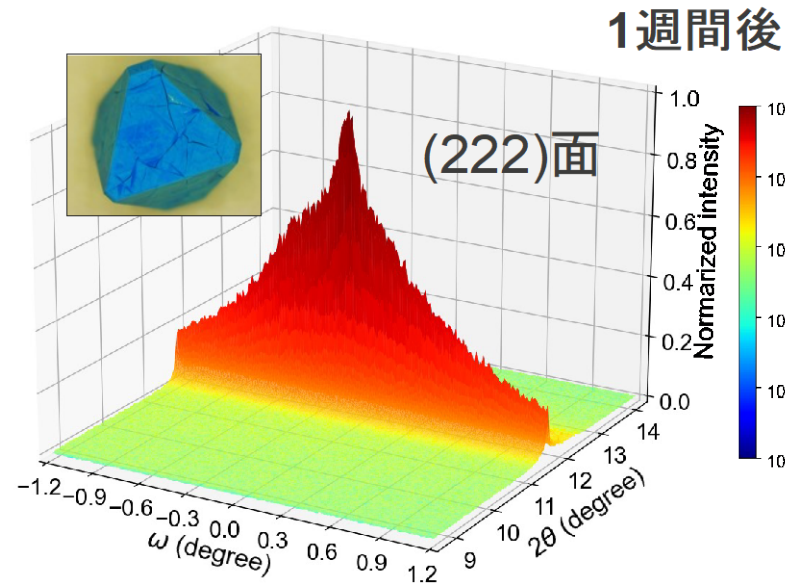
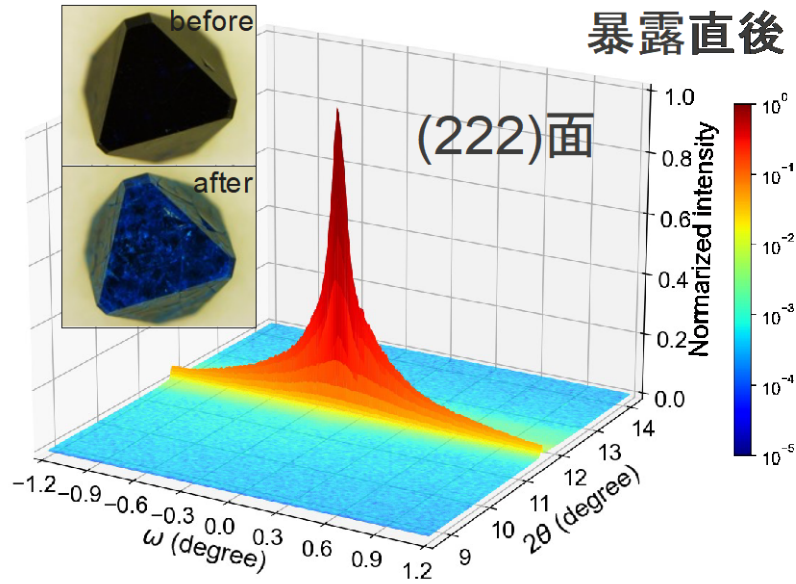
MOFとイオン液体 (IL)の相互作用 ⇒ MOF物性の変調



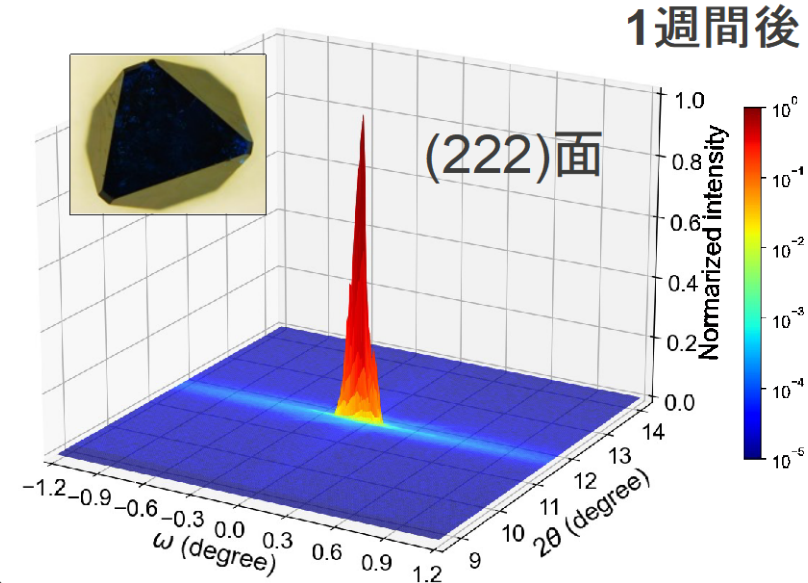
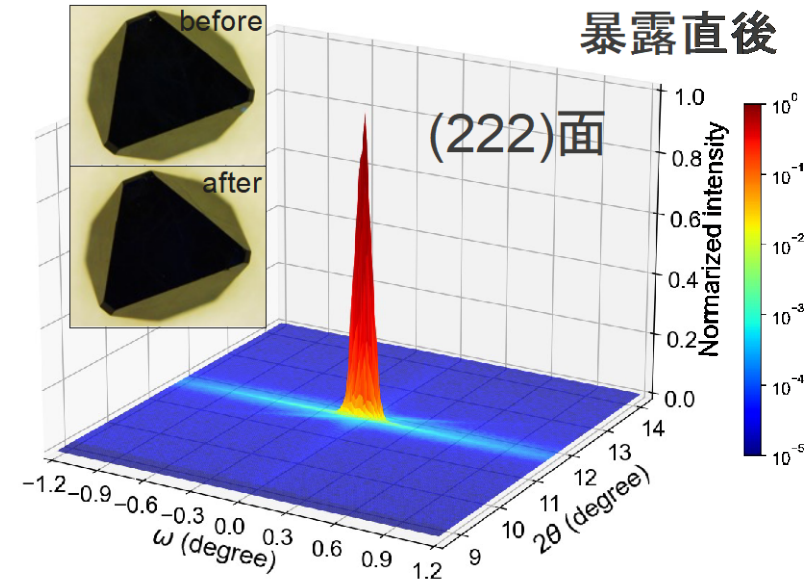
ILにMOFを浸漬しながら真空加熱することで、ILをMOF細孔に充填

IL充填による耐湿性の向上

イオン液体なし

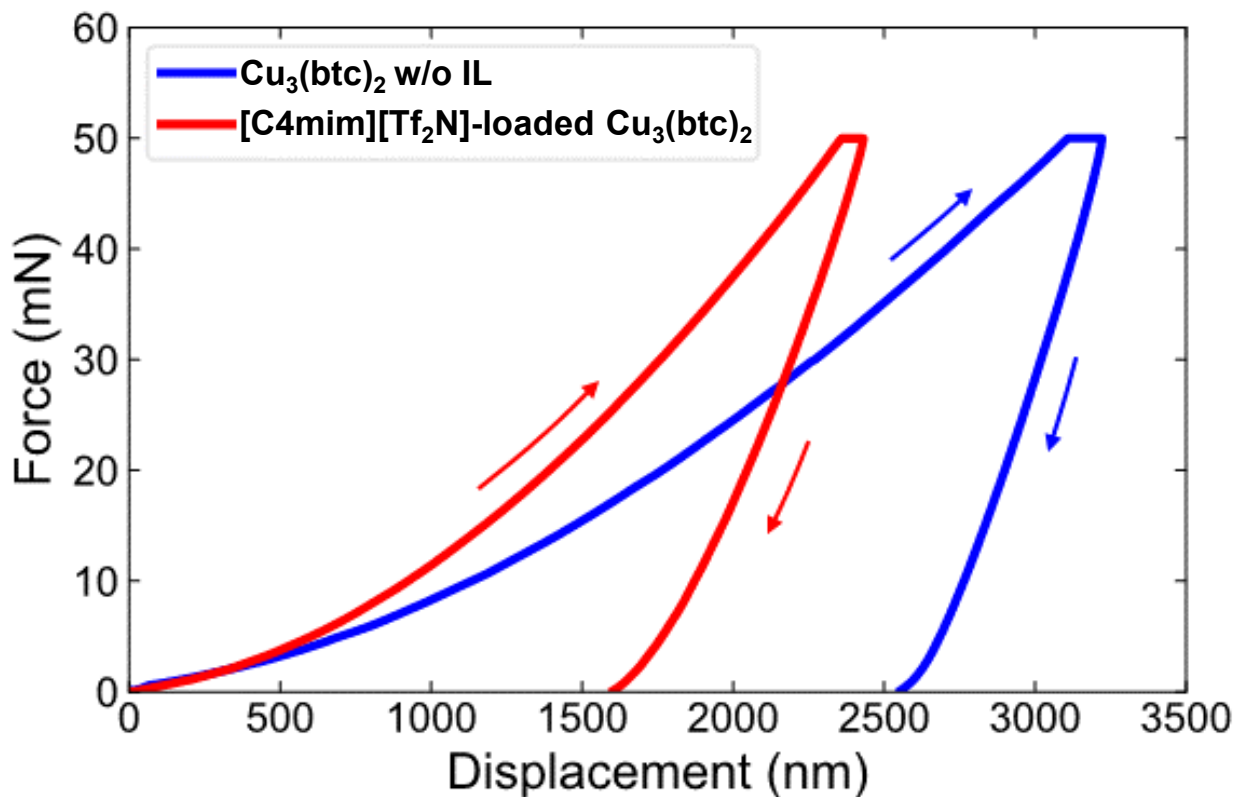


イオン液体あり

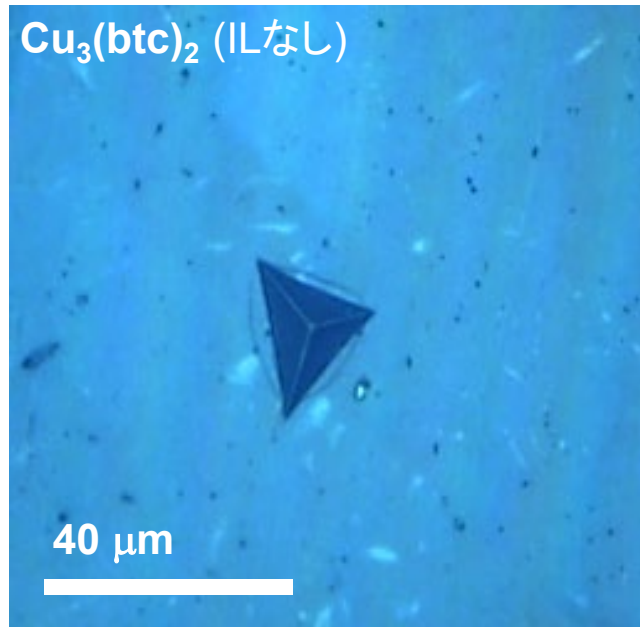


IL充填MOFでは1週間後も劣化見られず

IL充填による結晶強度の向上

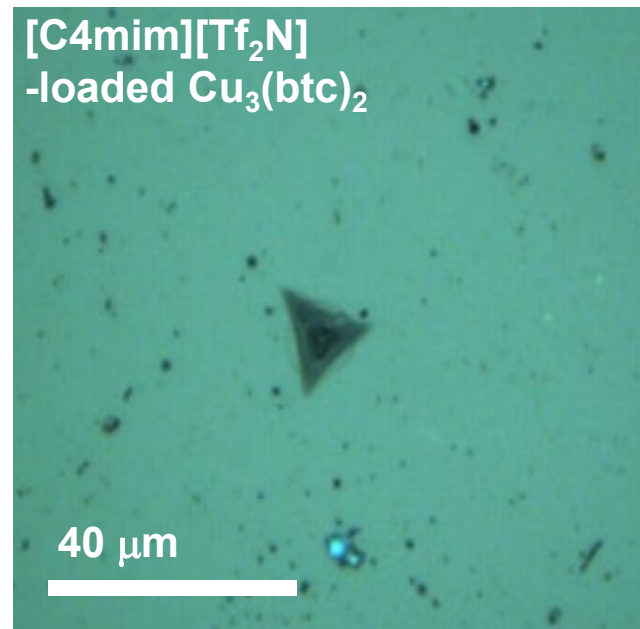


$\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (ILなし)



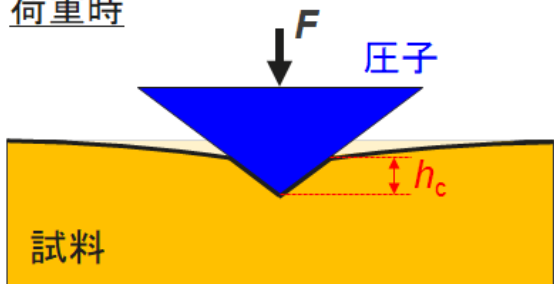
硬さ $H = 0.267 \pm 0.022$ GPa

$[\text{C4mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -loaded $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$

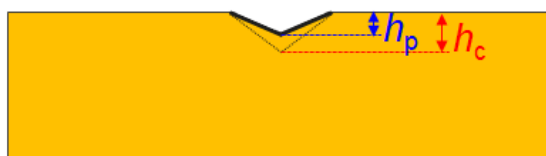


$H = 0.498 \pm 0.011$ GPa

荷重時

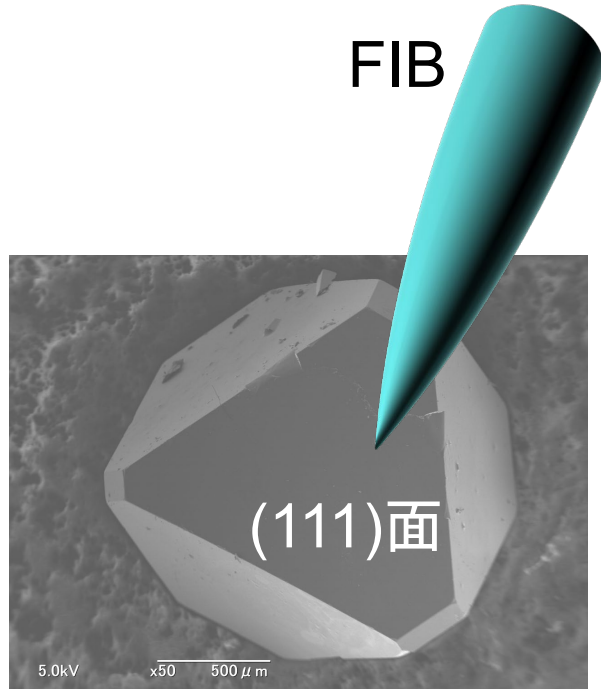


除荷重後



脆性の改善

MOFのFIB (集束イオンビーム)加工



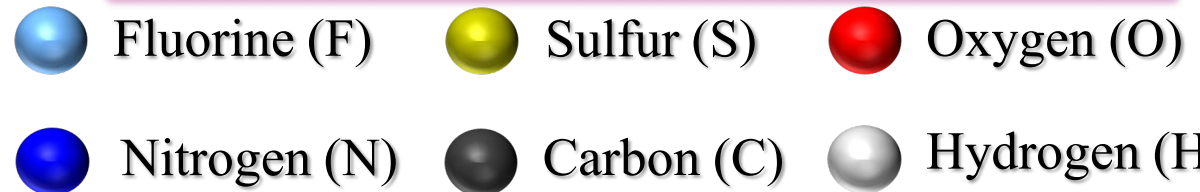
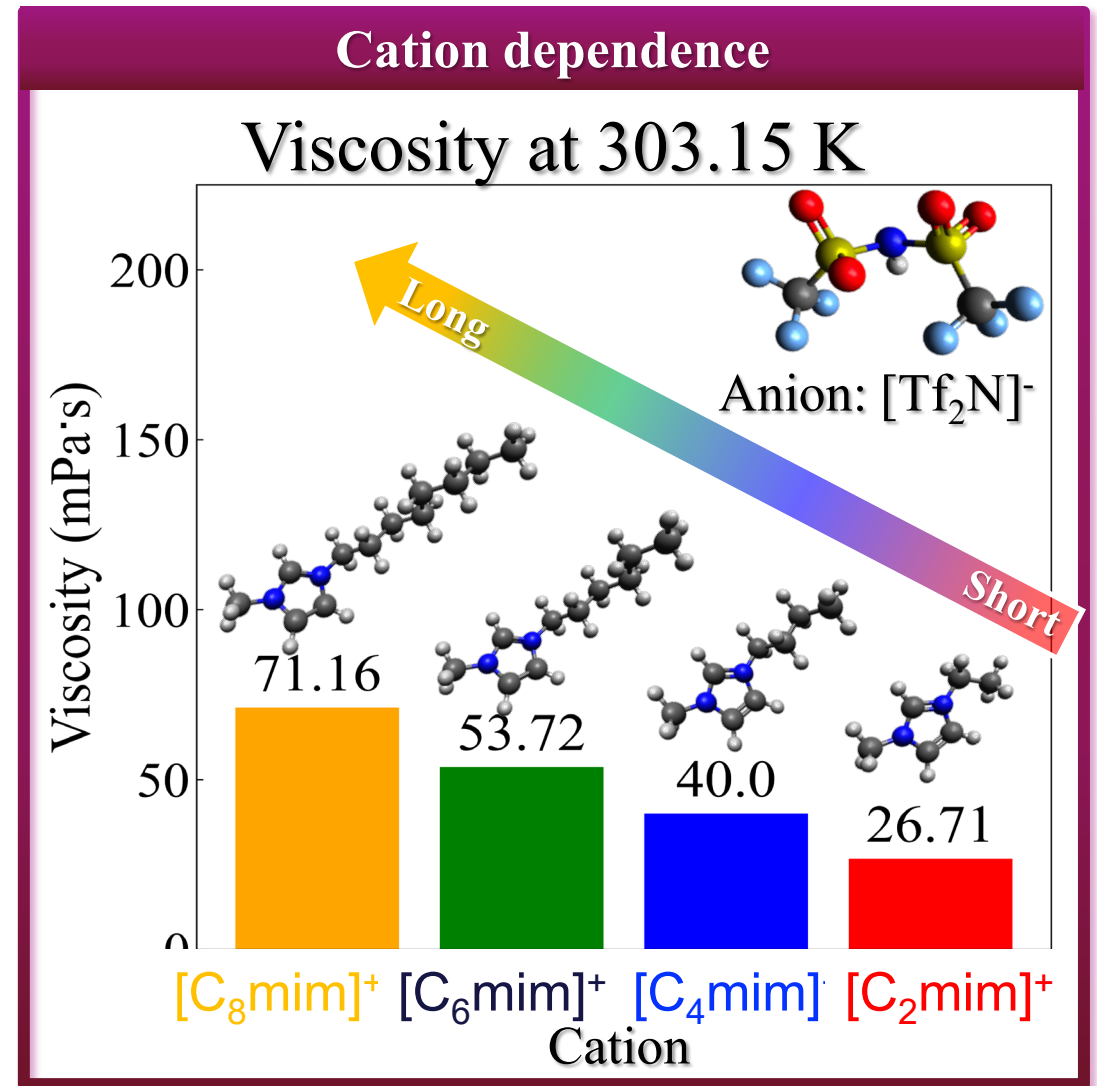
MOF単結晶

加工条件

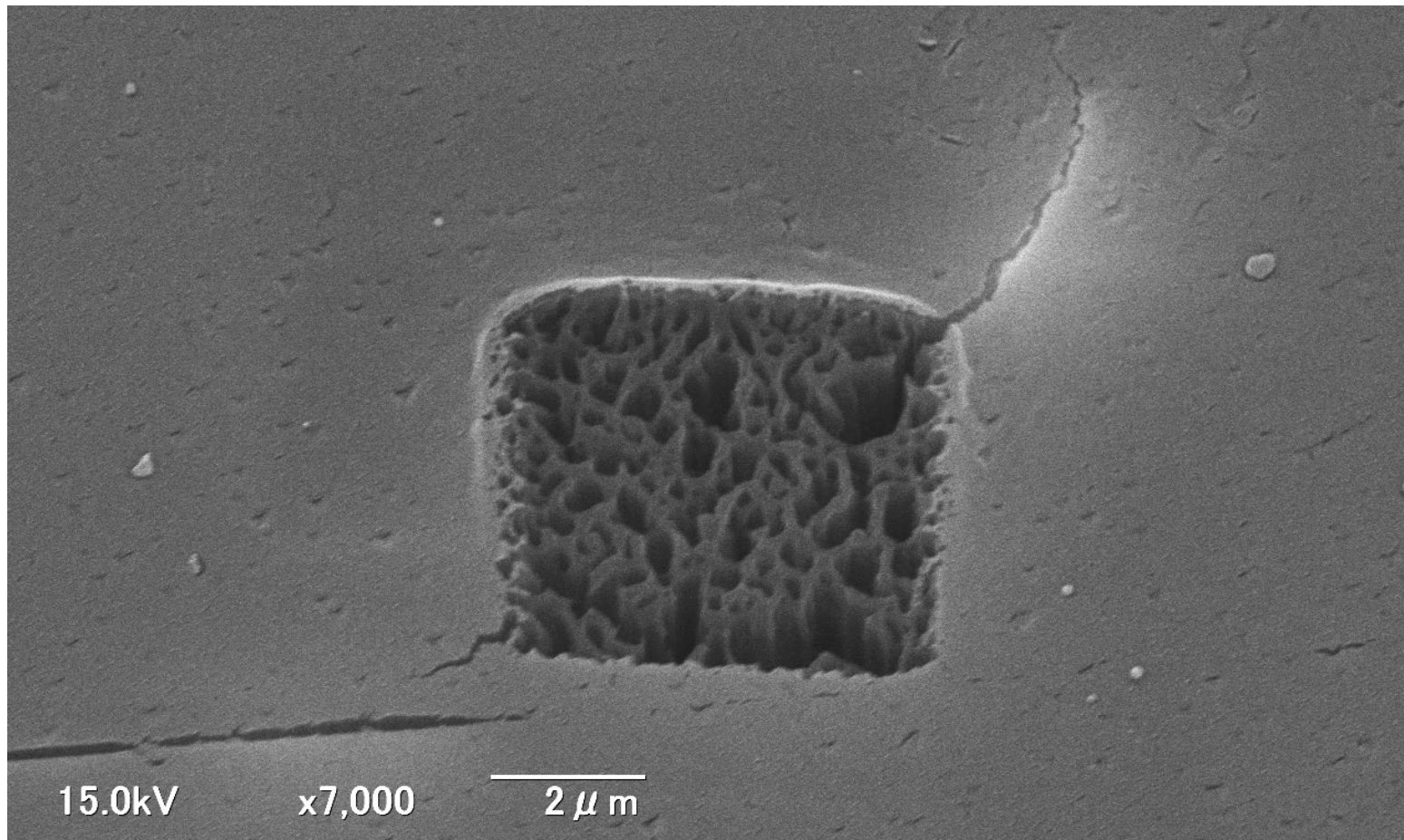
加速電圧 : 30kV

Beam設定 : Beam7

加工面積 : 5 μ m \times 5 μ m



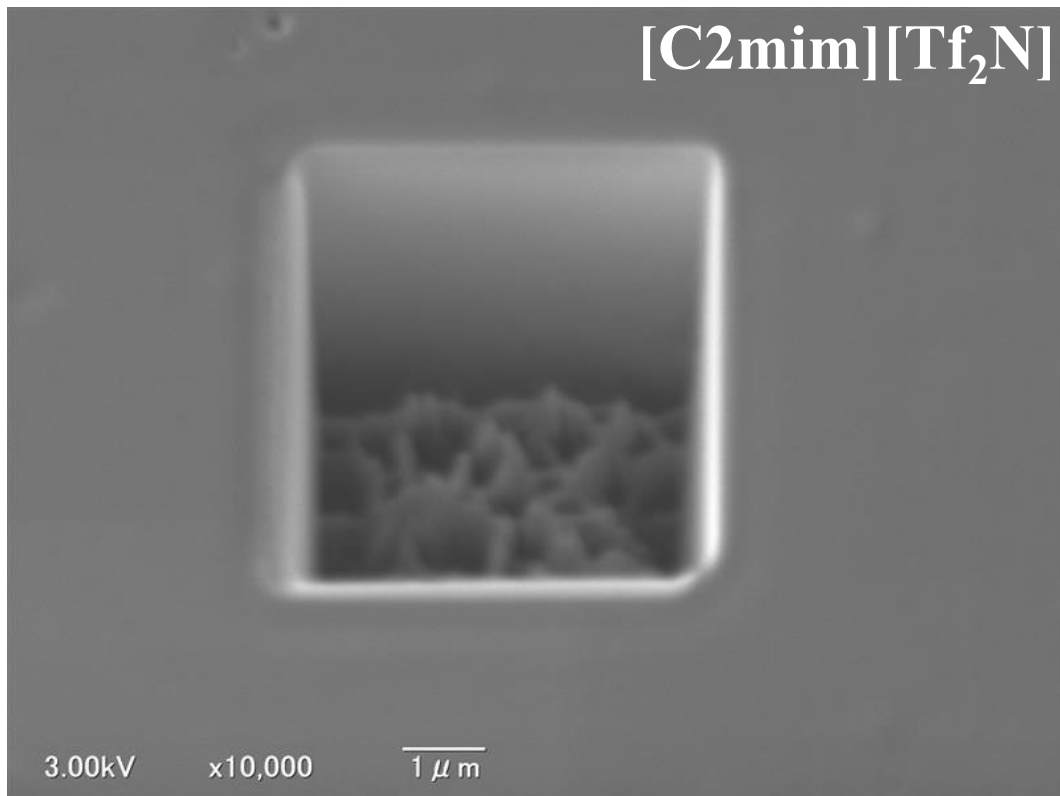
MOFのFIB加工 -ILなし-



ドーズ量 $0.3 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$

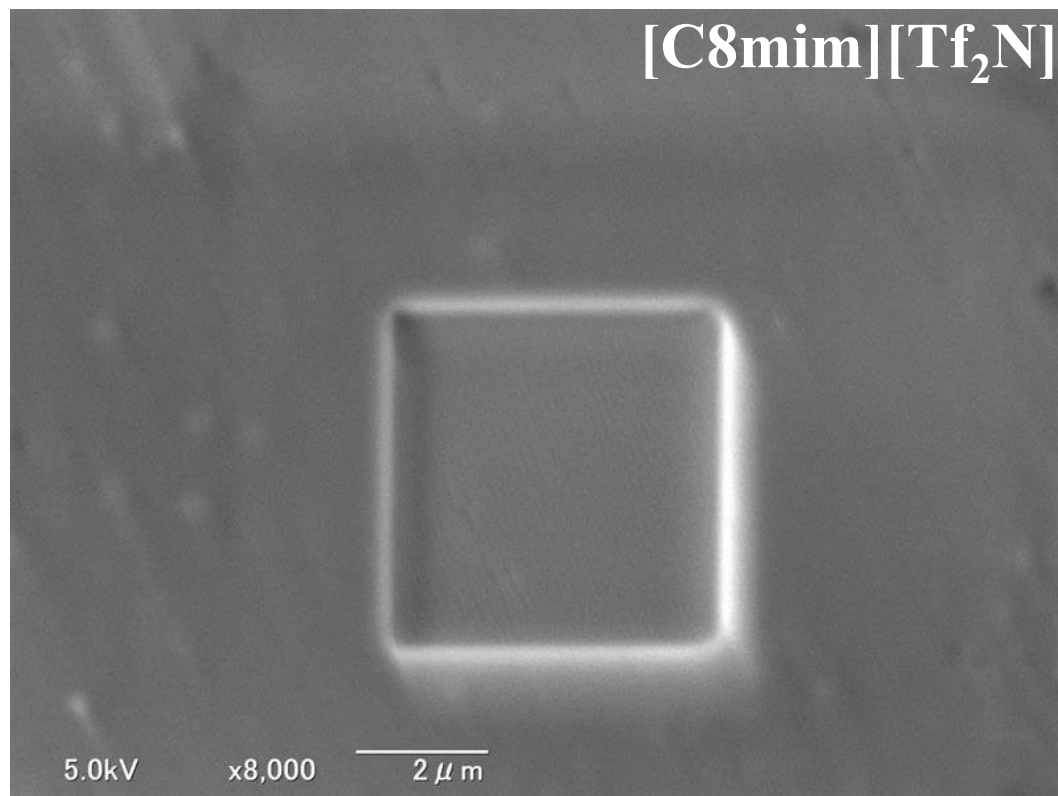
エッチング不可 + 周囲に亀裂が発生

MOFのFIB加工 –ILあり–



ドーズ量 3.5 nC/μm²

深掘りすると底面に凹凸
側壁は平坦

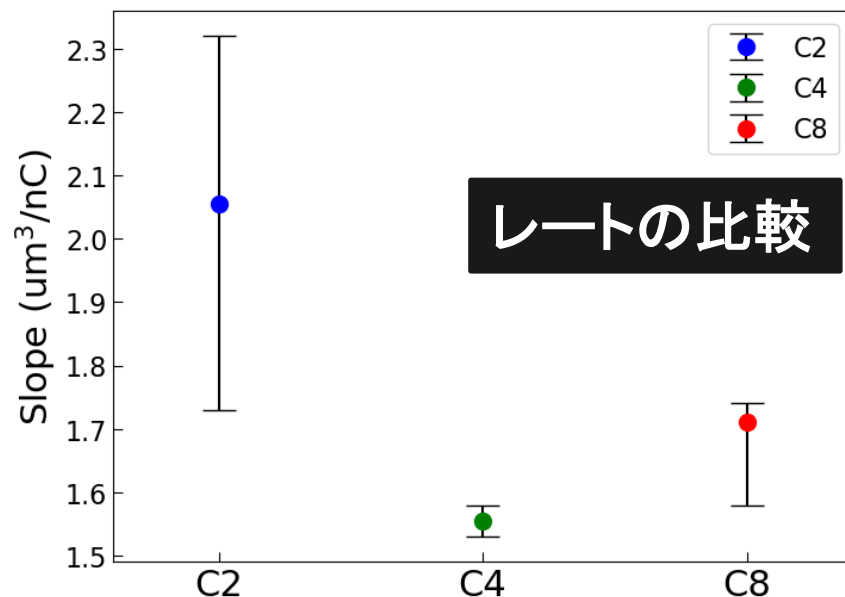
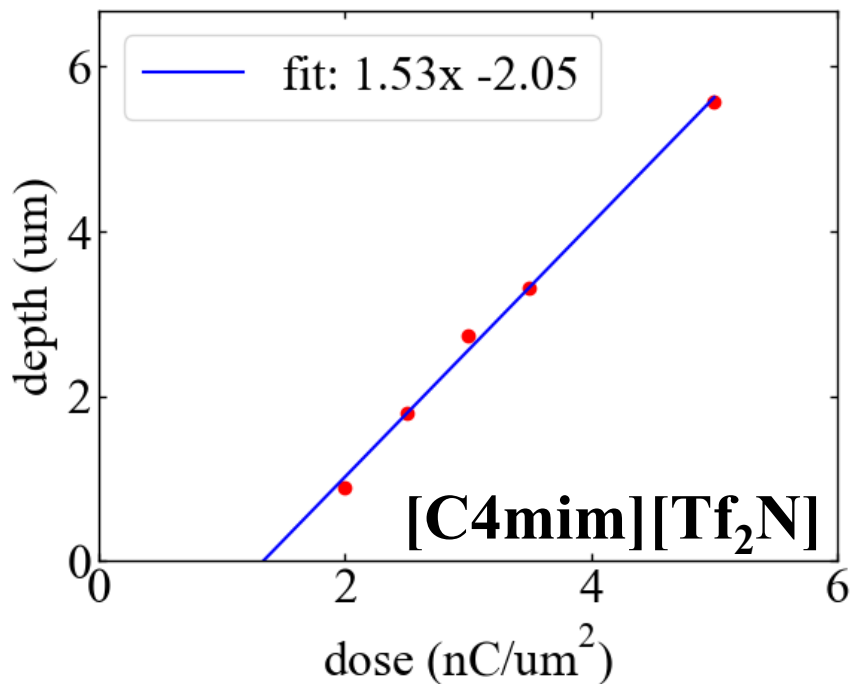
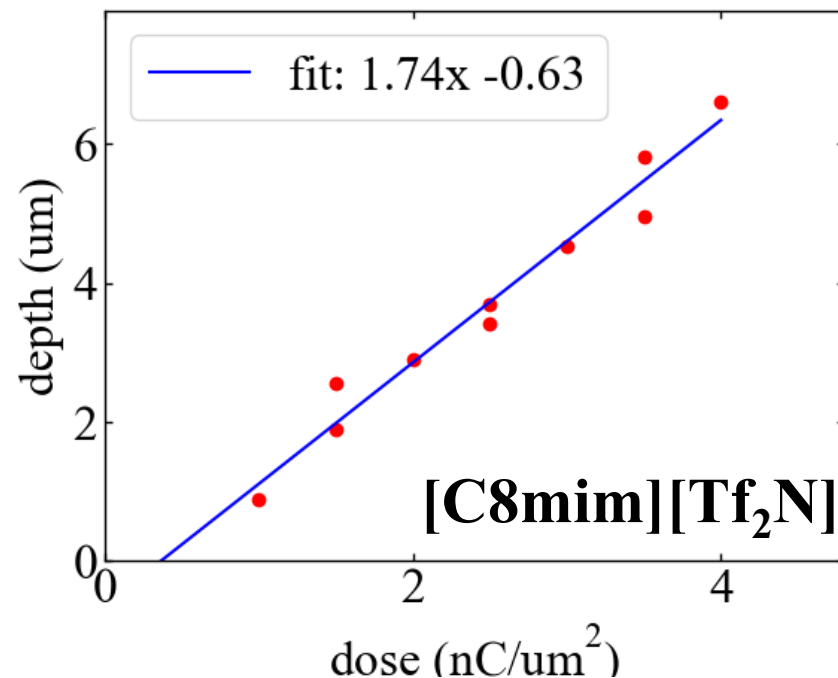
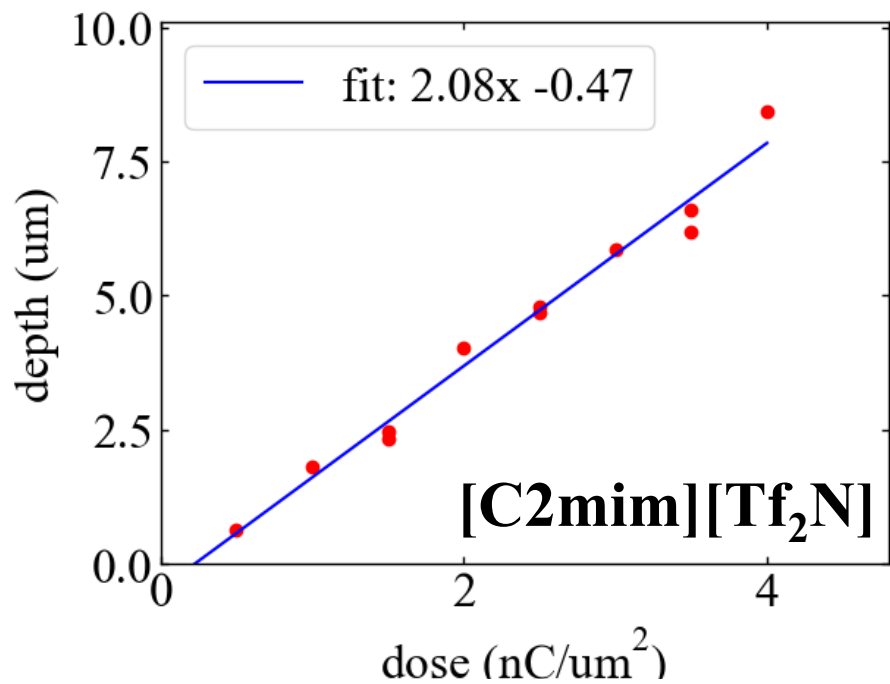


ドーズ量 0.5 nC/μm²

エッチング深さ数百nm
では底面、側壁とも平坦

MOFのFIB加工

-エッチング速度のIL分子長依存性-



従来技術とその問題点

| 報告例 | Y. Miao <i>et al.</i> , Chem. Mater. 2021, 33, 2, 754. | J. Hhou <i>et al.</i> , J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 7, 3182. | 本発明 |
|--------|--|---|-----------------|
| エッチング型 | ウエット | ドライ | |
| 温度 | 室温 | -140°C | 室温 |
| 照射ビーム | 電子線 | FIB | |
| 問題点 | 照射領域をウエットエッチ | 低温 | イオン液体導入の影響は未解明* |

*MOFの機能に対してプラスに作用する報告あり

新技術の特徴・従来技術との比較

- MOFのドライエッチングは実用レベルになく、従来手法（論文レベル）は冷却が必要であった。
- 本技術は常温でドライエッチングが可能であることから、より簡単にMOFを微細加工できる。

想定される用途

- 本技術の適用により、MOFを半導体プロセスに導入することが可能となることから、MOFの優れた吸脱着特性や分子選択性を利用した電子デバイスの作製や集積化が可能になると期待される。

実用化に向けた課題

- 今後、ドライエッチングによるダメージの詳細について実験データを取得し、IL-MOFの物性・機能との関連性を明らかにする。
- 現在は物性解明の優位性を理由に、単結晶試料を用いている。デバイス作製の優位性からは薄膜試料への本技術適用が重要となる。今後、単結晶と薄膜の最適な適用条件の差異を明らかにする。

企業への期待

- 更なる微細加工を実現するため、レジストの開発などフォトリソ技術の確立が重要である。関連企業との共同研究を希望する。
- 分子脱吸着特性や分子選択性などMOFならではの優れた特徴を利用したセンサーなど、MOFベースの電子デバイスの開発を計画している企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は常温でMOFのドライエッチングが可能になるだけでなく、今後、ILとMOFの相互作用が明らかになれば、MOF単体に比べて物性・機能を更に高める、或いは新たな機能の付与が可能になると考えている。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :
成形体、積層体、及び成形体の製造方法
- 出願番号 : 特願2024-186805
- 出願人 : 東京理科大学
- 発明者 : 木下健太郎、鄭雨萌、小関海斗

お問い合わせ先

東京理科大学
産学連携機構

TEL 03-5228-7440

e-mail shinsei_kenkyu@admin.tus.ac.jp