Self-Assembled Monolayerの VUV マイクロ加工

杉村博之

京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 〒 606-8501 京都市左京区吉田本町

有機分子の自己集積化によって形成される単分子膜,Self-Assembled Monolayer,SAMの、微細加工への応用が注目を集めている。本稿では、筆者が開発した独自技術である、真空紫外(Vacuum Ultra-Violet, VUV)光を光源とするSAMの光マイクロ加工について述べる。シランカップリング法により作製する2種類のSAM、全て炭化水素鎖からなるアルキルシランSAMと芳香族環および反応性官能基を有するクロロメチルフェニルシランSAMを、波長172nmのエキシマランプ光を用いマイクロパターニングした。エキシマランプ光をSAM表面に照射することで、有機分子の励起および酸素分子の励起という2つの光化学反応を、同時に誘起する。酸素分子励起によって発生した原子状酸素と励起活性化された有機分子とが化学反応し、光照射領域内でSAMが酸化される。照射領域から有機成分を分解除去する光エッチング加工と、SAMの表面官能基を極性官能基へと光酸化するマイクロ化学変換加工の2通りの微細加工プロセス例を示す。さらに、有機シランSAMに替えて、シリコンと有機分子を直接Si-C結合で連結する直接結合型SAMを用い、SAMをエッチングマスクとしてシリコンを微細加工する際の、マスクの化学耐久性を向上させる例についても紹介する。

1. はじめに

分子,クラスターなどの微小要素が自発的に集合し規則的な配列を形作る、自己集積化/自己組織化現象 を利用した材料プロセスのひとつに、有機分子の自己集積化による薄膜形成がある[1,2]。吸着分子層が一 層の場合、すなわち単分子膜が形成される場合には、Self-Assembled Monolayer, SAM と呼ばれる。SAM を基板上に形成すると、基板の表面は隙間なく有機分子で覆われる。集積化する分子の種類を選ぶことでさ まざまな化学的・物理的特性が表面に付与される。

SAM の光マイクロ加工は、マイクロ化学・生化学デバイスなどへの工学的な応用を目指す上で、必用不可欠の技術である[3,4]。光以外も、X線,電子線,イオンビーム,走査型プローブ顕微鏡等さまざまなツールを用いる微細加工[4-6]や、シリコーンゴム製のスタンプを使い、SAM 構成分子溶液をインクに微細パターンを印刷する、μ-contact printing 法と呼ばれている手法[7]が、報告されているが、光を用いるパターニング手法は、これらの手法と比較すると、スループットが高くフォトマスク製造や光源などの周辺技術の産業基盤が整備されている点から、実用的には最右翼である。

紫外光を照射して SAM を直接マイクロパターニングする、すなわち SAM それ自体をフォトレジストと して露光する光微細加工は、1990 年代初めに、Naval Research Laboratory の研究グループによって初めて 報告された [8-10]。彼らは、芳香族系有機シラン SAM のベンゼン核を光励起する光化学反応を利用した。 また、クロロメチル基を光化学的にアルデヒド基に変換するプロセスや、アミノ基を不活性化する露光プロ セスも報告されている。一ノ瀬らは、有機硫黄官能基で終端化された有機シラン SAM の表面を、光照射に よってスルホン酸基に変換するプロセスについて報告した [11]。金表面に形成されたアルカンチオール系 SAM をマイクロパターン化する場合には、SAM の硫黄原子を光励起・酸化することで、Au-S 結合を切断 し分子を脱着させる方法 [12] と、光化学反応によって、SAM の表面に別の分子を付加する方法 [13] も ある。これらの先行研究は、有効な光微細加工プロセスではあるが、特定の官能基・化学結合の光反応に依 存しているため、多種多様な SAM の光マイクロ加工への展開については限界がある。そこでわれわれは、 特定の官能基に依存しないより一般的な SAM の光マイクロ加工が可能な、光パターニングプロセスの研究 を進めてきた [14-17]。

波長 100 ~ 200nm の紫外線は、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet, VUV) 光と呼ばれる。大気中では酸素に 吸収されるため伝搬距離が短く、真空中あるいは窒素置換雰囲気中で使用する必要があるため、こう呼ばれ る。われわれは、波長 172nm のエキシマランプを光源に、光マイクロ加工実験を行っている。

エキシマランプは、試料表面の有機物汚染を除去する光洗浄ランプとして実用化されている。SAM の化 学成分や吸着量自体は、この有機物汚染層と大きな差は無く、同じように光洗浄による除去が期待できる。 フォトマスクを通した露光によって、露光領域だけを光洗浄し、結果的に SAM をマイクロパターン化する ことができる。実際に、筆者はこのアイデアに基づいて、初めて VUV 光による SAM のマイクロパターニン グを報告した [14,15]。

2. アルキルシラン SAM の VUV 露光

まず初めに、アルキル基単分子膜の VUV パターニングについて説明する。炭素数 18 のアルキルシラン 分子、オクタデシルトリメトキシシラン(ODS, octadecyltrimethoxysilane)からシリコン基板上に SAM を

形成した [18]。シリコン基板表面の酸化膜とのシ ランカップリング反応によって、SAM が試料表面に 形成される(図1a)。次に、試料表面にエキシマ ランプ光をフォトマスク越しに照射する(図1b)。 VUV 光の減衰を防ぐために、試料室は10Paに減 圧してある。フォトマスクは、厚さ2mmの石英板 と0.1µmのクロム遮光パターンからなり、透過部分 の波長172nmにおけるVUV 光透過率は93%であ る。フォトマスク上に、厚さ10mmのエキシマラン プグレードの石英ガラス板(波長172nmでの透過率 90%)を重しとして載せた。試料表面でのVUV 光強 度は、約8.4mW/cm2となる。

VUV 照射後の ODS-SAM 試料表面を走査型プロー ブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) で観 察した。その結果を図2に示す。照射時間は20分間、 照射量に換算すると約 10J/cm² である。図2 a は、 水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscope, LFM) モ ードで観察した SPM 像で、摩擦力の大きな領域が 明るく表示されている。VUV 照射した $5\mu m \times 25\mu m$ の領域で、摩擦力が大きくなっていることがわかる。 同じ試料の表面形状を、図2 b に示す。LFM 像で明 るく見えた領域が凹んで観察されている。凹みの深 さは 1 ~ 2nm であり、ODS-SAM の膜厚 1.8nm に ほぼ一致する。VUV 照射によって、ODS 分子が分解 /エッチングされたと考えられる。

フォトマスクを取り外し試料表面全体に VUV 光を 照射し(図3a)、ODS-SAMの水滴接触角の変化を 測定した。リークバルブより大気を導入し試料室内 の圧力を調整し、酸素分圧依存性を調べた。図3b に結果を示す。VUV 照射前の ODS-SAM は疎水性で、 約105°という水滴接触角を示す。VUV照射によって、 接触角は次第に減少し、最終的にはほとんどゼロに、 すなわち完全に水に濡れる状態になる。この状態で 有機成分がほぼ分解除去されていることを、赤外分 光やX線光電子分光によって確認した。試料室内の 圧力が0.01気圧(約1000Pa)の場合、接触角の減 少速度、すなわち SAM の分解速度は速くなり、照 射量約 3J/cm² で SAM の分解が完了する。雰囲気中 の酸素によって SAM の分解除去が加速されている ことを示している。ところが、試料室圧力1気圧(約 10⁵Pa)の場合は、逆に分解速度が低下した。SAM を完全に分解除去するのに必用な照射量は10J/cm² である。これは、光路伝搬中での酸素分子による VUV 光の減衰のためである。図3の実験装置では、 エキシマランプ窓直下から石英板上面までの、VUV



図1 アルキルシランSAMとそのVUV露光. a) ODS-SAMの化学構造, b) VUV露光実験の模式図.



図2 VUV露光したODS-SAM試料のSPM像. a)摩擦像, b)形状像.





光伝搬距離は約10mmであり、試料表面へ到達するVUV光量は約10%まで減衰している。

ODS と同じく飽和炭化水素で構成されるポリエチレンの VUV 吸収端はおよそ 160nm であり、波長 172nm でもある程度の吸収係数を有するが、波長 160nm よりやや長波長域からより短波長域にかけて急激 に吸収係数が増加する(図4)[19]。波長 160nm での吸収係数は 172nm での値の約4倍となる。C-C 結 合や C-H 結合を解離励起するには、ポリエチレンの吸収端である波長 160nm 以下の VUV 光が必要だと言 われている [20]。この吸収特性を反映して、10⁻⁴Pa 台の高真空下では、波長 172nm のエキシマランプ光 でポリエチレン表面を照射しても全くエッチングされないが、波長 124nm や 146nm の場合は結合が解離 し光エッチングが進行することが報告されている [21]。

これに対し、ポリメチルメタクリル酸 (PMMA) のように酸素を含有する場合は、吸収端は 220nm 付近 にある。172nm での吸収係数はポリエチレンの6倍弱である (図4) [19]。高真空下での光励起エッチン グも、124, 146, 172nm 全ての波長で進行し、124, 146nm でのエッチング速度もポリエチレンと比較し て 10 倍以上速い [21]。

われわれの実験でも、10⁻⁴Pa 台の高真空下では、 ODS-SAM は VUV(172nm) 照射してもエッチングは されなかった。酸素雰囲気下では、ポリエチレンの VUV 光エッチング速度が加速されることも報告さ れている [22]。172nm 光照射によるアルキルシラ ン SAM の光分解/エッチングには、雰囲気酸素の 存在が必要不可欠であると言える。低圧水銀ランプ (主波長 254nm の UV 光+全強度の 3% が 183nm の VUV 光) による、酸素雰囲気下でのアルキルシ ラン SAM の光エッチングにおいては、酸素分子の UV+VUV 励起により原子状酸素が発生し、この原子 状酸素がアルキル鎖を酸化する反応が主プロセスで あることが報告されている [23]。





以上の結果から、VUV 光による有機分子膜の光エッチング機構を、次のように推察する。酸素分子に紫 外線を照射すると、反応性の高い活性酸素種が形成される。波長 175nm 以下の真空紫外光によって酸素分 子を励起した場合には、2つの酸素原子、一重項酸素原子(O(1D))と三重項酸素原子(O(3P))に分裂す る[24]。原子状酸素(特に O(1D))は酸化力が強く、酸素雰囲気下でのアルキルシラン SAM の光エッチン グを加速する。O(1D)による炭化水素の酸化にはエネルギー障壁は無いが、O(3P)による酸化反応には、3 ~7 kcal/mol の活性化エネルギーを要する[25]。

$O_2 + hv \rightarrow O(1D) + O(3P)$

VUV 光エッチングでは、まず最初に、VUV 励起によって最表面のメチル基が活性化され、同時に、SAM 表面近傍の酸素分子が励起されて発生した原子状酸素が反応する(図5a)。VUV 光は ODS 分子全体を励 起すると考えられるが、酸素が供給されるのは表面からなので、最表面の反応だけを考えればよい。この VUV 酸化反応によって、SAM の表面には -OH 基, -CHO 基, -COOH 基等が生成される。VUV 酸化反応に



図 5 酸素雰囲気下での VUV 照射によるアルキル基の酸化/エッチングメカニズム. a) 末端メチル基の光励起と原子 状酸素の生成, b) メチル基の酸化による極性官能基の生成, c) 極性官能基の光励起脱離(表層の光エッチング), d) 光脱離によって生成した有機分子ラジカルと原子状酸素の反応, e) 極性官能基の生成, f) 全有機分子の光エッチング

よって SAM 表面に形成された酸素含有官能基は、VUV 照射によって速やかに分解され CO, CO₂, H₂O 等の 揮発成分となり(図5 c, d)、SAM がエッチングされる。酸素含有分子である PMMA が、VUV 照射だけ で無酸素環境でも光分解/エッチングされることから、酸化された SAM 表面でも、同様な酸素含有官能基 の VUV 光分解反応が起こっていると考えられる。エッチングされた SAM 表面にさまざまなラジカル種が 形成されており、これらのラジカル種と原子状酸素が再び反応する(図5 d, e)。酸素含有官能基の発生→ 酸素含有官能基の分解/エッチング→ラジカルと原子状酸素との反応が繰り返されることで、次第に ODS-SAM がエッチングされる。

3.シリコン・エッチングのマスク材料としての SAM

本章では、マイクロパターニングした SAM をマスクに、基板シリコンのエッチング加工を行った例に ついて紹介する [26]。まず、ODS-SAM を被覆した Si 基板を VUV 露光によってマイクロパターニング する (図 6 a)。このマイクロパターン化 ODS-SAM をマスクに、基板の Si を 2つの工程でエッチング加 工する。有機シラン系 SAM である ODS-SAM は、表面酸化膜を介して Si 基板上に被覆してあるため、第 一工程でこの酸化膜(膜厚約 2nm)を、フッ酸エッチング [0.1%HF, エッチング時間 300s, 室温] で除 去し、ODS-SAM/oxide 2 層構造のマイクロパターンができあがる。次に、SAM/oxide 2 層膜をマスク に、基板のシリコンをエッチング加工する。エッチングには、ウェットプロセス [3,16], ドライプロセス のどちらでも適用可能であるが、ここでは、ドライエッチング加工での結果 [26] を紹介する。図 6 d は、 ICP (Inductively-coupled plasma) エッチング [エッチング時間 30s, その他のエッチング条件については Ref.25 を参照方] よって作製した幅 2 μ m ×長さ 10 μ m ×深さ 40nm のエッチング加工溝の AFM 像を示す。

エッチングマスクの厚みは、SAM と酸化膜を合わせ ても高々 4nm であるが、深さ 120nm,マスク厚の 30 倍ののエッチング加工に耐えうることを確認して いる。

SAM の化学耐久性は、エッチングマスクへの応用 上、極めて重要な物性である。今まで使用してして きた有機シラン SAM では、酸化シリコン膜を介し てシリコン基板上に有機分子を固定化するため、酸 化シリコンをエッチングする化学薬品、例えばフッ 酸に対する耐久性はあまり高くない。また、分子を 基板に固定化しているシロキサン結合、Si-O-Si、自 体もアルカリによって加水分解される。図6 b で、 300s のフッ酸エッチングに ODS-SAM が耐えたの は、アルキル基同士の集積化によって基板を遮蔽し ているからであり、長時間エッチングや高濃度フッ 酸での処理では、SAM が剥離する。

酸化膜を介さずに有機分子を接合し、SAM を形成



図 6 単分子膜レジストによるシリコンのエッチング加工. a) VUV露光されたODS-SAM, b) フッ酸による酸化膜(d = 2nm) のエッチング, c) ICP によるシリコンのエッチ ング加工. d) エッチング加工された Si の AFM 像.



図 7 単分子膜レジストの化学耐久性の比較. a) 水素終端化 Si への有機分子接合反応式, b) 実験試料の模式図, c) 5% フッ酸浸漬による水滴接触角の変化

するプロセスが、最近注目を集めている。代表的な方法としては、水素終端化シリコン表面から熱励起ある いは光励起によって水素を引き抜くことでラジカル化し、不飽和炭化水素と反応させるプロセスがある(図 7 a)。この場合、シリコンと有機分子は Si-C 結合によって接合されるため、有機シラン系 SAM とは異な った化学的性質を有する。酸化シリコンの介在が無いため、特に、フッ酸エッチングにたいする耐久性が高 い [27,28]。

図7 bに示す2つの試料のフッ酸耐久性を、図7 cに示す。一つは、1-hexadecene と水素終端化 Si を反応させ形成した HD-SAM (炭素数 16) である。比較のため、有機シラン SAM (炭素数 18 の ODS-SAM) の耐久性も図示した。5%HF に浸漬した場合、HD-SAM の場合は、最初の1、2分で若干接触角が減少する。これは、浸漬により多少試料表面が汚染されたためであると考えている。その後は、浸漬時間を延長しても、接触角の現象は見られず、30分の浸漬でも 100°近い値を保っている。HF 浸漬による HD-SAM の剥離が殆ど起こっていないことを示している。これに対し、ODS-SAM の場合、5%HF 浸漬によって、試料表面の水滴接触角は急激に減少し、10分後には、シリコン基板をエッチングして表面の酸化膜を除去した時の値、約85°にほぼ等しくなる。SAM と酸化膜の両方がフッ酸により除去されたことを示している。

4. VUV 露光システムの開発

VUV 光による有機分子膜の露光は、原子状酸素による化学増感プロセスであり、酸素分圧の高い条件下 で露光すれば露光時間を短縮できる。しかし、雰囲気中の酸素分圧が高くなりすぎると、酸素分子による光 吸収による VUV 光の減衰が無視できなくなり、逆に露光時間が増加してしまう。そこで、

- (1) 露光サンプル表面だけが高酸素分圧、すなわち大気開放になり、
- (2) ランプから試料直前までの光路を窒素置換することで VUV 光の減衰を回避し、
- (3) 試料とフォトマスク間に積極的にギャップを設け酸素供給を加速する

機構を設けた VUV 露光システムを設計・試作した [29,30]。

本システムの最大の特徴は、フォトマスクが VUV 伝搬光路と試料設置空間を分離する窓として機能する 点にある(図8)。ランプ窓直下での光強度は10mW/cm²。2.4mm 厚の石英基板フォトマスク(172nmの 透過率 92%)を用いているため、試料面での露光強度は、9.2mW/cm²となる。エキシマランプ光が大気中 を伝搬する距離は µm オーダーであり、吸収による減衰は無視できる。

図9に、試作した露光システムの特性を示す。ODS-SAMの水滴接触角の測定から、露光性能を評価した。VUV 露光により ODS 分子が分解除去されていくため、試料表面の水滴接触角は減少する。ODS 分子 が除去されると親水性の酸化シリコン表面が露出し、水滴接触角はほぼゼロとなる。圧力 10Pa での露光に 900 秒を要したが、本システムでは、フォトマスクと試料を接触させたコンタクト露光でも、露光時間は半 分以下となる。フォトマスクと試料基板のギャップを 1 µm に設定すると、露光時間は 200 秒以下になった [29]。本露光システムで加工した ODS-SAM 上のマイクロパターンの FE-SEM (Field Emisssion-Scanning Electron Microscope) 像を、図9 b に示す。明るい領域が ODS 分子の存在する領域で、暗い領域は VUV 露光によって SAM が除去された領域である。電子線の加速電圧が高いと、ほとんどコントラストは得られ



図 8 VUV 露光機の構造



図9 VUV 露光機の露光特性.a) ODS-SAM の水 滴接触角変化.VUV 露光機を用い VUV 照射を行っ た.b)露光した ODS-SAM の FE-SEM 像.加速 電圧 1kV で観察. ないが、加速電圧を低く (1000V 以下) 設定すると、電子と有機分子の相互作用が相対的に大きくなり、単分子膜-酸化シリコン間で明瞭な 2 次電子コントラストが得られる [31]。

VUV 露光システムを使用することで露光時間を大きく短縮できるが、それでも現状の光源強度では、 ODS 分子を全て分解除去するのに、分オーダーの露光時間を要する。このままの光源強度でさらに高速露 光を行うには、別の考えを導入する必用がある。図5に示したように、アルキル基の VUV 光酸化の過程で、 酸素を含有する極性官能基が生成される。表面に極性官能基がある程度集積化されれば、その化学的性質は VUV 照射前の状況とは大きく変化する。例えば、ODS-SAM 表面はメチル基で終端化された疎水性表面であ るのに対し、極性官能基で終端化されると親水性を示す。フォトマスク露光によって、分子の存在の有無か らなるマイクロパターンではなく、化学的性質の異なる領域を配置したマイクロパターンを形成したという ことである。このようなマイクロ化学パターン形成は、分子を完全に分解するよりも短い露光時間ですむと いう利点がある。

マイクロ化学パターンを微細構造構築に活用するには、VUV 酸化によって形成する極性官能基と、VUV 酸化されていない SAM 表面との化学的性質の差を利用する。例えば、有機シラン分子は、-OH, -COOH, -CHO 等の極性官能基に対し親和性があり、シランカップリング反応あるいは水素結合形成によって、極性 官能基被覆表面に優先的に化学吸着する。有機シラン分子を、VUV 照射領域へ選択的に集積化することが できる。

ODS-SAM の VUV 酸化露光によるマイクロ化学パターンの形成と、複数の有機分子種をパターン集積化 する実験例について、図10を用いて説明する [31]。まず、VUV 露光システムを用い ODS-SAM を露光 する。マスクー試料間ギャップ間隔は約0.1 μ m、露光時間は100秒(0.92J/cm²)に設定した。この露光条 件では、ODS-SAM の水滴接触角は約60°となる。XPS 測定により、表面に酸化官能基(主として-COOH) が存在することが明瞭に確認できた。この試料を、有機シラン分子A(今回の例では、フッ化アルキルシラン, FAS, perfluoroalkylsilane)で処理する。極性官能基の存在する露光領域にはFAS分子が吸着するが、-CH₃ 基で終端化されている非露光 ODS-SAM 表面には吸着しない。FAS 処理後、FE-SEM によって観察した結 果を図10bに示す。電気陰性度が大きいF原子を多数含むFAS分子は、FE-SEM によって観察した結 観察される[30]。次に、この試料を VUV 露光システムで再露光する(図10c)。パターンが重ならずに かつ隣接するようマスクアライメント機構を用いた。露光後、有機シラン分子B(クロロメチルフェニルシ ラン, CMPhS, (p-chloromethyl)phenyltrimethoxysilane)で処理し、同じくFE-SEM で観察した。図10d には、試料上に存在する3種の分子の電気陰性度の違いによる二次電子放出効率の差を反映した、白, 灰色, 黒の3種の領域が存在する。バックグラウンドの白色領域は、露光していない ODS-SAM 領域、20 μ m 正方 の黒色領域が FAS 分子が集積化している領域、そして、20 μ m 正方の灰色領域が CMPhS 分子が集積化した 領域である。



 図 10 ODS-SAM の VUV 露光によるマイクロ化学パターンの形成とエリア選択分子集積.
a) ODS-SAM の VUV 露光による極性官能基終端化および FAS 分子集積.
b) FAS17 分子 集積化サンプルへのアライメント VUV 露光および CMPhS 分子集積.
c) FAS17 分子集積 化サンプルの FE-SEM 像.
d) ODS-FAS17-CMPhS 三成分マイクロ構造サンプルの FE-SEM 像.

次に、アルキルシラン SAM 以外の VUV マイクロパターニングについて紹介する.例えば、図9にも示 した CMPhS は、-CH₂CI 基がアルキル基よりも強く VUV 光を吸収するため、より高速に露光できる。波長 193nm の ArF エキシマレーザー光を照射することで、CMPhS の -CH₂CI 基を酸化官能基へと変換できるこ とが報告されており [10]、波長 172nm でも、官能基変換によるパターニングが可能である [33]。

図11aは、VUV 光を CMPhS-SAM に照射し、その水滴接触角変化を調べた結果である。横軸に照射量 を、縦軸に照射前後の接触角減少分を示す。VUV 照射によって CMPhS-SAM はより親水性となる。露光量 0.2J/cm² 以上では、CMPhS-SAM 表面の水滴接触角はほぼゼロとなり、CMPhS-SAM の分解がほぼ完了する。

図11bは、完全に分解される前の段階の CMPhS-SAM 試料表面の光電子スペクトルである。この時の 照射量は、 $0.046J/cm^2$ である。285eV 付近のメインピークに加え、290eV 付近の高エネルギー側の裾が 盛り上がっており、酸素と結合した炭素の存在を示している。-CH₂CI 基が光化学反応によって -COOH 基 に変換されたと考えられる。したがって、この露光量で CMPhS-SAM をパターニングすれば、-CH₂CI 基 -COOH 基からなるマイクロ化学パターンを形成することができる。さらに、そのマイクロ化学パターンの VUV 照射領域(-COOH 終端化領域)に、ODS 分子を集積化する実験を行った(図11c)。FE-SEM 像(図 11d)では、VUV 照射 [ODS 分子集積した] 領域が明るく観察されている。ODS 分子を集積化する前の 段階では、FE-SEM 像のコントラストはほとんどなかった。ODS 分子を吸着させて初めて、クリアな FE-SEM 像が得られる。CMPhS-SAM の COOH 終端化に必用な露光量 $0.046J/cm^2$ は、本 VUV 露光システム では露光時間 5 秒に相当する。



図 11 CMPhS-SAM の VUV 露光. a) VUV 露光による水滴接触角の減少. b) 露光量 0.046J/cm² の場合の CMPhS-SAM 表面の C1s-XPS. c) VUV 露光による CMPhS-SAM の COOH 終端化と エリア選択的 ODS 分子集積. d) ODS 分子集積化 CMPhS-SAM 試料表面の FE-SEM 像.

5. おわりに

VUV 露光は、『有機分子の直接励起と原子状酸素による酸化』に基づく。原理的には、有機シラン SAM 以外にも、さまざまな有機分子材料の光加工/光化学処理に応用可能である。実際に、高分子材料[34]や Si 直接結合 SAM のマイクロパターニング [35]、有機-無機複合メソ構造からの有機成分の選択除去 [36]、 生体材料のマイクロ構造化 [37] へも応用展開している。

VUV 光を用いれば、フォトレジストなどを使用することなく、SAM をマイクロ加工できる。次のステッ プでは、このマイクロパターン化 SAM を、微細構造構築にどのように利用するのかということが重要になる。 そのためには、パターニングされた SAM から別の物質のマイクロパターンを作製するプロセス、すなわち パターン転写プロセスが必要不可欠である。フォトレジストと違って SAM は極めて薄いため、エッチング やリフトオフのマスクとして使用する場合には工夫が必用である。SAM の利点は、その最表面官能基を制 御し化学的機能をデザインできる点にある。SAM の化学機能を利用した微細構造構築に関して興味のある 方は、参考文献 [3,4] を参照していただきたい。

参考文献

- 1. W. C. Biegelow, D. L. Pickett and W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1 513 (1946).
- 2. A. Ulman, Chem. Rev. 96 (1996) 1533.
- 3. 杉村博之, 高井治, 表面科学 22 (2001) 364.
- 4. R. K. Smith, P. A. Lewis, and P. S. Weiss, Prog. Surf. Sci. 75 (2004) 1.
- 5. 杉村博之, 応用物理 70 (2001) 1182.

- 6. S. Krämer, R. R. Fuierer, and C. B. Gorman, Chem. Rev. 103 (2003) 4367.
- 7. A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott, and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 9188.
- C. S. Dulcey, J. H. Georger, V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare, and J. M. Calvert, *Science* 252 (1991) 551.
- 9. W. J. Dressick and J. M. Calvert, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5829.
- S. L. Brandow, M.-S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, J. M. Calvert, and W. J. Dressick, *Langmuir* 15 (1999) 5429.
- 11. N. Ichinose, H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, and H. Masuhara, Chem. Lett. (1993) 1961.
- 12. M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr., and G. Gillen, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 5305.
- 13. E. W. Wollman, C. D. Frisbie, and M. S. Wrighton, Langmuir 9 (1993) 1517.
- 14. H. Sugimura and N. Nakagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L968.
- 15. H. Sugimura and N. Nakagiri, Appl. Phys. A 66 (1998) S427.
- 16. H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, and O. Takai, Langmuir 16 (2000) 885.
- 17. H. Sugimura, T. Shimizu, and O. Takai, J. Photopolym. Sci. Technol. 13 (2000) 69.
- 18. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, and O. Takai, Surf. Interf. Anal. 34 (2002) 601.
- 19. S. Onari, J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 500.
- 20. R. A. George, D. H. Martin, and E. G. Wilson, J. Phys. D 5 (1972) 871.
- 21. F. Truica-Marasescu and M. R. Wertheimer, Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 744.
- 22. A. C. Fozza, J. Roch, J. E. Klemberg-Sapieham A. Kruse, A. Höllander, and M. R. Wertheimer, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **131** (1997) 205.
- 23. T. Ye, E. A. McArthur and E. Borguet, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 9927.
- 24. R. P. Roland, M. Bolle, and R. W. Anderson, Chem. Mater. 13 (2001) 2493.
- 25. A. C. Luntz, J. Chem. Phys. 73 1143 (1980).
- 26. H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, T. Masuda and H. Misawa, Electrochim. Acta 47 (2001) 103.
- 27. N. Saito, S. Youda, K. Hayashi, H. Sugimura, and O. Takai, Chem. Lett. 31 (2002) 1194.
- 28. N. Saito, K. Hayashi, S. Yoda, H. Sugimura and O. Takai, Surf. Sci. 532-535 (2003) 970.
- 29. H. Sugimura, K. Hayashi, N. Saito, L. Hong, O. Takai, A. Hozumi, N. Nakagiri, and M. Okada, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* 27 (2002) 545.
- 30. L. Hong, H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri, and M. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L394.
- 31. N. Saito, Y. Wu, K. Hayashi, H. Sugimura, and O. Takai, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 664.
- 32. L. Hong, H. Sugimura, T. Furukawa, and O. Takai, *Langmuir* **19** (2003) 1966.
- 33. H. Sugimura, L. Hong and K.-H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 5185.
- 34. A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai and T. Kameyama, Langmuir 18 (2002) 9022.
- 35. N. Saito, Y. Kadoya, K. Hayashi, H. Sugimura, and O. Takai, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 2534.
- 36. A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama, K. Hiraku, and O. Takai, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3842.
- 37. Y. Ito, M. Nogawa, H. Sugimura, and O. Takai, Langmuir 20 (2004) 4299.

(第 1.2 版 2005.07.12)