自己集積化による薄膜形成と微細加工 その科学と技術を極める 機能構築

Nanoscopic Surface Architecture

杉村 博之,一井 崇, 宇都宮 徹

図 1

『微小部品を組み立てるように物質を集積化し機能を構築する』という アプローチで、材料表面の機能化に関する研究に取り組んでいます。

自己集積化による薄膜材料の創製

分子同士が自発的に集合して分子集合体薄膜 を形作る、自己集積化-セルフアセンブル(Self-Assemble)による薄膜材料形成の研究を行ってい ます。反応環境下に固体基板を一定時間放置す るという簡単なプロセスで、膜厚・層厚が1分 子レベルに正確に制御された有機単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)や有機-無機積層 膜を作製することができます。このような超薄膜 を従来の手法で作製するには、超高真空等の特殊 な環境で精密に成長条件を制御する必要がありま した。さまざまな自己集積化薄膜材料のなかか ら、有機シラン分子・有機リン酸分子・有機カル ボン酸分子等と酸化物分子との自己集積化を取り 上げ、材料表面処理と微細加工技術分野への応用 展開を図っています。

有機分子と半導体材料の化学接合

代表的な半導体材料であるシリコンの表面に有 機分子を化学的に固定化し、その有機-半導体接 合界面の物性を調べる研究を行っています。これ も、自己集積化単分子膜-SAMの一種です。

具体的には、熱励起あるいは光励起した水素終 端化シリコン表面と有機分子を反応させ、導電 性,絶縁性,光活性,電気化学活性等のさまざま な機能を有する有機分子とシリコンとを共有結合 によって接合します。有機分子と半導体との間の 電子移動という基礎的にも興味深い研究課題であ るばかりでなく、半導体材料と有機分子材料を融 合化した新しい電子材料へと発展するものと期待 しています。さらに、研究室で独自に開発した微 細加工技術を生かして、有機分子-シリコン接合 を構成要素とした機能素子へと発展させることが 目標です。



自己集積化による



図2 有機分子とシリコ ンの接合。不飽和炭化水 素、アルコール分子等を 水素終端化シリコンと反 応させ単分子膜を形成し ます。シリコンと有機分 子が共有結合によって接 合されます。

金属--有機酸交互積層による自己集積化多層膜形成

自己集積化単分子膜を積層して多層膜を形成する、自己集積化多層膜(Self-Assembled Multilayer)に関する研究も進めています。多層化することによって、単層膜では実現できない、さまざまな機能の発現が期待されます。

ここでは、カルボン酸と遷移金属との配位結合 を利用して、単層膜を積層する有機-金属錯体多 層膜について紹介します。

単分子膜リソグラフィによる微小オブジェクトの空間配置

自己組織化プロセスだけで、微小機械や電子集 積回路等のマイクロ~ナノデバイスを構築し量産 することは、今のところ非現実的です。自己組織 化では、くり返し構造であれば、ミクロなスケー ルで比較的再現性良く構築することができます が、超 LSI の配線パターンのような、規則的では あってもくり返し構造ではない微細構造には対応 できません。また、ウエハスケールまで揺らぎ無 く正確にパターンを刻むことも困難です。このよ うな場合は、リソグラフィ技術に代表される、トッ プダウンアプローチに基づいたマイクロ / ナノテ クノロジーの援用が必要不可欠です。リソグラ フィ技術によって SAM の表面にミクロなパター ンを形成し、この微細構造化 SAM を 2 次的な自 己組織化の場とする、より機能的な微細構造の作 製技術について研究を進めています。

真空紫外光を用いた光マイクロ加工

光リソグラフィは、電子集積回路やバイオチッ プ,マイクロマシン等の微小デバイス製造に欠か せないキーテクノロジーですが、フォトレジスト と呼ばれる光感応性高分子材料を使用します。私 たちはフォトレジストを使用せずに、材料表面に 直接微細パターンを転写する、新しい微細加工技 術の開発に取り組んでいます。

真空紫外光とよばれる波長 100 ~ 200nm の光 は、通常の紫外線よりも高いフォトンエネルギー を持ち、多くの有機分子を直接励起することがで きます。同時に、試料表面近傍の酸素分子を励起 して活性酸素(オゾンや一重項酸素原子)を生成 し、有機分子の分解反応を促進します。この真空 紫外励起+活性酸素による反応促進,すなわち酸 素増感露光,による微細加工プロセスを提案し、 SAM やプラスチック等の各種有機材料表面の微 細加工へ適用可能であることを実証してきまし た。



図3 カルボン酸と遷移 金属との錯体形成を介し た多層膜形成。ジルコニ ウム (Zr) イオン単層 度を交互に積層してみ 層化します。Zr 層とTPA 層は配位結合によってつ ながっています。Ti でも 膜を作製することができ ます。

図 4 自己集積化単分 子 膜, SAM, へ の 微 細 パターン描画と微細構造 構築。基板上に被覆した SAM に、光, 電子ビーム, イオンビーム,走査型プ ローブ顕微鏡等の微細加 エツールを用いて、µm ~ nm スケールのパターンを 描画します。次に、この パターンをテンプレート に、微小物体(金属クラ スター,生体高分子,カー ボンナノチューブ等)のパ ターン上への選択的固定 化、パターンに沿った異 種物質(金属,セラミクス, 高分子等)薄膜堆積・結晶 成長、選択的化学エッチ ングによるフリースペー スの構築などを遂行しま す。必要に応じて、微細 パターン化 SAM の表面 修飾を行い、その化学的 性質を制御します。



VUV photochemistry of oxygen $<math display="block">D_{2} + hv (\lambda \le 175 \text{ nm}) \rightarrow O(1D) + O(3P) + M \\ O(1D) + M \rightarrow O(3P) + M \\ O(3P) + O_{2} + M \rightarrow O_{3} + M$ $(D) + D_{2} - M \rightarrow O_{3} + M + M + O(3P) + O(2P) + M + O(3P) + O(3P) + O(3P) + M + O(3P) + M + O(3P) + M + O(3P) + O(3P) + M + O(3P) + M + O(3P) + O(3P) + M + O(3P) +$

真空紫外光露光 図 5 による微細加工。波長 172nm のエキシマランプ 光を用いたSAMの微細 上の SEM 写真は、 加工 アルキル単分子膜にフォ トマスクを通して VUV 照 射した後、観察した結果 です。SAM が光分解した エリアが黒く見えていま す。 下の SEM 写真は、 こ の VUV マイクロ加工を基 に、金のナノ粒子を配列 させた試料です。金ナノ 粒子が固定化されたエリ アが、明るく見えていま す。これまでに、線幅 0.5 μmのラインの転写に成 功しています。

ナノカーボン材料の光還元と化学修飾

炭素の同素体であるグラフェンは、炭素原子 が sp²結合で蜂の巣状に繋がった、炭素原子 1 個 分の厚さしかない 2 次元物質で、その特異な物 性が基礎応用両面から注目されています。研究室 では、グラフェンの誘導体である酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) をベースにした機能材 料の研究開発を行っています。水溶性の GO は、 液相プロセスで薄膜化できる、酸化サイトを起点 にさまざまな分子で化学修飾できる等の利点があ ります。

GO に VUV 光照射すると、酸素が選択的に除 去され還元体 (reduced GO) となり、導電性が 回復します。この VUV 酸素トリミング技術を基 盤に、GO の物性制御と微細加工へと展開してい ます。また、GO ナノシートの自己集積化薄膜形 成,GO/rGO の化学修飾とトライボロジーへの 応用を目指す国際共同研究も推進しています。



図 6 VUV 酸素トリミン グによる酸化グラフェン の還元。(a) GO シートの 表面電位像(基板 Si より 27mV 高電位), (b) VUV 照射により還元した rGO シートの表面電位像(基 盤 Si よ り 27mV 低 電 位)。還元による電子状態 の変化を示す。(c) GO と rGO の C1s-XPS。VUV 照射により酸素が脱離し、 sp²炭素成分が増加した。 (d) フォトマスクを用い た VUV 照射による還元微 細加工。GOシート上に sub-µm レベルの rGO パ ターンを転写可能。導電 性回路パターンの描き込 み等への応用展開を考え ています。

走査型プローブ顕微鏡による反応操作・分子操作

ナノメートルスケールから原子・分子レベルの 解像度で固体表面を観察する走査型プローブ顕微 鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) は、一方 で、微細加工技術としての側面を持ち、ナノ加工・ 原子分子操作を行う究極の微細加工技術として注 目されています。私たちは、この SPM を化学反 応操作に使うナノプロセスを研究しています。先 端の鋭い SPM 探針によって、局所的に物質の表 面に化学反応を誘起します。さらに、この SPM ナノ化学変換と既存の表面処理とを有効に組み合 わせることで、ナノメートルスケールでさまざま な物質を集積化することが可能になります。



図7 ナノプローブ化学変 換。(a) ナノプローブ化学 変換の模式図,(b) SPM 探 針の SEM 像,(c) 陽極酸 化加工した SAM 被覆 Si 基板の AFM 像。ステッ プを避け平坦面上だけに 加工スポットがあります。 加工位置をナノレベルで 制御できることが、プロー ブ加工の特徴です。(d) ナ ノ化学変換によるパター ニングに続いて、化学エッ チングと無電解めっき処 理を行い作製した金微細 構造。直径 10nm 以下の 金ナノ粒子が、シリコン 表面に構築した六角孔内 に集積化されています。

固液界面高分解能解析のための原子間力顕微鏡の開発

固 - 液界面は電気化学,自己集積化,結晶成長 等の各種反応場として重要であり、私たちはそ れを原子レベルで解析可能な周波数変調原子間 力顕微鏡 (Frequency modulation atomic force microscopy, FM-AFM) (図 8a)の開発をすすめ ています。

図 8b は、FM-AFM で観察したマイカ表面の原 子像を水中で観察した結果を示しています。水溶 液にばかりでなく、新規機能性溶媒として注目を 集めているイオン液体についても研究を進めてい ます。固 - 液界面で起こる様々な反応を原子レベ ルで観察することで、その反応メカニズムを明ら かにし、優れた表面機能化プロセスを開発するこ とを目指しています。



水溶液・イオン液体など



図8 固液界面解析用原 子間力顕微鏡。(a) 探針 を振動させその振動周波 数変化を検出することで、 探針先端の受ける力を計 測する FM-AFM。音叉型 水晶振動子を用いること で、イオン液体の様な高 粘性液体中でも、安定し た動作が可能になりまし た。(b) マイカ劈開面の AFM 像。マイカ基板は特 徴的なハニカム構造を有 していますが、それがそ のまま画像化されている ことがわかります。(c) Si 製 AFM プローブの SEM 像。軽量化のため比重の 小さい Si 製プローブを作 製しました。

光活性化によるプラスチック接合/有機 - 無機異種接合

医療診断や生化学検査への応用が期待されるマ イクロ流路デバイスの汎用化には、プラスチック 化によるコスト低減が必要不可欠です。その実現 には、接合技術の開発が重要な技術課題となって います。私たちは、プラスチックが熱変形しない 低温で、接着剤を使わずにプラスチックを接合す る、光活性化接合の研究に取り組んでいます。こ れまでに、シクロオレフィンポリマー,ポリメチ ルメタクリレート,ポリカーボネート,ポリエチ レンについて、同種プラスチック間あるいは異種 プラスチック間での、光活性化接合を実現しまし た。実用化を目指して民間企業との共同研究を続 けています。

最近では、この技術を基に、異種材料接合(無 機材料とプラスチック/金属とプラスチックの接 合)へと、展開しています。



図9 酸素分子存在下で 波長172nmの真空紫外 光をプラスチック表面に 照射すると、プラスチッ ク高分子の光励起と同時 に酸素分子の解離・活性 化反応が誘起されます 励起高分子と活性化酸素 との化学反応によって、 プラスチック表面に、反 応活性が高く低分子量化 により流動性が増した親 水性ナノ薄層が形成され ます. この活性化表面層 が接着剤として働き、熱 変形温度より十分低い温 度でプラスチック板を接 合できます. 写真は、実 際に作製したマイクロ流 路です,中に水を流して、 液漏れが無いことを確認 しています。

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

杉村 博之 (SUGIMURA Hiroyuki) 吉田キャンパス工学部物理系校舎1階119 号室 TEL 075-753-9131 / FAX 075-753-5484

一井 崇 (ICHII Takashi)
吉田キャンパス工学部物理系校舎2階228号室
TEL 075-753-9130 / FAX 075-753-5484

宇都宮 徹(UTSUNOMIYA Toru) 吉田キャンパス工学部物理系校舎2階218号室 TEL 075-753-5990 / FAX 075-753-5484

研究室ホームページ http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp