

ナノインプリントリソグラフィ用金型の作製と 自己組織化単分子膜被覆による高性能化

名古屋大学大学院 工学研究科

教授 齋藤永宏

(平成 19 年度一般研究開発助成 AF-2007012)

キーワード：ナノインプリント、自己組織化単分子

1. 緒言

自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer ; SAM)¹⁾は、有機分子が固体表面上に自発的に配向した厚さわずか一分子層からなる緻密かつ均一な究極の有機薄膜である。固体表面上に SAM を被覆し、様々な末端官能基を表面に付与することにより、表面の物理的・化学的性質を高度に制御することができる。

SAM は緻密かつ均一な高配向薄膜であるため、各種リソグラフィ技術により高解像度なパターンを作製可能である²⁾⁻⁵⁾。近年、SAM の末端官能基の化学的性質を利用して、微細構造化した SAM 上に領域選択的に有機物および無機物を析出する研究が進められている。例えば、増田らは、末端にヒドロキシル基を有する SAM 領域上に、選択的に酸化チタン粒子を析出させた⁶⁾⁻⁸⁾。また、Brandow らは、末端にアミノ基を有する SAM 領域上に選択的にパラジウムを析出させ、さらに、パラジウムを触媒核として無電解めっきによりニッケルをパラジウム上に析出させた⁹⁾。

筆者らは過去の研究で、SAM 領域上に無電解めっきにより析出させたニッケルを、ナノインプリントリソグラフィにより、ポリマー基板上へ転写した¹⁰⁾。ナノインプリントリソグラフィとは、ガラス転移温度以上に加熱したポリマー基板にモールドを押しつけることにより、モールドの形状あるいは物質を基板上へ転写する技術である^{11),12)}。現在、ポリマー基板上への微細配線は、レジスト膜を塗布した金属薄膜を減圧下でプラズマエッチングすることにより作製されている。しかし、このような真空プロセスでは、高価で大規模な真空装置が必要であり、大量のエネルギーを消費する。それに対して、無電解めっきおよびナノインプリントリソグラフィを組み合わせた金属微細構造の作製は、工程がより簡単であり、低エネルギー消費プロセスである。

本研究では、パラアミノフェニルトリメトキシシラン (p-aminophenyltrimethoxysilane ; APhS) を原料

とし、Si 基板上に末端にアミノ基を有する SAM を熱化学気相法 (熱 CVD 法) により被覆した^{13)-15),17)}。以後、APhS を原料として作製した SAM を APhS-SAM と表記する。APhS-SAM にフォトリソグラフィを施し、APhS-SAM 領域および SiOx 領域により構成されたマイクロパターンを作製した。以後、このマイクロパターン化した APhS-SAM を APhS-SAM/SiOx マイクロパターンと表記する。さらに、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの APhS-SAM 領域上にパラジウムを選択的に析出させた。APhS-SAM 領域上にパラジウムが析出する最適なパラジウム溶液の pH は、APhS-SAM 表面のゼータ電位測定および X 線光電子分光法による原子濃度の測定結果から決定した。また、パラジウムを触媒核とし、無電解めっきにより、銅マイクロパターンを作製した。その後、ナノインプリントリソグラフィを用いて、Nafion[®]シート上への銅マイクロパターンの転写を試みた。現在、Nafion[®]は高分子型燃料電池のイオン導伝体として利用されている。本研究の Nafion[®]上金属パターンはナノ電池作製に向けた電極づくりを念頭においたものである。

2. 実験方法

2.1 APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの作製

APhS-SAM の作製から APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの作製までの概略を図 1 に示す。APhS-SAM は、原料分子に APhS ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Gelest 社製) を用いて熱 CVD 法により Si (100) 基板上に作製した。APhS の化学構造式を図 2 に示す。Si 基板をアセトン、エタノール、超純水を用いて、各 10 分間超音波洗浄をおこなった。基板洗浄後、真空紫外光 (Vacuum ultraviolet ; VUV) ランプ (ウシオ電機, UER 20-172, $\lambda=172 \text{ nm}$) により Si 基板の UV/O₃ 洗浄をおこなった。VUV 照射は、大気圧下で 30 分間おこなった。この処理により、表面上の残留有機物を除去すると同時に、自然酸化膜 (SiOx) 上にシラノール基 (-Si-OH) を導入することが可能である。次に、グローブボックス中で湿度制御下

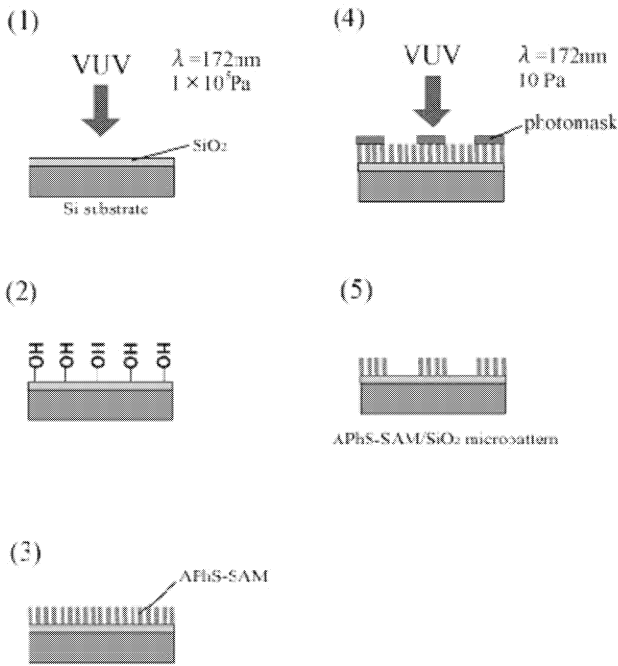


図1 APhS-SAMと APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの作製。(1) Si 基板上への VUV 照射, (2) VUV 照射により, -OH 基終端化された Si 基板, (3) APhS-SAM 被覆された Si 基板, (4) フォトマスクを介した APhS-SAM 上への VUV 照射, (5) APhS-SAM/SiOx マイクロパターン

(11%)のもと、トルエンに溶解した飽和 APhS 溶液 100 μ L を入れたガラス容器、Si 基板を容積 60 mL のポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene; PTFE) 容器に封入し、その PTFE 容器を 100 $^{\circ}$ C で 1 時間保持した。この加熱により、ガラス容器内の APhS が揮発し、Si 基板上に APhS-SAM が被覆される。その形成メカニズムは、シランカップリング反応に基づいている^{1),16)}。APhS 末端のメトキシ基 (-O-CH₃) が雰囲気中の水分で加水分解し、シラノール基となる。このシラノール基と自然酸化膜上に形成されたヒドロキシル基が脱水縮合することにより、APhS が Si 基板上に固定化される。さらに、Si 基板上に固定化された APhS 同士がシロキサン結合 (-O-Si-O-) を作り、APhS-SAM を形成する。

APhS-SAM を被覆した基板に、フォトマスクを介して、VUV を 10 Pa 下で 30 分間照射した。この VUV 照射により、露光領域では APhS-SAM が光分解されて SiOx が露出し、遮光領域には APhS-SAM が残り、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンが形成される^{2),14),15),17)}。VUV 照射後、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンは、トルエン、アセトン、エタノール、超純水を用いて、各 10 分間超音波洗浄をおこなった。

2.2 選択的無電解めっき

APhS-SAM 末端のアミノ基および水溶液中のパラ

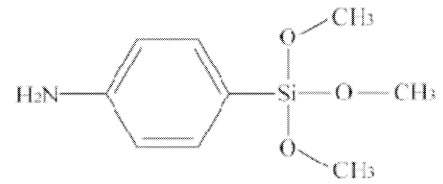


図2 APhS の化学構造式

ジウムの化学的状態は、溶液の pH により変化する。それらの化学的状態により、APhS-SAM 領域上に析出するパラジウム量が大きく異なることが予想される。よって、pH による APhS-SAM 表面の化学的状態の変化を調査するために、APhS-SAM のゼータ電位測定をおこなった。ゼータ電位は、電気泳動光散乱ゼータ電位計 (大塚電子社製, ELS-7300K) を用いて測定した。さらに、溶液の pH による APhS-SAM 上へのパラジウム析出量の変化を以下のように調査した。化学促進剤として用いられる市販のパラジウム溶液には、緩衝剤、錯化剤、安定剤などが添加されている。それらの作用により、pH によるパラジウム析出挙動の変化を調査することが困難となる。そのため、ここでは、塩化パラジウム (PdCl₂, 和光) 25 mg を塩酸 (37 mass%) 1 mL に溶解し、純水 100 mL を加えて調整したパラジウム溶液を用いた。パラジウム溶液の pH は、水酸化ナトリウムの添加量により調整した。Si 基板および APhS-SAM 被覆 Si 基板を、各々、pH を 3~6 に調整したパラジウム溶液に 30 分間浸漬した。パラジウムの析出量は、X 線光電子分光法 (XPS) により得られたパラジウムの原子濃度により比較した。

APhS-SAM/SiOx マイクロパターンを pH5 のパラジウム溶液 (高純度化学) に 30 分間浸漬し、無電解銅めっきの際に触媒核となるパラジウムを APhS-SAM 領域上に析出させた。パラジウム溶液に浸漬後、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンを超純水で 10 分間超音波洗浄した。その後、60 $^{\circ}$ C に加熱した無電解銅めっき液 (高純度化学) に約 5 秒間浸漬し、銅マイクロパターンを作製した。銅マイクロパターンは、光学顕微鏡および電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により、パラジウムの元素分析をおこなった。

2.3 ポリマー上への転写

銅マイクロパターンと Nafion[®] (DuPont 社、Perfluorosulfonic membrane) シートを密着させ、130 $^{\circ}$ C まで加熱した。130 $^{\circ}$ C に達してから 5 分後、温度を保持したまま、5 MPa の圧力を印加した。10 分間加圧し続けた後、自然放熱により冷却し、70 $^{\circ}$ C となったときに徐荷した。Nafion[®] シート上に転写した銅マイクロパターンは、光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果と考察

APhS-SAM 表面のゼータ電位の測定結果を図 3 に示す。pH 3, 4 では、ゼータ電位は正の値を示し、pH5, 6 では負の値を示した。よって、APhS-SAM 表面の等電位点は、pH4~5 に存在する。等電位点以下の pH の水溶液中では APhS-SAM 末端のアミノ基がプロトン化し $-NH_3^+$ となるため、ゼータ電位の値が正になると考えられる。

各 pH のパラジウム溶液に浸漬した Si 基板上および APhS-SAM 上へのパラジウムの析出量を図 4 に示す。パラジウムの析出量は、XPS による測定結果より、以下のように算出した。

析出量 (at%) = $(A_{Pd}/S_{Pd}) / (A_{Pd}/S_{Pd} + A_{Si}/S_{Si}) \times 100$ (1)
 $(A_{Pd} : Pd3d_{5/2}$ スペクトルのピーク面積, $A_{Si} : Si2p$ スペクトルのピーク面積, $S_{Pd} : Pd$ の感度係数, $S_{Si} : Si$ の感度係数)

いずれの pH の溶液に浸漬した APhS-SAM 上にも、パラジウムの析出が確認された。一方、Si 基板上に

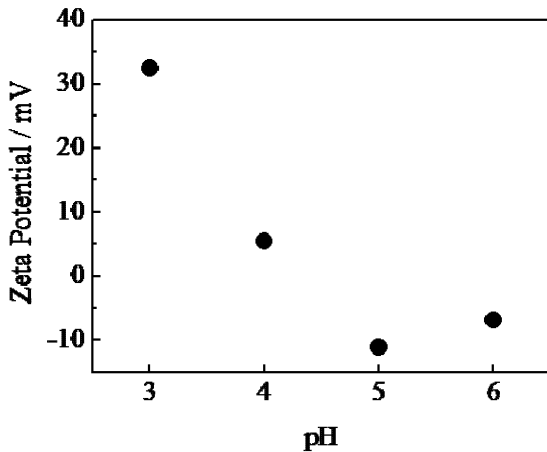


図 3 pH と APhS-SAM のゼータ電位との関係

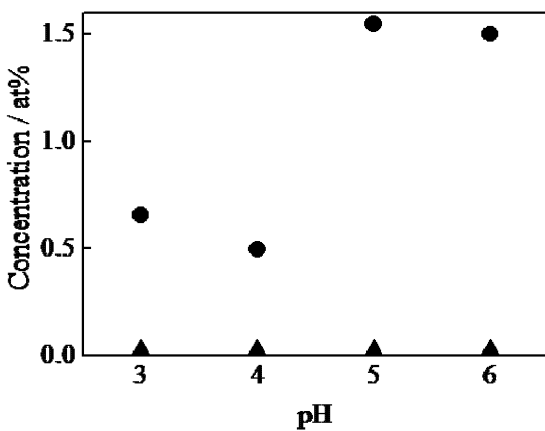


図 4 XPS による測定結果より算出した、各 pH のパラジウム溶液に浸漬した APhS-SAM 上の Pd 析出量 (●), Si 基板上の Pd 析出量 (▲)

は、パラジウムは析出しなかった。よって、いずれの pH の溶液に APhS-SAM/SiOx マイクロパターンを浸漬しても、パラジウムは APhS-SAM 領域上に選択的に析出することが示唆された。

pH3, 4 の溶液よりも pH5, 6 の溶液に浸漬した APhS-SAM 上の方がパラジウムの析出量が多かった。等電位点 (pH4~5) よりも小さい pH の溶液の中では、APhS-SAM のアミノ基はプロトン化し、 $-NH_3^+$ となる。通常、金属イオンが陽イオン性の配位子と錯体を形成することは少ない¹⁸⁾。そのため、pH3,4 ではパラジウムの析出量が少なかったと考えられる。一方、パラジウムはアミノ基と錯体を形成することが知られているため、pH5, 6 ではその析出量が増加したと考えられる¹⁹⁾。pH3, 4 において、少量のパラジウムが析出したのは、APhS-SAM の末端に一部残存するアミノ基との錯体形成に起因すると考えられる。

以後の実験では、パラジウム析出量の多かった pH5 に調整したパラジウム溶液を使用した。

無電解銅めっきでは、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの APhS-SAM 領域上に固定化されたパラジウムが触媒核となり、パラジウム上に銅が析出する。図 5 に、APhS-SAM/SiOx マイクロパターン上に析出した銅マイクロパターンの (a) 光学顕微鏡写真 (金属光沢を有する領域: 銅), (b) SEM 像 (明領域: 銅) および (c) EDS による銅原子濃度の線分析結果を示す。光学顕微鏡写真より、銅が APhS-SAM 領域上に析出していることが確認された。SEM 像および EDS による線分析結果から、銅マイクロパターンの解像度が優れていることが確認された。また、無電解銅めっきにより作製した銅マイクロパターンの膜厚は、約 $150\mu\text{m}$ であった。

図 6 (a) に、ナノインプリントリソグラフィーにより、Nafion[®]シート上に作製した銅マイクロパターンの光学顕微鏡写真を示す (銅: 金属光沢を有する領域)。光学顕微鏡写真より、銅マイクロパターンが Nafion[®]上に転写されていることが確認された。また、パターン形状は、APhS-SAM/SiOx マイクロパターン上に堆積した銅パターンとほぼ一致していた。図 6 (b) に、銅マイクロパターン転写後の Nafion[®]シートをガラス容器上に貼付した写真を示す。写真に示されるように、銅マイクロパターンを湾曲させても、その剥離あるいは亀裂は生じなかった。よって、ナノインプリントリソグラフィーにより作製したポリマー上銅マイクロパターンは、燃料電池等の電極作製以外にも、フレキシブルデバイス作製技術にも応用展開可能である。APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの APhS-SAM 領域上に、パラジウムを選択的に析出させた。XPS によるパラジウム原子濃度の測定結果から、APhS-SAM/SiOx マイクロパターンの APhS-SAM 領域上へパラジウムが多く析出したパラ

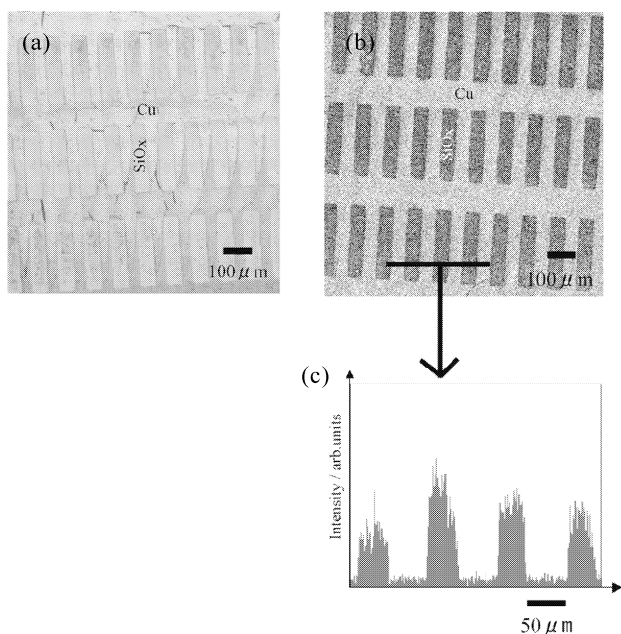


図 5 APhS-SAM/SiOx マイクロパターン上に析出した銅マイクロパターンの (a) 光学顕微鏡写真, (b) SEM 像, (c) EDS によるパラジウム元素の線分析結果

ジウム溶液の pH は 5 と 6 であった。ゼータ電位の測定結果から、APhS-SAM 領域上へのパラジウムの析出は、APhS-SAM 末端のアミノ基とパラジウムの錯形成に起因する。無電解めっきにより、APhS-SAM 領域上に固定化されたパラジウム上に銅を析出させ、高解像度な銅マイクロパターンを作製した。さらに、Si 基板上銅マイクロパターンをモールドとして、ナノインプリントリソグラフィにより、Nafion[®]シート上に銅パターンを転写した。Nafion[®]シート上銅マイクロパターンは、シートを湾曲させても、剥離あるいは亀裂が生じなかった。この技術により、ポリマー基板上へ様々な金属微細配線を作製することができるため、高分子型燃料電池の電極づけにも利用できることを示した。また、工程が簡易なため、大量生産への応用も可能であると考えられる。

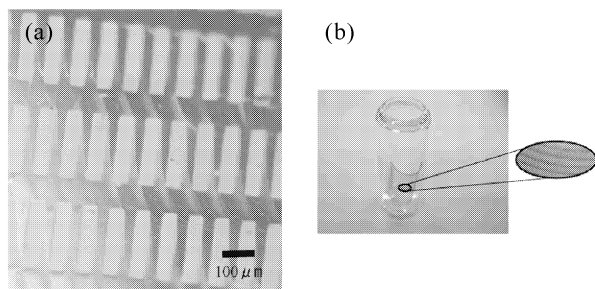


図 6 (a) Nafion[®] 上へ転写した Cu マイクロパターンの光学顕微鏡写真, (b) ガラス容器に貼付した Nafion[®]シート上銅マイクロパターンの写真

謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団 平成 19 年度助成事業による援助により行った。ここに、感謝の意を記す。

参考文献

- 1) A. Ulman ; An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, (Academic Press, 1991)
- 2) H. Sugimura, T. Shimizu, O. Takai ; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 69 (2000)
- 3) C.R.K. Marrian, F.K. Perkins, S.L. Brandow, T.S. Koloski, E.A. Dobisz, J.M. Calvert ; *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 390 (1994)
- 4) W.J. Dressick, J.M. Calvert ; *Jpn. J. Appl. Phys. 1*, **32**, 5829 (1993)
- 5) M.J. Lercel, H.G. Craighead, A.N. Parikh, K. Seshadri, D.L. Allara ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1504 (1996)
- 6) Y. Masuda, W.S. Seo, K. Koumoto ; *Langmuir*, **17**, 4876 (2001)
- 7) Y. Masuda, Y. Jinbo, T. Yonezawa, K. Koumoto ; *Chem. Mater.*, **14**, 1236 (2002)
- 8) Y. Masuda, S. Ieda, K. Koumoto ; *Langmuir*, **19**, 4415 (2003)
- 9) S.L. Brandow, M.S. Chen, R. Aggarwal, C.S. Dulcey, J.M. Calvert, W.J. Dressick ; *Electrochem and Solid-State Lett.*, **15**, 5429 (1999)
- 10) N. Saito, J. Hieda, O. Takai ; *Electrochem and Solid-State Lett.*, **7**, C140 (2004)
- 11) S.Y. Chou, P.R. Krauss, J. Renstrom ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 4129 (1996)
- 12) B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamar, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P.S. Winkel ; *IBM J. RES. & DEV.*, **45**, 697 (2001)
- 13) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai ; *Langmuir*, **15**, 7600 (1999)
- 14) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai ; *Langmuir*, **16**, 885 (2000)
- 15) A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shirayama, O. Takai. ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1812 (2001)
- 16) J. Sagiv ; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980)
- 17) H. Sugimura, K. Hayashi, Y. Amano, A. Hozumi, O. Takai ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1216 (2001)
- 18) B. ジョンソン ; 配位化学 金属錯体の化学, p.11 (化学同人, 1966)
- 19) F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus ; Basic Inorganic Chemistry, third edition, p.582 (John Wiley & Sons Inc., 1995)