

自己組織化単分子膜のマイクロマシニングへの応用

MEMS to SAMs and SAMs for MAMS

金 範 峻*・キム ギユマン**・ユルゲン ブルガ**

Beomjoon KIM, Gyuman KIM, Juergen BRUGGER

1. はじめに

数年前から、従来の精密機械加工技術と半導体の微細加工技術の発展により、ミクロの環境で様々な機能を持ち複雑な構造のマイクロデバイスの製作や具体的なマイクロシステムの構築が可能になるマイクロマシニングと呼ばれる研究が注目を浴びていった。その応用としても高速低消費電力、軽量小型の電気機器、PC、携帯機器等の実現は勿論、既に医療、計測、光学や情報通信機器分野においてマイクロマシンの要素技術を駆使した製品が現れ始めている。

さらに最近では、21世紀の技術革命としてDNA技術、分子工学やバイオ技術と共に、10億分の1メートルの世界を扱う「ナノテクノロジー」の分野がよく耳にする。例えば、走査型プローブ顕微鏡の発明で分子・原子などのナノスケールの物質を観測し、操作することが可能になってきた。そして、原子スケールでの新材料、物質探究、ナノ計測、分子・バイオエレクトロニクスに関連したナノテクノロジー研究が今日急速に進んでいる。しかし、まだ半導体デバイス技術の中核である集積回路デバイス技術の発展との中でナノパターン技術の重要性を忘れてはならない。

本稿では、リソグラフィの応用に摘要する、新概念の固体表面上に種々の分子を集積させる手法の一つである自己組織化法を用いたマイクロ・ナノパターンニング法とマイクロ構造のDry Releasing方法の研究について紹介する。

この分野の研究の特徴は、従来の加工の超微細化のトップダウン的アプローチに対し、原子・分子からデバイスを構築するボトムアップ的手法として研究が進んでいる点である。ここでの、最も重要なキーワードは自己組織化、即ち、加工に頼らず、ナノ構造を材料の性質を最大限に利用して

構築することである。

2. マイクロ・ナノリソグラフィ

多機能・高性能LSIの実現には微細パターンを用いた高集積化技術が必須になる。1958年、TIで生まれた最初のICは1個のトランジスタとコンデンサ、そして3個の抵抗をむくのGeの板に載せただけの発振器であった¹⁾。そして最近の半導体高集積回路技術の進展はすさまじい。特にメモリ素子の集積進度はほぼ3年間で四倍の集積度の向上がなされている。それにつれて、集積回路パターンの微細化も進んできている。256 MDRAMでは0.18 μm の線幅を用いて、なんと2億5千万個のトランジスタを1チップに搭載している。

露光技術は、可視光線を使ったg線ステッパーから紫外線のi線ステッパー、さらにエキシマレーザーを光源とするKrFエキシマステッパーへと発展し、パターン解像度の向上が達成されている。その後、ArFや、フッ素エキシマ光源、等倍X線さらに縮小X線とならび、EUV (Extreme Ultra Violet) 露光、イオンビーム露光、電子ビーム露光技術等の開発と一方像改良、スループット向上のためそれぞれの技術が開発されつつある²⁾。今後いつかはリソグラフィの微細化にも、トランジスタ性能、配線など物理的な限界が来ることも確かであるが、マイクロ・ナノパターン技術を含め、他のアプローチでの微細化のため技術開発が必要である。

2.1 シャドウマスクを用いたDirectパターンニング

上記に述べたよう、Media Patterningはdata-storageのためにも重要な基礎技術であり、従来のリソグラフィ法の以外に最近、ナノリソグラフィのためにwet/dry lift-off法^{3,4)}や自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayer: SAM)を用いたマイクロコンタクトプリンティング法(2.2章で説明する)、SPM (Scanning Probe Microscopy) リソグラフィ法⁵⁻⁸⁾、Near-field optical ナノリソグラフィ⁹⁾等が研究されている。なおIBMからApertureが先端に作られたSPM

*東京大学生産技術研究所 マイクロメカトロニクス国際研究センター

**Ecole Poly technique Federale de Lausanne (EPFL), Switzerland

プローブをナノステンシルとして利用し、直接パターンした例もある¹⁰⁾。そこで、Bruggerらは laser interference lithography 法と wet etching 法で作られたマイクロステンシル membrane をシャドウマスクとして利用することに着目し、直接シリコンの基盤上に蒸着による sub-マイクロオダのメタル dot arrays を広い範囲でパターンすることに成功している¹¹⁾。プロセスの複雑さ、材料の選択性等の観点から見るとシャドウマスクを用いた直接パターンする方法は優れている。図1に Nano-Sieve のマスクを用いて直接パターンした直径 300 nm の Metal (Au) Dot Arrays を SEM 写真で示した。なお、本著者らはマスクと表面の間のギャップとの関係や、現在作製可能な最先端の小さいマスクのパターンと厚み、マスクの応力等を調べて、十分対応できる性能まで実現した¹²⁾。しかし、この技術の大きい問題になっているのは、シャドウマスクを作る事が複雑であることと multi-layer のパターンニングが難しいことである。

そして、次の三つの得点を利用して簡単に製作できるシャドウマスクで、multi-layer のパターンもできるようにマスクのマイクロ単位の assembly について新しい方法を提案した¹³⁾。

- ・高いアスペット比で簡単に製作できる UV-light polymer (SU-8) のマイクロ構造で薄膜のマスクを製作：Low cost batch process
- ・自己組織化単分子膜を利用して、シリコン表面上に 10 nm 以下の疎水性の単分子膜を作り、表面マイクロマシニングでの問題である stickiness を解決する：薄膜のマスクを基板から破損させずに取り上げる。
- ・機械的 Alignment する法で multi-layer のパターンニングを行う。

シリコン酸化膜に簡便に高密度・高配向な自己組織化単分子膜を安定に構築させ、基板の表面を疎水性にするため、厚み 5 μm の薄膜 Polymer マイクロマスクを製作後基板から取り上げる。図2にシャドウマスクの製作プロセスを示し、図3に機械的に行った複数マスクの Alignment の方法

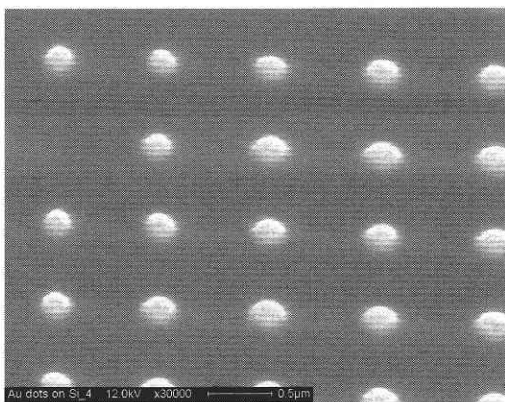


図1. シャドウマスクを用いたナノパターン¹³⁾

が示してある。この方法で 4.5 μm の積層膜微細パターンが 2 μm 以内の位置精度で出来た。

2.2 SAM を用いたマイクロパターンニング

固体表面に種々の機能をもった分子層を固定し、表面特性を制御しようとする試みは比較的古くから行われている。中でも両親媒性の分子を水面上に展開・圧縮し、単分子層を形成した後、固体基板上に移しとるラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett:LB) 法¹⁴⁾は、高度に配向した分子層を種々の基板上に形成可能であり、しかも積層を繰り返すことで多層膜も簡単に作製できることから、幅広く用いられている¹⁵⁾。しかし、LB 法では特別な装置が必要である。また、形成された分子層は基板表面に物理的に吸着しているのみで基板構造との整合性など高度な機能は期待しにくい、といった制限がある。これに対して Sagiv は 1980 年にトリメトキシシリル (-Si(OCH₃)₃) 基やトリクロロシリル (-SiCl₃) 基を持った長鎖アルキル化合物と表面水酸 (-OH) 基を持った固体を反応させると、共有結合で分子が表面に固定されるとともに、アルキル鎖同士の相互作用によって高度な配向性が実現できることを

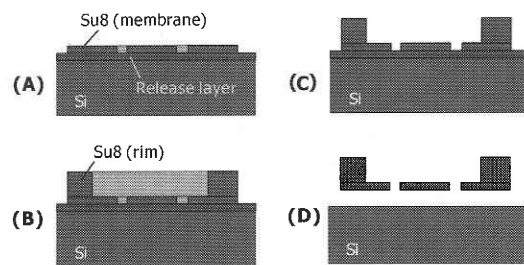


図2. SU-8 シャドウマスク製作プロセス (a)thin membrane patterning, (b)thick rim patterning, (c)development, (d)releasing¹³⁾

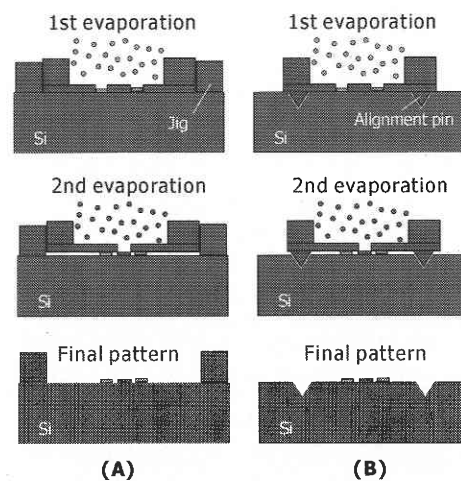


図3. Side-view of multilayer patterning using photoplastic SU-8 shadow masks using the mechanical jig structure (left) and V-groove (right)¹³⁾

見出し, LB 法との類似性を指摘した¹⁶⁾. 自発的に高度な配向性を持った分子膜が形成できることから, 自己組織化単分子膜と呼ばれる. その後, 1983年に Allara がアルカンチオールは金と反応して Au-S 結合を形成するとともにアルキル鎖同士の相互作用によって配向性の高い単分子層が形成されることを見出したこと¹⁷⁾によって, 導電性基板上的高配向性分子層が実現され, 基礎・応用両面の可能性が飛躍的に広がり, 活発に研究が展開されるようになった. 最近では結合性官能基もチオール (-SH) 基に限らずジスルフィド基やスルフィド基, また基板も金の他, 白金, 銀, 銅などの金属に加えて GaAs, CdS, In₂O₃ などの半導体にも拡張されており, さらに -SH 基とは反対側のアルキル鎖末端に機能性官能基を導入することで, 種々の機能を固体表面に導入可能であることから, その面での発展も著しい¹⁵⁾. 自己組織化単分子膜の作製方法は, 特殊な装置を必要とせず, チオール分子の溶液中に基板を浸漬するだけで容易に分子層を構築できる. 種々の浸漬条件 (溶媒・濃度・温度・浸漬時間) によって構造, 配向を制御することも可能である. 総合的な解説としては, Ulman による著作が有名である¹⁸⁾.

高機能分子デバイス作製のためには, 分子レベルでの二次元的な構造制御が必須であり, SAM を利用したナノファブリケーション技術についても現在活発に研究されている. 本章では, 特に自己組織化単分子膜を用いてマイクロ・ナノリソグラフィに応用した例を紹介する.

代表的に, Whitesides らは μm オーダーの適当な形状のパターンを持ったポリジメチルシロキサン (PDMS) 製のスタンプをチオール溶液に浸してチオールをインクのようにしてつけた後, 基板に押しつけることによって, スタンプの形状通りに SAM のパターンを形成するというマイクロコンタクトプリンティング法を考案し, 多様な展開を図っている. 例えば, 金基板上にアルキルチオール SAM のパターンをスタンプで形成した後, 末端が水酸基やカルボン酸基のチオール溶液に浸漬すると, もともと SAM が存在していない部分に別の分子の SAM ができる. つまり, 疎水部分と親水部分の形状を自由に設計できる. このような表面ではパターンに応じた水の凝縮が起こり, 適当な凝縮段階では回折格子として働く¹⁹⁾. この方法をシリコンの基板上に作ってマイクロ加工方法やマイクロデバイスを製作するものにも応用した例がある^{20,21)}. さらに彼らは, 親水性 SAM と疎水性 SAM のパターンを持つ表面をカルシウムイオンを含む中性水溶液に浸すと親水性 SAM の上にのみ結晶 (CaCO₃) 成長することが報告された²²⁾. IBM の Biebuyck らからの報告に SAM を用いたナノパターンの研究とその表面の評価に関してまとめて述べてある²³⁾. これから本人が紹介する研究は, 前章に述べた, SAM を利用しマイクロ構造を Releasing する技術から着目して,

マイクロ・ナノパターンをマイクロ Polymer 構造に直接転写する方法についてのものである^{24,25)}.

2.3 SAM とパターンの転写

用いた SAM (dodecyltrichlorosilane (DTS) 系) は, 図 4 に示したように, シリコン酸化膜の表面原子と共有結合を形成して安定な有機薄膜を形成し, 形成された自己組織化単分子膜により基板の表面が疎水性になる.

その上に 100 nm の Al を蒸着しリソグラフィと Wet エッチング方法によってマイクロパターンする. 或はシャドウマスクを用いて直接, SAM が形成された基板上に Al Dot のパターンをする. 最後に Epoxy-type の厚いレジスト SU-8 でマイクロ構造を作り基板から取り上げる. そのマイクロ構造にはパターンさせたメタルが転写してくる. 図 5 に, 実験の製作過程を示す. 例えば, シャドウマスクによりパターンされた直径 500 nm, 厚み 100 nm の Al dot arrays の形状が図 6 (a) に示してあり, SAM の表面状況によりそのままマイクロポイマー構造に転写した模様が図 6 (b) に現れる. この方法を利用すれば, ポリマーのマイクロデバイスに簡単に両面で金属の電極を製作する事が可能になる. 最近研究されているバイオ MEMS のデバイスの製作に応用ができると思われる.

さらに, 次の実験として, シリコン酸化膜の基板上に疎水性を持つ自己組織化単分子膜をマイクロコンタクトプリンティング法で, まずパターンをする. その後, 表面均一に Al を 100 nm の厚みで蒸着する. そして同様な方法でポイマーのマイクロ構造を作製し機械的基板の表面から剥がす. 今回は, 既にパターンされた金属模様を下面の SAM 面から取り上げられ転写したものと違い, パターンした SAM により, 基板の表面を疎水部分と親水部分の形状に設計され (具体的には, ポイマー・Al・シリコン酸化膜とポイマー・Al・SAM の間に作用する吸着力の差で), そのパターンが金属面で転写され Rip-off したものである. 図 7 (a) にプロセスを (b) にポイマーの下面に転写され部分的に付いて来たメタルのパターンを示す. 図 8 にはその表面を AFM で測定した結果を示す. マイクロコンタクトプリンティングのためにシリコン Mold から製作した

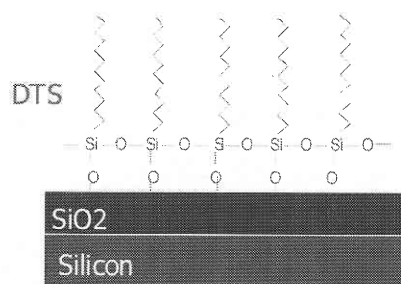


図 4. Schematic representation of a self-assembled monolayer of DTS on a hydroxylated surface

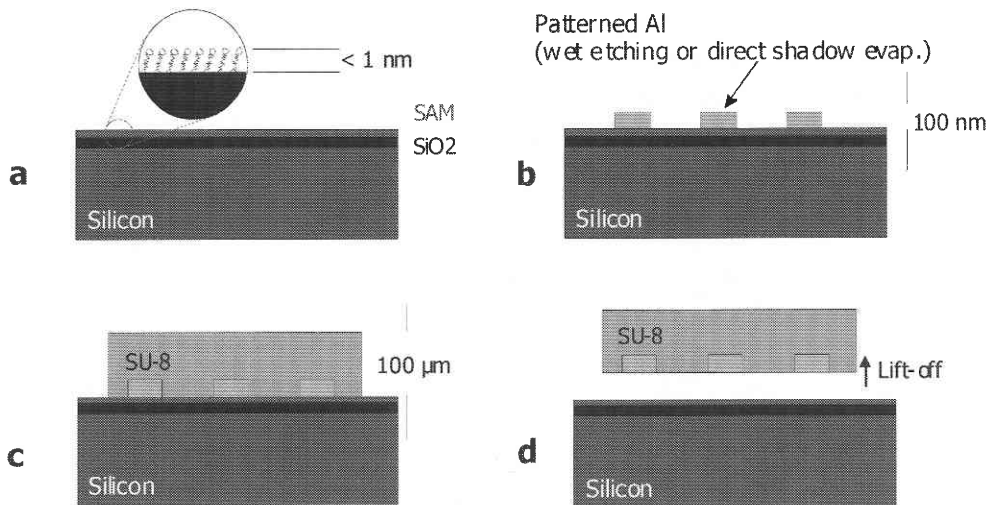


図 5. Schematic representation of the sandwich layer formation and dry-release process. An oxidized silicon wafer is subsequently covered by a SAM (a) 100-nm thick Al film (patterned or not) (b) and ~100- μm thick SU-8 structure (c) low adhesion forces between SAM and Al/SU-8 allows to lift the complete structure off the surface with the metal pattern embedded in the SU-8 (d); the SAM is stable enough to support most typical microfabrication process step²⁵⁾

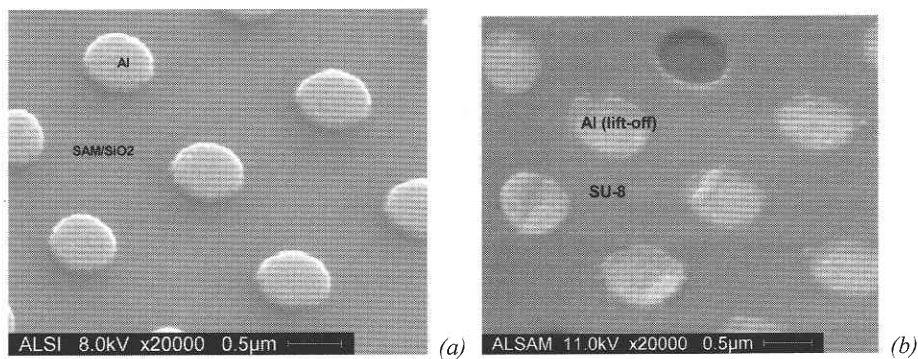


図 6. SEM images of (a) Shadow mask evaporated Al dots arrays on SAM surface (b) lift-off and embedded dots in SU-8.

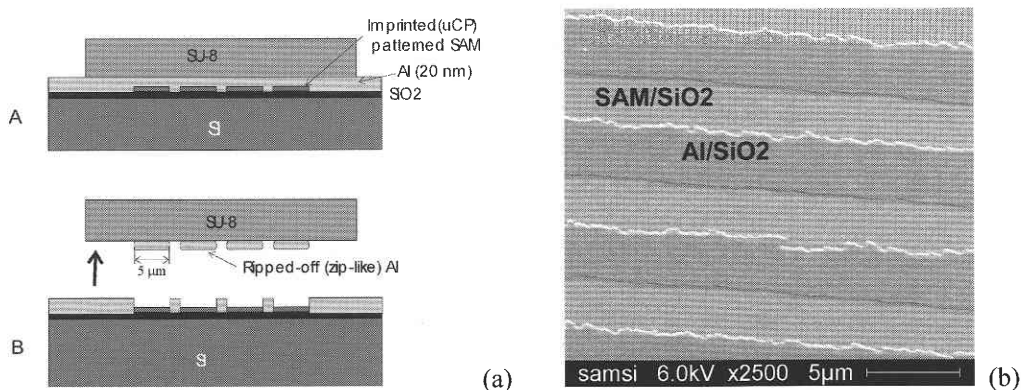


図 7. (a) Schematic illustration of (A) microcontact printing (μCP) to define a sandwich layer of patterned SAM, Al and SU-8, (B) method of layer separation induced by different surface adhesion properties (mechanical ripp-off) (b) SEM micrograph of an Al pattern which has been fabricated by mechanical lift-off from a patterned SAM layer (microcontact printed- μP) without additional transfer steps. The corresponding 'negative' pattern is attached to the SU-8 structure that has been lifted-off (not shown here)

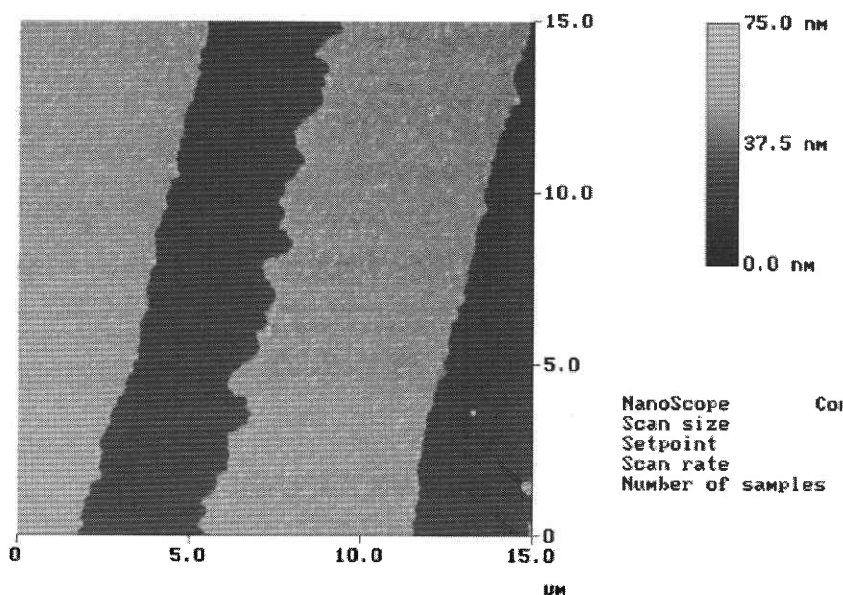


図8. AFMで測定した試料図7(b)の表面

Acknowledgements

The research about SAMs was financially supported by the MESA + NanoLink Strategic Research Orientation. The author would like to thank M. Liebau, J. Huskens and D.N. Reinhoudt from the Supramolecular Chemistry and Technology Group at MESA + for fruitful discussion about self-assembled monolayer treatment.

PDMSのスタンプ自体の形状が $3\mu\text{m}$ 幅の溝形であって、そのパターンが直接ポリマーに転写された事を現れている。もっと微細な形状のスタンプが出来れば大量で、簡単にそのパターンを転写することが可能であると考えられる。これからSAMの表面の状況と多様な材料についての適用性、rip-offのメカニズム等を工夫する必要がある。

3. SAMを用いたナノ構造のDry Releasing

マイクロ加工の中、例えば、ポリシリコンで製作する表面マイクロマシニング方法ではWet Etchingなどのプロセスの後、作製されたマイクロ構造の吸着の問題が起る。マイクロスケールで製作した色々な構造には摩擦力の影響が大きく、磨耗の問題も出てくる²⁶⁾。そして、いくつかの方法が研究され、動作するマイクロ構造や表面マイクロマシニングで製作するSlender構造等のStiction問題を解決する方法を提案した²⁷⁾。その一つの方法でSAMによる表面処理をする物を紹介する。前章に述べたマイクロシャドウマスクの製作に用いたSAMによるReleasing方法の他に、シリコンモールドの内部をSAMで表面処理し、ナノスケールのプローブをモールドからReleaseする事に成功した²⁸⁾。本著者らは近年Twente大学のBruggerらの研究者とマイクロマシニングで製作する新走査型近接顕微鏡プローブの開発の研究に従事した。そのプロセスの時、ナノモールドからSAMを用いて、極微細なapertureを持つプローブの作製が可能になった。

4. ま と め

固体表面上の自己組織単分子膜に関する研究・応用は、近年活発に行われており、リソグラフィ技術への応用のみならず、バイオ関連分野、光-電気変換機能、単分子デバイス構築、積層型単分子膜の研究など、数多くの報告がある。自己組織単分子膜は、種々の分子設計・合成ができる点や作製の容易性からも、今後広範囲にわたって研究開発が行われていくものと考えられる。本稿では、自己組織化単分子膜を利用して、シリコン表面上に10 nm以下の疎水性の単分子膜を作り、surfaceマイクロマシニングの問題であるstickinessを解決する新しい表面処理法を紹介した。この方法を用いて、高いアスペクト比で簡単に製作できるUV-light polymerのマイクロstructure (SU-8) にメタル pattern transferすることにも成功した。様々なマイクロマシニング法において一つのrelease techniqueとして大きな役割を果す可能性を示している。今後、より微細な(ナノメートルのsize)パターンを用いてPattern Transfer等の応用に関する研究を行う事と共により高度なSAMの構造規制を行う上で、その形成過程を詳細に理解することは非常に重要である。

(受理2002年3月12日受理)

参 考 文 献

- 1) 中瀬真, J. IEE Japan, Vol. 120, 6, 336-339, 2000

- 2) 田中充, 小林直人, “ナノテクノロジー”, 産業図
- 3) Younan Xia *et al.*, *Science*, 273, 347–349, 1996
- 4) D.C. Duffy *et al.*, *Advanced Materials*, 11, 7, 546–552, 1999
- 5) D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Nature*, 344, 524, 1990
- 6) C.F. Quate, *Surf. Sci.*, 386, 259, 1997
- 7) J.K. Gimzewski, C. Joachim, *Science*, 283, 1683, 1999
- 8) M. Lutwyche *et al.*, “ 5×5 2 D AFM cantilever arrays a first step towards a Terabit storage device”, *Sensors and Actuators*, 73, 89–94, 1999
- 9) M.K. Herndon, R.T. Collins, R.E. Hollingsworth, P.R. Larson, and M.B. Johnson, “Near-filed scanning optical nanolithography using amorphous silicon resists”, *Appl. Phys. Lett.* 74, 141, 1999
- 10) Roli Luthi *et al.*, “Parallel nanodevice fabrication using a combination of shadow mask and scanning probe methods”, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 9, 1314–1316, 1999
- 11) J. Brugger, J.W. Berenschot, S. Kuiper, W. Nijdam, B. Otter, and M. Elwenspoek, “Resistless patterning of sub-micron structures by evaporation through nanostencils”, *Microelectronic Engineering* 53, 403–405, 2000
- 12) B. Kim, B. Otter, J. Sanderink, M. Smithers and J. Brugger, “Dry lift-off” patterning on fragile surfaces using MEMS shadow masks”, *Euroensors XIV*, the 14 th. European conf. on Solid-State Transducers, 619–621, 2000
- 13) G. Kim, B.J. Kim and J. Brugger, “Photoplastic shadow-masks for rapid resistless multi-layer micropatterning”, The 11 th. Int. conf. on *Solid-State Sensors and Actuators*, Transducers’01 and Euroensors XV, 1632–1635, 2001
- 14) K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007, 1935; K.B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 51, 964, 1937
- 15) 近藤 敏啓, 魚崎 浩平, “自己組織化単分子層: 構造規制界面の構築と固体表面への機能付与”, <http://www.dojin-do.co.jp/wwwroot/letterj/091/reviews-01.html>
- 16) J. Sagiv, “Oleophobic mixed onolayers on solid surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 92–98, 1980
- 17) R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p. 4481, 1983
- 18) A. Ulman, “An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly”, *Academic Press*, New York, 1991
- 19) A. Kumar and G. M. Whitesides, *Science*, 263, p. 60, 1994
- 20) J.L. Wilbur *et al.*, *Nanotechnology*, 7, 452–457, 1996
- 21) T.K. Whidden *et al.*, *Nanotechnology*, 7, 447–451, 1996
- 22) J. Aizenberg, A. J. Black, and G. M. Whitesides, *Nature*, 398, p. 495, 1999
- 23) N.B. Larsen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 13, 3017–3026, 1997
- 24) B.J. Kim, M. Liebau, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, and J. Brugger, “A self-assembled monolayer-assisted surface microfabrication and release technique”, *Microelectronic Engineering*, 57, 755–760, 2001
- 25) B.J. Kim, G.M. Kim, M. Liebau, J. Huskens, D.N. Reinhoudt and J. Brugger, “SAMs meet MEMS”-surface modification with self-assembled monolayers for the dry-demolding of photoplastic MEMS/NEMS, *Proc. of the IEEE Int. workshop on MEMS 2001*, 106–109, 2001
- 26) N. Tas *et al.*, “Stiction in surface micromachining”, *J. Micromech. Microeng.*, 6, 385–397, 1996; and references therein.
- 27) W.R. Ashurst *et al.*, *Sensors and Actuators A*, 91, 239–248, 2001; and references therein.
- 28) B.J. Kim, J.W. Flamma, E.S. ten Have, M.F. Garcia-Parajo, N.F. van Hulst and J. Brugger, “Moulded photoplastic probes for Near-field optical applications”, *Journal of Microscopy*, Vol. 202, 1, 16–21, 2001