

機能性自己組織化単分子膜を用いたナノパターンニング

SAM meets MEMS: for micro/nano patterning

金 長 吉*・唐 崎 兼 三*・高 間 信 行*・ユルゲン ブルガ**・金 範 竣*

Janggil KIM, Kenzo KARASAKI, Nobuyuki TAKAMA, Juergen BRUGGER and Beomjoon KIM

1. はじめに

高密度集積回路 (LSI) の製作は、最初パターンニング技術を中心とした作製技術からはじまり、代表的な技術であるフォトリソグラフィは LSI の量産を可能にし、今日のコンピュータ社会の到来に大きな役割を果たしてきた。リソグラフィは半導体産業におけるマイクロ加工にとってキーテクノロジーであり、加工サイズが 100 nm 以下になり、光の回折限界の壁に立ち至っている。サブマイクロメートルスケールでのパターンニングは、マイクロ電子回路、デジタル記憶媒体、集積化マイクロ・ナノシステム、バイオ・有機材料デバイス等の数多くの応用にとって重要である。このため、100 nm 以下の超微細加工技術の開発が急がれており、波長の短い遠紫外線 (EUV) や X 線、さらには電子線 (EB) 等を利用する技術の開発が進んでいる。しかし、こうした技術はスループットやコストの面で量産化には課題が多い。このため、安価で高スループットのナノパターン技術の開発が強く望まれている。

フォトリソグラフィに代わる技術である、マイクロコンタクトプリンティング¹⁾ (μ CP) やナノインプリントリソグラフィ²⁾ (NIL) は、多様性を持ち、スループットが高く、かつ低コストにできる master & replication テクニックとして、最近関心を集めている³⁾。さらに、機能性の自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayer: SAM) は将来のナノテクノロジーやマイクロメートルスケールの生物学への応用も期待されている⁴⁾。

特に、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、今後広範囲にわたり研究開発が行われていくものと考えられる。

しかし、今までナノスケールのパターンをマイクロコンタクトプリンティングで行った例は少ない。

アルカンチオールの上へのマイクロコンタクトプリンティングにおいて 100 nm 以下の分解能を得るためには、多くのパラメータが重要となる。近年ベーシックな μ CP 法を拡張した技術として、例えば SAM の diffusion を減らす方法⁵⁾、composite stamps を用いる方法^{6,7)} 等が開発されている。

一方、もう一つの興味ある新たなマイクロ・ナノパターンニング法として、ステンシルマスクを用いて直接材料を蒸着する方法が挙げられる⁸⁾。この方法は、材料がマスクを通して基板上の望まれる位置のみに蒸着されるため、フォトリソグラフィの製作過程による表面のコンタミネーションがなく、将来有望なナノパターン技術の一つである。

本稿ではまず、これら 2 つの複合的方法：シャドウマスクを用いた蒸着と、自己組織化単分子膜を用いた μ CP を組み合わせたマイクロ・ナノパターンニング法を紹介する。第一に、マイクロシャドウマスクを用いてマイクロメートルスケール金 (Au) を蒸着し、第二に、 μ CP を用いて SAM の局部的かつ制御されたパターンを行う。低コストの 2 つのプロセスによって、広範囲にわたる高精度かつ機能性を持つ様々のパターン形成が可能となる。

次に、機能性自己組織化単分子膜をサブマイクロメートルスケールでパターンニングするための、様々なタイプのポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane: PDMS) スタンプとマイクロスタンピングステージを用いる、新しいマイクロコンタクトプリンティング法を紹介する。

2. 実験概要

2.1 シャドウマスク法とマイクロコンタクトプリンティング法の混成方法

図 1 にステンシルマスクを用いた直接マイクロパターン方法から、さらに、その上にマイクロコンタクトプリンテ

*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 Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), Switzerland

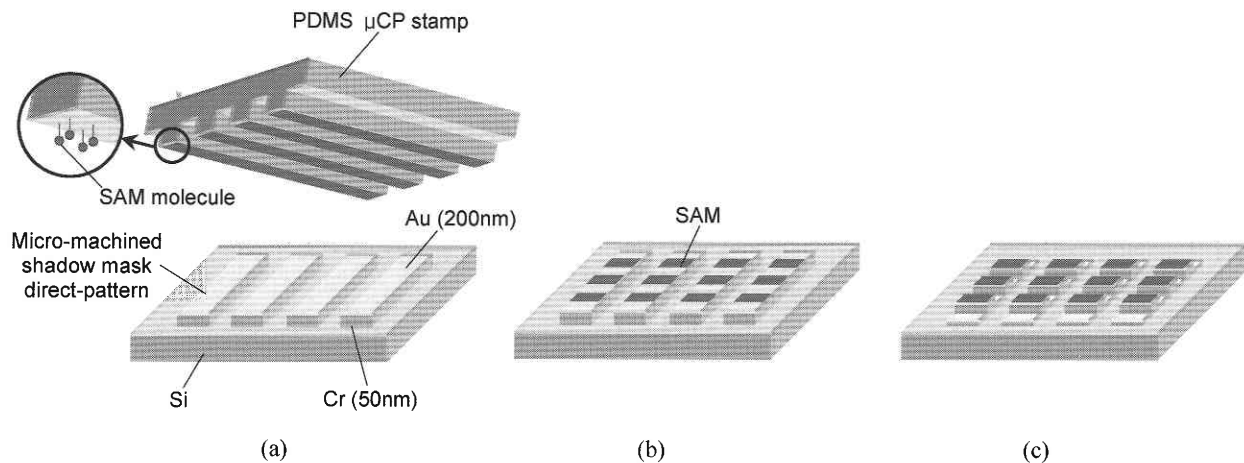


図1 Schematic view of local SAM patterning by μ CP (a) μ CP on Cr/Au patterning by shadow mask deposition (b) local SAM patterning by μ CP (c) Au pattern by etching

リングを用いて自己組織単分子膜のマイクロスケールのパターンをする実験のプロセス概念を示す。はじめに、マイクロ加工されたシャドウマスクを用いてシリコン基板上に直接、金属（例えばCr, Au）をマイクロメートルスケールで様々な形にパターンニングする。次に、シリコン基板のエッチングにより製作したMoldから微細な形状のPDMSのスタンプを作る。PDMSスタンプを用いてSAM（ヘキサデカンチオール）のパターンを金属のパターン（例えばAuの線）の上に形成する。PDMSスタンプは金属パターンの中に視覚的にAlignをする。次にAuのエッチングにより、SAMによってカバーされていない範囲のAuのみがエッチングされ、その結果ステンシルと μ CPのパターンの重なる部分に輪郭の鮮明なAuのパターンが形成される。この複合的なパターンニング法により、マイクロオーダーのマイクロプリンティングであっても、マイクロマシニングで製作したナノステンシルを用いれば、マイクロオーダーのみならずサブマイクロオーダーのパターンニングが可能となる。

我々は、局所的なSAMパターンニングのコントロールが可能であることを示すために、一般的な μ CP法とレジストが不要なシャドウマスクパターンニング法を混成した。すでに述べたとおり、ステンシルの穴を通して材料を直接蒸着することにより、典型的なリソグラフィ技術のWetプロセス（例えばレジストのスピコート、ディベロップメント、エッチング）を省略することができる。この方法は、微細なマイクロ構造やbiochemical monolayerなどの壊れやすい表面へのパターンニングを可能とするユニークな方法である。

シャドウマスクによって線状にパターンされたCrとAu

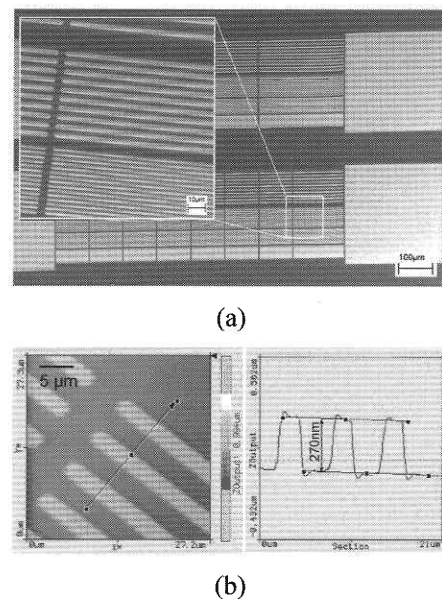


図2 Patterned Cr and Au metal lines by shadow mask (a) SEM image (b) AFM image

のSEM写真を図2 (a) に、AFM測定の結果を図2 (b) に示す。

ヘキサデカンチオール ($C_{16}H_{34}S$, Aldrich 92%, HDT) を付着したPDMSスタンプを、そのパターンが蒸着されたAu線と直角をなすように、注意深く置く。次にSAMで覆われていない部分のAu層をエッチングすると、指定した場所に機能的SAM分子を付けた金の小さいパターンが得られる。PDMSスタンプ、SAM分子、 μ CP法そしてエッチング方法は上で述べた方法と同じである。図3 (a)

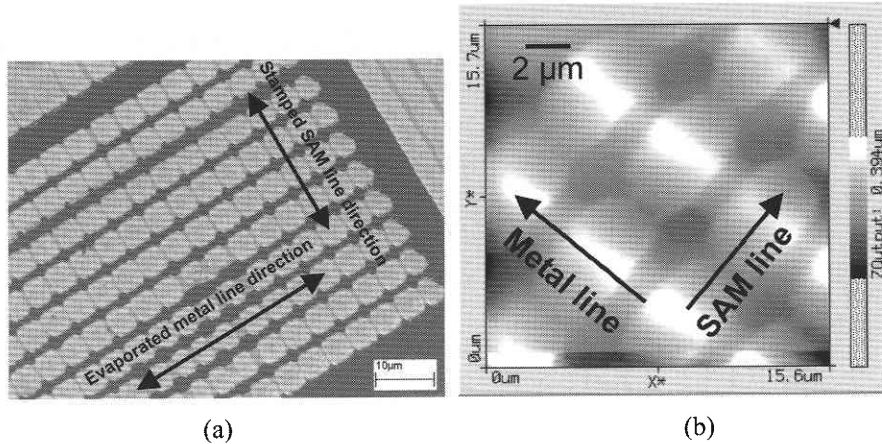


図 3 SEM image (a) and AFM image (b) of intermediate state of etched Au lines. (Cr/Au: 20/250 nm thick deposited, SAM contact printed with 3 μm-wide-lines of PDMS stamp, after 10 minutes etching)

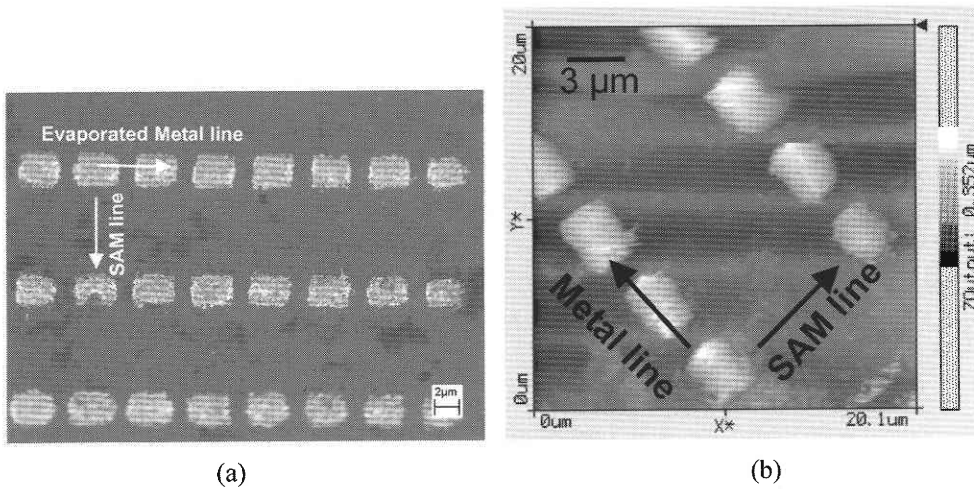


図 4 SEM photo (a) and AFM image (b) of Au aquares (after 40 min. etching).

(b) に 10 分間エッチングを行った基板の SEM 画像と AFM 画像を示す。SAM で覆われていない部分のエッチングされた深さは 80 nm 程度である。Au のエッチングを最後まで続けて、シャドウマスクのパターンと μ CP の SAM パターンの重なった部分だけの Au が基板に残った様子を図 4 (a), (b) に示す。Au の $3 \times 3.3 \mu\text{m}^2$ 大の正方形の行列が、3 μm 幅のシャドウマスクと 3 μm 幅の線をパターンした PDMS スタンプを用いて形成された。パターンのサイズの細かな違いは、スタンプの弾力変形に起因する。

更なるサイズの縮小はサブミクロンのパターンを用いることにより可能である。この方法で作成した幅 100 nm、長さ 3 μm の Au のパターンを図 5 に示す。100 nm 幅の Au 線は同じマイクロスケールのシャドウマスクによりパター

ンされた。しかしながら、今回の実験では、100 nm 幅の線はマイクロスケールの線（シャドウマスクのパターンのデザインはマイクロスケールである）の端の部分に、接着の不良により偶然に得られるものであった。いずれにせよ、図 5 に示すように、ナノスケールの Au 線においても SAM のマイクロコンタクトプリンティングが可能であることを確認できた。

高解像度リソグラフィの代わりに、シャドウマスクの配置角度をコントロールしたり、ナノスケールの穴を持つシャドウマスク（例えば収束イオンビーム装置で加工したステンシルマスク）を用いたりすることにより、シャドウマスクパターンニングだけでもナノスケールのパターンを製作することは可能である。

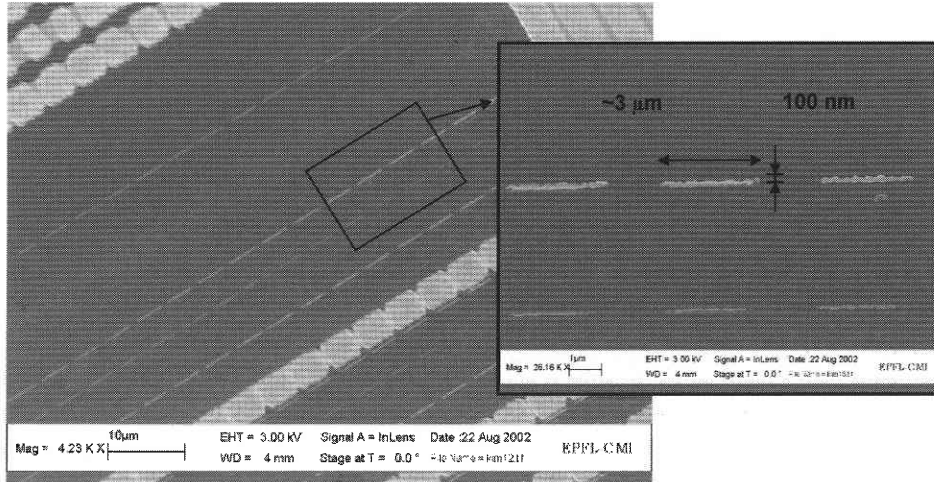


図5 SEM photo of Nano Au lines fabricated from etching of evaporated Au patterns after μ CP of SAM. ($3\text{-}\mu\text{m}$ -long, 100-nm -wide Au lines which are made from $3\text{-}\mu\text{m}$ -wide μ CP lines and 100-nm -wide evaporated lines, 20-nm -thick)

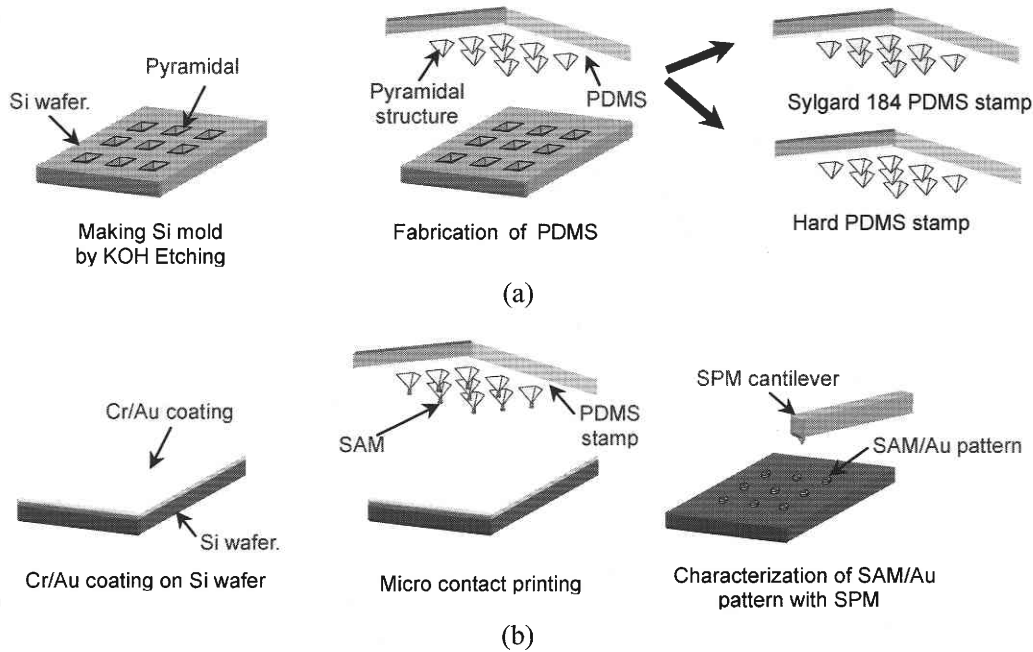


図6 Schematic description of process concept.
 (a): Fabrication of PDMS stamps with pyramidal structure array (b): Micro contact printing process

更なる研究については、 μ CPを行っている間のSAMの拡散とシャドウマスクのパターンとの関係について研究を進める。また、パターンングのより高い精度は、ナノスケールのシャドウマスクと細かなパターンとの μ CPの組み合わせによって実現されるであろう。さらに、直接シャドウマスク法はエッチングに向かないバイオ・有機材料や、あるいは単に脆弱な表面などへのマルチレイヤーのパターンングも可能である。したがって、我々の組み合わせ

型パターンングは、バイオサイエンス、電子デバイス、光学デバイスへの応用のための、機能性有機材料の3次元マルチレイヤーのパターンングを目指している。

2.2 新タイプ PDMS スタンプによるマイクロコンタクトプリンティング

以前、マイクロコンタクトプリンティング技術でも既に 100 nm までのパターンを成功した例⁶⁾があるが、その

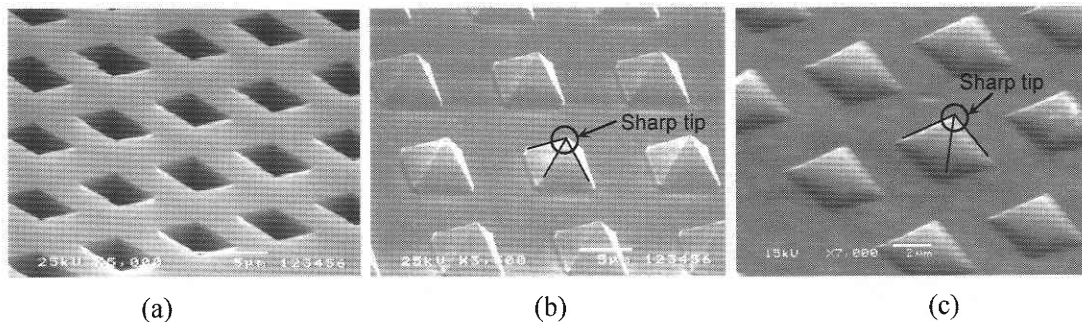


図7 SEM photos of Si mold and PDMS stamps. (a): Si mold with pyramidal groove (b): Sylgard 184 PDMS stamp with pyramidal structures (c): Hard PDMS stamp with pyramidal structures

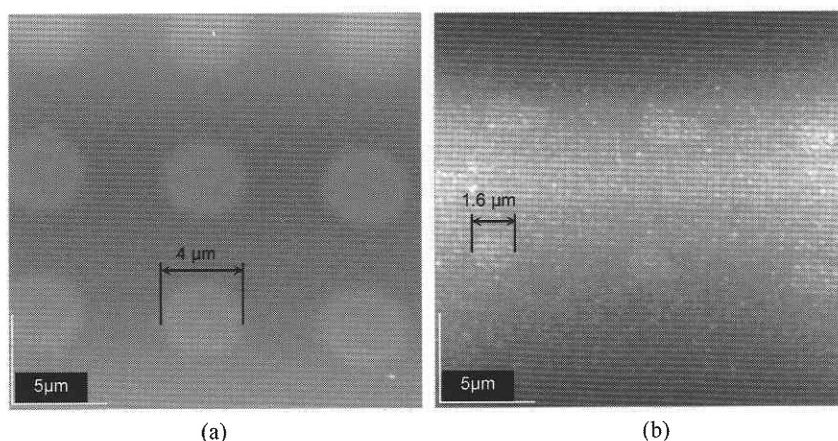


図8 AFM images of pattern by μ CP. (a): pattern by Sylgard 184 PDMS stamp (b): pattern by hard PDMS

PDMS スタンプの元のパターンは電子線リソグラフィー (EB Lithography) で行なった。

本章では、EB リソグラフィーなどは使わずにサブマイクロメータスケールの正確なパターンを作成するために、ピラミッド型スタンプと硬い PDMS (Dow Corning, SH 9552 RTV) を使用した μ CP 方法を紹介します。図 6 に実験プロセスを示す。始めに、KOH によるシリコンの異方性エッチングでピラミッドを凹型に反転した形状のモールドを作成する (図 7 (a))。次にそのウエハをモールドにして、PDMS のピラミッド型構造を転写しておく (図 7 (b), (c))。ピラミッド型スタンプの尖った先端を用いた μ CP により、サブマイクロメータのドットパターンの作成が可能になる。ヘキサデカンチオールでインクされた PDMS スタンプを、注意深く Au 基板の上に置き、さらに SAM をプリントされていない部分の Au のエッチングにより、機能性 SAM を載せた Au の小さなパターンを形成することができる。図 8 に、Sylgard 184 PDMS (Shore A 硬さ 50)

と、より硬い PDMS (Shore A 硬さ 60) からなる $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 大のピラミッド型スタンプによって作成された Au のパターンを示す。

しかしながら、スタンプの変形はまだ問題として残る。この研究は現在進行中であるが、尖ったチープを持つ PDMS スタンプでの μ CP でも 100 nm 以下の SAM パターンを得るのには、やや問題がある。

PDMS はシリコンゴムの一種であり、硬化した後も比較的柔らかい弾性体なので、スタンプをチオール溶液に浸してつけた後、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 パターンを形成する (理論的には) のではなく、スタンプの頂上部のチープの形状変形とナノスケールでの SAM の diffusion 等によって 100 nm 以下の μ CP が困難である。

そこで、スタンプの変形の効果を縮小するために新しいタイプの硬い PDMS を使用する。図 8 (b) に示すように、硬い PDMS スタンプによるドットのサイズは Sylgard 184

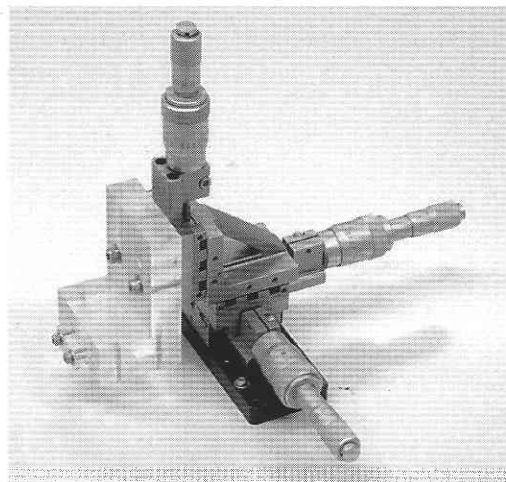


図9 Micro stage for stamping.

PDMS スタンプによるドットに比べて小さい。実際にはまだパターンサイズはサブミクロンに達していない。その理由は μ CP プロセスにおけるスタンピングの圧力が大きすぎるためだと考えられる。

更なるパターンサイズ縮小のためには、スタンピングの圧力の制御が必須である。そこでスタンピングに必要な余分な圧力を除くために、スタンピングステージを設計し、図9に示すように制作した。もしスタンピングの圧力を正確に制御できれば、 μ CP によるサブマイクロメートルスケールのパターンの作成が可能になると考えられる。

本研究では、新タイプの硬い PDMS スタンプとマイクロスタンピングステージを用いたマイクロコンタクトプリンティング法によって、広範囲にわたるサブマイクロメートルスケールのパターンを作成することを目指す。さらに、低コストな μ CP による信頼性のあるナノスケールのパターンニングテクノロジーを実現するために、SAM の局所的

拡散を減らし、また単分子面における欠損の密度を減らし、そして特徴ある SAM パターンの形成する研究を行う。

3. ま と め

サブマイクロスケールのパターンを作成するために、まずシャドウマスク法とマイクロコンタクトプリンティング法の混成方法を紹介した。3 μ m 幅のシャドウマスクと、3 μ m 幅の線をパターンした PDMS スタンプにより、Au の $3 \times 3.3 \mu\text{m}^2$ 大の正方形の行列を作成した。シャドウマスクの穴をさらに狭めることにより、サブミクロンのパターン形成も可能である。

次に、ピラミッド型スタンプと硬い PDMS を用いたスタンプ、さらにマイクロスタンピングステージによる新しいマイクロコンタクトプリンティング法を紹介した。この方法によって広範囲にわたるサブマイクロメートルスケールのパターンを低コストで作成することが可能になると期待される。

(2003年9月16日受理)

参 考 文 献

- 1) A. Kumar, G.M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* 1993, 63, 2002
- 2) S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3114
- 3) B. Michel *et al.*, *IBM J. Res. & Dev.* 2001, 45 and references therein...
- 4) 金 範俊, キムギユマン, ユルゲンブルガ, 生産研究 2002, 54, 3号, 198
- 5) L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, E. Delamar, *Langmuir* 1999, 15, 300.
- 6) H. Schmid, B. Michel, *Macromolecules* 2000, 33, 3042.
- 7) T.W. Odom, J.C. Love, D.B. Wolfe, K. E. Paul, and G.M. Whitesides, *Langmuir* 2002, 18, 5314.
- 8) J.Brugger, J.W. Berenschot, S. Kuiper, W. Nijdam, B. Otter, and M. Elwenspock, *Microelectronic Engineering* 2000, 53, 403.