

単分子膜レジストとウェットプロセスによる微細加工

杉村 博之・高井 治

名古屋大学大学院工学研究科材料プロセス工学専攻 ㊚ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

(2001年1月22日受理)

Microfabrication Based on Self-assembled Monolayer Resists and Wet-chemical Processes

Hiroyuki SUGIMURA and Osamu TAKAI

Department of Materials Processing Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received January 22, 2001)

Organosilane self-assembled monolayers (SAMs) have been applied to photoresists in a photolithography using vacuum-ultraviolet (VUV) light at 172 nm in wavelength. Although SAMs consisting only of alkyl chains are not photosensitive to UV lights used in conventional photolithographies, micropatterning of such SAMs were achieved through the dissociative excitation of the organic molecules and the subsequent oxidation reaction with activated oxygen species generated by VUV irradiation of atmospheric oxygen. Since this VUV photolithography is based on the photodecomposition of carbon-carbon bonds, the method, in principle, will be applicable to any organic thin films. Furthermore, pattern transfer techniques by the use of wet processes, that is, chemical etching, electroless plating and spatially regulated growth of mesostructured silica film, have been demonstrated.

1. 自己組織化単分子膜

適当な基板材料と反応性有機分子の組み合わせを選択し、有機分子の溶液あるいは蒸気中にその基板を置いておくと、有機分子と基板材料との化学反応によって分子が吸着する。この化学吸着過程を通して、有機分子同士の相互作用によって吸着分子が密に集合し分子の配向性のそろった有機単分子膜を形成することができる。有機分子が自発的に集合して形成されるこのような有機薄膜は、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) と呼ばれている^{1,2)}。

シラン分子、 SiX_4 の官能基 X が有機官能基で置換された分子、 $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ 、有機シランによって酸化物の表面を処理すると、酸化物表面の水酸基と有機シラン分子とが化学反応し、表面に有機薄膜が形成される。この反応はシランカップリング処理として、無機物に有機被覆を施すために広く実用的に用いられてきた³⁾。反応条件を整えることによって、この有機被覆を単分子膜すなわ

ち SAM にすることができる (Fig. 1)⁴⁻⁶⁾。SAM の原料分子としてはアルキル基がひとつで、残り 3 つの官能基がハロゲン (主として塩素) あるいはアルコキシ基 (メトキシ基あるいはエトキシ基) であるトリクロロアルキルシランあるいはトリアルコキシアルキルシランが良く用いられる。環境中に微量に存在する水分子によって Si-Cl 基や Si-OR 基が加水分解しシラノール (Si-OH) 基となり、さらに、基板表面の水酸基と脱水縮合して、シロキサン (Si-O-Si) 結合を形成する。その結果、有機シラン分子は基板表面に化学的に固定化される。反応性官能基が 1 つではなく複数あるために、基板水酸基と有機シラン分子間だけでなく、隣り合う有機シラン分子間同士でもシロキサン結合が形成される。

2. 有機シラン SAM のマイクロパターニング

代表的な微細加工技術である光リソグラフィでは、基板上に塗布したレジストにフォトマスクパターンを光露光によって転写する。さらに、電子線リソグラフィのように加工寸法が小さくなりナノメートルの領域に入ると、レジスト内部での電子の散乱が近接効果等のさまざま

E-mail: sugimura@numse.nagoya-u.ac.jp

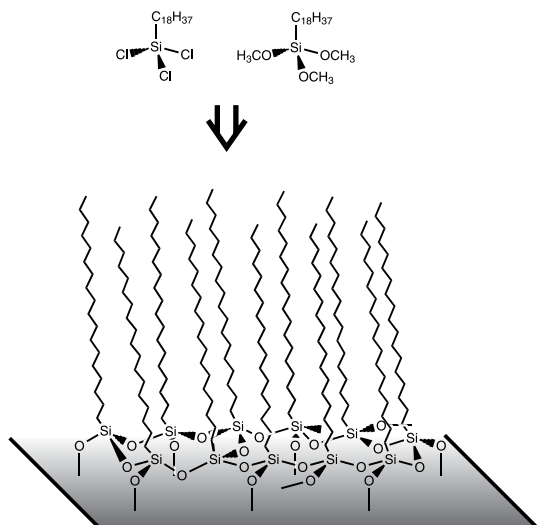


Fig. 1 Organosilane self-assembled monolayer.

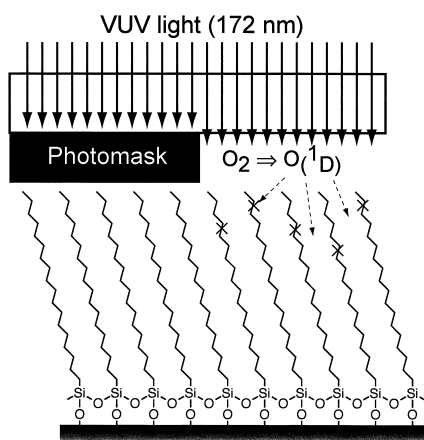
まな問題を引き起こすようになる。レジストを構成するひとつひとつの分子の分子量のばらつきも、解像度を低下させる原因となっている。膜厚が数 nm レベルの極薄レジスト膜が実現すれば、より高解像度のリソグラフィが可能になると考えられる。

SAMの膜厚はSAMを構成する分子の長さによって決まり、その値が高々1~2 nm 程度の超薄膜である。しかも、構成要素である各分子は、すべて同一の分子である。SAMは高分解能のレジスト膜としての可能性を有しており、光⁷⁻¹¹あるいは電子ビーム^{12, 13}走査型プローブ顕微鏡¹⁴⁻¹⁷によるSAMの露光とリソグラフィへの応用が検討されている。

有機シランSAMの光パターニングは、Calvertらによって初めて報告された^{7, 8}。彼らは、芳香族環を有するSAMを波長248あるいは193 nmのエキシマレーザー光によって露光し、ベンゼン核を紫外光で励起することで露光を行った。

SAMをフォトレジストとして用いる場合、パターニング後にエッチングマスクとして用いることができるかどうか重要なポイントである。芳香族シランSAMは膜厚が1 nm以下であり、SAMとしてもかなり薄く、そのままではエッチングマスクには不十分である。パターニングしたSAMを、直接エッチングマスクとして使用するには、分子鎖の長いアルキル基からなるSAMの方が有利である。アルキル基だけから構成される有機シランSAMは、g線やi線あるいはKrFエキシマレーザー光等の現在の光リソグラフィに使われている紫外線では露光できない。しかし、波長200 nm以下の真空紫外

a) Photopatterning



b) Patterned ODS-SAM

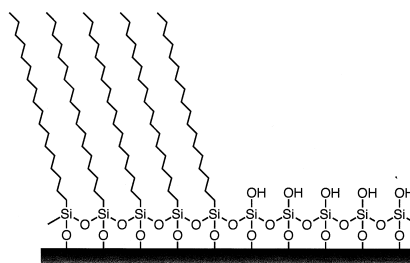


Fig. 2 Micropatterning of SAM using vacuum ultraviolet light.

光であれば、その骨格であるC-C結合を直接励起し光分解することで、露光することができる。ここでは、波長172 nmのXeエキシマランプ光を用い、Fig. 1に示した炭素数18のアルキル鎖からなるオクタデシルシリル単分子膜(ODS-SAM)をパターニングした例について紹介する。シリコン基板上にその表面酸化膜を介してODS-SAMを形成し、その上にフォトマスクを置いて密着露光によってパターニングを行った(Fig. 2)^{9, 11}。真空紫外光は大気中の酸素によって吸収されるため、減圧した真空容器内で露光を行う。SAMに真空紫外光を照射すると、C-C結合やC-H結合を励起・切断しラジカルを生成する。このラジカルは、さらに、雰囲気中の残留酸素が真空紫外光によって励起されて発生した原子状酸素と反応する。最終的に、有機成分は分解し、H₂OやCO₂のような揮発分子となって除去される。ODS-SAM底部のシロキサン結合は光照射によって酸化シリコンとなり、この部分だけは除去されずに残る。圧力10 Pa前後で10~20分間露光することによって、露光領域のSAMをほぼ完全に除去することができた。ただし、パ

ターニングの速度は、雰囲気圧力、排気速度、真空容器の容積、ランプの履歴等で変動する。

VUV パターニング直後の ODS-SAM を、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) を用い、摩擦力の違いを検出する水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscopy, LFM) モードによって観察した (Fig. 3)。露光領域-マスク領域の段差は、ODS-SAM の膜厚の約 2 nm よりもさらに小さく、AFM による形状像のコントラストは極めて小さい。しかし、LFM を用いることにより、VUV 露光されたマスクパターンを明瞭に検出することができる。Fig. 3 で明るく見える領域が、光照射領域である。光照射領域では SAM が除去され表面が水酸基で

終端化されている (Fig. 2 a)) ため、周囲の疎水性 SAM 表面よりも摩擦力が大きくなっている。Fig. 3 b) は、いままでに転写することのできた最小のパターン幅のラインパターンの LFM 像を示しており、左から 1.4, 0.9, 0.9 μm である。簡単な密着露光ではあるが、1 μm を切る微細パターン露光が可能である¹⁸⁾。

真空紫外光による露光は、有機化合物の基本骨格である C-C 結合の解離に基づいているため、原理的には、SAM に限らず全ての有機薄膜のパターニングに適用できる。

3. ウエットプロセスによるパターン転写

SAM を露光しパターンを焼き付けることができるだけでは、微細加工技術としては不十分である。例えば、パターニングした SAM をマスクとして基板をエッチング加工する等の、パターン転写プロセスの開発が必要不可欠である。SAM は膜厚が高々 2 nm の超薄膜であるため、通常のフォトリソで使用されているプロセスをそのまま適用することには無理があるが、ウエットプロセスを有効に使うことによって、いくつかのパターン転写プロセスを実現することができる。

Fig. 4 に、エッチングによる基板加工および無電解メッキによる金属マイクロパターン作製のプロセスチャートを示す。まずはじめに、VUV パターニングした ODS-SAM (Fig. 4 a)) をフッ酸で処理する。ODS-SAM に覆われた領域では、フッ酸エッチングがマスクされ、ODS-SAM を除去した領域で選択的に SiO_2 がエッチングされる (Fig. 4 b))。

ODS-SAM のフッ酸に対する耐久性は、次のようにし

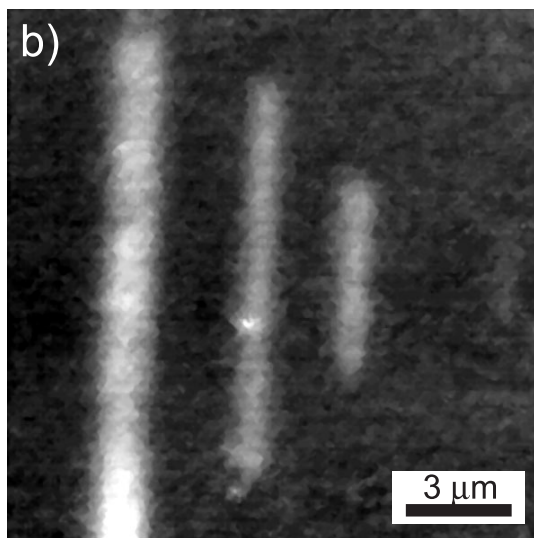
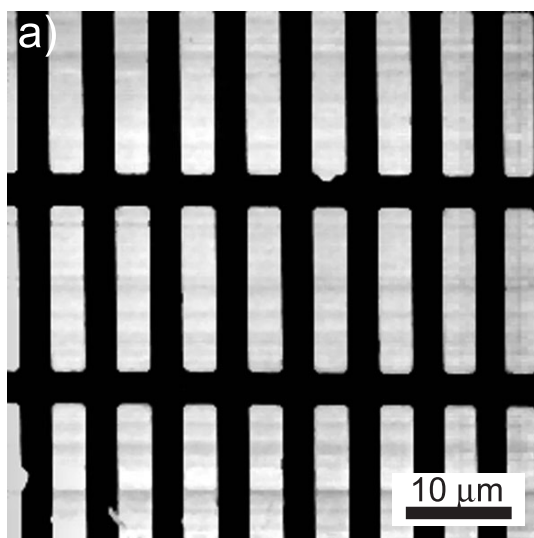


Fig. 3 LFM image of a VUV-patterned ODS-SAM.

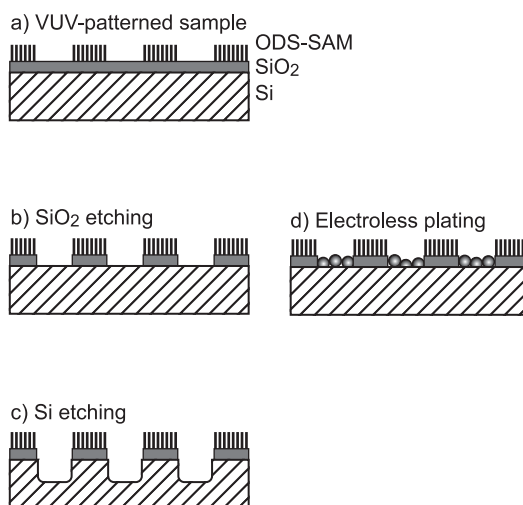


Fig. 4 Pattern transfer through wet processes.

て調べた。膜厚約 2 nm の酸化膜で覆われた Si 基板に ODS-SAM を被覆し、その基板をフッ酸に浸漬し、水滴接触角の浸漬時間による変化を測定した (Fig. 5)。浸漬前の基板の接触角は約 105° あったが、フッ酸浸漬によって徐々に低下する。最終的には、SAM および酸化膜が全てエッチングされて、水素終端化された Si 表面が露出する。そのときの接触角は約 85° であった。接触角の減少カーブを外挿し、2%, 0.5%, 0.1% フッ酸に対する耐久時間を、それぞれ、15, 100, 400 s と見積もった。同濃度でのフッ酸によって、膜厚 2 nm のシリコン酸化膜をエッチングするのに必要な時間は、5, 40, 250 s であった。したがって、膜厚 2 nm 程度の SiO₂ 薄膜のエッチングマスクとして、ODS-SAM は十分なフッ酸耐久性があることがわかる¹⁹⁾。

さらに、フッ酸処理した試料をウェットエッチングし、露光パターンを Si 基板へと転写する (Fig. 4c))。エッチング液には、NH₄F : H₂O₂ : H₂O 混合溶液 (重量比 10 : 3 : 100) を用い、室温で 5 分間エッチングした。Fig. 6

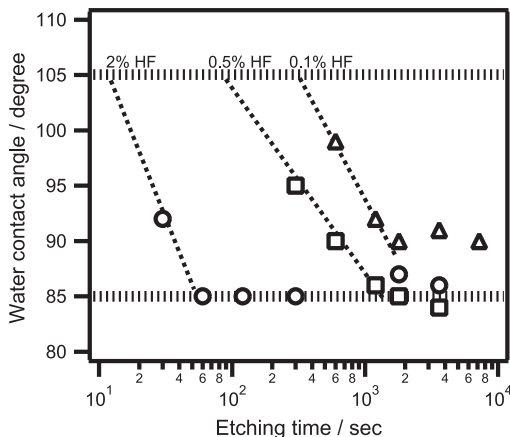


Fig. 5 HF resistivity of ODS-SAM.

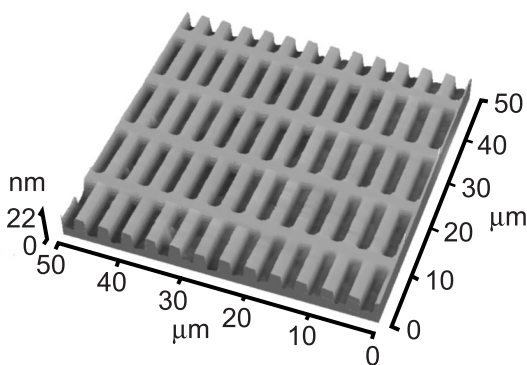


Fig. 6 AFM image of an etched Si microstructure.

に、エッチング加工した Si 基板の AFM 像を示す。

また、VUV-パターニングした ODS-SAM をテンプレートに、無電解めっきによって金属マイクロ構造を作製することも試みた^{20, 21)}。パターニングした試料を Pd 触媒液でウェット処理し、ODS-SAM を除去した領域に選択的に Pd 粒子を堆積させる。処理液の組成は、PdCl₂/5 mg-35% HCl/500 μl-1% HF/1000 ml である。Fig. 7 (a) に室温で 30 s 処理し、核付けした試料の電子顕微鏡写真を示す。Pd 微粒子が選択的に堆積していることがわかる。ODS-SAM が除去されている領域で酸化膜がフッ酸によって除去され、基板の Si が露出し、露出した Si

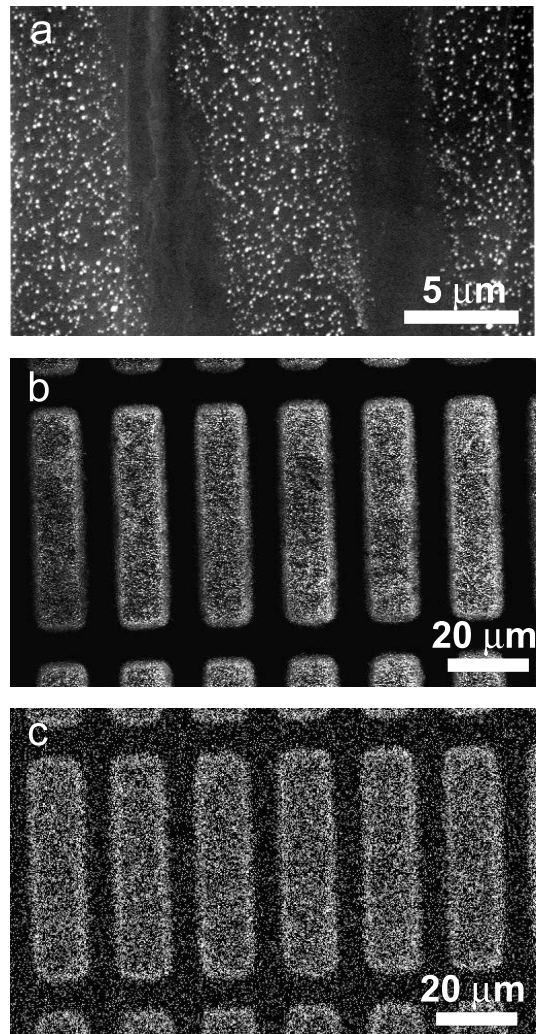


Fig. 7 Microstructure fabricated based on electroless plating. a) SEM image of area-selectively nucleated Pd particles. b) Ni plating on the Pd micropattern. c) Ni-EDX image.

と触媒液の Pd^{2+} イオンとの置換反応によって Pd が堆積したものと考えている。

このようにして作製した Pd 微粒子のマイクロパターンを用いれば、無電解めっきによって各種金属のマイクロパターンを作成することが可能である。Fig. 7 (b) および c に、Ni 無電解めっきを適用した例を示す。市販の Ni 無電解メッキ液を用い、70 °C で 60 s 処理した。Fig. 7 (b) が 2 次電子像で、Fig. 7 (c) は EDX による Ni 分布像である。10 μm $\times$ 50 μm の領域に、Ni を選択的に堆積させることができた。

Fig. 7 (b) をよく見るとわかるように、堆積した Ni は連続膜を形成してはおらず、残念ながら、微粒子の集合体にすぎない。これは、Fig. 7 (a) からわかるように、Pd の核発生密度が不十分なためである。Pd 触媒液による処理時間を延長すれば、核発生密度を増やすことが可能であると考えられる。しかし、われわれが用いた触媒液には、Si 酸化膜を除去するためにフッ酸が含まれており、これ以上処理時間を延長すると、ODS-SAM がダメージを受けてしまう。実際、触媒化時間を 60 s にした場合には、光照射しなかった領域でも核発生が起こるようになり、選択性が悪くなる。

4. ナノ細孔無機薄膜の選択成長

界面活性剤のような両親媒性有機分子は、ある濃度範囲で棒状ミセルが数 nm 以下の間隔で整列した六方晶相オトロピック液晶ミセルを形成する。この液晶ミセルの周囲に有機シランを重合させてから焼成して有機成分を除去すると、ナノ細孔がヘキサゴナル配置で規則的に並んでいる六方晶多孔質酸化シリコン (メゾポーラスシリカ, MPS) を作製することができる²²⁻²⁴⁾。ナノ細孔を利用したナノ粒子・ナノ細線の作製やセンサー材料等への応用が期待されている。

MPS 薄膜の固体基板上への成長は、基板の化学的性質に極めて敏感であり、マイクロ構造化した SAM を成長基板に用いると、MPS 薄膜成長を局所的にコントロールすることができる。

ここでは、酸化アルミニウム単結晶表面に ODS-SAM を形成し VUV-パターニングした基板上に、MPS 薄膜を選択成長させた例について紹介する (Fig. 8)²⁵⁾。cetyltrimethylammonium chloride (CTA, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$)、塩酸 (HCl)、tetraethoxysilane (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) の混合水溶液 ($\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{CTA} : \text{TEOS} = 100 : 7 : 0.11 : 0.1$ [モル比]) 中に浸漬する。基板を下向きに液中に浸漬し、1 時間反応させた。カチオン性界面活性剤である CTA は、疎水性である SAM 表面に優先的に吸着し、親水性の N^+ を外側へ向けた界面ミセルを形成する。酸性水溶

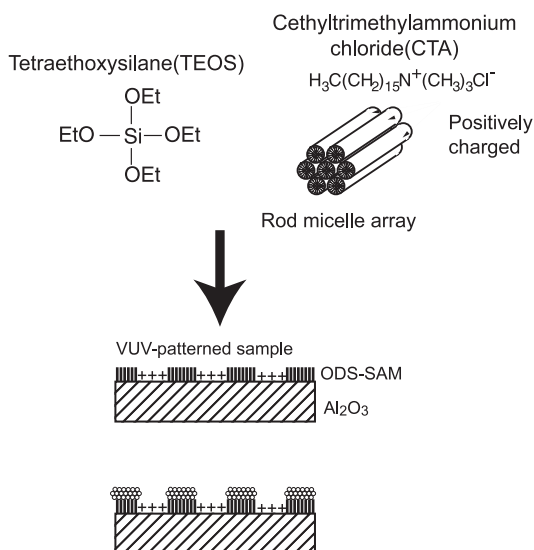


Fig. 8 Selective deposition of mesostructured silica films.

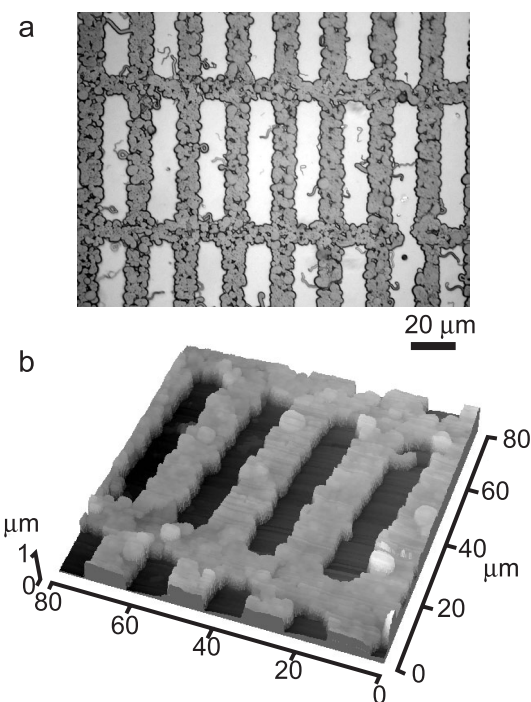


Fig. 9 Area-selectively deposited mesostructured silica films. a) Optical micrograph and b) AFM image.

液中で TEOS 分子は加水分解され $\text{Si}(\text{OH})_4$ となり、正に帯電したミセルを包むように重合膜を形成する。逆に、酸性溶液中では酸化アルミニウム表面は正に帯電しているため、CTA 分子と反発しあう。その結果、この表面

では反応が進行せず, 何も堆積しない。Fig. 9 に選択成長した MPS 薄膜の光学顕微鏡写真と AFM 像を示した。SAM を剥離した $10\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の領域で, MPS の堆積が抑制されている。

5. お わ り に

酸化物表面への有機シラン系自己組織化単分子膜, SAM, の形成とその真空紫外光によるマイクロパターンニングについて述べた。SAM はフォトレジスト等とは違い通常のリソグラフィ用露光光源には全く感光性が無いが, 真空紫外光を用いてその炭化水素鎖を直接励起・分解することで, 露光することが可能になった。

SAM は高々 2 nm 程度の膜厚しかないため, エッチング等のパターン転写プロセスにたいする自由度があまりない。しかし, SAM 被覆によって基板表面の性質を大きく変えることができるため, この化学的な性質の差をうまく利用すれば, ウエットプロセスによるさまざまなパターン転写が可能になる。本稿では, 化学エッチング, 無電解メッキ, メソ構造シリカの選択堆積の例を紹介した。

文 献

- 1) A. Ulman: "An Introduction of Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly" (Academic Press, Boston, 1991).
- 2) A. Ulman: Chem. Rev. **96**, 1533 (1996).
- 3) E.P. Plueddemann: "Silane Coupling Agents, Second Edition" (Plenum Press, New York and London, 1991).
- 4) J. Sagiv: J. Am. Chem. Soc. **102**, 92 (1980).
- 5) S.R. Wasserman, Y.-T. Tao and G.M. Whitesides: Langmuir **5**, 1074 (1989).
- 6) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai: Langmuir **15**, 7600 (1999).
- 7) C.S. Dulcey, J.H. Georger, Jr., V. Krauthamer, D.A. Stenger, T.L. Fare and J.M. Calvert: Science **252**, 551 (1991).
- 8) W.J. Dressick and J.M. Calvert: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 5829 (1993).
- 9) S.L. Brandow, M.-S. Chen, R. Aggarwal, C.S. Dulcey, J. M. Calvert and W.J. Dressick: Langmuir **15**, 5429 (1999).
- 10) H. Sugimura and N. Nakagiri: Appl. Phys. A **66**, S 427 (1998).
- 11) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai: Langmuir **16**, 885 (2000).
- 12) M.J. Lercel, R.C. Tiberio, P.F. Chapman, H.G. Craighead, C.W. Sheen, A.N. Parikh and D.L. Allara: J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2823 (1993).
- 13) M.J. Lercel, M. Rooks, R.C. Tiberio, H.G. Craighead, C. W. Sheen, A.N. Parikh and D.L. Allara: Appl. Phys. Lett. **68**, 1504 (1996).
- 14) C.R.K. Marrian, F.K. Perkins, S.L. Brandow, T.S. Koloski, E.A. Dobisz and J.M. Calvert: Appl. Phys. Lett. **64**, 390 (1994).
- 15) H. Sugimura and N. Nakagiri: Langmuir **11**, 3623 (1995).
- 16) H. Sugimura, K. Okiguchi and N. Nakagiri: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3749 (1996).
- 17) H. Sugimura, K. Okiguchi, N. Nakagiri and M. Miyashita: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 4140 (1996).
- 18) H. Sugimura, K. Hayashi, Y. Amano, O. Takai and A. Hozumi: J. Vac. Sci. Technol. A **19**, (2001) in press.
- 19) H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, K. Fukuda and H. Misawa: Materials Research Society Symposium Proceedings **584**, 163 (2000).
- 20) 杉村博之, 判治貴之, 牛山和哉, 高井 治: 表面技術 **51**, 101 (2000).
- 21) H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, T. Masuda and H. Misawa: Electrochim. Acta, in press.
- 22) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beek: Nature **359**, 710 (1992).
- 23) H. Yang, N. Coombs and G.A. Ozin: Science **276**, 692 (1997).
- 24) H. Miyata and K. Kuroda: Adv. Mater. **11**, 1448 (1999).
- 25) H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai: Adv. Mater. **13**, 667 (2001).