インクジェット法によるフルオロアルキルシラン単分子膜 パターン基板への位置選択的な高分子薄膜の形成

森田正道*, ****・安武重和*・石塚博孝**・深井 潤**・高原 淳*, ***

*九州大学大学院工学府物質創造工学専攻 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

**九州大学大学院工学研究院化学工学部門 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

***九州大学先端物質化学研究所 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

****ダイキン工業株式会社化学事業部基盤研究部 ☎ 566-8585 大阪府摂津市西一津屋 1-1

(2005 年 6 月 30 日受付；2005 年 9 月 5 日掲載決定)

Site-selective Formation of Polymer Ultrathin Films using the Ink-jet Method onto Patterned Fluoroalkylsilane Monolayer Substrate

Masamichi MORITA*, ****, Shigekazu YASUTAKE*, Hirotaka ISHIZUKA **,
Jun FUKAI** and Atsushi TAKAHARA*, ***

*Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

**Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

***Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

****Fundamental Research Department, Chemical Division, Daikin Industries, Ltd.,
1-1 Nishi Hitotsuya, Settsu, Osaka 566-8585

(Received June 30, 2005 ; Accepted September 5, 2005)

We have proposed herein a novel microfabrication method for polymer ultrathin films that utilizes fluoroalkylsilane monolayer patterned substrates and ink-jet technology. The purpose of this study is to establish the fundamental methods for site-selective formation of polymer thin film utilizing wetting contrast of patterned fluoroalkylsilane monolayer (R_f)/silanol (Si-OH) surfaces. R_f /Si-OH patterned surface prepared by the VUV-rays lithography have lyophobic R_f and lyophilic Si-OH phases, respectively. Polystyrene/xylene solution was used to coat the patterned surface with wetting contrast by the ink-jet method. The patterned polystyrene ultrathin films were selectively formed on lyophilic areas.

1. 緒 言

近年、異なる化学組成から構成され、かつ、構造が明確に制御された微細な単分子膜パターン表面の調製が可能となり、これをテンプレートに用いて、電子、光学、医療などの幅広い分野に適用できる機能性材料を創製する研究が活発に行われている¹⁻³⁾。一方、インクジェット (IJ) 技術は特定の位置に必要な量の微小液滴を塗布できる優れた特徴を有するので、この技術もまた高機能デバイスへの応用が期待されている⁴⁻⁶⁾。しかし、IJ 技術は、着弾時の液滴径と X-Y 面での位置決め精度が数十

μm であるために、10 μm 以下の線幅と精度でパターン化された薄膜を形成することが不可能であった⁶⁾。Wang ら⁷⁾は線幅 250 nm~1 μm、高さ 30~80 nm のバンク構造 (頂上が疎液性で側面が親液性) を持つ基板にインクジェット法で高分子分散液を吐出した結果、サブミクロンスケールの高分子薄膜の位置選択的な形成に成功した。しかし、そのバンク構造の作製プロセスは電子線リソグラフィを用いた非常に煩雑なものであり、多量の資源と多額の製造コストを要する問題がある。これに対し、本研究の真空紫外光 (VUV) を用いた“平滑”な単分子膜パターン基板の調製は非常にシンプルである。

本研究の第一の目的は、表面自由エネルギーの異なる成分から構成される平滑な単分子膜パターン基板と IJ

E-mail: takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

技術を併用することにより、サブミクロン-ミクロンスケールの位置選択的な高分子薄膜の形成を実現し、その形成機構を明らかにすることである。この目的を達成するために、気相化学吸着 (CVA) 法に基づき調製したフルオロアルキルシラン単分子膜に VUV を照射することにより、基板上に高い濡れのコントラストを有するパターンを形成した⁸⁾。また、第二の目的はこの技術で作製できる高分子薄膜の限界の線幅を実験的に明らかにすることである。この目的のためには電子線 (EB) リソグラフィーで作製した基板を用いた。

2. 実 験

2.1 有機シラン単分子膜の作製

n-デシルトリエトキシシラン $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ (チッソ(株))、パーフルオロヘキシルエチルメトキシシラン $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ (Gelest Co., Ltd.) を精製せずにそのまま用いた。Si-wafer は住友三菱シリコン製 [n-type Si(111), 厚み 0.5 mm] を 8 mm×25 mm に切断して用いた。

均一な有機シラン単分子膜を CVA 法で調製した^{8~10)}。耐圧容器中に、Si-wafer と有機シランを窒素雰囲気下で封入し、373 K に維持したオープン中で 3 時間反応させた。反応後の基板は、耐圧容器から取り出した後、直ちにエタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。

本研究で使用した有機シラン単分子膜の名称と調製方法は以下の通りである。“R_f” はパーフルオロヘキシルエチルメトキシシラン単分子膜を、“R_h(C 10)” は n-デシルトリエトキシシラン単分子膜を示す。また、“Si-OH” は R_f に VUV を 100 Pa の減圧下で 30 分間照射して調製したシラノール基が生成した Si-wafer 基板表面を示す。

有機シラン単分子膜の形成は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 測定により確認した¹¹⁾。XPS 測定は、ESCA 5800 (Physical Electronics 社) を用い、単色化 AlK α 線、光電子放出角 45° の条件で行った。

作製した単分子膜表面の表面粗さ Ra を原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy, AFM) で測定した。装置は TM Microscopes 社製 TMX-2100 を用いた。カンチレバーは Veeco Instruments 社製 MLCT-EXMT-A コンタクトモード用プローブ A (形状: Pyramidal tip, 材質: Si₃N₄, バネ定数: 0.032 N m⁻¹) を使用し、測定は、走査速度 1 Hz, 3 nN 以下の斥力領域で行った。

静的接触角の測定は Krüss 社製自動接触角計 DSA 10 を用いた。液滴容量 2 μL の水とヨウ化メチレンの静的接触角を Owens の式¹²⁾に代入することから表面自由エネルギーを求めた。転落法による動的接触角の測定も静

的接触角と同じ装置を用いた。すべての接触角測定は室温 (293~300 K) で行い、5 回以上の測定の平均値を結果とした。

2.2 パターン基板の作製^{8, 11)}

本研究におけるパターン基板の作製方法を Fig. 1 に示す。 μm スケールのライン状パターンの加工は VUV リソグラフィーで行い、nm~ μm スケールのライン状パターンと正方形パターン加工は EB リソグラフィーで行った。

2.2.1 VUV リソグラフィー⁸⁾

2.1 で調製した有機シラン単分子膜にライン状の線幅 1, 2, 5, 10, 20 μm の各種スペース*幅を有するフォトマスクを介して VUV 光 (波長 172 nm) を照射し、光分解によって位置選択的に単分子膜を除去した^{13, 14)}。調製した二成分系パターン基板の形態は電界放出型 SEM (Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM) と水平力顕微鏡 (Lateral force microscopy, LFM) で観察した。FE-SEM は日立製作所製 S-4300 SE を用い加速電圧 5 kV でパターン化単分子膜を観察した。LFM は TM Microscopes 社製 TMX-2100 を用い、AFM と同じ条件で観察した。この方法で調製された R_f/Si-OH, R_h(C 10)/Si-OH パターン基板は疎液相 [R_f, R_h(C 10)] と親液相 (Si-OH) を有する。

フォトマスクのライン/スペース比は 1/1 とした。上

* 本論文では、フォトマスクのクロム薄膜が存在する部分を「ライン」、クロム薄膜が存在しない石英ガラスのみの部分を「スペース」と表現した。

Fig. 1. Fabrication process of the R_f/Si-OH patterned substrate by VUV lithography and EB lithography.

述のパターニング法では拡散光を用いるために単分子膜に転写されるスペース幅が10%程度増大した。フォトマスクのスペース幅と調製した R_f /Si-OHパターン基板のSi-OH領域の線幅(カッコで表示)の関係は1 μm (1.08 μm), 2 μm (2.21 μm), 5 μm (6.02 μm), 10 μm (11.49 μm), 20 μm (22.30 μm)であった。しかし、本報では便宜的にパターン基板の線幅をフォトマスクの線幅で表現した。このパターン表面の R_f 領域とSi-OH領域の高さの差は1 nm以下であり^{13, 15)}、水平方向の線幅1~20 μm に対して、わずか1/1,000以下である。さらに、均一な R_f 表面と R_f /Si-OHパターン表面の表面粗さ R_a をAFMで測定したところ、いずれの場合も0.3~0.4 nmの範囲内であり、差は認められなかった⁸⁾。これらのことから、本研究では、パターン表面の凹凸が濡れ性に及ぼす影響はほとんど無視できると考えられる。

2.2.2 EB リソグラフィー¹¹⁾

EB リソグラフィーは、基板に製膜したEBレジストにパターンをEB描画してから現像し、EB照射領域に R_f を調製する方法で行った^{7, 16)}。EBレジストは日本ゼオン製ZEP 520 A (ボジ型、重量平均分子量: 57,000, 溶媒: アニソール, ポリマー組成: α -クロロアクリル酸エチル/ α -メチルスチレン共重合体)を用いた。ZEP 520 A 薄膜は、Si-waferを基板として、原液をアニソールで2.4倍希釈した溶液を、4,000 rpm, 1 minの条件でスピコート(膜厚100 nm)することにより製膜し、その後、180°C, 30分間、プレバークしてから使用した。ZEP 520 A 薄膜は使用直前まで遮光して保存した。

EB リソグラフィーは、日立製作所製S-4300 SEに東京テクノロジー製Beam Drawを組み込んだ装置を用いて行った。EB照射条件は、加速電圧20 kV, ドーズ時間1 μs , ドーズ電流160 pA, ドーズ量40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, フィールド長200 $\mu\text{m}/\text{field}$ とした。作製した図形はラインと正方形である。2~10 μm 幅のラインでライン(R_f)/スペース(Si-OH)比=1/1, 200~1,000 nm幅の場合はライン(R_f)/スペース(Si-OH)比=1/3とした。正方形は一辺の長さ500 nm~100 μm , 正方形の配置は辺同士の間隔を一辺の長さの2倍とした。正方形の内部をSi-OHとした。EB リソグラフィーで調製したパターン表面のキャラクタリゼーションはVUV リソグラフィーと同じ方法で行った。

2.3 IJ 法

IJ 装置は自作のものを用いた¹⁷⁾。ノズルの直径は50 μm とし、基板との距離を5 mmとした。液滴の吐出方法はオンデマンド法⁶⁾とし、着弾後の薄膜の直径が30~130 μm となるように微小液滴を吐出した。

インクは油溶性の3.0 wt %ポリスチレン(PS)/キシレ

ン溶液(以下、3% PS/キシレン溶液と省略)と水溶性の1.3 wt % PEDOT-PSS [ポリスチレンスルホン酸でドーブされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)]水分散液(以下、1.3% PEDOT-PSS 水分散液と省略)を用いた。PS/キシレン溶液はAcros Organics製の多分散PS(分子量250,000)をキシレンに溶解させたのち、孔径0.2 μm のフィルター(ポリテトラフルオロエチレン製)で濾過したものを用い、PEDOT/PSS水分散液はAldrich社製(Product Number: 48,309-5)をそのまま用いた。インクの表面張力は協和界面科学製CBVP-A3を用いてウイヘルミー法により測定した結果、3% PS/キシレン溶液は28 mN m^{-1} , 1.3% PEDOT-PSS水分散液は48 mN m^{-1} であった。

2.4 高分子薄膜の観察と測定

IJ法で製膜した薄膜のモルフォロジーは光学顕微鏡, FE-SEM, イメージングX線光電子分光法(イメージングXPS)およびAFMで観察し、膜厚はAFMで測定した。イメージングXPSは、Physical Electronics社PHI Quantera SXMを用いて、X線光源AlK α , ビーム径8 μm , 光電子検出角度45°の条件で測定した。

本報では特に断らない限り、パターン表面はVUV リソグラフィーで作製した R_f /SiOHを用いた。すべての実験操作は室温(293~300 K)で行った。

3. 結果および考察

3.1 パターンを構成する単分子膜表面の構造と濡れ性

均一な有機シラン単分子膜の形成を、XPSによる表面元素分析, AFMによる表面粗さ評価, 各種液体に対する静的接触角により確認した¹¹⁾。 R_f の表面をXPSで測定すると、パーフルオロアルキル基に由来する高濃度の炭素とフッ素が検出され、 F_{1s}/C_{1s} の値は2.0であった。これはフルオロアルキル基($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$)から計算される $13/8=1.6$ とよく一致し、フルオロアルキルシランの吸着が確認できた。 R_f をVUVで光分解したSi-OHは、ほぼSi-waferと同じ元素組成となったことより、ほとんどのフルオロアルキル基は分解・気化して基板から脱離したと考えられる。本研究で使用した3種類の単分子膜表面の表面粗さ R_a をAFMで測定した結果、0.3~0.4 nmであり、Si-waferの表面粗さ(0.1 nm)と同じオーダーの非常に平滑な単分子膜表面が形成されていることがわかった⁸⁾。

本研究で用いたパターン表面の3種類の構成成分について、各種液体の濡れ性を評価した。まず静的接触角と、その値から計算された表面自由エネルギーの結果をTable 1に示す。VUV リソグラフィーで作製した基板はこれらの表面が組み合わせられたものである。

Table 1. Static contact angles for three liquids (2 μL) and surface free energies of homogeneous surfaces.

Surface	Contact angle $\theta_s/\text{deg.}$			Surface free energy γ_s^* (mJ m^{-2})		
	Xylene	Methylene iodide	Water	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
	γ_l (mN m^{-1})	29	51	72		
Si-OH	<2	<2	<2	38.8	37.5	76.3
R _h (C 10)	25	68	95	22.2	2.5	24.7
R _f	72	88	107	12.4	1.6	14.1

*Calculated using Owens equation from the values of static contact angle of water and methylene iodide. The superscripts d and p refer to the dispersion force and polar force components.

本研究で調製した R_f の対水接触角は文献値^{9, 18)}とよく一致した。各表面の表面自由エネルギーは、大きいものから順に、Si-OH>R_h(C 10)>R_fとなった。Si-OH の極性力成分が高いことは、表面に高密度で Si-OH 基が存在していることを反映している。一方、R_h(C 10)、R_f の極性力成分が非常に小さいのは、有機シラン単分子膜のアルキル基で基板表面が覆われることにより、プローブの液体が基板と直接、接触できないためである。いずれの液体においても R_f の接触角は R_h(C 10) よりも高い値を示した。特に、低表面張力液体のキシレンでその差は顕著であった。この特性のために R_f 成分は、インクジェットによる位置選択的な高分子薄膜の形成で非常に重要な役割を果たす。

3.2 イメージング XPS によるライン状 PS 薄膜の観察

Fig. 2 は 20 μm R_f/Si-OH パターン基板上に II 法で位置選択的に形成した PS 薄膜のイメージング XPS による光電子マッピング像である。図中の各元素は、それぞれ、Si_{2p}：基板の Si-wafer, O_{1s}：基板表面, C_{1s}：PS 薄膜に形成された Si-OH と自然酸化膜 SiO₂, F_{1s}：R_f のフルオロアルキル基に由来し、明るい領域ほど、その元素が存在する割合が高いことを示している。この装置の X 線のビーム径は 8 μm であるので、線幅 20 μm のパターンを明瞭にイメージングできる。C_{1s} (PS 薄膜) は F_{1s} (フルオロアルキル基) の少ない領域に存在することから、基板の親液領域に PS 薄膜が形成されていることが確認できた。

3.3 インクの表面張力とパターン基板のフルオロアルキル化の効果

Fig. 3 は線幅 10 μm のフルオロアルキル系 R_f/SiOH パターン基板あるいは非フルオロアルキル系 R_h(C 10)/Si-OH パターン基板に水溶性の 1.3 % PEDOT-PSS 水分散液と油溶性の 3 % PS/キシレン溶液を II 法で製膜することにより形成された薄膜の光学顕微鏡像である。

水溶性インクの場合、いずれのパターン基板を用いた

場合でも、ライン形状の薄膜が形成されるが、薄膜の中央付近が分裂しないままであった。この現象は、インクの表面張力が高いために接触線がパターンの形状を完全にトレースできないためであると考えられる。この薄膜は、中央付近を頂点 [膜厚：約 700 nm (AFM)] として、周りほど薄い膜厚であった。また、ライン状に分裂している箇所は約 300 nm であった。

Wang らは、親水性表面に 1 本の疎水ラインを有するパターン基板を EB リソグラフィーで作製し、それに PEDOT-PSS 水分散液を II 法で製膜したときに、ポリマー濃度を低くすると薄膜の分裂が向上することを報告している⁷⁾。この現象は次のように解釈されている。「パターン基板に PEDOT-PSS 水分散液を塗布した後、水は連続的に蒸発し、その結果、ポリマー濃度と溶液粘度が増大する。もし、乾燥過程で膜が“dewetting”の臨界厚に到達する前に、粘度が臨界値を越えて流動性を失うならば、液滴は疎水ライン上で完全に分裂できない。」このため、インクの濃度を薄くすると流動性を維持でき、ポリマー薄膜が分裂するために有利であるとしている。ここで粘度の臨界値とは、インクが熱力学的に安定な状態に流動できなくなるようなゲル化する値を意味する。同じことが著者らの line/space 型のパターン表面でも起こる可能性について検証するために、1.3 % PEDOT-PSS 水分散液を 2 倍、または 3 倍に希釈 (インクの表面張力は水と同じ 72 mN m^{-1} まで上昇する) して II 製膜を試みた。しかし、分裂性は全く改善されなかった。したがって、本論文のパターン表面で PEDOT-PSS 薄膜が完全に分裂できないことは広い濃度範囲で普遍性がある。

一方、油溶性のインクである 3 % PS/キシレン溶液を用いた場合は、フルオロアルキル系の R_f/Si-OH パターン基板では、完全に分裂したライン状薄膜が形成された。これに対し、R_h(C 10)/Si-OH パターン基板ではライン状薄膜が形成されなかった。この特徴的な違いは、①液滴が親液領域 (Si-OH) に移動するための駆動力が大き

Fig. 2. Si_{2p} , O_{1s} , C_{1s} and F_{1s} images of the polystyrene ultra-thin films on the patterned fluoroalkylsilane monolayer with line width of 20 μm .

いことと、②液滴が乾燥する際に R_f 領域上の接触線が移動できることに起因する¹⁹⁾。すなわち、① $R_f/\text{Si-OH}$ パターン基板の疎液領域 (R_f) と親液領域 (Si-OH) のキシレンに対する接触角の差は 72° であるのに対し、 $R_h(\text{C } 10)/\text{Si-OH}$ パターン基板では 25° と $1/3$ 程度に過ぎ

Fig. 3. Optical micrographs of polymer thin films coated by ink-jet method. (a) (b) PEDOT-PSS water dispersion and (c) (d) polystyrene/xylene solution were coated on (a) (c) $R_f/\text{Si-OH}$ and (b) (d) $R_h(\text{C } 10)/\text{Si-OH}$ patterned surfaces with 10 μm line width.

ない。②マクロな 3 % PS/キシレン液滴は、均一な R_f 基板上で接触線が移動しながら乾燥するが、一方、 $R_h(\text{C } 10)$ 上では接触線が初期の位置に固定されたまま乾燥することを実験で確認している。①と②の効果により、 $R_h(\text{C } 10)/\text{Si-OH}$ パターン基板では 3 % PS/キシレン溶液が親液領域に完全に移動することができない。

3.4 ライン状 PS 薄膜の線幅と膜厚に及ぼすパターン基板の線幅の効果

Fig. 4 は各種線幅の R_f/SiOH パターン基板に IJ 法で位置選択的に形成した PS 薄膜の AFM 像と高さのプロファイルである。形成された PS 薄膜の線幅は基板の Si-OH 幅が 2 μm 以上の場合、 Si-OH 領域の幅と一致した。

Fig. 4. AFM images and line profiles of PS thin films on Rf/Si-OH patterned substrate prepared by the ink-jet method.

一方、Si-OH 幅が $1\ \mu\text{m}$ では PS 薄膜の線幅が Si-OH 幅の $1/2$ 程度に減少し、線幅 $0.6\ \mu\text{m}$ の PS 薄膜が形成された。基板のパターンサイズを小さくしていけば、ある限界サイズで液体がそのパターンを認識しにくくなることが推定される。このことは次の EB リソグラフィーで作製したパターン基板を用いた項で詳細に説明する。

膜厚は線幅 $5\ \mu\text{m}$ 以上ではラインの輪郭が盛り上がる“リング状堆積 (ring-like deposit)”²⁰⁾と呼ばれる均一基板と同様の現象が観察された。この現象は均一基板上に形成されたリング状薄膜と同様に、固定された接触線の付近が盛り上がっている。それに対し、線幅 $2\ \mu\text{m}$ 以下では均一なシリンダー状の PS 薄膜が形成された。これは液滴径 (ライン状なので正確には線幅) を $2\ \mu\text{m}$ 以下に制限することで、溶質の移動が起こることなしに膜形成されることを示している。線幅と膜厚がほぼ比例関係を示したことは、液滴が着弾して親液領域にポリマー溶液が選択的に濡れ拡がるときに、親液領域上のポリマー溶液の高さが Si-OH 幅に比例することを示唆している。

Fig. 5. FE-SEM images of line-patterned PS thin films on patterned surface fabricated by EB lithography.

3.5 ナノスケールの線幅を有するライン状 PS 薄膜の形成

Fig. 5 は EB リソグラフィーで作製した各種線幅の Si-OH 領域を有するライン状 Rf/SiOH パターン基板に II 法により製膜した PS 薄膜の FE-SEM 像である (暗い部分が PS 薄膜)。線幅 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ では、前項までの VUV リソグラフィー作製基板と同様にして基板の親液ラインと一致する線幅の PS 薄膜が形成された。EB リソグラフィーにより、 $5\ \text{mm}$ 角の Rf 領域を有する Rf/Si-OH パターン基板を作製し、Si-OH 領域と Rf 領域のキシレンに対する接触角を測定したところ、それぞれ 2° 以下と 66° であった。このように、パターン表面の濡れのコントラストが VUV リソグラフィーとほぼ同じ大きさとなっていることが、親液領域に対応した PS 薄膜の分裂を引き起こしたと考えられる。

これに対して、親液領域が $1\ \mu\text{m}$ より狭くなると、PS 薄膜は、i) 親液領域の線幅よりも細くなる、ii) ライン状薄膜が途切れる、iii) 輪郭が湾曲する、vi) 全く薄膜が形成されない、などの問題が生じた。**Fig. 5** の線幅 $570\ \text{nm}$ 、 $170\ \text{nm}$ の PS ライン状薄膜は非常に理想的に形成された部分を選んで撮影したものである。**Fig. 6 a)** は線幅 $170\ \text{nm}$ の PS ライン状薄膜の近傍の AFM 像である。基板の Rf ライン (疎液領域) と一致する模式的なラインを重ねて表示した。線幅 $170\ \text{nm}$ の PS ライン状薄膜は線幅 $200\ \text{nm}$ の疎液領域の間にある親液領域 [線幅: 約 $500\ \text{nm}$ (FE-SEM で測定)] で形成され、PS 薄膜の線幅は親液領域の半分以下であった。**Fig. 6 a)** の AFM

Fig. 6. AFM image of line-patterned PS thin film with various line width. (a) and line profile (b) of line-patterned PS thin film with 170 nm line width.

像には、上述の PS 薄膜がパターン通りに製膜できない i) ~ iii) の現象が出ている。これは親液領域の線幅 $1\ \mu\text{m}$ 以下の領域、すなわちナノスケールに達する領域が、基板のプレパターニングと II 法の組み合わせによる手法の限界に近いことを示唆している。基板のパターンサイズを小さくしていけば、ある限界サイズで液体がそのパターンを認識できなくなることが推定される。Neumann らは、親液/疎液パターン表面上のマクロな液滴の毛細管力を適用するモデルにより接触角の表面不均一性の効果を理論的に取り扱った²¹⁾。その結果、線幅が $0.1\ \mu\text{m}$ のオーダー以下で接触線の周期的ゆがみが約 $1\ \text{nm}$ 以下となり、液体からはパターンの親液領域を見分けることができないことが予想される。さらに、分子サイズの線幅まで液滴を細くすると仮定すると、もはやその液滴は液体状態ではなくなり、濡れの概念が適用できなくなるであろう。

線幅 $200\ \text{nm}$ 以下の高分子薄膜を再現性良く II 法で位置選択的に形成するためには、基板に表面自由エネルギーの異なるパターンを作製するのに加えて、さらにバンクを設けてマイクロ濡れを制御する必要があると考えら

Fig. 7. Optical microscopic (a)-(c), FE-SEM (d) images of square-patterned PS thin films on patterned substrate fabricated by EB lithography.

れる。線幅 $170\ \text{nm}$ の PS ライン状薄膜の膜厚は AFM による高さのラインプロファイル (Fig. 6 b) より $4\ \text{nm}$ の高さであった。

3.6 正方形状 PS 薄膜の形成

Fig. 7 は EB リソグラフィーで作製した正方形状の Si-OH 領域を有する R_f/SiOH パターン基板に II 法で製膜した PS 薄膜の光学顕微鏡像 (一辺の長さ $20\sim 100\ \mu\text{m}$) と FE-SEM 像 ($1\sim 10\ \mu\text{m}$) である。II 法で基板に着弾した液滴の接触線は表面張力のために円の形状を取るので、均一基板では正方形の形状は II 法で製膜することが難しい。しかし、基板側の濡れのコントラストを高くすることにより、液体の表面張力に打ち勝ち、 90° の角度を持つ図形の薄膜を製膜することが可能であった。正方形の大きさ $1\ \mu\text{m}$ 以上では非常に明瞭な正方形形状の PS 薄膜を製膜できた。一方、 $500\ \text{nm}$ では全く PS 薄膜が形成されないことから、この微小な親液領域をインクが認識できなかったものと考えられる。正方形の大きさ $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲では、ライン状パターンと同様に、線幅と膜厚はほぼ比例関係にあった。すなわち線幅 (面積) と保持できる液量が比例関係にあると考えられる。これはラインパターンの場合と同様であり、パターン形状が異なっても、親液領域上のポリマー溶液の高さが Si-OH 幅に比例するといった同様な機構で PS 薄膜の分裂が起こることを示唆している。

4. 結 論

本研究の結論を以下に示す。

(1) VUV リソグラフィーにより調製したライン状 $R_f/\text{Si-OH}$ パターン基板と II 法を併用することにより、明瞭に分裂した線幅 $0.6\sim 20\ \mu\text{m}$ の PS 薄膜が形成された。PS 薄膜の線幅と膜厚の均一性は、親液領域の線幅

を変えることにより制御できた。

(2) $R_f/Si-OH$ パターン基板上の PS 薄膜の分裂性は、液滴が親液領域 ($Si-OH$) に移動するための駆動力が大きいことと、液滴が乾燥する際に R_f 領域上の接触線が移動できることに起因する。

(3) 親液領域の線幅が $1\ \mu m$ 以下の領域、すなわちナノスケールに達する領域が、基板のプレパターニングと II 法の組み合わせによる手法の限界に近いことを示唆するいくつかの結果が得られた。まず親液領域の線幅 $1\ \mu m$ では、形成される PS 薄膜の線幅が親液領域のその半分程度に縮小した。さらに親液領域の線幅 $500\ nm$ では PS ラインが途切れ、輪郭が湾曲する問題が生じた。

(4) EB リソグラフィーで調製した正方形の $R_f/Si-OH$ パターン基板を用いることで、線幅 $1\ \mu m$ 以上の正方形の PS 薄膜を調製することが可能であった。ラインと正方形のいずれのパターンでも線幅と膜厚の比率はほぼ等しいことから、同じ機構で PS 薄膜の分裂が起こると考えられた。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「分子情報科学の機能イノベーション」、日本学術振興会の科学研究費（基盤研究 (B) 16360387）からの助成で行われた。Imaging XPS 測定に関して、アルバック・ファイ(株)分析室の眞田則明博士に深く感謝します。本研究における PS 薄膜の観察と電子線リソグラフィーには、それぞれ九州大学コラボステーション II の FE-SEM と電子線描画装置を利用した。

文 献

- 1) A. Kumar, H.A. Biebuyk and G.M. Whitesides: *Langmuir* **10**, 1498 (1994).
- 2) J.L. Wilbur and G.M. Whitesides: "Self-Assembly and Self-Assembled Monolayers in Micro-and Nanofabrication" in: "Nanotechnology" Chapter 8th (Springer, New York, 1999).
- 3) Y. Xia: *Adv. Mater.* **16**, 1245 (2004).
- 4) H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E.P. Woo: *Science* **290**, 2123 (2000).
- 5) P. Calvert: *Chem. Mater.* **13**, 3299 (2001).
- 6) T. Shimoda, K. Morii, S. Seki and H. Kiguchi: *MRS Bull.* **28**, 821 (2003).
- 7) J.Z. Wang, Z.H. Zheng, H.W. Li, W.T.S. Huck and H. Sirringhaus: *Nature Materials* **3**, 171 (2004).
- 8) M. Morita, T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara: *Langmuir* **21**, 911 (2005).
- 9) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai: *Langmuir* **15**, 7600 (1999).
- 10) T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka and A. Takahara: *Langmuir* **21**, 905 (2005).
- 11) M. Morita: Ph. D. Thesis, Kyushu University (2005).
- 12) D.K. Owens and R.C. Wendt: *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- 13) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai: *Langmuir* **16**, 885 (2000).
- 14) A. Takahara, H. Sakata, M. Morita, T. Koga and H. Otsuka: *Composite Interfaces* **10**, 489 (2003).
- 15) T. Koga, M. Morita, H. Sakata, H. Otsuka and A. Takahara: *Int. J. Nanoscience* **1**, 419 (2002).
- 16) A. Pallandre, K. Glinel, A.M. Jonas and B. Nysten: *Nano Lett.* **4**, 365 (2004).
- 17) Y. Morozumi, H. Ishizuka and J. Fukai: *J. Chem. Eng. Jpn.* **37**, 778 (2004).
- 18) T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara: *Chem. Lett.* **12**, 1196 (2002).
- 19) M. Morita, S. Yasutake, T. Ishizuka, J. Fukai and A. Takahara: *Chem. Lett.* **34**, 916 (2005).
- 20) R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel and T.A. Witten: *Nature* **389**, 827 (1997).
- 21) A.W. Neumann and R.J. Good: *J. Colloid Interface Sci.* **38**, 341 (1972).