高分子基板上への無機／有機超薄膜の形成

—そのリソグラフィーと機能化—

穂 積 篤・白 幡 直 人

有機分子が固相表面に化学吸着する際、ある条件下では、分子どうしの相互作用によって配向性がそろった自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) が形成される。この SAM を利用して、固相表面の物性を分子スケールで制御する研究が注目されている。SAM の代表的な形成方法は、1) 有機シラン分子と Si 基板などの無機基材間のカップリング反応を利用する方法、2) 無機基材に金などを蒸着して、チオール系 SAM を形成する方法、の 2 つがある。これに対し、高分子基材では、酸化処理により表面の一部が SiO_2 に変化するポリジメチルシロキサンを利用して SAM を形成する事例があるものの¹⁾、汎用高分子基材への SAM 形成に関する報告例は少ない²⁾。

筆者らは最近、テトラエトキシシランの化学吸着と波長 172 nm の真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光による光酸化を組み合わせることで、膜厚を分子スケール (3 nm 以下) で制御した SiO_2 超薄膜 (オキサイドナノスキン (ONS)) を汎用高分子基材表面に低温で形成する技術を開発した³⁾。この ONS を被覆した高分子基材表面の化学的特性は Si 基板表面のそれと同じなので³⁾、1) のカップリング反応を利用して、汎用高分子基材上にも SAM を形成することが可能となる。本稿では ONS (膜厚: 1.5 nm) を被覆したポリイミド (PI) 基材への SAM の形成とリソグラフィーによる微細構造化、さらに、それを利用したセラミックスの空間精密配置技術について紹介する。

CF_3 基で終端された (ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン (FAS) を、気相から ONS 被覆 PI 基材に所定時間吸着させたところ、水滴接触角は約 $115 \pm 2^\circ$ となった。この値は Si 基板上に形成した FAS-SAM の接触角とほぼ同じ値であり⁴⁾、ONS 表面が CF_3 基で覆われていることを示している。この基材表面に銅メッシュを設置し、メッシュ越しに VUV 光を照射し、FAS-SAM を局所的に除去したところ、メッシュ形状を転写したマイクロパターンが得られた (図 1(a))。明るい部分は VUV 光があたった領域で、FAS-SAM の光分解により下地の ONS (Si-OH 基) が露出している。つづいて、この基材を 0.05 M の塩化スズを含む水溶液に、反応温度 65°C で所定時間浸漬した後、FAS-SAM 上に物理吸着した余剰の酸化スズをトルエン中で超音波洗浄したところ⁵⁾、図 1(b) に示すような、高解像度の酸化スズ薄膜のマイクロパターンが得られた。VUV 光が当たらない領域 (CF_3 基が

図 1 (a) VUV 光リソグラフィーにより微細構造化した FAS-SAM の水平力顕微鏡像。 (b) (a) 上に堆積した酸化スズ薄膜の原子間力顕微鏡像。

露出) には、酸化スズがまったく堆積していないことから、FAS-SAM がテンプレートとして機能していることがわかる。一方、FAS-SAM を直接 PI 基材に形成して同様の実験を行っても、明確なマイクロパターンを得ることはできない。また、この酸化スズ薄膜は化学結合 (Si-O-Sn) を介して基板に固定化されているため密着性はきわめてよく、 $1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚にもかかわらず、曲げてはく離やクラックが生じない。ONS は緻密な有機シラン SAM を形成するための下地層としての機能を果たすだけでなく、堆積するセラミックスを化学的に固定化する中間層の役割も果たしている。さらに、この酸化スズ薄膜は 300°C で加熱処理することで、水素に対して高いセンサー特性を示す。

以上のように、高分子基材表面を分子スケールで無機化することにより、Si 基板上で形成される有機シラン SAM と同等の SAM を作製することができる。また、フォトリソグラフィーによる微細構造化も可能である。紙面の都合上、セラミックスの選択析出の例を示したが、本技術を利用することで、生体機能性高分子や金属などの空間精密配置も可能であり、高分子基材の特性を活かしたフレキシブルで軽量の、デバイス、センサー、バイオチップなど幅広い用途への展開が期待できる。

文 献

- 1) M. K. Chaudhury, *et al.*: *Science*, **255**, 1230 (1992)
- 2) M. K. Chaudhury, *et al.*: *Biosens. Bioelectron.* **10**, 785 (1995)
- 3) A. Hozumi, *et al.*: *Langmuir*, **19**, 7573 (2003)
- 4) A. Hozumi, *et al.*: *Langmuir*, **15**, 7600 (1999)
- 5) N. Shirahata, *et al.*: *Adv. Funct. Mater.* (in press)

HOZUMI, Atsushi (独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門・主任研究員、工学(博士)。専門は表面科学、材料プロセス工学、薄膜工学。

SHIRAHATA, Naoto 同上・特別研究員、博士(工学)。専門は界面科学、無機化学。現在、(独)物質・材料研究機構 ICYS・研究員。
Fabrication of Ultra-Thin Inorganic/Organic Films on Polymer Substrates —Their Micropatterning and Functionalization—