単分子膜リソグラフィと選択無電解めっきによる 金微細構造の作製

杉村博之*, 判治貴之*, 牛山和哉**, 高井 治*

Application of Self-Assembled Monolayer Lithography: Fabrication of Gold Microstructures through Area-Selective Electroless Plating

Hiroyuki SUGIMURA*, Takayuki HANJI*, Kazuya USHIYAMA** and Osamu TAKAI*

Key Words: Organosilane Self-Assembled Monolayer, Photolithography, Electroless Gold Plating

1. 緒 言

酸化物表面の水酸基を有機シラン化合物分子で化学修飾すると、膜厚数nm以下の自己組織化単分子膜(SAM, Self-Assembled Monolayer)が形成される¹⁾。機械的強度および化学的耐久性が高く、フォトリソグラフィ用レジスト膜としての応用が期待されている^{2,3)}。本論文では、有機シラン単分子膜のフッ酸に対する化学耐久性と、単分子膜マスクを用いる選択無電解めっきによる金微細構造の作製について報告する。

2. 実 験

図1に、金微細構造作製のためのプロセスを示す。シリコン自然酸化膜表面に、オクタデシルトリメトキシシラン(*n*-octadecyltrimethoxysilane, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 東京化成工業)から、気相合成法によって有機シラン単分子膜を被覆した⁴⁾。偏光解析法によって測定した膜厚は $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ であった。試料表面にフォトマスクを密着させ、マスク越しに波長172nmのXe2エキシマランプ光(ウシオ電機製, UEM 20-172)を照射し、単分子膜をパターンニングした(図1 a)。フォトマスク通過後の膜面でのエキシマ光強度は、約 6.5 mW/cm^2 であった。エキシマ光照射された単分子膜は、C-C結合が切断され分解・除去される。照射時間400s(照射光量 2.6 J/cm^2)で、ほぼ完全に単分子膜を除去することができる(図1 b)。

光パターンニングした試料をフッ酸(HF)でエッチング

し(図1 c), さらに、市販の置換型無電解めっき液(高純度化学, K-24 S)で処理した(図1 d)。

3. 結果および考察

単分子膜がエッチングマスクとして使用可能であるかどうかを確かめるため、光照射をしていない単分子のHF耐久性を調べた。

Fig. 1 Process chart for fabrication of microstructures on Si.

a) Photopatterning in vacuum ($<10 \text{ Pa}$), b) Patterned SAM, c) HF etching (1%, 1 min), and d) Au electroless plating (70°C , 4 min).

*名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Graduate School of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

**名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町) [現・三井金属鉱業㈱]

Graduate School of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603) [Present: Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.]

Fig. 2 HF resistivity of the organosilane self-assembled monolayer.

図2は、濃度2.0, 0.5, 0.1 wt.%の各HF水溶液に浸漬した単分子膜被覆基板の水滴接触角の変化を示している。HF浸漬によって接触角は徐々に減少し、約85度で一定となった。この85度という接触角は希薄HF中でシリコン基板を処理した時に形成される水素終端化シリコン表面の水滴接触角にほぼ等しい。HF浸漬によって単分子膜とシリコン基板の間にある自然酸化膜がエッチングされ、単分子膜がはく離したものと考えられる。図2より単分子膜のHF耐久時間を見積もると、濃度2.0, 0.5, 0.1%で、それぞれ、約15, 100, 3000 sとなる。同HF濃度でのシリコン酸化膜のエッチング速度は、それぞれ、0.4, 0.06, 0.008 nm/sであった。有機シラン単分子膜は、膜厚約2 nmのシリコン自然酸化膜のHFエッチングマスクとして、十分な耐久性がある。

めっき処理後の試料表面の光学顕微鏡写真を図3に示す。金が析出している領域は反射率が高いため明るく見える。光照射領域(幅約2 μm ×長さ約10 μm)に、金が選択的に析出している。単分子膜が光除去された領域(図1 b)のシリコン酸化膜を、HFにより除去し(図1 c), さらに、露出した下地シリコンと金錯イオンとの置換反応によって、金が析出した(図1 d)。逆に、光照

Fig. 3 Optical micrograph of Au microstructures.

射されていない領域では、単分子膜によって、エッチングおよびめっき反応が完全にマスクされている。

4. 結 言

有機シラン分子の自己組織化単分子膜をレジスト膜とする、真空紫外光リソグラフィ・プロセスを開発した。これまでに、使用したフォトマスク・パターンの最小サイズである2 μm までの微細構造を転写することに成功している。また、光パターニングした単分子膜をテンプレートとし、選択無電解めっきによって金マイクロパターンを作製することができた。

本研究は、文部省科学研究費補助金・特定領域研究(A)「構造規制機能界面の構築と電極反応」(領域番号282)により助成を受けて行われた。

(Received September 29, 1999; Accepted November 2, 1999)

文 献

- 1) J. Sagiv; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 92 (1980)
- 2) C. S. Dulcey, J. H. Georger Jr., V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare and J. M. Calvert; *Science*, 252, 551 (1991)
- 3) H. Sugimura, and N. Nakagiri; *Appl. Phys. A*, 66, S 427 (1998)
- 4) H. Sugimura and N. Nakagiri; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 10, 661 (1997)