

研究課題別評価

1 研究課題名:

自己集合膜を利用したストレスの制御とパターニング

2 研究者氏名:

研究員:板倉 明子 (研究期間 H.14.11~H.18.3)

ポスドク研究員:五十嵐 慎一 (研究期間 H.15.4~H.18.3)

3 研究のねらい:

ストレスは物質の歪みや破壊に繋がるものとして悪印象があるが、ストレスが存在する場所だけで反応性が上がったり、ポテンシャルが変化したりして、利用の可能性も秘めている。本研究は自己集合膜が作るストレスがイオンや紫外線照射で大きく変わることを利用し、ストレスを制御、配置した表面を作り、反応制御のパターニングを行うことをねらいとした。

4 研究成果:

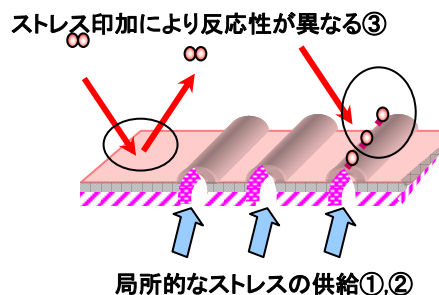
研究の狙いを分割して列記すると

①ストレスを定量的に供給でき、かつ配置ができるような材料を探索する、②その材料を使って、反応基板表面にストレスを配置する、③基板表面にストレス起因の反応パターンを作る(モニターとなるような反応を模索することも含む)、という3段階になる(たとえば図1参照)。狙いの3段階に従う形で成果を記述する。

まず、①のストレスを定量的に供給でき、かつ配置ができるような、材料を探索する事に関して、金上のアルカンチオール膜、金上のプラズマ重合アリルアミン(PPAA)膜、電子応答のレジスト膜、ポリエレクトロライト膜について、研究を行った。このうち、金上およびシリコン上のプラズマ重合アリルアミン膜がもっとも有効であったので、これを成果として報告する。

有機分子のポリマー膜には、紫外線照射により架橋反応を示すものが多く、ポリマー内の分子間結合が変化して膜の密度・体積を変化させる。この特徴を利用して、ストレス供給源とすることをくろみ、カンチレバーセンサーを用いて、PPAA膜に紫外線を照射した時のポリマー膜⇄基板界面でのストレスを測定した(図2参照)。雰囲気湿度が0パーセントの状態紫外線を照射すると、PPAA膜(膜厚20nm)の体積が膨張し、圧縮ストレスが観察された(図中紫色で示した紫外線照射中に、ストレスが縦軸上方向に変化している)。一方、湿度を上げることにより、紫外線照射により発生するストレスが圧縮性から引っ張り性(縦軸下方向への変動)へと変わる。これは水蒸気がある状態では紫外線により解離した水分子が膜と反応し、架橋構造のつき方が変わるためである。紫外線照射をせずに環境の湿度のみを変えてもPPAAはストレスを

図1. パターニング概念図



発生するが、それは湿度変化に対して可逆的であった。一方紫外線照射によるストレスは照射終了後も変化しない (Sensors and Actuators B-Chemical (2006), APL(2006))。

なお、紫外線、湿度変化による膜厚方向の体積膨張については報告があるが、横方向の膨張を測ったのはこの研究がはじめてである。その過程で、膜の厚み方向と横方向の体積変化から、膜のヤング率を直接測定することが可能となった。成膜時(プラズマ重合時)のプラズマ出力を変えると膨張率の縦横比率が変わってくるという結果も得られ、これまで膜厚方向のみの体積変化の計測で架橋度の低いポリマーのほうが湿度応答性がよいと思われていたものを覆す結果となった。また、カンチレバー上の PPAA の湿度応答は可逆的で再現性もよいことから、湿度センサーとしての利用が可能である(特願 2005-104023)。

②の反応基板表面にストレスを配置する事に関しては、シリコン薄板の裏面に上記の①で試みた膜を成膜し、その膜に紫外線やイオンを部分照射して、そのストレスにより薄板をゆがませる。生じたストレスの二次元分布を、光てこシステム、顕微ラマン分光、インターフェロメータなどで測定した。インターフェロメータでPPAA膜への紫外線($\lambda = 254 \text{ nm}$)部分照射で生じた応力を測定し、よい結果を得たので報告する。

インターフェロメータは、基板各点からの反射光を参照光との干渉をその場測定することで、平面上の局所的なたわみを測定し、それに対応する応力を見積もる手法である。PPAA を(20nm)成膜したシリコン基板(2 μm)に、スリットを持つステンシルマスクを固定し、紫外線を照射した。図 3 には、湿度 0 パーセントの窒素ガス雰囲気中で、4 本のシリコンカンチレバー試料の一部に幅 50 μm の線状に紫外線を照射したときのシリコン表面の応力変化を示す。縦軸はカンチレバーの各点の変位、横軸はカンチレバー各点の位置で、200 から 450 μm までの部分はカンチレバーを支えるベース、その先に長さ 750 μm のカンチレバーが取り付けられている。四本のカンチレバーのいずれに対しても、横軸で

図 2 紫外線照射によるPPAAのストレス変動

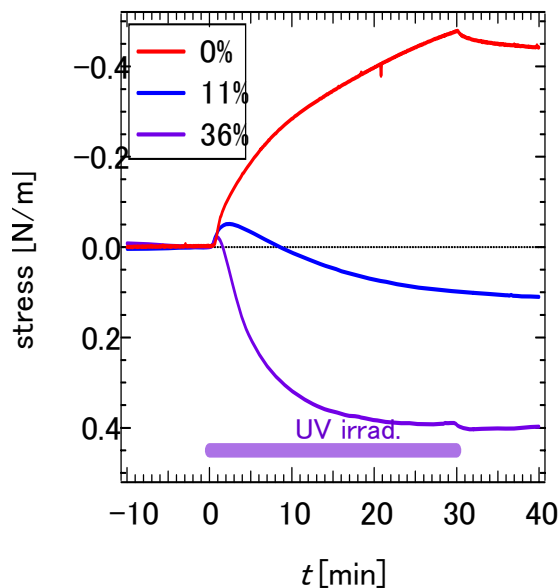
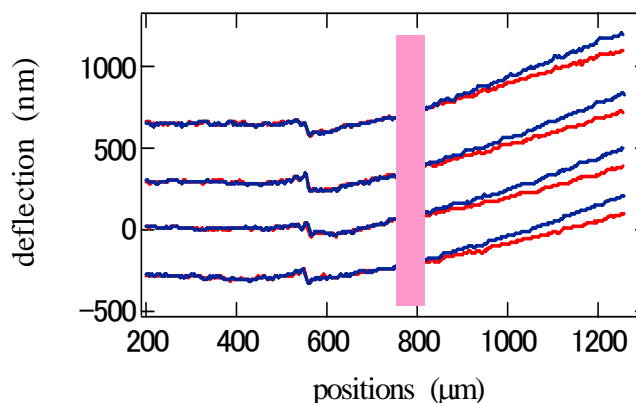


図 3 PPAA膜の局所ストレス分布



750~800 μm のエリアに紫外線を照射している(紫の紗の部分)。赤のラインが照射前、青のラインが 2 時間照射後の変位である。紫外線照射範囲から折れ曲がり、基板の照射部分にのみ 0.7N/m(この基板厚だと 1MPa 程度に相当)の応力をかけることに成功したことがわかる。

また、ステンシルマスクを基板から浮かして固定し、紫外線を角度を変えた 2 方向から照射し、一つのマスクを用いて、カンチレバーに高湿度下での引っ張り性ストレスと、乾燥環境下での圧縮性ストレスの双方を作ることにも成功している(未発表データ)。

研究のこの段階(ストレスを配置する)に関連し、ストレスセンサーの研究で問題になっている“定量性”の問題に直面した。いくつかの研究機関が、金上のアルカンチオールが自己集合膜を作るときの圧縮応力について報告している。カンチレバーの曲率や先端の変位から、ストーニーの式(脚注)を用いてストレスを計算するという同じ手法で、各研究機関とも定性的には同じ結果が得られている。にもかかわらず、ストレスの値が一桁くらいの範囲でばらついてしまい、理由が議論されていた。この研究で、同一の膜質、膜厚の PPAA に照射領域の形や幅を変えて紫外線を照射したときに、(本来数式に入っていないはずの)カンチレバーの横幅や、照射領域の形状、広さなどが、(本来の分子構造からは同じ値に現れるはずの)ストレス値に影響を及ぼしていることがわかった。現在のところ、実験的に傾向を捕らえただけなので、結論を出すためには更なる実験が必要であるが、カンチレバーをセンサーとして研究する場合には必ず議論しなければならない効果のひとつを見つけたと考えている。なお、傾向としては、照射領域を狭くしたほうが大きなストレスが得られるので、微細加工の観点からは歓迎する方向である。

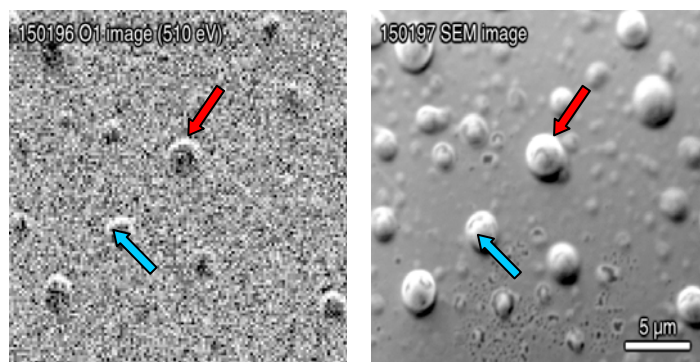
注)ストーニーの式: 膜を吸着させたときに変形する基板材料を等方弾性体と仮定して、片側を固定した薄い基板(厚さ h)の先端の歪みの値(δ)から中にかかっているストレス(σ)を求めるもので、固定端から先端までの長さ(L)、材料のヤング率(E)、ポアソン比(ν)から、
$$\sigma = \delta t \cdot (L^2/h^2) \cdot (1-\nu)/3E$$
 という関係式で計算される。

③基板表面にストレス起因の反応パターンを作ることに関して、

局所ストレスを作る手法の一つとして、シリコン基板ヘイオン照射を行い、ブリストア(表面にできた気泡)の形状を利用したストレスパターニングを行った。ハイオンでシリコン上に作製したブリストアに関しては、最表面が結晶性を保っていることが報告されているので、(ブリストア付近には)ストレスがかかっていると考えられる(図参照)。また、その形状から、周縁部と頭頂部のストレスの値も計算することが可能である。表面を大気曝露し、オージェ電子分光法



図4. シリコンブリストアの酸化実験
酸素原子分布(左)と、同位置の電顕写真(右)



により表面組成を調べると、図4のような酸素分布を示した。明点が酸素ピークに対応している。

SEM像と比較するとプリスター周縁部はリング状に酸化が促進されていること(赤矢印)、プリスター頭頂部は酸化が抑制されていること(青矢印)が分かる。この図でのストレスは、頭頂部が6GPaの引っ張りストレス、周辺部が6GPaの圧縮ストレスと見積もった。この結果では、酸化のリングの幅はサブミクロン程度だが、シリコンプリスターのサイズは照射イオンのエネルギーや種類で制御できるので、より小さい酸素パターンの作成も可能である。(表面科学(2004), JJAP投稿中, 特開2005-051081)

5 自己評価:

目標の中心である、ストレスを利用してパターンを作る、という意味においては、PPAA 膜の利用によってストレスの大きさおよび方向を制御して配置することができるようになった。

自己集合膜を利用することはできなかったが、反応の二次元パターン(サブミクロン幅のリングパターン)も手に入れた。しかし、酸化膜厚の厚い部分と薄い部分のパターンを作っただけで、「酸化する場所としない場所のパターニング」という工業的に利用できるレベルには及ばない。

自己集合膜が作った(究極的には分子サイズまで小さくできる)ストレスを利用して反応パターンを作ることについては、現在まだ研究を進行中である。この研究では、パターンの大きさや形を自由に変えられることによって、これまで(この分野で)解決に至っていないカンチレバーセンサーの感度やセンサーの弱点と正面から向き合うことになり、実験の再現性を保証できない多くのデータに埋もれる状況になってしまった。反応パターンができて、過去の研究者の解釈のように「これはストレス起因と思われる」というのでは納得がいかないので、やはり、定量化したストレスを与えてパターンを設計したい。歪みを利用して応力を測定する分野の研究者が、センサーの信頼性や特徴について積極的に議論し始めたところであり(2006年5月にカンチレバーセンサー関連のWSが開かれる)、昨年あたりから応力の効果を発表する研究者も急激に増えた。これから議論も活発になると期待できるし、この研究は他所より先行しているので、2年程度の後には「(自己集合膜が作ったストレスを利用した)反応パターニング」を完成させたいと思う。

個人的には研究期間中に第2子の出産があり、体調不良や産休などで一時的に研究を中断したほか、思うように時間を取れない時期があった。しかし、ポスドク研究員の大きな協力があった、実質的な停滞は長くなかったと思う。出産をネガティブな要因としないためにも、今後、あまり遅れのないように当初の目的を達成したいと思う。

6 研究総括の見解:

シリコン結晶表面のパターニングした薄膜に紫外線を照射することによってストレスパターンを作り、ストレスに依存する表面反応性を調べるという研究である。ストレスを積極的に利用しようという発想はよく、紫外線照射により応力の方向を制御できるなど興味深い知見も得られている。この目的に適した薄膜材料をいくつか発見し、実際にストレスの測定を行った点は評価できる。ストレスと結晶成長との関係は、基礎的にも応用面からも重要で、論理的に着実に研究

を進めている。学会活動・特許など研究成果もあり、今後の研究成果が期待される。

7 主な論文等:

<論文> 合計8件

●A.N. Itakura, M. Shimoda and M. Kitajima, "Surface Stress Relaxation in SiO₂ films by Plasma Nitridation and Nitrogen distribution in the film", Appl. Surf. Sci. 216(2003) 41-45

●五十嵐慎一、板倉明子、北島正弘、中野伸祐、武藤俊介、田辺哲朗、北條喜一、「プリスタリングによる応力変調を利用した局所シリコン酸化の観察」, 日本表面科学会学会誌, 25 巻 9 号、pp. 562-567 (2004)

●S. Igarashi, A.N. Itakura, M. Toda, M. Kitajima, L. Chu, A.N. Chifen, R. Förch, and R. Berger, "Swelling signals of polymer films measured by a combination of micromechanical cantilever sensor and surface plasmon resonance spectroscopy", Sensors and Actuators B-Chemical,(2006) *in printing*

●S. Igarashi, A.N. Itakura, M. Kitajima, A.N. Chifen, R. Förch and R. Berger, "Surface stress control using ultraviolet light irradiation of plasma-polymerized thin films", Applied Physics Letters, *submitted*

●M. Toda, A. Nakamura Itakura, K. Büscher, and R. Berger, Surface stress of polyelectrolyte adsorption measured by micromechanical cantilever sensors, eJSSNT (proceedings of ISSS4) *submitted*

<特許> 合計 2 件 *中村明子は、板倉の戸籍名です

●「二次元パターンニング方法ならびにそれを用いた電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法」特開 2005-051081、平成 17 年 2 月 24 日、五十嵐 慎一、中村 明子、北島 正弘 同、国際出願番号 PCT/JP2004/011025 2004 年 7 月 27 日

●「高分子膜の体積膨張に伴うストレス変化を利用した湿度センサー」、特願 2005-104023、平成 17 年 3 月 31 日、五十嵐慎一、中村明子、北島正弘

<受賞>なし

<招待講演等> 招待講演3件、一般講演は合計 27 件

●"Stress control and stress patterning by self-assembled monolayer" A.N.Itakura, Max Planck Institute for Polymerforschung Science Seminer, Mainz, June. 25. 2004

●"Surface stress induced by swelling of plasma-polymerized allylamine films" S.Igarashi, Max Planck Institute for Polymerforschung Science Seminer, Mainz, June. 25. 2004