

# メソポーラス酸化物薄膜へのイニシエーターフリー 新規パターンニング手法の開発

大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻 岡田健司

Initiator-Free UV Lithography for Mesoporous Oxide Films

Kenji Okada

Department of Materials Science, Osaka Prefecture University

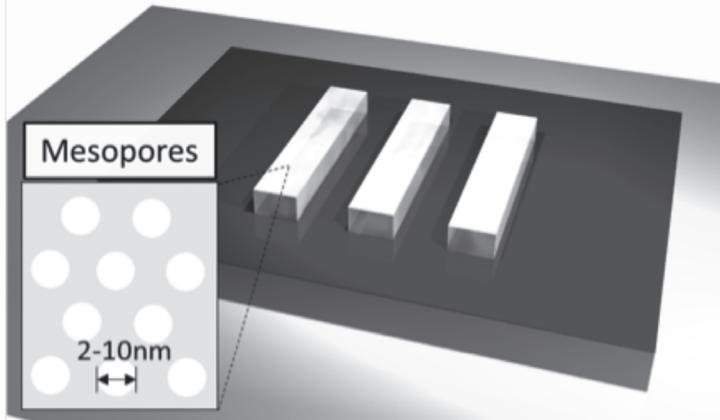
本研究では、メソポーラス酸化物薄膜への新規 UV パターンニング手法の開発を試みた。本手法では、メソ孔形成のテンプレートとして用いられる PEO-PPO-PEO (PEO: Polyethylene oxide, PPO: Polypropylene oxide) トリブロックコポリマーの UV 誘起疎水化を利用することで、メソ孔だけでなく、薄膜へのパターンの形成が可能である。イニシエーターあるいは重合性有機官能基を含む原料を必要としないため、シリカや有機シリカ、ジルコニア、アルミナ等のメソポーラス酸化物薄膜へのパターンニングが行えることを明らかにした。

A novel UV lithographic technique for the patterning of mesoporous oxide thin film is developed. This patterning method requires neither initiators nor polymerizable moieties which are essential for a conventional photolithographic approach. This UV lithographic technique is based on UV-induced water affinity changes of conventional block copolymer (Pluronic). In the present study, Pluronic series play the dual role of structure-directing agent for the formation of mesopores as well as activator for micro pattern fabrication. As a result, this method allows for the fabrication of patterns on various types of mesoporous metal oxide (silica, organosilica, zirconia, and alumina) films.

## 1. はじめに

溶液プロセスにより界面活性剤を鋳型として得られるメソポーラス酸化物材料は、2-10 nm の均一な細孔経を有し高比表面積を示すことから、触媒、吸着材料、分離材料への応用が進んでいる。また、メソポーラス酸化物を薄膜として形成し、規則正しく配列した均一な細孔内へ色素分子を導入、あるいは金属ナノ粒子を形成することで光学材料への応用展開も進んでいる<sup>1,2)</sup>。さらに、メソポーラス酸化物薄膜へマイクロメートルスケールのパターンを形成する事で、バイオ、ガスセンサー、X線、紫外光、可視光の導波路半導体基板上での絶縁層等への利用の可能性が広がり、電子、光学、医療、創薬分野での応用が期待されている (Fig. 1)<sup>3,4)</sup>。

## Patterning on mesoporous oxide films



### Applications

- Sensor
- Optical waveguide
- Optical components
- Insulating film

Fig. 1 A Schematic illustration of a patterned mesoporous oxide film and their expected applications

これまでメソポーラス酸化物薄膜へのパターン形成には、モールドを利用したソフトリソグラフィーが主に用いられてきたが<sup>5)</sup>、分解能向上の観点から、光、電子を用いたフォトリソグラフィーでのパターンニング手法の開発に期待が集まっている。例えば、光酸発生剤含む薄膜に局所的に紫外光(UV)照射を行い、局所的にソルーゲル反応過程の重合反応を促進させ、膜内部の溶媒に対する耐性にコントラストを生み出すことでUVによるパターン形成に成功している<sup>6)</sup>。しかし、このように一般的なフォトリソグラフィーでは光酸発生剤、光重合開始剤などのイニシエーターあるいは重合性有機官能基を含む原料が必要であるため、イニシエーターによる膜の変色、物性変化、また使用可能な出発原料に制限が生じるなど多くの問題点を残している。一方、イニシエーターフリーで、多彩な種類の原料への適応が可能な手法として、Deep X-rayによるメソポーラス酸化物薄膜へのパターン形成が報告されている<sup>7,8)</sup>。しかし、Deep X-ray リソグラフィーは大がかりな放射光装置を必要とする高エネルギープロセスであり、実用的ではない。上記背景を踏まえ、イニシエーターフリーで汎用性が高く、一般的な研究室で使用可能なUV照射装置を利用した、メソポーラス酸化物薄膜へ新規UVパターンニング手法の開発が望まれる。

そこで本研究では、既存の手法とは一線を介した、メソポーラス酸化物薄膜へのイニシエーターフリー新規UVパターンニング手法の開発を目的とした。筆者らは、メソ孔形成のための鋳型として一般的に用いられる界面活性剤のPEO-PPO-PEO(PEO: Polyethylene oxide, PPO: Polypropylene oxide)トリブロックコポリマーにおいてUV領域での僅かな光活性を見出した<sup>9)</sup>。PEO-PPO-PEOトリブロックコポリマーにUV照射する事でわずかに疎水化、結晶性が向上することを明らかにした。これまで、上記界面活性剤はUV活性を示さないポリマーとして用いられていたため基礎科学的にも重要な発見であり、応用面でもパターンニングのための光活性剤として利用可能であることも併せて見出した。本研究では、上記現象をメソポーラス酸化物薄膜系へと拡張し、PEO-PPO-PEOトリブロックコポリマーがメソ孔形成のための鋳型としての役割と、UVパターンニングのためのUV活性剤としての2つの役割を果たすことで、これまでのメソポーラス酸化物薄膜の光パターンニング手法とは一線を介した、新規イニシエーターフリーUVパターンニング手法の開発を目指した。対象とする酸化物薄膜はシリカ、有機シリカ、ジルコニア、アルミナとした。

## 2. 実験方法

ゾル-ゲル法によりコーティング液を作製し、Si 基板上にスピンドルコート、あるいはディップコートすることでシリカ、有機シリカ、ジルコニア、アルミナの酸化物薄膜を得た。シリカ薄膜には以下の方法で作製したコーティング液を用いた。まず、エタノール(1.55 mL)にシリカ源として tetraethoxysilane (TEOS) (2.1 mL)、触媒として 1M 塩酸(0.2 mL)を加え 1 時間攪拌した。同時に、エタノール(7.5 mL)、イオン交換水(0.75 mL)に界面活性剤(PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー : Pluronic F127、EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>, Mw = 12,600) (0.65 g)を溶かした溶液を用意した。その後、界面活性剤を含む溶液を一滴ずつシリカ源を含む溶液に滴下し、更に 1 時間攪拌することでコーティング液を得た。得られたコーティング液を Si 基板上にスピンドルコート(1000 rpm で 120 秒)、あるいはディップコート(140 mm/min、湿度 30% 以下)することでシリカ薄膜を得た。その後、得られた薄膜に対してフォトマスクを用いて部分的に UV 照射(500W 超高圧水銀ランプ、波長 : 365 nm、8.6 mW/cm<sup>2</sup>)を行った。45 分間の UV 照射後、薄膜をエタノールに浸漬することでエッチングを行った。パターンが施された薄膜を 500°C で 4 時間熱処理することでミセルの除去を行った。有機シリカ薄膜へのパターンニング形成に関しては、上記シリカ薄膜形成の手法に用いたコーティング液のシリカ源として TEOS とオルガノシランを 2:1 で混合した溶液を用いた。有機官能基としてメチル基を含む薄膜に対しては Triethoxymethylsilane (MTES) を用い、グリシジル基に対しては 3-glycidoxypolypropyltrimethoxysilane (GPTMS)、フェニル基には Triethoxyphenylsilane (PTES)、酸無水物を官能基に含む薄膜に対しては 3-(Trimethoxysilyl) propylsuccinic Anhydride をオルガノシランとして用いた。ジルコニア薄膜については、エタノール(9 mL)に 75% Zirconium (IV) n-propoxide (1-propanol solution) (4.1 g)を溶解し、そこへ 12 M HCl (1.1 mL)を一滴ずつ滴下後、Pluronic F127 (0.65 g)を溶解させ、1 時間攪拌することでコーティング液を作成した。シリカ薄膜の場合と同様にスピンドルコーターで薄膜を形成後、45 分間の UV 照射を行った。その後、水蒸気処理を行うことでパターン形成を行った。パターンが形成された薄膜に対して、500 °C で 4 時間熱処理することでミセルの除去、並びにジルコニアの結晶化を行った。アルミナの場合は、ジルコニアの条件のジルコニウムアルコキシドの代わりに Aluminium s-butoxide (1 g)を用いた。

パターンの形成は光学顕微鏡(BX51, OLYMPUS Corp.)、触針式表面形状測定器(Dektak 150)を用い確認した。メソ孔の観察には透過型電子顕微鏡(TEM)(JEM-2000FX, JEOL)を用いた。メソ構造の解析には斜入射小角 X 線散乱法(GI-SAXS)により行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 2 に本研究の模式図を示す。まず、ゾル-ゲル法を用い、メソポーラス酸化物薄膜のコーティング液を作製した。ここで、注目して頂きたいのは、本コーティング液には、一般的なパターンニング形成に必要なイニシエータを含まない点である。コーティング液を基板上にスピンドルコートあるいはディップコートすることでアモルファスの酸化物薄膜を得た。コーティングの過程において、溶媒の蒸発に伴い、薄膜内では界面活性剤がミセルとなり、自己組織的にメソ構造を形成する。このミセルがメソ孔のテンプレートとなる。本研究において、最も重要な役割を果たすのが、この界面活性剤である。近年、筆者らは、広くメソ孔形成のテンプレートとして用いられる PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー

(Pluronic F127) に UV 照射する事でわずかに疎水化、結晶性が向上することを明らかにした<sup>9)</sup>。この Pluronic F127 の UV 誘起疎水化を利用して部分的に膜の状態を変化させパターン形成を試みた。つまり、本研究において、界面活性剤は「メソ孔形成のテンプレート」だけでなく「パターン形成のための活性剤」としての役割を果たすため、一般的に必須となるイニシエータは不要となる。フォトマスクを用い、部分的に UV 照射後、薄膜をエッティングすることでパターンを形成した。その後、300°C 以上の熱処理を施すことで、界面活性剤の除去を行いメソ孔の形成を行った。

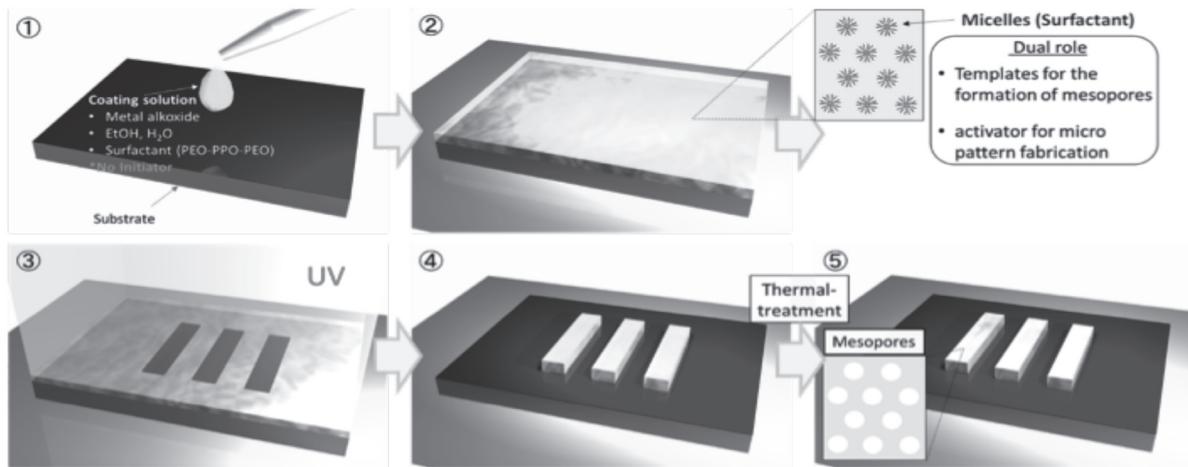


Fig. 2 Schematic illustrations showing the UV lithographic process

Fig. 3 に得られたシリカ薄膜を示す。UV 照射直後は均一な膜であったが、エタノールでエッティング後、Fig.3 (a) に示すようにフォトマスクのパターンを反映したパターンが得られた。段差計測の結果、UV 照射部がエッティングにて取り除かれたポジ型のパターンであることがわかった。本手法において最も微細なパターンは約 15 μm であった。また、TEM による観察の結果、直径約 7 nm の均一な細孔が膜内に存在することが明らかとなつた。つまり、本研究で得られる薄膜には、μm スケールのパターンと nm スケールのメソ孔は共存する。UV 照射部がエッティングにて取り除かれるポジ型のパターンが得られるメカニズムについては以下のように推測する。まず、筆者らが近年発見したように Pluronic F127 が UV 照射により PEO 部分が局所的に疎水化する。この PEO 部分は本手法で得られるゾル-ゲル膜において、シリカ骨格と相互作用している。Pluronic F127 の UV 誘起疎水化により、Pluronic F127 からなるミセルより水が放出され、局所的にシリカ骨格に水が移動したと考察される。実際、UV 照射部と非照射部のメソ構造解析を行ったところ、UV 照射部の方が、広い面間隔を有ることがわかった (Fig. 4)。これは、Pluronic F127 の UV 誘起疎水化により、ミセルとシリカ骨格との相分離が促進したことに起因すると考えられる。その結果、UV 照射部のシリカのゾル-ゲルネットワーク中に水(溶媒)が多い状態となり、UV 照射部と非照射部でエッティングに用いたエタノールに対する化学的、物理的耐性が異なるため、パターンが得られたと考えられる。

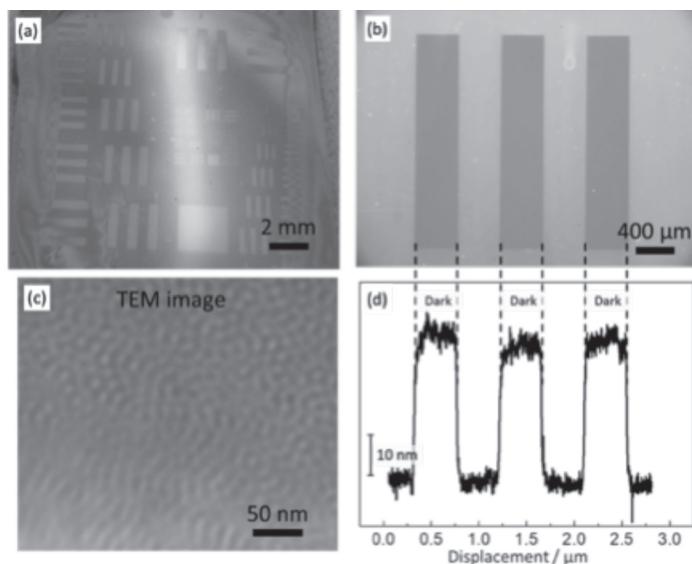


Fig. 3 Patterned mesoporous silica film. (a) Optical image. (b) Optical microscopy image and (d) corresponding surface roughness measured with a profilometer. (c) TEM image showing the mesopores.

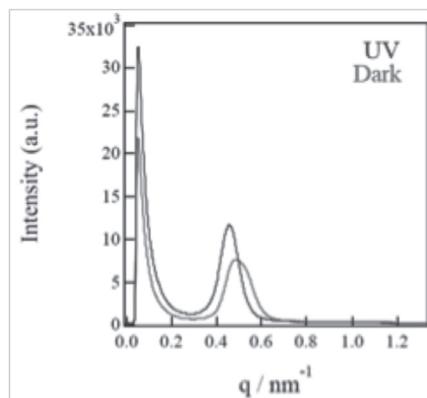


Fig. 4 GI-SAXS profiles of UV-irradiated (UV) and UV-unirradiated (Dark) parts.

一般的なパターンニング手法では、イニシエーターだけでなく、重合性官能基を含む前駆体が必須となる。そのため、適応できる出発原料に制限を生じる。一方、本手法においては、界面活性剤が、「メソ孔形成のテンプレート」だけでなく「パターン形成のための活性剤」としての役割も果たすことが可能であるため、重合性官能基を含まない膜に対してもUVによるパターンニングが可能となり、材料の選択性を大幅に拡大できる。そこで、本手法の汎用性を示すために、上記のシリカ膜形成に用いたコーティング液のシリカ源に機能性有機官能基を含むオルガノシリランを加え、薄膜を形成し、UVによるパターン形成を試みた。Fig. 5に示すように、純粋なシリカ以外に、多様な有機シリカにおいても同様に薄膜へのパターン形成が可能であることが明らかとなった。機能性官能基を骨格に含むメソポーラス有機シリカ薄膜は、メソ孔による高い表面積だけでなく、有機官能基に起因する機能性を付加できる。例えば、グリシジル基はカルボキシル基やアミド基との反応が可能であることから、メソ孔表面を機能化することが可能である。また、メソ孔と同程度の大きさである酵素分子を細孔表面と化学的に結合し細孔内に固定化することも可能となる<sup>10)</sup>。

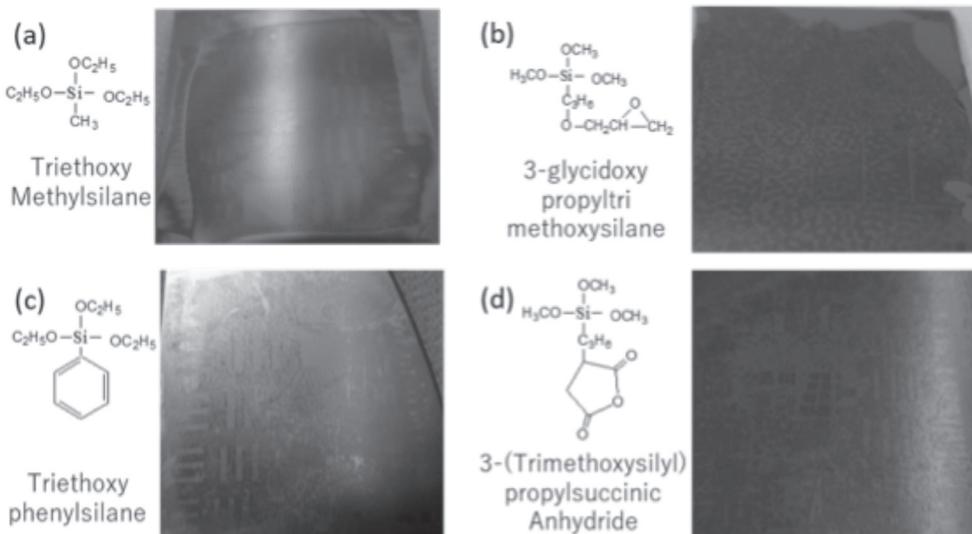


Fig. 5 Patterned mesoporous organo-silica films derived from various organosilane; (a) triethoxymethylsilane, (b) 3-glycidoxy propyltrimethoxysilane, (c) triethoxyphenylsilane, and (d) 3-(Trimethoxysilyl) propylsuccinic anhydride.

本手法では、シリカ系だけでなく、ジルコニア、アルミナなどの他のメソポーラス酸化物への適応も可能である(Fig. 6)。ゾル-ゲル法で用いられる前駆体(金属アルコキシド)は、シリカ系では多様な有機官能基を含むオルガノシランがあるが、ジルコニウム、アルミニウム系の前駆体においては、合成の難しさから有機官能基を含む前駆体は殆ど無い。重合性官能基を含む前駆体もジルコニウム、アルミニウム系においては存在しないことから、ジルコニア、アルミナ薄膜へのUVパターンニングは報告がない。一方、本手法では、Pluronic F127がメソ孔形成のテンプレートとなるだけでなく、パターン形成の活性剤となるため、重合性官能基を含まないメソポーラス酸化物薄膜へのパターン形成が可能である。

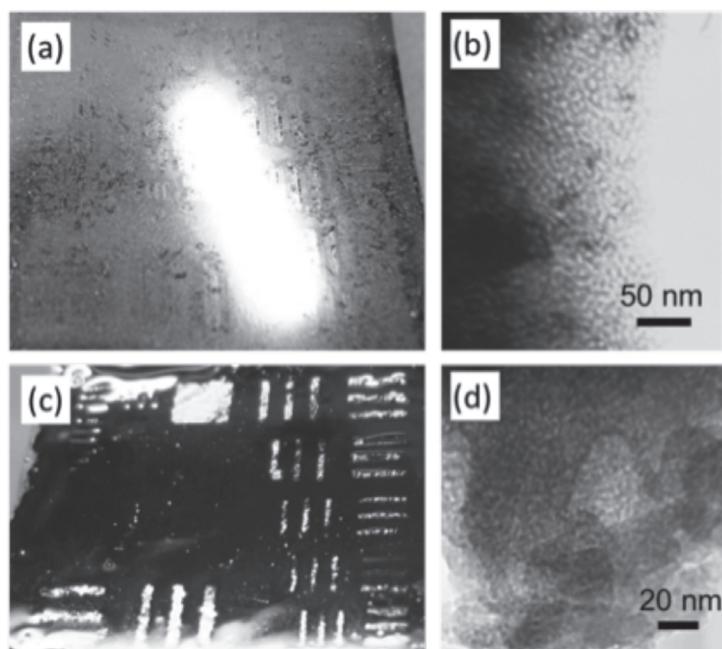


Fig. 6 (a) An optical image and (b) a TEM image of a patterned mesoporous zirconia film. (c) An optical image and (d) a TEM image of a patterned mesoporous alumina film.

#### 4. 結論

メソ孔形成のための鋳型として一般的に用いられる界面活性剤の PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー(Pluronic F127)の UV 誘起疎水化を用いることで、イニシエーターや重合性有機官能基を含む原料を必要とせず、メソポーラス酸化物薄膜への UV パターンニングが可能であることがわかった。本手法では、シリカだけでなく、有機シリカやジルコニア、アルミナなど多様なメソポーラス酸化物薄膜へ適応できることが明らかとなった。このように、従来困難であったジルコニアやアルミナのメソポーラス薄膜へのパターンニングが可能となるなど、本手法は多様な材料系への拡張が可能など汎用性が高いが、最も細かいパターンの分解能は約 15 μm であり、今後、実用化のためには、nm スケールのパターン形成のための条件探索が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) C. A. Steinbeck, M. Ernst, B . H . Meier, and B.F. Chmelka, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2565 (2008).
- 2) D. Aiello, F. Testa, R. Aiello, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Innocenzi, I. Aiello, T. Martino , M. Ghedini, and M. La Deda, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 237 (2009).
- 3) C. M. Doherty, Y. Gao, B. Marmiroli, H. Amenitsch, F. Lisi, L. Malfatti, K. Okada, M. Takahashi, A. J. Hill, P. Innocenzi, and P. Falcaro, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 16191 (2012).
- 4) P. Yang, G. Wirnsberger, H.C. Huang, S.R. Cordero, M.D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G.M. Whitesides, B.F. Chmelka, S.K. Buratto, and G.D. Stucky, *Science*, 287, 465 (2000).
- 5) P. Yang, A.H. Rizvi, B. Messer, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, 13, 427 (2001).
- 6) D. A. Doshi, N.K. Huesing, M. Lu, H. Fan, Y. Lu, K. Simmons-Potter, B.G. Potter Jr, A.J. Hurd, and C.J. Brinker, *Science*, 290, 107 (2000).
- 7) L. Malfatti, T. Kidchob, S. Costacurta, P. Falcaro, P. Schiavuta, H. Amenitsch, and P. Innocenzi, *Chem. Mater.*, 18, 4553 (2006).
- 8) P. Falcaro, C. Costacurta, L. Malfatti, M. Takahashi, T. Kidchob, M . P . Casula, M. Piccinini, A. Marcelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, P. Schiavuta, and P. Innocenzi, *Adv. Mater.*, 20, 1864 (2008).
- 9) K. Okada, Y. Tokudome, R. Makiura, K. Konstas, L. Malfatti, P. Innocenzi, H. Ogawa, T. Kanaya, P. Falcaro, and M. Takahashi., *Adv. Funct. Mater.*, 24, 2081 (2014).
- 10) W. Na, Q. Wei, J.-N. Lan, Z.-R. Nie, H. Sun, and Q.-Y. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 134, 72. (2010).