資料配布：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配付）
科学記者会（資料配付）

シャボン膜を利用するナノスケール無機自立膜の製造

ー従来のリソグラフィー法とは異なる簡便なプロセスを実現ー

配布日時：平成１９年　８月　３日
解禁日時：平成１９年８月６日（月）２：００

独立行政法人 物質・材料研究機構

概要

１．独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）ナノ有機センター（センター長：一ノ瀬 泉）機能膜グループの一ノ瀬 泉 グループリーダー、ジン 健（Jin Jian）主任研究員、彭新生（Peng Xinsheng）ICYS フェローは、半導体材料センター（センター長：知京 豊裕）半導体デバイス材料開発グループの若山 裕 主席研究員と共同で、基板に配列したミクロンオーダーの穴の内部に無機物質の自立膜を製造するための簡便なプロセスを開発することに成功した。

２．自立膜は、センサーや表示デバイスなどの基本的な構造要素である。特に、ナノメートル厚みの自立膜は、金属や半導体のナノ物性の解明、あるいはMEMS[1)] などの先端デバイスの実現のために盛んに研究されるようになってきた。しかしながら、ミクロンオーダーの自立膜の製造には、一般にフォトリソグラフィー法[2)] が用いられており、デポジション、パターニング、エッチングなどの操作を繰り返す必要があった。また、ナノスケールの自立膜は、分子やイオンの分離膜としても期待が集まっており、安価で簡便、かつ環境負荷[3)] が小さな製造プロセスの開発が模索されてきた。

３．今回開発した方法では、規則的に配列した細孔の内部に双性イオン型[4)] の界面活性分子[5)] を用いてシャボン膜を形成し、これを乾燥して極薄の有機自立膜を形成させる。この膜の上に、スパッタ法[6)]、電子ビーム蒸着法[7)]、熱蒸着法[8)] により様々な無機物質を蒸着させた結果、アモルファス性[9)] のカーボンやシリコンでは、1～100 ナノメートル程度の均質な自立膜が得られることが実証された。また、金属（Pt、Fe、In）や半金属[10)]（Te）、化合物半導体（CdSe）などの自立膜を製造することも可能であり、複数の無機物質を積層化できることも実証された。界面活性分子の自立膜は、無機物質の蒸着に対して非常に安定であり、蒸着後は、水で容易に洗浄除去することができる。

４．本技術は、無機自立膜の極めて簡便な製造プロセスを与え、フォトリソグラフィーの代替方法として広く研究開発の現場で利用されることが期待できる。なお、今回の成果は、平成 19 年８月５日に Nature Materials 誌（電子版）に掲載される。
（論文：J. Jin, Y. Wakayama, X. Peng and I. Ichinose “Surfactant-assisted fabrication of free-standing inorganic sheets covering an array of micrometre-sized holes” DOI number: 10.1038/nmat1980.）

研究の背景

無機の自立膜は、センサーや触媒、分離膜などの多くの機能材料において、重要な役割を担っている。これまで、ミクロンからサブミクロンオーダーの自立膜は、一般に、フォトリソグラフィー法によって作製されてきた。フォトリソグラフィー法は、複雑かつ微細な構造を有する自立膜の作製には、確実かつ最良の方法である。しかしながら、この方法では、シリコンウエハーのパターニング、無機膜のデポジション、基板の選択的エッチングなどの操作を繰り返す必要がある。このような煩雑さに加えて、製造コストや環境負荷の問題が、自立膜の応用範囲を狭めていた。

一方、工業的には、ポリマーやガラス、金属など、シリコン以外の基板の上に無機自立膜を作製することも重要である。また、ナノ厚みで精密な多層膜が形成できれば、新しい光学素子やナノエレクトロニクスデバイス[11)]などの設計にも役立つ。このような背景から、無機自立膜を簡便かつ安価に製造するための新しいプロセスが模索されていた。

成果の内容

今回の研究では、基板に配列した穴の内部に無機物質の自立膜を形成するために、超高真空下でも壊れないシャボン膜を利用している。

シャボン膜は、界面活性分子の膜の間に薄い水の層を有しており、通常、これが乾燥すると壊れてしまう。しかしながら当機構では、特定の界面活性分子を用いてミクロンオーダーの穴の内部にシャボン膜を形成すると、乾燥しても壊れないシャボン膜（乾燥泡膜）[12)]が得られることを見出していた。乾燥泡膜は、界面活性分子の二分子の厚み（約 3 ナノメートル）の極薄の膜である。今回、双性イオン型の界面活性分子（ドデシルホスホコリン）を用いて乾燥泡膜を形成し、その上にスパッタ法、電子ビーム蒸着法、熱蒸着法により様々な無機物質を蒸着させた。その結果、乾燥泡膜が上記の蒸着法に対して非常に安定であることが明らかとなった。

アモルファス性のカーボンやシリコンでは、1～100 ナノメートル程度の均質な自立膜が得られる。また、半金属のテルルでも 100 ナノメートル程度の自立膜を形成できる。一方、金属（Pt、Fe、In）では 20 ナノメートル、化合物半導体（CdSe）では、50 ナノメートル以上の蒸着を行うことが困難であった。しかしながら、乾燥泡膜に予めカーボンを蒸着しておくと、その後の蒸着に対する安定性が向上する。その結果、金属や半導体を含んだ様々な多層膜を容易に形成することが可能となった。

波及効果と今後の展開

本技術では、ミクロンオーダーの穴を持つ基板を界面活性分子の水溶液に浸し、大気中で乾燥させることで、極薄の有機自立膜を形成する。すなわち、細孔を簡便な操作により有機薄膜で覆うことができ、無機物質の蒸着後は、水洗により界面活性分子を除去できる。乾燥泡膜は、原理的には、様々な形状の細孔に形成することができ、基板の材質も選ばない。また、凹凸がある基板や大面積の基板にも適用できる。このため本技術は、従来にない無機自立膜の製造方法と考え

られ、広く産業界に波及することが期待できる。

なお、本技術による無機自立膜の製造は、10 マイクロメートル以下の微細孔に対して有効である。ミクロンオーダーの微細孔をもつ基板は、一般に電解析出により製造されるが、このような基板に適用した場合、微細孔の被覆率は 98 %程度である。当機構では、本技術のナノ分離膜への応用のために、被覆率の更なる向上を目指している。

問い合わせ先：

〒305-0047　茨城県つくば市千現１－２－１

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室　TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノ有機センター

センター長　一ノ瀬 泉（いちのせ いずみ）

TEL： 029-851-3354（内線　8326）

FAX：：029-852-7449

E-mail：ICHINOSE.Izumi@nims.go.jp

用語解説

1）MEMS：

Micro Electro Mechanical Systems の略。 通常、センサー、アクチュエータ、電子回路を一つのシリコン基板上に集積化したデバイスを指す。製品として市販されているものには、インクジェットプリンタのヘッド、圧力センサー、加速度センサー、ジャイロスコープなどがある。

2）フォトリソグラフィー法：

感光性の物質を塗布した物質の表面を、パターン状に露光することで、露光された部分と露光されていない部分からなるパターンを生成する技術方法。半導体素子の製造では、シリコンウエハーへのレジストのコーティング、露光、現像液による余分なレジストの除去、エッチングによる凹凸の形成、真空蒸着などによる成膜、レジスト上に成膜された材料の除去（リフトオフ）により回路のパターンを形成する。無機の自立膜を作製する場合には、さらに幾つかのプロセスを得て、シリコンウエハーの選択的エッチングを行う必要がある。

3）環境負荷：

環境に与えるマイナスの影響。ここでは、フォトリソグラフィーの工程で有害な廃液や排ガスが発生することを指す。

4）双性イオン型：

アミノ酸のように正に荷電した官能基（アミノ基など）と負に荷電した官能基（カルボキシル基など）を併せ持つ分子のタイプ。

5）界面活性分子：

一つの分子の中に水になじみやすい部分（親水性基）と水になじみにくい部分（疎水性基）をもつ分子であり、洗剤などの主成分である。油を水の中に溶かし込んだりする性質がある。

6）スパッタ法：

物理蒸着法の一つ。真空チャンバー内に薄膜としてつけたい材料をターゲットとして設置し、高電圧をかけてイオン化させた希ガス元素を衝突させる。これによりターゲット表面の原子をはじき飛ばし、基板に付着させることで薄膜を形成する方法。

7）電子ビーム蒸着法：

物理蒸着法の一つ。加熱された陰極から飛び出した電子を照射することで蒸着材料を気化させ、これを基板に付着させることで薄膜を形成する方法。

８）熱蒸着法：

物理蒸着法の一つ。蒸着材料を加熱により気化もしくは昇華させ、これを基板に付着させることで薄膜を形成する方法。ここでは、抵抗加熱蒸着を指す。

９）アモルファス性：

結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序はある物質の状態をアモルファスという。

１０）半金属：

砒素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルルなど金属性伝導を示すが、通常の金属よりも電気抵抗が大きい元素をいう。

１１）ナノエレクトロニクスデバイス：

半導体の微細加工技術により、ナノメートル（10^{-9}メートル）領域で、トランジスタなどの素子を製造する研究をナノエレクトロニクスといい、製造されたデバイスをナノエレクトロニクスデバイスという。

１２）乾燥泡膜：

界面活性分子の水溶液をミクロンオーダーの穴の内部に捕捉し、溶媒（水）を蒸発させることで形成される２分子の厚みの有機薄膜。

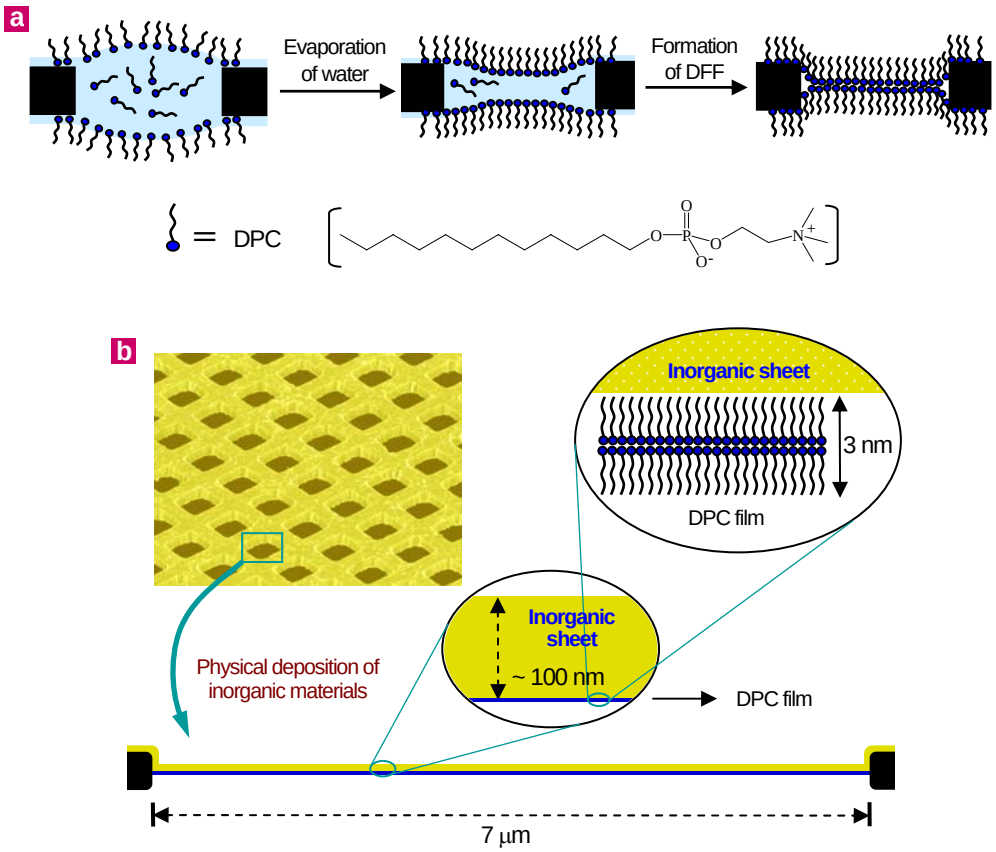

図　ミクロンオーダーの穴の内部への乾燥泡膜の形成（a）ならびに無機シートの形成（b）.