

金属アセチリドクラスター分子薄膜を用いた 光による金属ナノシートの発生・描画

(分子研) ○西 信之、西條純一、十代健、岡部智絵、大石修

【序】金属陽イオンと $C\equiv C$ (エチニル) 陰イオンに(*t*-butyl-)のような炭化水素基を付けたユニットは、ある数だけ集合したナノクラスター分子となって結晶化する。このような金属アセチリドクラスター分子は、数十ナノの厚さを持つ薄膜結晶化が可能である。一方、ナノシステムの大量製造には、真空紫外光を用いたフォトリソグラフィがこれからの鍵であると言われている。また、微細伝導線には銅が最も適していると考えられている。クラスター分子を使うことによって、室温で容易に金属パターンを出現させることができる。これは、金属

ナノ粒子の持つプラズモン吸収の励起による平面的な金属層の成長が起こって初めて可能になる。

【実験と結果】銅原子24個を含む(*t*-butylethynyl-Cu)₂₄という分子は図1に示すような構造をとり、周りを炭化水素基で取り囲まれているために有機溶媒に可溶である。この分子を、文献1)に従って合成し、スピコートによって、

石英硝子、シリコン(111)面、ポリイミドシートなどの上に薄膜として固定した。15nm から800nmの薄膜に対してこれを250°Cで熱処理をしたものは、図2の(a)にあるように、偏析した金属銅が球状の多面体となって表面積を最小にする形で生成する。これは、例えば強いレーザー光を照射しても同じであり、更に温度を上げると球状に成長して行く。これに対して、水銀灯(b),或いは弱いKrFレーザー場(1mJ/cm²)の中(c)では、金属が吸収する光の電場の方向に金属膜がシート状に成長して行く。0.26nm間隔で顕れた格子が金属

銅の(110)面に対応する。図3には、(a):原料薄膜の吸収スペクトル、(b):500W高圧水銀灯2時間照射後、(c):KrFレーザー(1mJ/cm²)、12000ショット照射後、(d):250°C、2時間加熱後のスペクトルである。加熱して得られる球状粒子のサイズは、3.5 nm (少量), 7 nm (大部分), 及び 11 nmであり、図3の挿

図1

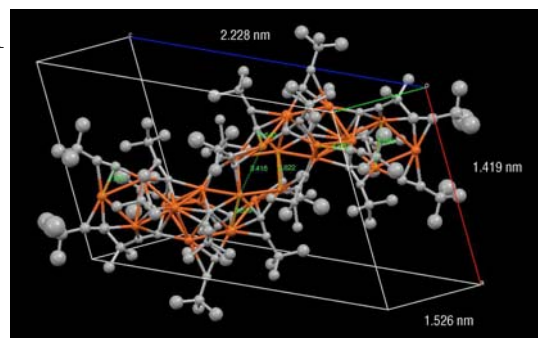


図2

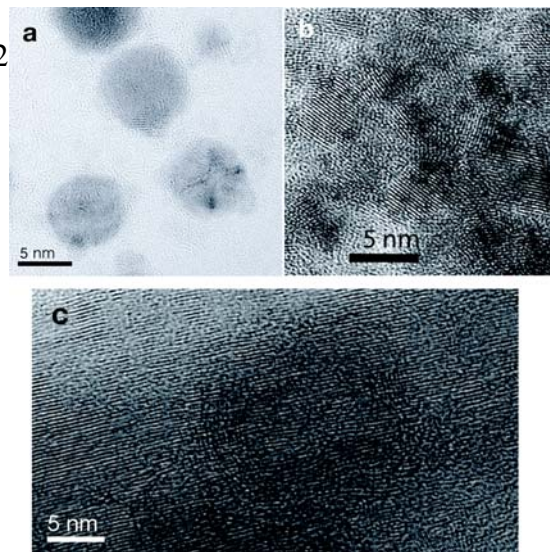
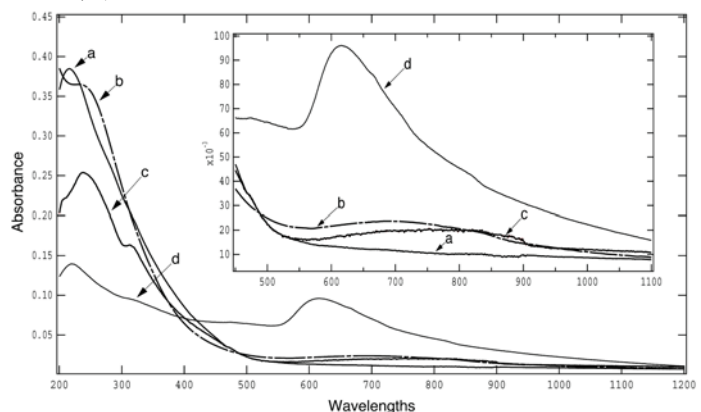


図3



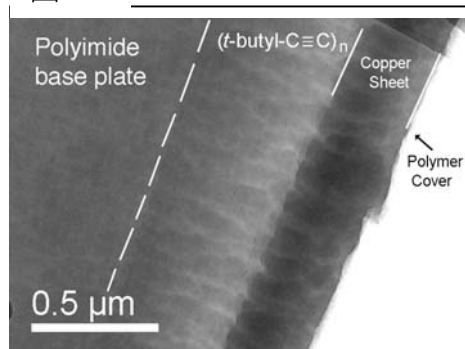
入スペクトルに見られる610nmの強い吸収は、主として7.5nmの球状銅粒子に起因し、それより長波長のテールはさらに大きな粒子によるものと帰属出来る。これに対して、(b)の水銀灯照射によって生じた、断片的なナノシートの集合体は700nm付近にピークを示すものの、400nmから900nmに亘る広い吸収を示しており、弱いレーザー光を照射し、さらに広いシートとした場合は、ピークの位置が830nm付近にまでシフトし、さらに3倍の強さの光を照射すると、400nmから赤外部にかけてほぼ連続的な盛り上がりとなってしまふ。図4に、3 mJ/cm²のKrFレーザーの照射パルス数、120、1200、9600ショット毎に観測したTEM写真による銅シートの出現の様子を示すが、これは、図4の右側に示されているように、ナノスケールの金属粒子がプラズモン吸収を持つため電磁波の周期に合わせて粒子に分極が生じ、柔らかい媒体の中で次々と平面状に合体して行く為と考えられる。

生じ、柔らかい媒体の中で次々と平面状に合体して行く為と考えられる。

ポリイミド樹脂のフィルム上には850nm程度の厚い膜が形成可能である。これに、KrFレーザー光(3 mJ/cm²)12000ショット照射後のシートの断面を70nmの厚さに切ったもののTEM写真を図5に示す。最表面に10nmの有機被膜があるが、その下に300 nmの厚さ

の金属層があり、その下に(-C≡C-C(CH₃)₃)_{24n}のポリマー層が500nmの厚さになっている。表面の薄いポリマー層は、UVレーザー照射によってスパッタリングで容易に剥がすことができる。図6には、石英板に光をスリット及び

図5



作成したパターンを示す。光が照射されていない部分は分子が溶媒で洗い流されているため、基盤のシリコンが現れている。

このように、有機金属クラスター分子の紫外光とマスクを用いたリソグラフによって、有機高分子の上に金属パターンを固定する手法が見出された。

1) F., Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Int. Ed. Engl.* **32** (1993)1077.

図4

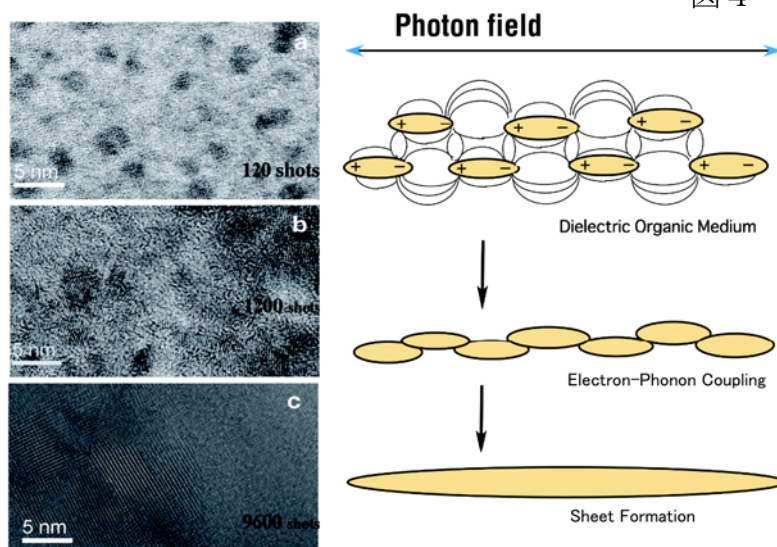


図6

