

氏 名 山 村 周 作

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第749号

学位授与の日付 平成16年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 BML-IRRAS用の新基板作製法の開発とSi基板表面
のSAM膜の評価

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 岡本 裕巳
教授 宇理須 恆雄
教授 薬師 久彌
助教授 平等 拓範
助教授 内海 裕一 (姫路工業大学)

論文内容の要旨

本研究の目的は Wafer-Bonding による埋め込み金属層(BML)基板の作製と Si 基板表面修飾に用いた有機単分子膜の BML-IRRAS による振動分光学的な解析を主とする。

BML-IRRAS の特徴としては指紋領域を含む広い波長領域において高感度な測定が Si 単結晶基板上で可能であることである。近年 Si 基板上に SAMs や LB 法、vesicle fusion などにより有機薄膜を堆積し、機能を持たせたデバイスの研究開発などが盛んに行われている。このような Si 表面上の有機薄膜に対して、IR 透過法や ATR 法などでは測定が難しい指紋領域において感度がある BML-IRRAS ではより多くの情報が得られる事が期待される。しかしながらこれまで BML 基板はイオン注入法により作製されており、イオン注入によるダメージのため表面に多少の欠陥を生じてしまう。このようなダメージは Si 表面の孤立吸着分子の測定に対してはそれ程問題とならないが、有機単分子膜に対する測定においては堆積時に広い面積において原子レベルで平坦な測定基板が必要である。そのため、著者は Wafer-Bonding によりそのような構造をもつ BML 基板の作製方法を考案し、作製した BML 基板を用いた BML-IRRAS により Si 基板上に堆積した有機単分子膜の組成について議論した。

Wafer-Bonding には SOI 基板と Co をスパッタした Si 基板を用いた。両基板を重ね合わせた後、アニール処理を施す事で Co 層が両側の Si 層と反応し CoSi_2 化し、この化学反応を接合の因子とした。SOI 基板裏面の Si 層部分の機械的な研磨と wet etching による SOI 基板の BOX 層での切り離しにより BML 基板を作製した。当初 SOI 基板として表面 Si 層が 50~70nm と非常に薄い SIMOX 基板を使用したため、SOI 基板の Si 層がすべて CoSi_2 化してしまい、結果として $\text{SiO}_2/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -BML 基板(BML/SIMOX)を得た。そのため、表面 Si 層が $2\mu\text{m}$ と比較的厚い SOI 基板を使用する事で $\text{Si}(100)/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -BML 基板(BML/SOI)を得る事に成功した。作製した BML 基板の評価を SEM と AFM で行った結果、接合界面の層分離ははっきりと観察され、表面は通常のデバイス作製に用いられる研磨基板と同様な平坦さ($R_a=1.7\times 10^1\text{nm}$)である事を確認した。

Wafer-Bonding により作製した BML 基板の有用性を確認するため、OH 終端された表面上に SAM を形成する octadecyltrichlorosilane(OTS)を作製した両基板表面に堆積し BML-IRRAS 測定を行った。両基板共に、これまで従来の IR 測定法では検出する事が困難であった Si 基板上のモノレイヤーレベルの有機薄膜に対する変角振動のピークを観測する事ができた。また、octenyltrichlorosilane(OTTS)を堆積した基板を酸化処理することによる、末端 $\text{C}=\text{C}$ 結合の COOH 化というモノレイヤーレベルの表面修飾についても BML-IRRAS スペクトルによって確認する事ができ、Wafer-Bonding によって作製した BML 基板を用いた BML-IRRAS が Si 基板上の有機薄膜に対して有用である事を実証した。

BML-IRRAS における反射吸収強度の上部 Si 層膜厚依存性についての理論的な計算を行い、実際に上

部 Si 層の膜厚を変えた BML 基板を作製し実験による考察を行った。計算では比較的厚い(<400nm)上部 Si 層であっても波長領域によっては特定の膜厚で周期的に高感度が得られる事がわかった。実際の測定においては、すべての波長領域において十分な感度が得られる上部 Si 層が薄い基板が最も有用である事が実証されたが、比較的厚い基板においても特定の波長領域においてより高感度に測定を行う事ができ、計算結果と一致する事が証明された。これらの結果より、上部 Si 層の膜厚を正確に制御する事で、特定の波長領域において非常に高感度を示す測定が可能であると期待できる。

COOH 終端された Si 基板表面を形成するために 2-carbomethoxyethyltrichlorosilane(CMETS)を堆積し BML-IRRAS 測定により吸着分子の同定を行った。スペクトルからは末端メチル基の変角振動に対するピークが確認する事ができ、幅広い領域においてモノレイヤーレベルの検出感度が得られた。また、AFM による観察から表面は非常に平坦であり、CMETS が基板上に規整された状態で吸着していると考えられる。CMETS を堆積した基板の加水分解による末端 COOH 化を試みた。水接触角測定により表面状態の変化(疎水性:60.0° →親水性:<16.0°)を確認し、スペクトルの変化からも末端基が COOH 化されている事が観測できた。

本研究による結果より Wafer-Bonding により作製した BML 基板が BML-IRRAS 測定に対して有用であり、BML-IRRAS が Si 基板表面に堆積した有機単分子膜の評価に対して非常に有用であることが確認された。また、Si 基板表面の SAM を用いた均一な COOH 化を実現し、BML-IRRAS および AFM 観察によってそのことを確認した。

論文の審査結果の要旨

山村周作君の学位論文は、赤外反射吸収分光(IRRAS)用の埋め込み金属層 Si 基板をウエハーボンディング法により作成する技術を開発し、これにより原子レベルで平坦な Si 表面において指紋領域を含む広い波長領域で反射吸収分光を可能とするとともに、この開発した技術の評価に用いて自己組織単分子膜(SAM)による Si 基板表面の-COOH 基修飾に成功したことについて論じており、全 6 章から構成されている。

Si 表面の吸着種の同定には赤外吸収スペクトルの測定が最も優れていると考えられるが、指紋領域を含む広い波長領域が測定でき、 1cm^{-1} 以下の高分解能でサブモレーヤに感度のある手法としては、埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光(BML-IRRAS)が知られている。これまでは、埋め込み金属層をイオン注入により形成していたため、表面の凹凸が大きいという問題点があった。この凹凸は単一吸着分子の同定などには問題とならないが、薄膜の評価など、広い面積の膜の性質を重視する場合問題となる。山村君はこの問題を解決し、SAM 特に表面機能性を持つ SAM 膜の評価に適用できる BML-IRRAS 技術の開発をめざした。具体的には、 SiO_2 の絶縁膜層を表面付近に有する SOI 基板と表面に Co 薄膜を堆積した Si 基板とを面と面とを対向させて張り合わせるウエハーボンディングにより作成することを提案し、いろいろな試行錯誤の結果表面が原子レベルで平坦な BML-IRRAS 用基板を作成することに成功した。

さらに作成した基板表面に OTS(オクタデシルトリクロロシラン)SAM 膜を形成し BML-IRRAS 測定を行った結果、 CH_3 や CH_2 の変角振動などこれまで観測されなかった振動モードの観測に成功した。第 4 章においては、BML-IRRAS における反射吸収強度の理論計算を行い、作成した BML-IRRAS 基板の性能が設計どおりであることを確認するとともに、BML-IRRAS が指紋領域の測定において有用であることを実験データとともに実証した。原子レベルで平坦な Si 表面での BML-IRRAS ができるようになったことを応用し、Si 表面の自己組織単分子膜(SAM)による-COOH 化の研究を行った。このような技術は、Si 表面上の有機分子デバイスの構築や生体物質の集積に役立つ要素技術である。Carbomethoxyethyltrichlorosilane (CMETS)の -8°C 0.5mM のトルエン溶液に、洗浄した Si の BML 基板を浸したのち洗浄、さらにこの基板を計4時間 conc. HCl に浸し BML-IRRAS により評価を行った。CO 伸縮振動ピークの特徴的な低波数シフトと C=O と OH の水素結合相互作用をしめすブロードなピークが観察されること、および水の接触角が 16 度以下と親水性を示すようになること、さらに AFM 観察の結果、表面が $R_a=9.4\times 10^{-2}\text{nm}$ と非常に平坦であることから、Si 基板表面が均一に-COOH 終端されたと結論した。

以上、研究業績はいずれも国際水準からみて高い優れたレベルで、審査委員会は出願論文が博士(理学)の授与に値すると全員一致で判断した。

審査委員会において本論文の発表を行わせ、その内容および関連する基礎知識などについて試問を行った。単結晶 Si 基板の表面下 100nm 付近に金属層を埋め込んだ、埋め込み金属層赤外反射吸収分光(BML-IRRAS)用の基板を、ウエハーボンディング法により製作する技術を完成し、原子レベルで平坦な Si 表面で指紋領域を含む広い波長領域での赤外分光を初めて可能とした。困難な技術開発を粘り強く進め完成させるとともに、完成した技術を利用し、Si 表面を自己組織単分子(SAM)膜により-COOH 化することに成功した。このような SAM 膜による-COOH 化は今後 Si 表面での分子素子の製作やバイオセンサー素子の製作などにおいて重要であると考えられている。総じてレベルの高い研究内容である。公开发表もすぐれており、質疑に対して的確に答えた。またこれらの結果を査読のある英文の雑誌に発表しており、語学力も十分と判定される。従って博士(理学)の学位授与に十分な学力があるものと審査員全員一致で判定した。