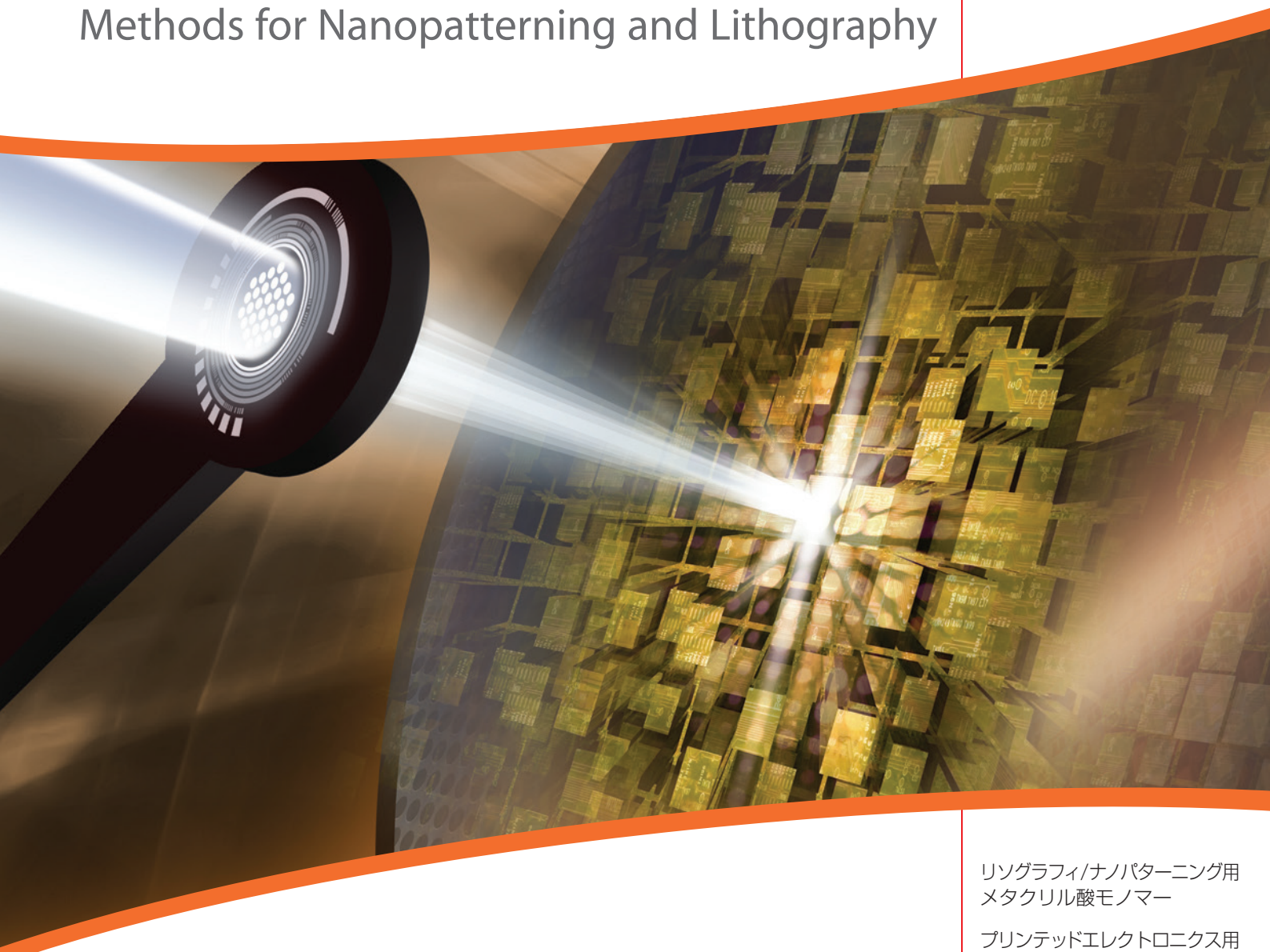


Material Matters™

Volume 6, Number 1

ALDRICH
Materials Science

ナノパターニングおよびリソグラフィ技術 Methods for Nanopatterning and Lithography



Patterning Tomorrow's Electronics

リソグラフィ/ナノパターニング用
メタクリル酸モノマー

プリンテッドエレクトロニクス用
インクジェット印刷

最新マイクロおよびナノ製造
プロセス用導電性ポリマー

自己組織化単分子層のフォト
パターニング

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

「ナノパターニングおよびリソグラフィ技術」と題した、2011年最初の**Material Matters™**をお届けします。本号では、電子デバイスの作製には欠かせない、ナノスケールで微細形状をパターニングする際に用いられるさまざまな技術を集めます。サブミクロンスケールの製造には多様な技術が用いられており、エレクトロニクス分野で開発された高度なトップダウン方式のリソグラフィや、近年発展の著しい、自己組織化によるボトムアップアプローチを取り入れた方法などがあります。ナノパターニングでは、この両方のタイプのアプローチについての研究開発が行われています。



Kaushik Patel, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

今日の電子デバイスの大半は、高度な最先端の装置と各用途に応じて調製された材料を用いた、トップダウン方式のフォトリソグラフィ技術で製造されています。例えば、代表的な集積回路は、シリコン、ガリウムヒ素、ゲルマニウムなどの基板上にパターン化した金属、誘電体、および半導体の薄膜を複雑に堆積させることで作られています。このようなデバイスには、一般に、レジストと呼ばれる感光性ポリマー材料を用いて必要な回路パターンを基板上に形成する、「リソグラフィ技術」が用いられています。一方で、フォトリソグラフィ以外の方法、つまり、技術的により簡便で費用効率の高いナノ製造技術の探索が続けられています。これらの方法には、ナノインプリントリソグラフィ(マイクロコンタクトプリント、モールドアシストリソグラフィ、ホットエンボス加工リソグラフィなど)や近接場光学リソグラフィ、走査プローブ顕微鏡やインクジェット印刷システムを用いたナノスケールでの直接パターニング、自己組織化単分子層の利用などがあります。

これらのアプローチの中には、ナノデバイス研究のために個々のナノ構造を作製するのに適していても、商業生産にはスループットが非現実的なほど低いものがあります。しかしながら、ナノインプリントリソグラフィなどをはじめとする技術は、並列処理が可能でそれほど複雑な装置を用いることなくナノスケールの複製が可能であることから、データストレージなどの用途に高いスループットが期待できます。

本号の最初の論文は、IBM Almaden Research Center(カリフォルニア州、サンノゼ)のグループによるもので、フッ化メタクリレートポリマーの193 nmリソグラフィ用フォトレジストとしての利用に関する研究についてのレビューです。次に、ドイツのFraunhofer InstituteとChemnitz University of Technologyのグループによって、リジッドおよびフレキシブル基板上への電子構造の直接印刷製造における、多様なインクジェット印刷技術の利用について解説していただきます。続いて、Glasgow大学(英国)のFaiz Rahman教授らによって、電子線リソグラフィなどの最先端高分解能パターニングに電荷拡散層として導電性ポリマーを利用した例を解説していただきます。最後にご紹介するのは、Sheffield大学(英国)のGraham Leggett教授による、アルキルホスホン酸単分子層を用いたボトムアップとトップダウンを組み合わせた光化学的アプローチについての論文です。この論文では、(i)マスクしてからUV光で露光する方法、または(ii)走査近接場光学顕微鏡とUVレーザーを組み合わせる方法、のいずれかで単分子層の上にパターンを作製することで、10 nm未満の分解能が得られています。

なお、本文の翻訳にあたっては、九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センターの合志 憲一助教に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。

表紙について

現在、半導体を基盤とした電子デバイスの製造は、ほとんどの場合、大規模な商業施設で高度に自動化されたフォトリソグラフィ技術を用いて行われており、45 nmを超えるプロセスルールも珍しくありません。フィルターやフォトマスクを用いて集積回路を製造するこのトップダウン方式が標準的な方法と考えられますが、今では、微細形状を10 nmよりさらに小さくできるボトムアップ自己組織化方式が取り入れられつつあります。表紙の図は、UV光とマスクを用いて単結晶シリコンなどの電子基板上に微細形状を転写する、リソグラフィの基本的なコンセプトを描いたものです。

Material Matters™

Volume 6, Number 1

目次

ナノパターニングおよびリソグラフィ技術

はじめに _____ 2

表紙について _____ 2

"Your Materials Matter." _____ 3

リソグラフィ/ナノパターニング用ヘキサフルオロアルコール官能基化メタクリル酸モノマー _____ 4

インクジェット印刷 - プリントッドエレクトロニクスの実現を可能にする主要技術 _____ 14

最新マイクロおよびナノ製造プロセス用導電性ポリマー _____ 20

自己組織化単分子層のマイクロおよびナノスケールフォトリソグラフィ _____ 24

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2011年6月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Material Matters"

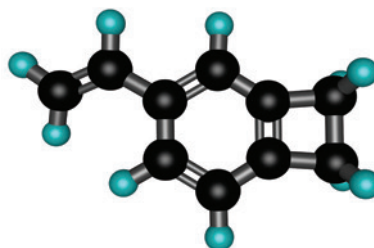


Jeff Thurston

Jeff Thurston, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか？アルドリッチでは、材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。sialjpts@sial.com までお気軽にご連絡ください。

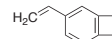
Wisconsin-Madison 大学の Paul Nealey 教授から、4-vinylbenzocyclobutene (VBCB, **Aldrich 製品番号 733377**) の製品化のご提案をいただきました。この化合物は、特殊な方法を用いずに固体表面を改質するための架橋性超薄膜の作製用に設計されたものです¹。ビニル基によって種々のモノマーと容易に共重合が可能で、その後 250°C に加熱することでシクロブテン環が開裂して二量化可能なジエンが生成します。これによって架橋化ポリマー膜が形成され、表面が強固にコーティングされることで、一般的な溶媒に対する耐性が得られるようになります。その上、このモノマーはマイクロエレクトロニクス用誘電体材料に適したポリマーの合成にも有望です。VBCB と熱可塑性エラストマーとのポリマーブレンドによって、わずかに熱安定性を失うだけで高いガラス転移温度 (T_g) を保持した材料が得られます²。



4-Vinylbenzocyclobutene

VBCB

[99717-87-0] $C_{10}H_{10}$ FW 130.19



733377-1G

1g

References

- (1) Ryu, D. Y.; Shin, K.; Drockenmuller, E.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Science* **2005**, 308, 236-239.
- (2) So, Y.-H.; Hahn, S. F.; Li, Y.; Reinhard, M. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2799-2806

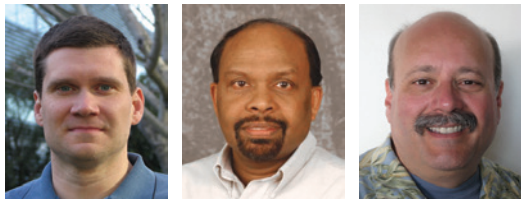
本号で特集するナノパターニングおよびリソグラフィ関連材料

材料カテゴリー	内容	ページ
リソグラフィ・ナノパターニング用 HFA-MA モノマー	193 nm リソグラフィ用フッ素化メタクリレートモノマー	8
UV リソグラフィ用モノマー	UV リソグラフィに用いられる環化、フッ素化モノマー化合物	8
光酸発生剤 (PAG)	光酸発生剤	11
リソグラフィ用基板材料	電子材料研究に用いられる各種基板材料	12
プリントエレクトロニクス用インク材料	プリントエレクトロニクス用銀インク、ペースト	18
プリントエレクトロニクス用基板材料	酸化インジウム、ITO、FTO 透明導電性ガラス、プラスチック	19
導電性高分子	PEDOT 含有ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子	22
自己組織化材料	自己組織化用ホスホン酸やチオール化合物、および金基板	27
ナノインプリント用高分子材料	ナノインプリントリソグラフィ用 PMMA、PDMS ポリマー	29

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

リソグラフィ / ナノパターンニング用 ヘキサフルオロアルコール官能基化メタクリル酸モノマー



Daniel P. Sanders, Ratnam Sooriyakumaran, Richard A. DiPietro*
IBM Almaden Research Center, San Jose, CA
*Email: dipietro@almaden.ibm.com

リソグラフィパターンニング材料の 重要な特性

光学リソグラフィでは、次のレイリーの式に従い、最終的に得られる分解能は入射光の波長の関数で表されます。

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (1)$$

ここでRは分解能(例えば最小限界寸法)、 λ は入射光の波長、NAはレンズ系の開口数です。また、 k_1 はプロセスによって決まる係数であり、一般に0.5から0.25の範囲の値をとります^{1,2}。現在、より微細な寸法を得るために露光光の波長が短波長に移行しており、新しい入射波長に対応できるフォトレジストを再設計する必要があります¹⁻⁵。特に、レジスト中の感光性を持たない成分は、入射光を効率的に利用するために相対的に透明でなければなりません。例えば4-ヒドロキシスチレンを含むフォトレジストポリマー(PHS: polyhydroxystyrene)やその共重合体は、優れた光学特性、溶解性、およびエッチング特性を持つことから248 nm照射に広く使用されていますが、この芳香族ポリマーは193 nmに強い吸収を持ちます。その後、193 nmで透過性を持つアクリラート、メタクリラート、または環状オレフィンポリマーをベースとした新しいフォトレジストが開発されました。化学増幅フォトレジスト材料についての包括的な議論は他の文献³⁻⁵に譲りますが、新しいフォトレジスト材料を設計する上で考慮しなければいけない1つの重要なパラメータは、フォトレジストの溶解特性です。前述した248 nmイメージングに使用されるヒドロキシスチレンを含んだ材料は、業界標準の現像液である0.26N水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)に対して、非露光部の膨潤や過度の薄膜化を引き起こすことなく、極めて均一に溶解します。一方、カルボン酸基を溶解性官能基に用いた前述の193 nmフォトレジストポリマーの基本骨格は、多くの場合非線形の溶解性を示し、現像の初期段階で著しく膨潤します。そのため、これらの材料に基づいたフォトレジストの開発は、特にネガ型の場合に極めて困難になっています。

はじめに

ムーアの法則(Moore's Law)を維持していくためには、マイクロエレクトロニクスデバイスの集積密度を常に高めていく必要があります。現在の半導体デバイスに見られるような高密度回路を作製するには、図1に示すようなリソグラフィ技術を用いた感光性ポリマー薄膜へのパターンニングを用います^{1,2}。

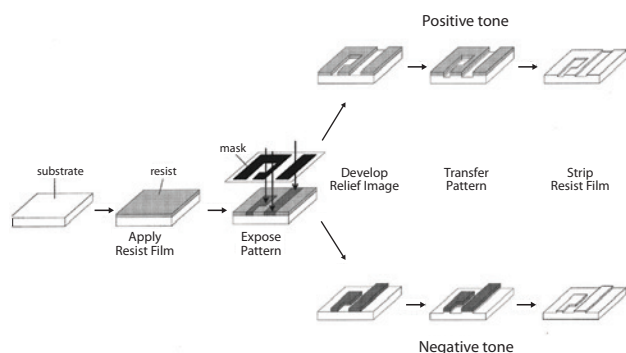


図1 ポジ型あるいはネガ型レジストを用いてパターンを形成するリソグラフィ技術¹

はじめに、シリコンウエハ上に感光性材料(フォトレジスト)の層を所定の厚さになるようスピンコートで塗布します。この膜に、マスクと光学系を通して適切な波長の紫外光を照射することで露光します。フォトレジストには、一般に「solubility switch」ともいえるポリマーが含まれており、ポリマー薄膜の溶解性(例えば溶解速度)を光化学的に変化させることが可能です³⁻⁵。また、現在の化学増幅レジストには、高エネルギー照射によって分解して強酸を生成する光酸発生剤(PAG: photoacid generator)が含まれています。この酸は、フォトレジストポリマーに含まれる、酸に対して不安定な保護基の開裂や、フォトレジストポリマー鎖間の架橋結合の生成などの化学反応に対して触媒作用をもち、フォトレジストの溶解特性を変化させます³⁻⁵。現像用溶媒を用いて、露光した材料(ポジ型レジスト)、もしくは未露光の材料(ネガ型レジスト)を選択的に除去(現像)することで、潜在パターンをフォトレジスト上に顕在化します。最終的に、反応性イオンエッチングなどによって、フォトレジストパターンが下地の基板に転写されます。

HFAメタクリレートポリマーの優れた特性

そこで、その代替策として、フェノール基の代わりに高フッ素化アルコールを溶解性官能基として用いるフォトレジスト材料が開発されています^{3,6}。特に六フッ化アルコール(HFA) (例えば 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, **Aldrich製品番号325244**) の共役塩基は、電子吸引性の高い三フッ化メチル基によって誘導的に安定化されており、前述したフェノール系材料のpKa(約11)と同程度の値を示します⁷。

HFA官能基化ポリマーは248 nm、193 nm、および157 nm リソグラフィ向けに設計されていますが、HFA官能基化メタクリレートモノマー(図2参照)を基盤としたリソグラフィ材料は、溶解性が線形であり膨潤性が小さいことから、193 nmのドライおよび液浸リソグラフィによく用いられています^{3,6,8-10}。

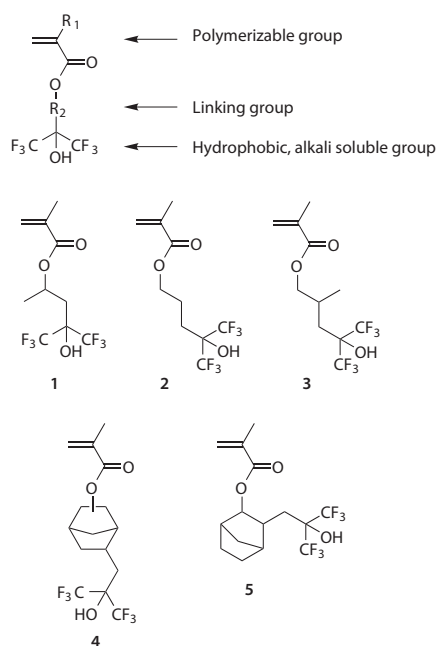


図2 193 nmリソグラフィ用に設計されたHFA官能基化メタクリレートモノマー

この溶解特性は、カルボン酸のみをベースとしたリソグラフィ材料とは対照的です。例えば、図3は、メタクリル酸共重合体が(水晶振動子マイクロバランス(QCM: quartz crystal microbalance))によって測定される膜厚の増加および抵抗のシフトからも明らかのように、現象の初期段階で著しく膨潤することを示しています。一方、HFAベースのPoly(1)の溶解特性は線形です。

表1 HFAメタクリレートホモポリマーとそのUVリソグラフィに関連する特性

Polymer ^a	Mn [g/mol]	PDI	T _g	Dissolution Rate in TMAH		Static water contact angle	Static, advancing contact angle ^b	Static, receding contact angle ^b
				0.26N	0.52N			
Poly(1)	4220	1.56	89 °C	125 nm/s	1010 nm/s	83°	87°	66°
Poly(2)	6130	1.14	66 °C	990 nm/s	-	71°	77°	50°
Poly(3)	5920	1.56	55 °C	245 nm/s	-	75°	83°	58°
Poly(4)	9290	1.32	159 °C	~0 nm/s	3.2 nm/s	77°	81°	65°
Poly(5)	11000	1.26	148 °C	~0 nm/s	~0 nm/s	86°	86°	74°

^aPrepared from Monomers 1-5 in Figure 2, respectively, using AIBN-initiated free radical polymerization.

^bMeasured using a tilting table contact angle goniometer.

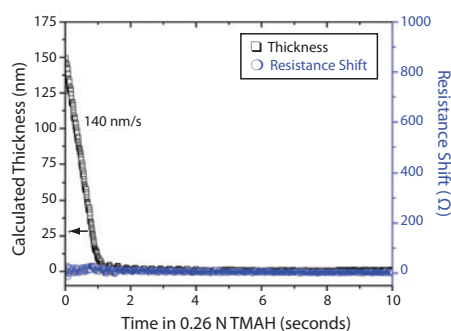
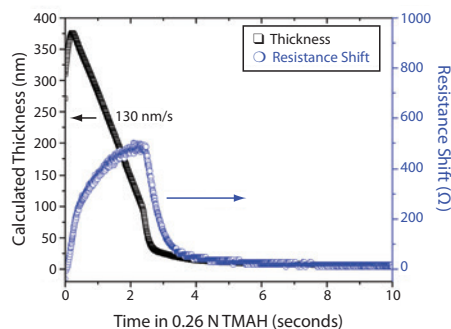


図3 QCMで測定したメタクリル酸共重合体の溶解特性。上: poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) 4:1 (**Aldrich製品番号376914**)、下: 図2のモノマー(1)を用いて調製したHFAメタクリレートポリマー。

代表的なHFAメタクリレートホモポリマーの特性

一連のホモポリマーは、図2に示したHFAメタクリレートをAIBN開始フリーラジカル重合によって重合することで得られ、その特性を表1に示します。低分子量ポリマーほど溶解速度が速いため、低分子量(< 10 kDa)のポリマーは、連鎖移動剤(CTA: chain transfer agent)として1-dodecanethiol(**Aldrich製品番号471364**)を用いて合成されました。CTAを用いない場合は、高分子量のポリマーを容易に得ることが可能です。HFAメタクリレートポリマーの特性は、分子量の調整、連結基の構造の変更、または他のコモノマーとの共重合によって調整することができます^{11,12}。特に、4や5などの多環基を持つHFAメタクリレートは、多環基が酸素反応性イオンエッチング抵抗を増加させる働きをするフォトレジストポリマーのコモノマーとして使用されます^{6,8-10}。一方、短く分岐した連結基を持つモノマー1は、水との高い接触角とTMAH溶解速度がより重要とされる液浸リソグラフィに特に適しています¹²⁻¹⁴。

リソグラフィ / ナノパターンニング材料へのHFAメタクリラートの適用

193 nm フォトレジスト材料

図4に、水晶振動子マイクロバランスで測定した248 nm フォトレジストと193 nm フォトレジストの254 nm Hg/Xe ランプの露光時間に対する溶解特性を示しました。ヒドロキシル基を含んだ248 nm フォトレジストと比較して、中間の照射量で生成する、部分的に脱保護された193 nm フォトレジストの場合、TMAH 現像液によって著しく膨潤します。イメージング性能という点では、このような膨潤は、回路パターン側の荒れ(LER: line edge roughness)とパターン幅の荒れ(LWR: line width roughness)の増加およびプロセス許容度の減少につながります。対照的に、モノマー 4(図4, HFAレジスト)を含むフォトレジストは、ポリヒドロキシル基をベースとした248 nm フォトレジストと同様の溶解特性を示します^{8,9}。

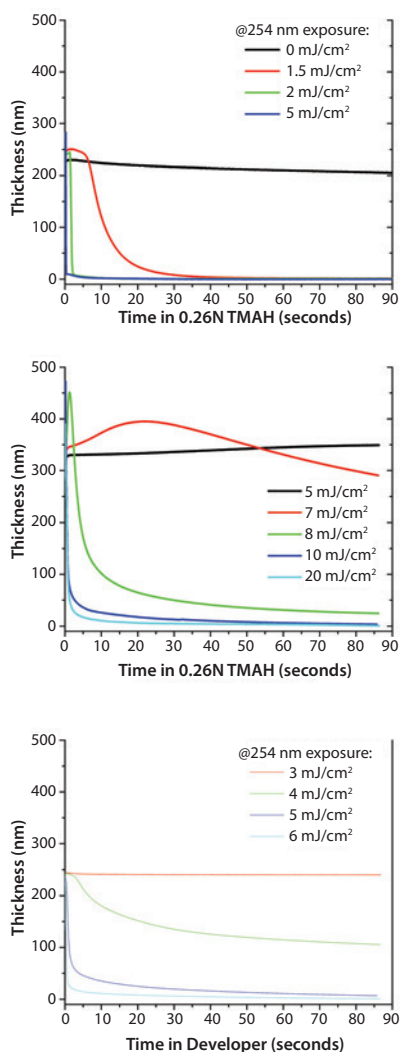


図4 溶解特性。上：248 nm フォトレジスト、中：193 nm フォトレジスト、下：poly(*t*-butyl methacrylate-co-4)ベースのHFA含有193 nm フォトレジスト。

193 nm 水液浸リソグラフィ用アルカリ溶解性トップコート

現在の半導体産業では157 nm リソグラフィを導入する代わりに、193 nm リソグラフィの能力を拡張した液浸リソグラフィを引き続き使用しています¹⁵。液浸リソグラフィでは、空気より屈折率が大きい浸漬液を、露光システムの最終レンズとフォトレジストの間に置きます。浸漬液を使うことで、開口数が1より大きなイメージング系(いわゆる hyper-NA イメージング系)を現像でき、開口数にかかわらず使用可能な焦点深度が増え、その結果プロセス許容度が改善されます¹⁵。193 nm では水が理想的な浸漬液であり、その理由として、高い透明度を持つこと、低コストで高純度のものでラボで容易に入手できること、および熱、粘性、表面張力特性が優れていることが挙げられます。液浸リソグラフィでは入射光の有効波長(λ/n)のみを変え、真空波長(λ_0)は変えないため、現行の193 nm 世代の大部分の技術(レーザー光源、光学材料、フォトレジスト、および反射防止材料)を継続して利用することができます。

液浸リソグラフィの導入に伴い、浸漬液と直接接触可能なフォトレジスト材料の開発が必要です^{16,17}。図5に示すように、浸漬液はフォトレジストに対して好ましくない影響を及ぼし、光酸発生剤などの重要な成分が溶出することで、イメージング性能を悪化させるとともに露光機を汚染する可能性をもっています¹⁶⁻¹⁸。この問題を解決するために、保護用にポリマートップコートをを用いて浸漬液へのフォトレジスト成分の溶出量を減らし、その結果、浸漬スキャナーを保護してフォトレジストパターンニング性能を維持することができます¹⁶。トップコート材料は、「film pulling」(浸漬液のメニスカスの後方に膜や液滴の跡を残すこと)を起こすことなくウエハを素早くスキャンできるように、水に対して高い後退接触角を持つように設計されます¹⁹。これらの残留した水滴はリソグラフ印刷による最終的な微細形状に欠陥を生じさせるため、トップコートに対する浸漬液の後退接触角が、最大ウエハスキャン速度と装置のスループットを実質的に決定します^{16-17,19}。

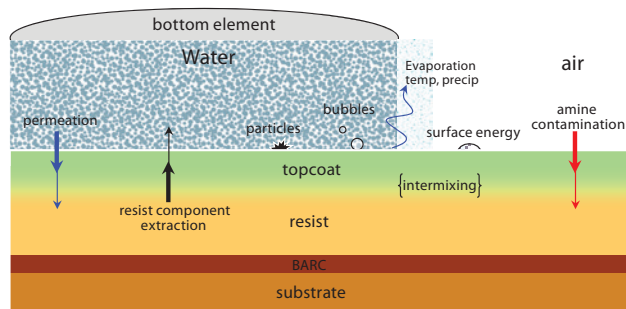


図5 液浸リソグラフィにおける材料間の主要な相互作用を示した模式図。

HFAメタクリレートポリマーは、高い後退接触角と適度なTMAH溶解速度(カルボン酸など、その他のアルカリ溶解性官能基を含むポリマーと比較して)とを併せ持つため、トップコート用材料に特に適しています^{12-14,16,20}。その上、HFAメタクリレートポリマーはアルコール系キャスト溶媒に高い溶解性を持つため、最小限の相互拡散でフォトレジスト上にスピンキャストできます。

特に、ポリマー **6** (図6参照)は接触角と溶解速度性能のバランスが理想的であり、トップコート材料設計において基本となる物質です^{12,16}。1,1,1,3,3,3-hexafluoroprop-2-yl methacrylateなどのフルオロアルキルメタクリレートと共重合させることで、溶解速度を犠牲にする代わりに接触角が増加します (図6のポリマー **7** 参照)。一方で、トップコート-フォトレジスト間の相互作用を調整するために強酸基を含むモノマー (例えば、図6、ポリマー **8** の2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)を用いることで、水の接触角の問題はあるものの、パターンプロファイルを改善 (例えば、T-topを減らす) することが可能です¹⁴。

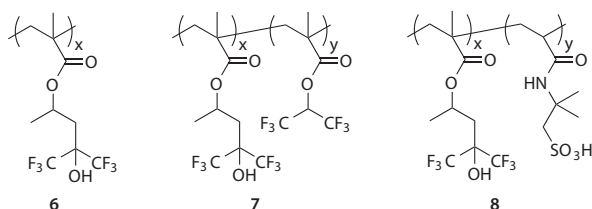


図6 193 nm液浸リソグラフィ用トップコートポリマーの例

193 nm水液浸リソグラフィ用 表面活性ポリマー添加剤

保護トップコートは水液浸リソグラフィにしばしば使用されますが、トップコートを用いるリソグラフィ技術は、従来のドライリソグラフィと比較して工程と材料費が増えます。代替策として、ノントップコートフォトレジストが液浸リソグラフィ向けに開発されています。この方法では、少量の表面活性フッ素ポリマー添加剤が膜形成の間にフォトレジスト表面に分離して光酸発生剤の溶出を最小化し、浸漬液-フォトレジスト間の相互作用をコントロールします¹⁶。これらのノントップコートフォトレジストは、トップコート材料を利用した液浸リソグラフィの高スループットと低欠陥特性を、余分な材料や工程コストを追加することなく実現しようとするものです。

さまざまな表面活性フッ素ポリマー添加剤が、ノントップコート液浸フォトレジスト用に開発されています¹⁶。一般に、ほとんどの添加剤は、現像液溶解型 (トップコート型) と切替可能型 (レジスト型) のいずれかに分類できます。現像液溶解型添加剤に必要な物性は、高い水接触角や水を溶媒とした現像液に対する適度な溶解速度といった性質であり、液浸用トップコートとして有用なHFAメタクリレートの多くの物性と同じです。切替可能型添加剤は、表面特性が最適化されたフッ素化フォトレジストそのものです。多くのフッ素化表面活性樹脂はパターンニング中に良好な水接触角を示しますが、HFAメタクリレート材料はアルカリ現像液の存在下でpHが変化することで疎水性から親水性へ特性が変わるため、現像中に現像液の良好な濡れ性が確保されます^{12,16}。例えば、単純なフッ素化ポリマー添加剤 **9** が入った未露光のノントップコートフォトレジストは、水および水性TMAH現像液にも高い後退接触角を示しますが、HFAベースの添加剤ポリマー **10** を含んだ同様のノントップコートフォトレジストは、MAH現像液に対してはるかに小さい接触角を示します (図7参照)。

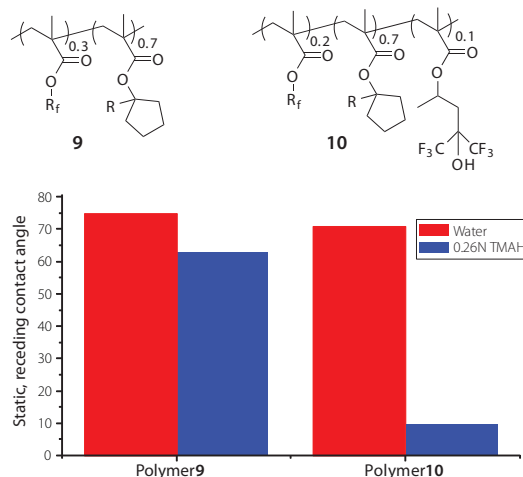


図7 ポリマー添加剤 (ポリマー **9**、**10**) 入りノントップコートフォトレジストの水およびTMAH現像液に対する静的後退接触角

インパクト

HFAメタクリレートを含んだ最新のボジ型フォトレジストは、IBMにおける193 nmドライリソグラフィを用いて製造したいくつかの世代のチップ生産に、大きなインパクトをもたらしています。また、これらの化学は、半導体産業全体で用いられている液浸用トップコートとノントップコートフォトレジストに導入され、液浸リソグラフィ技術のチップ量産への急速な採用において重要な役割を果たしています。HFA-MAモノマーの持つ材料固有の柔軟性が、マイクロエレクトロニクスだけでなく半導体産業以外の応用において、ポリマーの特性と性能の精密制御による大きな可能性を研究者に与えています。

References

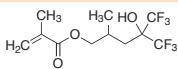
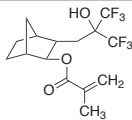
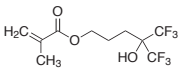
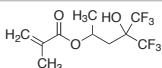
- (1) Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1801.
- (2) Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*. Wiley: West Sussex, England, **2008**.
- (3) Ito, H. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172, 37.
- (4) MacDonald, S. A.; Willson, C. G.; Fréchet, J. M. J. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 153.
- (5) Reichmanis, E.; Houlihan, F. M.; Nalamasu, O.; Neenan, T. X. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 394.
- (6) Ito, H.; Truong, H. D.; Allen, R. D.; Li, W.; Varanasi, P. R.; Chen, K.-J.; Khojasteh, M.; Huang, W.-S.; Burns, S. D.; Pfeiffer, D. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, 17, 104.
- (7) Gandler, J. R.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1937.
- (8) Varanasi, P. R.; Kwong, R. W.; Khojasteh, M.; Patel, K.; Chen, K.-J.; Li, W.; Lawson, M. C.; Allen, R. D.; Sooriyakumaran, R.; Brock, P.; Sundberg, L. K.; Slezak, M.; Dabbagh, G.; Liu, Z.; Nishimura, Y.; Chiba, T.; Shimokawa, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, 18, 381.
- (9) Varanasi, P. R.; Kwong, R. W.; Khojasteh, M.; Patel, K.; Chen, K.-J.; Li, W.; Lawson, M. C.; Allen, R. D.; Sooriyakumaran, R.; Brock, P.; Sundberg, L. K.; Slezak, M.; Dabbagh, G.; Liu, Z.; Nishimura, Y.; Chiba, T.; Shimokawa, T. *Proc. SPIE* **2005**, 5753, 131.
- (10) Patel, K.; Lawson, M.; Varanasi, P.; Medeiros, D.; Wallraff, G.; Brock, P.; DiPietro, R.; Nishimura, Y.; Chiba, T.; Slezak, M. *Proc. SPIE* **2004**, 5376, 94.
- (11) Allen, R. D.; Breyta, G.; Brock, P.; DiPietro, R.; Sanders, D.; Sooriyakumaran, R.; Sundberg, L. K. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2006**, 19, 569.
- (12) Sanders, D. P.; Sundberg, L. K.; Sooriyakumaran, R.; Brock, P. J.; DiPietro, R. A.; Truong, H. D.; Miller, D. C.; Lawson, M. C.; Allen, R. D. *Proc. SPIE* **2007**, 6519, 651904.
- (13) Allen, R. D.; Brock, P. J.; Sundberg, L.; Larson, C. E.; Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D.; Meute, J.; Shimokawa, T.; Chiba, T.; Slezak, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, 18, 615.
- (14) Khojasteh, M.; Popova, I.; Varanasi, P. R.; Sundberg, L.; Robinson, C.; Corliss, D.; Lawson, M.; Dabbagh, G.; Slezak, M.; Colburn, M.; Petrillo, K. *Proc. SPIE* **2007**, 6519, 651907.
- (15) Lin, B. J. *J. Microlith., Microfab., Microsyst.* **2004**, 3, 377.
- (16) Sanders, D. P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 321.
- (17) Wei, Y.; Brainard, R. L. *Advanced Processes for 193-nm Immersion Lithography* SPIE Press, Bellingham, WA, **2009**.
- (18) Wallraff, G. M.; Larson, C. E.; Breyta, G.; Sundberg, L.; Miller, D.; Gil, D.; Petrillo, K.; Person, W. *Proc. SPIE* **2006**, 6153, 61531M.
- (19) Schuetter, S. D.; Shedd, T. A.; Nellis, G. F. *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* **2007**, 6, 023003.
- (20) Sundberg, L. K.; Sanders, D. P.; Sooriyakumaran, R.; Brock, P. J.; Allen, R. D. *Proc. SPIE* **2007**, 6519, 65191Q.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

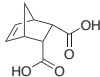
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

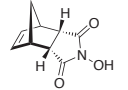
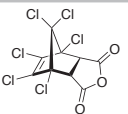
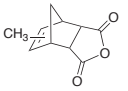
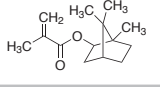
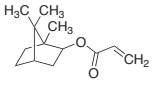
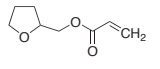
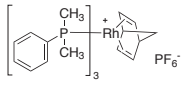
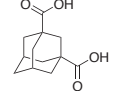
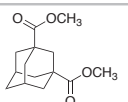


リソグラフィ・ナノパターンニング用HFA-MAモノマー

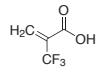
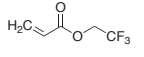
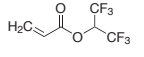
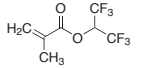
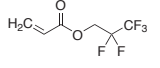
Name	Structure	Purity	Prod. No.
1,1,1-Trifluoro-2-trifluoromethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-pentyl methacrylate		>97%	733695-1G 733695-5G
2-[(1',1',1'-Trifluoro-2'-trifluoromethyl-2'-hydroxy)propyl]-3-norbornyl methacrylate		>97%	733660-1G 733660-5G
1,1,1-Trifluoro-2-trifluoromethyl-2-hydroxy-5-pentyl methacrylate		*	737895-5G
1,1,1-Trifluoro-2-trifluoromethyl-2-hydroxy-4-pentyl methacrylate		*	737909-5G

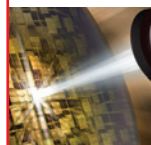
UVリソグラフィ用モノマー

Name	Structure	Purity	Prod. No.
3-Oxabicyclo[3.1.0]hexane-2,4-dione		98%	391174-1G
Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene, 2,5-Norbornadiene; NBD		98%	B33803-5ML B33803-100ML B33803-500ML
7-tert-Butoxy-2,5-norbornadiene		96%	446432-1G
exo-5-Norbornenecarboxylic acid, NC		97%	718149-1G 718149-5G
cis-5-Norbornene-endo-2,3-dicarboxylic acid, NDC		98%	216704-5G 216704-25G
5-Norbornene-2-endo,3-exo-dicarboxylic acid, NDC		97%	460036-5G
5-Norbornene-2,2-dimethanol, NDM		98%	152188-1G
5-Norbornene-2-endo,3-endo-dimethanol, NDM		98%	460044-5G
5-Norbornene-2-exo,3-exo-dimethanol, NDM		97%	460052-5G
exo-2,3-Epoxy-norbornane, ENB		97%	117803-5G 117803-25G
cis-5-Norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride		95%	548006-5G

Name	Structure	Purity	Prod. No.
<i>cis</i> -5-Norbornene- <i>endo</i> -2,3-dicarboxylic anhydride		97%	247634-5G 247634-25G
<i>N</i> -Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid imide, HONB		97%	226378-50G
1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride		97%	103268-1KG
Methyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride		90%	235431-250G 235431-1KG
Isobornyl methacrylate, IBMA		-	392111-100ML 392111-500ML 392111-1L
Isobornyl acrylate, IBA		-	392103-100ML 392103-500ML 392103-1L
Tetrahydrofurfuryl acrylate, TFMA		-	408271-100ML
[Tris(dimethylphenylphosphine)](2,5-norbornadiene) rhodium(I) hexafluorophosphate		97%	337501-100MG
1,3-Adamantanedicarboxylic acid, H2ADA		97%	146226-1G 146226-5G
1,3-Adamantanedicarboxylic acid, ADC		98%	340820-1G
Dimethyl 1,3-adamantanedicarboxylate, DMADC		98%	340839-5G

UVリソグラフィ用フッ素化モノマー

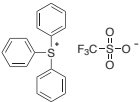
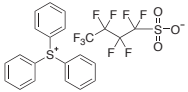
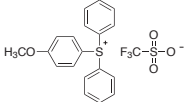
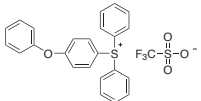
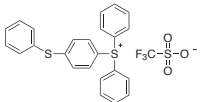
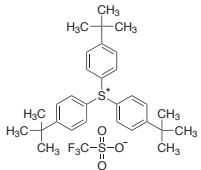
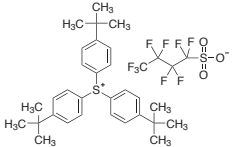
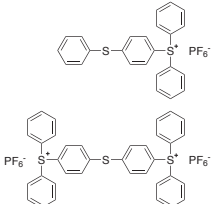
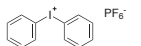
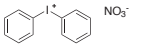
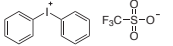
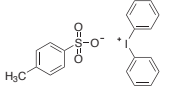
Name	Structure	Purity	Prod. No.
2-(Trifluoromethyl)acrylic acid, TFMAA		98%	369144-1G 369144-5G
2,2,2-Trifluoroethyl acrylate, TFEA		99%	297720-5G 297720-25G
1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl acrylate, HFIPA		99%	367656-5G
1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl methacrylate, HFIPMA		99%	367664-5G
2,2,3,3,3-Pentafluoropropyl acrylate, PFPA		98%	470961-5ML 470961-25ML

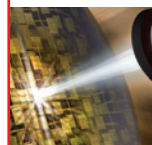


リソグラフィ／ナノパターンニング用ヘキサフルオロアルコール官能基化メタクリル酸モノマー

Name	Structure	Purity	Prod. No.
2,2,3,4,4,4-Hexafluorobutyl acrylate, HFBA		95%	474452-25ML
2,2,3,4,4,4-Hexafluorobutyl methacrylate, HFBMA		98%	371971-5G
2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutyl acrylate, HFBA		97%	443751-SML
2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutyl methacrylate, HFBMA		97%	444006-5G
2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentyl acrylate, OFPA		97%	474401-25ML
2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentyl methacrylate, OFPMA		98%	470988-25ML
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptyl acrylate, DFHA		95%	474428-SML
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyl acrylate, TFOA		97%	474347-SML 474347-25ML
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate		97%	474487-SML 474487-25ML
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluorodecyl methacrylate, HDFDMA		97%	474223-25ML
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-Heneicosafluorododecyl acrylate		96%	474355-5G
Zonyl® TM fluoromonomer		-	421480-50ML
Epifluorohydrin		98%	E1101-1G
Glycidyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether		97%	474150-25ML
Glycidyl 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl ether		96%	474169-SML
(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Heptadecafluorononyl) oxirane		96%	474088-25ML
[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluoro-8-(trifluoromethyl)nonyl]oxirane		96%	474134-25ML
N-Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide perfluoro-1-butan-1-ylsulfonate		≥99% trace metals basis	531111-1G 531111-5G

光酸発生剤(PAG)

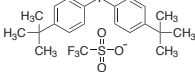
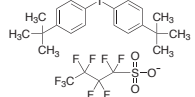
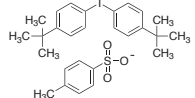
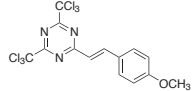
Name	Structure	$\lambda_{\text{abs}}/\lambda_{\text{max}}$	Prod. No.
Triphenylsulfonium triflate, TPST		233 nm	526940-1G 526940-5G
Triphenylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate		-	531057-1G 531057-5G
(4-Methoxyphenyl)diphenylsulfonium triflate		260 nm	526967-5G
(4-Phenoxyphenyl)diphenylsulfonium triflate		256 nm	526975-1G-A
(4-Phenylthiophenyl)diphenylsulfonium triflate		298 nm	527009-1G 527009-5G
Tris(4-tert-butylphenyl)sulfonium triflate		201 nm	531030-1G
Tris(4-tert-butylphenyl)sulfonium perfluoro-1-butane-sulfonate		-	531073-1G 531073-5G
Triarylsulfonium hexafluorophosphate salts, mixed		-	407216-25ML 407216-100ML
Diphenyliodonium hexafluorophosphate, DPIHFP		-	548014-5G 548014-25G
Diphenyliodonium nitrate, DPIN		203 nm 226 nm	127396-25G
Diphenyliodonium triflate, DPIT		-	530972-1G
Diphenyliodonium p-toluenesulfonate, DPiPTS		222 nm	530980-1G



リングラフィ／ナノパターンング用ヘキサフルオロアルコール官能基化メタクリル酸モノマー

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Name	Structure	$\lambda_{abs}/\lambda_{max}$	Prod. No.
Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)iodonium triflate, DtBPIT		-	530999-1G 530999-5G
Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)iodonium perfluoro-1-butane-sulfonate		-	531014-1G 531014-5G
Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)iodonium <i>p</i> -toluenesulfonate		202 nm	531006-1G 531006-5G
2-(4-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine		379 nm	530964-5G-A
<i>N</i> -Hydroxynaphthalimide triflate, HNT; NHN-TF		-	531081-1G

リソグラフィ用基板材料

Name	Orientation	Semiconductor Type	Dopant	Dimensions	Prod. No.
Silicon, wafer (single side polished)	(100)	N	undoped	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	646687-1EA 646687-5EA
	(100)	-	undoped	diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	647535-1EA 647535-5EA
	(100)	N	phosphorus	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	647780-1EA 647780-5EA
	(100)	N	phosphorus	diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	647802-1EA
	(100)	P	boron	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	647675-5EA 647675-1EA
	(100)	P	boron	diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	647764-1EA
	(111)	N	undoped	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	647101-1EA 647101-5EA
	(111)	N	undoped	diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	647543-1EA 647543-5EA
	(111)	N	phosphorus	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	647799-1EA
	(111)	P	boron	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	647705-1EA
	(111)	P	boron	diam. x thickness 3 in. x 0.5 mm	647772-5EA
Silicon dioxide, crystalline	(0001)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	634867-5EA
Magnesium oxide, (single crystal substrate)	(100)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	634646-1EA
	(110)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	634700-1EA
	(111)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	634697-1EA
Gallium antimonide, (single crystal substrate)	(100)	-	undoped	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	651478-1EA
Gallium arsenide, (single crystal substrate)	(100)	-	undoped	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	651486-1EA
Gallium phosphide, (single crystal substrate)	(111)	-	undoped	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	651494-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile, (single side polished, single crystal substrate)	(001)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	635057-1EA
	(100)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	635049-1EA
	(110)	-	undoped	L x W x thickness 10 mm x 10 mm x 0.5 mm	635065-1EA

シリコンナノワイヤ

アルドリッチでは、さまざまなハイテク用途向けに高純度シリコンナノワイヤを販売いたしております。未ドーブ型またはドーブ型(p型)の単分散タイプと、さまざまな長さを持つ多分散タイプの製品を取り揃えております。カーボンナノチューブと同様に、シリコンナノワイヤも電界効果トランジスタ¹や太陽電池²、センサ³、リチウム電池⁴、触媒⁵などへの応用が検討され始めています。シリコンナノワイヤは、最先端の方法を用いることで、多くのフレキシブル透明基板上における組み立てや配列が可能です。たとえば、誘電泳動力(dielectrophoretic force)と均一な流体の流れをうまく組み合わせることで、16,000個を超える電極の間にシリコンナノワイヤを個々に並べる方法が報告されています⁶。

シリコンナノワイヤは環境に優しく、生体適合性を有し、修飾もしやすいため、細胞組織工学やバイオセンサ、薬物/遺伝子送達システムなどの生物学関連への応用も可能な、優れた材料です⁷。ナノスケールの直径と高いアスペクト比を持つことで、生きた細胞の内部へのアクセスが容易であり、細胞内部における分子レベルの相互作用の研究が始まっています⁸。シリコンナノワイヤは従来型のシリコンを用いたマイクロ技術と相性が良く、高品質で高性能な材料の入手が可能になったことで、これら材料を用いた研究が急速に増えることでしょう。金ナノワイヤーと共にナノワイヤーを用いた技術がさらに大きく発展することが期待されています。

References

- (1) Duan, X.; Niu, C.; Sahi, V.; Chen, J.; Parce, J. W.; Empedocles, S.; Goldman, J. *Nature* **2003**, 425, 274-278.
- (2) Zhu, J.; Cui, Y. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 183-184.
- (3) Fang, C.; Agarwal, A.; Widjaja, E.; Garland, M. V.; Wong, S. M.; Linn, L.; Khalid, N. M.; Salim, S. M.; Balasubramanian, N. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3542-3548.
- (4) Peng, K. Q.; Jie, J. S.; Zhang, W. J.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 033105.
- (5) Tsang, C. H. A.; Liu, Y.; Kang, Z. H.; Ma, D. D.; Wong, N. B.; Lee, S. T. *Chem. Commun.* **2009**, 39, 5829-5831.
- (6) Freer, E. M.; Grachev, O.; Stumbo, D. P. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 525-530.
- (7) a) Patolsky, F.; Timko, B. P.; Yu, G. H.; Fang, Y.; Greytak, A. B.; Zheng, G. F.; Lieber, C. M. *Science* **2006**, 313, 1100-1104. b) Gao, Z. Q.; Agarwal, A.; Trigg, A. D.; Singh, N.; Fang, C.; Tung, C. H.; Fan, Y.; Buddharaju, K. D.; Kong, J. M. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3291-3297.
- (8) Zheng, G. F.; Patolsky, F.; Cui, Y.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. *Nat. Biotechnol.* **2005**, 23, 1294-1301.

ナノ材料の最新情報は www.sigma-aldrich.com/nano-jp まで。

* Products of NanoSys, Inc.

Monodispersed Silicon Nanowires*

Prod. No.	Doping	Approx. Dimen. (D × L)	Dispersant	Conc.	Purity
730866	Undoped	150 nm × 20 μm	Isopropyl Alcohol	~1 μg/mL	>99% Si
730874	P-I-P	150 nm × 20 μm	Isopropyl Alcohol	~1 μg/mL	>99% Si

Polydispersed Silicon Nanowires*

Prod. No.	Doping	Approx. Dimen. (D × L)	Form	Purity
731498	Undoped	40 nm × 1-20 μm	Powder	>99% Si

Gold Nanowires

Prod. No.	Approx. Dimen. (D × L)	Dispersant	Concentration
716944	30 nm × 45 μm	Water	60 μg/mL
716952	30 nm × 60 μm	Water	50 μg/mL

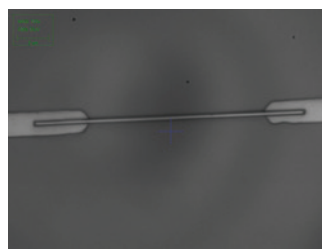


図1 シリコンナノワイヤを用いた電極

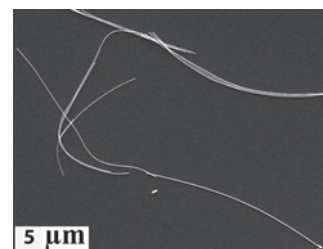
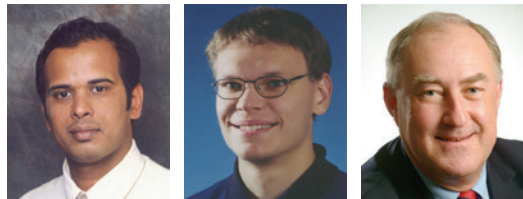


図2 金ナノワイヤのSEM画像

インクジェット印刷 - プリンテッドエレクトロニクスの実現を可能にする主要技術



Ashok Sridhar¹, Thomas Blaudeck², and Reinhard R. Baumann^{1,2*}

¹ Department Printed Functionalities, Fraunhofer Research Institute for Electronic Nano Systems (ENAS), Technologie-Campus 3, 09126 Chemnitz, Germany

² Institute for Print and Media Technology, Department of Mechanical Engineering, Chemnitz University of Technology, 09126, Chemnitz, Germany

³ University Linköping, Department of Science and Technology (ITN), 60174 Norrköping, Sweden

*Email: reinhard.baumann@mb.tu-chemnitz.de

はじめに

デジタル印刷技術は、この十年間で情報を視覚化するだけのツールから機能を生み出すツールへと進化してきました。「色を超えた印刷 (printing beyond color)」という表現は、この変化をうまく表現しています。この一連のデジタル印刷技術は、今なお視覚化のための手段として広く使用されていますが、新たな機能性の開発が進化した結果、特にプリンテッドエレクトロニクス分野において、効率的な生産を可能とする新たなアイデアと製造方法が生み出されています。デジタル印刷の基本的な原理は、微細量の液滴 (インク) または固体粒子 (トナー) を、対象となる画像や文字の情報が存在する各ピクセルと直接関連させ、配置することです。この原理によって、高価な材料 (機能性材料など) を、被印刷物の所定の場所だけに経済的に堆積 (選択的な堆積) させることが可能になります。

本論文では、最も重要なデジタル製造技術の1つであり、プリンテッドエレクトロニクスの実現を可能にする主要技術の1つである「インクジェット印刷」について詳細に解説します。インクジェット印刷技術の分類のほか、材料 (インク、被印刷物 (基板)) に関連するさまざまな特徴や、前処理と後処理の工程についても説明します。最後にいくつかの適用例を紹介し、インクジェット印刷エレクトロニクスの多様な可能性について述べます。

機能性材料とハイテク印刷装置に重点を置いた研究開発が継続的に進められており、毎日のように新しいイノベーションが生まれています。

背景

従来型の印刷

印刷技術は、知識を高い信頼度で伝達、交換、および保存することによって人類の進歩を速めた、最大の発明の1つです。グーテンベルグの可動鉛活字による活版印刷の発明から500年以上がたち、グラフィックアートを再現する基盤として写真が進化したのは前世紀のことです。さらに重要なことは、過去数十年の間に印刷と電子化された情報技術が効果的に組み合わせられたことで、さまざまな印刷技術が枝分かれしながら進化し、広く利用されるようになってきたことです¹。

「従来型の印刷技術」には、主にオフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、およびフレキシ印刷の種類があります。これらは一般に、再現しようとするあらゆる種類の情報 (テキスト、グラフィック、および写真) の印刷原版もしくは印刷版を必要とします。したがって、これらの技術を実際に使用する前に、複雑な、時には面倒な印刷前工程が必要になります。前工程が終了すれば、フラットベッドスクリーン印刷以外の技術は高速の大規模生産に使用できます。

デジタル印刷

「デジタル印刷」は、従来の印刷技術とは異なり、物理的な原版を前もって作る必要のない方法であり、被印刷物やサブレイヤに大きな力を加えることなく印刷します²。デジタル印刷の基本的な原理は、情報と直接関連させた微細量の液滴 (インク) または固体粒子 (トナー) を、再現する画像の各バイナリ単位に正確に配置していくことです。そのため、デジタル印刷には従来の印刷が持つ大きな欠点、つまり、複雑な作業工程、原版の作製や作業を準備するための金銭的および時間的に大きな投資が必要であるという点がありません。従来のハイエンド印刷と比較して、デジタル印刷は特に平均スループットに関していくらかの欠点があるかもしれませんが、その功績は、さまざまな技術やプロセス設計によって印刷技術をより多くの人々の手に届くものにしたことです。デジタル印刷技術が既存の業界 (プリント回路基板など) ですでに稼働している製造ラインと統合できる可能性が大きいのは、この多用途性と適応性を備えているためであり、同様に、商業印刷所 (オンデマンド本) への進出が可能になったり、デスクトッププリンタによって SOHO (small office/home office) に革新をもたらしています。デジタル印刷技術の特徴的な機能は、大きく次の2つのグループに分類できます。(1) direct to substrate: 情報を直接印刷媒体 (被印刷物) に転送する印刷技術 (インクジェット印刷、熱転写印刷など)、および (2) direct to plate: 情報を印刷版に転送し、続いて印刷媒体に転写する印刷技術 (電子写真、マグネトグラフィなど) です²。

再現すべき画像やテキストの各ピクセルに情報があるかないか、というデジタル印刷の基本的な原理によって、機能性材料やその他の材料を被印刷物上の所定の場所だけにのみ堆積できるため、選択的、つまり経済的に堆積させることが可能です。

プリンテッドエレクトロニクス

「プリンテッドエレクトロニクス」と「有機エレクトロニクス」は同じ意味で使われることがありますが、必ずしも同じグループの技術を指しているわけではありません。しかしながら、両者が多くの実現技術と方法論を共有していることは事実です。厳密には、「プリンテッドエレクトロニクス」は、従来型印刷とデジタル印刷の両方の印刷技術を利用して電子構造、デバイス、および回路を作ること指し、どのような機能性材料 (インク) や基板を用いるかには関係ありません。唯一の必要条件は、機能性材料が液相から処理可能でなければならないことです。同じ意味で、「有機エレクトロニクス」は導電性ポリマーなどの有機材料を用いて、リジッドおよびフレキシブル基板上に電子構造、デバイス、および回路を作ることに対応します。したがって、「フレキシブルエ

「クトロニクス」は、プラスチックまたは紙でできた折り曲げることのできる基板に注目しています。いずれにせよ、プリントドエレクトロニクスの進歩は新しい展望を切り開き、電子機器や電子回路のコンセプト、設計、製造、パッケージング、および応用に多くの可能性をもたらしています。

印刷プロセスのもつ付加的な特性、たとえばインクとして調合できる材料の範囲や、プロトタイプから大量生産までのさまざまな生産スケールへの適応可能性は、エレクトロニクス製造に印刷プロセスを展開するための重要な要素です。ほぼすべての印刷技術、特に従来の印刷技術がプリントドエレクトロニクスにおいて使用されていますが、主に使用されているのはスクリーン印刷とインクジェット印刷です³。図1に、プリントドエレクトロニクスに関連する印刷技術とその特性について示します。

オフセット印刷

- ・印刷パターンは印刷版表面の濡れ性の違いによって定義される
- ・0.5 μm までの薄い膜で印刷が可能、高分解能(< 20 μm)
- ・インクの粘性率: 40 ~ 100 Pa·s

グラビア印刷

- ・印刷パターンは原版の表面レリーフ(凹)によって定義される
- ・広い範囲の厚さで印刷が可能(約1 ~ 8 μm)、高分解能(< 20 μm)
- ・インクの粘性率: 0.05 ~ 0.2 Pa·s

フレキソ印刷

- ・印刷パターンは原版の表面レリーフ(凸)によって定義される
- ・約1 μm の薄い膜で印刷が可能、高分解能(約20 μm)
- ・インクの粘性率: 0.05 ~ 0.5 Pa·s

スクリーン印刷

- ・印刷パターンは印刷原版の開口部によって定義される
- ・厚膜(> 10 μm)に印刷が可能、低分解能(約100 μm)
- ・グラビアインクからオフセットインクまでの極めて広い粘性率範囲

インクジェット印刷

- ・原版作製の必要がない、液滴のサイズはノズルの直径と駆動波形によって決まる
- ・100 nm までの薄い膜で印刷が可能、中程度の分解能(約50 μm)
- ・インクの粘性率: 1 ~ 20 mPa·s

図1 プリントドエレクトロニクスに関連する印刷技術とその重要な特性^{1,3-5}

図1に挙げた印刷技術のうち、インクジェット印刷を除くすべての方法が本質的に従来型の印刷技術であることに注意してください。それにもかかわらず、次の章に挙げる理由から、デジタルインクジェット印刷はプリントドエレクトロニクスの重要な実現技術であると考えられています。これより以降では、インクジェット技術の分類、仕様、および要件について詳しく説明し、さらに応用例を示すことで、プリントドエレクトロニクスに適した技術であることを示していきます。

インクジェット印刷技術

インクジェット印刷技術では、流路内のインクからインク滴を生成し飛び出させます。この液滴の直径はノズルの直径にほぼ対応する10 ~ 150 μm で⁶、その体積はピコリットルの範囲です。インクジェット印刷がプリントドエレクトロニクスに適した技術である理由は以下のとおりです。

- ・幅広い材料をさまざまな種類の被印刷物に1滴ずつ選択的に堆積させる非接触プロセスである。
- ・作業場の床面積要件、初期投資、および印刷準備に必要な試運転時間が、他のほとんどの従来技術より少ない。
- ・プロトタイプから商用大量生産までの幅広い生産スケールに適している。
- ・インクの消費量と廃棄する材料が最小限である。
- ・プロセス連鎖の中での位置付けを柔軟に変更することができる。
- ・パターン化された薄膜を作製できる。これは有機エレクトロニクスにおいて鍵となる要件ですが、極めて複雑な集積回路(IC)の製造には、極めて短いトランジスタチャネル長の作製に必要な高い空間分解能を実現するために、標準的なインクジェット印刷とは異なる特殊な技術が用いられています^{7a}。

最後に、他の技術で製造された電子構造やデバイスをすでに持った基板にも、インクジェット印刷によって機能性を追加することができます。この特徴は、インクジェット技術の非接触、マスキング、原版が不要という性質と、プリントヘッドを基板の3次元座標のいかなる場所にも直接移動できる自由度によって可能となります。

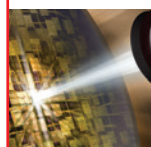
分類

インクジェット技術は概ね2つのカテゴリーに分類されます。液滴の生成メカニズムによって、「連続インクジェット(CIJ: continuous inkjet)」と「ドロップ・オン・デマンドインクジェット(DOD: drop-on-demand inkjet)」に分けられ⁶、DOD印刷はさらに、「サーマルインクジェット」、「ピエゾ式インクジェット」、および「静電インクジェット」の3種類に分類されます。図2に、インクジェット印刷技術の全体的な分類とそれぞれの主な特徴を示します。

CIJ印刷は、極めて高い液滴発生周波数(20 ~ 60 kHz)を持つにもかかわらず、プリントドエレクトロニクスに広く使われているとは言えません。その理由として、噴き付けた後の再循環プロセスがインクの汚染につながる可能性が挙げられます。その上、CIJは、再現する画像やテキストの各ピクセルに情報があるなしにかかわらず液滴を連続して発生させるため、潜在的に無駄の多い方法です。ただし、CIJには、被印刷物の形状が平坦でない場合に使用できるというメリットがあります。

一方のDODインクジェット技術については、主に以下の理由によって、ピエゾ式インクジェットがサーマルインクジェットと静電インクジェットに比べてはるかに優れた方式です⁸。

- ・サーマルインクジェットでは、熱負荷が周期的にかかることによって、インク中に存在する機能性材料が劣化する可能性があります。その一方で、ピエゾ式インクジェットは等温プロセスです。それにもかかわらず、サーマルインクジェットが無機量子ドットを用いた発光ダイオードの製造に適していることが近年実証されています^{7b}。
- ・ピエゾ式インクジェットでは、サーマルインクジェットや静電インクジェットよりはるかに広い範囲のインク溶媒を使用できます。
- ・静電インクジェットに必要な投資とランニングコストは、ピエゾ式インクジェットよりはるかに高くなります。さらに、この技術はまだ開発段階にあり、サーマルインクジェットやピエゾ式インクジェットほど成熟した技術ではありません。



1. 連続インクジェット印刷

- ・インクカラムに圧力がかかる
- ・インク液滴が連続的にノズルから噴射される
- ・帯電した液滴が電場によって偏向され、位置決めされる
- ・残った液滴はガターで回収し、再利用される

2. ドロップ・オン・デマンドインクジェット印刷

- ・液滴が必要に応じて、例えば画像ピクセルがオンのときに噴射される
- ・連続インクジェット印刷よりシステムが単純である
- ・駆動方式によって以下のように分類される

2a. サーマル方式

- ・加熱エレメントでインクを瞬間加熱する
- ・気泡が生成されてインク液滴をノズルから噴射する

2b. ピエゾ方式

- ・圧電変換器(PZT: piezoelectric transducer)に電圧パルスを加える
- ・PZTが作動してインク流路に音波を伝播する
- ・インクジェット液滴をノズルから噴射する

2c. 静電方式

- ・電場がインクジェット機器と被印刷物の間に存在する
- ・液滴生成は、インクとノズル間の表面張力比や電場との複雑な相互作用による
- ・プリントヘッドに加える信号によって、液滴生成の力を調整する

図2 最も一般的なインクジェット技術の分類¹⁸⁾

ピエゾ式インクジェット印刷

ピエゾ式インクジェットシステムは、その名前が示すとおり圧電変換器(PZT)から構成され、電圧パルスで駆動します。この効果は、「逆圧電効果」と呼ばれます。市販されている印刷システムの電圧パルスの周波数は、一般に1 kHz ~ 20 kHzです。ピエゾが変形する結果、圧力(音)波が形成されてインクチャネル内に伝播します。液滴の噴射は音響周波数によります⁶⁾。

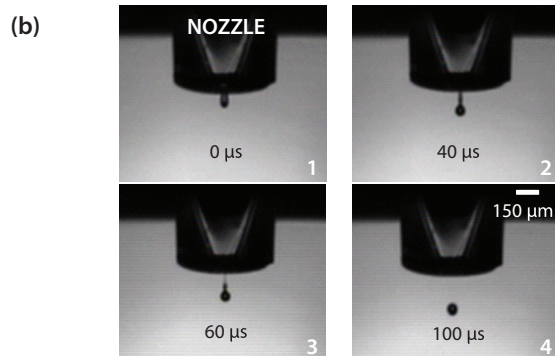
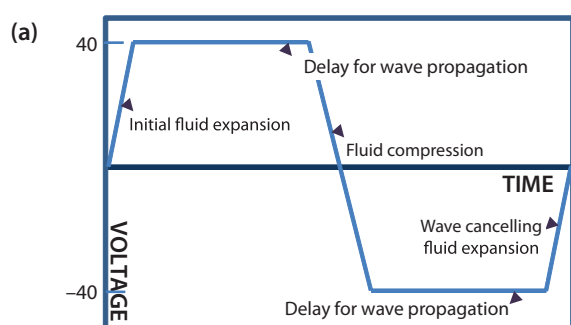


図3 a) ピエゾの駆動に用いるバイポーラ波形の例、b) ピエゾ式インクジェットプリントヘッドのノズルから液滴が生成する様子

図3aに、広く用いられているバイポーラ波形^{9a)}と各セグメントの簡単な説明を示しました。これはほんの一例に過ぎず、一般にインクジェットプリントヘッドには多くの異なる種類の波形を印加して液滴を生成します。印加する波形のプロファイルと大きさは、ノズルの大きさや使用するインクの流動性、および目的とする液滴サイズと速度によって決まります。図3bは、ピエゾ式インクジェットノズルから液滴が生成する様子を示した連続写真です。

インクジェット印刷に対する要件

これまでに紹介したさまざまな種類のインクジェット印刷技術は、材料、被印刷物の前処理、および印刷された構造体の後処理という点で多少の差異はあれ同じような要件を持っていますが、この章では、特にピエゾ式インクジェットに必要な要件を重点的に取り上げます。

被印刷物(基板): 前述したように、インクジェット印刷そのものは被印刷物に依存しません。リジッド、フレキシブル、補強の有無など、あらゆるタイプの基板を使用できます。ただし、印刷されたインクと基板との相互作用が、印刷された構造体の精度とロバスト性を決める決定的な役割を果たすため、インクの特性と基板の特性をうまく適合させる必要があります。したがって、印刷前に基板表面を処理して、濡れ性、付着性などを改善するのが一般的であり、プラズマ処理やコロナ処理が広く使用されます。高精細度構造を得るには、基板表面を親水性領域と疎水性領域に区分けするように基板のパターニングが行われます^{9b)}。

インク: プリントドエレクトロニクスに使用されるインクは、1種類以上の溶媒中に分散(顔料タイプ)または溶解(染料タイプ)しています¹⁰⁾。溶媒の役割は、機能性材料がプリントヘッドを通してノズルから噴射される際の輸送手段を提供することです。プリントドエレクトロニクスの観点では、機能性材料は、導電性、半導体性、抵抗性、誘電性などの電子的/電気的な機能を実現します。現在、このような機能性をもつ多くの種類のインクが市販されています。

ピエゾ式インクジェットインクの主な特性は、粘性率が20 mPa·s未満^{11a)}、表面張力の値が80 mN·m⁻¹未満^{11b)}、溶液/分散液中のインクがプリントヘッド内で安定している、さらに好ましくはインク成分の粒径がノズル開口部の大きさより小さく(桁違いに)小さい^{11c)}ことです。これらの値はガイドラインに過ぎず、個々の値はシステムによって異なる可能性があります。また、粒子の充填量も、印刷プロセスの安定性を決める主要要因です。

焼結/硬化: グラフィック印刷では、インクの堆積プロセスと印刷層の乾燥直後から機能性材料が光吸収(したがって、発色)しますが、「色を超える」機能性インクを使用するには、堆積したインク層の機能性を発現させるための適切な変換が必要です。そのためには、溶媒のほか、インク内に存在する界面活性剤、分散剤、保湿剤、付着強化剤などの添加剤を取り除きます。例えば、金属ナノ粒子インク(顔料系)の場合は、印刷した構造体を焼結することによってナノ粒子が互いに連結し、導電性を持つ連続した浸透構造を形成できるようにしなければなりません。MODインク(metal-organic decomposition ink、染料系)の場合は、金属クラスターを形成できるように分子錯体を分解しなければなりません。いずれの場合も、焼結するには一般的に熱を加えます。熱的に不安定なフレキシブルプラスチック基板を利用するために、連続^{12a)}、瞬間UV照射^{12b)}、プラズマ処理^{12c)}、レーザー支援焼結^{12d)}、マイクロ波

支援焼結^{12e}、DC/AC電場^{12f,12g}、または化学焼結^{12h}など、さまざまな焼結方法が提案されています。加熱によって金属ナノ粒子インクが焼結していく過程を図4に示しました。

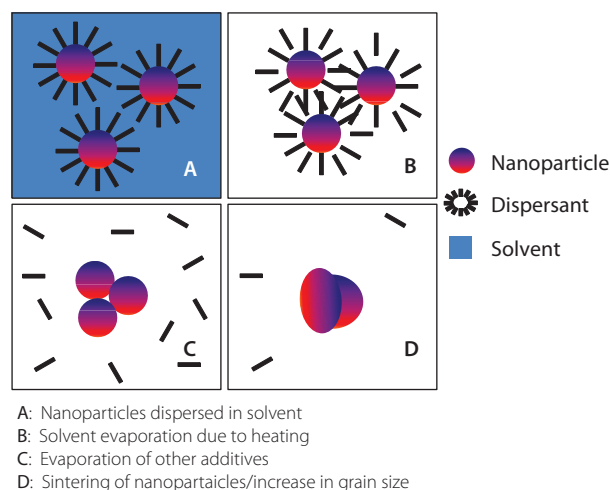


図4 金属ナノ粒子を用いたインクの焼結過程を示した概略図¹³

焼結によって得られる品質は重要な課題です。印刷された構造体の密度は、残渣のために、焼結後であっても通常は100%未満です。その上、通常の焼結温度は150℃を超える温度であり、多くのポリマー基板は耐えることができないため、熱焼結はすべての基板に適した方法ではありません。有機ポリマーインクの場合、印刷された構造体は焼結ではなく硬化されます。ここでいう硬化とは、架橋によってポリマーを硬くすることを意味します。

応用例

インクジェット印刷がプリントドエレクトロニクスに適していることを示す応用例は数多くあり、ここでは数例をご紹介します。

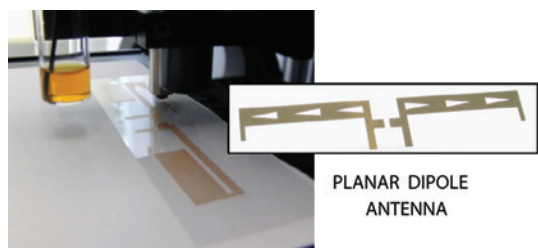


図5 TU Chemnitz/Fraunhofer ENAS (ドイツ)によって銀インクのインクジェット印刷で作製された、868 MHzの共振周波数を持つ平面ダイポールアンテナ¹⁴

一つの例として、図5にフレキシブルおよびリジッド基板に極超短波(UHF)領域用平面ダイポールアンテナをインクジェット印刷した例を示しました¹⁴。同じ周波数領域用のフィルターや伝送線、パッチアンテナもインクジェット印刷によって作製されています^{8,15}。

インクジェット印刷は受動部品の製造において成功を収めていますが、この方法は、有機ELや高分子LED(OLED, PLED)の製造においても、スピコートよりも優れた、効率的な方法です。実際、インクジェット印刷を利用した全ポリマー型薄膜トランジスタ(TFT)の高分解能パターンニングがすでに行われています。ところが、これらの素子は構成している活性層の移動度が低いために、現在はRFID(radio frequency identification)タグなどの低性能

用途に限定されています。その上、スイッチング速度は低速です¹⁶⁻¹⁷。活発に研究されているもう1つの分野は太陽エネルギーです。インクジェット印刷された太陽電池の作製が、Konarka Technologies Inc.によって報告されています。現在、無機材料を利用したインクジェット印刷による高効率太陽電池についての研究が進められています¹⁷。

結論および展望

インクジェット印刷は、電子機器の製造方法を革新する大きな可能性を持っています。市場には、すべてがインクジェット印刷によって作製された製品は多くはありませんが、さまざまな課題を克服するための取り組みが本格化しています。

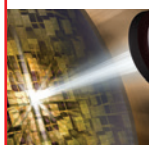
インクジェット印刷がエレクトロニクス分野において確固たる役割を果たすための重要な要素の1つは、材料開発、すなわちインク材料の開発の進展が欠かせません。信頼性の高い印刷性に加えて低い焼結温度での高い移動度の実現など、優れた性能を発揮する機能性材料を含むインクによって、さまざまな基板材料への高性能電子デバイスのインクジェット印刷が可能となります。また、インクジェット印刷の成功は、焼結および硬化技術に代わる代替技術の開発がいかに早く進み、印刷したフレキシブル基板への加熱を最小限に抑えることができるかにもかかっているとも言えるかもしれません。最終的には、インクジェット印刷の分解能がフォトリソグラフィよりはるかに低いことが、高密度電子回路製造に応用する際の制約になると考えられます。

References

- (1) Kipphan, H. Ed.; Handbook of Print Media; Springer, Germany, 2001.
- (2) Océ Digital Printing; Océ Printing Systems GmbH, Germany, 10th ed., 2006.
- (3) Printed Electronics: A Manufacturing Technology Analysis and Capability Forecast; NanoMarkets report: www.nanomarkets.net, 2007.
- (4) Parashkhor, R.; Becker, E.; Riedl, T.; Johannes, H.-H.; Kowalsky, W. *Proc. IEEE* 2005, 93, 7.
- (5) Vornbrock, A. D. L. F.; Sung, D.; Kang, H.; Kitsomboonloha, R.; Subramanian, V. *Org. Electron.* 2010, 11, 2037.
- (6) Derby, B. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010, 40, 395.
- (7) a) Sekitani, T.; Noguchi, Y.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2008, 105 (13), 4976; b) Wood, V.; Panzer, M. J.; Chen, J. L.; Bradley, M. S.; Halpern, J. E.; Bawendi, M. C.; Bulovic, V. *Adv. Mater.* 2009, 21 (21), 2151.
- (8) Sridhar, A. An Inkjet Printing-Based Process Chain for Conductive Structures on Printed Circuit Board Materials. Ph.D. Thesis, University of Twente, the Netherlands, 2010.
- (9) a) Herlogsson, L.; Noh, Y. Y.; Zhao, N.; Crispin, X.; Sirringhaus, H.; Berggren, M. *Adv. Mater.* 2008, 20 (24), 4708; b) Lim, J. A.; Lee, W. H.; Kwak, D.; Cho, K. *Langmuir* 2009, 25 (9), 5404; c) Wallace, D. B.; Shah, V.; Hayes, D. J.; Grove, M. E. *J. Imaging Sci. Technol.* 1996, 40, 5.
- (10) Kamyshny, A.; Ben-Moshe, M.; Aviezer, S.; Magdassi, S. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 281-288.
- (11) a) de Gans, B. J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* 2004, 16, 3; b) de Gans, B. J.; Kazancioglu, E.; Meyer, W.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 292; c) Shin, D. Y.; Smith, P. J. *J. Appl. Phys.* 2008, 103 (11), 114905.
- (12) a) Jahn, S. F.; Blaudeck, T.; Baumann, R. R.; Jakob, A.; Ecorchard, P.; Rüffer, T.; Lang, H.; Schmidt, P. *Chem. Mater.* 2010, 22, 10; b) Yung, K. C.; Gu, X.; Lee, C. P.; Choy, H. S.; *J. Mater. Proc. Tech.* 2010, 210 (15), 2268; c) Reinhold, I.; Hendriks, C. E.; Eckardt, R.; Kranenburg, J. M.; Perelaer, J.; Baumann, R. R.; Schubert, U. S. *J. Mater. Chem.* 2009, 19 (21) 3384; d) Yung, K. C.; Plura, T. S.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 2010, 101, 393; e) Perelaer, J.; de Gans, B. J.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* 2006, 18 (16), 2101; f) Allen, M. L.; Aronimi, M.; Mattila, T.; Alastalo, A.; Ojanpera, K.; Suhonen, M.; Seppä, H. *Nanotechnology* 2008, 19 (17), 175201; g) Allen, M. L.; Leppäniemi, J.; Vilkinen, M.; Alastalo, A.; Mattila, T. *Nanotechnology* 2010, 21 (47), 475204; h) Valetton, J. J. P.; Hermans, K.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Perelaer, J.; Schubert, U. S.; Crawford, G. P.; Smith, P. J. *J. Mater. Chem.* 2010, 20 (3), 543.
- (13) Harima Silver Nanopaste (NPS-J) Datasheet; Harima Chemicals Inc., Japan.
- (14) Zichner, R.; Siegel, F.; Hösel, M.; Baumann, R. R. *Proceedings of the LOPE-C* 2010, pp. 13-16.
- (15) Mantysalo, M.; Mansikkamäki, P. *AEU Int. J. Electron. Commun.* 2009, 63, 1.
- (16) Ben-Tzvi, P.; Rone, W. *Microsyst. Technol.* 2010, 16, 3.
- (17) Singh, M.; Haverinen, H. M.; Dhagat, P.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* 2010, 22, 6.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

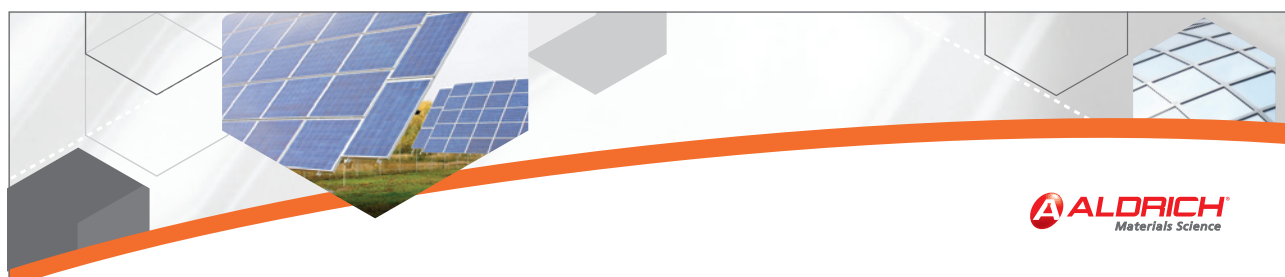


プリントドエレクトロニクス用インク材料

Name	Structure	Concentration	Resistivity	Form	Prod. No.
Silver nanoparticle ink, SunTronic® Silver*	Ag	in ethanol and ethanediol 20 wt. % (dispersion in organic solvents)	volume resistivity 5-30 $\mu\Omega\text{-cm}$ (after annealing @ 150-300 °C)	-	719048-5ML 719048-25ML
Silver nanoparticle ink, Silverjet DGP-40LT-15C**		30-35 wt. % in triethylene glycol monomethyl ether	11 $\mu\Omega\text{-cm}$ surface tension 35-38 dynes/cm	dispersion	736465-25G 736465-100G
Silver nanoparticle ink, Silverjet DGP-40TE-20C**		30-35 wt. % in triethylene glycol monomethyl ether	$\sim 7 \mu\Omega\text{-cm}$ surface tension 35-38 dynes/cm	dispersion	736473-25G 736473-100G
Silver nanoparticle ink, Silverjet DGP-45HTG**		30-35 wt. % in triethylene glycol monomethyl ether	$\sim 2 \mu\Omega\text{-cm}$ surface tension 35-38 dynes/cm	dispersion	736481-25G 736481-100G
Silver nanoparticle ink, Silverjet DGH-55LT-25C**		50-60 wt. % in tetradecane	27-30 dynes/cm $\sim 2.7 \mu\Omega\text{-cm}$	dispersion	736503-25G 736503-100G
Silver nanoparticle ink, Silverjet DGH-55HTG**		50-60 wt. % in tetradecane	$\sim 2.2 \mu\Omega\text{-cm}$ surface tension 27-30 dynes/cm	dispersion	736511-25G 736511-100G
Silver, Silver Paste DGP80 TESM8020**		70-80% solid content in α -Terpineol	1-3 $\mu\Omega\text{-cm}$	paste (microparticles)	735825-25G

*Product of Sun Chemicals, Inc.

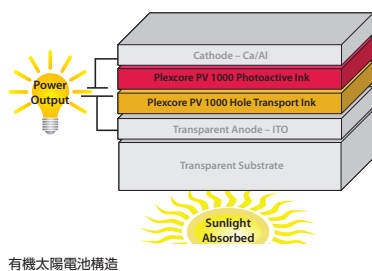
**Product of Advamced Nano Products, Inc.



プリントドエレクトロニクス用インク アルドリッチの ready-to-use 高性能インクはいかがですか？

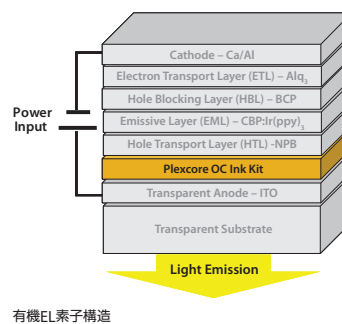
Plexcore® PV Ink System (Aldrich 製品番号 711349)

- Plexcore PV 1000 photoactive ink
光活性層用 PCBM/P3HT 混合溶液
- Plexcore PV 1000 hole transport ink
ホール輸送層用スルホン化ポリチオフェン導電性インク



Plexcore OC Ink Kit (Aldrich 製品番号 719102)

- 有機ELデバイスのホール注入層などに有用な、さまざまな抵抗値、仕事関数を持つ有機導電性インクのキットです。



Plexcore 製品の詳しい情報は、www.sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

SIGMA-ALDRICH®

プリントエレクトロニクス用基板材料

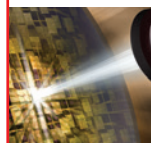
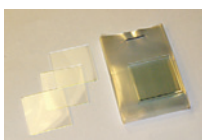
Plastic Substrates

Name	Structure	Dimensions	Surface Resistivity (Ω/sq)	Prod. No.
Indium oxide coated PET, IO-PET	In_2O_3	slide, L x W x D 150 x 150 x 0.2 mm	≤ 10	700177-5PAK 700177-10PAK
Indium oxide coated PET, IO-PET		slide, L x W x D 150 x 150 x 0.2 mm	60-100	702811-5PAK 702811-10PAK
Indium tin oxide coated PET, ITO-PET	$\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$	sheet, L x W x D 1 ft x 1 ft x 5 mil*	60	639303-1EA 639303-5EA
Indium tin oxide coated PET, ITO-PET		sheet, L x W x D 1 ft x 1 ft x 5 mil*	100	639281-1EA 639281-5EA

* 1 mil = 1/1000 inch = 25.4 μm

Glass Substrates

Name	Structure	Dimensions	Surface Resistivity (Ω/sq)	Prod. No.
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO	$\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$	slide, L x W x D 75 x 25 x 1.1 mm	8-12	578274-10PAK 578274-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO		slide, L x W x D 75 x 25 x 1.1 mm	15-25	636916-10PAK 636916-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO		slide, L x W x D 75 x 25 x 1.1 mm	30-60	636908-10PAK 636908-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, rectangular, ITO		slide, L x W x D 75 x 25 x 1.1 mm	70-100	576352-10PAK 576352-25PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square, ITO		slide, L x W x D 25 x 25 x 1.1 mm	8-12	703192-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square, ITO		slide, L x W x D 25 x 25 x 1.1 mm	30-60	703184-10PAK
Indium tin oxide coated glass slide, square, ITO		slide, L x W x D 25 x 25 x 1.1 mm	70-100	703176-10PAK
Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 7	F/SnO_2	50 x 50 mm	~7	735140-5EA
		100 x 100 mm	~7	735159-5EA
		300 x 300 mm	~7	735167-1EA
Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 8		50 x 50 mm	~8	735175-5EA
		100 x 100 mm	~8	735183-5EA
		300 x 300 mm	~8	735191-1EA
Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 10		50 x 50 mm	~10	735205-5EA
		100 x 100 mm	~10	735213-5EA
		300 x 300 mm	~10	735221-1EA
Fluorine doped tin oxide coated glass slide, FTO, TEC 15		50 x 50 mm	~15	735248-5EA
		100 x 100 mm	~15	735256-5EA
		300 x 300 mm	~15	735264-1EA



インクジェット印刷・プリントエレクトロニクスの実現を可能にする主要技術

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

最新マイクロおよびナノ製造プロセス用導電性ポリマー



Rafal Dylewicz¹, Norbert Klauke², Jon Cooper² and Faiz Rahman^{1*}

¹ Optoelectronics Research Group, School of Engineering, University of Glasgow, Rankine Building, Oakfield Avenue, Glasgow G12 8LT, United Kingdom

² Bioelectronics Research Centre, School of Engineering, University of Glasgow, United Kingdom

*Email: Faiz.Rahman@glasgow.ac.uk

はじめに

現在、ポリアニリンやポリチオフェン、ポリフルオレンなどの導電性ポリマーの、有機エレクトロニクスや光エレクトロニクス分野への応用が非常に注目されています。これら材料は、例えば、有機薄膜トランジスタや有機発光ダイオードの製造に使用されます。本論文では、導電性ポリマー薄膜の新しい応用、つまり、最先端パターニング技術である電子線リソグラフィ (EBL: electron-beam lithography) や集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) エッチングなどを用いる際に、作業上厳しい制約を伴う基板上の電荷拡散層として導電性ポリマーを使用した事例について報告します。まず、酸化亜鉛¹ や窒化ガリウム² などのワイドバンドギャップ半導体への電子線リソグラフィについて、続いてガラスへの集束イオンビームパターニングの際のポリチオフェン薄膜による蓄積した電荷の拡散特性について紹介します。前者のEBLは、HSQ (hydrogen silsesquioxane) ネガ型電子線レジストへの高密度の周期性ナノパターン作製に用いられ、その後のドライエッチング工程によって、半導体にパッシブフォトリソデバイスを作ることができます。後者のFIBエッチングは、哺乳類細胞の電気生理学研究³ において通常使用されるキャピラリーガラスの作製など、生物医学分野への応用に用いられます。

いずれの場合も、市販の poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) の 2.5 wt.% 水分散液を使用しました。このポリマー膜は高い導電性と優れた耐酸化性を持つため、電磁気遮蔽やノイズ抑制用途に適しています。平坦なガラス基板上に堆積させたポリチオフェン膜の光透過スペクトルは、特徴的な吸収のない透過曲線を示すため²、可視光スペクトル全域と近赤外および近紫外領域で高い透明性を有していることが分かっています。さらに、ポリチオフェン薄膜の吸光係数 k の値は、回転検光子型エリプソメーターで実際に測定した結果から、可視光スペクトルを含む幅広い波長域で無視できることが分かっています。このように、ポリチオフェン電荷拡散層は光学的に透明なため、サンプル表面が見やすく、デバイス上の微細形状に対するパターニングの調整に必要な位置合わせ操作が容易になります。

PEDOT:PSS 導電性ポリマーを使用したサンプル処理

電子線リソグラフィ (EBL) 用導電性ポリマー

バルク ZnO やサファイヤ基板上の GaN/AlN の上に堆積させた HSQ ネガ型レジストに、高密度高分解能パターンを素早く EBL 露

光するための安価な処理方法が開発されています。酸化亜鉛 (ZnO) は、青色発光素子や薄膜トランジスタ (TFT: thin-film transistor) をはじめ、レーザーダイオードも製造できる可能性を持つことから、近年大きな注目を集めているワイドバンドギャップ半導体です。この II-VI 族酸化物半導体は、短波長発光ダイオードやレーザーダイオードの製造に用いられている標準的な物質である窒化ガリウム (GaN) とほぼ同じバンドギャップ (約 3.4 eV) を持っています。さらに、ZnO は単なる代替材料としてだけではなく、励起子束縛エネルギーが高いことやバルク材料が入手しやすいことなど、同様の素子を製造する上で GaN よりも多くの利点を持っています。一方で、III-V 族窒化物 (GaN, InN, および AlN) は、今後光エレクトロニクスでの応用が期待されている有望な材料です。これらの新しい物質は、可視/紫外境界および紫外スペクトル域に不可欠な材料ではありますが、青色光と緑色光の発光と検出にも極めて有効です。すべての III-V 族窒化物は直接バンドギャップを持っていますが、これは発光器や光検出器のいずれを作る場合にも間接バンドギャップ半導体よりも有利な特性です。また、InN と AlN は固溶体を形成することができるため、光特性や電気特性の調整が可能です。さらに、GaN は高い力学的安定性と熱安定性も示すため、パワートランジスタ、高出力 LED やレーザーなどの高温エレクトロニクスおよび光エレクトロニクス分野への応用に極めて有効です。

ZnO と GaN は蓄積された電荷を効率的に拡散できないため、電子顕微鏡による観察や電子線リソグラフィによるパターニングが容易ではありません。そのため、ワイドバンドギャップ半導体の電子線リソグラフィには、電子線レジストの上に堆積させた薄い導電性金属 (通常はアルミニウム) を使用するのが一般的です。さらに、ZnO は金属膜の除去に使用する酸と塩基の両方に容易に反応する両性酸化物であるために、その処理が困難です。本稿では、金属層蒸着よりもはるかにシンプルな方法であり、特別なレジストの調製を必要とせず幅広く使用できる方法について述べます。図 1 に、市販の PEDOT:PSS 導電性ポリマーを使用して電子線リソグラフィで電荷を拡散させる、エピタキシャル GaN/AlN/サファイヤの例を示します。この処理では、HSQ コートした試料の上に導電性ポリマー (PEDOT:PSS) をスピンコートし、レジストに対して電子線で高密度パターンを描画した後、PEDOT:PSS 層を除去し、露光した HSQ 電子線レジストを最後に現像します。ここでは、電荷拡散層を使用しない場合と、HSQ レジスト上に 100 nm 厚の導電性ポリマー層を堆積させた場合の 2 つのケースについて実験結果 (図 2) を比較します。図 2 は、442 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の線量で露光して得たフォトリソ結晶 (PhC) パターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を、2k と 70k の 2 つの倍率で示したものです。作製したナノパターンは、三角格子状の孔 (550 nm 間隔、孔の直径 440 nm) を持つ 50 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積のフォトリソ結晶導波路構造、パターン W1 (一列の孔を取り除いたもの) と W3 (三列の孔を取り除いたもの) です。HSQ のみを用いた場合 (図 2a)、周期パターンに著しい露出オーバーが見られます。配列の端には輪郭が適切に示された孔がありますが、フォトリソ結晶格子の中央部には、SEM 観察でコントラストが減少することによって示される強い近接効果の兆候が見られます。一方、導電性ポリマーを使用した場合は、高コントラスト SEM 写真にも示されているように、明確な輪郭を持つ孔が均一性の高いフォトリソ結晶格子の中で得られます (図 2b)。

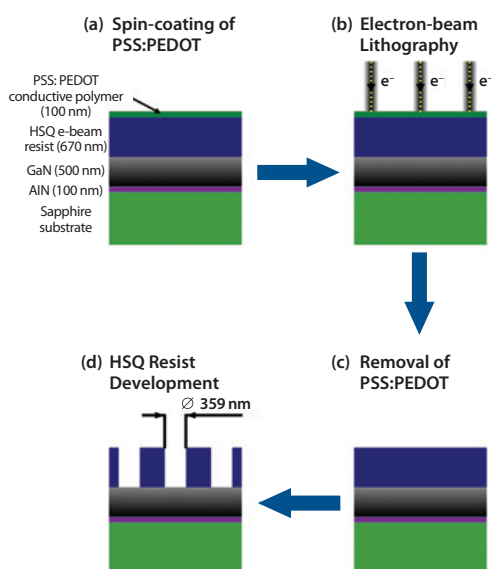


図1 導電性ポリマー電荷拡散層を使用した電子線リソグラフィによるHSQ/PEDOT:PSS/GaN/AlN/Al₂O₃ サンプルのパターニングの概略図。a) スピンコートによるPEDOT:PSS薄膜の堆積、b) 電子線を用いたHSQレジストへのパターン描画、c) 脱イオン水の温浴によるPEDOT:PSSの除去、d) HSQレジストの現象。高密度ナノパターンがレジスト層に作製されます。

スピンコート可能な導電性ポリマーは水溶性を持つため、処理後に容易に取り除くことができます。そのため、酸化亜鉛などの両性酸化物試料の処理に最適な方法といえます。また、ポリマー拡散層を使用すると、露光レンジが広くなると、HSQでの高密度パターンの露光オーバーを避けることができるため、窒化ガリウムの処理にも適しています。この新しい方法では、ZnOおよびGaN試料の処理を以前よりはるかにシンプル、迅速、かつ安価に行うことができるようになりますが、後に示すように、その他多くの半導体/誘電材料へのEBL露光にも適用できる可能性を持っています。

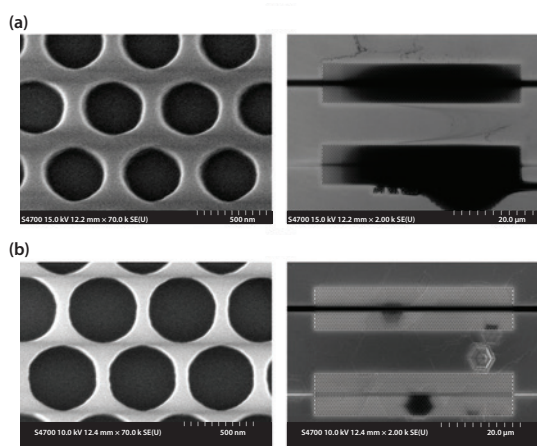


図2 バルクZnO試料にあるHSQレジスト内のフォトニック結晶格子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(上から見た図)。電子線露光量は442 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。a) 導電性ポリマーを使用しない場合、b) 導電性ポリマー薄膜を使用した場合。

集束イオンビーム(FIB)エッチング用導電性ポリマー

PEDOT:PSS 導電性ポリマーで作製した水溶性膜を、ガラス材料のイオンミリングでの帯電を防ぐために使用しました。イオンミ

リングは、細く絞ったイオンビームを使用して試料をナノメートルの精度で削るための方法です。これは、ビームの位置決めとミリングの進捗の両方を、走査型電子顕微鏡を使用して *in-situ* で観察することによって可能になります。我々の実験では、マイクロスケールでパターニングするターゲット材料としてガラスキャピラリー管を使用しました。ガラスキャピラリー管は、哺乳類細胞の電気生理学的研究に広く使用されており(例えば、パッチクランプ用マイクロ電極)、局所的に加熱したキャピラリー管を引っ張ることで、直径1 μm ~ 100 μm の開口部を持つ先の細くなった先端部を作ります。こうして作製したキャピラリー管の先端部は、溶液中の物質の濃度を空間的および一時的に規定した方法によって局所的に変化させる目的で、非常によく使用されています³。ガラスキャピラリー管を引き伸ばすことで、薄壁(厚さ約5 ~ 10 μm)を持つ中空フィラメント(内径約30 μm)を作ることができます。このフィラメントの決められた場所に孔を開けると2つの空間(毛細管の内側と外側)ができ、その間の連絡は毛細管壁の孔によってのみ行われます。液体を満たした毛細管の一方の端から圧力をかけ、もう一方の端を閉じることで、液体をあらかじめ定められた場所に拡散させることができます。これは、キャピラリー管の壁の開口部を通して液体が毛細管内部から外部の溶液に広がるためです。形状のはっきりした開口部をキャピラリー管の壁に開けるために、FIBパターニングを使用しました。FIB処理には、導電性コーティング、例えば不活性アルゴンガス雰囲気でのスパッタリングによるAuPd金属層のコーティングなどが必要です。これは、ガラス材料の帯電を防ぎ、イオンビームのドリフトを避けるためです。理想的には、後に行う光学試験(光学顕微鏡)におけるガラスの透明性を再度得るために、ミリング処理の後で導電性膜を取り除くことが望まれます。従来は、キャピラリー管に薄いAuPd層をスパッタコーティングし、ミリング処理後にHCN + KOH蒸気を満たした容器内に浸漬して金属層を除去していました⁴。この方法では極めて有毒なKCN粉末を取扱う必要があり、HCNガスが発生します。このように、従来の方では非常に注意深く作業を行う必要があるため、スパッタコーティングに代わる方法が望まれています。ここでも、導電性有機ポリマー膜が最適な解決策になります。本論文のケースでは、キャピラリー管をPEDOT:PSS水分散液が入った容器に入れてゆっくり引き上げることで、ガラスの表面にポリマー薄膜を固定化するという単純なディップコーティング法でPEDOT:PSS膜をガラス表面に堆積させました。FIBミリング処理の後、キャピラリー管を水につけるとポリマー膜は容易に除去されます。最小直径は、それぞれ図3aと3bに示すように5 μm でした。

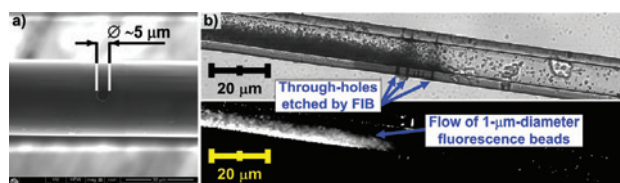


図3 ガラスキャピラリー管の集束イオンビームパターニング。a) PEDOT:PSS層を利用して処理したキャピラリー管の壁に作製した開口部の走査型電子顕微鏡写真、b) 作製したガラスキャピラリー管の透過(上)、蛍光(下)共焦点光学顕微鏡写真。ガラスキャピラリー管の下側の壁に3つの孔があることに注意してください。蛍光ビーズ(直径が約1 μm の微小粒子)が孔の内部から下流に向かって高い密度で詰まっていることから、作製した孔を通して蛍光ビーズがキャピラリー管の外部から内部に流れ込んでいることが分かります。

結論

PEDOT:PSS ポリマーが、電子線リソグラフィと集束イオンビームミリングのいずれにおいても優れた電荷拡散能を持つことが実験的に示されました。PEDOT:PSS 拡散層を使用すると、サファイヤ (Al_2O_3) 基板上的窒化ガリウム (GaN) や酸化亜鉛 (ZnO)、溶融シリカ、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、シリコンカーバイド (SiC)、ダイヤモンド (C) などのさまざまな基板に対する処理を、よりシンプルに、迅速、かつ安価に行うことができるようになります。

謝辞

英国 Glasgow 大学の James Watt Nanofabrication Centre (JWNC) と Kelvin Nanocharacterisation Centre (KNC) の技術スタッフに感謝いたします。また、エリプソメーター測定に関しては Szymon Lis 氏 (Wroclaw University of Technology、ポーランド) に、ガラスキャピラリー管の作製に関しては Mayuree Chanasakulniyom 氏 (Glasgow 大学、英国) に感謝いたします。

References

- (1) Dylewicz, R.; Lis, S.; De La Rue, R. M.; Rahman, F. *Electron. Lett.* **2010**, 46, 1025.
- (2) Dylewicz, R.; Lis, S.; De La Rue, R. M.; Rahman, F. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, 28, 817.
- (3) Klauke, N.; Smith, G. L.; Cooper, J. M. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1205.
- (4) Leslie S. A.; Mitchell J. C. *Palaeontology* **2007**, 50, 1459.

導電性高分子

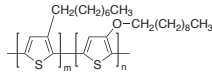
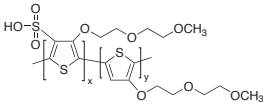
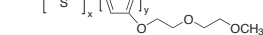
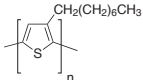
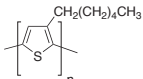
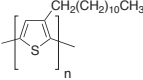
導電性高分子材料の最新情報は www.sigma-aldrich.com/organicelectronics-jp をご覧ください。

PEDOT Polymers

Name	Conductivity	Composition	Properties	Prod. No.
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS	~ 1E-5 S/cm	PEDOT content ~ 0.14% PSS content ~ 2.6%	2.8 wt % dispersion in H_2O	560596-25G 560596-100G
	1 S/cm	PEDOT content 0.5 wt. % PSS content 0.8 wt. %	1.3 wt % dispersion in H_2O	483095-250G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), tetramethacrylate end-capped solution, PEDOT*	0.1-0.5 S/cm (bulk conductivity)	<i>p</i> -toluenesulfonate as dopant Oligotron™ tetramethacrylate 0.5 wt. % propylene carbonate 99.5 wt. %	average M_n ~6,000 ~1,360-1,600 g/mol (methacrylate equivalent weight), 0.5 wt. % (dispersion in propylene carbonate)	649813-25G
	0.1-0.5 S/cm (bulk conductivity)	<i>p</i> -toluenesulfonate as dopant Oligotron tetramethacrylate 0.5 wt. % ethanol 5.8 wt. % isopropanol 0.3 wt. % nitromethane 93.4 wt. %	average M_n ~6,000 ~1,360-1,600 g/mol (methacrylate equivalent weight), 0.5 wt. % (dispersion in nitromethane)	649821-25G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated, PEDOT:PEG*	10-60 S/cm	Aedotron - C3 polymer 0.2-0.7 wt. % acetonitrile 4-8 wt. % nitromethane 90-95 wt. % propylene glycol 0.0-0.3 wt. %	0.4-0.9 wt. % (content of dispersion)	687316-25G
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-block-poly(ethylene glycol) solution, PEDOT:PEG*	0.5-3 S/cm (bulk)	perchlorate as dopant Aedotron C-NM polymer 1 wt. %	1 wt % dispersion in nitromethane	649805-25G

*Products of TDA Research, Inc.

Polythiophenes

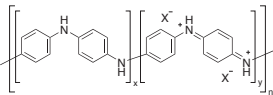
Name	Structure	Electronic Properties	Form	Prod. No.
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl-co-3-decyloxythiophene-2,5-diyl), POT-co-DOT		-	powder	696897-250MG
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution*		resistivity 500-3,000 Ω-cm work function -5.1- -5.2 eV	liquid, 2% in ethylene glycol monobutyl ether/water, 3:2	699780-25ML
Poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl), sulfonated solution*		resistivity 25-250 Ω-cm work function -5.1- -5.2 eV	liquid, 2% in 1,2-propanediol/isopropanol/water, 3:2:1	699799-25ML
Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl), regioregular, P3OT		-	solid	682799-250MG
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), >98% head-to-tail regioregular (HNMR) regioregular, P3HT*		-	solid	698997-250MG 698997-1G 698997-5G
Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), >95% head-to-tail regioregular (HNMR) regioregular, P3HT*		-	solid	698989-250MG 698989-1G 698989-5G
Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl), regioregular, P3DDT		-	solid	682780-250MG

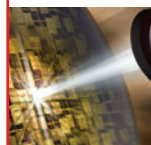
*Product of Plextronics, Inc.

Polypyrrole

Name	Structure	Conductivity	Form	Prod. No.
Polypyrrole doped, PPy		> 0.0005 S/cm (dried cast film)	5 wt % dispersion in H ₂ O	482552-100ML
Polypyrrole, coated on titanium dioxide doped, PPy		0.5-1.5 S/cm (pressed pellet, typical)	solid	578177-10G
Polypyrrole, PPy		10-40 S/cm	solid	577030-5G 577030-25G
Polypyrrole, composite with carbon black doped, PPy		30 S/cm (bulk)	solid	530573-25G
Polypyrrole, composite with carbon black undoped, PPy		~ 8.5 S/cm	solid	577065-10G

Polyaniline

Name	Structure	Conductivity	Form	Prod. No.
Polyaniline (emeraldine salt), PANI		2-4 S/cm (compacted powder)	powder (Infusible)	428329-5G 428329-25G
Polyaniline (emeraldine salt), composite (30 wt.% polyaniline on nylon), PANI		~ 0.5 S/cm	solid	577073-10G
Polyaniline (emeraldine salt), composite (20 wt.% polyaniline on carbon black), PANI		30 S/cm (bulk, typical)	powder	530565-5G 530565-25G
Polyaniline (emeraldine salt), PANI		10-20 S/cm (film)	liquid, 2-5 wt. % (dispersion in xylene)	650013-10ML 650013-50ML
Polyaniline (emeraldine salt), PANI		~ 1 S/cm (film)	liquid, 0.5 wt. % (dispersion in mixed solvents)	649996-10ML



自己組織化単分子層のマイクロおよびナノスケールフォトパターニング



Graham J. Leggett*
Department of Chemistry, University of Sheffield, Brook Hill,
Sheffield S3 7HF, United Kingdom
*Email: Graham.Leggett@shef.ac.uk

はじめに

自己組織化単分子層 (SAM: self-assembled monolayer) を用いた、マイクロおよびナノテクノロジーでの幅広い応用に関して非常に大きな関心が集まっています。本論文では、SAMに関する3種類の系(アルキルチオラート-金、アルキルシラン-二酸化シリコン、およびアルキルホスホン酸-酸化物)の特徴を比較し、さらに、フォトパターニングを用いた、数ミクロンから平方センチの領域への10 nm程度の構造の作製方法について解説します。現在、自己組織化単分子層¹⁻³は、ナノ科学に関する多くの分野では欠くことのできない手法になっています。SAMは、Langmuir-Blodgett (LB) 膜と同様に、固体表面に吸着分子が高密度に充填された、規則性を持つ層からなる構造を持っています。しかし、LB膜とは異なり、吸着化合物の希薄溶液に基板を浸漬するという簡便な方法によって堆積させます。この単分子層形成プロセスは、吸着分子と基板の間に強力かつ特異的な相互作用ができることによって促進され、さらに、分子間の相互作用によって安定性が著しく向上し、規則的配列の形成が進みます。「自己組織化単分子層」という用語は有機化合物が吸着した系すべてを指す広い意味に使われることが多いのですが、厳密に言えば、SAMは(a) 固体表面に吸着した両親媒性分子の単分子層、(b) 吸着分子と基板との間の強い相互作用(通常は化学吸着)、(c) 高密度充填、(d) (通常は)高度な規則性、という特徴を持っています。

アルキルチオラート SAM

金表面におけるアルキルチオラート SAMは、適切な基板上的金薄膜を特定の吸着化合物の希薄エタノール溶液(1 mM)に浸漬することで得られます。Au-S間の相互作用が強く、吸着分子間のスペース(4.99 Å)とアルキル鎖のファンデルワールス直径(4.5 Å)の値が近いため、金-アルキルチオラート SAMは化学安定性に優れ、高い規則性(5 ~ 10 nmの領域で実質的に結晶質)を示します。アルキルチオラートはその他のさまざまな金属(Ag, Cu、およびPdが幅広く研究されています)やいくつかの半導体(GaAsなど)の上でもSAMを形成します。

アルキルチオラート SAMを用いる上で、その熱安定性と酸化安定性がそれほど高くないために、いくつかの制約が生じます。アルキルチオラートは室温からあまり高くない温度で表面から脱離するため、多くの種類の溶液相プロセスが困難になるとともに、おそらく大気中のオゾン(S-Au結合を攻撃する)によると考えられる酸化を非常に受けやすくなります。生物学的応用の場合、部分

的な酸化分解によって引き起こされた低密度の欠陥によって性能が著しく低下することがあります。さらには、基板に金を使う必要があることも制限の一つとなります。例えば、金には蛍光消光性があり、吸着した生体分子の光学的分析が必要な場合に問題となる場合があります。

アルキルチオラート SAMのパターニングで最も広く使われているのがマイクロコンタクト印刷(μ CP)⁴であり、従来のマイクロ製造法の安価な代替法として Whitesides らによって初めて開発された方法です。 μ CPでは、チオール溶液を塗布した PDMS (polydimethylsiloxane) スタンプを金基板上に置き、チオールの転写を行います。最初のステップでコーティングされなかった領域は、溶液相による堆積プロセスで、第2のチオール化合物によって官能基化されます。 μ CPが広く使用されている理由は、サブミクロンの長さスケールで単分子層を素早く、安価に、かつ極めて効果的にパターニングできるためです。一方、ナノスケールでは、ディップペンナノリソグラフィ (DPN: dip-pen nanolithography)⁵が μ CPに類似した方法です。原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) チップに適切なチオール溶液を塗布し、表面をなぞって微細形状を作製します。DPNではアルキルチオラートインクを用いることで100 nmよりはるかに高い分解能が得られ、並列書き込みデバイス⁶などの高度な応用例が多数報告されています。

そのほかの方法には、マスクを通したUV光の露光によるアルキルチオラート SAMのフォトパターニング(図1a)⁷があります。吸

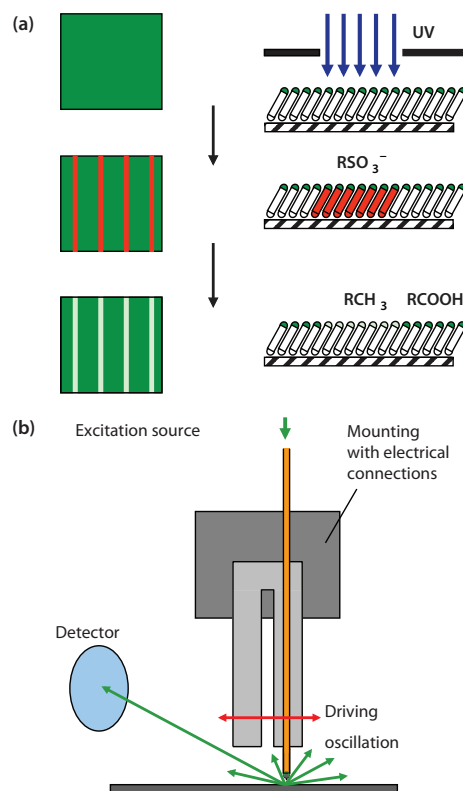
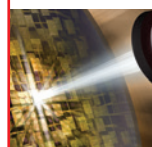


図1 a) 金表面上におけるアルキルチオラート SAMのフォトパターニングを示す概略図。b) 走査近接場フォトリソグラフィでは、近接場プローブを用いて9 nm(約 $\lambda/30$)程度の分解能で露光します。



着化合物はこの方法で光酸化されてスルホン化合物になります。弱吸着のため、単純な溶液相プロセスでの置換が可能です。この方法の利点は、最初に形成されるSAMが極めて高い規則性を示すことです。SAMの光酸化を引き起こすホットエレクトロンの形成を開始させるには、約250 nmの照射が必要です。多くの水銀ランプはこの波長で発光しますが、発光スペクトルは光源の種類に強く依存します。最良の方法は、UVレーザー(frequency-doubled argon ion laserなど)を使用することです。ナノスケールでは、走査近接場光学顕微鏡をUVレーザーと組み合わせSAMの露光を行うことも可能です(図1b)⁸。SAMの完全な光酸化には約1~4 J cm⁻²の露光が必要であり、末端基の種類と鎖長によって決まります。その後、光酸化した吸着化合物は液相プロセスで置換されることがあります。走査近接場フォトリソグラフィと呼ばれるこの方法によって、9 nm程度の微細構造を作製できる可能性があります⁹。

アルキルシランSAM

アルコキシシランと三塩化シランはシリカ表面のシラノール基と反応して強く結合し、極めて高い酸化安定性と熱安定性を持つ膜を作ります。この系での最大の課題は、吸着分子同士の重合制御です。一般に、この重合は、シランが通常溶ける有機溶媒中に水分が過剰にあると進み、重合によって、粗い、球状の堆積物が形成されます。多くの場合、シランによる膜は単分子層より厚く、アルキルチオラートSAMより規則性が低くなります。また、多くの用途においてガラスの熱安定性と酸化安定性の高さ、および機能化特性は魅力的であり、より複雑な作製工程が可能です。ナノメートルスケールでは、Sagivらがプローブに電圧を印加したAFMを用いてアルキルシランSAMを選択的に酸化し、異なる吸着分子で再官能基化することで、複雑な分子構造を容易に構築できることを示しました¹⁰。

アルキルホスホン酸SAM

酸化物表面は多くの応用で重要です。例えば、色素増感太陽電池では、ナノ構造化したTi酸化物を用いて界面を最適化し、色素から半導体への電子移動を最大化します¹¹。アルキルホスホン酸(APA: alkylphosphonic acid)はアルミニウム、チタン、およびその他の金属の酸化物上に強く吸着してSAMを形成します。このSAMはアルキルチオラート単分子層の場合より密に充填し、より高い酸化安定性と熱安定性を示します。APA-SAMは、長時間の大気暴露にも安定しています。分解が大きな課題になるのは、水性環境に長時間暴露された場合のみです。

アルミニウム酸化物表面におけるSAM

この単分子層は、適切な溶媒(エタノールなど)のAPA希薄溶液に基板を浸漬する、単純な溶液相堆積プロセスで形成されます。基板は通常Alをスパッタもしくは蒸着し、大気環境に20~40分暴露して、表面を水酸化させなければなりません。SAM形成中、APAのhead部分は脱プロトン化されると考えられており、酸化物表面と強く相互作用します。各head部分の間のスペースは、アルキルチオラートSAMの場合よりわずかに狭い4.8 Åです。振動分光法から「ゴーシュ(gauche)」欠陥の数は極めて少ないことが分かりますが、これは吸着分子が高度に規則化した全トランス型配置であることを示します。アルキルホスホン酸SAMは多くの応用で

の利用が非常に期待されていますが、おそらくSAMの中で最も利用が遅れている系です。

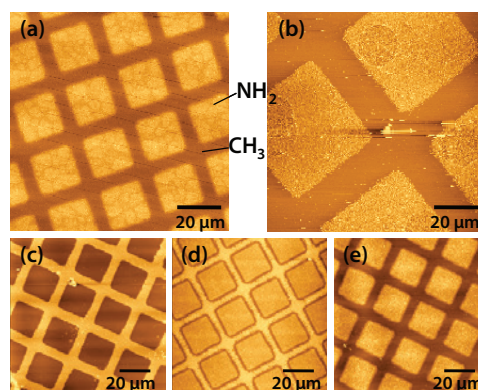


図2a) 酸化アルミニウム上のoctadecylphosphonic acid (Aldrich製品番号715166)SAMに、フォトリソグラフィで作製したaminobutylphosphonic acid (Sigma製品番号A0664)正方形パターン。メチル末端であるオクタデシルホスホン酸SAMにマスクを通して露光した後、サンプルをアミン末端であるアミノブチルホスホン酸の溶液に浸漬し、露光した領域を再官能基化しました。b) a)と同様に作製したサンプルにアルデヒド官能基化ポリマーナノ粒子を固定化した後の写真。c)~e) UV露光後、水酸化ナトリウムでエッチングしてフォトリソングしたオクタデシルホスホン酸SAM。(各サンプルの露光量(J cm⁻²) (a) 10, (b) 10, (c) 2, (d) 20, (e) 40。)

アルキルチオラートSAMと比較すると、APA単分子層のパターニングに関する研究はほんのわずかしかありませんが、そのフォトリソングは単純な方法です¹²。約250 nmの波長を持つUV光の露光によって吸着分子のP-C結合が切断され、アルキル基が脱離します。ホスホン酸基は表面に残存すると考えられますが、別の異なるAPAによって露光箇所を再官能基化する妨げにはなりません。その結果、異なる化学組成を持つパターニングを行うことができます。図2aに、フォトリソグラフィで作製したAPA-SAMパターンの写真を示します。Octadecylphosphonic acid (ODPA, Aldrich製品番号715166)単分子層にマスクを通してUV光を露光した後、マスクを取り除き、サンプルをaminobutylphosphonic acid (ABPA, Sigma製品番号A0664)水溶液に浸漬しました。サンプルの画像化は、摩擦力顕微鏡法(FFM: friction force microscopy)で行いました。これは原子間力顕微鏡法の一つで、表面摩擦によるカンチレバーの横方向のたわみ(lateral deflection)を測定する方法であり、親水領域は明るいコントラスト(摩擦力が大きい)で示されます。図2bには、前述と同様の方法で作製したサンプルに、アルデヒド官能基化ポリマーナノ粒子をイミン結合の形成によって固定化させた後の画像を示しました。このように、酸化物表面でより複雑な分子構造を構築するための簡便で効果的な方法であることが分かります。

別の方法として、UV露光後、パターン化したODPA層をレジストとして使用し、下層のAl膜に構造をエッチングすることも可能です。図2cに、244 nm照射で2 J cm⁻²まで露光したサンプルを示します。水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、露光された領域(正方形)がエッチングされて元の吸着分子で被覆されている未露光の領域がそのまま残ります。APA-SAMは「切り替え可能なレジスト」として振る舞い、UV露光を増やすと徐々に挙動が変化し(おそらく、露光した領域の酸化物が再形成されるため)、40 J cm⁻²(図2e)の露光で、パターン化したSAMはネガ型レジストとして効率的に働き、露光時にマスクした領域が最も速くエッチングされるようになります。また、APA-SAMを近接場プローブで露

光すると、化学(湿式)エッチングでナノ構造を作製できるようになります。図3に、走査近接場フォトリソグラフィ(SNP: scanning near-field photolithography)で作製した2つの直線構造の写真を示します。線幅は約100 nmです。以前に金薄膜を用いた場合はより高い分解能が得られましたが、この分解能の制約の主な原因はAl膜の結晶粒径が金と比べてかなり大きいためであると思われます。

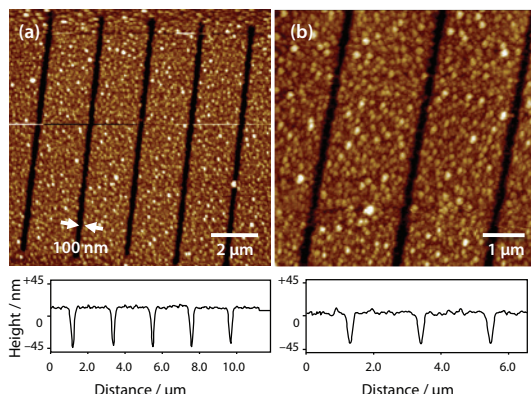


図3 Alエッチングに対するレジストとしてSNPでパターン化したホスホン酸単分子層を用いて作製したナノ構造の、タッピングモードAFM画像。

酸化チタン表面のSAM

チタニアは、UV光を吸収することで酸化物表面にて電子と正孔のペアを生成し、有機物を酸化分解するという、よく知られた光触媒特性を有しています。この特性を利用して、Ti上のAPAに高速フォトリソパターニングを行うことができます¹³。図4に、チタニア上のさまざまなSAMおよびアルミナ上のdecyl phosphonic acid (DPA) 単分子層における、接触角のデータを示します。UV露光後、アルキル鎖の分解によって下地の極性酸化物の表面が露出し、接触角が減少します。この減少の割合は、明らかにチタニア上の方がはるかに速く、最も長い吸着分子であるODPAでさえ、アルミナ上のDPA-SAMよりはるかに速く分解します。チタニア上ではアルミナ上より長波長を使うことも可能であり、フォトンエネルギーがチタニアのバンドギャップより大きな場合、酸化が起こります。アルミナ上ではC-P結合の切断がプロセスの最初のステップであるため、より短い波長が必要です。

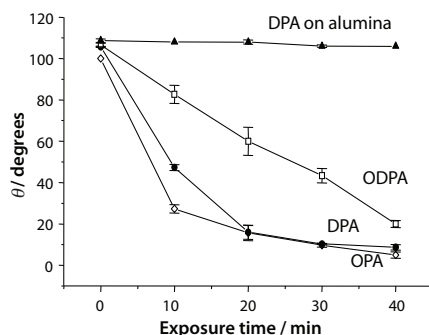


図4 水への浸漬時間に対する、チタンの自然酸化膜上のオクチル-(OPA)、デシル-(DPA)、オクタデシル-ホスホン酸(ODPA)-SAMおよびアルミナ上のDPA-SAMの接触角の変化。

図5aに、マスクを通してUV露光した後のODPA-SAMのFFM像を示します。露光した領域(正方形)は、下地の基板が露出し、摩擦係数が増加することで表面の自由エネルギーが局所的に大きくなるため、明るいコントラストを示しています。図5bは、近接場

ローブを光源としたUVによる分解によって作製したパターンです。図5cの光学顕微鏡写真では、チタニア上のパターン化SAMの官能基化を示しました。この写真は、フォトリソパターニングで露光した酸化物の領域に吸着させたABPAと、これにアルデヒドで官能基化した色素含有ポリマーナノ粒子を組み合わせたときに発光する蛍光を捉えたものです。最後に、図5dには、ODPA-SAMを露光後、水酸化カリウム中で液相エッチングを行ってパターン化したサンプルを示しました。さらに、露光量に応じて切り替わる同様の特性が、Ti上のSAMで報告されており、その性質はエッチング溶液の種類にも依存します。たとえば、図5dに示すものとまったく同様に作製したサンプルでも、ピラニア溶液でエッチングすると、逆コントラスト(つまり、ここで示した図5dのネガ型とは反対にポジ型の特性)を示します。

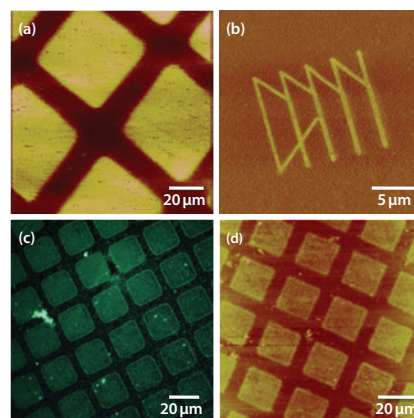


図5 a) チタンの自然酸化膜上のODPA-SAMをマスク(600 mesh)付きで50 mW、2分間(7.5 J cm⁻²)露光した後のFFM像。zスケールレンジ: 0 ~ 517 mV。b) 走査型近接場フォトリソグラフィを用いて、酸化チタン上のODPA単分子層中に作製したパターンのFFM像: zスケールレンジ: 0 ~ 1.00V。c) (a)と同様の試料の露出した領域をABPAで官能基化した後、蛍光染料を含むアルデヒド官能基化ポリマーナノ粒子を固定化したサンプルの蛍光顕微鏡写真。d) ODPA-SAMを露光後に水酸化ナトリウムでエッチングしたサンプル。

結論

ナノ科学の領域における、アルキルホスホン酸の自己組織化単分子層の利用はまだこれからです。この単分子層は、極めて優れた酸化安定性を有し、フォトリソグラフィによって容易にパターン化することができます。光分解した吸着分子の単純な交換や、パターン化した単分子層の湿式エッチングなどの方法を用いた、さまざまな官能基化を行うことが可能です。チタニア上での光触媒反応によるSAMの分解を利用することで、幅広い波長域においてSAMの高速パターニングを行うことができます。

References

- (1) Netzer, L.; Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674.
- (2) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- (3) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (4) Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- (5) Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *283*, 661.
- (6) Salaita, K.; Wang, Y.; Fragala, J.; Vega, R. A.; Liu, C.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7220.
- (7) Leggett, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1150.
- (8) Sun, S.; Chong, K. S. L.; Leggett, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2414.
- (9) Montague, M.; Ducker, R. E.; Chong, K. S. L.; Manning, R. J.; Rutten, F. J. M.; Davies, M. C.; Leggett, G. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 7328.
- (10) Maoz, R.; Cohen, S. R.; Sagiv, J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 55.
- (11) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (12) Sun, S.; Leggett, G. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3753.
- (13) Tizazu, G.; Adawi, A.; Leggett, G. J.; Lidzey, D. G. *Langmuir* **2009**, *25*, 10746.

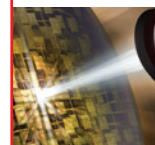
自己組織化材料

Phosphonic Acids

Name	Structure	Purity	Prod. No.
Octylphosphonic acid, <i>n</i> -Octylphosphonic acid, OPA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	97%	735914-1G 735914-5G
Tetradecylphosphonic acid, TDPA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	97%	736414-1G 736414-5G
Hexadecylphosphonic acid, HDPA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	97%	736244-1G 736244-5G
Octadecylphosphonic acid, ODPA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	97%	715166-1G
1,8-Octanediphosphonic acid	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2-\text{OH}$	97%	699888-1G
1,10-Decyldiphosphonic acid	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2-\text{OH}$	97%	737410-1G
(12-Phosphonododecyl)phosphonic acid	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2-\text{OH}$	97%	685437-1G
6-Phosphonohexanoic acid, PHA	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	97%	693839-1G
11-Phosphoundecanoic acid	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-\text{COOH}$	96%	678031-1G
16-Phosphonohexadecanoic acid	$\text{HO}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2-\text{COOH}$	97%	685801-1G
4-Aminobutylphosphonic acid	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	≥99%	A0664-250MG
11-Mercaptoundecylphosphoric acid	$\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-\text{P}(\text{OH})_2$	95%	674311-50MG

Thiols

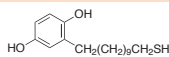
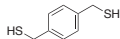
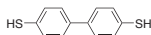
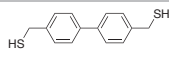
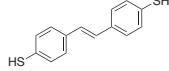
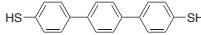
Name	Structure	Purity	Prod. No.
1-Propanethiol, 1-PT	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	99%	P50757-100ML P50757-500ML P50757-2L
1-Butanethiol, BT	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	99%	112925-250ML 112925-1L
1-Pentanethiol, PT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{SH}$	98%	P7908-25G-A P7908-100G-A
1-Hexanethiol, HT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SH}$	95%	234192-5ML 234192-100ML 234192-500ML
1-Heptanethiol, HT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{SH}$	98%	H4506-25G-A
1-Octanethiol, OT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SH}$	≥98.5%	471836-25ML 471836-250ML 471836-2L
1-Nonanethiol, NT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$	99%	674273-250MG
1-Decanethiol, DT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{SH}$	99%	705233-1G
1-Undecanethiol, UT	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{SH}$	98%	510467-5G



自己組織化単分子層のマイクロおよびナノスケールフォトリソパターンニング

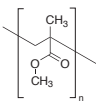
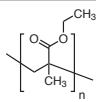
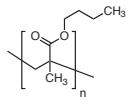
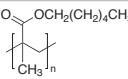
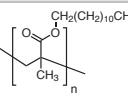
バルク供給／スケールアップのご相談は…

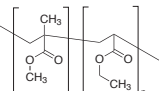
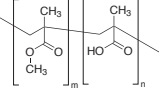
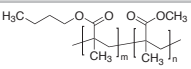
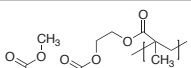
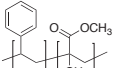
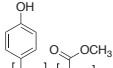
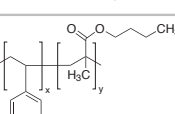
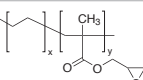
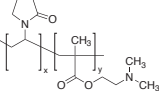
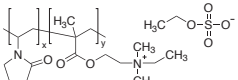
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

Name	Structure	Purity	Prod. No.
11-Mercaptoundecylhydroquinone, MUH		95%	728640-500MG
1,4-Benzenedimethanethiol, BDT		98%	147273-250MG 147273-1G
Biphenyl-4,4'-dithiol, BPDT		95%	673099-1G
4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl, MMB		97%	716049-1G
4,4'-Dimercaptostilbene		>96%	701696-100MG
p-Terphenyl-4,4'-dithiol, TPDT		96%	704709-1G

ナノインプリント用高分子材料

PMMA-based Resins

Name	Structure	Molecular Weight	Prod. No.
Poly(methyl methacrylate), PMMA		average M_w ~15,000 by GPC	200336-50G 200336-100G
Poly(methyl methacrylate), PMMA		average M_n 46,000 (Typical) average M_w 97,000 (Typical)	370037-25G
Poly(methyl methacrylate), PMMA		average M_w ~120,000 by GPC	182230-25G 182230-500G 182230-1KG
Poly(methyl methacrylate), PMMA		average M_w ~350,000 by GPC	445746-25G 445746-500G 445746-1KG
Poly(methyl methacrylate), PMMA		average M_w ~996,000 by GPC	182265-25G 182265-500G 182265-1KG
Poly(methyl methacrylate), isotactic, PMMA		-	452130-1G
Poly(ethyl methacrylate), PEMA		average M_n 126,000 (Typical) average M_w 340,000 (Typical)	183350-25G
Poly(ethyl methacrylate), PEMA		average M_w ~515,000 by GPC	182087-5G 182087-250G
Poly(butyl methacrylate), PBMA		average M_w ~337,000 by GPC	181528-5G 181528-250G
Poly(isobutyl methacrylate), PiBMA		average M_w ~70,000	181544-50G 181544-250G
Poly(isobutyl methacrylate), PiBMA		average M_w ~130,000	445754-50G
Poly(isobutyl methacrylate), PiBMA		average M_n 140,000 (Typical) average M_w 300,000 (Typical)	181552-25G
Poly(hexyl methacrylate) solution, PHMA		average M_w ~400,000 by GPC	182125-25G
Poly(2-ethylhexyl methacrylate) solution, PEHMA		average M_w ~123,000 by GPC	182079-50G
Poly(lauryl methacrylate) solution, PLMA		average M_n 150,000 (Typical) average M_w 470,000 (Typical)	182192-5G

Name	Structure	Molecular Weight	Prod. No.
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA		average $M_v \sim 20,000$	529265-5G 529265-25G
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA		average $M_v \sim 300,000$	192066-10G 192066-25G
Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA		average $M_v \sim 1,000,000$	529257-1G 529257-10G
Poly(2-hydroxypropyl methacrylate), PHPMA		-	182133-10G
Poly(cyclohexyl methacrylate), PCMA		average $M_w \sim 65,000$ by GPC	191949-25G
Poly(benzyl methacrylate), PBMA		average $M_w \sim 70,000$ by GPC	181358-10G
Poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate), PMMA-co-EA		average $M_n \sim 39,500$ by GPC average $M_w \sim 101,000$ by GPC	182249-25G 182249-1KG
Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid), PMMA-co-MA		average $M_n \sim 15,000$ by GPC average $M_w \sim 34,000$ by GPC	376914-25G 376914-500G 376914-1KG
Poly(butyl methacrylate-co-methyl methacrylate), PBMA-co-MMA		average $M_w \sim 150,000$	474037-250G
Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), 50μm particle size		-	463183-500G
Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), 8μm particle size		-	463167-500G
Poly(styrene-co-methyl methacrylate), PS-co-MMA		average M_w 100,000-150,000	462896-250G
Poly(4-vinylphenol-co-methyl methacrylate), PVP-co-PMMA		-	474576-50G
Poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate)		-	306258-50G
Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)		-	430862-250G
Poly(1-vinylpyrrolidone-co-2-dimethylaminoethyl methacrylate) solution		average $M_w \sim 1,000,000$ by GPC	434469-250ML
Poly[(2-ethylidimethylammonioethyl methacrylate ethyl sulfate)-co-(1-vinylpyrrolidone)]		average $M_w < 1,000,000$ by GPC	190888-250G

PDMS-based Resins

Name	Structure	Molecular Weight	Prod. No.
Kit for Creating Hydrophilic PDMS Surface		-	701912-1KT
Polycarbomethylsilane, PCMS	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	average M_w ~800	522589-25G
Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated, PDMS	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{H}$	-	481955-100ML 481955-500ML
Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated, PDMS		-	481963-100ML 481963-500ML
Poly(dimethylsiloxane), hydride terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_n ~580	423785-50ML 423785-250ML
Poly(methylhydrosiloxane), trimethylsilyl terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_n ~390	482382-20ML
Poly(methylhydrosiloxane), PMHS		average M_n 1,700-3,200	176206-50G 176206-250G
Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane), trimethylsilyl terminated	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_n ~950	482196-50ML
Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane), trimethylsilyl terminated		average M_n ~13,000	482374-25ML 482374-150ML
Poly(dimethylsiloxane), vinyl terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_w ~25,000	433012-100ML 433012-500ML
Poly(dimethylsiloxane), bis(hydroxyalkyl) terminated, PDMS	$\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p-\text{OH}$	average M_n ~5,600	481246-25ML 481246-100ML
Poly(dimethylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated, PDMS	$\text{H}_2\text{N}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p-\text{NH}_2$	average M_n ~2,500	481688-10ML 481688-50ML
Poly(dimethylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated, PDMS		average M_n ~27,000	481696-50ML
Poly(dimethylsiloxane), diglycidyl ether terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\text{Si}-\text{O}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	M_n ~800	480282-50ML 480282-250ML
Poly(dimethylsiloxane), monoglycidyl ether terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\text{Si}-\text{O}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_n ~5,000	480290-25ML
Poly(dimethylsiloxane), monohydroxy terminated, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\text{Si}-\text{O}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	average M_n ~4,670	480355-50ML
Poly(dimethylsiloxane-co-(3-aminopropyl)methylsiloxane), PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-	480304-50ML 480304-250ML
Poly(dimethylsiloxane-co-[3-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)propyl]methylsiloxane), PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-	480320-250ML
Poly(dimethylsiloxane-co-methyl(3-hydroxypropyl)siloxane)-graft-poly(ethylene glycol) methyl ether, PDMS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-	482412-50ML



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.sigma-aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 先端セラミック材料(4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- 代替エネルギー 2(4-4)
- 最新高分子合成(5-1)
- ナノ材料(5-2)
- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。



©2011 Sigma-Aldrich Co. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, FLUKA, and SUPELCO are trademarks belonging to Sigma-Aldrich Co. and its affiliate Sigma-Aldrich Biotechnology, L.P. Plexcore is a registered trademark of Plextronics, Inc. SunTronic is a registered trademark of Sun Chemical, Inc. Zonyl is a registered trademark of E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co. Aedotron, Biotron and Oligotron are trademarks of TDA Research, Inc..

・本カタログに掲載の製品及び情報は2011年6月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途をご検討の場合は、ファインケミカル事業部に相談ください。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社
アナリティカル&ケミストリー事業部

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ