様式 C-19

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年　5 月 24 日現在

機関番号：14301
研究種目：特定領域研究
研究期間：2007～2010
課題番号：19049010
研究課題名（和文）単分子膜リソグラフィによる微細加工・微細組立

研究課題名（英文）Spatial-arrangement of nano-objects based on monolayer lithography

杉村　博之（SUGIMURA HIROYUKI）
京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

研究成果の概要（和文）：本研究では、
○光-分子強結合反応場の構成要素となるナノオブジェクト（金属・誘電体等）を、
○リソグラフィ技術に基づくトップダウン微細加工プロセスによって
○μm～nm の精度で自在なパターン形状に成形した反応サイト上へ、
○反応サイトの化学的相互作用を推進力としてナノオブジェクトを精密配置する、
意図的な設計に基づく自在な形状を有する光-分子強結合反応場を構築する微細加工・微細組立技術の研究をおこなった。

研究成果の概要（英文）：In this research, micro-nano fabrication and assembly techniques, in which top-down and bottom-up processes are effectively combined, have been developed in order to construct strong photon-molecule coupling microdevices.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合　計 |
|---|---|---|---|
| 2007 年度 | 15,800,000 | 0 | 15,800,000 |
| 2008 年度 | 21,100,000 | 0 | 21,100,000 |
| 2009 年度 | 20,200,000 | 0 | 20,200,000 |
| 2010 年度 | 14,900,000 | 0 | 14,900,000 |
| 年度 | | | |
| 総　計 | 72,000,000 | 0 | 72,000,000 |

研究分野：工学
科研費の分科・細目：材料工学　材料加工・処理
キーワード：微細加工，リソグラフィ，ナノ粒子，自己集積化単分子膜

## １．研究開始当初の背景

金属超微粒子のようなナノオブジェクトを大量にかつ精度良く合成する手法は、ほぼ確立しつつあるが、これを光-分子強結合反応場の構成ユニットとして機能させるためには、ナノオブジェクトを固体基板上に正確に配置することが必要不可欠である。自己組織化による金属ナノオブジェクトのアレイパターン化が、有効な手法として知られているが、自己組織化には、
○規則的な繰返し配置はできるが、規則的だが繰返しの無い自由なパターンはできない
○球状のナノ粒子での例が多く、異方性の高いオブジェクトや単分散で無い場合に対応

が困難
○μmオーダーでは配置が正確だが、cm オーダーのウエハレベルでは、揺らぎや欠陥が生じる
等の弱点がある。これらの自己組織化の有する本質的な弱点を回避するには、トップダウン型の微細加工技術であるリソグラフィによる構造構築支援が有効である。

２．研究の目的

本研究では、自己組織化の弱点を克服した自由度と精度の高い微細加工・微細組立技術を提供し、光-分子強結合場の機能をマイクロデバイス化するための基盤プロセス技術を開発し、強結合場の応用研究展開に資することを目的とした。

３．研究の方法

自己集積化単分子膜（Self-Assembled Monolayer, SAM）を、リソグラフィ技術によってパターニングし、微細オブジェクトを精密空間配置するテンプレートに用いる研究成果が多数報告されている。言い換えれば、自己組織化の場を SAM とリソグラフィによって空間的にプログラミングすることで、より正確かつ自在なオブジェクト配置の実現を目指した。

４．研究成果

（１）VUV マイクロ加工による sub-μm スケール金ナノ粒子配列構造形成

VUV マイクロ加工により、シリコン基板，石英基板，ITO 基板上にマイクロパターン化された金ナノ粒子集積構造を作製した。VUV マイクロ加工は、波長 172nm の真空紫外光（Vacuum Ultraviolet, VUV 光）により、有機分子および雰囲気酸素分子を励起し、有機分子材料を酸化エッチングする微細加工プロセスである。クエン酸キャップ金ナノ粒子を吸着させるアミノ基終端化面（アミノシラン単分子膜）を、この VUV マイクロ加工プロセスにより構造化し、金ナノ粒子の吸着配列パターンを形成した。図１にその例を示す。図１左は、5μm 角の正方形上に直径 20nm の金ナノ粒子を全面吸着させた例である。正方形パターン間のギャップ幅は約 0.5μm である。加工に用いた VUV 光の波長の３倍弱という、波長限界にかなり近い微細加工を実現することができた。

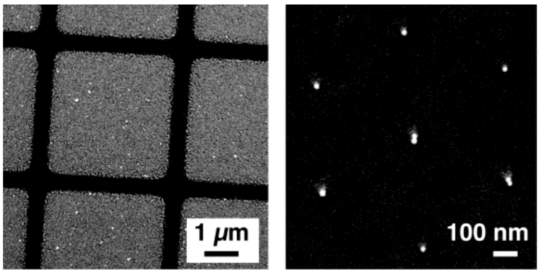


図１　VUV マイクロ加工によるアミノシラン単分子膜の微細加工と金ナノ粒子の空間選択集積

図１左は、開口直径約 100nm のポーラスアルミナをマスクとして、アミノシラン単分子膜の微細構造化を行い、そこへ直径 20nm の金ナノ粒子を固定化した例である。直径 100nm 程度各サイトに１ないし２個の金ナノ粒子が配置されている。

図２には、VUV マイクロ加工によって幅 10μm の SH 末端領域を作製し、その上にイオン液体中に分散した金ナノ粒子を、抽出-集積化した例を示す。

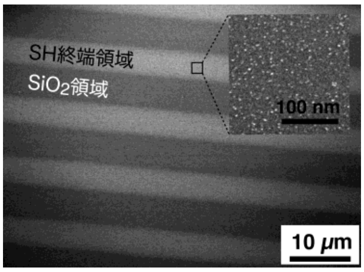


図２　VUV マイクロ加工によるアミノシラン単分子膜の微細加工と金ナノ粒子の空間選択集積

（２）プローブナノ加工プロセスによる金ナノ構造形成

走査型プローブ顕微鏡により単分子膜上にパターン描画し、そのパターンをテンプレートに金のナノ構造を形成するプロセスを開拓した。導電性 AFM プローブからの電流注入によって有機分子膜を電気化学変性させるため、導電性基板であることが必要となるが、10nm クラスの微細加工が可能である。シリコン基板，ＩＴＯ基板，アルミニウム基板上に被覆した単分子膜を微細加工し、金ナノ構造を作製した。

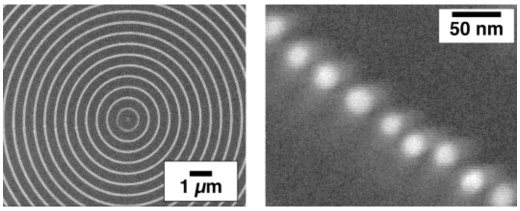


図３　ナノプローブ加工による単分子膜のナノパターニングと金ナノ構造形成

図３左は、無電解めっきプロセスによる金ナノ構造形成例を示す。同心円構造を作製したが、全ての円の中心が精度良く一致しており、加工精度の高さを示している。図３右には、金ナノ粒子の配列構造形成例を示す。吸着サイトの線幅をナノ粒子直径（20nm）と同程度まで微細化することによって、ナノ粒子の１次元配列を形成することに成功した。

（３）共有結合(Si-C 結合)を介した金ナノ粒子のシリコン基板への固定化

市販のクエン酸キャップ金ナノ粒子の被覆層を、11-mercaptoundecene (MUD)で置換すると、MUD 分子はメルカプト基が金ナノ粒子表面に結合し、ビニル基が外側に向いて吸着する。この MUD 被覆金ナノ粒子を水素終端かシリコンと反応させると、ビニル基と Si-H 基が反応し、金ナノ粒子が Si-C 結合を介してシリコン基板表面に固定化される。

VUV マイクロ加工によって水素終端化シリコン面が露出したマイクロラインを作製し、この試料と MUD 被覆金ナノ粒子（直径 5nm）を可視光励起により反応させた。ナノ粒子は、ライン状の水素終端化面で選択的に反応し、図４左に示すように、金ナノ粒子配列ラインが形成される。この例では、1μm のマイクロラインで実験を行った。図１、図３の例で示したクエン酸キャップ金ナノ粒子の固定化では、負に帯電した粒子どうしの静電反発によって、ほとんどの粒子が離散して吸着する。MUD 被覆金ナノ粒子の場合には、疎水性相互作用に基づく親和力が粒子間に働き、図４左の拡大像に見られるように、複数個の粒子が会合した形でシリコン表面に吸着する。しかしながら、シンプルに MUD 被覆金ナノ粒子溶液中で試料と反応させた場合には、被覆率は 50%以下であり、ナノ粒子集合体の間には多くの空隙が存在する。そこで、反応前に MUD 被覆粒子を水面上に展開しナノ粒子の LB 膜を形成してから基板上に転写し反応-固定化するプロセスを開発した。図４右にその結果を示す。金ナノ粒子を最密充填した単層膜をシリコン上に固定化することができた。

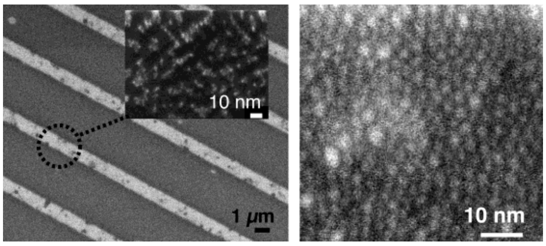


図４　可視光励起反応による MUD 被覆金ナノ粒子のシリコン表面への固定化.

（４）ニトロフェニル基単分子膜の強結合場光還元

ニトロフェニル基は電気化学的にアミノフェニル基へと還元することができる。この反応の光-分子強結合場による励起と促進について、水素終端化シリコン(111)面と 2-(4-Nitrophenyl)ethanol (NPE) の化学反応によって形成した NPE 単分子膜を反応試料に用いて検討した。

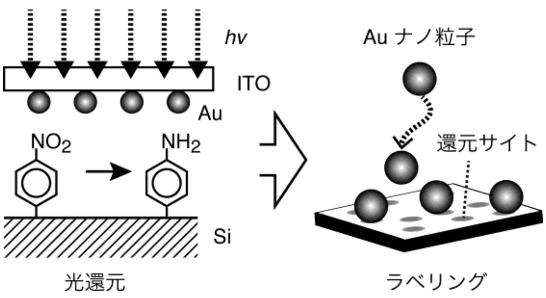


図５　NPE 単分子膜の光強結合場還元と還元サイトの金ナノ粒子ラベリング.

図５に示すように、金ナノ粒子を固定化した ITO 基板を、フォトマスクのかわりに NPE 単分子膜上に置き、上からレーザー光（波長 522nm-32mWcm$^{-2}$）を２時間照射した。反応後、還元サイトの形成を確認するため、クエン酸キャップ金ナノ粒子溶液に一定時間浸漬する。ニトロ基からアミノ基へと還元されると、酸-塩基相互作用によって金ナノ粒子が固定化される。金ナノ粒子を固定化していない ITO 基板による参照実験も行い、ナノ粒子吸着状況を比較した。結果を図６に示す。明ら

かに、強結合場マスクを用いた試料の方が吸着金ナノ粒子数が多く、金ナノ粒子の固定化ITO 基板のプラズモン誘起によって、ニトロフェニル基からニトロアミノ基への光還元反応が促進されたことを示している。

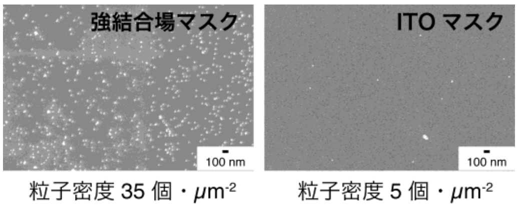


図６　光強結合場還元した NPE 単分子膜への金ナノ粒子ラベリングの結果.

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 27 件）（すべて査読有）

1) Self-Aligned Nucleation of Gold onto Templates with a Nano-scale Precision Fabricated by Scanning Probe Lithography, H. Sugimura, M. Kanda, T. Ichii and K. Murase, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 221 (2011) 209-213.

2) Gold nanoparticle arrays fabricated on a silicon substrate covered with a covalently bonded alkyl monolayer by electroless plating combined with scanning probe anodization lithography, Hiroyuki Sugimura, Sin-ichiro Nanjo, Hikaru Sano and Kuniaki Murase, J. Phys. Chem. C, 113(27), 11643-11646 (2009).

3) Alkyl and alkoxyl monolayers directly attached to silicon: chemical durability in aqueous solutions, Hikaru Sano, Maeda Hajime, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, Kei Noda, Kazumi Matsushige and Hiroyuki Sugimura, Langmuir, 25(10), 5516-5525 (2009).

4) Regulation of Pattern Dimension as a Function of Vacuum Pressure: Alkyl Monolayer Lithography, Om P. Khatri, Hikaru Sano, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, Langmuir 24(20) (2008) 12077-12084.

5) Self-Assembly Guided One-Dimensional Arrangement of Gold Nanoparticles: A Facile Approach
Om P. Khatri, Jiwon Han, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, J. Phys. Chem. C 112(42) (2008) 16182-16185.

〔学会発表〕（計 29 件）

1) Gold nanoparticle arrays formed on amino-functional microtemplates fabricated by vacuum ultra-violet lithography, J. Yang, Y.-J. Kim, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Pacifichem 2010 December 15-20, 2010, Honolulu, Hawai.

2) Immobilization of Gold Nanoparticles on Silicon Substrates by Visible Light Irradiation, T. Ichii, K. Yamashiro, K. Murase and H. Sugimura, 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Quebec City, Canada.

3) H. Sugimura, O. P. Khatri, J. Han, H. Sano, M. Kanda, J. Yang, T. Ichii and K. Murase, Chemical Manipulation of Metal Nanoparticles via Self-Assembled Monolayer Lithography, The 3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, March 21-24, 2010, Hualien, Taiwan

4) Gold Nanodot Array on Silicon Fabricated by Scanning Probe Lithography ,M. Kanda, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, AVS 56th International Symposium, November 8 - 13, 2009, San Jose, California, USA, AS-TuP4

5) Fabrication and Photopatterning of Nitrophenyl Terminated Organisilane Self-Assembled Monolayer, H. Sugimura, K. Adachi, T. Ichii, and K. Murase, XXIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg, Sweden, 28 July － 01 August 2008, P338, ABSTRACTS 466.

〔図書〕（計 2 件）

1）杉村博之，プラズモンナノ材料の最新技術（監修・山田淳，シーエムシー出版，2009）第６章　パターン形成・加工技術　１．単分子膜リソグラフィによる微細加工：金ナノ粒子の選択配置　214-226.

2）Hiroyuki Sugimura, Applied Scanning Probe Methods X, Biomimetics and Industrial Applications (Eds. Bharat Bhushan, Harald Fuchs, Masahiko Tomitori, Springer, 2008), Chapter 33 Scanning Probe Anodization for Nanopatterning, 217-255.

〔その他〕
http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/

６．研究組織

(1)研究代表者

杉村　博之　(SUGIMURA HIROYUKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10293656

(2)研究分担者

邑瀬　邦明　(MURASE KUNIAKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30283633

一井　崇　(ICHII TAKASHI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30447908

佐藤　宣夫　(SATO NOBUO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70397602

(3)連携研究者

該当なし