

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05851

研究課題名(和文) 分子リソグラフィーに向けた分子集積技術の開発

研究課題名(英文) Development of Molecular Assembly Technique Towards Molecular Lithography

研究代表者

吉川 佳広 (Kikkawa, Yoshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：30373294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：様々な分子間相互作用を利用して、機能性有機分子を規則的に基板上に配置し、その二次元構造を走査型プローブ顕微鏡によって分子レベルで明らかにした。また、外部刺激(光、錯体形成)によって、形成された二次元構造を変化させることが可能であることを実証した。特に、光解離性官能基を有する新規化合物を合成し、光照射によって分子内の特定部位の脱離およびそれに伴う形態的变化を誘起することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトリソグラフィーに代表されるトップダウン手法は、微細加工サイズの縮小化が限界に到達しつつある。そのため、加工サイズの限界を突破できる新しい技術の開発が期待されている。本研究では、ボトムアップ手法の自己組織化によって有機分子を規則的に基板上に配列させ、マスクとなり得る金属錯体分子の配置、および光刺激による表面形態の制御を行った。本手法は、シングルナノスケールのリソグラフィー技術への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Several types of functional molecules were assembled on a surface via supramolecular interactions, and the two-dimensional structures were revealed by using scanning probe microscopy at a molecular level. It was found that the two-dimensional structures can be transformed by external stimuli such as light and metalation. The molecular building blocks with photolabile functional group were prepared, and the chemical structural and morphological changes upon light irradiation were demonstrated.

研究分野：表面化学

キーワード：分子リソグラフィー 二次元構造 分子間相互作用 自己組織化 走査型プローブ顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、最高で十数 nm の線幅でフォトリソグラフィーによる基板の微細加工が行われているが、露光装置の光源波長による制約のため、加工寸法の微細化に限界が見えている。そのため、次世代リソグラフィー装置として極短波長露光装置 (EUV) が開発されてはいるが、開発期間の大幅な遅延、およびマスク作製コスト等の問題から、実用化に向けて多くの困難を抱えている。そこで、ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造をマスクとするパターニング技術も開発されつつあるが、10 nm 以下のパターニングは困難とされている。したがって、シングルナノメートルスケールで微細加工する新しいボトムアップ手法の開発が切望されている。そのため、新しいリソグラフィー手法の開発を目指して、有機分子を規則配列させる技術を開発する意義は非常に大きい。

2. 研究の目的

本研究では、ボトムアップ手法の自己組織化によって有機分子を規則的に基板上に配列させ、分子をマスクとするリソグラフィー、すなわち分子リソグラフィー手法の基盤技術を確認することを目的としている。

3. 研究の方法

有機分子の規則的配列を獲得するため、分子間相互作用部位および外部刺激応答部位を有する分子群を合成した。そして、基板上に形成された二次元配列構造を、各種走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて解析した。外部刺激によって有機分子配列の変換が可能であることを実証した。また、基板加工のマスクとすべく有機分子内に金属錯体形成部位を導入した分子についても分子配列制御を行い、シングルナノメートルスケールの分子配置技術の創製に取り組んだ。

4. 研究成果

○ハロゲン結合による分子配列制御

有機分子の規則的配置を実現するため、ハロゲン結合による分子配列制御を試みた。ハロゲン結合は、他の原子と結合して電子吸引種となったハロゲンと求核性の孤立電子対をもつピリジンなどとの間に働く引力である。ハロゲン結合は方向依存性が強い相互作用であり、分子認識や超分子構造形成において重要な役割を果たしていることが知られている。しかし、これまでに二次元平面内に分子を集積し、その配列制御に対して積極的に用いられた報告例はほとんどなかった。そこで、分子間相互作用部位としてハロゲン結合のドナーとアクセプター部位を有するシンプルなりガンドを合成し (図 1 上)、高配向グラファイト (HOPG) 上に形成される二次元構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって解析した。

ハロゲン結合による超分子二次元構造を形成する前に、まず各りガンドが形成する分子配列の解析を行った。ピリジンの置換位置の異なる **p1** および **m1** のいずれにおいてもダブルカラム

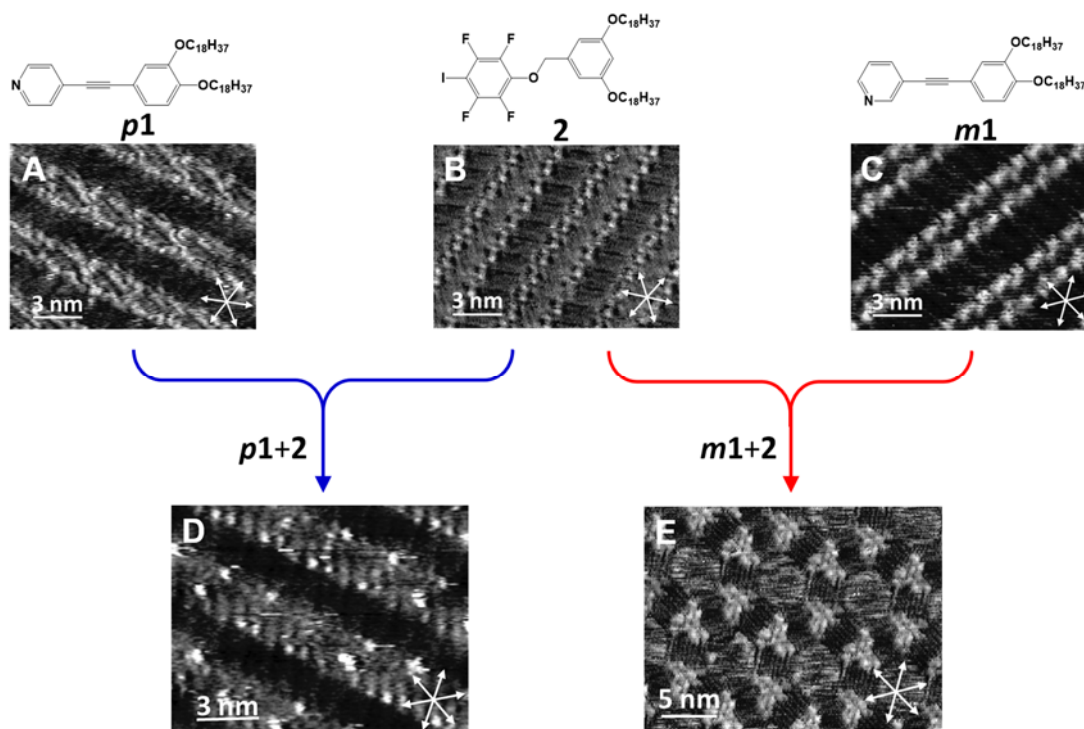


図 1 ハロゲン結合のドナー/アクセプター分子の化学構造と対応する STM 像

ナー構造が形成された (図 1A, C)。また、化合物 **2** ではヨウ素原子が各列で逆向きに配列したシングルカラムナー構造が観察された (図 1B)。したがって、いずれの分子においても、基本的には直線的なカラム状の二次元構造を示すことがわかった。

次に、**1** と **2** をブレンドすることで、ハロゲン結合による二次元構造形成を試みた。まず、**p1** と **2** のブレンド (**p1+2**) では、各リガンドがハロゲン結合によって正面で向き合い、それらが直線的に配列したカラムナー構造が形成された。ブレンド前とは格子定数が異なったことから、ハロゲン結合によって二次元構造が変化したといえる (図 1D)。一方で、**m1+2** をブレンドした系では、カラムナー構造とは全く異なるハニカム構造が形成されることが明らかとなった (図 1E)。すなわち、ハロゲン結合によって直線分子同士が 120 度開いて配置され、それらが 3 つ集まったヘリカルなコンプレックスを形成した。そして、アルキル鎖同士の分散力によりそれらのコンプレックスが集まり、ハニカム構造を形成することがわかった。このようなハニカム構造の存在割合は、ブレンドした溶液濃度の影響を受け、系全体の濃度が低いほどハニカム構造が形成されやすいことがわかった。

従来、ハニカム構造を二次元表面上に作製するためには、3 回対称性を有する構造的に固い分子を合成する必要があった。一方本研究では、シンプルな構造の直線的分子を構成成分として、ハロゲン結合によってハニカム構造を作製することに成功した。

○金属錯体形成による分子集積

ポルフィリンは、動植物の生命活動の中で活躍する機能性分子の主要分子骨格として知られる。本研究では、このポルフィリンの規則的配列構造の形成を試みた。ここでは、ポルフィリンの側面に金属イオンとの結合部位 (外部配位部位) を有する分子を用い、金属イオンを混合する前後の分子配列の変化を STM 観察によって解析した (フランス ストラスブール大学との共同研究)。金属イオンを導入する前には、ポルフィリン分子が水素結合により二量体を形成し、分子内のアルキル鎖は HOPG の格子に沿って配列した。そのために、ポルフィリン同士は離れて存在した。しかし、金属イオン (Ni^{2+}) と混合して STM 観察を行ったところ、ポルフィリン同士が錯体形成によって連結し、ポルフィリンワイヤーを形成した。そして、それらが基板表面全体を埋め尽くすように配列することを見出した (図 2)。

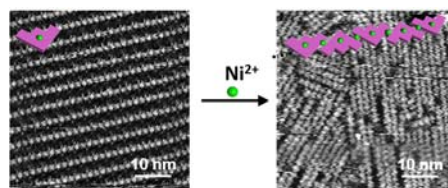


図 2 金属錯体形成前後のポルフィリン誘導体の STM 像と分子配列の模式図

○光反応性分子の二次元構造形成と構造変化

光応答性分子の基板上での二次元構造を明らかにするため、様々な結合様式でアルキル鎖を結合したアゾ化合物を合成した。そして、固液界面に形成される二次元構造を STM で解析した。アミド結合やエステル結合など、結合様式を変化させることにより、形成される二次元構造も変化することがわかった。

また、外部刺激によって脱離可能な部位、および金属錯体が形成可能な部位を有する分子も合成した。まず、STM を用いて、本分子が HOPG 上において規則的な二次元構造を形成することを確認した。アルキル鎖が HOPG に沿って配列し、金属錯体形成部位がカラム状に配列することが示された。金属錯体を形成した後の二次元構造を STM 観察したところ、錯体形成部位の分子間距離が離れ、アルキル鎖も入れ子状になって配列することを見出した (図 3)。すなわち、金属錯体形成前後において、二次元構造が変化することがわかった。

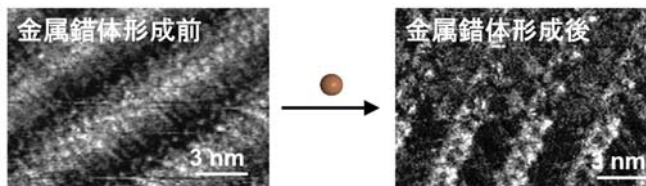


図 3 金属錯体形成前後の STM 像

次いで、光応答性についても検討を行った。本分子を溶媒に溶かして紫外線を照射すると、狙い通り分子の一部を脱離できることを核磁気共鳴スペクトル (NMR) で確認した。また、薄膜を作製して、様々な時間で紫外線照射して赤外吸収スペクトル (FT-IR) を用いて化学構造の変化を追跡した。その結果、数十分以内には十分に反応が進行することがわかった。さらに、薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察したところ、紫外線の照射前後で表面形態が変化することがわかった。すなわち、紫外線照射によって分子の一部を脱離させ、表面構造を変化させることができる膜構造の形成が可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mary-Ambre Carvalho, Herve Dekkiche, Mayumi Nagasaki, Yoshihiro Kikkawa, Romain Ruppert	4. 巻 141
2. 論文標題 Coordination-Driven Construction of Porphyrin Nanoribbons at a Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)/Liquid Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10137-10141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b02145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 吉川佳広	4. 巻 65
2. 論文標題 ポルフィリンワイヤーの創製と走査型プローブ顕微鏡による解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日仏工業技術	6. 最初と最後の頁 7-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiro Kikkawa, Mayumi Nagasaki, Emiko Koyama, Seiji Tsuzuki, Kazuhisa Hiratani	4. 巻 55
2. 論文標題 Hexagonal array formation by intermolecular halogen bonding using a binary blend of linear building blocks: STM study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3955-3958
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9cc00532c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kikkawa Yoshihiro, Tsuzuki Seiji, Kashiwada Ayumi, Hiratani Kazuhisa	4. 巻 537
2. 論文標題 Self-assembled 2D patterns of structural isomers in isobutenyl compounds revealed by STM at solid/liquid interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 580-590
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川佳広、平谷和久
2. 発表標題 直線状分子間のハロゲン結合によるハニカム構造形成：走査型トンネル顕微鏡による解析
3. 学会等名 第17回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉川佳広、平谷和久
2. 発表標題 ハロゲン結合によるハニカム構造形成と走査型トンネル顕微鏡による解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Kikkawa, Yasuo Norikane
2. 発表標題 Molecular Assembly on a Surface: From 2D Structure Formation to Function Control
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉川佳広
2. 発表標題 表面分子集積と走査型トンネル顕微鏡による解析
3. 学会等名 高分子学会東北支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川佳広、平谷和久
2. 発表標題 イソプテニル化合物の構造異性体:STMによる二次元構造の解析
3. 学会等名 第16回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	則包 恭央 (Norikane Yasuo) (50425740)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・ 製造領域・研究グループ長 (82626)	