

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦萌芽

研究期間：2011

課題番号：23656461

研究課題名（和文） 絶縁性基板上新規ナノプローブリソグラフィの開発

研究課題名（英文） Scanning probe nanolithography on insulating substrates

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

研究成果の概要（和文）：絶縁基板におけるナノプローブリソグラフィを目的とし、そのレジスト膜の選定を行った。高精細なナノ加工を実現するためには、シングルナノメートルオーダーの超薄膜である必要がある。そこで本研究では、超薄膜でかつ一様性の高い自己集積化単分子膜（self-assembled monolayer; SAM）に着目し、その特性を評価した。基板として、代表的な酸化物である酸化アルミニウムを用い、それを被覆可能な SAM として、アルキルホスホン酸 SAM に着目した。アルキルホスホン酸 SAM は、原料分子を含むエタノール溶液に基板を浸漬する方法（液相法）により作製した。製膜濃度・温度の最適化により、欠陥がほとんどなく、かつ平坦性の高い高密度な SAM を得ることに成功し、アルキルホスホン酸 SAM のレジスト膜としての有用性が確認された。

研究成果の概要（英文）：Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid was used as a resist film for nano probe lithography because SAMs are ultrathin films with a thickness of only 2-3 nm and they can be easily prepared. Highly-ordered and low-defect-density alkylphosphonic SAMs were successfully formed on aluminum oxide films by just immersing the films in an ethanolic solution containing an alkylphosphonic acid, and we concluded that they were more suitable for the resist film than alkylsilane SAMs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：材料プロセス工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：走査プローブ顕微鏡、ナノリソグラフィ、自己集積化単分子膜

1. 研究開始当初の背景

自己集積化単分子膜（Self-assembled monolayer; SAM）とは、適当な基板材料と反応性有機分子の組み合わせを選択し、基板をその有機分子純液中やその溶液中、もしくは気体中に保持すると図1の様に有機分子が基板表面に化学吸着し、さらに分子間の相互作用によって吸着分子同士が引きつけ合うことで形成される、密で配向性の高い有機単分子膜である。それにより固体基板を被覆することで、基板の表面物性を簡便かつ劇的に

変化させることが可能であり、幅広い研究が行われている。その膜厚は分子長程度であり、SAM 形成後の基板最表面は有機分子の末端官能基で覆われるので、吸着分子を選択することで、基板表面の構造をほぼ変えることなく基板表面に様々な化学的な物性もしくは物理的な物性を付加できる。また、基板上の吸着サイトが全て覆われた時点で SAM の形成は自動的に停止するため、作製に精密なプロセス管理を必要としないという特徴をもつ。そのため SAM は微小単位から材料・デ

バイスを組み上げるボトムアップ・ナノテクノロジーによりデバイス作製プロセスを簡略化するという目的において大きな利点を有する。

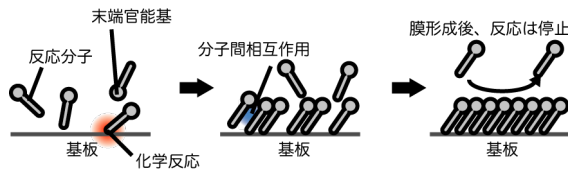


図 1. SAM 形成の模式図

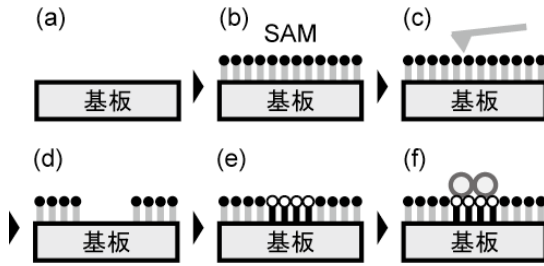


図 2. SAM のナノパターニングを利用したナノオブジェクトの精密集積の概念図。基板(a)を SAM で被覆し(b)、ナノプローブリソグラフィにより局所的に SAM を除去する (c, d)。除去した部分を別の SAM で被覆し(e)、そこにのみナノオブジェクトを吸着させる(f)。

上記の特徴より、SAM のナノパターニングは、基板表面の化学機能のナノパターニングであると言い換えることができる。SAM のナノパターニングは、金ナノ粒子などのナノオブジェクトと親和性の高いもしくは低い官能基を有する分子を原料分子とすることで、ナノオブジェクトの精密集積に利用することができ、大変有用である。すなわち、図 2 に示すように、ナノオブジェクトと親和性の高い化学機能をナノスケール領域にのみ付与することで、ナノオブジェクトを自在に所望の位置に配置することが可能である。ここで、図 2(b)の SAM には以下の特性が求められる。まず、基板を一様に被覆可能であること、次に、プローブにより微細加工が可能である(潜像解像度が高い)こと、欠陥が少なく、図 2(d)-(e)のプロセスにおいてダメージを受けないこと、そしてナノオブジェクトとの親和性が低いことである。すなわち、この SAM はナノプローブリソグラフィにおけるレジスト膜として作用し、それ故にその選定は極めて重要である。

われわれはこれまで、Si(111)基板上に作製した 1-alkene SAM や、酸化インジウムスズ (Indium tin oxide: ITO) 基板上における有機シラン SAM に対し、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy; AFM) を用いたナノプローブリソグラフィにより、SAM を

ナノパターニングし、これを利用したナノオブジェクトの精密集積を実現してきた。ナノプローブリソグラフィとは、AFM もしくは走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscopy; STM) 等の走査プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscopy; SPM) を用いた表面ナノ加工技術の総称である。SPM は一般に試料表面構造あるいは表面物性を高い空間分解能 (原子・分子分解能観察も可能) で分析する手法であるが、プローブを試料表面へ直接アクセスさせ、表面分析を行うという原理を応用し、そのプローブにより表面ナノ加工を実現したのがナノプローブリソグラフィである。一般に、ナノプローブリソグラフィは、他のナノ加工技術 (例えば電子ビームリソグラフィなど) と比較し、装置が小型であること、また多くの場合、真空などの高コストな加工環境を必要としない等の特徴を有する。

一方、上記の基板はいずれも導電性基板である (Si(111)基板上の 1-alkene SAM は Si-C 結合を介して分子と Si 基板とが結合しており、間に酸化膜が存在しない。その特徴より、Si 直接結合型 SAM と呼ばれる)。そのため、例えば、電子デバイスへの応用などにおいては、制限が生ずることがある。絶縁性材料を基板として用いることができれば、さらなる応用が期待され、その技術開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景のもと、絶縁基板上におけるナノプローブリソグラフィの開発に取り組んだ。その実現のためには、(1) 絶縁材料を被覆可能であり、ナノプローブリソグラフィに適したレジスト膜の選定 と、(2) 絶縁基板上でリソグラフィを実現するための新たな技術開発 の 2 点が必要である。本課題では、まず(1)のレジスト膜の選定に注力し、研究を進めた。

3. 研究の方法

代表的な絶縁性材料として、酸化アルミニウムを基板材料候補とし、ナノプローブリソグラフィにおけるレジスト膜として、アルキルホスホン酸の一つである n-octadecylphosphonic acid (ODP) SAM を検討した。ODP の構造式および ODP-SAM の形成メカニズムをそれぞれ図 3, 4 に示す。本研究では、Aldrich から購入し (純度 97%)、精製等を特に行わず用いた。

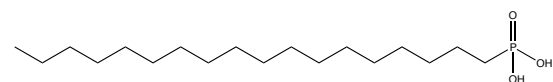


図 3. ODP の構造式

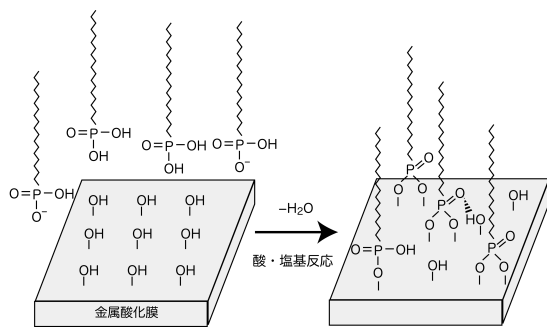


図 4. ODP-SAM の形成メカニズムを表す模式図

ナノプローブリソグラフィにおいて、基板の平坦性は重要である。基板のラフネスが大きい場合、プローブを走査する際の触圧の制御が間に合わず、プローブ先端が損耗し、加工精度の低下につながるためである。本課題では、石英基板上にアルミニウムを蒸着し、その表面を酸化させることにより酸化アルミニウムを得たが、一般的な真空蒸着法では、平坦なアルミニウム薄膜を得られないことがよく知られている。そこで本研究では、イオンビームスパッタ法により、平坦なアルミニウム薄膜を作製した。膜厚は 50-100 nm とした。その後、大気中にて波長 172 nm の真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光を照射することにより、アルミニウム薄膜表面を光酸化し、酸化アルミニウムを得た。

次に 50 °C に加熱したエタノールに ODP 粉末を溶解させ、濃度 2 mM の ODP 溶液を調製した。洗浄後の基板をホットプレートで 50 °C に保持した ODP 溶液中に 24 時間浸漬し ODP-SAM を得た。製膜後の基板は物理吸着した ODP を除去するためエタノールで 5 分間超音波洗浄した。

得られた ODP-SAM 被覆基板について、ナノプローブリソグラフィにより、加工を行った。酸化アルミニウムは絶縁体であるが、膜厚が十分に薄いと考えられるため、プローブ・基板間に電圧を印可する局所陽極酸化法により、ODP-SAM の局所的な破壊・除去を試みた。

レジスト膜としての特性を評価するには、図 2(e),(f)における ODP-SAM の安定性、すなわち、ナノオブジェクト集積における高い選択性の評価が必要である。そこで、ナノ加工を施した基板に対し、アミノ基を有する 3-aminopropyltriethoxysilane (APS、図 5、Aldrich より購入) を気相法により吸着させた。APS 吸着後、試料を金コロイド溶液 (BB International 製、平均粒径 20 nm) に浸漬し、その吸着選択性を評価することで、ODP-SAM のレジスト膜としての特性を評価した。

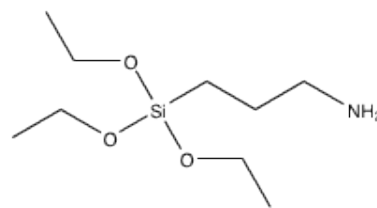


図 5. APS の構造式

4. 研究成果

作製した ODP-SAM 被覆基板を水滴接触角測定、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron microscopy; XPS)、AFM により評価した。ODP-SAM 製膜後、水滴接触角は 107 ° を示し、試料表面がメチル基で終端され、疎水化されたことが示唆された。この値は過去の Si 基板上の 1-alkene SAM や Au(111)基板上の alkanethiol SAM などとほぼ等しく、高配向な SAM が製膜されていることが示唆された。表 1 は、ODP-SAM 製膜前後の試料の XPS 定量分析結果である。これについても、過去の Si 基板に作製された同程度のアルキル鎖長の SAM などとほぼ等しい炭素量を示しており、基板全体を被覆していることが示唆された。また、図 6(a), (b) はそれぞれ ODP-SAM 製膜前後の試料の AFM 像であるが、表面形状に変化なく、製膜前のサブナノメートルレベルの粗さが保持されており、SAM のドメイン構造等もないことがわかる。以上の結果より、前述の方法により、酸化アルミニウム上に緻密な ODP-SAM の製膜方法が確立されたと結論づけた。

	O	C	P	Al
ODP-SAM 製膜後	34.9	37.3	1.5	26.3
VUV 光照射後	57.4	6.4	0.0	36.2

表 1. ODP-SAM 製膜前後の試料の XPS 定量分析結果

次に、ODP-SAM 被覆試料について、電圧印加によるナノプローブリソグラフィを行った。その結果 (AFM 像) を図 7 に示す。プローブ印加電圧を -7.5 V から -9.0 V とした。電圧印加部が数 nm 隆起していることが確認できる。これは、1-alkene SAM 被覆 Si 基板などと同様の挙動である。プローブ接触部において、表面吸着水を介した局所電気化学反応が誘起され、陽極であるアルミニウムが酸化されて堆積膨張したと考えられる。このように、絶縁材料である酸化アルミニウムを介しているにも関わらず、その膜厚の薄さ故に、陽極酸化可能であることが確認された。

プローブ印加電圧を -10 V とし、ナノプローブリソグラフィを行った後、APS と反応

させ、さらに金コロイド溶液に浸漬した試料の電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像を図 8 に示す。金ナノ粒子がナノパターンに沿った一次元配列を形成していることがわかる。また、その周辺部に吸着した金ナノ粒子はほとんどないことがわかる。この結果は、APS 分子が ODP-SAM 被覆領域には吸着せず、金ナノ粒子吸着プロセスに対して高い選択性を有することを意味する。すなわち、酸化アルミニウム上のナノプローブリソグラフィのレジスト膜としての ODP-SAM の有用性が確認された。

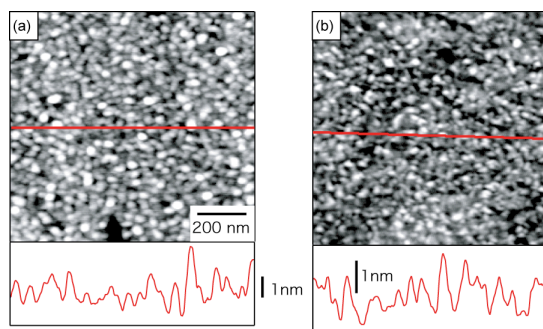


図 6. ODP-SAM 製膜前(a)と後(b)の試料の AFM 表面形状像。

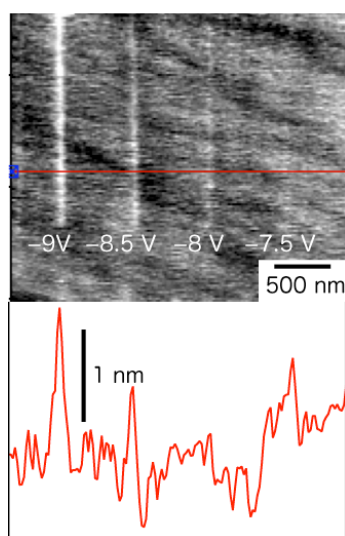


図 7. ODP-SAM 被覆試料のナノプローブリソグラフィ後の AFM 表面形状像。

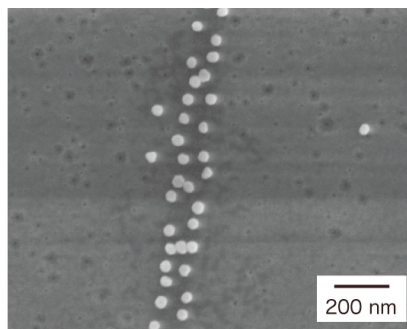


図 8. 金ナノ粒子吸着試料の FE-SEM 像。

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

1. M. Kuwata, T. Ichii, T. Narushima, E. Kazawa, H. Okamoto, I. Nakamura, K. Murase, H. Sugimura, Fabrication of Gold Nanoparticle Array for Plasmon Waveguide Using Scanning Probe Lithography, The 19th International Colloquium Scanning Probe Microscopy, Dec. 19, 2012, Hokkaido, Japan.
2. M. Kuwata, T. Ichii, T. Narushima, E. Kazawa, H. Okamoto, I. Nakamura, K. Murase, H. Sugimura, Fabrication of Gold Nanoparticle Array for Plasmon Waveguide Using Scanning Probe Lithography, KU-NTHU Joint Workshop on Materials Science for Sensing, Photonics and Electronics, Nov. 18, 2012, Kyoto, Japan.
3. 桑田 真成, 一井 崇, 加沢 エリト, 中村 勲, 邑瀬 邦明, 杉村 博之, 金ナノ粒子配列型近接場光導波路の作製, 第 55 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2011 年 11 月 21 日, 京都教育文化センター
4. 桑田 真成, 一井 崇, 加沢 エリト, 中村 勲, 邑瀬 邦明, 杉村 博之, 走査プローブリソグラフィによる金ナノ粒子を用いた光導波路作製, 秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

Web site :

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

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

(3) 連携研究者

該当なし