

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655111

研究課題名(和文)単結晶コンタクトプリンティングによる分子パターンニング法の開発

研究課題名(英文)Molecular Patterning by Crystal Contacting Method

研究代表者

佐田 和己(SADA, KAZUKI)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80225911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：有機物の結晶の結晶面を二次元的に分子が配列した界面であると考え、それを基板と接触させることで、固体-固体接触により、その分子配列を基板に転写する技術、「結晶スタンプ法」の開発を行った。走査型トンネル顕微鏡(STM)の観察から、ジスルフィド基をもつ化合物と金基板の接触によって分子膜が形成されることを明らかにした。特に基板に対して平行方向にイオン対を持つジスルフィドを用いた場合は結晶構造を反映した分子パターンが転写できることを明らかにした。結晶スタンプ法を用いることで、簡便に様々な機能性有機化合物を基板へ転写でき、これらを利用した素子の簡便な構築につながると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Development of microfabricated substrates has been paid much attention because of their potential applications in nanoelectronic devices. In this research, we propose a new printing method to construct monolayers on Au substrate by dry contact with organic crystals, so-called organic crystal stamp. In all cases of disulfide compounds as "inks" for stamp, the height images of scanning tunneling microscopy (STM) showed the formation of monolayer after contacting organic crystals. The surface molecular patterns were different and dependent on the employed compounds. Among them, L-cystine exhibited the similar molecular arrangement to that of the (100) surface of its hexagonal form. From this observation, we conclude that the molecular pattern of the organic crystal could transfer to Au(111) surface by dry solid-substrate contact. Our method provides a potential low cost technique to construct fine patterns with molecular level resolution.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：結晶スタンプ法 STM 有機結晶 分子パターン 自己組織化膜 転写 ジスルフィド 金基板

1. 研究開始当初の背景

基板への微細なパターンの描画は半導体産業の中核であり、微細加工技術としてこれまで様々な方式が提案され、実用化されてきた。大量生産が可能であり生産が容易なトップダウン方式が採用され、光や電子線を使ったリソグラフィーが主に用いられてきた。しかしながら、現在では解像度の限界に近づき、本格的に分子レベルでのパターン作製技術の開発が求められており、基板上に分子レベル・ナノサイズのパターンを自在に構築する新しいリソグラフィーが開発されている。しかしながら、これらの手法をもってしても、マイクロ・ミリサイズの面積の基板に対して分子の二次元配列パターンを簡単なプロセスで描くことは現在でも容易ではない。

他方ボトムアップ方式による分子パターン描画も様々な手法で検討されてきた。ボトムアップ方式では原子・分子を物理的、あるいは化学的な方法で操作し、数百から数千個単位で集積させる方法であり、原子レベルの解像度で描画可能なことから、新規ナノマテリアルの創製法として目覚ましい発展を遂げてきた。基板上での自己組織化を利用した分子パターンの描画は分子間相互作用の利用であり、低コストでのパターン形成が可能である。その一例として、有機分子を含む構成要素溶液に基板を浸漬させるだけで有機分子が基板上で自発的に集合し、基板に一定パターンの単分子膜を作製する自己組織化単分子膜(Self Assembly Monolayer, SAM)の研究が進んでいる。この手法を用いると、分子は最安定配向を取るため配向のそろった膜が形成される。しかしながら、形成される分子パターンの多様性には限界があり、また自在に分子パターンを設計することも必ずしも容易ではない。

そこで近年では従来の表面加工技術であるトップダウン型手法とSAMを融合した表面加工方法が注目を集めている。例えば、先端が1 nm以下であるAFMのカンチレバーを利用したAFMを利用したリソグラフィーやフォトリソグラフィーによりパターンを描写したポリジメチルシロキサン(PDMS)にヘキサデカンチオール(HDT)のSAMを形成させ、スタンプとして利用し、分子の配列パターンを転写する μCP などが報告されている。現在ではボトムアップの技術とトップダウンの技術と融合により、自己組織化を利用した簡便な分子パターンの形成と基板上に様々な周期・官能基の配列をもつ分子配列が両立できる新しいコンセプトをもつ分子レベルのナノリソグラフィーの開発が望まれている。

2. 研究の目的

自己組織化によって形成された有機物の単結晶の結晶面は二次元的に分子が配列した界面であると考え、それを基板と接触させることで、固体-固体接触により、その結晶

面の分子配列をそのまま基板に転写する技術の開発を行う。すなわち有機分子の結晶をスタンプとして、分子パターンの描画を行うものであり、この手法を「結晶スタンプ法」と呼ぶ。有機化合物の結晶のデザインは結晶工学として知られ、現在精力的に研究されており、これらの知見を生かしつつ、分子レベルの多様な周期構造と官能基の配列をもつ結晶面を利用し、ナノレベルでの精密性およびミクロンからセンチまでの大面積を転写することにより、高い精度・広い面積・手法の簡便さを合わせもつ新しいソフトパターンニング技術の開発をめざす。

3. 研究の方法

(1) 微結晶による有機結晶スタンプ

金-チオール結合形成が期待できるチオールおよびジスルフィド化合物を中心に、様々な有機化合物を溶媒から再結晶し、ミリ角の単結晶を作成する。さらに乳鉢で粉碎し、微結晶粉末とし、平滑な111面を持つ金基板へ、ふりかけることで、金基板と有機結晶を直接固体状態で接触させ、一定時間静置した後、アルゴンガスを吹きつけることにより、金基板上の過剰の微結晶を除去した後、走査型トンネル顕微鏡(STM)観察を行った。ケンプリッジ結晶構造データベースをもとに、用いた有機化合物の結晶中での分子配列を調べ、結晶スタンプ法により得られる単分子層のSTM像と比較することで、実際に有機結晶が固体接触で結晶構造を維持したまま転写されるかどうかを検討した。結晶構造解析がなされていないものについては単結晶を作製の上、X線結晶構造解析を行い、結晶構造を決定した。対照実験として、結晶スタンプ法に用いた有機化合物の溶液を調製し、平滑な111面を持つ金基板を浸漬することにより、SAMを形成させ、STMによる観察を行った。これらと比較することにより、溶液中での自己組織化によって得られる単分子膜と自己組織化によって得られた有機結晶から固体接触により転写される単分子膜との差を明らかにした。化合物が金基板に転写された場合、電気化学測定を行い、金基板へのチオールおよびジスルフィド化合物の吸着量を評価した。

(2) 有機混晶スタンプ

1:1成分で交互の繰り返し構造が期待できる混晶として酸・塩基反応により形成される有機塩を用いた。特に、酸・塩基のどちらかをチオールおよびジスルフィド化合物とし、微結晶および単結晶を用いた結晶スタンプの手法を用いて検討した。

(3) 有機単結晶スタンプ

結晶スタンプ法により有機結晶の微結晶粉末と基板との接触によって、結晶面の配列パターンの構造が転写された有機化合物について、ミリサイズの単結晶を作製し、X線結晶構造解析を行い、結晶の面指数を決定し、

単結晶を用いて、結晶面選択的に結晶スタンプを行い、STM 観察により、転写された分子配列を調べた。

4. 研究成果

(1) 金基板を用いた微結晶による有機結晶スタンプ

ジスルフィド基を持つ有機結晶

ジスルフィド基を持つ分子（ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジピリジルジスルフィド、リポ酸、L-シスタミン二塩酸塩、L-ペニシラミンジスルフィド、L-シスチンなど）として、様々な官能基をもつものを検討したが、いずれの分子も微結晶の接触による結晶スタンプ法によって、有機分子の単分子膜と思われるパターンが金(111面)に形成された。固体・固体接触によりこれらの分子が移動したものと考えられる。

そのパターンの形状は接触させた分子に依存し、金基板上での分子配列構造が異なることを示している。例えば、ジフェニルジスルフィドやジピリジルジスルフィドの場合、1分子程度(0.2 nm 程度)の高さ一定の円形の集合体が観察された。また、ジベンジルジスルフィドやシスタミン二塩酸を用いた場合、一様な単分子膜に所々、微細な空孔が空いている様なパターンが観察できた。L-ペニシラミンジスルフィド、L-シスチンを用いた場合は結晶スタンプ法では、規則的な構造を持つテラスが点在するパターンであった。

溶液からのSAM形成によるパターンとの比較では、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジピリジルジスルフィドでは結晶スタンプ法と溶液法でほぼ同様なパターンを形成した。しかしながら、溶液法に比べて、結晶スタンプ法のほうが、集合体の密度が高くなっており、物質量の差が現れたものと思われる。この結果は固体-固体接触で金基板上へ分子が移動するだけでなく、金基板上で金原子の配列構造に従って、有機分子が移動していることを強く示唆するものであり、結晶内での有機分子間の分子間力の強さが重大な因子となると考えられる。

さらに、結晶スタンプ法で詳細な分子由来と思われる規則パターンが観察できた L-シスタミン二塩酸塩、L-ペニシラミンジスルフィド、L-シスチンについて、結晶構造との相関を検討した。これらの場合はいずれも溶液からのSAM膜形成による分子パターンとは異なっており、結晶での配列パターンが維持されていることを示唆する結果であった。L-ペニシラミンジスルフィドでの規則パターンは 1.0×0.6 nmの格子状であり、ペニシラミンジスルフィドの(100)面の分子配列に相当する規則パターンであり、この面はジスルフィド基の露出しており、その分子間隔はSTMの観察結果とほぼ一致した。また、L-シスチンについても、同様に結晶の(100)面の分子配列に相当する規則パターンが結晶スタンプによって金基板上に観察された。しかしな

がら、L-シスタミン二塩酸塩の場合、結晶スタンプ法によって形成された規則パターンに相当する結晶面を同定することができなかった。金基板上での分子の移動の可能性が強く示唆される。規則パターンの観察の正否については疎水性の強い金基板上であり、電荷をもつジスルフィド間の強い静電相互作用が寄与しているものと考えられる。

さらに電気化学測定を行ったところ、いずれも金・チオール結合の還元・脱離に由来する電流が観測され、いずれのジスルフィド基を持つ分子も金基板と化学結合を形成していることが明らかになった。結晶スタンプ法と溶液法共に類似したパターンを形成するジスルフィド基を持つ分子の場合、ピーク電位は良い一致を示し、ジスルフィド基としては似た環境にあることが示された。しかしながら、電流値から求めた吸着分子数は分子および手法によって異なった。これは系によって固体-固体接触の場合においても、吸着しやすさに差があることを示している。

これに対し、L-ペニシラミンジスルフィドおよびL-シスチンでは、手法によって還元脱離のピーク電位が異なった。これはジスルフィド基が異なる環境にあることを示しており、溶液法と結晶スタンプ法で形成されるパターンの違いを反映していると考えられる。

ジスルフィド基を持たない分子の結晶スタンプ法

金基板の疎水性を利用して同様に結晶スタンプ法の拡張を行った。すなわちジスルフィド基を持たない分子の結晶を用いた結晶スタンプ法による金基板上での分子膜作製を検討した。まず、静電相互作用によって結晶中で強く会合している種々のアミノ酸誘導体について検討を行ったところ、これらの分子は全く金基板上に吸着しなかった。L-ペニシラミンジスルフィドや L-シスチンなどのジスルフィド基を持つアミノ酸と対照的であり、金基板との吸着は静電相互作用では金-チオール結合であることが明確になった。

より疎水性が高い分子および大きな芳香環を有する化合物について結晶スタンプ法を検討したところ、興味深いことに数多くの分子が金基板上でパターンを形成した。1-ピレンメタノールを用いた場合、円形の構造体が規則正しく配列しているパターンが得られた。円形の構造体はすう分子殻なる会合体であると推察される。また、1-ピレンカルボン、1-ピレンメチルアミン塩酸塩なども同様に金基板上で分子が吸着されたパターンが観察されたのに対し、プロモピレン、ピレンでは全く吸着されておらず、極性官能基が分子間の会合を促進し、金基板上での分子の集合体の安定性を向上させていることを強く示唆するものである。

さらにピレンより芳香環の少ない一連のナフタレン誘導体やアントラセン誘導体について、同様に結晶スタンプ法による金基板

への分子パターンの形成を検討した。2-ナフトレンメタノール、1-ニトロナフトレンなどでは全く吸着されず、平滑な金基板のみが観察された。これに対し、1-ナフトール、2-ナフトール、2-ナフトエ酸、2-アントラセンメタノール、2-アントラセンカルボン酸、フェロセンなどでは円形のパターンが観測され、単分子膜を形成することが明らかになった。また、結晶スタンプ法でパターンが得られた分子はいずれも溶液法によっても同様なパターンが観察された。したがって、ジスルフィド基を持たない分子の場合も基板上で分子が再配列することが推察できた。

(2)有機混晶スタンプ

ジスルフィド基をもつ塩基であるシスタミンを用いて、フマル酸、p-トルエンスルホン酸との塩形成により合成した。これらの混晶を用いて、結晶スタンプ法を同様に検討した。いずれもフマル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩では結晶スタンプによって分子が吸着したパターンが観察され、固体-固体接触による物質の移動が起こったためと思われる。またどちらについても、金基板上でのパターンは溶液法で作製したものと類似しており、金基板上で再構成が起こっていることが示唆された。しかしながら、ジスルフィド基を持たない部分の除去や混晶形成によるパターンの連続的な構造制御については容易ではないことが明らかになった。

(3)有機単結晶スタンプ

微結晶の結晶スタンプ法により結晶中の分子配列パターンが金基板に転写されることが明らかになっている L-シスチンを用いて、1粒の単結晶を顕微鏡で観察しながら、結晶の(001)面および(100)面を選択的に金基板((111)面)に接触させた。スタンプを行った後、STM 観察結果から、ジスルフィド基を持たない(001)面を接触させた場合は表面が金表面には有機分子の存在を確認することができなかった。一方、ジスルフィド基を表出している(100)面を接触させた場合は高さ 0.16 nm の付着物が見られた。微細な分子パターンの観測まで至らなかったが、L-シスチンの単結晶を用いた場合、結晶スタンプ法によって分子パターンを金基板上に作製できることが明らかになった。

(4)まとめ

本研究により、結晶スタンプ法を用いることで常温常圧、ドライな環境下で、簡便な手法で様々な単分子膜作製可能であることを示すことができた。まず、ジスルフィド基を持つ化合物の微結晶を用いて、結晶スタンプ法を行った結果、STM 観察による基板の表面構造の観察及び電気化学測定から、いずれの化合物の結晶からも結晶スタンプ法により分子膜が形成されることを明らかにした。特

に基板に対して平行方向にイオン対を持つジスルフィドを用いた場合は、分子間の相互作用が強く、溶液法により作製した基板とは異なる配列を持つ分子膜であり、結晶構造を反映していることを明らかにした。しかしながら、分子間の相互作用が弱いものは金基板上で移動し、再構成が起こることが示唆された。固体-固体接触が分子の移動を促進し、基板表面への分子の吸着を可能にした。溶液法と比べて、既存の技術とは異なる環境下で、異なる分子配列を持つ分子パターンを作製可能であることを示すことができた。また、単結晶を用いたシステムでは、ジスルフィド基をもつ化合物の結晶において、ジスルフィド基の露出する面が重要であることが明らかになった。

ジスルフィド基を持たない化合物についても結晶スタンプ法を導入することで、簡便に金基板上に分子膜作製が可能であることが明らかになった。また多くの場合吸着される分子間の相互作用が弱く、金基板上で移動し、再構成が起こることが示唆された。

結晶内の分子間相互作用を利用し、かつジスルフィド基の結晶内での配列を利用することで、結晶スタンプ法を用いて様々な分子間隔を持つ分子膜の作製が可能であることが期待できる。また、ポルフィリンやピレンなどの溶解性の低い機能性色素を金基板上に分子膜を構築することが可能になると思われ、これらを利用した素子の簡便な構築につながると期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

当該なし

〔学会発表〕(計 6 件)

中村香澄、上原広充、朝倉清隆、小門憲太、佐田和己、有機結晶スタンプ法を用いた基板上での単分子膜の作製と構造評価、第 22 回有機結晶シンポジウム、2013 年 10 月 31 日、北海道大学、札幌市

中村香澄、上原広充、朝倉清隆、小門憲太、佐田和己、有機結晶スタンプ法を用いた金基板への分子の転写、28th Summer University in Hokkaido /2013 年北海道高分子若手研究会、2013 年 8 月 30-31 日、札幌市アイヌ文化センター、札幌市

中村香澄、小松宙夢、上原広充、朝倉清高、小門憲太、佐田和己、有機結晶スタンプ法による基板への分子パターンの転写、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2013 年 5 月 26 日、和歌山大学栄谷キャンパス、和歌山市

Kasumi Nakamura, Kenta Kokado, Kazuki Sada, Transcription of molecules to Au surface using organic crystal stamp, Challenges in Advances Chemistry of Asia Frontier Chemistry Center (FCC) International Symposium, 8th Hokkaido Univ.-Nanjing Univ. Joint Symposium,

15th Hokkaido Univ.-Seoul National Univ. Joint Symposium, 2012 HU-NU-SNU-NIMS/MANA Joint Symposium, December 6-7, 2012, Hokkaido University, Sapporo

中村香澄、小門憲太、佐田和己、ジスルフィド結合を有する有機物結晶の転写による単分子膜の作製と構造評価、日本化学会北海道支部 2012 年夏季研究発表会、2012 年 8 月 4 日、旭川工業高等専門学校、旭川市

中村香澄、上原広充、朝倉清高、小門憲太、佐田和己、有機物結晶スタンプによる基板への分子の転写、第 21 回有機結晶シンポジウム、2011 年 11 月 8 -10 日、東京工業大学すずかけ台キャンパス、横浜市

〔その他〕

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~matchemS/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐田 和己 (SADA KAZUKI)

北海道大学・大学院理学研究院 教授

研究者番号：80225911

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし