

自己集積化分子膜

Self-Assembled Molecular Films

杉村 博之

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

有機分子の化学吸着によって形成される単層膜、Self-Assembled Monolayer, SAM に関する研究が、近年大きく進展し、基礎・応用の両面から注目されるようになった。SAM は、いわゆる自己集積化／自己組織化によって形成される単分子膜であるが、有機分子の化学吸着過程で固体表面上に形成される分子会合体である。吸着分子同士の相互作用によって会合体構成分子が密に集合し、分子配向と配列が高度に規則的な構造が、自発的に形成されていることが特徴である。本稿では、自己集積化による SAM 形成、SAM の分子配列構造と物性、および、SAM を積層して作製する多層膜、すなわち、Self-Assembled Multilayer、さらに、これらの分子薄膜の工学的応用について解説する。

目次

1. 自己集積化による単分子膜形成	3
2. 自己集積化単分子膜 – Self-assembled monolayer	7
2-1. 遷移金属表面への SAM 形成	7
2-2. 酸化物表面への SAM 形成	10
2-3. 半導体表面への SAM 形成	14
2-4. その他の SAM	14
3. 有機シラン系 SAM の気相成長	16
3-1. 液相法による有機シラン SAM 被覆	16
3-2. 密閉型システムによる有機シラン SAM の気相被覆	17
3-3. 有機シラン SAM 気相成長の反応速度論的解釈	19
3-4. 気相成長有機シラン SAM の分子集積構造	21
3-5. 気相成長アルキルシラン SAM の欠陥修復	23
3-6. アミノシラン SAM の気相成長	24
3-7. アミノシラン SAM の分子集積密度計測	26
4. カルボン酸・ホスホン酸 SAM と多層膜	27
4-1. カルボン酸 SAM	27
4-2. ホスホン酸 SAM	28

4-3.	2官能有機酸 SAM の多層化	28
5.	自己集積化分子膜による材料表面処理	32
5-1.	アミノシラン SAM による塗装密着性の改善	32
5-2.	ガスバリア膜の表面改質	33
5-3.	ホスホン酸-ジルコニウム自己集積化積層防食被膜	34
5-4.	高分子材料への SAM 形成	35
6.	シリコン表面への直接結合型 SAM の形成	39
6-1.	水素終端化シリコン表面への有機分子接合	39
6-2.	アルキル SAM とアルコキシ SAM	41
6-3.	直接結合型 SAM の化学耐久性	43
6-4.	直接結合型 SAM の電気的性質	45
6-5.	電気化学活性分子の固定化	46
6-6.	シリコン-有機分子接合における立体障害	47
6-7.	Si(111) 面のメチル基終端化	48
7.	SAM の表面電位	50
7-1.	有機シラン SAM の表面電位計測	50
7-2.	有機シラン SAM 表面電位の分子種・集積密度依存	51
7-3.	直接結合型 SAM 被覆 Si の表面電位と電子状態	54
8.	SAM のマイクロ/ナノパターンニング	57
8-1.	SAM の光パターンニング	58
8-2.	真空紫外光を利用した SAM のパターンニング	58
8-3.	有機シラン SAM マイクロパターンの2次電子コントラスト	61
8-4.	VUV 露光システムの開発	62
8-5.	VUV 露光システムによるマイクロ化学パターンの形成	64
8-6.	マイクロテンプレートとしての微細構造化 SAM	65
9.	おわりに	67

参考文献

(第 14.6 版 2016.10.06)

1. 自己集積化による単分子膜形成

原子、分子、微粒子、クラスターなどの微小要素が自発的に集合し、規則的な配列を形作ることがある。このような自己集積化現象は、微小要素を集積化して材料・デバイスを構築するボトムアップ・ナノテクノロジーの鍵を握る。自己集積化を利用する材料プロセスのひとつに、有機分子の自己集積化による単層膜/多層膜形成がある。本稿では、このような自己集積化分子膜を、

- 1) 有機分子が固体表面に化学吸着する際に形成される分子会合体であり、
- 2) 前駆体分子が液相ないし気相中にある時の分子配列状態と比較すると、会合体となり薄膜を形成したときに分子配向性や配列規則性が相当に向上している分子膜、

と定義する。以下、この自己集積化分子膜研究の歴史と展開、膜厚を分子レベルで制御することのできる有機超薄膜としての基礎科学的側面、さらにはその工学的応用の可能性について解説する。

特定の物質にたいして親和性を有する有機分子の溶液に、その物質からなる基板を浸漬すると、有機分子が材料表面に化学吸着し有機薄膜が形成される [1]。ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示すことは古くから知られていた [2-10] が、吸着の過程で吸着分子同士の相互作用によって、自発的に集合体を形成し、吸着分子が緻密に集合しかつ配向が揃った分子膜が形成される場合があることが、近年の研究によって、特に分析技術の進歩によって、明らかになってきた。吸着分子層が一層の場合、すなわち単分子膜が形成される場合には、**Self-Assembled Monolayer, SAM** と名付けられている。日本語では、自己集積化単分子膜あるいは自己組織化単分子膜と呼ばれることが多い。完成した単分子膜の分子配列構造の観点から見れば自己組織化という表現が、分子が集合していくプロセスを中心に考えれば自己集積化という言葉が当てはまる。ところで、**Self-Assembled Monolayer** という言葉が定着したのは、1980年代以降である。それ以前は、単に **Monolayer** あるいは **Adsorbed monolayer** と記述されていた。**Organized monolayer** の言葉が1980年に [11]、**Self-Assembling Monolayer** が1983年 [12] に、**Self-Assembled Monolayer** という表現は1988年 [13] に、論文で使われている。

SAMの形成過程を、図1-1に模式的に示す。SAM構成原料である反応活性分子の溶液中に基板を浸漬すると、基板表面に到達した分子は基板と化学反応し表面に吸着する。基板と分子との反応が吸着の必要条件であるため、反応性官能基が基板表面を向いた方向で吸着する。時間が経過するにつれて吸着分子数は増加する。自己集積化する分子の多くは、長鎖アルキル基や芳香族環を有している。隣接する吸着分子間には、アルキル基鎖同士にはファンデアワールス力や疎水性相互作用が、ベンゼン核同士には π 電子相互作用が、

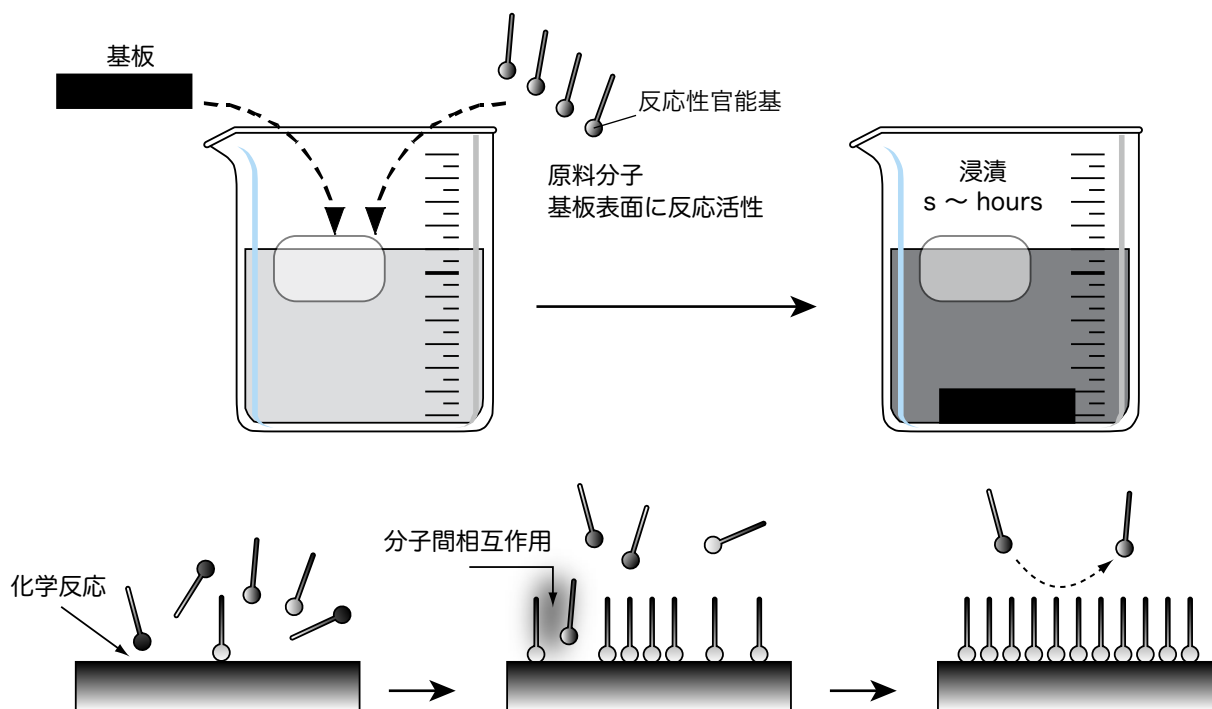


図 1-1 Self-assembled monolayer の形成。

分子がより集合するように親和的に働く。その結果、吸着分子が集合した方が熱力学的に安定になるため、分子が密に集積化した単分子膜が形成される。同様な単分子膜を形成する手法に、水面上に展開した両親媒性有機分子膜を基板上にすくい取る Langmuir-Blodgett 法がある。LB 膜と SAM を比較すると、熱力学的安定状態に近い SAM は、本質的には準安定状態の LB 膜よりも安定性が高いと言える。また、LB 法では、分子を水面上へ展開するため、室温で気化してしまうような蒸気圧の高い分子からは単分子膜を作る事ができないが、自己集積化では、基板との化学反応性があれば、蒸気圧の高い分子からでも気相反応によって単分子膜を形成することが可能となり、例えば、メチル基 1 層という単分子膜も作製することができる。

単分子膜が形成されると、基板の表面は隙間なく有機分子で覆われ、基板上の反応サイトは全て覆い隠されてしまう。このような状態に到達すると、それ以上は反応が進まず、吸着分子の数は増加せず膜成長が停止する。SAM の膜厚は分子の長さで決まり、分子の長さを変えることで、正確に膜厚を制御することができる。アルキル鎖のメチレンユニット (-CH₂-) の数がひとつ増減すると、約 0.2 nm 膜厚が変化する。

SAM 形成は、単分子膜が完成した時点で膜成長が自動的に止まる、自己停止型のプロセスである。膜厚 1 ~ 2 nm という分子レベルの超薄膜を形成するのに、精密なプロセス管理による膜厚制御を必要としない。通常、反応温度と溶液温度を管理し、一定時間以上反応させるだけで単分子膜が形成される。分子の長さを変えることで、正確に膜厚を制御することもできる。単分子膜で覆われた基板の最表面は、吸着分子の反応末端とは対末端側にある官能基で終端化される。集積化する分子の種類を選ぶことでさまざまな化学的・物理的特性が表面に付与される。吸着分子が侵入できるすき間があれば、どこにでも被覆が可能であり、細孔の内壁や凹凸形状のある表面などにも、その形状に沿って単分子膜を形成することができる。その際、マイクロマシンのような微小物体であっても、被覆対象の立体形状に与える変化は無視できるほど小さい。

SAM の成長は、基板と有機分子の特異的な化学反応に依存し、SAM を形成するには、基板と分子との特定な組み合わせが必要である。その組み合わせの代表例を、表 1-1 から表 1-4 にまとめた。それぞれの反応系の概略は、2 章で解説する。

表 1-1 金属表面への SAM 形成

分子系	基板材料*	参考文献
A. 有機硫黄分子		
alkylthiol; R-SH	Au, Ag, Cu, Hg,	13 ~ 23
dialkyldisulfide; RS-SR'	Pt, Pd,	24 ~ 26
thiocyanate; R-SCN, etc.	Fe, Ni, Zn	27 ~ 35
B. 有機セレン・テルル分子		
alkylselenolate, -tellurolate; R-SeH, R-TeH	Au, Ag	36 ~ 43
dialkyldiselenide; RSe-SeR', etc.		
C. イソシアニド, イソシアネート		
isocyanide (isonitrile); R-NC	Au, Pt, Pd	44 ~ 51
isocyanate; R-NCO		
D. アルキルシラン		
alkylsilane; R-SiH ₃ , R-Si(CH ₃) ₂ H, R-Si(CH ₃) ₃	Au	52 ~ 55


* 表面が酸化している場合は酸化物に分類

表 1-2 酸化物表面への SAM 形成

分子系	基板材料	参考文献
A. カルボン酸		
fatty acid; R-COOH	Al ₂ O ₃ , AgO, CuO, etc.	12, 56 ~ 66
	Zr-modified/Al ₂ O ₃	67 ~ 70
	NH ₂ -terminated oxide	71, 72
dye-COOH	SnO ₂	73

B. ホスホン酸 phosphonic acid; R-PO ₃ H ₂ リン酸エステル alkylphosphonate; RO-PO ₃ H ₂	ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , Zr/Al ₂ O ₃	74 ~ 79
C. 有機シラン organosilane; R-SiX ₂ X = Cl, OCH ₃ , OC ₂ H ₅	glass, mica, SiO ₂ , SnO ₂ , GeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ITO, SUS, PZT, etc.	10 ~ 12, 80 ~ 98
D. 有機アミン alkylamine; R-NH ₂ pyrrole derivative	ITO, mica	99 ~ 101
E. アルコール alcohol; R-OH	SiO ₂	102, 103

表 1-3 半導体・誘電体表面への SAM 形成

分子系	基板材料	参考文献
A. 有機硫黄分子 alkylthiol; R-SH	GaAs, InP, GaN	104 ~ 110
B. 過酸化物 diacyl peroxide; [R-C(O)O] ₂		111
C. 不飽和炭化水素 alkene, alkyne; R-CH=CH ₂ , R-C≡CH		112 ~ 120
D. アルコール, アルデヒド, エポキシ alcohol, aldehyde; R-OH, R-CHO epoxide; 	水素終端化シリコン; Si-H	121 ~ 125
E. 有機硫黄分子 alkylthiol; R-SH	ハロゲン化シリコン; Si-X, X=Cl, Br, I	126, 127
F. アルキル化試薬 Grignard, alkyl-lithium, R-MgBr ₂ , R-Li		128 ~ 135
G. 芳香族ジアゾニウム塩 aryldiazonium salt, Ar-N ₂ ⁺ X ⁻		136 ~ 138
H. 臭化アルキル alkylbromide; R-Br	窒化シリコン; Si ₃ N ₄ , SiN _x	139
I. 不飽和炭化水素 alkene; R-CH=CH ₂	窒化シリコン - 水素終端化面 Si ₃ N ₄ -H	140

J. ヨウ化アルキル R-I		141
K. 不飽和炭化水素 alkene, alkyne	水素終端化ダイヤモンド; C-H	142
L. ジアゾ化合物, 芳香族ジアゾニウム塩 R-N=N-R', Ar-N ₂ ⁺ X ⁻		143,144

表 1-4 高分子材料・有機分子膜表面への SAM 形成

分子系	基板材料	参考文献
A. 有機シラン organosilane; R-SiX ₃ X = Cl, OCH ₃ , OC ₂ H ₅	(表面に極性官能基を担持した) 高分子材料, 有機分子膜	145 ~ 154

2. 自己集積化単分子膜 – Self-assembled monolayer

2-1. 遷移金属表面への SAM 形成

硫黄，セレンおよびテルル化合物は遷移金属との親和性が高く、金属表面に比較的強固に化学吸着する。硫黄原子と金属原子の親和性を利用して形成する有機硫黄分子 SAM は、自己集積化による有機分子膜形成の代表例と言える [1:表 1-1A]。例えば、図 2-1A に示すアルキルチオールやジアルキルジスルフィドから、図 2-1B に示すような SAM を、金，銀，銅，白金，水銀，鉄，ニッケル，亜鉛等の金属表面に形成することができる。これらの有機硫黄分子は特異な反応特性を持ち、金属表面に限らず GaAs や InP 等の化合物半導体表面や水素終端化シリコン表面へ化学吸着することも知られている。後述する有機シラン系 SAM の形成が、酸化物表面にはほぼ限定されていることと対照的である。

チオール (R-SH) 分子あるいはジスルフィド (RS-SR) は、同じアルキル基 R であれば、同じ SAM が金表面へ形成され区別がつかない [2,3]。逆に、左右異なる鎖長のジスルフィド (RS-SR') を用いることで、2 種の成分 R と R' を有する混合 SAM を形成することができる。混合 SAM では成分毎に相分離しやすいが、非対称スルフィド RS-SR' を用いることで、R と R' が相分離しにくくなる [4,5]。金とジスルフィド分子およびチオール分子との反応機構は式 (2-1) および (2-2) で表される。反応に際して、ジスルフィドの場合は、S-S 結合が解離し、チオールの場合は S-H 結合が解離する。



Au(111) 面に吸着したチオール分子は、アルキル鎖が 26 – 28° 傾いた all-trans 構造をとり (図 2-1B)、基板の金原子の配列に対し、硫黄原子が ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$) 構造をとって吸着している (図 2-1C)。図 2-1D および E に、Au(111) 面に 1-decanethiol [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{-SH}$] 分子が吸着して形成された decanethiol-SAM の、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 分子像を示す。図 2-1D は 25 nm 角エリア、図

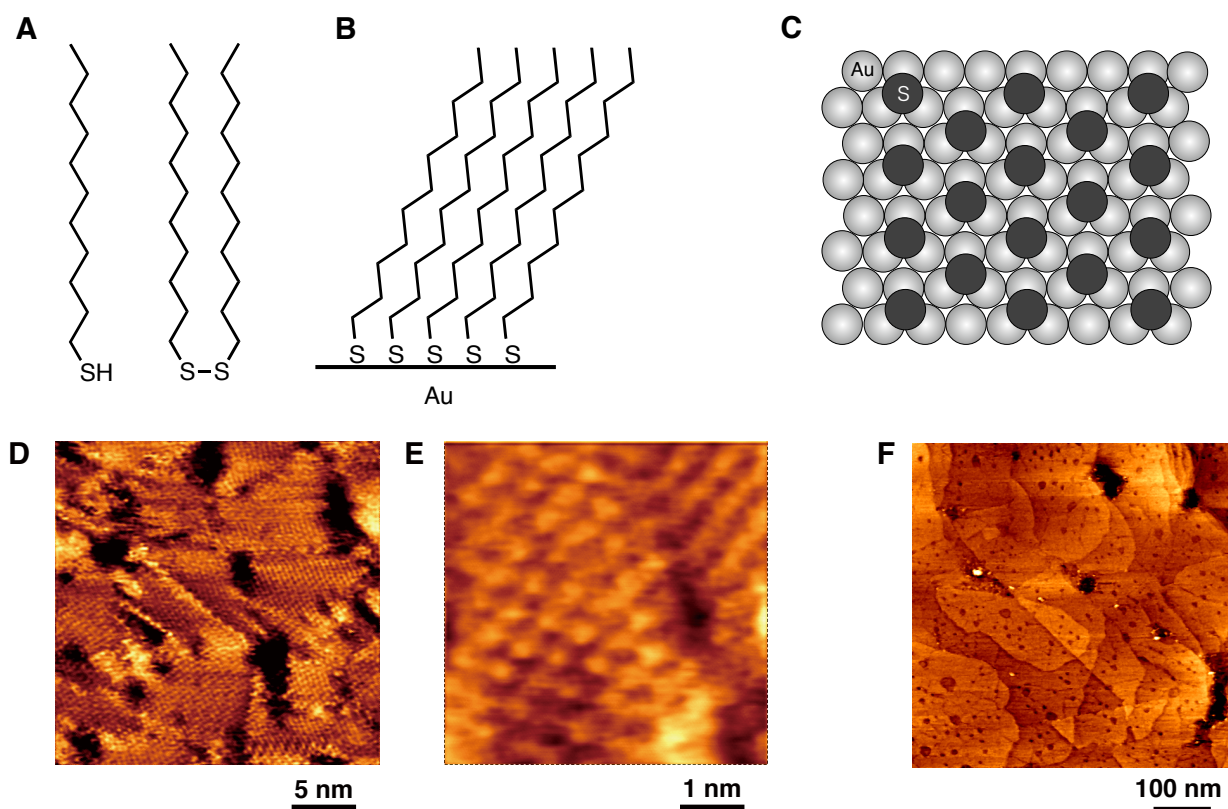


図 2-1 チオール系 SAM. A) SAM を形成する有機硫黄分子の例, B) アルキルチオール SAM の分子構造, C) 金 (111) 面へのチオール分子の吸着構造. 金 (111) 面に吸着した Decanethiol SAM の STM 分子像. D) Bias 0.6 V- Current 30 pA, E) Bias 0.6 V- Current 50 pA. F) Dodecanethiol SAM の STM 像に見られるエッチピット.

2-1Eは5 nm角エリアでの観察結果である。チオール SAM は分子配向性・配列規則性が高く、比較的簡単に STM 分子像を得ることができる。図 2-1F に dodecanethiol-SAM の STM 像を示す。STM 像に多数の浅い凹みが見られる。これは SAM の欠陥(吸着分子が無い領域)ではなく、金-チオール系 SAM に特有の、エッチピットとよばれる構造である [6]。ピット内部は周囲よりも金原子一層分低くなっており、その底面にもチオール分子が吸着し SAM を形成している。膜形成時に一旦吸着したチオール分子が金原子と一緒に脱離することで起こる金のエッチング、あるいは Au(111) が再構成されることで生じると考えられている。有機硫黄分子だけでなく、同じカルコゲナイド系元素の有機誘導体である、有機 Se 分子や有機 Te 分子も、チオール分子と同様に SAM を形成する [表 1-1B]。

チオール SAM の形成は、硫黄原子と金の特異な親和性に依存しているため、チオール基と反対側の末端がどのような官能基であっても、分子が逆向きに吸着する可能性はほとんどない。この点を利用して、-COOH, -OH, -NH₂, -CF₃ 等の官能基で、金属表面を修飾することができる。酸化されやすい SH 基に替えて、より安定なチオシアン基 (-SCN) を利用することも提案されている [7]。図 2-2 に金と SCN 基の反応過程を示す。金との反応で S-C 結合が解離し、CN は金との錯イオンとなって脱離する。その後の研究で、吸着後の分子構造は同じであるにも関わらず、アルカンチオール SAM と比べてチオシアネート SAM の方が、分子集積密度と配向性が低かったが [8]、原料の純度を向上させることで、アルカンチオール SAM と遜色ないレベルまで品質が向上することが示された [9]。

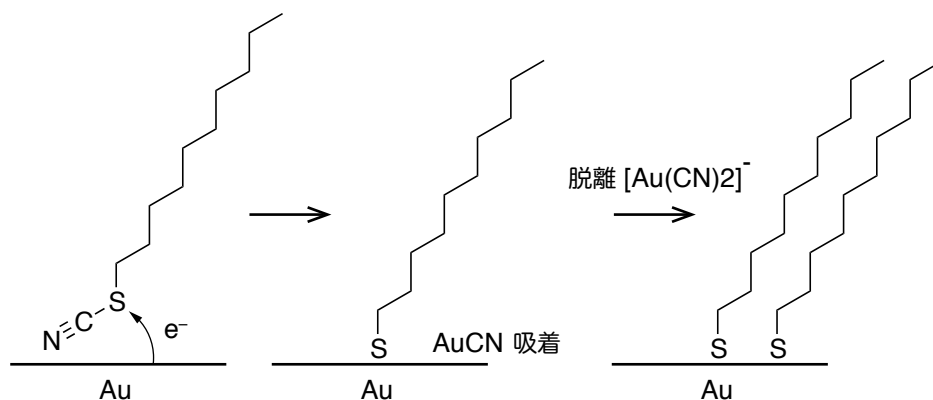


図 2-2 チオシアネート分子からの SAM 形成.

SAM 前駆体分子を合成する際に、メルカプト基 -SH を保護するために、チオアセテート化 [-S-C(=O)CH₃] する必要がある。保護基をはずして再び -SH とし SAM 前駆体分子として使用するが、チオアセテート化したままでも、金表面に SAM が形成される。この手法は、図 2-3 に示すように分子配線の基礎研究として、分子全体に π 電子共役が広がり導電性を有する分子 (図 2-3A) を、絶縁体であるアルカンチオール SAM の中に埋め込む形で金表面へ固定化するために使われた [10]。チオールとチオアセテートから得られた SAM を比較検討し、チオアセテート化すると SAM の成長に時間がかかり分子集積密度も低下するという結果が出てい

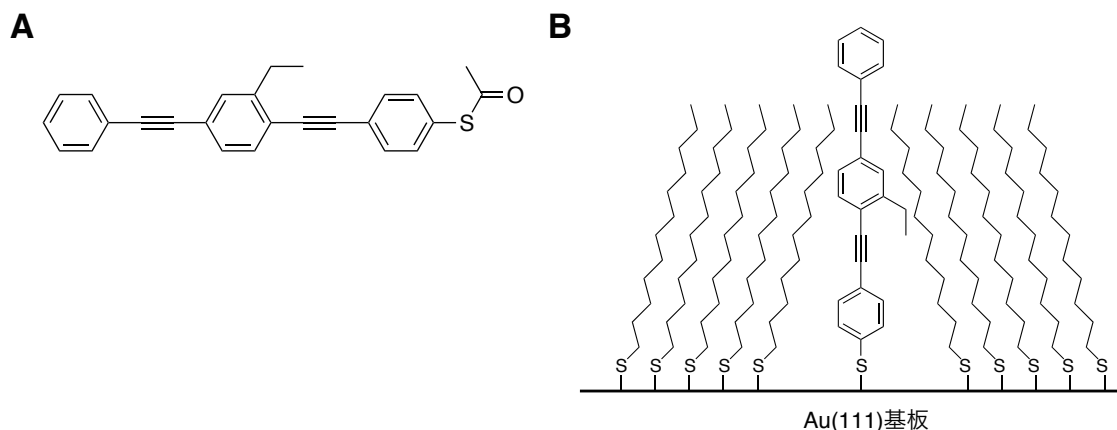


図 2-3 チオアセテート化分子による SAM 形成

A) チオアセテート化前駆体分子, B) アルカンチオールとの混合 SAM

取ピーク (-CH₂- の対称伸縮振動と非対称伸縮振動による吸収) の波数が、FcHT-SAM では、高波数側にシフトしている点である。これらの赤外吸収ピークは、配列構造に乱れが少ないほど低波数側に現れることが知られており [22,23]、HDT-SAM の方が、欠陥や乱れが少ないことを示している。HDT のような長鎖アルキル SAM は、分子間相互作用によって all-trans 構造に近い構造の乱れの少ない SAM が形成されるのに対し、FcHT-SAM では、大きな Fc 基が末端にあるため、その立体障害によって分子間相互作用が十分に働かず、分子集積密度が低くなる。そのため、配列構造の自由度が高まり、結果として欠陥や乱れの多い SAM になる。このように、赤外分光は SAM の分子配列構造を調べる有力な手段 [24] であり、以下に述べるチオール系以外の SAM の構造解析にも重要な役割を果たしている。

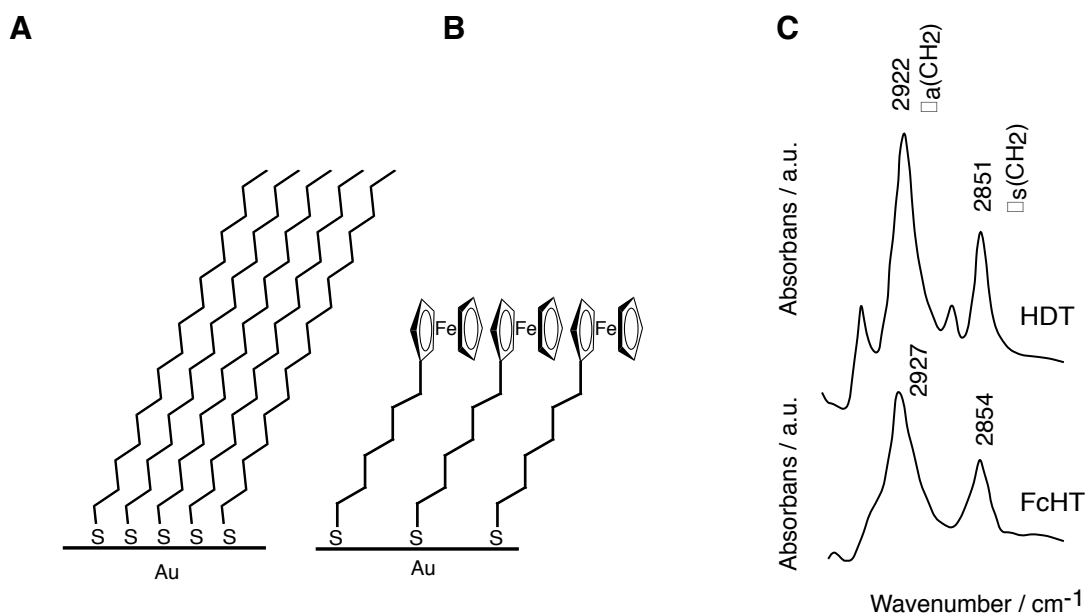


図 2-6 チオール系 SAM の赤外吸収スペクトル.

A) HDT-SAM の分子構造, B) FcHT-SAM, C) IR-RAS による測定スペクトル.

2-2. 酸化物表面への SAM 形成

2-2-1. 酸-塩基反応による SAM 形成

長鎖アルキル基脂肪酸 (C_nH_{2n+1}COOH) は、酸化銀, 酸化アルミニウム, 酸化銅等の塩基性の酸化物表面上に SAM を形成する (図 2-6) [表 1-2A]。脂肪酸 SAM 形成の推進力は、反応式 (2-3) に示す塩基性の基板表面とカルボン酸との酸-塩基反応である。



カルボン酸アニオンと金属カチオンが塩を形成することによって、脂肪酸が基板表面に固定化され SAM が成長する。脂肪酸分子は、Langmuir-Blodgett 法による単分子膜作製にも原料分子としてしばしば用いられており、Langmuir-Blodgett 法と Self-Assembling 法とを比較する上でも興味深い。脂肪酸 SAM は、基板

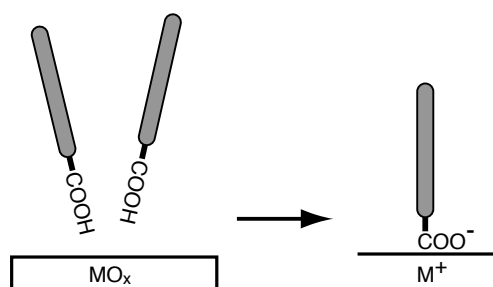


図 2-6 酸-塩基反応による SAM 形成.

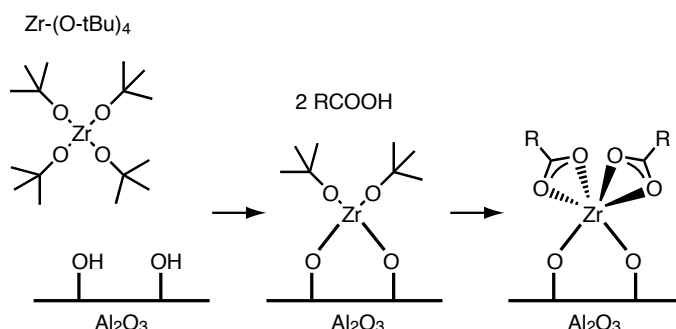


図 2-7 Zr との錯体形成による脂肪酸 SAM の安定化.

との密着性が比較的弱いことが欠点であるが、酸化アルミニウム基板の表面をジルコニウム化合物で表面処理することで、その安定性が向上することが報告されている [表 1-2A]。カルボン酸と Zr との配位結合を介して分子がより強固に固定化されるためと、考えられている (図 2-7)。基板表面をアミノ基 (-NH₂) で修飾 (次項で説明するシランカップリング処理あるいはポリエチレンイミン高分子の吸着による) し、-COOH との脱水縮合反応によって、アミド結合でカルボン酸 SAM を固定化する手法も報告されている [表 1-2A]。

有機ホスホン酸分子 (C_nH_{2n+1}PO₃H₂) については、ZnSe 等の半導体表面への吸着と単分子膜形成が Sagiv らの論文に示されている [25]。金属酸化物表面への SAM 形成については明らかにされていなかったが、その後の研究が進展によって、有機ホスホン酸あるいは有機リン酸エステル (C_nH_{2n+1}OPO₃H₂) も、カルボン酸分子と同様に塩基性の酸化物表面へ SAM 形成することが示された [表 1-2B]。カルボン酸 SAM よりも基板への密着性が強く、実用性が高い。ホスホン酸分子が酸化アルミニウム (あるいはアルミニウム酸化膜) 表面への吸着する際には、基板表面の Al-OH 基とホスホン酸の P-OH 基が aluminophosphonate 塩を形成し、Al-O-P 構造で表面に結合すると考えられている (図 2-7) [26]。SAM 形成後の赤外吸収スペクトルで Al-OH による吸収が減少することが、その傍証とされた。TOF-SIMS による測定で得られたアルキルホスホン酸 SAM からの二次イオンフラグメントの質量分析スペクトルからも、Al-O-P 構造の存在に矛盾しない結果が得られている [27]。アルキルホスホン酸分子は、酸性酸化物表面へはほとんど付着しないため、アルコール等の極性溶媒を用いる通常の浸漬法では、酸化シリコン基板等の表面へ SAM を形成することは難しいが、Nie らは、非極性溶媒溶液からスピんキャストするという独自の手法で、酸化シリコン表面へもアルキルホスホン酸 SAM を形成することに成功している [28]。ただし、酸化シリコン表面には水素結合でとどまっているだけで、密着性は極めて低い。

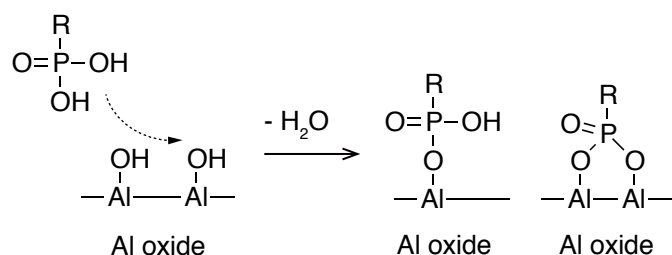


図 2-7 ホスホン酸分子の酸化アルミニウム表面への吸着

カルボン酸、ホスホン酸分子の SAM 形成は、酸と塩基の反応を基盤とする。したがって、酸化シリコンのような酸性酸化物表面への被覆は難しく、通常は、塩基性酸化物か中性酸化物への有機分子被覆に用いられる。実用材料基板としては酸化アルミニウム (および表面酸化されたアルミニウム) の他に、酸化チタン (および表面酸化されたチタン)、Indium-Tin-Oxide(ITO) 等がある。

2-2-2. シランカップリング反応による SAM 形成

シリコン原子に 4 つの官能基がついた分子、SiX₄ をシランと言う。この 4 つの官能基のうち、少なくとも一つが有機分子基で置換された分子、SiR_nX_{4-n} は有機シランと呼ばれる。有機シランで酸化物の表面を処理すると、酸化物表面の水酸基と反応し、酸化物表面に共有結合によって有機シラン分子が固定化される (図 2-10)。この反応は、シランカップリング処理として、無機材料表面に有機被覆を施すために実用的に用いられてきた [29]。反応条件を整えることによって、この有機シラン被覆を単分子膜すなわち SAM にすることができる [表 1-2C]。酸化シリコン、酸化チタン、ITO、マイカ、酸化アルミニウム、ガラス、酸化すず、酸化ゲルマニウム等の、多種多様な酸化物材料表面の化学修飾に用いられているばかりでなく、シリコン、チタン、アルミニウム等の金属材料にも、その表面酸化膜を介して SAM を形成することができる [表 1-2C]。

図 2-10 に示すように、SAM を形成する有機シラン分子には、反応性官能基数の異なる 3 種類の分子がある。反応性官能基が一つの場合を例にとり、シランカップリング反応による SAM 形成について説明する。シランカップリングによる SAM 形成は、微量の水分を必要とする。ハロゲン基あるいはアルコキシ基が、加水分解され、シラノール基、Si-OH が生成する。このシラノール基と酸化物基板表面の水酸基が脱水縮合し、シラン分子は基板に対し共有結合によって固定化される。基板が酸化シリコンの場合は、シロキサン結合、

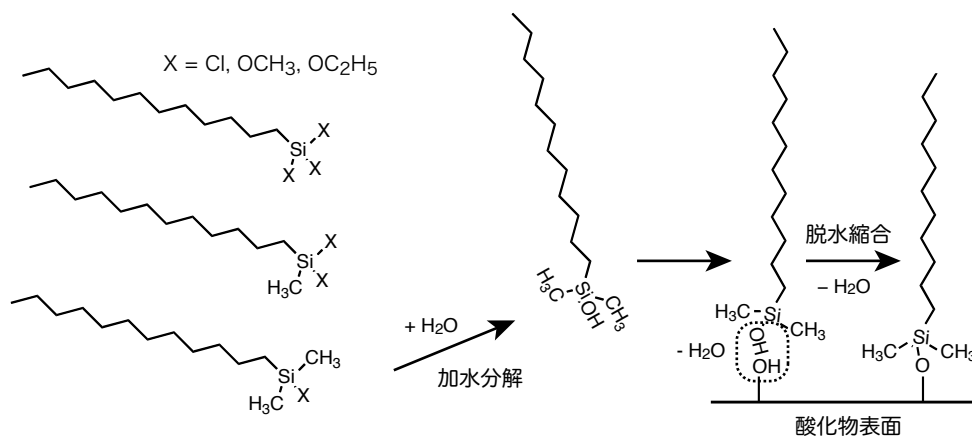


図 2-10 有機シラン分子による SAM 形成.

Si-O-Si である。

1 官能基有機シランの場合、長鎖アルキル以外にも 2 つのメチル基がシリコンに結合している。このメチル基による立体障害のために、分子の集積密度が低くなる。アルキル基の長さが長短 2 種類の有機シランをうまく組み合わせることで、立体障害をある程度回避し分子集積密度の高い混合単分子膜 [30] をつくることもできるが、通常は、反応性官能基が 3 つあるトリハロゲン化有機シランやトリアルコキシ有機シランを使うことで、より高密度に分子集積した有機シラン SAM を作製する。3 官能基有機シラン SAM の形成反応は、図 2-11 に模式的に示すように、1 官能基の場合と比較してやや複雑である。加水分解によって生じた SiOH 基と表面 OH 基が脱水縮合して基板に固定化されるまでは同じであるが、反応性官能基が一つではなく複数あるために、隣り合う有機シラン分子間同士でもシロキサン結合が形成される。

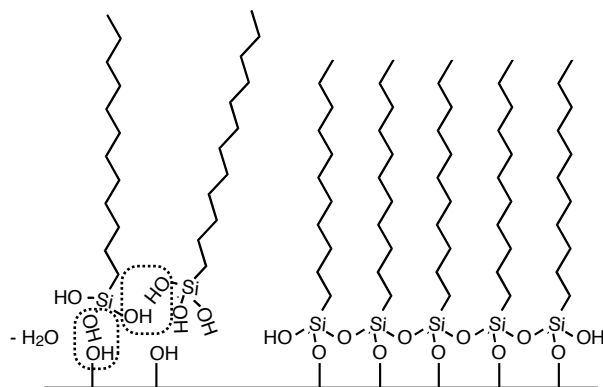


図 2-11 3 官能基有機シラン分子による SAM 形成.

ところで、図 2-11 の表現では、有機シラン SAM はシロキサン結合が直線につながった構造になっている。しかし、実際は、より立体的な構造を取っていると考えられている [31]。図 2-11A に示すように、有機シラン分子のシリコン原子と結合している 4 つの原子は正四面体配置をとり、一つの炭素原子と 3 つの酸素原子が正四面体の頂点に位置する。真上から（炭素原子の方向から）シリコン原子と酸素原子を眺めると、シリコンを中心に 3 つの酸素原子が 120° 間隔で配置している。図 2-11 に示したように、この 3 つの酸素原子のうち、一つが基板と結合し残りの 2 つが隣接するシラン分子と連結しているとすれば、図 2-12B のようにシリコン原子がジグザグにはあるが、全体として直線上に連結した構成となる。これに対して、図 2-12C に示すような 3 つのシラン分子が環状に連結した構造も考えられる。最外周に位置する 3 つの酸素原子は、基板と結合する場合も、また隣接するシラン分子と連結する場合も、どちらも取りうる。したがって、この 3 つの有機シラン分子が縮合した環状ユニットが、全く基板との結合を持たないということもありうることになる。実際の有機シラン SAM では、図 2-12B および 2-12C に示した直線配置構造と環状配置構造がある割合で混在し、全体としては、図 2-11D に示すように、基板といくつかのポイントで化学的に結合したシロキサンの単層ネットワーク（すなわち、酸化シリコンの単分子膜）が基板直上に存在し、さらにその上

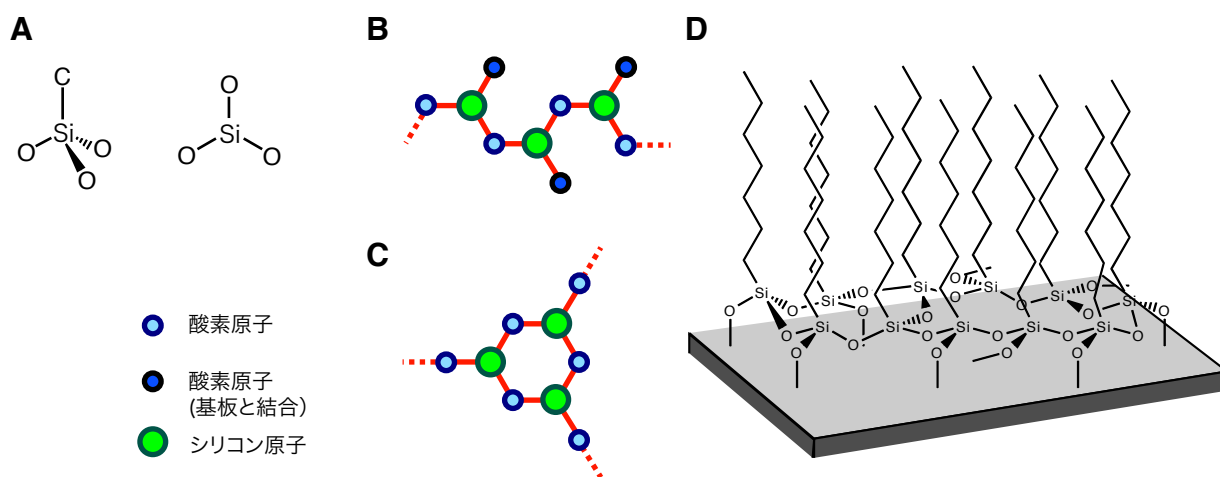


図 2-12 3 官能基有機シラン SAM の原子配置と立体構造. A) 3 官能基有機シランのシリコン原子とその周囲の原子配置, B) 3 つの有機シラン分子が直線的に連結した場合の原子配置, C) 3 つの有機シラン分子が正三角形の頂点に配置した場合の原子配置, D) 有機シラン SAM の立体構造.

に有機分子の集積体が載っている構造になっていると考えられる。シランカップリング反応の起こらない基板上でも、(密着性はほとんどなく、簡単に剥離してしまうが) 単分子膜が形成される場合がある。これは、図 2-12C の構造をとって、基板表面上で自己集積化が起こっているためである。

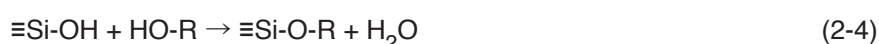
有機シラン SAM は、共有結合によって基板に固定化されているばかりでなく、隣接する分子同士もこのシロキサンネットワークで連結されているため、SAM の安定性がより高まっている。そのため、有機シラン SAM は、機械的強度、化学的安定性、熱的安定性が特に優れている。真空中で 300°C まで加熱しても、SAM が破壊されることはなかった [32]。高温下では SAM 内の分子配列構造は乱れてくるが、各分子が基板に対し共有結合によって強固に固定されているため分子が離脱しない。例えば高温下で分子配列構造が乱れても、室温に戻すと再び分子間相互作用によって配列構造が元に戻るという自己修復性を有する [32]。また、化学的反応性の高い SAM の密着性増強のための中間層への応用や、逆に不活性な SAM の境界潤滑膜、汚染防止膜や吸着防止層への応用が考えられている [33-41]。

2-2-3. アミンと ITO の反応による SAM 形成

ITO 基板の有機分子修飾は、透明電極の機能化と電子デバイスへの応用の観点から興味をもたれている。これまでに述べてきた酸化物表面への SAM 形成プロセス、すなわち、シランカップリング法、カルボン酸・ホスホン酸との反応を用いることが有効であるが、チオール分子やチオフェン分子が ITO 表面に吸着し SAM 形成することも知られている [42-44]。ただし、Au 基板と比較するとその分子吸着密度は半分以下となる [42]。研究例は少ないが、ITO とアミン分子の反応による単分子膜形成もある [43]。アルキルシランとアルキルアミン吸着での分子吸着密度を比較すると、アミンの方が吸着率が低く、n-octyltrimethoxysilane では ~0.21 monolayer (ML)、n-hexylamine の被覆率は ~0.08 ML であった [45]。この差は吸着サイト密度の違いによる。シランカップリングでは表面 OH 基が吸着サイトとなるが、アミンの吸着は ITO 表面の acid site (Sn サイトの可能性が高い) で起こる。

2-2-4. エステル化反応による SAM 形成

アルコール分子は、酸性酸化物である酸化シリコン表面の SiOH 基と反応し化学吸着する (式 2-4) [46, 47, 表 1-2E]。



この反応は、Esterificaiton と呼ばれるが、室温での反応速度が不十分のため、オートクレーブを使用したり高沸点溶媒を使ってリフラックスさせるなど、100°C 以上の高温で処理する必要がある。多くがシリカ粉末の表面処理に関する研究であり、平坦基板上に単分子膜被覆した例 [48] は少ない。

一方、アルコール分子のエステル化反応とは逆の、有機分子のカルボキシ基と酸化物表面のヒドロキシ基のエステル化反応についても報告されている [49]。色素分子 (Rhodamine B) 内の -COOH 基が SnO₂ 表

面の $\equiv\text{Sn-OH}$ と反応し、色素分子単層膜を形成した。脱水縮合剤を添加することで、低温でエステル化を行っている。

2-3. 半導体表面への SAM 形成

2-3-1. 化合物半導体表面への SAM 形成

半導体表面に SAM を形成できれば、有機分子と半導体が融合した新しい電子機能を生み出すための足がかりを得ることができる。III-V 族化合物半導体の表面には、チオール系分子の化学吸着による SAM 形成が可能であり、実際、GaAs、InP、GaN 表面へのアルカンチオール SAM 形成が報告されている [表 2-1A]。ZnSe 表面へのホスホン酸分子吸着も報告されている [25] が、GaN 表面へのホスホン酸 SAM 形成には、GaN 表面のオゾン酸化が必要であった [50] ことから考えて、ZnSe の場合も、表面が酸化されていた可能性がある。

2-3-2. 水素終端化シリコン表面への SAM 形成

IV 族半導体、特にシリコンへの SAM 被覆は、その半導体材料としての有用性を考えると、重要な研究課題である。シリコン表面への SAM 被覆は、2-2-2 で述べたシランカップリング法を用いることで可能である。ただし、この場合にはシリコン表面に酸化膜があることが必須となる。有機シラン分子をシリコン基板に固定化するためには、自然酸化膜程度、少なくとも、厚さ 1~2 nm の酸化膜でシリコン基板を被覆する必要がある。周知の通りシリコン酸化膜は優れた絶縁体であり、SAM とシリコンの間に絶縁体が挿入されているという限定された形態で、SAM の電子的な機能を利用することになる。この場合、SAM と酸化膜を合わせて絶縁体として扱う [51,52] か、分子膜-絶縁膜-半導体という構造 [53,54] で機能評価される。SAM の電子的な機能を生かした応用を開拓するには、酸化膜を介さずにシリコン表面に有機分子が直接結合した SAM の方が適している。

酸化膜を介さずに、シリコン表面に直接有機分子を接合し SAM を形成する方法は、1990 年代前半に初めて報告された [55]。この最初の報告をきっかけとして、さまざまな反応プロセスが提案され、広がりを見せている [56-58]。図 2-13 にまとめたように、alkene 以外にも多種多様な分子が Si-H 基と反応することが、その後の研究で明らかにされた [表 1D~G]。alkene と同様の不飽和炭化水素である alkyne 分子は、炭素-炭素三重結合が反応し接合部の構造は $\text{Si-C}\equiv\text{C}$ となる。アルコール、アルデヒド、エポキシ分子の場合、接合部の構造は全て Si-O-C 結合となる。チオール分子も反応し、 Si-S-C 結合が形成されると考えられている。グリニヤール試薬やジアゾニウム塩は、電気化学的酸化もしくは還元反応を介してラジカル化し、Si-H と反応する。この場合、シリコン基板の光励起で生ずるホールと励起電子によって、試薬分子を酸化もしくは還元し Si-H 表面と反応させることで、同様の結果が得られる。

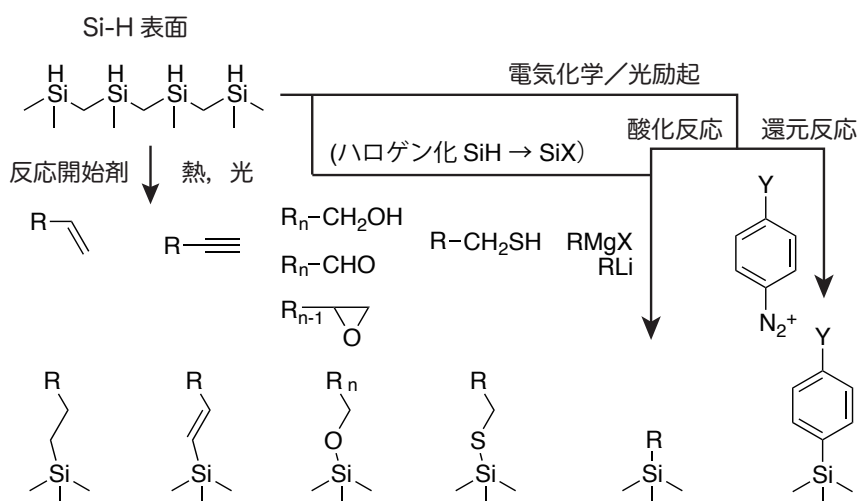
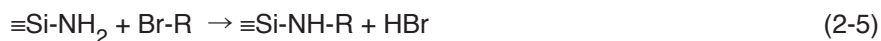


図 2-13 水素終端化シリコンへの有機分子接合。

2-4. その他の SAM

窒化シリコン (Si_3N_4 , SiN_x) 薄膜も、集積回路やセンサー等の電子デバイスの中で重要な役割を果たしている材料である。この窒化シリコン表面に、C-N 結合を介して SAM を形成するプロセスが報告されている [表

1-3H, 3I]。窒化シリコン表面に存在する -NH_2 基あるいは =NH 基と R-Br との脱 HBr 反応によって、有機官能基 R が窒化シリコン表面に固定化される。 -NH_2 基の場合の反応式は、



となり、窒化シリコンと有機分子がイミド結合で連結される。また、窒化シリコン表面をフッ酸処理して水素終端化し、熱活性化反応でビニル基化合物分子を表面固定化する方法も報告されている [59]。

ダイヤモンドは、耐久性が高く電位窓の広い新しい電極材料として注目されており、気相合成したダイヤモンド薄膜の電気化学センサー等への応用が期待されている。ダイヤモンド表面を有機分子で修飾することで、分子認識能などを付加しより高度なセンシング機能を発現させることができる。ダイヤモンド薄膜の表面を、水素プラズマ処理などによって水素終端化することで、ダイヤモンド表面に $\equiv\text{C-H}$ 基を形成し、さらに、光照射下で有機分子（特にフッ化炭素基を含んだアルケン、ジアゾ化合物、ヨウ素化物）と反応させ、ダイヤモンド表面を有機分子をグラフト化する手法が、最近報告された [表 1-3J ~ L]。これも一種の SAM であり、ダイヤモンド電極の表面処理手法として注目されている。

2-2-2で述べたシランカップリング剤は、ヒドロキシ基等の極性官能基と親和性があるため、表面に高密度の極性官能基の存在する親水性表面には、吸着シラン分子層を形成する。これは、有機材料・高分子材料であっても同様である [表 1-4]。高分子材料の場合、その表面近傍では高分子鎖が無機固体とは比較にならないほど自由に動き回るため、酸化物表面での有機シラン SAM 成長とは様相を異にするが、単分子膜レベルの吸着層形成は可能である。高分子材料あるいは SAM をプラズマ、電子線、紫外線、化学薬品を用いて親水化表面処理し、その表面をシラン吸着分子層で被覆することができる。

3. 有機シラン系 SAM の気相成長

3-1. 液相法による有機シラン SAM 形成

有機シラン系 SAM の被覆には、『有機シラン分子の有機溶媒溶液に一定時間基板を浸漬する』液相法と、『有機シラン蒸気に一定時間基板を晒す』気相法がある。トリクロロシラン系分子とトリアルコキシ分子が原料分子として用いられるが、液相法ではトリクロロシラン系分子が用いられることが多い。これは、トリクロロシラン系の方が加水分解速度が速く、室温でも速やかに反応が進むため液相法には有利であること、反応立体障害が少ないため反応速度が大きいことと相まって、アルコキシシラン系よりも高い分子集積密度が期待できるからである。しかし、過剰な水分があると加水分解反応が急速に進行し、シラン分子同士の縮重合が起こってしまう。均一な SAM 被覆が阻害されてしまうことが、液相法の弱点である。単分子膜被覆であるから、被覆に必要なシラン分子数は極わずかである。したがって、加水分解に必要な水分子も、基板表面の吸着水だけで十分である [1,2]。『完璧にウェットな基板を、完璧にドライな溶液に浸漬する [3]』。これが、液相法による有機シラン SAM 被覆(クロロシラン系を原料分子とする場合)のコツである。無水溶媒を用い、グローブボックスやドライチャンバー内で作業を行うことが望ましい。溶媒には、炭化水素溶媒に塩素系溶媒 (CCl_4 , CHCl_3) を添加した混合溶媒が、良く用いられている。文献 4 によれば、n-alkyltrichlorosilane から SAM を被覆する場合、n-alkane (decane ~ hexadecane) を主溶媒に用い、反応温度にあわせてそれよりも凝固点の低い溶媒を選択する。無水 CCl_4 を 30% 程度添加し、n-alkyltrichlorosilane 濃度は約 1 mM とする。塩素系溶剤を混合する理由は、(1) 極性基、 $-\text{SiCl}_3$ を有する n-alkyltrichlorosilane が溶けやすいように、(2) シラン分子が水分子とともに逆ミセルを形成することを防ぐため、と説明されている。アルキル鎖長 n できまる限界温度以下 (n=22 で 40°C , n=10 で 0°C) で吸着プロセスを行うことによって、より高品質の n-alkylsilane SAM が形成されることが示された。この他にも、再現性の高いシラン SAM 被覆の実現を目指した数多くの報告がなされているが、典型的な浸漬時間は、溶液や前処理などのそれぞれの処方箋に依存し、数分~10 日間と広範囲に渡る。各論文の処方箋を比較検討し、最適化を目指した論文がまとめられている [5]。

液相法により形成される有機シラン単分子膜は、液相中で成長した有機シラン分子の 2 次元会合体が固体表面へと吸着しながら成長すると理解されている (図 3-1)。この会合体が、まず、酸化物基板表面に存在する極薄吸着水層に吸着し [1,4]、次のその上を移動しすることでさらに集積化し、結果として島状成長する。単分子膜が完成する前の、partial monolayer の AFM 観察により、fractal-like な島構造が形成されることが確認されている [6-9]。

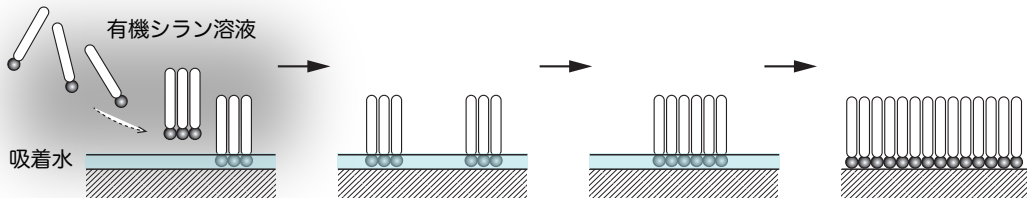


図 3-1 吸着水層を介した有機シラン SAM の液相成長

図 3-2 に示すように、酸化シリコン表面に存在する吸着水層の厚みは、環境湿度によって変化する [10]。湿度が高くなるにつれて増加していくが、その変化は一定ではなく、相対湿度 30% 付近から一旦増加度合いがやや緩やかになり相対湿度 80% 弱まで続く。湿度 80% 以上では吸着水層厚の増加率が再び大きくなり、湿度 90% 以上で急激に増加する。通常の室内環境 (相対湿度 50 ~ 60%) での、吸着水層厚はおおよそ 1nm と報告されている [11]。基板表面に適切な量の吸着水が存在するためには、その表面が親水性であることが求められる。また、シランカップリング反応による酸化物表面へのシラン分子の固定化は、表面の OH 基が反応サイトとなるため、強固に固定化された SAM が成長するためには、表面に OH 基が高密度に存在していることが必須である。

上記の条件を満たすには、被覆の前処理-基板の洗浄工程が重要となる。例えば、ガラス基板の場合、濃硝酸とアルカリ水溶液による洗浄が用いられることがある。濃硝酸で有機汚染物と金属汚染物を除去し、ア

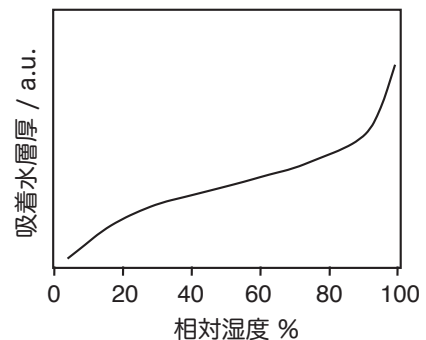


図 3-2 湿度による吸着水量の変化。

ルカリ洗浄によってガラス表面を若干エッチングすることで、OH 終端された新生ガラス面を出す。シリコンウエハの場合、表面の汚染物を除去しつつ清浄な表面酸化膜を形成する。しばしば、半導体製造工業で確立している表面クリーニング法（表 3-1）が使われる。単独で使われる時も、組み合わせて使う場合もある。この他には、光洗浄法も有用である。酸素雰囲気（大気中）で基板表面に紫外線を照射し、基板直上でオゾンや原子状酸素を発生させ、その酸化力を使って表面の有機汚染物を除去し清浄酸化膜を形成する。光洗浄では除去できない金属汚染や無機物のゴミのある場合には、あらかじめ別の洗浄法で取り除く必要があるが、洗浄溶液からの再汚染が無く、最終洗浄工程としては最適である。光源には、低圧水銀灯やエキシマランプが用いられる。波長 172 nm の Xe エキシマランプは、発光波長が真空紫外光（Vacuum Ultra-Violet）領域にあり、この Xe エキシマランプ VUV 光を大気中で試料表面に照射する洗浄プロセスを、本稿では VUV 洗浄と呼ぶ。

表 3-1 シリコンウエハの洗浄プロセス [12]

名称	洗浄液	pH
SC-1(Standard Clean 1)	アンモニア-過酸化水素混合水溶液	10 ~ 12
SC-2(Standard Clean 2)	塩酸-過酸化水素混合水溶液	0 ~ 2
SPM / ピラニア洗浄	硫酸-過酸化水素混合水溶液	0 ~ 2

文献によれば、石英ガラス、酸化シリコン膜の表面 OH 密度は、5 OH/nm² 弱である [13,14]。150°C 以上に加熱すると二つの隣接する OH 基同士が脱水縮合し OH 密度が減少するため [14]（図 3-3）、熱処理によるクリーニングはシランカップリングの前処理として不適當である。実際、VUV 洗浄 Si 基板を 150°C で 3 時間加熱したところ、0° 近辺から約 80° まで水滴接触角が増加した。一旦、加熱脱水した酸化シリコン表面は、室温に戻しても、そのままでは縮合した Si-O-Si はほとんど解離しない。したがって、熱酸化膜成長のような加熱プロセスを通したシリコンウエハをシラン SAM 被覆する場合には、再度クリーニングプロセスを施す。基板温度が過度に上昇しないように注意すれば、酸素プラズマによる表面洗浄も有効である。また、水素プラズマが興味深い。水素プラズマ中では Si-O-Si の解離が起これ [14]、シランカップリング処理（気相法）の酸化シリコン基板前処理としての適性があると報告されている [15]。

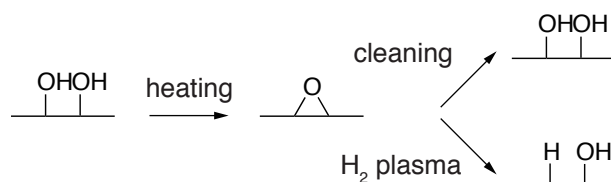


図 3-3 OH 基の昇温脱離と回復。

3-2. 密閉型システムによる有機シラン SAM 気相被覆

気相法による有機シラン分子被覆の歴史も古い [16,17]。主に、ガスクロマトグラフ・カラムの充填剤として使うシリカ粒子の表面被覆として、研究が進められた。例えば文献 17 では、hexamethyldisilazane (HMDS) を原料分子とする trimethylsilyl 単分子膜形成について報告されている。この反応は、現在、シリコンウエハにレジスト被覆するための前処理、OAP 処理としても使われている。有機シランはその多くが室温で液体ないし固体状態であり、気相法により SAM を被覆するためには、有機シラン原料分子の気化が必要である。そのため、初期の頃は、比較的分子量が小さく蒸気圧の高い有機シラン分子を原料とする SAM 形成に限定されていた [16-21]。しかし、SAM 被覆に必要な有機シラン蒸気圧はそれほど高くなく、100 Pa 程度あるいはそれ以下でも十分であり、分子量が大きく蒸気圧の低い有機シランでも、気相法による SAM 被覆に適用可能であることがわかってきた [22-26]。液相法と比較した場合の気相法の利点として、1) 溶媒を使用しないために廃液が出ないこと、2) 有機シラン分子が重合してできる粒子状の堆積物が少ないことがあげられる。しかし、後述するように、液相法よりも SAM 内の分子配向性と分子集積密度が低くなる。また、気相法は昇温下でのプロセスであるため、液相 SAM 被覆でしばしば行われる SAM 被覆後のポストベーキングが不要であることも、その特徴である。液相プロセスでは、有機シラン分子はまず

Si-OH 同士の水素結合によって酸化シリコン表面に吸着し、その後脱水縮合して Si-O-Si 結合が形成される。この脱水縮合反応は室温では進行が遅いため、それを完全に進行させるため、ポストアニール処理（温度 100 ~ 120°C、加熱時間 5 ~ 30min）が必要とされる。

気相法による SAM 形成には、一般的には、排気ポンプ系と減圧チャンバーを有する真空装置が用いられているが、われわれは、真空装置を必要としない簡便な気相 SAM 被覆プロセスを開発した [21,23,26,27]。このプロセスでは、まず洗浄した基板と原料分子を必要量、テフロン製密閉容器中に大気圧下で封入する（容器内の湿度を制御するために、湿度制御環境下で作業することが望ましい）。本実験では、シリコン基板を VUV 洗浄した。次に、密封した容器を加熱した電気炉内に置く。容器は加熱され内部の有機シランが気化する（図 3-4）。有機シラン分子と基板表面の水酸基が反応し SAM が形成される。一定時間後、容器を電気炉から取り出し、容器を開け試料を取り出す。ここでは、3 種類の有機シラン分子を使って作製する SAM について紹介する。炭素数 18 の長鎖アルキル基を有する n-octadecyltrimethoxysilane から作製するアルキルシラン SAM（ここでは ODS と省略する）、炭素数 10 のフッ化アルキル基を有する heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyl-1-trimethoxysilane から作製するフッ化アルキルシラン SAM（ここでは FAS と省略する）、アミノ基末端を有する n-(6-aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilane から作製するアミノシラン SAM（ここでは AHAPS と省略する）、HMDS から作製する短鎖アルキルシラン SAM（ここでは、trimethylsilyl SAM, TMS と省略する）。加熱温度は、ODS, FAS では 150°C、AHAPS, HMDS では 100°C とした。これらの温度でのそれぞれの有機シラン分子の正確な蒸気圧は不明であるが、カタログデータによれば ODS の沸点は 170°C（ただし減圧下：圧力 1 torr）、FAS の沸点は 247°C（大気圧下）、AHAPS の沸点は 160 ~ 165°C（ただし減圧下：圧力 0.2 torr）、HMDS の沸点は 125°C となっている。

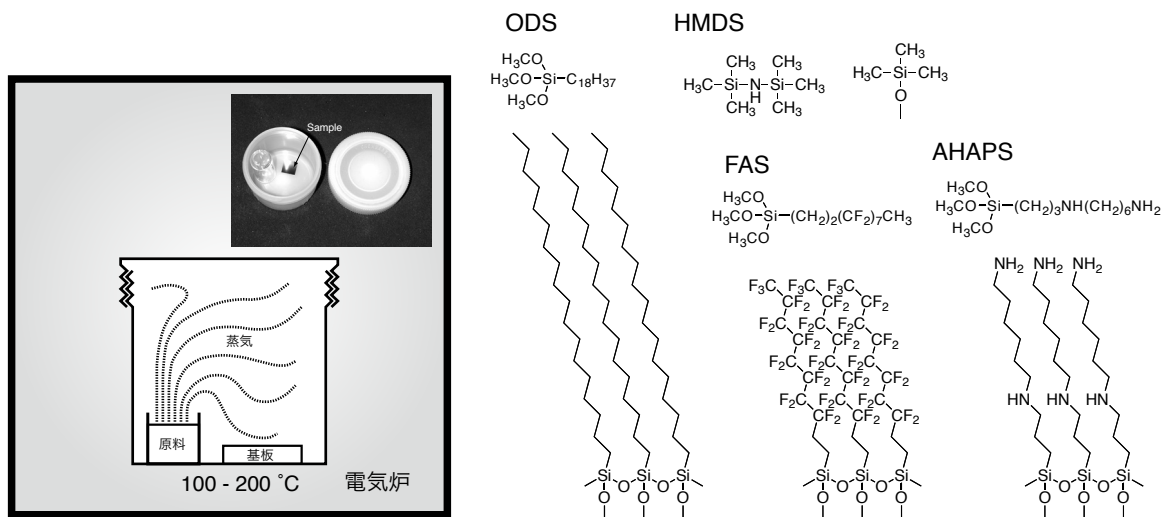


図 3-4 気相法による有機シラン分子被覆。

図 3-5A,B は、各加熱時間で作製された SAM の膜厚および水滴接触角を示す。膜厚はエリプソメーターによって測定した。シリコン基板に、光酸化によって表面に薄い酸化膜（膜厚およそ 2 nm）を形成し、実験に使用した。ODS, FAS, TMS に関しては被覆処理後そのまま測定した。AHAPS に関しては、気相処理後に酸-アルカリ-有機溶媒の順に洗浄し、吸着物を除去してから測定した [28]。NH₂ 基は SiOH 基と親和性があるため、AHAPS 単分子膜表面には過剰な AHAPS 分子が吸着するためである。図 3-5A からわかるように、時間とともに膜厚は増加し、最終的に一定となる。この段階でこれ以上有機シラン分子が吸着する余地が無くなり、SAM 被覆が完了したものと考えられる。それぞれの SAM の膜厚は原料分子の長さに対応しており、分子が長い方が膜厚が大きい。SAM 被覆が完成すると、その表面の水滴接触角もほぼ一定となる（図 3-5B）。ODS, FAS, AHAPS は、試料表面が単一の官能基（CH₃ 基, CF₃ 基, NH₂ 基）でおおわれた場合の接触角にほぼ一致する。SAM 被覆によって基板表面が、それぞれの SAM の末端官能基に対応する官能基で終端化されたことを示している。TMS の場合は、CH₃ 基の向きが ODS とは異なること、C-Si 間に分極が生じていることから、同じ CH₃ 基末端であっても若干水滴接触角が小さくなる。

図 3-5C は、HCl あるいは KOH で pH 調整した 1mM-KCl 水溶液中での、SAM 被覆基板のゼータ電位の

pH 依存性を示す [29]。●で示したのは、SAM 被覆前の酸化シリコン/シリコン基板のゼータ電位である。グラフを外挿すると、等電点は pH1 ~ 2 にあることがわかる。この値は、酸化シリコン粒子の等電点の値と一致する[30]。ODS および FAS で被覆すると、ゼータ電位カーブは高 pH 側にシフトする。等電点の値は、どちらもおよそ pH3 の位置にある。ODS および FAS 被覆基板のゼータ電位挙動は、ポリエチレン、 $-(CH_2-CH_2)_n-$ 、およびポリ 4 フッ化エチレン、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 、のゼータ電位とほぼ同じ挙動であり [29]、SAM 被覆によってこれらの高分子材料と同様の化学的性質をもつ表面を無機酸化物上に形成できることがわかる。AHAPS で被覆すると、塩基性であるアミノ基で終端化されるため、ゼータ電位カーブはさらに高 pH 側にシフトし、等電点は pH8 となった。

図 3-5A に示されるように、有機シラン SAM の膜厚は高々 1 ~ 2 nm しかない。しかしながら、自己集積化効果によって分子が密に集合しているため、基板を環境から遮蔽する効果が高く、基板の酸化シリコンが溶液に対して露出していないことを、以上の結果は示している。

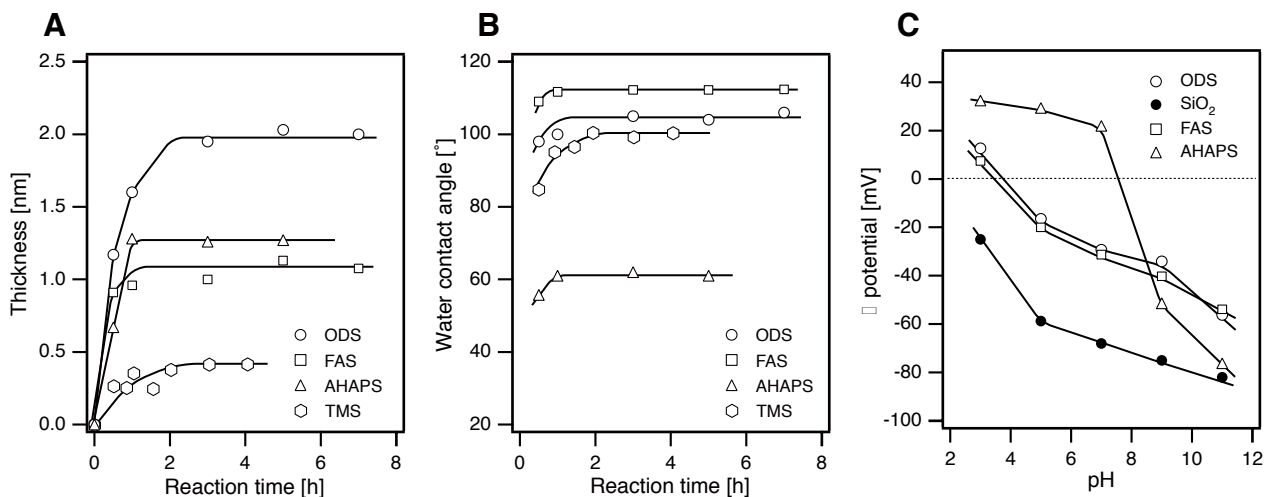


図3-5 気相法による有機シランSAMの形成 A)膜厚, B)水滴接触角, C)ゼータ電位.

3-3. 有機シラン SAM 気相成長の反応速度論的解釈

図 3-6 に、SAM 被覆前後の Si 基板の AFM 像を示す。シリコン基板表面には光酸化によって、膜厚約 2 nm の酸化膜を形成してある。SAM はさらにその酸化膜上に形成した。SAM 被覆によって、基板の表面形状は全く変化していない。それぞれの試料の表面粗さ値 (R_{rms}) は、0.1 nm 以下である。基板の凹凸に沿ってコンフォーマルに SAM が成長していることがわかる。

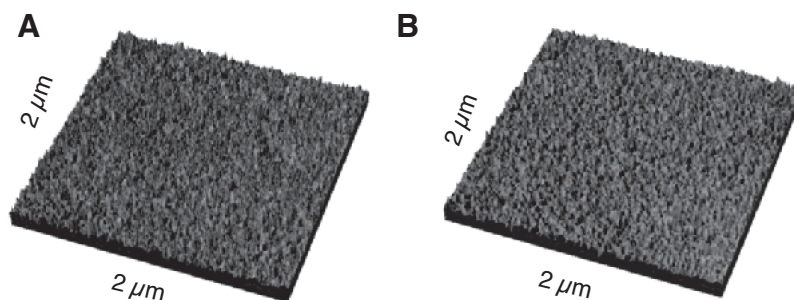


図3-6 気相成長SAMの表面モルフォロジー. A) SAMを被覆していないSi基板のAFM像, B) FAS被覆Si基板のAFM像.

図 3-7 は、コンフォーマルな SAM 成長にはならなかったケースを示している。具体的には、FAS 分子膜を加熱温度 200°C で成長させた結果である。堆積物表面には、直径 10 μm 前後、高さ 1 μm 前後の突起が多数存在している。加熱温度を高くすると、FAS 分子の蒸気圧、すなわち反応容器中の FAS 分子濃度が高

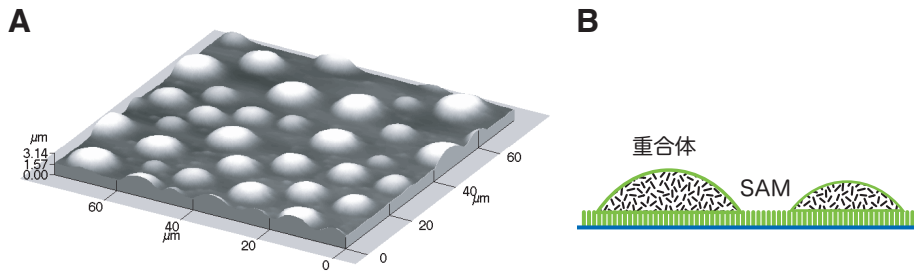


図3-7 気相成長温度が高すぎる場合の堆積物の表面形状。
A) FAS分子堆積物のAFM像。B) 堆積物の模式図。

くなる。反応性官能基が1つのシラン分子の場合は、基板と反応して固定化するが2つの分子同士が2量体を作ったところでそれ以上反応が進まないが、3つの反応性官能基を有するシラン分子の場合、分子2つが反応して連結されてもまだ反応性官能基が残っているため、分子濃度が高いと分子同士が次々と反応を繰り返して重合体を形成する可能性がある。FAS分子は、3つの反応性官能基を有することから、図3-7Aに見られる突起状堆積物は、図3-7Bに模式的に示したように、重合したFAS分子であると考えられる。

ここで、SAMの成長反応と重合体形成反応について、反応速度論的に考察してみる。SAMが形成される場合には、気相中のシラン分子と基板表面の水酸基が反応する。この場合の反応速度式は、式(5)で表される。

$$k_1 = k_a[\text{silane}][\text{OH}] \quad (3-1)$$

ここで、[silane]は気相中のシラン分子濃度、[OH]は基板表面の水酸基濃度、 k_a は定数である。SAM形成の反応速度 k_1 は、[silane]に対して1次である。一方、重合体はシラン分子同士が会うことで形成されるから、その反応速度式は、式(6)で表される。

$$k_2 = k_b[\text{silane}]^2 \quad (3-2)$$

ここで、 k_b は定数である。重合体形成の反応速度 k_2 は、[silane]に対して2次である。図3-8に、反応速度定数 k_1 、 k_2 の[silane]依存性を定性的に示す。 k_1 は、[silane]に対して直線的に増加するのに対し、 k_2 は、[silane]が大きくなると急激に増加する。低濃度では、SAM形成が支配的であるが、高濃度では重合体形成が支配的になる。また、表面水酸基濃度[OH]は、SAM形成の進行とともに減少する。したがって、SAM形成の反応速度 k_1 は、反応の進行とともに減少する。図3-8の k_1' は、ある程度SAM形成反応が進行した状況での、反応速度の依存性を示す。したがって、重合体の形成を回避するには、濃度が低い状態で製膜を行うことが重要である。必然的にその反応速度は遅く、高品質のSAMを形成するには相対的に時間をかける必要がある。

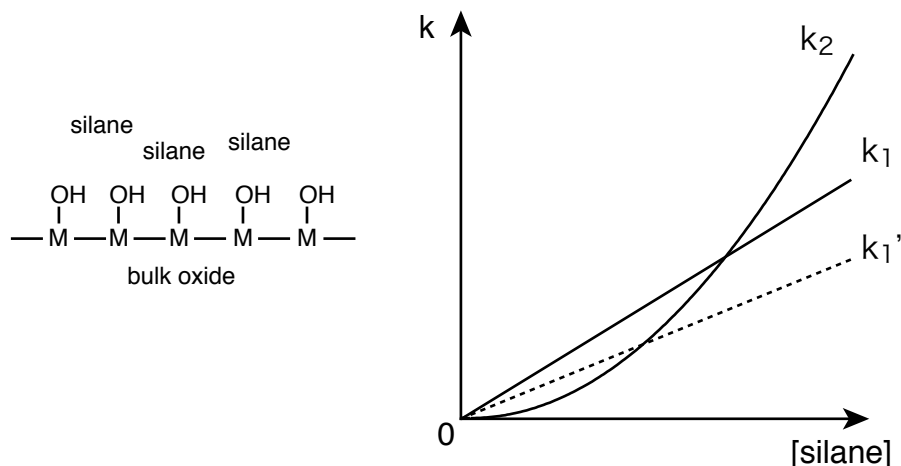


図3-8 有機シランSAM形成およびシラン重合体形成の反応速度のシラン濃度依存性。

3-4. 気相成長有機シラン SAM の分子集積構造

本節では、フッ化アルキルシラン系 SAM を例にとり、気相成長 SAM の分子集積構造に対する分子長依存性について議論する [27,31]。図 3-9 に示す 2 種類のフッ化シラン SAM を気相法により形成した。それぞれ、一分子中のフッ素原子の数から、FAS13、FAS17 と呼ぶ。

図 3-10 に、それぞれのアルキルシラン分子から成長した SAM の、膜厚および水滴接触角を処理時間に対してプロットしたグラフを示す。図 3-10A からわかるように、それぞれの SAM 成長は約 1 時間で自動的に停止する。その時の膜厚は、FAS13 は 0.6 nm、FAS17 は 1.1 nm であった。分子長が長いほど膜厚は大きい。分子軌道法計算によると、それぞれの分子長（分子が all-trans 構造を取りまっすぐ伸びていると仮定した場合の Si 原子と先端の C 原子の距離）は、1.06 nm (FAS13)、1.33 nm (FAS17) である。これらの分子長は、アルキルシラン分子が基板に対して垂直に配向していると仮定した時の膜厚に相当する。実際の、アルキルシラン SAM の膜厚は、これらの分子長よりも小さく、SAM 分子が斜めに配向して集積化していることを示している。したがって、その分子集積密度は垂直配向の場合に比して小さくなる。さらに、膜厚/分子長比を計算すると、FAS13 では 57%、FAS17 では 34% となる。分子鎖の傾きは、それぞれ、55°と 34°となる。SAM を構成する分子の傾きは、例えば、アルカンチオール系 SAM の場合 20 ~ 30°であることが知られており [32]、それと比べると FAS13 の場合は傾きが大きすぎる。分子の傾きだけで FAS13-SAM の膜厚を説明することは難しい。

図 3-10B は、この 2 種類のフッ化アルキルシラン SAM の水滴接触角を示す。膜厚と同様に、SAM が完成すると一定値となる。その値は、FAS13-SAM が 106°、FAS17-SAM が 112°である。分子構造から言えば、どちらのアルキルシラン SAM もともに -CF₃ 基で表面が覆われているはずであり、同じ接触角を示すはずである。FAS13-SAM の接触角は、ポリフッ化エチレン (-[CF₂-CF₂]_n-) 基板表面の接触角値 108°に近い。この結果から考えると、FAS13-SAM の最表面には、相当な割合で -CF₂ 基が存在すると考えられる。

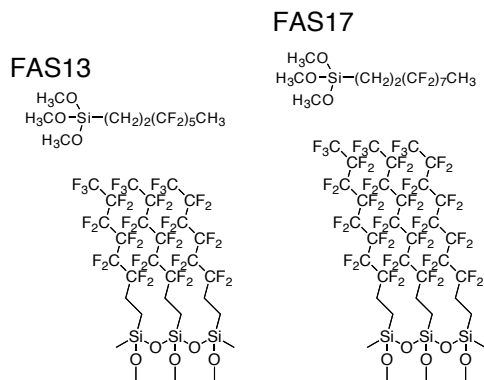


図 3-9 フッ化アルキルシラン分子と SAM の分子構造。

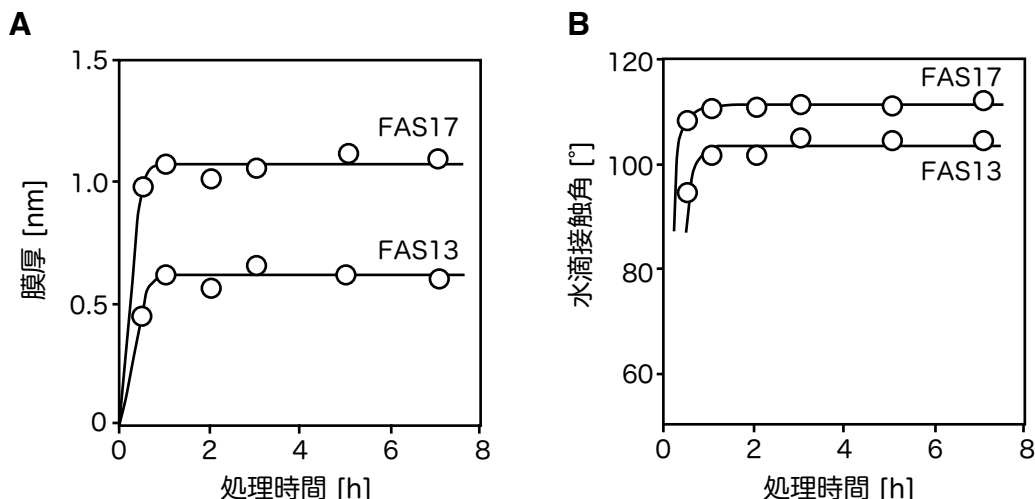


図 3-10 気相成長フッ化シラン SAM の膜厚と水滴接触角（処理温度は 100°C）。

SAM 表面の化学構造を調べるために、X 線光電子スペクトルを測定した。図 3-11 に、FAS13-SAM と FAS17-SAM の C1s 光電子スペクトルを示す。これらのスペクトルは、283.5-283.6, 285.0, 286.6-286.7, 290.5, 291.7, 294.1 eV の、6 つの成分に分離できる [27]。それぞれの結合エネルギーは、Si-C, C-C, C-O, -CF₂-CH₂-, CF₂-CF₂-, CF₃-CF₂- に相当する。表 3-2 に、FAS13-SAM および FAS17-SAM の XPS 信号強度比、CF₃/CF₂, CF₂/Si, CF₃/Si および、原料分子の CF₃/CF₂ 組成比をまとめた。SAM 内で分子が完全に寝ている（基板に対し水平になっている）と仮定すると、CF₃/CF₂ 信号強度比は原料分子 CF₃/CF₂ 組成比

と同じになる。実際は、図 3-9 に示すように、分子は基板に対してある角度で寝ているため、最外層に来る CF_3 からの信号強度が相対的に大きくなる。したがって、実際の測定強度比が分子組成比よりどれだけ大きいかということ、すなわち、 CF_3 信号強度が分子組成から期待される値よりも大きくなり、 CF_2 信号強度が逆に小さくなっている度合いは、 CF_3 が外側に CF_2 が内側にくるような分子配向の指標となる。この信号強度比／分子組成比の値は、FAS13-SAM が 1.6 なのに対し、FAS17-SAM では 2.2 である。先の 2 つのデータ（膜厚と接触角）と合わせて考えると、FAS17-SAM の方が、分子配列構造がより規則的であるということを示している。

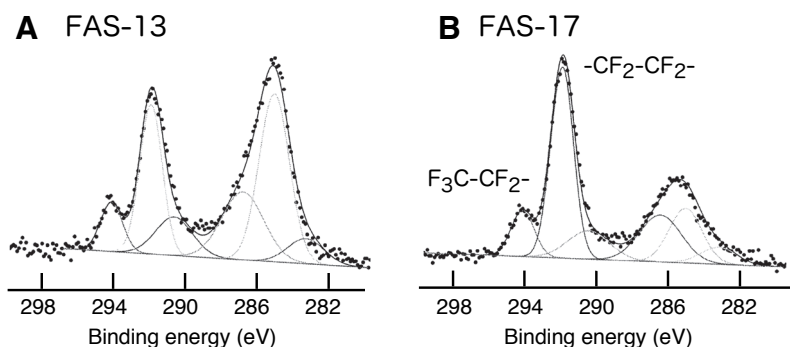


図 3-11 フッ化アルキルシラン SAM の C_{1s} -X 線光電子スペクトル。

表 2-1 FAS13-SAM と FAS17-SAM の化学組成比および XPS 信号強度比

	CF ₃ /CF ₂ 比			CF ₃ /Si 比	CF ₂ /Si 比
	XPS 信号強度比	原料分子の組成比	強度比／組成比		
FAS13-SAM	0.32	0.20	1.6	0.13	0.03
FAS17-SAM	0.31	0.14	2.2	0.19	0.06

分子集積状態が完全に規則的な場合は、図 3-12A に模式的に図示したように分子鎖は all-trans 構造をとり、分子同士の相互作用も大きく最密充填で分子集積が可能である。分子集積構造が乱れている場合は、図 3-12B に示す様に、構成分子の中には all-trans 構造をとらずに、分子内に gauche kink をもつ分子の割合が高まっている。分子同士が最密充填することができず、分子集積密度は低下する。FAS17-SAM は、FAS13-SAM よりも図 3-12A に近い構造を取り、FAS13-SAM は、FAS17-SAM よりも図 3-12B に近い構造を取っていると考えられる。図 3-12B からわかるように、分子配列構造の乱れのため、FAS13-SAM の最表面に存在する官能基は、 CF_3 基だけではなく、内部にある $-\text{CF}_2-$ も顔を出している。表面エネルギーは $-\text{CF}_2-$ の方が CF_3 よりも大きいので、結果として水滴接触角が小さくなる。図 3-13 は、FAS17-SAM と FAS13-SAM の 2 種類のフッ化アルキルシラン SAM からなる複合マイクロ構造をフォトリソグラフィによって作製し、その摩擦係数を比較した実験結果を示す。2 つの Lateral Force Microscope (LFM) 像は、分子配列構造に乱れが大きい FAS13-SAM の方が、FAS17-SAM よりも摩擦が大きいことを示している [31]。アルキルチオール SAM やアルカンチオール SAM においても、分子配列構造の乱れによって、表面摩擦力が大きくなることが報告されている [33,34]。分子の炭素数が 2 つ異なるだけで、このようにはっきりと分子集積構造に変化が現れることは、意外ではあるが、アルキルチオール系 SAM やアルキルシラン系 SAM においても、その分子配列構造と分子鎖長との関係が詳細に検討されており、分子長が短くなると分子集積構造が乱れるということが報告されている [33,34]。分子配列の揃った SAM を形成するには、SAM の種類によっても異なるが、その分子長に最適値がある。炭素数 10 ~ 20 が分子集積構造が規則的な SAM を作るのに最も適している。

実際に、図 3-12A に示すように全ての分子を完璧に all-trans 構造をとって配置させることは、極低温でない限り不可能であり、多かれ少なかれ配列の乱れを含有している。3-1 で述べた液相成長 SAM で見られた島構造は、100°C 以上の温度で製膜する気相成長による partial monolayer には、このような島構造は認められなかった。液相成長でも、40°C 以上では島状成長しないことが報告されている [8]。100°C 以上の温度

では、分子会合体が移動するための吸着水層の量も十分ではないと考えられる。したがって、気相成長では、分子ひとつひとつがランダムに各サイトに吸着しつつ、次第に表面が分子で埋まっていくことで単分子膜が完成すると考えられる。気相法によって作製された有機シラン SAM (n-octadecyltrimethoxysilane より作製) の分子配列構造は、液相法によって作製された同じ分子構造の SAM (n-octadecyltrichlorosilane より作製) との比較を含めて、Takahara らによって詳細に検討されており [35,36]、液相成長 SAM で見られる低角入射 X 線の面内回折ピークが気相成長 SAM では見られないこと、IR 吸収ピークが気相成長 SAM は液相成長 SAM よりも高波数にあることから、気相成長 SAM の面内分子配列はランダム性の高い、いわば 2 次元アモルファス構造であることが示唆されている。

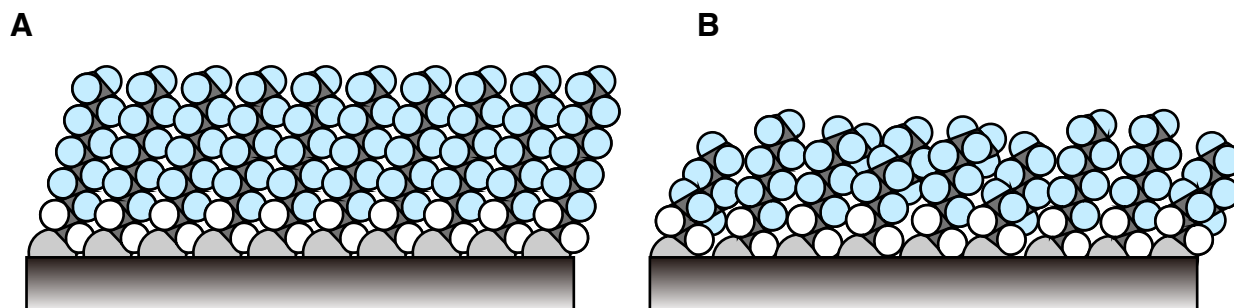


図 3-12 フッ化アルキルシラン SAM の分子集積構造. A) 規則配列 SAM. B) 構造の乱れた SAM.

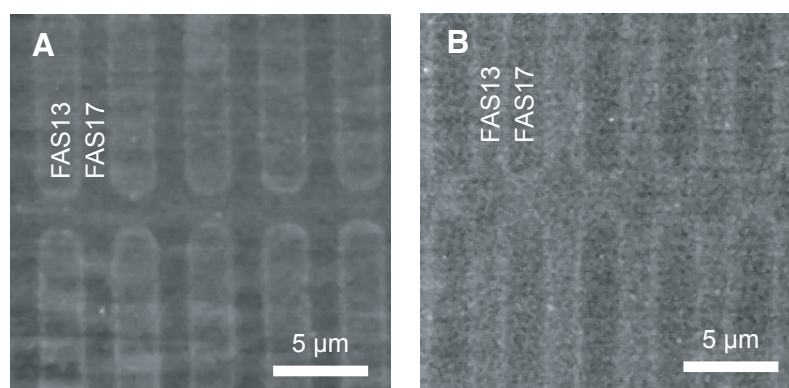


図 3-13 FAS13-SAM / FAS17-SAM マイクロ構造化試料の LFM 像.

3-5. 気相成長アルキルシラン SAM の欠陥修復

気相成長シラン系 SAM が基板表面を遮蔽する能力は、ゼータ電位測定で見ると十分高かったが、分子レベルの本質的欠陥が存在し、ナノレベルの微細加工ではそれを無視できない [37]。図 3-14 を用いて、ODS-SAM を気相被覆した時の欠陥発生メカニズムとその修復 [37] について説明する。例えば、シリコン表面酸化膜を SAM で被覆する場合、表面に到達した ODS 分子は到着した地点あるいはその近辺で、表面 Si-OH 基と反応し固定化される。シロキサン結合は強固なため、一旦固定化されると ODS 分子が表面を移動する可能性はほとんどない。シリコン表面酸化膜はアモルファスであり、その表面 Si-OH 基の分布はランダムである。したがって、ODS 分子が固定化されるサイト配置には規則性が無い。酸化膜表面上の任意の位置に、ODS 分子が単独かつランダムに固定化され、そこを起点に自己集積化が進行する。SAM が完成に近づくにつれ、分子間の間隙は徐々に狭くなるが、炭素数 18 のアルキル鎖と 3 つのメトキシ基を持つ ODS 分子はかさ高いため、間隙が限界を超えて狭くなると間隙内に侵入し表面へ到達できなくなる。残った空隙が欠陥になってしまう (図 3-14A ③)。しかし、分子サイズの小さく立体障害の少ないアルキルシラン分子で後処理をすることで、欠陥内部に残留する Si-OH 基をアルキル化することができる。

ODS-SAM に内部欠陥が存在することを確認するため、まず、ODS-SAM 被覆 [150°C, 3h] 後に n-aminopropyltrimethoxysilane ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, APS) で気相処理 [100°C, 2h] した (図 3-14B ②)。試料を XPS で測定したところ、アミノ基由来の窒素の存在が確認できた (図 3-14C ②)。ODS

分子と比べて小さな APS 分子が、立体障害を回避して欠陥に侵入し、欠陥内部に固定化されたことを示している。次に、ODS-SAM を trimethoxypropylsilane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, TPS) で処理 [110°C, 1h] してから APS 処理した結果を示す。この場合は、XPS ではアミノ基の存在が検出されなかった。TPS 分子が欠陥内部に吸着固定化されたことで、APS 分子の吸着が回避された。長短2種類のアルキルシラン分子を組み合わせることで、より完全に近いメチル基終端化単分子膜を形成できる。欠陥修復によって ODS-SAM の水滴接触角が若干大きくなる他、フッ酸エッチングに対する耐久性も高まった。

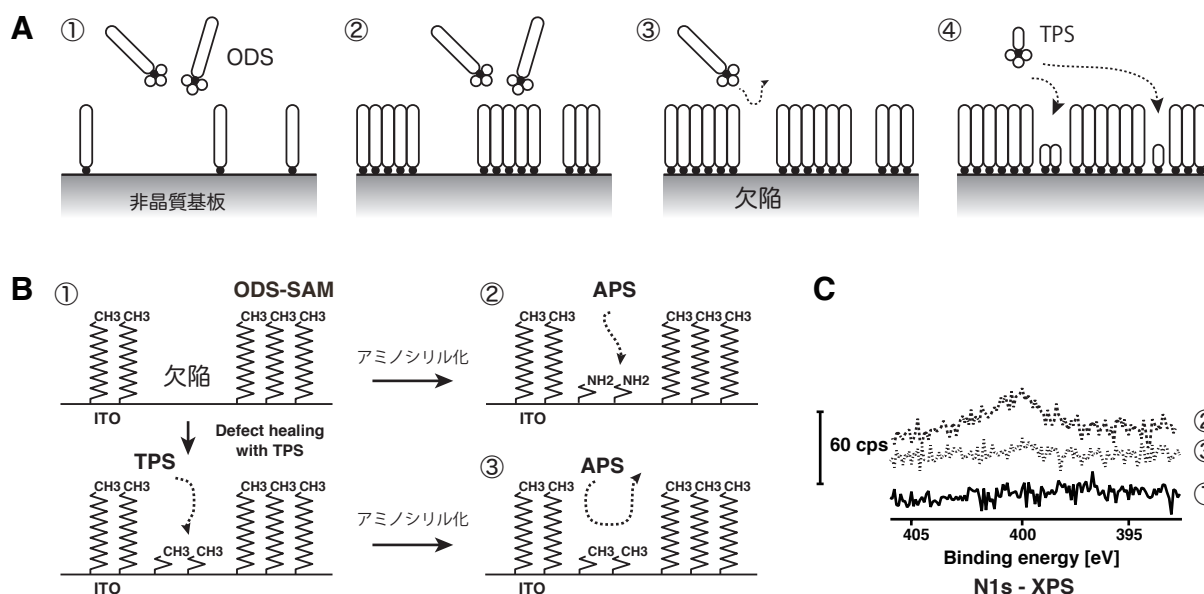


図 3-14 ODS-SAM の欠陥修復 A) 欠陥の発生と エンドキャッピングによる欠陥修復, B) アミノシリル化による欠陥のラベリング, C) X線光電子分光によるアミノ基検出.

3-6. アミノシラン SAM の気相成長

アミノシラン分子はアルキルシランよりも重合しやすく、均一な SAM 被覆が難しい。気相法によるアミノシラン被覆は、その改善のために行われてきた [18,19,28,38-42]。文献 18 では、気相法と液相法の間位置する方法がとられた。ガラス容器の底に APS のトルエン（もしくはキシレン）溶液を入れ基板を液面上に下向きに置く、窒素パージしたガラス容器を溶媒の沸点以上に加熱し、上部に冷却管を連結し溶液をリフラックスさせた。文献 19 では、真空ポンプによって排気した真空容器内に基板を設置し、加熱蒸発したアミノシラン分子を真空容器内に搬送した。図 3-4, 3-5 に示したように、密閉容器式気相法でもアミノシラン SAM を被覆する。この例では、分子鎖が比較的長い AHAPS を使い、被覆後のリンスによって過剰吸着アミノシランを除去することで均一な SAM 形成に成功したが、アルキル鎖が短く低分子量のアミノシランの場合、蒸気圧が高いため原料供給が過剰になりやすくより重合しやすい。本節では、N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS) からの気相 SAM 成長について紹介する (図 3-15) [43]。

Si 基板は、エタノールおよび超純水で各 20 分間超音波洗浄した後、VUV 洗浄 [公称ランプ出力 10 mW/cm², ランプ-基板間距離 5 mm, 大気中での照射] により 20 分間クリーニングし、表面に清浄酸化膜を形成する。基板と原料液 [AEAPS 0.1 cm³ を無水トルエン 0.7 cm³ で希釈] を窒素置換グローブボックス内 [アクリル製グローブボックスのため、壁面から水蒸気が供給され内部の湿度は 20% 前後] で、テフロン PFA 容器 (容積 120 cm³) 内に入れフタを閉める。テフロン容器ごと電気炉で 100°C に加熱する。反応後、基板を 1 mM NaOH で 20 分間超音波洗浄、窒素ブロー、1 mM HNO₃ で 20 分間超音波洗浄の順に処理し、最後に超純水リンスしてから窒素ブローする。

図 3-15B に、AEAPS 吸着膜の成長曲線を示す。反応開始から 3 時間を境に反応速度の相違が見られ、後半ではばらつきが大きくなる。AEAPS の吸着過程には、2 つの段階があると考えられる。第 1 段階 (反応開始から 3 時間) は、シリコン基板上的 OH 基と AEAPS のシラノール基が脱水縮合反応し、AEAPS が基板に固定化、SAM を形成する反応である。AEAPS 分子被覆率が大きくなり、基板上的ほとんどの OH 基が反応してしまうと、第 2 段階に移行する。3 時間以降は AEAPS 分子同士の縮重合反応により膜厚が増加していく。したがって、AEAPS 分子と基板上的 OH 基との反応がほぼ終了した時点で、1 分子層相当の薄膜

が形成されていると考えることができる。反応時間 3 時間 @ 温度 100 °C が、このプロセスでの AEAPS-SAM 形成条件である。

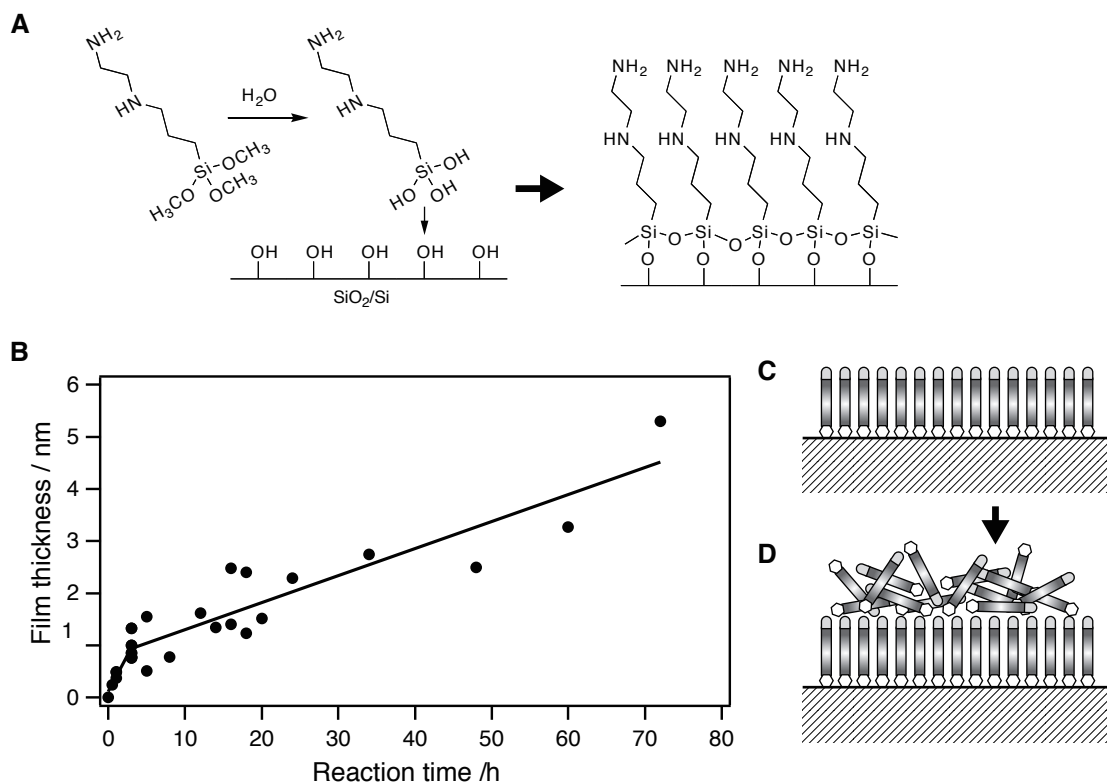


図 3-15 AEAPS-SAM の気相成長 A) AEAPS-SAM の分子構造, B) 膜厚, C) 第 1 段階および D) 第 2 段階での分子集積構造模式図.

図 3-4 に示した AHAPS-SAM では、被覆後の洗浄で過剰吸着物は除去できたが、この AEAPS-SAM では、3 時間以降に堆積した吸着物は除去できなかった (図 3-15D)。その理由について考察する。図 3-16 に示すように、アミノシラン分子, APS, の場合、酸化シリコン表面への吸着は、シランカップリングだけでなく、水素結合による吸着などいくつかのパターンがあると考えられている [39,41,44,46]。構造 A は APS 分子が縦にシロキサン結合している場合で、SAM 形成にはすべてこの構造 A であることが望ましい。構造 B は、シロキサン結合で固定化はされているが、 -NH_2 と -OH 間の水素結合 (あるいは、 NH_3^+ と O^- のイオン結合) によって、分子が寝てしまう場合である。分子吸着密度が少ない初期にはおそらく多数存在するが、分子集積が進むうちに構造 A に変わるであろうと予想される。構造 C は水素結合により基板に固定化されている構造である。これも時間の経過あるいはポストベーキングによって、構造 A に変わる。構造 D は、分子が水素結合あるいはイオン結合によって、逆向きに吸着する場合である。構造 D が残留していると、最外部にでた SiOR あるいは SiOH を起点に、アミノシラン分子が縮重合し、残留物として固定化され、洗浄によ

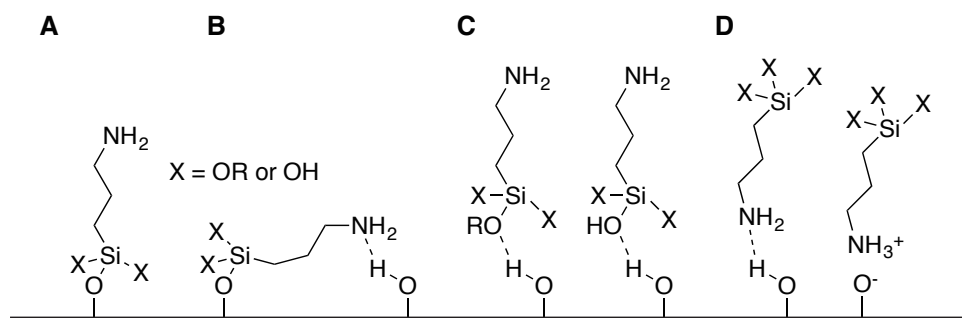


図 3-16 APS 分子の吸着構造 A) シランカップリング, B) 横向き吸着, C) 水素結合, D) 逆向き吸着.

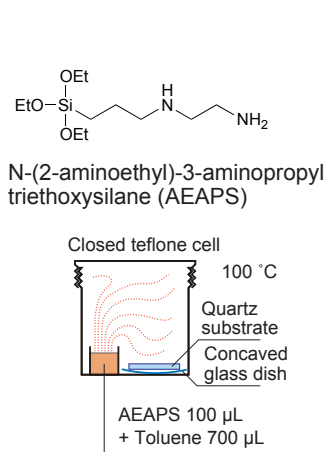
て除去できなくなると考えられる。

3-7. アミノシラン SAM の分子集積密度計測

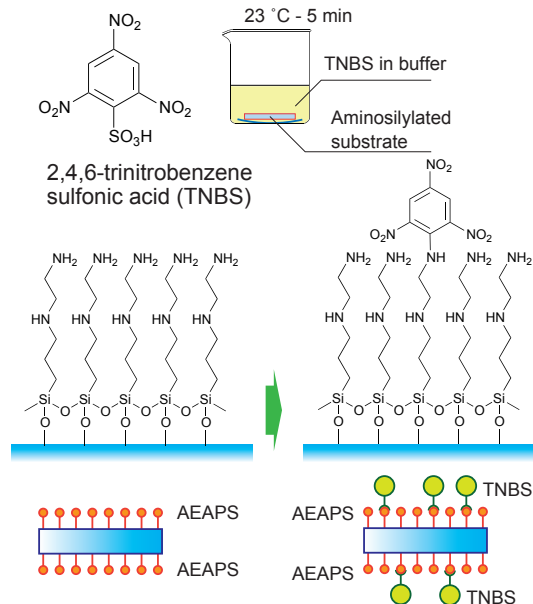
アルキルシラン SAM を被覆すると、疎水性表面が得られる。相対的にはあるが、その分子集積度は接触角や膜厚、赤外吸収ピーク位置等によって評価することができる。アミノシラン SAM の場合、その表面を終端化しているアミノ基を化学反応サイトとして、基板表面に生体分子、ナノ粒子などさまざまな物質を固定化されるために使われることも多い。したがって、アミノ基密度（アミノシラン分子集積密度）は、知っておきたい情報であり、図 3-17 に示す手法でのアミノ基密度計測について検討した [45]。

この実験では、N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane から、VUV 洗浄した石英ガラス基板の両面に AEAPS-SAM を密閉式気相法で被覆した (図 3-17A)。次に、両面 SAM 被覆石英基板を、2,4,6-trinitrobenzene sulfonic acid (TNBS) で処理する (図 3-17B)。TNBS は表面の -NH_2 基と反応し、化学吸着する。TNBS 分子による光吸収を波長 420 nm で測定し、吸光度と TNBS のモル吸光係数から、試料表面に吸着した TNBS 分子の密度を求める。立体障害のため、 -NH_2 基の一部だけが TNBS でラベリングされるため、ラベル化率を試料の N1s-XPS スペクトルから決定する。図 3-17D に示されているように、試料の XPS-N1s スペクトルで、ニトロ基の N およアミノ基の N からの信号を明瞭に分離できる。ピーク面積比からニトロ基/アミノ基比を求め、TNBS には 3 つの NO_2 基、AEAPS には二つのアミノ基があることを考慮して、ラベル化率 TNBS/AEAPS 比を求める。その結果、AEAPS 分子密度 $3.2 \text{ molecule/nm}^2$ が得られた。

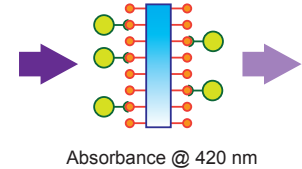
A: Vapor aminosilylation



B: Chemical labeling



C: Optical measurement



D: XPS-N1s

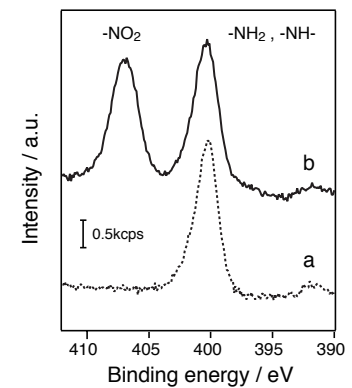


図 3-17 化学ラベリングによるアミノ基密度計測。A) 試料作成, B) 化学ラベリング, C) 吸光度測定 (波長 420nm), D) XPS によるアミノ/ニトロ比計測。

4. カルボン酸とホスホン酸

4-1. カルボン酸 SAM

脂肪酸 SAM は、表面に塩基性の M-OH サイトがある材料への被覆に限定され、表面前処理をしなければ基板との密着性も弱い。逆に言えば、適当な前処理工程の導入が、この弱点の克服とカルボン酸 SAM の応用開発へとつながる。第2章でその可能性については述べているが、本節では、シランカップリング処理で基板表面へアミノ基を移植するアプローチ [1] に基づく、われわれの実験結果を紹介する (図 4-1) [2]。酸化膜被覆シリコン基板表面をアミノシリル化し、アミノ基とカルボキシ基との反応でカルボン酸 SAM を形成する。既報では、アルキルアミノシラン (n-aminopropyltriethoxysilane, APS) - 液相処理でのアミノシリル化 [1] であるが、本実験例では、芳香族アミン (p-aminophenyltrimethoxysilane, APhS) - 気相処理を用いた (図 4-1A)。第3章で述べたように、APS は縮重合しやすく均一被覆のための被覆条件範囲が狭いが、APhS は縮重合が少なく扱いやすい。この実験では後洗浄工程は不要であった。おそらく、分子構造が剛直で屈曲せず、フェニルアミン (すなわちアニリン) とアルキルアミンでは化学的性質が異なるため [3]、と考えられる。ただし、XPS による表面窒素濃度計測では、APhS-SAM の分子集積密度は APS-SAM の 80% 程度しかないという結果が得られている。

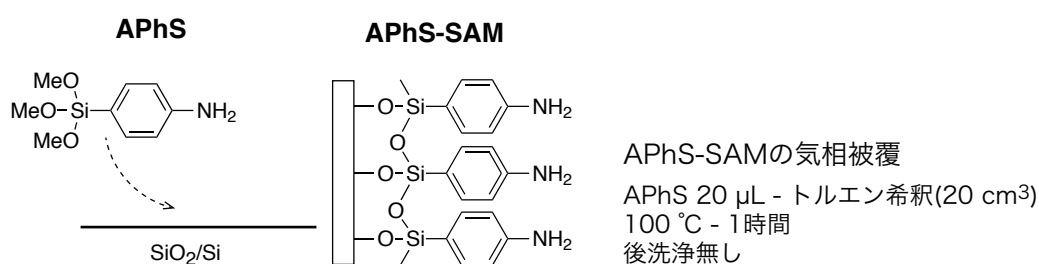


図 4-1A アミノ基担持基板への脂肪酸 SAM の形成：APhS-SAM 被覆。

次に、ステアリン酸 (Stearic acid, STA) を APhS-SAM 表面に固定化する (図 4-1B)。NH₂ と COOH とのアミド結合反応を促進するため脱水縮合剤 (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide, DCC) を添加する。PFA 密閉容器に反応液と基板を封入し、ヘキサンの沸点より若干高い温度 (100 $^{\circ}$ C) で保持した。被覆後試料を洗浄し、水滴接触角を測定したところを、94 度であった。APS-SAM 上に堆積した STA 単分子膜の水滴接触角 98 度 [1] よりも若干小さい。APhS-SAM の分子集積密度が APS-SAM よりも低いため、と考えられる。図 4-2 は、STA 分子集積化前後の XPS-N1s スペクトルを示す。スペクトル A (APhS-SAM) のピーク分離結果から、メインピーク (400.0 eV) とサブピーク (401.9 eV) の存在が検出された。それぞれ、-NH₂ と -NH₂ が酸化して -NO となった窒素からの光電子信号に相当する。スペクトル B (STA-APhS-SAM) のメインピークは、アミド結合の形成によって 400.8 eV にシフトしている。

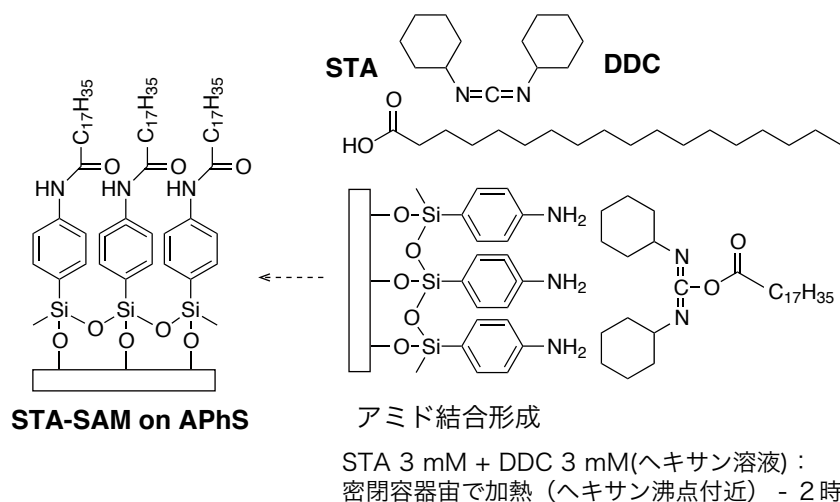


図 4-1B アミノ基担持基板への脂肪酸 SAM の形成：APhS-SAM への STA 集積。

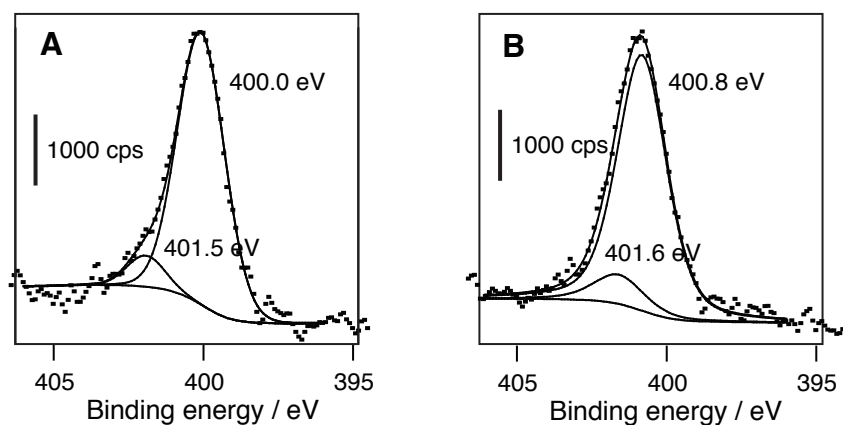


図 4-2 XPS-N1s スペクトル. A) APhS-SAM, B) STA-APHS-SAM

4-2. ホスホン酸 SAM

ホスホン酸 SAM を実際に被覆した例を紹介する [4]。図 4-3 は、ITO 基板表面への、n-octadecylphosphonic acid (ODP) 分子の吸着挙動を示す。表面を光洗浄した ITO 基板を、50°C に維持した 2 mM ODP エタノール溶液に所定の時間浸漬し取り出した後、エタノール、超純水で各 5 分間超音波洗浄した。

図 4-3A は、水滴接触各の浸漬時間異存を示す。洗浄後の ITO 基板の接触角は 10 度以下であったが、ODP 溶液への浸漬時間 5 秒であっても、すでに水滴接触角 90 度を示す SAM が形成されている。その後、徐々に接触角は増加する。浸漬時間 5 分で 95 度となり、12 時間で 100 度前後、最終的には 105 度を越える。

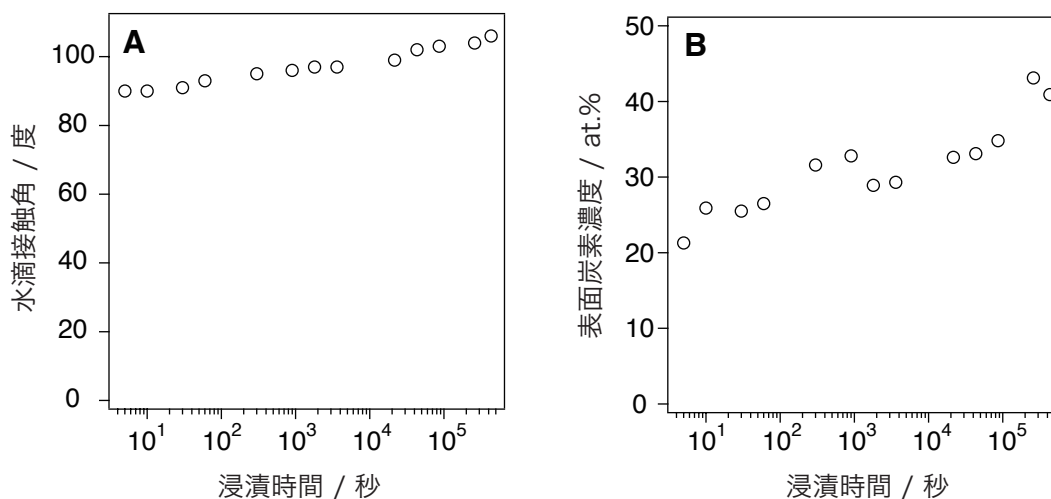


図 4-3 ODP 分子の ITO 基板への吸着挙動. A) 水滴接触角, B) 表面炭素濃度.

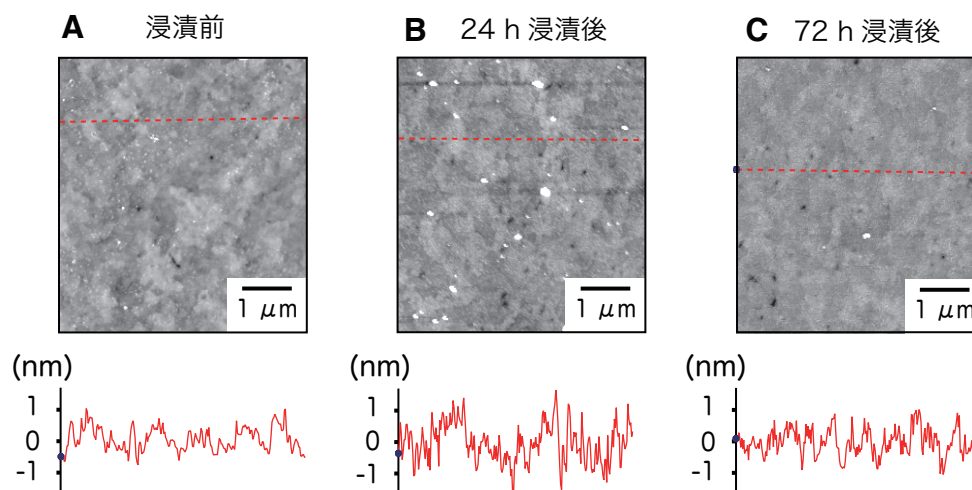


図 4-4 ODP-SAM の AFM 像.

XPS 分析による測定でも、浸漬時間が長くなると徐々に炭素量（すなわち吸着分子量）が増えていることがわかる。

AFM 像（図 4-4）では、24 時間と 72 時間で SAM の表面状態は、オリジナルの ITO 表面と大差ない。24 時間の試料でみられる白い粒状生成物は、ODP 分子の縮合物である [5]。浸漬時間が長くなると形成されやすい。この被覆条件では、ODP 分子は数秒で ITO 基板をほぼ埋め尽くしたと考えられる。その後、配列構造を変えながら、おそらくは、横に寝ている分子が起き上がりその空隙に新たな分子が詰まっていくような形で、徐々に集積度が上がっていくのだろう。接触角で見れば 24 時間、炭素量で見れば 72 時間が、SAM 形成完了時間の目安となるが、浸漬 2～3 時間でも、成長完了時と比べて大差ない SAM が形成されているということもできる。

4-3. 2 官能有機酸 SAM の多層化

カルボン酸と同様に有機ホスホン酸分子も Zr と相互作用し、その反応を基盤として自己集積化により SAM 形成される [6]。ホスホン酸分子と Zr の相互作用についての研究は、この論文よりもさらに古く、図 4-5 に模式的に示すように、Zr とホスホン酸を用いた自己集積化と SAM の多層積層が報告されている [7]。ように、phosphono 基をアルキル鎖の両末端に有する 2 官能ホスホン酸分子を用い、二つの単分子層を Zr 単原子層でブリッジすることで Self-Assembled Multilayer を構築している。Zn, Cu, Hf など、ブリッジ原子層として有効であることも報告されている [8,9]。この 2 官能ホスホン酸-Zr 集積多層膜の防蝕への応用については、5-3. で紹介する。

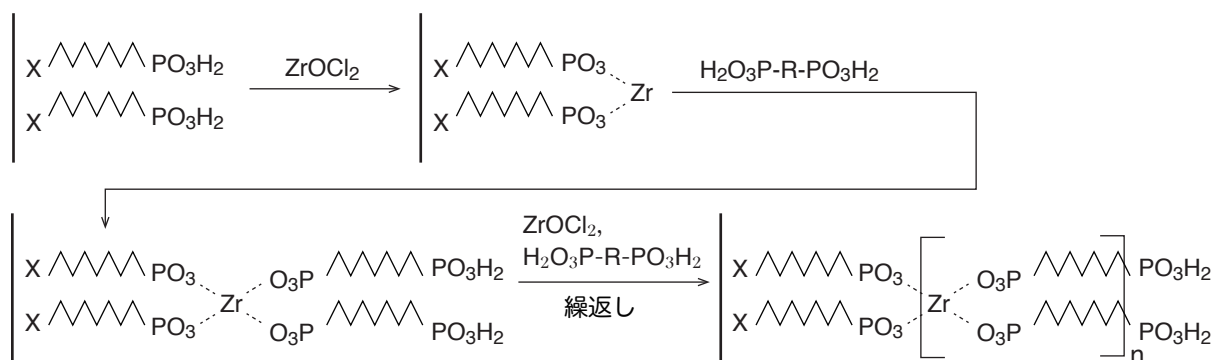


図 4-5 Zirconium Alkanebisphosphonate Multilayer.

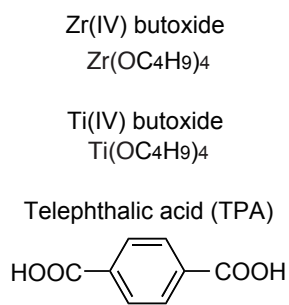
第 2 章において、Zr アルコキシド分子で基板表面処理することで、脂肪酸分子と基板との結合力を強化できることを紹介した（図 2-7）。この結果は、カルボキシ基と Zr の親和性の強さを示している。つまりは、2 官能ホスホン酸分子の積層化が Zr ブリッジで可能だったように、2 官能カルボン酸 SAM を Zr ブリッジする可能性を示唆している。

そこで、2 官能カルボン酸 Self-Assembled Multilayer の作成を試みた [10,11]。まず、以下の 2 項目について検討した。

- 1) オリジナル論文で使われた試薬よりも、反応性がよりマイルドで使い勝手が良い Zr 試薬による代替：Zr(O-tBu)₄ は、試薬アンプルを実験室で開封すると即座に発煙するほど反応性が高い。低湿度環境で注意して取り扱う必要がある。市販在庫が無くなっている場合も少なくなく、定期的な入手が困難な場合がある。反応性のマイルドでより一般的な Zr アルコキシド分子が使用できることが望ましい。
- 2) 酸化シリコン基板への展開：そのままでは、ホスホン酸やカルボン酸分子の固定化ができない酸化シリコン基板に、Zr 処理による有機酸分子固定が適用できれば、さらに多くの多様な基板に、ほぼ全ての酸化物基板に対して、有機酸 SAM を形成できるようになると期待される。

実際に、Zr n-butoxide (ZrBO) を使って酸化シリコン表面を修飾しカルボン酸分子を固定化できることを確認した。具体的には、光洗浄した表面酸化シリコン基板を市販の 80% 1-butanol 溶液に、室温で一定時

Chemicals



Procedure

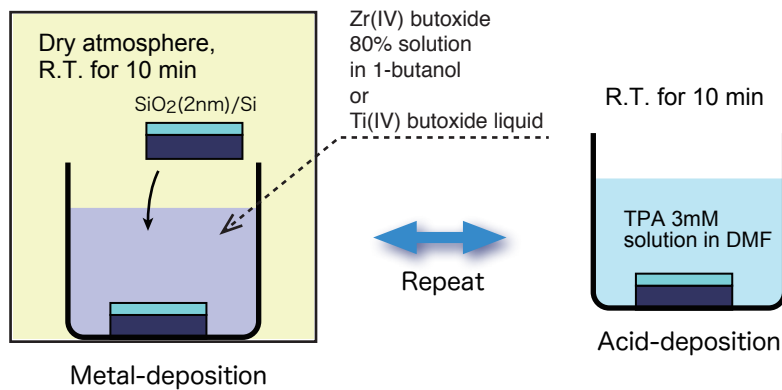


図 4-6 Zr 層—ジカルボン酸 SAM の交互積層による多層化。

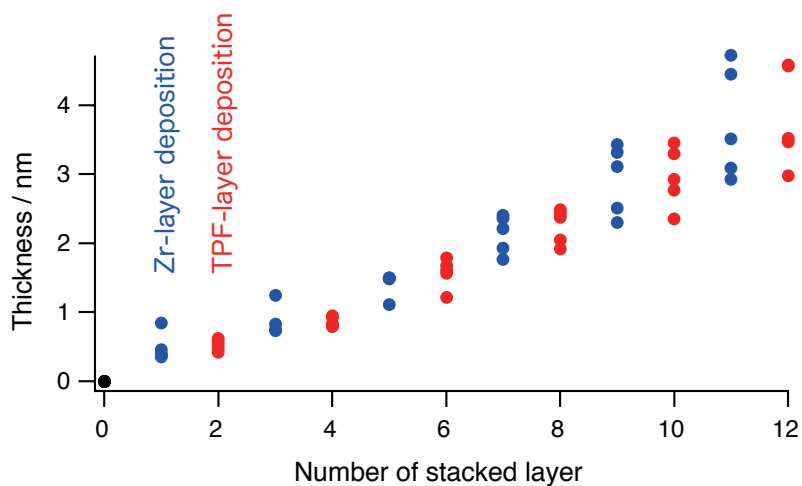


図 4-7 $Zr(OBu)_4$ -TPA 積層膜の膜厚。

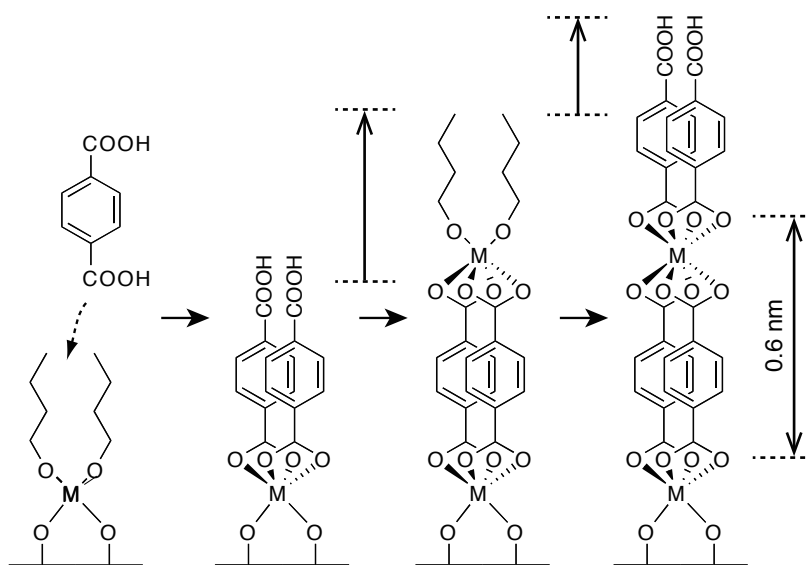


図 4-8 $Zr(OBu)_4$ -TPA 積層構造。

間浸漬するだけで、カルボン酸分子を固定化する Zr 層が形成されることがわかった。

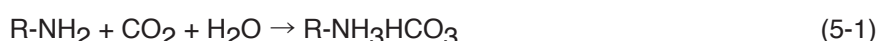
この ZrBO 修飾反応を利用して、次の実験をおこなった。

- 3) 2 官能カルボン酸 SAM の多段積層：SAM 被覆は量的には極微であり、試料から環境に放出される有機酸分子量は無視できるほど少ない。しかし、製品が環境に暴露される応用、例えば、防蝕被膜等に用いることを考えると、被膜の燐フリー化は好ましい方向であると言える。カルボン酸積層膜はホスホン酸積層膜の代替として考慮に値する。

手順の概要を、図 4-6 に示す。この実験では、ジカルボン酸分子にはテレフタル酸 (telephthalic acid, TPA) を用いた。最初のステップは、クリーニングした表面酸化シリコン基板の ZrBO 溶液への浸漬である。その後、TPA 溶液浸漬、ZrBO 溶液浸漬を繰り返して積層膜を形成する。Zr-TPA 積層膜の積層ステップごとの膜厚変化を、エリプソメーターで測定した。結果を図 4-7 に示す。膜厚の増加傾向を詳しく見ると、膜厚は Zr 積層で大きく増加し、TPA 積層時の膜厚増加は小さい。積層過程と各ステップでの被膜の分子構造を、図 4-8 に示す。ZrBO 吸着により顕著な膜厚増加があったことから、次のように考察した。TPA 層表面に ZrBO が吸着する際には、一部のブトキシ基が解離し Zr と COOH 基の相互作用が確保される。残りのブトキシ基は上に延びた形で、ZrBO 分子が吸着する。一方、Zr 層に TPA が吸着する時には、ブチル基を置換する形で TPA が吸着する。図 4-8 に示すように、このステップでの膜厚増加は小さい。なお、Zr-TPA ペアの膜厚は約 0.6 nm と見積もられる。積層回数が増えるにしたがって膜厚のばらつきが大きくなることから、しだいに集積構造の乱れが大きくなっていると判断できる。このことは、AFM 像でも確かめられた。また、周期律表で Zr や Hf と同列にある Ti も、ブリッジ層として使用できることも確認した。

5. 自己集積化分子膜による材料表面処理

本章では、自己集積化分子膜の材料表面処理への応用例をいくつか紹介する。自己集積化によって構築する有機分子膜は、多くの場合膜厚数 nm 以下と極めて薄い薄膜であり、被覆対象の物理的・化学的性質だけを改質することができる。アルキルシランやフッ化アルキルシラン等の不活性な分子で表面を被覆すれば、表面エネルギーを低下させることができる。特に、フッ化アルキルシラン SAM を被覆すれば、バルク材料では最も表面エネルギーの小さいポリ 4 フッ化エチレンよりも、さらに小さな表面エネルギーとなり、はっ水性、非吸着性、防汚性等の機能を表面に付与される [1-4]。逆に、反応性の高い末端官能基 (例えば、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基) を有する SAM を被覆することで、さまざまな物質との接着性を高めることができる [5-8]。特に、アミノシラン分子による固体表面の機能化は広く研究されており、接着性向上 [6,8-10] の他、ナノ粒子の配列構造形成 [11-18]、DNA・タンパク等の生体分子・生体活性分子や細胞の固定化 [19-31] などに、主要な役割を果たしている。アミノシラン SAM は、無電解金属めっきの前処理としても応用されている [32-37]。アミノ基とパラジウムイオンが錯体を形成することで、無電解めっき触媒となるパラジウムの基板表面への高密度集積が実現する。また、塩基性分子であるアミンは、酸性分子である炭酸ガス分子と反応することが知られており (式 5-1)、



アミノシラン被覆 SAM 表面は炭酸ガス分子との親和性が高い [17,18]。そのため、表面での炭酸ガス濃度が高くなる。SAM 被覆によって膜表面をアミンリッチ化したシリカ膜を、炭酸ガス分離膜へ応用することが検討されている [17]。

5-1. アミノシラン SAM による塗装密着性の改善

シランカップリング剤は、本来、無機フィラーと高分子材料の接着性を高めたり、塗装などの有機被膜の密着性を改良するために実用的に用いられてきた。例えば、トリアルコキシシランによって金属表面を処理すると、塗膜密着性が向上することが報告されている [9,10]。われわれは、エポキシ塗膜とアルミニウム合金基板との密着性改善に気相成長アミノシラン SAM を適用し、その機能を評価した [8]。なお、本項とは逆のケース、樹脂材料表面へのアミノシラン分子被覆については、5-4. で述べる。

基板には、アルカリ脱脂洗浄-イオン交換水洗浄後、100°C で加熱乾燥したアルミニウム合金 (JIS1100) を用いた。気相法により、第 3 章で示した ODS (図 3-4) と、図 5-1A に示す N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan(AEAPS) と 3-glycidoxy-propyltrimethoxysilane (GPS) の計 3 種の SAM を被覆した。これらの SAM は、アルミニウム合金基板上の表面酸化膜と反応し形成される。基板と、比較のため用意したクロメート処理基板および無処理基板に、エポキシ塗料をスピコートにより被覆、210°C で 2 分間焼き付けを行った。塗膜密着性は、基盤目剥離試験 (1mm 角、100 セクション) および折り曲げ試験により評価した。

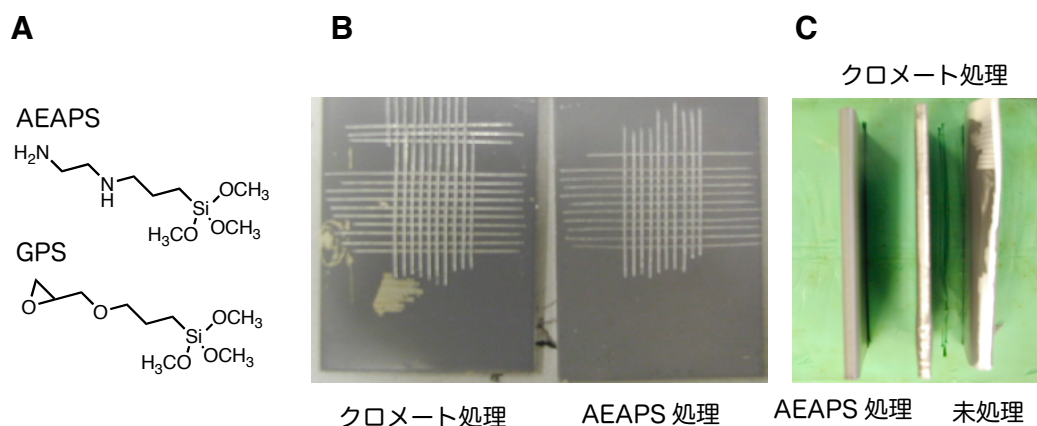


図 5-1 有機シラン SAM 被覆試料の塗装密着性 A) AEAPS と GPS, B) 基盤目試験結果, C) 折曲げ試験結果.

表5-1に、密着性評価試験結果をまとめて示す。未処理のアルミニウム合金基板、メチル基終端のODS処理、エポキシ基終端のGPS処理の場合には、基盤目試験による残存塗膜数はゼロであり、極めて密着性が悪い。これに対し、アミノ基終端のAEAPS処理とクロメート処理基板の場合には、残存数100であり、全く剥離していない。さらに、沸騰水中での煮沸試験を加えたが、図5-1Bに示すように、AEAPS処理、クロメート処理ともに剥離はなかった。図5-1Cには、折曲げ試験の結果を示す。未処理の場合、折曲げ条件2Tで完全に剥離したが、クロメート処理、AEAPS処理ともに剥離はしなかった。クロメート処理では、さらに折曲げ条件をきつくすると、1Tで50%程度、0Tで完全に剥離した。AEAPS処理では、0Tでも剥離しなかった。アミノ基終端化処理によって、クロメート処理と同等以上の塗膜密着性を得ることができた。表面アミノ基と塗膜中のエポキシ基が化学反応し、化学結合(-NHCH₂CHOH-)によって塗膜が強固に基板上に固定されたためである。さらに、極薄膜(AEAPSの場合約1nm：図3-15)であり共有結合によって基板に固定化されているSAM被覆は、曲げに対して強いことも確認できた。

表 5-1 塗膜密着性試験結果

試料	基盤目試験		折曲げ		
	煮沸		2T	1T	0T
ODS	0/100		-	-	-
AEAPS	100/100	100/100 (3h)	◎	◎	◎
GPS	0/100		-	-	-
クロメート処理	100/100	100/100 (0.5h)	◎	△	×
未処理	0/100		×	-	-

◎ 剥離なし, △ 剥離 50% 以下, × 剥離 80% 以上

5-2. ガスバリア膜の表面改質

食品や医薬品の包装には、低コスト化や軽量化のためにプラスチックシートが用いられる。ところが、プラスチックシートは、酸素や水蒸気等のガス透過性が大きいという欠点がある。この欠点を改良するために、包装用プラスチックシートには、ガスバリア膜を被覆する。ガスバリア膜には、アルミニウムのような金属被覆、酸化シリコンや酸化アルミニウムのような無機酸化物被覆があるが、内容物の視認性の観点からは、無色透明な無機酸化物被覆が好ましい。ここでは、ガスバリア膜として実用的に使われている酸化シリコン膜に、SAMを被覆することで、さらにそのガスバリア性を高める試みについて紹介する [40]。

厚さ 12 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) シート、膜厚 200 nm の酸化シリコン膜をプラズマ CVD 法で被覆した PET シート (SiO₂/PET)、シリコン酸化膜上にさらに図 3-4 で説明した FAS 単分子膜を気相法で被覆した試料 (FAS/SiO₂/PET) の、酸素透過率 (oxygen transmission rate, OTR, [cm³/m²·day·atm]) および水蒸気透過率 (water vapor transmission rate, WVTR, [g/m²·day]) を図 5-2 に示す。PET シートのガスバリア性は、酸化シリコン被覆によって改善されたことがわかる。その上にさらに FAS 単分子膜を被覆すると、酸素透過率は約 40%、水蒸気透過率は 80% も減少した。

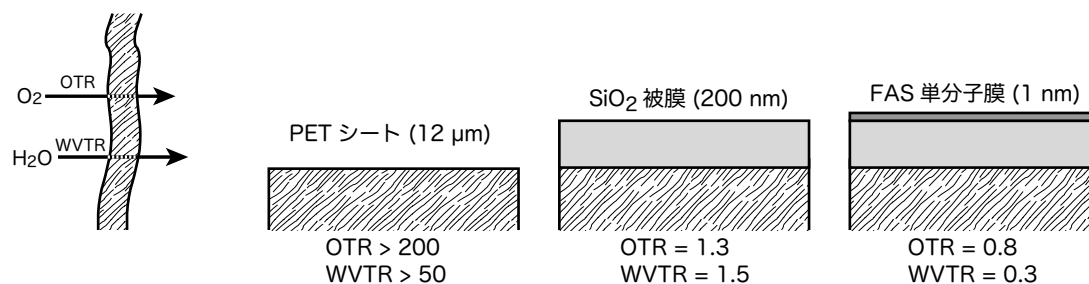


図 5-2 PETシートへのガスバリア膜被覆とそのガス透過性。

FAS 単分子膜被覆によるガス透過性の改善は、次のように解釈している。酸化シリコン膜には、微細な欠陥が多数あり、これが完全にガスを遮断できない一因になっている。単分子膜は表面の凹凸形状に沿って形

成される。細孔内部であっても分子が侵入できる余地があれば、そこも被覆される。その結果、図 5-3 に示すように、酸化シリコン膜の欠陥がある程度修復されたのではないかと考えられる。また、酸化シリコン表面は水酸基で覆われており、親水性が高く（水滴接触角 10° 以下）、その表面には（特に欠陥内部には）無視できない量の吸着水が存在する。FAS で表面を処理すると、その表面ははっ水性になり（水滴接触角 105° 以上）、表面に凝縮している水分量は大きく減少すると考えられる。これが、FAS 処理が水蒸気バリア性の改善に対し極めて効果的であった理由である。

ガスバリア膜への単分子膜被覆は、工程数が増えるためコスト高を招く可能性があるところが、実用化には不利な点である。しかし、ガスバリア膜の高性能化や、性能を維持したままガスバリア膜をより薄くしなやかにするためには、有効な手法であると考えられる。

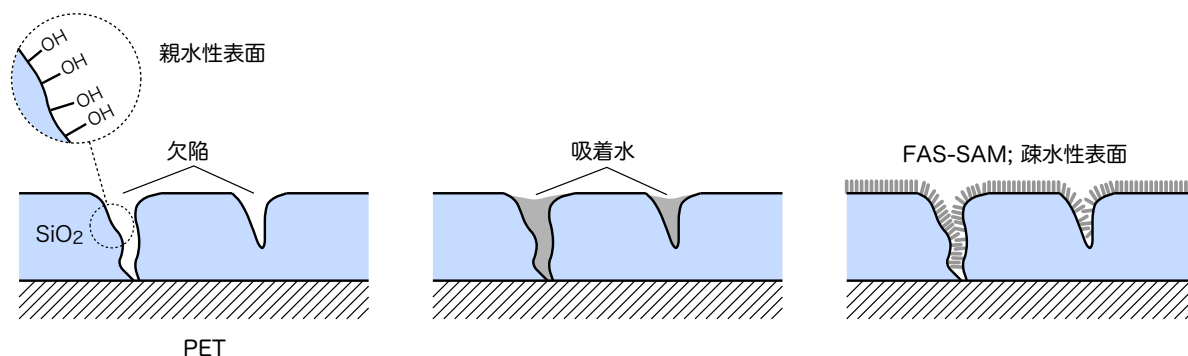


図 5-3 FAS 被覆によるガスバリア酸化シリコン膜の欠陥修復と表面疎水化。

5-3. ホスホン酸-ジルコニウム自己集積化積層防食被膜

分子が緻密に集合している自己集積化分子膜は、基板を環境から遮蔽する機能が強く、単層膜多層膜ともに防食被膜への応用が検討されている [41-44]。われわれは、有機ホスホン酸とジルコニウムの自己集積化を利用しホスホン酸-ジルコニウム積層膜を形成し、そのアルミニウム防食性能を検討した [45,46]。以下に示す 4 工程プロセスによって、ホスホン酸-ジルコニウム積層膜を、純アルミニウム基板 (JIS1100P) 上に形成した (図 5-4)。

- 1) アルミニウム基板のアミノシリル化：洗浄基板表面の酸化膜上に、シランカップリング処理によりアミノシラン (3-aminopropyltriethoxysilane) SAM を形成する。3 章で述べた気相法で基板を処理した。アルミニウム表面酸化層とのシランカップリング反応によって、SAM が固定化される。
- 2) ホスホン酸処理：アミノシリル化試料を、塩化ホスホリル + γ -コリジン混合無水アセトニトリル溶液に浸漬し、ホスホン酸を吸着させる。アミノ基との酸-塩基反応により、ホスホン酸分子層 1 層が試料表面に吸着する。
- 3) ジルコニウム処理：二塩化酸化ジルコニウム / 60% エタノール + 40% 水溶液で処理し、Zr 層を形成する。
- 4) SAM 形成：1,12-dodecylphosphonic acid (DDP) / 50% アセトン + 50% 水溶液に浸漬し、ホスホン酸-ジルコニウム錯体形成反応により DDP 分子を自己集積化する。

DDP は両末端にリン酸基を有するため、工程 (4) で形成された DDP-SAM の表面はホスホン酸終端化されている。つまり、再び工程 (3) (4) に戻すことで、再度、Zr 層と DDP-SAM を形成することができる。さらにこの工程を繰り返した回数分 Zr-DDP 膜を積層することができる。今回は、3 回積層した 3DDP-Zr 自己集積化積層膜を作製した。エリプソメーターで測定した膜厚は約 9 nm であった。分子が基板に対して垂直に立っていると仮定したときの膜厚 9.5 nm から判断すると、DDP 分子は垂直方向から約 30° 傾いて集積化していることになる。

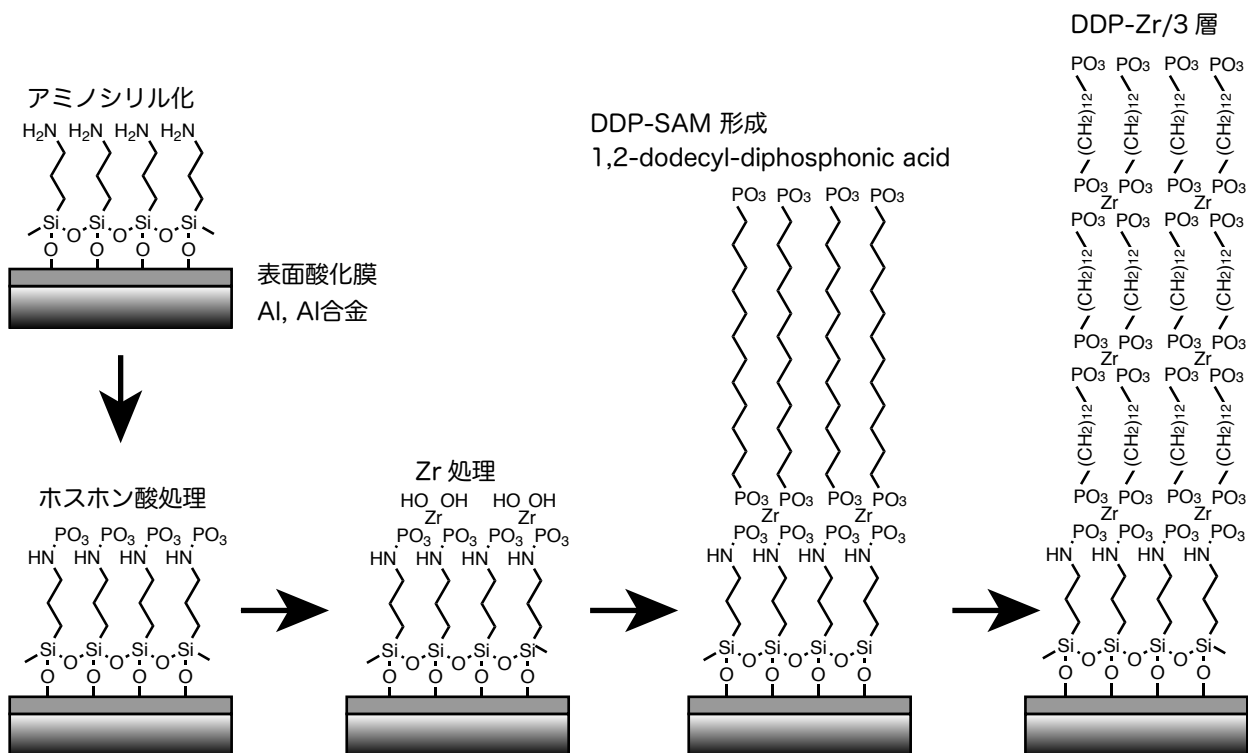


図 5-4 ホスホン酸-ジルコニウム自己集積化積層膜.

表 5-2 に、耐食性試験結果を示す。目視により白さび発生率を評価した。試験開始後、60% の白さびが発生するまでの時間は、未処理で 2 時間、アルミ飲料缶の防食被膜として実用化されている ZrP 化成処理では 24 時間であったが、3DDP-Zr では 72 時間であり、化成処理被膜の 3 倍という高い耐食性を示した。以上の結果は、分子が自己集積化することで、緻密で欠陥の少ない被膜が形成されていることを表している。

表 5-2 塩水噴霧試験による耐食性評価

試料	白さび発生面積 (%)			
	2H	24H	48H	72H
未処理	90	100	100	100
化成処理 ZrP	0	60	100	100
3 DDP-Zr	0	0	0	60

5-4. 高分子材料表面への SAM 形成

5-4-1. 高分子材料表面へのフッ化アルキルシラン SAM の被覆

シランカップリング反応による SAM 形成は、主として無機酸化物の表面処理に使われているが、無機酸化物表面処理だけに限定されているわけではない。有機分子膜あるいは有機高分子基板表面であっても、シランカップリング反応サイトとなる OH 基や COOH 基が十分にあれば、SAM を形成することができる。樹脂基板や有機分子膜を化学処理して、その表面にシランカップリング反応サイトとなる極性官能基を形成し、SAM 形成をすることが現実的に可能である [表 1-4]。

ここでは、ポリエチレンテレフタレート [poly(ethylene terephthalate), PET] シート表面のシランカップリング処理について紹介する [47]。2 軸展伸 PET シートを酸素プラズマ処理し、PET 表面に OH 基と COOH 基を導入した (図 5-5A)。さらに、極性基導入した PET 基板を FAS 分子で気相処理し、プラズマ処理 PET 基板表面に FAS 単分子膜を形成した。図 5-5C に酸素プラズマ処理した PET 基板の SEM 像を示す。PET 樹脂には、結晶性の高いドメインと非晶質のドメインとが存在する。非晶質ドメインの方がプラズマエッチングされやすく、酸素プラズマ処理によって優先的にエッチングされる。その結果、SEM 像に見られる

ような直径数 10nm 高さ 20nm 前後の微細な凹凸が、PET 基板表面に多数形成される。この微細凹凸表面に疎水性の FAS 単分子膜を形成すると、基板表面は撥水性を示すようになる。FAS 単分子膜を被覆した酸素プラズマ処理 PET 基板上に水滴を落とし、その形状を観察した (図 5-5D)。水滴接触角は 150°を越えており、いわゆる超撥水性を示している。

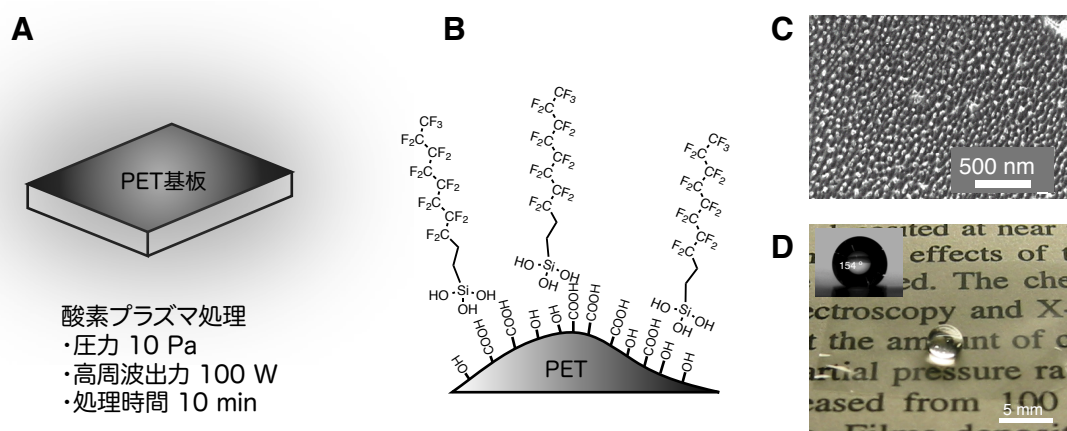


図 5-5 酸素プラズマ処理による PET 表面への反応サイト導入。

高分子基板上に SAM を形成した場合には、SAM も基板も両方とも有機分子であるため、SAM と基板とを化学的に区別することが難しく、SAM の構造分析は不十分になりがちである。したがって、PET 表面の SAM の分子密度と配向性に関するデータも乏しく、無機固体基板表面と同等の SAM が形成されているかどうかは確実ではない。しかし、FAS 被覆した試料の疎水化の度合いがかなり高かったことを考慮すれば、少なくとも分子集積密度の点では無機固体表面 SAM に匹敵する吸着 FAS 膜が形成されていると考えられる。

5-4-2. 高分子材料表面のアミノシリル化

本章の冒頭でも述べたように、アミノシラン SAM の化学的機能は応用範囲が広い。無機材料と同様、高分子材料表面のアミノシリル化も興味深い研究課題である。ここでは、ポリカーボネート (polycarbonate, PC) 表面のアミノシリル修飾について紹介する [48]。

PC 基板のアミノシリル化は、無機材料表面へのアミノシラン SAM 被覆と同じ密閉式気相法で行った (図 5-6)。実験試料は、バイエル製の 500 μm 厚 PC シートで、そのガラス転移点は 210 $^{\circ}\text{C}$ である。

1) 窒素置換により相対湿度を 13% 以下に調整したグローブボックス内で、PC 基板をテフロン PFA 製容器に、体積 0.3 cm^3 の AEAPS 原液を入れたガラス製バイアル瓶とともに密封する。無機材料へアミノシラン SAM 被覆を行う場合は、AEAPS をトルエンで希釈したが、トルエン蒸気が高分子材料にダメージを与えるため、トルエン希釈せずに AEAPS 原液をそのまま使用した (図 5-6A)。

2) 密封 PFA 容器を加熱した電気炉に入れ、一定時間 時間保持する (図 5-6A)。

3) 一定時間保持した後、PC 基板を PFA 容器から取り出しエタノール、超純水の順に各 10 分間の超音波洗浄を行う。洗浄液を替える際に窒素ブローする。

表面状態によるアミノシリル化の差を見るため、VUV 洗浄 [大気中、距離 5 mm で 20 分間照射] した PC と、超音波洗浄 [エタノール中と純水中で、この順番にそれぞれ 10 分間] した PC とを比較した。どちらも、アミノシラン後の水滴接触角は 66°を示し、アミノシラン SAM で被覆されている酸化基板の水滴接触角の値 [49-51] と矛盾しない値であった。前処理条件にかかわらず、アミノシリル化は進行する。図 5-6B は、100 $^{\circ}\text{C}$ - 1 時間でのアミノシラン処理後の PC 表面の XPS-N1s スペクトルである。VUV 洗浄 PC の方がアミノシラン吸着量が多い。VUV 洗浄後の PC 基板表面を詳細に分析した結果 [52] から、VUV 照射によって芳香族環の量が減少しており、PC 高分子骨格がある程度分解したことがわかっている。少なくとも最表面の高分子は低分子量化していると考えられる。また、炭素-酸素結合が増加しており、PC 表面が酸化さ

れ極性官能基である -OH, -CHO, -COOH が多量に形成されたことを示している。この極性官能基の形成により、PC 表面は親水性となる。照射後の水滴接触角はほぼゼロ度、基板表面が水にベタ濡れになる状態であった。一方、超音波洗浄 PC 表面の水滴接触角の値は 83°であった。結局、洗浄方法による窒素量の違いは、アミノシラン分子吸着サイト濃度の差である。超音波洗浄 PC のシランカップリングサイトについては明らかではないが、高分子鎖の末端あるいは PC 高分子の空気中での酸化によってできた反応サイトとと考えられる。その量は多くないが、3 官能シランの場合、シラン分子同士の縮重合によって自己集積するため、反応サイト密度は固定化強度を支配するが、被膜成長の可否とは直接には関係ない。

XPS によって求めた試料表面窒素濃度は、VUV 洗浄 PC で 4.9 at.%, 超音波洗浄 PC で 1.6 at.% であった。VUV 洗浄 PC のアミノシリル化後の窒素量は、無機固体に AEAPS-SAM を被覆した場合の窒素濃度 (2 at.% 以下) の倍以上となる。アミノシリル化後の試料表面 (図 5-3D) は、VUV 洗浄試料の凹凸のあまりない表面状態 (図 5-3C) とは異なり、直径 100 nm 前後の微細突起が多数存在する。その高さは 1~3 nm 程度であり AEAPS 1~3 分子層に相当する。

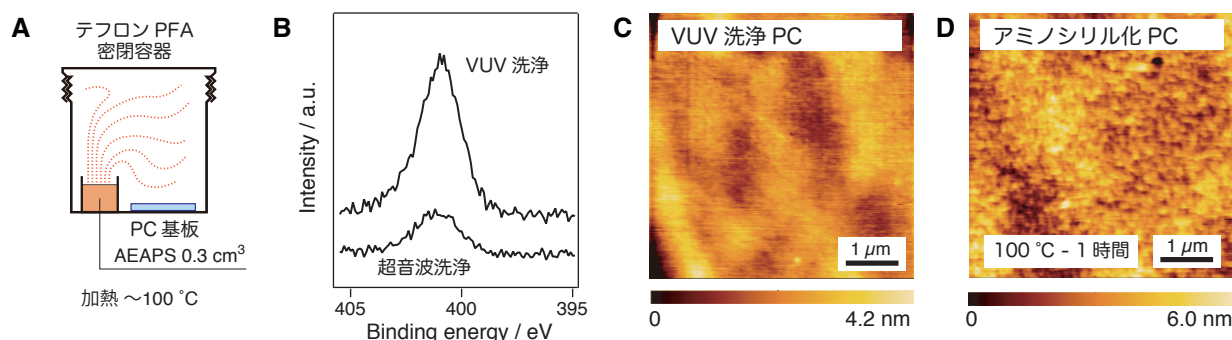


図 5-6 高分子表面のアミノシリル化. A) PC の気相アミノシラン処理, B) XPS-N1s スペクトル, C) VUV 洗浄 PC と D) アミノシリル化表面の AFM 像.

表面処理温度の効果を 60~160°C の範囲で調べたところ、100°C をピークにそれ以上の高温でも低温でも表面窒素濃度が減少した。低温では極端に吸着量が減少するが、これは蒸気圧の不足が原因である。高温での吸着量の減少はそれほど顕著ではなかったが、アミノシラン蒸気圧が温度上昇とともに急激に増加することを考えると、表面へのアミノシラン分子吸着を阻害する、あるいは、表面に吸着したアミノシラン分子が表面から移動/脱離する、なんらかの現象に依存しているはずである。その原因の一つは、高温での脱水反応による吸着サイトの減少である。もう一つは、表面高分子層の動きにある。

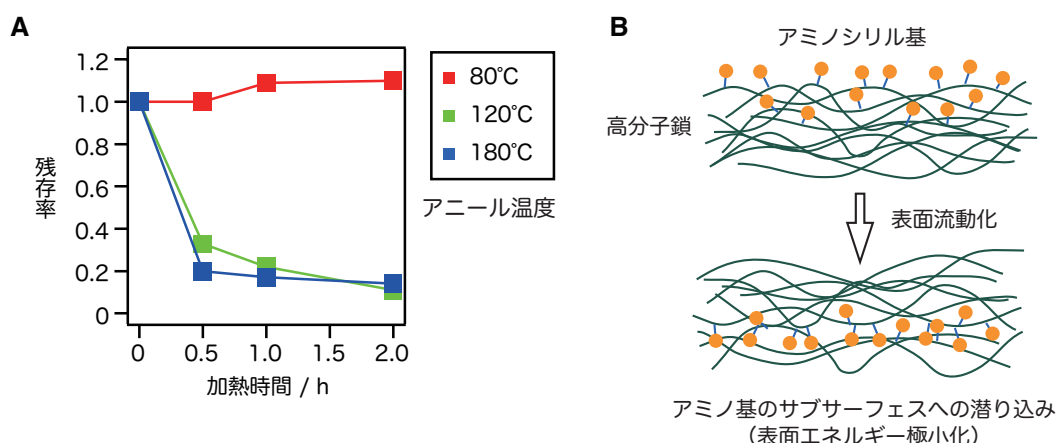


図 5-6 アミノシリル化高分子の熱挙動. A) 熱処理による表面からのアミノ基消滅 B) 表面流動モデルによるアミノ基潜り込みの解釈.

そこで、図 5-6A に示すように、一旦アミノシリル化した PC 試料を空気中でアニールし、表面窒素濃度の変化を調べた。80°C では、表面窒素濃度は変化しないが、120°C および 180°C では、加熱時間とともに窒素濃度が減少する。シリコン基板に AEAPS 分子を集積化した試料で同様の熱処理実験を行ったが、窒

素濃度は変化しなかった。したがって、AEAPS 分子の昇華やアミノ基の熱解離では無いことがわかる。イオンエッチングによる XPS 深さ分析によって、熱処理 PC 基板の方が、内部の窒素濃度が高いことが確認された。イオンエッチングでは窒素を内部にたたき込んでしまうため、窒素が潜り込んだ深さを正確に測定することはできなかったが、XPS で表面から窒素が見えなくなったことから判断すると、少なくとも数 nm 以上の潜り込みはあると考えて良い。図 5-6B に模式的に示すように、加熱によって PC 基板表面層の高分子が流動化し、表面に集積化した AEAPS 分子が表面下に潜り込んだものと考えられる。ガラス転移点 (210 °C) に近い 180 °C でのアニールだけでなく、120 °C というガラス転移点よりも 100 °C 近い低温でも、PC 表面の流動化が起こっていることを示している。高分子材料のガラス転移点は、バルクよりも表面では低くなることが知られている [53-54]。その差は分子量が小さくなると大きくなり、100°C 程度まで差が開くことがある。VUV 洗浄した高分子表面は、酸化反応を介して高分子鎖が切断され低分子量化する。つまり、VUV 洗浄 PC 表面のガラス転移点は、バルクのガラス転移点よりも 100 °C 程度低くなっても不思議ではない。SAM 形成とは全く異なる表面処理プロセスではあるが、このアミノ基潜り込み現象を逆に利用すれば、PC 基板のアミノシリル化と熱処理を交互に繰り返すことによって、高分子素材表面により多くのアミノ基を集積化することも不可能ではない。

気相処理に必要な蒸気圧とアミノ基の潜り込みの抑制という観点から、最適処理温度を 80 ~ 100°C と結論した。100°C で時間経過によるアミノシリル化の度合いを調べた結果、処理時間 30 分から 1 時間にかけて吸着分子量が明瞭に増加し、その後は、ばらつきが多く吸着量に有意差が認められなかった。したがって、VUV 洗浄 PC のアミノシリル化には、100°C - 1 時間で十分であると判断した。

アミノシリル化高分子表面の応用例として、無電解めっき前処理に用いた例を紹介する。図 5-7A は、アミノシリル化 PC [AEAPS 100°C - 1 時間] にニッケル無電解めっきを施した例である。図 5-7B は、アミノシリル化 [AEAPS 80°C - 1 時間] したシクロオレフィンポリマー (Cyclo-olefine polymer, COP) を、ニッケル無電解めっきした例である。処理条件を工夫したことで光沢めっきとなった。図 5-7C は、アミノシリル化層を VUV マイクロ加工 (第 8 章参照) し、選択的に銅無電解めっきした例である。すべての例で、無電解めっき前に、パラジウム触媒溶液 (10 mM PdCl₂+0.01 mM HCl) に浸漬し、アミノ基と Pd の錯形成反応を利用して触媒固定処理を行っている。

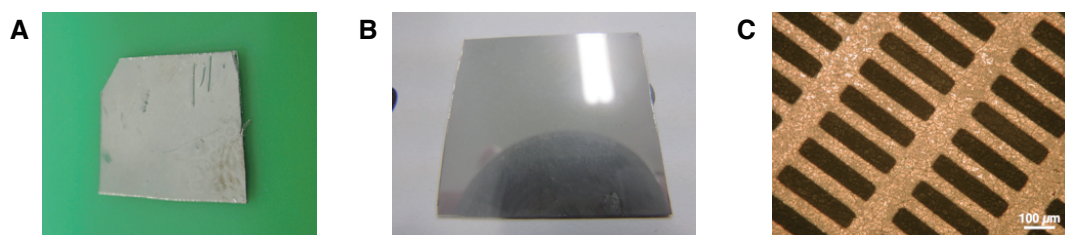


図 5-7 高分子材料表面のアミノシリル化処理と無電解めっき. A) PC へのニッケルめっき, B) COP へのニッケルめっき, C) ガラスエポキシ樹脂表面へのマイクロ銅めっき.

6. シリコン表面への直接結合型 SAM の形成

シリコン表面への有機分子接合は、その化学反応過程に対する興味と、新たな電気機能の誕生への期待から研究が進められてきたが、超高真空下での研究、ダングリングボンドが露出している Si 表面や水素終端化 Si 面への有機分子吸着に関する基礎科学的研究が中心であった [1-5]。液相中での水素終端化 Si と有機分子の化学反応により、場合によっては室温近辺でバルク Si 表面にさまざまな有機分子が接合できることが明らかになり [表 1-3B ~ G]、基礎科学・応用両面から興味を持たれている [6-11]。

6-1. 水素終端化シリコン表面への有機分子接合

液相でのシリコン-有機分子接合形成では、まずシリコン表面を水素終端化しそのまま基板として使用するか、水素終端化面をハロゲン置換してから使用する。ハロゲン化基板では水素終端化基板では起こりにくい特別な反応過程を起こせるが、ハロゲン化に劇薬を使用するため、水素終端化基板を使用する研究例の方が圧倒的に多い。

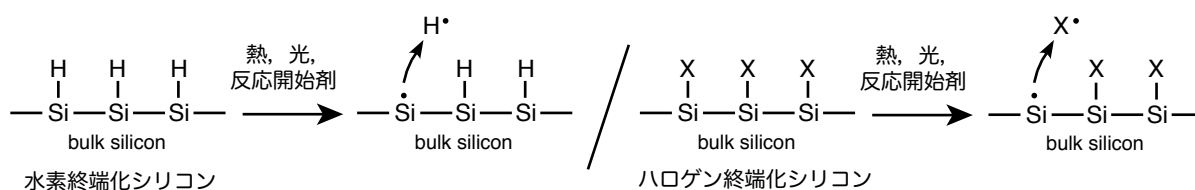


図 6-1 シリコン表面へのラジカル形成.

図 6-1 に示すように、有機分子接合の第一ステップは、表面を終端化している水素あるいはハロゲンの脱離による、表面のシリコン原子がラジカル化であると言われている。この表面 Si ラジカルとアルケン分子が反応し、Si-C 結合を介して有機分子が Si に接合される。同時にできる炭素ラジカルが、近隣の Si-H 基から水素を引き抜くことで、再び Si ラジカルが生成し、連鎖反応が進む。有機分子のかさ高さによる立体障害のため、水素原子が有機分子に置換されている割合は 50% 程度であると言われている [12]。

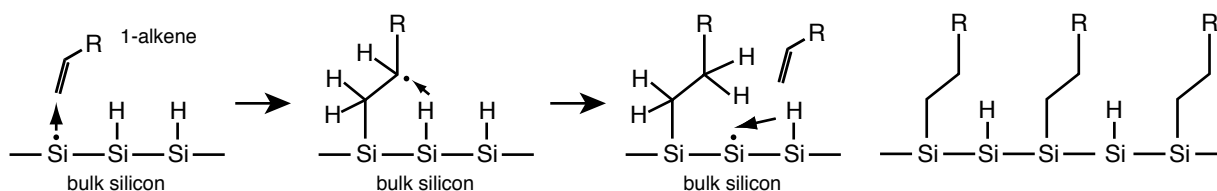
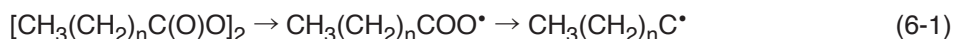


図 6-2 ラジカル反応によるシリコン表面への SAM 形成

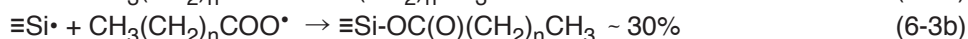
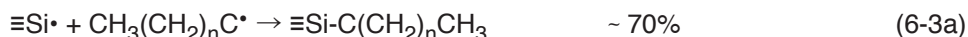
水素終端化シリコンとアルケンを反応させるため、熱励起あるいは光励起プロセスを用いるのが一般的である。まず、熱励起反応から考えてみよう。最初の報告では、反応開始剤として $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ が投入された [13]。反応は、まず反応開始剤から有機ラジカル (パーオキシドラジカルとアルキルラジカル) が生成し (式 6-1)、



次に、これらのラジカルが水素終端化面から水素を引き抜いて Si ラジカルが形成される (式 6-2)。



Si ラジカルと有機ラジカルが反応し、有機分子が Si 表面に接合される。



反応開始剤とアルケンを同時に使用すると、図 6-2 に示す反応でアルキル基分子が接合される (式 6-4) [14]。



この時、反応開始剤を投入しなくてもアルケン分子がシリコン表面に固定化されることも見出された (式 6-5) [14]。



アルケン液体に水素終端化シリコン基板を浸漬し加熱するだけ (150 ~ 200°C) で、Si-C 結合で有機分子を Si に接合できることが、ここで初めて示されたのである。同じ頃、アルコール分子と Si-H の反応による (式 6-6)、



Si-O-C 結合による有機分子接合も報告された [15]。

図 6-2 に示したラジカル連鎖反応による SAM の形成に関しては、反応速度論的な解析と活性化エネルギーの計算結果に矛盾しないという報告 [16] もあり、広く支持されているように見受けられる。しかし、連鎖反応のスタートとなる最初の Si ラジカルが、どのように形成されるのかについては、まだまだ議論の余地があり結論はついていない。Si-H の結合エネルギーは 330-350 kJmol⁻¹ あり、100 ~ 200°C 程度の温度での Si-H 結合の熱解離速度が小さすぎるため、ラジカル開始反応では熱反応過程の進行速度を説明することができないと指摘されている [16,17]。解離エネルギーの小さな特別な反応開始点の存在、なんらかの要因で H が外れやすくなっているサイトの存在等が仮定されているが、やや安易な解釈ではないだろうか？別の可能性として、反応系に極微量残留する酸素分子が式 (6-7) の反応で水素を引き抜き、Si ラジカル化が起こる [16]、



という説もある。あるいは、ビニル基による水素原子の引き抜きが起こるのかもしれない。一方、ラジカル反応を経由しなくても、反応速度論と活性化エネルギーを説明できるという理論計算結果もあり、図 6-3 に示す反応経路・中間体が想定されている [18]。

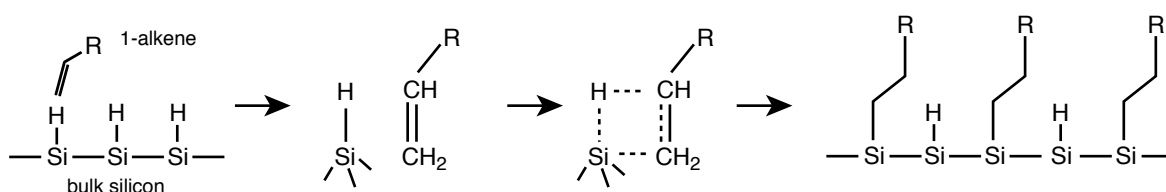


図 6-3 ラジカル化を経ないシリコンとアルケンの反応。

光励起でも有機分子接合反応が促進されることが報告されている。光励起プロセスでは、加熱せずに室温で Si への有機分子接合できる。通常、励起光源には波長 400 nm 以下の紫外光 (UV) が用いられる [19,20]。Si-H 結合の解離波長と分子接合の関係が調べられ、波長 350 nm 以下で Si-H 結合が光解離し、確かにアルケン分子が付加することが確かめられた [21]。熱励起の主要学説であるラジカル反応が、光励起でも支配的であるという結論が導かれた。残念なことに、前論文では波長 350 nm 以上では Si-H 結合が光解離しないことだけが調べられており、アルケン分子が付加できるかできないかについては記述されていない。文献 19 では、被覆率は低いものの、波長 350 ~ 340 nm の UV 励起でアルケンと Si(111)-H が反応することが示されている。Si-H 結合の光解離を全く考慮する必要のない可視光でも同様で、ぎりぎり UV に入らない短波長可視光の 447 nm 光を使った Si(100)-H 面へのアルケン分子接合 [22]、赤外に近い波長 700 nm の可視光での Si(111)-H への分子接合 [23] が報告され、Si-H の解離を経ずにアルケンの光励起付加反応が起こることが明らかになった。700, 550, 400, 300 nm と励起光波長が短くなるほど反応速度が速く、反

応速度と Si の光吸収係数に正の相関があった [23]。反応の第一ステップは、バルク Si のバンド励起であると考えられる。また、波長が短いほど、光の吸収は表面近傍で起こるようになる。光励起による反応過程を、図 6-4 に示す。Si の光励起によってホール／電子ペアが生成しホールの一部が表面 Si 原子にトラップされる。ホールトラップした Si サイトでは電子密度が低くなり、求核置換反応が起こりやすくなると考えられる。励起電子の役割をどう考えるかによって、反応経路 **A** と **B** に別れる。経路 **A** は、Exiton-mediated hydrosilylation と名付けられた反応経路で、ポーラスシリコン、シリコンナノ結晶の光アルキル化過程として提案された [24]。これとは別に、図 6-3 に示す 4 員環構造と類似の中間状態を経て、水素をアルキル基で置換する反応も考えられる（経路 **B**）。この反応経路ではトラップされたホールが最後まで残るが、光励起過程では常にホール／電子ペアが作られており、近隣で発生した光励起電子との再結合によってホールが消失すると考えても不自然ではないだろう。波長 254 nm での光励起実験で、反応溶液中に芳香族電子アクセプターをいれると反応速度が二ケタ以上増加することが報告されており、ホールが確かに反応に関与すること、励起電子は反応に不要であることが示されている [25]。

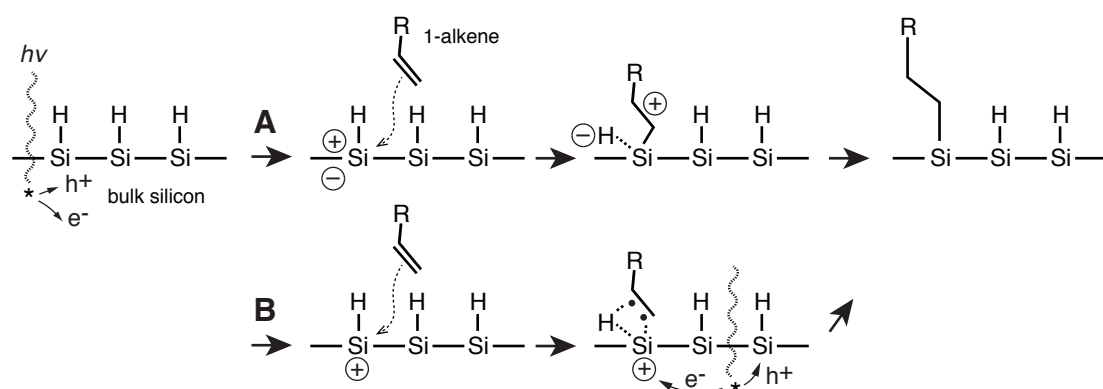


図6-4 光励起によるアルケン分子の接合:ホールトラップSiサイトでの求核置換反応。

ここまで熱励起と光励起について説明してきたが、実は、Si-H と有機分子の反応という点だけ見るのであれば、熱励起・光励起ともに必要条件ではない。室温・暗状態でもアルキン分子やエポキシ分子と反応し、SAM を形成する [26,27]。ただし、反応速度は遅く分子集積密度も低くなる。熱励起・光励起は、反応速度を増加させ、残留酸素や水分によって Si-H 面が劣化する前に有機分子を接合する役割を持つ。高品質の SAM を形成するには、なんらかの励起手法で反応を促進することが必要不可欠である。通常の用途には、室温で遂行可能で反応速度も速い UV 励起法が適している。UV を吸収し分解してしまうような有機分子を接合するには、可視光励起が有利であろう。表面・裏面同時にあるいは Si 立体構造全面に SAM 被覆をする場合には、熱励起法を用いれば良い。

6-2. アルキル SAM とアルコキシ SAM

水素末端化シリコンのラジカル反応によって形成されるシリコン直接結合型 SAM は、有機シラン SAM と異なり酸化膜を介さずにシリコン表面に接合されているために、物理的・化学的性質が異なる。例えば、シリコン酸化膜を中間に介さないため、フッ酸エッチングによる耐久性が高い [28]。有機シラン SAM の場合は、SAM を支えている酸化シリコン層がフッ酸によってエッチングされてしまうためフッ酸中では次第に剥離してしまうが、直接結合 SAM をささえる Si-C 結合はフッ酸に対する化学的耐久性が強く容易には剥離しない。

アルケン分子の場合、ビニル基と Si-H が反応し Si-C 結合を形成する。アルコール分子の反応は、式 (6-6) に示した。アルデヒド分子も式 (6-8) に示す反応によって、シリコン基板と Si-O-C 結合によって固定化され、SAM を形成する [29-31]。エポキシ分子の場合も、固定化構造は Si-O-C となる (式 6-9) [27]。

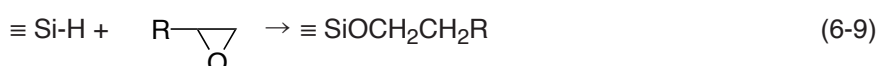


図 6-5 に示すように、熱励起あるいは光励起反応によって、1-hexadecene からは hexadecyl-SAM(HD-SAM) を、1-hexadecanol からは hexadecanoloxy-SAM(HDO-SAM) を形成することができる。熱励起法、UV 励起法、可視光励起法で作製した HD-SAM 表面の水滴接触角、熱励起法で作製した HDO-SAM 表面の水滴接触角、それぞれの SAM の膜厚を示す。HD-SAM, HDO-SAM の膜厚は、分子種・励起方法にかかわらず、誤差範囲内でほぼ同じであった。しかし、SAM 表面の水滴接触角は、可視光励起で作製した HD-SAM の水滴接触角値が小さい。可視光励起 HD-SAM では、分子の充填密度がやや低いと言える。これに比べ、他の SAM の表面はほぼ最密充填した $-CH_3$ 基によって覆われていると考えられる。

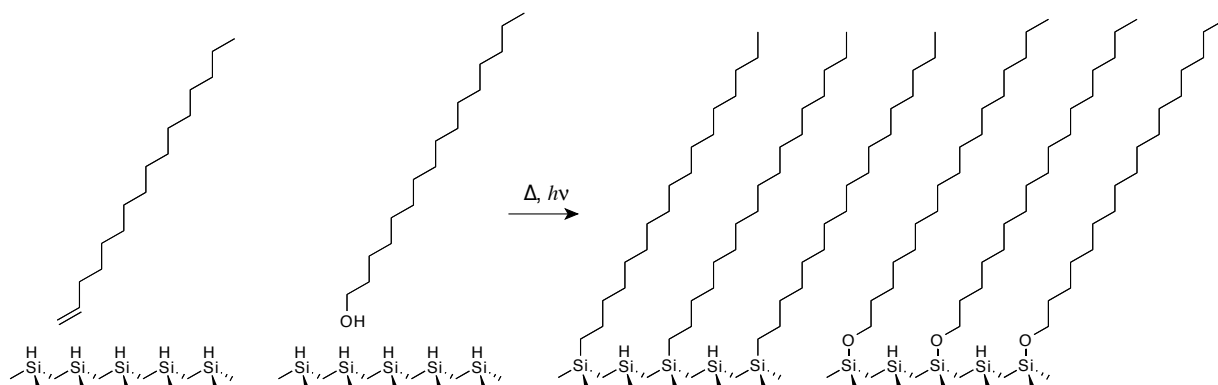


図6-5 水素終端化シリコン表面での1-hexadeceneおよび1-hexadecanol分子の反応。

表 5-1 HD- および HDO-SAM 表面の水滴接触角と膜厚

SAM	Activation	Temperature	Reaction time	Water contact angle	Thickness
HD	Thermal	180 °C	2 hours	108 - 110°	2.2 ~ 2.4 nm
	UV:70 mWcm ⁻²	R.T.	10 hours	108 - 110°	2.2 ~ 2.4 nm
	Vis:90 mWcm ⁻²	R.T.	15 hours	104 - 106°	2.2 ~ 2.4 nm
HDO	Thermal	150 °C	2 hours	108 - 110°	2.2 ~ 2.4 nm

注1) HD-SAM の被覆には 1-hexadecanol をそのまま使用。

注2) HDO-SAM は、1-hexadecanol の mesitylene 溶液（濃度 10mM）を使用し、被覆した。

注3) UV 励起には超高压水銀ランプを、Vis 励起にはキセノンランプ白色光を用いた。

注4) 膜厚は、SAM の屈折率を SiO₂ と同等と仮定し、分光エリプソメーターにより測定した。

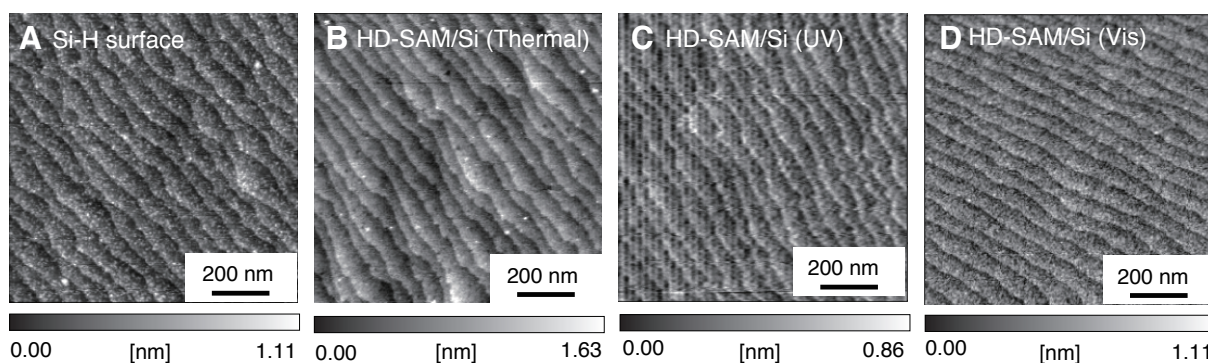


図6-6 水素終端化Si(111)基板およびHD-SAM被覆シリコン基板の表面AFM像。

図 6-6 に、各励起法での HD-SAM 被覆 Si(111) 基板表面と SAM 被覆前の水素終端化面の AFM 像を示す。膜厚約 2 nm の SAM を被覆した後でも、段差約 0.3 nm の単原子ステップが明瞭に観察されており、有機分子が Si 表面に均一に吸着し SAM を形成していることがわかる。Si(111) 面に直接結合 SAM、特に高い均一性が比較的容易に得られるアルキル SAM, アルコキシ SAM を被覆した場合、図 6-6 に見られる ステップ & テラス構造を SAM 被覆後も AFM によって正しく観察できていることが肝要である。このステップ & テラス構造が示されずスペクトル測定だけで SAM の構造を議論しているケースが多く、そのような場合では、

正しい解釈が導かれない危険性がある。SAM によってはの均一被覆が困難なケースがあり、それを評価するためにも、使用基板である水素終端化 Si(111) 面のステップ&テラス構造の確認は必須条件である。

熱励起による作製した HD-SAM の XPS スペクトルを図 6-7 に示す。C1s スペクトル (図 6-7A) から、アルキル基が確かに Si 基板表面に吸着していることがわかる。図 6-7B に示す HD-SAM 被覆試料の Si2p スペクトルには、水素終端化シリコン基板表面と同様に、酸化膜被覆シリコンに存在する結合エネルギー 103eV 付近にある酸化した Si からの信号ピークが全く見られない (検出限界以下)。これは、反応容器から試料を取り出し大気中を搬送しても、HD-SAM を被覆した Si 基板が全く酸化されていないことを示している。有機分子間の立体障害のため、直接結合 SAM の被覆密度が 50% 程度しかなく、基板表面には多くの Si-H が表面に残っていると考えられる。これらの Si-H 基は、準安定状態であり、大気中では酸素分子と反応して、次第に基板表面は酸化される。ところが、HD-SAM を被覆すると酸化が進行しない。つまり、残留 Si-H は HD-SAM によって大気環境から遮蔽されていることになる。このことから、HD-SAM の分子集積状態が密であることがわかる。図 6-7C および 6-7D は、HD-SAM および HDO-SAM の高分解能 Si2p スペクトルを示す。HDO-SAM には高エネルギー側の裾に HD-SAM には無い成分があり、これは、Si-O-C 結合からの光電子信号であると考えられる [32]。

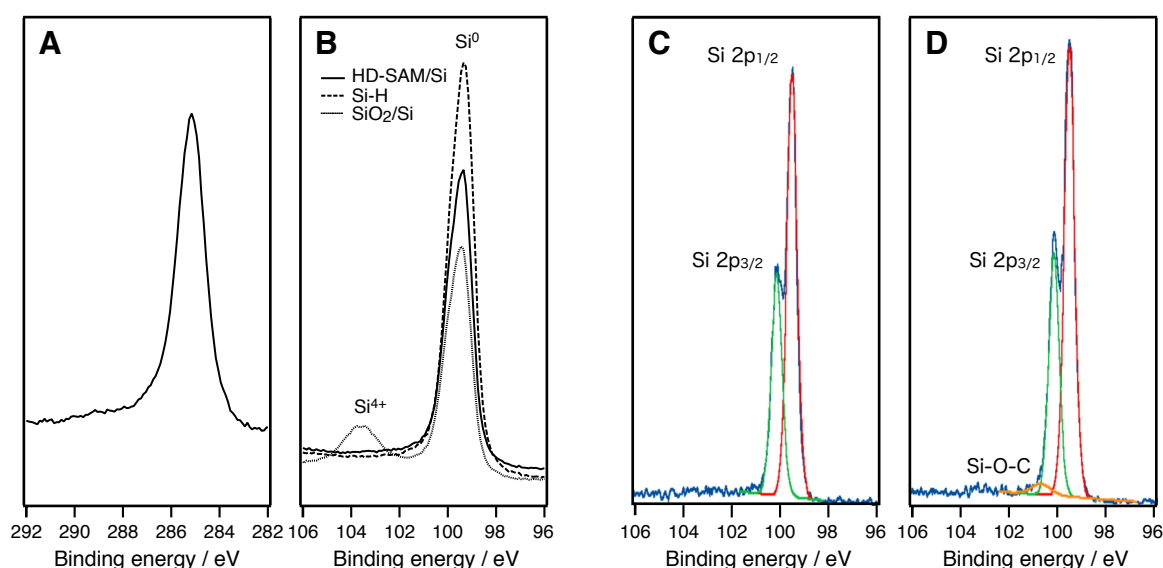


図6-7 直接結合型SAMのX線光電子スペクトル。A) HD-SAM被覆Si基板のXPS-C1sプロファイル。B) HD-SAM被覆Si基板、水素終端化シリコン、酸化膜被覆(膜厚2nm)Si基板のXPS-Si2pプロファイル。C) HD-SAM被覆Si基板の高分解能XPS-Si2pプロファイル。D) HDO-SAM被覆Si基板の高分解能XPS-Si2pプロファイル(産業技術総合研究所, 中野美紀博士・石田敬雄博士による測定)。

6-3. 直接結合型 SAM の化学耐久性

SAM の電子材料としての応用を考えると、半導体集積回路やマイクロマシン等のシリコンマイクロ素子の製造プロセス、微細加工プロセスとの適合性があることが望ましい。したがって、SAM の化学的耐久性に関する知見が重要となる。特に、シリコン基マイクロデバイスを微細加工する際に必要不可欠な、酸化シリコンやシリコンを化学エッチングするプロセス、具体的には、フッ酸やアルカリ性溶液に対する耐久性を、まず第一に把握しておく必要がある。そこで、HD-SAM、HDO-SAM を被覆した Si 基板を、5% HF 水溶液および 300 mM Na₂CO₃ (溶媒/メタノール: 超純水 = 2 : 5, pH = 11.8) 溶液に浸漬し、その表面状態を水滴接触角測定と AFM 形状観察によって評価した [33]。

図 6-8A は、HD-SAM、HDO-SAM 被覆 Si 基板をフッ酸浸漬した際に生じた水滴接触角変化を示す。HD-SAM 被覆基板には、接触角の変化はほとんど見られないのに対し、HDO-SAM 被覆基板の水滴接触角は、浸漬時間が長くなるにつれて次第に減少している。図 6-9A に示す AFM 形状像でも、HD-SAM ではフッ酸浸漬後も、ステップ&テラス構造が維持されており、耐久性が高いことを示している。これに対し、HDO-SAM では、エッチピットが発生し、そのピット数と大きさが浸漬時間の増大とともに次第に増加し、ステップ&テラス構造が失われていく。このエッチピットの深さは 2 nm 強で、HDO-SAM の膜厚にほぼ等しい。浸漬 1 時間後の水滴接触角約 80° という値は、水素終端化 Si 基板の値に近く、この段階で HDO-SAM はほぼ完全に剥離し Si 基板表面が露出したと考えられる。HD-SAM の Si-C 結合は、フッ酸分子によって影響を

受けないが、HDO-SAMのSi-O-C結合は切断されることを示している。すなわち、HDO-SAMはフッ酸耐久性が低いことがわかった。ただし、このHDO-SAMの相対的に低いフッ酸耐久性であっても、アルキルシランSAMよりは相当に高い。図6-9AにODS-SAMのフッ酸耐久性も示したが、有機分子がシリコン酸化膜を介してシリコンと接合されているため、この酸化膜層がフッ酸によって極めて速やかにエッチングされてしまう。グラフから40秒でフッ酸エッチングにより酸化膜を剥離したSi基板と同等の接触角まで低下していること、すなわちODS-SAMがほぼ完全に剥離したことがわかる。

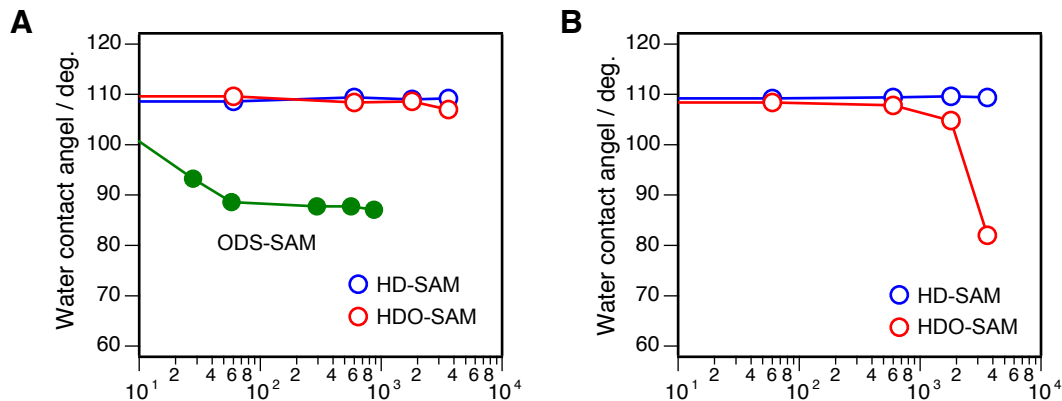


図6-8 HD- およびHDO-SAM被覆Si基板の化学耐久性. A) 5%フッ酸および B) アルカリ溶液(pH=11.8)浸漬に伴う水滴接触角変化

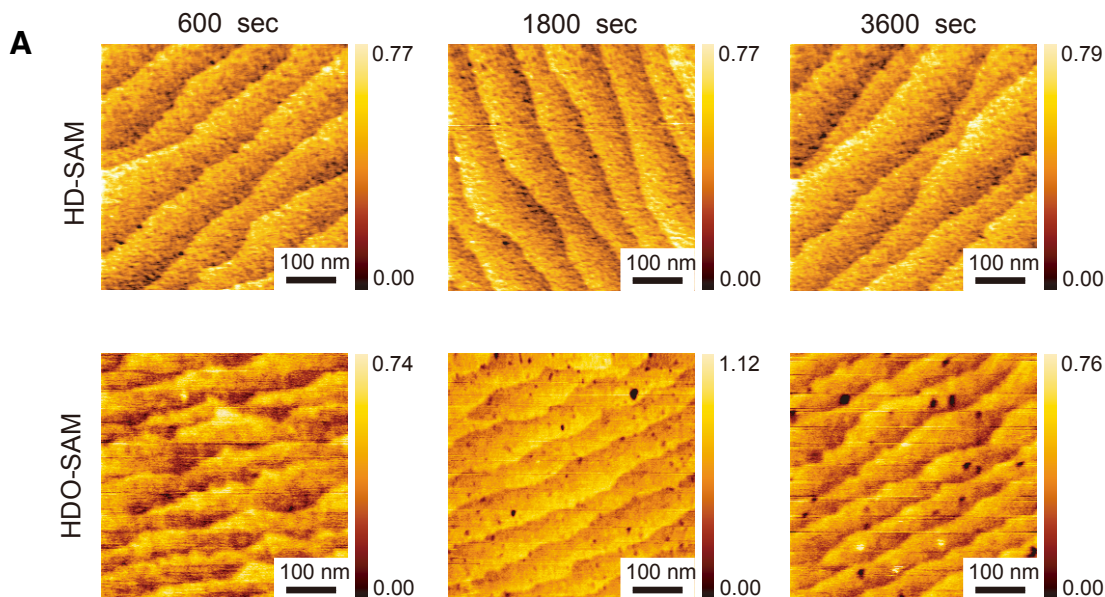


図6-9A HD- およびHDO-SAMの化学耐久性: 5% HF浸漬後の表面形状.

図6-8Bは、炭酸ナトリウム水溶液浸漬時のHD-SAMおよびHDO-SAM被覆基板の水滴接触角変化を示す。HD-SAMでは、接触角の変化はほとんど見られず、AFM形状像を見ても、ステップ&テラス構造が維持されている。これに対し、HDO-SAMでは、単分子膜が次第に破壊されていくことが、接触角および形状像からわかる。SAMが剥離した領域の深さは数nm以上あり、SAMの膜厚よりはるかに深くエッチングされている。SAMが剥離しただけではなく、アルカリ溶液によって基板シリコンがさらにエッチングされたことがわかる。以上の結果より、Si-C結合と比べて、Si-O-C結合がアルカリ溶液にも弱いことがわかった。逆に、HD-SAMは、アルカリによる基板Siのエッチングをブロックできるほど、密に詰まっていると言える。

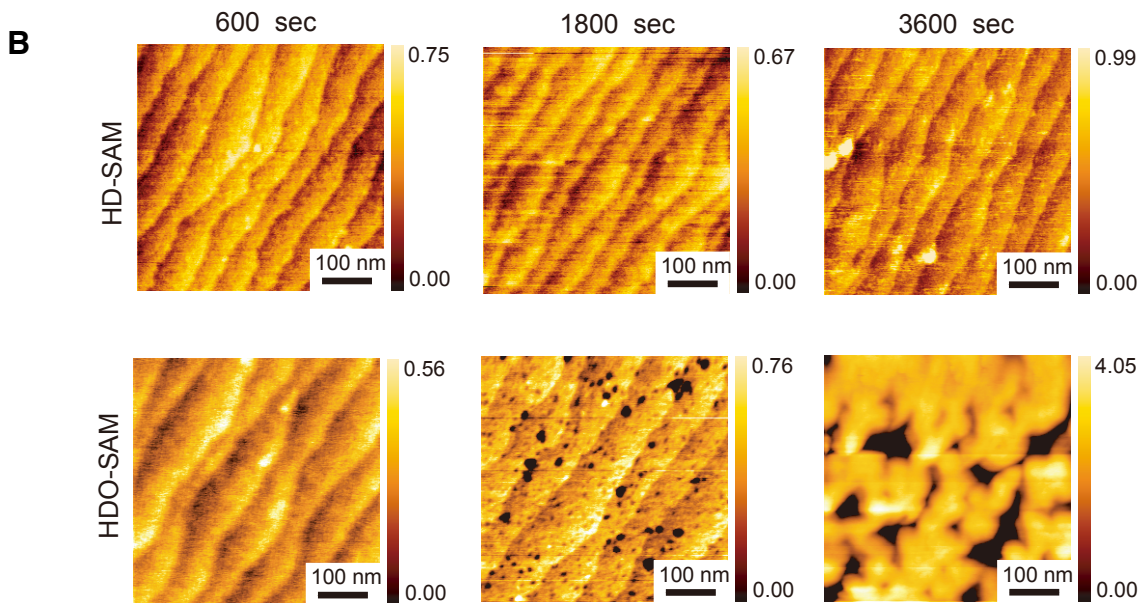


図6-9B HD- およびHDO-SAMの化学耐久性：
アルカリ溶液(pH12)浸漬浸漬後の表面形状。

6-4. 直接結合 SAM の電氣的性質

二重結合含有分子と水素終端化シリコンが反応すると、シリコンと有機分子接合部の分子構造は、 $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ となる。その結果、完成した SAM はすべて σ 結合で構成されており、本質的には電気絶縁性である。三重結合含有分子と水素終端化シリコンとを反応させると、シリコンと有機分子接合部の分子構造は、 $\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-$ となる。例えば、phenylacetylen(PA) と水素終端化シリコンを反応させれば、図 31A に示すように、分子全体が π 電子共役系で繋がった SAM ができる。この PA-SAM は、導電性を有するものと期待される。

実際に、Si(111)-H 表面に PA-SAM を形成し、その電子特性を AFM により評価した [34]。金被覆した AFM プローブを電極として、プローブ-試料接触点の電流-電圧特性を測定した結果が図 31B である。PA-SAM 被覆シリコン試料は、参照試料である水素終端化シリコン表面より低電圧で電流が流れはじめる。この結果は、PA-SAM が確かに導電性を有すること、被覆によって金-シリコンの接触抵抗が減ったことを示している。直接結合化 SAM 被覆によってシリコン表面の電氣的性質を制御できることを、具体的に示している。

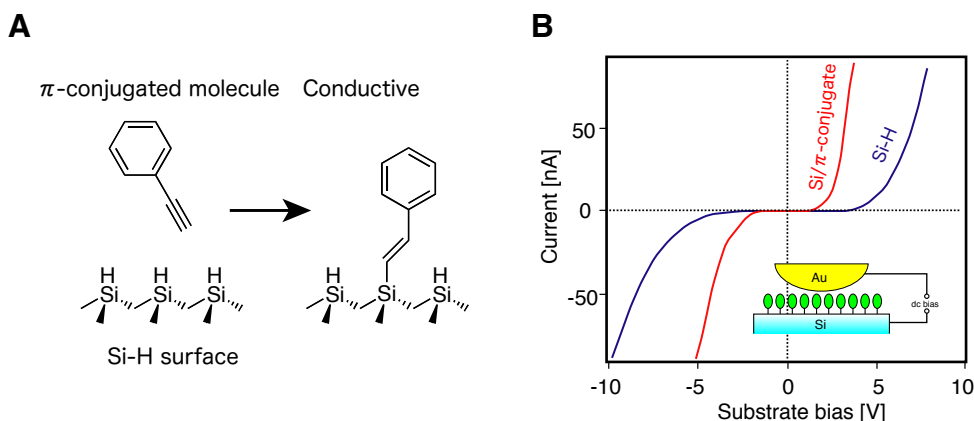


図06-10 フェニルアセチレン分子からの直接結合SAM形成. A) フェニルアセチレン分子と対応するSAMの分子構造, B) 導電AFMプローブにより測定した、金-SAM接点の電流電圧特性と、参照試料(Si-H)の特性。

直接結合型アルキル SAM の電氣的性質は、その電流-電圧特性が AFM や水銀電極を用いて測定されており、シリコンとアルキル基界面でのバンド構造と電子移動に関する情報は揃いつつある [35-39]。その詳細は参考文献に譲り、ここでは、電圧印加に対する耐久性と電圧印加後の表界面の状態変化について述べる。

HD-SAM/Si 試料（膜厚約 2 nm）と比較のため ODS-SAM/Oxide/Si 試料（SAM の膜厚約 2 nm+UV 洗浄による酸化膜約 2 nm、絶縁層厚は計 4 nm）を実験に用いた。大気中で試料表面に接触させた金属コート AFM プローブと基板シリコン間に直流電圧（基板シリコンが正極）を印加し、所定の条件で表面を走査する（図 6-11A）。その後、試料表面を AFM によって測定し、表面形状、摩擦像（Lateral Force Microscopy, LFM）、表面電位像（Kelvin-probe Force Microscopy, KFM）、キャパシタンス像（Scanning Capacitance Microscopy, SCM） [40] を得た。結果を図 6-11B に示す。

印加電圧 6 V 以上で表面形状と摩擦像に変化が見られる。これは、有機分子および基板シリコンが陽極酸化されたことを示している [41]。逆に言えば、この環境下で電圧 5 V まではどちらの SAM も破壊されないことが明らかになった。HD-SAM 試料の絶縁層の膜厚は ODS-SAM 試料の半分であるから、単純に言って倍の耐電圧性を示し、2.5 V/nm の電界強度に耐えたことになる。次に、KFM および SCM 像を見てみる。形状に変化があり陽極酸化された電圧で周囲と差が出ていることは当然であるが、ODS-SAM 試料では、形状および摩擦で変化がなかった 5V 以下の領域でも画像コントラストがあり、なんらかの変化が起こったことを示している。この理由は、界面（シリコン-酸化膜界面、酸化膜-ODS-SAM 界面）でのチャージトラップに因ると考えている [42]。一方、HD-SAM 試料では SCM, KFM で見る限り変化は検出できなかった。ODS-SAM 試料の酸化膜については改良の余地がありこれがベストとは言えないが、HD-SAM については現状でもチャージトラップ密度が低い界面を持つことがわかる。

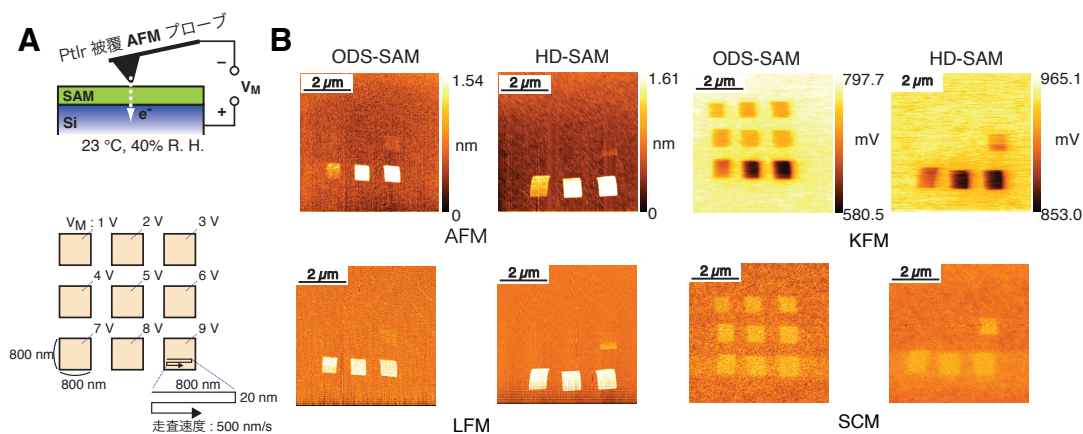


図6-11 電圧印加によるHD-SAM, ODS-SAM被覆Si基板の状態変化。
A) 電圧印加条件, B) AFM形状, LFM, KFM, SCM像

6-5. 電気化学活性分子の固定化

電気化学的活性のある分子は、電極電位に応じて電荷を保持したり放出する動作を、何度も繰り返せるといふ機能を持つ。電気化学活性分子を含む SAM をシリコン表面に被覆すれば、電荷の記録・消去機能をシリコンに付加できることになり、固体メモリーデバイス要素としての応用が期待できる [43-46]。有機金属錯体、特にフェロセン分子は、酸化還元反応の可逆性が良く、酸化還元サイクルの繰返しによって劣化しにくいので、このような実験を行うには好適な分子種である。シリコンデバイスと分子メモリーの融合という観点での基礎研究として、Si-フェロセン分子接合は興味深い [9,47-50]。

図 6-12 に示すように、水素終端化 Si(111) 基板上に、2 種類のフェロセン誘導体 [ビニルフェロセン (Vinylferrocene, VFC) およびフェロセンカルボキシアルデヒド (Ferrocenecarboxaldehyde, FCA)] を、熱プロセスにより固定化した。VFC は Si-C 結合によって基板に固定化され、FCA は Si-O-C 結合によって基板に固定化される [47]。

VFC 単分子膜と FCA 単分子膜のサイクリックボルタモグラムの、図 6-13 に示す。シリコン基板に固定化されたフェロセン誘導体分子が、確かに電気化学活性を保持していること、シリコン基板とフェロセン分子が電子的に連結されていることを、この結果は示している。これらの酸化波および還元波のピーク位置は、フェロセニル基の酸化還元挙動に起因する。ここで、フェロセニル基の酸化とはフェロセン状態 [Fe(II)] がフェリシニウム状態 [Fe(III)] に変化することであり、還元とはその逆である。酸化波と還元波のピーク位置の平均から計算したフェロセン/フェリシニウムの酸化還元電位は、0.37 V(0.579 V vs. NHE) 付近にある（図 6-13A）。同様に、FCA では、0.37 ~ 0.41 eV 付近に酸化波が、0.28 ~ 0.30 eV 付近に還元波が観測された（図 6-13B）。酸化還元電位は 0.37 V(0.579 V vs. NHE) 付近にあり、VFC-SAM の場合とよく一致している。

カソード波の面積から表面分子数と表面被覆率を算出した。ここで表面被覆率は、Si(111) 表面上のシリコン1原子に対して1つの誘導体分子が吸着したと想定した場合を100%とする。図6-14に各反応時間における、VFC単分子膜およびFCA単分子膜の被覆率を示す。VFC-SAMはFCA-SAMよりも3~4倍の被覆率を有し、より分子集積度の高いSAMを形成していることがわかる。

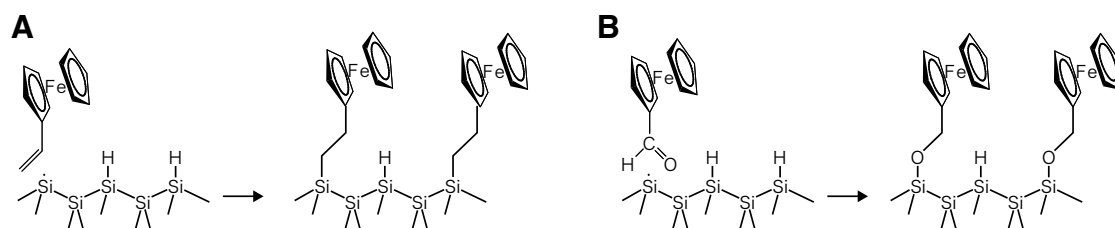


図6-12 フェロセン誘導体のシリコン表面への固定化とSAM形成. 窒素脱気した濃度10mMのフェロセン誘導体メシチレン溶液中で、水素終端化n-Si(111)基板(抵抗率0.001~0.004Ω・cm)に加熱処理(温度150°C)により被覆. A) VFC-SAM. B) FCA-SAM.

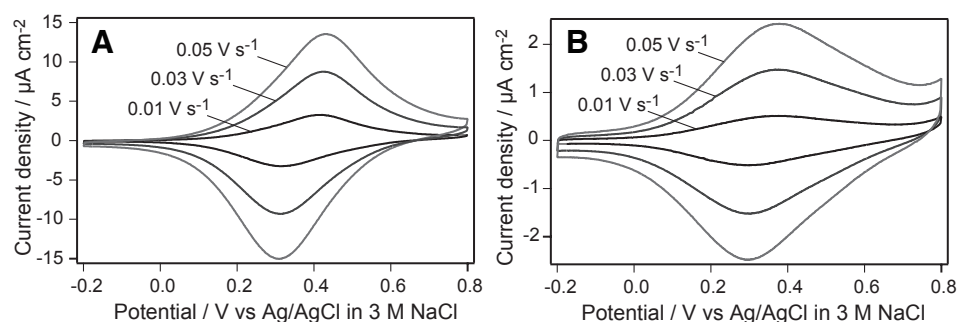


図6-13 A) VFC-SAM および B) FCA-SAMの電気化学応答.

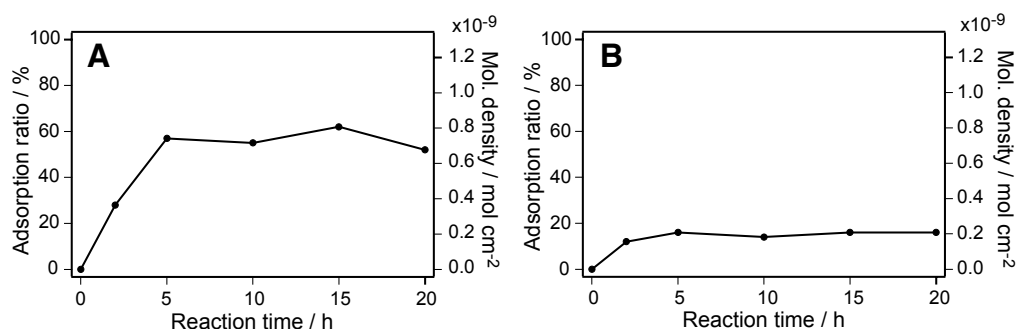


図6-14 電気化学測定から見積もった A) VFC-SAM および B) FCA-SAMの被覆率.

6-6. シリコン-有機分子接合における立体障害

Si(111)面でのSi原子間距離とアルキル基の分子径を考慮すると、すべてのSi-H基をアルキル基で置換することはできず、有る程度のSi-H基が残留しているにもかかわらず、それ以上のアルキル基が置換が進行しない飽和状態になる。図6-15に模式的に示すように、アルキル基間の立体障害がその原因である。例えば、①のケースのように、隣接したSi原子に2個目のアルキル基が接合された場合、それぞれのアルキル基は図に示すように立体障害を回避するために外側へと歪む。これらのアルキル基が曲がった方向にある隣接Si-Hは覆い隠されてしまうため、そこへのアルキル基接合は起こりにくくなる。②のケースに示すように、隣接ではなく2つ離れたSi-Hのアルキルの場合には、立体障害は無い。オクタデシルSAMの場合Si-H置換率は50~55%が限界であると、計算機シミュレーションにより示された[12,51]。X線反射率プロファイルからSAM密度をパラメーターとするフィッティングから、熱反応で作製したHD-SAMの置換率を求めたが、50%弱と言う計算機シミュレーションと矛盾しない結果が得られた[33]。

立体障害の程度とその結果生ずる置換率の大小は接合部の化学構造依存するため、置換率の最大値が異なってくる。 $-\text{CH}_2-$ よりも $-\text{O}-$ の方が立体障害が小さく、量子化学的理論計算から、C17-CHOをSi-Hへ

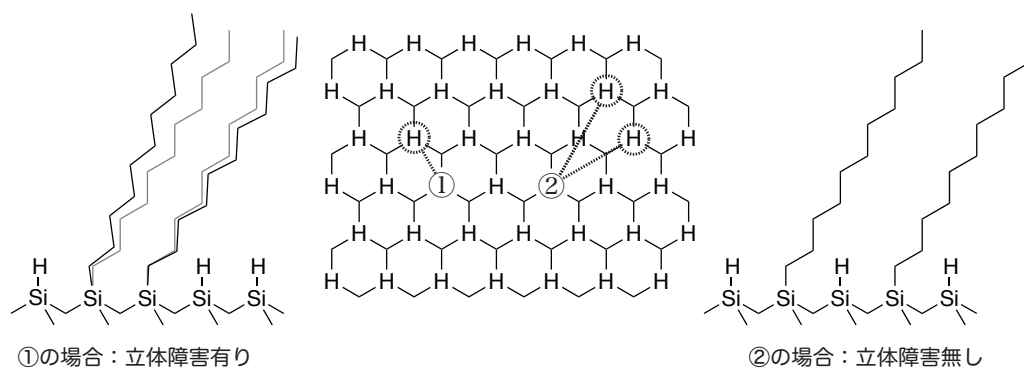


図6-15 アルキル基接合と立体障害.

Si-O-C 結合によって接合し C18-O-Si SAM を形成する場合は、置換率の最大値は 67% まで増加すると予測されている [52]。1-alkene 分子と Si-H の反応で形成される alkyl-SAM (\equiv Si-CH₂-CH₂- による接合) と、1-alkyne 分子との反応で形成される alkenyl-SAM (\equiv Si-CH=CH- による接合) を比較すると、alkenyl-SAM の方が立体障害が少ない。置換率は炭素鎖が長くなるほど上昇し、C12-SAM で 55% (実験値)、C18-SAM では 65% (実験値) と報告されている [53]。Si-C=C 接合と Si-C=C-C=C 接合の比較も報告されており、Si-C=C-C=C 接合の方が高い置換率と反応速度を示した [54]。

6-7. Si(111) 面のメチル基終端化

最も小さいアルキル基であるメチル基は、立体障害を回避し Si(111) 面最表面のすべての Si 原子へ同時に接合することが可能であると言われている。図 6-15 に接合部分の分子モデル図を示すが、C, H の van der Waals 半径を、それぞれ 0.12, 0.17 nm を用いて作図すると、詰められるか詰められないかぎりぎりの大きさであり、100% 置換の可能性があることがわかる。実際に Si(111)-H 面の H を CH₃ で置換し、Si-H による赤外吸収が消失したことから、実験的にほぼ 100% の CH₃ 基置換が達成されたことが報告されている [55]。

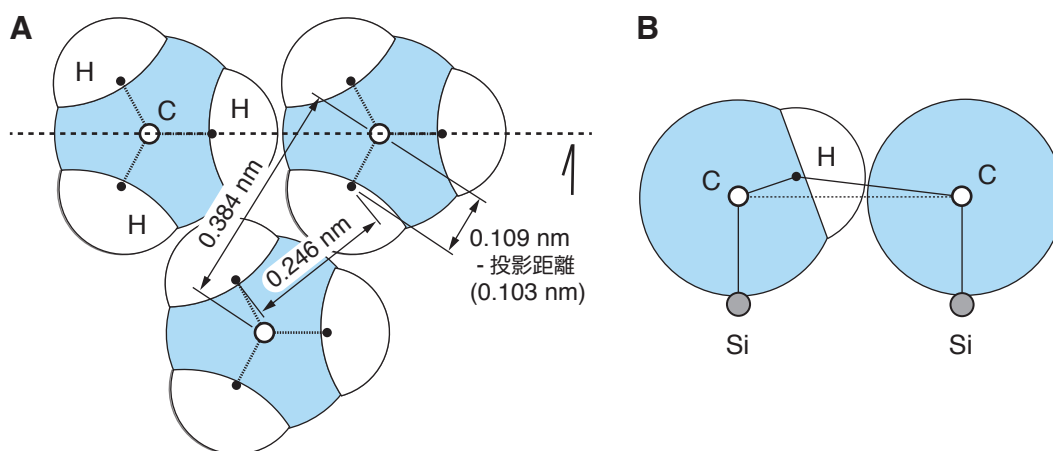


図6-16 Si(111)面のメチル基終端化-分子モデル図. A)Top View, B)断面図.

CH₃ 置換には、それを実現できるアルカンやアルコールは無いため、図 2-13 に示したアルキル化試薬 (Grignard 試薬, RMgX, やアルキルリチウム, RLi) を用いる。このプロセスは、反応性を高めるために Si-H 表面をハロゲン化 Si 表面へ変換してから行われる (図 6-17) が [56-58]、Si-H 表面でも進行する [59,60]。ハロゲン化には、塩素ガスや塩化リンなどの取扱が難しい試薬を使用するため、Si-H を試料基板として用いたい。Si-H を単純に反応溶液に浸漬する場合には、加熱処理を要する。市販の Grignard 試薬は、テトラヒドロフランやジエチルエーテル等の低沸点溶媒溶液として出荷されており、より容易な処理プロセスとする

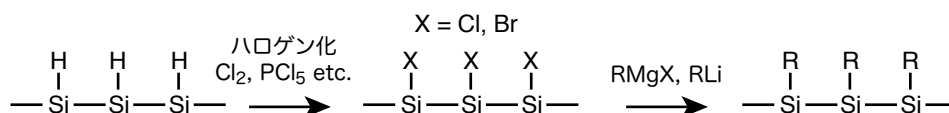


図 6-1 シリコン表面のハロゲン化/アルキル化.

ためには室温処理の方が望ましい。

室温でのアルキル化には、anodic な電気化学反応を用いる手法が報告されている [55, 61-63]。このプロセスでは、まず Grignard 試薬分子の電気化学的酸化反応によってアルキルラジカルを形成する。



次に、Si-H 表面の水素をアルキルラジカルによって引き抜き、表面シリコンをラジカル化する。



最後に、表面シリコンラジカルとアルキルラジカルが反応し、有機分子接合が完了する。



室温での反応であり、100% 置換と呼べるほどの品質の高い Si-CH₃ 表面が形成できるが、外部電源と基板への配線が必要であるため、簡便な手法とは言い難い面がある。この反応は、光照射によってアシストされることが報告されており [64]、シリコンの光励起によって発生するホールによっても RMgX がラジカル化できる可能性が示唆された。そこで、外部電極による電位付加無しで光励起だけでメチル化できないか実験を行ってみた。その結果、室温で外部電源無しに、市販の Grignard 試薬溶液に浸漬した Si(111)-H 基板を可視光照射するだけで、Si(111) 面をメチル基終端化できることが確認できた [65,66]。図 6-18 に、メチル基終端化 Si(111) 基板 [CH₃MgBr-THF 溶液を使用：Xe ランプ光 200 mWcm⁻² で 2 時間照射] の XPS-C1s スペクトルと AFM 像を示す。XPS スペクトルからは、試料表面に存在する炭素成分がコンタミではなくメチル基であること、AFM 像からは被覆の均一性が確認できる。

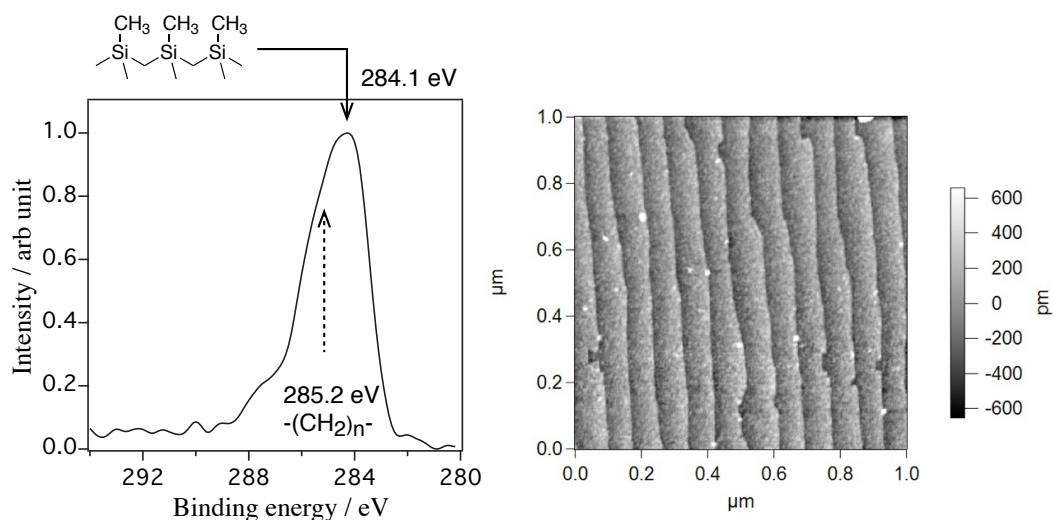


図 6-18 可視光励起による Si(111)-H のメチル基置換.

7. SAMの表面電位

固体基板表面にSAMを被覆すると、基板の表面諸物性は顕著な変化を示す。電子物性に於ても例外ではない。例えば、有機シラン系SAMによる電界効果トランジスタの動作特性制御に関する報告がある [1-4]。有機半導体-電界効果トランジスタを作製する際に、ゲート酸化膜表面に有機シランSAMを被覆してから、有機半導体薄膜を形成すると、有機半導体とゲート酸化膜との界面状態が改質され、オンセット電圧や増幅率などのトランジスタ特性が変化する。このようなSAMの電子機能を理解し有効利用するには、SAMの表面電位に関する知見が重要である。SAMの表面電位は、構成分子の双極子モーメントと密接な関係がある [5-11]。本章では、シリコン基板上に被覆した各種有機シランSAMの表面電位と構成分子種および分子集積密度との関連性について紹介する [7-9]。

7-1. 有機シランSAMの表面電位計測

表面電位測定に供した試料は、図7-1A~Eに示す5種類の有機シランSAM (ODS, FAS17, FAS3 [3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], AHAPS, CMPHS [p-(chloromethyl) phenyltrimethoxysilane, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]) である。走査型ケルビンプローブ力顕微鏡 (Kelvinprobe Force Microscope, KFM) を用いて測定した [8]。

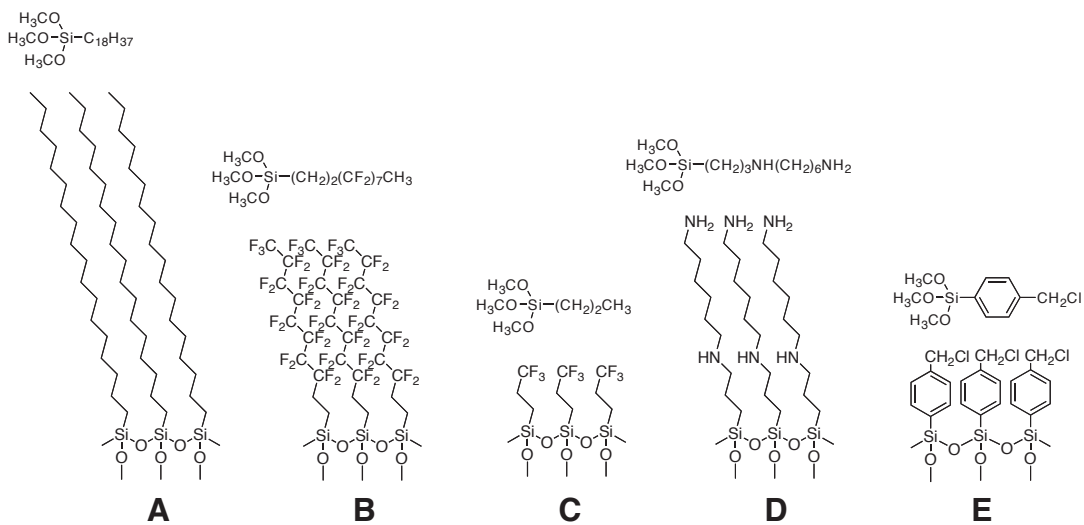


図7-1 5種類の有機シラン分子と対応するSAM. A) ODS, B) FAS17, C) FAS3, D) AHAPS, E) CMPHS.

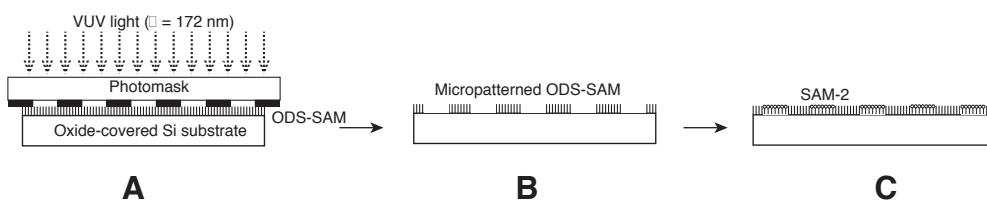


図7-2 KFM測定試料の作製. A) ODS-SAMのVUVマイクロ加工, B)マイクロ構造化ODS-SAM, C)SAM-2の選択被覆.

測定に際しては、図7-2に模式的に示す微細加工プロセスによって、試料を準備した。第8章で詳しく解説する光微細加工技術によって、シリコン基板上に被覆したODS-SAMをマイクロパターニングする。照射した領域から、光化学反応によってODS-SAMが除去される。次に、ODS-SAMを除去した領域、すなわち下地の酸化シリコン面が露出している領域に、第二の有機シランSAM (図中にはSAM-2と記述)を空間選択的に被覆する。このようにして作製した2種類のSAMからなるマイクロ構造化試料の表面電位分布を、KFMで測定する。KFMによる表面電位測定では、試料と試料台との接触の取り方やプローブの交換により、測定電位がおおきく変動する場合がある。KFMによる測定電位の再現性を確保することは容易ではない。図7-2Cのようにマイクロ構造化した試料を準備することで、2つのSAM間の表面電位差を計測すれば、両方の領域に共通な要因による測定値の変動をキャンセルすることができる。すなわち、ODS-SAMを基準にしてSAM-2の表面電位を測定するわけである。また、KFMによる表面電位測定値は、吸着

水によって大きく変動するため [12,13]、表面吸着の少ない物質を基準とすることが望ましい。疎水性である ODS-SAM は基準電位物質として適していると考えられる。

図 7-3A は、光パターニングした ODS-SAM 試料 (図 7-2B) の表面形状像である。光照射された領域 ($5 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ の長方形領域) では、SAM がエッチングされたため、周辺より凹んでいる。この領域では、下地の酸化シリコンが露出している。KFM 測定により得られた表面電位像 (図 7-3B) からは、光射領域の表面電位が ODS-SAM 表面より高くなっていることがわかる。その電位差は、約 25 mV である。

微細加工試料に SAM-2 を被覆した試料 (図 7-2C) の、表面形状像と表面電位像を、それぞれ、図 7-3C と 7-3D に示す。このケースでは、SAM-2 として同じ ODS を被覆した。表面形状像からは、光照射後は凹んでいた領域が、若干凸になっていることが確認できる。その高さは約 0.2 nm である。同じ ODS-SAM で被覆したのであれば高さの差は無いはずであるが、実際には 0.2 nm の段差が生じている。その理由は、光照射で除去できるのは、ODS-SAM のうち上層にあるアルキル基部分だけであり、SAM の底部にあるシロキサン層は試料表面に残っているためである。光照射領域へ形成した ODS-SAM は、その分だけ周囲の ODS-SAM 高くなる。エリプソメーターによる測定では、このシロキサン単層の厚さは 0.2 ~ 0.3 nm であり、図 7-3C の段差と一致する。図 7-3D の表面電位像にも、2 種類の ODS-SAM 間で若干の表面電位差が見られる。おそらく、光照射領域に残された単層シロキサン酸化シリコン膜との物性の違いに起因するものと考えられる。しかしながら、その表面電位差は、数 mV 以下であり、図 7-3B で見られる ODS-SAM 被覆領域と被覆されていない領域の表面電位差よりもかなり小さい。したがって、VUV 照射領域に被覆した ODS-SAM は、基板上へ均一に被覆した ODS-SAM とほぼ同じものと考えて差し支えないと言える。

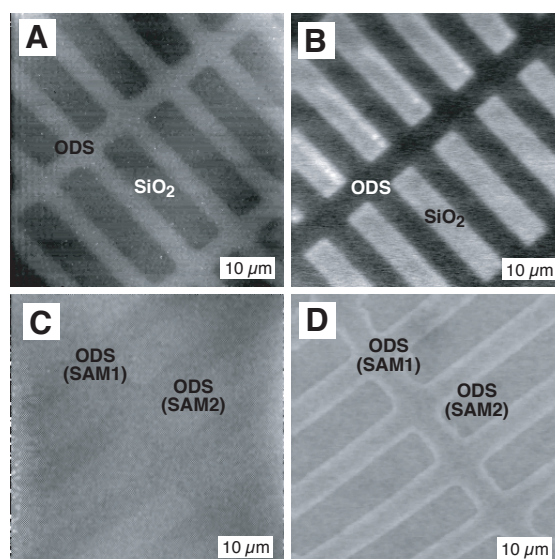


図7-3 マイクロ構造化ODS-SAMの表面形状像と表面電位像. 試料1 (ODS/SiO₂)–A) AFM および B) KFM像. 試料2 (ODS/ODS)– C) AFM および D) KFM像.

7-2. 有機シラン SAM 表面電位の分子種・集積密度依存

異なる分子種からなる SAM 同士の表面電位差を計測した結果を、図 7-4 にしめす。FAS17/ODS, FAS3/DOS, CMPHS/ODS, AHAPS/ODS マイクロ構造化試料の KFM 像である。 $5 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ の矩形領域に、ODS 以外の SAM が形成されている。FAS17-SAM, FAS3-SAM, CMPHS-SAM の表面電位は、ODS-SAM に比べて低く、AHAPS-SAM の表面電位は ODS-SAM よりも高い。その差は、およそ -180, -150, -30, +50 mV である。

シリコン基板上的 SAM の表面電位は、式 (7-1) で表される。

$$V_{SAM} = -\frac{(\phi_{subst} - \phi_{tip})}{e} + \frac{\mu}{A\epsilon_{SAM}\epsilon_0} + \alpha \quad (7-1)$$

ここで、 ϕ_{subst} と ϕ_{tip} は、Si 基板と KFM プロブ先端の仕事関数を示す。e は素電荷、 μ は分子の双極子モーメント (基板に対して垂直な成分) である。A は分子の専有面積、 ϵ_{SAM} および ϵ_0 は、SAM および真空の誘

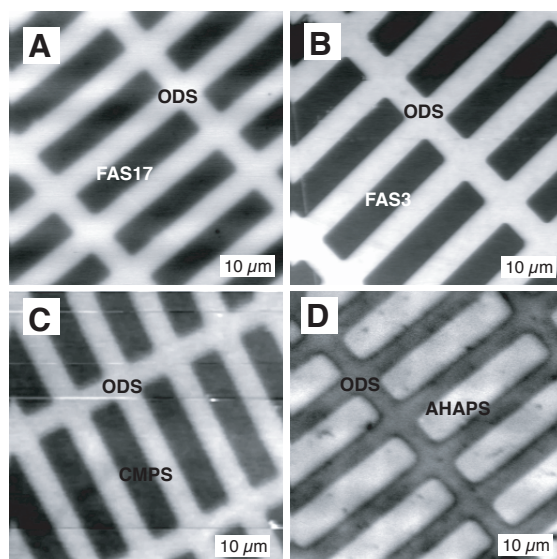


図7-4 表面電位像. A) FAS17/ODS, B) FAS3/ODS, C) CMPHS/ODS および D) AHAPS/ODS.

電率を示す。式 (7-1) は3つの項からなる。第1項は、 $-(\phi_{subst} - \phi_{tip})/e$ で、Si 基板と KFM プロブチップの接触電位差 (contact potential difference) である。第2項は、 $\mu/A\epsilon_{SAM}\epsilon_0$ で、SAM の双極子モーメントに依存する項である。第3項 α は、酸化シリコン層依存し、酸化膜内にトラップされた電荷等に起因する。ODS-SAM と SAM-2 間の表面電位差は、式 (7-2) であらわされる。

$$V_{SAM} - V_{ODS} = \frac{\mu_{SAM}}{A_{SAM}\epsilon_{SAM}\epsilon_0} - \frac{\mu_{ODS}}{A_{ODS}\epsilon_{ODS}\epsilon_0} \quad (7-2)$$

差をとることによって、式 (7-1) の第1項および第3項は消えるため、第2項に依存した成分だけが残る。ここで、

- 1) それぞれの SAM は、同じ Si-O-Si ネットワークを有するため、一分子あたりの専有面積には差がない
- 2) 分子の大部分が炭化水素であるため誘電率同士の差も小さい
- 3) したがって、A および ϵ の差は、ODS-SAM と SAM-2 の間では無視できるくらい小さい

と仮定する。すると結局、SAM 間の表面電位差は、双極子モーメントの差によって支配されることになる。ここでは、双極子モーメントの向きは、負の分極から正の分極の方向を正にとってある。分子の分極状態を表現する場合には、正の分極から負の分極へ向けた矢印で記述した方が、電子の偏りを直感的に把握しやすいこともあって、双極子モーメントの矢印と反対向きの矢印で表現することがある。教科書や文献によってはこの分子分極と同じ向きの矢印を双極子モーメントの矢印として表現する場合もあるので、混同しないように注意する必要がある。

分子軌道法によって、ODS, FAS17, FAS3, CMPHS, AHAPS の双極子モーメントを計算した。原料分子内の $-OCH_3$ 基は SAM を形成したときには残らないため、 $-Si(OCH_3)_3$ 基のかわりに $-SiH_3$ 基に置き換えて分子構造が簡易化し、より計算をやすくしたモデル分子を設定した。計算結果を図 7-5 に示す。モデル分子の長さ、双極子モーメントおよびその方向を図示した。ODS, FAS17, FAS3, CMPHS, AHAPS 各モデル分子の分子長は 2.35, 1.34, 0.43, 0.62, 1.43 nm で、その双極子モーメントは 2.35, 3.41, 2.91, 2.04, 1.04 Debye である。それぞれの双極子モーメントは、その分子軸に対して 26.5, 25.3, 3.6, 55.1, 12.4° 傾いている。

分子の双極子モーメントのうち、SAM の表面電位に影響があるのは、表面に対して垂直な成分である。各分子の双極子モーメントの垂直成分と ODS の双極子モーメントの垂直成分との差 ($\Delta\mu_{\perp}$) の大小関係は、

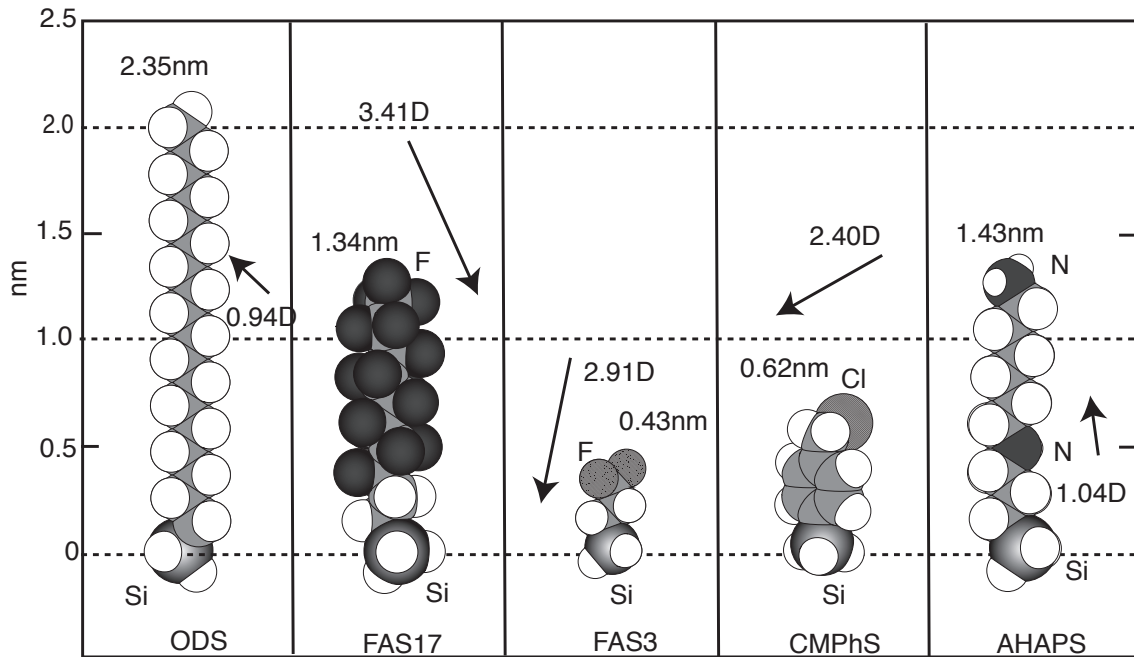


図7-5 末端基をSiH₃に変えたODS, FAS17, FAS3, CMPHS および AHAPS対応モデル分子の構造と双極子モーメント.

次式 (7-3) で表される。

$$\begin{aligned}
 \Delta\mu_{\perp}(\text{FAS17-ODS}) (-3.92\text{D}) < \Delta\mu_{\perp}(\text{FAS3-ODS}) (-3.71\text{D}) < \\
 \Delta\mu_{\perp}(\text{CMPHS-ODS}) (-1.85\text{D}) < \Delta\mu_{\perp}(\text{ODS-ODS}) (0\text{D}) < \\
 \Delta\mu_{\perp}(\text{AHAPS-ODS}) (+0.53\text{D})
 \end{aligned}
 \tag{7-3}$$

図 7-6 に示すように、 $\Delta\mu_{\perp}$ の順番は、表面電位差 (ΔV) の順番と一致している。図の点線は、 A_{SAM} と ϵ_{SAM} がすべての SAM で同一であると仮定して導いた。計算結果と実験結果にズレがあるが、その理由としては、SAM 内の分子が垂直に配向していると仮定したことが考えられる。よく知られているように、SAM 内の分子はしばしば傾いて配向している。もう一つの理由として、実際には A_{SAM} が完全には同一ではないことが考えられる。例えば、分子鎖長の短い FAS3 では、分子間相互作用が十分でなく、分子集積密度の低い

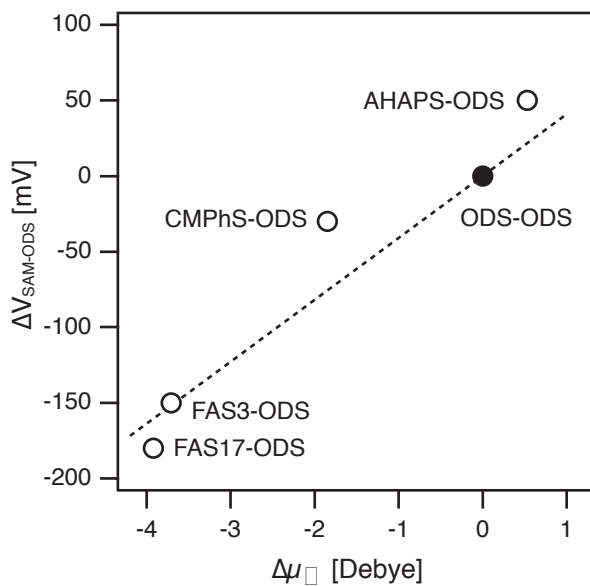


図7-6 $\Delta\mu_{\perp}$ vs. ΔV .

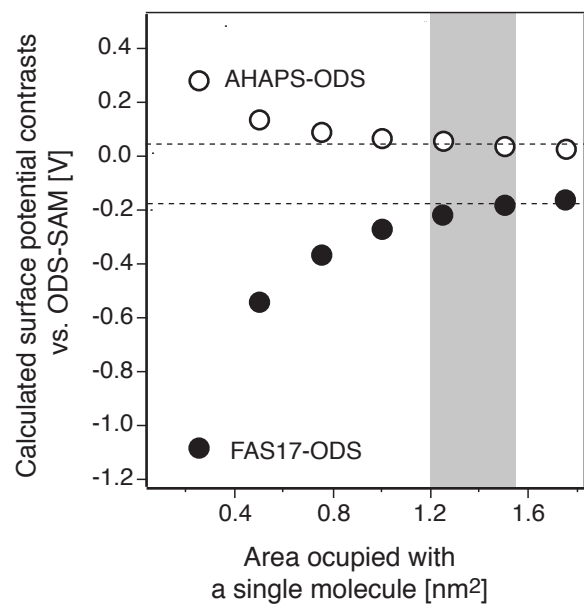


図7-7 A vs. ΔV .

SAM が形成されるからである。

ϵ_{SAM} を 3 と仮定し [14]、 ϵ_0 として $8.854 \times 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$ を用い、 A_{SAM} を変数として、式 (9) より ODS-SAM に対する FAS17-SAM および AHAPS-SAM の表面電位差を計算した。結果を、図 7-7 に示す。1 分子あたりの専有面積が小さくなるにつれて、表面電位差コントラストが減少することがわかる。FAS17-SAM および AHAPS-SAM の ODS-SAM に対する表面電位差は、それぞれ、-180 と +50 mV、であるから、それぞれの分子の占有面積は、1.2 ~ 1.5 $\text{nm}^2 \text{molecule}^{-1}$ となる。この値は、有機シラン LB 膜の分子専有面積 0.1 ~ 0.8 $\text{nm}^2 \text{molecule}^{-1}$ [15] と比べるとかなり大きい。計算では分子が垂直に配向していると仮定しているから、実際に傾いて集積化していることを考慮すれば、その差は小さくなる。しかし、自己集積化、特に気相法により成長させる有機シラン SAM の分子集積密度は、表面圧を加え分子が密に集積させる LB 膜ほどには、高くならないことを示している。

7-3. 直接結合型 SAM 被覆 Si の表面電位と電子状態

直接結合型 SAM 被覆 Si 試料の表面電位とイオン化ポテンシャルを、KFM と光電子収率分光法 (Photoelectron yield spectroscopy) により測定し、表面電位のアルキル鎖長依存性と Si-SAM 界面の電子構造について検討した。表面電位のアルキル鎖長依存性を調べるため、炭素数の異なる 3 種類のアルキル基 SAM を UV 励起プロセスで、メチル基 SAM を可視光励起プロセスで固定化した [16] (図 7-8)。

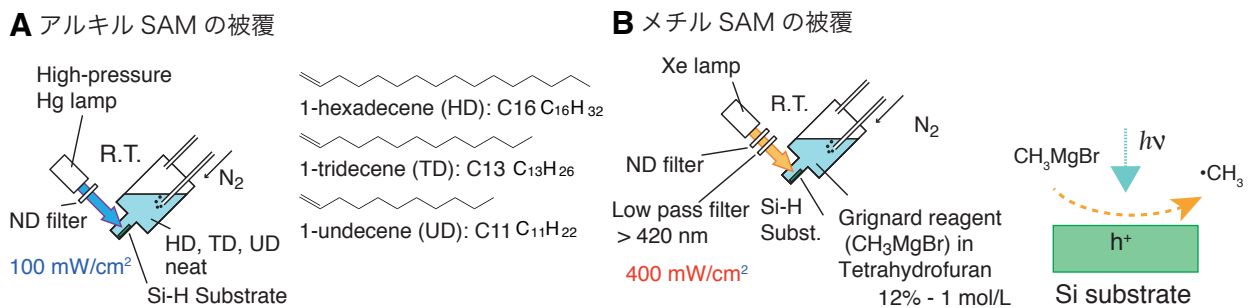


図 7-8 分子接合プロセス. A) アルキル基の接合, B) メチル基の接合.

図 7-9 は、 C_x -Si 試料の光電子収率スペクトルを示す。マイクロ加工していない均一被覆試料での測定である。アルキル SAM の HOMO-LUMO ギャップは 9eV 前後であるから、この測定結果は、基板 Si からの光電子放出挙動である。光電子収率の立ち上がり部分から X 軸へ下ろした直線の交点が各試料のイオン化ポテンシャル (IP) となる。IP_{C1} = 4.86, IP_{C11} = 4.93, IP_{C13} = 4.87, IP_{C16} = 4.97 eV となった。PYS の測定誤差と測定ステップの幅 (50meV) を考えると、これらの値に有意差があるとは言えず、アルキル基 SAM の IP 平均値は IP_{av} = 4.91 ± 0.08 eV であると結論した。この値は、Si の IP_{Si} = 5.15 eV [17] よりも約 0.24 eV 小さい。n-Si に有機分子を接合すると Si-有機分子界面では上向きにバンドベンディングが起り、分子膜によるポテンシャルステップによって真空準位がシフトする [18]。分子を接合したことによる、下向きのポテンシャルステップの存在が示唆される。

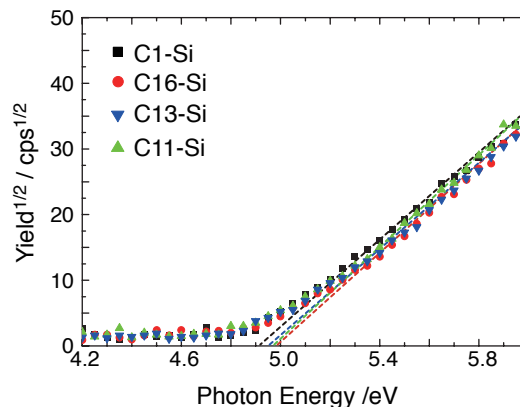


図 7-9 アルキル基 SAM-Si 試料の光電子収率スペクトル.

図 7-2 と同様の VUV マイクロ加工法と HF エッチングによる水素終端化プロセスを用いて、2 種類の SAM をマイクロパターン化して集積した試料の KFM 像から、SAM 間の表面電位コントラストを求めた (図 7-10A)。C16-SAM を基準に C1, C11, C13-SAM の表面電位差をプロットした結果を図 7-10B に示す。C11, C13, C16 に関しては、アルキル鎖長に対する表面電位変化が直線に載っている。この結果は、界面での分極の量が等しく、分子の双極子モーメントが分子長に比例して大きくなっていることを示している。Si と C の電気陰性度の違いから、Si-C 接合界面では、Si が正に C が負に分極していると考えられ、分子全体では接合部から分子末端へ向かう方向 (末端が正に分極) に双極子モーメントが形成されていることになり、SAM 内で電位はエネルギー準位図で見て上から下へシフトする。この結果は、PSY 測定で想定した電子構造と、定性的には矛盾しない。

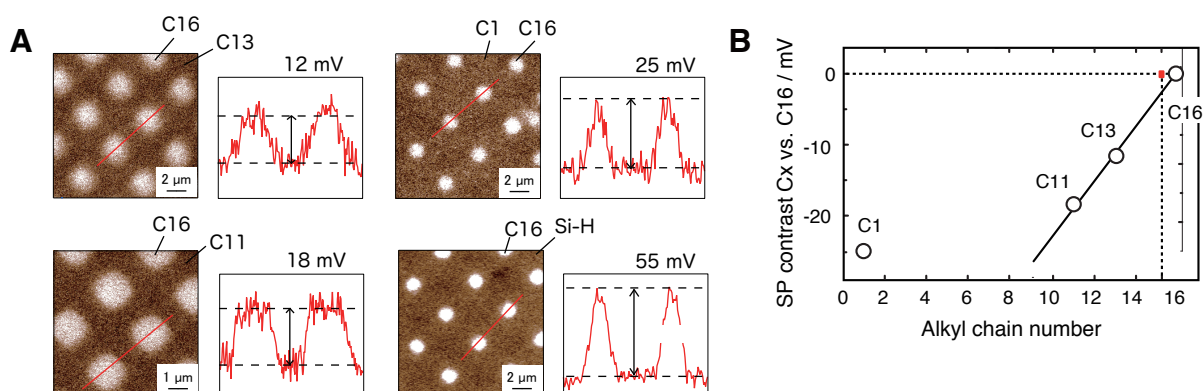


図 7-10 複合マイクロ化 SAM 試料の KFM 像と表面電位コントラスト。

C1-SAM の表面電位が直線に載らない理由は、

- 1) 分子集積密度の違い：C16 では Si-H 基の置換率が 48% [19] であったのに対し、C1 では 100% 近い置換率が得られる [20]。14) 可能性がある。この場合、分子の双極子モーメントが小さくてもトータルの表面電位への寄与は 2 倍になる。
- 2) 基板に対する分子の角度：長鎖アルキル基では 30 度前後の傾きがあり、表面電位に寄与するのは分子双極子モーメントの垂直成分だけになる。C1 の場合は、Si-C 結合の分極量がほとんどそのまま表面電位への寄与となる。

ことによる。

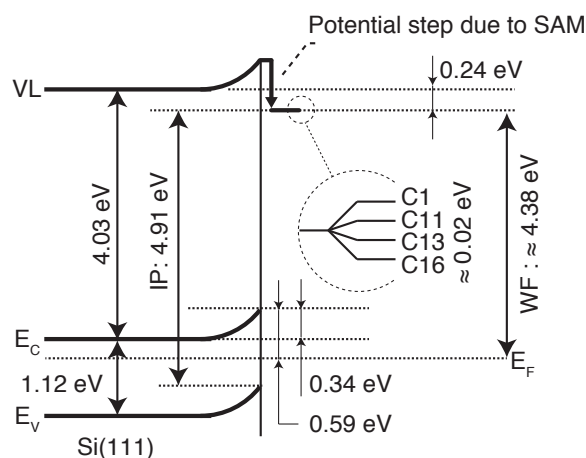


図 7-11 アルキル SAM 接合 Si の電子構造。

文献 18 に示された middle-doped n-Si のバンド構造によると、バンドベンディングの大きさは 0.34 eV で、

フェルミレベル E_F と導電帯 E_C のエッジは 0.59 eV 離れている。図 7-10A に示すように、Si-H 面の表面電位は C16 の表面電位よりも 55 mV 低く、イオン化ポテンシャルは逆に 50 meV 程度大きいと考えられる。これらの値を用いて Si(111)-H 表面の仕事関数 (Work Function, WF) を見積もると、約 4.43 eV となる。Si-H と SAM の表面電位差が小さいので、C1 ~ C16-Si でのバンドベンディングの状況も Si-H とほぼ同じであると仮定して推察した、アルキル基/n-Si 界面の電子構造を図 7-11 にまとめた。アルキル基 SAM の仕事関数は、4.38 eV と見積もられる。PSY では分子鎖の違いによる 10 mV 単位の電位差は区別できなかったが、KFM によってその差を明らかにできる。逆に、KFM では絶対的な準位の位置を決定することは困難で、PSY による測定が有効である。

8. SAMのマイクロ/ナノパターニング

自己集積化はボトムアップアプローチによる材料ナノテクノロジーのキープロセスである。しかしながら、自己集積化だけで、微小機械や電子デバイスを構築することは、今のところ非現実的である。リソグラフィ技術に代表される、トップダウンアプローチに基づいたマイクロ/ナノテクノロジーの援用が必要不可欠であり、トップダウンとボトムアップの両アプローチを組み合わせることが、今後ますます重要になる。その意味では、自己集積化した有機分子薄膜を微細構造化するマイクロ～ナノパターニング技術は、トップダウンプロセスとボトムアッププロセスを融合を目指す上でのキーテクノロジーである。さまざまな微細加工技術によって、SAMのマイクロ～ナノ構造を構築する技術が、注目を集めている [1-12]。

本章では、スループットが高くフォトマスク製造や光源などの周辺技術の産業基盤が整備されており、実用的には最右翼である光を用いたパターニングに絞って解説する。光以外にも、電子線 [13-23]、イオンビーム [24-27]、中性原子線 [28-32]、X線 [33-37] によって、SAMを微細加工することができる。その他に、シリコンゴムの一種である poly-dimethylsiloxane 製のスタンプを使い、SAM構成分子溶液をインク替わりに μm レベルの微細パターンを印刷し、パターン上にマイクロ構造化されたSAMを形成する、 $\mu\text{-contact}$

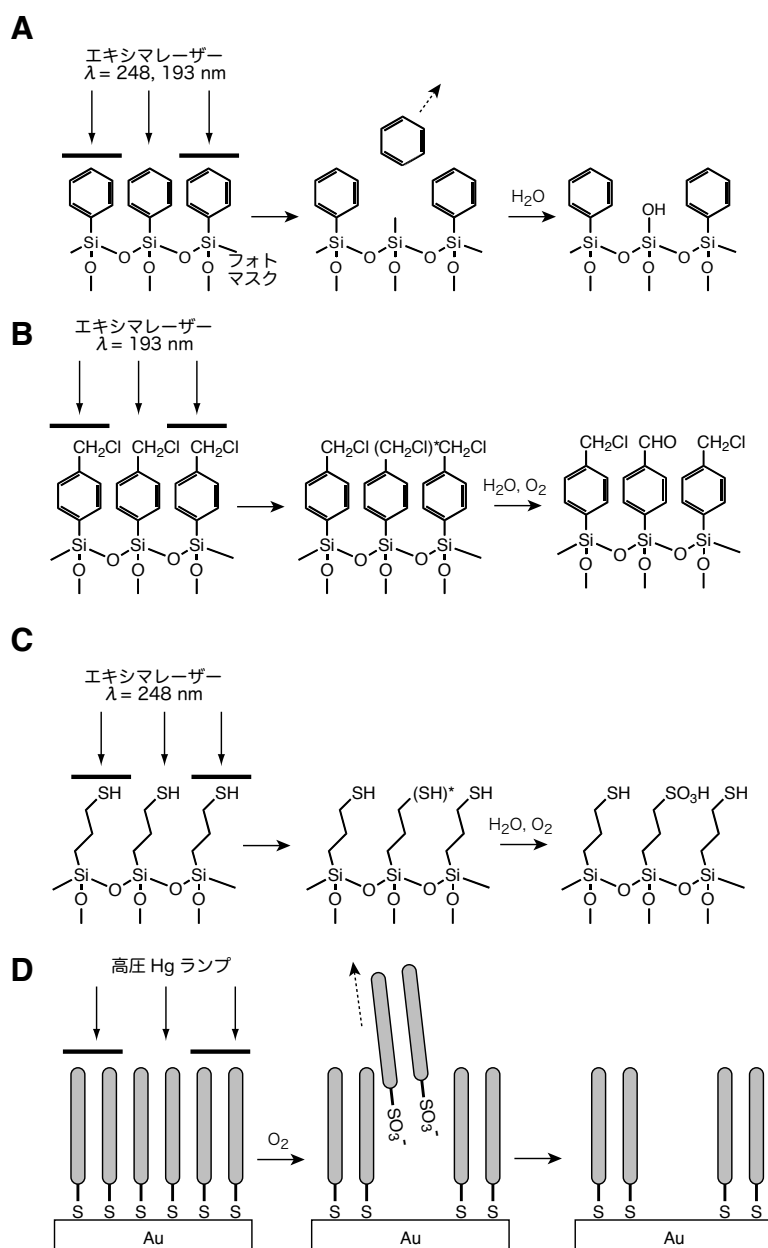


図8-1 SAMのUV露光. A)ベンゼン環の光励起による芳香族シランの露光. B)クロロメチル基のアルデヒド基への光化学変換による露光. C)チオール基のスルホン酸基への光化学変換による露光. D)金-硫黄結合の光励起による露光.

printing 法と呼ばれている手法 [2,38-42] や、走査型プローブ顕微鏡を用いたナノパターニング [3,7,12,43-51] が注目されている。

8-1. SAM の光パターニング

SAM に紫外光を照射して直接マイクロパターニングする、すなわち SAM それ自体をフォトレジストと同じように露光する光微細加工は、1990 年代初めに、Naval Research Laboratory の研究グループによって初めて報告され、その後も同グループによって精力的に研究が進められている [1,52-55]。彼らは、芳香族系有機シラン SAM を、深紫外光 (波長 248 nm もしくは 192 nm のエキシマレーザー光) で露光した。ベンゼン核を光励起すると、ベンゼン核とシリコン原子をつなぐ Si-C 結合が解離するため、光照射領域から分子を脱離する (図 8-1A)。また、クロロメチル基を光化学的にアルデヒド基に変換するプロセス (図 8-1B) [55] や、アミノ基を不活性化する露光プロセス [1] も報告している。一ノ瀬および筆者のグループでは、有機硫黄官能基で終端化された有機シラン SAM の表面を、波長 248 nm のエキシマレーザー光照射によってスルホン酸基に変換するプロセス (図 8-1C) について報告した [56]。チオール系 SAM の場合には、SAM の硫黄原子を光励起・酸化することで、Au-S 結合を切断し分子を脱着させる方法 (図 8-1D) [57,58] と、光化学反応によって、SAM の表面に別の分子を付加する方法 [59] がある。

これらの先行研究は、十分有効な光微細加工プロセスではあるが、特定の官能基・化学結合の光反応を利用している。そのため、3 章で紹介した ODS や FAS の様な、表面処理分野でよく使われているが通常の紫外線に対しては全く感光性の無い不活性 SAM の微細加工には、適用できない。筆者は、これに対し、特定の官能基に依存しない、ODS, FAS を含めた多種多様なほとんど全ての有機分子 SAM のマイクロパターニングに応用可能な、真空紫外光を用いる光パターニングプロセス [11, 60-73] を開発した。これについて次節で紹介する。

8-2. 真空紫外光を利用した SAM のパターニング

波長 100 ~ 200 nm の範囲の紫外線は、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet, VUV) と呼ばれる。大気中では酸素に吸収されるため伝搬距離が短く、通常、真空中あるいは窒素置換雰囲気中で使用するため、こう呼ばれる。

筆者は、波長 172 nm の Xe エキシマランプを、SAM の光パターニングに使用した。この波長のエキシマランプは、試料表面の有機物汚染を除去する光洗浄ランプとして、実用化されている。化学成分の点からも量的にも、SAM も有機物汚染層と大差ない。したがって、同じように光洗浄によって除去できると期待され、フォトマスクを通して露光すれば、露光領域だけが光洗浄され、結果的に SAM がマイクロパターン化されることになる。筆者は、有機分子膜のフォトパターニングに初めてエキシマランプを使用し、このアイデアを実証した [60,61]。

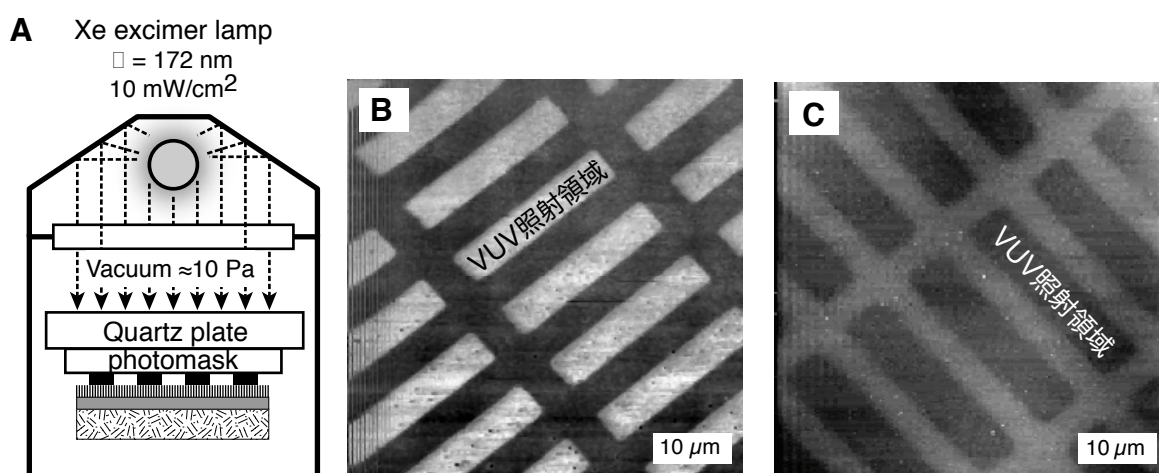


図 8-2 ODS-SAM の VUV 露光. A) 露光装置模式図, B) 露光した ODS-SAM の LFM 像, C) 露光した ODS-SAM の表面形状.

図 8-2A に模式的に示すように、VUV 光の減衰を防ぐために 10 Pa に減圧した試料室内に、試料とフォトマスクを置き、上からエキシマランプ光を照射する。フォトマスクは、厚さ 2 mm の石英板と 0.1 μm 厚

のクロム遮光パターンからなる。波長 172 nm における、フォトマスク内の透過部分の VUV 光透過率は、93% である。フォトマスクと試料表面を押し付けるため、厚さ 10 mm のエキシマランプグレードの石英ガラス板 (波長 172 nm での透過率 90%) を重しとして載せてある。したがって、最終的な試料表面での VUV 光強度は、約 8.4 mW/cm² となる。

VUV 照射後の ODS-SAM 試料表面を走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) で観察した。照射時間は 20 分間、照射量に換算するとおよそ 10 J/cm² である。図 8-2B は、水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscope, LFM) モードで観察した SPM 像で、摩擦力の大きな領域が明るく表示されている。VUV 照射した 5 μm × 25 μm の領域で、摩擦力が大きくなっていることがわかる。同じ試料の表面形状を、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) モードで観察した結果が、図 8-2C である。LFM 像で明るく見えた領域が凹んで観察されている。凹みの深さは 1 ~ 2 nm であり、ODS-SAM の膜厚にほぼ一致する。VUV 照射によって、ODS 分子が分解/エッチングされたと考えられる。

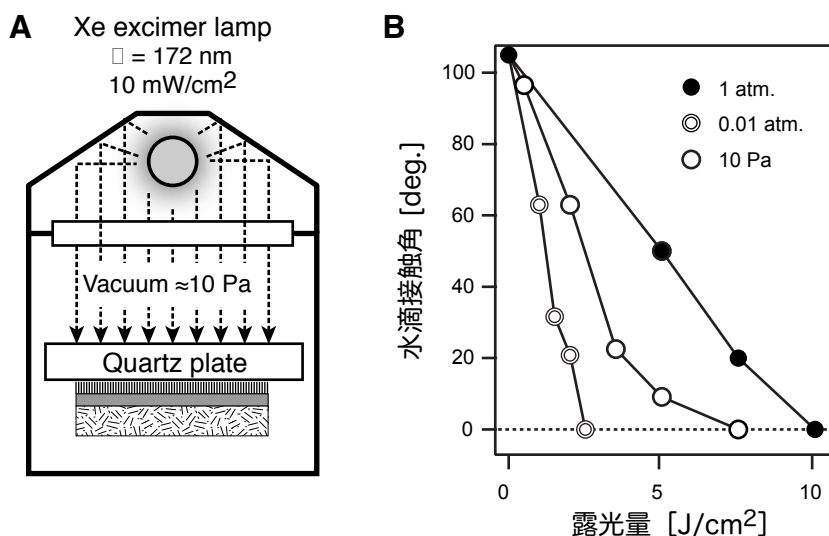


図 8-3 VUV 照射による ODS-SAM の化学的変化. A) VUV 照射実験模式図, B) VUV 露光による ODS-SAM の水滴接触角変化に対する雰囲気圧力依存性.

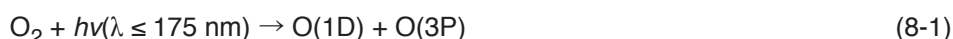
次に、フォトマスクを取り外し試料表面全体に VUV 光を照射し (図 8-4A)、ODS-SAM の水滴接触角の変化を測定した。リークバルブより大気を導入し試料室内の圧力を調整し、酸素分圧依存性を調べた。図 8-3B に結果を示す。VUV 照射前の ODS-SAM は疎水性で、約 105° という水滴接触角を示す。VUV 照射によって、接触角は次第に減少し、最終的にはほとんどゼロ、すなわち完全に水に濡れる状態になる。この段階では、有機成分はほぼ分解除去されていると考えられる。この結果は、赤外分光や X 線光電子分光によっても確認された。圧力 10 Pa の場合には、照射量 8 J/cm² で SAM の分解が完了している。このことは、図 8-2 示した、照射量 10 J/cm² で SAM がエッチングされたという結果と矛盾しない。試料室内の圧力が 0.01 気圧 (約 1000 Pa) の場合、接触角の減少速度、すなわち SAM の分解速度は速くなり、照射量約 3 J/cm² で SAM の分解が完了する。雰囲気中の酸素によって SAM の分解除去が加速されていることを示している。ところが、試料室圧力が 1 気圧 (約 10⁵ Pa) の場合は、逆に分解速度が低下した。SAM を完全に分解除去するのに必要な照射量は 10 J/cm² である。これは、光路伝搬中での酸素分子による VUV 光の減衰のためである。図 44 の実験装置では、エキシマランプ窓直下から石英板上面までの、VUV 光伝搬距離は約 10 mm であり、試料表面へ到達する VUV 光量は、実測値で約 10% まで減衰している。文献によれば、波長 172 nm での酸素分子の光吸収係数は、10 ~ 15 cm⁻¹atm⁻¹ であり [74]、大気中 (酸素分圧 0.2 気圧) 透過距離 1 cm では、透過率は 5 ~ 13% となり、実測値と一致する。

ODS と同じく飽和炭化水素で構成されるポリエチレンの VUV 吸収端はおおよそ 160 nm であると報告されている [75]。波長 172 nm でもある程度の吸収係数を有するが、波長 160 nm より少し長い波長域からさらに短波長域にかけて急激に吸収係数が増加する。波長 160 nm では 172 nm での吸収係数の約 4 倍となる。C-C 結合や C-H 結合を解離励起するには、このポリエチレンの吸収端である波長 160 nm 以下の VUV 光が必要だと言われている [76]。ODS-SAM の膜厚を 2 nm として VUV 光 (172 nm) の透過率を、ポリエチレンの光学密度の文献値 (膜厚 1 mil で O.D. = 0.5 [77]) を適用して計算すると、99.99% 以上となり、VUV 光の ODS-SAM による吸収は無視できるほど小さいことがわかる。この吸収特性を反映して、10⁻⁴ Pa

台の高真空下では、波長 172 nm のエキシマランプ光でポリエチレン表面を照射しても全くエッチングされないが、波長 124 nm や 146 nm の場合は結合が解離し光エッチングが進行する [78]。これに対し、酸素を含有する有機分子材料であるポリメチルメタクリル酸 (PMMA) の場合は、吸収端は 220 nm 付近にある。172 nm での吸収係数はポリエチレンの 6 倍弱である [75]。高真空下での光励起エッチングも、PMMA の場合、124, 146, 172 nm 全ての波長で進行する [78]。124, 146 nm でのエッチング速度も、ポリエチレンと比較して 10 倍以上速い [78]。

われわれの実験でも、 10^{-4} Pa 台の高真空下では、ODS-SAM は VUV(172 nm) 照射してもエッチングはされなかった。酸素雰囲気下では、ポリエチレンの VUV 光エッチング速度が加速されることも報告されている [79]。172 nm 光照射によるアルキルシラン SAM の光分解/エッチングは、雰囲気酸素の存在が必要不可欠であると言える。低圧水銀ランプ (主波長 254 nm の UV 光+全強度の 3% が 183 nm の VUV 光) による、酸素雰囲気下でのアルキルシラン SAM の光エッチングにおいては、酸素分子の UV+VUV 励起により原子状酸素が発生し、この原子状酸素がアルキル鎖を酸化する反応が主プロセスであることが報告されている [80]。

ODS-SAM の VUV 光エッチングのメカニズムを、以下のように考察する (図 8-4)。酸素分子に紫外線を照射すると、オゾン等の反応性の高い活性酸素種が形成される。波長 175 nm 以下の VUV 光では、(8-1) 式に示すように、酸素分子が O(1D) と O(3P) に解離する [81]。



反応式 (8-2) ~ (8-3) に示す継続反応により O₃ が生成され、その O₃ 分子の VUV 光解離により O(1D) が再度形成される [反応式 (8-4)]。ここで、M は中性のガス分子である。



水分子も、波長 172 nm の VUV 光を吸収し、励起反応によって結合が解離し・OH が生成される [反応式 (8-5)]。水分子と O(1D) の反応によっても、・OH が生成される [反応式 (8-6)]。



高湿度環境での水分子による VUV 光 (波長 172 nm) の吸収は、大気中での酸素による吸収 (酸素分圧 0.21 気圧での吸収) と同じレベルであり、湿度が高くなると水蒸気のプロセスへの寄与を無視できなくなる。

原子状酸素 (特に O(1D)) は酸化力が強く、酸素雰囲気下でのアルキルシラン SAM の光エッチングを加速する。O(1D) による炭化水素の酸化にはエネルギー障壁は無いが、O(3P) による酸化反応には、10 ~ 30 kJmol⁻¹ の活性化エネルギーを要する [82]。

ODS-SAM に波長 172 nm の VUV 光を照射すると、ODS 分子は励起されるが、C-C 結合や C-H 結合の解離までには至らない。VUV 光エッチングでは、まず最初に、VUV 励起によって最表面のメチル基がある程度活性化され、同時に発生した原子状酸素が反応する (図 8-4A)。VUV 光は ODS 分子全体を励起すると考えられるが、酸素が供給されるのは表面なので、酸化されるのは最表面である。この VUV 酸化反応によって、SAM の表面には -OH 基, -CHO 基, -COOH 基等が生成される。VUV 酸化反応によって SAM 表面に形成された酸素含有官能基は、酸素含有分子である PMMA が VUV 照射により光分解/エッチングされるのと同様の反応機構によって、速やかに分解され CO, CO₂, H₂O 等の揮発成分となり (図 8-4C,D)、SAM がエッチングされる。エッチングされた SAM 表面にさまざまなラジカル種が形成されており、これらのラジカル種と原子状酸素が再び反応する (図 8-4D,E)。酸素含有官能基の発生→酸素含有官能基の分解/エッチング→ラジカルと原子状酸素との反応が繰り返されることで、次第に炭化水素鎖がエッチングされ、最終的に有機成分が除去される。

VUV 露光は、『有機分子の直接励起と原子状酸素による酸化』に基づいており、原理的には、有機シラン SAM に限定されずに、あらゆる有機分子材料の光加工/光化学処理に応用可能である。実際、われわれは有機シラン SAM 以外にも、高分子材料 [83,84] や Si 直接結合 SAM のマイクロパターニング [65,68,69,85,86]、有機-無機複合メソ構造からの有機成分の選択除去 [87,88]、生体材料のマイクロ構造化 [89] に

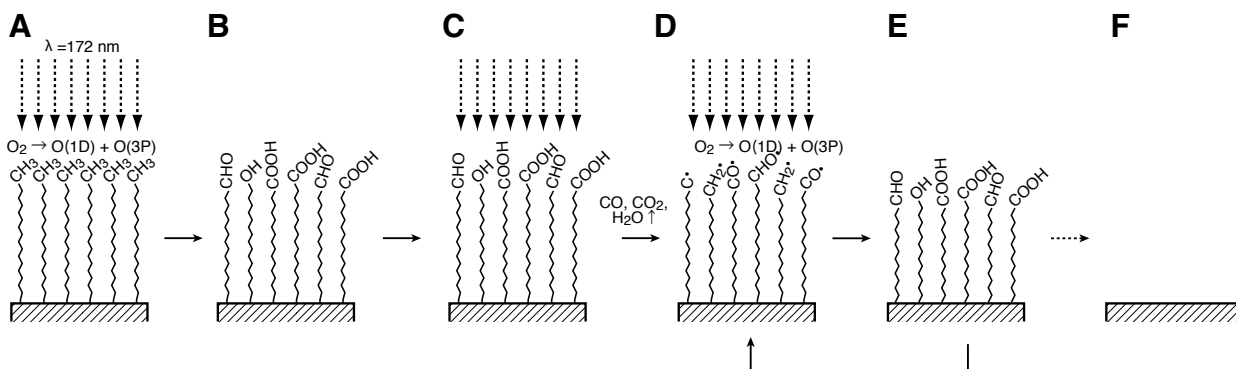


図 8-4 酸素雰囲気下での VUV 照射によるアルキル基の酸化/エッチングメカニズム。A) 末端メチル基の光励起と原子状酸素の生成，B) メチル基の酸化による極性官能基の生成，C) 極性官能基の光励起脱離（表層の光エッチング），D) 光脱離によって生成した有機分子ラジカルと原子状酸素の反応，E) 極性官能基の再生成，F) 全有機分子の光エッチング

成功している。

8-3. 有機シラン SAM マイクロパターンの 2 次電子コントラスト

SAM の膜厚は高々 2 nm であるから、SAM を微細加工しても、それによって得られる段差も 2 nm かそれ以下のレベルであり、肉眼や光学顕微鏡での露光パターン観察は、そのままでは不可能である。前述したように、SPM を用いて観察することが一般的である。AFM によって直接段差を検出することもできるが、摩擦力コントラストや表面電位コントラストを利用して、LFM や KFM で観察すると、より高感度に露光による SAM の化学変化を検出することができる [64,66]。露光パターンの化学的性質を利用して、水蒸気を凝縮させたり、金属、蛍光分子、高分子等をパターン状に選択的に堆積させるラベリング、あるいは、エッチング処理による基板へのパターン転写によって、見えない露光パターンを可視化することもできる [33,44,55,56,62]。

観察条件に工夫が必要ではあるが、電子顕微鏡も SAM 上の露光パターンを観察する有力な手法である。実際に、SAM や LB 膜等の単分子膜の表面官能基や分子集積密度の違いにより、2 次電子放出効率に差が生

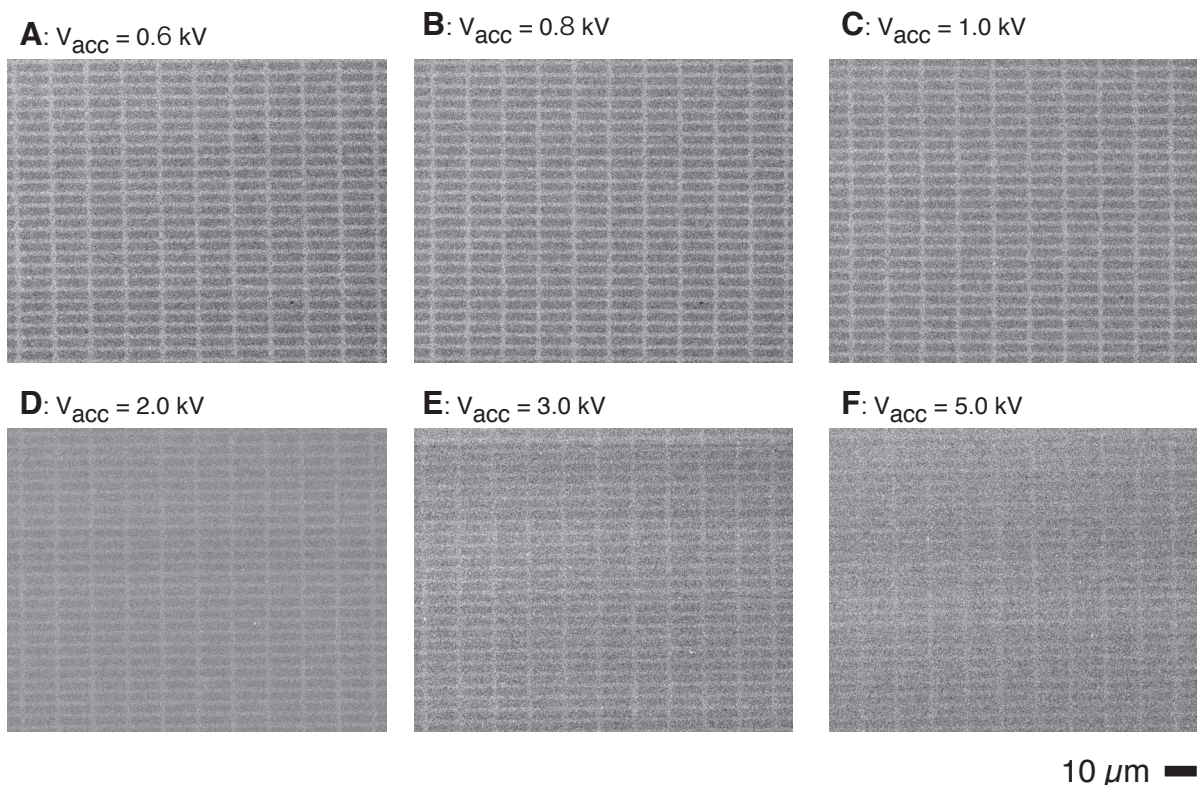


図 8-5 VUV 露光により作製した ODS-SAM マイクロパターンの電子顕微鏡像。

じ、電子顕微鏡像にコントラストが現れることが報告されている [90-94]。ただし、SAM を電子線で照射すると SAM が変性してしまうため、基本的には試料を破壊しながらの観察になることに注意する必要がある。

ODS-SAM に VUV 露光によって転写した幅 $2\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ のパターンを、電界放射型走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) によって観察した。結果を図 8-5 に示す。電子ビームの加速電圧 (V_{acc}) が $0.6 \sim 1.0\ \text{keV}$ の場合には、明瞭なコントラストが VUV 照射領域と非照射領域の間に見られる。VUV 照射した領域 (下地の SiO_2 が露出している領域) が、非照射領域 (ODS-SAM が被覆されている領域) よりも明るく、2次電子放出効率が高くなっていることを示している。このコントラストは、加速電圧が高くなるにつれ不明瞭となり、 $5.0\ \text{keV}$ では、ほとんどパターンが見えない。

加速電圧が低い場合は、試料への電子の侵入深さが小さく、最表面だけに存在する SAM と入射電子との相互作用も十分に働く。したがって、SAM からの2次電子の SEM 像への貢献度は相対的に大きくなる。これに対し、加速電圧が高い場合には、電子が SAM をすり抜けてしまい、SEM 像は試料内部から放出された2次電子によって構成され、最表面に存在する SAM のマイクロパターンは、下地からの2次電子に隠れて見えなくなってしまう。

加速電圧が十分に低い場合は、SAM のマイクロパターンばかりでなく、分子種の違いを識別できるようになる。具体的な例を図 8-6 に示す。ODS-SAM, FAS17-SAM, SiO_2 の3種の領域の SEM 像での明るさの順は、

$$\text{ODS} > \text{SiO}_2 > \text{FAS17} \quad (8-7)$$

となり、この順に2次電子放出効率が小さくなることを示している。FAS17-SAM が SEM 像で暗く見えるのは、電気陰性度の高いフッ素原子によって分子内の電子が強く束縛されているため、2次電子として放出されにくくなるからである。

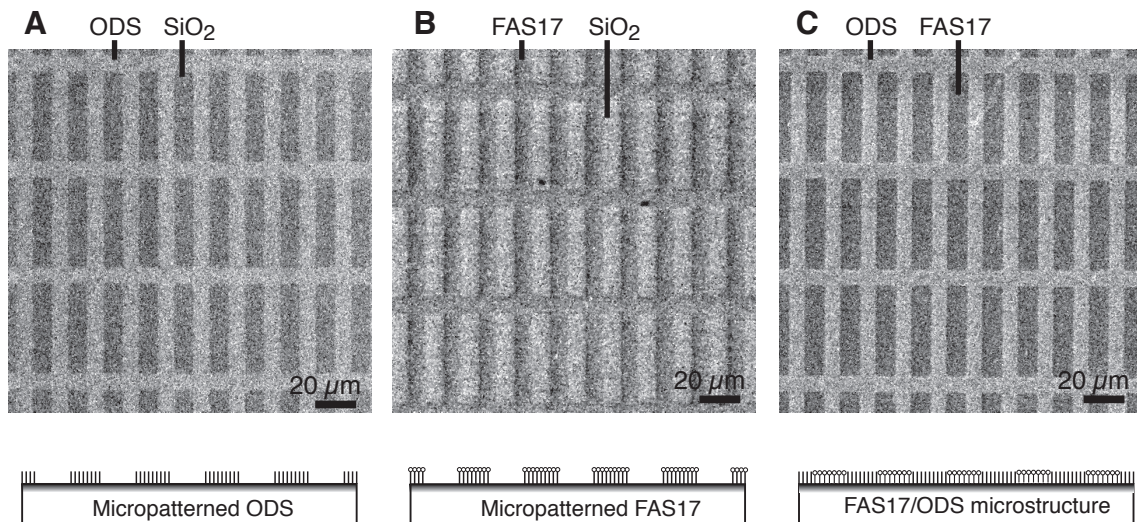


図 8-6 2次電子コントラストの分子種依存.

8-4. VUV 露光システムの開発

酸素増感露光は、酸素分圧の高い環境で露光すれば露光時間を短縮できる。しかし、雰囲気中の酸素分圧が高くなると、酸素による VUV 光吸収も大きくなり、試料表面に到達する VUV 光が減衰してしまう。そこで、

- 1) 露光サンプル表面だけが高酸素分圧、すなわち大気開放になり、
- 2) ランプから試料直前までの光路を窒素置換することで VUV 光の減衰を回避し、
- 3) 試料とフォトマスク間にギャップを設けて、さらに酸素供給を加速する、

機構を設けた VUV 露光システムを設計し、試作した (図 8-7) [95,96]。本システムの最大の特徴は、フォトマスクが VUV 光路と試料設置空間を分離する窓として機能する点にある。さらに、大気圧下で操作できるため、マスクアライメントなどの精密操作のための機構を、比較的容易に組み込むことができる。実際に、本システムには、光学顕微鏡を通してマスクと露光基板上的のアライメントマークを重ね合わせ、多重露光を行うことができる。

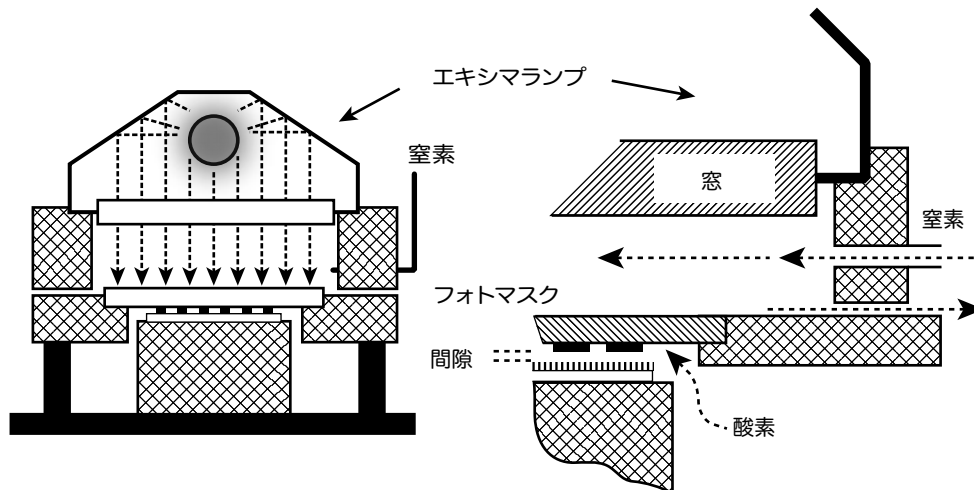


図 8-7 VUV 露光システム.

図 8-8 に、試作した露光システムの特徴を示す。ODS 単分子膜の水接触角の測定から、露光状態を評価した。VUV 露光により ODS 分子が分解除去されていくため、試料表面の水接触角は減少していく。ODS 分子が全て除去されると親水性の酸化シリコン表面が露出し、その際の水接触角はほぼゼロとなる。露光実験器での露光時間は 900 秒を要したが、本システムを使用することで、フォトマスクと試料を接触させたコンタクト露光でも、その露光時間は半分以下となる。フォトマスクと試料基板のギャップを $1\ \mu\text{m}$ に設定すると、露光時間は 200 秒以下になった [96]。図 8-8B は、VUV 露光システムでマイクロパターンを切った ODS-SAM の、FE-SEM 像である。明るい領域が ODS 分子の存在する領域で、暗い領域は、VUV 露光によって単分子膜が除去され酸化シリコンが露出している領域である。前節で説明したように、加速電圧を低く (1000V 以下) 設定することで、明瞭な 2 次電子コントラストが得られている。

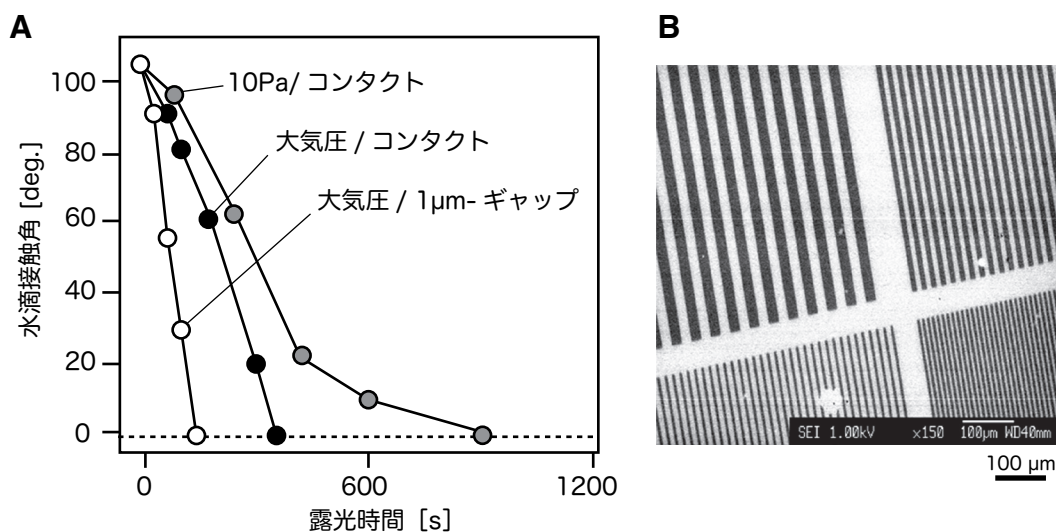


図 8-8 VUV 露光システムによる ODS 単分子膜の露光。A) 露光による単分子膜表面の水接触角の変化と B) 露光パターンの FE-SEM 像 (暗部が露光エリア)。

8-5. VUV 露光システムによるマイクロ化学パターン形成

VUV 露光システムを使用することで露光時間を大きく短縮できるが、それでも現状の光源強度では、ODS 分子を全て分解除去するのに、分オーダーの露光時間を要する。このままの光源強度でさらに高速露光を行うには、別の考えを導入する必要がある。図 8-4 に示したように、アルキル基の VUV 光酸化の過程で、酸素を含有する極性官能基が生成される。表面に極性官能基がある程度集積化されれば、その化学的性質は VUV 照射前の状況とは大きく変化する。例えば、ODS-SAM 表面はメチル基で終端化された疎水性表面であるのに対し、極性官能基で終端化されると親水性を示す。フォトマスク露光によって、分子の存在の有無からなるマイクロパターンではなく、化学的性質の異なる領域を配置したマイクロパターンを形成したということである。このようなマイクロ化学パターン形成は、分子を完全に分解するよりも短い露光時間ですむという利点がある。

マイクロ化学パターンを微細構造構築に活用するには、VUV 酸化によって形成する極性官能基と、VUV 酸化されていない SAM 表面との化学的性質の差を利用する。例えば、有機シラン分子は、-OH, -COOH, -CHO 等の極性官能基に対し親和性があり、シランカップリング反応あるいは水素結合形成によって、極性官能基被覆表面に優先的に化学吸着する。有機シラン分子を、VUV 照射領域へ選択的に集積化することができる。

ODS-SAM の VUV 酸化露光によるマイクロ化学パターンの形成と、複数の有機分子種をパターン集積化する実験例について、図 8-9 を用いて説明する [99]。まず、VUV 露光システムを用い ODS-SAM を露光する。マスクー試料間ギャップ間隔は約 0.1 μm 、露光時間は 100 秒 (0.92 J/cm^2) に設定した。この露光条件では、ODS-SAM の水滴接触角は約 60° となる。XPS 測定により、表面に酸化官能基 (主として -COOH) が存在することが明瞭に確認できた。この試料を、有機シラン分子 A (今回の例では、フッ化アルキルシラン, FAS17, 図 3-9) で処理する。極性官能基の存在する露光領域には FAS 分子が吸着するが、-CH₃ 基で終端化されている非露光 ODS-SAM 表面には吸着しない。FAS 処理後、FE-SEM によって観察した結果を図 8-9C に示す。電気陰性度が大きい F 原子を多数含む FAS 分子は、FE-SEM 像では ODS よりも暗く観察される。次に、この試料を VUV 露光システムで再露光する (図 8-9B)。パターンが重ならずにかつ隣接するようマスクアライメント機構を用いた。露光後、有機シラン分子 B (CMPPhS) で処理し、同じく FE-SEM で観察した。図 8-9D には、試料上に存在する 3 種の分子の電気陰性度の違いによる二次電子放出効率の差を反映した、白、灰色、黒の 3 種の領域が存在する。バックグラウンドの白色領域は、露光していない ODS-SAM 領域、20 μm 正方の黒色領域が FAS 分子が集積化している領域、そして、20 μm 正方の灰色領域が CMPPhS 分子が集積化した領域である。

次に、アルキルシラン SAM 以外の VUV マイクロパターンニングについて紹介する。例えば、図 7-1 にも

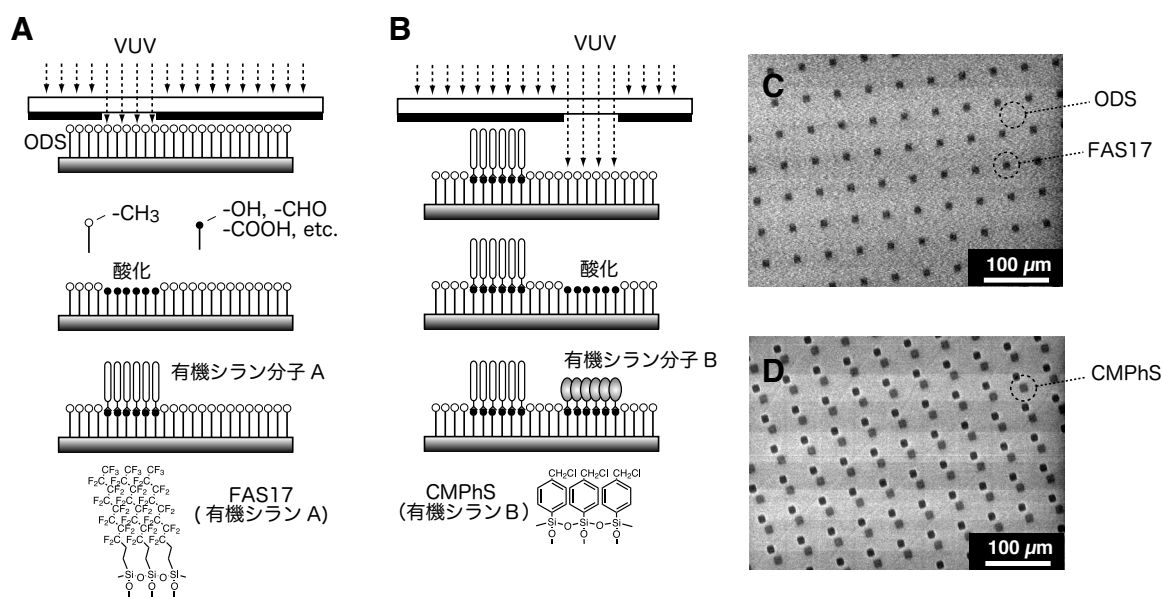


図 8-9 ODS-SAM の VUV 露光によるマイクロ化学パターンの形成とエリア選択分子集積. A) ODS-SAM の VUV 露光による極性官能基終端化および FAS 分子集積. B) FAS17 分子集積化サンプルへのアライメント VUV 露光および CMPPhS 分子集積. C) FAS17 分子集積化サンプルの FE-SEM 像. D) ODS-FAS17-CMPPhS 三分成分マイクロ構造サンプルの FE-SEM 像.

示した CMPHS は、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基がアルキル基よりも強く VUV 光を吸収するため、より高速に露光できる。波長 193 nm の ArF エキシマレーザー光を照射することで、CMPHS の $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基を酸化官能基へと変換できることが報告されており [55]、波長 172nm でも、官能基変換によるパターンニングが可能である [67]。

図 8-10A は、VUV 光を CMPHS-SAM に照射し、その水滴接触角変化を調べた結果である。横軸に照射量を、縦軸に照射前後の接触角減少分を示す。VUV 照射によって CMPHS-SAM はより親水性となる。露光量 0.2 J/cm^2 以上では、CMPHS-SAM 表面の水滴接触角はほぼゼロとなり、CMPHS-SAM の分解がほぼ完了する。

図 8-10B は、完全に分解される前の段階の CMPHS-SAM 試料表面の光電子スペクトルである。この時の照射量は、 0.046 J/cm^2 である。285 eV 付近のメインピークに加え、290 eV 付近の高エネルギー側の裾が盛り上がっており、酸素と結合した炭素の存在を示している。 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基が光化学反応によって $-\text{COOH}$ 基に変換されたと考えられる。したがって、この露光量で CMPHS-SAM をパターンニングすれば、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基と $-\text{COOH}$ 基からなるマイクロ化学パターンを形成することができる。さらに、そのマイクロ化学パターンの VUV 照射領域 (COOH 終端化領域) に、ODS 分子を集積化する実験を行った (図 8-10C)。FE-SEM 像 (図 8-10D) では、VUV 照射 [ODS 分子集積した] 領域が明るく観察されている。ODS 分子を集積化する前の段階では、FE-SEM 像のコントラストはほとんどなかった。ODS 分子を吸着させて初めて、クリアな FE-SEM 像が得られる。CMPHS-SAM の COOH 終端化に必需な露光量 0.046 mJ/cm^2 は、本 VUV 露光システムでは露光時間 5 秒に相当する。

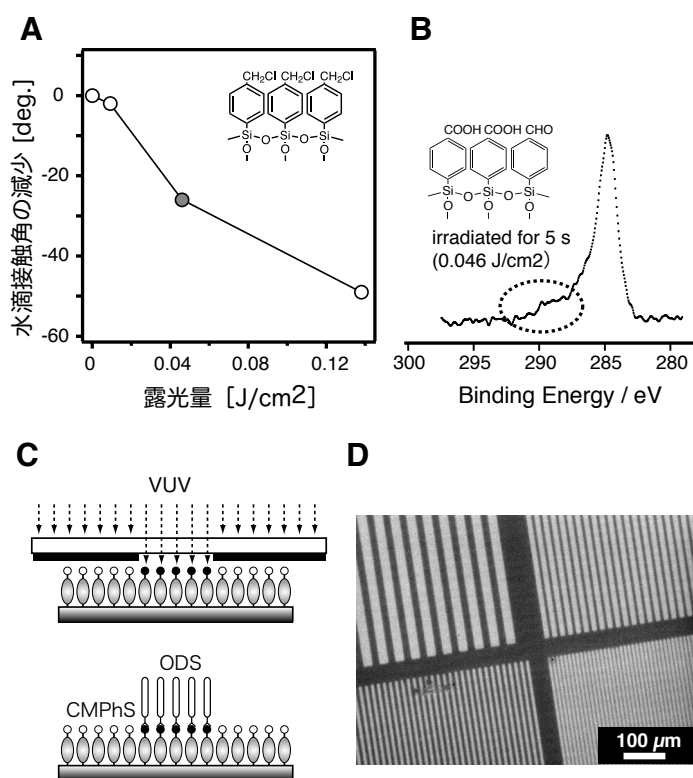


図 8-10 CMPHS-SAM の VUV 露光。A) VUV 露光による水滴接触角の減少。B) 露光量 0.046 J/cm^2 の場合の CMPHS-SAM 表面の $\text{C}1\text{s-XPS}$ 。C) VUV 露光による CMPHS-SAM の COOH 終端化とエリア選択的 ODS 分子集積。D) ODS 分子集積化 CMPHS-SAM 試料表面の FE-SEM 像。

8-6. マイクロプレートとしての微細構造化 SAM

これまでに述べてきたように、SAM のマイクロパターンニングは、光やその他のツールを使って十分可能である。次は、この SAM のマイクロパターンをどのように利用するのかということについて議論する。SAM のマイクロパターンを何かに利用するには、図 8-11 に示すような、パターンニングされた SAM から別の物質のマイクロパターンを作製するプロセス、すなわちパターン転写プロセスの開発が必要不可欠である。このパターン転写の技術と一体となることで、SAM のマイクロパターンニング技術が生きてくる。しかしながら、フォトレジストと違って、SAM は極めて薄い。この薄さは、SAM をエッチングやリフトオフプロセ

スのマスクとして使用する時の弱点となる。SAMの利点は、その表面に出る官能基を制御し化学的機能をデザインできる点にある。表面の化学機能を最適化し転写プロセスを駆逐することで、SAMのマイクロテンプレートとしての応用が広がる[4,6,97-102]。この分野に関する相当な数の文献が世に出ており、その全てをここで網羅することできないが、いくつか抜き出して下記に列記するので、興味のある方は参考文献およびその引用文献を参考にしていきたい。

SAMを、金属[38,57,103-106]や半導体[107-110]、無機酸化物[111-113]のエッチングマスクに用いることが可能である。その多くはウエットプロセスであるが、ドライエッチングのマスクに用いられた例もある[114]。SAMの膜厚は高々2 nm強であるから、アスペクト比の高いトレンチエッチングは難しいと考えられるが、パターンングしたSAM上に金属を堆積させ金属マスクとする[1]、SAMと他の物質とを積層した多層レジストにする[111,114]などの工夫によって、深さ100 nm以上のエッチングもできるようになった。パターンングされたSAMをテンプレートに、電析、無電解めっき、気相法等のプロセスで、金属マイクロパターンを選択析出させた例も数多く報告されている[39,55,56,115-122]。金属ナノ粒子[123-131]、酸化物や化合物半導体[25,132-146]、有機高分子[6,147-158]、カーボンナノチューブ[159]等を選択的に堆積させるプロセスも数多く報告されている。1種類でなく複数種のSAMをリソグラフィ技術によって正確に任意の位置に配置した複合有機分子微細構造[15,44,52,54,110-164]も、将来、有機分子デバイス構築に寄与できる可能性もあり、とても興味深い。さらには、DNAやたんぱくを選択配置した生体機能分子アレイの作製や、構造規制された成長空間で行う細胞培養実験にも、マイクロパターン化SAMが使われており[165-177]、バイオチップ等の生体機能マイクロデバイスへの応用展開が期待されている。

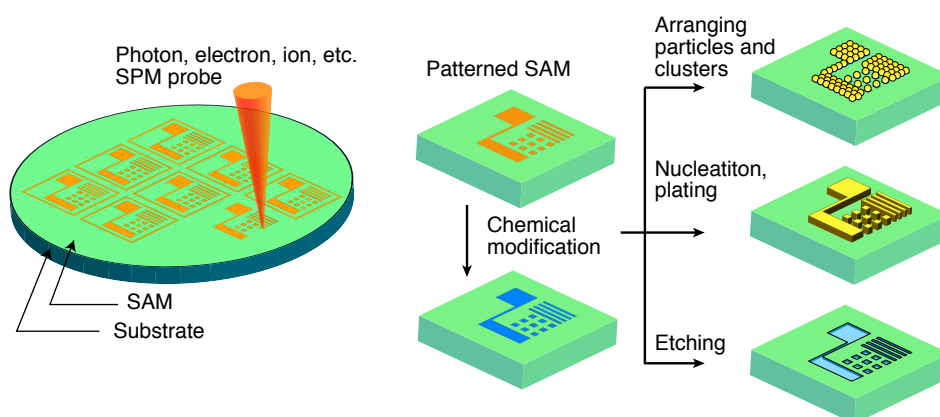


図08-11 SAMマイクロテンプレートとパターン転写プロセス.

9. おわりに

自己集積化による単分子膜および分子レベルの層厚を有する多層膜の形成について、その歴史的背景と最近の研究状況についてまとめた。固体表面への有機分子の吸着による薄膜形成は、その現象自体は古くから知られていたことである。しかしながら、近年の科学技術の進歩、特に分析評価技術と微細加工技術の発展が、自己集積化有機分子膜に光をあて、その発展を推し進めた。分子ひとつひとつを積み木細工のように積み上げ薄膜を形成する自己集積化というアプローチは、ボトムアップナノテクノロジーを代表するプロセスとして、今後ますますその重要性を増していくものと期待される。自己集積化単分子膜は、成長プロセスが簡便で、密着性や機械的強度も十分にある。実用にも耐えうる薄膜材料であると期待しているが、極めて薄いということが、その利点にも弱点にもなる。実用化のためには、単分子膜の特性を十分理解し、その特性にあった用途と材料プロセスを開発することが肝要である。

1章の参考文献

1. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** 1533 (1996).
2. W. C. Biegelow, D. L. Pickett and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1** 513 (1946).
3. L. O. Brockway and J. Karle, *J. Colloid Sci.* **2** 277 (1947).
4. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **4** 571 (1949).
5. F. Schulman and W. A. Zisman, *J. Am. Chem. Soc.* **7** 465 (1952).
6. L. O. Brockway and J. Karle, *J. Colloid Sci.* **11** 60 (1956).
7. L. S. Bartell and R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **60** 1231 (1956).
8. L. S. Bartell and R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **63** 1045 (1959).
9. C. O. Timmons and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **69** 984 (1965).
10. E. E. Polymeropoulos and J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **69** 1836 (1978).
11. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102** 92 (1980).
12. R. Maoz and J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100** 465 (1984).
13. C. D. Bain and G. M. Whitesides, *Science* **240** 62 (1988).
14. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** 4481 (1983).
15. H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch and T. Furtzsch, *Langmuir* **3** 409 (1987).
16. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3559 (1987).
17. D. A. Stern, E. Wellner, G. N. Salaita, L. Laguren-Davidson, F. Lu, N. Batina, D. G. Frank, D. C. Zapien, N. Walton and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **110** 4885 (1988).
18. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** 321 (1989).
19. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **113** 7152 (1991).
20. M. W. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig and M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2370 (1991).
21. A. Demoz and D. J. Harrison, *Langmuir* **9** 1046 (1993).
22. R. Haag, M. A. Rampi, R. E. Holmlin and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **121** 7895 (1999).
23. J. W. Ciszek, M. P. Stewart and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13172 (2004).
24. S. T. Purcell, N. Garcia, V. T. Binh, L. Jones, II and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11985 (1994).
25. J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabiny, K. E. Paul, G. M. Whitesides and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 2597 (2003).
26. Z. Li, S.-C. Chang and R. S. Williams, *Langmuir* **19** 6744 (2003).
27. M. Stratmann, *Adv. Mater.* **2** 191 (1990).
28. M. Volmer-Uebing and M. Stratmann, *Appl. Surf. Sci.* **55** 19 (1992).
29. Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux and J. Delhalle, *Langmuir* **13** 2285 (1997).
30. S. Noël, F. Houé, L. Boyer, Z. Mekhalif, J. Delhalle and R. Caudano, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* **22** 79 (1999).
31. Z. Mekhalif, L. Massi, F. Guittard, S. Geribaldi and J. Delhalle, *Thin Solid Films* **405** 186 (2002).
32. F. Sinapi, L. Forget, J. Delhalle and Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **212** 464 (2003).
33. H. Zhang and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* **110** 24062 (2006).
34. A. Mahapatro, D. M. Johnson, D. N. Patel, M. D. Feldman, A. A. Ayon and C. M. Agrawal, *Langmuir* **22**

- 901 (2006).
35. C. Nogues and P. Lang, *Langmuir* **23** 8385 (2007).
 36. M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II, *Langmuir* **8** 1615 (1992).
 37. M. H. Dishner, J. C. Hemminger and F. J. Feher, *Langmuir* **13** 4788 (1997).
 38. K. Bandyopadhyay and K. Vijayamohanan, *Langmuir* **14** 625 (1998).
 39. K. Nakano, T. Sato, M. Tazaki and M. Takagi, *Langmuir* **16** 2225 (2000).
 40. S. W. Han, S. J. Lee and K. Kim, *Langmuir* **17** 6981 (2001).
 41. J. D. Monnell, J. J. Stapleton, J. J. Jackiw, T. Dunbar, W. A. Reinerth, S. M. Dirk, J. M. Tour, D. L. Allara and Paul S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **108** 9834 (2004).
 42. T. Nakamura, T. Miyamae, D. Yoshimura, N. Kobayashi, H. Nozoye and M. Matsumoto, *Langmuir* **21** 5026 (2005).
 43. A. Shaporenko, A. Ulman, A. Terfort and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **109** 3898 (2005).
 44. J. J. Hickman, C. Zou, D. Ofer, P. D. Harvey, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, C. D. Bain and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **111** 7271 (1989).
 45. M. J. Robertson and R. J. Angelici, *Langmuir* **10** 1488 (1994).
 46. V. Huc, J.-P. Bourgoin, C. Bureau, F. Valin, G. Zalczer and Serge Palacin, *J. Phys. Chem. B* **103** 10489 (1999).
 47. S. Lin and R. L. McCarley, *Langmuir* **15** 151 (1999).
 48. M. Geissler, J. Chen and Y. Xia, *Langmuir* **20** 6993 (2004).
 49. J. I. Henderson, S. Feng, T. Bein and C. P. Kubiak, *Langmuir* **16** 6183 (2000).
 50. S. A. Swanson, R. McClain, K. S. Lovejoy, N. B. Alamdari, J. S. Hamilton and J. Campbell Scott, *Langmuir* **21** 5034 (2005).
 51. J. J. Stapleton, T. A. Daniel, S. Uppili, O. M. Cabarcos, J. Naciri, R. Shashidhar and D. L. Allara, *Langmuir* **21** 11061 (2005).
 52. T. M. Owens, K. T. Nicholson, M. M. Banaszak Holl and S. Süzer, *J. Am. Chem. Soc.* **124** 6800 (2002).
 53. T. M. Owens, S. Süzer and M. M. Banaszak Holl, *J. Phys. Chem. B* **107** 3177 (2003).
 54. T. M. Owens, B. J. Ludwig, K. S. Schneider, D. R. Fosnacht, B. G. Orr and M. M. Banaszak Holl, *Langmuir* **20** 9636 (2004).
 55. N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou and N. Barrett, *Surf. Sci.* **602** 9 (2008).
 56. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** 45 (1985).
 57. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** 52 (1985).
 58. H. Ogawa, T. Chihara and K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* **107** 1365 (1985).
 59. N. E. Scholotter, M. D. Porter, T. B. Bright and D. L. Allara, *Chem. Phys. Lett.* **132** 93 (1986).
 60. M. S. Smart, C. A. Brown and J. G. Gordon, *Langmuir* **9** 1082 (1993).
 61. Y.-T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 4350 (1995).
 62. W. R. Thompson and J. E. Pemberton, *Langmuir* **11** 1720 (1995).
 63. J. T. Woodward, D. K. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7861 (1996).
 64. B. Cappella, P. Aschieri, M. Ruffa, C. Ascoli, A. Relini, R. Roland, *Langmuir* **15** 2152 (1999).
 65. C. E. Taylor and D. K. Schwartz, *Langmuir* **19** 2665 (2003).
 66. J. Martz, L. Zuppiroli and F. Nüesch, *Langmuir* **20** 11428 (2004).
 67. Y. G. Aronoff, B. Chen, G. Lu, C. Seto, J. Schwartz and S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 259 (1997).
 68. K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz and S. L. Bernasek, *Langmuir* **14** 3720 (1998).
 69. H. Yonezawa, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, *Chem Lett.* **35** 1392 (2006).
 70. H. Sugimura, H. Yonezawa, S. Asai, Q.-W. Sun, T. Ichii, K.-H. Lee, K. Murase, K. Noda and K. Matsushige, *Colloids Surf. A* **321**, 249 (2008).
 71. S. L. Ren, S. R. Yang and Y. P. Zhao, *Langmuir* **19** 2763 (2003).
 72. S. L. Ren, S. R. Yang, J. Q. Wang, W.-M. Liu and Y.-P. Zhao, *Chem. Mater.* **16** 428 (2004).
 73. M. Fujihira, N. Ohishi and T. Osa, *Nature* **268** 226 (1977).
 74. W. Cao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. C. Morin and L. Reven, *Langmuir* **12** 6429 (1996).
 75. M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner and N. D. Spencer, *Langmuir* **16** 3257 (2000).

76. P. Kohli and G. J. Blanchard, *Langmuir* **16** 695 (2000).
77. S. Marcinko and A. Y. Fadeev, *Langmuir* **20** 2270 (2004).
78. H.-Y. Nie, D. J. Miller, J. T. Francis, M. J. Walzak and N. S. McIntyre, *Langmuir* **21** 2773 (2005).
79. E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek and J. Schwartz, *Langmuir* **15** 8929 (1999).
80. W. Hertl and M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **75** 2181 (1971).
81. P. R. Moses, L. Wier and R. W. Murray, *Anal. Chem.* **47** 1882 (1975).
82. T. Osa and M. Fujihira, *Nature* **264** 25 (1976)
83. U. Jonsson, G. Olofsson, M. Malmqvist and I. Ronnberg, *Thin Solid Films* **124** 117 (1985).
84. N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schilkraut and T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **110** 6136 (1988).
85. S. R. Wasserman, Y.-T. Tao and G. M. Whitesides, *Langmuir* **5** 1074 (1989).
86. C. R. Kessek and S. Granick, *Langmuir* **7** 532 (1991).
87. K. Ogawa, N. Mino, K. Nakajima, Y. Azuma and T. Ohmura, *Langmuir* **7** 1473 (1991).
88. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre and J. J. Benattar, *Langmuir* **7** 1647 (1991).
89. S. Brandriss and S. Margel, *Langmuir* **9** 1232 (1993).
90. J. D. Le Grange, J. L. Markham and C. R. Kurjian, *Langmuir* **9** 1749 (1993).
91. K. Mathauser and C. W. Frank, *Langmuir* **9** 3002 (1993).
92. H. Tada, *J. Electrochem. Soc.* **142** L11 (1995).
93. R. Vaidya, R. J. Simonson, J. Cesarano III, D. Dimos and G. P. Lopez, *Langmuir* **12** 2830 (1996).
94. H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **10** 661 (1997).
95. P. W. Hoffmann, M. Stelzle and J. F. Rabolt, *Langmuir* **13** 1877 (1997).
96. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai, *Langmuir* **15** 7600 (1999).
97. H. Hillebrandt, G. Wiegand, M. Tanaka and E. Sackmann, *Langmuir* **15** 8451 (1999).
98. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, *Surf. Interf. Anal.* **34** 601 (2002).
99. S.-Y. Oh, Y.-J. Yun, D.-Y. Kim and S.-H. Han, *Langmuir* **15** 4690 (1999).
100. J. J. Benítez, S. Kopta, D. F. Ogletree and M. Salmeron, *Langmuir* **18** 6096 (2002).
101. V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim and A. Piqué, *Langmuir* **22** 11113 (2006).
102. G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt and J. H. Johnston, *Langmuir* **18** 5749 (2002).
103. M. Dion, M. Rapp, N. Rorrer, D. H. Shin, S. M. Martin and W. A. Ducker, *Colloid Surf. A* **362** 65 (2010).
104. C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Martensson, A. N. Parikh and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 1514 (1992).
105. Y. Gu, B. Lin, V. S. Smentkowski and D. H. Waldeck, *Langmuir* **11** 1849 (1995).
106. R. C. Tiberio, H. G. Craighead, M. Lercel, T. Lau, C. W. Sheen and D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **62** 476 (1993).
107. H. Ohno, M. Motomatsu, W. Mizutani and H. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 1381 (1995).
108. V. M. Bermudez, *Langmuir* **19** 6813 (2003).
109. G. Neshor, A. Vilan, H. Cohen, D. Cahen, F. Amy, C. Chan, J. Hwang and A. Kahn, *J. Phys. Chem. B* **110** 14363 (2006).
110. D. M. Rosu, J. C. Jones, J. W. P. Hsu, K. L. Kavanagh, D. Tsankov, U. Schade, N. Esser and K. Hinrichs, *Langmuir* **25** 919 (2009).
111. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 12631 (1993).
112. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3145.
113. A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **16** 2987 (2000).
114. M. Ara, H. Graaf and H. Tada, *Appl. Phys. Lett.* **80** 2565 (2002).
115. N. Saito, K. Hayashi, S. Yoda, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 970 (2003).
116. N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Langmuir* **19** 10632 (2003).
117. M. R. Kosuri, H. Gerung, Q. Li and S. M. Han, *Langmuir* **19** 9315 (2003).
118. L. Scheres, A. Arafat and H. Zuilhof, *Langmuir* **23** 8343 (2007).
119. H. Sano, H. Maeda, S. Matsuoka, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 5659 (2008).
120. B. Rijkssen, S. P. Pujari, L. Scheres, C. J. M. van Rijn, J. E. Baio, T. Weidner H. Zuilhof, *Langmuir* **28** 6577 (2012).
121. F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier and M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 2462 (1998).
122. R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner and P. Allongue, *Langmuir* **16** 7429 (2000).

123. X.-Y. Zhu, Y. Jun, D. R. Staarup, R. C. Major, S. Danielson, V. Boiadjev, W. L. Gladfelter, B. C. Bunker and A. Guo, *Langmuir* **17** 7798 (2001).
124. H. Sano, H. Maeda, T. Ichii, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige and H. Sugimura, *Langmuir* **25** 5516 (2009).
125. A. I. A. Soliman, S. Kokufu, T. Utsunomiya, T. Ichii and H. Sugimura, *Chem. Lett.* **45** 561 (2016).
126. H. Sano; K. Ohno; T. Ichii; K. Murase; H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 01AE09, (2010)
127. J. L. Lou, H. W. Shiu, L. Y. Chang, C. P. Wu, Y.-L. Soo and C.-H. Chen, *Langmuir* **27** 3436 (2011).
128. A. Bansal, X. Li, I. Lauermann and N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7225 (1996).
129. J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1056 (1997).
130. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa and D. D. M. Wayner, *Langmuir* **15** 3831 (1999).
131. A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter *Langmuir* **15** 8288 (1999).
132. A. Fidélis, F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **444** L7 (2000).
133. T. Okubo, H. Tsuchiya, M. Sadakata, T. Yasuda and K. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* **171** 252 (2001).
134. T. Yamada, T. Inoue, K. Yamada, N. Takano, T. Osaka, H. Harada, K. Nishiyama and I. Taniguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 8039 (2003).
135. M. U. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *J. Colloid Interface Sci.* **411** 145 (2013) .
136. C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard and P. Allongue, *J. Phys. Chem. B* **101** 2415 (1997).
137. P. Hartig, Th. Dittrich and J. Rappich, *J. Electroanal. Chem.* **524** 120 (2002).
138. M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** 370 (2004).
139. F. Cattaruzza, A. Cricenti, A. Flamini, M. Girasole, G. Longo, A. Mezzi and T. Prosperi, *J. Mater. Chem.* **14** 1461 (2004).
140. A. Arafat, M. Giesbers, M. Rosso, E. J. R. Sudhötter, K. Schrön, R. G. White, L. Yang, M. R. Linford and H. Zuilhof, *Langmuir* **23** 6233 (2007).
141. C. S. Kim, R. C. Mowrey, J. E. Butler and J. N. Russell, Jr., *J. Phys. Chem. B* **102** 9290 (1998).
142. T. Strother, T. Knickerbocker, J. N. Russell, Jr., J. E. Butler, L. M. Smith and R. J. Hamers, *Langmuir* **18** 968 (2002).
143. T. Nakamura, M. Suzuki, M. Ishihara, T. Ohana, A. Tanaka and Y. Koga, *Langmuir* **20** 5846 (2004).
144. W. Yang, S. E. Baker, J. E. Butler, C. Lee, J. N. Russell, Jr., L. Shang, B. Sun and R. J. Hamers, *Chem. Mater.* **17** 938 (2005).
145. N. Tillman, A. Ulman and T. L. Penner, *Langmuir* **5** 101 (1989).
146. K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada, *Langmuir* **6** 851 (1990).
147. J. Genzer and K. Efimenko, *Science* **290** 2130 (2000).
148. A. Baptiste, A. Gibaud, J. F. Bardeau, K. Wen, R. Maoz, J. Sagiv and B. M. Ocko, *Langmuir* **18** 3916 (2002).
149. L. Hong, H. Sugimura, T. Furukawa and O. Takai, *Langmuir* **19** 1966 (2003).
150. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai and A. Takano, *Langmuir* **19** 10624 (2003).
151. H. Sugimura, L. Hong and K.-H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 5185 (2005).
152. Y.-J. Kim, K.-H. Lee, H. Sano, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 307 (2008).
153. K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert and B. M. Ocko, *ACS Nano* **2** 579 (2008).
154. Y.-J. Kim, J. Han, H. Sano, K.-H. Lee, K. Noda, T. Ichii, K. Murase, K. Matsushige and H. Sugimura, *Appl. Surf. Sci.* **256** 1507 (2009).

2章の参考文献

1. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** 1103 (2005).
2. C. D. Bain, H. A. Biebuyck and G. M. whitesides, *Langmuir* **5** 723 (1989).
3. H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **10** 1825 (1994).
4. H. Schönherr and H. Ringsdorf, *Langmuir* **12** 3891 (1996).
5. K. Nishiyama, T. T. Kie and I. Taniguchi, *Chem. Lett.* **28** 753 (1999).
6. C. Schonenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma and L. G. Fokink, *Langmuir* **10** 611 (1994).

7. J. W. Ciszek, M. P. Stewart and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13172 (2004).
8. L. Dreesen, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P.A. Thiry, C. Humbert, J. Grugie and J. Marchand-Brynaert, *Surf. Sci.* **600** 4052 (2006).
9. C. Shen, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, T. Weidner and M. Zharnikov, *Langmuir* **24** 6609 (2008).
10. L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **271** 1705 (1996).
11. J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. AUara, A. N. Parikh and S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9529 (1995).
12. M. I. Béthencourt, L. Srisombat, P. Chinwangso and T. R. Lee, *Langmuir* **25** 1265 (2009).
13. A. Singh, D. H. Dahanayaka, A. Biswas, L. A. Bumm and R. L. Halterman, *Langmuir* **26** 13221 (2010).
14. J. J. Hickman, C. Zou, D. Ofer, P. D. Harvey, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, C. D. Bain and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **111** 7271 (1989).
15. K. L. Murphy, W. T. Tysoe and D. W. Bennett, *Langmuir* **20** 1732 (2004).
16. J. J. Stapleton, T. A. Daniel, S. Uppili, O. M. Cabarcos, J. Naciri, R. Shashidhar and D. L. Allara, *Langmuir* **21** 11061 (2005).
17. T. Nakayama, K. Inamura, Y. Inoue and S. Ikeda, *Surf. Sci.* **179** 47 (1987).
18. J. Richer, A. Iannelli and Jacek Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **324** 339 (1992).
19. K. Murphy, S. Azad, D. W. Bennett and W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **467** 1 (2000).
20. U. B. Steiner, W. R. Caseri and U. W. Suter, *Langmuir* **8** 2771 (1992).
21. N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou and N. Barrett, *Surf. Sci.* **602** 9 (2008).
22. R. G. Snyder, H. L. Strauss and C. A. Ellger, *J. Phys. Chem.* **86** 5145 (1982).
23. R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder and C. A. Ellger, *J. Phys. Chem.* **88** 334 (1984).
24. V. P. Tolstoy, I. Chernyshova and V. A. Skryshevsky, *Handbook of IR Spectroscopy of Ultrathin Films* (John Wiley & Sons, 2003).
25. R. Maoz and J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100** 465 (1984).
26. M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman and E. J. Wood, *J. Phys. Chem. B* **107** 11726 (2003).
27. H.-Y. Nie, *Anal. Chem.* **82** 3371 (2010).
28. H.-Y. Nie, M. J. Walzak and N. S. McIntyre, *J. Phys. Chem. B* **110** 21101 (2006).
29. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents, Second Edition*, (Plenum Press, New York and London, 1991).
30. M. J. Wirth, R. W. P. Fairbank and H. O. Fatunmbi, *Science* **275** 44 (1997).
31. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** 1533 (1996).
32. K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4344 (2001).
33. V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **13** 95 (2001).
34. C. N. Durfor, D. C. Turner, J. H. Georger, B. M. Peek and A. D. A. Stenger, *Langmuir* **10** 148 (1994).
35. J. Ruhe, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke and G. B. Street, *Langmuir* **9** 2383 (1993).
36. X.-D. Xiao, G.-Y. Liu, D. H. Charych and M. Salmeron, *Langmuir* **11** 1600 (1995).
37. 小川一文, *表面技術* **47** 823 (1996).
38. U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe and R. Maboudian, *J. Microelectromec. Sys.* **7** 252 (1998).
39. F. S. Perti, G. Wenz, P. Schunk and T. Schimmel, *Langmuir* **15** 4520 (1999).
40. K. Ogawa, T. Ohtake, T. Nomura, M. Soga and N. Mino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6684 (2000).
41. I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster and V. V. Tsukruk, *Langmuir* **16** 504 (2000).
42. T. Kondo, M. Takechi, Y. Sato and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **381** 203 (1995).
43. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, G. Pagani and A. Canavesi, *Langmuir* **13** 2694 (1997).
44. S H. Brewer, D. A. Brown and S. Franzen, *Langmuir* **18** 6857 (2002).
45. V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim and A. Piqué, *Langmuir* **22** 11113 (2006).
46. C. C. Ballarde, C. Broger, K. Ilerd, S. St. John and J. R. Mcwhorter, *J. Phys. Chem.* **65** 20 (1961).
47. H. Utsugi, H. Horikoshi and T. Matsuzawa, *J. Colloid Interface Sci.* **50** 154 (1975).
48. M. Dion, M. Rapp, N. Rorrer, D. H. Shin, S. M. Martin and W. A. Ducker, *Colloid Surf. A* **362** 65 (2010).
49. M. Fujihira, N. Ohishi and T. Osa, *Nature* **268** 226 (1977).
50. T. Ito, S. M. Forman, C. Cao, F. Li, C. R. Eddy, Jr., M. A. Mastro, R. T. Holm, R. L. Henry, K. L. Hohn and

- J. H. Edgar, *Langmuir* **24** 6630 (2008).
51. D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J. V. Davidovits and F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **69** 1646 (1996).
 52. J. Collet and D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **73** 2681 (1998).
 53. S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan and D. Vuillaume, *Nano Lett.* **3** 741 (2003).
 54. D. Niwa, T. Homma and T. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L105 (2004).
 55. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 12631 (1993).
 56. J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **102** 1271 (2002).
 57. H. Sugimura, *Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications, 2nd Ed. (Edited by S.C. Tjong)* Chapter 5, Self-Assembled Monolayer Covalently Fixed on Oxide-Free Silicon, 161 - 193 (2014): 978-0-12-407796-6
 58. J. M. Buriak, *Chem. Mater.* **26** 763 (2014).
 59. A. Arafat, M. Giesbers, M. Rosso, E. J. R. Sudhötter, K. Schrön, R. G. White, L. Yang, M. R. Linford and H. Zuilhof, *Langmuir* **23** 6233 (2007).

3章の参考文献

1. P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré and J. J. Benattar, *Langmuir* **7** 1647 (1991).
2. D. L. Angst and G. W. Simmons, *Langmuir* **7** 2236 (1991).
3. Private communication with Prof. Sagiv.
4. J. B. Brzoska, I. Ben Azouz and F. Rondelez, *Langmuir* **10** 4367 (1994)
5. M. Lessel, O. Baumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, M. Paulus, R. Seemann and K. Jacobs, *Surf. Interf. Anal.* **47** 557 (2014).
6. K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp and H. Fuchs, *Langmuir* **11** 2143 (1995).
7. D. W. Britt and V. Hlady, *J. Colloid Interface Sci.* **178** 775 (1996).
8. C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung and R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* **102** 4441 (1998).
9. N. Kumar, C. Maldarelli C. Steiner, and A. Couzis, *Langmuir* **17** 7789 (2001).
10. R. Badmann, N. Stockhausen and M. J. Setzer, *J. Colloid Interf. Sci.* **82** 534 (1981).
11. D. B. Asay and S. H. Kim, *J. Phys. Chem. B* **205** 16760 (2005).
12. 堀池靖浩, 小川洋輝 はじめての半導体洗浄技術 (工業調査会, 2002).
13. L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **3** 316 (1987).
14. O. Sneh and S. M. George, *J. Phys. Chem.* **99** 4639 (1995).
15. V. Gupta, N. Madaan, D. S. Jensen, S. C. Kunzler and M. R. Linford, *Langmuir* **29** 3604 (2013).
16. W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **72** 1968 (1968).
17. W. Hertl and M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **75** 2181 (1971).
18. I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **100** 8050 (1978).
19. U. Jonsson, G. Olofsson, M. Malmqvist, and I. Ronnberg, *Thin Solid Films* **124** 117 (1985).
20. H. Sugimura, N. Nakagiri, and N. Ichinose, *Appl. Phys. Lett.* **66** 3686 (1995).
21. H. Sugimura and N. Nakagiri, *Langmuir* **11** 3623 (1995).
22. H. Tada, *J. Electrochem. Soc.* **142** L11 (1995).
23. H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **10** 661 (1997).
24. P. W. Hoffmann, M. Stelzle, and J. F. Rabolt, *Langmuir* **13** 1877 (1997).
25. H. Hillebrandt, G. Wiegand, M. Tanaka, and E. Sackmann, *Langmuir* **15** 8451 (1999).
26. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, and O. Takai, *Surf. Interf. Anal.* **34** 601 (2002).
27. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, and O. Takai, *Langmuir* **15** 7600 (1999).
28. A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shiroyama and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1812 (2001).
29. A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama, and O. Takai, *Colloid Surf. A* **182** 257 (2001).
30. G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65** 177 (1965).
31. H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 393 (2002).
32. D. P. Marc, B. B. Thomas, L. A. David, and E. D. C. Christopher, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3559 (1987).
33. X. Xiao, J. H. Deborah, H. Charych, and M. Salmeron, *Langmuir* **12** 235 (1996).
34. A. Lio, D. H. Charych, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B* **101** 3800 (1997).
35. K. Kojio, A. Takahara, K. Omote, and T. Kajiyama, *Langmuir* **16** 3932 (2000).

36. T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka, and A. Takahara, *Langmuir* **21** 905 (2005).
37. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Appl. Phys. Exp.* **5** 025202 (2012).
38. D. G. Kurth and T. Bein, *Langmuir* **9** 2965 (1993).
39. S. M. Kanan, W. T. Y. Tze and C. P. Tripp, *Langmuir* **18** 6623 (2002).
40. K. Hayashi, A. Hozumi, N. Saito, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 1072 (2003).
41. S. Fiorilli, P. Rivoloc, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, B. Onida and E. Garrone, *J. Colloid Interf. Sci.* **321** 235 (2008).
42. F. Zhang, K. Sautter, A. M. Larsen, D. A. Findley, R. C. Davis, H. Samha and M. R. Linford, *Langmuir* **26** 14648 (2010). M. Zhu, M. Z. Lerum and Wei Chen, *Langmuir* **28** 416 (2012).
43. T. Moriguchi, H. T. Nishimura, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Colloids Surf. A* **321** 94-98 (2008).
44. E. A. Smith and W. Chen, *Langmuir* **24** 12405 (2008).
45. H. Sugimura, T. Moriguchi, M. Kanda, Y. Sonobayashi, H. M. Nishimura, T. Ichii, K. Murase and S. Kazama, *Chem. Comm.* **47** 8841 (2011).
46. M. Zhu, M. Z. Lerum and Wei Chen, *Langmuir* **28** 416 (2012).

4章の参考文献

1. S. L. Ren, S. R. Yang and Y. P. Zhao, *Langmuir* **19** 2763 (2003).
2. 浅井正吾, 「有機酸分子の自己集積化に関する研究」, 京都大学工学部物理工学科平成 16 年度特別研究報告書 (2005 年 2 月)
3. 齋藤勝裕, 分子構造からわかる反応性, *実験医学* **27** 3159 (2009).
4. 勝田明里, 「酸化物基板へのホスホン酸 SAM 形成」, 京都大学工学部物理工学科平成 23 年度特別研究報告書 (2012 年 2 月)
5. B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell and E. B. Troughton, Jr., *Langmuir* **16** 2409 (2000).
6. E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek and J. Schwartz, *Langmuir* **15** 8929 (1999).
7. H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, S. Akhter and T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **92** 2597 (1988).
8. H. C. Yang, K. Aoki, H.-G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S.-L. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 11855 (1993).
9. J. A. Libera, R. W. Gurney, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, C. Liu, R. Conley and M. J. Bedzyk, *Langmuir* **20** 8022 (2004).
10. H. Yonezawa, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, *Chem. Lett.* **35** 1392 (2006).
11. H. Sugimura, H. Yonezawa, S. Asai, Q.-W. Sun, T. Ichii, K.-H. Lee, K. Murase, K. Noda and K. Matsushige, *Colloids Surf. A* **321** 249 (2008).

5章の参考文献

1. H. Tada, *J. Electrochem. Soc.* **142** L11 (1995).
2. 小川一文, *表面技術* **47** 823 (1996).
3. U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe and R. Maboudian, *J. Microelectromec. Sys.* **7** 252 (1998).
4. K. Ogawa, T. Ohtake, T. Nomura, M. Soga and N. Mino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6684 (2000).
5. V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **13** 95 (2001).
6. F. S. Perti, G. Wenz, P. Schunk and T. Schimmel, *Langmuir* **15** 4520 (1999).
7. I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster and V. V. Tsukruk, *Langmuir* **16** 504 (2000).
8. 蓬原正伸, 杉村博之, 高井治, *表面技術* **52** 145 (2001).
9. A. Sabata, W. J. Vanooij and R. J. Koch, *J. Adhesion Sci. Technol.* **7** 1153 (1993).
10. 前田重義, *表面* **37** 349 (1999).
11. K. C. Graber, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick and M. J. Natan, *Langmuir* **12** 2353 (1996).
12. A. B. Sieval, R. Linke, G. Heij, G. Meijer, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **17** 7554 (2001).
13. H. Haidara, K. Mougin and J. Schultz, *Langmuir* **17** 1432 (2001).
14. B. Watts, L. Thomsen, J. R. Fabien and P. C. Dastoor, *Langmuir* **18** 148 (2002).
15. C.-F. Chen, S.-D. Tzeng, M.-H. Lin and S. Gwo, *Langmuir* **22** 7819 (2006).

16. O. P. Khatri, K. Murase and H. Sugimura, *Langmuir* **24** 3787 (2008).
17. O. P. Khatri, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C* **112** 16182 (2008).
18. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Langmuir* **28** 7579 (2012).
19. S. Britland, E. Perez-Arnaud, P. Clark, B. McGinn, P. Connolly and G. Moores, *Biotechnol. Prog.* **8** 155 (1992).
20. H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 9226 (1997).
21. A. G. Frutos, L. M. Smith and R. M. Corn, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 10277 (1998).
22. C. K. Harnett, K. M. Satyalakshmi and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **76** 2466 (2000).
23. R. Lenigk, M. Carles, N. Y. Ip and N. J. Sucher, *Langmuir* **17** 2497 (2001)
24. I. S. Choi and R. Langer, *Macromolecules* **34** 5361 (2001).
25. S. J. Oh, S. J. Cho, C. O. Kim and J. W. Park, *Langmuir* **18** 1764 (2002).
26. S. Pathak and P. M. Dentinger, *Langmuir* **19** 1948 (2003).
27. T. Yoshinobu, J. Suzuki, H. Kurooka, W.C. Moon, H. Iwasaki, *Electrochim. Acta* **48** 3131 (2003).
28. D. Niwa, Y. Yamada, T. Homma and T. Osaka, *J. Phys. Chem. B* **108** 3240 (2004).
29. R. V. Martínez, J. Martínez, M. Chiesa, R. Garcia, E. Coronado, E. Pinilla-Cienfuegos and S. Tatay, *Adv. Mater.* **22** 588 (2010).
30. M. Yamaguchi, K. Ikeda, M. Suzuki, A. Kiyohara, S. N. Kudoh, K. Shimizu, T. Taira, D. Ito, T. Uchida and K. Gohara, *Langmuir* **27** 12521 (2011).
31. A. Rona, G. H. Lee, L. Amar, S. Ghassemi and J. Hone, *Sens. Actuators B* **159** 75 (2011).
32. W. J. Dressick, C. S. Dulsey, J. H. Georger, Jr., J. M. Calvert, *Chem. Mater.* **5** 148 (1993).
33. S. L. Brandow, M. -S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulsey, J. M. Calvert and W. J. Dressick, *Langmuir* **15** 5429 (1999).
34. E. Delamarche, M. Geissler, J. Vichiconti, W. S. Graham, P. A. Andry, J. C. Flake, P. M. Fryer, R. W. Nunes, B. Michel, E. J. O'Sullivan, H. Schmid, H. Wolf and R. L. Wisnieff, *Langmuir* **19** 5923 (2003).
35. S. Wu, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Langmuir* **16** 5192 (2005).
36. M. Williams, C. A. Pineda-Vargas, E. V. Khataibe, B. J. Bladergroen, A. N. Nechaev and V. M. Linkov, *Appl. Surf. Sci.* **254** 3211 (2008).
37. C. P. Lin, M. Saito and T. Homma, *Electrochemistry* **81** 678 (2013).
38. B. A. McCool and W. J. DeSisto, *Adv. Func. Mater.* **15** 1635 (2005).
39. J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye and R. J. P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 11204 (2005).
40. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue and O. Takai, *Langmuir* **19** 8331 (2003).
41. M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.* **142** 3969 (1995).
42. G. Grumdmeier, C. Reinartz, M. Rohwerder and M. Stratmann, *Electrochim. Acta* **43** 165 (1998).
43. G. K. Jennings and P. E. Laibinis, *Colloids Surf. A* **116** 105 (1996).
44. M. Rohwerder and M. Stratmann, *MRS Bulletin* **24** 43 (1999).
45. 志田あずさ, 蓬原正伸, 杉村博之, 高井治, *表面技術* **53** 897 (2002).
46. A. Shida, H. Sugimura, M. Futsuhara and O. Takai, *Surf. Coat. Technol.* **169-170** 686 (2003).
47. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai and A. Takano, *Langmuir* **19** 10624 (2003).
48. 畑中剛司, 「アミノシラン吸着高分子表面の熱安定性」, 京都大学工学部物理工学科平成 18 年度特別研究報告書 (2008 年 2 月)
49. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, *Surf. Interf. Anal.* **34** 550 (2002).
50. A. Heise and H. Menzel, *Langmuir* **13** 723 (1997).
51. N. Balachander and C. N. Sukenik, *Langmuir* **6** 1621 (1990).
52. 杉村博之, *表面技術* **63** 751 (2012).
53. K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama, *Macromolecules* **33** 7588 (2000).
54. 田中敬二, *高分子* **53** 495 (2004).

6章の参考文献

1. R. A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50** 413 (1999).
2. R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlife and J. N. Russell, Jr., *Acc. Chem. Res.* **33** 617 (2000).
3. S. F. Bent, *J. Phys. Chem. B* **106** 2830 (2002).

4. M. A. Filler and S. F. Bent, *Prog. Surf. Sci.* **73** 1 (2003).
5. T. R. Leftwich, A. V. Teplyakov, *Surf. Sci. Rep.* **63** 1 (2008).
6. J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **102** 1271 (2002).
7. R. L. McCreery, *Chem. Mater.* **16** 4477 (2004).
8. A. Vilan, O. Yaffe, A. Biller, A. Salomon, A. Kahn and D. Cahen, *Adv. Mater.* **22** 140 (2010).
9. B. Fabre, *Acc. Chem. Res.* **43** 1509 (2010).
10. J. M. Buriak, *Chem. Mater.* **26** 763 (2014).
11. H. Sugimura, Chapter 5, Self-Assembled Monolayer Covalently Fixed on Oxide-Free Silicon, Page 161 - 193, *Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications*, 2nd Ed. (Edited by S.C. Tjong, Elsevier 2014).
12. A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **16** 2987 (2000).
13. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 12631 (1993).
14. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3145.
15. G. Cleland, B. R. Horrocks and A. Houlton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** 4001 (1995).
16. M. Woods, S. Carlsson, Q. Hong, S. N. Patole, L. H. Lie, A. Houlton and B. R. Horrocks, *J. Phys. Chem. B* **109** 24035 (2005).
17. M. R. Kosuri, H. Gerung, Q. Li and S. M. Han, *Langmuir* **19** 9315 (2003).
18. C. Coletti, A. Marrone, G. Giorgi, A. Sgamellotti, G. Cerofolini and N. Re, *Langmuir* **22** 9949 (2006).
19. F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier and M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 2462 (1998).
20. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **15** 3831 (1999).
21. R. L. Cicero, M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **116** 5688 (2000).
22. Q.-Y. Sun, L. C. P. M. de Smet, B. van Lagen, A. Wright, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 1352 (2004).
23. H. Sano, H. Maeda, S. Matsuoka, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 5659 (2008).
24. M. P. Stewart and J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 7821 (2001).
25. L. A. Huck and J. M. Buriak, *Langmuir* **28** 16285 (2012).
26. L. Scheres, A. Arafat and H. Zuilhof, *Langmuir* **23** 8343 (2007).
27. A. I. A. Soliman, S. Kokufu, T. Utsunomiya, T. Ichii and H. Sugimura, *Chem. Lett.* **45** 561 (2016).
28. N. Saito, K. Hayashi, S. Yoda, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 970 (2003).
29. R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner and P. Allongue, *Langmuir* **16** 7429 (2000).
30. N. Saito, S. H. Lee, N. Maeda, R. Ohta, H. Sugimura and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1425 (2004).
31. C. A. Hacker, K. A. Anderson, L. J. Richter and C. A. Richter, *Langmuir* **21** 882 (2005).
32. M. Nakano, T. Ishida, H. Sano, H. Sugimura, K. Miyake, Y. Ando and S. Sasaki, *Appl. Surf. Sci.* **255** 3040 (2008).
33. H. Sano, H. Maeda, T. Ichii, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige and H. Sugimura, *Langmuir* **25** 5516 (2009).
34. N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Langmuir* **19** 10632 (2003).
35. W. J. Royea, A. Juang and N. S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **77** 1988 (2000).
36. N. Gergel-Hackett, C. D. Zangmeister, C. A. Hacker, L. J. Richter and C. A. Richter, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4259 (2008).
37. J. Zhao and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **108** 17129 (2004).
38. O. Seitz, T. Böcking, A. Salomon, J. J. Gooding and D. Cahen, *Langmuir* **22** 6915 (2006).
39. J. Zhao, Z. Huang, X. Yin, D. Wang and K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 5653 (2006).
40. N. Nakagiri, H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 999 (2003).
41. H. Sugimura, S. Nanjo, H. Sano and K. Murase, *J. Phys. Chem. C.* **113** 11643 (2009).
42. J. Han, K.-H. Lee, S. Fujii, H. Sano, Y.-J. Kim, K. Murase, T. Ichii and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 5621 (2007).
43. Peter Kruse, Erin R. Johnson, Gino A. DiLabio and Robert A. Wolkow, *Nano Lett.* **2** 807 (2002).
44. K. M. Roth, A. A. Yasserli, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr and D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 505 (2003).
45. Q. Li, G. Mathur, M. Homsji, S. Surthi and V. Misra, *Appl. Phys. Lett.* **81** 1494 (2002).

46. R. Zanoni, F. Cattaruzza, C. Coluzza, E.A. Dalchiele, F. Decker, G. Di Santo, A. Flamini, L. Funari and A.G. Marrani, *Surf. Sci.* **575** 260 (2005).
47. N. Tajimi, H. Sano, K. Murase, K.-H. Lee and H. Sugimura, *Langmuir* **34** 3193 (2007).
48. H. Sano, M. Zhao, D. Kasahara, K. Murase, T. Ichii and H. Sugimura, *J. Colloid Interface Sci.* **361** 259 (2011).
49. M. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Chem. Lett.* **41** 1188 (2012).
50. M. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *ChemElectroChem* **2** 68 (2015).
51. A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **17** 2172 (2001).
52. Y. Pei, J. Ma and Y. Jiang, *Langmuir* **19** 7652 (2003).
53. L. Scheres, M. Giesbers and H. Zuilhof, *Langmuir* **26** 4790 (2010).
54. B. Rijksen, S. P. Pujari, L. Scheres, C. J. M. van Rijn, J. E. Baio, T. Weidner and H. Zuilhof, *Langmuir* **28** 6577 (2012).
55. A. Fidélis, F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **444** L7 (2000).
56. A. Bansal, X. Li, I. Lauermann and N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7225 (1996).
57. J. Terry, M. R. Linfood, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1056 (1997).
58. A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **15** 8288 (1999).
59. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa and D. D. M. Wayner, *Langmuir* **15** 3831 (1999).
60. S. Fellah, R. Boukherroub, F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, *Langmuir* **20** 6359 (2004).
61. S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron and A. Etcheberry, *Langmuir* **18** 5851 (2002).
62. T. Miyadera, A. Koma and T. Shimada, *Surf. Sci.* **526** 177 (2003).
63. L. J. Webb and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **107** 5404 (2003).
64. S. Takasugi, T. Miyasaka and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **599** 344 (2007).
65. M. U. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Chem. Lett.* **41** 902 (2012).
66. M. U. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *J. Colloid Interface Sci.* **411** 145 (2013).

7章の参考文献

1. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa, *Nature Materials* **3** 317 (2004).
2. J.-M. Kim, J.-W. Lee, J.-K. Kim and B.-K. Ju, *Appl. Phys. Lett.* **85** 6368 (2004).
3. K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid and G. Schitter, *J. Appl. Phys.* **96** 6431 (2004).
4. D. S. Park, S. J. Kang, H. J. Kim, M. H. Jang, M. Noh, K.-H. Yoo, C. N. Whang, Y. S. Lee and M. H. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 926 (2005).
5. S. D. Evans and A. Ulman, *Chem. Phys. Lett.* **170** 462 (1990).
6. J. Lü, E. Delamar, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer and H.-J. Güntherodt, *Langmuir* **15** 8184 (1999).
7. H. Sugimura, K. Hayashi, O. Takai and N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4373 (2001)
8. H. Sugimura, K. Hayashi, N. Saito, N. Nakagiri and O. Takai, *Appl. Surf. Sci.* **188** 403 (2002).
9. K. Hayashi, N. Saito, H. Sugimura, O. Takai and N. Nakagiri, *Langmuir* **18** 7469 (2002).
10. O. Gershevitz, C. N. Sukenik, J. Ghabboun and D. Cahen, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 4730 (2003).
11. R. Hunger, W. Jaegermann, A. Merson, Y. Shapira, C. Pettenkofer and J. Rappich, *J. Phys. Chem. B* **110** 15432 (2006).
12. S. Ono, M. Takeuchi and T. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **78** 1086 (2001).
13. H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai and N. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **80** 1459 (2002).
14. D. M. Taylor, *Adv. Colloid Interface Sci.* **87** 183 (2000).
15. K. Kojio, A. Takahara and T. Kajiyama, *Colloids Surf. A* **169** 295 (2000).
16. M. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *J. Colloid Interf. Sci.* **411** 145 (2013).
17. G. W. Gobeli and F. G. Allzn, *Phys. Rev.* **127** 141 (1962).
18. T. He, J. He, M. Lu, B. Chen, H. Pang, W. F. Reus, W. M. Nolte, D. P. Nackashi, P. D. Franzon and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14537 (2006).
19. H. Sano, H. Maeda, T. Ichii, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige and H. Sugimura, *Langmuir* **25** 5516

(2009).

20. A. Fidélis, F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.* **444** L7 (2000).

8章の参考文献

1. W. J. Dressick and J. M. Calvert, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 5829 (1993).
2. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 153 (1998).
3. 杉村博之, *応用物理* **70** 1182 (2001).
4. 杉村博之, 高井治, *表面科学* **22** 364 (2001).
5. J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **13** 3196 (2001).
6. S. Krämer, R. R. Fuieler and C. B. Gorman, *Chem. Rev.* **103** 4367 (2003).
7. R. K. Smith, P. A. Lewis and P. S. Weiss, *Prog. Surf. Sci.* **75** 1 (2004).
8. K. Jennings and E. L. Brantley, *Adv. Mater.* **16** 1983 (2004).
9. P. M. Mendes and J. A. Preece, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9** 236 (2004).
10. X.-Mei Li, J. Huskens and D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **14** 2954 (2004).
11. 杉村博之, *真空* **48** 506 (2005).
12. H. Sugimura, Chapter 33 Scanning Probe Anodization for Nanopatterning, 217 - 255, *Applied Scanning Probe Methods X, Biomimetics and Industrial Applications* (Eds. Bharat Bhushan, Harald Fuchs, Masahiko Tomitori, Springer 2008).
13. R. C. Tiberio, H. G. Craighead, M. Lercel, T. Lau, C. W. Sheen and D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **62** 476 (1993).
14. J. A. M. Sondag-Huethorst, H. R. J. van Helleputte and L. G. J. Fokkink, *Appl. Phys. Lett.* **64** 285 (1994).
15. N. Mino, S. Ozaki, K. Ogawa and M. Hatada, *Thin Solid Films* **243** 374 (1994).
16. M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **68** 1504 (1996).
17. R. Hild, C. David, H. U. Muller, B. Volkel, D. R. Kayser, M. Grunze, *Langmuir* **14** 342 (1998).
18. W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser and M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* **75** 2401 (1999).
19. W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser and M. Grunze, *Adv. Mater.* **12** 805 (2000).
20. C. K. Harnett, K. M. Satyalakshmi and H. G. Craighead, *Langmuir* **17** 178 (2001).
21. Y. J. Jung, Y.-H. La, H. J. Kim, T.-H. Kang, K. Ihm, K.-J. Kim, B. Kim and J. W. Park, *Langmuir* **19** 4512 (2003).
22. E. Balaur, T. Djenizian, R. Boukherroub, J.N. Chazalviel, F. Ozanam, P. Schmuki, *Electrochemistry* **6** 153 (2004).
23. M. Zharnikov, A. Shaporenko, A. Paul, A. Götzhäuser and A. Scholl, *J. Phys. Chem. B* **109** 5168 (2005).
24. P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, L. L. Wood, M. H. Engelhard, D. R. Baer, G. E. Fryxell, C. M. John, D. A. Laken, M. C. Jaehrig, *Langmuir* **10** 619 (1994).
25. G. Gillen, S. Wight, J. Bennett and M. J. Tarlov, *Appl. Phys. Lett.* **65** 534 (1994).
26. E. T. Ada, L. Hanley, S. Etchin, J. Melngailis, W. J. Dressick, M.-S. Chen and J. M. Calvert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 2189 (1995).
27. C. K. Luscombe, H.-W. Li, W. T. S. Huck and A. B. Holmes, *Langmuir* **19** 5273 (2003).
28. K. Berggren, A. Bard, J. L. Wilbur, J. D. Gillaspay, A. G. Helg, J. J. McClelland, S. L. Rolston, W. D. Phillips, M. Prentiss and G. M. Whitesides, *Science* **269** 1255 (1995).
29. R. Younkin, K. K. Berggren, K. S. Johnson, M. Prentiss, D. C. Ralph and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1261 (1997).
30. S. B. Hill, C. A. Haich, F. B. Dunning and G. K. Walters, J. J. McClelland, R. J. Celotta, H. G. Craighead J. Han and D. M. Tanenbaum, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1087 (1999).
31. Y. Yamauchi, T. Noro, M. Kurahashi, T. Suzuki and X. Ju, *Appl. Surf. Sci.* **241** 141 (2005).
32. C. D. Valentin, A. Scagnelli and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B* **109** 1815 (2005).
33. X. M. Yang, R. D. Peters, T. K. Kim and P. F. Nealey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 3203 (1999).
34. T. K. Kim, X. M. Yang, R. D. Peters, B. H. Sohn and P. F. Nealey, *J. Phys. Chem.* **104** 7403 (2000).
35. M. Zharnikov and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1793 (2002).
36. Y.-H. La, Y. J. Jung, H. J. Kim, T.-H. Kang, K. Ihm, K.-J. Kim, B. Kim and J. W. Park, *Langmuir* **19** 4390 (2003).

37. R. Klauser, M.-L. Huang, S.-C. Wang, C.-H. Chen, T. J. Chuang, A. Terfort and M. Zharnikov, *Langmuir* **20** 2050 (2004).
38. A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 9188 (1992).
39. A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **10** 1498 (1994).
40. A. Kumar and G. M. Whitesides, *Science* **263** 60 (1994).
41. Y. Xia, M. Mrksich, E. Kim, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9576 (1995).
42. A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **28** 219 (1995).
43. H. Sugimura, N. Nakagiri and N. Ichinose, *Appl. Phys. Lett.* **66** 3686 (1995).
44. H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 9226 (1997).
45. C. B. Ross, L. Sum, R. M. Crooks, *Langmuir* **9** 632 (1993).
46. C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, J. M. Calvert, *Appl. Phys. Lett.* **64** 390 (1994).
47. F. K. Perkins, E. A. Dobisz, S. L. Brandow, T. S. Koloski, J. M. Calvert, K. W. Rhee, J. E. Kosakowski, C. R. K. Marrian, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 3725 (1994).
48. M. J. Lercel, G. F. Redinbo, H. G. Craighead, C. W. Sjeen, D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **65** 974 (1994).
49. R. D. Piner and C. A. Mirkin, *Langmuir* **13** 6864 (1997).
50. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, *Science* **283** 661 (1999).
51. H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 4477 (2004).
52. C. S. Dulcey, J. H. Georger, V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare and J. M. Calvert, *Science* **252** 551 (1991).
53. D. A. Stenger, J. H. Georger, C. S. Dulcey, J. J. Hickman, A. S. Rudolph, T. B. Nielsen, S. M. McCort and J. M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 8435 (1992).
54. C. S. Dulcey, J. H. Georger, M.-S. Chen, S. W. McElvany, C. E. O'Ferrall, V. I. Benezra and J. M. Calvert, *Langmuir* **12** 1638 (1996).
55. S. L. Brandow, M.-S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, J. M. Calvert and W. J. Dressick, *Langmuir* **15** 5429 (1999).
56. N. Ichinose, H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo and H. Masuhara, *Chem. Lett.* 1961 (1993).
57. M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr. and G. Gillen, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 5305 (1993).
58. J. Huang, D. A. Dahlgren and J. C. Hemminger, *Langmuir* **10** 626 (1994).
59. E. W. Wollman, C. D. Frisbie and M. S. Wrighton, *Langmuir* **9** 1517 (1993).
60. H. Sugimura and N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L968 (1997).
61. H. Sugimura and N. Nakagiri, *Appl. Phys. A*, **66** S427 (1998).
62. H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai, *Langmuir* **16** 885 (2000).
63. H. Sugimura, T. Shimizu and O. Takai, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **13** 69 (2000).
64. H. Sugimura, K. Hayashi, Y. Amano, O. Takai and A. Hozumi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1261 (2001).
65. N. Saito, Y. Kadoya, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 2534 (2003).
66. H. Sugimura, N. Saito, Y. Ishida, I. Ikeda, K. Hayashi and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1428 (2004).
67. H. Sugimura, L. Hong and K.-H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** 5185 (2005).
68. H. Sugimura, K.-H. Lee, H. Sano and R. Toyokawa, *Colloids Surf. A* **284-285** 561 (2006).
69. H. Sugimura, H. Sano, K.-H. Lee, K. Murase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 5456 (2006).
70. M. Harada, S. Murata, T. Yanagishita, H. Sugimura, K. Nishio and H. Masuda, *Chem. Lett.* **36** 1266 (2007).
71. O. P. Khatri, H. Sano, K. Murase and H. Sugimura, *Langmuir* **24** 12077 (2008).
72. O. P. Khatri, T. Hatanaka, K. Murase and H. Sugimura, *Appl. Surf. Sci.* **255** 9817 (2009).
73. J. Yang, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura, T. Kondo and H. Masuda, *Chem. Lett.* **41** 392 (2012).
74. K. Watanabe, E. C. Y. Inn and M. Zelikoff, *J. Chem. Phys.* **21** 1028 (1953).
75. S. Onari, *J. Phys. Soc. Japan* **26** 500 (1969).
76. R. A. George, D. H. Martin and E. G. Wilson, *J. Phys. C* **5** 871 (1972).
77. R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **45** 1685 (1966).
78. F. Truica-Marasescu and M. R. Wertheimer, *Macromol. Chem. Phys.* **206** (2005) 744.
79. A. C. Fozza, J. Roch, J. E. Klemberg-Sapieham A. Kruse, A. Höllander and M. R. Wertheimer, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **131** 205 (1997).

80. T. Ye, E. A. McArthur and E. Borguet, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 9927.
81. A. B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr.; *Atomospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, p. 138 (John Wiley & Sons 1986).
82. A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* **73** 1143 (1980).
83. A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai and T. Kameyama, *Langmuir* **18** 9022 (2002).
84. 杉村博之, 中村彰宏, 長田英也, 金永鍾, 一井崇, 邑瀬邦明, *表面技術* **64** 662 (2013).
85. N. Saito, K. Hayashi, S. Yoda, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 970 (2003).
86. N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Langmuir* **19** 10632 (2003).
87. A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama, K. Hiraku and O. Takai, *Chem. Mater.* **12** 3842 (2000).
88. A. Hozumi, K. Hiraku, H. Sugimura, T. Kameyama and O. Takai, *Nano Letters* **1** 395 (2001).
89. Y. Ito, M. Nogawa, H. Sugimura and O. Takai, *Langmuir* **20** 4299 (2004).
90. G. P. Lopez, H. A. Biebuyk and G. M. Whitesides, *Langmuir* **9** 1512 (1993).
91. E. W. Wollman, C. D. Frisbie and M. S. Wrighton, *Langmuir* **9** 1517 (1993).
92. A. G. Bittermann, S. Jacobi, L. F. Chi, H. Fuchs and Reichelt, *Langmuir* **17** 1872 (2001).
93. Y. Wu, K. Hayashi, N. Saito, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Interf. Anal.* **35** 94 (2003).
94. N. Saito, Y. Wu, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *J. Phys. Chem. B* **107** 664 (2003).
95. H. Sugimura, K. Hayashi, N. Saito, L. Hong, O. Takai, A. Hozumi, N. Nakagiri and M. Okada, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **27** 545 (2002).
96. L. Hong, H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri and M. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L394 (2003).
97. J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **13** 3196 (2001).
98. K. Jennings and E. L. Brantley, *Adv. Mater.* **16** 1983 (2004).
99. P. M. Mendes and J. A. Preece, *Current Opinon in Collid & Intrerface Science* **9** 236 (2004).
100. X.-Mei Li, J. Huskens and D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **14** 2954 (2004).
101. M.-S. Chen, S. L. Brandow, T. L. Schull, D. B. Chrisey, W. J. Dressick, *Adv. Func. Mater.* 1364 (2005).
102. S. Onclin, B. J. Ravoo and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 6282 (2005).
103. K. C. Chan, T. Kim, J. K. Schoer and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **21** 5875 (1995).
104. H. Sugimura and N. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**1223 (1996).
105. L. B. Goetting, T. Deng and G. M. Whitesides, *Langmuir* **15** 1182 (1999).
106. M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel and E. Delamarche, *Langmuir* **18** 2374 (2002).
107. C. S. Kim, R. C. Mowrey, J. E. Butler and J. N. Russell, Jr., *J. Phys. Chem. B* **102** 9290 (1998).
108. T. Strother, T. Knickerbocker, J. N. Russell, Jr., J. E. Butler, L. M. Smith and R. J. Hamers, *Langmuir* **18** 968 (2002).
109. M. J. Lercel, M. Rooks, R. C. Tiberio, H. G. Crighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh and D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1139 (1995).
110. D. Wang, S. G. Thomas, K. L. Wang, Y. Xia and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **70** 1593 (1997).
111. H. Sugimura, O. Takai and N. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1605 (1999).
112. T. L. Breen, P. M. Fryer, R. W. Nunes and M. E. Rothwell, *Langmuir* **18** 194 (2002).
113. C. K. Luscombe, H.-W. Li, W. T. S. Huck and A. B. Holmes, *Langmuir* **19** 5273 (2003).
114. H. Sugimura T. Hanji, O. Takai, T. Masuda and H. Misawa, *Electrochim. Acta* **47** 103 (2001).
115. W. J. Dressick, C. S. Dulsey, J. H. Georger, Jr. and J. M. Calvert, *Chem. Mater.* **5** 148 (1993).
116. S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu and J. M. Calvert, *Langmuir* **11** 1841 (1995).
117. N. L. Jeon, R. G. Nuzzo, Y. Xia, M. Mrksich and G. M. Whitesides, *Langmuir* **11** 3024 (1995).
118. H. Sugimura and N. Nakagiri, *Thin Solid Films* **281** 572 (1996).
119. M. Liang, N. Lackey, S. Carter and M. L. Norton, *J. Electrochem. Soc.* **143** 3117 (1996).
120. J. E. Lynch, P. E. Pehrsson, D. N. Leonard and J. M. Calvert, *J. Electrochem. Soc.* **144** 1698 (1997).
121. S. Hoepfener, R. Maoz, S. R. Cohen, L. Chi, H. Fuchs and J. Sagiv, *Adv. Mater.* **14** 1036 (2002).
122. E. Delamarche, M. Geissler, J. Vichiconti, W. S. Graham, P. A. Andry, J. C. Flake, P. M. Fryer, R. W. Nunes, B. Michel, E. J. O'Sullivan, H. Schmid, H. Wolf and R. L. Wisnieff, *Langmuir* **19** 5923 (2003).
123. C.-F. Chen, S.-D. Tzeng, M.-H. Lin and S. Gwo, *Langmuir* **22** 7819 (2006).
124. D. Dahlhaus, . Franzka, E. Hasselbrink and N. Hartmann, *Nano. Lett.* **6** 2358 (2006).
125. O. P. Khatri, H. Sano, K. Murase and H. Sugimura, *Langmuir* **24** 12077 (2008).

126. O. P. Khatri, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C* **112** 16182 (2008).
127. L. Jiang, W. Wang, H. Fuchs and L. Chi, *Small* **5** 2819 (2009).
128. L. Scheres, B. Klingebiel, J. ter Maat, M. Giesbers, H. de Jong, N. Hartmann and H. Zuilhof, *Small* **6** 1918 (2010).
129. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Appl. Phys. Exp.* **5** 025202 (2012).
130. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Langmuir* **28** 7579 (2012).
131. H. Sugimura, S. Mo, K. Yamashiro, T. Ichii and K. Murase, *J. Phys. Chem. C* **117** 2480 (2013).
132. R. J. Collins, H. Shin, M. R. DeGuire and A. H. Heuer, *Appl. Phys. Lett.* **69** 860 (1996).
133. H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **9** 811 (1997).
134. N. L. Jeon, P. C. Clem, D. Y. Jung, W. Lin, G. S. Girolami, D. A. Payne and R. G. Nuzzo, *Adv. Mater.* **9** 891 (1997).
135. D. Qin, Y. Xia, B. Xu, H. Yang, C. Zhu and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **11** 1433 (1999).
136. K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W. S. Seo and W. J. Dressick, *Chem. Mater.* **11** 2305 (1999).
137. K. Ha, Y.-J. Lee, D.-Y. Jung, J. H. Lee and K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **12** 1614 (2000).
138. Y. K. Hwang, S. Y. Woo, J. H. Lee, D.-Y. Jung and Y.-U. Kwon, *Chem. Mater.* **12** 2059 (2000).
139. C.-C. Chen and J.-J. Lin, *Adv. Mater.* **13** 136 (2001).
140. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, *Adv. Mater.* **13** 667 (2001).
141. X. Chen, L. M. Tolbert, C. L. Henderson, D. W. Hess and J. Ruhe, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 2013 (2001).
142. N. Saito, H. Haneda, W.-S. Seo and K. Koumoto, *Langmuir* **17** 1461 (2001).
143. Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto, *Langmuir* **17** 4876 (2001).
144. I. Lee, S. W. Han, S. J. Lee, H. J. Choi and K. Kim, *Adv. Mater.* **14** 1640 (2002).
145. L. F. Rozsnyai and M. S. Wrighton, *Langmuir* **11** 3913 (1995).
146. L. F. Rozsnyai and M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **8** 309 (1996).
147. M. Morita, S. Yasutake, H. Ishizuka, J. Fukai and A. Takahara, *Chem. Lett.* **34** 916 (2005).
148. Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi and Z. Gu, *Langmuir* **16** 3569 (2000).
149. R. Krupke, S. Malik, H. B. Weber, O. Hampe, M. M. Kappes and H. v. Löneysen, *Nano Lett.* **2** 1161 (2002).
150. M. He, X. Ling, J. Zhang and Z. Liu, *J. Phys. Chem. B* **109** 10946 (2005).
151. J. B. Hannon, A. Afzali, Ch. Klinke and Ph. Avouris, *Langmuir* **21** 8569 (2005).
152. Z. Huang, P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, X. Xia and G. Whitesides, *Langmuir* **13** 6480 (1997).
153. O. Prucker, M. Schimmel, G. Tovar, W. Knoll and J. Ruhe, *Adv. Mater.* **10** 1073 (1998).
154. S. L. Clark and P. T. Hammond, *Adv. Mater.* **10** 1515 (1998).
155. Y.-T. Tao, K. Pandian and W.-C. Lee, *Langmuir* **14** 6158 (1998).
156. K. M. Vaeth, R. J. Jackman, A. J. Black, G. M. Whitesides and K. F. Jensen, *Langmuir* **16** 8495 (2000).
157. D. M. Jones and W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **13** 1256 (2001).
158. K. Hayashi, A. Hozumi, N. Saito, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 1072 (2003).
159. J. B. Hannon, A. Afzali, Ch. Klinke and Ph. Avouris, *Langmuir* **21** 8569 (2005).
160. J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald and G. M. Whitesides, *Langmuir* **11** 825 (1995).
161. J. P. Bourgoin and S. Palacin, *Langmuir* **14** 3967 (1998).
162. H. Sugimura, H. Shiroyama, O. Takai and N. Nakagiri, *Appl. Phys. A* **72** S285 (2001).
163. H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi and O. Takai, *Adv. Mater.* **14** 524 (2002).
164. T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara, *Chem. Lett.* 1196 (2002).
165. S. Britland, E. Perez-Arnaud, P. Clark, B. McGinn, P. Connolly and G. Moores, *Biotechnol. Prog.* **8** 155 (1992).
166. D. Kleinfeld, K. H. Kahler and P. E. Hockberger, *J. Neurosci.* **8** 4098 (1988).
167. S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu and D. Solas, *Science* **251** 767 (1991).
168. G. P. Lopez, H. A. Biebuyck, R. Harter, A. Kumar and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 10774 (1993).
169. D. C. Turner, C. Chang, K. Fang, S. L. Brandow and D. B. Murphy, *Biophys. J.* **69** 2782 (1995).
170. N. Ichinose, N. Shimo and H. Masuhara, *Chem. Lett.* 237 (1995).
171. S. A. Sundberg, R. W. Barrett, M. Pirrung, A. L. Lu, B. Kiangsoontra and C. P. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12050 (1995).

172. D. A. Hutt, E. Cooper, L. Parker, G. J. Leggett and T. L. Parker, *Langmuir* **12** 5515 (1996).
173. M. Matsuzwa, S. Tokumitsu, W. Knoll and H. Sasabe, *Langmuir* **14** 5133 (1998).
174. J. C. O'Brien, J. T. Stickney and M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **122** 5004 (2000).
175. S. D. Gillmor, A. J. Thiel, T. C. Strother, L. M. Smith and M. G. Lagally, *Langmuir* **16** 7223 (2000).
176. M. Li, H. J. Lee, A. E. Condon and R. M. Corn, *Langmuir* **18** 805 (2002).
177. S. W. Howell, H. D. Inerowicz, F. E. Regnier and R. Reifenberger, *Langmuir* **19** 436 (2003).

