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	4
	1章の参考文献	
	関連する総説・解説論文のリスト	

- 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
 - 2-2. 酸化物表面への SAM 形成

1 白己 年春 化 に トス 単分 子 間 形 成

- 2-3. 半導体表面への SAM 形成
- 2-4. Si 化合物への SAM 形成
- 2-5. 窒化物半導体表面への SAM 形成
- 2-6. 炭素材料・有機分子材料表面への SAM 形成
- 2-7. 単分子膜の赤外分光

2章の参考文献

- 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 被覆
 - 3-2. 有機シラン SAM 被覆のための基板洗浄・表面処理

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL: 075-753-9131, FAX: 075-753-5484

E-mail: sugimura.hiroyuki.7m@kyoto-u.ac.jp

URL: http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp

32

17

- 3-3. 密閉型システムによる有機シラン SAM の気相被覆
- 3-4. 有機シラン SAM 気相成長の反応速度論的解釈
- 3-5. 気相成長有機シラン SAM の分子集積構造
- 3-6. 気相成長アルキルシラン SAM の欠陥修復
- 3-7. アミノシラン SAM の気相成長
- 3-8. アミノシラン SAM の分子集積密度計測
- 3-9. アルキルシラン SAM とフッ化アルキルシラン SAM の違い

3章の参考文献

- 4. カルボン酸・ホスホン酸 SAM と多層膜
 - 4-1. カルボン酸 SAM
 - 4-2. ホスホン酸 SAM
 - 4-3. 2官能有機酸 SAM の多層化

4章の参考文献

- 5. 自己集積化分子膜による材料表面処理
 - 5-1. アミノシラン SAM による塗装密着性の改善
 - 5-2. ガスバリア膜の表面改質
 - 5-3. ホスホン酸-ジルコニウム自己集積化積層防食被膜
 - 5-4. 高分子材料への SAM 形成
 - 5-5. SAM による金属表面改質と高分子 金属異種接合への展開

5章の参考文献

- 6. シリコン表面への直接結合型 SAM の形成
 - 6-1. 水素終端化シリコン表面への有機分子接合
 - 6-2. アルキル SAM とアルコキシ SAM
 - 6-3. 直接結合型 SAM の化学耐久性
 - 6-4. 直接結合型 SAM の電気的性質
 - 6-5. 電気化学活性分子の固定化
 - 6-6. シリコン 有機分子接合における立体障害
 - 6-7. Si(111) 面のメチル基終端化

6章の参考文献

- 7. SAM の表面電位
 - 7-1. 有機シラン SAM の表面電位計測
 - 7-2. 有機シラン SAM 表面電位の分子種・集積密度依存

80

50

56

67

7-3. 直接結合型 SAM 被覆 Si の表面電位と電子状態

7章の参考文献

- 8. SAM のマイクロ/ナノパターニング
 - 8-1. SAM の光パターニング
 - 8-2. 真空紫外光を利用した SAM のパターニング
 - 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
 - 8-4. VUV 露光システムの開発
 - 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
 - 8-6. KFM による UV/VUV 露光過程の追跡

8章の参考文献

9. マイクロ/ナノテンプレートとしての微細構造化 SAM 104

9章の参考文献

10. おわりに

108

89

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。ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示し、単分子層レベルの吸着膜を形成する[1-19]ことは、古くから知られていたが、吸着分子同士の相互作用によって、吸着の過程で自発的に集合体を形成し、特に、有る程度の長さの直鎖状アルキル基を持つ吸着分子が、緻密に集合しかつ配向が揃った分子膜を形成することが、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 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 ところで、Self-Assembled Monolayer が 1983年[20]に、Self-Assembled Monolayer が 1988年[21]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、



図 1-1 Self-assembled monolayer の形成.

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、 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と傾きで決まり、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 1~2nm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。表 1-1 から表 1-8 に、SAM形成反応における分子系と基板材料の組み合わせの代表例と、単分子膜レベルの表面修飾プロセスである、SAM形成手法への展開が期待できる反応系の例をまとめた。

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,	21 ~ 31
dialkyldisulfide; RS-SR'	Pt, Pd,	32 ~ 34
thiocyanate; R-SCN, etc.	Fe, Ni, Zn	35 ~ 43
protein-SH	Au	19
B. 有機セレン・テルル分子		
alkylselenolate, -tellurolate; R-SeH, R-TeH	Au, Ag	44 ~ 51
dialkyldislenide; RSe-SeR', etc.		
C. イソシアニド, イソシアネート		
isocyanide (isonitrile); R-NC	Au, Pt, Pd	$52 \sim 59$
isocyanate; R-NCO		
organosilane; R-SiH ₃ , R-Si(CH ₃) ₂ H, R-Si(CH ₃) ₃	Au	$60 \sim 63$
R; alkyl group [CH ₃ (CH ₂) _n -]		

表1-1 金属表面への SAM 形成

*表面が酸化している場合は酸化物に分類し、表 1-2 に含めた.

	基板材料	参考文献
A. 有機硫黄分子		
alkylthiol; R-SH	ITO	$64 \sim 66$
dialkyldisulfide; RS-SR'		
 B. カルボン酸		
fatty acid; R-COOH	Al ₂ O ₃ , AgO, CuO, ITO, etc. Zr-modified/Al ₂ O ₃ NH ₂ -terminated oxide	20, 65, 67 ~ 77 78 ~ 81 82, 83
dye-COOH	SnO ₂	14
 C. ホスホン酸		
phosphonic acid; R-PO ₃ H ₂	ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ ,	67, 84 ~ 89
alkylphosphonate; RO-PO ₃ H ₂	Zr/Al ₂ O ₃ , ITO	07,01 00
 D. 有機シラン		
organosilane;		
mono \sim tri-chloro, -alkoxy silane	glass, mica, SiO ₂ , SnO ₂ ,	11 ~ 18, 20
R-Si(CH ₃) _n X _{3-n} (n=0,1,2)	GeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,	90~107
$X = CI, OCH_3, OC_2H_5$	ITO, SUS, PZT, etc.	
加水分解によるシラノール化		
$(Si-X \rightarrow Si-OH)$		
monohydro-dimethyl alkylsilane	SiO ₂	108 ~ 110
R-Si(CH ₃) ₂ H		
ルイス酸触媒 [B(C ₆ F ₅) ₃] 存在下での		
Si-H(分子)と Si-OH(基板)との反応		
E. 有機アミン		
alkylamine; R-NH ₂	ITO, mica	111 ~ 113
pyrrole derivative		
F. アルコール		
alcohol; R-OH	SiO ₂	114, 115

表Ι-Ζ 酸化物表面への SAM カヒ	M 形成
---------------------	------

	基板材料	参考文献
A. 有機硫黄分子		
alkylthiol; R-SH	GaAs, InP	116 ~ 122
B. アルキル化試薬 Grignard, R-MgBr	GaAs	123

	基板材料	参考文献
A. 過酸化物		
diacyl peroxide; [R-C(O)O] ₂		124
D. 个記礼灰化不紊		
alkene, alkyne; R-CH=CH ₂ , R-C \equiv CH		$125 \sim 133$
C. アルコール,アルデヒド,エポキシ		
alchol, aldehyde; R-OH, R-CHO		134 ~ 139
enoxide: B		
	水素終端化シリコン	
-	Si-H	
D. 有機硫黄分子		
alkylthiol; R-SH		140, 141
E. 有機シラン		
organosilane;		142
mono \sim tri-chloro silane		
R-Si(CH ₃) _{3-n} Cl _n ; n = 1 ∼ 3		
(SiCl の加水分解により Si-OH 化)		
Grianard: B-MaBr	水麦終端化シリコン	
alkyl-lithium: B-l i	Si-H	
		$143 \sim 150$
	ハロゲン化シリコン	
	Si-X ; X=Cl. Br. I	
G. 芳香族ジアゾニウム塩		
aryldiazonium salt; Ar-N ₂ 'X	水素終端化シリコン	$151 \sim 154$
	SI-H	
H. アルキル化試薬		
Grignard; R-MgBr		
1. 个即和灰化水素	水素終端化ケルマニワム	
aikene; K-CH=CH ₂	Ge-H	
alkyne; R-C ≡ CH		155 ~ 160
	ハロケン化ゲルマニウム	
J. 有磯硫黄分子	Ge-X;X=Cl	
aikyithioi; R-SH		
K 芳香族ジアゾニウム塩		
arvldiazonium salt: Ar-Na ⁺ X ⁻		

表1	-4	Si •	Ge	表面への	D	SAM	形成
----	----	------	----	------	---	-----	----

ハマズ	世·[[+++*/]	
		<u> </u>
A. 芳香族シアソニワム塩		
aryldiazonium salt; Ar-N2 ⁺ X ⁻	SiGe	161
	水素終端化面 ·SiGe-H	
 B. 有機シラン		
organosilane;		162,163
trialcoxysilane R-SiX ₃		
X = 0CH ₂ OC ₂ H ₅		
x = 00113, 002115	岩化ケノ書: 5:0	
C. 不飽和炭化水素	HF 処理 – 親水性表面	164
alkene; R-CH=CH ₂	OH 基と判断	
alkyne: $R-C \equiv CH$		
D ホスホン酸		
		105
pnosphonic acid; K-PO3H2		105

表 1 – 6 窒化物への SAM 形成				
分子系	基板材料	参考文献		
A. 臭化アルキル				
alkylbromide; R-Br	窒化シリコン ; Si ₃ N ₄ , SiN _X	166		
B. 不飽和炭化水素				
alkene; R-CH=CH ₂	窒化シリコン - 水素終端化面 SiaN4-H	167, 168		
	013114 11			
	C-N	100		
aikyitnioi; K-SH	Gan	169		
D. 有機シラン				
organosilane;	GaN, AIN(表面酸化)	170		
trialcoxysilane; R-SiX ₃				
$X = OCH_3, OC_2H_5$				
E. ホスホン酸	GaN(表面酸化)	171, 172		
phosphonic acid; R-PO ₃ H ₂				
F. アルキル化試薬	塩素化 GaN; GaN-Cl	123		
Grignard; R-MgBr				

分子系	基板材料	参考文献
A. ヨウ化アルキル		
R-I		173
B. 不飽和炭化水素		
alkene; R-CH=CH ₂	水素終端化ダイヤモンド;	174, 175
alkyne; $R-C \equiv CH$	C-H	
C. アゾ化合物		
R-N=N-R'(光化学反応)		176,
D. 芳香族ジアゾニウム塩		
Ar-N ₂ ⁺ X ⁻ (電気化学的ラジカル化)		177, 178
E. 有機シリン		170 - 191
trialacywailana B. SiX	ま西朝水化ダイヤエンド・	179~101
X = 0CH = 0CH		
A = 0003, 00205 (主西 0日 其と反広)	C-0H \$	
(衣面の日奉と反応)		
F. 有機シラン		
organosilane;		182, 183
trialcoxysilane R-SiX ₃		
$X = OCH_3, OC_2H_5$		
(表面 OH 基と反応)	DLC; diamond like carbon	
	a-C; amorphos carbon	
G. アゾ化合物	hydrogenated a-C; a-C:H	
R-N=N-R(光化学,表面 C=C との反応)	glassy carbon,	184
	graphite,	
	graphene oxide	105 100
Ar-N2 X (電気化学的ランガル化)		185 ~ 188
I. 不飽和炭化水素		
alkene; R-CH=CH ₂		189

表1-8 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;	(表面に極性官能基を担持した)	$190 \sim 199$
mono \sim tri-chloro, -alkoxy silane	高分子材料,有機分子膜	
R-Si(CH ₃) _n X _{3-n} (n=0,1,2)		
$X = CI, OCH_3, OC_2H_5$		

それぞれの反応系の概略は、2章で解説する。さらに3章以降で、SAMの物性や応用等について、われわれの研究結果を中心に、より具体的に説明する。なお、参考のために、SAMに関する総説・解説論文をいくつか、章末にリストアップした [R1 - R36]。

1章の参考文献

- 1. W. C. Bigelow, D. L. Pickett and W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1 513 (1946).
- 2. L. O. Brockway and J. Karle, J. Colloid Sci. 2 277 (1947).
- 3. W. C. Bigelow, E. Glass and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **2** 563 (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. D. Graham and R. S. Hansen, *J. Phys. Chem.* **60** 1153 (1956).
- 8. L. S. Bartell and R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **60** 1231 (1956).
- 9. L. S. Bartell and R. J. Ruch, *J. Phys. Chem.* **63** 1045 (1959).
- 10. C. O. Timmons and W. A. Zisman, J. Phys. Chem. 69 984 (1965).
- 11. W. Hertl and M. L. Hair, J. Phys. Chem. 75 2181 (1971).
- 12. P. R. Moses, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 98 7435 (1976).
- 13. T. Osa, M. Fujihira, Nature 264 349 (1976).
- 14. M. Fujihira, N. Ohishi and T. Osa, Nature 268 226 (1977).
- 15. I. Haller, J. Am. Chem. Soc. 100 8050 (1978).
- 16. E. E. Polymeropoulos and J. Sagiv, J. Chem. Phys. 69 1836 (1978).
- 17. P. R. Moses, Larry M. Wier, John C. Lennox, H. O. Finklea, J. R. Lenhard and Royce W. Murray, Anal. Chem. 50 576 (1978).
- 18. J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. 102 92 (1980).
- 19. I. Taniguchi, K. Toyosawa, H. Yamaguchi and K. Yasukouchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1032 (1982).
- 20. R. Maoz and J. Sagiv, J. Colloid Intreface Sci. 100 465 (1984).
- 21. C. D. Bain and G. M. Whitesides, Science 240 62 (1988).
- 22. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 105 4481 (1983).
- 23. H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch and T. Furtsch, Langmuir 3 409 (1987).
- 24. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 109 3559 (1987).
- 25. 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).
- 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).
- 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).
- 28. M. W. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig and M. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 113 2370 (1991).
- 29. A. Demoz and D. J. Harrison, Langmuir 9 1046 (1993).
- 30. R. Haag, M. A. Rampi, R. E. Holmlin and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 121 7895 (1999).
- 31. J. W. Ciszek, M. P. Stewart and J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc. 126 13172 (2004).
- 32. S. T. Purcell, N. Garcia, V. T. Binh, L. Jonses, II and J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc. 116 11985 (1994).
- 33. J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 2597 (2003).
- 34. Z. Li, S.-C. Chang and R. S. Williams, Langmuir 19 6744 (2003).
- 35. M. Stratmann, Adv. Mater. 2 191 (1990).
- 36. M. Volmer-Uebing and M. Stratmann, *Appl. Surf. Sci.* **55** 19 (1992).
- 37. Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux and J. Delhalle, Langmuir 13 2285 (1997).
- S. Noël, F. Houé, L. Boyer, Z. Mekhalif, J. Delhalle and R. Caudano, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* 22 79 (1999).
- 39. Z. Mekhalif, L. Massi, F. Guittard, S. Geribaldi and J. Delhalle, Thin Solid Films 405 186 (2002).
- 40. F. Sinapi, L. Forget, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Appl. Surf. Sci. 212 464 (2003).
- 41. H. Zhang and S. Baldelli, J. Phys. Chem. B 110 24062 (2006).
- 42. A. Mahapatro, D. M. Johnson, D. N. Patel, M. D. Feldman, A. A. Ayon and C. M. Agrawal, *Langmuir* **22** 901 (2006).

- 43. C. Nogues and P. Lang, *Langmuir* **23** 8385 (2007).
- 44. M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II, Langmuir 8 1615 (1992).
- 45. M. H. Dishner, J. C. Hemminger and F. J. Feher, Langmuir 13 4788 (1997).
- 46. K. Bandyopadhyay and K. Vijayamohanan, Langmuir 14 625 (1998).
- 47. K. Nakano, T. Sato, M. Tazaki and M. Takagi, Langmuir 16 2225 (2000).
- 48. S. W. Han, S. J. Lee and K. Kim, *Langmuir* **17** 6981 (2001).
- 49. 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).
- 50. T. Nakamura, T. Miyamae, D. Yoshimura, N. Kobayashi, H. Nozoye and M. Matsumoto, *Langmuir* **21** 5026 (2005).
- 51. A. Shaporenko, A. Ulman, A. Terfort and M. Zharnikov, J. Phys. Chem. B 109 3898 (2005).
- 52. 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).
- 53. M. J. Robertson and R. J. Angelici, Lanmguir 10 1488 (1994).
- 54. V. Huc, J.-P. Bourgoin, C. Bureau, F. Valin, G. Zalczer and Serge Palacin, *J. Phys. Chem. B* **103** 10489 (1999).
- 55. S. Lin and R. L. McCarley, Langmuir 15 151 (1999).
- 56. M. Geissler, J. Chen and Y. Xia, Langmuir 20 6993 (2004).
- 57. J. I. Henderson, S. Feng, T. Bein and C. P. Kubiak, Langmuir 16 6183 (2000).
- 58. S. A. Swanson, R. McClain, K. S. Lovejoy, N. B. Alamdari, J. S. Hamilton and J. Campbell Scott, *Langmuir* **21** 5034 (2005).
- 59. J. J. Stapleton, T. A. Daniel, S. Uppili, O. M. Cabarcos, J. Naciri, R. Shashidhar and D. L. Allara, *Langmuir* **21** 11061 (2005).
- 60. T. M. Owens, K. T. Nicholson, M. M. Banaszak Holl and S. Süzer, J. Am. Chem. Soc. 124 6800 (2002).
- 61. T. M. Owens, S. Süzer and M. M. Banaszak Holl, J. Phys. Chem. B 107 3177 (2003).
- 62. T. M. Owens, B. J. Ludwig, K. S. Schneider, D. R. Fosnacht, B. G. Orr and M. M. Banaszak Holl, *Langmuir* **20** 9636 (2004).
- 63. N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou and N. Barrett, Surf. Sci. 602 9 (2008).
- 64. T. Kondo, M. Takechi, Y. Sato and K. Uosaki, J. Electroanal. Chem. 381 203 (1995).
- 65. C. Yan, M. Zharnikov, A. Gölzhäuser and M. Grunze, Langmuir 16 6208 (2000).
- 66. S. H. Brewer, D. A. Brown and S. Franzen, Langmuir 18 6857 (2002).
- 67. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** 45 (1985).
- 68. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1** 52 (1985).
- 69. H. Ogawa, T. Chihera and K. Taya, J. Am. Chem. Soc. 107 1365 (1985).
- 70. N. E. Scholotter, M. D. Porter, T. B. Bright and D. L. Allara, Chem. Phys. Lett. 132 93 (1986).
- 71. M. S. Smart, C. A. Brown and J. G. Gordon, *Langmuir* **9** 1082 (1993).
- 72. Y.-T. Tao, J. Am. Chem. Soc. 115 4350 (1995).
- 73. W. R. Thompson and J. E. Pemberton, Langmuir 11 1720 (1995).
- 74. J. T. Woodward, D. K. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 118 7861 (1996).
- 75. B. Cappella, P, Aschieri, M. Ruffa, C. Ascoli, A. Relini, R. Roland, Langmuir 15 2152 (1999).
- 76. C. E. Taylor and D. K. Schwartz, Langmuir 19 2665 (2003).
- 77. J. Martz, L. Zuppiroli and F. Nüesch, *Langmuir* 20 11428 (2004).
- 78. Y. G. Aronoff, B. Chen, G. Lu, C. Seto, J. Schwartz and S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 259 (1997).
- 79. K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz and S. L. Bernasek, Langmuir 14 3720 (1998).
- 80. H. Yonezawa, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, Chem Lett. 35 1392 (2006).
- 81 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).
- 82. S. L. Ren, S. R. Yang and Y. P. Zhao, *Langmuir* **19** 2763 (2003).
- 83. S. L. Ren, S. R. Yang, J. Q. Wang, W.-M. Liu and Y.-P. Zhao, Chem. Mater. 16 428 (2004).
- 84. W. Cao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. C. Morin and L. Reven, Langmuir 12 6429 (1996).
- 85. M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner and N. D. Spencer, Langmuir 16 3257

(2000).

- 86. P. Kohli and G. J. Blanchard, Langmuir 16 695 (2000).
- 87. S. Marcinko and A. Y. Fadeev, Langmuir 20 2270 (2004).
- 88. H.-Y. Nie, D. J. Miller, J. T. Francis, M. J. Walzak and N. S. McIntyre, Langmuir 21 2773 (2005).
- 89. E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek and J. Schwartz, Langmuir 15 8929 (1999).
- 90. P. R. Moses, L. Wier and R. W. Murray, Anal. Chem. 47 1882 (1975).
- 91. T. Osa and M. Fujihira, Nature 264 25 (1976)
- 92. U. Jonsson, G. Olofsson, M. Malmqvist and I. Ronnberg, *Thin Solid Films* **124** 117 (1985).
- 93. N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schilkraut and T. L. Penner, J. Am. Chem. Soc. 110 6136 (1988).
- 94. S. R. Wasserman, Y.-T. Tao and G. M. Whitesides, Langmuir 5 1074 (1989).
- 95. C. R. Kessek and S. Granick, Langmuir 7 532 (1991).
- 96. K. Ogawa, N. Mino, K. Nakajima, Y. Azuma and T. Ohmura, Langmuir 7 1473 (1991).
- 97. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre and J. J. Benattar, Langmuir 7 1647 (1991).
- 98. S. Brandriss and S. Margel, Langmuir 9 1232 (1993).
- 99. J. D. Le Grange, J. L. Markham and C. R. Kurjian, Langmuir 9 1749 (1993).
- 100. K. Mathauser and C. W. Frank, Langmuir 9 3002 (1993).
- 101. H. Tada, J. Electrochem. Soc. 142 L11 (1995).
- 102. R. Vaidya, R. J. Simonson, J. Cesarano III, D. Dimos and G. P. Lopez, Langmuir 12 2830 (1996).
- 103. H. Sugimura and N. Nakagiri, J. Photopolym. Sci. Technol. 10 661 (1997).
- 104. P. W. Hoffmann, M. Stelzle and J. F. Rabolt, Langmuir 13 1877 (1997).
- 105. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai, *Lngmuir* **15** 7600 (1999).
- 106. H. Hillebrandt, G. Wiegand, M. Tanaka and E. Sackmann, Langmuir 15 8451 (1999).
- 107. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, Surf. Interf. Anal. 34 601 (2002).
- 108. N. Moitra, S. Ichii, T. Kamei, K. Kanamori, Y. Zhu, K. Takeda, K. Nakanishi and T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11570 (2014).
- 109. M. J. Sweetman, S. J. P. McInnes, R. B. Vasani, T. Guinan, A. Blencowe and N. H. Voelcker, Chem. Commun. 51 10640 (2015).
- 110. J. Escorihuela, S. P. Pujari and H. Zuilhof, Langmuir 33 2185 (2017).
- 111. S.-Y. Oh, Y.-J. Yun, D.-Y. Kim and S.-H. Han, Langmuir 15 4690 (1999).
- 112. J. J. Benítez, S. Kopta, D. F. Ogletree and M. Salmeron, Langmuir 18 6096 (2002).
- 113. V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim and A. Piqué, Langmuir 22 11113 (2006).
- 114. G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt and J. H. Johnston, Langmuir 18 5749 (2002).
- 115. M. Dion, M. Rapp, N. Rorrer, D. H. Shin, S. M. Martin and W. A. Ducker, Colloid Surf. A 362 65 (2010).
- 116. C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Martensson, A. N. Parikh and D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 114 1514 (1992).
- 117. Y. Gu, B. Lin, V. S. Smentkowski and D. H. Waldeck, *Langmuir* 11 1849 (1995).
- 118. R. C. Tiberio, H. G. Craighead, M. Lercel, T. Lau, C. W. Sheen and D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **62** 476 (1993).
- 119. H. Ohno, M. Motomatsu, W. Mizutani and H. Tokumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 34 1381 (1995).
- 120. V. M. Bermudez, *Langmuir* **19** 6813 (2003).
- 121. G. Nesher, A.Vilan, H. Cohen, D. Cahen, F. Amy, C. Chan, J. Hwang and A. Kahn, *J. PHys. Chem. B* 110 14363 (2006).
- 122. D. M. Rosu, J. C. Jones, J. W. P. Hsu, K. L. Kavanagh, D.r Tsankov, U. Schade, N. Esser and K. Hinrichs, *Langmuir* **25** 919 (2009).
- 123. S. L. Peczonczyk, J. Mukherjee, A. I. Carim and S. Maldonado, Langmuir 28 4672 (2012).
- 124. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 115 12631 (1993).
- 125. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3145.
- 126. A. B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhöelter, Langmuir 16 2987 (2000).
- 127. M. Ara, H.Graaf and H. Tada, Appl. Phys. Lett. 80 2565 (2002).
- 128. N. Saito, K. Hayashi, S. Yoda, H. Sugimura and O. Takai, Surf. Sci. 532-535 970 (2003).
- 129. N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, Langmuir 19 10632 (2003).
- 130. M. R. Kosuri, H. Gerung, Q. Li and S. M. Han, Langmuir 19 9315 (2003).
- 131. L. Scheres, A. Arafat and H. Zuilhof, *Langmuir* **23** 8343 (20007).

- 130. H. Sano, H. Maeda, S. Matsuoka, K.-H. Lee, K. Murase and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 5659 (2008).
- 131. B. Rijksen, S. P. Pujari, L. Scheres, C. J. M. van Rijn, J. E. Baio, T. Weidner H. Zuilhof, *Langmuir* **28** 6577 (2012).
- 132. F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier and M. Wezstein, Angew. Chem. Int. Ed. 37 2462 (1998).
- 133. R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner and P. Allongue, Langmuir 16 7429 (2000).
- 134. X.-Y. Zhu, Y. Jun, D. R. Staarup, R. C. Major, S. Danielson, V. Boiadjiev, W. L. Gladfelter, B. C. Bunker and A. Guo, *Langmuir* **17** 7798 (2001).
- 135. H. Sano, H. Maeda, T. Ichii,, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige and H. Sugimura, *Langmuir* **25** 5516 (2009).
- 136. A. I. A. Soliman, S. Kokufu, T. Utsunomiya, T. Ichii and H. Sugimura, Chem. Lett. 45 561 (2016).
- 137. A. I. A. Soliman, T. Utsunomiya, T. Ichii and H. Sugimura, Langmuir 34 13162 (2018).
- 138. H. Sano, K. Ohno, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Jpn. J. Appl. Phys. 49 01AE09, (2010).
- 139. J. L. Lou, H. W. Shiu, L. Y. Chang, C. P. Wu, Y.-L. Soo and C.-H. Chen, Langmuir 27 3436 (2011).
- 140. J. Escorihuela and H. Zuilhof, J. Am. Chem. Soc. 139 5870 (2017).
- 141. A. Bansal, X. Li, I. Lauermann and N. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 118 7225 (1996).
- 142. J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta and C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71** 1056 (1997).
- 143. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa and D. D. M. Wayner, Langmuir 15 3831 (1999).
- 144. A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter Langmuir 15 8288 (1999).
- 145. A. Fidélis, F. Ozanam and J.-N. Chazalviel, Surf. Sci. 444 L7 (2000).
- 146. T. Okubo, H. Tsuchiya, M. Sadakata, T. Yasuda and K. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 171 252 (2001).
- 147. T. Yamada, T. Inoue, K. Yamada, N. Takano, T. Osaka, H. Harada, K. Nishiyama and I. Taniguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** 8039 (2003).
- 148. M. U. Herrera, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, J. Colloid Interf. Sci. 411 145 (2013) .
- 149. C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard and P. Allongue, J. Phys. Chem. B 101 2415 (1997).
- 150. P. Hartig, Th. Dittrich and J. Rappich, J. Electroanal. Chem. 524 120 (2002).
- 151. M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** 370 (2004).
- 154. T. He, H. Ding, N. Peor, M. Lu, D. A. Corley, B. Chen, Y. Ofir, Y. Gao, S. Yitzchaik and J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc. 130 1699 (2008).
- 155. G. W. Cullen, J. A. Amick and D. Gerlich, J. Electrochem. Soc. 109 124 (1962).
- 156. J. A. Amick, G. W. Cullen and D. Gerlich, J. Electrochem. Soc. 109 127 (1962).
- 157. J. He, Z.-H. Lu, S.n A. Mitchell and D. D. M. Wayner, J. Am. Chem. Soc. 120 2660 (1998).
- 158. K. Choi and J. M. Buriak, Langmuir 16 7737 (2000).
- 159. S. M. Han, W. R. Ashurst, C. Carraro and R. Maboudian, J. Am. Chem. Soc. 123 2422 (2001).
- 160. P. Ardalan, C. B. Musgrave and S. F. Bent, Langmuir 25 2013 (2009).
- 161. A. Girard, F. Geneste, N. Coulon, C. Cardinaud and T. Mohammed-Brahim, *Appl. Surf. Sci.* **282** 146 (2013).
- 162. S. J. Schoell, M. Hoeb, I. D. Sharp, W. Steins, M. Eickhoff, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, *Appl. Phys. Lett.* **92** 153301 (2008).
- 163. J. Howgate, S. J. Schoell, M. Hoeb, W. Steins, B. Baur, S. Hertrich, B. Nickel, I. D. Sharp, M. Stutzmann and M. Eickhoff, *Adv. Mater.* **22** 2632 (2010).
- 164. M. Rosso, A. Arafat, K. Schroën, M. Giesbers, C. S. Roper, R. Maboudian and H. Zuilhof, *Langmuir* **24** 4007 (2008).
- 165. M. Auernhammer, S. J. Schoell, M. Sachsenhauser, K.-C. Liao, J. Schwartz, I. D. Sharp, and A. Cattani- Scholz, Appl. Phys. Lett. 100 10160 (2012).
- 166. F. Cattaruzza, A. Cricenti, A. Flamini, M. Girasole, G. Longo, A. Mezzi and T. Prosperi, *J. Mater. Chem.* 14 1461 (2004).
- 167. A. Arafat, K. Schroën, L. C. P. M. de Smet, E. J. R. Sudhölter, and H. Zuilhof, *J. Am. Chem. Soc.* **126** 8600 (2004).
- 168. A. Arafat, M. Giesbers, M. Rosso, E. J. R. Sudhöter, K. Schrön, R. G. White, L. Yang, M. R. Linford and

H. Zuilhof, Langmuir 23 6233 (2007).

- 169. V. M. Bermudez, Lanmguir 19 6813 (2003).
- 170. B. Baur, G. Steinhoff, J. Hernando, O. Purrucker and M. Tanaka, B. Nickel, M. Stutzmann and M. Eickhoff, *Appl. Phys. Lett.* 87 263901 (2005).
- 171. H. Kim, P. E. Colavita, P. Paoprasert, P. Gopalan, T. F. Kuech, R. J. Hamers, Surf. Sci. 602 2382 (2008).
- 172. 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).
- 173. C. S. Kim, R. C. Mowrey, J. E. Butler and J. N. Russell, Jr., J. Phys. Chem. B 102 9290 (1998).
- 174. T. Kondo, H. Hoshi, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima and T. Tawai, J. Phys. Chem. C 112 11887 (2008).
- 175. T. Strother, T. Knickerbocker, J. N. Russell, Jr., J. E. Butler, L. M. Smith and R. J. Hamers, *Langmuir* **18** 968 (2002).
- 176. T. Nakamura, M. Suzuki, M. Ishihara, T. Ohana, A. Tanaka and Y. Koga, Langmuir 20 5846 (2004).
- 177. J. Wang, M. A. Firestone, O. Auciello and J. A. Carlisle, Langmuir 26 11450 (2004).
- 178. 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).
- 179. S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu, J. M. Calvert, Langmuir 11 1841 (1995).
- 180. H. Notsu, T. Fukazawa, T. Tatsuma, D. A. Tryk and A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** H1-H3 (2001).
- 181. R. Ohta, N. Saito, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, J. Vac. Sci. Technol. A, 22 2005 (2004).
- 182. J. Choi, T. Ishida, T. Kato, S. Fujisawa, Tribol. Int. 36 285 (2003).
- 183. H. P. Mungse, K. Gupta, R. Singh, O. P. Sharma, H. Sugimura, O. P. Khatri, *J. Colloid Interf. Sci.* **541** 150 (2019).
- 184. T. Nakamura, T. Ohana, M. Suzuki, M. Ishihara, A. Tanaka, Y. Koga, Surf. Sci. 580 101 (2005).
- 185. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Savbnt, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 5883 (1992).
- 186. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 201 (1997).
- 187. J. K. Kariuki and M. T. McDermott, Langmuir 15 6534 (1999).
- 188. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. Hwang and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16201 (2008).
- 189. S. Ababou-Girard, H. Sabbah, B. Fabre, K. Zellama, F. Solal and C. Godet, *J. Phys. Chem. C* **111** 3099 (2017).
- 190. N. Tillman, A. Ulman and T. L. Penner, *Langmuir* **5** 101 (1989).
- 191. K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada, Langmuir 6 851 (1990).
- 192. J. Genzer and K. Efimenko, Science 290 2130 (2000).
- 193. A. Baptiste, A. Gibaud, J. F. Bardeau, K. Wen, R. Maoz, J. Sagiv and B. M. Ocko, *Langmuir* **18** 3916 (2002).
- 194. L. Hong, H. Sugimura, T. Furukawa and O. Takai, Langmuir 19 1966 (2003).
- 195. K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai and A. Takano, Langmuir 19 10624 (2003).
- 196. H. Sugimura, L. Hong and K.-H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. 44 5185 (2005).
- 197. Y.-J. Kim, K.-H. Lee, H. Sano, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 307 (2008).
- 198. K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert and B. M. Ocko, ACS Nano 2 579 (2008).
- 199. 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).

関連する総説・解説論文のリスト

- R1. "Molecular Monolayers and Films", J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne and H. Yu, *Langmuir* **3** 932 (1987).
- R2 "Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes: Building Blocks For Future Organic Materials", A. Ulman, *Adv. Mater.* **2** 573-582 (1990).

- R3. "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", A. Ulman, Chem. Rev. 96 1533 (1996).
- R4. "Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy", G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** 1117 (1997).
- R5. "Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers", F. Schreiber, Prog. Surf. Sci. 65 151 (2000).
- R6. "Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces", R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. E. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. Schwartz, C. M. Greenlief and J. N. Russell, Jr., *Acc. Chem. Res.* **33** 617 (2000).
- R7. "Reactions and Reactivity in Self-Assembled Monolayers", V. Chechik, R. M. Crooks and C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.* **12** 1161 (2000).
- R8. "Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers", S. Flink, F. C. J. M. van Veggrl and D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **12** 1315 (2000).
- R9. "A Dynamic View of Self-Assembled Monolayers", A. Badia, R. B. Lennox and L. Reven, *Acc. Chem. Res.* **33** 475-481 (2001).
- R10. "Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces", J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **102** 1271-1308 (2002).
- R11. "Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers", S. Onclin, B. J. Ravoo and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 6282-6304 (2005).
- R12. "Friction force microscopy: towards quantitative analysis of molecular organisation with nanometre spatial resolution", G. J. Leggett, N. J. Brewer and K. S. L. Chong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 1107-1120 (2005).
- R13. "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology", J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** 1103 (2005).
- R14. "Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts", J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **34** 429-439 (2005).
- R15. "Organic chemistry on solid surfaces", Z. Ma and F. Zaera, Surf. Sci. Rep. 61 229-281 (2006).
- R16. "Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics", D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume, *Anal. Chim. Acta* **568** 84-108 (2006).
- R17. "Surface Characterization of Sulfur and Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)", C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles and R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 R867-R900 (2006).
- R18. "Electroless Deposition and Electrical Resistivity of sub-100 nm Cu Films on SAMs: State of the Art", E. Glickman, A. Inberg, N. Fishelson and Y. Shaham-Diamand, *Microelectronic Engineering* **84** 2466-2470 (2007).
- R19. "Self-Assembled Monolayers (SAMs) with Photo-Functionalities", T. Kondo and K. Uosaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **8** 1-17 (2007).
- R20. "Understanding Odd–Even Effects in Organic Self-Assembled Monolayers", F. Tao and S. L. Bernasek, *Chem. Rev.* **107** 1408-1453 (2007).
- R21. "Chemical Manipulation of Multifunctional Hydrocarbons on Silicon Surfaces", T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov, *Surf. Sci. Rep.* **63** 1-71 (2008).
- R22. "The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals", G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer and J.-L. Bredas, *Acc. Chem. Res.* **41** 721-729 (2008).
- R23. "Organic Surfaces Exposed by Self-Assembled Organothiol Monolayers: Preparation, Characterization, and Application", M. Kind and C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* 84 230-278 (2009).
- R24. "Gold Adatom as a key Structural Component in Self-Assembled Monolayers of Organosulfur Molecules on Au(111)", P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu and J. T. Yates Jr., *Prog. Surf. Sci.* 85 206-240 (2010).
- R25. "Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System",C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* 39 1805-1834 (2010).
- R26. "The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for Use in Organic Electronic Applications", P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N. R. Armstrong and S. R. Marder, *Acc. Chem. Res.* 45 337-346 (2012).

- R27. "Hybrids of Organic Molecules and Flat, Oxide-Free Silicon: High- Density Monolayers, Electronic Properties, and Functionalization", *Langmuir* **28** 9920 (2012).
- R28. "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals: a Review Article on Sulfur-Metal Chemistry and Surface Structures", C. Vericat, M. E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés M. H. Fonticelli, F. Ibañez, G. E. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza, *RSC Adv.* 4 27730-22754 (2014).
- R29. "Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces: Resolving the Complex Structure at the Interface by STM", Q. Guo and F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19074-19090 (2014).
- R30. "Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces", S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis and H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 6322-6356 (2014).
- R31. "A Review of in situ Surface Functionalization of Gallium Nitride via Beaker Wet Chemistry", B. L. Pearce, S. J. Wilkins, T. Paskova and A. Ivanisevic, *J. Mater. Res.* **30** 2859-2870 (2015).
- R32. "Silylation from Supercritical Carbon Dioxide: a Powerful Technique for Modification of Surfaces", D. Sanli and C. Erkey, *J. Mater. Sci.* **50** 7159–7181 (2015).
- R33. "Challenges and Developments of Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes as a Green Lubrication Solution for Tribological Applications", S. Watson, M. Nie, L. Wang and K. Stokes, *RSC Advances* **5** 89698-89730 (2015).
- R34. "Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics", S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi and F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **46** 40-71 (2017).
- R35. "Recent Development in Phosphonic Acid-Based Organic Coatings on Aluminum", R. Zhao, P. Rupper and S. Gaan, *Coatings* **7** 133.1-133.21 (2017).
- R36. "Ultrathin Covalently Bound Organic Layers on Mica: Formation of Atomically Flat Biofunctionalizable Surfaces", R. Sen, D. Gahtory, R. R. Carvalho, B. Albada, F. L. van Delft and H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 4130-4134 (2017).

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

2-1-1. チオールおよびジスルフィドからの 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 [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、酸化物表面にほぼ限定されていることと対照的である。



 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.

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。

$$1/2RS-SR + Au_n^0 \rightarrow RS^-Au^+ \cdot Au_{n-1}^0$$

(2-1)

Au(111) 面に吸着したチオール分子は、アルキル鎖が 30°弱傾いた all-trans 構造をとる (図 2-1B)。最も代表 的な分子配列構造は、図 2-1C に示す $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° 構造である [6-9]。各 S 原子は、ホローサイトと呼ばれ る 3 つの金原子の中心に位置し、吸着分子間の距離は Au(111) 面での金原子間距離の $\sqrt{3}$ 倍,約 0.5 nm,で、 SAM の分子密度はおよそ 4.6 molecules/nm² となる。alkane-thiol SAM の分子配列構造は、表面の原子配列 に対し敏感に変化し、原子間距離が 0.47 nm の Ag(111) 面では、アルキル鎖の傾きは約 12° となる [10]。

分子鎖の傾きによる分子充填構造形成のモデル図を、図 2-2 に示す。SAM の最密充填構造は、分子が垂 直に立っている図 2-2A の構造であるが、多くの場合、吸着サイト間の距離は分子の直径よりも離れている ため、分子が垂直に立つと図 2-2B に示すように隙間ができる。この隙間を埋めるように分子間相互作用に よって分子が傾く(図 2-1C)。このモデルは、分子が一直線にならんでその方向に分子が傾き、かつ自由な 角度で傾くことができるという、SAM の構造をごくごく単純化したモデルではあるが、金チオール系だけ に限らず、SAM の膜厚や分子鎖の傾きに有る程度の定量的解釈を与えるモデルとして、扱うことができる。



図 2-2 分子鎖の傾きによる分子充填モデル. A) 分子の垂直配向(細密充填構造), B) 吸着分 子密度の低下による分子間距離の広がり, C) 分子鎖の傾きによる充填構造形成.

図 2-1D およびEに、Au(111) 面に 1-decanethiol [CH₃(CH₂)₉-SH] 分子が吸着し形成された 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 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 分子像が得られるため、その分子配列構造が詳細に検討されている [7,9]。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 [9,11]。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。一般的には、チオール分子溶液中で SAM を被 覆する (図 1-1) が、溶液でなく反応分子の原液をそのまま用いる場合もある。液相法ではなく気相法によるチオール SAM 被覆、例えば、チオール分子を高真空中で蒸発させる真空蒸着法、蒸気圧の高いチオール 分子の蒸気を固体基板上で反応させる化学気相法によるチオール SAM 被覆が行われている[12-14]。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、目的に応じて金属表面を修飾するためにしばしば用いられる。

分子配向性の高い貴金属 - チオール系 SAM では、赤外分光やX線分光、結晶回折学的手法に加えて、 STM による詳細な分子像観察結果が行われており、1990 年頃から現在に至るまで、その分子集積構造に関 する知見の集積と議論が続けられている [6~28]。図 2-2 の分子傾きモデルはかなり単純化されており、 SAM の中ではその微細構造が最もよくわかっているアルカンチオール系 SAM でも、その全体像はかなり複 雑な様相を見せている。実際には、分子の吸着サイトや傾きの方向を2次元平面で考える必要があり、さら には、基板最表面原子と分子最下端原子の結合角(共有結合で固定化されている SAM の場合、特に制限が 大きい)、分子鎖のねじれやたわみなども関わってくる。アルカンチオール SAM の場合、√3×√3R30°構造 が基本となるが、経時変化による表面再構成によって構造変化が起こるだけでなく、分子鎖長や被覆条件に よっても細かく変化し、さまざまな配列構造が現れる。Au 原子 3 つの中心であるホローサイトが最も安定 な吸着サイトではあるが、二つの Au 原子をまたぐブリッジサイトや、Au 原子の直上に吸着するトップサイ トへの分子吸着の存在も示されている。アルキル基炭素数の偶奇効果、芳香族環の影響、基板金属の違いに よる差異なども、明らかにされている。

2-1-2. カルコゲナイド系 SAM

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]。Yokota は UPS 測定結果から Au-Se 結合は Au-S 結合と比較して分極が小さいことを指摘し、Au-S 結合ではフロンティア軌道が S 原子周囲に局在するため に、コンダクタンスが Au-Se 結合よりも小さいと述べている [29]。一方、Au-Se 結合のコンダクタンスの 方が小さいと言う、STM 計測から導かれた逆の主張 [30] もあり、結局、Au-S 結合および Au-Se 結合の 違いについては、未解明な部分が多い。さらに研究が進められることを期待したい。ここでは、実際に Se 系 SAM を Dibenzyl diselenide (BSe) から Au(111) 面に被覆し、その分子配列構造を STM 観察した結果を 示す。比較のため、BSe の Se を S に変えた以外は同じ分子構造を持つ Dibenzyl disulfide (BT) についても、 SAM を作製し STM 像を取得した。どちらもエタノール溶液を用いている。図 2-2B に、BSe および BT の 分子構造と、それぞれの分子から Au(111) 面に形成した SAM の STM 像を示す。BT-SAM 表面には、アル キルチオール SAM と同様に、エッチピットが多数存在する。BSe-SAM の STM 像には、測定範囲全体に幅 2.5 nm の縞状構造が見られる。この 2.5 nm 間隔の縞状構造は、芳香属環を含むセレノール分子が、(2 $\sqrt{3} ×$ $\sqrt{3}$)R30°構造で密に配列した SAM に特有な構造であると報告されている [31]。



図 2-3 セレン系 SAM. A) Dibenzyl diselenide (BSe) と Dibenzyl disulfide (BT)の分子構造. SAM を形成する有機硫黄分子の例, B) 金 (111) 面に吸着した BSe-SAM および C) BT-SAM の STM 像 (Vs = 0.6 V, It = 50 pA).

2-1-3. チオール以外の前駆体から形成する硫黄系 SAM

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 [32]。 図 2-4 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 [33]、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 [34]。

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)



図 2-4 チオシアネート分子からの SAM 形成.

 CH_3] する場合がある。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2-5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2-5A)を、絶縁体であるアルキル 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[35]。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る[36,37]。しかし、チオアセテート分子溶液にチオアセテート基の解離を促進する試薬を添加することで、分子集積密度が向上し条件によってはチオール SAM と同等の SAM が形成できることが示されている[36,38]。



図 2-5 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

2-1-4. 有機硫黄系以外の前駆体からの SAM 形成

チオール等の有機硫黄系と比較するとその例は少ないが、それ以外でもいくつかの分子が金属表面で SAMを形成する。例えば、末端に -NC 基を有するイソシアニド (イソニトリル) (R-NC) が、金属基板表面 での有機-金属錯体形成反応を介して SAM を形成することが知られている [表 1-1C]。Pt 表面への SAM 形 成 [39] に続き、Au, Pd への SAM 形成が報告されている。イソシアニド分子の吸着構造は、赤外吸収分光 を用いて詳細に調べられたが、図 2-6 に示す4つの構造が最も確からしいと考えられている [40,41]。Au の場合には構造 I をとり、Pd の場合には II, III, IV の構造をとる。イソシアニドと CN 配列が逆になってい るニトリル分子 (R-CN) についても、金属への吸着構造に関する論文 [42-44] はある。しかし、水滴接触 角などの化学吸着単分子膜としての性質に関する報告例 [45] は少ない。



図 2-6 A) イソシアネート基の金属への化学吸着, B) 吸着構造

モノアルキルシラン [R-SiH₃] 分子を超高真空中で Au 表面と反応させると、チオール系 SAM 類似の単分 子膜が形成されることが見出された [表 1-1D]。有機基を複数有する有機シラン [R-Si(CH₃)₃, R-Si(CH₃)₂H, R は C=C 三重結合を含有するアセチレン系炭化水素基] でも同様に、金表面に単分子層吸着することが 報告されている。トリメチル [R-Si(CH₃)₃] の場合は分子が金表面から立ち上がって吸着し、ジメチル [R-Si(CH₃)₂H] の場合には横たわって吸着する様子が、STM によって観察されている (図 2-7) [46]。



図 2-7 金 (111) 面へのアセチレン系有機シラン単分子膜形成 . A) トリメチル [R-Si(CH₃)₃] と B) ジメチル [R-Si(CH₃)₂H] での吸着構造の違い.

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 2-8) [表 1-2B]。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。

 $R-COOH + HO-MO_x \rightarrow RCOO^{-}M^{+}O_x + H_2O$ (2-3)

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 1-2B(1章78-81)]。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 2-8)。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(1章 82,83)]。



有機ホスホン酸分子 ($C_nH_{2n+1}PO_3H_2$) 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 [47]。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 1-2C]。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 2-10) [48]。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 [49]。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ンキャストするという独自の手法で、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 2-10 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 一つが有機官能基で置換された分子,SiR_nX_{4-n},は有機シランと呼ばれる。X がハロゲン基やアルコキシ基 である有機シランで酸化物の表面を処理すると、ハロゲン基やアルコキシ基の加水分解反応によるシラノー ル (Si-OH) 化を介して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 2-11)。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 [51,52]。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 1-2D]。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。

図2-11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って、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、 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[53]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 2-12 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。



酸化物表面

図 2-11 有機シラン分子による SAM 形成.



図 2-12 3 官能基有機シラン分子による SAM 形成.

ところで、図 2-12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 [54]。図 2-13A 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



図 2-13 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.

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2-12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2-13Bのように シリコン原子がジグザグにではあるが、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2-13C 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2-13B および図2-13C 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2-13D 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 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2-13C 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からと考えられる。

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℃まで加熱しても、 SAM が破壊されることはなかった [55]。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 [55]。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 [56-64]。

2-2-3. ヒドロシリル基と表面水酸基の反応による SAM 形成

前述のシランカップリング反応(基板表面の OH 基とシラン分子の OH 基の脱水縮合反応)による SAM 被覆は、バルク酸化物表面ばかりでなく、表面酸化層を形成した物質の表面を単分子修飾する手法へと発展 している[第1章表1]。しかし、シランカップリング法による SAM 被覆には、反応溶液中で、シラン分子 がそれぞれのシラノール基(Si-OH)同士の脱水縮合によって重合体を形成し、しばしば基板表面に粒状物が 堆積してしまうと言う欠点がある。重合体形成を回避するため、慎重なプロセス管理を必要とする(詳細は 第3章で説明する)。シラン分子濃度が低い方が液相での重合は起きにくくなるため、必然的に、反応速度 は小さく、時間単位の被覆時間を必要とする。

シラン分子の重合を回避し有機シラン SAM を酸化シリコン表面に高速被覆する手法が、2010 年代半ば に報告されている [表 1-2D]。トリス (ペンタフルオロフェニル)ボラン [$B(C_6F_5)_3$] 触媒の存在下で、ヒ ドロシラン (Hydrosilane) 分子の hydorosilyl(Si-H) 基と、酸化物表面の OH 基が反応する。式 (2-4) に示す ように、基板が酸化シリコンの場合、シランカップリング反応と同じく Si-O-Si 結合によって有機分子が基 板表面に固定化される [65]。

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{H-Si}(\text{CH}_3)_2 \text{R} \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2 \text{R} + \text{H}_2$$
(2-4)

もともと、この触媒反応は、式(2-5)に示すアルコール分子とヒドロシラン分子の反応促進に用いられている[66]。

$$R-OH + H-SiR'_{3} \rightarrow R-O-SiR'_{3} + H_{2}$$
(2-5)

立体障害の大きい三級アルコールを短時間で効果的にシリル化する反応として知られており、中西・嶋田 らによって、酸化物表面へのシラン分子の固定化 -SAM 形成にも応用できることが示された [65]。シラン 分子濃度 0.25M,反応時間 - 数分程度で形成した SAM が、シランカップリング SAM と遜色の無いことが 報告されている [67]。本来はアルコール分子との反応促進であるから、OH 基を担持した炭素系材料や高 分子材料への SAM 形成への展開は問題ないと考えられ、文献 65 でも指摘されているように、酸化シリコ ン以外の酸化物表面との反応も期待できる。

2-2-4. ITO 表面への 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。 電気化学・光電気化学的観点から [68-71]、研究が進められたが、近年では、透明電極/有機半導体の接 合界面での電子移動制御層 [72,73] として注目されている。酸化物であるため、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 [68,70,72-77]。ITO は他の酸化物とはやや異なる吸着特性を持ち、チオール分子やチオフェン分子等の 有機硫黄分子が ITO 表面に吸着し SAM 形成することが知られている [69,71,74,76,78]。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 [69]。ITO へのヘキサデカンチオール (CH₃(CH₂)₁₅SH) 吸着は、100% 原液への浸漬が好ましく [74]、In-site と Sn-site どちらへも吸着していること [76]、ホ スホン酸は In-site に吸着することが示されている。なお、カルボン酸 (R-COOH)・ホスホン酸 (R-PO₃H) は ITO に吸着するが、スルホン酸 (R-SO₃H) は SAM を形成しなかった [76]。

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 [77,78]。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-octhyltrimethoxysilane では ~0.21 monolayer (ML)、n-hexylamine の被覆率は~0.08 ML であった [77]。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。

2-2-5. 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 2-6) [79, 80, 表 1-2F]。

$\equiv \text{Si-OH} + \text{HO-R} \rightarrow \equiv \text{Si-O-R} + \text{H}_{2}\text{O}$

(2-6)

この反応は、Esterificaiton と呼ばれるが、室温での反応速度が不十分なため、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℃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 [81] 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[82]。色素分子(Rhodamine B)内の-COOH基がSnO₂表面の ≡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 表面へのアルカンチオール SAM 形成が報告されている [表 1-3A]。金表面 とは吸着構造に違い有り、赤外分光エリプソメターでの測定から、炭素数 16の hexadecanethiol-SAM の場合、 GaAs(001) 表面では 19°傾いて吸着していることが示された [83]。分子鎖の傾きは、分子集積密度が高い ほど小さくなるので、GaAs 表面のアルカンチオール SAM は、金表面よりも密度が高いと言える。図 2-2C の単純化モデルによる大ざっぱな見積もりでは、数%分子間距離が短くなる。

後述するように、グリニヤール反応によって、Si, Ge と Si-C 結合あるいは Ge-C 結合を形成し、有機分子と半導体をダイレクトに接合できることが知られている。この反応が、GaAs や GaN にも有効であることが、最近報告された [84]。

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 [85,86] か、分子膜-絶縁膜-半導体という構造 [87,88] 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 [89]。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 [90-93]。図 2-14 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 1-4A ~ 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 Si-C=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。有機シラン分子の加水分解で生じる Si-OH 基も、アルコール分子と同様に Si-H 基と反応する。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も、同様の結果が得られる。



図 2-14 水素終端化シリコンへの有機分子接合.

2-3-3. ゲルマニウム表面への SAM 形成

Si と同じ IV 族半導体である Ge 表面へも、表面酸化膜の無い状態で Ge-C 結合で固定化された単分子膜 を形成することができる [94,95, 表 1-4H ~ K]。反応過程も Si の場合とほぼ同様で、ハロゲン化あるいは 水素終端化した Ge 表面 [96-98] を、グリニヤール試薬・アルケン・アルキルチオール・ジアゾニウム塩 と反応させる。Ge の場合、半導体の表面機能化としてだけではなく、酸化防止 - 表面パッシベーションとして、 早くから注目された。Si と違って水素終端化 (Si-H 化) のような表面酸化に対し耐久性のある表面処理が 得難かったため、グリニヤール反応による表面アルキル化 [表 1-3H] が、既に 1962 年に検討されている。 後述 (6-6 章) するように、Si の場合メチル基だけが Si-H の水素を 100% 置換できるが、エチル基より長 い場合は立体障害のため置換率が下がる。原子半径のより大きな Ge の場合は、エチル基でも 100% 置換が 可能であった [表 1-4H (1章 151,152)]。

2-4. Si 化合物表面への SAM 形成

ジアゾニウム塩と Si あるいは Ge との反応は表 1-4G および表 1-4K で紹介したが、同様の反応で SiGe 表面の単分子層修飾 [表 1-5A] も可能である。Si(100) 単結晶面と減圧 CVD 法により Si 基板に被覆した多 結晶 Ge および SiGe 膜表面との比較では、SiGe への分子集積密度が最も高い、という結果が報告されてい る。なお、反応前に、Si, Ge, SiGe 表面は、2%HF による酸化膜除去と脱酸素超純水リンスによって処理さ れている。

ワイドバンドギャップ半導体の一つである SiC は、高出力・高温動作デバイスとしてばかりでなく、その 機械的・化学的耐久性の高さから過酷な環境下での使用する半導体材料としても期待されている。特に、生 態環境下での使用を視野に、SAM によって SiC に生体適合性やバイオセンシング機能を付与する研究が進 んでいる [99,表1-5B ~ D]。SAM 形成の前処理として、SiC 基板を酸化性洗浄液や酸素プラズマによっ て表面酸化し、さらに HF エッチング処理する。この処理によって、親水性の SiC 表面が得られる。表面酸 化した Si や Ge を HF 処理すると酸化膜が除去され水素終端化面が形成されるが、SiC の場合は酸化部位の すべてが除去されずに、-OH 基として表面に残留し SAM 固定化の反応サイトして機能する。シランカップ リング反応,ビニル基との熱反応,ホスホン酸基との反応によって SAM が形成されることが示されている。 窒化シリコン (Si₃N₄, 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 1-6A, B]。窒化シリコン表面に存在する -NH₂ 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。-NH₂ 基の場合の反応式は、

$$\equiv \text{Si-NH}_2 + \text{Br-R} \rightarrow \equiv \text{Si-NH-R} + \text{HBr}$$
(2-7)

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 HF 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[100]。

2-5. 窒化物半導体表面への SAM 形成

青色発光ダイオードの実用化以降、GaN も主要半導体材料のひとつとなり、その表面修飾も研究課題と して取り上げられることが増えてきた。表1-6C~Fに、4種類のプロセス(GaN へ SAM 形成する原料分 子系)を挙げた。このうち、alkanethiol 系と Grignard 試薬系では、表面を酸化せずに直接 GaN と SAM が 接合される。一方、有機シラン系とホスホン酸系では、事前に GaN 基板表面を酸化する必要がある。どち らも、ピラニア洗浄(硫酸 - 過酸化水素混合水溶液)を用いているので、自然酸化膜レベルの酸化膜が形成 された状態での SAM 被覆となる。AIN 等の他の金属窒化物基板への適用も可能と考えられ、実際に、酸化 処理 - シランカップリング処理による SAM 形成が行われている。

2-6. 炭素材料・有機分子材料表面への SAM 形成

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 =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 1-7A ~ C]。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 高密度で極性官能基が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、ダイヤモンド表面 でも同様で、酸素プラズマや電気化学的陽極酸化によって、表面に親水性官能基(主として C-OH)を担持し、 シランカップリング処理する [表 1-7D]。

ダイヤモンド以外の炭素材料 (graphite, glassy carbon, graphene oxide) への SAM 形成は、表 1-7 にま とめた。アモルファスカーボン、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる、イオンプレーティングやプラズ マ CVD, スパッタリング等の、いわゆるドライプロセスで作製する硬質炭素膜は、耐摩耗性・潤滑性が高 く、機械部品への保護被膜として既に実用化されている。その表面に有機単分子膜をグラフト化することで、 さらに耐久性・潤滑性を高めることができる。炭素膜に内在する C-OH 基へのシランカップリング、ある いは、C=C 二重結合とアゾ化合物との反応 [表 1-7F, G] によるフッ化炭素基の固定化が報告された。また、 Si やダイヤモンドと不飽和炭化水素との反応と同様に、有機分子のビニル基と水素化アモルファスカーボン (a-C:H) が反応することが示された [表 1-7I]。Ar スパッタにより表面から酸素を除去すると、反応効率が 上がりより高密度に分子固定化ができたことから、a-C:H 表面の C-H あるいは C=C 二重結合が反応サイト になったと考えられた。炭素系電極の表面機能化のために検討された。

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 [表 1-8A]。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。

2-7. 赤外吸収分光による SAM の分子集積状態評価

SAM の分子集積構造は、その赤外吸収スペクトルに敏感に現れる。図 2-15A, B は、ヘキサデカンチ オール (Hexadecanethiol, HDT) SAM およびフェロセニルヘキサンチオール (Ferrocenylhexanethiol, FcHT) SAM の分子配列構造を模式的に示したものである。高感度反射法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IR-RAS) によって測定したこれらの SAM の IR スペクトルを図 2-15C に示す。HDT-SAM の スペクトルには、-CH₂- 基による2つの吸収ピークと、-CH₃ 基による2つの吸収ピークが存在する。FcHT-SAMには -CH₃ 基は存在しないので、-CH₂- からの吸収ピークだけである。注目されるのは、この2つの吸 収ピーク(-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[101,102]、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[103,104]であり、例に 示したチオール系以外の SAM の構造解析にも重要な役割を果たしている。



図 2-15 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. E. D. Chidsey and D. N. Loiacono, Langmuir 6 682 (1990).
- 7. C. A. Widrig, C. A. Alves and M. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 113 2805 (1991).
- 8. N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu and G. Scoles, J. Phys. Chem. 98 3503 (1993).
- 9. G. E. Poirier, Chem. Rev. 97 1117 (1997).
- 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).
- 11. C. Schonenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma and L. G. Fokkink, Langmuir 10 611 (1994).
- 12. L. H. Dubois, B. R. Zegarski and R. G. Nuzzo, J. Chem. Phys. 98 678 (1993).
- 13. T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsumoto and H. Nozoye, Langmuir 12, 5977 (1996).
- 14. C. Yan, A. Gölzhäuser, M. Grunze and Ch. Wöll, Langmuir 15 2414 (1999).
- 15. C. E. D. Chidsey, G. Liu, P.I Rowntree and G. Scoles, J. Chem. Phys. 91 4421 (1989).
- 16. R. G. Nuzzo, E. M. Korenic and L. H. Dubois, J. Chem. Phys. 93 767 (1990).
- 17. P. Fenter, P. Eisenberger and K. S. Liang, Phys. Rev. Lett. 70 2447 (1993).
- 18. L. Wan, M.Terashima, H. Noda and M. Osawa, J. Phys. Chem. B 104 3563 (2000).
- 19. J. Zhang, Q. Chi and J. Ulstrup, Langmuir 22 6203 (2006).
- 20. P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort and M. Zharnikov, J. Phys. Chem. C 112 15466 (2008).
- 21. E. Torres, A. T. Blumenau and P. U. Biedermann, ChemPhysChem 12 999 (2011).
- 22. A. Ulman, Chem. Rev. 96 1533 (1996).
- 23. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles and R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter.* **18** R867 (2006).
- 24. F. Tao and S. L. Bernasek, Chem. Rev. 107 1408 (2007).
- 25. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza, Chem. Soc. Rev. 39 1805 (2010).
- P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu and J. T. Yates Jr., *Prog. Surf. Sci.* 85 206 (2010).
- 27. Q. Guo and F. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 19074 (2014).
- 28. C. Vericat, M. E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés M. H. Fonticelli, F. Ibañez, G. E. Benitez, P. Carro and R. C. Salvarezza, *RSC Adv.* **4** 27730 (2014).
- 29. K. Yokota, M. Taniguchi and T. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 129 5818 (2007).
- 30. J. D. Monnell, J. J. Stapleton, S. M. Dirk, W. A. Reinerth, J. M. Tour, D. L. Allara and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **109** 20343, (2005).
- 31. P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C.* **112** 15466 (2008).
- 32. J. W. Ciszek, M. P. Stewart and J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc. 126 13172 (2004).
- 33. L. Dreesen, C. Volcke, Y. Sartenaer, A. Peremans, P.A. Thiry, C. Humbert, J. Grugie and J. Marchand-Brynaert, *Surf. Sci.* 600 4052 (2006).
- 34. C. Shen, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, T. Weidner and M. Zharnikov, Langmuir 24 6609 (2008).
- 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).
- 36. J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh and S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9529 (1995).
- 37. M. I. Béthencourt, L. Srisombat, P. Chinwangso and T. R. Lee, Langmuir 25 1265 (2009).
- 38. A. Singh, D. H. Dahanayaka, A. Biswas, L. A. Bumm and R. L. Halterman, Langmuir 26 13221 (2010).
- 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).
- 40. K. L. Murphy, W. T. Tysoe and D. W. Bennett, *Langmuir* **20** 1732 (2004).

- 41. J. J. Stapleton, T. A. Daniel, S. Uppili, O. M. Cabarcos, J. Naciri, R. Shashidhar and D. L. Allara, *Langmuir* **21** 11061 (2005).
- 42. T. Nakayama, K. Inamura, Y. Inoue and S. Ikeda, Surf. Sci. 179 47 (1987).
- 43. J. Richer, A. lannelli and Jacek Lipkowski, J. Electroanal. Chem. 324 339 (1992).
- 44. K.Murphy, S. Azad, D. W. Bennett and W. T. Tysoe, Surf. Sci. 467 1 (2000).
- 45. U. B. Steiner, W. R. Caseri and U. W. Suter, Langmuir 8 2771 (1992).
- 46. N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou and N. Barrett, Surf. Sci. 602 9 (2008).
- 47. R. Maoz and J. Sagiv, J. Colloid Intreface Sci. 100 465 (1984).
- 48. M. J. Pellerite, T. D. Dunbar, L. D. Boardman and E. J. Wood, J. Phys. Chem. B 107 11726 (2003).
- 49. H.-Y. Nie, Anal. Chem. 82 3371 (2010).
- 50. H.-Y. Nie, M. J. Walzak and N. S. McIntyre, J. Phys. Chem. B 110 21101 (2006).
- 51. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents, Second Edition,* (Plenum Press, NewYork and London, 1991).
- 52. シランカップリング剤の使いこなし ノウハウ集 (技術情報協会, 2016).
- 53. M. J. Wirth, R. W. P. Fairbank and H. O. Fatunmbi, Science 275 44 (1997).
- 54. A. Ulman, Chem. Rev. 96 1533 (1996).
- 55. K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, Jpn. J. Appl. Phys. 40 4344 (2001).
- 56. V. V. Tsukruk, Adv. Mater. 13 95 (2001).
- 57. C. N. Durfor, D. C. Turner, J. H. Georger, B. M. Peek and A. D. A. Stenger, Langmuir 10 148 (1994).
- 58. J. Ruhe, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke and G. B. Street, *Langmuir* **9** 2383 (1993).
- 59. X.-D. Xiao, G.-Y. Liu, D. H. Charych and M. Salmeron, *Langmuir* **11** 1600 (1995).
- 60. 小川一文, *表面技術* 47 823 (1996).
- 61. U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe and R. Maboudian, J. Microelectromec. Sys. 7 252 (1998).
- 62. F. S. Perti, G. Wenz, P. Schunk and T. Schimmel, Langmuir 15 4520 (1999).
- 63. K. Ogawa, T. Ohtake, T. Nomura, M. Soga and N. Mino, Jpn. J. Appl. Phys. 39 6684 (2000).
- I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster and V. V. Tsukruk, *Langmuir* 16 504 (2000).
- 65. N. Moitra, S. Ichii, T. Kamei, K. Kanamori, Y. Zhu, K. Takeda, K. Nakanishi and T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11570 (2014).
- 66. J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck and W. E. Piers, J. Org. Chem. 64 4887 (1999).
- 67. J. Escorihuela, S. P. Pujari and H. Zuilhof, Langmuir 33 2185 (2017).
- 68. K. Nishiyama, H. Ishida, I. Taniguchi, J. Electronal. Chem. 373 255 (1994).
- 69. T. Kondo, M. Takechi, Y. Sato and K. Uosaki, J. Electroanal. Chem. 381 203 (1995).
- 70. T. J. Gardner, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 117 6927 (1995).
- 71. T. Kondo and K. Uosaki, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 8 1-17 (2007).
- 72. P. K. H. Ho, M. Granström, R. H. Friend, N. C. Greenham, Adv. Mater. 10 769 (1998).
- 73. P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N. R. Armstrong and S. R. Marder, *Acc. Chem. Res.* **45** 337-346 (2012).
- 74. C. Yan, M. Zharnikov, A. Gölzhäuser and M. Grunze, Langmuir 16 6208 (2000).
- 75. I. Markovich and D. Mandler, J. Electroanal. Chem. 500 453 (2001).
- 76. S H. Brewer, D. A. Brown and S. Franzen, Langmuir 18 6857 (2002).
- 77. V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim and A. Piqué, Langmuir 22 11113 (2006).
- 78. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, G. Pagani and A. Canavesi, Langmuir 13 2694 (1997).
- 79. C. C. Ballarde, C. Broger, K. Ilerd, S. St. John and J. R. Mcwhorter, J. Phys. Chem. 65 20 (1961).
- 80. H. Utsugi, H. Horikoshi and T. Matsuzawa, J. Colloid Interf. Sci. 50 154 (1975).
- 81. M. Dion, M. Rapp, N. Rorrer, D. H. Shin, S. M. Martin and W. A. Ducker, Colloid Surf. A 362 65 (2010).
- 82. M. Fujihira, N. Ohishi and T. Osa, Nature 268 226 (1977).
- D. M. Rosu, J. C. Jones, J. W. P. Hsu, K. L. Kavanagh, D.r Tsankov, U. Schade, N. Esser and K. Hinrichs, *Langmuir* 25 919 (2009).
- 84. S. L. Peczonczyk, J. Mukherjee, A. I. Carim and S. Maldonado, Langmuir 28 4672 (2012).
- 85. D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J. V. Davidovits and F. Rondelez, Appl. Phys. Lett. 69 1646 (1996).
- 86. J. Collet and D. Vuillaume, Appl. Phys. Lett. 73 2681 (1998).

- 87. S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan and D. Vuillaume, Nano Lett. 3 741 (2003).
- 88. D. Niwa, T. Homma and T. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L105 (2004).
- 89. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 115 12631 (1993).
- 90. J. M. Buriak, Chem. Rev. 102 1271 (2002).
- 91. D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume, Anal. Chim. Acta 568 84 (2006).
- 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
- 93. J. M. Buriak, Chem. Mater. 26 763 (2014).
- 94. P. W. Loscutoff and S. F. Bent, Annu. Rev. Phys. Chem. 57 467 (2006).
- 95. J. N. Hohman, M. Kim, H. R. Bender, J. A. Lawrence, P. D. McClanahan and P. S. Weiss, *Chem. Sci.* **2** 1334 (2011).
- 96. Z. H. Lu, Appl. Phys. Lett. 68 520 (1996)
- 97. T. Deegan and G. Hughes, Appl. Surf. Sci. 123/124 66 (1998).
- 98. D. Bodlaki, H. Yamamoto, D.H. Waldeck and E. Borguet, Surf. Sci. 543 63 (2003).
- 99. A. Oliveros, C.L. Frewin, S. J. Schoell, M. Hoeb, M. Stutzmann, I.D. Sharp and S. E. Saddow, *J. Mater. Res.* **28** 78 (2012).
- 100. A. Arafat, M. Giesbers, M. Rosso, E. J. R. Sudhöter, K. Schrön, R. G. White, L. Yang, M. R. Linford and H. Zuilhof, *Langmuir* 23 6233 (2007).
- 101. R. G. Snyder, H. L. Strauss and C. A. Ellger, J. Phys. Chem. 86 5145 (1982).
- 102. R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder and C. A. Ellger, J. Phys. Chem. 88 334 (1984).
- 103. H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer and H. Hoffmann, Surf. Sci. 368 279 (1996).
- 104. V. P. Tolstoy, I. Chernyshova and V. A. Skryshevsky, *Handbook of IR Spectroscopy of Ultrathin Films* (John Wiley & Sons, 2003).

3. 有機シラン系 SAM の気相成長

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。古典的な材料表面処理技術であるシランカップリ ング法 [1-3] は、もともとは液相法での表面被覆が中心であったが、気相法の適用例も数多く報告されて いる。また、SAM という概念が広まる以前から、条件によって単分子膜被覆が形成されることも示されて いる。

本章では、筆者が開発を進めてきた密閉容器を用いた気相法シラン SAM 成長の例を中心に解説するが、 その前に、比較のため、液相法による有機シラン系 SAM 被覆について概観する。

3-1. 液相法による有機シラン SAM 形成

有機シラン系 SAM の原料分子として、トリクロロシラン系分子とトリアルコキシ分子が用いられる。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、立体障害が少ないことと相まっ 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い、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 [4,5]。液相シラン SAM 被 覆の先駆者である Prof. Sagiv によれば、『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 [6]』。 これが、液相法による有機シラン SAM 被覆(クロル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(CCl₄, CHCl₃)を添加した混合溶媒が、良く用いられている。このような手順でアルキ ルシラン SAM を被覆すると、吸着過程(ドライ環境)では基板と結合するのに必要な量だけ Si-Cl が加水 分解し Si-OH となり、単分子膜形成後も Si-Cl が部分的に残留し、空気中に取り出した際に雰囲気中の水蒸 気と反応しすべて Si-OH となることが示されている。文献7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 CCl₄ 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,-SiCl₃,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℃, n = 10 で 0℃)で吸着プロセスを行うことによって、より高品質 の n-alkylsilyl 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。シラン SAM の液相被覆が最初に報告されてから 30年以上経つが、い まだにプロセスの改良が続けられている。例えば、各論文の処方箋を比較検討し最適化を目指した研究によ り、CCl₄+bicyclohexyl 混合溶媒を用い、15分づつ三回反応溶液への浸漬を繰り返すことで、高品質シラン SAM が形成された [8]。興味深いことに、Octadecyl-trichlorosilane(C18), Hexadecyl-trichlorosilane(C16), Dodecyl-trichlorosilane(C12) 3 種類のクロロシラン SAM の水滴接触角 (advancing water contact angle) は、 C18-SAM が 112° であったの対し、C16-および C12-SAM では 114° を示し、鎖長が短いほうが分子集積密 度あるいは配向性が高いという結果が得られている。この報告にとどまらず、今後も、シランカップリング SAM の被覆プロセスに関する新しい知見が示される可能性は高い。

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 [4,9]、次のその上を移動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 [10-13]。反応速度から考えて、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、その後しだいに脱水縮合して 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 ~ 30 min) が必要とされる。

高品質のOctadecyl-trichlorosilane(C18)-SAM[C18SiCl₃-SAM]の水滴接触角(advancing)は、110-112°に達し[14,15]、赤外分光測定からその分子鎖の傾きは15°以下(表面酸化Siウエハ基板の場 合)と報告されている[15]。また、アルキルトリクロロシランSAMとアルキルトリアルコキシシラ ンSAMの違いを、Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS)により分析し た報告によれば、C18SiCl₃-SAMの傾きは0°でほぼ基板に鉛直に分子が配列しているが、Octadecyltrimethoxysilane[Si(OMe)₃]-SAM の分子は 20° 傾いて吸着しているという結果が得られている(どちらも Si ウエハ基板)[16]。アルキルトリクロロシラン SAM の分子の傾き角が、文献 15 の値と異なるが、これは 測定方法の違いによるところが大きそうである。このように、正確な傾きが何度であるかについてはまだ議 論の余地があるが、クロロシランとアルコキシシランでは、SAM 分子の傾き - すなわち分子集積密度 - に差 があることは明白といえよう。この違いは、クロロシランとアルコキシシランの加水分解速度の差によると 説明されている。反応溶液中でクロロシランは容易に加水分解し、図 3-1 に示すように溶液中で集合体を形 成し表面吸着すると考えられている。一方、アルコキシシランの加水分解速度は比較的遅く、反応溶液中で の集合体形成が抑制される。その結果、分子単体で表面吸着する過程が主となる。単体で吸着した分子は、 溶液中よりも動きが抑えられるため2次元自己集積化が進みにくくなり、低密度で分子鎖の傾いた SAM と なる。

酸化物基板の種類と状態も、当然 SAM の集積状態に影響を与える。NEXAFS により測定した Octadecyltrimethoxysilane-SAM の分子傾き角は、前述のように表面酸化した Si ウエハ上では約 20°、多結晶アルミニ ウム(自然酸化膜)ではさらに大きく、傾き約 40°の値を示した [17]。



図 3-1 吸着水層を介した有機シラン SAM の液相成長

超臨界流体は、液体に近い密度を持ち、液体に匹敵する物質を溶解する能力を有する。一方、その粘性は 液体より気体に近い値を示し、液体と気体の中間の物質移動速度(拡散係数)を示す。超臨界流体を反応媒 体として用いる材料・化学工学技術が実用化されている。シランカップリング反応溶媒に、超臨界二酸化炭 素(supercritical carbon dioxide, sc-CO₂)を用いるプロセスも注目されている[18]。液相法と気相法の中 間に位置する、SAM 被覆技術と言える。処理後のリンス溶媒除去が容易(sc-CO₂ は圧力を下げれば気化す る)なため、初めは粉体処理に用いられたが、平面や凹凸基板への SAM 被覆プロセスへの応用展開も進め られている[19-24]。

sc-CO₂中での酸化物表面への有機シラン分子の吸着挙動が調べられ、SAM 形成が可能であることが示された[19]。その後、1 官能基シラン SAM の形成[20]、超臨界流体の低粘性を利用する多孔質材料内壁への SAM 被覆[20,21]、微細凹凸構造基板への SAM 被覆[23] へと展開している。通常の有機溶媒では溶媒中の水分子が酸化物表面へと移動するが、sc-CO₂の場合、逆に、酸化物表面の水分子を溶媒中に取り込んでしまう[19]。そのため、シラン分子を加水分解するための水分量が不足する場合がある。そこで、sc-CO₂ 溶媒中に水分を適宜供給することで、加水分解を促進し、分子集積度の高いアルキルトリクロロシラン [C18-SiCl₃]-SAM の形成に成功した[22]。短時間で単分子膜被覆が形成されることが sc-CO₂ プロセス [シラン濃度 28 mM, 圧力 1000 psi, 297K] 時間 20 s 以下で、飽和膜厚約 2.5 nm に達した。ただし、sc-CO₂ プロセス SAM の水滴接触角 (advancing) は 105°で、有機溶媒プロセス [シラン 濃度 5 mM] SAM の水滴接触角 112°(反応時間 200 min) よりも小さい (文献 22 には、slightly lower と記述されているが、同じ原料分子での 112°と 105°では、分子集積度と配列構造に明確に差がある、と考えて良い)。後述するように (3-7 章)、末端に反応性官能基(-NH₂, -SH, etc.) を有するシランは、分子同士の重合による粒状堆積物を形成しやすく、液相での高品質 SAM 形成が難しい。sc-CO₂ プロセスでは重合を抑制できるため、反応性末端シラン SAM 被覆への応用が検討されている [23,24]

3-2. 有機シラン SAM 被覆のための基板洗浄・表面処理

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 [25]。 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% 程度までは湿度に比例 して増加するが、30% から 80% の領域では、一旦増加度合いがやや緩やかになる。湿度 80% 以上で吸着 水層厚さ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、吸着水層厚はおよそ1 nm と報告されている [26]。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、被覆率の高い SAM を被覆するためには、 基板表面に OH 基が高密度に存在していることが必須である。表面 OH 基が不足すると、被覆率が低くなる ばかりでなく、分子集積構造の乱れも大きくなる [27]。



図 3-2 湿度による吸着水量の変化.

十分な OH 密度を得るには、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。

± 2 1	2.1	1	- ハ の 洗 次 ー	チロムフ	
衣 5-1	- ン・	ノコンワコ	_八の流津 ノ	/ ロセス	1281
~~ ~ ·	-				

名称	洗浄液	рН
SC-1(Standard Clean 1)	アンモニアー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
	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 [29,30]。150℃ 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 [30] (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当である。実際、VUV 洗浄 Si 基板を 150℃ 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、室温に戻しても縮合した Si-O-Si はほとんど解離しない。ピラニア洗浄したシリコン基板とそれを真空中でアニール (400℃) した基板では、シラン分子吸着密度に3倍程度の差があった [31]。



図 3-3 OH 基の昇温脱離と回復.

したがって、熱酸化膜成長等の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、 Si-O-Si の解離処理が必要となる。多湿環境への暴露や液体の水への浸漬[27,31]によっても、Si-OH 密度 は回復するが、一般的には、再度クリーニングプロセスを施すことが有効である。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 の解離が起こり [30]、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 [32]。

3-3. 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 [33,34]。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 34 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 [33-38]。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 [39-43]。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 被覆でしばしば行われる SAM 被覆後 のポストベーキング (脱水縮合による Si-O-Si 結合形成の促進) が不要であることも、その特徴である。

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[38,40,43,44]。 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)。



図 3-4 気相法による有機シラン分子被覆.

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-octadeclytrimethoxysilane 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 3-5A,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(static)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 [45]。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 基終端であっても若干水滴接触角が小さくなる。なお、図 3-5B は静的 接触角値であり、液相法で作成した同じ C18-trichlorosilane-SAM の前進接触角 112°とは直接比較できない が、ODS-SAM の水滴接触角が液相法の C18-SAM より小さいことは間違いない。この点については、3-5章で議論する。



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.

図 3-5C は、HCI あるいは KOH で pH 調整した 1mM-KCI 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 [46]。 ●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 [47]。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, -(CH₂-CH₂)_n-, およびポリ 4 フッ化エチレン, -(CF₂-CF₂)_n-, のゼータ電位とほぼ同じ挙動であり [46]、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。
3-4. 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 (Rrms) 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 3-7 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℃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か 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。



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 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.

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 (3-1) で表さ れる。

$k_1 = k_a[silane][OH]$

(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 k₁ 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出会うことで形成される から、その反応速度式は、式 (3-2) で表される。

 $k_2 = k_b[silane]^2$

(3-2)

ここで、kb は定数である。重合体形成の反応速度k2 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.

3-5. 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、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 [40,45]。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3-9 フッ化アルキルシラン分子とSAMの分子構造.

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。前述したように、液相被覆したアルキルトリアルコキシシラン SAM を構成する分子の傾きは、約 20°であった。FAS13-SAM の傾き角(55°)が、分子長と膜厚から見積もった値(55°)であること、アル キルシランでなくフッ化アルキルシランであることを考慮しても、FAS13-SAM の膜厚を単純な分子の傾き



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℃).

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 -CF₃ 基が存在すると考えられる。

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 [44]。それぞれの結合エネルギーは、Si-C, C-C, C-O, -<u>C</u>F₂-CH₂-, CF₂-, <u>C</u>F₃-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 CF₃ 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、CF₃ 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、CF₂ 信号強度が 逆に小さくなっている度合いは、CF₃ が外側に CF₂ 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 C1s-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

	CF3/CF2比			CF3/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。膜厚も all-trans 構造の場 合よりも小さくなる。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、CF₃ 基だけではなく、内部にある -CF₂-も顔を出している。表面エネルギーは -CF₂- の方が CF₃ よりも大きいため、結果として水滴接触角も小さく なる。



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 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(作製プロセスの詳細は、7-1.および 8-2.に記載)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[48]。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[49,50]。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[49,50]。分子配列前った 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。



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

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 章で述べた液相成長 SAM で 見られた島構造は、100℃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℃以上では島状成長しないことが報告されている [12]。 100℃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-ocatadecyltrimethoxysilane, ODTMS 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-ocatadecyltrichlorosilane, ODTCS 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 [51,52]、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。 気相法 ODTMS-SAM [すなわち ODS-SAM (図 3-4)]の静的水滴接触角は 103.5°で、図 3-5B の値とほぼ 同じであったが、気相法 SAM のランダム構造を反映し、液相法 ODTCS-SAM の静的水滴接触角は 108.4° より小さくなった [52]。

3-6. 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限りは十分高かったが、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 [53]。図 3-14 を用いて、 ODS-SAM を気相被覆した時の欠陥発生のメカニズムとその修復 [53] 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 た空隙が欠陥となってしまう(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 (H₂N-CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)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



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.

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 (CH₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, TPS) で処理 [110℃, 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。

3-7. アミノシラン SAM の気相成長

アミノ基とシラノール基の親和性のため、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。また、アミノシラン SAM の原料分子として用いられるアルコキシシランは、加水 分解速度が遅く、完全なドライ環境では被覆率が低くなってしまう。水を添加すればアルコキシ基のヒドロ キシ基への加水分解が促進されるが、重合を抑制することが難しくなる。この問題を克服するため、一旦、 ドライ環境で不完全なアミノシラン SAM を被覆し、この不完全 SAM に水分を吸着させてから再度ドライ 環境でアミノシラン処理し、被覆率が高く重合の少ないアミノシラン SAM を被覆できることが報告されて いる [54]。

重合を回避しより高品質な SAM 被覆を得るため、気相法によるアミノシラン処理が行われてきた [35,36,45,55-59]。文献 35 では、気相法と液相法を組み合わせる方法がとられた。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の上に下向きに置く、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 36 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 を被覆できる。この例では、分子鎖が比較 的長い AHAPS を用い、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) [60]。

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



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.

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、シリコン基板上の 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、基板上のほとんどの 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 分子と基板上の 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 ℃ が、このプロセスでの AEAPS-SAM 形成条件である。



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.

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 [56,58,61,62]。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、-NH₂ と -OH 間の水素結合(あるいは、NH₃⁺ 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上に固定化されてい 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、洗浄によっ て除去できなくなったと考えられる。

3-8. 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。相対的にではあるが、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 に示す手法を用いてアミノ基密度計測について検討した [56]。

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に AEAPS-SAM を密閉式気相法で被覆した(図 3-17A)。可視光吸収から分子数を見積もるため、両面に AEAPS-SAM を被覆することで、光学吸収量を大きくし精度を高めた。次に、SAM 両面被覆石英基板を、 2,4,6-trinitrobenezene sulfonic acid(TNBS) で化学ラベリング処理する(図 3-17B)。TNBS のスルホン基が SAM 表面の -NH2 基と反応し、TNBS 分子が固定化される。吸着 TNBS 分子による光吸収量を波長 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。TNBS はかさ高いため立体障害が大きく、-NH₂ 基の一部だけが TNBS でラベリングされる。そこで、ラベル化率 を試料の N1s-XPS スペクトルから決定した。図 3-17D に示されているように、試料の XPS-N1s スペクト ルから、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、さらに、TNBS には 3 つの NO₂ 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 molecule/nm² が得られた。両面 被覆によって光吸収量を稼いではいるが、絶対的な光吸収量が小さく測定値には少なくない誤差を含む。結 論として、2 よりは大きく 4 よりは小さい値が得られたと理解している。この値は、アミノシラン SAM(3aminopropyl) tri ~ mono ethoxysilane) を 4-nitrobenzaldehyde でラベル化し、UV 吸収(波長 284-288 nm) から求めたアミノ基密度(エトキシ基数によって変化し、2 ~ 4molecule/nm² と報告 [64]) と、ほぼ同等 の値である。



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.

3-9. アルキルシラン SAM とフッ化アルキルシラン SAM の違い

アルキルシラン SAM およびフッ化アルキルシラン SAM を親水性の酸化物表面に被覆すると、疎水性表面が得られる。酸化膜被覆 Si 基板表面に ODS-SAM と FAS-SAM を気相被覆した例(図 3-4)では、それぞれ 105°と 112°の水滴接触角を示した(図 3-5B)。これら二つの SAM は、代表的な低表面エネルギー SAM であるが、いくつかの点で異なる物性を示す。

そこで、ODS-SAM と FAS-SAM の物性を SPM によって評価した [65]。二つの SAM を同一観察視野 内で物性計測するために、7–1. および 8–2. に記載の微細加工プロセスによって、同一サンプル上に ODS-SAM 被覆領域と FAS-SAM 被覆領域を μ mレベルの大きさで配置する [66,67]。まず始めに、LFM を用いて ODS-SAM および FAS-SAM の摩擦特性差を調べた結果を図 3-18 に示す。測定には、シリコン製 カンチレバー (force constant, k= 2.8 N/m)を用いた。図 3-18A に、真空中(3.5 × 10⁴ Pa)で測定し た ODS/FAS マイクロ構造の LFM 像を示す。図中で、明るい領域は摩擦力が大きいことを意味する。CH₃-基で終端化された ODS-SAM よりも、CF₃-終端化された FAS-SAM の方が摩擦力が大きい。この結果は、 Langmuir-Blogett 膜やチオール系 SAM でも報告されている結果や理論的な計算結果と一致する [68-71]。

図 3-18B に、大気中および真空中で測定した ODS-および FAS-SAM 領域の摩擦力に対する荷重依存性 を示す [72]。縦軸の LF 信号により、相対的な摩擦力の大きさを示す。両 SAM ともに、垂直荷重の増加に 伴い摩擦力が直線的に増加している。荷重 0 ~ 600 nN の範囲内では、SAM は弾性的に応答しており、破 壊や塑性変形は起こしていないと考えて良い。また、両 SAM ともに、真空中よりも大気中のほうが摩擦力 が大きい。これは、試料表面に存在する吸着水によって探針が試料表面へ引きつけられるキャピラリー効 果による。吸着水によるキャピラリーフォースによって、探針が試料側に引きつけられ、探針/試料接点 間に追加の垂直抗力が加わるからである。キャピラリー効果は荷重に依存せず一定であると考えられるの で、図 3-18Bの各直線を荷重0 nN へと外挿することで、キャピラリー効果の寄与を見積もることができる。 ODS-SAMの大気中および真空中における値は、それぞれ17.1 mV および13.1 mV であった。一方、FAS-SAMの値は、33.3 mV および18.1 mV であった。大気中と比較した真空中での摩擦力の減少量は、ODS-SAM、FAS-SAM で、それぞれ23% および46% である。FAS-SAMの方が変化量が大きく、吸着水によるキャ ピラリー効果が、FAS-SAMのほうが大きいことを示している。FAS-SAMのほうが ODS-SAM より疎水性 であるにもかかわらず、FAS-SAM 表面には水が吸着しやすいということを意味する。



図 3-18 ODS/FAS マイクロ構造の LFM 観察. A) 真空中ので LFM 像, B) LFM 信号(相対的摩擦力変化)の垂直効力依存性.

電気陰性度の大きいフッ素原子は、水分子と水素結合を形成することが報告されている[73]。その結果、 FAS-SAM は ODS-SAM よりも水分子と強く相互作用し、その表面にはより多くの水分子が吸着する。一方 で、水分子との吸着力が ODS-SAM よりも大きいのにも関わらず、FAS-SAM がより疎水的な性質を示す(水 滴接触角が大きい)ことは奇異に感じる。しかし、フッ化アルキル分子集合体では多数ある C-F 双極子モー メント同士が打ち消しあって見かけ上の分極が小さくなることが示されている[74]。すなわち、フッ化ア ルキル分子集合体の最表面の水分子は、local な C-F の永久双極子との相互作用により強く吸着するが、水 滴のようなマクロなスケールから見ると、集合体は低表面エネルギーとなる。

図 3-18B に示されているように、吸着水が少なくキャピラリーフォースの働かない真空中においても、



図 3-19 ODS-SAM と FAS-SAM 表面のフォースカーブ. A) 空気中と B) 真空中.

垂直荷重0 nN での摩擦力はゼロとはならない。探針表面 - 試料表面間に、van der Waals 力等に代表され る分子間力が働くからである。この垂直荷重0 nN での摩擦力は、FAS-SAM 表面の方が ODS-SAM 表面よ りも大きい。これは AFM 探針と SAM 間に働く本質的な相互作用が、FAS-SAM のほうが大きいためと考え られる。そこで、AFM 探針と SAM 間の吸着力の大きさをフォースカーブ測定によって調べた[75]。

図 3-19 に、大気中および真空中で得られた ODS-SAM、FAS-SAM のフォースカーブ測定の結果を示す。 横軸は探針の z 位置、縦軸は探針が検出する力である。大気中では、FAS-SAM の pull-off force は、ODS-SAM と比較して大きい(図 3-19A)。その値は、ODS-SAM 表面で 32.6 nN、FAS-SAM 表面で 50.7 nN で あった。この pull-off force は、吸着水によるキャピラリー効果を含めた、探針–試料間の吸着力に相当す る。一方、真空中では、両 SAM 表面の pull-off force は、大気中と比較して減少した(図 3-19B)。その値は、 ODS-SAM および FAS-SAM 表面で、12.8 nN および 23.9 nN である。真空中で得られた pull-off force は、 探針表面–試料表面間の本質的な吸着力の大きさを表すと考えられる。

上述したように、FAS-SAM 表面には C-F 由来の永久双極子が存在する。一方、測定に用いた AFM カン チレバーはシリコン製であり、その表面は酸化膜で覆われている。探針最表面の官能基は水酸基である。水 分子が FAS-SAM 表面に強く吸着するのと同様に、探針表面の水酸基と FAS-SAM の間にも吸着的相互作用 が働くと考えられる。

ODS-SAM の温度による摩擦力の変化を、LFM を用いて真空中で測定した結果を図 3-20 に示す [72]。 室温から 300℃まで昇温すると(図 3-20A)、次第に LF 信号 - 摩擦力 - が減少する。高温になると ODS 分 子が流動化し潤滑油の様に働いて摩擦力が低減したものと考えられる。続けて、300℃から室温への降温時 の摩擦力変化も測定した(図 3-20B)。温度が低下するにつれて摩擦力が減少し、室温ではほぼ昇温前の元 の値へと戻っている。



図 3-21 A) 300℃-600 nN で走査した領域の AFM 像 (室温に戻してからプロー ブ接触力 2.7 nN で観察). B) 高温 - 高圧力印加時の SAM の変形と構造修復.

試験終了後、AFM の観察視野を広げて摩擦力試験を行ったエリア(高温で高圧力を負荷した領域)の状態を観察した結果を、図 3-21A に示す。中心の 40 µm □の部分が、300℃-600 nN で擦過した領域である。 AFM 像で見る限り、スキャン領域に全く変化が生じていないことがわかる。図 3-21B に、高温 - 高圧力の 負荷を加えた SAM と、圧力負荷が小さく室温でに置かれた SAM の様子を模式的に示す。室温では、アル キル基同士の相互作用により SAM 構成分子同士が蜜に詰まった規則的な分子配置構造を取る。温度が上昇 しさらに AFM プローブによる圧力が加わると、SAM 分子間の規則的な並びが崩れる。室温でも 100 nN 弱 の力が加わるとアルキル基 SAM の構造が崩れ始めることが報告されている[76]。分子配列構造が乱れても、 それぞれの分子は基板に化学結合によって固定化されているため、ある程度の力までは分子の脱離 -SAM の 剥離は起らず、圧力が取り除かれ室温に戻る過程で、再自己集積化によって SAM の分子配列構造が修復さ れる。この現象を正確に評価するには、AFM プローブの接触力では無く、プローブの先端径を考慮し印加 圧力として考えることが必要である。炭素数十数個のアルキル SAM の場合、圧力範囲 10 ~ 200 MPa での 変形であれば、力を取り除けば SAM 構造が復元する [77]。

図 3-22 には、FAS-SAM について摩擦力の温度変化を、同じく真空中で測定した結果を [72]。ODS-SAM と同様に、室温から 300℃まで昇温すると(図 3-22A)、次第に LF 信号 - 摩擦力 - が減少する。FAS 分子にも流動化 - 潤滑油様の効果があることを示している。ところが、ODS-SAM と異なり、室温に戻す過程で LF 信号は元に戻らず、100℃以下では加熱前よりも顕著に高い LF 値を示した。この状態で、一旦、試料を大気中に取り出し、再度真空中で LF 測定したところ、図 3-22A の室温での摩擦特性に復帰した。これは、真空下でも残留する吸着水の影響である。



前述したように、FAS-SAM 表面に近接する水分子は最表面の C-F 双極子と強く相互作用する。FAS-SAM 表面には、真空に引いただけでは取れない強吸着水が残留することになる。しかし、この強吸着水も 300℃ への加熱によりほぼ取り除かれたと考えて良いだろう。したがって、昇温 - 高温後の室温での測定値は昇温 前の2倍前後の LF 値を示しているが、これらの値は FAS-SAM の真の摩擦特性を表していると言える。細 かく見れば、昇温後の ODS-SAM の LF 値の平均も、昇温前よりも若干大きい。これも、加熱しないと脱離 しない強吸着水の影響であると言えるかもしれない。

強吸着水は、キャピラリーフォースが生じるほどの量は無く、摩擦力が変化するのは別の原因による。強 吸着水が摩擦力を低減させる理由については、次の二つの可能性を考えている。一つは、吸着水が潤滑材と して働いている可能性である。もう一つは、強吸着水によって C-F の分極が少なくとも部分的に遮蔽された 可能性である[78]。分極遮蔽は、SAM 最表面とプローブ接触面との静電相互作用を、その結果、接触力を 弱める効果がある。

AFM カンチレバーをその機械的共振点付近で振動させて測定するダイナミックフォースモード(DFM: Dynamic force microscope)には、非接触式と呼ばれる最近接点での探針 - 試料間の相互作用を極めて小さ く押さえる方式と、振動の1周期ごとに実質的に試料に接触する断続的接触方式とがある。後者の方式は、 タッピングモードあるいはインターミッテントコンタクトモードと呼ばれている(タッピングモードは本来 商標なので、インターミッテントコンタクトモードが一般名称である)。試料に探針が接触すると自由振動 状態よりも振動振幅が減衰するため、この減衰量が一定になるようにフィードバックをかけて探針で表面を スキャンし画像を得る(振幅の変化を検出するので、Amplitude modulation (AM)-AFM と呼ばれることもあ る)。その際、カンチレバーを加振するために振動子に入力した信号とカンチレバーの振動応答の位相を比 較することで、探針--試料間の相互作用の大小を知ることができる(図 3-23A)[79]。

図 3-23B,C に、ODS/FAS マイクロ構造の位相像を示す。測定には、バネ定数 20 N/m と 40 N/m の二種 類のシリコン製カンチレバーを用いた。明るい領域が、位相差が大きい領域である。バネ定数が 20 N/m の カンチレバーを用いた場合(図 3-23B)、FAS-SAM の位相差は ODS-SAM よりも大きい。一般的に、探針-試料間の吸着力が大きくなるにつれて、位相差は大きくなる。この結果は探針-FAS 間の吸着力が、探針-ODS 間の吸着力より大きいという、LFM 測定およびフォースカーブ測定の結果と一致する。ところが、バ ネ定数が 40 N/m のカンチレバーで測定した結果(図 3-20C)では、ODS-SAM と FAS-SAM の位相差コン トラストは逆転している。位相差は、探針-試料間に作用する二種類の相互作用に起因するエネルギー散逸 によって引き起こされる[80,81]。一つは、探針-試料間の付着力による相互作用、もう一つは試料の粘弾 性による相互作用である。バネ定数が小さい場合、探針と試料が接触するときの接触圧力が小さいため、前 者の相互作用、すなわち SAM 表面の化学状態が支配的になる。バネ定数が大きい場合、接触圧力が大きく なり、後者の相互作用、すなわち SAM の機械的変形が支配的となる。つまり、k = 40 N/m での測定結果は、 FAS 分子が ODS 分子よりも、構造的に剛直であることを示している。



図 3-23 ODS-SAM と FAS-SAM の DFM位相計測. A) 柔らかいカンチレバーでの測定結果と B) 硬いカンチレバーでの測定結果.

- 1. *Silane, Surfaces, and Interfaces*, Edited by D. E. Leyden, (Gordon and Breach Science Publishers, 1986).
- 2. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents, Second Edition,* (Plenum Press, NewYork and London, 1991).
- 3. D. C. Locke, J. Chromatog. Sci. 11 120 (1973).
- 4. P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré and J. J. Benattar, Langmuir 7 1647 (1991).
- 5. D. L. Angst and G. W. Simmons, *Langmuir* **7** 2236 (1991).
- 6. Private communication with Prof. Sagiv, (2003).
- 7. J. B. Brzoska, I. Ben Azouz and F. Rondelez, Langmuir 10 4367 (1994).
- 8. M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, M. Paulus, R. Seemann and K. Jacobs, *Surf. Interf. Anal.* **47** 557 (2014).
- 9. M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang and J. M. White, Langmuir 21 1848 (2005).
- 10. K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp and H. Fuchs, Langmuir 11 2143 (1995).
- 11. D. W. Britt and V. Hlady, J. Colloid Interface Sci. 178 775 (1996).
- 12. C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung and R. Maboudian, J. Phys. Chem. B 102 4441 (1998).
- 13. N. Kumar, C. Maldarelli C. Steiner, and A. Couzis, Langmuir 17 7789 (2001).
- 14. R. Maoz and J. Sagiv, J. Colloid Intref. Sci. 100 465 (1984).
- 15. A. Ulman, Adv. Mater. 2 573 (1990).
- 16. K. Bierbaum, M. Kinzler, Ch. Wöll, N. Grunze, G. Hähner, S. Heid and F. Effenberger, *Langmuir* **11** 512 (1995).
- 17. L. Thomsen, B. Watts, D. V. Cotton and P. C. Dastoor, Synthetic Metals 154 9 (2005).
- 18. D. Sanli and C. Erkey, J. Mater. Sci. 50 7159-7181 (2015).
- 19. J. R. Combes, L. D. White and C. P. Tripp, *Langmuir* **15** 7870 (1999).
- 20. C. Cao, A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy, Langmuir 17 757 (2001).
- 21. T. S. Zemanian, G. E. Fryxell, J. Liu, S. Mattigod, J. A. Franz and Z. Nie, Langmuir 17 8172 (2001).
- 22. K. Efimenko, B. Novick, R. G. Carbonell, J. M. DeSimone and J. Genzer, Langmuir 18 6170 (2002).
- D. Rébiscoul, V. Perrut, O. Renault, F. Rieutord, S. Olivier, P.-H. Haumesser, J. Supercritical Fluids 51 287 (2009).
- 24. S. S. Israel, D. Rébiscoul, M. Odorico, V. Flaud and A. Ayral, Langmuir 35 2792 (2019).
- 25. R. Badmann, N. Stockhousen and M. J. Setzer, J. Colloid Interf. Sci. 82 534 (1981).
- 26. D. B. Asay and S. H. Kim, J. Phys. Chem. B 205 16760 (2005).
- 27. J. D. Le Grange, J. L. Markham and C. R. Kurjian, Langmuir 9 1749 (1993).
- 28. 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).
- 29. L. T. Zhuravlev, Langmuir 3 316 (1987).
- 30. O. Sneh and S. M. George, J. Phys. Chem. 99 4639 (1995).
- 31. R. R. Rye, G. C. Nelson and M. T. Dugger, Langmuir 13 2965 (1997).
- 32. V. Gupta, N. Madaan, D. S. Jensen, S. C. Kunzler and M. R. Linford, Lanmguir 29 3604 (2013).
- 33. W. Hertl, J. Phys. Chem. 72 1968 (1968).
- 34. W. Hertl and M. L. Hair, J. Phys. Chem. 75 2181 (1971).
- 35. I. Haller, J. Am. Chem. Soc. 100 8050 (1978).
- 36. U. Jonsson, G. Olofsson, M. Malmqvist, and I. Ronnberg, Thin Solid Films 124 117 (1985).
- 37. H. Sugimura, N. Nakagiri, and N. Ichinose, Appl. Phys. Lett. 66 3686 (1995).
- 38. H. Sugimura and N. Nakagiri, Langmuir 11 3623 (1995).
- 39. H. Tada, J. Electrochem. Soc. 142 L11 (1995).
- 40. H. Sugimura and N. Nakagiri, J. Photopolym. Sci. Technol. 10 661 (1997).
- 41. P. W. Hoffmann, M. Stelzle, and J. F. Rabolt, Langmuir 13 1877 (1997).
- 42. H. Hillebrandt, G. Wiegand, M. Tanaka and E. Sackmann, Langmuir 15 8451 (1999).
- 43. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, and O. Takai, Surf. Interf. Anal. 34 550 (2002).
- 44. A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai, Lngmuir 15 7600 (1999).
- 45. A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shiroyama and O. Takai, J. Vac.

Sci. Technol. A 19 1812 (2001).

- 46. A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama, and O. Takai, Colloid Surf. A 182 257 (2001).
- 47. G. A. Parks, Chem. Rev. 65 177 (1965).
- 48. H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, and O. Takai, J. Vac. Sci. Technol. B 20 393 (2002).
- 49. X. Xiao, J. H. Deborah, H. Charych, and M. Salmeron, Langmuir 12 235 (1996).
- 50. A. Lio, D. H. Charych, and M. Salmeron, J. Phys. Chem. B 101 3800 (1997).
- 51. K. Kojio, A. Takahara, K. Omote, and T. Kajiyama, Langmuir 16 3932 (2000).
- 52. T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka and A. Takahara, *Langmuir* **21** 905 (2005).
- 53. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Appl. Phys. Exp. 5 025202 (2012).
- 54. A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smironov, Langmuir 18 3181 (2002).
- 55. D. G. Kurth and T. Bein, *Langmuir* **9** 2965 (1993).
- 56. S. M. Kanan, W. T. Y. Tze and C. P. Tripp, Langmuir 18 6623 (2002).
- 57. K. Hayashi, A. Hozumi, N. Saito, H. Sugimura and O. Takai, *Surf. Sci.* **532-535** 1072 (2003).
- 58. S. Fiorilli, P. Rivoloc, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzolli, B. Onida and E. Garrone, *J. Colloid Interf. Sci.* **321** 235 (2008).
- 59. 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).
- 60. T. Moriguchi, H. T. Nishimura, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Colloids Surf. A 321 94-98 (2008).
- 61. E. A. Smith and W. Chen, Langmuir 24 12405 (2008).
- 62. M. Zhu, M. Z. Lerum and W. Chen, Langmuir 28 416 (2012).
- 63. H. Sugimura, T. Moriguchi, M. Kanda, Y. Sonobayashi, H. M. Nishimura, T. Ichii, K. Murase and S. Kazama, *Chem. Comm.* **47** 8841 (2011).
- 64. J. H. Moon, J. H. Kim, K. Kim, T. Kang, B. Kim, C.-H. Kim, J. H. Hahn and J. W. Park, *Langmuir* **13** 4305 (1997).
- 65. 杉村博之,林和幸,斎藤永宏,高井治,セラミックス 38 807-811 (2003).
- 66. H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai, *Langmuir* **16** 885-888 (2000).
- 67. H. Sugimura, H. Shiroyama and O. Takai, *Appl. Phys. A* **72** S285-S289 (2001).
- 68. R. Overney, E. Myer, J. Frommer, D. Brodbeck, L. Howald, H.-J. Gtherodt, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh, *Nature* **359** 133 (1992).
- 69. H. I. Kim, T. Koini, T. R. Lee and S. S. Perry, *Langmuir* **13** 7192 (1997).
- 70. S. Yamada and J. Israelachivili, J. Phys. Chem. B 102, 234-244 (1998).
- 71. M. Fujihira and T. Ohzono, Jpn. J. Appl. Phys. 38 3918-3931 (1998).
- 72. K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, Jpn. J. Appl. Phys. 40 4344-4348 (2001).
- 73. H. Murase, K. Nanisi, H. Kogure, T. Fujibayashi, K. Tamura, N. Haruta, *J. Appl. Poly. Sci.* **54** 2051-2062(1994).
- 74. T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi and T. Kanamori *ChemPhysChem* **79** 1421-1425 (2014).
- 75. K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, *Appl. Surf. Sci.* 188 513-518 (2002).
- 76. X. Xiao, J. H. Deborah, H. Charych and M. Salmeron, Langmuir 12 235-237 (1996).
- 77. R. W. Carpick and M. Salmeron, Chem. Rev. 97 1163-1194 (1997).
- 78. H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai and N. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 80 1459-1461 (2002).
- 79. J. Tamayo and R. Garcia, Langmuir 12 4430-4435 (1996).
- 80. J. Tamayo and R. Garcia, Appl. Phys. Lett. 71 2394-2396 (1997).
- 81. J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, Appl. Phys. Lett. 72 2613-2615 (1998).

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 4-1)。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。





次に、ステアリン酸(Steatic acid, STA)を APhS-SAM 表面に固定化する(図 4-2)。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°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 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 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



図 4-3 XPS-N1s スペクトル. A) APhS-SAM, B) STA-APhS-SAM

4-2. ホスホン酸 SAM

実際に、ホスホン酸 SAM を被覆した例を紹介する [4]。図 4-4 は、ITO 基板表面への n-octadecylphosphonic acid(ODP) 分子の吸着挙動を示す。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、水滴接触角 の浸漬時間依存を示す。洗浄した ITO 基板の接触角は10度以下であったが、ODP 溶液へ5 秒浸漬するだけで、 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、浸漬時間の延長とともに、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。XPS 分析 による測定でも、浸漬時間が長くなると炭素量(すなわち吸着分子量)が増えていることが示されている。

AFM 像(図 4-5)では、浸漬時間 24 時間と 72 時間での 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 基板表面をほぼ完全に埋め尽くしたと考 えられる。その後、配列構造を変えながら、おそらくは、大きく傾いている分子が起き上がることで生まれ る空隙に、新たな分子が詰まっていくような道筋で、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、分子集積度が大きく違わない SAM が形成されていると言うこともできる。



図 4-4 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 4-5 ODP-SAM の AFM 像.

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 4-6 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 なども、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。



☑ 4-6 Zirucinium 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 Multilyer 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、VUV 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 4-7 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(telephtalic 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 溶液浸漬を繰返し積層膜を形成する。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。



図 4-7 Zr 層ージカルボン酸 SAM の交互積層による多層化.



図 4-8 Zr(OBu)4-TPA 積層膜の膜厚.

結果を図 4-8 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 増加分は小さい。積層過程と各ステップでの被膜の分子構造を、図 4-9 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 4-9 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。



図 4-9 Zr(OBu)4-TPA 積層構造.

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. 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、被覆対象の物理的形状を変えずに、 その最表面の物理的・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)、

$R-NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow R-NH_3HCO_3$ (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)-3aminopropyltrimethoxysilan(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ンコートにより被覆、210°C で2分 間焼き付けを行った。塗膜密着性は、碁盤目剥離試験 (1mm 角、100 セクション)および折り曲げ試験によ り評価した。





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、碁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 1 nm: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。

試料	碁	盤目試験	折曲げ		
		煮沸	2T	1T	ОТ
ODS	0/100		_	_	_
AEAPS	100/100	100/100 (3h)	O	\bigcirc	\bigcirc
GPS	0/100		-	_	_
クロメート処理	100/100	100/100 (0.5h)	O	\bigtriangleup	×
未処理	0/100		×	_	_
			킈ळ F00/ い下	··· 三川南	

表 5-1 塗膜密着性試験結果

剥離なし,

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高く、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)。

- 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。
- 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。

武料	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

表 5-2 塩水噴霧試験による耐食性評価

5-4. 高分子材料表面への SAM 形成

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きたが、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。多 くの場合、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 能基を形成する。固体表面の SAM と比べると、特に樹脂表面の吸着膜はかなり乱れた構造となり、SAM と いうカテゴリーに分類できるかどうか疑問もあるが、単分子層レベルの表面修飾が現実に可能であることか ら、本稿では、一種の SAM として捉えることとする [表 1-7]。

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

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 ℃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 cm³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違を見るため、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物基板の水滴接触角 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℃ - 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 では無いが、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 5-6D)は、VUV 洗浄試料の凹凸のあまりない表面状態(図 5-6C)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 $1 \sim 3$ nm 程度であり AEAPS $1 \sim 3$ 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℃の範囲で調べたところ、100℃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 5-7 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 5-7A 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℃では、表面窒素濃度は変化しないが、120℃および 180℃では、加熱時間とともに 窒素濃度が減少する。シリコン基板上に 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 5-7B 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) ℃)に近い 180 ℃でのアニールだけでなく、120 ℃というガラス転移点よりも 100 ℃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℃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 ℃程度低くなっていても不思議で 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℃と結 論した。100℃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℃ -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 5-8C 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 5-8 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.

5-5. SAM による金属表面改質と高分子 - 金属異種接合への展開

高分子材料と無機材料を、高分子部材が熱変形しない低温で接着剤を使わずに接合することができれば、 接合部材の寸法変化がほとんどない精密接合技術として工業的な応用も期待できる。そこで、高分子表面と 無機表面の状態を適切に制御し、表面同士の圧着だけで接合可能か検討し、接着剤フリーの低温異種接合の 可能性を見出した[55]。ここでは、このような改質表面を圧着する接合プロセスを表面接合と呼ぶ。無機 材料表面のSAMによる表面改質は、表面接合にポジティブな機能を示す。本節ではこの研究事例を紹介する。

まず初めに, 異種表面接合研究の契機となった, 光によるプラスチック表面改質とプラスチック同士の表 面接合について簡単に述べる。プラスチック部材表面を大気中で VUV 照射した時に形成される表面改質層 が接合支援層として働き、接着剤を使わずにプラスチック部材同士を接合できることを見出し,実際にシク ロオレフィンポリマー(Cyclo-Olefine Polymer, COP)部材の接合に成功し、マイクロ流路プレートの接合 封止技術として実用化した。詳細については、参考文献 [56-58] を参照していただきたい。

通常, 接合部材表面には微細な凹凸がある。表面接合では, 凹凸構造が接合面同士の有効な接触を阻害し,

かえって接合強度を弱める。表面凹凸は可能な限り小さくし、実効接触面積を大きくする方が有利である. そこで、熱処理によって原子平坦面が出る酸化アルミニウム単結晶(サファイア)基板を、実験に供した。 熱処理サファイアを VUV 洗浄により親水化 - 表面水酸基終端化し, VUV 処理 COP フィルム (d = 188 µm) と室温で接合した試料の写真を、図 5-9B に示す。この条件での接合試料は、90 度剥離試験で接合強度 6.4 Ncm⁻¹の値を示した.



図 5-9 原子平坦サファイアと VUV 表面改質 COP の表面接合. A) サファイア (0001) 面の AFM 像. プリベークしたサファイア基板を 1000℃で 2 時間保持し徐冷. 表面粗 さは Rrms = 0.08 nm. B) サファイア -COP 接合試料. COP フィルムは, 照射距離 5mm (大気中), 照射時間 2min で VUV 処理.

実用材料であるアルミニウム箔と COP との接合を試みた。アルミニウム表面にはサファイアとほぼ同じ 化学組成を有する酸化膜があり、サファイアと同様の手順(表面を VUV 洗浄し親水化する)を踏み表面活 性化すれば、接合できると期待したが望ましい結果は得られなかった。図 5-10A は実験に用いた高平滑ア ルミニウム箔の表面 AFM 像を示す。このアルミニウム箔の表面粗さはおよそ 10 nm であり、アルミニウム 箔として最高レベルの表面平滑性を有する。ではあるが、原子平坦化サファイアと比べると格段に凹凸が大 きい。実効的接触が不足していると考え、COP の表面改質層(低分子量化しておりバルクよりも熱変形温 度が低い)を、表面凹凸に倣うように微小熱変形させ接合実験を行った。具体的には、70~130℃の範囲 で加熱し3~4 MPaの圧力でプレスした。しかしながら、COP とアルミニウムの熱膨張率の差から来る熱 応力により剥離してしまい、AI 表面酸化膜と COP の表面接合は成功しなかった。



 図 5-10 アルミニウムと COP の光活性化表面接合. A) 高平滑アルミニウム箔(LUXAL®, 東洋アルミニウム)の表面 AFM 像(Rrms=10 nm). B) アルミニウム箔表面への
 ODP-SAM 被覆[濃度:2 mM, 溶媒:エタノール, 温度:50°C, 浸漬時間:24 hour].

そこで、アルミニウム箔表面にホスホン酸 SAM を被覆(図 5-10B, ホスホン酸 SAM の詳細は 4.2 章を参照) し、さらに、SAM 表面を VUV 表面活性化し、接合実験を行った(図 5-11A)。『COP と同じ炭化水素によ り AI 表面を被覆し VUV 処理することで、AI 表面を VUV 処理 COP 表面と類似の化学的状態にする』とい う発想に基づいている。実際に、この AI 表面処理は有効で、130℃という温度でも熱応力剥離せずに AI と COP を接合することに成功した(図 5-11B)。SAM 被覆が接合に有効であることを、明確に示すことができた。 SAM が接合において果たしている役割については、後で議論する。以下に、接合実験の詳細について説明 する。

AI 表面、ODP-SAM を被覆した。次に、COP フィルムと ODP-SAM 被覆アルミニウム箔を,それぞれの 条件で VUV 処理する. COP 表面には接着能のある VUV 酸化改質層を形成し,アルミニウム箔の方は ODP-SAM のアルキル鎖を部分酸化し有機親水性官能基を形成した。ODP-SAM は膜厚が 2 nm 強しかないため, 大気中で VUV 照射する急速にエッチング除去されてしまう. VUV 光の強度を弱めて SAM 残膜量と親水性 官能基生成量が最適となるように,照射条件を決定した.実際には,照射距離を 10 nm まで離し (10 nm では,照射距離 5 nm での VUV 光到達強度の約 30% まで減衰する)、光化学反応速度を下げた。最後に, 活性化面同士を向き合わせ加熱プレスし接合する。図 5-11B に、COP-AI 接合試料の写真を示す。 高平滑 アルミニウム箔では、室温接合が出来ず ODP-SAM 被覆 +VUV 処理も必要条件であり、サファイアと比べ ると表面平滑性が不十分であった。しかし、通常のアルミニウム箔と比べての表面平滑性の効果は大きかっ た。通常のアルミニウム箔の表面粗さは Rrms = 25 nm で、ここまで粗くなると ODP-SAM 被覆 +VUV 処 理を加えても、23 µm 厚の COP フィルムしか接合できなかった。表面粗さが大きすぎるため実効接触面積 = 接合強度が不足し、23 µm 厚の COP フィルムではフィルムが伸縮して熱応力を緩和できたが、これ以上 厚い COP フィルムでは剥離してしまった。



図 5-11 ODP-SAM 被覆 AI と COP の VUV 光活性化表面接合. A)接合プロセス:COP および ODP-SAM 表面を適切に VUV 改質し、加熱プレス. B) AI-COP 接合試料:接合温度は 130℃、COP フィルム厚は 188 µm.

高平滑アルミニウム箔で、ODP-SAM 被覆が表面接合に有効であった理由は何であろうか。それは、最表 面官能基の動きの自由度であると考えている。COP 改質層の変形によって、アルミニウム箔表面の10 nm の微細凹凸をカバーできたとしても、最表面には分子レベルのミクロな凹凸が存在することは想像に難くな い。VUV 処理された ODP-SAM 分子の長さは2 nm 弱であるが、分子鎖がクッションとなってこの分子レ ベルの超微小凹凸をカバーしている可能性がある。また、次のような理由も考えられる。接合界面では両表 面の官能基同士の親和性と化学結合形成によって接合が担保されている。しかし、接合にかかわる官能基同 士の相互作用の大きさ、あるいは化学結合を形成する確率は、等方的では無く官能基同士がある一定の角度 で向き合った時に最大となる。無機固体表面の官能基の向きは、結晶構造によって制限され動きの自由度は ほとんどない。これに対し、有機分子末端にある官能基は格段に動きの自由度が大きい。サファイア表面の 場合、高密度で水酸基が存在する。かつ平坦面であることから、全体が COP 改質層表面と接触する。その 結果、表面官能基の運動性に多少の制限があっても、その多くが COP 改質層表面の官能基と相互作用し接 合サイトとなりうる。凹凸表面の SAM 末端官能基の場合、存在密度は無機表面よりも小さい。しかし、有 る程度の動きがあることで、相手側の官能基と最適な空間配置をとり、その結果、十分な数の接合サイトが 得られていると考えることができる。

- 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).
- 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).
- S. L. Brandow, M. -S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, 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. Sugmura, 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, H. Menzel, H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V. Erb and M. Stamm, *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).
- 55. 杉村博之, ケミヤルエンジニヤリング 59 405 (2014).
- 56. Y.-J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi and H. Sugimura, Appl. Surf. Sci. 255 3648 (2009).
- 57. 谷口義尚,金永鍾,萩生真知子,田口好弘,杉村博之,表面技術 54 234 (2014).
- 58. 杉村博之, ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の応用 10.2 光による高分子表面処理(表面技術協会編,コロナ社, 2016).

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 [CH₃(CH₂)_nC(O)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 (パーオキサイドラジカルとアルキルラジカル) が生成し (式 6-1)、

$$[CH_3(CH_2)_nC(O)O]_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_nCOO^{\bullet} \rightarrow CH_3(CH_2)_nC^{\bullet}$$
(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)。

$$\equiv \text{Si-H} + \text{R} \bullet \rightarrow \equiv \text{Si} \bullet + \text{RH}$$

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。

(6-2)

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]。

$$\equiv \text{Si-H} + \text{R-CH} = \text{CH}_2 (\text{R}'(\text{O})\text{O}]_2) \rightarrow \equiv \text{Si-RH}(\text{CH}_2)_2 \text{R}$$
(6-4)

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]。

$$\equiv \text{Si-H} + \text{R-CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \equiv \text{Si-RH}(\text{CH}_2)_2 \text{R}$$

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℃)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)、

\equiv Si-H + R-OH $\rightarrow \equiv$ Si-OR

(6-6)

(6-5)

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℃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]、

$$\equiv \text{Si-H} + \text{O}_2^{\bullet} \rightarrow \equiv \text{Si} + \text{HO}_2^{\bullet}$$

(6-7)

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]。





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

水素終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]。

$$\equiv \text{Si-H} + \text{OHC-R} \rightarrow \equiv \text{SiOCH}_2\text{R}$$
(6-8)

$$\equiv \text{Si-H} + \text{R} \xrightarrow{\longrightarrow} \equiv \text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{R}$$
(6-9)

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 hexadcanoloxy-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 -CH₃ 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.

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°	$2.2\sim2.4$ nm
	Vis:90 mWcm ⁻²	R.T	15 hours	104 - 106°	$2.2\sim2.4~\text{nm}$
HDO	Thermal	150 °C	2 hours	108 - 110°	2.2 ~ 2.4 nm

表 5-1 HD- および HDO-SAM 表面の水滴接触#	角。	と膜厚
--------------------------------	----	-----

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 励起には超高圧水銀ランプを、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 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<u>ステップ</u> <u>&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</u>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 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。このことからも、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 6-9 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 6-9 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 結合は切断されるということを示している。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 6-8A には、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6-8B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(図6-10)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6-10 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 の電気的性質

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 Si-CH₂-CH₂-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 Si-CH=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 6-11A 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 6-11B 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子的性質を制御できることを、具体的に示し ている。



図06-11 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 の電気的性質は、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 6-12A)。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6-12 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 いう機能を持つ。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 くいため、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 6-13 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を、図 6-14 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 6-14A)。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 6-14B)。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 6-15 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6-13 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6-14 A) VFC-SAM および B) FCA-SAMの電気化学応答.



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 6-16 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 イルを SAM 密度をパラー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。-CH₂-よりも-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(=Si-CH₂-CH₂-CH₂-による接合)と、1-alkyne分子との反応で形成されるalkenyl-SAM(=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]。



図6-16 アルキル基接合と立体障害.

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 6-17 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% 置換の可能性はある。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6-17 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 6-18)[56-58]が、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 ためには室温処理の方が望ましい。



図 6-18 シリコン表面のハロゲン化/アルキル化.

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。

 $RMgX + h^+ \rightarrow R^{\bullet} + MgX^+$

(6-10)

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。

 $\equiv Si-H + R\bullet \rightarrow \equiv Si\bullet + RH$

(6-11)

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。

$$\equiv Si^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \equiv Si - R$$

(6-12)

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 6-19 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 6-19 可視光励起による Si(111)-H のメチル基置換.

6章の参考文献

- 1. R. A.Wolkow, Anuu. Rev. Phys. Chem. 50 413 (1999).
- 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).
- 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. Sudhöelter, 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).
- 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. Yasseri, 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. Homsi, 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.* **36**1 259 (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. Sudhöelter, 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. Linford, 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. 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, $CF_3(CF_2)_2Si(OCH_3)_3$], AHAPS, CMPhS [p-(chloromethyl) phenyltrimethoxysilane, $CH_2C-C_6H_4$ -Si(OCH₃)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。光照 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、試料と試料台とのコンタクト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 μ m × 25 μ 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の酸化シリコン膜との物性の違いに起因するものあ ると考えられる。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 μ m × 25 μ 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。

シリコン基板上の SAM の表面電位は、式 (7-1) で表される。

$$V_{SAM} = -\frac{(\phi_{subst} - \phi_{tip})}{e} + \frac{\mu}{A\varepsilon_{SAM}\varepsilon_0} + \alpha$$
(7-1)

ここで、 ϕ_{subst} と ϕ_{tip} は、Si 基板と KFM プロー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_o は、SAM および真空の誘 電率を示す。式 (7-1) は 3 つの項からなる。第 1 項は、-($\phi_{subst} - \phi_{tp}$)/e で、Si 基板と KFM プローブチップの接 触電位差 (contact potential difference) である。第 2 項は、 μ /A ϵ_{SAM} ϵ_o , 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。

 $V_{SAM} - V_{ODS} = \frac{\mu_{SAM}}{A_{SAM}\varepsilon_{SAM}\varepsilon_0} - \frac{\mu_{ODS}}{A_{ODS}\varepsilon_{ODS}\varepsilon_0}$ (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。



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

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-OCH₃ 基は SAM を形成したときには残らないため、-Si(OCH₃)₃ 基のかわりに -SiH₃ 基に置き換えて分 子構造が簡易化し、より計算をし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, CMPS, 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。



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.

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、 次式 (7-3)で表される。

$$\Delta \mu \perp$$
 (FAS17-ODS) (-3.92D) < $\Delta \mu \perp$ (FAS3-ODS) (-3.71D) <
 $\Delta \mu \perp$ (CMPhS-ODS) (-1.85D) < $\Delta \mu \perp$ (ODS-ODS) (0D) < (7-3)
 $\Delta \mu \perp$ (AHAPS-ODS) (+0.53D)

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 SAM が形成されるからである。

 ϵ_{SAM} を3と仮定し [14]、 ϵ_o として8.854×10⁻¹²J⁻¹C²m⁻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先は、1.2 ~ 1.5 nm²molecule⁻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 nm²molecule⁻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

直接接合型 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 Si基板への分子接合プロセス. A) アルキル基の接合, B) メチル基の接合.

図 7-9 は、C_X-Si 試料の光電子収量スペクトルを示す。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。光電子収量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こり、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



図 7-9 アルキル基 SAM-Si 試料の光電子収量スペクトル.

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る。 っまり、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] であったの対し, C1 では 100% 近い置換率が得られる [20]。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。 7章の参考文献

- 1. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitanai, 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).
- 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. Delamarche, 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. 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ていくことが、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、 シリコー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、µ-contact 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 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。



図8-1A ベンゼン環のUV光励起による芳香族シランSAMの露光.



図8-1B クロロメチル基のアルデヒド基への光化学変換によるUV露光.



図8-1C チオール基のスルホン酸基への光化学変換による露光.



図8-1D 金-硫黄結合の光励起による露光.

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ったが、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必要があるため、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 VUV 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 VUV 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 8-2A 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 μ m × 25 μ m 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。



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 8-3 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 8-3A)、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 の分解速度が低下した。SAM を完全に分解除去する のに必用な照射量は 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 8-3 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、10⁴ 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]。

 $O_2 + hv(\lambda \le 175 \text{ nm}) \to O(1D) + O(3P)$ (8-1)

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。

$O(1D) + M \rightarrow O(3P) + M$	(8-2)
$O(3P) + O2 + M \rightarrow O_3 + M$	(8-3)
$O_3 + hv(\lambda \le 300 \text{ nm}) \rightarrow O(1D) + O_2$	(8-4)

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)]。

$H_2O + hv \rightarrow OH + H$	(8-5)
$O(1D) + H_2O \rightarrow 2 \cdot OH$	(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、 $10 \sim 30$ kJmo^{l-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。



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.

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 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 かぞ 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 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 μ m × 10 μ 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 ~ 1.0 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 SiO₂ 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 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。



10 µm 💻

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.



図 8-6 2次電子コントラストの分子種依存.

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, SiO2の3種の領域のSEM像での明るさの順は、

$$ODS > SiO_2 > FAS17$$

(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。

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) [95-97]。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 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滴接触角の変化と B) 露光パターンの FE-SEM 像(暗部が露光エリア).

図 8-8 に、試作した露光システムの特性を示す。ODS 単分子膜の水滴接触角の測定から、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、試料表面の水滴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、その際の水滴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 µm 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。

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用がある。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 [97]。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/cm²) 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



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 CMPhS 分子集積. C) FAS17 分子集積化サンプル
 の FE-SEM 像. D) ODS-FAS17-CMPhS 三成分マイクロ構造サンプルの FE-SEM 像.

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 (CMPhS) 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 CMPhS 分子が集積化した領域である。



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 0.046J/cm² の場合の CMPhS-SAM 表面の C1s-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.

次に、アルキルシラン SAM 以外の VUV マイクロパターニングについて紹介する. 例えば、図 7-1 にも示した CMPhS は、-CH₂Cl 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 -CH₂Cl 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/cm² 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/cm² 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。-CH₂CI 基が光化学反応によって -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 をパターニングすれば、-CH₂CI 基と -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 終端化に必用な露光量 0.046 mJ/cm² は、本 VUV 露光システ ムでは露光時間5秒に相当する。

8-6. KFM による UV/VUV 露光過程の追跡

7章で、KFM による表面電位測定が、SAM 構成分子の識別や分子集積密度の計算、電子構造の推定に有 用であることを述べた。光マイクロパターンでは、光照射による SAM 分子の分解/化学変化を利用するが、 SAM 分子の化学的状態変化もまた、表面電位の変化を引き起こす。µm 以下の空間解像度がある KFM は、 マイクロパターンの化学的状態をその変化過程を含めて探るのに好適な手法と言える。

実際に有機シラン系 SAM の VUV 露光/UV 露光時の、化学変化/表面電位変化を KFM 測定を中心に評価した結果 [98-100] を紹介する(図 8-11)。試料には ODS-SAM あるいは CMPhS-SAM を被覆した被覆 Si を減圧下で VUV 露光し、CMPhS-SAM 被覆 Si は UV 露光した。UV 光源には、488 nm -Ar イオンレーザーの第2高調波を用いた。実際に、有機シラン系 SAM を VUV 露光/UV 露光した時の、SAM の化学変化/表面電位変化を KFM 測定によって評価した結果を紹介する(図 8-11)。試料には ODS-SAM あるいは CMPhS-SAM を被覆した被覆 Si を用い、ODS-SAM は減圧下で VUV 露光し、CMPhS-SAM 被覆 Si は UV 露光した。UV 光源には、488 nm -Ar イオンレーザーの第2高調波を用いた。



図 8-11 KFM による露光過程追跡 ODS-SAM と CMPhS-SAM の VUV 露光. A) 試料の構成. B) ODS-SAM の減圧 VUV 露光. C) CMPhS-SAM の UV 露光.

図 8-12 に、ODS-SAM 試料を VUV 露光した時の試料表面の状態変化を示す。図 8-12A には膜厚変化を、 図 8-12B には水滴接触角の変化を示す。VUV 露光 - 活性酸素の発生と SAM の酸化 - によって、ODS-SAM



図8-12 VUV露光によるODS-SAMの化学変化. A)膜厚変化とB)濡れ性変化. 露光時間 15minのODS-SAM表面のC) LFM像とD)KFM像, E)LFコントラストとF)表面電位コント ラストのVUV露光時間依存性.

表面に -OH, -COOH 等の極性官能基を形成しつつ、徐々にエッチングされ膜厚が減少する。露光時間 30 分で、 ODS-SAM はほぼすべてエッチングされ、下地の酸化シリコン(表面は Si-OH)が露出する。図 8-12C と 8-12D は、露光時間 15 分での試料の LFM 像および KFM 像を示す。VUV 露光エリアは、どちらの画像でも 明るく表示されている。VUV 露光による SAM の化学変化は、表面を親水化し、摩擦力の増加と SAM 分子 の双極子モーメントの変化 – 正の表面電位シフト – を引き起こしている事がわかる。摩擦力は露光時間に伴 い単調に増加し、一定時間後は変化しなくなる。この傾向は、図 8-12B に示した親水化度の変化と対応する。 一方、表面電位は、最初に正にシフト – ほぼ一定で推移 – 大きく負の方向にシフト – 再度増加、という特徴 的な変化挙動を見せている。つまり、露光時間 20 分前後では、SAM 表面を負に分極させる成分が多くなっ ている、と考えられる。VUV 励起酸化反応の推移は、初期段階においてアルキル基の酸化によって生成し た C-OH が、さらに酸化されて -COOH になり、最終的にはそれがエッチング除去された、と考えることが できる。おそらく、-COOH 濃度がピークを迎えた時が表面電位の底である。

露光量 – 反応進行度–の空間分布を、KFM により可視化する実験を行った。図 8-13A に示すように、フ オトマスクを SAM に密着させず、あえて 10 μm のギャップを空けて VUV 露光した。ギャップがあると、 フォトマスクの Cr 遮光膜のエッジから回折によって VUV 光が遮光部に滲み出し、さらには、原子状酸素や オゾン分子等の活性酸素種が、露光領域から遮光部へと拡散する。その結果、模式的に図 8-13A に示すように、 エッジから内側への一定の領域で、反応進行度の傾斜が生じる。



図8-13 10µm-ギャップVUV露光によるエッジ領域の傾斜化. A)露光エッジにおけるVUV反応進行度の傾斜変化. B)ギャップ露光パターンのKFM像.

図 8-12E, 8-12F に示すように、ODS-SAM の VUV 露光において、反応初期過程と反応終点近傍での摩 擦力の時間変化は小さい。逆に、表面電位は急激に変化する。反応初期過程の時間変化を空間分布に置き換 えれば、図 8-13A の反応傾斜領域の最内部 – 未反応 ODS-SAM に隣接する領域 - に相当する。反応終点領 域は、反応傾斜領域の最外部 – フォトマスク開口部直下(ODS-SAM が完全にエッチングされた領域)に隣 接する領域–に相当する。この二つの領域(反応傾斜領域の両端)では表面電位変化が大きいことが予想さ れ、KFM によって高感度で検出できる可能性が高い。実際に、図 8-12A の試料を観察した結果が図 8-12B である。線幅 10 µm の露光パターンの両側に、表面電位が ODS-SAM とは異なる帯状の領域があるが、こ れが反応傾斜エリアである。、露光ラインと反応傾斜エリアを区切っているように見える低表面電位の線は、 図 8-12F の表面電位の谷に相当する。

次に、CMPhS-SAM を UV 露光した結果を見て見よう。図 8-14 は、試料の KFM 像であるが、露光領域 の表面電位は非露光領域の表面電位よりも高い。露光時間 1 分で顕著な表面電位変化が生じ、KFM により パターンを観察できた。しかし、二次電子コントラストがほとんど得られず、同じ露光時間の CMPhS-SAM 試料は FE-SEM ではパターンが観察ができなかった。この系においても、KFM は反応初期過程の観察に有 用であった。

CMPhS-SAM を UV 露光すると、二つの光化学反応が同時進行する(図 8-15A, 8-15B)。反応 A は、 -CH₂CI 基の酸化反応である[55]。光励起された -CH₂CI 基が酸素分子と反応し -CHO, -COOH へと変化する。 VUV 露光によってまず [-CHO] が増加し、有る程度 -CHO が増加してから、-COOH への酸化が顕著になる。 その結果、[-CHO] の増加に遅れて [-COOH] が増加する。反応 B は、ベンゼン核の光励起によって起る Si-C 結合の解離である [54]。この反応では、フェニル基濃度が減少し [-SiOH] が増加する。SAM 分子本体がが 脱離するため、[-CHO][-COOH] も減少する。最終的には、分子がすべて除去され -SiOH だけが表面に残る。

反応過程の理解を助けるため、露光時間によるそれぞれの表面濃度変化を、図 8-15C に模式的に表した。 ただし、濃度の大小関係やピーク濃度となる時間などは実験的に確定した値ではないことに注意して欲しい。 その上で、反応の進行と表面電位の変化について考察する。第7章・図7-5で説明したように、フェニルク ロロメチル -PhCH₂CI は、塩素原子の電気陰性度に起因して表面側が大きく負に分極している。したがって、 CMPhS-SAM を被覆すれば、基板の表面電位は負にシフトしている。図 8-14B のグラフは、負にシフトし た CMPhS-SAM の表面電位を基準に、VUV 露光により表面電位が正にシフトする様子を示している。変ま ず、[PhCH₂CI] の減少すると、表面電位は正にシフトする。[-CHO], [-COOH], [-SiOH] の増加は、その分極 を考えると表面電位は負にシフトするはずであるが、[PhCH₂CI] の減少による正の表面電位シフトが大きく、 差し引きで表面電位差が増加したと考えられる。図 8-14B では、露光時間 5 分で表面電位差は最大となり、 それ以上の露光時間では減少している。露光時間 5 分以上では、[PhCH₂CI] の減少による正の表面電位シフ トよりも、[-SiOH] の増加による負の電位シフトが優勢になったのであろう。[-CHO], [-COOH] も減少に転じ ている可能性が高く、こちらも負の表面電位シフトに繋がる。



図8-14 CMPhC-SAMのUV露光(大気中). A)KFM像;露光時間 1minのCMPhS-SAM. B)表面電位差(露光領域-未露光領域)の露光時間依存性.



図8-15 CMPhC-SAMのUV露光反応. A)-CH₂CIの酸化反応, B) Si-C結合の解離. C) 各官能基濃度の推移.

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. Fuierer 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. Gölzhäuser and M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* **75** 2401 (1999).
- 19. W. Eck, V. Sradler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Gölzhäuser 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. Gölzhäuser 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. Jaehnig, *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. Gillaspy, 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.I 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, *Lanmguir* **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. Prekins, 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.; Atomopheric 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. L. Hong, H. Sugimura, T. Furukawa and O. Takai, *Langmuir* **19** 1966 (2003).
- 98. N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai, J. Mater. Chem. 12 2684 (2002).
- H. Sugimura, N. Saito, N. Maeda, I. Ikeda, Y. Ishida, K. Hayashi, L. Hong and O. Takai, *Nanotechnology* 15 S69 (2004).
- 100. H. Sugimura, N. Saito, Y. Ishida, I. Ikeda, K. Hayashi and O. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. A* .22 1428 (2004).

9. マイクロ / ナノテン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使することで、SAM のマイクロテ ンプレートとしての応用が広がる [1-9]。この分野に関係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だきたい。

SAM を、金属 [10-15] や半導体 [16-19]、無機酸化物 [20-22] 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 [23]。 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、 パターニングした SAM 上に金属を堆積させ金属マスクとする [24]、SAM と他の物質とを積層した多層レ ジストにする [20,23] 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 ニングされた 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 [25-35]。金属ナノ粒子 [36-45],酸化物や化合物半導体 [46-61],有機高分子 [62-74],カーボンナノチューブ [75] 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 [76-84] 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 [85-97]、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9-1 SAMマイクロテンプレートとパターン転写プロセス.

9章の参考文献

- 1. 杉村博之,高井治, *表面科学* 22 364 (2001).
- 2. S. Krämer, R. R. Fuierer and C. B. Gorman, Chem. Rev. 103 4367 (2003).
- 3. J. H. Fendler, Chem. Mater. 13 3196 (2001).
- 4. K. Jennings and E. L. Brantley, Adv. Mater. 16 1983 (2004).
- 5. P. M. Mendes and J. A. Preece, Current Opinon in Collid & Intreface Science 9 236 (2004).
- 6. X.-Mei Li, J. Huskens and D. N. Reinhoudt, J. Mater. Chem. 14 2954 (2004).
- M.-S. Chen, S. L. Brandow, T. L. Schull, D. B. Chrisey, W. J. Dressick, Adv. Func. Mater. 1364 (2005).
- 8. 1S. Onclin, B. J. Ravoo and D. N. Reinhoudt, Angew. Chem. Int. Ed. 44 6282 (2005).
- 9. 杉村博之, マテリアルインテグレーション, **21** 35 (2008).
- 10. A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114 9188 (1992).
- 11. M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr. and G. Gillen, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 5305 (1993).
- 12. K. C. Chan, T. Kim, J. K. Schoer and R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 21 5875 (1995).
- 13. H. Sugimura and N. Nakagiri, J. Vac. Sci. Technol. A 141223 (1996).
- 14. L. B. Goetting, T. Deng and G. M. Whitesides, Langmuir 15 1182 (1999).
- 15. M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel and E. Delamarche, Langmuir 18 2374 (2002).
- 16. C. S. Kim, R. C. Mowrey, J. E. Butler and J. N. Russell, Jr., J. Phys. Chem. B 102 9290 (1998).
- 17. T. Strother, T. Knickerbocker, J. N. Russell, Jr., J. E. Butler, L. M. Smith and R. J. Hamers, *Langmuir* **18** 968 (2002).
- 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).
- 19. D. Wang, S. G. Thomas, K. L. Wang, Y. Xia and G. M. Whitesides, Appl. Phys. Lett. 70 1593 (1997).
- 20. H. Sugimura, O. Takai and N. Nakagiri, J. Vac. Sci. Technol. B 17 1605 (1999).
- 21. T. L. Breen, P. M. Fryer, R. W. Nunes and M. E. Rothwell, Langmuir 18 194 (2002).
- 22. C. K. Luscombe, H.-W. Li, W. T. S. Huck and A. B. Holmes, Langmuir 19 5273 (2003).
- 23. H. Sugimura T. Hanji, O. Takai, T. Masuda and H. Misawa, *Electrochim. Acta* 47 103 (2001).
- 24. W. J. Dressick and J. M. Calvert, Jpn. J. Appl. Phys. 32 5829 (1993).
- 25. A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, Lanmguir 10 1498 (1994).
- 26. S. L. Brandow, M.-S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, J. M. Calvert and W. J. Dressick, *Langmuir* **15** 5429 (1999).
- 27. N. Ichinose, H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo and H. Masuhara, Chem. Lett. 1961 (1993).
- 28. W. J. Dressick, C. S. Dulsey, J. H. Georger, Jr. and J. M. Calvert, Chem. Mater. 5 148 (1993).
- 29. S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu and J. M. Calvert, *Langmuir* **11** 1841 (1995).
- 30. N. L. Jeon, R. G. Nuzzo, Y. Xia, M. Mrksich and G. M. Whitesides, Langmuir 11 3024 (1995).
- 31. H. Sugimura and N. Nakagiri, Thin Solid Films 281 572 (1996).
- 32. M. Liang, N. Lackey, S. Carter and M. L. Norton, J. Electrochem. Soc. 143 3117 (1996).
- 33. J. E. Lynch, P. E. Pehrsson, D. N. Leonard and J. M. Calvert, J. Electrochem. Soc. 144 1698 (1997).
- 34. S. Hoeppener, R. Maoz, S. R. Cohen, L. Chi, H. Fuchs and J. Sagiv, Adv. Mater. 14 1036 (2002).
- 35. 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).
- 36. C.-F. Chen, S.-D. Tzeng, M.-H. Lin and S. Gwo, Langmuir 22 7819 (2006).
- 37. D. Dahlhaus, . Franzka, E. Hasselbrink and N. Hartmann, Nano. Lett. 6 2358 (2006).
- 38. O. P. Khatri, H. Sano, K. Murase and H. Sugimura, Langmuir 24 12077 (2008).
- 39. O. P. Khatri, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, J. Phys. Chem. C 112 16182 (2008).
- 40. L. Jiang, W. Wang, H. Fuchs and L. Chi, Small 5 2819 (2009).
- 41. L. Scheres, B. Klingebiel, J. ter Maat, M. Giesbers, H. de Jong, N. Hartmann and H. Zuilhof, *Small* **6** 1918 (2010).
- 42. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Appl. Phys. Exp. 5 025202 (2012).
- 43. J. Yang, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura, Langmuir 28 7579 (2012).
- 44. H. Sugimura, S. Mo, K. Yamashiro, T. Ichii and K. Murase, J. Phys. Chem. C 117 2480 (2013).

- 45. 杉村博之, 6-1. 単分子膜リソグラフィによる微細加工:金ナノ粒子の選択配置, プラズモンナノ材料の 最新技術(シーエムシー出版, 監修・山田淳, 2009) p.214.
- 46. G. Gillen, S. Wight, J. Bennett and M. J. Tarlov, Appl. Phys. Lett. 65 534 (1994).
- 47. R. J. Collins, H. Shin, M. R. DeGuire and A. H. Heuer, Appl. Phys. Lett. 69 860 (1996).
- 48. H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin, Adv. Mater. 9 811 (1997).
- 49. 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).
- 50. D. Qin, Y. Xia, B. Xu, H. Yang, C. Zhu and G. M. Whitesides, Adv. Mater. 11 1433 (1999).
- 51. K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W. S. Seo and W. J. Dressick, *Chem. Mater.* 11 2305 (1999).
- 52. K. Ha, Y.-J. Lee, D.-Y. Jung, J. H. Lee and K. B. Yoon, Adv. Mater. 12 1614 (2000).
- 53. Y. K. Hwang, S. Y. Woo, J. H. Lee, D.-Y. Jung and Y.-U. Kwon, Chem. Mater. 12 2059 (2000).
- 54. C.-C. Chen and J.-J. Lin, Adv. Mater. 13 136 (2001).
- 55. H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, Adv. Mater. 13 667 (2001).
- 56. X. Chen, L. M. Tolbert, C. L. Henderson, D. W. Hess and J. Ruhe, J. Vac. Sci. Technol. B 19 2013 (2001).
- 57. N. Saito, H. Haneda, W.-S. Seo and K. Koumoto, Langmuir 17 1461 (2001).
- 58. Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto, Langmuir 17 4876 (2001).
- 59. I. Lee, S. W. Han, S. J. Lee, H. J. Choi and K. Kim, Adv. Mater. 14 1640 (2002)
- 60. L. F. Rozsnyai and M. S. Wrighton, Langmuir 11 3913 (1995).
- 61. L. F. Rozsnyai and M. S. Wrighton, Chem. Mater. 8 309 (1996).
- 62. S. Krämer, R. R. Fuierer and C. B. Gorman, Chem. Rev. 103 4367 (2003).
- 63. M. Morita, S. Yasutake, H. Ishizuka, J. Fukai and A. Takahara, Chem. Lett. 34 916 (2005).
- 64. Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi and Z. Gu, Langmuir 16 3569 (2000).
- 65. R. Krupke, S. Malik, H. B. Weber, O. Hampe, M. M. Kappes and H. v. Löneysen, *Nano Lett.* **2** 1161 (2002).
- 66. M. He, X. Ling, J. Zhang and Z. Liu, J. Phys. Chem. B 109 10946 (2005).
- 67. J. B. Hannon, A. Afzali, Ch. Klinke and Ph. Avouris, Langmuir 21 8569 (2005).
- 68. Z. Huang, P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, X. Xia and G. Whitesides, Langmuir 13 6480 (1997).
- 69. O. Prucker, M. Schimmel, G. Tovar, W. Knoll and J. Ruhe, Adv. Mater. 10 1073 (1998).
- 70. S. L. Clark and P. T. Hammond, Adv. Mater. 10 1515 (1998).
- 71. Y.-T. Tao, K. Pandian and W.-C. Lee, Langmuir 14 6158 (1998).
- 72. K. M. Vaeth, R. J. Jackman, A. J. Black, G. M. Whitesides and K. F. Jensen, Langmuir 16 8495 (2000).
- 73. D. M. Jones and W. T. S. Huck, Adv. Mater. 13 1256 (2001).
- 74. K. Hayashi, A. Hozumi, N. Saito, H. Sugimura and O. Takai, Surf. Sci. 532-535 1072 (2003).
- 75. J. B. Hannon, A. Afzali, Ch. Klinke and Ph. Avouris, Langmuir 21 8569 (2005).
- 76. N. Mino, S. Ozaki, K. Ogawa and M. Hatada, Thin Solid Films 243 374 (1994).
- 77. H. Sugimura and N. Nakagiri, J. Am. Chem. Soc. 119 9226 (1997).
- C. S. Dulcey, J. H. Georger, V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare and J. M. Calvert, *Science* 252 551 (1991).
- 79. 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).
- 80. J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald and G. M. Whitesides, Langmuir 11 825 (1995).
- 81. J. P. Bourgoin and S. Palacin, Langmuir 14 3967 (1998).
- 82. H. Sugimura, H. Shiroyama, O. Takai and N. Nakagiri, Appl. Phys. A 72 S285 (2001).
- 83. H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi and O. Takai, Adv. Mater. 14 524 (2002).
- 84. T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara, Chem. Lett. 1196 (2002).
- 85. S. Britland, E. Perez-Arnaud, P. Clark, B. McGinn, P. Connolly and G. Moores, *Biotechnol. Prog.* **8** 155 (1992).
- 86. D. Kleinfeld, K. H. Kahler and P. E. Hockberger, J. Neurosci. 8 4098 (1988).
- 87. S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu and D. Solas, *Science* 251 767 (1991).
- 88. G. P. Lopez, H. A. Biebuyck, R. Harter, A. Kumar and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **115** 10774 (1993).
- 89. D. C. Turner, C. Chang, K. Fang, S. L. Brandow and D. B. Murphy, *Biophys. J.* 69 2782 (1995).

- 90. N. Ichinose, N. Shimo and H. Masuhara, Chem. Lett. 237 (1995).
- 91. S. A. Sundberg, R. W. Barrett, M. Pirrung, A. L. Lu, B. Kiangsoontra and C. P. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12050 (1995).
- 92. D. A. Hutt, E. Cooper, L. Parker, G. J. Leggett and T. L. Parker, *Langmuir* 12 5515 (1996).
- 93. M. Matsuzwa, S. Tokumitsu, W. Knoll and H. Sasabe, Langmuir 14 5133 (1998).
- 94. J. C. O'Brien, J. T. Stickney and M. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 122 5004 (2000).
- 95. S. D. Gillmor, A. J. Thiel, T. C. Strother, L. M. Smith and M. G. Lagally, Langmuir 16 7223 (2000).
- 96. M. Li, H. J. Lee, A. E. Condon and R. M. Corn, *Langmuir* 18 805 (2002).
- 97. S. W. Howell, H. D. Inerowicz, F. E. Regnier and R. Reifenberger, Langmuir 19 436 (2003).

10.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。