

6-6 自己組織化デバイス

(1) 研究の背景と目的

現在までに大きく発展した人類の情報社会は、半導体デバイスの高集積化・高性能化に支えられてきた結果であるといっても過言ではない。半導体デバイスの高集積化には、卓越したさまざまな極微細加工技術が適用され、そのサイズは数百ナノメートルから数十ナノメートルの領域に達しようとしている。これらトップダウンプロセスと呼ばれる微細加工プロセスに対して、一方で、原子・分子のレベルから機能構造をくみ上げることによるデバイス作製方法を、ボトムアッププロセスと呼び、近年新しい極微細構造作製プロセスとして急速に脚光を浴びている。このボトムアッププロセスの中心となる秩序構造形成メカニズムが「自己組織化」である。自己組織化現象の特徴は、有限温度、有限圧力下で、系の自由エネルギーが減少する方向に、原子や分子が自発的に秩序構造を形成することにある。もともと、「自己組織化」の概念は、有機分子・生体分子が、分子単位でナノスケール秩序構造を形成する現象から発生しているが、現在では本現象を積極的に制御する方法が注目され、また対象範囲が半導体・金属を含む広い材料分野に広がってきている。以上のようなナノスケール秩序構造の形成と制御を総称して「自己組織化プロセス」と呼ぶことが多い。本来、トップダウンプロセスの原理は、加工による非平衡状態の形成であるが、目的とする極微細構造が、原子・分子スケールに突入している現状において、作製された非平衡状態のナノ構造では、わずかな熱揺らぎなどの外乱によりその構造・機能が失われる危険性を伴う。これに対して、この「自己組織化プロセス」が内包する自己安定性は、ナノスケールの機能構造構築に非常に適しており、また、作製プロセスにおいて大量のエネルギーの消費を必要としない点、熱平衡的に安定であることから期待される長寿命化などの観点から、環境にやさしいプロセスともいえる。本研究拠点では、特に機能性有機分子を用いた自己組織化構造形成とその局所領域での機能制御、また、金属ナノ粒子の自己組織化構造構築・制御に注目し、その作製プロセスの開発、およびさまざまな機能付加を通して、環境調和型の自己組織化デバイス構築とその高性能化を目指している。

(2) π 共役系単分子鎖の形成とその電気伝導制御 [6.6-1~2]

単離され完全な π 共役一次元性を保つポリジアセチレン鎖はナノスケール1次元物質特有の電気伝導物性が期待できる。本研究ではポリジアセチレン単分子鎖の一分子鎖単位での電子状態を明らかにすること、また分子の構造もしくは電子状態を外部刺激によってコントロールする可能性を模索することを目的に研究を行った。具体的には、Langmuir-Blodgett 法を用いたジアセチレン分子の自己組織化単分子膜形成と、分子膜上で、STM の探針の先端を用いることにより、分子一列の連鎖重合反応を制御することに成功した。図 6.6.2 に、作製した、ポリジアセチレン鎖を示す。HOPG 基板の上に、ジアセチレン単分子膜を作製した後、STM の探針の先端からパルス電圧を印加し、表面上の意図した位置に重合鎖を作製した。また、作製した重合鎖の電子状態を走査トンネル分光法により詳細に評価したところ、一次元 π 共役バンドに典型的な特異点を持つ電子状態が観察された。探針分子間の電界が強い場合にはバンド

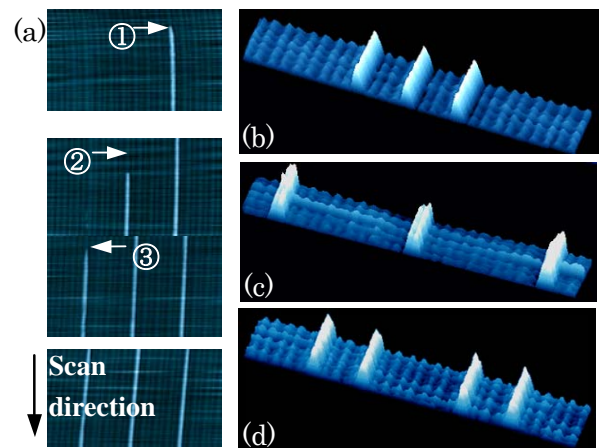


図 6.6.1 (a) パルス電圧印加によるポリジアセチレン鎖形成の連続 STM 像。ポリジアセチレン鎖は 8 分子間隔で形成されている。Vs=-1V, It=0.04 nA, 90×63 nm² (b-d) 同様の手法で作成されたポリジアセチレン鎖の鳥瞰図。それぞれ (b) 3 分子 (c) 11 分子間隔 (d) 4 分子間隔 2 組。

ギャップが狭くなる現象が確認され、STM 探針から PDA 鎖へポーラロンが注入されていることを示唆している。我々はさらにこの重合分子鎖により高い電界を印可した際に突発的に電流の増加が起こることを発見した。またこの特異的電流増加現象は探針基板間に印加する電界に臨界値が存在する($> 6 \text{ V/nm}$)。トンネル状態では、近接する STM 探針から PDA 鎖に電荷が注入され、分子主鎖内にポーラロンが生成するが、臨界値以上の電界下では高密度化したポーラロン注入のため、PDA 鎖が一時的な高導電性状態、すなわち金属状態になっていると結論した(図 6.6.2)。この現象は、電圧の正負に関わらず発生することから、分子鎖への正負の電荷注入が自由に行えることもわかった。これまで、導電性有機分子へのキャリア注入では、不純物添加などの化学的かつマクロスコピックな手法がほとんどであったが、今回の結果は、電界制御だけで、ナノスケール空間における単一分子鎖への電氣的制御が可能であり、科学的な特異性の発見のみならず、将来の分子スケールデバイスへの応用が大いに期待される。

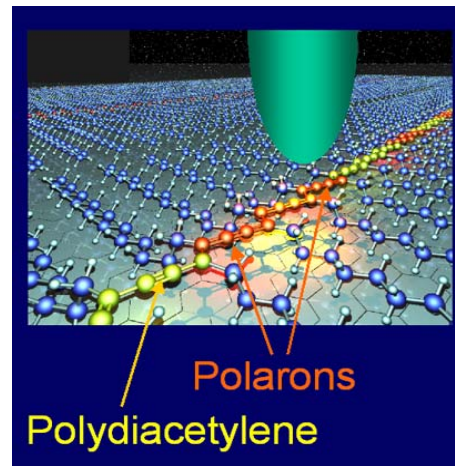


図 6.6.2 ポリジアセチレン分子鎖への電荷注入の概念図

(3) 局在化表面プラズモン共鳴バイオセンシングプレートの開発 [6.6-3~4]

現在、センシングプレート上に貴金属から構成されたナノ構造体を周期的に配列させた局在化表面プラズモン共鳴(LSPR)バイオセンサーが注目されている。測定対象を蛍光性分子などで修飾することなく測定できるため、蛍光分子からの発光をセンシングするために必要な光学系が不用になり、センサーの小型化、ローコスト化が可能になる。しかしながら、現状ではナノ構造を作製するためのプロセスコストが非常に高いため、センシングプレートが高価であった。そこで、我々は任意の形状および局在表面プラズモン特性を有する設計自由度の高いナノ構造体作製プロセスを開発することを目的として、自己組織化法と大気圧プラズマ加工法を組み合わせた独自の手法を考案した。

自己組織化ポリスチレン(PS)単粒子膜に大気圧ヘリウムプラズマを照射すると、球形状および隣接粒子の中心間距離を保持したまま、PS 球の直径が減少していくことを発見した。加工時間に対して直径が単調減少し、260nm の PS 球を 2 分間加工すると、直径が 160nm まで減少した。このとき、隣接する PS 球間隔も同様に単調増加するため、加工時間を変化させることにより、任意の構造パラメータを有する非最密型 PS 単粒子膜を作製できることがわかった(図 6.6.3)。

非最密型 PS 単粒子膜上に金薄膜を 10nm 蒸着することによって作製した、非最密型 PS@Au コアシェル型ナノ粒子アレイでは、コア部となる PS 球の構造パラメータに依存して、その LSPR 波長が 600-1050nm の範囲においてチューニング可能であることが明らかになった。代表例として、PS 球の直径が 120nm の PS@Au コアシェル型ナノ粒子アレイにおいて、LSPR 波長のピークは 1050nm に位置することがわかった。LSPR 波長を近赤外領域までシフトさせられるため、血液や軟組織中での *in-situ* センシングへの応用が期待できる。センシングプレートのセンシング感度を調べるために、RIU(refractive index unit)の見積もりをおこなったところ、160nm/RIU に到達していることがわかった。これは、実用化に必要な 150nm/RIU を上まっており、実用化可能なセンシングプレートとして有望である可能性を示すことができた。

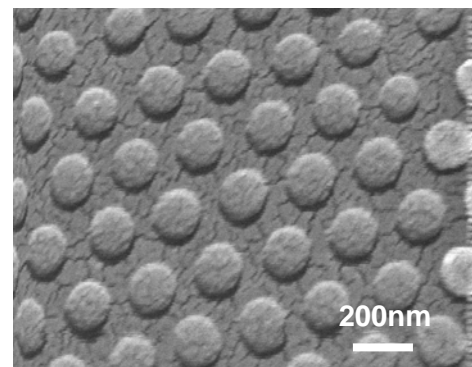


図 6.6.3 非最密型 PS 単粒子膜の SEM 像

(4) ナノ粒子ダイマーの合成と多機能性造影剤への応用 [6.6-5~6]

形状が異方性的なナノ粒子は、その形状に由来した等方的な球状ナノ粒子とは異なる光学特性や触媒性を示すほか、非最密充填などの規則構造集積体の形成も期待できる。また、組成が異方的なナノ粒子では、その組成を工夫することにより複数の機能を同時に有するような、多機能性ナノ粒子として作用する。しかしながら、現状ではこれら異方性粒子の長軸長と短軸長の比、アスペクト比、を制御することは非常に困難であり、得られたナノ粒子は形状や組成に分布をもってしまうことが多い。そこで本研究では、化学種に依存することなく、既存の方法により一次構造が精密に制御されたナノ粒子を異方的に集積する手法を考案し、形状や組成に異方性を有する(多機能性)異方性ナノ粒子の超精密合成をおこなった。そこで本研究では、化学種に依存することなく、既存の方法により一次構造が精密に制御されたナノ粒子を異方的に集積する手法を考案し、形状や組成に異方性を有する(多機能性)異方性ナノ粒子の超精密合成をおこなった。

まず、立方体形状のナノ粒子(ナノキューブ)の異方集積によるナノキューブダイマーの作製について検討をおこなった。既報のポリオール還元法により、{100}面で覆われた 50nm サイズの単分散性銀ナノキューブを合成した。自作のフローセルを用いて、FCC 充填構造銀ナノキューブ単粒子膜を作製し、最表面に露出した(100)面上に、マイクロコンタクトプリンティング(μ CP)法をもちいて、疎水性分子インクであるドデカンチオール自己組織化単分子膜を調整した。その後、この銀ナノキューブを水溶液中に分散させることにより、銀ナノキューブダイマーを作製した。

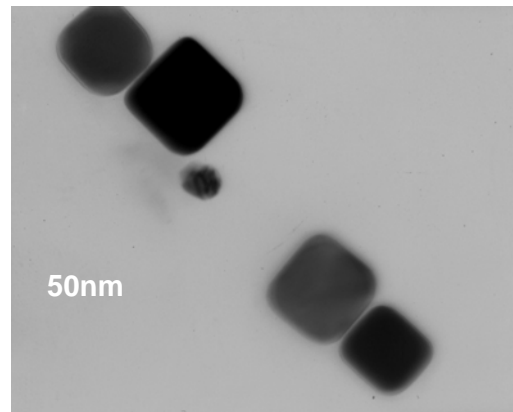


図 6.6.4 銀ナノキューブダイマーの TEM 像

紫外-近赤外消光スペクトル測定をおこなったところ、450nm と 650nm に二つの LSPR ピークが観測された。

これらは、それぞれ理論的および実験的に求められた 50nm サイズ、100nm サイズの銀ナノキューブと完全に一致していることがわかった。また、電子顕微鏡間観察より、図 6.6.4 に示すように、二つの銀ナノキューブが互いの(100)面を向かい合わせるように結合した、ナノキューブダイマーを形成していることがわかった。 μ CPにより6つの{100}面の内の1面だけを疎水化された銀ナノキューブは、水溶液中でその表面エネルギーを最小化するために、隣接するナノキューブと自己組織的に結合したと考えられる。

今回合成した、銀ナノキューブダイマーは、その構造異方性の他に、各ナノキューブ間の界面にはプラズモンカップリングに由来した増強電場がさらに発生する。これにより、従来の単一ナノキューブよりも100倍以上の強度で光を散乱できるため、光診断分野における造影剤としての応用が期待できる。また、本研究により考案された手法は、化学種に依存しない原理を用いているため、他の材料系へと応用することができる。今後、異種金属材料とのダイマー形成による多機能性ナノ粒子合成へと発展させていく。

(5) 触媒フリー無電界銅めっきプロセスの開発 [6.6-7~8]

数十 GHz 帯の高周波領域を利用した送受信機に組み込まれるプリント基板への応用として、優れた高周波低損失特性を有するフッ素樹脂表面の無電界銅めっきによる金属化、3 N/cm 以上の密着強度および 10 μ m 以下の回路線幅を有するファインパターンの実現が求められている。従来のフッ素樹脂表面の金属化には、親水化およびその後のめっき行程において、金属ナトリウムやクロム、スズなどの大量の毒・劇物を含む廃棄物が発生してしまう。また、無電界銅層のフッ素樹脂に対する密着強度も 1N/cm 程度であった。

そこで、本研究では大気圧プラズマ処理により、フッ素樹脂表面への錯化高分子のグラフト重合およびプラズマ還元により合成した銅ナノ粒子を触媒として用いることにより、他の金属触媒を一切使用しない、環境調和型・触媒フリー無電界銅めっきプロセスの開発に成功した。

自作の容量結合型プラズマ加工装置を用いて市販のテフロン (PTFE) シートの親水化処理をおこな

った。テフロンシートに 13.56MHz の電源を用いた誘電体バリア放電による発生させた He プラズマを 15 秒程度照射すると、水に対する接触角が 110° から 60° まで劇的に変化することがわかった。XPS、プラズマ発光分光より、PTFE シート表面の脱フッ素化、および、炭素=炭素二重結合、過酸化物を含む親水性基の生成を確認することができた。この親水化表面に、銅イオン錯化高分子としてポリ4ビニルピリジン (P4VP) をコーティングしたところ、PTFE 表面へ強力に接着していることがわかった。PTFE 表面へのグラフト化が示唆されている。

PTFE/P4VP 表面に銅イオンを含む前駆体をコーティングしたのち、大気圧 He プラズマ照射をおこなった。1 分程度の処理により、銅イオンは完全に還元され、PTFE/P4VP 表面に銅ナノ粒子の形成が確認された。その後、市販の無電界銅めっき浴に浸漬すると、瞬時に銅ナノ粒子を起点とした自己触媒反応機構にもとづく無電界銅めっき層の形成が確認された(図 6.6.5)。

現在の無電界めっきプロセスでは、下地となる基板との密着強度やめっき速度、均一性などを向上させることを目的として、スズやパラジウムの粒子を触媒および核として用いている。しかしながら、これらは廃棄物として処理する場合自然に対して大きな負荷が大きな負荷が掛かるほか、めっき浴の汚染、さらには作業工程の複雑化、ノウハウなどさまざまな問題を発生している。本研究で見出された手法は、銅以外の無機物をまったく必要とせず、また特別なノウハウを必要とすることなく現状以上の銅めっき層の形成を達成している。これからの環境問題を配慮した、環境調和型のめっき技術として実用化していきたい。

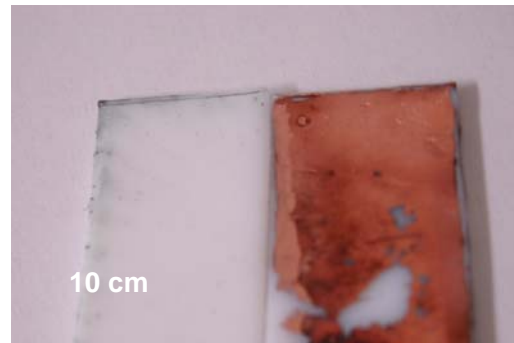


図 6.6.5 触媒フリー無電界銅めっき法により、テフロンシート上に作製した銅めっき写真(右)。左は、プラズマ照射直後のもの。銅ナノ粒子形成由来の発色が観測できる。

発表論文

- [6.6-1] M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, *Phys. Rev. Lett.*, 91, (2003) 255501.
- [6.6-2] M. Akai-Kasaya, Y. Yamamoto, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 2049-2052.
- [6.6-3] S. Uchida, K. Yamamura, K. Endo, N. Zettsu, *Surf. Interface. Anal.*, submitted.
- [6.6-4] S. Uchida, K. Yamamura, K. Endo, N. Zettsu, *Proceeding of MRR Fall Meeting 2007*, submitted.
- [6.6-5] M. Mitani, K. Yamamura, K. Endo, N. Zettsu, *Surf. Interface. Anal.*, submitted.
- [6.6-6] 是津信行, 日本経済新聞 2007 年 8 月 6 日
- [6.6-7] N. Zettsu, H. Itoh, K. Yamamura, *Thin Solid Films*, in press.
- [6.6-8] N. Zettsu, H. Itoh, K. Yamamura, *Surf. Coating Technol.*, submitted.