

京都大学	博士（工学）	氏名	梁 正賢
論文題目	Fabrication of gold nanoparticle array on micro-nano structured self-assembled monolayers （自己集積化単分子膜の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築）		
（（論文内容の要旨）			
本論文は、自己集積化単分子膜（Self-assembled monolayer；SAM）の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築に関する一連の研究結果をまとめたものであり、全7章からなる。 第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。ナノテクノロジーとナノマテリアルについて言及し、ナノマテリアルの中で化学的に最も安定し、可視光と強くカップリングすることが可能である金ナノ粒子について詳しく調べている。さらに、金ナノ粒子を基板表面上へ位置選択的に吸着する必要性と金ナノ粒子の吸着方法について述べている。その後、金ナノ粒子アレイ作製に有効な手法として幅広く用いられている SAM について紹介した。特に、金ナノ粒子アレイにおいて、固体基板表面に化学機能を付与することが可能である SAM とリソグラフィ技術を組み合わせることの利点について言及した。その後、SAM のリソグラフィ技術として、真空紫外（Vacuum ultraviolet；VUV）光リソグラフィと走査型プローブリソグラフィ（Scanning probe lithography；SPL）の利点と原理などを説明している。 第2および3章では、基板表面に金ナノ粒子と親和性が高い Aminopropyltriethoxysilane（APS）-SAM を気相法で作製後、VUV 光による SAM のマイクロパターニングと金ナノ粒子アレイを作製した結果をまとめた。まず、石英基板上の APS-SAM 作製プロセスを水滴接触角測定と XPS 測定によって確立した結果について述べている。次に、APS-SAM 被覆石英基板を金コロイド溶液浸漬しその吸着挙動の浸漬時間依存性を調査し、これをゼータ電位の観点から考察した。また、APS-SAM の VUV 光照射によるエッチング条件を水滴接触角測定と XPS 測定によって確立し、マイクロメータースケールのフォトマスクを介して VUV 光を照射することで APS-SAM をパターニングし、これを金コロイド溶液に浸漬することで金ナノ粒子アレイを作製した結果を示した。作製した金ナノ粒子アレイ間の幅と VUV 光照射によってエッチングされた領域の幅を比較し、VUV 光照射によって生成された活性酸素種が拡散し、静電反発により金ナノ粒子吸着領域が集まることを示した。また、マイクロパターニングされた APS-SAM 上への金ナノ粒子の不均一な吸着の挙動をゼータ電位の観点から考察した。 第4章では、ポーラスアルミナマスクによる SAM のサブマイクロスケール微細加工と金ナノ粒子アレイ作製について述べている。VUV 光リソグラフィは、活性酸素種によるエッチングであるため、光の回折限界の制限を受けない可能性がある。一方、陽極酸化ポーラスアルミナは陽極酸化条件にもとづいて細孔周期、細孔サイズ、細孔深さ等の幾何学構造を制御することが可能であるため、微細加工のフォトマスクとしての利用が期待できる。そこで、細孔サイズ約 120 nm、細孔周期 450 nm のポーラスアルミナを介して VUV 光照射することで SAM のエッチングを行った。その結果、VUV 光照射により発生した活性酸素種による SAM のサブマイクロスケールでのパターニングが可能であることを示した。また、エッチングされた領域へ APS-SAM の吸着させ、さらにこれを金コロイド溶液に浸漬することでポーラスアルミナマスクの形状に起因した規則的な金ナノ粒子アレイの作製に成功した。この結果より、ポーラスアルミナマスクと			

京都大学	博士（工学）	氏名	梁 正賢
VUV 光リソグラフィを用いることでサブマイクロスケールのパターニングが可能であることが示された． 第 5 および 6 章では，走査型プローブリソグラフィ（Scanning probe lithography；SPL）により，ITO 基板上に SAM のナノパターンを作製し，これに金ナノ粒子を集積させ，精密に配置された金ナノ粒子配列構造を作製した結果について述べている．ITO 基板を Octadecyltrimethoxysilane（ODS）で被覆し，AFM により基板表面に電圧印加することで局所的に陽極酸化を行い，ナノパターンを作製した．これを APS と反応させ，ナノパターン部をアミノ基終端化した．この基板を金コロイド溶液に浸漬することで，金ナノ粒子をアミノ基パターン上に集積させ金ナノ粒子アレイの作製に成功した．さらに，ODS-SAM 製膜後，水分除去プロセスの導入と Trimethoxy(propyl)silane による ODS-SAM の欠陥修復により，APS-SAM 製膜の位置選択性を向上させた．以上のプロセスで得られた金ナノ粒子アレイにおいては，静電反発により金ナノ粒子間の距離は約 25 nm 離れていた．そこで金ナノ粒子を Dodecanethiol（DDT）で再修飾することで静電反発を緩和した．金ナノ粒子溶液と DDT 溶液に繰り返し浸漬することで金ナノ粒子間の距離が短くなり，顕微分光測定でも吸光度のピークが長波長側にシフトしていく傾向が観察された．この結果より，金ナノ粒子の表面プラズモンが DDT で再修飾することでシングルパーティクルモードからカップリングモードへの変化が可能であることを示した． 第 7 章は結論であり，本論文で得られた成果について要約している．			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer ; SAM) の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築に関する一連の研究成果をまとめたものである。本論文に示した主な研究成果は以下のとおりである。

1. 石英基板上に製膜した Aminopropyltriethoxysilane (APS) -SAM の真空紫外 (Vacuum ultraviolet ; VUV) 光リソグラフィによるマイクロパターニングおよびそれを用いた金ナノ粒子マイクロアレイの作製について詳細に調査した。具体的にはマイクロメートルスケールのフォトマスクを介して VUV 光を照射することで APS-SAM をパターニングし、これを金コロイド溶液に浸漬することによって位置選択的に金ナノ粒子アレイの作製が可能となることを明らかとした。さらに、全面吸着およびマイクロパターニングした APS-SAM 被覆石英基板上で浸漬時間に対する金ナノ粒子の吸着挙動を調査し、これをゼータ電位の観点から考察した。また、VUV 光照射に際した酸素活性種の拡散が金ナノ粒子アレイの幅に与える影響と指摘した。

2.VUV 光リソグラフィのマスクにサブマイクロメートルスケールパターンを有する陽極酸化ポーラスアルミナを用い、金ナノ粒子アレイ作製を行った。VUV 光照射により発生した活性酸素種により SAM をエッチングし、その領域へ APS-SAM の吸着させた。これを金コロイド溶液に浸漬することでポーラスアルミナマスクの形状に起因した規則的な金ナノ粒子アレイを得た。この結果より、ポーラスアルミナマスクと VUV 光リソグラフィを用いたサブミクロンスケールのパターニングが有効な手法であることを示した。

3. 走査型プローブリソグラフィ (Scanning Probe Lithography ; SPL) と SAM の表面官能基の特性を利用して、金ナノ粒子の一次元配列作製に取り組んだ。Octadecyltrimethoxysilane (ODS) -SAM を被覆した ITO 基板上に SPL を用いてナノパターンを作製した後、その領域を APS-SAM で被覆した。これを金コロイド溶液に浸漬することで、APS 被覆領域上に一次元的な金ナノ粒子配列を作製することに成功した。さらに、ODS-SAM 製膜後、水分除去プロセスの導入と Trimethoxy(propyl)silane による ODS-SAM の欠陥修復により、金ナノ粒子の位置選択性を向上させた。さらに、金ナノ粒子を Dodecanethiol 溶液で再修飾することで金ナノ粒子間の静電反発を緩和し、粒子間距離の制御に成功した。これにより、金ナノ粒子同士間のカップリングが可能となることが明らかとなった。

以上、本論文は、自己集積化単分子膜の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築に関する重要な成果が得られており、学術上および実生活上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。