

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3963650号

(P3963650)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int. Cl.	F I
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00
B 8 1 C 1/00 (2006.01)	B 8 1 C 1/00
G O 1 N 13/16 (2006.01)	G O 1 N 13/16 A
G 1 2 B 21/02 (2006.01)	G O 1 N 13/16 C
	G 1 2 B 1/00 6 O 1 A

請求項の数 28 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2000-592858 (P2000-592858)	(73) 特許権者	501273613
(86) (22) 出願日	平成12年1月7日(2000.1.7)		ノースウエスタン ユニバーシティ
(65) 公表番号	特表2002-539955 (P2002-539955A)		NORTHWESTERN UNIVER SITY
(43) 公表日	平成14年11月26日(2002.11.26)		アメリカ合衆国 60201-3135
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/000319		イリノイ州 エヴァンソン メープル ア ベニュー 1801
(87) 国際公開番号	W02000/041213	(74) 代理人	100102978
(87) 国際公開日	平成12年7月13日(2000.7.13)		弁理士 清水 初志
審査請求日	平成15年6月2日(2003.6.2)	(74) 代理人	100108774
(31) 優先権主張番号	60/115,133		弁理士 橋本 一憲
(32) 優先日	平成11年1月7日(1999.1.7)	(72) 発明者	マーキン、チャド エイ、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 60091 イリノイ州 ウィルメット シックスティーンズ ス トリート 111
(31) 優先権主張番号	60/157,633		
(32) 優先日	平成11年10月4日(1999.10.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 走査プローブ顕微鏡チップの使用方法及び該使用方法を実施するための製品又は該使用方法によ
って製造される製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所望のパターンを生成するためのナノリソグラフィ法であって、

基板を提供する工程と、
走査プローブ顕微鏡チップを提供する工程と、
チップをパターニング化合物で被覆する工程と、
チップの周りに、チップと基板の間を架橋するメニスカスを形成するのに十分な湿度を
有する雰囲気中で、チップから基板へパターニング化合物を輸送する工程
を含む方法であり、

ここで、前記輸送する工程が、チップから基板への毛細管移動によるパターニング化合
物の流れで実行される方法。

【請求項2】

基板が金であり、パターニング化合物がタンパク質又はペプチドであるか、もしくは式 R
₁ S H、R₁ S S R₂、R₁ S R₂、R₁ S O₂ H、(R₁)₃ P、R₁ N C、R₁ C N
、(R₁)₃ N、R₁ C O O H、又はA r S Hを有し、式中、

R₁ 及び R₂ は各々式 X (C H₂)_n を有し、化合物が R₁ 及び R₂ の両方と置換され
た場合、R₁ 及び R₂ は同じであっても異なってもよく、

n は 0 ~ 3 0 であり、

A r はアリルであり、

X は - C H₃、- C H C H₃、- C O O H、- C O₂ (C H₂)_m C H₃、- O H、-

10

20

【請求項 1 2】

基板にパターンを施すのに使用した後でチップをリンスする工程と、

チップを異なるパターンニング化合物で被覆する工程と、

被覆されたチップを基板と接触させて、パターンニング化合物を基板に施すことにより所望のパターンを生成する工程と

から成る請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

リンスする工程、被覆する工程、及び接触させる工程が、所望のパターンを生成するのに必要とされるのと同じ数の多くの異なるパターンニング化合物を用いて繰り返される、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

あるパターンを他のパターンに対して整列させる位置決めシステムを提供する工程をさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

複数のチップが提供される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

複数のチップの各々を同じパターンニング化合物と接触させる、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

複数のチップを複数のパターンニング化合物と接触させる、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

各チップが他のチップと同じパターンを生成する、請求項 1 5 に記載の方法。

20

【請求項 1 9】

あるパターンを他のパターンに対して整列させる位置決めシステムを提供する工程をさらに含む、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

少なくとも 1 つのチップが、他のチップにより生成されるパターンとは異なるパターンを生成する、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 1】

あるパターンを他のパターンに対して整列させる位置決めシステムを提供する工程をさらに含む、請求項 2 0 に記載の方法。

30

【請求項 2 2】

チップは第 1 のパターンニング化合物で被覆され、基板にすでに施された一部又はすべての第 2 のパターンニング化合物に対して第 1 のパターンニング化合物を施すために使用され、第 2 のパターンニング化合物は第 1 のパターンニング化合物と反応するか第 1 のパターンニング化合物と安定に結合することが可能である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

チップをパターンニング化合物で被覆する前に、パターンニング化合物の物理吸着を高めるためにチップを処理する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

パターンニング化合物の物理吸着を高めるために、チップが薄い固体粘着層により被覆される、請求項 2 3 に記載の方法。

40

【請求項 2 5】

薄い固体粘着層を形成するために、チップがチタン又はクロムにより被覆される、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

パターンニング化合物は水溶液であり、チップはパターンニング化合物の物理吸着を高めるために親水性となるように処理される、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

チップが原子間力顕微鏡チップである請求項 1 乃至 2 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 8】

50

請求項 1 乃至 26 のいずれか一項に記載の方法によりパターンニングされた基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の属する技術分野)

本発明はマイクロファブ리케이션法及びナノファブ리케이션法に関する。本発明は原子間力顕微鏡イメージングを行う方法にも関する。

【0002】

(発明の背景)

リソグラフィ法は、現行のマイクロファブ리케이션、ナノテクノロジー、分子エレクトロニクスの中心である。そのような方法では、抵抗薄膜にパターンニングした後、基板を化学エッチングすることが多い。

10

【0003】

つけペン技術は、鋭利な物体に付けたインクを毛管力により紙製の基材に移動させるというものであり、約 4000 年存続している。ユーイング (Ewing)、The Fountain Pen: A Collector's Companion (Running Press Book Publishers、Philadelphia、1997)。分子を巨視的規模の次元で移動させることは、歴史を通じて広く利用されてきた。

【0004】

本発明によれば、以上の関連はするが規模及び移動メカニズムに関しては異なる、2つの概念を合わせて、「つけペン」ナノリソグラフィ (DPN) を創作する。DPNでは、「ペン先」又は「ペン」として走査プローブ顕微鏡 (SPM) チップ (例えば原子間力顕微鏡 (AFM) チップ) を、「紙」として固体基板 (例えば金) を、「インク」として該固体基板に対する化学親和性を有する分子を使用する。DPNでは、チップから固体基板への分子の毛管移動を利用して、マイクロメートル以下の大きさの比較的小さな分子の集合から成るパターンを直接書き込む。

20

【0005】

DPNは、ポジティブプリンティングモードで対象の基板へ分子を直接移動させる唯一のリソグラフィ法ではない。例えば、エラストマー製の打印器を使用するマイクロコンタクトプリンティングは、チオール官能基を有する分子のパターンを金基板上に直接堆積することができる。シャ (Xia) ら、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 37:550 (1998); キム (Kim) ら、Nature, 376:581 (1995); シャ (Xia) ら、Science, 273:347 (1996); ヤン (Yan) ら、J. Am. Chem. Soc., 120:6179 (1998); クーマー (Kumar) ら、J. Am. Chem. Soc., 114:9188 (1992)。この方法は、1つのパターン全体又は一連の複数のパターンを対象の基板上に堆積することを可能にする、DPNと相等しい技術である。これは、特定のタイプのナノ構造の特定位置に異なるタイプの分子を選択的に配置しようとしながざり、DPNのような連続的技術に勝る利点である。これについて、DPNは、マイクロコンタクトプリンティング及び他の現行のマイクロファブ리케이션及びナノファブ리케이션法を補足する。

30

【0006】

レジスト層として自己集合単層及び他の有機材料を用いて基板にパターンニングする (すなわち後の加工又は吸着工程用に材料を除去する) ための、走査プローブ機器、電子ビーム、又は分子ビームに基づく種々のネガティブプリンティングも存在する。ボトムレイ (Bottomley) ら、Anal. Chem. 70:425R (1998); ニフェネガー (Nyffenegger) ら、Chem. Rev., 97:1195 (1997); バーグレン (Berggren) ら、Science, 269:1255 (1995); ゾンタグ - ユエソースト (Sondag-Huethorst) ら、Appl. Phys. Lett., 64:285 (1994); ショーアー (Schoer) ら、Langmuir, 13:2323 (1997); スー (Xu) ら、Langmuir, 13:127 (1997); パーキンス (Perkins) ら、Appl. Phys. Lett., 68:550 (1996); カー (Carr) ら、J. Vac. Sci. Technol. A, 15:1446 (1997); レーセル (Lercel) ら、Appl. Phys. Lett., 68:1504 (1996); スギムラ (Sugimura) ら、J. Vac. Sci. Technol. A, 14:1223 (1996); コメダ (Komeda) ら、J. Vac. Sci. Technol. A, 16:1680 (1998); ミュラー (Muller) ら、J. Vac. Sci. Technol. B, 13:2846 (1995); キム (Kim) ら、Science, 257:375 (1992)。

40

50

しかしながら、DPNは、レジスト、プリンター、複雑な加工法、又は精巧な非商業的機器に基づかないナノリソグラフィの様式で、比較的少量の分子物質を基板へ運ぶことが可能である。

【0007】

AFMの発明以来AFMを悩ませている問題は、空気中で実験が行われた時にAFMチップと試料との間に形成される、狭い隙間の毛細管であり、これは、外気から水を凝縮し、イメージング実験（特にナノメートルやさらにはオングストロームの分解能を達成しようとする実験）に大いに影響を与える。スー（Xu）ら、J. Phys. Chem. B, 102:540(1998)；ビンゲリ（Binggeli）ら、Appl. Phys. Lett, 65:415(1994)；フジヒラ（Fujihira）ら、Chem. Lett., 49 9(1996)；パイナー（Piner）ら、Langmuir, 13:6864(1997)。これは動的問題であり、水は相対湿度及び基板の濡れ特性に基づいて基板からチップへ又はその逆のいずれかに移動することが示されている。後者の場合、AFMチップから堆積された水の非常に薄い層から、準安定なナノメートル長スケールのパターンが形成される（パイナー（Piner）ら、Langmuir, 13:6864(1997)）。本発明は、移動された分子が基板に固定できるときには安定な表面構造が形成され、新しいタイプのナノリソグラフィ法すなわちDPNが与えられることを示している。

10

【0008】

本発明は、AFMを行った場合に起こる水の凝縮に起因する問題をも克服する。特に、AFMの実施に先立ってAFMチップを特定の疎水性化合物で被覆すると、AFMの分解能がかなり改良されることが見出された。

20

【0009】

（発明の概要）

上述したように、本発明は、「つけペン」ナノリソグラフィすなわちDPNと称されるリソグラフィの方法を提供する。DPNは、分子がポジティブプリンティングモードで対象の基板へと送られる、直接書き込むタイプのナノリソグラフィ技術である。DPNでは「紙」として固体基板を、「ペン」として走査プローブ顕微鏡（SPM）チップ（例えば原子間力顕微鏡（AFM）チップ）を使用する。チップはパターンニング化合物（「インク」）で被覆され、被覆されたチップは、パターンニング化合物が基板に施されて所望のパターンを生成するように、基板と接触させられる。パターンニング化合物の分子は毛管移動によりチップから基板へ送られる。DPNは、様々なマイクロスケール及びナノスケールの装置の製作に有効である。本発明は、DPNによってパターンニングされた基板及びDPNを行うためのキットも提供する。

30

【0010】

本発明はさらに、空気中でAFMイメージングを行うための方法を提供する。該方法は、AFMチップを疎水性化合物で被覆する工程から成る。次に被覆されたチップを用いて、空気中でAFMイメージングが行われる。疎水性化合物は、被覆されたAFMチップを用いて行われたAFMイメージングが被覆していないAFMチップを用いて行われたAFMイメージングと比較して改良されるように選択される。最後に、本発明は疎水性化合物で被覆されたAFMチップを提供する。

【0011】

（現時点で好ましい実施形態の詳細な説明）

DPNは走査プローブ顕微鏡（SPM）チップを利用する。本明細書に使用する場合、「走査プローブ顕微鏡チップ」及び「SPMチップ」という熟語は、原子間力顕微鏡（AFM）チップを始めとする原子スケールイメージングに使用されるチップ、近視野走査光学顕微鏡（NSOM）チップ、走査トンネル顕微鏡（STM）チップ、及び同様な性質を有する装置のことを指す。多くのSPMチップは市販されており、本明細書において提供したガイドラインを用いて同様な装置を創作することが可能である。

40

【0012】

より好ましくは、SPMチップはAFMチップである。任意のAFMチップを使用することができる。適当なAFMチップには、例えばPark Scientific、Digital Instruments

50

及びMolecular Imaging から市販されているものが含まれる。

【0013】

NSOMチップも好ましい。そのようなチップは中空であり、パターンニング化合物はパターンニング化合物の容器として機能しDPNに使用される「万年筆」の一種を作成する、NSOMチップの中空部に蓄積する。適当なNSOMチップがNanonics Ltd. 及びTopometrixから市販されている。

【0014】

チップは、好ましくはパターンニング化合物のみが物理吸着するチップである。本明細書に使用する場合、「物理吸着する」とは、パターンニング化合物が化学反応の結果以外（すなわち、化学吸着又は共有結合ではない）の手段によりチップ表面に付着したものであり、適当な溶媒を用いてチップ表面から除去可能であることを意味する。パターンニング化合物のチップへの物理吸着は、チップを粘着層で被覆することにより、及びパターンニング化合物用の適当な溶媒（使用する場合）を選択することにより増強される。粘着層は、チップの形を大幅には変化しない、チップ表面上に堆積された材料から成る均質な薄層（ $< 10 \text{ nm}$ ）である。粘着層は、AFM操作（約 10 nN の力）に耐えるだけ十分に強くなければならない。チタン及びクロムは、チップ形状を大幅に変化させることなく、チップ上に非常に薄くて均質な層を形成するので、粘着層を形成すべく使用するのに非常に適している。チップは、真空蒸着により（ホランド（Holland）、Vacuum Deposition Of Thin Films（Wiley、New York, NY, 1965）参照）、又は金属薄膜を形成する任意の他の方法により、粘着層で被覆し得る。「適当な溶媒」はチップによく付着する（チップを濡らす）溶媒のことを意味する。適当な溶媒は、使用するパターンニング化合物、使用するチップの種類、チップが粘着層で被覆されているかどうか、又は粘着層を形成するために使用する材料に応じて変わる。例えば、アセトニトリルは被覆していない窒化ケイ素チップによく付着し、アセトニトリルをパターンニング化合物用の溶媒として使用した場合には粘着層の使用が不要となる。対照的に、水は被覆していない窒化ケイ素チップに付着しない。水はチタンで被覆した窒化ケイ素チップによく付着するため、水を溶媒とした場合にはそのような被覆チップを使用するとよい。パターンニング化合物の水溶液の物理吸着は、チップの親水性を増大させることによって高めることができる（粘着層で被覆されていると被覆されていないとに拘わらず）。例えば、親水性は、チップの洗浄（例えばプラズマ洗浄によるピラニア溶液によって又はUVオゾン洗浄によって）により、又は酸素プラズマエッチングにより、増大させることができる。ロー（Lo）ら、Langmuir、15、6522-6526（1999）；ジェームズ（James）ら、Langmuir、14、741-744（1998）。代わりに、水と他の溶媒の混合物（例えば、水：アセトニトリルの比が1：3）を、被覆していない窒化ケイ素チップに付着させて、粘着層の使用や、親水性を増大させるための処理を不要にしてもよい。特定セットの環境に対する適当な溶媒は、本明細書において提供したガイドansを用いて経験的に決定することが可能である。

【0015】

基板の形状及び大きさはいかなるものであってもよい。特に、基板は平坦であるか、湾曲し得る。基板は安定な表面構造を形成するようにパターンニング化合物によって改変可能な、いかなる材料からも構成され得る（以下参照）。本発明の実施に有効な基板には、金属（例えば金、銀、アルミニウム、銅、白金、及びパラジウム）、金属酸化物（例えばAl、Ti、Fe、Ag、Zn、Zr、In、Sn及びCuの酸化物）、半導体材料（例えばSi、CdSe、CdS及びZnSで被覆されたCdS）、磁気材料（例えば強磁鉄鉱）、ポリマー又はポリマーで被覆した基板、超伝導体材料（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ）、Si、 SiO_2 、ガラス、AgI、AgBr、 HgI_2 、PbS、PbSe、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdTe、InP、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、InAs、AlAs、Gap、及びGaAsが含まれる。そのような基板の製造方法は当該技術分野において周知であり、蒸着法及びスパッタリング（金属薄膜）、結晶半導体成長（例えばSi、Ge、GaAs）、化学蒸着法（半導体薄膜）、エピタキシャル成長（結晶半導体薄膜）、及び熱収縮（配向ポリマー）が含まれる。例

10

20

30

40

50

例えば、アルコック (Alcock) ら、Canadian Metallurgical Quarterly, 23, 309(1984); ホランド (Holland)、Vacuum Deposition of Thin Films (Wiley、New York 1956); グローブ (Grove)、Philos. Trans. Faraday Soc. 87 (1852); テール (Teal)、IEEE Trans. Electron Dev. ED-23, 621 (1976); セル (Sell)、Key Eng. Materials, 58, 169 (1991); ケラー (Keller) ら、Float-Zone Silicon (Marcel Dekker, New York, 1981); シャーマン (Sherman)、Chemical Vapor Deposition For Microelectronics: Principles, Technology And Applications (Noyes, Park Ridge, NJ, 1987); Epitaxial Silicon Technology (バリガ (Baliga) 編、Academic Press, Orlando, Florida, 1986); 米国特許第 5, 138, 174 号; ヒドパー (Hidber) ら、Langmuir, 12, 5209-5215 (1996) を参照。適当な基板は、例えば Digital Instruments (金)、Molecular Imaging (金)、Park Scientific (金)、Electronic Materials, Inc. (半導体ウエハ)、Silicon Quest, Inc. (半導体ウエハ)、MEMS Technology Applications Center, Inc. (半導体ウエハ)、Crystal Specialties, Inc. (半導体ウエハ)、Siltronix, Switzerland (シリコンウエハ)、Aleene's Buellton, CA (二軸配向ポリスチレンシート)、及び Kama Corp. Hazelton, PA (ポリスチレンの配向薄膜) より商業的に得られる。

【0016】

S P M チップは、パターンニング化合物を対象の基板へ輸送するために使用される。パターンニング化合物が、安定な表面構造を形成するよう基板を改変できるとすれば、任意のパターンニング化合物を使用することが可能である。安定な表面構造は、パターンニング化合物の分子の基板上への化学吸着又はパターンニング化合物の分子の基板への共有結合により形成される。

【0017】

パターンニング化合物として使用可能な多くの適当な化合物と、該化合物に対応する基板とが、当該技術分野において周知である。例えば：

a . 式 R_1SH 、 R_1SSR_2 、 R_1SR_2 、 R_1SO_2H 、 $(R_1)_3P$ 、 R_1NC 、 R_1CN 、 $(R_1)_3N$ 、 R_1COOH 、又は $ArSH$ の化合物が、金基板にパターンニングするために使用できる。

【0018】

b . 式 R_1SH 、 $(R_1)_3N$ 、又は $ArSH$ の化合物が、銀、銅、パラジウム及び半導体基板にパターンニングするために使用できる。

c . 式 R_1NC 、 R_1SH 、 R_1SSR_2 、又は R_1SR_2 の化合物が、白金基板にパターンニングするために使用できる。

【0019】

d . 式 R_1SH の化合物が、アルミニウム、 TiO_2 、 SiO_2 、 $GaAs$ 及び InP 基板にパターンニングするために使用できる。

e . 式 R_1SiCl_3 、 $R_1Si(OR_2)_3$ 、 $(R_1COO)_2$ 、 $R_1CH=CH_2$ 、 R_1Li 又は R_1MgX の化合物を始めとする有機シランが、 Si 、 SiO_2 及びガラス基板にパターンニングするために使用できる。

【0020】

f . 式 R_1COOH 又は R_1CONHR_2 の化合物が、金属酸化物基板にパターンニングするために使用できる。

g . 式 R_1SH 、 R_1NH_2 、 $ArNH_2$ 、ピロール、又はピロール誘導体の化合物であって、 R_1 がピロール環の複数の炭素のうちの 1 つに付いている化合物が、高温超伝導体にパターンニングするために使用できる。

【0021】

h . 式 $R_1PO_3H_2$ の化合物が、 ZrO_2 及び Tn_2O_3/SnO_2 基板にパターンニングするために使用できる。

i . 式 R_1COOH の化合物が、アルミニウム、銅、ケイ素及び白金基板にパターンニングするために使用できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

j . アゾアルカン (R_3NNR_3) 及びイソチオシアネート (R_3NCS) 等の不飽和化合物が、ケイ素基板にパターンニングするために使用できる。

k . タンパク質及びペプチドが、金、銀、ガラス、ケイ素、及びポリスチレンにパターンニングするために使用できる。

【 0 0 2 3 】

上式中：

R_1 及び R_2 は各々式 $X(CH_2)_n$ を有し、化合物が R_1 及び R_2 の両方と置換された場合、 R_1 及び R_2 は同じであっても異なってもよく；

R_3 は、 $CH_3(CH_2)_n$ を有し；

n は 0 ~ 30 であり；

A_r はアリルであり；

X は $-CH_3$ 、 $-CHCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-CO_2(CH_2)_mCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、エチレングリコール、ヘキサ(エチレングリコール)、 $-O(CH_2)_mCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH(CH_2)_mNH_2$ 、ハロゲン、グルコース、マルトース、フラクテン C60、核酸(オリゴヌクレオチド、DNA、RNA等)、タンパク質(例えば抗体又は酵素イムノアッセイ)又はリガンド(例えば、抗原、酵素基質又はレセプター)であり；

【 0 0 2 4 】

m は 0 ~ 30 である。

パターンニング化合物とその調製法及び使用法の説明については、シャ(Xia)とホワイトサイド(Whitesides), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 550-575(1998)と本明細書に引用した以下の参考文献を参照されたい。ビショップ(Bishop)ら、*Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.*, 1, 127-136(1996); カルバート(Calvert), *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11, 2155-2163(1993); アルマン(Ulman), *Chem. Rev.*, 96:1533 (1996) (金に対するアルカンチオール); デュボイス(Dubois)ら、*Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43:437 (1992) (金に対するアルカンチオール); アルマン(Ulman), *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic, Boston, 1991) (金に対するアルカンチオール); ホワイトサイド(Whitesides), *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation 39th Conference On Chemical Research Nanoparticle Chemistry*, Houston, TX, 109-12 ページ (1995) (金に取り付けたアルカンチオール); ムージク(Mucic)ら、*Chem. Commun.* 555-557 (1996) (3'チオールDNAの金表面への取付方法について説明); 米国特許第5,472,881号(オリゴヌクレオチド-チオールリン酸の金表面への結合); バーウェル(Burwell), *Chemical Technology*, 4, 370-377 (1974) 及びマシューチ(Matteucci)及びカルザース(Caruthers), *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3185-3191 (1981) (オリゴヌクレオチド-アルキルシロキサンのシリカ及びガラス表面への結合); グラバー(Grabar)ら、*Anal. Chem.*, 67, 735-743 (アミノアルキルシロキサンの結合とメルカプトアルキルシロキサンの同様な結合に関する); ニッツォ(Nuzzo)ら、*J. Am. Chem. Soc.* 109, 2358 (1987) (金に対する二硫化物); アララ(Allara)及びニッツォ(Nuzzo), *Langmuir*, 1, 45 (1985) (アルミニウムに対するカルボン酸); アララ(Allara)及びトンプキンス(Tompkins), *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 410-421 (1974) (銅に対するカルボン酸); イラー(Iler), *The Chemistry Of Silica, Chapter 6* (Wiley 1979) (シリカに対するカルボン酸); ティモンズ(Timmons)及びチズマン(Zisman), *J. Phys. Chem.*, 69, 984-990 (1965) (白金に対するカルボン酸); ソリアガ(Soriaga)及びハバード(Hubbard), *Acc. Chem. Soc.*, 104, 3937 (1982) (白金に対する芳香族環化合物); ハバード(Hubbard), *Acc. Chem. Res.*, 13, 177 (1980) (白金に対するスルホラン、スルホキシド及び他の機能的溶媒); ヒックマン(Hickman)ら、*J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7271 (1989) (白金に対するイソニトリル); モアツ(Maoz)及びサギヴ(Sagiv), *Langmuir*, 3, 1045 (1987) (シリカに対するシラン); モアツ(Maoz)及びサギヴ(Sagiv), *Langmuir*, 3, 1034 (1987) (シリカに対するシラン); ワッセルマン(Wasserman)ら、La

10

20

30

40

50

ngmuir, 5, 1074 (1989) (シリカに対するシラン); エルテコバ (Eltekova) 及びエルテコフ (Eltekov) Langmuir, 3, 951 (1987) (二酸化チタン及びシリカに対する芳香族カルボン酸、アルデヒド、アルコール及びメトキシ基); 及びレク (Lec) ら、J. Phys. Chem., 92, 2597 (1988) (金属に対する剛性リン酸塩); ロー (Lo) ら、J. Am. Chem. Soc., 118, 11295-11296 (1996) (超伝導体へのピロールの取付); チェン (Chen) ら、J. Am. Chem. Soc., 117, 6374-5 (1995) (超伝導体へのアミン及びチオールの取付) チェン (Chen) ら、Langmuir, 12, 2622-2624 (1996) (超伝導体へのチオールの取付); マクデヴィツ (McDevitt) ら、米国特許第 5, 846, 909 号 (超伝導体へのアミン及びチオールの取付); スー (Xu) ら、Langmuir, 14, 6505-6511 (1998) (超伝導体へのアミンの取付); マーキン (Mirkin) ら、Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 9, 167-173 (1997) (超伝導体へのアミンの取付); ホーヴィス (Hovis) ら、J. Phys. Chem. B, 102, 6873-6879 (1998) (オレフィンとジエンのケイ素に対する取付); ホーヴィス (Hovis) ら、Surf Sci., 402-404, 1-7 (1998) (オレフィンとジエンのケイ素に対する取付); ホーヴィス (Hovis) ら、J. Phys. Chem. B, 101, 9581-9585 (1997) (オレフィンとジエンのケイ素に対する取付); ハマー (Hamers) ら、J. Phys. Chem. B, 101, 1489-1492 (1997) (オレフィンとジエンのケイ素に対する取付); ハマー (Hamers) ら、米国特許第 5, 908, 692 号 (オレフィンとジエンのケイ素に対する取付); エリソン (Ellison) ら、J. Phys. Chem. B, 103, 6243-6251 (1999) (チオシアン酸塩のケイ素に対する取付); エリソン (Ellison) ら、J. Phys. Chem. B, 102, 8510-8518 (1998) (アゾアルカンのケイ素に対する取付); オーノ (Ohno) ら、Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 295, 487-490 (1997) (チオールの Gas への取付); ロイター (Reuter) ら、Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 380, 119-24 (1995) (チオールの Gas への取付); バイン (Bain), Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.), 4, 591-4 (1992) (チオールの Gas への取付); シーン (Sheen) ら、J. Am. Chem. Soc., 114, 1514-15 (1992) (チオールの Gas への取付); ナカガワ (Nakagawa) ら、Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 30, 3759-62 (1991) (チオールの Gas への取付); ラント (Lunt) ら、J. Appl. Phys., 70, 7449-67 (1991) (チオールの Gas への取付); ラント (Lunt) ら、J. Vac. Sci. Technol., B, 9, 2333-6 (1991) (チオールの Gas への取付); ヤマモト (Yamamoto) ら、Langmuir ACS ASAP, web release number la990467r (チオールの InP への取付); グ (Gu) ら、J. Phys. Chem. B, 102, 9015-9028 (1998) (チオールの InP への取付); メンゼル (Menzel) ら、Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 11, 131-134 (1999) (金への二硫化物の取付); ヨネザワ (Yonezawa) ら、Chem. Mater., 11, 33-35 (1999) (金への二硫化物の取付); ポーター (Porter) ら、Langmuir, 14, 7378-7386 (1998) (金への二硫化物の取付) サン (Son) ら、J. Phys. Chem., 98, 8488-93 (1994) (金及び銀へのニトリルの取付); シュタイナー (Steiner) ら、Langmuir, 8, 2771-7 (1992) (金及び銅へのニトリルの取付) ソロモン (Solomon) ら、J. Phys. Chem., 95, 10041-9 (1991) (金へのニトリルの取付) ソロモン (Solomon) ら、Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 95, 95-8 (1991) (金へのニトリルの取付); ヘンダーソン (Henderson) ら、Inorg. Chim. Acta, 242, 115-24 (1996) (金へのイソニトリルの取付); ヒュック (Huc) ら、J. Phys. Chem. B, 103, 10489-10495 (1999); ヒックマン (Hickman) ら、Langmuir, 8, 357-9 (1992) (金へのイソニトリルの取付); シュタイナー (Steiner) ら、Langmuir, 8, 90-4 (1992) (金へのアミン及びホスフィンの取付及び銅へのアミンの取付); メイヤ (Mayya) ら、J. Phys. Chem. B, 101, 9790-9793 (1997) (金及び銀へのアミンの取付); チェン (Chen) ら、Langmuir, 15, 1075-1082 (1999) (金へのカルボン酸の取付); タオ (Tao), J. Am. Chem. Soc., 115, 4350-4358 (1993) (銅及び銀へのカルボン酸の取付); ライビニス (Laibinis) ら、J. Am. Chem. Soc., 114, 1990-5 (1992) (銀及び銅へのチオールの取付); ライビニス (Laibinis) ら、Langmuir, 7, 3167-73 (1991) (銀へのチオールの取付); フェンター (Fenter) ら、Langmuir, 7, 2013-16 (1991) (銀へのチオールの取付); チャン (Chang) ら、Am. Chem. Soc., 116, 6792-805 (1994) (銀へのチオールの取付); リ (Li) ら、J. P

10

20

30

40

50

hys. Chem., 98, 11751-5 (1994) (銀へのチオールの取付); リ(Li)ら、Report 24 pp (1994) (銀へのチオールの取付); ターロブ(Tarlov)ら、米国特許第5,942,397号(銀及び銅へのチオールの取付); ワルデック(Waldeck)ら、PCT出願WO99/48682(銀及び銅へのチオールの取付); ギイ(Gui)ら、Langmuir, 7, 955-63 (1991) (銀へのチオールの取付) ヴァルザック(Walczak)ら、J. Am. Chem. Soc., 113, 2370-8 (1991) (銀へのチオールの取付); サンジョルジ(Sangiorgi)ら、Gazz. Chim. Ital., 111, 99-102 (1981) (銅へのアミンの取付); マガロン(Magallon)ら、Book of Abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, March 29-April 2, 1998, COLL-048 (銅へのアミンの取付); パティル(Patil)ら、Langmuir, 14, 2707-2711 (1998) (銀へのアミンの取付); サストリイ(Sastry)ら、J. Phys. Chem. B, 101, 4954-4958 (1997) (銀へのアミンの取付); バンザル(Bansal)ら、J. Phys. Chem. B, 102, 4058-4060 (1998) (ケイ素に対するアルキルリチウムの取付); バンザル(Bansal)ら、J. Phys. Chem. B, 102,

【0025】

1067-1070 (1998) (ケイ素に対するアルキルリチウムの取付); チゼイ(Chidsey), Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting, Las Vegas, NV, September 7-11, 1997, I&EC-027 (ケイ素に対するアルキルリチウムの取付); ソン(Song), J.H., Thesis, University of California at San Diego (二酸化ケイ素に対するアルキルリチウムの取付); マイヤー(Meyer)ら、J. Am. Chem. Soc., 110, 4914-18 (1988) (半導体に対するアミンの取付); ブラジル(Brazdil)ら、J. Phys. Chem., 85, 1005-14 (1981) (半導体に対するアミンの取付); ジェームズ(James)ら、Langmuir, 14, 741-744 (1998) (ガラスに対するタンパク質及びペプチドの取付); バーナード(Bernard)ら、Langmuir, 14, 2225-2229 (1998) (ガラス、ポリスチレン、金、銀及びシリコンウェハに対するタンパク質の取付)。

【0026】

上述に記載した以外の当該技術分野において周知の他の化合物、又は本明細書で提供したガイドラインを用いるか別な方法を用いて開発又は発見した当該技術分野において周知の他の化合物も、パターンニング化合物として使用することが可能である。現時点で好ましいのは、種々の基板に対するアルカンチオール及びア릴チオール並びにSiO₂基板に対するトリクロロシラン(例えば実施例1及び2)である。

【0027】

DPNを実施するために、SPMチップはパターンニング化合物により被覆される。これは多くの方法により達成することが可能である。例えば、チップは、蒸着により、直接接触走査により、又はチップをパターンニング化合物の溶液と接触させることにより、被覆することができる。

【0028】

チップを被覆する最も簡単な方法は、直接接触走査による方法である。直接接触走査による被覆は、パターンニング化合物の飽和溶液の滴を固体基板(例えばガラス又は窒化ケイ素;Fisher Scientific又はMEMS Technology Application Center入手可)の上に載置することにより達成される。パターンニング化合物は乾燥させると基板上に微晶質相を形成する。SPMチップ上にパターンニング化合物を被覆するために、チップはその微晶質相を横切って繰り返し走査される。この方法は簡単ではあるが、基板からチップへ移動するパターンニング化合物の量を制御することが困難であるため、チップへの装荷が最良にはならない。

【0029】

チップは、蒸着によっても被覆することができる。シャーマン(Sherman)、Chemical Vapor Deposition For Microelectronics: Principles, Technology And Applications (Noyes, Park Ridge, NJ, 1987を参照されたい。簡単に説明すると、パターンニング化合物(純粋な形式。固体又は液体であり、溶媒なし)を固体基板(例えばガラス又は窒化ケイ素;Fisher Scientific又はMEMS Technology Application Center入手可)上に配置し、チップをパターンニング化合物の付近(チャンバの設計に依存して約1~20cm)に配置す

10

20

30

40

50

る。次に化合物を、蒸発する温度まで加熱し、チップを化合物で被覆する。例えば、1 - オクタデカンチオールは、60 で蒸着することができる。蒸着法による被覆は、他の領域の汚染を防止するために、閉じたチャンバ内で行うべきである。パターンング化合物が空気によって酸化されるものである場合、チャンバは真空チャンバ又は窒素充填チャンバとする。蒸着法によるチップの被覆では、チップ上に、パターンング化合物の薄くて均質な層が生成し、D P Nの結果が非常に信頼できるものとなる。

【0030】

しかし、好ましくは、S P Mチップは、チップをパターンング化合物の溶液に浸漬することにより被覆される。溶媒は重要ではなく、必要なのは、化合物が溶液の状態であることのみである。しかしながら溶媒は、好ましくはパターンング化合物が最もよく溶ける溶媒である。また、溶液は好ましくは飽和溶液である。その上、溶媒は、好ましくは（粘着層により被覆されないかされた）チップに非常によく付着する（チップを濡らす）溶媒である（上述を参照のこと）。チップは、パターンング化合物がチップを被覆するのに十分な時間の間、パターンング化合物の溶液と接触させた状態で維持される。そのような時間は経験的に決定することができる。一般に、約30秒間から約3分間で十分である。好ましくは、チップは溶液に複数回浸漬し、チップは浸漬ごとに乾燥させる。選択溶液中にチップを浸漬するのに必要な回数は、経験的に決定することができる。好ましくは、チップは、任意の粒子を含まない（すなわち純粋な）不活性ガス（四フッ化炭素、1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン、ジクロロジフルオロメタン、オクタフルオロシクロブタン、トリクロロフルオロメタン、ジフルオロエタン、窒素、窒素、アルゴン又は脱湿空気）を吹き付けることによりチップ上で乾燥される。一般に、室温で該ガスを約10秒間吹き付けると、チップの乾燥には十分である。浸漬（1回の浸漬又は複数回の浸漬の最後）の後、チップは基板にパターンングすべく濡れた状態で使用しても、又は使用の際に（好ましくは上述したように）乾燥させてもよい。乾燥したチップは低い安定したパターンング化合物の移動速度を長期間与える（数週間のオーダー）が、濡れたチップは高いパターンング化合物の移動速度を短期間与える（約2 ~ 3時間）。乾燥したチップは、乾燥条件下で良好な移動速度を有する化合物（ $X = -CH_3$ である先に列挙した化合物等）について好まれ、濡れたチップは、乾燥条件下で低い移動速度を有する化合物（ $X = -COOH$ ）である先に列挙した化合物）について好まれる。

【0031】

D P Nを行うために、被覆したチップを基板と接触させる。パターンング化合物は毛管移動により基板に移動されるため、D P Nにはパターンング化合物及び移動媒質が共に必要である（図1参照）。移動媒質は、チップと基板との間を架橋するメニスカスを形成する（図1参照）。従って、チップはこのメニスカスが生成するのに十分な程度に近い場合、基板と「接触している状態」にある。適当な移動媒質には、水、炭化水素（例えばヘキサン）、及び溶媒パターンング化合物を溶かすことができる溶媒（例えば溶媒チップの被覆に使用される溶媒）が挙げられる。パターンング化合物が最もよく溶ける移動媒質を用いることにより、チップによる速い書込が、達成される。

【0032】

A F M又は同様な装置を用いてパターンを書き込むのに、単一のチップを使用することが可能である。当該技術分野において周知のように、A F Mでは一部のS T M及びN S O Mチップしか使用できず、A F Mで使用可能なS T M及びN S O Mチップは市販されている。2又はそれより多くの異なるパターンング化合物を同じ基板に施して、第1のパターンング化合物で被覆された第1のチップを外し、それを異なるパターンング化合物で被覆された別のチップと置き換えることにより、各種化合物の（同じか又は異なる）パターンを形成することができる。代わりに、同じか異なるパターンング化合物を用いて複数のパターン（同じパターン又は異なるパターン）を基板に書き込むために、複数のチップを単一の装置内で使用することもできる。例えば、複数の片持ちばり及び基板にパターンングするチップを備えた装置について説明した、米国特許第5, 666, 190号を参照されたい。

10

20

30

40

50

【0033】

2つ又はそれより多いパターン及び/又は(同じか異なるパターンにおいて)2つ又はそれより多いパターン化合物が1つの基板に施される場合、パターン及び/又はパターン化合物を、互いに対して及び/又は選択した位置合わせマークに対して整列させるために、位置決め(位置合わせ)システムが使用される。例えば、2つ又はそれよりも多い位置合わせマークが、通常のAFMイメージング法によりイメージングされ、DPN又は(フォトリソグラフィ又は電子ビームリソグラフィ等の)他のリソグラフィにより、基板に施される。位置合わせマークは、十字架又は矩形等の簡単な形状であり得る。DPNを用いて位置合わせマークを作成することにより、優れた分解能が得られる。DPNを使用した場合、位置合わせマークは、好ましくは基板との強い共有結合を形成するパターン化合物により形成される。金基板上に位置合わせマークを形成するための最良の化合物は、16-メルカプトヘキサデカン酸である。好ましくは所望のパターンを形成するためのパターン化合物で被覆されたSPMチップを用いて、位置合わせマークは、通常のAFM法(側方AFMイメージング、AFM位相イメージング及び非接触型AFMイメージング等)によりイメージングされる。このため、位置合わせマークを形成するために使用するパターン化合物は、所望のパターンを形成するために使用する予定の他のパターン化合物と反応してはならず、後続のDPNパターンニングによって破壊されない。このイメージングデータを用いて、簡単なコンピュータプログラム(例えばMicrosoft Excel spreadsheet)を用いて適当なパラメータ(位置及び方向)を算出することができ、そのような算出パラメータを用いて所望のパターンを基板に堆積することができる。システムは算出位置及び位置合わせマークに対する方向に基づいているため、位置合わせマークを用いて実質的に無限の数のパターン及び/又はパターン化合物を配置することができる。最良の結果を得るために、使用するSPMチップ位置決めシステムは安定であるべきであり、ドリフトの問題を有すべきではない。このような基準に適合するAFM位置決めシステムの1つは、Park Scientificより入手可能な100マイクロメートル圧電性チューブスキャナである。これは、ナノメートルスケールの分解能での安定な位置決めを提供する。

10

20

【0034】

DPNは、基板に隣接して複数の異なるパターン化合物とリンス溶液を収容した一連のマイクロメートルスケールのウェルを備えることにより、ナノプロッター形式に使用することも可能である。チップは、チップを被覆するパターン化合物を収容しているウェルに浸漬することが可能であり、被覆されたチップは、基板にパターンを施すために使用される。次にチップは、チップを1つのリンスウェル又は一連の複数のリンスウェルに浸漬することによりリンスされる。リンスされたチップは別のウェルに浸漬されて第2のパターン化合物で被覆され、後に第2のパターン化合物を用いて基板にパターンを施すために使用される。パターンは上述のパラグラフに記載したように整列される。パターン化合物によりチップを被覆するプロセス、該パターン化合物により基板にパターンを施すプロセス、及びチップをリンスするプロセスは、望ましい回数繰り返すことができ、プロセス全体を適切なソフトウェアを用いて自動化することができる。

30

【0035】

DPNは、DPNか他の方法によって基板に既に施してある第1のパターン化合物に対して、第2のパターン化合物を施すためにも使用することが可能である。第2のパターン化合物は、第1のパターン化合物と化学的に反応するか、そうでなければ第1のパターン化合物と安定に結合(例えば2つの相補的な核酸鎖のハイブリッド形成)するように選択される。例えばデュボイス(Dubois)及びヌッツォ(Nuzzo)、Annu. Rev. Phys. Chem., 43, 437-63 (1992); ヤン(Yan)ら、Langmuir, 15, 1208-1214 (1999); ラヒリ(Lahiri)ら、Langmuir, 15, 2055-2060 (1999)及びハック(Huck)ら、Langmuir, 15, 6862-6867 (1999)を参照されたい。基板に直接行われるDPNに関して、第2のパターン化合物は毛管移動(上述参照)によって第1のパターン化合物まで移動されるため、第2のパターン化合物及び移動媒質はいずれも必要である。

40

50

第3、第4等のパターンニング化合物も、第1のパターンニング化合物や基板上に既に存在する他のパターンニング化合物に施すことが可能である。さらに、複数層のパターンニング化合物を形成するために、追加パターンニング化合物を施すことが可能である。そのような追加パターンニング化合物は、他のパターンニング化合物と同じであっても異なってもよく、及び該複数層の各々は、他の層と同じであっても異なってもよく、1又は複数の異なるパターンニング化合物より構成し得る。

【0036】

さらに、DPNは、他のリソグラフィ技術と組み合わせて使用することが可能である。例えば、DPNは、上述の背景のセクションで論じたマイクロコンタクトプリンティング及び他のリソグラフィ技術と共に使用することが可能である。

10

【0037】

いくつかのパラメータがDPNの分解能に影響を及ぼすが、その最終的な分解能はいまだ明らかではない。第1に、紙のテクスチャが従来の書込の分解能を制御するように、基板の粒径がDPNの分解能に大いに影響を及ぼす。以下の実施例1に示すように、DPNは、特定の金基板の上に幅30nmの線を作成するように使用される。この大きさは、金基板の平均粒径であり、この種の基板に関するDPNの分解能の限界を示している。ケイ素等のより滑らかな（粒径の小さい）基板を用いるとより優れた分解能が得られると期待される。実際、別のより滑らかな金基板を使用すると、分解能が15nmまで増大した（実施例4を参照）。

【0038】

次に、化学吸着、共有結合による取付及び自己集合は、すべて堆積後の分子の拡散を制限するようにはたらく。対照的に、水などの化合物は、基板に固定されず、分解能が乏しい準安定なパターンしか形成（パイナ（Piner）ら、Langmuir, 13:6864(1997)）しないので使用することができない。

20

【0039】

第3に、チップと基板との接触時間と、従って走査速度とは、DPNの分解能に影響を及ぼす。走査速度が速く、トレースの数が小さいほど、線は細くなる。

第4に、パターンニング化合物のチップから基板までの移動速度は、分解能に影響を及ぼす。例えば、移動媒質として水を使用すると、相対湿度がリソグラフィプロセスの分解能に影響を及ぼすことが見出された。例えば、34%の相対湿度の環境で30nm幅の線（図2C）が生じるには5分間が必要であるが、42%の相対湿度の環境で100nmの線（図2D）が生じるには1.5時間が必要であった。チップと基板とを架橋する水のメニスカスの大きさは、相対湿度によって変わり（パイナ（Piner）ら、Langmuir, 13:6864(1997)）、水のメニスカスの大きさが基板へのパターンニング化合物の移動速度に影響を及ぼすことが知られている。さらに、濡れたチップを使用した場合、水のメニスカスは、移動媒質中の残留溶媒を含み、移動速度は溶媒の性質によっても影響を受ける。

30

【0040】

第5に、チップの鋭利さもDPNの分解能に影響を及ぼす。従って、鋭利なチップ（例えばチップを頻繁に変更し、チップを被覆する前にチップを洗浄し、鋭利な構造を（カーボンナノチューブ等の）チップ端部に取り付けることによる）を利用すると、良好な分解能

40

【0041】

要約すると、DPNは、電子ビームリソグラフィ等のずっと高価で精巧な競合のリソグラフィ法で達成される分解能に匹敵する分解能で分子をSPMチップから基板へ移動する、簡単ではあるが強力な方法である。DPNはマイクロスケール及びナノスケールの構造を作成かつ機能的にするための有効なツールである。例えば、DPNは、マイクロセンサ、マイクロリアクタ、コンビナトリアルアレイ、マイクロメカニカルシステム、マイクロ分析システム、生物表面、生物材料、マイクロエレクトロニクス、マイクロ光学システム、及びナノエレクトロニックデバイスの製作に使用することが可能である。例えば、シャ（Xia）とホワイトサイド（Whitesides）, Angew. Chem. Int. Ed., 37, 550-575(1998)を

50

参照されたい。D P Nは、従来のリソグラフィ法により作成されたナノスケール装置の詳細な機能化に特に有効である。リード (Reed) ら、Science, 278: 252 (1997); フェルドハイム (Feidheim) ら、Chem. Soc. Rev., 27:1(1998) を参照。

【 0 0 4 2 】

本発明は、D P Nを行うためのキットも提供する。該キットは、1又は複数の基板と、1又は複数のS P Mチップとから成る。基板及びチップは上記に説明したものである。チップはパターニング化合物で被覆されてもされなくてもよい。チップが被覆されない場合、キットは1又は複数の容器を備え得る。各容器はパターニング化合物を収容している。パターニング化合物は上記に説明したものである。バイアル、チューブ、ジャー等の任意の適当な容器を使用することが可能である。キットは、上述したようにパターニング化合物のチップに対する物理吸着を高めるための薄い固体の粘着層を形成するための材料(チタン又はクロムの容器等)、パターニング化合物によりチップを被覆するのに有効な材料(パターニング化合物用の溶媒又は直接接触走査のための固体基板)、及び/又はD P N以外の方法(背景のセクション及び本明細書に引用した文献を参照のこと)によりリソグラフィを行うための材料をさらに含む。最後に、キットは、D P N又は他の任意のリソグラフィ法を行うのに有効な、試薬、ピーカー、バイアル等の他の試薬及び品目を備えてもよい。

10

【 0 0 4 3 】

上述したように、A F Mが空気中で行われた場合、チップと表面との間に水が凝縮し、チップが該表面を横切って走査されたときに水は毛細管により移動される。この充填された毛細管、及びそれに関連する毛管力は、A F Mの操作を大いに妨げ、イメージングプロセスに実質的に影響を及ぼす。

20

【 0 0 4 4 】

非常に驚くべきことに、特定の疎水性化合物により被覆されたA F Mチップは、被覆されていないチップと比べて、A F Mによる空気中での基板のイメージング能力を改良する能力を示すことが見出された。この理由は、疎水性分子が生成する水のメニスカスのサイズを減小させると共に、摩擦を有効に減小させるからである。結果として、空気中でのA F Mの分解能は被覆されたチップを用いると、被覆されていないチップを用いた場合と比べて増大する。従って、チップの疎水性分子での被覆が、A F Mを空気中で行うためのA F Mチップの一般的な前処理として使用可能である。

30

【 0 0 4 5 】

A F Mを空気中で行うためにA F Mチップを被覆するのに有効な疎水性化合物は、チップ表面上で均質かつ薄いコーティングを形成しなければならず、イメージングが行われている基板やチップと共有結合してはならず、基板よりもチップに強く結合しなければならず、A F Mの操作温度で固体でなければならない。適当な疎水性化合物には、パターニング化合物がA F Mチップを被覆するために使用されないとする、パターニング化合物として使用される上述の疎水性化合物が含まれる。A F Mチップは、パターニング化合物に対応する基板をイメージングするか、又はパターニング化合物に対応する基板として有効な材料で形成されるか被覆されているA F Mチップを被覆するために使用される。大半の基板にとって好ましい疎水性化合物は、式 R_4NH_2 を有する化合物であり、式中、 R_4 は式 $CH_3(CH_2)_n$ のアルキル又はアリルであり、 n は0~30、好ましくは10~20である(上述のパターニング化合物の議論を参照)。74F(約23.3)より低いA F M操作温度に対しては、1-ドデシルアミンが特に好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

任意のA F Mチップを用いた空気中でのA F Mが、A F Mチップを先のパラグラフで説明した疎水性化合物で被覆することにより改良される。適当なA F Mチップには、D P N用に使用される上述のチップが含まれる。

【 0 0 4 7 】

A F Mチップは種々の方法で疎水性化合物により被覆することが可能である。適当な方法には、上述の、D P Nで使用するパターニング化合物によりA F Mチップを被覆するため

50

の方法が含まれる。好ましくは、AFMチップは、チップを被覆するのに十分な時間の間チップを疎水性化合物の溶液に単に浸漬し、次に被覆されたチップを不活性ガスで乾燥させるだけで、疎水性化合物により被覆される。これはすべてパターンニング化合物によるチップの被覆に関して上述した通りである。

【0048】

チップを被覆した後、AFMは、チップがあたかも被覆されていないのと同じ方法で行われる。AFM手順の変更は、不要であることがわかっている。

実施例

実施例1：金基板上でのアルカンチオール類を用いた「つけペン」ナノリソグラフィー

【0049】

1 - オクタデカンチオール (ODT) の金 (Au) 表面への移動は、広範囲に研究されてきた系である (バイン (Bain) ら, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28: 506 (1989); エーアルマン (A. Ulman), *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, Boston, 1991); デュボイス (Dubois) ら, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43: 437 (1992); Bishop et al., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 1: 127 (1996); アルヴェス (Alves), *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 1222 (1992) 参照)。表面に固定化されたこの中程度の空気安定性の分子を有するAuは、側方力顕微鏡検査 (LFM) によって容易に未改良Auと区別することができる。

【0050】

ODTで被覆したAFMチップがサンプル表面と接触するようになると、つけペンと同様に、ODTが毛細管現象によってチップからサンプルに流れる (図1)。このプロセスについては、室温で雲母上に多結晶Au300を熱的に蒸着させることで製造された薄膜基板上で従来のAFMチップを用いて研究されている。実験はいずれも、パーク・サイエンティフィック (Park Scientific) CP型AFM装置を用いて行った。走査装置をガラス製隔離室内に封入し、相対湿度を湿度計を用いて測定した。湿度測定値はいずれも、+5%の絶対誤差を有する。片持ちばりを1分間ODTの飽和アセトニトリル溶液中に浸漬することで、窒化ケイ素チップ (Park Scientific, Microlever A) をODTで被覆した。片持ちばりは圧縮ジフルオロエタンを吹きかけることで乾燥してから、使用に供した。

【0051】

DPNプロセスの簡単な実証操作では、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ のAu基板片を通過するような形で製造されたチップをラスタ走査した (図2A)。相対的に大きい領域 ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) 内でのこのセクションのLFM像は、コントラストの異なる2つの領域を示していた (図2A)。内側の暗色領域すなわち側方力の相対的に小さい領域はODTの堆積単層であり、外側の比較的明るい領域は露出したAuである。

【0052】

前記堆積プロセスを、Au薄膜基板を300で3時間アニールすることで製造したAu (111) / 雲母で行った場合に、高品質の自己集合単層膜 (SAM) が形成された (アルヴェス (Alves) ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 1222 (1992))。この場合、ODT SAMの格子分解像を得ることができた (図2B)。六方格子パラメータ 5.0 ± 0.2 がAu (111) 上ODTのSAMについての報告値と同等であり (Id)、いずれかの他の吸着剤 (水又はアセトニトリル) ではなくODTがチップから基板に移動したことを示している。

【0053】

Au (111) / 雲母について行った実験では、その実験で移動した化学種の化学的特定に関する重要なデータが得られたが、Au (111) / 雲母はDPNには優れた基板ではない。小さいAu (111) 面周囲の深い窪みのために、ナノメートル幅の長い (マイクロメートル) 連続線を引くことが困難である。

【0054】

アニールされていないAu基板は比較的粗いが (根二乗平均粗度は約2nm)、DPNに

10

20

30

40

50

よって30 nmの線を堆積することができた(図2C)。この距離は、薄膜基板の平均Au粒直径であり、この種の基板上でのDPNの分解能の限界を表す。この種の基板上に形成された30 nmの分子に基づく線は不連続であり、Au粒縁部に沿ったものであった。線幅を100 nmまで増加させることで(図2D)、あるいは恐らくはより滑らかなAu基板を用いることで、より滑らかでより連続的な線を描くことができた。線幅は、チップ走査速度及びチップから基板へのアルカンチオールの移動速度(その移動速度は相対湿度によって変化し得る)によって決まる。走査速度が大きく、トレース数が小さいほど線が狭くなる。

【0055】

さらにDPNを用いて分子ドット模様を形成して、「インク」の拡散特性を示した(図3A及び3B)。ODT被覆チップを所定の期間にわたってAu基板と接触させた(設定点=1 nN)。例えば、チップを2分、4分及び16分にわたって表面と接触した状態に保持することで、それぞれ直径0.66 µm、0.88 µm及び1.6 µmのODTドットを形成した(図3Aで左から右)。ドットの均質に見えるのは、チップから表面へと全ての方向でODT流が均等であることを反映していると考えられる。同様にしてアルカンチオール誘導体である16-メルカプトヘキサデカン酸のドットを堆積させることで、反対コントラストの像が得られた(図3B)。これによって、分子がチップから表面へ移動していることを示すさらなる証拠が得られるだけでなく、DPNが分子的に汎用性であることがわかる。

【0056】

個々の線やドット以外に、列や格子を形成することができた。横方向に動かさずに相対湿度45%で20秒間にわたってODT被覆チップを表面(1 nM)と接触した状態で保持して各ドットを形成することにより、0.54 µm間隔で分離した直径0.46 µmのODTドット25個の列(図3C)を形成した。1.5分間にわたり1 nNの力で4 µm/秒の走査速度でAu表面上にODT被覆チップを掃引することで各線を形成することによって、長さ2 µm及び幅100 nmの8本の交差する線からなる格子(図3D)を形成した。

【0057】

実施例2: 「つけペン」ナノリソグラフィー

DPNでは、非常に多くの化合物及び基板がうまく利用されている。それらを、化合物及び基板の組合せについて可能な用途とともに以下の表1に示してある。

【0058】

AFMチップ(Park Scientific)を用いた。チップは、ケイ素チップ、窒化ケイ素チップ及びパターニング化合物の物理吸着を高めるための10 nmチタン層で被覆した窒化ケイ素チップとした。窒化ケイ素チップは、ホルランドの著作(Holland, Vacuum Deposition Of Thin Films, Wiley, New York, NY, 1956)に記載の真空蒸着によってチタンで被覆した。留意すべき点として、チタンによる窒化ケイ素チップのコーティングによってチップが丸くなり、DPNの分解能は低くなった。しかしながら、チタン被覆チップは、水をパターニング化合物用の溶媒として用いる場合に有用である。未コーティング窒化ケイ素チップを用いて行ったDPNで最高の分解能が得られた(約10 nmという低い値)。

【0059】

表1に列記した金属薄膜基板は、ホルランドの著作(Holland, Vacuum Deposition Of Thin Films, Wiley, New York, NY, 1956)に記載の真空蒸着によって製造した。半導体基板は購入した(Electronic Materials, Inc., Silicon Quest, Inc., MEMS Technology Applications Center, Inc. 又はCrystal Specialties, Inc.)。

【0060】

表1に挙げたパターニング化合物は、アルドリッチケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から入手した。表1に挙げた溶媒は、フィッシャーサイエンティフィック社(Fisher Scientific)から入手した。

【0061】

10

20

30

40

50

A F Mチップは、蒸着又は直接接触走査によって、実施例 1 に記載の方法（パターンニング化合物溶液中への浸漬とそれに続く不活性ガスによる乾燥）に従ってパターンニング化合物によって被覆した。実施例 1 の方法によって最も良好な結果が得られた。さらに、チップを複数回浸漬・乾燥することでさらに結果が改善された。

【 0 0 6 2 】

チップのコーティングは、シャーマンの著作（Sherman, Chemical Vapor Deposition For Microelectronics: Principles, Technology And Applications, Noyes, Park Ridges, NJ, 1987）に記載の蒸着によって行った。すなわち、純粋な形体のパターンニング化合物（固体又は液体、溶媒なし）を、密閉室中で固体基板（例：ガラス又は窒化ケイ素；Fisher Scientific 又はMEMS Technology Application Centerから入手）上に載せた。空気によ 10
って酸化する化合物の場合、真空チャンバ又は窒素充填チャンバを用いた。A F Mチップはパターンニング化合物から約 1 ~ 2 0 c m の位置に配置し、その距離は材料の量及び密閉室の設計によって決めた。次に、化合物をそれが蒸発する温度まで加熱することで、チップをその化合物で被覆した。例えば、1 - オクタデカンチオールは 6 0 で蒸着させることができる。蒸着によるチップのコーティングによって、チップ上にパターンニング化合物の薄く均質な層が生じ、D P N に関して非常に信頼性の高い結果が得られた。

【 0 0 6 3 】

パターンニング化合物の飽和溶液 1 滴を固体基板（例：ガラス又は窒化ケイ素；Fisher Scientific 又はMEMS Technology Application Centerから入手）上に堆積させることによる 20
直接接触走査によってチップのコーティングを行った。乾燥すると、パターンニング化合物が基板上に微結晶相を形成した。A F Mチップ上にパターンニング化合物を付着させるために、その微結晶相を横切るようにチップを繰り返し走査させた（走査速度約 5 H z）。この方法は簡単であったが、基板からチップに移動するパターンニング化合物の量を制御することが困難であったことから、チップへの付着は最良のものとはならなかった。

【 0 0 6 4 】

パークサイエンティフィック A F M C P 型走査速度 5 ~ 1 0 H z を用いて、実施例 1 に記載の方法に従って D P N を行った。走査時間は 1 0 秒 ~ 5 分間の範囲とした。形成したパターンには、格子、ドット、文字及び矩形などがあつた。格子線及び文字を形成している線の幅は 1 5 n m ~ 2 5 0 n m の範囲であり、個々のドットの直径は 1 2 n m ~ 5 μ m の範囲であつた。 30

【 0 0 6 5 】

【表 1】

基板	パターニング化合物 /溶媒	可能な用途	コメント及び参考文献
Au	n-オクタデカンチ オール/アセトニト リル、エタノール	基礎研究	分子間力の研究; Langmuir、 10, 3315 (1994)
		マイクロファブ リケーション用 エッチングレジ スト	腐食液: KCN/O ₂ (pH 約 14); J. Vac. Sci. Tech. B, 13, 1139 (1995)
	ドデカンチオール/ アセトニトリル、エタ ノール	分子エレクトロ ニクス	ナノメートルスケールの金クラ スター上での薄層コーティング の絶縁; Superlattices and Microstructures 17, 275 (1995)
	n-ヘキサデカンチ オール/アセトニト リル、エタノール	マイクロファブ リケーション用 エッチングレジ スト	腐食液: KCN/O ₂ (pH 約 14); Langmuir, 10, 300 (1999)
	n-ドコサンチオー ル/アセトニトリル、 エタノール	マイクロファブ リケーション用 エッチングレジ スト	腐食液: KCN/O ₂ (pH 約 14); J. Vac. Sci. Tech. B, 13, 2846 (1995)
	11-メルカプトー 1-ウンデカノール /アセトニトリル、エ タノール	表面官能化	SiO ₂ クラスタの捕捉
	16-メルカプトー 1-ヘキサデカン酸 /アセトニトリル、エ タノール	基礎研究	分子間力の研究; Langmuir、 14, 1508 (1998)
		表面官能化	SiO ₂ 、 SnO ₂ クラスタの捕捉; Am. Chem. Soc., 114, 5221 (1992)
	オクタンジチオール /アセトニトリル、エ タノール	基礎研究	分子間力の研究; Jpn. J. Appl. Phys. 37, L299 (1998)
ヘキサンジチオール /アセトニトリル、エ タノール	表面官能化	金クラスタの捕捉; J. Am. Chem. Soc., 114, 5221 (1992)	

10

20

30

基板	パターニング化合物 /溶媒	可能な用途	コメント及び参考文献
	プロバンジオール/ アセトニトリル、エ タノール	基礎研究	分子間力の研究; J. Am. Chem. Soc., 114, 5221 (1992)
	α , α' -キシリル ジチオール/アセト ニトリル、エタノー ル	表面官能化	金クラスターの捕捉; Science, 272, 1323 (1996)
		分子エレクトロ ニクス	ナノメートルスケール接合の導 通; Science, 272, 1323 (1996)
	4, 4'-ビフェニ ルジチオール/アセ トニトリル、エタノ ール	表面官能化	金及びCdS クラスターの捕捉; Inorganica Chimica Acta 242, 115 (1996)
	テルフェニルジチオ ール/アセトニトリ ル、エタノール	表面官能化	金及びCdS クラスターの捕捉; Inorganica Chimica Acta 242, 115 (1996)
	テルフェニルジイソ シアニド/アセトニ トリル、塩化メチレ ン	表面官能化	金及びCdS クラスターの捕捉; Inorganica Chimica Acta 242, 115 (1996)
		分子エレクトロ ニクス	ナノメートルスケール金クラス ター上の導電性コーティング; Superlattices and Microstructures, 18, 275 (1995)
	DNA/水: アセト ニトリル (1:3)	遺伝子検出	生物細胞検出用DNAプロ ーブ; J. Am. Chem. Soc., 119, 8916 (1997)
Ag	n-ヘキサデカンチ オール/アセトニト リル、エタノール	マイクロファブ リケーション用 エッチングレジ スト	腐食液: Fe(NO ₃) ₃ (pH 約 8); Microelectron. Eng., 32, 255 (1996)
Al	2-メルカプト酢酸 /アセトニトリル、 エタノール	表面官能化	CdS クラスターの捕捉; J. Am. Chem. Soc., 114, 5221 (1992)
GaAs -100	n-オクタデカンチ オール/アセトニト リル、エタノール	基礎研究	自己集合単層膜形成
		マイクロファブ リケーション用 エッチングレジ スト	HCl/HNO ₃ (pH 約 1); J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 2823 (1993)

10

20

30

TiO ₂	n-オクタデカンチオール／アセトニトリル、エタノール	マイクロファブリケーション用エッチングレジスト	
SiO ₂	16-メルカプト-1-ヘキサデカン酸／アセトニトリル、エタノール	表面官能化	金及びCdSクラスターの捕捉
	オクタデシルトリクロシラン(OTS、CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃)厚さ1.2nm SAM／ヘキサン	マイクロファブリケーション用エッチングレジスト	腐食液: HF/NH ₄ F (pH 約2); Appl. Phys. Lett., 70, 1593 (1997)
	APTS、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン／水	表面官能化	ナノメートルスケール金クラスターの捕捉; Appl. Phys. Lett., 70, 2759 (1997)

10

実施例3：コーティングを施したチップを用いる原子間力顕微鏡検査

上記のように、AFMを空气中で動作させる場合、チップと表面の間に水が凝縮し、それがチップで表面走査する際に毛細管によって移動する（パイナ（Piner）ら、Langmuir 13, 6864-6868 (1997)）。特に、それが毛細管を満たし、特に側方力モードで操作すると、それに関連する毛管力がAFMの操作をかなり妨害する（ノイ（Noy）ら、J. Am. Chem. Soc., 117, 7943-7951 (1995); ウィルバー（Wilbur）, Langmuir 11, 825-831 (1995)）。空气中では毛管力が、チップとサンプルの間の化学的結合力の10倍となる場合がある。従って毛管力は、サンプルの構造と像形成プロセスにかなり影響を与え得るものである。さらに悪いことに、この効果の大きさは、チップ及びサンプルの相対疎水性、相対湿度及び走査速度などの多くの変数によって決まる。そのため多くのグループが、その効果をより均質で再現性のあるものとすることができる溶液セルで作業することを選択している（frisbie（Frisbie）ら、Science 265, 2071-2074 (1994); ノイ（Noy）ら、Langmuir 14, 1508-1511 (1998)）。しかしながらそれによってAFMの用途が非常に限定され、像形成される材料の構造に溶媒が影響を与える可能性がある（ヴェゼノフ（Vezenov）ら、J. Am. Chem. Soc., 119, 2006-2015 (1997)）。従って、毛細管効果を低下又は排除しながら空气中で像形成が行えるようにする他の方法が望ましいと考えられる。

20

30

【0066】

本実施例は、そのような1方法について説明するものである。この方法では、1-ドデシルアミンの物理吸着層を有する窒化ケイ素AFMの改良を行う。そのようなチップによって、毛管力を大幅に低下させ、特に軟質材料を用いてより高い分解能を得ることにより、空气中でAFMを行う能力が高まる。

【0067】

本実施例で提供されるデータはいずれも、合体AFM/LFMヘッドを有するパークサイエンティフィックCP型AFMを用いて得たものである。片持ちばり（型番号MLCT-AUNM）はパークサイエンティフィックから入手したものであり、金コーティングマイクロレバー、窒化ケイ素チップ、片持ちばりA、バネ定数=0.05N/mという規格のものであった。AFMは、乾燥窒素パーズラインで改良されているパーク（Park）振動隔離室で取り付けられた。さらに、隔離室内に置いた電子湿度計を用いて、湿度測定を行った（12~100%の範囲で±5%）。ムスコバイトグリーン（Muscovite green）雲母をテッドペラ社（Ted Pella, Inc.）から入手した。フィッシャー（Fisher）からソーダ石灰ガラス製顕微鏡用スライドガラスを入手した。直径0.23±0.002µmのポリスチレン製球をポリサイエンス社（Polysciences）から購入し、ケイ素上のSi₃N₄をMC

40

50

NC MEMSテクノロジーアプリケーションズセンター (MCNC MEMS Technology Applications Center) から入手した。1 - ドデシルアミン (99 + %) はアルドリッチケミカル社から購入し、それ以上の精製は行わなかった。アセトニトリル (A.C.S.用) はフィッシャーサイエンティフィックインスツルメント社 (Fisher Scientific Instruments, Inc.) から購入した。

【0068】

1 - ドデシルアミンによるAFMチップの2種類のコーティング方法を検討した。第1の方法では、1 - ドデシルアミンでエタノール又はアセトニトリルを飽和させ、次にその溶液1滴をガラス基板上に堆積させた。乾燥することで、1 - ドデシルアミンがガラス基板上に微結晶相を形成した。AFMチップ上に1 - ドデシルアミンを付着させるために、その微結晶相を横切るようにチップを繰り返し走査させた (走査速度約5 Hz)。この方法は簡単であったが、基板からチップに移動する1 - ドデシルアミンの量を制御することが困難であったことから、チップへの付着は最良のものとはならなかった。

10

【0069】

それより優れた方法は、溶液からAFM片持ちばりへのドデシルアミンの直接移動であった。この方法では、AFM片持ちばりとチップをアセトニトリルに数分間に浸漬させることで、チップ上の残留汚染物を除去した。次に、チップを約5 mMの1 - ドデシルアミン/アセトニトリル溶液に約30秒間浸漬した。次に、チップに圧縮フレオン (商標) を吹きかけることで乾燥させた。この手順を数回繰り返すことで一般に最良の結果が得られた。1 - ドデシルアミンは、窒化ケイ素チップ上に化学吸着ではなく物理吸着する。実際にドデシルアミンは、バルクの窒化ケイ素の場合のように、アセトニトリルでチップから洗い流すことができる (ブノワ (Benoit) ら, Microbeam and Nanobeam Analysis, Springer Verlag (1996))。このようにチップを改良することで、以下に記載のいくつかの実験によって明らかのように、大気中水分の凝縮による毛細管効果が大幅に軽減された。

20

【0070】

最初に、AFMの側方力検出器に直接接続されたデジタルオシロスコープを用いて、時間の関数としての側方力出力を記録した。この実験では、チップを右から左に走査した場合と比較して、左から右に走査した場合には摩擦力の方向が変わった。従ってLFM検出器の出力は、チップ走査方向が変わる都度に極性が切り替わった。1以上のAFMラスタ走査が記録されたら、検出器の出力は方形波の形であった (図4A~B)。方形波の高さは、サンプル上でのチップの滑り摩擦に正比例することから、ほぼ同じ走査条件及び環境条件下で方形波の高さを比較することで、未改良チップ及びガラス基板の間と改良チップ及びガラス製基板の間で摩擦力を比較することができる。チップ/サンプル摩擦力は、未改良チップより改良チップの方が少なくとも3倍小さかった。この実験を雲母基板についても繰り返し、同様の摩擦低下が認められた。概して、このような方法及び上記条件下で測定された摩擦低下は改良チップで1/3~1/10強の範囲であり、基板及び相対湿度のような環境条件によって決まるものであった。

30

【0071】

この実験ではAFMチップを1 - ドデシルアミン処理することで摩擦が低下することが明らかになったが、水及び毛管力が重要な要素であることは実証されなかった。別の実験で、水の毛細管移動に対する1 - ドデシルアミンコーティングの効果を調べた。未改良チップの関与する水移動の詳細については別の文献で考察されている (パイナー (Piner) ら, Langmuir 13, 6864-6868 (1997))。AFMチップをサンプルを横切るように走査したところ、毛管作用によって水がサンプルに移動した (図5A)。数分間にわたって面積4 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ のソーダガラス基板を走査した後、水の連続層 (adlayers) が基板上に堆積し、走査サイズを大きくすることでLFMによって像形成された。水が堆積している低摩擦領域は、非ペイント領域より暗く見えた (図5A)。1 - ドデシルアミンで被覆したチップを用いて行った同じ実験では、実質的な水移動を示す証拠は示されなかった (図5B)。実際、摩擦のランダムな変動が観察されたのみであった。

40

【0072】

50

これらの実験から、チップを1-ドデシルアミンでコーティングすることで、摩擦を低下させることができ、毛細管作用によるチップから基板への水の移動を阻害することができることが明らかになったが、改良チップの分解能についてのデータは得られなかった。雲母はこの問題を評価する上で優れた基板であり、実際に、改良チップを用いて格子分解像をルーチ的に得ることができるようになり、その改良手順によってチップの鈍化を起こすことなく摩擦力を低下させることができることが示された(図6A)。像形成に参与したチップ部分が露出していたか、その上に1-ドデシルアミン層があったかを確認することはできなかった。実際、むき出しの Si_3N_4 が露出したチップのこの部分から1-ドデシルアミン層が物理的に剥離していた可能性がある。いずれにしても、接触箇所周囲の毛細管の水による充填が阻害されて、毛細管効果が低下したことから、チップの残りの部分にはドデシルアミンの疎水性層があったはずである(上記参照)。

10

【0073】

A F Mの原子規模の像形成能力はチップ上の1-ドデシルアミンコーティングによって悪影響を受けなかったが、上記の実験では、比較的大きい規模での形態関係データを得るためのチップ好適性に関する有用な情報は得られなかった。そのような情報を得るため、単分散で直径 $0.23\mu m$ のラテックス球体のサンプルを、改良及び未改良の両方のチップを用いて像形成した。A F Mが記録する地形はチップ形状とサンプル形状の合成であることから、チップ形状の変化は、ラテックス球の像形成地形の変化に反映される。未改良及び改良チップで得られた像には検出可能な差は認められなかった(図7A~B)。そのことは、金属コーティングが蒸着した場合には、チップ形状に大幅な変化がなかったことを示している。さらに、1-ドデシルアミンコーティングがチップ表面全体にわたってかなり均質であり、原子規模での像形成に悪影響を与えない程度に鋭かったことが示唆される。

20

【0074】

重要な問題は、柔軟材料の像形成における改良チップの性能に関するものである。化学修飾チップが露出チップと比較して改善された性能を示すか否かを決定することは困難であるのが普通である。それは、化学修飾が多くの場合不可逆プロセスであって、場合によっては介在層の堆積が必要であるためである。しかしながら、本明細書に報告の改良プロセスは1-ドデシルアミンの物理吸着モデルに基づいたものであったことから、改良前、改良後、ならびにチップ洗浄と1-ドデシルアミン除去後におけるチップの性能を比較することができた。定性的には1-ドデシルアミン改良チップは常に、各種基板上に堆積したアルカンチオール類及び有機結晶に基づいた単層の像形成においてかなりの改善をもたらした。例えば、 $Au(111)$ 表面上の11-メルカプト-1-ウンデカノールの親水性自己集合単層膜の格子分解像が改良チップを用いてルーチ的に得られた(図6B)。この格子は同じ未改良A F Mチップを用いては解像できなかった。この表面上で、被覆チップは、方形波解析によって5倍以上の摩擦低下を示した(上記参照)。留意すべき点として、OH末端SAMが親水性であることから、清浄チップへの強い毛管引力を有する。改良チップによって毛管引力を低下させることで、格子の像形成を行うことができる。

30

【0075】

分解能向上の第2の例では、雲母上に凝縮した水などの自立(free-standing)液体表面の像形成を行った。30~40%の湿度では、水は雲母上で2つの別個の相を有することが知られている(フ(Hu)ら, Science 268, 267-269 (1995))。このグループによる過去の研究では、非接触型走査分極力顕微鏡(S P F M)を用いて、これらの相の像形成を行っている。プローブチップが雲母と接触するようになると、強力な毛管力によって水がチップを濡らし、雲母上の水凝集塊を大きく外乱することが認められている。毛管効果を低下させてこれら2相の水の像形成ができるようにするために、チップを表面から約20nm離れた状態としていた。この制約のために、接触モードプローブ走査法ではそのような相の像形成を行うことができない。図6C~Dには、接触モードで1-ドデシルアミン改良チップを用いて湿度30%で記録した雲母上の水の2相の像を示してある。特徴の高さ(図6C)は、摩擦マップに相当するものであり(図6D)、特徴が高いほど摩擦が低

40

50

い。チップにおける1 - ドデシルアミン層の均質性と相関していると考えられている改良チップの性質が重要であった。十分に改良されたチップによってのみ、水の2相の像形成が可能であり、改良が不十分であると品質の低い像が得られている。実際にそれは感度の高い試験であって、他のサンプルに進む前の1 - ドデシルアミン改良チップの品質を示す診断指標として用いることができた。

【0076】

結論として、本実施例は、非常に簡単であるが極めて有用な Si_3N_4 AFMチップを疎水性とする方法について説明するものである。この改良法によって、毛管力が低下し、空気中でのAFMの性能が向上する。有意義な点として、それによってAFMチップの形状に悪影響はなく、固体支持体上のSAM及び更には自立水などの柔軟材料などの親水性基板の格子分解像を得ることができる。空気中でそのような情報を得ることができるようにする方法の開発は、溶液セルによって毛管力の効果を低下させることができるが、柔軟材料の構造が溶媒によって大きく影響を受け得ることから、極めて重要である(ヴェゼノフ(Vezenov)ら, J. Am. Soc., 119, 2006-2015 (1997))。最後に、最初に金属層でAFMチップをコーティングし、次にその金属層を疎水性の化学吸着有機単層で誘導体化することで、そのチップをさらに疎水性とすることができると考えられるが、同時にAFMチップの鈍化を招くことなくそれを行うことは困難である。

【0077】

実施例4：多成分「つけペン」ナノリソグラフィ

化学的に異なる複数の材料から構成されるナノスケールリソグラフィ形成パターンを位置合わせできないことは、固体ナノエレクトロニクス及び分子に基づくエレクトロニクスの両方の発達を制限する問題である(リード(Reed)ら, Science 278, 252 (1997);フェルドハイム(Feldheim)ら, Chem. Soc. Rev, 27, 1 (1998))。この問題の主要な理由は、多くのリソグラフィ法が、1) マスキング法又はスタンピング法に依存し、2) レジスト層を利用し、3) 重大な熱ドリフトの問題を受け、4) 光学的なパターン位置合わせに依存するというものである(キャンベル(Campbell), The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication (Oxford Press); チョウ(Chou)ら, Appl. Phys. Lett. 67, 3114 (1995); ワン(Wang)ら, Appl. Phys. Lett. 70, 1593 (1997); ジャックマン(Jackman)ら, Science 269, 664 (1995); キム(Kim)ら, Nature 376, 581 (1995); ショアー(Schoer)ら, Langmuir 13, 2323 (1997); ヘラン(Whelan), Appl. Phys. Lett. 69, 4245 (1996); ヨウキン(Younkin)ら, Appl. Phys. Lett., 71, 1261 (1997); ボトムレイ(Bottomley), Anal. Chem., 70, 425R (1998); ニフネガー(Nyffenger)とペナー(Penner), Chem. Rev. 97, 1195 (1997); バーグレン(Berggren)ら, Science 269, 1255 (1995); ゾンタグ-ユエソースト(Sondag-Huethorst)ら, Appl. Phys. Lett. 64, 285 (1994); ショアー(Schoer)とクルックス(Crooks), Langmuir 13, 2323 (1997); スー(Xu)とリュウ(Liu), Langmuir 13, 127 (1997); パーキンス(Perkins)ら, Appl. Phys. Lett. 68, 550 (1996); カール(Carr)ら, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1446 (1997); スギムラ(Sugimura)ら, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1223 (1996); コメダ(Komeda)ら, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1680 (1998); ミュラ(Muller) et al., J. Vac. Sci. Technol. B 13, 2846 (1995); 及びキム(Kim)とエムリーパー(M. Lieber), Science 257, 375 (1992)。

【0078】

特徴の大きさに関しては、レジストに基づく光学的方法によって、 > 100 nmの線幅及び空間解像レジームで柔軟又は固体状態の多くの材料を再現性良くパターンニングできるが、電子ビームリソグラフィ法では $10 \sim 200$ nmスケールでパターンニングすることができる。ソフトリソグラフィの場合、電子ビームリソグラフィと光学法のいずれもが、レジスト層及び成分分子によるエッチング領域の埋め戻しに基づくものである。この間接パターンニング法は、形成される構造の化学的純度を低下させ、パターンニング可能な材料の種類を限定するものである。さらに、複数材料をリソグラフィでパターンニングする場合には、これらの方法で用いられる光学的パターン位置合わせ法では、その空間分解能が

10

20

30

40

50

約100nmに限定される。

【0079】

本実施例は、DPNによる複数成分ナノ構造の形成について説明するものであり、2種類の異なる柔軟材料のパターンを、この方法によってほぼ完全な位置合わせで、任意の形態で10nmという空間分解能にて形成することができることを示すものである。この結果、分子に基づくエレクトロニクスに関心を有する技術者が、相互及び従来の巨視的にアドレス可能なマイクロエレクトロニクス回路を有する柔軟な構造を、形成、位置合わせ及びインターフェースすることができるよう、多くの達成方法が開かれるはずである。

【0080】

別段の断りがない限り、DPNは、従来の装置(Parkin Scientific CP AFM)及び片持ちばり(Park Scientific Microlever A)を用いて原子的に平坦なAu(111)基板上で行った。原子的に平坦なAu(111)基板は、1枚の雲母を減圧下に12時間120で加熱して水分を除去し、次に減圧下に220で雲母表面上に金30nmを熱的に蒸着させることで製造した。原子的に平坦なAu(111)基板を用いると、幅15nmの先を堆積することができる。 piezo管ドリフトの問題を防止するため、全ての実験において閉ループ走査制御を有する100μm走査装置(Park Scientific)を用いた。チップへのパターンニング化合物のコーティングは、実施例1に記載の方法に従って(溶液中への浸漬)又は蒸着(液体及び低融点固体の場合)によって行った。蒸着は、パターンニング化合物(ODT)の上方1cmに、100mL反応容器に入った窒化ケイ素製片持ちばりを懸垂させることで行った。系を閉鎖し、60で20分間加熱し、放冷して室温としてから、被覆されたチップを用いた。溶液中浸漬又は蒸着によるコーティングの前後におけるチップのSEM分析により、パターンニング化合物がチップを均質にコーティングしていることが明らかになった。チップ上の均質コーティングにより、制御された形で基板上にパターンニング化合物を堆積させ、高品質の像を得ることができる。

【0081】

DPNによって、ナノ構造の形成に用いられるものと同じ道具を用いてナノ構造の像形成を行うことができることから、優れた整合(registry)で各種の柔軟材料製のナノ構造が形成されるという、有望な見込みがあった。DPNにより整合させて複数のパターンを形成する基本的考え方は、位置合わせマークに基づく電子ビームリソグラフィによる複数成分構造形成に類似の戦略に関係する。しかしながらDPN法には、レジストや位置合わせマーク配置のための光学的方法を使用しないという点で、2つの明瞭な利点がある。例えばDPNを用いると、MHA-被覆チップを10秒間にわたってAu(111)表面と接触した状態に保持することで(0.1nN)、Au(111)面基板(原子的に平坦なAu(111)基板に関して前述したものと同一方法で製造)上に直径15nmの1,16-メルカプトヘキサデカン酸(MHA)の自己集合型単層膜(SAM)ドットを形成することができる(図9A参照)。走査サイズを大きくすることで、側方力顕微鏡検査(LFM)によって、同じチップを用いてパターンニングされたドットの像が形成される。SAMと露出した金は非常に異なった濡れ特性を有することから、LFMは優れたコントラストを提供する(ウィルバー(Wilbur)ら, Langmuir 11, 825 (1995))。第1のパターンの位置に基づいて、別のパターンの座標を決定することができ(図9B)、それによってMHAドットの第2のパターンを正確に配置することができる。留意すべき点として、ドットが均質であり(図9A)、第2のパターンに関しての第1のパターンの最大位置ずれは10nm未満である(図9Cの右上縁部参照)。図9Aのデータ取得と図9Cのデータ取得との間の経過時間は10分間であり、環境に対して適切な制御を行ってDPNを用いることで、環境条件下で10nmより良好な空間及びパターン配置分解能で有機単層のパターンニングを行うことが可能であることが示された。

【0082】

複数のパターンニング化合物を用いるこのパターンニング方法では、上記の実験に対してさらに別の改良が必要であった。MHA-SAMドットパターンをパターンニング化合物で被覆したチップを用いて像形成したため、像形成時に少量の検出不可能なパターンニング化合物

10

20

30

40

50

が堆積した可能性がある。それによって、DPNの用途の一部、特に分子に基づく構造についての電子的測定を扱う用途に、重大な影響があると考えられる。この問題を克服すべく、MHA被覆チップを用いて描いたマイクロメートルスケールの位置合わせマーク（図10Aの十字）を用いて、Au基板上の清浄領域にナノ構造を正確に配置した。代表的な実験では、MHAから構成され190nm間隔で離間した、50nmの平行線の初期パターンを作製した（図10A参照）。このパターンは、外部位置合わせマークから2 μ m離れていた。留意すべき点として、パターンニング領域の汚染を回避するために、これらの線の像を得ることはしなかった。次に、MHA被覆チップをODT被覆チップに交換した。このチップを用いて位置合わせマークを配置し、位置合わせマークの位置に基づいて予め計算した座標（図10B）を用いて、第2の50nm平行ODT SAM線セットで基板をパターンニングした（図10C参照）。そのような線は、互いに組み合わされた様式で配置され、MHA SAM線の最初のセットとほぼ完全に整合していることに留意すべきである（図10C）。

10

【0083】

DPNには「上書き」と称される固有の能力がある。上書きでは、1種類のパターンニング化合物から1つの柔軟構造を形成し、次に元のナノ構造を通るラスタ走査によって、第2の種類のパターンニング化合物で満たす。複数パターンニング化合物、高い整合及び中等度に広い面積でのDPNの上書き能力を示すことを目的としたさらに別の概念証明実験として、MHA被覆チップを用いて、幅100nmの線で3種類の幾何構造（三角形、正方形、五角形）を形成した。次にチップをODT被覆チップに代え、最初のナノ構造を含む10 μ m \times 8.5 μ m領域を、基板を通過する20回のラスタ走査によってODT被覆チップで上書きした（接触力約0.1nN）（図11の暗色領域）。これらの実験では水を移動媒質として用いたこと、ならびにこれらの実験で用いたパターンニング化合物の水への溶解度が非常に低いことから、ナノ構造形成に用いた分子と露出した金上への上書きに用いたものとの間に、検出可能な交換は実質的に存在しなかった（図11参照）。

20

【0084】

要約すると、DPNの高分解能の複数パターンニング化合物の整合能力が明らかになった。原子的に平坦なAu(111)表面上に、10nmより良好な空間分解能で、15nmのパターンを形成した。非晶質金などの粗表面上であっても、柔軟材料のパターンニングのための従来のフォトリソグラフィー法や電子ビームリソグラフィー法よりも空間分解能は良好であった。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】「つけペン」ナノリソグラフィー（DPN）の略図。水のメニスカスは、1-オクタデカンチオール（ODT）で被覆した原子間力顕微鏡（AFM）チップと金（Au）基板との間に形成されている。相対湿度によって制御されるメニスカスの大きさが、ODT移動速度、有効チップ基板接触面積及びDPN分解能に影響する。

【図2A】DPNによってAu基板の上に堆積させた1 μ m \times 1 μ m平方のODTの側方力の像。このパターンは、相対湿度39%で10分間にわたって、1Hzの走査速度で1 μ m²の面積を走査することで得られたものである。走査寸法を3 μ mまで大きくし、走査速度を4Hzまで高めながら、像を記録した。走査速度を大きくすることでODT移動が防止される。

40

【図2B】DPNによってAu(111)/雲母基板の上に堆積させたODT自己集合単層膜（SAM）の格子分解側方力の像。この像については高速フーリエ変換（FFT）でフィルター処理してあり、生データのFFTを右下挿入部に示してある。この単層は、相対湿度39%下に速度9Hzで5回、1000平方の面積のAu(111)/雲母基板を走査することで得られたものである。

【図2C】DPNによってAu/雲母基板の上に堆積させた幅30nmの線（長さ3 μ m）の側方力の像。この線は、走査速度1Hzで5分間にわたって繰り返し垂直方向の線にチップを走査することで得たものである。

【図2D】DPNによってAu基板の上に堆積させた100nm線の側方力の像。この線を

50

堆積する方法は、図 2 C の像を得るのに用いたものと同様であるが、書き込み時間は 1 . 5 分とした。留意すべき点として、いずれの像においても (図 2 A ~ 2 D)、相対的に暗い領域は比較的摩擦が小さい領域に相当する。

【図 3 A】ODT で被覆された AFM チップを 2 分間、4 分間及び 16 分間 (左から右) 基板と接触させた後の Au 基板の側方力の像。相対湿度は 45 % で一定に保持し、像は走査速度 4 Hz で記録した。

【図 3 B】Au 基板上の 16 -メルカプトヘキサデカン酸 (M H D A) ドットの側方力の像。このドットを得るために、M H D A で被覆した AFM チップを Au 基板上で 10 秒、20 秒及び 40 秒 (左から右) 保持した。相対湿度は 35 % であった。留意すべき点として、M H D A と O D T の移動特性はかなり異なる。

【図 3 C】DPN によって得られたドット列の側方力像の図である。各ドットは、約 20 秒間にわたって O D T 被覆チップを表面と接触した状態に保持することで得た。書き込み及び記録条件は図 3 A の場合と同様であった。

【図 3 D】分子に基づく格子の側方力像の図である。幅 100 nm 及び長さ 2 μ m の各線は、書き込みに 1 . 5 分を要した。

【図 4 A】AFM チップを 1 -ドデシルアミンでコーティングする前の側方力像検出器出力のオシロスコープ記録。記録時間は 4 走査線にわたっている。信号は左走査と右走査の両方で記録したことから、方形波の高さは摩擦に正比例する。明瞭を期するため、Y 軸ゼロを移動してある。

【図 4 B】AFM チップが 1 -ドデシルアミンで被覆された後の側方力像検出器出力のオシロスコープ記録。記録時間は 4 走査線にわたっている。信号は左走査と右走査の両方で記録したことから、方形波の高さは摩擦に正比例する。明瞭を期するため、Y 軸ゼロを移動してある。

【図 5 A】未改良 AFM チップによってガラス基板 (暗色領域) に移動された水を示す側方力の像。高さバーは任意の単位である。

【図 5 B】1 -ドデシルアミンで被覆したチップで行った図 5 A と同じ実験の結果を示す側方力の像。高さバーは任意の単位である。

【図 6 A】1 -ドデシルアミンで被覆したチップを用いた雲母表面の格子分解側方力の像。挿入部分にあるのは 2 D フーリエ変換である。

【図 6 B】11 -メルカプト - 1 -ウンデカノールの自己集合単層膜の格子分解側方力の像。この像についてはフーリエ変換フィルター処理 (F F T) してあり、生データの F F T は右下挿入部分に示してある。スケールは任意である。

【図 6 C】相対湿度 30 % での雲母上の水の凝縮を示す断層像である。高さバーは 5 である。

【図 6 D】相対湿度 30 % での雲母上の水凝縮の側方力の像 (図 6 C と同じスポット)。

【図 7 A】1 -ドデシルアミンによるチップ改良の前後で変化がないことを示すラテックス球の断層像。高さバーは 0 . 1 μ m である。図 7 A は清浄なチップで記録した。

【図 7 B】1 -ドデシルアミンによるチップ改良の前後で変化がないことを示すラテックス球の断層像。高さバーは 0 . 1 μ m である。図 7 B は 1 -ドデシルアミンで被覆した同じチップで記録した。

【図 8 A】均質なコーティングを示す 1 -ドデシルアミン分子で被覆した $S i_3 N_4$ 表面の像である。図 8 A は、コーティング前と同様の特徴を有する 1 -ドデシルアミン分子で被覆した $S i_3 N_4$ ウェハ表面の断層像を示す図である。高さバーは 700 である。

【図 8 B】均質なコーティングを示す 1 -ドデシルアミン分子で被覆した $S i_3 N_4$ 表面の像である。図 8 B は、明瞭な摩擦変化を示さない側方力モードで記録した同じ領域を示す図である。高さバーは 700 である。

【図 9 A】DPN によるナノメートルスケールの複数パターンニングにおける「必須要素」を示すナノスケール分子ドットの側方力顕微鏡 (L F M) 像に関する略図。スケールバーは 100 nm である。図 9 A は、ドット形成に用いた M H A 被覆チップでの L F M によって撮像した Au (1 1 1) 上の直径 15 nm の 1 , 16 -メルカプトヘキサデカン酸 (M

10

20

30

40

50

HA) ドットの第1のパターンを示す図である。

【図9B】DPNによるナノメートルスケールの複数パターンニングにおける「必須要素」を示すナノスケール分子ドットの側方力顕微鏡(LFM)像に関する略図。スケールバーは100nmである。図9Bは、図9Aに示した第1のパターンのLFM像に基づいて計算した第2のパターン用の座標を用いてDPNによって書き込んだ第2のパターンを示す図である。

【図9C】DPNによるナノメートルスケールの複数パターンニングにおける「必須要素」を示すナノスケール分子ドットの側方力顕微鏡(LFM)像に関する略図。スケールバーは100nmである。図9Cは、第1と第2の両方のパターンを有する最終パターンを示す図である。これら2種類のパターンを形成する間の経過時間は10分間であった。

10

【図10A】スケールバーは100nmである。図10Aは、DPNによってMHA分子を用いて形成された50nm幅の線と位置合わせマークから構成される第1のパターンを示す図である。

【図10B】スケールバーは100nmである。図10Bは、ODT分子で形成した第2のパターンを示す図である。第2のパターンの座標は、MHA位置合わせパターンのLFM像に基づいて調節した。第2の分子による汚染を防止するため、第1の線のパターンの像取得は行わなかった。

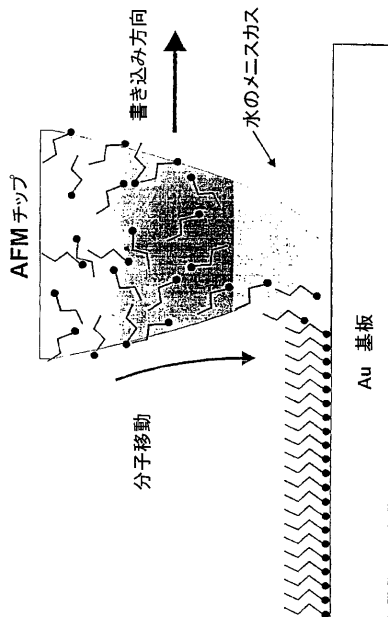
【図10C】スケールバーは100nmである。図10Cは、70nm間隔で離れた幅50nmの交互に組み合わさった構造の線から構成される最終結果を示す。

【図11A】非晶質金表面上でのMHA分子を用いたDPNによって描かれた文字である。スケールバーは100nmであり、線幅は15nmである。

20

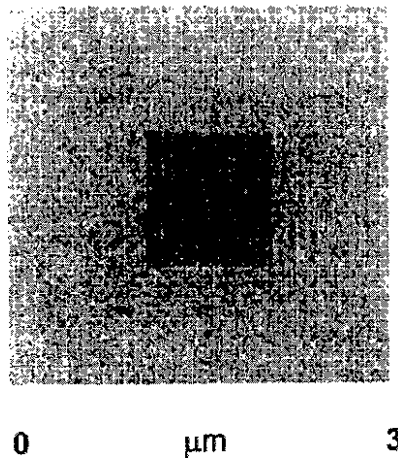
【図11B】非晶質金表面上でのMHA分子を用いたDPNによって描かれた多角形である。多角形周囲ではODT分子を重ね書きした。スケールバーは1μmであり、線幅は100nmである。

【図1】



【図2A】

FIG. 2A



【 2 B 】
FIG. 2B

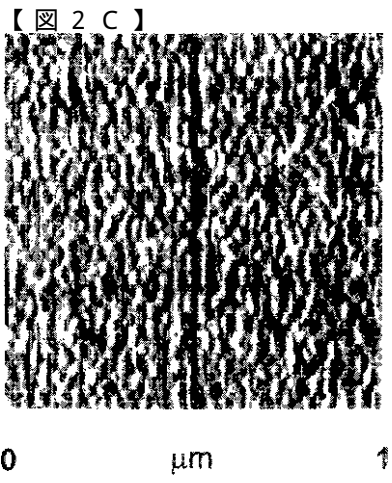
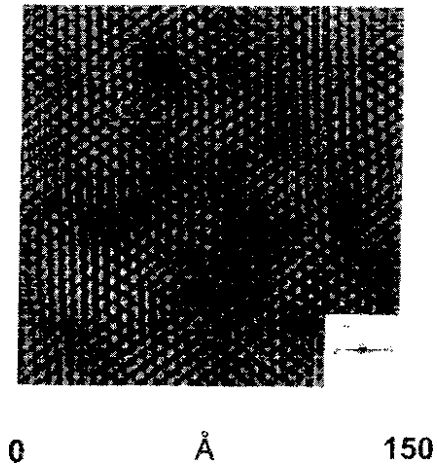


FIG. 2C

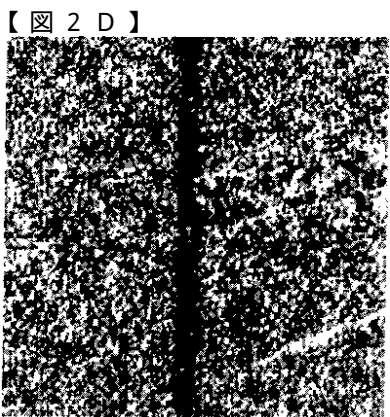


FIG. 2D

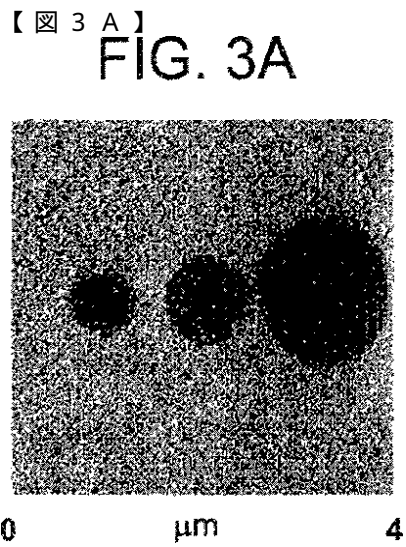
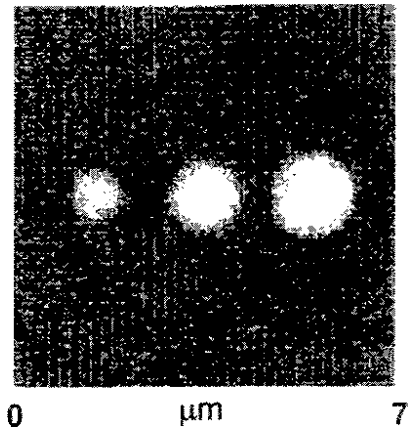


FIG. 3A

【 3 B 】
FIG. 3B



【 3 C 】

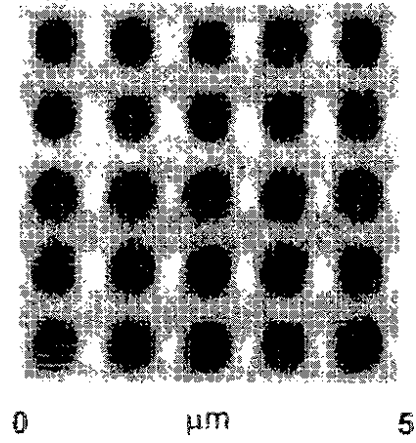


FIG. 3C

【 3 D 】

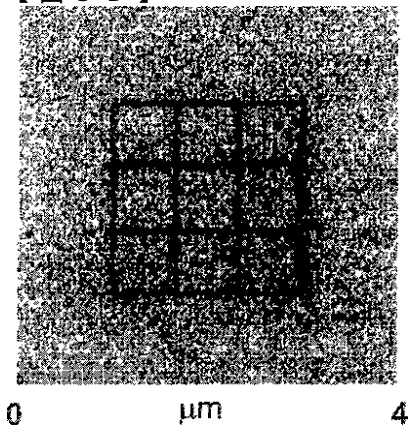
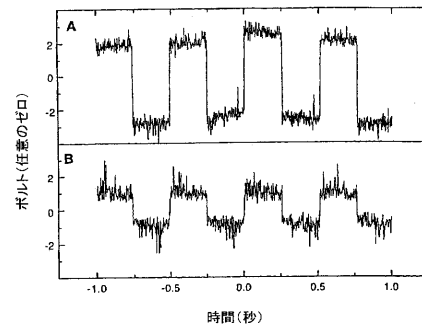
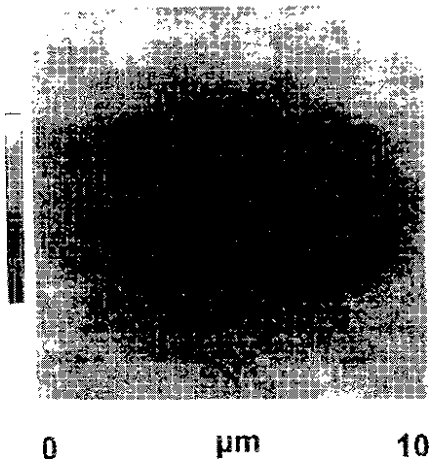


FIG. 3D

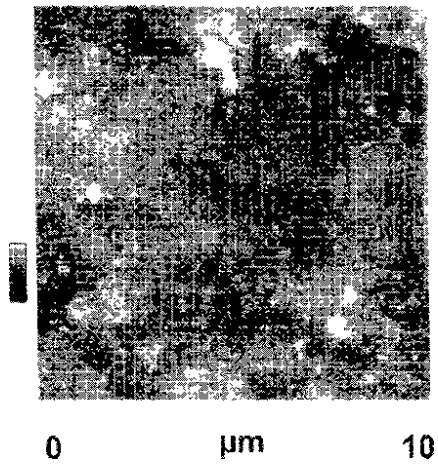
【 4 】



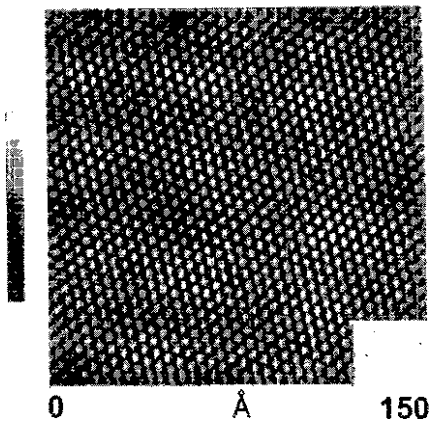
【 5 A 】
FIG. 5A



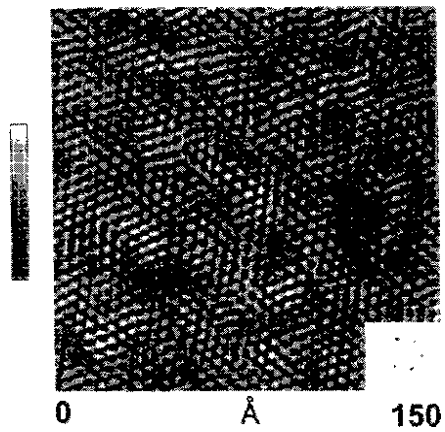
【 5 B 】
FIG. 5B



【 6 A 】
FIG. 6A



【 6 B 】
FIG. 6B



【 6 C 】

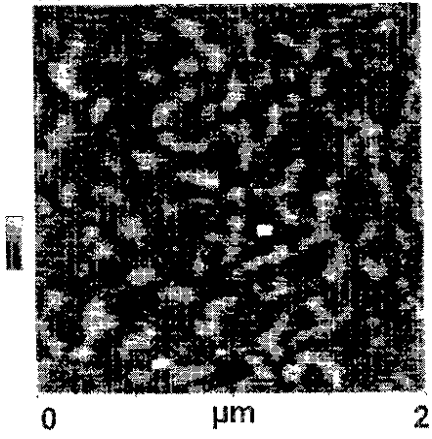


FIG. 6C

【 6 D 】

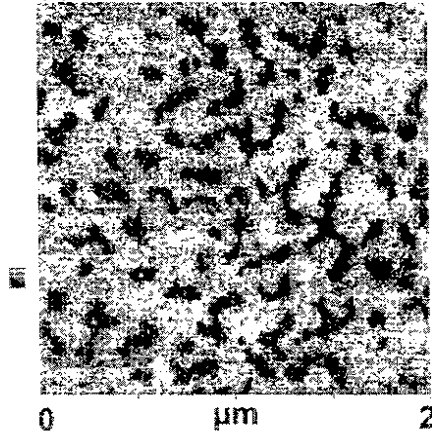
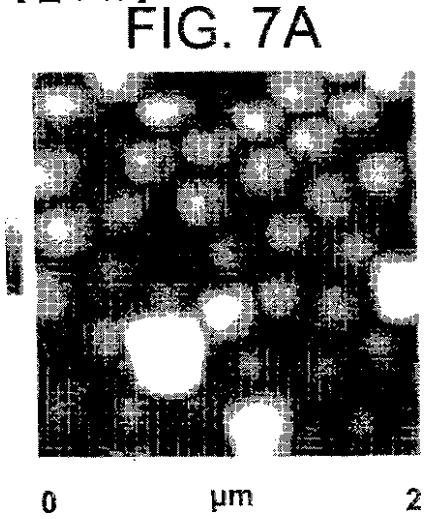
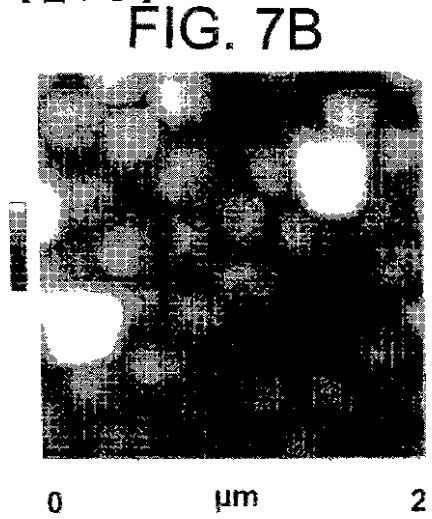


FIG. 6D

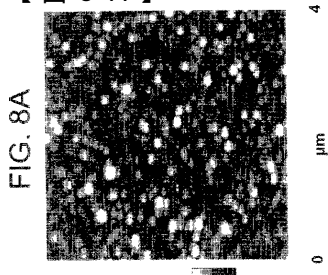
【 7 A 】

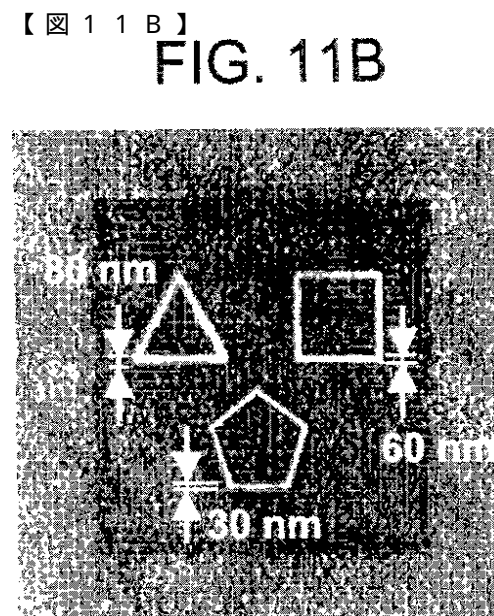
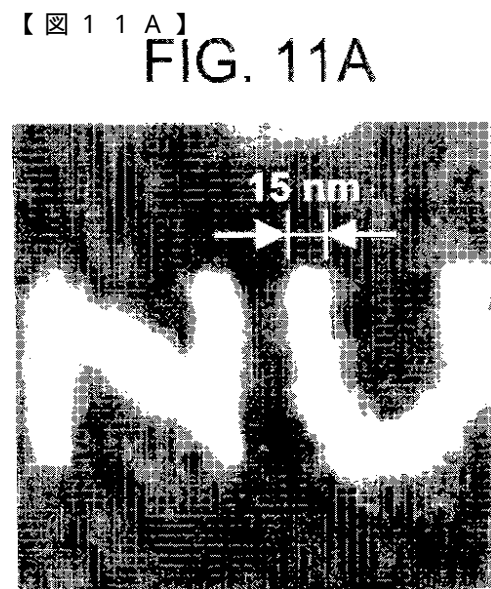
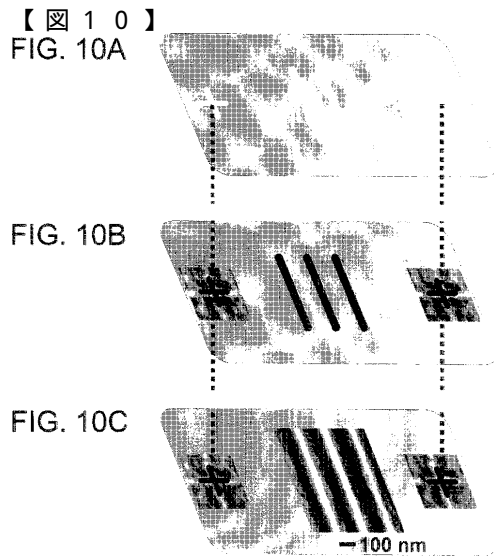
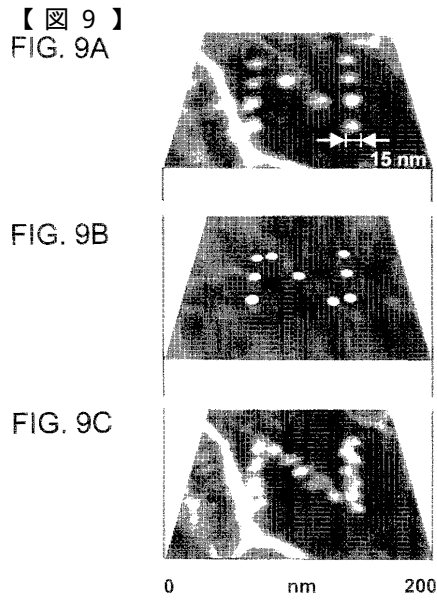
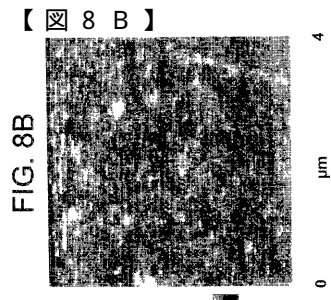


【 7 B 】



【 8 A 】





フロントページの続き

(72)発明者 パイナー、リチャード

アメリカ合衆国 60016 イリノイ州 デ プレインズ リンダ レーン 9999

(72)発明者 ホン、センフン

アメリカ合衆国 60206 イリノイ州 シカゴ ウエスト ジューンウェイ 1552 - 1 /
2 アpartment 3Eイチ

審査官 山口 剛

(56)参考文献 特開平06 - 260128 (JP, A)

特開平04 - 241238 (JP, A)

特開平05 - 034144 (JP, A)

特開平08 - 022796 (JP, A)

特開平07 - 093830 (JP, A)

特開平09 - 128787 (JP, A)

特開平02 - 016404 (JP, A)

Manfred Jaschke, Hans-Juergen Butt, "Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope", Langmuir, 米国, American Chemical Society, 1994年 5月, Vol.11, No.4, pp.1061-1064

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B82B 1/00- 3/00

B81C 1/00- 5/00

G01N 13/10-13/24

G12B 21/00-21/24

G11B 9/14

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)