

## (論文内容の要旨)

本論文では、走査型プローブ顕微鏡による有機単分子膜被覆シリコン基板の局所的陽極酸化に関してナノ構造作製技術の確立と、その電気的特性の評価を論じた結果をまとめたものであって、6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の動機および目的について述べている。走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy ; SPM) 陽極酸化法に関する概説とこれまでの研究を説明している。自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer ; SAM) について簡単に紹介した後、Si基板上的SAMについて詳しく調べている。その後、SPM陽極酸化法にSAM被覆Si基板を用いることの利点と、他研究グループの結果を紹介している。SPM陽極酸化法により作製されたナノパターンの分析手法として、表面電位分布を測定するケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy ; KFM) と半導体の微分容量の分布を測定する走査型容量顕微鏡 (Scanning Capacitance Microscopy ; SCM) の原理などを説明している。

第2章では、探針と試料間に形成するメニスカスの大きさに影響を及ぼす、試料表面親水性と湿度の影響に着目し、SPM陽極酸化法による微細加工に最適な条件を調べた結果について述べている。相対湿度を10%、40%、70%に調節した空気を外部からSPMチェンバーに導入することで、湿度依存性について調べた。また、末端官能基の異なる3種類のSAM (メチルSAM, エステルSAM, カルボキシルSAM) を用いることで、試料表面新水性の制御をおこなった。微細加工にはRhコート探針を用い、走査速度を0.5 m/s、試料印加電圧を10 Vとした。その結果は、相対湿度が10%から70%まで増加するに従い、すべての試料に対して加工線幅の大きさが増加した。また、表面親水性が疎水性 (メチル基) から親水性 (カルボキシル基) になるに従い、線幅が増加した結果を得られた。しかし、湿度10%では線幅は表面親水性にほとんど依存せず、すべての試料に対して20 nm程度となった。このことから、SPM陽極酸化法における加工サイズには、表面親水性より湿度の影響が大きいことが示唆された。

第3章および第4章では、SAMが吸着したSi基板にSPM陽極酸化法による微細加工を行い、それによる変化をSCMとKFMを用いて観察した結果について述べている。第3章では、octadecylsilyl SAM (ODS-SAM) で被覆したn型とp型のSi基板の研究結果について述べた。1~9 Vの電圧を試料に印加しながら、800 nm×800 nmの正方形の領域を走査した。その後、KFMとSCMを用いて、電圧印加部分の観察をおこなった。KFMにより観察した結果、n型Si基板の場合、電圧を印加したすべての部分の表面電位が周りより低く観察された。これは電圧印加により、電荷がSi酸化膜およびSiと酸化膜界面にトラップされたことを示唆している。SCM測定によっても、同様の現象を示唆する結果が得られた。一方、p型Si基板の場合、KFMとSCMの双方によって、印加電圧が4 V以下の領域と5 V以上の領域において、異なった現象が起きていることが明らかとなる結果が得られた。そこでより詳細な議論のため、SCMの応用としてdC/dV-V測定を行った。その結果、印加電圧が4 V以下の領域では負電荷がトラップされているのに対し、5 V以上の領域では正電荷がトラップされていることが示唆された。第4章では、n型Si基板を二種類のSAMで被覆した試料を用い、その微細加工結果について比較を行った。第3章と同様に電圧を印加して加工を行い、その後、KFMとSCMを用いて観察した試料には前章で述べたODS-SAM被覆Si基板と、Si基板と共有結合を介して結合したhexadecyl SAM (HD-SAM) を用いた。KFMにより観察した

結果、ODS-SAM試料の場合、前述したように、電圧を印加したすべての部分の表面電位が周りより低下した。一方、HD-SAM試料の場合、印加電圧が5 V以下の部分ではKFMによる電位変化やSCMによる微分容量変化は観察されなかった。6 V以上印加した部分ではそれぞれ変化が確認されたが、同時に行った表面形状測定により、酸化膜が形成されていることが明らかとなった。さらに、dC/dV-V測定を行うことで、その局所部分の電気的特性を調べた。その結果、電圧印加により酸化膜が形成された部分にのみ、電荷がトラップされたことが確認された。このことからHD-SAMの場合、SAMおよびSAM-Si界面に電荷がトラップされないことが明らかとなった。

第5章では、SPM陽極酸化法とSAMの表面官能基の特性を利用した、Auナノ粒子の1次元配列の研究結果について述べている。Au粒子の1次元固着化は、SAM末端官能基の特性とSPM陽極酸化法により作製した微細構造を利用して行った。線幅30 nm以下の直線上のSi酸化物細線をHD-SAM被服Si上にSPM陽極酸化法により作製した。その後、3-amino-n-propyltrimethoxysilane (APS)分子を気相吸着させて、Si酸化物細線上にAPS膜を形成させた。この試料をクエン酸塩で安定化したAu粒子溶液に約1時間浸漬することで、APS膜上の1次元固着化されたAu粒子配列の作製に成功した。また固着化されたAu粒子は約15 nm離れていることが確認された。この原因としてAu粒子に吸着したクエン酸塩間の静電気力を指摘した。

第6章では、本論文で得られた結論を述べている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、走査型プローブ顕微鏡による有機単分子膜被覆シリコン基板の局所的陽極酸化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. 自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer ; SAM) 被覆Si基板上に、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy ; SPM) 陽極酸化法によりナノ構造を作製し、そのサイズへの表面親水性と湿度の影響を調べた。その結果、親水性表面に比べて疎水性表面ではより微細な構造が形成されることがわかった。このことから、表面親水性はナノ構造のサイズに強く関連することが明らかとなった。また、湿度を低下させることでより微細な構造が作製可能となることが明らかとなった。特に、湿度を10%まで低下させた場合、親水性表面においても疎水性表面と同等の微細構造が得られたことから、表面親水性よりも湿度が加工サイズを決定するより重要な因子であることが示唆された。

2. SPMを用いたSAM被覆Si基板上への局所的な電圧印加に伴う試料の電気的变化について、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy ; KFM) と走査型容量顕微鏡 (Scanning Capacitance Microscopy ; SCM) を用いて評価を行った。その結果、Octadecylsilyl SAM (ODS-SAM) 試料の場合、1~9 Vの電圧を印加したすべての部分に電荷がトラップされたことを見いだした。一方、Siと共有結合を介して形成する直接結合型SAMであるHexadecyl SAM (HD-SAM) の場合、電圧印加による陽極酸化部分 (6~9 Vの電圧を印加した部分) にだけ電荷のトラップが発生したことを確認した。この結果は、直接結合型SAMおよびそれとSiの界面には電荷のトラップサイトが存在しないことを示唆している。未来の電子デバイスの絶縁膜として、直接結合型SAMの有用性を示した。

3. SPM陽極酸化法とSAMの表面官能基の特性を利用して、Auナノ粒子の1次元配列に取り組んだ。HD-SAM被覆Si上にSPM陽極酸化法による酸化Si細線を形成した後、その上に3-amino-n-propyltrimethoxysilane (APS)膜を被覆した。これをAuナノ粒子を含む溶液に浸漬することで、APS被覆酸化Si細線上に1次元的なAu粒子配列を作製することに成功した。また、固着化されたAuナノ粒子が約15 nm離れていることが確認された。その原因として、Auナノ粒子表面に吸着したクエン酸塩に起因する電気的な斥力を指摘した。

以上、本論文は、走査型プローブ顕微鏡による有機単分子膜被覆シリコン基板の局所的陽極酸化に関する重要な成果が得られており、学術上および実際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21年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。