

分子デバイス構築に向けた SPM による
微細構造の作製と電気特性評価

2003 年

宮崎 崇

分子デバイス構築に向けた SPM による 微細構造の作製と電気特性評価

2003 年

宮崎 崇

目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	研究の目的	3
1.3	本論文の構成	5
第2章	走査型プローブ顕微鏡の装置構成と微細加工への応用	10
2.1	緒言	10
2.2	ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy: KFM)	11
2.2.1	STM と AFM	11
2.2.2	AFM の動作原理と装置構成	12
2.2.3	AFM の動作モード	17
2.2.4	DFM における相互作用力の検出方法	22
2.2.5	KFM の動作原理と装置構成	28
2.3	SPM ナノリソグラフィー	32
2.3.1	物理的手法	32
2.3.2	光学的手法	34
2.3.3	電気的手法	34
2.3.4	分子デバイス構築に最適な SPM ナノリソグラフィー	39
2.4	結論	41
第3章	オリゴチオフエン分子薄膜トランジスタ	49
3.1	緒言	49
3.2	有機薄膜トランジスタ	49
3.2.1	有機薄膜トランジスタの歴史と現状	49
3.2.2	有機 TFT の動作原理と移動度の導出	51
3.3	オリゴチオフエン	56
3.4	メチル置換オリゴチオフエン 5 量体 (M5T) 分子薄膜トランジスタの作製	58
3.4.1	電極作製プロセス	58
3.4.2	M5T 薄膜の製膜方法	60
3.5	結論	69

第4章	KFM によるオリゴチオフェン分子薄膜トランジスタの電気特性評価	74
4.1	緒言	74
4.2	M5T TFT の表面電位測定セットアップ	75
4.3	M5T 単層膜 TFT の作製と電気特性評価	76
4.3.1	単層膜チャネルの作製	76
4.3.2	トランジスタ特性	78
4.3.3	バイアス印加時の KFM 測定	78
4.4	KFM による M5T 多層膜の電気特性評価	80
4.4.1	M5T 2 層 アイランドの表面電位プロファイル	81
4.4.2	電極間架橋した M5T 多層膜の電気特性評価	82
4.5	接触抵抗の見積もり	86
4.5.1	実験データからの見積もり	86
4.5.2	FET 特性からの見積もり	86
4.6	有機 TFT 動作機構解明のための課題	89
4.7	結論	92
第5章	極薄 Pt 電極の開発とナノスケール電気特性評価への応用	95
5.1	緒言	95
5.2	原子レベルで平坦な極薄 Pt の作製	96
5.3	極薄 Pt 電極の性能評価	102
5.4	極薄 Pt 電極を用いた M5T 単層膜の電気特性評価	104
5.4.1	極薄 Pt 電極を用いた電極端付近における M5T 単層膜の電気特性評価	104
5.4.2	極薄 Pt ナノギャップ電極の作製と M5T 単層膜の電気特性評価	105
5.5	結論	113
第6章	SPM ナノリソグラフィーによる微細電極の作製	117
6.1	緒言	117
6.2	電子線ネガレジスト SAL601	117
6.3	試料作製方法	118
6.3.1	基板の作製	118
6.3.2	レジスト塗布	120
6.3.3	電子線露光	121
6.3.4	現像過程	121
6.4	バイアス制御法による SPL	122
6.4.1	装置構成	122
6.4.2	レジスト微細構造の作製	124
6.5	定電流制御法による SPL	128

6.5.1	制御回路の開発	128
6.5.2	凹凸表面上での SPL	131
6.5.3	ナノギャップ間隙の制御性	133
6.6	レジストパターンの転写	136
6.6.1	エッチャント溶液の選定	137
6.6.2	Ti 細線の作製	138
6.7	Ti 微細電極の作製	139
6.8	貴金属微細電極の作製と今後の課題	143
6.9	結論	145
第 7 章 結論		150

第1章 序論

1.1 研究の背景

半導体を基盤とするエレクトロニクスはトランジスタの発見以来、IC、LSI、超 LSI へとシリコン微細化、集積化と共に発展してきた。図 1.1 に半導体チップの集積度の変遷を示す。1970 年代にスタートした半導体メモリの記憶容量は 20 世紀末には 256M に到達し、1G や 4G も視野に入った。こうした急速な高集積化は、素子の最小加工寸法をほぼ 3 年ごとに約 70 % に圧縮し、1 チップ上のトランジスタ数を約 4 倍に引き上げる微細加工技術の進展によりもたらされたものであり、この 30 年の間に寸法は約 50 分の 1、集積度は約 10 万倍に達したことになる。すなわち 20 世紀後半は、半導体産業に始まったミク

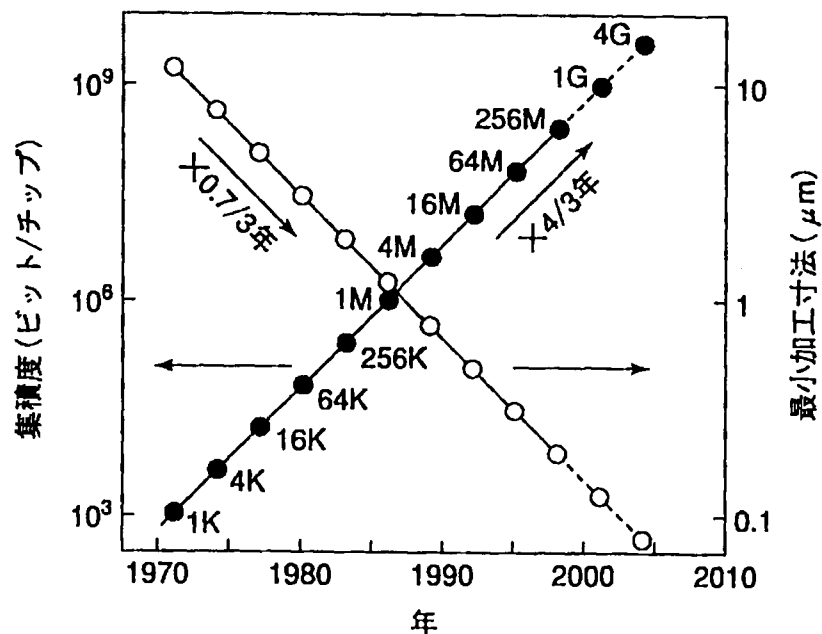


図 1.1 半導体チップの集積度の変遷

ロ化とそれを利用した大量生産とコストダウンの時代であったといえる。21 世紀初頭は、20 世紀後半に始まった産業機器・デバイス・材料のマイクロ化がさらに進行し、産業全般がナノテクノロジーの時代に到達すると予想される。しかし、単純な寸法縮小による素子性能の向上はいつまでも続くものではない。日米欧台韓の 5 カ国の国際協力で作製した半導体デバイスの開発予定表とも言うべき最新の半導体ロードマップ¹⁾では、2001 年に半導体メモリーの加工線幅 (テクノロジーノード) が 130 nm になり、2010 年には 45 nm、2013 年には 30 nm になると予測している。すなわち、これまで通りの微細化では対応できない「極限状態」が、少なくとも 2015 年までには確実に到来する。微細化・高性能化を阻む要因としては

1. 加工技術の限界

微細加工技術など製造技術が限界に達し、IC が作れなくなる

2. 物理的限界

材料特性がデバイスの微細化に対処できなくなったり、これまで問題とならなかったような量子現象が発現し、デバイスが正常に動作しなくなる

が上げられるが、これらの要因のうち、一般には加工技術の限界が主要因であると考えられる傾向が強い。したがって、21 世紀前半には、光露光や電子ビーム露光によりマクロな材料を加工してマイクロなデバイスを作る微細加工 (トップダウン方式) から、個々の原子や分子を動かしてマイクロな新材料や新デバイスを組み立てる微細組立 (ボトムアップ方式) への技術的転換が必要不可欠となる。このような状況の中で、単一あるいは少数の分子集合体を機能素単位として動作させる分子ナノエレクトロニクスは、次世代エレクトロニクスの候補の一つとして、近年大いに注目を集めている。

単一分子素子に関する報告例は、1974 年に Aviram らにより提案された分子整流器のアイデア²⁾が最初である。これは炭素原子間の結合により単一分子内に電子のドナー部とアクセプタ部を設け、分子内部での整流作用を予測したものである。その後、Carter らにより分子エレクトロニクスという名称とともに種々の分子デバイスの提案が行われた³⁾。このように分子エレクトロニクスは、アイデア自体は 20 年以上も前に登場しているにも関わらず、未だに実現には至っていない。特に少数分子系の電氣的性質の理解とい

う観点から述べると、これまで少数分子系へのアクセス手段が確立されていなかったために、その電気特性の評価が極めて困難であった。しかし、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) の登場により状況は一変し、例えばカーボンナノチューブのようなナノメートルサイズの物質の電気特性を測定することも可能になり、さらには、単一分子の電気特性に関する実験的・理論的考察が盛んに行われるようになってきている。

1.2 研究の目的

これまでに報告されている単一/少数分子系の電気特性の評価手法は大きく分けて2つに大別できる。1つはナノスケールギャップを持つ電極に分子を挟んで計測する手法であり、もう一つは一方の電極として SPM の探針を用いる方法である。前者は Au 薄膜などの下部電極上に成長したラングミュア-ブロッケット膜や自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer: SAM) 上に小面積の電極を蒸着する方法 (サンドイッチ型電極)⁴⁾⁻⁷⁾ とナノファブリケーション技術を駆使してナノギャップ電極を作製する方法に分けられる。ナノファブリケーション技術としては、SPM ナノリソグラフィー⁸⁾ の他、break-junction method⁷⁾ や電界メッキ⁹⁾、過電流による切断¹⁰⁾ などが報告されている。後者は LB 膜や SAM 膜へ SPM 探針をアプローチさせ、探針-基板間の電気特性を測定するというものである。しかし、いずれの手法も一長一短があり、測定手法として確立したものがないというのが現状である。

SPM 探針を電極に用いる手法では、膜内の横方向にも電気伝導性がある¹¹⁾ ため、測定で得られた電気特性がどのような伝導パスによるものなのかを特定することができず、サンドイッチ型電極を用いる手法では、たとえ上部電極と下部電極に同じ金属種を用いた場合でも、その作製方法や作製環境が異なるため、上部電極と分子との界面状態と、下部電極と分子との界面状態を同一と見なすことが難しいといった問題がある。少数分子系の電気特性においては電極も分子の一部と捉え、電極の効果を取り込んだ電子状態を考慮する必要がある。したがって、実際のデバイス構造を考えた場合、電気特性の評価対象として意味を持つのは、図 1.2 に示すように

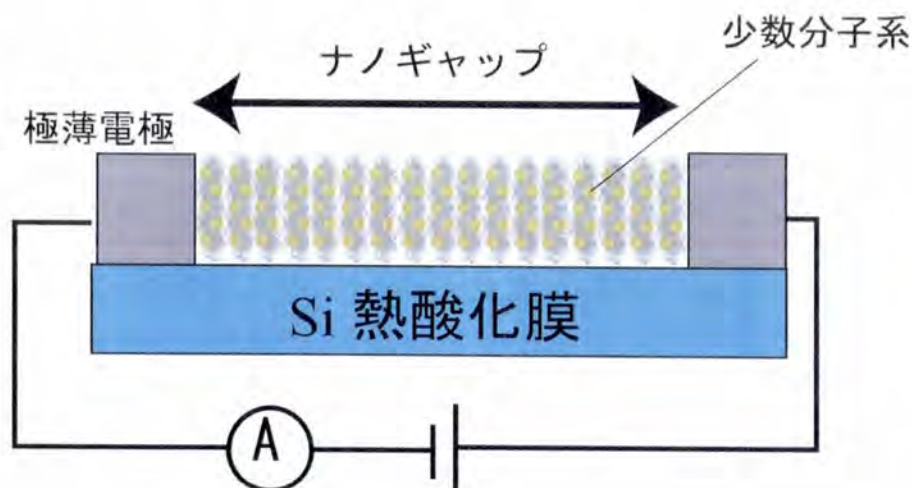


図 1.2 理想的な 電極/少数分子系/電極 の基本システム

- 固体表面に配置されている
- 情報を入出力するための電極と接続されている

ような構造であり、この意味で break-junction method により作製したナノギャップ電極を用いた手法は不適切と言わざるをえない。また、電界メッキによる手法は、ギャップ間隙の大きさ自体の制御性は非常に優れているが、電極の厚み方向及び壁面形状の制御性に乏しく、過電流を用いる手法では簡便にナノギャップが作製できるものの、ナノギャップの配置場所についての制御性がなく、デバイスの集積化といった次段階への応用のメドが全く立たない。

以上のことを踏まえ、本研究では SPM を微細構造作製と微視的電気特性評価の両方向に应用することで分子ナノデバイスの構築において最重要課題となる 電極/少数分子系/電極 という基本システムの作製・評価技術の確立を目的として研究を行った。この電極/少数分子系/電極 という基本システムの構築・評価のためには以下の課題を解決しなければならない。

1. 制御性の良いナノギャップ作製手法の開発

実際に少数分子系への電氣的アプローチを行うためには、電極間隙はナノスケールまで小さくする必要がある。さらに、次段階の応用としてデバイスの集積化まで考慮した場合、ナノギャップ作製の制御性・再現性に加えて配置場所の制御性や複数個のナ

ノギャップの連続作製も要求される。

2. 原子レベルで平坦な極薄電極の開発

現在作製されているナノギャップ電極の高さは、分子サイズと比較して非常に高く、10-20 nm もある。また、電極の平均ラフネスも 5 nm 以上と大きい。このような電極に分子を配置しても、電極間の深い溝に分子が落ち込むなどの状況も考えられるため、現実的ではない。また、電極との接触界面はデバイスの電気特性に大きく影響すると考えられており、SPM によるこの部分の局所物性評価の上でも、分子鎖長と同程度の膜厚を有する原子レベルで平坦な極薄電極の開発は必要不可欠である。

3. ギャップ内のナノスケール電気特性評価手法の探索

分子ナノデバイスの研究において最も必要とされるのは、試料をナノスケールで直接観察しながら、特性の測定が行えることである。特にバイアス印加状態での電極と有機分子との接触界面における局所効果及び、少数分子で構成される膜内の電位分布を直接観察することは極めて重要である。これに対し SPM の一種であるケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy: KFM) はナノスケールで形状像と電位分布の同時測定が可能であることから、少数分子系の電気特性評価手法として大いに期待できる。ただし、KFM はこれまでほとんど無機デバイスの評価にしか適用されてこなかった。そこで、まずマイクロオーダーの間隙をもった電極を用いて有機 TFT 構造を作製し、この測定系に対して KFM 測定を行うことで、KFM による有機デバイスのナノスケール電気特性評価の有用性を検討することが必要である。

1.3 本論文の構成

本論文は次の 7 章により構成される (図 1.3)。

第 1 章では序論として、本研究を始めるに当たっての研究背景である 単一/少数分子系の電気特性評価の現状と、基板上に配置された電極/少数分子系/電極 という基本システムの作製・評価技術の確立の意義を述べ、本論文の目的及び構成について記述した。

第 2 章では評価手法として用いた SPM の動作原理及び本研究において用いた SPM の装置構成についての説明を行う。また、ナノスケール電気特性評価に用いた KFM と微細

加工に用いた SPM ナノリソグラフィーについての説明を行う。

第3章では測定試料として使用した、オリゴチオフェン分子、そして有機薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) の特徴や作製、及び現在提唱されている動作機構のモデルについて説明する。

第4章では M5T 薄膜を有機活性層とするボトムコンタクト型有機 TFT に対して KFM 測定を行い、KFM による有機系デバイスの測定の有用性について検討を行う。ボトムコンタクト型 TFT の構造は、電極ギャップの大きさを除けば上述の基本システムと同様な電極/有機薄膜/電極の構造を有していると思われ得る。この試料に対しバイアス印加状態下において、ギャップ内の KFM 測定を行ない、これまで明らかとなっていなかった M5T 単層膜の結晶性について、多結晶体であること、またこれが多層膜を形成すると膜質が劇的に向上することを述べる。さらに M5T 多層膜を活性層とする有機 TFT では、FET 動作曲線の線形領域においてデバイス特性を左右するのは膜自身ではなく、電極/有機薄膜 界面の接触抵抗であることを示す。そしてこれらの実験結果から、有機 TFT 動作機構解明のためにも図 1.2 に示した基本システムの構築が必要不可欠であることを指摘する。

第5章では原子レベルで平坦な極薄電極の作製と評価について述べる。まず RF マグネトロンスパッタ法により 原子レベルで平坦な Pt 極薄膜が作製できることを示す。また、この電極を用いた有機 TFT の電気特性の測定や KFM 測定を行い、この極薄膜が電極として機能し得ることを明らかにする。さらに AFM 探針を用いたスクラッチ加工により、この極薄膜のナノギャップ電極を作製し、ナノスケール電気特性評価への応用について検討する。

第6章では SPM ナノリソグラフィーの中でも特に、探針を微小電子線放出源として利用する走査プローブリソグラフィー (Scanning Probe Lithography: SPL) による微細電極の作製、及びその評価について述べる。まず制御性の良い、新たなナノギャップパターン作製手法を考案し、実際にこの手法によりナノギャップパターンが作製できること、またこの手法の制御性・再現性を向上させるために独自の注入電荷量制御回路を開発することで、10 nm の精度で 30 nm までのナノギャップパターンが作製可能であることを示す。さらに、レジストパターン転写により作製した Ti 微細構造が導電性を有することを明ら

かにし、本手法が分子エレクトロニクスにおける微細配線としても応用できることを述べる。また、本手法を用いた貴金属の微細加工プロセスについての検討も行う。

第7章では、各章ごとに得られた結論をまとめて総括とし、将来の展望を述べる。

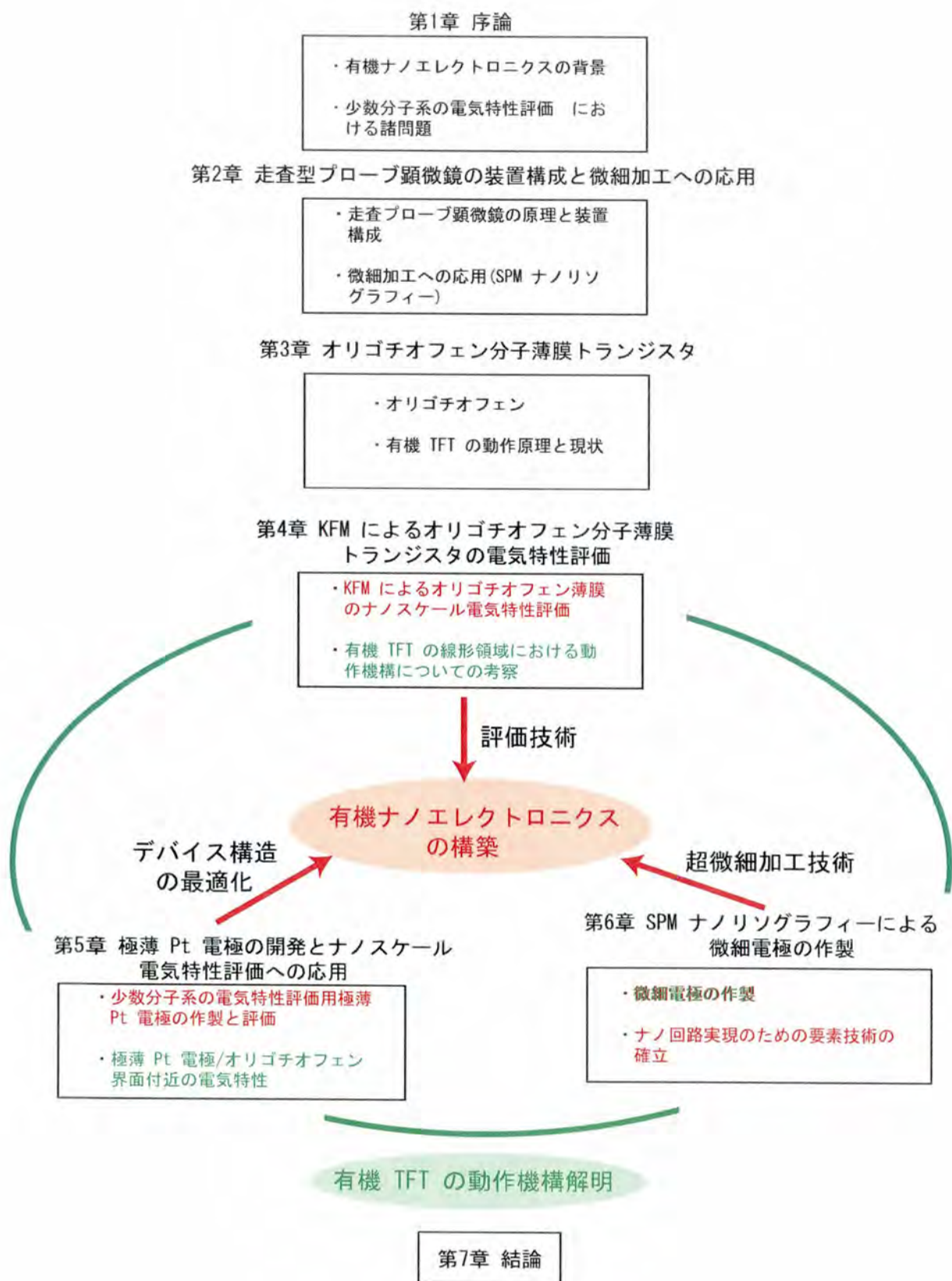


図 1.3 本論文の構成

参考文献

- 1) <http://public.itrs.net/>
- 2) A. Aviram and M. A. Ratner: *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277, (1974)
- 3) F. L. Carter: *Molecular Electronic Devices* Marcel Dekker, New York, (1982)
- 4) R. M. Metzger, B. Chen, U. Hoepfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes and H. Sakurai *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455, (1997)
- 5) C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones and J. M. Tour: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611, (1997)
- 6) J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price and J. M. Tour: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1224, (2000)
- 7) M. A. Reed: *Proc. IEEE* **87**, 652, (1999)
- 8) T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4365, (2001)
- 9) A. F. Morpurgo, C. M. Marcus and D. B. Robinson: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2084, (1999)
- 10) H. Park, A. K. L. Lim, P. A. Alivisatos, J. Park and P. L. McEuen: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301, (1999)
- 11) W. Mizutani, T. Ishida and H. Tokumoto: *Jpn. J. Appl. Phys* **38**, 3892, (1999)

第2章 走査型プローブ顕微鏡の装置構成と微細加工への応用

2.1 緒言

「原子・分子スケールの材料や素子を作れば全く新しい世界が開ける」ことは40年ほど前にファイマン [米国のノーベル物理学賞学者] や久保亮五 [東大教授] によって予見されていた。特にファイマンの予言は、ブリタニカ全24巻をペンの先に書き込むとか、原子を並べて量子スケールで計算を行う微小な動力機械を作るなど極めて具体的であった。しかし、ナノ構造体の作製及びその測定技術が当時は用意されていなかったため、これらの提案は現在でもそのままプロジェクトになり得るような新鮮さを保っているにも関わらず、現実的な研究領域として認知されることはなかった。この状況に大きなブレイクスルーをもたらしたのがSPMの出現である。SPMは表面原子を個別に観察できる究極の分解能を有する測定装置であり、さらに、この分解能の高さ故に観察だけではなく微細加工に応用することで原子・分子スケールの超微細加工をも可能にする。本研究では、分子デバイスの構築を目的として、SPMによる微細構造の作製と有機デバイスの局所電子物性評価への応用について検討を行った。

本章では、局所電子物性の評価技術として用いたKFMと微細構造の作製に用いたSPMナノリソグラフィーの基本となる原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) の動作原理・動作モード・装置構成について説明した後、KFM及び、現在行われている主なSPMナノリソグラフィーの手法について述べる。

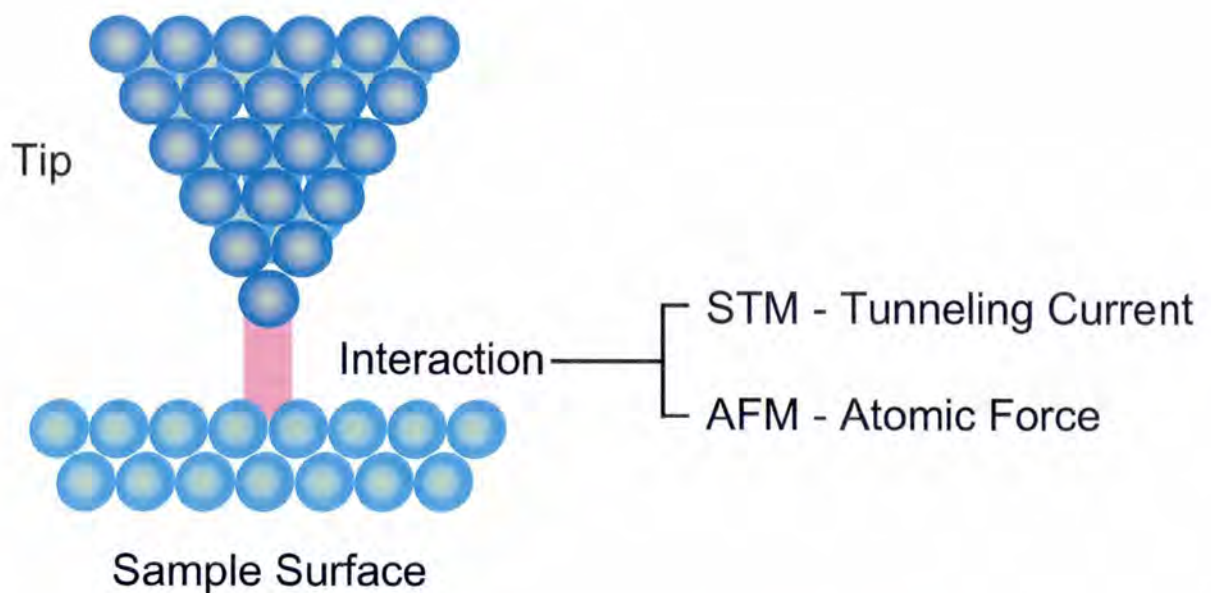


図 2.1 走査型プローブ顕微鏡が検出する相互作用

2.2 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy: KFM)

2.2.1 STM と AFM

SPM とは、図 2.1 に示すように先端を鋭く尖らせた探針を試料表面に近づけ、その表面の特徴を評価する顕微鏡の総称である。SPM として最初に開発されたのは、1981 年の Binnig と Rohrer による走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) であった¹⁾。STM では先端の尖った導電性探針を試料表面近傍まで近づけて、試料-探針間にバイアス (V_{ts}) を印加することにより流れるトンネル電流 (I_{ts}) を試料-探針間の距離制御に用いた手法である。探針走査中に検出された I_{ts} はフィードバック制御回路により探針の上下方向の位置を調整することで常に一定に保たれる。STM では I_{ts} は次式により表される。

$$I_{ts} = I_0 \exp(-2\kappa z_t) \quad (2.1)$$

ここで、 I_0 は V_{ts} 及び、探針と試料表面の状態密度に、また κ は試料-探針間の実効的なポテンシャル障壁高にそれぞれ依存した関数である。(2.1) 式に示すように、 I_{ts} は試料-探

針間距離 z_t に指数関数的に依存するため、先端が比較的鈍い探針を用いた場合でも原子・分子分解能が得られやすく、現状の SPM グループの中では最も分解能が高い評価手法である。しかし試料が絶縁性の場合、試料-探針間にトンネル電流を流すことができないため、対象とする試料は導電性材料に限られる。

これに対し、Binnig, Quate, Gerber らによって開発された原子間力顕微鏡 AFM²⁾ は、トンネル電流ではなく試料-探針間に作用する相互作用力を用いるため、有機分子やセラミック材料、バイオ試料といった絶縁性試料の高分解能観察が可能となる³⁾⁻¹⁰⁾。

2.2.2 AFM の動作原理と装置構成

動作原理

図 2.2 に AFM の基本構成を示す。AFM では先端を鋭く尖らせた探針を試料表面にナノメートルからオームストロームの距離まで接近させて走査し、このときに探針と試料間に働く相互作用力 F_{ts} を一定となるように z (垂直) 方向の試料位置を上下にフィードバックさせることにより行う。この制御を行った状態で、圧電体を用いて x, y (試料面内) 方向に探針を試料表面に沿って走査させると、試料台は試料表面の凹凸に応じて上下するため、試料台のフィードバック制御量を圧電体を用いて画像化することにより試料表面の凹凸像が得られる。

装置構成

F_{ts} の検出には図 2.3 に示すような先端に鋭い探針を取り付けたカンチレバーの位置を検出することにより行う。カンチレバーの位置を検出する方法としては光学的手法の他、静電容量¹¹⁾、圧電効果¹²⁾、及びピエゾ抵抗効果を利用する手法¹³⁾ が考案されている。特に光学的手法は、その検出感度の高さから最も広く利用されており代表的なものとしては光干渉計を利用する手法^{14),15)} と光てこ法^{16),17)} がある。光干渉計を用いる手法では Δz を正確に測定できるが、干渉計の位置あわせが非常に煩雑となる。本研究では図 2.4 に示す光てこ法を用いた。この手法ではカンチレバーの背面にレーザー光を照射し、ここで反射された光を位置検出用のフォトダイオード (position sensitive photo detector: PSPD) で検出する。フォトダイオードの出力はカンチレバー上におけるレーザー光の反射位置に

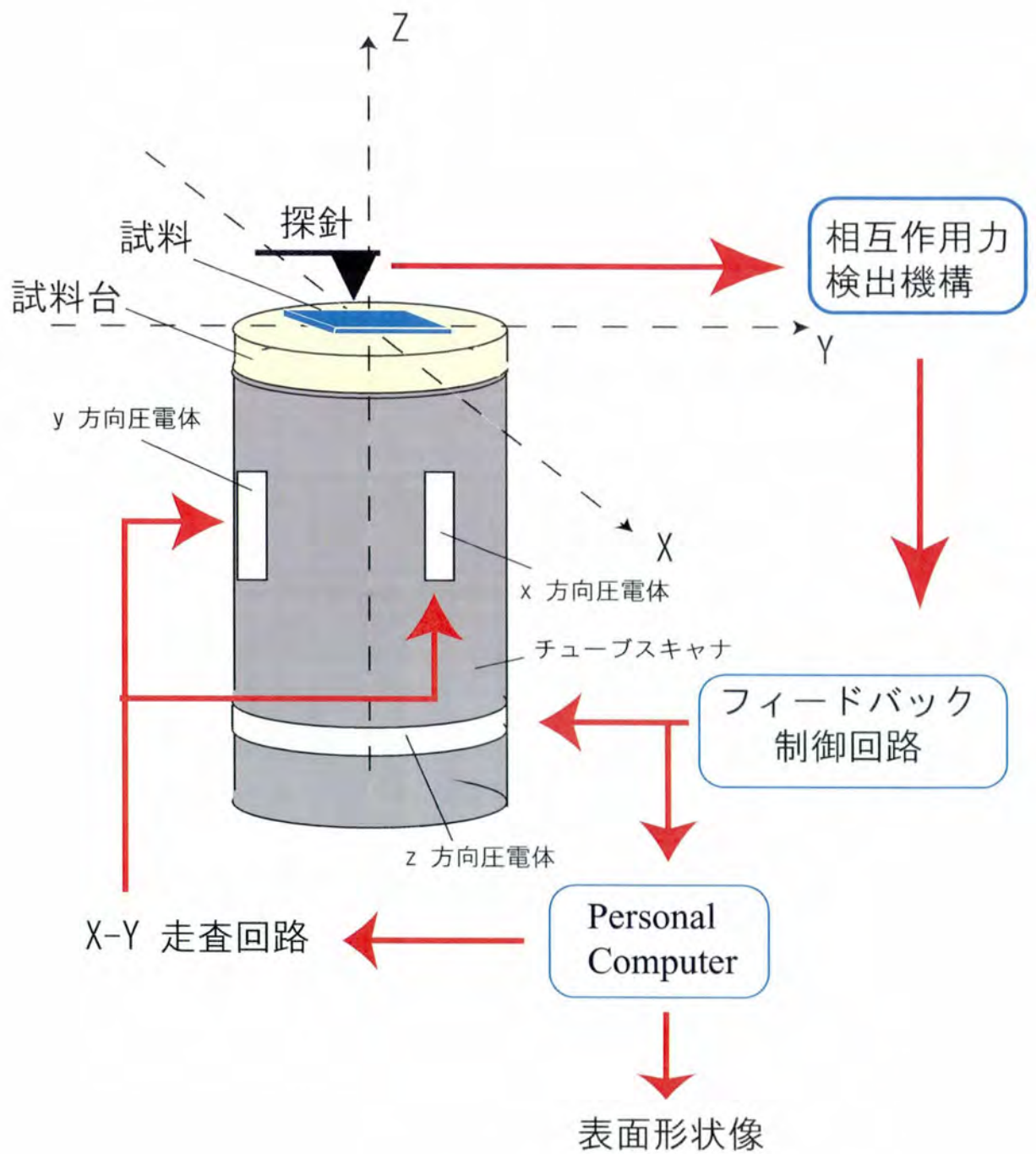
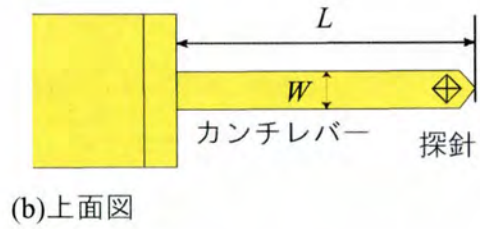
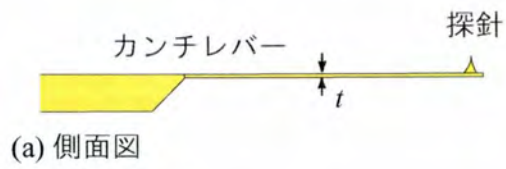


図 2.2 AFM の構成



$$k = \frac{E_Y w t^3}{4L^3}$$

$$f_0 = 0.162 \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}}$$

E_Y : ヤング率

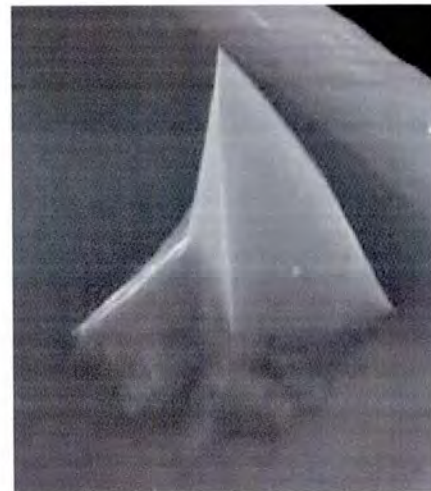
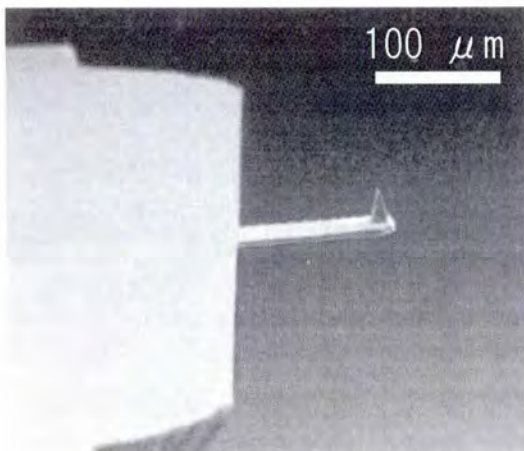


図 2.3 AFM カンチレバー

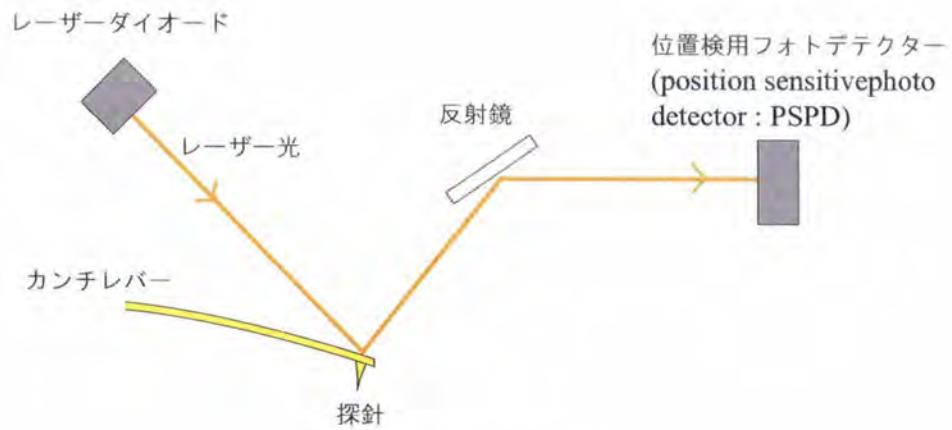


図 2.4 光てこ法

対応した値をとるため、カンチレバーの位置はこのレーザー光反射位置の変位により検出される。

図 2.5 に光てこ法の装置構成を示す。PSPD は隣接した 2 つのフォトダイオード

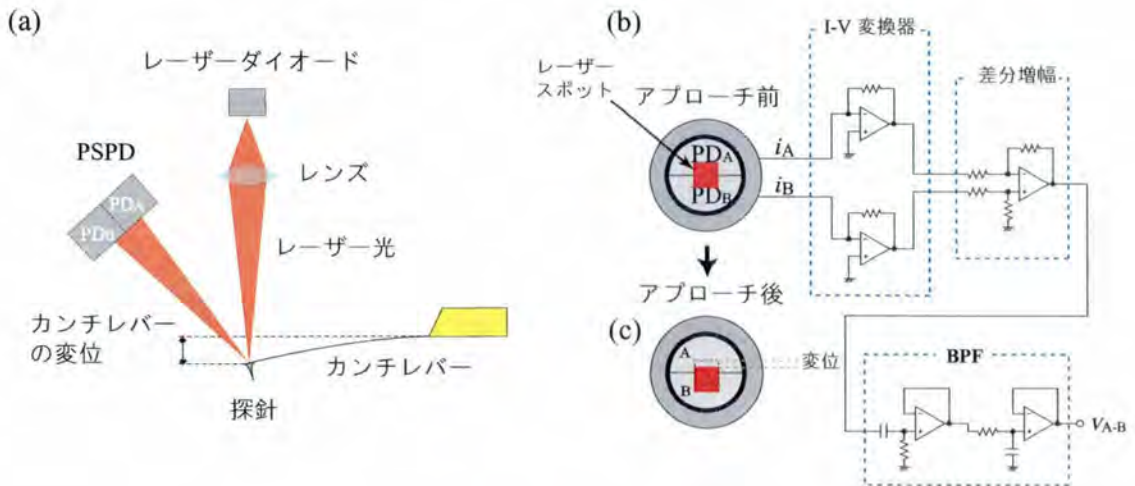


図 2.5 光てこ法の装置構成

(PD_A, PD_B) から構成されており、レーザー光は探針を試料表面にアプローチさせる前にあらかじめ、反射光が PSPD の中央に位置するように調整しておく。カンチレバーの上下方向の位置変化は、2 つの PD により検出された光電流 i_A と i_B の増減を生じさせる。すなわちカンチレバーが上方向に変位した場合は両者の差分 $\Delta i_{A-B} = i_A - i_B$ は正方向

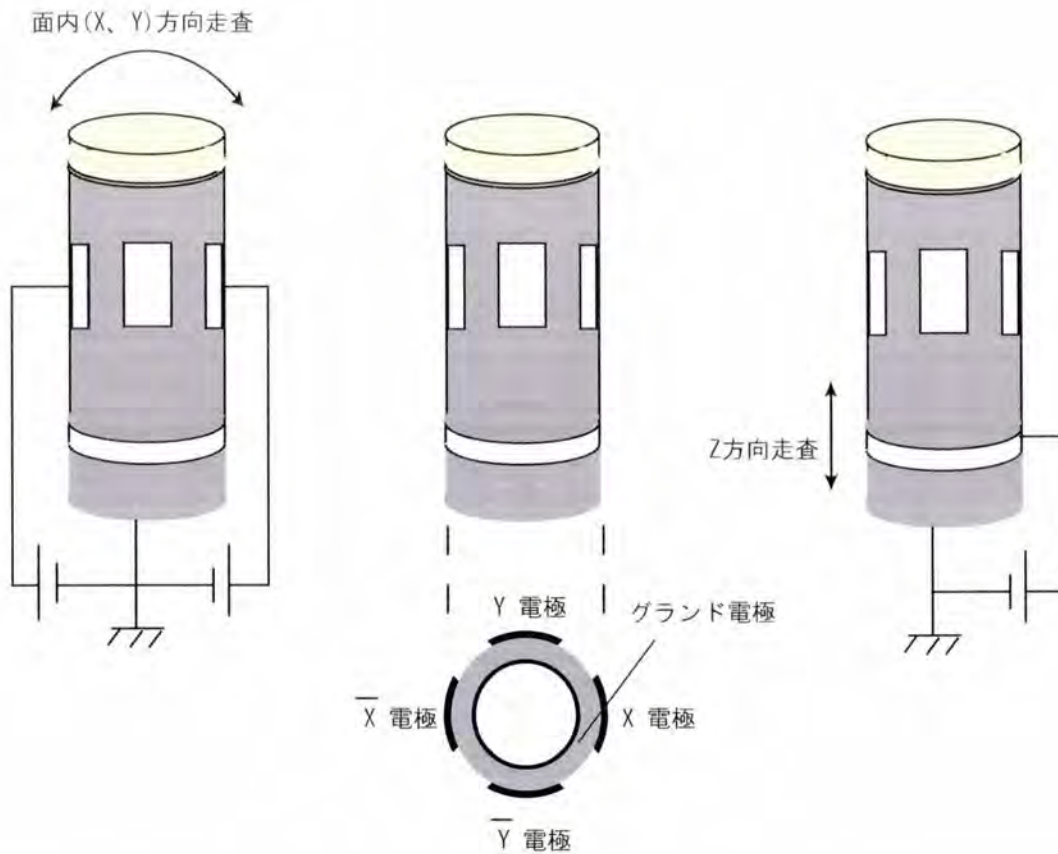


図 2.6 PZT チューブスキャナ

に変化し、逆にカンチレバーが下方方向に変位した場合、 Δi_{A-B} は負方向に変化する。 i_A と i_B は各々電流-電圧 (I-V) 変換器により電圧に変換された後、後段のオペアンプ回路にて両者の差分が増幅される。すなわち差分増幅の出力電圧は Δi_{A-B} に比例した値となる。バンドパスフィルタ (Band pass filter: BPF) は差分増幅の出力信号中の不要な周波数成分 (ノイズ) を除去するために用いられる。

このようにして電気信号に変換されたカンチレバーの上下方向の変動 (変位信号) はフィードバック制御回路の入力信号となり、フィードバック制御回路は F_{ts} が所望の一定値となるように制御信号を出力する。出力された制御信号は高圧アンプにより増幅された後、図 2.6 に示す PZT チューブスキャナに駆動電圧として供給される。PZT チューブスキャナは図 2.6 に示す X、 $\bar{X}$ 電極及び Y、 $\bar{Y}$ 電極とグランド電極との間に高電圧を印加することで、試料に対して面内 (X、Y) 方向に探針を走査する。同様に垂直 (Z) 方向の探

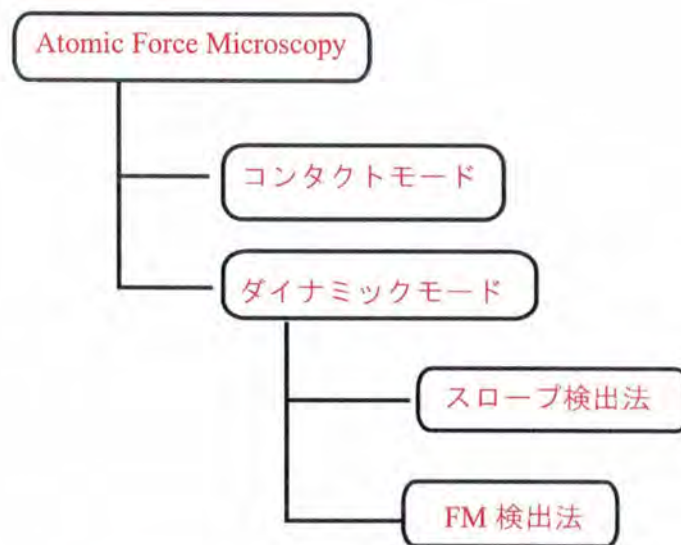


図 2.7 動作モードによる AFM の分類

針位置制御は図 2.6 中の Z 電極とグラウンド電極間に高電圧を印加することで行われる。

2.2.3 AFM の動作モード

AFM の動作モードは、コンタクトモードとダイナミックモードの 2 つのモードに大別できる。コンタクトモードでは、カンチレバーは静止した状態でサンプル表面と接触する。このため、このモードを static mode と呼ぶ場合もある。これに対し、ダイナミックモードでは、カンチレバーは機械的に励振されている。一般にダイナミックモードで動作する AFM は Dynamic force microscopy (DFM) と称されるが、DFM はさらに探針-試料間相互作用の検出方法によりスローブ検出法と FM 検出法に分類される (図 2.7)。

コンタクトモード

コンタクトモード AFM の構成を図 2.8 に示す。コンタクトモードではカンチレバーは静止した状態で試料表面と接触する。カンチレバーは試料表面に押し付けられてたわんだ状態 (斥力領域) で走査され、このたわみ量が常に一定となるようにフィードバック制御が行われる。このようにカンチレバーのたわみ量を一定に保って走査し、このときの試料の軌跡から表面形状像を得るモードを力一定モードと呼ぶ。一方、試料表面が十分平坦な場

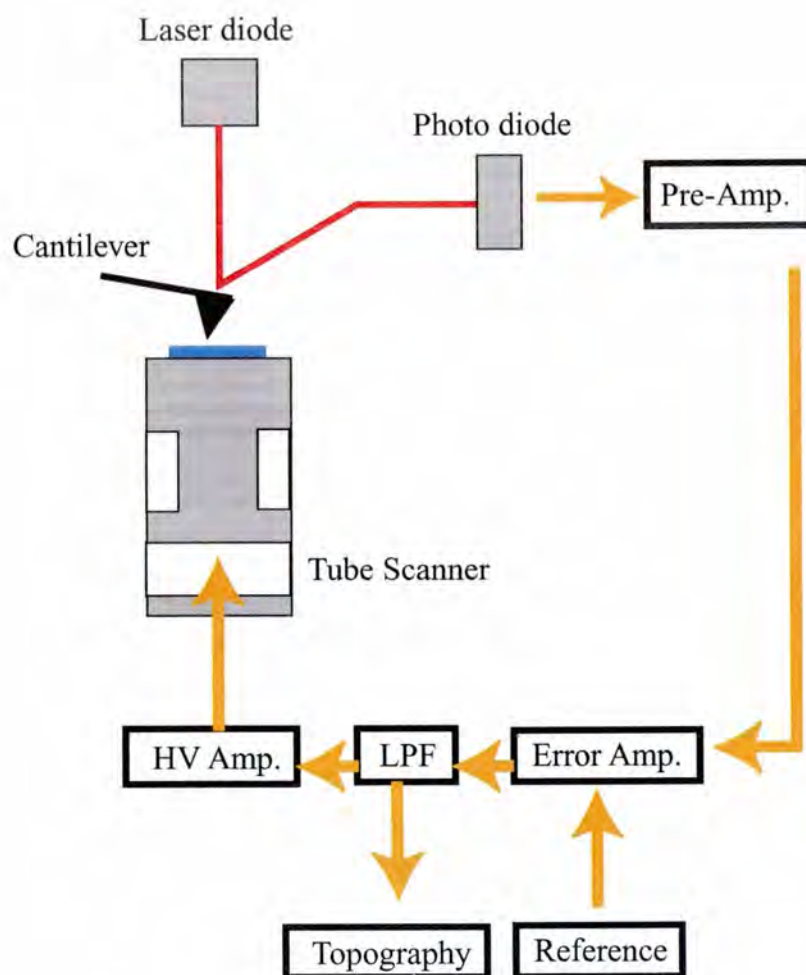


図 2.8 コンタクトモード AFM の構成

合、試料の上下方向の位置を固定した状態で走査し、カンチレバーのたわみの変化量を検出する高さ一定モードによる動作も可能である。本研究では力一定モードを用いている。コンタクトモード AFM では F_{ts} が微小な範囲ではカンチレバーのバネ性により

$$F_{ts} = k\Delta z \quad (2.2)$$

が成り立つ。ここで Δz はカンチレバーのたわみ量、 k はカンチレバーの特性を表す定数であり、 k はバネ定数と呼ばれる。したがって力検出感度を向上させるため、非常に k の小さい (柔らかい) カンチレバーが用いられる。

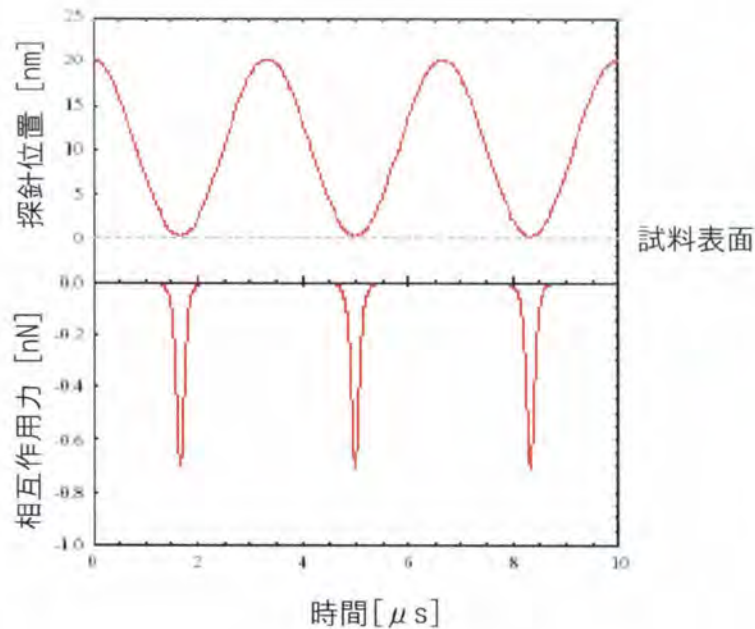


図 2.9 探針の振動と試料-探針間相互作用力の関係

ダイナミックモード

DFM では k の大きい (固い) カンチレバーが機械的に励振された状態で用いられる。カンチレバーの k が大きい場合、 F_{ts} のような微小な力をカンチレバーのたわみ量から検出することは不可能であるが、共振周波数 (f_0) 付近でカンチレバーを振動させた場合、カンチレバーの振動に同調して作用する力は微小であってもカンチレバーの振動動作全体に大きな影響を及ぼし得る。DFM ではカンチレバーの振動周波数は f_0 付近にセットされる。この状態で試料表面へカンチレバーを近づけていくと、図 2.9 に示すように探針は試料表面に最も近づいた時に F_{ts} の影響を受ける。つまり F_{ts} はカンチレバーの振動に同調して周期的にカンチレバーに作用することになる。

機械励振されたカンチレバーの振動は調和振動子の強制振動のモデル (図 2.10(a)) で近似することができ、その共振周波数は次式で表される。

$$F_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.3)$$

ここで m はカンチレバーの有効質量、 k はバネ定数である。図 2.10(a) のモデルにおい

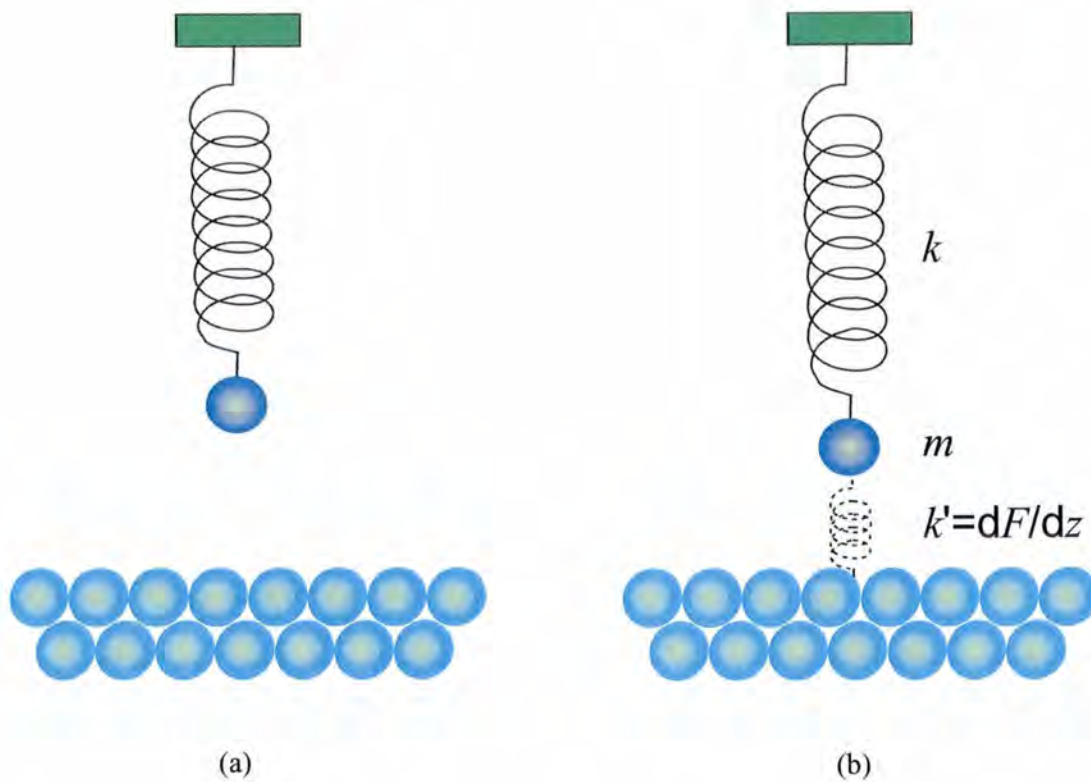


図 2.10 カンチレバーの振動のバネ近似モデル

て、カンチレバーを励振するアクチュエータの振動周波数を $f_d = \omega_d/2\pi$ とし、カンチレバーの位置を s とすると、アクチュエータによりカンチレバーに作用する力 F_d は次式で表される。

$$F_d = k\ell_0 \cos(\omega_d t) \quad (2.4)$$

ただし ℓ_0 はアクチュエータの振幅である。このときカンチレバーについて次の運動方程式が成立する。

$$m \frac{d^2 s(t)}{dt^2} + m \frac{\omega_0}{Q} \frac{ds(t)}{dt} + ks(t) = k\ell_0 \cos \omega_d t \quad (2.5)$$

$$\frac{d^2 s(t)}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{ds(t)}{dt} + \frac{k}{m} s(t) = \frac{k\ell_0}{m} \cos \omega_d t \quad (2.6)$$

$$\frac{d^2 s(t)}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{ds(t)}{dt} + \omega_0^2 s(t) = \omega_0^2 \ell_0 \cos \omega_d t \quad (2.7)$$

Q はカンチレバーの Q 値を表す。上の微分方程式の解 $s(t)$ は次式となる。

$$s(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \phi) \quad (2.8)$$

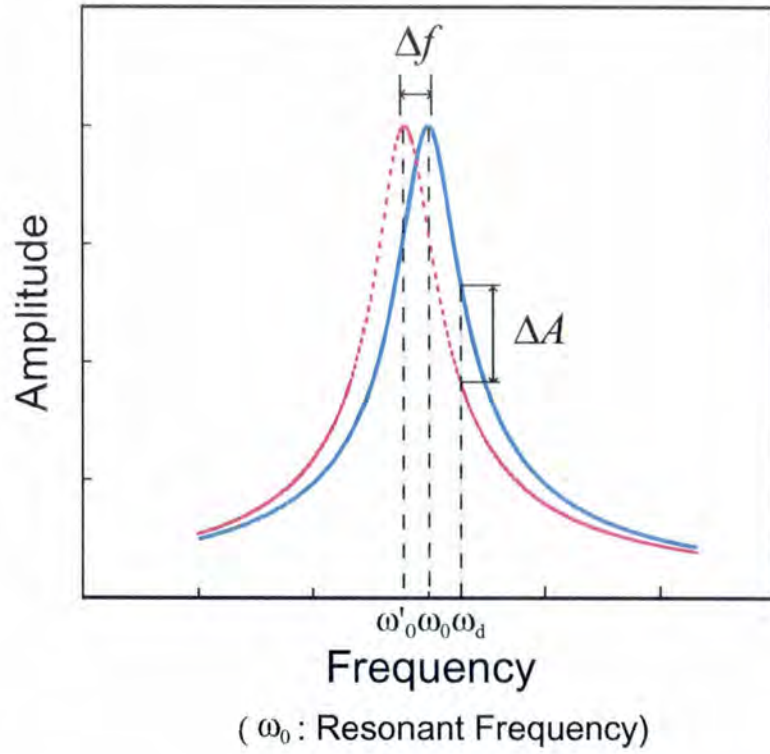


図 2.11 カンチレバーの共振特性

A_0 はカンチレバーの振幅、 ϕ はカンチレバーの振動とカンチレバーの駆動信号との位相差であり、各々次式で表される。

$$A_0 = \frac{Q\omega_0^2\ell_0}{\sqrt{Q^2(\omega_0^2 - \omega_d^2)^2 + \omega_0^2\omega_d^2}} \quad (2.9)$$

$$= \frac{QF_d/m}{\sqrt{Q^2(\omega_0^2 - \omega_d^2)^2 + \omega_0^2\omega_d^2}} \quad (2.10)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{-\omega_0\omega_d}{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2)}\right) \quad (2.11)$$

したがってカンチレバーの周波数応答曲線は図 2.11(青線) のようになる。カンチレバーが共振周波数で振動している場合、その振幅は最大値

$$A_0|_{\omega_d=\omega_0} = Q\ell_0 \quad (2.12)$$

となる。これはカンチレバーが非常に低い周波数で励振されている場合の振幅の最大値

$$A_0|_{\omega_d \simeq 0} = \ell_0 \quad (2.13)$$

の Q 倍の値となっている。すなわち共振周波数においてはカンチレバーのバネ定数 k は等価的に $1/Q$ に減少する。さらに (2.9) 式の共振周波数付近は $\omega_d \simeq \omega_0$ と近似することにより次式のようなローレンツ関数で表すことができる。

$$A_0 = \frac{Q\ell_0}{\sqrt{Q^2(1 - \omega_d^2/\omega_0^2)^2 + \omega_d^2/\omega_0^2}} \quad (2.14)$$

$$\simeq \frac{Q\ell_0}{\sqrt{4Q^2(1 - \omega_d/\omega_0)^2 + 1}} \quad (2.15)$$

ローレンツ関数では $\omega_L = \omega_0 - 1/2Q$ 及び $\omega_H = \omega_0 + 1/2Q$ において振幅 A_0 は最大値の $1/\sqrt{2}$ となる。したがって共振カーブの Q 値は次式で求められる。

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_H - \omega_L} \quad (2.16)$$

カンチレバーに外力 F が作用する場合、カンチレバーの動作は図 2.10(b) のような調和振動子の下端が力勾配 dF/dZ をバネ定数とするバネでつながれたモデルで近似することができ、このときの共振周波数は

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + dF/dz}{m}} \quad (2.17)$$

となる。すなわち外力 F が作用するとカンチレバーの共振特性に周波数シフトが生じ、そのシフトの向きは、力勾配 dF/dZ が負のときは負方向に、正のときは正方向となる。ただし、(2.17) 式は力勾配 dF/dZ が一定であると仮定したものであり、カンチレバーの振幅が微小な場合においてのみ良い近似となる。

実際の DFM におけるカンチレバーの振動振幅は数 nm から数十 nm 程度であるため、試料-探針間の相互作用力 ((2.17) における外力 F) は引力となる。したがって力勾配 dF/dz は負となり、図 2.11 中の赤線のように負の周波数シフトが生じた状態で通常は観察が行われる。

2.2.4 DFM における相互作用力の検出方法

スロープ検出法

図 2.12 にスロープ検出法を用いた DFM の装置構成を示す。スロープ検出法ではカンチレバーは固定周波数 f_d で励振されており、共振カーブの周波数シフトはカンチレバー

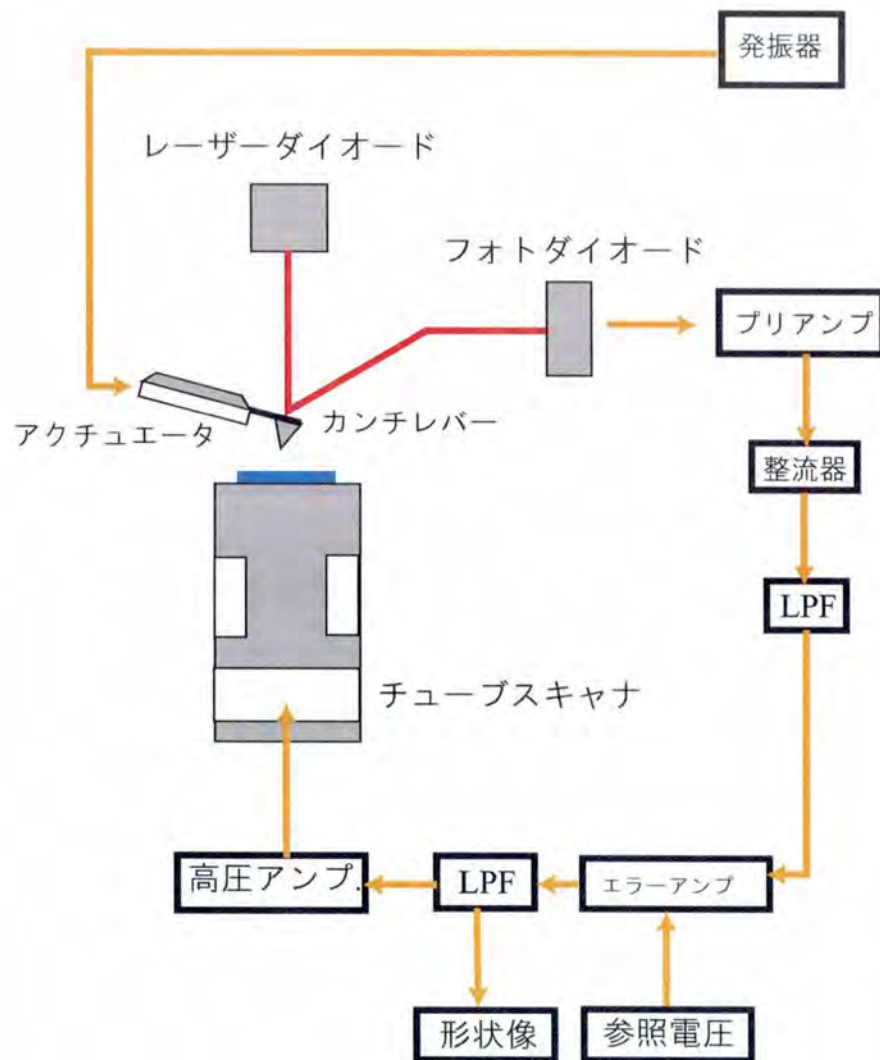


図 2.12 スロープ検出法を用いた DFM の装置構成

の振幅の変化として検出される。カンチレバーの振幅はカンチレバーの変位信号により検出され、プリアンプにより増幅された変位信号は整流器、LPF を経て、振幅に比例した直流信号に変換される。試料-探針間距離は、この直流信号が一定となるようにフィードバック制御を行うことにより一定に保たれる。

(2.15) 式を 2 階微分すると共振カーブにおいて最大勾配を与える角周波数 ω_m は次式で表される。

$$\omega_m = \omega_0 \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right) \quad (2.18)$$

この周波数で励振した場合にスロープ検出法は最大の感度となるため、 f_d は図 2.11 に示すように共振周波数 f_0 よりもやや高い周波数に設定する。 f_0 よりも低い周波数に設定した場合、周波数シフトが大きいと f_0 が f_d を超えてフィードバック制御が不安定になる可能性があるため、通常 f_0 よりも低い値に設定されることはない。

カンチレバーの振動に対するノイズとしてサーマルノイズを考慮すると、サーマルノイズによりカンチレバーに引き起こされる振幅の 2 乗平均 $\langle A_{th} \rangle^2$ は次式で表される^{19)–22)}。

$$\langle A_{th} \rangle^2 = \frac{4k_B T B Q}{k \omega_0} \quad (2.19)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 B は検出帯域である。また、簡単化のため、カンチレバーは共振周波数で振動しているものとしている。したがってサーマルノイズ下における最小検出力 F_{min} は、カンチレバーのバネ定数 k が等価的に k/Q となることから

$$F_{min} = k \langle A_{th} \rangle / Q = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q}} \quad (2.20)$$

となる。最小検出力勾配はカンチレバーの振幅の 2 乗平均を $\langle A_{OSC}^2 \rangle$ とすると

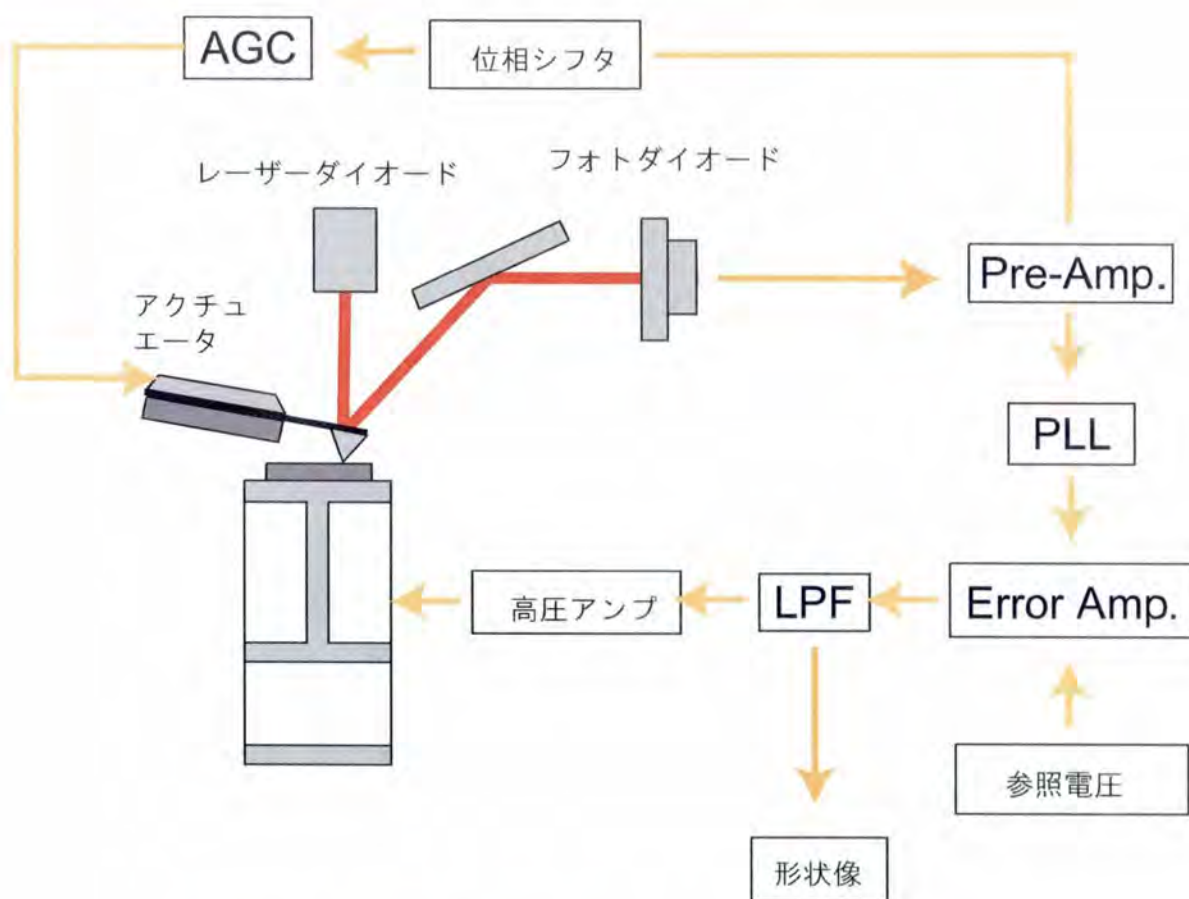
$$\frac{dF_{min}}{dz} = \frac{F_{min}}{\sqrt{\langle A_{OSC}^2 \rangle}} \quad (2.21)$$

$$= \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q \langle A_{OSC}^2 \rangle}} \quad (2.22)$$

となる。(2.22) 式より、最小検出力勾配を向上させるには Q を大きくすれば良いことが分かる。しかし Q を大きくするとカンチレバーの振動が定常状態になるまでに要する緩和時間が長くなるため、定常状態の振幅を検出することが要求されるスロープ検出法では高速に試料を観察することが困難となる¹⁹⁾。市販されている DFM 用カンチレバーの Q は大気中で数百程度であるが、真空中では数万程度に増大するため、スロープ検出法は真空中での観察には不向きであり、専ら大気中での観察に用いられる。

FM 検出法

検出原理 FM 検出法は真空中で高感度な DFM 観察を行うために 1991 年に Albrecht らによって開発された¹⁹⁾。FM 検出法を用いた DFM の装置構成を図 2.13 に示す。FM 検出法ではカンチレバーを自励発振系の共振器として用いることにより、カンチレバーを常



(AGC : Automatic Gain Control, PLL : Phase-Locked Loop)

図 2.13 FM 検出法を用いた DFM の装置構成

に共振周波数で振動させる。共振特性の変化による共振周波数の変化は、周波数シフト検出器によりカンチレバーの振動周波数のシフト量 (Δf) として検出される。試料-探針間距離は、この Δf が一定となるようにフィードバック制御を行うことにより一定に保たれる。

FM 検出法の最小検出力勾配はスロープ検出法と同様に (2.22) 式で表される²³⁾。真空中では大気中に比べて Q が増大するため、FM 検出の感度は向上する。さらに、スロープ検出法のように走査速度が振幅の緩和時間に制限されないため、高速に高分解能観察が行える。

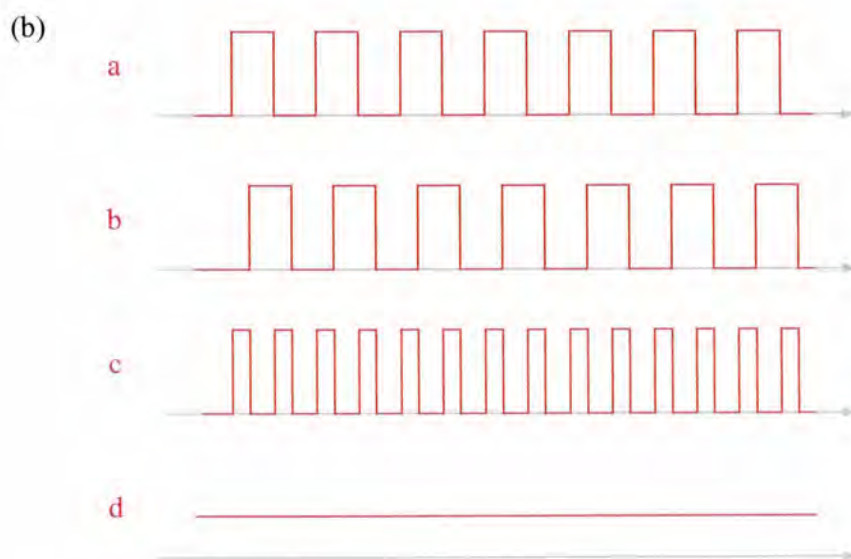
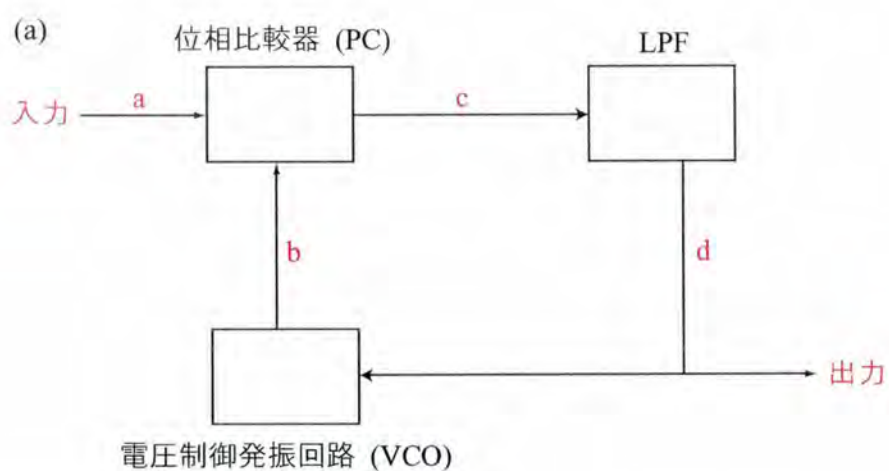
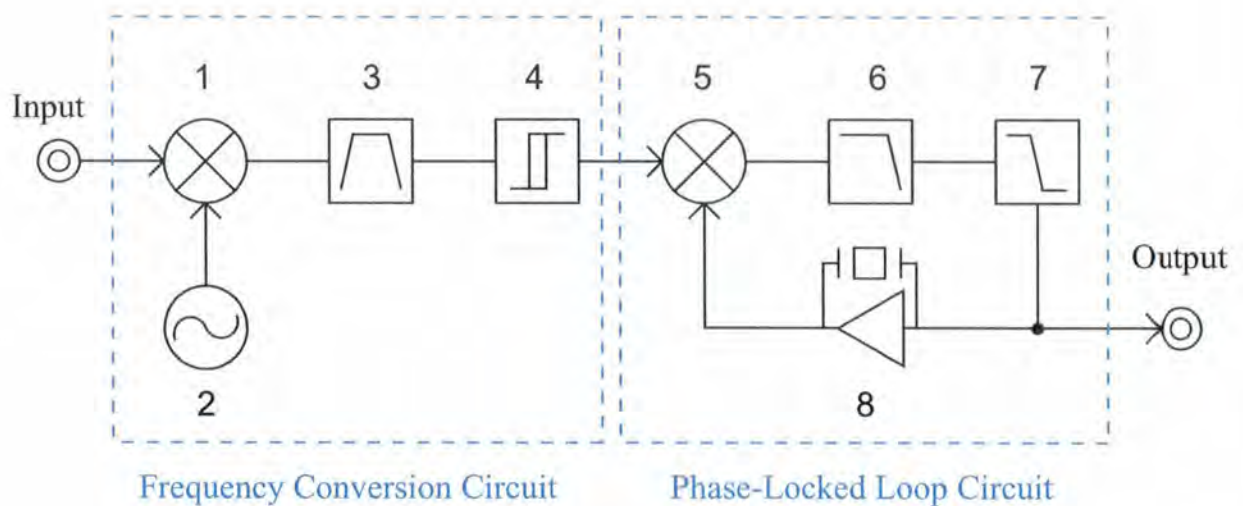


図 2.14 PLL の回路

周波数シフト検出器の構成 周波数シフト検出器としては、動作帯域が広くかつ市販の ICs(Integrated Circuits) により構成できるといった理由から図 2.14 に示すような PLL(Phase-Locked Loop) 回路²⁴⁾ が最もよく用いられる。PLL 回路では入力 a と電圧制御発振回路 (Voltage-Controlled Oscillator: VCO) の出力 b を位相比較器 (Phase Comparator: PC) で比較し、その出力信号 c を LPF により平滑化して出力 d を得る。この信号 d は VCO の制御信号であり、VCO は d に比例した周波数を持つ信号を出力する。し



1. Frequency mixer, 2. Local oscillator, 3. Band pass filter,
 4. Comparator, 5. Phase detector, 6. Low pass filter, 7. Lag-lead filter,
 8. VCXO (voltage - controlled crystal oscillator)

図 2.15 KI2000 の基本構成

たがって入力信号の周波数が変化すると、VCO は入力とある位相関係を維持するように発振周波数を変化させるため、この VCO の制御信号から PLL 回路の入力信号の周波数変化を検出できる。しかし、実際に DFM 観察の PLL 回路に市販の PLL ICs を用いるのには問題がある。これは市販の PLL ICs では十分な PLL の感度が得られないからである。PLL ICs 単体で PLL 回路を構成した場合、広範な共振周波数に対応するため、その動作帯域は広くとる必要がある。動作帯域の拡大は VCO の制御信号の動作レンジを広げることにより達成されるが、この動作レンジの拡大は PLL 回路の感度を低下させる。また、VCO の出力信号の周波数は受動素子により決定されるため、熱ドリフトを生じやすく安定性に乏しい。

本研究では Kobayashi らによって開発された周波数検出装置 KI-2000XEL (Kyoto Instruments 製) を用いている²⁵⁾。図 2.15 にこの検出装置の基本構成を示す。KI2000 では、PLL 回路内の VCO として水晶発振器を用いた電圧制御発振器 (VCXO) を使用している。

VCXO の水晶振動子は高い Q 値を持ち、周波数を安定化させるため、熱ドリフトの影響を受けずに安定した周波数シフトの検出が可能となる。ただし、VCXO の周波数帯域は非常に狭い ($4.5\text{MHz} \pm 450\text{Hz}$) ため、PLL 回路への入力信号はあらかじめ周波数変換を行って PLL 回路の周波数帯域内に調整しておく必要がある。図 2.15 に示すように KI2000 は周波数変換回路と PLL 回路の 2 ブロックから構成されており、自励発振ループの発振周波数を周波数とするカンチレバーの変位信号 (KI2000 への入力信号) は、ヘテロダイン技術²⁶⁾を用いた周波数変換回路において中間周波数 (IF) に変換される。試料-探針間の相互作用によって周波数シフトが生じた場合、同じだけの周波数シフトが IF においても生じるため、周波数のシフト量は後段 PLL 回路の出力 (VCXO への制御信号) の変化量として検出され、試料-探針間の距離制御フィードバック回路に入力される。

通常、カンチレバーの自励発振回路においてカンチレバーの振動信号をそのままカンチレバーの励振信号として入力するが、本装置では VCXO の出力周波数を別の周波数変換回路を通してカンチレバーの励振信号にしている。この方法の利点は VCXO が常に共振周波数である 4.5MHz 近傍で振動しているため、カンチレバーが試料の急峻な凹凸にぶつかり、その振幅が急激に減少した場合でも、まだ共振周波数近傍で励振されることになり、カンチレバーの自励発振が安定化されることである。したがって、多少凹凸のあるサンプル表面も安定に観察できる。また、自励発振ループの発振周波数をカンチレバーの 1 次の共振周波数でロックし、高次の共振周波数での発振を防ぐ効果もある。

2.2.5 KFM の動作原理と装置構成

DFM を用いた表面電位計測は Nonnenmacher らにより開発された²⁷⁾。この手法は金属の仕事関数を調べるのに用いられてきたマクロな振動容量法 (ケルビン法) に DFM を組み合わせたものであり、Kelvin-probe Force Microscopy (KFM) と呼ばれている。

カンチレバーに導電性探針を用いた場合、試料と探針は、その間の空間ギャップを介してキャパシタを形成し、そこに電位差が生じると (2.23) 式に示す静電気力 F_{es} が働く。

$$F_{es} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z_t} V_{ts}^2 \quad (2.23)$$

ここで C_{ts} は試料-探針間に形成される静電容量、 z_t は試料-探針間距離、 V_{ts} は試料-探

針間の電位差を表す。試料-探針間にはこれ以外にもファンデルワールス力や化学的相互作用力が作用し、これらの総和が試料-探針間相互作用力 F_{ts} として検出される。 F_{ts} に寄与するすべての相互作用力は試料-探針間距離に依存するが、試料-探針間の電位差に依存した大きさを持つのは F_{es} のみであるため、試料-探針間距離を一定に制御した状態で、試料-探針間に交流の変調信号を印加することにより F_{es} の大きさのみを変調できる。したがって、これを検出することにより表面電位のマッピングが可能となる。具体的には、探針側を接地した状態でサンプル側に次式で示す変調信号 V_m を印加すると

$$V_m = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega_m t) \quad (2.24)$$

F_{es} は (2.25) 式で表される。

$$F_{es} = \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z_t} (V_m + V_{CPD})^2 \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z_t} [(V_{dc} + V_{CPD})^2 + 2(V_{dc} + V_{CPD})V_{ac} \cos(\omega_m t) + V_{ac}^2 \cos^2(\omega_m t)] \quad (2.26)$$

ここで V_{CPD} は探針と試料表面の接触電位差 (Contact potential difference: CPD) であり、探針の仕事関数を Φ_t 、試料表面の仕事関数を Φ_s として次式で定義される。

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_t - \Phi_s}{e} \quad (2.27)$$

このとき F_{es} の ω_m 成分 $F_{es}|_{\omega=\omega_m}$ は

$$F_{es}|_{\omega=\omega_m} = \frac{\partial C_{ts}}{\partial z_t} (V_{dc} + V_{CPD}) V_{ac} \cos(\omega_m t) \quad (2.28)$$

となるため、この $F_{es}|_{\omega=\omega_m}$ をキャンセルするように V_{dc} に対してフィードバック制御を行うと (2.28) 式において $V_{dc} = -V_{CPD}$ となり、 V_{dc} の値を画像化することにより表面電位分布を観測できる。

KFM のセットアップ

DFM における試料-探針間距離制御にはスロープ検出法と FM 検出法があり、これら検出法に応じて KFM のセットアップも異なる。以下、各々の検出法における KFM のセットアップについて述べる。

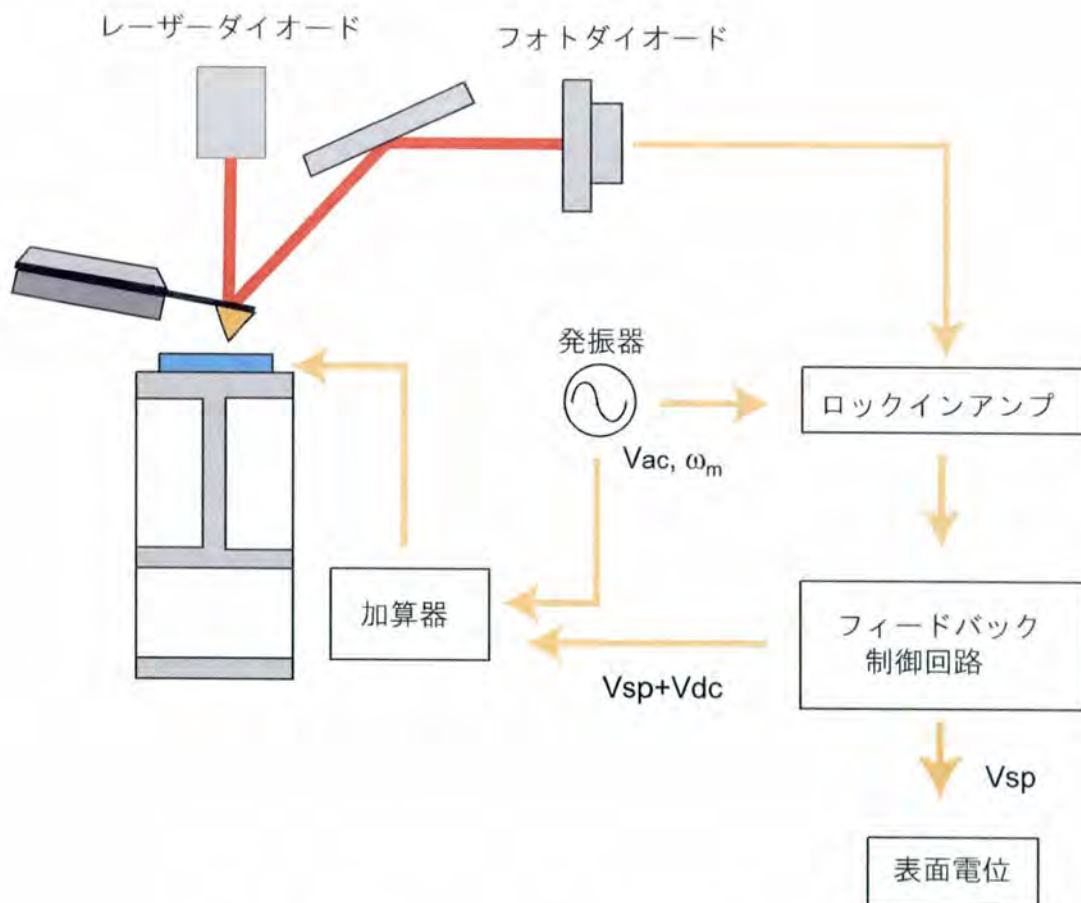


図 2.16 スロープ検出法における KFM のセットアップ

slope 検出法における **KFM** セットアップ **slope** 検出法における KFM のセットアップを図 2.16 に示す。スロープ検出法を用いた場合、ロックインアンプにはカンチレバーの z 方向の変位信号が直接入力される。カンチレバーは試料-探針間距離制御のために共振周波数付近で機械的に励振されると同時に変調された静電引力 F_{es} による変動も受けており、試料-探針間距離制御に影響を及ぼさないようにするためには F_{es} の変調信号周波数 ω_m を共振周波数よりも十分低くしなければならない。また、 F_{es} による変動の検出は検出感度の低い off-resonance 領域で行うことになるため、バネ定数の低い柔らかいカンチレバー (数 N/m 程度) を用いて、 F_{es} に対する感度を高める必要がある。

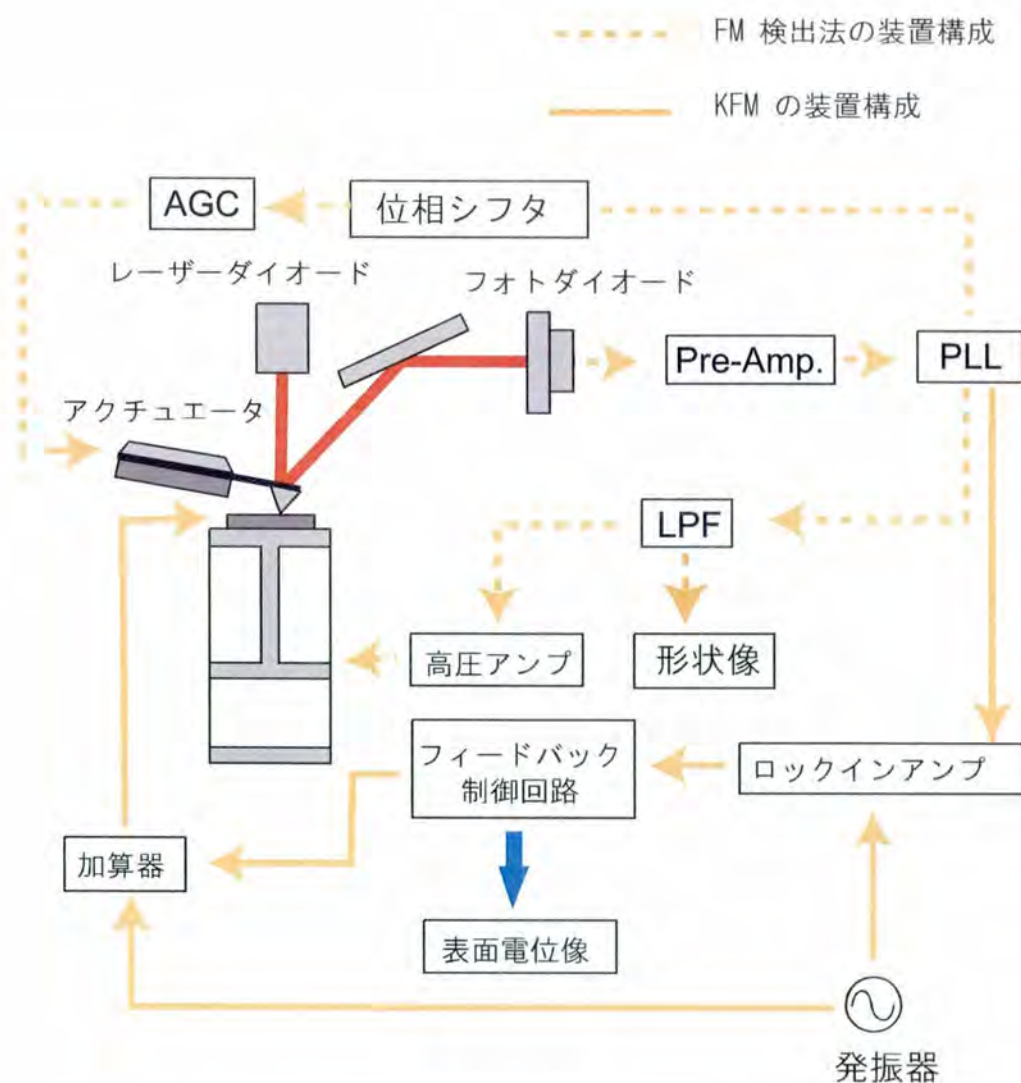


図 2.17 FM 検出法における KFM のセットアップ

FM 検出法における KFM セットアップ FM 検出法における KFM のセットアップ²⁸⁾を図 2.17 に示す。

FM 検出法は真空環境下における試料-探針間距離制御の手法として用いられるため、スロープ検出法の場合と違って off-resonance 領域における検出感度が非常に低く、カンチレバーの変位信号を直接ロックインアンプに入力しても表面電位像を得ることはできない。しかしカンチレバーの周波数シフトは F_{es} に対しても高感度で応答するため、周波数シフト検出器の出力信号をロックインアンプの入力とすることで表面電位像を得ることが

できる。したがって、変調信号周波数 ω_m は周波数シフト検出器の帯域 (10KHz 程度) 内の値に設定する必要がある。

2.3 SPM ナノリソグラフィー

前節までで説明したように SPM においては、探針を試料に接近させ、探針-試料間に作用する微視的相互作用を検出することで、試料の表面構造や微視的状态をマッピングしている。探針は観察対象である試料表面に物理・化学的相互作用を及ぼすまで接近/接触していることから、この探針を利用することで、観察・分析だけでなく、試料表面のナノスケール加工を行うことが可能となる。このような SPM による微細加工を総称して、SPM ナノリソグラフィーと呼ぶ。最小加工寸法を考慮した場合、SPM 自体が原子・分子分解能を有することからも分かるように、SPM ナノリソグラフィーは原子レベルの微細加工まで可能な究極の解像度を有する唯一の加工手法である。このような原子レベルの微細加工は、ナノスケールにおける「固体表面物理の理論的解明」を目的として行われてきた^{29)~31)}が、一方で SPM ナノリソグラフィーは、「ナノデバイス開発への応用」という異なる立場からも精力的に研究が進められてきた。その結果、現在では様々なメカニズムに基づく手法が提案され、加工寸法も単一原子からサブミクロンまでの広範囲に渡っている (図 2.18)。

2.3.1 物理的手法

AFM 探針による物理的加工では先端の鋭い (探針先端の曲率半径: 数十 nm 程度) AFM の探針を利用して試料表面に物理的な加工を施す手法で、市販の AFM 装置をそのまま使用することができ、原理的には探針先端径と同程度までの微細加工を簡便に行うことができる。図 2.19 にこの手法の模式図を示す。通常、探針により掃出された材料は、図 2.19 に示すように加工形状のエッジ部分に堆積することが多い。これまでに、柔らかい試料表面に探針を押し込むことによる微小ドットパターンの形成 (indentation)^{32),33)} の他、さらに探針を走査させることによるトレンチ構造の作製 (scratching)^{34),35)} が報告されている。

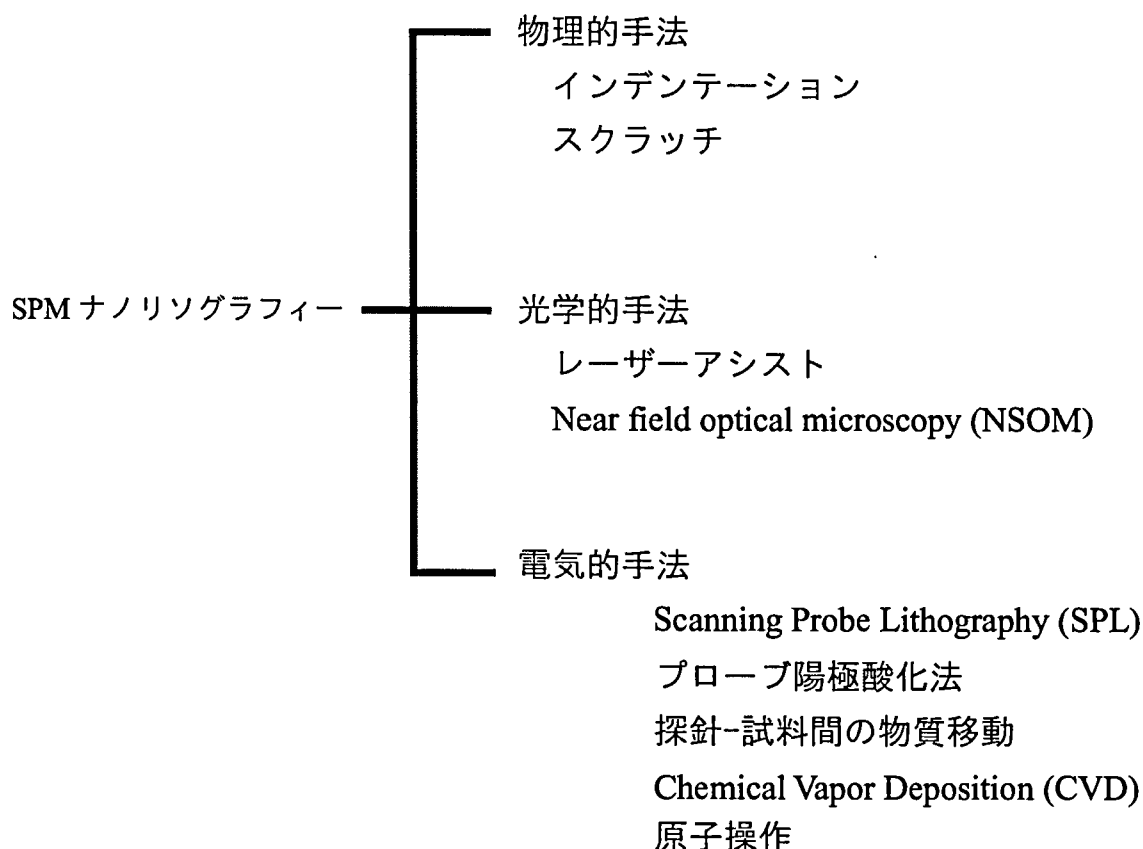


図 2.18 SPM ナノリソグラフィーの種類

また、あらかじめ試料表面上に柔らかいレジスト膜を塗布しておき、このレジスト膜に対して AFM による微細加工を施した後、さらに下地基板のエッチングによりレジストパターンを下地基板に転写することで硬い試料表面への微細加工も可能となる³⁶⁾。また、最近では微細加工の一手法としてだけではなく、局所的な凝着・剥離強度測定といった材料評価³⁷⁾や高分子鎖の配列制御への応用³⁸⁾も報告されている。ただし、このような手法では加工による探針先端へのダメージが大きく、探針の寿命が短いことが大きな問題であった。最近では、DFM でカンチレバーを振動させながら加工を行う tapping plowing³⁹⁾や探針の磨耗が少ないダイヤモンドコーティングされたカンチレバーの開発^{40),41)}など探針の長寿命化を図った研究が進められている。

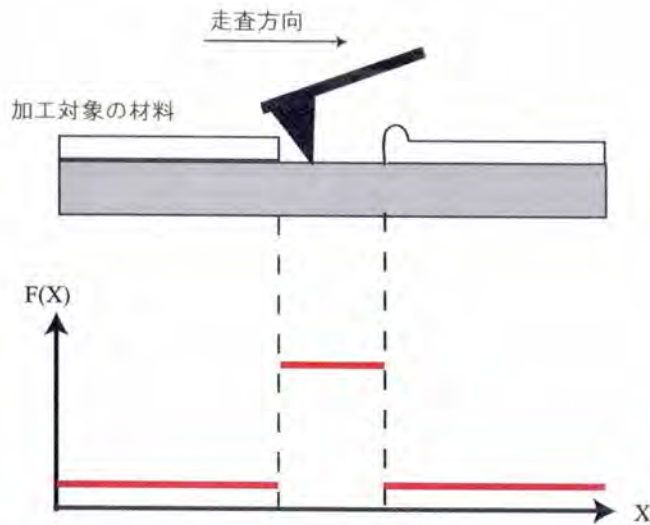


図 2.19 スクラッチ加工の原理. x : tip position, $F(x)$: applied force on the tip

2.3.2 光学的手法

光学的手法とは 探針-試料間ギャップへの光照射により、探針直下の局所領域に微細構造を作製する手法である。図 2.20 にレーザーアシストと NSOM(Near-field optical microscope) の模式図を示す。両者の違いは光照射時におけるセットアップであり、レーザーアシストでは外部から探針-試料間ギャップに向けて光照射が行われるのに対して、NSOM では探針が光照射源として作用する。

これまでにレーザーアシストでは、光照射による加熱を利用した thermomechanical な微細加工⁴²⁾ の他、探針-試料間にパルス電圧を印加時に生じる CVD(Chemical Vapor Deposition) 反応^{43)–45)} や電界蒸発^{46)–48)} が、光照射により促進されるといった報告がある。また、NSOM においては探針からの照射光を用いたフォトレジストのパターニング^{49),50)} が報告されている。

2.3.3 電気的手法

SPL 探針に加える負のバイアス電圧がある大きさ以上になると電子の電界放出が起こり、探針を近接場の電子線源として用いることができる。このときの電流の大きさは、よ

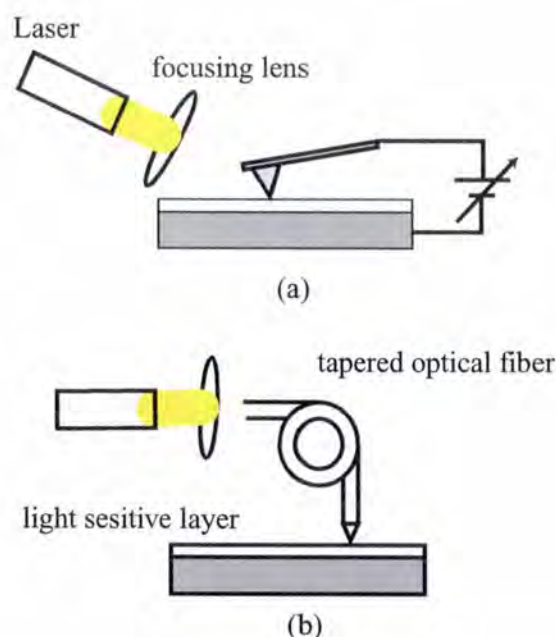


図 2.20 光学的手法 (a) レーザーアシスト (b) NSOM

く知られる Fowler-Nordheim 電流であり、その電流密度 J は

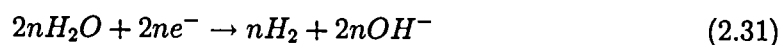
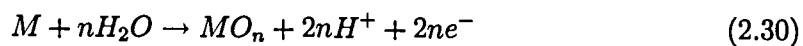
$$J = \frac{2.2e^3 E^2}{16\pi^2 \hbar^3 \phi} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^3}{2.96\hbar e E}\right] \quad (2.29)$$

と表される。ただし、 E は探針近傍の電界である。試料がレジスト膜であれば、従来のレジスト膜と同様に電子線露光によるパターンニングが可能となる。最初の SPM を用いたレジストの微細パターン形成は、スタンフォード大の McCord らによって行われた⁵¹⁾。彼らは、STM を照射源とし、LB 膜をレジストに用いた。その後、アルカンチオールや有機シランを用いた自己組織化単分子 (SAM 膜)^{52),53)} や、従来の電子線レジストの中でも大気中において比較的感度が高い PMMA や SAL601 を SPL のレジストとして用いる実験が報告されている^{51),54)}。SPM 探針から基板上の有機レジスト膜に照射・注入された電子は、分子を構成している電子との非弾性散乱衝突を通してレジスト内部に様々なイオン化状態や励起状態を作り、その結果として分子鎖切断 (ポジ型レジスト) あるいは分子鎖間架橋 (ネガ型) を引き起こす。通常の EB 露光と同様、この後にレジストを現像液に浸すとポジ型であれば照射領域だけが溶解し、ネガ型であればその逆が起こり、レジスト微細パターンが形成される。

SPL に関する初期の研究には、STM 動作をベースとする SPL が主に用いられたが、通常用いられるレジストの膜厚条件では、探針-基板間を流れる電流はトンネル条件から外れており ($V \gg \phi$)、上述の電界放出電流に他ならない。したがって、バイアス電圧を低くしても、探針-基板間のレジスト内に実電流が流れることになり、アライメントのためレジスト表面を観察する際にも描画が起こることになる。また、描画プロセス中においても、STM では探針-試料間距離を電流によって制御するため、注入電流を独立に制御できない問題があり、結果的に描画プロセスの再現性に問題があった。これに対し、AFM を動作ベースにした SPL では探針-試料間距離は探針に作用する力によって注入電流とは独立に制御されるため、描画プロセスの再現性は STM ベースの時と比べ格段に向上する。現在では、AFM をベースとした SPL が主流となっている。

最近では新たな SPL 用レジストの開発も精力的に進められており、アモルファスカーボン薄膜^{55),56)}、SOG(Spin on glass) 膜⁵⁷⁾、有機シラン LB 膜⁵⁸⁾、ポリシラン薄膜⁵⁹⁾ などを用いた実験例が報告されている。

プローブ陽極酸化法 SPM 探針による試料表面の局所酸化は、J. A. Dagata らにより初めて報告された⁶⁰⁾。彼らは水素終端化シリコン基板上で STM 探針に正のバイアス電圧を印加することでシリコンの局所酸化が起こることを示したが、この時の試料は陰極として用いられ、局所酸化のメカニズムは陽極酸化ではなく、探針直下の強電界によるもの (field enhanced oxidation) であった。しかしながら、この研究を契機にプローブ陽極酸化の研究が始められた。プローブ陽極酸化法とは、図 2.21 に示すように、探針に負バイアスを印加した状態で試料に近づけ、探針直下の試料表面を局所的に酸化する方法である。図 2.22 に Ti 薄膜にを対しプローブ陽極酸化を行い、微細パターンを描画した例を示す。探針をベクトル的に走査することで、酸化膜の任意のパターンを作製することができる。大気中では微量の水の層が試料上に存在するため、以下のような電気化学反応により試料が局所的に酸化されと考えられている。



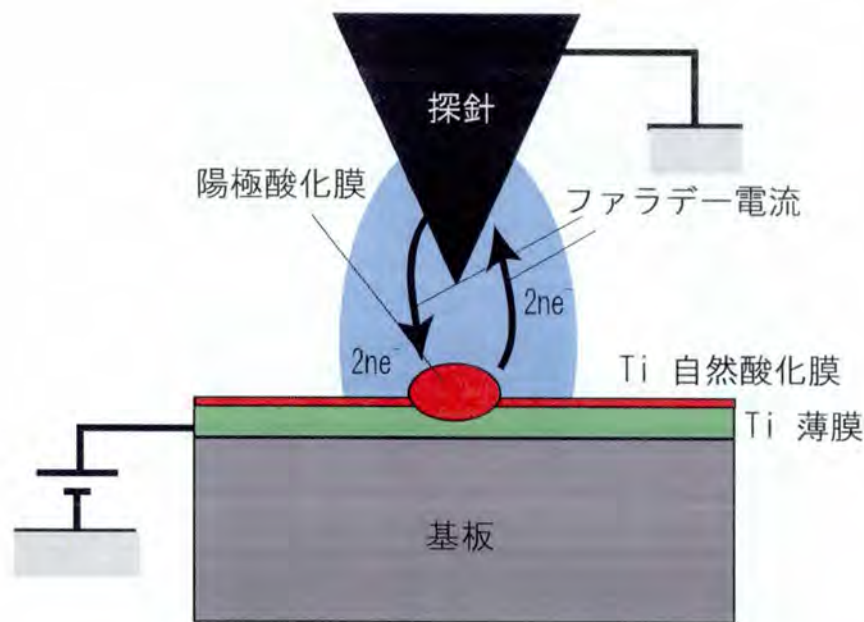


図 2.21 プローブ陽極酸化法の原理 (Ti 薄膜の場合)

(2.30) は試料側の、(2.31) は探針側の反応を示す。M として現在知られている材料には、アモルファス Si、SiN、Si、GaAs、Ti、Ta、Al、Cr などがある。

初期の研究では、Si 基板上に陽極酸化膜の細線パターンを直接マスクにして下地の Si 基板に転写する方法が主に行われた。その後、自然酸化膜のついた Si 上に有機シラン SAM 膜を形成し、プローブ陽極酸化を行うと局所酸化した領域の SAM 膜が選択的にエッチングされることが見出され、これを利用してレジストとしての SAM 膜をパターン化することが可能となり、実際に Si のトレンチ構造が作製された⁶¹⁾。

プローブ陽極酸化法によるナノデバイスの直接作製も報告されている。Matsumoto らは、 Al_2O_3 上の Ti の極薄膜 ($\sim 5 \text{ nm}$) を STM を用いた陽極酸化法により局所的に酸化することで、Ti の一部領域を電氣的に分離して単一電子トンネル素子 (SET: Single Electron Transistor) の構造を作製した。トンネル障壁となる酸化膜は充分小さく、このデバイスは室温で SET 動作することが確認された。最近では、さらに微小幅の陽極酸化膜を作製するために、パルス電圧を用いた陽極酸化法や、カーボンナノチューブを探針にする実験例も報告されている。さらに、陽極酸化膜をトンネル障壁やゲート酸化膜として用いる SET、FET や MIM (Metal-Insulator-Metal) ダイオードなどのデバイス作製が試みられて

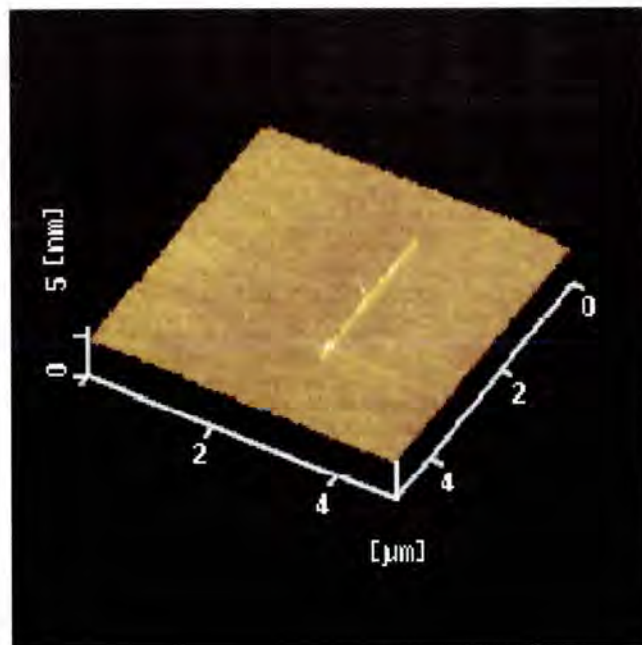


図 2.22 プローブ陽極酸化による Ti 薄膜上のパターン作製

いる⁶²⁾。

より実用性の高い AFM 動作をベースとするプローブ陽極酸化法では、接触モードだけでなく、タッピングモードや非接触モードによる陽極酸化膜形成が行われており⁶³⁾、そのメカニズムについての考察も進められている。

探針-試料間の物質移動 探針-試料間にパルス電圧を印加すると、探針直下において微小な凸構造が形成されることがある。この現象は Mamin らにより初めて報告された⁶⁴⁾。彼らは Au 薄膜と Au コートされた STM 探針間にパルス電圧を印加することで Au ピットパターンを作製した。その後大気中では陽極酸化を始めとする様々な電気化学反応が同時に併発することが懸念されることから、UHV 環境下において同様な手法による微細構造の作製が盛んに行われた^{65),66)}。このような凸形状の形成には、パルス電圧の閾値が存在する点で FIM(Field ion microscopy)に見られる電界蒸発⁶⁷⁾と類似しているため、その加工メカニズムは電界蒸発であると当時は考えられていた。しかし、Au ピットの形状から推定される Au 原子数は、パルス電圧により電界蒸発する Au 原子数の理論値に比べ非常に大きい⁶⁸⁾ことから、現在では電界蒸発に変わる加工メカニズムとして、Nottingham

効果による熱発生やジュール熱による探針コーティング材の融解が考えられている⁶⁹⁾。

CVD CVD とは有機金属雰囲気中において探針-試料間にパルス電圧を印加することで、探針直下の局所領域にのみ反応を生じさせ、微細金属を堆積させる手法である。この手法は主に STM をベースに行われることが多く、1980 年代後半頃から盛んに行われるようになった^{70)–72)}。ただし、この手法により作製した微細金属中には多くのカーボン不純物が混入し、純粋な金属のみの微細構造を作製できないことが大きな問題点であった。その後 Ni については、この手法により 純度 95% の微細構造の作製が報告されている⁷³⁾。

原子操作 SPM ナノリソグラフィーの中でも最小加工寸法を有するのがこの手法である。探針からパルス電圧を印加することで、所望の原子 1 個を引き抜いたり、また移動させたりすることができる。1990 年の Eigler らの報告⁷⁴⁾ を契機に盛んに研究されるようになった^{75)–80)}。加工分解能が極めて高い究極の微細加工法であるが、超高真空の環境が要求されることに加えて、加工対象も Si(111)7×7 などの清浄表面を持つ試料に限られているのが現状である。

2.3.4 分子デバイス構築に最適な SPM ナノリソグラフィー

前節まで、様々な SPM ナノリソグラフィーの手法について説明してきた。分子デバイス構築に向けた微細加工技術として SPM ナノリソグラフィーを考えた場合、その役割はパッド電極と測定対象となる少数分子系とを電気的に接続することである。したがって、各加工手法の評価基準は

- 連続的なラインパターンが作製できること
- 加工線幅
- 加工対象となる材料

となる。この基準に沿って SPM ナノリソグラフィーの各手法を整理したものを図 2.23 に示す。有機レジスト膜は実質的にはどのような基板にも堆積可能であることから、図 2.23 において 任意の金属材料を十分な加工分解能 (50 nm 以下) で微細加工できる手法は、

加工手法	加工線幅	加工対象	加工環境
レーザーアシスト	(主としてドット パターン)	————	大気中
NSOM	△	フォトレジスト	大気中
スクラッチ	△	金属薄膜	大気中
	○	フォトレジスト	
プローブ陽極酸化法	○	Si,Ti,Al,Cr,Ta, GaAs,SiN	大気中
SPL	○	EB レジスト SAM	大気中
探針-試料間の 物質移動	(連続パターン形成 困難)	————	超高真空
CVD	○	Ni	有機金属雰囲気中
原子操作	◎	Si or 金属 の清浄表面	超高真空

◎ : 10 nm 未満
○ : 10 ~ 50 nm
△ : 50 ~ 300 nm

図 2.23 各種 SPM ナノリソグラフィーの性能評価

SPL とレジスト膜のスクラッチ加工となる。ただし、スクラッチ加工では本質的に探針先端のサイズより小さい構造を作製することが不可能であることに加え、図 2.20 で示したようにスクラッチされたレジストが加工形状のエッジ部分に堆積しやすいため微細構造を集積させることが困難であるといった問題点がある。これに対し、SPL では、電子線レジストを用いた場合、探針からの入射電子線エネルギーが 10-100 eV であり、従来の EB リソグラフィー (入射電子線エネルギー：10-100 keV) に比べて 1/1000 以下となっているため、レジストからの 2 次電子散乱 (近接効果) がなく、より微細で密集したレジストパターンの作製が可能である。したがって本研究では、分子デバイス構築に向けた微細加工技術として SPL を選定した (第 6 章)。また、SPL の長所としては、これ以外に

1. SPL も基本的には通常の EB リソグラフィーと同じレジストプロセスであることから、レジストパターンを転写する後続のプロセスにおいて、ドライエッチング、ケミカルエッチング、あるいはリフトオフのような従来用いられている多くの方法が適用できる
2. 探針にとっても有機レジスト表面は柔らかいため、レジストに接触している探針の磨耗を軽減する

といった点が上げられる。

2.4 結論

本章では、AFM の動作原理についての説明を行った後、本実験において用いた KFM の装置構成及び SPM ナノリソグラフィーについて述べた。以下にその概要をまとめる。

1. 本研究では 真空環境下のような Q 値が比較的大きい場合でも十分な応答速度で用いることができる FM 検出方式の DFM をベースにした KFM を用いた。装置構成の特徴としては、周波数シフト検出器の PLL 回路内に水晶発振器を用いた電圧制御発振器 (VCXO) を使用することで、熱ドリフトの影響を受けずに安定した周波数シフトの検出を行っている点と、カンチレバーの自励発振回路において VCXO の出力を周波数変換回路を通してカンチレバーの励振信号とすることで、カンチレバーの自励

発振を安定化させている点が上げられる。

2. SPM ナノリソグラフィーの中でも特に EB レジストを用いた SPL は、原理的に任意の金属材料に対し、加工線幅 50 nm 以下の微細加工を行うことが可能な優れた手法である。本研究では有機ナノエレクトロニクスにおいて 少数分子系への電氣的アプローチを実現する金属微細加工法として SPL を選定した。

参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57, (1982)
- 2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930, (1986)
- 3) M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Gerber, L. Howald and H. J. Güntherodt: *Appl. Phys. A* **66**, S293, (1998)
- 4) K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4202, (1997)
- 5) B. Gotsmann, C. Schmidt, C. Seidel and H. Fuchs: *Eur. Phys. J. B*, **4**, 267, (1998)
- 6) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki: *Appl. Surf. Sci.*, **140**, 265, (1999)
- 7) T. Uchihashi, T. Okada, Y. Sugawara, K. Yokoyama and S. Morita: *Phys. Rev. B* **60**, 8309, (1999)
- 8) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Appl. Surf. Sci.* **140**, 281, (1999)
- 9) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys. Part2* **38**, L1550, (1999)
- 10) T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: *Surf. Sci.* **516**, 103, (2002)
- 11) N. Blanc, J. Brugger, N. F. de Roonji and U. Dürig: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 901, (1996)
- 12) S. Watanabe and T. Fujii: *Rev. Sci. Instrum* **67**, 3998, (1996)

- 13) M. Tortonese, R. C. Barret and C. F. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 834, (1993)
- 14) R. Erlandsson, G. M. McClelland, C. M. Mate and S. Chiang: *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 266, (1988)
- 15) A. J. Boef: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 439, (1989)
- 16) G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045, (1988)
- 17) S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire and J. Gurley: *J. Appl. Phys.* **65**, 164, (1989)
- 18) 福間 剛士：京都大学大学院電子物性工学専攻学位論文 (2003)
- 19) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: *J. Appl. Phys.* **69**, 668, (1991)
- 20) R. Kudo, M. Toda and N. Hashitsume: *STATISTICAL PHYSICS I* (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- 21) R. Kudo, M. Toda and N. Hashitsume: *STATISTICAL PHYSICS II* (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- 22) D. P. E. Smith: *Rev. Sci. Instrum* **66**, 3191, (1995)
- 23) 小林 圭：京都大学大学院電子物性工学専攻学位論文 (2000)
- 24) 高松 重治：分かる PLL の応用テクニック、日本放送出版協会 (1988)
- 25) K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 4383, (2001)
- 26) U. Dürig, H. R. Steinauer and N. Blanc: *J. Appl. Phys* **82**, 3641, (1997)
- 27) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921, (1991)
- 28) S. Kitamura and M. Iwatsuki: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3154, (1998)

- 29) P. Avouris: *Acc. Chem. Res.* **28**, 95, (1995)
- 30) R. Czajka: *Acta. Phys. Pol. A* **88**, 813, (1995)
- 31) C. T. Salling: *Materials-Fabrication and patterning at the Nanoscale-*, San Francisco (1995)
- 32) J. Ruan and B. Bhushan: *J. Mater. Res.* **8**, 3019, (1993)
- 33) K. Wiesauer and G. Springhol: *J. Appl. Phys.* **88**, 7289, (2000)
- 34) R. Magno and B. R. Bennett: *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1855, (1997)
- 35) L. Santinacci, T. Djenizian and P. Schmuki: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1882, (2001)
- 36) S. Yamamoto, H. Yamada and H. Tokumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3396, (1995)
- 37) F. Iwata, T. Matsumoto, R. Ogawa and A. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3936, (1999)
- 38) K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi, K. Ishida and K. Matsushige: *Appl. Phys. Lett.* **82**, in press
- 39) B. Klehn and U. Kunze: *J. Appl. Phys.* **85**, 3897, (1999)
- 40) R. J. M. Vullers, M. Ahlskog, M. Cannaerts and C. Van Haesendonck: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2417, (1999)
- 41) C. Ronning, O. Wondratschek, M. Buttner and H. Hofsass: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3053, (2001)
- 42) H. J. Mamin, D. Rugar: *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1003, (1992)
- 43) S. T. Yau, D. Saltz, A. Wriekat and M. H. Nayfeh: *J. Appl. Phys.* **69**, 2970, (1991)
- 44) S. T. Yau, D. Saltz and M. H. Nayfeh: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2913, (1994)
- 45) S. T. Yau, D. Saltz and M. H. Nayfeh: *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1371, (1991)

- 46) G. L. Christenson, S. A. Miller, Z. H. Zhu, N. C. MacDonald and Y. H. Lo: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2780, (1995)
- 47) A. A. Gorbunov and W. Pompe: *Phys. Stat. Sol. A* **145**, 333, (1994)
- 48) J. Jersch, K. Dickmann: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 868, (1996)
- 49) I. I. Smolyaninov, D. L. Mazzoni and C. C. Davis: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3859, (1995)
- 50) G. Krausch, S. Wegscheider, A. Kirsch, H. Bielefeldt, J. C. Meiners and J. Mlynek: *J. Opt. Commun.* **119**, 283, (1995)
- 51) M. A. McCord and R. F. W. Pease: *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 293, (1988)
- 52) M. J. Lercel, G. F. Redinbo, H. G. Craighead, C. W. Sheen, and D. L. Allara: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 974, (1994)
- 53) C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz and J. M. Calvert: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 390, (1994)
- 54) E. A. Dobisz and C. R. K. Marrian: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2526, (1991)
- 55) T.Muhl: *J.Vac.Sci.Technol.B* **16**, 3879 (1998)
- 56) K.Kragler: *Appl.Phys.Lett* **67**, 1163 (1995)
- 57) S.W.Park : *Appl.Phys.Lett* **67**, 2415 (1995)
- 58) H. Maruyama : *Jpn.J.Appl.Phys*, **36**, 7312 (1997)
- 59) Ai Okazaki : 熱川 STM 学会資料, p40, 1999
- 60) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001 (1990)
- 61) H. Sugimura, T.Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **63** 1288 (1993)

- 62) S. C. Minne, Ph. Flueckiger, H. T. Soh and C. F. Quate: *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1380 (1995)
- 63) M. Calleja: *Nanotechnology* **10** 34 (1999)
- 64) H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Ruger: *Phys. Rev. Lett.* **65** 2418 (1990)
- 65) T. T. Tsong: *Phys. Rev. B* **44** 13703 (1991)
- 66) N. D. Lang: *Phys. Rev. B* **45** 13599 (1992)
- 67) E. W. Muller and T. T. Tsong: *Field ion microscopy; principles and application*, America Elsevier Pub. Co.: New York (1969)
- 68) V. T. Binh and N. Garcia: *Ultramicroscopy* **42** 80 (1992)
- 69) J. B. Xu, K. Lauger, R. Moller, K. Dransfeld and I. H. Wilson: *Appl. Phys. A* **A59** 155 (1994)
- 70) R. M. Silver, E. E. Ehrichs and A. L. de Lozanne: *Appl. Phys. Lett.* **51** 247 (1987)
- 71) M. A. McCord and D. D. Awschalom: *Appl. Phys. Lett.* **57** 2153 (1990)
- 72) M. A. McCord, D. P. Kern and T. H. P. Chang: *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** 1877 (1988)
- 73) S. Rubel, X. D. Wang, A. L. de Lozanne: *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 1332 (1995)
- 74) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: *Nature* **344** 524 (1990)
- 75) G. Meyer, B. Neu and K. H. Rieder: *Appl. Phys. A* **A60** 343 (1995)
- 76) L. J. Whiteman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset and R. J. Celotta: *Science* **251** 1206 (1991)
- 77) G. C. Abeln, T. C. Shen, J. R. Tucker and J. W. Lyding: *Micro-electron Eng.* **27** 23 (1995)

- 78) D. Huang, H. Uchida and M. Aono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L190 (1994)
- 79) T. Komeda, R. Hasunuma, H. Mukaida and H. Tokumoto: *Appl. Phys. Lett.* **68** 3482 (1996)
- 80) M. Iwatsuki, S. Kitamura, T. Sato and T. Sueyoshi: *Appl. Surf. Sci.* **60** 580 (1992)

第3章 オリゴチオフェン分子薄膜トランジスタ

3.1 緒言

有機薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT)、その中でも特に Bottom contact 型 TFT(後述)の構造は、電極ギャップの大きさを除けば第1章で述べた基本システムと同様な 電極/有機薄膜/電極 の構造を有していると思われ得る。本研究では KFM による有機デバイス測定の実用性を検討する目的で、この Bottom contact 型有機 TFT を観察対象に選定した。本章では、まず 現在 提唱されている有機 TFT の動作原理とオリゴチオフェン分子について説明した後、本実験において用いたオリゴチオフェン分子薄膜トランジスタの作製プロセスとして、2層レジストプロセスによるフォトリソグラフィを用いた電極作製と真空蒸着法による M5T 分子の垂直配向単層膜の作製について述べる。

3.2 有機薄膜トランジスタ

3.2.1 有機薄膜トランジスタの歴史と現状

1950 年の有機半導体の発見¹⁾、1954 年の有機伝導体の発見²⁾ および 1977 年の導電性ポリマーの発見³⁾以降、それまでは電気絶縁材料にしか用いられてこなかった有機材料を電子デバイスの能動素子として利用する気運が高まり、1986 年には肥塚らによりポリチオフェンをチャネル層に用いた有機薄膜トランジスタ (Organic thin film transistor: OTFT) が報告された⁴⁾。有機 TFT は

- 大面積化が可能
- 低温プロセスでデバイスが作製できる
- 生産コストが安価である

Year	Mobility[cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Material	文献番号
1986	10 ⁻⁵	Polythiophene	4)
1988	10 ⁻⁴	Polyacetylene	8)
	10 ⁻³	Phthalocyanine	9)
	10 ⁻⁴	Poly(3-hexylthiophene)	10)
	10 ⁻³	Poly(3-alkylthiophene)	10)
1989	10 ⁻³	α - <i>ω</i> hexathiophene	11)
1992	2.7 × 10 ⁻²	α - <i>ω</i> hexathiophene	12)
1993	5.0 × 10 ⁻²	α - <i>ω</i> -di-hexyl-hexathiophene	13)
	10 ⁻³	Polythienylenevinylene	14)
1994	6.0 × 10 ⁻²	α - <i>ω</i> -di-hexyl-hexathiophene	15)
	10 ⁻³	Poly(Dot) ₃	16)
1995	3.0 × 10 ⁻²	α - <i>ω</i> hexathiophene	17)
	3.8 × 10 ⁻²	Pentacene	18)
	3.0 × 10 ⁻¹	C ₆₀	19)
1996	2.0 × 10 ⁻²	Phthalocyanine	20)
	1.3 × 10 ⁻¹	α - <i>ω</i> -di-hexyl-hexathiophene	21)
1997	5.0 × 10 ⁻²	Bis(dithienothiophene)	22)
1998	1.0	Pentacene	23)
	2.3 × 10 ⁻¹	α - <i>ω</i> -di-hexyl-hexathiophene	24)
	1.5 × 10 ⁻¹	Di-hexyl-anthradithiophene	25)
2000	1.0 × 10 ⁻¹	α - <i>ω</i> -di-hexyl-quinquethiophene	26)

表 3.1 キャリア移動度の推移

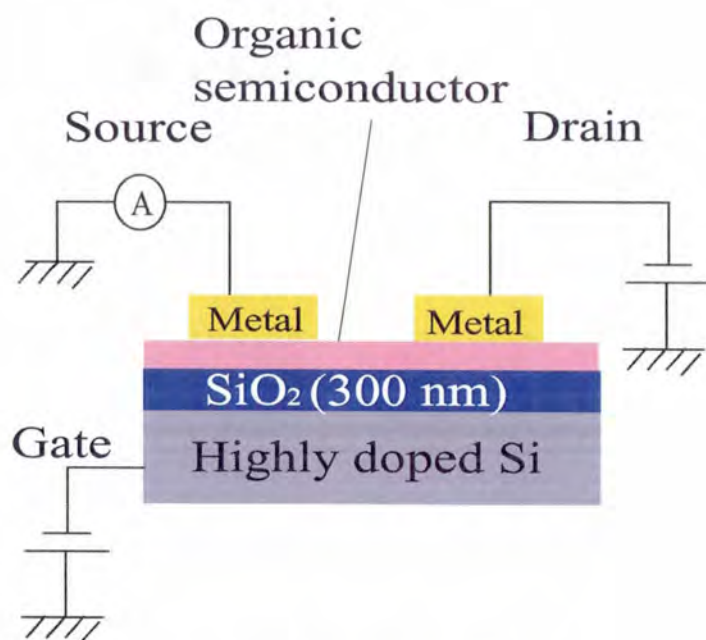
といった既存の α -Si TFT では実現し得ない特徴を有しており、盛んに研究されるようになった。特に低温プロセスであることから、透明でフレキシブルなプラスチック基板を用いることでフレキシブルデバイスの実現が可能となり、実際に有機 TFT によるフレキシブルトランジスタの試作が発表されている⁵⁾。しかし上記のような利点を有するものの、有機 TFT の研究が始められた当初、キャリア移動度は α -Si トランジスタの持つ移動度 (1~10cm²V⁻¹s⁻¹) に比べ桁違いに低いものしか得られなかった。これに対し有機単結晶のキャリア移動度の測定においては、最大で 400cm²V⁻¹s⁻¹ といった Si バルク単結晶に匹敵する高い値が報告されており^{6,7)}、このことからキャリア移動度の低さは有機半導体固有の性質によるものではなく、TFT 構造に由来していることが分かる。表 3.1 に代表的な有機 TFT のキャリア移動度の一覧を示す⁸⁻²⁶⁾。特にここ数年では、ペンタセンが蒸着膜の形で 1cm²V⁻¹s⁻¹ のキャリア移動度を示した報告²³⁾ や大気中でも安定な n 型半導

体特性を示す有機材料が発見される²⁷⁾といった大きなブレイクスルーがもたらされ、アメリカやドイツを中心に実用化を目指した研究が精力的に行われている。

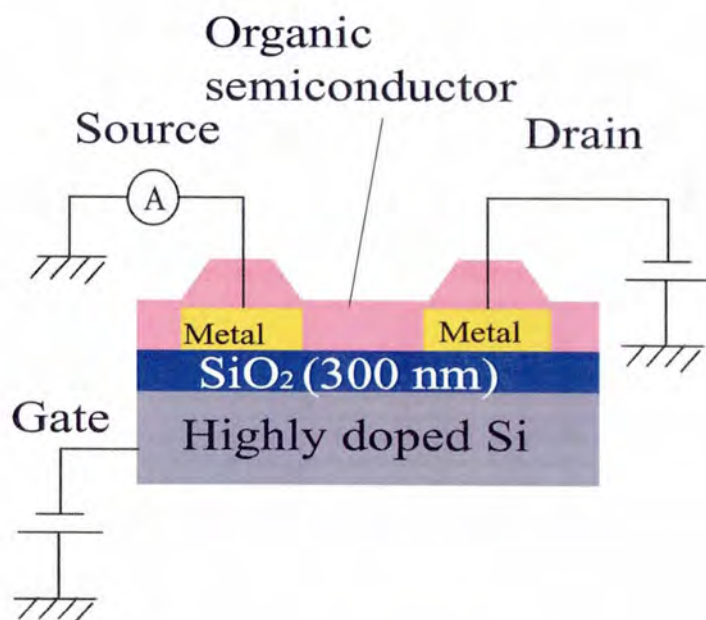
3.2.2 有機 TFT の動作原理と移動度の導出

図 3.1 に有機 TFT の構造を示す。(a) は Top contact 型、(b) は Bottom contact 型と呼ばれる構造である。Top contact 型は有機単結晶を用いた TFT によく用いられる構造で、比較的高いキャリア移動度が報告されている。しかし、実用的な量産プロセスを考慮した場合、電極がマスク蒸着により作製される Top contact 型よりも有機半導体を堆積させる前に電極を絶縁膜上にフォトリソグラフィーにより作製する Bottom contact 型の方が望ましい。本研究では Bottom contact 型有機 TFT を対象に研究を行った。以後本文中で有機 TFT といえば、特に指定のない限り Bottom contact 型を指すものとする。有機薄膜はソース-ドレイン間を架橋するように堆積され、ゲート電極はシリコン酸化膜を介して有機薄膜と接しており、MIS 構造を形成している。このような構造は TFT 構造²⁸⁾と呼ばれ、現在アモルファスシリコントランジスタによく用いられている。有機 TFT の動作は、デバイス構造の類似性からアモルファスシリコン TFT の動作理論を基に説明される²⁹⁾。

まず、図 3.2 の模式図を用いて、有機 TFT の動作を定性的に説明する。ただし、有機薄膜中に含まれる不純物や大気中の酸素によるドーピングの効果は無いものとする。 $V_s = V_d = V_g = 0V$ の時 (図 3.2(a))、有機 TFT は所謂 オフ状態である。 $V_g = 0V$ であるため、有機薄膜中にキャリアが全く誘起されていない。この状態でドレインにわずかなだけ負のバイアスを印加した場合、ソース・ドレイン間を流れる電流は、ゲートバイアスにより誘起されたキャリアとは無関係に膜自身が持つ導電率 σ により $J = \sigma E$ で定義されるものであり、オフ電流 (I_{off}) と呼ばれる。トランジスタの性能から言えば、オフ状態では電流が完全に遮断されることが理想であり、したがって I_{off} は低ければ低いほど良い。このため、有機薄膜の導電率は低くなければならない。次にゲートに負バイアスを印加した $V_s = V_d = 0V$, $V_g < 0V$ の時 (図 3.2(b)) では、ソース、ドレイン電極から有機薄膜中にキャリア (ホール) が注入される。注入されたホールはゲート絶縁膜/有機薄膜 界面付近に分布し、有機薄膜/ゲート絶縁膜/ゲート電極でキャパシタを形成する。一方、ゲート

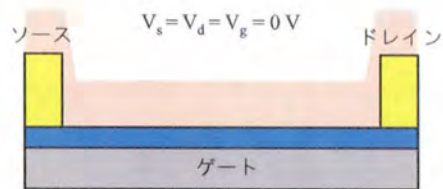


(a) Top contact 型

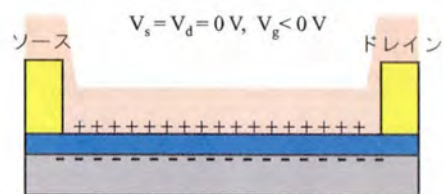


(b) Bottom contact 型

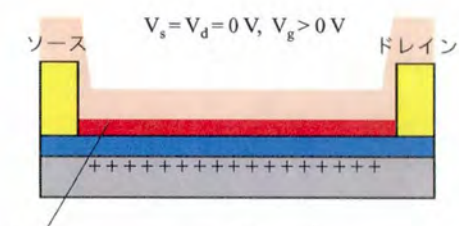
図 3.1 有機 TFT の構造



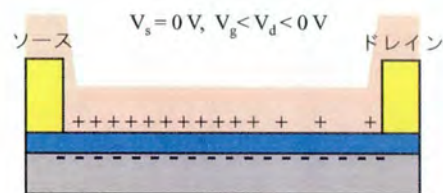
(a)



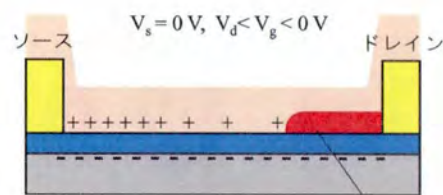
(b)



(c)



(d)



(e)

図 3.2 有機 TFT の動作モデル図

に正バイアスが印加された場合 ($V_s = V_d = 0V$, $V_g > 0V$; 図 3.2(c))、有機薄膜中のホールはソース、ドレイン電極を通してすべて排出され、有機薄膜は空乏状態となる。図 3.2(b) の状態でドレインにわずかに負のバイアスを印加すると、ソース・ドレイン間の電流 (I_d) は上述の I_{off} よりも大きくなる。この状態を on 状態と呼ぶ。移動度と並んでトランジスタの重要な性能指標であるオンオフ比は、オン状態の $I_d (\equiv I_{on})$ と I_{off} の比 I_{on}/I_{off} で定義される。 $|V_d|$ が比較的小さい状態ではチャネル内におけるホールの分布は一様であり、有機薄膜は電気抵抗として作用する。したがって、 $I_d \propto V_d$ が成立し、有機 TFT のこのような動作領域を線形領域と呼ぶ。ドレインの印加負バイアスをさらに大きくしていくと、チャネル内のホール分布はソース電極からの距離に依存した関数となる。すなわち、ソース電極付近のホール分布は $V_d = 0V$ の時から変化しないが、ドレイン電極付近では、 $V_d (< 0)$ の印加に伴い、有機薄膜/ゲート絶縁膜/ゲート電極のキャパシタにかかる電位差が実効的に減少していくため、チャネル内に誘起されるホール数も減少する。この領域になると I_d と V_d の比例関係は成立しなくなり、非線形な特性が現れ始める (図 3.2(d): $V_s = 0V$, $V_g < V_d < 0V$)。ドレインの印加負バイアスをもっと大きくして $V_s = 0V$, $V_d < V_g < 0V$ とすると、ドレイン電極端から空乏層が形成される (図 3.2(e))。空乏層が形成されると I_d は V_d の値に依存しない一定値 (I_{dsat}) となり、有機 TFT のこのような動作領域を飽和領域と呼ぶ。さらにドレイン負バイアスを大きくすると、空乏層はソース電極へ向かって成長する。

次に動作中の有機 TFT の模式図 (図 3.3) を用いて $I_d - V_d$ 特性の理論式とキャリア移動度の導出について述べる。 $I_d - V_d$ 特性の理論式は次式に示す、P 型のアモルファスシリコン TFT における I_d の理論式³⁰⁾ から導出される。

$$I_d = -q \frac{Z}{L} \int_0^{-V_d} \mu n dV_x \quad (3.1)$$

ここで、 Z はチャネル幅、 L はチャネル長、 μ は移動度、 n はキャリア密度、 q は電気素量、 V_x は図 3.3(a) に示すようにソース電極から距離 x の地点における有機薄膜の電位である。有機薄膜/ゲート絶縁膜/ゲート電極で構成される単位面積当たりの電気容量を C_i とすると、(3.1) 式は次式のように書き換えられる。

$$I_d = \frac{-Z}{L} \int_0^{-V_d} \mu C_i (V_g - V_T - V_x) dV_x \quad (3.2)$$

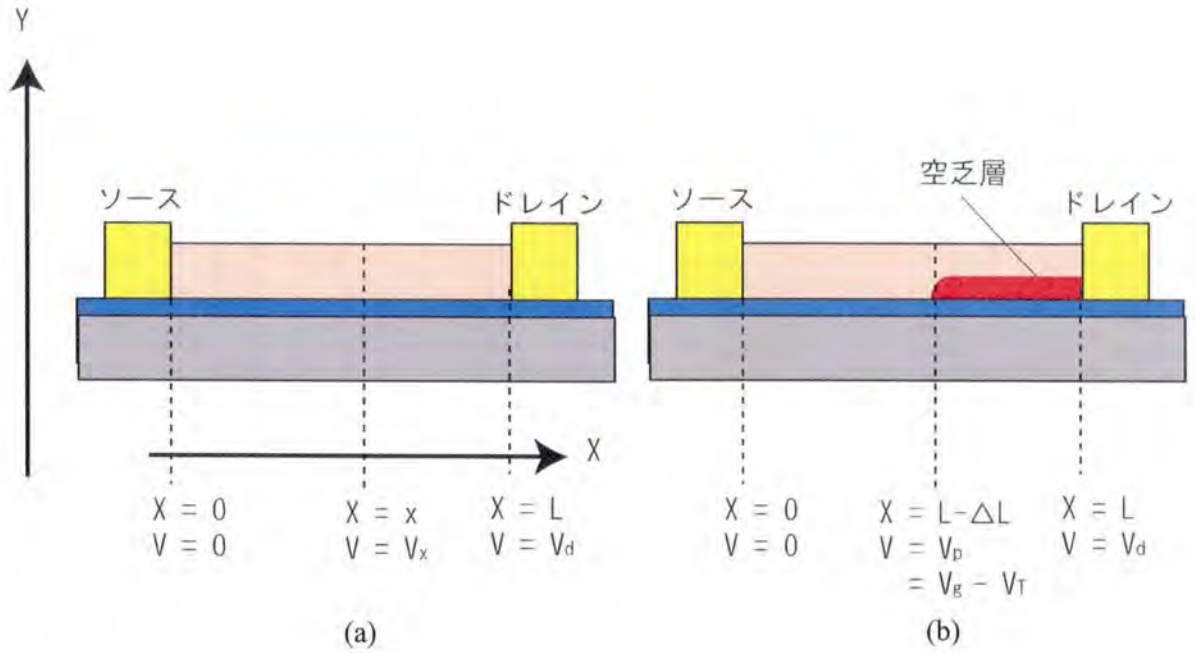


図 3.3 動作中の有機 TFT の模式図 (a) 線形領域 (b) 飽和領域

V_T は、有機薄膜内に自由キャリアを誘起させるのに最低限必要とされるゲートバイアス値で閾値電圧と呼ばれる。ここでチャネル長はゲート酸化膜厚よりも充分大きく ($E_y \gg E_x$)、また μ はチャネル内において一定であるとする、TFT の線形領域における $I_d - V_d$ 特性の理論式は次式で表される。

$$I_d = -\frac{Z}{L} C_i \mu [(V_g - V_T)(-V_d) - \frac{V_d^2}{2}] \quad (3.3)$$

飽和領域では、図 3.3(b) に示すように、ドレイン電極端から成長した空乏層の長さを ΔL とすると、有機 TFT の実効的なチャネル長は $L - \Delta L$ となり、飽和電流 $I_{d\text{sat}}$ はこのチャネル長を用いて (3.1) 式により定義されるドレイン電流値に等しくなる。さらにピンチオフ点における有機薄膜の電位 V_p は $V_g - V_T$ に等しいことを考慮すると、 $I_{d\text{sat}}$ は (3.3) 式において $L \rightarrow L - \Delta L$ 、 $V_d \rightarrow V_g - V_T$ とした値となり、次式で表される。

$$I_{d\text{sat}} = -\frac{Z}{2(L - \Delta L)} C_i \mu (V_g - V_T)^2 \quad (3.4)$$

移動度 μ は線形領域の理論式 (3.3) 式を用いても、また飽和領域の理論式 (3.4) 式を用いても導出できる。線形領域の理論式から導出する場合は、 $V_d (< 0)$ が小さい領域において

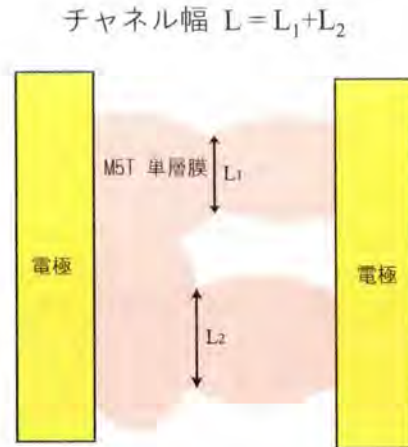


図 3.4 電極間を部分カバレッジした M5T 単層膜チャンネルのチャンネル幅の見積もり

$\frac{V_d^2}{2}$ が充分小さいとして無視し、相互コンダクタンス $g_d (= \frac{\partial I_d}{\partial V_d})$ と V_g のプロットから、その直線近似の傾きにより求めることができる。一方、飽和領域の理論式から μ を導出する場合は、(3.4) 式を

$$I_{dsat} = -\frac{Z}{2L} C_i \mu (V_g - V_T)^2 \quad (3.5)$$

と近似して、 $\sqrt{I_{dsat}}$ と V_g をプロットし、その直線近似の傾きから求めることができる。しかし、飽和領域から求めた移動度は $L - \Delta L$ を L に置き換えたということから分かるように、チャンネル層の一部が空乏層となっているにも関わらずチャンネル全体を一様と見なした、言わば平均的な移動度の見積もりに相当するものであり、物性的な定義が曖昧である。したがって、本研究では線形領域の理論式を用いて μ の値を見積もった。また、後述のオリゴチオフエン単層膜をチャンネルに用いた有機 TFT の移動度の導出においては、オリゴチオフエン単層膜は電極間を部分的にしかカバレッジしていないため、図 3.4 に示すように電極間を架橋したオリゴチオフエン単層膜の最小幅の総和を AFM の形状像観察により求め、これをチャンネル幅として μ の値を見積もった。

3.3 オリゴチオフエン

これまで、ポリフェニレン-ビニレン³¹⁾、ポリアニリン³²⁾、ポリチオフエン³³⁾をはじめとする様々な π 共役系ポリマーが開発され³⁴⁻³⁹⁾、有機 TFT への応用が試みられてきた。

この中でも特にポリチオフェンは、化学的に安定であることに加えて電気特性が置換基の影響を受けないことから有力視され、構造最適化を含めた特性評価が精力的に行われた。しかし、これら共役系ポリマーの as-depo 膜をチャンネル層に用いた場合、キャリア移動度は $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度の低い値しか得られなかった。これは、ポリマーの as-depo 膜では膜内構造は disorder であり、キャリアは移動効率の悪いホッピングにより膜内を伝導していくためである。このような共役系ポリマーを用いた TFT のキャリア移動度を向上させるために、製膜後のアニーリング⁴⁰⁾ や有機チャンネル層へのドーピング^{10),16),41)} が試みられた。特に後者のドーピングは、表 3.1 を示すように、1~2桁の劇的な移動度向上が達成されている。確かにドーピングによるフェルミ準位付近の状態密度 $N(E_f)$ の増大は、ホッピング距離 R を減少させ、移動度を向上させるが、一方で膜の導電率の向上につながる⁴²⁾。導電率の向上は I_{off} の増大を招き、 I_{on}/I_{off} 比が低下する。一方、アニーリングでは多少の膜構造の改善は期待できるが、ポリマーを用いる限り、鎖長のばらつきや mislinkage を完全に排除することはできない。つまり有機チャンネル層としてポリマーを用いた有機 TFT の性能には限界がある。これに対し、オリゴマーは分子鎖長のばらつきや分子鎖中の欠陥を全く持たず、分子構造が完全に定義できる。さらに熱的に安定であることから、堆積レート、基板温度、膜厚を適切に制御した真空蒸着法により非常に高配向な薄膜を作製することができる⁴³⁾。したがって π 共役系オリゴマーを用いて高配向な薄膜を作製し、有機チャンネル層に利用すれば、 I_{on}/I_{off} 比を低く抑えたままでキャリア移動度を向上させることができる。

ポリチオフェンのオリゴマーであるオリゴチオフェンが電氣的能動素子として検討されるようになったのは 1974 年の Schoeler らの研究が最初である⁴⁴⁾。彼等は α -quinoxithiophene(α -5T) の Langmuir-Blodgett(LB) 膜を作製し、光電子デバイスへの応用を試みている。しかし、このような無置換オリゴチオフェンでは、両末端に位置するチオフェン環の α 位の炭素原子(図 3.5 中のアスタリスク)が化学的に活性であるためにアクセプターとの共存下では重合反応が生じやすく⁴⁵⁾、化学的安定性に乏しいという問題点があった。これに対し、S. Hotta らはこれらの α 位の炭素原子をメチル基に置換することで、元の高い電子活性を有したままで化学的安定性が増すことを見出した。さらに X 線回折法を用いてメチル置換オリゴチオフェン 4 量体(DM4T)の結晶構造を解析し、分

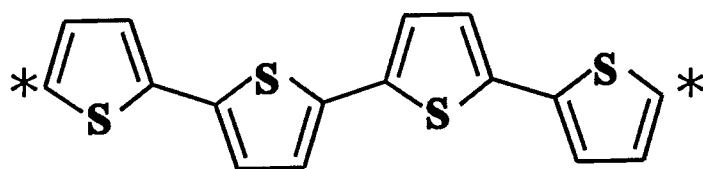


図 3.5 無置換オリゴチオフエン

子はヘリングボーン構造をとって層状に成長していることを明らかにした⁴⁶⁾。さらにメチル置換オリゴチオフエンの4~6量体を用いた有機TFTを作製し、それらがトランジスタ特性を示すことを報告している^{47),48)}。

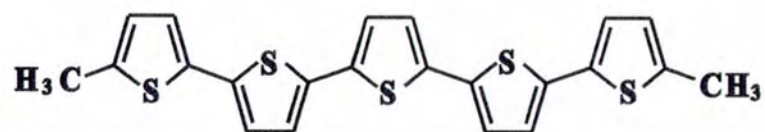
本研究では、試料として産創研の堀田氏より提供されたメチル置換オリゴチオフエン5量体(M5T)を用いている。図3.6にM5T分子を示す。X線回折およびAFMによる形状観察の結果から、適切な条件下で真空蒸着したM5T薄膜は、分子長軸を基板に対してほぼ垂直にした状態で層状成長することが明らかとなっている⁴⁹⁾。また、Win Mopacを用いた分子軌道計算から、チオフエン環が奇数であることによる非対称性から、0.558debyeのダイポールモーメントを持つことが分かっている⁵⁰⁾。

3.4 メチル置換オリゴチオフエン5量体(M5T)分子薄膜トランジスタの作製

本研究では、有機TFTのチャンネル層に上述のM5T分子薄膜を用いた。以下では具体的なM5T薄膜トランジスタの作製方法として、電極作製プロセスとM5T薄膜の製膜方法について述べる。

3.4.1 電極作製プロセス

有機薄膜/電極の接触界面はデバイスの特性に大きく関与することから、電極材料としては酸化膜の持たない貴金属(Au、Pt)が望ましい。本研究では後述する極薄Pt及びAuを用いた。一般に、貴金属の加工プロセスとしてはフォトリソグラフィーを用いたリフトオフとプラズマを用いたドライエッチングが上げられる。しかし、プラズマを用いたドライエッチングプロセスでは、貴金属のエッチングは専ら物理的衝撃によるスパッタ過程に



両端の水素間の距離 2.22nm

0.558 debye

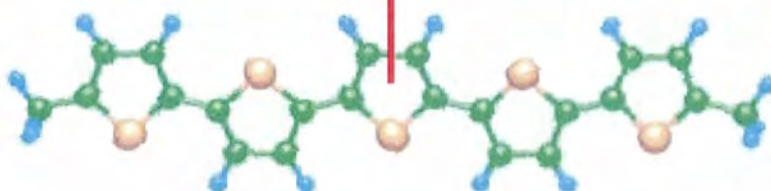


図 3.6 メチル置換オリゴチオフエン 5 量体

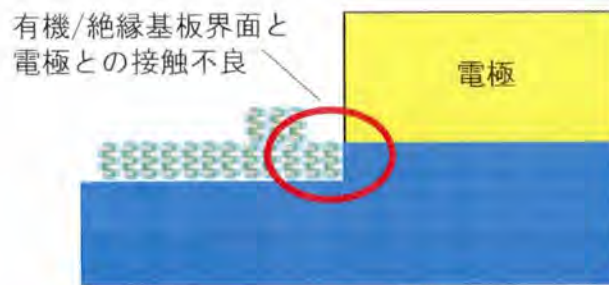


図 3.7 ドライエッチングにより電極を作製した場合

よるため、下地基板とエッチングする貴金属との間でエッチングの選択比が1:1となり、図3.7に示すように有機TFTの有機薄膜/絶縁基板界面がソース/ドレイン電極と十分接触しない可能性があるため、本研究ではリフトオフプロセスによる電極作製を行った。ただし、ポジ型フォトリソレジスト S1813(Shipley Co.) とリフトオフレイヤー LOL1000(Shipley Co.) を用いた2層レジストプロセスによる電極作製を行っている。電極作製のプロセスフローを図3.8に示す。このプロセスの利点は、図3.9(a)に示すように通常の1層レジストプロセスではレジストパターン側面に堆積した金属がリフトオフにより除去できず、急峻なエッジとして残ってしまうのに対し、LOL1000はS1813に比べ現像液(MFCD26:Shipley Co.)に溶ける速度が速く、現像後のレジストパターンの断面は図3.9(b)のようになるため、エッジの問題が大幅に軽減されることである。本研究では、このリフトオフプロセスにより、ギャップ間隙 $3\mu\text{m}$ の電極作製を行った。

3.4.2 M5T 薄膜の製膜方法

前節で述べたプロセスにより基板上に電極を作製した後、真空蒸着法によりM5T薄膜を全面蒸着することでM5T薄膜のボトムコンタクト型TFTを作製した。本節では、真空蒸着法及びM5T薄膜の蒸着条件・結果について述べる。

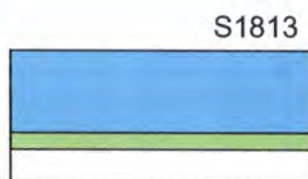
真空蒸着法

真空蒸着法は、高真空中で、薄膜化しようとする物質を加熱し蒸発させ、その蒸発原子や分子を基板上に付着させることで薄膜を作製する手法である。製膜法の体系の中では、



(1) パターンを作製する
基板(SiO₂)を用意

(2) LOL1000を30秒2000rpmでスピコートし、
160℃5分間焼き固める。



(3) S1813を30秒5000rpmでスピコートし、
110℃20分間焼き固める。

(4) UV露光、現像を行う。



(5) 金属を蒸着する。

(6) リフトオフして完成。

図 3.8 2層レジストプロセスによる電極作製プロセス

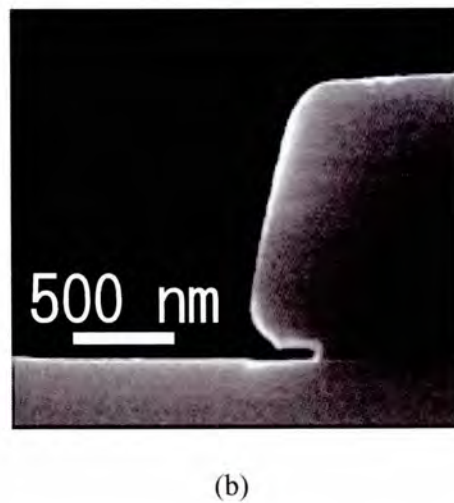
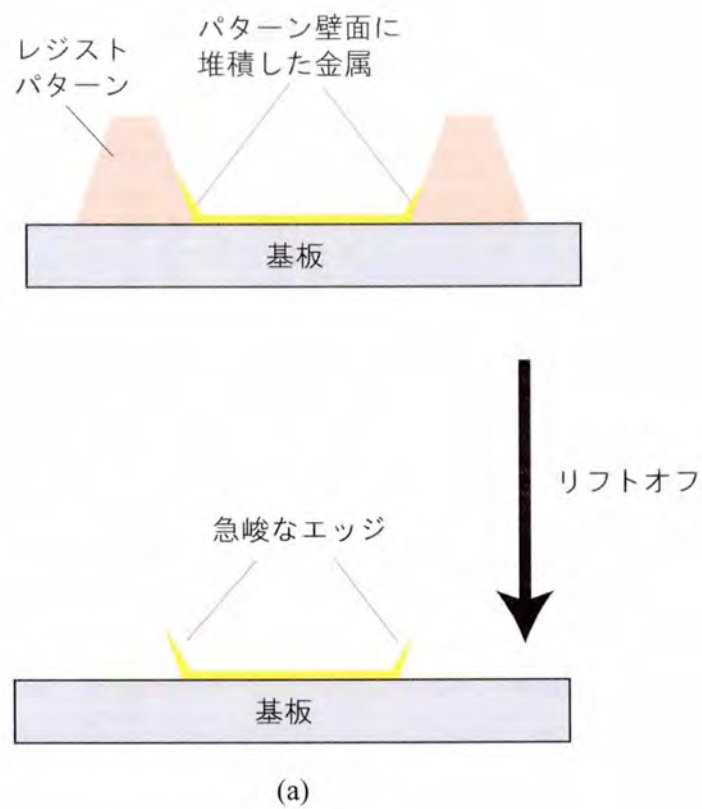


図 3.9 レジストプロセスとエッジ形状 (a)1層プロセスで形成される急峻なエッジ (b)2層プロセスにより形成したレジストパターン断面の SEM 像

物理的気相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法の一つに分類される。装置構成が比較的簡単であり、製膜プロセス自体も簡便であることから、各地で広く普及している製膜手法である。その他にも、適用物質が広範囲に渡ること、熱力学的非平衡下での製膜が行われるので形成される薄膜において特異な結晶構造が含まれやすいこと、薄膜形成時の膜の物性研究 (その場観察) に適していること、等の利点がある。一方で、形成される薄膜/基板間の接着力が弱くなりやすいことや、薄膜形成時に発現する結晶構造の再現性が悪いことが欠点として指摘されている。特に有機分子の蒸着過程では、有機分子自身の構造の多様性を反映して、蒸着速度、基板温度、基板種等の条件の違いによる種々の構造・配向特性が報告されており、再現性の良い薄膜作製、及び信頼性の高い有機デバイス作製へ向けて、蒸着条件の綿密な制御が要求されている。

真空蒸着による製膜過程を効率的に制御する上でも、製膜過程の理論及び制御指標の修得が必要とされる。蒸着過程は蒸発過程、飛行過程、付着・膜成長過程の順に分類され、各過程で蒸着膜形成に影響を及ぼす因子の理論的な解析が成されている。

蒸発過程では、試料を高真空下で加熱、蒸発させる際に発生する蒸発分子数の見積もりが試みられている。一般に蒸発分子数は、蒸発試料の特性により決定される凝集係数や分子量、及び蒸着装置系により制御可能な要素である平衡蒸気圧や温度との複合的な作用により決定され、熱平衡な系では蒸発分子数を与える式が導かれている。しかし実際の蒸発源では、クヌーセンセル (Knudsen Cell) を用いた場合を除いて非平衡な系となっており、頻繁に使用されるるつぼ型の蒸発源における理論はまだ確立されていない。

蒸発源から蒸発した分子が残留ガス分子の存在する真空中をそれらと衝突しながら進んでいく飛行過程では、蒸発分子を基板表面に到達させる上で残留ガス圧 (真空度) が重要なパラメータとなる。平均自由行程 (Mean Free Pass: MFP) は蒸発分子が残留ガス分子と衝突せずに直進できる距離の平均値である。平均自由行程 λ は、蒸発分子と残留ガス分子の半径をそれぞれ r 、 r' 、残留ガス分子の密度を n_r とすると、

$$\lambda = \frac{1}{n_r \pi (r + r')^2} \quad (3.6)$$

で与えられる⁵¹⁾。残留ガス圧 p_r を導入すると、 $p_r = n_r K T$ の関係がある。また、蒸着に用いる有機分子のサイズは残留ガス分子よりも 1~2 桁以上大きいため、 $r \gg r'$ として近

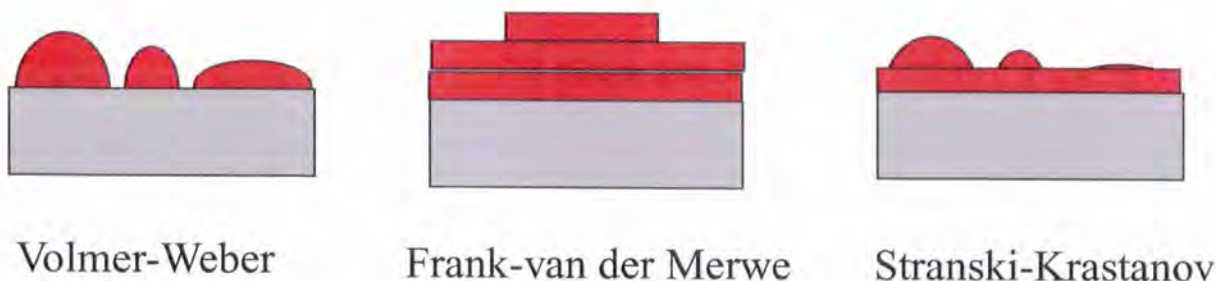


図 3.10 薄膜成長の初期過程

似を行うと、室温 (300K) での平均自由行程は

$$\lambda \approx \frac{10^{-3}}{p_r r^2} \quad (3.7)$$

と計算される。ここで λ は m、 p_r は Pa、 r は nm の単位で記述している。通常、実験室で使用される真空蒸着装置の大きさを考慮した場合、蒸発源と基板との距離は 10~30 cm 程度であり、(3.4) 式において有機分子のサイズを 1nm とし、例えば λ を 10~30 cm と仮定した場合、 p_r は、 $10^{-2} \sim 3.3 \times 10^{-3}$ Pa となる。つまり製膜可能な装置系を構成するための必須条件として、 10^{-2} Pa 以上の真空度が要求される。

やがて基板表面に達した飛来分子はそのまま基板に付着して膜を形成するわけではなく、入射分子の一部は反射して真空中にはね返される。基板表面に残存した分子も表面上を動き回り（一般的にこの過程をマイグレーションと呼ぶ）、再び真空中に飛び出すものもあれば、ある安定な位置（吸着サイト）に落ち着いて膜を形成していくものもある。基板表面への分子の吸着過程は、基板/分子間に働く相互作用の性質によって次の 2 つに大別される。一つは van der Waals 力、及び電気双極子・電気四重極子などの静電相互作用に代表される物理的な力による物理吸着過程であり、もう一つは共有結合やイオン結合など、電子の共有または交換により発生する化学的な力による化学吸着過程である。

この吸着過程に続く薄膜成長の初期過程は形態学的に次の 3 つに分類される⁵²⁾(図 3.10)。

1. Volmer-Weber 型

基板上で複数個の分子が凝集して核ができ、飛来分子が次々と核に集まり 3 次元的に成長する。蒸着に伴って核は成長して合体し、やがて連続的な膜となる。蒸着膜の大

半はこの様式で形成される。基板/分子間よりも蒸着分子間の相互作用が強い場合に生じやすい。

2. Frank-van der Merwe 型

Volmer-Weber 型とは対照的に、基板-分子間の相互作用が強い場合に生じやすい。飛来分子が基板表面上で一様に層状成長し、単結晶が逐次形成される。

3. Strnski-Krastanov 型

基板-蒸着分子間の相互作用が特に強い場合に生じる。上記の核成長と層状成長が組み合わされた成長様式で、基板上で単層膜が成長した後に 3 次元核が成長していく。

これらの薄膜成長モードは飛来分子の凝集力、各種相互作用、基板温度及び蒸着速度に大きく依存しており、薄膜作製時の諸条件の制御の必要性を強く示唆している。

真空蒸着装置の構成

本研究で使用した真空蒸着装置の構成を図 3.11 に示す。本装置は真空蒸着槽、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプより構成される。ロータリーポンプによる粗引きの後、大容量ターボ分子ポンプ (Varian: Turbo V-70) による真空排気を行うことで、油汚染のない高真空を速やかに作り出すことができる。蒸着槽内の到達圧力は、 1×10^{-6} Torr 程度の高真空である。真空度の測定は低真空領域ではピラニ真空計、中・高真空領域では Bayard-Alpert(BA) 型電離真空計により行った。ステンレス製の蒸着槽内部には図 3.12 に示すように蒸着炉、基板ホルダー、膜厚測定用の水晶振動子、シャッター、蒸着炉及び基板加熱用電力の取り込み電極、温度モニター用熱電子対が組み込まれている。蒸着炉の材料として、有機物と反応性のない石英製のつぼ (全長 25mm、内径 10mm) を選択した。このつぼをアルミホイルで数回巻いた後、加熱用セラミックヒーターを取り付けたものを蒸着炉として使用した。熱応答に優れた銅製の基板ホルダーには基板温度を制御するためにセラミックヒーターが取り付けられており、R.T.~ 400 °C の範囲で温度制御が可能である。蒸着炉及び基板ホルダーの温度制御には温度コントローラー (SHIMADEN FP-21) を使用し、 ± 0.1 °C の精度で制御を行った。蒸着過程では、基板ホルダーと蒸着炉間の距離を 10 ~ 15cm に設定した。基板ホルダーの横にセットした水晶振動子 (ULVAC PKG-5 MHz-Au Type) と周波数カウンター (TAKEDA RIKEN: TR-5143G) の周波数変化量に

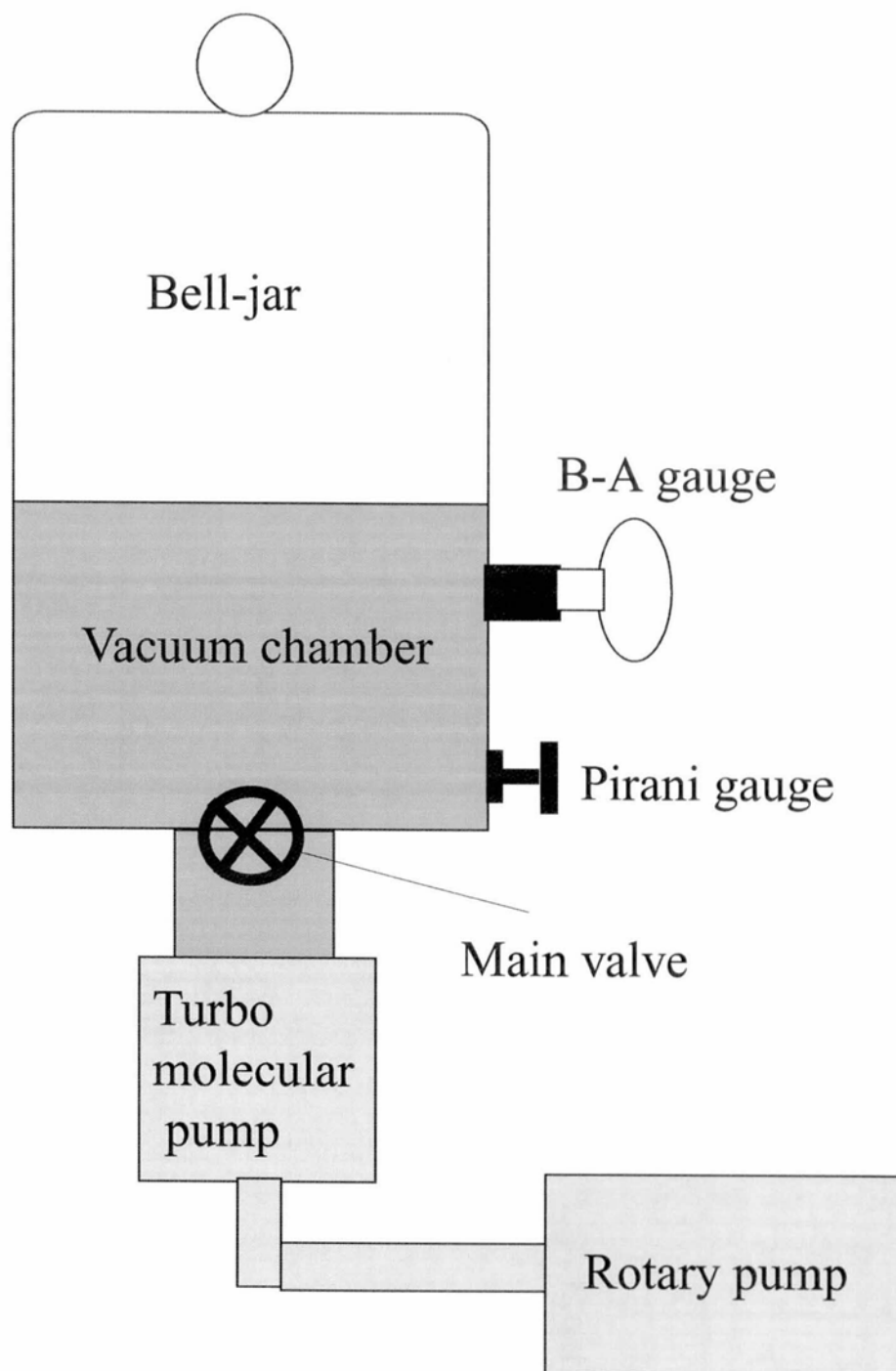


図 3.11 本研究で使用了蒸着装置全体の構成図

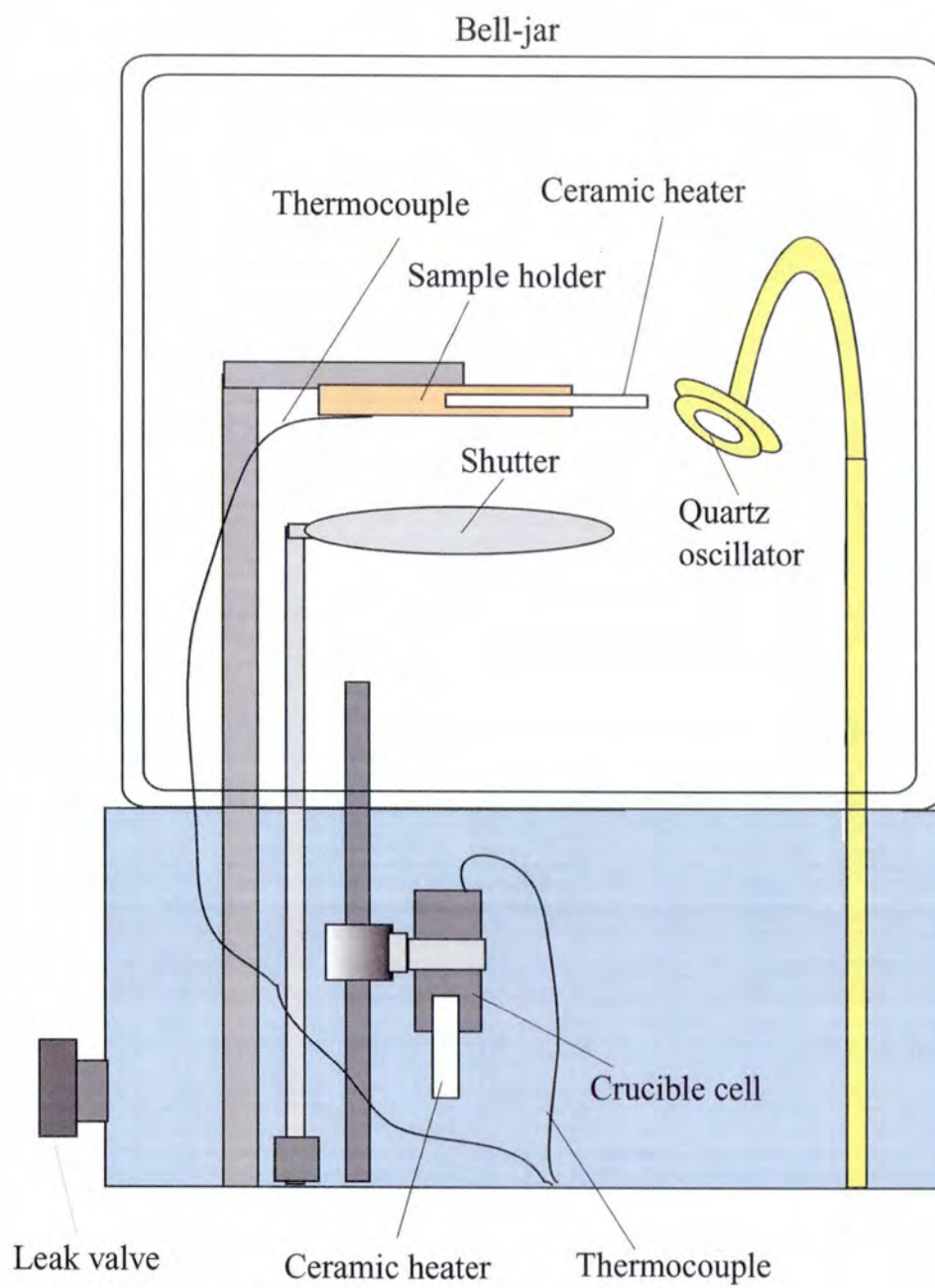


図 3.12 真空蒸着槽内の装置構成図

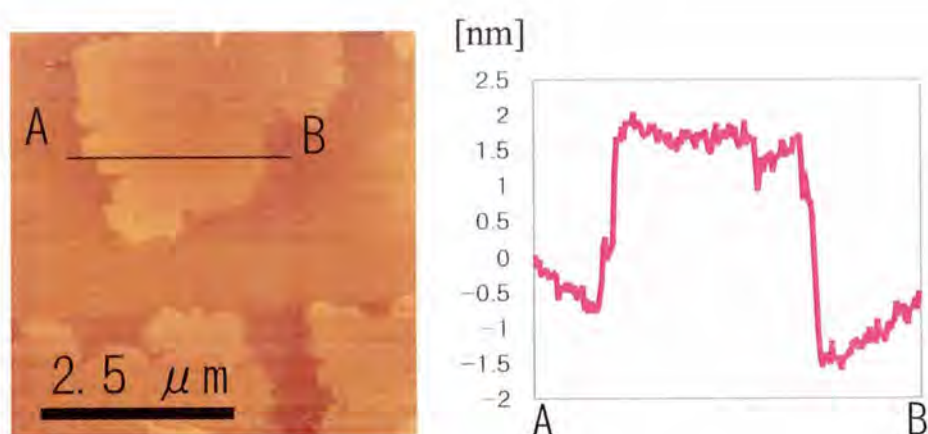


図 3.13 M5T 単層膜の形状像

よって、膜厚及び蒸着速度を随時モニターできる。膜厚は周波数変化量 1 Hz につき 0.1 nm のレートで換算した。これらの値をフィードバックパラメータとして、蒸着炉温度の調整を行った。また、所望の膜厚に達した後はシャッターを閉じることで余分な蒸着分子の堆積を防止することができる。

M5T 単層膜の蒸着

前節で記した真空蒸着装置を用いて M5T 蒸着膜の作製を行った。M5T については産創研の堀田氏から提供されたものを昇華精製を行わずに蒸着試料として使用した。すべての基板は蒸着前に紫外線オゾンクリーナー (日本レーザー電子社製) による有機汚染物の除去処理を施した後、基板を真空蒸着槽内にセットした。その後、試料の蒸着前に、基板上に付着した水分や不純物を除去するため、200 °C で 1 時間のベーキングを行った。蒸着膜の作製は、真空度 1.0×10^{-6} Torr、蒸着速度 0.1 ~ 0.2 nm/min の条件下で行った。蒸着炉温度は 160 ~ 190 °C の範囲内で微調整を続け、蒸着速度が常に安定するように制御を行った。基板温度は 80 °C に設定し、製膜中は一定に保った。製膜後の試料はすべて高真空下で放置し、基板温度が室温に戻ったのを確認してから、大気中に取り出した。蒸着結果の一例として、Pt/SiO₂ 基板上に成長した M5T 単層膜の AFM 表面形状像を示す (図 3.13)。図 3.13 中のラインプロファイルより単層膜の高さはおおよそ 2.0 nm とほぼ分子鎖長に等しく、M5T 分子は基板表面に対し分子鎖を垂直に立てた状態でパッキングし、単層

膜を形成していることが分かる。一般に有機分子は、平面かそれに近い分子形状を持ちかつ比較的長い分子であれば、 π 共役系の有無に関わらず分子長軸方向に発達した積層構造を取ることが知られており、図 3.13 の M5T 単層膜内における分子配向もこの性質に由来している。

3.5 結論

本章では、本研究において KFM 測定を行った有機薄膜トランジスタの動作原理及びその作製プロセスについて述べた。以下に本章の内容を簡潔にまとめる。

1. 有機薄膜トランジスタの構造はボトムコンタクト型とし、キャリア移動度の導出は、チャンネル内でキャリアがほぼ一様に分布していると見なし得る線形領域の理論式から導出すべきであることを述べた。また、電極間をフルカバレッジしていない M5T 単層膜チャンネルの場合の移動度導出においては、AFM の形状観察により実験的にチャンネル幅を見積もることを述べた。
2. 本研究では電極材料として表面に酸化膜を形成しない貴金属 (Au, Pt) を用い、パターニングには LOL 1000 とフォトレジストの 2 層レジスト構造によるリフトオフ プロセスを用いた。
3. M5T 薄膜は真空蒸着法により製膜した。真空蒸着法では基板温度・蒸着レート・蒸着時間の条件を調整することで、膜内の分子配向を制御することが可能である。本研究では基板温度 80°C、蒸着レート 0.1 ~ 0.2 nm/min の条件で蒸着することで M5T の垂直配向単層膜が作製できることを述べた

参考文献

- 1) H. Akamatsu and H. Inokuchi: *J. Chem. Phys.* **18**, 810, (1950)
- 2) H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga: *Nature* **173**, 168, (1954)
- 3) C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lowis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid: *Phys. Rev. Lett.* **9**, 1098, (1977)
- 4) A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210, (1986)
- 5) <http://jerg.ee.psu.edu/>
- 6) W. Warta and N. Karl: *Phys. Rev. B* **32**, 1172, (1985)
- 7) N. Karl, J. Marktanner, R. Stehle and W. Warta: *Synth. Met.* **41-43**, 2473, (1991)
- 8) J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend: *Nature* **335**, 137, (1988)
- 9) C. Clarisse, M. T. Riou, M. Gauneau and M. Le. Contellec: *Electron. Lett.* **24**, 674, (1988)
- 10) A. Assadi, C. Svensson, M. Willander and O. Inganäs: *Appl. Phys. Lett* **53**, 195, (1988)
- 11) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu and F. Garnier: *Solid State Commun.* **72**, 381, (1989)
- 12) G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou and F. Garnier: *Synth. Met.* **51**, 419, (1992)
- 13) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries and P. Alnot: *J. Amer. Chem. Soc.* **115**, 8716, (1993)

- 14) H. Fuchigami, A. Tsumura and H. Koezuka: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1372, (1993)
- 15) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar and P. Srivastava: *Science* **265**, 1684, (1994)
- 16) A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. E. Havinga and A. Pomp: *Synth. Met.* **68**, 65, (1994)
- 17) A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz: *Science* **268**, 270, (1995)
- 18) C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown and A. Pomp: *J. Appl. Phys.* **80**, 2501, (1996)
- 19) R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Moriss, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard and R. M. Fleming: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 121, (1995)
- 20) Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3066, (1996)
- 21) C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hedge and S. Purushothaman: *Synth. Met.* **92**, 47, (1998)
- 22) H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes and N. Feeder: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3871, (1997)
- 23) S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach and T. N. Jackson: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854, (1998)
- 24) H. E. Katz, A. J. Lovinger and J. G. Laquindanum: *Chem. Mater* **10**, 457, (1998)
- 25) J. G. Laquindanum, H. E. Katz and A. J. Lovinger: *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 664, (1998)
- 26) H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Klock, T. Siergist, W. Li, Y. Y. Lin and A. Dodabalapur: *Nature* **404**, 478, (2000)
- 27) Z. Bao, A. J. Lovinger and J. Brown: *J. Amer. Chem. Soc* **120**, 207, (1998)
- 28) P. K. Weimer: *Proc. IRE* **50**, 1462, (1962)

- 29) A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw and M. Matters: *Synth. Met.* **88**, 37, (1997)
- 30) M. Shur, M. Hack and J. G. Shaw: *J. Appl. Phys.*, **66**, 3371, (1989)
- 31) G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz and C. P. Lillja: *Polymer*, **20**, 1441, (1979)
- 32) A. F. Diaz and J. A. Logan: *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111, (1980)
- 33) G. Tourillon and F. Garnier: *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173, (1982)
- 34) A. F. Diaz and J. I. Gastillo: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 397, (1980)
- 35) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance and R. H. Baughman: *J. Phys. Chem.*, **71**, 1506, (1979)
- 36) J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds and G. B. Street: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347, (1980)
- 37) R. R. Chance, L. W. Shacklette and G. G. Miller: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 348, (1980)
- 38) H. Guenther, M. D. Bezoari, P. Kovacic, S. Gronowitz and A. B. Hoernfeldt: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 65, (1984)
- 39) J. Bargon, S. Mohmand and R. J. Waltman: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**, 279, (1983)
- 40) G. Guillaud, M. A. Sadoun, M. Maitrot, J. Simon and M. Bouget: *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 503, (1990)
- 41) K. Hoshimoto, S. Fujimori, Sz. Fujita and Sg. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1070, (1993)
- 42) F. Garnier: *Chem. Phys.*, **227**, 253, (1998)
- 43) 岩本 光正、工藤一浩、八瀬 清志: 有機超薄膜エレクトロニクス, 253, (1998)

- 44) K. H. Tews, U. Schoeler and H. Kuhn: *J. Chem. Phys.* **61**, 5009, (1974)
- 45) G. Kossmehl and G. Chatzitheodorou: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 551, (1981)
- 46) S. Hotta and K. Waragai: *J. Mater. Chem.* **1**, 835, (1991)
- 47) A. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano and H. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1500, (1991)
- 48) K. Waragai, H. Akimichi, S. Hotta and H. Kano: *Phys. Rev. B*, **52**, 1786, (1995)
- 49) K. Umeda, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, H. Yamada and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4381, (2001)
- 50) 梅田 圭一: 京都大学大学院電子物性工学専攻修士論文 (2002)
- 51) 金原 秀明: 薄膜の基本技術、東京大学出版会、東京 (1987)
- 52) 吉田貞史: 薄膜、培風館、東京 (1990)

第4章 KFM によるオリゴチオフェン分子薄膜 トランジスタの電気特性評価

4.1 緒言

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) は形状像と表面電位分布を同時にナノスケールで測定することが可能であることから、有機デバイスの評価手法としては理想的であるにも関わらず、これまで専ら無機半導体デバイスの断面観察¹⁾⁻³⁾に用いられるばかりで、有機材料系の評価にはほとんど用いられてこなかった。無機半導体デバイスの断面上には多数のダングリングボンドが存在し、KFM ではその測定原理上、ダングリングボンドにトラップされた表面電荷に大きく影響されるため、KFM の応用としては本質的に適しているとは言いが、有機 TFT では、有機材料自体がファンデルワールス力により結合し、表面にダングリングボンドが存在しないため、KFM による観察は、有機 TFT の動作解析手法として極めて有効である⁴⁾と言える。そこで、本章では KFM による有機デバイスのナノスケール電気特性評価の有用性を検討することを目的とした。測定対象にはボトムコンタクト型 TFT 構造上の有機チャネル層を選定し、バイアスを印加した状態で KFM 測定を行った。

有機 TFT は無機の FET デバイスと同様にソース・ドレイン間の出力コンダクタンスがゲートバイアスにより変調可能でかつ、明確な飽和特性を示すことが知られている。しかしその動作機構については、デバイス構造の類似性からアモルファスシリコン TFT の理論を基に議論される⁵⁾場合がほとんどであり、実際にミクロなレベルで有機薄膜内においてどのような現象が生じているかについては不明な点が数多く残されている。したがって、有機 TFT の動作機構を解明するためには、バイアス印加時の有機 TFT において有機チャネル内の電位分布状態をナノスケールで直接観察することが必要不可欠である。

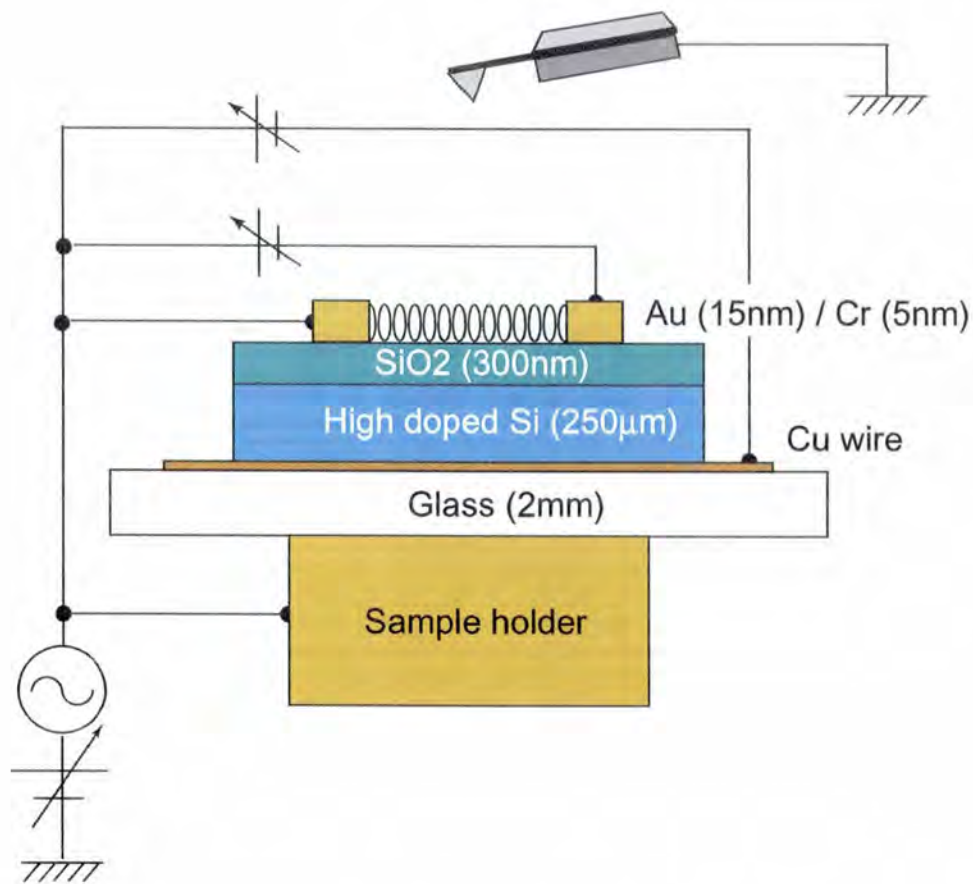


図 4.1 M5T TFT の表面電位測定時の KFM セットアップ

4.2 M5T TFT の表面電位測定セットアップ

図 4.1 に M5T TFT の表面電位測定時の KFM セットアップを示す。測定は真空中で FM 検出方式と組み合わせた方法で行った。1 画像の走査時間は 30 分で、変調電圧は 3kHz、0.8Vrms である。このセットアップでは、ソース電極の電位を KFM フィードバック回路の出力電圧とし、このソース電極に対してドレイン電圧及びゲート電圧をかけるための直流電源を各々用意した。電源の基準電位を電氣的にフロートにすることで、常にソース電極に対し一定のバイアスがかかるようになるため、ソース電極は測定系の直流成分において、常にゼロ電位とみなすことができる。

バックゲートとなる Si との電氣的接続は、試料背面の一部をフッ酸によりエッチングしてシリコン酸化膜を除去した後、銀ペーストを用いて銅線と接着させることにより得

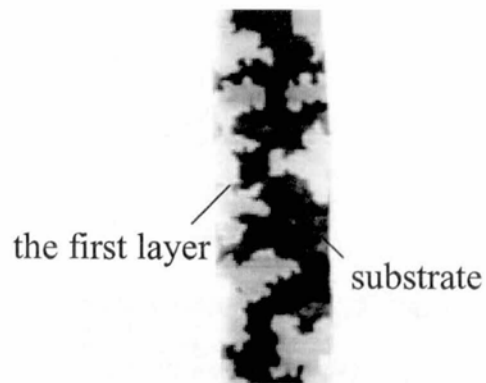
た。また、AFM 装置の構成上、KFM フィードバック回路の出力は、試料ホルダーに加えられるため、ゲート電極を試料ホルダーから電氣的に絶縁する目的で試料とホルダーの間にガラスプレパラートを挿入した。

4.3 M5T 単層膜 TFT の作製と電気特性評価

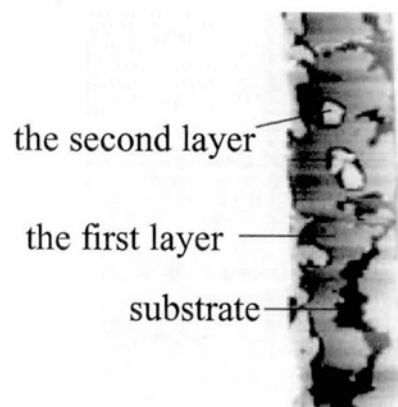
第3章で述べた有機 TFT の定性的な動作モデルでは、ゲートバイアスにより誘起された自由キャリアの厚み方向における分布については言及しなかったが、近年の報告で理論的⁶⁻⁸⁾に、誘起された自由キャリアは、有機薄膜/ゲート絶縁膜界面から、5 nm 以内に閉じ込められていることが指摘されている。そこで、M5T 単層膜 (厚み 2.2 nm) を電極ギャップ内に配置させ有機 TFT のチャンネル層とすることができれば、上記のキャリア閉じ込めを実験的に検証することができ、非常に興味深い。しかし、これまでの有機 TFT に関する文献はすべてチャンネル層に有機の厚膜または多層膜を用いたものばかりであり、単層膜をチャンネルに用いた場合のトランジスタ特性を詳細に測定した報告はされていない。本節では、M5T 単層膜をチャンネル層に用いた有機 TFT の試作とその電気特性評価の結果について述べる。

4.3.1 単層膜チャンネルの作製

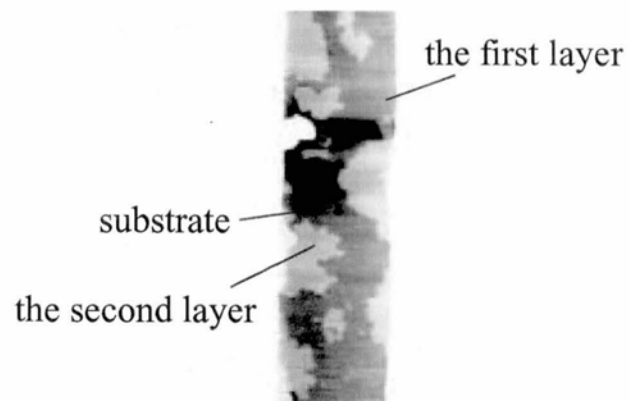
ギャップ内における M5T 薄膜の成長様式を調べるため、蒸着量を徐々に増加させたときの M5T の薄膜形状を AFM により測定した。結果を図 4.2 に示す。ただし、図 4.2 中に示す蒸着量は水晶振動子の周波数値から換算した膜厚値である。M5T 単層膜 (第 1 層目) は電極エッジを起点として成長を開始し (図 4.2(a))、蒸着量を増加させるにしたがって、ギャップ中央部に向かって広がっていく (図 4.2(b))。さらに蒸着量を増加させると、第 1 層目はギャップ内をフルカバレッジし、第 1 層目の上から第 2 層目が同様に電極エッジを起点として成長を開始した (図 4.2(c))。このような層状成長は第 3 層目まで見られた。



(a)



(b)



(c)

図 4.2 ギャップ内における M5T 薄膜の成長過程

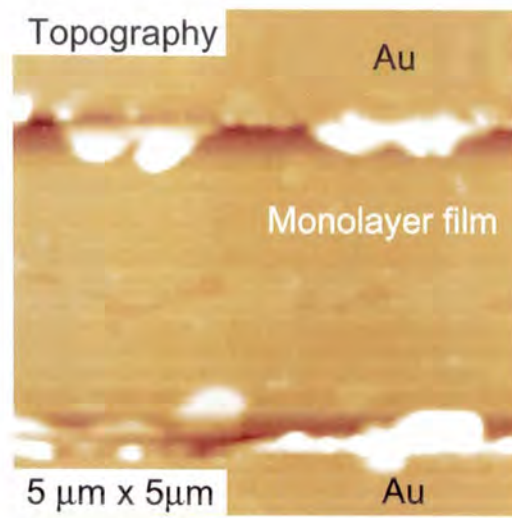
4.3.2 トランジスタ特性

M5T 単層膜をチャネル層に用いた有機 TFT 構造に対し、トランジスタ特性の測定を行った。結果を図 4.3 に示す。図 4.3(b) に示すように P 型の FET 特性が得られた。(3.3) 式からキャリアの移動度 μ を計算すると $\mu = 4.21 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となった。M5T の厚膜 (厚み 300 nm) をチャネルに用いた H. Akimichi らの報告⁹⁾ では、移動度 μ は $9.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となっており、今回の単層膜チャネル TFT ではこの値よりも若干低いものの、ほぼ同程度の移動度が得られた。

4.3.3 バイアス印加時の KFM 測定

図 4.4 にゲート電圧 0V、ドレイン電圧 2.0V 印加時の KFM 測定の結果を示す。ギャップ内の M5T 単層膜内においては徐々に電圧降下が生じていることが明らかとなった。これに対し、同じチオフェンオリゴマーの一種である $\alpha 6\text{T}$ の単結晶を用いた K. Seshadri らの報告¹⁰⁾ のよると、電圧降下は電極金属/有機単結晶 接触界面においてのみ見られ、有機単結晶内においては全く見られない。したがって、図 4.4 の結果は M5T 単層膜が無数の微結晶から構成されたアモルファスライクな構造であることを示している。これまで M5T 蒸着膜では、配向制御は行えるものの SAM 膜のように大面積にわたって均一な単層膜を形成することが不可能であるため、X 線回折法では厚膜の結晶構造¹¹⁾ しか明らかにされておらず、単層膜の結晶性についての知見は皆無であった。その意味でこの結果は非常に興味深いものである。

また、陽極と M5T 単層膜との接触部分において急峻な電圧降下が見られる。これに対し、陰極との接触部分における電圧降下は陽極の場合に比べ小さい。この現象は Au/Cr 電極を用いて行ったすべての KFM 測定結果に共通しており、常に (陽極との接触部分での電圧降下) $\geq$ (陰極との接触部分での電圧降下) が成立した。電極との接触部分においては、分子配列の乱れによる抵抗成分の増大も考えられるが、殊に陽極側の方が電圧降下が大きい事については、キャリア注入障壁^{12),13)} が大きく影響していると考えられる。



(a)

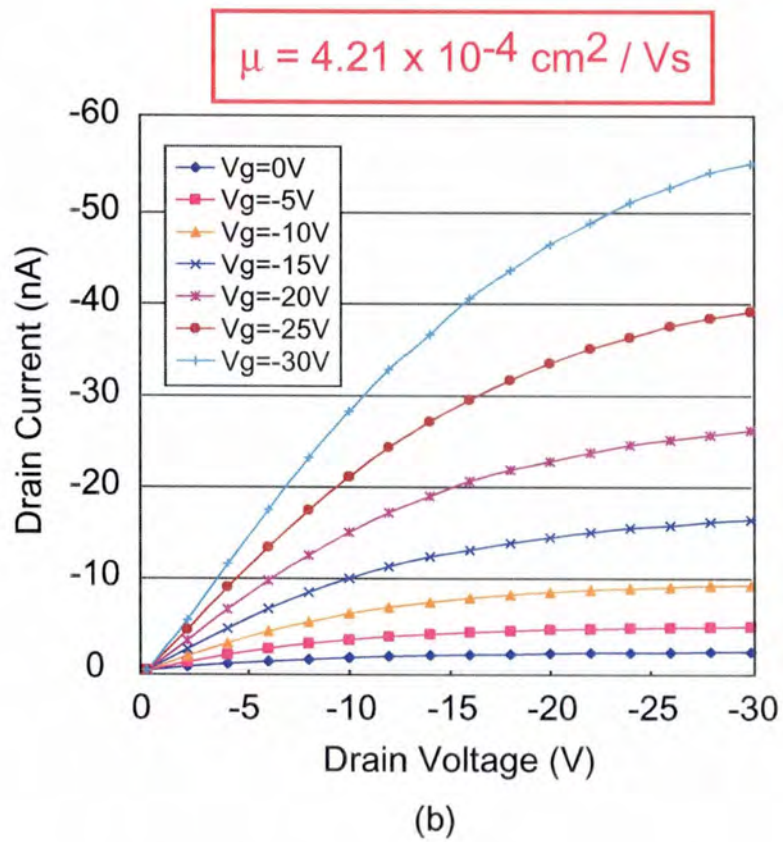


図 4.3 M5T 単層膜 TFT のトランジスタ特性

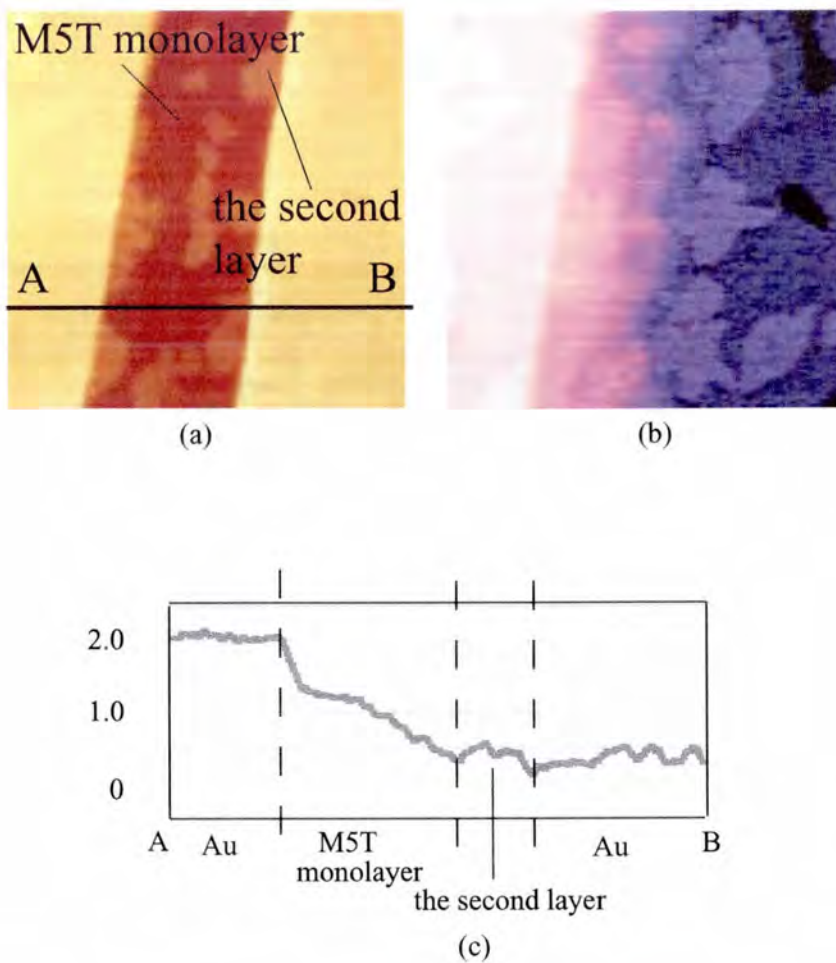


図 4.4 M5T 単層膜 TFT の KFM 測定結果 (ゲート電極接地) : (a) 形状像 (b) KFM 像 (c) 表面電位プロファイル

4.4 KFM による M5T 多層膜の電気特性評価

4.3 節では M5T 単層膜の電気特性評価を行い、単層膜のみでも FET 動作が可能で、そのキャリア移動度は厚膜を用いた場合の移動度と同程度の値であることを述べた。本節では 4.3.1 節の結果を基にギャップ内における M5T の層数を徐々に増加させながら KFM 測定を行い、第 n 層目 ($n \geq 2$) の M5T 単層膜が電気特性にどのような影響を及ぼすかについて述べる。

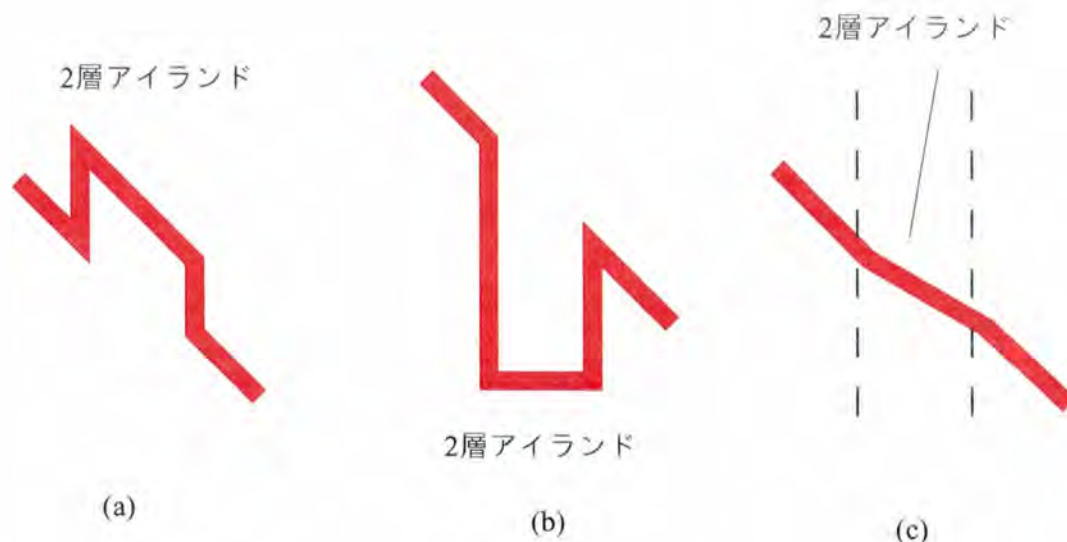


図 4.5 第 1-2 層間の電気的關係を反映した 2 層アイランドの表面電位プロファイル

4.4.1 M5T 2 層 アイランドの表面電位プロファイル

既に述べたようにゲートバイアスにより誘起された自由キャリアは有機薄膜/ゲート絶縁膜の界面近傍に閉じ込められているところまでは明らかとなっているものの、実際に動作中のデバイスにおいて、ソース・ドレイン間電流 (I_{sd}) が第 1 層目内のみを通過するのか、2 層目以降の単層膜も電流パスとして寄与するのかどうかについては未だ明らかとなっていない。そこで、まず第 2 層目が I_{sd} の伝導パスとして寄与しているのかどうかを切り分けるため、電極ギャップ内に陰・陽両電極に接していないアイランド状の第 2 層目膜 (以下、2 層アイランドと呼ぶ) を持つ試料を作成し、ソース・ドレイン間電圧 (V_{sd}) を印加した状態で KFM 測定を行った。2 層アイランドの表面電位プロファイルの形状は、第 1 層目と第 2 層目の電気的な關係を大きく反映し、その形状から 第 2 層目と第 1 層目が電気的に絶縁されているか否かが明らかとなる。すなわち、

1. M5T 分子の両末端にあるメチル基により第 1 層目と第 2 層目が電気的に絶縁されており、第 2 層目には帯電がなく かつ電流が流れないとする、2 層アイランド上においても第 1 層目の電圧降下のみが観測されることになり、そのプロファイル形状は図

4.5(a) のようになる。

2. 第1層目と第2層目が電氣的に絶縁されており、第2層目内に電荷が閉じ込められている場合、図4.5(b)のように2層アイランドのエッジ部分では大きな跳びが生じるはずである。
3. 第1層目と同様に第2層目も I_{sd} のパスとして寄与する場合、2層アイランドの形成は電気抵抗値の減少につながる。したがって2層アイランドの部分の電位勾配は第1層目膜内の電位勾配に比べ緩やかとなるはずである。

図4.6に2層アイランドを持つ試料の KFM 測定結果を示す。図4.6(a)にギャップの中央部において形成された M5T 2層目アイランドを示す。この試料に対し、ゲート電極を接地した状態でソース・ドレイン間に電圧を印加したときの表面電位プロファイル(図4.6(c))から、2層アイランドではほとんど電圧降下は生じておらず、すべての印加バイアスに対し、プロファイル形状はプラトーになっている。2層アイランドの形成により単純に電流パスが2倍に増えたと考えても電位勾配は半分までしか減少しないはずであり、M5T 両末端部のメチル基の電気抵抗を考慮すれば、実際の電位勾配の減少はそれよりもさらに少ないはずである。したがってこの結果は、2層目アイランドが単に I_{sd} の伝導パスとして寄与しているのではなく、2層目の成長により下地の1層目が影響を受け、膜全体の導電性が劇的に向上することを示している。

4.4.2 電極間架橋した M5T 多層膜の電気特性評価

前節の KFM 測定では、単層膜に比べ2層以上の多層膜では導電率が著しく向上するという結果が得られた。これを電氣的な測定により検証するため、ギャップ内をフルカバレッジした単層膜及び多層膜に対し I/V 特性の測定を行なった。結果を図4.7に示す。図4.7の I/V 特性に示すように、層数の増加に伴い導電率は向上していくものの、KFM 測定で得られたような劇的な向上は見られなかった。この原因を探るため、単層～n層 ($n \geq 2$) が電極間を架橋した試料に対し、 $V_{gs} = 0V$ 、 $V_{ds} = -1V$ のときの膜内の電位勾配を KFM により測定した。結果を図4.8に示す。図4.8より、(h)を除く第2層目以降のすべての単層膜上において電圧降下はほとんど見られず、ソース・ドレイン間に印加したバイアスは

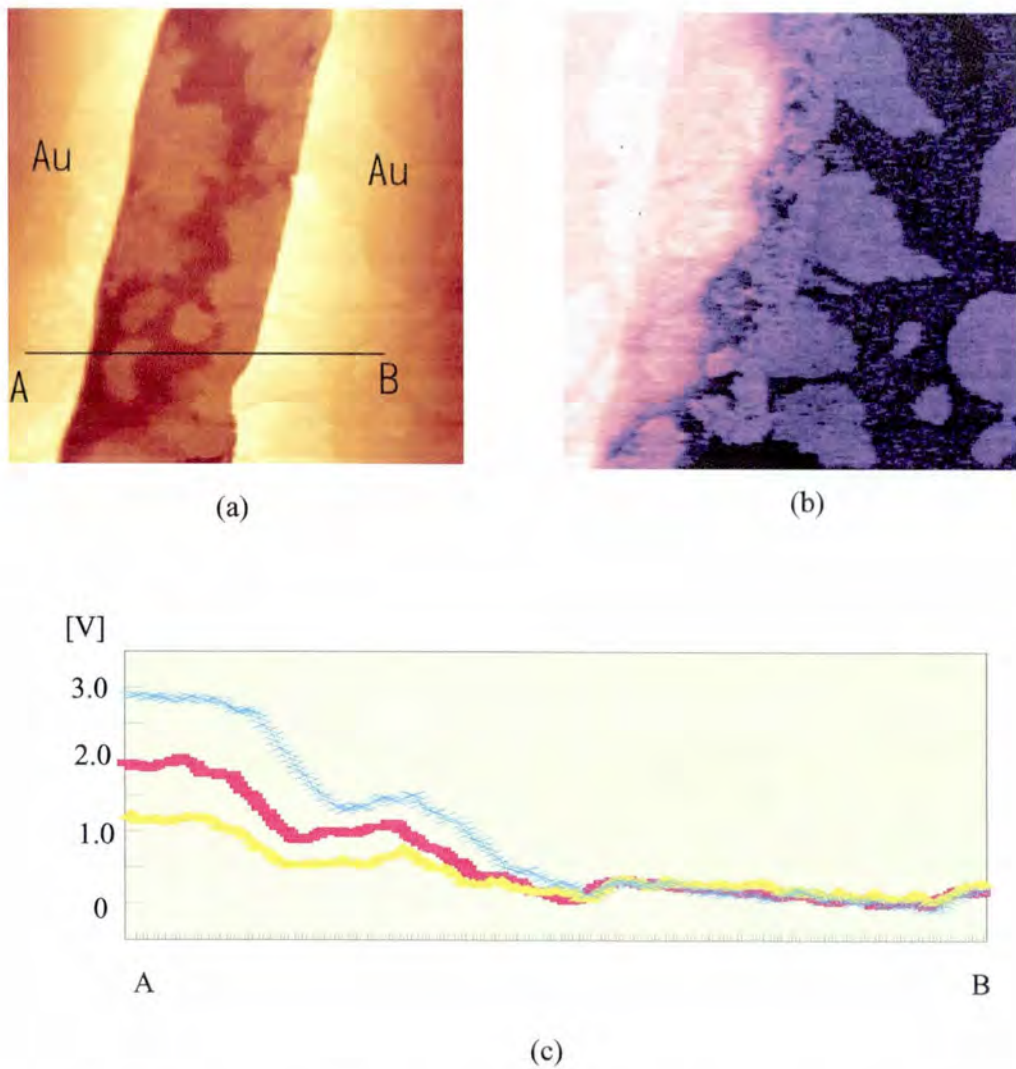
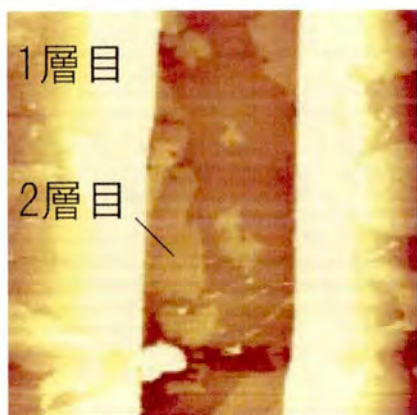


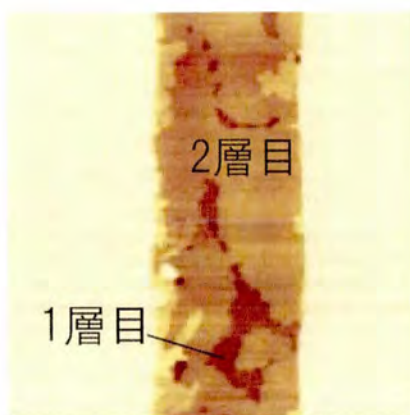
図 4.6 M5T 2 層目アイランドの KFM 測定結果 (a) 形状像 (b) ドレイン電圧-1V 時の KFM 像 (c) 表面電位プロファイル (黄：ドレイン電圧-1V、赤：ドレイン電圧-2V、青：ドレイン電圧-3V)

陽極/M5T 薄膜の接触部分において消費されていることが明らかとなった。この結果より、先の M5T 多層膜に対する I/V 特性は多層膜そのものよりもむしろ電極との接触部分の電気特性を反映した結果であり、このためギャップ内の M5T 薄膜の層数を増やしても、導電率はわずかしか増加しなかったものと考えられる。

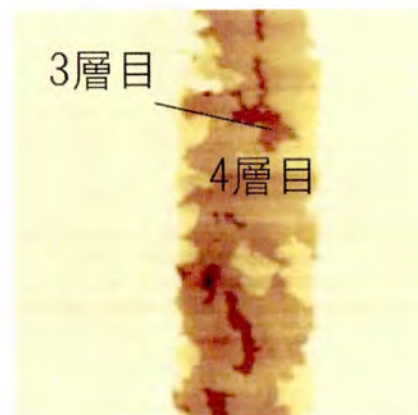
また、(h) ではギャップ中央付近において明確な電位の切り替わり箇所が存在し、電圧降下はこの切り替わり箇所及び陽極/M5T 薄膜の接触部分においてのみ生じている。こ



(a) 蒸着量 3.4 nm



(b) 蒸着量 4.7 nm



(c) 蒸着量 7.7 nm

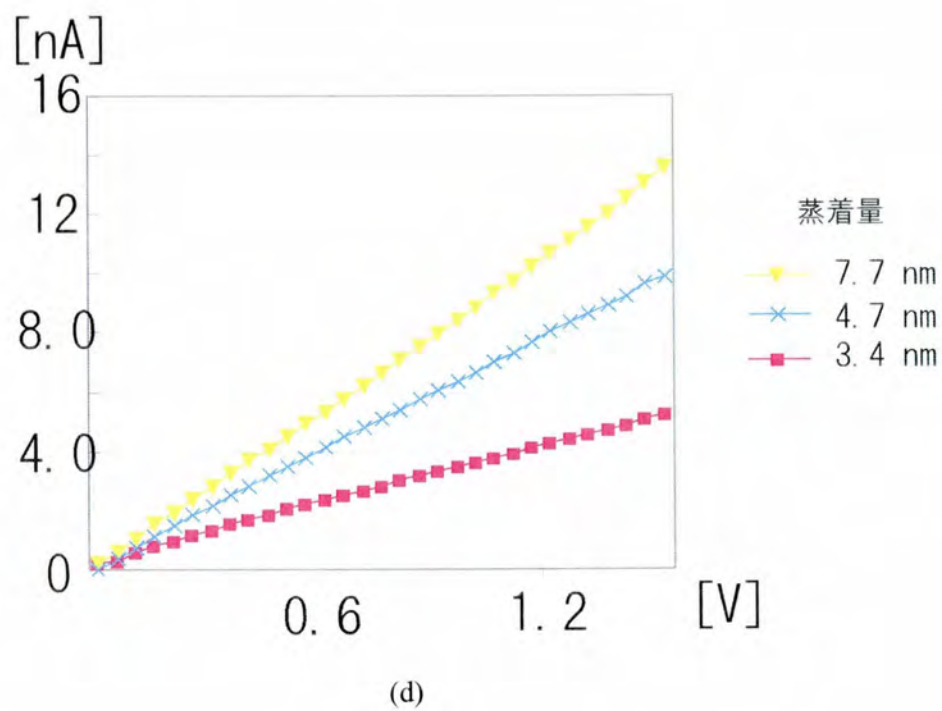


図 4.7 M5T 薄膜の I/V 特性と層数依存性 (a)-(c):形状像 (d) I/V 特性

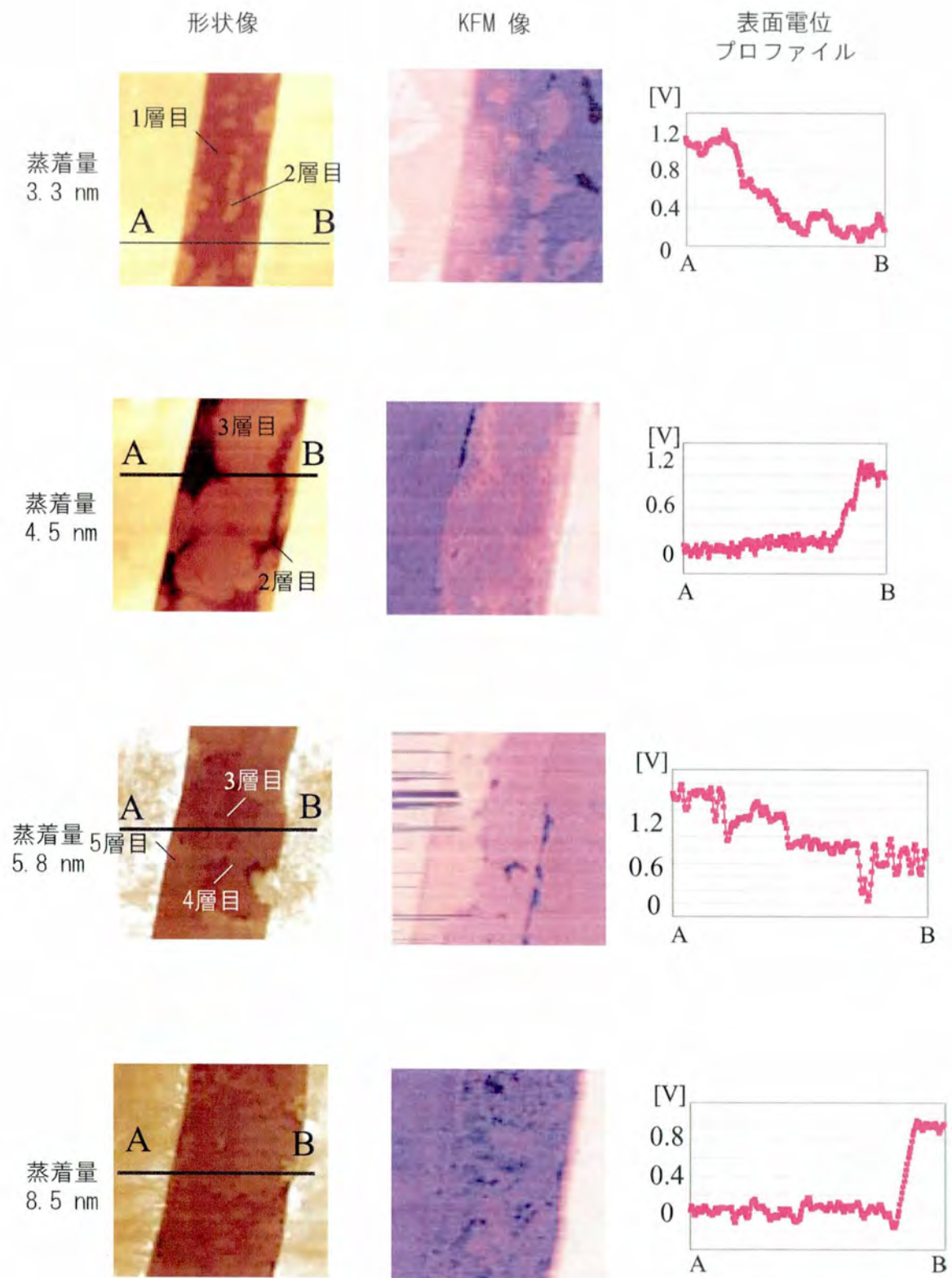


図 4.8 電極間架橋した M5T 多層膜の KFM 測定結果

の切り替わり箇所は Kelley らにより報告された 6T 微結晶間のグレインバウンダリ¹⁴⁾と類似の特性であり、この切り替わり箇所を境とした左右の M5T 多層膜間には分子の配列方向に何らかの違いがある可能性がある。ただし、本研究で行った KFM 測定においてこのような電位の切り替わり箇所が見られたのは (h) に示すデータのみであり、極めて稀な現象である。

4.5 接触抵抗の見積もり

4.5.1 実験データからの見積もり

図 4.8 の第 1 層目の KFM 測定結果 及び 図 4.7 の I/V 特性カーブ (蒸着量 3.4 nm) の測定結果から、M5T 単層膜 (第 1 層目) の抵抗値 (R_{M5T}) および電極と M5T 薄膜との接触抵抗値 (R_s) を見積もった。図 4.8(c) の表面電位プロファイルより $R_{M5T} : R_s = 2 : 3$ で 図 4.7 より電極間をフルカバレッジした M5T 第 1 層目の I/V 特性の抵抗は $3 \times 10^8 \Omega$ であることから、 R_s の値は $1.8 \times 10^8 \Omega$ 、 R_{M5T} の値は $1.2 \times 10^8 \Omega$ となる。一方、図 4.8 の M5T 多層膜の KFM 測定結果から、第 2 層目のギャップ内フルカバレッジが完了した試料の I/V 特性は、電極/M5T 薄膜の接触部分の R_s を反映していると言える。そこで、図 4.7 の I/V カーブ (蒸着量 : 7.7 nm) から R_s を見積もると、 R_s の値は $1.1 \times 10^8 \Omega$ となり、先ほどの第 1 層目の結果から見積もった値とほぼ一致している。

4.5.2 FET 特性からの見積もり

図 4.8 の結果は、有機 TFT の線形領域における動作は有機薄膜自身よりもむしろ電極金属/有機薄膜 接触界面が支配的に影響していることを示している。したがって、FET 特性カーブの線形領域から求められる V_d/I_d [V/A] の値は、この接触界面の電気抵抗 R_s と一致するはずである。一方、 R_s の値は FET 特性の理論式を基に近似的に見積もることができる^{15),16)}。そこで、本節では M5T 多層膜に対する KFM 測定結果の検証を目的として、FET 特性の理論式から R_s の値を見積もり、実際に得られた FET 特性カーブの線形領域における傾きの値との比較を行った。

第3章において述べたように、ソース・ドレイン間電圧 V_d が小さい線形領域においては

$$I_d = \frac{Z}{L} C_i \mu (V_g - V_0) V_d \quad (4.1)$$

が成立する。ここで Z はチャネル幅、 L はチャネル長、 V_g はソース・ゲート間電圧、 V_0 は閾値電圧である。また、 V_d^2 は V_d の値が小さいことから無視している。ただし、(4.1) 式においては電極/有機薄膜 接触部分の R_s は考慮されておらず、これを考慮した場合 (4.1) 式は次のように書き換えられる。

$$I_d = \frac{Z}{L} C_i \mu (V_g - V_0) (V_d - R_s I_d) \quad (4.2)$$

(4.2) 式を I_d について解くと (4.3) 式が得られる。

$$I_d = \frac{\frac{Z}{L} C_i \mu (V_g - V_0) V_d}{1 + \frac{Z}{L} C_i \mu R_s (V_g - V_0)} \quad (4.3)$$

ここで相互コンダクタンス g_d 、 g_m をそれぞれ次式のように定義すると

$$g_d = \frac{\partial I_d}{\partial V_d} \quad (4.4)$$

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \quad (4.5)$$

(4.3) 式を用いて

$$g_d = \frac{\frac{Z}{L} C_i \mu (V_g - V_0)}{1 + \frac{Z}{L} C_i \mu R_s (V_g - V_0)} \quad (4.6)$$

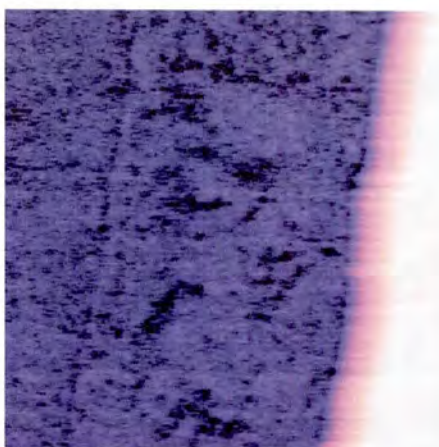
$$g_m = \frac{\frac{Z}{L} C_i \mu V_d}{[1 + \frac{Z}{L} C_i \mu R_s (V_g - V_0)]^2} \quad (4.7)$$

と表される。ここで、接触抵抗 R_s は有機 TFT がプレーナ型構造であることから、M5T 薄膜にかかる電場は R_s の値を変調するほど強くないと考えられるため、 R_s は V_d には依存しないと見なし得る。また、図 4.9 に示す M5T 厚膜 (蒸着量 : 8.5 nm) における表面電位プロファイルの V_g 依存性の結果から、 V_g による R_s の変調はゆるやかであると考えられるため、近似的に R_s は V_g に依存しないとして g_m を導出した。なお、簡単化のため、移動度 μ は V_g には依存しないものとしている。(4.6) 式及び (4.7) から次式が導かれる。

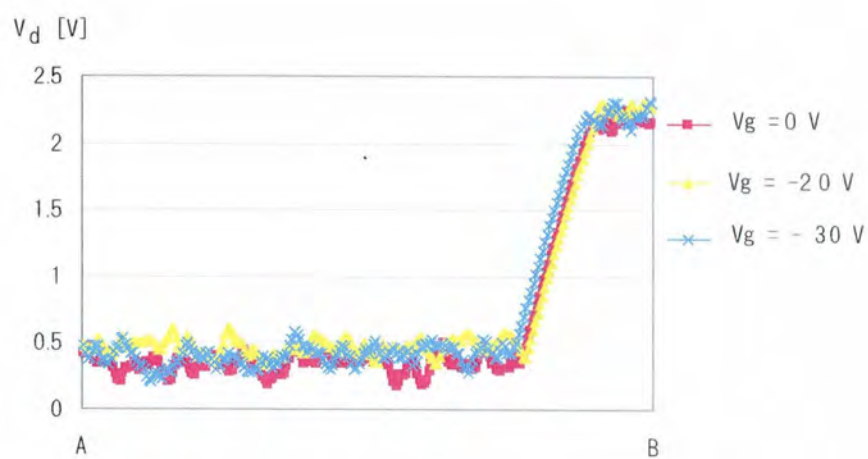
$$\frac{g_d}{\sqrt{g_m}} \sqrt{\frac{L}{Z} \frac{V_d}{C_i}} = \sqrt{\mu} (V_g - V_0) \quad (4.8)$$



(a)



(b)



(c)

図 4.9 M5T 多層膜 (蒸着量 8.5 nm) の表面電位プロファイルのゲートバイアス依存性 (a) 形状像 (b) 表面電位像 ($V_g = 0$ V) (c) 表面電位プロファイルのゲートバイアス依存性

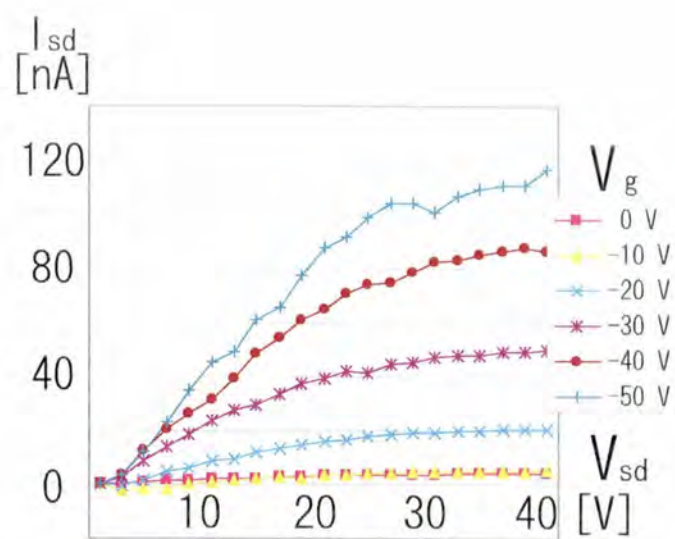
したがって、実験的に得られた FET 特性カーブと用いた試料形状のパラメータから、各 V_g における (4.8) 式の左辺の値 (以後 A と呼ぶ) を計算し、 V_g の値を横軸にとって A の値をプロットすると、その直線近似の傾きから移動度 μ の値が導出される。(4.8) 式は R_s とは独立して成立することから、このようにして求められた μ の値は (4.1) 式を用いて求めた μ に比べ R_s の影響を補正したものと言える。接触抵抗 R_s は (4.6) 式を用いて次式で表される。

$$R_s = \frac{1}{g_d} - \frac{L}{Z\mu C_i(V_g - V_0)} \quad (4.9)$$

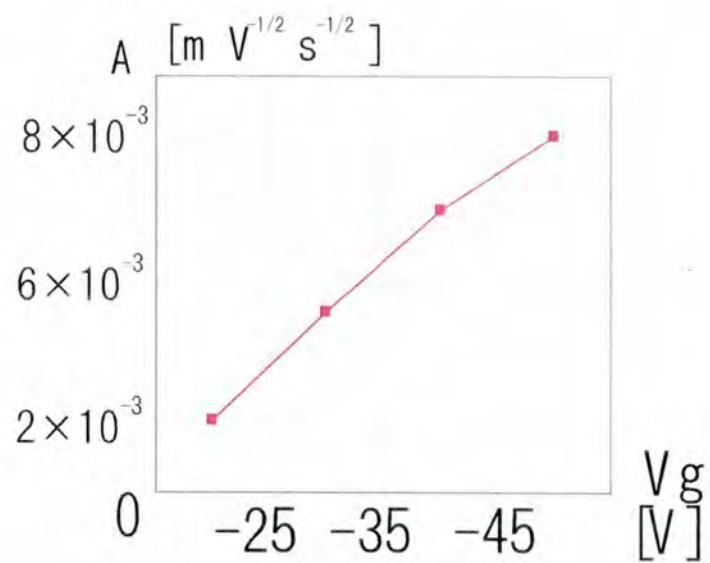
図 4.10 に M5T 多層膜 (蒸着量: 4.7 nm) の FET 特性を示す。図 4.10(b) の傾きから移動度 μ の値は $7.51 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となった。次に R_s の導出について述べる。(4.8) 式より図 4.10 の $A - V_g$ プロットを直線近似したときの X 切片の値から V_0 を近似的に見積もることができる。本実験では、 V_0 の値は 3.0 V であった。ここで (4.9) 式に示すように V_g の値が大きい場合、 V_0 の R_s に対する寄与は小さくなることから、より厳密に R_s の値を見積もるには V_g の値を大きくすれば良いことが分かる。実際に $V_g = -30 \text{V}$ 、 $V_0 = 3 \text{V}$ 、 $\mu = 7.51 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ とし、サンプル形状のパラメータを用いて (4.9) 式により計算すると、 R_s の値は $2.5 \times 10^8 \Omega$ と見積もられる。これに対し、図 5.10(a) の FET 特性カーブから $V_g = -30 \text{V}$ 時の線形領域から $V_d/I_d [\text{V/A}]$ を求めると $4.1 \times 10^8 \Omega$ となり、 R_s の値と極めてよく一致している。また、この値は前節の KFM 測定の結果から実験的に得られた R_s の値ともほぼ一致している。以上のことから、有機 TFT の線形領域における動作は電極と有機薄膜との接触界面により決定されることが明らかとなった。

4.6 有機 TFT 動作機構解明のための課題

これまで示した一連の KFM 測定の結果から、有機 TFT の線形領域の動作については、有機薄膜と電極金属との接触界面の重要性を指摘することができた。しかし、有機 TFT のトランジスタ動作において V_g による変調が最も顕著に現れるのは、ソース・ドレイン間の飽和電流値 $I_{d\text{sat}}$ であり、有機 TFT の動作機構解明の上では、有機 TFT の全動作領域において KFM 測定、特にトランジスタ動作の線形領域から飽和領域かけての切り替わり状態下でのギャップ内における電位分布の測定が強く望まれている。このような測定に



(a)



(b)

図 4.10 M5T 多層膜 (蒸着量: 4.7 nm) の FET 特性: (a) FET 特性 (b) A の V_g 依存性

より有機 TFT における電流飽和の由来がミクロなレベルで実験的に明らかとなり、有機 TFT の動作機構解明に大きなブレイクスルーをもたらすと考えられる。また、有機薄膜/電極金属 接触界面の、より高分解能な KFM 測定は有機分子と金属表面との間に生ずる相互作用の実態を明らかにし、さらにトランジスタ動作時における接触界面の高分解能測定を行えば、電極-有機薄膜間のキャリア注入効率の改善の上で有益な情報が得られる。

このように有機 TFT の全動作領域における KFM 測定や有機薄膜/電極金属 接触界面の高分解能 KFM 測定は、科学的・産業的に大きなインパクトを与え得る重要な知見をもたらすと期待されるが、現状では以下の理由により不可能となっている。

- 現状の有機 TFT 構造で $|V_d| \leq 2V$ の領域で KFM 測定を行った結果ではゲート変調の効果は観測されておらず、ゲート印加による膜内電位分布の変化を詳細に調べていくには、さらに大きな V_d を印加した状態での KFM 測定が強く求められる。しかし、実際には V_d が大きくなると安定した KFM 測定が困難となり、実験的には $V_d = 3V$ 程度が限界となっている。より低電圧でゲート変調効果を観測するためには、トランジスタのスケーリング側に従い、TFT 構造全体を微細にすることが必要不可欠である。
- 金属基板表面上の M5T 多層膜に対して KFM 測定を行った結果では基板との相互作用が及ぶのは基板表面から 3 層目 (高さ 6.6 nm) までと報告されている¹⁷⁾。このことから考えると、薄膜内において電極金属表面との相互作用が及ぶ領域は、数分子層程度の非常に狭い領域であると考えられる。このような局所的な部分を高分解能で測定するためには、電極の厚さも有機薄膜の膜厚と同程度の極薄であることが必要不可欠である。

これらの問題点を解決し、先に述べたような KFM 測定を実現するため、本研究では次の課題に取り組んだ。

- M5T 一分子層程度の膜厚を有し、実際に電気計測へ応用できる実用的な極薄金属電極の開発
- 制御性・再現性良くナノギャップ電極を作製するための超微細加工技術の確立

後章では、これらの結果について述べる。

4.7 結論

本章では、動作中の M5T 薄膜トランジスタに対して KFM 測定を行い、以下の知見を得た。

1. チャネル層に M5T の単層膜を用いた有機 TFT を作製し、トランジスタ動作させることに成功した。これにより、ゲートバイアスにより誘起されたキャリアが有機薄膜/ゲート絶縁膜界面近傍に閉じ込められていることが初めて実験的に実証された。
2. 電極間を架橋した M5T 単層膜にバイアスを印加した状態で KFM 測定を行い、単層膜内において電圧降下が徐々に生じている様子を観測した。この結果は、M5T 単層膜が微結晶から構成されたアモルファスライクな構造であることを示唆している。
3. M5T 2 層アイランドの KFM 測定の結果、単層膜に比べ 2 層膜では膜質が改善され、導電率が劇的に向上することが初めて明らかとなった。さらに電極間をフルカバレッジした 2 層以上の多層膜では、バイアスを印加しても膜内では電圧降下が全く無く、そのほとんどは陽極電極/有機薄膜 界面で降下していることが明らかとなった。

このように KFM により、線形領域における有機 TFT の動作について多くの知見を得ることができ、有機デバイスの評価手法として KFM が極めて有効であることを実証することができた。

参考文献

- 1) A. Kikukawa, S. Hosaka and R. Imura: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3510, (1995)
- 2) M. Tanimoto and O. Vatel: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1547, (1996)
- 3) T. Topuria, E. M. James and N. D. Browning: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 132, (2001)
- 4) L. Burgi, H. Sirringhaus and R. H. Friend: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2913, (2002)
- 5) A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw and M. Matters: *Synth. Met.* **88**, 37, (1997)
- 6) M. A. Alam, A. Dodabalapur and M. R. Pinto: *IEEE Trans. Elect. Dev.* **44**, 1332, (1997)
- 7) G. Horowitz, M. E. Hajlaoui and R. Hajlaoui: *J. Appl. Phys.* **87**, 4456, (2000)
- 8) A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz: *Science* **268**, 270, (1995)
- 9) H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano and H. Sakai: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1500, (1991)
- 10) K. Senshadri and C. D. Frisbie: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 993, (2001)
- 11) S. Hotta and K. Waragai: *J. Mater. Chem.* **1**, 835, (1991)
- 12) F. Garnier, F. Kouki, R. Hajlaoui and G. Horowitz: *MRS Bull.* **52**, (1997)
- 13) A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* **104**, 12202, (2000)
- 14) T. W. Kelley and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* **105**, 4538, (2001)

- 15) G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou and A. E. Kassmi: *J. Appl. Phys.* **85**, 3202, (1999)
- 16) S. Jain: *IEE Proc. Part1:Communications, Speech and Vision* **135**, 162,(1988)
- 17) H. Yamada, T. Fukuma, K. Umeda, K. Kobayashi and K. Matsushige: *Appl. Surf. Sci.* **188**, 391, (2002)

第5章 極薄 Pt 電極の開発とナノスケール電気特性評価への応用

5.1 緒言

有機 TFT の発明¹⁾以来、キャリア移動度の向上を目指した研究が精力的に進められてきている。特にチャンネル層に用いられる有機半導体薄膜のモフォロジーとキャリア移動度の関連は早くから注目され、詳細な研究が続けられてきた²⁾⁻⁵⁾。現在では、真空蒸着法により分子鎖の配向制御を行った、より構造乱れの少ないオリゴマー薄膜がチャンネル層として主に用いられており、実際にペンタセン蒸着膜を用いた TFT においてアモルファスシリコンに匹敵する $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度が報告されている⁶⁾。さらに近年では有機半導体膜中のグレインバウンダリとキャリア移動度の関連が相次いで報告されている⁷⁾⁻¹²⁾。

一方、グレインバウンダリと並んで有機 TFT の性能に大きな影響を及ぼすと考えられているのが、金属/有機薄膜 接触界面である。金属/有機薄膜 接触界面は有機 TFT に限らず、有機 EL を始めとするすべての有機デバイスにおいて、その特性に大きく関与する重要な要素であり、この部分の電気特性の解明が強く求められている。しかし通常のギャップ長の大きな電極では、ギャップ内の有機薄膜中に多数のグレインバウンダリが存在するため、FET 特性や I/V 特性などのデバイス全体の特性評価を行っても、得られた測定データはグレインバウンダリによる影響が大きくなり、有機/金属 接触界面のみの電気特性をそこから抽出して議論することが困難となる。したがって 評価手法としてはデバイス全体の特性評価ではなく、より局所的な物性評価が必要となる。これには 絶縁性試料に対してもナノスケールでの評価が可能な AFM が適しており、導電性 AFM 探針を用いた contact potentiometry method によりピンポイント的に電極ギャップ内における有機薄膜の I/V 特性や電気抵抗を測定した例が報告されている^{12),13)}。しかし、従来の厚膜電極を用いた場合、図 5.1 に示すように 電極の持つ厚みが tip 先端の曲率半径と同程度か、それよりも大きいため電極端近傍において観察不可能な領域が存在することになり、AFM

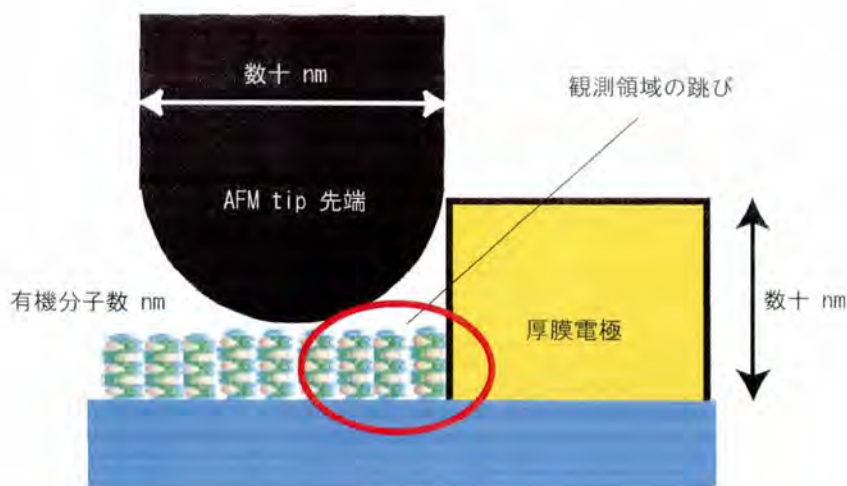


図 5.1 電極エッジ近傍における AFM 観測領域の跳び

を用いても有機/金属接触界面の評価が行えなくなる。特にナノギャップ電極を用いた少数分子系の電気特性評価においては、厚膜電極を用いた場合、ギャップ内の分子配列を SPM により観察できなくなる。以上の理由から原子レベルで平坦な極薄金属電極作製は必要不可欠である。そこで本研究では原子レベルで平坦で分子鎖長と同程度の厚みを持った Pt 極薄膜を開発し、I/V 特性評価、FET 特性評価に加えて KFM による表面電位像の測定を通して、この極薄膜の電極としての性能評価を行った。また それと共に KFM を用いて極薄 Pt 電極/M5T 単層膜 界面付近の測定を行った。さらに AFM 探針のスクラッチ加工により極薄 Pt ナノギャップ電極を実際に作製し、M5T 薄膜のナノスケールの電気特性評価への応用について検討を行った。

5.2 原子レベルで平坦な極薄 Pt の作製

一般に、原子レベルで平坦な金属薄膜を製膜するためのアプローチは 2 つに大別できる。一つ目は、基板を加熱して飛来した金属粒子のマイグレーションを活性化させることで、より大きなグレインを形成させる手法である。これには、チオール分子の超高分解能観察に用いられる Au/マイカ基板が例として挙げられる¹⁴⁾。確かに、この手法では原子レベルで平坦な金属グレインが形成されるものの、そのグレインのサイズはせいぜい数ミクロンのオーダーであり、電極全体を連続膜で形成することはできない。これに対し、

2つ目の手法は金属薄膜のグレインを成長させるのではなく室温で製膜することで、グレインサイズは小さいが広範囲に渡って緻密な膜を堆積させ膜の表面粗さを原子レベルに抑えようというものである。

本研究では、2つ目に上げたアプローチにより、原子レベルで平坦な Pt 極薄膜を作製した。製膜方法はスパッタ法である。図 5.2 に示すように、スパッタ法ではスパッタ時のチャンバー圧を調整することで、膜質をコントロールすることができる¹⁵⁾。

- ZONE 1

Ar の圧力が高く、基板温度の低い ($T_s/T_m \leq 0.3$:ただし T_s は基板温度、 T_m はターゲットの融点) 時に発生する微細構造が領域 1 である。入射原子の表面拡散がなく、微小柱状でそのカラムの間には空隙や孔のある欠陥膜である。それ故、密度が低く、電気比抵抗が高いといった特性を持つ

- ZONE T

Ar 圧力が低く、かつ基板温度も低い ($T_s/T_m \leq 0.3$) ときに見られる領域である。繊維状の柱状構造であるが、その間に隙間がなく、緻密な膜である。密度が高く、電気比抵抗が低い。

- ZONE 2

基板温度を上げ、 $T_s/T_m \geq 0.3$ になると緻密だが、領域 1 や領域 T に対しグレインサイズの大きな柱状構造となる。特性は領域 T に近い。

- ZONE 3

基板温度を一層増し、 $T_s/T_m \geq 0.5$ になると現れる領域である。等方的であり、もはや柱状構造ではない。 T_s が融点に近づくほどバルクに近い状態となる。

以上のことから、より平坦な薄膜を得るには、基板温度が低くかつプラズマが消えない程度でチャンバー圧の低い状態でスパッタを行えば良いと言える。本研究では図 5.3 に示す RF マグネトロンスパッタ装置 (ケーサイエンス製: KE702-6KY4) を用いた。この装置は基板ホルダ、ターゲット電極、スパッタガス供給系、排気系、高周波電源、マッチング回

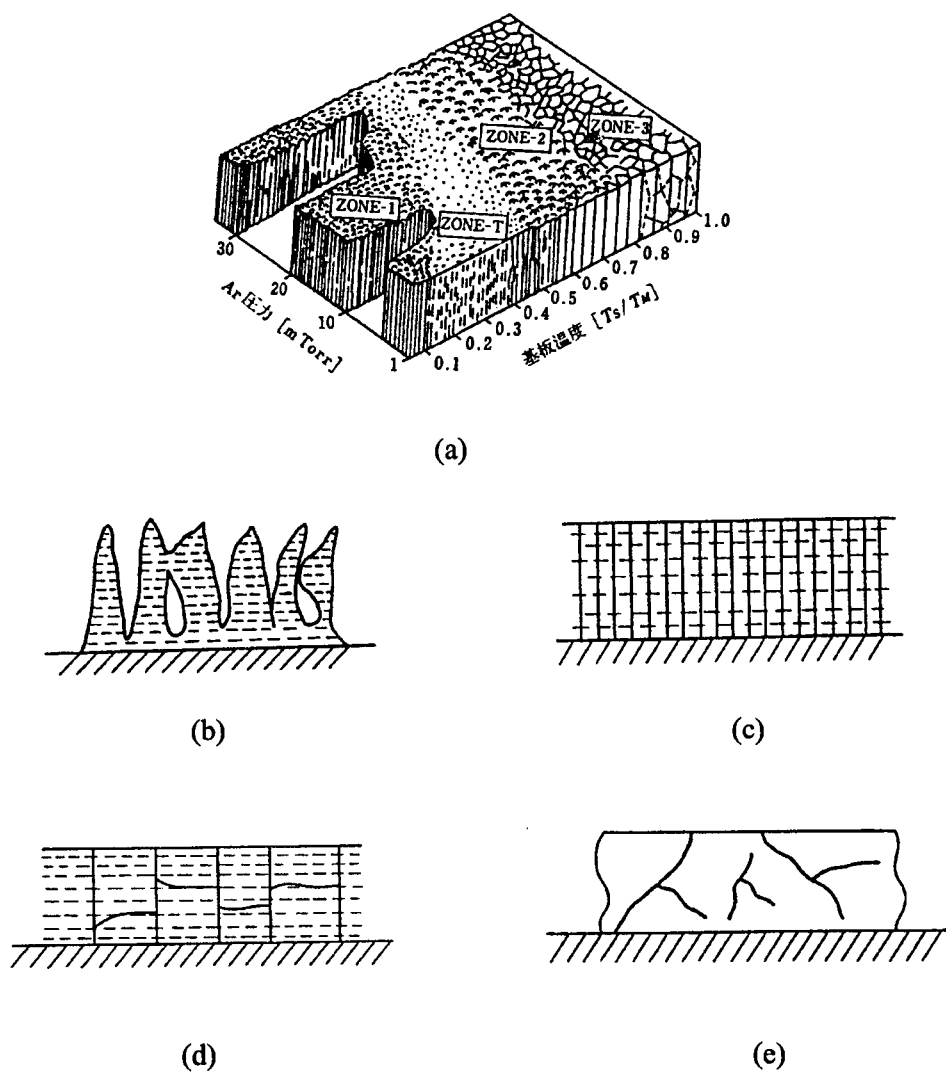


図 5.2 (a) スパッタ薄膜の微細構造モデル T_s : 基板温度、 T_m 薄膜の融点 (b) ZONE 1 の断面模式図 (c) ZONE T の断面模式図 (d) ZONE 2 の断面模式図 (e) ZONE 3 の断面模式図

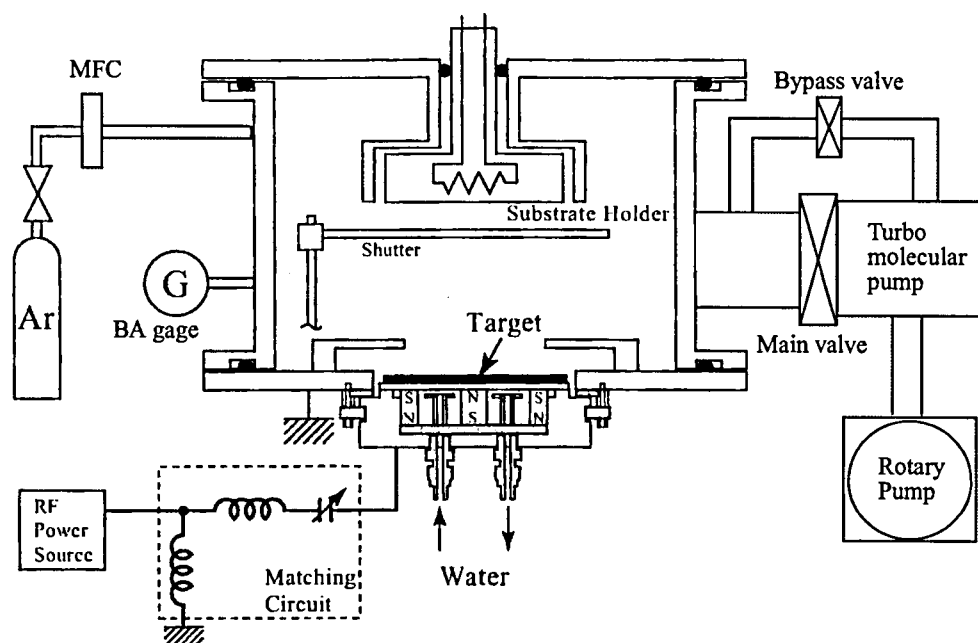


図 5.3 RF マグネトロンスパッタ装置の構成

路、水冷系等により構成される。基板ホルダはターゲットの直上に位置している。陰極であるターゲットの直下には永久磁石が組み込まれ、ターゲット表面に発生するプラズマをこの磁石によるターゲット直上の直交磁界によってターゲット近傍に閉じ込めることで高密度のプラズマを発生させている。スパッタガスとしては Ar を使い、その導入系は 1 系統で、マスフローコントローラー (MFC) によりガス流量を調整できる。排気はターボ分子ポンプによって行い、スパッタ時の排気速度の調節はメインバルブを閉じた状態でバイパスバルブにより行った。また、チャンバー圧の調整後、プラズマの点火までは少なくとも 5 分以上の時間を置き、BA ゲージによりチャンバー圧の変動が充分小さいことを確認した上で製膜を行っている。具体的なスパッタ条件は表 5.1 に示す通りである。この条

ガス種	流量 [sccm]	チャンバー圧 [Torr]	投入電力 [W]	基板温度	スパッタ時間 [sec]
Ar	0.167	7.0×10^{-4}	100	R. T	20

表 5.1 Pt 極薄膜のスパッタ条件

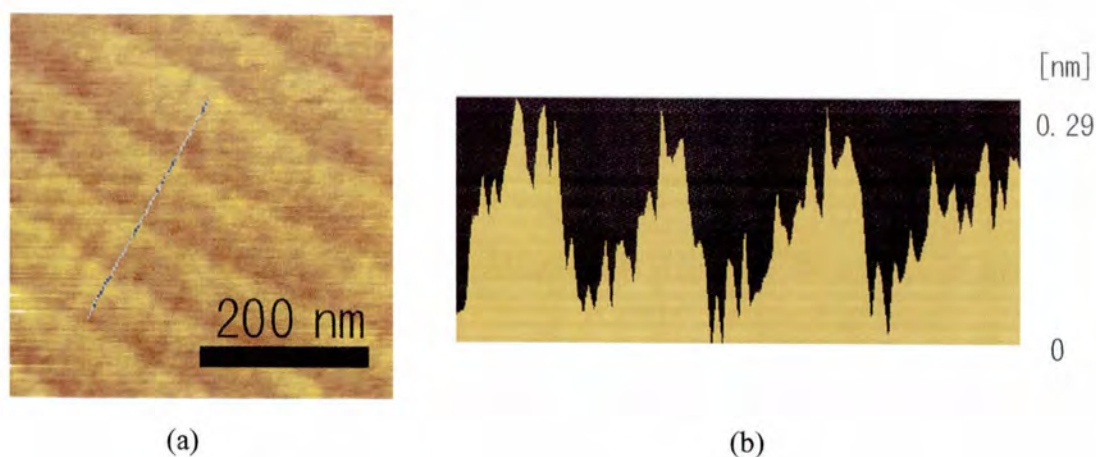


図 5.4 単原子ステップ構造を有するサファイア基板表面の形状像 (a) 形状像 (b) ラインプロフィール

件下で製膜した Pt 極薄膜の平坦性を評価するため、基板には単原子ステップを有するサファイア基板¹⁶⁾を用いた。図 5.4 にこの基板の形状像を示す。(b) のプロフィールよりステップの高さは 0.3 nm である。図 5.5 にフォトリソグラフィーにより作製した Pt 極薄膜ステップ構造とサファイア基板との境界領域の形状像を示す。図 5.5 ではサファイア基板

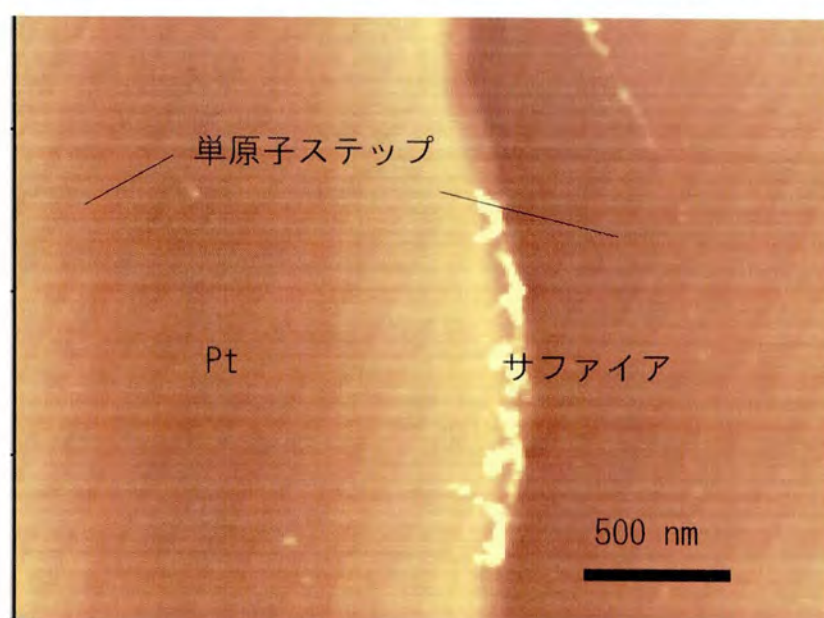


図 5.5 原子レベルで平坦な Pt 極薄膜

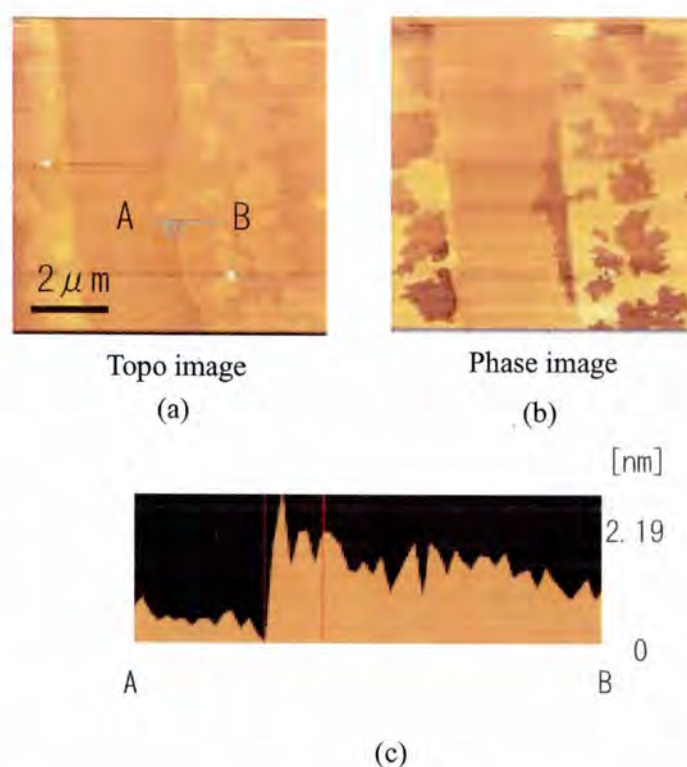


図 5.6 M5T 分子鎖長と等しい膜厚を有する極薄 Pt 電極 (a) 形状像 (b) 位相像

上だけでなく、Pt 膜上からもサファイア基板の単原子ステップが明確に確認できる。Pt 薄膜が単原子ステップ高よりも大きなラフネスを持つ場合は、このようなステップを膜上から確認することはできない。したがって、図 5.5 よりこの Pt 極薄膜のラフネスは単原子ステップ高よりも小さい、すなわち原子レベルで平坦であるといえる。また、図 5.6 にシリコン熱酸化膜基板上に作製した極薄 Pt の 3 μm ギャップの電極上に M5T 分子を 1.0 nm 蒸着した時の形状像と位相像を示す。位相像とは DFM におけるカンチレバーの励振信号と実際のカンチレバーの振動との位相差をマッピングしたものであり、そのコントラストは観察部分の材質の違いに由来すると考えられている。(a) の形状像からは、電極と M5T 単層膜の接触部分において段差は全く見られず、Pt 電極と M5T 単層膜の境界を識別することができないのに対し、(b) の位相像では両者の間で明確なコントラストが見られている。このことは、Pt 電極の厚みが M5T 分子の鎖長とほぼ同じであり、この電極を用いることにより M5T 単層膜/極薄 Pt 電極 接触界面の高分解能観察が可能となることを示している。

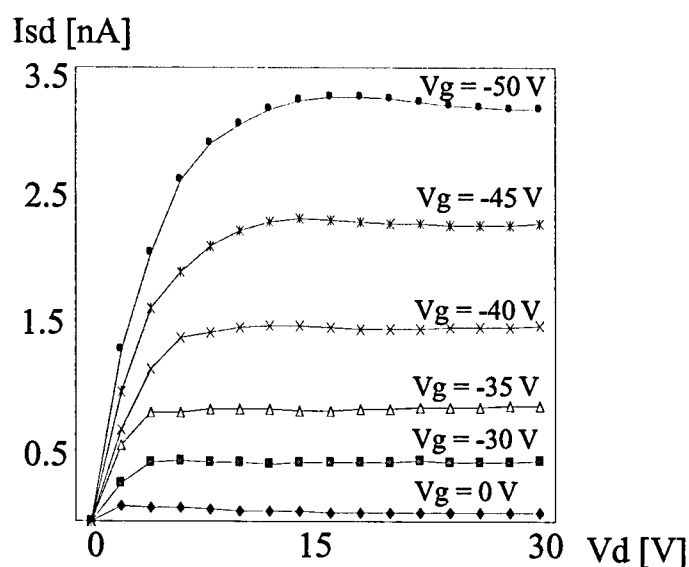


図 5.7 極薄 Pt 電極を用いて作製した M5T 単層膜 TFT のトランジスタ特性

5.3 極薄 Pt 電極の性能評価

前節において作製した Pt 極薄膜の電極としての性能を検証するため、第 4 章と同様な有機 TFT 構造を作製し、FET 特性評価、及び KFM 測定を行った。図 5.7 に極薄 Pt 電極を用いて作製した M5T 単層膜の有機 TFT に対し FET 特性を測定した結果を示す。Au 電極を用いた場合と同様に明確な FET 特性が得られている。キャリア移動度を計算したところ、 $1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となり、これも Au 厚膜電極を用いた場合と同じオーダーの値が得られている。次に電極間を架橋した M5T 単層膜に対し、バイアスを印加した状態で KFM 測定を行った。その結果を図 5.8、図 5.9 に示す。図 5.8 では、M5T 単層膜内において徐々に電圧降下が生じている様子が確認され、また図 5.9 では 2 層目アイランドの電位プロファイルがプラトーになっていることが確認された。これらは、Au 電極を用いて測定した第 4 章の結果と一致しており、極薄 Pt 電極を用いてもギャップ内の M5T 分子に対してバイアス印加できていることを示している。ただし、Au 電極を使用した時には見られていた陽極電極/M5T 単層膜 界面での急激な電圧降下が、図 5.8 及び図 5.9 においては見られない。注入障壁の生成には、電極の仕事関数と有機薄膜のイオン化エネルギーの大小関係の他、電極金属と有機薄膜との接触に伴う電子の授受や電極近傍

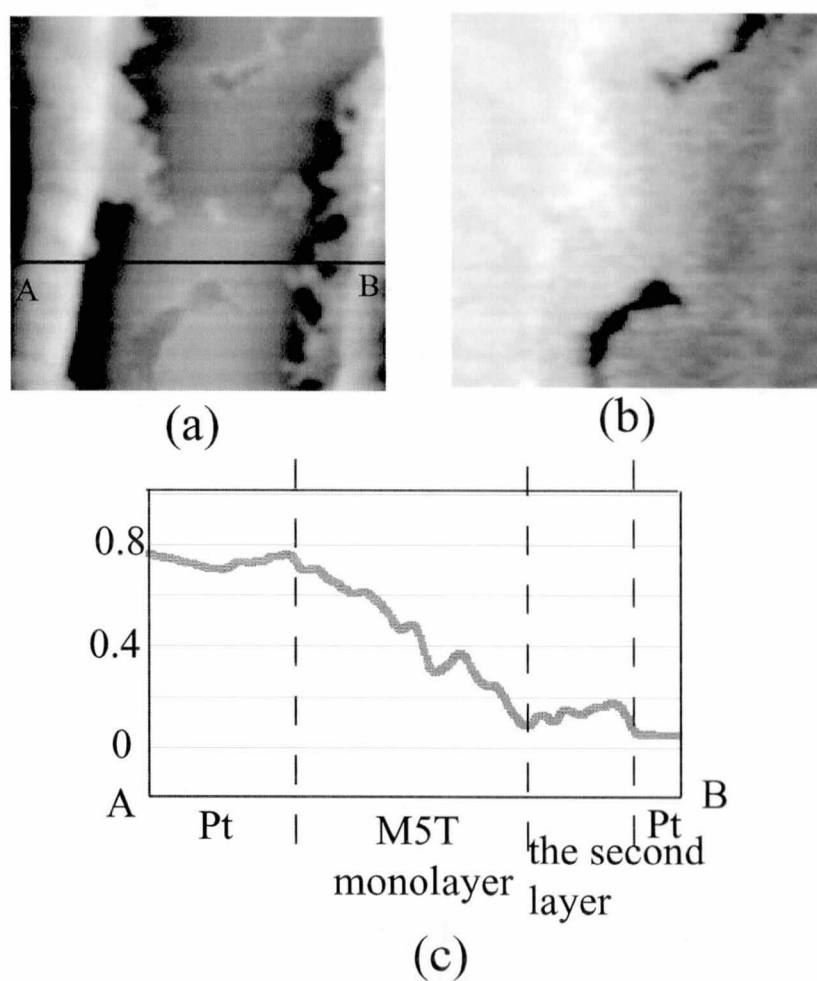


図 5.8 極薄 Pt 電極を用いてバイアス印加した時の M5T 単層膜の KFM 像

におけるグレインバウンダリの発生など複数の要因が絡んでいると考えられているものの、何が支配的に効いているかについては未だ明らかにはなっていない¹⁷⁾。本実験の結果から考えられる可能性としては、Pt の厚みを極めて薄くしたことによる Pt 自体の仕事関数値が変化した、あるいは Au 電極においてアドヒージョンレイヤーとして下地に使用している Cr が影響しているといったものが上げられるが、今後これを解明するには、様々な電極金属と有機薄膜の組み合わせに対して実験を行うなど、さらに多くの実験データの蓄積が必要であると考えられる。

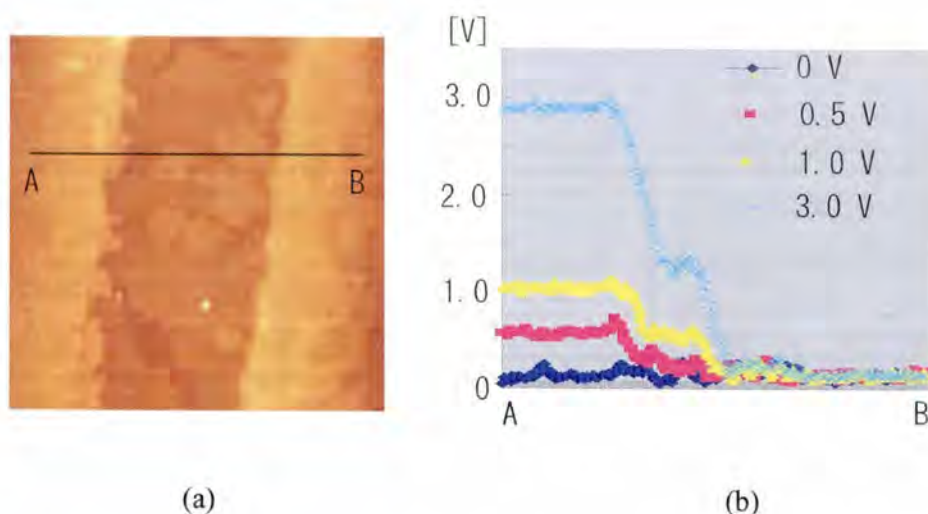


図 5.9 極薄 Pt 電極を用いてバイアス印加した時の M5T 2 層アイランドの表面電位プロファイル

5.4 極薄 Pt 電極を用いた M5T 単層膜の電気特性評価

5.4.1 極薄 Pt 電極を用いた電極端付近における M5T 単層膜の電気特性評価

分子鎖長と同程度の厚みを有する電極であれば、電極端付近における有機薄膜の KFM による電気特性評価も可能となる。そこで熱酸化膜付の縮退ドーパされたシリコンを基板とし、この基板上に極薄 Pt のステップ構造を作製した。M5T 分子は真空蒸着法により 1.8 nm 全面蒸着した。縮退ドーパされたシリコンを電氣的に接地して極薄 Pt 電極にバイアスを印加しながら KFM により電極端付近の電位分布測定を行った (図 5.10)。結果を図 5.11 に示す。(a)-(d) は印加バイアスを $0\text{V} \rightarrow -0.2\text{V} \rightarrow -1.0\text{V} \rightarrow +0.2\text{V}$ と変化させていったときの表面電位像である。これらの図から、(a) 中に示したグレイン A 以外は印加バイアス値の変化と同時に表面電位が変化しているのに対し、グレイン A のみは電位の変化が極めて遅いことが分かる。次に印加バイアスを $+0.2\text{V}$ から $+0.5\text{V}$ へ切り替えた直後とそれから 40 分後に KFM 測定を行った。この時のグレイン A の電位変化を (e) にラインプロファイルで示す。このようなゆっくりとした電位変化は、グレイン A と極薄 Pt 電極との接触状態の悪さに起因すると考えられる。(f) にグレイン A と極薄 Pt 電極との

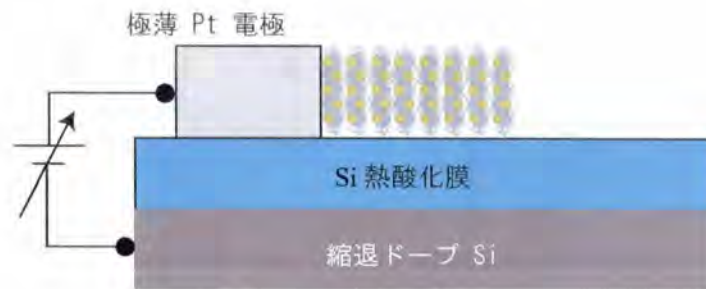


図 5.10 電極端付近の電位分布測定の設定アップ

接触部分の形状像を示す。(f) からグレイン A は α 、 β 、 γ で表される 3 つの狭チャネルを通じて極薄 Pt 電極と接触していることが分かる。そこで (e) に示すような回路モデルを考え、これら 3 つの狭チャネル部の合成抵抗 R の値を見積もった。ここで C はグレイン A と縮退ドープ Si が形成するキャパシタの容量を表し、グレイン A の電位変化がキャパシタの充電に相当するとしている。計算の結果、 R は $2.0 \times 10^{18} \Omega$ と見積もられた。M5T の蒸着量を増加させると図 5.8 に示すようにこれらの狭チャネルは見られなくなるため、このような接触不良は膜形成の初期状態に特有の現象であると考えられる。

5.4.2 極薄 Pt ナノギャップ電極の作製と M5T 単層膜の電気特性評価

極薄 Pt ナノギャップ電極の作製と KFM による電極性能評価

Pt は延伸・展性に富んだ柔らかい材料であることに加え、今回の Pt 極薄膜のようにアドヒージョンレイヤーを用いていない場合には、基板との凝着力は弱く剥離しやすい。そこで本研究では、AFM 探針を用いたスクラッチ加工により、Pt 極薄膜の微細加工を試みた。電極形状としては 2 端子のナノギャップ電極を作製することとし、図 5.12 に示すようにフォトリソグラフィーと組み合わせたプロセスとすることで、スクラッチ加工をナノギャップ部分 たった 1 箇所のみにした。まず、図 5.12 に示す作製プロセスについて述べる。フォトリソグラフィーとリフトオフにより、図 5.12(a) に示すような 2 つのパッド電極が最小線幅 $3\mu\text{m}$ のラインを介してつながった Pt 極薄膜のパターンを形成し、次に (b) に示すように、線幅 $3\mu\text{m}$ の部分に対して AFM 探針によるスクラッチを行い、ナノギャップパターンを作製した。本節ではこの手法によるナノギャップパターンの作製結果

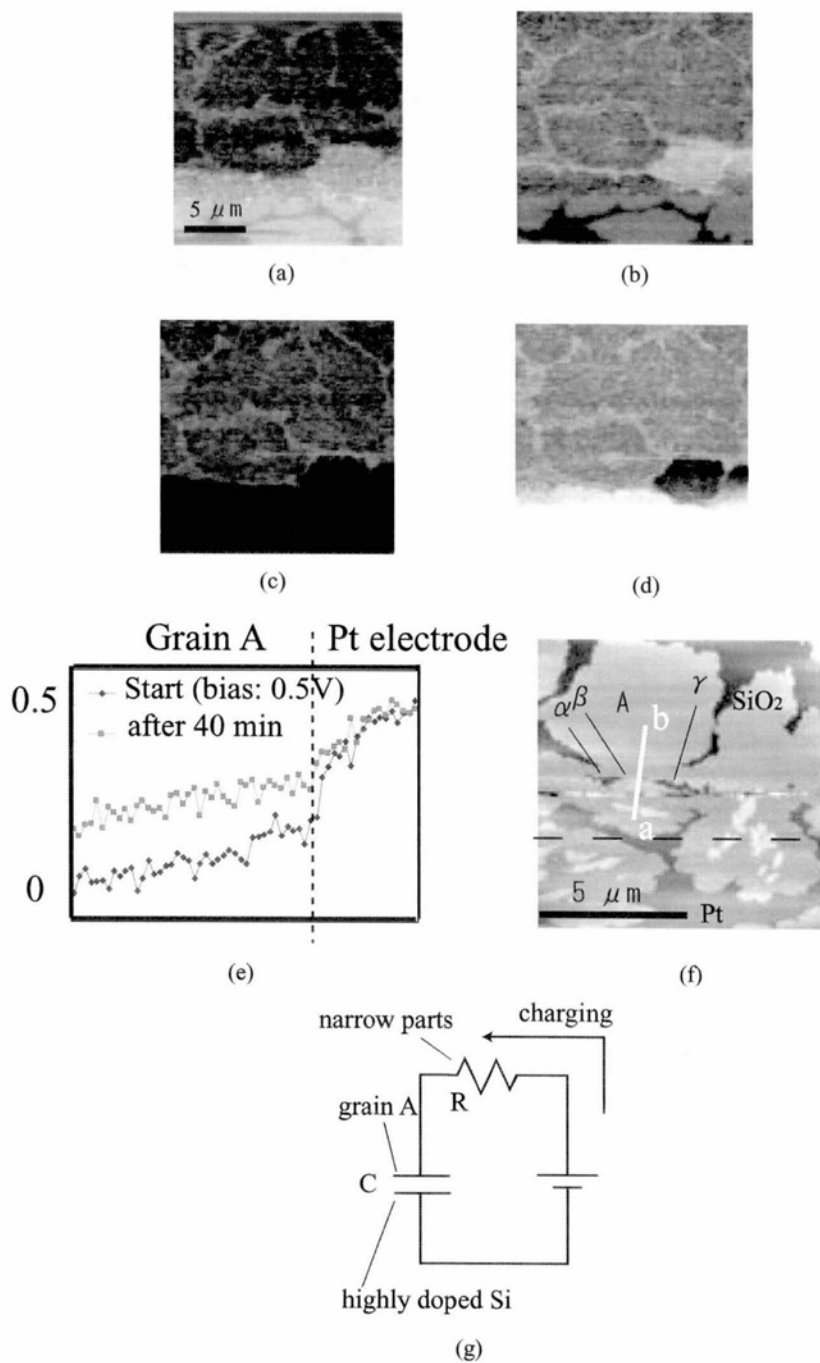


図 5.11 極薄 Pt 電極エッジ付近における M5T 単層膜の KFM 測定結果 (a)-(d): 印加バイアスを $0\text{V} \rightarrow -0.2\text{V} \rightarrow -1.0\text{V} \rightarrow +0.2\text{V}$ と変化させていったときの表面電位像 (e) (f) 中の線分 a-b に沿った表面電位のラインプロファイル (f) グ레인 A と極薄 Pt 電極の接触部分の形状像 (g) グ레인 A の電位変化に対するモデル図

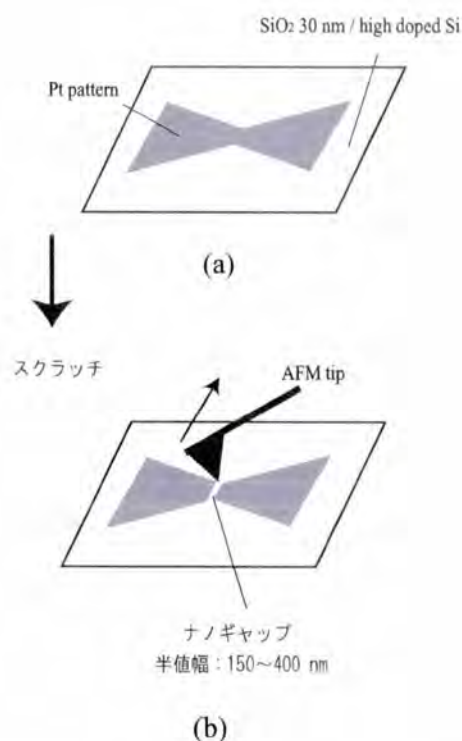


図 5.12 Pt ナノギャップ電極作製のプロセスフロー

及び ナノギャップ電極の KFM を用いた性能評価の結果について述べる。

ナノギャップパターンの作製 scratching には mikro mash 製のカンチレバー NSCS12($k = 14\text{N/m}$)を用いた。AFM 装置 (セイコーインスツルメンツ : SPI3800) に備え付けの CCD を用いて探針をスクラッチする位置にあわせてしてから、コンタクトモードでアプローチし、その後 試料表面を観察することなくすぐにベクタスキャンを開始してスクラッチを行った。スクラッチ後の形状観察は、観察時におけるナノギャップパターンの破壊を防ぐため、針を交換して (オリンパス製 : AC160TS) タッピングモードにより行った。ベクタスキャン時の探針の走査速度は $15\mu\text{m/s}$ とした。スクラッチ時において制御できるパラメータは、探針の試料表面に対する押し付け力と走査速度であるが、今回の結果では押し付け力が非常に重要なパラメータであった。図 5.13 に押し付け力が弱すぎるときと強すぎる時のスクラッチ結果を示す。押し付け力が弱い場合には、図 5.13(c) のプロファイルに示すように Pt 膜厚よりも深さの浅いトレンチ構造となった。一方、押し付け力が強

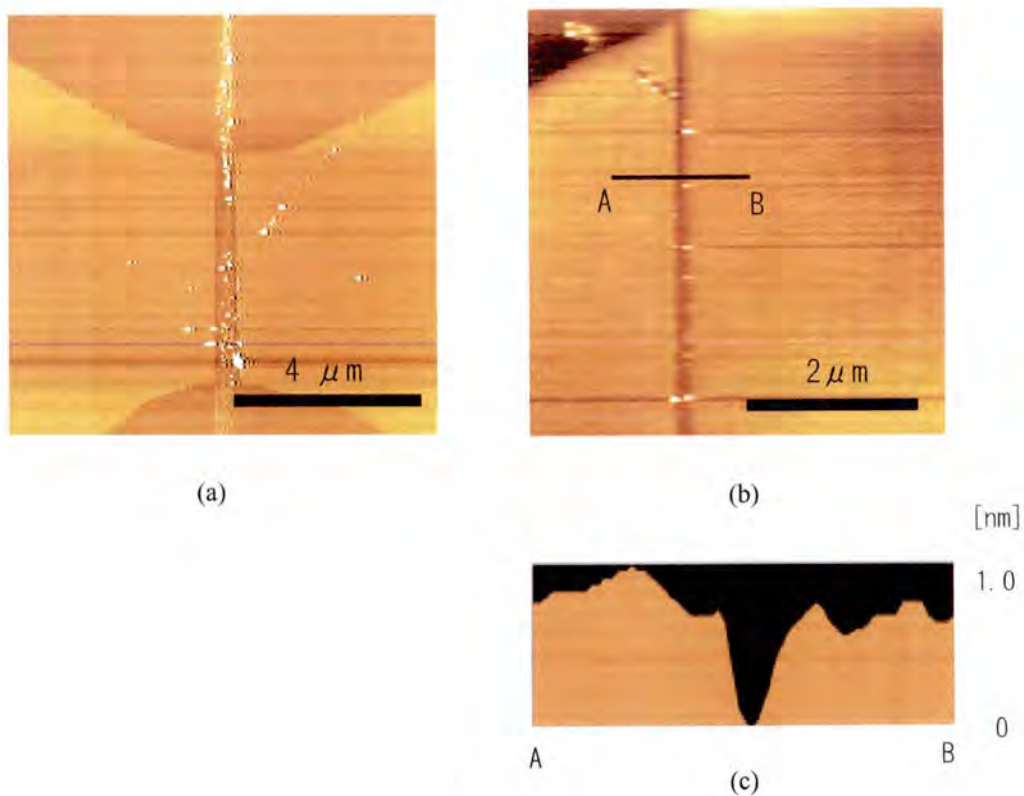


図 5.13 押し付け力とスクラッチ結果との関係 (a) 押し付け力が強すぎる場合 (b) 押し付け力が弱すぎる場合 (c) (b) のラインプロファイル

すぎる場合は、(a) のように深さ自体は Pt 膜厚と同じであるがトレンチの底部に高さの低い断続的な細線が形成される結果となった。底部に形成された細線の材質は不明であるが、同じスクラッチ加工でも押し付け力が弱いときは形成されないことを考慮すると、スクラッチにより削り取られた Pt の再付着というよりは、むしろ押し付け力が強すぎるために破壊された探針先端の残骸と考えられる。これらの結果から、2つのパッド電極を付着物のないきれいなトレンチで分断されたナノギャップ電極を再現性良く作製するには探針の押し付け力を精密に制御する必要があることが分かる。そこで、スクラッチを行う部分に探針をアプローチさせた後、フォースカーブを測定し、押し付け力を精密に制御した上でスクラッチを行った。押し付け力 $1.5\mu\text{N}$ としてスクラッチを行った結果を図 5.14 に示す。(c) のプロファイルよりトレンチの深さは Pt 膜厚と同じ 2.8 nm で幅は 125 nm であった。また、形状像と同時に撮影した位相像ではトレンチの底部と Pt 膜上で明確な

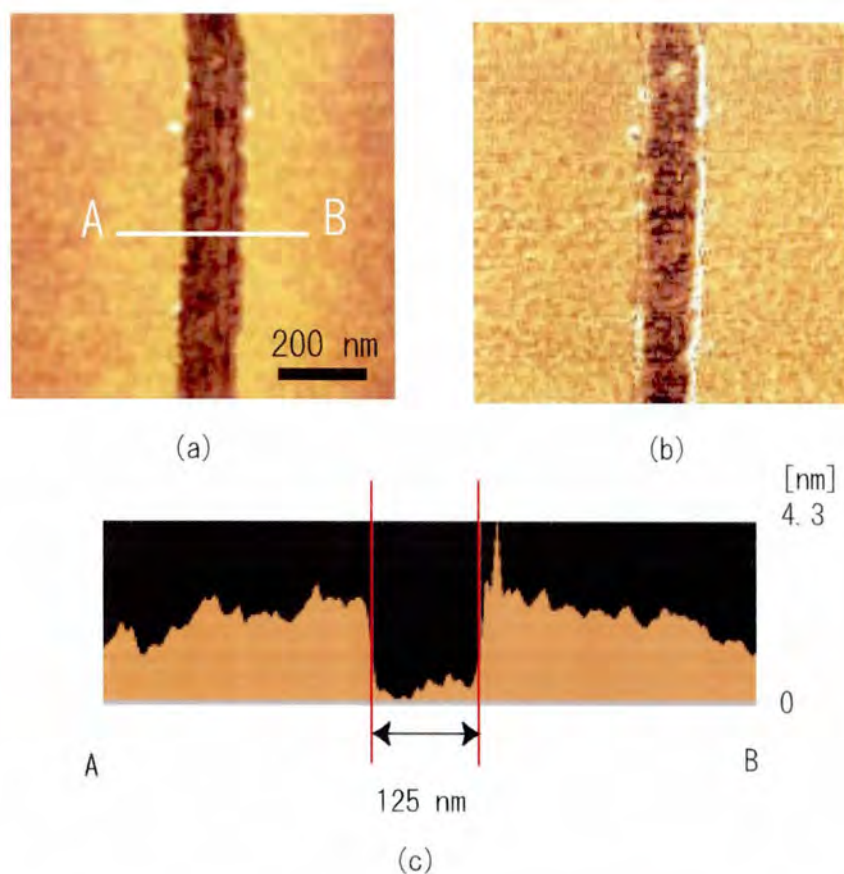


図 5.14 押し付け力 $1.5\mu\text{N}$ としたときのスクラッチ結果 (a) 形状像 (b) 位相像 (c) 形状像のラインプロファイル

コントラストが得られている。これらのことから図 5.14 に示したトレンチ部分では完全に Pt 膜が除去されていると考えられる。また、スクラッチ加工を行った場合、削りカス (scum) が溝のエッジに堆積することがしばしば報告されているが、(c) のプロファイルではこのようなカスの堆積は見られず、きれいなステップ形状が作製できている。これはスクラッチ時のベクタスキンの軌跡を図 5.15 に示すように Pt パターンの幅に比して大きくとっているため、図 5.15 中上端のエッジからスクラッチされた Pt の削りカスは、探針により Pt パターンより下方の離れた場所まで運ばれたものと考えられる。

KFM によるナノギャップ電極の性能評価 図 5.16 にスクラッチにより作製した極薄 Pt ナノギャップ電極を示す。(b) のラインプロファイルよりギャップ間隙の大きさは 336 nm

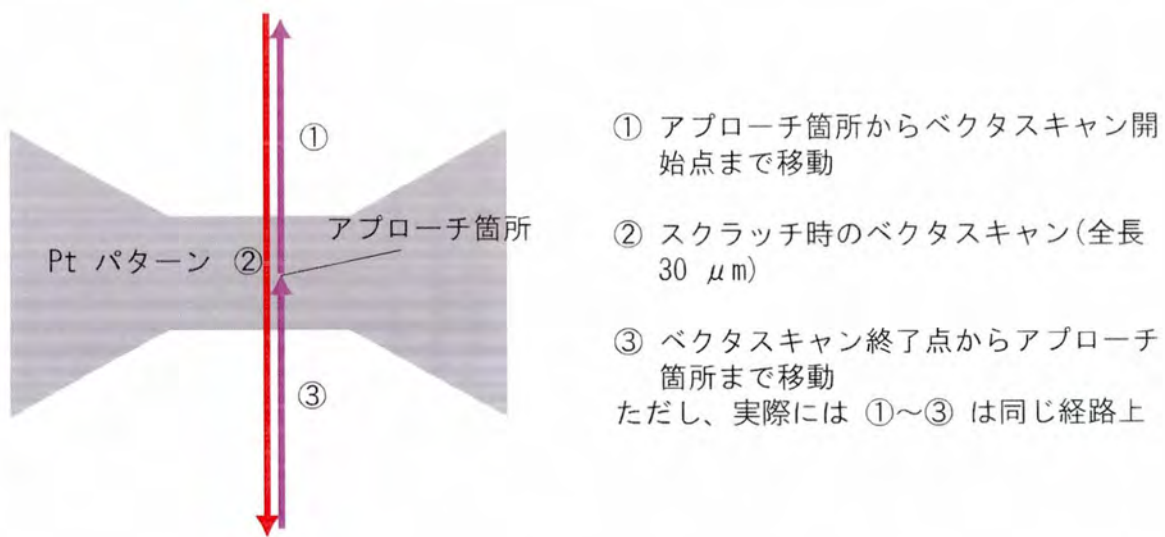


図 5.15 スクラッチ時のベクタスキャン軌跡

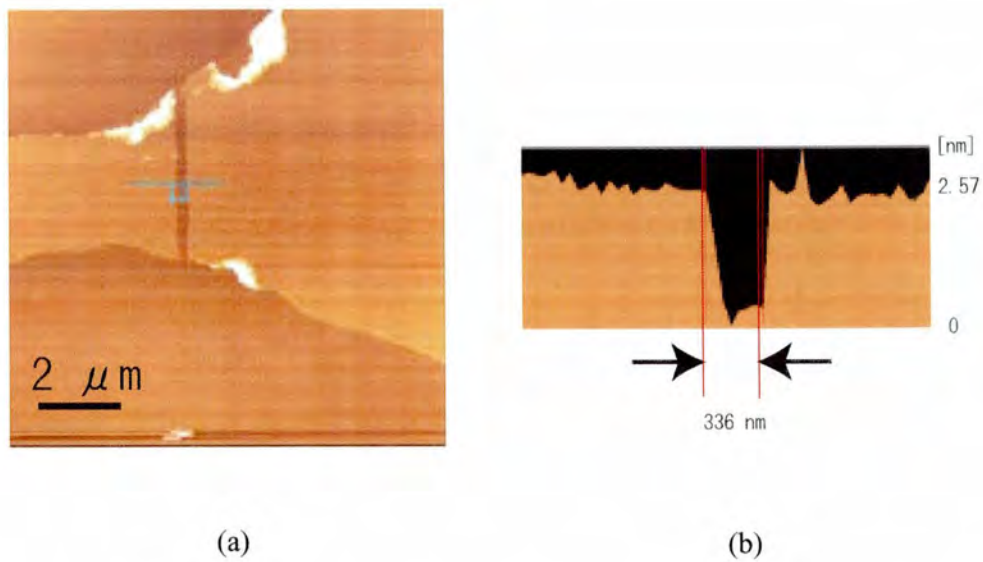


図 5.16 スクラッチにより作製した極薄 Pt ナノギャップ電極の形状像

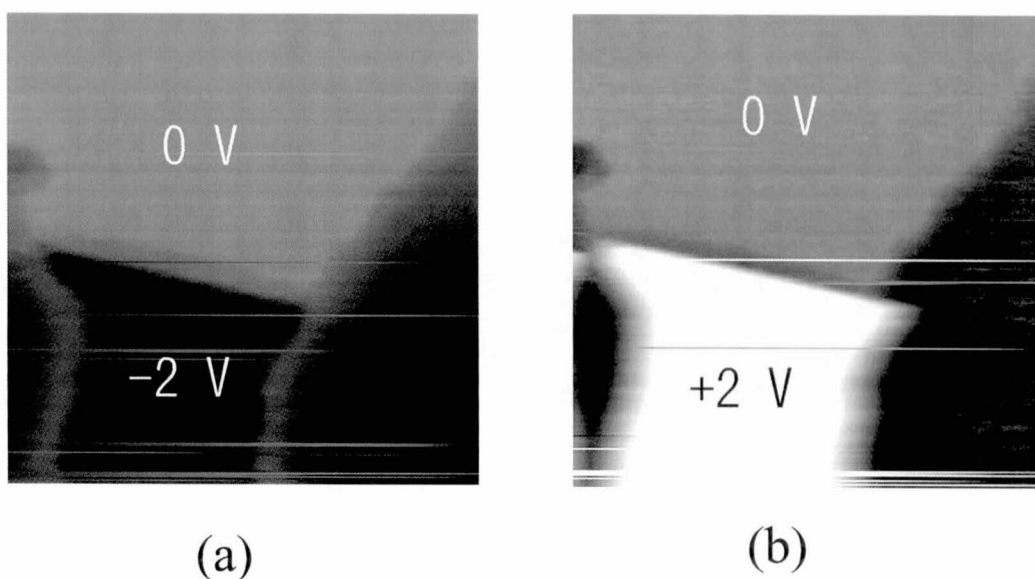


図 5.17 電極間にバイアスを印加したときの極薄 Pt ナノギャップ電極の KFM 像であった。また、溝の深さは 2.57 nm であり、ほぼ Pt の膜厚と等しくなっている。この電極に対し、パッド電極間に $\pm 2\text{V}$ の電圧を印加したときの KFM 像を図 5.17 に示す。印加バイアスの極性により明確なコントラストの反転が見られている。さらにこのような

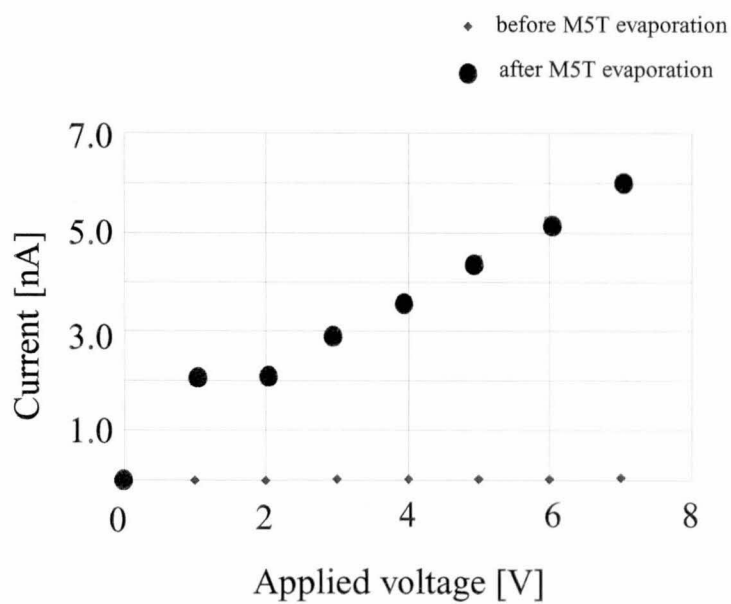


図 5.18 M5T 分子蒸着前後の I/V 特性

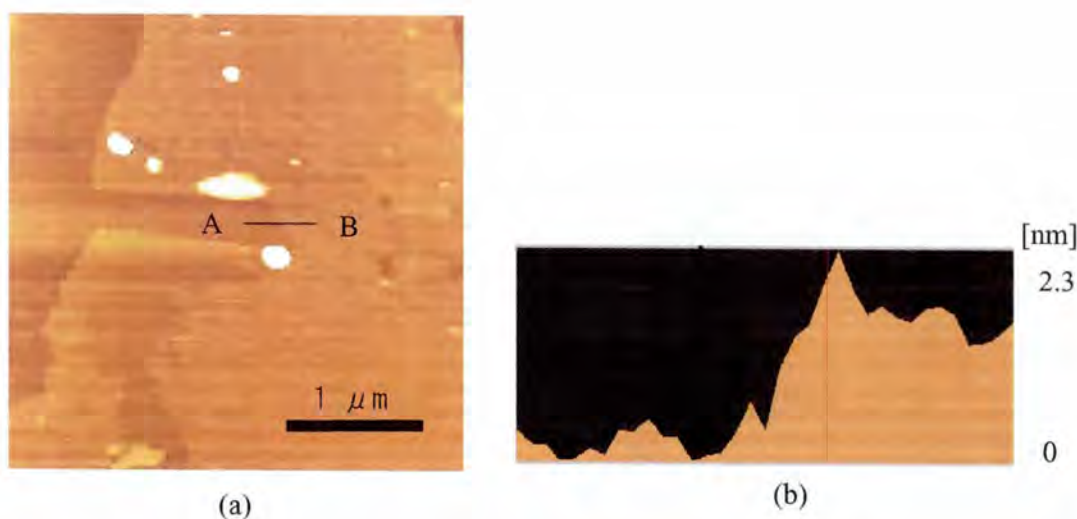


図 5.19 ナノギャップに挟まれた M5T 薄膜の形状 (a) 形状像 (b) ラインプロファイル
ナノギャップ電極に対し、M5T 分子の蒸着前後で I/V 特性を測定した結果を図 5.18 に示す。

蒸着前に比べ、蒸着後では電流量の急激な増加が見られる。これらの結果から、AFM 探針を用いたスクラッチにより完全なナノギャップが形成されており、本手法により作製した極薄 Pt ナノギャップ電極が実際の測定に応用できることが明らかとなった。

次に、このようなナノギャップ電極上に M5T 分子を 1.0 nm 蒸着し、蒸着後の形状像を AFM により測定した。結果を図 5.19 に示す。ナノギャップ内においても、M5T 薄膜の形状を観察することができ、(b) のラインプロファイルから基板に対し分子鎖を垂直に配向させた単層膜が形成されていることが分かる。このような単層膜に対し、バイアスを印加した状態で KFM 測定した結果を図 5.20 に示す。ギャップ間隙 $3\mu\text{m}$ の電極を用いた場合と同様な表面電位のプロファイルが得られた。このことから、ナノギャップに挟まれた M5T 単層膜も、ギャップ間隙 $3\mu\text{m}$ の電極を用いた場合と同様なアモルファスライクな構造であることが明らかとなった。

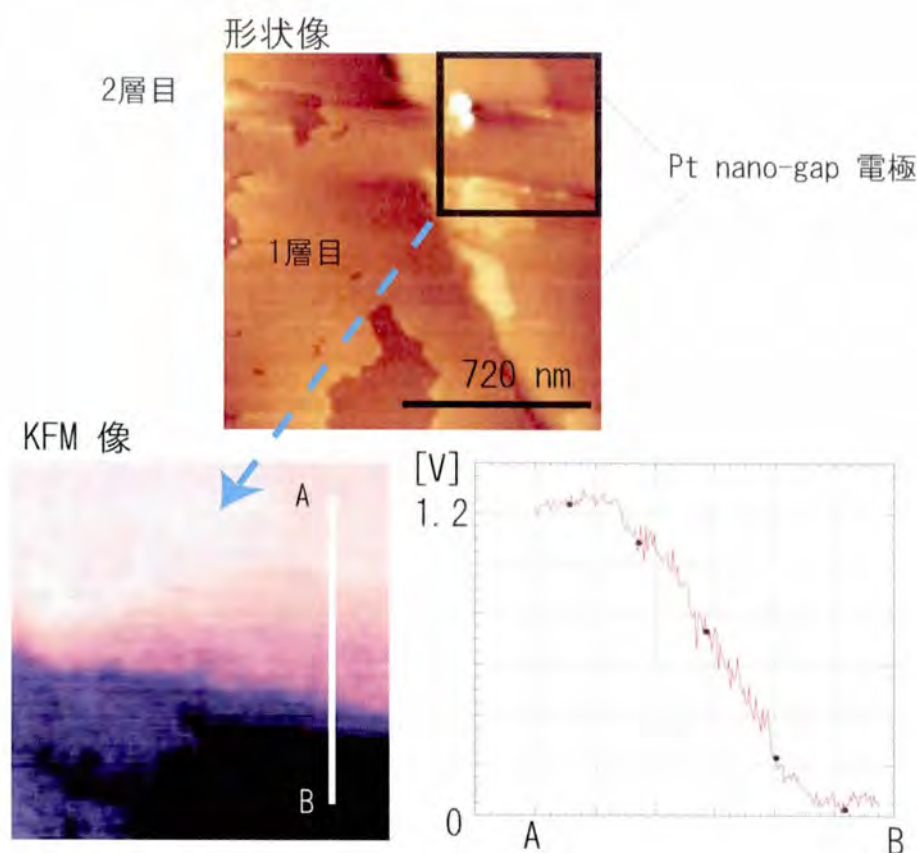


図 5.20 ナノギャップに挟まれた M5T 単層膜の KFM 測定結果

5.5 結論

本章では、電極端近傍における有機薄膜の局所物性評価を目的として、原子レベルで平坦で有機分子鎖と同程度の厚みを有する極薄金属電極の作製について述べた。以下に本章で得た知見を簡潔に示す。

1. 極力チャンバー圧の低い状態でスパッタを行うことにより、原子レベルで平坦な極薄 Pt の作製に初めて成功した。また、FET 特性測定及び KFM 測定によりこの極薄 Pt が電極として機能し得ることを明らかにした。
2. 熱酸化膜付の Si (B ドープ、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) 基板上に極薄 Pt のステップ構造を作製し、この Pt と Si 間にバイアスを印加した状態でステップエッジ付近の KFM 測定を行った。その結果、M5T 単層膜はステップエッジを起点として薄膜を形成してい

くが、その初期過程においては電極と薄膜との接触が不十分な箇所が存在し、この部分では電極と薄膜との間で電荷注入が著しく制限されていることが明らかとなった。

3. AFM 探針を用いたスクラッチ加工により極薄 Pt のナノギャップ電極を作製することに成功した。このナノギャップ電極に M5T 分子を蒸着し、ナノギャップ内で M5T 単層膜が形成されていることを AFM の形状像観察により明らかにした。さらにこのような単層膜にバイアスを印加した状態で KFM 測定を行ない、この単層膜がマクロ電極のときと同様なアモルファスライクな構造であることを明らかにした。

参考文献

- 1) A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210, (1986)
- 2) F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou and A. Yassar: *Synth. Met.* **81**, 163, (1996)
- 3) Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3066, (1996)
- 4) D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom: *IEEE Elect. Dev. Lett.* **18**, 87, (1997)
- 5) M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger and S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 268, (2002)
- 6) S. F. Nelson et al: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854, (1998)
- 7) G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou and A. E. Kassmi: *J. Appl. Phys.* **85**, 3202, (1999)
- 8) G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga and M. Hajlaoui: *Synth. Met.* **101**, 401, (1999)
- 9) G. Horowitz: *J. Mater. Chem.* **9**, 2021, (1999)
- 10) G. Horowitz, M. Hajlaoui and R. Hajlaoui: *J. Appl. Phys.* **87**, 4456, (2000)
- 11) G. Horowitz and M. Hajlaoui: *Synth. Met.* **122**, 185, (2001)
- 12) T. W. Kelley and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* **105**, 4538, (2001)
- 13) K. Seshadri and C. D. Frisbie: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 993, (2001)

- 14) 小林 圭: 京都大学大学院電子物性工学専攻修士論文 (1997)
- 15) 小林 春洋: スパッタ薄膜、日刊工業新聞社 (1993)
- 16) M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2615, (1995)
- 17) A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B* **104**, 12202, (2000)

第6章 SPM ナノリソグラフィーによる微細電極の作製

6.1 緒言

第4章で述べた KFM 測定は、ソース-ドレイン間電圧が比較的小さい線形領域において行われた。有機 TFT の動作解析のためには、さらにトランジスタの飽和領域における KFM 観察が必要であるが、ソース-ドレイン間電圧が大きい飽和領域では安定して KFM 観察を行うことが極めて困難である。したがって飽和領域において安定した KFM 観察を行うには、より小さなソース-ドレイン間電圧でも飽和領域となるように、ギャップ長の短い微細電極を用いて有機 TFT を作製する必要がある。また、このような微細電極は、既存のシリコンデバイスが抱える微細化の限界を克服し、実用的なナノデバイスを実現する上でも必要不可欠である。しかし、現在 微細加工の主流となっている EB リソグラフィーでは、ナノスケール加工は不可能ではないものの、描画装置自体が数億円程度と非常に高額であることに加え、2 次電子散乱による近接効果のため、その加工分解能には自ずから限界が存在する。これに対し、これまで原子・分子の直接観察に用いられてきた SPM を微細加工に応用した SPM ナノリソグラフィーは、SPM が有する分解能の高さ故に、潜在的には分子レベルの微細加工も可能と考えられている。本研究ではその中でも特に、微細な AFM 探針を電子線放出源として利用することで、近接効果の影響を受けずにレジスト描画を行うことが可能な走査プローブリソグラフィー (SPL) に着目し、その制御性・安定性についての検討を行った。

6.2 電子線ネガレジスト SAL601

本研究では、SPL 用のレジストとして化学増幅型の電子線ネガレジスト SAL 601 SR-2(Shipley co.) を用いた。化学増幅型レジスト (Chemically Amplified Resist: CAR) は従来のレジストにおいて見られるフォトンや他の高エネルギーのビームによって直接潜像が

形成される反応とは異なり、電子が注入された領域、あるいはそうでない領域のいずれかが電子注入後に行われるベーク (Post Exposure Bake: PEB) の熱エネルギーによって、二次的な反応を起こし、潜像を形成するというものである¹⁾。SAL601 の場合電子が注入されたレジスト内では、熱による二次反応を促進する酸が生成されるが、この酸は少量で良いためレジスト膜の組成に大きな影響を与えることがない。このことは高い反応性を有することで高解像のレジスト構造が得られることを示しており、CAR の長所として上げることができる。SAL601 は、電子線レジストとして既に多くの実績があり、極めて微細な 20-40 nm の幅を持つレジストパターンの作製が報告されている²⁾⁻⁴⁾。

6.3 試料作製方法

図 6.1 に本研究において行った SPL のプロセスフローを示す。SPL のプロセス手順は、レジスト塗布 → 電子線露光 → 現像である。本節では、各工程のプロセス条件について詳細に述べる。

6.3.1 基板の作製

SPL ではレジスト薄膜に電荷注入を行う必要があるため、使用する試料の表面は導電性でなければならない。さらに探針からの注入電荷量を制御する上では SPL に用いる試料の表面はできるだけ平坦であることが望ましい。そこで、本研究では第 5 章で述べた単原子ステップを有するサファイアを基板に用いた。試料の導電性は、サファイア基板にスパッタ法で製膜した Ti 薄膜を堆積させることで得た (スパッタ条件は表 6.1)。図 6.2 にサファイア基板上に作製した Ti 薄膜の形状像を示す。表面の平均粗さ (ラフネス) は 0.1 nm であり、SPL を行う上では充分平坦であった。また、SPL により作製したレジスト微細パターン形状を AFM により測定するためには、現像後に電荷注入が行われたナノスケールのエリアへ探針を再度アプローチさせなければならない。そのため、Ti 薄膜製膜前にあらかじめフォトリソグラフィーを用いたリフトオフにより基板上に Pt/Ta のアライメントマーク (厚さ 30 nm) を作製した。

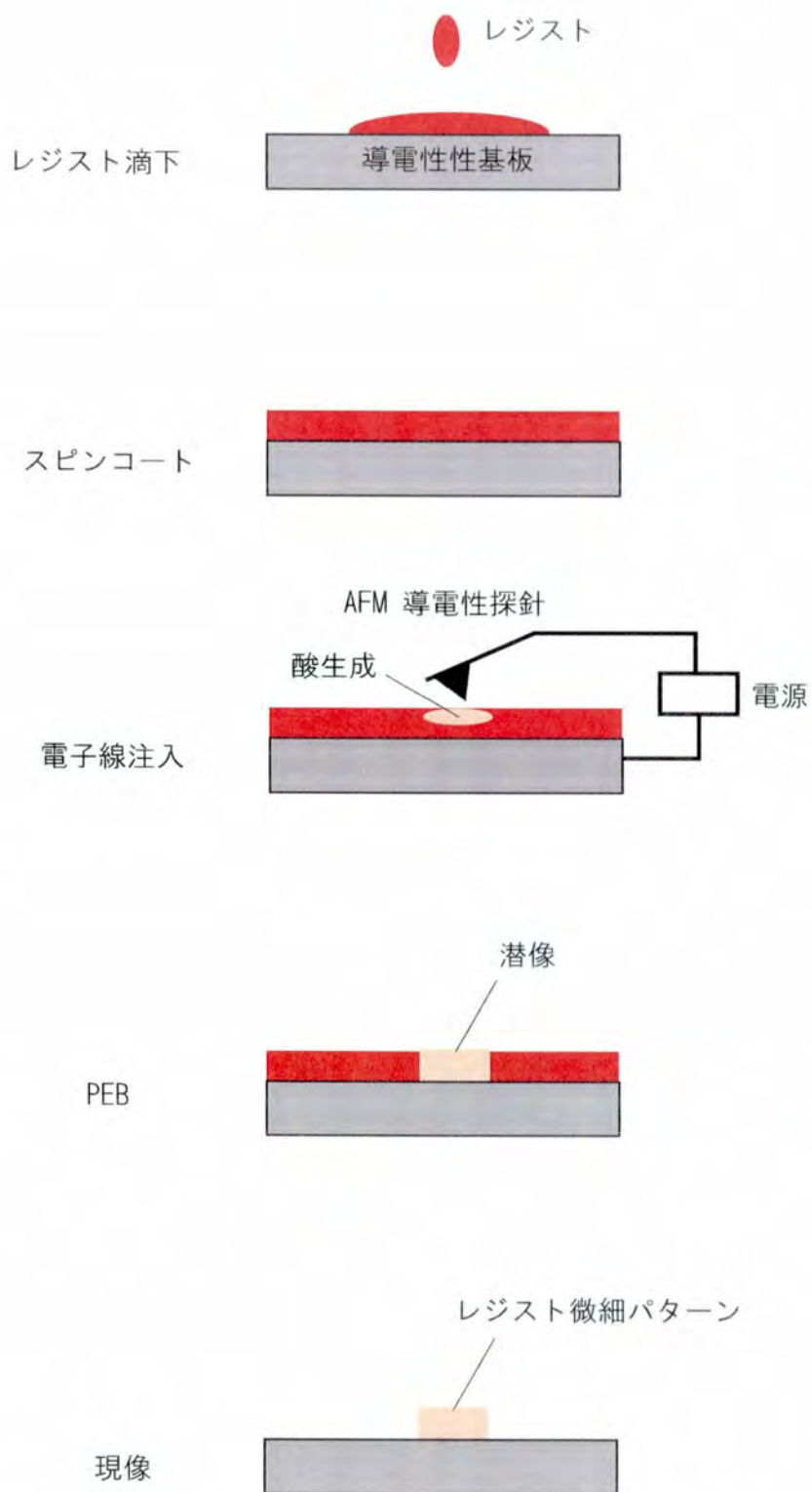


図 6.1 SPL のプロセスフロー

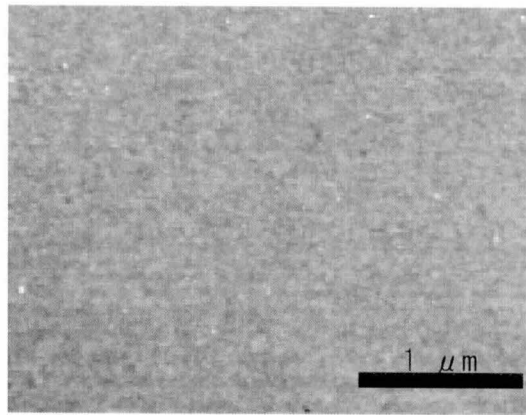


図 6.2 Ti 薄膜の表面形状

6.3.2 レジスト塗布

SPL においてはレジスト膜の厚さは非常に重要な条件である。すなわち、一般に 100 nm を超えるような膜厚を持つレジスト膜に電流を流すにはおよそ 100 V 以上といった AFM の動作系から見て非常に高い電圧を使用する必要がある。また、レジスト膜の厚さは、リソグラフィーで得られる構造の微細さを決定する主要因の一つであり、膜厚が薄いほど得られる構造は微小となる。これらのことから、レジスト膜の厚さが薄い試料を作製する必要がある。そこで、SAL601 をその溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート (propyleneglycolmonomethyleacetate: PGMEA) にて 16.7% に希釈したものをを用いた。

レジスト塗布の実際の手順としては、まず、レジストと試料表面との密着性を高めるために HMDS(hexamethyldisilazane) を 1000 rpm で 10 秒間 → 3000 rpm で 30 秒間の条件でスピコート法により塗布した後、オーブンで 90 度 2 分間ベークした。この基板に希釈した SAL601 を 1000 rpm で 3 秒間 → 7000 rpm で 30 秒間の条件で塗布した。レジスト塗布後の試料はホットプレートにて 85 度 1 分間ベークし、続けてオーブンにて 90 度 30 分間加熱した。ここでレジスト塗布後にベークを行ったのは、溶剤をレジスト膜から除去するためである。本研究において行った電子線露光までの一連のプロセス手順とその条件を表 6.1 にまとめて示す。

プロセス手順	条件
Ti sputtering	スパッタ時チャンバ圧 1.2×10^{-3} Torr, 投入電力 30W, Ar 流量 0.5 sccm, 基板温度 室温
HMDS の塗布	1000rpm-10sec, 3000rpm-30sec
オープンでの加熱	90°C 2 分
SAL601 の塗布	1000rpm-3sec, 7000rpm-30sec
ホットプレートでの加熱	85°C-1min
オープンでの加熱	90°C-30min

表 6.1 電子線露光までのプロセス手順とその条件

6.3.3 電子線露光

AFMによる電荷注入では、探針と試料の位置をナノスケールで正確に制御する必要がある。本研究では、まず、Ptのアライメントマークの位置を通常の形状像観察で把握した後、このアライメントマークの位置を基準にして探針の試料に対する位置を制御し、所望の速度 (0.03 - 5.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$)、所望のパターンでベクトルスキャン (vector scan) を行いながら電荷注入を行った。なお、実際の印加電圧は、Tiの陽極酸化の可能性を完全になくすため、探針に対して試料が負としてある。つまり、探針先端とTi薄膜間の局所的な高電界によりTi薄膜から探針先端に向けて電子線が流れる。また、基板へのレジスト塗布から現像を施すまでの間に、基板が蛍光灯の照明等にさらされると、現像後の基板全体に凹凸が見られた。これは、電子線レジストであるSAL601が蛍光灯の照明等に対しても感光し、結果基板全体にレジストが残留したためと考えられる。このため、AFMの準備や電子の注入にあたっては部屋の照明を消し、また試料の搬送に際しては波長の短い光の透過を妨げる容器を使用し、不要な感光を防止した。さらに本研究で使用したSAL601は汚染に弱く、またレジスト膜作製後現像までにある程度以上の時間 (およそ2時間以上) を要すると、微細構造の作製に支障をきたす可能性が生じる⁵⁾。このためAFMによる電子注入は、試料作製後2時間以内に終了し、その後早急に一連の現像作業を行った。

6.3.4 現像過程

AFMを用いて電荷を注入した基板は、その後直ちにクリーンルームにおいて以下の通り現像を行った。まず、電子注入を施した基板をホットプレートによって加熱した (115

℃で1分間)。これはポストバーク (Post Exposure Bake: PEB) と呼ばれ、CARに熱エネルギーを与え電子の注入に続く二次的な反応の促進に必要な過程である。PEBを行った後、基板を現像液 (MF CD-26, Shipley) に浸し (10 分間) 現像し、それを超純水により洗浄することで現像液の残留を防止し、その後再びホットプレートにより加熱した (115 ℃で1分間)。この、最後のホットプレートによる加熱は、作製したレジストの細線をより強固にするために必要である。なお、超純水により現像液を洗浄する過程では、基板を超純水に浸した (およそ 90 秒間)。現像時には基板を現像液に浸しておくのであるが、この際基板をピンセットなどを用いて軽く振動させる、もしくは現像液の入ったシャーレを軽くゆするといった操作を行うことで、不要なレジストをより確実に除去した。

6.4 バイアス制御法による SPL

AFM では探針-試料間距離をカンチレバーにより検出した両者の間に作用する相互作用力を用いて常に一定に保っているため、原理的には、探針-試料間に一定のバイアスを印加するだけで安定した電荷注入が行えるはずである。そこで、AFM の探針-試料間距離制御系とは独立に外部の直流バイアス源を用いて探針-試料間に一定のバイアスを印加し、両者を流れる電流値をモニタしながら電流値が大幅に変動した場合のみ手動にて印加バイアス値を調整する手法 (ここでは、バイアス制御法と呼ぶことにする) による SPL を行った。

6.4.1 装置構成

本研究では、AFM (SPI3800, Seiko co.) をコンタクトモードで用いて、レジスト膜に局所的な電界を印加することで電荷注入を行った。この時の装置構成の模式図を図 6.3 に示す。この図に示されるとおり、AFM 制御系とは別のファンクションジェネレーターおよび高電圧増幅器 (エコー電子: ENP-4014B) を用いて探針・試料間に電圧を加え、レジスト膜に電荷を注入している。また、電荷注入時に探針と試料の間に流れる微小電流を検出するために、微小電流-電圧変換器 (AD549: Analog Devices) を用いている。実際の電荷注入にあたっては、ナノスケール細線の作製条件を考慮すると、探針と試料の間に流れる電流を 1 -

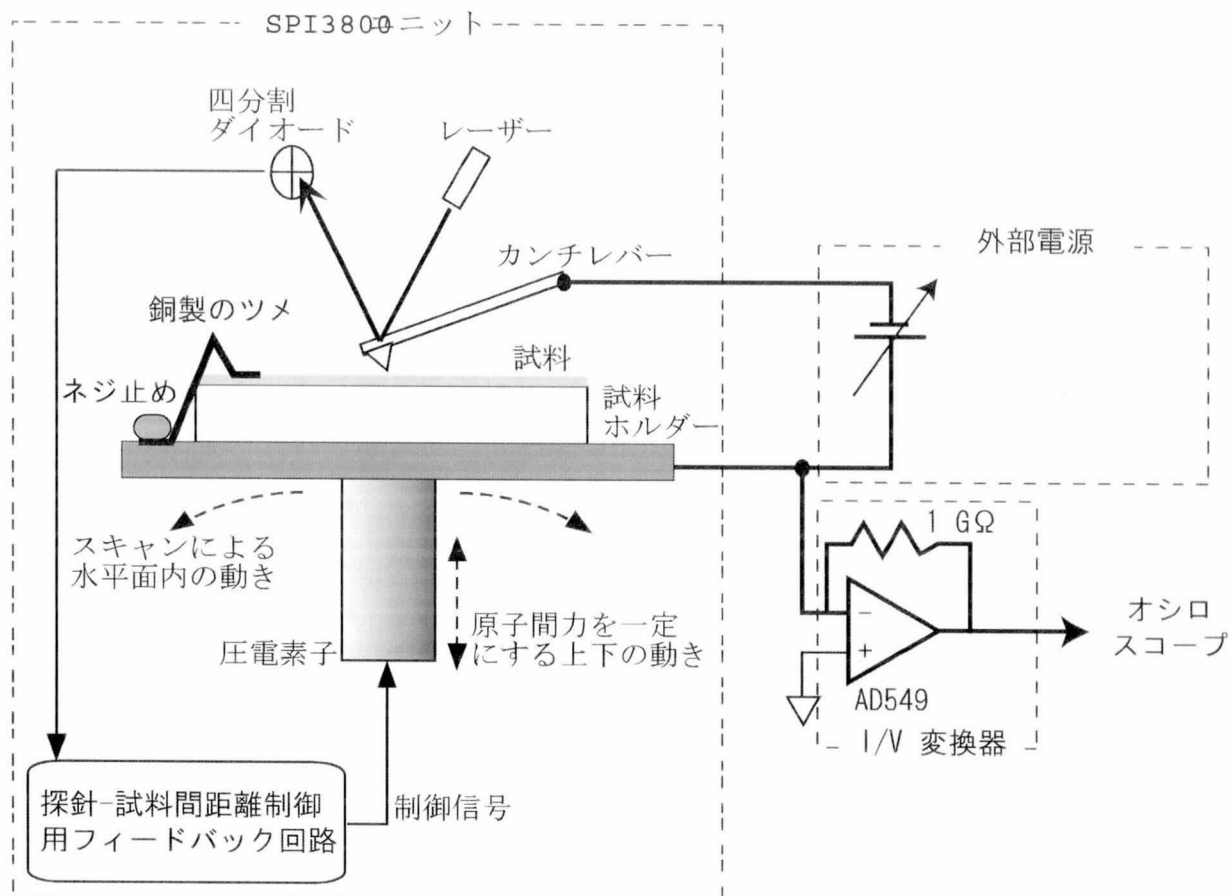


図 6.3 SPL の装置構成 (バイアス制御法)

10 pA 程度に制御しなければならないが、試料への電圧印加においては、レジスト膜の膜厚に応じて電荷の注入に必要な電圧が著しく変化する場合があるため、探針-試料間を流れる微小電流を I/V 変換器により 10^9 の倍率で変換した後、オシロスコープで常にモニターしながら、適宜 探針-試料間に印加するバイアスを手動にて調整した。また、電荷注入に使用する探針は、その導電性が高く、加える電圧 (20 - 60V) に対して十分な耐性を持つ必要がある。そのため、本研究では Au コートカンチレバー (OMCL-RC800PB-1:OLYMPUS) および Pt コートのカンチレバー (CONTPt-16, Nanosensors) を使用した。また、基板と試料ホルダとを確実に導通させるために、試料ホルダに取り付けた銅製の接点を、導電性試料表面に十分に接触させることで、試料ホルダとの導通を得た。なお、電子注入直後及び現像後の形状観察は、コンタクトモードにより行った。

6.4.2 レジスト微細構造の作製

レジスト細線の作製

AFM の導電性探針を微小電子線放出源としてレジスト内に電荷を注入させながら、探針を走査させると、探針の軌跡に沿ったレジスト細線パターンの形成が可能となる。図 6.4 にこの手法により作製したレジスト細線パターンの現像前後の形状像を示す。探針-試料間にバイアスを印加すると、両者の間には静電引力が作用する。図 6.4(a) において探針の走査跡が暗く凹んでいるのは、探針がこの静電引力によってレジスト表面に押し付けられた状態で走査された結果、レジスト表面がわずかにスクラッチされたためと考えられる。このエリアを現像後に再び測定したものが図 6.4(b) である。探針の走査軌跡が (a) とは逆に明るく凸に見えており、レジスト細線が形成されていることが分かる。

次にこの手法を用いて、微細な line-and-space のレジストパターンの作製を行った。その結果を図 6.5 に示す。幅・間隔共に 60 nm のレジスト細線パターンが形成できている。この結果は、実際に本手法による SPL によって、近接効果の影響を受けずに微細で密集したレジストのパターニングを行えることを示している。

ナノギャップパターンの作製

これまでレジストの細線パターンが形成できることを述べてきたが、レジストパターンをそのまま下地の金属薄膜に転写する方法による微細電極の作製を考えた場合、細線パターンだけでなく、ナノギャップパターンの作製が必要不可欠である。最も単純に考えられるナノギャップパターン作製方法は、M. Kato らが行ったような 2 本のレジスト細線パターンをナノメートルオーダーのスペースを置いて並置する方法である (図 6.6(a))⁶⁾。しかし、SPL を安定に行うためには探針の走査速度を遅くする必要があり、この間に周囲の振動や熱など様々な要因で試料がうけるドリフトはナノギャップの大きさを考えた場合、無視できなくなってくる。したがってこの方法によるナノギャップパターンの大きさの制御性には周囲からのドリフトによる制約があるため、本質的にプロセスの再現性は乏しいと考えられる。そこで試料のドリフトの影響を極力排除し、かつ安定したパターン作製を行うため、図 6.6(b) に示すように、電荷を注入しながら走査している探針において一瞬

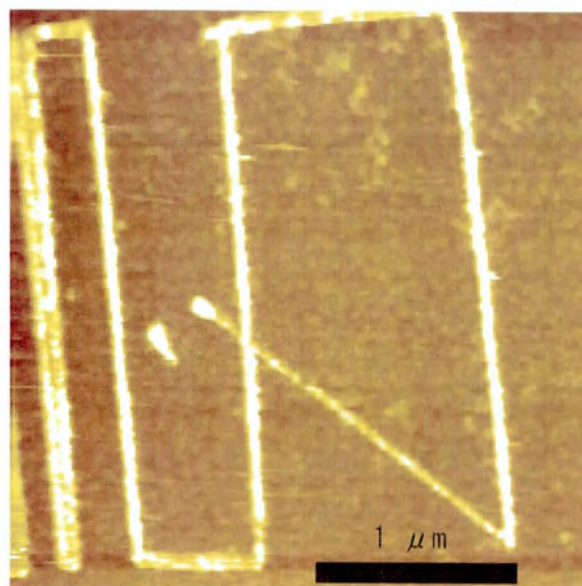
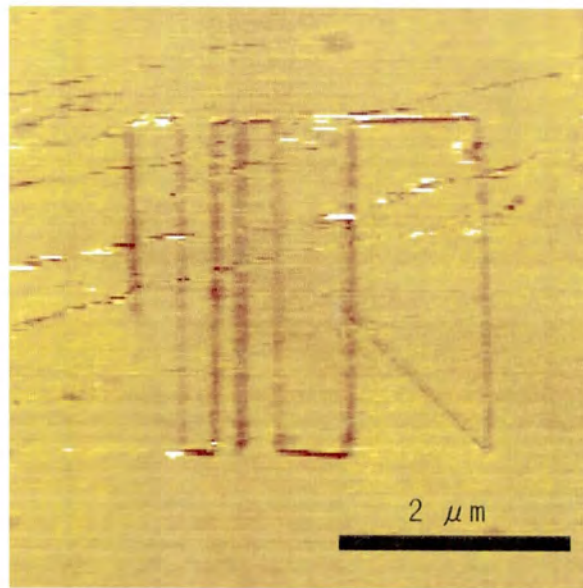
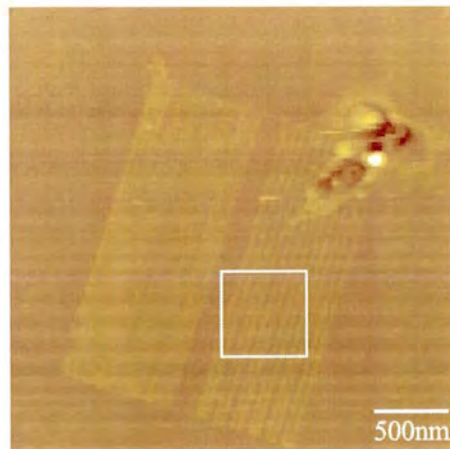
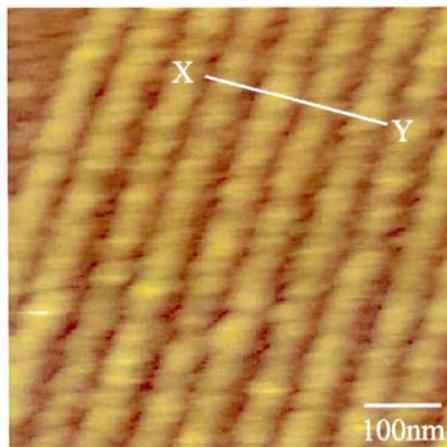


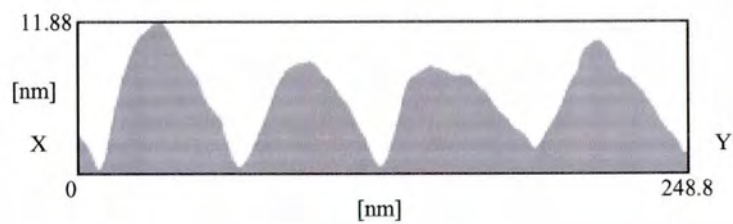
図 6.4 レジスト細線パターンの作製 (a) 電荷注入直後の形状像 (b) 現像後の形状像 印
加バイアス 25 V 注入電流 10- 50 pA 走査速度 0.02 μ m/s



(a)



(b)



(c)

図 6.5 微細な line-and-space のレジストパターン (a) 全体像 (b) 拡大像 (c) 形状像の
ラインプロファイル 印加バイアス 25V 注入電流 5 - 30 pA 走査速度 0.7 $\mu\text{m/s}$

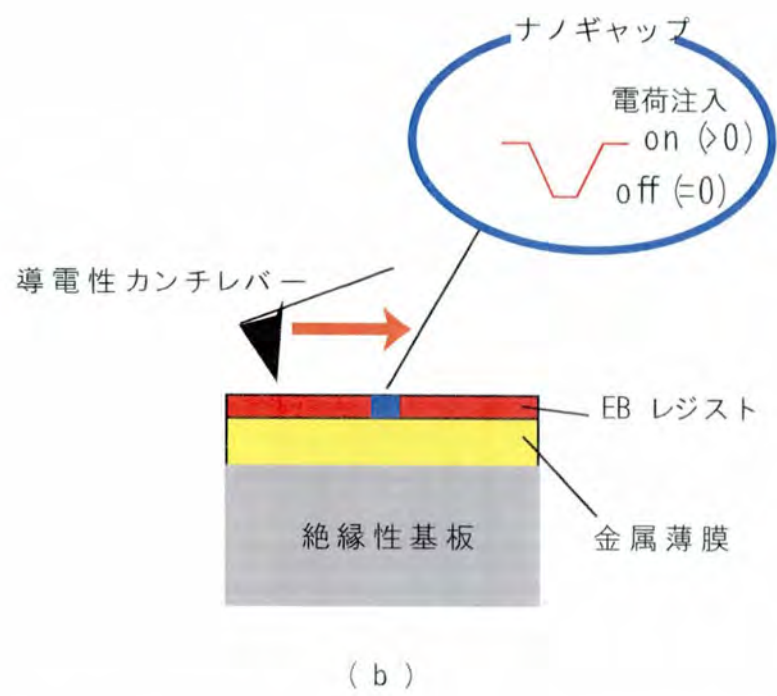
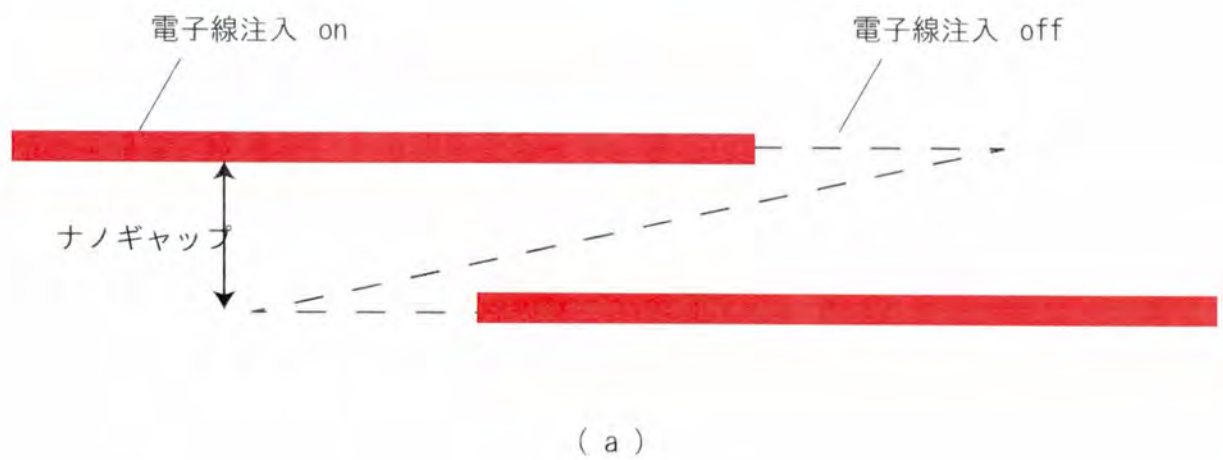


図 6.6 ナノギャップパターンの作製方法 (a) M. Kato らによる方法 (b) 本研究にて考案した手法

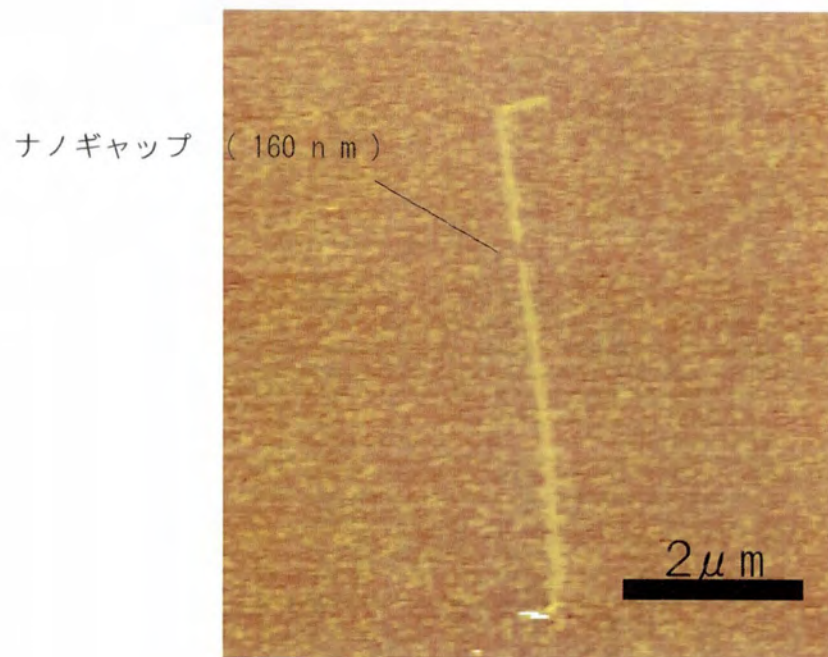
だけ電荷の注入を遮断することでナノギャップパターンの作製を試みた。結果を図 6.7 に示す。図 6.7(a) は電荷注入の遮断時間を 5 秒、(b) は 2 秒としたときの結果である。電荷注入の遮断は、図 6.3 の外部電源の出力調整ツマミを手動でゼロまで回しきることにより行った。手動によるプロセスが入るため、ナノギャップ間隙の制御性について厳密な議論はできないが、遮断時間の長さに応じてナノギャップ間隙が大きくなっており、この手法を用いたナノギャップ間隙の制御が可能であることを示唆している。また、本手法により作製したナノギャップパターンはギャップ間隙だけでなく線幅もナノメートルスケールであることから、より少数の分子系を対象とした電気計測に応用可能である。

6.5 定電流制御法による SPL

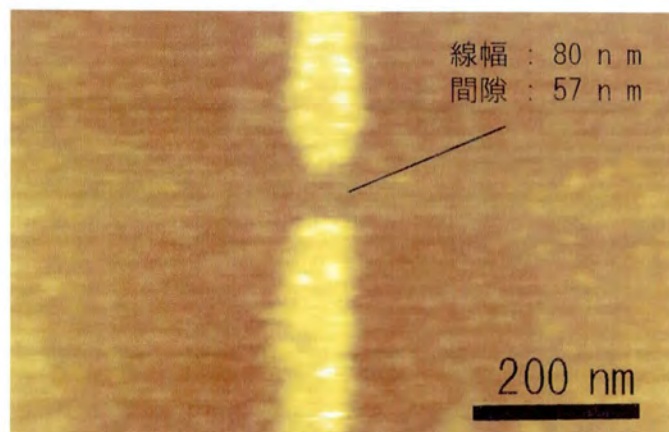
前節では、基本的に探針-試料間に一定バイアスを印加することで電荷注入を行ってきた。しかし、試料への電圧の印加においては、レジスト膜の膜厚に応じて電荷の注入に必要な電圧が著しく変化することに加えて電荷注入時に流れる電流も極めて微小であることから、特に凹凸の大きな試料表面において電荷注入を一定に保つことが困難となり、プロセスの再現性が悪いことが問題であった。プローブ陽極酸化法を含む電子線露光を行う SPL では、探針からの注入電荷量を精密に制御することが、プロセスの安定化と再現性の向上の上で極めて重要であることから、探針-試料間を流れる電流を一定に保ちながら探針を走査させる、定電流制御法による電荷注入が盛んに行われた⁷⁾⁻⁹⁾。具体的には、図 6.3 の外部電源の代わりに定電流源または STM のトンネル電流の制御に用いられるフィードバック制御回路を用いるといったものである。これらの手法は連続的な細線パターンを作製している分には良いが、前節で述べたナノギャップパターンの作製方法が適用できないため、注入電流の一定化と注入電流の遮断を両立し得る独自の制御回路の開発が必要不可欠である。

6.5.1 制御回路の開発

図 6.8 に本研究にて開発した制御回路の回路図を示す。制御回路は I/V コンバーター、VGA(variable gain amplifier)、LPF(low pass filter)、HVA(high-voltage amplifier) から構



(a)



((b))

図 6.7 ナノギャップパターンの作製結果 (a) 遮断時間 5 秒 (b) 遮断時間 2 秒

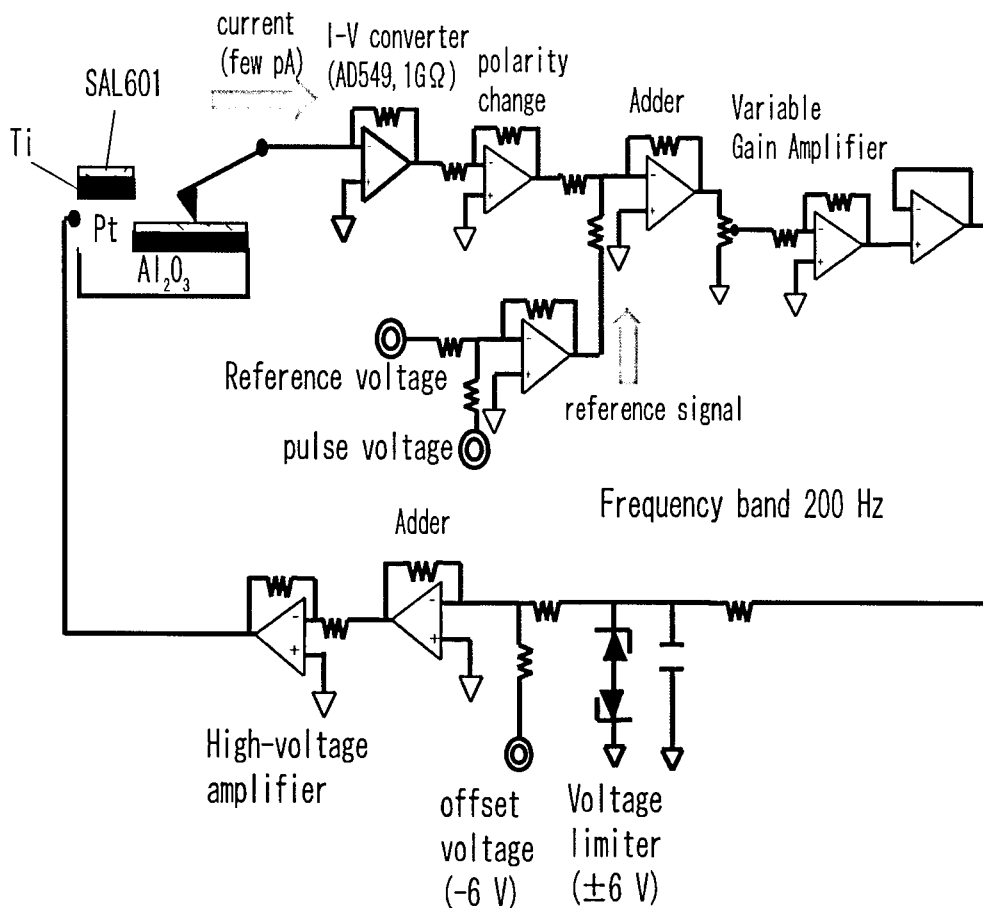


図 6.8 制御回路の回路図

成されている。I/V コンバーターはオペアンプ (AD549: Analog Devices) と $1\text{G}\Omega$ の抵抗からできており、その倍率は 10^9 倍である。I/V コンバーターの出力は、所望の注入電流値に対応する参照電圧信号 (reference voltage) と比較 (減算) され、そのエラー信号 (差分) が VGA にて増幅される。VGA のゲイン及び LPF のカットオフ周波数はそれぞれ 100、65 Hz とした。試料に印加されるバイアス (V_s) を常に $V_s \leq 0$ とするために 2 つのツェナーダイオードにより構成したリミッタ ($\pm 6\text{V}$) とオフセットバイアス (-6V) により HVA に入力されるまでの電圧範囲を $0 \geq V_s \geq -12\text{V}$ とした。HVA としては高圧アンプ (ENP-4014B エコー電子) を使用し、ゲインは 2.5 の値にセットした。ナノギャップパターン作製時は、参照電圧とは逆極性の大きな (0.1V 程度) パルス電圧を印加すると、印加したパルス幅に応じた時間だけ電子線の注入が遮断される。本制御回路の帯域は 200Hz であった。帯域

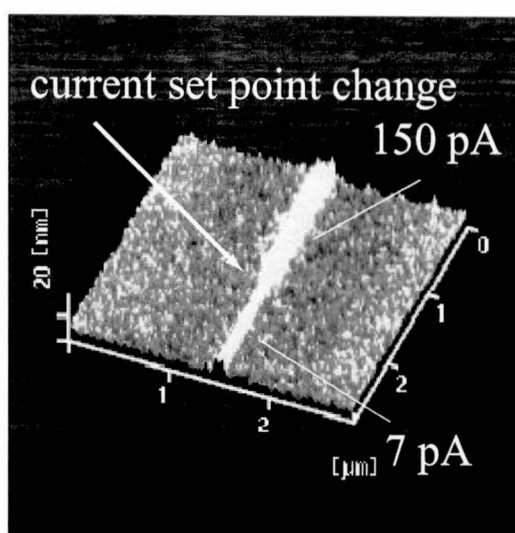


図 6.9 SPL 途中で電子線の注入量を変化させたときのレジストパターン

の律速となっているのは I/V コンバータであるため、I/V コンバータの帯域を改善すれば、制御回路全体の帯域をさらに向上させることが可能である。

この制御回路を用いて SPL を行った結果の一例を図 6.9 に示す。図 6.9 は SPL 途中で注入電流を 7pA から 150 pA に変化させたときのレジストパターンである。注入電流の増加に伴って線幅が 92 nm から 220 nm に増加している。注入電荷量の増加によりレジスト細線の幅が広がることは、既に K. Willder らによって報告されており¹⁰⁾、この結果は彼らの報告と一致している。このことから、実際にこの制御回路により電子線注入量の制御が行われていることが明らかとなった。

6.5.2 凹凸表面上での SPL

定電流制御法により、凹凸の大きな試料表面上においても安定して SPL を行えるようになった。結果を図 6.10 及び 図 6.11 に示す。図 6.10 はレジスト細線のクロスパターンである。先述したように電子線注入直後のレジスト表面は平坦ではなく、探針の走査に起因した凹凸が発生するが、定電流制御法を用いることによりこのような凹凸表面上においても安定して一定量の電子線注入が可能であることが示された。また、レジスト細線の交差部分周辺において、余分なレジストの残骸が全く見られない。このことは、高エネルギー

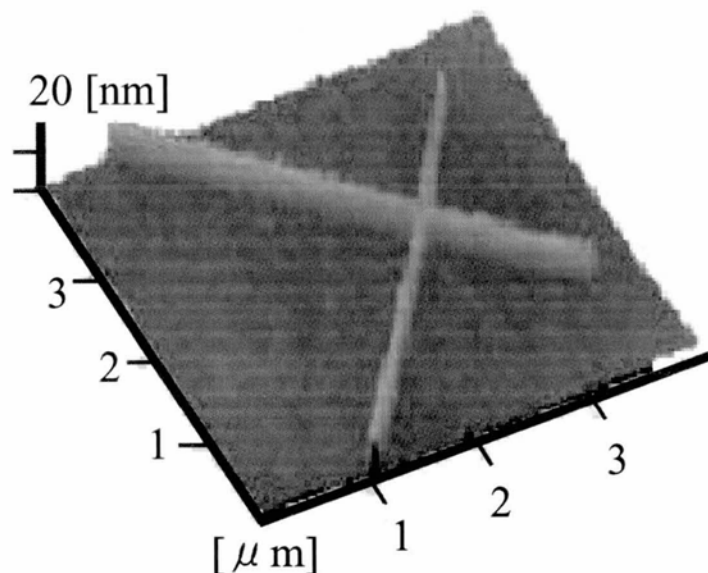


図 6.10 レジスト細線のクロスパターン

ギーの電子線注入を行う既存の EB リソグラフィーで問題となっている近接効果がかなりの程度抑えられていることを示している。

図 6.11 はマスク蒸着法により作製した Pt ステップ構造のエッジ部分におけるレジスト細線パターンである。ステップの高さは 60 nm である。リフトオフとは異なりマスク蒸着では、エッジ形状は傾斜状であるため、探針はエッジ部分においても Pt の形状に追随することができ、連続的なレジスト細線パターンの形成が可能となる。

ナノスケールの微細回路を想定した場合、図 6.10 のクロスパターンは回路内配線パターンの分岐に対応し、図 6.11 の金属ステップからの連続細線パターンはパッド電極との接続に対応すると考えると、これらの結果は、本手法により作製したレジストパターンをそのまま金属薄膜に転写することができれば、分子エレクトロニクスにおいて個々の機能性有機分子への電氣的接続を担うナノスケール微細回路の作製に応用できることを示して

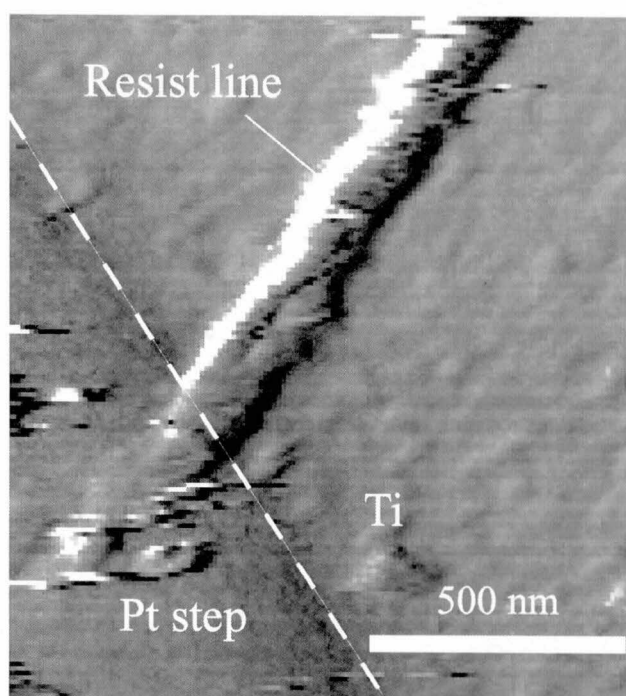


図 6.11 Pt ステップのエッジ部分におけるレジスト細線パターン (Dif 像)

いる。

6.5.3 ナノギャップ間隙の制御性

図 6.8 の制御回路を用いた時のナノギャップ間隙の制御性を評価するため、印加するパルス電圧の時間幅を変えてナノギャップパターンを作製し、作製されたパターンのギャップ間隙とパルス電圧の時間幅との関係を調べた。結果を図 6.12 に示す。なお、ナノギャップ間隙は現像後のレジストパターンを AFM により測定することで得た。また、各プロットにおける SPL 条件は、走査速度 $0.03\mu\text{m/s}$ 、注入電流 7 pA である。図中の丸印のプロットは新品の Au コートカンチレバーを、三角印は以前に何度か使用したことがある古いカンチレバーを使用したときの結果を示す。新品のカンチレバーを用いた場合は、パルス幅とギャップ間隙との間で再現性よく、ほぼ比例関係が成立した。しかし、古いカンチレバーを用いた場合には、新品のカンチレバーの場合の比例関係からは大幅に外れた結果となった。この原因を調べるため、新品のカンチレバーの探針と先ほどの古いカンチレ

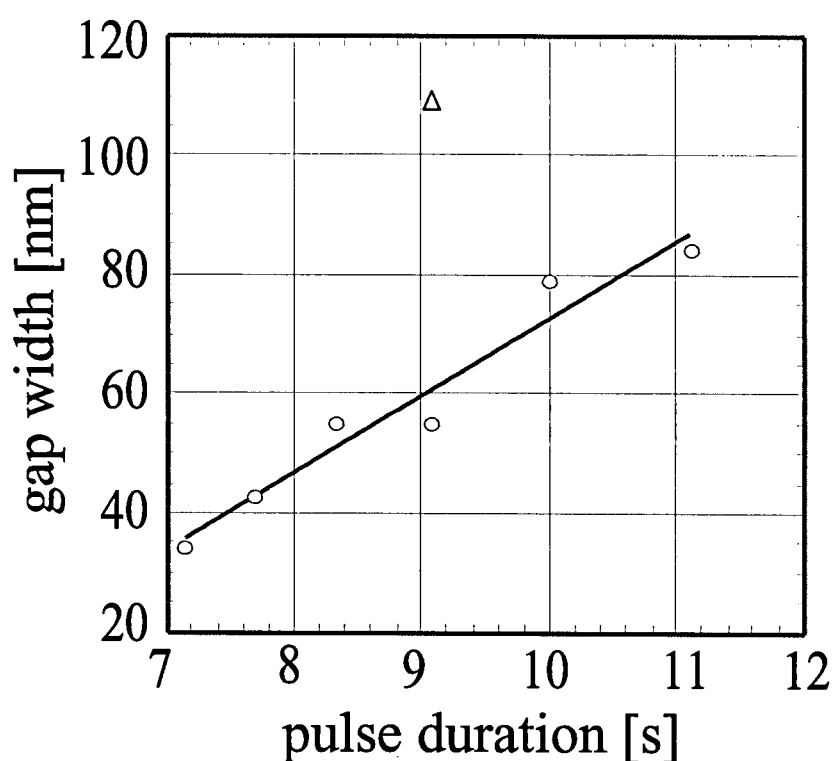
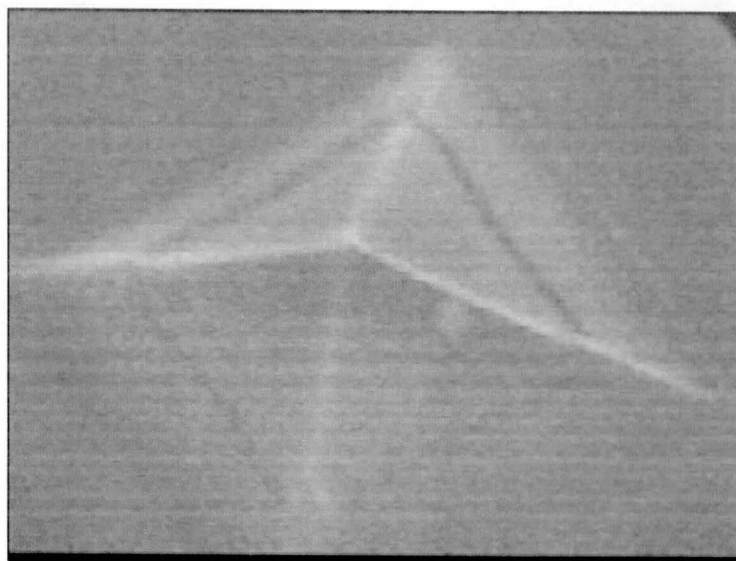
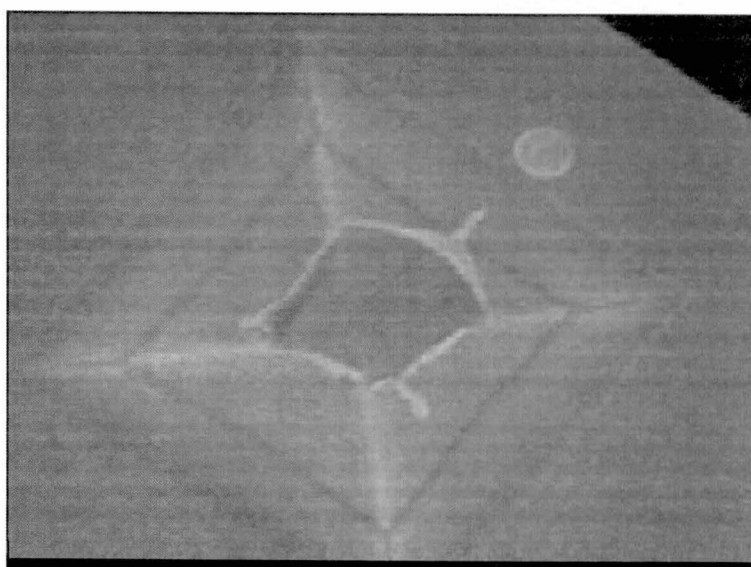


図 6.12 パルスの時間幅とナノギャップ間隙の関係

バーの探針を SEM により観察した。結果を図 6.13 に示す。新品のカンチレバーと比較して古いカンチレバーの探針先端部では Au のコーティングがめくれあがっているのが確認された。この場合、探針先端部は電気伝導性がないため、SPL 時の電流注入は探針先端からではなく、先端部周辺の Au コートから行われており、図 6.12 に示したナノギャップ間隙とパルス電圧幅との比例関係からの大きなずれは、このような探針先端形状の劣化が大きな要因になっているものと考えられる。図 6.14 には同一ライン上に続けて 2 つのナノギャップを作製したときの結果を示す。2 つのナノギャップパターンは同一のパルス電圧を印加して作製したものである。上のナノギャップ間隙が 84 nm、下が 92 nm であり、ほぼ同じ大きさのギャップが作製できている。探針先端の形状劣化の問題が解決されれば、より大きさの揃った複数のナノギャップを 1 ライン上に作製することも可能になると考えられる。



(a)



(b)

図 6.13 探針の SEM 像 (a) 新品のカンチレバーの探針 ($\times 5000$) (b) 古いカンチレバーの探針 ($\times 4500$)

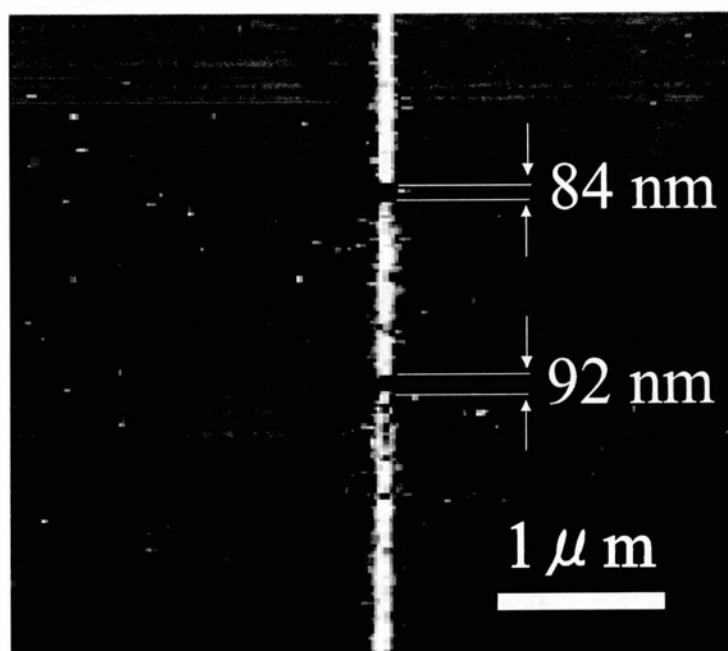


図 6.14 連続して作製した2つのナノギャップパターン

6.6 レジストパターンの転写

これまで、レジスト微細パターンの作製結果について述べてきたが、実際に微細電極を作製するためには、レジストパターンを基に何らかの方法で金属の微細構造を作製する必要がある。一般にレジストプロセスから金属のパターニングを行う手法としては、(1) リフトオフ (2) プラズマエッチング (3) ケミカルエッチングがある。これらすべての手法を試してみた。

まずリフトオフについては、第5章の極薄 Pt (厚さ 2nm) を用いてもリフトオフすることができなかった。考えられる原因としては、レジストの厚さが 20 nm と非常に薄いために、図 6.15 に示すように横から飛来してくる金属粒子によってレジストパターン上部の金属と試料表面の金属がつながってしまい、リフトオフできなくなっていることが考えられる。

プラズマエッチングの場合では、下地の Ti 薄膜がエッチングされてしまう前にレジストパターンの消失が確認された。やはりレジスト厚が薄いため、エッチング耐性が不十分であったと考えられる。

レジストリムーバーによる洗浄

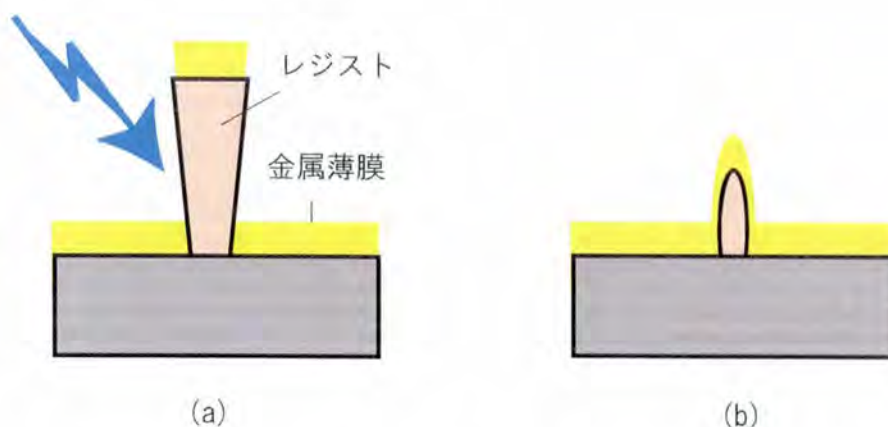


図 6.15 リフトオフにおけるレジスト膜厚の影響 (a) 通常のレジスト厚膜の場合 (b) レジストの厚みが薄い場合 (b) では試料表面の金属とレジスト上の金属がつながっているためリフトオフが不可能となる

上記2つの手法の失敗はいずれも SAL601 の薄さに起因していると考えられる。これに対し、ケミカルエッチングでは、溶液中において試料の攪拌等を行わない限り物理的な衝撃は全くないため、レジストと Ti 薄膜の化学反応性の違いを考慮した適切なエッチャント溶液を選択すれば、パターンを転写できる可能性がある。

6.6.1 エッチャント溶液の選定

これまでに Ti のエッチングに用いられてきたエッチャントの一覧を表 6.2 に示す^{11),12)}。このように様々なエッチャントの候補が挙げられているものの、これらすべてが本研究

エッチング液	混合条件・エッチング条件
HCl	濃度 20%、温度 沸点
H ₂ SO ₄	濃度 40%、温度 40°C
HNO ₃ :HF	5:1
H ₂ O ₂ :HF:H ₂ O	1:1:4
CH ₃ COOH:HNO ₃ :HF	1:3:1
HF:H ₂ O	1:1

表 6.2 Ti に用いられるエッチング溶液

における Ti 薄膜のエッチングに適用できるわけではなかった。この原因は、大気中において Ti 表面に形成される Ti の自然酸化膜であった。すなわち文献で記載されているエッチャントはバルクの純 Ti に対するエッチャントであるのに対し、本研究で用いた Ti 薄膜は厚み 4 nm のうち少なくとも 1 nm 程度は Ti 自然酸化膜であると考えられるため、用いるエッチャントとしては、純 Ti と同時に Ti 自然酸化膜をエッチングできるものが必要とされるのである。Ti 自然酸化膜をエッチングできるのはフッ酸と熱濃硫酸しかなく¹⁴⁾、このうち熱濃硫酸はレジストへのダメージが大きいと予想されることから、フッ酸をエッチャントとして選定した。

6.6.2 Ti 細線の作製

図 6.16 にケミカルエッチングを用いたパターン転写により作製した Ti 細線の形状像を示す。用いたエッチャントはフッ酸を超純水で 0.02% に希釈した diluted HF である。エッ

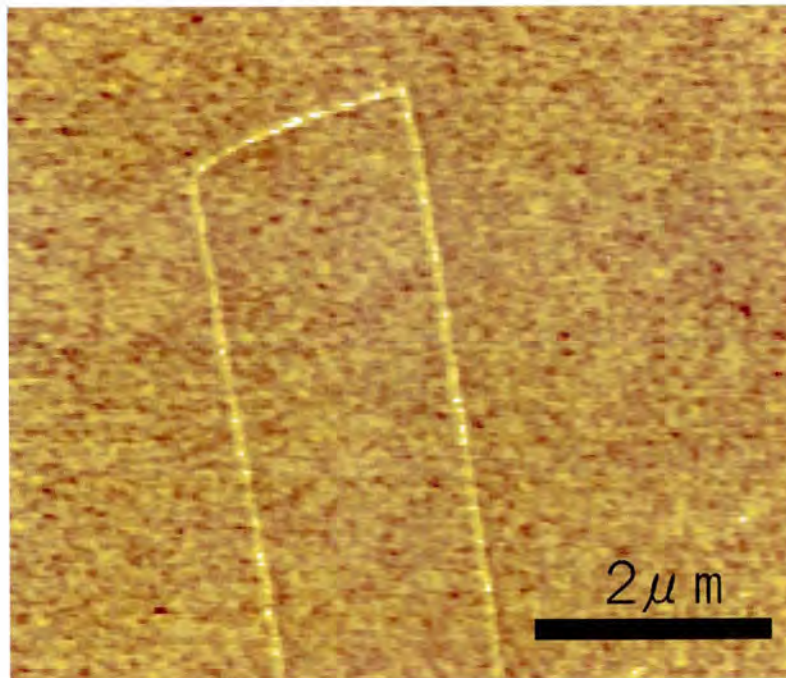


図 6.16 Ti 細線の形状像

チング温度は室温、エッチング時間は 20 分であった。また、エッチング後、レジストは 80°C に加熱したレジストリムーバ (MICROPOSIT 1165:Shipley) により完全に除去した。

次に AFM の導電性探針を用いて図 6.17 のような手法により、作製した Ti 細線の導電性の有無を調べた。結果を図 6.18 に示す。図 6.18(b) では、Ti 細線上では導通があるの

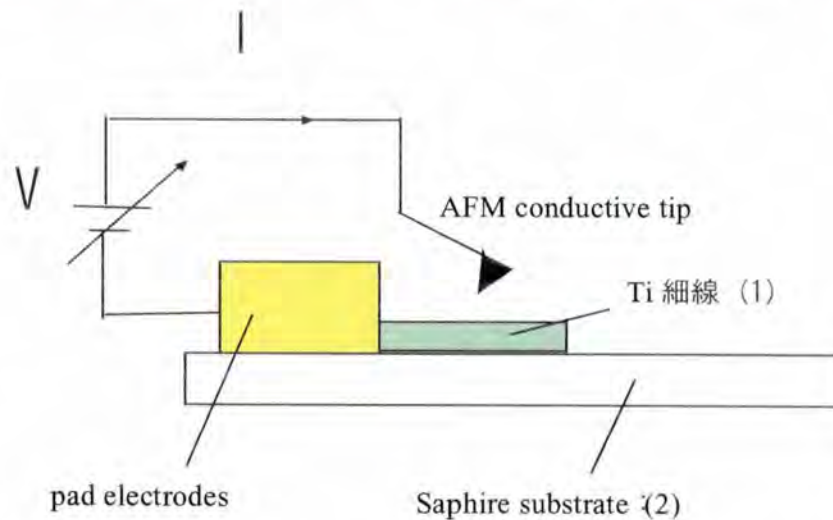
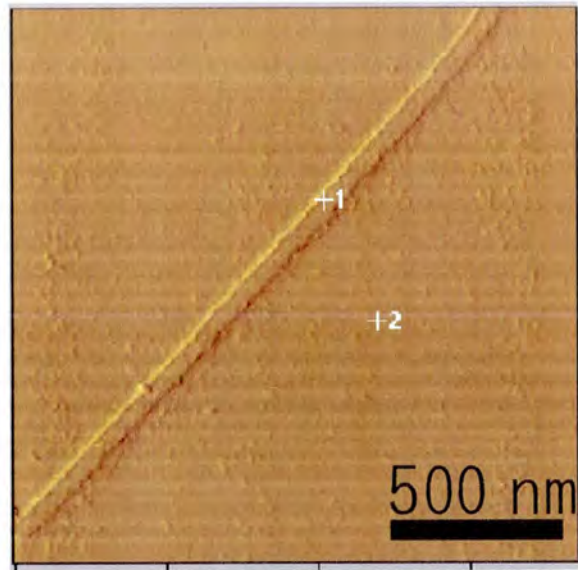


図 6.17 Ti 細線の導電性を調べるためのセットアップ

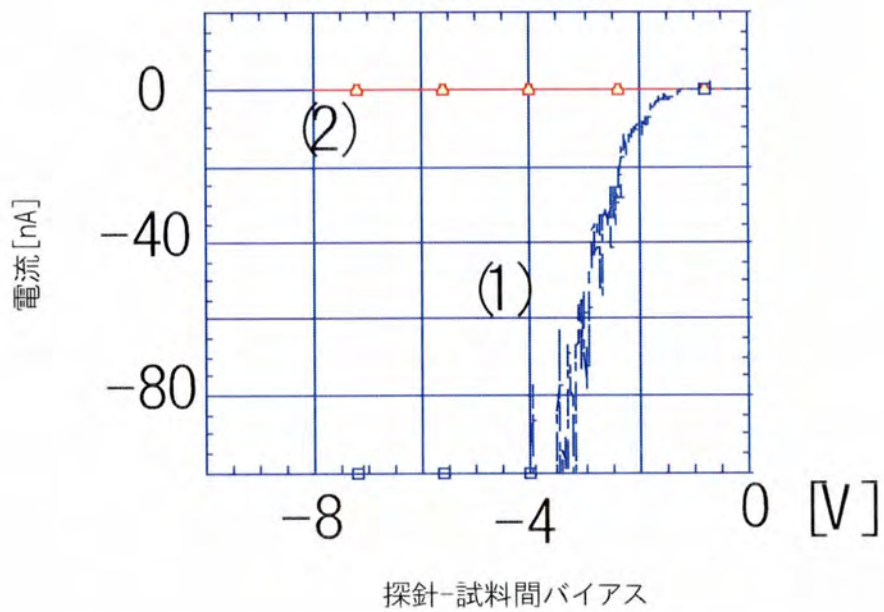
に対し、Ti 細線以外のところでは導通がなかった。この結果から、レジスト細線パターンは下地の Ti 薄膜に転写され、これにより作製された Ti 細線は導電性を有していることが明らかとなった。

6.7 Ti 微細電極の作製

これまでの結果を基に実際に Ti 微細電極の作製を行った。図 6.19 に微細電極作製のプロセスフローを示す。Ti 細線と Au パッド電極との接続は、Pt のアライメントマークを位置の基準として、先に Ti 細線を形成した後、位置あわせフォトリソグラフィーのリフトオフにより Au パッド電極を Ti 細線上に作製することにより得た。図 6.20 に作製した Ti 微細電極を示す。(a) は微細電極全体の形状像である。(a) の左横にパッド電極と Ti 細線の配置の概観を示す。(c) のラインプロファイルよりギャップの深さは Ti の膜厚とほぼ等しいことから、完全なギャップが形成されていることが分かる。今後、このような微細電極の少数分子系の電気特性測定への応用が期待される。

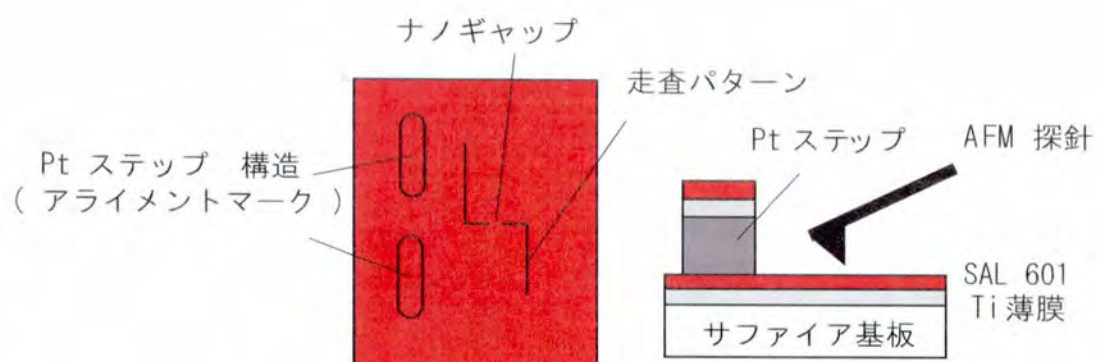


(a)

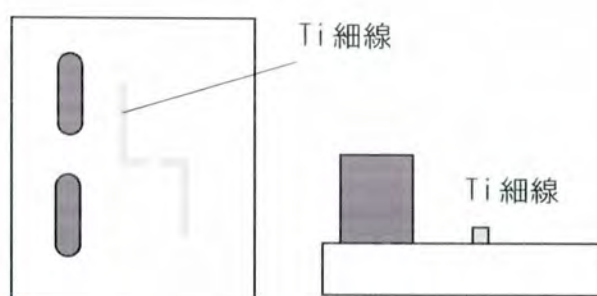


(b)

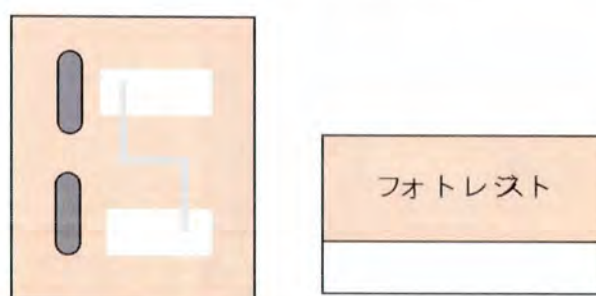
図 6.18 Ti 細線の導電性 (a) サファイア基板上的 Ti 細線 (Dif 像) (b) (a) 中の各点における I/V 特性。グラフ中の番号は (a) 中の番号が付けられた測定地点に対応



(1) 電子線露光



(2) 現像・エッチング

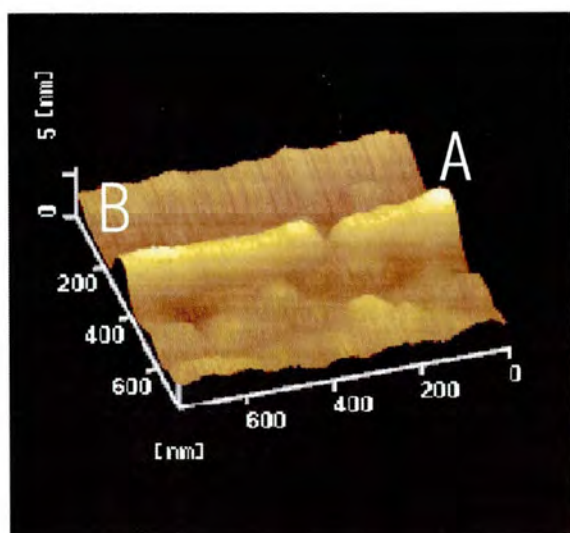
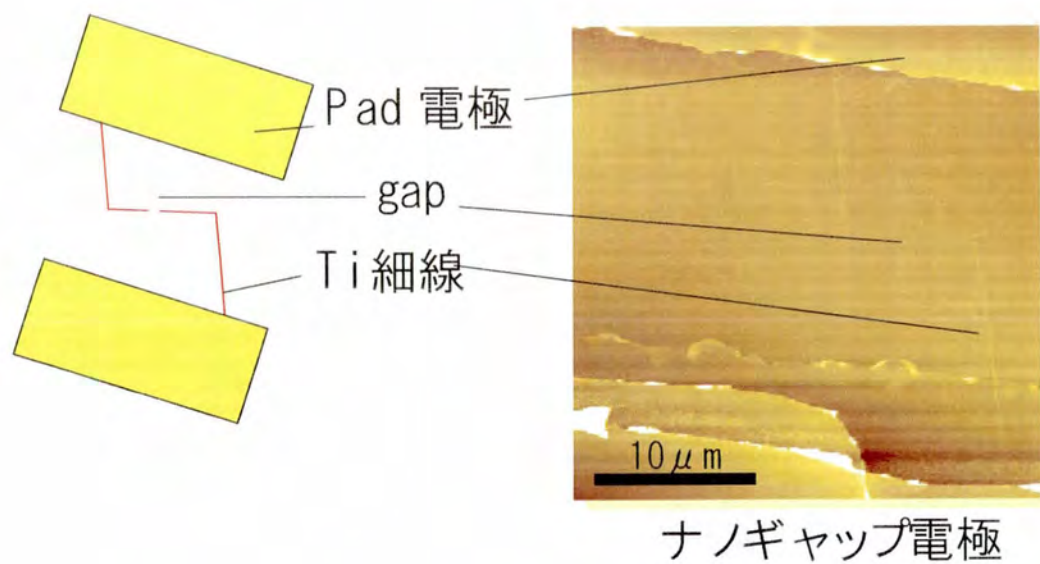


(3) 位置あわせフォトリソ

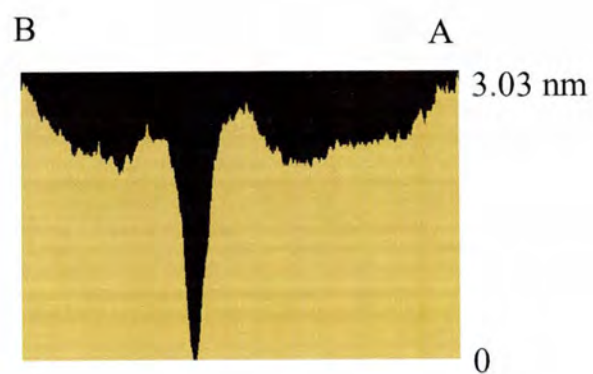


(4) Au 蒸着・リフトオフ

図 6.19 Ti 微細電極作製のプロセスフロー



(b)



(c)

図 6.20 Ti 微細電極 (a) 全体像 (b) ナノギャップ部分の拡大 (3D) (c) ナノギャップ間隙のラインプロファイル

6.8 貴金属微細電極の作製と今後の課題

これまでは金極材料に Ti を用いた場合の微細構造の作製について述べてきた。このような Ti の微細構造は、導電性を有していることから、分子エレクトロニクスの微細配線としての応用が期待でき非常に興味深い、より基礎的な少数分子系の電気特性を議論していくためには、表面に酸化膜を形成しない貴金属の微細電極作製が必要不可欠となってくる。しかし、前節でも述べたように、本手法により作製したレジストパターンは、レジスト膜厚の薄さからパターンの転写はレジスト直下の Ti 薄膜に限られる。本手法に限らず、レジスト膜厚の薄さに起因するパターン転写の問題は、SPL について回る本質的な問題点と言える。

ここで、Marrian から米国海軍研究所のグループによる興味深い報告がある¹⁵⁾。彼らは種々のシラン系 SAM 膜を用いた SPL を行い、SAM 膜に用いる分子によって、後続のプロセスでのエッチング選択性や耐性を変化させることができると報告した。彼らは、シラン系 SAM 膜として PEDTA(phenylethylenediamine)-Si(OCH₃)₃ を用い、これに STM を用いて SPL を行った後に、シラン基と反対側の分子鎖にあるエチレンジアミンを利用して Pd 処理を行い、無電解 Ni メッキ膜の形成を可能にした。これによりドライエッチングに対する耐性が高い Ni 膜 (厚さ 25 nm) を堆積した。実際に SF₆ による反応性イオンエッチングにおいて、200:1 の高い選択性が得られることを示している。

このように SPL によって貴金属薄膜を直接微細加工することができなくても、SPL において作製したレジスト微細パターンを何らかの金属薄膜に転写することが可能であれば、その金属薄膜を top imaging layer とする多層レジストプロセスを行うことにより、リフトオフやプラズマエッチングなど従来の加工技術を用いて貴金属薄膜のナノリソグラフィが可能になると考えられる。図 6.21 に本研究において作製した Ti 微細構造を top imaging layer として用いた場合の多層レジストプロセスを示す。用いるサンプルの構成は SAL601/Ti 薄膜/厚膜レジスト/基板である。これまで述べてきた SPL プロセスにより厚膜レジスト上の Ti 薄膜に SAL601 の微細パターンを転写し、今度は Ti のパターンをマスクとして厚膜レジストへのパターン転写を行う。パターン転写された厚膜レジストはリフトオフ及び後段のエッチングプロセスにおけるマスクとして利用できる。

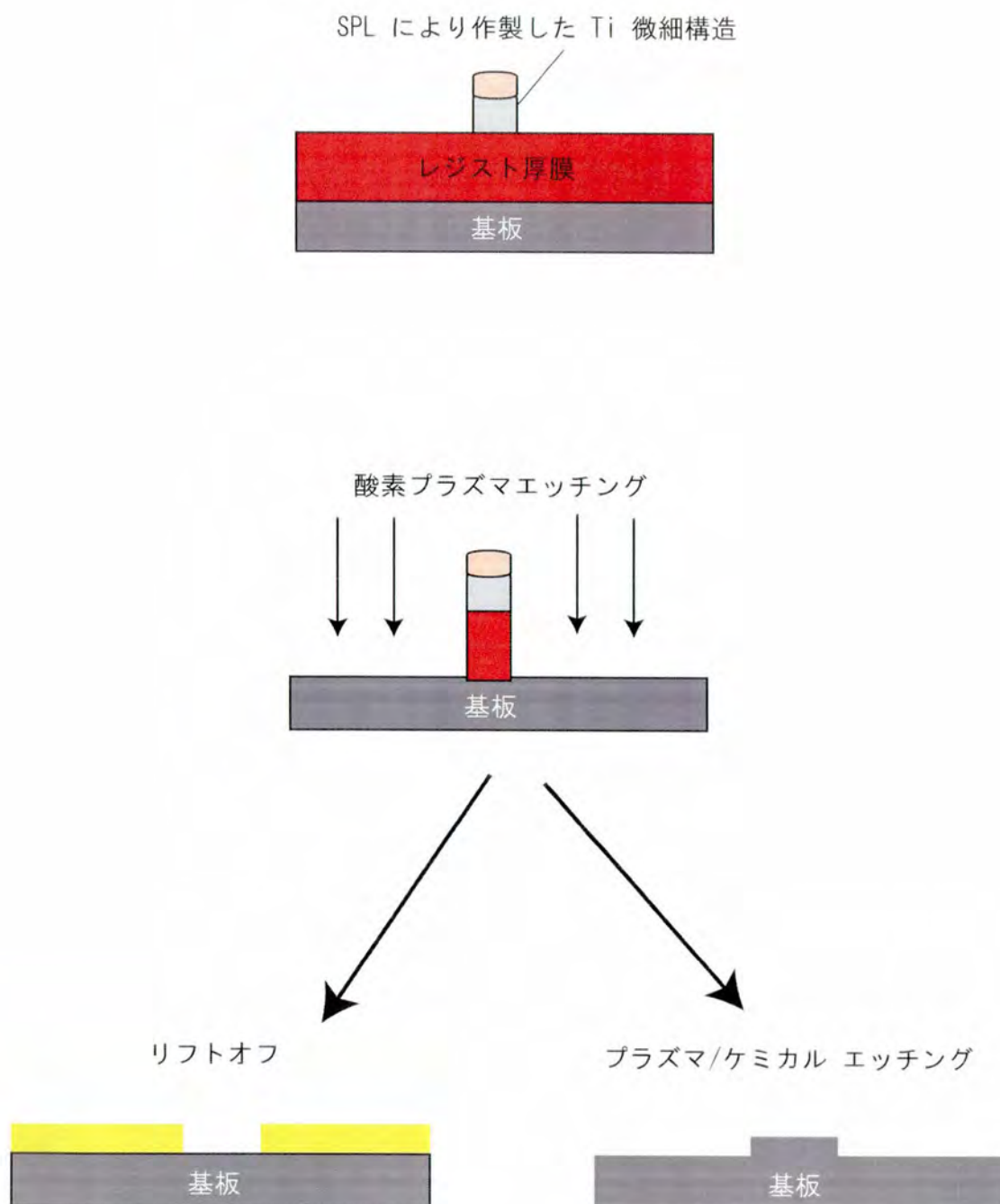


図 6.21 本研究の SPL が適用できる多層レジストプロセス

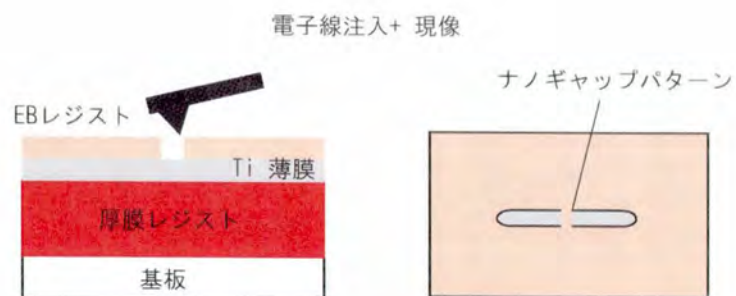
実際に Ti 薄膜/厚膜レジスト/基板の多層構造に対し SPM ナノリソグラフィーを行うことで微細構造を作製した報告が S. Ho らにより為されている^{16),17)}。彼らはスクラッチングにより Ti 薄膜上にナノスケールの溝を作製し、この溝を開口として酸素プラズマにより下地のレジスト厚膜のエッチングを行った。本研究の SPL の場合、Ti 細線の幅が数十 nm のオーダーであるため、下地レジストの厚みが大きい場合、酸素プラズマエッチングにおいてかなり高いアスペクト比が要求されることになり、下地レジストの厚みが Ti 細線の幅に律速される可能性がある。しかし、本研究で開発した SPL における電子線注入の手法は、SPL 可能なすべての EB レジストに対して適用できるものであり、SAL601 のようなネガ型レジストではなく、PMMA やアモルファスカーボン薄膜などのポジ型 EB レジストを用いれば、スクラッチを行わなくとも SPL により、S. Ho らと同様な状況にすることができ、酸素プラズマエッチング時に要求されるアスペクト比の要求はある程度緩和されるはずである。また、S. Ho らの報告は金属細線の作製に留まっているが、本研究で開発したナノギャップパターン作製方法を用いれば、図 6.22 に示すようにリフトオフプロセスにより貴金属微細電極の作製も原理的には可能と考えられる。エッチングプロセスにおける精緻なプラズマ条件の制御が今後の課題である。

6.9 結論

本研究では微小な AFM 探針を電子線放出源として利用することで、近接効果の影響を受けずにレジスト描画を行うことが可能な走査プローブリソグラフィー (SPL) に着目し、その制御性・安定性についての検討を行った。以下に本章で得られた知見を簡潔に述べる。

1. AFM による探針-試料間距離制御に加えて、定電流制御回路による探針-試料間電流の制御を併用することにより、注入電荷量の変動しやすい凹凸表面上においても安定した SPL を行えることを明らかにした。また、描画中に注入電荷量を意図的に変化させることで、細線パターンの線幅が変更できることを示した。
2. 定電流制御回路において独自の改良を加え、所望の場所で任意の時間電荷注入を遮断できる機能を付加し、これを用いることにより、細線パターン中に 10 nm の精度で制御されたナノギャップパターンを作製することに成功した

3. SPLにより形成したレジストの微細パターンをケミカルエッチングにより下地 Ti 薄膜に転写することで、実際に Ti の微細構造の作製に成功した。さらに作製した Ti 微細構造が導電性を有することを AFM により確認し、この Ti 微細構造が有機ナノエレクトロニクスにおける微細配線に応用可能であることを示した。また、レジストの微細パターンが Ti 薄膜に転写可能であることから、この Ti 薄膜を 2 層レジスト構造の Top imaging layer とし、プラズマプロセスにより下地レジストへパターン転写できれば、任意の金属種に対して微細加工を行える可能性があることを指摘した。



Ti 薄膜へのパターン転写



酸素プラズマエッチング



貴金属蒸着



リフトオフ



図 6.22 ポジ型レジストを用いた場合の多層レジストプロセス

参考文献

- 1) H. Ito and C. G. Willson: *Polym. Eng. Sci.* **23**, 1021, (1983)
- 2) T. Yoshimura, Y. Nakayama and S. Okazaki: *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 2615, (1992)
- 3) E. A. Dobisz, T. N. Fedynyshyn, D. M. Loretta and R. Bass: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3773, (1998)
- 4) N. Glezos, G. P. Patsis, I. Raptis, P. Argitis, M. Gentili and L. Grella: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 4252, (1996)
- 5) K. Willder, H. T. Soh, A. Atalar and C. F. Quate: *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1811, (1997)
- 6) M. Kato, M. Ishibashi, S. Heike and T. Hashizume: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4317, (2001)
- 7) H. Sugimura and N. Nakagiri: *Nanotechnology* **8**, A15, (1997)
- 8) M. Ishibashi, S. Heike, H. Kajiyama, Y. Yada and T. Hashizume: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1581, (1998)
- 9) K. Willder and C. F. Quate: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3864, (1998)
- 10) J. L. Vossen and W. Kern: *Thin film processes* (ACADEMIC PRESS), 1978
- 11) 植岡 清武、二瓶 公志: フォトエッチングと微細加工 (総合電子出版社), 1977
- 12) 清野 学: 酸化チタン-物性と応用技術 (技報堂出版), 1991

- 13) C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz and J. L. Calvert: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 390, (1994)
- 14) S. Ho, S. Altmeyer, A. Hamidi, B. Spangenberg and H. Kurz: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1983, (1998)
- 15) S. Ho, A. Hamidi, S. Altmeyer, T. Koster, B. Spangenberg and H. Kurz: *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2822, (1998)

第7章 結論

本研究では、有機ナノエレクトロニクス実現の上で必要不可欠な電極/少数分子系/電極 という基本システムの構築と評価技術の確立を目的として、SPM を微細構造作製と微視的電気特性評価の両方向に応用し、それに向けての課題と解決策についての検討を行った。

第4章では、動作中の M5T 薄膜トランジスタに対して KFM 測定を行い、以下の知見を得た。

1. チャネル層に M5T の単層膜を用いた有機 TFT を作製し、トランジスタ動作させることに成功した。これにより、ゲートバイアスにより誘起されたキャリアが有機薄膜/ゲート絶縁膜界面近傍に閉じ込められていることが初めて実験的に実証された。
2. 電極間を架橋した M5T 単層膜にバイアスを印加した状態で KFM 測定を行い、単層膜内において電圧降下が徐々に生じている様子を観測した。この結果は、M5T 単層膜が微結晶から構成されたアモルファスライクな構造であることを示唆している。
3. M5T 2層アイランドの KFM 測定の結果、単層膜に比べ2層膜では膜質が改善され、導電率が劇的に向上することが初めて明らかとなった。さらに電極間をフルカバレッジした2層以上の多層膜では、バイアスを印加しても膜内では電圧降下が全く無く、そのほとんどは陽極電極/有機薄膜 界面で降下していることが明らかとなった。

このように KFM により、線形領域における有機 TFT の動作について多くの知見を得ることができ、有機デバイスの評価手法として KFM が極めて有効であることを実証することができた。

第5章では、電極端近傍における有機薄膜の局所物性評価を目的として、原子レベルで平坦で有機分子鎖と同程度の厚みを有する極薄金属薄膜の作製について述べた。以下にここで得た知見を簡潔に示す。

1. 極力チャンバー圧の低い状態でスパッタを行うことにより、原子レベルで平坦な極薄

Pt 薄膜の作製に初めて成功した。また、FET 特性測定及び KFM 測定によりこの極薄 Pt が電極として機能し得ることを明らかにした。

2. 熱酸化膜付の Si (B ドープ、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) 基板上に極薄 Pt のステップ構造を作製し、この Pt と Si 間にバイアスを印加した状態でステップエッジ付近の KFM 測定を行った。その結果、M5T 単層膜はステップエッジを起点として薄膜を形成していくが、その初期過程においては電極と薄膜との接触が不十分な箇所が存在し、この部分では電極と薄膜との間で電荷注入が著しく制限されていることが明らかとなった。
3. AFM 探針を用いたスクラッチ加工により極薄 Pt のナノギャップ電極を作製することに成功した。このナノギャップ電極に M5T 分子を蒸着し、ナノギャップ内で M5T 単層膜が形成されていることを AFM の形状像観察により明らかにした。さらにこのような単層膜にバイアスを印加した状態で KFM 測定を行ない、この単層膜がマクロ電極のときと同様なアモルファスライクな構造であることを明らかにした。

第6章では微小な AFM 探針を電子線放出源として利用することで、近接効果の影響を受けずにレジスト描画を行うことが可能な走査プローブリソグラフィー (SPL) に着目し、その制御性・安定性についての検討を行った。以下に本章で得られた知見を簡潔に述べる。

1. AFM による探針-試料間距離制御に加えて、定電流制御回路による探針-試料間電流の制御を併用することにより、注入電荷量変動しやすい凹凸表面上においても安定した SPL を行えることを明らかにした。また、描画中に注入電荷量を意図的に変化させることで、細線パターンの線幅が変更できることを示した。
2. 定電流制御回路において独自の改良を加え、所望の場所で任意の時間電荷注入を遮断できる機能を付加し、これを用いることにより、細線パターン中に 10 nm の精度で制御されたナノギャップパターンを作製することに成功した
3. SPL により形成したレジストの微細パターンをケミカルエッチングにより下地 Ti 薄膜に転写することで、実際に Ti の微細構造の作製に成功した。さらに作製した Ti 微細構造が導電性を有することを AFM により確認し、この Ti 微細構造が有機ナノエレクトロニクスにおける微細配線に応用可能であることを示した。また、レジストの微細パターンが Ti 薄膜に転写可能であることから、この Ti 薄膜を 2 層レジスト構造

の Top imaging layer とし、プラズマプロセスにより下地レジストへパターン転写できれば、任意の金属種に対して微細加工を行える可能性があることを指摘した。

今後の課題としてまず挙げられるのは、電極金属/有機薄膜接触界面の微視的電気特性に関する情報が現状では極めて少ないということである。これまで有機デバイスの評価手法としてはデバイス全体のマクロな電気特性評価が主であり、SPM を用いた微視的電気特性の評価はほとんど行われてこなかったとことがその原因であるが、今後 有機ナノエレクトロニクスの実現はもちろんのこと、有機薄膜デバイスのさらなる性能向上は電極金属/有機薄膜接触界面の微視的電気特性の理解なくしてはあり得ないと思われる。

また、本研究において開発した極薄 Pt は電極として充分作用し得る優れた材料であるが、スクラッチングによる微細加工では充分狭いナノギャップを作製することが不可能である。今後、SPL を始めとする様々な超微細加工技術を駆使することで、極薄 Pt の微細電極の作製が必要である。

KFM については、少数分子系から、さらに単一分子スケールの電気特性評価への応用を考えた場合、さらなる高分解能化が必要となるであろう。また、有機 TFT の特性評価に限って言えば、有機 TFT のトランジスタ特性と有機薄膜内の電位分布を同時に測定するための、新規 KFM 装置の開発も求められるであろう。

研究業績

原著論文

1. T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. 40, 4365 (2001)
2. T. Miyazaki, K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. 41, 4948 (2002)
3. T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. (2003) to be appeared in vol 42 no 6B
4. T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. (2003), accepted for publication

なお、今回開発した定電流制御回路は、特許庁の「標準技術集-表面構造の原子分析領域」に掲載されました。

http://www.jpo.go.jp/shiryou/s_sonota/hyoujun_gijutsu/spm/3_c_1_a.html

学会発表(本人登壇分)

(1) 国際学会

1. T. Miyazaki , K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige : "Fabrication of a Nanogap on a Metal Nanowire Using Scanning Probe Lithography" The 8th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2000 年 12 月
2. T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: "Fabrication of a Nanogap on a Metal Nanowire Using Scanning Probe Lithography" The 5th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, Kyoto, 2001 年 8 月
3. T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: "Fabrication of Nanometer-scale Pattern Using Current-Controlled Scanning Probe Lithography" The 9th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 2001 年 12 月
4. T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: "Fabrication of Nanogap Electrodes Using Ultrathin Metal Film" The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Honolulu, 2002 年 10 月
5. T. Miyazaki, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: "Nanoscale electrical properties of the molecular films in the vicinity of platinum ultrathin film electrode" International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Tokyo, 2002 年 11 月

(2) 国内学会

1. 宮崎 崇、堀内 俊寿、山田 啓文、松重 和美: 「SPM による有機分子薄膜上へのナノスケール構造の作製と評価」 1999 年 (平成 11 年) 秋季第 60 回応用物理学会学術講演会、甲南大学、1999 年 9 月
2. 宮崎崇、堀内俊寿、山田啓文、松重和美: 「SPM による有機分子薄膜上へのナノスケール構造の作製と評価 (2)」 2000 年 (平成 12 年) 春季第 47 回応用物理学会学術講演会、青山学院大学、2000 年 3 月
3. 宮崎崇、小林圭、山田啓文、堀内俊寿、松重和美: 「SPM ナノリソグラフィーによるナノギャップ電極の作製と有機分子の電気特性評価」 2000 年 (平成 12 年) 秋季第 61 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、2000 年 9 月

4. 宮崎崇、小林圭、山田啓文、堀内俊寿、松重和美：「SPM ナノリソグラフィーによる有機分子電気特性評価用ナノギャップ電極の作製」 2001 年 (平成 13 年) 春季第 48 回応用物理学会学術講演会、明治大学、2001 年 3 月
5. 宮崎崇、小林圭、山田啓文、堀内俊寿、松重和美：「SPM ナノリソグラフィーによる有機分子電気特性評価用ナノギャップ電極の作製 (2)」 2001 年 (平成 13 年) 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会、愛知工業大学、2001 年 9 月
6. 宮崎崇、小林圭、山田啓文、石田謙司、堀内俊寿、松重和美、堀田収：「Pt 薄膜電極を用いた有機超薄膜の電気特性評価」 2002 年 (平成 14 年) 春季第 49 回応用物理学会学術講演会、東海大学、2002 年 3 月
7. 宮崎崇、小林圭、石田謙司、堀田 収、堀内俊寿、山田啓文、松重和美：「極薄 Pt 電極を用いた有機分子/金属界面のナノスケール電気特性評価」 2002 年 (平成 14 年) 秋季第 63 回応用物理学会学術講演会、新潟大学、2002 年 9 月
8. 宮崎崇、小林圭、石田謙司、堀田 収、堀内俊寿、山田啓文、松重和美：「KFM によるオリゴチオフェン分子薄膜の面内方向電気特性評価」 2003 年 (平成 15 年) 春季第 50 回応用物理学会学術講演会、神奈川大学、2003 年 3 月

受賞

2000 年度 応用物理学会 第9回秋季応用物理学会講演奨励賞

「SPM ナノリソグラフィーによるナノギャップ電極の作製と有機分子の電気特性評価」

宮崎崇、小林圭、堀内俊寿、山田啓文、松重和美

謝辞

本論文は京都大学大学院工学研究科電子工学専攻、松重 和美 教授の懇切丁寧なる御指導のもとに作製されたものであり、研究に関して種々の貴重な御指導を賜りましたことに深く感謝の意を表します。

本論文を編成するにあたり、京都大学 国際融合創造センター 酒井 明 教授、同じく工学研究科 分子工学専攻 田中一義 教授より御審査および御助言 賜りましたことに心から感謝の意を表します。

工学研究科電子工学専攻 山田 啓文 助教授には本研究の終始にわたり御指導頂き、有意義な討論を通して多くの御助言を頂きました。深く感謝致します。

工学研究科電子工学専攻 堀内 俊寿 助手には実験についてのアドバイスの他、日頃から暖かい励ましの言葉を頂きました。心より感謝致します。

京大ベンチャービジネス・ラボラトリの石田謙司 講師には FET 特性評価装置について多くの御助言を頂きました。深く感謝致します。

国際融合創造センターの小林 圭 助手には、SPM の操作方法の説明から制御装置の開発に至るまで、実験や討論の細部にわたって数々の貴重な御助言を頂きました。心より感謝致します。

岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所の多田 博一 助教授には、有機 TFT や SPM ナノリソグラフィーについて様々なアドバイスを頂きました。深く感謝致します。

防衛大学校通信工学科の沖野 裕丈 助手にはフォトリソグラフィーやスパッタを始めとするプロセス全般において数々の御助言を頂きました。また、本論文の執筆において大変お世話になりました。心より感謝致します。

産業創造研究所の堀田 収 研究員 には M5T 分子を提供して頂きました。深く感謝致します。

電子工学専攻 COE PD の野田 啓 博士、日本学術振興会 PD の福間 剛士 博士、知的クラスタ研究員の木村 邦子 博士、包括的産学融合アライアンス研究員 Ivo Rietveld 博士には日頃の研究生生活の様々な場面で大変お世話になりました。深く感謝致します。

京大ベンチャービジネス・ラボラトリにおきましては、マスクアライナー等のフォトリソ関連装置、AFM、走査型電子顕微鏡等を快く使用させて頂きましたことを厚く御礼申し上げます。そして、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻の職員の皆様、博士・修士課程の皆様には、大変お世話になりました。心より感謝致します。

最後に、私を支えてくれた両親に深く感謝の意を表します。