

デュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発および
有機半導体ナノスケール電気伝導評価への応用

ひろせ まさはる
広瀬 政晴

2014 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の位置づけと意義	1
1.1.1	イノベーションと融合研究の勃興	1
1.1.2	融合領域におけるナノサイエンス	2
1.1.3	ナノ領域における計測技術の方向性	2
1.2	走査プローブ顕微鏡のあらまし	3
1.3	マルチプローブ技術の展望と実際	4
1.3.1	本研究室におけるデュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発史	5
1.3.2	デュアルプローブ応用計測の概念と応用	6
1.4	有機薄膜エレクトロニクス現状と課題	7
1.5	本研究の目的	8
1.6	本論文の構成	9
1.7	本章のまとめ	9
第 2 章	デュアルプローブ原子間力顕微鏡の概要および環境制御機構の開発	11
2.1	従来システムの概要および改良箇所	11
2.2	新規プローブ駆動機構の実装	11
2.2.1	慣性駆動スライダ駆動パルスの解析	14
2.2.2	駆動パルス増幅回路の設計作製	16
2.3	温度・雰囲気制御機構の開発	18
2.3.1	ペルチエ素子を利用した精密温度調整機構の導入	18
2.3.2	真空排気系の導入にかかるシステム制振機構の導入	23
2.3.3	計測雰囲気置換のためのガス導入路拡張	25
2.4	技術的課題および展望	28
2.5	本章のまとめ	28
第 3 章	新規プローブ走査機構の設計開発および動作性能評価	29
3.1	プローブ走査機構開発の必要性	29

3.2	先行研究における走査機構の開発状況と課題	30
3.2.1	機械振動 – 剛性 –	31
3.2.2	カップリング – 直交性 –	32
3.2.3	非線型圧電応答 – 再現性 –	33
3.2.4	熱ドリフト – 耐外乱性 –	35
3.3	本研究室におけるプローブ走査機構の開発背景	36
3.4	新規プローブ走査機構の機械設計	38
3.4.1	慣性駆動スライダへの固定改善	40
3.4.2	概形設計 (フレクシャヒンジ高さの検討)	40
3.4.3	各種フレクシャ機構の配置	43
3.4.4	フレクシャヒンジ長さ・厚みの検討	44
3.4.5	有限要素法による動作解析	51
3.4.6	システム搭載のための周辺設計	54
3.5	プローブ走査機構の動作性能評価	57
3.5.1	周波数特性計測による剛性評価	57
3.5.2	三角波信号の掃引による走査特性評価	62
3.5.3	表面形状観察による直交性評価	63
3.6	技術的課題および展望	64
3.7	本章のまとめ	64
第 4 章	局所バイアス・電位計測によるジアセチレン結晶の電荷注入評価	65
4.1	ジアセチレン材料評価の意義	65
4.2	ポリジアセチレン多結晶試料の作製	66
4.3	多結晶試料のデュアルプローブ閉回路計測	67
4.4	多結晶試料上における局所バイアス・電位計測	68
4.4.1	重合前後における注入特性計測	69
4.4.2	印加バイアス極性に対する注入特性計測	71
4.4.3	計測雰囲気に対する注入特性計測	74
4.5	インピーダンス計測への応用	77
4.6	技術的課題および展望	79
4.7	本章のまとめ	79
第 5 章	デュアルプローブ閉回路計測によるペンタセン薄膜の電気伝導評価	81
5.1	ペンタセン単一グレイン計測の意義	81
5.1.1	先行研究の状況と問題点	82
5.1.2	デュアルプローブ計測の目的	83
5.2	ペンタセン薄膜試料の作製	84

5.2.1	真空蒸着法による樹枝状グレイン作製	84
5.2.2	リーク電流低減のための測定構成	85
5.3	単ーグレインのデュアルプローブ閉回路計測	86
5.3.1	デュアルプローブ閉回路計測の手順	86
5.3.2	単ーグレインの電界効果トランジスタ特性	88
5.4	探針とペンタセンとの界面におけるコンタクト抵抗	90
5.5	トランスファーライン法によるコンタクト抵抗評価	91
5.5.1	マクロ計測とのコンタクト抵抗比較	93
5.5.2	チャンネル抵抗を用いた移動度算出	94
5.5.3	技術的課題および展望	96
5.6	本章のまとめ	96
第 6 章	ナノスケール結晶系におけるオリゴチオフェン分子の電荷輸送評価	97
6.1	オリゴチオフェン微結晶計測の意義	97
6.2	孤立結晶のグラフォエピタキシー成膜	99
6.2.1	電子線描画によるトレンチ基板の作製	99
6.2.2	孤立結晶成膜のための蒸着条件最適化	102
6.3	孤立結晶の電気伝導評価	106
6.3.1	単一結晶単位での電気伝導特性	108
6.3.2	粒界を含む系における電気伝導特性	112
6.4	技術的課題および展望	115
6.5	本章のまとめ	116
第 7 章	総括および今後の展望	117
7.1	総括	117
7.2	課題および今後の展望	118
7.3	将来展望	120
付録 A	原子間力顕微鏡 (AFM) の基礎原理	121
付録 B	ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM) の測定原理	127
付録 C	利用した機器類の個別名称と用途	129
業績		131
謝辞		135
参考文献		139

第 1 章

序論

本論文の冒頭にあたり本研究の位置づけについて著者自身の認識を述べる。

1.1 本研究の位置づけと意義

1.1.1 イノベーションと融合研究の勃興

昨今の巷ではイノベーション (innovation) という単語が極めて頻繁に多用される。2004 年に米国の競争力評議会がまとめた報告書『Innovate America』[1] は同国の行く末を強く方向づけたものであるし、2010 年に EU (European Union) が策定した『Europe 2020』[2] では“Innovation Union”を軸として国際競争力の強化が図られている。2009 年にはわが国においても『イノベーション 25』[3] が閣議決定され、社会システム改革の末に拓かれる 2025 年の社会像が政策ロードマップの中で示されている。

国家レベルのイノベーションにまつわる奔流は、近年では、とりわけ科学技術・研究開発の振興と強く結び付けられる。2011 年に更新された『米国イノベーション戦略』[4] では、基礎研究の強化を土台として、市場ベースでの研究開発の促進、種々の分野におけるブレイクスルー開発が掲げられている。Europe 2020 のもとで打ち出された『Horizon 2020』[5] は研究開発に関する枠組み計画を他のイノベーション関連プログラムと結びつけたものである。2011 年にわが国で閣議決定された『第 4 期科学技術基本計画』では、科学技術政策とイノベーション政策を一体的に推進する“科学技術イノベーション”が基本方針とされている。[6]

かように極めてマクロな土壌で展開されてきたイノベーション論であるが、科学技術の担い手であるわれわれ研究者が向かうべき方向は何処だろうか。この問に対する答えを探るべく、まずは、イノベーションの定義を改めて紐解いて状況を把握しよう。筆者の手元の辞書によれば、語源はラテン語の innovatio であり「in- (中に)」「-nova (新しくする)」から「新しいものを取り入れること」とされている。これは研究者たるわれわれにとって畢生の営みであり、改めて結び付けられるまでもない概念のように思われる。しかし、イノベーションの提唱者とされる経済学者 Schumpeter が当初は「新結合」という表現で同概念を説いていたことは興味深い。すなわち、元来のイノベーションは経済学のフィールドから発生したものではあるけれど、これを研究者視点に落とし込めば自ずと先の間に対する解が浮かび上がる。それは、学際 (interdisciplinary) あるいは融合研究と称される分野横断的な研究活動である。

1.1.2 融合領域におけるナノサイエンス

科学技術政策研究所が報告した『サイエンスマップ 2008』では、生命科学・環境・素粒子・化学・物性研究などの研究領域群の相関関係が2次元マップで示された。この中で、近年、様々な分野との結びつきを強めている研究領域として「ナノサイエンス」を挙げることができる。同分析の中で注目領域とされる「有機エレクトロニクス」(organic electronics)は、化学分野とナノサイエンス分野が結びついた融合研究の具現例であり、ナノサイズの単一分子をデバイス応用する「分子エレクトロニクス」(molecular electronics)を究極の理想として掲げる。

分子エレクトロニクスは1974年の Aviram, Ratner らによる分子整流素子 (図 1.1) の提唱 [7] に端を発し、デバイス例が1980年代に示されたことで開拓された。固有の性質を有する分子をボトムアップ (bottom up) 式に組み上げて種々の機能を実現する分子デバイスは、現行のトップダウン (top down) 式のエレクトロニクスとは一線を画する革新的なものである。このため、実現のための技術障壁が極めて高いものであるにも関わらず、ナノサイエンスの発展を起点とした融合研究への期待は日増しに強まっている。

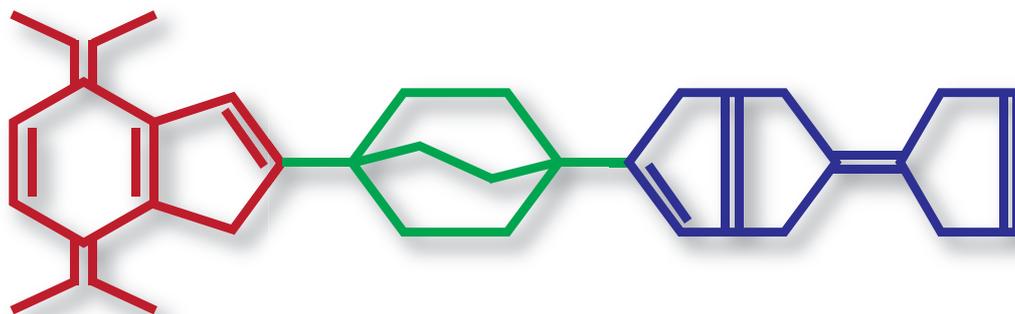


図 1.1 Aviram, Carter らが提案した分子整流素子の模式図。Acceptor 分子と Donor 分子における電荷輸送を組み合わせ利用する。

1.1.3 ナノ領域における計測技術の方向性

様々な融合研究でナノサイエンスの存在感が増す潮流にあって、すべての基礎となる「ナノ計測」が重要な役割を果たすことは必定である。とりわけ、モノを観察する技術は工学の基礎中の基礎と言える。光学顕微鏡 (optical microscope) が小中学校の理科で取り扱いを学ぶほどに普及しているのも、モノを観ることの重要性を反映していると言える。また、査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) や透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) は、原子分解能での観察を実現してナノ計測技術として不動の地位を獲得している。

しかしながら、これからのナノ計測には未踏の領域での応用が求められる。この際に、試料に導電性が必要である、とか、真空中でしか動作できない、という観察条件は明確な足かせとなる。こうした動向の中で、今後の荒波を越えていくと期待される技術に走査プローブ顕微鏡がある。とりわけ、その筆頭戦士にまで上り詰めた原子間力顕微鏡は、観察時の制限が極めて小さく多様な試料を計測対象とすることができる。プローブ顕微鏡の魅力は観察能力のみにとどまらない。何よりプローブというモノが試料にアクセスする点が光学顕微鏡や電子顕微鏡にない特長である。また、プローブの動作はピエゾ (piezo) 素子の圧電応答で非常に精密に制御することができる。このため、プローブ顕微鏡は顕微鏡という名を冠しながらマニピュレータ (manipulator) に用いられるなど、ナノ計測の柵を超えてナノサイエンスの枠組みを拡張する役割を果たしている。

本研究は、このように華々しい将来を想起させるプローブ顕微鏡について、更なる発展を加えるものである。そのアイディアの源泉は“複数のプローブを自在に制御する”という極めてシンプルな着想であるが実現は決して容易ではない。また、たとえ装置系が完成したとしても、独自開発したシステムを用いた現場での計測にあたっては、スイッチを押せば計測が始まりデータが自動で取り込まれる、といったことは全くない。試料調製から測定構成の構築という土台を整えた上によりやく物性計測が成り立つたいへん長き道のりである。しかし、これが実現できた暁には、ナノサイエンスを通じて諸分野に影響を及ぼし、それらの融合分野もますます活性化させることができる。本研究の意義とは、畢竟、ナノサイエンスの尖兵たるプローブ顕微鏡の発展を通じたイノベーションの実現である。このような華やかな展望とは裏腹に、本論文はその足元での地盤固めに位置づけられる。このため、中には、見るに耐えない泥臭い下準備の過程や計測結果が散見されるかもしれない。しかしながら、これら基盤の上に輝かしい未来が成り立つことにご理解いただき、本論文の帰結までお付き合いいただければと願う次第である。

1.2 走査プローブ顕微鏡のあらまし

本節では、前節でその存在のみを紹介した走査プローブ顕微鏡について、技術的な背景を交えた概要を簡潔に述べておく。なお、要素技術の詳細については付録 A を併せて参照されたい。

測定試料の上で微細な探針をプローブとして走査し、試料との間に生じる局所相互作用から表面物性を計測する顕微鏡法を走査プローブ顕微鏡 (scanning probe microscopy: SPM) と呼ぶ。SPM 技術の発端は、走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM) である。[8] STM で検出する相互作用は探針と試料の間に生じるトンネル電流である。探針 - 試料間に生じるトンネル電流は探針 - 試料間距離の指数関数に比例した量となる。このため、観察時における典型的な範囲では、トンネル電流が距離変化に対して急勾配を示すことから STM では高い空間分解能を発揮することができる。[9]

原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) は STM の発展技術として Binnig

と Quate および Gerber が 1986 年に開発した.[10] 当初の AFM は絶縁性物質の観察を目的として STM に組み込まれた状態で発表された。この際のアイデアは、片持ち梁 (cantilever, カンチレバー) 状のプローブを STM 探針と試料との間に補助的に配置し、カンチレバーを介して検出した力学的な相互作用をトンネル電流に変換することであった。しかし、以降の開発において、この相互作用を光学的に検出する方法 [11, 12] や、カンチレバー自身を検出機構とする [13–15] ことにより AFM は STM から独立した手法となった。

試料に導電性を要求しないことや、簡易な装置構成を強みとする AFM は 1990 年代に急速な発展を遂げた。この背景には、カンチレバープローブを振動させながら観察をおこなう技術が開発された影響が大きい.[16] とりわけ 1991 年に開発された周波数変調検出方式 AFM (FM–AFM) [17] は、近年、非接触 AFM (non-contact AFM) とも呼ばれる高感度観察の礎となった。同手法を超高真空下で活用した成果として、1995 年には Kitamura や Giessibl らが各個に Si(111) 7×7 構造の原子分解能観察を達成するなど、観察の再現性にも向上が見られた.[18, 19] 近年では、先端を修飾 [20] した探針を用いることで分子骨格の観察も実現されており,[21, 22] 分解能についても先行する電子顕微鏡と遜色ないレベルに至った。また、液中環境においても FM–AFM は有用であり、無機基板 [23, 24] や DNA (deoxyribo nucleic acid) [25] の分子分解能観察像が報告されている。

AFM の発展史には形状観察以外の平行したルートがいくつか存在する。AFM で検出する探針 – 試料間の相互作用には様々な要素が混在するが、プローブや制御方式を工夫することで試料表面の知りたい情報を取り出すことができる。1991 年に Nonnenmacher らが発表したケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy: KFM) はその最たるもので、探針 – 試料間にはたらく静電気力を検出して試料の表面電位が計測される.[26] 市販 AFM に標準オプションとして備わっているなど KFM の普及率は非常に高く、さまざまな材料やデバイスの評価に広く応用されている.[27–29] その他の派生技術についても枚挙に事欠かない。全てを網羅することはできないが、表 1.1 に代表的なプローブ技術とその応用例をまとめる。

1.3 マルチプローブ技術の展望と実際

複数プローブの同時利用に関してはかつてより様々な要望があり、探針をアレイ化しての電気計測や、広範囲の表面観察などが実現されてきた。しかしながら、これらは限られた用途にのみ用いられるもので、評価システムとしての応用展望には乏しい。一方、複数のプローブを独立に制御できれば、表 1.1 に示した多彩な応用技術を組み合わせることが可能となる。これこそがマルチプローブ技術の真骨頂である。

表 1.1 さまざまな走査プローブ技術の例

手法名	計測対象
ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin-probe force microscopy: KFM)	表面電位分布 [27–29]
AFM ポテンシオメトリ (AFM potentiometry: AFMP)	ポテンシャル分布 [30–32]
走査ゲート顕微鏡 (scanning gate microscopy: SGM)	材料欠陥 [33–35]
磁気力顕微鏡 (magnetic force microscopy: MFM)	磁気双極子 [36–38]
交換相互作用力顕微鏡 (magnetic exchange force microscopy: MExFM)	交換相互作用 [39–41]
走査容量顕微鏡 (scanning capacitance microscopy : SCM)	ドーパント分布 [42–45]
コンダクティブ AFM (conductive AFM: CAFM)	電流分布 [46–48]
広がり抵抗顕微鏡 (scanning spread resistance microscopy : SSRM)	キャリア分布 [49–51]
圧電応答顕微鏡 (piezoelectric force microscopy: PFM)	圧電特性 [52–54]
走査イオン伝導顕微鏡 (scanning ion conductance microscopy: SICM)	イオン流 [55–57]
摩擦力顕微鏡 (lateral force microscopy: LFM)	摩擦特性 [58–60]
走査熱プローブ顕微鏡 (scanning thermal probe microscopy: SThM)	熱分布 [61–63]

1.3.1 本研究室におけるデュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発史

本研究室では、この“複数プローブの独立制御”を基本スタンスとしてデュアルプローブ原子間力顕微鏡 (dual-probe AFM: DP-AFM) を開発してきた。その最初期は PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$), ジルコン酸チタン酸鉛) 薄膜を利用した自己検出プローブ [14, 64, 65] を 2 系統そなえたものであった。[66, 67] これは、当時 AFM に関しては希少であった 2 プローブの同時動作を実現した点で意義深いものであった。しかしながら、ここで用いる自己検出プローブは市販品の選択肢が限られており、探針同士を接近させるには購入した製品を FIB (focused ion beam) 加工する必要がある。加えて、自己検出方式では、検出回路のノイズに律速されて探針の変位検出感度を高められないという問題がある。

この後に開発されたのが、光てこ法 (optical beam deflection: OBD) を採用したシステムである。[68–70] 光てこ法では、カンチレバー自身に検出機構を必要とせず、自己検出方式と比べて変位検出感度が高められる。また、市販されているバリエーション豊かなプローブを搭載できるという強みがある。これにより、図 1.2 に示す、探針接近に特化したプローブ [71, 72] を再現性よく入手することが可能となる。更には、導電性・磁性膜や生体修飾した各種の機能性プローブをも自在に用いることができる。したがって、光てこ法の導入は、表面観察面での性能向上のみならず、様々なプローブ技術・機能性プローブを組み合わせるというパラダイムシフトをもたらしたと言える。

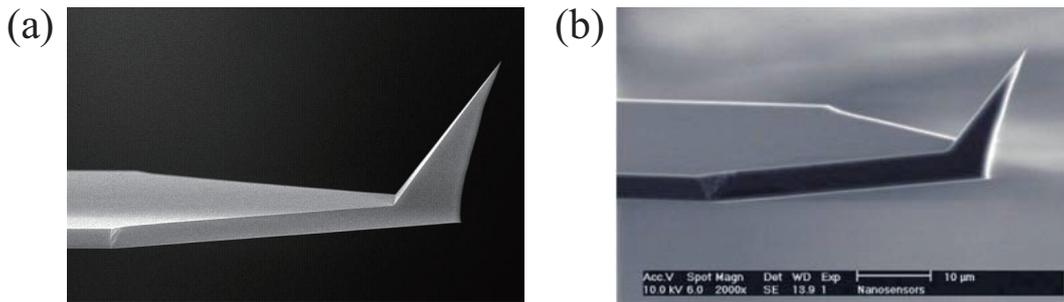


図 1.2 Applied NanoStructures 製 Access (a) NanoWorld AG 製 ATEC (b).
メーカー Web サイトから引用.

1.3.2 デュアルプローブ応用計測の概念と応用

以上で述べてきたように, われわれの DP-AFM システムが実現できる応用計測には幅広いバリエーションがある. しかし, それら応用計測の根本には電気・機械・化学・光学などの次元に依らない共通概念がある. ここでは, その例として図 1.3 に示す「閉回路計測」「刺激応答計測」について述べる.

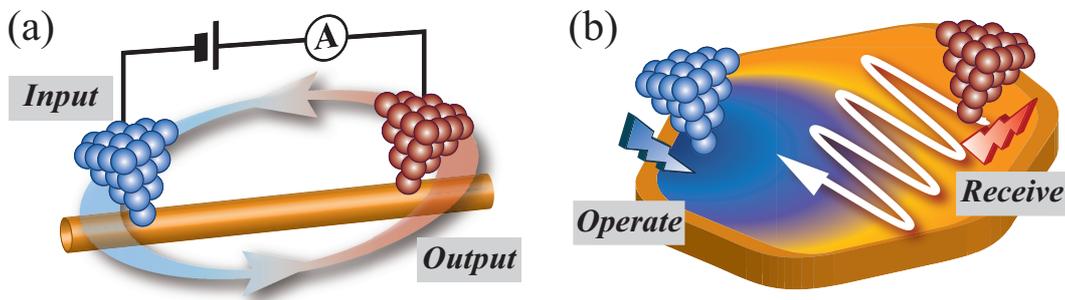


図 1.3 2 本の AFM プローブを連携利用することで実現できる応用計測の模式図.
「入力」「出力」構成による閉回路計測 (a) 「刺激」「応答」構成による計測 (b).

- 閉回路計測

2 本のプローブを端子とすることで孤立試料との間で閉回路を構成する. 本研究ではこれを電流計測に利用した「デュアルプローブ閉回路計測」を実現する. 同様の応用はマルチプローブ STM においても実現されてきたが, 探針の接触力を制御できる AFM で試料を破壊することなく計測できる点が長所である. また, 絶縁性基板上の試料に対してもアプローチ可能であるため, 薄膜トランジスタなどデバイス構造を扱える点も STM にはない強みである.

- 刺激応答計測

一方のプローブで試料に刺激を与えて、他方のプローブでその応答を計測する。本研究では電氣的刺激に対する電位応答の計測に応用した「局所バイアス・電位計測」を実現する。更なる応用としては、力学的応力に対する歪み変形計測・誘起電荷計測などが展望される。また、修飾プローブを利用することで、生化学的な抗原－抗体反応の計測にも実用することができる。単一のプローブでは、刺激点と応答点とを分離させることは難しいため、複数のプローブを同時制御することには大きな意義がある。また、試料に接触して刺激を印加するケースでは、探針先端の摩耗で観察分解能が劣化するため、観察に特化したプローブを別途利用できる点も長所である。

1.4 有機薄膜エレクトロニクスの現状と課題

本節では、本研究が計測対象とする有機分子系におけるエレクトロニクスについて、その背景および課題を簡潔に述べる。

有機薄膜エレクトロニクスは薄膜状の有機分子が有する光・電子物性をデバイスに応用する研究領域である。その背景には、有機分子から成る薄膜が「機械的にたわむ」ことができ「低温プロセス」での「大面積化」が可能であるということが挙げられる。これらは現行の無機半導体が持ち得ない特長であり、フレキシブル (flexible) ・プリンテッド (printed) エレクトロニクスの実現を期待させる。有機薄膜デバイスは無機半導体分野で培われた技術・理論に有機材料を適用する形で研究が始まった。この中で代表格である有機 EL (electro luminescence) は Tang らによる低電圧・高輝度・高エネルギー変換効率素子の報告 [73] を皮切りに急速に進展して小型薄型ディスプレイとして実用化に至っている。また 1986 年には薄膜トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET) の活性層にチオフェン系高分子であるポリチオフェンを利用したデバイスで、ゲート電圧によってドレイン電流が変調されるという無機 FET と同様の動作を示すことが報告された。[74] 以降、これを契機にして OFET を対象とした研究が盛んにおこなわれるようになり、アセン系低分子化合物であるペンタセンを用いた OFET でアモルファスシリコンと同程度の移動度 ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が実現された。[75] また、有機薄膜エレクトロニクスにおいては、その材料開発が大きなブレイクスルーとなり得ることも特徴的である。近年では、長らく同分野を牽引してきたペンタセンに置き換わる勢力として、チエノアセン系材料が台頭しつつある。その代表格である BTBT ([1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene) [76] は、ペンタセンと比べて化学的に安定で液相プロセスとの親和性も高い。

これら OFET を始めとする新規デバイス創生に向けた研究から、活性層薄膜の分子配向や結晶性といった局所構造が素子全体の電氣的特性を決定づけるという知見が得られている。[77, 78] しかしながら、昨今の潮流においてはデバイス評価をベースにしてその電気特性から理論構築を試みる応用研究が主流であるため、デバイスの微視的な動作原理は未

解明なままとなっている。このような問題に対するアプローチとして、有機分子をナノスケールサイズの電極に架橋した微小デバイス構造を用いた研究例 [79, 80] も存在するが、革新的な成果は出ていないのが現状である。その理由としては、デバイス作製の際に分子の自己組織化 (self assembly) を利用している点が挙げられ、このためデバイスの構造を任意に制御することが不可能となり、試料上で局所評価できる位置が非常に限定的になるといった問題が生じている。したがって、近年の有機エレクトロニクス分野における基礎研究は、デバイス構造の局所解析を急務とする一方でその画期的な評価方法を強く求めている状況にあると言える。

1.5 本研究の目的

本研究では、われわれのシステム開発および有機エレクトロニクスの現状を受けて「有機分子系における微視的な電荷輸送特性の評価」を研究目的として掲げる。究極的には分子エレクトロニクスをも展望する大枠の中でツールとして位置づけられる「DP-AFM システム」の開発は、物性評価と双璧をなす本研究の取り組みである。下記に、これらの具体的内容の概要をまとめる。

- 物性計測に向けた DP-AFM システム開発

われわれの研究室で開発を進めてきた DP-AFM システムを物性計測へ適用するにあたり必要となる「環境制御」「プローブ制御」を強化する。これらは旧システムを発展させた新規システムの立ち上げに相当し、開発面で得た新たな知見をシステムへ実装することに注力する。

- DP-AFM システムによる有機半導体の電気伝導評価

開発した DP-AFM システムを用いて有機半導体 (ジアセチレン, ペンタセン, オリゴチオフェン) の微視的な電荷輸送特性を評価する。DP-AFM 独自の計測応用を実現することと、それにより、従来の他手法で得られなかった局所物性を評価することの両面に取り組む。

1.6 本論文の構成

本論文は以下に示す全 7 章から構成され各章は図 1.4 に示す関係性がある。

- 第 1 章: 序論
- 第 2 章: デュアルプローブ原子間力顕微鏡の概要および環境制御機構の開発
- 第 3 章: 新規プローブ走査機構の設計開発および動作性能評価
- 第 4 章: 局所バイアス・電位計測によるジアセチレン結晶の電荷注入評価
- 第 5 章: デュアルプローブ閉回路計測によるペンタセン薄膜の電気伝導評価
- 第 6 章: ナノスケール結晶系におけるオリゴチオフエン分子の電荷輸送評価
- 第 7 章: 総括および今後の展望

本論文は「システム開発」と「物性計測」とに大別される。これらは論文構成上は第 2・3 章と第 4・5・6 章とに分割されるが、開発の現場では図中に矢印で示す相互の結びつきがある。しかるに、各章の時系列と章の構成順は一致せず、計測の折に適宜開発をおこなった部分がある。以下に、開発 → 開発および開発 → 計測の関係を簡潔に明文化しておく。

- システム制御開発 → プローブ走査機構
システム内の慣性駆動スライダの変更が走査機構開発に含まれる。
- システム制御開発 → ポリジアセチレン計測
環境制御機構によりガス置換した雰囲気下で試料の特性変化を計測した。
- システム制御開発 → ペンタセン・オリゴチオフエン計測
閉回路計測時のプローブ位置決め慣性駆動スライダを用いるほか、電気伝導計測における真空環境の制御に用いた。
- プローブ走査機構開発 ↔ ポリジアセチレン計測
電位計測におけるプローブ走査から機構開発で目指す必要な性能を見出した。

また「計測」に属する各章は主に第 4 章で「注入過程」第 5・6 章で「伝導過程」を評価した結果について述べる。これらは、有機薄膜デバイスにおいて電荷輸送の律速過程として指摘されている過程である。よって、各章について順を追って分析していけば、局所的な基礎解析から総合的なデバイス応用への展望が得られる。

1.7 本章のまとめ

本章では、本研究が置かれる社会状況についてまとめて本論文の意義を述べた。また、本論文が「システム開発」および「物性計測」から構成されることを示した。次章以降では、ここにまとめた内容について、具体的な取り組み・評価結果を述べてゆく。

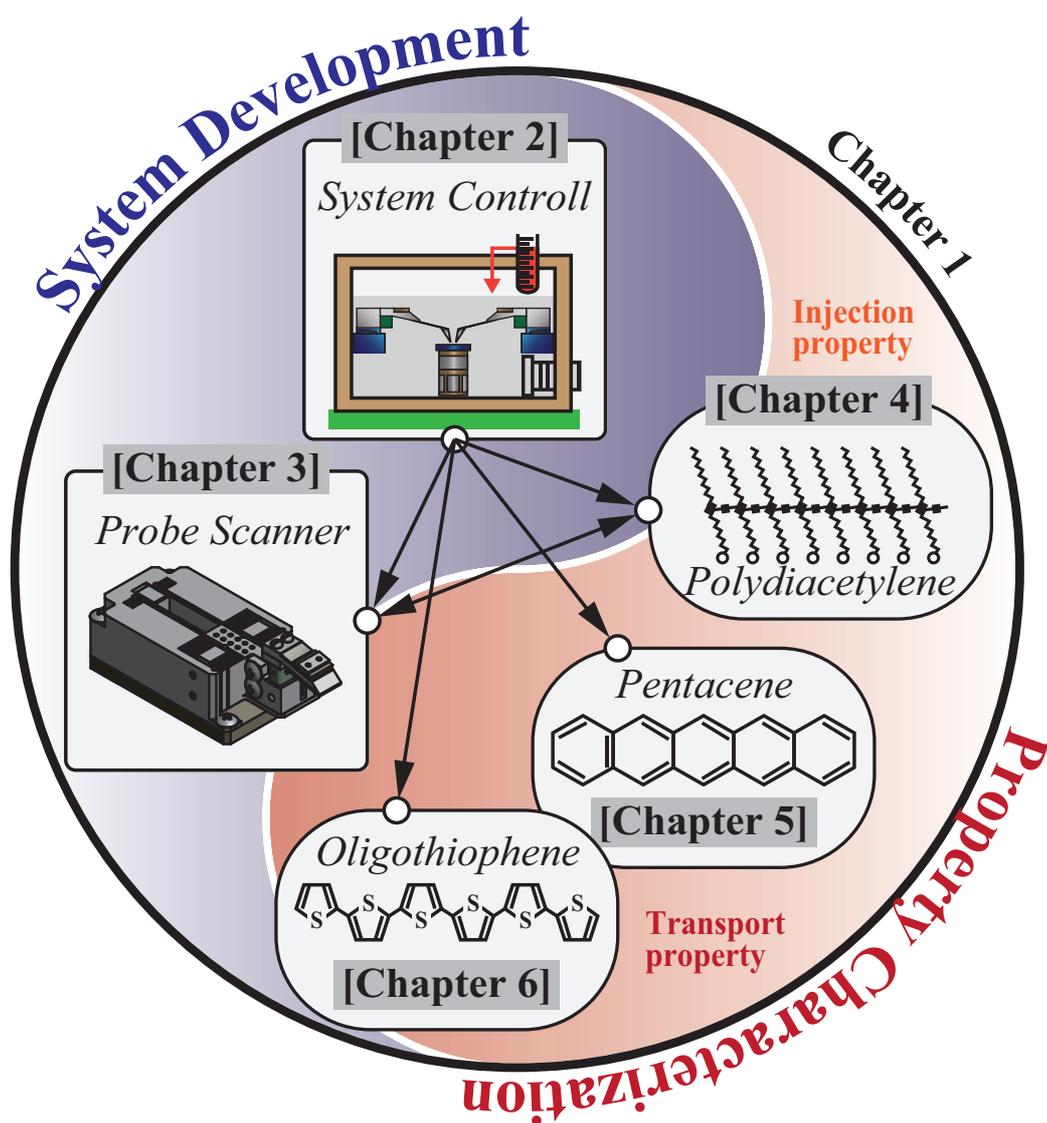


図 1.4 本論文の構成を示す模式図. 本章で述べた研究背景を前提とした基盤の上で各章における「システム開発」「物性計測」が相互に関連付けられる.

第 2 章

デュアルプローブ原子間力顕微鏡の概要 および環境制御機構の開発

本章では DP-AFM システムの大まかな構成について述べたうえで、本研究で独自に取り組んだ制御系の開発について述べる。システムの中で用いられている要素技術のひとつひとつは、実は、通常の AFM で一般に利用される手法と大差ない。現実には、これらを 2 プローブで実現する事は決して容易ではないが、その際の取り組みは先行論文に詳述されている。[\[69\]](#) 本研究では、継承した DP-AFM システムをベースとしたうえで、物性計測に持ち込むために必要となる改良を加えた。ここでは、[第 3 章](#)の内容に直結する「プローブの粗動機構」を実装した取り組みを述べ、物性計測に向けて改善した「環境制御機構」について述べる。

2.1 従来システムの概要および改良箇所

それではまず[図 2.1](#) に示す模式図で DP-AFM システムを俯瞰してみよう。本システムは 2 プローブの独立制御・駆動をコンセプトとしたもので「探針変位の検出部 (観察部)」「プローブ位置決め・走査部」「環境制御部」から構成される。このうち、[図 2.2](#) に示す検出部 (観察部) は AFM 動作の根幹をなす部分として既に確立されており、本研究では従来システムをほぼ踏襲して利用した。このため、[図 2.2](#) に示す制御ブロックの詳細については[付録 A](#) をご参照いただきたい。一方で、その周辺をとりまく、プローブ位置の制御機構であるプローブ位置決め・走査部や温度・雰囲気に関する環境制御部については、応用計測に向けて改善する必要があった。以降では、これらに関する具体的な取り組みについて記述していく。

2.2 新規プローブ駆動機構の実装

本節でとりあげるプローブ駆動機構は、[第 3 章](#)における「プローブ走査機構」の開発とも深く関連する。これは、[図 2.1](#) 内でプローブ走査機構が位置決め機構の上に搭載されているように描かれていることからご想像いただけるだろう。このため、ここではまず、改めて DP-AFM システムのプローブ駆動部を整理しておこう。われわれの DP-AFM システムにおける、プローブ周辺の制御機構は「位置決め」機構と「走査」機構とからなる。前者は、プローブに対して静的な変位を与えることが目的であり、主として粗動位置決め

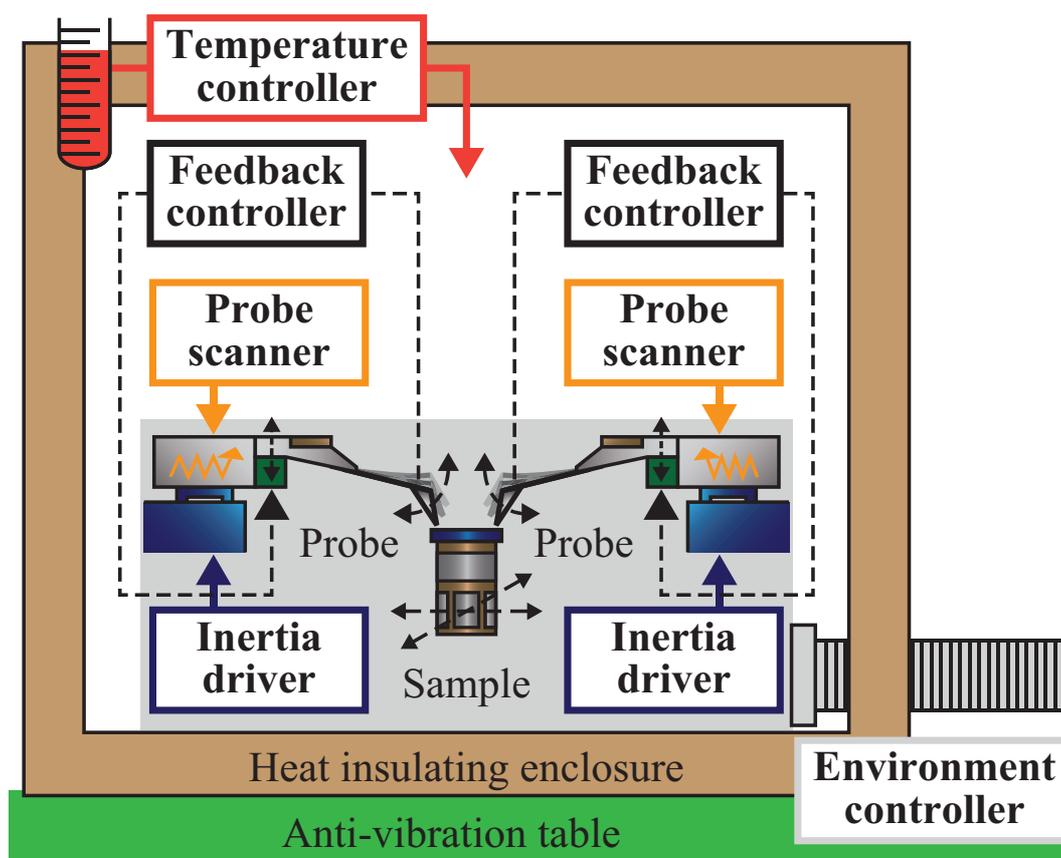


図 2.1 周辺機構を含めた Dual-Probe AFM (DP-AFM) システムの全貌模式図。
「探針変位の検出部 (観察部)」、「プローブ位置決め・走査部」、「環境制御部」から成る。

やプローブの位置オフセット微調整に用いる。後者は、第 3 章で詳述するが、プローブによる表面観察などの場面で動的に変位を与える際に利用される。これら双方はいずれも従来システムに搭載されてきた機構であるが、本研究で注力したプローブ走査機構の新規開発にあたって、位置決め機構の改良が必要となった。このため、本節では、第 3 章における走査機構開発の礎として、位置決め機構を実装した取り組みについて述べる。

図 2.3 に本研究で用いるプローブ粗動機構の写真を示す。このうち図 2.3(a) が従来から用いてきた UMP-1000 (ユニソク), 図 2.3(b) が本研究で新たに搭載した MX35 (mechOnics ag) である。これらはいずれも、図 2.3(c) に示すように、各駆動軸用に備え付けられた piezo 素子に電圧パルスを印加し、その際に生じる慣性を利用してステップ的な変位を実現する。図中の状態 A から状態 B への変位は静的な変位であるから、状態 B を利用すれば先述のオフセット微調整をおこなうこともできる。なお、以降では、これら位置決め機構のことを慣性駆動 (inertial-drive, stick-slip) スライダと称し、新旧機構はそれぞれの製品名で区別することにする。^{*1}

*1 以降、本論文では製品名もしくはメーカー名で物品を区別して称する。これらの多くはアルファベットと数

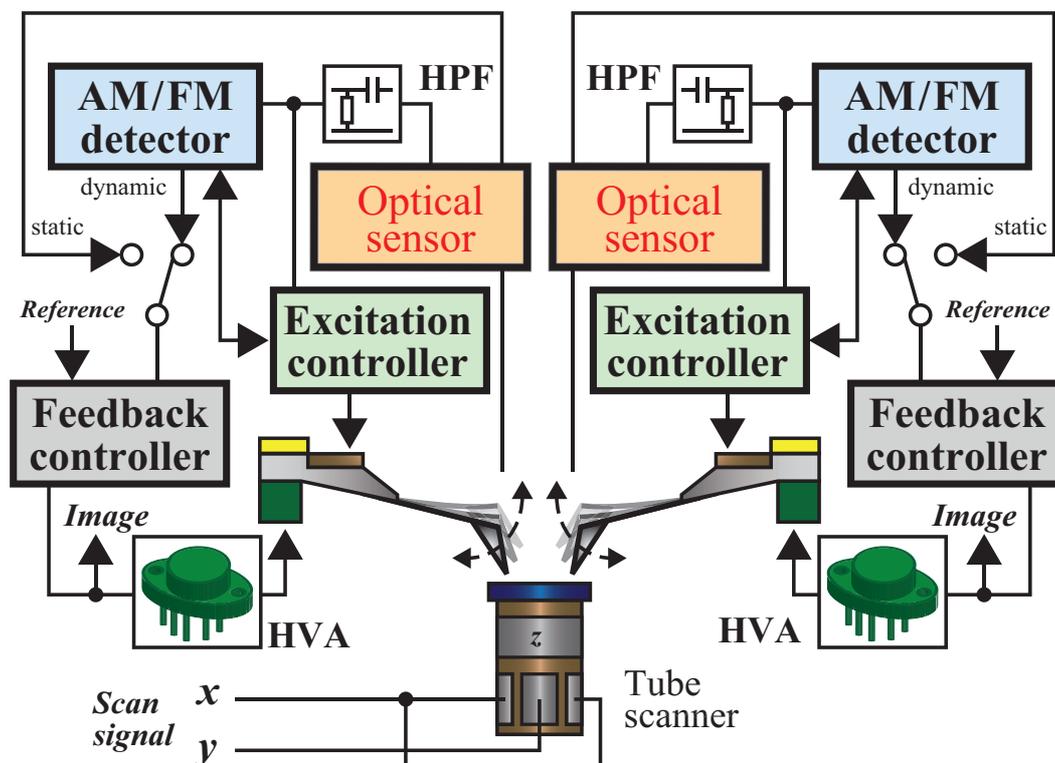


図 2.2 探針変位の検出部 (観察部) の制御模式図. 各プローブについて独立の光学検出系・電子制御系を有する. 各所の詳細は付録 A を参照されたい.

従来システムでは LabVIEW (National Instruments) をベースに開発されたコントローラ^{*2}で UMP-1000 が制御されていた. この際, コントローラの出信号は, 高圧増幅器 (メステック, M-2629B) で増幅して UMP-1000 へと入力される. このシステムの利点は LabVIEW ベースのコントローラでシステムに適したカスタマイズが可能な点である. 理解を助けるために具体的な例を挙げよう. AFM 観察をする際には, 試料との間にはたらく相互作用が検出できる領域まで探針を近づける, アプローチ (approach) と通称される工程が必要となる. 市販の AFM ではプローブまたは試料ステージに備え付けられたモータ駆動機構などが用いられることが通常であり, 付属の制御ソフトウェアなどを用いれば自動的にアプローチをおこなうことができる. もし, この自動アプローチ機構が無い状況では, 粗動機構を手動で動かしながら光学顕微鏡像を目視するなどして探針と試料とを近づけなければならない. フィードバックに用いる piezo 素子の駆動範囲にもよるが, その接近距離は一般に μm スケールであるため, 非破壊での手動アプローチを再現性

字から構成されるため一見して理解されにくいと思われる. このため, 本研究で用いた製品群について名称と概要とを付録 C にまとめて表記しておく. 適宜参照していただければ幸いである.

*2 元電子材料物性工学研究室研究員・大藪範昭氏ご提供.

良くおこなうことは非常に困難である.*³ 新たに採用した MX35 には, 専用コントローラ (mechOnics ag, CU30) が別売されているが, 汎用の装置であるために自動アプローチ機能などはまったく付随しない. このため, 本研究では, 従来から利用してきた LabVIEW コントローラを用いて MX35 を制御することとした.

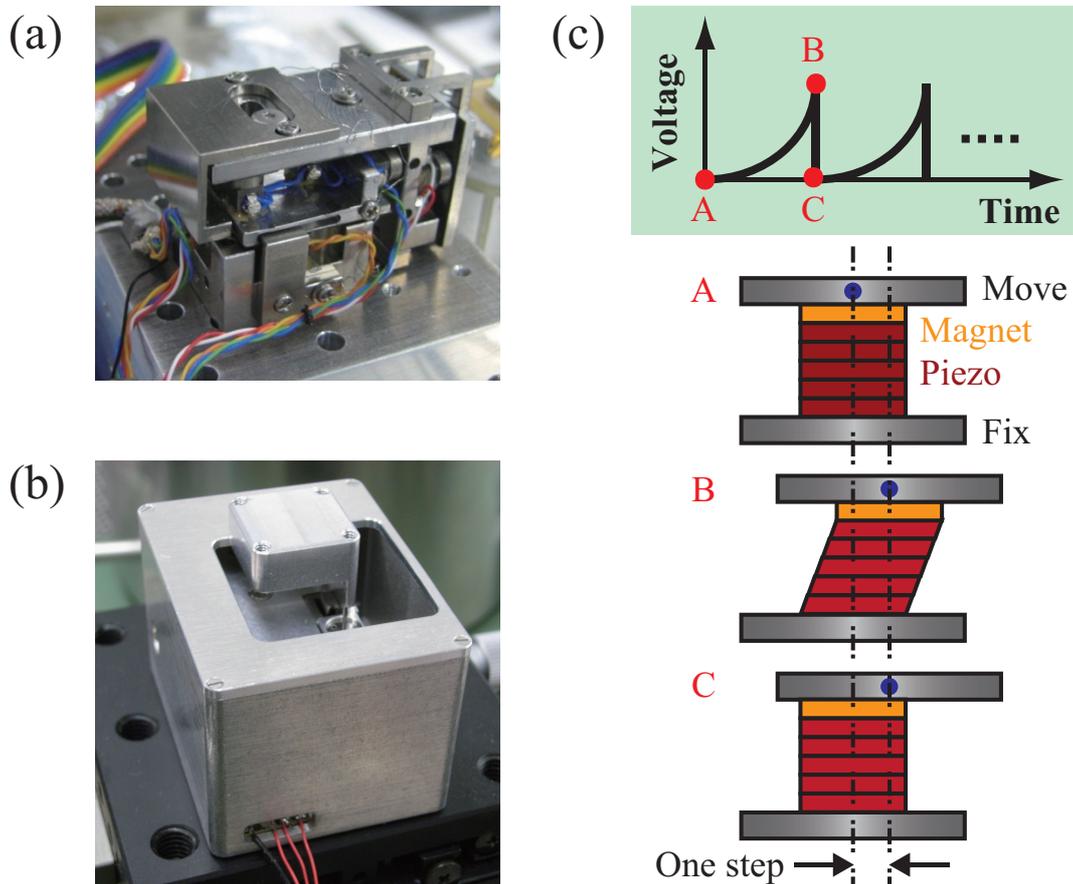


図 2.3 システム内で用いる慣性駆動スライダの写真. ユニソク 製 UMP-1000 (a) mechOnics ag 製 MX35 (b) 慣性駆動によるスライダ変位の模式図 (c).

2.2.1 慣性駆動スライダ駆動パルスの解析

従来システム用の LabVIEW コントローラは UMP-1000 を駆動するために最適化されているため, パルス波高値や周期などを MX35 用に改めて調整する必要がある. このために CU30 の出力波形をデジタルオシロスコープ (テクトロニクス (TFF), TDS2024B) で実測した結果を図 2.4 に示す. ひとつひとつのパルスは波高値 40 V, 時間幅 5 ms である. 波高値は piezo 素子の変形量, すなわち, ステップ駆動される距離に対応する. 時間軸で着目して頂きたいのは, その立ち下がり・立ち上がりによる遷移時間である. これは,

*³ 熟練者になるとオシロスコープでカンチレバーの振動波形を観察しながらの手動アプローチも可能となるが一般的な技術とは言いがたい.

図 2.3(c) の状態 B から状態 C への遷移に対応する。このとき、ステップ状の変位を得るためには、可動ステージ (図中 Move) を piezo 素子が変形した後の位置に置き去りにするだけの瞬間的な速度が要求される。すなわち、慣性駆動スライダをステップ変位させるためには、このパルス遷移時間を十分に短くできる制御機構が必要不可欠である。ここで必要な速度は駆動時の負荷などにも影響されるが、実測した CU30 出力波形における遷移時間は図 2.4 に示すように $2 \mu\text{s}$ と非常に短い時間であった。ステップ変位に必要な最小速度は不明であるものの、本研究ではパルス立ち上がり・立ち下がり時間の目標値を $10 \mu\text{s}$ より小さくすることを指針として、自環境で CU30 出力波形を再現することにした。なお、図 2.4 から、遷移時に ns オーダのリングング (ringing) が生じていることが分かるが、実用上は問題とならないため以降ではこれを無視する。

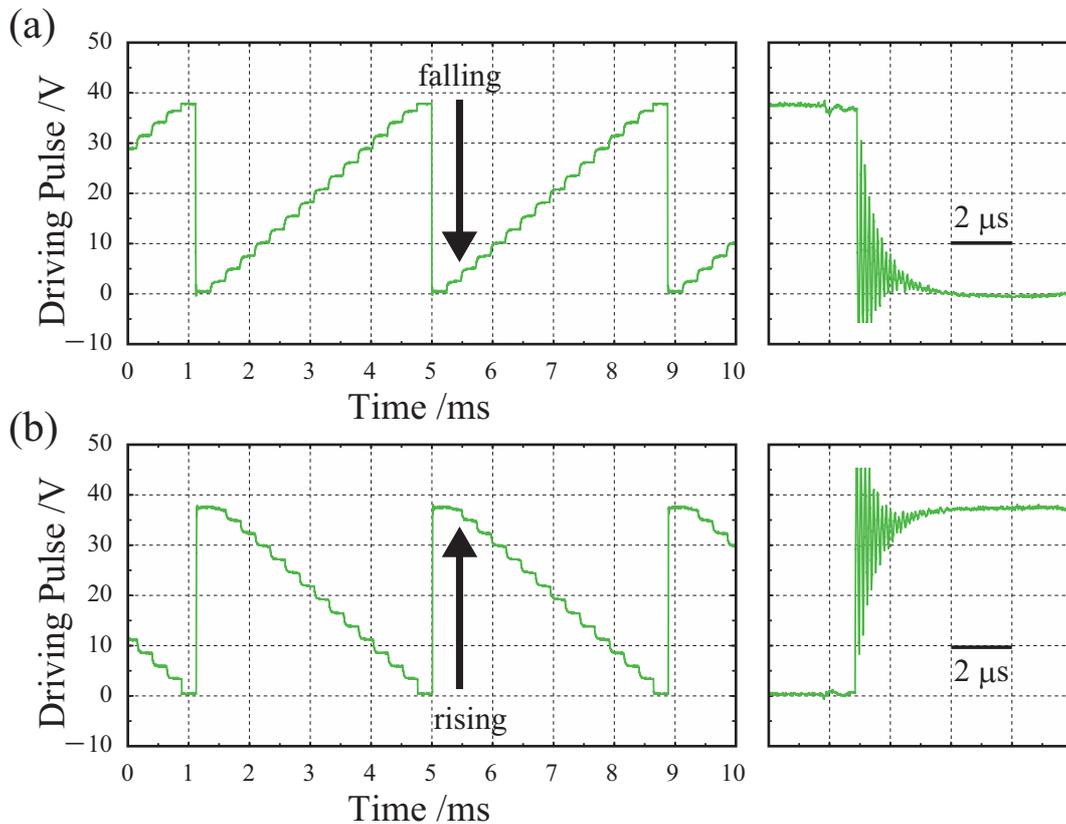


図 2.4 オシロスコープで取り込んだ専用コントローラ CU30 の MX35 駆動信号。
正 (a) 負 (b) パルス波形およびエッジ部分の拡大。

駆動パルスの元信号波形そのものを LabVIEW 上で再現することは容易である。しかし、これをスライダ駆動に十分な電圧値にまで増幅する過程には検討を要する。ここに、先に挙げたパルス遷移速度を達成するための観点はふたつある。ひとつめは、増幅器の周波数特性における帯域幅 (bandwidth) および増幅器の内部構造によって決まるスルーレート (slew rate) を指標とする「速度性能」である。例として M-2629B の場合はそれぞれ

100 kHz (抵抗負荷), [81] $5 \text{ V}/\mu\text{s}^4$ という値である。したがって, これら性能が MX35 駆動時にも発揮できれば, その遷移時間は数 μs オーダとなりステップ駆動が実現できる。

しかし, ここでは MX35 が容量的な負荷であるため, その変位には十分な電荷の充放電が必要である点に注意を要する。すなわち, 増幅器の出力電圧および出力電流を指標とする「出力性能」が十分でない場合には, 充放電に要する時間が遷移速度を律速する恐れがある。これがふたつめの観点である。デジタルマルチメータ (カイセ, KU-2608) で計測した MX35 一軸あたりのキャパシタンスは 150 nF であり, 遷移時間を $10 \mu\text{s}$ 未満とするには出力電流が 600 mA 以上必要となる。^{*5} ここに M-2629B の最大出力電流は 50 mA であることから MX35 の駆動には, 更に出力性能の高い増幅器が必要となる。

2.2.2 駆動パルス増幅回路の設計作製

出力性能を満たすパルス増幅を実現するため, 図 2.5 に示すパルス増幅回路を新たに作製した。新しく採用した増幅器 (Texas Instruments, OPA544) は, 利得-帯域幅積 1.4 MHz , スルーレート $5 \sim 8 \text{ V}/\mu\text{s}$, 出力電流 2 A という性能 [82] を有し, 速度・出力の両面で M-2629B を上回る性能が期待できる。ここで OPA544 への供給電圧には直流電源 (菊水電子工業, PMC-70-1A) を用いて正側に 35 V を供給するとともに負側に -6 V を供給した。OPA544 の最大出力電圧は供給電圧より 5 V 低い値となるため出力パルス波高値は 30 V となるが, 実用上はステップ距離が狭まるだけで本質的な問題はない。また, 出力電流から算出される遷移時間は CU30 出力パルスと同等の $2.3 \mu\text{s}$ となるが, この場合にはスルーレートで律速されて $4 \sim 6 \mu\text{s}$ ほどの遷移時間となることが予期される。

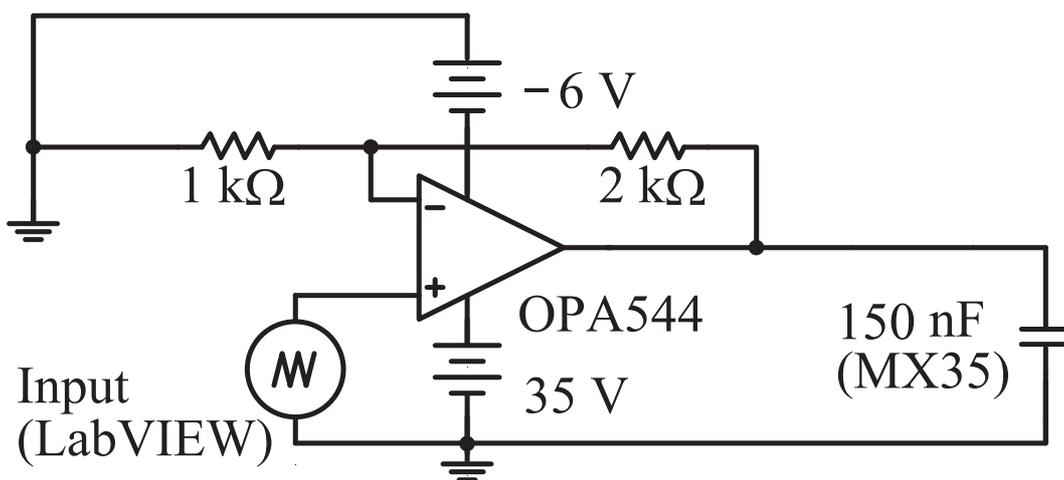


図 2.5 LabVIEW 制御で MX35 を駆動するために新規導入したパルス増幅回路。動作速度を損なわないために出力段に直接 MX35 を接続して利用した。

*4 無負荷状態で矩形波を印加して実測した。

*5 電流 $i = \text{キャパシタンス } C \times \text{出力電圧 } V / \text{遷移時間 } t$ より。

それでは、実際に MX35 を駆動負荷として接続した状態で LabVIEW 出力 (波高値 10 V) を M-2629B および OPA544 回路で増幅した場合の違いを検証してみよう。図 2.6 中に青線で示す波形が M-2629B, 赤線で示す波形が OPA544 回路の出力波形を示す。これより M-2629B 出力が $45 \mu\text{s}$ ほどにも遅延していることがお分かりいただけるだろう。現実には、この状態ではスライダ自身から稼働音が聴こえるものの、ステップ動作させることはできなかった。したがって、設計指針として仮定した $10 \mu\text{s}$ という値を大きく超える状態では MX35 を駆動できないことが確かめられた。

一方で OPA544 回路の出力波形における遷移時間は $4 \mu\text{s}$ であり、事前の概算で予見したとおり M-2629B を用いた場合と比べて飛躍的な改善が見られた。また、同出力を MX35 に入力したところ CU30 と同様にステップ駆動できることが確かめられた。以上、新たな増幅回路を導入することにより、遷移時間では CU30 の 2 倍程度の値にとどまったものの、従来コントローラで MX35 を自在に駆動できる環境を整えることができた。

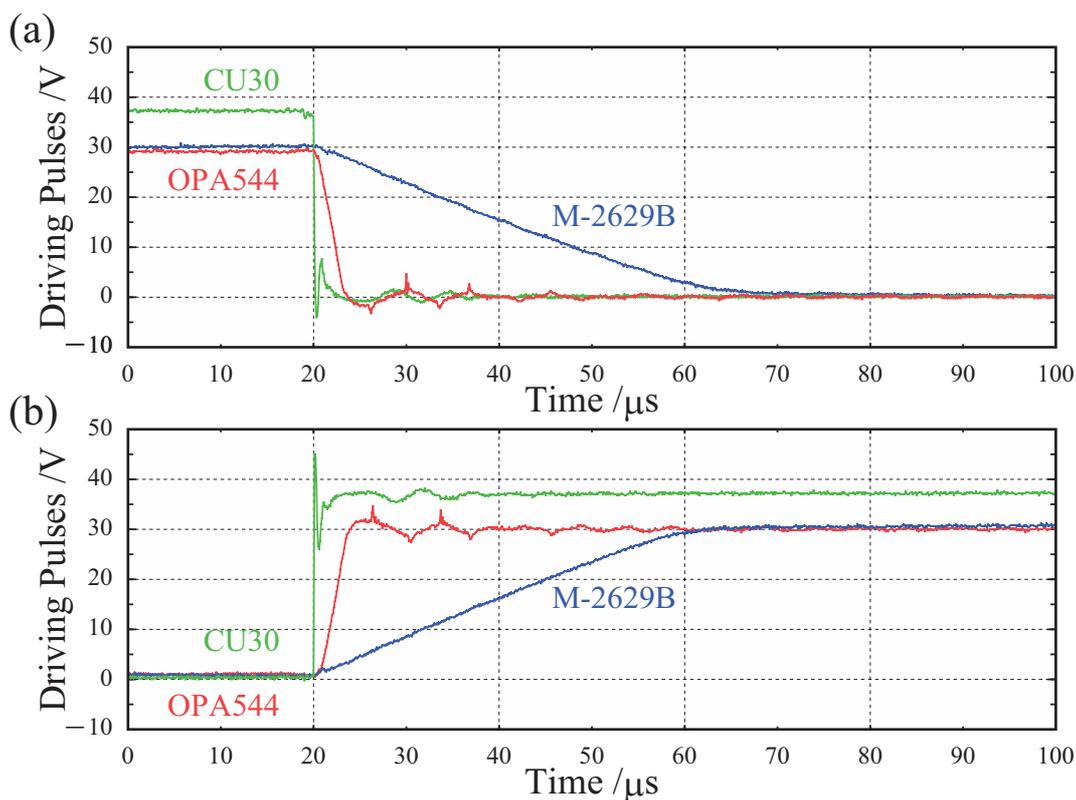


図 2.6 CU30 (緑), M-2629B (青), OPA544 増幅回路 (赤) で MX35 を駆動した時のパルス波形の立ち下がりエッジ (a) 立ち上がりエッジ (b).

2.3 温度・雰囲気制御機構の開発

広く AFM システムにおいて、周囲温度や計測雰囲気といった計測環境を制御することは微小領域の精密観察に欠かせない条件のひとつである。また、計測応用の際には、大気や雰囲気中の水分などの影響を避けるために、真空環境で計測を行うことが望まれる。従来の DP-AFM システムでは、真空槽内に 2 プローブを収める仕様で高 Q 値 (quality factor) 環境での FM-AFM 観察が達成された。本研究では、物性計測へのリンクを更に強めるべく、以下に述べる周囲温度・雰囲気制御機構をシステムに導入した。

2.3.1 ペルチエ素子を利用した精密温度調整機構の導入

AFM 観察を阻害する要因のひとつに熱ドリフト (thermal drift) 現象による観察像の歪みがある。これは、装置を構成する諸部品の熱的膨張・収縮が原因となって生じる不規則な変位である。よって、根本的な解決には、熱膨張率の小さい材料を用いる [83, 84]、極低温下で動作させる [85, 86] などの対策が求められる。また、アトムトラッキングと呼ばれる手法でドリフトの影響を低減した先行研究も存在する。[87, 88] しかし、これらの策には材料加工の困難さや装置構成の肥大化などの技術的障壁が存在する。このため、通常市販されている AFM においては、装置パーツを対称的な構造とし、外界からの温度変化の影響をシールドする囲いを備えることで対策がおこなわれている。

ドリフトによる変位に関して、通常の AFM で配慮すべきはプローブと試料における 2 体の相対位置変化である。他方、われわれの DP-AFM は 2 本のプローブ位置と試料の計 3 体についてドリフトを考慮しなければならない。これが意味することは、観察時における像のずれといった軽微な被害に留まらない。もし、2 本のプローブが接近する方向にドリフトした場合には、探針同士が意図せず衝突することも起こりうる。もし仮にドリフト速度が 10 nm/min 程度であった場合、探針間距離 300 nm まで近接した探針同士は、最悪のケースでは 15 min で衝突の惨事に至る。大気および真空中での AFM 像取得には、通常 10 ~ 20 min 程度を要することを考慮すると、ドリフトを低減する事がいかに重要であるかを実感していただけるだろう。^{*6}

本研究では以上の熱ドリフト問題について、ペルチエ (peltier) 素子を用いた温度調節機構を導入することで対策を打った。ペルチエ素子は、素子内を流れる直流電流に伴って熱が移動するペルチエ効果を利用する。この際の熱移動は電流の極性次第で加熱・冷却の双方に対応できるため、精密な温度調整を実現することができる。本研究では、システムを囲う保温庫 (シロ産業, M499-1CB) にペルチエユニット (アイシン精機, PSR-BV α 248-12A) を 2 つ取り付けてオリジナルの恒温槽 (heat insulating enclosure)

^{*6} 物性計測の際には実験時間が日単位に及ぶことも珍しくなくドリフトの影響は実験者の精神をも蝕む。

を作製した。この際、購入時点での保温庫には取り付け穴が存在しないため、研究室内でハンドドリルおよびジグソー (jigsaw) を用いて貫通穴を作製した。^{*7} 搭載したペルチエユニットの概略図を図 2.7 に示す。^{*8} このペルチエユニットは図中に赤網かけで示す面 (50 mm × 86 mm) を吸熱 (発熱) サイドとし、他方のフィン構造から発熱 (吸熱) する仕様である。したがって、これを利用する際には、冷却 (加熱) 面を保温庫内に収め、フィン部を保温庫外に曝す必要がある。しかし、今回利用した保温庫の壁厚は 47.5 mm であり、非フィン部の高さが 18.9 mm の本ユニット単体では庫内に冷却 (加熱) 面が到達しない。そこで、不足した長さを補うために 図 2.8 に示すアタッチメントを接続してペルチエユニットを固定することとした。図 2.9 はその構成を模式的に示したものである。保温庫外壁との間にシリコン (silicone) シート (エスケー, HS50) を挟み込んだうえで、庫外からペルチエユニットを差し込み、庫内から取り付けアタッチメントとネジ固定する構成とした。この際、ペルチエユニットとアタッチメントの間には放熱用シリコン (サンハヤト, SCH-20) を塗りこんで熱伝導を促した。また、ペルチエユニット・シリコンシート・アタッチメントと保温庫の間にはコーキング (caulking) 剤を詰めて空隙を封止した。

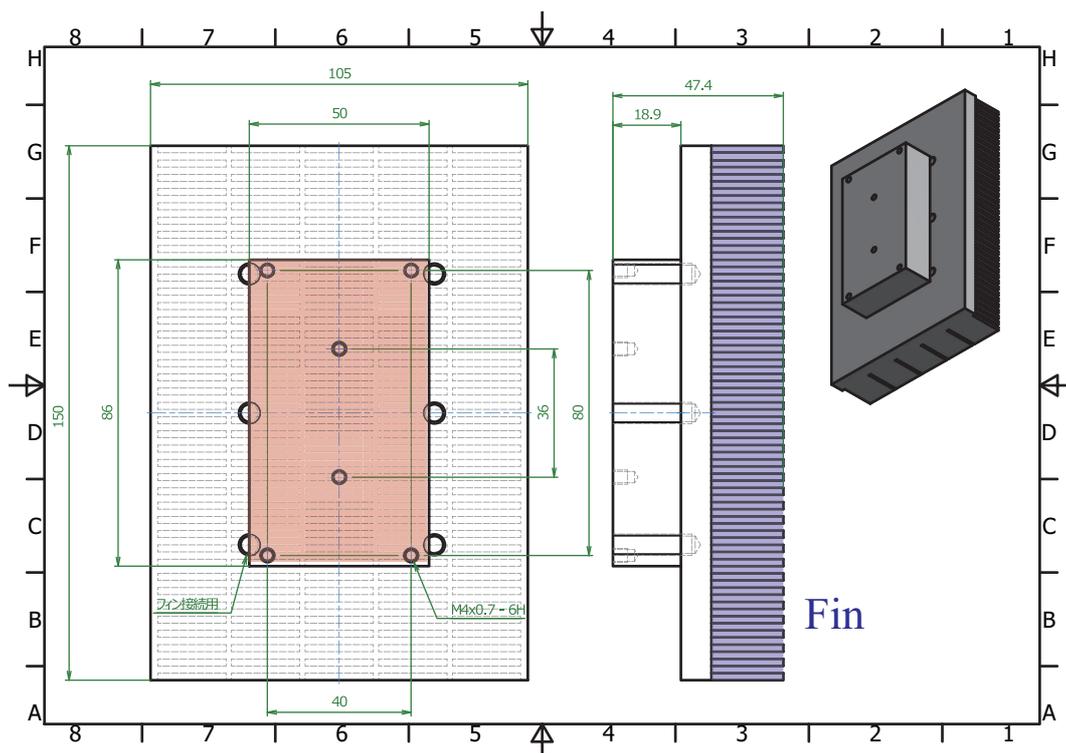


図 2.7 温度制御機構に組み込んだ市販ペルチエユニットの概略図。非フィン部の長さ不足のため単体で利用することができずアタッチメントを作製する必要があった。

*7 これら工具の取り扱いにあたっては山田准教授から手ずからのご指導を賜った。

*8 以降、設計図面中の寸法値はすべて mm を単位とする。また、図面の縮尺は各パーツによって異なる。

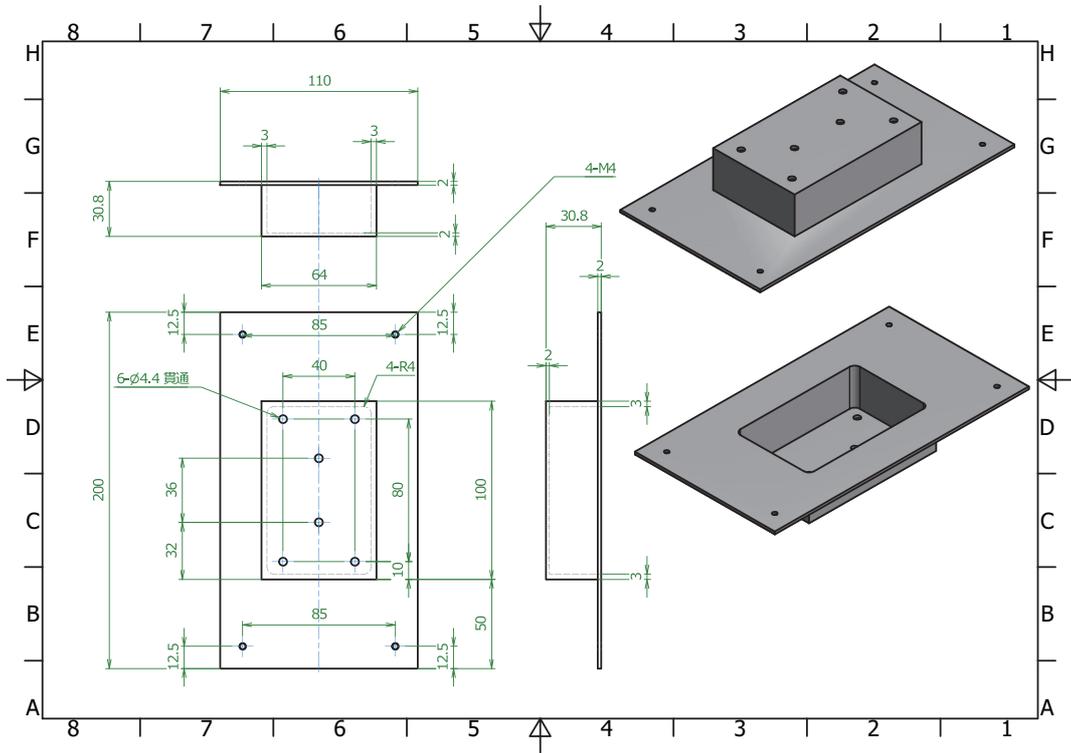


図 2.8 ペルチエユニットを保温庫内に到達させるためのアタッチメントの設計図. ペルチエユニットとネジ固定する仕様で材質は Al 合金 (A5052) とした.

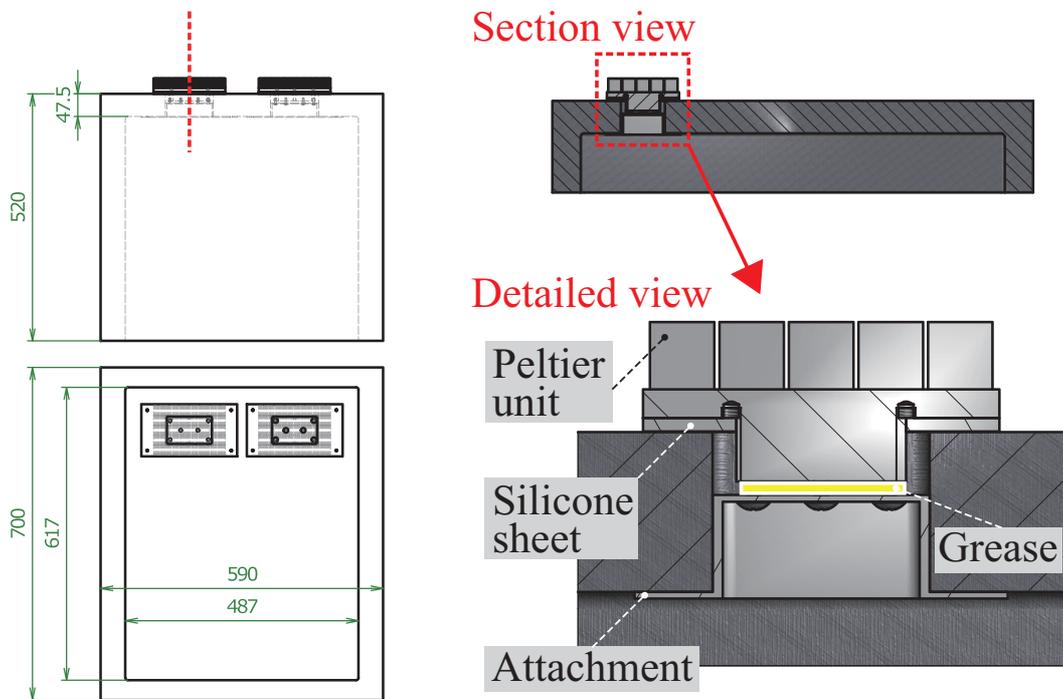


図 2.9 保温庫の概略図およびアタッチメントを用いたペルチエ機構の配置模式図. 接続部には熱グリスを塗布し保温庫壁との間にシリコンシートを挟み込んだ.

試作したペルチエ機構・温度制御コントローラ (Invensys Eurotherm, 902) ・直流電源 (菊水電子工業, PAK35-20A) の写真を図 2.10 に示す。コントローラには庫内に取りつけた温度計で計測した温度を入力し、フィードバック制御で庫内を所望の温度で安定化させる。ペルチエ素子の稼働には発熱面と吸熱面でのスムーズな熱移動が肝要である。したがって、本来であれば、ファンによる送風でフィン部の熱気 (冷気) を拡散させることが望ましい。しかしながら AFM システムにおいては、ファンの駆動はノイズ源となる。そのため、ここでは、フィン部には特別な処置を行わずに自然放熱に任せることとした。

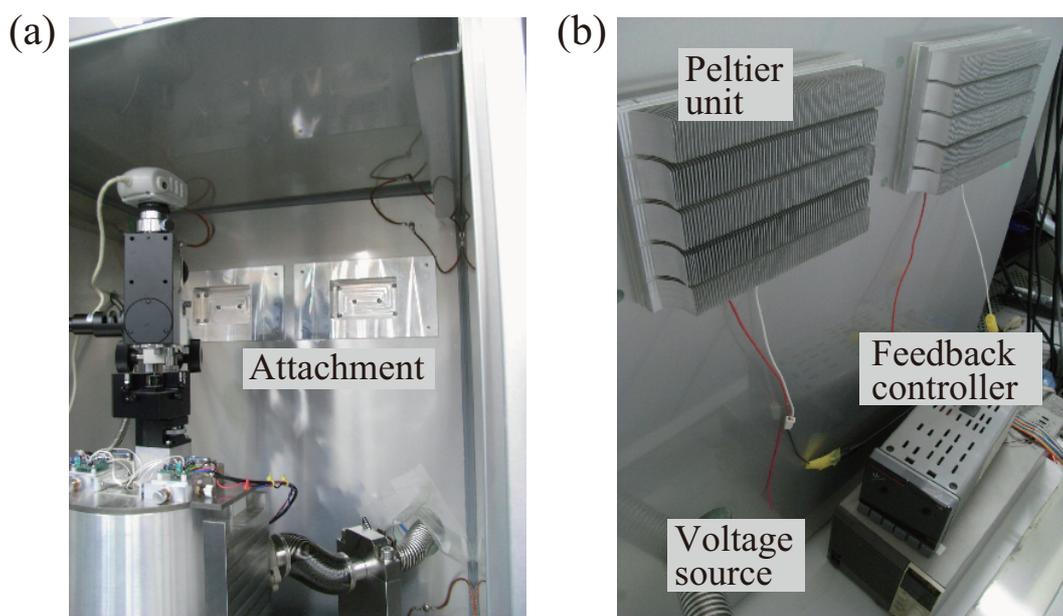


図 2.10 実装したペルチエ機構の外観写真。恒温槽内から見た様子 (a) 恒温槽外に配置したペルチエユニットおよび温度フィードバックコントローラ・電源 (b)。

これらセットアップを用いて、制御目標値を 26°C として駆動した時の庫内外の温度変化を図 2.11(a) に示す。これより、出荷時のデフォルト状態では駆動開始時に目標値を 1°C ほどオーバーシュートする動作が見られた (Untuned)。十分に時間が経過したのちには温度が安定する傾向が見られたが、このような性能では、恒温槽を開け閉めすることができず実験作業に支障をきたす。これを解決するためにはコントローラのフィードバックパラメータを適切な値に設定する必要がある。今回利用した温度コントローラには、自己調整 (self-tune) 機能が搭載されており、実装環境に合わせたパラメータを自動設定することができる。この機能を利用してパラメータを再調整したのち、再び温度制御した結果が図 2.11(b) である (Tuned)。これより、パラメータが最適化されたことで、オーバーシュートが解消されて安定した温度制御が可能となったことが分かる。

本結果から、定常状態での庫内温度ゆらぎは $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ となり、庫外の温度変化を 40% に軽減する温度調整が実現できたことが示された。なお、市販の恒温槽の一般的な性能は、温度ゆらぎ $\pm 0.2 \sim 1^{\circ}\text{C}$ ほどであり、高性能な市販システムと同等の性能を実現できた

ことが分かる。なお、この機構を用いた場合、プローブのドリフト速度は $5 \sim 9 \text{ nm/min}$ である。[69] これは、性能としては十分とはいいがたいが、システム全体の構造やプローブ形状とを総合した結果であるため根治することは難しい。

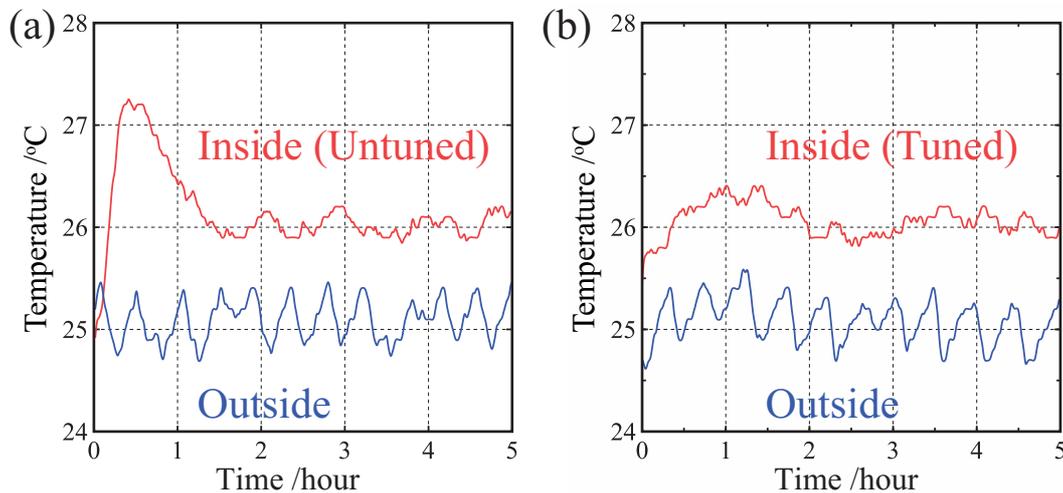


図 2.11 ペルチエ機構で温度制御した恒温槽内温度 (Inside) と恒温槽外温度 (Outside) の時間変化。セルフチューニングによるパラメータ調整前 (a) 後 (b)。

以上では、庫内温度を安定させる事に着目して検討をおこなった。しかし、計測に際しては、制御可能な温度幅が大きいほど物性評価の幅が広がる。たとえば、温度の逆数に対して計測量をアレニウス (Arrhenius) プロットする事ができれば、その変化からエネルギー面での議論ができる。また、生体試料の中には常温に近い温度領域で相変化を示す [89] ものがあり、試料状態を任意に制御しての計測が期待視できる。

そこで、恒温槽内を冷却する場合の熱移動から制御温度域を見積もる。検討すべきことは、図 2.12(a) に模式的に示す保温庫の断熱性能とペルチエ素子の性能である。すなわち、温度幅 ΔT が增大するに伴って庫外からの熱侵入も大きくなる点に注意を要する。

2 つの PSR-BV α 248-12A を 3 A で駆動した場合の吸熱量と保温庫内外の温度差 ΔT は図 2.12(b) に青線で示す関係にある。[90]*⁹ 一方、保温庫の断熱性能を以下のように概算する。保温庫の断熱材は図 2.12(a) に模式的に示す、厚み 45.9 mm の発泡ポリスチレン (熱伝達率 $0.036 \text{ W/m}^2\text{°C}$) である。これより、保温庫の熱伝達係数は $0.77 \text{ W/m}^2\text{°C}$ となる。保温庫内のレーザなどによる発熱を考慮すると、温度差 $\Delta T = 1 \text{ °C}$ あたり 1.2 W の熱が侵入する計算になる。保温庫の断熱性能が線型であると仮定した場合の熱特性を図 2.12(b) 中に赤実線で示す。これらより、ペルチエ機構の冷却性能が外部からの熱侵入に勝る領域は $\Delta T < 40 \text{ °C}$ となる。よって、本システムは 25 °C を室温とした場合に $-15 \text{ °C} \sim 65 \text{ °C}$ の温度領域を実現できる。

*⁹ 本研究で用いたユニットは旧型式であるが新型式と同仕様であることを確認している。

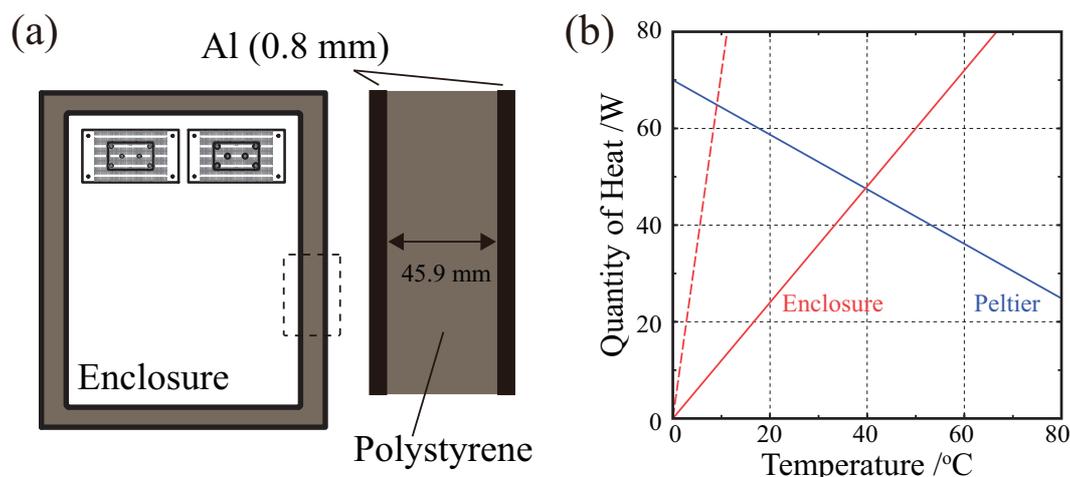


図 2.12 厚み 45.9 mm の断熱材 (発泡ポリスチレン) を有する保温庫の模式図 (a) ペルチエユニットの性能 (Peltier) と保温庫の断熱性能 (Enclosure) の関係 (b).

ペルチエ機構を加熱・冷却の両極で最大出力にして庫内の温度変化を計測したところ、各々 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 30^{\circ}\text{C}$, $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 22^{\circ}\text{C}$ という結果となった。これは、実装したペルチエ機構のどこかで熱伝達が損なわれた事を意味する。実験的な証左として、動作中のフィン部は手で触れて熱さを感じるほど温度上昇しており、アタッチメントの庫内側に結露の発生が見られた。これは放熱面と吸熱面の両方で熱伝達が滞っている事を示唆する。

原因はいくつか考えられる。ひとつめは、ファンで空冷されないためにフィン部の冷却が不十分な事である。これに対して、簡易ファンを用いて対策をおこなっても状況は改善されなかった。このため、律速過程は別の部分にあると考えられる。他には、アタッチメントの熱容量不足、コーキング剤封止部の空隙を通じた熱移動、放熱グリース接着部の熱伝達不足などが考えられる。実態を把握するための試算として、静止した空気中にシステムが置かれたと仮定した場合の熱量と温度差との関係を図 2.12(b) 中に赤破線で示す。この場合の冷却性能は 9°C 程度で現実の性能に近い値となる。

2.3.2 真空排気系の導入にかかるシステム制振機構の導入

従来システムで導入されたロータリーポンプ (rotary pump: RP)、ターボ分子ポンプ (turbo molecular pump: TMP) から成る真空排気系は FM-AFM 観察の改善に大きく寄与した。他方、電子材料の評価にあたっては、計測雰囲気の影響を排除した真空環境での計測が求められる。本研究では、未知の物性計測に先立って、図 2.13(a) に示す測定構成でグラファイト (highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) 上にプローブ (NanoWorld AG, ATEC-FM, 探針 Au コート^{*10}) を接触させて電流計測をおこなった。この際、過

*10 株式会社堀場製作所・樋口誠司氏、小松原隆司氏ご提供。

電流を防止するために抵抗器を直列接続した。この抵抗器は、電圧源内蔵ピコアンメータ (Keithley, 6487) で抵抗値が $15.1 \text{ M}\Omega$ であることを事前に確かめている。図 2.13(b) に、真空ポンプを動かさない状態 (without), ロータリーポンプのみを稼働させた状態 (RP), ロータリーポンプとターボ分子ポンプを稼働させた状態 (RP & TMP) での計測結果を示す。これより、真空ポンプを動かさない状態では電流が安定して線型の抵抗特性が得られたのに対して、ポンプを稼働させた場合には電流が振動して計測された事が分かる。これは明らかに真空ポンプの振動が本体 AFM 真空槽に伝わっている事を意味する。

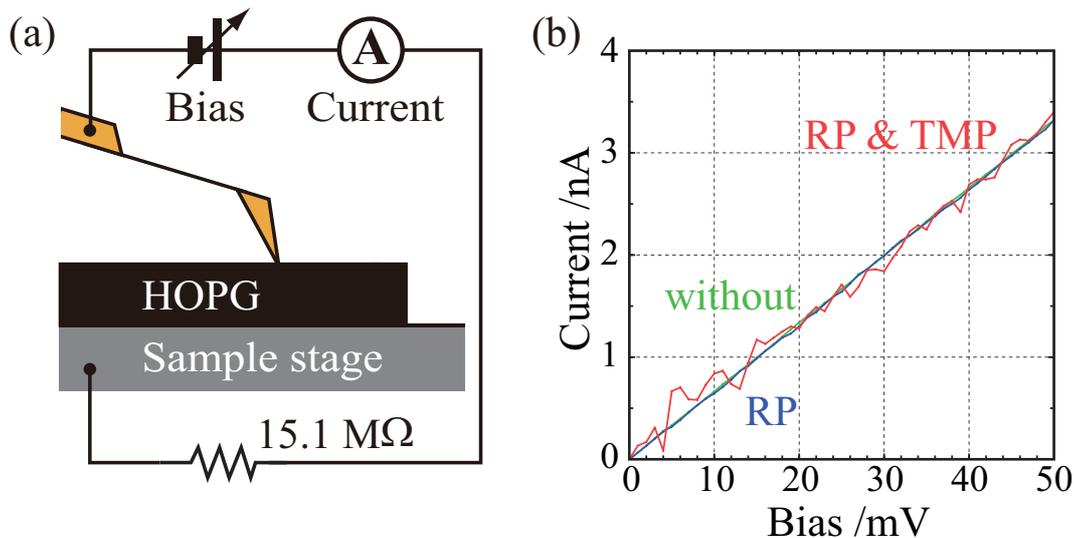


図 2.13 HOPG に導電性探針をコンタクトさせて実施した電流計測の模式図 (a) ポンプを稼働しない時 (without) ・稼働時 (RP, RP & TMP) の電流値 (b).

振動が真空槽に伝達された原因を精査するため、図 2.14 に示す従来システムの機械配置を見てみよう。本体の AFM は除振台 (anti-vibration table) 上に配置した、恒温槽内に格納されている。その内部では、ステンレス (stainless steel) 製のベース板上で、真空槽を上下させるためのジャッキ (jack) とポリウレタン (polyurethane) シートを介して AFM が設置されている。ここで、ポリウレタンシートは除振台で対応しきれない低周波数の振動を緩衝する役割がある。これら構成により、真空排気系を考慮しなければ、外部から伝わる振動ノイズは除振台とポリウレタンシートで減衰されて本体への伝達が抑えられる。

しかし、ここに真空排気系が接続されると状況が異なる。従来システムでは、図 2.14 に示すように、本体と真空ポンプとがフレキシブル (flexible) 管により剛性接続されていた。これは、除振台・ポリウレタンシートを介さないノイズ伝達経路が新たに形成されたことを意味する。実用場面においても、真空ポンプ稼働時に真空槽がフレキシブル管で引っ張られる症状が不具合の一端として見られ、あたかも、真空ポンプで本体を励振するかのよう構成であったと言える。したがって、真空排気系からの振動を抑えるためには、この機械的な接続を解消することが課題として考えられる。

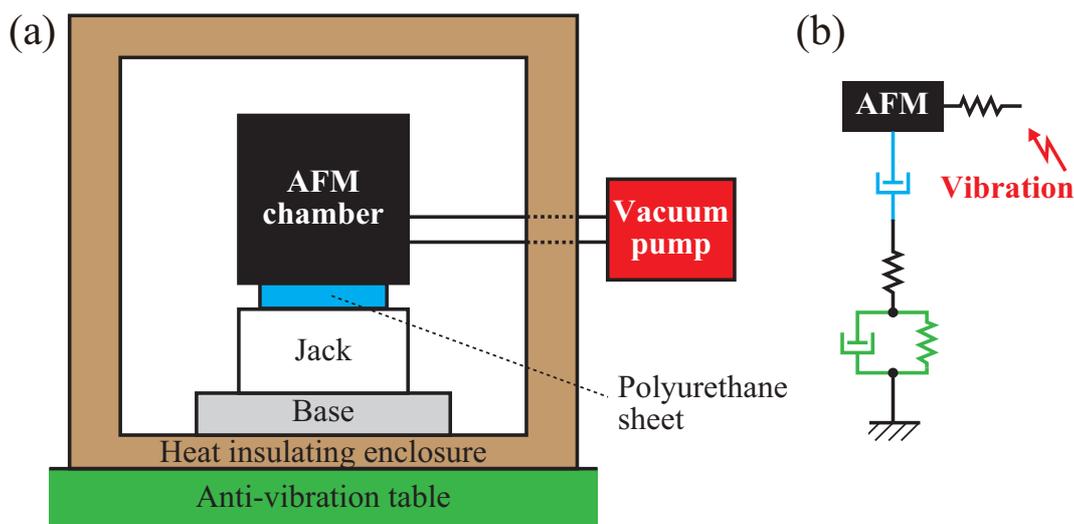


図 2.14 従来システムの機械配置の模式図 (a) 等価モデル (b). 新たに導入した真空排気系の接続により機械振動が AFM 部に伝達されてしまう構成であった.

振動伝達を抑えるために新たに導入した固定機構の模式図・モデルおよび実装写真を図 2.15, 図 2.16 に示す. 本機構では, ベース板に固定したスタンドに真空ポンプからのフレキシブル管を接続する. このフレキシブル管は恒温槽外で除振ウェイト (weight) に接続されて機械的に接地されている. また, 配管による引っ張りを軽減するために, 真空槽とスタンドとの接続にはベローズ (bellows, 蛇腹) 構造を用いた. 加えて, 真空槽の底とジャッキとの間にジョイント部品を挿入して剛性支持を強めた. この際, 従来システムで真空槽の直下に敷いていたポリウレタンシートはベース板の下へと配置を変更した. これら構成により, 除振台・ポリウレタンシートを介した振動を従来と同等に除去しつつ真空ポンプによる振動伝達を弱めることができる. なお, 本機構では, 機械的剛性および重量が安定性につながるため, すべてのパーツをステンレス (SUS304) で作製した.

組み上げたセットアップを用いて振動が除去できたか確かめるべく, 図 2.13 時と同じセットアップを用いてグラフアイト上で電流計測をおこなった. この結果, 図 2.17 に示すように安定して電流値を計測することができた. また, 探針の接触力を数 nN 程度と小さく設定した場合であっても電流値が乱れることは無かった. 以上より, 固定機構を導入したことで外部振動への耐性が増し, 微小電流計測の基礎が改善できたと結論づける.

2.3.3 計測雰囲気置換のためのガス導入路拡張

以上の取り組みから真空環境での安定動作を実現し, 大気等で乱されない計測環境が構築できた. 一方, 半導体素子の特性と雰囲気ガスとの相関については多数の報告がある. 本研究で対象とする有機半導体材料もこの範疇にあり, デバイス動作の安定性 [91,92] に関連付けられるほか, これを能動的に利用したガスセンサ [93] についての報告もある.

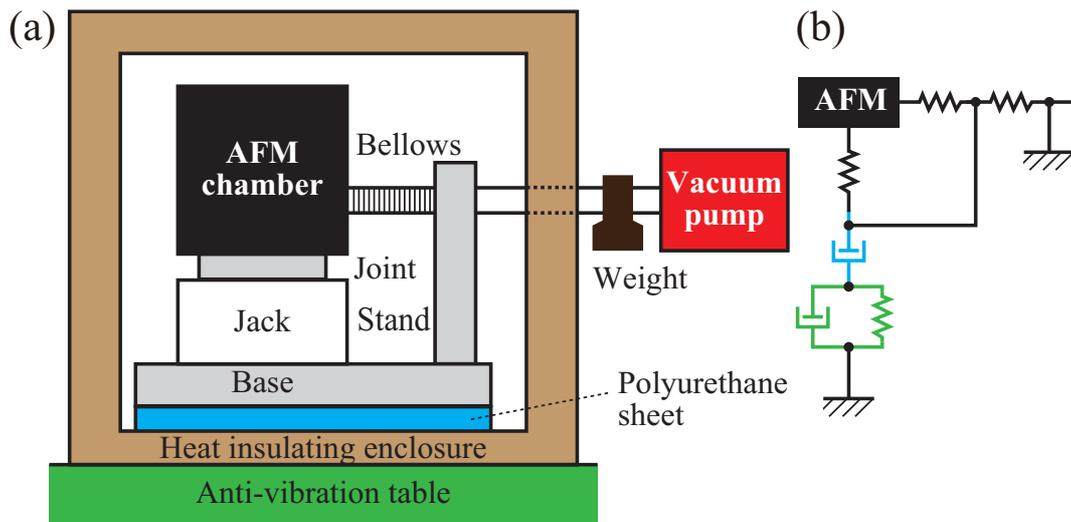


図 2.15 固定機構を導入した新たな機械配置の模式図 (a) 等価モデル (b). 真空排气系との間に機械アースを設けることで振動伝達を解消した.

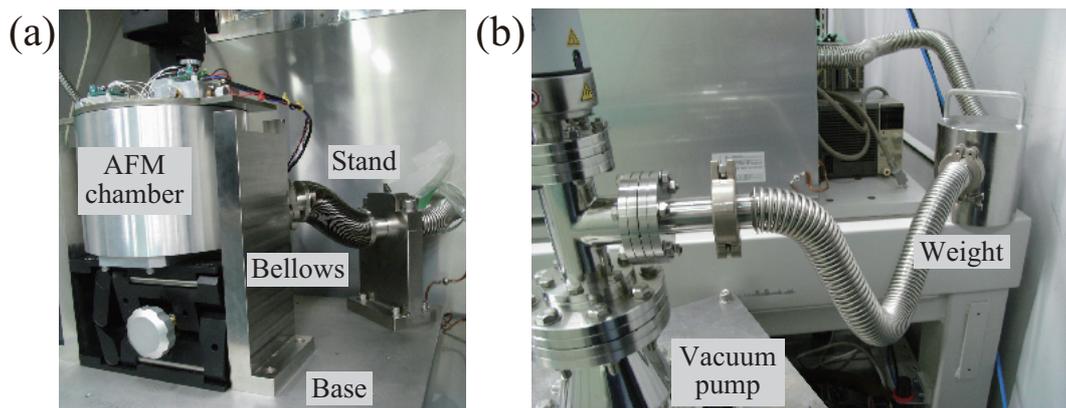


図 2.16 固定機構を導入した新構成の外観写真. 恒温槽内に配置した真空槽・ベローズ・スタンド (a) 恒温槽外に配置したフレキシブル管・重り・真空ポンプ (b).

本研究においても、置換ガス下での 2 プローブ動作が求められることは必定である。しかし、本システムの真空槽は、図 2.18 に模式的に示すように、真空槽蓋のフランジ (flange) で O リングに荷重をかけて真空封止する仕様である。このため、図 2.18(a) に示すように、単一の真空ポートから置換ガスを導入すると、充満した置換ガスが蓋を押し上げて、連結されたプローブ・試料系に振動ノイズを生じさせる。

対策としては、図 2.18(b) に示すように、置換ガスを導入すると同時に他方からこれを排气してガスフロー状態とする事が考えられる。このため、新システムでは真空ポートを 4 口に増設した。これにより、ガス流路を確保するとともに残るポートに真空計などの追加セットアップが取り付けられる。増設した真空ポートにバルブ接続した様子を図 2.19(a) に示す。これにより、図 2.19(b) に示すセットアップの構築が可能となった。

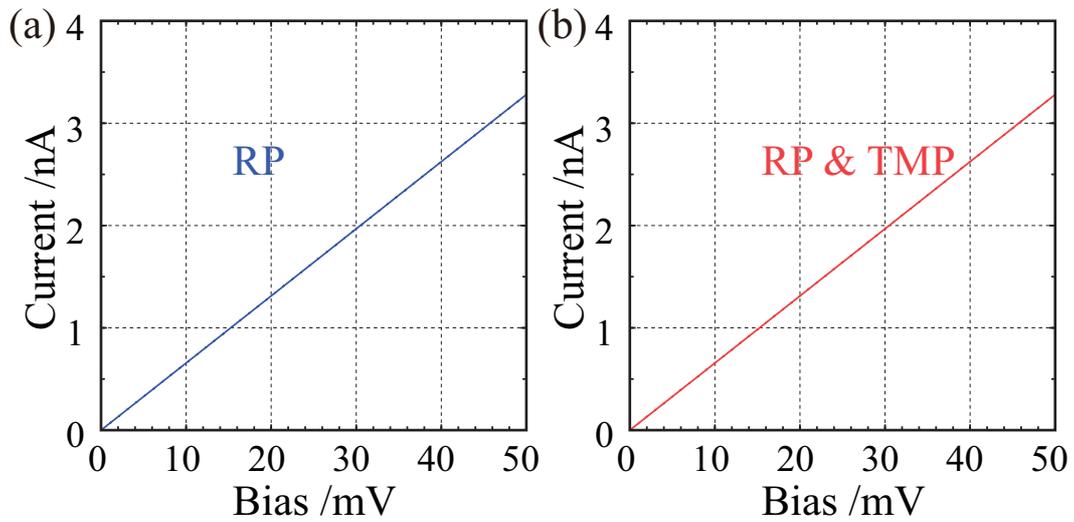


図 2.17 真空ポンプを固定機構で制振した状態で測定した電流 - 電圧特性. ロータリーポンプ稼働時 (a) ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプ稼働時 (b).

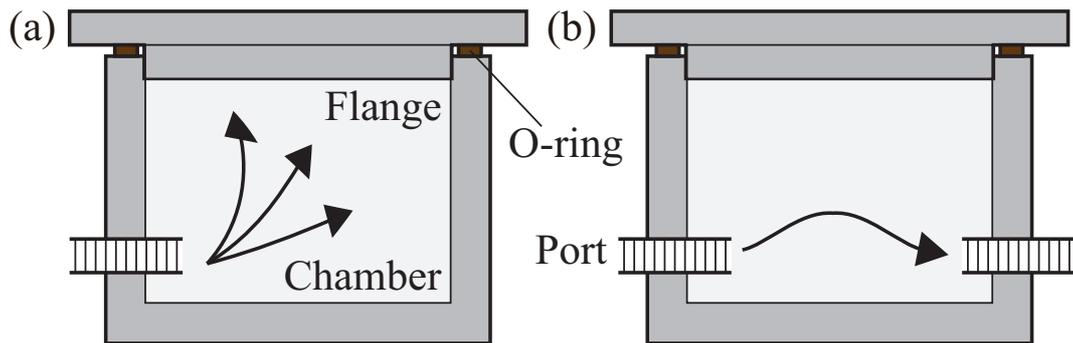


図 2.18 フランジ部分の自重で真空封止した真空槽内への置換ガス導入の模式図. 利用できる真空ポートが 1 口の場合 (a) 2 口の場合 (b).

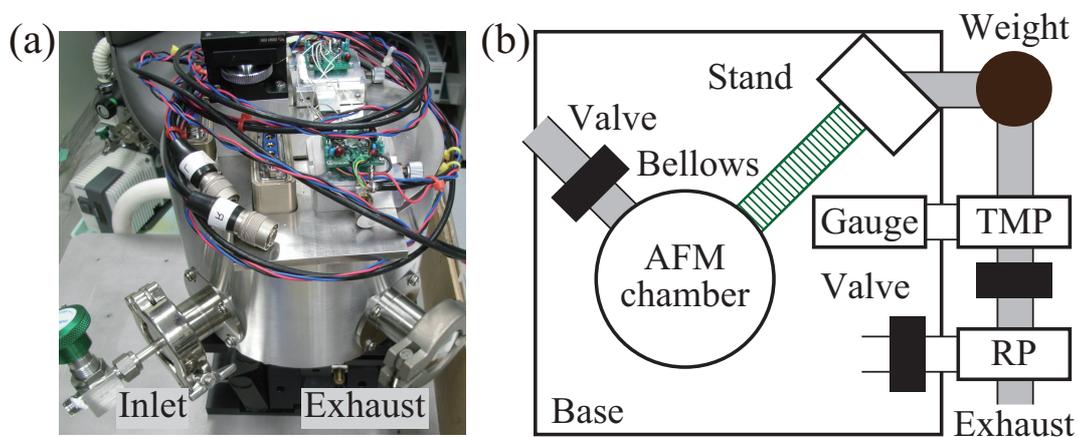


図 2.19 拡張した真空ポートの外観写真. 排気口には固定機構のベローズを介して真空ポンプが接続される (a) 複数ポートを利用した環境制御機構の模式図 (b).

2.4 技術的課題および展望

作製したペルチエ機構で達成した温度制御性能は、恒温槽内の温度ゆらぎを $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで低減した。これは市販の恒温槽と比肩する値であり温度を一定に保つ機能としては十分な性能である。しかし、制御可能な温度域は $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に留まった。このため、現状では外乱を低減する程度の役割を担うにすぎない。

今後の展望としては、制御可能な温度幅を拡張して試料の温度特性を計測することが望まれる。このためには、機構の各所における熱伝達を改善し、恒温槽内の温度分布やフィンの熱拡散なども含めた熱設計をおこなう必要がある。

制振機構の導入においては、真空排気系からシステムへ伝達する振動を解消するとともに、ガス流路を設けて計測雰囲気制御性を高めることができた。これらは、現在の使用用途である、常温および大気圧～高真空における微小電流計測・表面観察において問題ない動作を示した。今後は、導入ガスの流量をマスフローコントローラ (mass flow controller) で制御することや、残る真空ポートを種々の化学ドーピング [94, 95] に利用することなどが展望される。

2.5 本章のまとめ

本章では、第 3 章で必要となるプローブ粗動機構の実装面について、駆動パルスの増幅回路を新たに作製した取り組みについて述べた。また、従来システムを物性計測に用いるにあたって、環境制御機構を改善する必要性を述べて、熱ドリフト低減に向けたペルチエ式温度制御、真空ポンプ制振のための固定機構、計測雰囲気制御のためのガス置換機構を開発した。また、各々の機構について性能試験した結果について述べた。本章における取り組みは、第 4 章、第 5 章、第 6 章で詳述する物性計測の礎となる。

第 3 章

新規プローブ走査機構の設計開発 および動作性能評価

本章では、第 2 章で挙げた各種の制御機構のうち「プローブ走査機構」について述べる。走査機構自体はシステムにおけるひとつの要素技術ではあるものの、第 1 章で掲げた「応答計測」「その場観察」「微細加工」を実現するために必要不可欠である。以降では、応用場面を想定して新たな走査機構を設計・実装した取り組みについて詳述する。

3.1 プローブ走査機構開発の必要性

本節では、プローブ走査機構を独自開発する必要性を述べる。まず、市販製品に目を向ければ、今日の AFM 普及の潮流の中で走査機構にも多種多様なバリエーション展開が見られる。[\[96, 97\]](#) このため、これら製品をシステム内に組み込むことができれば独自開発の必要は無くなる。しかし、市販品の多くは図 3.1(a) に示すような対称構造のステージ上に配置した試料を走査することを目的としたものである。他方 DP-AFM システムでは、図 3.1(b) に示すようにプローブを試料方向へ張り出させる必要がある。この際、張り出す長さが大きくなると機械構造が脆弱となるため、可動ステージが中央部に位置する市販機構を利用することは現実的ではない。

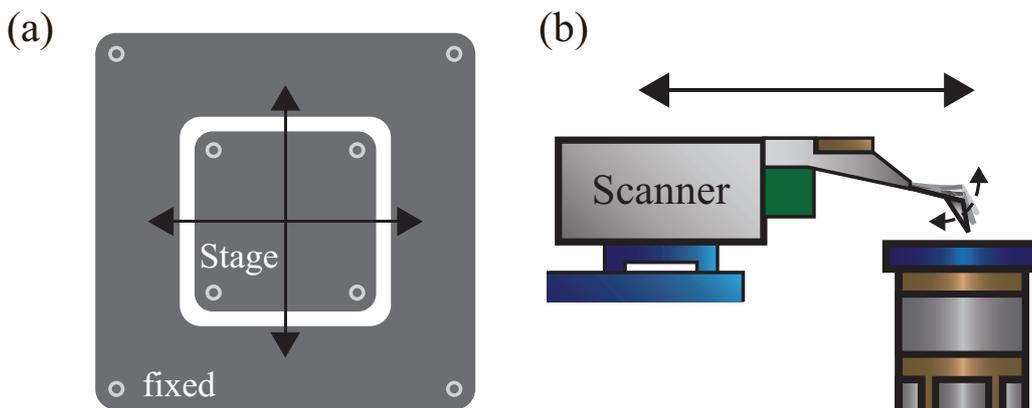


図 3.1 市販されている走査機構の典型的な構造 (a) 2 本のプローブを対向させる DP-AFM システムでは張り出した構成をとれる機構が必要となる (b).

また、本研究では、第 2 章で取り挙げた慣性駆動スライダ UMP-1000 を走査機構とする取り組みもおこなっている。本論文の第 4 章で詳述する、プローブ走査による電位計測

は UMP-1000 へのオフセット印加を動的に変化させて実施したものである。しかしながら 2.2 節で紹介したように UMP-1000 は本来、静的な「位置決め」機構であるため、プローブを動的に「走査」する仕様ではない。このため $2\ \mu\text{m}$ を超える領域を走査させる際には、試料平面上で動作軌道が大きく歪む現象が見られ、探針 - 試料間距離の制御が困難となるケースも生じた。

以上から DP-AFM で精密なプローブ走査を実現するためには、システムへ組み込むことを前提とした専用の走査機構を開発しなければならないという結論に至る。これを受けた本章では、プローブ走査専用の走査機構を新設計する。ここに、最優先する設計指針は 3.2.2 項で詳述する「直交性」を高めることである。しかし、機械設計の際には、ひとつの性能に特化したばかりにその他の特性が損なわれることも生じる。このため、次節では、一般的な走査機構の開発において、所望の性能を実現するために解決すべき問題を整理する。その後に DP-AFM システムへの導入を前提とした設計開発の流れを詳述する。

3.2 先行研究における走査機構の開発状況と課題

通常の AFM における試料もしくはプローブの走査機構は、単一のピエゾ素子を用いたシンプルなもので、その動作解析も多くおこなわれてきた。[\[98, 99\]](#) われわれの DP-AFM システムにおいても、試料走査に関してはチューブ状の走査機構 (tube scanner) を採用しており、通常の表面形状観察においては何ら問題なく利用することができる。しかし、近年では AFM が応用される分野が拡張されてきたことに起因して、とりわけ、その動作の高速性が求められる潮流が発生してきた。これら気運は、主として生体試料のリアルタイム計測を目指したもので、広範囲を高速で走査するという、本来トレードオフの関係にある要素の両立を求めた。これに対して、ピエゾ素子単体で解決策を探るアプローチ [\[100\]](#) も見られたが、単一構造では素子固有の共振周波数などに律速されて十全な結果は得られなかった。このため、ピエゾ素子をアクチュエータ (actuator)[\[101\]](#) とする機械システムで走査機構を実現するという、機械・制御分野を巻き込んだ生化学分野との横断的なとりくみが活性化された。[\[102-105\]](#) これら研究の成果により、従来から時間分解能で他の顕微鏡法の後塵を拝していた AFM に活路が拓かれた。これに加え、時を同じくして盛んとなった液中環境下での高分解能観察とも相まって AFM の応用可能性が押し広げられる事となった。

これら輝かしい高速性能を実現するにあたっては、その足元で多くの課題が解決されてきたことを忘れてはならない。本章で扱うプローブ走査機構はこれら試料走査機構とは求められる性能・状況が異なるものの、機械設計という大前提の時点では課題として共通するところが少なくない。このため、本節では、まず、広く AFM における走査機構としてクリアしなければならない一般的な解決策を整理して述べる。

3.2.1 機械振動 – 剛性 –

現実のあらゆる構造物は完全な剛体ではなく弾性体である。このため、外力を受けると構造が変形して内部にひずみエネルギーを蓄える性質がある。外力が消失して変形が解消される際には、ひずみエネルギーが運動エネルギーとして開放されて加速度運動が生じる。この際、構造によって定まる弾性と質量の間で生じるエネルギーのやりとりの結果として生じる固有振動が、機械構造における共振 (resonance) 現象である。一般に、工作物に共振現象が生じてしまうと、騒音・疲労破壊が生じたり、精密位置制御・高速動作が阻害されて所望の動作が得られなくなる。このため、想定される外力の周波数に対して十分に大きな共振周波数をもつ「剛性」の高い構造・材料を決定することが機械設計の課題となる。この際、複数の機械パーツから成る構造物では、各々の共振特性が混在して現れるため、可能な限りモノリシック (monolithic) な設計とすることも実用・解析の両面で重要である。

走査機構における外力とは観察時の走査信号に相当する。つまり、走査の高速性は機械構造の「剛性」で決まる。したがって、設計時には、機械寸法や材料で決まる剛性を高めて、共振周波数が所望の走査周波数を上回るようにしなければならない。共振周波数は、材料のヤング率 (Young's modulus of elasticity) E と密度 ρ の比の平方根 $\sqrt{E/\rho}$ に比例する。[\[106\]](#) このため設計段階では E/ρ を大きく取れる材料を選択する必要がある。

ここで、入力信号である走査信号について簡単に述べておく。一般的なラスタ (raster) スキャンで 2 次元的に像を取得する際には、[図 3.2\(a\)](#) に示すように水平軸方向と垂直軸方向の走査が繰り返される。このうち、前者をファスト (fast) スキャン、後者をスロー (slow) スキャンと呼ぶ。走査信号としては、[図 3.2\(b\)](#) に示すような三角波が入力されることが一般的である。したがって、この三角波入力で共振が励起されない構造を設計することが機械振動を防ぐ解決策となる。

三角波入力の場合、走査信号 S は [\(3.1\)](#) 式で表される。

$$S(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{\sin(nt)}{n^2} \quad (3.1)$$

これは、信号全体が基本周波数およびその奇数次高調波の和から構成されることを意味する。[図 3.2\(b\)](#) に示した波形は $n \leq 15$ の範囲で基本波と高調波を足しあわせたものを色分けして表示している。これより、主に信号の折り返し時に高調波成分が強く影響することが分かる。したがって、十分に低い走査周波数であっても、動作時に共振が生じうる点には注意しなければならない。この影響を抑制するための取り組みとして、三角波信号のピーク値を切り落とす、信号を平滑化するなどの手法も考案されている。[\[107, 108\]](#)

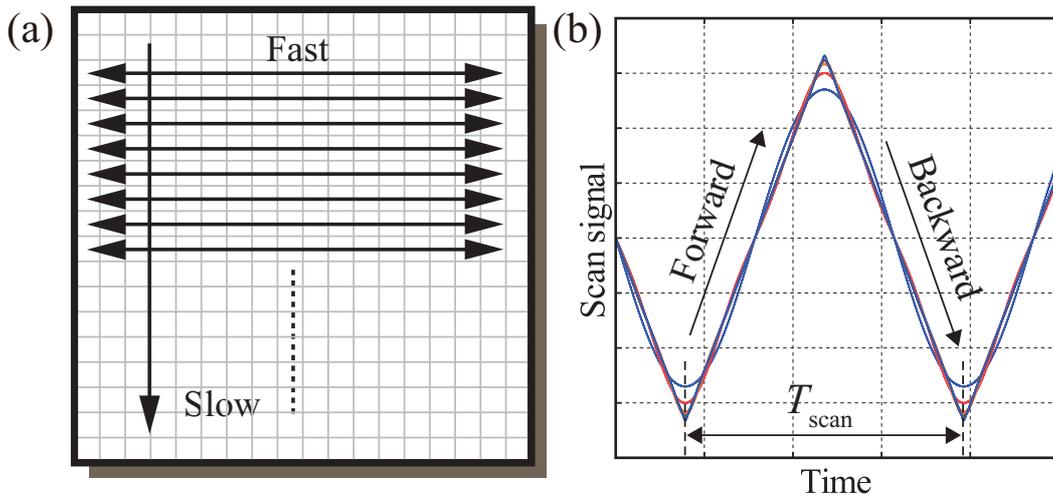


図 3.2 観察時のラスタ走査におけるファストスキャンおよびスロースキャン (a) 走査信号に用いられる三角波およびその基本波・高調波成分 (b).

3.2.2 カップリング – 直交性 –

所望の走査軸への駆動がこれ以外の方向への変位となることをカップリング (coupling) と称する. カップリングには 3 次元空間 (xyz) 的に生じるものと, 2 次元平面 (xy) 内で生じるものがある. まず前者について, 図 3.3(a) に示すチューブ型の piezo 素子を例に考えてみよう. チューブ外周にバイアスを加えて変位を得るこのタイプの走査機構は広く AFM で用いられている. しかし, その動作は円筒構造のたわみで平面変位を得る [109, 110] ため xy 平面へ変位させた場合であっても z 方向に変位が生じてしまう.

2 次元平面内でのカップリングとしては, 図 3.3(b) に示すトライポッド (tripod) 型と呼ばれる走査機構を例に考えてみる.*¹ ここでは, 固定部 (member) に片端を取り付けた piezo 素子がアクチュエータとして伸縮して駆動対象 (platform) を変位させる. この際, 一方の軸が変位する際には他方の piezo 素子が歪まざるを得ないため, 回転運動によりカップリングが生じることが図 3.3(b) からお分かりいただけるだろう.*²

これらカップリングは走査の「直交性」*³ を損なって観察像に歪みを生じさせる. たとえば, 像全体が 3 次元的に椀状に観察される, 正方形の試料が菱型に観察される, など本来の表面形状とは異なる結果が得られることになる. よって, 正しい表面形状像を得るためには, 制御方式や構造設計の段階でこれらカップリングを解消することが課題となる.

*¹ 実際には Platform 上に z 軸駆動が配置されるため 'tri' となる.

*² piezo 素子の変位量や Platform の駆動量は強調して示している. 以降のシミュレーション結果などについても, 現実には μm スケールの変位である点にご留意いただきたい.

*³ 3 次元的なものを「平面性」, 2 次元的なものを「直交性」と表現する場合もある. 本論文では両者を総じて「直交性」と表現する.

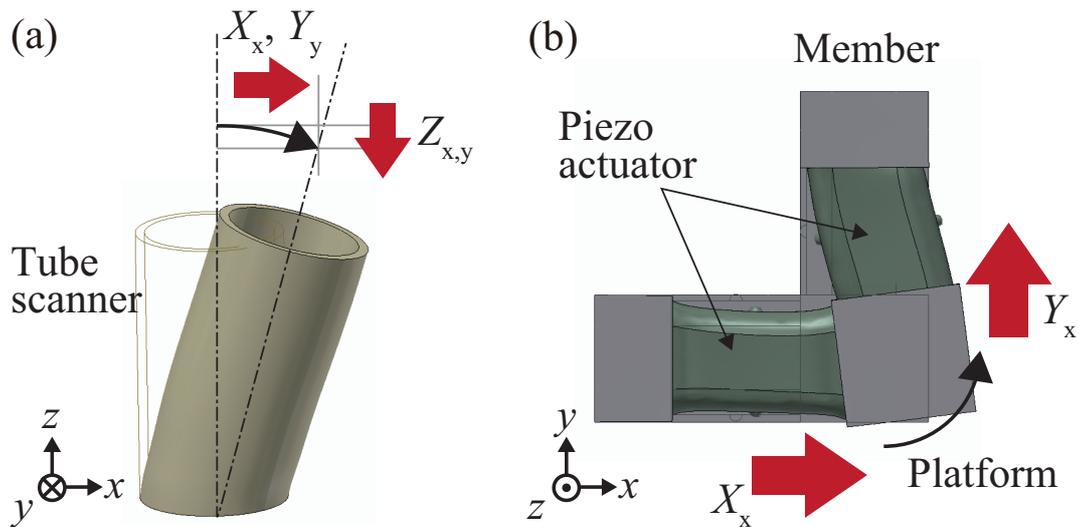


図 3.3 走査機構におけるカップリング例の模式図. xy 平面上の変位が z 方向へ干渉する 3 次元のカップリング (a) xy 平面内の 2 次元のカップリング (b).

チューブ型の走査機構で生じるカップリングは、これを補償する制御の導入 [111] や piezo 素子にバイアスを印加する電極数を増やす対策 [112] などが提案されているが、その際の走査範囲の減少は免れられない。一方、機構面からカップリングを解消するための策としては、フレクシャヒンジ (flexure-hinge) をガイドとして利用する方法がある。[113] フレクシャ機構は、旧くからその形状 [114–116] や剛性 [117] について多くの解析例があり、市販の走査機構にも広く採用されている。その動作メカニズムを図 3.4 に例示する。ここでは x 軸に変位が生じた時にフレクシャヒンジが歪むことで、 x 軸駆動の影響が y 軸方向へ伝わらないことが分かる。すなわち走査軸間のカップリングが解消できる。

フレクシャヒンジを導入する際に留意すべき事は、ヒンジが所望の平面内で変形するという前提である。この前提の上では、フレクシャヒンジは構造力学的に扱えるため設計も比較的容易である。一方、詳しくは後述するが、機械寸法比が小さくなるとフレクシャヒンジをガイドとして任意の平面内で変形させることが難しくなる。このような系では、構造力学的な予見と現実の動作とが対応しないケースが生じる。このため、フレクシャヒンジを応用する場合には、その場面に応じた材料力学的な検討も含めた設計が必要となる。

3.2.3 非線型圧電応答 – 再現性 –

piezo 素子の圧電応答に非線型性がある事は広く知られている。これは、圧電材料内の分極ドメイン移動に基づく現象で「再現性」を損なう。たとえば、電圧の増減方向によって応答が異なるヒステリシス (hysteresis) は最たるものである。図 3.5 に示すように三角波が入力された場合、piezo 素子は非線型に変形して走査中に変位量が一定しない。このため、同じ対象を観察した場合であっても、形状が異なって観察される問題が生じる。ヒステ

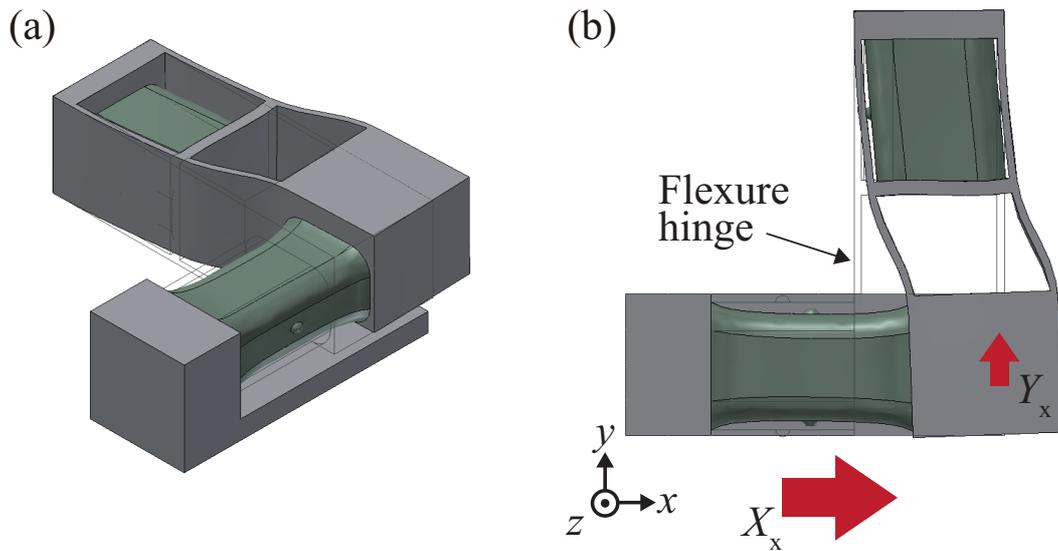


図 3.4 フレクシャヒンジを導入した場合の動作模式図. 3次元図 (a) 2次元図 (b). ヒンジ部の変形により走査軸間の干渉を解消することができる.

リシスの低減には, フィードバック制御 [118] や, モデル化した非線型特性 [119] の逆作用素でフィルタリングするフィードフォワード (feedforward) 制御が用いられる.[120–122]

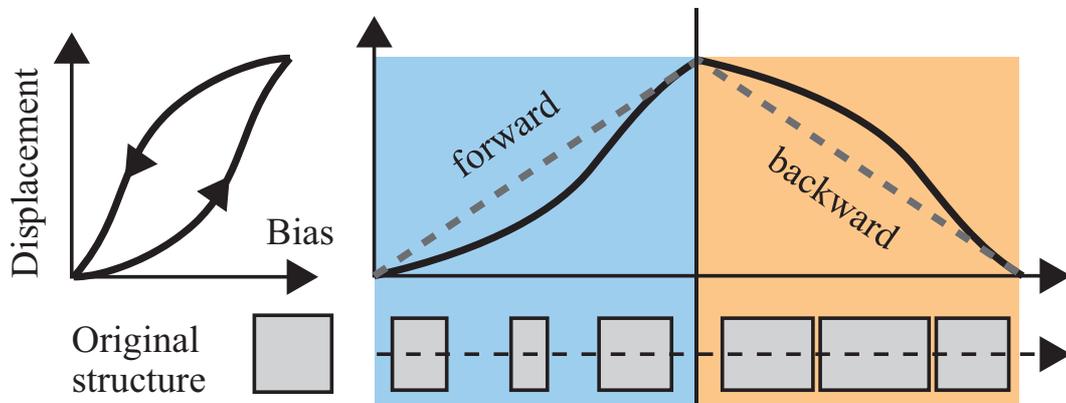


図 3.5 ピエゾ素子の非線型特性と観察像のひずみを関連づけた模式図. 圧電応答の履歴に依存して異なる変位を示すため同一の試料が異なった形状に観察される.

piezoelectric crystal domains as a phenomenon, there is also creep (creep) caused by rapid bias change. At this time, the piezoelectric material shows a slow change in displacement over time after a rapid deformation, which distorts the observation image. Therefore, creep can be eliminated by providing sufficient relaxation time, and it can be prevented by providing rapid bias change before. Also, it is one of the solutions to observe at a scanning speed faster than the displacement rate due to creep. As an active countermeasure, feedforward control, similar to hysteresis, can suppress creep [118], but it is not easy to deal with because it is a non-linear phenomenon.

3.2.4 熱ドリフト – 耐外乱性 –

設計物の動作は周囲温度や雰囲気などの環境によって変化しない事が望ましい。熱ドリフトは想定される外乱のひとつであり、温度変化を抑制する意義や具体的な取り組みは2.3節で述べた。現実的には、熱変化を完全に遮断することは大きな労力を必要とするため、外乱を受ける側の「耐外乱性」を高く設計する必要がある。

対策としては構造および材料の最適化が考えられる。前者は、構造を対称に設計して熱変形の影響を打ち消す、コンパクトな設計でシステム内の熱分布を一様とする、などのマクロな対策が挙げられる。一方、後者は材料学的視点からのミクロな対策である。温度変化と材料の変形率との間には比例関係があり、その比例係数は熱膨張係数 (coefficient of thermal expansion: CTE) として材料選択の際に指標となる。表 3.1 に主な材料の熱膨張係数 CTE を、ヤング率 E 、密度 ρ とともに示す。これより、インバー (invar) 系の合金 [83, 84] が熱膨張面では有利であることが分かる。しかし、剛性 (共振周波数) に直結する E/ρ 比で他材料に劣るために全ての部位をインバー合金で実装することはできない。

表 3.1 代表的材料の熱膨張係数 CTE, ヤング率 E , 密度 ρ

素材	CTE /ppm K ⁻¹	ヤング率 E /GPa	密度 ρ /g cm ⁻³	E/ρ
Al 合金	23.6	72	2.81	26
ステンレス鋼	14	200	7.8	26
Ti 合金	8.8	110	4.42	25
インバー合金	1.3	148	8.10	18.4
スーパーインバー	0.3	148	8.10	18.4

また、材料選択はその加工方法とも密接な関係がある。たとえば、微細加工の難しい材料では機械加工時の精度で完成品の品質が左右され、設計時に想定した動作が得られない恐れがある。[123, 124] このため、機械設計にあたっては、表 3.2 にまとめる加工方法とその特徴 [125] を把握して寸法・材料を決定しなければならない。

表 3.2 加工技術の特徴

手法	概要
切削加工	刃物状の工具を用いて回転の運動エネルギーで工作物を加工する。工具寸法で加工アスペクト比が制限される。
ワイヤカット放電加工	金属ワイヤと工作物の間で放電を起こして加工する。工作物に導電性が必要で貫通構造の作製に限定される。
レーザ加工	レーザ光を工作物上に集束して加熱・溶融により加工する。光沢面や厚みの大きい工作物の加工は難しい。

これらを総合した場合に主として用いられる材料は Al 合金もしくはステンレス鋼であることが多い。前者は高精度な加工が比較的容易で E/ρ 比も十分に大きい。しかし、塑性変形を生じるために機構としての寿命は長くできない。後者は、加工性で Al 合金に劣るものの、同程度の E/ρ 比を有して恒常的な変形への耐性も高い。Ti 合金は数値上の性能は優秀であるものの、熱伝導性が低く切削加工が容易ではない [126] ため微細加工には向かない。また、各材料の一長一短な性質を組み合わせた機構開発がおこなわれた例 [107] もあるが、複数の部材から構成される点で共振現象が複雑になることが難点である。^{*4}

3.3 本研究室におけるプローブ走査機構の開発背景

以上に挙げた「高速性 (剛性)」「直交性」「再現性」「耐外乱性」に関する議論は、全てわれわれのプローブ走査機構にも当てはまる課題である。そればかりか、プローブ走査機構への応用には更に独自の制限が加わる。最も大きな違いは DP-AFM システムでは 2 本のプローブと試料の 3 体の位置関係を精密制御しなければならない点である。

実は、以上で述べてきた像の歪みの多くは観察後の画像処理によっても補正することができる。^{*5} このため、走査機構自体の動作が不完全であっても、最終的には観察像が (少なくとも見かけ上は) 正常に得られる事も多い。しかし、これが 2 プローブの独立動作となると話は別である。現実のプローブ位置が想定から逸脱した場合に起こりうる最悪の惨事はプローブ同士の衝突である。これを避けるためにはリアルタイムでプローブ位置が精密に制御されていないといけない。また DP-AFM の応用展望で重点の置かれる、プローブによる刺激印加やマニピュレーションなど、観察以外の用途でも画像処理による事後処理は通用しない。

このようなシビアな要求のもとで、本研究室におけるプローブ走査機構開発は困難を極めてきた。専用の走査機構を持たない最初期のシステムでは、プローブ自体を駆動する方法 [66] が提案された。しかし、これは探針変位検出のための PZT 薄膜カンチレバーを利用したもので、観察と走査の両立が非常に困難であった。また、粗動機構である慣性駆動スライダに印加するオフセット信号を動的に走査する手法も用いられたが、[127] ステップ移動が本来の動作である慣性駆動スライダではスムーズな走査性能を実現できなかった。

これらに次ぐ形で開発されたシステムでは、専用の走査機構を慣性駆動スライダ先端に搭載することを可能とした。[69, 70] この中で、チューブ型・トライポッド型・せん断 (shear) モード piezo 型・フレクシャヒンジ型など複数の機構が試作検討された。しかしながら、いずれの機構においても、走査軸の直交性やヒステリシスなどの性能において、十分な成果は得られていない。

^{*4} 工業的にはコストや時間も設計時の要因であるが以降ではその点に目を瞑って議論をすすめる。

^{*5} 試料の傾斜補正などは日常的におこなわれており、むしろ補正されていない表面形状像が世に出てくるケースの方が稀である。

ここで、これら機構で十全な動作が得られなかった理由を分析してみる。まず、チューブ型・トライポッド型については既に図 3.3 で例示したので自明であろう。実際に、カップリングにより「直交性」が失われた観察像が示されており、これらが実用に堪えない事が確かめられている。せん断モードピエゾ型では大きな非線型が見られ「再現性」の向上には信号補正による対策が必要であることが指摘されている。これは、素子固有の非線型特性に合わせた調整処置を要求するため、走査機構として一意な動作を再現することは難しい。また、せん断モードによる走査 [128] では変位量が小さく可動範囲が限られるため、せん断モードのピエゾ素子は駆動源として避けることが望ましいと言える。

以上より、これら試作は、ピエゾ素子の形状・性質や根本的な動作原理など如何ともしがたい要因に律速されていたことが分かる。一方、最後に検討するフレクシャヒンジ型はやや趣が異なる。先の報告では、小型化に伴う構造上の無理な歪が「直交性」「再現性」を損なったとされている。また、走査軸ごとの可動距離が異なることも同時に指摘されている。更なる分析のために、図 3.6 に示す従来のフレクシャ機構を詳しく見てみよう。本構造は、走査 x, y 軸それぞれに対応した変位ステージが二段重ねにされている。また、動作の要であるところのフレクシャヒンジ部は長さ $L_f = 1$ mm, 厚み $T_f = 0.3$ mm, 高さ $H_f = 3.5$ mm で設計されている。先の報告で示された観察像から、本機構は xy 面内から z 方向へのカップリング $Z_{x,y}$ を抑制するのに十分なガイド性能を有する一方で xy 面内での変形が十分でなかったと考えられる。また、可動距離の差異は、二段重ね構造のために各軸の駆動負荷が異なったためだと推測される。これら問題は、他の試作における問題とは異なり、機構寸法に起因するため構造の最適化で改善できる余地が残されている。

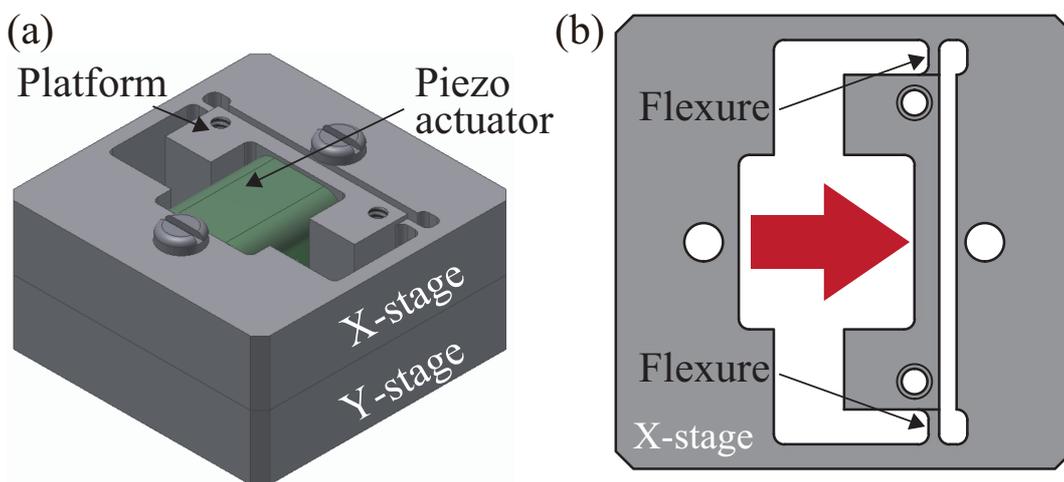


図 3.6 従来システムにおける二段型フレクシャ走査機構の模式図. 3次元図面 (a) 上段に配置した x 軸ステージの 2次元図 (b).

走査機構の構造とは別に、システムへの組み込みの際の問題もある。それは、慣性駆動スライダとの接続が図 3.7 に示すように片端で固定されることである。このため、た

とえ走査機構自体が剛健であっても系全体が片持ち梁形状となるため、図 3.7 に示すような振動が生じて「剛性」が劣化する。プローブが対向する構成が大前提である DP-AFM システムでは片持ち梁構造から完全に脱却することはできない。しかし、プローブ走査機構とカンチレバー取り付け部位が一体である必要はなく、これらを分離することは可能である。よって、プローブ走査機構の固定方法に関しても検討の余地があると言える。

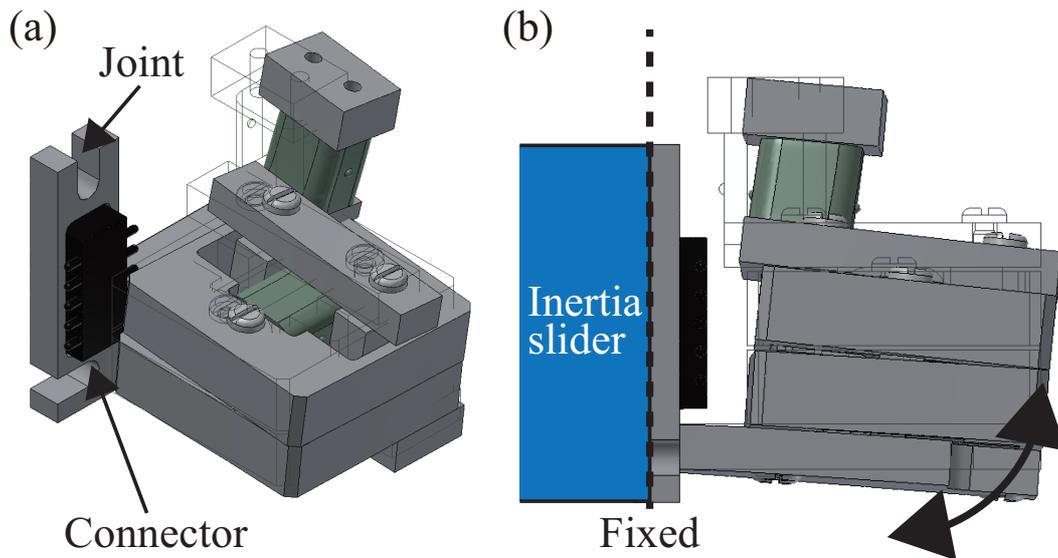


図 3.7 従来のフレクシャ走査機構を慣性駆動スライダに取り付けた場合の模式図。3次元図面 (a) 断面図 (b)。固定構成が片持ち梁状となるため剛性が低い。

3.4 新規プローブ走査機構の機械設計

本研究では、以上で分析した問題点を踏まえて新たに走査機構を開発する。この際に達成すべき性能を開発仕様として表 3.3 に整理する。なお、一般的な走査機構の開発では、古典制御や現代制御を駆使して所望の動作を目指す研究もみられる。[\[129, 130\]](#) しかし、それらは制御対象の機械構造が最適化されている事を土台とする。このため本研究では、プローブの精密走査に向けた第一段階として機械設計の面から地盤を固める方針をとった。

ここで、 piezoelectric actuator に AE0203D04F を選定した理由は複数ある。ひとつめは、コンパクト ($3.5 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) でありながら大きな変位量 ($4.6 \pm 1.5 \mu\text{m}$) を示すことである。微小サイズのモノづくりにおける空間スペースの工面は筆舌に尽くしがたく、物理的なサイズがコンパクトであることは極めて重要な要素となる。また、駆動電圧を比較的小さく抑えられる点も肝要である。他メーカーの piezoelectric substrate には同程度の変位に 200 V(DC) 以上の電源を要求するものもあるため電源調達の面 [\[131\]](#) でも有利である。なお AE0203D04F の静電容量は $0.09 \mu\text{F}$ である。よって [2.2.1](#) 項で議論した増幅器に対する性能要求も小さく、数 kHz 程度の走査速度なら M-2629B で駆動することもできる。

表 3.3 プローブ走査機構の設計仕様

動作機構	フレクシャ型
ピエゾアクチュエータ	AE0203D04F (NEC/トーキン)
駆動電圧	0 ~ 150 V(DC)
走査範囲	> 2 μm
面内・面外カップリング	< 0.1%
走査速度	> 100 Hz
サイズ ($W \times L \times H$)	45 mm \times 46 mm \times 25 mm

走査性能としては「走査範囲が 2 μm を超える」状況で「面内・面外カップリングを 0.1% 未満に抑える」事を掲げる。ここに、図 3.8(a) に示す、アスペクト比の高い試料上での応用例で数値目標の根拠を示そう。想定する試料は、長さ 1 ~ 2 μm 、幅 1 ~ 2 nm ほどのスケールで、分子ワイヤやカーボンナノチューブなど DP-AFM が扱うサイズとして自然なものである。このような状況下で試料の長手方向に沿って探針を走査する場面を考える。走査させる探針の面内カップリングが大きい場合には、図 3.8(b) に示すように所望の軌道から探針が逸脱してしまう。この時、カップリングが 0.1% であれば逸脱する方向への変位は 1 ~ 2 nm となり、長手方向への走査が試料直径内に収まる。

走査速度についても同様の系で概算する。検討すべきは熱ドリフトに対する耐性である。2.3.1 項で述べたように本システムの熱ドリフト速度は 5 ~ 9 nm/min である。よって、高アスペクト比試料上では最悪の場合 7 sec ほどで探針が試料から逸脱する。この間に 256 ライン*⁶ 走査する事を想定すると、必要な走査速度は約 37 Hz となる。実際にはカップリングの影響も加算されるため、現実の走査速度は 100 Hz を超える必要がある。なお、走査速度は機械共振周波数よりも十分に低い必要があり、機械設計時の目安としては 2 kHz 以上の機械構造であれば 100 Hz 走査に耐えうる見込みである。

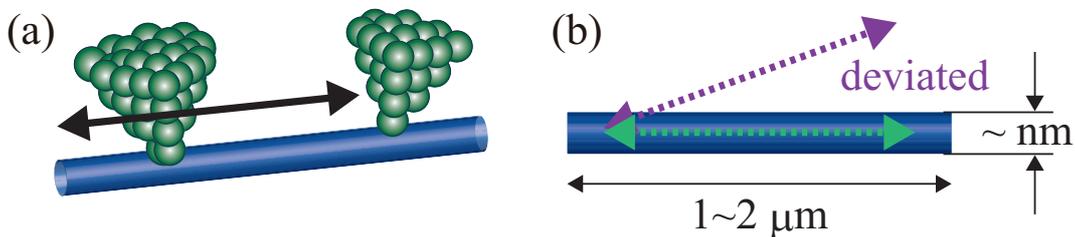


図 3.8 プローブ走査の応用場面で想定する高アスペクト試料上での計測 (a) 所望の動作軌道と逸脱した動作軌道 (b)。これらをふまえて走査機構の設計指針を立てた。

*⁶ 通常の AFM 観察では 256 ピクセル \times 256 ピクセルで像を取得することが多いため。

3.4.1 慣性駆動スライダへの固定改善

図 3.7 に示したように、従来システムの慣性駆動スライダ UMP-1000 は走査機構およびプローブの取り付け部位がスライダ端部に位置していた。これにより、全体構成が片持ち梁形状になるため安定的な固定が困難であった。また、上方には真空槽フランジが位置するため、新たにマウント機構を上部に拡張することもできなかった。一方 2.2 節で駆動系を開発した MX35 はスライダ上部に可動ステージが位置しており、走査機構を直上に担持しての安定固定が可能である。これら慣性駆動スライダのサイズは $16 \text{ mm} \times 36 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ および $35 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ である。よって、図 3.9(a) から明らかなように MX35 を従来システムにそのまま組み込むことはできない。そこで、走査機構設計の第一段階として、慣性駆動スライダ格納部を新規設計する。

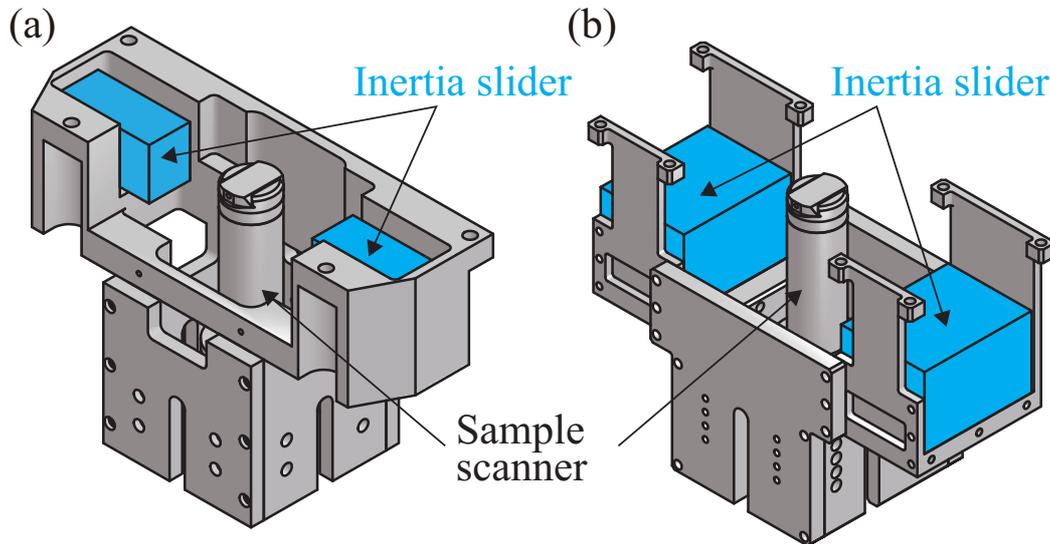


図 3.9 上部で AFM フランジと接続される慣性駆動スライダ格納部の構成模式図。UMP-1000 を収める従来システム (a) MX35 を収める新規システム (b)。

3.4.2 概形設計 (フレクシャヒンジ高さの検討)

格納部の寸法はヒンジの高さと密接に関係する。そこで、仕様表 3.3 に掲げた面外カップリング率を達成するためのヒンジ高さを検討する。設計のポイントは、フレクシャヒンジをガイドとして動作させるために変形を xy 面に限定させる事である。このため、ヒンジの z 方向への変形に関する剛性を xy 方向へのそれと比べて十分に大きく設計しなければならない。剛性比が十分に高い場合には図 3.10(a) に示すように面内変形する一方で、十分にない場合には図 3.10(b) に示す面外変形が生じて面外カップリングが増す。

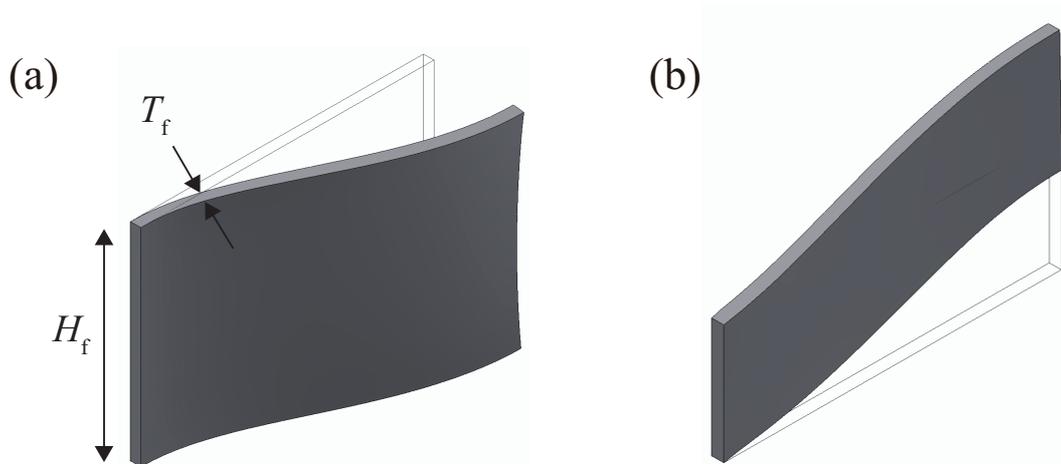


図 3.10 機械的な構造の寸法比に因るフレクシャヒンジ変形の差異を示す模式図。
 所望の面内で変形する場合 (a) 面外に逸脱して変形する場合 (b)。

これら変形について解析的に設計の検討をつけてみよう。面内および面外への変形における剛性 S_{xy} および S_z は (3.2) 式および (3.3) 式で表される。[130, 132]

$$S_{xy} = \frac{12EI}{L_f^3} \quad (3.2)$$

$$S_z = \left(\frac{L_f^3}{EH_f^3T_f} + \frac{\alpha L_f}{GH_fT_f} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

ここに、慣性モーメント $I = H_f T_f^3 / 12$ 、断面形状因子 (shape factor) $\alpha = 6/5$ 、弾性率 $G = E/2(1 + \nu)$ (ν : ポアソン比) である。図 3.11 に、これらの比 (S_z/S_{xy}) を厚み T_f ごとに示す。これより、剛性比は長さ L_f 増大に対して増大する一方で、高さ H_f 増大について飽和する傾向が見られる。これに基づき、本設計では $H_f = 10 \text{ mm}$ と設定した。

図 3.9(b) は以上を踏まえて再設計した格納部である。また、同構造の上面図および正面図を図 3.12 に示す。図中の青色で示す領域が慣性駆動スライダにより専有される領域である。同様に、赤色で示す領域がプローブの動き得る範囲を示す。新構造では、慣性駆動スライダの上部に高さ 25 mm の空間を設けてプローブ走査機構を担持する仕様とした。^{*7}

*7 プローブ取り付け時などで試料から退避させるスペースが必要なため、高さ 10 mm のフレクシャヒンジを収めるためにはこの程度の余裕が必要となる。

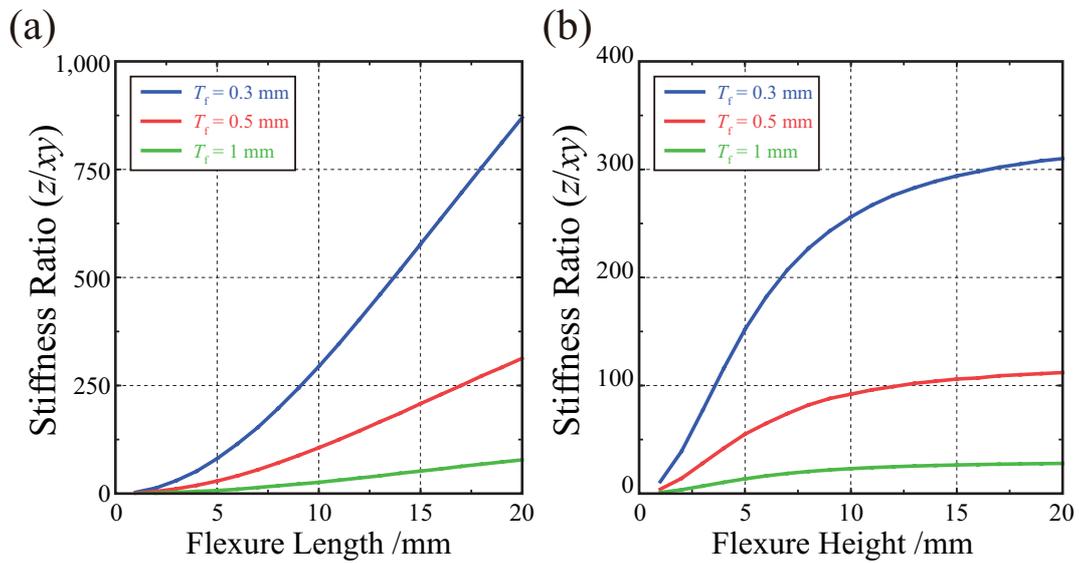
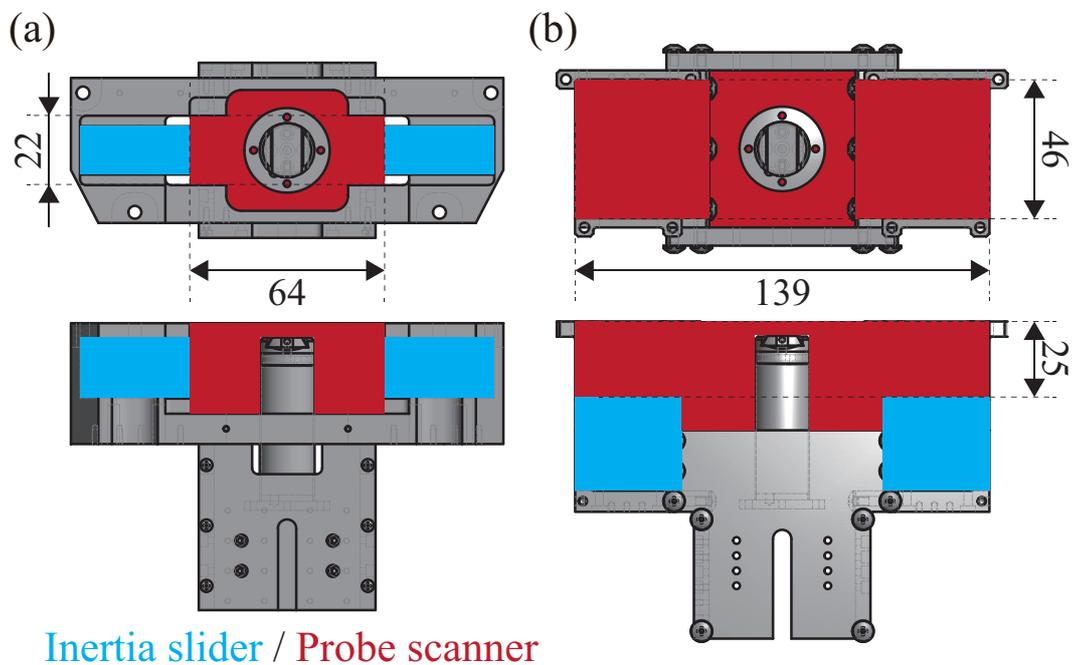


図 3.11 厚み $T_f = 0.3$ mm(青), 0.5 mm(赤), 1 mm(緑) 時の面外・面内剛性の比.
 $H_f = 15$ mm 時のヒンジ長さ (a) $L_f = 10$ mm 時のヒンジ高さ (b) に対する変化.



Inertia slider / Probe scanner

図 3.12 慣性駆動スライダ (青) とプローブ走査機構 (赤) を実装できるスペース.
 UMP-1000 を収める従来システム (a) MX35 を収める新規システム (b).

3.4.3 各種フレクシャ機構の配置

図 3.13 に最終的に作製した走査機構の全容を上面図で示す。実際の 3 次元構造としては z 方向に高さ $H_f = 10 \text{ mm}$ 分だけ引き伸ばしたものをご想像いただきたい。詳細は以降で述べていくが、まずは、その大まかな構成から俯瞰していこう。概形に関する最大の変更点は y 軸方向に一对の Piezo 素子を備え付ける対称構造としたことである。このため x 軸の駆動による y 軸への影響は設計上無視できるレベルまで軽減できる。また、各 Piezo 素子を対称に伸び・縮み動作させる (Push-Pull 動作 [107, 133]) ことで、ガイド性能が増すほか、熱ドリフトを低減することもできる。なお、プローブを張り出させる構造上の制限から x 軸については対称構造としていない。

動作機構の内わけは 3 種類のフレクシャヒンジから成る。メインフレクシャ (main flexure) と名づけた中央の板バネの役割は、主として y 軸駆動の影響を吸収してカップリング X_y を低減することにある。また、各 Piezo 素子の直近に配置したリーフフレクシャ (leaf flexure) [134] は、駆動軸自身の変位にともなう機械的な歪みを抑制する。そして、折り返し構造を有するサブフレクシャ (sub flexure) は x 軸駆動時の y 軸 Piezo 素子のひずみを軽減する。これら機構は、各々が完全に独立した機構ではないために設計の手順は一意に定まらない。以降では、カップリング解消のためのひとつの道筋として、以上に挙げた順で構造を最適化した試みについて述べる。

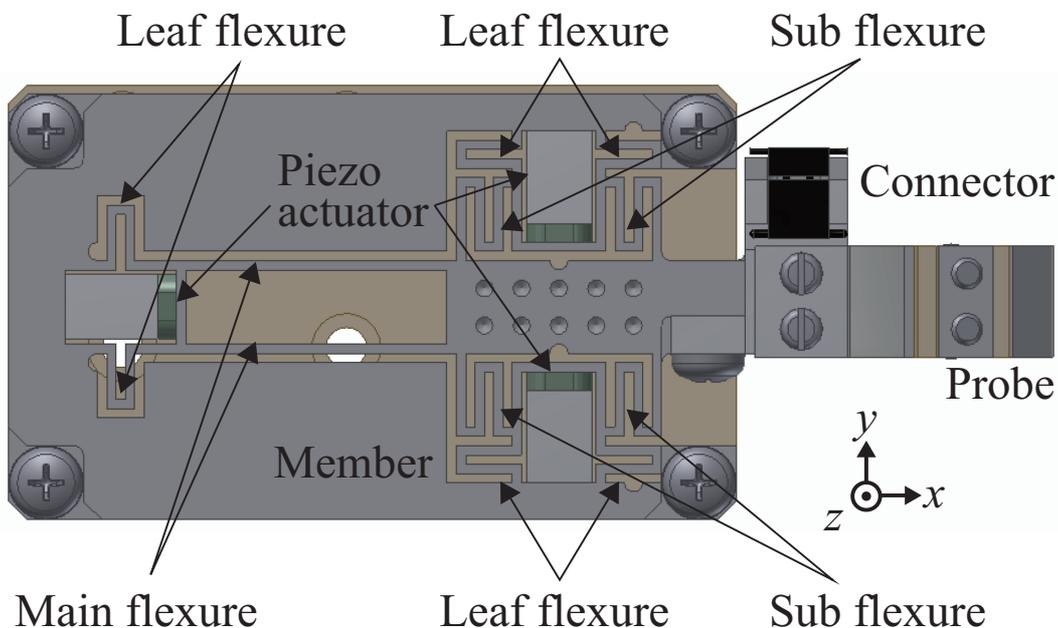


図 3.13 設計したプローブ走査機構の全体図。メインフレクシャ・サブフレクシャ・リーフフレクシャとプローブ接続部から構成される。

3.4.4 フレクシャヒンジ長さ・厚みの検討

ここではメインフレクシャの構造について検討する。先の議論の中でフレクシャヒンジ高さ $H_f = 10 \text{ mm}$ と定めたため、残るパラメータは長さ L_f と厚み T_f である。板バネの性質から、構造力学的には L_f を大きく、 T_f を小さくすれば面内変形の剛性が弱まってカップリングが低減できる。しかし、現実には x 軸駆動時における y 方向への変形である、いわゆる座屈 (buckling) 変形 [135–137] を考慮しなければならない。座屈変形が生じると駆動軸である x 軸への変位が損なわれるばかりか、挙動が非線形で複雑となり機械特性も変化する。[138]

座屈変形が生じる系を解析的に扱うことは非常に難しいため、ここでは、有限要素法 (finite element method: FEM) を用いたシミュレーションをおこなう。有限要素法では、材料内部を細かい区分に分けて、材料力学的に各区分に作用する力とひずみが解析される。区分けされた微小領域では Rayleigh-Ritz 法 [139, 140]・重み付き残差法 [141, 142] を適用して精度よく解析解が得られる。このため、境界条件を適切に設定してモデル化ができれば、対象のふるまいを精度よくシミュレーションで再現することができる。

解析に用いたモデルを図 3.14 に示す。境界条件としては、ピエゾ素子接触部に 6 MPa の圧力印加を設定したほか、図中で Fix と示す面を拘束して変位がゼロとなるようにした。以降では x 軸方向に圧力を印加する「 x 軸駆動」および y 軸方向に圧力を印加する「 y 軸駆動」とを分けて解析をおこなう。以降では、図中に青丸 \circ で示した位置で得られた変位値を用いて、駆動軸への駆動量 X_x, Y_y および面内カップリング X_y 、面外カップリング Z_x, Z_y を議論する。^{*8} なお、対称構造のため Y_x は解析上ゼロとなる。したがって、面内変形における直交性のカップリング比は X_y/Y_y を指標とする。

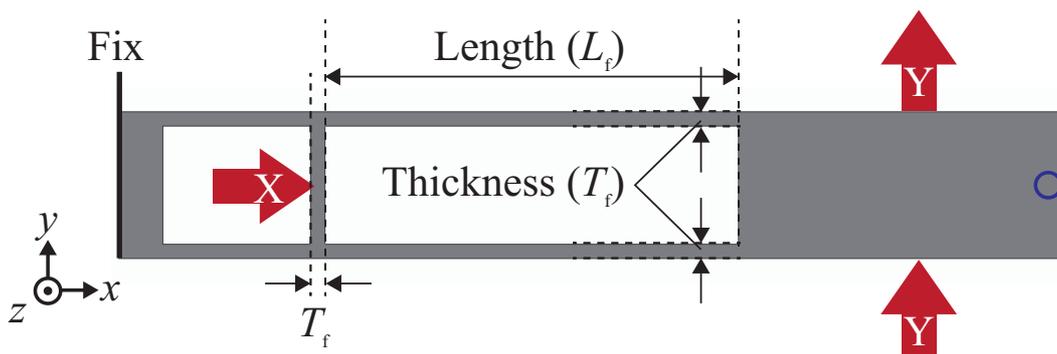


図 3.14 メインフレクシャの有限要素解析に用いたモデル。境界条件として、図中に Fix と示す面を固定拘束し、ピエゾ素子接触面に圧力印加を設定した。

*8 以降、変位方向に対して駆動方向を添字で示す。

フレクシャヒンジ長さ L_f の検討

厚み $T_f = 0.5 \text{ mm}$ と固定して長さ L_f を 0 mm (フレクシャヒンジ無し. ピエゾ素子を直接接続) からスペース上の最大値である 14 mm まで変化させた場合の変位量を分析する. 面内変形を示す図 3.15(a) から y 軸を駆動した場合のカップリング X_y は L_f が增大するにつれて減少することが分かる. この際, 駆動量 Y_y はほぼ一定である. また x 軸方向への駆動 X_x は座屈変形の影響で減少するものの X_y との比は単調増大する. 一方, 面外変形を示す図 3.15(b) では, カップリング Z_x, Z_y の両者が L_f に依らず十分に小さい領域にあることが分かる.*⁹ これは, フレクシャヒンジ高さ H_f が十分に大きく xy 面内での薄板変形が確保できていることを意味する.

ここで, 目標として掲げたカップリング比 (X_y/Y_y 比) 0.1% を達成できるのは L_f が 12 mm 以上の時である. このため, ここでは, 設計上の余裕を考慮してフレクシャヒンジ長さ $L_f = 14 \text{ mm}$ と決定した.

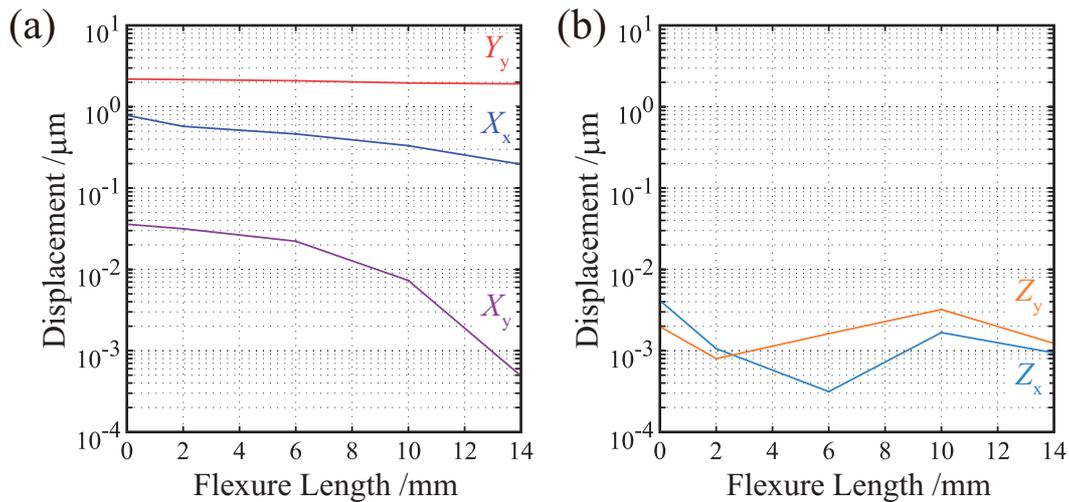


図 3.15 メインフレクシャのヒンジ長さ L_f を変化させた場合の変位. xy 面内における駆動量 X_x, Y_y およびカップリング X_y (a) 面外カップリング Z_x, Z_y (b).

フレクシャヒンジ厚み T_f の検討

長さ $L_f = 14 \text{ mm}$ と固定して厚み T_f を 0.5 mm から 2 mm まで変化させた場合の変位量を分析する. この際, ピエゾ素子が接触する部分の板厚を T_f と同じ値に保つよう連動して変化させ, フレクシャヒンジ以外の部分での歪みが生じないようにした.

図 3.16(a) に示す面内における結果から y 軸を駆動した時のカップリング X_y は T_f が薄くなるにつれて減少することが分かる. この際の駆動量 Y_y はほぼ一定である. また x

*⁹ 結果のゆらぎは計算誤差の範囲内である.

軸方向への駆動 X_x はやはり座屈変形で減少するが X_y との比は単調増大する。面外変形を示す図 3.16(b) では L_f を検討した際と同様の結果が得られた。

ここでは、座屈変形による x 軸方向への駆動 X_x 減少が懸念されるものの、目標カップリング比 (X_y/Y_y 比) 0.1% を達成するために T_f を 0.5 mm と定めた。

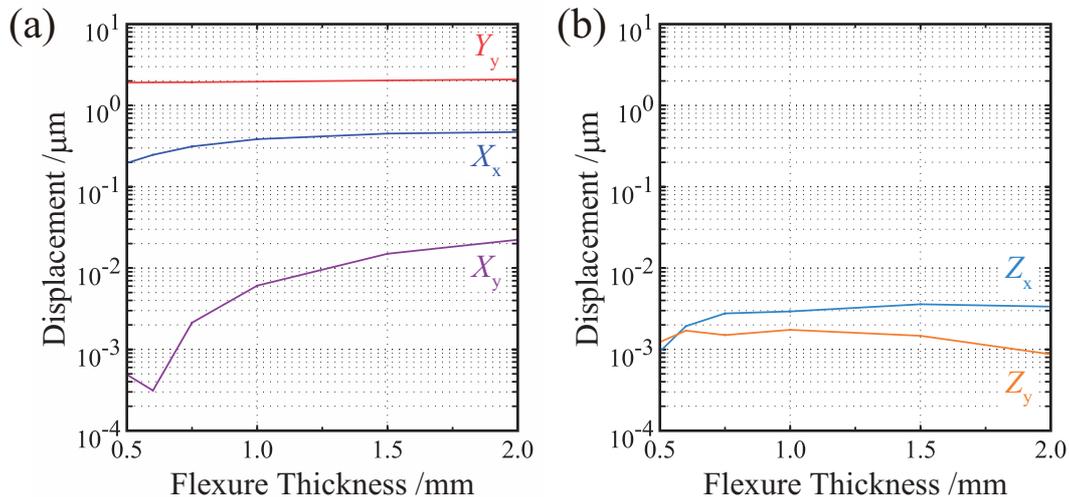


図 3.16 メインフレクシャのヒンジ厚み T_f を変化させた場合の変位. xy 面内における駆動量 X_x , Y_y およびカップリング X_y (a) 面外カップリング Z_x , Z_y (b).

以上の解析結果から、メインとなるフレクシャヒンジの寸法を最適化することができた。いまひとつの懸念点は、フレクシャヒンジの面内変形に関する剛性を下げたことで x 軸駆動時に座屈変形が生じた点である。これは、動作の不安定性を増すとともに走査範囲を減じる原因となる。そこで、次に、座屈変形を軽減するためのフレクシャ機構を検討する。

リーフレクシャによるメインフレクシャの座屈軽減

座屈変形による影響を低減するため、図 3.17 に示すリーフレクシャの導入を検討してみよう。このフィンのような形状をしたフレクシャは x 軸方向への変位に応じて切り込み部分が開いて構造の歪みを低減する役目を果たす。図示した例では、最も座屈変形が大きくなる部分の x 変位と y 変位の比が、リーフレクシャが無い場合で 0.5 程度だったのに対して導入後には 13 まで改善した。結果として得られる駆動量 X_x も導入前の 20 倍以上に増大し、いかに座屈変形が x 軸駆動を妨げていたかを確かめることができた。

ただし、このような成果が得られた反面、回転変形が生じやすくなるため、面内・面外のカップリングがわずかに増加することには注意を要する。しかしながら、これら悪化は主たる駆動と比べて小さい領域にあるため、座屈を低減する方策としてリーフレクシャの導入は十二分に有効である。

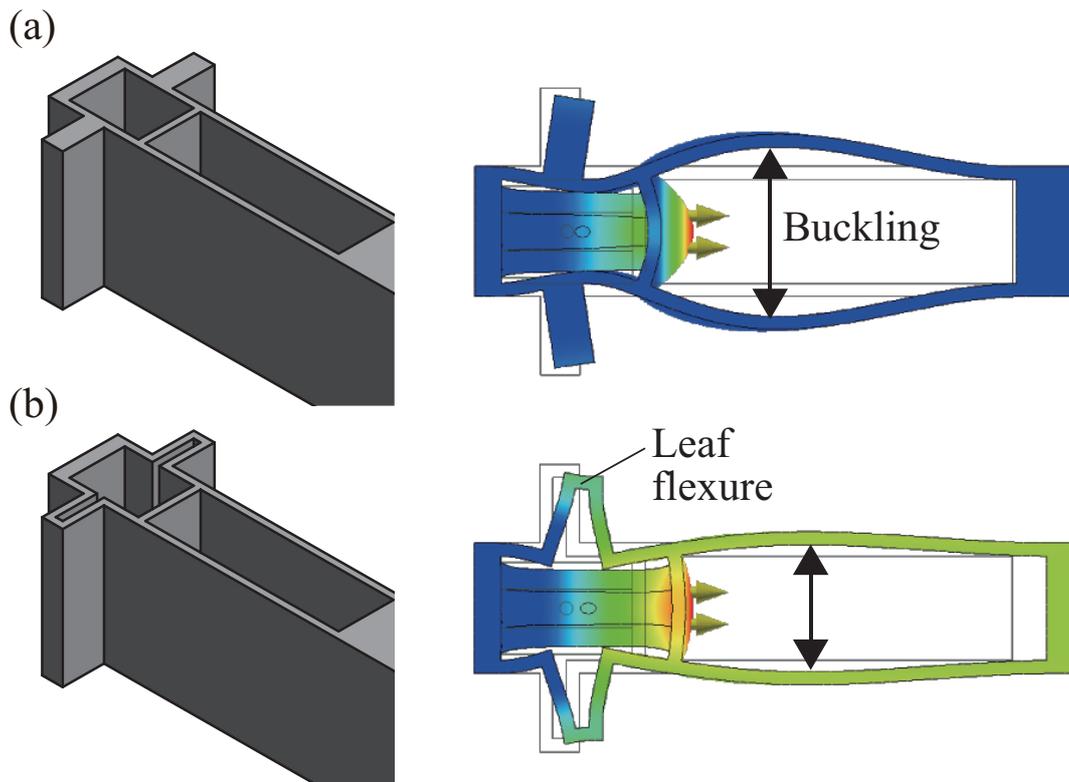


図 3.17 x 軸駆動時のメインフレクシャで生じる座屈変形. リーフフレクシャが無い場合 (a) 有る場合 (b). リーフフレクシャ導入で駆動量も増すことが分かる.

サブフレクシャによる y 軸ピエゾ素子の歪み軽減

メインフレクシャの座屈変形が解消されて X_x が増大することは y 軸方向のピエゾ素子に歪みを生じさせることにつながる. 先ほどの回転変形もピエゾ素子の変形に因る. これを解消する策として, サブフレクシャと名づけた機構を更に加えることを考えてみよう.

設計パラメータである長さ L_f については, メインフレクシャの場合と同様にできるだけ大きな値としたいが, スペースの都合から直線形状では $L_f = 0.5 \text{ mm}$ が限界である. そこで, 構造設計により剛性を下げて, 実効的な L_f を長く取るために, 図 3.18 に示す 3 通りの形状を検討した. この結果, フレクシャヒンジ実効長が長くなるにつれて回転変形が抑制された. なお, この際には y 軸駆動時にも座屈変形が生じるため Y_y がわずかに減少する. しかし, これは, ピエゾ素子の変形と比べれば瑣末な問題であり x 軸と同様にリーフフレクシャを導入することで対策できる.

以上の検討を踏まえて寸法決定した走査機構の設計図を図 3.19 に示す. 構造の最終決定に際しては可動部と固定部の質量バランスにも考慮した. 固定部は変形しないことが望ましいため肉厚の構造とした一方で, 可動部は軽量化のためにタップ穴を施した. また, ここには作製した機構をシステム内へ組み込むための周辺設計も加えて描いている. この設

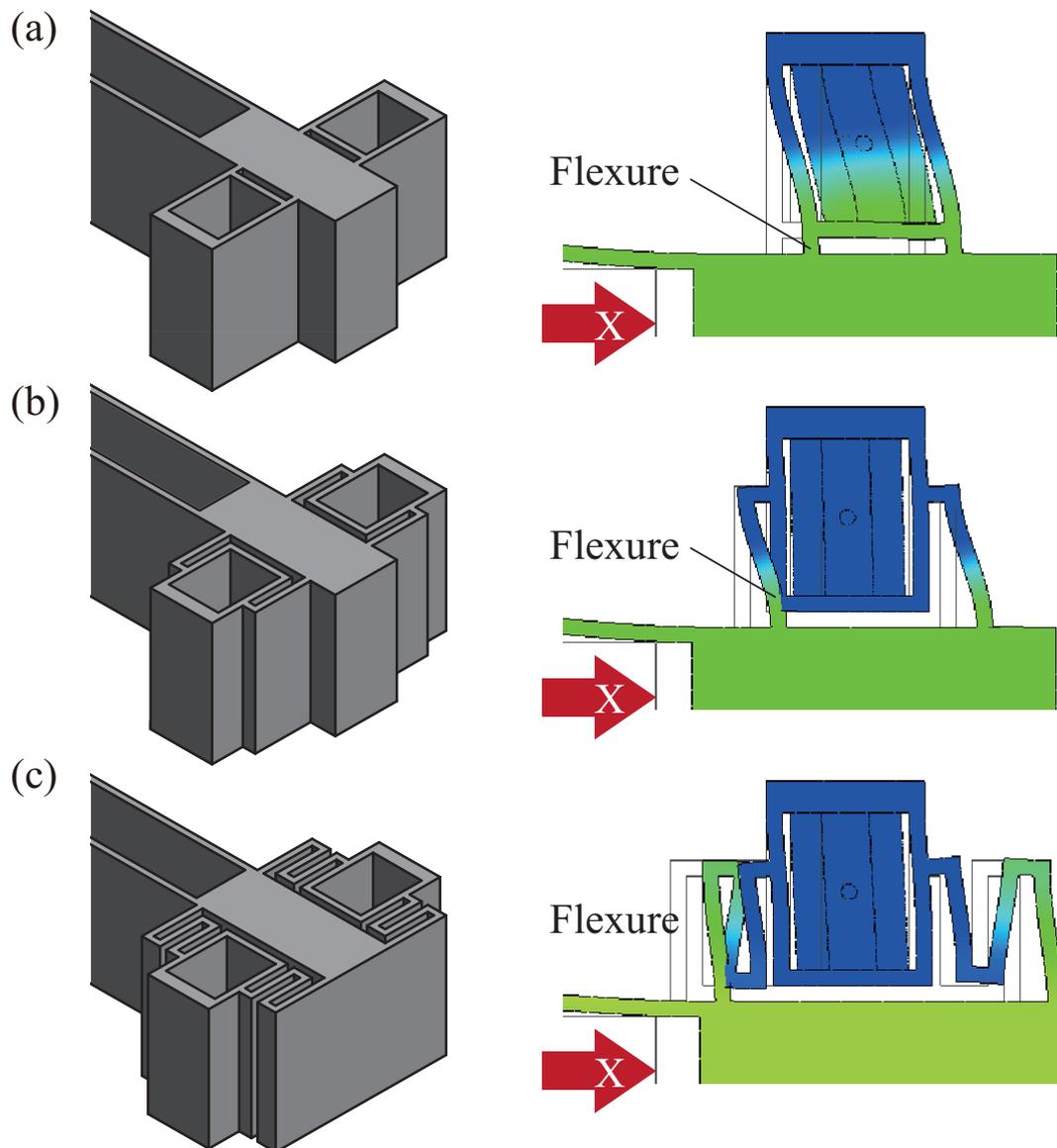


図 3.18 サブフレクシャの形状に依る x 軸駆動の変化. フレクシャ実効長の異なる直線状 (a) ブリッジ状 (b) 折り返し状 (c) の 3 通りについて検討した.

計図をもとに作製した走査機構の写真を図 3.20 に示す. なお, 高さ 10 mm, 線幅 0.5 mm のフレクシャヒンジ部の作製はワイヤカット放電加工による.^{*10} また, 全体の重量増加が慣性駆動スライダの負荷となることを考慮し, 材質は Al 合金 (A5052) を選択した.

*10 加工アスペクト比が高いため切削 (フライス) 加工は難しいとのコメントを加工業者の方からいただいた.

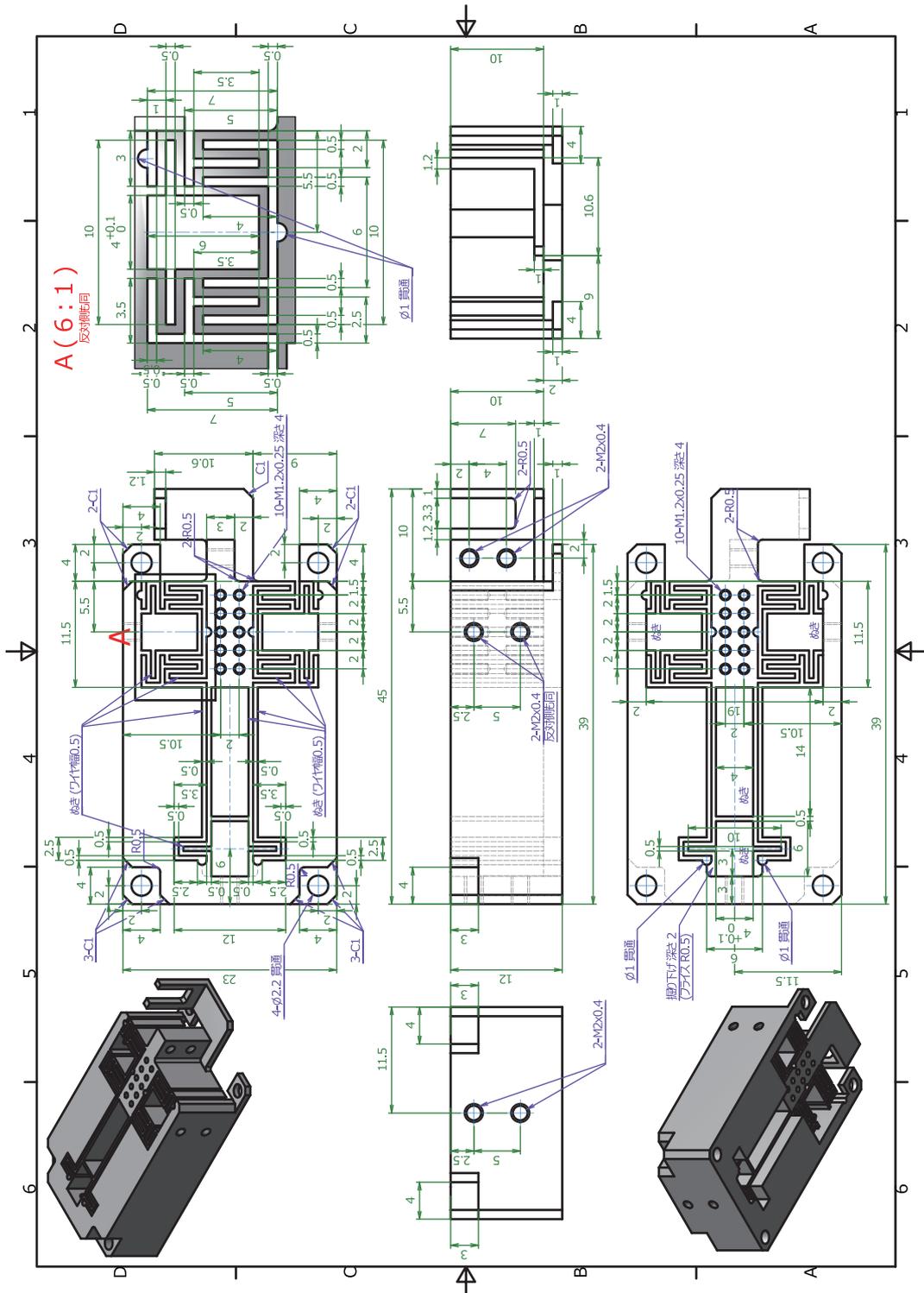


図 3.19 各寸法を決定したプローブ走査機構の最終的な構造の設計図. プローブおよび慣性駆動スライダとの接続部についても加えて描いている.

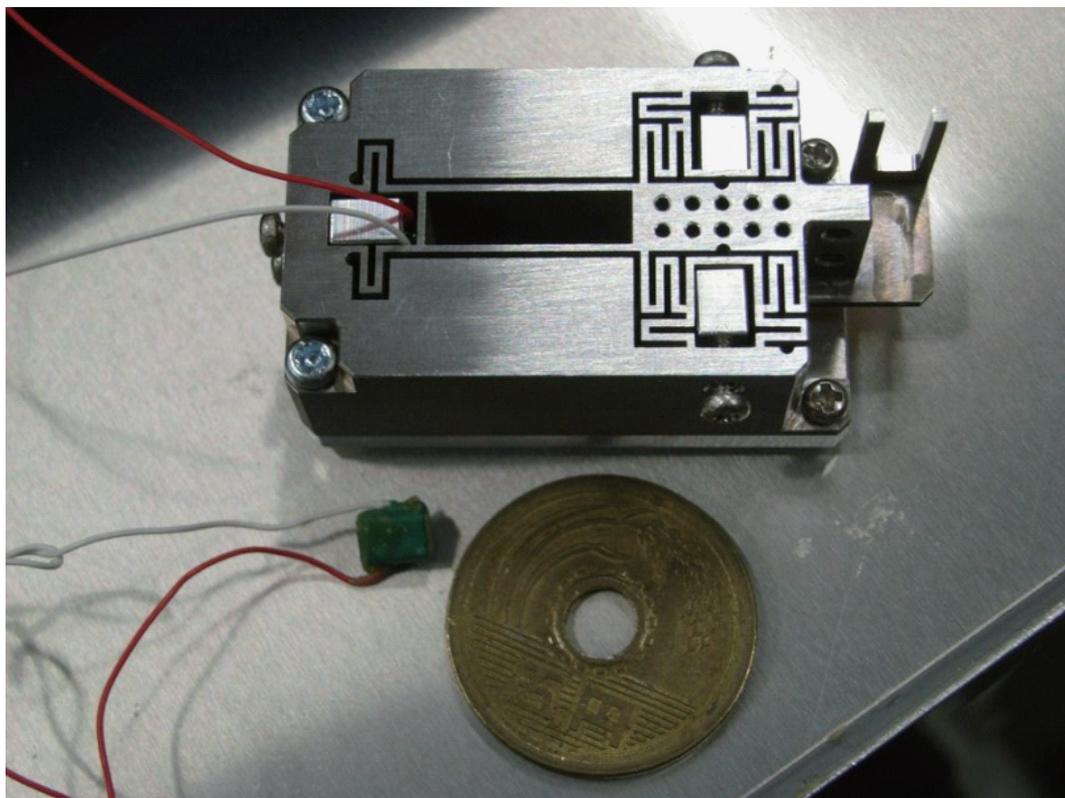


図 3.20 作製したプローブ走査機構の外観写真. 駆動用の piezoelectric アクチュエータ (AE0203D04F) およびサイズ比較用の五円玉を傍らに添える.

3.4.5 有限要素法による動作解析

設計した走査機構について有限要素法による変位解析および共振解析をおこなった。この際のメインフレクシャの設定パラメータは、以上で定めた、高さ $H_f = 10$ mm, 長さ $L_f = 14$ mm, 厚み $T_f = 0.5$ mm である。また x, y 軸のそれぞれにリーフレクシャを備え付け、 y 軸にはサブフレクシャも配置した。解析条件は 3.4.4 項と同様に設定したが、ここでは走査機構のメンバ部の底面を固定拘束とした。

変位解析の結果を図 3.21 に示す。 x 軸駆動の際にはリーフレクシャが開くとともにサブフレクシャが機能して、メインフレクシャの座屈が軽減され y 軸ピエゾ素子の歪みが抑えられている。なお y 軸ピエゾ素子根本のメンバ厚みが不足しているため周辺に若干の歪みが生じているが、対称構造で打ち消されるため可動部への影響は見られない。一方 y 軸駆動の際には、メインフレクシャが十分にたわむことで x 軸ピエゾ素子はほとんど変形を受けず可動部の回転動作が抑制されている。ただし、 y 軸ピエゾ素子について導入したリーフレクシャは十分には機能しておらず、 x 軸駆動時と同様にメンバ部が歪んでいる。これはメンバ部の厚みが不足していることに起因しており、寸法設計上の制限からこれ以上の対策は難しい。しかし、肝心の可動部における変位は十分な挙動を示している。青丸 \circ で示す位置における変位から求めた駆動軸の成す角はほぼ 90° であった。また、面外への変形についても面内と比べて 2 桁小さいスケールとなった。以上から、各種のフレクシャ機構を導入することで、高い「直交性」を実現できる機構が設計できたと言える。

次に、走査機構の共振特性を解析した結果を図 3.22 に示す。これより x 軸について 7.2 kHz, y 軸について 4.3 kHz に共振モードが生じることが分かった。この共振周波数の非均衡は、メインフレクシャを導入して y 軸方向の剛性を低く設計したことの裏返しである。実用面ではファストスキャン方向を x 軸、スロースキャン方向を y 軸とすれば良いためさほど問題は生じない。このため、フレクシャ機構による剛性の低下は免れられなかったものの、実用するに十分な「剛性」を実現できる機構が設計できたと言える。

以上の解析結果から、先に掲げた設計方針である「直交性」の確保という大前提がクリアできており、「高速性」についても十分なポテンシャルが示された。しかし、実用面ではシミュレーションでモデル化しきれなかった状況が現れる可能性がある。そこで、以降では、システムへ搭載するに際して必要な周辺設計をおこなった後、実際に試作した走査機構の動作性能を実験的に確かめることにする。

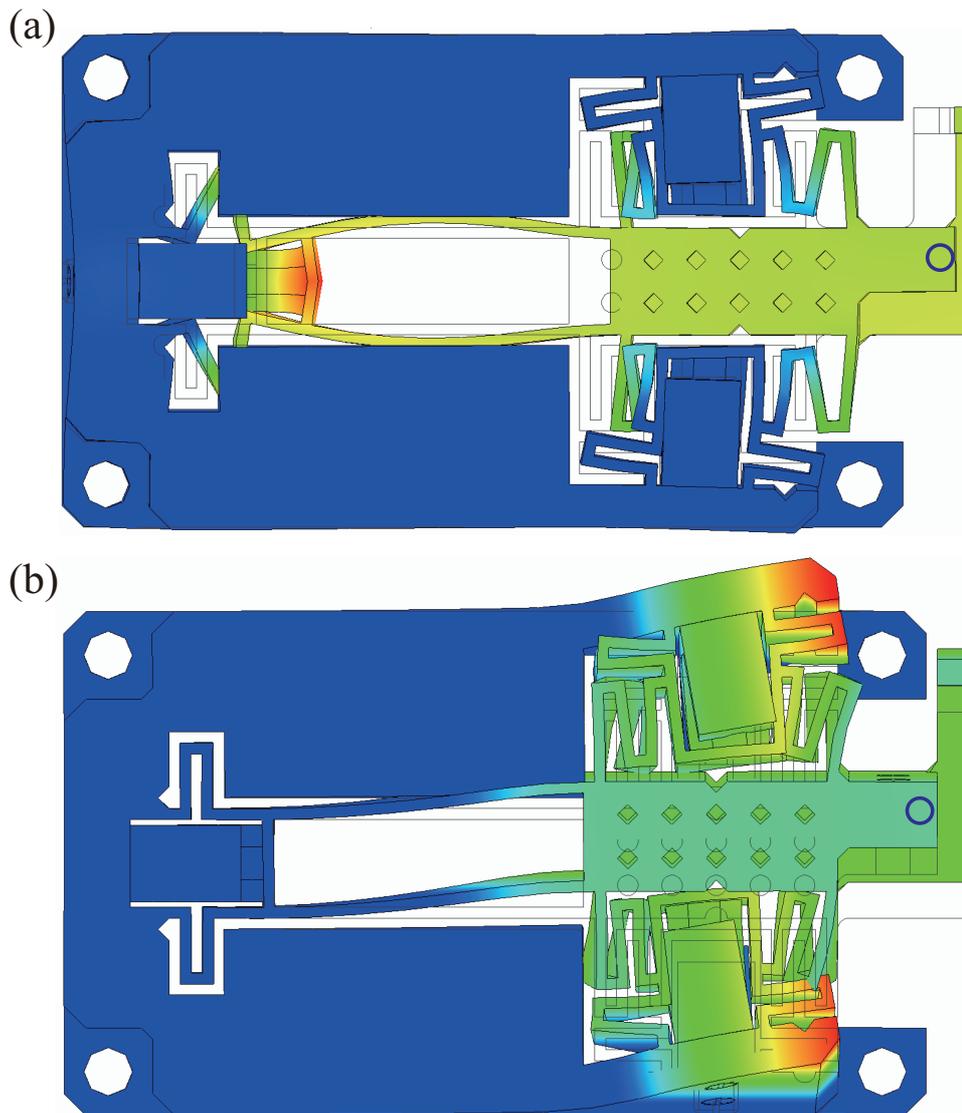


図 3.21 有限要素法により解析した x 軸 (a) y 軸 (b) を駆動したときの変位. 図中の青丸 \circ 位置の変位をカップリングの評価値に用いた.

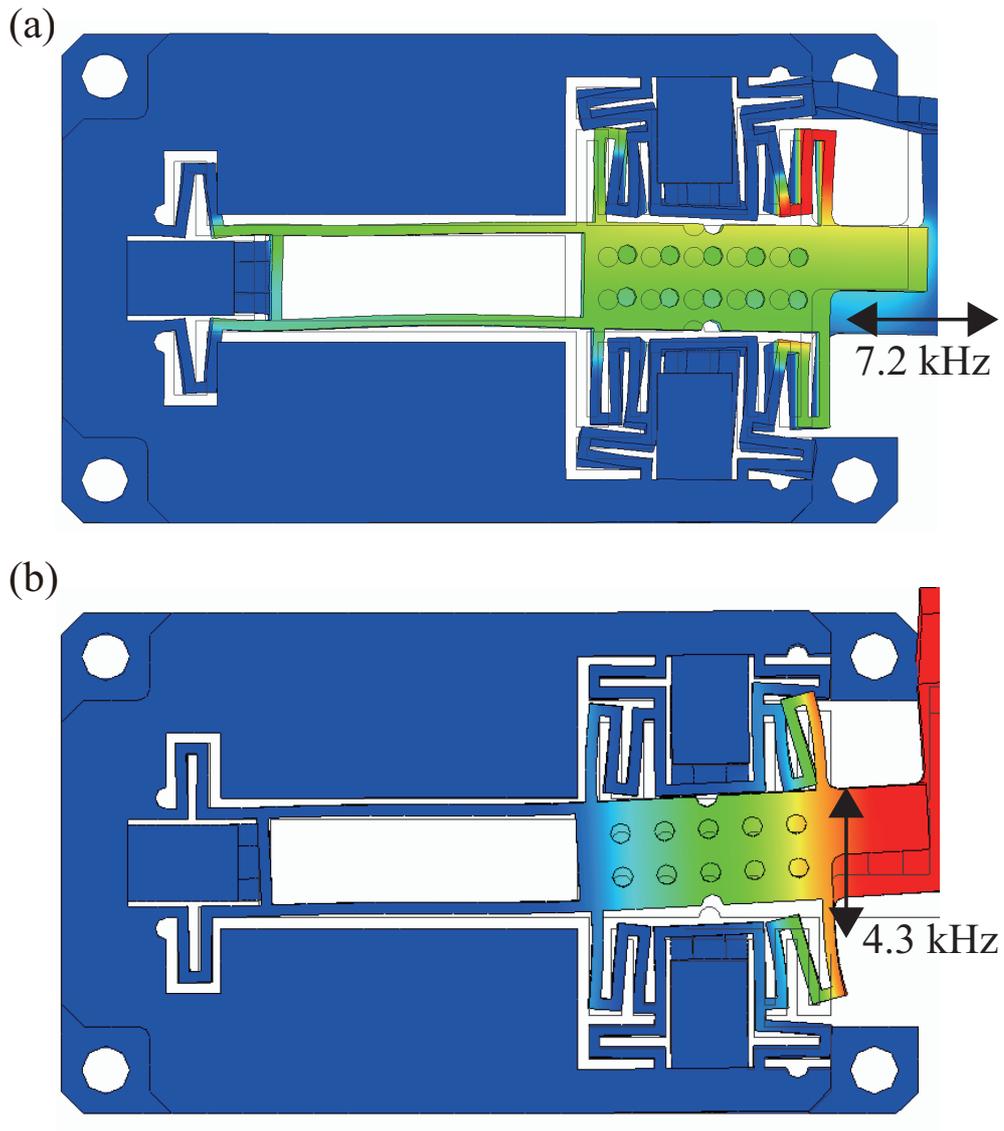


図 3.22 有限要素法により解析したプローブ走査機構の共振特性. x 軸方向に生じる固有振動 (a) y 軸方向に生じる固有振動 (b).

3.4.6 システム搭載のための周辺設計

以上で走査機構の核となる部分の設計は完了した。しかし、作製機構をシステムへ実装する際には、図 3.23 に示す周辺部分も設計する必要がある。以降では「カンチレバーホルダ」「 piezo素子固定ガイド」「慣性駆動スライダとのジョイント」について述べる。

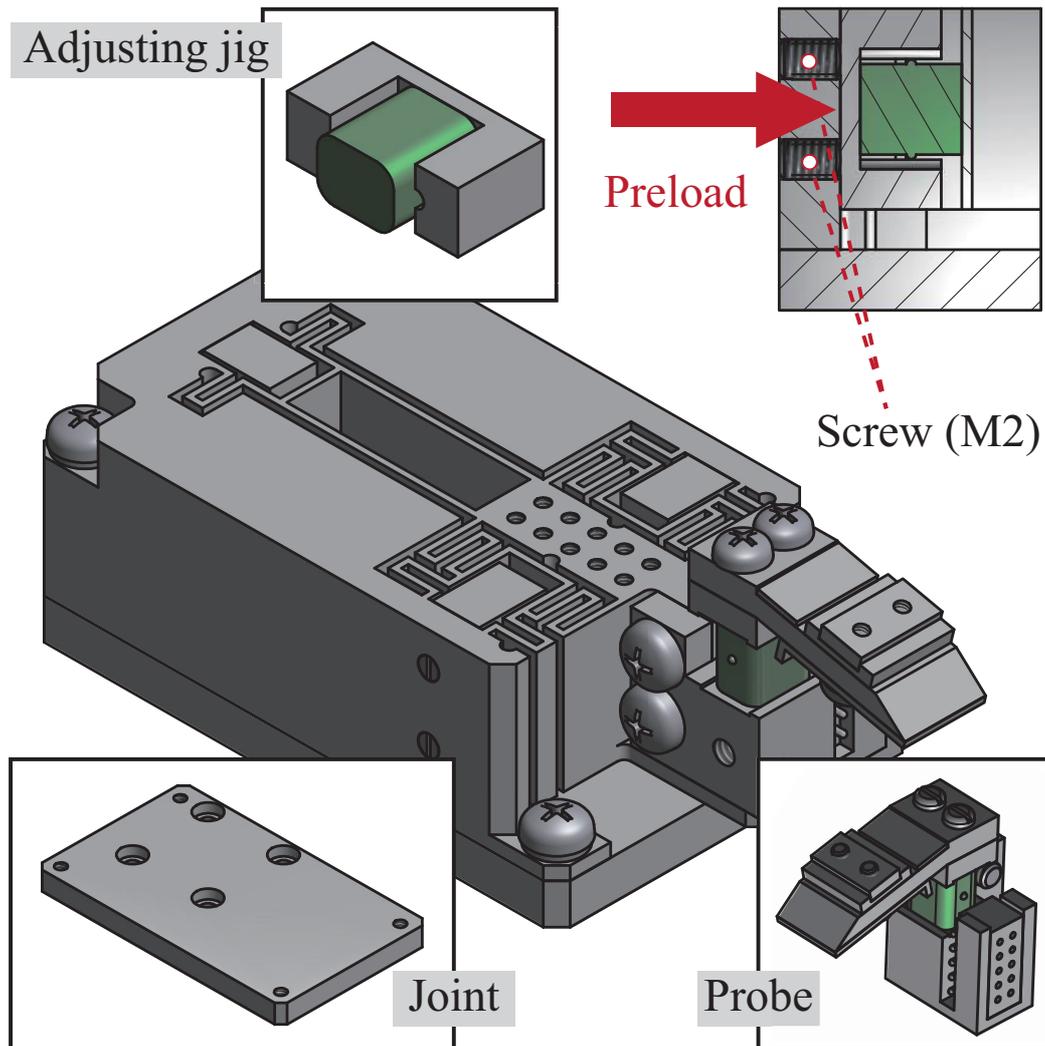


図 3.23 システムへ組み込むための周辺機構を組み上げた模式図。カンチレバーホルダ・ piezo素子固定ガイド・慣性駆動スライダとのジョイントから成る。

カンチレバーホルダ

観察に用いるカンチレバーを取り付ける部分である。本パーツは図 3.24(a) に示す走査機構のジョイント部 (マックエイト, OQW-11-3.8) に接続される。その構成を図 3.24(b) に示す写真で説明しよう。ここには AFM 観察時の探針 - 試料間距離を制御する高さ

フィードバック用の piezo 素子 (AE0203D04F) やダイナミックモード励振用の圧電セラミック振動子 (富士セラミックス, Z0.4T3×6R-FYX(C-6)) もこの部分に搭載する。カンチレバーを取り付ける際にはステンレス製の薄板でネジ固定するが、その相手となる雌ネジ部はプローブへのバイアス端子としての役割も果たす。このバイアス端子を含め、励振信号・フィードバック信号などは連結ソケット (マックエイト, PCW-1-1) を通じて外部へ電気接続される。このコネクタとは別にネジ締めによるジョイント部も設けており、接続を補助してプローブの回転動作を抑制している。

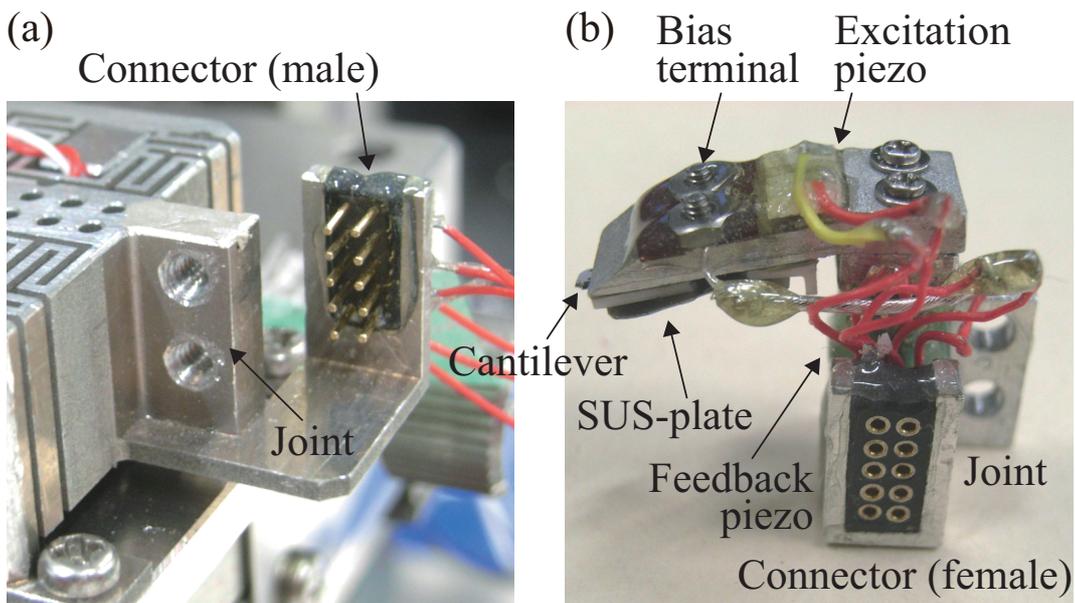


図 3.24 カンチレバーホルダを取り付けるコネクタ部 (a) フィードバックおよび励振用の piezo 素子・バイアス端子・ジョイント部から成るホルダ構成の外観写真 (b).

ここで注意すべき事項はふたつある。ひとつめは、カンチレバーホルダがプローブ走査機構にとっては負荷となることである。配線等を含めたホルダの重量はたかだか数 g 程度であるが、走査機構の先端に位置するために集中荷重としての影響が懸念される。

もうひとつは、ホルダ自身の共振特性である。固有周波数を有限要素解析した結果を図 3.25 に示す。これより、カンチレバーをとりつけるクチバシ状のパーツが xy 面内および z 方向に 3.2 kHz, 3.4 kHz で振動するモードが現れることが分かる。前者はプローブ走査時の横方向の振動で励起されうるため注意を要する。一方、後者は AFM 観察時の探針 - 試料間距離フィードバックに伴う上下振動と関連する。これは、ビデオレート (video rate) での観察など極めて高速な走査がおこなわれる場面では問題となるが、[102] 本研究で扱うような kHz 未満の走査であれば動作に影響はない。

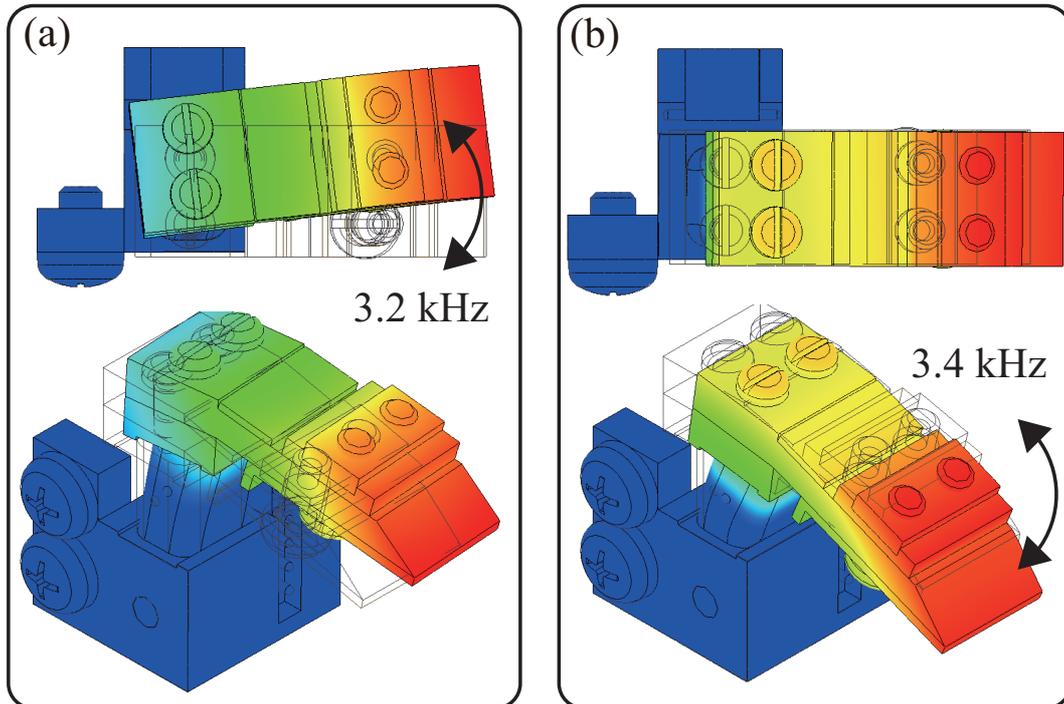


図 3.25 有限要素法により解析したカンチレバーホルダの共振特性. xy 面内で生じる固有振動 (a) xy 面外に及ぶ固有振動 (b).

ピエゾ素子固定ガイド

ピエゾ素子に適切な圧力を加えて走査機構に固定するために必要となるパーツである。本研究で扱う、積層型のピエゾ素子は引っ張り力に対して耐性がないため、常に圧縮力をかけた状態にしなければならない。[143]*¹¹ ピエゾ素子を一对備える y 軸では、一方のピエゾ素子が伸びる時に他方のピエゾ素子が縮む動作をするため、とりわけ引っ張り力が加わらないようにする必要がある。そこで、ここでは走査機構本体の側壁にタップ穴を設け、ネジ挿入でガイド板を固定する仕様とした。これより、このネジ締めによりピエゾ素子に与える圧力を調整する事ができる。

慣性駆動スライダとのジョイント

走査機構を MX35 の上面プレートと接続するためのパーツである。15 mm × 15 mm の正方形をしたプレート面に、走査機構 (底面: 23 mm × 39 mm) をマウントする際に用いる。また、このジョイント板はメンバ部を底面で連結して補強する役割もあり、わずかながら全体構造としての剛性が高められる。

*¹¹ 圧縮力の目安はピエゾ素子の発生力の 20 ~ 50% が適当とされる。

3.5 プローブ走査機構の動作性能評価

以降では、設計したプローブ走査機構をシステム内に実装して実験的に動作性能を検証していく。試験項目と評価事項を下記にまとめる。ここでは、周波数特性・走査特性を実測して事前の解析と比較して、製作物が設計通りのふるまいを示す事を確認する。その後、本来の用途である AFM 観察をおこなって走査機構としての性能を総合的に評価する。

- 周波数特性: ピエゾ素子の駆動で励振される各軸の振動を周波数領域で計測する。走査機構の共振周波数から「剛性」を評価して走査速度の最大値を見積もる。
- 走査特性: 三角波による走査信号に対するプローブ走査機構の動作挙動を計測する。走査時の「剛性」「再現性」を評価して動的な性能を見積もる。
- 表面形状観察: 走査機構の両軸を駆動して AFM 観察して表面形状像を取得する。観察像から総合的な「直交性」と最大走査範囲を見積もる。

3.5.1 周波数特性計測による剛性評価

ロックインアンプ (エヌエフ回路設計ブロック, LI5650) の出力信号を増幅器 (エヌエフ回路設計ブロック, BA4825) で増幅し、励振電圧 $5 V_{\text{rms}}$ を周波数掃引して振動解析をおこなった。この際、励振電圧には直流バイアス $75 V$ を付加してピエゾ素子を動作の中央位置に固定した。振動検出には静電容量変位計 (岩通計測, ST-3512) を用いた。振動検出における測定セットアップを図 3.26 に示す。ここでは、走査機構および変位計を除振台の上に配置しており、各測定構成においては、バイアスを印加しないブランク (blank) 計測から外因性の振動が検出されないことを予め確かめている。

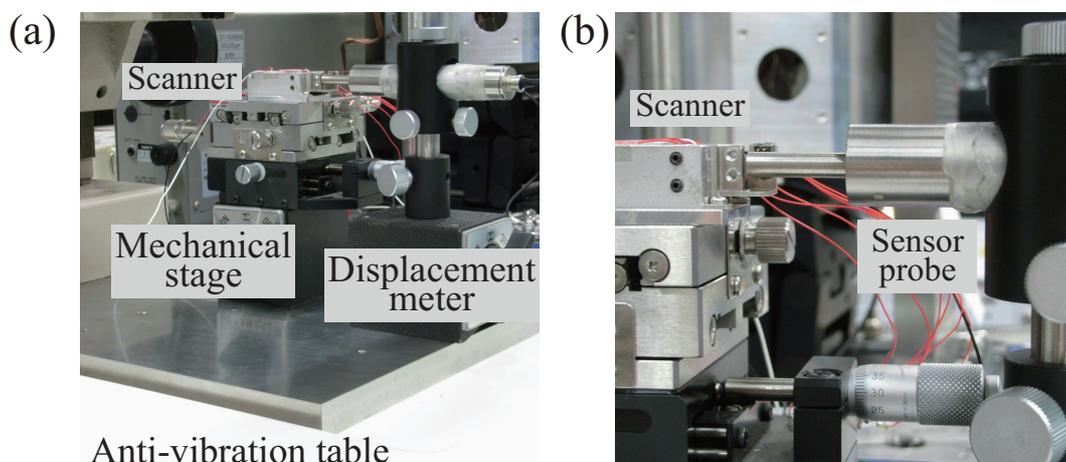


図 3.26 周波数特性計測における測定構成の外観写真 (a) 計測部の拡大 (b)。除振台上の光学ステージに走査機構を配置して静電容量変位計を用いて変位を計測した。

カンチレバーホルダを取り付けずに計測した X_x, Y_y の周波数特性を図 3.27, 図 3.28 に示す. この中で, 位相が -90° を横切る周波数が共振点を示す. これより算出される最低次の共振周波数はそれぞれ 7.3 kHz おおび 4.5 kHz である. この結果は事前の有限要素解析と良く一致しており, おおむね設計どおりの「剛性」が実現できたことが分かる.

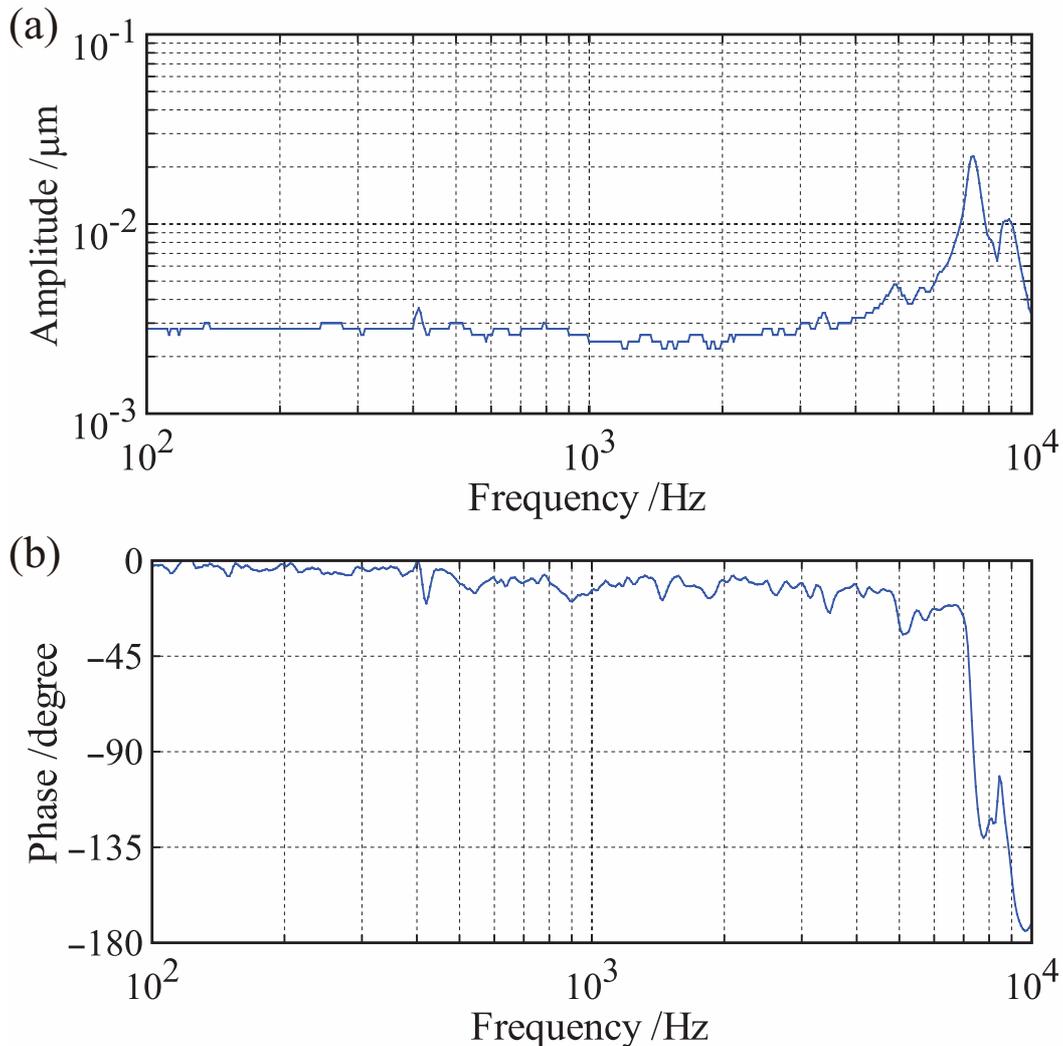


図 3.27 カンチレバーホルダを取り付けていない状態で測定した x 駆動時の駆動量 X_x の周波数特性. 振幅特性 (a) 位相特性 (b).

更に x, y 軸駆動により z 軸方向に誘起される面外振動 Z_x, Z_y の周波数特性を図 3.29 に示す. 低周波領域の振動は変位計で検出できないレベルであり, 面内振動との「直交性」が維持されることが確認できる. 一方 5 kHz 近傍で若干のピークが見られたが, これらは計測セットアップの傾きなどを原因として面内の共振振動が検出された可能性が高い.

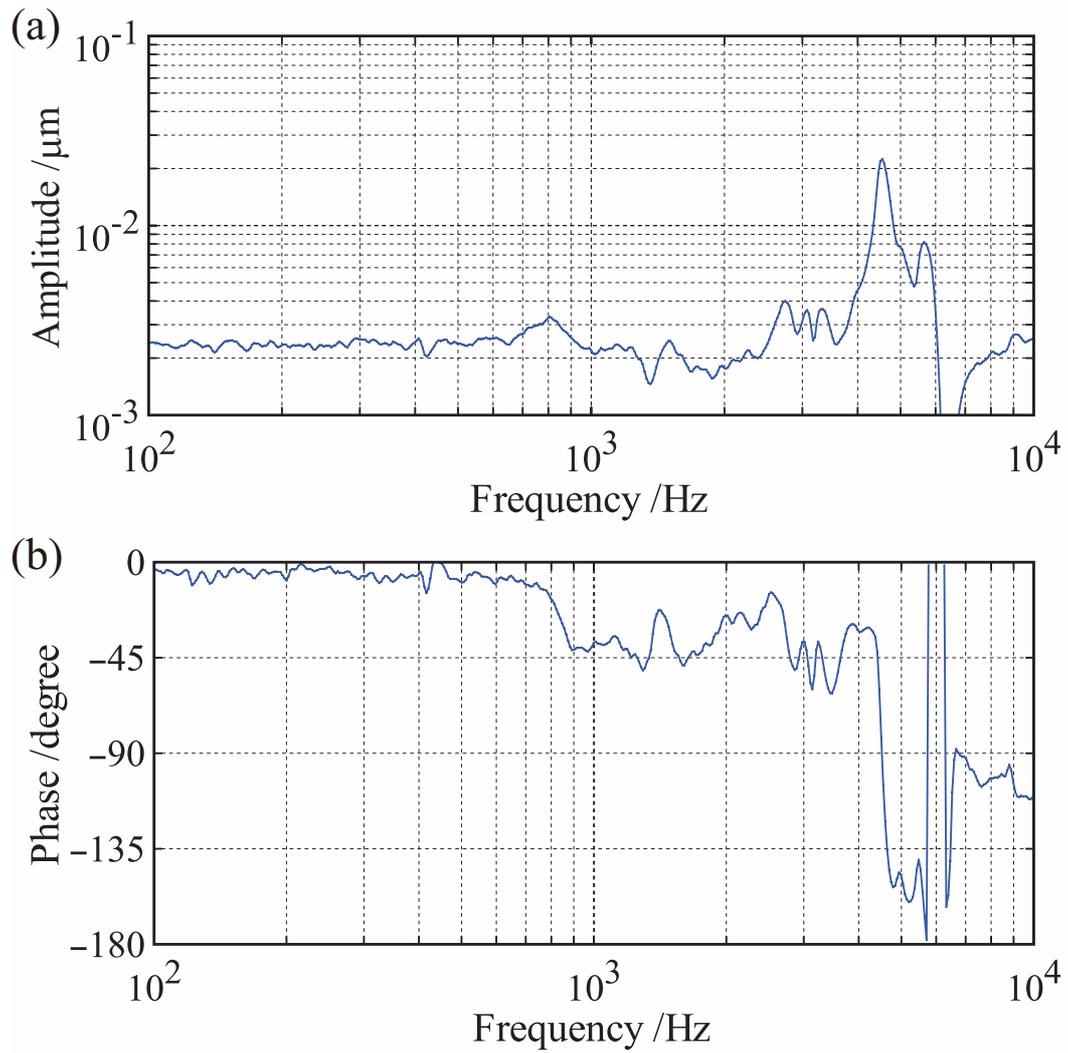


図 3.28 カンチレバーホルダを取り付けていない状態で測定した y 駆動時の駆動量 Y_y の周波数特性. 振幅特性 (a) 位相特性 (b).

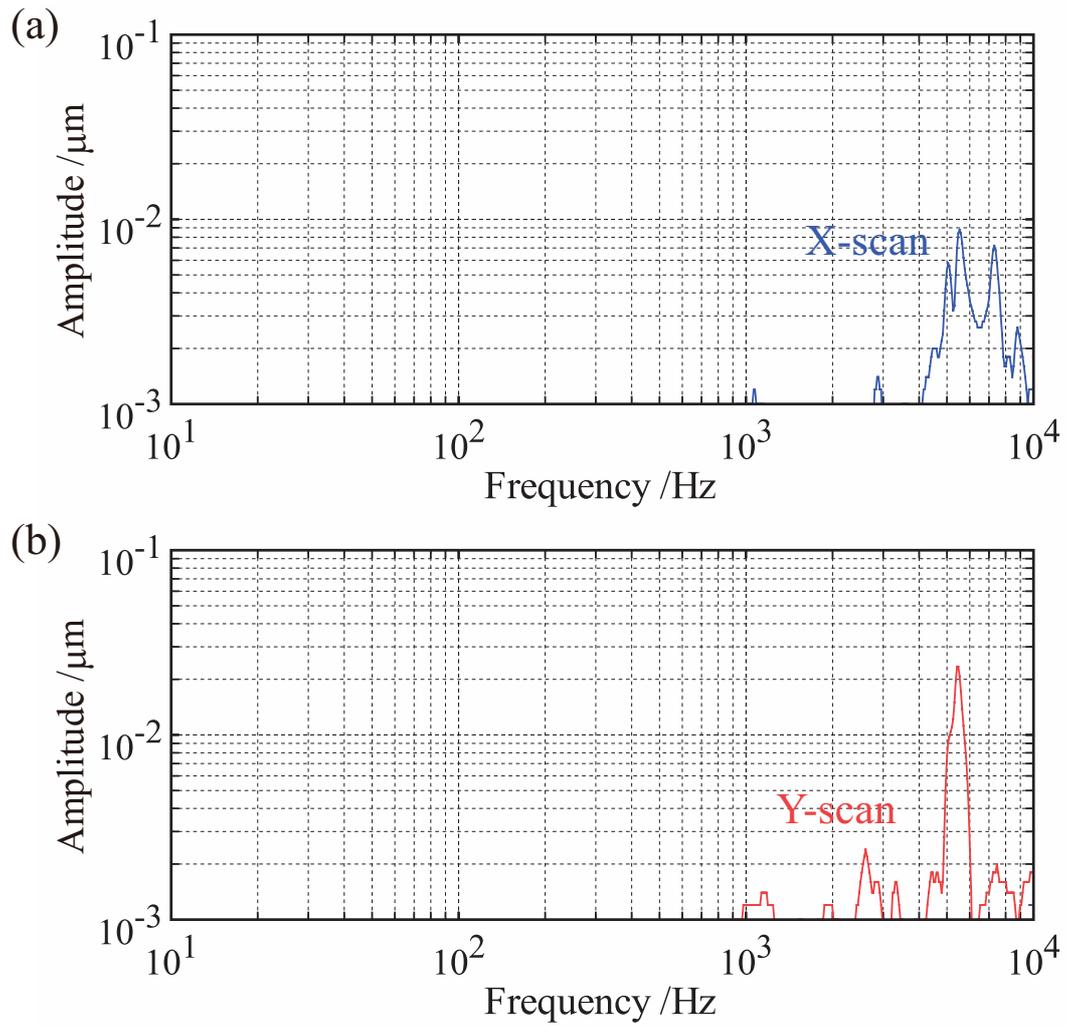


図 3.29 カンチレバーホルダを取り付けていない状態で測定した面外カップリングの周波数特性 (振幅特性). Z_x (a) Z_y (b).

次に、カンチレバーホルダを取り付けた場合の計測結果を図 3.30 に示す。ここでは、ジョイント部におけるベース部分 (Base) とカンチレバーホルダ先端部 (Probe) との二通りで計測した。両者の共振周波数は 5 ~ 6 kHz となりカンチレバーホルダを取り付けなかった場合と比べて低下が見られた。これは先に予見したように、カンチレバーホルダが集中荷重として先端に位置する影響だと考えられる。

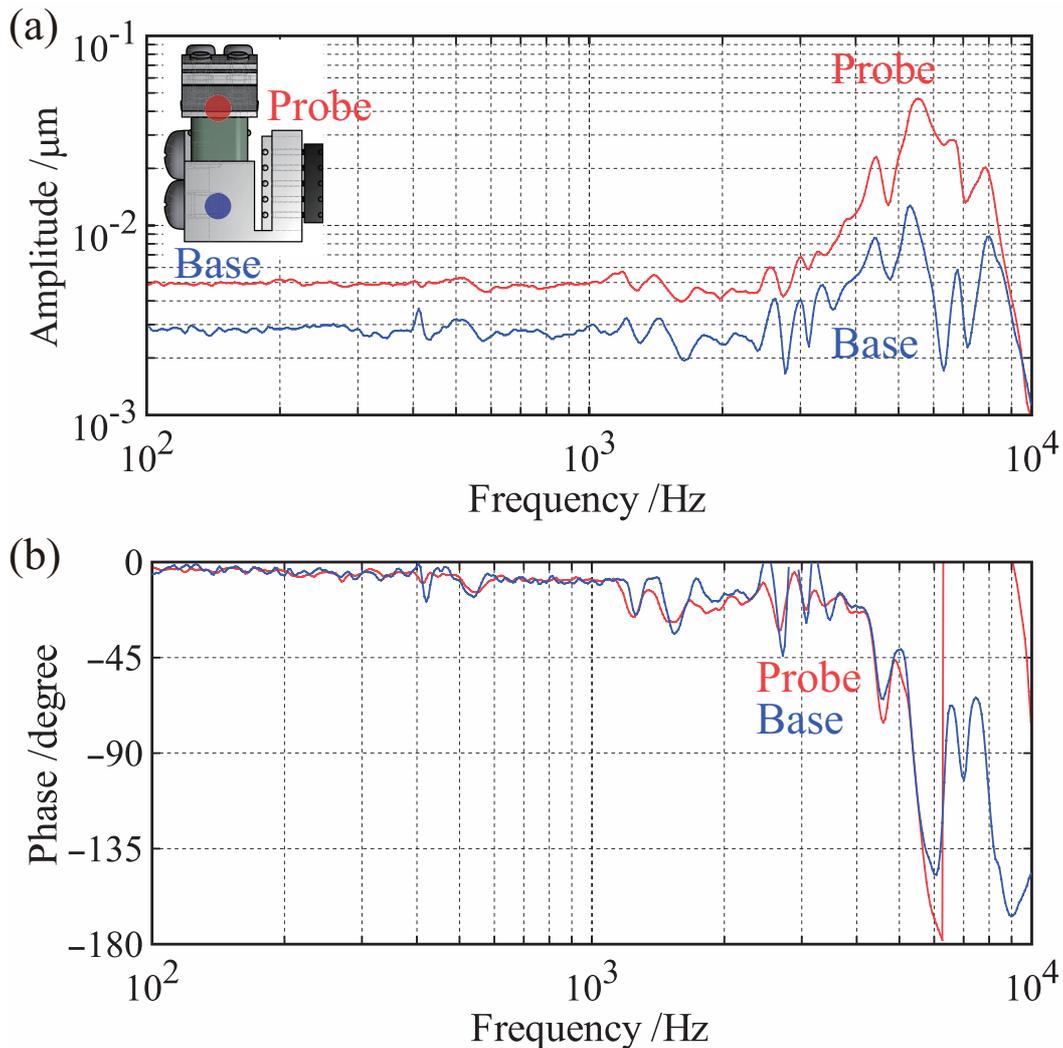


図 3.30 カンチレバーホルダを取り付けた状態でカンチレバーホルダ根本 (青) および先端 (赤) で測定した X_x の周波数特性. 振幅特性 (a) 位相特性 (b).

以上の結果から、設計段階の有限要素解析で予見したとおりの「剛性」が実験的にも得られたと結論づける。

3.5.2 三角波信号の掃引による走査特性評価

実際の AFM 観察と近い状況である三角波を走査信号として与えた時の動作を評価する。ここでは、AFM 観察にも用いる LabVIEW ベースのプログラムからの走査信号を高圧増幅器 M-2629B で増幅して走査機構へ入力した。計測当初、走査周波数が 10 Hz 周辺に達したところで走査機構から高周波の発振音が聴こえるという状態が観察された。これは 3.2.1 項で述べた、三角波に含まれる高調波成分が走査機構のいずれかの共振モードを励起したものと考えられる。そこで、線型抵抗とキャパシタで作製した簡易な低域通過フィルタ（遮断周波数 16 kHz）を高圧増幅器の前段に加えて走査機構を駆動したところ発振音が抑制された。変位計の周波数帯域による制限で音源となった共振現象を突き止めることはできなかったが、三角波入力に固有の高調波に起因した共振現象に対しても「剛性」を保つことができたと言える。

走査速度 30 Hz で x , y の各軸で往復バイアスを印加した際の挙動を図 3.31 に示す。これより、若干ではあるものの x 走査と比べて y 走査のヒステリシスが小さい事が分かる。これは y 走査で Push-Pull 動作させたことによると考えられる。3.2.3 項でも述べたように、ヒステリシスはピエゾ素子ごとに固有の振る舞いを示すため厳密な解析は困難である。先行研究においても Push-Pull 動作の解析例は乏しいが、ここでは、ピエゾ素子に対になって動作することで非線型性が打ち消されたものと解釈できる。「直交性」向上に寄与する対称構造が「再現性」の向上にもつながった点は、設計時には予見していなかった思わぬ収穫である。

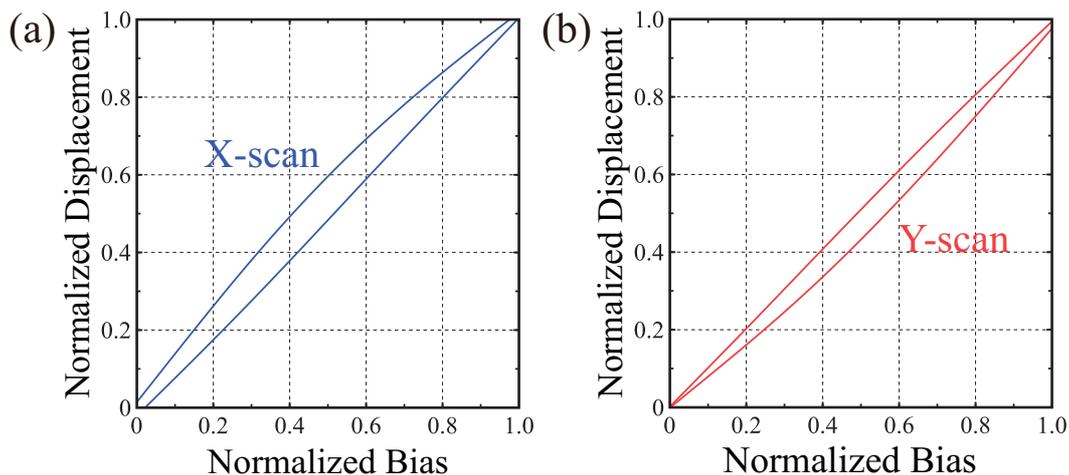


図 3.31 LabVIEW ベースのコントローラで各軸に三角波信号を 30 Hz で往復バイアス印加して計測したヒステリシス特性. x 軸走査 (a) y 軸走査 (b).

3.5.3 表面形状観察による直交性評価

走査機構開発の締めくくりとして、作製した走査機構でイメージングをおこなう。ここで観察対象とした試料は図 3.32 に示す SiO₂ 基板の上に膜厚 10 nm の Pt を堆積したものである。パターンを構成する単位は一边が 400 nm の正方形が 200 nm × 400 nm の長方形形状である。つまり、これを観察すれば直交性と走査範囲とを評価することができる。

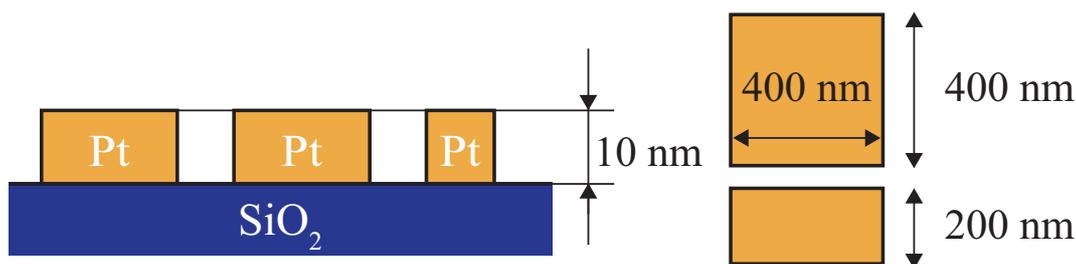


図 3.32 観察対象とした Pt パターン試料の模式図。一边 400 nm の正方形および 200 nm × 400 nm の長方形パターンから構成される。

走査速度 1 Hz で試料を観察した結果を図 3.33 に示す。ここで、ファストスキャンには x 軸を用い、スロースキャンには y 軸を用いた。観察結果からは、サイズ 400 nm × 400 nm の金属パターンが直交性よく観察できたことが分かる。また、走査可能な最大範囲は、図 3.33(b) に示すよう 2.4 μm × 2.4 μm であることも確かめられた。なお、得られた像を子細に観察すると、ファストスキャン方向で走査の開始点 (像の左側) から終着点 (像の右側) にかけて観察される像の長さが伸びていることが分かる。これは先に確かめた非線型性の影響であり、スロースキャン方向で顕著に見られない点も整合した結果である。

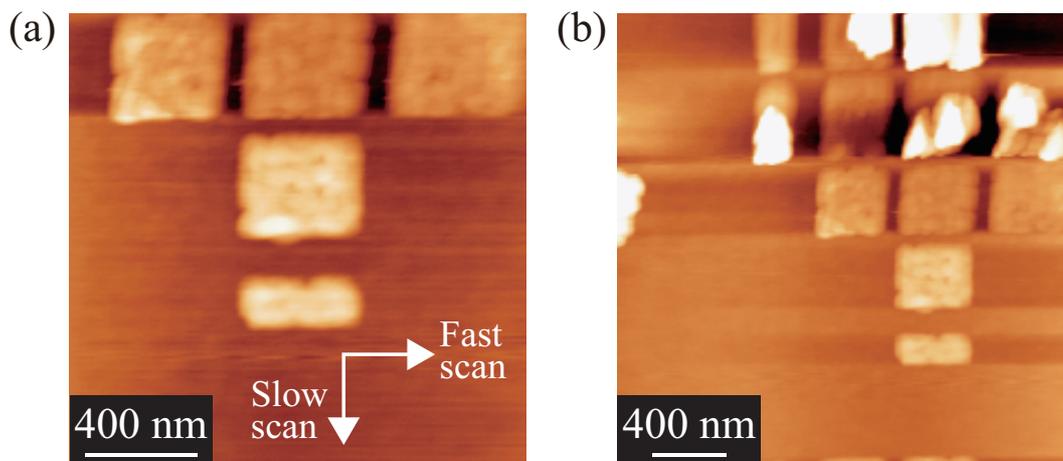


図 3.33 プローブ走査機構の x 軸をファストスキャン、 y 軸をスロースキャン方向にして Pt パターンを観察した結果。狭範囲 (a) 広範囲 (b)。

3.6 技術的課題および展望

有限要素法による変位解析を通じて最適化したフレクシャ機構は、解析および実用の両面で、走査軸間のカップリングを十分に解消する性能を示した。機構の剛健さの指標である共振特性も設計値と実測値とが良く一致し、理論的には数 kHz での走査が実現できる性能を示した。フレクシャ機構の共振周波数を更に高めるための方策としては、フレクシャヒンジ部に緩衝材を導入することやヒンジ本数を増やす [132] ことが考えられる。また、本章における取り組みの中では、フレクシャヒンジ形状を工夫することでスペースの限られた状況で機構を実現する手がかりが得られている。その具現例として、図 3.34 に、小型に設計した走査機構を示す。今後は、高速・狭範囲走査、低速・広範囲走査など多様な応用に向けて走査機構をカスタマイズして設計することが展望される。

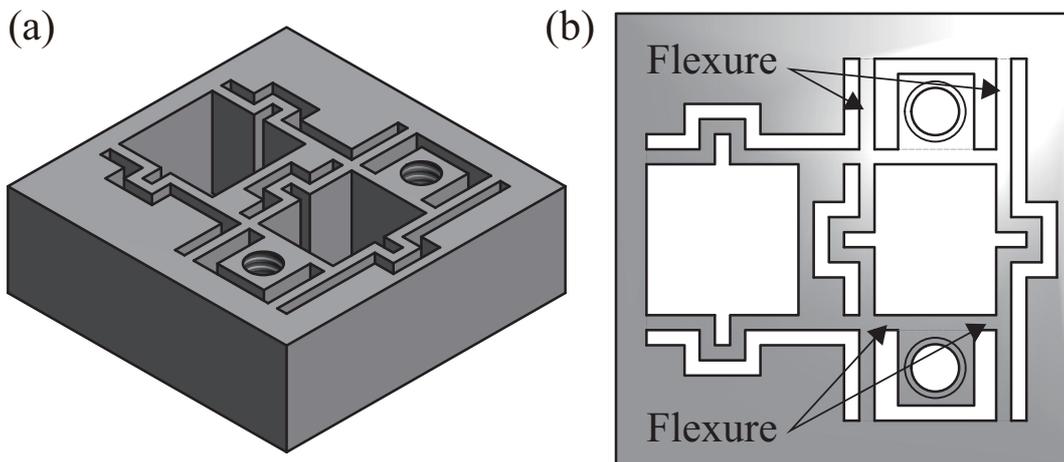


図 3.34 狭範囲の高速走査に向けてコンパクト設計したプローブ走査機構の模式図。
3次元モデル (a) 2次元図面 (b).

3.7 本章のまとめ

プローブ走査機構開発における課題を基礎から述べるとともに、走査軸のカップリング解消にフレクシャ構造が有効であることを示した。これに基づき、有限要素解析による解析を通じてフレクシャ機構を最適化してプローブ走査機構を設計した。現実の製作品を用いた試験結果は設計時の想定をほぼ忠実に再現した。また、本機構の設計を通じて、よりコンパクトで剛性の高い機構設計について見通しを得ることもできた。

第 4 章

局所バイアス・電位計測による ジアセチレン結晶の電荷注入評価

本章では、ジアセチレン分子上で実施した「局所バイアス・電位計測」について述べる。本計測は第 1 章で掲げたデュアルプローブ応用計測のうち「刺激応答計測」を電気的なバイアス印加と表面電位計測に落としこんだものである。また、本章の計測は第 2 章および第 3 章で述べた、環境制御機構やプローブ走査についての技術開発と関連深いものである。以降では、新たな計測手法を実践して有機材料の物性を明らかにするとともに、システム開発と物性評価とを接続する取り組みについて述べる。

4.1 ジアセチレン材料評価の意義

ポリジアセチレン (polydiacetylene) は、有機エレクトロニクス分野において旧くから研究対象とされてきた有機材料のひとつである。先行研究における興味の対象はその光学特性 [144, 145] や電気伝導特性 [146, 147] であり、基礎物性に重点を置いた評価が盛んに行われてきた。その中では、バルク結晶における電界効果移動度として $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に高い値も報告されている。[148, 149] これは、現在の OFET 活性層として主流となっている低分子材料をはるかに上回る潜在能力を示す。

近年では重合鎖に沿った電荷輸送特性を低次元形状でデバイス応用する取り組みも見られる。たとえば OFET デバイスにおける 2 次元形状 [150, 151] や、分子ワイヤにおける 1 次元形状 [152, 153] などが挙げられる。これら低次元構造の作製にあたっては、あらかじめ成膜したジアセチレン分子が重合材料として利用される。ジアセチレン成膜の際には Langmuir–Blodgett (LB) 法と通称される手法 [154–156] が有用であることは従来から良く知られている。また、重合処理については、規則的に配置したジアセチレン分子が光電的エネルギーに反応してトポケミカル重合 (topochemical polymerization) する特性が利用できる。[157] これにより、ジアセチレン薄膜に UV (ultraviolet) を照射すればポリジアセチレン薄膜が得られるほか、STM 探針で局所的な電気パルスを印加すればポリジアセチレンワイヤが得られることも報告されている。[153]

低次元デバイスの作製が躍進を遂げた一方で、結果として得られるデバイス特性はくすぶった状態にある。現在までに報告されているポリジアセチレン OFET の移動度は $1 \sim 4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、[150, 151] バルク結晶と比べて非常に低い値となる。この原因としては、有機分子と金属との界面に固有のエネルギー障壁に加えて、重合過程で薄膜局所に生

じる裂け目 (crack, クラック) [158, 159] の影響が指摘されている。これらは、電極構造を利用した計測では避けがたい問題であり、移動度が損なわれる律速過程を突き止めることも難しい。

このような局所的な試料物性の評価において走査プローブ技術はたいへん有用である。当該分野では、高分解能観察における標準試料として位置づけられてきた側面が強いものの、[160, 161] マイカ (mica) 基板上のポリジアセチレン単層膜の電気伝導が 2 探針 STM で計測される [162] など、電気特性に着目した先行研究も存在する。また、本研究室のデュアルプローブ計測では、導電性・絶縁性基板上に配置した polymerized-hexadiyne-1,6 bis(p-toluene-sulphonate) バルク結晶 (poly-PTS) における注入機構が KFM 評価されている。[127] これらはプローブによる局所評価という点で非常に意義深いだが、試料状態が OFET 構成と異なるためデバイス開発との関連付けは容易ではない。すなわち、両者の間を埋める評価として、複数層からなる薄膜構造を計測する必要がある。

これら経緯をふまえ、本研究では、重合材料として 10, 12-ペンタコサジイン酸 (10,12-pentacosadiynoic acid: PCDA) を用いて膜厚制御したポリジアセチレン OFET 構造を計測対象とする。試料構成を先行するデバイス研究と類似のものとする事で、膜構造のクラックなどを再現しての局所評価も可能となる。これにより、くすぶった状態にあるデバイス特性の律速過程を解明してデバイス応用に向けた知見を得ることを目指す。

4.2 ポリジアセチレン多結晶試料の作製

本計測では、モノマー (monomer) 分子列を基板上に作製した後に UV 照射で重合処理する手法で試料を作製する。このため、本計測で所望する複数層のポリジアセチレンを得るためには、モノマー分子列の成膜段階で膜厚を制御する必要がある。先行研究における成膜手法には、LB 法などによる液相成膜と真空蒸着法による気相成膜とがある。対象とする基板などの条件で成膜結果には違いが生じるものの、いずれの場合でもデバイス動作させた報告例がある。これらのうち、大きな移動度が報告されている手法は気相成膜によるものである。[150, 151] そこで、本研究でも当初は気相プロセスによる成膜を試みた。しかしながら、蒸着時の試料温度や蒸着レート (rate) の変動が大きく、熱処理を伴うプロセスでは PCDA の取り扱いが難しいことが判明した。この背景には PCDA が熱に対して相変化を示す [163, 164] ことが挙げられ、現実には、蒸着セル内でも試料の色が変化する症状が見られた。このため、結果として、基板上で得られる薄膜には再現性がなく計測試料として適しなかった。対する液相成膜では熱プロセスが不要という利点があるため、これを採用して試料作製をおこなうことにした。

液相プロセスにあたっては、まず、クリーンルーム内で PCDA 分子をクロロホルム (chloroform) で希釈して (4×10^{-4} mol/L), スターラ (stirrer) を用いて数日間かけて十分に攪拌した。また、堆積用の基板には、高ドーピング Si 基板 (熱酸化膜: 300 nm) を熱濃硫酸で洗浄したものをを用いた。PCDA が十分に攪拌されたことを目視で確認したのち SiO₂

基板の上に $1 \mu\text{L}$ 滴下して、直後にスピコート (spin coat) 処理した。この際の回転速度は $2,000 \text{ rpm}$ で回転時間は 30 s とした。この後、大気中で自然乾燥させたモノマー薄膜に対して Xe ランプ (朝日分光, LAX-101) で UV を 30 min 照射した。ここでは、重合に必要なエネルギーに相当する波長成分が 300 nm 未満であるという報告 [165] を参考にし、光源に対してフィルタを介さずに白色光をそのまま利用した。

作製した薄膜の表面形状を図 4.1(a) に示す。先行研究によれば SiO_2 基板上に成膜された PCDA 分子は、側鎖を基板表面に垂直に立てて配向する.[166] この際の単層あたりの膜厚はおよそ 3 nm である。図 4.1(a) に示すグレインの膜厚は 20 nm であり、作製した試料は、側鎖を基板に垂直にした PCDA 分子が 7 層程度に成長したものと解釈できる。また、その表面形状の異方性から判断して、図中に示す Probe 1 から Probe 2 へ向かう方向に主鎖が重合したものと推測できる。ここで Crack と示す部分が先に述べた局所的な裂け目に対応する。これは、PCDA 分子が重合する際に膜構造がひずむことによって生じたと考えられる。以上より、従来計測で電気伝導を妨げるとされた局所構造を含む試料構造をわれわれの系でも再現することができたと言える。

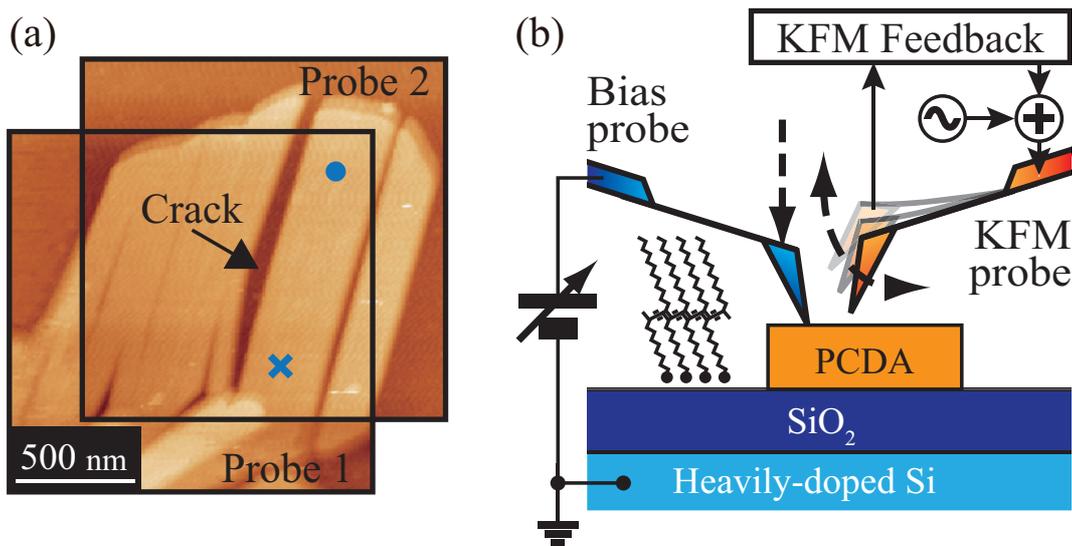


図 4.1 計測対象とした PCDA 多結晶薄膜の表面形状像および閉回路計測時の探針位置 (a) 局所バイアス・電位計測の模式図 (b).

4.3 多結晶試料のデュアルプローブ閉回路計測

作製した薄膜に対する第一の興味は、クラックに影響されない FET 特性である。そこで、図 4.1(a) に青丸 ● および青クロス × で示す位置に 2 本の導電性探針 (NanoWorld AG, ATEC-NCPT) を接触させて電流計測をおこなった。この際、基板である高ドーピング Si をゲート電極として OFET と同様の構成をとった。しかし、探針間およびゲートへ印加するバイアスを増大させても探針間を流れる電流は検出できる下限値 ($\sim 0.01 \text{ nA}$) を

上回らなかった。これより、2.3.2 項における HOPG 上での計測とも照らし合わせると PCDA の抵抗値は $G\Omega$ を大きく超えるオーダにあることが想定される。

これを支える事実として、幅 $2\ \mu\text{m}$ の電極を用いた計測 [167] で得られた電流値が $0.01\ \text{nA}$ オーダという報告がある。よって、探針直径が $100\ \text{nm}$ 程度の導電性探針で有意な電流を拾い上げることができなかつたことは無理のない結果と言える。この際、図 4.1(a) に示すように、探針間にクラックを挟まない電流経路をとったにも関わらず高抵抗であったことは意義深い。すなわち PCDA ポリマー (polymer) 結晶においては、マクロ計測で指摘されてきたクラックが電荷輸送を律速する要因ではないことが示唆される。

4.4 多結晶試料上における局所バイアス・電位計測

4.3 節から PCDA ポリマー結晶における電荷輸送はその伝導過程では律速されないという帰結が得られた。一方 OFET 系における電荷輸送を律速する要因としては、電極からの注入過程が挙げられる。従来の電気計測では、マクロな電極構造を使用するために伝導過程との切り分けが困難であった。これに対して DP-AFM 評価では、試料の局所位置から注入した電荷の挙動を探ることができる。本節では「局所バイアス・電位計測」の実施について述べて PCDA 結晶の電荷輸送を律速する過程について議論を深める。

「局所バイアス・電位計測」の概要を図 4.1(b) に模式的に示す。本手法では、一方のプロブをコンタクトモードでグレイン上に接触させてバイアス電圧を印加し (バイアスプロブ)、他方のプロブで KFM による電位応答計測をおこなう (KFM プロブ)。バイアスプロブの接触位置は慣性駆動スライダにより nm スケールで位置制御できるほか、接触力もフィードバック制御することができる。KFM プロブでは FM モードで探針-試料間距離を制御しながら KFM 計測をおこなう。このため、カンチレバー振動の Q 値が高まる真空環境にも対応できる。また KFM 計測にあたっては、試料上の点電位を計測できるほか、プロブ走査機構を利用すれば 2 次元的な電位応答の分布を計測することもできる。なお、コンタクト・FM モードおよび KFM については付録 A および付録 B に記述する基本原理を参照されたい。本手法を用いた計測内容とその目的を下記にまとめる。

- 重合前後における注入特性計測

PCDA 分子に対して UV を照射する前後で得られる表面電位の応答を比較する。これにより、ポリジアセチレン主鎖の生成による電荷注入特性を評価する。

- 印加バイアス極性に対する注入特性計測

PCDA 結晶に対して印加するバイアスの極性を変化させて、得られる電位応答の変化を計測する。これよりホールおよび電子のふるまいの差異を評価する。

- 計測雰囲気に対する注入特性計測

2.3.3 項で導入した雰囲気制御機構を実用し、大気・真空・不活性ガスと計測環境を変化させた場合の電位応答の変化を評価する。

4.4.1 重合前後における注入特性計測

規則的に配列した PCDA モノマー分子列に UV 照射すると, 図 4.2 に示すようにポリジアセチレン主鎖が形成されてポリマーとなる. この際の反応はトポケミカル重合であるため形状の変化はわずかであるが, ポリマー化によりその電子状態は変化する.[150] マクロなデバイスではこの影響が電流値の変化として評価されてきたが, 本計測では更に微視的な過程として注入段階の電荷挙動を探る.

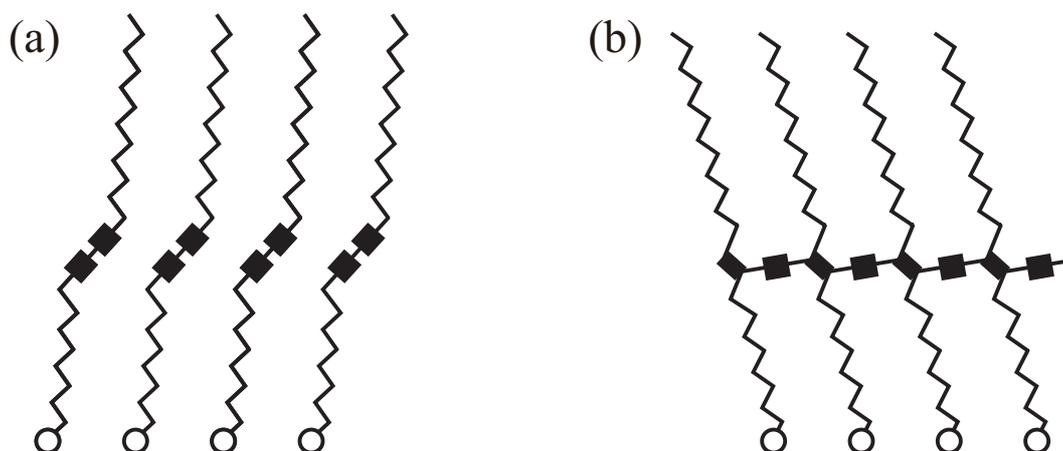


図 4.2 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) 分子の模式図. 規則的に配列したモノマー分子列 (a) UV 照射により主鎖が形成されたポリマー (b).

ここでは, その表面形状像を図 4.3 に示す薄膜に対して, 重合の前後で電荷注入に差異が生じるか確かめる. 図 4.3 内の青丸 ● で示す位置にバイアスプローブを接触させ, 青四角 □ で示す領域を KFM プローブで電位計測した. なお, 両プローブには ATEC-NCPt を用いた. 測定パラメータとしては, バイアスプローブの接触力を 2 nN, KFM プローブの変調信号を 1 V_{rms}, 2 kHz とし, Si 基板を接地とした.

得られた KFM 像とラインプロファイルを図 4.4 に示す. このうち, モノマーを対象にした図 4.4(a)(c) からは, バイアス電圧を 0 V から 1 V へと変化させても有意な差は見られない. 他方, ポリマーを対象にした図 4.4(b)(d) では, バイアス電圧の変化に対して明確なコントラスト変化が見られた.

以上の結果で主に着目すべき事はふたつある. ひとつは, モノマーおよびポリマー試料の導電性の差異である. 図 4.4(a)(c) では, 絶縁性基板である Si 熱酸化膜と PCDA グレインとに差異が観察されておらず, モノマー試料が極めて高い抵抗率を有することが分かる. 一方で, ポリマー試料においてはグレイン端を境にしてバイアス電位に追従する様子が図 4.4(b)(d) に見られ, モノマー状態と比べて導電性が高まったことが分かる. したがって, 閉回路計測で電流が得られる程ではないものの, 重合反応によって絶縁体としての特性が薄まり, 半導体に近い物性を示したことが確認できる.

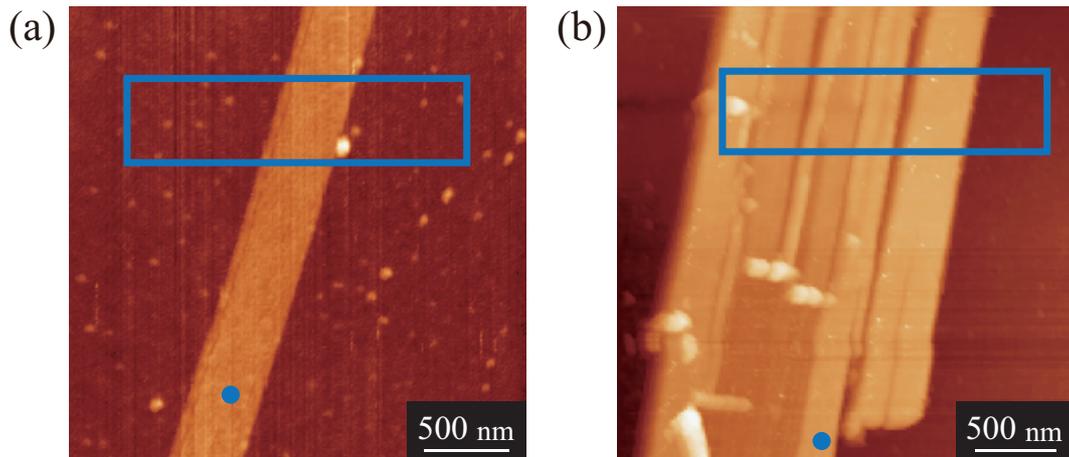


図 4.3 計測対象とした PCDA グレインの表面形状像およびバイアス・KFM プローブの位置. 重合処理する前のモノマー試料 (a) ポリマー試料 (b).

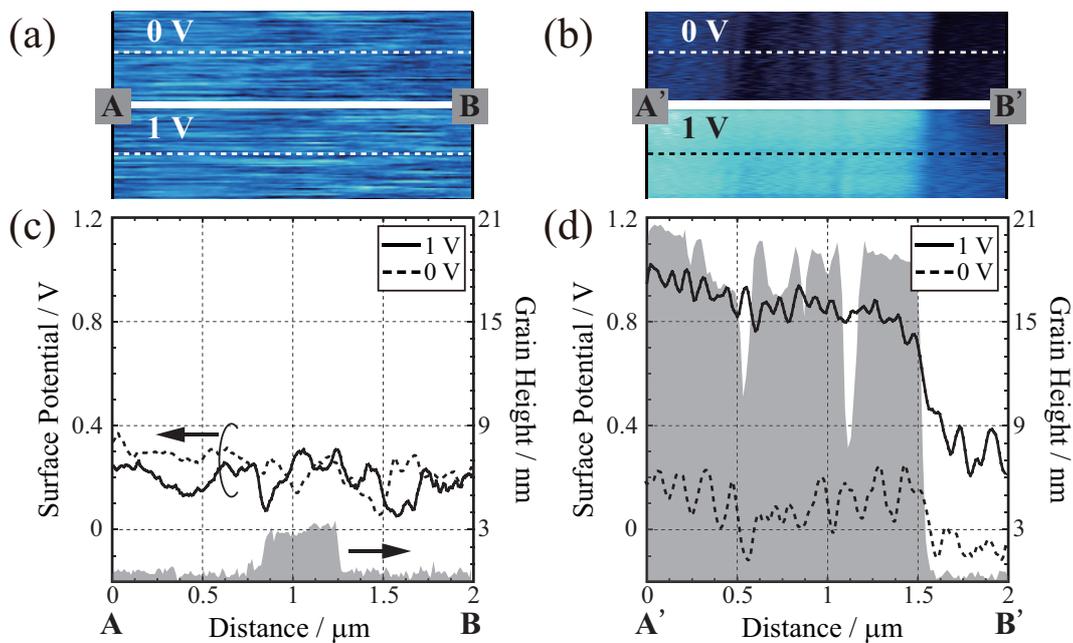


図 4.4 図 4.3(a)(b) に示すグレイン上で得られた KFM 観察像 (a, b) A-B, A'-B' 断面におけるラインプロファイル (c, d).

もうひとつは、ポリマー試料においてグレイン上で均一な電位分布が得られたことである。これは、分子鎖に沿った 2 次元的なコントラストを報告した先行研究 [127] と異なる結果である。この理由としては、図 4.5 に示す試料の分子配向の違いが影響したと考えられる。本計測で対象とした PCDA は、図 4.5(a) に模式的に示すように、側鎖を基板に立てて分子配向するため、バイアス印加に対する電荷拡散はこれと垂直な平面で生じる。一方、先の報告で対象とされた poly-PTS 試料は、図 4.5(b) に示すように主鎖を基板上に横たわらせるように分子配向する。すなわち、報告された 1 次元状の電荷拡散は主鎖および

側鎖方向の導電率の異方性を反映したものである。これに対して、膜厚方向についても電荷拡散が広がりを持つことが同報告の中では解析されている。これは、本計測における基板に平行な平面に対応する。したがって、本計測における電荷拡散には異方性が小さいことが考えられ、結果として均一な電位分布が得られたと結論づけられる。

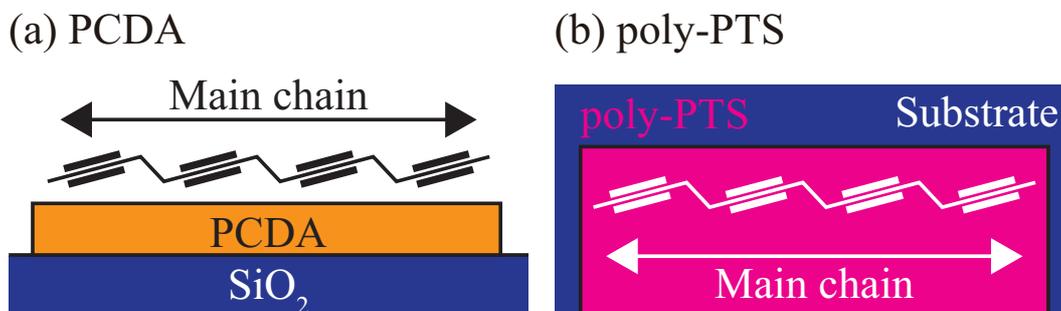


図 4.5 基板上における PCDA 分子と poly-PTS バルク結晶の分子配向の模式図。側鎖が基板に直立する PCDA (a) 側鎖が基板に横たわる poly-PTS (b)。

4.4.2 印加バイアス極性に対する注入特性計測

モノマーおよびポリマーを利用した計測の比較から、少なくともポリマー結晶においては電荷注入が生じることが確かめられた。そこで、以下では、注入電荷の種類による差異を評価するために、印加するバイアスの極性を変化させて同様の計測をおこなう。特に、デバイス応用される PCDA は p 型 FET として動作することが報告されているため、極性の異なる電荷に対する注入現象の変化を探ることを目的とする。

ポリマー結晶上でバイアスプローブの印加バイアスを ± 1 V, ± 0.5 V, 0 V として得た表面電位像と電位プロファイルを図 4.6 に示す。他の実験条件は 4.4.1 項と同様であるが、対象は同一基板の上の別のグレインである。各バイアス電圧に対するラインプロファイルは極性に依って異なるふるまいを示した。図 4.6(b) を一見して分かる顕著な差異は、グレイン端における電位応答のこう配と表面電位の追従性である。正のバイアス電圧を印加した場合、応答電位は急峻に立ち上がって印加バイアス値に到達するのに対して、負のバイアス電圧を印加した場合には、グレイン端での応答が明確でなく緩慢に印加バイアス値に近づいていくことが分かる。また、 ± 1 V 時のラインプロファイルを見比べると、 -1 V を印加した場合の方がノイズが大きく計測されていることも分かる。

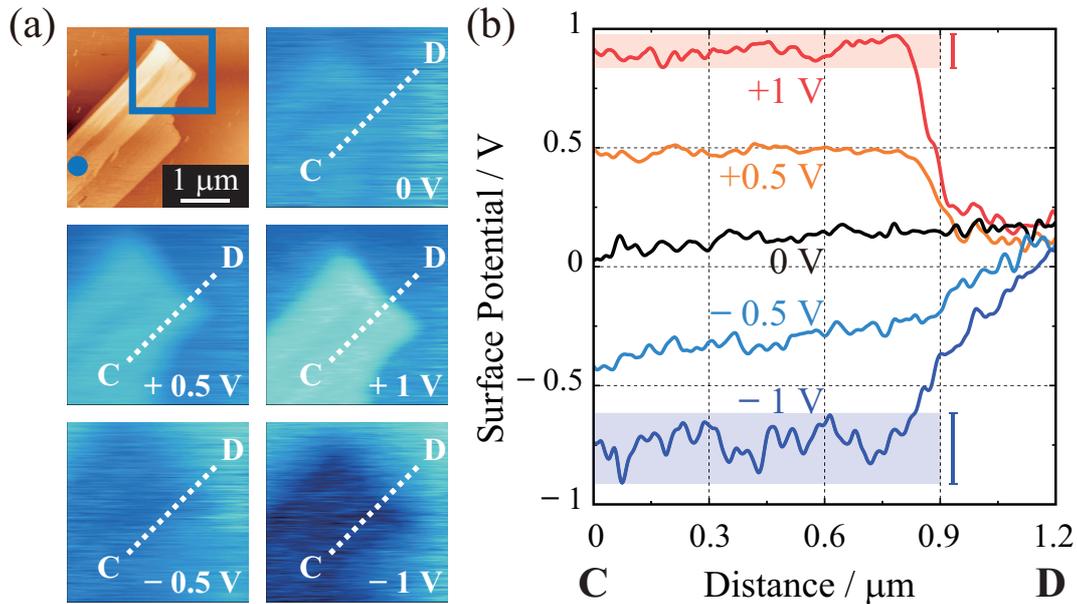


図 4.6 計測対象とした PCDA グレインの表面形状像と各プローブの位置および KFM 像 (a) C-D 断面におけるラインプロファイル (b).

これら結果を解釈するべく、図 4.7(a) に示す模式図を提案する。ここでは、ホールは PCDA グレイン内へと注入・蓄積されるのに対して、注入電子はグレイン内にとどまらず SiO_2 基板へとリークするものと考えられる。したがって、 SiO_2 基板と PCDA グレインの両者を含む形で KFM 走査した場合、ホールの影響は急峻なコントラストとしてあらわれ、電子は緩慢なコントラストを生じさせることになる。これら仮定を支える事実として、図 4.7(b) に示す HOMO (highest occupied molecular orbital, 最高占有分子軌道) – LUMO (least unoccupied molecular orbital, 最低非占有分子軌道) の報告がある。[150] これより、PCDA ポリマーの LUMO に対する電子の注入障壁は 1.4 eV と大きく、PCDA ポリマーは電子に対して絶縁的なふるまいを示す。

なお KFM 観察では、表面下の試料電位のうち最も大きい電位が計測されることに注意されたい。したがって、正のコントラストは PCDA 薄膜の電位、負のコントラストは SiO_2 基板の電位に対応する。また KFM 観察におけるノイズ量は試料の導電性で増減する。このため ± 1 V 印加時について図中に示すプロファイルの振れ幅は、より高抵抗である SiO_2 基板上 (-1 V 時に相当) で大きく計測されている。よって、このノイズ量の大小からも、バイアス極性に対する注入電荷のふるまいの差異を窺い知ることができる。

ここで、負バイアス印加時の KFM コントラストは真に SiO_2 基板への電子リークによるものか、という疑問が沸き起こる。そこで、電荷の正負でふるまいが異なることを確かめるために、 SiO_2 基板上でホール・電子の拡散を計測した結果を図 4.8 に示す。本計測は以上の実験で用いた PCDA 試料と同一基板を用い、PCDA グレインが存在しない領域でおこなった。また、バイアス・KFM プローブ両者の位置は、それぞれ図 4.8(a) 中に青丸・

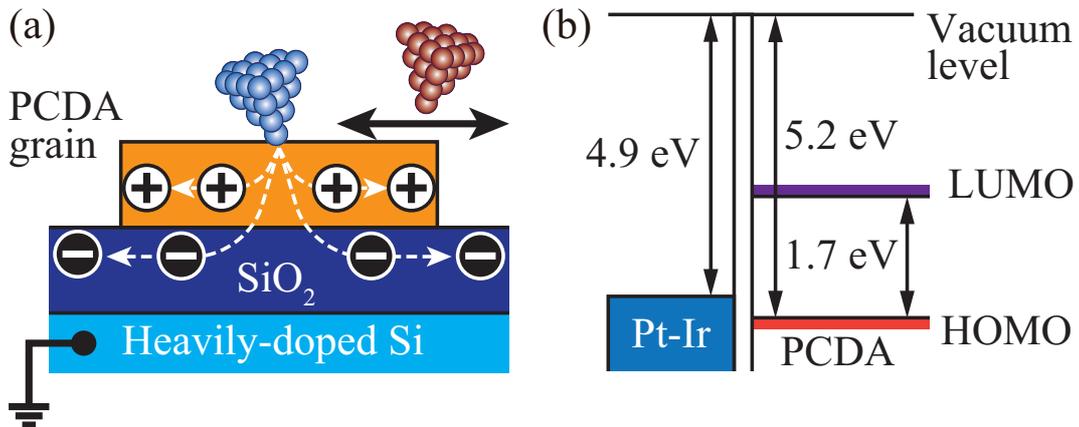


図 4.7 印加バイアスの極性に応じた注入現象の差異を解釈した模式図 (a) PCDA ポリマーと Pt-Ir コート探針のエネルギー関係 (b).

および青クロス × で示す位置に固定した. 図 4.8(b) に示す点電位の時間変化から分かることは, 負電圧を印加した場合の時間変化が正電圧時と比べて速いことである. したがって, 基板である SiO_2 についてはホールよりも電子拡散の方が強いことが確かめられた.

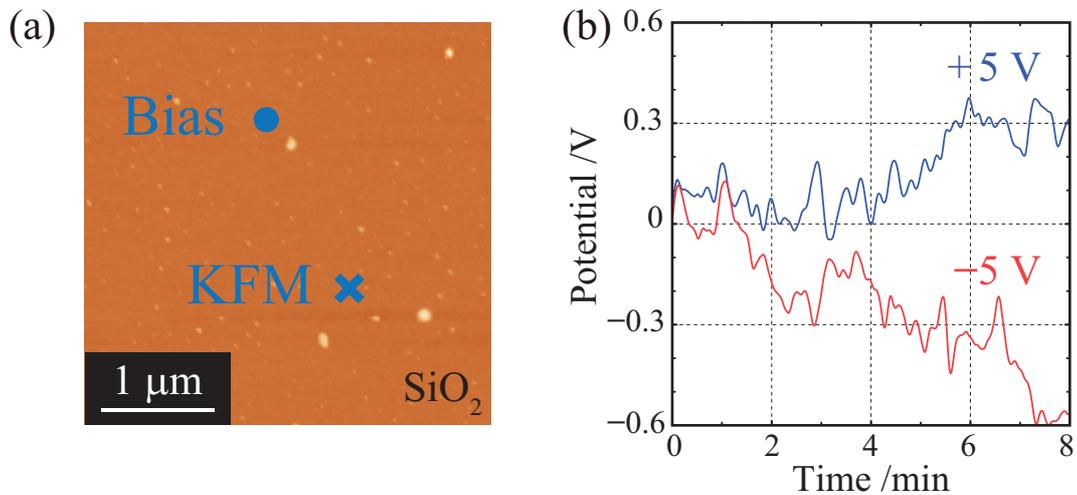


図 4.8 SiO_2 基板上における局所バイアス・電位計測. 表面形状像およびバイアス・KFM プローブの位置 (a) 定点で計測した電荷拡散の時間変化 (b).

この事実を PCDA/ SiO_2 界面に適用して電位コントラストの極性依存性を考えてみる. バイアスプローブから注入されて PCDA/ SiO_2 界面に到達したホールは PCDA グレイン内に留まろうとし, SiO_2 基板へのリークも小規模である. 一方, 電子は PCDA グレイン内に受け皿がないことに加え, 基板である SiO_2 へリークする傾向が強い. このため, ホールと比べて分布に幅が生じて, 結果的に観察される負の電位コントラストは正バイアス時のそれと比べて境界がぼやけたものとなったのである.

4.4.3 計測雰囲気に対する注入特性計測

有機薄膜の電気特性が計測雰囲気から影響を受けることに関しては、ポリマー系についての先行研究でも報告が見られる.[168] 雰囲気の影響は試料状態に依存し、とりわけ電荷移動の律速過程に強く結び付けられる。そこで本計測では、DP-AFM の真空槽内を大気・真空・窒素と変化させて局所バイアス・電位計測をおこなう。これにより、以上で二元的に議論してきた電荷注入の有無について詳細な分析を試みる。

測定セットアップには 2.3.3 項で拡張した吸気・排気ポートを利用した。大気下ではこれらポートを封じた状態で計測をおこない、つづく真空下での計測では排気ポートを開いて RP および TMP で真空槽内を 10^{-3} Pa まで排気した。真空下で計測を終えた後は TMP を停止し、吸気ポートから窒素ガスを導入した。この際、窒素ガスは実験室へ配管されているものを利用し、排気ポートをわずかに開いた状態とした。これにより、真空槽内に窒素ガスを充満させた上で、内圧を 1 気圧に保ちつつ微量にフローする状態を作り出した。図 4.9 に密封およびガスフロー状態で PCDA を観察した一例を示す。密封状態では、試料への探針アプローチや観察時のドリフトが激しく生じた。このため AFM 観察が乱された事が一見してお分かりいただけるだろう。一方、拡張した 2 ポートを利用してガスフロー状態を作り出したところ、以上の不具合が解消されて通常の形状観察が可能となった。

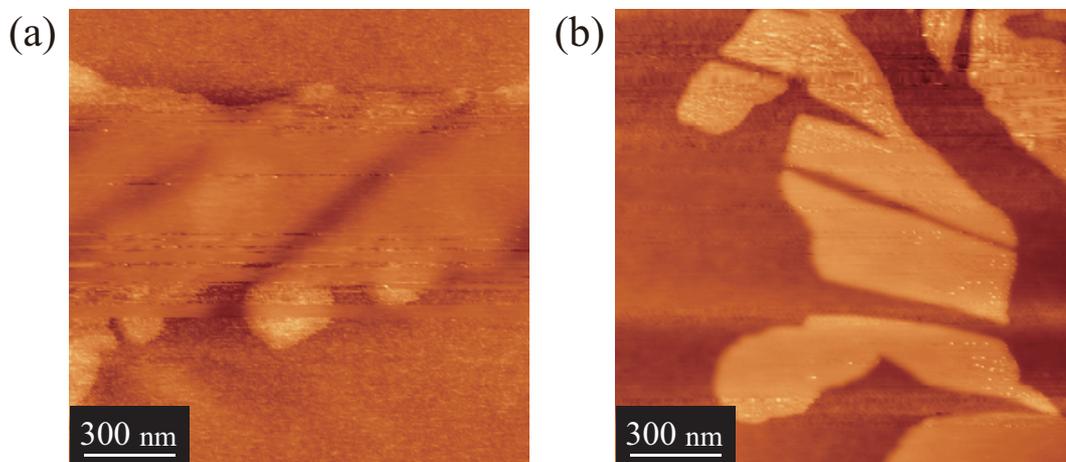
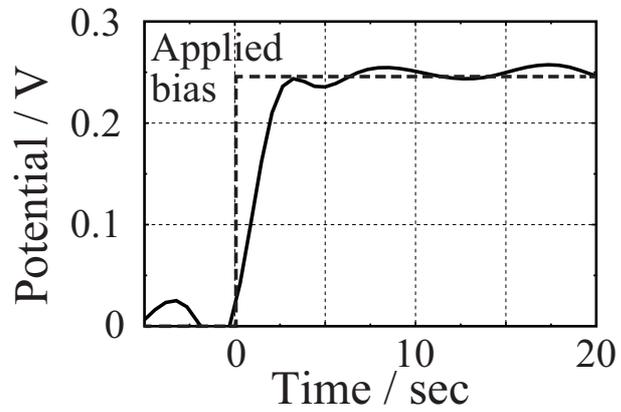
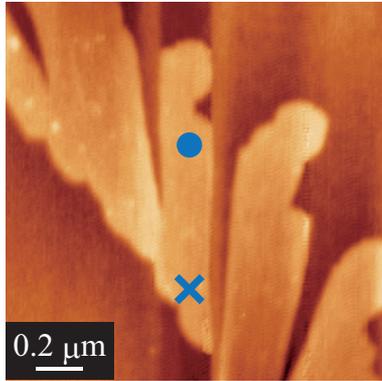


図 4.9 ガス置換環境での表面形状観察。真空ポートが 1 口で正常に AFM 観察できなかった例 (a) 2 口のポートによるガスフロー状態で観察が安定化した例 (b)。

この制御環境下で局所バイアス・電位計測した結果を述べる。図 4.10 に各測定環境での計測結果を示す。大気下 (a) と真空 (b)・窒素下 (c) での計測結果を比較すると、電位応答の到達電位に差が見られる。この現象を理解するために測定系の状況を整理しておく。現在の測定系は、バイアスプローブの探針のみを SiO_2 基板上的 PCDA にコンタクトさせた 1 端子系であり、理想的には電流が生じる経路は存在しない。しかしながら、実際に

は、図 4.11 に示すように、基板を沿面する電流リーク経路が存在する。これにより、本測定系は PCDA の抵抗 R_{PCDA} とリーク抵抗 R_{leak} の直列接続として扱う必要がある。

(a) Air



(b) Vacuum

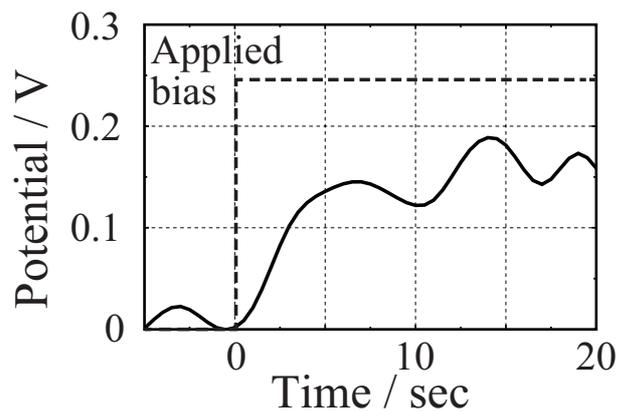
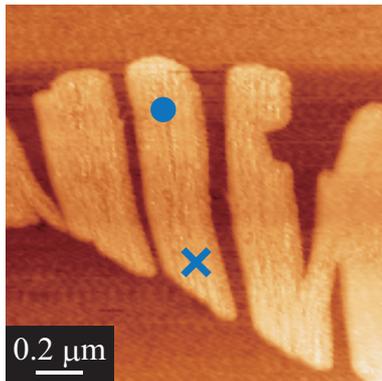
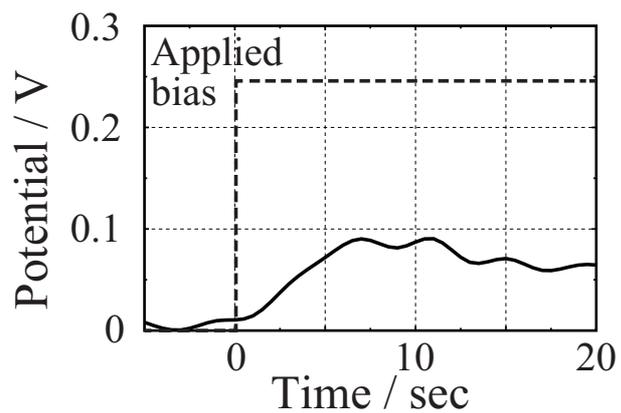
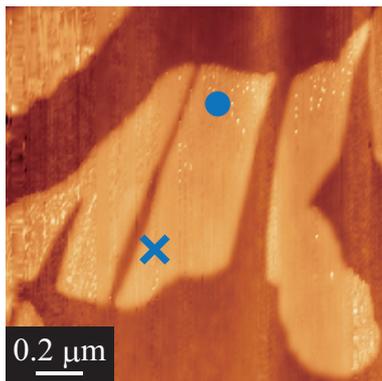
(c) N₂

図 4.10 バイアス印加 (+ 0.25 V) に対する表面電位応答を制御環境下で定点計測した結果。大気 (a) 真空 (b) 窒素 (c) 環境で到達電位に差異が見られた。

本モデルに基づけば、電位応答の到達電位はこのリーク電流による電位降下の大小によるものと解釈できる。ここで試料状態に影響を与える要素が雰囲気中の酸素や水分である。

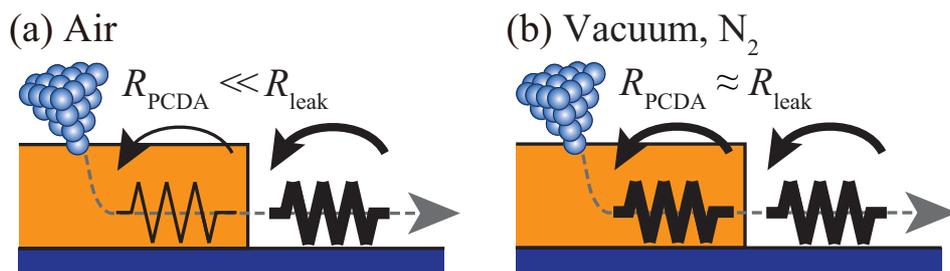


図 4.11 制御環境下における到達電位の違いを PCDA の抵抗値 R_{PCDA} とリーク抵抗 R_{leak} の大小関係から解釈した模式図. 大気 (a) 真空, 窒素 (b).

特に p 型半導体である PCDA にとっては、酸素から外因的にキャリアが導入されるホールドーピング (doping) 作用を受け易い。このため、導電性が増した大気下では R_{PCDA} が R_{leak} と比べて十分に小さいため、得られる表面電位は印加バイアスとほぼ等しくなる。

一方、酸素によるドーピング作用が得られない真空・窒素下では R_{PCDA} が R_{leak} と同程度になるため PCDA 上で電位降下が生じて、表面電位が印加バイアスに到達しない。なお、真空と窒素環境とでも電位応答に差異が見られるが、これは、純度の低い窒素ガスを利用したため微量な水分が影響したと考えられる。以上より、本測定では PCDA の注入特性に対する雰囲気の影響を電位応答の点から評価できたと結論づける。

ここで、念の為に、各環境において探針の接触状態が変化しないことを確かめておく。電氣的にフロート状態にある HOPG に対してバイアス・電位計測をした結果を図 4.12 に示す。大気・真空・窒素下で HOPG にコンタクトさせたバイアスプローブに 0.5 V を印加したときの電位応答がほぼ同様であることがお分かりいただけるだろう。良導体である HOPG はこれら雰囲気によらず一定の抵抗値を示すため PCDA グレイン上でみられたような電位降下は生じない。以上から、雰囲気制御に伴う探針状態の変化が計測に影響しないことが確かめられた。

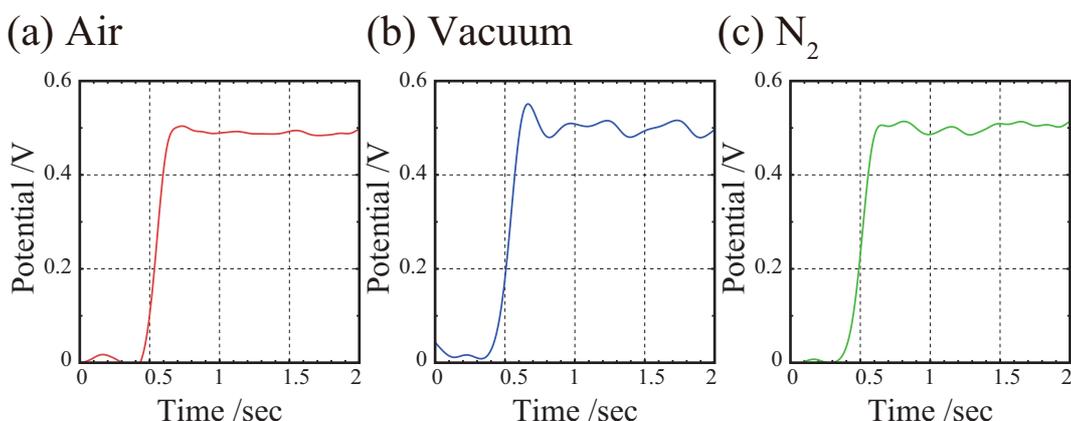


図 4.12 制御環境下におけるグラファイト上で局所バイアス・電位計測した結果. 大気 (a) 真空 (b) 窒素 (c) 環境で差異が生じない事が確かめられた。

最後に PCDA および HOPG 計測における応答電位の立ち上がり時間について触れておく。図 4.10 および図 4.12 の時間スケールを見比べていただければ自明のように、両者ではひと桁ほど開きがある。導体を対象にした后者では、本来の電位変化は瞬時に生じるが、KFM 計測の時間応答により律速された結果 100 ms オーダでの遅延が生じている。一方、PCDA 上の計測での立ち上がり時間 2 ~ 3 s という結果は KFM 計測の時間応答よりも大きいスケールである。よって、得られた電位は真に試料の応答である。これには、探針と PCDA の接触部が遅延に寄与したと考えられる。

4.5 インピーダンス計測への応用

本章では、ジアセチレン系材料として PCDA を取りあげてバイアス印加に対する定常的な電位応答を議論してきた。ここでは R_{leak} の要素が大きいため定量的な議論が困難であったが、物性が明らかな試料の上で局所バイアス・電位計測をおこなえば、探針と試料の接触状態を把握することができる。微細な接触面では図 4.13 に示すように、局所的なメニスカス (meniscus) 構造や金属コート剥離などがとりわけ強く影響する。^[169, 170] このため、たとえ導体上であっても非線型な電気特性が計測されることはしばしば生じる。よって、未知の物性を探る前段階に接触状況を試験することは重要である。

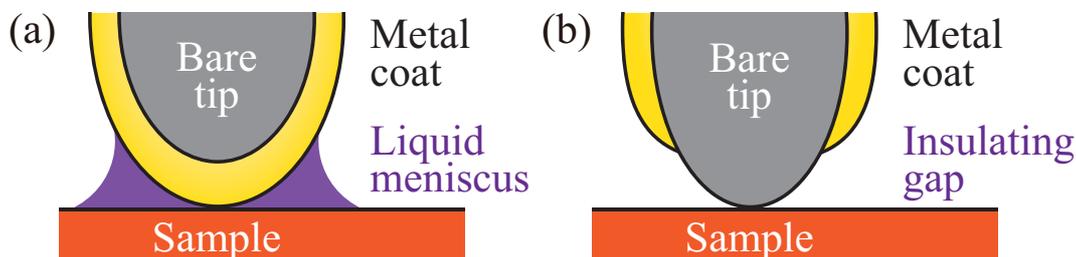


図 4.13 導電性探針と試料の接触面において想定される局所状態の模式図。局所的なメニスカス構造 (a) 探針表面の金属コート剥離 (b)。

これを発展させれば、見積もった探針接触のインピーダンスをもとに、未知試料の物性を評価することも展望できる。ただし、この際、試料の電位応答が KFM 計測の時間応答で計測できる範囲に収まることには留意しなければならない。このため、強誘電体材料のキャパシタンス^[171]計測などであれば応用が可能であると考えられる。

以上を擬似的に試みた結果を図 4.14 に示す。まずは、コンタクト部のインピーダンスを知るため、探針・HOPG・15 M Ω 抵抗器で電流閉回路を構成して計測をおこなった。なお、ここで用いた抵抗器は 2.3.2 項で用いたものと同一である。印加バイアス 250 mV に対して得られた定常電位は 140 mV であり、これより R_c は約 11.9 M Ω と見積もられる。^{*1} この際、電流が生じる閉回路における過渡応答は KFM 計測の時間分解能よりもはるかに

*1 すなわち導電性探針としての質は良くないが、計測の現場では珍しくない抵抗値である。

小さいため、コンタクト部のキャパシタンス成分を見積もることはできない。したがって、ここではコンタクト部のインピーダンスを純抵抗 $11.9 \text{ M}\Omega$ として扱う。

次に、未知試料として仮に $1 \mu\text{F}$ のキャパシタを HOPG と直列に接続して、開いた回路で計測をおこなった。この際、定常電位が印加バイアス 250 mV に追従したことからリーク電流の影響はほぼ無視できる。過渡応答における時定数は 32 s であり、探針接触を純抵抗とした RC 直列回路として扱った場合に算出されるキャパシタンスは $2.7 \mu\text{F}$ となる。

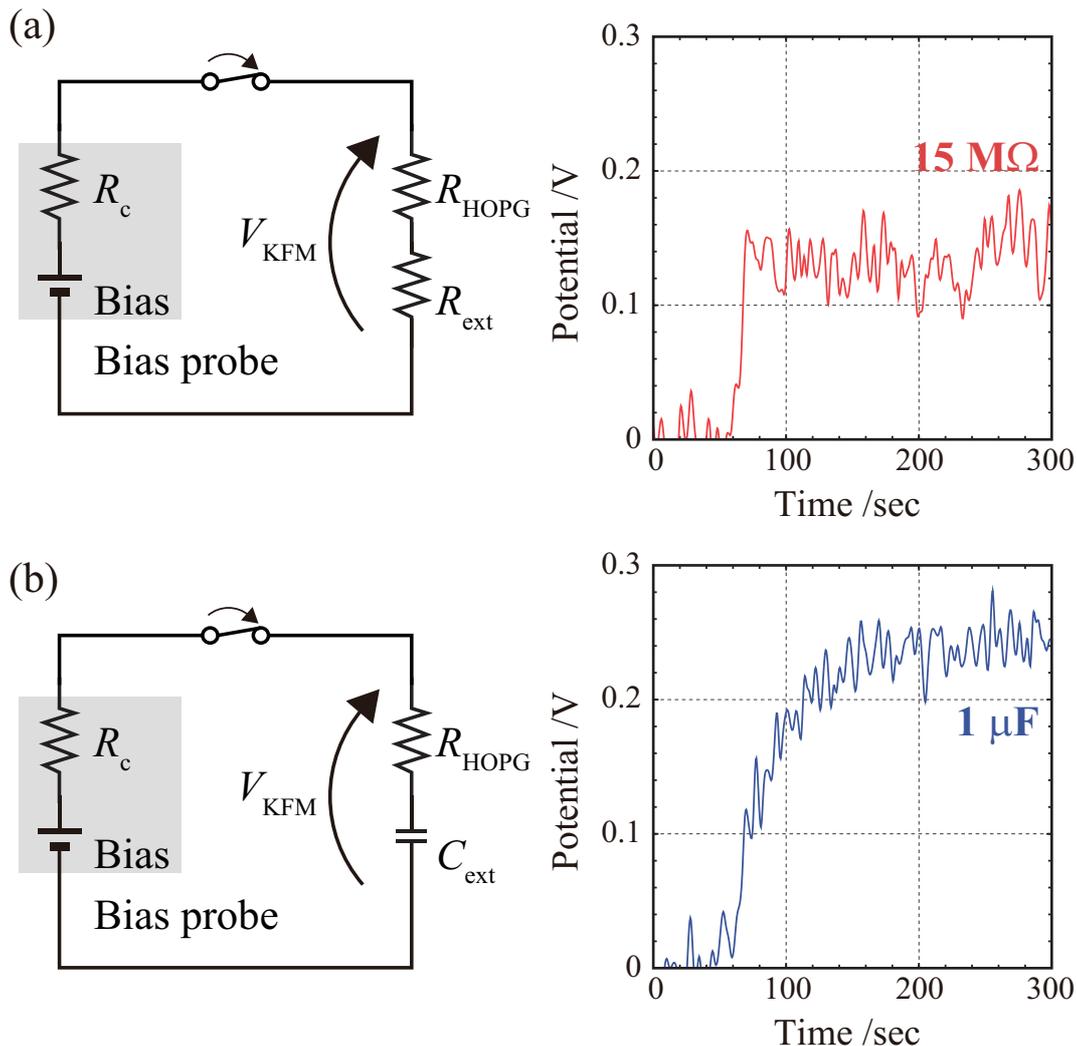


図 4.14 局所バイアス・電位計測をインピーダンス評価に応用した例. コンタクト抵抗評価 (a) キャパシタンス評価 (b).

以上から、オーダ内で 2 ~ 3 倍の誤差が生じたものの、未知キャパシタンスを電位応答の時定数から見積もれることが示された。誤差の原因は、コンタクト部のインピーダンス成分にキャパシタンスが含まれること、KFM 電位計測のゆらぎなどが考えられるほか、接続した既知キャパシタ自体の誤差も考えられる。ここでは、考案した手法でキャパシタンス計測ができることを示したが、コンタクト成分は探針と試料との組み合わせによって

も変化することに留意しなければならない。しかし、これを逆手にとれば、計測場面での現実的なコンタクト成分変化から、長年議論が尽きない有機半導体と金属との界面におけるエネルギー関係について新たな知見を得る希望もある。

4.6 技術的課題および展望

ジアセチレン結晶上で実施した「局所バイアス・電位計測」から、ジアセチレン材料の電荷注入特性を分子状態・バイアス極性・計測雰囲気と結びつける知見を得た。しかし、閉回路計測では電流を計測することができず、定性的に高抵抗であると結論づけるにとどまった。ここに、高移動度デバイスを報告している先行研究との差異は試料状態にあると考えられる。とりわけ本研究で利用した液相プロセスではその希釈溶媒に含まれる不純物の影響も懸念される。したがって、今後は安定して気相成膜できる条件を見出して試料を整える必要がある。その上で、閉回路計測による知見と本章で得た結果とを関連づければ、ジアセチレン材料のデバイス応用が現実的になるであろうことが展望される。

システム開発面への展望としては、電位計測に用いた KFM プローブの走査性能が挙げられる。本章における KFM 走査はすべて慣性駆動スライダ UMP-1000 へのオフセット電圧印加を動的に変化させて実施した。このため、走査範囲が $2\ \mu\text{m}$ を超える場合には、面内・面外方向へのカップリングが増大し、ヒステリシスなど非線型挙動も顕著となった。また、この際の走査速度も低速にとどまった。このため、本章における KFM 走査は、ジアセチレン結晶上での限られた領域のみに限定された。これら計測場面からの問題提起は、第 3 章への動機付けとして既に述べた通りである。

4.7 本章のまとめ

本章では、デバイス材料として有望であるポリジアセチレンを取りあげてその局所的な電荷挙動を探る必要性を述べた。その上で新規手法である「局所バイアス・電位計測」を実現して電荷注入に対する電位応答を計測した。得られた電位特性は、分子の重合状態やエネルギー構造によって左右されることが示された。また、第 2 章で開発した「環境制御機構」を駆使した計測から、注入特性が雰囲気に影響されることも明らかにした。更に、局所バイアス・電位計測は、電位応答の遷移時間から探針接触の状態や未知試料のキャパシタンス計測にも応用可能であることを示した。

第 5 章

デュアルプローブ閉回路計測による ペンタセン薄膜の電気伝導評価

本章では、ペンタセン (pentacene, $C_{22}H_{14}$) という有機分子を用いた一連の計測結果についてその背景から計測にいたる細部について述べる。ペンタセンは有機エレクトロニクスで広く普及した材料であり、デュアルプローブ計測に際しての試料調製が比較的容易である。その反面、マクロなデバイス応用では局所的な現象が議論されずに看過されている部分も大きい。本計測では、デュアルプローブ計測の試金石としてペンタセン薄膜を計測対象とするとともに、これまでに得られていないミクロな局所物性を明らかにする。

5.1 ペンタセン単一グレイン計測の意義

本節では、ペンタセンを対象にした先行研究における問題点を指摘したうえで、われわれの DP-AFM の有用性を浮き彫りにする。

図 5.1 にその構造を示すペンタセンは有機薄膜エレクトロニクスで最も多用される低分子量材料である。ペンタセンが現在の地位を獲得するに至った最たる理由は、気相成膜による素子作製が比較的容易であることである。したがって、一般的な真空蒸着装置と絶縁性基板を準備しさえすれば、詳細技術の差異によりバラツキは生じるものの $10^{-2} \sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度のホール移動度を発現する OFET を作製することができる。[\[172–174\]](#) 結果として、ペンタセン FET に関する研究は巷に溢れかえり、後に続く最適デバイス構造・新規材料の探索においても評価の指標として扱われることとなった。

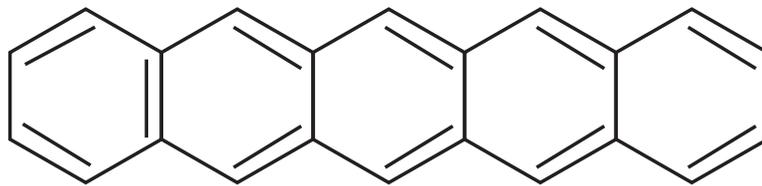


図 5.1 ペンタセン (pentacene, $C_{22}H_{14}$) の分子構造。ベンゼン環が直線状に縮合したアセン類の一種であり、有機エレクトロニクスで最も多用される分子である。

5.1.1 先行研究の状況と問題点

先に述べた先行研究のなかで、デバイス開発面においては、薄膜・結晶成長 [175, 176] や電極との相互作用により形成される界面状態 [177, 178] が盛んに議論されてきた。他方、基礎物性に関する解析では、結晶構造の理論計算 [179, 180] や HOMO–LUMO 電子状態 [181] などについて報告が存在する。しかしながら、現状におけるデバイス開発と基礎物性解析の間には隔たりがある。その要因は、前者が積層した薄膜を基本としたマクロ系を対象とするのに対し、後者は少数の分子から構成されるミクロ系を対象とするというスケールの差異にある。

ミクロ系で得られた知見をデバイス構造にスケールアップする際にネックとなるのは、その成膜プロセスである。ペントセンを真空蒸着法により気相成膜する場合、堆積層数や蒸着レート、基板温度などの諸条件に依存してさまざまな結晶相が得られることが知られている。[182–185] しかし、これは限られた区画内で成立しうる議論であり、デバイス構造まで拡大した場合には、分子の配向・配座をすべて一様に制御することは極めて困難である。このため、現実には図 5.2 に示すように、単一の結晶 (single crystal) が接続された結晶性 (crystalline) あるいは多結晶 (polycrystalline) 的な分子粒 (grain) から薄膜が構成されることが常である。この際、単一の結晶サイズは通常でサブ μm スケールにあるため、マクロな電極構造を要するデバイス構成では、結晶と結晶の境界に形成される粒界 (boundary) を避けることができない。よって、結果として得られるデバイス動作は結晶粒界の影響を含まざるをえない。このような状況のもと、結晶グレイン単位での計測を実施した例 [186] はきわめて希少であり、ペントセン OFET の動作機構は体系的に分析されていない段階にある。

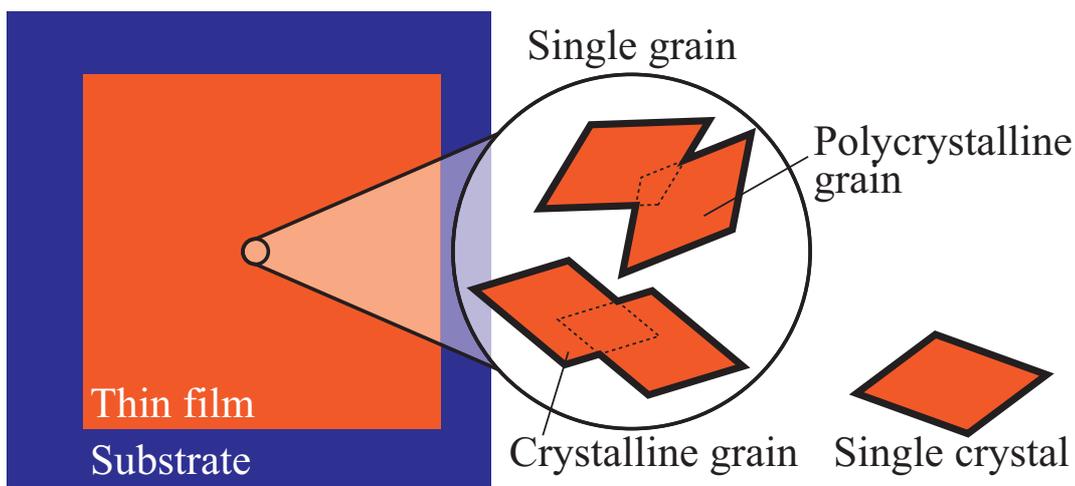


図 5.2 薄膜試料における多結晶構造の模式図。サブ μm スケールの単一結晶を構成単位として、これらが結合したグレイン群から薄膜が構成される。

一方で、走査プローブ技術を用いた先行研究では、これらグレインを各個に評価するとりくみもおこなわれてきた。Nakamura らの AFMP 評価 [30] では、ペンタセングレインの内部ポテンシャルが計測され、そのエネルギーゆらぎが議論された。[31] 同種の報告として KFM を用いた表面電位計測 [187, 188] や、これを表面構造と結びつけた先行研究がある。[189] また、電流計測という観点では、導電性探針を局所的な電極としてアクセスさせて、薄膜平面に対して垂直・水平方向にバイアスを印加して CAFM 計測をおこなった例がある。[190, 191]

5.1.2 デュアルプローブ計測の目的

以上に挙げた先行研究はプローブ技術を駆使して局所的な物性解明に切り込んだ意義ある報告例である。しかし、ポテンシャルや表面電位を対象とした間接的な評価や OFET 構造を取らない電流計測では実際のデバイス動作との関連づけが別途に必要となる。すなわち、単一のグレインをデバイス内に持ち込んだ時にどのような性能を示すのか、というシンプルな問いへの回答は現状でなお得られていないと言える。

他方、本研究で提案する「デュアルプローブ閉回路計測」の強みは、まさにデバイス構成にある試料を評価対象とできる点である。図 5.3 に示すように DP-AFM の 2 本のプローブ探針を金属コート処理し、任意に位置づけたこれらを電極対として用いれば、あたかもテストリードを用いるかのように試料各所を流れる電流を計測することができる。ここで 2 本のプローブは nm スケールで独立に位置決めすることができるため、表面形状で単一のグレインと目される領域での局所的な電荷輸送評価が実現できる。

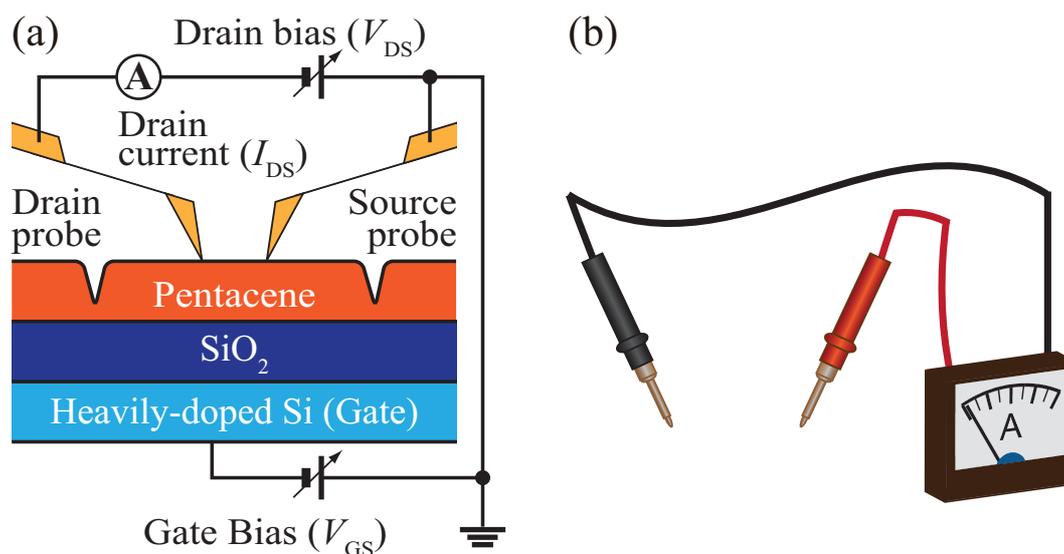


図 5.3 ペンタセン薄膜グレイン上でのデュアルプローブ閉回路計測の模式図 (a) マルチメータにおけるテストリードとのアナロジー (b).

これら背景を踏まえたうえで、本計測でペンタセンを扱う目的はふたつある。ひとつめは「計測手法の確立」である。新たな計測手法を実施する際に最も重要となる検討事項は、所望の物性が適切に計測できているか否かである。有機薄膜エレクトロニクスでスタンダードとされるペンタセン FET には先行知見が豊富に存在するため、本計測で得られた評価結果との比較検討から妥当性を検証することができる。その際、もし、新規手法に非が見つかれば、それに応じて計測手法を改善することも付随する目的である。

ふたつめは、ペンタセン FET の「局所電荷輸送の解明」である。先に述べてきたようにペンタセン FET 研究はマクロ系とミクロ系とが円滑に接続されていない。よって、デュアルプローブ計測でこれら研究を橋わたしすることができれば、基礎物性解明およびデバイス開発の両面へ大きく寄与することができる。とりわけ、われわれの DP-AFM は、走査プローブ技術を基盤とした局所評価に強みがあり、先に述べたマクロ構造における局所的な乱れを把握したうえで、単一グレインをピンポイントで対象にして純粋な物性を評価することができる。本章では、以上を前提として実施した、ペンタセン薄膜の単一グレインを対象とした一連の評価結果について述べる。

5.2 ペンタセン薄膜試料の作製

あまねく物性計測の際には計測システムで扱うことのできるように試料を調整する工程が不可欠である。デュアルプローブ計測における制限要因は2本の探針が接近できる最短距離が300 nm であることである。現実には、熱ドリフトなどの影響で探針位置が変化するため、対象試料が500 nm ~ 数 μm 程度のサイズを有することが安定的に計測をおこなえる条件となる。また、先鋭な探針を用いた電流計測では、計測される電流値が微弱なものとならざるを得ない。このため、電流計測においてノイズとなる要素を可能な限り低減しなければ有意な評価が実現できない。本節ではこれらを念頭に置いた上で、ペンタセン試料の成膜プロセスおよび測定構成の構築について述べる。

5.2.1 真空蒸着法による樹枝状グレイン作製

ペンタセンは、基板表面が疎水性であり、[192, 193] 蒸着時に基板を加熱し、[194] 蒸着レートを遅く [195] 設定した場合に大きな樹枝状グレインが得られる傾向がある。このため本計測では、高ドーパ Si 基板 (熱酸化膜: 100 nm) をエタノール (ethanol) 中で10 min 超音波洗浄したのち、エタノール蒸気および N_2 ブローにて乾燥させたものを堆積用の基板とした。また、真空蒸着プロセスは図 5.4 に示す装置構成でおこなった。蒸着時の基板温度を 70°C 、蒸着レートを 0.5 nm/min で一定とするよう抵抗加熱ヒータの温度を制御して、膜厚 50 nm のペンタセン薄膜を堆積させた。なお、蒸着量は水晶振動子マイクロバランス法 (quartz crystal microbalance: QCM) で見積もった暫定値である。この際、蒸着時の試料温度は 200°C 、真空槽内の真空度は $6 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ が典型値であった。

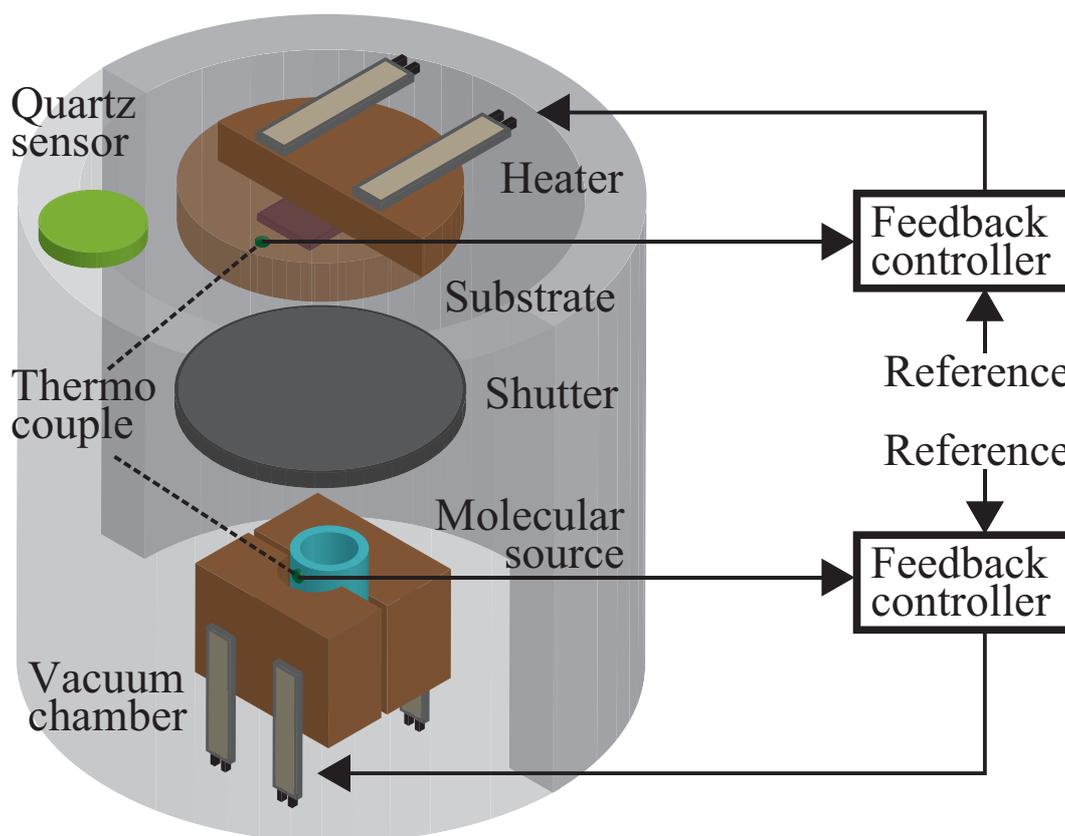


図 5.4 真空蒸着装置の構成. 試料および堆積基板の温度を一定値に制御するフィードバックを利用する. 真空槽内の真空度は 6×10^{-5} Pa が典型値である.

作製した薄膜の表面形状像を図 5.5(a) に示す. これより, 背骨 (backbone) から樹枝が伸びるかのようなグレインが敷き詰められた薄膜構造が確認できる. この背骨構造の典型的な長さは $5 \sim 6 \mu\text{m}$ であり, 本研究で所望するサイズとしての条件を十分に満たす. なお, 各グレイン内における分子配置を表面観察で確かめることは非常に難しいが, 先行報告 [176] を参考にすれば, 図 5.5(b) のように配置されていると考えられる.

5.2.2 リーク電流低減のための測定構成

電気計測にあたっては, 当初, 図 5.6(a) に示す構成をとった. ここでは, 基板裏をダイヤモンドペンで削って露出させた高ドーピング Si 層と金属試料ステージとを銀ペーストで接着してゲート電極としていた. しかし, この構成では, 探針間を流れるドレイン電流とゲート方向へ流れるゲートリーク電流 (leak current) とが同レベルに計測されて有意な電流を検出することができなかった. この理由として考えられることは, 絶縁膜層に回り込んで蒸着されたペンタセンを通じた沿面リークと, 試料ステージを通じたリークである. これらはゲートバイアスによる閉回路を構成するため, ゲートリークを低減するためにはこの電流経路を遮断する必要がある.

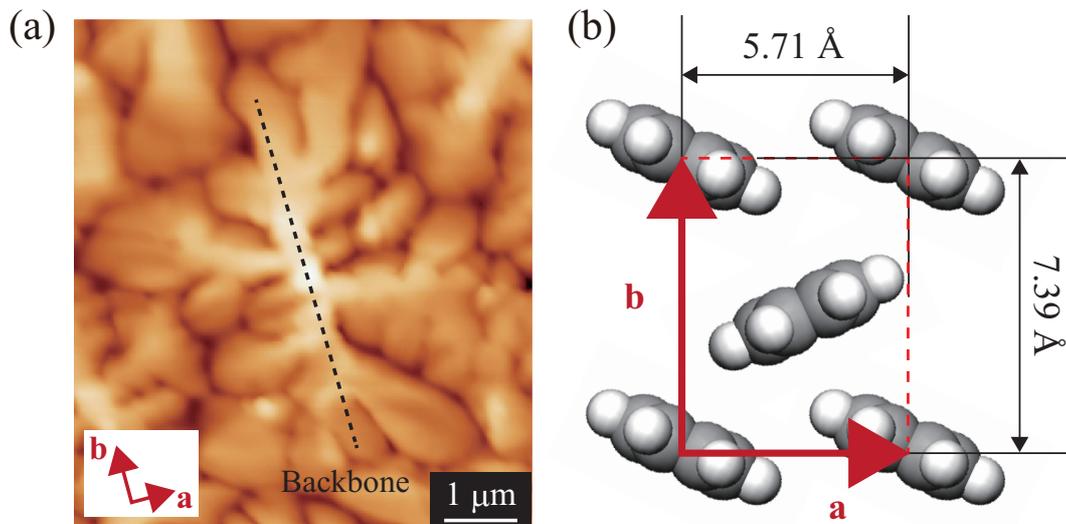


図 5.5 作製したペンタセン薄膜の表面形状像. 背骨構造を有する樹枝状グレインが確認できる (a) 先行報告を参考にした分子配向との関連付け (b).

ひとつめの対策は、ペンタセンの回り込みを解消することである。このため、蒸着時に基板外縁部をアルミニウム箔で覆い、蒸着後にはアセトン (acetone) を染み込ませた綿棒で基板外縁部をぬぐった。ふたつめの対策として、基板と試料ステージとをガラス基板で絶縁した。この際には、ガラス基板上に蒸着した Au をゲート電極とした。この際のセットアップを図 5.6(b) に示す。これら処理により、試料基板をダイレクトに試料ステージへ貼りつけた場合と比べて 1 ~ 2 桁ほどリーク電流を減少させることができた。

5.3 単一グレインのデュアルプローブ閉回路計測

本節では、作製した試料上で実施したデュアルプローブ閉回路計測について詳述する。閉回路計測の実施にあたっては、特定の単一グレインに 2 本の導電性探針を位置決めする過程が最重要事項となる。位置決め手順の内実はシンプルであるものの、単一グレイン評価を目的として価値付ける本計測において要となる。このため、ここでは、探針の位置決め方法を詳細に述べた上で、取得した FET 特性について定量的な評価をおこなう。

5.3.1 デュアルプローブ閉回路計測の手順

本計測は図 5.7 に示す各ステップを下記の順で逐次実行する。なお、ここで用いたプローブは 2.3.2 項と同様に ATEC-FM の探針表面に 50 nm 膜厚の Au コート処理したものである。本プローブのバネ定数は 2.8 N/m と比較的やわらかいカンチレバーであり、探針の接触力 (contact load) を精密に制御して電気計測をおこなうことができる。

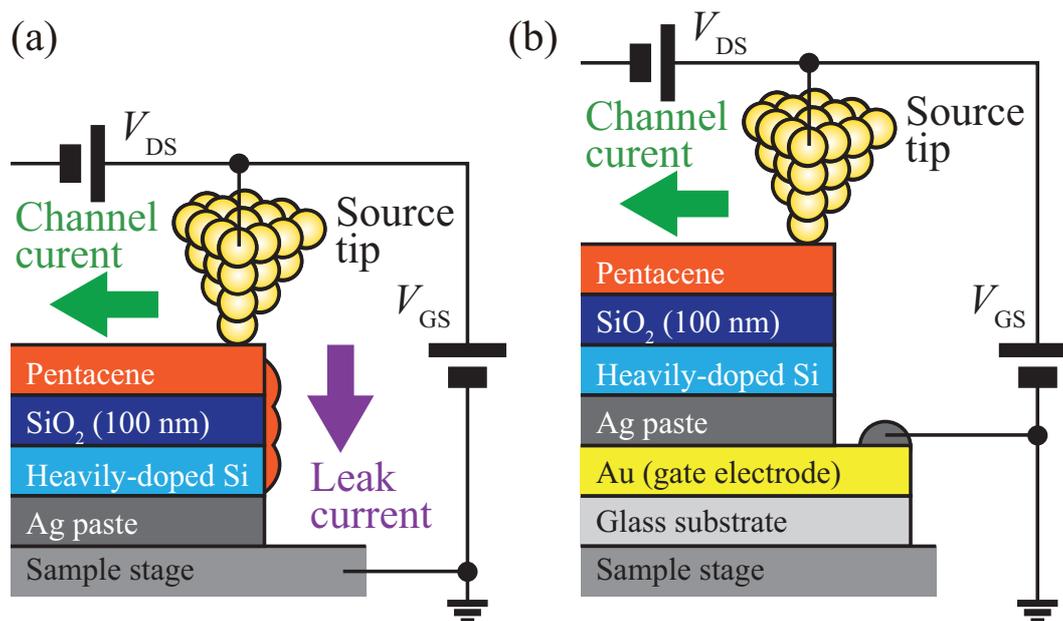


図 5.6 測定構成の模式図. 試料基板をステージにダイレクトに貼り付けた場合 (a) 基板側面へのペンタセン回り込みを解消してリーク電流を抑制した場合 (b).

1. 目視および光学顕微鏡観察でプローブ位置を確かめながら、慣性駆動スライダを連続パルスで駆動する。ここでは、プローブ間距離を $5 \mu\text{m}$ 以内まで接近させる。^{*1}
2. 両プローブの光てこ系を調節する。なお、プローブの位置が変化するとレーザー光の照射位置が変わるため、適宜、調整しながら実験をおこなう必要がある。
3. 表面形状観察のため両プローブをダイナミックモードで励振する。本測定では AM モード励振で探針 - 試料間距離を制御した。
4. 試料チューブスキャナを利用して表面形状を観察する。この際、各プローブが独自に高さ制御されることで同時に形状像が得られる。
5. 慣性駆動スライダを単一パルスでステップ変位または DC オフセットで静的変位させて微小位置決めする。
6. 両探針が計測対象の単ーグレイン上に位置づけられるまで手順 4・5 を繰り返す。
7. 励振を停止してコンタクトモードによるたわみ制御に切り替える。
8. 接触力を 50 nN に制御 [47, 196] しつつ両探針を対象グレインにコンタクトさせる。
9. ピコアンメータ (Keithley, 6487) でドレインバイアス V_{DS} およびゲートバイアス V_{GS} を印加して、ドレイン電流 I_{DS} を計測する。
10. 両探針をグレインから上方へ退避させて、再びダイナミックモードにより表面形状を観察して探針位置を確認する。

*1 熟練すると目視で μm スケールまでアプローチさせることが可能になる。

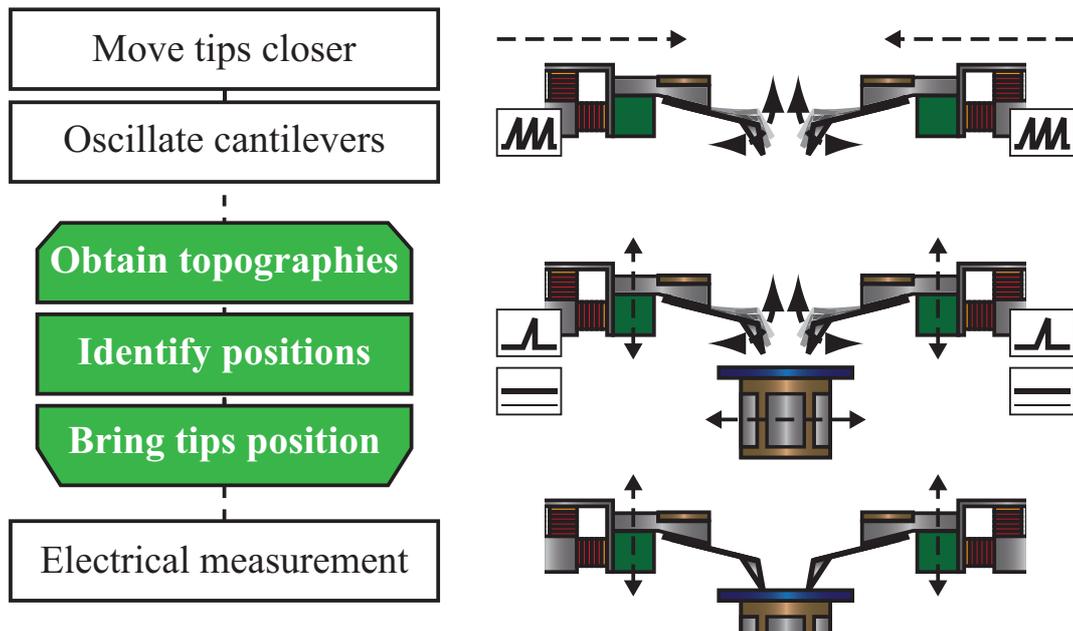


図 5.7 デュアルプローブ閉回路計測の手順. 連続パルス駆動による探針接近 → カンチレバー励振 → 単一パルス/オフセット印加による精密位置決め → 閉回路計測.

以上で探針をグレインへコンタクトさせてから電気計測を終えるまでの所要時間は 30 min ほどである. この間の熱ドリフトによる探針位置の変化は総じて 100 nm 未満であった. 以降, 本論文で探針コンタクト位置を図示する場合には測定前の探針位置を意味することを断っておく.

5.3.2 単一グレインの電界効果トランジスタ特性

前項で示した手順に沿って 2 本のプローブを位置決めした, 図 5.8(a) に示すグレイン上での計測結果について述べる. ここでは, グレインの背骨方向に沿って, ソース探針を青丸 ● 位置, ドレイン探針をクロス × 位置にコンタクトさせた. Si 基板にゲートバイアスを印加しながら計測した, 探針間に流れる電流 I_{DS} と探針間に印加した電圧 V_{DS} との関係 ($I_{DS} - V_{DS}$ カーブ) を図 5.8(b) に示す. これより, ゲートバイアス V_{GS} を負に増大させると共に I_{DS} が増大することが分かる. これより, ペンタセン FET で典型的に報告される p 型 FET 特性を定性的に確認することができた.

次に, 計測した FET 特性が妥当であるかを定量的に確認してみよう. OFET 素子開発に関する研究で着目される代表値は電界効果移動度 (mobility) である. なお, ここで扱う移動度は, 有機薄膜エレクトロニクスで一般的に議論される, デバイス構造や薄膜形状などを総合した「みかけ」の指標である. よって, 材料固有の値と計測による影響とが混在しうることに注意されたい. また, 本計測では $V_{GS} > 0$ 領域で I_{DS} に変調がみられなかったため, 以下の議論ではすべてホール伝導におけるホール移動度を扱う.

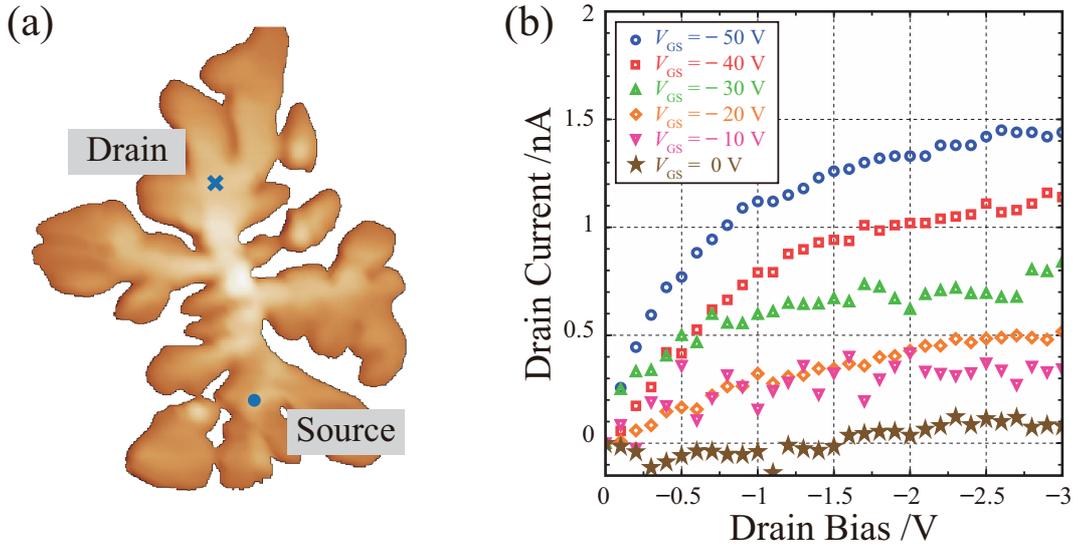


図 5.8 測定対象とした単ーグレインの表面形状とドレイン探針 (×)・ソース探針 (●) の位置 (a) Si 基板にゲートバイアスを印加して計測した $I_{DS} - V_{DS}$ カーブ (b).

移動度算出には無機 MOS (metal oxide semiconductor) FET の関係式 [197] が流用される. 得られた特性のうち, ホール蓄積過程である線型領域では (5.1) 式が成り立つ.

$$I_{DS} = \frac{\mu W \epsilon_i \epsilon_0}{L d} V_{DS} \left(V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} - V_{TH} \right) \quad (5.1)$$

ここで μ : 移動度, W : チャネル幅, L : チャネル長, d : 酸化膜厚, ϵ_i : ゲート絶縁膜の比誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率, V_{TH} : しきい値電圧である. また, 相互コンダクタンス g_m を (5.2) 式で定義する.

$$g_m \equiv \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=\text{一定}} \quad (5.2)$$

これを用いて移動度 μ は (5.3) 式で求めることができる.

$$\mu = \frac{d g_m L}{\epsilon_i \epsilon_0 W V_{DS}} \quad (5.3)$$

これより求めたホール移動度は $\mu = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり, デバイス開発で報告されている値と同程度の結果が得られた. したがって, 本計測で得られた $I_{DS} - V_{DS}$ カーブは, 正当にペントセン薄膜の特性を計測したものだと言える.

ここでは, チャネル長 L に探針間距離 $3.4 \mu\text{m}$, チャネル幅 W に探針直径 100 nm を用いた. しかし, より厳密には, ペントセンが基板上で一様に成膜されているために, 探針間の電界分布に伴ってチャネル幅 W が広がりを持つことが予想される. これによる影響を実験的に確かめることは困難であるが, 5.2.2 項で述べたリーク電流は電界広がりを示すひとつの根拠である. すなわち, 計測対象としたグレイン構造が電氣的に孤立していないために, 印加した電界がグレイン外へと漏れてリーク電流を生じさせたのだと推測でき

る。デバイス構造に関する他研究では、チャンネル幅とチャンネル長の比 W/L が 10 を下回る系では迷走電流 (stray current) が生じるとする報告 [198] や、先鋭な形状をもつ電極が形成する電界集中についての解析例がある.[199] また、デュアルプローブ計測においても、複数のグレインをまたぐ場合について実効的なチャンネル幅が見積もられている.[69]

しかしながら、これらは電極幅に依存した議論である。このため、探針の接触状態を厳密に確認できない現況では断定的な解析は難しい。探針直径 100 nm という値は計測後の SEM 観察像から判断したものであり、実際の計測中にどれだけの接触面積が生じていたかは定かではない。このため、本計測の評価値は過大もしくは過小である恐れがあるが、少なくともオーダとしての移動度 μ は妥当な範囲にあると判断できる。

5.4 探針とペンタセンとの界面におけるコンタクト抵抗

5.3.2 項で得られた移動度の妥当性から、デュアルプローブ閉回路計測が計測手法としておおむね確からしい事を実証することができた。しかしながら、現実の系では、導電性探針とペンタセングレインとの接触部に議論の余地がある。この着想に至る経緯としてふたつの点が挙げられる。

ひとつめは、従来より有機エレクトロニクスで議論されてきた、金属と有機分子の界面におけるショットキー (Schottky) 障壁である。デバイス開発の分野では、図 5.9(a) に示すエネルギー関係から、電極金属の Au とペンタセンとの間には障壁が生じないとされることが一般的である。しかし、より厳密な議論では、接触後の Au/ペンタセン系において、図 5.9(b) に示すように真空準位がシフトして障壁が生じることが報告されている.[200, 201] また、これを反映して、デバイス動作時に電極/有機界面で大きな電位降下が生じることも報告されている.[187, 188] これは、大局的なエネルギーバンド構造では議論できない、微視的な分子配向や電気二重層などの影響を示唆する。

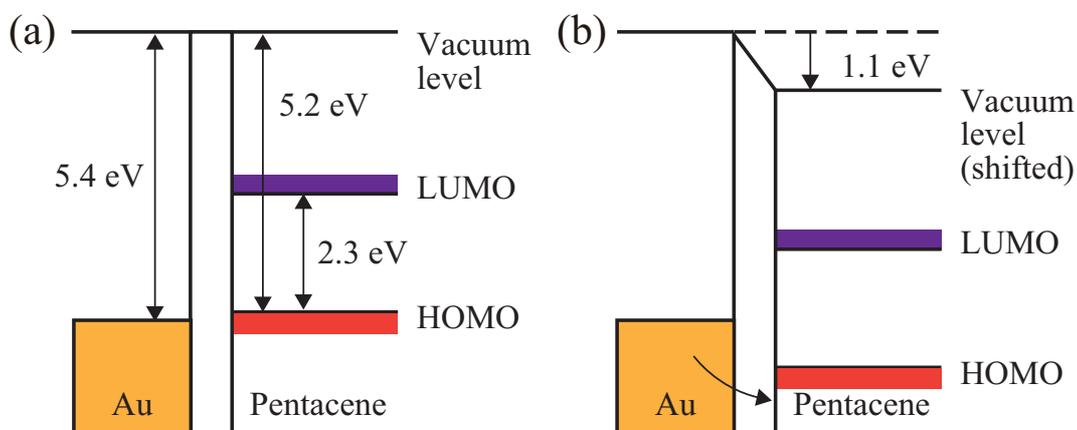


図 5.9 電極金属 Au とペンタセンのエネルギーバンドの報告例。接触前の状態 (a) 接触により真空準位がシフトした後の状態 (b)。

ふたつめは、導電性探針とペンタセングレインの接触面積に起因する物理的なコンタクト抵抗である。本計測で用いた探針直径 100 nm というスケールは、一般的なデバイス構造の電極幅 ($\mu\text{m} \sim \text{mm}$) より遥かに小さい。また Au コートの剥離や局所的なラフネスにより実効的な接触面積は更に減少する。このため、探針による計測では、通常のデバイス構造と比べて局所的な導通状態が際立って計測結果に影響する点に注意を要する。

以上より、探針とペンタセンとのコンタクト抵抗を解析することなしに、計測手法を確立したと主張することは尚早と言える。そこで、本研究では次節に述べる解析手法で、このコンタクト抵抗の影響を見積もることとした。

5.5 トランスファーライン法によるコンタクト抵抗評価

コンタクト抵抗に関しては有機デバイスに限らず無機デバイス領域でも解析がおこなわれてきた。その中で開発された手法にトランスファーライン法 (transfer line method: TLM) がある。元来の TLM は無機多結晶系の解析 [202] に提案された手法であるが、有機デバイスの評価にも用いられている。[203–205] その原理は、測定系の全抵抗をコンタクト抵抗 R_c とチャネル抵抗 R_{ch} の和であると仮定する。探針と試料の接触状態に変化がなければ R_c は試料上のいずれの位置においても一定の値となる。一方 R_{ch} は形成されたチャネル長 L に伴って増大する。以上より、全抵抗値をチャネル長 L に対してプロットすれば、得られる抵抗変化から R_c と R_{ch} を切り分けることが可能となる。

ここで仮定したモデルは単純な線型抵抗の直列接続である点に留意されたい。これは TLM がドーピング技術の確立された無機デバイス評価に端を発する事に因る。他方、不純物密度の制御が発展段階にある有機デバイスでは、図 5.10 に示す様々なモデルが提案されてきた。これらは、接触部の線型・非線型な現象を考慮したものであるが、デバイス作製・計測条件にも左右されるため一定の結論には至っていない。このため、有機分子系での TLM では、計測された特性の線型領域を対象にして解析がおこなわれる事が多い。

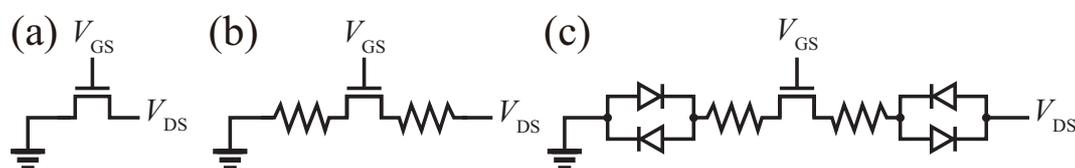


図 5.10 考案されている OFET の等価回路モデル。理想的な系 (a) 線型のコンタクト抵抗が存在する系 (b) 非線型のコンタクト抵抗が存在する系 (c)。

本研究では、これら背景を踏まえて、図 5.11(a) に示す線型抵抗が直列に接続されたモデルで解析をおこなう。これは、図 5.8(b) に示す $I_{DS} - V_{DS}$ 特性では $|V_{DS}| < 1 \text{ V}$ における線型領域に対応する。また、コンタクト抵抗 R_c は探針と試料との接触界面における抵抗 R_{int} と、接触表面からチャネル部へと至るバルク部の抵抗 R_{bulk} から成るとした。

この際、線型領域での立ち上がりに非線型性が見られなかったことから、接触部の抵抗値についても線型の抵抗を仮定した。

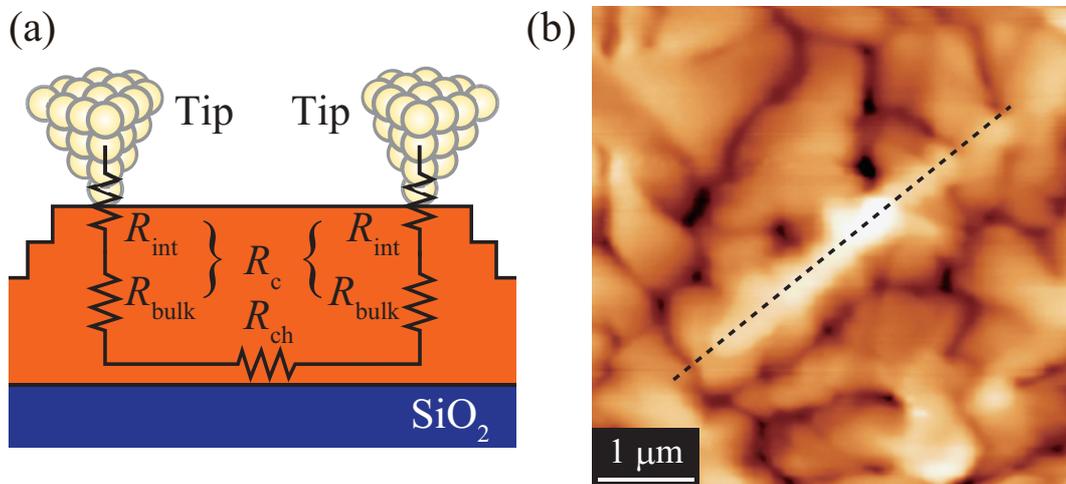


図 5.11 TLM 評価で仮定した等価回路モデル. コンタクト抵抗 R_c とチャンネル抵抗 R_{ch} の直列接続とした (a) 計測対象としたペンタセンのグレイン形状像 (b).

複数グレインから成る系で実施した DP-AFM 計測では、計測点ごとの R_{int} 変化が小さい事と、試料膜厚の増減に応じて R_{bulk} が増減する事が確かめられている.[69] 逆説的には、単一グレインで膜厚一定の背骨構造に沿って計測すれば R_{bulk} の変化が抑えられるという事である。このため、総じて R_c は探針位置により変化することがなく、得られる抵抗値の変化は、純粋に探針間隔 L による変化として扱うことができる。

それでは、実際の TLM 評価について述べよう。ここでは、図 5.11(b) に示すグレイン上で破線に沿って探針間隔を 300 nm から 2.7 μm まで変化させて計測をおこなった。このグレインは図 5.5(a) に示したグレインと同一の基板上で得られたものである。また、各計測の前には表面形状観察をおこなって探針の位置が背骨構造から外れることのないようにした。抵抗値算出に用いた $I_{DS} - V_{DS}$ 特性の例として $L = 300 \text{ nm}$, $V_{GS} = -10 \text{ V}$ での特性を図 5.12(a) に示す。これより、測定値にはややバラツキがみられるものの $|V_{DS}| < 3 \text{ V}$ の範囲で I_{DS} がほぼ線型に応答することがお分かりいただけるだろう。

他の測定点についても同様に $V_{GS} = -10 \text{ V}$ での全抵抗値を算出してプロットしたものを図 5.12(b) に示す。これより、探針間隔と抵抗値が比例関係にあり、図 5.11(a) に示したモデルが妥当であることが確かめられる。この全抵抗値プロットを線型近似したところ、探針間隔 $L = 0$ となる切片の値から $R_c = 3.1 \text{ G}\Omega$ となり、こう配から $R_{ch} = 1.1 \text{ G}\Omega/\mu\text{m}$ と算出された。なお、これら抵抗値は実測値プロットを最小二乗法で線型フィッティングして得た値であり、その際の近似誤差は決して小さくない。これは R_{ch} の距離変化が R_c に対して小さいことに起因する。これを打開する手法として探針間隔 L で規格化した抵抗値を L^{-1} についてプロットして、そのこう配から R_c を見積もる方法 (modified

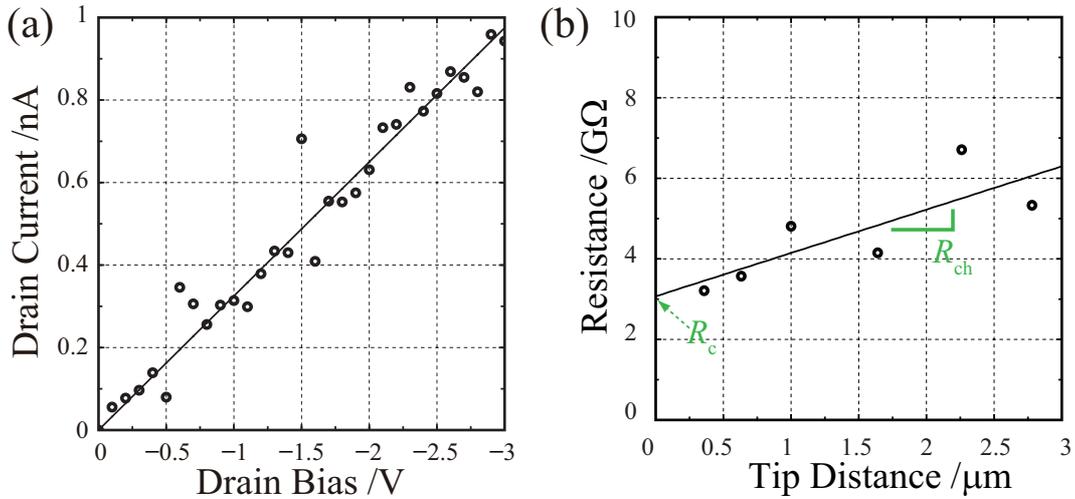


図 5.12 探針間距離 $L = 300$ nm, $V_{GS} = -10$ V 時の $I_{DS} - V_{DS}$ 線型領域 (a) 計測値を線型近似してコンタクト抵抗 R_c , チャネル抵抗 R_{ch} を算出した (b).

TLM: MTLM) も提案されている.[206] 本計測で得られた計測値について MTLM 評価をおこなったところ, たしかに線型近似の精度に改善は見られた. しかし, 同手法は, コンタクト抵抗のバラツキが小さいことを前提としているため, 探針接触状態の再現性に疑問が残る本計測では MTLM 評価による値を過信することはできない.

5.5.1 マクロ計測とのコンタクト抵抗比較

TLM 計測で得られたコンタクト抵抗 3.1 GΩ という値は一見すると非常に大きな値である. しかしながら, ここに電極スケールを導入すると違った世界が見えてくる. このために, 数百 μm 幅のくし形電極を利用した先行研究 [207, 208] で, 電極間隔を制御して TLM 計測した際の R_c と比較してみる. この中では, 電極金属種や界面修飾によって値に幅があるものの, 電極幅 W で規格化された値 $R_c \cdot W$ が $10 \sim 100$ kΩ·cm オーダで計測されることが報告されている. 一方, デュアルプローブ計測においても, 同様に探針直径 100 nm で規格化すると $R_c \cdot W = 31$ kΩ·cm となる. したがって, 両者は同程度の値となり, 本計測で得られた $R_c = 3.1$ GΩ という値は, 探針直径の狭小さに起因し, デバイス構造における蒸着金属と遜色なく電極としての役割を果たすことが分かった.

ここで触れておかなければならないのは, デバイス構造と探針接触による測定構成の違いである. 前者は成膜したペントセン上に電極金属を蒸着成膜するのに対して, 後者では探針金属が物理的に接触して電極の役割を果たす. 両者はトップコンタクト (top-contact) 型と呼ばれる OFET 構造で共通するが界面状態は同等ではない. 大きな違いは, 蒸着時に電極金属が有機薄膜へ染みこんで拡散する事である.[209, 210] 電極近傍の有機層に染み込んだ金属は, さながら無機デバイスにおけるドーピング層の役割を果たし, 界面のコンタ

クト抵抗を下げる事が報告されている.[211, 212] ゆえに, 先に比較対象とした先行研究では, この電極金属の影響で抵抗値が低く見積もられていると指摘できる. 一方, 探針接触による計測ではこのような染み込み現象は生じない一方で, 探針の先鋭形状による電界集中がホール注入を促進して抵抗値が低く算出された可能性がある. このため, 厳密には, 物理の異なる両者を一概に比較することはできない. しかし, ここでは, デュアルプローブ計測におけるコンタクト抵抗 R_c が並外れて大きいわけではない事を強調しておく.

5.5.2 チャネル抵抗を用いた移動度算出

TLM 解析から, われわれは全抵抗値からコンタクト部とチャネル部の成分を切り分けることに成功した. このうち, チャネル成分は (5.4) 式のように展開できる. ここで μ_{ch} はチャネル部の移動度を意味し, (5.4) 式を L で微分することにより (5.5) 式に示す形で求めることができる.

$$R = R_{ch} + R_c = \frac{L}{\mu_{ch} W C_i V_{GS}} + R_c \quad (5.4)$$

$$\mu_{ch} = \left(W C_i V_{GS} \frac{dR}{dL} \right)^{-1} = \frac{1}{W C_i V_{GS} R_{ch}} \quad (5.5)$$

また (5.4) 式を変形することで実験値 μ_{exp} を (5.6) 式で定式化できる.

$$\mu_{exp} = \left(\frac{1}{\mu_{ch}} + W C_i V_{GS} \frac{R_c}{L} \right)^{-1} \quad (5.6)$$

これらからチャネル移動度 $\mu_{ch} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり, コンタクト部の影響を含む場合とくらべて 1.7 倍ほど大きくなる事が分かった. 図 5.13(a) に, 計測値から算出した移動度プロットおよび μ_{ch} , μ_{exp} の関係を図示する. これより (5.6) 式は実験値をよく再現しており, 探針間隔が増大してコンタクト部の影響が無視できるようになるに従って μ_{exp} が μ_{ch} に漸近することがわかる. この際のコンタクト抵抗 R_c とチャネル抵抗 R_{ch} の大小関係を模式的に図 5.13(b) に示す. なお 5.3.2 項で得た $L = 3.4 \mu\text{m}$ に相当する移動度 $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ もこの近似曲線上に位置することがわかる. これより, 異なるグレインを対象にした別計測の結果が結びつけられることとなり, 本計測で対象としたペンタセングレインの背骨構造に沿った電気伝導計測の整合性も確認できた.

以上から DP-AFM システムを用いた一連の計測手法を確立することができた. しかし, 得られたチャネル移動度 $\mu_{ch} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値は, デバイス構造で報告されている値と大差なく, 単一グレイン内であれば粒界に影響されずに電荷輸送効率が上昇するとした予見に反する. この結果から図 5.14 に示す 2 通りのメカニズムが考えられる. ひとつめは, 計測対象としたグレインが単一結晶でなく多結晶であった事である.

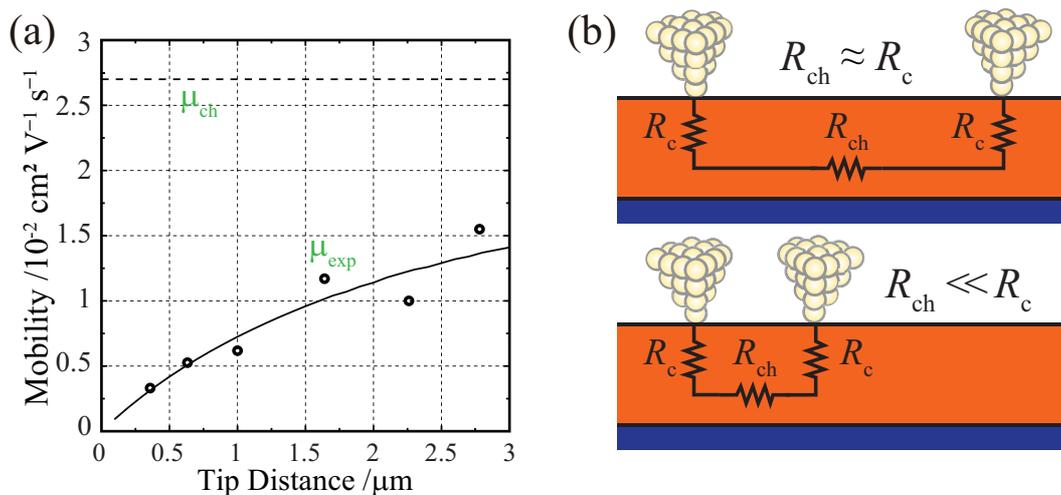


図 5.13 見かけの移動度 μ_{exp} と (5.5) 式で求めたチャネル移動度 μ_{ch} の関係 (a) コンタクト抵抗 R_c とチャネル抵抗 R_{ch} の大小関係 (b).

先行研究では、類似のグレイン形状で内部にポテンシャル分布が存在することから、内部に複数のドメインが存在することが指摘されている.[31] したがって、これらが表面形状から判断できるグレイン境界と同等に電荷輸送を阻んだ場合には、マクロ薄膜の計測結果と同程度の結果が得られる事になる。次に考えられることは、一様に成膜されたペンタセンの分子間電荷輸送が等方的に生じることである。すなわち、マクロな薄膜形状で観察される境界が実際には電荷輸送を阻まないという解釈である。これは微視的に異方性があるとする解析結果 [213] には反する。しかし、実験的に生じたリーク電流で象徴されるように、電流分布の広がりが生じていることは否定しきれない。

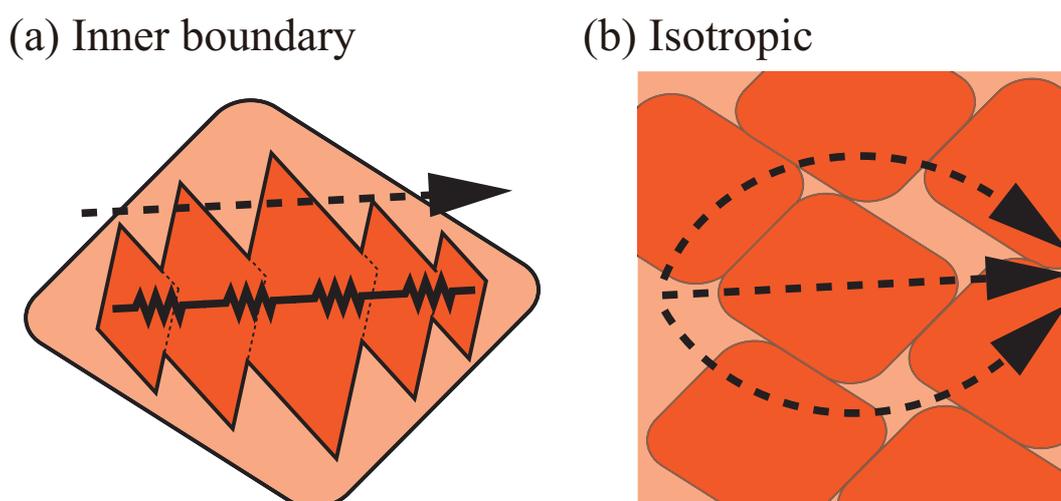


図 5.14 推測されるペンタセン薄膜における電気伝導メカニズム。グレイン内部に粒界がある場合 (a) 表面形状で見られる粒界が電気伝導を阻まない場合 (b).

5.5.3 技術的課題および展望

「デュアルプローブ閉回路計測」で得られた移動度の値はデバイス構造における報告値と整合した。このため、計測手法としての妥当性は確かめられたが、単一グレイン内で電気伝導特性が向上すると期待した物性値を得るには至らなかった。その問題の根本が試料にあることは以上で述べたばかりである。ここではその解決策を例示する。

ひとつめの対策は、単一グレインを他のグレインから電氣的に孤立させて成膜することである。しかし、ペンタセン成膜に関する先行研究で孤立系を扱う例は非常に稀であり、[214] 成膜条件に限られるうえに2探針を接近させられるほどのサイズにはならない。

ふたつめの策は、ゲート電極の位置を局所領域に限り、[215] 一様膜状のペンタセンの一部のみを活性化してデバイス動作させることである。この手法を用いれば、膜構造を孤立系とする必要が無いため成膜条件も緩和される。ただし、ペンタセンは下地とする基板に対して敏感にその膜形状を変化させる [178] ため、通常のデバイス構造が再現できるかどうか疑問は残る。

5.6 本章のまとめ

ペンタセン薄膜を単一グレイン単位で計測する意義について述べてこれを実践した。導電性探針の接触による影響が懸念される「デュアルプローブ閉回路計測」にトランスファライン法を適用することで、コンタクト抵抗の影響を切り分けてチャンネル移動度を見積もる手法を確立した。これにより得られた移動度は薄膜試料と大差ない値となり、試料状態が多結晶であることや電流分布が等方的に生じることが示唆された。

第 6 章

ナノスケール結晶系における オリゴチオフェン分子の電荷輸送評価

第 5 章では絶縁性基板上一面にわたって成膜したペンタセン薄膜を対象としてデュアルプローブ閉回路計測を実現した。その中では、探針位置を制御しての TLM 評価を駆使したものの、単一グレインが示す特性がマクロ薄膜と大差ないという結論に至った。これを受けた本章では、ペンタセンと比較して試料状態が制御しやすいオリゴチオフェン分子を用いた計測を実施する。これにより、分子状態を確定させて閉回路計測をおこない、有機分子の電荷移動特性について議論することを目的とする。

6.1 オリゴチオフェン微結晶計測の意義

有機材料を電子デバイスに応用する取り組みは、化学ドーピングされたポリマーが導電性を示した報告 [216] に端を発する。チオフェン (thiophene, C_4H_4S) の重合体であるポリチオフェン (polythiophene) もそのような導電性ポリマーの一種である。一方、その低分子量体についても、薄膜形態で半導体としてふるまうことが利用されて OFET への応用が検討されてきた。[217, 218] なかでも、図 6.1 に示す無置換オリゴチオフェン 6 量体 (unsubstituted sexithiophene, α -6T) は、気相成膜で分子配向を揃えることが比較的容易である。[219–221] 従来から結晶成長に難点を抱えてきた有機薄膜エレクトロニクスにおいて、結晶性の高い薄膜が得られることは非常に重要な意味を持つ。このため、分子間の電荷輸送に関する解析をもとに、秩序だって配向したゲートチャネルを利用した高移動度デバイスの実現が期待視されてきた。[222]

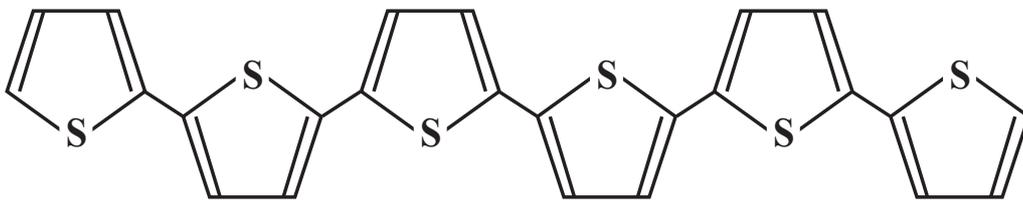


図 6.1 無置換オリゴチオフェン 6 量体 (unsubstituted sexithiophene: α -6T) の分子構造。有機エレクトロニクスで旧くから利用されてきた低分子材料である。

α -6T の結晶成長に関しては、グラフォエピタキシー (graphoepitaxy)[223, 224] と呼ばれる手法で分子配向を制御できる事も追い風となる。[225, 226] そのメカニズムは、蒸着材

料と基板における結晶格子の整合で結晶成長が生じる通常のエピタキシャル (epitaxial) 成膜とは趣がやや異なる。大きな違いは、グラフォエピタキシー成膜では人工的なアーティファクト (artifact) を基板に設け、これを起点にした結晶成長を促す点である。^{*1}

応用例として、無機材料分野で金属材料についての先行研究が見られる [227, 228] ほか、有機材料分野ではブロック共重合体 (block copolymer) に関する研究 [229, 230] で盛んに利用されている。低分子量材料では、元来のエピタキシャル成長に近い微視的な分子配向についての研究 [231, 232] と合流する形で α -6T に関する成長過程が分析され、[225, 226] デバイス応用 [233] にまで至っている。近年では、ペンタセン [234, 235] や DNTT (dinaphthothienothiophene) など OFET 活性層で主流とされる材料に適用する動きもある。これは、デバイス開発において分子配向を重視する根強い気運の表れだと考えられる。

しかし、グラフォエピタキシー法による結晶成長とデバイス応用との間には隔たりがある。同手法を利用した先行研究で報告されている移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダにとどまる。[233, 236] これは、平坦基板上に成膜した多結晶状の α -6T における典型値 ($10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と比べても低い値であり、ゲートチャンネルの分子配向を揃えて電荷の輸送特性を向上させるという目論見に反する。この原因として指摘されている事は、基板上に成長した各結晶の接続部分 [237] である。すなわち、たとえグラフォエピタキシー法で各個の結晶を配向制御しても、粒界部で電荷移動が阻まれてしまっははその本来の特性が活かしきれない、という主張である。これを確かめるために実施された導電性プローブによる電流計測では粒界で電流が途切れることが報告されている。[236]

異なる切り口からのアプローチとして、微細な電極構造に少数の α -6T 結晶を接続する試みもある。[80, 238, 239] これらは、グラフォエピタキシー法と明示されることはないものの、電極端から結晶が成長する過程はメカニズムとして共通である。この中では、伝導経路を少数結晶系に限定した状況でのデバイス動作が報告されており、電極との界面で生じる電位降下などが評価されている。しかし、これらに用いられる試料構造は、蒸着成膜によるランダム過程に依るため電極との界面における構造・エネルギー的な乱れが避けがたい。このため、再現性よく微小デバイス構造を作製することは困難であり、計測結果を体系的に蓄積するには至っていない。

一方、われわれの DP-AFM システムが電極構造をいっさい用いない閉回路計測を実現したことは第 5 章で述べた。また、その中で、分子配向が規則的に整った孤立系を評価対象とする必要性も見出した。したがって、これら事情を併せて考えれば、グラフォエピタキシー成膜された α -6T 結晶とわれわれの DP-AFM システムとは絶好のカップリングであると言える。そこで本章では、グラフォエピタキシー法により成膜した α -6T について、結晶単位で電気伝導特性を計測する。

^{*1} これゆえに本手法は当初 artificial epitaxy と呼ばれ、後に graphoepitaxy と名付けられた。原著には “From the greek: grapho-to write or incise; epi-upon; taxis-arrangement, order.” と記述がある。

電極接続で乱されない状態にある α -6T 結晶を計測した例は他に類が無い。また α -6T 結晶の規則的なパッキング状態から得られる知見は、他の分子系にも応用しうるものである。以上より α -6T 結晶をデュアルプローブ計測することは、基礎物性解明とデバイス応用の双方において非常に意義深いと言える。

6.2 孤立結晶のグラフォエピタキシー成膜

グラフォエピタキシー法の有用性は先に述べた通りであるが、先行研究で得られている薄膜は複数の結晶が連結された形態をとる。したがって、デュアルプローブ計測に持ち込むにあたっては、各結晶が孤立成長する条件を探りだすところから新たに組み込まなければならない。まずはここに、本計測で所望する結晶の条件をまとめる。以降では、これら条件を満たす試料を作製するべく探し出した諸条件について詳述する。

1. 結晶構成: 結晶方位が確認できる単一または少数の孤立結晶からなる系であること。第 5 章で議論したペンタセン計測における帰結から本計測の要となる。
2. サイズ: 探針が非接触に近接できて TLM 計測が実施できる幅・長さを有すること。平面スケール 500 nm \sim 1 μ m, 膜厚 30 nm 以内である事が望ましい。
3. 分布頻度: 測定対象の結晶を定める為に広範囲の AFM 観察を必要としないこと。導電性探針の摩耗による導電性劣化を軽減するための条件である。

6.2.1 電子線描画によるトレンチ基板の作製

グラフォエピタキシー成膜では、対象とする試料に応じて様々な形状を有する基板が利用される。この中で α -6T に関しては、絶縁膜上に凹凸のパターンを設けたトレンチ (trench) 基板を用いる手法が確立されている。[\[225, 226\]](#) 本研究でもこれに倣って SiO₂ 基板上に微細加工を施してトレンチ基板を作製した。そのプロセスを図 6.2 に示すと共に順を追って作業内容を述べる。なお、以降に記載する手順はすべてクリーンルーム内の清浄環境下でおこなった。

1. 基板洗浄

Si ウェハから 10 mm \times 10 mm サイズのチップ (chip) を切り出して N₂ ブローで表面に付着した異物を除去する。H₂SO₄ (98%) と H₂O₂ (30%) を体積比 3: 1 で混合した薬液をドラフトチェンバ (draft chamber) 内で 100 °C に予熱しておき、これにチップを 30 min 浸して基板表面の不純物を取り除く (SPM 洗浄)。この後、洗浄したチップを超純水に移しとり、アセトン・エタノール・超純水の順でリンス処理する。超純水から取り出したチップを N₂ ブローで乾燥させた後 30 min の間 UV オゾン洗浄する。

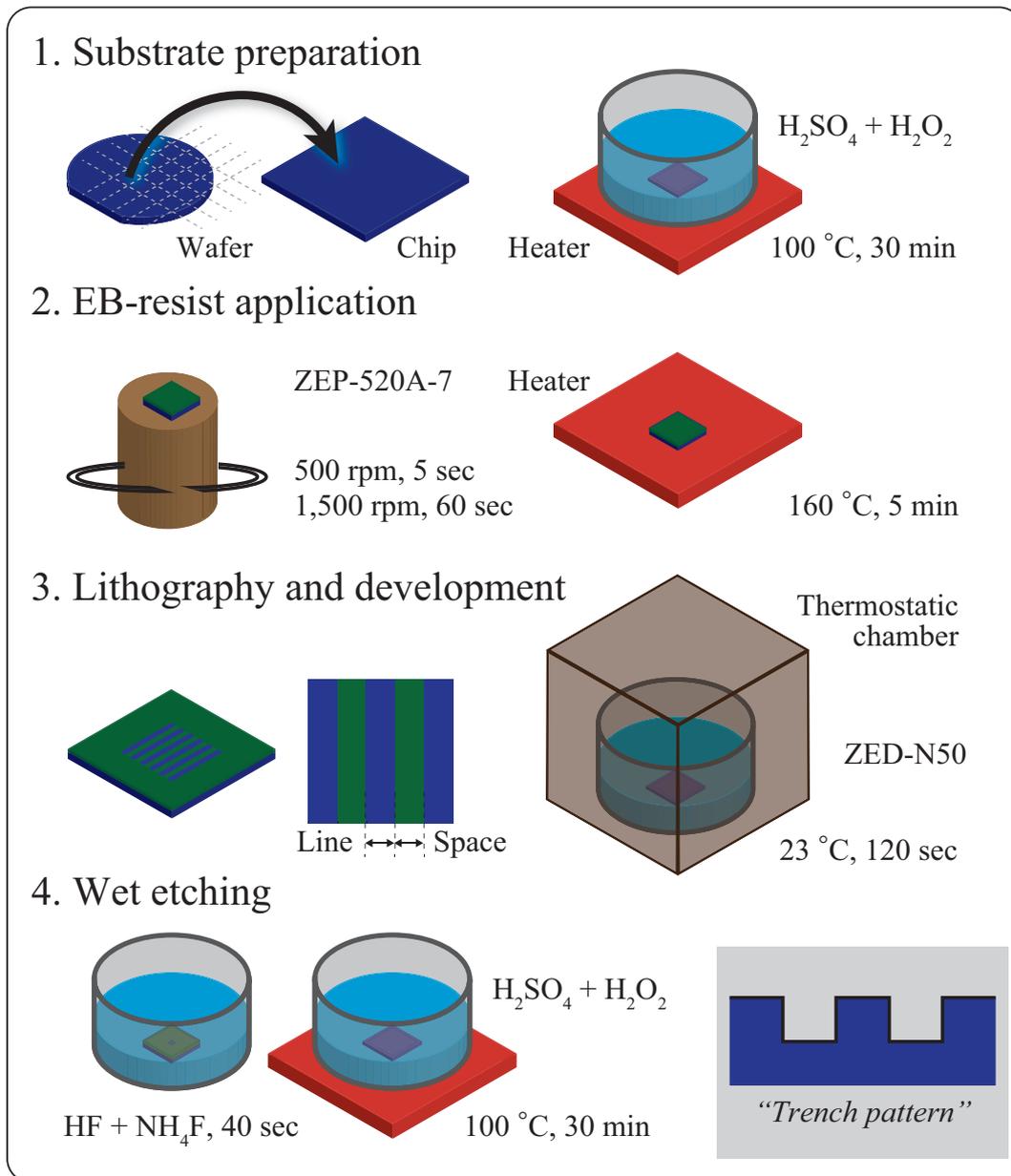


図 6.2 グラフエピタキシー成膜のためのトレンチ基板作製プロセス. 基板洗浄 → レジスト塗布 → 電子線描画 → ウェットエッチング.

2. 電子線 (electron beam: EB) レジスト塗布

洗浄したチップに電子線レジスト (日本ゼオン, ZEP-520A-7) を滴下し, 回転速度 500 rpm で 5 sec, 1,500 rpm で 60 sec スピンコート塗布する. その後, あらかじめ 160 °C に維持しておいたホットプレート上でチップを 5 min 加熱する (prebake, プリバーク).

3. 電子線描画および現像

周期的なラインパターンをチップ上 1.5 mm × 1.5 mm 領域に電子線描画する

(Line および Space 寸法については後に述べる). 恒温槽で 23 °C に維持した現像液 (日本ゼオン, ZED-N50) に 120 sec, イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol) に 30 sec 浸漬した後, 微弱な N₂ ブローでチップを乾燥させる.

4. ウェットエッチング (wet etching)

HF (50%) と NH₄F (40%) を重量比 1: 50 で混合した薬液 (buffered hydrogen fluoride: BHF) に 40 sec チップを浸漬しウェットエッチングをおこなう. この際, レジストで覆われた部分の SiO₂ は分解されずに残留するため Line 部にのみ溝構造が形成される. その後, チップを超純水に取り出してリンスした後, 手順 1 と同様に SPM 洗浄・UV オゾン洗浄で基板表面からレジストを除去する.

以上のプロセスで作製した基板表面の形状像を図 6.3 に示す. ここでは周期 400 nm で深さ 10 nm のトレンチパターンを作製した結果について示している. なお α -6T 分子のグラフォエピタキシー成膜においては, その表面状態が結晶成長に影響することが報告されている.[226] このため, 作製した基板は可能な限り大気中に暴露しないよう配慮した. また, 続く蒸着成膜における再現性を高めるため, 以上の手順の後に真空度 3×10^{-4} Pa の蒸着チェンバ内でトレンチ基板を 200 °C で 12 hour ベーク処理した. その後, 基板温度を 120 °C まで下げて安定させた後に α -6T 分子を真空蒸着した. 使用した蒸着チェンバはペンタセン成膜時に用いたものとは異なるが内部の構成は図 5.4 と同様である. この際, 蒸着時の試料温度は 270 ~ 280 °C が典型値であった.

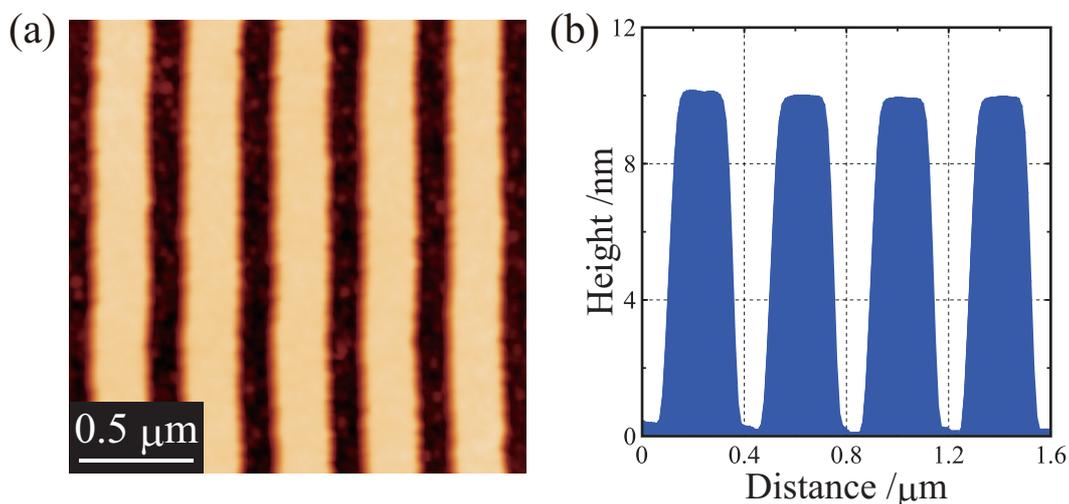


図 6.3 ウェットエッチングの後に残留レジストを洗浄で除去したトレンチ基板の表面形状像 (a) 周期 400 nm, 深さ 10 nm の凹凸パターンが確認できる (b).

6.2.2 孤立結晶成膜のための蒸着条件最適化

先に掲げた「結晶構成」「サイズ」「分布頻度」を満たすために、本研究では、蒸着時における「蒸着量」「蒸着レート」「基板パターン」を変化させて条件を最適化した。ここではまず、これらパラメータについて大まかな指針を立てるために、結晶成長のメカニズムを整理しておく。

堆積過程における α -6T 分子の挙動を模式的に図 6.4 に示す。基板上に飛来した α -6T は蒸着時に得た熱エネルギーを動力として基板上で一定の距離だけ拡散して停止する。[240, 241] この結果、次いで供給される α -6T 分子とともに安定核 (stable nucleus) が形成されることとなるが、そのメカニズムは分子の拡散距離に依存したランダム過程である。この拡散距離内にアーティファクトを配置して、安定核の生成位置を人為的に定めることこそがグラフォエピタキシーの本質である。したがって、グラフォエピタキシーで α -6T 分子の配向を制御する際には、分子の拡散距離を考慮して諸条件を定めることになる。なお、基板温度を変化させることで分子の拡散長を制御することも可能ではあるが、平坦基板上での知見から基板温度が 80 ~ 120 °C の範囲で結晶成長しやすいことが知られている。[242] また 150 °C を超える温度では飛来した α -6T 分子が基板上から再蒸発 (reevaporation) するなどして膜構造が乱れる。このため、ここでは、基板温度を 120 °C に固定した。また、トレンチパターンの深さは 10 nm とした。[232]*2

蒸着量

基板へ供給する分子の量について検討する。なお、ここで称する蒸着量は QCM で計測した質量変化を指標とする。便宜上、下記では QCM で得られた値を一様薄膜における分子層数に換算して議論する。したがって、トレンチパターン上に偏在する結晶膜厚は、この蒸着時の層数と一致しないことに注意されたい。

蒸着量の目安を見積もるために考慮したのは α -6T が分子の長手方向を基板に垂直にして成長する [219] 事である。よって、分子長 2.4 nm の α -6T がトレンチ基板の溝より上部へ到達するには少なくとも 5 層程度の蒸着量が必要と考えられる。この見当にもとづき、蒸着量 5 層を基準として増減した場合の変化を観察した結果を図 6.5 に示す。この際の蒸着レートは約 0.5 nm/min であり、周期 200 nm のトレンチ基板 (凹凸比 100 nm: 100 nm) を用いた。また、各蒸着処理は独立に実施した (同時蒸着ではない)。これより 5 層より多く α -6T を蒸着した場合 (6 層 ~) には、比較的大きな結晶が得られたものの、それらが相互に結合してしまう結果が得られた。他方、蒸着量を少なくした場合 (~ 4 層) には、溝内にとどまる数層の分子が大部分を占め、基板上ではサイズの小さい結晶がまばらに見

*2 アスペクト比の高い試料の観察では探針を傷つけやすいため、深い溝を繰り返し観察することは AFM にとって大変な重労働を強いことになる。

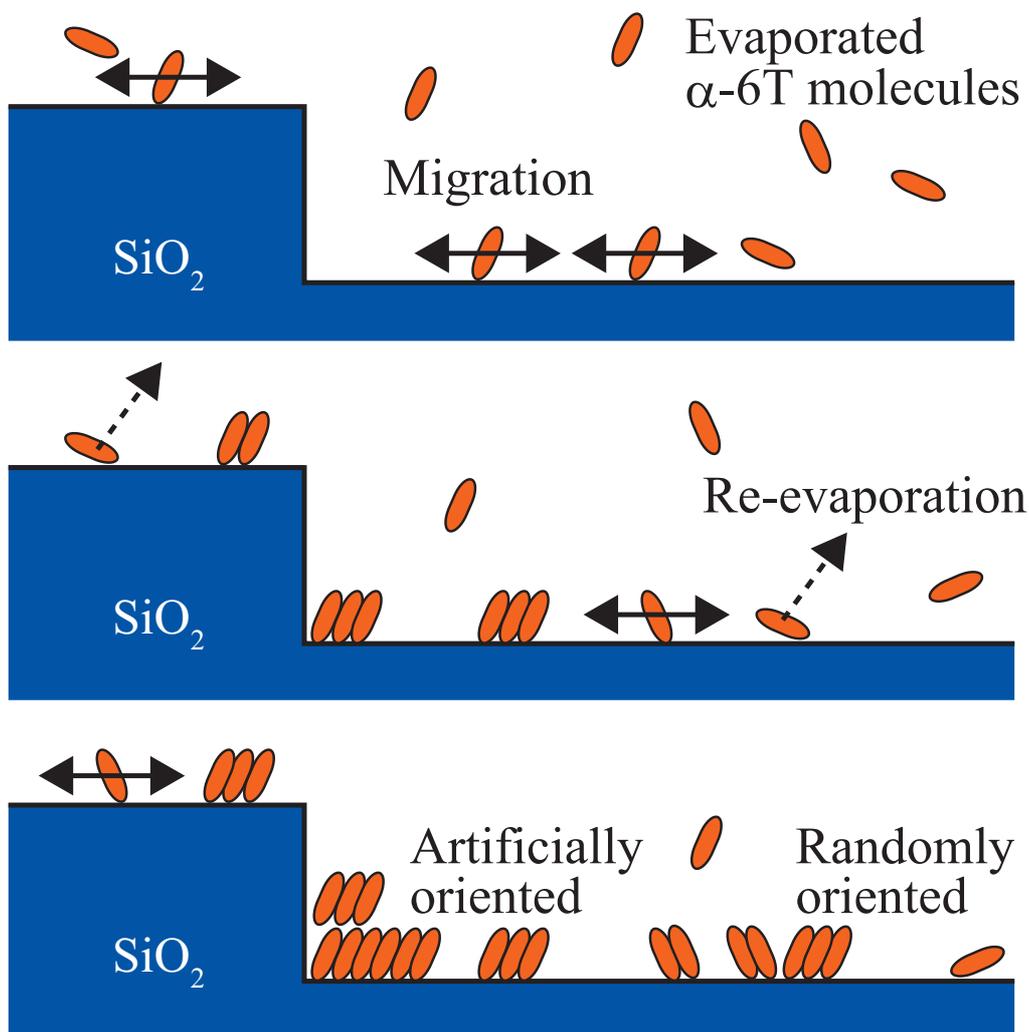


図 6.4 グラフォエピタキシー成膜時の α -6T 分子拡散の模式図. 飛来した分子は基板上で一定の距離を拡散した後に安定核を形成して結晶成長する.

られる程度であった. これらと比べてバランスが良いのが 5 層の場合であり, 大きさが $1\ \mu\text{m}$ に至る孤立結晶も観察された. 以上より α -6T 結晶を高頻度で得るためには, 層状成長に換算した場合の値で 5 層前後の蒸着量が最適であると結論づけられる.

蒸着レート

単位時間あたりに基板へ供給する分子の量について検討する. 材料にも依るが有機分子の蒸着レートは一般に安定させにくい. このため, 本計測では α -6T 加熱時に所望の蒸着レートで安定化した後にシャッタを開いて堆積をおこなった.

図 6.6 に蒸着レートを下げて ($\sim 0.1\ \text{nm}/\text{min}$) 蒸着した場合の表面形状を, 図 6.5 と同様に蒸着量の変化とともに示す. これより, 蒸着レートが低い場合には結晶の孤立化が促進される傾向が得られた. これは, 供給された α -6T が十分に基板上を拡散した後に, 自

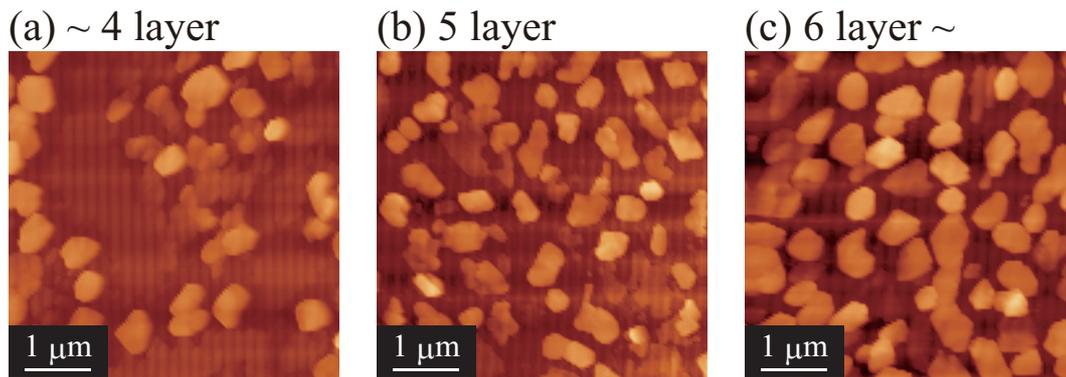


図 6.5 蒸着量を 4 層以下 (a) 5 層 (b) 6 層以上 (c) とした場合の結晶成長の変化 (蒸着レート ~ 0.5 nm/min).

然発生的に核形成したことを反映したと考えられる。換言すれば、蒸着レートが高い場合には、ひとつの α -6T 同士が十分に拡散する前に他の α -6T 分子に衝突して核形成していたことが示唆される。この結果、至る所で安定核の形成が相次ぎ、結晶の孤立化が妨げられたと考えられる。なお、蒸着量が 5 層を超える場合には、やはり結晶間の接続が生じてしまい孤立結晶が得られる頻度が低かった。これは、絶対的な供給量が過剰であるがゆえに、発生した核同士が結晶成長して多結晶を成したものと考えられる。以上より、孤立成膜のためには蒸着レートを低く設定する必要があることが分かった。

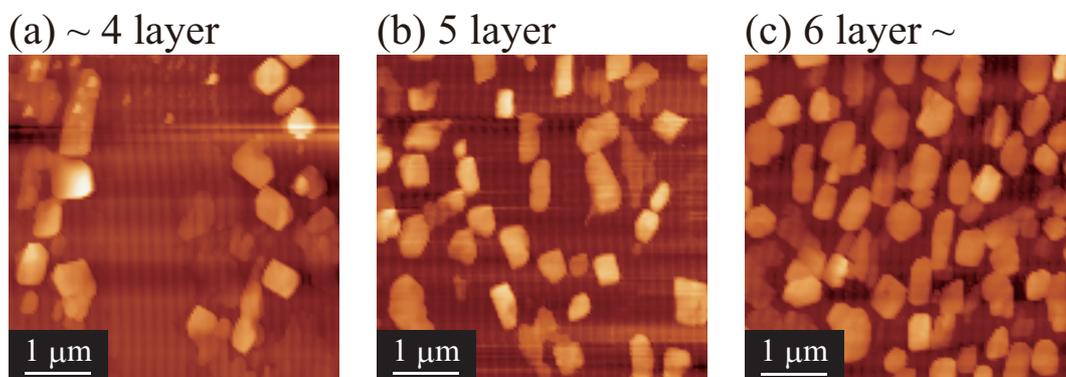


図 6.6 蒸着量を 4 層以下 (a) 5 層 (b) 6 層以上 (c) とした場合の結晶成長の変化 (蒸着レート ~ 0.1 nm/min).

蒸着量および蒸着レートに関する検討から「結晶構成」「分布頻度」について指針を得ることができた。しかし、結晶を孤立成長させることは 3 次元的な成長を促すことにもつながる。先に示した表面形状でも、孤立化とともに結晶膜厚が増す傾向が見られた。よって、残る条件である「サイズ」を満たすためには、高さ方向への成長を低減して平面方向へのサイズ拡大を促す必要がある。以下では、そのための方策として、トレンチ基板のパターン寸法について検討をおこなう。

基板パターン

トレンチパターンの凹凸比を 200 nm: 200 nm としたときの表面形状像を図 6.7(a) に示す。これより、わずかながら結晶膜厚が低減される傾向が見られた。これには、溝幅が広がったことにより平面方向への分子分布が増し、高さ方向への膜厚増加が減少したことが寄与したと考えられる。次に、基板凹凸比を 200 nm: 400 nm, 200 nm: 800 nm と不均一にしたパターンについて検討する。これらの狙いは、トレンチパターンのエッジ部を起点にして核発生させた後、凸部で平坦かつサイズの大きい結晶に成長させることである。

各パターン上で同時蒸着して得られた成膜結果を図 6.7 に示す。これより、凸部で結晶性の低い平坦膜が形成されていることが分かる。これより、基板上に飛来した α -6T 分子の走行距離は 100 ~ 200 nm であると推測される。つまり、凸部の幅がこれを超えると、トレンチパターンとは無関係に不規則成長が生じてしまうと判断される。以上から、本計測では、トレンチパターンの最適値を 200 nm: 200 nm と定めた。

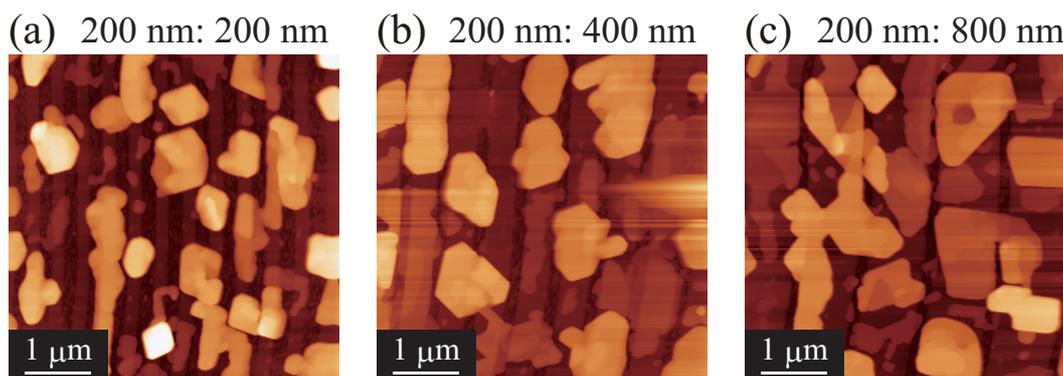


図 6.7 トレンチ基板のパターン寸法比による結晶成長の変化. 凹凸比 200 nm: 200 nm (a) 200 nm: 400 nm (b) 200 nm: 800 nm (c).

表面形状からの結晶構造評価

最終的に確定した条件で作製した α -6T 薄膜試料の表面形状を図 6.8 に示す。トレンチパターン外 (a) とパターン上 (b) とで大きく結晶形態が異なることがお分かりいただけるだろう。ここでは、このパターン上で得た結晶について分子配向を確かめておこう。 α -6T は図 6.9(a) に示すように $a = 44.708 \text{ \AA}$, $b = 7.851 \text{ \AA}$, $c = 6.029 \text{ \AA}$ の単斜晶ユニットセル (unit cell) を組むことが知られている.[243] ここでは a 軸方向がいわゆる head-to-tail の関係にあり, bc 平面が herringbone 構造 [244] をとる。先にも述べたように α -6T は基板に対して a 軸を垂直に分子配向する。これに対して、表面形状像から得られた結晶膜厚は 25 nm であり、およそ 11 層の α -6T 分子からなる結晶が得られたことが分かる。また bc 平面における分子配向と表面形状とを関連付けて図 6.9(c) に示す。先行研究では、基板表面が親水性である場合には b 軸、疎水性である場合には c 軸がトレンチパターンと平

行に配向すると報告されている.[226] したがって、この場合の結晶成長は後者によるものと考えられるが、同基板上では b 軸をトレンチパターンと平行に配向した結晶も観られており表面状態が一様でなかった可能性がある。

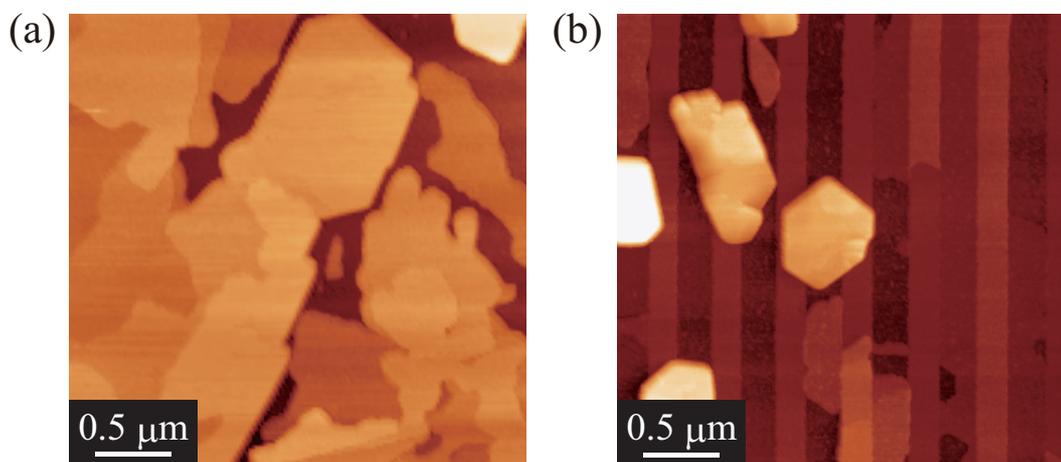


図 6.8 同一基板上における成膜結果の表面形状比較. トレンチパターン外での不規則な薄膜成長 (a) パターン上でグラフォエピタキシー成膜された高結晶試料 (b).

これまでの議論では単一結晶の孤立化に着目してきたが、基板上での表面観察の中では図 6.10(a) に示す孤立結晶も得られている。これは、異なる核から発生した α -6T が成長過程で結合し、図 6.10(b) に示すような粒界を成したと考えられる。このような結晶を対象とすれば、単一結晶内での電気伝導に加えて、粒界の有無による電気伝導の差異が評価できる。そこで、以降の計測においては、単一の結晶からなるグレインと複数の結晶からなるグレインの双方を計測対象として微視的な電荷挙動を探る。

6.3 孤立結晶の電気伝導評価

得られた α -6T 結晶が電氣的に孤立していることを確かめるため、第 4 章と同じ測定構成で局所バイアス・電位計測をおこなった。本計測では 5.2.2 項で述べた特別なリーク対策を施さず SiO_2 基板を試料ステージにダイレクトに銀ペーストで固定した。図 6.11(a) に示す結晶上で、バイアス探針を青丸 ● 位置にコンタクトさせて 1 V を印加するとともに、青四角 □ 領域を KFM 走査した結果を図 6.11(b) に示す。これより、バイアス印加に応答した領域が明確に結晶内に収まっており、コンタクトした結晶が電氣的に孤立していることが分かる。また、結晶上で得られた表面電位はほぼ 1 V であり、リークが生じていないことも確かめられた。以上の結果から、作製した孤立試料は、第 5 章で指摘した問題点を払拭できることが示された。

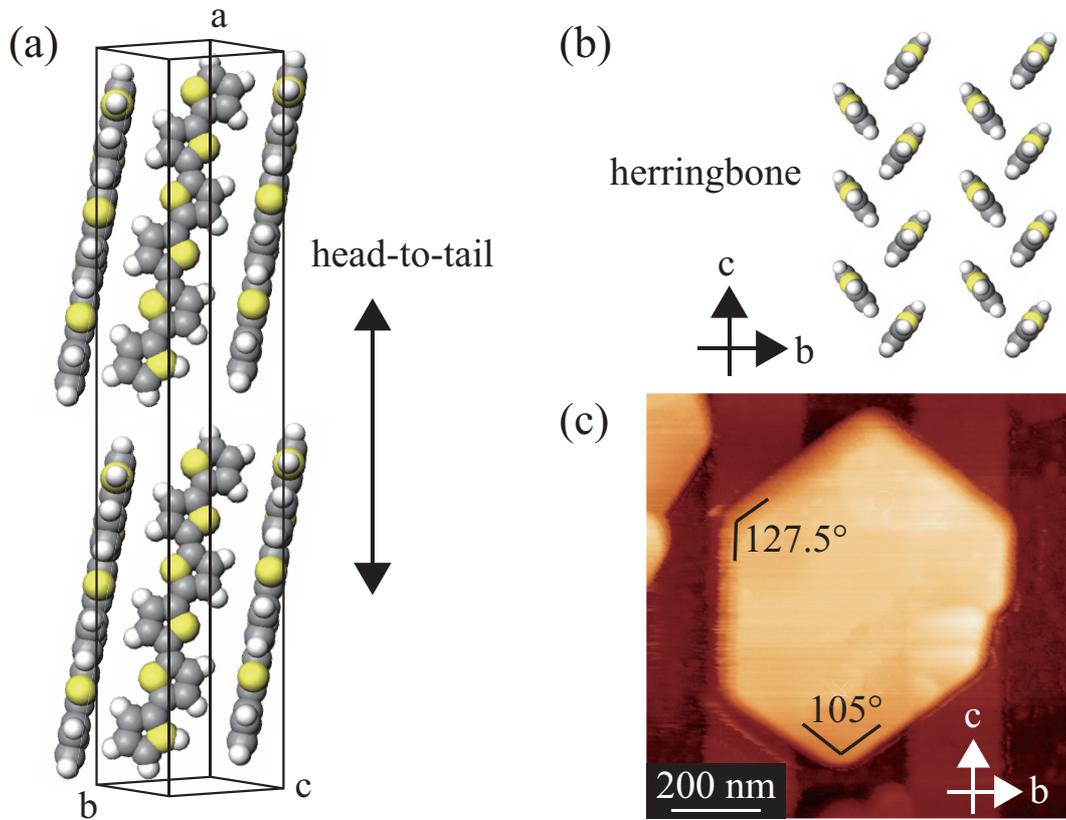


図 6.9 α -6T 分子の単斜晶ユニットセル. head-to-tail 方向が積層方向となる (a) bc 平面における herringbone 分子配向 (b) 表面形状と分子配向の関連付け (c).

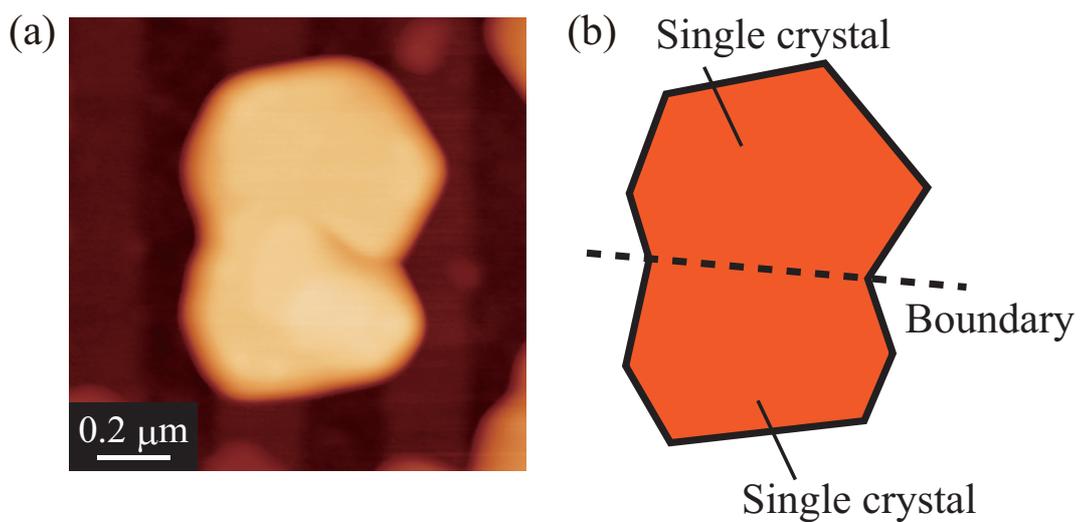


図 6.10 グラフォエピタキシー成膜で得たバウンダリを含む結晶の表面形状像 (a) 表面形状から判断した結晶構造の模式図 (b).

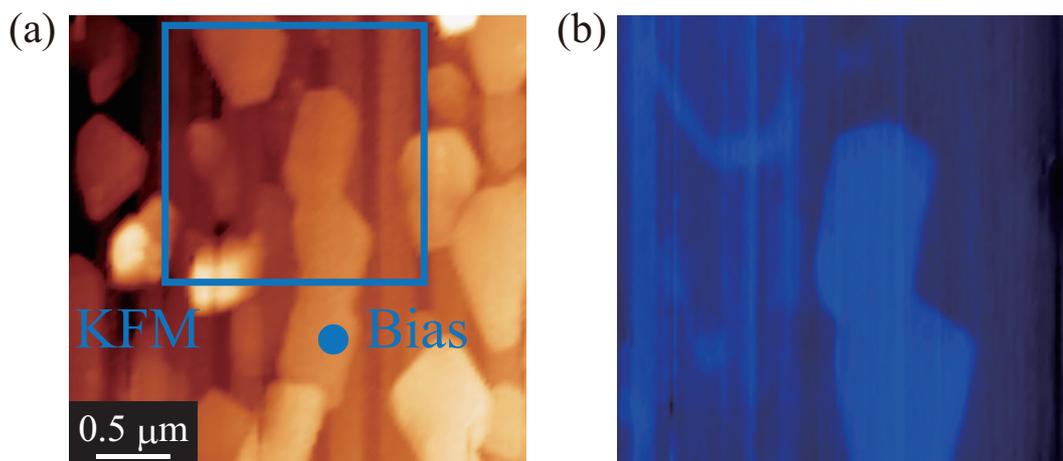


図 6.11 局所バイアス・電位計測した α -6T 結晶の表面形状と各プローブ位置 (a) KFM プローブで計測した表面電位像 (b).

6.3.1 単一結晶単位での電気伝導特性

作製した α -6T 試料の中から 2 本のプローブがアクセス可能な孤立結晶を探し出してデュアルプローブ閉回路計測をおこなった。計測の手順および用いたセットアップは第 5 章と同様である。図 6.12(a) に示す結晶の上で、図中の青丸 ● 位置にソース探針、青クロス × 位置にドレイン探針をコンタクトさせて計測をおこなった。この状態で得られるゲートリーク電流はやはりドレイン電流と比べて十分に低かった。これより、基板上に一樣に成膜したペンタセン試料とは異なり、グラフォエピタキシー成膜した α -6T 結晶が絶縁膜上で電氣的に孤立していることが改めて確認できた。

ゲートバイアスを変化させながら真空中で計測した $I_{DS} - V_{DS}$ カーブを図 6.12(b) に示す。これより、負のゲートバイアス増大に応じて I_{DS} が増大する傾向が得られ、孤立成膜した α -6T 結晶の p 型 FET 特性が計測できた事がわかる。ただし、得られた特性はペンタセン上で得られたものとは異なり V_{DS} を増大させた時に I_{DS} が飽和しない。

電流値が飽和しない理由としては、無機デバイスからの類推で短チャネル効果 (short channel effect) の影響が考えられる。これには、素子動作のメカニズムを異にする OFET でも報告例があり、電極間距離をサブ μm スケールまで微細化したデバイスを用いて、ゲート絶縁膜厚とチャネル長の比の関連が議論されている。[198, 245, 246] ここでの主張は、ドレイン・ソース間の電界 E_{DS} とゲート・ソース間の電界 E_{GS} との大小関係に着目したものである。すなわち $E_{DS} > E_{GS}$ となる条件では、ソースから注入された電荷がチャネルを介さずにドレインへ吸い込まれる。これにより生じる電流はドレイン電圧 V_{DS} に比例して増大するため電流が飽和しない仕組みである。同現象は、金属ナノワイヤを利用した微細電極系でも顕著である。[47, 80] これより、探針間で電界集中が生じる DP-AFM 計測では、殊更この現象が助長されて短チャネル効果が生じた可能性が高いと推測される。

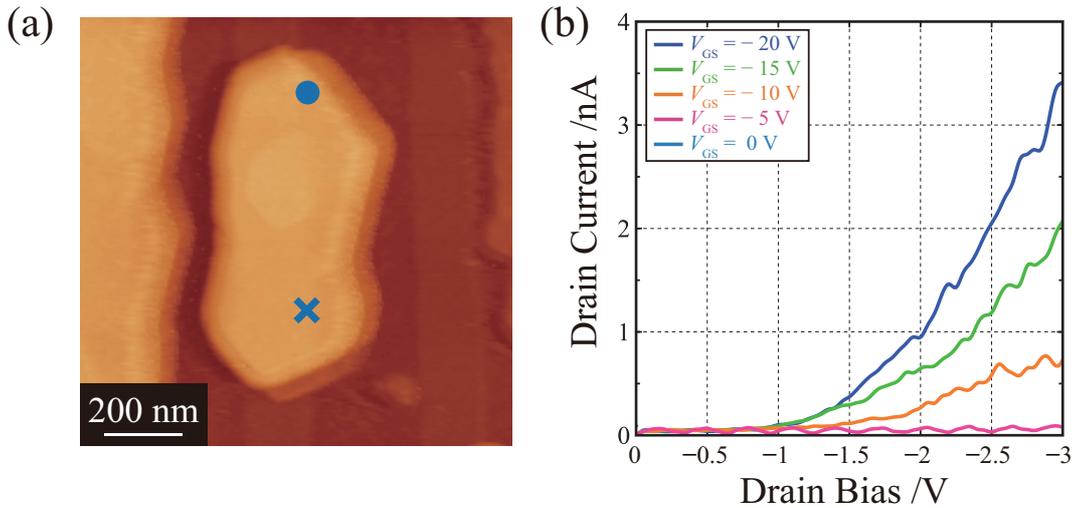


図 6.12 閉回路計測の対象とした孤立 α -6T 結晶の表面形状像と各探針の位置 (a) Si 基板にゲートバイアスを印加して計測した $I_{DS} - V_{DS}$ カーブ (b).

それでは、なぜ、ペンタセン計測の際には電流値が飽和したのであろうか。これには、ソースからドレインへ直行する電荷に対するバルク抵抗 R_{bulk} の違いが反映されたと考えられる。この解釈を図 6.13 を用いて説明しよう。ここでは、ペンタセンにおける R_{bulk} は R_{ch} と比べて十分に大きいとする。これは第 5 章におけるグレイン内粒界の影響とも関連する。この場合に生じる電流は、主としてチャンネル部を流れるためにドレインバイアスの増加とともに飽和する。一方 α -6T 結晶では分子パッキングが最適であるがゆえに R_{bulk} と R_{ch} の差異が弱まる。したがって、バルク部とチャンネル部を流れる電流とが対等になり、先に述べた短チャンネル効果が発現したと考えられる。

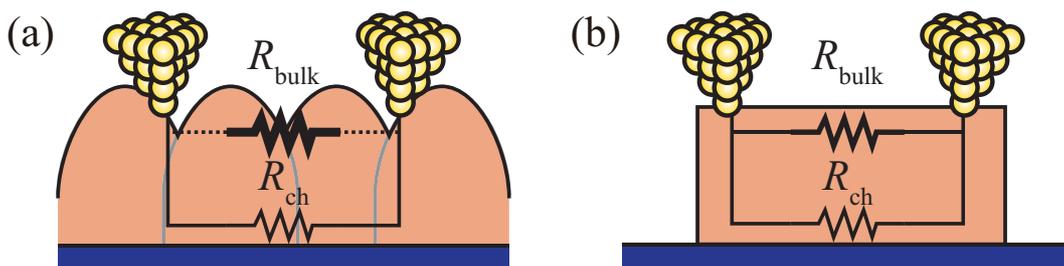


図 6.13 計測した $I_{DS} - V_{DS}$ カーブにおける飽和特性の差異をバルク抵抗 R_{bulk} の大小で解釈した模式図。ペンタセンの場合 (a) α -6T の場合 (b)。

電流特性の飽和・非飽和に関する議論としては、他にも、電極金属の表面を化学処理して修飾した場合にも非線型な特性が得られることが報告されている。^[247] このため、ここで観られた現象は電界の強度比と界面状態とが重畳した結果だと考えられる。これらを厳密に切り分けることは難しいため、以降の議論では、電流値が線型なふるまいを示した領域を取り扱うことにする。

次に、探針コンタクトの影響を見積もるために TLM 評価をおこなった。計測対象とした結晶は図 6.14(a) に示す孤立結晶である。青クロス × で示すドレイン探針の位置を変化させながら得た抵抗値変化を図 6.14(b) に示す。これより得られた抵抗値は、コンタクト抵抗 $R_c = 70 \text{ M}\Omega$ 、チャンネル抵抗 $R_{ch} = 210 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ であった。ペンタセン計測と同様に (5.5) 式を用いて移動度を求めると $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という、ペンタセンと同等で α -6T 結晶として高い値を得た。この値は、グラフォエピタキシー法でデバイスを作製した他研究とくらべても 2 桁高い値である。[233, 236] したがって、グラフォエピタキシー法でネックとされていた結晶間の接続が解消されることで、移動度が向上したものと考えられる。なお、本結晶は表面形状からは複数の結晶が接続しているかのように観察されるが、今回の計測範囲で探針位置を変化させた場合に顕著な変化は見られなかった。このため、ここでは単一結晶におけるチャンネル移動度が求められたものと結論づけた。

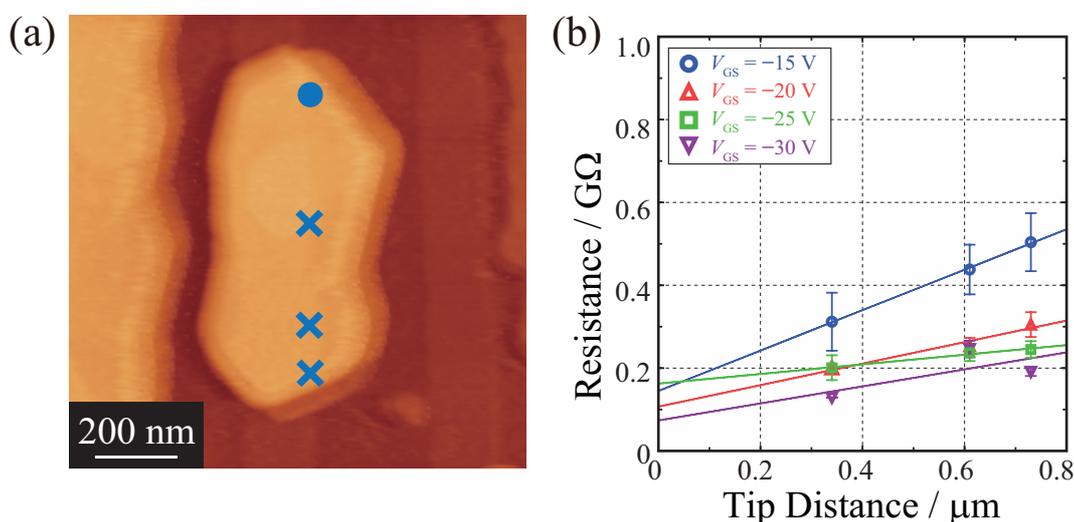


図 6.14 TLM 計測の対象とした α -6T 結晶の表面形状像および各探針の位置 (a) 各探針位置における抵抗値プロットの線型フィッティング (b).

先に述べた非線型性や探針コンタクトの影響は、探針接触部の付着物や大気中に含まれる水分に影響されうる。そこで、図 6.15(a) に示す結晶を高真空・低真空・大気中で計測することで、計測雰囲気による伝導特性の変化を評価することとした。事前の下準備としては、雰囲気暴露の影響を考慮して、蒸着後の基板を試料ステージに取り付けた直後に DP-AFM の真空槽内に試料をセットした。そののち 2 日間 RP および TMP を稼働させて真空槽内を $1.4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に維持した。閉回路計測の手順は真空環境内でも同様であり、図中の青丸 ● 位置にソース探針、青クロス × 位置にドレイン探針をコンタクトさせて 1 回目の計測をおこなった。その後 TMP を停止して真空槽内が $1.2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ となったところで 2 回目の計測をおこなった。3 回目の計測は RP を停止した状態でおこなった (10^5 Pa)。なお、各回の計測間のインターバルは 24 hour および 12 hour であり、その都度、ドレイン・ソース探針の位置を表面観察により確かめてから計測をおこなった。

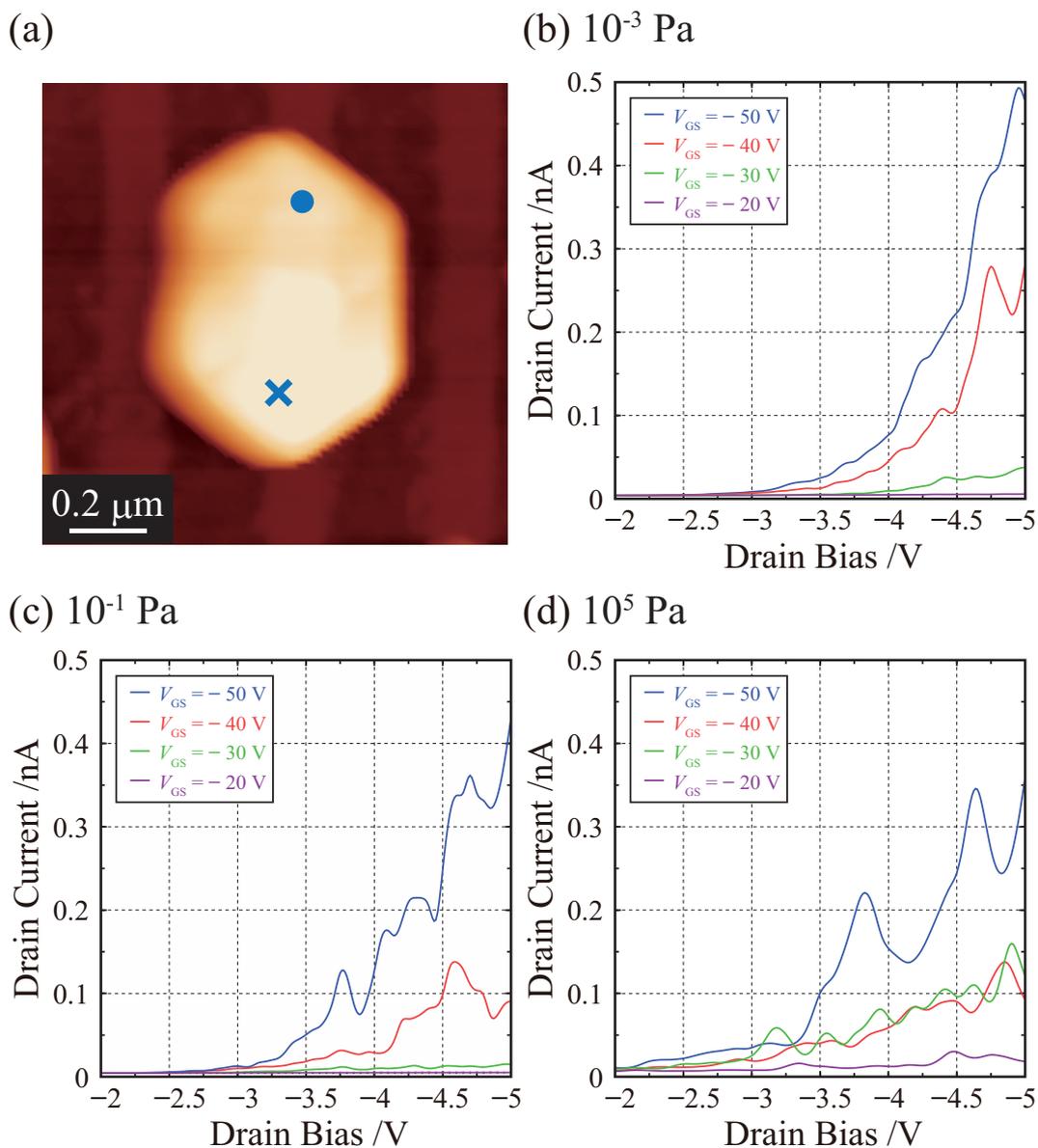


図 6.15 計測対象とした単結晶の表面形状像および各探針の位置 (a) 高真空 10^{-3} Pa (b) 低真空 10^{-1} Pa (c) 大気 10^5 Pa (d) 中で得られた $I_{DS} - V_{DS}$ カーブ.

図 6.15(b)(c)(d) に各計測から得た $I_{DS} - V_{DS}$ カーブを示す. これらは電流の立ち上がりが遅延する点が特徴的であるがいずれも一定の傾向を示した. よって, 懸念された外乱の影響は本結晶では見られず, 算出される移動度の値もほぼ一定となった.

以上, 単一の結晶を対象にした計測から α -6T の結晶単位での電気伝導が評価できた. また, 測定雰囲気を変化した場合にも大きな特性変化が見られなかったことから, 計測および試料状態の安定性を確認することもできた. 次なるステップとして粒界を含む系について計測をおこない, 単一の結晶で得られた結果との比較検討をおこなうことにする.

6.3.2 粒界を含む系における電気伝導特性

明示的に結晶粒界を含む系として図 6.10 に示す結晶で同様に計測を試みた。しかし、真空中での計測では、伝導経路に粒界を含む場合は、有意な電流値を拾い上げられなかった。そこで、補足実験として、電流値を大きくとれるデバイス構造で素子特性に検討をつけることにした。用いた試料は図 6.16(a) に表面形状を示す、基板上に一様成膜した多結晶薄膜である。この薄膜上でマスクを用いて上部に Au 電極構造 (チャンネル幅: 2 μm , チャンネル長: 50 μm) を作製した。この試料に対して、真空プローバと半導体パラメータ測定装置 (Keithley, 4200-SCS) を用いて計測した $I_{\text{DS}} - V_{\text{DS}}$ カーブを図 6.16(b)(c)(d) に示す。

これより分かることは、測定環境が真空から大気へ近づくにつれて電流値が増大することである。これは、PCDA でも観られたホールドーピング作用と判断される。^[248] これを逆の視点から見れば、粒界を含む α -6T 薄膜は真空中では大気中と比べて高抵抗に振る舞うと捉えられる。したがって、先の閉回路計測で有意な電流が得られなかった理由は、この外因的な抵抗減少の効果が失われたためだと考えられる。

計測環境を大気に変更して TLM 計測した結果について述べる。対象とした結晶は、図 6.17(a) から明示的に結晶粒界を含むと判断される多結晶である。図 6.17(b) に示す抵抗値は、粒界を含まないよう探針が位置した場合 (In-grain) と含むように位置した場合 (Across boundary) とで大きく異なる。この時、コンタクト抵抗 R_c は 260 $\text{M}\Omega$, チャンネル抵抗 R_{ch} は 130 $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ であった。また、粒界部の抵抗 R_{GB} は 0.7 $\text{G}\Omega$ となった。この結果から分かることは、大気中と真空中とで R_c , R_{ch} に差がない事である。よって、粒界を含む系での計測を妨げていた原因は粒界であったと考えられる。換言すれば α -6T 結晶系で電荷輸送を律速する要因は結晶粒界であると結論づけられる。

コンタクト抵抗 R_c および チャンネル抵抗 R_{ch} については、両者が大気雰囲気下で減少するとの報告がある。^[249] これは、一見してわれわれのデュアルプローブ計測による評価に反するが、ここでは図 6.18 に示すモデルで両者の状況を解釈したい。件のマクロ計測で報告されている電極間隔は最小でも 50 μm である。このため、図 6.18(a) で模式的に示すように、その電極間隔を変化させて計測をおこなう際には、いずれの計測点にもバウンダリ抵抗 R_{GB} の影響が含まれる。一方、われわれが対象とする微結晶計測では、粒界が存在する箇所を突き止めたうえで探針を位置づけることができる。このため、図 6.18(b) に示すように、バウンダリ抵抗 R_{GB} を避けてチャンネル R_{ch} を扱うことができる。すなわち、マクロ計測において大気雰囲気下で低減されていたのは、このチャンネル部に存在するバウンダリ抵抗 R_{GB} であったと考えられる。したがって、従来手法では切り分けられなかった局所的な抵抗分布が、われわれの新規計測によって明らかにされた結論づけられる。

ここで、バウンダリ抵抗の雰囲気による変化について見解を述べておく。図 6.16 に示したマクロ特性では、大気下に置かれた α -6T 分子はその抵抗値が 10 分の 1 程度になる結果が得られている。これをデュアルプローブ計測に持ち込めば、真空下でのバウンダリ抵

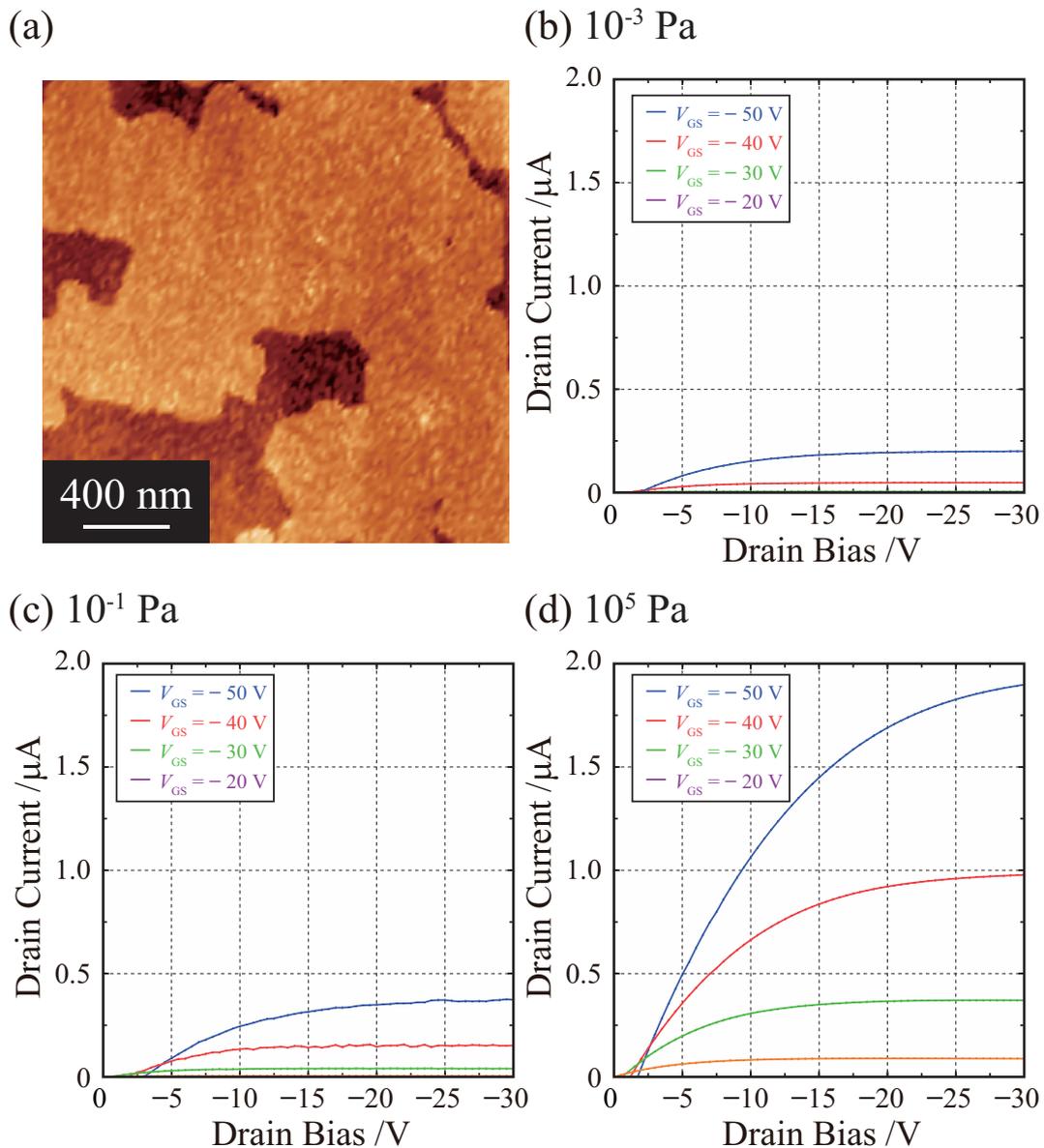


図 6.16 計測対象とした薄膜の表面形状像 (a) 高真空 10^{-3} Pa (b) 低真空 10^{-1} Pa (c) 大気 10^5 Pa (d) 中で得られた $I_{DS} - V_{DS}$ カーブ。

抗 R_{GB} は $7 \text{ G}\Omega$ ほどであり、本来計測されるべき電流は 0.1 nA オーダとなる。これがわれわれの計測系の範囲内に十分おさまることは図 6.15 から明らかである。すなわち、マクロ計測とデュアルプローブ計測とが一致しないという矛盾が生じる。この矛盾が生じた原因は、膜構造の差異と言うより他にない。孤立結晶系で伝導経路が限定された場合にはその経路を妨げるバウンダリ抵抗が強く影響する。一方、粒界が一様薄膜上で分布する系では、伝導経路に迂回路が存在するためバウンダリ抵抗の影響が弱められる。したがって、マクロ計測の結果は粒界の影響を過小に評価しており、局所的にはより高抵抗な伝導

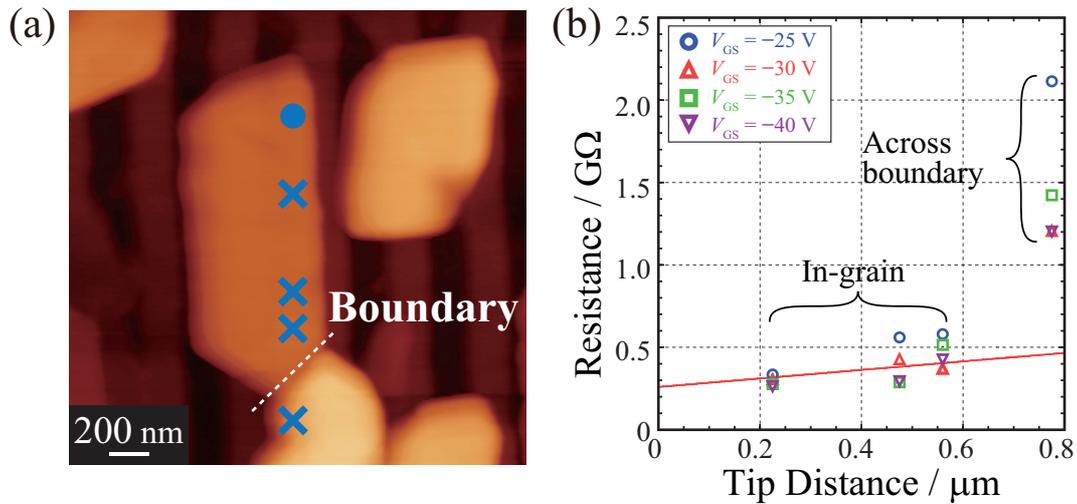


図 6.17 トランスファーライン評価した α -6T 結晶の表面形状像と各探針位置 (a) 各探針位置における抵抗値プロットの線型フィッティング (b).

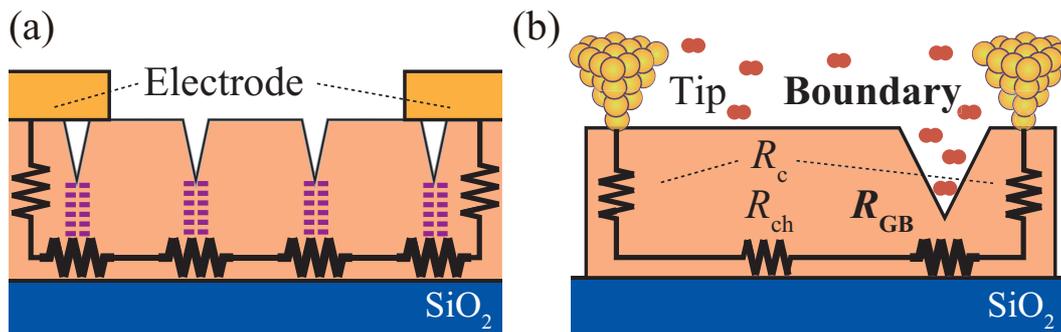


図 6.18 試料構造によるバウンダリ抵抗の差異を解釈した模式図. マクロ電極を利用した薄膜試料の場合 (a) 孤立結晶系に導電性探針をコンタクトさせた場合 (b).

経路も存在すると考えられる. 以上の見地から, 真空中における孤立結晶系のバウンダリ抵抗は $100 \text{ G}\Omega$ を超えることも想像され, この場合の電流はわれわれの計測での検出限界を下回る. 以上の推測は, グラフォエピタキシー法で作製したデバイスが示す素子性能が, 平坦基板を用いたデバイスに及ばない事実とも合致する.

バウンダリ抵抗について更に理解を深めるため, ゲートバイアスによる変化を図 6.19(a) に示す. ここでは, 計測値とそれらをフィッティングしたカーブとを併せて示している. これより, バウンダリ抵抗 R_{GB} はゲートバイアスによって指数関数的に減少することが分かる. 同様の傾向は, プローブを用いた先行研究 [250] でも示されており, 図 6.19(b) に模式的に示すバンドエッジ (band edge) ・トラップ (trap) [237, 251, 252] モデルで解釈できる. このモデルは, 結晶内でバンド的な電荷伝導が生じるのに対して, トラップ部でホッピング (hopping) 伝導が生じる事を意味する. ホッピング過程における伝導はゲートバイアスによって促進されるため, 結果として図 6.19(a) に示す傾向が得られたのである.

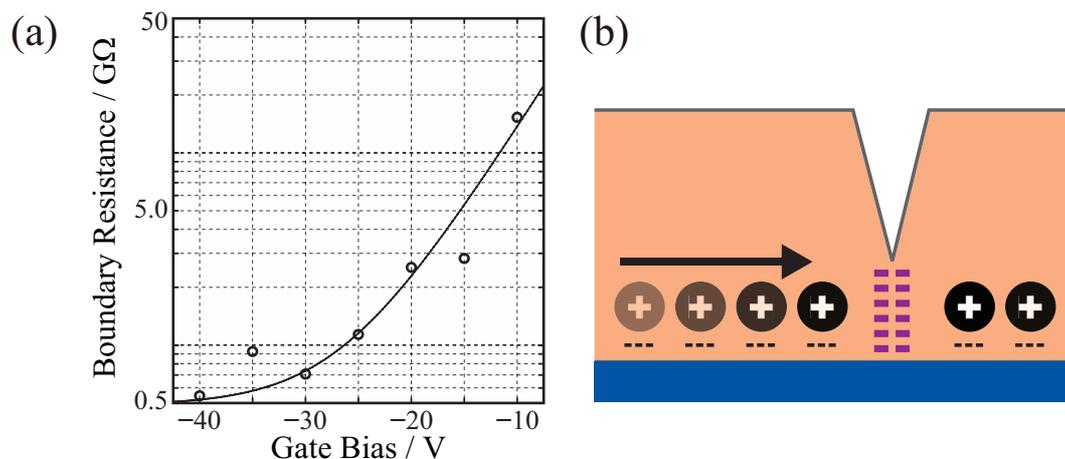


図 6.19 Si 基板に印加するゲートバイアスに対するバウンダリ抵抗 R_{GB} の指数関数的な変化 (a) バウンダリ部の影響をトラップモデルで解釈した模式図 (b).

6.4 技術的課題および展望

孤立成膜した α -6T 結晶内に電流経路を限定して実施したデュアルプローブ閉回路計測から、多結晶試料を対象にした先行報告より 2 桁高い移動度が示された。また、電流経路に粒界を含ませた計測から、粒界部における抵抗が電荷輸送を律速する過程であることがわかった。これらはペンタセン計測時とは異なり、真に局所的な電気伝導を計測したものと判断できる。

今後の展望としては、分子配向に起因する電気伝導の異方性を評価することが挙げられる。分子配置の理論解析 [222] における分子間のトランスファー積分 (transfer integral) 値から α -6T 結晶の電気伝導は herringbone 平面で最大 1: 10 ほどの異方性を示すと見積もられる。分子系における電荷輸送の異方性と微視的構造とを関連付けることは物性解明面で意義深いだけでなく、デバイス応用においても最適なゲートチャネル方向を定めるための基礎となる。

これに対して考慮すべきは導電性探針による電界分布である。接触面が円形となる探針同士が作る電界分布には拡がりが生じるため、探針の位置変化による方向づけが試料に対してダイレクトに伝わらない恐れがある。このため、より異方性の高い標準試料を用いて 2 探針が作る電界と得られる電流との関係とを予備実験する必要がある。また、グラフォエピタキシー法による成膜ではトレンチパターン凹凸の影響が顕在化し、ひとつの結晶を対象にした異方性評価には凹凸の影響を加味した補正が必要となる。

6.5 本章のまとめ

本章では第 5 章でのペンタセン計測における, 試料状態に起因する不確定な要素を取り除いて物性計測を実施した. このために利用したグラフォエピタキシー成膜では, その蒸着量・蒸着レート・基板パターンの最適化に取り組んだ. 得られた孤立結晶は, 同手法を用いて成膜された多結晶と比べて 2 桁高い移動度を示した. また, 複数の孤立結晶が連結した多結晶系においては, 粒界に生じるバウンダリ抵抗が電荷輸送を律速することを示した. その証左としては, マクロな物性計測で得られた雰囲気依存特性との比較やゲート依存特性などを挙げた.

第 7 章

総括および今後の展望

本論文の総括を述べるとともに、各章で洗いだした課題について今後の展望を述べる。また、本システムの将来展望を掲げて本論文の締めくくりとする。

7.1 総括

本論文では、有機分子系における微視的な電荷輸送の解明を目的とし、デュアルプローブ原子間力顕微鏡を開発して計測応用した研究内容について記述した。

システム開発面では「環境制御機構」および「プローブ走査機構」の開発内容について述べた。環境制御にあたっては、雰囲気温度の制御機構を設計開発して周囲温度のゆらぎを低減するとともに、真空および置換ガス環境下での安定動作を実現した。これにより、原子間力顕微鏡の通常用途である表面観察に加え、計測応用時の安定性・条件制御の双方を強化することができた。プローブ走査機構の開発においては、計測現場から必要とされる性能を見出し、粗動機構やその格納部など固定機構を含む全体設計と走査機構の構造最適化に取り組んだ。シミュレーションおよび試作品から得られた走査性能は、物性計測に適用するに有効な直交・高速動作を示した。

計測応用面では、有機薄膜デバイス構造を念頭に置いた「注入」「伝導」機構について評価した。ジアセチレンを対象とした“局所バイアス・電位計測”ではポリジアセチレン結晶系への電荷注入特性を明らかにした。この際、環境制御機構を利用して大気・真空・窒素環境で計測をおこない、周囲環境による特性変化を評価する事ができた。また、電位計測時に利用した走査機構の性能限界から開発面への課題を提起した。ペンタセン単一グレイン上での“デュアルプローブ閉回路計測”では、導電性探針で電気伝導を評価する手法を確立した。これにより探針接触の影響を切り分けて得た評価結果は、グレイン構造内における局所粒界の存在を示唆した。これを受けて実施したオリゴチオフエン計測では、緻密な条件制御で微細加工基板上に孤立結晶を成膜した。孤立結晶系で得た電気伝導特性は従来値より 2 桁大きな電界効果移動度を示し、従来技術では不可能であった単結晶由来の電荷輸送特性を実測する事に成功した。複数の結晶からなる孤立系の計測からは、粒界部における抵抗値が結晶内よりも 1 桁増大する結果が得られた。環境制御機構を利用した真空・大気環境下での評価結果は、主として粒界部の抵抗値が雰囲気で変調されることを示した。ナノスケール結晶系で得られたこれら事実は、素子構造を利用した先行研究で踏み込みきれなかった局所現象を微視的に評価できたことを意味する。

7.2 課題および今後の展望

本研究でのシステム開発・計測応用に関する主要な取り組みを以下に簡潔にまとめる。その上で、これらをつなぎあわせて中期的な展望を述べる。

システム開発

各章における開発内容を以下に整理する。

第2章【デュアルプローブ原子間力顕微鏡の概要および環境制御機構の開発】

- ▷ 慣性駆動スライダ導入のためのパルス増幅回路の開発
- ▷ ペルチエ素子による温度制御機構の開発
- ▷ 真空排気系の制振機構およびガス置換機構の開発

第3章【新規プローブ走査機構の設計開発および動作性能評価】

- ▷ 走査軸の直交性改善に向けたフレクシャ機構の最適寸法設計
- ▷ 有限要素法および実測による走査機構の変位・共振特性評価
- ▷ 作製した走査機構を用いた表面形状イメージング

環境制御機構の開発における展望は、計測場面での条件制御域を拡張することである。温度制御機構の改良策としては、ペルチエユニットのフィン部における熱拡散を促すことと、保温庫内の温度分布を一様にするのが考えられる。いずれの場合でもノイズ増大が懸念されるため、ファンの代替として庫外で水冷機構を用いる、ペルチエ素子取り付け位置を対称構成にするなどの検討も必要である。また、雰囲気制御にあたっては置換ガス流量を制御しての定量計測や化学ドーピングなどの応用が見通される。

プローブ走査機構の開発における展望は、広範囲走査・高速走査など求められる性能に応じる機構を設計することである。本研究ではフレクシャ部の剛性を調整して直交走査を実現したが、同種のアプローチで高速性能に重きを置いた機構を作製することもできる。また、より精密な走査を実現するためには、走査機構にクローズドループ (closed-loop) 制御を組み込むことも有用である。その際には、走査機構の動作を妨げないように位置検出センサの配置を検討しなければならない。

以上のシステム開発を複合した展望としては、プローブ位置の絶対・相対位置制御が提案できる。ペルチエ機構と走査機構とを連携させれば、温度ゆらぎとプローブ位置の熱ドリフト変位とを相互に関連づけて制御に組み込むことができる。これにより、試料に対する両プローブの位置やプローブ同士の位置関係を自動制御する機構を実現すれば、計測時の再現性・安全性を飛躍的に向上させることができる。

計測応用

各章から得られた知見を以下に整理する。

第 4 章 【局所バイアス・電位計測によるジアセチレン結晶の電荷注入評価】

- ▷ 重合前後の試料における電荷注入特性の変化
- ▷ 印加バイアスの極性に応じた注入電荷の挙動
- ▷ 有機材料における酸素ドーピング効果と注入特性の関連

第 5 章 【デュアルプローブ閉回路計測によるペンタセン薄膜の電気伝導評価】

- ▷ ペンタセン薄膜内の単一グレインが示す電気伝導特性
- ▷ ペンタセン薄膜に対する探針のコンタクト抵抗
- ▷ トランスファーライン法によって見積もられるチャンネル移動度

第 6 章 【ナノスケール結晶系におけるオリゴチオフエン分子の電荷輸送評価】

- ▷ 孤立結晶を作製するためのグラフォエピタキシー成膜条件
- ▷ 孤立結晶が示す電気伝導特性とその律速過程
- ▷ 雰囲気に対するバウンダリ抵抗のふるまいの変化

ジアセチレン計測での展望は、重合状態やガス流量に対する定量評価である。モノマー結晶に紫外線・X 線を照射、あるいは、加熱処理をして結晶相の異なるポリマー結晶を作製すれば、その分子配置と抵抗値とを結びつけた評価ができる。また、酸素・ヨウ素などの流入量を制御すれば、ドーピング作用を表面電位として定量化することができる。

ペンタセン計測での展望は、グレイン構造内での局所伝導計測である。グレイン構造の詳細把握には、表面形状観察に加えてポテンシャルや表面電位、摩擦力計測などを併用することが有用である。ただし、試料サイズが更に微細化することが想定されるため、探針位置制御や探針径の最適化を含めたアプローチが必要である。

オリゴチオフエン計測での展望は、単一結晶内で面内伝導の異方性を評価することである。この際、議論に足りうる評価値を確保するためには、探針の位置関係を自動的に回転させる制御が求められる。^{*1} これには、各々のプローブの走査機構を連携させて、相互の位置関係を把握しながら位置関係を制御する機構が必要である。

以上の計測応用を複合した展望としては“局所バイアス・電位計測”と“閉回路計測”の連携動作が考案できる。逐次的に独立利用した試みは本論文内で述べたが、これらを複合利用すれば電位分布と伝導電流をマッピング面上で関連づけられる。これにより、局所的な注入・伝導機構を包括して評価すれば、素子動作を総合的に評価することができる。

^{*1} 試料を回転させた場合にはその回転中心が 2 探針の中央に位置するとは限らないため、プローブ側の位置関係を制御しなければならない。

7.3 将来展望

以上に述べてきた開発・評価を経た末に本システムが切り拓く未来像を図 7.1 に示す。この模式図が意図する点はふたつある。ひとつめは「液中環境での動作」である。プローブ技術を駆使した生体試料評価は近年ますます盛んとなっており、それらを *in vivo* 評価することは物性探索および新規デバイス創成の双方から極めて意義深い。本システムにあってもこれは例外ではなく、刺激応答計測を生化学的に応用した“抗体付着・抗原反応計測”が望まれる。この際、抗原と抗体との特異反応を評価することを考慮すれば、もうひとつの意図である「マルチプローブ制御」が浮き彫りとなる。すなわち、異種抗体で修飾したプローブを独立制御すれば、抗原に対する特異・非特異吸着を能動的に評価することができる。

これら応用にあたっては、液中環境でのプローブ間干渉やプローブ同士の衝突回避など、システム開発へ要求する要素が確として存在する。これらを厳密に扱うには流体力学的な相互作用や非線型現象の解析など、容易ではない開発課題が浮上するものと考えられる。しかしながら、本システムは汎用性高く種々の問題に対応できることが本研究によって示された。したがって、われわれのプローブシステムが拓く未来は輝かしいものであることを確信し、ここに筆を擱く次第である。

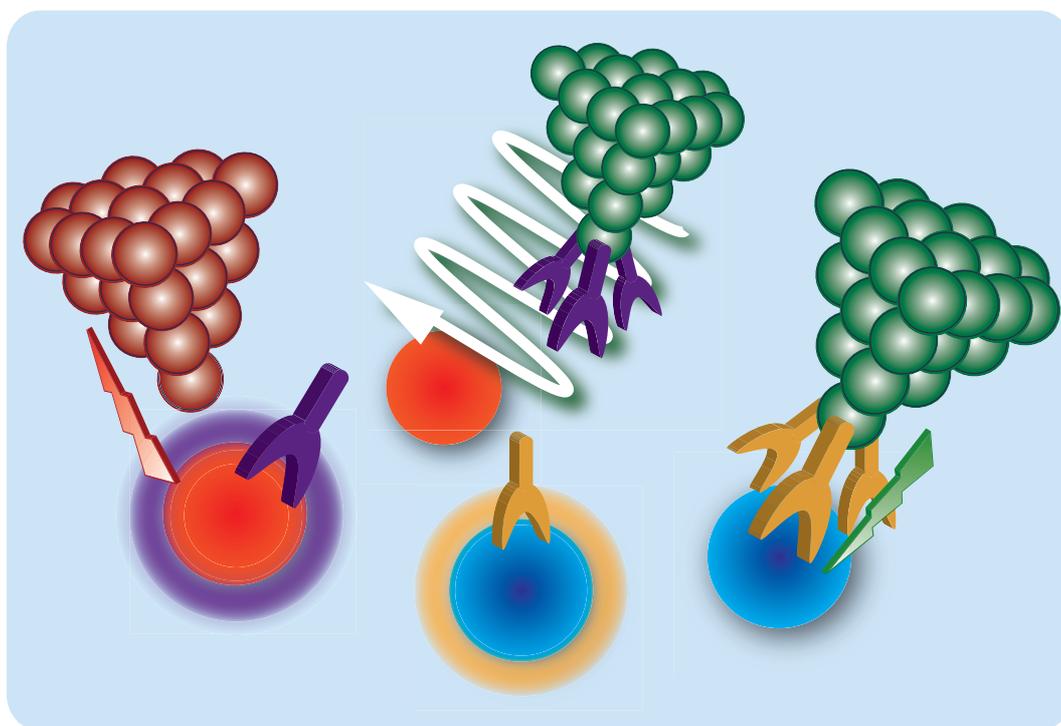


図 7.1 マルチプローブ技術が切り拓く未来像。多環境下で複数プローブを連携制御することで多種多様な計測ニーズに対応して新たな知見を探索する。

付録 A

原子間力顕微鏡 (AFM) の基礎原理

ここでは、本論文中での理解をスムーズにするために AFM の概要を把握しておく。なお、本論文中では AFM に用いるプローブのうち、片持ち梁構造を“カンチレバー”と呼び、その自由端側に作製された鋭利な突起構造を“探針”(tip)と呼んで区別する。AFM は「探針 – 試料間相互作用の検出系」と「プローブ・試料位置の駆動系」とに分けられる。前者は、プローブおよび光学系・制御回路などで構成される繊細な微小信号を扱う部分である。[\[253\]](#) 顕微鏡としての AFM の性能は主にここで決まると言ってよく、ふつう AFM と言えばイメージされるのもこの部分である。一方、後者は高圧増幅器 (high voltage amplifier: HVA) などで増幅した数百 V レベルの大信号で圧電素子を駆動する部分である。

探針 – 試料間相互作用の検出

探針と試料が接近する状況を究極的に突き詰めると、それぞれを構成する原子同士の相互作用を考えることになる。この際、無極性の中性分子が接近したときに生じる相互作用は Lennard-Jones ポテンシャル [\[254\]](#) で近似できる。[\[255\]](#)

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (\text{A.1})$$

r は原子間距離、 ϵ は結合エネルギー、 σ は平衡状態における原子間距離である。測定対象の試料を 2 次元の無限平面とみなして探針先端の形状を曲率半径 R の放物面とすれば、探針 – 試料系のポテンシャル U_{ts} は原子数密度 n を用いて [\(A.2\)](#) 式で表わされる。

$$U_{\text{ts}}(r) = \frac{2}{3}\pi^2 R \epsilon n^2 \sigma^5 \left\{ \frac{1}{210} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 - \left(\frac{\sigma}{r} \right) \right\} \quad (\text{A.2})$$

[\(A.2\)](#) 式より、距離 d だけ離れた探針 – 試料間に生じる相互作用力 $F_{\text{ts}}(d)$ を得る。

$$F_{\text{ts}}(d) = - \left. \frac{dU_{\text{ts}}}{dr} \right|_{r=d} = \frac{2}{3}\pi^2 R \epsilon n^2 \sigma^4 \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \right\} \quad (\text{A.3})$$

ここで $F_{\text{ts}} > 0$ は探針 – 試料間に作用する斥力、 $F_{\text{ts}} < 0$ は引力を意味する。[\(A.3\)](#) 式に典型的な値として $\epsilon = 0.01$ eV、 $\sigma = 0.25$ nm、 $n = 5.0 \times 10^{28}$ m⁻³、 $R = 50$ nm を代入すると図 [A.1](#) に示す相互作用力 – 距離特性 (force curve, フォースカーブ) が得られる。

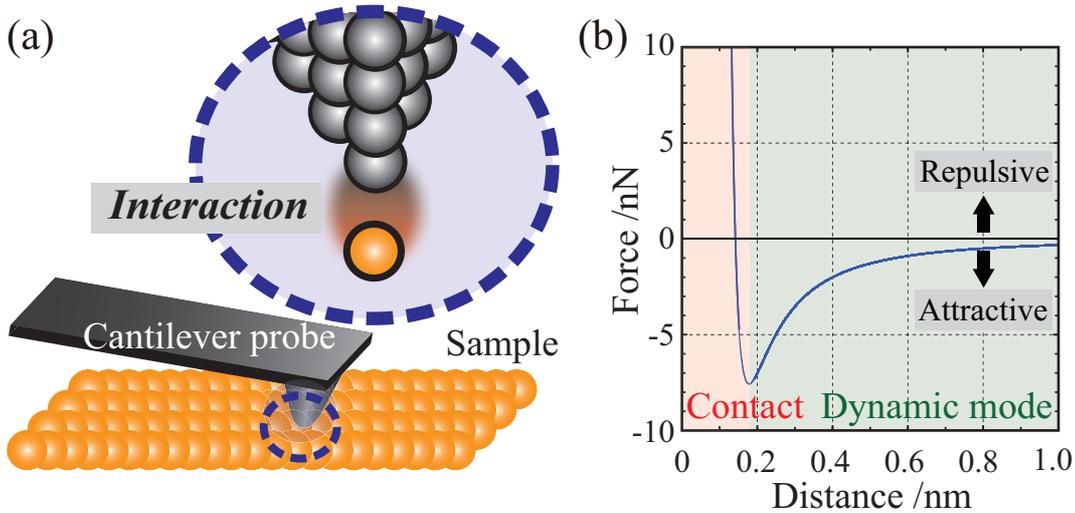


図 A.1 カンチレバープローブの探針と試料の間ではたらく相互作用の模式図 (a) (A.3) 式から求めた相互作用力. 探針変位の検出方法によって動作領域が異なる (b).

探針変位の検出方法

静止させたカンチレバーに生じるカンチレバーのたわみから探針 - 試料間の相互作用を検出する方式をスタティック (static) モードと呼ぶ. ここで, カンチレバーのばね定数を k , カンチレバーのたわみによる探針位置変位を Δz とすると $F_{ts} = k\Delta z$ の関係から相互作用が検出できる. このモードでは探針を試料に接触させた状態でたわみが検出される事が多いため, コンタクト (contact) モードと称されることもあるが, 原理上の両者はまったく同一というわけではない. スタティックモードでは, カンチレバーの静的なたわみを一定に保ちながら観察をおこなう. すなわち, このたわみ変化さえ検出してやれば観察が実現できることになる.

一方, カンチレバーを自由共振周波数 f_0 付近で振動させ, 試料との相互作用により生じる共振特性変化を利用する方式をダイナミック (dynamic) モードと呼ぶ. この方式では, カンチレバー振動の機械的 Q 値を活用した高感度観察が実現できるため 昨今の AFM で主流とされている. ダイナミックモードで検出される相互作用力 F_{ts} を考える際には, カンチレバーの動的なたわみ振動が調和振動子で近似される. ここでは, 探針 - 試料間の相互作用は図 A.2 に示すように復元力として扱われる.

F_{ts} の影響を受けたカンチレバーの共振周波数 f'_0 は (A.4) 式で表わされる.

$$f'_0 = \frac{\omega'_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - dF_{ts}/dz}{m}} \quad (\text{A.4})$$

ここで m はカンチレバーの実効的な質量である. (A.4) 式は, カンチレバーの共振周波数が $dF_{ts}/dz > 0$ 領域では共振特性が負にシフトし $dF_{ts}/dz < 0$ 領域では正にシフトすることを示す. このうち, 共振周波数が負シフトした場合の例を図 A.2 に示す. この共振

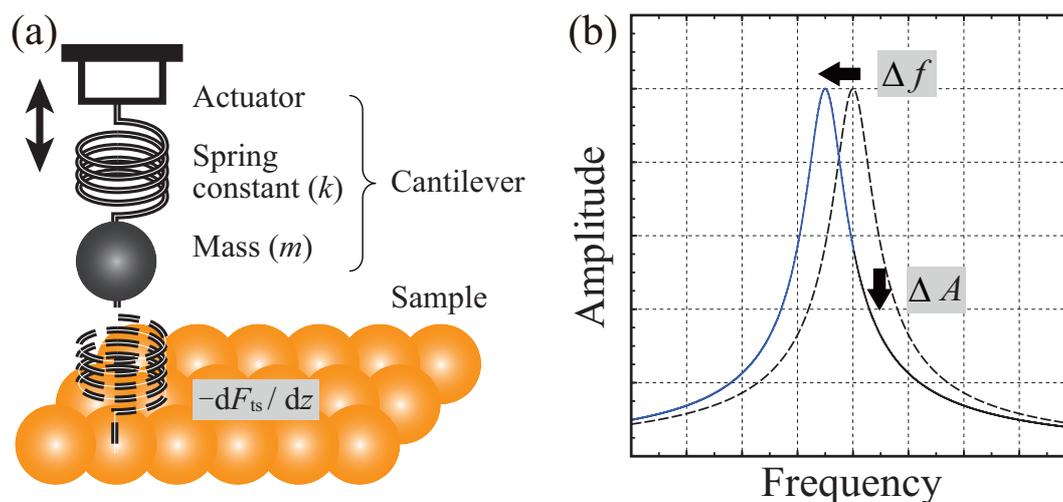


図 A.2 探針 - 試料系の調和振動子モデル. 探針 - 試料間の相互作用は dF_{ts}/dz でモデル化される (a) カンチレバーの共振カーブ. 相互作用で特性が変化する (b).

特性の変化は、振動振幅変化 ΔA や周波数変化 Δf として観測でき、各々が一定に保たれる。これらはそれぞれ振幅変調 (amplitude modulation) 検出方式 AFM (AM-AFM)、周波数変調 (frequency modulation) 検出方式 AFM (FM-AFM) と呼ばれる。

探針の変位を検出する際には、図 A.3 に示す「光てこ (optical beam deflection: OBD) 法」が一般的に用いられる。ここでは、レーザダイオード (laser diode: LD) からの光をカンチレバー背面に照射し、反射光を 4 分割フォトディテクタ (photodetector: PD) で電気信号に変換する。カンチレバーが相互作用力を受ける際に生じる機械的なたわみ (deflection) は反射光の角度を変化させる。PD の各セグメントで検出される電流値はこれに伴って変化するため、各々の検出信号を加減算すればカンチレバーのたわみを検出することができる。以上の原理から、光てこ法は、正確には、カンチレバーの角度変化を検出する手法と言える。したがって、レーザ光の照射位置によって検出感度が変化する点には留意する必要がある、通常の AFM では観察前に繊細な調節作業が必要とされる。

探針 - 試料間距離制御の原理

ここでは、探針 - 試料間距離の制御手法であるコンタクト・AM・FM モードについて順を追って詳細を見ていこう。スタティックモード AFM での制御の流れを図 A.4 に示す。PD で検出した探針変位はプリアンプ部において電流から電圧へと変換されてフィードバック回路における検出信号として入力される。この際、探針の接触力は目標値 (reference) により設定することができる。フィードバック回路内においては、積分ゲイン (integral gain) および比例ゲイン (proportional gain) ・低域通過フィルタ (low pass filter: LPF) による探針 - 試料間距離の z 変位に対する追従性を調整することができる。フィードバック回路の出力である操作信号は表面形状像へ変換される一方、高圧増幅器で

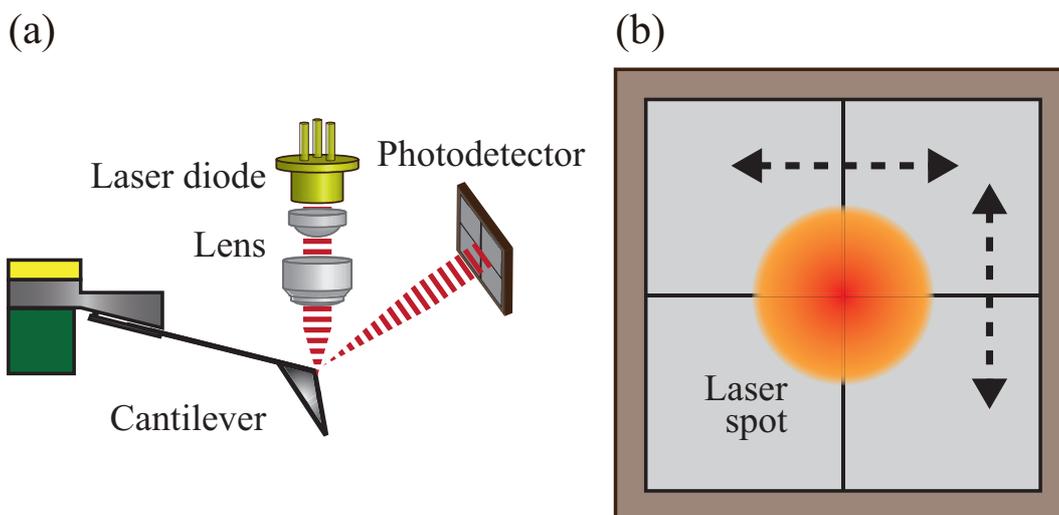


図 A.3 光てこ法による変位検出の模式図. カンチレバーに照射したレーザー光の反射をフォトディテクタで受光する (a) フォトディテクタ面でのレーザースポット (b).

増幅されて z 駆動用の piezo 素子に入力される. なお, この z 駆動用の piezo 素子は, プローブ側にかぎらず, 試料側に備え付けられることもある. また, 同様に観察時の走査においても, 高圧増幅器で増幅した走査信号でプローブ側あるいは試料側のいずれかが駆動される.

ダイナミックモード AFM 動作の流れを図 A.5 に示す. 探針変位の検出系やフィードバック回路についてはスタティックモードと同様である. 異なるのは, カンチレバーが励振されるため, 検出するたわみ量が動的に変化することである. これを振幅変調 (AM) で検出するか, 周波数変調 (FM) で検出するかによって途中の経路に変化がある.

まずは, 比較的簡素な AM 検出方式について流れを追う. 一定の周波数で強制励振されたカンチレバーは, 試料との相互作用により, その共振特性の変化に伴う振幅変化 ΔA を生じる. この ΔA を一定に保つことが試料の高さを計測することに相当する. カンチレバーの励振には, piezo 素子を用いる方法, レーザを用いる方法, 磁場を用いる方法などが存在するが, ここでは piezo 素子を用いた場合について図示している. 励振振幅および周波数は任意に定めることができ, ポテンショメータ等の設定値と局所発振器からの出力が掛け合わされて励振用の piezo 素子に入力される. フィードバック回路に入力される検出信号は, 高域通過フィルタ (high pass filter: HPF) で振動振幅から直流成分を取り除いた後の実効値 (root mean square: RMS) である. よって, reference 入力で定める振幅値との差分がフィードバック回路で扱われ, スタティックモード同様に z 駆動および形状像への変換がおこなわれる.

次に, やや構成が複雑な FM 検出方式の流れを見てみよう. FM 検出方式が AM 検出方式と大きく異なるのは, カンチレバーが自励発振するところにある. したがって, 励振周波数は振動中のカンチレバー自身のものとなる. この自励発振についてはふたつの選択肢

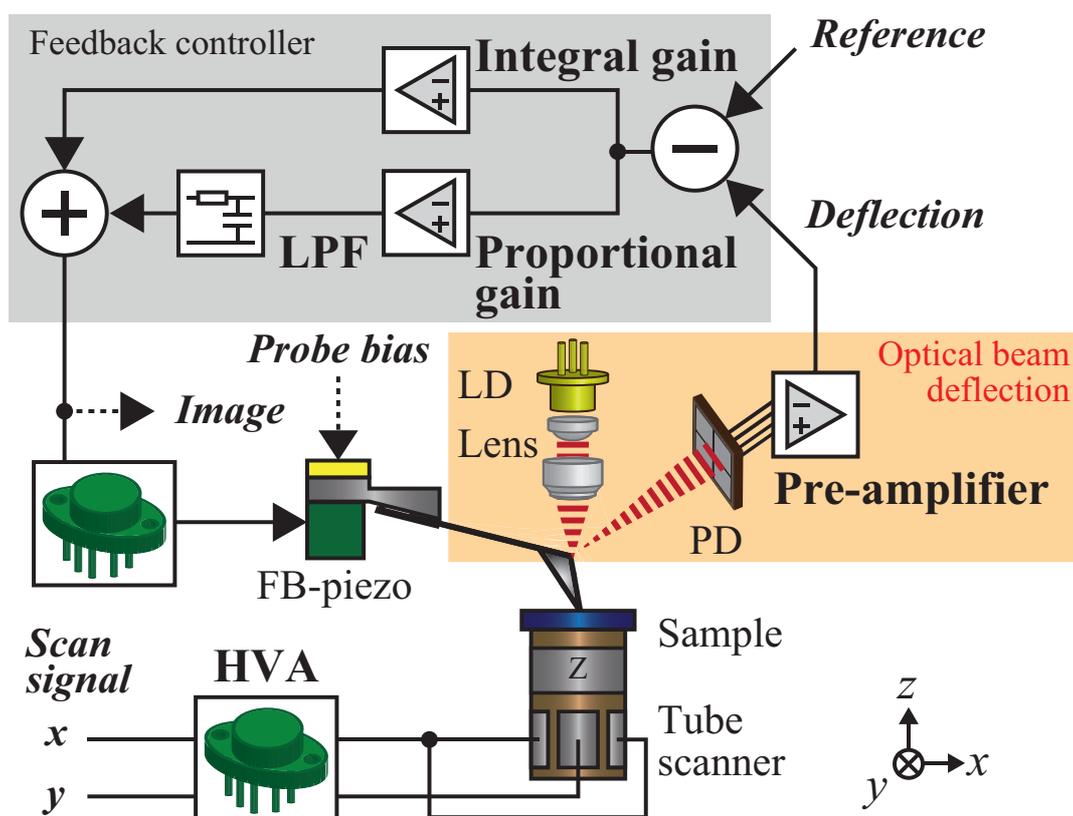


図 A.4 スタティックモード AFM 制御の模式図. 検出した探針変位と Reference 値との差をフィードバック回路に入力してカンチレバーのたわみ量を制御する.

がある. ひとつは, 光てこ法で検出したたわみ信号からそのまま周波数成分を取り出す方法で, もうひとつは, 位相同期回路 (phase locked loop: PLL) を用いる方法である. 後者では, デジタル式の圧電制御水晶発振器 (voltage-controlled crystal oscillator: VCXO) を利用して周波数変化 Δf が検出される. ここで VCXO への入力周波数に対する出力電圧は, 限られた周波数領域でのみ線型にふるまう. このため, たわみ信号はヘテロダイン (heterodyne) 変換で高周波化された後にコンパレータでデジタル情報に変換される.

これらいずれかの手法で取り出された周波数情報は, 移相器 (phase shifter) で発振位相条件を満たすように調整されたのち, 振幅信号と掛け合わされて励振信号となる. ここに, 振幅成分については, AM 同様に任意に定める場合と, たわみ信号の実効値を入力とする AGC (automatic gain control) を用いる場合とがある. AGC ではカンチレバー振動の散逸エネルギー (dissipation) を検出することもできる. なお, FM 検出方式におけるフィードバック回路の検出信号は VCXO の出力である.

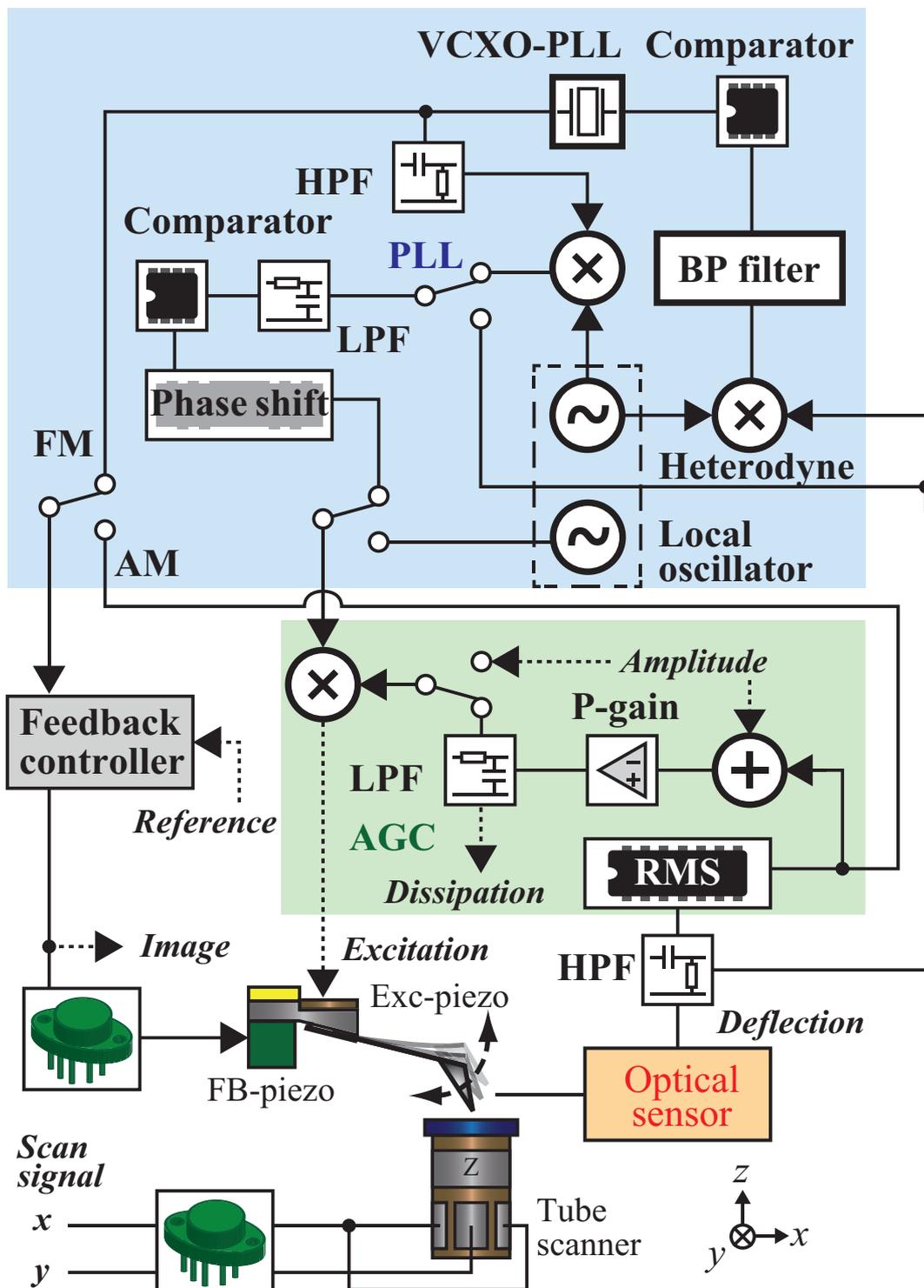


図 A.5 ダイナミックモード AFM 制御の模式図. 探針 - 試料間相互作用によるカントレバー振動の変化を検出してフィードバック制御により探針位置を制御する.

付録 B

ケルビンプローブ表面力顕微鏡の測定原理

ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin-probe force microscopy: KFM) は、巨視的な系を対象にした電位測定手法である振動容量法 (ケルビン法) を走査プローブ技術に応用した電位分布測定手法である。本論文では、有機薄膜の局所的な表面電位分布を計測する際に用いた。

元来 AFM で検出する探針 - 試料間相互作用には、様々な物理に起因する力が混在する。このうち KFM では、探針 - 試料間にはたらく静電気力を検出することで探針 - 試料間の仕事関数の差 (contact potential difference: CPD) を計測する。

図 B.1(a) に仕事関数 ϕ_t , ϕ_s をもつ探針・試料のエネルギーバンド構造を示す。両者が接触する前の真空準位 (vacuum level) が等しいという仮定の上で探針・試料を接地すると、両者のフェルミ準位 (Fermi level) が一致して接触電位差 $V_{CPD} = (\phi_s - \phi_t)/e$ が生じる。探針先端が局所的に平坦であると考えれば、探針 - 試料系は平行平板のキャパシタとみなすことができる。ここで、探針 - 試料間に変調信号 $V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega_m t)$ を印加する。この時に探針 - 試料間にはたらく静電気力は、静電ポテンシャル U_{ts} を振動方向 z で偏微分することで求められる。

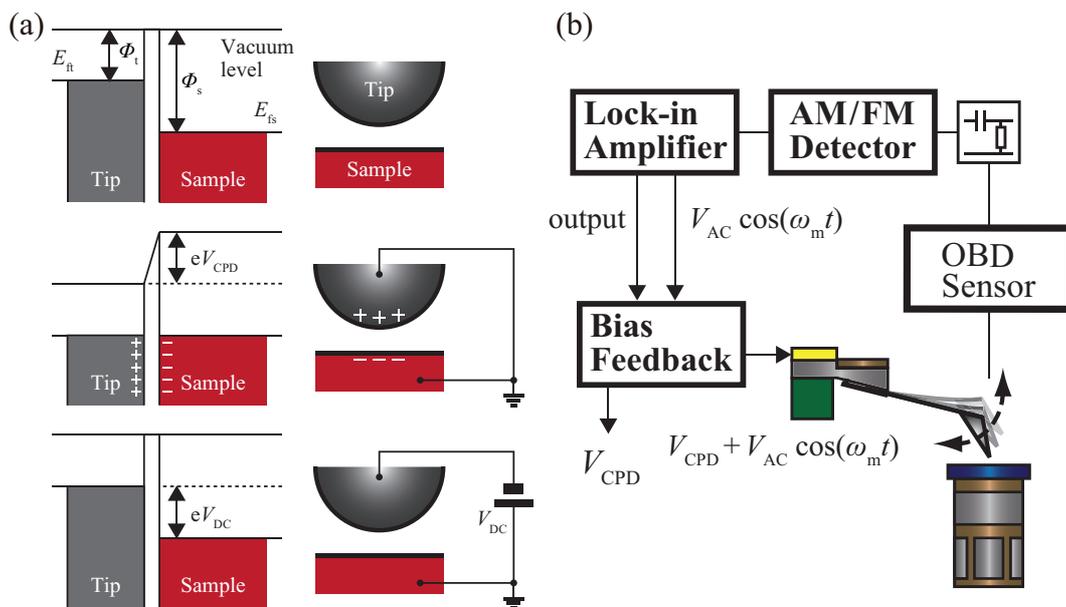


図 B.1 接触・バイアス印加前後の探針と試料のエネルギーバンド (a) KFM 制御の模式図. 検出した静電気力を打ち消す制御で接触電位差を零位法的に計測する (b).

$$F_{\text{ele}} = \frac{\partial U_{\text{ts}}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{1}{2} C_{\text{ts}} (V_{\text{m}} + V_{\text{CPD}})^2 \right\} \quad (\text{B.1})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\partial C_{\text{ts}}}{\partial z} \left[\left\{ (V_{\text{DC}} + V_{\text{CPD}})^2 + \frac{V_{\text{AC}}^2}{2} \right\} \right] \quad (\text{B.2})$$

$$+ 2(V_{\text{DC}} + V_{\text{CPD}})V_{\text{AC}} \cos(\omega_{\text{m}}t) \quad (\text{B.3})$$

$$\left. + \frac{V_{\text{AC}}^2}{2} \cos(2\omega_{\text{m}}t) \right] \quad (\text{B.4})$$

これより変調角周波数 ω_{m} 成分を含む項を取り出して次式を得る.

$$(F_{\text{ele}})_{\omega_{\text{m}}} = \frac{\partial C_{\text{ts}}}{\partial z} (V_{\text{DC}} + V_{\text{CPD}})V_{\text{AC}} \cos(\omega_{\text{m}}t) \quad (\text{B.5})$$

静電気力 F_{ele} には直流成分および交流成分 $\omega_{\text{m}}, 2\omega_{\text{m}}$ が含まれる. このうち (B.5) 式で表される ω_{m} 成分は $V_{\text{DC}} = -V_{\text{CPD}}$ となるような V_{DC} を印加すれば打ち消されることが分かる. KFM ではこれを利用して, 試料表面の各点で静電気力の ω_{m} 成分 $(F_{\text{ele}})_{\omega_{\text{m}}}$ をロックイン (lock-in) 検出する. これにより $(F_{\text{ele}})_{\omega_{\text{m}}} = 0$ となる V_{DC} を試料 (あるいは探針) に印加することで, 零位法的に接触電位差 V_{CPD} を測定して試料表面の電位分布像を取得することができる. 図 B.1(b) にこれら信号の流れを示す.

付録 C

利用した機器類の個別名称と用途

本システム内で利用した機器類の名称・メーカー・用途を表 C.1 にまとめる。

表 C.1 利用した機器類の個別名称と用途

名称	メーカー	一般名称・用途
4200-SCS	Keithley	半導体パラメータ計測装置
6487	Keithley	電圧源内蔵ピコアンメータ
902	Invensys Eurotherm	温度コントローラ
AE0203D04F	NEC/トーキン	積層ピエゾアクチュエータ
ATEC-FM, NCPt	NanoWorld AG	カンチレバープローブ
BA4825	エヌエフ回路設計ブロック	高速バイポーラ電源
CU30	mechOnics ag	MX35 駆動
HS50	エスケー	シリコンシート
KU-2608	カイセ	デジタルマルチメータ
LabVIEW	National Instruments	コントローラ類
LAX-101	朝日分光	Xe ランプ
LI5650	エヌエフ回路設計ブロック	ロックインアンプ
M-2629B	メステック	ピエゾ素子のドライブ
M499-1CB	シロ産業	保温庫
MX35	mechOnics ag	慣性駆動スライダ
OPA544	Texas Instruments	電圧増幅器
OQW-11-3.8	マックエイト	連結ソケット (雄)
PCW-1-1	マックエイト	連結ソケット (雌)
PMC-70-1A	菊水電子工業	直流電流減
PSR-BV α 248-12A	アイシン精機	ペルチエユニット
SCH-20	サンハヤト	放熱用シリコン
ST-3512	岩通計測	静電容量方式変位計
TDS2024B	テクトロニクス (TFF)	デジタルオシロスコープ
UMP-1000	ユニソク	慣性駆動スライダ
Z0.4T3 \times 6R-FYX(C-6)	富士セラミックス	圧電セラミック振動子
ZED-N50	日本ゼオン	現像液
ZEP-520A-7	日本ゼオン	電子線レジスト

業績

発表論文

- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige: "Investigations of Local Electrical Properties of Pentacene Thin Films by Dual-Probe Atomic Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 08LB10 (2010).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada: "Visualization of Charge Injection Processes in Polydiacetylene Thin Film Grains by Dual-Probe Atomic Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 085201 (2013).
- E. Tsunemi, K. Kobayashi, N. Oyabu, **M. Hirose**, Y. Takenaka, K. Matsushige, and H. Yamada: "Development of multi-environment dual-probe atomic force microscopy system using optical beam deflection sensors with vertically incident laser beams", *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 083701 (2013).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada: "Influence of grain boundary on electrical properties of organic crystalline grains investigated by dual-probe atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 173109 (2013).

国際学会発表

- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: "Investigations of Local Electrical Properties of Pentacene Thin Films by Dual-Probe Atomic Force Microscopy", 17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, S2-2(Oral), Atagawa Heights, Shizuoka, Japan (2009/12/10).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: "Investigation of local electrical properties of organic thin films by dual-probe atomic force microscopy", 13th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, P2-1-5(Poster), Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Japan (2010/8/2).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: "Local Electrical Characteristics of Oligothiophene Crystal Islands studied by Dual-probe Atomic Force Microscopy", 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 11C-6-2(Oral), Rihga Royal Hotel Kokura, Fukuoka, Japan (2010/11/11).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: "Local

Electrical Characteristics of Oligothiophene Crystal Islands Studied by Dual-Probe Atomic Force Microscopy”, 2010 MRS Fall Meeting, VV7.4(Oral), Sheraton Boston Hotel, Boston, Massachusetts, USA (2010/12/1).

- **M. Hirose**, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: ”Local Electrical Transport Measurements of Organic Thin Films by Dual-Probe Atomic Force Microscopy”, 15th International Conference on Thin Films, P-S17-06(Poster), Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan (2011/11/10).
- **M. Hirose**, K. Kobayashi and H. Yamada: ”Local Electrical Injection and Transport Measurements on Diacetylene Thin Films by Dual-Probe Atomic Force Microscopy”, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, D-7-O25-003(Oral), Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan (2012/9/25).
- **M. Hirose**, E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: ”Local Electrical Characteristics of Diacetylene Thin Film Grains Studied by Dual-Probe Atomic Force Microscopy”, International Conference on Nanoscience + Technology 2012, NE4.3(Oral), Sorbonne, Paris, France (2012/11/24).
- **M. Hirose**, K. Kobayashi, H. Yamada: ”Local Electrical Bias Application and Potential Measurements on Diacetylene Thin Film Grains by Dual-Probe Atomic Force Microscopy”, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, S3-3(Poster), Okinawa Kariyushi Urban Resort Naha, Okinawa, Japan (2012/12/17).
- **M. Hirose**, K. Kobayashi and H. Yamada: ”Influence of domain boundary on electrical properties of oligothioli crystalline grains investigated by dual-probe AFM”, International Scanning Probe Microscopy Conference, Session5 (Oral), University of Bourgogne, Dijon, France (2013/7/2).

国内学会発表

- **広瀬政晴**, 常見英加, 小野山有亮, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針原子間力顕微鏡によるオリゴチオフエン単一結晶グレインの電気特性測定」第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 31p-ZA-2(口頭), 筑波大学 (2009/3/31).
- **広瀬政晴**, 常見英加, 谷田真司, 野田圭, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針原子間力顕微鏡によるペンタセン薄膜の局所電気特性測定」第 70 回応用物理学会学術講演会, 11a-ZK-7(口頭), 富山大学 (2009/9/11).
- **広瀬政晴**, 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針原子間力顕微鏡によるジアセチレン多結晶膜の局所電気特性測定」第 57 回応用物理学会関係連合講演会,

- 19p-ZF-6(口頭), 東海大学 (2010/3/19).
- 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針原子間力顕微鏡によるオリゴチオフエン孤立結晶の電気特性測定」第 71 回応用物理学会学術講演会, 16a-P9-20(ポスター), 長崎大学 (2010/9/16).
 - 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針 AFM によるオリゴチオフエン結晶の大気/真空中電気特性測定」第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 26p-CD-12(口頭), 神奈川工科大学 (2011/3/26).
 - 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針 AFM によるオリゴチオフエン微結晶のナノ電気特性測定」第 72 回応用物理学会学術講演会, 2a-ZB-8(口頭), 山形大学 (2011/9/2).
 - 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針 AFM によるジアセチレン薄膜の局所電気特性測定」第 59 回応用物理学会関係連合講演会, 17p-GP4-6(ポスター), 早稲田大学 (2012/3/17).
 - 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文: 「2 探針 AFM によるジアセチレン薄膜上での局所電荷注入・電気伝導計測」第 73 回応用物理学会学術講演会, 11p-H1-11(口頭), 愛媛大学・松山大学 (2012/9/11).
 - 広瀬政晴, 常見英加, 小林圭, 山田啓文: 「多環境動作 2 探針 AFM によるジアセチレン薄膜の表面電位計測」第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 30a-D3-7(口頭), 神奈川工科大学 (2013/3/30).
 - 広瀬政晴, 小林圭, 山田啓文: 「2 探針 AFM によるオリゴチオフエン薄膜結晶の局所ドメイン電気伝導計測」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-C5-1(口頭), 同志社大学 (2013/9/16).

セミナー発表など

- M. Hirose, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: "Local Electrical Transport Properties of Organic Thin Films Studied by Dual-Probe Atomic Force Microscopy", 第 5 回 GCOE 国際シンポジウム, ポスター, 京都大学桂キャンパス (2012/3/9).
- M. Hirose, K. Kobayashi, H. Yamada: "Local electrical bias application and potential measurements on diacetylene thin film grains by dual-probe atomic force microscopy", 6th International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering, Poster, Kyoto University (2013/3/11).
- 広瀬政晴: 第 23 回分子工学若手夏の学校, 口頭, グランドホテル六甲スカイヴィラ, 神戸 (2009/9/29). 【プレゼンテーション賞受賞】
- 広瀬政晴: 「2 探針原子間力顕微鏡による有機半導体薄膜の局所電気特性測定」, 第 2

- 回 GCOE セミナー道場, 口頭およびポスター, 淡路夢舞台会議場 (2009/10/30-31).
- 広瀬政晴: 第 2 回有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会, 口頭, 九州大学 (2011/9/6).
 - 広瀬政晴: 「2 探針原子間力顕微鏡による有機薄膜の局所電気特性計測」, 第 4 回 GCOE セミナー道場, 口頭およびポスター, 関西セミナーハウス (2011/9/9-10).
 - 広瀬政晴, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針原子間力顕微鏡による有機微結晶の局所電気特性評価」, 融合ナノ基盤第 4 回若手研究者交流会, 口頭およびポスター, 京都大学桂キャンパス・船井哲良記念講堂 (2011/7/22). 【優秀賞受賞】
 - 広瀬政晴: 「デュアルプローブ原子間力顕微鏡 - 装置開発と計測応用 - 」, 融合ナノ基盤 第 4 回 成果報告会, 口頭およびポスター, 京都大学桂キャンパス・船井哲良記念講堂 (2012/3/13).
 - 広瀬政晴: 「デュアルプローブ原子間力顕微鏡システムによる有機材料評価」, 第 5 回 セミナー道場, 口頭およびポスター, 淡路夢舞台会議場 (2012/11/16-17).
 - 広瀬政晴: 「デュアルプローブ原子間力顕微鏡システムの開発および計測応用」, 第 6 回 セミナー道場, 口頭およびポスター, ラフォーレ琵琶湖 (2013/9/27-28).

謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻准教授・山田啓文先生のご指導のもとでおこないました。夢と現実を調和させながら広く深く研究を推し進める志を示していただき、あらゆる場面で適切な距離感をもってご指導くださった様々な事柄は、自立した研究者としての自覚を育みたいへん貴重な原動力となりました。ここに深謝いたします。

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻教授・田中一義先生には、本論文のご審査を賜るとともに副指導教員として門外漢の私に化学の‘いろは’をご指導くださいました。ディスカッションや雑誌会の場では、他研究を鋭く読み解く先生の洞察眼に触れ、分野横断を常とする本研究に幅広い視野を与えることができました。ここに深謝いたします。

京都大学大学院工学研究科電子工学専攻教授・川上養一先生には、本論文のご審査を賜るとともに副指導教員として電子物性から装置開発にわたり総合的なご指導をいただきました。異種のプロブシステムについて先行する開発進捗状況をうかがえたことが刺激となり負けじと装置開発を推進する動機付けとなりました。ここに深謝いたします。

京都大学大学院白眉プロジェクト助教・小林圭先生には、研究活動のあらゆる場面で相談に乗っていただきともすれば迷走しがちな本研究の針路に明かりを灯してくださいました。研究居室での先生の存在感が大きな心の支えとなり、私的な面でも手厚くご支援いただいたことで、博士課程の困苦をくぐりぬける事ができました。ここに深謝いたします。

元京都大学大学院工学研究科電子工学専攻教授・松重和美先生には、研究という大天空を飛び渡るフロンティア精神を示していただきました。私が博士課程での研究を遂行することができたのは、新しいものを求める野次馬精神と流行に埋もれない内実ある実行力を先生のもとで学ぶことができたからだ実感しております。ここに深謝いたします。

慶応義塾大学理工学部電子工学科専任講師・野田啓先生からは、本研究室に在籍の折、研究に取り組むひたむきな真摯さを学びました。有機分子の電子物性に関してディスカッションさせていただいたことは、装置開発の土壌に物性評価という苗を根付かせ、計測応用で大輪の花を目指す意志に結びつきました。ここに深謝いたします。

元京都大学大学院工学研究科電子工学専攻助手・故 堀内俊壽先生からは、研究に懸ける誠実な意志とモノ作りに関する技術屋魂を学びました。ご指導いただいた工作機械の取り扱いや、ともに工作室で過ごした濃密な作業経験は、装置開発のため機械加工をする際に必要不可欠なスキルとなりました。ここに深謝いたします。

株式会社堀場製作所・樋口誠司氏、小松原隆司氏には、有機分子の電気伝導計測で利用した導電性カンチレバーをご提供いただきました。決して容易ではない表面加工にご協力くださったことで、応用計測に多数のカンチレバーを必要とする本研究のボトルネックを解消することができました。ここに深謝いたします。

京都大学次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ拠点・大村英治氏には、京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク在籍の折、本研究の試料作製における電子線リソグラフィ工程にご協力いただき、結晶計測の要であるグラフォエピタキシー技術を実践することができました。ここに深謝いたします。

千葉工業大学工学部電気電子情報工学科准教授・佐藤宣夫先生からは、京都大学に在籍の折、デュアルプローブシステム開発にかける情熱を学びました。その身に満ち溢れるエネルギーを緻密な作業に注ぎ込むお姿を目標にすることで、装置製作という遠大なテーマを走りきることができました。ここに深謝いたします。

元電子材料物性工学研究室研究員・大藪範昭氏には、本研究室に在籍の折、デュアルプローブシステムの制御に関わるソフトウェアを開発していただきました。プログラムのカスタマイズにも個別にご対応くださり、研究室独自の仕様にもとづく本システムの制御を実現することができました。ここに深謝いたします。

大阪大学基礎工学部電子物理学科助教・宮戸祐治先生からは、本研究室に在籍の折、豊富な知的好奇心と卓越した技術・知識を融合させる姿勢を学びました。これら両者が揃った状態で実を結ぶことを日常的に目の当たりにすることで、自身の領域外へと思索を拡げる意識を育むことができました。ここに深謝いたします。

静岡大学教育学部技術教育講座講師・改正清広先生からは、本研究室に在籍の折、緻密な研究スケジュールリングを学びました。研究室配属直後に装置の取り扱いをご指導していただいた折には、局地的なスキル以外にも、実験前後の資料準備や報告書作成など、総合的な研究基盤を身に付けることができました。ここに深謝いたします。

元電子材料物性工学研究室所属・常見英加女史は、本研究の先達者としてたいへん大きな存在であり、学位取得後にも細やかな気配りとサポートをしていただきました。本研究における取り組みは、女史が開発した装置をベースにしたものであり、この大樹の幹がなければ本論文という枝葉は決して茂ることはありませんでした。ここに深謝いたします。

九州大学先導物質化学研究所融合材料部門研究員・服部真史先生からは、本研究室に在籍の折、研究と日常の両面でバランスよく後進を指導する姿勢を学びました。豪快さと繊細さが同居する柔軟で懐深い研究スタンスは私にとって常に羨望の的であり、オンとオフを使い分けるフレキシブルな研究者としての理想像でした。ここに深謝いたします。

京都大学電子材料物性工学研究室に在籍した先輩および後輩の諸氏からは、よく遊びよく学ぶ全力全開な旧松重研魂を学びました。とりわけ、小野山有亮氏には修士課程在籍時に AFM および有機材料の取り扱いについて手ほどきをいただき、研究生生活におけるスタートダッシュを切ることができました。ここに深謝いたします。

京都大学電子材料物性工学研究室の現役メンバーとしてともに在籍した、博士研究員の木村邦子女史、鈴木一博氏、梅田健一氏および博士・修士課程学生の木村知玄氏、崔子鵬氏、山岸裕史氏、伊藤史晃氏、高垣俊介氏、木南裕陽氏、野田晃浩氏および学部学生の清水太一氏、長谷川俊氏、李文堯氏、研究生の黄子玲女史とは、彩り深い研究生生活を分かち合うこと

が出来ました。誰ひとり欠けても実現しなかった濃厚な日々におくことができ、同期学生が不在の研究生活を無事に乗り切ることができました。今後の皆さまのご活躍を祈念するとともに、自分自身も負けずにいっそう精進する次第です。ここに深謝いたします。

事務補佐員の林田知子女史、元事務補佐員の藤井ひろみ女史には、研究室におけるあらゆる営みを関して手厚くサポートしていただきました。予算の執行や物品の購入などの面で機に応じて適切なお指導くださったことで、事務作業に追われることなく研究業務に集中することができました。ここに深謝いたします。

本研究の遂行にあたっては、学会やセミナー等のイベントで様々な研究者・企業の方々と交流することができました。なかでも、応用物理学会・有機分子バイオエレクトロニクス分科会関連の諸氏とは、泊まりこみのセミナーなどで親睦を深めることもできました。同分野・異分野から貴重なご意見をいただけたことに深く感謝いたします。

本研究における機械設計にあたっては、加工業者の方々から現場視点でのご意見をいただき、特にプローブ走査機構のサイズ決定時に判断基準をもつことができました。ここに深く感謝致します。

本論文の作成にあたっては、いくつかのフリーソフトウェアを利用いたしました。これら優れたプログラムの作者さまに深く感謝いたします。

研究を遂行するにあたり、快適な研究環境を提供していただいた日本学術振興会ならびに GCOE プログラムに深く感謝いたします。

研究生活において、滋養ある食事を提供していただいた大学生協食堂およびベーカリーの皆さま、船井交流センターにおいて学内運動施設を運営していただいたスタッフの皆さまに深く感謝いたします。

最後に、私の研究生活を支えてくれた、家族・友人たちに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Council of Competitiveness, *Innovate America - Thriving in a World of Challenge and Change* (2004).
- [2] European Commission, *Europe 2020 - A strategy for smart, sustainable and inclusive growth* (2010).
- [3] 長期戦略指針「イノベーション 25」: <http://www.cao.go.jp/innovation/> (2009).
- [4] National Economic Council, Council of Economic Advisers, and Office of Science and Technology Policy, *A Strategy For American Innovation* (2011).
- [5] European Commission, *Horizon 2020 - The Framework Programme for Research and Innovation* (2011).
- [6] 文部科学省, 平成 24 年版科学技術白書 (2012).
- [7] A. Aviram and M. A. Ratner: *Chemical Physics Letters* **29** (1974) 277.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Physical Review Letters* **49** (1982) 57.
- [9] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: *Physical Review Letters* **56** (1986) 1972.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber: *Physical Review Letters* **56** (1986) 930.
- [11] G. Meyer and N. M. Amer: *Applied Physics Letters* **53** (1988) 1045.
- [12] D. Rugar, H. J. Mamin and P. Guethner: *Applied Physics Letters* **55** (1989) 2588.
- [13] M. Tortonese, R. C. Barrett and C. F. Quate: *Applied Physics Letters* **62** (1993) 834.
- [14] S. Watanabe and T. Fujii: *Review of Scientific Instruments* **67** (1996) 3898.
- [15] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan and A. J. Melmed: *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 980.
- [16] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe: *Journal of Applied Physics* **61** (1987) 4723.
- [17] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: *Journal of Applied Physics*

- 69 (1991) 668.
- [18] S. Kitamura and M. Iwatsuki: *Japanese Journal of Applied Physics* **34** (1995) L145.
- [19] F. J. Giessibl: *Science* **267** (1995) 68.
- [20] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni and G. Meyer: *New Journal of Physics* **12** (2010) 125020.
- [21] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth and G. Meyer: *Science* **325** (2009) 1110.
- [22] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon and G. Meyer: *Science* **337** (2012) 1326.
- [23] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Applied Physics Express* **4** (2011) 125102.
- [24] K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Kimura, S. Ido, K. Suzuki, T. Imai, K. Tagami, M. Tsukada and H. Yamada: *The Journal of Chemical Physics* **138** (2013) 184704.
- [25] S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige and H. Yamada: *ACS Nano* **7** (2013) 1817.
- [26] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: *Applied Physics Letters* **58** (1991) 2921.
- [27] K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000) 3827.
- [28] Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 1633.
- [29] S. Barbet, R. Aubry, M.-A. di Forte-Poisson, J.-C. Jacquet, D. Deresmes, T. Mélin and D. Théron: *Applied Physics Letters* **93** (2008) 212107.
- [30] M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo and K. Tanaka: *Synthetic Metals* **137** (2003) 887.
- [31] N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *Applied Physics Letters* **91** (2007) 162105.
- [32] Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 02BD03.
- [33] S. J. Tans and C. Dekker: *Nature* **404** (2000) 834.
- [34] N. R. Wilson and D. H. Cobden: *Nano Letters* **8** (2008) 2161.
- [35] X. Wei, N. Aoki, T. Yahagi, K. Maeda, J. P. Bird, K. Ishibashi and Y. Ochiai: *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 04DN05.
- [36] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe: *Applied Physics Letters* **50** (1987) 1455.

-
- [37] V. F. Puentes, P. Gorostiza, D. M. Aruguete, N. G. Bastus and A. P. Alivisatos: *Nature Materials* **3** (2004) 263.
- [38] L. Kong, L. Zhuang and S. Y. Chou: *IEEE Transactions on Magnetics* **33** (1997) 3019.
- [39] S. M. Langkat, H. Hölscher, A. Schwarz and R. Wiesendanger: *Surface Science* **527** (2003) 12.
- [40] C. Lazo, V. Caciuc, H. Hölscher and S. Heinze: *Physical Review B* **78** (2008) 214416.
- [41] A. Schwarz, D. Z. Gao, K. Lämmle, J. Grenz, M. B. Watkins, A. L. Shluger and R. Wiesendanger: *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 1105.
- [42] M. Dreyer and R. Wiesendanger: *Applied Physics A* **61** (1995) 357.
- [43] J. J. Kopanski, J. F. Marchiando and J. R. Lowney: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **14** (1996) 242.
- [44] K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Applied Physics Letters* **81** (2002) 2629.
- [45] K. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, K. Usuda and H. Yamada: *Applied Physics Letters* **90** (2007) 083101.
- [46] T. W. Kelley, E. L. Granstrom and C. D. Frisbie: *Advanced Materials* **11** (1999) 261.
- [47] T. W. Kelley and C. D. Frisbie: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **18** (2000) 632.
- [48] H. Lee, Y. Keun Lee, T. Nghia Van and J. Young Park: *Applied Physics Letters* **103** (2013) 173103.
- [49] P. De Wolf, M. Geva, T. Hantschel, W. Vandervorst and R. B. Bylisma: *Applied Physics Letters* **73** (1998) 2155.
- [50] P. Eyben, F. Clemente, K. Vanstreels, G. Pourtois, T. Clarysse, E. Duriau, T. Hantschel, K. Sankaran, J. Mody, W. Vandervorst, K. Mylvaganam and L. Zhang: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **28** (2010) 401.
- [51] A. Schulze, T. Hantschel, P. Eyben, A. S. Verhulst, R. Rooyackers, A. Vandooren and W. Vandervorst: *Ultramicroscopy* **125** (2013) 18.
- [52] S. V. Kalinin and D. A. Bonnell: *Physical Review B* **65** (2002) 125408.
- [53] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang and S. X. Mao: *Nano Letters* **4** (2004) 587.
- [54] K. Pan, Y. M. Liu, Y. Y. Liu and J. Y. Li: *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 187223.
- [55] R. Proksch, R. Lal, P. K. Hansma, D. Morse and G. Stucky: *Biophysical Journal* **71** (1996) 2155.

- [56] Y. E. Korchev, C. L. Bashford, M. Milovanovic, I. Vodyanoy and M. J. Lab: *Biophysical Journal* **73** (1997) 653.
- [57] C.-C. Chen, Y. Zhou and L. A. Baker: *ACS Nano* **5** (2011) 8404.
- [58] G. Meyer and N. M. Amer: *Applied Physics Letters* **57** (1990) 2089.
- [59] S. Ryu and C. Franck: *Langmuir* **27** (2011) 13390.
- [60] R. Álvarez-Asencio, J. Pan, E. Thormann and M. W. Rutland: *Tribology Letters* **50** (2013) 387.
- [61] G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson and J. M. R. Weaver: *Applied Physics Letters* **72** (1998) 2900.
- [62] G. Wielgoszewski, P. Sulecki, T. Gotszalk, P. Janus, D. Szmigiel, P. Grabiec and E. Zschech: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **28** (2010) C6N7.
- [63] J. Juszcyk, M. Krzywiecki, R. Kruszka and J. Bodzenta: *Ultramicroscopy* **135** (2013) 95.
- [64] C. Lee, T. Itoh and T. Suga: *Sensors and Actuators A: Physical* **72** (1999) 179.
- [65] 佐藤宣夫: PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能走査プローブ顕微鏡の開発およびその応用に関する研究: Ph.D. thesis (2003).
- [66] 中原雅之: 圧電薄膜カンチレバーを用いたツインプローブ原子間力顕微鏡の開発: 修士論文 (2004).
- [67] N. Satoh, E. Tsunemi, Y. Miyato, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, K. Matsushige and H. Yamada: *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5543.
- [68] E. Tsunemi, N. Satoh, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5636.
- [69] 常見英加: デュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発及びナノスケール電気特性評価への応用: Ph.D. thesis (2011).
- [70] E. Tsunemi, K. Kobayashi, N. Oyabu, M. Hirose, Y. Takenaka, K. Matsushige and H. Yamada: *Review of Scientific Instruments* **84** (2013) 083701.
- [71] Applied NanoStructures: <http://www.appnano.com/>.
- [72] NanoWorld AG: <http://www.nanosensors.com/>.
- [73] C. W. Tang and S. A. VanSlyke: *Applied Physics Letters* **51** (1987) 913.
- [74] A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando: *Applied Physics Letters* **49** (1986) 1210.
- [75] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom: *IEEE Electron Device Letters* **18** (1997) 87.
- [76] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui: *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 15732.
- [77] Y.-Y. Noh, J.-J. Kim, Y. Yoshida and K. Yase: *Advanced Materials* **15** (2003) 699.

-
- [78] C. Reese and Z. Bao: *Materials Today* **10** (2007) 20.
- [79] A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 12202.
- [80] A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 1342.
- [81] メステック: <http://mess-tek.co.jp/>.
- [82] Texas Instruments: <http://www.ti.com/>.
- [83] W. J. Carr and D. A. Colling: *Journal of Applied Physics* **44** (1973) 875.
- [84] M. Shiga: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1** (1996) 340.
- [85] N. Suehira, Y. Tomiyoshi, Y. Sugawara and S. Morita: *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 2971.
- [86] Y. Sugawara, Y. Sano, N. Suehira and S. Morita: *Applied Surface Science* **188** (2002) 285.
- [87] D. W. Pohl and R. Möller: *Review of Scientific Instruments* **59** (1988) 840.
- [88] M. Abe, Y. Sugimoto, T. Namikawa, K. Morita, N. Oyabu and S. Morita: *Applied Physics Letters* **90** (2007) 203103.
- [89] T. Kaasgaard, C. Leidy, J. H. Crowe, O. G. Mouritsen and K. Jørgensen: *Biophysical Journal* **85** (2003) 350.
- [90] アイシン精機: <http://www.aisin.co.jp/>.
- [91] H. Rost, J. Ficker, J. S. Alonso, L. Leenders and I. McCulloch: *Synthetic Metals* **145** (2004) 83.
- [92] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski and T. J. Marks: *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 15259.
- [93] A. Caboni, E. Orgiu, M. Barbaro and A. Bonfiglio: *IEEE Sensors Journal* **9** (2009) 1963.
- [94] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta and J. T. López Navarrete: *The Journal of Chemical Physics* **109** (1998) 10419.
- [95] J. Cambedouzou, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney and C. Laurent: *Physical Review B* **69** (2004) 235422.
- [96] Physik Instrumente: <http://www.physikinstrumente.com/>.
- [97] piezosystem jena: <http://www.piezosystem.com/>.
- [98] G. Binnig and D. P. E. Smith: *Review of Scientific Instruments* **57** (1986) 1688.
- [99] R. Dürselen, U. Grunewald and W. Preuss: *Scanning* **17** (1995) 91.
- [100] G. Schitter and A. Stemmer: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* **12** (2004) 449.
- [101] H. J. M. T. S. Adriaens, W. de Koning and R. Banning: *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* **5** (2000) 331.

- [102] T. Ando, N. Kodera, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito and A. Toda: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **98** (2001) 12468.
- [103] T. Ando, N. Kodera, Y. Naito, T. Kinoshita, K. Furuta and Y. Y. Toyoshima: *ChemPhysChem* **4** (2003) 1196.
- [104] M. Yokokawa, C. Wada, T. Ando, N. Sakai, A. Yagi, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu: *The EMBO journals* **25** (2006) 4567.
- [105] H. Yamashita, K. Voitchovsky, T. Uchihashi, S. A. Contera, J. F. Ryan and T. Ando: *Journal of Structural Biology* **167** (2009) 153.
- [106] 樋口盛一, 斎藤秀雄: 弾性および材料力学 (養賢堂, 1966).
- [107] G. Schitter, P. J. Thurner and P. K. Hansma: *Mechatronics* **18** (2008) 282.
- [108] A. J. Fleming and A. G. Wills: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* **17** (2009) 552.
- [109] M. E. Taylor: *Review of Scientific Instruments* **64** (1993) 154.
- [110] O. M. El-Rifai and K. Youcef-Toumi: *Proceedings of American Control Conference* **4** (2001) 3251.
- [111] Y. Wu, J. Shi, C. Su and Q. Zou: *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 043709.
- [112] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao and S. Hasegawa: *Surface Science* **493** (2001) 633.
- [113] D. M. Marsh: *Journal of Scientific Instruments* **39** (1962) 493.
- [114] W. Xu and T. King: *Precision Engineering* **19** (1996) 4.
- [115] Y. M. Tseytlin: *Review of Scientific Instruments* **73** (2002) 3363.
- [116] W. O. Schotborgh, F. G. M. Kokkeler, H. Tragter and F. J. A. M. van Houten: *Precision Engineering* **29** (2005) 41.
- [117] N. Lobontiu and E. Garcia: *Computers and Structures* **81** (2003) 1329.
- [118] K. K. Leang and S. Devasia: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* **15** (2007) 927.
- [119] S.-H. Lee and T. J. Royston: *Journal of the Acoustical Society of America* **108** (2000) 2843.
- [120] Y. Wu and Q. Zou: *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **15** (2007) 936.
- [121] G. M. Clayton, S. Tien, K. K. Leang, Q. Zou and S. Devasia: *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control* **131** (2009) 061101.
- [122] K. K. Leang, Q. Zou and S. Devasia: *IEEE Control Systems Magazine* **29** (2009) 70.

-
- [123] J. W. Ryu and D.-G. Gweon: *Precision Engineering* **21** (1997) 83.
- [124] A. B. Puri and B. Bhattacharyya: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **43** (2003) 151.
- [125] 稲城正高, 米山猛: 設計者に必要な加工の基礎知識 (日刊工業新聞社, 1999).
- [126] 仁平宣弘, 朝比奈奎一: 機械材料と加工技術 (科学図書出版, 2003).
- [127] E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **28** (2010) C4D24.
- [128] M. J. Rost, L. Crama, P. Schakel, E. van Tol, G. B. E. M. van Velzen-Williams, C. F. Overgaw, H. ter Horst, H. Dekker, B. Okhuijsen, M. Seynen, A. Vijftigschild, P. Han, A. J. Katan, K. Schoots, R. Schumm, W. van Loo, T. H. Oosterkamp and J. W. M. Frenken: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 053710.
- [129] Y. Li and J. Bechhoefer: *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 013702.
- [130] Y. K. Yong, S. O. R. Moheimani, B. J. Kenton and K. K. Leang: *Review of Scientific Instruments* **83** (2012) 121101.
- [131] A. J. Fleming: *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 104701.
- [132] B. J. Kenton and K. K. Leang: *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* **17** (2012) 356.
- [133] A. Bergander, W. Driesen, T. Varidel and J.-M. Breguet: *Proceedings of 2003 International Symposium on Micromechatronics and Human Science* (2003) 309.
- [134] Y. K. Yong and S. O. R. Moheimani: *IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics* (2010) 225.
- [135] 北畠顕正, 片山健次郎: 材料力学 (コロナ社, 1939).
- [136] 村上正, 吉村虎蔵: 構造力学 (コロナ社, 1957).
- [137] 後藤尚男, 金多潔: 機械と構造物のための振動工学 (丸善株式会社, 1961).
- [138] 小林繁夫: 振動学 (丸善株式会社, 1994).
- [139] G. Temple and W. G. Bickley: *Rayleigh's principle and its applications to engineering* (Dover Publications, 1956).
- [140] 岩本卓也: 構造力学とエネルギー原理 (ブレイン図書出版, 1979).
- [141] B. A. Finlayson: *The method of weighted residuals and variational principles* (Academic Press, 1972).
- [142] W. F. Ames: *Numerical methods for partial differential equations* (Academic Press, 1977).
- [143] NEC/トーキン: <http://www.nec-tokin.com/>.
- [144] R. R. Chance and R. H. Baughman: *The Journal of Chemical Physics* **64** (1976)

- 3889.
- [145] Y. Tokura, Y. Oowaki, Y. Kaneko, T. Koda and T. Mitani: *Journal of the Physical Society of Japan* **53** (1984) 4054.
- [146] E. G. Wilson: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **8** (1975) 727.
- [147] A. S. Siddiqui and E. G. Wilson: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979) 4237.
- [148] K. J. Donovan and E. G. Wilson: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979) 4857.
- [149] W. Spannring and H. Bässler: *Chemical Physics Letters* **84** (1981) 54.
- [150] J. Nishide, T. Oyamada, S. Akiyama, H. Sasabe and C. Adachi: *Advanced Materials* **18** (2006) 3120.
- [151] T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi, K. Tsutsui, Y. Ueda and C. Adachi: *Applied Physics Express* **4** (2011) 091601.
- [152] M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: *Physical Review Letters* **91** (2003) 255501.
- [153] Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski and M. Aono: *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 8227.
- [154] B. Franklin, W. Brownrigg and M. Farish: *Philosophical Transactions* **64** (1774) 445.
- [155] I. Langmuir: *Journal of the American Chemical Society* **39** (1917) 1848.
- [156] K. B. Blodgett: *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935) 1007.
- [157] G. Wegner: *Die Makromolekulare Chemie* **145** (1972) 35.
- [158] J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott and J. Villain: *Journal de Physique (Paris)* **50** (1989) 923.
- [159] P. M. Wilson and D. C. Martin: *Journal of Materials Research* **7** (1992) 3150.
- [160] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 053704.
- [161] 一井崇: 周波数変調方式ダイナミックフォース顕微鏡を用いた有機超薄膜の分子スケール構造・物性評価に関する研究: Ph.D. thesis (2006).
- [162] K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 16353.
- [163] A. Lio, A. Reichert, J. O. Nagy, M. Salmeron and D. H. Charych: *Journal of Vacuum Science and Technology B* **14** (1996) 1481.
- [164] M. George and R. G. Weiss: *Chemistry of Materials* **15** (2003) 2879.
- [165] B. Tieke, G. Lieser and G. Wegner: *Journal of Polymer Science: Polymer*

-
- Chemistry Edition* **17** (1979) 1631.
- [166] M. Akai-Kasaya, Y. Higuchi, K. Yura, A. Yoshida, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: *Surface and Interface Analysis* **40** (2008) 1037.
- [167] J. C. Scott, J. D. J. Samuel, J. H. Hou, C. T. Rettner and R. D. Miller: *Nano Letters* **6** (2006) 2916.
- [168] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Z. W. Xie, M. J. Deen and S. Holdcroft: *Advanced Materials* **6** (1994) 838.
- [169] S. J. O'Shea, R. M. Atta and M. E. Welland: *Review of Scientific Instruments* **66** (1995) 2508.
- [170] D. Scaini, M. Castronovo, L. Casalis and G. Scoles: *ACS Nano* **2** (2008) 507.
- [171] H. Fujisawa, K. Yamada, M. Igawa, S. Nakashima and M. Shimizu: *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 09LA07.
- [172] G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou and F. Garnier: *Synthetic Metals* **51** (1992) 419.
- [173] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom: *IEEE Electron Device Letters* **18** (1997) 87.
- [174] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik and W. Weber: *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 5259.
- [175] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta and G. G. Malliaras: *Chemistry of Materials* **16** (2004) 4497.
- [176] A. Al-Mahboob, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai: *Physical Review B* **77** (2008) 035426.
- [177] H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno and K. Seki: *Physical Review B* **76** (2007) 165436.
- [178] Y. Tsuruma, A. Al-Mahboob, S. Ikeda, J. T. Sadowski, G. Yoshikawa, Y. Fujikawa, T. Sakurai and K. Saiki: *Advanced Materials* **21** (2009) 4996.
- [179] R. B. Campbell, J. M. Robertson and J. Trotter: *Acta Crystallographica* **14** (1961) 705.
- [180] J. Cornil, J. P. Calbert and J. L. Brédas: *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 1250.
- [181] R. Schmechel, M. Ahles and H. von Seggern: *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 084511.
- [182] R. B. Campbell, J. M. Robertson and J. Trotter: *Acta Crystallographica* **15** (1962) 289.
- [183] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger and K. P. C. Vollhardt: *Chemistry-*

- A European Journal* **5** (1999) 3399.
- [184] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boer and T. T. M. Palstra: *Acta Crystallographica Section C* **57** (2001) 939.
- [185] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg and G. A. Thomas: *Angewandte Chemie International Edition* **40** (2001) 1732.
- [186] T. Minari, T. Nemoto and S. Isoda: *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 769.
- [187] K. P. Puntambekar, P. V. Pesavento and C. D. Frisbie: *Applied Physics Letters* **83** (2003) 5539.
- [188] J. A. Nichols, D. J. Gundlach and T. N. Jackson: *Applied Physics Letters* **83** (2003) 2366.
- [189] K. Puntambekar, J. Dong, G. Haugstad and C. D. Frisbie: *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 879.
- [190] W.-S. Hu, Y.-T. Tao, Y.-F. Chen and C.-S. Chang: *Applied Physics Letters* **93** (2008) 053304.
- [191] T. Kimura, Y. Miyato, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 08KB05.
- [192] S. Y. Yang, K. Shin and C. E. Park: *Advanced Functional Materials* **15** (2005) 1806.
- [193] A. S. Killampalli and J. R. Engstrom: *Applied Physics Letters* **88** (2006) 143125.
- [194] S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nüesch and L. Zuppiroli: *Synthetic Metals* **146** (2004) 387.
- [195] S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nüesch and L. Zuppiroli: *Physical Review B* **69** (2004) 165201.
- [196] D. J. Wold and C. D. Frisbie: *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 5549.
- [197] S. M. Sze and K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition* (Wiley-Interscience, 2006).
- [198] J. N. Haddock, X. Zhang, S. Zheng, Q. Zhang, S. R. Marder and B. Kippelen: *Organic Electronics* **7** (2006) 45.
- [199] 金原秀療: 新規有機薄膜作製法の開発と有機 FET 特性におけるナノ構造電極の形状依存性: 修士論文 (2005).
- [200] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: *Advanced Materials* **11** (1999) 605.
- [201] A. Kahn, N. Koch and W. Gao: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41** (2003) 2529.
- [202] S. Luan and G. W. Neudeck: *Journal of Applied Physics* **72** (1992) 766.
- [203] J. Zaumseil, K. W. Baldwin and J. A. Rogers: *Journal of Applied Physics* **93**

- (2003) 6117.
- [204] H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C. D. Sheraw, J. A. Nichols and T. N. Jackson: *Solid-State Electronics* **47** (2003) 297.
- [205] P. V. Necliudov, M. S. Shur, D. J. Gundlach and T. N. Jackson: *Solid-State Electronics* **47** (2003) 259.
- [206] Y. Xu, R. Gwoziecki, I. Chartier, R. Coppard, F. Balestra and G. Ghibaudo: *Applied Physics Letters* **97** (2010) 063302.
- [207] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi: *Applied Physics Letters* **91** (2007) 203508.
- [208] T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi and H. Ito: *Applied Physics Letters* **91** (2007) 053508.
- [209] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, H. Dosch and O. H. Seeck: *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 5201.
- [210] J. Park and J. S. Choi: *Synthetic Metals* **155** (2005) 657.
- [211] F. Faupel, R. Willecke and A. Thran: *Materials Science and Engineering: R: Reports* **22** (1998) 1.
- [212] J. H. Cho, D. H. Kim, Y. Jang, W. H. Lee, K. Ihm, J.-H. Han, S. Chung and K. Cho: *Applied Physics Letters* **89** (2006) 132101.
- [213] G. A. de Wijs, C. C. Mattheus, R. A. de Groot and T. T. M. Palstra: *Synthetic Metals* **139** (2003) 109.
- [214] J. T. Sadowski, G. Sazaki, S. Nishikata, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, R. M. Tromp and T. Sakurai: *Physical Review Letters* **98** (2007) 046104.
- [215] M. Uno, Y. Tominari, M. Yamagishi, I. Doi, E. Miyazaki, K. Takimiya and J. Takeya: *Applied Physics Letters* **94** (2009) 223308.
- [216] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1977) 578.
- [217] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng and F. Garnier: *Synthetic Metals* **41** (1991) 1127.
- [218] G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui and F. Kouki: *Advanced Materials* **8** (1996) 52.
- [219] K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota and H. Koezuka: *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (1994) L1031.
- [220] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou and A. Yassar: *Synthetic Metals* **81** (1996) 163.
- [221] H. Toyoshima, K. Inoue, K. Hiraga, S. Ohno and M. Tanaka: *Surface Science* **616** (2013) 36.

- [222] X. Yang, L. Wang, C. Wang, W. Long and Z. Shuai: *Chemistry of Materials* **20** (2008) 3205.
- [223] H. I. Smith and D. C. Flanders: *Applied Physics Letters* **32** (1978) 349.
- [224] M. W. Geis, D. C. Flanders and H. I. Smith: *Applied Physics Letters* **35** (1979) 71.
- [225] S. Ikeda, K. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, K. Inaba, T. Mitsunaga and T. Shimada: *Applied Physics Letters* **88** (2006) 251905.
- [226] S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima and T. Shimada: *Journal of Applied Physics* **103** (2008) 084313.
- [227] K. Kushida, H. Takeuchi, T. Kobayashi and K. Takagi: *Applied Physics Letters* **48** (1986) 764.
- [228] A. L. Giermann and C. V. Thompson: *Applied Physics Letters* **86** (2005) 121903.
- [229] R. A. Segalman, H. Yokoyama and E. J. Kramer: *Advanced Materials* **13** (2001) 1152.
- [230] C. Park, J. Yoon and E. L. Thomas: *Polymer* **44** (2003) 6725.
- [231] T. Shimada, A. Suzuki, T. Sakurada and A. Koma: *Applied Physics Letters* **68** (1996) 2502.
- [232] S. Ikeda, M. Kiguchi, Y. Yoshida, K. Yase, T. Mitsunaga, K. Inaba and K. Saiki: *Journal of Crystal Growth* **265** (2004) 296.
- [233] S. Ikeda, Y. Wada and K. Saiki: *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 04DK19.
- [234] N. Ohashi, H. Tomii, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *Applied Physics Letters* **96** (2010) 203302.
- [235] S.-G. Li, N. Nakayama, M. Sakai, K. Kudo, R. Matsubara and M. Nakamura: *Organic Electronics* **13** (2012) 864.
- [236] 池田進, 和田恭雄, 島田敏宏, 斉木幸一朗: *真空* **50** (2007) 729.
- [237] G. Horowitz and M. E. Hajlaoui: *Advanced Materials* **12** (2000) 1046.
- [238] K. Seshadri and C. D. Frisbie: *Applied Physics Letters* **78** (2001) 993.
- [239] 小野山有亮: 高配向有機薄膜トランジスタにおける分子薄膜/金属界面の走査プローブ表面電位評価: 修士論文 (2009).
- [240] E. I. Givargizov: *Thin Solid Films* **189** (1990) 389.
- [241] C. Albonetti, M. Barbalinardo, S. Milita, M. Cavallini, F. Liscio, J.-F. Moulin and F. Biscarini: *International Journal of Molecular Sciences* **12** (2011) 5719.
- [242] 川口剛: ケルビンプローブ原子間力顕微鏡を用いた高配向性有機超薄膜/金属界面の

電子物性評価: 修士論文 (2004).

- [243] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave and F. Garnier: *Chemistry of Materials* **7** (1995) 1337.
- [244] H. Kojima and T. Mori: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **84** (2011) 1049.
- [245] M. Leufgen, U. Bass, T. Muck, T. Borzenko, G. Schmidt, J. Geurts, V. Wagner and L. W. Molenkamp: *Synthetic Metals* **146** (2004) 341.
- [246] C. Reese and Z. Bao: *Advanced Functional Materials* **19** (2009) 763.
- [247] A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 12202.
- [248] C. Väterlein, B. Ziegler, W. Gebauer, H. Neureiter, M. Stoldt, M. S. Weaver, P. Bäuerle, M. Sokolowski, D. D. C. Bradley and E. Umbach: *Synthetic Metals* **76** (1996) 133.
- [249] S. D. Wang, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and J. X. Tang: *Applied Physics Letters* **94** (2009) 083309.
- [250] T. W. Kelley and C. D. Frisbie: *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 4538.
- [251] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung and H. E. Katz: *Physical Review B* **57** (1998) 2271.
- [252] O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra: *Applied Physics Letters* **87** (2005) 052102.
- [253] K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 4383.
- [254] J. E. Jones: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **106** (1924) 441.
- [255] K. Kobayashi: *Applications of Scanning Probe Methods to Surface Investigations on Ultrathin Organic Film*: Ph.D. thesis (2000).