

SPMによる化学反応操作とナノ加工

Manipulation of chemical reaction based on SPM and its application to nanofabrication

杉村 博之 / Hiroyuki Sugimura

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) による表面加工および原子・分子操作は、究極の微細加工技術として、SPMが発明された当初より現在にいたるまで、その主要な研究分野のひとつを構成している【1-5】。これまでに、さまざまな加工原理が提案され実証されてきたが、なかでも、SPMによる試料表面の化学反応の制御と操作は、最も広範囲に適用されかつ成功している例であろう。例えば、SPMプローブ先端から放出される電子によって、電子線CVDや電子線レジスト膜の露光が行われた【6,7】。また、SPMプローブ-試料間にパルス電圧を印加することで、吸着分子の重合をイニシエートしたり【8】、シリコン表面を局部的に水素化する【9】ことが、原子・分子スケールで可能であることが示されている。より化学的な方法としては、SPMプローブを触媒として試料表面の化学反応を制御する手法がある。PtやPdのような白金族金属のSPMプローブを用いて試料表面の水素化を局部的に進めたり、酵素や有機スルホン酸等の有機分子を探針表面に被覆して表面化学修飾を行うなどの研究が行われた【10-14】。

SPMによる化学反応操作で、もっとも一般的な手法として定着しているのは、表面吸着水を利用した電気化学反応の局所的な操作である【15,16】。この方法では、真空中・溶液中等の特別な環境を用意する必要が無く、大気圧下で(多くの場合は大気中で)の実行が可能であること、重要な電子材料であるシリコンを含め比較的多種多様な材料の微細加工に適用できることが特徴である。本稿では、この局所的電気化学反応操作による表面修飾について、筆者らの研究結果を中心に紹介する。

2. SPMによる酸化反応の操作

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) の探針直下で、シリコン表面の酸化が促進されることが、1990年にDagataらおよびNagaharaらによって相次いで報告された【17,18】。Dagataらは大気中で水素終端化シリコン表面を、Nagaharaらはフッ酸水溶液中のシリコン表面を、それぞれSTM探針で走査することで、局所的に酸化反応を誘起した。彼らの実験は、探針が正に試料が負になるような極性で電圧を印加していた。Nagahara自身によっても指摘されたように、負にバイアスしたシリコン表面での酸化反応の促進は、アノード表面で酸化反応が起こりカソード表面で還元反応が起こるといった通常の電気化学反応から見ると、異常な現象である。もともと酸化しやすい物質であるシリコンが、水素終端化

されていたりフッ酸中におかれているため酸化膜が無い状態にあるという特殊な場合に起こる現象であると理解された。

電場の印可された状態での金属や半導体基板上への電気化学的酸化膜成長は、基板を正に分極しておくと効率的に進行する。すなわち、陽極酸化(anodization)である。筆者らは、水素終端化シリコンのSTM酸化特性のバイアス電圧および極性依存性を研究し(図1)、1)試料が正になる極性でも酸化が進行すること、2)電気化学的に酸化の起こりやすい正の試料電位の方が、負の試料電位の場合よりもより効率的に酸化が進行すること、3)さらに、印加電圧と酸化膜厚が直線関係にあり、アノード上での電気化学的酸化反応、すなわち陽極酸化と同じ挙動であることを示した【19】。

陽極酸化(anodization)は、金属や半導体の表面に酸化膜を形成する、ごく一般的な電気化学プロセスである。したがって、陽極酸化によって酸化膜形成できる材料であれば、SPMによってその表面上へ酸化膜ナノパターンを形成できる可能性がある。筆者らは、SPM陽極酸化による酸化膜ナノパターン形成に関する一連の研究を行い、金属材料表面の局所的酸化反応操作が可能であることを実証した(図2)【20-22】。SPMプローブ直下における局所的な陽極酸化のメカニズムは、プローブ/試料間に形成される吸着水カラムが、微小な電気化学セルとして働いていると考えることで、一応の説明ができる。

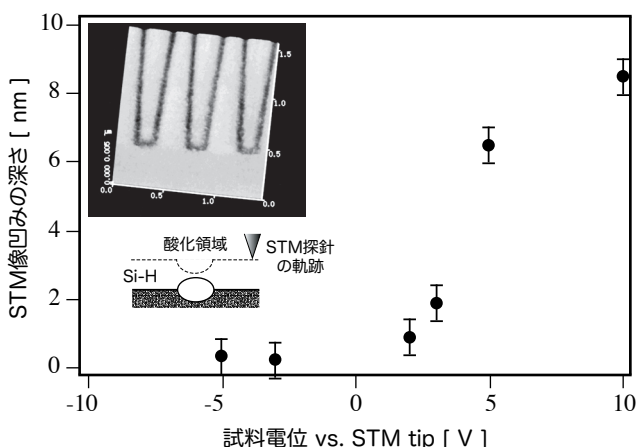


図1 STMによる水素終端化シリコン表面の局所酸化。図中の画像は、試料電位 +5V vs. STM tip, 設定電流値 = 0.1nA, 走査速度 9nm/s で陽極酸化処理後、試料電位 -2V で観察したSTM像。酸化領域では、導電性が低下しているためSTM探針が試料に接近するため、酸化領域はSTM像では凹みとして観察される。凹み深さは、酸化膜厚そのものではないが、相対的に膜厚を示す指標であると考えられる。

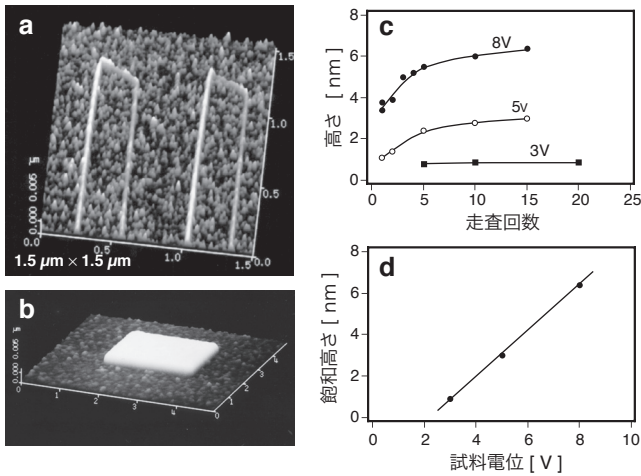


図2 SPM陽極酸化によるチタン表面の局所酸化。a) 劈開した雲母基板上に蒸着した膜厚約20nmのチタン薄膜への微細加工例。STM像ではあるが、酸化チタンとSTM探針間でトンネル電流が流れる設定のため、表面形状を反映した画像が得られている。チタンの酸化にともなう体積増加によって、プローブで走査(試料電位+8V)の通過した領域が1~2nm周囲より高い。線幅は、およそ30nm。b) 2 μm角の陽極酸化パターン。c) 陽極酸化パターン高さの走査回数依存性、d) 飽和高さのバイアス依存性。

酸化膜成長の基板バイアス依存性を図2 c, dにまとめた。図2 bに示すような2μm角の正方形パターンをチタン蒸着膜に加工し、その高さが加工条件によってどのように変化するかを調べた。同じ2μm角の正方形領域を複数回スキャンし、酸化部位高さのバイアスおよびスキャン回数依存性を調べた結果を図2 cに示す。陽極酸化部位は、バイアスが大きいほど、また、スキャン回数が多いほど高くなる。ただし、ある程度高くなるとほぼ一定となり、それ以上スキャン回数を増やしても高さは変化しない。この飽和高さをバイアス値で整理してみると、図2 dに示すように直線関係が得られる。グラフが原点を通らないのは、陽極酸化前からチタン表面に自然酸化膜(膜厚約2nm)があるためである。図2に示す結果は、酸化膜厚が電圧によって決まるある値以上には厚くならないこと、その厚さの増加分は電圧の増加分に比例することを示している。酸化膜の成長が陽極酸化の原理に基づいていることを、間接的に証明している。

3. SPM 陽極酸化による有機単分子膜のナノ加工

本章では、SPM 陽極酸化の有機分子膜への応用について述べる。有機分子膜を陽極酸化すると、有機分子膜が電気化学的に分解除去される【23,24】。オクタデシルトリメトキシシラン [ODS, $C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$] からシランカップリング反応によって酸化膜被覆シリコン基板上に形成した、自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) を例に説明する (図3 a)。導電性の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) プローブの先端を試料表面に接触させ、試料側がアノードになるように試料(シリコン基板) -プローブ間に直流電圧を印加し、プローブ先端から局所的に電流を注入する (図3 b)。注入後の試料表面を試料表面を Lateral Force Microscope (LFM)

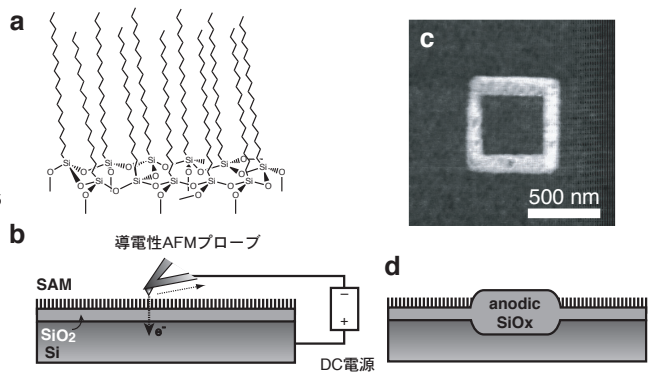


図3 SPM陽極酸化によるアルキルシランSAMの局所的な反応操作とナノ加工。a) SAMの分子構造模式図。b) 導電性AFMプローブを用いた局所的電流注入。c) 変性したSAM表面のLFM像。試料電圧+10V, プローブ走査速度 0.1μm/s, プローブ接触圧 2.8nNで加工した正方形パターンを描画した。d) 加工後の試料断面の模式図。

で観察すると、図3 cに示すように、周囲より大きな摩擦力を示す1μm角の正方形のエリア、すなわち、電流注入によってSAMが変性した領域があった。また、同時に観察した形状像では、この領域は周囲より盛り上がっていた。この時の接触圧は、2.8nNであるが、このODS-SAMは600nNの接触圧で走査しても塑性変形しないことがわかっており【25】、図3 cに示されたパターン形成は機械的スクラッチによるものではない。また、真空中での実験では、電圧印加を行ってもSAM表面に全く変化はなかった。実験条件である電圧10V以内では、大気中でなければパターンが描き込めなかった。陽極酸化によるチタンへのパターン描き込みと同様に、『吸着水セル内での電気化学反

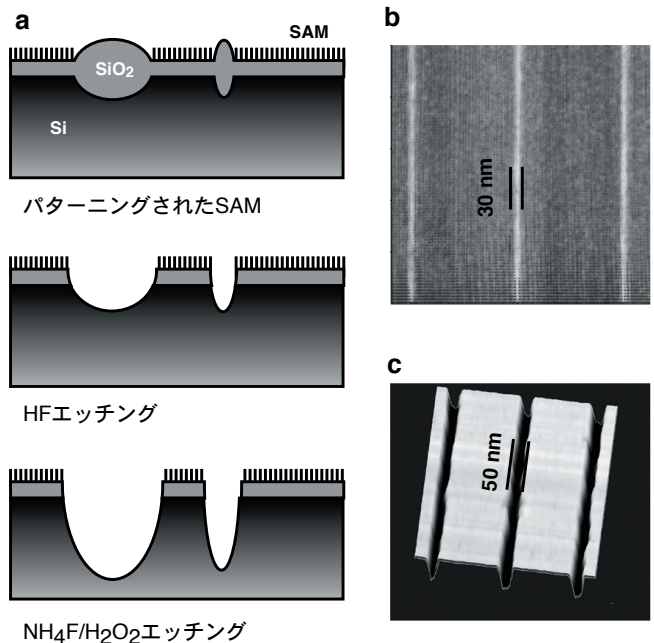


図4 a) SAMレジストによるシリコンのエッチング加工。b) SPM陽極酸化によってパターンングした試料のLFM像。c) エッチング加工されたシリコンのAFM像。フッ酸エッチング(0.1%HF-10分間)により酸化膜をエッチングし、次にシリコンエッチング液(NH4F:H2O2:H2O=10:3:100(重量比)中で1分間)にて処理。SAMをマスクに基板シリコンをエッチング加工することができる。等方性エッチングのため、線幅は30nmから50nmへと広がった。

応』によって、SAMが変性し LFM コントラストが現れ、次いで、下地のシリコンが陽極酸化されることで凸形状となったものと考えられる。さらに、ODS-SAMをエッチングマスクにし、湿式化学処理によって、基板 Si の微細加工を行った (図 4)。

4. 可逆ナノ化学変換

これまでの例では、試料電位が正の場合の SPM による化学反応操作、すなわち、電気化学的酸化反応の操作を紹介してきた。逆に試料電位を負極性にすることで、電気化学的還元反応を誘起できると考えられる。実際に、少数ではあるが、SPM プロブによる局所的還元反応操作が報告されている【26,27】。本章では、酸化反応と還元反応の双方を操作し、SPM プロブによって局所的かつ可逆的に有機単分子膜の酸化還元を繰り返す、可逆ナノ化学変換【28,29】について紹介する。

図 5 a に示すように、シリコン基板表面にアミノフェニルシラン単分子膜 (APhS-SAM) を形成し、試料とした。APhS-SAM は、還元状態ではアミノ基 (-NH₂) 終端化されているが、水分子の存在下で電気化学的に酸化されると、アミノ基からニトロソ基 (-NO) となる (図 5 b)。同じく、水分子の存在下で、ニトロソ基からアミノ基へと還元される。中間状態では、その両方の官能基が表面に存在する。

導電性 AFM プロブとシリコン基板の間に電圧を印加し、AFM プロブ接点で、APhS-SAM を電気化学的に酸化・還元する。結果を、図 5 c, d に示す。これらの SPM 像は、ケルビンプロブ力顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscope, KFM) により観察した表面電位像である。ニトロソ基は電子吸引力が大きく、芳香族環から電子を引き寄せるため、ニトロソ化 SAM は下向きの双極子モーメントを有する。したがって、酸化体であるニトロソ基が多くなるとそれだけ表面電位が低下し、逆に還元体であるアミノ基が多ければ表面電位が上昇する。また、APhS-SAM に、酸化と還元の双方でパターンを描き込めるということは、成膜直後の APhS-SAM は部分的に酸化された状態にあり、酸化体と還元体が混在していることを意味する。

図 5 e に、酸化-還元の繰り返しによる可逆的化学変換の例を示す。外側から、100 μ m 角-80 μ m 角-60 μ m 角-40 μ m 角-20 μ m 角と、試料電位の極性をその都度反転させて AFM プロブ走査した。内側にいくほど酸化領域はより低電位に、還元領域はより高電位になっている。これは、内側にいくほど狭い領域を走査するため相対的な電流注入密度が高まり、より完全な酸化状態あるいは還元状態に、APhS-SAM が化学変換されているからである。このことは、逆に、SPM による化学変換によって、アミノ基の表面密度を任意に制御できることを示している。

5. おわりに

SPM プロブによる局所的な電圧印加-電流注入による、金属、半導体、有機分子膜の、電気化学的な微細加工

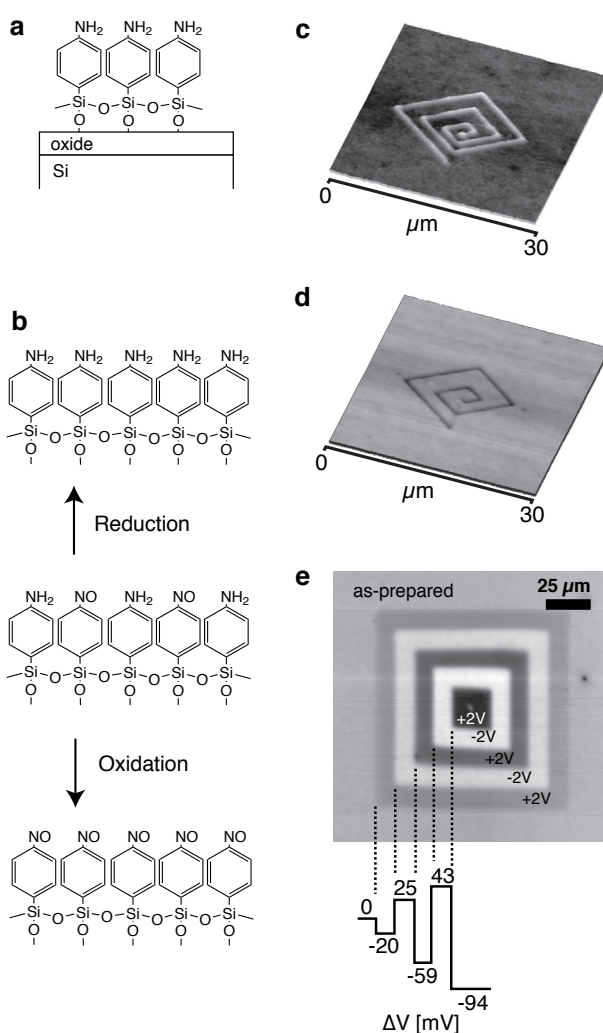


図 5 可逆ナノ化学変換。a) APhS-SAM 被覆試料の断面模式図。b) APhS-SAM の酸化還元。c) 還元反応操作による化学変換 (試料電位 -3V での SPM プロブ走査) によって描画したパターンの表面電位像。還元領域の表面電位が周囲よりも高くなっている。d) 酸化反応操作による化学変換 (試料電位 +3V での SPM プロブ走査) によって描画したパターンの表面電位像。酸化領域の表面電位が周囲よりも低くなっている。酸化描画・還元描画ともにプロブ走査速度 100 μ m/s で行った。e) 試料電位 +2V での SPM プロブ走査 (酸化) と試料電位 -2V での SPM プロブ走査 (還元) の繰り返しにより作製した微細構造の表面電位像。図中のグラフは、最外周の酸化も還元もされていない成膜直後の APhS-SAM に対する各走査領域の表面電位差を示す。

について紹介した。最後に紹介した可逆変換では、変換状態の検出に表面電位を用いている。これは、アミノ基-ニトロソ基間の化学変換に伴う形状の変化が殆どなく、また官能基間の摩擦力の差が小さいため、形状像や LFM 像では、化学変換領域を識別することが困難であったためである。KFM による表面電位像によってはじめて明瞭なパターン観察ができる。このように、表面電位は試料表面の局所的な化学変化を検出する手段として極めて有効な手法であり、ナノ化学変換の研究に欠かせないツールである。

参考文献

- 1) P. Avoris: Manipulation of Matter at the Atomic and Molecular Levels, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 95.
- 2) R. M. Nyfke, R. M. Penner: Nanometer-Scale Surface Modification Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1195.
- 3) C. F. Quate: Scanning probes as a lithography tool for nanostructures, *Surf. Sci.* 386 (1997) 259.
- 4) 青野正和, 姜春生, 中山知信, 奥田太一, 喬山, 櫻井亮, カーステン・ティアストループ, 呉章華: ナノスケールの物性や機能をどう測か—ナノ構造の「構築」から「計測」へ—, *応用物理* 67 (1998) 1361.
- 5) D. Wouters and U. S. Schubert: Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2480.
- 6) M. A. McCord, D. P. Kern, H. P. Chang: Direct deposition of 10-nm metallic features with the scanning tunneling microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6 (1988) 1877.
- 7) C. R. K. Marrian, R. J. Colton: Low-voltage electron beam lithography with a scanning tunneling microscope, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 755.
- 8) Yuji Okawa, Masakazu Aono: Nanoscale control of chain polymerization, *Nature* 409 (2001) 683.
- 9) H. Kuramochi, H. Uchida and M. Aono: Local hydrode formation of the Si(111)-(7x7) surface by hydrogen-atoms deposited from a scanning tunnelling microscope tip, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 932.
- 10) B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai: Nanocatalysis by the Tip of a Scanning Tunneling Microscope Operating Inside a Reactor Cell, *Science* 265 (1994) 1415.
- 11) W. T. Müller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. M. McEuen, P. G. Schultz, A Strategy for the Chemical Synthesis of Nanostructures, *Science* 268 (1995) 272.
- 12) C. Blackledge, D. A. Engebretson, and J. D. McDonald: Nanoscale Site-Selective Catalysis of Surface Assemblies by Palladium-Coated Atomic Force Microscopy Tips: Chemical Lithography without Electrical Current, *Langmuir* 16 (2000) 8317.
- 13) Seiji Takeda, Chikashi Nakamura, Chie Miyamoto, Noriyuki Nakamura, Masami Kageshima, Hiroshi Tokumoto, and Jun Miyake: Lithographing of Biomolecules on a Substrate Surface Using an Enzyme-Immobilized AFM Tip, *Nano Lett.* 3 (2003) 1471.
- 14) M. Péter, Xue-Mei Li, Jurriaan Huskens, and David N. Reinhoudt: Catalytic Probe Lithography: Catalyst-Functionalized Scanning Probes as Nanopens for Nanofabrication on Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11684.
- 15) 杉村博之: 走査型プローブ顕微鏡を用いた微細加工, *表面技術* 49 (1988) 1061.
- 16) 杉村博之: 走査型プローブ顕微鏡によるリソグラフィ, *応用物理* 70 (2001) 1182.
- 17) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek and J. Bennett: Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 2001.
- 18) L. A. Nagahara, T. Thundat and S. M. Lindsay: Nanolithography on semiconductor surface under an etching solution, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 270.
- 19) H. Sugimura, N. Kitamura and H. Masuhara: H. Sugimura, N. Kitamura and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L143.
- 20) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: Nanofabrication of Titanium Surface by Tip-Induced Anodization in Scanning Tunneling Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L553.
- 21) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: Tip-Induced Anodization of Titanium Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy: A Humidity Effect on Nanolithography, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1288.
- 22) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara: Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Titanium, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4352.
- 23) H. Sugimura and N. Nakagiri: Degradation of a Trimethylsilyl Monolayer on Silicon Substrates Induced by Scanning Probe Anodization, *Langmuir* 11 (1995) 3623.
- 24) H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi and O. Takai: Surface modification of an organosilane self-assembled monolayer on silicon substrates using atomic force microscopy: Scanning probe electrochemistry toward nanolithography, *Ultramicroscopy*, 91 (2002) 221.
- 25) K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai: Frictional properties of organosilane self-assembled monolayer in vacuum, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 4344.
- 26) R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, and J. Sagiv: Constructive Nanolithography: Site-Defined Silver Self-Assembly on Nanoelectrochemically Patterned Monolayer Templates, *Adv. Mater.* 12 (2000) 424.
- 27) N. Saito, N. Maeda, H. Sugimura and O. Takai: Generation of Amino-Terminated Surfaces by Chemical Lithography Using Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 20 (2004) 5182.
- 28) H. Sugimura: Scanning Probe-Based Chemical Conversion of Organic Monolayers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) 4477.
- 29) H. Sugimura, N. Saito, S.-H. Lee and O. Takai: Reversible nanochemical conversion, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22 (2004) L44.