

(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発

(2)-1-1 耐摩耗新構造プローブ作製

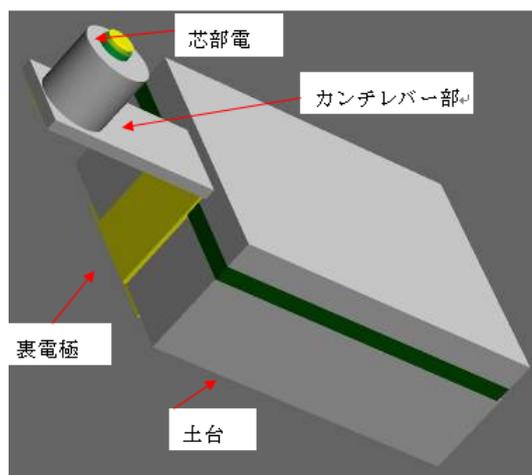
(2)-1-1-1 概要

現代半導体製造の根幹技術の一つはリソグラフィと言われ、中でもSPM (Scanning Probe Microscope) を用いたリソグラフィは究極の微細加工方法として注目されている。しかし、工業的に実用可能な微細加工技術とするには、スループットの向上に課題が残っている。この要求を実現する方法として、プローブのスキャン速度を高速化することのみならず、複数のプローブを設け、それらが同時に描画動作を行うことによってスループットを向上させることがアイデアの一つとして考えられている。しかし、スキャン速度を高速化することは、プローブの耐摩耗寿命を縮めるとともに、プローブ先端の接触電気抵抗の不安定化を助長する。よって、プローブ先端の耐摩耗特性に優れ、同時に個々のプローブにおいて接触状態の安定性が保証されているようなマルチプローブアレイデバイスの存在が不可欠である。こうした背景から、本プロジェクトでは耐摩耗型マルチプローブアレイデバイスの開発に取り組んでいる。平成20年度は、上述した機能要求を満たし得るプローブの設計コンセプトを提案するとともに、AFMに取り付けて評価を行うためのシングルプローブの1次試作を実施した。しかし、昨年度に試作したサンプルの歩留りは十分なものではなく、その摺動特性を評価するには至っていなかった。これを受けて平成21年度は、プローブ製造プロセスの改善を行うことにより製造歩留りを大きく向上させるとともに、試作したプローブの摺動特性評価を実施した。またこれと並行して、プローブの先端電極の寸法が直径1 μ m以下である新コンセプトのプローブ構造を提案し、その試作を行った。以下に、平成21年度の取り組み内容について述べる。

(2)-1-1-2 耐摩耗プローブの構造設計

まず、平成20年度に提案した鉛筆型マイクロプローブの構造&作製結果について述べる。鉛筆型マイクロプローブの構造図を図②-(2)-1.1に示す。鉛筆型マイクロプローブは、シリコン製のスライダ内に直径が一定である芯状の電極部を設けた構造を有しており、プローブ先端が摺動対象媒体に接触する面積が大きいので、印加荷重を広い面積で受けることができ、耐摩耗性に優れる。また、仮にスライダと電極が摩耗したとしても先端に露出する電極の面積は常に一定であるため、安定な描画特性を維持できることを狙った設計になっている。この際、“鉛筆の芯”

に相当するプローブの芯部電極を細くすることで、微細なパターンの描画が実現できる。昨年度は上記鉛筆型マイクロプローブのプロトタイプを試作を行ったが、プローブの先端と媒体の間に導電性が確認できなかったため、プローブの電気特性の解明には至らなかった。これは試作する際に、基板上的金膜をウェットエッチングでパターニングする時、プローブ先端の芯部穴に充填した金膜までエッチングされてしまった等の原因で試作歩留まりが非常に悪く（1割未満）、評価できるプローブの数が少なかったためである。



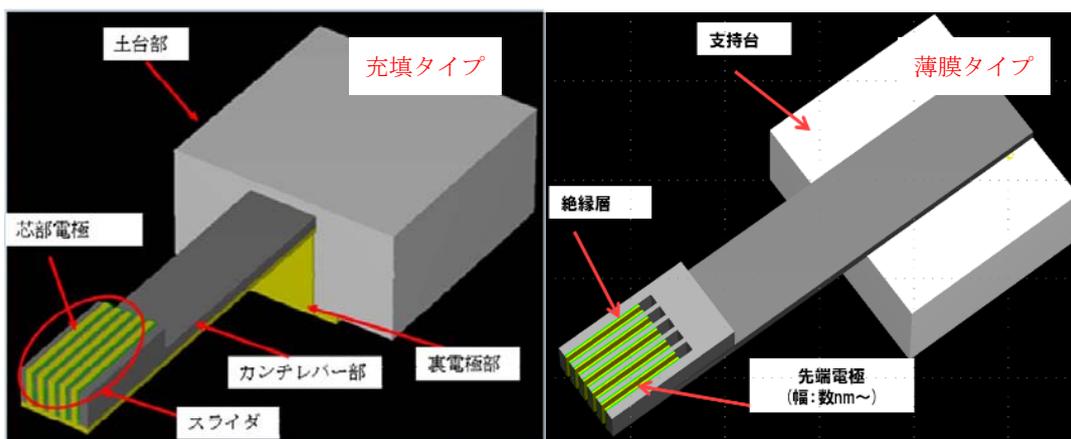
図②-(2)-1.1 鉛筆型マイクロプローブの概念図

上記結果を受けて、鉛筆型マイクロプローブの試作プロセスの改良案について検討を行い、再試作を行った。同時に、鉛筆型マイクロプローブの試作プロセスと同様なプロセスで試作できるプローブ2次サンプル（トレンチ型マイクロプローブ）を提案した。トレンチ型マイクロプローブはプローブ先端に複数の断面一定なトレンチ状電極を有するため、上記鉛筆型マイクロプローブのすべての利点を有すると共に、摺動対象媒体との接触状態に依存せず、安定して描画を行うことができる。提案したトレンチ型マイクロプローブの構造を図②-(2)-1.2 に示す。図左側の充填タイプは、トレンチの内部が電極材料で完全に充填された構造になっており、より安定したプローブ先端での接触抵抗状態が期待される。一方、右側の薄膜タイプは電極がトレンチの側壁だけに付いた構造になっており、微小なトレンチ内に電極材料を充填する必要がない分、製造プロセスが簡便である。また、電極の幅（＝電極材料の膜厚さ）を数10nm～数100nmレベルまで容易に縮小することができる。

本年度も、通常のAFM装置を用いてプローブ単体の摺動特性を評価できるよう

な形状のサンプルを作成した。プローブの仕様は下記の通りである。

- ・カンチレバー部 →鉛筆の芯となる電極部の穴径： $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$
→トレンチの幅： $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$
→芯部電極&トレンチ部電極の厚さ：数 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$
→カンチレバー剛性： $1\sim 3\text{N/m}$ 程度
- ・土台部 →AFMに装着可能な構造&寸法



図②-(2)-1.2 トレンチ型マイクロプローブの概念図

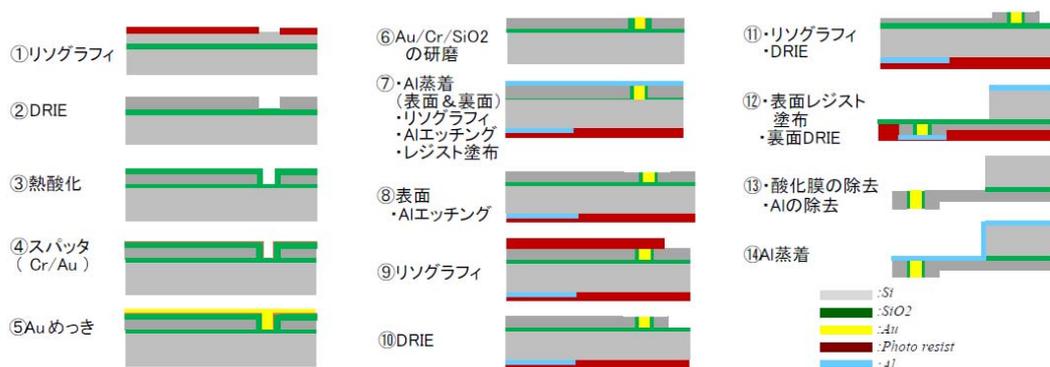
(2)-1-1-3 新プロセスフローによる耐摩耗プローブの試作

平成20年度の鉛筆型マイクロプローブの試作結果を受けて、ウェットエッチングにより生じた金属膜へのダメージなどの問題を回避できるような新たなプロセスフロー（図②-(2)-1.3）を提案した。新プロセスフローは平成20年度の試作案と比べ、以下2点の改善ポイントを有する。

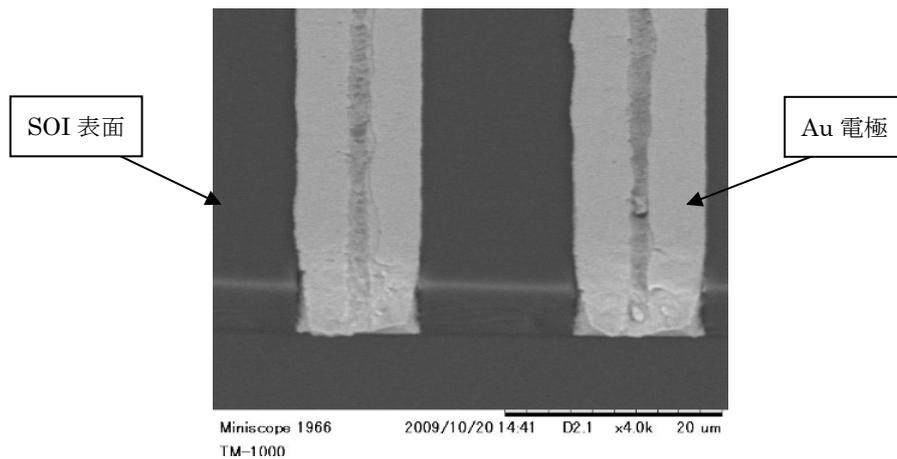
- ・ 金属薄膜の研磨プロセスを採用する。 →こうすることで、ウェットエッチングにより生じた金属薄膜のダメージ問題を回避できる。
- ・ SOI基板のBOX層をBHFでエッチングする際に、デバイス層をレジストで保護する。 →こうすることで、プローブ先端穴/トレンチの側壁がエッチングされる量を最小限に抑えられ、金属膜の剥離を防ぐことができる。

提案した試作プロセス（図②-(2)-1.3）で、鉛筆型プローブ（図②-(2)-1.1）と充填タイプのトレンチ型マイクロプローブ（図②-(2)-1.2 左側）の試作を行った。試作にはデバイスレイヤーの厚さが $10\mu\text{m}$ 、ボックスレイヤーの厚さが $0.5\mu\text{m}$ とハンドリングレイヤーの厚さが $380\mu\text{m}$ であるSOI基板を用いた。初めに、リソグラフィ工程によりレジストをパターンニングし、ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma

Reactive Ion Etching)装置を用いて、デバイス層をエッチングすることで、プローブ先端の穴・トレンチを形成する。次に、熱酸化工程により、作製した穴・トレンチの幅を細くすると共に、プローブ先端の穴・トレンチ電極とシリコンスライダ保護円柱間の絶縁性を確保する。その後、スパッタリングにより基板表面にシード層である Cr/Au 薄膜 (Cr/Au=40nm/40nm) を形成し、電気めっき工程によりプローブ先端の穴/トレンチを Au で充填する。その次に、まずは機械研磨を用いてウェハ表面の Au の厚膜が薄くなるまで粗く削ってから、最終的には CMP (Chemical Mechanical Polishing) で、残りの Au 膜及び SOI 基板のデバイス層の酸化膜を精密に研磨する。その結果を図②-(2)-1.4 に示す。Au 膜表面と SOI 基板表面が、狙い通りほぼ同一高さになるように研磨されていることが分かる。この後、再びリソグラフィ&ICP-RIE 工程を行うことで、SOI 基板の表面にプローブの形状を形成する。その後、SOI 基板の表面をレジストで保護する。再びリソグラフィ&ICP-RIE 工程を行うことで、SOI 基板の裏面にプローブの形状を形成し、BHF で BOX 層をエッチングする。こうすることで、BOX 層を除去する際に BHF がトレンチ/穴の側壁へ侵入し、ダメージを与える量を半分程度低減することができる。最後に、裏面から Al 膜をスパッタリングすれば、プローブの作製が完了する。作製したプローブの SEM 画像を図②-(2)-1.5 に示す。上記のプロセスフローを用いることにより、プローブの試作歩留りを、昨年度の約 1 割未満から約 9.5 割まで大幅に向上させることに成功した。

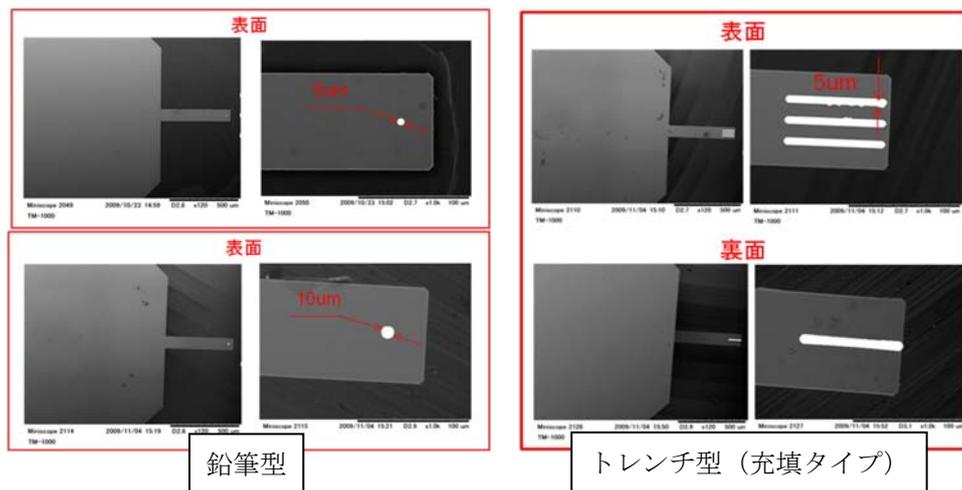


図②-(2)-1.3 改良プロセスフロー

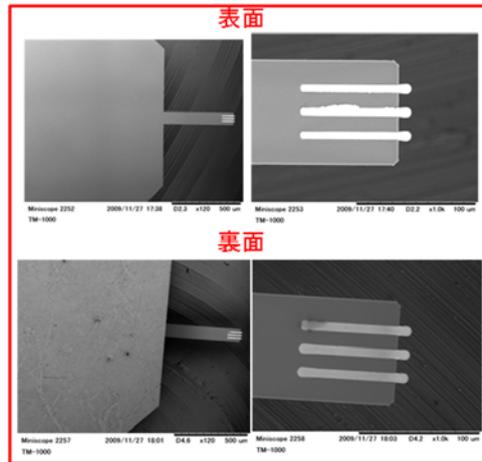


図②-(2)-1.4 研磨後の電極表面 SEM 写真

なお、今回作製したプローブの電気特性を評価する際には、プローブ先端の電極部をより確実に媒体側と接触させるため、上記で作製したプローブに対して追加加工を実施した。具体的には、プローブ先端に対して長手方向及び厚み方向の両方向からシリコン部分を数 μm 程度エッチングし、トレンチ電極がプローブ先端長手方向及び厚み方向に露出するようにした。追加加工を施したプローブの SEM 画像を図②-(2)-1.6 に示す。



図②-(2)-1.5 新プロセスフローにより作製した耐摩耗マイクロプローブ

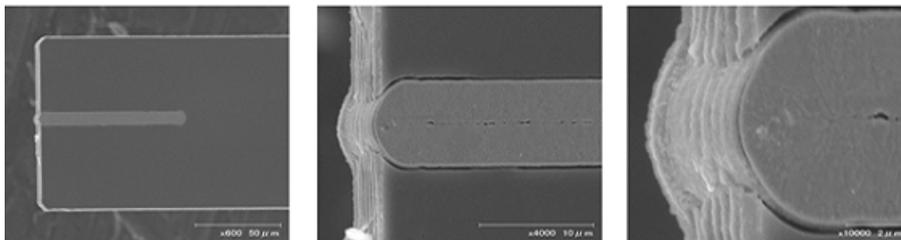


図②-(2)-1.6 追加工後のトレンチ型マイクロプローブ

(2)-1-1-4 耐摩耗マイクロプローブの摺動特性評価

前節にて試作した、充填タイプのトレンチ型マイクロプローブの摺動特性評価を実施した。試験に使用したプローブ(トレンチ幅 $5\mu\text{m}$)の SEM 画像を図②-(2)-1.7 に示す。試験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット SPA-300HV (SII ナノテクノロジー社製) を使用した。具体的には、プローブ先端を導電性貴金属媒体に接触させた状態で、同一エリアにおける AFM 像を繰り返し計測することでプローブ先端を摺動させるとともに、同時に電流像(プローブ先端から流れる電流値をマッピングした像)を計測して、接触面における電氣的コンタクト状態を調査した。詳細な試験条件は以下の通り。

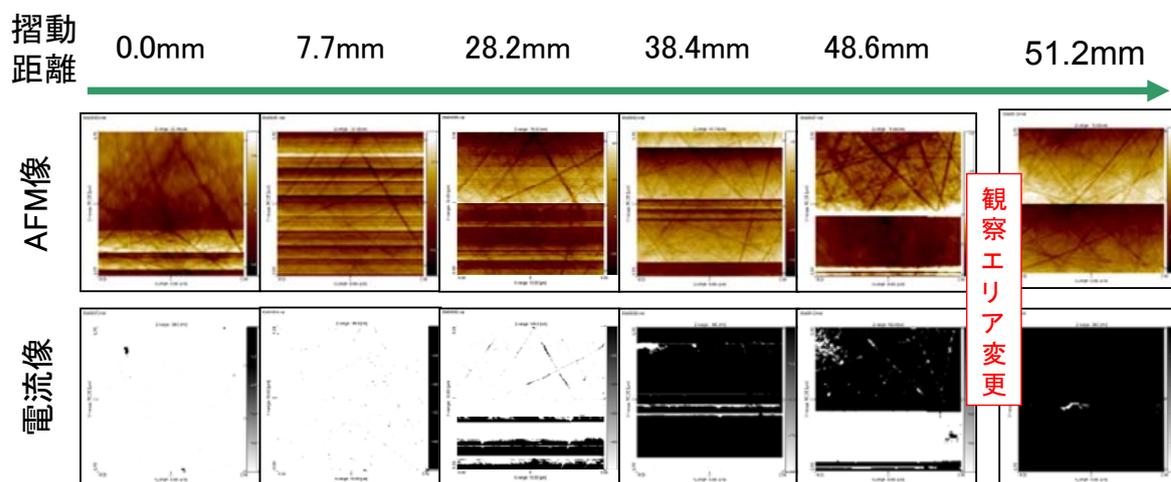
- ・測定環境：大気中&室温
- ・媒体：単結晶 Ru 基板(表面粗さ $Ra=0.53\pm 0.19\text{nm}$)有機溶媒洗浄済み
- ・媒体へのバイアス電圧：-0.9V
- ・電流経路の保護抵抗： $8.8\text{M}\Omega$
- ・測定エリア： $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$
- ・摺動速度：約 $20\mu\text{m}/\text{sec}$
- ・プローブ押付け荷重： $250\text{nm} \times$ 約 $2.6\text{N}/\text{m} \approx$ 約 650nN



図②-(2)-1.7 試験に用いたプローブ

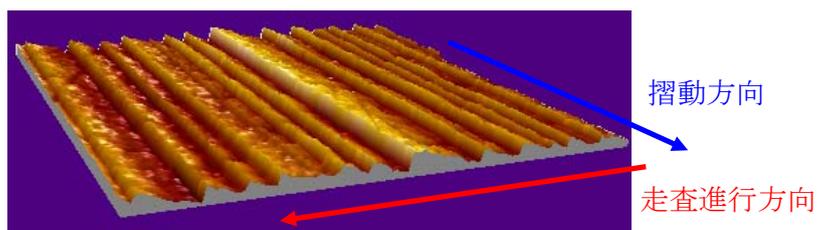
計測された AFM 像及び電流像を図②-(2)-1.8 に示す。上段は AFM 像、下段は電

流像をそれぞれ表す。電流像が白い部分においては電流が最大値の 100nA 流れており、この領域では良好な導電性が得られていることを示す。逆に黒い部分においては殆ど導通が得られていないことになる。図上の“摺動距離”は、その画像を計測するまでに押付け変位 250nm の状態でプローブが摺動した累計距離である。



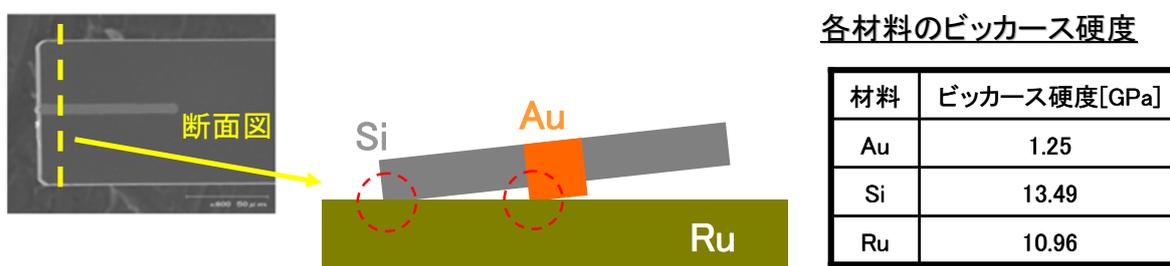
図②-(2)-1.8 観測された AFM 像及び電流像

初期（摺動距離 0.0mm）の段階では、電流像はほぼ全体が白くなっており、良好な電氣的コンタクトが得られていることが分かる。一方、AFM 像に観測された無数のラインは、摺動対象媒体である Ru 単結晶の表面を研磨した際にできた研磨痕であり、今回作製したプローブの摺動特性とは無関係である。摺動を開始すると、徐々に AFM 像上に無数の横線が観測されるようになる（摺動距離 7.7mm）。この際の AFM 像を 3D 表示すると図②-(2)-1.9 のようになっており、一見すると摺動面の捜査進行方向に向けて段差が発生している。しかし、実際に摺動面にこのような段差が生じていないのは、その後同一エリアにて取得した AFM 像に同様の段差が見られないことから明らかである。この段差は、プローブの先端の電極材料（Au）が剥落し、その分プローブ先端がへこんだためにこのような像が得られたと考えるのが妥当である。



図②-(2)-1.9 プローブ先端摩耗に起因する AFM 像の段差

更に摺動を継続していくと、電流像に黒い箇所が現れ始める（摺動距離 28.2mm）。ここで着目したいのは、電流像が黒い部分と AFM 像の相関である。電流像が白い領域において AFM 像に見られる Ru 表面研磨痕の形は、その前の計測結果（摺動距離 7.7mm）で得られた形とほぼ同一である。しかし一方で、電流像が黒い領域では、AFM 像に見られる研磨痕の形がそれ以前の測定と明確に異なっている。この傾向は摺動が進むにつれてどんどん顕著になり、最終的（摺動距離 48.6mm）には初期に測定したものと全く異なる Ru 表面の AFM 像が得られるようになり、電流像はほぼ計測されなくなる（摺動距離 51.2mm）。

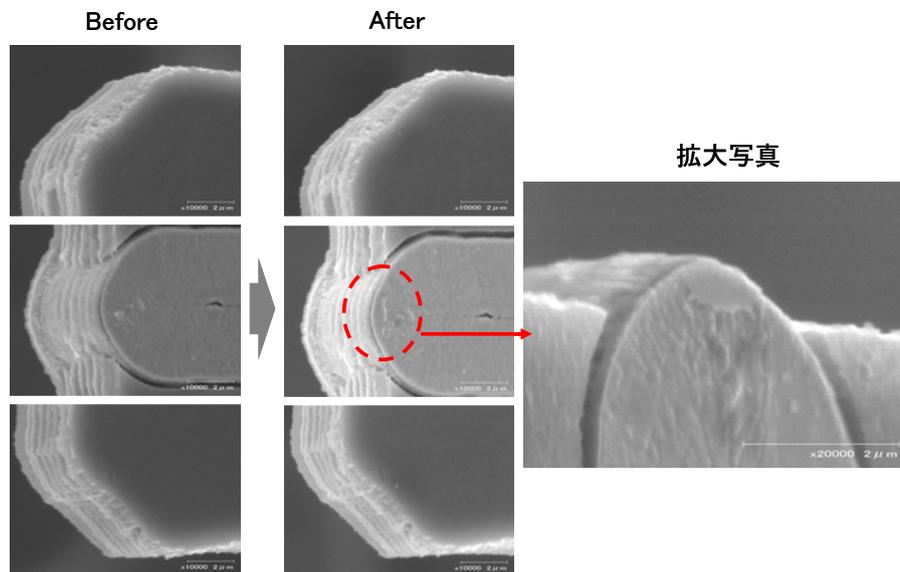


図②-(2)-1.10 プローブ先端接触状態に関する考察

この現象は、以下のように解釈できる。まず、初期状態のプローブでは、追加エッチングにより電極部の Au が周囲の Si 部分より数 μm 程度突出しているため、電極の最突出部のみが Ru 媒体と接触する。よって、AFM 像はこの接触部分における Ru 媒体の形状を示すことになる。しかし、摺動を繰り返すうちに Au 部分は徐々に摩耗するため、相対的に突出高さが低くなっていき、最終的には Si の最突出部と Au の最突出部の高さが同じになる（図②-(2)-1.10 の状態）。この際には、両突出部が同時、もしくは交互に媒体と接触することになり、Au のみが接触している場合は従来と同じ AFM 像/電流像が得られるが、Si のみが接触している場合は電流像が得られず、AFM 像も Si 突出部近傍における Ru 媒体の形状を示すことになる。こうした状況は、観測結果とよく一致している。

別途ナノインデントを用いて各材料のビッカース硬度を計測した結果、Au の硬度は他の材料と比較して著しく柔らかい（図②-(2)-1.10 参照）。このため Au の摩耗のみが他より早く進行し、最終的には Au 最突出部が Si 最突出部よりも恒久的に引っ込んだ状態になってしまうため、これ以降は電流像が得られなくなる。図②-(2)-1.11 にプローブ摺動前後の SEM 画像を示す。摺動後の Au 電極先端には明らかな摩耗が観測されるのに対し、プローブ先端両サイドの Si 部分には目立っ

た摩耗痕は見受けられない。こうした観測結果も、上述した摺動現象モデルを裏付けている。



図②-(2)-1.11 摺動試験前後のプローブ先端 SEM 画像

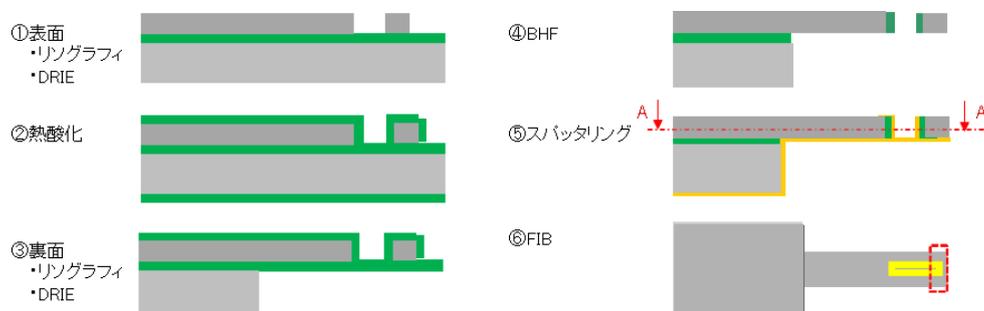
(2)-1-1-5 薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブの試作

前節で述べたように、現行の Au 電極を使用したプローブでは、摺動距離の増加につれて、プローブの電極部が周囲の Si 支持部より先に摩耗し、導通が取れなくなってしまうという問題点が生じた。耐摩耗プローブが本来狙っているような、電極部と周囲の Si 支持部が同時に摺動しつつ、常に電極部が媒体と接触しているような状態を実現するためには、電極材料は周囲 Si 部より硬く、かつ表面に自然酸化膜を作らないような金属材料を検討する必要がある。これを受け、Si よりも硬い W 及び Ru などの金属材料をプローブ先端の新たな電極材料として採用することにした。前述したように、狭ギャップトレンチへの電極材料埋め込みという難度の高いプロセスを経ることなく、数 10~数 100nm オーダの電極幅を実現するためには、図②-(2)-1.2 右側に示すような先端トレンチの側壁のみに金属薄膜を形成する薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブが有力である。このため、プローブ 2 次サンプルの試作では薄膜タイプのトレンチ構造を採用した。

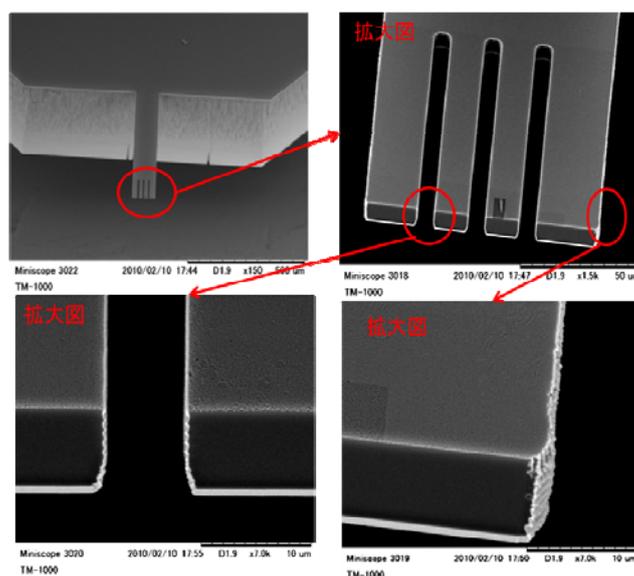
試作プロセスフローを図②-(2)-1.12 に示す。試作には 1 次サンプルと同じ SOI 基板を用いた。初めにリソグラフィ工程及び DRIE 工程により、SOI 基板のデバイス層にプローブの形状を形成し、次に熱酸化工程により、約 400nm の酸化膜を形成するところまでは、1 次サンプルと共通のプロセスである。その後、リソグラフィ工程及び DRIE 工程により、SOI 基板の裏面側にプローブ土台部分を形成する。

その次、BHF より、SOI 基板の BOX 層の酸化膜を除去すると、プローブが基板からリリースされる。次に、SOI 裏側から金属膜 (W、Ru など) をスパッタリングする。最後に、プローブ先端部の Si と金属薄膜両方を FIB で削ることで、トレンチの側壁の電極を独立させ、プローブの作製が完了する。作製した薄膜タイプのトレンチ型マイクロプローブ (W 電極の幅約 300nm) の一例を図②-(2)-1.13 に示す。

今後は、上記で作製したナノオーダの先端電極幅を有する薄膜タイプマイクロプローブの摺動特性を明らかにすることで、トレンチ型耐摩耗プローブ構造の有効性及びプローブ先端電極材料の適性について検証していく方針である。



図②-(2)-1.12 プローブ 2 次サンプルのプロセスフロー (薄膜タイプ)



図②-(2)-1.13 プローブ 2 次サンプルの SEM 写真 (W薄膜タイプ)

(2)-1-1-6 まとめ

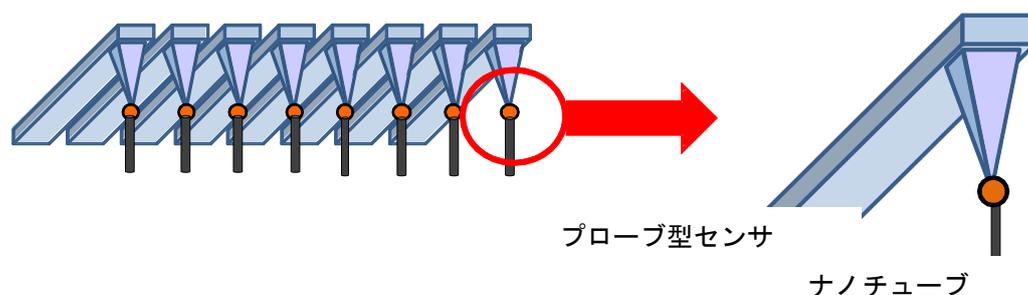
プローブ 1 次サンプルの改良構造として、トレンチ型マイクロプローブを提案

した。また、試作プロセスを改良することで、鉛筆型とトレンチ型（充填タイプ）のマイクロプローブの作製に成功し、試作歩留まりが前年度の1割未満から9.5割に大幅に向上された。更に、作製した充填タイプのトレンチ型プローブの摺動特性評価を実施し、良好な AFM 像及び電流像の取得に成功した。ただ、摺動距離の増加に伴って、プローブの電極部が周囲のシリコン部より先に摩耗してしまうという問題が生じた。対策として、より高い硬さを有する W などの金属をプローブ先端の電極材料として採用し、電極（W 薄膜）の幅が約 300nm である薄膜タイプのトレンチ型プローブの作製に成功した。来年度の予定としては、上記で作製した薄膜タイプのプローブを用いて、より長い距離の摺動実験を実施することで、プローブ構造有効性及び先端電極材料の適性について検証していく方針である。

(2)-1-2 プローブ尖頭への機能性ナノ構造体修飾

(2)-1-2-1 概要

将来的に、高機能・高スループットの AFM（原子間力顕微鏡）装置用マルチチップ型カンチレバー、ナノ領域において高効率のセンシングが可能となるマルチプローブ（探針）型高機能センサ、より高エネルギー密度の電気二重層キャパシタ（マイクロ蓄電デバイス）用ナノカーボン電極、微小機械部品の摺動面の摩擦低減コーティングなどの実現に向けて、異種ナノ材料を対象となる基材表面に対し、材料選択的に修飾する技術の開発を目的とする。特に、マルチプローブへのナノ材料修飾については、シリコンなどの材料を用い MEMS 技術にて 3 次元形状加工された、一定間隔に尖頭形状（突起部）が並ぶアレイ状マルチプローブに、異種機能ナノ材料を修飾するための基礎的技術獲得を目的とし開発を進めている。将来的に実現しようとするデバイスとしては、図②-(2)-1.14 に示すようなアレイ状マルチプローブのそれぞれの尖頭にナノオーダーサイズの異種材料が修飾されたプローブ型センサであるが、修飾する異種機能ナノ材料としては、直径もしくはバンドル径 100nm 以下のカーボンナノチューブを想定している。



図②-(2)-1.14 ナノチューブ修飾されたマルチプローブ型デバイスの概念

なお、AFM 装置用カンチレバーの先端部チップにカーボンナノチューブを接合した製品は、すでに販売されているが、その製造工程は、あらかじめ電極上に高周波泳動によりカーボンナノチューブを収集し、SEM 装置内で、手動制御にてカーボンナノチューブを1本ずつ操作する手法とされており、きわめて非効率的でマルチプローブ型デバイスの実現には適さない技術と考えられる。また、同様にカーボンナノチューブを泳動して操作する手法を応用してマルチプローブの尖頭それぞれにナノチューブを配置固定した実施例はない。

また、上記とは異なる原理の技術として、画像表示装置等への応用として、ナノチューブを電子放出源として用いるため、突起形状を有する基材から位置選択的にカーボンナノチューブを成長させる研究が行われているが、ナノチューブは形成時にその特性（金属系／半導体系）を意図的に選択することがきわめて困難であり、また、原理的にカーボンナノチューブの成長に特化した技術であるため、他のナノ材料・ナノ粒子を用いた応用展開はあまり期待できない。

(2)-1-2-2 電気泳動によるカーボンナノチューブ操作の検討

上記のように、ナノチューブを1本ずつ単体操作する従来の技術や、カーボンナノチューブの成長に対して位置制御する技術では、広くマルチプローブ型デバイスへ応用するには適さないと考えられる。したがって、将来、幅広いナノ材料での応用を考慮すると、あらかじめ製造・精製したナノチューブ・ナノ粒子を分散させた液中などで操作する技術の開発が必要となる。本研究においては、カーボンナノチューブを分散させた液中で高周波泳動により、カーボンナノチューブを操作し、マルチプローブアレイを想定して、規則的に並ぶ複数の先鋭化された部分（尖頭）へ選択的に配置する技術を検討している。高周波泳動は、溶媒中に高周波電場をかけることにより、溶媒中に存在するナノチューブを電場に沿って移動させるものである。尖頭部分は電界集中が起きるので、これを電極として、高周波電圧を印加すれば、ナノチューブは溶媒中を移動し、最尖頭部分（プローブ電極）に集中するものと期待される。

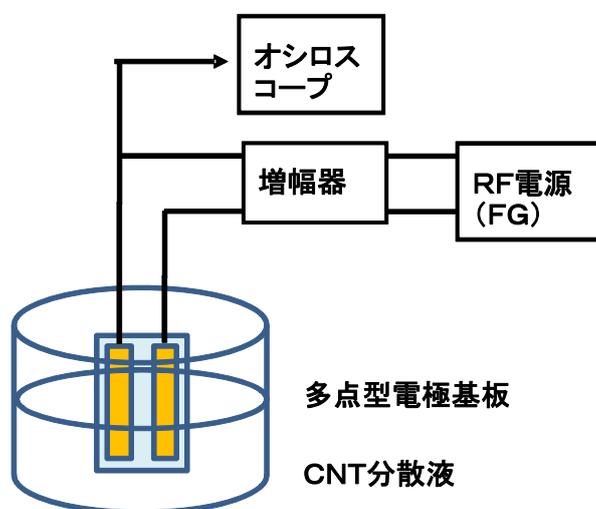
(2)-1-2-3 カーボンナノチューブの高周波泳動実験

今年度は、昨年度までに導入した泳動実験装置を用いて、さらに、マルチプローブアレイを想定し、複数突起部を有する電極（多点型電極）を用いて、電極先端部分へカーボンナノチューブが集中する条件を求めて、高周波泳動実験を行っ

た。

図②-(2)-1.15 にカーボンナノチューブの高周波泳動実験の概略を示す。有機溶媒 (IPA) に多層 (マルチウォール) カーボンナノチューブを分散させ、遠心分離器にて精製したカーボンナノチューブ分散液をさらにメンブレンフィルタを用いて不純物を除いた分散液を用いて、分散液中で図②-(2)-1.16 に示す実験用電極 (多点型電極) に高周波電圧を印加してカーボンナノチューブの高周波泳動実験を行った。電極は、SEM画像で示すように、マルチプローブを想定して、また、電界集中によるカーボンナノチューブの位置集中効果を期待し、くし歯状に多数の突起部を設けてある。両極の電極間距離は $100\mu\text{m}$ で、突起部のピッチは $20\mu\text{m}$ である。高周波 (交流) で用いるため左右対称形で、極性はない。電極材質は、耐薬品性、作製プロセスなどを考慮し、金/クロム薄膜とした。基板は、絶縁性と強度を保つためパイレックスガラスである。

高周波泳動実験においては、電極 (プローブ) 先端部へカーボンナノチューブの付着位置が集中する条件を探るため、電圧、処理時間などの基礎的な制御因子を変化させた。また、電界集中を考慮した電極先端形状の電極サンプルを作製した。



カーボンナノチューブ(CNT)分散液

- ・ CNT 製法：アーク放電法
- ・ CNT 種類：多層 (MW)
- ・ CNT 直径：20~40 μ m
- ・ 溶媒：IPA
- ・ 精製処理：遠心

メンブレンフィルタ

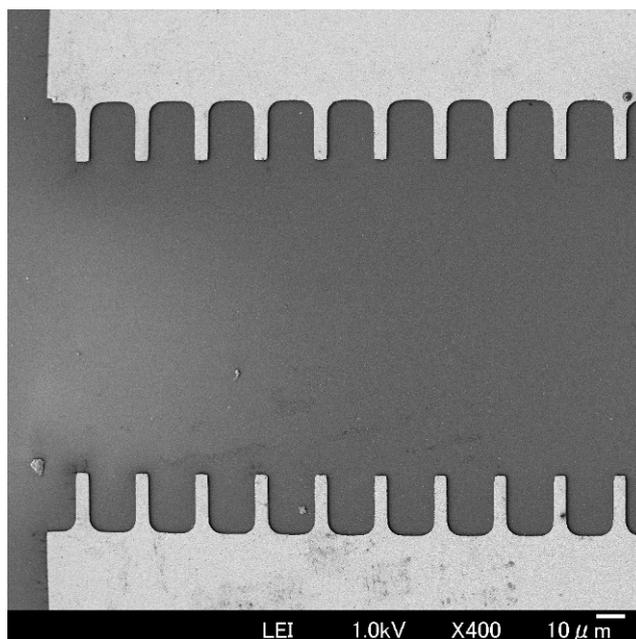
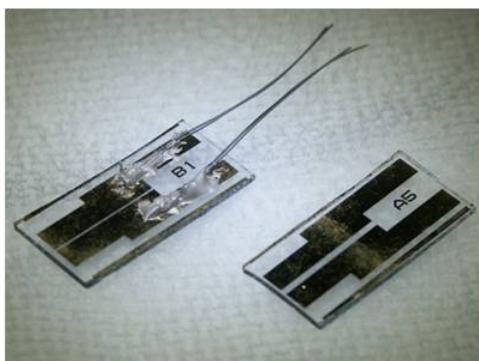
図②-(2)-1.15 高周波泳動実験および実験用 CNT 分散液の概略

図②-(2)-1.17~図②-(2)-1.21 に、カーボンナノチューブ高周波泳動実験を行った各電極サンプルの SEM 画像を示す。いずれも電極突起部先端にカーボンナノチューブが泳動/付着している。交流による泳動であるため、左右の電極でのカーボンナノチューブの付着差はほとんど見られなかった。また、明らかに、カーボンナノチューブは電界方向に配向しており、電極角部など、電界集中部への付着の確率が高いことがわかる。

サンプル 1 とサンプル 2 とは、泳動処理時間の差がある。処理時間に伴って、カーボンナノチューブの付着量が大きく増えていることがわかる。とくに、処理時間とともにカーボンナノチューブが連なっているように見えるが、カーボンナノチューブが導体であるため、電極に付着したカーボンナノチューブ自身が電極となって、そこへさらに分散液中の他のカーボンナノチューブが泳動され、カーボンナノチューブの束が成長する現象が起きているものと推測される。

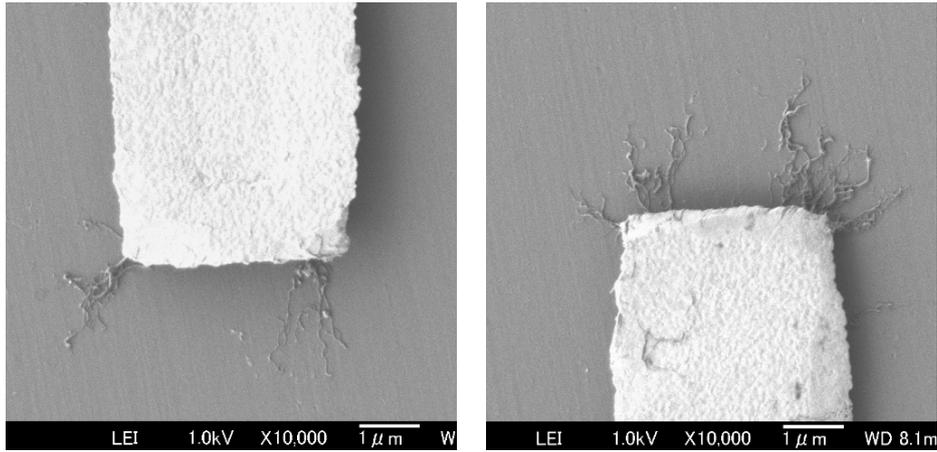
また、処理時間が長いと、カーボンナノチューブの位置が集中する確率が低い、先端以外の位置にもカーボンナノチューブの付着が起きているように見える。

サンプル 1 とサンプル 3 とは、印加した高周波の交流電圧(V_{pp})の差がある。サンプル 3 では、電圧が高いために、カーボンナノチューブが電極に付着する確率が高くなり、付着本数が増えているものと考えられるが、処理時間が長い場合のサンプルと比較すると、電極先端以外への付着はそれほど増えていないようである。

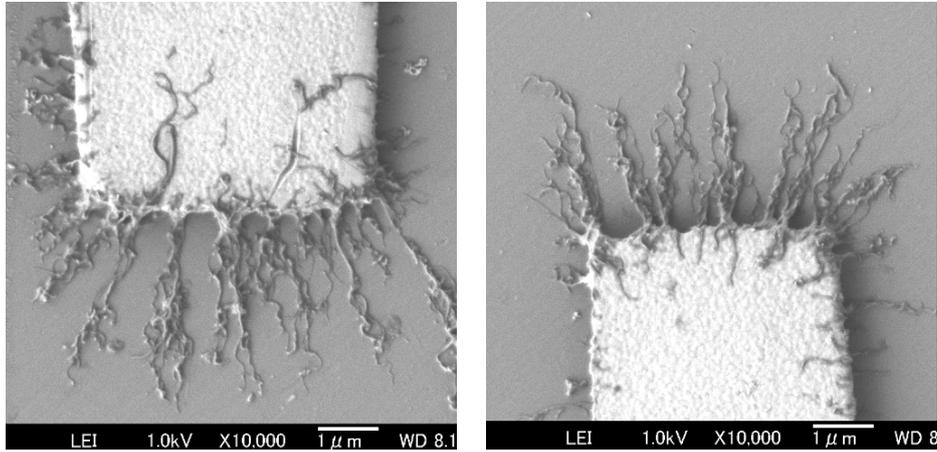


図②-(2)-1.16 泳動実験用多点型電極（ガラス基板および電極部 SEM 画像）

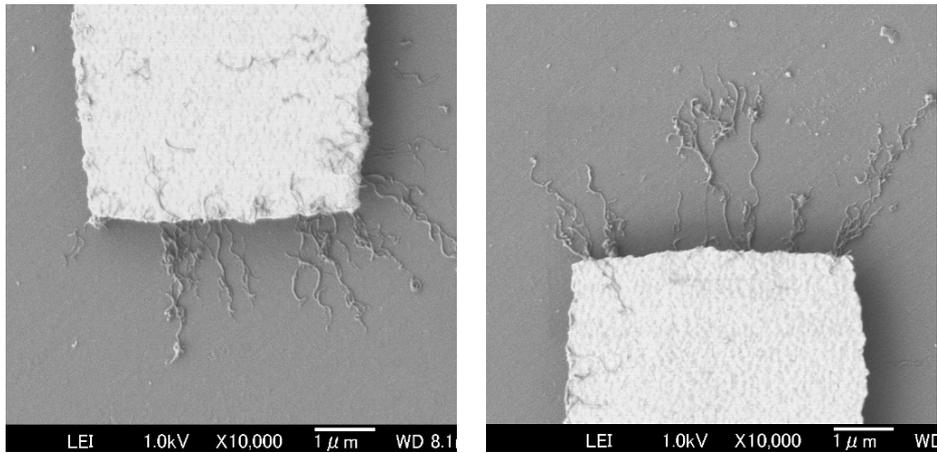
サンプル 4 とサンプル 5 は、電極先端部へより強く電界集中が起こり、先端の狭い位置へカーボンナノチューブの付着位置が集中することを狙った実験を行ったものである。同一基板中で、一部の電極突起部を加工し、先鋭化を試みている。同一基板上（同一泳動条件）における電極形状の違いによる高周波泳動の結果も明確にわかる実験となっている。いずれのサンプルも、先鋭化加工を行った電極では、先端部にカーボンナノチューブが明らかに集中する結果となっている。サンプル 4 では、処理時間が長すぎたため、先端部以外へのカーボンナノチューブの付着も起きてしまっている。サンプル 5 では、処理時間が短いため、先端部のみへ数 10 本レベルまでの付着にとどまる結果となっている。



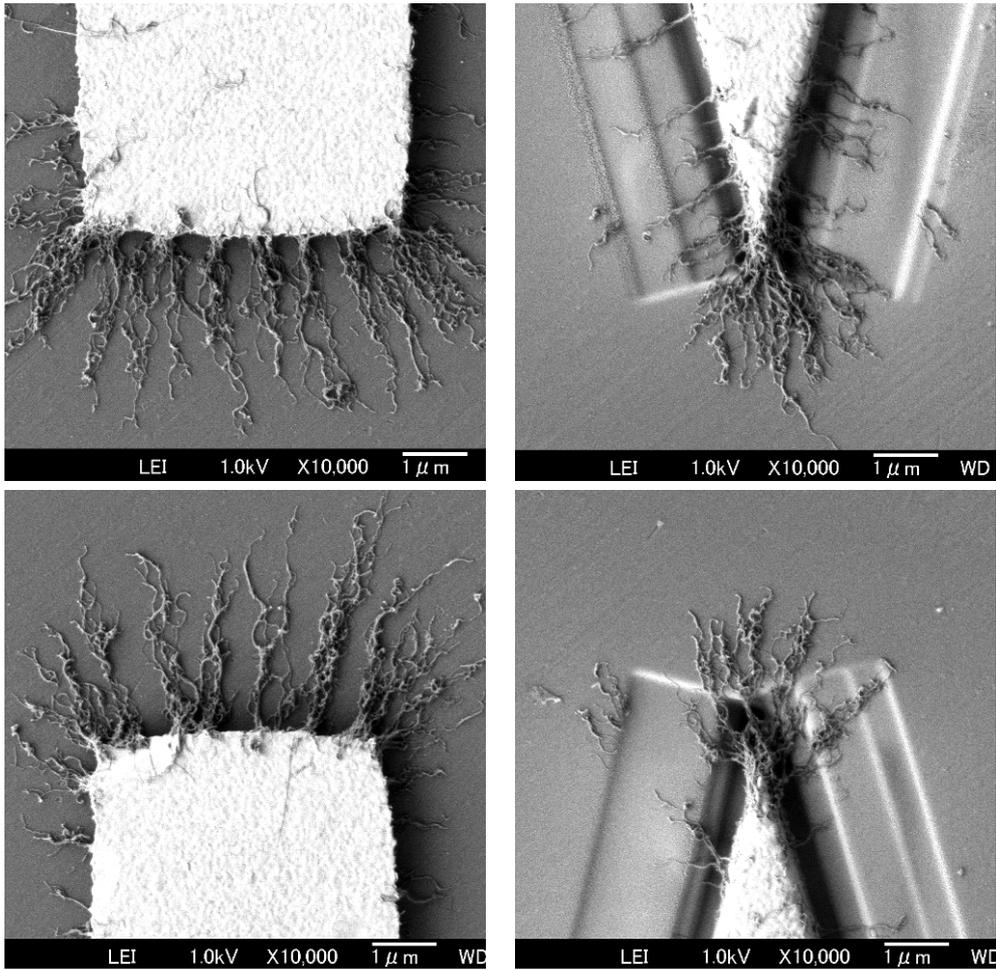
図②-(2)-1.17 サンプル 1 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：15分)



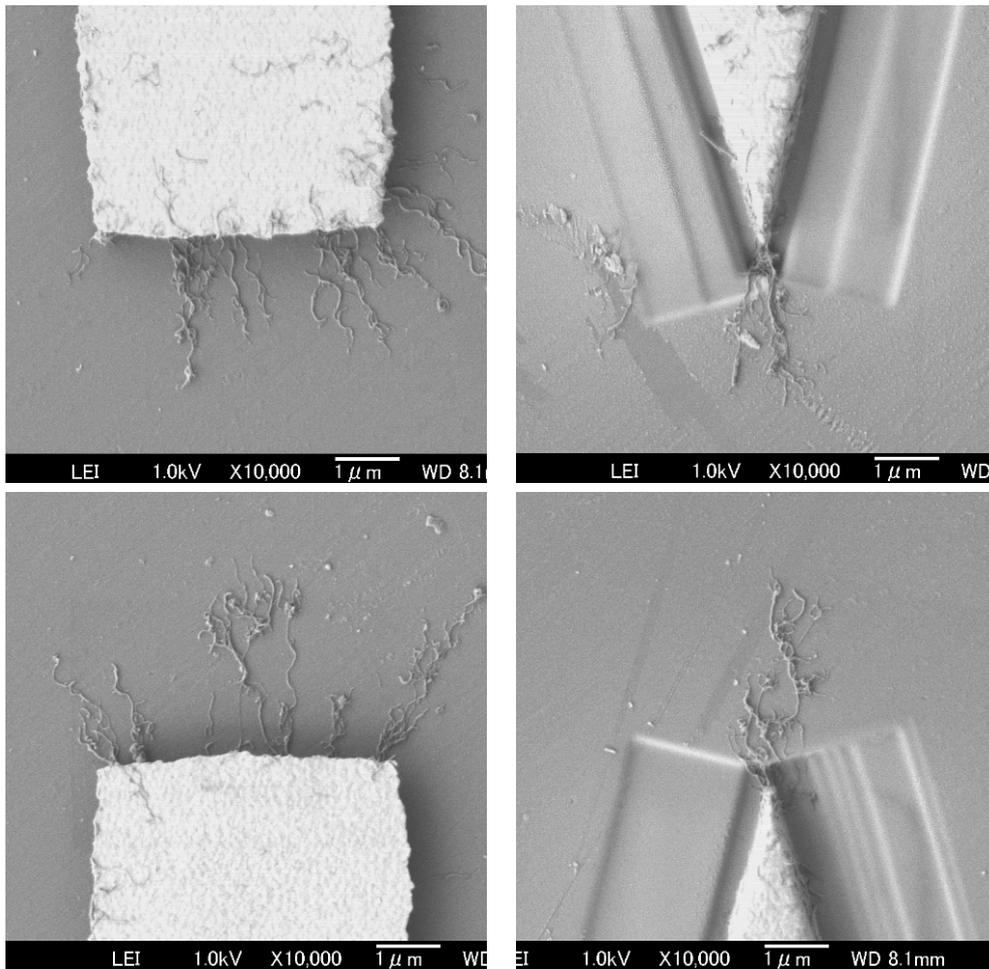
図②-(2)-1.18 サンプル 2 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：60分)



図②-(2)-1.19 サンプル 3 CNT 泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：120Vpp、処理時間：15分)



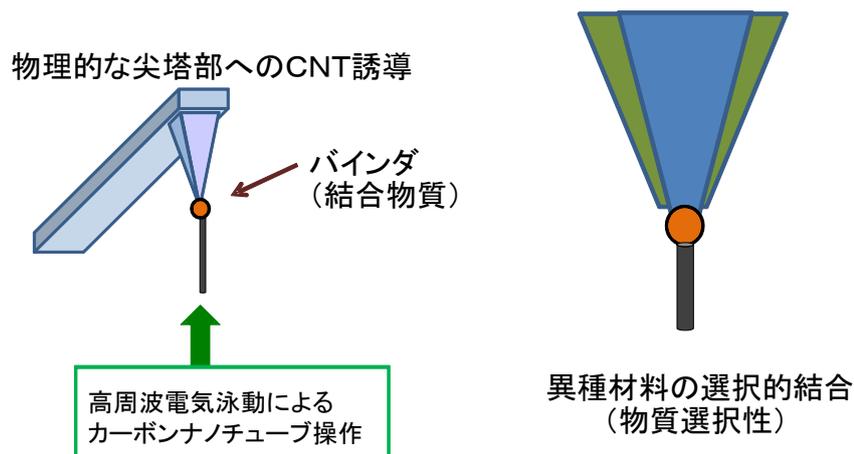
図②-(2)-1.20 サンプル4 CNT泳動処理後 SEM 画像
(印加高周波 周波数：5MHz、電圧：90Vpp、処理時間：60分)



図②-(2)-1.21 サンプル5 CNT泳動処理後 SEM 画像
 (印加高周波 周波数：5MHz、電圧：120Vpp、処理時間：15分)

(2)-1-2-4 異種材料結合物質の検討

上記のカーボンナノチューブの高周波泳動の検討に加え、今年度は、異種材料結合物質（バイнда粒子）の検討を行った。すでに述べたように、泳動によってナノチューブをプローブ先端部へと操作することが可能であるが、さらに、デバイスとして実用可能な程度にナノチューブを固定する技術が必要である。たとえば、図②-(2)-1.22 に示すように、ナノチューブと基材（プローブ先端）を微小な領域で材料選択的に接合するバイнда物質が求められる。そこで、選択的に異種材料を結合するバイнда物質として、ペプチドを応用する原理検証の検討を行った。



図②-(2)-1.22 バインダ粒子のナノチューブ修飾プローブへの応用の概略

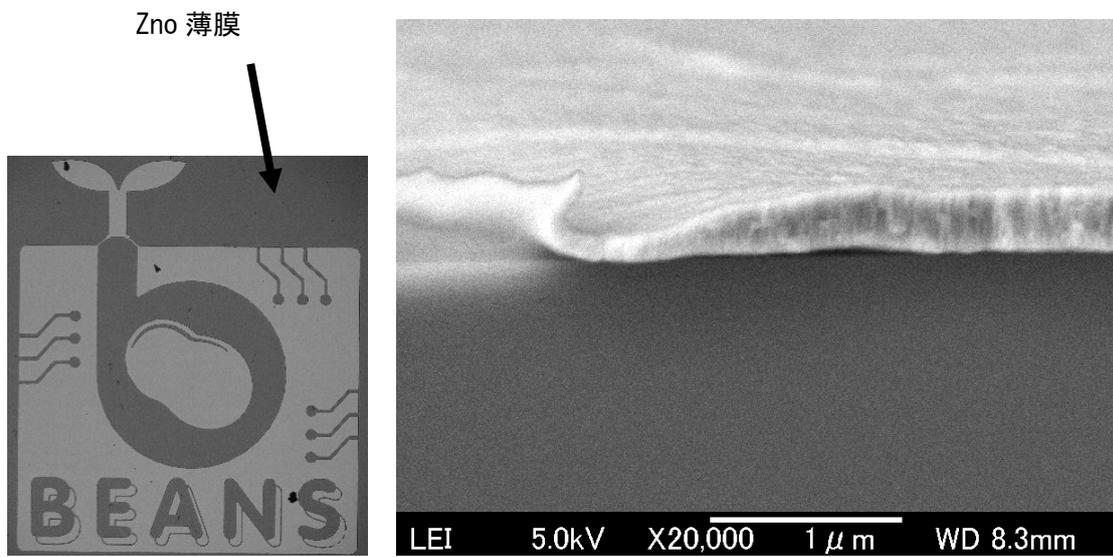
プローブをナノチューブ修飾するためにナノチューブを固定するバインダ物質としては、極めて微小な領域（面積）においても機能することが求められるが、すでに探索済みのバインダ物質として ZnO（酸化亜鉛）選択性ペプチドを用いて、 μm レベルの微小パターン上においても選択的結合性が機能するかを検証する実験を行った。

図②-(2)-1.23 に示すように、シリコン基板上にスパッタリングにより ZnO 薄膜のパターンを形成した。この ZnO パターン基板を ZnO 選択性ペプチドとカドニウムセレン系蛍光ナノ粒子(QD)の溶液に投入し、ZnO パターン状に、ZnO 選択性ペプチドを介して QD が結合するかを試す実験を行った。

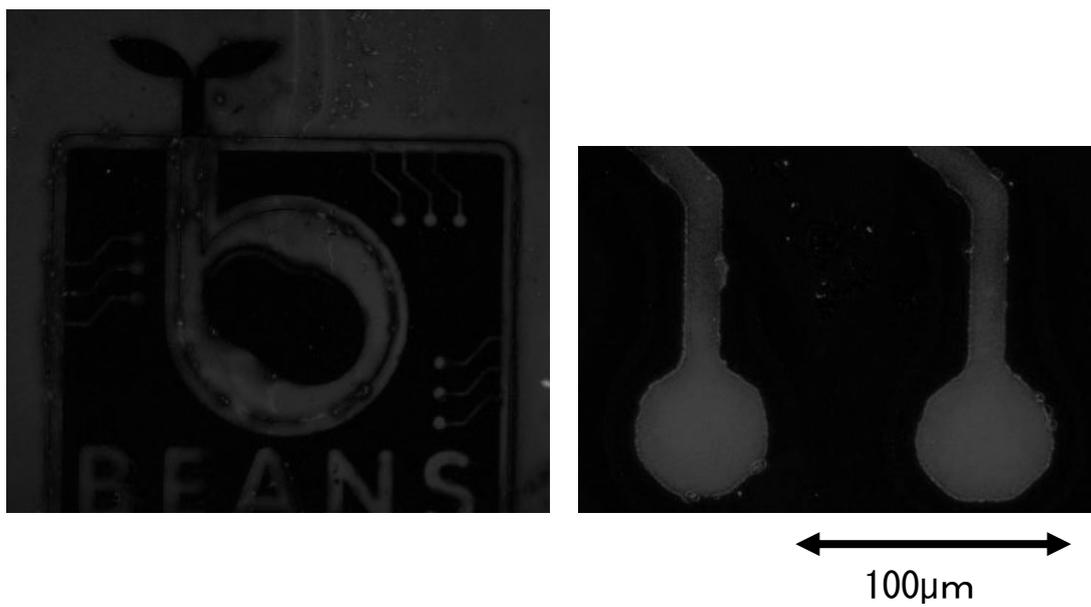
図②-(2)-1.24 に蛍光顕微鏡を用いて観察した ZnO 薄膜パターン基板の蛍光画像を示す。QD はシリコン表面には付着せず、ZnO 上のみで QD の発光が観察され、 $10\mu\text{m}$ 以下の線幅のパターンにおいてペプチドの物質選択的な結合性を確認することができた。さらに微細な線幅のパターンでの結合性を試すため、図②-(2)-1.25 に示すように、 $1\mu\text{m}$ 幅の ZnO 薄膜パターン（ライン&スペース= $2\mu\text{m}$ ）を試作し、同様に実験を行った。図②-(2)-1.26 の蛍光画像に示すように、 $1\mu\text{m}$ 幅の ZnO 上の蛍光発光を観察することができ、 $1\mu\text{m}$ レベルの微細領域でのペプチドの物質選択的結合性を確認することができた。

なお、ペプチドを応用するに当たっては、水系溶液中で処理を行う必要があるため、前述の有機溶媒(IPA)ベースのカーボンナノチューブ分散液による泳動実験と併せて、今後はペプチドの応用を含めた形態でのカーボンナノチューブ泳動実験についても考慮し、水系カーボンナノチューブ分散液での電気泳動も検討して

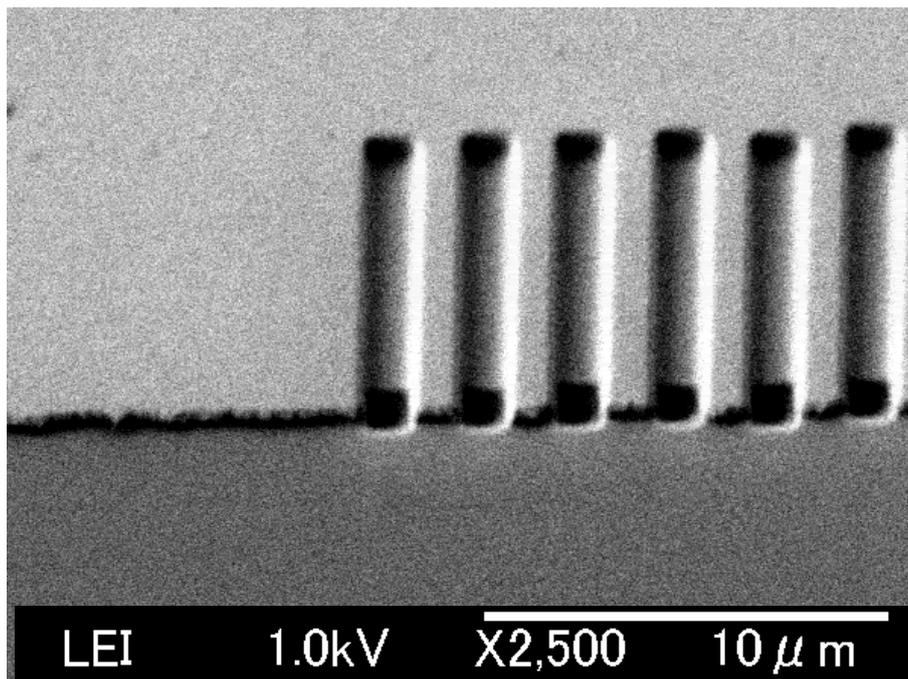
いる。



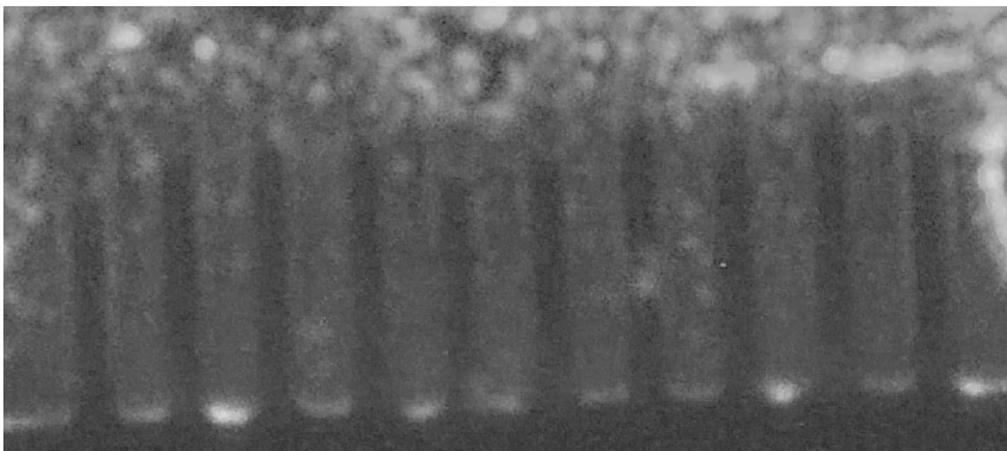
図②-(2)-1.23 ZnO 薄膜パターン基板およびその断面 SEM 画像



図②-(2)-1.24 QD/ZnO 薄膜パターン基板の蛍光画像



図②-(2)-1.25 ZnO 薄膜パターン基板 (2 μ m ピッチ L&S) SEM 画像



図②-(2)-1.26 QD/ZnO 薄膜パターン基板 (2 μ m ピッチ L&S) 蛍光画像

(2)-1-2-5 まとめ

- ✓ カーボンナノチューブ分散液を用いて高周波泳動実験を行い、マルチプローブ型デバイス (プローブ・アレイ) を想定した多点型電極の突起先端にカーボンナノチューブを集中させる操作が可能であることを確認した。
- ✓ ZnO 選択結合性ペプチドと蛍光性ナノ粒子(QD)を用いて、1 μ m レベルの微小領域でのペプチドの物質選択的結合性を確認することができた。

(2)-1-3 化合物半導体ナノドット形成

(2)-1-3-1 概要

発光デバイスをはじめとする、Ⅲ-V族化合物半導体を用いたデバイス作製では、薄膜形成後トップダウン的に加工を行ない、素子化する手法が一般的である。しかし、さらなる高出力化・省エネルギー化のためには、複雑な構造を実現するプロセス技術が重要となる。そこで、本研究では、自己組織化を利用したボトムアップ構造形成手法を用いて、複雑な3次元構造に展開する技術を確立することを目的とし、これまでほとんど報告例がない高Al組成のInAlGaN四元混晶ナノドットの作製、およびシリコン基板上への高品質テンプレート作製に取り組んでいる。

ナノドット形成においては、閉じ込め効果による高効率化をねらい、ドットの形状・密度を高い均一性で形成する技術開発を試みている。また、シリコン基板上テンプレート作製については、MEMSデバイスとの融合・新規エピタキシャル成長技術の開発をねらい、シリコン上のバッファ層形成・3D加工を試みている。最終的には、シリコン基板上にナノドットを発光層とする深紫外LEDを作製し、殺菌・分析分野への応用を考えている。

(2)-1-3-2 サファイア基板上ドット形成プロセス開発

a. 概要

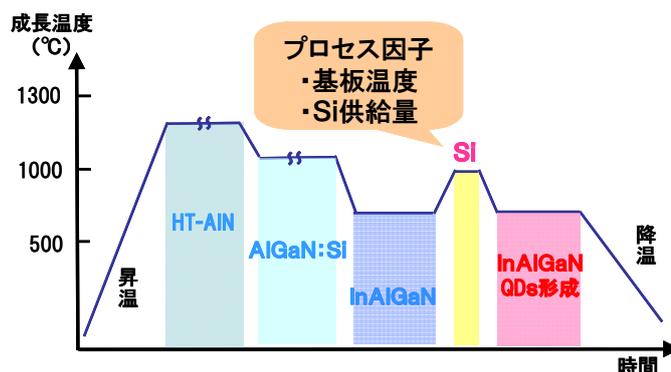
本研究では、ナノドットをSiアンチサーファクタント法¹⁾を用いて均一に形成するプロセス開発を試みている。この手法を用いて、昨年度には、高Al組成のInAlGaNドットの形成に成功し、さらにSi供給時の基板温度およびSi供給量がドット形成のプロセス因子として作用することを見出した。本年度は、H22年度中間目標である「サファイア基板上ドット形成(均一性±20%)」の達成に向けて、ナノドットの形状・密度の均一性の制御を試みる。

b. 目的

ドット形成のプロセス因子の制御により、ドットサイズ(<20nm)、密度(10^{11}cm^{-2} 程度)を制御し、ドット形状・密度の均一性±20%の目処付けを行なう。

c. 実験方法

ナノドットの形成には、減圧有機金属気相成長法(Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition、LPMOCVD)を用い、図②-(2)-1.27に示す手順で作製した。



図②-(2)-1.27 ナノドット形成手順.

まず、c面サファイア基板を前洗浄せずに反応炉に設置し、基板温度を 1250°C、炉内圧力を 10kPa にして、AIN バッファ層を約 4 μ m 成膜した。その後 1100°C にまで基板温度を下げた後、Al 組成 70%程度 of AlGaIn を約 2 μ m 成膜し、さらに 860°C まで降下後 InAlGaIn 下地層を 20nm 程度成膜した。次に所望の基板温度に変更後、Si を所望の量で供給し、最後に Al 組成 45%程度 of InAlGaIn を成長させ、自己組織的にナノドットを形成した。今回の実験では、ナノドットのサイズ・密度を制御するために、Si 供給時の基板温度を 860~1020°C、Si 供給量を 0.4~1.2 μ mol と、それぞれ変化させた。

作製したサンプルの Al 組成は Ar イオン SHG(Second Harmonic Generation)レーザー (波長 : 244nm、出力 : 20mW) を用いたフォトルミネッセンス (Photoluminescence、PL、HORIBA 製)測定から求めた。また、InAlGaIn ドットのサイズ・密度の測定には、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy、AFM、SII 製 SPI300)を用いた。

d. 結果

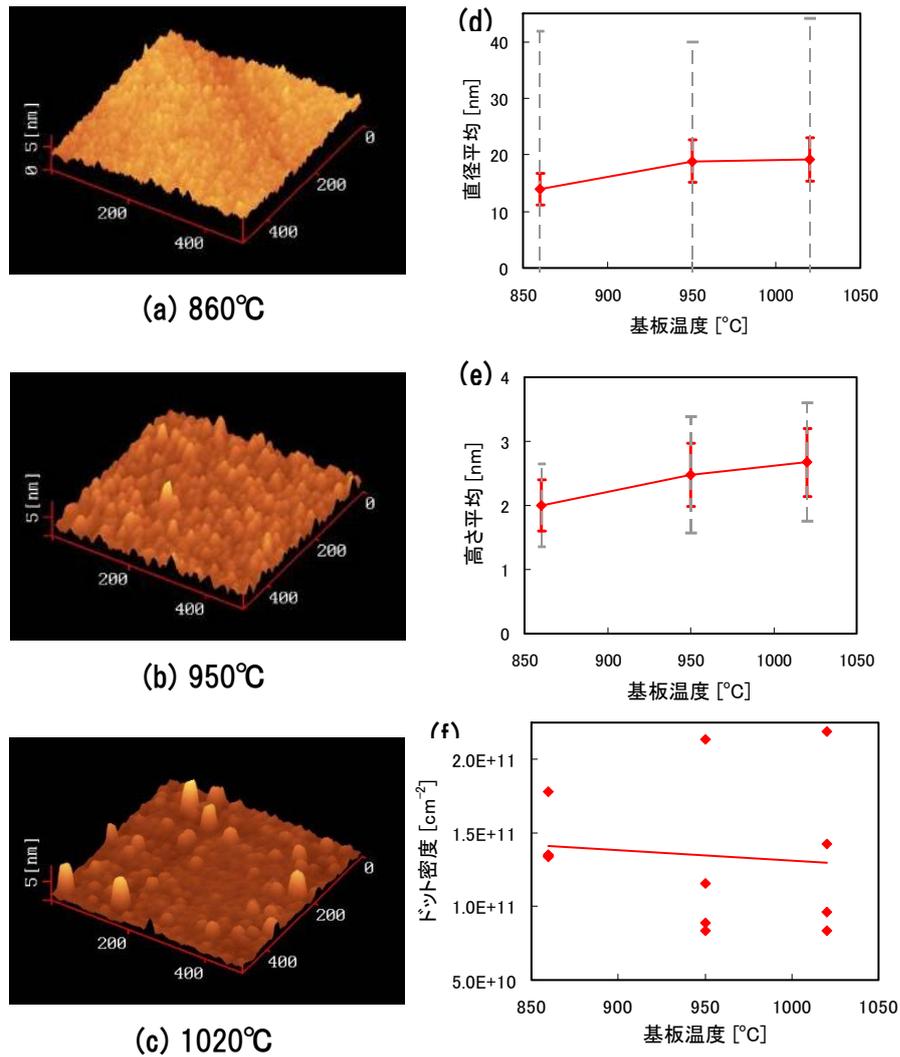
ア. 基板温度によるドットサイズ・密度制御

Si 供給時の基板温度依存性を、ナノドットの直径・高さ・密度から評価した。この時、Si 供給量は 1.2 μ mol で一定にした。この結果を図②-(2)-1.28 に示す。赤の点はその温度での平均値で、赤のバーは平均値に対して $\pm 20\%$ を示している。灰色のバーはその温度での標準偏差である。図②-(2)-1.28 より、基板温度が高くなるにつれ、ドットの直径および高さが大きくなっていることがわかる。一方、密度は基板温度の増加に反比例して減少している。ナノドットが Si ナノマスクにより形成されると考えると、上記の現象を説明することができる。

基板温度が高いほど、Si の拡散長が伸び、下地の InAlGaN 表面の被覆率が高まる。そのため、ドット形成の際には、マスク間の少ない隙間に InAlGaN が集まり、形状の大きなドットが低い密度で形成することになる。基板温度依存性に対する傾向は得られたが、標準偏差の大きさは直径については平均値に対して±100%程度であり、高さについては±40%程度である。密度についても±40%程度のばらつきがあり、さらなる均一性の向上が次年度以降の課題である。

イ. Si供給量によるドットサイズ・密度制御

Si 供給量依存性について評価したところ、図②-(2)-1.29 のようになった。Si 供給量が増えると、高さの変化は見られなかったが、直径平均は大きくなり、ドット密度が減少した。これに対しても、Si がナノマスクとして作用することを考えると説明ができる。Si 供給量が増えれば、InAlGaN 表面の被覆率が上がり、マスク間の隙間が少なくなり、この場所にドット用 InAlGaN が集中する。よって、直径が大きくなり、密度が低下する。以上の結果は、基板温度の増加と同様の傾向であり、どちらかを制御することでドット形状・密度をある範囲に制御することができることになる。しかしながら、ドットの形状ばらつきは、直径の標準偏差は平均値に対して±100%程度であり、高さについては±40%程度、密度についても±40%程度であり、基板温度依存性実験時と同様の結果が得られた。今後新たな均一性向上手段を講じる必要がある。

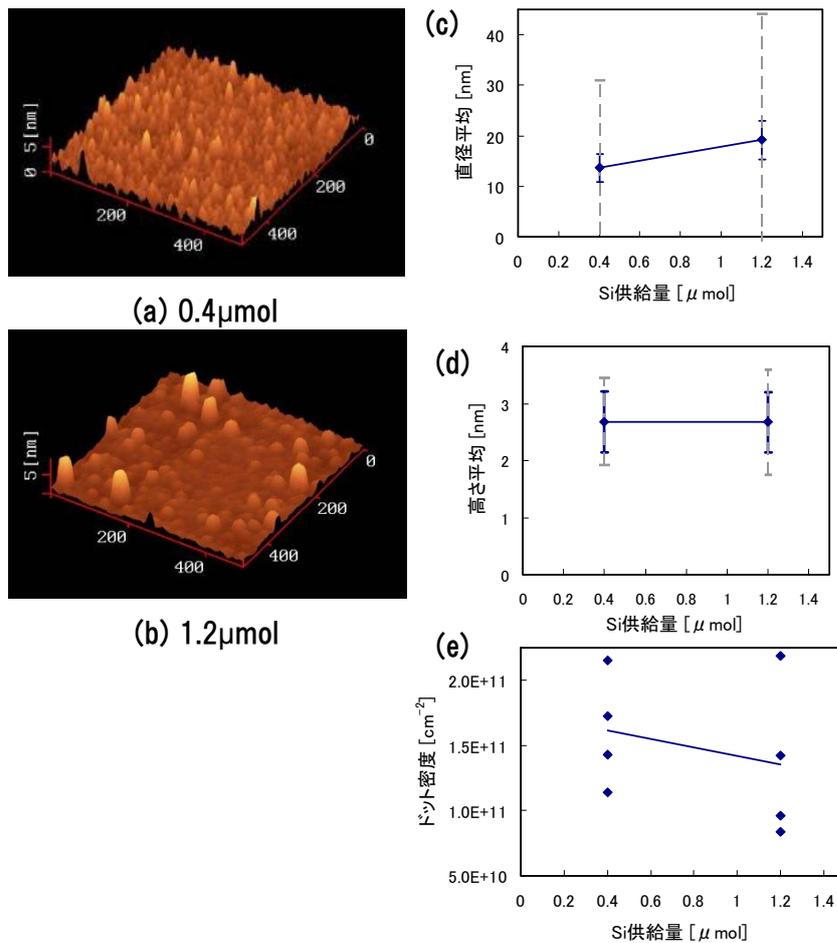


図②-(2)-1.28 Si 供給時の基板温度とドット形状・密度との関係.

Si 供給量: 1.2 μmol で一定. (a)(b)(c)は基板温度をそれぞれ, 860°C, 950°C, 1020°C として作製したドットの AFM 鳥瞰像. (d)(e)(f)は基板温度に対するドットの直径平均, 高さ平均, 密度の変化である.

e. 結論

Si アンチサーファクタント法を用いて、Si 供給時の基板温度および Si 供給量という二つのプロセス因子から、ドット形状および密度を制御できることが明らかとなった。ドット形成は、Si のナノマスクとしての作用により説明することができ、上記二つの制御因子の効果が同等であることがわかった。ドット形状・密度の均一性に関しては、制御の結果、直径について標準偏差は平均値



図②-(2)-1.29 Si 供給量とドット形状との関係.

基板温度は 1020°C で一定. (a)(b) は Si 供給量を 0.4, 1.2 μmol として作製したドットの AFM 鳥瞰像. (c)(d)(e) は Si 供給量に対するドットの直径平均, 高さ平均, 密度の変化である.

に対して $\pm 100\%$ 、高さで $\pm 40\%$ 、密度でも $\pm 40\%$ となり、均一性を数値化して、 $\pm 20\%$ に向けて目処付けができた。今後、今回の実験から得られた知見を生かして、ドット形状・密度のさらなる均一性向上について取り組んでいく予定である。

(2)-1-3-3 シリコン基板上テンプレート形成プロセス開発

a. 概要

窒化物半導体のシリコン基板上テンプレートとして、高品質の AlN および高 Al 組成の AlGa_N を成膜する研究は、基板との格子定数および熱膨張係数の差が大きいことから (表②-(2)-1.1) 大変難しく、これまでの先行例は少ない。昨

年度はシリコン基板上に AlN 薄膜を形成し、高さ数 μm の異常部・高密度のクラック・結晶品質の低下、という 3 つの課題を抽出した。本年度は、上記の抽出した課題に対して改善を試みた。

表②-(2)-1.1 基板と窒化物との格子定数および熱膨張係数の大小関係

材料	格子定数 (Å)	格子不整合率(%)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	膨張係数差	
		サファイア 2.75	(111)Si 3.84		サファイア 8.5	(111)Si 3.6
AlN	3.11	13 (圧縮)	-19 (引張)	5.3	3.2 (圧縮)	-1.7 (引張)
GaN	3.19	16	-17	5.6	2.9	-2.0

b. 目的

シリコン基板上において、サファイア基板上と同品質のテンプレート形成の目処付けを行なう。

c. 実験方法

窒化物半導体を成膜するシリコン基板としては、窒化物の結晶構造である立方晶に近い構造をとる(111)面のシリコン基板を用いた。シリコン基板を硫酸過水($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$)および 0.5%フッ酸で洗浄した後、MOCVD 炉内に設置し、 SiN_x の形成を防ぐために、アンモニアを供給せずに基板温度を上げ、膜厚約 $2\mu\text{m}$ の AlN を形成した。AlN 形成については、核形成層と埋め込み層とから構成しており、基板温度はそれぞれ 1280°C 、 1260°C とした。

中温 AlN バッファ層については、 1280°C の核形成層を 900°C で形成し、その後 1260°C まで加熱して埋め込み層を形成して AlN を作製した。

応力緩和構造としては、まず AlN 薄膜の膜厚を減らし、クラックが発生しない膜厚を見極める実験を行なった。その後、AlGaIn/AlN 超格子構造を導入した。超格子構造は、シリコン基板上に中温バッファ層を形成後、Al 組成 60% の AlGaIn を 50nm 成長させた後に 1200°C で形成した。超格子に用いた AlGaIn の Al 組成は 50%程度で、AlGaIn を約 18nm、AlN を約 2nm 積層させ、これを 1 周期として 20 周期形成した。超格子構造の上に、さらに Al 組成 50% の AlGaIn を 200nm 程度で成膜した。

上記の方法で作製したテンプレートについて、微分干渉機能のある光学顕微鏡(Nikon 製 Optiphot)を用いて表面状態を観察し、さらに X 線回折装置

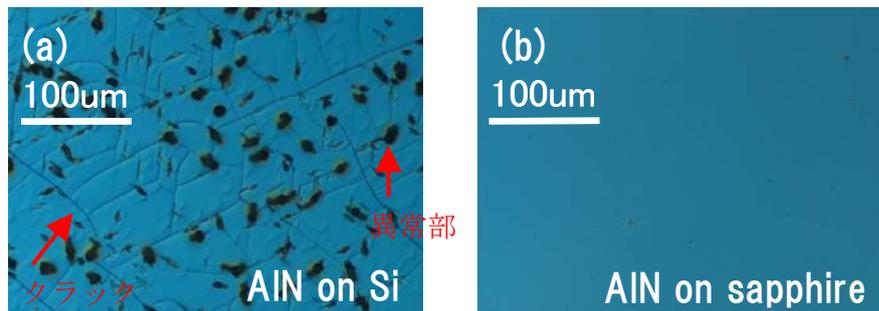
(Panalytical 製)を用いた ω スキャンにより、(0002)面および(10-12)面の半値幅を求めて結晶性を評価した。

d. 結果

ア. サファイア基板上AINとの比較

AIN 核形成層を 1280°C、AIN 埋め込み層を 1260°Cの条件で、AIN をシリコン基板上に形成し、X線回折を用いて結晶性を評価した。 ω スキャンによる半値幅は(0002)で 650arcsec、(10-12)で 1100arcsec を示した。一方、サファイア基板上に形成した AIN の半値幅は、(0002)で 180arcsec、(10-12)で 390arcsec を示し、シリコン基板上 AIN はサファイア基板上に比べ、大きく結晶性が低下していることがわかった。

さらに、シリコン基板上 AIN 表面の微分干渉顕微鏡像を図②-(2)-1.30 に示す。AIN 表面には黒く見える異常部と高密度のクラックがはっきりと表れており、これらの発生を抑制することが必要である。



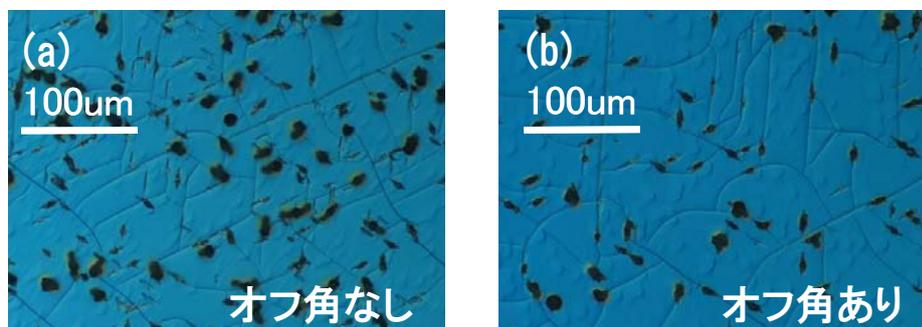
図②-(2)-1.30 AIN 表面の微分干渉顕微鏡像。

(a)はシリコン基板上、(b)はサファイア基板上に形成した。

イ. オフ角

上記課題の解決にあたり、まず結晶性向上のために、オフ角の付いたシリコン基板を用いての実験を試みた。今回のオフ角は 0.15° であり、この角度はサファイア基板上 AIN で最も結晶性の高かった角度である。このオフ角の付いたシリコン基板上に上記と同様に 1280°C核形成層、1260°C埋め込み層を形成した。図②-(2)-1.31 に作製した AIN 表面の微分干渉顕微鏡像を示す。黒く見える異常部・クラックの状態に関して、若干の減少が見られる。X線回折による結晶性評価については、(0002)で 480arcsec、(10-12)で 720arcsec となり、オフ角なしに比べて大幅に向上するという結果を得た。この X 線半値幅は(10-12)

面で 1000arcsec を下回っており、サファイア基板上とほぼ同品質のテンプレートがシリコン基板上でも形成可能であることを示している。来年度は、さらに結晶性向上を目指し、オフ角依存性を検討する予定である。



図②-(2)-1.31 シリコン基板上に形成した AlN の基板オフ角依存性.

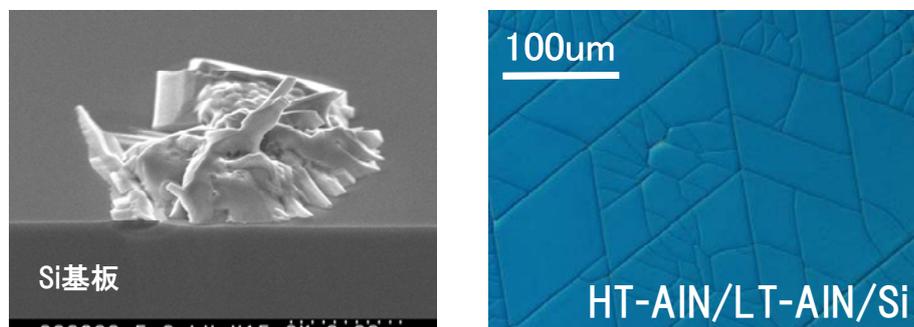
今回使用したオフ角はサファイア基板と同じ 0.15° .

ウ. 中温 AlN バッファ層導入

前項において、オフ角基板導入により、結晶性向上を達成し、異常部・クラックの減少を見ることができた。しかし、異常部・クラックを完全には取り除けていない。そこで、微分干渉顕微鏡像で黒く見える異常部について、発生原因を追究し、その抑制を試みた。

まず、異常部は基板高温加熱時の水素により基板がエッチングされた跡だと考え、シリコン基板を MOCVD 炉内に搬送し、AlN を形成させずに、水素だけで 1260°C のアニール処理を実施した。アニール処理したシリコン基板表面の微分干渉顕微鏡像は図②-(2)-1.31 の AlN 形成したものとほぼ等しく、黒く見える異常部を多数観察することができた。さらにアニール処理したシリコン基板について、電子顕微鏡観察(Scanning Electron Microscopy、SEM)および組成分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry、EDX)を行なったところ、異常部は、図②-(2)-1.32 の SEM 像より突起で、かつ、EDX より SiN_x であることが判明した。この結果より、異常部は、MOCVD 炉内に残留しているアンモニアとシリコン基板が高温時に反応し、隆起したものであると結論付けられる。また、アニール温度を下げていくと、 900°C アニールにおいては上記の異常部が観察できなくなることがわかった。よって、シリコン基板とアンモニアの反応を防ぐための保護層として、 900°C で中温 AlN バッファ層を薄く形成し、約 $2\mu\text{m}$ の AlN 埋め込み層を成長させた。中温バッファ層を導入した AlN 表面の微分干渉顕微鏡像を図②-(2)-1.33 に示す。図②-(2)-1.33 からは、黒く見えた異常部が消えており、課題の一つである異常部について抑制することに成功した。しか

しながら、結晶性の低い中温層導入により、半値幅はそれぞれ、(0002)で 3000arcsec、(10-12)で 6000arcsec となってしまった。そのため、今後中温バッファ層の膜厚・形成温度について実験を進め、結晶性を高めていく必要がある。



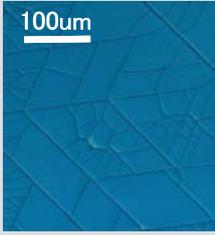
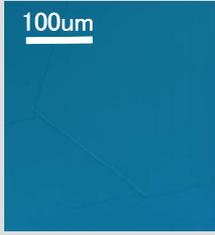
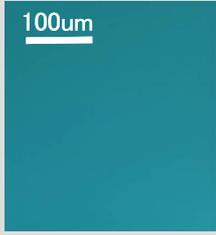
図②-(2)-1.32 (左) シリコン基板を 1260°C でアニール処理した際にできた異常部の SEM 像. 突起であることがわかる.

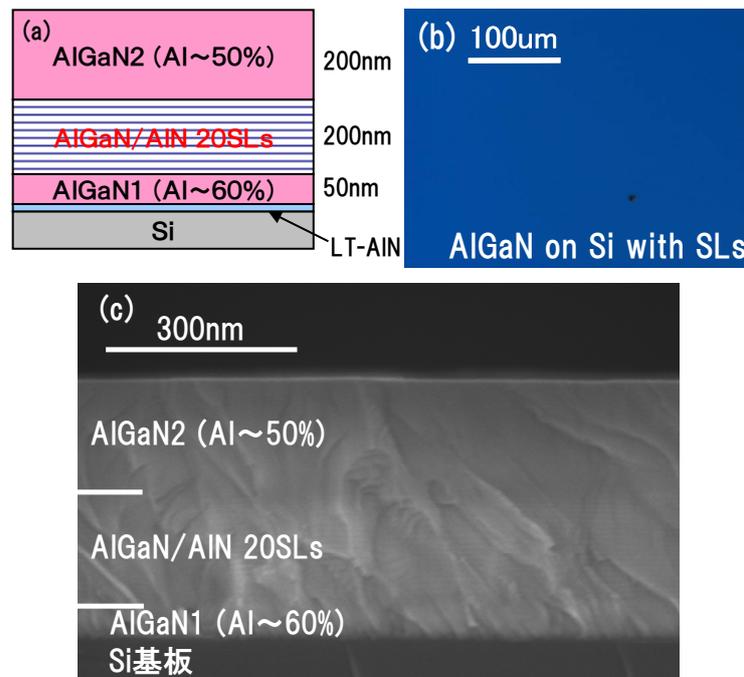
図②-(2)-1.33 (右) 中温 AlN バッファ層を導入した約 2 μm の AlN 表面の微分干渉顕微鏡像. 異常部を抑制することに成功した.

エ. 応力緩和構造

高密度に発生するクラックについては、中温バッファ層では抑制することができなかった。クラックの発生は、シリコンと AlN との格子定数、および熱膨張係数の差が大きいことが原因である。表②-(2)-1.1 より、シリコン基板上の AlN 薄膜は GaN 薄膜に比べて引張応力が強くなる。そのため、GaN よりもクラックが発生しやすい。クラックを抑制するには、引張応力を緩和することが重要である。まず、応力を低下させる方法として、AlN 薄膜の膜厚を薄くしていくことを試みた。表②-(2)-1.2 に示すように、膜厚が薄くなるにつれ、クラック密度は低下し、膜厚約 200nm ではクラックフリーになることがわかった。しかし、結晶性は膜厚の減少とともに低下し、X 線回折のピークが測定上限を超える値であった。

表②-(2)-1.2 クラックおよび結晶性の膜厚依存性

AlN膜厚 [μm]	2	0.5	0.2
光学顕微鏡観察			
結晶性 [arcsec] (0002) (10-12)	3000 6800	7000 測定不能	測定不能 測定不能



図②-(2)-1.34 AlGaIn/AlN 超格子構造を導入した AlGaIn 薄膜.

(a) : 概略図, (b) : 表面の微分干渉顕微鏡像, (c) : 断面 SEM 像.

応力緩和構造としては、次の3種類が挙げられる。一つ目は、中温バッファ層を中間層として導入する構造で、二つ目は、GaIn もしくは AlGaIn を用いた超格子構造(Super Lattice、SL)である。三つ目は、横方向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth、ELO)がある。中温バッファ層は、前項で見たように、応力を緩和できたとしても結晶性が大きく低下する恐れがある。また、横方向成長を行な

うには、フォトリソグラフィを用いて基板をドットやストライプ状に加工する必要があり、作製プロセスが複雑になる。そこで、今回は一括で形成できる AlN と AlGaIn を用いた超格子構造を導入することで、クラック抑制を試みた。

図②-(2)-1.34 に超格子導入によるシリコン基板上 AlGaIn の概略図、表面の微分干渉顕微鏡像および断面 SEM 像を示す。全体の膜厚は約 400nm 程度で、表面にクラックは見えなかった。さらに、断面 SEM 像からは薄くではあるが、超格子構造の縞模様が観察できる。結晶性を表す X 線半値幅は、(0002)で 6500arcsec、(10-12)で 7500sec となり、表②-(2)-1.2 に載せた超格子構造導入前のクラックのある 500nm の AlN 薄膜に比べて、結晶性が向上した。中温バッファ層で発生した貫通転位を、超格子構造が消滅および屈折させていると考えることができる。しかしながら、最表面の AlGaIn₂ をさらに厚くすると、クラックが発生してしまったことから、超格子構造の AlGaIn および AlN の膜厚・周期数について今後検討していく必要がある。

e. 結論

オフ角 0.15° の基板を用いることで、異常部・クラックはあるが、X 線半値が(0002)で 400arcsec、(10-12)で 720arcsec のテンプレートを作製することができた。さらに異常部については、基板温度を約 900°C にして中温 AlN バッファ層を保護膜として導入することで解決することができた。クラックについては、超格子構造を導入することで、応力緩和により 400nm 程度までクラックフリーを実現することに成功した。結晶性は(0002)で 6500arcsec、(10-12)で 7500arcsec であった。さらなる結晶性の向上のために、来年度以降は超格子構造の最適設計を進める。また、加工シリコン基板を用いた横方向成長も検討する。

(2)-1-3-4 まとめ

ドット形成のプロセス因子の制御により、ドットサイズ(<20nm)、密度(10^{11}cm^{-2} 程度)を制御し、ドット形状・密度の均一性±20%の目処付けを行なう目的に対して、ドット形成メカニズムを明らかにし、さらに形状・密度のばらつきを数値化して目処付けを行なった。

また、シリコン基板上において、サファイア基板上と同品質のテンプレート形成の目処付けを行なう目的に対しては、オフ角基板による結晶性向上、中温バッファ層による異常部抑制、薄膜化および超格子構造導入によるクラックフリー化により、来年度以降のテンプレート作製の目処を得ることができた。

(2)-1-4 3D構造への機能性ナノ粒子配列

(2)-1-4-1 背景と目的

粒状の物質に最密充填構造を取らせると高表面積、高密度等の優位性を示すことから、微粒子の自己整列構造を利用したデバイス及びプロセスが盛んに研究されている。

また、これらの微粒子を3D構造に配列することができれば、膜厚の制御性向上やフラットな基板と比べて表面積を増大させる事、微細流路デバイスへの応用といった可能性が期待される。この為、H20年度は移流集積法を利用し3D構造体(トレンチ形状)を形成した基板に粒子配列を試み、トレンチの側壁のみに粒子を配列する事が可能であることを示した。しかしながら、どのようにトレンチ側壁に粒子が配列しているのかという事に関しては検討の余地があり、トレンチ側壁へ粒子が配列するメカニズムを本年度は検討した。

また、配列する粒子材料の拡大を本年度は行い、ガスセンサとしての機能を確認する為、平坦な基板へガスセンサを作製し動作確認を行った。ガスセンサの材料はエタノールのセンシングが可能な酸化物半導体(酸化亜鉛 ZnO)²⁾を用いた。酸化亜鉛に代表される酸化物半導体はターゲットガスを固体表面に吸着させる為、高温での動作が必要であるが、低コストでのセンサ作製が可能である。懸濁液にディップする移流集積法で作製する事で、より低コストのプロセスが期待される。本年度はさらに、上述の3D構造粒子配列技術を酸化物半導体へ拡大し、 ZnO 粒子の構造体をトレンチ内部に形成し、粒状材料と基板の凹凸構造でさらなる高表面積化を図ったガスセンサの試作を検討した。

本年度の目標及び行った詳細項目をまとめると、図②-(2)-1.35 のようになる。

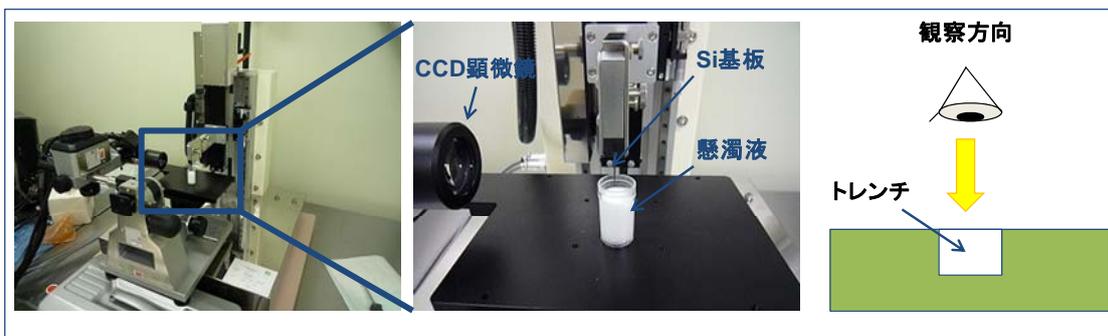
H21年度目標	
●側壁粒子配列メカニズムの解明	●トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作
詳細項目	
・トレンチ内での液体の乾燥状態観察	・平坦基板へのZnO粒子配列
・トレンチ側壁／底部の接触角の計測	・トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作
・トレンチ側壁配列条件の検討	
・高アスペクトトレンチへの粒子配列	

図②-(2)-1.35 H21年度目標

(2)-1-4-2 側壁粒子配列メカニズムの解明

a. トレンチ内の液体の乾燥状態観察

側壁粒子配列メカニズムを解明する為、トレンチに純水を滴下し断面方向から乾燥状態を観察した。観察装置の構成は図②-(2)-1.36 に示す。親水性化したSi トレンチ基板を断面からデジタルマイクロスコープにより観察した。

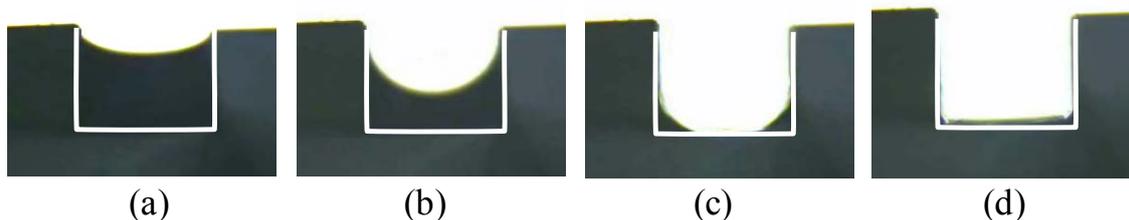


図②-(2)-1.36 乾燥状態の観察系

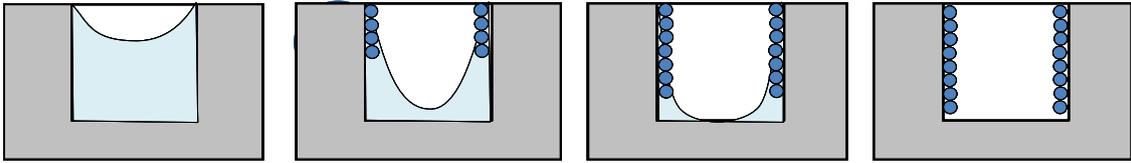
図②-(2)-1.36 の観察構成でトレンチに純水を滴下し、断面方向から乾燥状態を観察した結果が図②-(2)-1.37 である。観察の結果から次のようにメニスカスが移動する事を確認した。

- ・乾燥に伴い側壁への濡れを維持しメニスカスが変形する(図②-(2)-1.37 (a))
- ・メニスカス全体が下降を始め側壁部を移動する(図②-(2)-1.37 (b))
- ・液体の底部接触後メニスカスが分割され、底部を移動する(図②-(2)-1.37 (c))
- ・最終的に液体は完全に乾燥する(図②-(2)-1.37 (d))

このような結果から、懸濁液を用いた場合の粒子のトレンチ側壁への配列過程は図②-(2)-1.38 のようになると考えられる。



図②-(2)-1.37 乾燥過程の観察画像

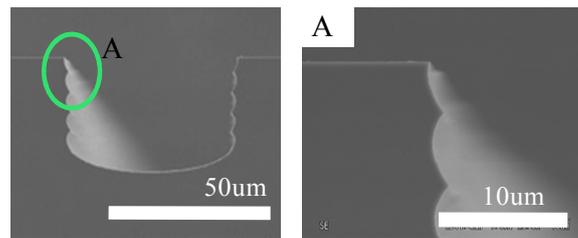


図②-(2)-1.38 粒子の配列過程

このような結果から、トレンチの側壁部のみに粒子を配列する為には次の2点が重要であると考えられる。

- ・ トレンチ側壁／底部の接触角
- ・ メニスカスが側壁部を移動する際の粒子供給量とメニスカスの後退速度

また、図②-(2)-1.39 に示すように、Si トレンチを形成する際には Deep-RIE により、トレンチ側壁に微細構造が導入される。

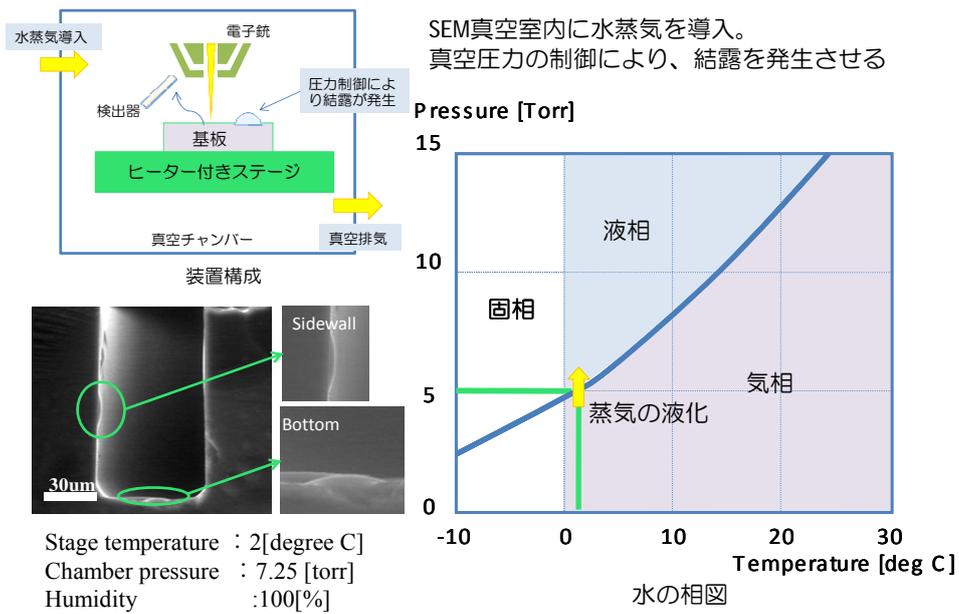


図②-(2)-1.39 トレンチ側壁に導入される微細構造

構造の違いにより接触角、接触角履歴に違いがあることが期待される為、環境制御型 SEM によるトレンチ側壁／底部の接触角観察を行った。また、懸濁液濃度、雰囲気相対湿度を変化させた場合に配列状態が変化するかを確認した。

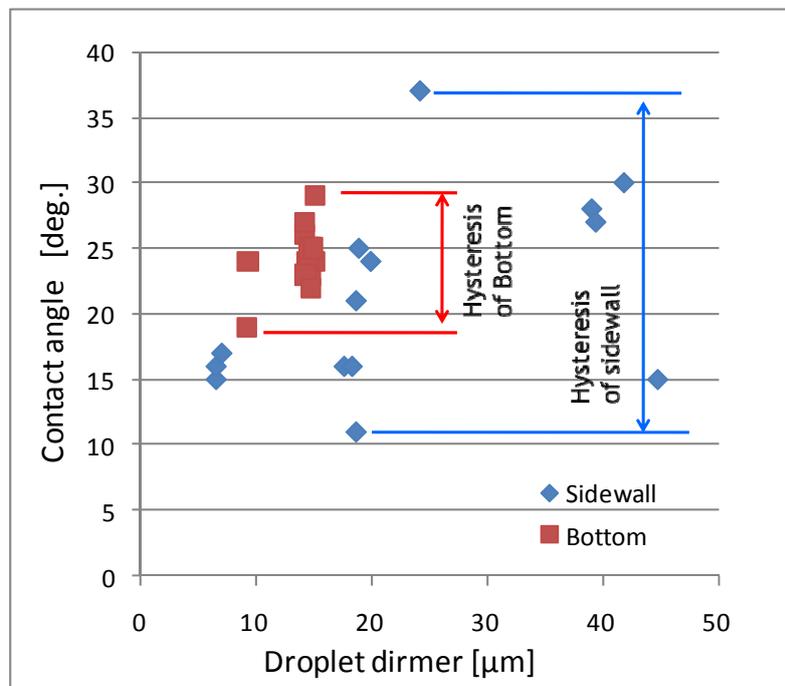
b. トレンチ側壁／底部の接触角の計測

100µm 以下の幅のトレンチ側壁／底部に液滴を作製し観察を行う事は困難な為、環境制御型 SEM による観察を行った。観察の方法及びトレンチ内部に形成した液滴の SEM 画像が図②-(2)-1.40 である。チャンバ内へ水蒸気の導入を行いチャンバの圧力及びステージの温度制御により、水蒸気を結露させ水滴の接触角を測定した。



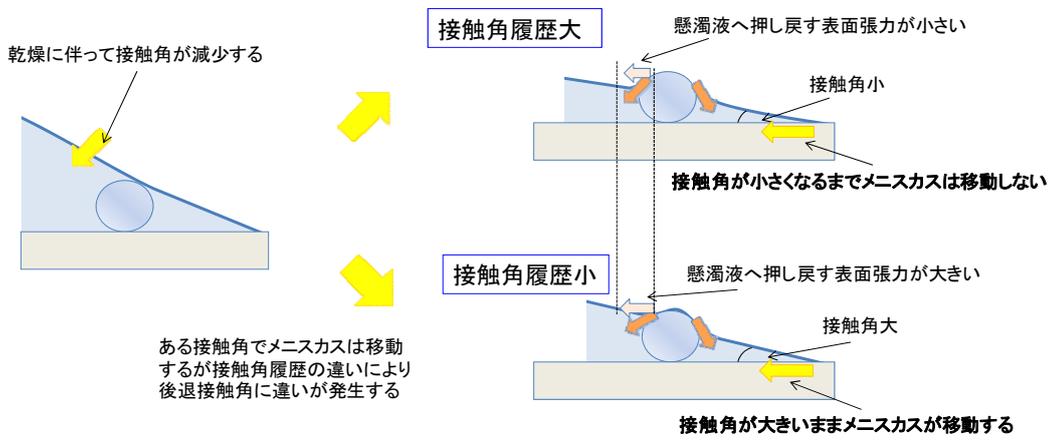
図②-(2)-1.40 接触角の観察方法

観察の結果得られたトレンチ側壁/底部の接触角を図②-(2)-1.41 に示す。圧力変動が原因のため、側壁の接触角は 11~37°の範囲で、底部の接触角は 19~29°の範囲でそれぞれ推移した。これら接触角の範囲は前進接触角と後退接触角の差（ヒステリシス）を示し、メニスカスの移動のしやすさを表す。



図②-(2)-1.41 トレンチ側壁/底部の接触角

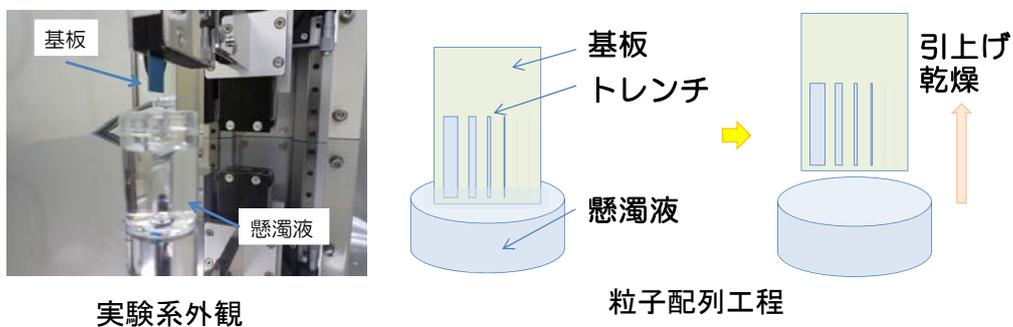
一定の容積を持つトレンチに満たされた液体が乾燥すると、体積減少に伴い接触角は小さくなり、やがてメニスカスの移動が始まるが、接触角履歴が大きい場合は接触角が小さくなるまでメニスカスの移動が発生しない。これにより、液体に粒子を戻す方向に働く粒子の表面張力が減少し、側壁への粒子の堆積が促進される。つまり、トレンチの側壁部では構造の違いに伴うメニスカスの後退接触角の違いが粒子供給を促進している事が考えられ、側壁部には粒子が堆積しやすいと期待される（図②-(2)-1.42）。



図②-(2)-1.42 接触角履歴が粒子配列に与える影響

c. トレンチ側壁配列条件の検討

トレンチ内の液体の乾燥状態観察から、トレンチ側壁/底部各々でメニスカスが移動する事が確認された。この為、実際に配列条件を変更しトレンチ側壁/底部の粒子の配列状態が変化するかを確認した。トレンチへの懸濁液の供給は図②-(2)-1.43 に示すようにトレンチ先端を懸濁液にディップして行った。

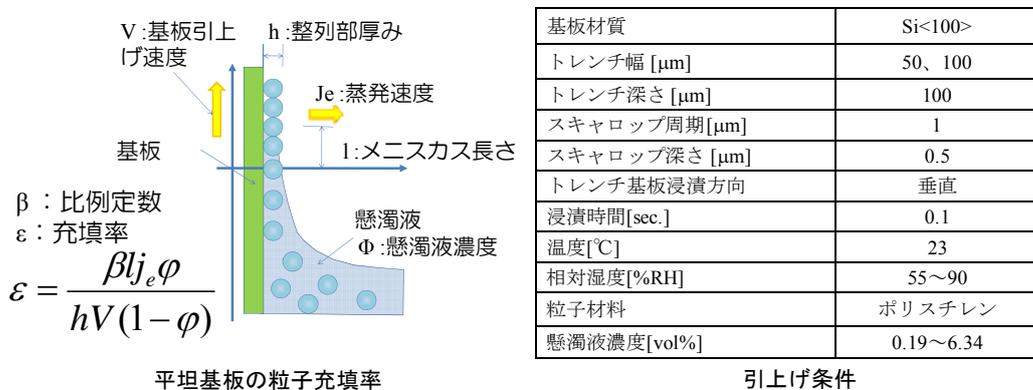


図②-(2)-1.43 実験方法概略

平坦基板に粒子配列を行う場合、図②-(2)-1.44 に示すように粒子の充填率 ε は

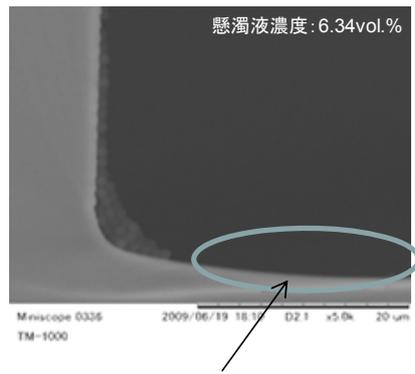
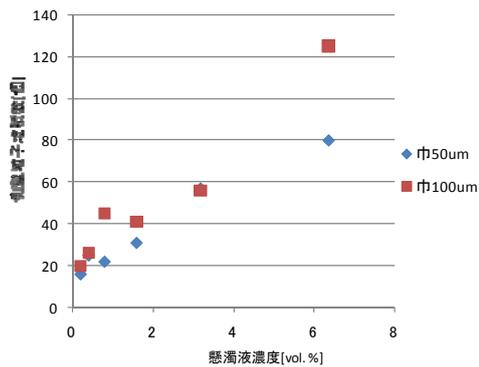
$$\varepsilon = \frac{\beta l j_e \phi}{hV(1-\phi)} \quad (2-11)$$

と表されるが、トレンチ先端のみを懸濁液にディップし毛細管現象でトレンチに懸濁液を供給しているため、制御できる因子は懸濁液濃度及び雰囲気制御による蒸発速度であり、この2点に関して条件を変更した。粒子配列後、基板へき開後断面 SEM 観察しトレンチ側壁上/底部上に堆積した粒子数をすべて計数し配列状態を評価した。



図②-(2)-1.44 実験条件

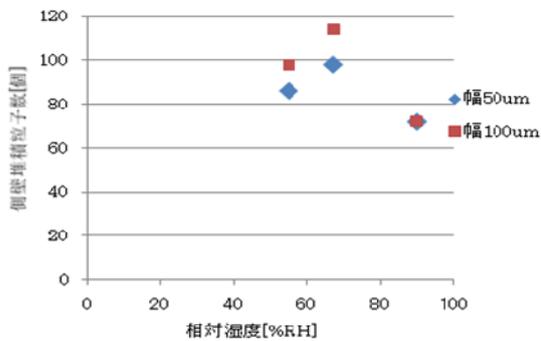
懸濁液濃度を変更した結果が図②-(2)-1.45、雰囲気の相対湿度を変更し、底部が図②-(2)-1.46 である。この懸濁液濃度範囲では図②-(2)-1.45 の SEM 像に示すようにトレンチ底部に粒子は配列しなかったが、懸濁液濃度が減少するに伴い、側壁に配列した粒子数は減少した。過剰な粒子が無い為に底部には粒子が配列しなかったと考えられる。また、雰囲気の相対湿度を変更し、トレンチ側壁、底部それぞれの粒子数を評価した結果が図②-(2)-1.46 である。相対湿度が 90%RH の条件では側壁堆積粒子数が減少し底部の粒子数は増大しているが、これは乾燥速度の減少により側壁部で粒子が消費しきれず、過剰な粒子が底部に堆積したものと考えられる。また、図②-(2)-1.46 右図に示すように、底部粒子数が 50%RH でほぼ底打ちし、側壁部のみに粒子が配列する。以上の結果から、ポリスチレン粒子を 50μm、100μm のトレンチ側壁のみに配列する為には、懸濁液濃度 6.34vol.%以下、相対湿度を 50%RH 以下の条件に設定する事で実現が期待できる。



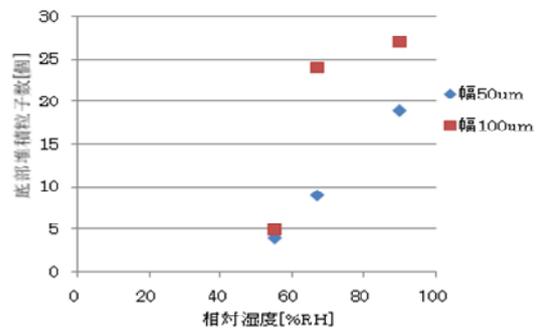
トレンチ底部には配列していない

側壁粒子堆積数懸濁液濃度依存性

図②-(2)-1.45 側壁配列粒子数の懸濁液濃度依存性



トレンチ側壁粒子数相対湿度依存性

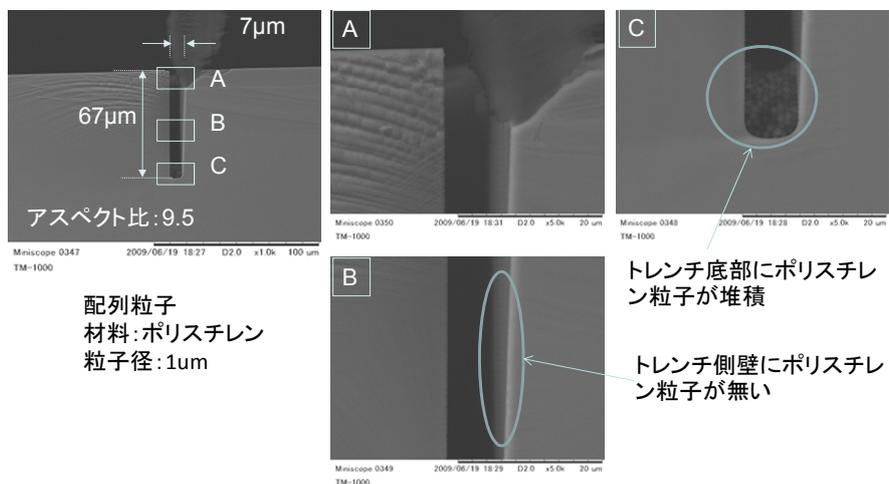


トレンチ底部粒子数相対湿度依存性

図②-(2)-1.46 側壁/底部配列粒子数の相対湿度依存性 左図)側壁部 右図)底部

d. 高アスペクトトレンチへの粒子配列

これまでトレンチ側壁のみに粒子を配列して来たが、アスペクト2以上のトレンチでは側壁へ粒子の配列は発生せず、図②-(2)-1.47のようにトレンチ底部に粒子が堆積する結果となった。トレンチのアスペクトが高くなるにつれ、

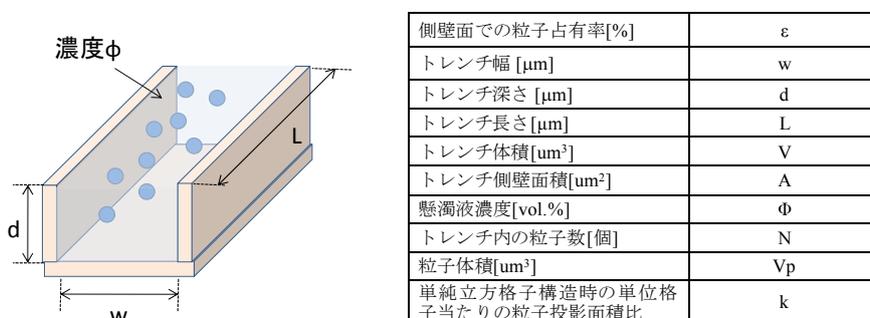


図②-(2)-1.47 高アスペクトトレンチに対するポリスチレン粒子配列

トレンチの容積に対する側壁面積の割合は増大し、粒子数が不足している可能性がある。そこで、トレンチの容積と供給懸濁液量を同等とみなして、側壁面で粒子が完全に消費される場合を想定し、側壁面における粒子の占有率を計算した。また、図②-(2)-1.48 のようにトレンチ寸法、懸濁液濃度を設定した。単純立方格子構造で粒子が 2 つの側壁を被覆する場合、粒子径 r 、粒子数 N 、側壁面積 A 、単純立方格子構造を取った粒子の側壁面への投影面積比を $k(=1.273)$ とすると

$$\varepsilon = \frac{k \cdot N \cdot \pi r^2}{2A} \quad (2-12)$$

となる。



図②-(2)-1.48 側壁被覆率計算条件

また、トレンチ体積 V 、トレンチ側壁面積 A 、トレンチ内懸濁液中に含まれる粒子数 N 、粒子 1 個の体積 V_p は

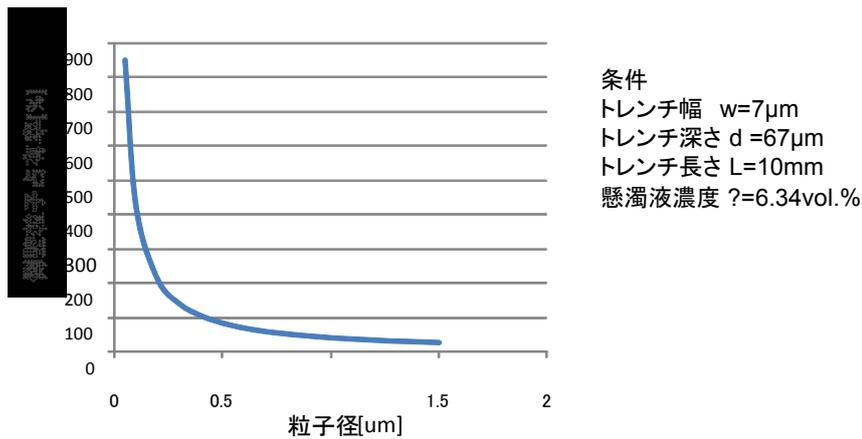
$$\begin{aligned} V &= d \cdot w \cdot L \\ A &= d \cdot L \\ N &= \Phi \cdot V / V_p \end{aligned} \quad (2-13)$$

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3$$

となり、占有率 ε の関係式に当てはめると

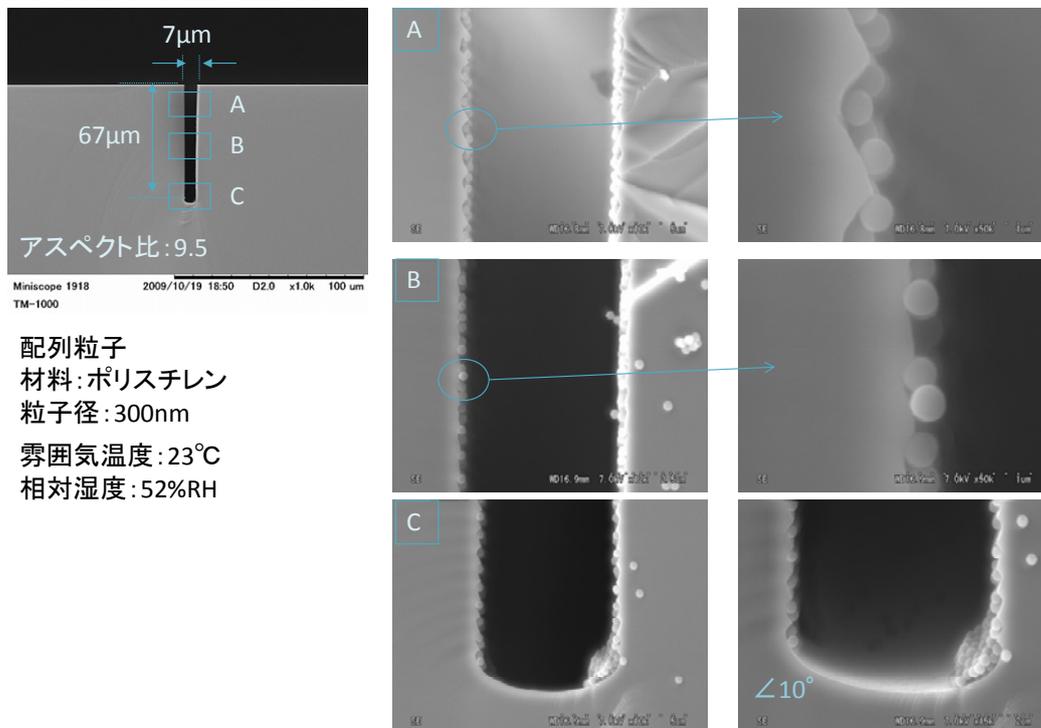
$$\varepsilon = \frac{3 \cdot k \cdot w \cdot \Phi}{8r} \quad (2-14)$$

が得られる。各値を代入した結果が図②-(2)-1.49 である。現状利用していた粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子では $7\mu\text{m}$ 幅のトレンチ側壁面全面を被覆する事は困難であるが、粒子径の減少に伴い懸濁液中の粒子数濃度が増大し、側壁面への占有率が増大する事が期待される。

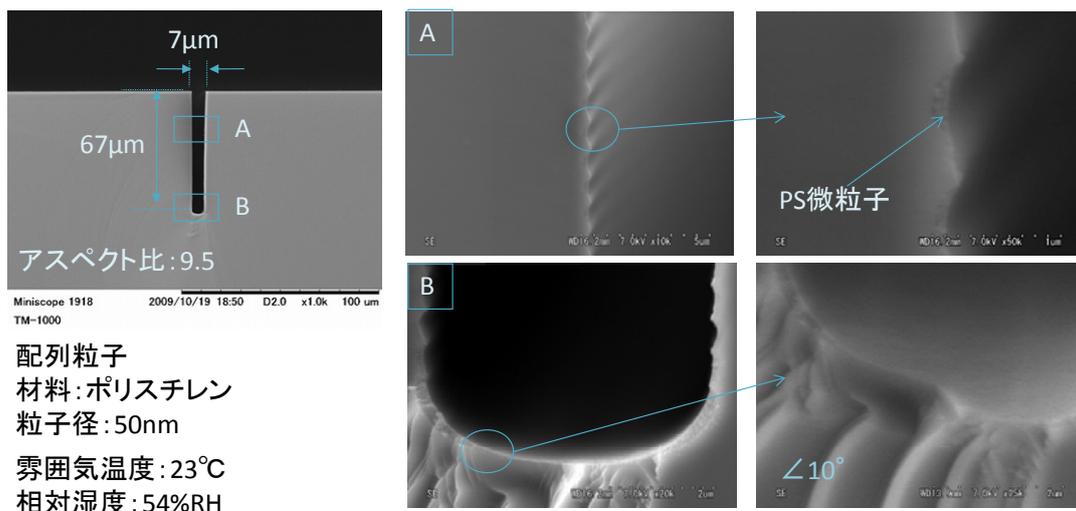


図②-(2)-1.49 側壁粒子占有率の粒子径依存性

この為、粒子径 300nm、50nm のポリスチレン微粒子を用いて、実験を行った結果が図②-(2)-1.50、図②-(2)-1.51 である。粒子径 300nm の微粒子が側壁面に配列している事が確認でき、単層配列となっている為計算値とある程度の相関がある。しかし、粒子径 50nm のサンプルはトレンチの底部にも粒子が 2~3 層程度堆積している事が確認された。トレンチ内すべての粒子が側壁に配列すると仮定しているが、液体の乾燥速度によっては側壁で粒子が消費されず底部に堆積する事も想定され、今回実験を行った相対湿度条件では理論値から外れてしまったと考えられる。乾燥速度を含めた一般化は今後の課題である。



図②-(2)-1.50 300nm ポリスチレン粒子配列結果

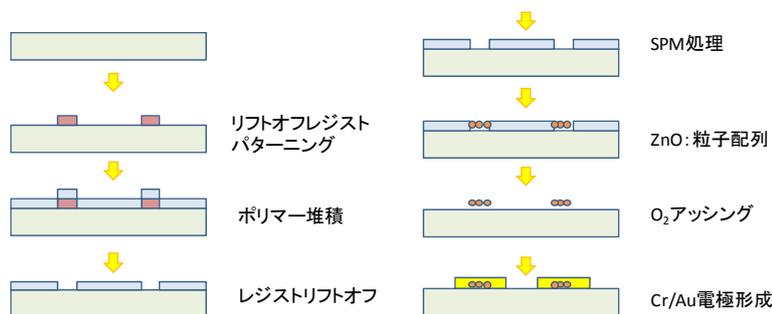


図②-(2)-1.51 50nm ポリスチレン粒子配列結果

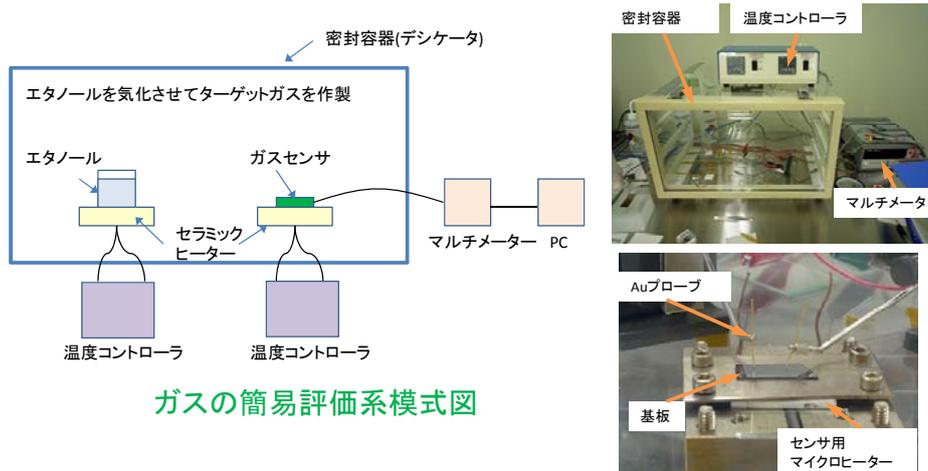
(2)-1-4-3 酸化物微粒子を利用したガスセンサ

a. 平坦基板へのZnO粒子配列

最終的にはトレンチ基板を利用したガスセンサ素子の作製が目的であるが、現状入手している粒子でのセンサ応答確認と基準となる応答特性を得る為、まずは平坦な基板への酸化物半導体 ZnO 粒子の配列を行った。実験プロセスを図②-(2)-1.52 に示す。リフトオフパターニングで撥水パターンを形成し、次に配列部を親水性にする為 SPM 処理を行って ZnO 粒子を配列させる。その後 O₂ アッシングによりポリマーを除去、Cr/Au 電極を形成し特性評価を行った。評価系を図②-(2)-1.53 に示す。密閉容器中にマイクロヒーターを設置し、センサの加熱を行いながらエタノールを気化しターゲットガスを発生させ、センサの応答を測定した。

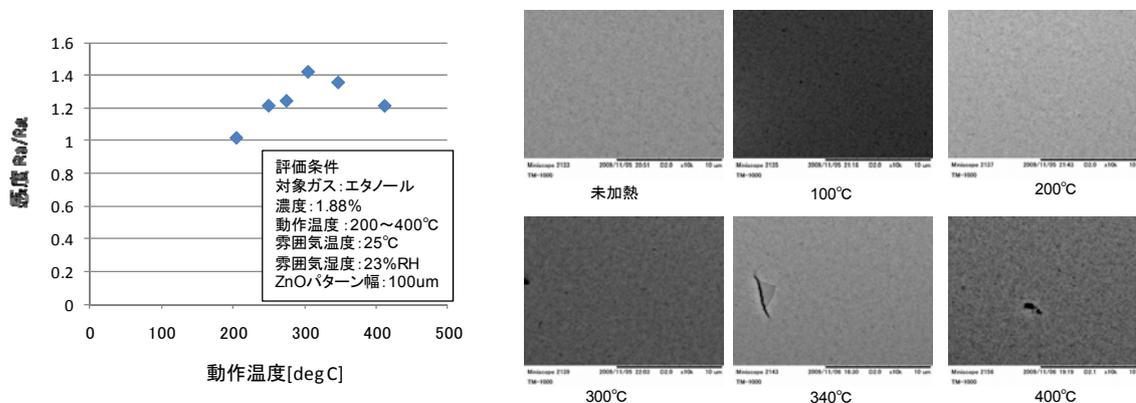


図②-(2)-1.52 平坦基板ガスセンサプロセスフロー



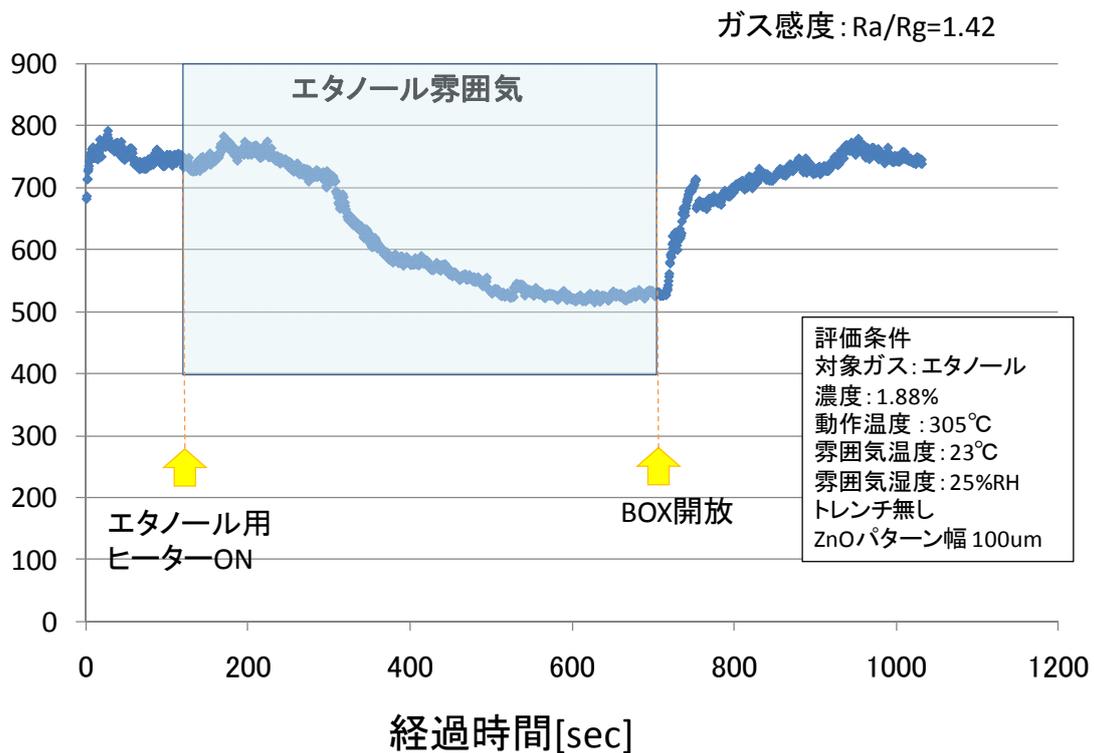
図②-(2)-1.53 センサ評価装置

図②-(2)-1.54 に平坦基板に形成した ZnO 粒子の動作温度特性を示す。別途加熱処理を行い、表面形状を SEM 観察した結果も併せて示す。エタノールに対するガス感度は動作温度 305°C で感度の極大となった。また、ZnO 粒子の表面 SEM 像を確認すると 400°C に加熱したサンプルが若干荒れており、凝集している可能性があるが、340°C までは変化が無く凝集発生はないと考えられる。



図②-(2)-1.54 ガスセンサ動作温度特性及び表面形状

平坦基板 ZnO ガスセンサのエタノール応答特性を図②-(2)-1.55 に示す。ガス感度は空気雰囲気中抵抗値 R_a とエタノールガス導入時抵抗値 R_g の比 R_a/R_g とした。 R_a/R_g の値 1.42 でエタノールに対して応答が確認された。

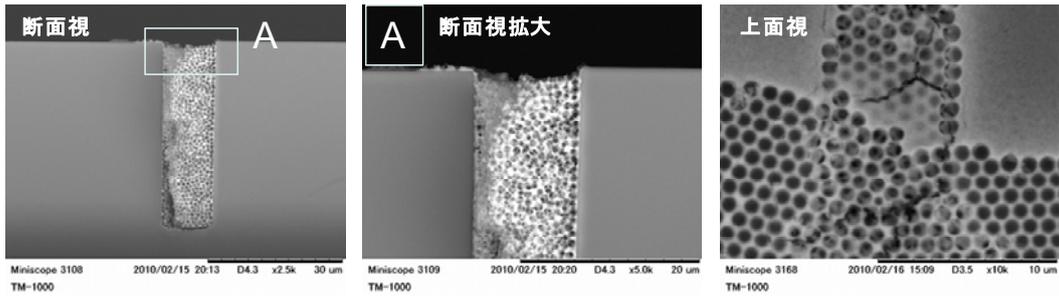
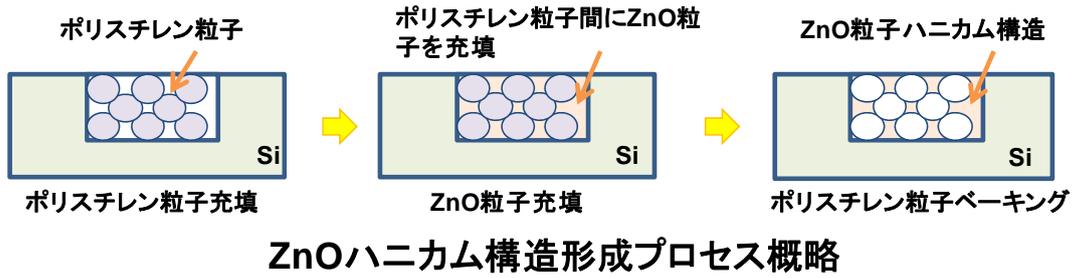


図②-(2)-1.55 平坦基板ガスセンサ応答特性

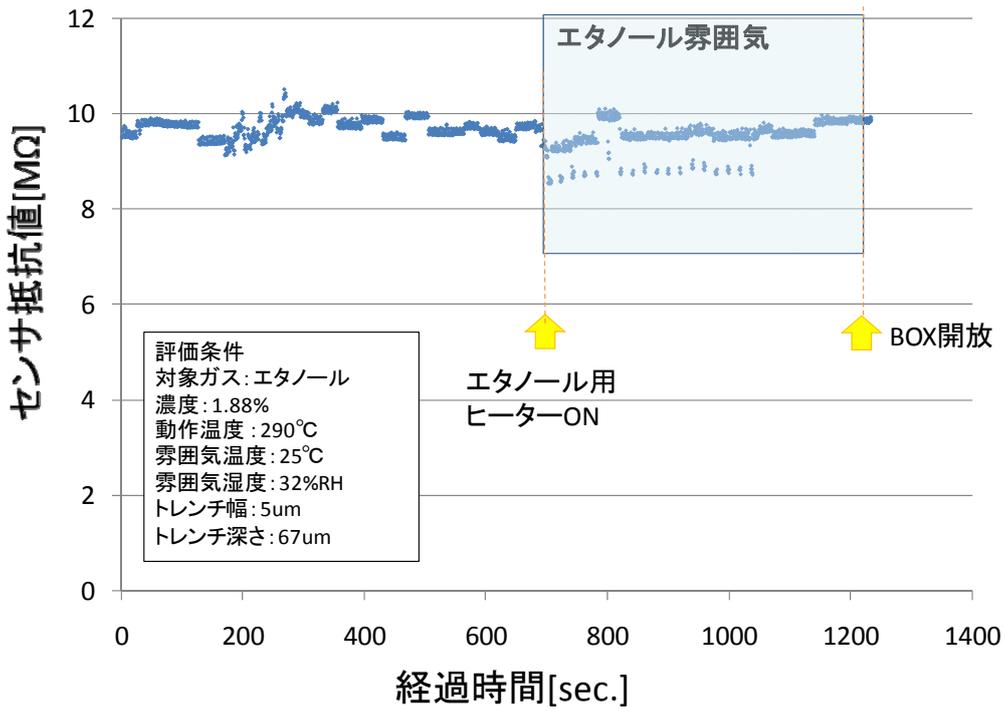
b. トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作

L/S トレンチを形成した Si 基板へ、ZnO 粒子を利用した埋め込み型ガスセンサを試作した。当初、トレンチ内部に ZnO 粒子を膜状に塗布しセンサ試作を行っていたが、トレンチの一部に粒子の充填が発生し、クラックの導入された ZnO 粒子膜となった。クラック導入を防ぐ為、図②-(2)-1.56 のようにポリスチレン粒子充填、ZnO 粒子充填、ポリスチレンベーキングを行いクラックの無い ZnO 膜を形成した。(図②-(2)-1.56 SEM 画像)

ZnO ハニカム構造を利用した感度評価結果が図②-(2)-1.57 である。トレンチ内部にハニカム構造を有した ZnO 粒子が確認できる。しかしセンサ応答は若干のピークが複数立っており、正常な動作では無い可能性がある。今回のプロセスでは、電極蒸着をトレンチの開口部方向から行っており、表層のみに電流が流れてしまい特性が安定していない事が考えられる。今後はセンサと電極のコンタクトが安定して取れる電極形成方法を検討する必要がある。



図②-(2)-1.56 ZnO ハニカム構造形成プロセス概略と ZnO ハニカム構造の SEM 画像



以上をまとめると、

- ・ トレンチ内に充填された液のメニスカスは、側壁、底部の順に移動する。
- ・ トレンチ側壁部の微細構造が後退接触角を減少させ粒子配列が促進される
- ・ 50、100μm 幅のアスペクト 1~2 のトレンチでは、懸濁液濃度 6.34vol%以

下、相対湿度 50%RH 以下で側壁のみにおよそ配列出来る

- ・粒子径を変更する事で高アスペクトトレンチへ側壁選択配列を確認した
- ・平坦基板での ZnO 粒子ガスセンサの応答を確認した
- ・トレンチ埋め込み型ガスセンサの試作評価を行った。しかしながら電極の形成方法が今後の課題である。

(2)-1-5 ナノトライボロジー

(2)-1-5-1 概要

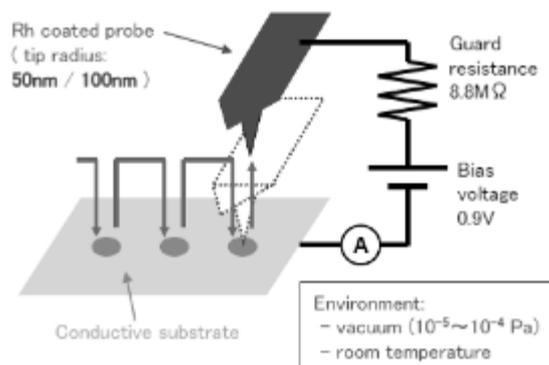
可動部位を有することは、従来の電気回路デバイスに対する MEMS デバイスの本質的な優位点の一つである。しかしその反面、MEMS デバイスの動作中に可動部位の摺動面や接点において生じる摩擦・摩耗、接触抵抗変動等のトライボロジ的な現象をいかに的確に把握し、管理するかという点もまた本質的な課題となる。本プロジェクトでは、3次元構造物に対して機能性ナノ構造を位置選択的に配置したマルチナノプローブアレイの開発が行われているが、上述の課題はこのプローブアレイに対しても同様に当てはまる。nm オーダの先端径を有するプローブ先端と接触面間において生じる摩擦・摩耗などの各種物理現象を的確に測定・評価し、物理モデルへとブレイクダウンすることは、所望の機能を実現する上では避けて通ることのできない重要項目の一つである。

以上のような背景から、本プロジェクトではプローブ先端におけるナノレベルの接触面間相互作用（摩耗現象・通電現象など）を測定しモデル化するナノトライボロジー評価技術の確立を目的とした研究活動を続けている。この第一段階として平成 20 年度は、ナノトライボロジー評価系の立ち上げと課題の抽出に取り組んだ。具体的には、マルチプローブアレイの応用分野としてデータ記録デバイスとリソグラフィの 2 つに着目し、関連分野の研究調査を通じて系が満たすべきトライボロジ的な機能要求を具体化した。また、こうした要求の一つであるプローブ先端の接触抵抗について把握するため、導電性コンタクト AFM を用いた単一プローブの先端と金属媒体との接触抵抗計測を行った結果、媒体表面の付着物や水分子、媒体表面粗さなどの阻害要因によって、プローブ先端の導電性が古典的な接触理論から乖離し、非常にばらつきの大きい挙動を示すことを明らかにした。

これを受けて平成 21 年度は、引き続きプローブ先端におけるナノサイズ領域の電氣的コンタクト特性の調査に重点を置き、媒体表面の洗浄処理有無やプローブ先端曲率半径などの各種条件が接触抵抗値及びそのばらつきに与える影響について、定量的な分析を実施した。また、実際のアプリケーションに即したトライボ

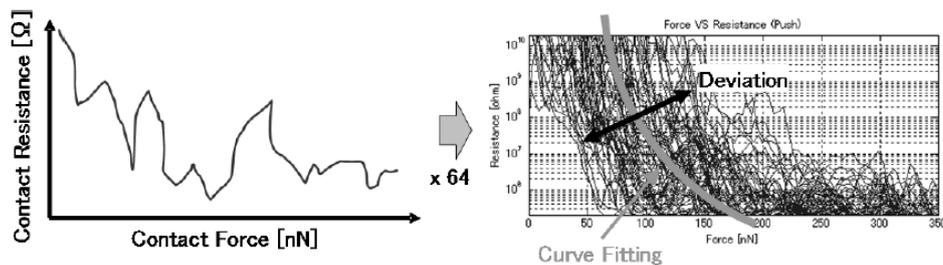
ロジック評価を行う準備段階として、プローブリソグラフィ環境の立ち上げを実施した。次節より、平成 21 年度の活動内容について報告する。

(2)-1-5-2 電気的コンタクト特性調査実験の手順及び実験系



図②-(2)-1.58 実験系の諸元と実験手順の概要

プローブ先端の電気的コンタクト特性調査実験における、装置の概略構成を図②-(2)-1.58 に示す。実験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット SPA-300HV (SII ナノテクノロジー社製) の測定モードの一つである FIS モード (Force Imaging Spectroscopy Mode) を使用した。これは具体的には、測定開始点や測定点の間隔、プローブ押付け&引離し速度、最大押込み変位などを指定することで、図②-(2)-1.58 に示すように、測定場所を少しずつ変えながらプローブの押付け→引離しを繰り返して実施できるモードである。試料台に一定の電圧をかけた状態でこのモードによる測定を行い、プローブの押付け時、引離し時のそれぞれにおけるプローブ接触荷重と接触抵抗値の関係を計測した。得られたデータは 1 回 1 回の測定ごとに大きくばらつくため、一つの試験条件について 64 回の繰り返し測定を実施し、それを一つのグラフ上に重ね書きした上で、最小二乗法によるカーブフィッティングを行い、平均的な荷重＝抵抗値特性を算出することにした (図②-(2)-1.59 参照)。この際、同時に近似線の R² 値 (決定係数) を算出し、これを測定ばらつきの大小の指標とした。プローブの接触荷重については、0nN～300nN の範囲とした。また、プローブの押付け&引離し速度を 1.4nN/msec～14.2nN/msec の範囲で振ることで、結果に対する速度の依存性を調査した。



図②-(2)-1.59 挙動ばらつき の把握と挙動の平均化

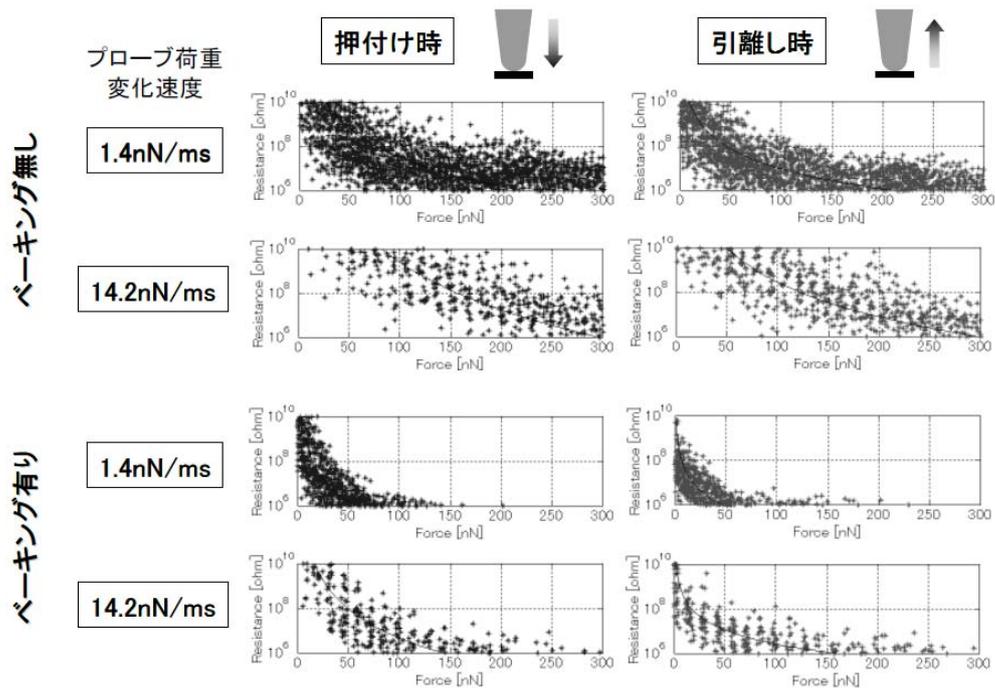
試験には、市販の Rh コーティング導電性プローブ “SI-DF3-R シリーズ” を使用した。この際、プローブ先端の半径が約 50nm と約 100nm の 2 水準のものをを用いることで、プローブ先端半径の依存性を調査した。一方、プローブの接触対象となる試料媒体としては、Ru スパッタ膜（膜厚 100nm、表面粗さ Ra = 0.35nm）と Pt 単結晶（表面粗さ Ra = 1.84nm）の種類の貴金属媒体を用意した。本来であれば、現実に即したトライボロジー現象を観測するためには、やはり実際にプローブリソグラフィないしプローブ情報記録を行う媒体を直接対象として計測を行わねばならない所であるが、この場合、電流印加によって生じる媒体自身の変質に伴う抵抗変化と、プローブ先端～媒体間の接触抵抗値との切り分けができなくなってしまったため、今回は良好な導電性を有し、表面への自然酸化膜が形成されにくい 2 種の貴金属を試験対象として選択した。

媒体の表面に付着する異物（コンタミ、自然酸化膜、水分子など）については、デバイスの実用化を想定した際に工学的に許容されるレベルで、極力これらを除く方針とし、有機溶媒による超音波洗浄を実施した。また、大気中の水分子等の付着を抑えるために、装置の真空チャンバを活用し、 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ の真空環境下で測定を行った。これに加えて更に、計測前に媒体に対して $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ 以上の真空ベークを実施し、媒体表面に付着した水分子（もしくは高温で飛散する有機系のコンタミなど）を除去するという処置を行った場合と行わない場合とで、測定結果のばらつき量がどの程度変化するかという点についても調査を行った。なお、測定温度は室温とし、 $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ のベークを行った媒体に対しても、室温にまで自然冷却されるのを待ってから測定を行った。

(2)-1-5-3 電氣的コンタクト特性の代表的な測定結果

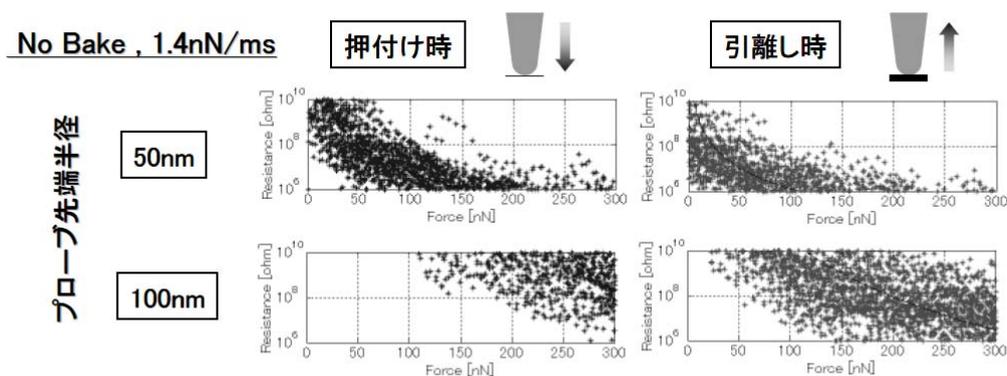
いくつかの代表的な測定結果を示す。まず、先端半径 50nm のプローブと Pt 単

結晶媒体を用いた場合の測定結果を図②-(2)-1.60 に示す。媒体に 300°C/1h 以上のベーキングを施すことにより、同一荷重における接触抵抗値が大幅に低下し、測定ばらつきも減少していることが分かる。また、特に未ベークの状態において、プローブ荷重変化速度が遅い方が抵抗値は小さくなる傾向にある。全ての測定条件において、プローブ引離し時の抵抗値は、押付け時の抵抗値より小さくなっている。



図②-(2)-1.60 ベーキング有無及びプローブ荷重変化速度の影響

次に、Ru スパッタ膜媒体を用いて、先端半径 50nm と 100nm のプローブによる測定結果を比較したものを図②-(2)-1.61 に示す。ここでは、特徴的なものとして、ベーキング無し、荷重変化速度 1.4nN/ms の結果のみを示している。プローブ先端半径 100nm の場合において、著しく抵抗値が増大していることが分かる。特にプローブ押付け時においてこの差が顕著である。



図②-(2)-1.61 プローブ先端径の影響

(2)-1-5-4 電気的コンタクト特性についての考察

実験により得られたデータに対して、最小二乗法によるカーブフィッティングを行うことにより、特性の平均とばらつきに関する定量的な考察を試みる。ここでは、実測された挙動が古典理論からどの程度乖離しているかという観点で評価を行うのが望ましいという考えから、計測データに対してカーブフィッティングを実施する際に用いる数式としては、Archard が提唱した、表面粗さを有する物体に対して Hertz 理論を拡張した場合のモデル³⁾を記述する数式と同じ形を採用することとした。具体的には、接触荷重を W としたとき、接触抵抗が接触面積に反比例すると仮定すると、接触抵抗 R は以下の式で表される。

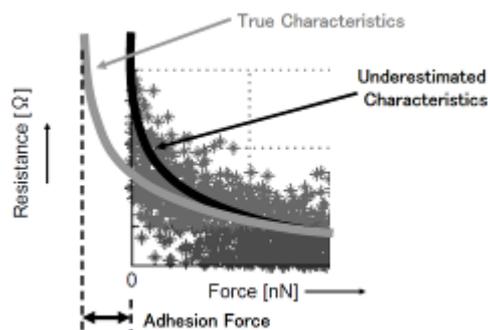
$$R = a \cdot W^n \tag{②-15}$$

a は比例定数である。荷重依存性の大小を表すパラメータ n の値は、プローブ先端形状により変化する。曲面が完全な球面の場合は、Hertz 理論のモデルと全く同一になるので、 $n=2/3$ となる。逆に表面の粗さをより複雑に模擬していくことで n の値は徐々に 1 に近づいていく。

上記の式を用いてカーブフィッティングを行った場合、 a は抵抗値全体の大小を決めるフィッティングパラメータ、 n は抵抗値変化の傾斜の大小を決めるフィッティングパラメータとなる。仮に n が $2/3 \sim 1$ の範囲に収まっていれば、プローブ先端と金属媒体との接触抵抗挙動は、弾性変形域内における古典理論のみで説明がつくことになる。

なお、カーブフィッティングを行う際に、プローブのカンチレバーの撓み量が 0 となる点を接触荷重 $W=0$ と定義した場合、図②-(2)-1.62 に示したように、特に

引離し時において、プロットされたデータのカーブ左端がカットされたような不自然な結果となる。これは、プローブと金属媒体の間には付着力が働いているためであり、実際にプローブと媒体が離れて接触抵抗が ∞ になるのは、引離し力がこの付着力を相殺した段階と考えられる。この要因を除去するため、FISモード測定によって計測される付着力の分だけカーブ全体を左にオフセットさせ、プローブが離れた瞬間を $W=0$ の点として処理を行った。



図②-(2)-1.62 カーブフィッティングにおける付着力の影響

実際に測定データに対してカーブフィッティングを行った結果を以下に示す。まず先端半径 50nm のプローブと Pt 単結晶媒体を用いた場合のフィッティングパラメータは表②-(2)-1.3 のようになる。

表②-(2)-1.3 プローブ速度及び媒体ベークの影響

Bake	Speed	Attaching ▼			Detaching ▼		
		a	n	R ²	a	n	R ²
	[nN/ms]	10 ⁴ a[Ω]	[nN]	[nN]	10 ⁴ a[Ω]	[nN]	[nN]
No	Slow 1.4	17.59	-4.96	0.41	13.56	-3.25	0.56
		20.62	-6.24	0.31	16.28	-4.40	0.35
	2.8	19.78	-5.87	0.44	16.32	-4.39	0.47
		23.71	-7.39	0.35	19.34	-5.54	0.39
	7.0	22.85	-7.00	0.43	18.24	-5.07	0.45
		25.39	-8.13	0.30	22.40	-6.89	0.28
Fast 14.2	24.89	-7.65	0.41	19.90	-5.64	0.45	
		34.77	-12.35	0.12	22.74	-7.02	0.26
300°C	Slow 1.4	13.31	-4.07	0.59	10.69	-2.72	0.59
		13.84	-4.04	0.61	10.84	-2.57	0.58
	2.8	14.39	-4.11	0.58	10.95	-2.46	0.56
		15.06	-4.25	0.54	11.46	-2.53	0.54
	7.0	15.51	-4.49	0.58	11.72	-2.77	0.60
		16.31	-4.68	0.50	12.03	-2.73	0.53
	Fast 14.2	15.76	-4.53	0.57	11.13	-2.36	0.72
		16.04	-4.50	0.54	11.52	-2.44	0.68

媒体を 300°C/1h でベークすることにより R² 値が若干向上しており、64 回の繰り返し測定における挙動ばらつきが減っていることを示している。また、ベークの

実施による接触抵抗値の低減に伴って、パラメータ a 及び n も減少しており、図②-(2)-1.60 に示した傾向を定量的に表現できていることが分かる。

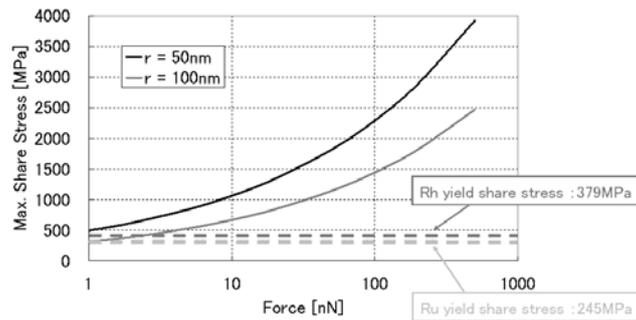
媒体ベークによって n の値は低下するものの、その値は押付け時で 4~5 程度、引離し時で 2~3 程度であり、Archard の理論によって説明できる数値 ($n=2/3\sim 1$) となお乖離がある。また、未ベークの状態においては、プローブ押付け時のプローブ速度の依存性が非常に大きく、速度が速いほど a 、 n が共に大きくなっている一方で、ベークの実施によりプローブ速度依存性は劇的に低減されるが、それでも完全に依存性がなくなっていないことが、 n の値の変化から読み取れる。

以上の考察から、ベークによって媒体表面に付着した異物（水分子やコンタミなど）が飛散し、古典理論で説明可能な理想状態に近付いてはいるものの、その影響は完全には排除しきれていないものと判断される。更に、そうした残存異物を除去して良好な電氣的コンタクトを得るためには、プローブを媒体に対してゆっくりと押し付けることが有効であると分かる。逆を言えばこれは、実際にプローブリソグラフィ等を行うに際し、スループット向上のために摺動速度を上げることで、接触抵抗挙動が不安定化することを示唆している。

表②-(2)-1.4 プローブ先端径の影響

Probe tip radius	Bake	Attaching 			Detaching 		
		a 10 ⁻⁴ [Ω]	n [Nu]	R^2 [Nu]	a 10 ⁻⁴ [Ω]	n [Nu]	R^2 [Nu]
50nm	No	19.98	-6.15	0.38	14.34	-3.76	0.42
	300°C	18.93	-5.63	0.48	14.38	-3.75	0.45
100nm	No	180.38	-68.17	0.08	37.14	-12.13	0.27
	300°C	32.53	-10.56	0.36	17.86	-4.83	0.42

次に、Ru スパッタ膜媒体を用いて、先端半径 50nm と 100nm の 2 種のプローブによる測定を行った結果についてのフィッティングパラメータは表②-(2)-1.4 のようになる。ここでは、それぞれの条件でプローブ速度を振りながら測定した全ての結果の平均値のみを示している。半径 100nm のプローブの場合、半径 50nm の結果と比較して、 a 及び n の値は顕著に大きくなっている。特にベークを実施しない場合の押付け時には、 a 、 n は極めて大きい一方、逆に R^2 はほぼ 0 であり、良好で安定した電氣的コンタクトが殆ど得られていないことを示唆している。



図②-(2)-1.63 接触面における最大剪断応力と塑性変形の有無

こうした差異を生じる原因を考察するに当たり、そもそも接触時にプローブがどのような状態に置かれているかに関する確認を行った。具体的には、表面粗さを持たない理想的なプローブ先端と金属媒体が接触面において弾性変形していると仮定し、接触面に生じる最大剪断応力を Hertz 理論により計算する。

結果のグラフを図②-(2)-1.63 に示す。これは金属媒体の組成として Ru を想定し、プローブ先端半径 50nm/100nm の両者において試算を行った結果である。先端半径 50nm のプローブでは、接触荷重が 1nN の段階で、既に接触面で発生する最大剪断応力が Ru や Rh の剪断降伏応力を凌駕している。一方、先端半径 100nm プローブでは、同一の接触荷重における最大剪断応力は 50nm のときよりも小さい。この結果として、接触荷重 1~10nN 程度において、若干の弾性変形領域が存在している。しかし、10nN という値はプローブ~媒体間の付着力とコンパラブルな値であることから、実質的にはどちらのプローブでも、プローブが媒体と接触した瞬間に、即時的に塑性変形が発生していると判断される。

各材料の降伏強度の大小は $Rh > Ru > Pt$ となっていることから、降伏は常にプローブ側ではなく媒体側で発生していると予測される。詳細は割愛するが、FE-SEM 及び AFM により試験前後のプローブ先端形状を計測したところ、試験の実施によるプローブ先端へのダメージが殆ど観測されなかったことからこの予測が裏付けられた。

以上の考察から、媒体表面に付着した異物を除去して良好な電気的コンタクトを得る際に重要となるのは、プローブの接触荷重それ自体の増加ではなく、接触面における圧力（応力）の増大であると分かる。先端半径の小さい鋭利なプローブを用いることは、このための有効な手段であると言える。しかし、良好な導電性を得るために要求される応力の値は媒体の降伏応力を超えており、何らかのダメージを媒体側に残さざるを得ないことが示唆される。これはプローブの信頼性

上の懸念となる。

(2)-1-5-5 プロブリスグラフィ実験

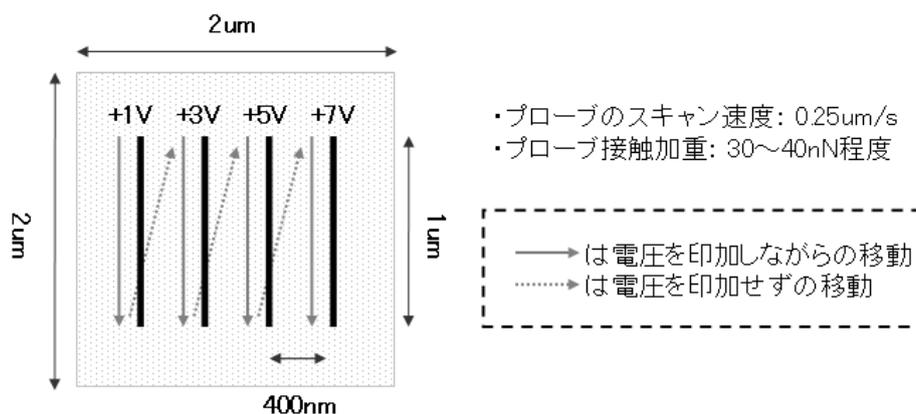
前節までで述べたトライボロジー現象の基本原理解明の取組みと並行して、実際のアプリケーションに即したトライボロジー評価を行う目的で、また別途開発している耐摩耗型プローブの性能評価のためのプラットフォームを構築する目的で、プローブリスグラフィの環境立上げを実施した。

プローブリスグラフィの手法には大きく分けて、導電性媒体上に塗布した電子ビームレジストをプローブ先端からの電流で反応させる手法⁴⁾、Si ウェハ表面にプローブ先端から電流を印加し局所的に陽極酸化させる手法⁵⁾の2者が存在する。このうち、前者の電子ビーム方式については、

- ✓ プローブ先端が接触する電子ビームレジストは非常に柔らかいため、プローブ先端の摩耗が発生しにくい。
- ✓ 電子ビームレジスト自体は絶縁体であり、電流はプローブ先端から導電性媒体への放電現象によってレジスト内を通過する。

という2つの点で、前節までで述べた実験系とトライボロジー的環境が若干異なる。このため、今回は後者のSi陽極酸化法を採用した。

実験には、前節までの測定に用いたプローブ顕微鏡ユニットをそのまま使用する。プローブについても、前節のRhコーティング導電性プローブ(先端半径50nmのもの)を用いる。リスグラフィの対象であるSiウェハには、前節の導電性媒体と同様に有機溶媒による超音波洗浄を実施し、ウェハ表面の付着物を事前にある程度除去した。しかし、Si陽極酸化法においては、酸化を促進させるための水分子が媒体表面にある程度残存している必要があるため、媒体のベーキングによる水分子の除去は行わなかった。同様の理由で、プローブ先端周囲に十分な水分子が存在しない真空環境下ではなく大気中にて実験を行った。

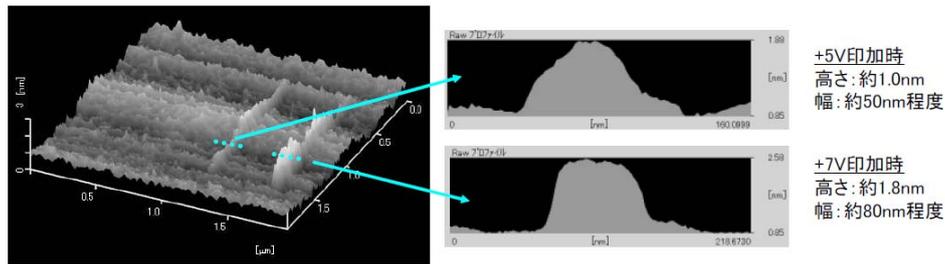


図②-(2)-1.64 描画パターン

パターンの描画には、試料台に印加するバイアス電圧を任意に変化させながら、プローブ先端を任意の軌跡で動かすことができる“ベクタスキャンモード”を利用した。具体的には、図②-(2)-1.64 に示す $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ のエリアに、長さ $1\mu\text{m}$ のラインを4本引くような描画を行った。この際、描画中に試料台へ印加するバイアス電圧をそれぞれのラインごとに変更することで、描画されるパターンに対する印加電圧の依存性を調査した。プローブの接触荷重は約 $30\sim 40\text{nN}$ 、摺動速度は $0.25\mu\text{m/s}$ とした。

パターンの描画を行った後に、同一のエリアをスキャンして得られた AFM 像を図②-(2)-1.65 に示す。バイアス電圧 $+5\text{V}$ 以上を印加した箇所において、ライン上のパターンが形成されていることが分かる。 $+5\text{V}$ 描画ラインと $+7\text{V}$ 描画ラインの断面プロファイルを比較したところ、 $+7\text{V}$ ラインの幅の方が広がっており、描画幅に対する印加電圧の依存性が示されている。線幅のオーダは数 10nm であり、プローブの先端半径 (50nm) とほぼ同程度である。これは、Hertz 接触理論より求められるプローブの推定接触面積 (直径数 ~ 10 数 nm 程度) と比べてかなり広い値である。描画されるパターンの幅は、実際の接触面積以外に、接触面周辺に構成されるメニスカスブリッジ (水分子による液架橋) の大きさや、プローブ先端から放出される電気力線の挙動にも影響すると考えられ、詳細なメカニズムについては今後、湿度の管理など更なるパラメータを振った調査が求められる。しかし今回、プローブ先端とほぼ同等オーダの描画パターンが得られたことから、開発中の耐摩耗型プローブ (先端サイズ: 数 100nm \sim 数 μm) を用いて同様の描画試験を行い、その描画パターン幅を調べることにより、耐摩耗型プローブの実際の先端接触面積がどのようなになっているかを評価する、といった用途には十分適用可

能であると考えられる。



図②-(2)-1.65 描画されたナノパターンの観察結果

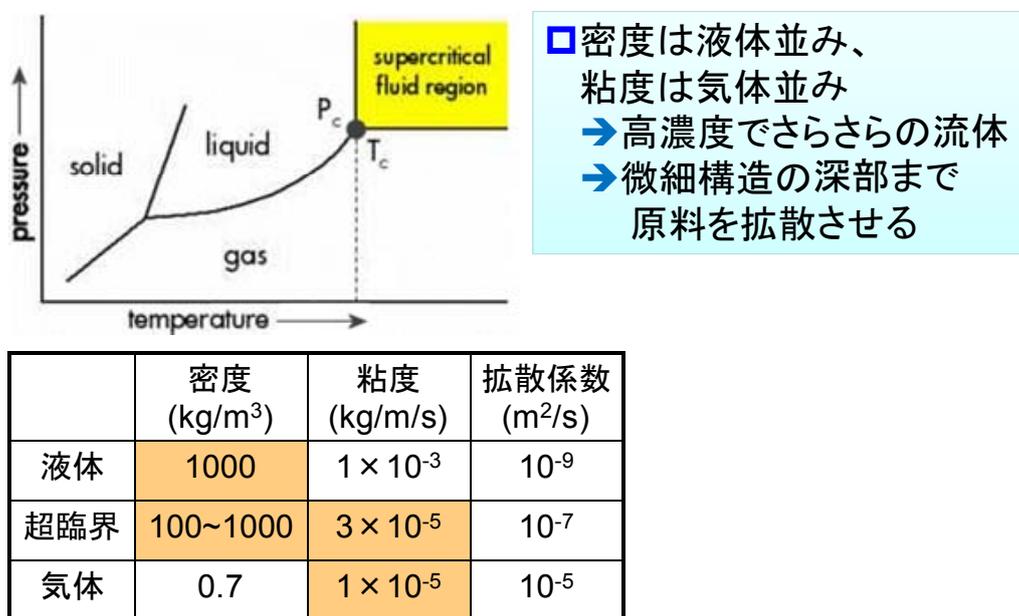
(2)-1-5-6 まとめと結論

- ✓ 媒体の 300°C/1 時間ベーキングにより、媒体表面の付着異物を除去し、接触抵抗挙動のばらつきを減らすとともに、挙動を古典理論に近づけることができることを定量的に示した。
- ✓ ベーキングを実施しても接触抵抗挙動は古典理論と完全には一致せず、なおも接触抵抗の挙動に対する媒体表面の付着異物の影響が見られた。
- ✓ 媒体表面の付着異物を除去し、良好な導電性を得るためには、プローブを媒体に対してゆっくりと押し付けることが有効であった。これは、プローブの高速摺動時に挙動が不安定化することを示唆している。
- ✓ 媒体表面の付着異物を除去し、導電性を得るためには、プローブ接触面の圧力を高くすることが有効であった。しかし、その分プローブ接触面での降伏現象の発生が顕著になるため、信頼性とトレードオフ関係にある。
- ✓ 実際のアプリケーションに即したトライボロジー評価を行う目的で、プローブリソグラフィ環境の立上げを実施し、微細パターンの描画が可能であることを確認するとともに、この手法が開発中の耐摩耗プローブ評価に活用可能であることを示唆した。

(2)-2 超臨界流体を用いた 3D ナノ構造への高均一製膜

シリコン等の 3 次元構造にナノ構造材料を集積する上で、ボトムアップからの重要なアプローチの 1 つとして、高アスペクト比、あるいは複雑な 3 次元ナノ構造に機能性材料層を均一に形成可能な基盤技術が不可欠である。従来技術である気相法では高拡散性・低粘度であることから高アスペクト比を持つ複雑な 3 次元形状への高被覆製膜が期待されるが、高いスループットで被覆することが難しく、

かつ原料の蒸気圧など化学種の選択に制約があり製膜材料が限定されるなど基盤技術とは成り難い。他方、液相法では高密度のため原料の供給能力は高いが、表面張力が大きいため微細構造に原料を供給することができず、複雑な 3 次元形状への製膜は困難である。このように、異種機能集積 3 次元ナノ構造形成技術には、従来の気相法や液相法の延長線上には無い、高アスペクト比、あるいは複雑な 3 次元ナノ構造に多様な機能性材料層を形成する革新的な製膜手法が求められている。そこで、気相法における高拡散・低粘度、液相法における高密度性の双方の特長を併せ持つ超臨界流体（図②-(2)-2.1）を用いた新たな製膜プロセス技術を開発する。



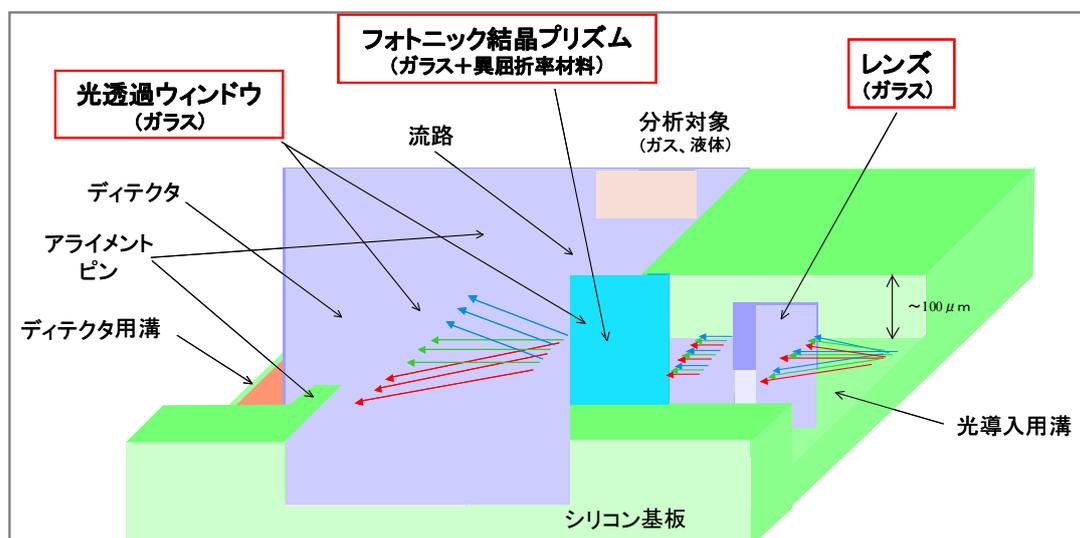
図②-(2)-2.1 超臨界流体の特徴

(2)-2-1 酸化物製膜

TEOS（テトラエチルオルソシリケート： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）などの有機シラン原料を用い、光学 MEMS におけるマイクロ光学系（図②-(2)-2.2）作製や、複雑な 3 次元ナノ構造を有するデバイスの表面パッシベーションに用いるためのシリコン酸化膜の製膜プロセスを確立する。

超臨界流体を用いた製膜では、原料が微細構造内部で毛細管凝縮を起こし、微細構造に対して選択的に製膜する可能性が示唆されている。この性質を活用して、複雑な 3 次元ナノ構造に対して空隙のないシリコン酸化膜の埋め込みを達成することで、マイクロ光学系などが将来的に実現できるものと考えている。

超臨界 CO₂ 中に水分を添加して有機シラン原料の反応性を制御し、実用的な製膜速度と微細構造への空隙のない埋め込みを達成する。



図②-(2)-2.2 超臨界製膜を活用して作製するマイクロ光学系

【実施項目】

酸化物の高信頼性製膜プロセスを構築するため、原料および添加剤を 2 種以上検討する。さらに、製膜速度 5 nm/min 以上を実現し、実用的な時間での埋め込みを可能にする。

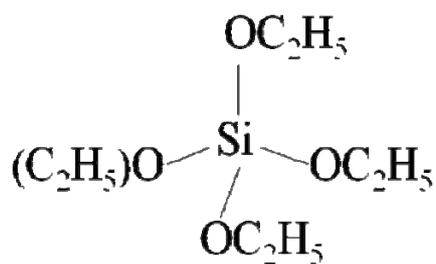
(2)-2-1-1 バッチ式（滞留式）実験による原料・添加剤の検討

2009 年度までに原料の熱分解反応による酸化物製膜、特に SiO₂ 製膜を行ってきた。SiO₂ 製膜の原料としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) の SiO₂ 製膜に一般的に使用されている TEOS を用いてきた。しかし、製膜が不安定で同一条件においても製膜の様子が大きくことなつた。そこで、原料、添加剤を検討し、安定した製膜を目指した。

a. 原料の検討

ア. 原料の選定

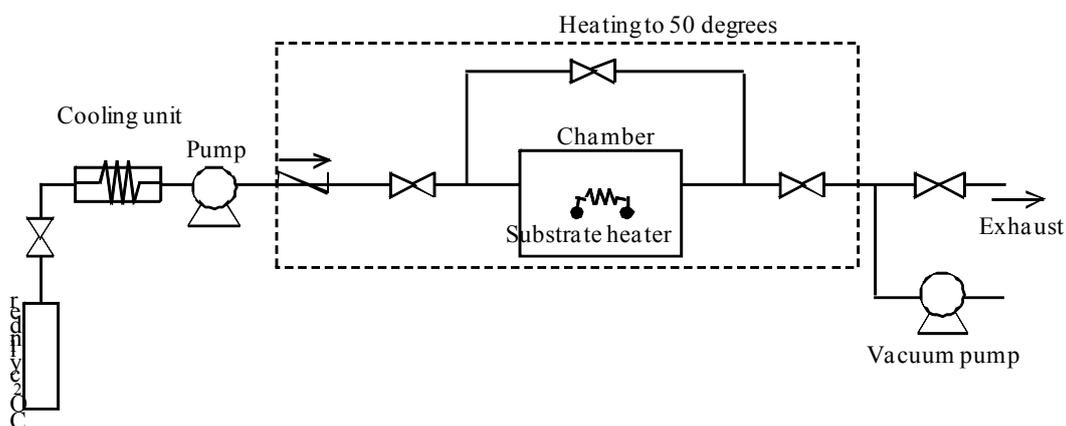
TEOS の構造を図②-(2)-2.3 に示す。Si の周りに -OC₂H₅ が 4 つ均一に配位して安定しているため、反応性に乏しい。そこで、TEOS に対して側鎖が短い Si(OCH₃)₄ と Si の配位子が非対称になっている Si(OCH₃)₃CH₃ の 2 種類の原料での製膜を試みた。



図②-(2)-2.3 TEOS の構造

イ. 実験方法

実験装置配管図を図②-(2)-2.4 に示す。また、実験条件を表②-(2)-2.1 に示す。



図②-(2)-2.4 実験装置配管図

表②-(2)-2.1 実験条件

原料	Si(OCH ₃) ₄ 、Si(OCH ₃) ₃ CH ₃
製膜時間	60 min
基板温度	200 °C
圧力 (製膜開始時)	10 MPa
原料量	1 ml

実験手順は下記の通りである。

1. チャンバー内に原料を導入し、チャンバーを閉じる。
2. チャンバー内に CO₂ を導入し、昇圧し、チャンバー前後のバルブを閉じる。

3. 基板を加熱し、製膜を開始する。

ここでチャンバー前後のバルブを閉じてから基板の加熱を行うため、基板の加熱による流体温度の上昇に伴いチャンバー内圧力が上昇する。

ウ. 結果・考察

2種類の原料ともに目視では製膜が確認されず、また干渉式膜厚計でも製膜は確認されなかった。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ はともにTEOSと同じアルコキシドであるため、 SiO_2 膜になる反応はTEOSと同様の加水分解反応が基本となると考えられる。そのため、本実験条件においてはTEOSに対する優位性はほとんどないと考えられる。今後は、アルコキシド以外の原料、例えばβジケトン系の原料に拡張して調査する必要がある。

b. 添加剤の検討

ア. 添加剤の選定

原料にTEOSを用いた場合の SiO_2 の作製方法としてゾル・ゲル法がある。ゾル・ゲル法は、加水分解反応によってゲルを作製し、ゲルを乾燥させることによってガラスなどを作製する方法である。TEOSを用いて SiO_2 を作製する場合、通常TEOSに塩もしくは酸を加え加水分解反応を促進させてゲルを作製する。また、酸を加えた場合、密度の低いゲルを形成しやすいため、今回は塩基の添加を試みた。塩基としては代表的なアンモニア水(NH_4OH)を用いた。さらに他の添加剤として、CVD製膜で用いられる O_3 、 O_2 を検討した。

イ. ゲルの作製（ゾル・ゲル法）

ビーカーにTEOS、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)および水(H_2O)をそれぞれ4/100 mol、24/100 mol、25/100 molで混合し、混合溶液を70℃に加熱して攪拌した。その後、水で5倍に希釈した NH_4OH を1 ml加えてゲルを作製した。作製したゲルを図②-(2)-2.5に示す。合成開始から約7 min後に混合溶液が目視で白濁するのが確認された。また、60 min後にはさらに白濁し反応が進んでいる様子がわかる。



(a)合成時間：0 min (b)合成時間：7 min (c)合成時間：15 min (d)合成時間：60 min

図②-(2)-2.5 NH₄OH 添加後の混合溶液の様子

ウ. 超臨界製膜（ゾル・ゲル法）

ゾル・ゲル法によって合成した溶液を原料とし超臨界製膜を試みた。装置は図②-(2)-2.4を用いた。原料は5 minおよび10 min混合した溶液1 mlを用いた。実験条件は表②-(2)-2.2の通りである。また、実験は原料の検討と同じ手順で行った。

表②-(2)-2.2 実験条件

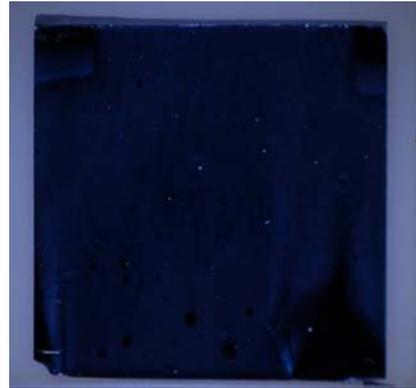
合成時間	5 min、10 min
製膜時間	30 min
基板温度	200 °C
圧力（製膜開始時）	10 MPa
原料量	1 ml

エ. 結果と考察（ゾル・ゲル法）

製膜後の基板の様子を図②-(2)-2.6に示す。基板上に製膜されているものの、図②-(2)-2.6(a)では表面に亀裂が入っており、また、図②-(2)-2.6(b)でも表面が荒れている様子がわかる。つまりこれらの膜はポーラス状の膜になっていると考えられる。光干渉式膜厚計で膜厚を測定した結果は、前者が12.2 nm、後者が10.6 nmであった。



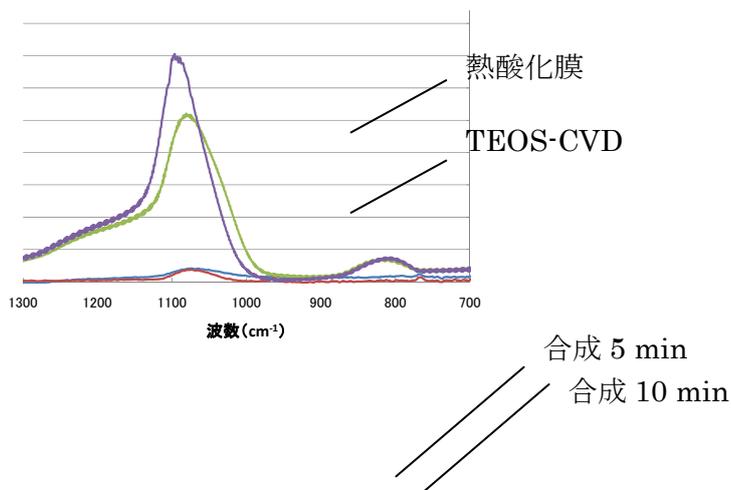
(a)ビーカーでの合成時間 5min



(b)ビーカーでの合成時間 10min

図②-(2)-2.6 ゼル・ゲル法を利用した超臨界製膜の顕微鏡画像

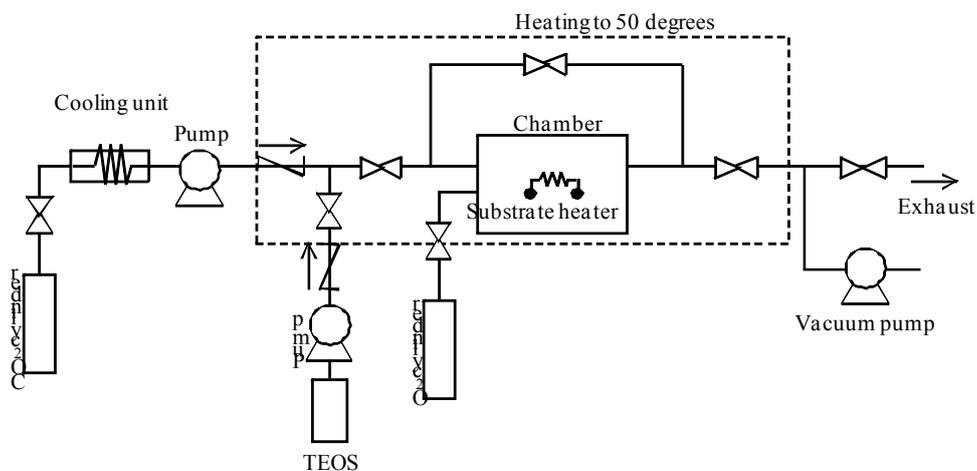
図②-(2)-2.7 に FT-IR の吸光スペクトルを示す。縦軸は吸光度を膜厚で割って規格化している。比較として熱酸化膜と TEOS-CVD 膜を併記している。ゼル・ゲル法を利用した超臨界製膜ではいずれの場合も 1050 cm^{-1} 付近にある Si-O の stretching ピークが観測され製膜された物質は SiO_2 膜であることがわかる。しかし、熱酸化膜や TEOS-CVD 膜と比較して吸光度が小さく密度が非常に小さいことがわかる。つまり、顕微鏡画像の結果と同様製膜された SiO_2 膜がポーラス状になっていることがわかった。また、合成時間 10 min において、製膜時間 60 min で製膜を行ったが膜厚は 10.6 nm で同じであった。このことは、ゼル・ゲル法を利用した製膜が表面反応ではなく流体中で反応したゾル状の物質が表面に付着して乾燥したものと思われえる。以上のことより、ゼル・ゲル法を利用した製膜は膜厚の制御が難しく、また緻密な膜の作製が困難である。



図②-(2)-2.7 ゼル・ゲル法を利用した SiO₂ 製膜の FT-IR スペクトル

オ. O₂ 添加効果

TEOS の酸化剤として O₂ の検討を行った。O₂ 添加を行うために図②-(2)-2.8 に示すように実験装置を改造した。酸化剤となる O₂ はボンベ圧で直接チャンバーに導入する構造となっている。また、温度条件も見直して実験を行った。実験条件は表②-(2)-2.3 に示す。基板温度は 200 °C から 400 °C まで 50 °C ごとに実験を行った。また、O₂ 添加効果を厳密に評価するために実験開始前にチャンバー全体の真空引きを実施した。



図②-(2)-2.8 O₂ 添加に改造した装置配管図

表②-(2)-2.3 実験条件

製膜時間	10 min
基板温度	200~400 °C
圧力（製膜開始時）	6 MPa
TEOS 量	1 ml
O ₂ 量	1 MPa

実験手順は下記の通りである。

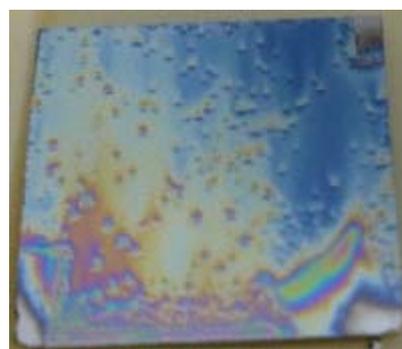
1. 基板をセットし、チャンバーを閉じる。
2. チャンバー全体を真空引きする。
3. O₂をチャンバーに導入する。
4. CO₂と TEOS をポンプでチャンバーに導入する。
5. 基板を加熱し、製膜を開始する。

カ. 結果と考察（O₂ 添加効果）

基板温度 350 °C以下では製膜が確認されなかった。それに対して基板温度 400 °Cでは目視で製膜が確認された（図②-(2)-2.9）。



(a)基板温度 350 °C

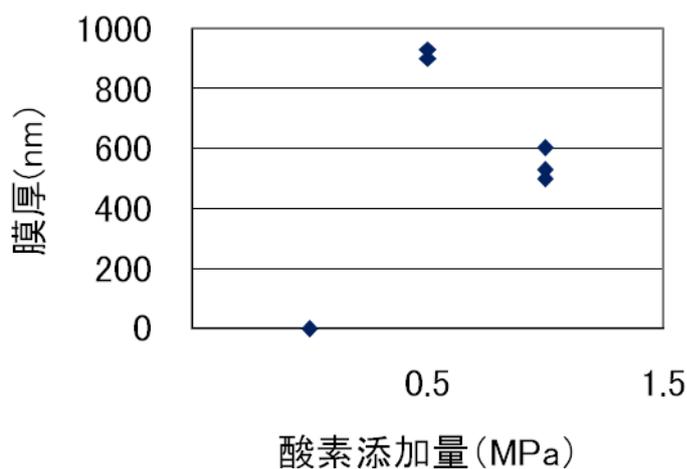


(b)基板温度 400 °C

図②-(2)-2.9 O₂ 添加による製膜の様子

基板温度 400°Cの製膜において酸素添加量を添加なし、0.5MPa、1.0Mpa の 3 条件で比較した（図②-(2)-2.10）。O₂ 添加を行わない場合、SiO₂ の製膜ができず TEOS を用いた SiO₂ の超臨界製膜には O₂ が酸化剤として有効であることがわかった。また、O₂ 添加により製膜速度は最大で 90nm/min 以上となり、実施項目 5 nm/min を大幅に上回る高速製膜を実現した。しかし、O₂ 添加によ

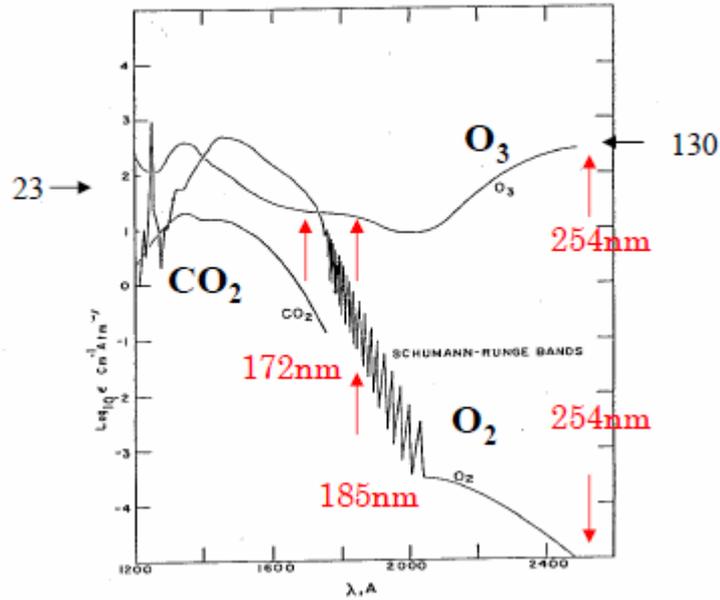
り流体中反応も誘起され、 SiO_2 の粉体が発生した。 O_2 添加量 0.5MPa に対して 1.0MPa の方が、膜厚が薄いのは、流体中反応がより促進され粉体生成に原料の TEOS が消費されたためと考えられる。そのため、 O_2 添加効果はフロー式実験によって流体温度も制御しより詳細に検討した ((2)-2-1-2 参照)。



図②-(2)-2.10 O_2 添加量と膜厚の関係

キ. O_3 添加効果

O_3 の生成方法として O_2 の光分解を試みた。 O_2 は図②-(2)-2.11 に示すように紫外線領域の光を吸収し O_3 を生成することが知られている。そこで、チャンバーの窓から光を導入し O_2 から O_3 を生成することで O_3 の添加を行った。今回は、低圧水銀ランプのピーク波長である 185 nm よりも O_2 の吸収が大きな 172 nm の光を出すエキシマランプを使用した。



図②-(2)-2.11 O₂の光の吸収とO₃の生成

実験条件は表②-(2)-2.4に示す。実験方法はO₂添加効果の実験と同じである。図②-(2)-2.12に示すようにCO₂も172 nmに光の吸収領域を持つ。そこで、エキシマランプはチャンバー内がO₂のみのときに10 min間照射する条件と製膜中つまりチャンバー内にCO₂とO₂が共存しているときに10 min間照射する条件の2条件実施した。

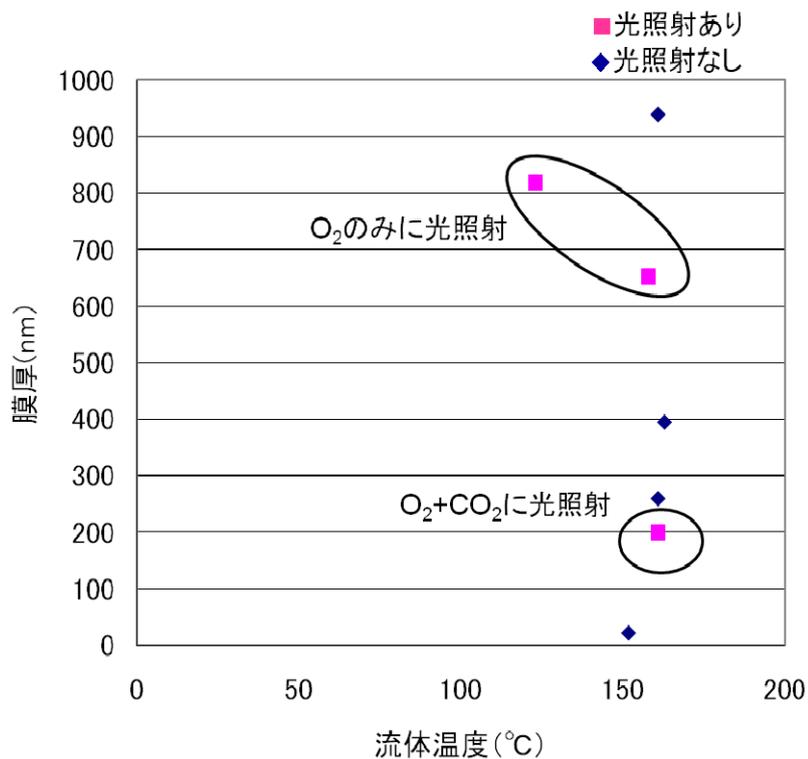
表②-(2)-2.4 実験条件

製膜時間	10 min
基板温度	400 °C
圧力 (製膜開始時)	6 MPa
TEOS 量	1 ml
O ₂ 量	1 MPa
ランプ照射時間	10 min

ク. 結果と考察 (O₃添加効果)

図②-(2)-2.12に光照射による膜厚の変化を示す。横軸は実験終了時のチャンバー内の流体温度を示している。光照射の有無によって大きな差異は見られなかった。これはチャンバー内でO₃が発生していない可能性がある。今後は、

O₃の発生状況をモニタリングする方法を検討するとともに無声放電によるO₃発生装置によるO₃の導入などを検討していく。

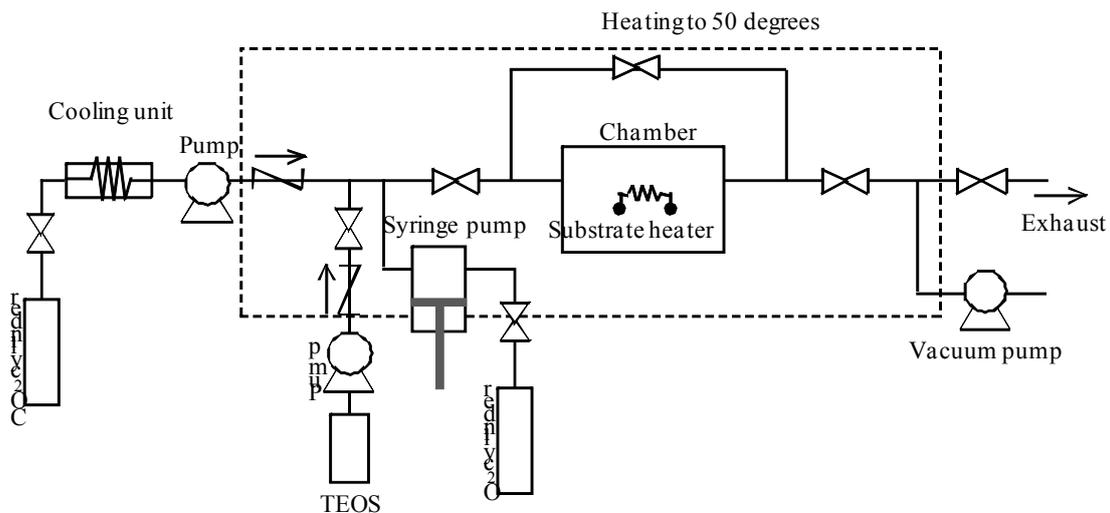


図②-(2)-2.12 光照射による膜厚の変化

(2)-2-1-2 フロー式実験によるO₂添加効果の詳細検討

a. 実験方法

フロー式実験を行うためには、O₂ガスを連続的に高圧の超臨界流体中に供給する必要がある。その方法としてシリンジポンプを導入し、図②-(2)-2.13に示す配管図の装置に改造した。フロー式実験の中心条件を表②-(2)-2.5に示す。表②-(2)-2.3示した条件から各パラメータを変化させトレンドデータを導出した。



図②-(2)-2.13 フロー式装置配管図

表②-(2)-2.5 フロー式実験の条件

製膜時間	5 min
基板温度	400 °C
圧力	15 MPa
TEOS 流量	0.1 ml/min
混合流体 O ₂ /CO ₂ (シリンジポンプ内)	0.5 MPa/10 MPa
混合流体流量	10 ml/min
CO ₂ 流量 (液体換算)	20 ml/min

実験手順は以下の通りである。

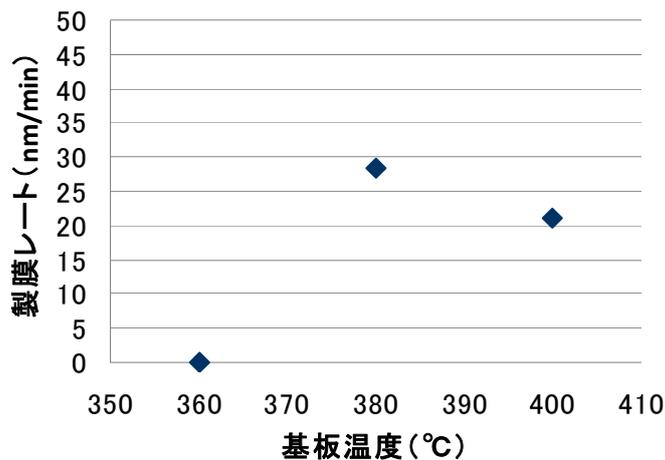
1. 基板をチャンバー内に設置し、チャンバーをの蓋を閉じる
2. シリンジポンプに O₂ を導入し、その後 CO₂ を導入し昇圧する。
3. チャンバーに CO₂ を導入し、チャンバー内のクリーニングおよび昇圧をする。
4. チャンバーに混合流体を導入し、CO₂ と混合流体を置換する。
5. 基板を昇温する。
6. 原料の導入を開始し、製膜開始する。

b. 実験と考察

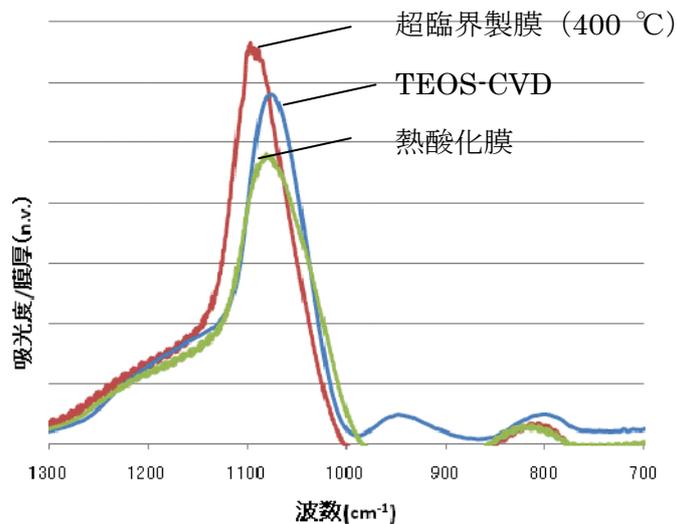
図②-(2)-2.14 に製膜レートと基板温度の関係を示す。基板温度 380 °C 以上で

製膜が確認された。製膜レートは 20 nm/min となり、フロー式実験においても実施目標の製膜レート 5 nm/min を上回る高速製膜を実現した。

また、基板温度 400 °C で製膜した SiO₂ 膜と熱酸化膜、TEOS-CVD 膜の FT-IR スペクトルの比較を図②-(2)-2.15 に示す。膜厚で規格化した吸光度が熱酸化膜、TEOS-CVD 膜と同程度であり、熱酸化膜、TEOS-CVD 膜と同程度の密度を持つ SiO₂ 膜で製膜できていると考えられる。



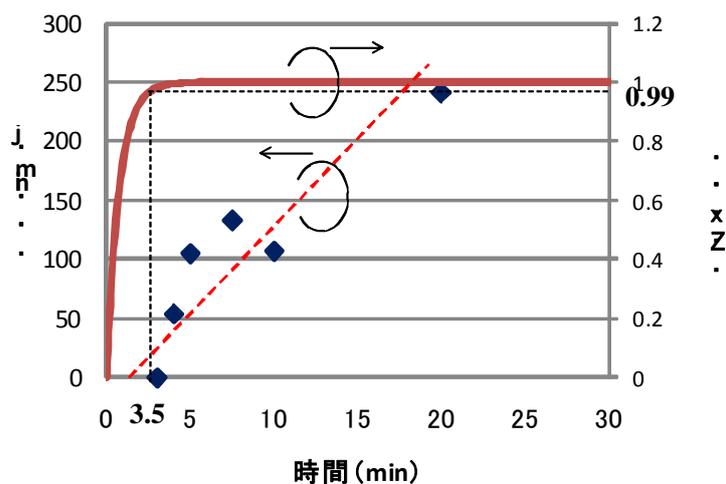
図②-(2)-2.14 製膜レートと基板温度の関係



図②-(2)-2.15 FT-IR スペクトル

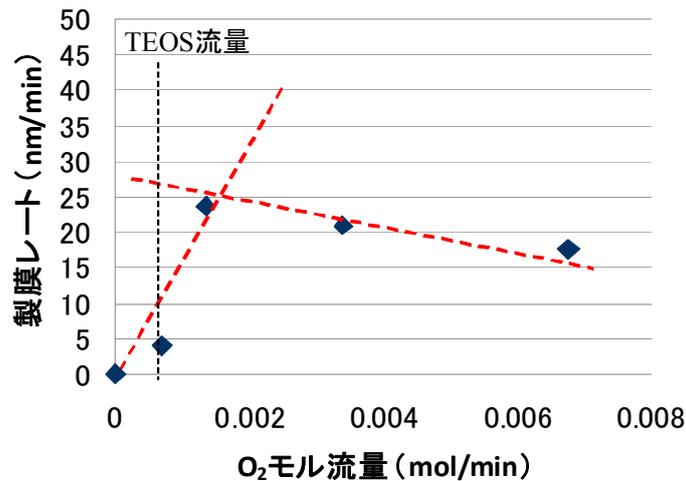
次に図②-(2)-2.16 に製膜時間と膜厚の関係を示す。本実験では原料の TEOS

の導入開始から製膜開始としているため、チャンバー内部の TEOS 量に変化している。そこで、図②-(2)-2.16 にはチャンバー内の TEOS の濃度と導入している TEOS 濃度の比を併記している。製膜開始後、数分間は製膜されていないのは、チャンバー内に TEOS が到達するまでの時間遅れと考えられる。また、製膜が確認されたあとはほぼ時間に比例して膜厚が増えていく、つまり製膜レートが一定となることがわかった。



図②-(2)-2.16 製膜時間と膜厚の関係

最後に図②-(2)-2.17 に O_2 モル流量と製膜レートの関係を示す。 O_2 モル流量の増加とともに製膜レートが速くなるが、多すぎると製膜レートが遅くなるということがわかった。これは、 O_2 モル流量が多すぎると流体中反応によって粉体の発生量が増加し、そのため基板での製膜に寄与する原料が減少することが原因と考えられる。



図②-(2)-2.17 O₂モル流量と製膜レートの関係

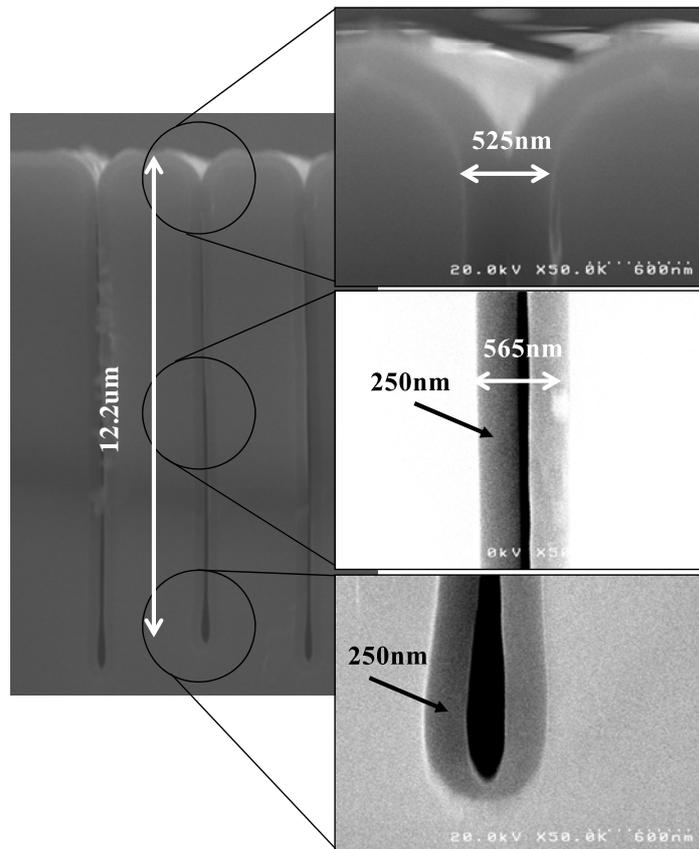
今後は、さらに圧力やTEOS流量と製膜レートの関係を導出し、トレンチへの完全埋め込みにつなげていく。

(2)-2-1-3 トレンチへの埋め込み性

トレンチへの埋め込み性に関して詳細に検討できていないため、今回トレンチに製膜した中でもっとも埋め込み性のよかったものを示す。条件は、表②-(2)-2.6に示す。製膜はバッチ式（滞留式）で行い酸化剤としては実験室空気を大気圧分添加して行った。トレンチへの製膜の様子を図②-(2)-2.18に示す。アスペクト比約20のトレンチの底部までSiO₂が成膜されているのがわかる。トレンチ中間部分での埋め込み率は88%を達成した。使用したトレンチの上部の開口が狭くなっているため、その部分で閉塞してしまい、完全埋め込みには至らなかったが、開口上部から底部まで均一膜厚で製膜できた。この結果より、トレンチ形状がテーパ形状だと完全埋め込みが可能であることが示唆される。今後は、フロー式製膜による制御下で埋め込み性の検討を行っていく。

表②-(2)-2.6 トレンチ製膜の条件

製膜時間	180 min
基板温度	484 °C
圧力（製膜開始時）	6 MPa
TEOS量	1 ml
酸化剤・添加量	実験室空気・大気圧



図②-(2)-2.18 トレンチへの製膜状況の断面 SEM 画像

(2)-2-1-4 まとめ

【実施項目】

酸化物の高信頼性製膜プロセスを構築するため、原料および添加剤を 2 種以上検討する。さらに、製膜速度 5 nm/min 以上を実現し、実用的な時間での埋め込みを可能にする。

【結果】

原料として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$ の 2 種類を検討した。いずれの場合も基板温度 250 °C 以下では、製膜が確認できなかった。また、添加剤として NH_4OH 、 O_2 、 O_3 の 3 種類を検討した。ゾル・ゲル法を利用した NH_4OH の添加では、合成したゾルが基板表面に付着・乾燥し SiO_2 が製膜されることがわかった。また、その密度は熱酸化膜や TEOS-CVD 膜と比較して非常に小さいことがわかった。 O_2 を添加した場合、基板温度 400 °C 付近で製膜が確認され、 O_2 は酸化剤と有効であることがわかった。また、 O_3 による酸化剤効果に関しては確認されなかった。これは、光による O_3 発生状況が確認できていないため、今後、無声放電による O_3 発生によってその効果を確認していく。また、フロー式実験によって O_2 添加による SiO_2 製膜

の温度依存性、時間依存性、 O_2 添加量依存性を導出した。トレンチへの製膜では、バッチ式（滞留式）製膜で均一膜厚で製膜可能で、その埋め込み率は 88%を達成した。

(2)-2-2 金属製膜

(2)-2-2-1 概要

CuMnOx 薄膜を用いて絶縁膜上への金属製膜が可能であることは昨年度報告した。今年度は、CuMnOx の製膜機構を追求し本質的原理を解明すると共に、その機能改善を図るべく、新たな装置系を立ち上げた。

実施計画；有機金属原料および還元剤の検討により、酸化物、有機物など 2 種以上の下地上に金属（Cu など 2 種以上）を製膜する。

達成状況；Si、SiO₂, Ru, Cu など複数下地上に CuMnOx 中間層を用いた下地非選択製膜に成功した。この条件で、アスペクト比 50 のトレンチへの高均一製膜に成功した。ただし、下地との密着性は今後の課題である。金属は Cu、Ru の製膜に成功した。

安定製膜、密着性向上に向けた原料連続供給技術、フロー式製膜装置を考案し、効果を確認しつつある。

(2)-2-2-2 バッチ式製膜法を用いたCuMnOxバッファ層の形成

a. CuMnOxの製膜原理

SCFD(Supercritical fluid deposition)は、超臨界流体中において、有機金属錯体を酸化あるいは還元することにより、基板上に薄膜を生成する手法である。本手法では、製膜材料によって下地の依存性があることは昨年述べた。表②-(2)-2.7にこれらの依存性をまとめた。金属材料を金属材料上に製膜することは容易であるが、半導体材料や絶縁材料上への製膜は難しい。金属製膜の場合には、原料となる有機金属錯体を H_2 などの還元剤により還元することにより薄膜が形成されるが、この時、還元剤が金属基板表面の触媒作用によって活性となり、このことによって始めて反応が進むからである。そのため、半導体材料表面金属を製膜する場合には、半導体表面に形成された自然酸化膜を HF により除去することにより薄膜形成が可能となる。また、絶縁材料への製膜の場合には、予め絶縁材料表面に触媒機能を有するバッファ層を形成しておくことにより、金属製膜が可能となる。昨年報告したこのバッファ層が CuMnOx 膜である。他方、酸化膜を形成するには有機金属錯体を酸化する必要があるが、自身

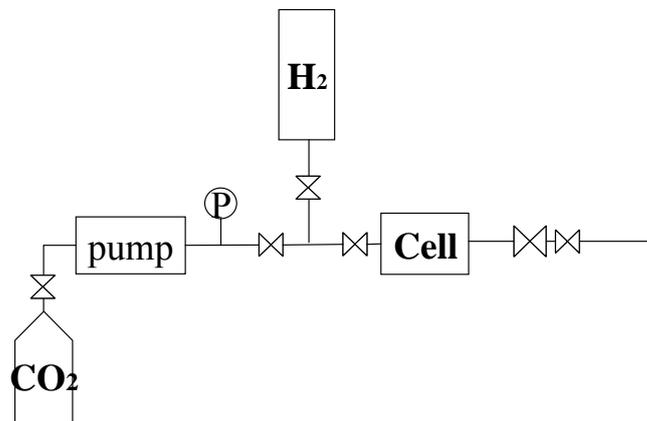
の熱分解や酸素、水などの身近に存在する酸化剤により容易に酸化する。そのため、下地材料の表面特性に依存せず製膜が可能であり、下地依存性は見られないことが一般的である。もちろん、酸素、水などの酸化剤を遮断することができ、基板表面でのみ選択的に活性となる酸化剤を利用することにより、酸化膜製膜においても下地依存性を付与することは可能であるが、今のところそのような報告はなされていない。

表②-(2)-2.7 SCFD における製膜種と一般的下地依存性

製膜種 \ 下地	金属材料	半導体材料	絶縁材料
金属膜	異種材料上(初期核発生) ; 180°C ~ 同種材料上(連続成長) ; 低温でも進行	自然酸化膜の除去で ○	×
酸化膜	○	○	○

絶縁膜上への CuMnOx は Cu 原料、Mn 原料、還元剤である H₂ を加熱された基板表面に供給するという簡便な方法により形成可能である。このことは Cu 原料は H₂ により還元され金属 Cu となるのに対し、Mn 原料は酸化され MnOx となることを示している。図②-(2)-2.19 のエリンガムダイアグラムを参照すると、Mn は卑な金属であり、一旦酸化されてしまうと H 原子では、還元できないことが分かる。Mn 原料の酸化は反応器中に混入した微量の水分が原因ではないかと考えているが今のところ明らかになっていない。

アニールすることにより表面 200nm を熱酸化した Si トレンチを用いた。

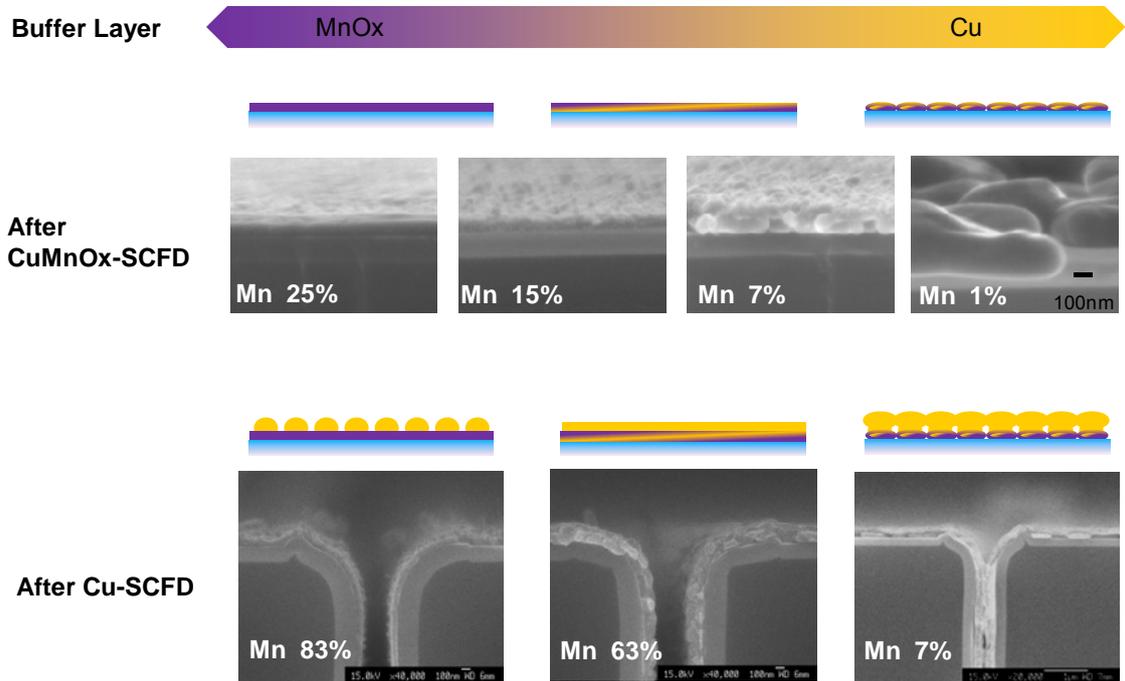


図②-(2)-2.20 実験装置系統図

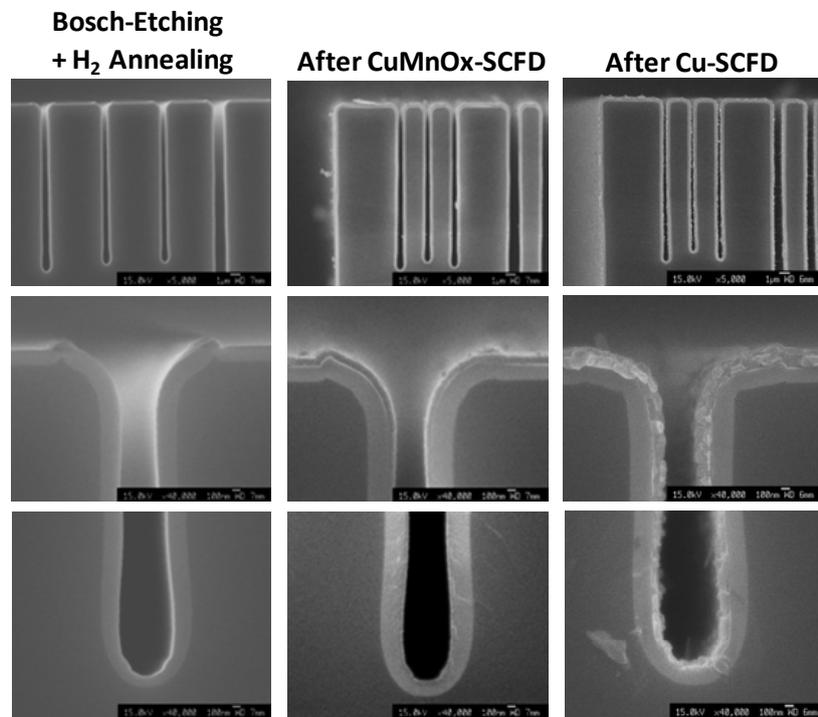
c. CuMnOx膜におけるCu/MnOx比率の与える効果

Cu 原料、Mn 原料の導入比率を変数とし、3 種の CuMnOx 膜を作製し各特性を評価した。また、CuMnOx 上に Cu を製膜し、その形状を合わせて評価した (図②-(2)-2.21)。CuMnOx は MnOx リッチの場合には、連続かつ平滑な膜が形成され、Cu の原料濃度増加に伴い、徐々に表面モフォロジーが低下し、究極的には不連続な膜となった。絶縁膜上の金属膜は下地との表面エネルギー差が大きく凝集しやすいのに対し、絶縁膜上の絶縁膜は表面エネルギー差が小さく平滑な連続膜が形成されることが一般に知られている。本結果はこの傾向によるものと思われる。この時、それぞれの膜抵抗は MnOx リッチな膜から順に N.A. (∞)、 2×10^8 、65.3、15.2 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。Cu 比率の増加に従って抵抗値も低下している。続いて、CuMnOx 上に Cu を製膜した。MnOx リッチな CuMnOx 膜上の Cu はグレイン状になっているのに対し、Cu リッチな CuMnOx 膜上の Cu は連続膜となっている。CuMnOx 中の Cu は、Cu-SCFD 時の触媒下地となっていると考えられ、Cu 比率の低い CuMnOx は触媒機能に乏しく、グレイン状の不連続 Cu となったと思われる。一方、Cu リッチな CuMnOx 膜は不連続ではあるものの、触媒機能に優れ、不連続 CuMnOx の間を埋めるように Cu が堆積され見かけ上連続に見える。しかし、この場合、金属膜は絶縁下地に対し密着性に乏しく、容易に剥離してしまう。このように、CuMnOx 膜は下地である絶縁材料との密着剤 (グルー) としての役割とその後の金属 SCFD の触媒層としての機能を同時に発現しており、Cu/MnOx 膜の含有比率によってこの性質が制御可能であることが分かった。また、最適条件における埋め込み性を確認したところ、開口幅 300nm、アスペクト比 50 のトレンチに対しても均一な製膜を

確認した (図②-(2)-2.22)。



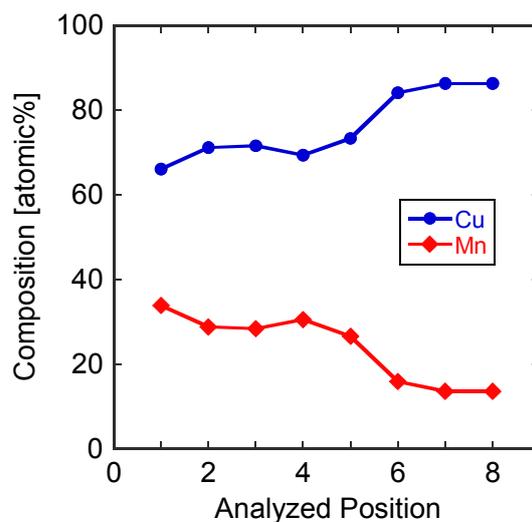
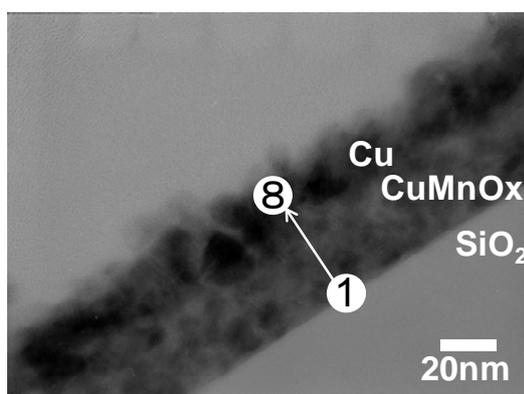
図②-(2)-2.21 CuMnOx-SCFD、その後の Cu-SCFD の Cu/MnOx 組成比依存性



図②-(2)-2.22 CuMnOx-SCFD、その後の Cu-SCFD の埋め込み性

d. CuMnOx膜の初期成長

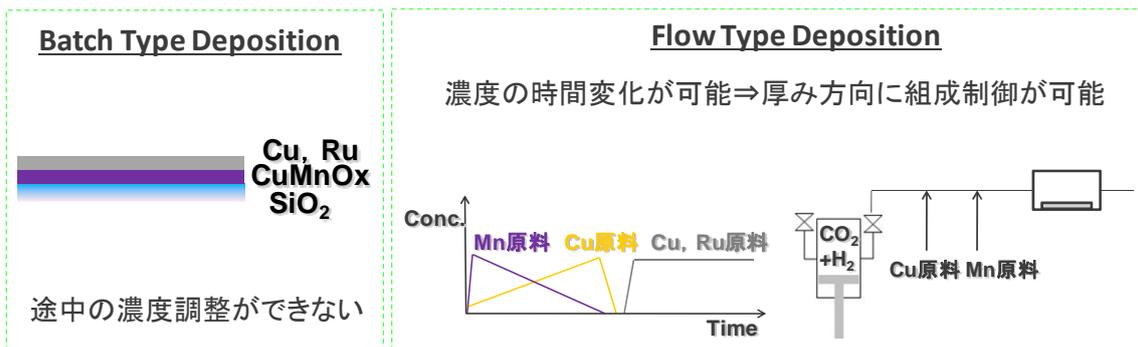
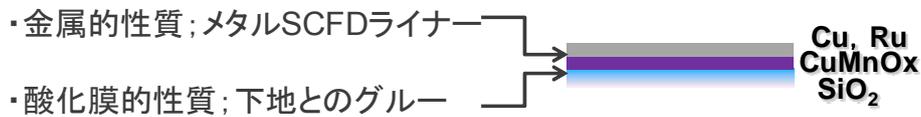
上述のように、CuMnOx はグルー、触媒層という二つの役割を果たしているが、その Cu/MnOx 比率によってそれぞれの効果は変化する。但し、密着性に関しては慎重な議論が必要である。絶縁材料への密着性は CuMnOx 層の下地界面層の組成で規定されるが、ここまで議論してきた Cu/MnOx 比率は CuMnOx 膜のバルク層の組成であるため、バルク層と下地界面層の組成が異なる可能性があるからである。そこで、TEM-EDX 観察により下地界面層の組成分析を行うと同時に、絶縁材料上には製膜されない Cu がどのように MnOx 膜中に取り込まれるかについて検討した (図②-(2)-2.23)。結果、CuMnOx は膜厚方向に均一な組成を有していることが分かった。EDX の検出エリアは 1nm^2 であるが、実際には検出電子が膜内部で散乱するため厳密に 1nm^2 範囲の情報を拾っているのではなく、周囲の組成情報も含まれてしまう。そのため、Cu 膜中にも Mn が 20atm%程度検出されてしまっている。いずれにせよ、CuMnOx 膜は下地界面層から表面層にかけて均一な組成を有しており、CuMnOx の下地材料への密着性はバルク層の組成比で議論可能であることが分かった。Cu が絶縁材料上へ製膜されないことから、いずれの濃度比率条件においても MnOx 層が形成され、その上に CuMnOx が形成される可能性もあったが、ナノレベルの MnOx 粒子が生成され、その周囲に Cu が成長したものと考えられる。このことは導入原料比率を制御することにより、下地界面層、バルク層、表面層のそれぞれの組成、さらにはその組成により得られる特性までもが制御可能であることが示された。



図②-(2)-2.23 TEM-EDX による Cu/CuMnOx 薄膜の観察；左図)TEM 観察結果、右図)左図の各点における Cu、Mn 組成

(2)-2-2-3 フロー式製膜法を用いたCuMnOxバッファ層の形成技術開発

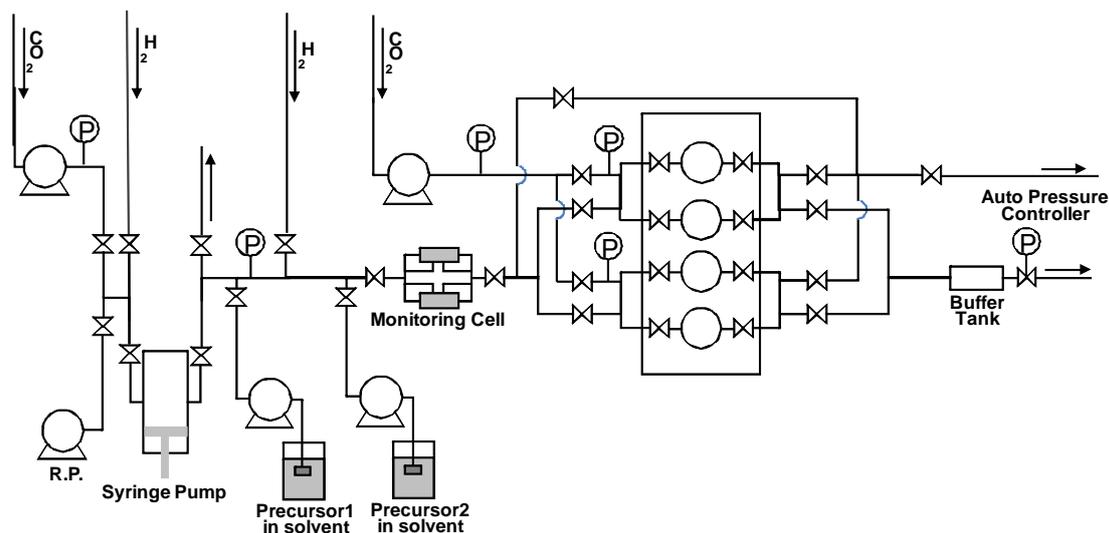
前節において、導入原料の組成比制御によって、下地界面層、バルク層、表面層のそれぞれの組成を制御可能であることが分かった。ここでバッファ層に求められる性能を考える。下地界面層は下地との密着剤の役割を担うために絶縁材料であることが望ましい。表面層はその後のメタル製膜時の触媒としての役割を担うために金属であることが望ましい。現在は膜厚方向に均一な組成であるため、Cu/MnOx 比率を最適化し、密着性と触媒機能の両立を目指したが、図②-(2)-2.24のように傾斜組成薄膜を導入することによって、高い密着性と高い触媒機能を両立することが可能である。また、NEMS などの極微細構造への製膜を考えた場合には、膜厚に制限のある場合が多く、厚いバッファ層では所望の金属膜を十分な膜厚製膜することができない。そのため、バッファ層の薄膜化も課題の一つとなってくるが、傾斜組成膜において傾斜を急峻にすることによりバッファ層の薄膜化も可能になるものと思われる。しかしながら、現行装置はバッチ式であり、製膜中に原料濃度を制御することはできない。そのため、傾斜組成を可能にする供給原料の時間変調機構を有するフロー式装置を設計・制作した。



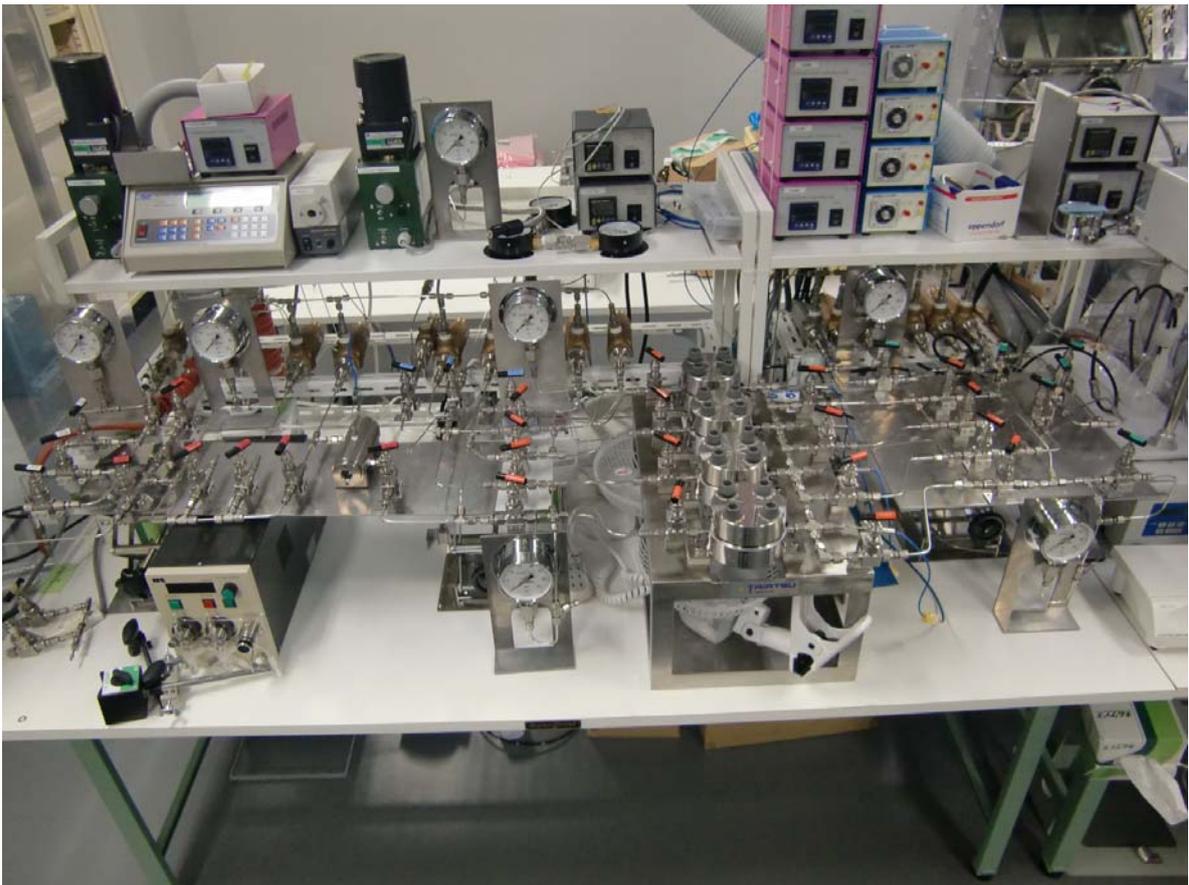
図②-(2)-2.24 CuMnOx の界面へ要求とその作製方法

図②-(2)-2.25 および図②-(2)-2.26 に原料濃度の組成変調機構を有するフロー式製膜装置の系統図、および実際に作製した装置を示す。シリンジポンプ内に CO₂、H₂ を充填し混合流体を作製した後、反応器へフローさせる。反応器への経路中に二つの原料導入ポートが存在し、それぞれにおいて、液体溶媒に溶解した固体

原料が加圧供給される。この供給にはプランジャーポンプが用いられているが、タイムプログラムによって流量の時間変調が可能である。そのため、例えば、一つのポンプには Mn 原料を接続し、最大流量から時間と共に減少させ、もう一つのポンプには Cu 原料を接続し、最低流量から時間と共に増大させることにより 2 元系導入原料の濃度の時間変調が可能である。また、原料導入ポート下流にはモニタセルが備え付けてあり、液体溶媒と混合流体が均一混合されているか確認することができる仕組みとなっている。反応器は並列に 4 つ設置されており、4 種のサンプルへの製膜や 4 種の組成変調レシピを一度の実験で検討可能となっている。反応器を通過した混合流体は下流に設置された自動圧力制御装置により一定流量で排気される。また、自動排圧装置と並列に手動排気バルブを設置されており、反応器内のパージなどが任意にできるよう工夫されている。



図②-(2)-2.25 傾斜組成 CuMnO_x 膜の作製用実験装置系統図

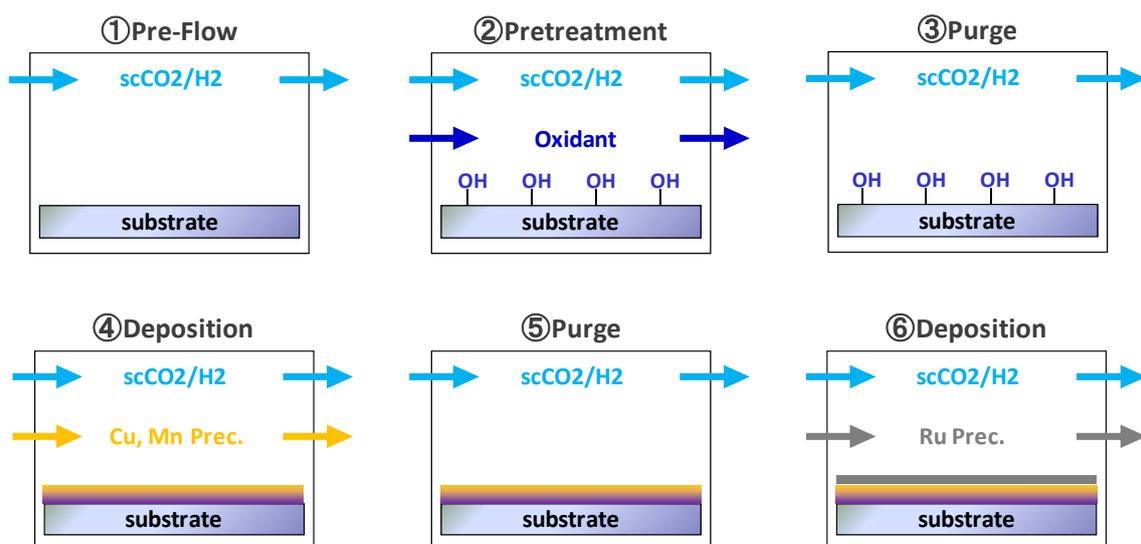


図②-(2)-2.26 傾斜組成 CuMnOx 膜の作製用実験装置

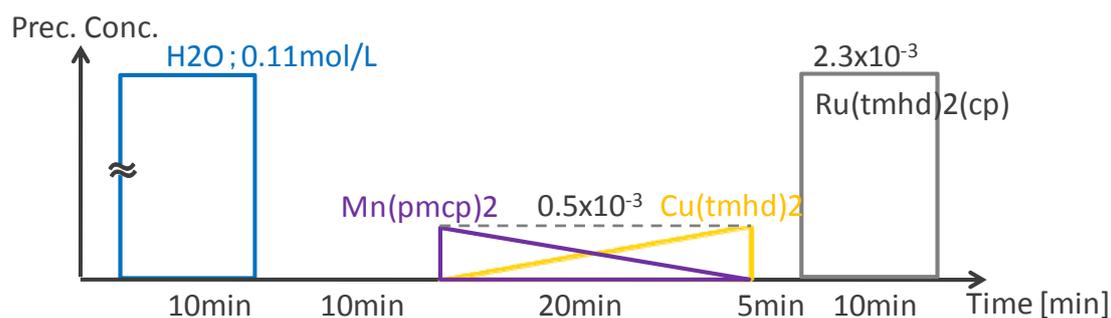
装置の立ち上げ後に、装置の動作確認を行った。手製の装置であるため、入念な動作確認が必要である。いずれかの部品に混入した不純物の洗浄に苦心したが、アセトン为原料導入ポートより注入し下流に何度も流すことにより除去した。また、自動圧力調整装置に関しては、原料を連続的に供給するために連続的な混合流体のフローが求められるが、当初は閉弁時間と開弁時間が同程度であり断続的な流れとなっていた。この問題に関しては、実験前に自動圧力調整装置をエタノールで洗浄することにより良好に動作することを見出したが、その効果は数回の実験で切れてしまうために頻繁な洗浄が必要である。連続供給が可能になったので、原料の注入条件を探索した。混合流体に対し 20mol%のアセトンを供給したところ、混合流体層とアセトン液相の二相分離を確認した。同様のフロー設備を有する装置において 20mol%のアセトンは混合流体と完全混合することが確認されていることから、原料導入手法について検討した。当初はフローする混合流体に対し側面からアセトンを注入していたが、アセトンをフローする混合流体に対し対向させる形で導入するよう導入ポートを変更した。また、アセトンは

混合流体に対して比重が高く、下側に溜まりやすいことから鉛直方向からの導入とした。また、攪拌を促進するために、原料導入ポート下流にインラインで混合カラムを設置した。これは、1/4 インチの SUS 管内に 0.5mm のガラスビーズを充填したカラムの両端に焼結フィルターを取り付けたものであり、カラム内ではフローしている混合流体の流れがガラスビーズにより乱れることにより混合が促進される。また、フローしている混合流体は 100°C であるが、導入しているアセトンは常温であるため、予備加熱を行い、100°C まで加熱した後に導入する機構とした。以上の工夫により、アセトンと混合流体は均一相を形成することを確認した。なお、CO₂/H₂ 混合流体の H₂ 比率が 8% を超える場合には、アセトン 20mol% とは均一相を形成できないことが分かった。これは、アセトンと H₂ の相互作用が弱いためではないかと考えている。

以上の準備作業により、連続かつ安定した混合流体のフローおよび原料供給が可能となった。そこで、傾斜組成 CuMnOx 薄膜の検討を開始した。図②-(2)-2.28 に典型定期的なフローシーケンスおよび原料供給レシピを示す。①所定の温度に到達した基板に対して 5 分程度混合流体を流通させ反応場の安定化を図る。②必要に応じて水などを用いて *in situ* 基板表面処理を行う。③反応器内の流体中に残存する表面処理物質をパージする。④Cu 原料、Mn 原料を導入しバッファ層を形成する。⑤反応器内の流体中に残存する Cu 原料、Mn 原料をパージする。⑥所望の金属材料の原料を導入し製膜を行う。なお、反応器内の残存物質のパージは 10 分間行った。反応器を完全混合槽と仮定した場合に 99% 以上の残留物質を除去できる時間に等しく、十分な時間である。

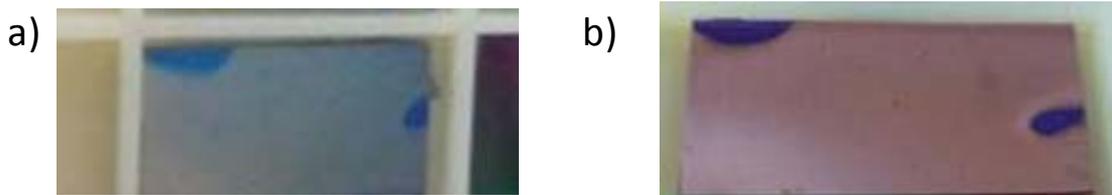


図②-(2)-2.27 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製におけるフローシーケンス



図②-(2)-2.28 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製における原料供給レシピ

図②-(2)-2.29 に上記の手法により 230°C にて行った実験結果を示す。SiO₂ 基板上にバッファ層を形成し、Ru を製膜したサンプルが左図である。基板端の半円部分は基板固定用の治具の跡である。SiO₂ 基板上に直接 Ru を製膜した場合には、何の製膜もおこらなかったが、バッファ層を形成することによって、良好に Ru を製膜することができた。また、同様の手法によりバッファ層形成後に Cu を製膜した様子が図②-(2)-2.29 の右図である。Ru 同様、Cu を製膜することが可能となった。今後は、Cu および MnOx 成長における成長速度の温度、原料濃度比の温度依存性を検討し、CuMnOx バッファ層形成のレシピ最適化を図ると同時に、バッファ層の薄膜化に向けた施策を検討する。



図②-(2)-2.29 傾斜組成 CuMnOx 製膜上に形成した Ru(左図)および Cu(右図)薄膜

(2)-2-3 有機機能層製膜

(2)-2-3-1 概要

超臨界流体を用いて基板表面への表面修飾を検討した。昨年度、SiO₂ 基板上への両末端 PEG のグラフトに成功したことを報告し、今年度は片末端 PEG のグラフトに成功したので報告する。また、九州大学との連携テーマとして検討している有機太陽電池における有機半導体の微細孔への埋め込みに関し、検討を開始したので報告する。

実施計画；超臨界 CO₂ 中の反応により、シリコンやガラス等の表面に 2 種以上の機能性有機膜を表面修飾する。

達成状況；ガラス基板上に、超臨界グラフト法による両末端、片末端 PEG の修飾に成功した。有機半導体の製膜を可能にするフロー式製膜法を考案し、装置を製作した。

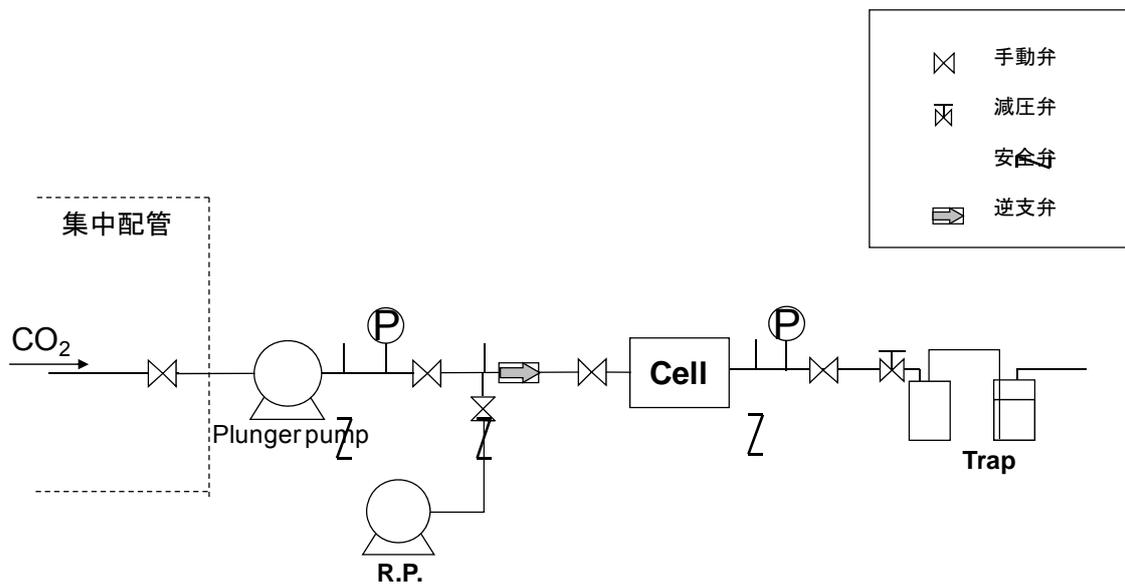
(2)-2-3-2 超臨界流体を用いた片末端PEGのガラス基板上へのグラフト重合

a. 実験手法

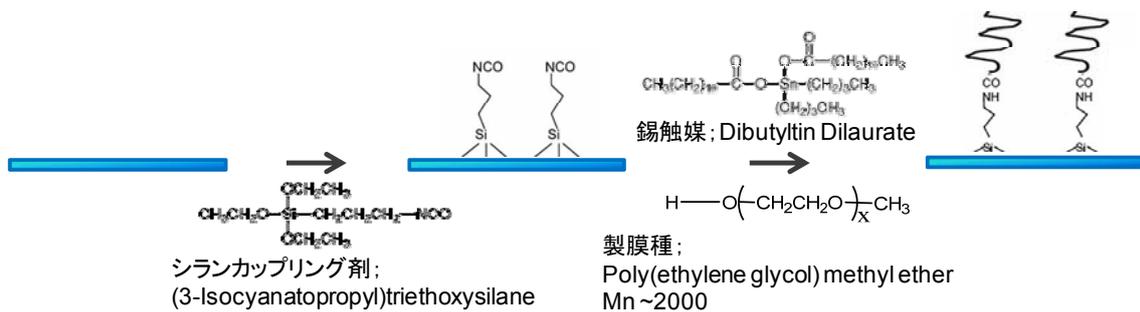
ガラス表面の表面修飾はシランカップリングによるアンカー剤の固定、グラフト重合の 2 つのプロセスにより行った。いずれもホットウォール型バッチ式高圧容器内にて行った。製膜装置は、図②-(2)-2.30 に示すように高圧対応ステンレス容器(耐圧 20MPa、耐温 150°C、内容積 8ml)、二酸化炭素を超臨界状態にまで加圧するプランジャーポンプからなる。また、配管には安全のために 20MPa 以上にて作動する安全弁が取り付けられている。加熱は基板側面に設置した 4 本のロッドヒータにより加熱され、反応器は温度差のない均一な容器となっている。反応器温度は反応器内に設置した熱電対により測定し、温度調整器によって底面に設置した台座ヒータの出力を制御した。

シランカップリングのアンカー材料には(3-Isocyanatopropyl)triethoxysilane を、グラフト重合の材料には Poly(ethylene glycol) methyl ether を、反応触媒には Dibutyltin Dilaurate を用いた。CO₂ は >99.99% のものをゼオライト充填管に通し

脱水し用いた。基板には石英ガラス基板を用いた。



図②-(2)-2.30 超臨界グラフト装置の系統図



図②-(2)-2.31 グラフトに用いた試薬と作業フロー

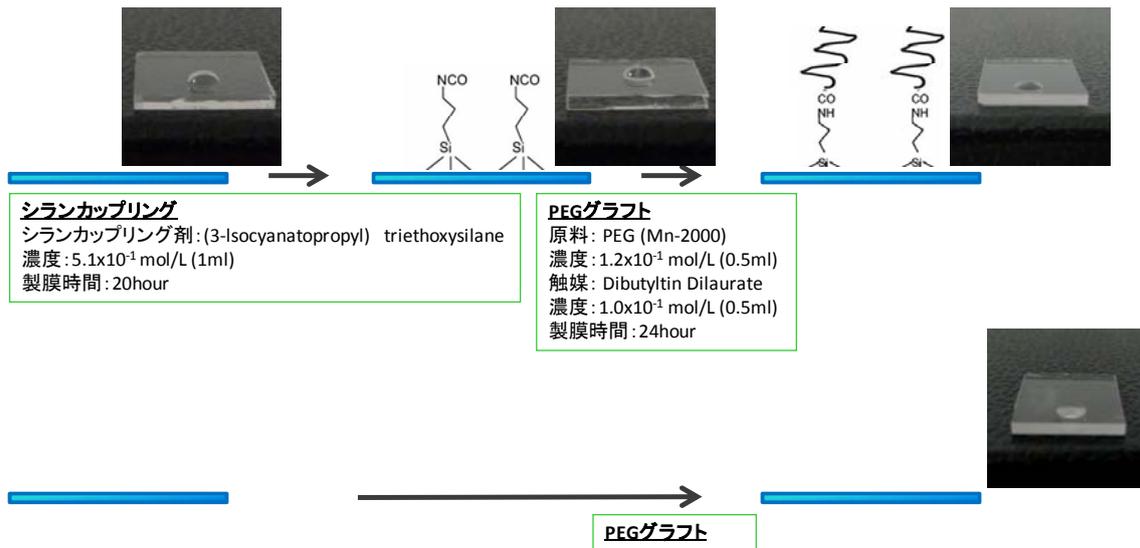
実験方法を説明する。シランカップリングによるアンカー剤の固定、グラフト重合いづれに関しても、同様の手順を用いた。反応器を開け、固体試薬、基板をセットした。この時、基板は試薬より高い位置にセットすることにより直接接触ることがないように工夫した。反応器を昇温しながら CO_2 を加圧導入し、 80°C 、 15MPa になった時点でバルブを閉め反応器を閉じた。所定の反応時間保持した後に、5 分間反応器内部の未反応原料を超臨界 CO_2 によりパーズし、降温降圧した。サンプルは反応器より取り出した後に、水、エタノールで 3 回ずつ洗浄した (図②-(2)-2.31)。表②-(2)-2.8 にグラフト条件を示した。

表②-(2)-2.8 グラフト重合に用いた諸条件

Reactor	: Hot-wall batch (8ml)
Medium	: CO ₂
Fluid Temp.	: 80°C
Pressure	: 15MPa
Sub.	: 石英ガラス (1cm 角)
Depo. Time	: 24hr

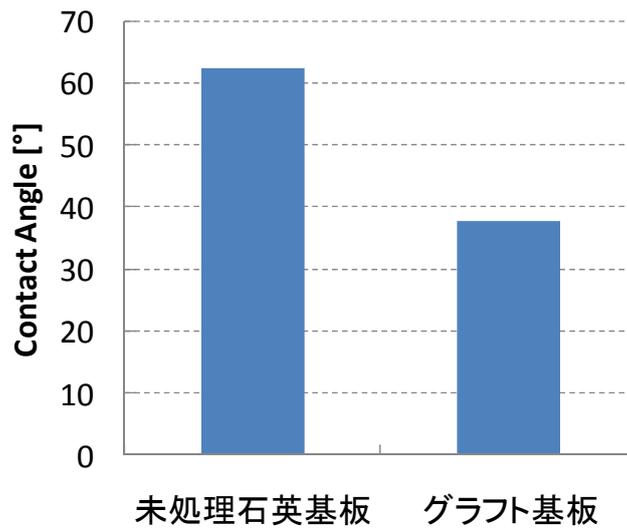
b. 結果と考察

シランカップリングおよびグラフト重合を行い、合わせてコントロール実験としてガラス基板に対し直接グラフトを行った。結果を図②-(2)-2.32 にまとめた。水滴を滴下し接触角測定を行ったところ、表面が疎水化されており、疎水性を有する片末端 PEG が表面修飾されたことが示された (図②-(2)-2.33)。また、基板表面の ATR-FTIR スペクトルの測定からも、基板由来のピークが消失し、片末端 PEG 由来と思われるピークが検出された (図②-(2)-2.34)。これらの結果より、シランカップリング、グラフト共に良好に反応が進んだことを確認した。また、ガラス基板に対してシランカップリングせず、直接のグラフト重合は難しいことも確認した。従って、水溶液中での反応と同様の反応が超臨界流体中においても進行することが確認できた。昨年度実施した両末端 PEG の結果とも符合している。超臨界流体の高拡散性、低粘性を考え合わせると、両末端 PEG 同様に高い埋め込み性が期待できる。なお、本検討で用いたのは常温で液体である高分子量 PEG (~3000) であるが、常温で固体である低分子量 PEG (~550) の場合には明確な表面修飾効果は見られなかった。低分子量 PEG は流体を 80°C まで昇温する過程において固体 PEG が液体に相変化する様子は観察できたが、超臨界 CO₂ 中にほとんど溶解していないものを思われ、そのため反応が進行しなかったと考えている。また、低分子量は高温環境下において液化するものの、降温降圧時に固化し配管が詰まりやすい。今後、原料を探索する場合には、溶解度およびハンドリングのし易さから考えて室温にて液体である原料が望ましいと思われる。

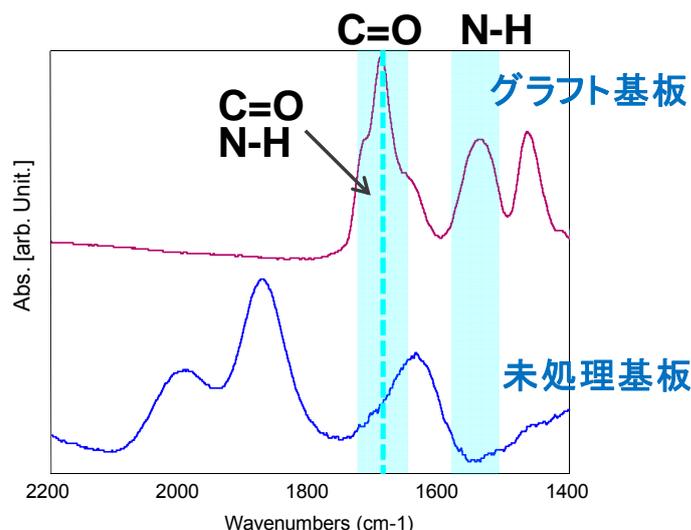


※写真は2 μ Lの純水を滴下し撮影した

図②-(2)-2.32 表面修飾の実験フローとサンプル外観



図②-(2)-2.33 基板表面の水の接触角



図②-(2)-2.34 基板表面の ATR-FTIR 分析結果

(2)-2-3-3 超臨界流体を用いた有機半導体の埋め込み

a. 計画概要

Life BEANS センター九州の取り組んでいる有機太陽電池においては、n 型、p 型を積層するのではなく 3 次元構造を作ることにより高効率化を狙っている。電子の有機半導体内の有効拡散長は数十 nm オーダーと推算されており、100nm 以下の微細な 3 次元構造に対し有機半導体を埋め込む技術が求められている。他方、これまでの検討から、超臨界流体はその低粘性、高拡散性により金属膜、酸化膜、有機グラフト膜のいずれにおいても高い埋め込み性を有することを示してきた。そのため、超臨界流体を用いて微細構造に対し、有機半導体を埋め込むことを検討した。有機太陽電池に向けた埋め込みプロセスには以下のことが求められる；ナノメートルオーダーの表面平坦性、膜厚の制御性、高純度、高い配向性、埋め込み性。前項までに検討したグラフト重合は高い埋め込み性を有するため、マイクロ流路などの内壁コーティングなどの用途には適しているが、上記のような表面平坦性や膜厚の制御性には乏しい。というのも、検討は進んでいるものの、重合反応の速度制御は依然として難しいからである。そのため、我々は反応を利用せず、超臨界流体中における有機半導体材料の溶解度の温度依存性を利用し、有機半導体を物理的に析出させる手法を検討することとした。超臨界流体中における物理的析出法としては RESS 法(Rapid Expansion of Supercritical Solutions)が有名であるが、この手法は超臨界流体の急速な膨張により析出を促すものであり、高い配向性制御は難しいと思われ、

我々の検討する温度差法は有機半導体埋め込みの唯一解となりうる。

b. 材料のスクリーニング

条件シフト(我々の場合は温度)による溶解度差を利用した物理的析出は過飽和度により整理できる。過飽和度は条件シフト前後の溶解度差および条件シフト前の絶対溶解度に比例するため、超臨界流体中においてある程度の過飽和度を得るには、絶対溶解度および、その温度依存性が必要となる。本節では絶対溶解度の観点から原料のスクリーニングを行った。高い半導体特性を得られることが報告されている 20 種の原料に関して溶解度測定を行った。なお、一般に、原料の吸光度(光の透過率)が分かれば Lambert-beer の法則(式②-16)に従い、原料溶解度を算出できるが、そのためには原料自身の吸光係数が必要となる。現時点で 20 種の吸光係数が報告されているわけではないが、あくまでスクリーニングが目的であるので、吸光度を測定しこれを基準としてスクリーニングした。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon CL) \quad (②-16)$$

I : Transmittance w/o precursor [-]

*I*₀ : Transmittance w/ precursor [-]

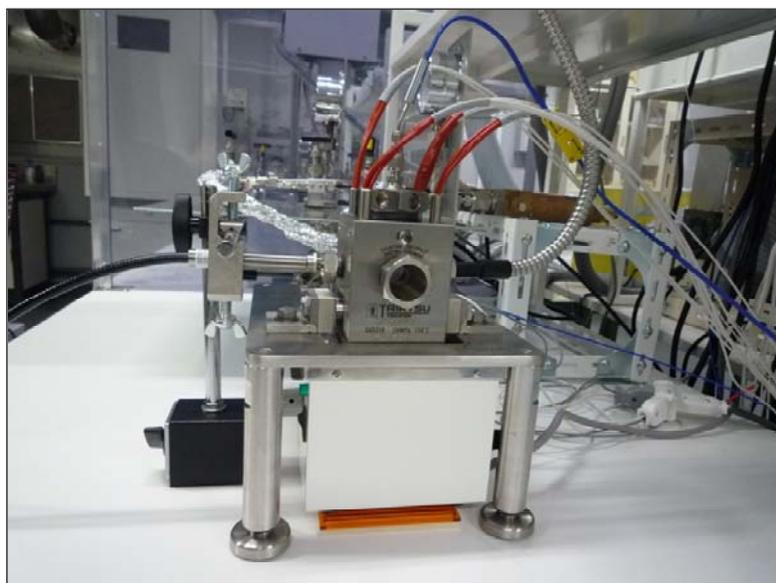
ε : Mole Extinction Coefficient [mol⁻¹ L cm⁻¹]

C : Prec. Concentration [mol/L]

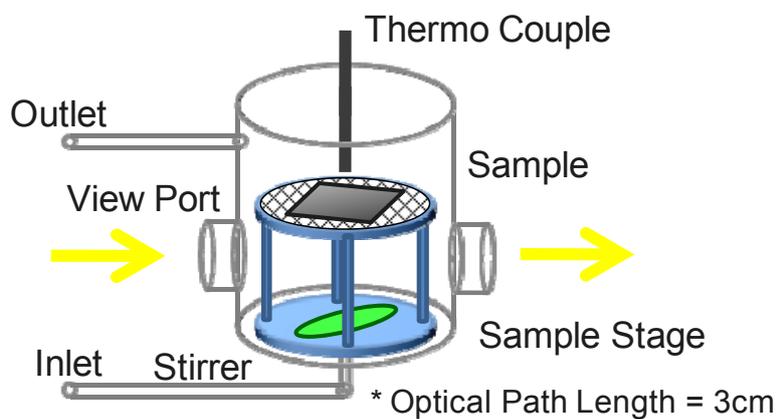
L : Optical Path Length [cm]

図②-(2)-2.35 および図②-(2)-2.36 に反応器の外観および内部の模式図を示した。底部に攪拌子を設置し攪拌することにより溶解を促進させた。得られた吸収スペクトルは原料によって異なるため、それぞれの原料の最も吸収の強い波長を吸収波長とした。本検討で用いているような有機半導体の吸光係数は一般に $\varepsilon = 10^4$ [mol⁻¹ L cm⁻¹]程度と報告されており、測定した透過率から大よその溶解度が議論できる。仮に $\varepsilon = 1 \times 10^4$ とした場合、透過率=10⁻¹³≒0%の時、溶解度は 10⁻³ [mol/L]、透過率=5%の時、10⁻⁴ [mol/L]と計算できる。過飽和度を稼ぐためには溶解度が高い方が望ましいが、超臨界流体中の物質の溶解度は高くても 10⁻³ [mol/L]であり、この値に近いかわりでスクリーニングした。結果を図②-(2)-2.37 にまとめた。ここの物質に厳密にあてはまるわけではないが、有機溶媒中の溶解度が高い物質ほど超臨界流体中の溶解度が高い傾向が見られた。

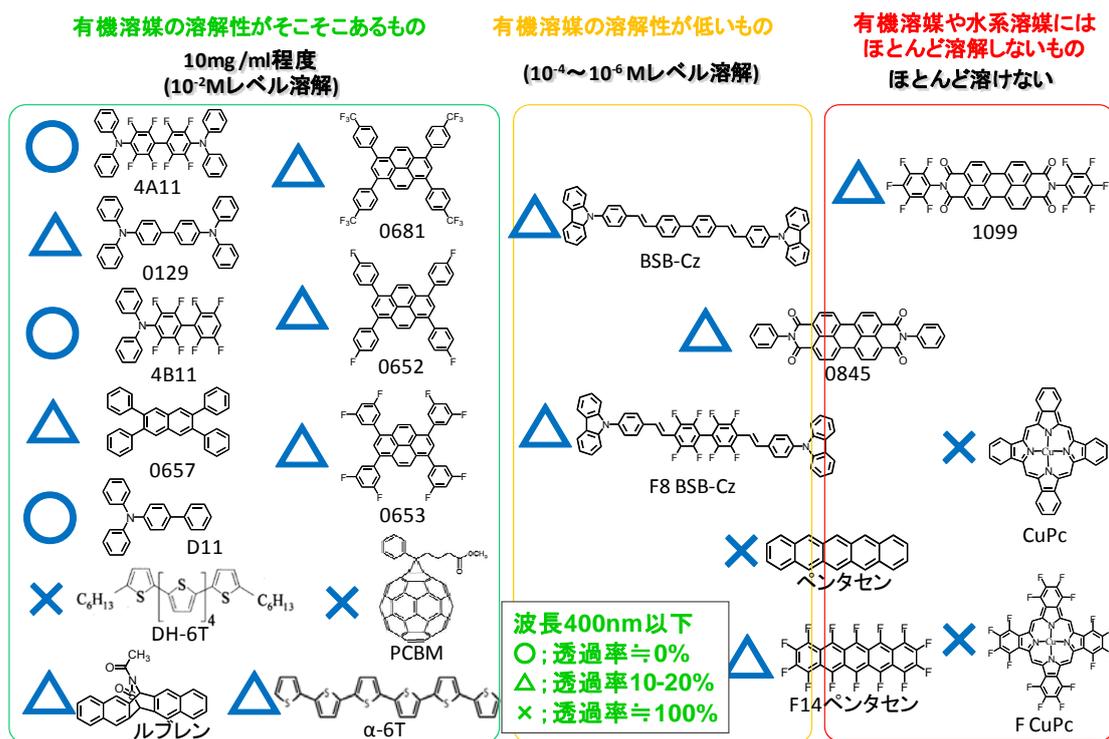
中でも、4A11、4B11、D11 は透過率 \approx 0%であり、本手法に必要な高い溶解度を有していると推測できた。来年度は有機分子の溶解度測定装置を立ち上げ、上記物質の溶解度の温度依存性を詳細に調査する予定である。



図②-(2)-2.35 溶解度測定装置外観



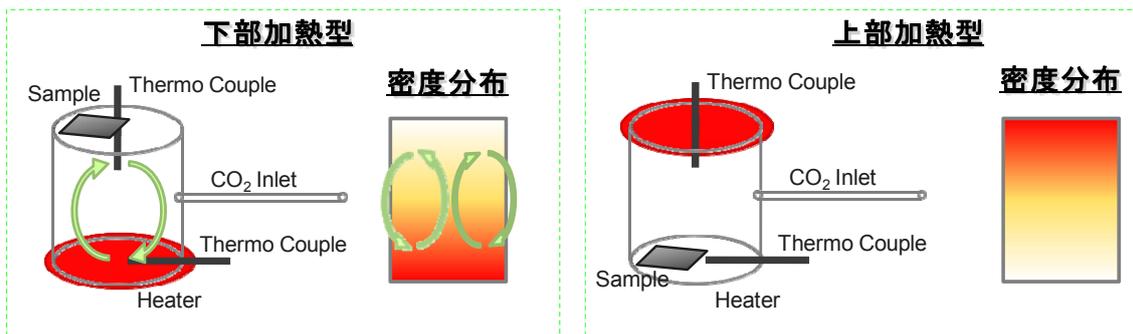
図②-(2)-2.36 溶解度測定装置の構成



図②-(2)-2.37 有機半導体の超臨界流体中における溶解度

C. 循環式製膜装置の構築

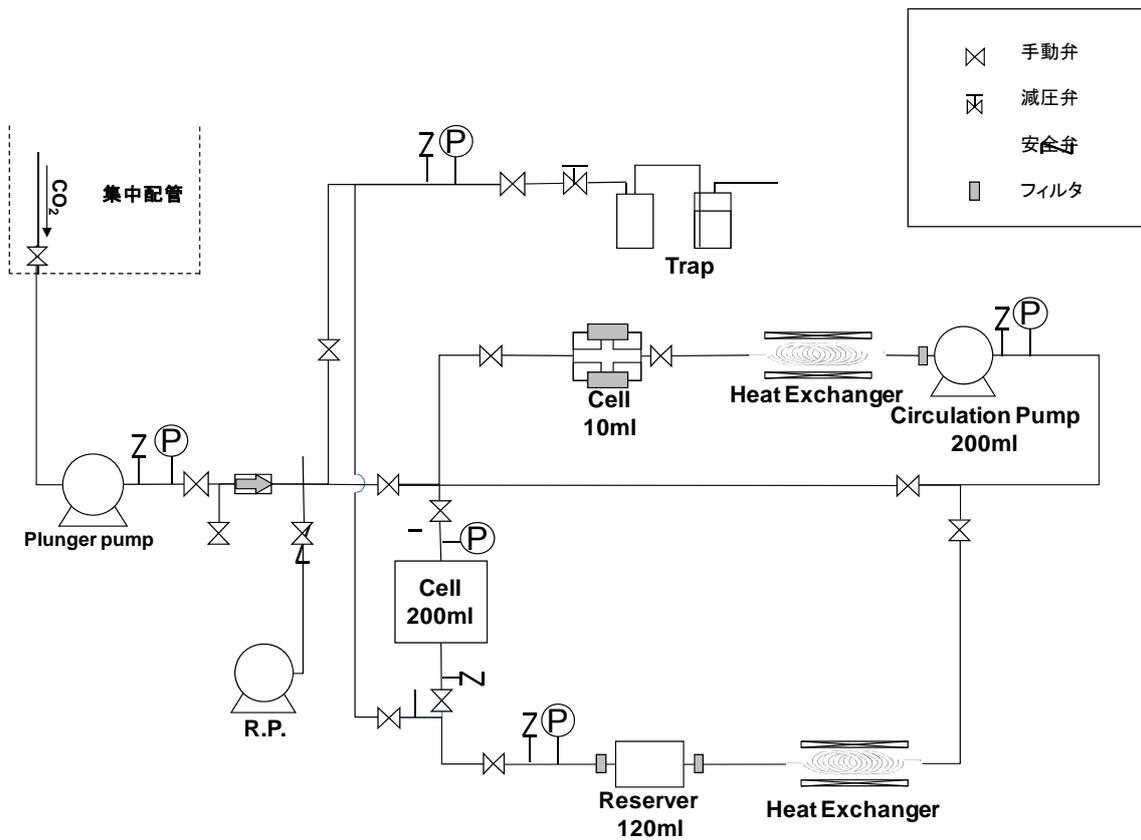
温度差法を用いた製膜には、製膜に必要な装置系の構築と溶解度データの取得が必要である。溶解度データに関しては、今年度スクリーニングした3種原料に関し来年度詳細な溶解度測定を行う。今年度は温度差法の製膜装置の検討を行った。反応器の内部構造は上部加熱型、底部加熱型の2種類に分類される(図②-(2)-2.38)。そこで、80ccの円筒形高压容器を用いて下部加熱型反応器を試作しCO₂を流したところ、内部での対流が激しく上下の流体温度差が数℃程度しか生じなかった。これは超臨界流体の密度の温度依存性が高いためと考えられる。いずれにせよ数十度程度の温度差を保つことは難しく、上部加熱型反応器が適していると考えられる。そこで、同様に上部加熱型反応器を試作しCO₂を流したところ、100℃程度の温度差を保つことができた。そのため、本法における反応器は上部加熱型装置を用いることとした。



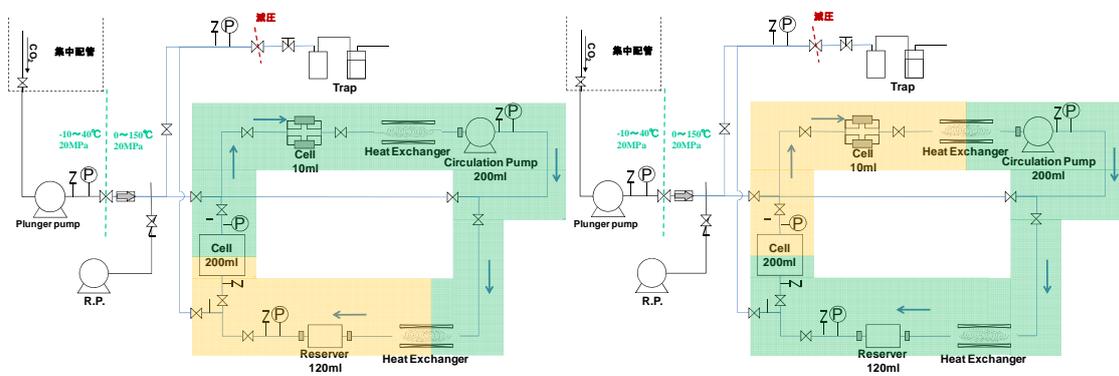
図②-(2)-2.38 温度差法による製膜機構

上部加熱型反応器を含め製膜装置全体の系統図を下記のようにすることとした。溶解度の温度依存性や CO₂ の流速にもよるが、製膜速度は 1 nm/min 以下になると予想され、長時間の安定した原料供給が必要となる。また、用いる試薬は精製に時間のかかるものが多く、多量の原料使用は望めない。そのため、酸化膜製膜や金属膜製膜に用いられているような掛け捨て式のフロー式製膜装置ではなく、製膜後の試薬も再利用する循環式のフロー装置とした（図②-(2)-2.39）。循環ポンプは微妙な脈流を抑制するため無脈流型のものを選定した。

試薬が高温ほどよく溶ける場合には、反応器導入口付近を高温に、排出口付近を低温にするのに対し、試薬が低温ほどよく溶ける場合にはその逆となる（図②-(2)-2.40）。このように、試薬溶解度の温度依存性によっては装置構成の変更が必要であるが、図②-(2)-2.39 に示すように、途中で熱交換器や複数の温度調節機構を設けることによりいずれの場合にも対応した装置となっている。すでに高圧ガス保安法の申請を行い、認可は受けており、来年度早々に装置を立ち上げる予定である。



図②-(2)-2.39 循環式製膜装置の系統図



図②-(2)-2.40 循環式製膜装置の温度区分

(2)-2-4 酸化剤強化

(2)-2-1 酸化物製膜内にて行ったため、内容は前記項を参照されたい。

(2)-2-5 流体シミュレーション

(2)-2-5-1 概要

超臨界製膜装置の設計指針や均一製膜を実現するための指針を得るため、基板表面近傍の自然対流に着目したシミュレーション、及び、チャンバー全域を対象とした対流シミュレーションを行った。計算には FLUENT を用い、流体は CO₂ の超臨界状態とした。

a. 基板表面近傍の自然対流シミュレーション

超臨界製膜における不均一性の原因（自然対流が製膜の不均質性の原因になっている可能性）を検討するために、CFD シミュレーションにより熱対流計算を次の条件下で実施した。

- ✓ 流体は CO₂ の超臨界状態とし、物性はすべて NIST データベースを用いる。
- ✓ 基板温度 T_s と流体温度 T_f を変化させて計算を行い、各条件における自然対流境界層内の流れの様子を調べる。

b. チャンバー内対流シミュレーション

反応器内部の温度分布や超臨界製膜への流れの影響を見るため、チャンバー内の CFD 対流シミュレーションを実施した。ここで、具体的な条件は以下の通りとした。

- ✓ 流体は CO₂ の超臨界状態とし、物性はすべて NIST データベースを用いることにする。
- ✓ ヒーター温度 T_h とチャンバー壁温度 T_w 、流体圧力 P を変化させた計算を行い、各条件におけるチャンバー内の流れの様子を調べる。
- ✓ 実験によるチャンバー内の温度測定結果との比較を適宜行い、シミュレーション結果の検討を行う。

(2)-2-5-2 FLUENTによる超臨界流体シミュレーション手法

a. 基礎方程式

基礎方程式は以下に示す連続の式、圧縮性 Navier-Stokes 方程式、エネルギー保存式の 3 つである。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0 \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} \quad (2-18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho E u_j) = -\frac{\partial}{\partial x_i}(p u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(u_i \tau_{ij}) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \quad (2-19)$$

なお、FLUENT の超臨界流体解析機能には以下の制限がある。

- ✓ 密度ベースのソルバーのみ使用可能であり、SIMPLE 等の圧力ベースのソルバーは使用できない。
- ✓ 单相のみを扱うことができ、相変化は扱うことができない。
- ✓ 流入境界は圧力固定もしくは流量固定のみが可能。
- ✓ 無反射境界は使用できない。
- ✓ 多成分気体を扱う場合、反応は計算することができない。

b. CO₂ 物性値

CO₂ の物性値については FLUENT で利用可能な“NIST(The National Institute of Standards and Technology)の REFPROP v7.0 データベース”を用いた。

c. 数値解法

圧縮性の超臨界流体における乱流現象の解析を実施するため、以下の数値解法を用いた。

数値解法	密度ベースソルバー（二次精度陰解法） Roe の流束差分法、二次精度風上差分
------	---

(2)-2-5-3 基板表面近傍の自然対流シミュレーション

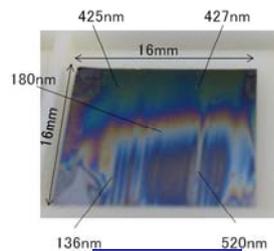
a. 装置条件の違いによる製膜状態の差

超臨界製膜装置を用いたバッチ条件下における製膜実験において、異なる製膜状態が得られている。



高温・低圧条件

基板温度：400°C
TEOS：0.2ml
成膜時間：10min
圧力：8.1MPa
流体温度上：157°C
流体温度下：115°C



低温・高圧条件

成膜条件
基板温度：150°C
流体温度：90~100°C
圧力：15MPa
成膜時間：1h

図②-(2)-2.41 製膜実験結果

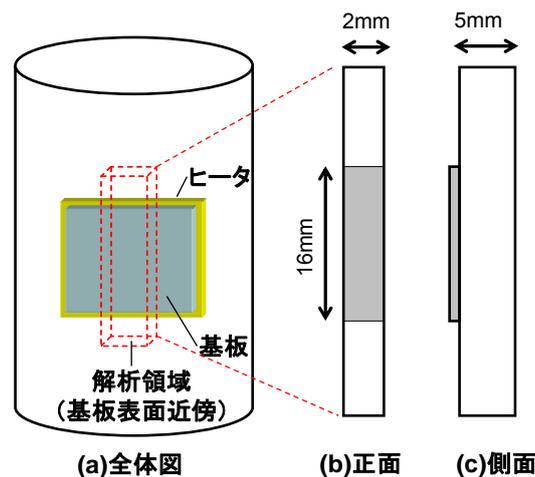
図②-(2)-2.41 に高温・低圧条件（基板温度：400℃、流体圧力：8MPa）および低温・高圧条件（（基板温度：200℃、流体圧力：15MPa）における製膜結果を示す。高温・低圧条件（低密度）においては均一な製膜ができているが、低温・高圧条件（高密度）においては基板の上部と下部で製膜状態が異なった結果となっている。これらの基板表面の観察により、基板表面近傍における超臨界流体の対流や乱れが不均一製膜の要因となっている可能性が指摘されている。

b. 目的

前述の製膜実験における均一／不均一製膜がどのような原因により生じているかを検討するため、実験と同じ条件における基板表面近傍の超臨界流体シミュレーションを実施し、製膜結果と流動状況との対応関係を検討することを目的とする。

c. 解析モデル

基板表面近傍における自然対流を再現し、速度・温度境界層の形成や、自然対流に起因する乱流を計算するため、基板表面近傍のみを計算対象領域とする。図②-(2)-2.42 に計算対象領域および計算体系を示す。



図②-(2)-2.42 基板表面近傍 自然対流シミュレーションの計算体系

d. 解析条件および解析ケース

製膜実験において均一／不均一製膜となった条件にあわせて、解析条件および

解析ケースを表②-(2)-2.9 のように設定した。T200_15MPa のケースが不均一製膜となっていた条件であり、T400_08MPa が均一な製膜が得られている条件である。この2条件に加えて、流体密度がそれらの間の値となるような条件として、T200_08MPa および T400_15MPa のケースについても解析を実施した。

表②-(2)-2.9 解析条件および解析ケース

ケース名	基板温度	流体圧力	備考
T200_15MPa	200℃	15MPa	不均一製膜条件
T200_08MPa	200℃	8MPa	
T400_15MPa	400℃	15MPa	
T400_08MPa	400℃	8MPa	均一製膜条件

これらのケースについて、以下の手順にて解析を実施した。

- ✓ 基板温度及び流体圧力を各ケースで指定した値に設定する
- ✓ 初期状態を作るため、定常計算を実施する
- ✓ 定常計算結果を初期状態とし、過渡計算（非定常計算）を実施する

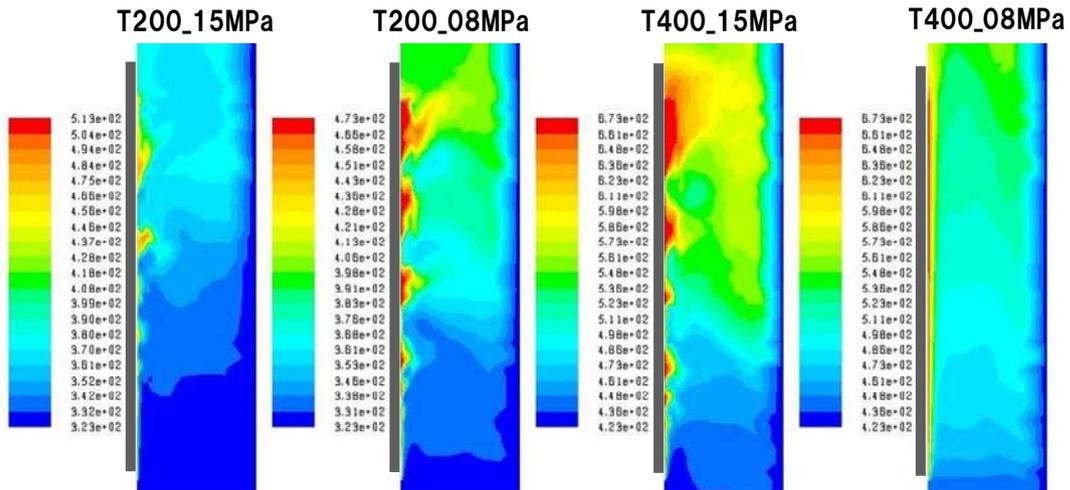
e. 解析結果

乱流発生の有無を確認するため、非定常計算を実施した。図②-(2)-2.43 に非定常計算開始から 2.00 秒後、2.05 秒後、2.10 秒後の温度分布を示す。解析領域の左側に示しているグレーの線がヒーターにより加熱される基板である。基板温度 400℃、圧力 8MPa のケース（最も密度および密度差が小さいケース）では基板表面近傍の流れには時間的な変化が見られず、流れの状態も層流であり、基板表面に安定な温度・速度境界層が形成されていることがわかる。この結果は、製膜実験において均一な製膜が得られている状況と対応するものであると考えられる。基板温度 200℃、圧力 15MPa のケース（最も密度および密度差が大きいケース）では、基板下部では比較的安定な温度・速度境界層が形成されているが、基板中ほどから乱流が発達しており、基板上部にかけて大きな乱れが生じている。この乱れが不均一製膜の要因の1つと考えられ、基板の上部・下部において製膜状態が異なっていた実験結果と対応しているものと考えられる。一方、製膜実験が実施されている2条件の中間密度を設定した解析（T200_08MPa、T400_15MPa）では、基板下部から乱れが生じていた。

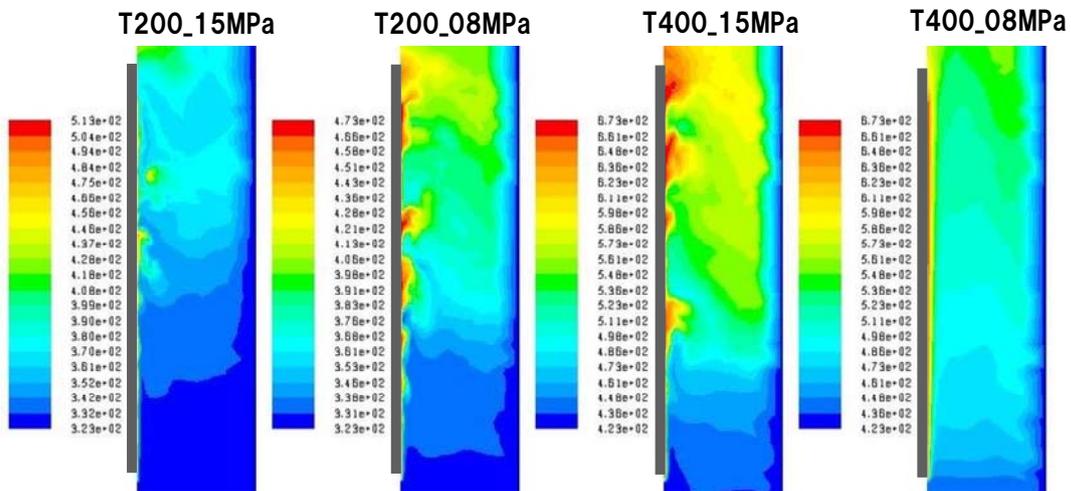
以上の計算により得られた、設定条件と流れの状態を表②-(2)-2.10 に示す。

表②-(2)-2.10 設定条件と流れの状態

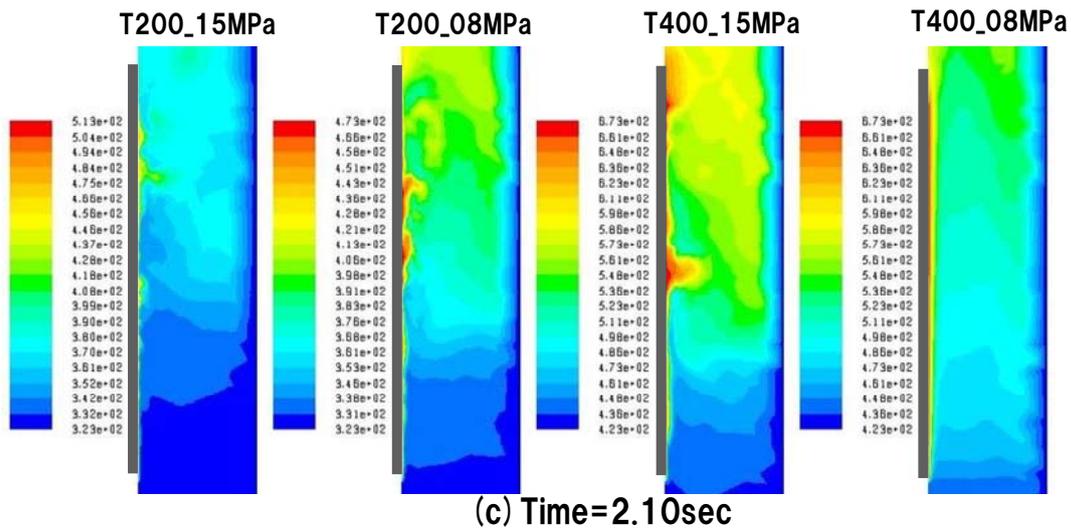
圧力\基板温度	200℃	400℃
8MPa	乱流	層流
15MPa	乱流	乱流



(a) Time=2.00sec



(b) Time=2.05sec



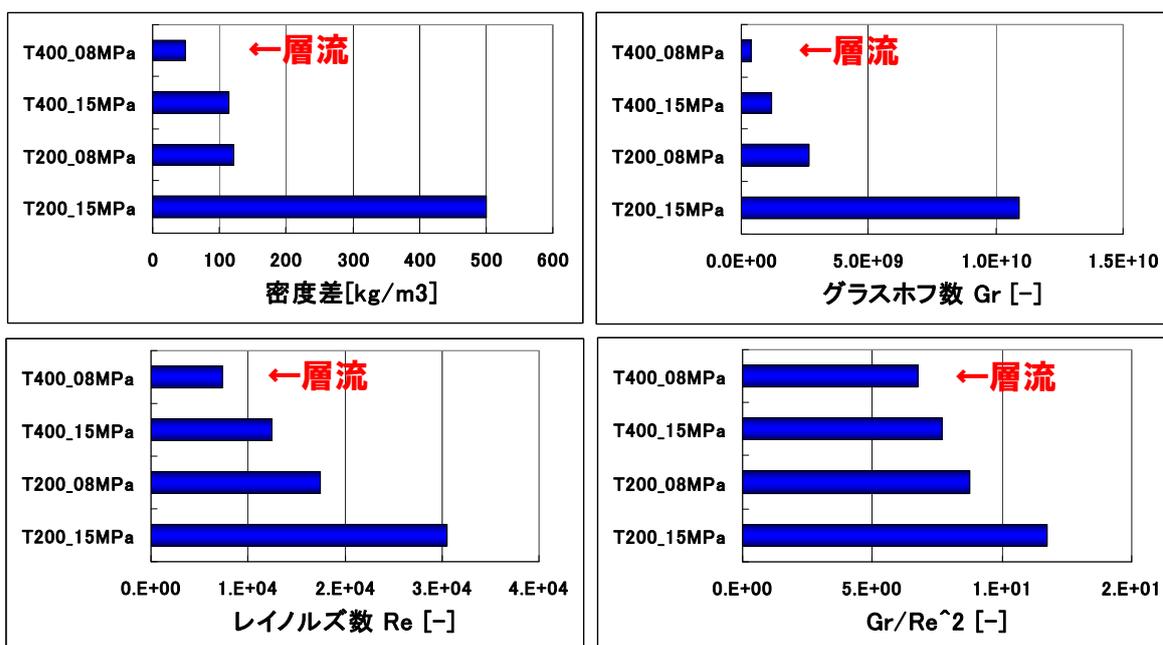
図②-(2)-2.43 温度分布の時間変化（非定常計算結果）

次に、基板表面における流動が層流になるのか乱流になるのかの指標を検討するため、領域内部での密度差、グラスホフ数 Gr 、レイノルズ数 Re 、 Gr/Re^2 の見積りを行った。グラスホフ数 Gr 、レイノルズ数 Re は浮力と粘性力の比、慣性と粘性の比を表し、それぞれ

$$Gr = \frac{g\rho^2\beta\Delta\theta L^3}{\mu^2} \quad Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (2-20)$$

で定義される。ここで、 g は重力加速度、 ρ は密度、 β は体積膨張率、 $\Delta\theta$ は温度差、 L は代表長さ、 μ は粘性係数、 U は速度を表す。 Gr/Re^2 は浮力と慣性力の比を表し、この値が大きいときには自然対流が支配的である。

図②-(2)-2.44 に比較結果を示す。層流となったケースにおいては密度差、グラスホフ数、レイノルズ数、 Gr/Re^2 の全てが最も小さい値となっている。一方、製膜実験において基板上下で製膜状態に差が見られたケースでは、他の乱流発生ケースと比較して密度差、グラスホフ数、レイノルズ数が大きな値となっている。但し、その差は小さいため、層流から乱流への遷移条件や製膜状態の差に対する指針を得るためには、より多くのパラメータサーベイが必要である。



図②-(2)-2.44 密度差および無次元数による比較結果

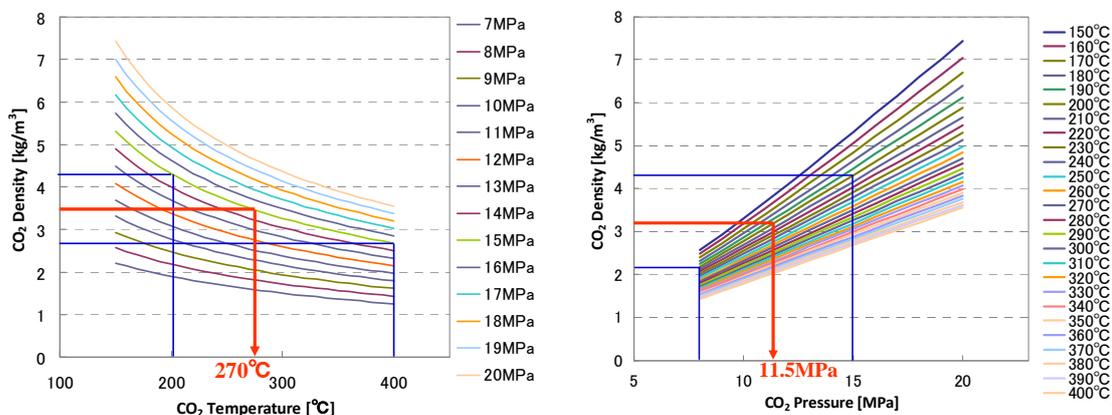
f. まとめ

基板温度および流体圧力をパラメータとした解析を実施し、製膜実験結果との比較検討を行った。

基板表面近傍での流れ場の状態を検討した結果、実験において均一製膜が得られている条件においては流れは全面で層流となっており、不均一製膜（基板上部と下部で製膜状態が異なる）となっていた条件では、基板下部では層流が見られ、基板上部では乱流状態となっていた。これらの計算結果は製膜実験結果と対応しており、基板の不均一製膜は自然対流に起因する乱流の発達が原因の1つであることがシミュレーションにより示唆された。以上の結果から、超臨界製膜の状態検討にあたり、FLUENTを用いた超臨界流体シミュレーションが有効であることが示された。

本解析において無次元数（グラスホフ数、レイノルズ数）を用いた評価を行ったが、乱流状態となる条件への指針を得るには、さらなるパラメータサーベイが必要であることがわかった。今後は、超臨界流体の密度をパラメータとした計算を実施し、乱流状態となるための判定条件の検討を行っていく予定である。具体的には、密度が今回解析した条件の半分程度となる温度・圧力値で計算を行う。CO₂の密度を温度および圧力の関数として示したグラフを図②-(2)-2.45に示す。このグラフから密度が中間となる温度・圧力を評価すると、

それぞれ 270°C、11.5MPa となる。これらの値を条件とし、表②-(2)-2.11 において空欄部分（特に乱流と層流の間）の計算を実施し、乱流遷移に至る条件の検討を行い、実験への指針を得ていく予定である。



図②-(2)-2.45 超臨界 CO₂ 密度の温度・圧力依存性

表②-(2)-2.11 計算状況と流況および今後の予定

圧力\基板温度	200°C	270°C	400°C
8MPa	実施済（乱流）		実施済（層流）
11.5MPa			
15MPa	実施済（乱流）		実施済（乱流）

✓

(2)-2-5-4 チャンバー内対流シミュレーション

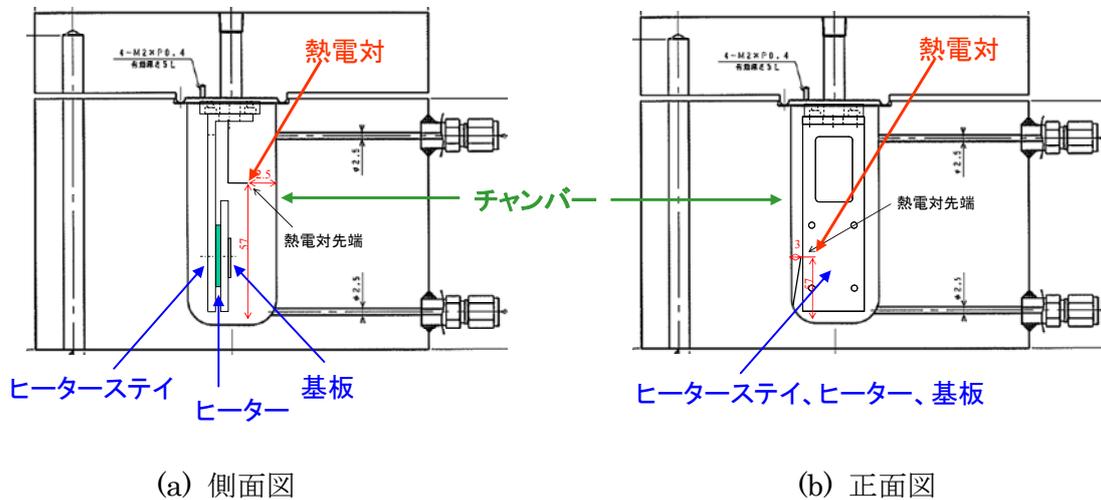
a. 目的

前節においては、基板表面近傍に着目し、自然対流に起因する乱流の検討を行った。ここでは、基板加熱に伴うチャンバー内全域の対流を対象にしたシミュレーションを実施し、チャンバー内部での流動を確認するとともに、実測値のあるチャンバー内部温度との比較を行う。これにより、チャンバー全域を対象とした超臨界流体シミュレーションの有効性を示すことを目的とする。

b. 超臨界製膜装置

図②-(2)-2.46 に超臨界製膜装置の概略図を示す。チャンバー内にはヒーターを設置するためのヒーターステイがチャンバー上壁に取り付けられており、これにヒーターが取り付けられ、さらに基板が設置される。また、チャンバー内には熱電対が2箇所に取り付けられており、温度の測定が可能となっている。

本解析ではチャンバー内全体を計算対象とし、チャンバー内の対流シミュレーションを行い、実験により測定された温度との比較を行う。

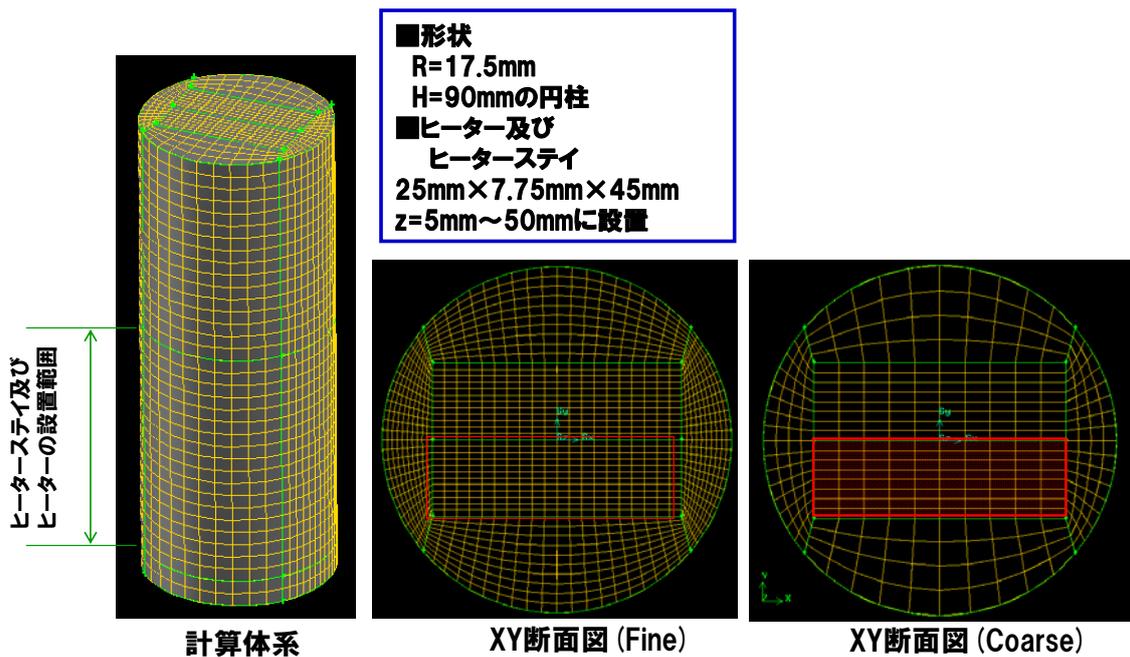


図②-(2)-2.46 超臨界製膜装置 概略図

c. 解析モデル（メッシュ）

チャンバーは高さ 90mm、直径 35mm の円柱としてモデル化した（図②-(2)-2.47）。ヒーターステイは SUS でできているため、ヒーター加熱によりヒーターと同じ温度になっているものと仮定し、同一構造物としてモデル化した。構造物のサイズは 25mm×7.75mm×45mm とし、チャンバー底面から 5mm 上に設置した。

メッシュサイズの影響を見るため、Fine メッシュと Coarse メッシュ（動径方向にメッシュ数を約半分にしたもの）の 2 種類を作成した。



図②-(2)-2.47 解析体系および解析メッシュ

d. 乱流モデル

基板表面近傍を対象としたシミュレーションにより、基板表面においては多くの場合に乱流が生じていることがわかっている。乱流が発生した場合には、乱流粘性や乱流熱拡散などの影響が大きくなり、分子物性のみで表される流れ場とは大きく異なるため、これらの乱流の影響を適切に考慮することが重要である。一方、チャンバー全領域を計算対象とする場合には基板表面近傍に乱流が解像できるほどのメッシュを作成することは計算時間の観点から現実的ではない。そこで、乱流モデルを導入し、乱流粘性や乱流熱拡散などの影響を考慮するシミュレーションを実施した。

乱流モデルには様々なモデルが存在するため、本解析においては、層流モデル（乱流モデルなし）、 $k-\varepsilon$ モデル、レイノルズ応力モデル（RSM）の3つについて検討を行った。それぞれのモデルの特徴を以下に示す。

- ✓ 層流モデル：乱流モデルを用いない。乱流拡散が考慮されないため、熱拡散及び運動量拡散が過小評価される懸念がある
- ✓ $k-\varepsilon$ モデル：乱流エネルギーおよび乱流エネルギー散逸率から乱流粘性、乱流熱拡散等を評価するモデルである。2方程式モデルであるため、計算負荷が少ないという特徴がある。但し等方的な乱流モデルであるため、速度・温度境界層が存在する場合には法線方向の乱れを過大評価する可

能性がある。

- ✓ レイノルズ応力モデル (RSM) : 非等方的な乱れを考慮でき、回転流などにおいて $k-\epsilon$ モデルよりも精度の良い計算が可能である。レイノルズ応力の各成分についての時間発展方程式を解くため、計算負荷が大きく、計算が不安定であるというデメリットもある。
- ✓ チャンバー内部では大域的な循環流が生じるため、理論的には RSM が最も適切な乱流モデルであると考えられる。以下の報告においては、RSM を用いた解析結果についてのみ報告する。

(注) 層流モデル・ $k-\epsilon$ モデルについても計算を実施し、検討を行っている。

e. 解析条件および解析ケース

実験において温度を実測しているヒーター温度 400°C、流体圧力 8MPa のケースを計算対象とした。またチャンバー壁温度についても実験にて測定しており、その実測値を境界条件とした。解析条件をまとめたものを表②-(2)-2.12 に示す。なお、チャンバー内に設定された熱電対により測定された超臨界流体温度 (チャンバー上部、下部) もあわせて示す。

表②-(2)-2.12 解析条件及び解析ケース

ケース名	ヒーター温度	壁温度	流体圧力	初期温度	乱流モデル	測定値(上部熱電対)	測定値(下部熱電対)
FineMesh	400°C	114°C	8MPa	200°C	RSM	203°C	166°C
CoarseMesh					RSM		

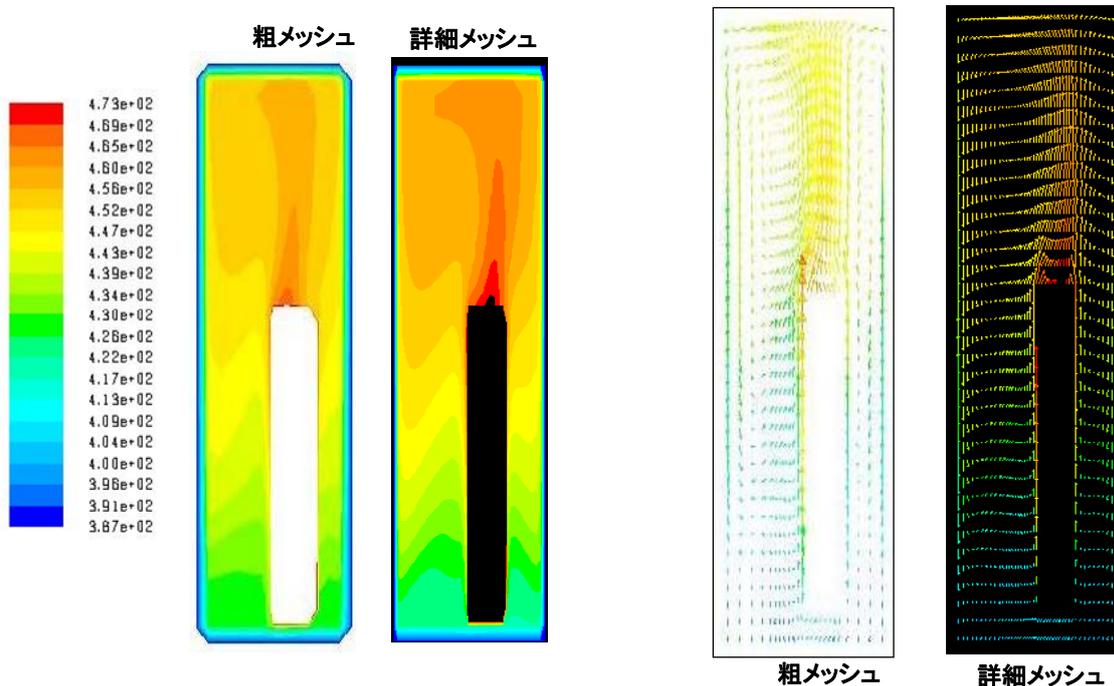
f. 解析結果

表②-(2)-2.13 に計算結果を示す。チャンバー下部での温度予測精度は Fine Mesh と Coarse Mesh とではそれほど差はない。一方、浮力により上昇した流体により循環流が形成されている上部においては、Fine Mesh を用いた場合に飛躍的に温度予測精度が向上している。図②-(2)-2.48 に示す温度分布・流速ベクトル分布の比較図を見ると、Fine Mesh ではチャンバー壁やヒーター表面での速度境界層が鮮明に捕らえられており、かつ、ヒーターと超臨界流体との熱伝導効果による流体加熱がより明確に見えるようになっている。これらの効果により、チャンバー上部における温度予測精度が高まったものと考えられる。

上部温度予測結果については 10℃程度の実測との差があるが、今回の計算では前述の通りヒーター及びヒーターステイを一つの直方体形状をした構造物として取り扱っており、かつ、その構造物温度を 400℃に固定するという簡略化を行っていることが原因の1つであると考えられる。しかし、チャンバー内部では、基板 (400℃) とチャンバー壁 (114℃) との間で約 300℃の温度差がついていることを考えると、10℃の誤差で実測を予測できる手法が確立できたことを示しており、FLUENT を用いたチャンバー内対流シミュレーションの有効性が示されたものといえる。

表②-(2)-2.13 解析結果および実測との比較

ケース	下部温度[℃]			上部温度[℃]		
	実測	計算値	誤差	実測	計算値	誤差
Fine Mesh	166.00	167.40	1.40	203.00	192.86	-10.14
Coarse Mesh		167.50	1.50		181.70	-21.30



図②-(2)-2.48 温度分布及び流速ベクトル分布

g. まとめ

チャンバー内全領域を対象とした超臨界流体シミュレーションを実施した。

壁面近傍での流速分布が捉えられる程度のメッシュ分割により、チャンバー内部の温度が比較的良い精度で予測できることが確認できた（但し、チャンバー内の2点での比較のみ）。これにより、温度予測に関してはFLUENTを用いたチャンバー内対流シミュレーションの有効性が1ケースのみではあるが示された。今後は、詳細メッシュを用いて、ヒーター温度・流体圧力をパラメータとした解析を実施し、製膜条件の変更によりチャンバー内の流動がどのように変わるか、等の検討を実施していく予定である。

(2)-3 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

'09/9/7~11に京都国際会館にて開催されたWorld Tribology CongressIVに参加し、ナノトライボロジーに関する世界最新の研究動向調査を行った。同国際会議は4年に1度だけ開催されるトライボロジー界最大の学会で、開会挨拶は秋篠宮殿下が、Plenary講演はノーベル賞受賞者の小柴教授が行うという格式の高さであった。

ナノトライボロジーに関する研究では、CNT（カーボンナノチューブ）が密生する表面のトライボロジー特性に関する発表が興味深い。CNT密生表面は耐摩耗性が非常に良好だが、摩擦係数も極端に大きくなることが分かっており、このメカニズムを巡ってKusunokiら（講演番号P-182,G-223）とOhmaeら（G-222,G-224）が活発な議論を繰り広げていた。BEANS-Pjでもプローブ先端へのCNT修飾はテーマの一つとなっており、継続して動向をウォッチしていく。

一方、ナノスケールではないが、金属同士の接触抵抗を扱った研究がStreatorら（G-434）より報告されていた。発表者らは銅の接触面を弾塑性解析することで接触抵抗挙動を計算しており、塑性変形をどうモデルに組み込むかという点で参考になる。ただ、解析結果と測定結果にはかなりの乖離があり、接触抵抗の理論化の難しさが改めて浮き彫りになる発表であった。

他に、Fukuzawaら（G-122他）やOnoら（G-433）は、HDDスライダのトライボロジーという実際の工業製品に即した非常にレベルの高い研究活動を行っており、最終的にBEANS-Pjの成果を工業製品に展開していく上で非常に参考になる。そのほか、Nakanoら（P-337）は液晶分子の特殊な性質を潤滑材として活用するという斬新なテーマに取り組んでおり、今後の進捗が興味深い。

参考文献

- 1) Hideki Hirayama and Sachie Fujikawa :”Quaternary InAlGaN Quantum-dot Ultraviolet Light-emitting-diode emitting at 335nm Fabricated by Anti-surfactant Method”, Phys. Stat. Sol. (c) vol.5 2312 (2008)
- 2) Ting-Jen Hsueh a, Cheng-Liang Hsub, Shoou-Jinn Changa, I-Cherng Chenc,*: Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors Sensor. Actuator B 126 (2007) 473-477
- 3) J.F.Archard: “Elastic deformation and the laws of friction”, Proc. R. Soc. Lond. A 24 vol. 243 no. 1233, pp.190-205, 1957
- 4) M.Ishibashi et.al.: “Dot-Array Resist Patterning Using SPM with a Hybrid Current-Voltage Control Method”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No.6B, pp. 4395–4399, 2002
- 5) S.Nishimura et.al.: “Local Oxidation of Si Surfaces by Tapping-Mode Scanning Probe Microscopy: Size Dependence of Oxide Wires on Dynamic Properties of Cantilever”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 1, pp. 718–720, 2008