選択成長法による分子性結晶ナノ構造の形成

上野啓司・島田敏宏・小間 篤

東京大学大学院理学系研究科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1997年1月31日受理)

Fabrication of Molecular Crystal Nanostructures by a Selective Growth Method

Keiji UENO, Toshihiro SHIMADA and Atsushi KOMA

Department of Chemistry, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received January 31, 1997)

Over the years, organic molecular crystals including metal-phthalocyanines or C_{60} have attracted much attention as source materials for the next generation high-density optoelectronic devices. To fabricate such devices, formation of desired nanostructures is required. But it is difficult to apply conventional photolithography techniques to create the nanostructures of such organic materials. As the method to fabricate a nanostructure of an organic material, we paid much attention to a selective growth technique, which utilizes differences in the sticking coefficients of an organic material on various substrates. Here, we report the results of the selective growth of organic molecules on alkali halides and layered materials as the substrates. We also discuss a novel method to fabricate the organic molecule nanostructure, which takes advantage of a combination of the selective growth and scanning probe microscope lithography techniques.

1. はじめに

超薄膜成長技術や超微細加工技術の発展により、ナノメートルスケールで構造が制御された量子細線や量子ドットといった量子ナノ構造の作製が現実のものとなった。量子ナノ構造の研究は特にガリウム砒素やシリコン等の無機半導体の分野において盛んであり、量子細線/量子ドットレーザー、単電子トランジスタ等の量子ナノデバイスの研究が精力的に行われている^{1, 2)}。また、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて固体表面を加工し、原子スケールのデバイスを作製しようとする研究も始められている。

一方、有機分子性結晶を次世代の機能性材料として用いる研究も活発に行われており、マクロな集合体としての有機分子性結晶の持つ光学非線形性や光電変換機能などに着目したデバイスはすでに実用化されている。また有機分子を光の波長以下で構造を制御して配列し、回折効果と分子の光学的特性を組み合わせる機能の発現を狙

う “photonic crystal”³⁾ や、さらに有機分子1個1個が持つ機能性を利用しようという極小デバイスの研究も始められている。有機分子は、それが持つ官能基1つの違いで異なる特性を示す。このため1つの分子を1機能単位として利用できれば、現在の無機半導体デバイスを遙かに凌駕する超高密度デバイス、いわゆる「分子素子」の実現も期待できる^{4, 5)}。

しかし、現状での有機分子性結晶のデバイスへの応用は、マクロな大きさの単結晶や薄膜を用いたものがほとんどである。「分子素子」につながるようなナノ構造の形成はおろか、普通の無機半導体では可能なナノサイズの微細パターンを有機薄膜上に形成する、といったことも殆ど実現していない。その理由として、有機分子間の結合がファンデアワールス力のような弱い結合であるため、単結晶や薄膜が非常に脆くなる、ということがあげられる。また、光リソグラフィーで用いられるレジスト材料も専ら有機物質であり、加工したい有機薄膜との間に明確な差異が生じないという問題がある。このため従来の技術を適用した場合に、有機薄膜はマスク形成時や

その剥離プロセスの段階でダメージを受け易く、微細加工が困難となっている。

この問題を解決するために、我々は「選択成長法」により有機分子性結晶のナノ構造を形成することを考案した。これまで我々の研究室では、数多くの有機分子性結晶の、超高真空中での薄膜成長を様々な基板上に試み、その結晶性、配向性、成長機構等を調べてきた⁶⁻⁹⁾。その過程で、有機分子の基板への付着確率が基板温度だけでなく基板の種類によって異なり、付着成長できる基板温度の上限値も基板物質間で大きく異なることを発見した。そこで、この成長可能温度の上限が大きく異なる(その温度を T_A , T_B , $T_A < T_B$ とする) 2 種類の物質 A, B を選び、一方の薄膜を他方の基板上の一部だけにヘテロ成長することを考える。この基板上に先の有機分子を、基板温度 T_s が $T_A < T_s < T_B$ となる範囲で成長すれば、成長可能温度の上限が高い物質 B の上にだけ、選択的にその有機分子を成長することが可能になる。

後述するように、基板となる物質は無機物質であり、微細な選択成長領域の形成手法として通常の光リソグラフィ技術を用いることができる。また、一方の薄膜のヘテロ成長後に、SPM を用いて薄膜の超微細剥離加工を行い、原子スケールでの選択成長領域を形成することも期待できる。この微細加工後に有機分子を選択成長すれば、形成したパターン通りの有機分子による微細構造を作製することができる、というのが我々のアイデアである。

本稿では、実際にこの有機分子性結晶の選択成長を実現した 2 種類の物質系について報告する。まず、アルカリハライド間でのヘテロ成長により作製した基板上への、バナジルフタロシアニン (VOPc) 分子の選択成長¹⁰⁾について述べる。次に、層状物質間でのヘテロ成長により作製した基板上への C_{60} 分子の選択成長¹¹⁾について述べる。最後に、AFM を用いて微細加工を施した層状物質基板上に選択成長を実現した結果¹²⁾について述べる。

2. アルカリハライド/VOPc 系での選択成長

NaCl や KBr などのアルカリハライドは、バンドギャップが広く可視光領域で透明であるため、有機分子薄膜の光学的特性を調べる際の基板として広く用いられてきた。またその単結晶基板上では、一部の有機分子が結晶軸方向を揃えてエピタキシャル成長をすることが知られており^{6, 8, 9)}、前章で述べたような光デバイス作製の基板に適している。我々はアルカリハライド単結晶基板上に、超高真空中で種々の金属フタロシアニンの薄膜成長を行ってきたが、その一つである VOPc の付着確率の温度依存性が、基板の種類によって大きく異なることを発

Fig. 1 The sticking coefficient of VOPc grown on KCl and LiF substrates as a function of substrate temperatures. The values are normalized so as to make that for the film grown on KCl at room temperature equal.

見した。この性質を利用して選択成長を試みた結果を以下に示す。

Fig. 1 は、VOPc の付着確率の温度依存性を、LiF および KCl の単結晶基板に対して調べた結果である。入射する VOPc 分子線量は、基板横の水晶振動子膜厚計で測定して 25 分子層相当となるように制御し、基板への付着量は、VOPc の Q バンド領域 (550~1000 nm) の光吸収を積分した値から求めている。基板温度が室温の時点で既に、VOPc の LiF 基板に対する付着確率は KCl 基板に対してよりも低い。70°C までは KCl に対する付着確率がほぼ 1 なのに対し、LiF に対しては単調減少し、70°C では 0.5 を切っている。この測定結果から、LiF と KCl が表面に混在する基板上に、基板温度 55°C から 70°C の範囲で VOPc を照射すれば、KCl 上に選択成長することが期待される。

選択成長を行うためのアルカリハライド基板は、LiF 単結晶基板上に KCl 薄膜を分子線エピタキシー (MBE) 法によりヘテロ成長して作製した。LiF と KCl は格子定数が 0.402 nm および 0.629 nm と大きく異なる。しかしイオン結合性のヘテロ界面では格子不整合が緩和され、結晶性の良い平坦なヘテロエピタキシャル薄膜が成長可能であることが、齊木らにより報告されている^{13, 14)}。このように単結晶性を維持したヘテロ基板を作製することは、その上に選択成長する有機分子薄膜の配向性を向上し、光デバイスへの応用を図る上で重要である。

選択成長の手順は、まず単結晶 LiF を劈開し、その上にパターン形成のための銅板によるマスクをかぶせた後、MBE 装置内に導入する。表面を加熱清浄化した後、厚さ約 60 nm の KCl 薄膜を成長する。この試料を大気中に取り出し、マスクを取り外した後再び超高真空中に戻し、表面を加熱清浄化した後に基板温度 55°C で 25

分子層相当の VOPc を照射した。

Fig. 2 に、VOPc 照射後に大気中に取り出した試料の写真を示す。KCl 薄膜は基板右半分の、コントラストが異なる半月状の部分にだけ成長してある。VOPc 成長前には左右でコントラストの差は見られておらず、VOPc 薄膜が KCl 上に選択成長していることが確認できる。

一般にある分子が平坦な基板上に結晶成長する場合、その結晶成長核の生成頻度は、基板表面でのその分子の過飽和度に依存し、ある臨界過飽和度を超えると結晶成長が開始する¹⁵⁾。この臨界過飽和度が基板物質および基板温度に依存するため、選択成長が可能になると考えられる。Fig. 3 は KCl および LiF の単結晶劈開面に、基板

温度室温で VOPc を 15 分子層相当成長した試料の AFM 像である。この像の通り成長核密度が全く異なり、2 つの物質間での臨界過飽和度が大きく異なっていることが窺える。

今回の実験では単純なマスクを用いたため、形成した KCl の選択成長領域はかなり広いものであったが、我々は非水性レジスト材料および有機溶媒によるレジスト剥離を行うことで、 μm スケールでアルカリハライド薄膜のパターニングを行い選択成長領域を形成することに成功している。また他の幾つかの有機物質でも、付着確率の基板物質依存性が観察されており、アルカリハライド上での選択成長法が種々多様な有機物質で適用可能なことが予想されている。

3. 層状物質/ C_{60} 系での選択成長

グラファイト、雲母および MoS_2 や TaS_2 等の遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される層状物質は、単位層内は共有結合やイオン結合などの強い結合で構成されているが、層間は主に弱いファンデアワールス力で結合している。そのため容易に薄片状に劈開し、その劈開面には活性なダングリングボンドが現れない。このような表面上に有機分子性結晶を成長する場合、基板から受ける束縛力が小さいため、バルク結晶と同じ結晶構造を保って単結晶成長することが期待できる。我々はこの観点からこれまで多くの有機分子の薄膜成長を層状物質基板上に試みてきたが^{8, 9)}、ここでも付着確率の基板物質依存性が観察され、さらに選択成長を行うことに成功した。本章では有機分子性結晶として C_{60} 、基板として層状物質の MoS_2 と GaSe を用いて選択成長を行った結果について述べる。

選択成長に用いた基板は、超高真空中で GaSe 単層膜を MoS_2 基板上に MBE 法によりヘテロエピタキシャル成長して作製した。 MoS_2 ¹⁶⁾ および GaSe ¹⁷⁾ は共に 2 次元の結晶構造を持つ層状物質であるが、その単位層の構造および格子定数は大きく異なる。しかし両者はヘテロ界面で弱いファンデアワールス力を介して接合するため、 GaSe 薄膜はそれ自身の結晶構造を持って単結晶成長することができる。この層状物質間のヘテロエピタキシャル成長は、小間によりファンデアワールス・エピタキシーと名付けられ、多種多様な層状物質間で実証されている^{18, 19)}。

GaSe 薄膜の場合、基板温度と成長速度を制御することで、ほぼ完全に MoS_2 基板表面を覆った単層の膜を形成することが可能である²⁰⁾。これまでの C_{60} 薄膜の成長実験から、 C_{60} 分子は MoS_2 基板上では基板温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 程度までエピタキシャル成長するのに対し、 GaSe 薄

Fig. 2 A photograph of an example of the patterning by selective epitaxy. Beneath the colored VOPc portion lies a KCl epitaxial pattern fabricated by the MBE of KCl through a mask.

Fig. 3 AFM images of VOPc films grown on (a) KCl and (b) LiF at room temperature. The irradiated amount of VOPc was 15-monolayer equivalent.

Fig. 4 An AFM image of a submonolayer film of GaSe on a MoS₂ substrate. Darker regions correspond to the bare MoS₂ substrate and brighter regions correspond to the GaSe film.

膜上では 180℃ 程度で殆ど成長しなくなることが判明した。そこで、**Fig. 4** の AFM 像に示すような、被覆率が 1 以下の GaSe 単層膜を MoS₂ 基板上に成長し、これを選択成長の基板として用いることを試みた。

GaSe は MoS₂ 基板上で正三角形のドメインを形成し、成長するにつれ各ドメインが融合していく。しかし 1 層完全に成長する前の表面には、そのような GaSe ドメインで囲まれた、1 辺が 20 nm 程度の正三角形の「穴」や、幅が数十 nm で長さが数百 nm 近い「溝」などが多数存在し、その中に MoS₂ 表面が露出している。この上に C₆₀ 分子を基板温度 180℃~250℃ の範囲で成長すれば、露出した MoS₂ 表面にだけ、ナノスケールの C₆₀ 領域が成長すると予想される。

Fig. 5 は、上記の GaSe/MoS₂ ヘテロ構造基板上に、GaSe の成長と同じ MBE 成長室内で C₆₀ を分子線強度 4×10^{-6} Pa、基板温度 180℃ で照射し、その後大気中に取り出して観察した AFM 像である。(a) は成長初期段階の AFM 像で、C₆₀ 分子が GaSe ドメインのステップ端から成長を開始し、MoS₂ 領域内に拡がっている様子がわかる。(b) は 5 分間成長した後の AFM 像で、明るい多角形の部分が成長した C₆₀ の領域、残りの部分が GaSe 単層膜の領域である。C₆₀ 分子は GaSe で覆われていない、露出した MoS₂ 上にだけ成長し、GaSe 上には殆ど吸着していない。なお GaSe 領域上に見られる白い斑点は、AFM 観察中に C₆₀ ドメインがカンチレバーにより削られて生じたものである。C₆₀ 照射中にこの時点で観察された反射高速電子線回折像からは、C₆₀ 分子は MoS₂ 領域上でバルク単結晶格子と同じ格子定数の六方稠密格子を組んで成長していること、つまり単に吸着しているだけでな

Fig. 5 AFM images of C₆₀ nanostructures formed by selective growth on MoS₂ substrates with GaSe masks. (a) After 1 min growth of C₆₀; (b) After 5 min growth of C₆₀; (c) An enlarged image of the rectangular area in (b); (d) One of the smallest structures of C₆₀.

く、単結晶成長していることが確認されている。

次に (c) は (b) 中の正方形の領域を拡大したもので、C₆₀ が 3 層目まで成長していることを示す複数のステップが存在している。C₆₀ はさらに 4~5 層程度 MoS₂ 上に成長しても、GaSe 上に溢れ出ないことが AFM 観察されており、成長の選択性が非常に高いことがわかる。(d) はこの試料で観察された最小の C₆₀ 領域の 1 つであるが、幅が 20 nm 程度、つまり C₆₀ が 20 個並ぶ程度の幅の C₆₀ ナノ構造が選択成長により形成可能である。

以上の実験結果からは、基板温度 180℃ における C₆₀ 分子と GaSe 表面間の相互作用が、C₆₀ 分子と MoS₂ 表面間の相互作用よりもかなり弱く、さらに C₆₀ 分子間の相互作用よりも弱いことが示されている。**Fig. 6** にこの成長の模式図を示す。GaSe/MoS₂ ヘテロ構造基板上へ入射する C₆₀ 分子のうち、GaSe 上に到達したものは表面滞在時間が短く、成長核を形成することなく再蒸発する。一方 MoS₂ 上へ入射したものは表面滞在時間が長く、表面拡散の後 GaSe 単層膜のステップ端に到達し、吸着する。その後さらに MoS₂ 上に入射してくる C₆₀ 分子は、表面拡散の後、既に成長している C₆₀ ドメインに捕らわれていく。こうして露出した MoS₂ 領域だけが C₆₀ 分子で埋められていく。MoS₂ 領域がこうして C₆₀ 単分子層で覆い尽くされた後は、その C₆₀ 領域の上でだけ次の C₆₀

Fig. 6 A schematic view of the formation of a C_{60} nanostructure on a MoS_2 substrate covered with a GaSe mask.

層の成長が進み、数層に渡る厚さの C_{60} ドメインが、GaSe 上に溢れ出ることなく形成されていく。

4. AFM を用いた選択成長領域加工

前章で述べた実験では、 C_{60} 分子を選択成長している領域は GaSe 単層膜の成長の際に被覆されなかった MoS_2 表面であり、その形状を自由に制御することは行っていない。アルカリハライド基板上での選択成長と同様に、パターンを切り抜いたマスクをかぶせて GaSe 薄膜を成長したり、あるいは光リソグラフィーにより成長した GaSe 薄膜を除去することで、任意の形状の選択成長領域を形成することは可能である。しかし我々はそのような手法より更に微細な、極限的には原子レベルでの加工も可能な、SPM を用いた表面加工法に着目した。

層状物質表面を SPM を用いて加工する試みは以前から数多く行われており、各単位層を 1 層 1 層はぎ取っていったり^{21, 22)}、さらには表面原子 1 個 1 個を除去して文字を描画するようなことも行われている²³⁾。本章では AFM を用いて MoS_2 基板上の GaSe 単層膜を切削してナノスケールの MoS_2 露出領域を形成し、 C_{60} の選択成長を試みた結果について述べる。

実験手順を Fig. 7 に示す。まず MoS_2 基板表面をほぼ完全に覆う GaSe 単層膜を MBE 成長し、次に試料を大気中に取り出して AFM 加工を行う。GaSe 単層膜の切削は、表面形状観察に用いるのと同じ汎用 Si_3N_4 カンチレバーを、基板表面に押しつけて往復運動することで行う。加工した試料は再び MBE 装置に戻し、選択成長

Fig. 7 A schematic view of the selective growth of C_{60} molecules on a nanoscale pattern formed on a GaSe/ MoS_2 heterostructure by AFM lithography.

Fig. 8 AFM images showing the process of the nanoscale groove formation on masking GaSe by AFM lithography. (a) Before the lithography; (b) After 1,000 scans with the cantilever; (c) After 2,000 scans; (d) After 3,000 scans.

が可能な基板温度に設定して C_{60} 分子を照射する。その後試料を再び大気中に取り出し、選択成長の様子を AFM を用いて調べている。

Fig. 8 は、GaSe 単層膜の加工の経過を観察した AFM 像である。この例ではカンチレバーを基板に対して 0.089 nN の斥力がかかるように押しつけ、上下方向に往復運動している。なお Fig. 8 (a) の加工前の像で、中央下にある暗い正三角形は GaSe が覆わずに残った MoS_2 が露出している領域、右側の明るい正三角形は第 2 層目の GaSe アイランドである。このような場所は AFM 加工した位置を C_{60} 照射後に再発見するための目印として利

Fig. 9 (a) AFM images of grooves created by AFM lithography on GaSe/MoS₂ substrates; (b) Height profiles of the lines shown in (a).

用できる。

Fig. 8 (b)-(d) は、それぞれカンチレバーを 1,000 回、2,000 回、3,000 回往復した後の AFM 像である。まず GaSe 表面に小さな穴が多数形成され、それらが上下方向に広がって接続し、最終的に細長い溝が形成されることがわかる。この例では幅約 30 nm の溝が形成されている。Fig. 9 は、加工した溝の断面プロファイル AFM 像から求めたものである。右側のものはこれまでに加工できた中で最小の幅を持つ溝で、およそ 7.5 nm 幅のものが加工されている。どの例でも、溝の深さは約 0.5~0.7 nm と測定されており、GaSe 単層膜の厚さにほぼ一致している。GaSe が MoS₂ よりも柔らかく加工され易いために選択的に切削されたと考えられるが、それによって加工深さを一定に保つことが可能になっている。このような溝を繰り返し加工して、より複雑な文字や回路を描画することも可能である。

Fig. 10 は、この AFM による加工を施した基板上への C₆₀ 分子の照射前後の AFM 像である。上が照射前で、図中右下の部分に「K」の文字を切削し、MoS₂ を露出させている。なお幾つかある暗い正三角形の領域は、GaSe が最初から覆っていない部分である。下は、基板温度を 180℃ に設定して、分子線強度 4×10^{-6} Pa の C₆₀ 分子を 2 分間照射した後の AFM 像である。照射後の「K」の文字の場所には、他の最初から GaSe が覆っていなかった MoS₂ 領域と同様に、幾分溢れているものの、C₆₀ 分子が選択成長していることがわかる。おそらく基板温度が予定より低かったか、あるいは C₆₀ の照射量が多すぎたために GaSe 上へ溢れ出たものと思われるが、それ

Fig. 10 AFM images before and after the growth of C₆₀ on a nanosize “K” character created on a GaSe/MoS₂ substrate. (a) Before the growth of C₆₀; (b) After the growth of C₆₀.

以外の MoS₂ が露出していなかった所には、C₆₀ ドメインが全く形成されていないことは確かである。成長条件を最適に制御すれば、加工した形状通りの C₆₀ ナノ構造が形成できるであろう。

5. おわりに

以上述べてきた選択成長法は、有機分子と基板表面との相互作用の強さが、基板の種類と基板温度に依存することを利用している。しかし具体的に何が相互作用の強弱をもたらしているのか、は未解明である。今回のどの選択成長の系でも基板と成長物質間には共有結合のような強い相互作用はなく、両者間で化学反応が起きていないことは確かである。基板表面と有機分子の間に働くと考えられる、静電的相互作用やファンデアワールス相互作用の様な比較的弱い作用の強弱が、何によってもたらされるのか、について探求することが、今後の我々の課題である。またこれまでは有機分子性結晶について選択成長を試みてきたが、付着確率の差が得られる成長物質と基板物質の組み合わせを選べば、原理的には他の幅広い物質への応用が可能である。さらに、微細な選択成長領域の形成手法として、AFM よりも高い分解能と加工精度の得られる STM を用いれば、原子スケールで制御された選択成長も夢ではないと考えている。

謝 辞

本稿で述べた成果は、鈴木 彰、桜田剛史、赤間信幸、佐々木健太郎、武田奈津子、永堀 真の各学生の協力により得られたものであり、ここに感謝します。また斉木幸一朗助教授には貴重なご助言をいただきました。併せて感謝します。

文 献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki: Appl Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- 2) 難波 進編: “メゾスコピック現象の基礎”(オーム社, 1994).
- 3) E. Yablonovitch: Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- 4) F.L. Carter: “Molecular Electronic Devices” (Marcel Dekker, New York, 1982).
- 5) G.J. Ashwell: “Molecular Electronics” (Research Studies Press, Somerset, 1992).
- 6) H. Tada, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 306 (1991).
- 7) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 1892 (1991).
- 8) 多田博一, 小間 篤: 化学と工業 **44**, 2109 (1991).
- 9) 多田博一, 小間 篤: 表面科学 **14**, 452 (1993).
- 10) A. Suzuki, T. Shimada and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **235**, L 254 (1996).
- 11) K. Ueno, K. Sasaki, N. Takeda, K. Saiki and A. Koma: Appl. Phys. Lett. **70**, 1104 (1997).
- 12) K. Sasaki, K. Ueno and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4061 (1997).
- 13) K. Saiki, Y. Nakamura and A. Koma: Surf. Sci. **250**, 27 (1991).
- 14) 斉木幸一朗: 固体物理 **28**, 627 (1993).
- 15) 黒田登志雄: “結晶は生きている”(サイエンス社, 1984).
- 16) J. A. Wilson and A. D. Yoffe: Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- 17) A. Kuhn, A. Chevy and R. Chevalier: Phys. Status Solidi (a) **31**, 469 (1975).
- 18) A. Koma, K. Sunouchi and T. Miyajima: J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 724 (1985).
- 19) 小間 篤: 応用物理 **62**, 758 (1993).
- 20) K. Ueno, N. Takeda, K. Sasaki and A. Koma: Appl. Surf. Sci. **113/114**, 38 (1997).
- 21) B. Parkinson: J. Am. Chem. Soc. **112**, 7498 (1990).
- 22) Ed Delawski and B. Parkinson: J. Am. Chem. Soc. **114**, 1661 (1992).
- 23) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 643 (1992).