走査プローブリソグラフィ

杉 村 博 之*

*京都大学大学院 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Scanning Probe Lithography

Hiroyuki SUGIMURA*

*Graduate School of Engineering, Kyoto University (Yoshidahoncho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

Key Words: Nanolithography, Scanning Probe Microscope

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)は、究極の微細加工ツールとしての機能が注目されてきた¹⁾。SPMをナノ加工ツールあるいは原子分子操作に用いる数多くの研究成果が、これまでに報告されている。そのすべてについて、本稿で紹介することはできないので、最近10年間に出版された、SPMによるナノ加工、原子分子操作、リソグラフィに関する解説・総説・書籍を参考文献として引用しておく^{2)~13)}。

フォトリソグラフィ・プロセスの模式図を、図1 Aに示す。まず、ウエハ上にフォトレジストを塗布し、マスク密着露光あるいは縮小投影露光などでパターンを焼き付ける。次に、露光したレジストを現像し、さらにレジストパターンをマスクに、エッチング加工などを行う。図1 Bには、SPMを用いたリソグラフィプロセスの模式図を示す。SPMによ

る基板表面へのパターン描画については、これまでも数多くの研究報告がある。しかし、表面に微細なパターンが描けるだけでは、リソグラフィとは言えないであろう。フォトリソグラフィと同様に、SPMによって描画された表面ナノパターンを、エッチングなどによって基板へと転写する工程、すなわちパターン転写プロセスが確立してこそ、リソグラフィとしての有用性がある。本稿では、最も重要なパターン転写プロセスであるエッチングによる基板への形状転写の可能性を考慮し、これまでの研究報告例を整理する。

微細加工装置として用いられるSPMには、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)、原子間力顕微鏡(Atomistic Force Microscope, AFM)などがあるが、現在、最も一般的に使用されているAFM装置を利用したSPMリソグラフィ技術を中心に、その現状と将来性について議論する。なお、微細加工時にAFMプローブの先端は、原子間力以外にもさまざまな相互作用によって生じる力を受

図1 リソグラフィプロセスの模式図

A) フォトリソグラフィ。左から順に、露光、露光されたレジストパターン、エッチングによるパターン転写を示す。B) SPMリソグラフィ。左から順に、パターン描画、描画されたレジストパターン、エッチングによるパターン転写を示す。

けている。その意味では、原子間力顕微鏡という言い方は正確ではないが、装置の一般名称として定着している AFM という呼称を用いる。

2. SPM ナノ加工の加工メカニズム

基板表面に SPM を用いてパターンを描画し、必要に応じて現像処理を行い、さらに基板をエッチング加工し、リソグラフィプロセスは完了する(図 1 B)。パターン描画のための表面加工/修飾のメカニズムは、機械的ナノ加工、化学的ナノ加工、電氣的(電気化学的)ナノ加工の 3 つに、大きく分類できる。

2. 1 機械的ナノ加工

AFM プローブを試料表面に押し付けることで、試料表面に塑性変形を引き起こすことができる。AFM プローブにより、試料表面に圧痕やスクラッチ痕を形成する機械的ナノ加工を、リソグラフィに応用することが可能である^{(14)~(18)}。プローブ先端の摩耗を低減するためには、AFM プローブ素材よりも柔らかい材料のナノ加工に用いる方が良い。図 2 に示すように、高分子膜をスクラッチしてパターン形成すれば、これまでに蓄積されている高分子レジスト膜を用いるエッチングやリフトオフなどのさまざまな微細加工技術を、そのまま適用することができる。金などの軟質金属膜のスクラッチ加工や、生体高分子材料などのソフトマテリアルの微細加工にも使われている。AFM プローブをダイヤモンドのような硬質素材で作製したり、プローブ表面に硬質薄膜を被覆することで、プローブの耐久性を高めることができる⁽¹⁹⁾。

2. 2 電圧印加によるナノ加工

試料とプローブ間に電圧を印加して、SPM プローブ/試料接点に局所的に電流を流し、電氣的/電気化学的に化学反応を誘起してナノ加工するプロセス(図 3)は、SPM ナノ加工のなかでも最も幅広く研究が進められている分野である。

図 2 機械的ナノ加工にもとづく SPM リソグラフィ

図 3 電圧印加による SPM ナノ加工のメカニズム

A) SPM プローブからの電子線照射, B) 吸着水ナノカラム内での電気化学反応。

AFM を用いた場合には、導電性の AFM プローブを用いることが必要不可欠であり、通常は金属被覆プローブを用いる。市販のシリコン製プローブも、その多くは高濃度ドーパしたシリコンを素材としており、金属被覆をしなくてもそのまま使用できる。

プローブ-試料接点で進行する化学反応の量は、電圧印加ナノ加工の場合、流れる電流量に依存する。導電性プローブ AFM で電流注入を行う場合、通常は、プローブ-試料間に一定の電圧を印加する。この場合、電流量はさまざまな条件によって左右され、必ずしも再現性が良くない。そのため、反応量を精密に制御することが難しい。そこで、プローブ-接点間を流れる電流量が一定になるように、定電流制御をすることが試みられた^{(20)~(22)}。

2. 2. 1 近接電子線源としての SPM プローブ

プローブと試料の間に電圧を印加すると、プローブ-試料間距離が短いため高電圧が発生する。プローブ電位を負にとれば、プローブ先端から電子が電界放射によって放出される。SPM プローブは近接電子線源として機能し、局所的に電子線励起反応を誘起することができる(図 3 A)。有機金属分子などの反応性分子が雰囲気中に存在すれば、試料表面に吸着している有機金属分子が分解され、金属のナノパターンが形成される。SPM プローブを微小電子源とする電子線 CVD である^{(23),(24)}。

有機薄膜に電子線を照射すると、有機分子の分解あるいは重合が起こる。電子線リソグラフィでは、この電子線励起有機化学反応を利用する。同様に、SPM プローブを近接電子線源として、有機薄膜を電子線露光することが可能になる^{(25)~(27)}。Langmuir-Blodgett(LB)膜や、Self-Assembled Monolayer(SAM)膜のような有機単分子膜を露光や、電子線リソグラフィに使っている電子線レジスト膜を露光する実験が行われた。電子線レジストの場合は、露光後の後工程は、通常の電子線リソグラフィと同じプロセスが使える。

2. 2. 2 電気化学的ナノ加工

大気中のように水蒸気が存在する環境下では、プローブ/試料接点に吸着水による水のナノカラムが形成される(図 3 B)。この吸着水ナノカラムは、極微な電気化学セルとして機能し、このカラム内での電気化学反応を操作することで、試料表面の局所的化学変性によるナノ加工が可能となる。印加電圧の極性によって試料表面で進行する電気化学反応は変わる。試料が正の場合には酸化反応^{(28),(29)}が、逆に試料が負の場合には還元反応^{(30),(31)}が、それぞれ試料表面で誘起される。

チタンやシリコンを試料基板として用いると、プローブ-試料接点で酸化膜が成長する。良く知られた電気化学現象であるアノード酸化が、SPM プローブ直下で局所的に進行するためである。この『吸着水の存在下における SPM プローブによる局所的な電気化学的酸化』に関して、電気化学的な考察を十分にせずに『電界支援酸化, Field-Assisted Oxidation』と称されることがしばしばあるが、正に分極した金属表面で酸化膜が成長すれば、これはアノード酸化にほかならない。また、アノード酸化も、『酸化膜内に形成される電界によってイオンの移動が加速されることにより低温で進行

する』という意味においては、電界支援酸化という概念を完全に含んでいる。

SPM アノード酸化(Scanning Probe Anodization)によるナノリソグラフィについて紹介する(図4)。水素終端化シリコン表面をSPM アノード酸化すると(図4 A-B)、酸化シリコンのナノパターンができる(図4 C)。この酸化シリコン表面と水素終端化シリコン表面は化学的性質が大きく異なり、その差を利用した選択化学エッチングによるパターン転写が可能になる³⁾。フッ酸エッチングであれば、酸化膜が選択的に除去され、アルカリエッチング(たとえば Tetramethylammoniumhydroxide, TMAH)であれば、酸化膜をマスクにシリコンが選択エッチングされる。この他にも、アノード酸化可能な金属薄膜を、SPM アノード酸化リソグラフィのレジスト膜として試料表面に形成する、金属レジストプロセスも提案されている^{32)~34)}。SPM アノード酸化によるナノリソグラフィは、金属や半導体材料の微細加工にとどまらず、有機分子材料の微細加工へと展開されている。これについては、3章で述べる。

2. 3 化学的ナノ加工

化学的 SPM ナノ加工は、前項の電気化学的ナノ加工とは異なり、そのほとんどはプローブ接点に電圧を印加する必要がない。大きく分けて二つの手法がある。一つは、AFM プローブ表面に化学反応の触媒となる物質を被覆し、プローブ接触点での化学反応を促進する方法である(図5 A)^{35)~38)}。白金族金属を被覆したプローブで、吸着有機分子あるいは有機分子膜表面を局所的に重合させたり水素化還元する手法や、酵素を付着させたプローブで蛋白などの生体高分子膜を微細加工した例が報告されている。

もう一つの方法は、プローブ表面に吸着した有機分子を吸着水のナノカラムを通じて基板表面に移送する手法である。

図4 SPM アノード酸化/ナノリソグラフィによる水素終端化 Si 基板の微細加工

A) 水素終端化 Si 基板, B) SPM アノード酸化, C) ナノパターン化基板, D) フッ酸処理による酸化シリコンの選択エッチング, E) アルカリ処理による Si の選択エッチング。

試料表面に局所的に分子を堆積させ、分子膜のナノパターンを作製する(図5 B)^{39),40)}。有機分子を AFM プローブに吸着させ基板へ堆積させる過程が、ペンにインクをつけ字を書く動作と類似しているということで、Dip-Pen Nanolithography (DPN) と名付けられた。

3. 単分子膜リソグラフィ

SPM リソグラフィでは、レジスト膜材料の選択が極めて重要である。SPM レジストとしては、金属薄膜や半導体薄膜をレジストとして用いることもできるが、現在のリソグラフィ工程は、すべて有機薄膜レジストを基本に開発されており、SPM レジストとしても有機薄膜を利用することが、後工程上でも自由度が高くなると考えられる。本章では、筆者がここ 10 年来研究を進めている、SAM をレジスト膜として用いる単分子膜リソグラフィについて説明する。

通常の高分子レジストに対する単分子膜レジストの潜在的利点は、1) 単分子膜の薄さ、2) 均一分子種から構成されている、という 2 つの特性に由来する。膜厚が薄いことで、反応領域が膜内を水平方向に広がるパターンぼけが相対的に小さくなる(図6 A)。レジスト膜とその露光/現像工程を、敷き詰めたタイルとそのはく離でモデル化したものが、図6 B である。分子量が均一でなくばらつきのある高分子レジストは、タイルの大きさが不揃いなため、タイルを剥がしたラインエッジに凹凸がある。これに対し、タイルの大きさが揃っている SAM では、シャープなパターンエッジが得られる。理想的には、すべて単一の分子種から構成される SAM の場合、分子レベルの解像度が得られる。線幅 6 nm での SAM

図5 化学的メカニズムによるナノ加工

A) 触媒プローブによる表面ナノ加工, B) DPN。

図6 単分子膜レジストの潜在的利点

A) 超薄膜としての利点, B) 均一組成の利点。

図7 単分子膜レジストを用いる SPM リソグラフィ

A) 試料への SAM 被覆, B) アノード酸化による SAM のパターンニング, C-1) ナノパターン化 SAM 被覆基板, C-2) フッ酸による酸化シリコンエッチング, C-3) シリコンエッチング。D) ナノパターン SAM 被覆基板の LFM 像。パターン描画は、導電性 Si プローブを用い、バイアス電圧 10 V、電流注入時間はすべてのドットで 1 秒とした。LFM 像から見積もった各ドットの直径はおよそ 30 nm。E) エッチング加工された Si 基板の AFM 像。エッチングは、まず 0.1% フッ酸中で 10 分間、次に $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (重量比 10/3/100) 中で 1 分間行った。エッチング深さは約 30 nm、形成されたナノホールは直径は約 50 nm であった。

への電子線描画が報告されており⁴¹⁾、単分子膜レジストはシングルナノレベルの解像度を有することが確かめられている。

図7に単分子膜レジストによる SPM リソグラフィ工程を示す。有機シラン SAM は、シランカップリング反応によって、表面酸化層を介しシリコン基板上に形成する⁴²⁾。SPM プローブ-試料接点に電圧を印加し、SAM へ局所的に電流を注入し有機分子の電気化学的分解反応を誘起する⁴³⁾。電圧の極性はシリコン基板が正でも負でもどちらもパターン描き込み自体は正常に行えるが、シリコン基板が正の方がより効率的に有機分子が分解される⁴⁴⁾。試料電位を負にすると、プローブ電位が正になり、プローブ素材の種類によってはプローブ表面がアノード酸化され導電性が低下することがあるので、注意が必要である。シリコン単結晶基板だけでなく、チタンや a-Si 薄膜表面に SAM を形成しパターンニングすることも可能である^{45),46)}。

SAM/シリコン基板試料の場合、図7 B に示すように、電流注入によって SAM が分解すると同時に、基板シリコンもアノード酸化される⁴⁷⁾。図7 D は、AFM によってパターン描画した SAM 被覆試料を、水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscope, LFM) にて観察した画像である。電流注入領域では酸化シリコンが露出しており、それ以外の領域 (有機単分子膜で被覆された領域) と比較すると摩擦力が高く、LFM 像では明るく表示される。この試料を図7 C-1~C-3 に示す工程でエッチング処理し、同じ場所を再び AFM で形状観察した (図7 E)。電流注入領域が選択的にエッチングされている。

4. スループット向上のためのアプローチ

AFM によるリソグラフィはパターンを一つずつ描画していく一筆書き方式である。描画条件や材料系を工夫することで、描画速度 cm/s レベルの高速描画^{20),48)} も達成されているが、本質的に生産性は低い。

SPM リソグラフィの生産性を向上させるアプローチの一つに、複数の AFM プローブを集積化したプローブアレイ描画がある。AFM プローブそのものに、プローブたわみ検出機構と探針上下機構を組み込んだ自己検知-自己駆動型プローブによって、複数の区画に同時に同じパターンを描画することができる^{8),49),50)}。

転写パターンの大部分を光リソグラフィなどの高スループットリソグラフィによって露光し、ナノレベルの高解像度が必要な部分を SPM によって描画する複合リソグラフィ (図8) によって、全体としてのスループットを上げることができる^{51)~54)}。表面形状や物性を非破壊ナノ計測できる AFM ならではの機能を生かし、光露光潜像を検出し、その画像を基準に AFM 描画することで、光露光パターン上に正確に AFM 描画パターンを配置することができる。この機能は、他のナノ加工技術、たとえば電子線リソグラフィでは得られない、AFM リソグラフィの大きな特徴である。

5. 結 言

SPM を用いた局所的酸化プロセスは、ナノ電子デバイスのプロトタイプ⁷⁾ にしばしば使われるようになったが、SPM リソグラフィが、工業的に使用される微細加工技術となるには、スループットの向上やプローブダメージの回避な

図8 光/SPM 複合リソグラフィ

A) レジスト膜の光露光, B) AFM による光露光パターン(潜像)の観察, C) AFM 像を基準にしたプローブアライメントと電圧印加による SPM パターニング。D) 複合リソグラフィにより微細加工した Si 基板の AFM 像。SAM レジストを用い, 複合リソグラフィによって幅 10 μm (フォトリソグラフィ)の帯と幅 70 nm の溝(SPM リソグラフィ)を加工した。

ど, 克服すべき大きな課題が残っている。なかでも, プローブの摩耗による描画線幅の変化を防ぐため, プローブ耐久性の克服は重要な課題である。カーボンナノチューブ探針によるリソグラフィでかなりの部分解決されると期待される⁵⁵⁾。プローブが試料表面に接触しない非接触 AFM 技術の活用も必要不可欠である^{56), 57)}。その際は, 電気的/電気化学的メカニズムにもとづいた SPM リソグラフィが最も有望であると考えられる。

(2004-8-23 受理)

文 献

- 1) H. Rohrer ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1335 (1993)
- 2) P. Avoris ; *Acc. Chem. Res.*, **28**, 95 (1995)
- 3) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3406 (1995)
- 4) C. F. Quate ; *Surf. Sci.*, **386**, 259 (1997)
- 5) R. M. Nyffebegger and R. M. Penner ; *Chem. Rev.*, **97**, 1195 (1997)
- 6) 杉村博之 ; 表面技術, **49**, 1061 (1998)
- 7) 松本和彦 ; 応用物理, **67**, 176 (1998)
- 8) H. T. Soh, K. W. Guarini and C. F. Quate ; *Scanning Probe Lithography* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001)
- 9) 杉村博之 ; 応用物理, **70**, 1182 (2001)
- 10) S. Krämer, R. R. Fuieler and C. B. Gorma ; *Chem. Rev.*, **103**, 4367 (2003)
- 11) K. Sattler ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4825 (2003)
- 12) D. Wouters and U. S. Schubert ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2480 (2003)
- 13) H. Sugimura ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 4477 (2004)
- 14) X. Jin and W. N. Unertl ; *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 657 (1992)
- 15) J. Garnaes, T. Bjornholm and J. A. N. Zasadzinski ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 1839 (1994)
- 16) L. L. Sohn and R. L. Willett ; *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1552 (1995)
- 17) S. Yamamoto, H. Yamada and H. Tokumoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3396 (1995)
- 18) H. Gobel and P. von Blanckenhagen ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1247 (1995)
- 19) E. P. Visser, J. W. Gerritsen, W. J. P. van Enckevort and H. van Kempen ; *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3232 (1992)
- 20) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *Nanotechnology*, **8**, A 15 (1997)
- 21) K. Wilder, H. T. Soh, A. Atalar and C. F. Quate ; *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 2822 (1999)
- 22) T. Miyazaki, K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4948 (2002)
- 23) E. E. Ehrichs, R. M. Silver and A. L. deLozanne ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 540 (1988)
- 24) M. A. McCord, D. P. Kern and H. P. Chang ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1877 (1988)
- 25) M. A. McCord and R. F. W. Pease ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 86 (1986)
- 26) C. R. K. Marrian and R. J. Colton ; *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 755 (1990)
- 27) K. Wilder, H. T. Soh, A. Atalar and C. F. Quate ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 1811 (1997)
- 28) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L 553 (1993)
- 29) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara ; *J. Phys. Chem.*, **98**, 4352 (1994)
- 30) R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen and J. Sagiv ; *Adv. Mater.*, **12**, 424 (2000)
- 31) H. Sugimura, N. Saito, K. Hayashi, N. Maeda and O. Takai ; *AIP Conference Proceedings*, **696**, 150 (2003)
- 32) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 2884 (1994)
- 33) N. Kramer, H. Birk, J. Jorritsma and C. Schonenberger ; *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1325 (1995)
- 34) M. Rolandi, C. F. Quate and Ho. Da ; *Adv. Mater.*, **14**, 191 (2002)
- 35) B. J. McIntyre, M. Salmeron and G. A. Somorjai ; *Science*,

- 265, 1415 (1994)
- 36) W. T. Mütler, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. M. McEuen and P. G. Schultz ; *Science*, **268**, 272 (1995)
- 37) C. Blackledge, D. A. Engebretson and J. D. McDonald ; *Langmuir*, **16**, 8317 (2000)
- 38) S. Takeda, C. Nakamura, C. Miyamoto, N. Nakamura, M. Kageshima, H. Tokumoto and J. Miyake ; *Nano Lett.*, **3**, 1471 (2003)
- 39) R. D. Piner and C. A. Mirkin ; *Langmuir*, **13**, 6864 (1997)
- 40) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin ; *Science*, **283**, 661 (1999)
- 41) M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri and D. L. Allara ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1504 (1996)
- 42) H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai ; *Surf. Interf. Anal.*, **34**, 550 (2002)
- 43) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *Langmuir*, **11**, 3623 (1995)
- 44) H. Sugimura, K. Okiguchi, N. Nakagiri and M. Miyashita ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 4140 (1996)
- 45) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 1223 (1996)
- 46) H. Sugimura, O. Takai and N. Nakagiri ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 1605 (1999)
- 47) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9226 (1997)
- 48) E. S. Snow, P. M. Campbell and F. K. Perkins ; *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1476 (1999)
- 49) S. C. Minne, Ph. Flueckiger, H. T. Soh and C. F. Quate ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1380 (1995)
- 50) S. C. Minne, J. D. Adams, G. Yaralioglu, S. R. Manalis, A. Atalar and C. F. Quate ; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1742 (1998)
- 51) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L 968 (1997)
- 52) K. Birkelund, E. V. Thomsen, J. P. Rasmussen, O. Hansen, P. T. Tang, P. Möller and F. Grey ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 2912 (1997)
- 53) H. Sugimura and N. Nakagiri ; *Appl. Phys. A*, **66**, S 427 (1998)
- 54) M. Kato, M. Ishibashi, S. Heike and T. Hashizume ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4371 (2001)
- 55) A. Okazaki, S. Akita and Y. Nakayama ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4973 (2002)
- 56) K. Wilder, C. F. Quate, D. Adderton, R. Bernstein and V. Elings ; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2527 (1998)
- 57) R. García and M. Calleja ; *J. Appl. Phys.*, **86**, 1898 (1999)
- ~~~~~