

課題番号 : F-13-OS-0003
利用形態 : 機器利用
利用課題名 (日本語) : 有機化学的手法によるボトムアップ型分子デバイスの作製
Program Title (English) : Fabrication of Bottom-up Type Molecular Device by Organo chemical Methods
利用者名 (日本語) : 寺尾 潤・正井 宏
Username (English) : Jun Terao・Hiroshi Masai
所属名 (日本語) : 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻
Affiliation (English) : Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. 概要 (Summary)

電子線描画法により作成した 20–30nm スケールのギャップを有する金電極を作製し、金属に化学吸着する π 共役分子、被覆型共役モノマー及び、機能性分子を共重合反応により電極間を機能性分子ワイヤで架橋し、外部刺激応答性ナノ分子デバイスの作製を試みる。

2. 実験 (Experimental)

利用した主な装置名 : 30 KeV 電子線描画装置、RF スパッタ、光露光装置、RIE

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

約 20 nm のギャップ構築には成功しているもののその再現性に問題がある。20 nm のギャップは電子線の過剰照射 (オーバードーズ) が前提となるため、その条件検討を行った。再現性を下げる原因としては、外的要因 : 各描画時における焦点・偏角の設定誤差と内的要因 : 描画パターン内に生じる誤差の 2 つが考えられる。そこで、レジストと描画条件の最適化の検討を行い、効率よく 20nm のギャップを構築することに成功した。

1. 電極作成 : 描画条件の条件出し

20 nm の金電極を作成する際に用いる 30 keV (照射電流 30 pA) の電子線描画は、最適な条件下であっても 10 nm 程の過剰描写 (オーバードーズ) が生じることが知られている。実際には焦点や偏向といったパラメータ設定において更に大きな誤差が前提として考えられるため、20 nm より大きなギャップを描画することで、結果的に約 20 nm のギャップ構築を目指す。オーバードーズの量やその再現性は装置の状態によっ

て変化するため、現在使用している装置の最適条件、すなわち何ナノメートル描画する命令を出力すれば 20 nm のギャップを構築するかについては、条件出しが必要となる。今回の検討では、再現良く 20 nm のギャップを構築するための描画するギャップ間距離に対する知見を与えるため、5 対の電極を描画するエリアに 4 種類、計 80 対のギャップを描画した。これによりオーバードーズを前提とした最適な描画パターン、間隔を明らかとする。1 種類につき 20 対描画するのは、描画パターン内に生じる誤差、すなわち内的要因による誤差について調べるためであり、これを 4 セット行うのは、各セットの描画前に毎回行う各描画時における焦点・偏角の設定誤差、すなわち外的要因による誤差について調べるためである。

検討ではパターンを 4 ヶ所に描画した。ロッド型の電極あるいは三角形の電極を 30 nm、40 nm のギャップ間隔で描画した。ロッド型 30 nm を A タイプ、ロッド型 40 nm を B タイプ、三角形 30 nm を C タイプ、三角形 40 nm を D タイプとする。描画と現像によってレジストにはパターンが描かれ、金属蒸着によって露出した基盤にパターンが構築される。合計 320 対の電極のギャップ間隔を計測することで、描画条件のスクリーニングを行った。

計測速度を高めるため、拡大率は 6 万倍で固定したため、20 nm に満たないギャップ間隔は 20 nm とした。左上に描画した 80 対は初期設定が悪かったためか、ほとんどのギャップが 100 nm 以上であったため、スクリーニング結果からは除いた。得られた 240 対に対し、A から D の 4 種類について、それぞれ 60 対のギャップ間距離に対するヒストグラムを作成した。ヒストグラムの横軸は、0 はギャップが閉じた物、20 は 20 nm 未満のギャップを有する物、25 は 20–25 nm のギャップを有する物、とする。ロッド型である A および B タイプは全体的にギャップ間隔の分布が広く、三角形型である C と D タイプ

では非常に狭い分布となっている。この結果から、内的・外的要因を踏まえた描画条件としては、三角形型の電極を用いることが再現性を高めるにあたり有効であることが分かった。続いて、CとDタイプについて、外的要因に対する誤差を明らかにするため、有効な3セットに対し、各セット間での差について調べた。1セットにおける20対に対し、ヒストグラムを作成し、両者を比較した。C、Dともに、3番目のセットでは非常に狭いギャップの分布を有し、内的要因による誤差が小さかったセットであると言える。1, 2, 3番目のセットを比較すると、分布の中心となっているギャップ間隔が異なることは、焦点、偏角などの外的要因による誤差を意味している。この中で、Cタイプのセットでは全ての電極が閉じていることから、三角形型の30 nmは外的要因によって閉じた電極を形成し得る条件であることが示唆される。このことから、再現良かつ出来るだけ狭いギャップを量産するためには、三角形型で40 nmのDタイプが最も有効な条件であることが分かった。

実際、BタイプとDタイプを比較すると、Dタイプではヒストグラムに現れたとおり、ギャップ間隔やギャップの形状が20対の中でも良い一致を示しているのに対し、Bタイプではギャップ間隔、形状にばらつきがあり、内的要因による誤差の影響が視覚的にも見てとれる。続いて、外的要因による誤差は焦点・偏角を調整する場所が実際の描画エリアから大きく離れていることが原因と考えられた。現在の調整はパッド電極外側であり、これは描画エリアからおおよそ3 mm以上離れている。描画エリア近傍にあるマークを用いて調整すれば、100 μm 四方の描画エリアにおける環境がほとんど反映された焦点・偏角調整が可能となるため、再現性の向上が期待できる。しかし、マークは非常に小さく、これまではマスクからマークが上手く転写されないことがあった。そこでフォトリソグラフィにおいて再現良くマークが構築できるような条件を調べた。これまではマーク箇所の再現性が悪かったため各種検討したところ、最後の現像時間が有意な差を生むことが分かった。

得られた電極に対し、最適条件であるDタイプを用いた描画、蒸着による電極作成を行った。経験的に5対の電極の中で一番上に位置する電極が最もギャッ

プが閉じている可能性が高いため、ここをチェック用とした。周りに位置するセット中の電極の再現が良く、かつ一番上の電極でギャップが形成していた場合、下の4対は実際に使用するためチェックを行っていない。結果として、6-8割程度の再現性で20-30 nmのギャップ構築に成功した。このうちの幾つかは実際に使用できる。更に、焦点・偏角調整に使うマークの高さを50 nmから30 nmへと下げた電極を用いた場合、非常に高い再現性で望みのギャップを構築することに成功した。

このように、現在では電極は量産可能となった。今後は半期に一度のメンテナンスを行った装置で同様の結果が出るかに注意しながら、引き続き条件を固める。

4. その他・特記事項 (Others)

・今後の課題

今後は作製したギャップを用いて、重合、共重合、錯化重合による分子配線を試みる。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

なし

6. 関連特許 (Patent)

なし