The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	局在化した電気化学反応による固体表面の微細化学修飾の研究
Author(s)	杉村, 博之
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3079370
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

局在化した電気化学反応による
固体表面の微細化学修飾の研究

Surface Micro Modification with Localized Electrochemical Reactions

1994年

杉村　博之

要　旨

化学的な機能を持つパターンを微少なスケールで精密に配置し、それらの機能化パターン間の相互作用を利用する集積化学システムは、新しい物質創製や化学反応研究の手段として注目されはじめている。このような化学システムを構築するためには、化学的な機能を高精度／高分解能で空間配置し、サブマイクロ～ナノメートルスケールで微細構造化する技術の開発が必要である。このような材料表面の微細化／化学機能化にとって有望な方向として、電気化学反応の応用がある。極微空間内に局在化した電気化学反応を利用することによって、巨視的なスケールで実用化されているさまざまな電気化学的表面処理手法を、微少なスケールで展開することが原理的には可能である。電気化学的なマイクロ～ナノメートルスケールの微細表面修飾によって、今までにない高密度で化学機能を集積することが可能になるものと考えられる。

本研究の目的は、極微空間内部に局在化した電気化学反応を利用して、材料表面の微細構造化表面修飾を同時に行ない、化学機能が集積された表面を創製する手段を探索することにある。局在化した電気化学反応を発生させるために、本研究では微小電極を使用する方法を採用した。微小電極を使って物質表面に化学反応を誘起するためには、その微小電極と物質表面の位置関係をナノメートルスケールで精密に制御しなくてはならない。そのため、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy：ＳＴＭ）に代表される走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy：ＳＰＭ）の持つ高精度位置決め機構を利用して、微小電極を操作した。さらに本研究では、局在化した電気化学反応によって作られた化学機能表面の性質とその応用についても検討した。

極微領域に局在化した電気化学的現象を理解し制御することは、巨視的なスケールでの電気化学反応の理解と制御にもつながると考えられる。また、その局在化した電気化学反応を用いて、微細化と機能化を同時に高分解能で行なえる技術が開発されれば、より自由度の高い微細加工が可能になり、電子・光・化学等のさまざまな機能の集積化の実現に貢献できるものと考える。

本論文の構成

本論分では、極微空間に局在化した電気化学反応を発生させ、それを利用して微細加工と表面化学機能化を同時に行なう微細表面化学修飾と、その局在化した電気化学反応の特徴について述べている。

このなかで、

（1）走査型電気化学顕微鏡（Scanning Electrochemical Microscopy：ＳＥＣＭ）を用いて電気化学反応を局在化させ、表面修飾・表面観察する研究

（2）材料表面の吸着水を利用し、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）によって、金属材料と半導体材料をナノメートルスケールで局所的に陽極酸化する、ＳＰＭ陽極酸化の研究

（3）酸化チタン表面の光活性を走査型トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）によって評価し、さらにその光活性に基づいた光電気化学反応によって表面を微細加工／機能化する研究

について述べている。

本論文は、序章と終章を含めて全５章から構成されている。

序章では、まず、化学的な機能を高度に集積化することによって期待される、新しい化学変換システムや化学反応研究の手段について述べ、化学機能を集積する研究の現状と問題点を概観した。さらに、本研究において、化学機能の集積化という目的のために、微小電極をＳＰＭ技術によって操作し、その微小電極によって局在化した電気化学反応を利用して固体表面を微細化学修飾する理由について述べた。ＳＰＭ技術を用いた微細加工の歴史を、化学機能化という側面から概観し、本研究で設定した目的に対する局在化した電気化学反応を用いることの有用性を明かにした。

第一章では、イオン伝導体表面に微小電極を接触させ、電極／試料界面で電気化学反応を誘起し、その電気化学反応にともなって流れるファラデー電流を検出／制御する直接型ＳＥＣＭと、直接型ＳＥＣＭによる空間的に局在化した電気化学反応を利用した微細加工／表面観察について述べた。

第１節では、有機物（イオン導電性高分子［フレミオン］膜中にドープされたメチルビオローゲン）を、直接型ＳＥＣＭを用いて化学変化させ、形状の変化を全く伴わずに化学的な変化だけを持った微細パターンを作製する研究について述べた。この化学変化をローダミン６Ｇ色素の蛍光強度変化から顕微蛍光法を利用して検出する技術を新たに開発し、ＳＥＣＭによって加工された化学変化を微細蛍光パターンとして検出することに成功した。探針速度，探針形状，フレミオン中の含水量等の加工要因を最適化することにより、最高0.5μｍの分解能を得た。

第２節では、ＳＥＣＭ探針の電位を電気化学的に制御することの重要性について述べ、さらに、その方針に基づいて、直接型ＳＥＣＭでは初めて、その探針の電位を電気化学的に制御できるようにした３電極型ＳＥＣＭを開発した。この３電極直接型ＳＥＣＭによって、ＳＥＣＭ探針とイオン伝導性高分子界面で起こっている電気化学反応を制御することが可能になり、第１節で述べた化学修飾パターンの形成機構が明らかすることができた。

第３節では、直接型ＳＥＣＭによる表面観察の例がこれまで全く無かったことについて述べ、その必要性について議論した。そして、プルシアンブルー鉄錯体を電解質水溶液中で観察し、プルシアンブルー表面を酸化還元反応が進行している状態でその場観察することに成功した。本研究によって初めて材料表面の直接型ＳＥＣＭ像を得ることができた。さらに、直接型ＳＥＣＭによって物質表面を電気化学的に評価することの可能性についても示した。

直接型ＳＥＣＭによる高分解能の微細化学修飾と固体表面のその場観察が実現できたことにより、化学機能をＳＥＣＭによって植え付け、そしてそれをその場で電気化学的に評価することが将来可能になるものと期待される。

第二章では、材料表面に吸着した水分子層とその材料自身との電気化学反応を、ＳＰＭによってナノメートルスケールの微少な空間内に誘起し、電気化学的に微細な酸化膜パターンを作製す

ることのできるＳＰＭ陽極酸化に関する研究についてまとめた。

第１節では、ＳＰＭ陽極酸化の原理について述べた。

第２節では、ＳＰＭ陽極酸化による金属材料の微細加工について述べた。金属チタン表面をＳＰＭ陽極酸化し、最小20nmの酸化チタンパターンを作製できた。陽極酸化パターンを化学分析し、その表面が二酸化チタンであることを確認した。陽極酸化膜の成長過程を調べ、ＳＰＭ陽極酸化は定電圧／定電流の陽極酸化であるのにもかかわらず、その成長挙動は巨視的なスケールでの定電圧陽極酸化と一致することを示した。そして、試料と探針が極めて近接しているために、電流の一部が探針から試料へトンネル電流もしくは電界放射電流として流れ、電気化学反応には使われていないという実験結果を得、ＳＰＭ陽極酸化がナノメートルスケールで起こる特殊な電気化学反応であることを示した。

第３節では、半導体材料のＳＰＭ陽極酸化について述べた。フッ酸処理によって水素終端化したシリコン表面を、最小線幅20nmの分解能で陽極酸化することができた。さらに、従来から研究されていたＳＴＭを用いた半導体表面の酸化（ＳＴＭ探針と試料表面間に形成される強電場を利用して酸化反応を促進する、陽極酸化の原理に拠らない表面酸化手法）と本研究によって開発されたＳＰＭ陽極酸化の違いについて検討し、ＳＰＭ陽極酸化の方が数倍厚い酸化膜を効率的に成長させられることを示した。

第４節では、ＳＰＭ陽極酸化における酸化膜の成長機構を調べた。環境の湿度が上昇するにつれて、ＳＰＭ陽極酸化の分解能、すなわち電気化学反応の局在化の度合が悪化することを示し、その結果を、湿度の変化による吸着水層の厚み変化によって説明した。さらに、反応の初期段階（酸化膜厚が薄いとき）には、陽極酸化膜の成長は環境からの水分の供給で律速されるが、反応が進んで陽極酸化膜が厚くなると、通常の巨視的なスケールでの陽極酸化と同様に酸化膜内部の物質拡散によって律速されることを明かにした。

金属，半導体それぞれの代表的な材料をＳＰＭ陽極酸化によってナノメートルスケールで微細加工ができることを述べた。陽極酸化は、巨視的なスケールではさまざまな材料の表面処理として実用化されており、ＳＰＭ陽極酸化技術は、本研究で示したチタン，シリコンばかりでなく、広範囲にわたる材料のナノメートルスケールの微細加工に適用できるものと期待できる。

第三章では、チタンの自然酸化ないし陽極酸化によって得られた酸化チタンの光活性の研究と、その光活性を利用した微細表面修飾について述べた。

第１節では、チタンの自然酸化膜を、ＳＴＭおよびトンネル電流スペクトル（Scanning Tunneling Spectroscopy：ＳＴＳ）によって評価し、試料が酸化チタン／金属チタンという２層構造を持っていることに由来する、電子トンネリング過程の試料電位依存性について明らかにした。また、チタン自然酸化膜の半導体的性質に基づく光電導性を、光励起化でのＳＴＭ／ＳＴＳによって評価した。

第２節では、ＳＰＭ陽極酸化によるチタン表面の酸化を精密加工，微細加工への応用する研究について述べた。チタン表面をＳＰＭ陽極酸化することによってその表面を平滑化できることを示し、マイクロマシン等の微小機械部品への応用の可能性について述べた。また、チタンをＳＰＭ陽極酸化した部位の化学反応性の変化に着目し、チタン膜をレジストとする新しいナノメート

ルスケールのリソグラフィを提案し、基礎的な実験結果を示した。

第３節では、チタンのＳＰＭ陽極酸化パターンの光触媒活性について述べた。パターンは光酸化，還元両方の触媒活性を持っており、光触媒として十分機能し得ることが確認できた。ＳＰＭ陽極酸化によって、ナノメートルスケールでその微細構造を制御された光触媒を作製することができること、さらに光触媒反応を組み合せて、複合表面機能化が可能なことを明らかにした。

第４節では、光励起された酸化チタン表面で発生する光触媒反応を、縮小投影露光によって局在化し、微細加工と表面修飾を同時に行う研究についてまとめた。例として白金とポリアニリンによる表面修飾を取り上げ、どちらにおいてもマイクロメートルスケールの分解能を得ることができた。特に、白金の場合に於いては、光還元による堆積加工と光酸化によるエッチング加工という二つの加工手段を試み、同一のマスクでネガ・ポジ両方の白金パターンが作れることを示した。この酸化チタン－白金系は特異な反応性を示す光触媒として良く知られているが、その幾何学的配置効果についてはまだ良くわかっていない。本研究で述べたような、酸化チタン－白金の人工的にマイクロメートル以下の微少なスケールで配置することによって、酸化チタン触媒への白金担持効果を理解し最適化するための手がかりを得られるものと期待される。

終章では本研究で得られた結果について総括し、今後の課題について述べた。

目次

序章 1

研究の背景と目的 1
走査型プローブ顕微鏡による微細加工の現状と本研究のアプローチ 3
本論分の構成 7
序章の参考文献 9

第一章　走査型電気化学顕微鏡 11

１－１　直接型走査型電気化学顕微鏡による有機物の微細加工 14

１－１－１　顕微蛍光法による化学修飾パターンの検出 14
１－１－２　実験 15
１－１－３　試料の微細加工と蛍光パターン検出 17
１－１－４　微細加工パターンの蛍光スペクトル 20
１－１－５　蛍光パターン描画の分解能 22
１－１－６　まとめ 27

１－２　走査型電気化学顕微鏡探針の電位制御 28

１－２－１　３電極方式直接型走査型電気化学顕微鏡 28
１－２－２　実験 29
１－２－３　蛍光回復の反応機構 32
１－２－４　まとめ 38

１－３　直接型走査型電気化学顕微鏡による表面観察　39

１－３－１　はじめに　39
１－３－２　実験　40
１－３－３　プルシアンブルー試料表面の溶液中観察　43
１－３－４　プルシアンブルー試料表面の大気中観察　49
１－３－５　走査型電気化学顕微鏡の空間分解能　51
１－３－６　まとめ　54

第一章の参考文献　55

第二章　走査型プローブ顕微鏡による局所的陽極酸化　56

２－１　吸着水を反応化学種とする走査型プローブ顕微鏡陽極酸化　58

２－２　局所的陽極酸化による金属材料表面の微細加工　60

２－２－１　チタンの微細加工　60
２－２－２　実験　60
２－２－３　チタン表面の局所的陽極酸化　62
２－２－４　加工されたチタン表面の化学分析　72
２－２－５　試料電位依存性　76
２－２－６　ファラデー電流の探針位置制御における役割　81
２－２－７　まとめ　84

２－３　局所的陽極酸化による半導体材料表面の微細加工　85

２－３－１　シリコンの微細加工　85
２－３－２　実験　86
２－３－３　シリコン表面の局所的陽極酸化　86
２－３－４　試料電位依存性　88

２－３－５　探針速度および探針形状の効果　90
２－３－６　まとめ　95

２－４　局所的陽極酸化における酸化膜の成長機構　97

２－４－１　はじめに　97
２－４－２　実験　97
２－４－３　水平方向への陽極酸化膜の成長　98
２－４－４　垂直方向への陽極酸化膜の成長　102
２－４－５　まとめ　105

第二章の参考文献　107

第三章　酸化チタン表面の物理・化学特性とそれを利用した微細化学修飾　108

３－１　酸化チタン表面の走査型トンネル顕微鏡による観察と
トンネル電子分光　109

３－１－１　はじめに　109
３－１－２　実験　109
３－１－３　チタン自然酸化膜の走査型トンネル顕微鏡観察と
トンネル電子分光　110
３－１－４　光励起チタン自然酸化膜の走査型トンネル
顕微鏡観察とトンネル電子分光　115
３－１－５　まとめ　118

３－２　局所的陽極酸化の微細加工および精密加工への応用　119

３－２－１　局所的陽極酸化による表面平滑化　119
３－２－２　局所的陽極酸化によるナノリソグラフィ　122
３－２－３　まとめ　128

３－３　局所的陽極酸化により作製した酸化チタンマイクロパターンの光表面修飾　129

３－３－１　はじめに　129
３－３－２　実験　129
３－３－３　ポリアニリンによる光表面修飾　129
３－３－４　白金による光表面修飾　132
３－３－５　まとめ　132

３－４　縮小投影露光による酸化チタン表面の光微細修飾　133

３－４－１　はじめに　133
３－４－２　実験　134
３－４－３　白金マイクロパターンの光加工　136
３－４－４　白金マイクロパターン光加工の分解能　142
３－４－５　白金光堆積過程の原子間力顕微鏡観察　146
３－４－６　ポリアニリンのマイクロパターン加工　146
３－４－７　まとめ　152

第三章の参考文献　153

終章　155

謝辞　159

本研究に関する発表論文　160
本研究に関する学会発表　162
その他の著者発表論文　163
その他の著者学会発表　164
その他の解説および発表文献　166

序章

研究の背景と目的

化学的な機能を持つパターンをマイクロメートルオーダーで精密に配置し、それら機能化パターン間の相互作用を利用して、新しい化学変換システムを構築する試みが既に始まっている［1］。この集積化学システムは、センサー等の電子素子への応用が可能なばかりでなく、新奇な物質創製の手段として、また、化学反応そのものを研究する手段としても有望であることが、最近報告された［2－4］。化学的な機能をさらに高精度／高分解能で空間配置し、サブマイクロ～ナノメートルスケールで微細構造化することによって、この分野の研究に大きな貢献ができるものと考えられる。

ナノメートルスケールで化学的な機能を集積する研究は、これまでは主として、つぎの２つの方法によって行なわれてきた［5］。ひとつは、分子同士の相互作用を利用して巨大な分子集合体を組み上げる手法であり、もう一つは、ゼオライトや層状化合物のような自然界に存在する材料の規則的な構造や表面／界面を利用して分子集合体を組み立てる手法である。これに対して、電子素子の作製に広く用いられているリソグラフィ技術によって人工的な微細パターンを作りだし、それに化学的な機能を付与していくという方式によれば、より人工的で自由度の高い化学機能の集積が可能である。集積電子回路素子の製造に用いられる通常の微細加工技術は、パターンを転写させるための光／電子線／X線等を用いたリソグラフィ技術と、表面に特定の機能をあたえるための真空蒸着／スパッタリング等の薄膜技術、そして、三次元形状を加工するドライもしくはウエット方式のエッチング技術から成り立っている。この手法自体は成功し幅広く用いられている技術である。しかし、パターン化と機能化を別の工程で行なうために、いくつかのプロセスを組み合せた複雑な工程をとらざるをえない。そのために微細加工が可能な材料も限られている。進行する化学反応を検知し制御することのできる集積化学機能システムは、その目的のために、固体電子素子とは違って反応溶液中で使用されることが多い。そのように溶液中で化学機能を発揮する微細パターンを作製するためには、電子回路でよく使われる材料ばかりでなく、高分子材料のような有機化合物や酸化チタンのような光触媒材料をも自由自在に微細加工し精密に配置する技術が必要となる。電子回路素子の集積化のために開発されてきた現状の微細加工技術は、本研究の目的である化学機能の集積化にとって、まだ十分とはいえない。今までの微細加工技術を補う、あるいはそれに替る、あらたな微細表面修飾技術

の開発が望まれている。

光リソグラフィ技術を活用して、さらに固体表面の微細化／化学機能化を行う研究はこれまでいくつか報告されている。、フォトマスクによってパターン化されたレーザー光を用いて高分子表面をレーザー爆蝕し、微細加工／表面化学修飾する手法［６］、リソグラフィによって加工された材料表面上への位置選択的な有機膜化学気相蒸着［７］、光化学反応による吸着分子のパターン化［８］、そして電気化学反応による金属・半導体の選択堆積／エッチング加工［９］等である。これらの手法によって、固体表面にマイクロメートルのスケールで、半導体、金属そして有機化合物の微細パターンを加工することができる。しかしながら、これらの手法は皆、光リソグラフィの技術に基づいており微細機能化の限界はせいぜいマイクロメートルである。ナノメートルスケールでの微細化には成功していない。

本研究の目的は、電気化学反応を極微空間内部に局在化させ、その電気化学反応を利用して、固体表面の微細加工と表面修飾を同時に行なう微細化学修飾によって、化学機能が集積化された表面を創製する手段を探索することにある。極微空間内に局在化した電気化学反応を利用することによって、巨視的なスケールで実用化されているさまざまな電気化学的表面処理手法を、微少なスケールで展開することが原理的には可能である。したがって、そのような電気化学的なマイクロ～ナノメートルスケールの微細加工によって、光リソグラフィでは到達しえない、これまでに実現されていない高密度で化学機能を集積することが可能になるものと考えられる。空間的に局在化した電気化学反応を発生させるために、本研究では微小電極を使用する方法を採用する。微小電極を使って物質表面に化学反応を誘起するためには、その微小電極と物質表面の位置関係をナノメートルスケールで精密に制御しなくてはならない。そのため、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy：ＳＴＭ）に代表される走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy：ＳＰＭ）の持つ高精度位置決め機構を利用して、微小電極を操作する。

電子デバイスの高密度化／高集積化に対する要求のため、その加工技術は、さらに高分解能化されることが常に求められている。半導体素子の商業的生産ラインでは、その設計線幅が既に1μｍを切っている。次世代の0.5μｍそしてその次の0.25μｍ素子までが、量産の一歩手前まできており［１０］、100nm以下の微細加工技術の開発が強く望まれている。また、100nm以下のスケールまで微細化を進めると、これまでの巨視的な材料では見られなかった新しい物理現象、たとえば、量子サイズ効果や単一電子トンネリング等が見られるようになる［１１］。ナノメートルスケールの微細構造によって発現する新たな現

象を利用した、電子素子も提案されている［１１］。本研究によって提案される電気化学的微細加工法は、このような微細加工へも応用展開が可能である。

これまでの電気化学の分野では、電気化学セル内に設置された電極の電気化学応答を調べることによって、電極表面でおこる現象を空間的に平均化して捉える研究が一般的であった［１２］。しかしながら、電気化学反応を本質的に理解するためには、電極表面で起こっている現象を微小な空間スケールで把握することが重要であるとの認識が、近年において非常に高まってきた。そのため、微小電極を用いた電気化学測定や、さまざまな表面測定技術、特にＳＰＭを用いた、電極表面の解析が行なわれ始めている［１３］。局在化した電気化学反応によって、物質表面に積極的に化学変化を誘起し、その化学変化を評価することによって、極微空間での電気化学反応を理解するための新たな展開が可能となるものと考えられる。極微空間に局在化した電気化学的現象を理解し制御することは、巨視的なスケールでの電気化学反応の理解と制御にもつながると考えられる。また、その局在化した電気化学反応を用いて、微細化と機能化を同時に高分解能で行なえる技術が開発されれば、より自由度の高い微細加工が可能になり、電子機能、光機能、化学機能等のさまざまな機能の集積化の実現に貢献できるものと考える。

走査型プローブ顕微鏡による微細加工の現状と本研究のアプローチ

ＳＴＭ，原子間力顕微鏡（ＡＦＭ：Atomic Force Microscopy），近接場走査型光学顕微鏡（ＮＳＯＭ：Near-Field Scanning Optical Microscopy），走査型電気化学顕微鏡（ＳＥＣＭ：Scanning Electrochemical Microscopy）等のさまざまなＳＰＭの固体表面研究への応用は、Binnigらによるｓｔｍの発明［１４］以来、急速に広がってきた。表面の観測ばかりでなく、ＳＰＭをナノメートルから原子・分子スケールでの微細加工手段とする、数多くの研究が試みられてきた［１５，１６］。本節では、ＳＰＭを用いた微細加工に関するこれまでのいくつかの研究例について、化学的な側面から考察する。

ＳＰＭのプローブを工具として機械加工を行なう研究がいくつかなされている。Van de Walleらは、探針の先端形状を見るために、真空中でAg(001)面にW探針を押し込み30～60nm程度の大きさのくぼみを加工した［１７］。van Loenenらは、超高真空(UHV)中で、Si(100)面とSi(110)面上に、線幅2～5nmの引っかき傷を作った［１８］。McCordらは、Si表面に膜厚20nmのフッ化カルシウムあるいはフッ化アルミニウムを蒸着し、それにW探

針を使って1.5μmおきに0.36μmの溝を加工した［１９］。最近では、ＡＦＭのプローブを使った機械加工も盛んに研究されている。例えば、Jinらは、Si_3N_4でできたプローブを使いポリイミド表面を切削加工した［２０］。また、Poirierらは酸化チタン上に担持した直径10nm以下の貴金属微粒子を、ＳＴＭ探針を使って動かした［２１］。これらＳＰＭによる機械加工では、当然のことであるがその表面の化学的性質は全く変化していない。したがって、本研究の目的である化学機能表面の創製という観点からはあまり有用な加工手段ではない。

ＳＴＭの探針から放出される電子を局所的に集中させ、表面を加工する研究例もいくつか報告されている。Ehrichsらは、有機金属(ジメチルカドミウム)雰囲気下で、+11.8Vの電圧を探針に印加し、Si表面に最小寸法30nmの金属のドット構造を作製した［２２］。McCordらは、$W(CO)_6$もしくはジメチル金トリフルオロアセチルアセトネート雰囲気で、ＳＴＭ探針に20～30Vの電圧を印加しWとAuのドットを作製した［２３］。アスペクト比の極めて高い直径25nm高さ280nmという柱状形状が加工できたことは、注目に値する。どちらのケースも、電子線による雰囲気ガスの分解／堆積、すなわち電子線ＣＶＤがその堆積機構であると説明されている。また、EhrichsらWF_6雰囲気でSi表面にＳＴＭ探針から引き出された電子ビームを照射すると、エッチング加工ができることを示した［２４］。これらの研究においては、加工を実現するために、ＳＴＭ装置を真空装置内部に設置し、人体にとって有毒な雰囲気ガスを使用しており、使いやすい加工方法ではなかった。

Jahanmirらは、非晶質SiがＳＴＭ探針からの電子照射で結晶化し、導電性が変化することを示した［２５］。ＳＴＭによって非晶質物質が結晶質に変わる相変化を誘起した例として注目できるが、表面の化学組成に変化は無い。

ＳＴＭ探針から放出される電子を用いて、電子ビーム露光機のかわりにＳＴＭを使った電子線露光用レジストの露光も、Marrianらによって報告されている［２６，２７］。30nm以下の分解能でレジストが露光された。Langmuir-Blodgett（ＬＢ）膜を電子線レジストとして用いる研究も行なわれた。Dayらは、ＡＦＭと導電性プローブを用いて、ステアリン酸ＬＢ膜を露光した［２８］。Stockmanらは、ω-トリコセノイック酸ＬＢ膜を電子線レジストとしてＳＴＭ探針からの電子線で露光し、エタノール現像されたパターンをマスクとして下地の金膜をイオンビーム加工して、線幅15nmの金線を作製した［２９］。電子ビーム露光とほぼ同じレベルの微細加工が、大気中の操作で可能になっている点が注目される。ただし、これまでの微細加工技術と同様に、表面の機能化は別のプロセスで行なう必要がある。

ＳＴＭ探針と試料表面の間に形成される強電場を利用した微細加工についても数多くの研究がなされている。$SnSe_2$や$NbSe_2$のようなダイカルコゲナイド系の層状化合物がＳＴＭによって一層ごとにエッチングされ、エッチング加工によって特徴的な三角形のパターンを作製できることを、Parkinsonは初めて示した［３０］。Akariらは、WSe_2上に、Parkinsonらと同様の三角形のエッチングパターンを作製した［３１］。Saulysらは、疑似２次元構造を持つ導電性酸化物（モリブデンブロンズ）のＳＴＭエッチングを行ない、5～10nmの穴を作製した［３２］。Utsugiは、電場によるイオンの移動とそれに続く化学反応によってAgSeをＳＴＭエッチングした［３３］。これらはすべてエッチング加工であり、材料表面の形状を加工はできたがその化学的性質を変えることはできていない。

Maminらは、強電場によってAu探針が蒸発し、15～20nmのAuドットが試料表面に堆積することを示した［３４］。彼らの実験は大気中とＵＨＶ中の両方で行なわれたが、どちらの環境でもナノメートルスケールのAu構造を作製することができた。材料表面に金属の微細構造を形成できる手法として期待できるが、今のところ、堆積可能な材料はAuに限られている。

Dagataらは、酸素雰囲気中で、水素終端化されたシリコン表面が、ＳＴＭ探針の作り出した電界によって酸化されることを示した［３５］。さらにNagaharaらはフッ酸水溶液中で同様な実験を行ない、ＳＴＭ酸化によってつくられた酸化膜がフッ酸によって化学エッチングされ、30～50nm幅の溝が加工できることを示した［３６］。シリコンの表面に酸化膜という化学的性質の異なる表面を、ナノメートルスケールで作製できたことは、注目に値する。しかし、水素終端化シリコン等の限られた材料にだけ適用が可能な手法であった。

ＳＴＭ，ＡＦＭ等のＳＰＭは原子／分子スケールで表面を観察できる分解能をもっている。そして、原子／分子スケールの微細加工も既にいくつか達成された。BeckerらはＵＨＶ環境で原子スケールでのGe(111)面の加工について報告した［３７］。Eiglerらは、ＵＨＶで、しかも液体ヘリウム温度で、Ni単結晶面に吸着したXe原子を探針とXe原子間のファンデルワールス力を利用して移動させ、原子ひとつひとつを画素とした文字を初めて描画した［３８］。さらに彼らは、W探針とNi表面の間でXe原子をやりとりすることによって、原子一つをスイッチとして動作させた［３９］。Withmanらは、おなじくＵＨＶ環境で、GaAs表面に吸着しているCs原子が、電場によって探針に引き寄せられることを発見した［４０］。ＵＨＶ環境で、ＳＴＭ探針に適当なパルス電圧を与えて、Si(111)-7×7構造から個々のS原子を引き抜いたり、引き抜いた原子を再吸着させる実験が、Lyoらに

よって初めて報告され［４１］、その後Aonoらによって詳細に検討された［４２］。また、MoS_2表面のS原子のＳＴＭによる引き抜きが、HosokiらによってＵＨＶ環境で行われた［４３］。これらの研究は、原子スケールでの微細加工という、究極の分解能を達成してはいるが、超高真空環境を必要とし、加工操作が簡便ではない。したがって、一般的な微細加工技術にはなりにくいと考えられる。

ＳＴＭの探針を超微小電極とした、電気化学的な微細加工も行なわれている。Schneirらは、直径10nmのドット状のAuを電気化学的に堆積させた［４４］。ＳＴＭ探針にパルス電圧を印加すると、HOPGが単原子層エッチングされ、大気中で直径数nm以下のホール加工ができることが、Albrechtらによって報告された［４５］。そのHOPGのＳＴＭエッチングが吸着水の存在下で起こることが、Pennerらによって確認され［４６］、さらにMcCarleyらによって、エッチングの機構が水と炭素の電気化学反応であることが明らかになった［４７］。電解質水溶液から、ＳＴＭによって物質を電析させる研究も行なわれた。Pennerらは、パルス電圧を印加することによって、AgFもしくは$CuSO_4$水溶液から、それぞれAgとCuの微小柱（直径10～30nm）をHOPG表面に電析させた［４８］。そしてこれら酸化還元電位の異なる２つの金属の微小柱を、ナノメートルスケールで近接させて配置することにより、極めて小さな電気化学素子、この場合は電池を組み立てた［４９］。Sasanoらは、ＳＴＭ探針と試料基板の電気化学電位を制御することにより、定常電圧／電流条件でピロール分子を電解重合させ、HOPG表面にを50nmの線幅でポリピロールの線を描いた［５０］。また、大気中でＳＴＭ探針－CdSe試料表面の接合部にHe-Neレーザー光を照射すると、CdSeが光電気化学的にエッチング加工されることが、Liuらによって示された［５１］。さらに、Bardらによって、金属および半導体のエッチングや電析による微細加工が、ＳＥＣＭを用いて精力的に研究された［５２］。

電気化学的ＳＰＭ加工には、他の手法にはない次のようないくつかの特徴を供えている。

１）<u>化学反応である</u>。エッチングのように形状を加工するだけでなく、表面を化学反応によって、直接機能化できる。

２）<u>摘要性が広い</u>。原理的には巨視的なスケールで行われているさまざまな表面修飾が微少なスケールへと移行できる。例えば、Pennerら［４８，４９］やBardら［５２］によってAu, Ag, Cu等の金属パターンの堆積が示されたが、反応イオンを変えることによって簡単に上記以外の金属の微細パターンを加工できるものと考えられる。また、Sasanoらが示したように［５０］、有機高分子による表面修飾も可能である。

３）<u>大気圧下で加工できる</u>。大気圧下の、反応溶液中もしくは気体中で加工が行える。そ

して場合によっては大気中においてでも加工ができる。したがって、ＵＨＶ等の環境を用意しなくてすむため、簡便に加工操作が行なえる利点がある。また、安全性に問題のあるような、毒性の強いガスを使用する必要もない。

このようにＳＰＭ電気化学は、本研究の目的である化学機能表面の創製にとって、最も適している手法である。本研究ではＳＰＭのプローブ探針を使って、電気化学反応をサブマイクロ～ナノメートルスケールの極微空間内部に局在化させ、それによって表面の化学反応を誘起する。そして、電気化学反応を誘起しながらプローブ探針を操作することにより、物質表面を高分解能で化学修飾することを試みる。また、加工された表面の化学機能の特性とその機能の応用についても提案する。さらに、表面反応過程とその結果を評価し、極微空間での電気化学反応の特徴について議論する。

本論文の構成

本論文は、序章／終章を含めて全５章から構成されている。

第一章では、走査型電気化学顕微鏡（ＳＥＣＭ）に関する研究の結果をまとめる。まずはじめに、ＳＥＣＭの動作原理を説明し、その研究動向について概観する。第１節では、有機高分子中に分散させた有機化合物を、直接型ＳＥＣＭを用いて反応させ微細パターンを形成する実験の結果について述べる。第２節では、３電極方式の直接型ＳＥＣＭを新たに開発し、それによるＳＥＣＭ探針の電気化学的電位制御について述べる。さらにそれを、第１節で述べた微細表面修飾反応に適用し、ＳＥＣＭ探針／試料界面で起こっている化学反応の機構を明らかにする。第３節では、これまで全く行なわれていなかった、直接型ＳＥＣＭによる表面観察を試みる。ＳＥＣＭ探針で誘起された局在化された電気化学反応を通して、微小なスケールで、溶液中および大気中に置かれたイオン伝導性固体の表面を評価することの可能性を示す。

第二章では、ＳＰＭを用いて、物質表面を局所的に陽極酸化し、ナノメートルスケールの微細酸化膜パターンを作製する研究について述べる。第１節では、固体表面の吸着水を利用しＳＰＭによってナノメートルスケールで局所的に表面を酸化するＳＰＭ陽極酸化の原理について説明する。第２節では、局所的陽極酸化による金属材料の微細加工実験の結果をまとめる。陽極酸化の各制御要因を評価し、巨視的なスケールでの通常の陽極酸化と

ナノメートルスケールでの局所的陽極酸化の違いについても考察する。第３節では、局所的陽極酸化による半導体の微細加工実験の結果をまとめる。陽極酸化の各制御要因について評価した結果えられた、微細化のための指針についても述べる。第４節では、局所的陽極酸化における酸化膜の成長機構について検討する。そのために、加工環境中の水蒸気量もしくは酸素濃度を制御した実験を行い、これら二つの要因が陽極酸化反応の反応速度と局在化にどのような影響をおよぼすかを調べ、その結果について考察する。

第三章では、酸化チタンの物理化学特性のＳＰＭによる評価とそれを利用した微細表面修飾について述べる。第１節では、まず、ＳＴＭを用いた半導体の光活性評価に関するこれまでの研究例について概観する。さらに、本手法によってチタン自然酸化膜の半導体特性と光活性を評価し、その実験結果について考察する。第２節では、第二章で述べたＳＰＭによる局所的陽極酸化の精密加工・微細加工への応用について述べる。ＳＰＭ陽極酸化によって作製された微細パターンの化学的反応性が周囲とは異なる、と言う性質を利用したナノメートルスケールの新しいリソグラフィプロセスを提案する。第３節では、ＳＰＭ陽極酸化によって作製された酸化チタン微細パターンの光触媒機能を評価する。第４節では、光電気化学的微細表面修飾について概観し、現状、問題点とその有用性について議論する。さらに、酸化チタンの光触媒機能を利用し、縮小投影露光法によって微細化と機能化を同時に一括して行なう、マイクロメートルスケールの微細化学機能パターンを作製する研究を行い、その結果について考察する。

終章では本研究で得られた結果について総括し、今後の課題を述べる。

序章の参考文献

1) 極微変換プロジェクト編, *マイクロ化学* (化学同人,1993)
2) T. Uchida, H. Sugimura, A. Sekiguchi, N. Kitamura, N. Shimo and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, 351 (1993) 343.
3) K. Nakatani, T. Uchida, S. Funakura, A. Sekiguchi, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, (1993) 717.
4) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5197.
5) T. Bein edt., *Supramolecular Architecture* (American Chemical Society, Washington, DC, 1992)
6) T. Uchida, H. Sugimura, K. Kemnitz, N. Shimoand H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 3189.
7) A. Sekiguchi, K. Pasztor, N. Shimo and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 3829.
8) N. Ichinose, H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, (1993) 1961
9) M. Datta, K. Sheppard and D. Snyde Edis., *Electrochemical Microfabrication* (The Electrochemical Society, Inc.,1992)
10) 堀内　敏行, *表面技術*, 44 (1993) 466.
11) J. H. Davies and A. R. Long Edis., *Physics of Nanostructures* (IOP Publishing Ltd, London, 1992)
12) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamental and Application* (John Wiley & Sons, Inc., 1980)
13) A. J. Bard, H. D. Abruna, C. E. Chidsey, L. R. Faulkner, S. W. Feldberg, K. Itaya, M. Majda, O. Melroy, R. W. Murray, M. D. Poter, M. P. Soriaga and H. S. White, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7147.
14) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57.
15) C. F. Quate, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, eds. H. Rohrer, R. J. Behm, N. Garcis (Kluwer: Dordrecht, 1990)
16) J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Science*, 254 (1991) 1319.
17) G. F. A. Van de Walle, H. Van Kempen and P. Wyder, *Surf. Sci. Lett.*, 167 (1986) L219.
18) E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssinck and J. Dieleman, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 574.
19) M. A. McCord and R. F. Pease, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (1987) 569
20) X. Jin and W. N. Unertl, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 657.
21) G. E. Poirier, B. K. Hance and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6500.
22) E. E. Ehrichs, R. M. Silvr and A. L. de Lozanne, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 540.
23) M. A. McCord, D. P. Kern and T. H. P. Chang, *J. Vac. Sci. technol.*, B6 (1988) 1877.
24) E. E. Ehrichs and A. L. de Lozanne, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8 (1990) 571.
25) J. Jahanmir, P. E. West, S. Hsieh and T. N. Rhodin, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 2064.
26) C. R. K. Marrian and R. J. Colton, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 755.
27) E. A. Dobisz and C. R. K. Marrian, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 2526.
28) H. C. Day, D. R. Allee, R. George and V. A. Burrows, *Appl. Phys. lett.*, 62 (1993) 1629.

29) L. Stockman, G. Neuttiens, C. Van Haesendonck and Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 2935.
30) B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7498.
31) S. Akari, R. Möller and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 243.
32) D. Saulys, G. Rudd and E. Garfunkel, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 1707.
33) Y. Utsugi, *Nature*, 347 (1990) 747.
34) H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner and D. Rugar, *J. Vac. Sci. Technol.*, B9 (1991) 1398.
35) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennet, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 2001
36) L. A. Nagahara, T. T. Thundat and S. M. Lindsay, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 270
37) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, *Nature*, 325 (1987) 419.
38) D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, 344 (1990) 524.
39) D. M. Eigler, C. P. Lutz and W. E. Rudge, *Nature*, 352 (1991) 600.
40) L. J. Withman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset and R. J. Celotia, *Science*, 251 (1991) 1206.
41) I.-W. Lyo and P. Avouris, *Science*, 253 (1991) 173.
42) M. Aono, A. Kobayashi, F. Grey, H. Uchida and D.-H. Hung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 1470.
43) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.*, 60/61 (1992) 643
44) J. Schneir, R. Sonnenfeld, O. Marti, P. K. Hansma, J. E. Demuth and R. J. Hamers, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 717.
45) T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. A. Lang, C. F. Quate and D. P. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 1727.
46) R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 1389.
47) R. L. McCarley, S. A. Hendricks and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 10089.
48) W. Li, J. A. Virtanen and R. M. Penner, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 1181.
49) W. Li, J. A. Virtanen and R. M. Penner, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6529.
50) K. Sasano, K. Nakamura and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L863.
51) C.-Y. Liu and A. J. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, 174 (1990) 162.
52) A. J. Bard, G. Denualt, C. Lee, D. Mandeler and D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 357.

第一章　走査型電気化学顕微鏡

走査型電気化学顕微鏡(Scanning Electrochemical Microsope; ＳＥＣＭ)は、表面と微小電極間の相互作用を、微小電極上で誘起される電気化学反応を通して検出する走査型プローブ顕微鏡で、１９８８年に米国テキサス大のA.J.Bardらによって、初めて報告された[１]。ＳＥＣＭではＳＴＭのような原子／分子オーダーでの解像度を得ることは出来ないが、探針電極によって誘起されたマイクロメートル以下という微小領域での電気化学反応を利用して、ＳＴＭでは得ることのできない、固体表面の化学的な情報を得ることが出来る［２，３］。これまでその動作方式の違いによって分類される２つのタイプのＳＥＣＭが報告されており、それぞれ直接型(Direct-mode)［１］、間接型(Feedback-mode)［４］と呼ばれている。

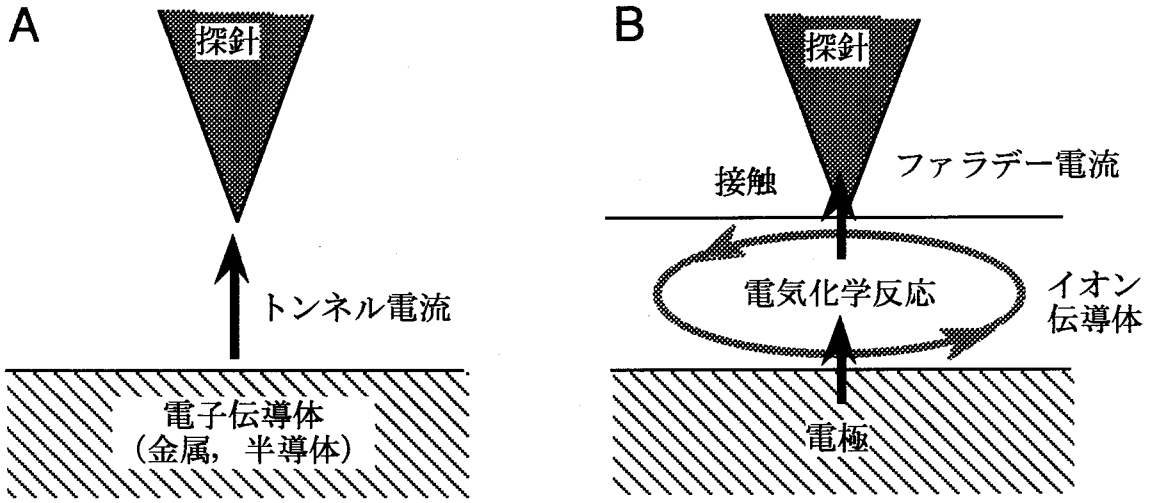


図１－１　ＳＴＭ（Ａ）と直接型ＳＥＣＭ（Ｂ）

まずはじめに、直接型ＳＥＣＭの特徴を、ＳＴＭと対比させながら図１－１を用いて説明する。ＳＴＭでは、探針を導電性試料の表面に近接させ、試料と探針の間に流れるトンネル電流をプローブ信号とする（図１－１Ａ）。トンネル電流値が一定になるように表面を走査することによって、試料表面の形状を極めて高精度に計測することが可能となる。探針と試料は非接触である。また、その対象とする試料は、金属や半導体のような電子伝

導性の物質に制限されている。これに対し、直接型ＳＥＣＭは、イオン伝導性物質をその観察対象としている（図１－１Ｂ）。直接型ＳＥＣＭは、ＳＴＭと同様な針状探針をイオン伝導性試料表面に接触させ、探針／試料界面と試料／対向電極界面での電気化学反応を誘起し、その結果流れるファラデー電流をプローブ信号とする。ファラデー電流値が一定になるように、すなわち、探針／試料間の接触面積が一定になるように探針位置を制御しながら試料表面を走査し、試料表面形状や電気化学的反応性の分布をマイクロ～ナノメートルの空間分解能で観察することができる。

直接型と間接型それぞれのＳＥＣＭの動作原理の違いを図１－２によって説明する。直接型ＳＥＣＭでは図１－２Ａに示すように、針のように鋭く先端を尖らせた電極をプローブとして用い、イオン伝導体試料表面に直接電極を接触させて試料表面で起こる電気化学反応をモニターする。これに対して、間接型ＳＥＣＭでは、図１－２Ｂに示すように、絶縁リングで囲まれたμｍ～sub-μｍ径の微小円盤電極をプローブとして用る。この電極を試料表面に近接させ、溶液中に添加した酸化還元体を電子メディエーターに用いて試料表面で起こる電気化学反応をモニターし、表面の化学反応性等の情報を間接的に得る。プローブ電極は試料表面に対し非接触である。

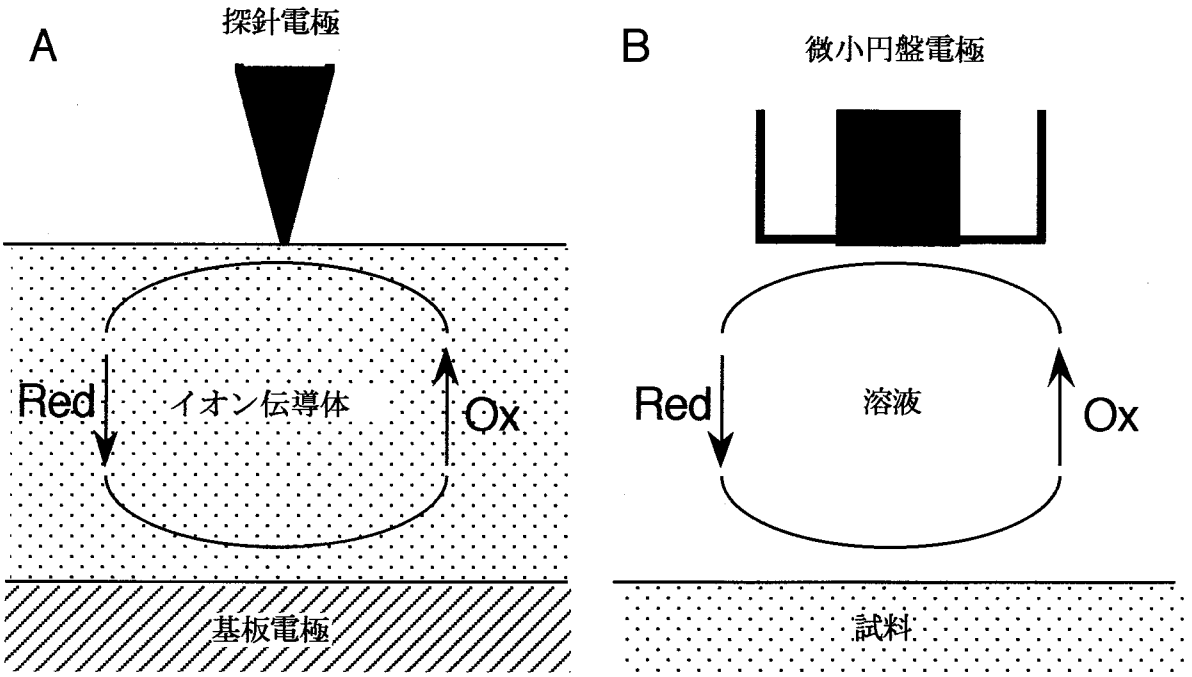


図１－２ 直接型ＳＥＣＭ(A) と間接型ＳＥＣＭ(B)

ＳＥＣＭは、表面の電気化学イメージングばかりでなく、微細加工の分野へも応用されてきた［1，５－８］。微小電極によってマイクロメートルスケールの小さな領域に局在化された電気化学反応を利用することにより、マイクロ～サブマイクロメートルの分解能で金属および半導体の電気化学的微細加工が実現された。微細加工装置としてＳＥＣＭを見たとき、これまでのところ直接型の方が間接型よりも分解能の高い微細加工が可能である。これは、図１－２Ｂに示したように、間接型ＳＥＣＭでは試料表面から離れた位置に電極を配置するため、反応イオン種が拡散してしまい、電極を試料表面に接触させる直接型ＳＥＣＭと比較すると、電気化学反応の局在化の度合が低くなってしまうからである。間接型で作製した金や銀等の貴金属の電析ラインの線幅が数10μｍ［７］であったのに対して、直接型では最高約0.2μｍの線幅［８］で、貴金属細線を作製できることが報告されている。

ＳＥＣＭによる微細加工は、これまでは主として金属や半導体等の無機材料を対象としてきた。ＳＥＣＭを、有機物質の微細加工へと発展させることが可能となれば、その応用範囲は飛躍的に広がり、さまざまな化学機能をもった表面を作り出すことができるものと期待される。本章では、間接型と直接型ＳＥＣＭのうち、微細加工手段としてより優れた分解能を有している直接型ＳＥＣＭを用いて、ＳＥＣＭによる有機化合物の微細加工の可能性を検討する［９］。また、探針の電位を電気化学的に制御できる３電極方式直接型ＳＥＣＭを開発し、それを用いてＳＥＣＭ探針直下で誘起される微小空間内部での電気化学反応について議論する［１０］。

直接型ＳＥＣＭは微細加工ばかりでなく、探針によって誘起される電気化学反応を利用した、試料表面の電気化学活性分布の測定や表面観察にも応用することも可能であると考えられる。しかしながら、直接型ＳＥＣＭの応用はこれまでは微細加工用途に限定されおり、表面観察のために直接型ＳＥＣＭが適用された例は皆無であった。直接型ＳＥＣＭによって微細加工／表面観察の両方が可能となれば、ＳＥＣＭによって作製した微細構造の化学機能をその場で評価することが可能となる。そこで、直接型ＳＥＣＭの計測手段としての、すなわち本来持っている顕微鏡としての能力を検証するために、電解質水溶液中でのイオン伝導体のその場観察に適用し［１１］、その結果得られたＳＥＣＭ像について考察する。

１－１　直接型走査型電気化学顕微鏡による有機物の微細加工［９］

１－１－１　顕微蛍光法による化学修飾パターンの検出

ＳＥＣＭによる微細化学修飾においては、修飾された表面と周囲との違いを検出／計測する手段が重要な意味をもっている。これまで、ＳＥＣＭによって加工されてきた微細加工パターンは、金属の電析物や表面にエッチングされた溝等から構成されており、表面形状の変化として検出することが可能であった。その結果は電子顕微鏡等によって形状測定することにより確認されている［１，５－６］。しかしながら、本研究の目的の一つである有機物質の微細化学修飾においては、多くの場合その化学的性質だけを変化させる。微細加工パターンには形状の変化が伴わないか、あっても極めて小く、電子顕微鏡，光学顕微鏡などでその変化を検出することは著しく困難である。この微小領域における、有機物質の化学変化を検出する手法としては、顕微蛍光法が有力である。色素の蛍光強度／スペクトルは、色素分子の周囲の環境に極めて敏感に応答することが知られており、マイクロメートル領域の化学環境を検出するために広く用いられている［１２］。本研究では、メチルビオローゲン（MV^{2+}；図１－３Ａ）をイオン伝導性高分子中に導入し、それを直接型ＳＥＣＭによって微細化学修飾した。そして、その微細パターンを、蛍光プローブ色素にローダミン６Ｇ（Rohdamine-6G：R-6G；図１－３Ｂ）を用いて、顕微蛍光法によって観察した。

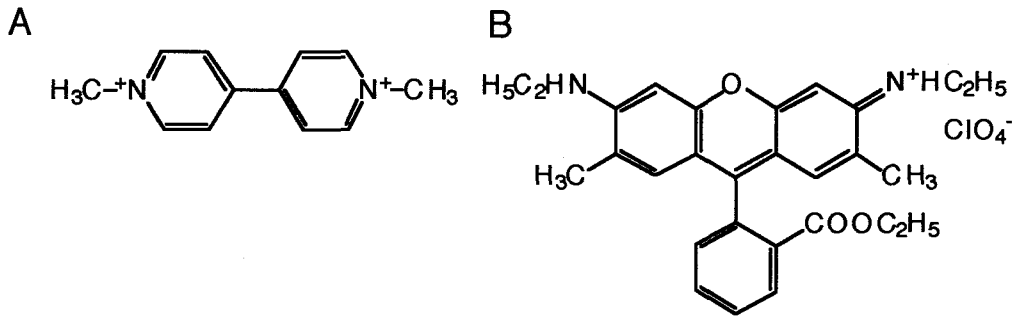


図１－３　メチルビオローゲン（Ａ）とローダミン６Ｇ（Ｂ）の化学構造式

１－１－２　実験

<u>装置</u>　走査型電気化学顕微鏡　自由なパターンを描画するための専用装置（パターン発生器と描画プログラム）を開発し、走査型プローブ顕微鏡制御装置（セイコー電子工業，ＳＰＩ－３６００）に付加し、それをＳＥＣＭのコントローラーとして用いた。ＳＥＣＭの顕微鏡部には、同じくセイコー電子工業製の電気化学対応走査型トンネル顕微鏡ユニット（ＳＴＥ－３３０）を、そのまま用いた。図１－４に、走査型電気化学顕微鏡装置のシステムブロック図を示す。

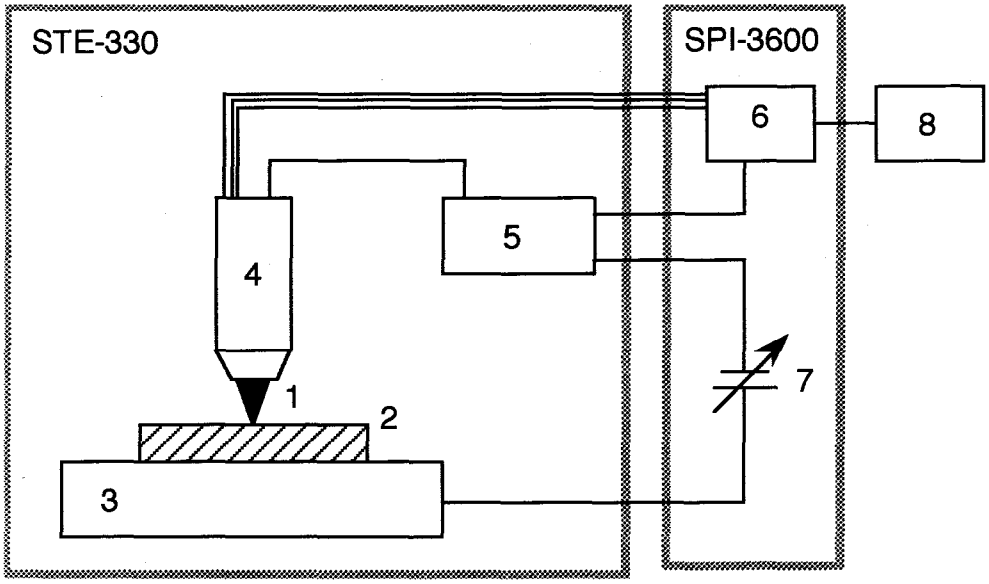


図１－４　ＳＥＣＭシステムブロック図

１．探針　２．試料　３．試料台　４．ＸＹＺ－ＰＺＴスキャナー　５．電流－電圧変換アンプ　６．ＰＺＴコントローラー　７．バイアス電源　８．パターン発生器

<u>探針</u>　直径300μｍのタングステン線（99.95%；ニラコ）を、電解研磨（1M-KOH水溶液中で、交流電圧20Vを印加）によって先端をするどく尖らせＳＥＣＭ探針電極として用いた。

<u>顕微蛍光装置</u>　蛍光顕微鏡を中心として、顕微蛍光スペクトルおよび蛍光強度を測定する

ための装置を組み立てた。正立型顕微鏡（ニコン，オプチフォト２）に落射蛍光装置（ニコン，ＥＦＤ２）を付加し、R-6Gの励起波長／蛍光波長に合わせ、最も適した励起フィルター／ダイクロイック・ミラー／バリアフィルターの組み合せ（Ｂ－３Ａフィルタ・カッセット）を選択し使用した。Ｂ－３Ａを使用することにより、励起波長は420～485nmに観測波長は520nm以上に設定される。スペクトル測定用にはマルチチャンネル検出器（浜松フォトニクス，ＰＣ－ＩＭＤ）を用いた。また、特定波長での蛍光強度を測定する場合には、出力光をモノクロメーター（ニコン，Ｐ－２５０）で分光し、光電子増倍管（浜松フォトニクス，Ｒ－９２８）で測光した。さらに蛍光パターンは、写真撮影装置（ニコン，ＵＦＸ－ＤＸ）にて撮影した。図１－５に、顕微蛍光分光／測光装置の概略図を示す。スペクトル測定、写真撮影はすべて倍率100×の対物レンズ（ニコン，ＳＬＷＤ１００）を用いた。

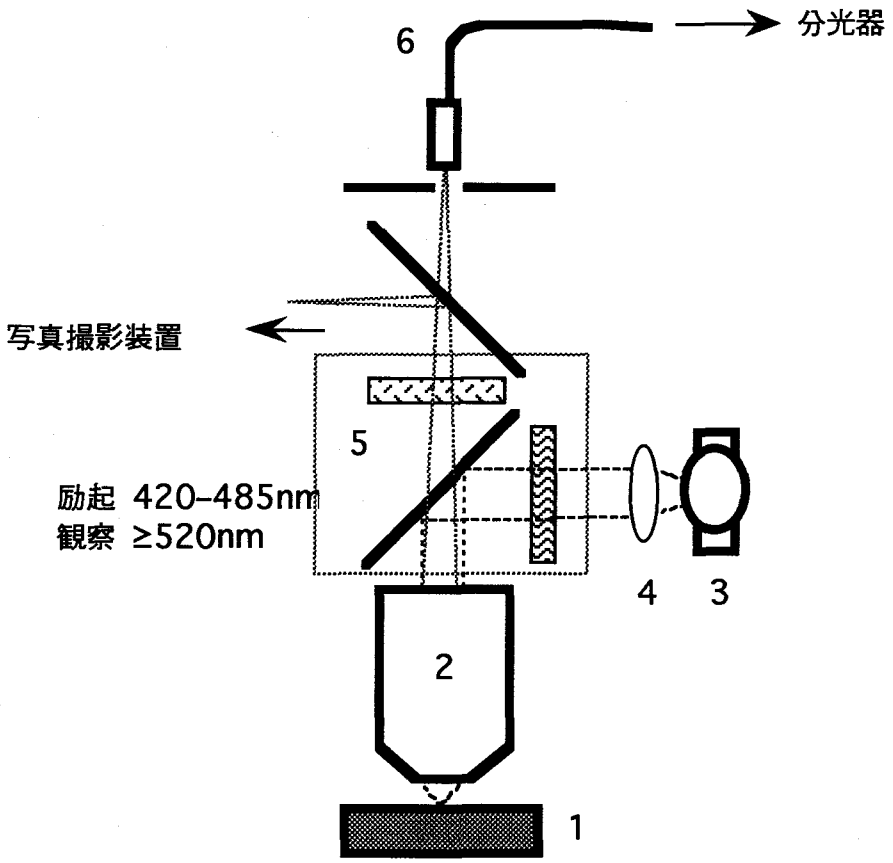


図１－５　顕微蛍光システム

１．試料，２．対物レンズ，３．超高圧水銀ランプ（１００W），４．コンデンサレンズ，５．フィルタカセット，６．光ファイバー

試料の調整　すべての化学薬品は、精製等の作業を経ずにそのまま使用した。イオン伝導性高分子試料として、フレミオン（旭硝子；パーフルオロスルフォン酸高分子）を使用した。フレミオンのエタノール溶液（濃度５重量%）とR-6G（Lambda Physik）のエタノール溶液（濃度1.7×10^{-3}mol/l）を体積比３：１で混合し、その混合液を白金をスパッタしたガラス基板上に1000rpm.でスピンコートした。この白金膜は、ＳＥＣＭ実験時には対向電極となる。コート膜は、溶媒を取り除くために、65℃で３時間以上乾燥させた。段差測定器（東京精密，ＳＵＲＦＣＯＭ－９００Ｂ）で測定した結果、乾燥後のコート膜厚は約0.2μｍであった。波長530nmでの吸光度からコート膜内のR-6G濃度を測定したところ0.025Mであった。

微細表面修飾実験　試料は、図１－６に示すように、ＳＥＣＭセルの底面に設置した。MV^{2+}をコート膜内に吸収させるためMV^{2+}水溶液（ナカライテスク，$MVCl_2$,濃度50mM）に３０分間浸漬した。浸漬後、セルからMV^{2+}溶液を取り除き、試料を純水でリンスした。リンス後、試料を数分間大気中に放置し、余分な水分を表面から取り除いた。その後、探針電位が負になるように探針と対向電極（白金スパッタ膜）の間に電圧を印加し、ＳＥＣＭ探針で試料表面を走査した。

図１－６　ＳＥＣＭセル

1.テフロンセル　2．バイトンパッキン　3．試料

１－１－３　試料の微細加工と蛍光パターン検出

図１－７に模式的に表現したように、フレミオン膜に導入されたR-6Gは、波長５４６ｎｍにピークを持つ強い蛍光を示す。しかし、R-6G／フレミオン試料にMV^{2+}を吸収させると、R-6Gの励起状態からMV^{2+}への電子移動消光によって、R-6Gの蛍光強度は著しく弱まる。ＳＥＣＭによって誘起する電気化学反応によって、このMV^{2+}をある空間パタ

ーンにそって化学反応させることができれば、MV^{2+}の化学変化はその消光能力の変化を通して、R-6Gの蛍光強度の変化として検出できる。実際に、ＳＥＣＭによって化学変化したMV^{2+}の微細パターンを、R-6Gの蛍光パターンとして検出することに成功した。

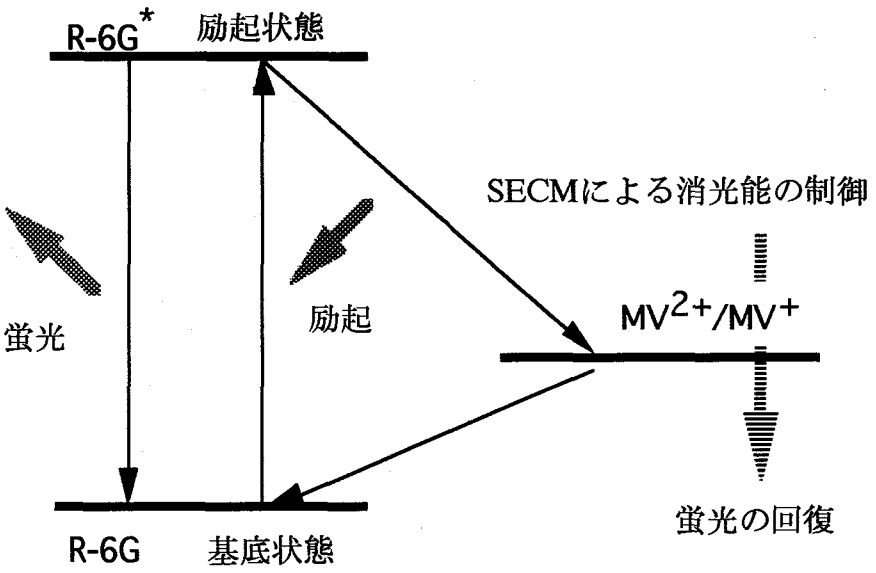


図１－７　ＳＥＣＭによる蛍光パターン形成の原理

図１－８に、その実例を示す。図１－８は、MV^{2+}／R-6G／フレミオン試料を、ＳＥＣＭ探針バイアス-4.0V(vs. Pt基板)で走査した表面の、蛍光顕微鏡写真である。ＳＥＣＭによって走査されなかった領域では、R-6Gの蛍光は消光されて暗いままであるのに対して、ＳＥＣＭの探針経路に沿った部分では、R-6Gの蛍光が明るくなっている。図１－８に示すように、線幅約2μｍの英文字”Ｍ”を描画することができた。ＳＥＣＭによってMV^{2+}の化学変化を誘起し、それを顕微蛍光法によってマイクロメートルスケールの高分解能で検出できることが証明された。この、微細蛍光パターンは空気中で少なくとも数日間は安定に存在した。この事実は、MV^{2+}に起こった化学変化が一時的なものではなく、なんらかの恒久的な変化であることを意味している。ＳＥＣＭ探針直下でどのような化学変化が起こっているかについては、第２節において詳しく議論する。

図１－８を注意深く見ると、”Ｍ”は連続した線ではなく点線によって構成されていることがわかる。ＳＥＣＭの探針走査時に、圧電素子のＺ軸制御が発振してしまったことが

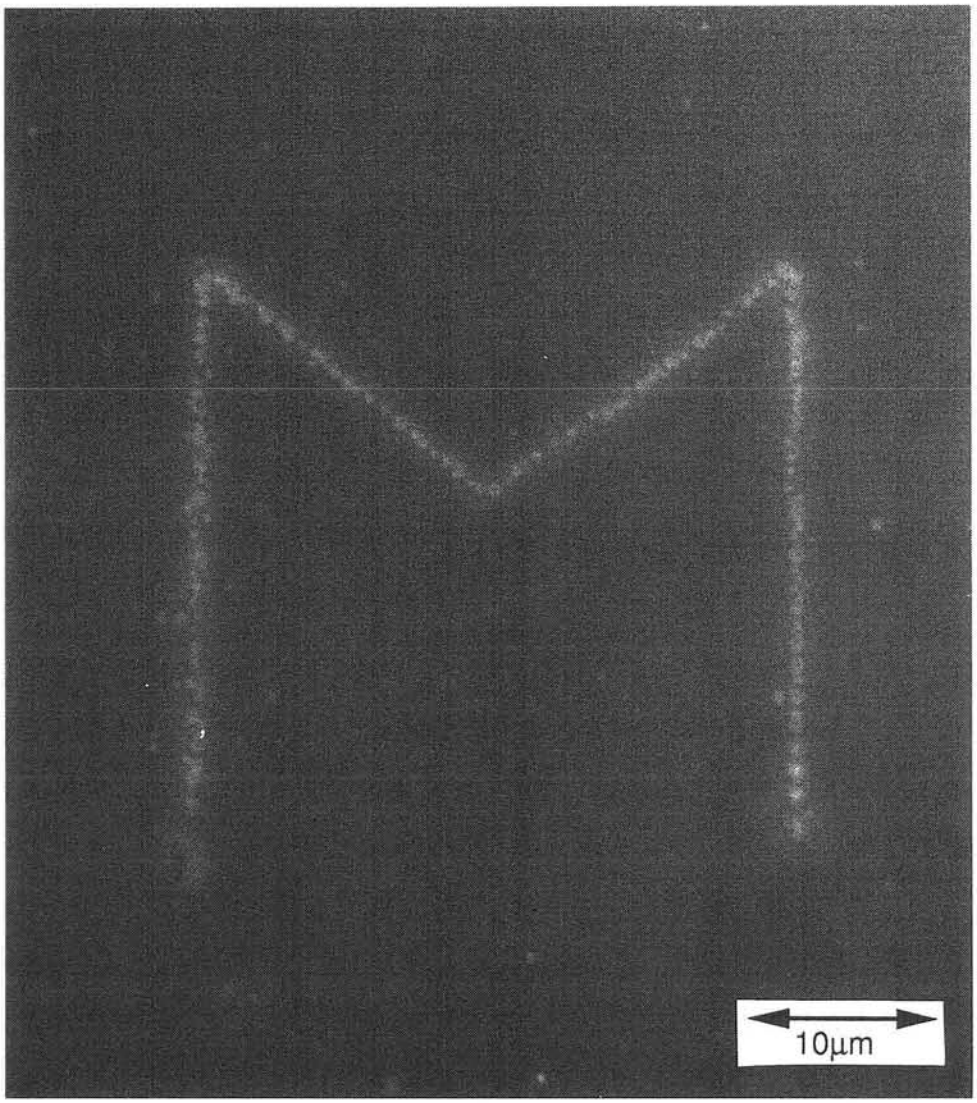


図１－８　ＳＥＣＭによって加工された微細蛍光パターン

探針バイアス；-4.0V，参照電流値；0.5nA，走査速度；1μm/s

Ｚ軸動作のモニターによって確認されており、この発振によって探針が試料表面に接触したり離れたりしながら描画が行われ、このような点線になってしまったものと考えられる。このＺ軸の発振は描画条件を変更することによって押えることができる。具体的には探針の走査速度を下げることによって、発振を無くすことができた。発振が無くなったことは、描画中のＳＥＣＭ探針のＺ軸動作を、ピエゾＺ軸駆動信号をモニターすることによって確認した。点線ではなく実線の”Ｍ”が描画できたが、走査速度が遅くなったことによって、蛍光パターンの分解能は著しく悪化し、パターン線幅は約8μｍにまで広がってしまった。

図１－８の蛍光パターンが描画されている範囲を、通常の反射型光学顕微鏡によって検査したが、表面には何の変化も見られなかった。上記の蛍光パターンは、MV^{2+}／フレミオン膜の化学変化だけに基づいて形成されており、形状変化を伴っていないことが確認できた。したがって、上記の化学修飾パターンを検出するためには、顕微蛍光法が必要である。顕微蛍光法は、ＳＥＣＭを用いた有機物の微細加工研究に極めて有効な手法となる。

１－１－４　微細加工パターンの蛍光スペクトル

フレミオンにドープされたR-6Gの蛍光スペクトルを、いくつかの条件で測定した。励起光絞りによって試料表面の直径10μｍの円形の範囲だけを照射するように設定して、スペクトル測定の空間分解能を高めた。測定した結果を図１－９に示す。スペクトルＡはMV^{2+}が存在しないときの、フレミオン中のR-6Gの蛍光を示している。１－１－３でものべたように、この状態のR-6G／フレミオン膜にMV^{2+}を吸収させると、R-6Gの蛍光はMV^{2+}による消光作用をを受け、その強度は約１／５０までに減少する。消光後のスペクトルを図１－９のスペクトルＤに示した。スペクトルＡ，Ｄとともに、フレミオン膜に中に水分を飽和させた状態で測定している。スペクトルＣはＳＥＣＭによって描画された蛍光パターンの蛍光スペクトルを示している。探針電位-4.0V(vs. Pt 基板)で、約20μｍ角のパターンを加工して測定した。消光時（スペクトルＤ）と比べて、そのピーク比で約５倍の蛍光強度になっていることがわかる。消光前の蛍光スペクトル（Ａ）とＳＥＣＭにより回復したスペクトル（Ｃ）とを比べると、スペクトル形状も変化していることがわかる。蛍光ピーク波長はスペクトルＡとＣで、それぞれ546nmと570nmである。Zhu らは[１３]、フレミオンと同様のフッ素化スルフォン酸高分子であるナフィオン中にドープしたR-6Gの蛍光スペクトルを測定し、R-6Gの蛍光スペクトルがR-6G分子の水和状態によって大き

く変化することを報告している。彼らは、ナフィオン中のR-6Gは水分子と錯形成し、水和されたR-6Gと非水和R-6Gでは、その蛍光強度のピーク位置がそれぞれ548nmと570nmと異なる位置にあることを示した。水分を飽和させたR-6G／フレミオン膜を１時間以上大気中に放置し、乾燥させた試料の蛍光スペクトルを図１－９中のスペクトルＢに示す。スペクトルは、水飽和時の蛍光スペクトルと異なって540nmと570nmに２つのピークを持つスペクトル形状を示している。このスペクトルはZhuらの結果［１３］とほぼ一致しており、水和R-6Gと非水和R-6Gからの蛍光スペクトルの重ね合わせであると考えられる。ＳＥＣＭによって回復した蛍光のピークは、スペクトルＢの第２ピーク570nmとほぼ一致しており、非水和R-6Gの蛍光スペクトルと同定できる。R-6G分子周囲の化学環境がＳＥＣＭによって変化させられたことが、蛍光スペクトル形状からも推察できる。

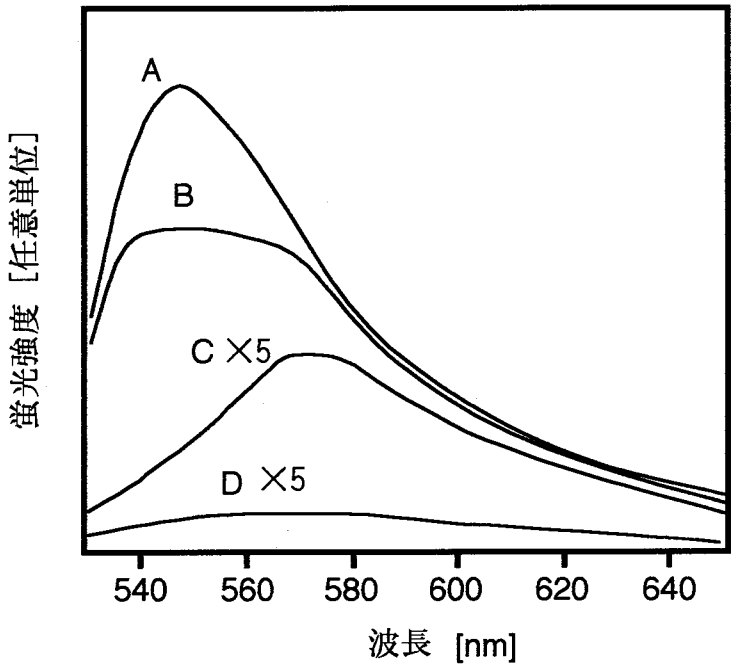


図１－９　微細蛍光パターンの蛍光スペクトル

Ａ：消光前のスペクトル，Ｂ：消光前のスペクトル（乾燥状態），
Ｃ：ＳＥＣＭによって回復した蛍光のスペクトル，Ｄ：消光後のスペクトル

１－１－５　蛍光パターン描画の分解能

微細表面修飾技術として、ＳＥＣＭを応用するためには、その空間分解能を正確に把握しておくことが重要である。探針の走査速度を遅くすると蛍光パターンの分解能が悪化することを１－１－３で示したが、この事実は、ＳＥＣＭによる蛍光パターンの生成は、探針直下での電気化学反応によって発生する化学種の量とその拡散に依存していることを示唆している。そこで本節では、発生化学種の量と拡散に対し影響を与えると考えられるいくつかの描画要因について検討し、その結果について考察する。

<u>含水量の影響</u>　イオン伝導性高分子フレミオンは、多量の水分子をその中に取り込むことによって、それを溶媒としてイオン伝導性を発揮する［１４］。したがって、フレミオン中でのイオンやその他の化学種の拡散速度は、その含有水分量に大きく依存する。本章のＳＥＣＭ実験は、試料を純水によってリンスしてから、一定時間大気中に放置してから行っているため、フレミオン膜の含水量は、この大気放置時間によって決定される。すなわち、大気放置時間が長くなるにつれて、膜は乾燥し含水量は減少する。水分量が、蛍光パターン形状に与える影響を調べるために、次ぎのような手順で実験を行った。まず、タングステン探針（電位-4.0V）を、ステップモーターにより駆動し、試料表面に降下させる。ファラデー電流が流れ始めたことにより、探針と膜面が接触したことを確認し、探針のＺ軸駆動をステップモーターから圧電素子へと切り替える。この時、電流量を設定値（0.1nA）にあわせるため、Ｚ軸の零点調整を行う。この零点調整には通常10～20秒を要する。そのため、最初に探針が試料表面に接触した点（Tip-down point）では、電気化学反応の時間が長くなり、多量の反応種が生成される。その結果、明るく大きな蛍光のスポットが形成される。零点調整を終えると、探針は左下のコーナーに移動し、走査速度10μｍ／秒で長方形の蛍光パターンを約３分間かけて描画する。図１－１０に、大気放置時間に対する蛍光パターン形状の変化をまとめた。図１－１０ａ（大気放置１分間後に描画を開始したときの蛍光パターン）を見ると、まず、中央やや左上に零点調整時に形成された蛍光スポットが見られる。そしてさらに、下半分の（走査開始側）の蛍光パターン形状は、上半分（走査終了側）と比べると、かなりぼやけてしまっていることがわかる。このことは、描画中のフレミオン含水量の変化によって説明できる。ＳＥＣＭ走査の開始直後は含水量が多く、ＳＥＣＭ探針／試料界面で発生した化学種水平方向に広範囲に拡散するため、パターン形状はぼやけてしまう。ところが、走査を続けるうちにしだいにフレミオン膜が

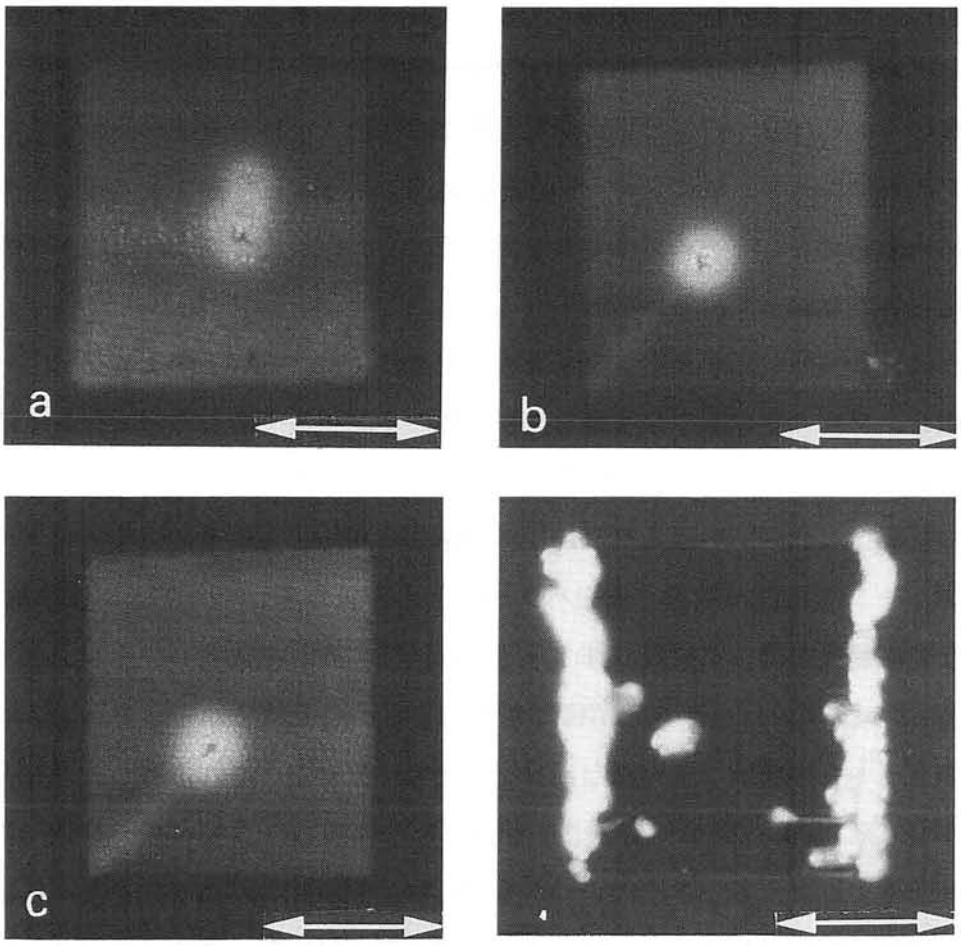


図１－１０　含水量（大気放置時間）と蛍光パターン形状の関係

大気放置時間　ａ；１分間，ｂ；６分間，ｃ；１６分間，ｄ；４０分間。
図中のスケールは１０μｍ。

乾燥し、化学種の拡散が押えられるようになり、その結果、明瞭なパターンを描画できるようになった。図１－１０ｂ，ｃは、ＳＥＣＭ走査をする前にそれぞれ６分間，１６分間大気放置してから、描画した蛍光パターンの写真を示している。両方ともエッジのシャープなパターンが描画できている。これ以上試料を大気放置すると、フレミオン膜が乾燥しすぎてしまい、そのイオン伝導性はほとんど無くなってしまう。このような状態の試料に対し、ＳＥＣＭ探針を接触させても、ファラデー電流はほとんど流れないため、ＳＥＣＭは動作しない。この場合、探針は白金対向電極との間にトンネル電流が流れるところまで、フレミオン膜内に侵入し、膜にダメージをあたえてしまう。図１－１０ｄは、４０分間放置した後に表面を走査した後の蛍光写真を示している。探針走査によって膜が剥れ、左右に掃き寄せられてしまっている。

このように、分解能の高い微細加工をを行うためには、ＳＥＣＭの走査前に６～１６分間大気放置し、フレミオン膜の含水量を調整することが必要であることがわかった。

探針形状の影響　ＳＥＣＭによる微細加工の分解能は探針の先端形状によって大きく左右される。図１－１１に探針形状と蛍光パターンとの関係を示した。先端半径が約2μｍとゆるやかな先端形状を持った探針（図１－１１ｂ）で描画した蛍光パターン（図１－１１ａ）は、そのエッジ部がはっきりと解像できておらずかなりぼやけてしまっている。また、一つ一つのドットもつながって一様なパターンとなっている。これに対し、先端の鋭い探針（先端半径<0.5μｍ，図１－１１ｄ）を使用して作製した蛍光パターンは、図１－１１ｃからわかるように、ドット一つ一つが解像した高分解能のパターンとなっている。このように、探針の先端形状はＳＥＣＭによる微細加工において、重要な要因となっている。

最適条件での微細加工　これまでの研究の結果判明した、いくつかの微細加工パラメーターを最適化することによって、さらに分解能の高い蛍光パターンを作成することができる。図１－１２はその一例を示している。最小寸法約0.5μｍのドット一つ一つが確実に分離していることがわかる。ところで、この0.5μｍというサイズは通常の蛍光顕微鏡の分解能とほぼ同じサイズであり、顕微蛍光法の限界まで達している。したがって、本章で示した微細加工手法が光学顕微鏡の解像度を超える空間分解能を持っているにもかかわらず、それを検出できなかった可能性もある。ＳＥＣＭによる蛍光パターン加工の分解能の限界をより精確に議論するためには、将来さらに高分解能の蛍光検出手法（たとえば、近接場走査型光学顕微鏡『ＮＳＯＭ』［１５］）の導入等が必要である。

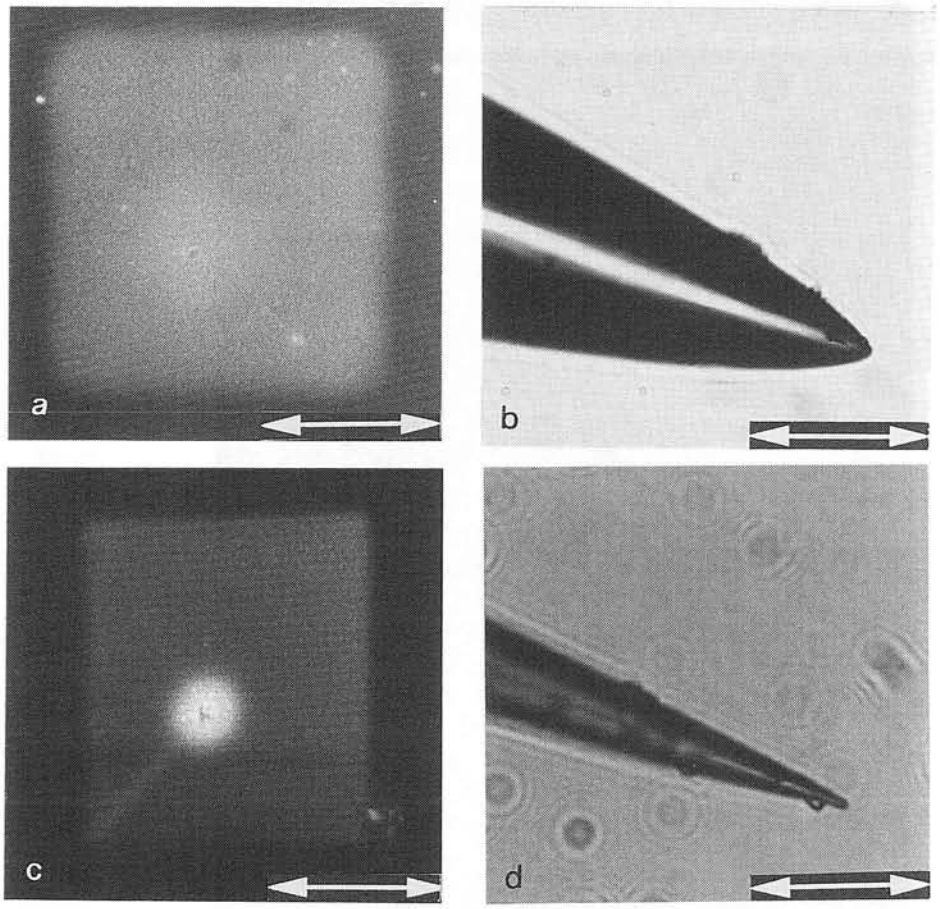


図１－１１　蛍光パターン分解能の探針形状依存性

ａ；先端半径の大きな探針によって加工されたパターン，ｂ；パターンａを加工した探針の顕微鏡写真，ｃ；先端の鋭い探針によって加工されたパターン，ｄ；パターンｃを加工した探針の顕微鏡写真。図中のスケールは１０μｍ。

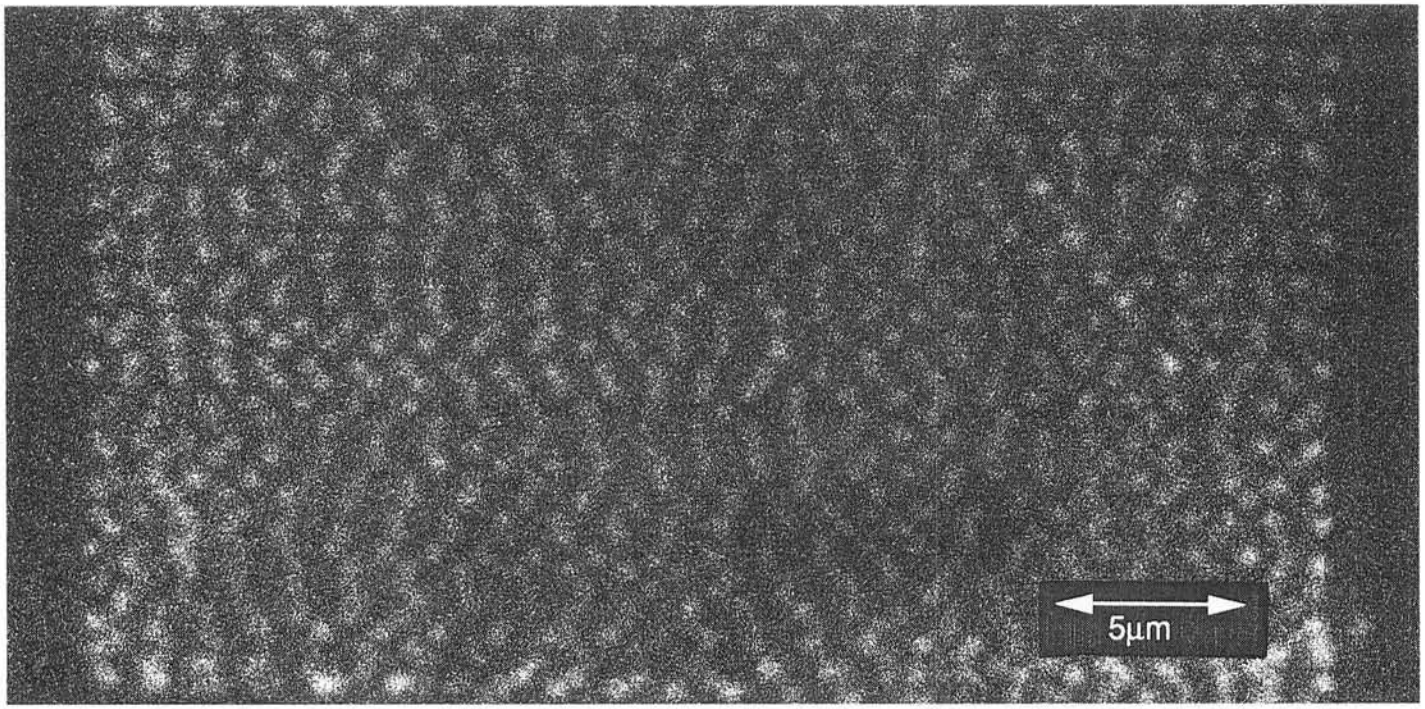


図１－１２　ＳＥＣＭによって作製された高解像度の蛍光パターン
探針バイアス = -4.0 V, 参照電流 = 0.1 nA, 走査速度 = 10 μm/s

１－１－６　まとめ

有機カチオンであるMV^{2+}を吸収させたイオン伝導性高分子を、直接型ＳＥＣＭによって微細表面修飾に初めて成功した。高分子内のMV^{2+}はＳＥＣＭ探針によって恒久的な化学変化を誘起し、ＳＥＣＭ探針経路に沿って化学修飾された微細パターンが形成された。加工されたパターンは、蛍光色素R-6G分子を化学環境プローブに用いた顕微蛍光法によって、すなわち微細蛍光パターンとして検出された。微細化のための加工パラメーターについて検討し、走査速度・高分子含水量・探針先端形状によって解像度が左右されることが明らかになった。以上の要因を最適化することにより、0.5μｍという光学顕微鏡での検出限界に近い高解像度の蛍光パターンを描画することに成功した。特に、フレミオン膜の含水量は、解像度およびＳＥＣＭの成功／不成功を決定する重要な要因であることがわかった。したがって、安定なＳＥＣＭ微細加工を行うためには、環境湿度の制御等を通して、高分子膜中の含水量を管理することが必要である。

１－２　走査型電気化学顕微鏡探針の電位制御［１０］

１－２－１　３電極方式直接型走査型電気化学顕微鏡

これまで直接型ＳＥＣＭは、第１節の例も含めて、すべて２電極方式で動作していた(図１－１３Ａ）。２電極方式ＳＥＣＭでは探針のバイアスは対向電極に対して印加されているため、その電位を電気化学的に正確に定義することは難しかった。ＳＥＣＭ動作中に探針／試料界面で起こっている電気化学反応を詳細に議論するためには、探針電極電位を電気化学電位が明かな参照電極に対して制御しなくてはならない。そのため、図１－１３Ｂに示したような、作用電極（Working Electrode; WE）・参照電極（Reference Electrode; RE）・対向電極（Counter Electrode; CE）の３つの電極を有する３電極方式の直接型ＳＥＣＭを開発した。本章では、新たに開発したこの３電極ＳＥＣＭを、第１節で説明したMV^{2+}／R-6G／フレミオン系での蛍光パターン形成に適用し、その実験結果から蛍光パターン形成の反応機構を考察する。

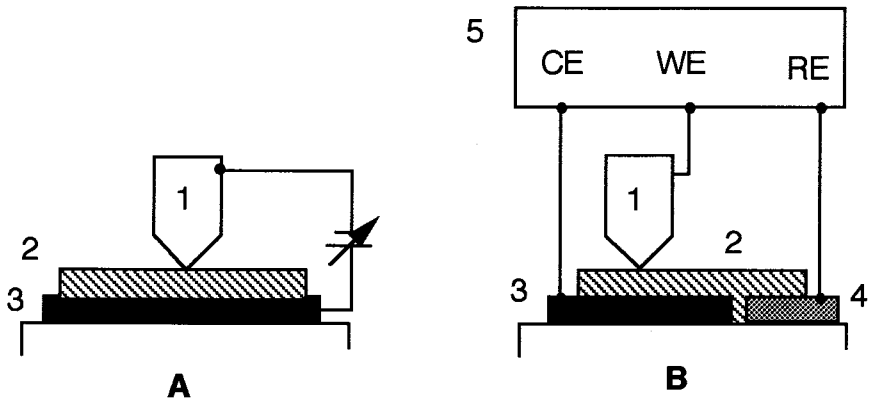


図１－１３　直接型ＳＥＣＭの模式図

Ａ．２電極方式，Ｂ．３電極方式
1-ＳＥＣＭ探針，２-イオン伝導体，３-対極，
４-参照電極，５-ポテンシオスタット

１－２－２　実験

<u>装置</u>　第１節で用いたものと同じＳＥＣＭ装置と、ＳＴＥ－３３０付属のポテンシオスタットを用いて実験を行なった。探針としては、第１節と同じ条件で電解研磨したタングステン探針もしくは、機械研磨白金探針（セイコー電子工業）を使用した。描画した蛍光パターンの写真撮影および蛍光強度測定は、１－１－２で説明したものと同じ、顕微蛍光装置を使用して行った。

<u>３電極ＳＥＣＭ</u>　ＳＥＣＭの探針電極を制御するための参照電極は、図１－１４に示す、以下の手続きによって試料内に組み込んだ。

Ａ．電気化学エッチング　まずスパッタリングによって白金膜（膜厚200nm）をガラス基板上にコートする。その際、白金とガラスの密着性を上げるために、クロム膜（膜厚50nm）をあらかじめコートしておいた。この白金膜の表面を間隔500～800μｍの隙間を残して全てマスク材で被覆する。マスクした試料を、1M-HCl水溶液中で電気化学エッチングし２つの白金電極に分割する。

Ｂ．銀コーティング　次ぎに、エッチングによって二分割された白金電極のうち、片方の白金電極上のマスク材を取りのぞき、1M-$AgNO_3$水溶液中で、この白金電極上に銀を電析させる。

Ｃ．塩化処理　さらに、電析させた銀を1M-HCl水溶液中で塩化し塩化銀とする。

Ｄ．フレミオン・コーティング　残ったもう片方の白金電極上のマスクをとりのぞき、試料全体にフレミオン膜をスピンコートする。

試料内に組み込んだ銀／塩化銀（Ag/AgCl）参照電極（RE-Sと略す）の性能をチェックするため、RE-Sと直径0.3mmの銀線の表面を塩化して作製したバルクの銀／塩化銀参照電極（RE-Wと略す）をそれぞれ用いて、MV^{2+}のサイクリック・ボルタモグラム（ＣＶ）を測定した。フレミオン膜（膜厚0.2μｍ）をコートした試料を、5mM-$MVCl_2$および支持電解質として1M-NaClを加えた水溶液を入れた電気化学セル内に設置し、試料上の白金電

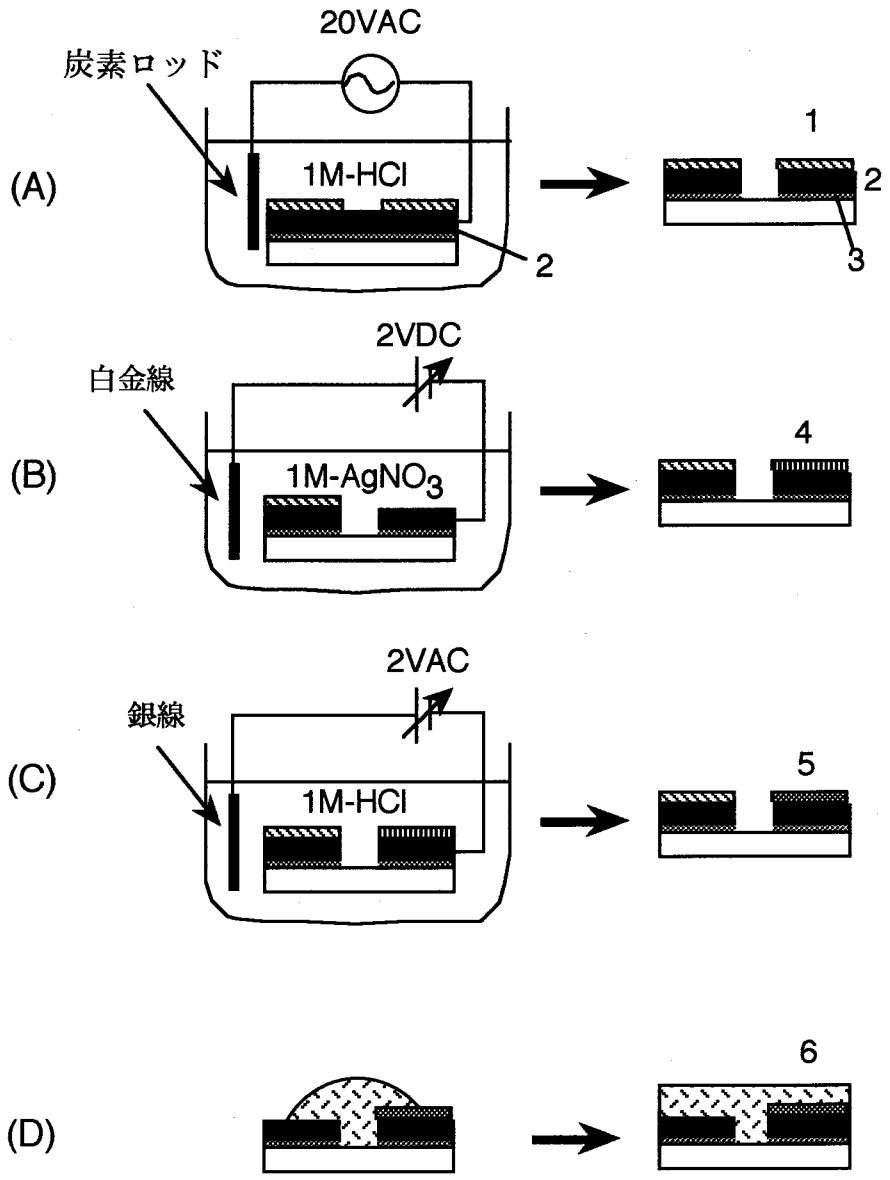


図１－１４　３電極ＳＥＣＭのための試料作成手順

A．白金エッチング，B．銀コーティング，C．塩化処理，D．スピンコート
1-マスク，2-Pt，3-Cr，4-Ag，5-Ag/AgCl，6-フレミオン

極を作用電極として-0.2～-0.8Vの範囲でＣＶ（電位走査速度100mV/s）を測定した。その結果を、図１－１５に示す。RE-Sを参照電極としたときは、RE-Wを参照電極としたときと比べて、約-50mVの電位シフトがあることを除けば、どちらの参照電極を用いても、ほぼ同じ形をしたMV^{2+}の酸化還元波を得ることができた。試料内部に組み込んだ銀／塩化銀電極，RE-S，は、十分に参照電極として機能し得ることが確認できた。

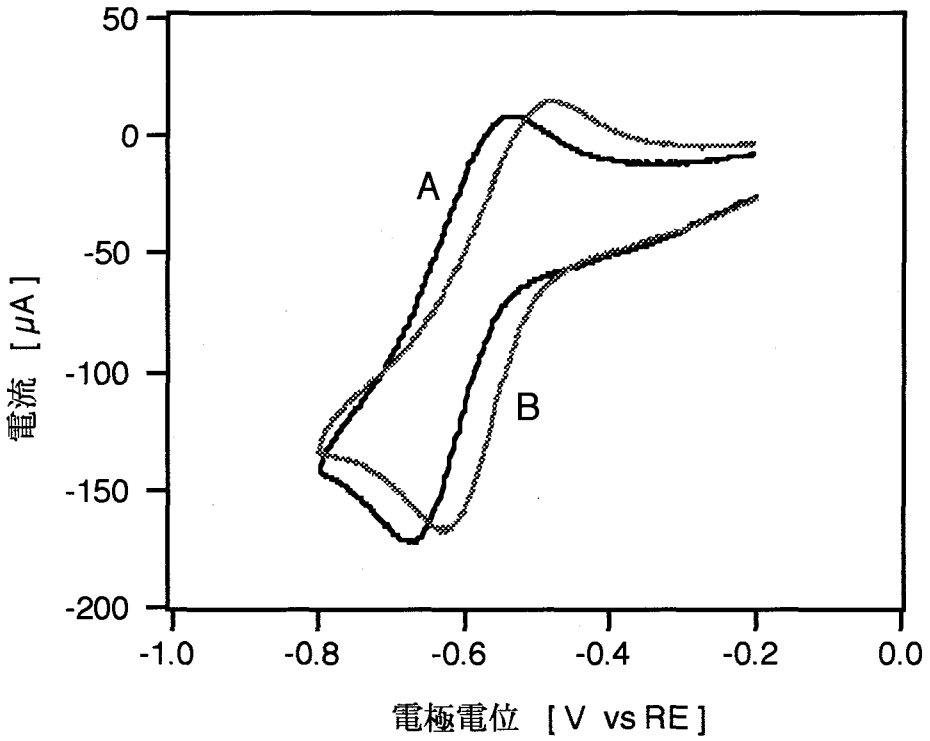


図１－１５　各Ag/AgCl参照電極に対するフレミオン被覆白金電極の5mM-$MVCl_2$/1M-NaCl中でのサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）

Ａ．試料組み込み参照電極（RE-S）使用時。　Ｂ．銀線から作成したバルク参照電極（RE-W）使用時。電位スイープ速度：双方とも100mV/sec。

また、この電位シフト(-50mV)は、RE-WとRE-Sの環境の違い（RE-Wは直接水溶液に触れているが、RE-Sフレミオン膜を通して水溶液に触れている。）によって説明できる。フレミオン膜は本来、陽イオン交換樹脂であるため、Cl^-のような陰イオンの透過係数はさほど高くない。したがって、フレミオン膜によって塩素イオン水溶液から隔てられてい

るRE-S表面での塩素イオン濃度はRE-Wの場合と比較してかなり低くなっているものと予想される。銀／塩化銀電極の電位は、ネルンストの式と電極での化学反応式（式１－１）からから式１－２のように表される［１６］。

$$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^- \qquad <1-1>$$

$$E = E_0 - RT/F \cdot \ln(a_{Cl^-}) \qquad <1-2>$$

E_0 ；標準状態の電極電位，Ｒ；気体定数，Ｔ；絶体温度，
Ｆ；ファラデー定数，a_{Cl^-}；塩素イオンの活量

式１－２から容易にわかるように、銀／塩化銀電極の電位は、電極周囲の塩素イオン活量が減少すると正方向にシフトする。図１－１５に示された、ＣＶの電位シフトはこの、塩素イオン濃度の違いによる、銀／塩化銀参照電極の電位シフトがその原因である。

１－２－３　蛍光回復の反応機構

<u>３電極ＳＥＣＭを用いた蛍光パターン形成</u>　第１節で示した２電極ＳＥＣＭによる結果と同様に、３電極ＳＥＣＭによっても、MV^{2+}/R-6G/フレミオン膜上に蛍光パターンを描画することができた。図１－１６にその一例を示す。この蛍光パターンは、探針電位-4.0V (vs. Ag/AgCl)，参照電流0.1nA，走査速度1μm/sで作製した。描画開始点と終了点では、探針の走査を停止し、同一位置に探針を数秒間止めたため、この両点ではパターンの他の場所よりも多くの電気化学反応が誘起され、明るく大きな蛍光スポットが形成されている。

<u>蛍光パターン形成の反応機構</u>　MV^{2+}/R-6G/フレミオン系での蛍光パターン形成は、ＳＥＣＭ探針－フレミオン界面での電気化学反応によって発生した何らかの化学種によって引き起こされている。この化学種とその反応機構を明かにするために、探針電位がＳＥＣＭ動作および蛍光回復に与える影響を、探針の材質が白金とタングステンの場合それぞれについて検討した。実験は、フレミオン膜のイオン伝導性が最も高い状態、すなわちリンス水をセルから取り除いた直後（第１節第５項参照）に行なっている。その結果を図１－１７にまとめた。

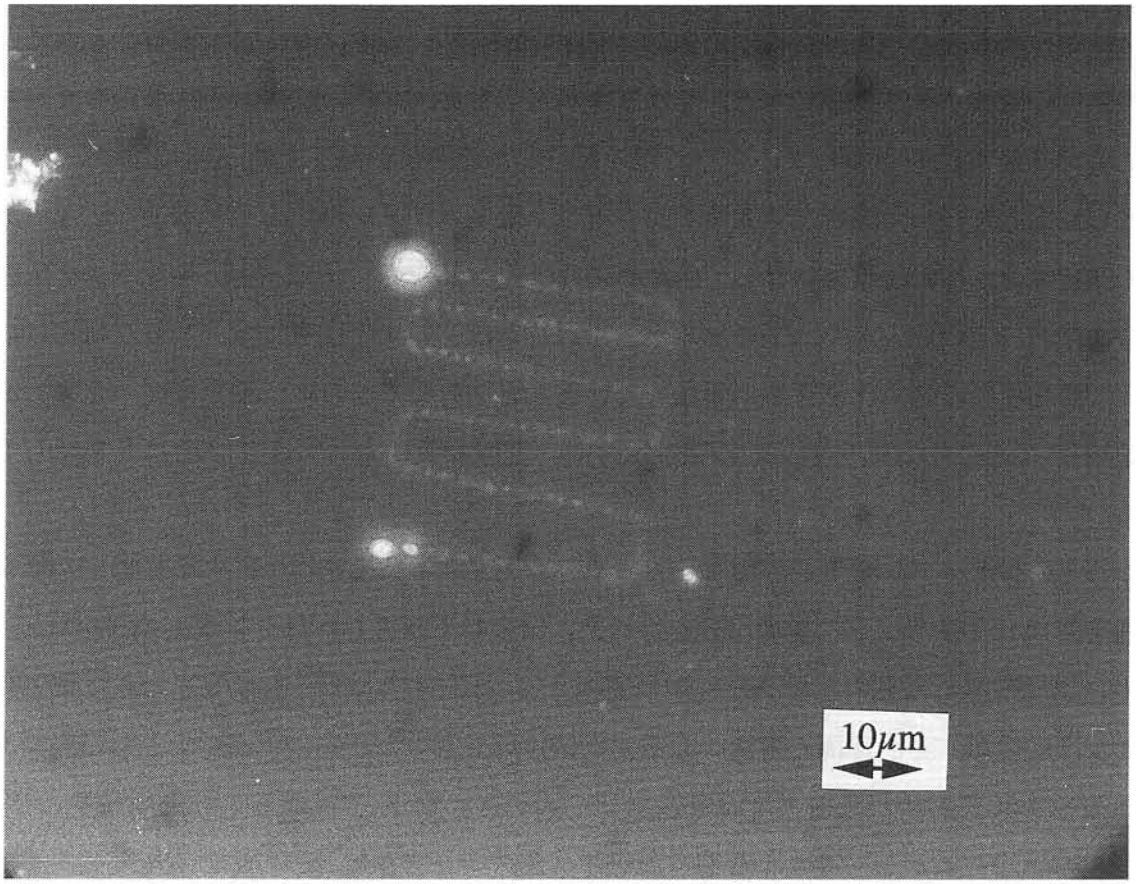


図１－１６　３電極ＳＥＣＭにより作製した蛍光パターン

探針電位 = -4.0V vs. Ag/AgCl，参照電流 = 0.1 nA，走査速度 = 1 μm/s

領域I（白金探針，タングステン探針双方とも、-0.6V vs. Ag/AgCl より正の側）では、探針はフレミオン膜中に侵入し、膜にダメージを与えてしまった。領域Iでは電気化学反応はほとんど起こらず、ファラデー電流が流れなかったものと考えられる。-0.6V(vs. Ag/AgCl)より負になるような探針電位（領域IIおよびIII）を印加すると、はじめてＳＥＣＭは動作可能となった。この電位領域IIでは探針はフレミオン膜を破壊することなく、その表面を走査することができる。しかしながら、蛍光パターンは描画されなかった。さらに負の探針電位を印加していくと、探針電位がある閾値を越えた時（電位領域III）に、ＳＥＣＭ走査を行った箇所で蛍光強度が回復し、蛍光パターンが描画できるようになった。この閾値電位は探針材質に依存し、白金の場合は約-0.9V(vs. Ag/AgCl)、タングステンの場合には約-1.2V(vs. Ag/AgCl)であった。このことは、領域IIとIIIでは、ＳＥＣＭ探針によって誘起される電気化学反応が異なっていること、そしてさらに、蛍光回復の主因である領域IIIで起こる電気化学反応の発生電位が、電極材質によって変化することを示している。

これらの探針ーフレミオン界面で起こっている電気化学反応を明かにするため、マクロ電極を使用した系で以下の参考実験を行った。白金およびタングステン電極をR-6G/フレミオン膜で被覆したものをそれぞれ作用電極とし、100mM-MV^{2+}水溶液を入れた電気化学セル内に設置する。電極の溶液への露出面積は両方とも28mm^2である。Ag/AgCl線およびPt線をそれぞれ参照電極と対向電極として用いた。まず、作用電極の初期電位を-0.2V (vs. Ag/AgCl)に設定し、そこから適当な電圧へとステップさせ、その時の電流変化を測定し、電位をステップさせた直後に現れるピーク電流の値を印加したステップ電位に対して整理し、図１－１８に示した。白金電極（○）とタングステン電極（●）の双方とも、電極電位が-0.6V(vs. Ag/AgCl)に達するとピーク電流が負に大きく増加を始めている。この -0.6V (vs. Ag/AgCl)という電位は、MV^{2+}の一電子還元反応の酸化還元電位とほぼ一致している。したがって両電極における-0.6V(vs. Ag/AgCl)での電流の増加は、MV^{2+}からMV^{+} への還元電流によるものであると結論できる。これにより、図１－１７の領域IIで起こっている電気化学反応はMV^{2+}の還元反応であることがわかった。ステップ電位をさらに負の方向に増大させていくと、白金とタングステン電極では異なった挙動を示した。タングステン電極の場合は、電極電位が、-0.9V (vs. Ag/AgCl) 付近から、一旦電流の増加が鈍くなり、-1.2V (vs. Ag/AgCl)から再び急激に増加を始める。以上の結果は、

１）MV^{2+}の還元電流は-0.9V (vs. Ag/AgCl)でほぼ飽和し、

２）-1.2V (vs. Ag/AgCl)から、別の電気化学反応が起こり始めた、

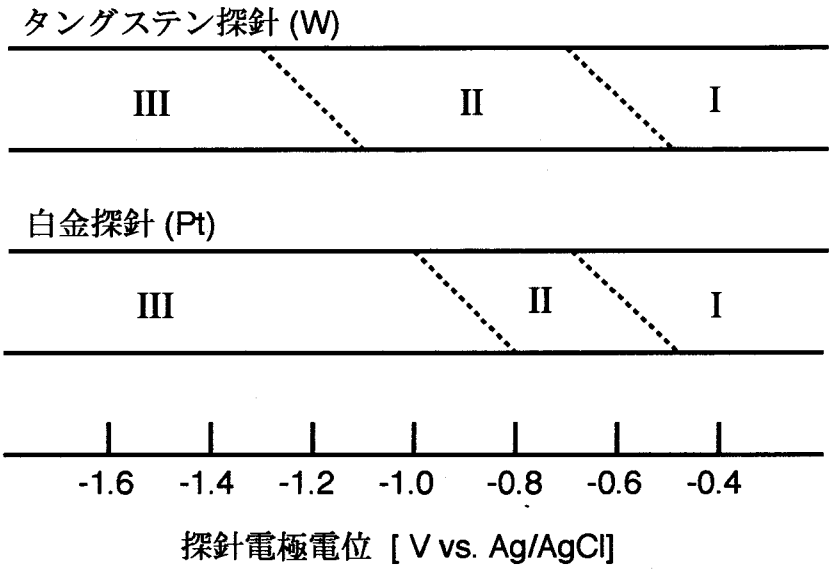


図１－１７　ＳＥＣＭ動作と探針電位の関係と
探針材質の影響による蛍光回復電位の変化.

I.　ＳＥＣＭが動作しない電位領域
II.　ＳＥＣＭが動作するが，蛍光は回復しない電位領域.
III.　ＳＥＣＭが動作し，蛍光が回復する電位領域

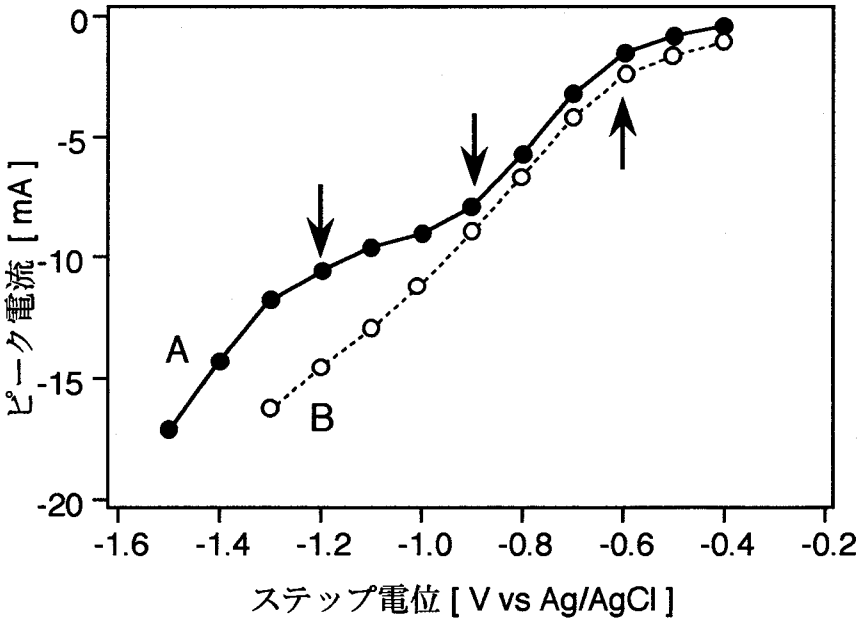


図１－１８　ピーク電流とステップ電位の関係

（A）フレミオン／W電極，（B）フレミオン／Ｐｔ電極.
50mM-$MVCl_2$／1M-NaCl水溶液中で測定.

ことを示している。一方、白金電極の場合は、-0.6～-1.3V (vs. Ag/AgCl)の電位範囲で単調に電流が増加しており、タングステン電極の場合のような２段階の電流増加はみられなかった。MV^{2+}の還元電流が飽和するより前に-0.9V (vs. Ag/AgCl)付近から、第二の電気化学反応（タングステン電極では-1.2V (vs. Ag/AgCl)から顕著になり始めた反応）が起こり始めたためと考えられる。両方の電極ともに図に示した電位よりもさらに負にステップさせると、フレミオン／電極界面で水素と考えられる大量の泡が発生し、フレミオン膜が電極から剥離してしまった。この事実と、白金電極では-0.9V(vs. Ag/AgCl), タングステン電極では-1.2V (vs. Ag/AgCl)と、白金電極の方がその開始電圧があきらかに小さかったことも併せて考えると、この第二の電気化学反応は、水の電気分解による水素発生であるものと考えられる。この水素発生電位は、図１－１７に示した領域IIから領域IIIへと遷移する電位と一致しており、領域IIIでの蛍光回復の電気化学的起源は、式１－３に示す、水の電気分解による水素発生反応であると結論できる。

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \langle 1-3 \rangle$$

すなわち、反応によって生成された水素もしくは水酸イオンのどちらかが蛍光回復に関与しているものと考えられる。ところで、MV^{2+}はアルカリ水溶液中で、式１－４で示した化学反応により、分解してしまうことが報告されている［１７］。

＜１－４＞

したがって、タングステン探針の場合には -1.2V(vs. Ag/AgCl)から、白金探針の場合には -0.9V(vs. Ag/AgCl)から顕著になり始めた、ＳＥＣＭ走査による蛍光回復の反応機能は以下のようにして説明することができる。

１）ＳＥＣＭ探針とフレミオン膜界面で水が電気分解し水素とOH^-が発生する（電気化学反応）。

２）OH^-はフレミオン膜内を拡散しMV^{2+}と反応し、これを分解する（化学反応）。

３）その結果、ＳＥＣＭ探針走査経路に沿ってMV^{2+}濃度が減少した消光能の低

い領域が形成され、蛍光パターンができる。

図１－１７に示したように、タングステン電極の場合-1.2V (vs. Ag/AgCl)から、水素発生が顕著になり始め、MV^{2+}の還元電流が-1.0mAでほぼ飽和するのに対し、水素発生電流は電極電位がさらに負になると急激に増加していく。したがって、ＳＥＣＭによって電流量が一定になるように探針を走査した場合には、探針電位が-1.2V (vs. Ag/AgCl)より負になるにしたがって、全電流中の水素発生電流成分が増加し、MV^{2+}還元電流成分は逆に減少していくはずである。つまり、電位が負になるにしたがってOH^-発生量が多くなり、蛍光回復にも何等かの影響を与えるものと考えられる。

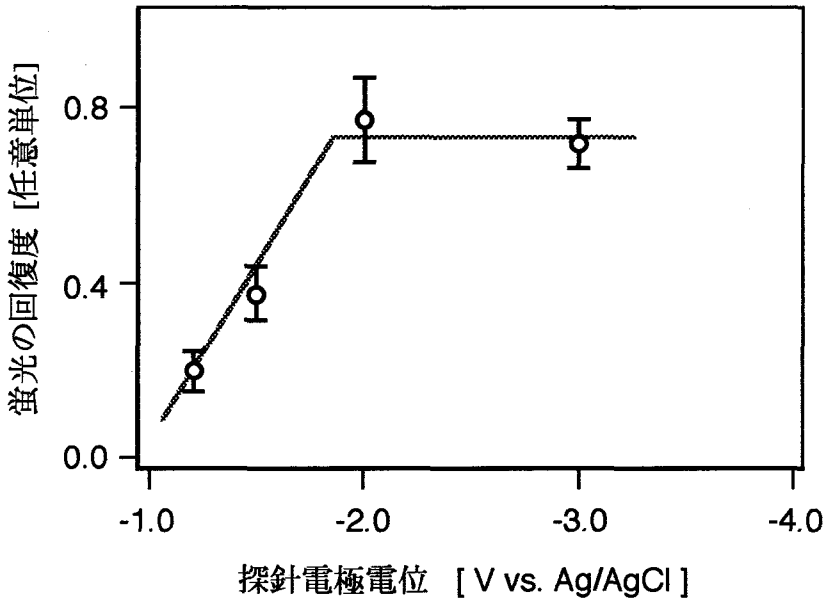


図１－１９　蛍光回復の割合とＳＥＣＭ探針電位の関係

この探針電位による電流成分比の変化を確認するために、以下に説明する実験を行った。タングステン探針を用いて20×20μm^2の蛍光パターンを参照電流0.1nAで作製し、そのパターンの蛍光強度とバックグラウンド（消光時の蛍光強度）との差を、探針電位に対して整理した。結果を図１－１９に示す。-1.2から-2.0V (vs. Ag/AgCl)の間では、蛍光強度は電位が負になるほど強くなり、ＳＥＣＭ電流中の水素発生電流成分、すなわちOH^-の発生量が増加したことを示している。また、-2.0V (vs. Ag/AgCl)より負の電位では、蛍光強度はほぼ一定になっており、この電位範囲では、水素発生電流もほぼ飽和したことを示している。

１－２－４　まとめ

参照電極を導入した３電極方式の直接型ＳＥＣＭを開発した。その結果、直接型ＳＥＣＭにおいても、探針電極電位を電気化学的に制御できるようになった。さらにこの３電極ＳＥＣＭをMV^{2+}/R-6G/フレミオン系での蛍光パターン形成に応用し、その反応機構を明らかにした。

１－３　直接型走査型電気化学顕微鏡による表面観察［１１］

１－３－１　はじめに

本章の冒頭でも述べたように、直接型ＳＥＣＭは、先端をするどく尖らせた探針をイオン伝導性薄膜試料表面に接触させ、試料／探針界面と試料／基板電極界面での電気化学反応を誘起する。そして、探針ー基板電極間に流れるファラデー電流をプローブ信号として、探針の位置制御、すなわち探針／試料間の接触面積の制御を行いながら試料表面を走査することができる。試料表面を走査する際に、参照信号電流値を十分小さく（nA～pAのオーダー）することによって、探針と試料の接触面積を極めて小さく（μｍ～nmのオーダー）することが可能となる。直接型ＳＥＣＭによってマイクロ～ナノメートルの微小空間に局在化した電気化学反応を有機物の微細表面修飾へと応用する研究については、既に第１節および第２節において説明した。一方、トンネル電流に基づく走査型プローブ顕微鏡であるＳＴＭが電子伝導性物質の表面形状とその電気的性質を計測できることと同様に、ファラデー電流に基づく直接型ＳＥＣＭにおいても、イオン伝導性物質表面の形状とその電気化学活性を高分解能で計測することが原理的に可能なはずである。しかしながら、これまで直接型ＳＥＣＭによる研究は微細加工実験の結果についてしか報告されておらず、表面観察についての報告例は全く無かった。直接型ＳＥＣＭによって微細加工ばかりでなく、表面計測が可能となれば、さまざまなイオン伝導性物質の電気化学活性を高分解能で、しかも、電解質水溶液中でその場測定をすることが可能となり、固液界面現象の研究に大きく貢献できるものと考えられる。

以上のような展望に基づいて、直接型ＳＥＣＭによる表面観察の可能性について検討し、試料表面の水溶液中および大気中でのＳＥＣＭ像を得ることに初めて成功した。本節ではその結果について説明し、さらに直接型ＳＥＣＭによって試料表面の電気化学活性をその場測定することの可能性について議論する。観察に用いたイオン伝導性試料は、プルシアンブルー（ＰＢ）とよばれる鉄の無機錯体である。ＰＢは電気化学反応によって色が変化するエレクトロクロミック材料［１８］として、実用上大きな注目を集めているばかりでなく、原子価の異なる２種類の鉄原子から構成される典型的な混合原子価錯体として、科学的にも興味深い物質である。ＳＥＣＭによって、電解質水溶液中で電気化学反応を起こしているＰＢ表面を高分解能にその場計測できれば、この材料の応用開発にも貢献できる

ものと考えられる。

１－３－２　実験

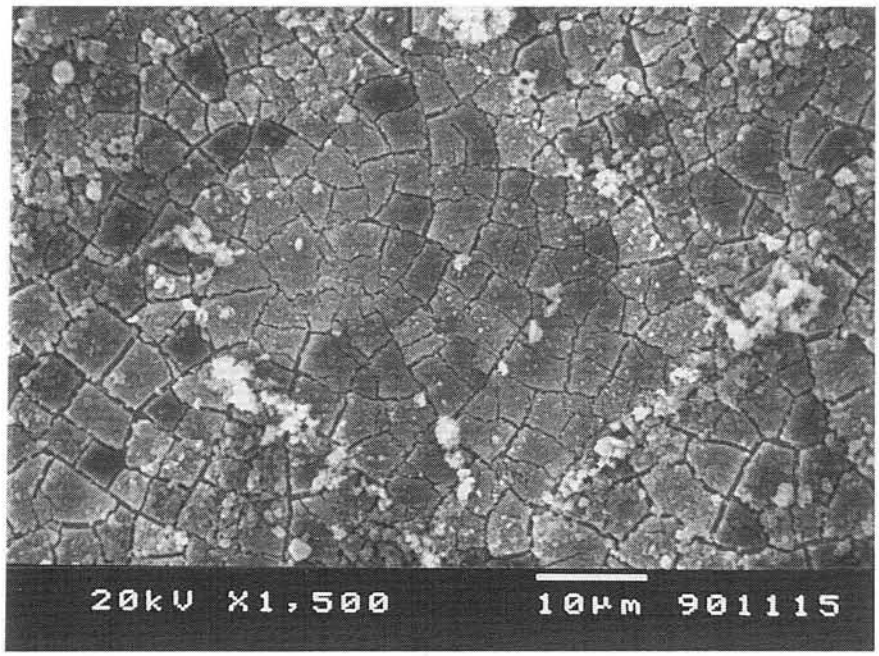
<u>試料の調整</u>　すべての試薬は購入後特に精製せずにそのまま使用した。ＰＢ膜は板谷らの方法［１９］によって白金電極上に電析させた。まず、スパッタ法によりガラス基板上に膜厚200nmの白金膜をコートし、これを白金電極とした。その際、白金とガラス基板の密着性を向上させるために、膜厚約50nmのクロム膜をアンダーコート層に用いている。このようにして作製した白金電極を、新鮮な$FeCl_3$(20mM)-$K_3Fe(CN)_6$(20mM)混合水溶液中に浸漬し、直径0.3mmの白金線を対極に用いて、白金基板電極が負になるように直流電圧を印加する。そして、電流密度20μA/cm^{2}で、膜厚1～2μmのＰＢ膜を電析させた。この手法によって作製されたＰＢの化学式は、

$$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \qquad <1-5>$$

で表され、非水溶性であることが知られている［２０］。

白金電極上に電析したＰＢを走査電子顕微鏡（ＳＥＭ；日本電子，JSM-5300）によって観察した。そのＳＥＭ写真を図１－２０に示す。ＳＥＭ観察時には試料が真空中に導入されるため、ＰＢ膜から水分が蒸発し膜が大きく収縮する。そのため数多くのクラックが入っているが、ＰＢ膜そのものは直径１～数μmの微細な結晶粒から構成されていることがわかる。

<u>ＳＥＣＭ実験</u>　ＳＥＣＭ実験には第１節および第２節で使用したのと同じ、走査プローブコントローラーおよび顕微鏡ユニット（セイコー電子工業，SPI-3600およびSTE-330）を用いた。図１－２１に溶液中でのＳＥＣＭ実験に用いた４電極電気化学セルを示す。セルは、探針（作用電極１；ＷＥ１），ＰＢ試料（作用電極２；ＷＥ２），銀／塩化銀参照電極（ＲＥ）および白金線対極（ＣＥ）からなる４電極構成となっている。それぞれバイポテンショスタット（STE-330に付属）の各端子に接続されており、探針と試料の電位をＲＥに対してそれぞれ独立に制御できる。溶液中でのＳＥＣＭ実験のためには、セルに塩酸を加えてpH4.0に調整した20mM塩化カリウム水溶液（20mM-KCl(pH4.0)）を入れた。大



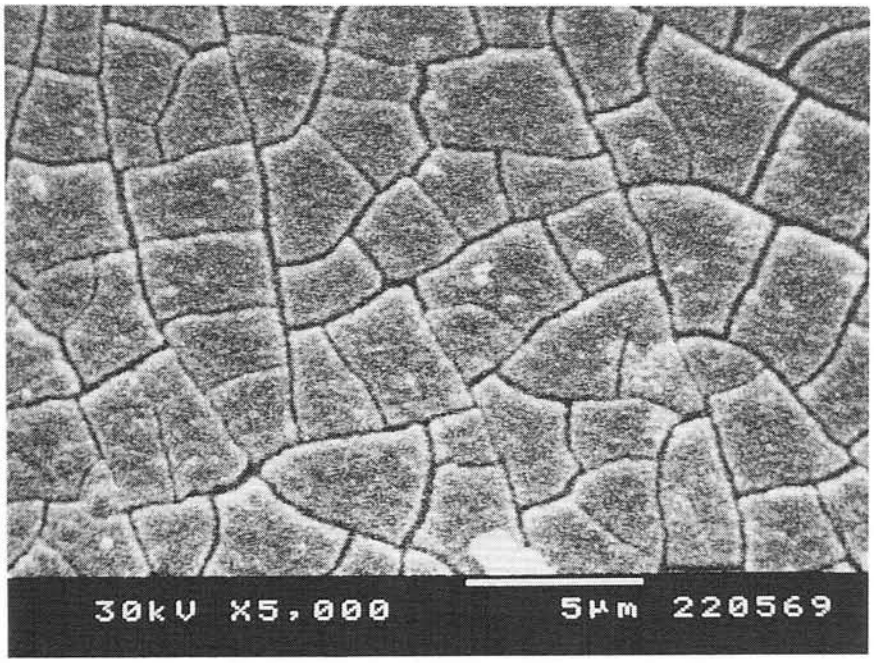


図１－２０　ＰＢ膜のＳＥＭ写真

50nm厚の金をオーバーコート後観察。

気中でのＳＥＣＭ実験の場合には、溶液は入れずにセルは空にしておく。この場合には、探針と試料の２電極モードで実験を行ない、探針電位はＰＢを被覆してある基板白金電極に対して印加した。

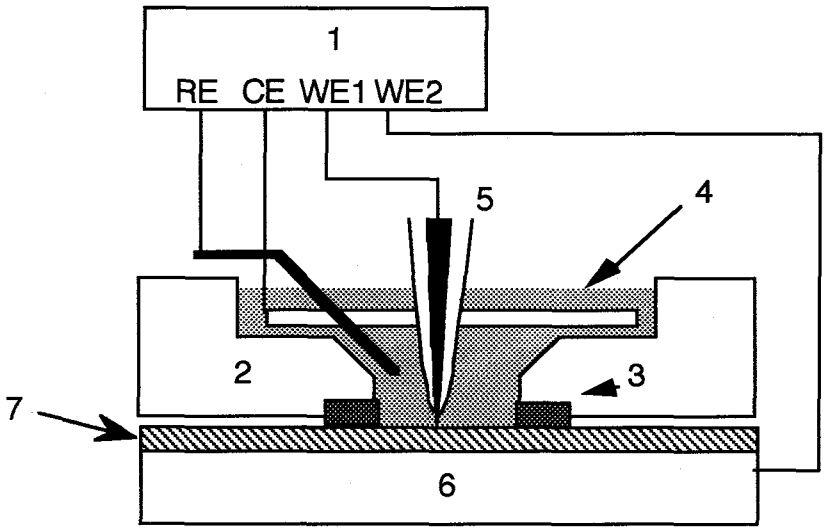


図１－２１　溶液中ＳＥＣＭのための４電極電気化学セル

１．バイポテンシオスタット，２．テフロンセル，３．バイトンパッキン
４．溶液，５．絶縁チップ，６．白金電極，７．プルシアンブルー膜

溶液中でのＳＥＣＭ実験には、バックグラウンド電流を最小限に押えるため、溶液中でのＳＴＭ観察実験と同様に［２１］、先端部を除いて周囲を絶縁被覆した探針を使用しなければならない。市販のガラス被覆Pt-Irチップ（Longreach Scientific Resources）、もしくは、アピエゾン被覆Auチップを自作して用いた。以下に絶縁Auチップの作製方法について説明する。まず、φ0.3mmのAu線（純度99.95%）の先端を、1M-HCl水溶液中で電気化学エッチング（交流５Ｖ）によって尖らせる。電解研磨したAuチップは純水とイソプロピルアルコールでそれぞれ洗浄し、アピエゾンワックスで先端部が微かに露出するように絶縁被覆を施した。大気中での実験には、第１節で使用したものと同じ無被覆のW探針を用いた。

<u>電気化学測定</u>　ＰＢ試料のサイクリックボルタモグラム（CV）は、図１－２１に示したＳＥＣＭ用電気化学セル（試料の露出面積は約28mm^2）を用い、1M-KCl水溶液(pH4.0)中で測定した。

１－３－３　プルシアンブルー試料表面の溶液中観察

ＰＢ試料のＳＥＣＭ観察は、KCl水溶液（20nm，pH4.0）中で行った。ＰＢが非水溶性であり、かつまた、溶液中には全くレドックスが含まれていないため、ＳＥＣＭ探針がＰＢ表面に接触しない限り、ファラデー電流は流れない。探針に流れるファラデー電流をプローブしながら探針－試料接触面積を微小に保ったまま試料表面を走査するためには、探針および試料電極で電気化学反応が起こるように探針電極と試料電極の電位（E_tとE_s）をＰＢの酸化還元電位に対して制御しなければならない。電位条件を最適化するために、ＰＢ膜のCVを測定した。典型的なＰＢ（膜厚約2μｍ）のCV曲線を図１－２２に示す。

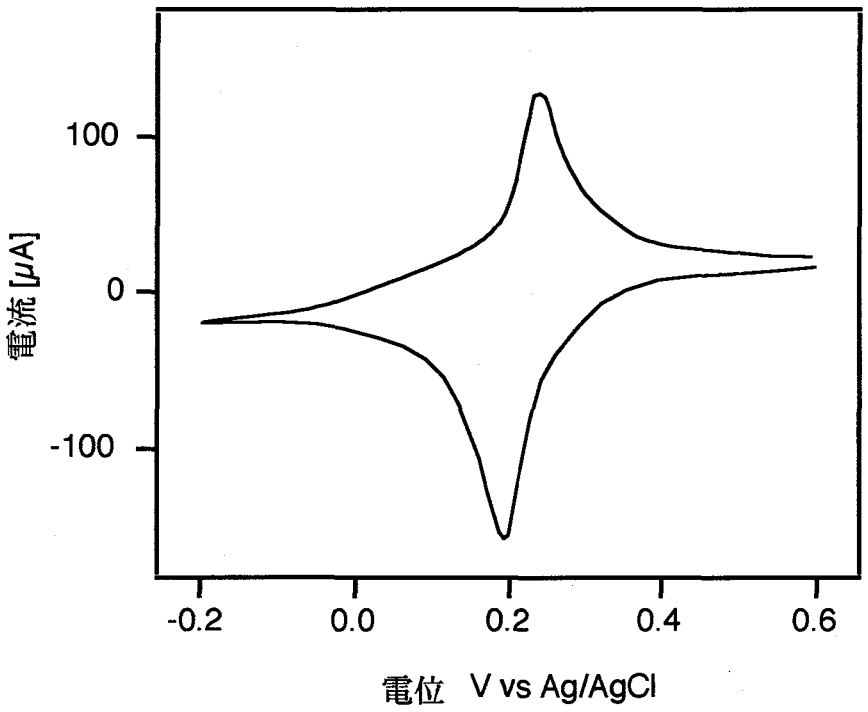


図１－２２　白金電極上に被覆されたＰＢ膜のＣＶ
1M-KCl(pH4.0)中，電位スイープ速度：1mV/s

ＰＢは式１－６で表される可逆な酸化還元反応を起こすことが知られており、

$$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4K^+ + 4e^- \leftrightarrow K_4^+Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad <1-6>$$

ＰＢの４電子還元体（式１－６の右辺）は、無色の固体でプルシアンホワイト（ＰＷ）と呼ばれている［２０］。図１－２２に示されたCV曲線には、+0.2V (vs. Ag/AgCl)にピークのある還元波（ＰＢからＰＷへの還元反応による）と、+0.24Vにピークのある酸化波（ＰＷからＰＢへの再酸化による）が確認できる。

まず始めに、E_tとE_sを、CV曲線（図１－２２）から求められたＰＢの酸化還元電位（$E_{1/2}$ = +0.22 V vs. Ag/AgCl）より、それぞれ正および負の電位にセットした場合（図１－２３Ａ，E_t = -0.1, E_s = +0.5 V vs. Ag/AgCl）について説明する。このような場合には、ＰＢは探針／試料接触界面においてＰＷへと還元されＰＷが試料／白金電極界面でＰＢへと再酸化されるという酸化還元サイクルが試料内部に誘起され、ファラデー電流が流れる（図１－２４Ａ）。電流量が一定になるようにＰＢ表面と探針の接触面積を制御しながら試料表面を走査することによって、ＰＢ膜表面のＳＥＣＭ像を得ることができる。図１－２５ＡおよびＢに、このようにして得られたＰＢ表面のＳＥＣＭ像の例を示す。図１－２５ＡのＳＥＣＭ像は、幾つかの結晶粒とクラックを明白に示しており、ＳＥＭ観察によって確認されたＰＢ膜の表面形状とよく一致している。また、図１－２５Ｂは、クラックが出来ないように（乾燥させないように）注意深く準備したＰＢ試料の表面を観察した結果得られたＳＥＣＭ像である。ＳＥＣＭ像にはさらに細かい結晶粒も見えており、サブマイクロメートルの解像度が得られている。

次に、E_tとE_sを、$E_{1/2}$よりそれぞれ負および正の電位にセットした場合（図１－２３Ｂ，E_t = +0.3, Es = -0.2 V vs. Ag/AgCl）について説明する。このような場合には、ＰＢ試料はあらかじめ還元されてＰＷとなっており、探針／試料接触界面においてＰＷがＰＢへと還元され試料／白金電極界面でＰＢからＰＷへと再還元されるという酸化還元サイクルが試料内部に誘起され、ファラデー電流が流れる（図１－２４Ｂ）。したがって、電位セッティングＡの場合と同じく、電位セッティングＢでもＳＥＣＭは動作可能であり、同様なＳＥＣＭ像が得られる。図１－２５Ｃに、このようにして得られたＰＷ表面のＳＥＣＭ像を示す。ＰＷはＰＢとほぼ同じ大きさの結晶粒から構成されており、ＰＢからＰＷへの還元によってその構造はほとんど変化しないことを、電解質溶液中でその場観察することができた。

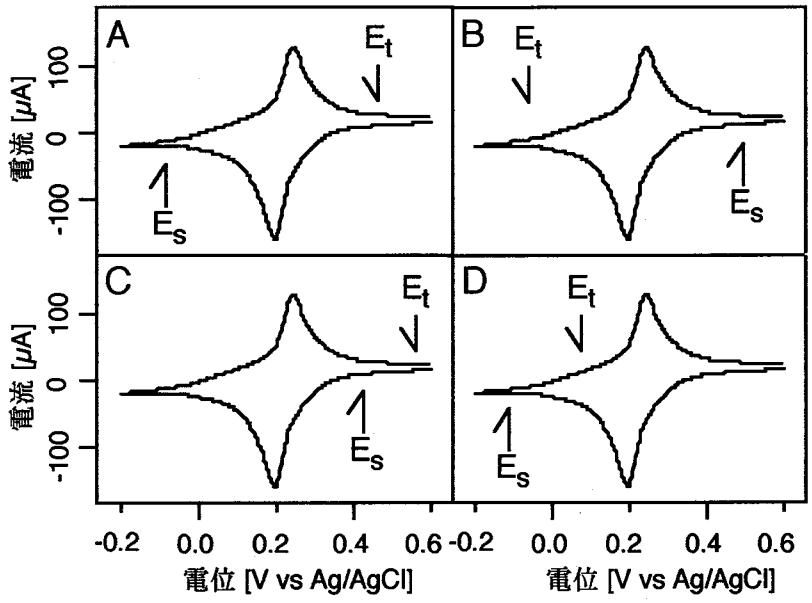


図１－２３　ＰＢ膜のＣＶとＳＥＣＭ観察のための電位セッティング

ＡおよびＢ．ＳＥＣＭ像が得られるケース
ＣおよびＤ．ＳＥＣＭ像が得られないケース

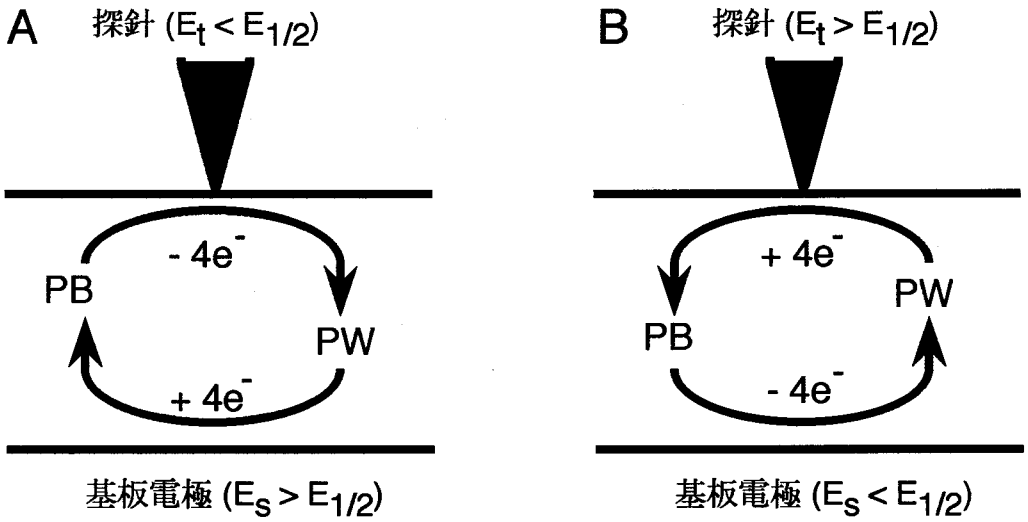


図１－２４　各電位セッティング時におけるＰＢ膜内部での酸化還元反応

（Ａ）電位セッティングＡの場合
（Ｂ）電位セッティングＢの場合

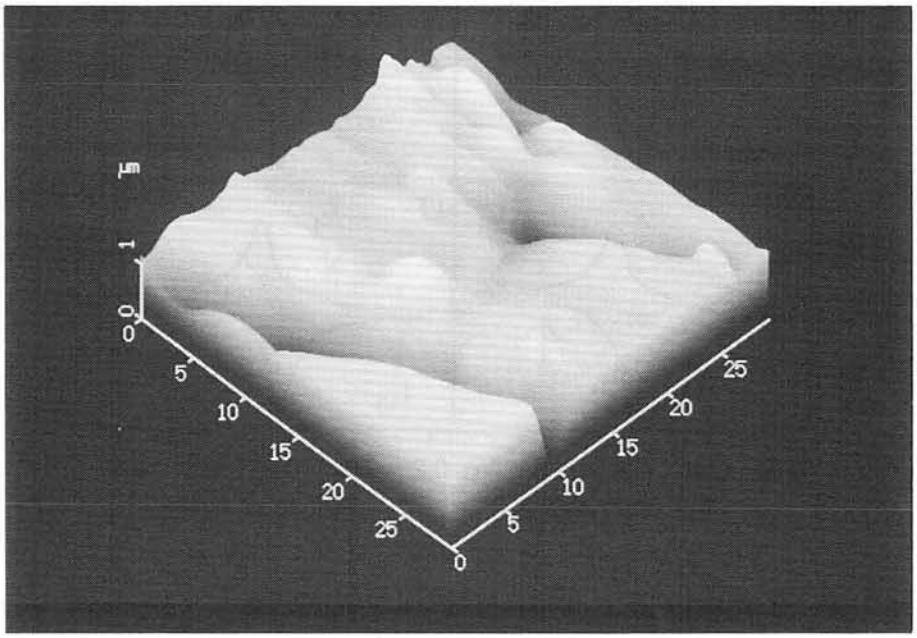


図１－２５Ａ　クラックのできたプルシアンブルー表面のＳＥＣＭ像

E_s = +0.5V, E_t = -0.1 V vs. Ag/AgCl, 参照電流 = 0.6 nA, 走査速度 = 10 μ m/s

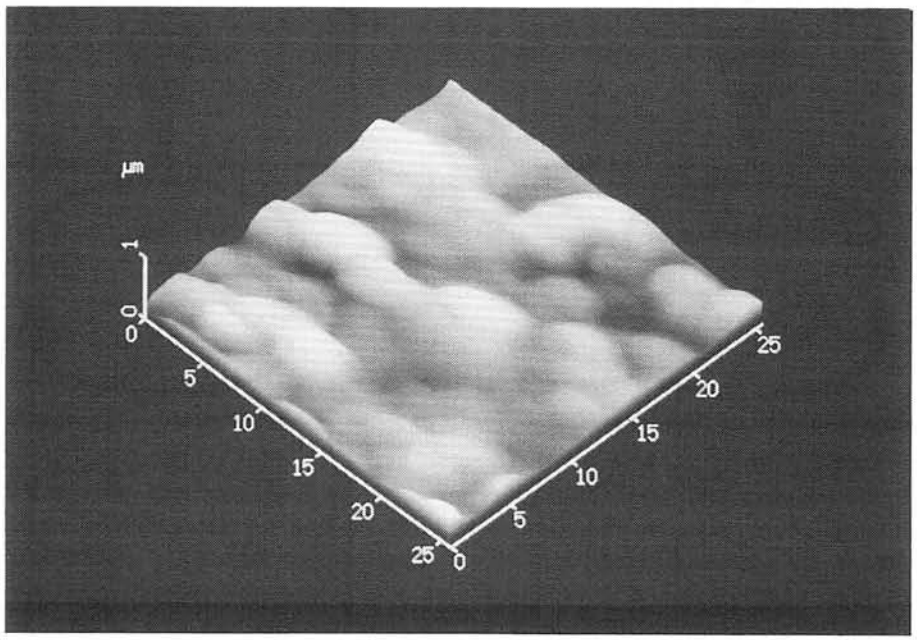


図１－２５Ｂ　プルシアンブルー結晶粒のＳＥＣＭ像

E_s = +0.5V, E_t = -0.1 V vs. Ag/AgCl, 参照電流 = 0.5 nA, 走査速度 = 10 μ m/s

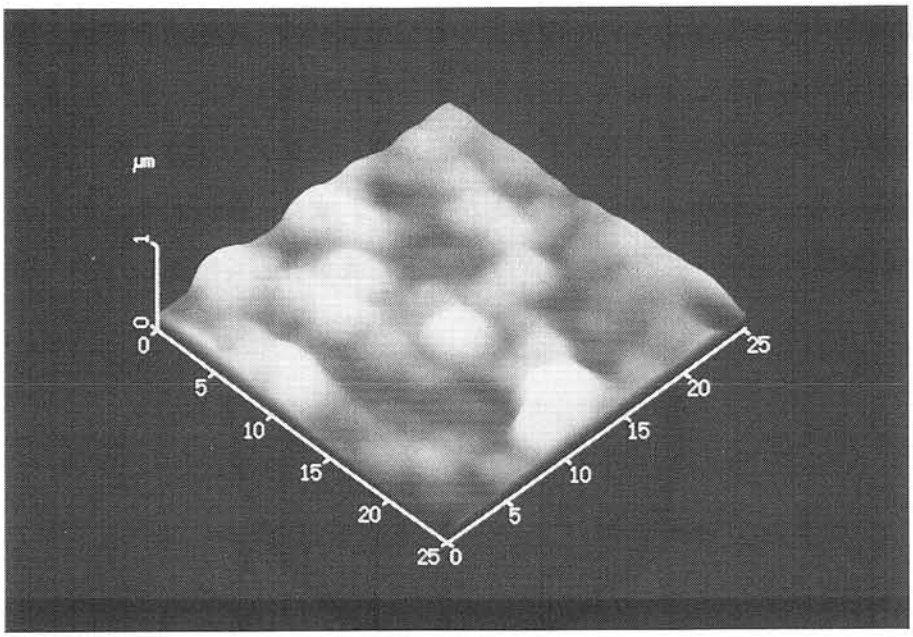


図１－２５Ｃ　プルシアンホワイト結晶粒のＳＥＣＭ像

E_s = -0.2 V, E_t = +0.3 V vs. Ag/AgCl, 参照電流 = 0.5 nA, 走査速度 = 10 μ m/s

試料内部の酸化還元サイクルにともなうファラデー電流は、ＳＥＣＭ観察にとって本質的な要素である。したがって、E_tおよびE_sを$E_{1/2}$より両方とも正（図１－２３Ｃ）、もしくは両方とも負（図１－２３Ｄ）にセットした場合には、ＳＥＣＭ像を得ることは出来ない。このような電位セッティングの場合には、たとえ探針が試料に接触したとしても、電気化学反応がおこらないためファラデー電流は流れず、試料表面上で探針の位置制御をすることが出来なくなってしまう。この場合ＳＥＣＭ探針は、基板白金電極と探針の間でトンネル電流が流れるようになるところまで、試料内部に侵入する。その結果、試料・探針双方とも大きなダメージを受けてしまう。試料が受けたダメージは、光学顕微鏡による試料表面の観察によって簡単に確認することができた。また、探針が受けたダメージによって探針の絶縁被覆が破壊され、バックグラウンド電流が著しく増加した。

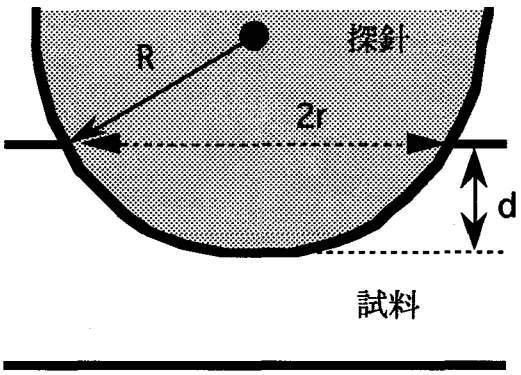


図１－２６　探針の接触面積と侵入深さとの関係

探針の試料への侵入深さは、ＳＥＣＭ像の観察によって受ける試料ダメージの原因となり、直接型ＳＥＣＭの重要な要因の一つである。今、半径Rの半球状のＳＥＣＭ探針が平らな試料表面に接触し、その接触部の断面の半径がrであったと仮定すると（図１－２６)、探針への試料の侵入深さdは、式１－７から以下のようにして計算できる。

$$d = R\{1-\cos[\arctan(r/R)]\} \qquad <1-7>$$

図１－２５のＳＥＣＭ像がサブマイクロメートルの解像度を持っていることから考えて、接触部の直径2rは0.1μｍオーダーであると推測される。したがって、探針半径Rが1μｍの場合はd=1ｎｍ，0.1μｍの場合はd=11ｎｍとなる。したがって、接触面積を制御する

ことによって、dを極めて小さな値に押さえ、試料に重大なダメージを与えることなく試料表面を観察することが可能となる。現実には、試料だけでなく、探針自身も弾性／塑性変形しながら試料表面を走査しているはずであり、その場合は、探針半径Rはさらに大きくなり侵入深さd、すなわち試料ダメージは、さらに小さくなるものと考えられる。図１－２５以下に示したＳＥＣＭ像は、この探針走査によるダメージが最も少ないと考えられる、第１回目の探針走査によって得られた画像を採用している。

以上の結果および議論から、図１－２５に示した画像は、ＰＢおよびＰＷの酸化還元反応にともなうファラデー電流に基づいており（すなわちＳＥＣＭモードによって）、探針－試料間に流れるトンネル電流によるもの（すなわちＳＴＭモードによって）ではないことが明らかになった。

試料／探針電位だけではなく、ＰＢ試料の酸化還元反応の可逆性も、ＳＥＣＭ像観察のための重要な要因である。ＣＶ測定において良好な可逆性を示したＰＢ試料を用いた場合には、明瞭で安定なＳＥＣＭ像を得ることができる。しかしながら、ＰＢ膜の基板白金電極への密着が悪く酸化還元反応の可逆性が不十分な場合には、探針走査を繰り返す度に試料が大きなダメージを受け、その結果ＳＥＣＭ像が大きく変化し安定な観察ができなかった。このことは逆に、ＳＥＣＭによって試料の可逆性を評価できることを示している。直接型ＳＥＣＭは、試料の表面形状を観察できるばかりでなく、その電気化学活性も評価できる可能性のある手法であることが確認できた。

１－３－４　プルシアンブルー試料表面の大気中観察

プルシアンブルーはその結晶格子の内部に、多量の水分を取り込むことができ［２２］、電解質水溶液中でなくても、大気中で酸化還元反応を起こすことが知られている［２３］。したがって、大気中でも、ＰＢ試料表面のＳＥＣＭ像を得ることが可能ではないかと考えられる。高湿度環境下で保存しておいたＰＢ試料を、過剰な水分を取り除くために３０分間大気中に放置した後に、その表面をＳＥＣＭで走査したところ、図１－２７ＡおよびＢに示すＳＥＣＭ像を得た。極めて鋭く尖らせたタングステン探針を用い、探針バイアスはＰＢが被覆されている白金電極に対して印加した。図１－２７ＡのＳＥＣＭ像は、探針バイアス-8.0V(vs.白金電極)、参照電流値0.1nAそして探針走査速度4μ m/sで得られた。クラックの入った試料のＳＥＣＭ像が得られている。図１－２７ＢのＳＥＣＭ像は、探針バイ

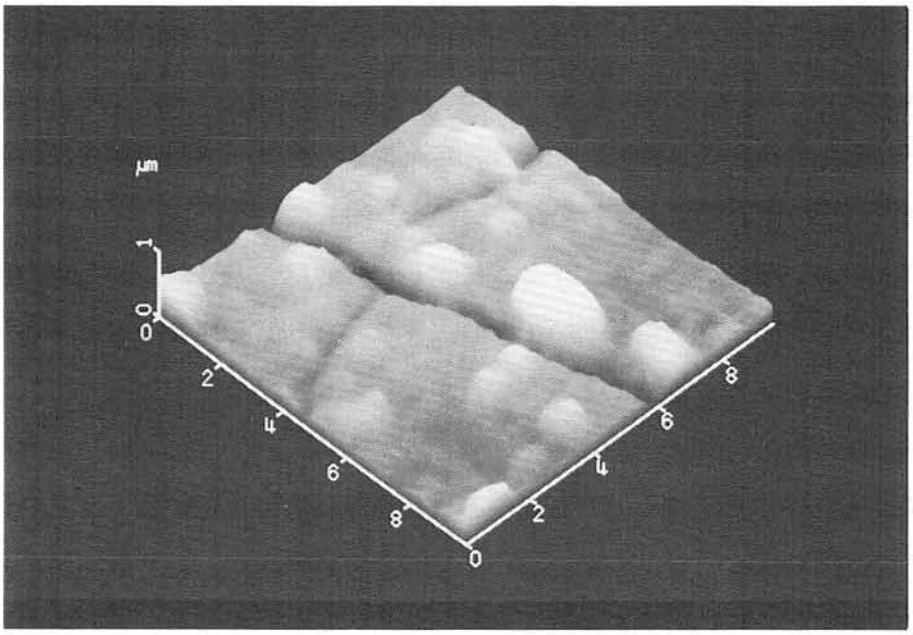


図１－２７Ａ　クラックのできたプルシアンブルー表面の大気中ＳＥＣＭ像

E_t = -8.0 V vs. Pt 基板電極, 参照電流 = 0.1 nA, 走査速度 = 4 μ m/s

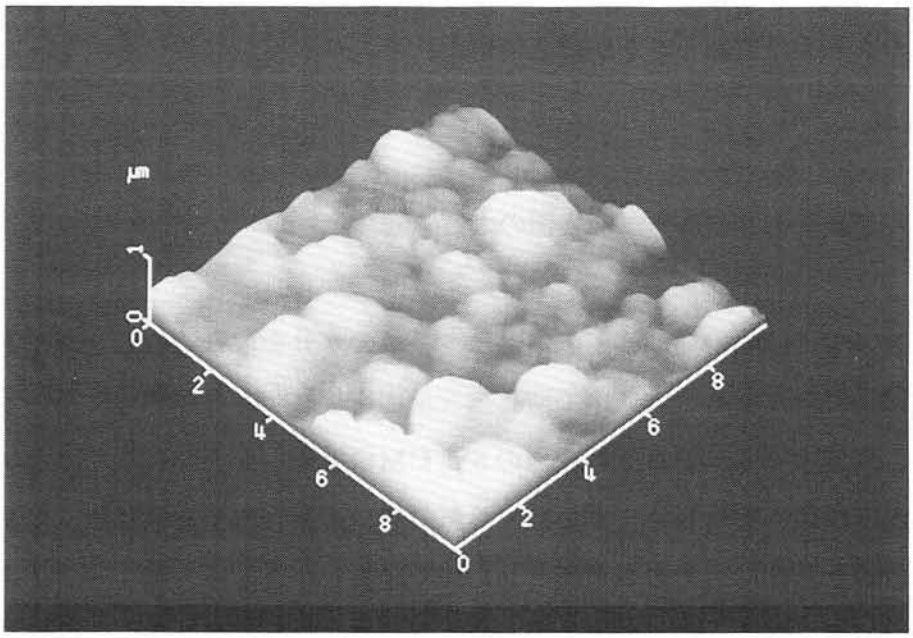


図１－２７Ｂ　プルシアンブルー表面結晶粒の大気中ＳＥＣＭ像

E_t = +4.0 V vs. Pt 基板電極, 参照電流 = 0.1 nA, 走査速度 = 4 μ m/s

アス+4.0V(vs.白金電極)、参照電流値0.1nAそして探針走査速度2μm/sで得られた。微細なＰＢ結晶粒のＳＥＣＭ像がナノメートルオーダーの解像度で得られている。ＳＥＣＭを大気中で操作しているため、溶媒の電気分解を避けるなどの配慮が不必要なため、比較的高い電圧を印加できる。探針バイアスは正負どちらでも安定したＳＥＣＭ像を得ることができた。大気中でのＳＥＣＭ観察時にＰＢ試料で発生している電気化学反応［２３］は、アノードでは低スピン鉄原子の酸化反応、

$$Fe(III/II) \rightarrow Fe(III/III) \qquad \text{アノード反応} \qquad <1-8>$$

カソードでは、高スピン鉄原子の還元反応、

$$Fe(III/II) \rightarrow Fe(II/II) \qquad \text{カソード反応} \qquad <1-9>$$

である。また、探針に流れるファラデー電流の一部は、ＰＢ内部に取り込まれている水分子の電気化学反応にも使われているものと考えられる。

１－３－５　走査型電気化学顕微鏡の空間分解能

直接型ＳＥＣＭ像の空間分解能は、探針／試料界面での接触面積によって決定される（図１－２６）。そこで、探針の接触面積を、超微小電極の定常状態電流の理論式(式１－１０［２４］）から、見積もってみる。定常状態電流Ｉは、

$$I = 4nFcDr \qquad <1-10>$$

で表される。ここで、cとDはそれぞれ電気化学活性種の濃度と拡散係数、Fはファラデー定数、nは反応の電子数、そしてrは接触面の半径を表している。

ＰＢの結晶構造は面心立方で、その格子定数は$d=10.2\times10^{-8}$cm［２５］である。したがって、活性種濃度cは、単位体積あたりのＰＢ分子の数であるから、アボガドロ数N_Aを用いて、次式から

$$c = 1/(d^3 N_A) \qquad <1-11>$$

1.7×10^{-3}mol/cm^{3}と見積もることができる。Dとして、報告されているＰＢ内部の電子の拡散係数3.9×10^{-9}～2.9×10^{-8} cm^2/s ［２３］を、また、式１－６からわかるようにn=4をそれぞれ用いて接触半径rを計算すると、I=0.5nAの時には、r=0.5～0.07μｍとなる。溶液中のＳＥＣＭ像がsub-μｍ台の解像度で得られていることから考えて、ＰＢ内部のDは10^{-8}cm^2/sオーダーであることが推察できる。

大気中で得られたＳＥＣＭ像（図１－２７）は、溶液中でのＳＥＣＭ像と比べて高解像度の画像が得られている。大気中での実験には高いバイアス電圧を印加しているため、電子の移動が探針－基板電極間に発生する強い電場によって加速されるものと考えられる。したがってDは見かけ上増加し、式１－１０からわかるように、接触面積は減少する。その結果、大気中では高解像のＳＥＣＭ像が得られる。

また、式１－１０からわかるように、直接型ＳＥＣＭの解像度は参照電流値に大きく依存するものと考えられる。そこで、大気中で、E_t=-8.0V(vs.白金電極)、走査速度2μｍ/sで参照電流値を変えてＰＢ表面を走査し、参照電流の値が解像度に与える影響を確認した。結果を図１－２８に示す。参照電流値が0.1nAの時は、クラックと結晶粒がはっきりと解像している（図１－２８Ａ）が、参照電流値を10nAに増加させた場合（図１－２８Ｂ）は、ＳＥＣＭ像の解像度は著しく低下している。参照電流をさらに50nAまで増加させると、明瞭なＳＥＣＭ像を得ることはできなかった（図１－２８Ｃ）。探針走査後の試料表面を光学顕微鏡で観察したところ、走査範囲のＰＢ膜がほとんど剥離するほどの大きなダメージを受けていることが確認できた。おそらく、十分な接触面積を得るために探針がＰＢ膜内に深く侵入してしまったものと考えられる。

画像の解像度が参照電流値に影響されるという図１－２８の結果は、大気中で得られたＰＢ表面像が式１－１０、すなわち直接型ＳＥＣＭの原理に基づいていることを、明白に示している。

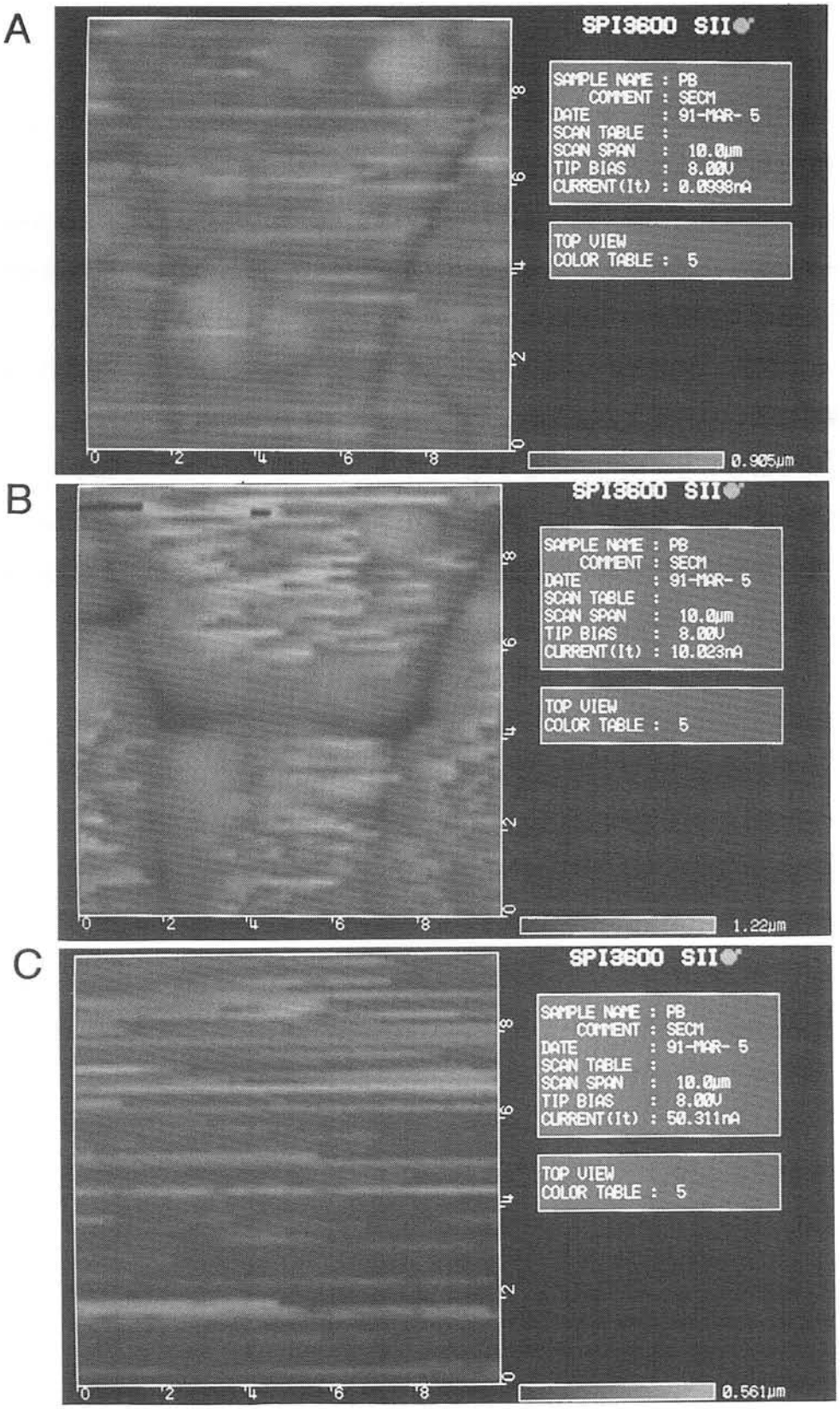


図１－２８　プルシアンブルー膜ＳＥＣＭ像の参照電流値依存性
E_t = -4.0 V vs. Pt基板電極, 走査速度 = 2 μm/s
参照電流；A. 0.1 nA, B. 10 nA, C. 50 nA

１－３－６　まとめ

直接型ＳＥＣＭを用いて、マイクロ～ナノメートルスケールの空間分解能で、ＰＢ表面を電気化学的に観察することに成功した。直接型ＳＥＣＭでは、ＳＴＭで使用されるような先端半径100nm以下のの鋭く尖った探針を用いている。そのため、容易に高解像度が得られるばかりでなく、プローブのアスペクト比が高いので、凹凸の激しい試料表面の形状を観察することができるという利点もある。たとえば、図１－２７Ａに示したような、幅0.2～0.3μｍで深さ0.7μｍという溝のトレースも可能である。これまで、直接型ＳＥＣＭは、表面観察に用いられることはなかったが、本研究によって初めて示されたように、それが十分可能であることが明らかになった。しかも、直接型ＳＥＣＭでは間接型ＳＥＣＭのようにメディエーターを使わずに、直接、微小領域の電気化学計測が可能となる。今後は、各種イオン伝導性材料の電解質溶液中でのその場表面観察に広く適用されるものと期待される。

第一章の参考文献

1) D. H. Craston, C. W. Lin and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 6714.
2) A. J. Bard, G. Denualt, C. Lee, D. Mandeler and D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 357.
3) A. J. Bard, F.-R. F. Fan., D. T. Pierce, R. R. Unwin, D. O. Wipf and F. Zhou, *Science*, 254 (1991) 68.
4) A. J. Bard, F.-R. F. fan, J. Kwak and O. Lev., *Anal. Chem.*, 61 (1989) 132.
5) O. E. Hüsser, D. H. Craston and A. J. Bard, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6 (1988) 1873.
6) O. E. Hüsser, D. H. Craston and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3222.
7) D. Mandeler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1079.
8) D. Mandeler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2468.
9) H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 468.
10) H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, 346 (1993) 147.
11) H. Sugimura, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, 346 (1993) 147.
12) M. A. Winnik, Ed., *Photochemical and Photophysical Tools in Polymer Science*, NATO ASI Ser. C (Reidel, Dorfrecht, 1986)
13) C. Zhu, F. V. Bright, W. A. Wyatt and G. M. Hieftje, *Proc. Symp. Chem. Sens.* 1987, (1987) 476.
14) 緒方 直哉 編, *導電性高分子*(講談社サイエンティフィク, 1990) p.107
15) E. Betzig, M. Isaacson, H. Barshatzky, A. Lewis and K. Lin, *Ultramicroscopy*, 25 (1988) 155.
16) 逢坂哲弥・小山昇編, *電気化学法・基礎測定マニュアル*(講談社サイエンティフィク, 1990)
17) J. A. Farrington, A. Ledwith and M. F. Stam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 259.
18) 逢坂哲弥・小山昇編, *電気化学法・応用測定マニュアル*(講談社サイエンティフィク, 1990) p.228
19) K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi and S. Thoshima, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 804.
20) K. Itaya, I. Uchida and V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 162.
21) K. Itaya, S. Sugawara and K. Higaki, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6714.
22) H. J. Buser, D. Schwarzenback, W. A. Petter and A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2704.
23) B. J. Feldman and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1702.
24) K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda and J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984) 219.
25) F. Herren, P. Fischer, A. Ludi and W. Hälg, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 956.

第二章　走査型プローブ顕微鏡による局所的陽極酸化

序章に於いても触れたように、走査型プローブ顕微鏡を用いた電気化学的微細加工については、これまでもいくつかの報告例がある。それらの中でも、材料表面の吸着水を反応種として利用する加工方法は、簡単ではあるが極めて有効に微細加工が行なえるため、興味深い分野である。実際、表面に水が吸着した高配向性熱分解グラファイト（Highly Oriented Pylolytic Graphite; HOPG）へのホール加工が、単原子層深さを単位として行なえることが、Alberchtらによって初めて報告された［１］。そして、その電気化学的反応機構が、McCarleyらによって明かにされた［２］。この方法は表面吸着水以外に何の化学種も必要としないため、HOPGの加工だけでなく、他のさまざまな材料の微細加工／表面修飾に応用が可能であると考えられる。

本章では、走査型プローブ顕微鏡の探針を用いて、金属もしくは半導体材料表面と吸着水との電気化学反応を誘起し、ナノメートルオーダーの分解能で微細な酸化膜パターンを作製することのできる、局所的陽極酸化について説明する［３－８］。大気中もしくはアルカリ性水溶液中に置かれたタンタル(Ta)の表面を、試料電位が正になるようにしてＳＴＭ観察をすると、ＳＴＭ探針の走査を繰り返すうちにその表面がしだいに滑らかになることがThundatらによって報告されている［９］。彼らはこのＳＴＭスキャンの結果Taの表面酸化膜が厚くなったことをX線光電子分光によって確認し、表面モルフォロジーの変化の原因がＳＴＭ探針を走査したことによって誘起されたTaの陽極酸化であると推察している。しかしながら、彼らの研究に於いては、陽極酸化によるナノメートルスケールの微細加工の可能性については、全く示されなかった。また、ＳＴＭ探針直下で陽極酸化が行われている間に流れるファラデー電流が、ＳＴＭの動作にどのような役割を果たしているかについても、明かにされていなかった。プローブ顕微鏡によって局所的に誘起された陽極酸化反応に基づいた、ナノメートルからマイクロメートルスケールでの微細な酸化膜パターンの形成は、本研究によってはじめて成功した。第１節においてはその原理について、そして第２節では陽極酸化による金属材料の表面微細加工について説明する。さらに、プローブ顕微鏡の探針制御におけるファラデー電流の役割について検討し、ＳＰＭは陽極酸化加工中にはファラデー電流にもとづくＳＥＣＭとして動作していることを明かにする。第３節においては、半導体材料の表面微細加工について説明する。陽極酸化の原理に拠らないＳＰＭを用いた半導体材料表面への酸化膜形成についてはすでにいくつかの報告例があるが、これらの手法と本研究によって開発されたナノメートルスケールの局所的陽極酸

化との違いについて詳しく議論する。さらに第4節では、局所的陽極酸化にとって最も重要な因子である表面吸着水の量の変化が、酸化膜の成長機構にどのような影響を及ぼすかを、環境湿度を制御して行なった実験結果から議論する。

２－１　吸着水を反応化学種とする走査型プローブ顕微鏡陽極酸化［３，７］

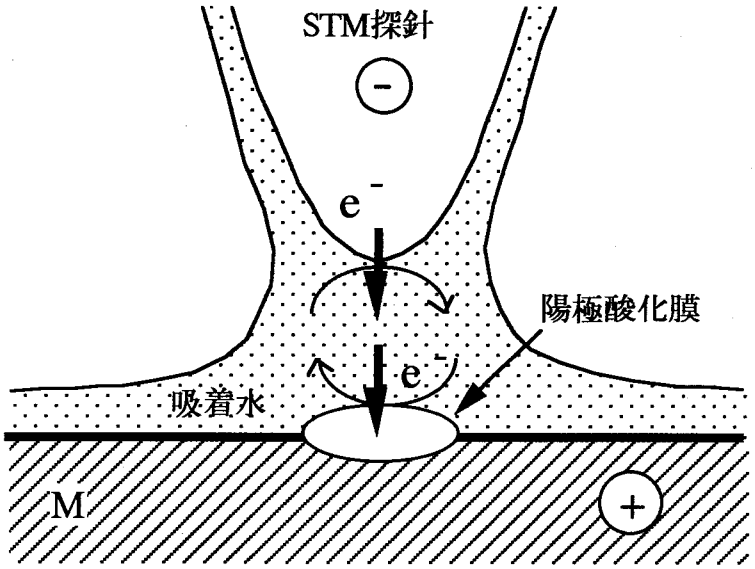
電解質水溶液中に置かれた電極を正に分極させると、その電極表面で酸化反応が進行する。電極の材質がAl, Cu, Nb, Ta, Ti, W, Zrのような金属、あるいはSi, GaAsのような半導体の場合には、電極自身が酸化され表面に酸化膜が形成される。反応が正に分極された電極、すなわち陽極で進行するため陽極酸化（anodization）と呼ばれる［１０］。また、陽極酸化によって形成された酸化膜のことを陽極酸化膜（anodic oxide film）と呼ぶ。室温で酸化膜を成長させることができるため、巨視的なスケールでは陽極酸化はさまざまな材料の表面処理に用いられている。陽極酸化反応は、

１）電極表面での水もしくは酸素と電極材質との電気化学的酸化反応と、

２）陽極酸化膜内部の物質輸送（酸素含有アニオンと電極素材を含有したカチオンの移動）

によって進行する。陽極酸化膜の成長速度は、２）の物質輸送速度によって支配される。陽極酸化時には、電極電圧のほとんどが陽極酸化膜内部にかかっているため、陽極酸化膜内部には強い電場が形成される。膜内のイオンの移動速度はこの強電場によって加速され、その結果、室温のような低い温度でも酸化膜を成長させることができる。

物質表面に存在する薄い吸着水層を利用すれば、この陽極酸化の原理によって、材料表面にナノメートルスケールの微細な酸化膜パターンを作製することが可能である。その原理を図２－１に示す。大気中もしくは他の湿気のある環境下に置かれた物質表面は、多かれ少なかれある程度の吸着水の層に覆われている。このような状況でプローブ顕微鏡の微小探針を試料表面に接近させると、探針表面／試料表面双方を覆っている吸着水層が表面張力によって繋がり、水のカラムが探針－試料間に形成される［１１］。水が電気分解するのに必要な電圧より高い電圧を探針－試料間に印加すると、探針／試料表面で電気化学反応が誘起される。このとき、試料電位が正になるように電圧を印加すれば、探針直下の試料表面が陽極酸化され、探針上では水素発生反応（還元反応）が同時に誘起される。その結果、ファラデー電流が探針－試料間を流れる。したがって、このＳＰＭ陽極酸化の間、プローブ顕微鏡はトンネル電流に基づくＳＴＭとしてではなく、むしろファラデー電流に基づくＳＥＣＭとして動作しているものと考えることができる。このファラデー電流の探針制御への役割については、２－２－６において詳しく議論する。



探針反応（カソード）： $2nH_2O + 2ne^- \rightarrow nH_2 + 2nOH^-$

基板反応（アノード）： $M + nH_2O \rightarrow MO_n + nH_2 + 2ne^-$

図２－１　ＳＰＭ陽極酸化の原理

２－２　局所的陽極酸化による金属材料表面の微細加工［３，７－８］

２－２－１　チタンの微細加工

本節では、第１節で説明したＳＰＭを利用し吸着水を反応化学種とする局所的陽極酸化の原理に基づいて行った、金属材料の微細加工実験の結果について説明する。実用材料として価値が高く、しかも巨視的なスケールでの陽極酸化挙動が詳しく研究されているTiを研究の対象として選択した。また、Tiの酸化物である二酸化チタン(TiO_2)は、バンドギャップ～3eVの酸化物半導体であり、その半導体特性を通して優れた光触媒活性を示すことが知られている。陽極酸化TiO_2も結晶TiO_2と同様の光触媒活性を示し、TiをＳＰＭ陽極酸化して得られた微細なTiO_2パターンは、ナノメートルスケールでその構造を制御された光化学活性体の作製への展開が期待できる。この陽極酸化膜の光触媒的側面については、第三章において詳しく議論する。

２－２－２　実験

<u>走査型トンネル顕微鏡</u>　第一章第１節での研究過程で開発した自由なパターンを描画するための専用装置（パターン発生器と描画プログラム）を付加した、走査型プローブ顕微鏡制御装置（セイコー電子工業，ＳＰＩ－３６００）と、走査型トンネル顕微鏡ユニット(セイコー電子工業，ＳＴＥ－３３０）を用いて、実験を行った。トンネル顕微鏡ユニットは、ガス置換型のグローブボックス内に設置してあり、ガス置換によって環境を制御できるようにした。

<u>Ti試料の作製</u>　雲母(mica)もしくはHOPGのへき開面にTi膜を真空蒸着し、試料として用いた。表２－１に、Ti膜の作製条件を示す。

表２－１　Ti膜試料作製条件

基板	mica(ニラコ),HOPG(Lu-Carbon)
蒸着源	Tiペレット99.95%(フルウチ化学)
蒸着方法	電子ビーム加熱(日電アネルバ, 980-7104)
蒸着速度	0.1 nm/s
真空度	2×10^{-6} Torr 以下
膜厚	10 ～　20 nm

ＳＰＭ陽極酸化および陽極酸化パターンのＳＴＭ観察　本節でのＳＰＭ陽極酸化実験は、すべてグローブボックス内部を乾燥窒素ガスで置換した環境下で行った。Ti試料をＳＴＭ試料台にセットし、試料電位(V_S);-3.0 V (vs. 探針)でＳＴＭ探針をトンネル電流が流れ始めるまで試料表面に接近させ、参照電流値(i);0.1 nAでＳＴＭを安定させる。この段階では装置はＳＴＭとして動作している。次に、圧電素子のＺ軸制御をアクティブにしたままV_Sを正(+3.0 ～ +8.0 V)に変化させ、Ti試料を陽極酸化する。この間、探針制御は主としてファラデー電流によって維持されている（ＳＥＣＭモードで動作している）ものと考えられる。その後再びV_S = -3.0 V（ＳＴＭモード動作）に戻し、定電流モード(i = 0.1 nA)で陽極酸化部位のＳＴＭ像を観察した。本節に示すＳＴＭ像はすべてこの観察条件(V_S = -3.0 V, i = 0.1 nA, 定電流モード)で得られた像である。

微分干渉顕微鏡　マイクロメートルスケールの比較的大きな陽極酸化パターンは、光学顕微鏡（微分干渉顕微鏡，ニコン，Optiphoto2）によっても観察した。微分干渉法は、約1nmの段差を検出することができる［１２］、微小段差に敏感な光学顕微鏡である。

探針　ＳＰＭ陽極酸化および陽極酸化膜パターンのＳＴＭ像観察には、導電性ダイアモンドチップ（セイコー電子工業）を用いた。ＳＴＭによるHOPGのエッチング加工において、タングステン探針がパルス電圧印加時にしばしばダメージを受け、加工の再現性が得られなかったり分解能の高い微細加工をする際の妨げになることが報告されている［１３］。原因はチップ先端に集中して流れる高密度電流のためであるとされている。本研究におい

ても、白金もしくは金でできたチップを使用した場合には、V_Sを-3.0 Vから陽極酸化電圧に変化させたときに、チップがしばしばダメージを受け、再現性のある実験結果が得られなかった。以上の問題点を解決するために、前述したように導電性ダイアモンドチップをＳＰＭ探針として利用した。ダイアモンドは、機械的強度に優れ、電気化学的にも極めて安定な材質であり、再現性の高い微細加工およびＳＴＭ観察を行うことができた。

<u>オージェ電子分光(Auger Electron Spectroscopy; AES)</u>　ＳＰＭ陽極酸化したTi試料表面の化学組成を走査オージェマイクロプローブ（SAM4300, アルバックファイ）によって測定した。ＡＥＳ深さ方向分析は、3keVのAr^+イオンビームで試料をスパッタエッチングして測定した。

<u>トンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy; STS)</u>　ＳＴＭ探針と試料表面間に形成されるトンネル接合の電流－電圧特性(I-Vカーブ)を評価することによって、試料表面の電気的性質を知ることができる。I-Vカーブは、次のようにして得た。まず、I-Vカーブを試料表面の測定したい場所へ探針を移動させる。次に、所定の値に試料電位(V_0)と参照電流(I_0)を設定し、ＳＴＭを動作させる。この、電流および電圧の初期値(I_0,V_0)によって、探針と試料表面間の距離が決定される。探針の位置が安定した後、圧電素子のＺ軸フィードバック制御を中断し（すなわち、探針－試料間距離を固定して）、電圧(V)をスキャンしそれに対するトンネル電流(I)の変化を測定し、I-Vカーブを得る。

２－２－３　チタン表面の局所的陽極酸化

図２－２にＳＰＭ陽極酸化によって作製した酸化チタン微小パターンのＳＴＭ像を示す。ピエゾ素子のＺ軸フィードバック制御をかけたまま、+8.0 Vのパルス電圧を10 ms試料に印加して加工した。ＳＴＭ像の中央に直径約20 nmのふくらみができていることが確認できる。

Tiは極めて反応性の高い金属で、真空蒸着後に大気中に取り出されたTiの表面は急速に酸化されて、その表面は自然酸化膜で覆われてしまう。したがって、陽極酸化加工されたTi試料表面は、陽極酸化部位以外も、TiO_2で覆われているもと考えられる。図２－２のＳＴＭ像を解釈するには、このことを考慮しなければならない。試料電位,V_S,を-2.0Vより

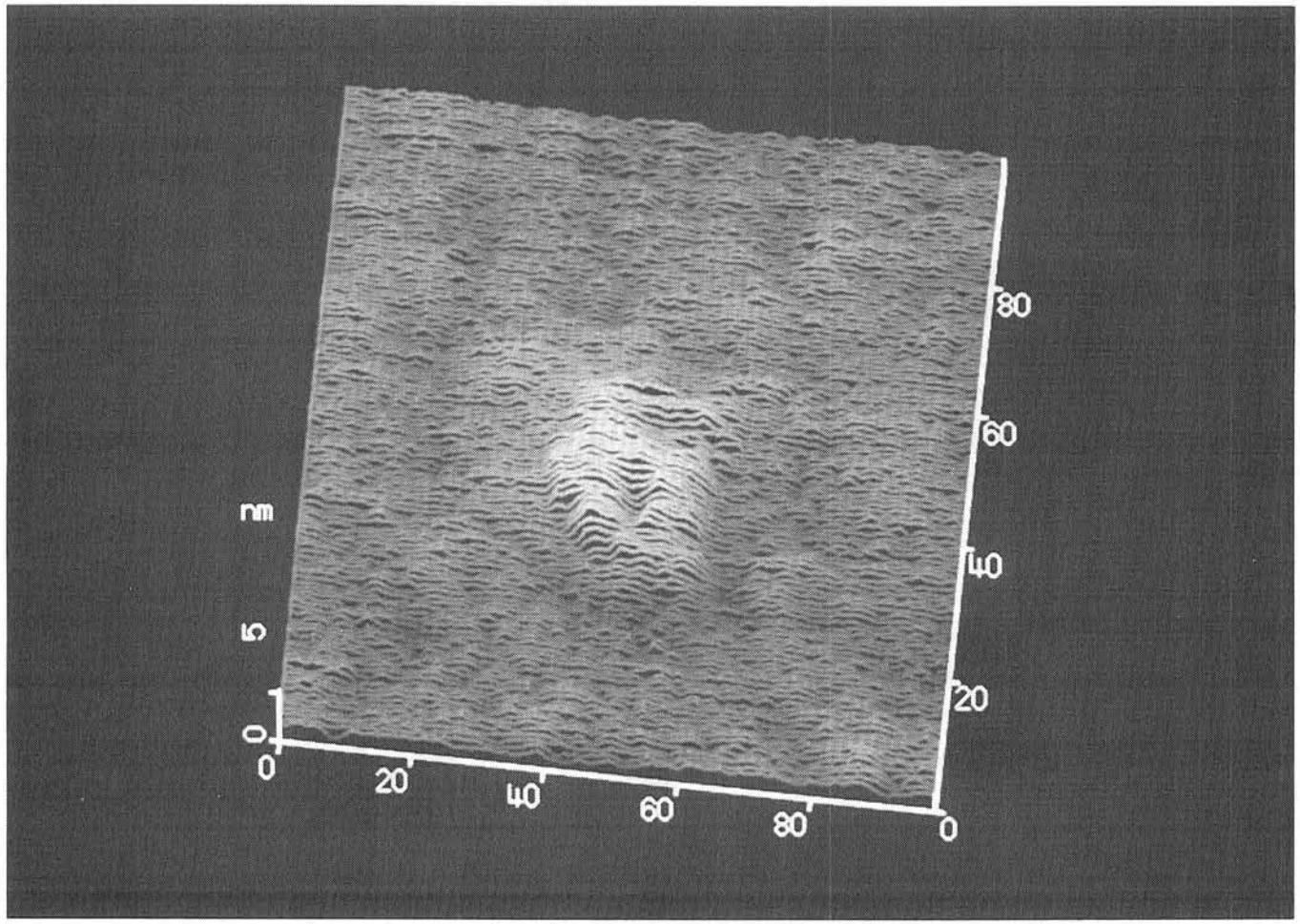
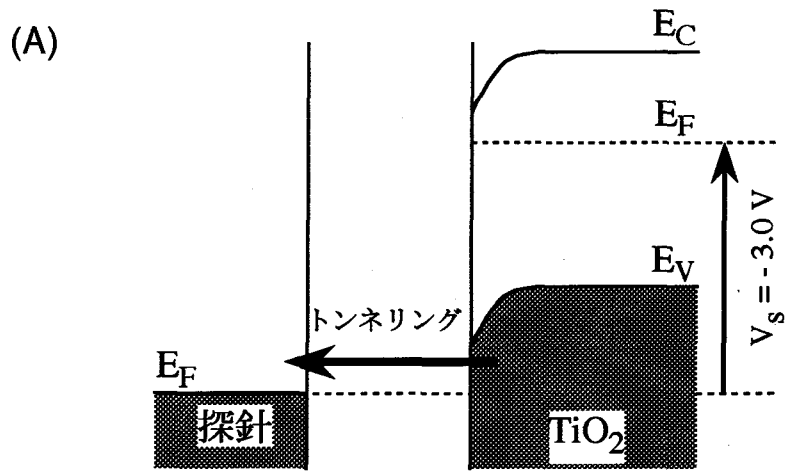


図２－２　パルス電圧印加（+8.0 V, 10ms）によって、Ti(膜厚d=10nm)/HOPG試料表面に作製した直径約20nmのドット状陽極酸化パターンのＳＴＭ像(200 x 200 nm)



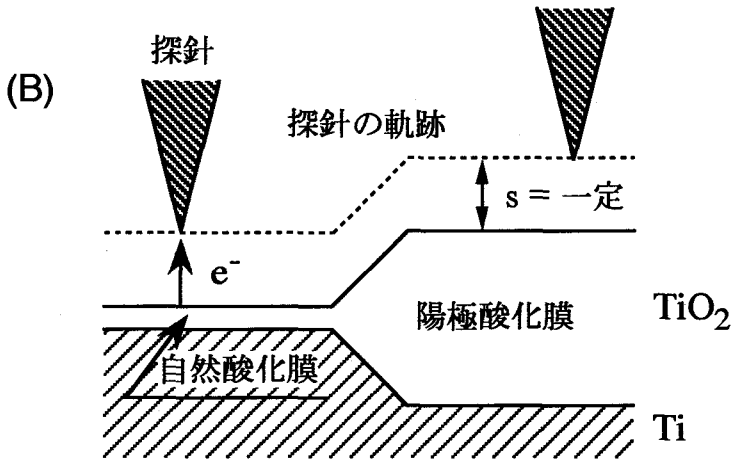


図２－３　チタン陽極酸化パターンのＳＴＭ像の解釈

（A）Vs = -3.0 V の時のエネルギーダイアグラム.
（B）Vs = -3.0 Vの時のＳＴＭ探針の動き.

負になるように設定した場合（図２－３Ａ）、探針のFermiレベルが、TiO_2の価電子帯のエッジより低エネルギーになるため［１５］、TiO_2から探針への電子トンネリングがエネルギー的に可能になる。また、陽極酸化膜の厚みはせいぜい１０ｎｍ以下と薄いため、酸化膜内部の電気抵抗はほとんど無視できる。したがって、V_S = -3.0 V（定電流モード）で陽極酸化パターンをＳＴＭ観察すると、図２－３Ｂに示すように、ＳＴＭ探針は自然酸化膜（非加工部位）と陽極酸化膜（加工部位）の上を探針－試料間距離を一定に保ったまま走査することになる。その結果得られるＳＴＭ像は、表面の形状をを正しく反映した像となる。加工部位の電気的あるいは化学的性質の変化を反映した像ではない。

陽極酸化された部分が非加工部位と比べて盛り上がった凸状のパターンとなる原因は次のようにして説明できる。表２－２に示すように、陽極酸化チタンのモル体積はTiの約2.5倍もあり、Tiが酸化されTiO_2になると体積が増加し、それに伴って凸状に盛り上がったパターンができる。

表２－２　チタンと陽極酸化チタンのモル体積

	チタン	陽極酸化チタン
分子量	47.9	79.9
密度	4.5	3.0[a)]
モル体積	10.6	26.6

[a)]陽極酸化チタンの密度は参考文献１４の値を採用

また、パターンはやや不規則な形をしているが、これはもとのTi膜の表面粗さのため、そしておそらく加工に用いた探針の先端形状が転写されたためであると考えられる。

ここで、ファラデー電流の伝搬を担っているイオンの拡散が、陽極酸化領域の局在化にどのような影響を与えるかを検討する。加工環境は窒素で置換されているので、炭酸ｶﾞｽ等が吸着水に溶け込んで炭酸イオンが存在している可能性は極めて小さい。したがって、ファラデー電流が流れるために必要な、探針と試料間のイオン伝導はH^+とOH^-によって維持されているものと考えられる。そこで、水中でのH^+の拡散係数D = 9.34×10^{-5}から図２－２の陽極酸化パターンを加工するのに要した時間t = 10 ms 内にH^+が拡散する距離r

を計算すると、

$$r = \sqrt{D \bullet t} \qquad <2-1>$$

rはおよそ9.7μmとなり、陽極酸化された領域の半径10 nm（図２－２）よりもはるかに大きい。図２－１に示したように、探針直下では水のカラムが形成され吸着水層の厚さは比較的厚いが、その周囲ではその厚さはかなり薄くなっているものと考えられる。イオンの拡散速度は、拡散経路の断面積に比例するから、このように極めて薄い水層でのイオンの拡散は相当に遅くなるはずである。したがって、限られた時間内でのイオンの拡散は吸着水カラム内部にとどまる、電気化学反応はこのカラム内部に局在化することになる。

パルス電圧印加による陽極酸化だけでなく、V_S, iを両方とも一定に保ったままTi表面をＳＴＭ探針で走査することにより、任意の陽極酸化パターンを自由に加工することも可能である。図２－４に、このようにして作製したナノメートルスケールのラインパターンのＳＴＭ像を示す。V_S = +8.0 V, i = 0.2 nA, 探針走査速度(v) 5μm/sで加工した。線幅30～40nmでラインパターンが形成できていることがわかる。ＳＰＭ陽極酸化で加工されたパターンの線幅は、まず第一に探針の先端形状によって決定される。すなわち、先端の尖った探針を使えばシャープな加工ができ、反対に先端の丸まった探針を使った場合にはパターン線幅は広がってしまう。図２－５に、比較的先端半径の大きな探針を用いて加工した陽極酸化パターンのＳＴＭ像を示す。加工条件はV_S = +8.0 V, i = 0.1 nA, v = 2 μm/sである。線幅150nmのラインが200nmの周期で列んだ格子状パターンが加工できている。この格子パターンのライン１本，１本を注意深く観察すると、それぞれのラインがライン中央のメインラインとその右側の小さなサブラインの二重ラインで構成されていることがわかる。このような多重構造が加工された原因は、探針がマルチピーク形状をしていたために起こってしまったものと考えられる。ＳＴＭによる同様なマルチライン加工は、Zhengらによっても報告されている［１６］。トンネル電流は探針－試料間距離に対して指数関数的に減少するのに比べて、ファラデー電流の距離依存性はそれほど大きくない。そのため、ＳＴＭ観察時（図２－６Ａ）には表面との相互作用を持たなかったサブピークが、ＳＰＭ陽極酸化時（図２－６Ｂ）にはある一定の相互作用を持つようになる。その結果、マルチピークチップによって加工された陽極酸化パターンは、チップの形状を転写した多重構造となる。分解能の高いシャープなパターンを加工するためには、ＳＥＣＭにおける場

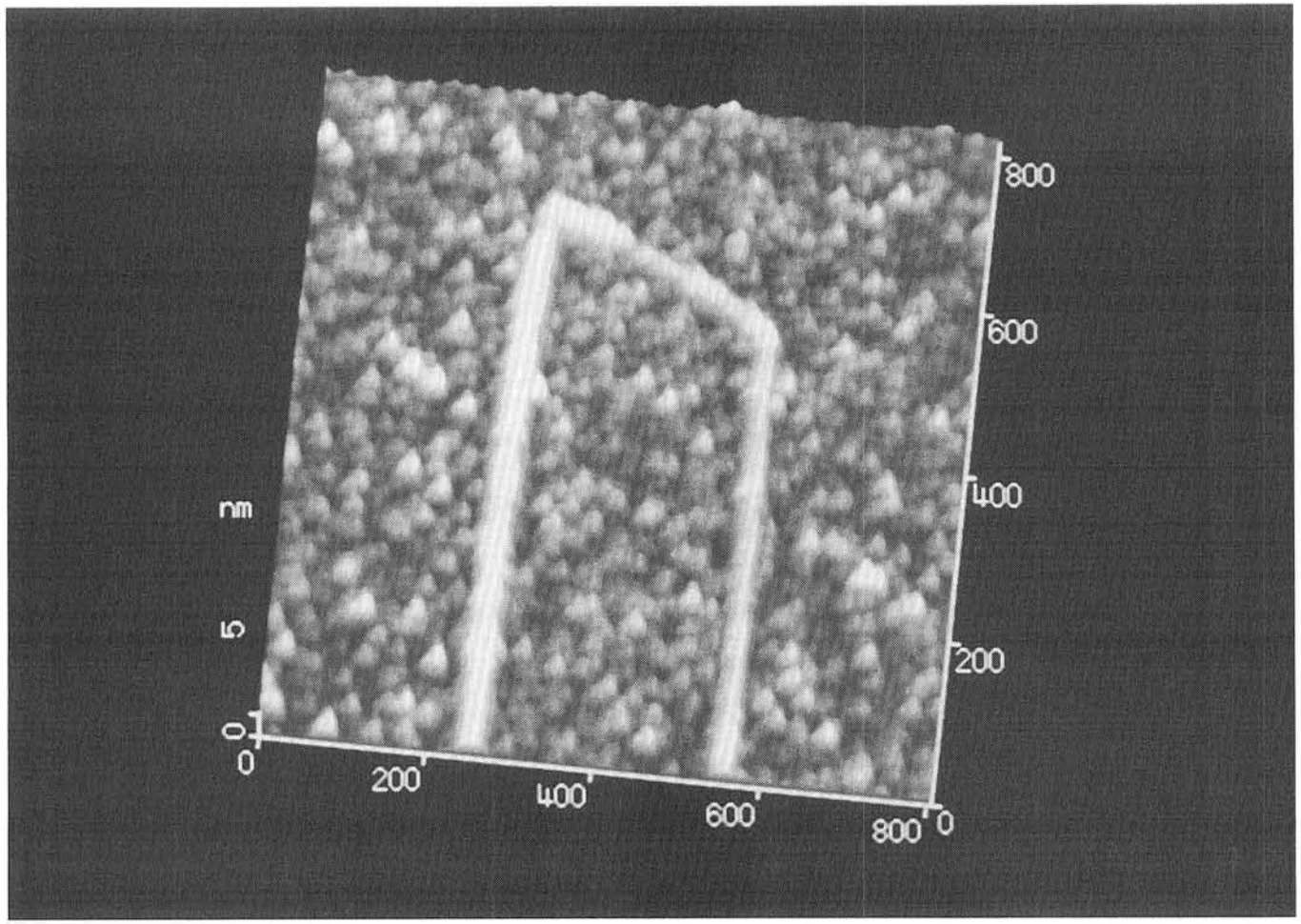


図２－４　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化ラインパターンのＳＴＭ像(800×800 nm).
加工条件: Vs = +8.0 V, i = 0.2 nA, v = 5 μm/s,　加工試料: Ti(d = 20 nm)/mica

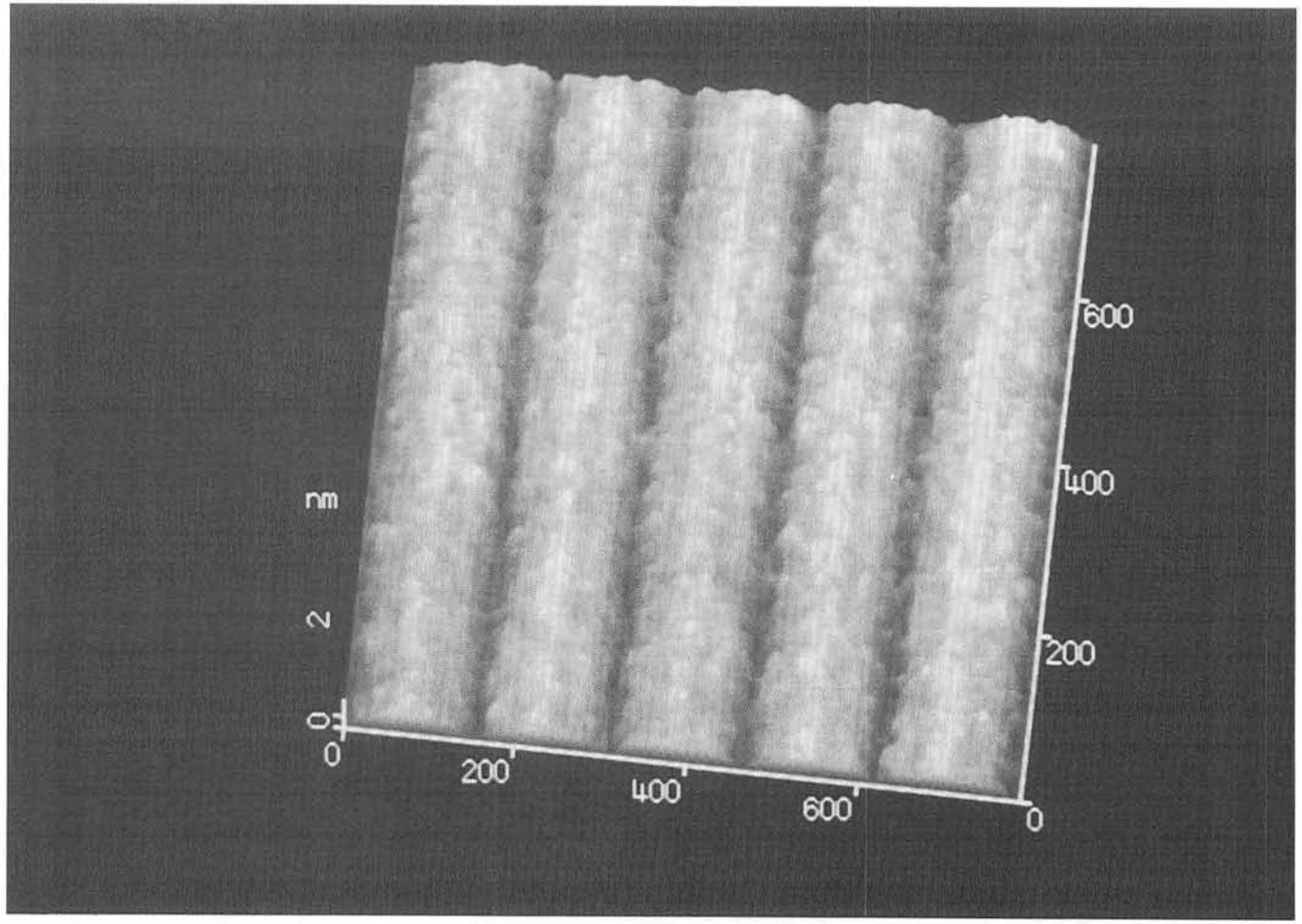


図２－５　Ti蒸着膜表面に作製した格子状陽極酸化パターンのＳＴＭ像(800×800 nm)
加工条件: Vs = +8.0 V, i = 0.1 nA, v = 2 μm/s,　加工試料: Ti(d = 20 nm)/mica

合（１－１－５参照）と同じく、先端の鋭いシャープな探針を使用しなければならない。

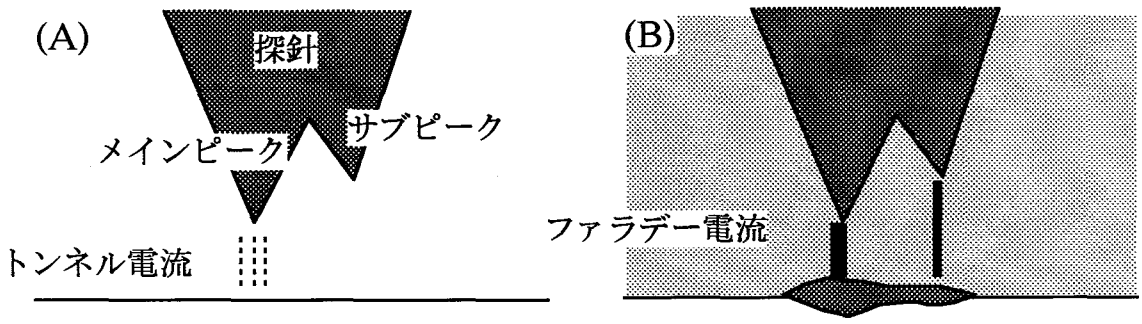


図２－６　マルチピークチップによるＳＴＭ観察（A）とＳＰＭ陽極酸化（B）

ＳＰＭ陽極酸化パターンの分解能は、チップ形状以外にもいくつかの要因によって左右される（それらの要因のひとつである湿度の影響については、第４節において詳しく議論する）。Ti膜の表面粗さは、微細加工の解像限界を決定する重要な要因である。図２－７に、mica上に真空蒸着した膜厚約20nmのTi膜表面を陽極酸化して作製した、ラインパターンのＳＴＭ像を示す。線幅約30nmのパターン（図２－７Ａ）は連続した線で構成されているのに比べて、線幅約20nmとTi膜の表面粗さの周期、すなわちTi粒子のサイズとほぼ同じサイズまで細くなったパターン（図２－７Ｂ）では、その連続性がかなり悪くなっていることがわかる。細いパターンを加工しそれを連続した線となるためには、加工する試料の表面あらさを押さえることが重要である。実験に使用した真空蒸着Ti膜では、加工線幅はTi粒子サイズの約20nm程度となっている。さらに高分解能の加工を行うためには表面の平滑な試料を作製する必要がある。

図２－８は、V_S = +8.0V, i = 1.0nA で加工した陽極酸化パターンの微分干渉顕微鏡写真である。画像中に陽極酸化パターンが明瞭に確認できる。微分干渉顕微鏡による段差の検出限界(約1nm)以上の、おそらく数nm程度の、段差（形状変化）が加工部位と非加工部位の間に存在していることがわかる。ＳＰＭ陽極酸化によって加工されたパターンが、現実に形状変化を伴っていることが、ＳＴＭ以外の手段によっても確認できた。

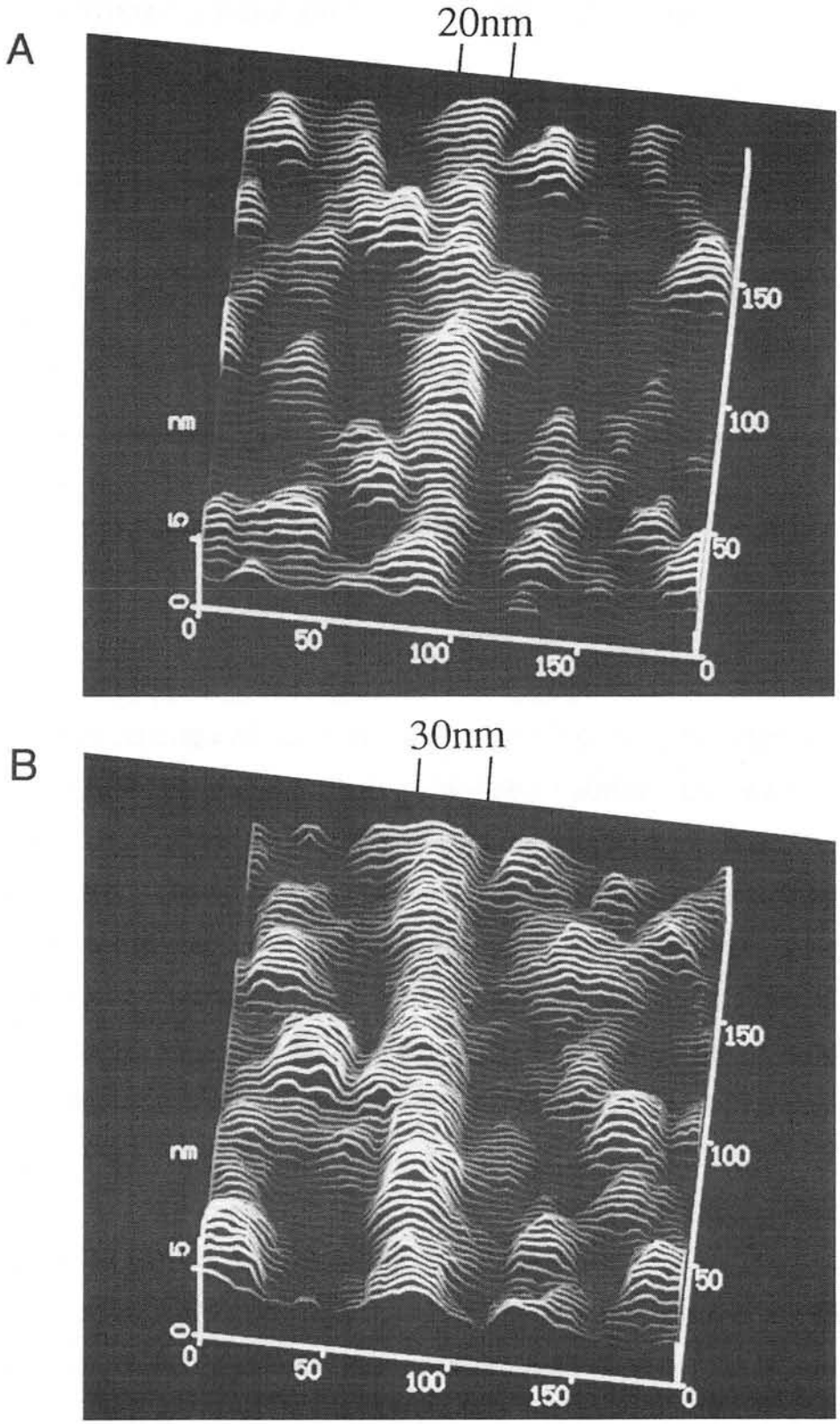


図２－７　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化ラインパターンの連続性

線巾30nm（A）と20nm（B）のＳＴＭ像（200 x 200 nm）
加工条件: Vs = +8.0 V, i = 0.1 nA, v = 5 μm/s, 試料: Ti(d=20nm)/mica

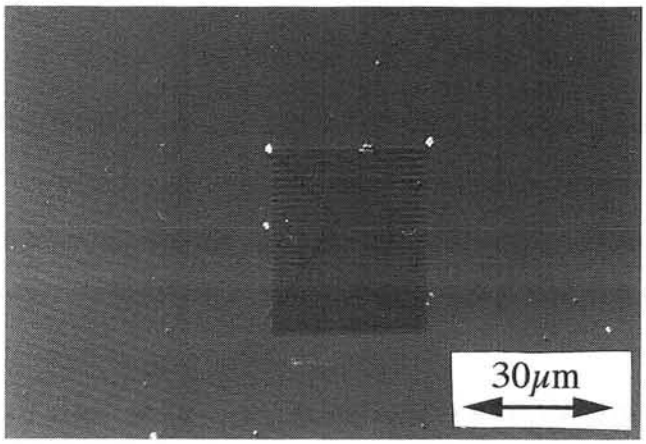
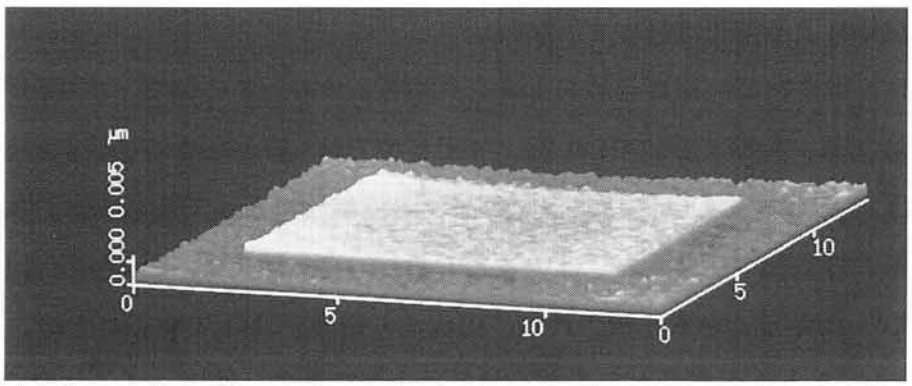


図２－８　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化パターンの微分干渉顕微鏡写真

加工条件: Vs = +8.0 V, i = 0.1 nA, v = 5 μm /s, 試料: Ti(d = 20 nm)/mica.

A



B

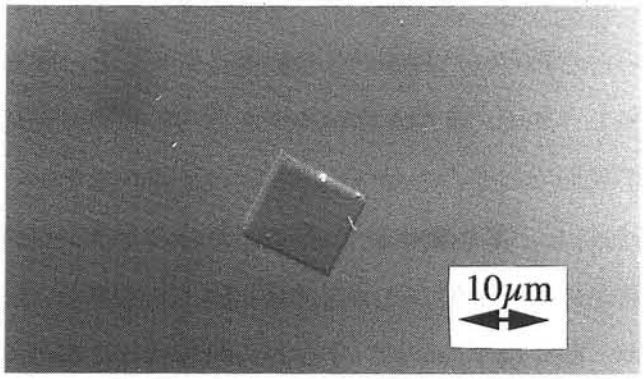


図２－９　ＡＥＳ分析試料のＳＴＭ像（Ａ）と微分干渉顕微鏡像（Ｂ）

パターンは9×9 μm 範囲のＳＴＭ走査（Vs = +8.0 V, i = 0.1 nA, v = 5 μm /s）を２０回重ね描きし、Ti(d = 20 nm)/mica上に作製

２－２－４　加工されたチタン表面の化学分析

Ti表面へのパターン形成は、$V_S > 0$ の時だけに起こる。ＳＴＭ観察に用いている試料電位(V_S = -3.0 V)では、Ti表面には何の変化も起こらなかった。したがって、加工が試料電位が正の場合、すなわち陽極上でのみ起こることから、陽極酸化の原理に基づいているものと考えられる。この推察に対する確証を得るために、ＳＰＭ加工パターンのＡＥＳ分析を行った。

ＡＥＳ測定にはある程度の大きなパターンが必要なため、V_S = +8.0 Vで大きさ9×9μm^2，高さ6nmのパターンを作製した。図２－９にそのＳＴＭ像（Ａ）および微分干渉顕微鏡像（Ｂ）を示す。非加工部位（Ti自然酸化膜）と加工部位（Ti陽極酸化膜）から得られたＡＥＳ深さ方向分析の結果を、図２－１０に示した。このグラフは、ＡＥＳのチタンからの信号と酸素からの信号のピーク強度比(O/Ti)をそのままプロットしたものであり、特に検量線による補正は行っていない。

アルゴンイオンビームによるエッチング時間０分のときのO/Ti，すなわち最表面でのピーク強度比は、非加工部位では1.38，加工部位では1.40とほぼ同じ値を示している。この約1.4という最表面でのO/Ti比は、プラズマ陽極酸化によって得られたTiO_2表面でのオージェ信号のO/Ti比［１７］とほぼ一致しており、自然酸化膜、陽極酸化膜ともにその表面組成はTiO_2であることが示唆される。両表面の組成がTiO_2であることは、ＡＥＳのTi_{LMM}とTi_{LMV}スペクトルの形状からも確認することができる。図２－１１Ａに示された最表面でのTi_{LMM}とTi_{LMV}のスペクトル形状はどちらの表面でもほぼ同じ形をしている。さらに、この形状はTiO_2結晶(ルチル)から得られたTiピークの形状［１８］と一致している。

表面での測定結果とは違って、加工／非加工部位の深さ方向の組成分布はおおきく異なっている。例えば、O/Ti比が表面での値の半分(O/Ti=0.7)となるエッチング時間は、自然酸化膜では約0.4分であるのに対し、陽極酸化膜では約1.5分のエッチング時間が必要であった。酸化膜の厚さは、明らかに加工部位の方が自然酸化膜よりも厚く、ここに示した（図２－９の）パターンの形成が、酸化膜厚の増加，すなわち陽極酸化に基づくものであることが確認できた。

両部位での酸化膜厚の違いは、以下に説明するように、図２－１１Ｂ，Ｃに示された、Tiスペクトル形状の変化によっても確認できる。図２－１１Ｂは、エッチング時間0.5分の時の陽極酸化部位と自然酸化膜のTiピーク形状を示している。双方のピーク形状とも最表面でのピーク形状（図２－１１Ａ）とは異なっている。これら図２－１１Ｂに示された

スペクトル形状は、参考文献１７によって示された一酸化チタン(TiO)結晶から得られた形状とほぼ一致している。このことは、酸化膜と下地金属との界面には酸化度合の少ない非化学量論的な酸化チタンが存在すること、またその界面での組成変化が急峻ではなく、ある程度の厚みをもっていることを示唆している。エッチング時間1.0分の時のTiスペクトル形状には、陽極酸化膜と自然酸化膜との間で差が現れている（図２－１１Ｃ）。陽極酸化部位でのスペクトル形状は、図２－１１Ｂと変化はなく、TiO類似のスペクトル形状を示している。それに対して、自然酸化膜の方はTiスペクトル形状にいくつかの変化が現れてきている。377eVと396eVに現れた小さなピークが現れ、さらに413eV付近にあるピークの肩が大きく持ち上がっている。これらの特徴は、Ti金属のオージェスペクトルに特徴的な信号であり、1.0分エッチングにより自然酸化膜がほぼ除去され内部のTi金属が露出してきたことがわかる。以上、Tiピーク形状の変化からも、加工部位の酸化膜の膜厚が自然酸化膜よりも厚いことが確認できた。

表面の化学組成が、Ti自然酸化膜とＳＰＭ陽極酸化によって作られたパターンとで同一であることから、その電気的特性も同じではないかと考えられる。そのことを確認するために、Ti(d=20nm)/mica上に、V_S=＋8.0V，i=0.1nAで2μm×2μm×5nm（長さ×幅×高さ）の陽極酸化パターンを作製し、陽極酸化膜表面と自然酸化膜表面のトンネル電流の試料電位依存性を比較した。その結果を図２－１２に示す。下地のTiからの影響を避けるため、探針－酸化チタン間でトンネリングが起こる電圧(V_0≦-2.0V，詳細は第三章第１節で議論する)に試料電圧の初期値を設定した。そして、＋側が陽極酸化の起こらない電圧範囲(V≦+2.0V，２－２－６参照)まで、そして－側は試料にダメージが入らない電圧範囲(V≧-4.0V，２－２－６参照)まで、電圧をスイープした。結果を図２－１２に示す。グラフからわかるように、自然酸化膜とＳＰＭ陽極酸化膜のI-VカーブはV_S=-4.0～+2.0Vの範囲でほぼ一致しており、両表面が共通の電気的性質を持っていることを証明している。また、グラフ中央部の電圧の低い領域ではトンネル電流のほとんど流れないゾーン、すなわちバンドギャップがあり、自然酸化TiO_2膜，陽極酸化TiO_2膜ともに半導体的性質を持っていることを示している。ところで、ＳＴＭトンネル接合の電流－電圧特性は、試料の電気特性だけでなく探針の電気特性にも影響されることが知られている［１９］。したがって、TiO_2試料表面の半導体特性を正確に評価するためには、第三章第１節で行っているように金や白金等の貴金属製探針を使用することが望ましい。しかしながら、図２－１２の結果は、陽極酸化加工を行った後、加工に用いた導電性ダイアモンド探針をそのまま用い、その場測定をして得られている。導電性ダイアモンドはダイアモンド（バンドギャ

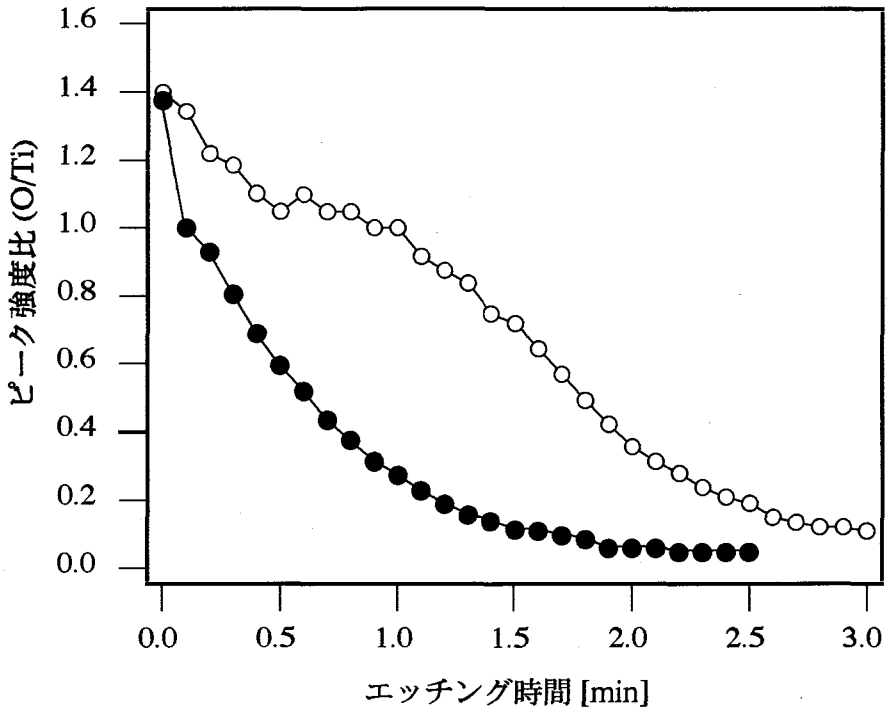


図２－１０　図２－９に示した試料のＡＥＳ深さプロファイル

●自然酸化膜，○ＳＰＭによって加工された陽極酸化膜

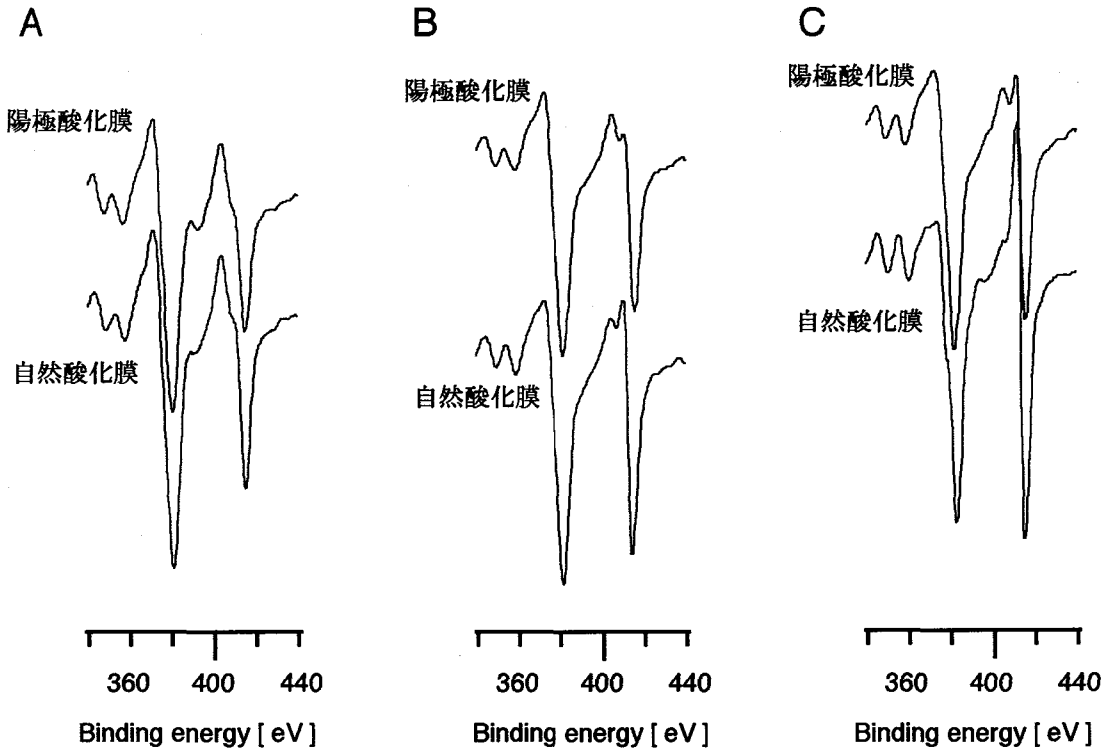


図２－１１　AES-Tiスペクトル形状のエッチング時間による変化

Ａ．0分（最表面），Ｂ．0.3分，　Ｃ．1.0分

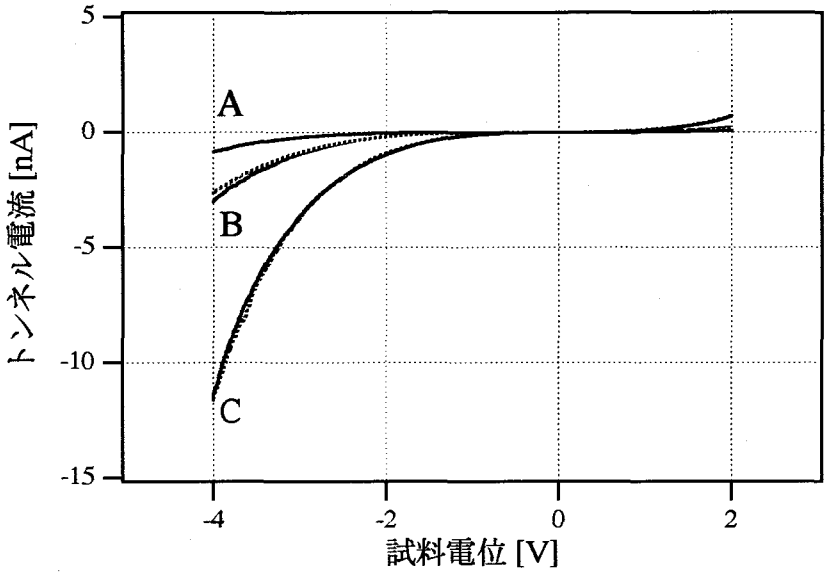


図２－１２　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化パターン表面（実線）とTi自然酸化膜表面（点線）のトンネル電流－試料電位依存性
開始値はそれぞれ，A:(-4.0V/1.0nA), B:(-3.0V/1.0nA),C:(-2.0V/1.0nA)

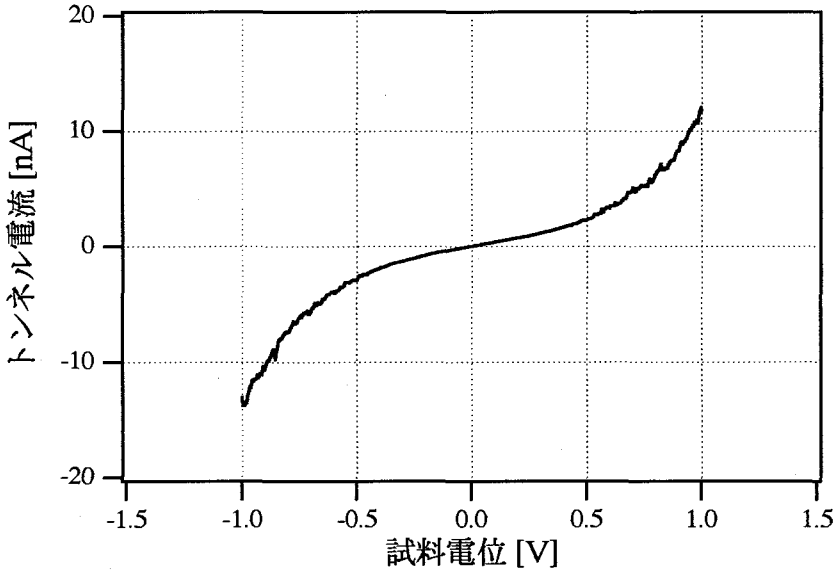


図２－１３　ダイアモンド探針－金蒸着膜トンネル接合のトンネル電流－試料電位特性

ップ～5.0eVの半導体）に不純物を高濃度にドーピングして作られており、本質的には半導体的挙動を取り、その電流－電圧特性は左右非対象になるものと考えられる。図２－１３に、加工・測定に用いた探針のトンネル電流特性をダイアモンド探針－金蒸着膜試料接合を用いて測定した結果を示す。探針には明らかなバンドギャップは無くかなり金属に近い挙動を示してはいるが、電流－電圧特性がやや非対称であることがわかる。したがって、図２－１２の結果も、このダイヤモンド探針の電流－電圧特性の非対称性の影響を受けており、図からバンドギャップの存在は確認できるが、バンド端の位置を単純に決めることはできない。

２－２－５　試料電位依存性

第１節で触れたように、陽極酸化膜の成長は酸化膜内部の電場によって加速された反応イオン種の移動によって進行し、その成長速度は電場の強さ（電圧÷膜厚）に依存する。電圧一定で試料を陽極酸化する場合について考えてみる。陽極酸化の初期は酸化膜の膜厚が薄く、酸化膜内部には強い電場が形成され、酸化膜の成長速度は必然的に速くなる。酸化膜が成長するにしたがって、電場の強さは膜厚に反比例して減少し、酸化膜の成長速度もしだいに遅くなる。電場の強さが或る閾値以下になると、いいかえると膜厚がある値に到達すると、もはや反応イオン種が酸化膜内部を移動することができなくなり、それ以上陽極酸化膜は成長しなくなる［１０］。定電圧－陽極酸化の場合、成長が飽和した時の酸化膜厚は陽極酸化電圧に比例する。

ＳＰＭ陽極酸化においても、その陽極酸化膜厚は試料電位に依存するはずである。そこで、その試料電位依存性を調べる実験を行った。しかしながら、測定対象がナノ～マイクロメートルスケールの小さなパターンであること、また図２－１に示したように陽極酸化膜は通常、試料表面から内部と外部の両方向に成長することから、ＳＴＭによって加工された陽極酸化パターンの酸化膜厚を直接測定することは困難である。そこで、本実験では、そのかわりにパターンの高さを陽極酸化膜厚の指標として、膜厚の試料電位依存性を調べた。陽極酸化膜が成長する際、内部方向への成長と外部方向への成長の分配比は常に一定であると考えられる。したがって、陽極酸化パターンの高さ（外部方向への成長分）から、陽極酸化膜厚を一意に決定することが可能であり、酸化パターンの高さを酸化膜厚の指標とすることができる。マイカ上に蒸着した膜厚20nmのTiを試料として、探針を$2\times2\mu m^2$

サイズで何回か走査（走査線本数64本，走査速度0.5μm/s，1サイクルの走査時間256s）し、その結果作製された2×2μm^{2}パターンの平均高さ(H_a)を測定した。図２－１４に幾つかの加工例のＳＴＭ像を示す。これらの陽極酸化パターンは、上記の2×2μm^{2}パターン走査を１０回繰り返して作製した。それぞれのパターンのH_aは、およそ1nm(V_S=+3.0Vの時，図２－１４Ａ)，3nm(V_S=+5.0Vの時，図２－１４Ｂ)，6nm(V_S=+8.0Vの時，図２－１４Ｃ)である。

V_S, 重ね書き回数(N)とH_aの関係を、図２－１５にまとめて示す。グラフからV_Sが大きくなるほど、H_aが大きくなることがわかる。また、ＳＰＭ陽極酸化の初期(Nが少ない時)には、H_aは急速に増加するものの、Nが多くなるにつれて（すなわち、陽極酸化膜が厚みを増すにつれて）、H_aの増加速度は減少することがわかる。H_aはN≧15でほぼ一定になる。この飽和高さ(H_{sat})は、V_Sだけに依存し、i, v そして第４節で詳しく議論する環境の湿度等には全く依存しないことが、実験の結果明らかになった。

各V_SにおけるH_{sat}の値を図２－１６にまとめた。グラフから、V_SとH_{sat}は直線関係にあり、巨視的なスケールでの陽極酸化同様に、ＳＰＭ陽極酸化においても飽和酸化膜厚がV_Sに依存することがわかった。また、最低2V以上の電圧を印加することが、TiのＳＰＭ陽極酸化を誘起するために必要であることがわかる。陽極酸化の開始電圧が、0Vではなく+2.0Vであることは、以下のようにして説明できる。まず、Ti表面にはある程度の自然酸化膜(およそ2nm，第三章第１節参照)がもともと存在するため、この自然酸化膜内部を反応イオン種が移動するための電圧が必要となる。そして、探針－Ti表面間の接合部でもある程度の電圧降下が起こり、全ての電圧が有効に酸化膜に印加されないためである。

+2.0V以下の試料電位(V_S=+1.0，+2.0V)で表面を走査した場合には、陽極酸化による凸パターンでは加工されず、走査した後が凹になった。これらのバイアス条件では、探針がTi試料表面に接触し、表面を削ってしまったものと考えられる。

V_S≦0Vの場合についても検討した。V_S>-2.0Vの場合には、第三章第１節で詳しく議論するように、探針－TiO_2間トンネリングが起こりにくくなるため、探針は表面酸化膜に接触してしまい表面を削ってしまう。V_S≦-2.0Vまで試料電位を負にすると探針－TiO_2間トンネリングが可能となり、酸化膜に覆われたTi試料表面を非破壊でＳＴＭ観察することができるものと考えられる。実際、V_S=-2.0～-4.0Vの範囲で、Ti自然酸化膜表面，陽極酸化パターンのＳＴＭ像を安定して得ることができた。しかしながら、V_S≦-5.0Vの場合は、図２－１７に示すように、Ti膜表面にダメージが入ってしまうことがわかった。V_S>0Vの時の実験に用いたのと同じ２×2μm^2 走査をV_S=-5.0VとV_S=-8.0Vでそれぞれ１回行っ

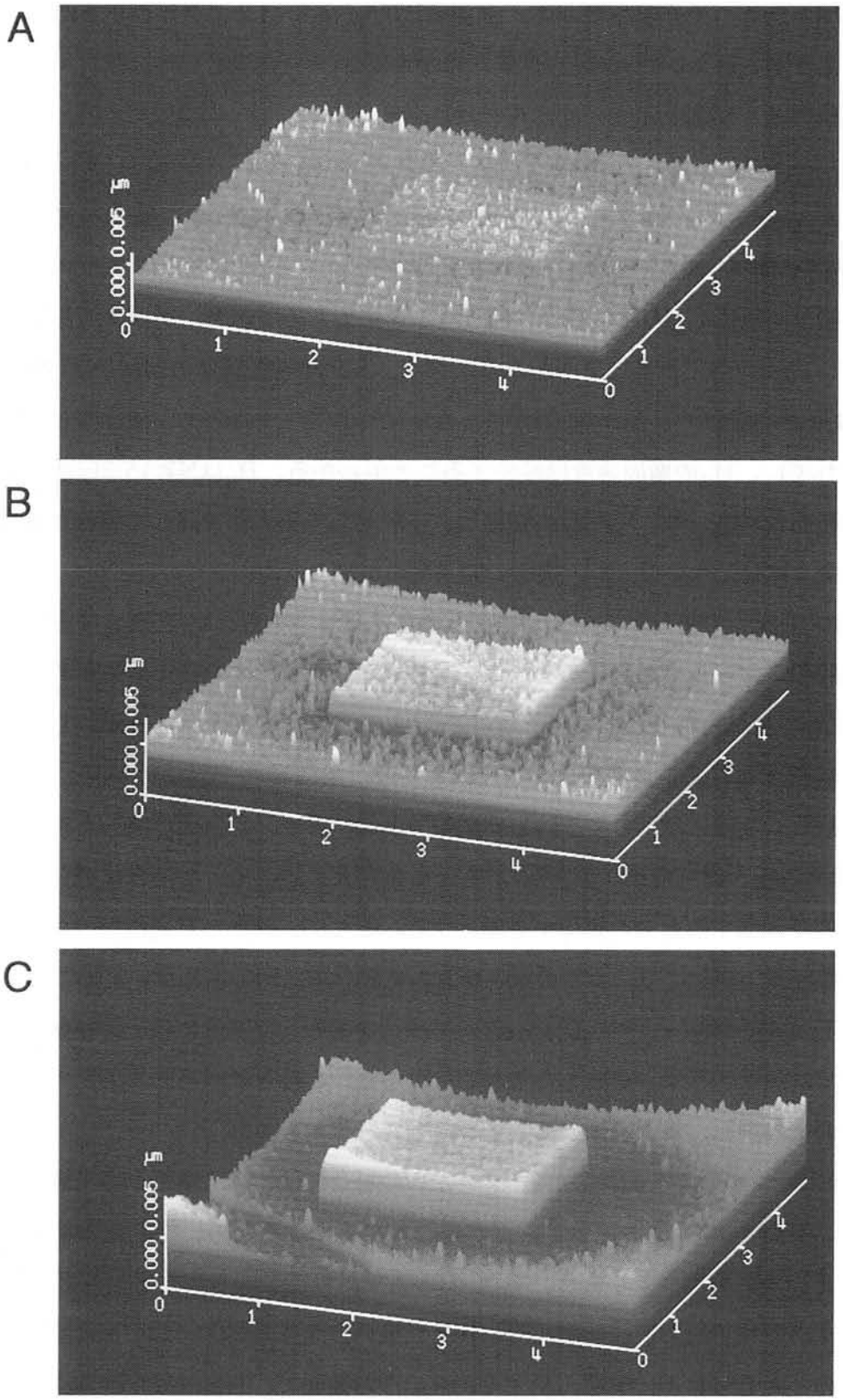


図２－１４　試料電位　+3.0 V (A), +5.0 V (B), +8.0 V (C) でTi蒸着膜表面に加工された陽極酸化パターンのＳＴＭ像（5×5 μm）

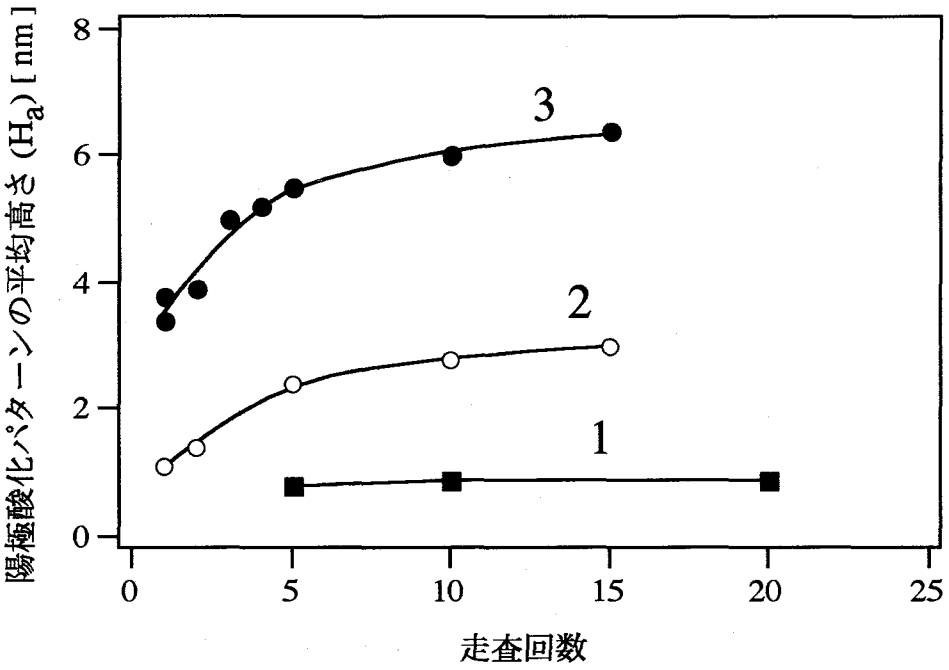


図２－１５　Ti蒸着膜表面に作製したＳＰＭ陽極酸化
パターン高さの成長曲線
試料電位（1: +3.0 V, 2: +5.0 V, 3: +8.0 V），
重ね描き回数とパターンの平均高さとの関係

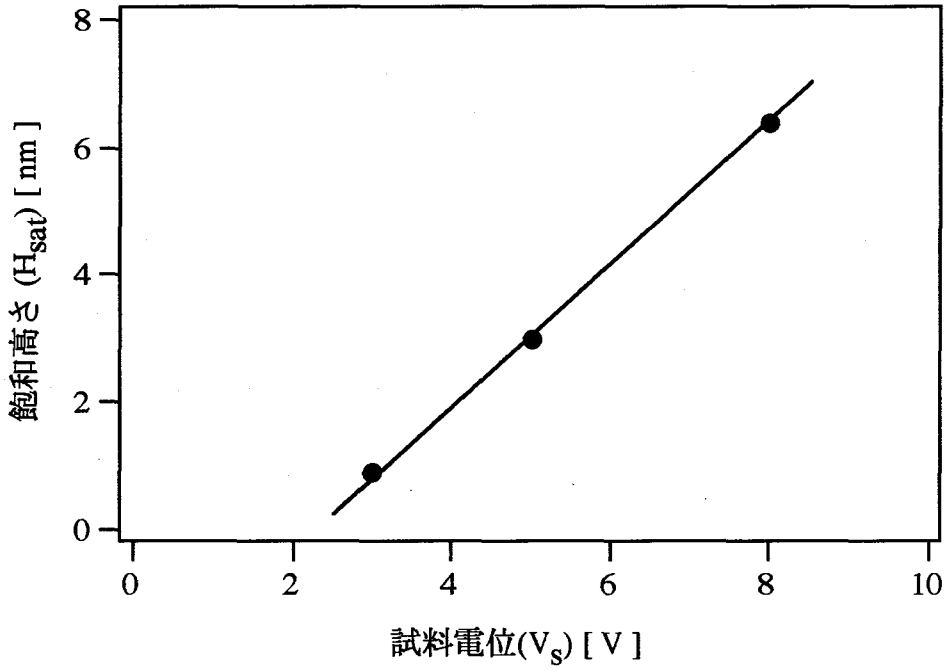
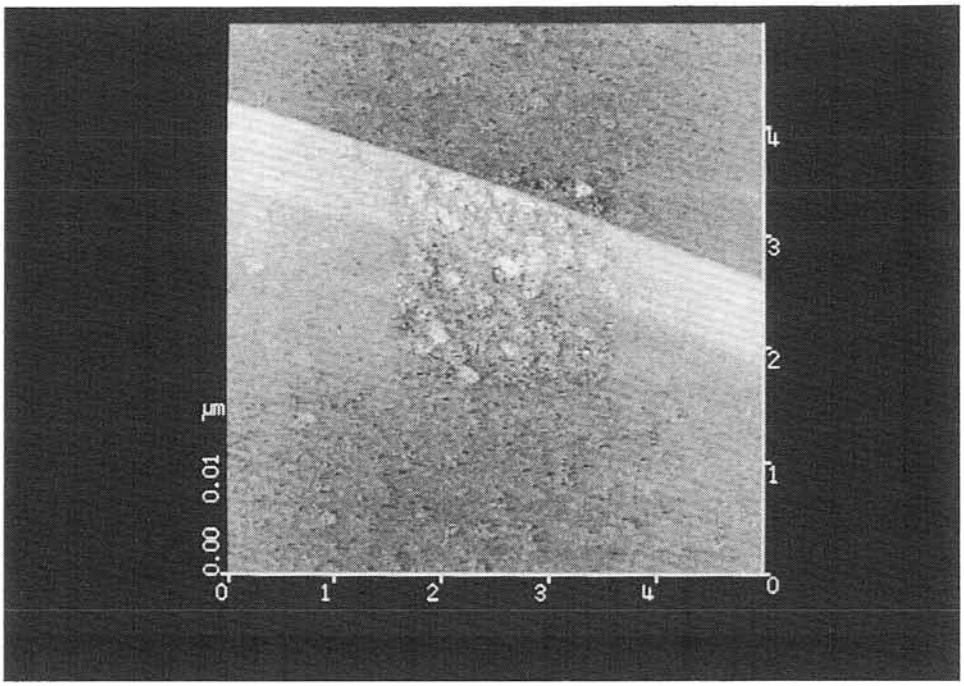


図２－１６　図２－１５から求めたＳＰＭ陽極酸化パターンの成長が
飽和した時のパターン高さと試料電位の関係

A



B

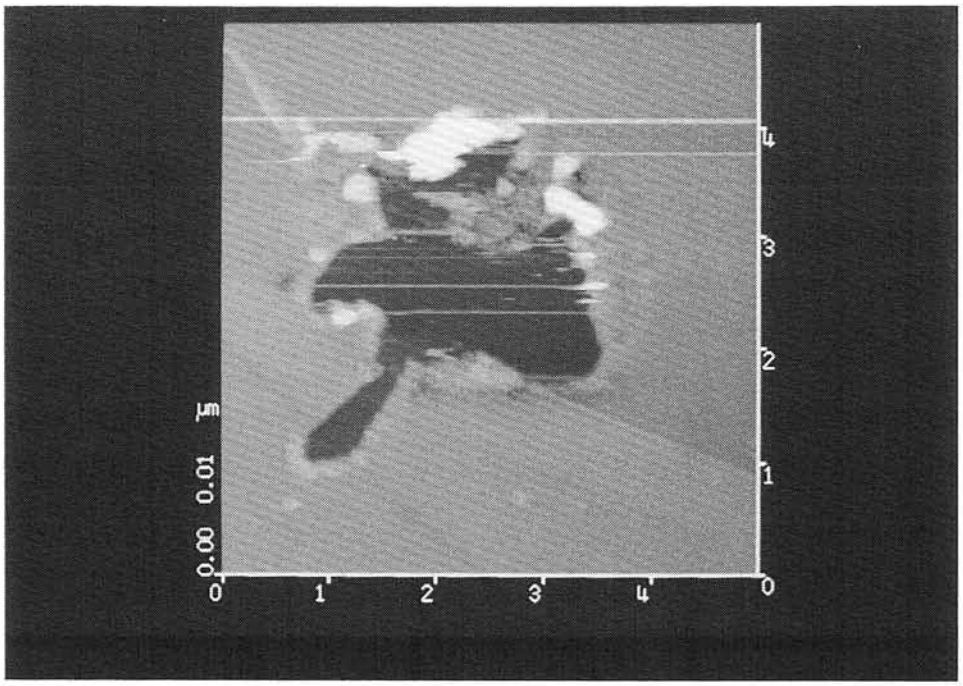


図２－１７　試料電位が負（A: -5.0 V，B: -8.0 V）の探針走査による
Ti蒸着膜（Ti(d = 10 nm)/HOPG試料）表面のダメージ

た後の試料表面のＳＴＭ像を図２－１７ＡとＢにそれぞれ示す。図２－１７Ａでは像の中央部に、V_S=-5.0Vでの探針走査によってTi膜面が荒れた部分ができていることがわかる。また、V_S=-8.0Vでの探針走査では、Ti試料のダメージは極めて大きく、Ti膜が剥離しHOPG表面が露出してしまっている（図２－１７Ｂ）。試料電位を大きく負にバイアスすると、その表面では水素発生反応が激しく起こる。発生した水素の泡は、Ti膜面に大きな圧力を加えるものと考えられる。TiのHOPGへの密着性はあまり強固ではなく、粘着テープによる剥離試験で簡単に剥離してしまうほどであった。したがって、水素の泡の圧力によるTi膜の剥離が、図２－１７に示したTi試料ダメージの原因であると考えられる。実際、ITOガラス基板上に密着性の強固な（テープによって剥離しない）Ti膜をスパッタリング法によって作製し、その試料表面をV_S=-8.0Vで走査したが、ダメージはほとんど入らなかった。

２－２－６　ファラデー電流の探針位置制御における役割

図２－１５に示したＳＰＭ陽極酸化膜の成長曲線が、巨視的なスケールでの定電圧陽極酸化の挙動と同じであることは前節で説明した。しかしながら、前節の実験で作製した2×2μm^2パターンはV_Sだけでなくiも一定値にして、すなわち定電圧－定電流－陽極酸化によって作製されていることに注意しなくてはならない。通常、電気化学反応の速度は電極を流れる電流量に比例する［２０］。したがって、定電流モードで陽極酸化を行う場合は、時間に対して直線的に酸化膜厚が増加するはずである。ところが図２－１５の成長曲線は、定電圧モード側の特徴だけを示している。このことは逆に、探針電流のすべてが陽極酸化に使われているわけではないことを示唆している。ＳＰＭ陽極酸化の初期状態では、前節で説明したように陽極酸化速度は速く、この状態では電流のほとんどが電気化学反応に使われていると考えられる。陽極酸化が進行するにしたがって反応速度は次第に減少し、電流の一部は、イオン伝導に基づくファラデー電流以外の別のプロセスによる電流が流れ始める。そして、陽極酸化膜圧が飽和して以降は、電気化学反応はほとんど起こらないため、電流は全てこの別プロセスによって流れる。この別プロセスは、電気化学反応を伴わない探針－試料間の電子伝導プロセスであり、おそらくは、トンネル電流もしくは電界放射電流であると考えられる。通常の巨視的なスケールでの陽極酸化では、電流と電圧の両方を同時に一定に制御して陽極酸化を行うことはできない。定電流－電圧変化型か、定電

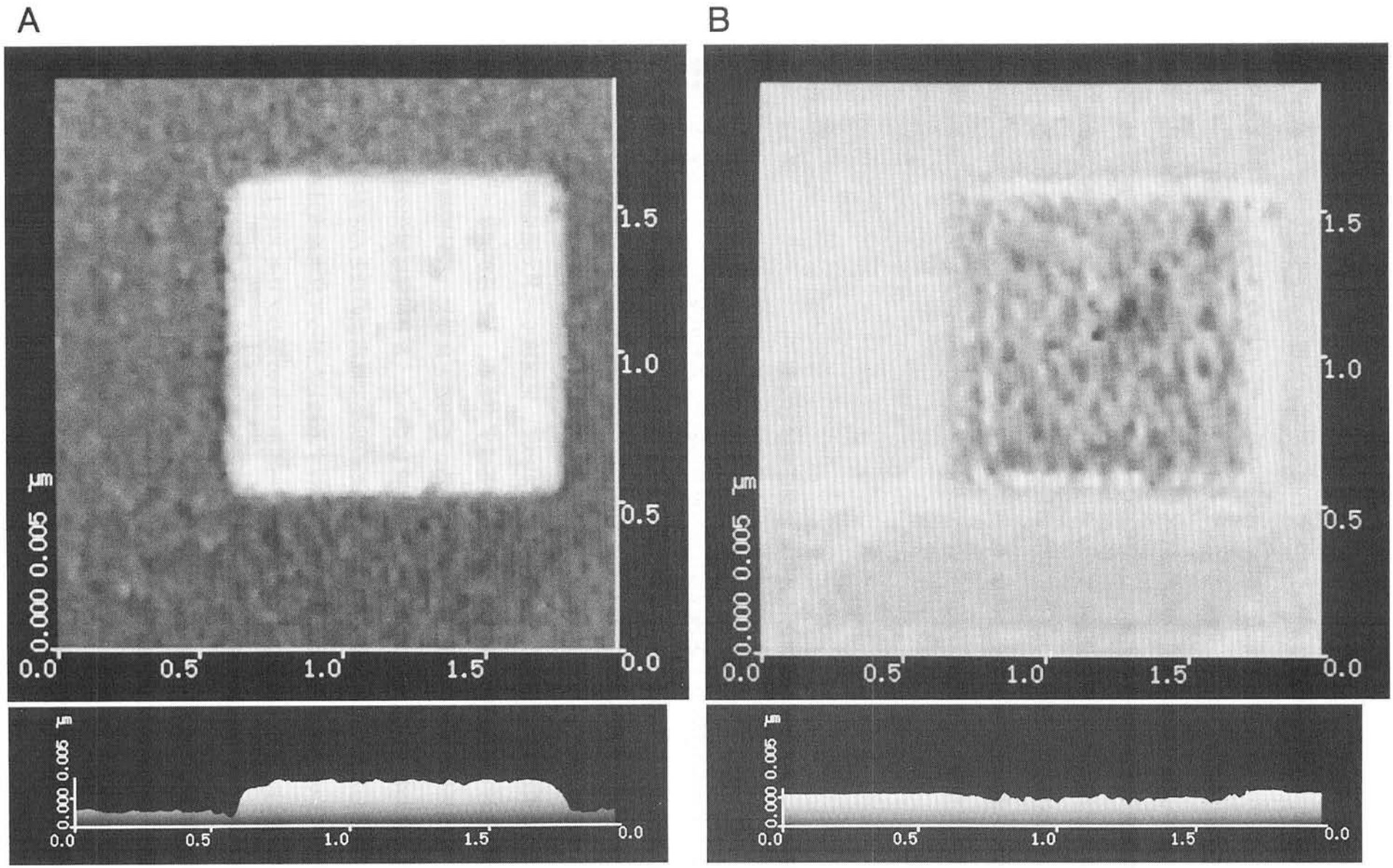


図２－１８　ＳＰＭ画像の試料電位依存性
(A) Vs = -3.0, (B) +8.0 V.

圧ー電流変化型のどちらかの方式で陽極酸化を行うことになる。しかし、ＳＰＭ陽極酸化では２つの電極がナノメートルオーダーで近接して向かいあっており、イオン伝導によるファラデー電流と電子伝導による電流の２つの伝導プロセスが同時に起こることが可能なため、この２つの電流のバランスをとりながら定電圧かつ定電流の陽極酸化が可能となる。

ＳＰＭ陽極酸化の際に流れる電流にファラデー電流成分と電子電流成分の２つがあり、陽極酸化の進行によってファラデー電流主力から電子電流主力へと電流の主プロセスが変化することがわかった。このことは陽極酸化膜の成長だけでなく、ＰＺＴによる探針のＺ軸フィードバック制御にもなんらかの影響を与えるものと考えられる。図２－１８Ａは、V_S=+8.0Vで加工した陽極酸化パターン(１×１μm^2×高さ６nm)のＳＴＭ像で、約２×２μm^2範囲の像である。V_S=-3.0Vで観察した結果である。図２－１８Ａと同じ範囲をV_S=+8.0Vで再び陽極酸化し、そのときの探針の動きをＳＰＭ画像にした(図２－１８Ｂ)。V_S=-3.0Vで観察したときは、高さ6nmの構造として見えていた１×１μm^2の陽極酸化パターンが、V_S=+8.0Vでの再スキャンの時には、凸構造ではなく平均深さ約1nmの凹構造として見えている。このV_S=+8.0Vの時の探針の動作を図２－１９に模式的に示す。

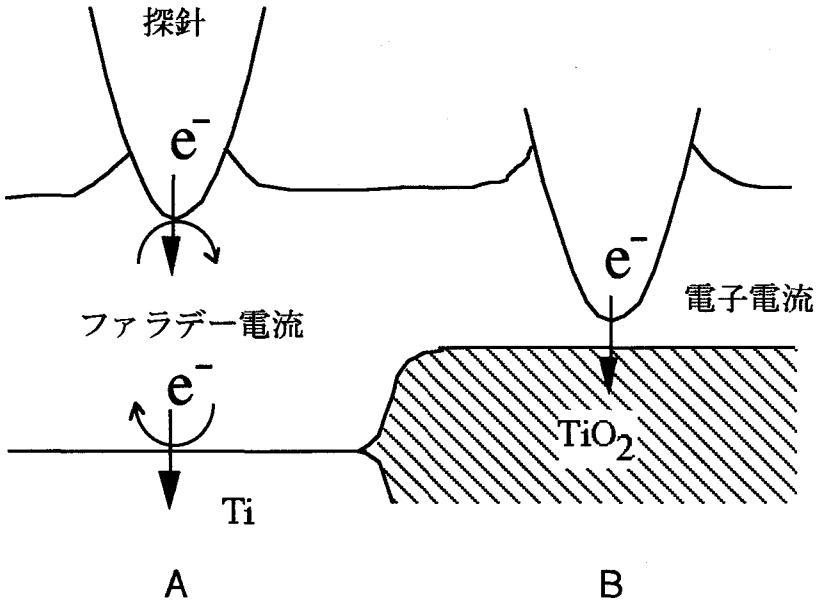


図２－１９　Vs = +8.0 Vの時の探針の動き

（A）陽極酸化されていない部位,　（B）陽極酸化された部位.

試料表面には図２－１８Ａからわかるように約6nmの段差がある。この段差の上を

V_S=+8.0Vで走査すると、まだ陽極酸化されていないTi表面では電気化学反応が起こりファラデー電流が流れる（ＳＰＭ陽極酸化の初期状態にあたる）。この状態で、プローブ顕微鏡は、ＳＴＭとしてではなくファラデー電流に基づいたＳＥＣＭとして動作しているものと見なすことができる（この場合をＳＥＣＭモードと呼ぶことにする）。ファラデー電流の距離依存性はさほど大きくないので、探針は表面から比較的離れているものと考えられる。探針が高さ6nmのＳＰＭ陽極酸化によって作られたパターン（このパターンはV_S=+8Vでの飽和高さ（図２－１６）まで既に陽極酸化されており、これ以上陽極酸化されない）の上に来たときは、ファラデー電流はほとんど流れない。そのため、定電流モードで走査されている探針は、設定電流値に達するまで、すなわち探針にトンネル電流もしくは電界放射電流が流れるまで、試料表面に接近する。この場合プローブ顕微鏡はＳＥＣＭとしてではなく電子電流に基づくＳＰＭとして動作しているものと考えられる（この場合をＳＴＭモードと呼ぶことにする）。また２つの画像（図２－１８ＡとＢ）から、ＳＥＣＭモードの時とＳＴＭモードの時の探針－試料間距離の差は約7nmと見積もることができる。

２－２－７　まとめ

材料表面の吸着水を利用するＳＰＭ陽極酸化手法によって、金属チタン表面上にナノメートルスケールの酸化膜パターンを形成した。本手法の分解能が、チップ形状によって大きく左右されることを示した。また、ＳＰＭ陽極酸化によって成長する酸化膜の試料電位依存性を明らかにし、その挙動が巨視的なスケールでの定電圧陽極酸化と一致することを示した。陽極酸化の間に探針に流れる電流には、電気化学反応に関与したイオン伝導成分、すなわちファラデー電流と、電気化学反応に関与しない電子伝導成分、すなわちトンネル電流もしくは電界放射電流の二成分が存在し、その成分比は陽極酸化が進行するにつれて、ファラデー電流メイン（ＳＥＣＭモード）から電子電流メイン（ＳＴＭモード）へと変化した。加工パターンの線幅が20nm程度になると、Ti試料表面のグレインサイズとほぼ同じ大きさになるため、加工パターンの連続性が悪くなった。つまり、TiのＳＰＭ陽極酸化の分解能限界はTi試料の表面粗さに依存している。今後さらに高解像の加工を行うためには、表面粗さの少ない平滑なTi試料を作製することが課題となる。

２－３　局所的陽極酸化による半導体材料表面の微細加工［６］

２－３－１　シリコンの微細加工

金属材料だけでなく、半導体材料も陽極酸化が可能なことが、古くから知られている。陽極酸化によれば、低温で酸化膜形成ができるため、SiやGaAsベースの集積回路製造技術への応用が期待され、数多くの研究がなされてきた［２０］。ＳＰＭ陽極酸化は、前節で示したようにナノメートルスケールの空間分解能があり、しかも複雑なリソグラフィ工程を抜きにしてマスクレスの直接加工ができるため、本手法によって半導体材料の微細加工が可能となれば、高集積化半導体素子の製造技術としても展開可能であると考えられる。

ＳＰＭを用いて半導体材料表面に微細な酸化膜のパターンを形成することについては、本研究以外にも既に幾つかのグループで行われてきた。Dagataらは、１９９０年に初めて、水素終端化したSi表面に比較的高い負の試料電位(V_S=-3.0～-4.0V)を加えて、大気中においてＳＴＭ探針で走査すると、探針直下の試料表面が酸化されることを示した［２２－２４］。また同年、Nagaharaらはフッ酸(HF)水溶液中で、同じく負の試料電位を与えたSi試料表面をＳＴＭ探針で走査すると、表面が酸化され、さらにその酸化膜がHFによって化学エッチングされて細い溝が加工できることを示した。彼らの実験に共通していることは、V_S<0であったことで、これは通常の電気化学的酸化、すなわち陽極酸化とは酸化膜形成の機構が異なっていることを示している。Dagataらは、酸化反応の機構として、探針と試料表面の間に形成される強い電界によって支援された酸化反応を提唱し、それを電界増強酸化(Field-Enchanced Oxidation)と呼んだ。一方、陽極酸化によるSi上への酸化膜形成については、極最近１９９３年のほぼ同時期に、Dayら［２５］とYasutake［２６］らによって報告された。彼らはＡＦＭと導電性カンチレバーを用い、大気中において自然酸化膜に覆われたSiに正の試料電位を与えてその表面を走査し、反応後、走査部位が周囲から凸になった構造を持つことをＡＦＭ像によって確認した。彼らは、その形状変化が酸化による体積膨張が原因であるとしているが、大気中での実験であり、酸化反応に関与した化学種が酸素か吸着水であるかについては明らかにされていない。また、自然酸化膜によって被覆されたSi表面をその加工対象としており、本研究が目的とする、水素終端化Siの加工は行われていなかった。

本節では、第１節で説明したＳＰＭ陽極酸化の原理によって、水素終端化処理されたSi

表面(Si-H)を微細加工し、V_S<0でのSi加工、電界増強酸化との差異について説明する。そして雰囲気を制御した環境下で実験を行い、酸化膜形成が吸着水とSiの電気化学反応によるものであることを明かにする。また、探針形状，走査速度，試料電位などのいくつかの加工条件について検討を加える。

２－３－２　実験

実験は第２節と同じく、ＳＴＭユニットをグローブ・ボックス内部に収め、酸素の影響を避けて乾燥窒素気流下で行った。体積抵抗率0.01～0.02Ω・cmのn型Si(100)面を50%HF水溶液で処理し、表面の自然酸化膜を除去した。その後、純水でリンスして表面を水素終端化処理し、ＳＰＭ加工用試料とした。用意されたSi-H試料は、リンス後ただちにＳＴＭユニットに装着し、乾燥窒素気流環境に移した。Si-H試料のＳＰＭ陽極酸化は、２－２－２で説明したTiの陽極酸化と同一の手順で行った。ただし、探針の試料表面への接近およびＳＴＭ像観察時の試料電位(V_S)および参照電流(i)はそれぞれ-2.0V，0.1nAとした。Ti加工の場合と同じく、導電性ダイアモンド製の探針を使用した。

２－３－３　シリコン表面の局所的陽極酸化

図２－２０に、Si-H表面上にＳＰＭ陽極酸化によって加工された、ナノメートルスケールの酸化パターンのＳＴＭ像を示す。パターンは、V_S=+5.0V，i=0.1nA，探針走査速度(v)=0.04μm/sで、試料表面を走査し陽極酸化し作製した。探針を走査した痕が、幅約60nm，深さ約5nmの凹形状のパターンとして、ＳＴＭ像で観察された。Siが陽極酸化によってSiO_2へ化学変化したとすると、そのモル体積は12.0(Si)から19.8(SiO_2)cm^3/molへと増加する。したがって、ＳＰＭによって加工された酸化パターンの真の形状は、非加工部位から盛り上がった凸形状となるはずである。実際、Dayら［２５］やYasutakeら［２６］が報告しているように、ＡＦＭによって観察されたSi上の酸化パターンは凸形状をしている。しかしながら、図２－２０に示されたように、酸化膜パターンをＳＴＭによって観察した場合には、酸化膜はみかけ上凹のパターンとして観察される。このことは、Dagataら［２２－２４］の電界増強酸化による論文のなかでも報告されている。図２－２０のＳＴ

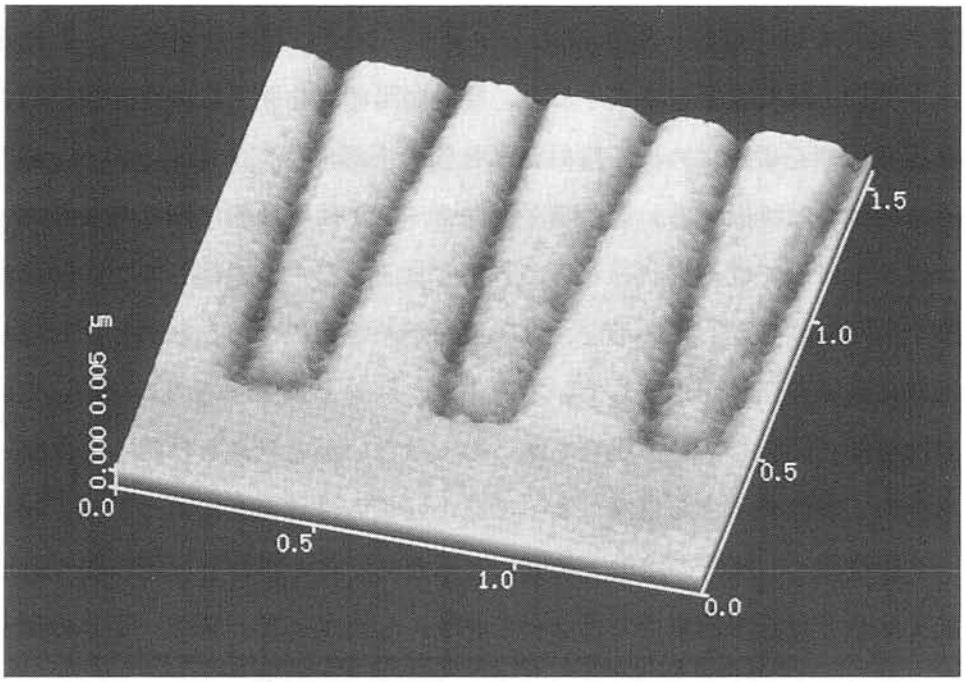


図２－２０　Ｓｉ－Ｈ表面に加工された線巾約６０ｎｍの
ＳＰＭ陽極酸化ラインパターン.

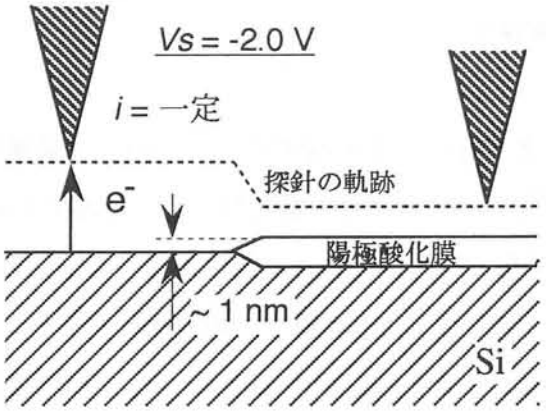


図２－２１　ＳＴＭ像（図２－２０）の解釈

M像は、探針とシリコンの間でトンネル電流が流れるバイアス条件（V_S=-2.0V）で試料表面を走査して得られている。TiO_2とは違って、SiO_2は電気的な絶縁性が高く、このようなバイアス条件では、探針－SiO_2間でのトンネリングは起こり得ない。したがって、定電流モードで加工試料表面を走査すると、探針が陽極酸化膜上に来たときには、設定されている参照電流値を得るために、探針は酸化膜の下部に存在するSiとのトンネリングが可能になるまで試料に接近する。その結果、図２－２１に概念的に示したように、陽極酸化パターンはＳＴＭ像では凹形状となって観察される。また、継続してこの陽極酸化パターンの観察を何回も繰り返していると、ＳＴＭ像が不明瞭になることがしばしば見受けられた。陽極酸化表面を探針が走査している最中は、探針と表面は極めて近接しており、場合によっては接触／衝突している場合もあるのではないかと考えられる。したがって、図２－２０も含めて本節で示す結果は、すべて第１回目の探針走査によってＳＴＭ像から得られたデータを使用し、探針の接触／衝突による表面変化の影響を可能な限り避けている。

また、加工は全て窒素雰囲気中で行なっており、したがって、図２－２０の酸化膜形成は吸着水とシリコンとの電気化学反応によるものであると結論できる。Dayら［２５］やYasutakeら［２６］の研究では、実験は大気中で行なわれたため、酸素と吸着水のどちらが酸化に関与していたかが不明確であったが、本節の研究によって、吸着水だけでもシリコン表面に酸化パターンを形成できることが明らかになった。

２－３－４　試料電位依存性

図２－２２にV_Sを変えて加工したSi酸化パターンのＳＴＭ像を示す。V_S以外はすべて同じ条件で加工した。図２－２２ＡとＢを比較すると、明らかにV_Sの電圧が大きくなるほど、ＳＴＭ像上での酸化パターンの見かけ深さが深くなり、おそらく酸化膜の膜厚が厚くなったことがわかる。Tiでは$V_S>0$の場合にのみ酸化パターンを作製することができたが、Si-Hの場合には、図２－２２Ｃで示すように、$V_S<0$でも酸化パターンが作製できることがわかった。Dagataらの言う電界増強酸化が、酸素の無い環境でも吸着水によって進むことがわかった。しかし、図２－２２ＡとＣとを比べると、同じ電圧にもかかわらず、極性が$V_S>0$の場合のほうが、$V_S<0$の場合よりも、はるかにはっきりとした酸化パターンが加工されている。Si-H表面の場合には、V_Sがどちらの極性でも酸化パターンを作製することができるが、その効率は$V_S>0$の場合、すなわち陽極酸化の場合の方が高いこと

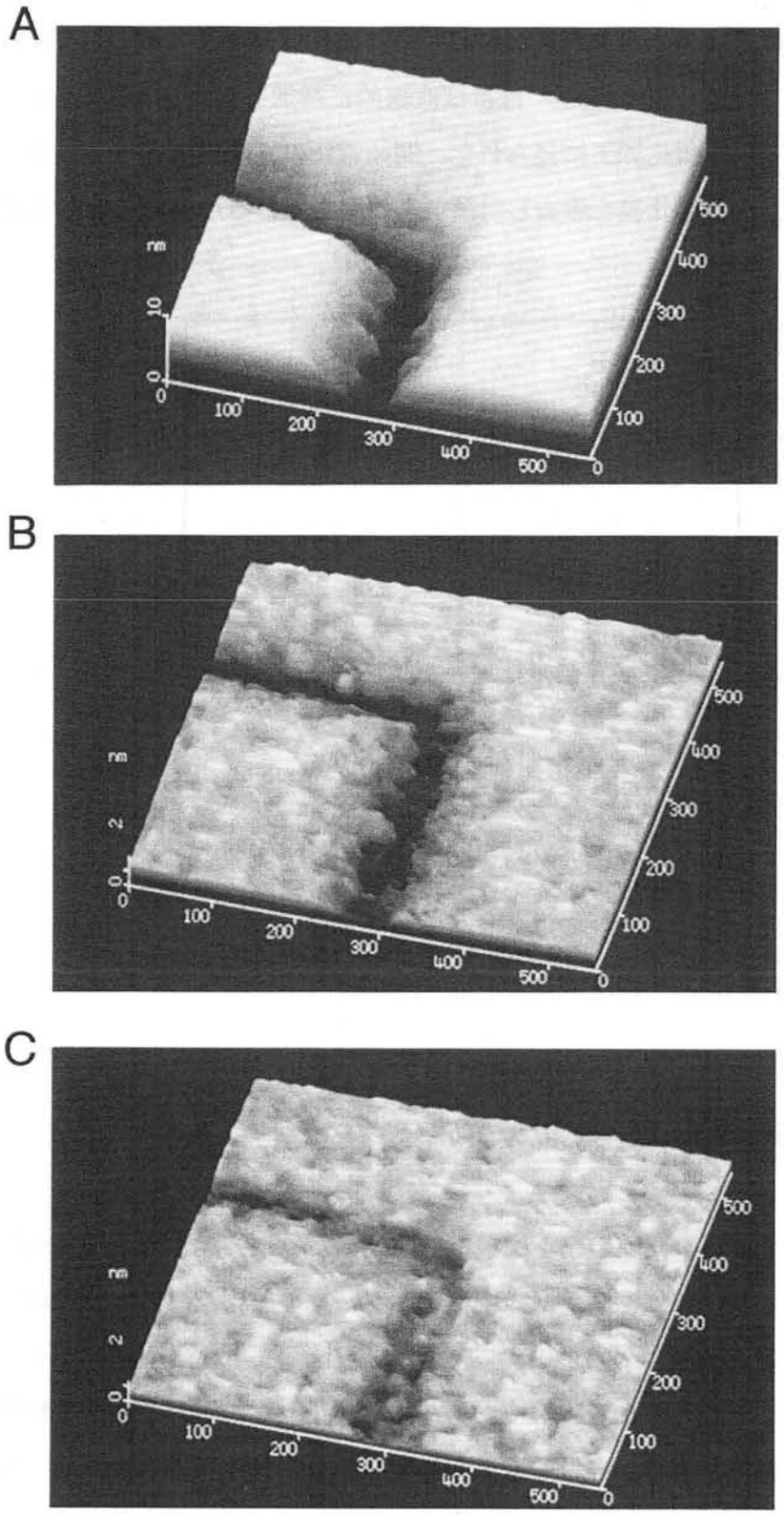


図２－２２　Ｓｉ－Ｈ表面のＳＰＭ陽極酸化の試料電位依存性

(A) Vs = +5.0, (B) +3.0, (C) -3.0 V. i = 0.1 nA, v = 0.09 μm/s

がわかる。V_Sと酸化パターンの見かけ深さの関係を図２－２３にまとめて示す。V_S<0の範囲では、見かけ深さはかなり浅く(1nm以下)、酸化膜はあまり成長していない。V_S>0の範囲で、見かけ深さ（酸化膜厚）はほぼ直線的に増加し、V_S=+10.0Vでは約8nmにも達する。またTiの陽極酸化加工に見られた、開始電圧の移動（図２－１６参照）は見られない。おそらく、自然酸化膜を除去した試料を使用しているためであると考えられる。

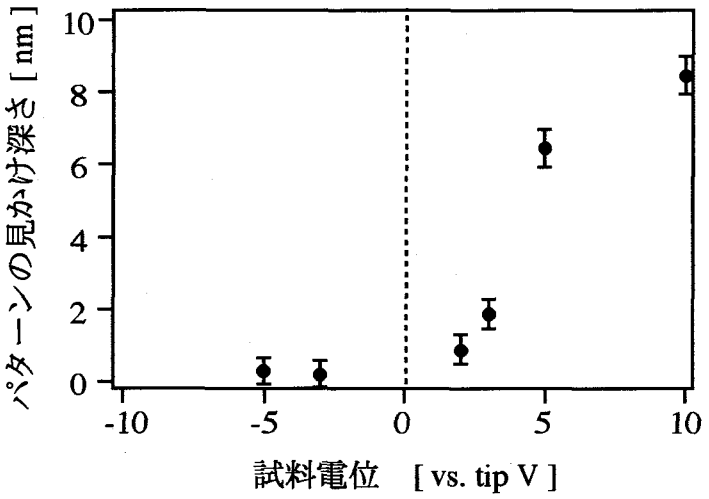
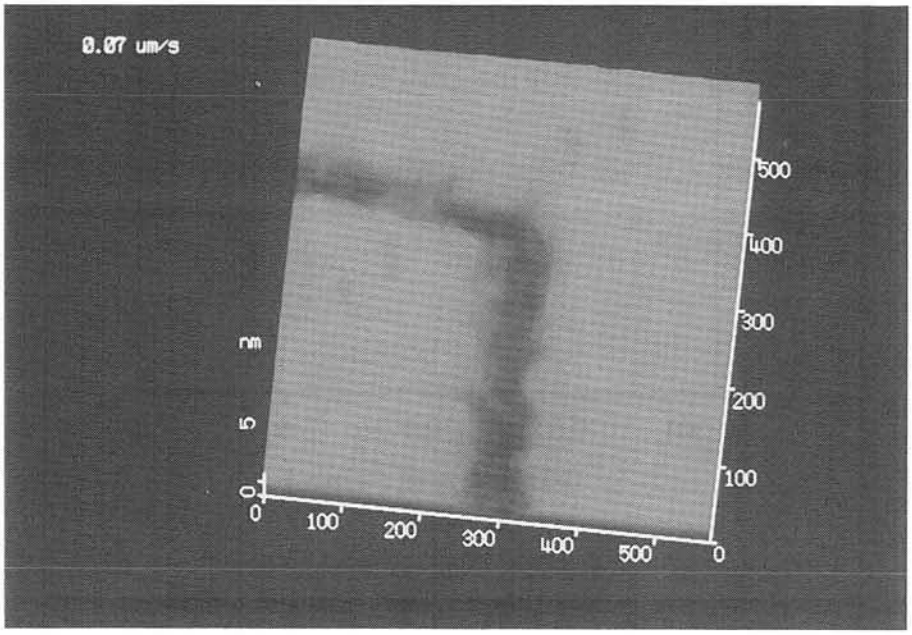


図２－２３　Si-H表面に作製した酸化パターンの
ＳＴＭ像上での見かけ深さと試料電位の関係
(i=0.1 nA, v=0.09μm/s)

２－３－５　探針速度および探針形状の効果

S表面に加工される酸化膜の厚さは、単位時間当たりに誘起される電気化学反応の量によって決まる。したがって、ＳＰＭ陽極酸化パターンの酸化膜厚は同じ電流／電圧であるならば、探針の走査速度（v）に依存するはずである。微小な陽極酸化パターンの酸化膜を直接測定することは、かなり困難であるため、酸化膜厚のかわりにＳＴＭ像にあらわれる見かけ深さを指標として、探針速度効果を評価した。図２－２４にV_S=+5.0V,i=0.1nAで加工したSi-H表面のＳＴＭ像を示す。探針速度が0.07μm/sのときは、幅約100nm，見かけ深さ約5nmの明瞭な酸化パターン（図２－２４Ａ）が加工された。電流・電圧を同じにして探針速度だけ100倍速くして(v=0.7μm/s)加工した酸化パターン（図２－２４Ｂ）

A



B

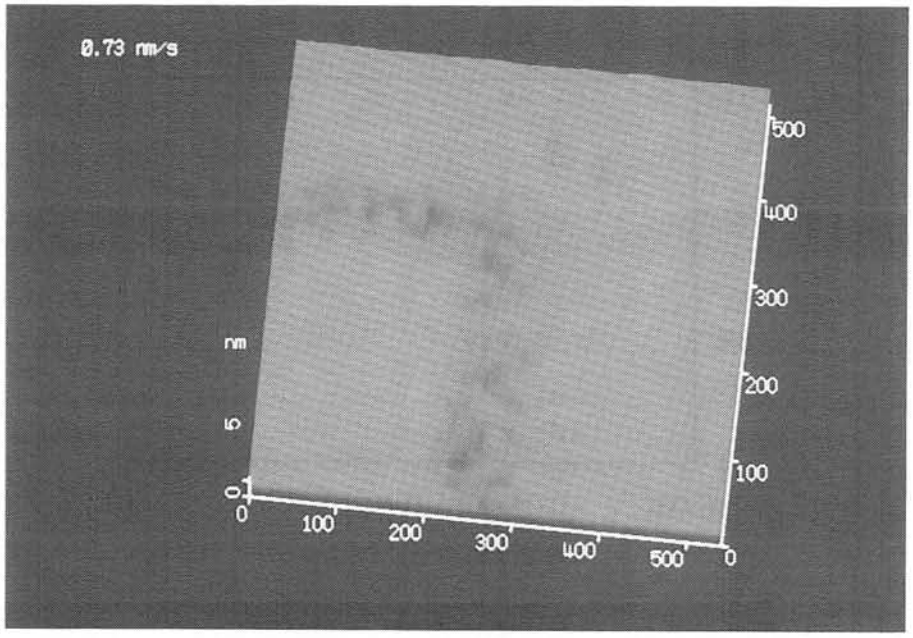


図２－２４　探針速度によるＳｉ－Ｈ表面のＳＰＭ陽極酸化形状の変化

(A) v = 0.07 μm/s, (B) 0.7 μm/s. Vs = +5.0 V, i = 0.1 nA.

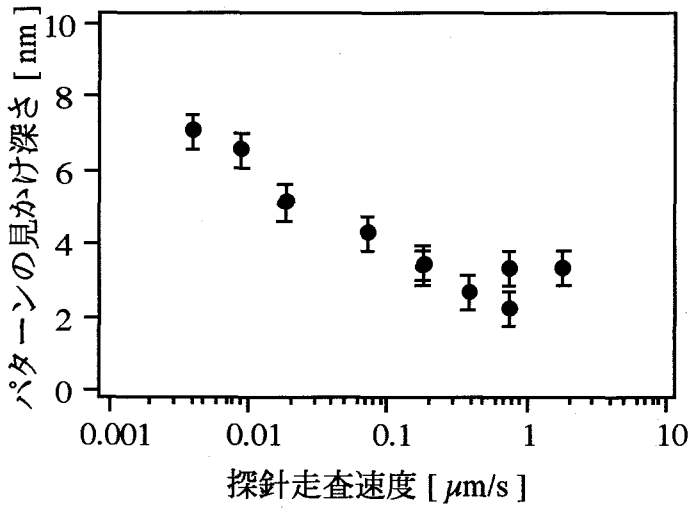


図２－２５　Si-H表面に作製した陽極酸化パターンの見かけ深さと探針走査速度の関係

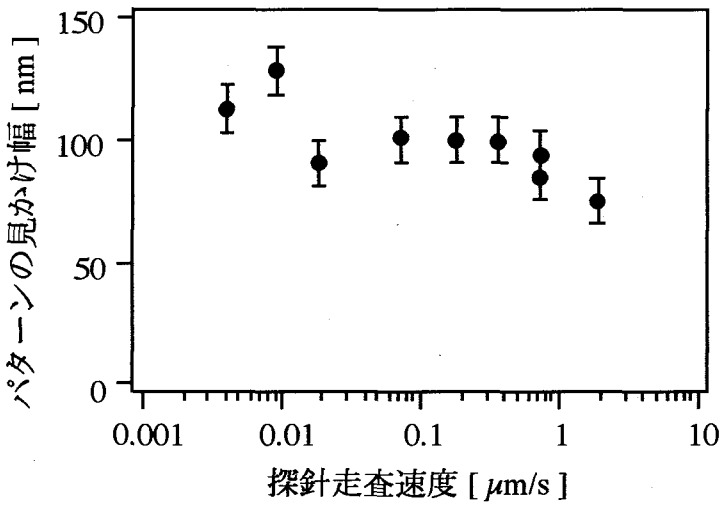


図２－２６　Si-H表面に作製した陽極酸化パターン線幅と探針走査速度の関係

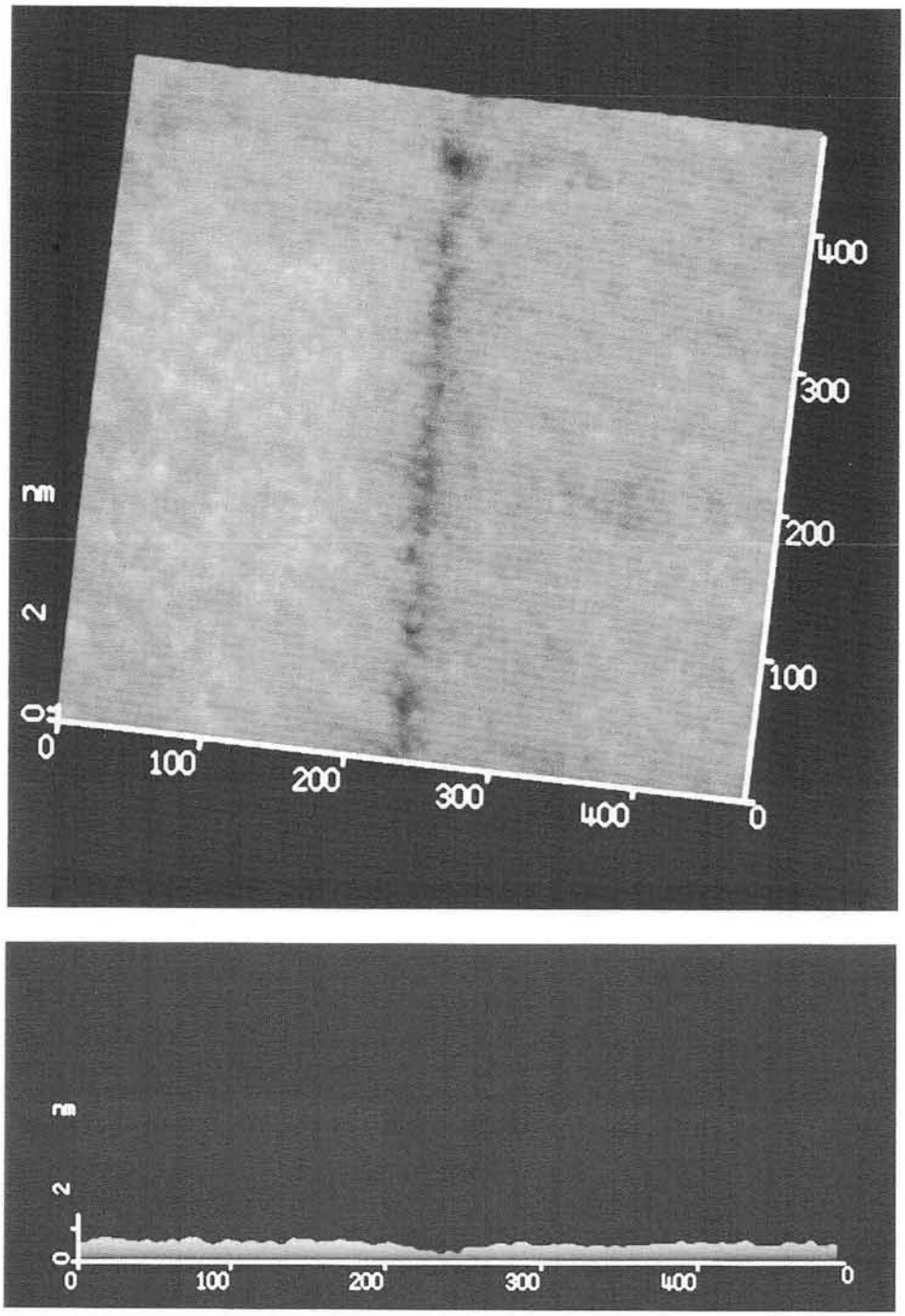
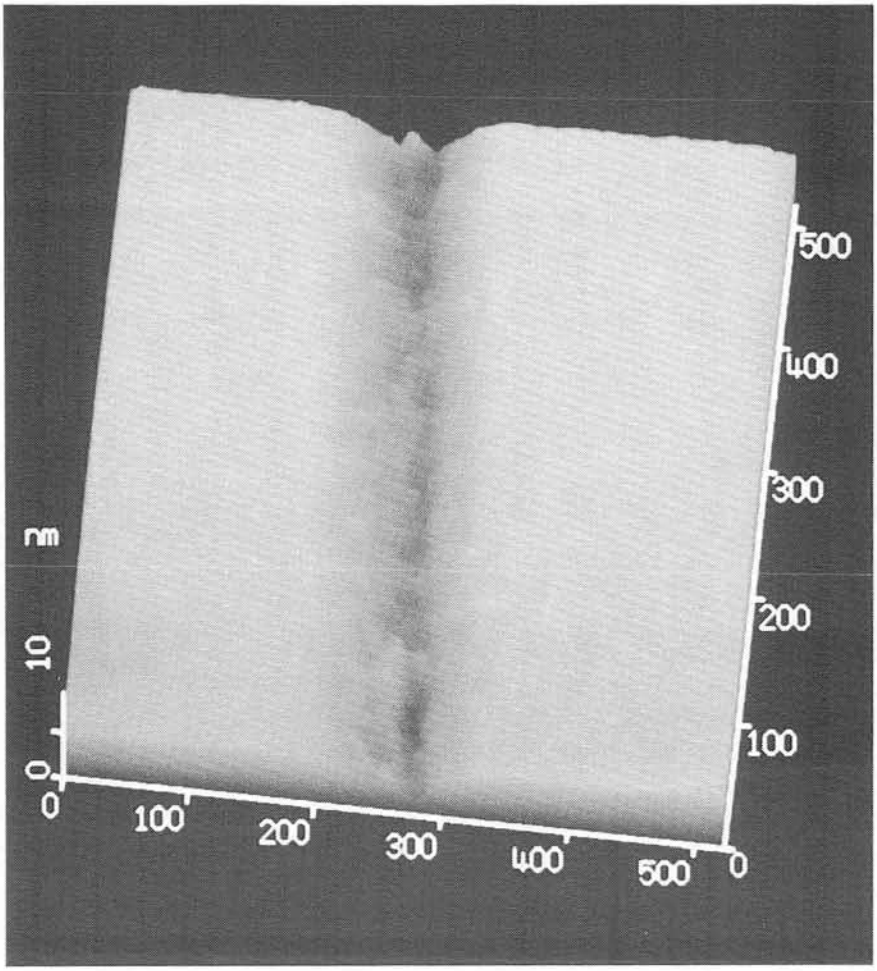


図２－２７Ａ　先端の鋭い探針によって加工されたＳＰＭ陽極酸化パターン
そのトポグラフィと断面図．(A) v = 1.8 μm/s, Vs = +5.0 V, i = 0.1 nA.



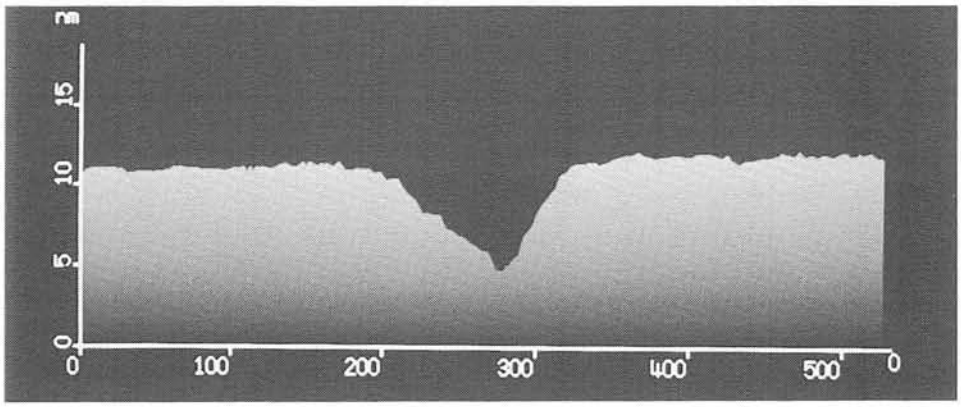


図２－２７Ｂ　先端の鋭い探針によって加工されたＳＰＭ陽極酸化パターン
そのトポグラフィと断面図．(B) v = 0.18 μm/s, Vs = +5.0 V, i = 0.1 nA.

の見かけ深さは約2nmと探針速度の遅いときと比べて浅くなっている。酸化探針走査速度に対するパターンの見かけ深さと幅を、図２－２５と図２－２６にそれぞれまとめて示す。探針形状の影響を避けるために、加工・測定はすべて単一の探針を使用して行なった。vが大きくなるにしたがって、幅，深さともに小さくなることがわかる。ただし、見かけ深さの方がv依存性が大きい。

線幅のv依存性が小さいのは、横方向への酸化膜成長が探針形状に大きく影響される（２－２－３参照）ためであると考えられる。そこで、より鋭い先端形状を持った探針に変えてSi-H表面を陽極酸化し、酸化パターンが探針形状にどのように影響されるかを検討した。図２－２７にv=0.018（A）と1.8μm/s（B）と、走査速度を100倍変えて加工した陽極酸化パターンの、ＳＴＭ像とその断面図を示す。v=0.018μm/sで加工されたパターンの見かけ上の幅および深さは、それぞれ約100nm、6nmであった。断面図を見ると、おそらく探針の形状を反映していると思われる、深く３角形に切れ込んだパターンが加工されている。鋭利な探針の先端直下部に近付くほど、陽極酸化膜の膜厚が厚くなっている。それに対し、v=1.8μm/sでは浅く狭いパターンが加工されており、深さ・幅ともに大きな探針走査速度依存性があった。ＳＰＭ陽極酸化の分解能を決めるパターン線幅は、シリコン加工の場合においてもチタンの場合と同様に探針形状に大きく依存することがわかった。そして、探針速度／形状を選ぶことによって、約20nmという高分解能を得ることができた（図２－２７Ｂ）。

２－３－６　まとめ

ＳＰＭ陽極酸化の技術を用いて、水素終端化シリコン表面の微細加工に成功した。探針形状，走査速度等の加工因子を制御することにより、最高20nmの分解能を達成することができた。加工環境を制御し窒素雰囲気下で行うことにより、ＳＰＭによるシリコン表面への局所的な酸化膜形成が、これまでに報告されていたように酸素環境下ばかりではなく［２２－２６］、酸素のない環境下でも吸着水によって可能となることを初めて明らかにした。吸着水を反応化学種として用いた場合にも、試料電位が正負どちら極性でも酸化が可能であったが、その反応効率は、正電圧のほうが負電圧のときよりも６～２８倍高かった。

ＳＰＭ陽極酸化により、ナノメートルスケールの酸化膜パターンを、室温かつ大気圧下

でシリコン基板上に直接作製できる。また、巨視的なスケールの陽極酸化技術によってGaAsやInP等の表面への酸化膜形成も可能であることから、ＳＰＭ陽極酸化膜はシリコンばかりでなく、これら化合物半導体表面へのナノメートルスケールの酸化パターン形成も可能と考えられる。したがって、ＳＰＭ陽極酸化技術は、ナノメートルスケールの微細構造を持つ半導体素子の作製に大きな貢献ができるものと期待される。

２－４　局所的陽極酸化における酸化膜の成長機構［４，７］

２－４－１　はじめに

ＳＰＭ陽極酸化においては、反応化学種として環境から供給される水分子を利用している。したがって、ＳＰＭ陽極酸化における最も重要な要因は、吸着水とその量である。吸着水の量／厚みは環境の湿度と密接な関係があり、したがってＳＰＭ陽極酸化膜の成長は、周囲の湿度に大きく依存しているものと考えられる。そこで、本節ではチタンのＳＰＭ陽極酸化膜成長における湿度効果について検討し、吸着水量／厚さが陽極酸化速度に与える影響を考察する。また、環境の酸素がＳＰＭ陽極酸化に与える影響についても簡単に検討する。

２－４－２　実験

<u>環境の制御</u>　グローブボックス内部を乾燥窒素気流もしくは水蒸気飽和窒素気流で置換することによって、環境の湿度を制御した。グローブボックス内部の相対湿度(Relative Humidity; RH)は、湿度計(東京硝子器械, FCTH-170)によって測定した。この湿度計の測定可能範囲は25～95%RHであるため、乾燥窒素気流下では内部の相対湿度がかなり低くなり(RH＜25%)、正確な値が測定できなかった。そこで、このような低湿度環境はLH(Low Humidity)というように表現することにした。環境の酸素濃度は、乾燥窒素と乾燥酸素の混合気流によってグローブボックスを置換し、その混合比を変えることによって制御した。このときの湿度条件はやはりLHであった。実験はすべて、室温（約23℃）で行った。

<u>ＳＰＭ陽極酸化</u>　２－２－２に説明した通りの手順でチタン表面を加工し、同じく試料電位(V_S):-3.0V,参照電流(i):0.1nAで加工パターンのＳＴＭ像を観察した。実験に用いたTi試料は、第２節での実験と同様にHOPGあるいはマイカへき開面上に真空蒸着して作製した。

２－４－３　水平方向への陽極酸化膜の成長

ＳＰＭ陽極酸化膜の分解能を決める、陽極酸化膜のTi膜面に対して水平方向の成長に、環境湿度の変化がどのような影響をおよぼすかを調べた。V_S=-3.0Vで探針を任意の位置に移動し、V_S=+5.0V, i=0.5nAに変化させ、Ｚ軸のフィードバックをかけたまま適当な時間その位置に探針を保持し、探針直下のTi表面を陽極酸化する。一定時間経過した後で、再びV_S=-3.0V, i=0.1nAに戻し陽極酸化部位のＳＴＭ像を観察した。試料としては、Ti(d=10nm)/HOPGを用いた。探針形状の効果を一定にするために、すべて単一の探針を利用して実験を行なった。

図２－２８および２９に、この様にして加工されたマウンド状の陽極酸化パターンのＳＴＭ像を示す。図２－２８に示す４つのマウンドは、グローブ・ボックス内部を乾燥窒素気流で置換した雰囲気で加工された。それぞれの陽極酸化時間(t_a)は上から、５，１０，２０および４０分である。マウンドの直径(D)は、約200nm(t_a = 5min)から約300nm (t_a = 40min) へと、陽極酸化時間が長くなるにつれて少しづつ増加してはいるが、ほぼ探針先端の大きさに陽極酸化領域が限定されていることがわかる。t_a=40 minのマウンドは、やや細長い形状をしているが、これは探針位置のドリフトのためである。図２－２９には、グローブ・ボックス内を水蒸気飽和窒素気流で置換し、環境の相対湿度を90%RHに維持して加工した３つの陽極酸化パターン（1: t_a = 5min, 2: t_a = 10min, 3: t_a = 20min）を示す。LH条件の場合と異なって、陽極酸化時間を長くすると、急激にDが増加すること、そして陽極酸化領域はもはや探針直下には留まらず広い範囲におよんでいることがわかる。

水蒸気飽和窒素の流量を変えて、グローブ・ボックス内の湿度を制御し、各湿度におけるDの増加速度を測定した結果を、図２－３０に示す。図２－２８にも示したように、LH条件ではDはほとんど増加しない（カーブ１）が、加工雰囲気の湿度が上昇するに連れて、しだいにDの増加速度（カーブ２～４の傾き）が大きくなることがわかる。図２－２９にも示したように、特に湿度90%RHのときにはDの増加速度が（カーブ４）が著しく大きくなった。このような湿度条件では、t_a = 40minの陽極酸化でD≧4000nmの領域が加工された。一方、カーブ５は乾燥酸素気流によってグローブ・ボックス内部を置換した加工環境でのDの広がりを示している。カーブ５はカーブ１とほとんど同じで、t_aを長くしてもほとんどDは増加しない。乾燥酸素下においても、湿度は乾燥窒素下と同じくLH条件であり、ＳＰＭ探針による陽極酸化領域の大きさは、酸素濃度には拠らず、環境の湿度によって決定されることがわかった。

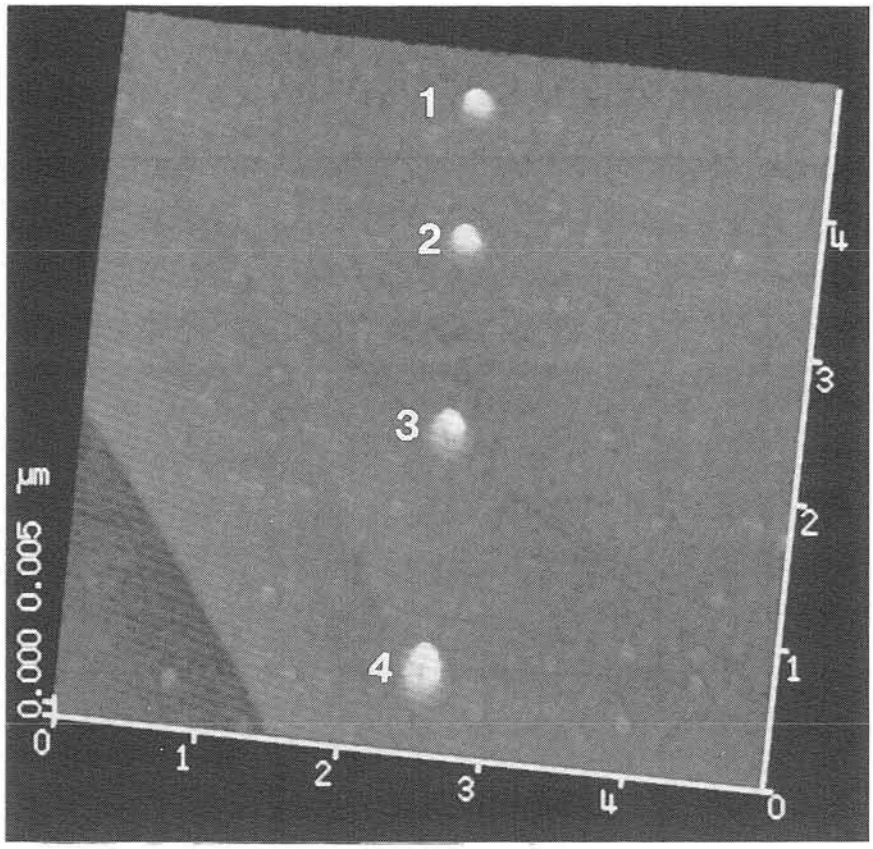


図２－２８ 乾燥窒素気流下（ＬＨ条件）での加工
陽極酸化時間は，１：５，２：１０，３：２０，４：４０分間

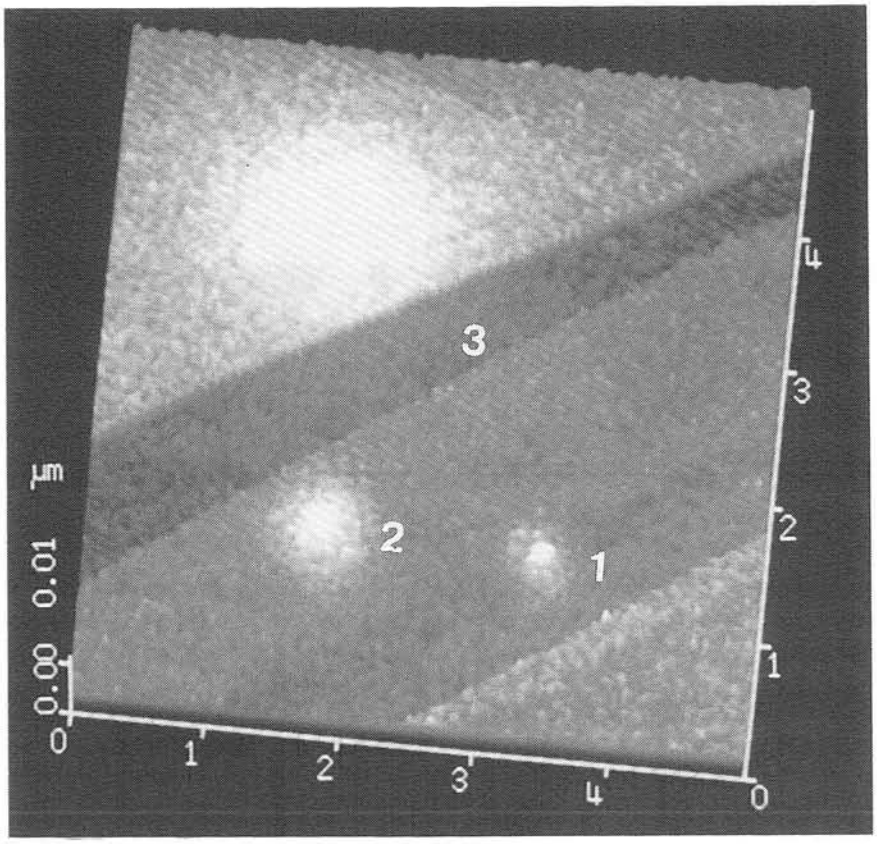


図２－２９　ＲＨ＝９０％条件下での加工
陽極酸化時間は，１：５，２：１０，３：２０分間

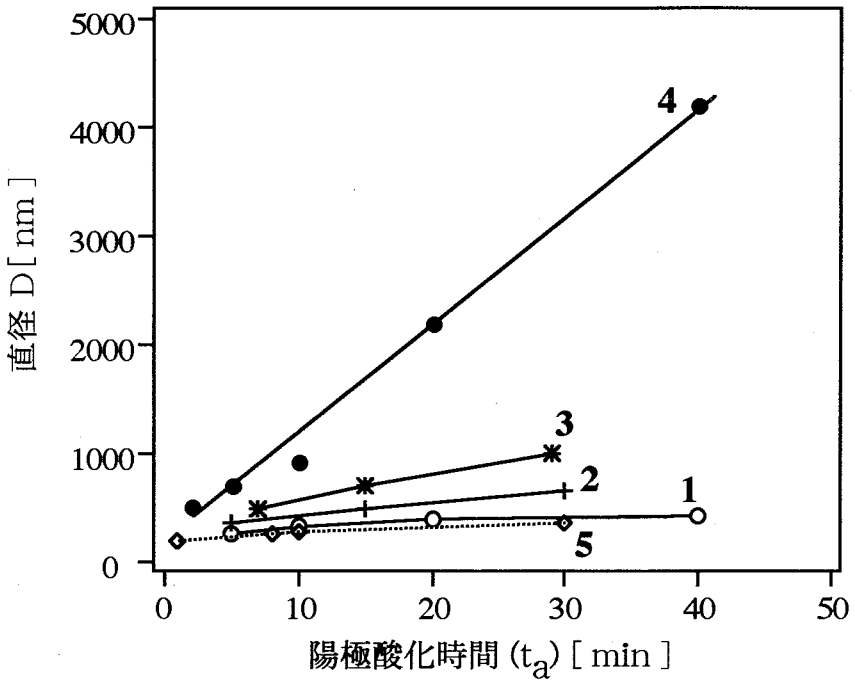


図２－３０　陽極酸化マウンド径増加速度の湿度依存性

1-LH条件, 2-45%RH, 3-65%RH, 4-90%RH, 5-LH条件(酸素100%)

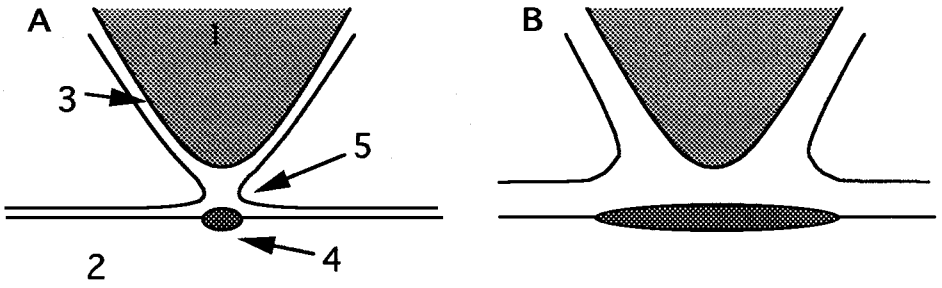
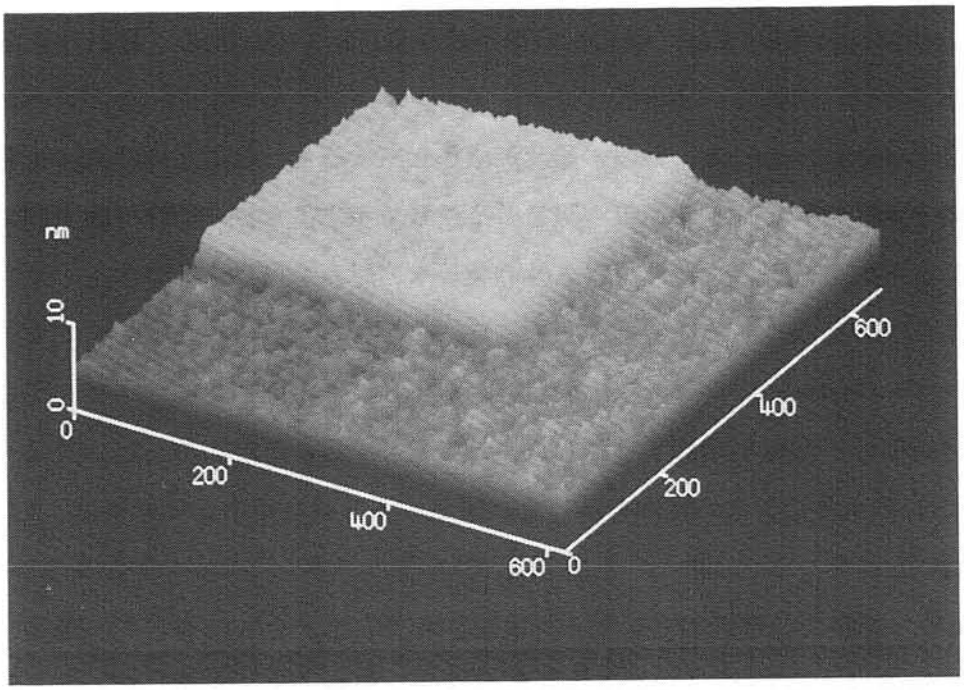


図２－３１　湿度効果の概念図
A．低湿度状態での加工，B．高湿度状態での加工
１．探針，２．試料，３．吸着水，４．陽極酸化膜，
５．吸着水カラム

A



B

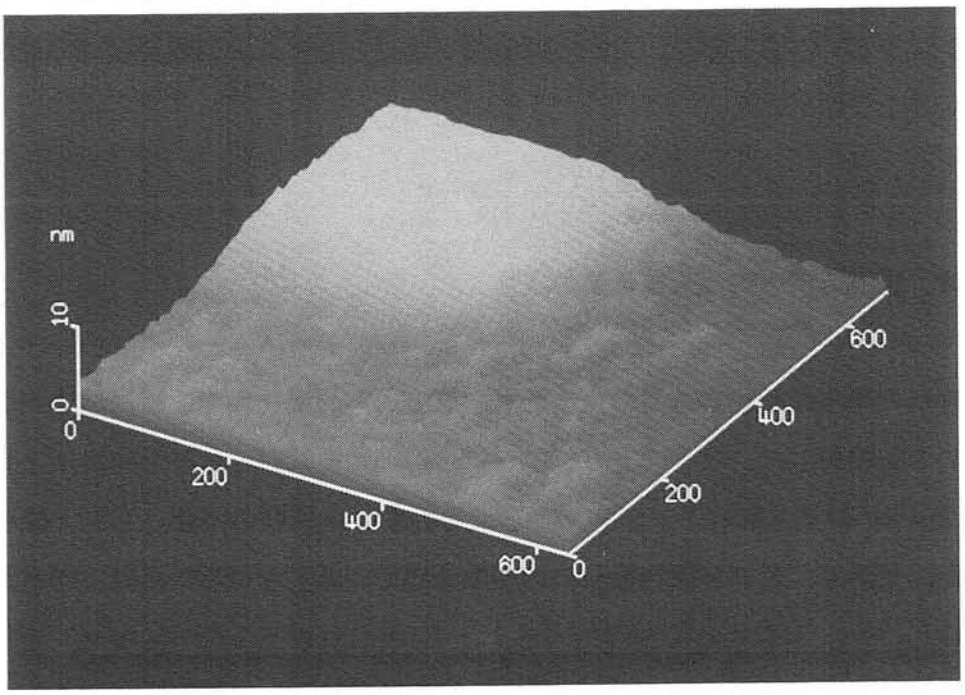


図２－３２　Ti蒸着膜のＳＰＭ陽極酸化における分解能の湿度依存性

(A)　ＬＨ条件，(B)ＲＨ＝９０％

ＳＰＭ陽極酸化によって加工されたマウンドの形状が、環境の湿度によってこのように大きく変化する理由は、図２－３１に示した吸着水層の厚さの変化によって説明できる。湿度が低い状況(LH条件)では、吸着水の厚さはさほど厚くないため、探針－表面間に形成される水のカラムは細く、陽極酸化はナノメートルスケールの局所的な領域内だけで起こる（図２－３１Ａ）。一方、環境の湿度が増加してくると、吸着水の厚みは次第に増してくるものと考えられる。その結果、図２－３１Ｂに示すように、探針－表面間には太い水のカラムが形成される。また、カラム外の吸着水の厚みも増し、その中をイオンが拡散する速度も無視できなくなってくる。その結果、陽極酸化反応は局在化せずにマイクロメートルオーダーの領域に広がる。以上の結果から、ＳＰＭ陽極酸化によって加工されるパターンの分解能は、湿度が増加するにしたがって低下することがわかった。図２－３２に、この湿度による分解能変化の実例を示した。図２－３２Ａに示すＳＴＭ像は、LH条件下で加工されたパターンのコーナーを示している。パターンエッジの高さ／幅は、3nm/35nmで、明瞭で分解能の高い加工が実現されている。それに対して、図２－３２Ｂに示すＳＴＭ像は、RH=90%で加工されたパターンのコーナーを示している。両方のパターンとも湿度以外はすべて同一条件、同一探針で加工している。高湿度環境で加工されたパターンエッジの高さ／幅は、3nm/180nmで、あきらかにＳＰＭ陽極酸化の分解能が悪くなっていることがわかる。

２－４－４　垂直方向への陽極酸化膜の成長

垂直方向への陽極酸化膜の成長、すなわち膜厚方向への酸化膜の成長に環境がおよぼす影響についても検討した。２－２－６で試料電位依存性を検討した時と同様に、走査線64本で２×２μm^2の正方形パターンを描画し、その高さを膜厚の指標として、酸化膜成長を評価した。ただし、ＳＰＭ陽極酸化の極初期状態での様子を見るために、探針走査速度は１０倍の5μm/s、したがって描画時間は１／１０の25.6秒で１回のスキャンを行ない、パターンを加工した。また、２×２μm^2をできるだけ平均して陽極酸化するため、探針の先端が丸まった分解能の低い（およそ200nm）探針を用いて加工した。

図２－３３にこのようにして加工した(V_S=+8.0V,i=0.1nA)パターンの平均高さ(H_a)が、スキャン回数に対して変化する様子を示す。LH条件で加工された時（カーブＩ）より、RH=90%で加工された時（カーブＩＩ）の方がH_aが大きいことがわかる。しかし、この

H_aの差は走査回数が増えるにしたがって次第に小さくなる。さらに走査回数を増やしていくと、この差はさらに縮まり、最終的にはどちらの湿度条件でも図２－１６に示されたV_S=+8.0VでのH_{sat}へと収束した。以上のことから、最終的な陽極酸化膜厚は環境の湿度には拠らないが、ＳＰＭ陽極酸化の初期段階（酸化膜厚が薄く、酸化速度の速い時期）では、酸化膜成長は環境の湿度に依存していることがわかった。この段階では酸化膜成長が速く薄い吸着水層が使い果たされてしまうため、環境からTi表面への反応種（水）の供給が律速となっているものと考えられる。ＳＰＭ陽極酸化の後期においては、反応速度が酸化膜内部でのイオンの移動に律速されている（２－２－６参照）ことと対照的である。

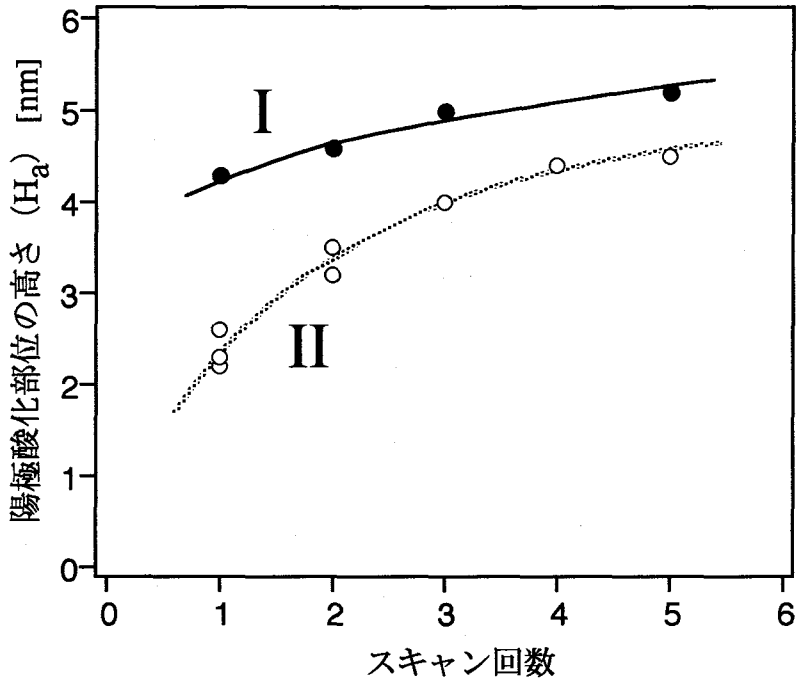


図２－３３　陽極酸化パターン高さ成長の湿度依存性

I. 乾燥窒素気流下（ＬＨ），II. 水蒸気飽和窒素気流下（RH=90%）

ＳＰＭ陽極酸化の初期段階における、環境の水蒸気／酸素の影響を、更に詳しく検討した。水蒸気飽和窒素気流の流量を変えて、グローブボックス内部の湿度を制御し、１回だけ2×2μm^2範囲の探針走査を行なって陽極酸化したパターンの平均高さ(H_1)を測定した。結果を図２－３４にまとめて示す。左端の白丸はLH条件での測定結果を示している。RH

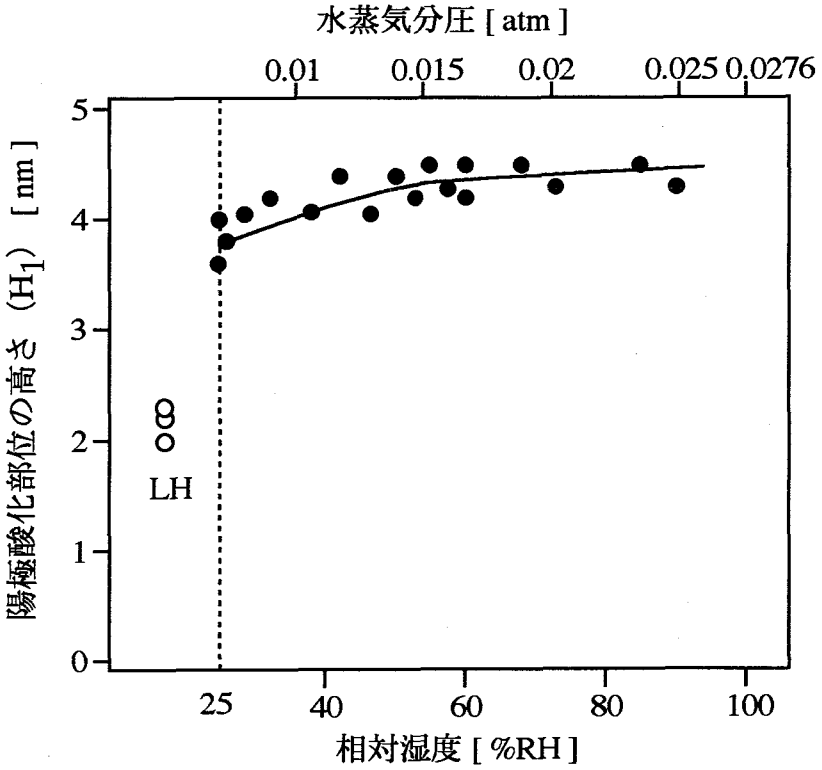


図２－３４　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化パターン
平均高さ（H_1）の湿度依存性

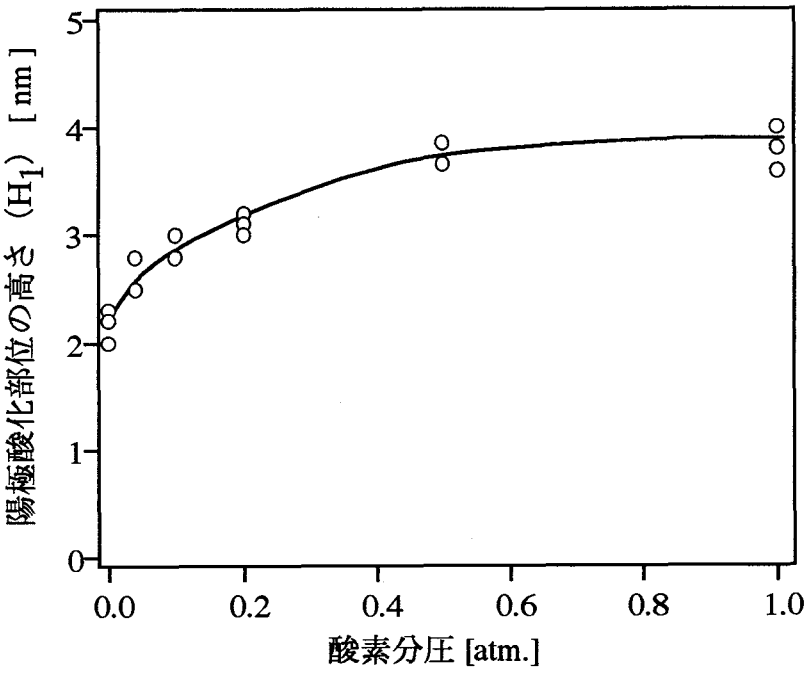


図２－３５　Ti蒸着膜表面に作製した陽極酸化パターン
平均高さ（H_1）の酸素濃度依存性

≧25%へと湿度が増加するとH_1は、LH条件(H_1=2.0nm)の約２倍，約4.0nmとなり、湿度によって陽極酸化膜の成長（垂直方向）が速くなることが分かった。グラフの上側に23℃の飽和水蒸気圧(0.0276気圧［２７］)から計算した、環境の水蒸気分圧を示した。水蒸気分圧は３％とかなり低いにもかかわらず、ＳＰＭ陽極酸化過程に大きな影響を与えていることがわかる。湿度25%～90%RHの範囲ではH_1はさほど大きな変化はせず、25%～40%RH付近で若干の増加が見られたが、それ以降(40～90%RH)はほぼ一定であった。湿度40%RH以上であれば、供給律速にならずにTiを陽極酸化するのに十分な量の水が試料表面に吸着していることがわかった。環境の酸素濃度の影響も、図２－３４の実験と同様に2×2μm^2探針走査(V_S=+8.0V, i=0.1nA)１回で陽極酸化したパターンの高さ(H_1)から評価した。乾燥窒素と乾燥酸素の混合気流でグローブボックス内部を置換し、その混合比を変えることによって環境の酸素濃度を調節した。このときの湿度条件は、乾燥窒素置換時と同じLH条件である。図２－３５にその結果をまとめて示す。左端の○は酸素分圧(P_O)=0%、すなわち乾燥窒素100%気流下での結果を示している。この値約2.0nmは、LH条件での環境湿度からの寄与分である。P_oが増加していくと、H_1は増加をはじめ、P_O=50%以上でほぼ一定(～4.0nm)となる。P_oの増加により吸着水層内に溶解している酸素濃度が上昇し、それが陽極酸化に寄与しているものと考えられる。また、P_O≧50%でH_1が飽和したのは、酸素濃度が高くなり、陽極酸化の律速段階が、反応種の供給から酸化膜内部での物質拡散へと変化したためと考えられる。水蒸気分圧と同程度の分圧では、酸素効果はかなり小さく、ＳＰＭ陽極酸化の第１の要因は吸着水であることが確認できた。また、大気中と同じ酸素分圧のP_o=20%では、酸素効果がかなりはっきりと現れていることから、大気中でのＳＰＭ酸化加工には、酸素と水の両方からの寄与があることも明らかになった。

２－４－５　まとめ

環境を制御してＳＰＭ陽極酸化加工を行い、雰囲気の水蒸気および酸素が陽極酸化膜成長におよぼす影響について検討した。

まず、探針によって誘起される陽極酸化領域が湿度によってどのように変化するかを検討し、環境の湿度を低く保つことによって、陽極酸化領域をＳＰＭ探針の直下だけに押さえ、高分解能の酸化膜加工ができることを明らかにした。しかし、環境の湿度が高くなる

と、陽極酸化領域が広がり加工パターンの分解能は悪化した。また、酸素を加えても加工の分解能には影響が無かった。湿度変化に基づく吸着水層の厚さの変化とそれによってによって起こる探針ー試料表面間に形成される水カラムの太さの変化によって、これらの結果は説明できる。

次に、雰囲気の水蒸気／酸素分圧によって、膜厚方向の陽極酸化速度がどのように変化するかを調べた。ＳＰＭ陽極酸化の初期段階（酸化膜成長速度が比較的速い段階）では、水分の供給速度によって反応が律速されていることがわかった。さらに、湿度30%RH程度まで加湿すれば、反応に十分な水分が表面を供給できること、つまり、もはや水分の供給は律速では無いことがわかった。水蒸気分圧が0.01atm以下でもはっきりと効果があったことと比較すると、酸素分圧の効果は0.1atm以上という高い酸素分圧でしか現れてこなかった。しかしながら、大気中と同じ酸素分圧まで濃度が高くなると、その効果ははっきりと現れてきた。吸着水に溶存する酸素の電気化学反応への寄与が、無視できないことを示している。

以上のことから、大気中でのＳＰＭ微細加工には酸素／水蒸気の２つの要素を考慮しなくてはならないことが示された。加工の機構を明かにするためには、本節で行ったような加工環境の制御が重要である。

第二章の参考文献

1) T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. A. Lang, C. F. Quate and D. P. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 1727.
2) R. L. McCarley, S. A. Hendricks and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 10089.
3) H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L553.
4) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 1288.
5) H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo and H. Masuhara, *Electrochemical Processing of Tailored Materials* (2nd International Symposium), Eds. R. Alkire, N. Masuko and D. R. Sadway (Electrochemical Society Inc., 1996)
6) H. Sugimura, N. Kitamura and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press
7) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, in press
8) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura N. Shimo and H. Masuhara, *J. Vac. Sci. Technol. B*, submitted
9) T. Thundat, L. A. Nagahara, P. I. Oden, S. M. Lindsay, M. A. George, and W. S. Glaunsinger, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8 (1990) 3537.
10) L. Yong, Anodic Oxide Films (Academic Press, New York, 1961); The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series, Edited by J. W. Diggle (Marcel Dekker, Inc., New York, 1972)
11) D. A. Grigg, P. E. Russell and J. E. Griffith, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (1992) 680.
12) *Nikon Technical Bulletin* Vol.1 (Nikon Co.)
13) N. Yokoi, S. Ueda, S. Namba and M. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L129
14) C. K. Dyer and J. S. L. Leach, *J. Electrochem. Soc.*, 125 819778) 1032.
15) F.-R. F. Fan and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 94, 3761 (1990)
16) X. Zheng, J. Hetrick, S.-Y. Yau and M. H. Nayfeh, *Ultramicroscopy* 42-44, 1303 (1992)
17) O. Takai and H. Sugimura, *Proc. ISPC-8 Tokyo*, (1987) 1675.
18) J. S. Solomon and W. L. Baun, *Surf. Sci.* 51, 228 (1975)
19) M.Jobin, R.Emch, F.Zenhausern and P. Descouts, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 (1991) 1263.
20) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Method, Fandamentals and Application* (John Wiley & Sons, 1980)
21) A. K. Vijh ed., *Oxides and Oxide Films* (Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 5, 1977)
22) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* 56, 2001 (1990)
23) J. A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, C. J. Evans, J. Schneir and H. H. Harary, *Appl. Phys. lett.* 57, 2437 (1990)
24) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, J. Bennett, and W. Tseng, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9, 1384 (1991)
25) H.C.Day and D.R.Allee, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 2691 (1993)
26) M. Yasutake, Y. Ejiri and T. Hattori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L1021.
27) *理科年表*, 国立天文台編 (丸善, 1993) p388.

第三章　酸化チタン表面の物理・化学特性とそれを利用した微細化学修飾

酸化チタン(TiO_2)は、そのバンドギャップが約3.0eVの酸化物半導体である。その半導体特性に基づいた光活性によって、光触媒，半導体光電極としての応用が注目されている［１］。本章では、TiO_2の物理的・化学的性質のＳＰＭによる評価と、その特性を利用した微細化学修飾の研究について述べる。

第１節では、金属チタン表面に大気中で形成された自然酸化膜の半導体特性／光活性を、走査型トンネル顕微鏡とトンネル電子スペクトルによって評価する［２，３］。第２節では、第二章で説明したＳＰＭ陽極酸化の手法を用いて、チタン表面を平滑化する実験［４］と、ＳＰＭ陽極酸化によって作製された酸化チタンの化学反応性に着目した新しいリソグラフィプロセスの基礎的な実験に関する結果をまとめた［４］。第３節では、ＳＰＭ陽極酸化によって加工された酸化チタンマイクロパターンの光触媒活性とそれを利用した光化学表面修飾による表面の複合機能化の研究を行った［３］。最後に、第４節では、半導体表面の光触媒活性と光リソグラフィ技術を組み合わせて、マイクロメートルスケールの分解能で大面積を一括して機能パターン化する手法について検討し、その応用例として白金－酸化チタン触媒系の空間配置制御を試みた［５，６］。

３－１　酸化チタン表面の走査型トンネル顕微鏡による観察とトンネル電子分光［２，３］

３－１－１　はじめに

自然酸化または陽極酸化によって金属チタン上に形成された酸化チタン薄膜も、単結晶，微結晶酸化チタンと同様に、半導体的性質を持っており、興味ある光触媒活性を示すことが知られている［７，８］。また、この表面酸化膜は、耐食性や生体親和性等の優れた機能を金属チタンに与えている［９］。チタン表面酸化膜を分析／評価することは、チタン材料の実用面での展開にとっても重要であると考えられる。

ＳＴＭやＡＦＭのような走査型プローブ顕微鏡は、ナノメートルスケールの、条件が整った場合には原子スケールでの、高分解能で表面を観察できる手法であり、これまでも本手法による金属チタン表面の研究が進められてきた。Mirandaらは、最初に、チタン陽極酸化膜の表面がＳＴＭによって観察可能なことを示した［１０］。チタン自然酸化膜の電気的性質がトンネル電子分光（Scanning Tunneliing Spectroscopy：ＳＴＳ）によって評価され、その半導体特性と表面バンドギャップが測定されている［１１－１３］。電解質水溶液中での酸化膜／チタンの電気化学的応答、陽極酸化膜の成長とチタンの溶解が、ＳＴＭ／ＡＦＭによって調べられている［１４］。

また、チタン表面酸化膜は、その半導体特性によって光触媒活性を示し、光電気化学素子への応用が興味を持たれている［７，８］。したがって、その光活性の評価はとりわけ重要である。さまざまな半導体、たとえばSi, SiC, GaAs, WSe_2等を光照射しながら、その光活性をＳＴＭ／ＳＴＳによって評価する試みが報告されている［１５－２１］。この光支援ＳＴＭ／ＳＴＳによって、表面近傍での電荷の生成と再結合に関する情報を得ることができる。

本節では、大気中で形成されたチタンの自然酸化膜の電気的性質と光活性を、ＳＴＭ／ＳＴＳによって評価しその結果について考察する。

３－１－２　実験

<u>走査型トンネル顕微鏡</u>　第一章，第二章で使用したものと同じ、走査型プローブ顕微鏡制

御装置（セイコー電子工業，SPI-3600）と、走査型トンネル顕微鏡ユニット（セイコー電子工業，STE-330）を用いて、ＳＴＭ／ＳＴＳ実験を行った。実験は大気中で行った。

超高圧水銀ランプ（ウシオ，USH-102DH）からの光を色ガラスフィルター（メレスグリオ，BG-1，透過波長300～450nm）を通して石英レンズによって試料表面に集光した。レンズは試料から400mmの距離に設置し、試料表面からの角度が27度になるような方向から照射した。

ＳＴＭ探針と試料表面間に形成されるトンネル接合の電流－電圧特性(I－Vカーブ)は、次のようにして得た。まず、I－Vカーブを調べたい箇所へ探針を移動させる。次に、試料電位(V_0)と参照電流(I_0)の組み合わせを選択し、それぞれの値でＳＴＭを動作させる。この、電流および電圧の初期値(V_0，I_0)によって、探針と試料表面間の距離が決定される。探針の位置が安定した後、圧電素子のＺ軸フィードバック制御を中断し、電圧(V)をスキャンしそれに対するトンネル電流(I)を測定し、I－Vカーブを得る。連続して２０回測定し、それらの平均をI－Vカーブとした。微分コンダクタンスdI/dVは、I－Vデータを数値処理して得た。

<u>試料</u>　Ti膜は、HOPGもしくはITO（Indium-Tin-Oxide）／ガラス上に、真空蒸着あるいはスパッタリングによって作製した。十分な膜厚の自然酸化膜を成長させるため、大気中に数日間放置した。偏光解析法によって、自然酸化膜厚を測定したところおよそ２ｎｍであった。

３－１－３　チタン自然酸化膜の走査型トンネル顕微鏡観察とトンネル電子分光

大気にさらされたTiの表面は極薄い自然酸化膜に覆われている。したがって、大気中でTi表面をＳＴＭ観察をする場合には、このTiO_2/Ti（半導体／金属）２層構造を考慮しなくてはならない。図３－１に、探針／ギャップ／TiO_2／Tiトンネル接合部のエネルギーダイアグラムを示す。今、探針のフェルミレベル(E_T)がTiO_2の価電子帯(E_{VB})より下になるように、V_Sを印加した場合について考えてみる（図３－２）。この場合には、価電子帯の中にある大量の電子は、それよりエネルギーの低い探針の非占有状態へと移ることが可能となり、TiO_2から探針へ電子トンネリングがおこる。このバイアス条件では、ＳＴＭ探針をTiO_2/Ti試料表面に接触させずに走査できる。このような条件が満たされる試料

電位は、陽極酸化TiO_2膜の場合，$V_S \leqq -1.7V$［９］、　単結晶TiO_2(ルチル)の場合，$V_S \leqq -2.0V$［２２］、であると報告されている。一方、E_TがE_{VB}よりも上にくるようにV_0を設定した場合には、図３－３に示すように、下地Tiから探針への電子トンネリングが主要な過程となる。このような低バイアス電圧条件では、TiO_2はトンネリング障壁として振舞う。そのため、探針は試料表面に接近し、場合によっては酸化膜表面に接触してしまうものと考えられる。

上述した電子トンネリング過程に対するV_S依存性を調べるために、ＳＴＭ探針(機械研磨Pt)とTi(d=20nm)/HOPG試料間トンネル接合の、I－V特性およびdI/dV－V特性を、いくつかのV_Sにおいて調べた。測定したI－V特性を図３－４Ａに、dI/dV－V特性を図３－４Ｂに示す。特性曲線１（初期値(V_0,I_0: -2.0V, 1.0nA)の時の結果）は、n型-TiO_2単結晶から得られたトンネル電流スペクトル［２２］と同様な整流特性を示している。したがって、特性曲線１は、試料表面の自然酸化膜(TiO_2)の性質を表しているものと考えられる。つまり、先に予想したように、V_S=-2.0Vでは、自然酸化膜－探針間の電子トンネリングが主要な過程であることを証明している。

特性曲線３(V_0,I_0: -0.2V, 1.0nA)は、V_0=-2.0Vで得られた特性曲線１とは大きく異なった形状をしている。V_0=-0.2Vで得られた特性曲線３は、金属的挙動を示している。dI/dV－V特性（３：図３－４Ｂ）には、微分コンダクタンスがゼロになる領域が存在しない。Tiの自然酸化膜を超高真空中で熱処理し酸化膜を飛ばして金属Ti面を露出させ、トンネル電流スペクトルを測定して得られた結果［１３］と、このI－V, dI/dV－V特性（３）はほぼ一致している。この結果は、V_S=-0.2Vでは、図３－３に示したような、探針－下地Ti間の電子トンネリングが主要過程であることを示している。

特性曲線２(V_0, I_0: -1.0V, 1.0nA)は、0.2eVの狭いバンドギャップを示している。この事実は、次のようにして説明できる。２－２－５でのオージェ深さ分析で示したように、Ti自然酸化膜と下地Tiの界面には酸化度の低い酸化チタンが存在する。Ti酸化物の電気的性質はその組成によって変化し、例えばTiOは金属的性質を所有し、Ti_2O_3はバンドギャップ0.15eVの半導体である。これらの性質は、ＳＴＳによっても確認されている［１３］。V_0=-1.0Vで得られるトンネル電流スペクトルは、最表面TiO_2と下地Tiの間に存在する、非化学量論的チタン酸化物からの寄与によるものと考えられる。

トンネリング過程の試料電位依存性のＳＴＭ観察への影響をしらべるため、スパッタリングによって作製したTi膜(d=200nm)/ITO試料表面を、V_S=-2.0, -0.2Vの２つの試料電位条件でＳＴＭ観察した。V_S=-2.0Vでは、TiO_2とＳＴＭ探針の間でのトンネリングが起こ

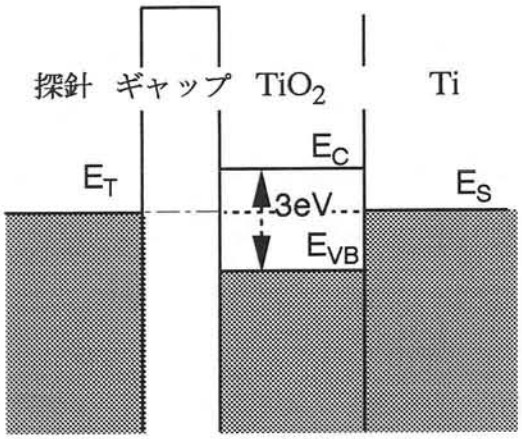


図３－１　探針／ギャップ／TiO_2／Tiトンネル接合のエネルギーダイアグラム；V_Sを印加しない場合

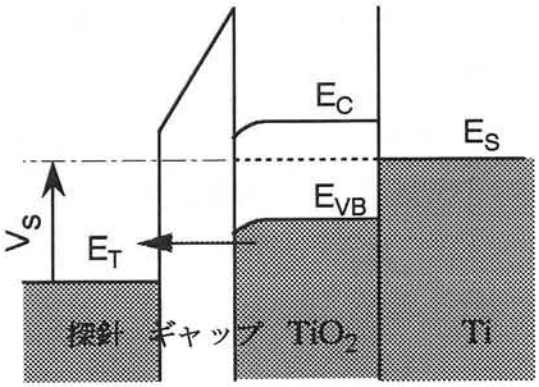


図３－２　同；E_TがE_{VB}より低エネルギーになるようにV_Sを印加した場合

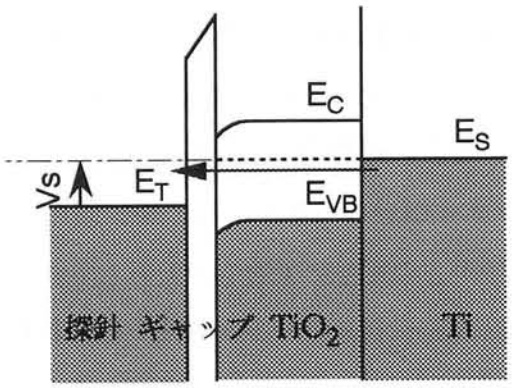


図３－３　同；E_TがE_{VB}より高エネルギーになるようにV_Sを印加した場合

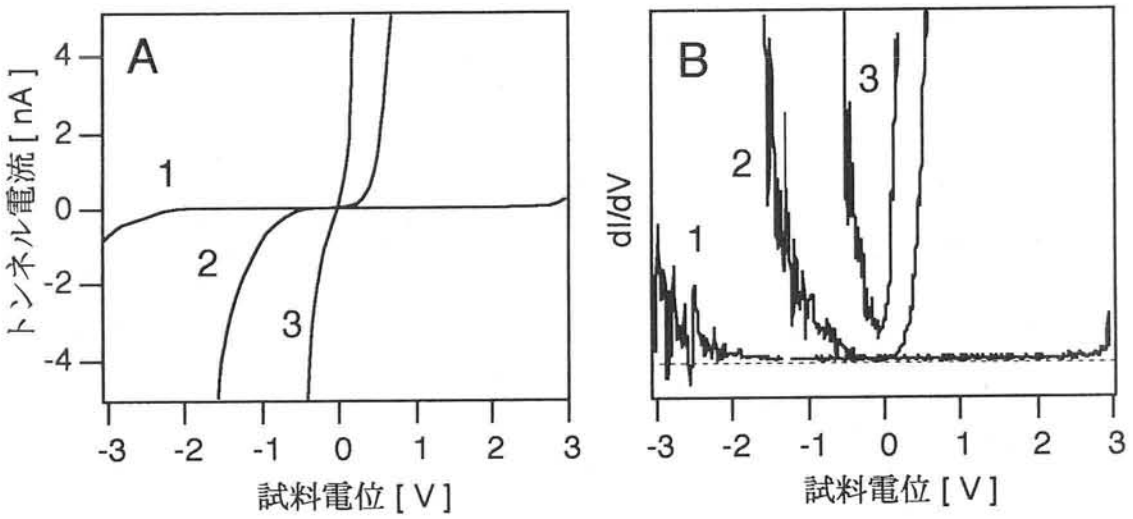


図３－４　TiO_2/TiのＳＴＳ（初期値による変化）

（A）Ｉ－Ｖ特性，（B）ｄＩ／ｄＶ－Ｖ特性
各測定の初期値（V_0,I_0)はそれぞれ1.(-2.0V,0.1nA), 2.(-1.0V,0.1nA), 3.(-0.2V,0.1nA)

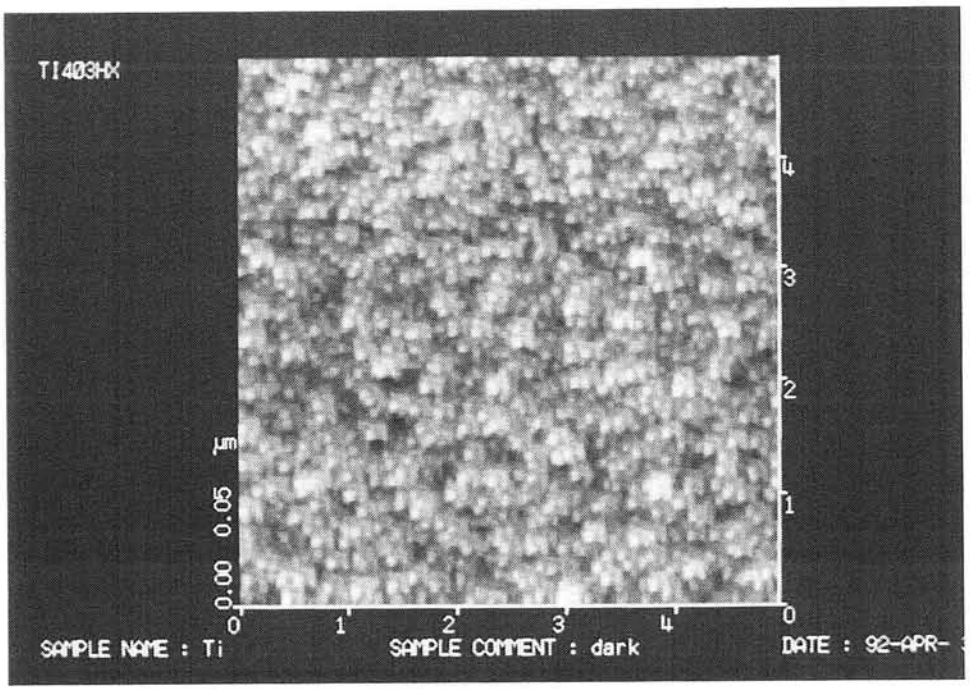
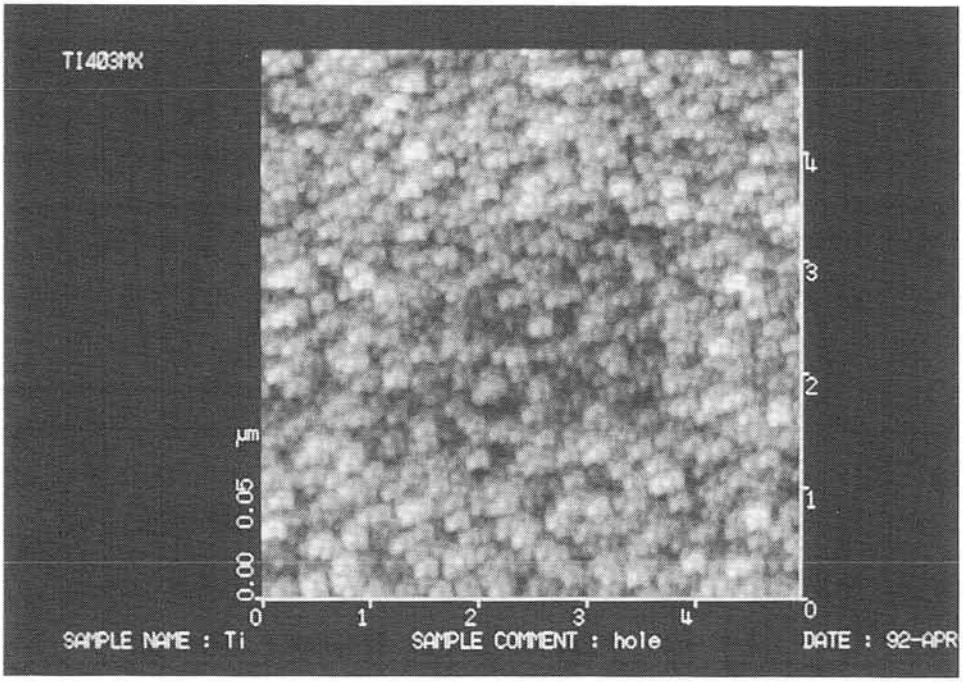


図３－５　Ｔｉスパッタ膜表面のＳＴＭ像（Vs = -2.0 V）

A



B

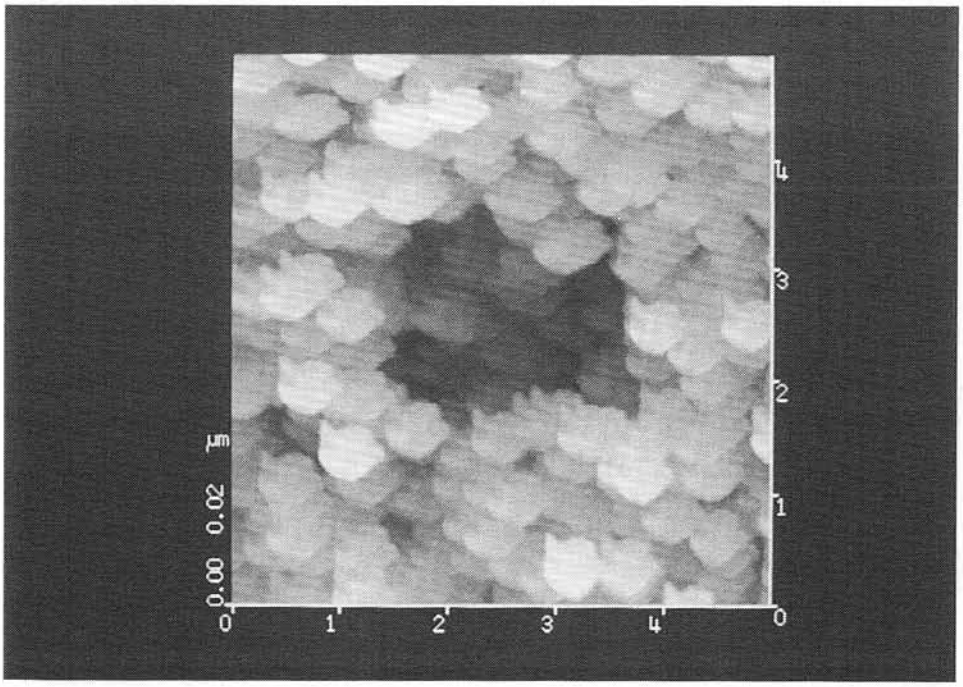


図３－６　Vs＝-0.2 Ｖでの探針走査によって引き起こされたＴｉ表面ダメージ
走査繰返し回数は（Ａ）２０回，（Ｂ）６０回。

るのであるから、探針は自然酸化膜表面を非接触でダメージを与えることなしに走査することが可能である。その結果、図３－５に示すように、安定で明瞭なTi試料表面のＳＴＭ像を得ることができる。Tiスパッタ膜の表面は、粒径100nm以下の微小粒によって構成されていることがわかる。

V_S=-0.2Vで試料表面をＳＴＭ観察した場合は、探針は下地Tiからのトンネル電流を得るために試料表面に接近するものと予想される（図３－３）。その時のトンネルギャップ間隔が自然酸化膜厚（約２ｎｍ）よりも小さい場合には、探針は酸化膜中に接触し、試料と探針の双方がダメージを受ける。V_S=-0.2VでのＳＴＭ走査によって実際に試料表面が受けたダメージの例を、図３－６Ａに示す。このＳＴＭ像は、V_S=-2.0V, i=1.0nAで観察されたものであるが、像の中央にややくぼんだ部分があることがわかる。このくぼみは、V_S=-0.2Vでの探針走査を20回繰り返すことによってできたものである。以上の結果から、V_S=-0.2Vでは、探針が試料表面に接触し表面酸化膜を引っ掻いていることが確認できた。図３－６Ｂには、V_S=-0.2Vでの走査を60回繰り返してできた深さ約20nmのくぼみのＳＴＭ像をしめす。このくぼみ深さ(～20nm)は酸化膜厚(～2nm)よりかなり深い。探針の走査によって酸化膜がはぎとられた部分が、大気に晒されることによって再び酸化され、その酸化膜が次の探針走査によってはぎとられる。この剥離／酸化の繰り返しによって、しだいに深いくぼみができてしまったものと考えられる。この時の探針走査によって、探針自身も大きなダメージを受けている。図３－６ＢのＳＴＭ像では、図３－６Ａにみられた直径約100nmの粒状の構造は全くみられず、一定のパターンが規則的に繰り返されている。これはダメージを受けた探針の先端形状を反映しているものである。

３－１－４　光励起チタン自然酸化膜の走査型トンネル顕微鏡観察とトンネル電子分光

TiO_2をそのバンドギャップよりもエネルギーの高い光($\lambda \leqq 413$nm)で照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、ホールが価電子帯に作られる。光照射によるキャリア濃度の増加によって、TiO_2の導電率は増大する（光導電性）。したがって、図３－７に示すように、光照射下でTiO_2/Ti試料のＳＴＭ観察を行えば、自然酸化膜－探針間の電子トンネリングが起こり得なかったような低バイアス条件（V_S=-0.2V，図３－３)でも、自然酸化膜－探針間電子トンネリングが可能になるのではないかと考えられる。λ =300～430

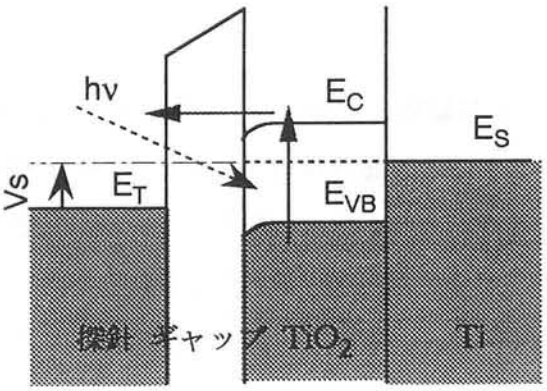


図３－７　探針／ギャップ／TiO_2／Tiトンネル接合のエネルギーダイアグラム；
光照射下，V_s = -0.2 V

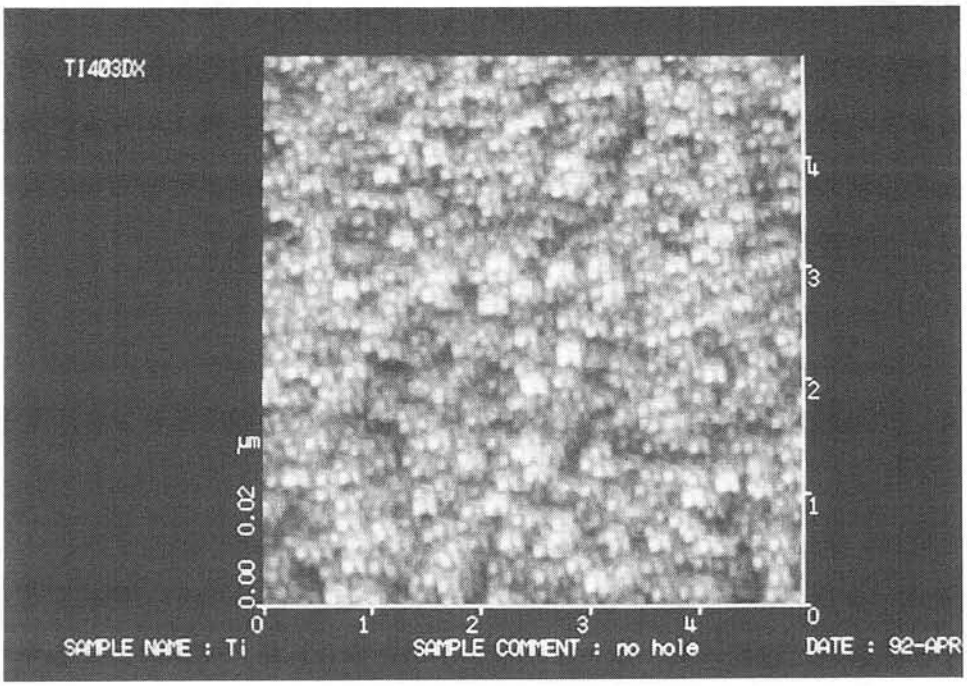


図３－８　光照射下でのＴｉスパッタ膜表面のＳＴＭ像（V_s = -0.2 V）

nmの光で、Ti(d=200nm)/HOPG試料表面を照射し、V_S=-0.2V, i=1.0nAでＳＴＭ観察を行ったところ、安定なＳＴＭ観察が可能で図３－８に示すＳＴＭ像を得ることができた。光を照射せずにV_S=-2.0Vで観察したＳＴＭ像と同様の結果が得られた。上記の結果が試料の熱励起ではなく光励起によるものであることを確認するため、100W-ハロゲンランプと色ガラスフィルターを用いて$\lambda \geqq$800nmの赤外線で試料表面を照射し同様にＳＴＭ観察を行った。しかしながら、赤外光励起では何の効果も得られず、試料表面は暗状態の場合と同じくダメージを受けてしまった。図３－８に示した光照射効果が、TiO_2のＵＶ光励起によるものであることが明らかになった。探針の形状も、十分な光励起効果を得るためには重要な要因である。先端が鋭く尖っておらず、十分に解像度の高いＳＴＭ像が得られないような探針を使用したときには、光励起効果はまったく見られなかった。ＳＴＭ探針直下の試料表面が探針によって遮られ、陰になってしまったためであると考えられる。

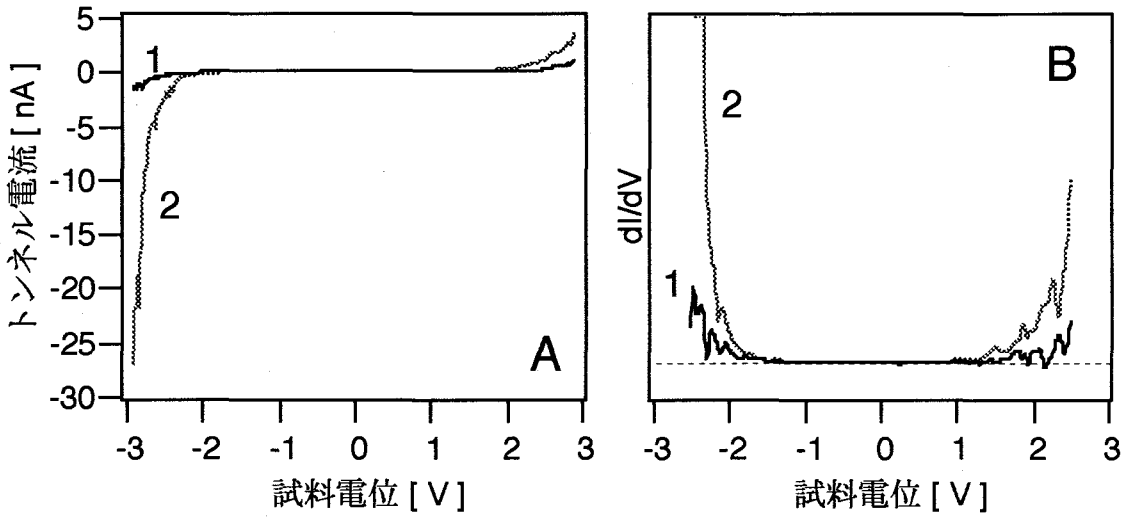


図３－９　光照射下でのTiO_2/TiのＳＴＳ

（A）Ｉ－Ｖ特性，（B）ｄＩ／ｄＶ－Ｖ特性，
１；暗状態，２；光照射下

自然酸化膜の光導電性が、トンネル電流スペクトルによっても確認できた。図３－９に、暗状態および光照射下でのTi(d=20nm)/HOPG試料表面のＩ－Ｖ特性（A）およびdI/dV－Ｖ特性（B）を示す。暗状態でE_{VB}とE_Tの間で電子トンネリングが起こっている状態(V_0,

I_0: -2.0V, 1.0nA)、すなわち暗状態でもE_{VB}頂上の電子からE_T直上の空乏へのトンネリングが起こっている状態で測定した。V＞+1.0VとV＜-1.0Vで領域で、トンネル電流が増大していることがわかる。このようなV_0（E_TとE_{VB}でトンネルしている状態）で、トンネル電流が光によって増加している原因は、おそらく以下のようにして説明できる。光励起によってキャリア濃度が増加し、酸化チタン内部のバンドベンディングの状態が変化する（空乏層の厚みが薄くなる）。その結果、局所的な導電性が増加し、トンネル電流が増加したものと考えられる［１８］。同様な結果が、同じ半導体多結晶（SiCとZnO_2）の光照射下でのＳＴＳから得られたことが報告されている［１８］。

３－１－５　まとめ

金属チタン表面を大気中ＳＴＭ／ＳＴＳによって調べた。金，白金のような貴金属やグラファイトのように大気中で安定な物質とは違って、金属チタンは化学活性が極めて高く、大気中で容易に酸化されて、その表面は薄い自然酸化膜に覆われている。そのため、チタン表面を大気中でＳＴＭ観察する際には、その酸化膜のことを考慮に入れなくてはならない。自然酸化膜で覆われたチタンをＳＴＭ観察する場合には、試料電位に依存した２種類の電子トンネリング過程が存在することを明らかにした。V_S=-2.0Vより負にバイアスした場合は、自然酸化膜から探針への電子トンネリングが、試料電位が-0.2Vの場合には、下地チタンから探針への電子トンネリングが主として起こっていることがわかった。適切な試料電位を設定することにより、酸化膜で覆われている導電性の低い試料もＳＴＭ観察ができることは、例えばシリコン自然酸化膜の場合［２３］につても報告されている。酸化膜のＳＴＭ観察が行えれば、ＳＴＭの用途を広げることができるも。

光励起ＳＴＭの手法によって、自然酸化膜の導電性を評価した。光励起ＳＴＭについては化合物半導体やシリコンのようなケースについてはいくつかの報告例があるものの、全体としてその量はまだ限られており、特に酸化チタンについては本研究が初めての例である。今後、光励起ＳＴＭによって、チタン表面酸化膜の局所的な光物性についての測定が可能になるものと考えられる。また、予備的な研究結果ではあるが、300～430nm（紫外光）と800nm以上（赤外光）の２つの波長帯での差をみいだすこともできた。分光光源との組み合わせによって酸化チタンの光トンネル電子分光［１８，１９］のような測定も可能になるものと考えられる。

３－２　局所的陽極酸化の微細加工および精密加工への応用［4］

３－２－１　局所的陽極酸化による表面平滑化

ＳＰＭによってTaの表面を陽極酸化すると、その表面が平滑になることをThundatらが報告している［２４］。同様にTi表面をＳＰＭ陽極酸化したときの表面粗さの変化を調べてみた。図３－１０，１１，１２にその実例を示す。は、V_S＝＋8.0V,i＝0.1nAでTi(d＝20nm)/mica試料表面に2000×2000nm^{2}の陽極酸化パターンを作製した。そのＳＴＭ像を図３－１０に示す。パターンはで、V_S＝+8.0Vでの飽和高さになるまで陽極酸化してある。図３－１０を注意深く見ると、非陽極酸化部位と陽極酸化部位でその表面粗さが異なっていることに気がつく。そこで、それぞれの部分の800nm×800nmの範囲を拡大してＳＴＭ観察した。その像を図３－１１と１２に示す。斜めから光照射をしたように見せる画像処理手法をつかって表示してしてある。図からわかるように、明らかに陽極酸化によってTi表面の凹凸が減少していることがわかる。表３－１にそれぞれの部位の表面粗さをまとめて示す。

表３－１　ＳＰＭ陽極酸化による表面粗さの変化

	非加工部位	陽極酸化部位
R_a	0.36 nm	0.18 nm
P-V	3.29 nm	1.17 nm

R_a: Average Roughness, P-V:Peak-to-Valley Depth

ＳＰＭ陽極酸化によって、R_aは半分に、P-V値でみるとおよそ１／３まで表面粗さが改善されていることがわかる。各Ti結晶粒表面に陽極酸化膜が成長することによって粒径が増大し、結晶粒間の隙間が狭くなり、その結果探針が隙間に入り込め無くなって、表面粗さ値が減少したものと考えられる。図３－１３にさらに表面粗さの粗い試料 Ti(d=90nm)/

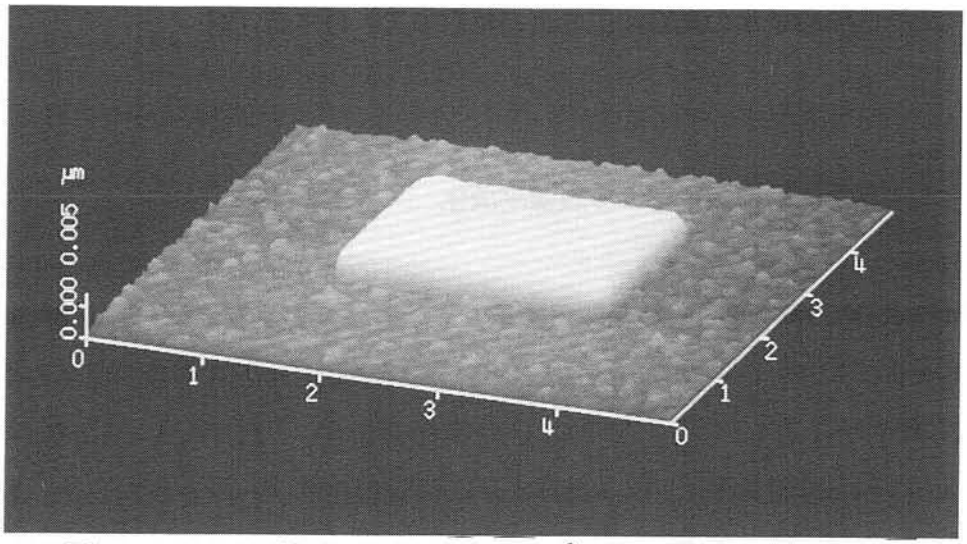


図３－１０　Ti表面の2000×2000ｎｍ^{2}ＳＰＭ陽極酸化パターン

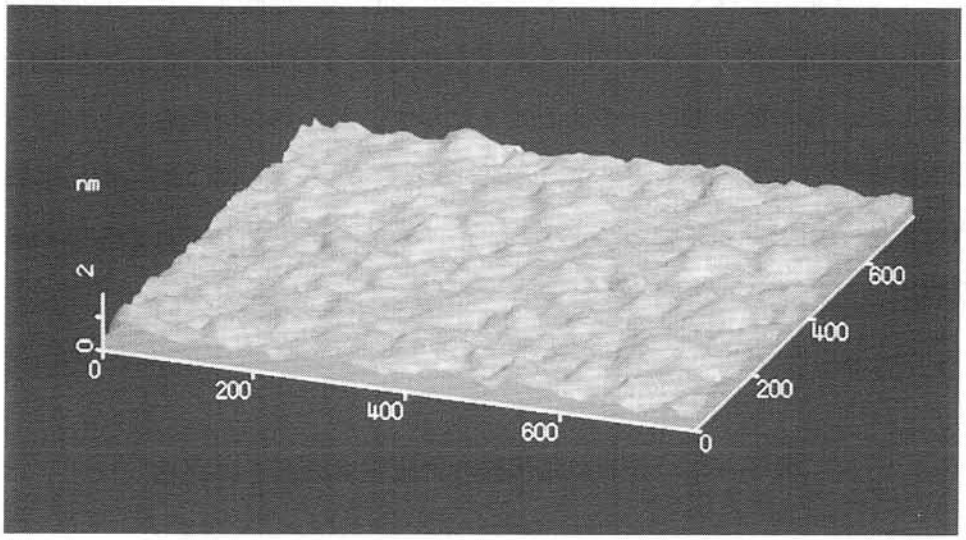


図３－１１　非加工部位の拡大

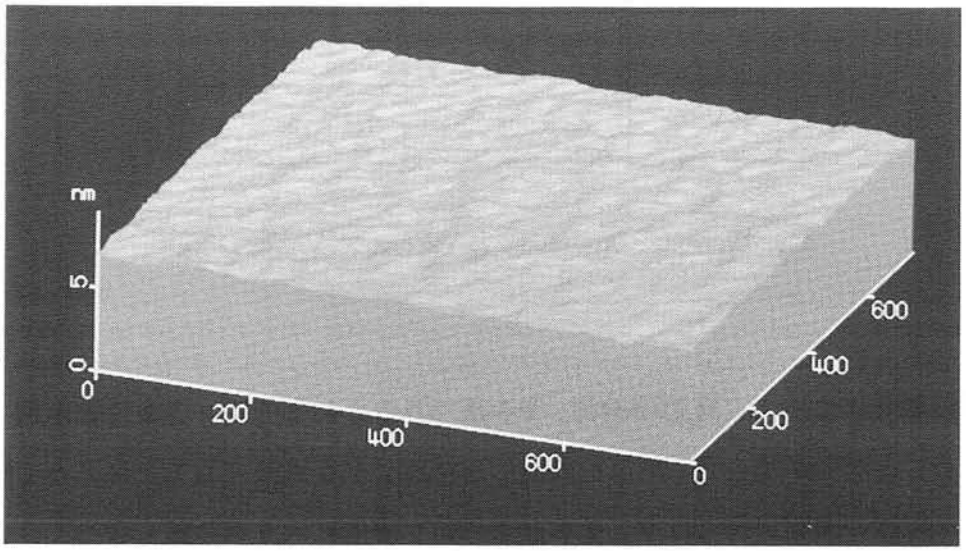


図３－１２　陽極酸化部位の拡大

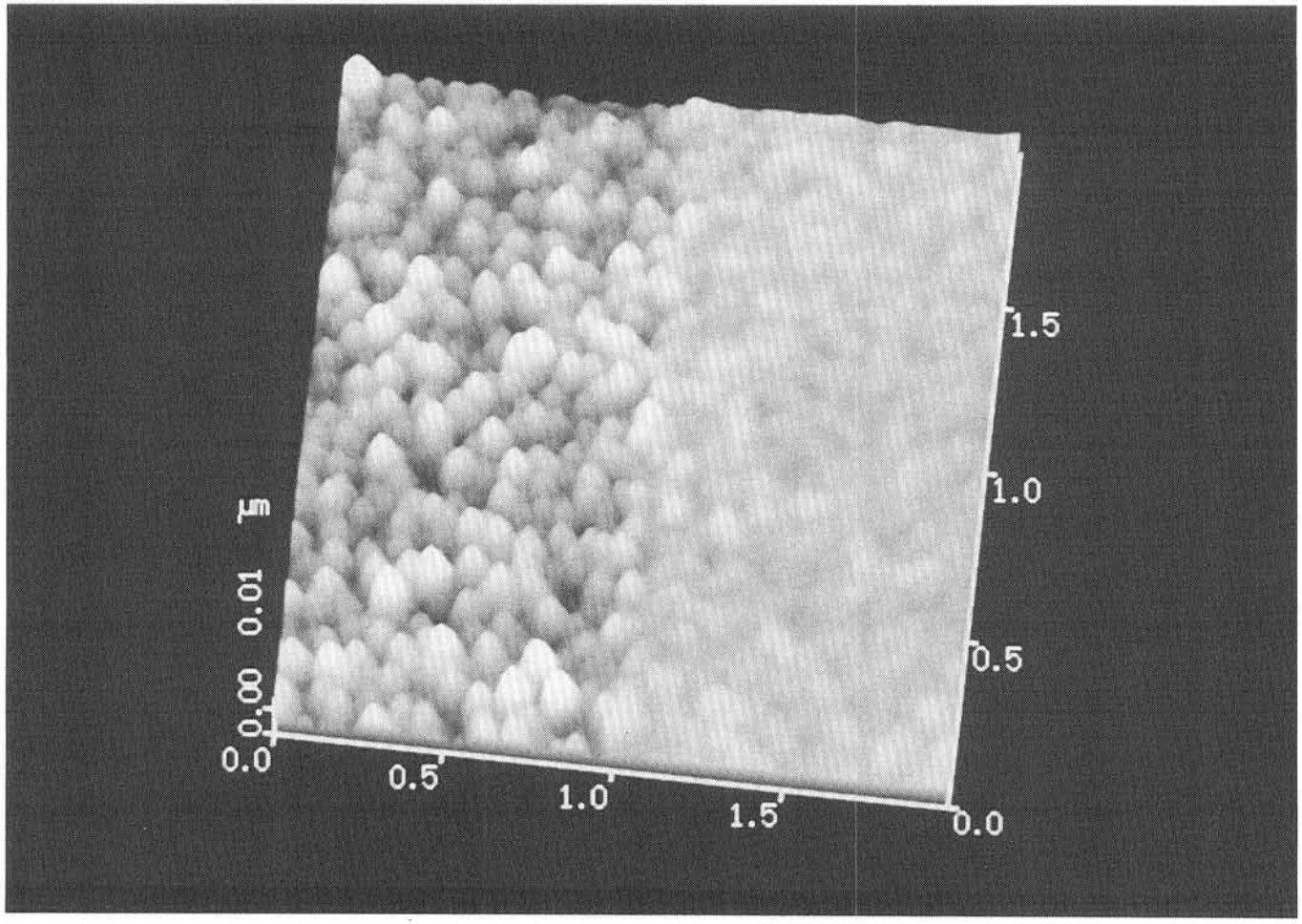


図３－１３　ＳＰＭ陽極酸化によるチタン表面の平滑化

HOPGをＳＰＭ陽極酸化しその表面を平滑化した例を示す。V_S＝＋8.0V，i=0.1nAで陽極酸化した。図の左側が元のTi膜表面、右側が陽極酸化したTi表面である。表面粗さが著しく改善されていることがわかる。

以上のようにＳＰＭ陽極酸化によってTi表面も平滑化でき、本手法は微細加工だけでなく、表面の平滑化という精密加工にも応用できることがわかった。

３－２－２　局所的陽極酸化によるナノリソグラフィ

本節では、Ti薄膜のＳＰＭ陽極酸化手法を応用したナノメートルスケールの分解能を持つ新しいリソグラフィプロセス（ナノリソグラフィ）を提案し、その基礎実験結果を報告する。図３－１４にナノリソグラフィプロセスの工程を示す。まず、微細加工したい試料表面にTi/Ptの２層膜を被覆する（工程Ａ）。上層のTi膜は、このプロセスにおいて金属レジスト膜として機能する。そして、下層のPtはレジストエッチングを終了させる、エッチ停止層として機能する。Pt以外でもTiエッチングプロセスで影響を受けない材料であれば何でも構わないが、本研究ではPtを用いた。次に、Ti/Pt２層レジスト表面を、ＳＰＭにて陽極酸化しパターンを描画する（工程Ｂ）。この工程は、通常の光リソグラフィでのレジスト露光プロセスに相当している。ＳＰＭによって露光されたレジスト試料は、フッ酸(HF)水溶液中で処理される（工程Ｃ）。金属TiのHFに対する溶解速度は、酸化Tiに比べて極めて速いため、処理時間を適当に制御することによって、陽極酸化パターン部分だけを残してあとのTi膜をすべてエッチングで取り去ることができる。この工程は、光リソグラフィでのレジスト現像工程に相当する。現像処理（工程Ｃ）によって作製されたTiパターンは、そのままTiナノ構造体として使用することもできるが、これをマスクとして次の工程、たとえばイオンビームミリング等によって下地へのパターン転写が可能になる。

<u>実験</u>　マイカ上に真空蒸着によってTi/Pt２層金属レジスト膜を被覆した。実際には、マイカとPtの密着性を上げるため、Ptとマイカの間にあらかじめ下地としてTi層を設け３層構造とした。表３－２に、薄膜の製造条件を示す。

mica上に被覆した金属レジスト表面のＳＰＭ露光（ＳＰＭ陽極酸化）は、乾燥窒素雰囲気で行なった。露光（陽極酸化）したレジストは0.1%HF水溶液中で現像処理を行なった。

現像されたTiパターンを微分干渉式光学顕微鏡(ニコン，Optiphoto-2)，原子間力顕微鏡

(ＡＦＭ; ニコン, SP920C)，電子顕微鏡(ＳＥＭ; 明石ビームテクノロジー, CL-130)で観察した。

表３－２　金属レジスト膜の作製条件

真空度	2×10^{-6} Torr 以下
蒸着速度	Pt: 0.02 nm/s Ti: 0.1 nm/s

Ti/Pt/Ti(d=50/10/10nm)/mica試料を、V_S=＋8.0V,i=0.5nAでＳＰＭ陽極酸化し、表面にパターンを描画した。図３－１５Ａにその微分干渉像を示す。パターンの大きさは約60μm、線巾は約1μmである。この試料を、0.1%HFで7分間現像処理した後の微分干渉像を図３－１５Ｂに示す。陽極酸化膜をマスクとして、自然酸化膜およびその下地のチタンが、HFによってエッチングされ、パターンがより明瞭に浮かび出てきたことがわかる。また、パターン表面はHF処理後も平滑なのに対し、パターン以外の部分は表面が荒れていることがわかる。微分干渉顕微鏡は、ナノメートルスケールの段差をコントラストよく検出することが可能ではあるが、この方法によって段差の精確な値を知ることは難しい。そこで、エッチング後のパターン段差を知るために、ＡＦＭによって測定した。図３－１６Ａ，ＢにパターンのＡ ＦＭ像を、Ｃに断面図を示す。微分干渉像の結果と同様に、ＡＦＭ像でもパターン以外の部分がエッチングされており、エッチングによって表面が荒れていることがわかる。断面図からエッチングによって加工されたパターンの段差は40～50nmと見積もることができる。この段差は、Ti膜厚(d=50nm)とほぼ等しく、エッチング残さがまだ残っているものの、現像処理によってTi膜がほぼ除去できていることが確認できた。V_S=＋8.0VでのＳＰＭ陽極酸化ではせいぜい6nm程度の段差しかできなかったが、ＳＰＭ陽極酸化と化学処理を組み合せることにより、さらに加工段差を大きくすることができた。

エッチング残さがこのように残ってしまった原因としては、

１）エッチングがまだ終点に達していなかった。

２）粒界等の影響でエッチングが不均一に起こった。

ことなどが考えられるが、いずれにしろ、このような残さはナノリソグラフィ工程として

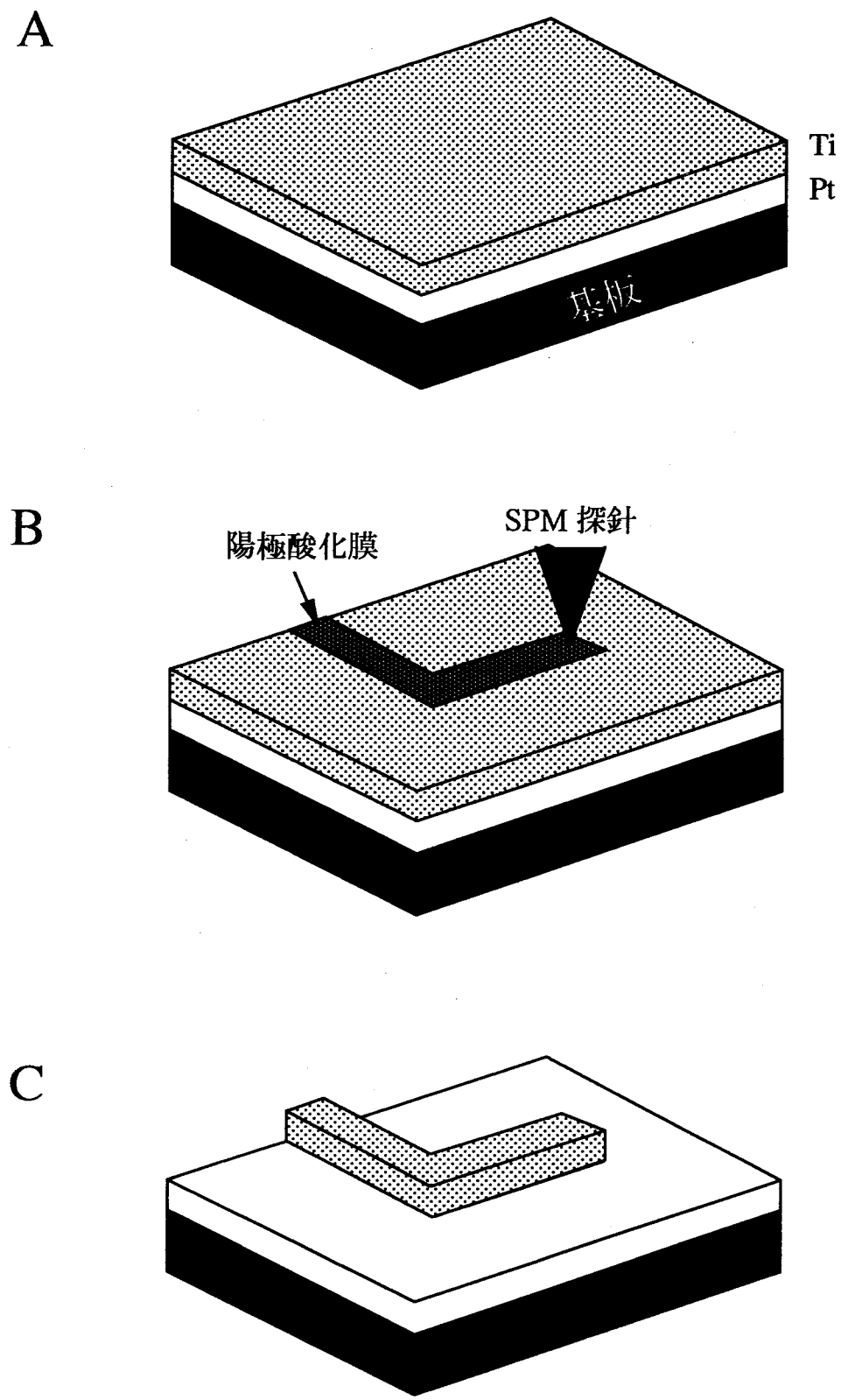


図３－１４　Ｔｉ／Ｐｔ２層レジストを用いた
ＳＰＭナノリソグラフィ・プロセス行程図
Ａ．金属レジスト成膜，Ｂ．ＳＰＭ露光，Ｃ．ＨＦ現像

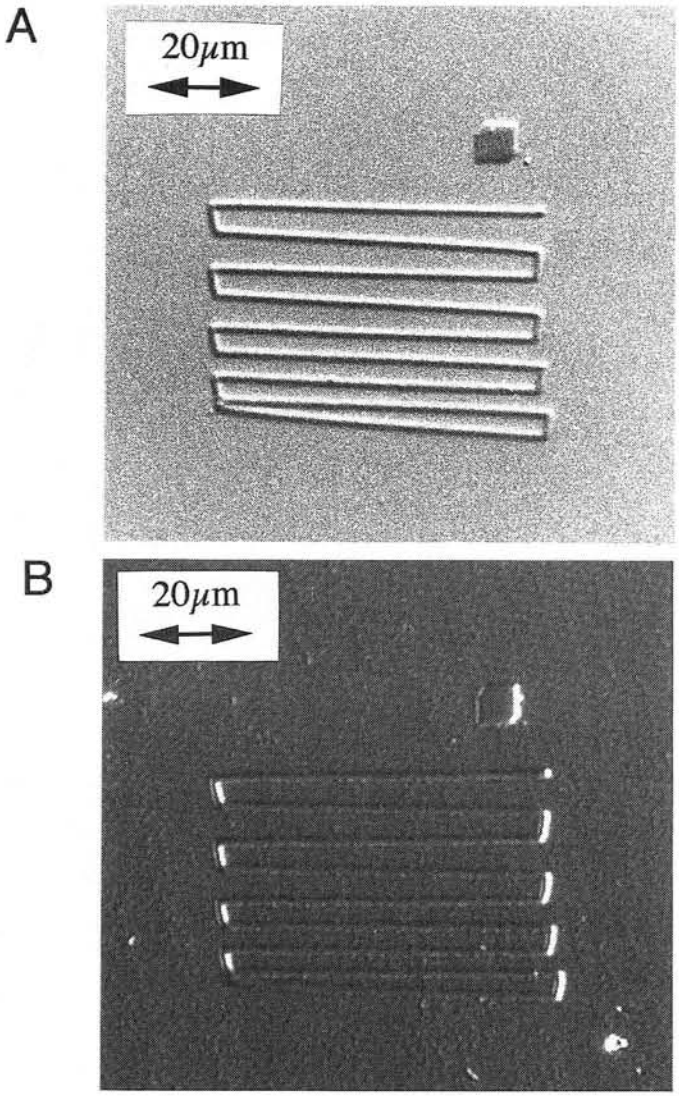


図３－１５　Ti/Pt/Ti(d=50/10/10nm)/mica試料をＳＰＭ露光して
作製したパターンの微分干渉顕微鏡写真
（A）ＳＰＭ露光（陽極酸化）直後、（B）ＨＦ処理後（0.1%, 7min）

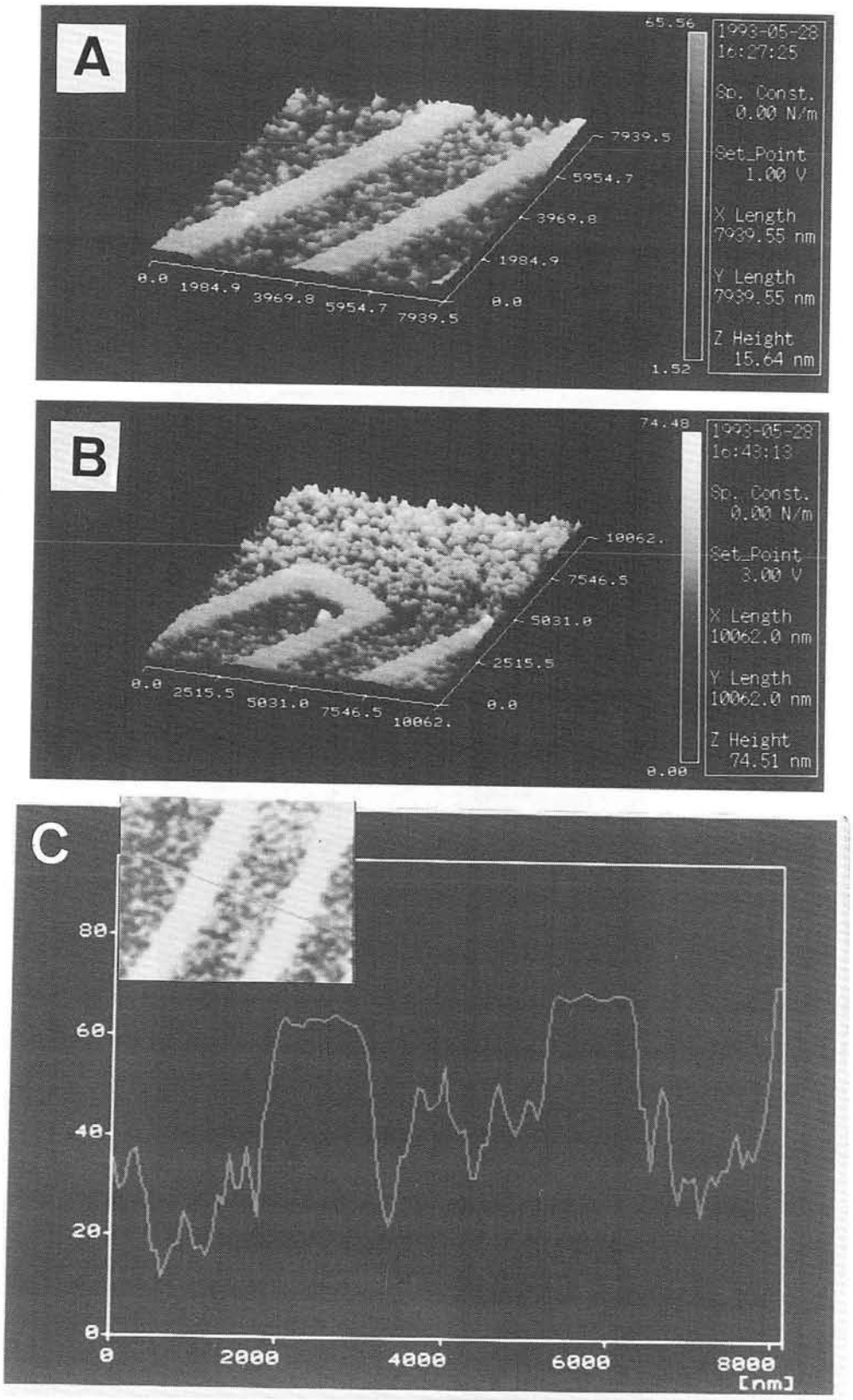


図３－１６　ＨＦ水溶液によって現像されたTi/Pt/Ti試料上の
ＳＰＭ陽極酸化パターン（図３－１５Ｂ）のＡＦＭ像（Ａ，Ｂ）と断面図（Ｃ）

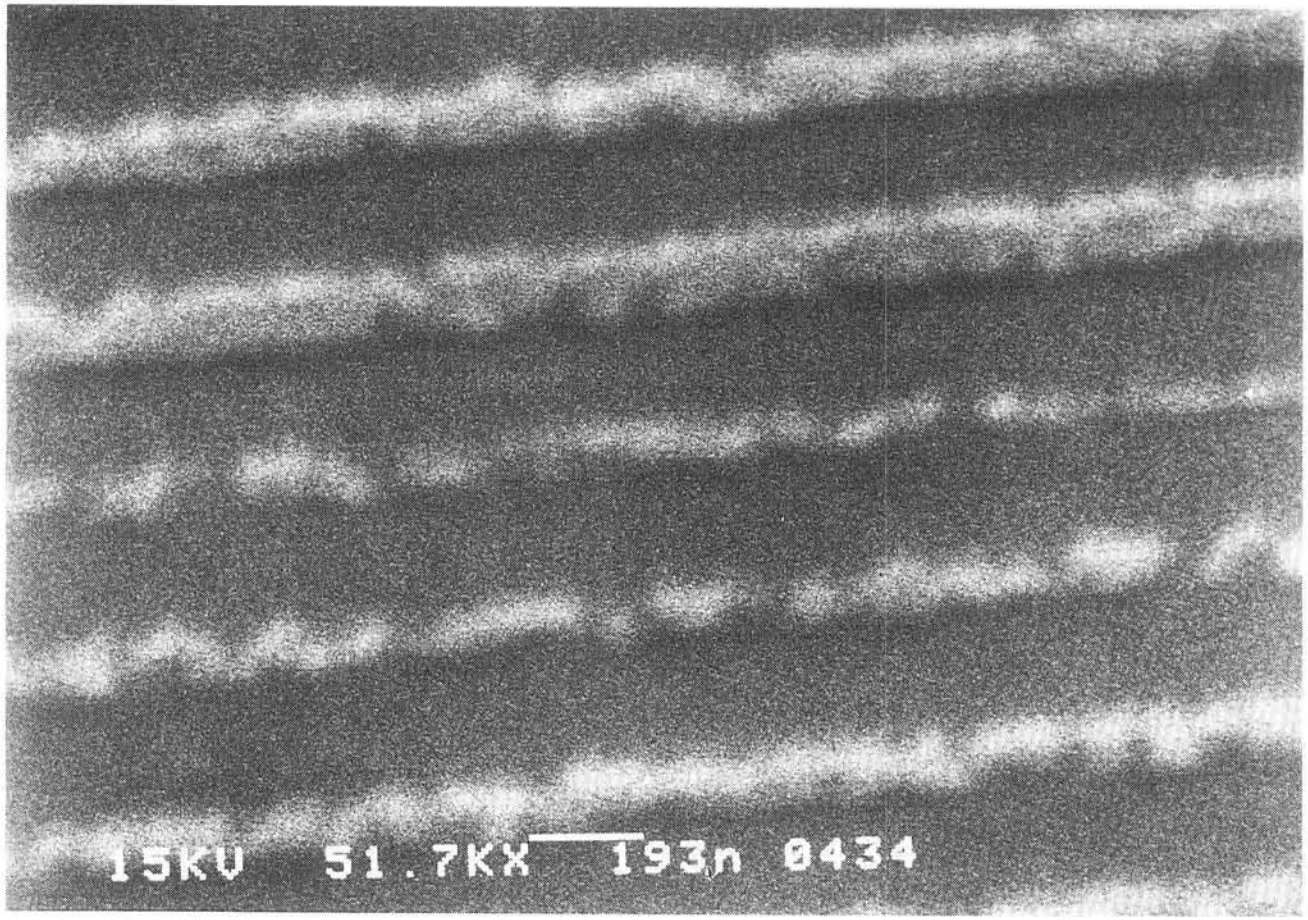


図３－１７　ＳＰＭ露光／ＨＦ現像処理により作製されたTi細線のＳＥＭ写真

は望ましく無い。そこで、エッチング残さが少なく、より微細なエッチパターンを得るため、露光用Ti層の厚さを薄くした試料で実験を行なった。

Ti/Pt/Ti(d=10/10/10nm)/mica試料を、V_S=+8.0V, i=0.2nAで露光（陽極酸化）し、0.1% HF中で5分間現像した。現像パターンのＳＥＭ写真を図３－１７に示す。Ti結晶粒界によるエッチングむらのため、若干、現像パターンが不連続な様子を示しているが、もっとも細い部分では約60nmのTi細線が加工できた。ＡＦＭを使ってエッチ深さが約10nmで、Ti層が完全に除去されていること、またエッチング残さがほとんど無いことを確認した。このように露光用Ti層の厚さを最適化することによって、プロセスを改善できた。今後解決すべき問題点としては、

１）現像プロセスの改良：湿式エッチングではなく、ドライエッチング技術［２５］の導入。

２）露光用レジストTi層の改良：Ti結晶粒を微細にあるいはTi膜を非晶質化し表面粗さを改善する。

等が残っているが、Ti金属レジストとＳＰＭ陽極酸化の組み合せは、ナノリソグラフィプロセスとしての可能性が十分あることを示すことができた。

３－２－３　まとめ

チタンのＳＰＭ陽極酸化の精密加工／微細加工技術への応用の可能性を示した。

金属をＳＴＭで陽極酸化することによって、試料表面を平滑にできることが改めて明らかになった。この手法によれば、ナノ～マイクロメートルの位置分解能で、平滑に研磨された面を作製することができる。マイクロマシン加工等への応用展開等が考えられる。

Ti/Pt２層構造をもった金属レジストによるＳＰＭナノリソグラフィを提案し、その基礎実験結果について報告した。ＳＰＭ陽極酸化（露光）されたパターンを化学処理（現像）することによって、より大きな段差をもったパターンを作製することができた。さらに、この現像パターンをマスクとして下地へパターン転写することも可能であると考えられる。この金属レジストを用いるリソグラフィを完成させるには、いくつかの問題点を克服する必要があるが、あたらしいナノリソグラフィプロセスとしての可能性を十分に持っている。

３－３　局所的陽極酸化により作製した酸化チタンマイクロパターンの光表面修飾［３］

３－３－１　はじめに

半導体材料に光を照射すると、半導体内部に正孔と電子が同時に発生する。光照射によって生ずるこの正孔と電子の酸化還元能力を利用することによって、半導体表面で電気化学反応を誘起することができる［１］。この現象は半導体の光触媒機能として良く知られており、この光触媒機能を表面修飾に用いる試みもこれまで数多くなされてきた［２６］。第二章第２節において述べたように、ＳＰＭ陽極酸化によってチタンを加工したパターンの組成はTiO_2であることから、このＳＰＭ陽極酸化パターンも光触媒活性を所有しているものと期待できる。そこで、本節ではチタンのＳＰＭ陽極酸化パターンの光触媒活性を評価し、それを用いた新たな複合材料の作製の可能性を調べた。

３－３－２　実験

ＳＰＭ陽極酸化　第二章で説明したＳＰＭ陽極酸化の手法により、micaへき開面に蒸着したTi試料の表面を微細加工し、パターンを形成した。

光表面修飾　反応溶液中に浸責したＳＰＭ陽極酸化パターン上に超高圧水銀ランプの紫外光（波長３００～４３０ｎｍ）を照射し、光触媒反応を誘起した。

３－３－３　ポリアニリンによる光表面修飾

ＳＰＭ陽極酸化（V_S＝+8.0V）によって、大きさ約20μｍのパターンを作製した。作製したパターンの微分干渉顕微鏡写真を、図３－１８Ａに示す。この試料を、30秒間、0.1%HF水溶液中で処理し、非加工部位の自然酸化膜を取り除いた。この程度のHF処理では、ＳＰＭ陽極酸化膜はまだ十分残っていることが、第２節の研究からわかっている。自然酸化膜を取り除いた試料を、0.5M-硫酸アニリン水溶液中に浸責し、紫外光を150分間照

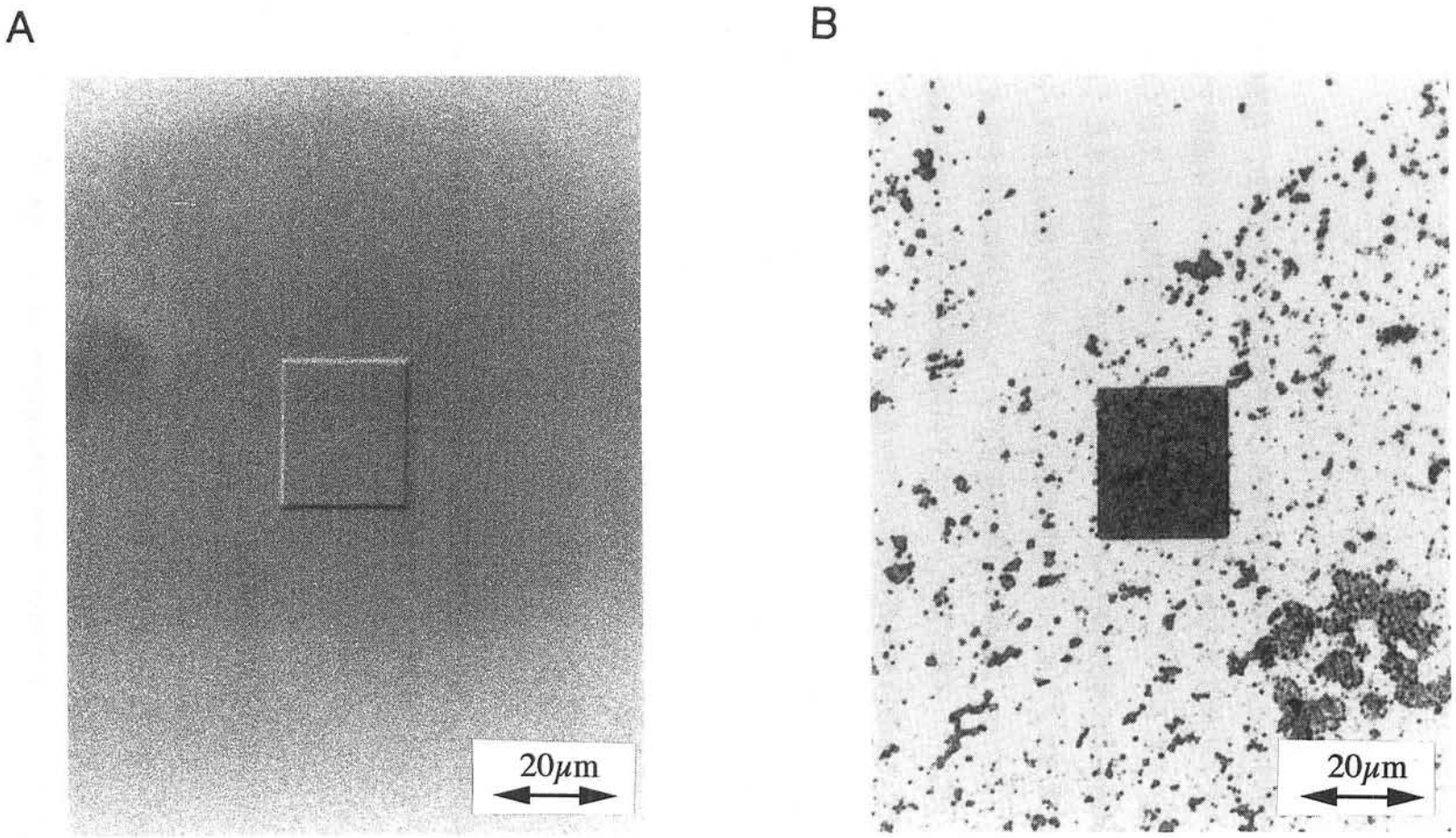


図３－１８　ＳＰＭ陽極酸化によって作製された酸化チタンパターン上へのポリアニリンの選択的光堆積
(A) ＳＰＭ陽極酸化直後の微分干渉顕微鏡像,
(B) 光照射後の反射顕微鏡像（試料ＡをＨＦ処理後、0.5M-硫酸アニリン中で150分間ＵＶ照射）

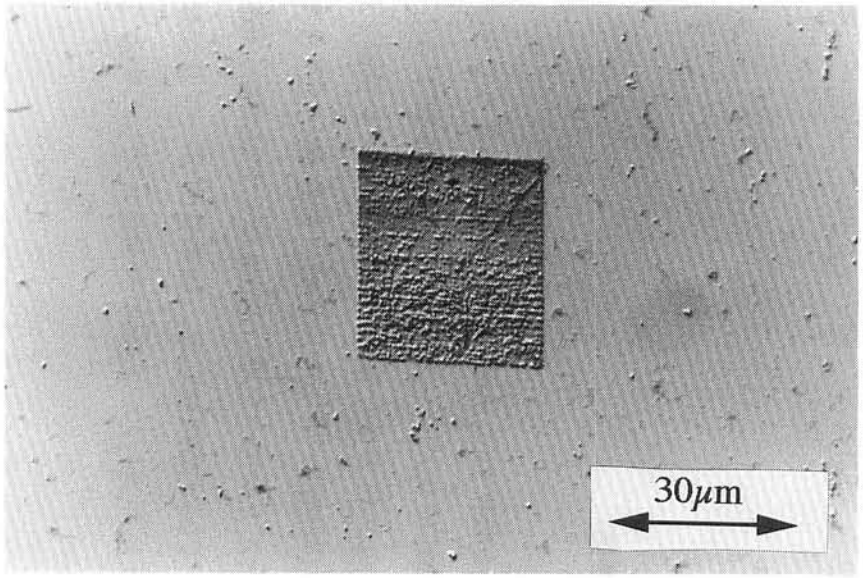


図３－１９　ＳＰＭ陽極酸化によって作製された酸化チタンパターン上への白金の選択的光堆積光照射後の微分干渉顕微鏡像（陽極酸化試料をＨＦ処理後、10mM-K_2PtCl_4中で20分間ＵＶ照射）

射した。光照射された陽極酸化膜内部では、正孔が作られそれによってアニリン分子の酸化重合が起こる。そして、ＳＰＭ陽極酸化をしていない部位では、酸化膜をHF処理によって取り除いてあるため、全く光重合反応が進まないものと考えられる。実験の結果を図３－１８Ｂに示す。図３－１８Ｂは、光照射後の試料表面の顕微鏡写真で、微分干渉方式ではなく通常の反射顕微鏡によって撮影してある。予想したとおりに、陽極酸化パターン上で選択的に重合反応が進行し、ポリアニリンが堆積している。パターン以外でもまばらではあるが若干の堆積物が見られる。HF処理による自然酸化膜除去が不十分であったためまだ部分的に酸化膜が残っており、そのため一部で光触媒反応が起こったためであると考えられる。

３－３－４　白金による光表面修飾

第２節でも述べたように、陽極酸化TiO_2表面を光還元反応によって化学修飾することもできる。本節では、ＳＰＭ陽極酸化パターンを白金で表面修飾することを試みた。V_S＝+8.0VでTi(d=20nm)/mica試料表面に陽極酸化パターンを描画し、その試料を0.1%HFで7分間処理した。この処理時間（７分間）では、自然酸化膜だけでなく、陽極酸化をしていない部位のTi膜もほとんど除去される。HF処理した試料を10mM-K_2PtCl_4水溶液に入れ、紫外光(300～430nm)で20分間照射した。結果を図３－１９に示す。加工されたパターン上で選択的に光還元反応が進行し、白金が表面に堆積していることがわかる。

３－３－５　まとめ

ＳＰＭ陽極酸化によって作製された陽極酸化チタンパターンが、光酸化／還元両方の光触媒機能を有していることを確認できた。さらに、その光触媒機能を利用して、光酸化反応によるポリアニリン修飾と光還元反応による白金修飾によってパターン表面を光化学修飾できた。第２節での結果と同じく非陽極酸化部位の除去プロセスに、まだまだ改良の余地が大きく残ってはいるが、チタンをＳＰＭ陽極酸化することによって、TiO_2光触媒の微細パターンを作製することができる。さらに、この光触媒パターンを光表面修飾することによって、ナノメートルスケールの複合材料の創成が可能である。

３－４　縮小投影露光による酸化チタン表面の光微細修飾［５，６］

３－４－１　はじめに

ＳＰＭによる電気化学的なナノメートルスケールの微細加工は高い空間分解能を有しているが、パターンを一つ一つ描画しなくてはならないため、大きな面積を加工するには、膨大な時間を必要とする。したがって、一括して大面積の化学機能パターンを形成する手段も、具体的に集積化学システムを構築する上では欠かせないものと考えられる。本節では、通常の光リソグラフィ工程において重要なキープロセスとなっている縮小投影露光法と光電気化学反応を組み合せた、微細表面光化学修飾についての研究結果をまとめた。

反応物質を含んだ溶液中に浸責された半導体表面をフォトマスクを通して照射し、金属もしくはポリマーのパターンが形成された［２７－２９］。しかしながら、これらのパターンの空間分解能はかならずしも十分ではなく、マイクロメートルスケールの微細パターンを得るには不十分であった。修飾すべき半導体表面が反応溶液中に浸されているため、フォトマスクを直接半導体表面に接触させることができず、その結果、フォトマスクを通して作られた光のパターンが、半導体表面ではぼやけてしまうためである。本研究では、この問題点を解決してマイクロメートルスケールの高分解能／高コントラストの光パターンで半導体表面を照射するために、試料から離れた位置に置かれたフォトマスクの像を、光学系を用いて、反応溶液を通して試料表面に縮小投影する手法を採用した［５，６］。最近、縮小投影露光と光電気化学エッチングによって、２０μｍの分解能でポーラス・シリコンの微細パターンが作製が報告されている［３０］。レーザービームの焦点を半導体表面にあて光化学反応を誘起し、それを走査することによって、マイクロメートルスケールの微細パターンを加工することもできる。この手法によって、例えば、ポリマーパターンがｎ型シリコン上に形成され［３１］、また化合物半導体の微細エッチング［３２］等が行われた。どちらのケースにおいても、１０μｍ以上の高分解能が得られている。しかしながら、このようなレーザーパターニングは、パターン全体を描くのに長い時間がかかるため、フォトマスクを用いた一括転写に比べて生産性が低い。

本節では、縮小投影露光法による酸化チタン上への白金のマイクロパターンの形成を試みた。白金修飾酸化チタンは、その特異な光触媒活性［３３－３８］、その他の化学的・物理的性質［３９－４２］が注目されているが、その空間配置の効果はいまだに明らかに

されてはいない。最近、１０μmのスケールで酸化チタン電極と白金電極を配置したマイクロ電極系で、白金と酸化チタンの相互作用の研究がなされており［８］、さらに微細な白金マイクロパターンが酸化チタン上に形成されれば、酸化チタン－白金光触媒系に関する理解をさらに深めることができるものと考えられる。

光触媒反応によるCu, Pb, Pd, Pt, Re等の金属による酸化チタン表面の修飾は、これまでも広く研究されてきた［４３－５１］。酸化チタンを光照射すると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起され正孔が形成される。光によって励起された伝導帯の電子は金属イオンを還元し、酸化チタン表面に金属が堆積する。また逆に、価電子帯につくられた正孔によって、酸化チタン表面の白金を光エッチングすることも可能である。本節では、光堆積／エッチングによる白金マイクロパターン形成について述べ、さらにその微細化の限界についても明かにする。

３－４－２　実験

縮小投影露光系　高コントラストのフォトマスク像を酸化チタン表面に投影するための光学システムの模式図を図３－２０に示す。光源として100Wの超高圧水銀灯を用い、色ガラスフィルターで波長範囲300～430nmの光を取り出して使用した。コンデンサ・レンズを用いてフォトマスクを照射し、その像を反応溶液中に浸責されている酸化チタン表面へ、１０倍の対物レンズを用いて縮小投影した。十分な量の紫外線を透過させるため、UV対物レンズを使用した。フォトマスクと共焦点の位置にある接眼レンズを用いて試料表面を観察し、投影像が試料表面上に焦点を結ぶように対物レンズの位置を調節した。１０倍の対物レンズを用いているため、投影される像は、元のフォトマスクの大きさの１／１０となる。反応溶液の厚みは、パッキンを用いて0.5mmになるよう調整した。

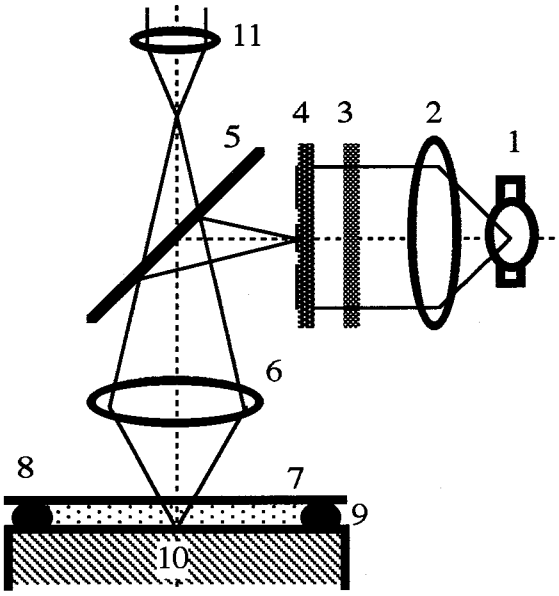


図３－２０　微細表面修飾のための縮小投影光学系.

１．超高圧水銀灯（ウシオ，ＵＳＤ－１０），２．コンデンサ・レンズ，３．色ガラスフィルター（MellesGriot, BG-1），４．フォトマスク，５．ハーフミラー，６．対物レンズ（ニコン，ＵＶ　Ｆｌｏｕｒ　１０），７．カバーガラス，８．反応溶液，９．バイトンパッキン，１０．酸化チタン試料，１１．接眼レンズ

<u>試料および反応試薬</u>　膜厚200nmのTi膜をITOガラス基板上にスパッタ蒸着した。それを、陽極酸化して酸化チタン(TiO_2)試料とした。陽極酸化条件は表３－３の通りである。

表３－３　陽極酸化試料作製条件

電解質溶液	0.5M-H_2SO_4水溶液
陽極酸化方式	定電圧 +10.0V-DC vs. Pt対向電極
陽極酸化時間	30 sec

偏光解析法で測定したところ、陽極酸化膜の膜厚は約17nmであった。反応試薬には、K_2PtCl_4(東京化成)と1M-HCl(和光純薬)を、そのまま用いた。

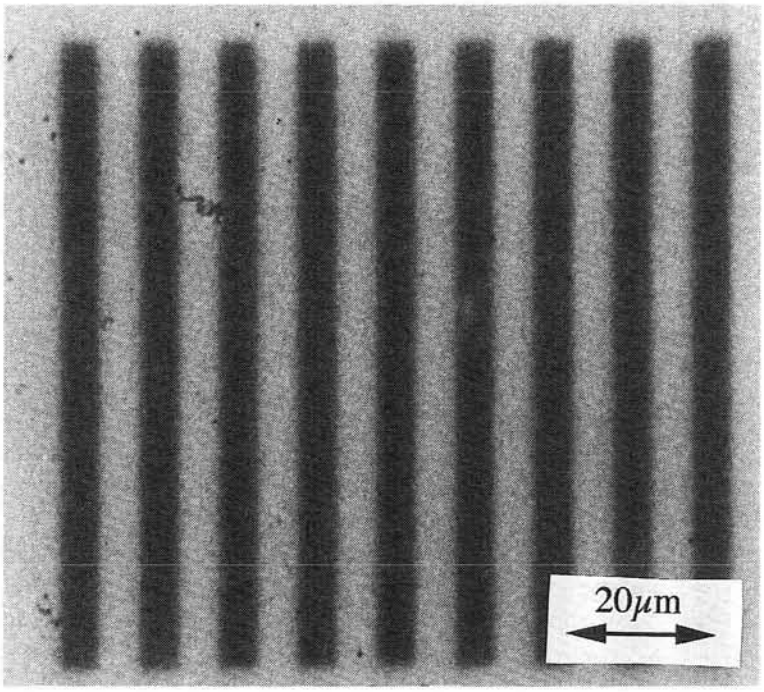
白金光堆積物の膜厚測定　TiO_2上に光堆積した白金(Pt)の膜厚は100nm以下と薄いため、ＳＴＭ（セイコー電子，SPM3600 & STE-330）によって膜厚を測定した。TiO_2は金属などと比較すると導電性が低い。本節の実験に使用したTiO_2試料は比較的厚い膜厚(～17nm)であったために、ＳＴＭ測定をするにはその導電性が十分ではなく、そのままＳＴＭ観察したばあいにはしばしば探針が試料表面に接触してしまい、安定な観察ができなかった。そこで、試料表面の導電性を上げるために、ＳＴＭ観察前に約20nmの金で試料をオーバーコートした。金コートによって表面の電気的性質が均一になり、測定したＳＴＭ像がトポグラフィ情報だけによって構成され、TiO_2とPtの電気的性質の違いによる誤差が測定膜厚に含まれなくなった。

ＡＦＭ，ＥＰＭＡ，ＸＰＳ　Pt光堆積物が成長する過程を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ；Digital Instruments, Nanoscope II）によって観察した。また、堆積物の化学分析を、電子線マイクロアナライザ（ＥＰＭＡ；Electron Probe Micro Analyser）によって行った。さらに、Pt光堆積物を真空熱処理(≦2×10^{-6} Torr, 350℃, 6時間)し、熱処理前後で堆積物に含まれる不純物がどのように変化するかをX線光電子分光（ＸＰＳ；X-ray Photoelectron Spectroscopy, 島津製作所, ESCA-750）によって調べた。1253.6eVのMgKα線を使い、C_{1s}電子ピークを284.6eVに、Binding Energy を補正した。以上の測定前には、純水で試料を洗浄した。

３－４－３　白金マイクロパターンの光加工

多結晶TiO_2表面を光照射すると、励起された電子は表面のサイトにトラップされ、光還元反応が光のあたっている領域で起こる［５０］。したがって、そのようなTiO_2表面をPt塩水溶液に浸責し、空間パターンをもった光で照射すれば、Ptイオンはトラップされた電子によって還元され光のパターン通りにTiO_2表面にPtが堆積し、図３－２１ＡおよびＢに示すようにフォトマスクに対してネガ型のPtマイクロパターンが作られる。どちらのパターンも、10mM-K_2PtCl_4水溶液中で10分間光堆積させて作製した。光学顕微鏡写真で暗く写っている部分はPt光堆積物、明るく写っている部分は何も堆積していないTiO_2表面である。5μm幅のライン＆スペースからなるパターン（図３－２１Ａ）ははっきりと解像しているが、1μm幅のライン＆スペースからなるパターン（図３－２１Ｂ）の方

A



B

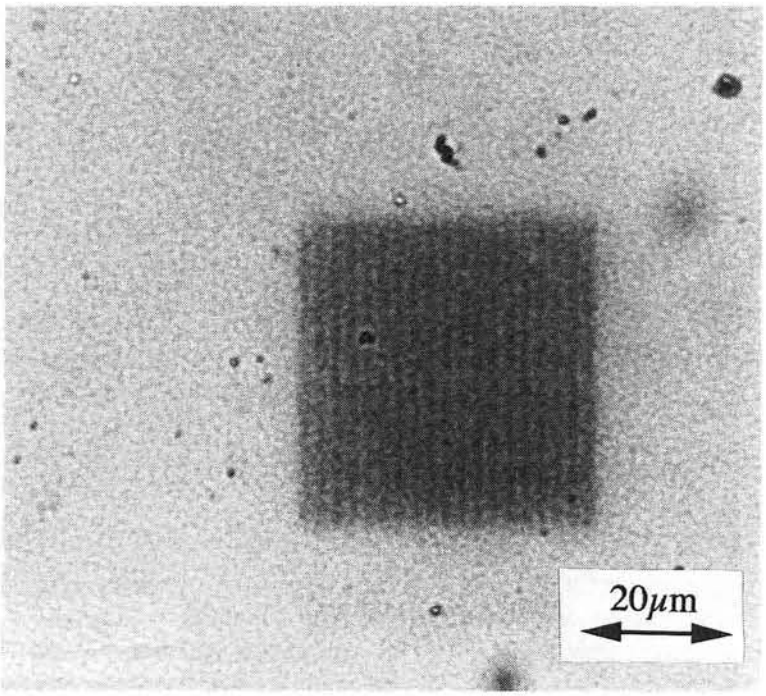
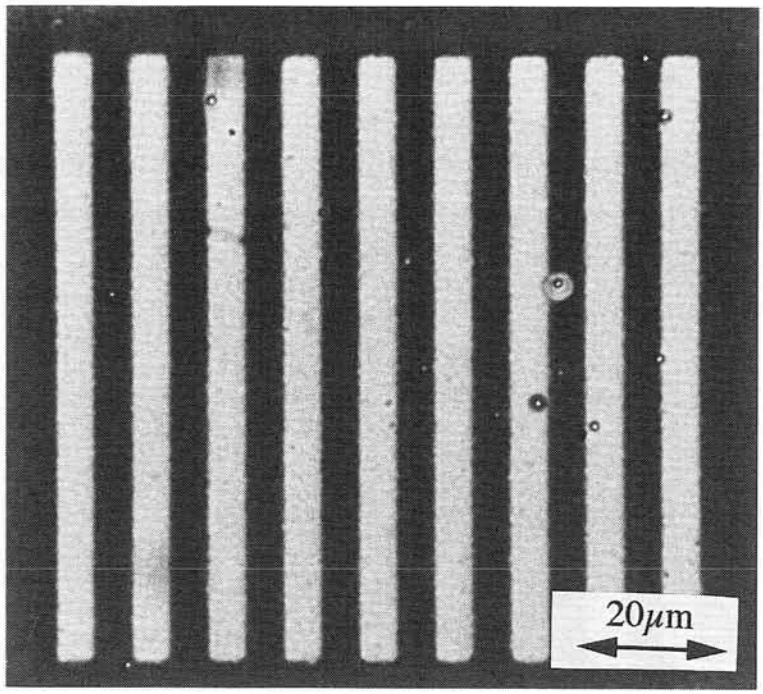


図３－２１Ａ，Ｂ　光堆積加工されたネガ型白金マイクロパターン
（Ａ）５μｍパターン，（Ｂ）１μｍパターン

C



D

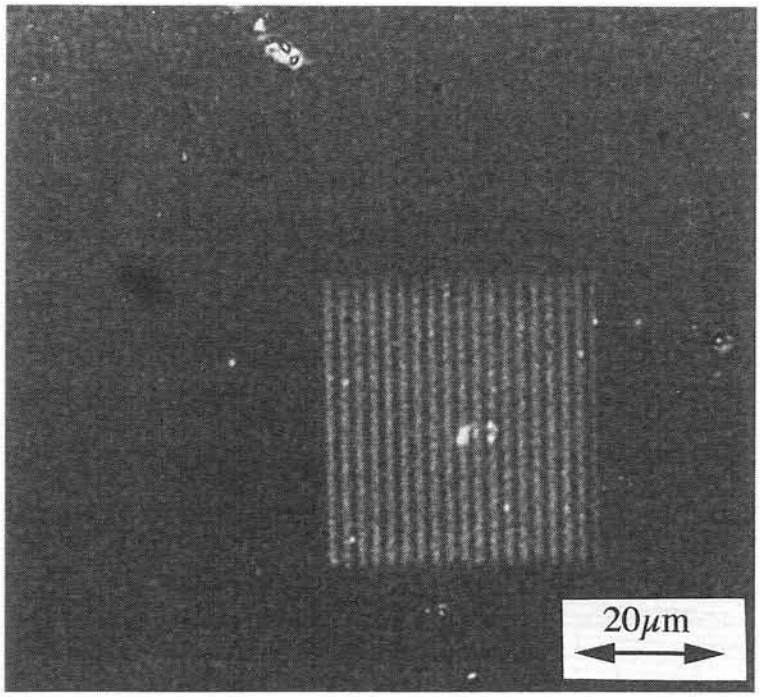


図３－２１Ｃ，Ｄ　光エッチング加工されたポジ型白金マイクロパターン
（Ｃ）５μｍパターン，（Ｄ）１μｍパターン

は分離が完全ではない。使用した光学系の解像度限界のため、Pt光堆積の分解能は1μm以上に制限されていることがわかる。K_2PtCl_4塩も若干の紫外光を吸収するため、図３－２１A，BのパターンがTiO_2表面の光励起ではなく、K_2PtCl_4の光分解によってもできる可能性がある。その可能性を確認するため、TiO_2の替わりにHOPGを試料とし他はみな同条件にして光照射をおこなった。その結果、HOPG表面には何等堆積物が認められず、本実験の条件ではK_2PtCl_4自身の光分解はTiO_2励起による光還元反応に比べて無視できることが明らかになった。光励起によって作られた正孔は、水と反応するかもしくは光堆積したPtを部分的に再酸化することによって使われるものと考えられる。このことについては後で述べる。

あらかじめPtを光堆積させておいたTiO_2表面を、1M-HCl水溶液中で光照射すると、Ptは光励起によって発生した正孔によって酸化され、塩酸中に溶け出す。したがって、光パターンに沿ってPtのエッチングが起こり、図３－２１CおよびDに示すように、フォトマスクに対してポジ型のPtマイクロパターンが作られる。図３－２１Cは５μmパターン、Dは１μmパターンの顕微鏡写真である。どちらのパターンも、10mM-K_2PtCl_4水溶液中で30分間Pt膜を光堆積させた後で、1M-HCl中で15分間光エッチングを行って作製した。両方ともはっきりとパターンが解像していることがわかる。光堆積では解像できなかった１μmパターンが、光エッチング工程では解像できた。この両プロセス間での分解能の違いについては、３－４－４で詳しく議論する。

光堆積時間10, 30, 60分の10μmPtパターンを金コートしてＳＴＭ観察した。観察条件は、試料電位－1.0V，参照電流0.1nAである。図３－２２にPtパターンＳＴＭ像の一例を示す。このＳＴＭ像は光堆積時間60minのPtパターンを観察して得られた。Pt膜厚は約45nmと見積もることができる。各堆積時間におけるPt膜厚を、図３－２３にまとめて示す。測定膜厚には陽極酸化膜の表面粗さのため、およそ±5nmの誤差がある。グラフから、光堆積が進行するにつれてしだいにその堆積速度が減少して行くことがわかる。PtがTiO_2表面に堆積すると照射光がPt膜によって吸収されTiO_2に到達する光強度が減少し、その結果、光堆積速度が減少したものと考えられる。

堆積時間30分(Pt膜厚～40nm)の5μmPtパターンをＥＰＭＡによって評価したところ、2.1keV付近にPtからの特性X線(Pt-Mα線)が観測された。さらに、試料表面のPtマッピング像を図３－２４に示す。Pt膜がかなり薄いため像のＳ／Ｎが悪いが、ネガ型の光堆積マイクロパターン（図３－２１A）に相当するPtマッピング像が得られた。よって、光堆積したものがPtであること確認できた。

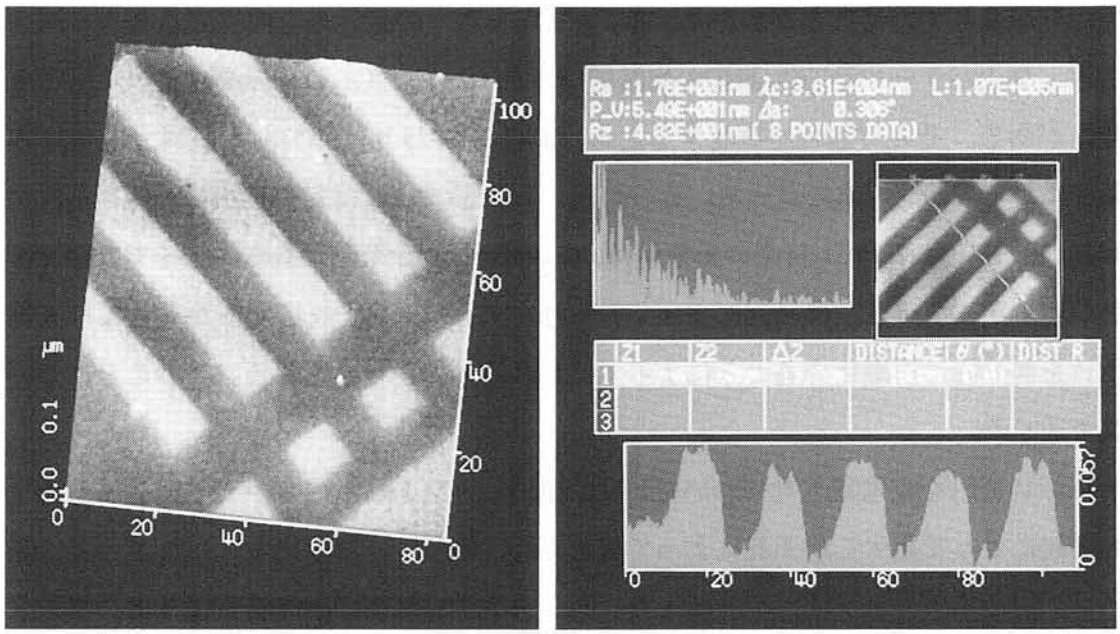


図３－２２　光堆積加工されたネガ型白金マイクロパターンのＳＴＭ像

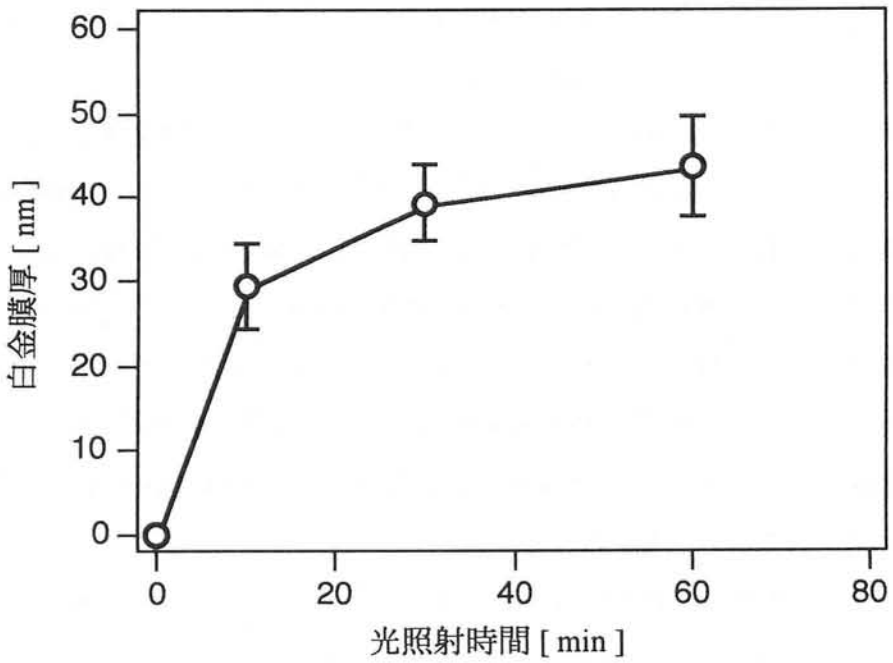


図３－２３　白金の光堆積速度

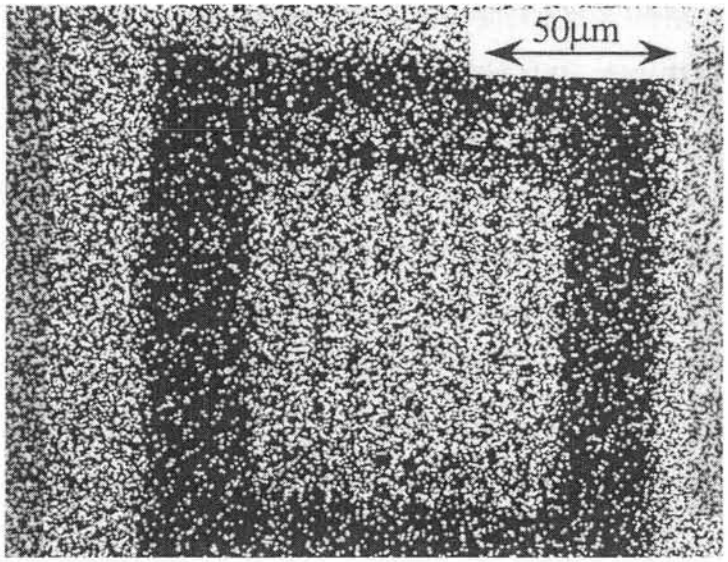


図３－２４　光堆積白金マイクロパターンのＥＰＭＡによるPtマッピング像

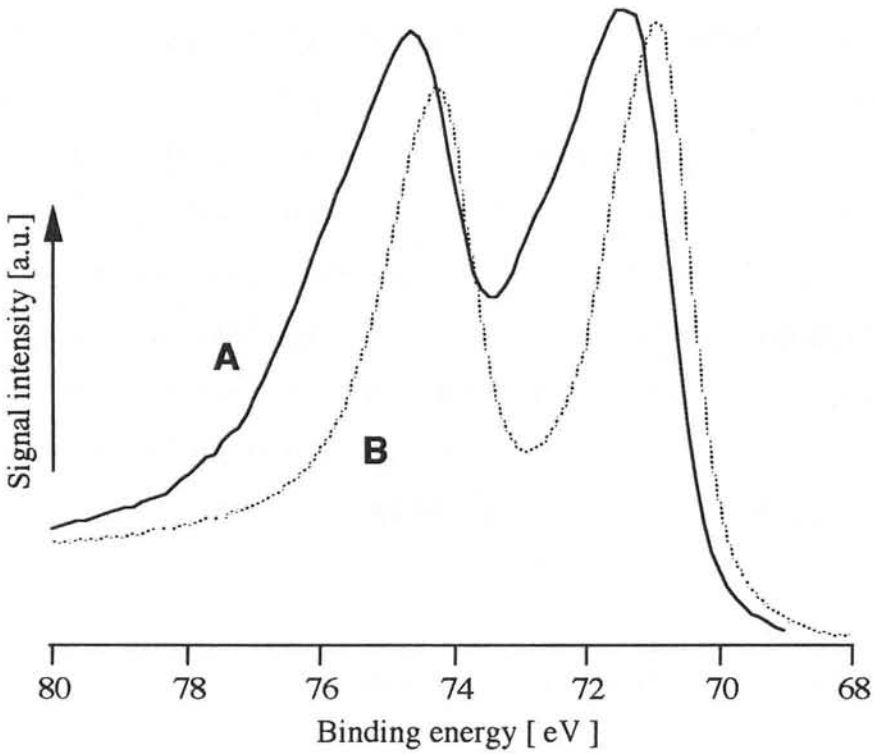


図３－２５　白金光堆積物のPt-4f電子スペクトル
（A）光堆積直後，（B）真空熱処理後

ＥＰＭＡによる分析では、光堆積物からPtだけでなくClからの信号も存在した。そこで、ＸＰＳによって光堆積物(光照射時間60分)の化学組成をさらに詳しく分析した。30分光照射して作製した堆積物には、Ptに対するClの原子数比(Cl/Pt)で0.09のClが堆積物中に取り込まれていた。しかし、真空熱処理後のCl/Pt比は0.03となり、Pt光堆積物の純度を熱処理によって改善できた。図３－２５に、この光堆積物の熱処理前（A）と熱処理後（B）のＸＰＳを示す。どちらのスペクトルにも、Pt(4f-7/2)とPt(4f-5/2)に相当する２つのピークが観測された。光堆積直後のPt(4f-7/2)ピーク位置（図３－２５Ａ）、71.4eVは、文献に報告されているゼロ価のPt(Pt(0))のピーク位置［５０］より若干高エネルギー側にある。一方、熱処理後のPt(4f-7/2)ピーク位置（図３－２５Ｂ）は、70.9eVで、報告されているPt(0)の値と一致している。光堆積直後のスペクトルは、ピーク位置がシフトしているだけでなく、その形状がブロードになっている。２価(Pt(II))ないし４価(Pt(IV))のPtは、Pt(0)よりも高エネルギー側にピークを持つことが知られている［４７，５０］。したがって、このピーク位置のシフトとスペクトル形状がブロードであることは、光堆積直後の膜が、Pt(0)だけでなく、原子価の大きなPt、Pt(II)もしくはPt(IV)を、ある程度含んでいることを示唆している。

本節で述べた光堆積プロセスの場合、光励起電子による還元反応と、生成された正孔による酸化反応とが、同時に同じ場所で起こっている。したがって、ほとんどの正孔は水と反応するものと考えられるが、光堆積したPtもある程度再酸化されてしまう。この光酸化反応が、光堆積物中にPt(II)やPt(IV)が存在している原因である。しかしながら、図３－２５Ｂに示したように、真空熱処理によってこれらの多価Pt成分を減少させ、さらにCl濃度を減少させPt堆積物の純度を上げることができた。熱処理後のスペクトルは、光堆積Pt膜を電気化学的に還元してPt(0)に変換したもののスペクトル［５０］と一致している。また、熱処理によってPtマイクロパターンの形状が全く変化せずに、マイクロメートルスケールの高分解能を保っていることを、光学顕微鏡によって確認した。

３－４－４　白金マイクロパターン光加工の分解能

投影されたパターンサイズが投影光学系の回折限界より小さい場合には、図３－２６に示すように、光の回折現象のために、マスクされた部分の光強度がゼロにならない。図３－２１Ｂの1μm光堆積Ptパターンが完全に分離できなかったことで示されたように、本

研究に用いた光学系の場合には、1μmのライン＆スペースパターンを投影する場合には、すでに光学系の回折限界に達している。そこで、図３－２６のような完全には解像していない光パターンでPtの光堆積／エッチング加工をして作製した時の、それぞれのプロセスの分解能について詳細に検討してみる（図３－２７）。

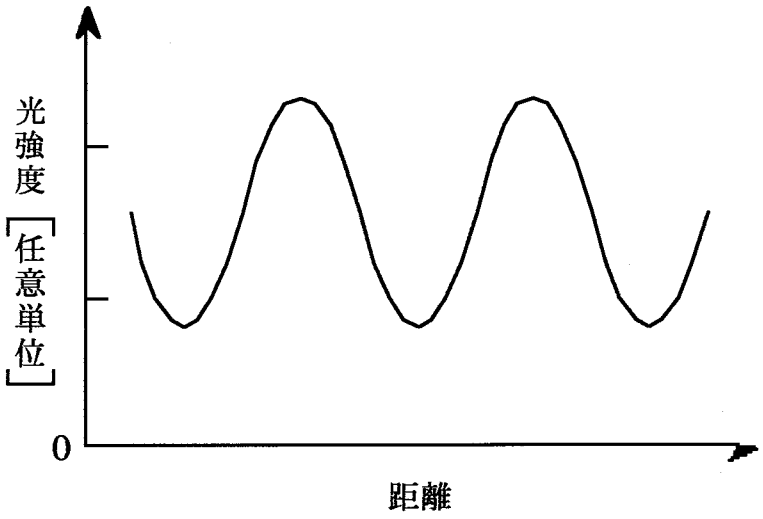


図３－２６　解像限界を越えた微細パターンを投影したときの光強度分布

Ptの光堆積速度は、図３－２３に示したように、Pt膜厚が増加するにつれて減少する。TiO_2表面が、図３－２６に示した光パターンで照射されると、最初のうちは光強度に比例してPtが堆積する。この状態を図３－２７(a-1)に示す。Pt膜がある程度成長を始めると、Pt膜による光吸収のため、TiO_2表面に到達する光の強度は、Pt膜厚が厚いところほど小さくなる。そのまま、光照射を続けると、ついには、投影光強度の弱い部分（図３－２６の谷の部分）での堆積速度の方が、投影強度の強い部分（図３－２６の山の部分）より、相対的に速くなってしまう。その結果、図３－２７(a-2)に示すように、Ptパターンのコントラストは悪化する。図３－２８に示した、1μm光堆積Ptパターン(光照射時間60分)は、この段階にある。光堆積をさらに継続すれば、図３－２７(a-3)に示すように、パターンは完全に解像しなくなる。光堆積では、本質的に投影光学系の解像度以上の微細なパターンを作製することはできない。

Ptの光エッチング速度も堆積速度と同様に光強度に比例し、Pt膜厚が薄いほど速いものと考えられる。Pt膜の光エッチングもその初期段階では、図３－２６に示した光強度に比

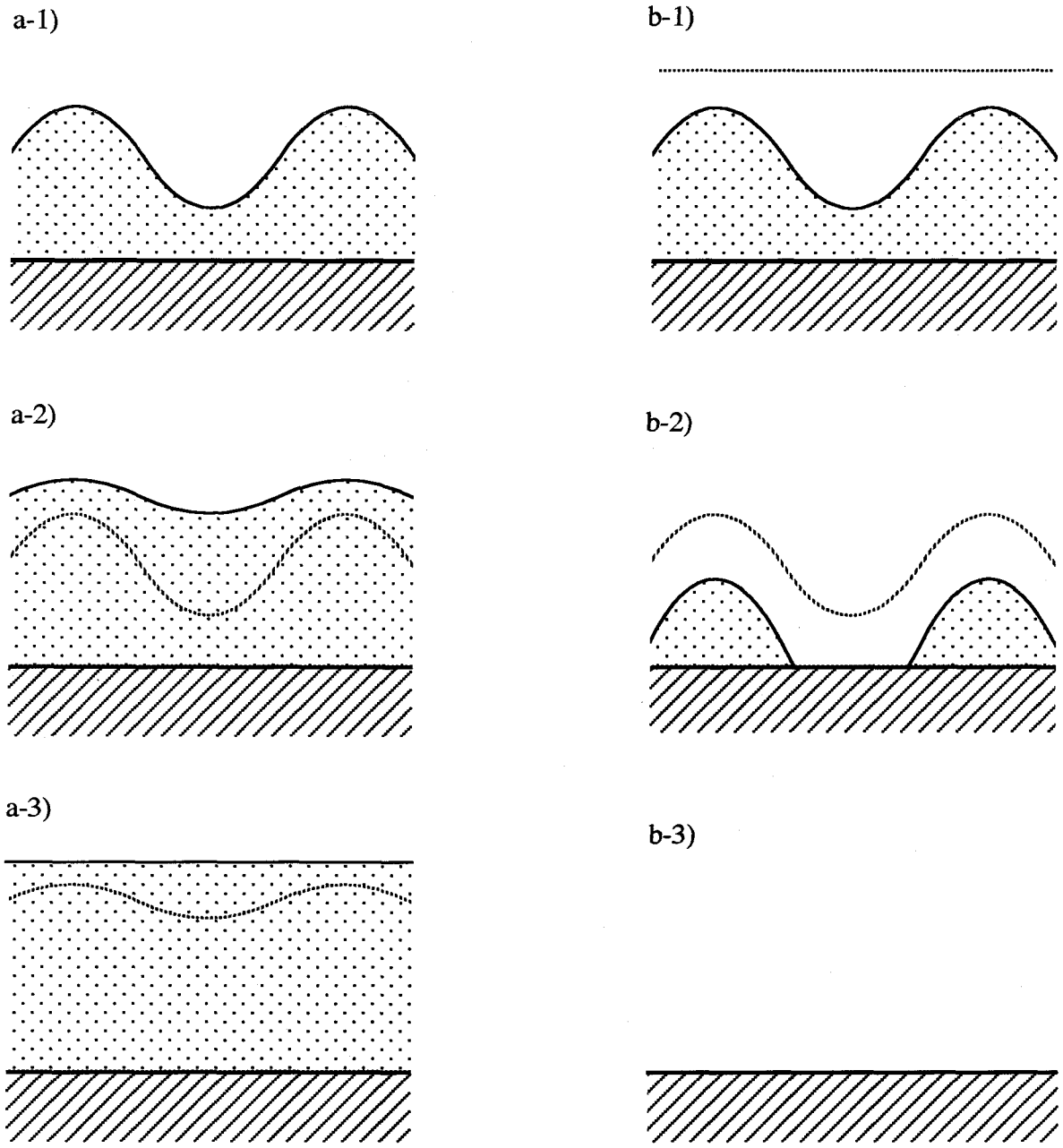


図３－２７　谷の部分の光強度が０とならない光パターン（図３－２６）による
（A）光堆積および（B）光エッチングマイクロパターン加工

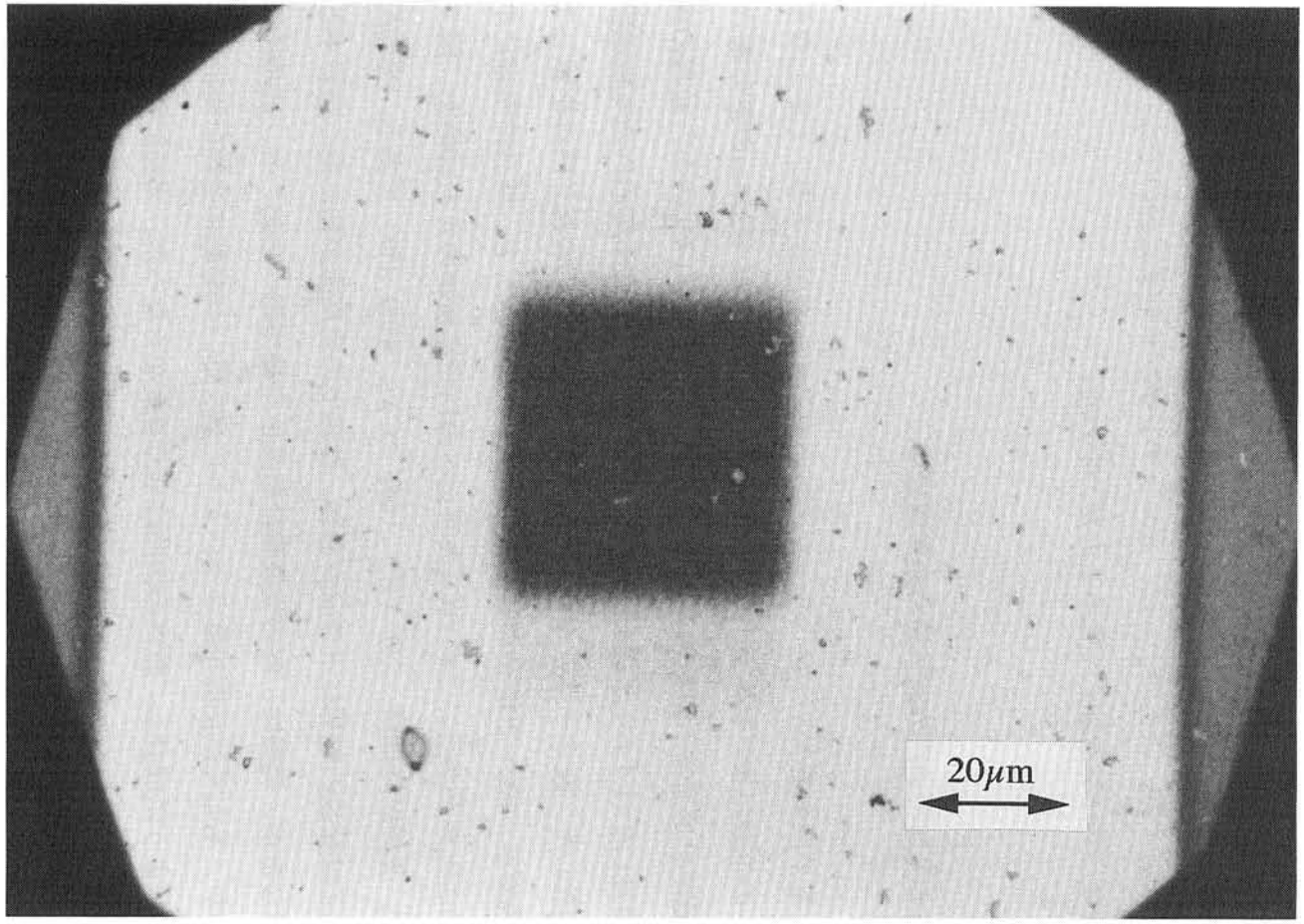


図３－２８　Pt光堆積を長時間行ったときの１μｍパターン
（光照射時間６０分，10mM-K_2PtCl_4水溶液中）

例して進行する（図３－２７(b-1)）。Pt膜が大きくエッチングされた部分（図３－２６の山の部分）では、TiO_2表面に到達する光強度がより強くなり、その場所でのエッチング速度はますます加速される。図３－２７(b-2)に示すように、Ptパターンのコントラストはさらに上昇する。この状態で光エッチングを停止すれば、コントラストが高く完全に分離したPtパターンが得られる。図３－２１Ｄが、コントラスト良く解像できたのはこの理由によるものである。さらに継続して光エッチングをおこなえば、全範囲でPtがエッチングされパターンは消滅する。以上のように、光エッチングプロセスにおいては、光学系の解像度以上の微細なパターンを加工できることがわかった。

３－４－５　白金光堆積過程の原子間力顕微鏡観察

光励起された電子はあるサイトにトラップされ金属イオンを還元する。しかしながら、この表面サイトの位置はまだ特定されていない。Jacobsは粒径10～25nmの熱分解TiO_2上のPdの光堆積過程を透過電子顕微鏡によって研究し、核発生がTiO_2表面と粒界の両方で起こることを発見した［４８］。本研究では、陽極酸化TiO_2表面でのPt光堆積過程をＡＦＭによって検討した。図３－２９Ａは、光堆積前の陽極酸化膜のＡＦＭ像を示している。陽極酸化TiO_2表面が、100～200nmの結晶粒で構成されていること、結晶粒内部に小さな凹凸が存在することがわかる。このTiO_2表面上へのPt光堆積物のＡＦＭ像を、図３－２９Ｂ～Ｄに示す。光照射時間は、2分（Ｂ），6分（Ｃ），40分（Ｄ）である。光励起によって発生した電子は結晶の粒界にトラップされ、粒界での光反応が特に速く進行するのではないかと予想したが、実際は、Ptの光堆積は結晶粒全体で均一に起こり、結晶粒界では起こっていないか、もしくは反応速度が遅いように見える。40分間の光照射後には、Ptは結晶粒を包みこむように成長し、粒内の凹凸は全く見えなくなった。光励起電子の表面のトラップサイトは、結晶粒内に均一に分布し特定の位置に局在はしていなかった。

３－４－６　ポリアニリンのマイクロパターン加工

TiO_2は光還元触媒としての機能だけでなく、光酸化触媒としての機能ももっており、その光酸化能により有機分子を酸化重合させ高分子膜を成長させることもできる［２６］。

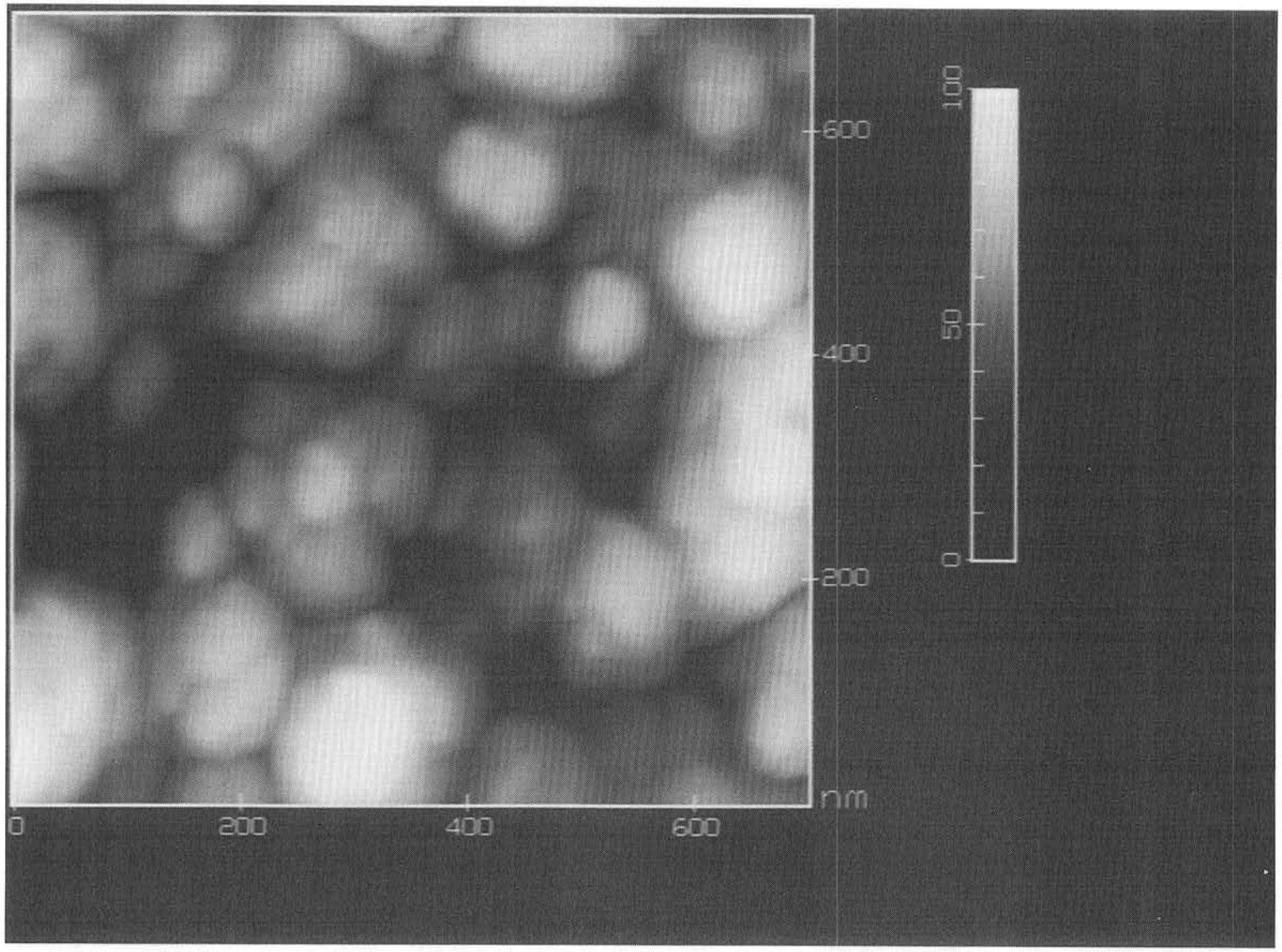


図３－２９Ａ　陽極酸化チタン表面のＡＦＭ像（光堆積前）

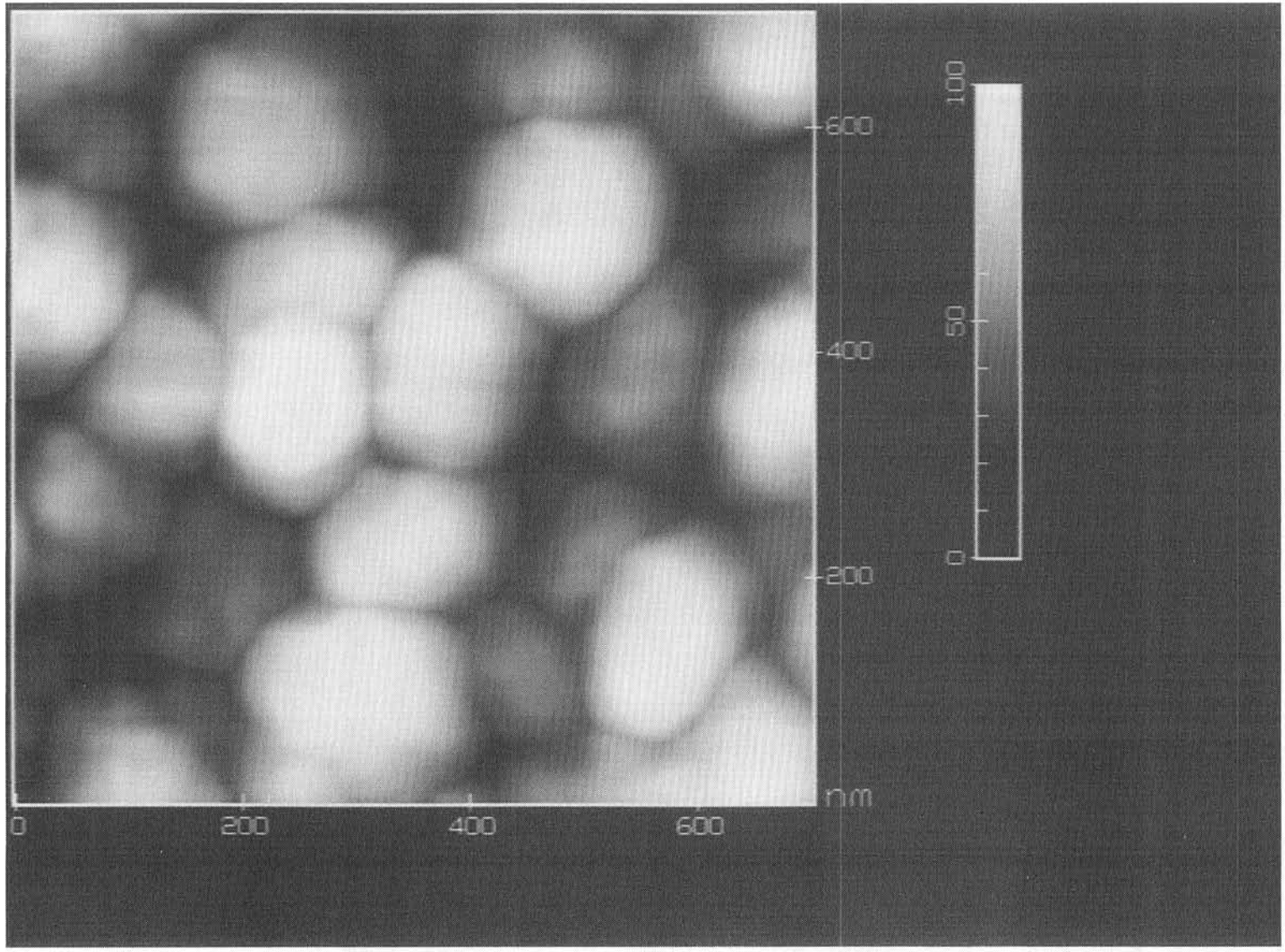


図３－２９Ｂ　Pt光堆積を２分間行った陽極酸化チタン表面のＡＦＭ像

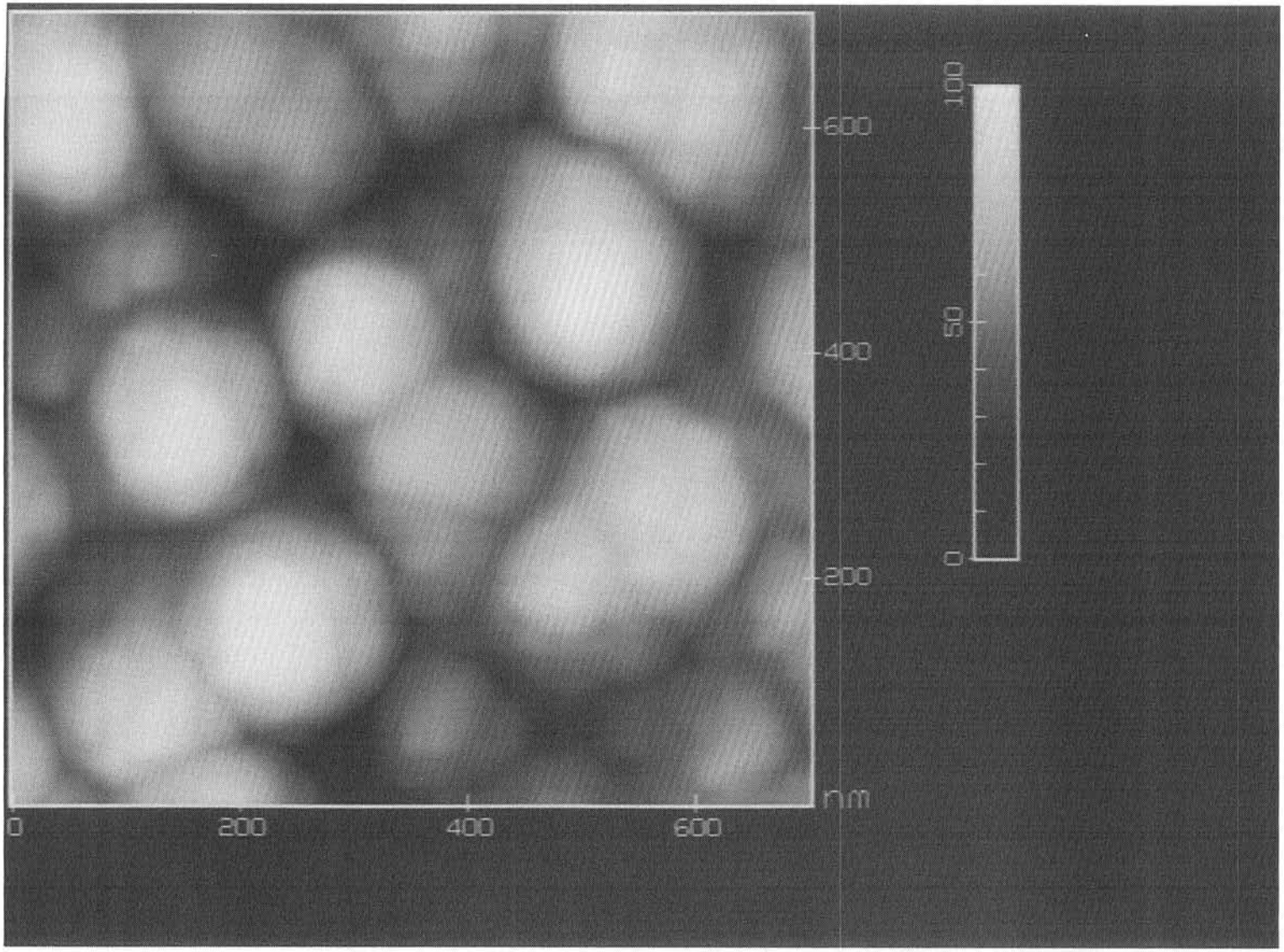


図３－２９Ｃ　Pt光堆積を６分間行った陽極酸化チタン表面のＡＦＭ像

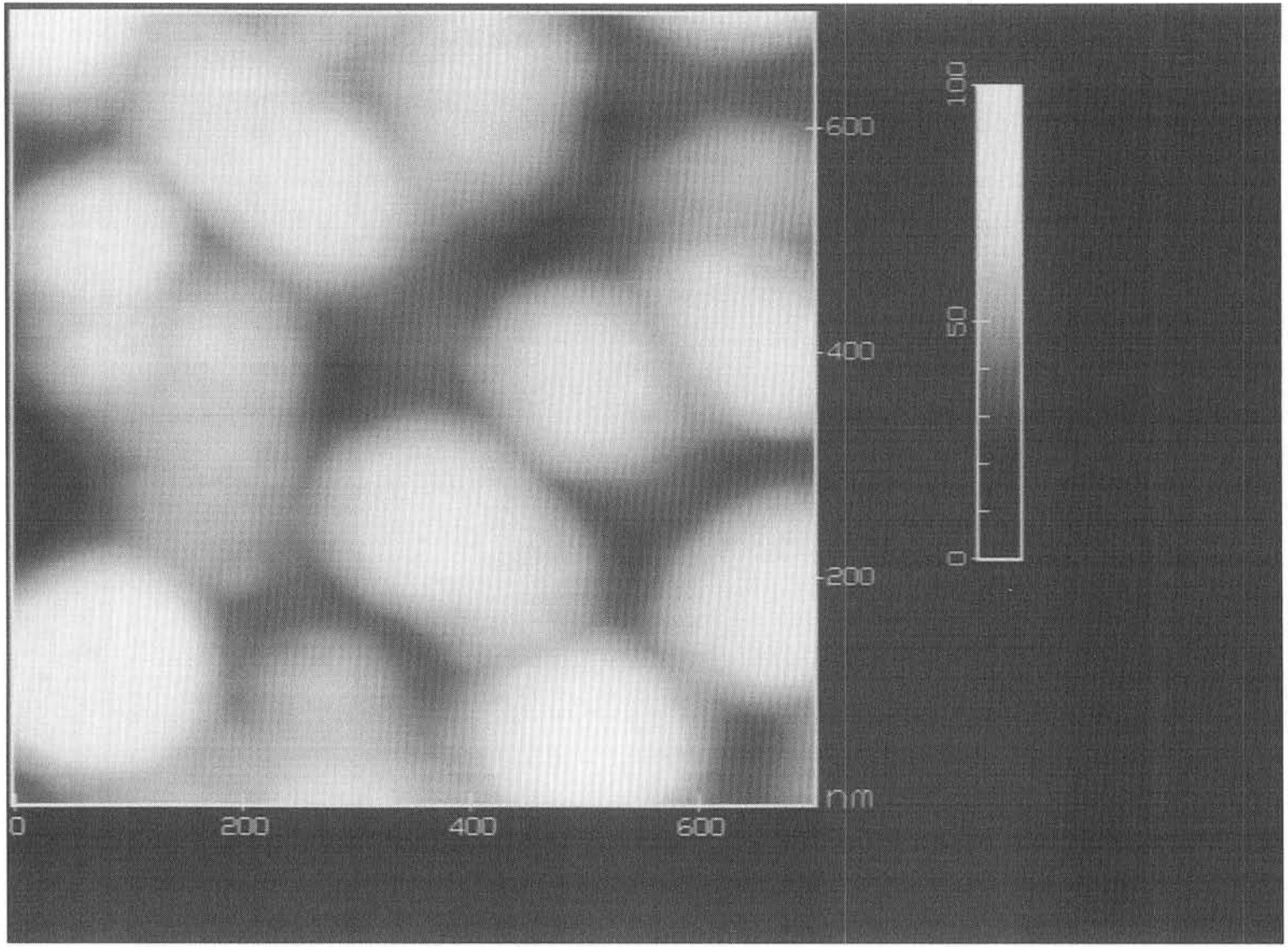


図３－２９Ｄ　Pt光堆積を４０分間行った陽極酸化チタン表面のＡＦＭ像

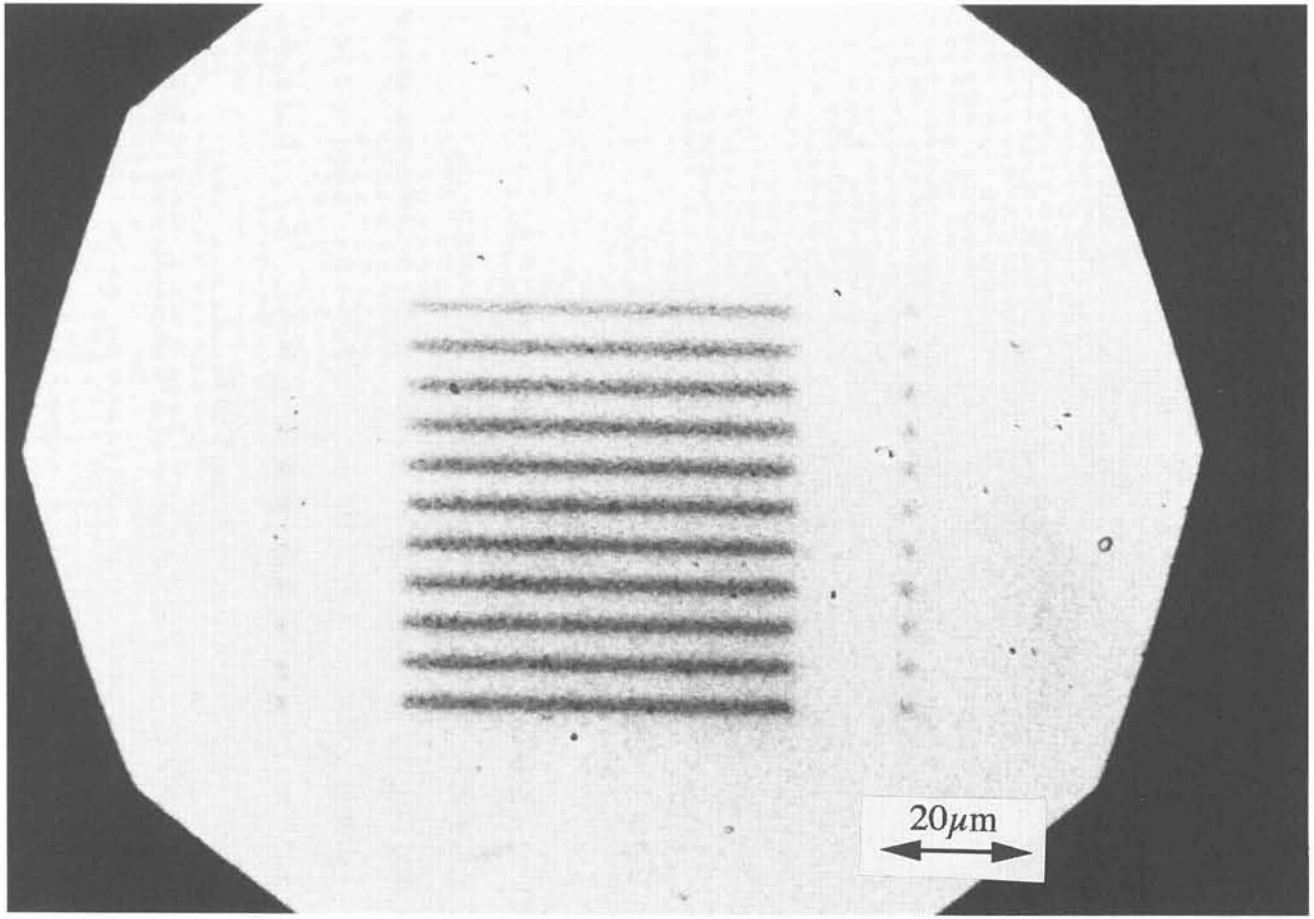


図３－３０　陽極酸化チタン表面に堆積したポリアニリンマイクロパターンの顕微鏡写真
（光照射時間６０分，０．５M-硫酸アニリン水溶液中）

その一例として、アニリンの重合によるポリアニリンのマイクロパターン化を試みた。３－４－３の実験に用いたものと同じ条件で作製したTiO_2試料を、0.5M-硫酸アニリン水溶液に浸漬し、1時間フォトマスク像をその表面に縮小投影した。結果を図３－３０の顕微鏡写真に示す。写真の中で暗い部分が堆積したポリアニリン膜、明るい部分がTiO_2表面をあらわしている。幅2μm，間隔4μmの高分子マイクロパターンが作製できた。

縮小露光投影法は、白金ばかりでなくポリアニリンのような導電性高分子の微細パターンの作製にも有用であることがわかった。本手法は、これらの高分子材料に基づいた有機素子の作製にも応用展開できるものと考えられる。

３－４－７　まとめ

縮小投影露光法によって、マイクロメートルスケールの微細な光パターンでTiO_2表面を励起し、微小空間内部に光励起された電子と正孔を作り出した。その光励起電子による光還元反応によって白金を光堆積させ、正孔による光酸化反応によって白金を光エッチングし、それぞれ白金マイクロパターンを作製することに成功した。同一のフォトマスクを用いて、２つのプロセスを併用することによりネガ／ポジ双方の白金パターンが作製できた。使用した光学系の解像度と光堆積／エッチング過程について詳細に検討し、光堆積過程では光学系の解像度以上のパターンは作製できないが、光エッチング過程を利用すれば光学系の解像度以上の微細なパターンを作製できることがわかった。実際に光堆積では５μm以上，光エッチングでは１μmの分解能を達成した。さらに、本手法を誘起分子の酸化重合に応用し、ポリアニリンのマイクロパターンも作製した。

Ptの光堆積時には、同時に起こる光酸化反応によって堆積された白金が光酸化されるため、堆積物にはある程度の塩素とPt(II)およびPt(IV)が含まれていた。真空熱処理によって、その塩素および多価Pt成分を、白金パターンを壊すことなく減少させることができた。白金の光堆積過程を、ＡＦＭによって調べた。白金の光堆積はTiO_2結晶粒全体で均一に起こり、粒界では堆積速度が遅いこと示した。

光学リソグラフィのキープロセスである縮小露光技術と、光電気化学反応を組み合わせることにより、複雑な工程を経ずに直接半導体の表面を化学修飾することができることを示した。本手法を用いれば、３－４－６での例に示されたように白金ばかりでなくさまざまな光電気化学反応に基づいた微細パターン化機能表面が作り出せるものと期待される。

第三章の参考文献

1) A. J. Bard, *J. Photochem.* 10 (1979) 59.
2) H. Sugimura, N. Kitamura and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 81992) L1506.
3) H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, submitted
4) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Vac. Sci. Technol. B*, submitted
5) H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, (1993) 379
6) H. Sugimira, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* submitted
7) J. Keeney, D. H. Weinstein and G. M. Haas, Nature, 253 (1975) 719.
8) T. Uchida, H. Sugimura, A. Sekiguchi, N. Kitamura, N. Shimo and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, 351 (1993) 343.
9) J. Lausmaa and B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.*, 44 (1990) 133.
10) R. Miranda, N. Garcia, A. M. Baro, R. Garcia, J. L. Pena and H. Rohrer, *Appl. Phys. Lett.*, 22 (1985) 367.
11) S. Morita, T. Okada, Y. Ishigame, C. Sato and N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 (1986) L516.
12) M. Jobin, R. Emch, F. Zenhausern and P. Descouts, *J. Vac. Sci. Technol.*, B9 (1991) 1263.
13) M. Jobin, M. Taborelli, R. Emch, F. Zenhausern and P. Descouts, *Ultramicrscopy*, 42-44 (1992) 637.
14) G. M. Brown, T. Thundat, D. P. Allison and R. J. Warmack, *J. Vac. Sci. Technol.*, A10 (1992) 3001.
15) F. A. van de Walle, H. van Kempen, P. Wyder and P. Davidsson, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1990) 556.
16) R. J. Hamers and K. Markert, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 1051.
17) Y. Kuk, R. S. Becker, P. J. Silverman and G. P. Kochanski, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 556.
18) D. A. Bonnel, G. S. Rohrer and R. H. French, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 (1990) 551.
19) S. Akari, M. Ch, Lux-Steiner, M. Vogt, M. Stachel and K. Dransfeld, *J. Vac. Sci. Technol.*, B9 (1990) 561.
20) B. Wessels and L. Q. Qian, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10 (1992) 1803.
21) F.-R.-F. Fan and A. J. bard, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1431.
22) F.-R.-F. Fan and A. J. bard, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 3761.
23) M. Komiyama, M. Kirino and H. Kurokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 81993) 2934.
24) T. Thundat, L. A. Nagahara, P. I. Oden, S. M. Lindsay, M. A. George, and W. S. Glaunsinger, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8 (1990) 3537.
25) C. M. Melliar-Smith and C. J. Mogab, *Thin Film Processes*, Edited by J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, Inc., 1978)
26) S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (Plenum Press, New York, 1980) 331.
27) T. Inoue, A. Fujishima and K. Honada, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1582.
28) M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 837.
29) S. Morishita, *Chem. Lett.*, (1992) 1979.

30) V. V. Doan and M. J. Sailor, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 619.
31) H. Yoneyama, K. Kawai and S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1699.
32) M. N. Ruberto, X. Zhang, R. Scarmozzino, A. E. Willner, D. V. Podlesnik and R. M. J. Osgood, Jr, *J. ELectrochem. Soc.*, 138 (1991) 1174.
33) K. Kogo, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 1705.
34) M. Gratzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2964.
35) S.-M. Fang, B.-H. Chen and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3126.
36) M. A. Vannice and C. J. Sudhakar, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2429.
37) D. N. Furlong, D. Wells and W. H. F. Sasse, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1922.
38) E. Smotkin, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4604.
39) B.-H. Chen and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3534.
40) B.-H. Chen and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, (1983) 87, 1327.
41) M. A. Vannice, L. C. Hasselbring and B. J. Sen, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2972.
42) N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy and R. J. Mercier, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2733.
43) B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4317.
44) H. Reiche, W. W. Dunn and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2248.
45) H. Yoneyama, H. Shiotani, N. Nishimura, and H. Tamura, *Chem. Lett.*, (1981) 157.
46) H. Yonayama, N. Nishimura and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 268.
47) T. Kobayashi, Y. Taniguchi, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 768.
48) F. Möllers, H. J. Tolle and R. Memming, *J. Electrochem Soc.*, 121 (1974) 1160.
49) M. Koudeika, J. Sanchez, and J. Augustynski, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 4277.
50) J. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6507.
51) J. R. White and E. J. M. O'Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1133.
52) K. S. Kim, N. Winograd, R. E. J. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6926.

終章

本論文では、微小電極を走査型プローブ顕微鏡の精密位置決め技術によって操作し、それによって極微空間に局在化した電気化学反応を誘起し、その電気化学反応を利用して固体表面の微細加工と化学機能化を同時に行なう微細表面修飾の研究結果をまとめ、

（1）直接型ＳＥＣＭを用いて電気化学反応を閉じ込め、表面修飾・表面観察する研究

（2）吸着水を利用して、金属材料と半導体材料の表面にナノスケールの酸化膜パターンを加工する、ＳＰＭ陽極酸化の研究

（3）酸化チタン表面の光活性をＳＴＭによって評価し、さらにその光活性によって表面を微細化／機能化する研究

についてそれぞれ述べた。

序章では、まず、化学的な機能を高度に集積することによって期待される、あたらしい化学変換システムや化学反応の研究手段について述べ、化学機能を集積する研究の現状と問題点を概観した。さらに、本研究において、化学機能を集積化させるために、極微空間に閉じ込められた電気化学反応を利用すること、そして、電気化学反応の局在化のためにＳＰＭ技術を採用する理由について述べた。ＳＰＭ技術を用いた微細表面修飾の歴史を、化学機能化という側面から概観し、本研究で設定した目的に対する局在化した電気化学反応を利用することの有用性を明かにした。

第一章では、直接型ＳＥＣＭによって空間的に局在化された電気化学反応を発生させる研究についてまとめた。第１節では、有機物（フレミオン中にドープされたメチルビオローゲン）を、直接型ＳＥＣＭを用いて化学変化させ、形状変化を伴わない化学変化だけをもった微細パターンを作製することに成功した。そして、その化学変化を蛍光色素ローダミン６Ｇと顕微蛍光法を利用して検出する技術を開発した。探針速度，探針形状，フレミオン中の含水量等の加工要因を最適化することにより、最高0.5μｍの分解能を得た。第２節では、ＳＥＣＭ探針の電気化学電位を制御することの重要性について述べた。その方針に基づいて、直接型ＳＥＣＭでは初めて、その探針の電位を電気化学的に制御できるようにした３電極型ＳＥＣＭを開発した。この３電極直接型ＳＥＣＭによって、ＳＥＣＭ探針とイオン導電性高分子界面で起こっている電気化学反応を制御することが可能になり、第１節で述べた化学修飾パターンの形成機構を明らかにすることができた。第３節では、

直接型ＳＥＣＭによる表面観察の例がこれまで全く無かったことについて述べ、その必要性について議論した。そして、鉄錯体・プルシアンブルーが電解質水溶液中で酸化還元反応を行なっている状態で、その表面を直接型ＳＥＣＭによってその場観察し、本研究によって初めて得ることができた直接型ＳＥＣＭ像を示した。さらに、直接型ＳＥＣＭによって物質表面の局所的な電気化学的評価が可能であることを示唆した。

直接型ＳＥＣＭによる高分解能の微細化学修飾／その場観察が実現できたことにより、化学機能をＳＥＣＭによって付加し、そしてそれをその場で電気化学的に評価することを将来可能とするデモンストレーションに成功した。

第二章では、物質表面に吸着した水分子層とその物質自身をプローブ顕微鏡の探針によって反応させ、電気化学的に酸化膜を作製する、ＳＰＭ陽極酸化に関する研究をまとめた。第１節では、ＳＰＭ陽極酸化の原理について説明した。第２節では、金属材料のＳＰＭ陽極酸化についての述べた。金属チタン表面をＳＰＭ陽極酸化し、最小20nmの酸化チタンパターンを加工することに成功した。陽極酸化パターンの化学分析によって、その表面が二酸化チタンであることを確認した。陽極酸化膜が成長する過程を検討し、ＳＰＭ陽極酸化は定電圧／定電流の陽極酸化であるのにもかかわらず、その成長挙動は巨視的なスケールでの定電圧陽極酸化と一致することを示した。そして、試料と探針が極めて近接しているために、電流の一部が探針から試料へトンネル電流として流れ、電気化学反応には使われていないという実験結果を得、ＳＰＭ陽極酸化がナノスケールで起こる特殊な電気化学反応であることを示した。第３節では、半導体材料のＳＰＭ陽極酸化について述べた。フッ酸処理によって水素終端化したシリコン表面を、最小20nmの線幅で陽極酸化することができた。さらに、従来から研究されていた半導体表面の電界増強ＳＴＭ酸化とＳＰＭ陽極酸化の違いについて検討し、ＳＰＭ陽極酸化の方が効率的に比較的厚い酸化膜が成長することを示した。第４節では、ＳＰＭ陽極酸化における環境因子の効果に関する実験結果をまとめた。ＳＰＭ陽極酸化の分解能、すなわち電気化学反応の局在化の度合は、環境の湿度が上昇するにつれて悪くなることを示し、その結果を、湿度の変化による吸着水層の厚み変化によって説明した。さらに、ＳＰＭ陽極酸化膜成長の律速段階について検討し、反応の初期段階（酸化膜厚が薄いとき）では、環境の相対湿度が４０％以下の場合には陽極酸化膜の成長は環境からの水分の供給で律速されるが、反応の後期段階（反応が進んで陽極酸化膜が厚くなったとき）、そして反応の初期段階でも相対湿度が４０％以上の場合には、通常の巨視的なスケールでの陽極酸化と同様に、酸化膜内部の物質拡散によって律

速されることを明かにした。相対湿度２５％以下という低湿度環境においても吸着水の影響が無くならなかったことを示し、これまで報告されているいくつかの大気中でのＳＰＭ微細加工研究についても、吸着水の影響を考慮にいれて再び議論しなくてはならないことを示唆した。

金属，半導体それぞれの代表的な材料のＳＰＭ陽極酸化によるナノメートルスケールの微細表面修飾が本研究によって初めて実現された。陽極酸化は、巨視的なスケールではさまざまな材料の表面処理として実用化されており、チタン，シリコンばかりでなく、ＳＰＭ陽極酸化技術によるナノスケール微細加工は、広範囲にわたる材料に適用可能である。金属材料を陽極酸化することによって、例えば透明導電材料(In_2O_3,SnO_2)，絶縁体(Al_2O_3,Ta_2O_5,etc.)，半導体(TiO_2,ZnO_2,etc.)というように、さまざまな電気的特性を発現させることができる。したがって、ＳＰＭ陽極酸化によって、これらの電子機能をもったナノスケールパターンを作製することができるものと期待される。

第三章では、チタンの自然酸化ないし陽極酸化によって得られた酸化チタンの光活性の研究と、その光活性を利用した微細表面修飾について述べた。第１節では、チタンの自然酸化膜を、ＳＴＭおよびＳＴＳによって評価し、試料が酸化チタン／金属チタンという２層構造を持っていることに由来する、電子トンネリング過程の試料電位依存性を明らかにした。また、チタン自然酸化膜の半導体的性質に基づく光電導性を、光励起化でのＳＴＭ／ＳＴＳによって評価した。第２節では、ＳＰＭ陽極酸化によって加工された酸化チタンの精密加工，微細加工への応用について述べた。チタン表面をＳＰＭ陽極酸化することによってその表面を平滑化できることを示し、マイクロマシン等の微小機械部品への応用の可能性について述べた。また、チタンをＳＰＭ陽極酸化した部位の化学反応性の変化に着目し、チタン膜をレジストとする新しいＳＰＭナノリソグラフィを提案し、基礎的な実験結果を示した。第３節では、チタンをＳＰＭ陽極酸化して得られた、酸化チタンパターンの光触媒活性を評価した。パターンは光酸化，還元両方の機能を持っており、光触媒として十分機能し得ることが確認できた。この結果は、ＳＰＭ陽極酸化によって、ナノメートルスケールでその微細構造を制御された光触媒を加工することができることを示している。また、ＳＰＭ陽極酸化と光触媒反応を組み合せた、複合表面機能化の可能性についても述べた。第４節では、酸化チタン表面を光触媒反応と縮小投影露光によって微細表面修飾する研究について述べた。例として白金とポリアニリンによる表面修飾を取り上げ、どちらもマイクロメートルスケールの分解能を得た。特に、白金の場合には、光還元による堆積

加工と光酸化によるエッチング加工という二つの加工手段を検討し、同一のマスクでネガ・ポジ両方の白金パターンが作製できることを示した。この酸化チタン－白金系は特異な反応性を示す光触媒として良く知られているが、その幾何学的配置効果についてはまだ良くわかっていない。本研究で述べたような、酸化チタン－白金の人工的に微少なスケールで配置することによって、酸化チタン触媒への白金担持効果を理解し最適化するための手がかりを得られるものと期待される。

極微空間内部に局在化して誘起された電気化学反応を用いて、物質表面を微細加工／機能化を同時に行なう研究を進め、その成果についてまとめた。ＳＰＭによる微細加工はひとつひとつのパターンを一筆書きのように加工して行くために、加工時間がかかり、その生産性が悪いことが大きな欠点である。実際にこのような加工手段が実用化されるには、光リソグラフィのように大面積のパターンを一括して加工できる手段と組み合せていく必要があると考えられる。今後の課題としては、第一、二章で述べたＳＰＭによる表面修飾と、第三章第４節で述べた光による手法を有効に組み合せ、現実的な化学機能集積体を構築していくことにある。このようにして作製された集積化学素子は、あたらしい化学変換システムへの応用が可能なばかりでなく、微小領域での化学反応に特有な現象に関する新しい科学的な知見をもたらしてくれるはずである。例えば、微細機能化された界面／表面の影響を受けた分子集合体の形成、短寿命化学種が反応に寄与できるマイクロメートル以下という極めて短い拡散距離が化学反応に与える影響、そして、微小キャビティ内に閉じ込められ増強された光の場と微細機能表面の相互作用等の研究が進展することが期待される。

局在化された電気化学反応によって、物質の電気化学活性を評価できることを示した（第一章第３節）。また、ナノメートルスケールでの電気化学反応と、巨視的なスケールの電気化学反応とで異なっている点について述べた（第二章第２節）。ＳＰＭプローブを用いて発生させたナノ空間内での電気化学反応は、電極表面現象を研究する有効な手段と成得ることがわかった。今後、極微空間に局在化された電気化学の研究によって電極表面現象に関する新たな知見を得ることが期待される。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、終始御懇切なる御指導と御鞭撻を賜った大阪大学工学部応用物理学科増原宏教授、同産業科学研究所岩崎裕教授、同工学部工学研究科プロセス工学専攻横山正明教授、同工学部応用物理学科河田聡教授に衷心より御礼のことばを申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり、懇切なる御指導を戴いた新技術事業団創造科学技術推進事業増原極微変換プロジェクト技術参事喜多村昇博士（現北海道大学理学部化学科教授）および東北大学工学部板谷謹吾教授に深謝の意を表します。また、本研究の期間中、終始有益なる御討論と御協力を頂いた、増原極微変換プロジェクト内田達也研究員および、同プロジェクトのメンバー各位に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、終始御親切なる御教示と御鞭撻を賜り、また温かい御支援を頂いた、株式会社ニコン前生産技術本部長（現取締役光機事業部長）戸川博文氏、同生産技術本部長奥田厚士氏、同生産技術開発部ゼネラルマネジャー秋山俊夫氏、同中央研究所丹羽達雄氏、ならびに同生産技術開発部第三開発課マネジャー青柳和則氏をはじめとする第三開発課の皆様に厚く御礼申し上げます。

また、本研究をまとめるにあたり、御指導ならびに御配慮を頂いた、株式会社ニコン常務取締役開発本部長兼筑波研究所長鶴田匡夫博士、同筑波研究所副所長飯塚清氏、ならびに同筑波研究所中桐伸行博士に、謝意を表します。

本研究に関する発表論文

1. Fluorescent Micropattern Formation on Ionic Conductive Polymer Films by a Scanning Electrochemical Microscope
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Ultramicroscopy, Vol.42-44, p.468-474 (1992)

2. Photoexcitation Effects on Scanning Tunneling Microscope Images of Surface Oxide Layer of Titanium
Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31, No.10B, p.L1506-L1508 (1992)

3. Photocatalytic Micropatterning of Titanium Oxide Surface with Platinum
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Chem. Lett., No. 2, p.379-382 (1993)

4. Topographical Imaging of Prussian Blue Surfaces by Direct-Mode Scanning Electrochemical Microscopy
Hiroyuki Sugimura, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura, Hiroshi Masuhara and Kingo Itaya
J. Electroanal. Chem., Vol.346, p.147-160 (1993)

5. Nanofabrication of Titanium Surface by Tip-Induced Anodization in Scanning Tunneling Microscopy
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.4A, p.L553-L555 (1993)

6. Tip-Induced Anodization of Titanium Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy: A Humidity Effect on Nanolithography
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Appl. Phys. Lett., Vol.63, No.9 p.1288-1290 (1993)

7. Direct-Mode Scanning Electrochemical Microscopy with Triple-Electrodes: Application to Fluorescent Micropattern Formation
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
J. Electroanal. Chem., Vol.361, p.57-63 (1993)

8. Nanostructures on Titanium Surface Fabricated by Scanning Tunneling Microscopy
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
Proceedings of Second International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (Electrochemical Society Inc., 1993) p.227-238

9. Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy of Surface Oxide on Titanium: Photoexcitation Effect and Nanoanodization
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Mol. Cryst. Liq. Cryst., submitted

10. Modification of n-Si(100) Surface by Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization under Nitrogen Atmosphere
Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, p.L143-L145 (1994)

11. Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Titanium
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
J. Phys. Chem., in press

12. Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization of Titanium: Characterization of the Modified Surface and Application to the Metal Resist Process for Nanolithography
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
J. Vac. Sci. & Technol. B, submitted

13. Photocatalytical Deposition/Etching for the Fabrication of Platinum Micropatterns on Titanium Dioxide Surfaces
Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
J. Electrochem. Soc., submitted

14. Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Metal and Semiconductor
Hiroyuki Sugimura and Noboru Kitamura
Proc. of JRDC-KUL Joint International Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains (Elsevier, 1994) p.159-172

15. Electrochemical Modification and Imaging of Ionic Conductor Surfaces in Sub-μm Dimension by Direct-Mode Scanning Electrochemical Microscopy
Hiroyuki Sugimura and Noboru Kitamura
Proc. of JRDC-KUL Joint International Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains (Elsevier, 1994) p.521-534

16. Electrochemical Modification of Titanium and Silicon Surfaces Using Scanning Tunneling Microscope
Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara
Proc. of JRDC International Symp. on Nanostructures & Quantum Effects, Tsukuba, Japan (Springer-Verlag, 1994)

本研究に関する学会発表

1. 杉村　博之、内田　達也、下　紳郎、増原　宏
走査型電気化学顕微鏡による微細表面修飾
第３８回応用物理学関係連合講演会、予稿集 p.441 (1991)

2. Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo, Hiroshi Masuhara
Fluorescent Micro Pattern Formation on Ionically Conductive Polymer Films by Scanning Electrochemical Microscope
International Conference on Scanning Tunneling Microscopy, Abstracts, p.284 (1991)

3. 杉村　博之、内田　達也、下　紳郎、増原　宏
走査型電気化学顕微鏡によるプルシアンブルー表面の観察
９１年電気化学秋季大会、要旨集 p.66 (1991)

4. 杉村　博之、内田　達也、下　紳郎、喜多村　昇、増原　宏
走査型電気化学顕微鏡による微細パターンの形成
９１年電気化学秋季大会、要旨集 p.67 (1991)

5. 杉村　博之、喜多村　昇、下　紳郎、増原　宏
プルシアンブルー表面の大気中ＳＥＣＭ観察
第３９回応用物理学関係連合講演会、予稿集 p.474 (1992)

6. 杉村　博之、内田　達也、喜多村　昇、増原　宏
TiO2表面における白金のμｍ光デポジション／エッチング
光化学討論会、要旨集 p.391-392 (1992)

7. 杉村　博之、内田　達也、喜多村　昇、増原　宏
ＳＴＭによる酸化チタン細線の電気化学的作製
第４０回応用物理学関係連合講演会、予稿集 p.459 (1993)

8. Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
Nanostructures on Titanium Surface Fabricated by Scanning Tunneling Microscopy
183rd Electrochemical Society Meeting, Extended Abstracts Vol.93-1 Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, p.1943 (1993)

9. Hiroyuki Sugimura
Microchemical Fabrication by Scanning Probe Microscopy: Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization of Titanium
JRDC-KUL Joint International Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains, Brussels, Belgium, Aug. 11-14, Abstracts, p.41 (1993)

10. Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura, Hiroshi Masuhara
Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy of Surface Oxide on Titanium: Photoexcitation Effect and Nanoanodization
6th Symposium on Unconventional Photoactive Solids (UPS6), Leuven, Belgium, Aug. 15-19, Abstracts, p.155 (1993)

11. 杉村　博之、喜多村　昇、増原　宏
ＳＴＭ陽極酸化によるシリコン表面の微細加工
第５４回応用物理学会学術講演会、予稿集 p.510 (1993)

12. Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura, Hiroshi Masuhara
Electrochemical Modification of Titanium and Silicon Using Scanning Tunneling Microscope
JRDC International Symposium on Nanostructures & Quantum Effects, Tsukuba, Japan, Nov. 17-18, Abstracts, p.55 (1993)

その他の著者発表論文

1. RF Plasma Anodization of Titanium
Osamu Takai and Hiroyuki Sugimura
Proceedings of 8th Intonational Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-8) Tokyo, (1987) p.1675

2. プラズマＣＶＤにより作製した非晶質炭素膜の光学的性質
杉村　博之
表面技術, 41巻 p.545 (1990)

3. Fluorescent Micropattern Formation on Polymer Surface by Laser Ablation
Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura, Klaus Kemnitz, Nobuo Shimo, Hiroshi Masuhara
Appl. Phys. Lett., Vol.59 p.3189 (1991)

4. レーザ光の反射を利用した平板上の薄膜の残留応力測定
清水　紘治、杉村　博之、高井　治
非破壊検査, 40巻 p.742 (1991)

5. Photoelectrolysis of Water on a Titanium Dioxide/Platinum Microelectrode Array
Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura, Atsushi Sekiguchi, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
J. Electroanal. Chem., Vol.351 p.343 (1993)

6. Silicon Oxide Films of Controlled Refractive Indices Prepared by RF Plasma CVD

Hiroyuki Sugimura and Osamu Takai
Proceedings of First International Conference on Processing Materials for Properties (The Minerals, Metals & Materials Society, 1993) p.1117

7. Preparation and Properties of Diamond-Like Carbon Thin Films
Osamu Takai and Hiroyuki Sugimura
Proceedings of First International Conference on Processing Materials for Properties (The Minerals, Metals & Materials Society, 1993) p.1181

8. Photochemical Micropatterning of Silylated Glass Surface Bearing 3-Phenyldithiopropyl Group by KrF Laser Irradiation
Nobuyuki Ichinose, Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
Chem. Lett., p.1961 (1993)

その他の著者学会発表

1. Osamu Takai and Hiroyuki Sugimura
RF Plasma Anodization of Titanium
8th Intonational Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-8) Tokyo, (1987) CV-05

2. 杉村　博之、中出　雅弘、高井　治
有機シリコン化合物を用いた酸化シリコン膜のプラズマＣＶＤ
表面技術協会第８１回講演大会 要旨集p.122 (1990)

3. 杉村　博之、中出　雅弘、高井　治
高周波プラズマＣＶＤによる酸化シリコン膜の作製
第３７回応用物理学関係連合講演会、予稿集p.353 (1990)

4. Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura, Klaus Kemnitz, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
Fluorescent Micro-Pattern Formation on Polymer Surface by Laser Ablation Method
International Symposium on Photochemical Processes in Organized Molecular Systems, Abstracts, p.108 (1990)

5. 内田　達也、杉村　博之、Klaus KEMNITZ、下　紳郎、増原　宏
レーザーアブレーションによる高分子フィルム界面層への光機能分子の導入とそのマイクロパターン化
光化学討論会、要旨集 p.189 (1990)

6. 高井　治、高橋　岳史、清水　紘治、板垣　誠、杉村　博之

プラズマＣＶＤにより作製した非晶質炭素膜の評価
９１年電気化学秋季大会、1E18 (1991)

7. 内田　達也、下　紳郎、杉村　博之、増原　宏
微小な反応場における光反応の特性（Ｉ）　レーザーアブレーションによる色素分子導入機構
日本化学会第６３回春季年回、要旨集 p.611 (1992)

8. 内田　達也、杉村　博之、関口　敦、喜多村　昇、下　紳郎、増原　宏
微小な反応場における光反応の特性（ＩＩ）　酸化チタンマイクロアレイ電極における反応と分光
日本化学会第６３回春季年回、要旨集 p.611 (1992)

9. Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura, Nobuo Shimo and Hiroshi Masuhara
Effects of Spatial Arrangement of Semiconductor Microelectrodes on Photosensitized Charge Injection Processes
14th IUPAC Symposium of Photochemistry, Abstracts, p.508 (1992)

10. 内田　達也、杉村　博之、関口　敦、Kalman PASZTOR、下　紳郎、喜多村　昇、増原　宏
光増感電荷注入過程に及ぼす半導体マイクロアレイ電極の空間配置効果
光化学討論会、要旨集 p.385 (1992)

11. 内田　達也、Kalman PASZTOR、杉村　博之、関口　敦、下　紳郎、喜多村　昇、増原　宏
光触媒機能を有するマイクロアレイ電極（Ｉ）　水の光電気分解反応に及ぼすμｍ空間配置効果
９２年電気化学秋季大会、要旨集 p.59 (1992)

12. Kalman PASZTOR、内田　達也、杉村　博之、関口　敦、下　紳郎、喜多村　昇、増原　宏
光触媒機能を有するマイクロアレイ電極（Ｉ）　光電流及びｐＨの時間・空間分解解析
９２年電気化学秋季大会、要旨集 p.59 (1992)

13. Noboru Kitamura, Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura and Hiroshi Masuhara
Microfabrication and Modification for Integrated Chemical Systems
183rd Electrochemical Society Meeting, Extended Abstracts Vol.93-1 Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, p.1940 (1993)

14. Hiroyuki Sugimura and Osamu Takai
Silicon Oxide Films of Controlled Refractive Indices Prepared by RF Plasma CVD

1st International Symposium on Processing of Materials for Properties (PMP'93), Honolulu, Abstracts p.32 (1993)

15. Osamu Takai and Hiroyuki Sugimura
Preparation and Properties of Diamond-Like Carbon Thin Films
1st International Symposium on Processing of Materials for Properties (PMP'93), Honolulu, Abstracts p.52 (1993)

その他の解説および発表文献

1. 杉村　博之
単結晶ダイヤモンドの光学的性質
ダイヤモンドツール（日経技術図書、1987）p.173

2. 光学的機能性材料
杉村　博之
溶接学会誌, 61巻 (1992) 207.

3. Noboru Kitamura, Tatsuya Uchida, Hiroyuki Sugimura and Hiroshi Masuhara
Microfabrication and Modification for Integrated Chemical Systems
Proceeding of Second International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials (Electrochemical Society Inc., 1993) p.187