

量子デバイス応用を見据えた次世代量子構造形成手法の確立

日本大学理工学部物理学科 准教授

出村 郷志

1. はじめに

現在、微細加工技術の限界から、シリコンを用いた大規模集積回路による電子デバイスの高性能化が限界を迎えつつあり、それを打破する新たな革新的デバイスの開発が求められている。その一つとして、量子コンピュータを筆頭とする、量子現象を利用した量子デバイスが提案されている。そのためには、“量子効果を示す数ナノスケールのナノ構造”（以下、量子構造）の作製が必須となる。そのため、簡便な量子構造作製技術の研究開発が進められている。

本研究では、その手法の一つとして、走査型トンネル顕微鏡による量子構造形成手法を提案する。具体的には、①走査型トンネル顕微鏡装置と②層状カルコゲナイド化合物の純良単結晶を活用し、量子構造形成を目指す。①の走査型トンネル顕微鏡は原子レベルにとがらせた針を、試料表面から数 nm 離れたところまで近づけて表面を評価する装置である。試料表面を走査する際、探針と試料間に印加した電圧等を特定の条件にすると、物質によっては走査範囲内の結晶表面一層を削ることが可能であるため、ナノサイズの加工が可能となる。②カルコゲナイド化合物は、二硫化タantal（以下、TaS₂）関連化合物を研究対象とする。特に、低温で絶縁性を示す T 型に加え、低温でも伝導性を示す H 型が交互に積層した 4Hb 型を研究対象とした。以上の①と②を組み合わせ、ナノ構造形成を目指す。H 型の化合物は、走査型トンネル顕微鏡により、走査範囲内の結晶表面一層を削ることが可能である[1]。そのため 4Hb 型を用いると、低温で絶縁性を示す T 型構造の層がファンデルワールス力により H 型構造と積層しているため、機械剥離により H 型層面を暴露させて、その H 型層にナノ構造を作製可能である。

以上から、絶縁的な相の上に、走査型トンネル顕微鏡による金属的なナノ構造を作製出来るため、量子効果を示すナノ構造、すなわち量子構造の作製が期待される。この手法は、数 nm² という、これまでよりも顕著に小さなサイズの構造であるナノ構造の作製が可能である。また、面内で自由に操作できるため、任意の形状の構造を、広い面積に数多く作製することが期待出来る。一方で、単結晶最表面を加工した報告はあるものの、この手法を利用してナノ構造を作製したという報告例はなく、任意のナノ構造を作製できるのかはわかっていない。そこで本研究では、4Hb 型単結晶表面を加工してナノ構造を作製し、その構造の特性評価を行うことを最終目標とする。一方、剥離膜を作製後、電極を作製する環境・過程が確立していないため、今回の研究では、その環境構築を行うことを目的とした。

2. 実験方法

対象試料となる 4Hb 型の TaS₂ 単結晶を、横型電気炉による化学気相輸送法により合成した。まず、Ta、S の金属を化学量論比に基づき秤量し、石英管に真空引きしながら封入した。その石英管を 830°C で 1 日焼成した。続いて、焼成後の粉末を輸送剤であるヨウ素

とともに石英管に真空引きしながら封入した。この石英管を横型電気炉に入れ、高温端を 900℃、低温端を 700℃に設定し、結晶育成を行った。

得られた単結晶試料は粘着テープにより機械剥離し、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 程度の Si 基板上に転写させた。電極パターン作製のためのレジストには、ポジ型フォトリソグレイであるフジフォトリソグレイ FPPR（富士薬品工業社製）を用いた。電極パターン作製には、本申請予算で整備した顕微鏡 LED 露光ユニット UTA シリーズ（アームシステム社製、以下、露光装置）を使用した。電極パターン作製は以下の過程で行った。まず、レジストを Si 基板上に塗布した。その後、120℃で加熱したホットプレート上でプレベークを行い、露光装置を用いてパターン部のみを感光させた。露光処理を行った基板を現像液につけ、感光部のレジストのみ剥離した。この基板に金スパッタリングを行い、電極作製を試みた。スパッタリング後はアセトンにつけ、残りのレジストを剥離した。

3. 実験結果

（1）単結晶試料の合成

今回の合成条件で、数 mm^2 の単結晶を複数得ることができた。X 線回折測定から(00 l)面の面間隔を求めると、先行研究の値と一致していた。電気抵抗率測定をした結果を図 1 に示す。4Hb 型結晶で特徴的な 300K の転移の後、金属的な振舞いを示し、約 4K で超伝導転移が生じた。これらの振る舞いは先行研究結果と一致しているため、4Hb 型構造を持つ TaS₂ の合成に成功したと考えられる。

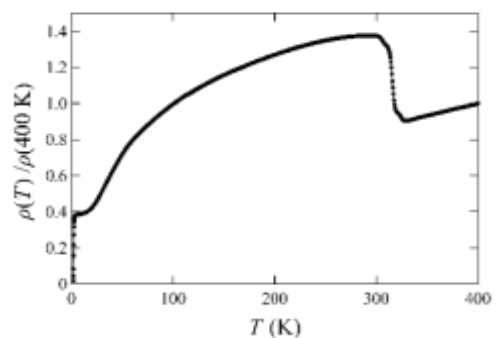


図 1 作製した単結晶試料の電気抵抗率測定結果。

（2）電極作製条件の探索

（2-1）電極パターン作製条件の探索

まず転写試料のない状態での Si 基板上に電極パターンを作製する条件を探索した。具体的には、レジスト塗布後に行うプレベーク時間やレジストにマスクパターンを感光させる露光時間、感光部のレジストを剥離する現像時間の最適化を行った。プレベーク時間は、短い場合はフォトリソグレイが現像過程ですべて剥離してしまうが、長い場合、レジストと基板の密着が強くなり、感光部がうまく剥離できないことが知られている。今回の場合、プレベーク時間を変えながら条件探索を行ったが、90 ～120 秒とすることにより、露光及び現像過程で問題が生じないことがわかったため、この条件で実験を行った。続いて、露光過程の最適条件を探索した。露光時間は、短い場合はそもそも感光されず、長い場合パターンがぼやけてしまうため、適切な露光時間の調査が必要である。今回目的とする電極パターンは、約 20 μm 幅の端子が、約 20 μm 間隔で配置された 4 端子である。調査の



図 1 作製した電極パターン。青枠の部分内が、幅約 20 μm 間隔で作製したパターン。

結果、現在の条件の場合、少なくとも 300 秒以上の露光時間がないと感光されないことがわかった。一方、360 秒の場合は、感光はするものの実際のパターンよりも太くなってしまった。そのため、その間である 330 秒で露光すると比較的良い電極パターンを得ることに成功した。最後に、現像液に浸す現像時間の調査も行った。この時間も短いと感光部が剥離できず、長い場合はすべてのレジストがはがれてしまうため、適切な時間の調査が必要である。今回の場合は、120 秒から 240 秒の間で時間を変化させたところ、約 180 秒の場合、パターンのみ剥離することができた。以上から、プレベーク時間は 90~120 秒、露光時間は 300 秒、現像時間は 180 秒で比較的きれいに電極パターンが作製できる条件を見出すことに成功した。この条件で作製したパターンが図 2 である。一方で、現像後にも電極部の一部にレジストが残っている部分が存在しており、さらなる条件精査が必要である。

(2-2) 金蒸着による電極作製条件の探索

電極パターンが形成された Si 基板に金をスパッタリングし、レジストをはがす過程（リフトオフ）を行い、電極を作製する条件の探索を行った。まず、スパッタリング時間の目安を決めるため、Si 基板上に金をスパッタリングし、その抵抗値を測定した。15、60、90 秒のスパッタリング時間後の金の抵抗値を調査したところ、90 秒の条件以外は数 kΩ 以上と非常に高い抵抗値を示したため、少なくとも 90 秒の時間が必要だということがわかった。次に、Si 基板に電極パターンを作製後、金スパッタリングを行い、アセトンにつけてレジストの剥離を試みた。アセトンに浸漬する時間を 1、24、48 時間程度経過させた際に基板の状況を確認したが、レジストが全くはがれないことがわかった。

レジストが剥離しなかった理由に関して考察する。その原因として、スパッタリング過程がレジストの剥離を阻害している可能性がある。そのため、以下の実験を行った。まず、Si 基板にレジストを塗布して露光を行い、スパッタリングなしの状態のアセトンに浸漬させたところ、レジストを全て剥離することができた。次に、レジスト上に電極パターンを作製した Si 基板に対し、スパッタリングを約 5 秒間行った基板をアセトンに浸漬したところ、約 1 時間でレジストをはがすことができた。以上の結果は、金スパッタリング時間が長くなると、レジストが金で保護され、アセトンとの反応ができなくなることを示唆する。一方で、約 5 秒のスパッタリングでは、十分な導通を得られず、薄膜試料の測定はできないため、金スパッタリング時間は少なくとも 90 秒で固定する必要がある。

以上の実験から提案できる改善案として、レジストの膜厚を厚くする方法がある。今回の実験条件では膜厚が薄いため、レジストが金でおおわれてしまい、アセトンとレジストの反応が進行せず、剥離されなかった可能性がある。今回のセットアップでは、基板にレジストを塗布してスピコートさせていたため、その回転速度を下げたレジストの膜厚を制御しようと試みた。しかしながら、現在使用しているスピコーターの回転速度では、均一に膜厚を厚くする制御ができなかった。そのため、他の改善案として、使用するレジストの変更が考えられる。今回のレジストは回転速度により、約 0.5~1 μm の厚さとなるものであった。同社の別型番の製品では、約 2.5~1.5 μm と、今回のものより厚くコートできるレジストが存在するため、そのレジストに変えることにより、金スパッタリング後のリフトオフ過程がうまくいくと考えられる。

3. まとめ

本研究では、次世代型量子構造形成技術の確立を最終目標とし、そのマイルストーンの一つである 4Hb 型 TaS₂ の単結晶薄膜を用いたナノ構造作製を達成すべく、今回は、4Hb 型 TaS₂ の単結晶合成と転写膜への微細な電極作製過程の最適化を実施した。化学気相輸送法を用いることにより、数mm角の 4Hb 型 TaS₂ 単結晶の合成に成功した。また、この単結晶を転写させる予定の Si 基板上への電極パターン作製を実施した結果、電極パターンを作製させる条件を見出すことには成功したが、電極として金をスパッタリングした後、リフトオフができないという課題が発生した。その課題の解決には、塗布するレジストの膜厚を厚くする必要があることを今回の研究から見出すことができた。そのため今後は、同条件でも膜厚が厚くなるレジストに変更して同様の実験を行い、電極作製条件の確立を行う。さらに、得られた単結晶試料の薄膜に電極付けを行い、ナノ構造作製を実施する予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、日本大学工学部の羽田野剛司教授から有用なご議論と助言をいただきました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- [1] B. Parkinson, J. Am. Chem. Soc. vol. 112(21), 7498-7502(1990).