

寒川誠二

東北大学流体科学研究所 教授

バイオテンプレート極限加工による3次元量子構造の制御と新機能発現

§1. 研究実施体制

(1) 「3次元ナノディスク構造形成」グループ

① 研究代表者: 寒川誠二 (東北大学流体科学研究所、教授)

② 研究項目

・高均一高密度・無損傷 3 次元ナノディスク構造の形成技術の開発

(2) 「バイオテンプレート形成」サブグループ

① 主たる共同研究者: 山下一郎 (奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科、教授)

② 研究項目

・フェリチンおよびリステリアフェリチンを用いた高密度間隔制御バイオテンプレート形成技術の開発

(3) 「量子ナノディスク構造特性解析」グループ

① 主たる共同研究者: 伊藤公平 (慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科、教授)

② 研究項目

・ナノディスク構造の結晶欠陥・電子状態の解明と表面処理技術の開発

(4) 「量子ナノディスクレーザー」グループ

① 主たる共同研究者: 村山明宏 (北海道大学情報科学研究科、教授)

② 研究項目

・量子ナノディスク・ナノディスクアレイの光発光特性および量子ドットレーザーの試作評価

(5) 「量子ナノディスク太陽電池」グループ

① 主たる共同研究者: 岡田 至崇 (東京大学 先端科学技術研究センター、教授)

②研究項目

- ・ 量子ナノディスク・ナノディスクアレイの光電変換物性および量子ドット太陽電池の試作評価

§ 2. 研究実施内容

バイオテンプレート極限加工を用いてシリコンおよび化合物半導体基板に無欠陥・均一・高密度・間隔制御ナノディスク構造を形成し、量子ドット太陽電池および量子ドットレーザーへ応用することを目的に研究を進めた。まず、本年度は2次元シリコンナノディスクアレイ構造制御および障壁材料制御によるミニバンドの形成の実証と電氣的・光学的特性との関係明らかにし、理想的な太陽電池構造を提案すると共に実際に2次元量子ナノディスク太陽電池を試作してエネルギー変換効率 12.6%を実現した。また、GaAs/AlGaAs へのフェリチン 2次元結晶作製法を確立するとともに、PEG 修飾フェリチンによるフェリチン配置間隔制御を実現した。さらに、PEG 修飾フェリチンによる鉄コアをマスクに GaAs/AlGaAs の超低損傷加工を実現し、再エピタキシャル成長で埋め込んだ GaAs ナノディスク構造より PLが観察され、更にレーザリングも確認された。

また、領域内共同研究として、浦岡チームとの共同でプラズモン増強を目指してバイオナノプロセスを用いたプラズモン粒子の配置、藤岡チームとの共同でGaNへの中性粒子ビームによる無損傷エッチング、山元チームとの共同でデンドリマー金属錯体を用いた極限微細加工技術に関する研究も実施した。

1)シリコンおよびGaAs 上への大面積2次元フェリチン鉄コアマスク形成状態の最適化(寒川、山下)

2次元結晶化には基板表面とフェリチン外表面の相互作用の制御が極めて重要であるため、基板表面を各種ポリマー塗布により改質し、最適表面改質を探索した。無電荷ポリマーの50-1000 μ Mポリエチレングリコール (PEG) を用いた。ポリマー塗布は処理が簡便なスピncerコーターを用いて行い、洗浄・親水化処理したSiO₂ 基板へポリマー溶液を滴下後乾燥させて固定する方法で一辺が100~200 nm 程度の六方最密充填配列ドメインが高密度吸着した様子が確認でき、2次元規則配列がナノエッチングのマスクとして使用できることが示された。これまで、スピncerコートによる2次元規則配列の実現は難しかったが、今回初めて、揮発性緩衝液の採用と、フェリチンミュタントの新規開発、基板表面の改質によりスピncerコートを用いて簡便に2次元規則配列が作製可能となった[3]。

球殻状タンパク質フェリチン間の距離を大きくとるため、フェリチン外表面を PEG2000にて修飾し、その実効外径を大きくすることを試みた。PEG フェリチンはシリコン基板と相互作用が強くまた基板近傍に近づきやすいことから、基板吸着に適している。また減少しているとはいえゼータ電位はマイナスであるため、デバイ長を長くすれば PRG フェリチン間静電反発力が優勢となりフェリチンは互いに大きな距離をとる配置になった。一方、デバイ長が短い場合、フェリチン間隔は、PEG 領域の厚さに依存した吸着間隔になる。このようなメカニズムから、PEG 修飾フェリチンの配置間隔は、溶液のイオン強度と修飾するPEG分子量を調整することで制御が可能であった。これにより、**密度 $1.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の分散配置が作製でき 20-30nm の間隔を持ったフェリチン配置が可能であることが示され**

た。またタンパク質、PEG 分子を除去することで分散したナノドット配置が可能となった。

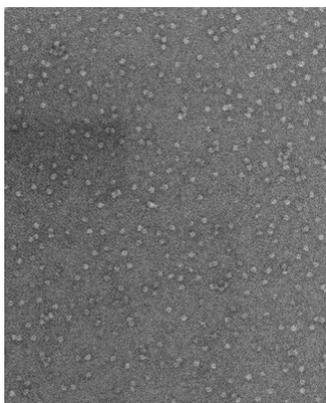


図 1 PEG2000 を用いた分散配置 $1.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$,

2)2次元シリコンナノディスクアレイによるミニバンド形成の確認と太陽電池試作(寒川、村山、岡田)

フェリチン(鉄コア:7nm)およびリステリアフェリチン(鉄コア:4.5nm)をテンプレートとし、直径を6.4nm~12nm、膜厚を2~10nmに制御されたシリコン量子ナノディスクアレイ構造の実現に成功した。この時、量子閉じ込め効果は直径方向および膜厚方向の両方で発現し、バンドギャップエネルギーは1.4 eV~2.3eVの範囲で高精度に制御できることを示した。また、2次元シリコンナノディスクにおける波動関数の重なり(ミニバンドの形成)は直径に依存することを明らかにし、**直径を6.4nmにした場合には、直径10nmに比べてミニバンド幅が広くなり光吸収係数が2.2倍になることを明らかにした。更に、中間層材料の効果についても検討を行い、バンドギャップがSiO₂(8.8eV)に比べて低いSiC(3.0eV)を用いるとミニバンド幅が更に広くなり、光吸収係数が更に2倍になることが分かった[4]。**

バイオテンプレートと中性粒子ビームエッチングにより作製したSiナノディスクアレイ構造における光励起キャリアダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光により明らかにした。発光緩和特性とその温度依存性の解析より、ナノディスク間において20ピコ秒程度以下の非常に速い時定数を持つトンネル効果による光励起電子の空間移動が生じていることを明らかにした。すなわち、ほぼ最密充填構造をとる高密度Siナノディスクアレイ構造において、ミニバンド的な波動関数の結合が生じている可能性がある。[5] また、SiO₂バリアを持つSiナノディスクに対してより高効率の太陽電池が作製可能なSiCバリア層の影響を調べた。バリア層作製条件の最適化を行うことにより、十分強い発光スペクトルが観測され、良好な結晶性を持つSiCバリア層が形成されていることがわかった。

3)バイオテンプレート極限加工によるGaAs量子ナノディスク構造の作製と光学評価(寒川、岡田、村山、伊藤)

量子ドットレーザーや量子ドット太陽電池を目指して昨年度確立したGaAs/AlGaAs量子井戸構造へのバイオテンプレート極限加工プロセスを平成23年度に新規に導入したラジカル前・後処

理を真空一貫で実現できる GaAs 中性粒子ビームエッチング装置により実現し、**中性粒子ビーム表面酸化、ラジカル処理と中性粒子ビームエッチングの組み合わせでより安定した GaAs 量子ナノディスク形成が可能となり、直径を 12nm~20nm の範囲で制御できることが分かった[1, 2]**。

原子状水素援用分子線エビタキシ(H-MBE)を用いて、中性粒子ビームエッチング(NBE)で作製した GaAs ナノディスク構造の GaAs/AlGaAs 埋め込み成長(再エビタキシャル成長)を行い、その発光特性を測定した。再成長で用いた試料は、4nm 厚の GaAs ナノディスクを含む GaAs/AlGaAs ナノピラー構造(直径 15 nm、高さ 50 nm、密度 $4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) で、エッチングマスクとして用いた試料表面の鉄コアを HCl 水溶液 (HCl:H₂O=1:10) によるウェット処理で除去した後、MBE チャンバに搬入した。原子状水素(圧力 $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$)を照射しながら試料の表面クリーニングを行った後、基板を回転しながら 20 nm GaAs/60 nm AlGaAs キャップ層を成長した。再成長後の表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した結果、表面ラフネスは 1.6 nm と比較的平坦な表面が得られており、原子状水素照射による表面平坦化ならびに基板回転の効果によってナノピラー構造の間を埋める形でキャップ層の成長が進行することが分かった。

4)量子ナノディスク解析技術の開発(寒川、伊藤)

ナノシリコン量子ドットやナノシリコンカラムでは酸化膜が表面に存在する。そこで酸化膜とシリコンの界面を特殊なESRで評価し、新しい界面欠陥を発見した[6]。

5)中性粒子ビームエッチングの GaN デバイスへの適用(領域内共同研究;寒川、藤岡)

藤岡チーム GaN に関する中性粒子ビームの無損傷加工の可能性に関して検討し、放射紫外線の波長が異なる Cl₂ および SiCl₄ ガスにおいて物理的な衝撃エネルギーが全く同じ場合でもプラズマエッチングに比べて中性粒子ビームエッチングはホール効果測定における電子移動度が圧倒的に高く維持されていることが分かった。この結果から中性粒子ビームエッチングの場合に紫外線照射による欠陥生成が抑制されていることによることを実証した。

6) デンドリマー金属錯体を用いた極限微細加工技術の開発(領域内共同研究;寒川、山元)

山元チームデンドリマー金属錯体をテンプレートとした極限微細加工の可能性に関して検討し、**鉄微粒子をマスクに 9nm シリコンピラーのエッチングが可能**であることが分かった。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1).Xuan-Yu Wang, Chi-Hsien Huang, Rikako Tsukamoto, Pierre-Andre Mortemousque, Kohei M. Itoh, Yuzo Ohno, and Seiji Samukawa, “Damage-free top-down processes for

fabricating two-dimensional arrays of 7 nm GaAs nanodiscs using bio-templates and neutral beam etching”, *Nanotechnology* 22, 365301 (9pp) (2011). (10.1088/0957-4484/22/36/365301)

2) Akira Wada, Kazuhiko Endo, Meishoku Masahara, Chi-Hsien Huang, and Seiji Samukawa, “Low activation energy, high-quality oxidation of Si and Ge using neutral beam”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 203111 (3pp) (2011). (10.1063/1.3592576)

3) I. Hanasaki, Y. Isono, B. Zheng, Y. Uraoka, and I. Yamashita Adsorption Density Control of Ferritin Molecules by Multistep Alternate Coating, *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 065201 (6 pp) (2011). (10.1143/JJAP.50.075102)

4) Mohd Fairuz Budiman, Weiguo Hu, Makoto Igarashi, Rikako Tsukamoto, Taiga Isoda, Kohei M. Itoh, Ichiro Yamashita, Akihiro Murayama, Yoshitaka Okada, and Seiji Samukawa, “Control of optical bandgap energy and optical absorption coefficient by geometric parameters in sub-10 nm silicon-nanodisc array structure”, *Nanotechnology* 23, 065302 (6pp) (2012). (10.1088/0957-4484/23/6/065302)

5) Takayuki Kiba, Yoshitaka Mizushima, Makoto Igarashi, Chi-Hsien Huang, Seiji Samukawa, and Akihiro Murayama, “Picosecond Transient Photoluminescence in High-Density Nanodisk Arrays Fabricated Using Bio-Nano-Templates”, *Appl. Phys. Lett.* 100, 053117 (4pp) (2012). (10.1063/1.3681793)

6) T. Matsuoka, L. S. Vlasenko, M. P. Vlasenko, T. Sekiguchi, and K. M. Itoh, “Identification of a paramagnetic recombination center in silicon/silicondioxide Interface”, *Appl. Phys. Lett.* 100, 152107 (3pp) (2012), (10.1063/1.3702785)

(3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)