

「プロセスインテグレーションによるナノシステム創製」

平成 21 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

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 研究分担グループ長：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、准教授）

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

ボトムアッププロセスのバイオテンプレート技術とトップダウンプロセスである中性粒子ビームエッチング技術を組み合わせたバイオテンプレート極限加工を用いて初めて実現できるシリコンおよび化合物半導体の無欠陥・均一・高密度・間隔制御ナノディスク構造を形成し、高効率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、中間層に SiC を用いた 3 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、高濃度 P 型基板に 4 層積層した理想的なシリコン量子ドット太陽電池構造を試作し、量子ドット層より $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の光電流を取り出すことに成功した。更に現在、n-SiC 基板の上に中間層に SiC 層を用いた 4 層 3 次元シリコンナノディスク構造および p-SiC 層を積層した太陽電池の試作を進めている。

一方、GaAs/AlGaAs 上へのフェリチン 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直接 PL が観察され、また、直径および厚さの幾何学的なパラメータによりバンドギャップを制御でき、PL 波長を制御できる量子サイズ効果を実現した。更に積層ナノディスクにおいて光励起可変ストライプ長法 (VSLM) によるモード利得測定を行いレーズングも確認された。現在、3 次元、GaAs ナノディスクレーザーの試作を開始している。

また、・領域内共同研究として、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 dendritic 金属錯体を用いた物質変換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)

大面積化には基板表面の親水性化、電荷制御が重要である。そこでシリコン表面の洗浄方法の選択・条件検討を行った。塗布方法としてはスピンコーティングを採用した。Ti 認識ペプチドを持つ TBF は、UV/Ozone 処理を行ったシリコン基板表面に Ti 基板とほぼ同じ密度で吸着できることが示された。これは数 nm スケールの TBF のマイナス電荷とシリコン基板のマイナス電荷間の反発を、Ti 認識ペプチドが持つオングストロームスケールの局在相互作用の吸着力が抑えていることを意味している。そのためさらなる高密度化にむけて Ti 認識ペプチドと基板との相互作用機構解明を開始した。今年度はペプチドのアラニン置換ミュータントを作製し、正負電荷アミノ酸が重要な要素であることが示唆されるデータ

を得た。スピニング法では、密閉容器による塗布時の溶液の乾燥抑制が重要で、均一化に有効であることも示された。また小型の球殻状タンパク質 Dps の塗布もスピニング手法で $1.3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の密度まで塗布が可能となった。

ポリエチレングリコール (PEG) コーティングによる 2 次元結晶化の技術では、以下のことが明らかになった。フェリチン間の近距離引力作用を発生させるためにカーボンナノホーン認識ペプチドをフェリチンに修飾することが必要である。次にカーボンナノホーンフェリチンとシリコン基板との緩い相互作用と横方向の自由度を持たせるために分子量 2000 程度の PEG コートが有効である。PEG はスピニングすることができ、数秒の 500 回転に続く 3000-5000 回転 90 秒塗布が有効であることが示された。

4. 5nm ナノ粒子内包 Dps タンパク質の大量生産の培養条件、精製条件探索を実施し、大量生産精製条件を確認した。

分子間距離の制御では、PEG 修飾フェリチンの分子間距離制御の出発点として、PEG 修飾フェリチンの吸着シミュレーションを行った。その結果、PE 修飾フェリチンはシリコン基板と強く相互作用する非可逆吸着を行い完全ランダム吸着であることが示された。この結果から短い PEG 分子修飾により分散を維持しつつ高密度化が可能となることが示された。次年度にはこの手法を発展させて近距離分散を実現する。また PEG 修飾フェリチンを用いて静電反発作用による分散配置により、長距離の分散配置も可能となることも示された。

6)

2) 3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、伊藤)

高効率な量子ドット太陽電池を実現するため、SiC を中間層にした 3次元シリコンナノディスク構造 (図 1) における光吸収効率および導電性の評価を行った。4~5層の積層で縦方向のミニバンドが形成され、光吸収効率および導電性が単層 2次元ナノディスクアレイ構造に比べ大幅に向上することを明らかにした (図 2)。^{1), 2)} この時、平面的な量子ドット間に形成されたミニバンドにより光吸収効率が向上し、4層積層でバンドギャップ以上の入射太陽光の約 50%程度を吸収できることを明らかにした。また、同時にキャリア導電性は主に垂直方向の量子ドット間に形成されるミニバンドにより一桁以上向上することも明らかにした。¹⁸⁾ また、3次元 Si 量子ナノディスクアレイ構造における光励起キャリアのダイナミクスを、ピコ秒時間分解発光分光により検討した。発光緩和特性の詳細な温度依存性の解析より、SiC 障壁高さに一致する熱活性化エネルギーを示す量子ディスク中のキャリアからの発光成分と、温度に依存しないトンネル効果により 10 ピコ秒程度の非常に速い時定数でディスク間を移動するキャリアの存在を明らかにした。²⁾ これらの結果は、ナノディスクアレイ構造におけるミニバンド形成とトンネル効果による光励起キャリアの超高速輸送現象を示しており、この SiC 障壁層を用いた 3次元 Si 量子ナノディスクアレイ構造は高性能の量子ドット太陽電池への応用に優れていること

がわかった。このことは、初めて超高効率量子ドット太陽電池が実現できる理想的な構造が作製できたことを示している。

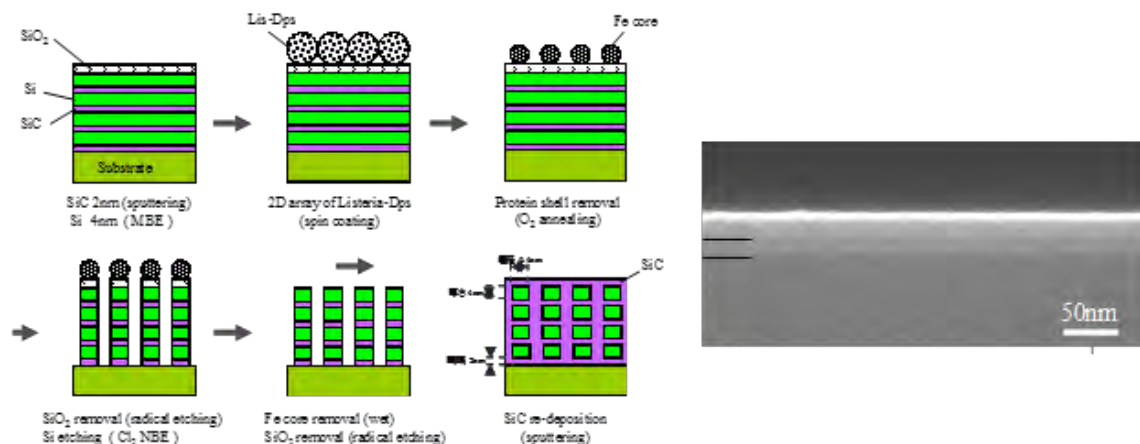


図1. 6.4nm径シリコンナノディスクアレイ構造とSiC薄膜サンドイッチ構造による積層構造とバイオテンプレート極限加工により形成した3次元シリコンナノディスク構造をSiC薄膜で埋め込んだ構造

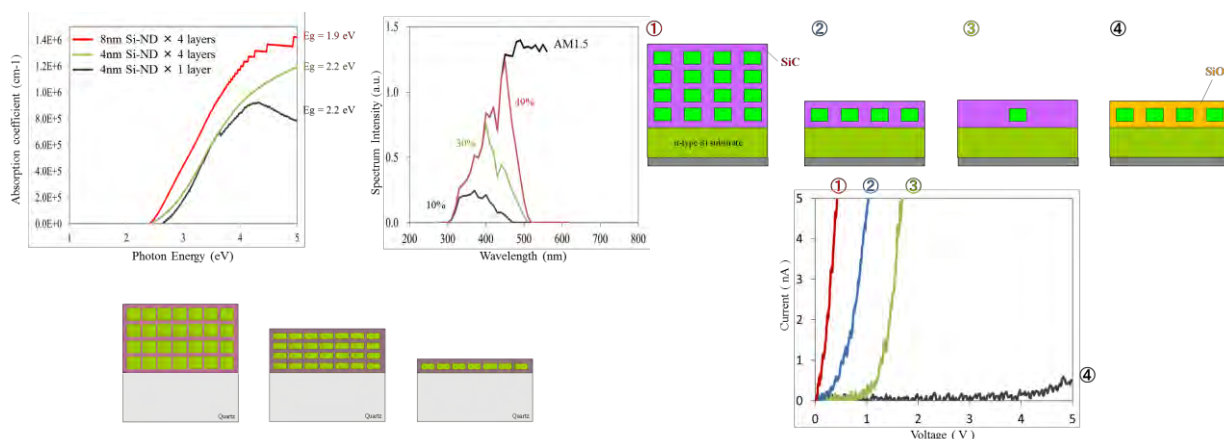
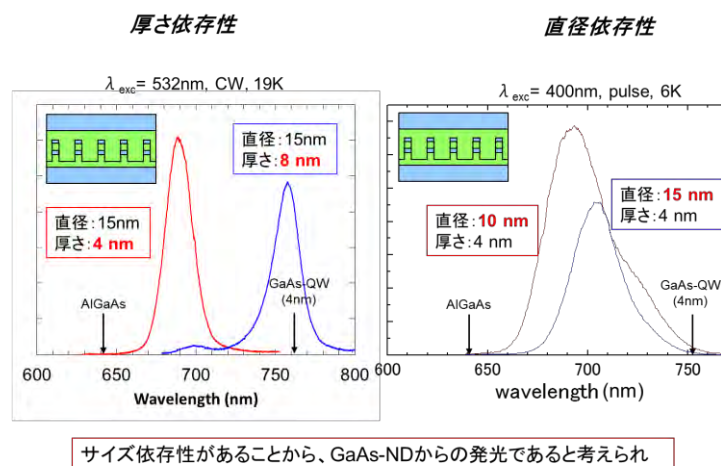


図2. 4層Si量子円盤アレイ構造とSiC中間層を組み合わせたシリコン量子ドット超格子構造における光吸収係数特性と電気伝導特性

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)

昨年度確立した GaAs ナノディスク(ND)構造の原子状水素援用分子線エピタキシによる GaAs/AlGaAs 埋め込み成長(再エピタキシャル成長)手法を用いて、ND の高さや直径をそれぞれ制御した試料の GaAs/AlGaAs 埋め込み成長(再エピタキシャル成長)を行い、フォトルミネッセンス(PL)測定により発光特性を評価した。試料は、直径を一定(15 nm)として高

さを 4 nm と 8 nm に変化させたものと、高さを一定(4 nm)として直径を 8 nm と 13 nm に変化させたものの 2 グループを作製した。高さ 4 nm と 8nm の ND 試料を比較すると、高さの低い 4nm の試料で約 70 nm PL ピークがブルーシフトし、また直径を減少させた場合も同様に約 10 nm の ピークブルーシフトが観察された (図 3)。¹³⁾



サイズ依存性があることから、GaAs-NDからの発光であると考えられる。

図 3. 原子状水素援用分子線エピタキシンによる GaAs/AIGaAs 埋め込み成長²⁾を行った GaAs ナノディスク構造における PL のサイズ依存性 (直径、高さ)

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Mohd Fairuz Budiman, Weiguo Hu, Makoto Igarashi, Rikako Tsukamoto, Taiga Isoda, Kohei M. Itoh, Ichiro Yamashita, Akihiro Murayama, Yoshitaka Okada, Seiji Samukawa, "Control of optical bandgap energy and optical absorption coefficient by geometric parameters in sub-10 nm silicon-nanodisk array structure", *Nanotechnology*, Vol.23, pp.065302-1-065302-6, 2012, (DOI: 10.1088/0957-4484/23/6/065302)
2. Takayuki Kiba, Yoshiya Mizushima, Makoto Igarashi, Chi-Hsien Huang, Seiji Samukawa, and Akihiro Murayama, "Picosecond transient photoluminescence in high-density Si-nanodisk arrays fabricated using bio-nano-templates", *Applied Physics Letters*, Vol.100, pp.053117-1-053117-4, 2012, (DOI: 10.1063/1.3681793)
3. Takuji Uesugi, Takeru Okada, Akira Wada, Keisuke Kato, Atsushi Yasuda, Shinichi Maeda, Seiji Samukawa, "The effects of polymer side-chain structure on roughness formation of ArF photoresist in plasma etching processes", *Journal of*

- Physics D: Applied Physics, Vol.45, pp.075203-1-075203-7, 2012,(DOI: 10.1088/0022-3727/45/7/075203)
4. Takuji Uesugi, Takeru Okada, Akira Wada, Keisuke Kato, Atsushi Yasuda, Shinichi Maeda, Seiji Samukawa, “Dependence of polymer main-chain structure on roughness formation of ArF photoresists in the plasma etching processes”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.45, pp.095201-1-095201-6, 2012, (DOI: 10.1088/0022-3727/45/9/095201)
 5. Tomohiro Kubota, Naoki Watanabe, Shingo Ohtsuka, Takuya Iwasaki, Kohei Ono, Yasuroh Iriye, Seiji Samukawa, “Numerical study on electron transfer mechanism by collision of ions at graphite surface in highly efficient neutral beam generation”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.45, pp.095202-1-095202-5, 2012, (DOI: 10.1088/0022-3727/45/9/095202)
 6. Rikako Tsukamoto, Makoto Igarashi, Seiji Samukawa, and Ichiro Yamashita, “Fast Two-Dimensional Ferritin Crystal Formation Realized by Mutant Ferritin and Poly(ethylene glycol) Modified SiO₂ Substrate”, *Applied Physics Express*, Vol.5, No.6, pp.065201-1-065201-3, 2012, (DOI: 10.1143/APEX.5.065201)
 7. Akira Wada, Rui Zhang, Shinichi Takagi, and Seiji Samukawa, “High-quality germanium dioxide thin films with low interface state density using a direct neutral beam oxidation process”, *Applied Physics Letters*, Vol.100, No.21, pp.213108-1-213108-3, 2012, (DOI: 10.1063/1.4719099)
 8. Akira Wada, Toru Sasaki, Shigeo Yasuhara, and Seiji Samukawa, “Super-Low-k SiOCH Film with Sufficient Film Modulus and High Thermal Stability Formed by Using Admixture Precursor in Neutral-Beam-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.5, pp.05EC01-1-05EC01-4, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.05EC01)
 9. Seiji Samukawa, Masaru Hori, Shahid Rauf, Kunihide Tachibana, Peter Bruggeman, Gerrit Kroesen, J Christopher Whitehead, Anthony B Murphy, Alexander F Gutsol, Svetlana Starikovskaia, Uwe Kortshagen, Jean-Pierre Boeuf, Timothy J Sommerer, Mark J Kushne, “The 2012 Plasma Roadmap”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.46, No.25, pp.253001-1-253001-37, 2012, (DOI: 10.1088/0022-3727/45/25/253001)
 10. Rii Hirano, Satoru Miyamoto, Masahiro Yonemoto, Seiji Samukawa, Kentarou Sawano, Yasuhiro Shiraki, and Kohei M. Itoh, “Room-Temperature Observation of Size Effects in Photoluminescence of Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si Nanocolumns Prepared by Neutral Beam Etching”, *Applied Physics Express*, Vol.5, pp.082004-1-082004-3,

2012, (DOI: 10.1143/APEX.5.082004)

11. Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Hiroshi Imamoto, Tomohiro Kubota, Kuniyuki Kakushima, Tsuyoshi Ikehara, Masakazu Sugiyama, Seiji Samukawa, and Gen Hashiguchi, "Modeling of the Vibrating-Body Field Effect Transistors based on Electro-Mechanical Interaction between Gate and Channel", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol.59, No.8, pp.2235-2242, 2012, (DOI: 10.1109/TED.2012.2199758)
12. Makoto Igarashi, Mohd Fairuz Budiman, Wugen Pan, Weiguo Hu, Noritaka Usami, and Seiji Samukawa", *Quantum dot solar cells using 2-dimensional array of 6.4-nm-diameter silicon nanodisks fabricated using bio-templates and neutral beam etching*", *Applied Physics Letters*, Vol.101, No.6, pp.063121-1-063121-3, 2012, (DOI: 10.1063/1.4745195)
13. Toshiyuki Kaizu, Yosuke Tamura, Makoto Igarashi, Weiguo Hu, Rikako Tsukamoto, Ichiro Yamashita, Seiji Samukawa, and Yoshitaka Okada, "Photoluminescence from GaAs nanodisks fabricated by using combination of neutral beam etching and atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy regrowth", *Applied Physics Letters*, Vol.101, pp.113108-1-113108-4, 2012, (DOI: 10.1063/1.4752233)
14. Akira Wada, Rui Zhang, Shinichi Takagi, and Seiji Samukawa, "Formation of Thin Germanium Dioxide Film with a High-Quality Interface Using a Direct Neutral Beam Oxidation Process", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.12, pp.125603-1-125603-5, 2012, (DOI: 10.1143/JJAP.51.125603)
15. Takayuki Kiba, Yoshiya Mizushima, Makoto Igarashi, Seiji Samukawa, and Akihiro Murayama, "Picosecond carrier dynamics induced by coupling of wavefunctions in a Si-nanodisk array fabricated by neutral beam etching using bio-nano-templates", *Nanoscale Research Letters*, Vol.7, pp.587-1-578-5, 2012, (DOI: 10.1186/1556-276X-7-587)
16. Koudo Nakaji, Hao Li, Takayuki Kiba, Makoto Igarashi, Seiji Samukawa, and Akihiro Murayama, "Plasmonic enhancements of photoluminescence in hybrid Si nanostructures with Au fabricated by fully top-down lithography", *Nanoscale Research Letters*, Vol.7, pp.629-1-629-5, 2012, (DOI: 10.1186/1556-276X-7-629)
17. Hiroshi Ito, Takuya Kuwahara, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, Seiji Samukawa, and Momoji Kubo, "Chemical Reaction Dynamics of SiO₂ Etching by CF₂ Radicals: Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.52, pp.026502-1-026502-9, 2012, (DOI:

10.7567/JJAP.52.026502)

18. Makoto Igarashi, Mohd Fairuz Budiman, Wugen Pan, Weiguo Hu, Yosuke Tamura, Mohd Erman Syazwan, Noritaka Usami and Seiji Samukawa, "Effects of formation of mini-bands in two-dimensional array of silicon nanodisks with SiC interlayer for quantum dot solar cells", *Nanotechnology*, Vol.24, pp.015301-1-015301-9, 2012, (DOI: 10.1088/0957-4484/24/1/015301)
19. Weiguo Hu, Mohd Fairuz Budiman, Makoto Igarashi, Ming-Yi Lee, Yiming Li, and Seiji Samukawa, "Modeling miniband for realistic silicon nanocrystal array", *Mathematical and Computer Modelling*, 2012, (in press, DOI: 10.1016/j.mcm.2012.11.012)
20. Takayuki Kiba, Kenta Suzaki, Hao Li, Makoto Igarashi, Seiji Samukawa, and Akihiro Murayama, "Surface/interface-related optical properties in Si nanodisks fabricated by neutral-beam etching using bio-templates", *Journal of Crystal Growth*, 2012, (in press, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.081>)
21. T. Matsuoka, L. S. Vlasenko, M. P. Vlasenko, T. Sekiguchi, and K. M. Itoh, "Identification of a Paramagnetic Recombination Center in Silicon/Silicon-Dioxide Interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 152107, 2012 (DOI: 10.1063/1.3702785)
22. T. Tanaka, Y. Hoshi, K. Sawano, N. Usami, Y. Shiraki, and K. M. Itoh, "Upper Limit of Two-Dimensional Hole Gas Mobility in Strained Ge/SiGe Heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, pp. 222102, 2012 (DOI: 10.1063/1.4723690)
23. Y. Shimizu, H. Takamizawa, Y. Kawamura, M. Uematsu, T. Toyama, K. Inoue, E. E. Haller, K. M. Itoh, and Y. Nagai, "Atomic-Scale Characterization of Germanium Isotopic Multilayers by Atom Probe Tomography," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp. 026101, 2013 (DOI: 10.1063/1.4773675)
24. Yoko Suzumoto, Mitsuhiro Okuda, and Ichiro Yamashita, "Fabrication of zinc oxide semiconductor nanoparticles in the apoferritin cavity", *Crystal Growth & Design* (2012) 12, 4130-4134, (2012) (DOI: 10.1021/cg3006376)
25. Koichiro Uto, Kazuya Yamamoto, Naoko Kishimoto, Masahiro Muraoka, Takao Aoyagi, Ichiro Yamashita, " Precise control of two-dimensional composition of proteins and nanoparticle conjugate for functional nanostructured material fabrication", *J Colloid Interface Sci.* 378(1), 44-50, (2012) (DOI:10.1016/j.jcis.2012.04.013)
26. Makoto Igarashi, Mohd Fairuz Budiman, Wugen Pan, Yusuke Hoshi, Weiguo Hu,

- Mohd Erman Syazwan, Kentarou Sawano, Noritaka Usami, Seiji Samukawa, “High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells Using 2-Dimensional 6.4-nm-Diameter Si Nanodisk with SiC Interlayer”, Proceedings of 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2012, (CD-ROM 等)
27. Weiguo Hu, Mohd Fairuz Budiman, Makoto Igarash, Ming-Yi Lee, Yiming Li, and Seiji Samukawa, ”In-Plane Miniband Formation of Si Nanodisk and Its Application in Intermediate-Band Photovoltaics”, Proceedings of 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2012 (CD-ROM 等)
28. Yosuke Tamura, Makoto Igarashi, Mohd Erman Fauzi, Rikako Tsukamoto, Toshiyuki Kaizu, Takayuki Kiba, Ichiro Yamashita, Yoshitaka Okada, Akihiro Murayama, and Seiji Samukawa, “High-density and Sub-20-nm GaAs Nanodisk Array Fabricated Using Neutral Beam Etching Process for High Performance QDs Devices”, Proceedings of 12th International Conference on Nanotechnology, 2012, (CD-ROM 等)
29. Akira Wada, Rui Zhang, Shinichi Takagi, Seiji Samukawa, “Thin Germanium Dioxide Film with a High Quality Interface Formed in a Direct Neutral Beam Oxidation Process”, Proceedings of The 42nd European Solid-State Device Research Conference, 2012, (CD-ROM 等)
30. Makoto Igarashi, Weiguo Hu, Mohd Erman Syazwan, and Seiji Samukawa, “Enhancement of Electrical Conductivity by Miniband Formation In Silicon Quantum Dot Superlattice Structure”, Proceedings of 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012 (CD-ROM 等)
31. Seiji Samukawa, “Quantum Dots Super-lattice Structure for Solar Cells Utilizing a Bio-template and Damage-free Neutral Beam Etching”, Proceedings of IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, 2012, (CD-ROM 等)
32. Akira Wada, Tomohiro Kubota, Yuuki Yanagisawa, Batnasan Altansukh, Kazuhiro Miwa, Takahito Ono, and Seiji Samukawa, “3-Dimensional and Damage-Free Neutral Beam Etching for MEMS Application”, Proceedings of IEEE Sensors 2012 Conference, 2012, (CD-ROM 等)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 8 件)