

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. 研究実施の概要

(シリコンナノディスク応用)

・研究代表者・寒川と研究分担者・岡田、村山は、既に確立されている2次元シリコン量子ナノディスクアレイ構造およびその積層構造において障壁として SiO_2 (伝導帯の障壁高さ 3.2eV)および SiC (同 0.5eV)など障壁高さが異なる材料を用いて光吸収・時間分解分光・フォトルミネッセンス測定することで、量子サイズ効果、ミニバンド形成による吸収波長の広がりやキャリア移動度との関連などの量子効果を確認した(図1)。その結果に基づいて2次元シリコン量子ナノディスクアレイ太陽電池の設計指針を明らかにした。また、領域内共同研究として浦岡チームと共同して、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検討も実施した。

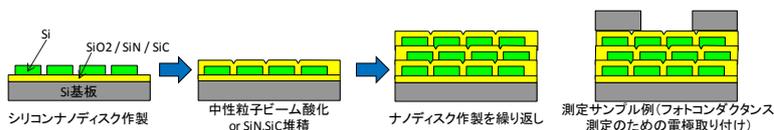


図1 シリコン2次元ディスクアレイの積層構造の試作と量子効果測定

(化合物半導体ナノディスク応用)

化合物半導体ナノディスク構造作製のキーポイントは1) GaAs系半導体基板に対してシリコン同様任意にフェリチンを配置できる表面状態を確立すること、2) シリコンより脆弱なGaAs系半導体基板に対しても損傷なく加工することである。

・研究代表者・寒川と研究分担者・山下により、GaAs・AlGaAsなどの化合物半導体基板表面を中性粒子ビーム酸化することでフェリチン二次元結晶作製法を開発した。中性粒子ビーム酸化された基板表面にてフェリチン表面へのペプチド付加などの修飾、溶媒のイオン種やイオン強度を制御する方法(図2)で、フェリチン・フェリチン間およびフェリチン・基板間の相互作用を制御し、さらにフェリチンの基板上展開吸着を制御して、高精度な二次元結晶化を行なった。

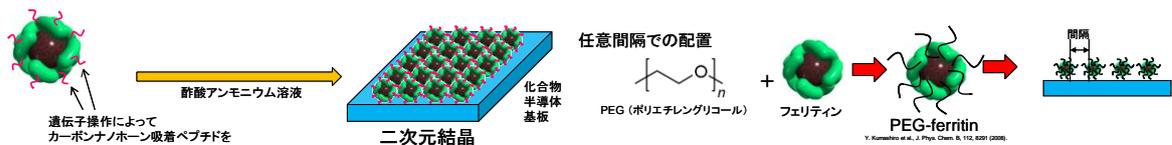


図2 鉄内包蛋白質のシリコンおよび化合物半導体基板上への任意配置方法の検討

・研究代表者・寒川は研究分担者・岡田、伊藤の協力により格子整合系のAlGaAs/GaAsや酸化による劣化がなくより安定している材料として歪み補償系のGaAsP/InGaAsの単層量子井戸構造を用いて無損傷・高精度エッチングおよび光劣化を防ぐエッチング側壁表面パシベーション技術を開発した。

・表面ダメージ評価にあたっては研究分担者・伊藤・村山によりフォトルミネセンス(PL)スペクトル、強度、励起子寿命測定を行い、最適エッチング・表面パシベーション技術(酸化、窒化、硫黄化)を検討した。

・表面が中性粒子ビーム酸化されたAlGaAs/GaAsの単層量子井戸基板上に研究分担者・山下によりフェリチンおよびリステリアフェリチンを用いて7-4.5nm径鉄微粒子を高密度に間隔制御して2次元配置し、この鉄微粒子をマスクに、研究代表者・寒川により無損傷・高均一・高密度GaAs量子ナノディスクアレイの作製を実現した。

・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を実証した。

§2. 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)「3次元ナノディスク構造形成」サブグループ(バイオテンプレート形成)

① 研究分担: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 研究分担グループ長: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 研究分担グループ長: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 研究分担グループ長: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

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

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における電氣的・光学的特性を明らかにし、量子ドット太陽電池への可能性を検討した。また、2次元 GaAs ナノディスクアレイ構造作製プロセスを確立した。

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(寒川、山下)

量子太陽電池へ向けた、フェリチンのシリコン上への多価イオンフリーの直接 2 次元結晶化において、寒川が提案したシリコン表面に中性粒子ビームにより形成した酸化膜が高密度 2 次元配置に適することを見出した。これによりシリコン基板上で大面積 2 次元高密度配置がスピコート法で実現できた[3]。この要因はシリコン熱酸化膜と中性粒子ビーム酸化膜ではその親水性の差異が大きく、中性ビーム酸化膜の高い親水性が寄与していると結論された。さらに、フェリチンの最終的な吸着を支配すると考えられる疎水性相互作用を制御するため、フェリチンの4回対称軸付近の疎水性アミノ酸パッチを親水性アミノ酸で置換する遺伝子操作を行ったものなど複数の変異体フェリチンを設計、作製、精製した。そのうち4回対称部位の吸着を阻害し、3回対称表面での吸着を促進する変異体フェリチンを用いたスピコートによる展開方法で、数百 nm 程度の周期構造ドメインが空隙などを介して隣接した配置が得られるようになった。しかしながら、ドメイン間にある空隙の解消や大面積化がスピコート法では困難なことから、展開方法の検討を実施し、移動集積法が大面積化に適することを見出した。量子ドットレーザー実現へ向けた光学的に分離されたナノディスク実現のため、フェリチン表面に高分子ポリマーPEGを化学修飾して基板上吸着フェリチン間の間隔制御を試みた。フェリチン間の間隔は、イオン強度が低い場合PEGの分子量およびイオン強度とフェリチン濃度のバランスで間隔制御が実現できることが実験的に示された。現在低濃度のフェリチンを用いて粒子間隔 20nm 程度の制御が再現性良く実現可能となっている。また、量子井戸の微小化を進めるため、より小型のリステリアフェリチンによる 4.5nm 径鉄微粒子の高密度2次元配置も検討を進めた結果、現在再現性良く配置可能となっている。

GaAs 上へのフェリチン2次元結晶化に関して、Si 同様に酸素中性粒子ビームによる表面酸化の効果を検討し、Si 表面同様に酸化することで負電位が高くなるとともに親水性が上昇し、大面積フェリチン2次元結晶が実現できることが分かった。[3]

2)2次元シリコンナノディスクアレイによる光学的測定と積層構造(寒川、村山、岡田)

既に形成方法が確立された無欠陥・均一・高密度シリコンナノディスク構造における光学的特性を UV-Visを用いて測定した。ディスク膜厚および直径の二つのパラメータを制御することで量子閉じ込め効果を独立に制御できることを初めて明らかにした。10⁵ cm⁻¹以上の吸収係数が得られ、高効

率光吸収が実現できている。さらに、量子井戸構造とは異なり膜厚方向および直径方向の量子閉じ込め効果を融合した強い量子閉じ込め効果を有しており、直径を6nm-12nm、膜厚を2nm-8nmまで変化させることでバンドギャップを2.2eV~1.3 eVで制御できることがわかった。[4] また、表面酸化によってSiO₂障壁層を形成したSiナノディスク構造における電子・励起子ダイナミクスをピコ秒フォトルミネッセンス測定により明らかにした。その結果、従来のSiナノ構造において知られている界面欠陥構造などに由来する数十ナノ秒からマイクロ秒の発光寿命に対して、Si量子ナノ構造に本来期待されている擬直接遷移型バンド構造を反映したピコ秒領域の発光寿命成分を検出した。このような超高速・高効率の電子・励起子再結合特性は、Siナノディスクにおいてもレーザー利得を得ることができる可能性を示唆している。また、発光緩和特性の解析より、ナノディスク間において数十ピコ秒の時定数を持つ光励起電子の移動が生じていることを明らかにした。すなわち、ミニバンド的な波動関数の重なりが生じている可能性がある。そこで、同構造において、ナノディスクの密度の異なる試料の導電性原子間力顕微鏡(AFM)測定を行い、電気伝導特性の変化からナノディスクアレイにおけるミニバンド形成を評価した。低密度の試料と比較して、高密度の試料では電気伝導度が高く、さらに非線形のステップを有した特徴的な電気伝導特性を示していることから、ナノディスクアレイにおける電子のカップリングによるミニバンド形成が示唆され、太陽電池セルへの展開でミニバンドを介した2段階の光吸収による高い光電変換効率の実現が期待されることが裏つけられた。更に高効率ミニバンド形成を実現できると予想されるSiC障壁層を形成したSiナノディスク構造の検討を進めており、5nm以下の膜厚においてバンドギャップが2.7-3.0eVのSiC薄膜形成が実現できた。そこで、SiC/Siナノディスク構造にてUV-Visを用いて光吸収特性を測定した。その結果、光の吸収端はシリコンナノディスク構造で決まるが、中間層にSiCを用いることにより低波長側の光の吸収係数が大幅に上昇することが分かった。また、上述のSiO₂障壁試料と同様の導電性AFM測定を行った結果、SiO₂障壁と比べてSiナノディスク密度による電気伝導度の変化がより顕著に観察され、高密度試料では表面全体に渡って高い電気伝導度が得られた。今後、SiC/Siナノディスク構造にて光学的電気的評価を進める予定である。

3)化合物半導体材料へのバイオテンプレート極限加工の適用とPL評価(寒川、岡田、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 GaAs/AlGaAs 量子井戸構造へのバイオテンプレート極限加工の適用を行った。1) で実現したフェリチン2次元結晶から鉄コアマスクを形成するためにたんぱく質除去工程、表面酸化膜除去工程、エッチング工程、表面パッシベーション工程、再エピタキシャル工程の確立を実現した。たんぱく質除去工程は Si では熱処理を用いていたが、GaAs 基板は 400℃以上の熱処理に弱く、280℃程度の酸素ラジカル処理技術を開発した。また、表面酸化膜除去およびエッチング後のパッシベーション工程は低温水素ラジカル処理で実現できることが分かった。Ar/Cl 混合中性粒子ビームにより 10nmGaAs 量子ナノディスク形成に成功している。[2] 現在、GaAs ナノディスク形成後の GaAs/AlGaAs キャップ層の再成長プロセスの最適化を行っている。再成長プロセスでは、結晶欠陥および表面ラフネスの抑制が不可欠であり、まずキャップ層成長条件による表面ラフネスの変化について検討を進めた。再成長で形成された

GaAs/AlGaAs 層は多結晶であったが、成長表面における原子種のマイグレーションを抑制した条件でラフネスが低減する傾向が見られた。今後再成長プロセスの更なる検討によって、多結晶ではなく単結晶の GaAs/AlGaAs 成長の実現を目指す。

4)量子ナノディスク解析技術の開発(寒川、伊藤)

化合物半導体微細構造のフォトルミネッセンス(PL)・電子磁気共鳴評価:マイクロ PL 装置を新たに購入・設置し、位置分解能 1 ミクロン程度の精度で二次元 PL マッピングを実施できるようにした。この装置を用いて、GaAs ラインアンドスペース試料 20 種類、GaAs/AlGaAs ヘテロ構造ラインアンドスペース試料 20 種類、GaAs/AlGaAs ヘテロナノディスク構造6種類等を測定評価した。このなかで GaAs ラインアンドスペース試料に関しては NBE と RIE で顕著な表面欠陥の差異が認められ、NBE が優れていることを見いだした。電子磁気共鳴に関しては、表面に光を照射し、電子-ホール対を生成した上で、表面欠陥による電子磁気共鳴により変化する電気伝導の変化を検知することを目指した。まだ欠陥検知には至っていないが、鉄をイオン注入して表面の常磁性欠陥を増やすなどの工夫を継続している。

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)

領域内共同研究として藤岡チーム 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、プラズマエッチングを行なった場合に比べて PL 強度が10倍高く、ホール効果測定においても電子移動度が圧倒的に高く維持されていることが分かり、化合物半導体でも中性粒子ビームプロセスはプラズマエッチングプロセスに比べ圧倒的に低損傷が実現できることが分かった。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1).Makoto Igarashi, Chi-Hsien Huang, Takashi Morie, and Seiji Samukawa, “ Control of Electron Transport in Two-Dimensional Array of Si Nanodisks for Spiking Neutron Device”, Applied Physics Express, 3, 085202 (2010)

2).Xuan-Yu Wang, Chi-Hsien Huang, Yuzo Ohno, Makoto Igarashi, Akihiro Murayama, and Seiji Samukawa, “Defect-Free Etching Process for GaAs/AlGaAs Hetero-Nanostructure using Chlorine/Argon Mixed Neutral Beam”, Journal of Vacuum of Science and Technology B, 28, 1138 (2010)

- 3).Makoto Igarashi, Rikako Tsukamoto, Chi-Hsien Huang, Ichiro Yamashita, and Seiji Samukawa, “Direct Fabrication of Uniform and High Density Sub-10-nm Etching Mask using Ferritin Molecules on Si and GaAs Surface for Actual Quantum-Dot Superlattice”, *Applied Physics Express*, 4, 015202 (2011)
- 4).Chi-Hsien, Xuan-Yu Wang, Makoto Igarashi, Akihiro Murayama, Yoshitaka Okada, Ichiro Yamashita, and Seiji Samukawa, “Optical Absorption Characteristic of Highly Ordered and Dense Two-dimensional Array of Silicon Nanodisks”, *Nanotechnology*, Vol. 22, 105301(2011).
- 5).B. Zheng, N. Zettsu, M. Fukuta, M. Uenuma, T. Hashimoto, K. Gamo, Y. Uraoka, I. Yamashita and H. Watanabe, “Versatile protein-based bifunctional nano-systems (encapsulation and directed assembly): Selective nanoscale positioning of gold nanoparticle-viral protein hybrids”, *Chem. Phys. Lett.*, **506**, 76–80 (2011).