

バイオナノプロセスを用いたIV族系半導体 ナノクリスタルの作製と精密制御の研究

中間 勇二

2008年3月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 半導体ナノクリスタルの物性	3
1.3.1 半導体ナノクリスタル	3
1.3.2 半導体ナノクリスタル内の電子状態	4
1.4 本研究の課題	7
1.5 本論文の構成	8
第2章 バイオナノプロセスおよび Si 極薄膜ナノマスクの作製	9
2.1 はじめに	9
2.2 半導体ナノクリスタルの 2 次元超格子構造作製方法	9
2.3 本研究で用いた主な装置	11
2.4 バイオナノプロセス	12
2.4.1 フェリチンの特徴	13
2.4.2 フェリチンの精製	14
2.4.3 フェリチンの吸着	15
2.5 フェリチンの領域選択吸着	18
2.5.1 フェリチンの領域選択吸着プロセス	18
2.5.2 領域選択吸着の結果	21
2.6 フェリチンの外側タンパク質の除去	23
2.6.1 外側タンパク質除去条件	23
2.6.2 外側タンパク質除去の評価	24
2.7 フェリチン鉄酸化物コアを用いた Si 極薄膜ナノマスクの作製	26
2.7.1 フェリチン鉄酸化物コアを用いた Si 極薄膜ナノマスク作製プロセス	26
2.7.2 Si 極薄膜ナノマスクの作製と評価	28
2.8 考察	31
2.9 まとめ	31

第3章 フェリチン鉄酸化物コアを用いた

β -FeSi₂ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御・・・33

3.1	はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	33
3.2	β -FeSi ₂ の成長方法・・・・・・・・・・・・・・・・	33
3.3	フェリチン鉄酸化物コアを用いた β -FeSi ₂ ナノクリスタルの サイズ、位置制御プロセス・・・	34
3.4	鉄酸化物コアの還元と a-Si 薄膜の形成と評価・・・・・・・・	35
3.5	埋め込み SPE による β -FeSi ₂ ナノクリスタルの成長・・・・・・・・	38
3.6	β -FeSi ₂ ナノクリスタルの評価・・・・・・・・・・・・・・・・	39
3.7	考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	42
3.8	まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	44

第4章 Si 極薄膜ナノマスクを用いた

Si ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御・・・45

4.1	はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	45
4.2	Si ナノクリスタルの形成方法・・・・・・・・・・・・・・・・	46
4.3	イオン注入法とレーザアニールによる Si ナノクリスタルのサイズ制御	46
4.4	超低加速イオン注入法・・・・・・・・・・・・・・・・	48
4.4.1	イオン注入シミュレーションの結果と評価・・・・・・・・	49
4.4.2	FIBDD 装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	50
4.4.3	超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタルの形成プロセス	51
4.4.4	超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタルの形成と評価・・・	52
4.5	Si 極薄膜ナノマスクとレーザアニールにより 精密にサイズ、位置制御された Si ナノクリスタルの形成と評価・・・	56
4.6	考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	59
4.7	まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	60

第5章 Si 極薄膜ナノマスクを用いた

Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御	61
5.1 はじめに	61
5.2 Ge _{1-x} C _x の成長方法	61
5.3 S-K モード成長を利用した Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの成長	62
5.3.1 真空アークプラズマガン	62
5.3.2 S-K モード成長による Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの成長プロセス	63
5.3.3 S-K モード成長による Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの成長と評価	64
5.4 Si 極薄膜ナノマスクを用いた Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの サイズ、位置の精密制御	71
5.4.1 Si 極薄膜ナノマスクを用いた Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの サイズ、位置の精密制御プロセス	71
5.4.2 Si 極薄膜ナノマスクにより精密制御された Ge _{1-x} C _x ナノクリスタルの成長と評価	74
5.5 考察	80
5.6 まとめ	82
第6章 結論	84
6.1 本研究の成果	84
6.2 今後の課題	88
6.3 まとめ	89
謝辞	90
参考文献	92
研究発表目録	94

第1章 序論

1.1 本研究の背景

近年、半導体微細加工技術の進歩によって Si のサブミクロンオーダーでの加工が可能となったが、半導体の集積密度が約 18 ヶ月で倍増し、LSI の処理能力が倍になるムーアの法則に従った半導体の微細化は、リソグラフィーなどの半導体製造プロセス（トップダウン方式）の物理限界に達すると言われている。そこで、原子、分子をコントロールして数 nm の構造を作製するボトムアップ方式を用いた、より微細な構造を持つデバイスによる量子効果、新機能の発現が期待されている。また、LSI の微細化が進むにつれて、LSI 内部の金属配線による発熱や遅延が大きな問題となっている。この問題を解決するために、素子内部の回路は従来通り電子によって、LSI 内部の素子間は金属配線ではなく光で結ぶ、マイクロ波とフォトニクスが融合した光インターコネクション[1]が提案された。しかし、これまで発光材料は Si 基板上に成長できない III-V 族系半導体（GaAs など）が主流となっており、Si 基板上に成長可能な IV 族系半導体（Si、Ge など）での発光素子の作製が望まれている。IV 族系半導体材料での発光素子の作製は 1990 年にイギリスの防衛研究所から発表された、シリコン基板の電気化学的エッチングにより形成したポーラスシリコンからの可視領域発光[2]以降盛んに行われてきたが[3,4]、IV 族系半導体には間接遷移型が多く発光効率は低くなっており、何らかのブレイクスルーが望まれている状況である。これまでに発光効率を高める方法として、ナノ構造形成による電子の閉じ込めや超格子構造によるサブバンドの形成が提案されている。これらの提案では、電子のド・ブロイ波長に近いサイズである 1-20 nm 程度のサイズで、微結晶のボーア半径の 5 %以下のサイズ分散を持つナノクリスタルを 0.5-10 nm の間隔で均一に並べた構造（close-packed nanocrystal assemblies や nanocrystal superlattices、2 次元超格子などと呼ばれている[5-7]。以下、この構造を 2 次元超格子と呼ぶことにする）を作製することによって、ナノクリスタル間の相互作用に起因した新たなバンド形成（サブバンド）による発光効率の増加や発光波長のシフトなどの新規物性が発現すると予測されている。また、この 2 次元超格子構造は量子コンピューティングの基本素子となる量子ビット等にも必要不可欠となっており、この構造の実現は、発光素子だけではなく新しい機能デバイスを創出できる可能性がある。この 2 次元超格子構造を作製する方法として、微細加工技術などの大きなサイズの材料を切り崩して小さな材料を作る「トップダウン法ナノテクノロジー」と自己組織化などの小さなサイズの材料を組み合わせる大きな材料を

作る「ボトムアップ法ナノテクノロジー」が考えられる。現在のところ、トップダウン法を用いる場合、数 10 nm のオーダーでナノクリスタルのサイズ、位置制御を行うことは可能になったが、10 nm 以下のサイズを持つ半導体ナノクリスタルを作製することが難しく、さらにサイズと位置を同時に精密制御することは非常に困難である。一方、10 nm 以下のナノクリスタルを作製する方法として、自己組織化を利用したレーザアブレーション [8] や chemical vapor deposition (CVD) によるナノクリスタルの形成 [9] が知られているが、この方法では 10 nm 以下のサイズのナノクリスタルを作製できたとしても、均一なサイズのナノクリスタルの作製や、その位置の制御は非常に難しい。

1.2 本研究の目的

本研究ではIV族系高効率発光デバイスや量子コンピューティング素子への可能性を追求するために、IV族系半導体材料ナノ構造形成による電子の閉じ込めや超格子構造によるサブバンドの形成を目指す。この目的のためには 10 nm 以下で半導体ナノクリスタルのサイズ、位置の制御を行うことが必要であるが、従来のトップダウン法やボトムアップ法のみで実現することは困難であり、トップダウン法とボトムアップ法の融合した新しいナノテクノロジーの開発が不可欠である。そこで従来のトップダウン法である結晶成長法やイオン注入法と、ボトムアップ法であるバイオナノプロセスを融合させた新しいナノテクノロジーを提案した。この方法は 2 次元超格子構造を作製できるだけでなく、様々な種類の結晶に適用可能な高い汎用性を持った方法となっている。また、現段階では光インターコネクションや量子コンピューティングに用いられる素子材料は 1 つに絞られていないため、結晶作製方法が異なり、かつ、発光波長に利点があるIV族系半導体結晶に提案手法を適用し、2 次元超格子構造の作製を目指した。

- (1) Si 基板上にエピタキシャル成長が可能であり、結晶の成長方向により直接遷移型半導体になり、発光波長が光ファイバー最低減衰帯域の 1.5 μm である $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタル。結晶作製方法は固相成長法 (solid phase epitaxy (SPE))。
- (2) 高いポテンシャルウェルを持つ SiO_2 内に閉じ込められることにより、強い閉じ込め効果が得られ、また、可視領域発光が確認されている Si ナノクリスタル。結晶作製方法はイオン注入法。

(3)Si 基板上にエピタキシャル成長が可能であり、置換位置 C 組成 x が $4 \leq x \leq 11\%$ の時、直接遷移型に変わる $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル。結晶作製方法は分子線エピタキシー法 (molecular beam epitaxy:MBE)。これらの 3 種の半導体ナノクリスタルの作製および制御技術を開発し、2 次元超格子を作製、利用した発光デバイスや量子情報デバイスへの適用を目指す。

1.3 半導体ナノクリスタルの物性

本節では半導体ナノクリスタルの位置、サイズ制御を行い、2 次元超格子構造作製の際に必要な物性理論について述べる。

1.3.1 半導体ナノクリスタル

数ナノメートルサイズの半導体ナノクリスタルは、量子井戸と量子細線の延長上で研究が行われてきた。量子井戸、量子細線、量子ドットはそれぞれ 1 次元、2 次元、3 次元の量子閉じ込めとなっており、量子ドット、つまり半導体ナノクリスタルは 0 次元の電子構造を持ち、最も強い量子閉じ込め効果を受ける。これまでバルク結晶、および分子、原子について詳しい研究が進められてきたが、半導体ナノクリスタルはこれらマクロとミクロの中間的なメゾスコピック系である。これら、低次元の量子閉じ込めに関する研究が進められる中、アハロノフ・ボーム効果、バリステック伝導、単一電子輸送現象などの量子効果が確認されてきた。この特徴的な第 3 の系とも言える半導体ナノクリスタルは、量子井戸や量子細線とは異なり $10^3 \sim 10^6$ 個程度の少数の原子から構成され、表面や界面を構成する原子数はナノクリスタル全体の数%から数十%にも達する。このため、半導体ナノクリスタル中の電子状態は界面や周囲の影響を大きく受け、特異な物理的効果を発現する。また、ナノクリスタル中の電子、正孔、励起子の振る舞いは、バルク結晶における場合とも異なる。これは、電子、正孔ないし励起子が微結晶内部に空間的に閉じ込められるからである。半導体ナノクリスタルは、様々な作製方法が考案されており、コロイドとして溶液中に結晶成長させる方法、MBE 法、metal organic chemical vapor deposition(MOCVD)法、陽極酸化法、そして、イオン注入法などがある。これらの方法で作製された半導体ナノクリスタルはマトリクスの影響を受ける。これは、半導体ナノクリスタルとマトリクスの境界面におけるボンドの差異や、誘電率の違いにより影響を受けると考えられる。

1.3.2 半導体ナノクリスタル内の電子状態

2次元超格子構造を有したナノクリスタルには、以下の光学特性向上の利点が存在すると考えられる。

1. 発光効率の向上
2. 状態密度の尖鋭化
3. 均一サイズ制御による狭い発光スペクトル幅
4. ナノクリスタル間の相互作用によるサブバンドの形成

間接遷移半導体においてもナノクリスタル化することによって発光効率が向上する可能性がある。代表的な間接遷移半導体であるSiはナノクリスタル化することにより発光することが知られている。また、状態密度の尖鋭化であるが、ナノクリスタル化することによってキャリアの閉じ込めが起こり、キャリアの三次元方向への自由度がなくなるため、状態密度が特定のエネルギー準位に離散化される。また、2次元超格子構造作製により均一なサイズを持つナノクリスタルを作製することにより発光の波長幅 $\Delta\lambda$ が非常に狭い発光スペクトルが得られる。

図1-1(a)、(b)にナノクリスタル構造のエネルギーバンドと状態密度を示す。ナノクリスタル化により、まずポテンシャルウェルができ、電子が閉じ込められ、ナノクリスタルのサイズがド・ブロイ波長程度になると、量子効果によりエネルギー準位が離散化される。さらにナノクリスタル間の間隔が近づく、ナノクリスタルから染み出した波動関数が干渉し、エネルギー準位の縮退が解け、サブバンドが形成される。

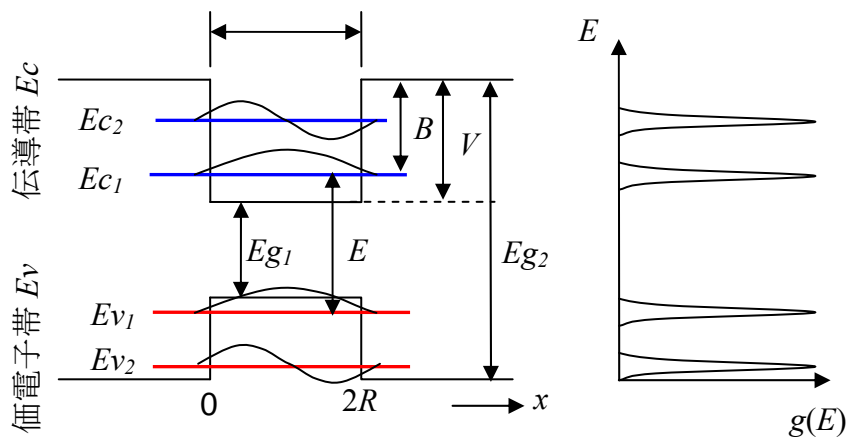


図 1-1 (a) 1次元量子井戸構造のエネルギーバンド図
(b) 状態密度 $g(E)$

球状の量子ドットによるポテンシャル中の電子の全波動関数 $\varphi_{n,l,m}$ を式(1.1)に示す[10]。球対称性から動径成分 $u_{n,l}$ と角度成分 Y_{lm} に変数分離形で書ける。

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.1)$$

また、対応するシュレステインガー方程式は次式のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m^* r^2} l(l+1) \right] u(r) = E u(r) \quad (1.2)$$

$V(r)$ はポテンシャルエネルギー、 m^* はキャリアの質量である。固有関数 $u(r)$ 、固有値 E は主量子数 n 、軌道角運動量量子数 l 、磁気角運動量量子数 m の3つの量子数で規定される。このとき、ドット周囲のポテンシャルエネルギーを無限大とし、動径部分の1次元シュレステインガー方程式を解くとエネルギー固有値は次のように求まる。

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2m^* R^2} \quad (1.3)$$

R はナノクリスタルの半径、 ξ_{nl} は l 次の球ベッセル関数の n 番目の解である。式

(1.3)よりナノクリスタル構造に形成されるサブバンドのエネルギー準位 E_{nl} が求まる。3次元の閉じ込めは、ナノクリスタルの半径 R と励起子のボーア半径 a_B との大小関係によりモデルが決定する。

2次元超格子構造の作製を試みる3種類の半導体ナノクリスタルのボーア半径 a_B は4.0~6.0 nmである。本研究に用いる球状のナノクリスタルの半径 R は1.5-3.5 nmであるので、 $R \ll a_B$ である強い閉じ込めのモデルが成り立つ。この場合のナノクリスタルにおける励起子の最低エネルギー状態 E は以下の式で表される。

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_R \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.5)$$

ここで、 E_g はバルク半導体結晶のエネルギーギャップ、 e はキャリアの電荷、 ϵ は半導体ナノクリスタルの誘電率、 E_R は励起子のリュードベリ・エネルギー、 m_e^* は電子の有効質量、 m_h^* はホールの有効質量である。右辺の第3項は閉じ込めにより電子・正孔間の距離が近づくことによって生じるクーロンエネルギーであり、第4項は相関エネルギーである。図1.1に示した一次元 (x 方向) のエネルギーバンド図において E 、 E_g 、 R は1.4式に対応しており、 $R \ll a_B$ である強い閉じ込めのモデルでは、最低エネルギー状態 E は離散的な値を取る。

次に2次元超格子構造について考察を行う。ここでは単純化のために1次元超格子構造 (x 方向) をモデルとした。ナノクリスタルが周期的に形成されることにより図1-2のような超格子構造を形成し、ドット間の波動関数の相互作用により縮退が解けてサブバンドが形成され、新たな光学特性が得られる可能性がある。サブバンドの形成は、隣接するドット内の量子準位に結合が生じ、縮退していた量子準位が分裂し、幅を持つために起こる。図1-2のように組成変化が周期 L の周期構造をとると、キャリアの波数 $k(x)$ が原子配列によるブラッグ反射の他に周期 L によるブラッグ反射が起こる。このときの条件は、 π/L の整数倍に等しい場合である。このため、バンド内に禁制帯が生じ、サブバンド ΔE_n が生じる。

図1-2に示すような超格子構造において x 方向のみを考えた場合、1次元超格子におけるサブバンドのエネルギー分散関係 $E_x(k_x)$ は、Kronig Penneyの解析で求められる[11]。 $E_x < V$ の状態に対し、次式を解くことにより与えられる。

$$\begin{aligned} \cos k_x L = \cos \frac{\sqrt{2m^* E_x}}{\hbar} L_w \cosh \frac{\sqrt{2m^* (V - E_x)}}{\hbar} L_b \\ + \left(\frac{V}{2E_x} - 1 \right) \left(\frac{V}{E_x} - 1 \right)^{-1/2} \sin \frac{\sqrt{2m^* E_x}}{\hbar} L_w \sin \frac{\sqrt{2m^* (V - E_x)}}{\hbar} L_b \end{aligned} \quad (1.6)$$

L_b は障壁層の幅、 L_w は井戸の幅、 L は周期 ($L_w + L_b$) であり、 m^* はキャリアの有効質量である。

右辺を E_x の関数とした場合、その値が ± 1 の範囲内であれば、サブバンド ΔE_n が生じ、それ以外ではミニギャップが生じる。式(1.7)の近似解を次式で表す。

$$E_x(k_x) = \Delta E_n \{1 - \cos(k_x L)\} \quad (1.7)$$

ΔE_n は n 番目のサブバンドの幅である。

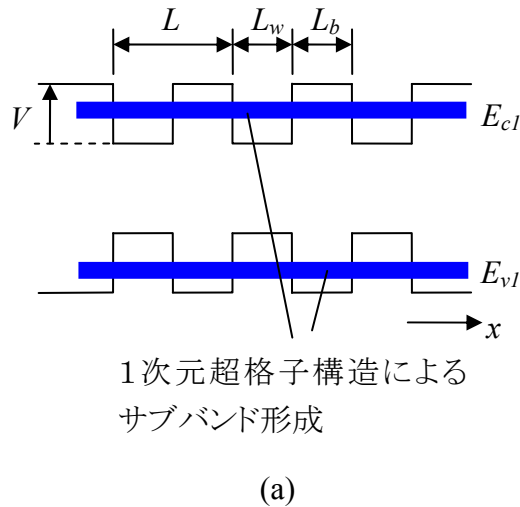


図 1-2 超格子のポテンシャル分布

[11] 榊 裕之, “超格子ヘテロ構造デバイス”, 東京工業調査会, pp.53 (1998).

1.4 本研究の課題

IV族系半導体ナノクリスタルの発光効率の向上や、新規物性の発現が期待できる 2次元超格子構造の作製は、本研究では、トップダウン方式である結晶成長法とボトムアップ方式であるバイオナノプロセスを融合した新しいナノテクノロジーを提案した。提案手法では直径 12 nm ϕ のタンパク質で、内部に直径 7 nm ϕ の鉄酸化物コアを内包できるフェリチンを用いて、7 nm ϕ の微小な孔を持つナノマスクを作製し、ナノマスクを介してナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御を行う。このためナノマスクの精度が重要となっている。本研究の主な課題は以下の 4 つである。

- ① フェリチンの 2次元配列の形成
- ② フェリチン鉄酸化物コアの形状、位置を転写したナノマスクの作製
- ③ ナノマスクを介したナノクリスタルの作製とサイズ、位置制御
- ④ ナノクリスタルの物性評価とデバイス機能の発現

本研究では、電子のド・ブロイ波長に近いサイズである 1-20 nm 程度のサイズで、5 %以下のサイズ分散を持ち、0.5-10 nm の間隔で並んだナノクリスタルの作製を目指す。フェリチンが 2次元配列し、鉄酸化物コアの形状、位置を完全

にナノマスクに転写できる新しい融合ナノテクノロジーの開発によって、目的とする直径 7 nm ϕ 、間隔 5 nm の 2 次元超格子構造を持つナノクリスタルが作製できる。

1.5 本論文の構成

第 1 章では、本研究の背景と目的、半導体ナノクリスタルの物性、研究課題、構成について述べている。

第 2 章では、ボトムアップ方式のナノテクノロジーのバイオナノプロセスによるフェリチン 2 次元配列の形成や領域選択吸着を行い、また、フェリチンの鉄酸化物コアを用いて、トップダウン方式ナノテクノロジーのイオン注入法や MBE 法と融合させるための新しい Si 極薄膜ナノマスクとその作製技術の開発を行う。

第 3 章では、フェリチンの鉄酸化物コアを還元し、その鉄コアを用いた β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の全く新しい成長技術「埋め込み SPE 法」を考案し、 β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元配列の作製、評価を行った。

第 4 章では、ボトムアップ式ナノテクノロジーとしてフェリチンによるバイオナノプロセスを活用してイオン注入用の Si 極薄膜ナノマスクを開発し、そのマスクを介して超低加速イオン注入を行った後、レーザアニールにより、サイズ、位置を制御した Si ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製する技術を開発した。

第 5 章では、真空アークプラズマガンを用いた MBE 法により、Si 極薄膜ナノマスクを介して 10 nm 以下のサイズ、配列を持つ Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の形成技術を開発し、初めてその Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの photoluminescence(PL)発光を観測した。

第 6 章では本研究の成果をまとめ、今後の課題について述べる。

第2章 バイオナノプロセスおよび Si 極薄膜ナノマスクの 作製

2.1 はじめに

本章では、IV族系半導体ナノクリスタルとその2次元超格子構造を作製するために、フェリチンによるバイオナノプロセスを活用して、MBE法やイオン注入法に用いる新しいSi極薄膜ナノマスクとその作製技術の開発を目的とする。半導体ナノクリスタルを作製するMBE法、電子ビームやイオンビーム加工などのトップダウン方式ナノテクノロジーと呼ばれる従来のUltra-Large Scale Integration (ULSI)微細加工技術では数10 nmのサイズが限界と言われており、本研究が目指す10 nm以下の精密制御されたナノクリスタルの作製は困難である。そこで本研究ではこのトップダウン式ナノテクノロジーの限界を突破するために、新しいボトムアップ方式ナノテクノロジーのフェリチンによるバイオナノプロセスを活用してピッチ12 nmに配列した直径7 nmの微小孔を有するSi極薄膜ナノマスクを開発する。このトップダウン法とボトムアップ法を融合した新しいナノテクノロジーによるSi極薄膜ナノマスクは、半導体ナノクリスタルのサイズ、位置制御に関して大きなブレイクスルーを起こす可能性を持ち、独創性の高いものである。Si極薄膜ナノマスクの作製のためには、バイオナノプロセスを用いたフェリチンの2次元配列の作製や外側タンパク質の除去、ウェットエッチングを用いた鉄酸化物コアのリフトオフなどの課題が考えられる。

バイオナノプロセスは本学メゾスコピック物質科学講座の山下一郎教授、松下電器産業株式会社先端技術研究所の吉井重雄氏、松井拓郎氏、山田聖人氏にアドバイスを頂いて行われた。

2.2 半導体ナノクリスタルの2次元超格子構造作製方法

本研究では2次元超格子構造作製のため、トップダウン方式とボトムアップ方式を融合した新しいプロセスである、バイオナノプロセスを利用したSi極薄膜ナノマスクの形成とナノマスクを利用したIV族系半導体ナノクリスタルの作製方法を提案した。提案したバイオナノプロセスの概略図を図2-1に示す。

このプロセスには、直径12 nm ϕ で内部に直径7 nm ϕ の鉄酸化物コアをタンパク質内部に内包可能なフェリチンを用いる。図2-1の1.1に示すように、フェリチンの2次元配列を基板上に形成した後、鉄酸化物コアを β -FeSi₂に成長させ

る(図 2-1 の 2.1-2.4)、もしくは Si 極薄膜ナノマスクを作製し(図 2-1 の 3.1-3.3)、ナノマスクを介して Si ナノクリスタル (図 2-1 の 4.1-4.3)、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長させ (図 2-1 の 5.1-5.3)、各 IV 族系半導体ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の作製を行う。各結晶の精密制御結果は 3 章以降で述べ、2 章ではフェリチン 2 次元配列の形成と Si 極薄膜ナノマスクの作製について述べる。

1.1 バイオナノプロセスによるフェリチンの2次元配列形成 (I.Yamashita, Thin Solid Films 393, 12(2001).)

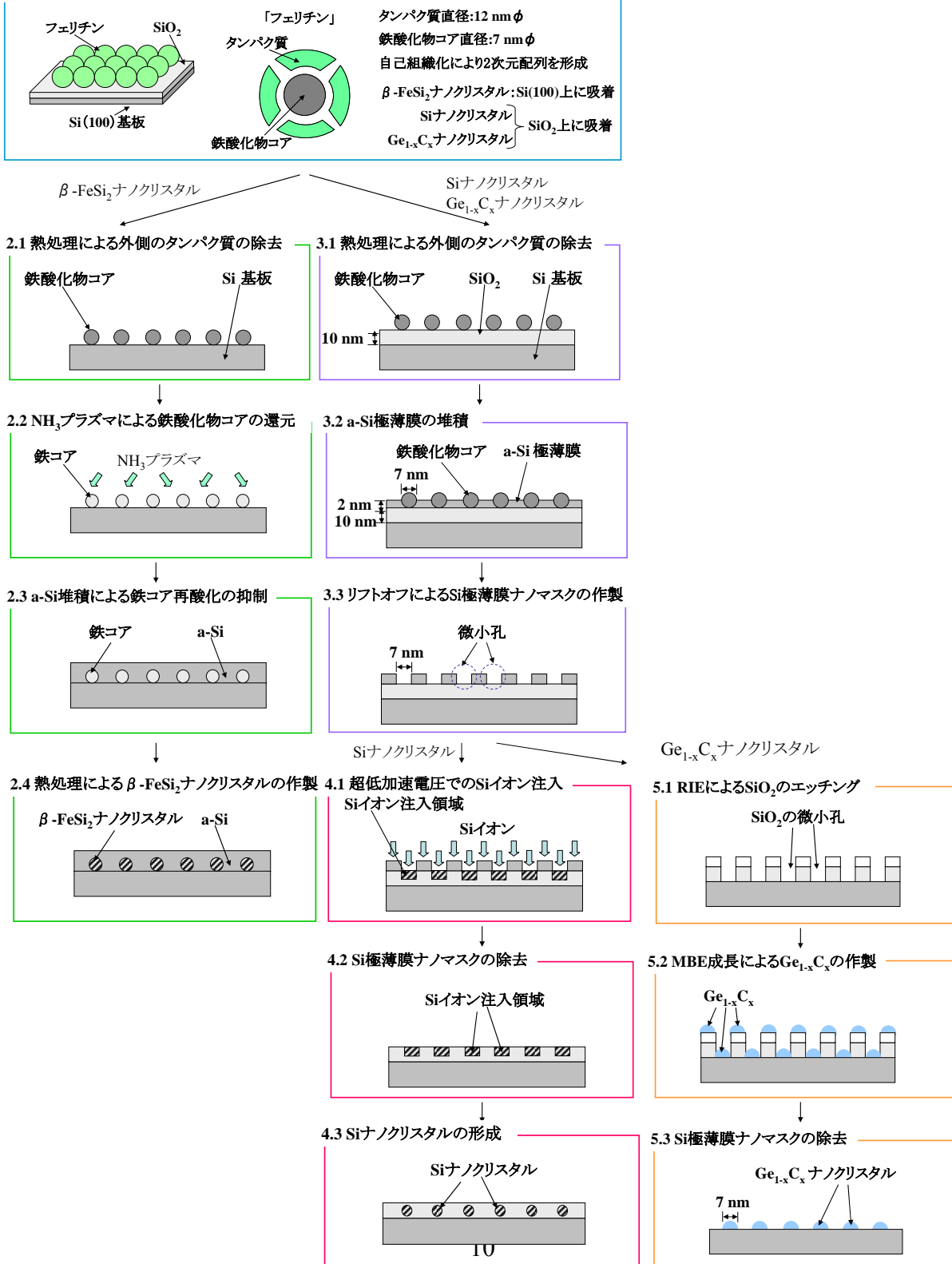


図 2-1 半導体ナノクリスタルの 2 次元超格子作製のためのバイオナノプロセスの概略図

2.3 本研究で用いた主な装置

試料作製に使用した主な装置を以下に示す。

- (1)ultra violet(UV)オゾンクリーナ：基板洗浄のために使用した。装置は SAMCO 社製、UV-1 である。
- (2)電子線描画装置：レジストに微細なパターン（数 100 nm オーダ）を形成してフェリチンの領域選択吸着を行うために使用した。装置はエリオニクス社製、ELS-7500 である。
- (3)rapid thermal annealing(RTA)炉：フェリチンの外側タンパク質の除去や基板の熱処理に使用した。装置はサーモ理工社製、IVF298W である。
- (4)molecular beam epitaxy(MBE)：ナノマスク作製時のアモルファス Si(a-Si) 極薄膜の堆積や β -FeSi₂ ナノクリスタル成長時の熱処理、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの結晶成長に使用した。装置は Eiko 社製、EV-100 である。
- (5)plasma enhanced CVD (PECVD)： β -FeSi₂ ナノクリスタル成長時の鉄酸化物コアの鉄コアへの還元と a-Si 薄膜の連続堆積のために使用した。装置は SAMCO 社製、PD-220 である。
- (6)focused ion beam(FIB): transmission electron microscope (TEM)試料作製時の試料の薄膜化のために使用した。装置は日立ハイテクノロジーズ社製、FB-2000A である。
- (7)XeF₂ ガスケミカルエッチング装置：a-Si 膜の除去や Si 極薄膜ナノマスクの除去のために使用した。装置は XACTX 社製、Xetch e1 である。
- (8)Nd:YAG パルスレーザ：波長 1064 nm で、Si イオン注入後の Si ナノクリスタル形成の熱処理のために使用した。装置は SPECTRON LASER SYSTEMS 社製、SL281 である。
- (9) focused ion beam direct deposition(FIBDD)：Si ナノクリスタル形成のために 1 keV 以下の超低加速イオン注入を行った。装置は島津製作所にて開発されたもので、現在イオン工学研究所が所有している装置である。
- (10)電気炉：結晶の成長や N₂+H₂ アニールのために使用した。装置は島津理化器械株式会社製、SARF-50K をである。
- (11)真空アークプラズマガン：Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの MBE 成長のための新しい C ソースとして上記 (4) 項の MBE 装置に装備して使用した。装置は ULVAC 社製、APG-1000 である。
- (12)reactive ion etching(RIE)装置：Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルのエピタキシャル成長のために Si 極薄膜ナノマスク下の SiO₂ 層のエッチングを行い、Si 基板を露出させるために使用した。装置は SAMCO 社製、RIE-200iP である。

試料評価に使用した主な装置を以下に示す。

- (1)scanning electron microscope(SEM) : 試料表面の形状を観察するために使用した。装置は日本電子株式会社製、JSM-7400F である。
- (2)x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) : タンパク質の有無や結晶内の化学的結合状態を調べるために使用した。装置は KRATOS 社製、AXIS165 である。
- (3)transmission electron microscope(TEM) : 作製した結晶のサイズや位置、密度を調べるために用いた。装置は日本電子株式会社製、JEM-3100FEF である。この装置には energy-dispersive x-ray spectroscopy(EDS)も装着されており元素分析も可能である。
- (4)x-ray diffraction(XRD) : 作製した結晶の組成や結晶方位を調べるために使用した。装置はマックサイエンス社製、M18XHFVA である。
- (5)atomic force microscope(AFM) : 堆積した膜厚の測定のために使用した。装置はセイコーインスツル株式会社製、SPI3800N である。
- (6)PL 測定には波長 488 nm の Ar⁺レーザー (omnichrome 社製、532-BS-A04) により試料を励起し、シングルモノクロメータ(分光計器社製、M50)とロックインアンプ (東京インスツルメンツ社製、SR510)、ディテクターにより発光を検出した。可視光領域での測定に光電子増倍管を、赤外光領域での測定には Ge ディテクターを用いた。試料は室温、またはクライオスタットにより 7K に冷却して測定した。

2.4 バイオナノプロセス

バイオナノプロセスとは、バイオテクノロジーを利用することによってナノスケールの構造物を作製するボトムアップ法である[12]。タンパク質はきわめて多くの種類が存在し、それぞれが相互作用しながら生体内での役割を果たしている。タンパク質分子は非常に巨大な分子でありながら正確に同一のものが合成されており、優れた再現性を有している。個々のタンパク質は数 Å から数 nm の非常に微小なサイズであり、各々のタンパク質が近づいた際に働くファンデルワールス力やクーロン力、水素結合、共有結合による力によって複数のタンパク質が自己集合してナノ構造を自己組織化的に作り上げることも知られている。タンパク質の形は構成される原子や分子によってタンパク質間に働く力の大きさが変化し決まるため、これらの特性を活かし、適切なタンパク質を選択することによって、数 nm の微細な周期構造を作り上げることが可能であり、バイオテクノロジーによって同一のタンパク質を多量に生産することによって高い再現性を期待できる。

2.4.1 フェリチンの特徴

本研究で作製を目指しているナノクリスタルの2次元超格子構造は、10 nm 以下のサイズのナノクリスタルが 10 nm 以下の間隔で離れている必要がある。10 nm 以下で同一のサイズを持った微小なビーズを使用する方法などが考えられるが、この方法ではナノクリスタルのサイズは制御できるが、ナノクリスタルの間隔の制御は困難である。一方、フェリチンは自己組織化的に2次元配列を形成でき、さらに熱処理によって外側のタンパク質を除去することによって、5 nm の間隔で7 nm φの鉄酸化物コアを配置することが出来る。これらの利点からバイオナノプロセスにフェリチンを使用することに決定した。フェリチンは生体内でFe貯蔵の役割を担っているタンパク質であり、動植物からバクテリアなどに至るまでほとんど全ての生物に存在している。フェリチンは反応性が高く、有害なFe²⁺イオンを酸化し、不活性なFe³⁺イオンとしてタンパク質内部に貯蔵することによりFeイオンの無毒化と貯蔵を担っている。天然のフェリチンは生物種や組織によってさまざまな特性を持っているが、良質な2次元結晶を得るためには自然のものではなく、均質な特性を持つフェリチンを培養して用いた方が良いことが知られている[13、14]。図2-2 (a) と(b)にフェリチンおよびフェリチンのサブユニットの概略構造図を示す。フェリチンの本体は24個のサブユニットからなり、これらが自己会合して直径約12 nmの球殻構造を作っている(分子量約46万)。中心部には直径約7 nmの空洞があり、内部にFe原子をフェリハイドライト(5Fe₂O₃・9H₂O)として通常2000原子程度、最大4300原子を貯蔵することができる。フェリチンを構成するサブユニットにはH-鎖とL-鎖の2種類のタイプがあり、その組成比は生物種・組織によって異なっている。この組成比によってフェリチンの特性は変化し、生物は種・組織に応じて最適な酸化能力や貯蔵能力を獲得している[15]。

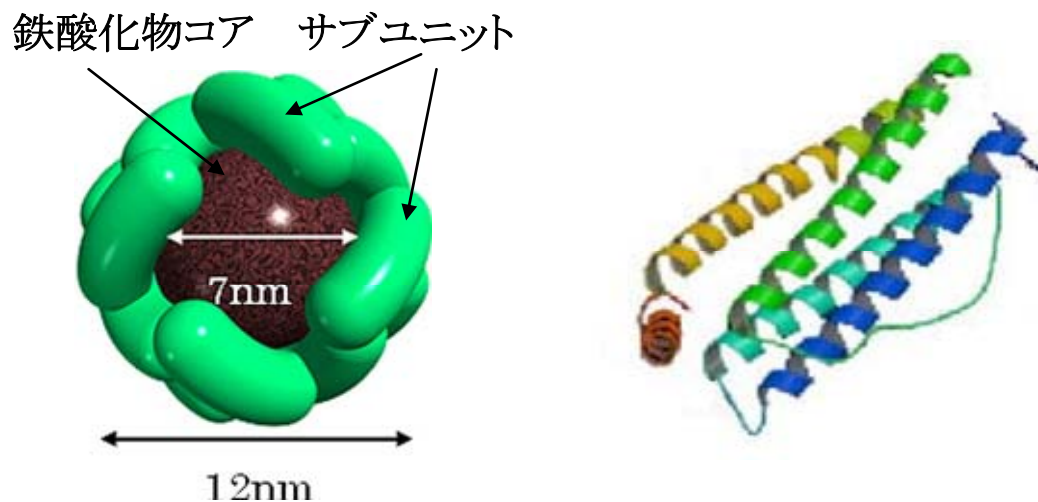


図 2-2 (a) フェリチンの概略図 (b) フェリチンサブユニットの概略図

2.4.2 フェリチンの精製

生体から抽出した状態のフェリチンにはH-鎖とL-鎖のサブユニットが一定の割合で混在している。しかしフェリチンの配列性を高めるためには、2種類のサブユニットが混在したヘテロフェリチンよりも、L-鎖のみからなるリコンビナントLフェリチンを使用した方が良い[16]。リコンビナントとは遺伝子組み替え操作のことで、遺伝子操作によって意図的にL-鎖のフェリチンのみを生体内で合成する。フェリチン溶液にはサブユニットが一部破損したフェリチンや内部にFe酸化物コアを持たないアポフェリチン、溶液中で結合して多量体を形成したフェリチンが含まれており、高密度フェリチン吸着の障害となる。また、本研究ではL-鎖のサブユニットのみからなるリコンビナントLフェリチン(Fer-0)にNHBP-1というペプチドを組み合わせたカーボンバイディングフェリチン(N1-LF)を用いて高密度吸着とフェリチンの2次元配列化を行った[17]。使用したフェリチンは遠心分離法によってサブユニットが破損したフェリチンを除いた後、ゲルろ過法により、多量体フェリチンとアポフェリチンを除くことによって単量体フェリチンのみを分離した。単量体フェリチンの純度は95%である。

2.4.3 フェリチンの吸着

本研究で提案した手法によってナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製するためには、フェリチンの 2 次元配列の作製が重要である。図 2-3 に本研究で用いた 2 次元配列を持つフェリチン吸着プロセスの概略図を示して説明する。2 次元配列の大きさの目標は、ナノクリスタル成長後にサイズ、位置、配列の確認や光学特性評価を行うことを考えて、数 $10 \mu\text{m}^2$ とした。また、成長する IV 族系半導体ナノクリスタルの種類によって使用した Si 基板は異なる。大きく異なるのは熱酸化 SiO_2 薄膜の厚さである。 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルでは、Si 基板の上に $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルを成長し、 $\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ のダブルヘテロ構造を作製するため、熱酸化 SiO_2 薄膜が無い Si 基板を用いた。Si ナノクリスタルでは Si イオンを注入するため、熱酸化 SiO_2 薄膜の膜厚が厚い 100 nm の基板を用いた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでは Si 極薄膜ナノマスクを介して 2 次元配列構造を作製するが、Si 極薄膜ナノマスクの厚さは 2 nm と非常に薄い。そこで、熱酸化 SiO_2 薄膜上に Si 極薄膜ナノマスクを形成し、RIE を用いて SiO_2 層のエッチングを行い、ナノマスクのパターンを転写することで厚さを稼ぐ必要がある。成長する $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの高さは 5 nm 程度で、またナノクリスタル成長後、リフトオフにより SiO_2 層の除去を行うことから、 SiO_2 の膜厚はナノクリスタルの高さの 2 倍である 10 nm とした。すべての基板においてフェリチンの吸着はサンドウィッチ法を用いた[17]。以下に使用した基板とフェリチン吸着プロセスを図 2-3 にフェリチン吸着プロセスの概略図を示す。

各々の結晶成長に使用した基板

(1) $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルの成長に使用した基板

n-Si(100)ウエハ、4 インチ、CZ、抵抗率 $31\text{-}44 \Omega \cdot \text{cm}$ 、P ドープ、エレクトロニクスエンドマテリアルコーポレーション社製

(2) Si ナノクリスタルの形成に使用した基板

p-Si(100)ウエハ、4 インチ、CZ、熱酸化膜厚 100 nm、抵抗率 $3\text{-}5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、B ドープ、大阪特殊金属合金製

(3) $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に使用した基板

p-Si(100)ウエハ、4 インチ、CZ、熱酸化膜厚 10 nm、抵抗率 $5\text{-}10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、P ドープ、ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製

各ナノクリスタルの成長には、これらのウエハより $5 \times 10 \text{ mm}$ サイズに切り出した基板を用いた。

フェリチンの吸着プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C 、10 分、 O_2 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 濃度 1 mg/ml のカーボンバイディングフェリチン（コア：鉄酸化物コア）と 26 mM の硫酸アンモニウムを $1:1$ で混合し、フェリチン溶液を作製する。パラフィンフィルムの上にフェリチン溶液を 5 μl 滴下し、基板洗浄を行った Si 基板の表面が下になるように、フェリチン溶液の上に基板を置く。
3. 基板を図 2-3 の 2 の状態で 20°C 、30 分間置いておく。
4. 基板をパラフィンフィルムから引き離し、容量 1 ml のマイクロチューブに入れる。
5. 4000 rpm、10 分、 1500G で遠心分離を行う。この工程により基板上の余分なフェリチン溶液を飛ばす。
6. ホットプレートにより 110°C 、30 分、ベーキングを行い、その後、基板を超純水により 5 分間リンスする。

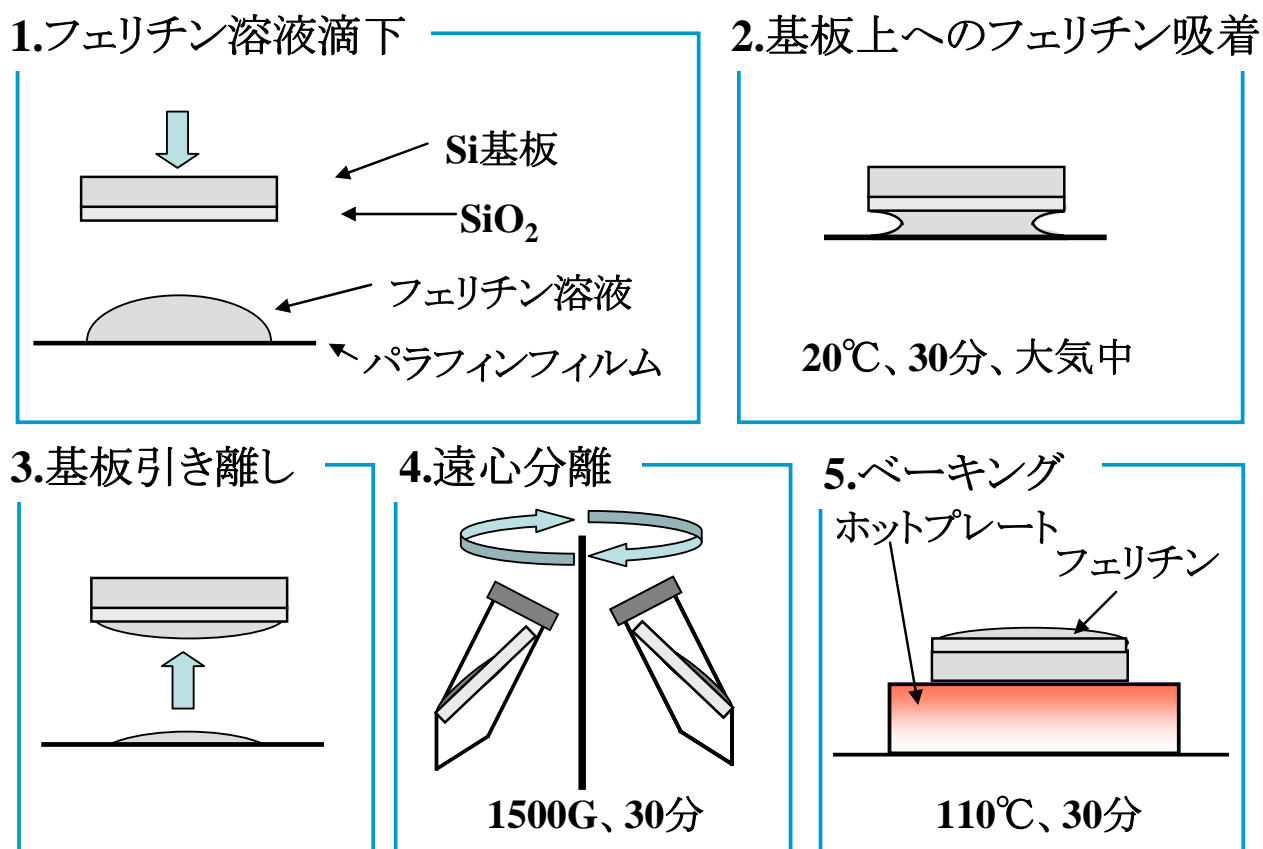


図 2-3 フェリチン吸着プロセスの概略図

図 2-3 に示した方法でフェリチンを基板上に吸着した。フェリチンを吸着した基板の SEM 観察写真を図 2-4 に示す。丸い粒がフェリチン内の鉄酸化物コアであり、直径が 7 nm で均一であることが分かる。また、ドメインサイズは $100 \times 100 \text{ nm}^2$ と大きくはないが、フェリチンが 2 次元配列している領域が観察された。上記の方法で吸着されたフェリチンの吸着密度は $6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり、理論上の最大吸着密度 $8.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の約 80% の吸着率となっている。図 2-4 は熱酸化膜厚が 10 nm の基板の SEM 像であるが、他の基板においても、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上の高密度吸着であることが確認できている。2 次元配列のドメインが小さかった理由として、フェリチン合成時のフェリチン表面の汚染によるフェリチン間の相互作用の減少や、使用したフェリチン溶液中に含まれている鉄酸化物コアが入っていないアポフェリチンやフェリチンの多量体による影響、また吸着条件の最適化が出来ていないことが考えられる。この問題を解決するためには、より高精度でフェリチン合成時のパラメータ（温度や濃度、薬品投入のタイミングや反応速度など）の制御を行い、フェリチン合成の精度を向上させ、その後、吸着条件の最適化を行う必要がある。しかし、本研究の本質はフェリチンの 2 次元配列の作製ではないため、さらにこの問題の追及、解決を行わず、今回得られたフェリチンの配列を用いて、提案した 2 次元超格子構造作製方法の実証を行った。

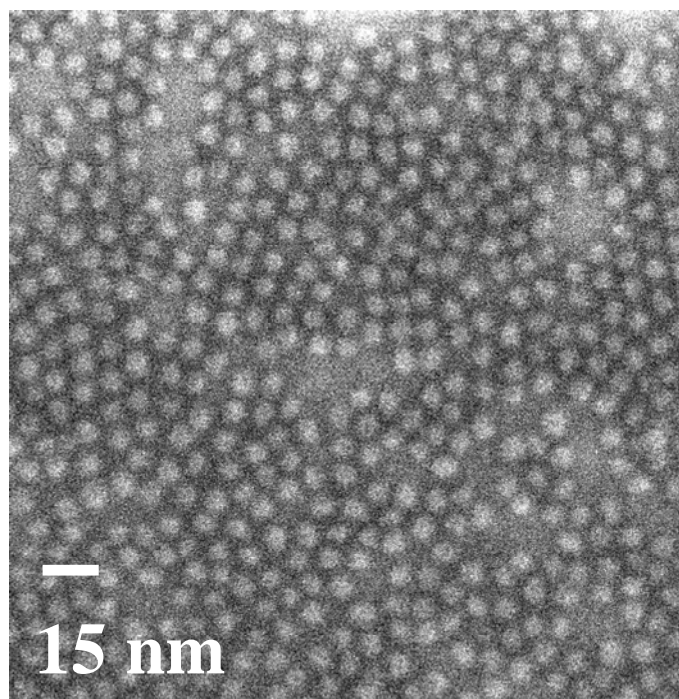


図 2-4 高密度吸着したフェリチンの SEM 像（密度： $6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ）

2.5 フェリチンの領域選択吸着

図 2-3 に示したフェリチン吸着プロセスでは基板全体にフェリチンが吸着してしまうため、フェリチンの領域選択吸着を試みた。トップダウン方式である電子線リソグラフィによってレジストに微細なパターンを形成した後、図 2-3 に示した方法によりフェリチンを吸着し、レジストを除去することによって、フェリチンの領域選択吸着を行う。課題としては、100 nm オーダの微細なパターン内にフェリチンの溶液が十分に入るのか、フェリチンの 2 次元配列は形成できるのか、フェリチン吸着後レジストのみを除去することが可能か、などが考えられる。そこで、図 2-3 に示した方法でフェリチンを吸着せず、フェリチンと基板間の相互作用を強くして、レジストパターン内へのフェリチンの吸着確率の向上を行った。

2.5.1 フェリチンの領域選択吸着プロセス

フェリチン、基板間の相互作用を強くするためにアミノシラン処理を行った。このプロセスで使用するアミノシランは、3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) を用いた。今回使用するフェリチンはマイナスチャージを帯びており、APTES 薄膜はプラスチャージを持っている。この静電力の差によってフェリチン、基板間の相互作用が強くなる。以下にフェリチンの領域選択吸着プロセスについて、図 2-5 にこのプロセスの概略図を示す。

フェリチンの領域選択吸着プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C、10 分、O₂ 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 基板上に EB レジストを塗布する。EB レジストはゼオン社製 ZEP520A を使用し、スピコートにより 3000 rpm で 30 秒塗布した後、連続して 6000 rpm で 60 秒塗布する（レジストの厚さ 150 nm）。
3. 電気炉により 180°C で 3 分間、プリベーキングを行う。
4. 電子線描画装置により描画を行う。電子線ドーズ量は 90 μ C/cm² で描画した。
5. レジストの現像を行う。現像液は O-キシレンを使用し、現像液温度 22°C で 3 分間基板を浸す。連続して、温度が 23°C のイソプロピルアルコールでリンスを行う。そして、同一の電気炉により 100°C で 10 分間、ポストベーキングを行う。
6. 密閉容器内に基板を入れ、室温において気化した APTES 雰囲気中で 24 時間置く。この間に自然酸化膜の酸素が APTES のシリコンと結合し、アミノ基により修飾される。アミノシラン修飾後、容器を開封し、脱水エタノールで基板をリンスして APTES の表面修飾を停止させる。そして基板を超純水によりリンスし、スピコートにより基板表面の水分を飛ばす。
7. 濃度 1 mg/ml のカーボンバイディングフェリチン（鉄酸化物コア）と 26 mM の硫酸アンモニウムを 1 : 1 で混合したフェリチン溶液を準備し、フェリチン溶液をパラフィルム上に 5 μ l 滴下する。そして基板をフェリチン溶液の上に置く。
8. 基板を 7 の状態で 20°C、30 分置いておく。
9. 基板をパラフィンフィルムから引き離し、マイクロチューブに入れる。
10. 4000 rpm、30 分、1500G で遠心分離を行う。この工程により基板上の余分なフェリチン溶液を飛ばす。
11. 40°C の N-N ジメチルスルホキシド(DMAC)に基板を 5 分間浸し、さらに超音波洗浄機に 5 分間当て、EB レジストを除去する。レジスト除去後、アセトンでリンスを行う。さらに超純水によりリンスを行い、スピコートにより基板表面の水分を飛ばす。
12. ホットプレートにより 110°C、30 分ベーキングを行う。超純水により 5 分間リンスを行う。

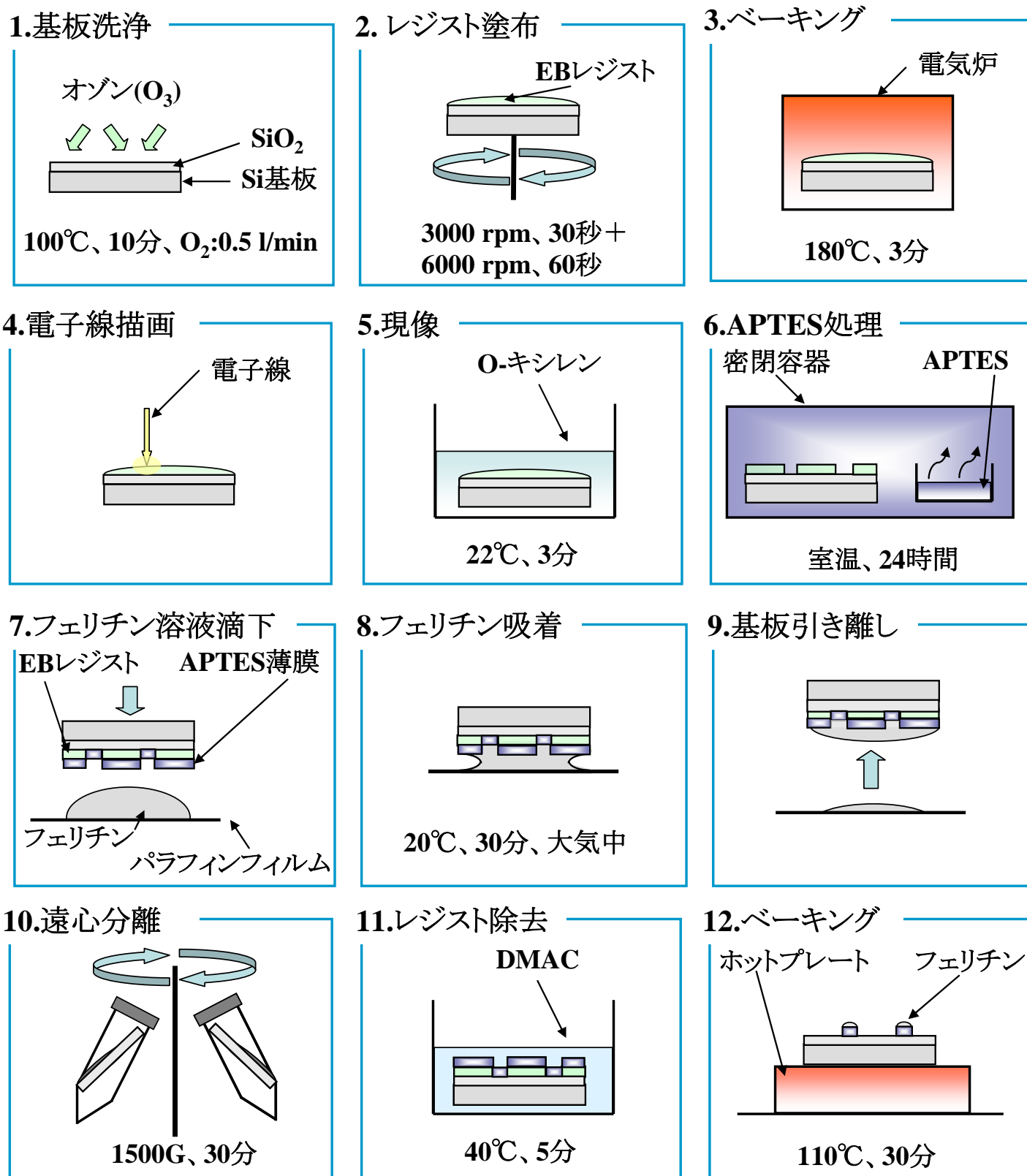


図 2-5 フェリチン領域選択吸着プロセスの概略図

2.5.2 領域選択吸着の結果

領域選択吸着後の基板表面の様子を SEM により観察した。図 2-6(a)、(b)にラインアンドスペースパターンのレジスト除去前の SEM 像を、図 2-7(a)、(b)にラインアンドスペースパターンのレジスト除去後の SEM 像を示す。また、図 2-7(a)、(b)にボックスパターンのレジスト除去後の SEM 像を示す。(a)は低倍率、(b)は高倍率の SEM 像である。

図 2-6(a)、(b)より、レジスト除去前は描画したパターンに関係なく基板全面にフェリチンが吸着されているのが分かる。しかし、レジスト除去後である図 2-7(a)、(b)では明瞭なラインアンドスペースパターンが観察されている。図 2-7(a)で見られる黒いラインはフェリチンが吸着されている領域、白いラインはフェリチンが吸着されていない領域である。図 2-7(a)の最小パターン幅は 150 nm であり、その領域は図 2-7(b)の高倍率 SEM 像に示される。図 2-7(b)より分かるように、パターン内にフェリチンが吸着され、フェリチンの領域選択吸着が可能であることが明らかとなった。また、ドメインは小さいがパターン内にフェリチンの 2 次元配列も見られた。しかし、レジストが除去された領域にもフェリチンが観察された。これはレジスト除去不良ではなく、レジストを除去した際に DMAC 溶液中に散らばったフェリチンが基板上に再吸着したものであり、レジスト除去後のリンスを入念に行うことで再吸着するフェリチンの数を減らすことが出来た。中央の黒い領域は高倍率 SEM 観察を行った際、電子線によって試料表面が焼かれた跡である。

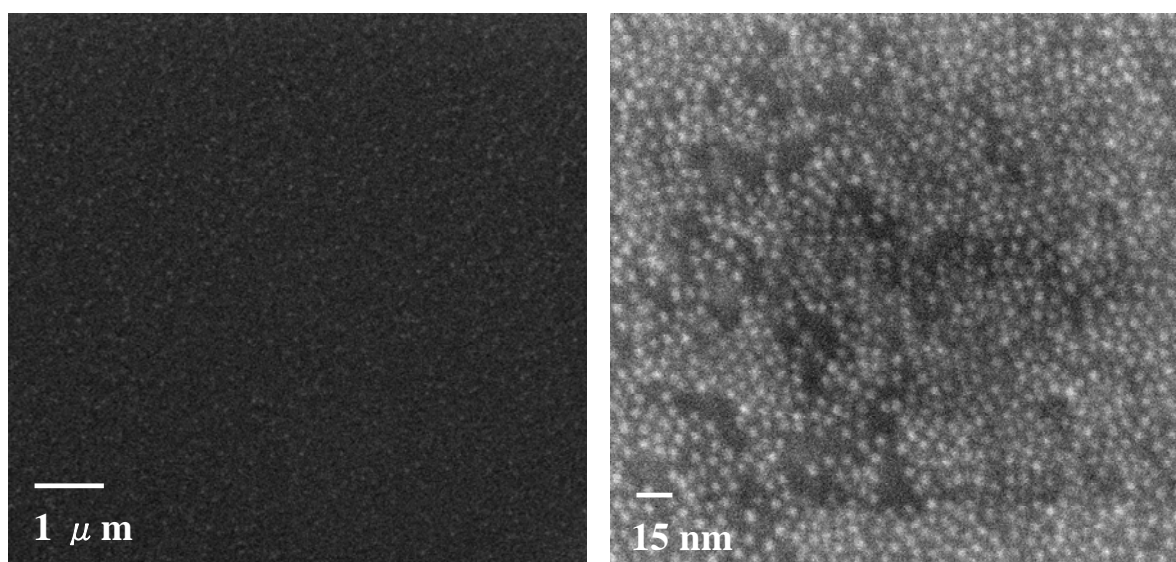


図 2-6 レジスト除去前の SEM 像 (ラインアンドスペースパターン)
(a)低倍率 (b)高倍率

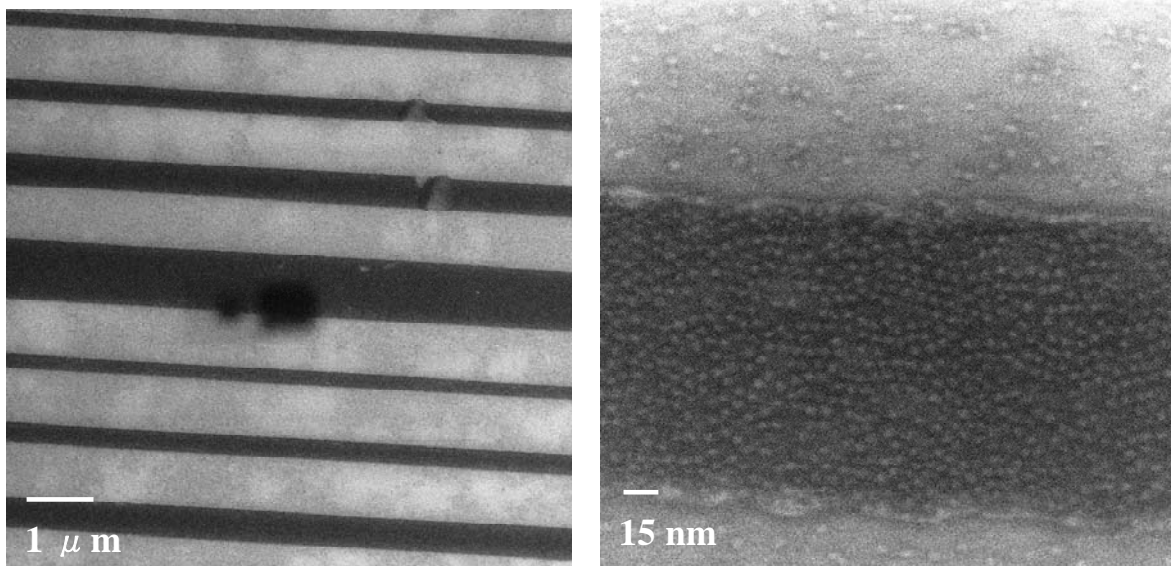


図 2-7 レジスト除去後の SEM 像 (ラインアンドスペースパターン)
 (a)低倍率 (b)高倍率

図 2-8(a)、(b)にはボックスパターンの領域選択吸着の結果を示している。図 2-8(a)から分かるように、明瞭なパターンが観察されている。図 2-8(a)の最小ボックスパターンは $150 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ であり、その領域の高倍率 SEM が図 2-8(b)となっている。ボックスパターンの場合、四角の枠で示した本来の描画パターンよりもフェリチン吸着領域が小さくなり、リフトオフ不良がいくつか見られた。2.5.1 項で提案したプロセスではフェリチンを吸着した後にレジストの除去を行うので、レジスト除去の際、レジストと共に、一部のフェリチンも除去されてしまうと考えられる。このため、フェリチンを吸着する前にレジストの現像を行い、APTES 薄膜のパターンを基板上に形成した後、フェリチンを吸着することによって、この問題は解決できる可能性があると考えられる。

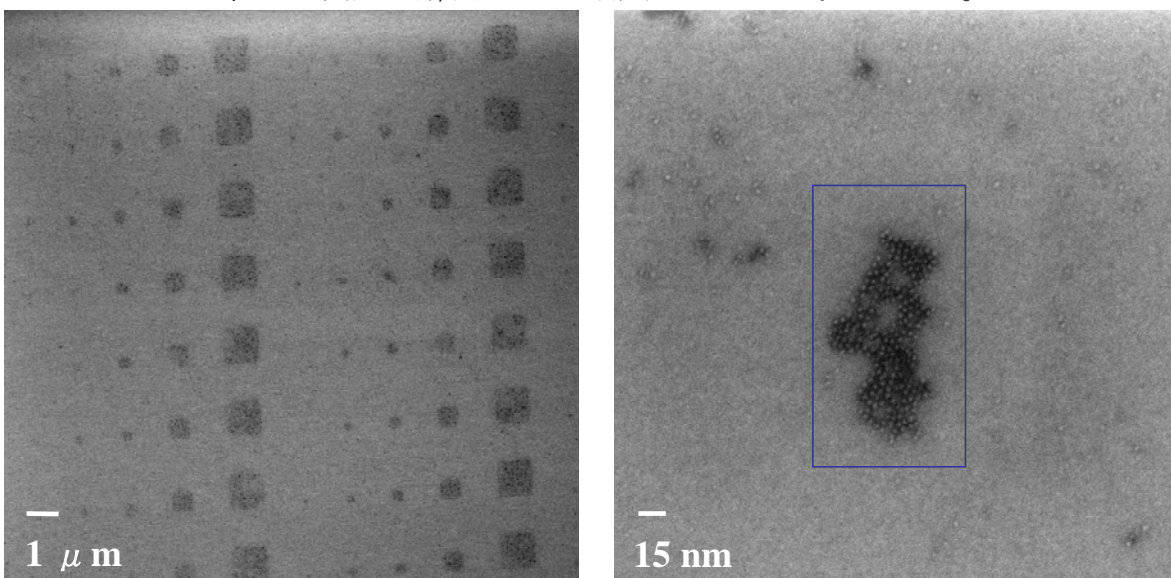


図 2-8 レジスト除去後の SEM 像 (ボックスパターン)
 (a)低倍率 (b)高倍率

2.6 フェリチンの外側タンパク質の除去

フェリチン内部の鉄酸化物コアを利用するため、また、半導体ナノクリスタルの成長には外側のタンパク質は汚染源になることから、タンパク質をできるだけ除去する必要がある。タンパク質は有機物であることから、タンパク質の除去は基板洗浄やレジスト除去に用いられている UV オゾンクリーナと RTA 炉により行う。これまで、フェリチンのタンパク質には N が含まれていることが知られていることから[18]、XPS により N 1s のピークが検出限界以下になる、また、タンパク質除去後の鉄酸化物コアの配列が乱れない条件を求める。

2.6.1 外側タンパク質除去条件

外側タンパク質の除去には UV オゾンクリーナを用いた方法[19]と、RTA 炉を用いた方法[18]が知られているが、本研究で使用されているカーボンバイディングフェリチンは Fer0 に NHBP-1 というペプチドを組み合わせしており、これらの報告で使用されているフェリチンとは異なり、また、吸着方法も異なっている。そこで、どちらのプロセスがより良く外側タンパク質を除去するのに適しているか検討を行った。以下に UV オゾンクリーナと RTA 炉による外側タンパク質除去条件とプロセスを示す。

外側タンパク質除去プロセスフロー

1. 2.4.3 項に示した方法によりカーボンバイディングフェリチンの吸着を行う。
 2. ホットプレートにより 110°C、30 分ベークを行う。
 3. 超純水により 5 分間リンスを行い、スピコータで基板表面の水分を飛ばす。
 4. UV オゾンクリーナ及び RTA 炉を用いて外側タンパク質の除去を行う。
- UV オゾンクリーナの条件
115°C、40 分、O₂ 流量：0.5 l/min
 - RTA 炉の条件
400°C、10 分、O₂ 流量：100 sccm、昇温速度：20°C/sec

2.6.2 外側タンパク質除去の評価

まず、タンパク質除去後に鉄酸化物コアの凝集や 2 次元配列の乱れの有無を確認するため、基板表面の SEM 観察を行った。図 2-9 に UV オゾンクリーナによりタンパク質の除去を行った試料、図 2-10 に RTA 炉によりタンパク質除去を行った試料の SEM 観察結果を示す。

図 2-9 から分かるように、UV オゾンクリーナによるタンパク質の除去では鉄酸化物コアの凝集が観察された。UV オゾンクリーナでは UV 光を吸収し発生したオゾンと、オゾンが UV 光を吸収したときに発生する活性酸素が高いエネルギーを持ち、鉄酸化物コアの凝集を引き起こしたと考えられる。そこで、RTA 炉によるタンパク質の除去を試みたところ、凝集は見られなかった。

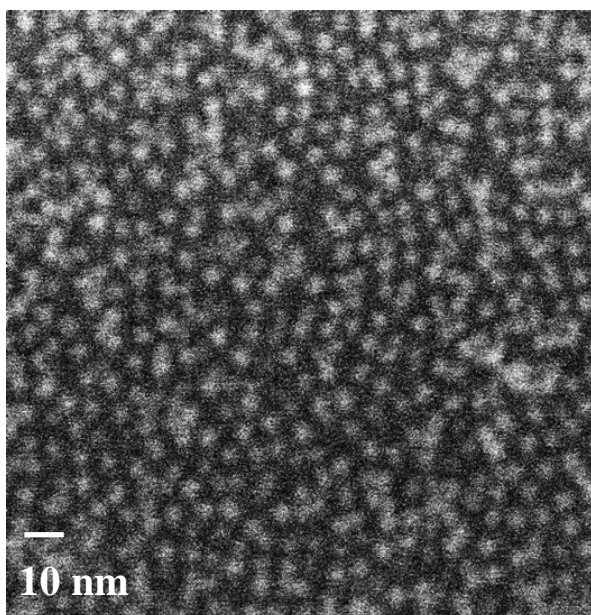


図 2-9 UV オゾンクリーナにより外側タンパク質を除去した試料の SEM 像

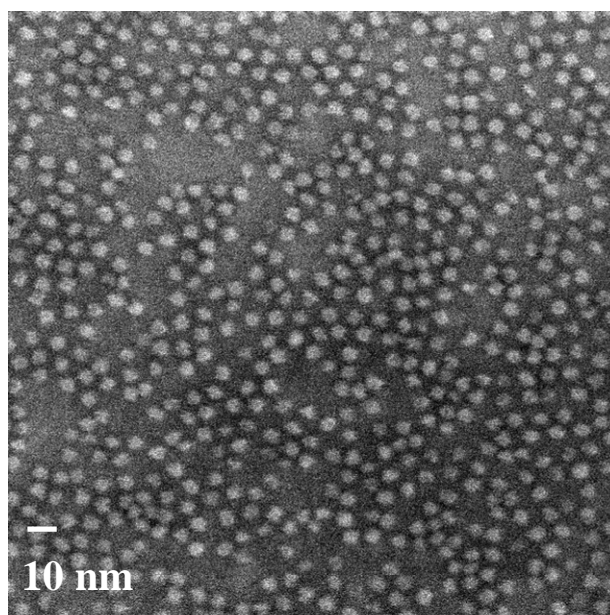


図 2-10 RTA 炉により外側タンパク質を除去した試料の SEM 像

RTA 炉によって外側のタンパク質が除去できているかどうかを確認するため、XPS 測定を行った。以下に XPS 測定条件を示す。

- XPS 測定条件
入射 X 線 : monochromated Al K α , 1486.6 eV、ステップ幅 : 0.1 eV、
Pass energy : 80 eV、管電圧 : 15 kV、管電流 10 mA、真空度 : 8.0×10^{-7} Pa

図 2-11 にタンパク質除去前と除去後の XPS N 1s ピーク測定結果を示す。フェリチンの外側タンパク質には N が多く含まれているため、N 1s のピークの有無を確認することでタンパク質除去の評価が可能である。図 2-11 より明らかなように、RTA によるタンパク質除去後は N-H 結合 (402 eV) を示す N 1s ピークは消失している。これより、2.6.1 に示した条件で外側タンパク質は除去できたことが明らかとなった。

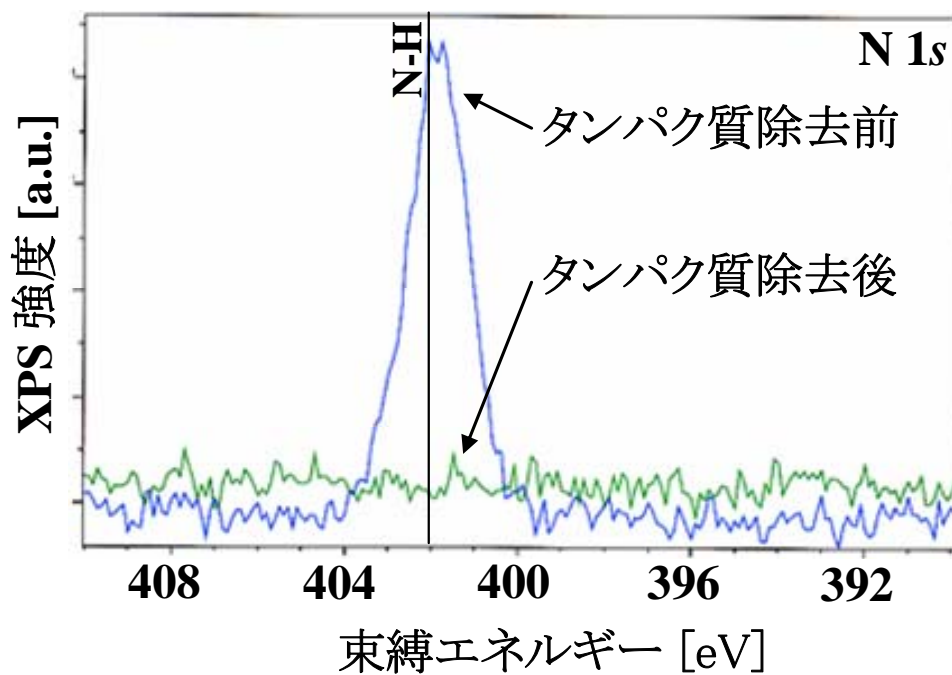


図 2-11 タンパク質除去前と除去後の XPS N 1s ピーク測定結果

2.7 フェリチン鉄酸化物コアを用いた Si 極薄膜ナノマスクの作製

IV族系半導体ナノクリスタルの 2 次元超格子構造作製のため、フェリチンの鉄酸化物コアを用いて 10 nm 以下の微小な孔をもつ Si 極薄膜ナノマスクを作製する。このナノマスクは、これまでリソグラフィによる微細加工や自己組織化によるナノクリスタルの形成では出来なかった、10 nm 以下のオーダーでのサイズ、位置の精密制御を行い、2 次元超格子構造の作製を可能にする。ナノマスク作製の主な課題には、Si 極薄膜堆積後に鉄酸化物コアのリフトオフが可能か、鉄酸化物コアの 2 次元配列パターンを転写できるのか、が挙げられる。また鉄酸化物コアは球状であるため、鉄酸化物コアの下への Si 極薄膜の回りこみが予想される。そのため、Si 極薄膜の堆積は MBE により超高真空中で行うことにより、Si 分子の衝突による回り込みを極力抑え、高精度で 2 次元配列パターンの転写を行い、2 次元配列の微小孔を持つ Si 極薄膜ナノマスクの作製を行う。

2.7.1 フェリチン鉄酸化物コアを用いた Si 極薄膜ナノマスク作製プロセス

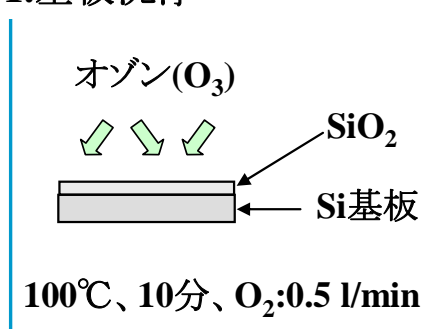
プロセス

Si 極薄膜ナノマスク作製プロセスのプロセスフローと図 2-12 にプロセスの概略図を示す。a-Si の膜厚は、鉄酸化物コアの直径 7 nm の約半分である 3 nm までとした。これは薄膜堆積後にリフトオフを行うことから、3 nm 以上の膜厚の a-Si を堆積してもリフトオフ不良が発生する可能性が高いためである。a-Si の膜厚は予備実験で堆積レートを算出し、その値から求めた。予備実験は、熱酸化 SiO₂ 薄膜上にリソグラフィによりレジストパターンを形成し、MBE 中で a-Si 薄膜を蒸着した後リフトオフを行い、a-Si のパターンを基板上に作製した。この a-Si 薄膜の厚さを AFM により測定し、堆積レートを算出した。また、プロセス 4 での a-Si 薄膜の蒸着は室温で行っているが、これは基板を加熱することによって起こる鉄酸化物コアの凝集を防ぐためである。

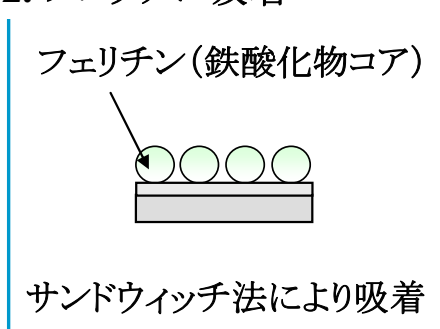
Si 極薄膜ナノマスクの作製プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズの SiO_2 熱酸化膜付き Si 基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C 、10 分、 O_2 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 2.4.3 項に示した方法によりカーボンバイディングフェリチンを Si 基板上に吸着する。
3. フェリチンの外側タンパク質を、RTA 炉により 400°C 、10 分、 O_2 流量 100 sccm、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{sec}$ で除去する。
4. 基板を MBE チャンバに搬送し、超高真空 (1.3×10^{-7} Pa) 中で基板温度室温、a-Si を膜厚 $1\text{-}3$ nm、電子銃により 4.8 kV、 7.5 A で蒸着する。
5. 基板を室温の HCl に 30 分浸し、鉄酸化物コアの除去(リフトオフ)を行った後、超純水により 5 分間リンスを行う。

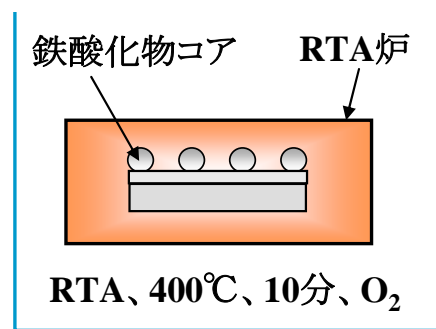
1. 基板洗浄



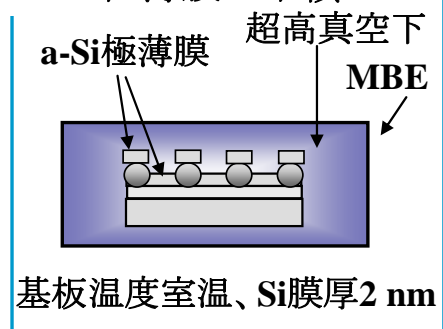
2. フェリチン吸着



3. 外側タンパク質の除去



4. a-Si極薄膜の堆積



5. 鉄酸化物コアの除去

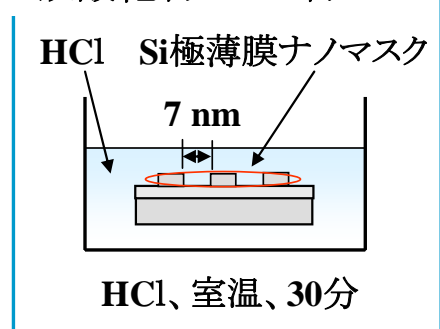


図 2-12 Si 極薄膜ナノマスク作製プロセスの概略図

2.7.2 Si 極薄膜ナノマスクの作製と評価

a-Si の膜厚を 1-3 nm として図 2-12 に示したプロセスにより Si 極薄膜ナノマスクの作製を行った。ナノマスクの微小孔のサイズや密度は SEM 観察により、HCl による鉄酸化物コアの除去の確認は XPS 測定により評価された。図 2-13(a) に a-Si 膜厚 2 nm の試料、図 2-13(b) に a-Si 膜厚 3 nm の試料の鉄酸化物コア除去後の SEM 像を示す。比較として、図 2-13(c) にフェリチン鉄酸化物コアを用いず、SiO₂ 上に a-Si を膜厚 2 nm 同条件で蒸着した試料の SEM 像を示す。

図 2-13(a) から明らかなように、a-Si 膜厚が 2 nm の試料では直径 7-20 nm の黒い領域が観測されたが、図 2-13(b) の a-Si 膜厚が 3 nm の試料では、黒い領域は観測されず、鉄酸化物コアに a-Si が堆積されたと考えられる凹凸が観測された。また、図 2-13(c) の鉄酸化物コアを用いない場合には凹凸は観測されなかった。図 2-13(a) で観測された直径 7 nm の黒い点はフェリチン鉄酸化物コアのサイズによく一致しており、黒い点の間隔は狭いところで約 5 nm となっている。また、数 10 nm の狭い領域ではあるが、微小孔の 2 次元配列も観測された。フェリチンを用いない場合、黒い点は形成されないことから、図 2-13(a) に観測された黒い点は、鉄酸化物コアが除去されることによって形成された微小孔であると考えられる。この微小孔の密度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり、2.4.3 項述べた方法により吸着されたフェリチンの密度 ($6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) より低くなっている。この密度の低下は、リフトオフ不良により、2、3 個の鉄酸化物コアの孔が一緒になった大きいサイズの微小孔の形成が原因である。また不規則な微小孔の配列の原因は、リフトオフ不良ではなく、ナノマスク作製に使用したフェリチンの配列が乱れていたことが主な原因であると考えられる。図 2-12(a) と (b) の結果から、鉄酸化物コアをリフトオフできる a-Si の膜厚の限界は 2 nm から 3 nm の間にあると考えられるが、リフトオフ不良抑制のため、本研究では a-Si の膜厚を 2 nm とした。

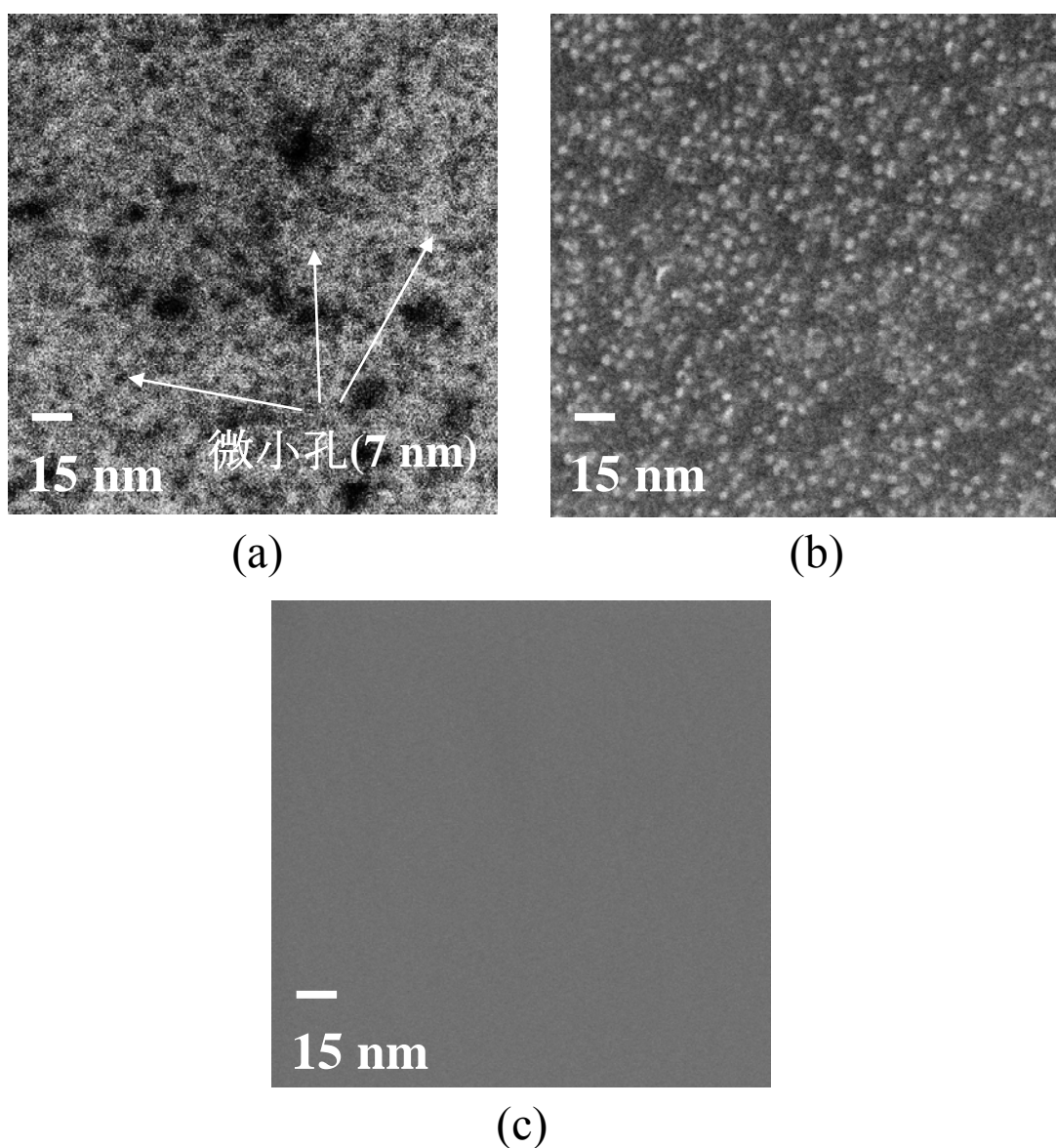


図 2-13 (a)a-Si の膜厚 2 nm、(b)a-Si の膜厚 3 nm の試料の鉄酸化物コア除去後の SEM 像
 (c) フェリチン鉄酸化物コアを用いず、SiO₂ 上に a-Si を膜厚 2 nm 同条件で蒸着した試料の SEM 像

鉄酸化物コアの除去確認のため XPS 測定を行った。以下に XPS 測定条件を示し、図 2-14 に鉄酸化物コア除去前と除去後の XPS Fe 2*p* スペクトルを示す。

- XPS 測定条件
 入射 X 線 : monochromated Al K α , 1486.6 eV、ステップ幅 : 0.1 eV、
 Pass energy : 80 eV、管電圧 : 15 kV、管電流 10 mA、真空度 : 8.0×10^{-7} Pa

XPS 測定により、鉄酸化物コア除去前では 712 eV に鉄酸化物コアのピークが観測され、除去後ではそのピークが XPS の検出限界以下になることが示された。この結果より、HCl による鉄酸化物コアの除去が明らかとなり、図 2-13(a)で示した黒い点は鉄酸化物コアの抜けた孔であることが分かった。

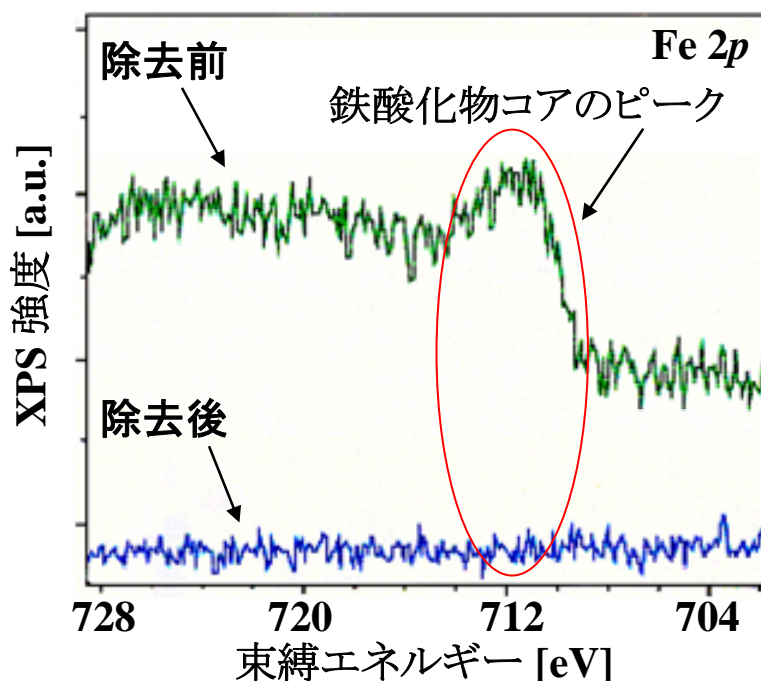


図 2-14 鉄酸化物コア除去前と除去後の XPS Fe 2p スペクトル

作製された Si 極薄膜ナノマスクは、7 nm 以上の大きな孔や微小孔の配列の乱れが観察されたが、サイズが 7 nm、間隔が 5 nm の微小孔の 2 次元配列が $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 程度の狭い領域ではあるが観察された。ナノマスクとしてはすべての微小孔が規則的配列している状態が望ましいが、微小孔の 2 次元配列が観察されたことから、Si ナノクリスタルと $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の作製を実証可能な Si 極薄膜ナノマスクを作製することができたと考えられる。

2.8 考察

この章ではIV族系半導体ナノクリスタルの2次元超格子構造作製のため、微小孔の2次元配列を持つSi極薄膜ナノマスクとその作製技術の開発を行った。作製されたSi極薄膜ナノマスクには、 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ の小さい領域ではあるが直径7 nm、間隔5 nmの微小孔の2次元配列が観察され、2次元超格子構造を作製するために最低限必要なナノマスクを作製することができた。2次元配列した微小孔領域とフェリチン2次元配列領域の大きさがほぼ同じことから、微小孔の2次元配列領域を大きくするためにはフェリチンの配列制御の問題を改善することが不可欠であると考えられる。また、作製されたナノマスクには数10 nmの大きな孔が見られたため、ナノマスクの精度向上のためには鉄酸化物コアのリフトオフ条件の最適化を行う必要がある。そのため、フェリチンの合成時のパラメータのより高精度な制御やSi極薄膜堆積時の高精度な膜厚制御を行い、バイオナノプロセス技術の最適化や完成度を向上させることが必要である。

2.9 まとめ

第2章では基板上へのフェリチンの吸着や領域選択吸着を行い、フェリチンの2次元配列の作製や数100 nmオーダの領域にフェリチンを吸着できることを明らかにした。また、フェリチン鉄酸化物コアを用いた応用として、第4章、第5章で述べる、イオン注入法やMBE結晶成長法に利用可能と考えられるSi極薄膜ナノマスクの作製に初めて成功した。これらの結果はフェリチンの応用の可能性を大きく広げるものであると同時に、ボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせる意味があることを示している。以下に本章の成果をまとめる。

- Si基板、熱酸化 SiO_2 薄膜上にカーボンバイディングフェリチン(鉄酸化物コア)の吸着を行い、吸着密度が $6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であることと、小さいドメイン(数 $100 \times 100 \text{ nm}^2$)での2次元配列形成を確認した。
- 電子線リソグラフィによりレジストに微細なパターンを形成した後、APTES蒸気法を行い、その後フェリチンを吸着することにより数 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ の領域にフェリチンを選択吸着することに成功した。しかし、フェリチンを吸着した後にレジスト除去を行うため、レジスト除去時のフェリチン再吸着や領域選択吸着パターンの乱れが見られた。
- 本研究で用いたフェリチンの吸着方法の場合、UVオゾンクリーナーによるフェリチン外側タンパク質除去方法では鉄酸化物コアの凝集が見ら

れたため、RTA 炉による除去方法を採用した。また、外側タンパク質除去確認のため、XPS N 1s スペクトルの測定を行い、RTA 炉、400°C、10 分、O₂ 流量 0.5 l/min の条件で外側タンパク質由来である N 1s のピークが XPS の検出限界以下になることを確認した。

- フェリチン鉄酸化物コアの応用として、MBE を用いて鉄酸化物コア上に超高真空中で a-Si 薄膜を堆積した後、HCl により鉄酸化物コアの除去を行うことによって、直径 7 nm、密度 $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、間隔 5 nm の微小孔を持つ a-Si 極薄膜ナノマスクの作製に初めて成功した。鉄酸化物コアの除去確認のため、XPS Fe 2p スペクトルの測定を行い、除去後は Fe 2p のピークが XPS の検出限界以下になることを確認した。

今後の課題は、フェリチンの 2 次元配列領域の拡大のため、バイオナノプロセス技術の最適化や完成度の向上と Si 極薄膜ナノマスクの精度向上のためリフトオフプロセスの最適化が挙げられる。

第3章 フェリチン鉄酸化物コアを用いた

β -FeSi₂ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御

3.1 はじめに

本章では、フェリチンの鉄酸化物コアを用いて β -FeSi₂ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御を行い、 β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製することを目的とする。IV 族系半導体である β -FeSi₂ は、エネルギーギャップ $E_g = 0.8 \text{ eV}$ ($1.5 \text{ }\mu\text{m}$) をもつ直接遷移型半導体であることが知られており[4]、発光波長が石英光ファイバーの最低損失波長に近く、また、この波長は Si に吸収されず透過するため、光インターコネクションの際に Si 基板を導波路として利用できるという利点を有している。従来の solid phase epitaxy (SPE) 法では高品質なエピタキシャル結晶が得難く、凝集して 100 nm の島状結晶になることが知られている。そこで、本研究では、 β -FeSi₂ のナノクリスタル化と 2 次元超格子構造により、良質なエピタキシャル結晶の成長、量子効果や新規物性の発現を目指した。 β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造は、基板上に 2 次元配列したフェリチン鉄酸化物コアを鉄コアに還元し、a-Si 薄膜に埋め込んで β -FeSi₂ ナノクリスタルに固相成長 (埋め込み SPE) させることにより作製する。このバイオナノプロセス (ボトムアップ法) と埋め込み SPE (トップダウン法) を組み合わせたプロセスは、これまで不可能であった β -FeSi₂ のサイズ、位置の精密制御を同時に達成可能な新しい方法である。主な研究課題として、鉄酸化物コアの鉄コアへの還元や熱処理による β -FeSi₂ ナノクリスタルの形成、熱処理温度、時間の最適化、また、作製した β -FeSi₂ ナノクリスタルの評価 (サイズ、位置、組成、発光特性) が考えられ、これらの課題について取り組んだ結果について述べる。

3.2 β -FeSi₂ の成長方法

β -FeSi₂ 結晶成長方法の中に真空中で加熱した Si 基板に鉄を蒸着して β -FeSi₂ 結晶を得る reactive deposition epitaxy (RDE) 法がある[20]。RDE 法では Si 基板に β -FeSi₂ 結晶をエピタキシャル成長させることが可能で、結晶性向上のための熱処理を行うと β -FeSi₂ 結晶が凝集して島状の構造を形成し、 β -FeSi₂ ナノクリスタルを成長するためには都合のよい特徴を持っている。しかし、通常の凝集では数 10~数 100 nm の不揃いのナノクリスタルができ、精密なサイズや位置の制

御は困難である。量子効果を発現させ、発光効率の向上を図るためには 10 nm 以下のナノクリスタルを成長することが必要であるが、このサイズのナノクリスタルを成長することは従来の方法では不可能となっており、新しいナノテクノロジーの開発が望まれている。本研究ではバイオナノプロセスによって基板上に配列した直径 7 nm の鉄酸化物コアを用いて直径 10 nm 以下のサイズを持つ β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製する新しい試みを行った。

3.3 フェリチン鉄酸化物コアを用いた β -FeSi₂ ナノクリスタルの サイズ、位置制御プロセス

β -FeSi₂ ナノクリスタル成長プロセスについて、詳細なプロセスについて述べる。以下に β -FeSi₂ ナノクリスタル成長プロセスを示し、図 3-1 にプロセスの概略図を示す。

β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長では、バイオナノプロセスによって Si 基板上にフェリチンの 2 次元配列を形成し、その後、熱処理によりフェリチン外側のタンパク質を除去して、鉄酸化物コアを基板上に露出させる。その後、PECVD を用いた NH₃ プラズマにより、鉄酸化物コアを鉄コアに還元するが、還元後の鉄コアは大気中で急速に酸化してしまうので、還元後は大気暴露せず a-Si 薄膜を連続堆積する。その後、埋め込み SPE(solid phase epitaxy)によって β -FeSi₂ ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製する。提案手法では、密度が 10¹¹cm⁻² 程度で、サイズの均一な直径約 5 nm ϕ の鉄コアを周囲の a-Si とシリサイド化させるため、非常に高密度でかつ均一なサイズの β -FeSi₂ ナノクリスタルを成長できる。

フェリチン鉄酸化物コアを用いた β -FeSi₂ ナノクリスタルのサイズ、位置制御プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した Si(100)基板を UV オゾンクリーナにより 110°C、10 分、O₂ 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 2.4.3 項に示した方法によりカーボンバイディングフェリチンを Si 基板上に吸着する。
3. フェリチンの外側タンパク質を RTA 炉により、400°C、10 分、O₂ 流量 100 sccm、昇温速度 20°C/sec で除去する。
4. 鉄酸化物コアを PECVD によるアンモニアプラズマにより 300°C、2 分、NH₃ 流量 40 sccm で還元する。

5. 大気暴露せず、連続して a-Si 薄膜を 300°C、5 分、SiH₄(20%)+N₂(80%) 流量 30 sccm で形成する。
6. 5 の基板を MBE 成長チャンバ内に搬送し、超高真空中で 500-800°C、10-120 分間、熱処理を行い、β-FeSi₂ ナノクリスタルを成長する。

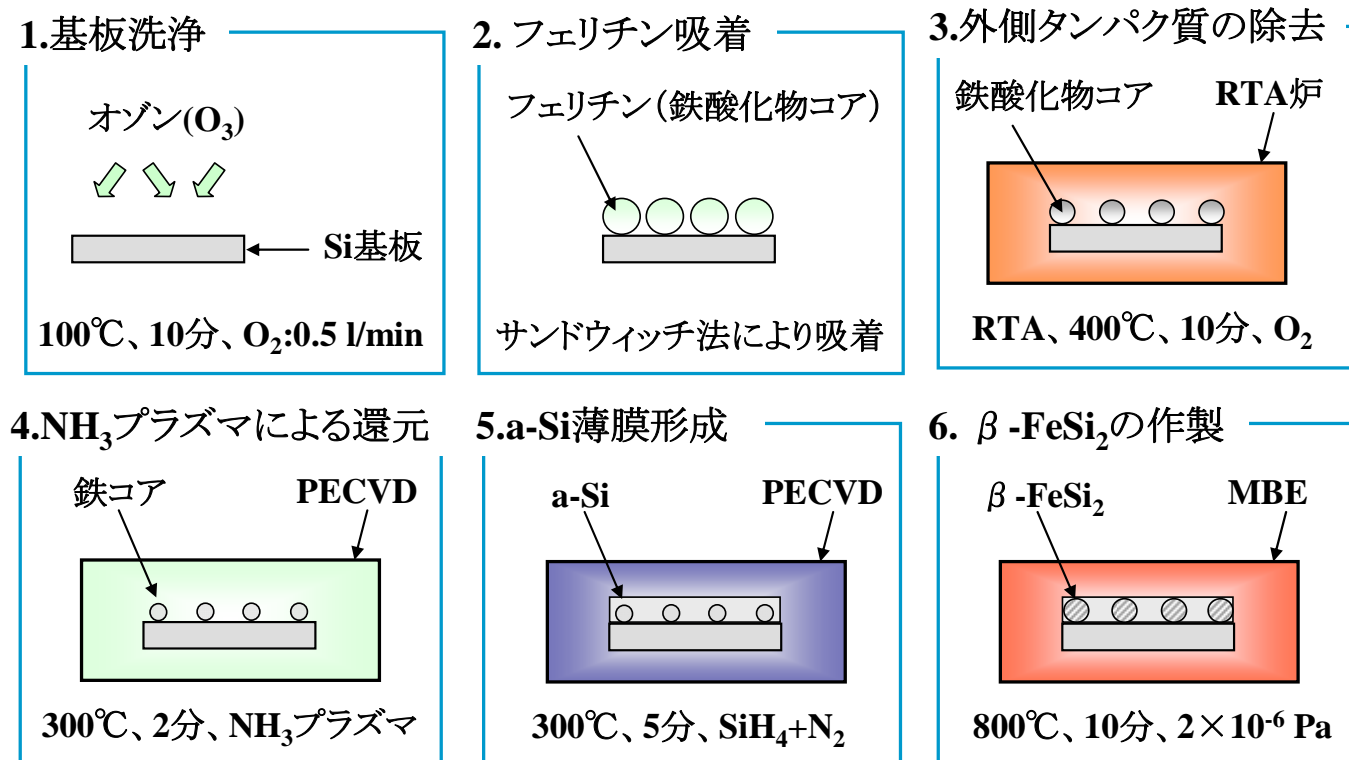


図 3-1 フェリチン鉄酸化物コアを利用した β-FeSi₂ ナノクリスタル成長プロセスの概略図

3.4 鉄酸化物コアの還元と a-Si 薄膜の形成と評価

これまで、フェリチンの鉄酸化物コアを配列した Si 基板を熱処理し、β-FeSi₂ ナノクリスタルの成長を試みたが、熱処理温度が 400°C 以上になると鉄酸化物コアが凝集してしまい、10 nm 以下のナノクリスタルは成長できなかった。また、β-FeSi₂ ナノクリスタルが成長する際、妨げになると考えられる鉄酸化物コアに含まれる酸素を除去するため、NH₃ プラズマによる鉄コアへの還元を試みたが、還元後、基板を大気暴露すると急速に酸化が進行して再び鉄酸化物コアへ戻り、酸素を除去することができなかった (XPS 測定で再酸化を確認)。この大きな 2 つの問題を解決するため、本研究では、鉄酸化物コアを Si 基板上に配列させた後、PECVD を用いた NH₃ プラズマによって鉄コアへ還元し、大気暴露せず連続

して a-Si 薄膜を堆積して鉄コアを a-Si 内に埋め込み、熱処理によって β -FeSi₂ ナノクリスタルを成長する、これまでにない、新しい埋め込み SPE 方式を提案した。大気暴露せずに堆積される a-Si 薄膜は、鉄コアの再酸化を防止するだけでなく、熱処理時の鉄コアの凝集を防ぎ、鉄コアの位置を固定する、また、サイズが均一な鉄シリサイド結晶成長に不可欠な Si 原子を鉄コアの周囲から供給する非常に重要な役割を担っている。以下に鉄酸化物コアの還元と a-Si 薄膜の堆積プロセスを示す(プロセス概略図は図 3-1 を参照)。

鉄酸化物コアの還元と a-Si 薄膜堆積プロセスフロー

1. 2.4.3 項に示した方法によりフェリチンを吸着し、RTA 炉により外側タンパク質の除去を行う。
2. PECVD 反応炉内を 300°C に加熱した後、試料を搬送し、N₂ パージ後、アンモニアガス(NH₃)を流す。
3. 基板温度 300°C、NH₃ 流量 40 sccm、圧力 80 Pa、RF 出力 40W、時間 2 分で鉄酸化物コアの還元を行う。
4. アンモニアガスを排気し、シランガス(SiH₄(20%)+N₂(80%))を流す。
5. 基板温度 300°C、SiH₄(20%)+N₂(80%)流量 30 sccm、圧力 100 Pa、RF 出力 10W、時間 5 分で厚さ 50 nm の a-Si 薄膜の堆積を行う。

アンモニアプラズマにより鉄酸化物コアが還元されたことを確認するため、XPS 測定と TEM 観察を行った。XPS 測定では還元前の試料と還元後の試料の Fe 2p スペクトルを測定した。還元後の試料は a-Si 薄膜が堆積されているので、XPS 測定チャンバ内で Ar スパッタを行い、a-Si 薄膜のエッチングを行った後、連続して XPS 測定を行うことによって大気暴露の影響を排除した。以下に XPS 測定条件と Ar スパッタ条件を示す。

- XPS 測定条件
入射 X 線 : monochromated Al K α , 1486.6 eV、ステップ幅 : 0.1 eV、
Pass energy : 80 eV、管電圧 : 15 kV、管電流 10 mA、真空度 : 8.0×10^{-7} Pa
- Ar スパッタ条件
ビーム電圧 : 1.5 kV、エミッション電流 : 10 mA、サンプル電流 : 1.2 μ A

図 3-2 に還元前と還元後の Fe 2p スペクトルを示す。還元前の試料では Fe₂O₃ の化学結合状態を示す Fe⁺³ のピークが観測されたが、還元後の試料では純鉄を示す Fe⁺⁰ のピークが観測された。

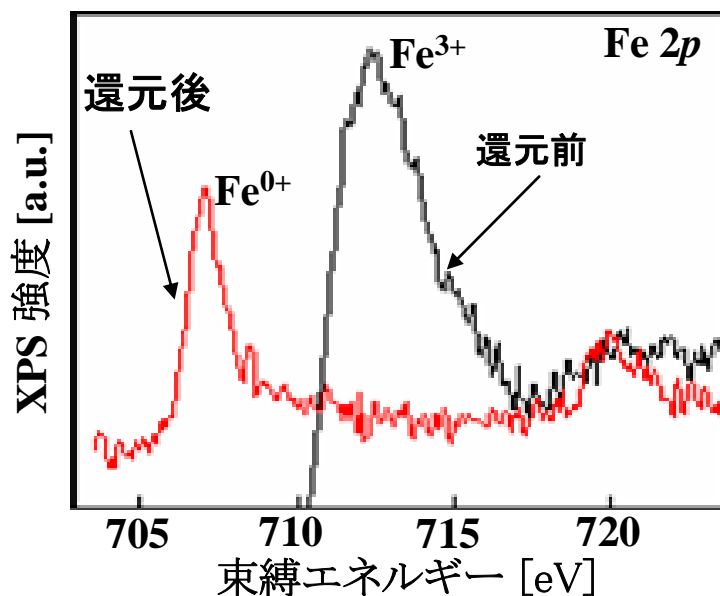


図 3-2 還元前と還元後の Fe 2p XPS スペクトル

また、還元後の試料を TEM により観察した。TEM 試料は FIB を用いたマイクロサンプリング法により作製した。図 3-3 に還元後の断面 TEM 像を示す。

格子間隔 0.2 nm の結晶格子が観測された。これは α Fe に電子線を [111] 方向に入射した場合の格子間隔と一致する。この結果と XPS 測定の結果からこの結晶は鉄コアであることが明らかとなった。TEM により観測された鉄コアの平均サイズは 4.9 ± 0.5 nm であり、鉄酸化物コアの直径 7 nm より小さくなっている。これは、鉄酸化物コアが還元されることで酸素原子の脱離が起こるためであり、理論では直径 7 nm ϕ の鉄酸化物コアが 100%還元された場合、鉄コアの直径は 4.7 nm ϕ となる。断面 TEM 像より求められた平均サイズと理論から求められた鉄コアの直径はほぼ一致していることから、鉄酸化物コアは、アンモニアガスを用いた還元プロセスにより、ほぼ純鉄に還元されていることが明らかとなった。

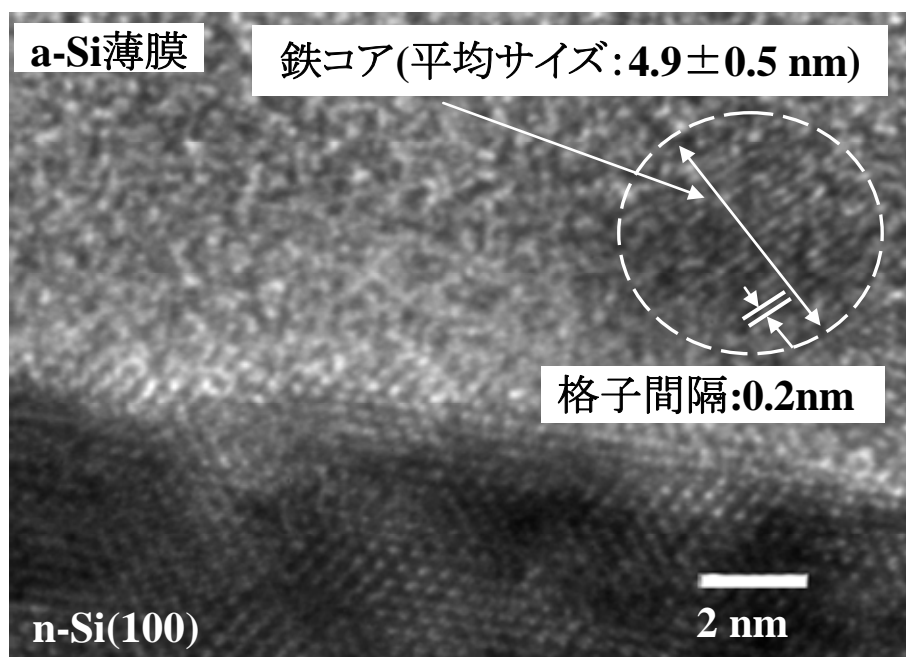


図 3-3 還元後の試料の断面 TEM 像

3.5 埋め込み SPE による β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長

a-Si 薄膜に埋め込まれた鉄コアに熱処理を行い、 β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長を行う（埋め込み SPE）。Si(111)に鉄を蒸着し、SPE を行うことにより作製した Fe/Si(111)相図では 550°Cから β -FeSi₂ 結晶の成長が示唆されている[21]。また Fe-Si 系の 2 元相図[22]では β -FeSi₂ 結晶は 500-982°Cの温度範囲で成長されることが示されていることから、本研究では埋め込み SPE 熱処理温度条件は 500-800°C、埋め込み SPE 熱処理時間条件は 10-120 分として β -FeSi₂ ナノクリスタルの作製を行った。ここで示している埋め込み SPE 熱処理時間は、基板温度が目的の温度に到達してから加熱停止までの時間である。埋め込み SPE 熱処理は MBE を使用し、超高真空中（平常時 2×10^{-7} 、800°C加熱時 2×10^{-6} Pa）で抵抗加熱により行った。熱処理後の試料は、自然放熱により基板温度が 30°C以下になった後に MBE チャンバから取り出し、各種測定を行った。

3.6 β -FeSi₂ ナノクリスタルの評価

埋め込み SPE により β -FeSi₂ ナノクリスタルが作製されていることを確認するため XRD 測定を行い、そのサイズを確認するため TEM 観察も行った。また、 β -FeSi₂ ナノクリスタルの光学特性を調べるために PL 測定も行った。

図 3-4 に 800°C、10 分で埋め込み SPE を行った試料の XRD プロファイルを示す。図 3-4 には比較のため Si(100)基板に厚さ 3 nm の鉄薄膜を蒸着した後、同条件で埋め込み SPE を行った試料の XRD プロファイルも示した。また図 3-4 右上に埋め込み SPE 熱処理温度と埋め込み SPE 熱処理時間を変えたときの β -FeSi₂(202) XRD 強度についてプロットした図を示す。なお、試料表面を覆っている a-Si 薄膜は XRD 測定直前に XeF₂ ガスケミカルエッチング装置によってエッチングを行った。

図 3-4 に示されているように、 β -FeSi₂(202)の鋭いピークが両方の試料から観察された。この β -FeSi₂(202)のピークは他の研究でも報告されていることから [23,24]、還元された鉄コアが埋め込み SPE によって β -FeSi₂ ナノクリスタルに成長したと考えられる。図 3-4 右上図より分かるように 500-800 °C で β -FeSi₂(202)XRD ピークが観測された。しかし、強い強度の XRD ピークを得るためには低い温度では長時間の熱処理が必要であり、最も強い β -FeSi₂(202)XRD ピークが得られた埋め込み SPE 熱処理条件は 800°C、10 分であることが明らかとなった。ここで、800°C、10 分以上の埋め込み SPE を行った場合、 β -FeSi₂(202)XRD ピーク強度が小さくなる理由について以下の考察を行った。本論文にデータは示していないが、900°C、10 分の埋め込み SPE 条件では β -FeSi₂(202)XRD ピークが、900°C、40 分の埋め込み SPE 条件では β -FeSi₂(202)XRD ピークと α -FeSi₂(202)XRD ピークが観測されることが明らかとなっている。これは長時間の熱処理によって β -FeSi₂ の構造が変化していくことを示している。これより、各温度において β -FeSi₂ の構造が構成されるまでの時間と維持される時間が存在すると考えられ、その時間域において β -FeSi₂ の構造形成の最適点が存在すると予想される。よって 800°C、10 分以上の埋め込み SPE 条件の場合、長時間の熱処理によって β -FeSi₂ の構造が変化し、 β -FeSi₂(202)XRD ピークの強度が小さくなったと考えられる。

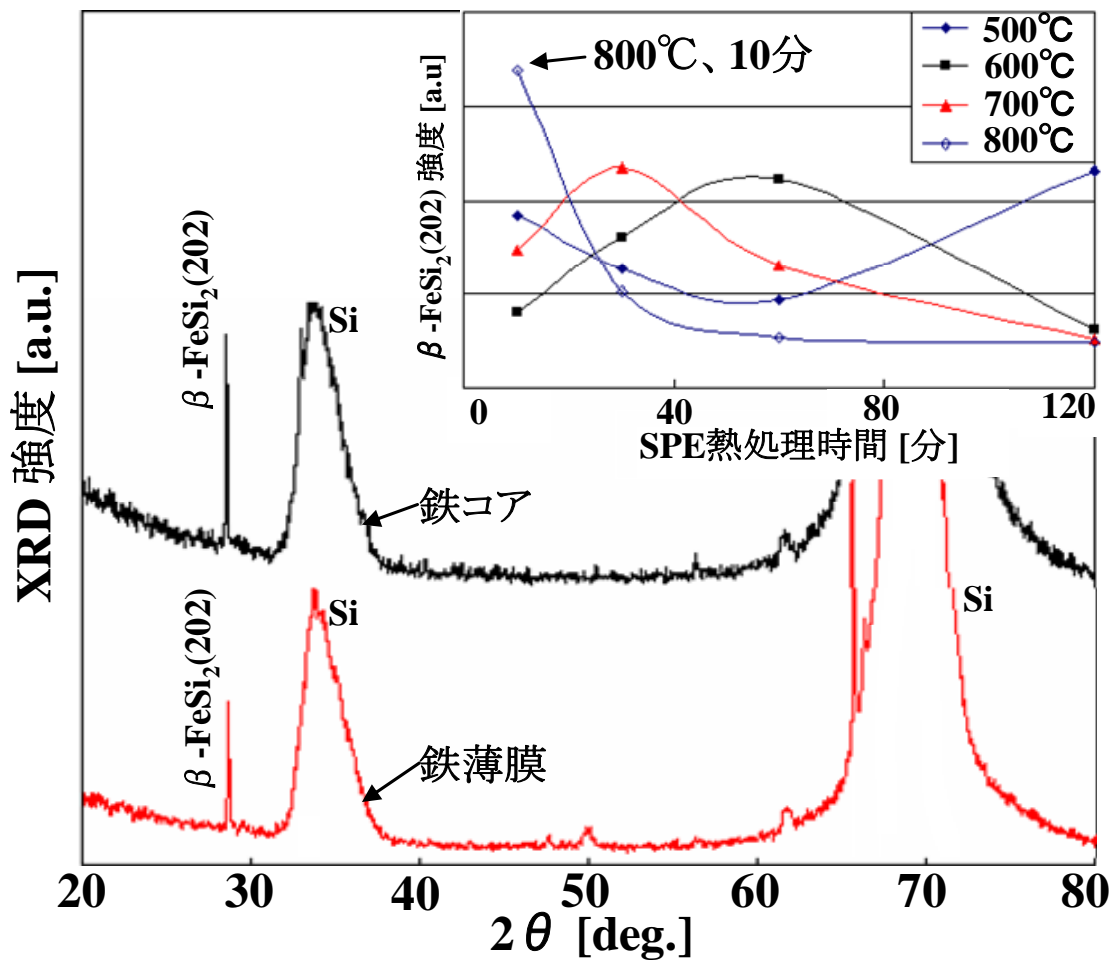


図 3-4 埋め込み SPE(800°C、10 分)後の鉄コアと鉄薄膜の XRD プロファイル
 右上図 $\beta\text{-FeSi}_2(202)$ XRD ピーク強度の SPE 熱処理温度、SPE 熱処理時間依存性

図 3-5(a)に 800°C、10 分で埋め込み SPE を行った試料の断面 TEM 像を、また図 3-5(b)に電子回折像を示す。電子回折解析は、入射した電子線が結晶の周期構造により回折されたパターンを見ることで結晶性の評価を行う方法である。

断面 TEM 観察の結果、結晶格子が観測され、SPE により作製された $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルの平均直径は 6.3 ± 0.3 nm、密度は $6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であることが明らかとなった。またナノクリスタル間の間隔が 5.3 nm であることも分かった。図 3-5(b)から規則正しく並んだ電子回折像スポットが観測されたが、これは Si 基板からの回折である。しかし、Si(111)、(002)、(111)付近にナノクリスタルからの回折である小さいスポットが観測され、結晶の形成結果を裏付けている。

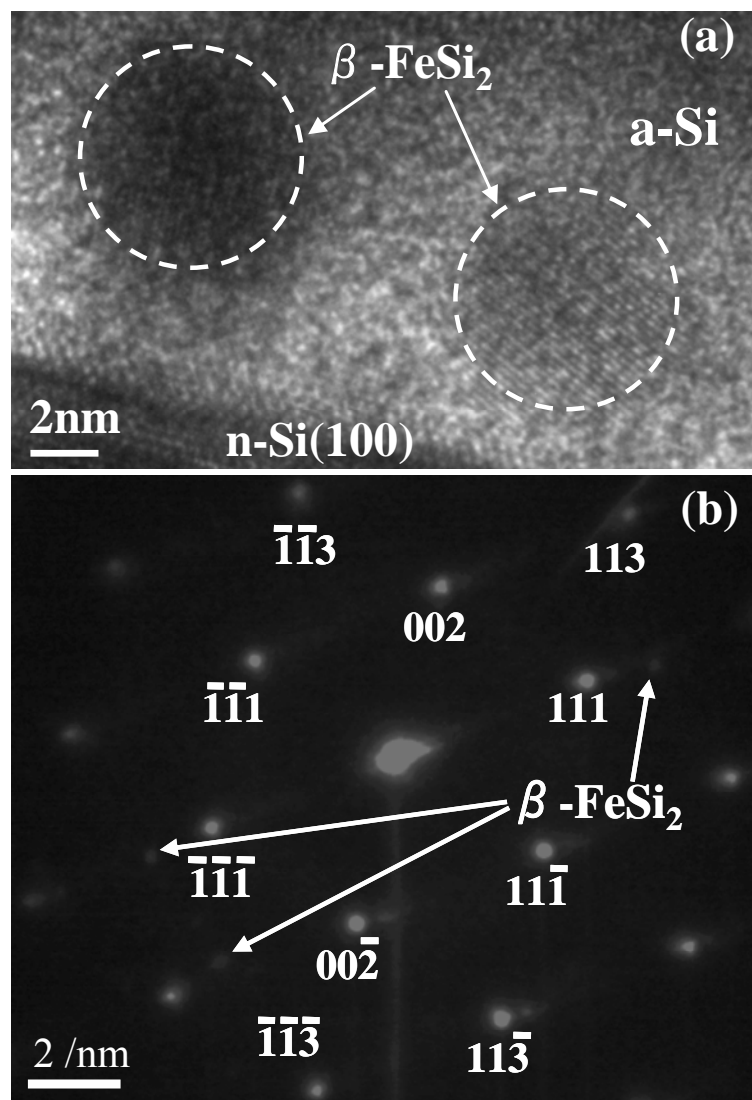


図 3-5 SPE 熱処理(800°C、10 分)後の断面 TEM 像(a)と電子回折像(b)

図 3-6 に 800°C、10 分の埋め込み SPE を行い、XeF₂ ガスケミカルエッチング装置によって a-Si 薄膜を 20 nm エッチングした厚さ 30 nm の a-Si 薄膜内部に β-FeSi₂ ナノクリスタルが成長されている試料と、a-Si 薄膜のみの試料の PL 測定結果を示す。励起光源は 488 nm の Ar⁺CW レーザを用い、試料はクライオスタットにより 7K に冷却して PL 測定を行った。

PL 測定の結果、β-FeSi₂ ナノクリスタルが成長されている試料から 0.91 と 0.94 eV の 2 つの PL ピークが見られた。一方、a-Si 薄膜のみの試料からは PL ピークは観測されなかった。

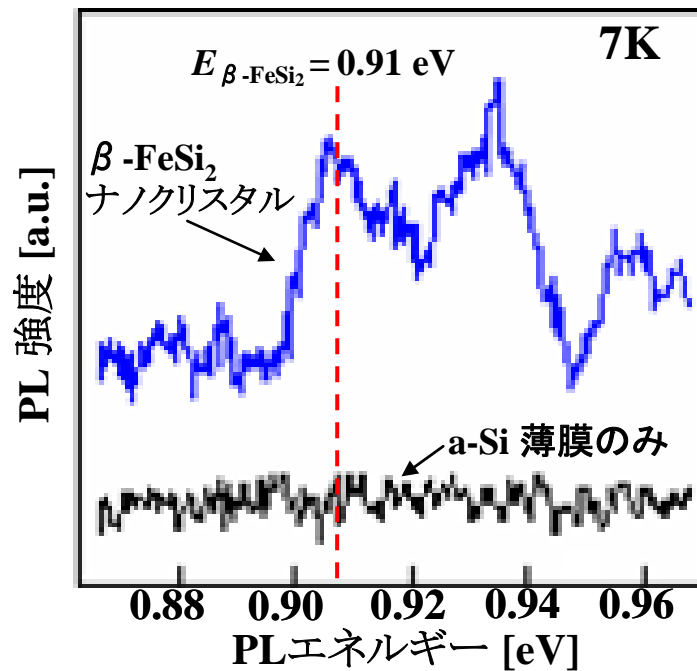


図 3-6 β -FeSi₂ ナノクリスタルと a-Si 薄膜の PL スペクトル

3.7 考察

PL 測定の結果、明らかに β -FeSi₂ ナノクリスタルによる 0.91 と 0.94 eV の 2 つの PL ピークが観察された。 β -FeSi₂ ナノクリスタルのエネルギーギャップ $E_{\beta\text{-FeSi}_2}$ を式 (1.4)、(1.5) を用いて計算したところ 0.91 eV であった。ただし、 β -FeSi₂ ナノクリスタルの直径を 6.3 nm、バルク β -FeSi₂ のエネルギーギャップ E_g を 0.80 eV、 m_0 は静止電荷の質量、伝導帯における有効質量は $m_e^* = 0.49m_0$ 、価電子帯における有効質量は $m_h^* = 1.00m_0$ として、また、 R が小さい場合、式(1.4) の右辺の第 2 項の変化が支配的になるので、第 3、4 項を無視して計算した。この計算結果から PL 測定で観測された 0.91 eV の PL 発光は β -FeSi₂ ナノクリスタルの励起子からの発光であると考えられる。しかし、もう一つの 0.94 eV のピークは同定できない。

一方、 β -FeSi₂ 超格子構造においてサブバンドが形成された場合のサブバンドの幅を式(1.7)から算出したところ、 $Ec_1 = 0.042$ eV であり、 Ec_1 に形成されるサブバンドの幅は 0.021 eV となることが明らかとなった (ただし、 $L_b = L_w = 5.0$ nm として計算した)。 β -FeSi₂ ナノクリスタルのエネルギーギャップ $E_{\beta\text{-FeSi}_2}$ は 0.91 eV であるので、サブバンドが形成されたと仮定すると 0.931 eV 付近にも準位ができると考えられ、PL 測定の結果観察されたもう一つの 0.94 eV の PL ピークは

2次元超格子構造により形成されたサブバンドからの発光である可能性が示唆されるが、もう一つの 0.91 eV のピークは同定できない。両ピークが同じオリジンであることは考えにくく、現時点では2次元配列による新たな現象か、局所的なばらつきによるものか、または界面等によるものなのかは定かではない。本研究で示したPL測定データのみでサブバンドの発現を決定付けるにはデータ不足であると考えられる。

そこで、サブバンドの有無を確認する方法の検討を行った。これまで、サブバンドの有無を確認する方法として大きく2つの方法が知られている。1つはサンプルに強い磁界を印加し、磁気抵抗の振動を測定する方法である[25]。サブバンドが形成されている場合、強い磁界を印加したときに発生するローレンツ力によって電子の周回運動が起こり、これによって磁気抵抗の振動が観測されることが明らかとなっている。もう1つは電子ラマン散乱スペクトルを観察する方法が知られている[26]。ナノクリスタル間にサブバンドが形成されている場合は量子順位の縮退が解け、量子順位が幅を持った状態となっている。この時、エネルギー $\hbar\omega$ の光子を入射したとすると、最低エネルギー間でのレイリー散乱だけでなく、サブバンドによって新たに形成されている順位からの散乱が起こる。この電子ラマンスペクトルを解析することによってサブバンドのエネルギーが分かる。これら2つの観測を行い、サブバンドの有無を確認することが今後の課題となっている。

また、PL測定の結果、発光強度が弱く2次元配列構造作製の目的である発光強度の増加は見られなかった。これは、PL測定時にキャップ層として働いているa-Si薄膜の結晶性が悪いことや膜厚が厚いことが原因であると考えられる。結晶性が悪い場合、励起光の吸収によって発生したキャリアが欠陥などにトラップされ、非輻射再結合が多く発生する、また、波長 488 nm の Ar^+ レーザのa-Si内に到達する限界深さはおよそ 30 nm であることから、膜厚 30 nm のa-Si薄膜では厚いと考えられるからである。

次に、成長された $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルのサイズについて考察を行う。図3-5で示されたように、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルのサイズは直径 $6.3\pm 0.3\text{ nm}$ であった。理論上、直径 6.3 nm の $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルは直径 4.7 nm の鉄がシリサイド化して形成される。還元後の鉄コアのサイズは直径 $4.9\pm 0.5\text{ nm}$ であったことから、鉄コアの大部分が $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルに成長したと考えられる。また、XRD測定の結果 $\beta\text{-FeSi}_2$ (202)の鋭いピークが観察されたことから、基板の結晶方位の影響を受け、エピタキシャル成長していると考えられる。 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルの密度や間隔についてはSi基板上に配列されたフェリチンの密度、間隔にほぼ一致しており狙い通りの成長ができた。

3.8 まとめ

Si 基板の上に配列したフェリチンの鉄酸化物コアを、新しく提案した埋め込み SPE 方式によって成長させることによって、10 nm 以下のオーダーでサイズ、位置が精密制御された β -FeSi₂ ナノクリスタルの作製に初めて成功した。以下に本章の主な成果についてまとめる。

- ・ フェリチン鉄酸化物コアを用いた新しい埋め込み SPE 方式により β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長に成功した。この β -FeSi₂ ナノクリスタルのサイズは 6.3 ± 0.3 nm、ナノクリスタルの間隔は 5 nm、密度は 6.2×10^{11} cm⁻² であり、これまで報告されていた方法では成長することのできなかった、サイズ、位置が精密制御された β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長に成功した。XRD 測定の結果から、成長された β -FeSi₂ ナノクリスタルはエピタキシャル成長していると考えられる。
- ・ 7K の極低温において、 β -FeSi₂ ナノクリスタルから 0.91 eV と 0.94 eV の PL 発光を確認した。半導体ナノクリスタルの理論から、0.91 eV の発光は β -FeSi₂ ナノクリスタルからの励起子発光であることが明らかとなった。

第4章 Si 極薄膜ナノマスクを用いた Si ナノクリスタルの サイズ、位置の精密制御

4.1 はじめに

代表的なIV族系半導体ナノクリスタルとして、Si ナノクリスタルが様々なトップダウン方式ナノテクノロジーを用いて最もよく研究されてきたが、未だそのサイズ、位置の制御が困難であり、デバイスへの応用はなされていない[27]。特に Si のボア半径は約 4 nm であることから、Si ナノクリスタルのサイズは 4 nm、もしくはそれ以下になると量子サイズ効果が顕著に観察できると期待されており、数 nm のオーダーで Si ナノクリスタルのサイズ、位置の制御を行うことが必要である。これまでに博士前期課程での研究で、RTA 炉を用いた低温アニールと Nd:YAG パルスレーザーを用いたレーザーアニールによる 2 段階アニールによって、Si ナノクリスタルのサイズ制御に成功している[28]。しかし、Si ナノクリスタルの位置制御はできず、大きな課題となっていた。本章では第 2 章で開発した Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行い、レーザーアニールによって Si ナノクリスタルを成長させ、これまで不可能であった位置の精密制御を行い、Si ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製することを目的とする。この新しい融合ナノテクノロジーの開発により、Si ナノクリスタルの発光強度の増大や新規機能の発現を狙う。提案手法はイオン注入法と熱処理によって形成可能なすべてのナノクリスタルに適用できる可能性があり、提案手法は新しく、汎用性の高い方法となっている。提案手法を実現する主な研究課題は、超低加速エネルギー (<1 keV) でのイオン注入による Si ナノクリスタルの形成と、Si 極薄膜ナノマスクを用いた Si ナノクリスタルの位置制御である。本章ではこれらの課題に取り組み得られた結果とその問題点について述べる。

4.2 Si ナノクリスタルの形成方法

Si ナノクリスタルの形成方法には、Si イオンを SiO₂ 中に注入し、熱処理による再結晶化により Si ナノクリスタルを形成するイオン注入法が知られている[29]。高純度で良質な 10 nm 以下のサイズを持つナノクリスタルを容易に得られるが、サイズのばらつきが大きい (±1 nm 以上)、サイズの均一化が課題となっている。また、イオン注入法ではイオンの注入範囲が広く、通常、マスクを介してイオンを注入し、注入領域を制御する。しかし、本研究で作製を試みている 2 次元超格子構造のためには、10 nm 以下のオーダーで位置を制御する必要がある。このためには 10 nm 以下のパターンを持つマスクが不可欠であるが、リソグラフィなどのトップダウン法では、10 nm 以下のパターンを持つマスクを作製することは困難であり、ブレイクスルーが望まれている。本研究ではバイオナノプロセスを用いて作製した Si 極薄膜ナノマスクをイオン注入用マスクとして使用し、直径 10 nm 以下のオーダーでサイズ、位置が精密制御された Si ナノクリスタルの 2 次元超格子構造を作製する新しい試みを行った。

4.3 イオン注入法とレーザアニールによる Si ナノクリスタルの

サイズ制御

博士前期課程の研究において、イオン注入後の熱処理に Nd:YAG パルスレーザを用いることによって Si ナノクリスタルのサイズ制御を行った。パルスレーザによる熱処理は従来よく用いられていた RTA 炉による熱処理と比べて、非常に早い昇温速度、短い熱処理時間の熱処理が可能であり、固相成長における結晶核の形成と結晶成長のプロセスを分離することが出来る[7]。

厚さ 100 nm の熱酸化 SiO₂ 薄膜中に Si イオンを加速エネルギー 10 keV、ドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 注入した試料のレーザアニールを行い、Si ナノクリスタルを形成した。レーザアニールには波長 1064 nm の Nd:YAG パルスレーザを用い、レーザパワー密度 33.4 J/cm^2 、レーザ照射時間 5 sec でアニールを行った[28]。図 4-1(a)にイオン注入とレーザアニールを行った試料の平面 TEM 像、図 4-1(a)の右上に結晶の拡大図、そして図 4-1(b)に平面 TEM 像から求めた Si ナノクリスタルのサイズのヒストグラムを示す。

図 4-1(a)、(b)より SiO₂ 薄膜中に Si ナノクリスタルが形成されたことが明らかとなり、そのサイズは $3.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、正規分布の分散 σ は 0.23 であった。

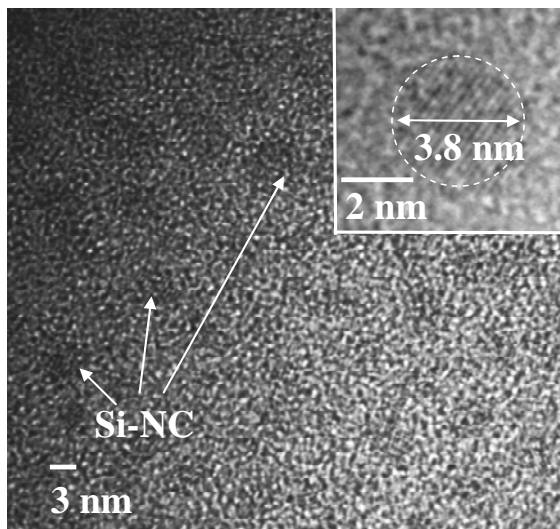


図 4-1(a) イオン注入とレーザアニールを行った試料の平面 TEM 像

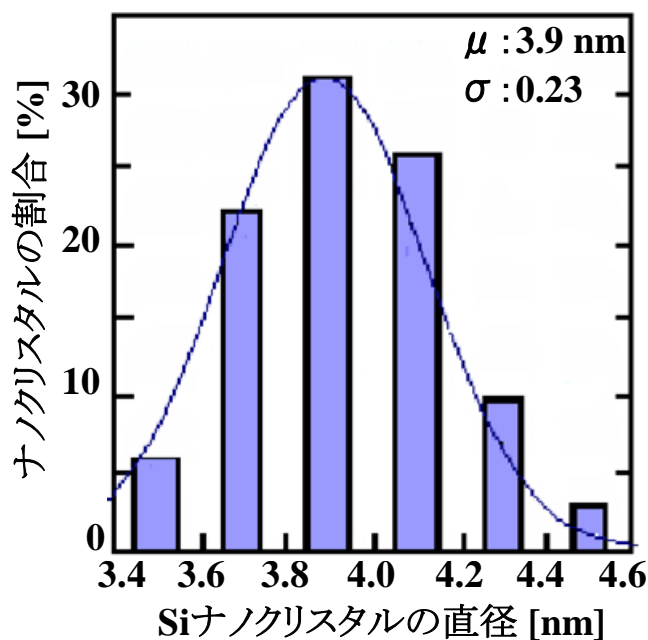


図 4-1(b) Si ナノクリスタルのサイズのヒストグラム

また、図 4-1 で示した試料の PL 測定を行った。その結果を図 4-2 に示す。

図 4-2 に示すように、得られた PL スペクトルのピーク波長は 611 nm、半値幅は 80 nm であり、半値幅の狭い PL 発光が検出された。この PL 測定結果から Takagahara らの算出した Si ナノクリスタルのサイズとエネルギーの関係式[30]を用いて Si ナノクリスタルのサイズを計算したところ、 $3.8 \pm 0.4 \text{ nm}$ となり、TEM 観察の結果とよく一致することが明らかとなった。

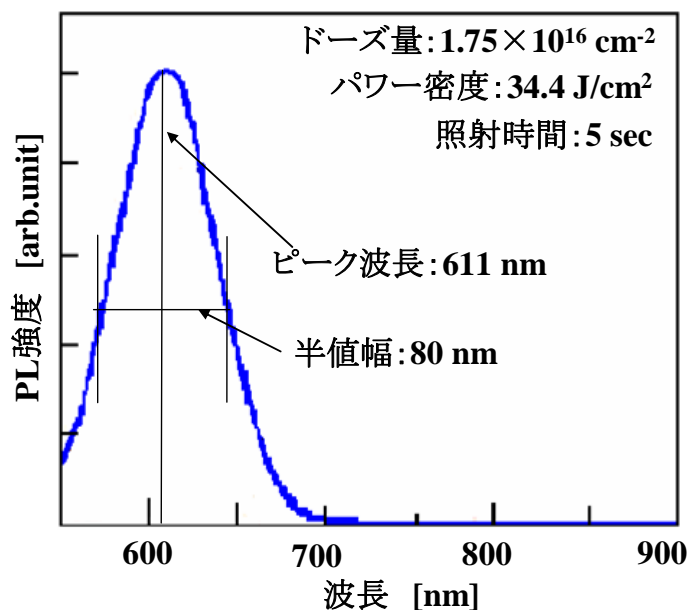


図 4-2 イオン注入とレーザアニールを行った試料の PL 測定結果

レーザアニールを行うことによって Si ナノクリスタルのサイズはかなり精密に制御できたが、ナノクリスタルの位置を制御することはできなかった。そこで、第2章で開発した Si 極薄膜ナノマスクを介してイオン注入することにより、ナノマスクの微小孔の位置に精密に Si ナノクリスタルを形成することを試みた。

提案した手法での Si ナノクリスタルの形成では、バイオナノプロセスによって Si 基板上にフェリチンの2次元配列を形成し、その後、熱処理によりフェリチン外側のタンパク質を除去した後、第2章で開発した方法で直径 7 nm ϕ の微小孔を有する Si 極薄膜ナノマスクを作製する。しかし、Si 極薄膜ナノマスクの厚さは非常に薄く、微小孔の間隔も理論上は 5 nm であることから、Si イオン注入時の加速エネルギーが高い場合はイオンのマスク貫通やイオンの大きな広がりが起こり、ナノマスクの効果が無くなってしまうと予想される。そこで超低加速エネルギー（加速エネルギー 1 keV 以下）で Si イオンの注入を行うことによってこの問題を解決する。そして、Si 極薄膜ナノマスクの除去を行った後、Nd:YAG パルスレーザを用いた熱処理を行い、Si ナノクリスタルを形成する。この提案手法では密度が 10^{11} cm⁻² 程度でかつ均一な直径 7 nm ϕ の微小孔を有した Si 極薄膜ナノマスクとイオンの広がりを極力抑えた超低加速エネルギーでのイオン注入、レーザアニールによるサイズ制御により、10 nm 以下のオーダーでサイズ、位置が精密制御された Si ナノクリスタルを形成できると考えられる。

4.4 超低加速イオン注入法

Si 極薄膜ナノマスクの厚さは 2 nm と非常に薄いことから、従来行われていた低加速イオン注入法（加速エネルギー 1-10 keV）による Si ナノクリスタルの形成方法では[31]、Si イオンが Si 極薄膜ナノマスクを貫通してしまう恐れがある。また、ナノマスクの微小孔間隔は 5 nm と非常に狭く、この加速エネルギーでは、Si イオンの広がりが 5 nm 以上になってしまい、ナノマスクの効果がなくなる可能性があるため、加速エネルギー 1 keV 以下の超低加速イオン注入による Si ナノクリスタルの形成を試みた。しかし、これまで 1 keV 以下の超低加速イオン注入によって Si イオンを注入し、Si ナノクリスタルを形成した報告は無い。そこで、加速エネルギー 1 keV 以下の超低加速イオン注入を行い、その後、熱処理によって Si ナノクリスタルの形成を行い、ナノクリスタルの有無を TEM 観察と PL 測定により確認する。課題は 1 keV 以下の加速エネルギーでの Si イオンの注入と Si ナノクリスタルの形成が挙げられる。そこで、イオン注入シミュレーションによって Si イオンの注入深さや広がりを予測し、FIBDD 装置を用いて 1 keV 以下の超低加速イオン注入を行う。熱処理はイオン注入法でよく用いられている電気炉を用い、Si ナノクリスタルの形成を試みる。

4.4.1 イオン注入シミュレーションの結果と評価

厚さ 2 nm の Si 極薄膜ナノマスクで注入される Si イオンの注入量の加速エネルギー依存性を調べる。その注入量の 70-80%を遮断でき、Si イオンの広がりが 2.5 nm 以下になる加速エネルギーを決定するため、イオン注入シミュレーション TRIM98 を用いて計算した。図 4-3(a)に Si イオンを加速エネルギー0.6 keV で a-Si 膜中に注入した時の Si イオンの注入深さと、図 4-3(b)に Si イオンを加速エネルギー0.6 keV で熱酸化 SiO₂膜中に注入したときのイオンの広がりのシミュレーション結果を示す。

図 4-3(a)より加速エネルギーが 0.6 keV の時に、厚さ 2 nm の a-Si によって赤色で示した領域の Si イオン（約 70%）を遮断でき、図 4-3(b)より、熱酸化 SiO₂膜中に Si イオンは 2.5 nm 広がることが分かった。シミュレーションの結果から超低加速エネルギーの値は 0.6 keV 以下が望ましいことが明らかとなった。

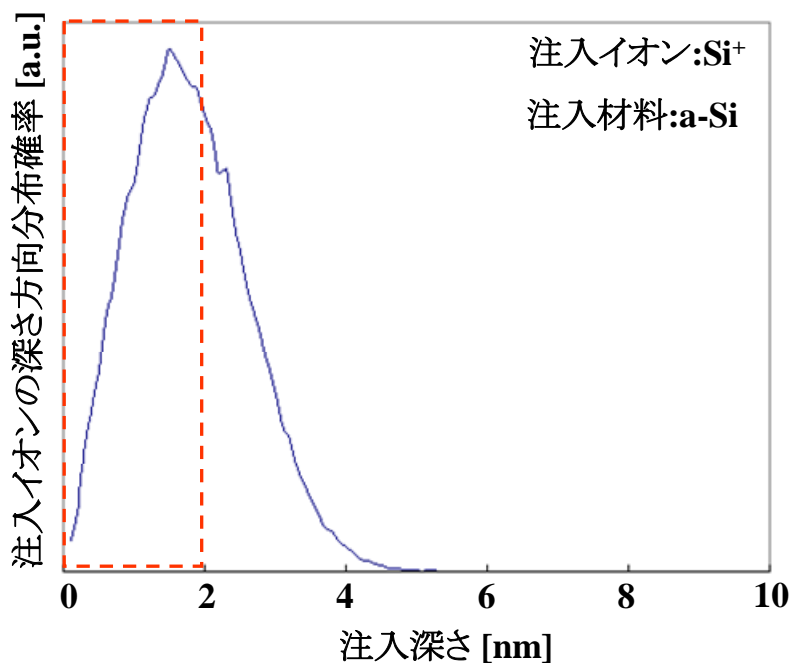


図 4-3(a) 加速エネルギー0.6 keV で a-Si 膜中に Si イオンを注入した時の注入深さ

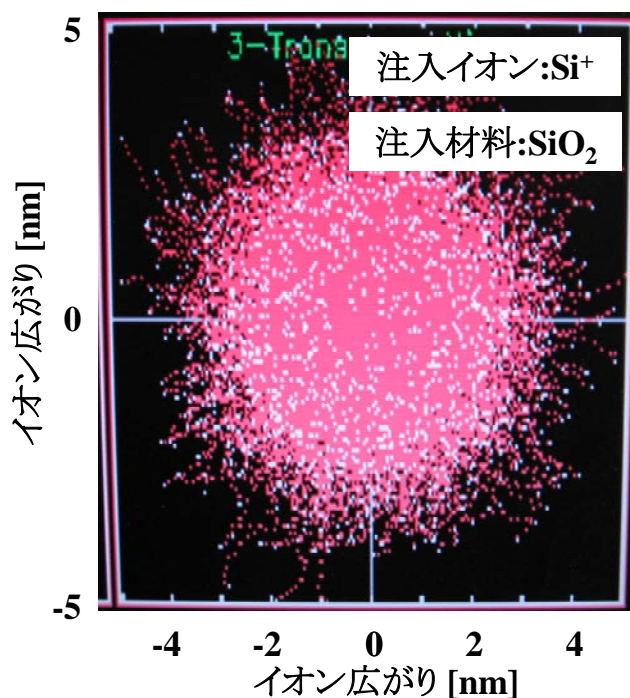


図 4-3(b) 加速エネルギー0.6 keV で SiO₂ 中に Si イオンを注入した時のイオンの広がり

4.4.2 FIBDD 装置

膜厚 2 nm の Si 極薄膜ナノマスクを用いる場合、Si イオンの加速エネルギーは 0.6 keV 以下が望ましい。しかし、通常の低加速イオン注入装置では 1 keV 以下の加速エネルギーで Si イオンを注入することは困難となっている。そこで、集束イオンビーム直接蒸着装置 (focused ion beam direct deposition:FIBDD) を使用した[32,33]。

FIBDD はイオンビームの加速エネルギーを 0.05-20 keV まで自由に可変することができることから、加速エネルギーが小さい時は基板への蒸着が、また電圧が高い時は基板へのイオン注入を行うことが可能である。FIBDD の最小イオンビーム径は 0.14 μm となっており、局所領域へのイオン注入が可能である。図 4-4 に FIBDD の装置構成概略図を示す。この装置は静電レンズ、含浸電極型液体金属イオン源、光軸補正電極、質量分析器 (電界磁界直行フィルタ)、アパーチャ、ファラデーカップ、偏向板、XYZ ステージ、2 次電子計測用の検出器で構成され、 10^{-8} Pa の超高真空チャンバ内に設置されている。

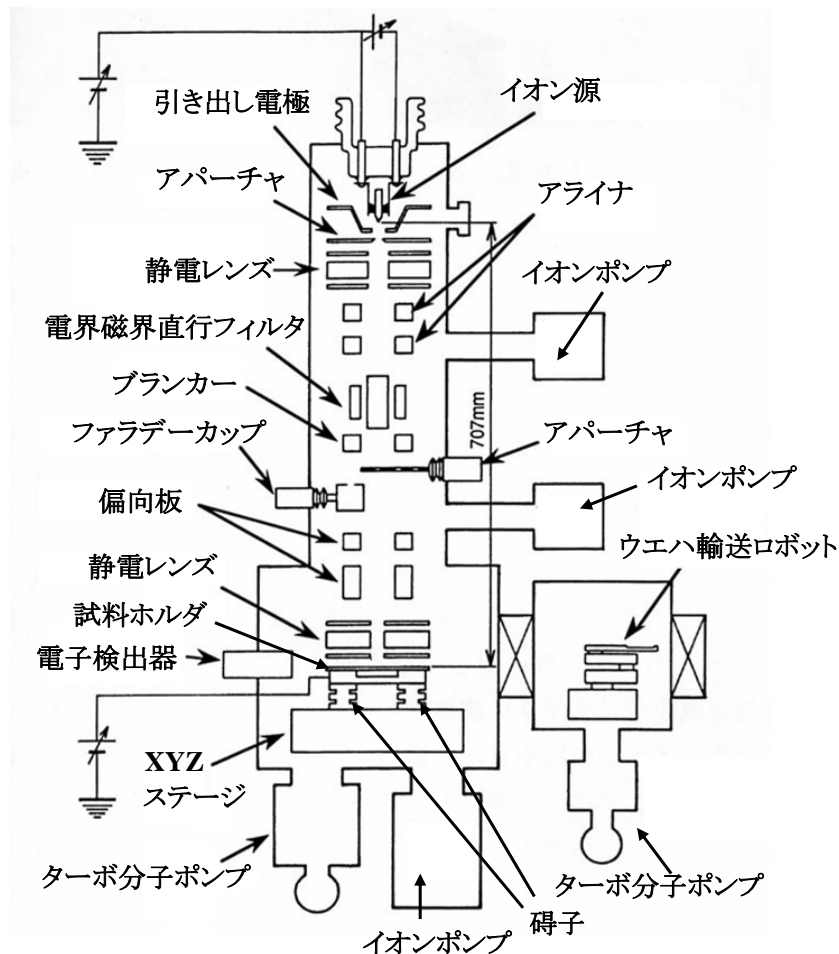


図 4-4 FIBDD 装置構成概略図

4.4.3 超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタルの形成

プロセス

これまで 1 keV 以下の加速エネルギーで Si ナノクリスタルを形成した報告は無い。1 keV 以下の加速エネルギーでの Si ナノクリスタルの形成が可能であるかどうかを調べるために、加速エネルギーを 0.2-10 keV、ドーズ量を 1.25×10^{15} - $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ と変え、熱酸化 SiO₂ 薄膜中に Si イオンを注入し、その試料を電気炉を用いて熱処理することによって SiO₂ 薄膜中に Si ナノクリスタルを作製した。以下に Si ナノクリスタル形成プロセスを、図 4-5 に超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタル形勢プロセスの概略図を示す。

超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタルの形成プロセスフロー

1. $5 \times 10 \text{ mm}$ のサイズに切り出した厚さ 100 nm の熱酸化 SiO₂ 薄膜が堆積された Si(100)基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C、10 分、O₂ 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. FIBDD 装置内の試料ホルダにロードロックを介して基板を搬送し、超高真空中で加速エネルギー 0.2-10 keV、ドーズ量 1.25×10^{15} - $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の超低加速イオン注入により Si イオンを注入する（基板温度は室温）。
3. 電気炉により 1000°C、1 時間、N₂ ガス流量 0.3 l/min で熱処理を行い、SiO₂ 薄膜中に Si ナノクリスタルを形成する。
4. 電気炉により 500°C、1 時間、H₂(4%)+N₂(96%)ガス流量 0.3 l/min の条件の下に熱処理し、Si ナノクリスタルの水素パッシベーションを行う。

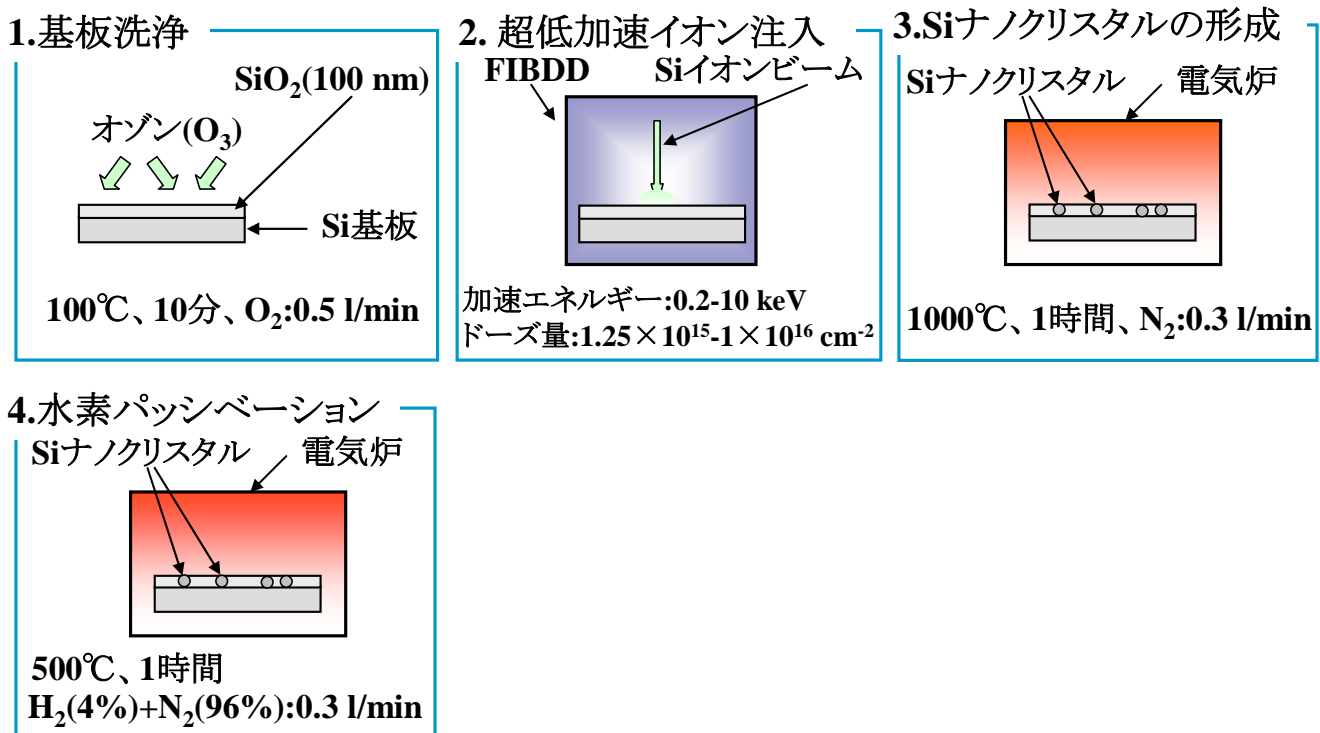


図 4-5 超低加速イオン注入による Si ナノクリスタル形成プロセス

4.4.4 超低加速イオン注入法による Si ナノクリスタルの形成と評価

Si ナノクリスタル形成の有無を確認するため、PL 測定と TEM 観察を行った。PL スペクトルは室温で測定され、励起光源に 488 nm の Ar⁺CW レーザ、検出器には光電子増倍管を用いた。表 4-1 に PL 測定の結果をまとめる。

表 4-1 に示したように、加速エネルギー 0.6-10 keV、ドーズ量 1.25×10^{15} - 1.00×10^{16} cm⁻² の条件で PL 発光が観測され、2 keV 以下の加速エネルギーではドーズ量が 5.00×10^{15} cm⁻² の時、最も発光強度が強くなった。これは、加速エネルギーが低くなるとともに、Si イオンが基板表面付近にのみ注入され、Si イオン注入領域の濃度が高くなったことが原因と考えられる。また、PL 発光のピーク位置は、条件により異なるが、どの試料からも半値幅 150 nm 以上のブロードな PL スペクトルが観測された。これは、博士前期課程の研究から、熱処理方法が原因であると推測される[28]。また、加速エネルギー 2 keV、ドーズ量 6.25×10^{15} cm⁻² の時、最も長波長になっているのは、電気炉を用いた 1000°C、1 時間の熱処理条件では、加速エネルギー 2 keV、ドーズ量 6.25×10^{15} cm⁻² の条件が最も Si ナノクリスタルが成長しやすく、熱処理によってサイズの大きい Si ナノクリスタルが形成され、その結果、ピーク波長が長波長側にシフトしたからであると考えられる。成長しやすさが変わる理由としては、加速エネルギーによって SiO₂ 薄

膜内の Si イオンの分布が変わることが影響していると考えられる。よって、加速エネルギーが高くなった場合は最適な Si イオンの分布から外れるため、熱処理によって形成される Si ナノクリスタルのサイズが小さくなり、ピーク波長が短波長側にシフトする。加速エネルギーが 0.4 keV 以下で PL 発光が観察されなかったことについては、加速エネルギーが低くなりすぎたため Si イオンは注入されず、Si イオンと SiO₂ マトリックスのミキシング、または Si の堆積が起こったと考えられる。加速エネルギー 0.4 keV、ドーズ量 $5.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の試料の断面 TEM 観察を行ったところ、図 4-6 に示すように、ミキシング層もしくは Si 堆積層と思われる領域が観測された。

表 4-1 超低加速イオン注入法による PL 測定結果

加速電圧 [keV] ドーズ量 [cm ⁻²]	0.2	0.4	0.6	0.8	1.2	1.6	2	3	4	5	10
1.25×10^{15}	×	×	×	×			△ [725]			×	
2.50×10^{15}	×	×	×	×	×	△ [750]	△ [725]	×	×	×	×
3.75×10^{15}	×	×	×	○ [710]	○ [750]	○ [750]	○ [750]	○ [730]	○ [730]	○ [730]	×
5.00×10^{15}	×	×	◎ [700]	◎ [750]	◎ [780]	◎ [800]	◎ [800]	◎ [775]	◎ [750]	○ [730]	○ [725]
6.25×10^{15}	×	×	○ [725]	○ [750]	○ [800]	○ [800]	○ [825]	○ [800]	◎ [775]	◎ [750]	○ [735]
7.50×10^{15}	×	×	○ [700]	×	△ [750]	△ [800]	△ [825]	○ [750]	○ [770]	◎ [775]	○ [750]
8.75×10^{15}	×	×	×	×	△ [750]	△ [750]	△ [725]	○ [730]	○ [750]	○ [750]	◎ [775]
1.00×10^{16}	×	×	×	×			△ [725]			○ [750]	

×：非発光

○：Si ナノクリスタルからの発光あり。数字は発光ピークの位置

◎：発光強度が最も高かった条件。

△：非常に微弱な発光。

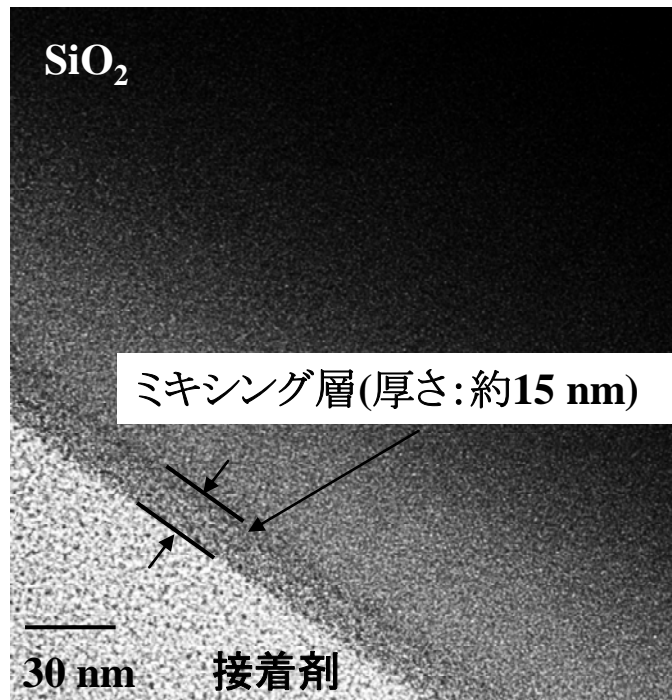


図 4-6 加速エネルギー0.4 keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の試料の断面 TEM 像

図 4-7(a)に Si イオンをドーズ量 $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、加速エネルギー0.6 keV と 1 keV で注入した試料の平面 TEM 像を、図 4-7(a)右上には結晶格子の拡大図を示す。また、図 4-7(b)に(a)と同条件の試料の PL スペクトルを示す。

0.6 keV の断面 TEM 観察の結果、図 4-6 で示したミキシング層（又は Si 堆積層）が観測された。このため、0.6 keV では実際には $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ほど Si イオンが注入されていないと推測される。表 4-1 の結果からドーズ量が少ない場合や極端に多い場合は、Si ナノクリスタルの形成が抑制されるので、その結果、実際のドーズ量が少ないと予測される 0.6 keV では作製された Si ナノクリスタルのサイズが小さくなったと考えられる。図 4-7(a)に示されているように、平面 TEM 観察の結果、結晶格子が観測された。図 4-7(a)右上図から結晶格子間隔を求めたところ、0.3 nm であることが明らかとなり、Si(111)の格子間隔と一致した。これより観測された結晶格子は Si ナノクリスタルであると考えられる。平面 TEM 像から求めた Si ナノクリスタルのサイズは 3-7 nm、密度は $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。また、図 4-7(b)から分かるように、0.6 keV でもブロードな PL スペクトルが観測された。しかし、1 keV と比較すると発光ピーク波長が 800 nm から 750 nm にシフトしており、形成された Si ナノクリスタルのサイズが小さくなっている。

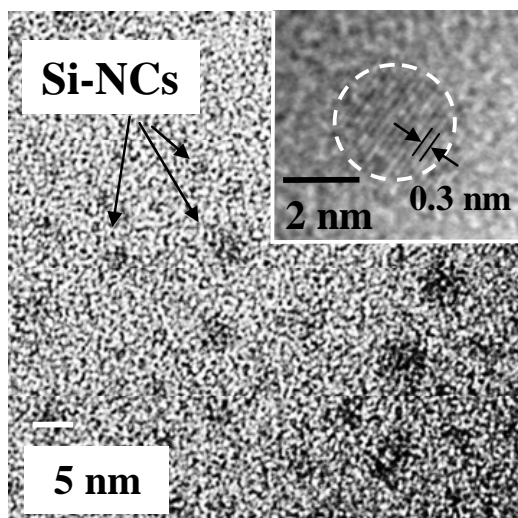


図 4-7(a) 加速エネルギー0.6 keV の平面 TEM 像

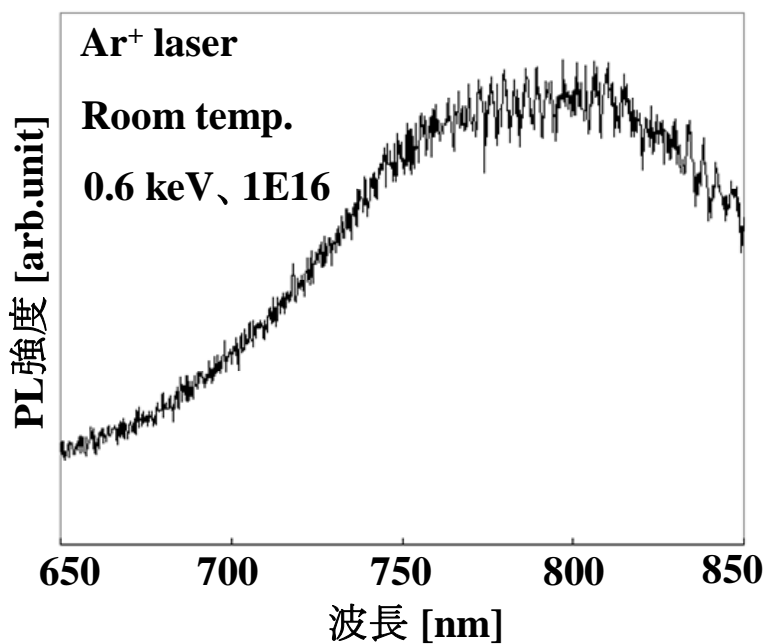


図 4-7(b) 超低加速イオン注入により作製した Si ナノクリスタルからの PL スペクトル

以上の結果から、1 keV 以下の超低加速イオン注入でも Si ナノクリスタルが形成可能であり、シミュレーションにより求められた 2 nm 層の Si 極薄膜ナノマスクの使用に適した、加速エネルギー0.6 keV での Si ナノクリスタルの形成が可能であることが示された。Si 極薄膜ナノマスクを用いた Si ナノクリスタルの形成には加速エネルギー0.6 keV で、ドーズ量は、修士課程で開発したレーザアニールの最適条件である $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件を用いた。

4.5 Si 極薄膜ナノマスクとレーザアニールにより精密にサイズ、

位置制御された Si ナノクリスタルの形成と評価

Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行うことによって、Si ナノクリスタルの位置を、また、修士課程で開発したレーザアニールによってサイズを精密制御し、Si ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の作製を試みる。レーザアニールには波長 1064 nm の Nd:YAG パルスレーザを用いた。本研究で行ったレーザアニールはレーザ照射エリアを放射温度計 (Konica Minolta 社製、TR-630) により測定した結果 $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ と測定されたことや、レーザパワー密度や照射時間を大きくした際に基板が熔融したことから、主に熱の効果により Si ナノクリスタルを形成していると考えられる[24]。以下に Si 極薄膜ナノマスクとレーザアニールを用いた Si ナノクリスタルのサイズ、位置制御プロセスを、図 4-8 にプロセスの概略図を示す。

Si 極薄膜ナノマスクとレーザアニールを用いた Si ナノクリスタルのサイズ、位置制御プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した厚さ 100 nm の熱酸化 SiO_2 薄膜が堆積された Si(100)基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C 、10 分、 O_2 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 2.4.3 項に示した方法によりフェリチンを基板上に吸着する。
3. フェリチンの外側タンパク質を RTA 炉により、 400°C 、10 分、 O_2 流量 100 sccm、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{sec}$ で除去する。
4. 第 2 章に示したプロセスにより Si 極薄膜ナノマスクを熱酸化 SiO_2 薄膜上に作製する。
5. FIBDD 装置内に基板を搬送し、セットアップ後、超高真空中で加速エネルギー 0.6 keV、ドーズ量 $1.00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の Si イオンの超低加速イオン注入を行う (基板温度室温)。
6. XeF_2 ケミカルエッチング装置により XeF_2 ガス圧力 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、エッチング時間 5 sec で Si 極薄膜ナノマスクのエッチングを行う。
7. Si 極薄膜ナノマスクがエッチングされた試料に対して Nd:YAG パルスレーザによりパワー密度 $33.4 \text{ J}/\text{cm}^2$ 、照射時間 5 sec の熱処理を行い、 SiO_2 薄膜中に Si ナノクリスタルを形成する。
8. 電気炉により 500°C 、1 時間、 $\text{H}_2(4\%)+\text{N}_2(96\%)$ ガス流量 0.3 l/min 熱処理を行い、Si ナノクリスタルの水素パッシベーションを行う。

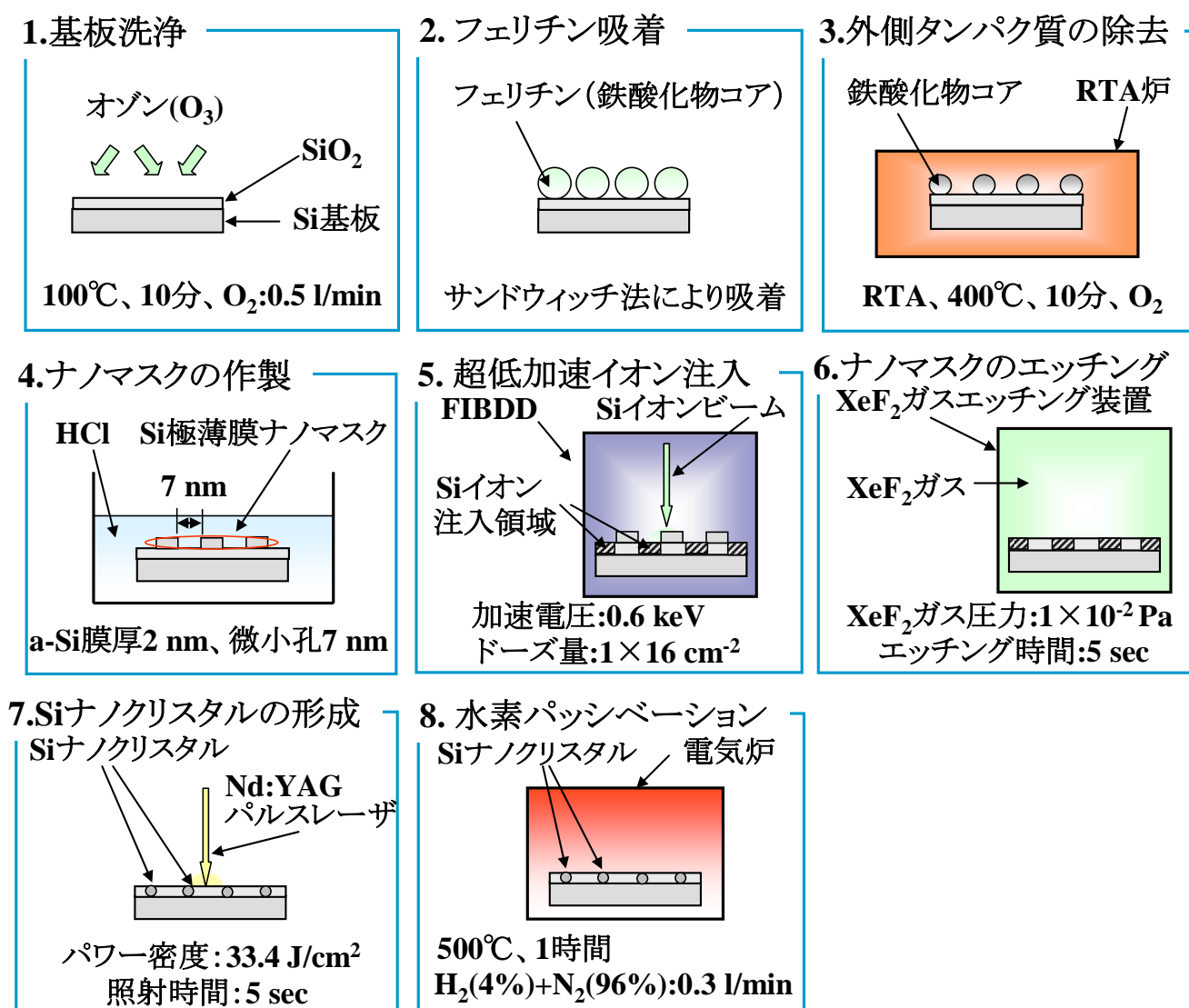


図 4-8 Si 極薄膜ナノマスクとレーザーアニールを用いた Si ナノクリスタルのサイズ、位置制御プロセスの概略図

図 4-9 に Si 極薄膜ナノマスクとレーザーアニールを用いて形成された Si ナノクリスタルを試料の TEM 像を示す。

図 4-9 から均一なサイズの Si ナノクリスタルが 5 nm の間隔でほぼ規則正しく配列していることが分かる。TEM 観察により、Si ナノクリスタルはサイズ 3.0 ± 0.3 nm、密度 7.7 × 10¹¹ cm⁻²、結晶間隔 4-6 nm であることが明らかとなった。

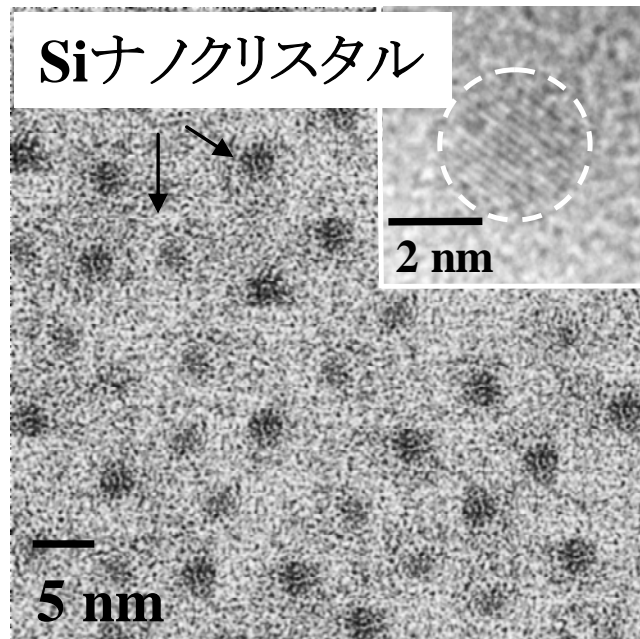


図 4-9 Si 極薄膜ナノマスクと超低加速イオン注入およびレーザアニールを用いて形成された Si ナノクリスタルの TEM 像

図 4-9 で示した試料の PL 測定を行った。その結果を図 4-10 に示す。PL 測定の結果、ピーク波長 600 nm、狭い半値幅 76 nm を持つ発光スペクトルが観測された。この狭い半値幅は形成された Si ナノクリスタルのサイズ分散が小さいためである。図 4-9、4-10 の結果より、Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行い、レーザアニールにより Si ナノクリスタルを形成することによって、Si ナノクリスタルのサイズと位置を 10 nm 以下のオーダーで同時に精密制御することに初めて成功した。

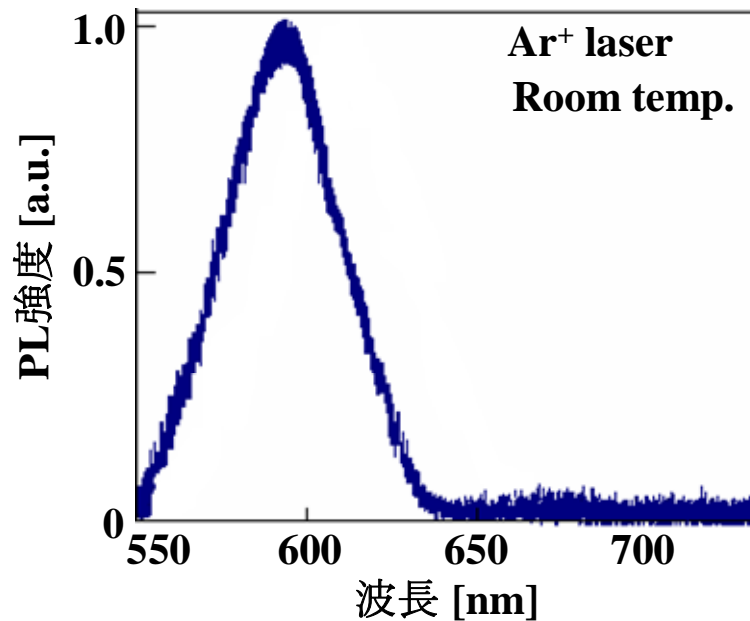


図 4-10 Si 極薄膜ナノマスクと超低加速イオン注入およびレーザアニールを用いて形成された Si ナノクリスタルの PL 測定結果

4.6 考察

Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行い、レーザアニールによって Si ナノクリスタルを形成することによって、直径 3.0 ± 0.3 nm、間隔 5 nm の 2 次元超格子構造を持つ Si ナノクリスタルの形成に成功し、本章の研究目標を達成することが出来た。しかし、2 次元超格子構造のドメインは最大 100×100 nm² 程度と非常に小さく、また、ナノクリスタルの配列の僅かな乱れが観測された。作製された Si ナノクリスタルの間隔や密度は Si 極薄膜ナノマスクの値にほぼ一致していることから、2 次元超格子構造のドメインの小ささは Si 極薄膜ナノマスクの不完全さが原因であると考えられる。ナノクリスタルの配列の乱れはナノマスクの不完全さも影響しているが、イオン注入による Si イオンの広がりも考えられる。これは、注入される Si イオンが広がるため、レーザアニールを行った際、Si の結晶核がナノマスクの中心に形成されるとは限らず僅かに位置の乱れを生じ、そのため、結晶核が Si ナノクリスタルに成長した際に配列の乱れになると考えられる。今後の課題としては Si 極薄膜ナノマスクの精度向上とナノクリスタル形成位置の精密制御が挙げられる。前者はバイオナノプロセスの完成度を向上することで達成できるが、後者を達成することは非常に難しい。

4.7 まとめ

加速エネルギー1 keV 以下の超低加速イオン注入によっても Si ナノクリスタルが形成されることを示した。また、Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行い、レーザアニールにより Si ナノクリスタルを形成させることによって、従来のイオン注入法では不可能であった、2次元超格子構造を持つ Si ナノクリスタルの形成に初めて成功し、ナノクリスタルを非常に狭い間隔で配置することに成功した。この新プロセスは、イオン注入法により形成可能な半導体ナノクリスタルすべてに適用することができる可能性を持った、汎用性の高い画期的な新プロセスであると考えられる。以下に本章の成果をまとめる。

- FIBDD 装置を用いた超低加速イオン注入法により、加速エネルギー0.6 keV 以上であれば Si ナノクリスタルが形成可能であることを示した。加速エネルギー0.6 keV、ドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、1000°C、1時間の熱処理により形成した Si ナノクリスタルのサイズは 3-7 nm、密度は $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。
- Si 極薄膜ナノマスクを介して超低加速イオン注入を行い、レーザアニールを行うことによって、サイズ $3.0 \pm 0.3 \text{ nm}$ 、密度 $7.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、結晶間隔 4-6 nm の Si ナノクリスタルの形成に成功し、10 nm 以下オーダーのサイズ、位置の精密制御を初めて可能にした。

第5章 Si極薄膜ナノマスクを用いた $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御

5.1 はじめに

IV族系半導体材料である $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ は理論計算により $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ の置換位置 C 組成 x が 4-11% の時、直接遷移型半導体になると言われている[34,35]。これまでに、真空アークプラズマガンと MBE を用いた置換位置 C 組成 $x = 2.6\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の成長が報告されているが[36]、バンドボーイングの発生[37]や $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶における C 原子の非混和性によるポリクリスタル化によって、置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の結晶の成長には至らず PL 発光も確認されていない。本研究では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶をナノクリスタル化することにより置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の結晶成長と、ナノクリスタル化による量子効果の発現を利用し、PL 発光等の新しい機能の実現を目指す。本章ではまず、S-K モード成長による $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶のナノクリスタル化の可能性と限界追求を行ったが、10 nm 以下のサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長はできなかった。そこで $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズ、位置の 10 nm 以下の精密制御を行うために、第2章で述べたバイオナノプロセスにより開発した Si 極薄膜ナノマスクを介して MBE 成長を目指した。提案した手法により $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ のサイズ、位置制御の精密制御に成功すれば、新しいプロセスの有効性を証明するだけでなく、Si 極薄膜ナノマスクの広い汎用性も証明できる。研究課題として、Si 極薄膜ナノマスクを介した MBE 成長による 2次元超格子構造を持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長、また、高置換位置 C 組成の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの PL 発光や新機能の発現が挙げられる。

5.2 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ の成長方法

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の成長方法として熱昇華性グラファイトフィラメント (pyrolytic graphite filament:PGF) を C 分子線源として用いた分子線エピタキシー法 (molecular beam epitaxy:MBE) [38]が知られているが、結晶内に供給された C 組成は 3-5%程度であり、Si 基板と整合した結晶性の良い高濃度 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ は実現されていない。一方、MBE 法で、C 分子線源を PGF や電子銃(electron beam (EB))ではなく、反応性の高いイオン化した状態で C を供給できる真空アークプラズ

マガンを用いることによって、置換位置 C 組成 x が 2.6% と非常に高い値が得られることが報告されているが[36]、PL 発光は観測されていない。本研究では非常に微小なサイズを有する $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長することによって置換位置 C 組成 4% 以上の結晶実現とバンドボーイングを解消し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の直接遷移化、PL 発光の発現を目指す。

5.3 S-K モード成長を利用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶をナノクリスタル化することにより、C 原子の非混和性を解消し、置換位置 C 組成 4% 以上の結晶成長による直接遷移化と、サイズ、位置制御の精密制御を目指す。そのため、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶のナノクリスタル化は、MBE 法を用いたナノクリスタルの成長方法としてよく知られている S-K モード成長により行う。C 分子線源には、高い置換位置 C 組成の報告がなされている真空アークプラズママガンを用い、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズが最小になるように S-K モード成長のパラメータの最適化を行い、PL 発光発現を目指した。

5.3.1 真空アークプラズママガン

真空アークプラズママガンは、アーク放電により陰極材料を蒸発させる真空アーク蒸着法を利用した分子線源である。アーク放電によって生成される粒子は、他の蒸着法と比較して高いエネルギーを持って基板に到達するため、真空アークプラズママガンで生成した励起 C^+ イオンの反応性を利用すれば、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶中への C 原子の取り込みが促進される。本研究で用いた真空アークプラズママガンは、パルス駆動によるオングストロームオーダーの膜厚制御が可能で、ナノクリスタル等を作製する際に非常に有効な分子線源である。図 5-1 に本研究で用いた真空アークプラズママガンの概略図を示す。

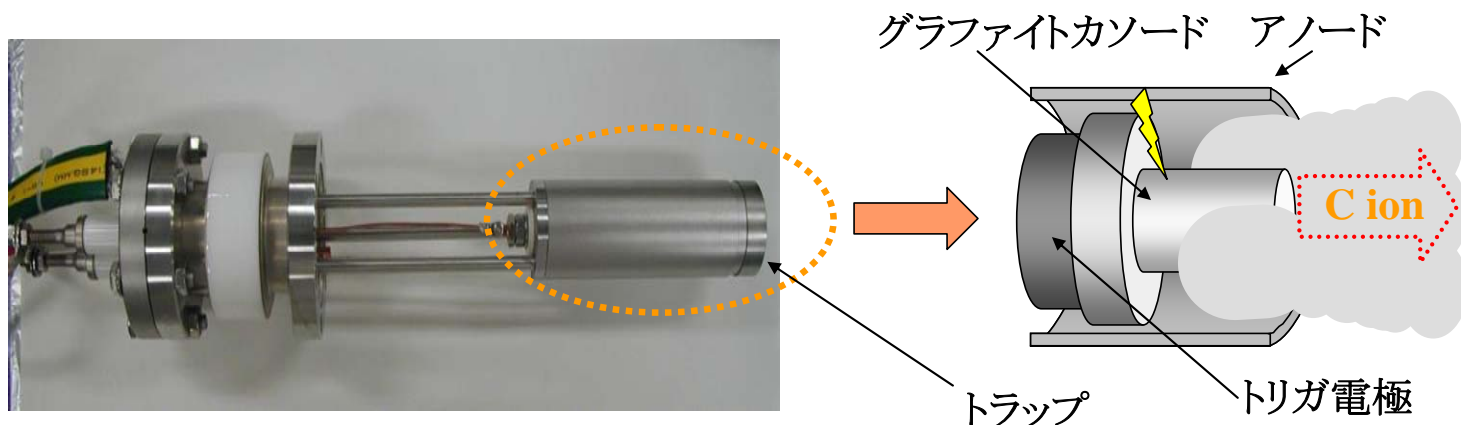


図 5-1 真空アークプラズママガンの概観図

5.3.2 S-K モード成長による $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長プロセス

S-K モード成長は、基板と薄膜の化学結合力 D_{sm} と薄膜の原子同士の化学結合力 D_{mm} が $D_{sm} \gg D_{mm}$ で、さらに基板と薄膜の格子定数の差が大きいときに起こる。つまり、1層目の薄膜は基板全体を覆うことでエネルギー的に安定となるが、2層目以降では基板からの結合力の影響をあまり受けず不安定な状態となる。また、格子定数の差により生じる基板と1層目の間の歪みは、膜厚が厚くなるごとに大きくなるので、2層目は1層目の歪みの上に安定な状態になるようにドーム形状などの結晶を形成する。S-K モード成長による $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長には、Si 基板上に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ を堆積するより、Si 基板に C 薄膜を堆積させた後、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ を堆積させる方がより小さなサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ を成長できることが知られている[39]。本研究では、より小さな $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長するため、Si(100)基板上に C 薄膜を 0-1.2 nm 堆積した後、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは、Ge をクヌーセンセル(Kセル)により、C を真空アークプラズマガンによって同時供給して作製した。置換位置 C 組成 x は Ge 成長中の C 供給量を変化させることで 1.5%に制御した。置換位置 C 組成 x の算出方法は 5.3.3 項で述べる。以下に S-K モードを利用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長プロセスを、図 5-2 にプロセスの概略図を示す。

S-K モードを利用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した厚さ 10 nm の熱酸化 SiO_2 薄膜が堆積された Si(100)基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C 、10 分、 O_2 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 真空度 1.3×10^{-7} Pa の MBE チャンバ内で、基板を 500°C に加熱し、真空アークプラズマガンにより C 薄膜を 0-1.2 nm 堆積する。
3. 真空度 1.3×10^{-7} Pa の MBE チャンバ内で、基板を 500°C に加熱し、Ge は K セルにより、C は真空アークプラズマガンによって同時供給して $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長する。その際の Ge 膜厚は 0-1.6 nm とし、置換位置 C 組成 x が 1.5%になるように C 供給量を制御した。
4. PL 測定試料は大気暴露せず、真空度 1.3×10^{-7} Pa の MBE チャンバ内で、基板を 600°C に加熱し、EB ガンにより Si キャップ層を 80 nm 堆積する。

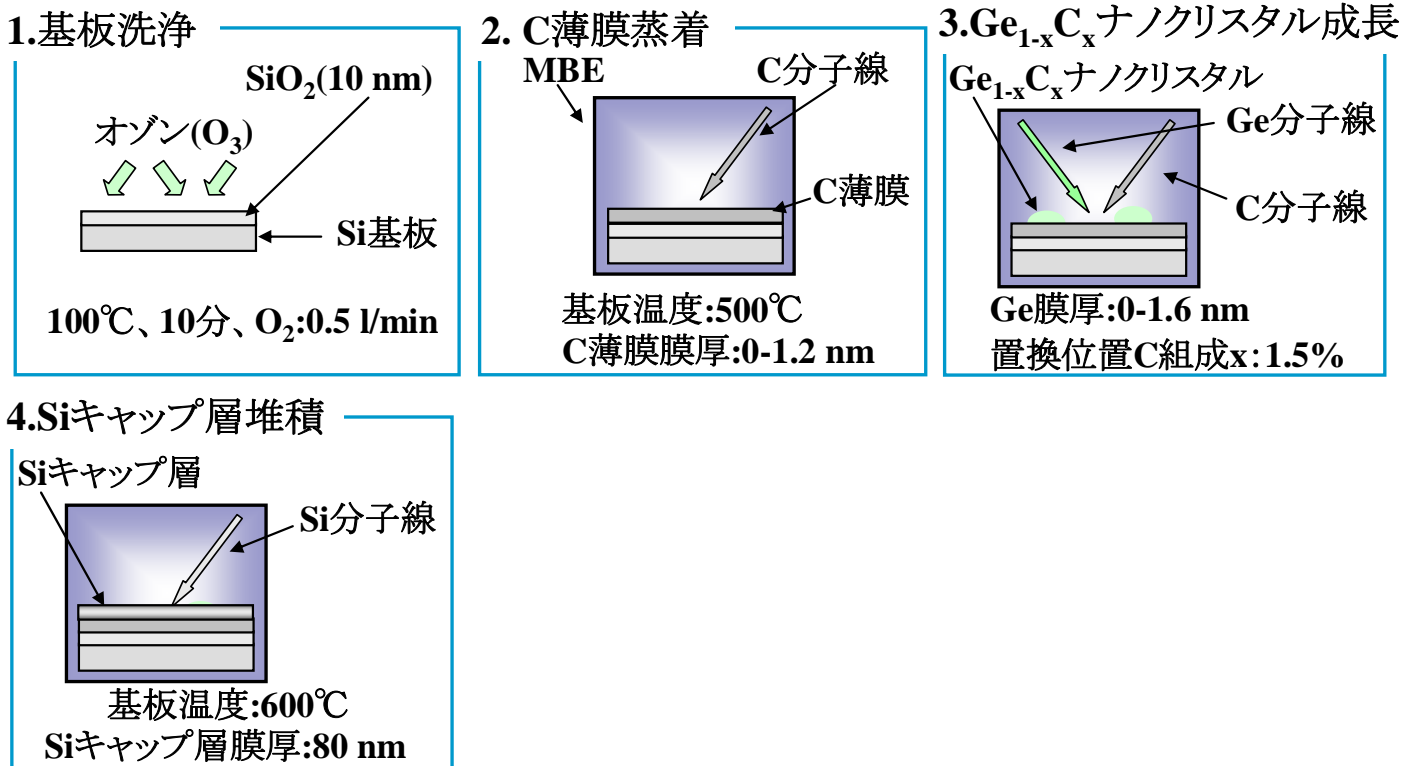


図 5-2 S-K モードを利用した Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの成長プロセス概略図

5.3.3 S-K モード成長による Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの成長と評価

成長された Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの結晶性を調べるため XRD 測定、また Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルのサイズや密度を調べるために SEM、TEM 観察を行った。図 5-3 に Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの SEM 像、図 5-4 に Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルと Ge_{1-x}C_x 薄膜の XRD プロファイルを、図 5-5 に Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの TEM 像、また、図 5-6 に Ge L の TEM-EDS 測定結果を示す。

図 5-3 に C 膜厚 0.1 nm、Ge 膜厚 0.8 nm の条件で S-K モード成長した Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの SEM 像を示す。SEM 観察の結果、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルが観測され、S-K モードによって Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルが成長可能であることが明らかとなった。しかし、成長したナノクリスタルの位置は不規則であり、位置制御はできなかった。

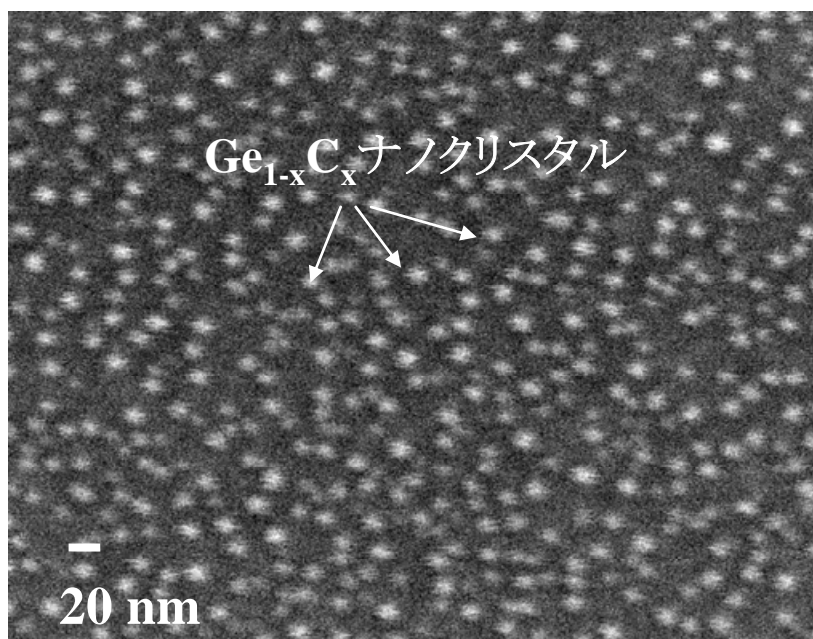


図 5-3 S-K モードによって成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの SEM 像 (C 膜厚 0.1 nm、Ge 膜厚 0.8 nm)

SEM 像で観察された $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの XRD プロファイルを図 5-4 に示す。図 5-4 の XRD スペクトルから明らかなように、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル(置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$)から $\text{GeC}(004)$ ピークが観測された。このピーク位置は、比較として示した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜(置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$)の $\text{GeC}(004)$ ピーク位置と一致している。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのピークは薄膜と比べて鋭いピークを持っている。XRD 測定により、成長されたナノクリスタルは $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ であることを明らかにした。

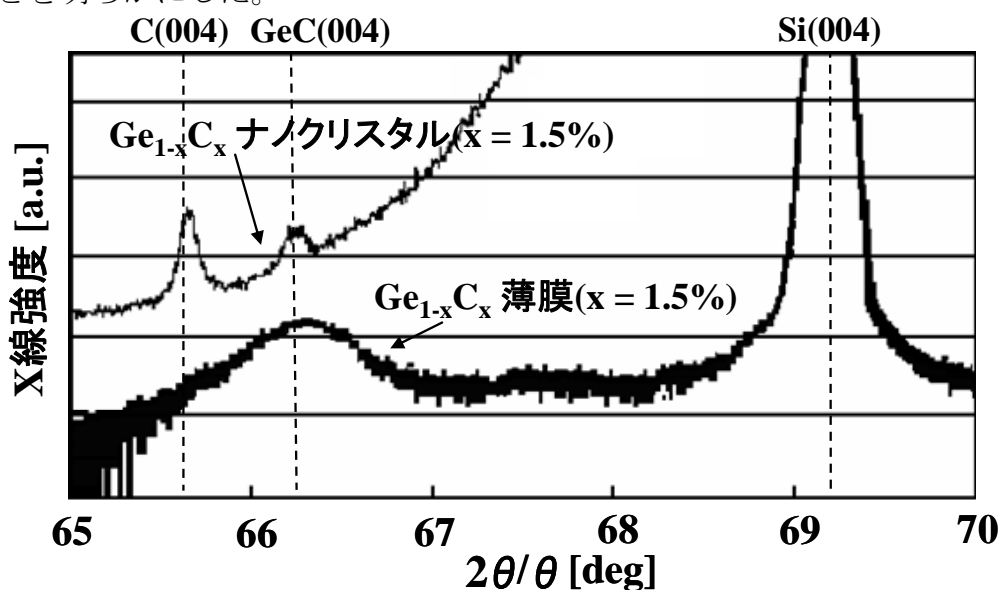


図 5-4 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の XRD プロファイル

ここで、置換位置 C 組成 x の算出方法について述べる。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶では Ge 結晶に対する C 原子の固溶度が非常に低いため、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶中に取り込まれた C 原子が、全て格子点、つまり置換位置に存在するわけではない。置換位置 C 組成 x は、格子が完全緩和しているとして $\text{GeC}(004)\text{XRD}$ ピークと $\text{Si}(004)\text{XRD}$ ピーク位置の差から求められる $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の格子定数 a_{\perp} と Vegard's 則を用いて算出された。

本研究での XRD スペクトルの測定はマックサイエンス社の M18XHFVA を用いたが、本装置はオプションとして 4 軸のモノクロメータを付属していないため、Cu のターゲットから放出される X 線源である Cu K α_1 線 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) と Cu K α_2 線 ($\lambda = 1.5430 \text{ \AA}$) を分離することが出来ない。そのため、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の成長方向の格子定数 a_{\perp} 導出の際には、Cu K α_1 線と Cu K α_2 線の平均波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ を以下の式に代入して求めた。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5-1)$$

ここで d は面間隔で $d = a_{\perp}/4$ 、 θ は回折角、 n は回折次数である。今回の測定では 1 次の回折のみに着目し、 $n = 1$ とした。

Vegard's 則とは、構成原子の格子定数の線形性と格子の完全緩和の仮定の下に成り立つ法則である。格子の完全緩和を仮定すると成長方向の格子定数 a_{\perp} と面内方向の格子定数 a_{\parallel} が $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ の格子定数 a_{GeC} に等しくなり式(5-2)が成立する。

$$a_{\perp} = a_{\parallel} = a_{\text{GeC}} \quad (5-2)$$

ここで a_{GeC} は格子緩和した場合のエピタキシャル層の格子定数である。XRD の結果より求めた a_{GeC} を以下の Vegard's 則の式(5-3)へ代入し、置換位置 C 組成 x を求めた。

$$a_{\text{GeC}} = xa_{\text{C}} + (1-x)a_{\text{Ge}} \quad (5-3)$$

ここで a_{C} と a_{Ge} はそれぞれ C(ダイヤモンド)と Ge の格子定数である。

式(5-1)-(5-3)から $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の置換位置 C 組成 x を算出したところ、どちらも結果的に $x = 1.5\%$ であった。

図 5-3 で示されたナノドットが $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶であることを検証するために、TEM 観察と TEM-EDS 測定を行った。図 5-5 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの断面 TEM 像を、図 5-6 に Ge L の TEM-EDS 結果を示す。TEM 観察の結果より、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの結晶格子が観測され、格子間隔は 0.45 nm であることが明らかとなった。置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 格子間隔は理論では 0.48 nm であり、TEM 観察により得られた結果と一致している。断面 TEM 観察の結果より、どのナノクリスタルも同じ面方向に結晶格子が観察されたことや、図 5-6 に示した Ge L の TEM-EDS 結果より、Ge 原子はナノクリスタル内部に存在していることから、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルが S-K モードでエピタキシャル成長していることが明らかとなった。断面 TEM 像から求めた $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズは 20 ± 2 nm で高さは 5-6 nm であった。

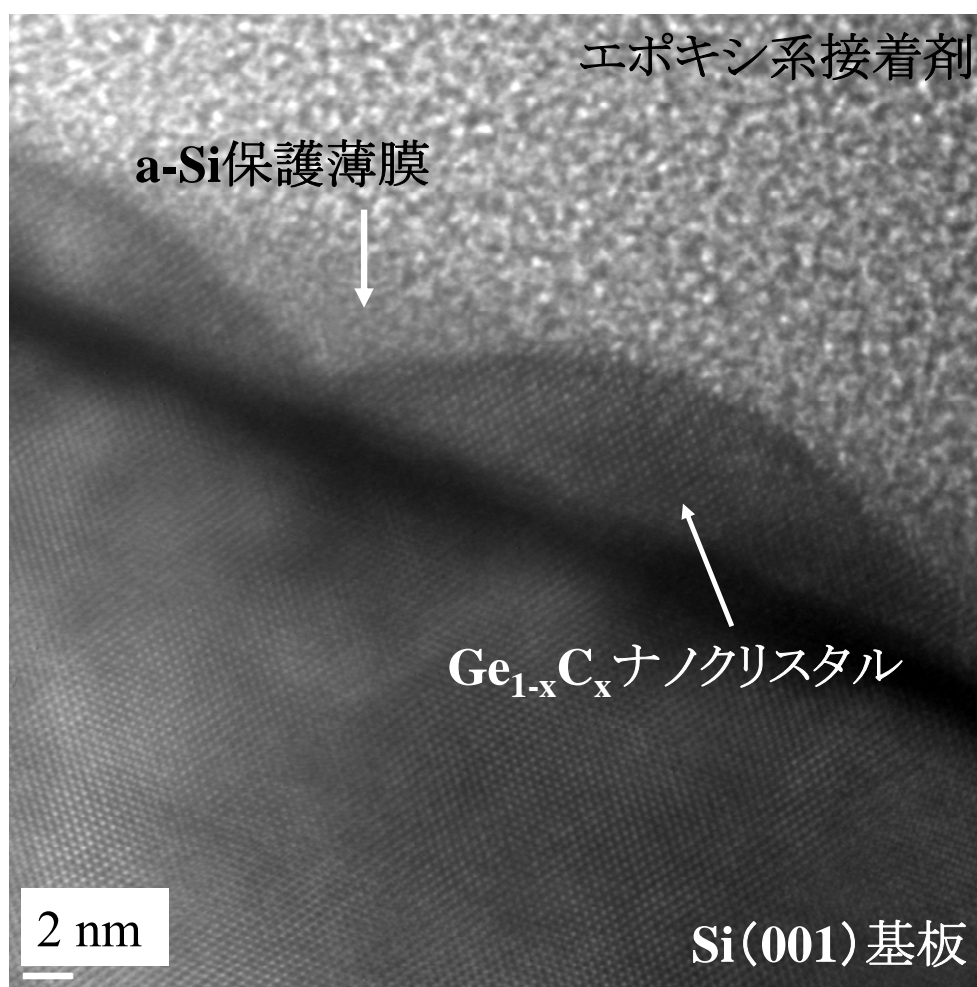


図 5-5 S-K モードによって成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの断面 TEM 像

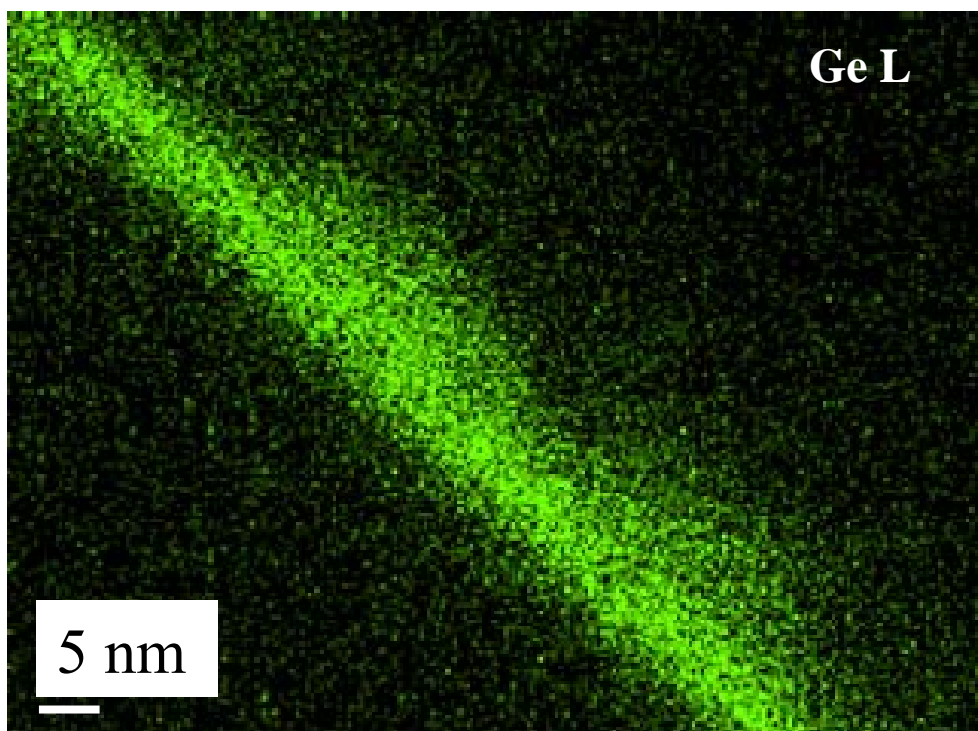


図 5-6 S-K モードによって成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの TEM-EDS 測定結果(Ge L)

S-K モードによって成長される $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズが最小になるように、成長条件の最適化を行った。図 5-7 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルサイズの C 薄膜依存性、図 5-8 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルサイズの Ge 膜厚依存性を示す。最適化の結果、C 膜厚が 0.1 nm、Ge の膜厚が 0.8 nm の時 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズが最小になることが明らかとなった。

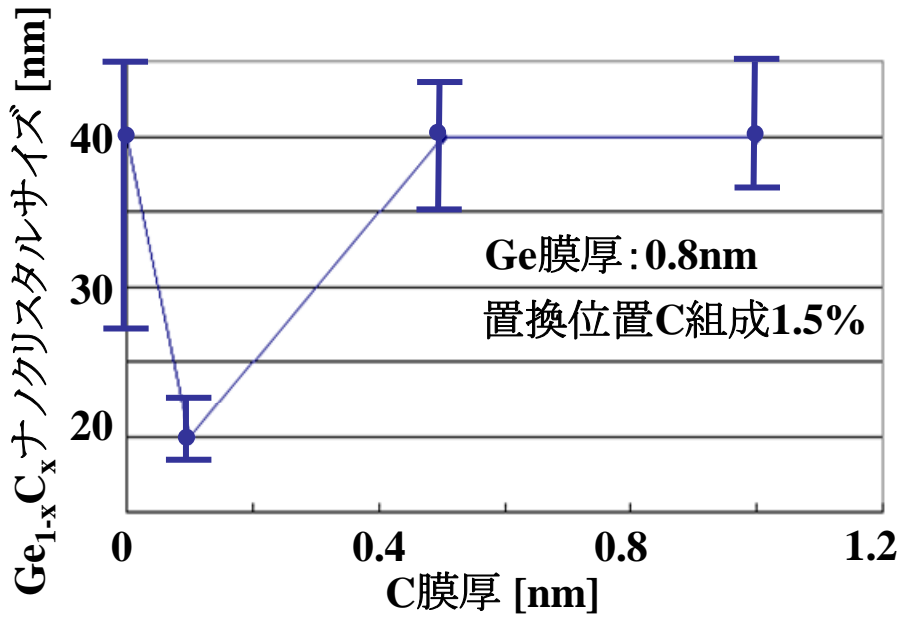


図 5-7 Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルサイズの C 薄膜依存性

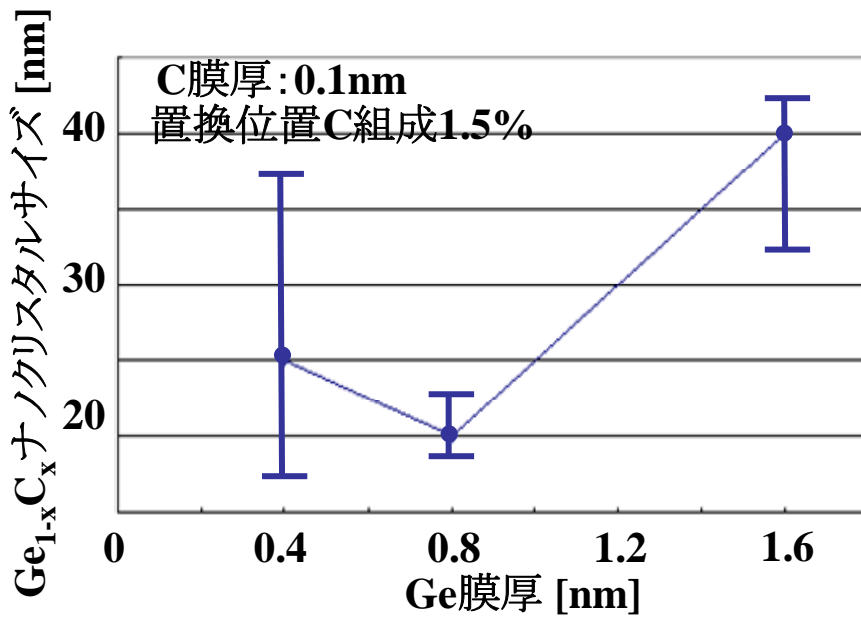


図 5-8 Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルサイズの Ge 膜厚依存性

この $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの光学特性を調べるために PL 測定を行った。PL 測定には、S-K モードにより $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル(置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$) を形成した後、大気暴露せずに Si 薄膜キャップ層を基板温度 600°C で 80 nm 堆積した試料を用いた。PL スペクトルは 7K で測定され、励起光源には 488 nm の Ar^+CW レーザを用いられた。図 5-9 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと Si 薄膜のみの PL 測定結果を示す。

図 5-9 より分かるように $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの PL 発光は観測されなかった。ナノクリスタル化による閉じ込め効果により PL 発光が期待されたが、S-K モードにより成長された $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル最小サイズは $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶のボーア半径 4.5 nm と比べて大きなサイズとなっており、閉じ込め効果が顕著に現れなかったためと考えられる。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの置換位置 C 組成 x が 4%以下であり、ナノクリスタルが間接遷移型であることも非発光の原因として考えられ、これらの問題を解決する必要がある。

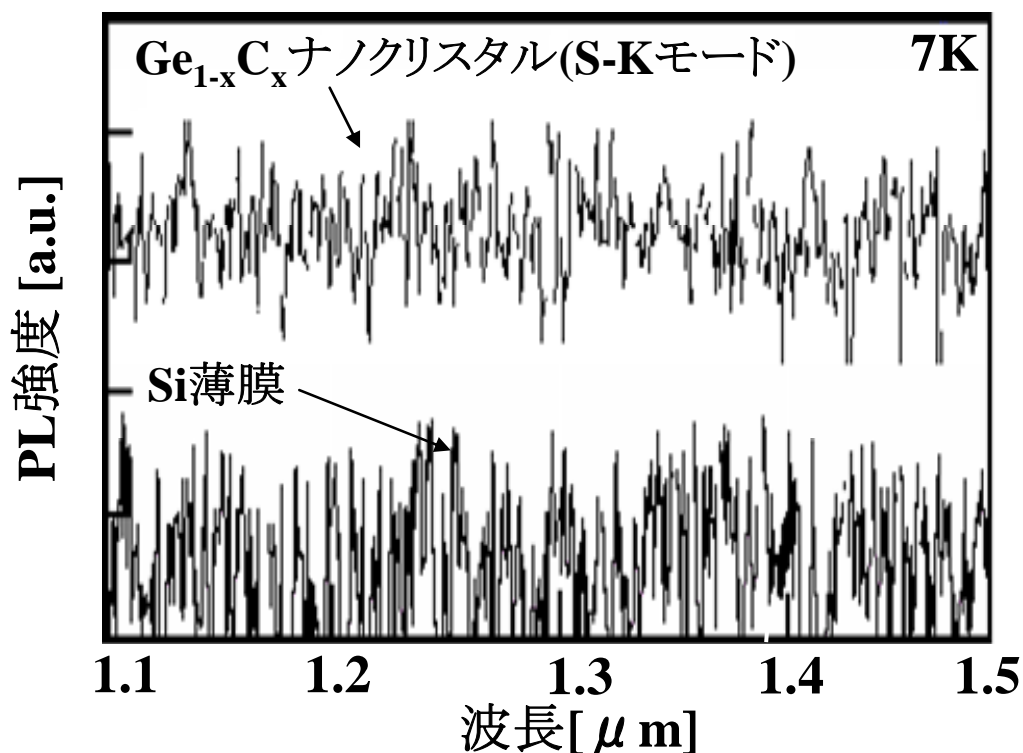


図 5-9 S-K モードによって成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと Si 薄膜の PL スペクトル

5.4 Si 極薄膜ナノマスクを用いた $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの

サイズ、位置の精密制御

S-K モード成長により $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶のナノクリスタル化はできたが、成長された $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは直径が $20 \pm 2 \text{ nm}$ と $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶のボーア半径に比べて大きく、また、サイズ分散も大きな値となっており、位置制御も出来ていないことが明らかとなった。また $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜では最大置換位置 C 組成 x は 2.6% であったが、ナノクリスタルの場合では検討されていない。ここでは Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用し、S-K モードによって成長することができなかった直径 10 nm 以下で、均一なサイズを持ち、かつ位置を精密制御された $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長と、高置換位置 C 組成 x を持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長を目指す。その成長プロセスと評価について述べる。

5.4.1 Si 極薄膜ナノマスクを用いた $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの

サイズ、位置の精密制御プロセス

サイズ、位置が精密制御された $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長を行うため、本研究で開発された Si 極薄膜ナノマスクを用いた新しい MBE 結晶成長プロセスを提案した。また、置換位置 C 組成 x が 4%以上の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長するために、真空アークプラズマガンにより供給する C の量(供給 C 組成 x_c)を変化させ、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長した。供給 C 組成 x_c は Ge の成長レートと C の成長レートから求めたフラックス量の比であり、式(5-4)から求めた。

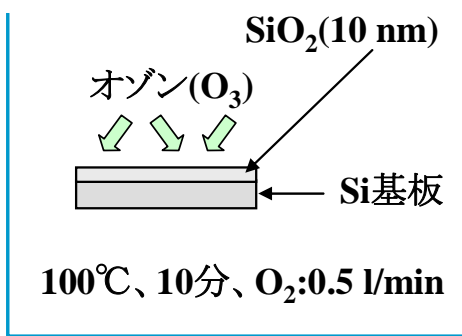
$$\text{供給 C 組成 } x_c = \text{C の供給量} / (\text{Ge の供給量} + \text{C の供給量}) \quad (5-4)$$

以下に Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御プロセスと、図 5-10 にプロセスの概略図を示す。

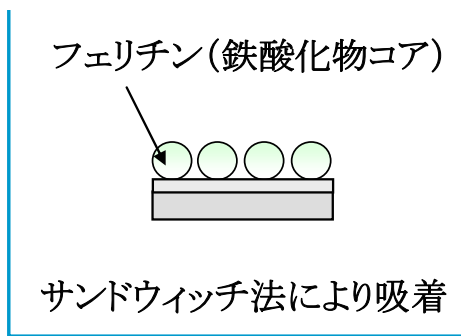
Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御プロセスフロー

1. 5×10 mm のサイズに切り出した厚さ 10 nm の熱酸化 SiO_2 薄膜を有する Si(100)基板を、UV オゾンクリーナにより 110°C 、10 分、 O_2 流量 0.5 l/min で基板洗浄を行う。
2. 2.4.3 項に示した方法によりフェリチンを Si 基板上に吸着する。
3. フェリチンの外側タンパク質を RTA 炉により、 400°C 、10 分、 O_2 流量 100 sccm、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{sec}$ で除去する。
4. Si 極薄膜ナノマスクを熱酸化 SiO_2 薄膜上に作製する。
5. RIE により電力 125W、バイアス 10W、圧力 1Pa、エッチング時間 2 秒、ガス： $\text{CF}_4(20 \text{ sccm}) + \text{H}_2(10 \text{ sccm})$ で a-Si をマスクとしてその微小孔部分の熱酸化 SiO_2 薄膜層のみをエッチングする。
6. 真空度 1.3×10^{-7} Pa の MBE 装置チャンバ内で、 900°C 、30 分の熱処理を行い Si 基板上の自然酸化膜を除去する。
7. 同一の MBE 装置チャンバ内で、基板を 500°C に加熱し、真空アークプラズマガンにより C 薄膜を 0.2 nm 堆積し、Ge 膜厚を 1.6 nm として $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長を行う。その際の供給 C 組成 x_c を 3-60% の範囲で可変する。
8. 基板をチャンバから取り出し、室温の HF に 30 分間浸し、熱酸化 SiO_2 薄膜の除去(リフトオフ)を行った後、超純水により 5 分間リンスを行う。
9. PL 測定試料は真空度 1.3×10^{-7} Pa の MBE 装置チャンバ内で、基板を 600°C に加熱し、EB ガンにより Si キャップ層を 80 nm 堆積する。

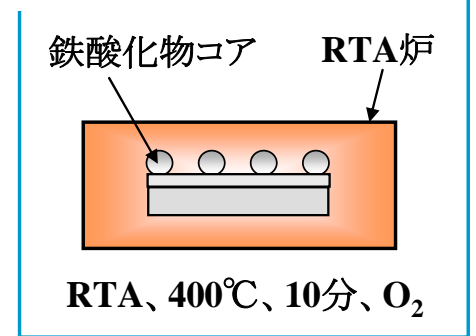
1. 基板洗浄



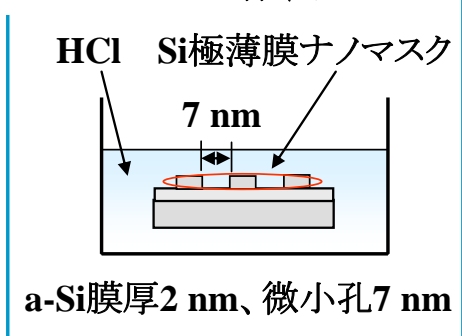
2. フェリチン吸着



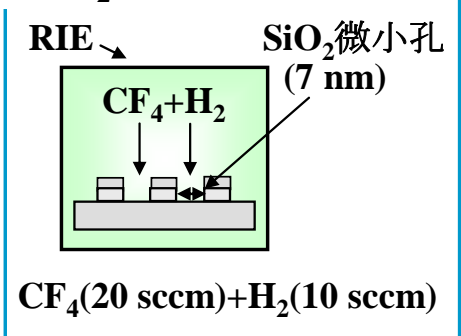
3. 外側タンパク質の除去



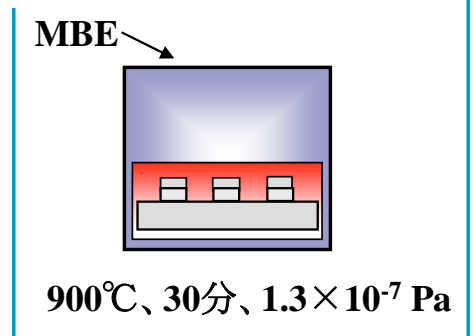
4. ナノマスクの作製



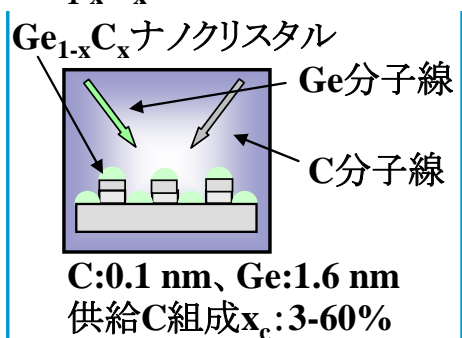
5. SiO₂層のエッチング



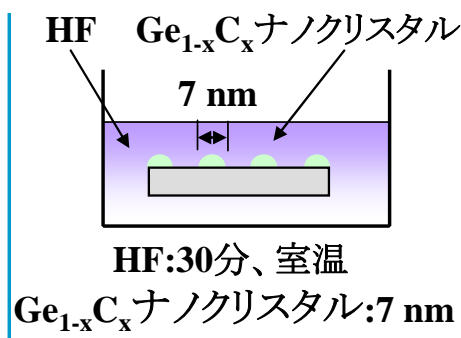
6. 自然酸化膜の除去



7. Ge_{1-x}C_x ナノクリスタル成長



8. ナノマスクの除去



9. Siキャップ層の堆積

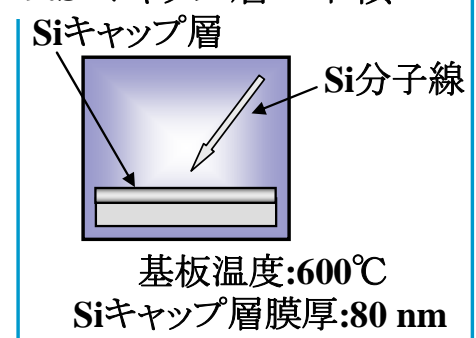


図 5-10 Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用した Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御プロセスの概略図

5.4.2 Si 極薄膜ナノマスクにより精密制御された

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長と評価

成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズや密度を調べるために SEM 観察を行った。図 5-11 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル SEM 像を示す。

SEM 観察の結果、白い点が観測された。この白い点は図 5-12 の XRD 測定や図 5-15 の断面 TEM 観測の結果から $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルであることが明らかとなった。TEM 像より求めたナノクリスタルの平均直径は $7.3 \pm 3 \text{ nm}$ 、ナノクリスタルの間隔は $6 \pm 2 \text{ nm}$ 、密度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。SEM 観察の結果より、Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用することで、10 nm 以下のオーダーでサイズ制御できたことが明らかとなった。

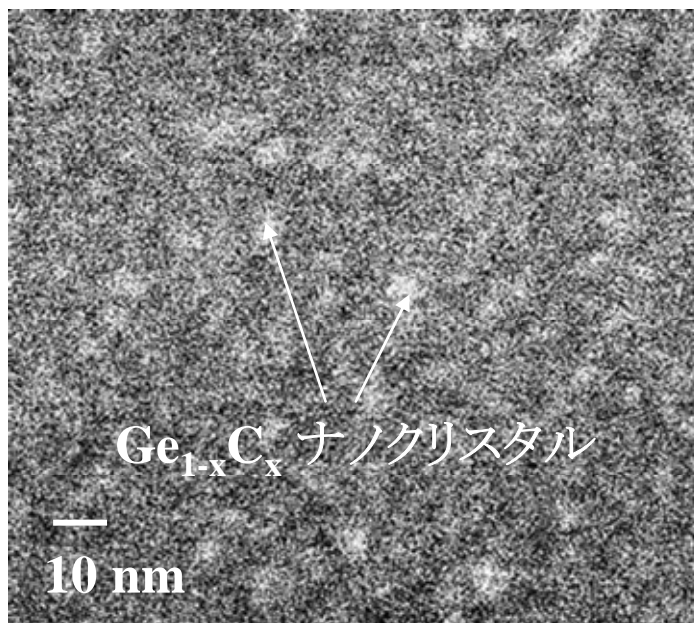


図 5-11 Si 極薄膜ナノマスクを MBE に適用して成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの SEM 像

本章では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶を薄膜からナノクリスタル化することにより、置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の結晶成長と、ナノクリスタル化により発現する量子効果を利用し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの PL 発光を目指してきた。置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の結晶を成長するために、供給 C 組成 x_c を 3-60% まで変化させた試料を成長し、XRD 測定を行い、得られた XRD プロファイルの $\text{GeC}(004)$ ピークと $\text{Si}(004)$ ピーク位置から、Vegard's 則を用いて $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの置換位置 C 組成 x を求めた。図 5-12 に置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ 、 3.2% の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル、また、置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の XRD プロファイルを示す。図 5-13 に置換位置 C 組成 x の供給 C 組成 x_c 依存性を示す。

XRD 測定の結果、Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用して成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの最大置換位置 C 組成 x は 3.2% であることが分かった。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の場合、置換位置 C 組成 $x = 2.6\%$ で多結晶化することが報告されているが[36]、図 5-12 より明らかのように、置換位置 C 組成 $x = 3.2\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでも $\text{GeC}(004)$ ピークが観測され、ナノクリスタル化することによって結晶性の向上だけでなく、置換位置 C 組成 x の増加も明らかとなった。しかし、図 5-13 に示したように、供給 C 組成 x_c が 33% 以上になると置換位置 C 組成 x の値は 3.2% に飽和し、また、供給 C 組成 x_c が 60% 以上になると急激に結晶性が悪化して多結晶化することが明らかとなったが、ナノクリスタル化することによって供給 C 組成 $x_c = 60\%$ まで結晶成長させることに成功した。ただし、置換位置 C 組成 x の値が 3.2% に飽和していることから、供給された C はすべて結晶中に入っているわけではないことが示唆される。

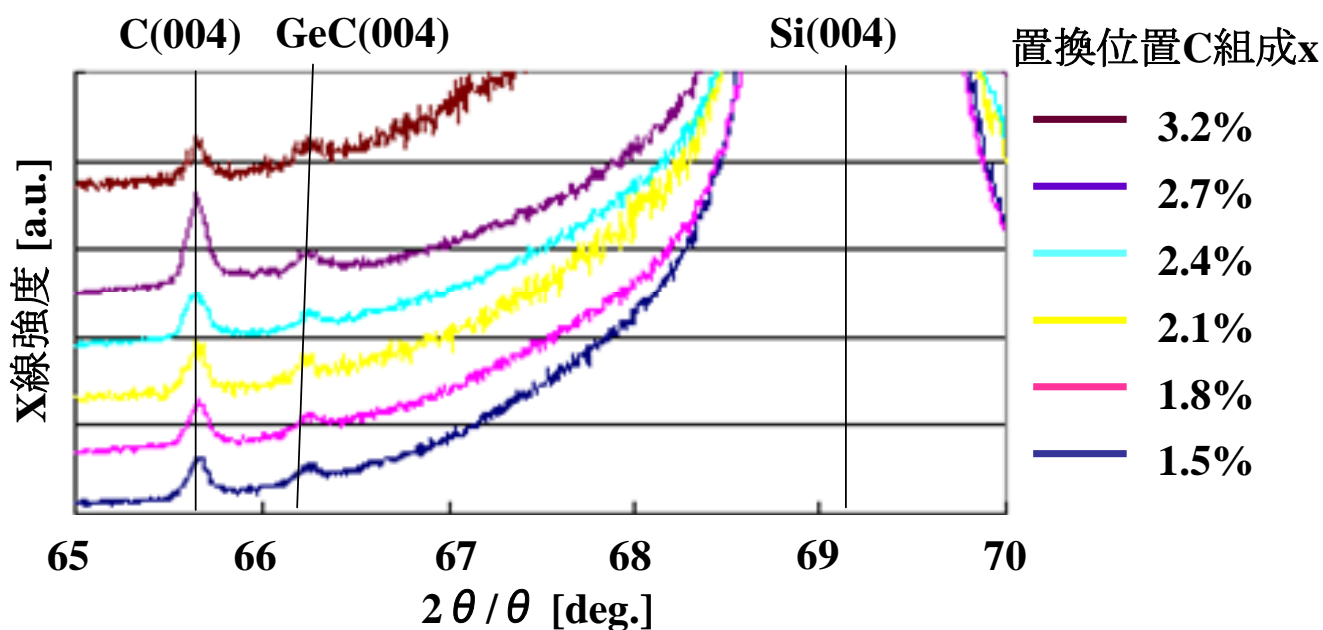


図 5-12 置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ - 3.2% の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの XRD プロファイル

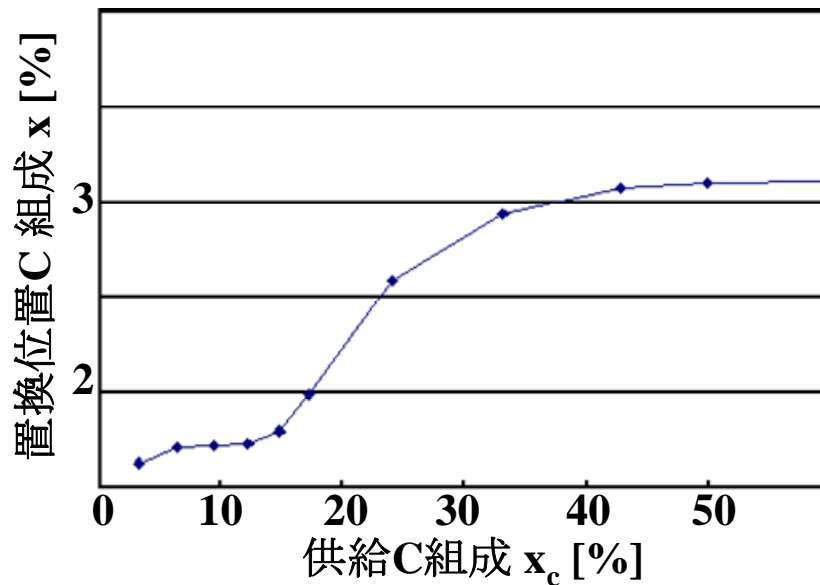


図 5-13 置換位置 C 組成 x の供給 C 組成 x_c 依存性

図 5-13 の結果により、置換位置 C 組成 x は 3.2% で飽和し、供給 C 組成 x_c が 60% 以上で急激に結晶が悪化することが明らかとなった。この結晶性の急激な悪化の原因を明らかにするため、置換位置 C 組成 $x = 2.9, 3.1, 3.3\%$ の C 1s XPS スペクトルを測定した。その結果を図 5-14 に示す。

図 5-14 に示されるように、置換位置 C 組成 x が増加すると 283 eV の C-Ge 結合ピークが増加する。しかし、 x が 3.1% 以上になると 285 eV の C-C 結合より 284 eV の C=C 結合が急激に増加する。この C=C 結合の急激な増加は、過剰な C 原子の析出を意味していると考えられ、結晶性の急激な悪化の原因であると考えられる。この結果、真空アークプラズマガンを用いた MBE 成長による置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長は非常に困難であることが分かった。

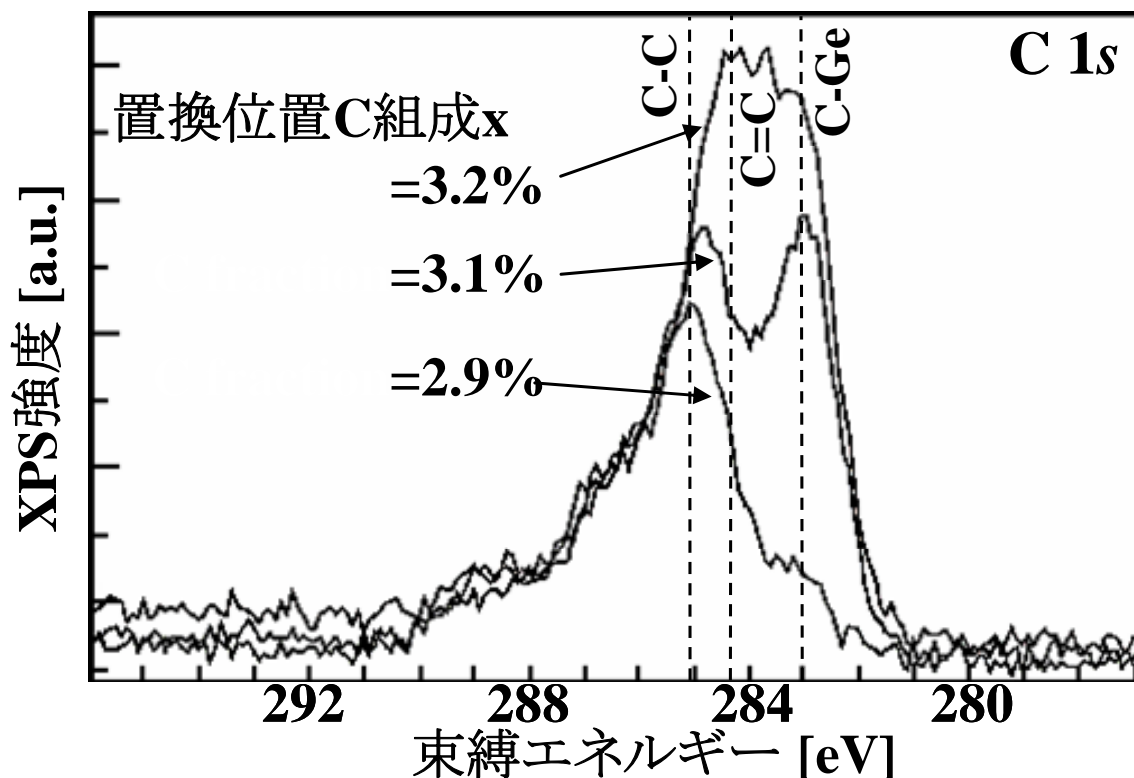
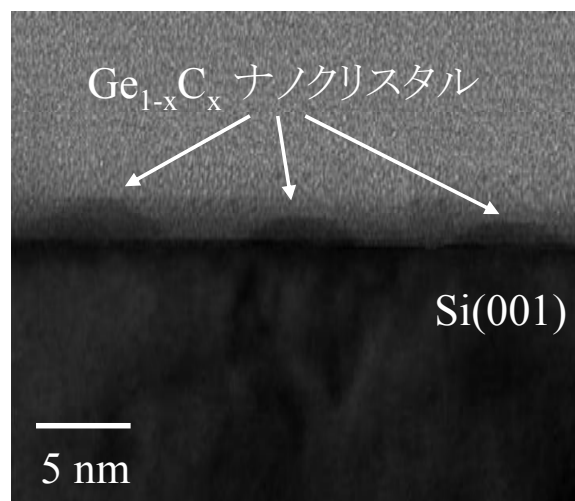


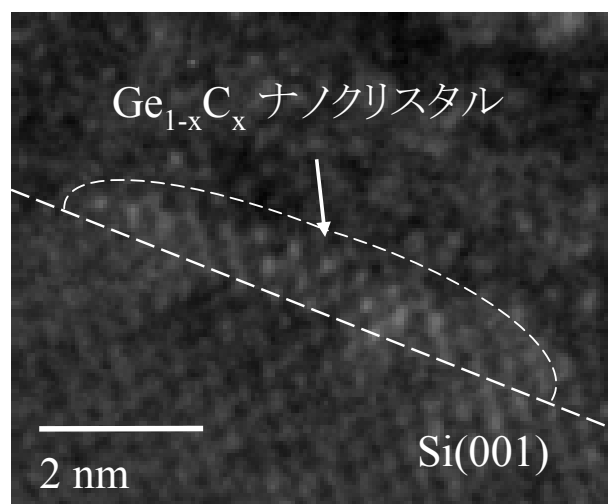
図 5-14 置換位置 C 組成 $x = 2.9, 3.1, 3.3$ % による C 1s XPS スペクトルの変化

図 5-15(a)に置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの低倍率断面 TEM 観察結果を、図 5-15(b)に高倍率断面 TEM 観察結果を、図 5-15(c)に Ge L TEM-EDS 測定結果を示す。

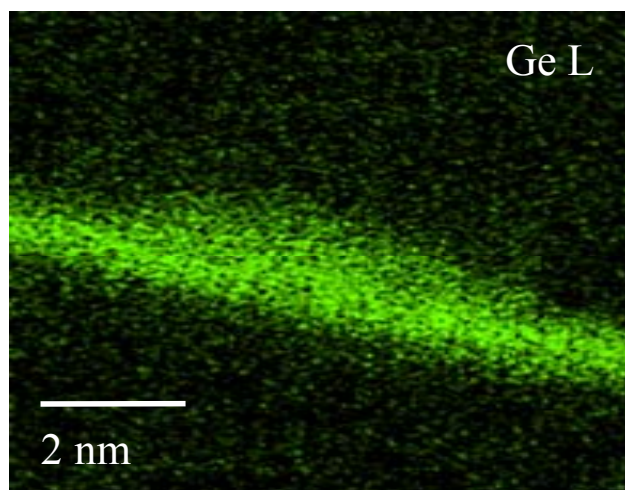
断面 TEM 観察の結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ の結晶格子が観測され、Si(100)基板の上に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルがほぼ等間隔にエピタキシャル成長していることが分かる。Ge L の TEM-EDS 測定結果により、観測されたナノクリスタルが $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶であることが明らかとなった。断面 TEM 像より格子間隔、ナノクリスタルのサイズ、間隔、高さを求めた所、格子間隔 0.48 nm、サイズ 7.3 ± 3 nm、間隔 6 ± 2 nm、ナノクリスタルの高さは 2 nm であった。Si 極薄膜ナノマスクを MBE に適用して $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長する新しい提案手法により、S-K モード成長では不可能であった 10 nm 以下のサイズの $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長を可能にしたが、平均サイズのばらつきは ± 3 nm と非常に大きい。また、ナノクリスタル間の間隔のばらつきも ± 2 nm と大きくなっている。これは、Si 極薄膜ナノマスクの微小孔サイズが 7-20 nm とばらついていることや、図 5-10 に示したプロセス 5 の SiO_2 のエッチング不良、またプロセス 8 の Si 極薄膜ナノマスク除去不良によるものと考えられる。



(a)



(b)



(c)

図 5-15(a) 置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル配列の断面 TEM 像
 (b) 置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの高倍率断面 TEM 像
 (c) $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの Ge L TEM-EDS 像

SEM 観察、TEM 観察結果で示した置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの光学特性を調べるために PL 測定を行った。PL 測定には $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを形成した後、Si 薄膜キャップ層を基板温度 600°C で 80 nm 堆積した試料を用いた。PL スペクトルは 7 K で測定され、励起光源には 488 nm の Ar^+CW レーザを用いられた。図 5-16 に $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと Si 薄膜のみの PL 測定結果を示す。

図 5-16 に示すように、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルから波長 $1.3\ \mu\text{m}$ 付近に PL 発光が観測された。S-K モードで成長されたサイズの大きい $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでは PL 発光は観測されなかったことから、この PL 発光は量子閉じ込め効果によるものと推測される。また、観測された PL 発光は幅の広いスペクトルとなっており、サイズばらつきの大きい $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル ($7.3 \pm 3\text{ nm}$) からの発光であることを示唆している。

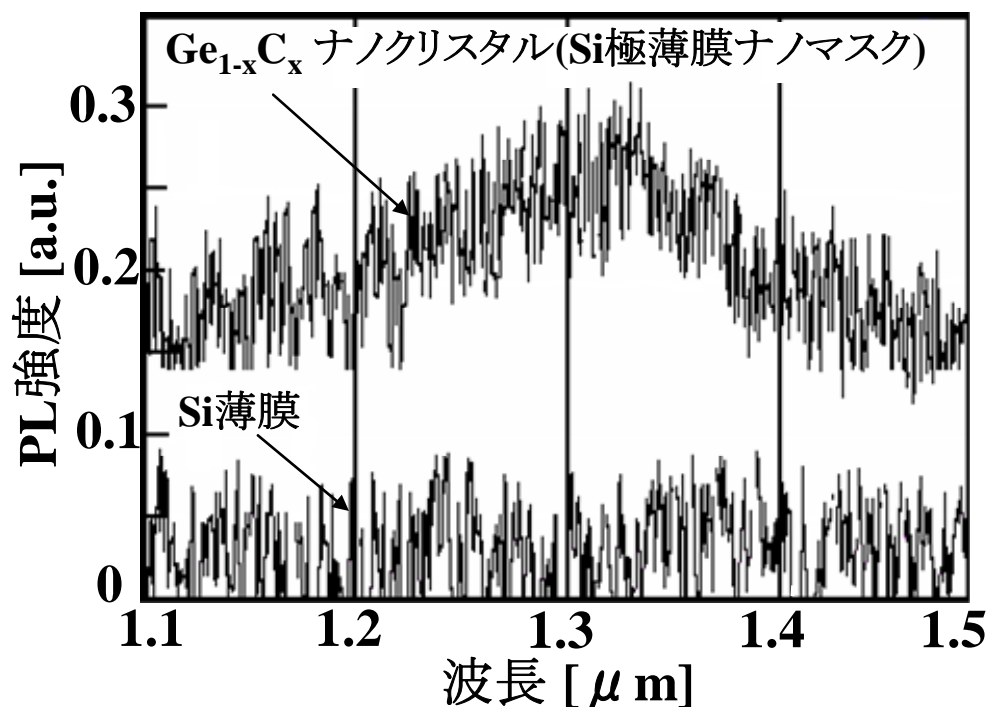


図 5-16 Si 極薄膜ナノマスクを介して成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルと Si 薄膜キャップ層のみの PL スペクトル

5.5 考察

サイズ、位置の制御については S-K モードでは成長することが出来なかった 10 nm 以下のサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長することに成功し、ナノマスクの効果が見られたが、サイズ、位置のばらつきがイオン注入法の場合と比べて大きかった。これはイオン注入法に比べてナノクリスタル成長プロセスの工程が多く、特に 2 回行うリフトオフ工程の不良が $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの制御性を悪化させていると考えられる。

また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜の最大置換位置 C 組成である $x = 2.6\%$ を上回る $x = 3.2\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功したが、 $x = 4\%$ 以上の成長には至らず、直接遷移化の目標は達成できなかった。これはナノクリスタル化を行っても、Ge 原子に対する C 原子の大きな非混和性を克服することができず、供給された C 原子が置換位置に入らず、析出してしまったためと考えられる。また、図 5-14 に示した XPS 測定の結果より、置換位置 C 組成 x の増加によって C-Ge 結合と C-C 結合が増加することが明らかとなった。Gall らによって求められた $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の構造概略図を図 5-17 に示す[40]。その他にも C 原子が 4 つ結合した構造などが予想されるが、C 原子が多い構造ほどその構造を形成するために必要なエネルギーが大きくなる (例、(a)Substitutional:2.4 eV、(e)Double pair:4.45 eV) ことから、C 原子の結合が 3 つまでの図 5-17 に示した 5 つの構造を取り上げた。図 5-17 より、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶を成長させた際、1 つの置換位置に C-Ge 結合、C-C 結合、C-Ge-C 結合、C-C-C 結合がそれぞれ 1 つずつ入った構造が形成されることが分かる。これより、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の置換位置 C 組成 x が増加することによって C-Ge 結合だけでなく、C-C 結合も増加することが分かる。しかし、供給する C 原子の量がさらに増加すると置換位置に取り込まれない C 原子が増加し、それらの C 原子が析出し、クラスター化して C=C 結合を形成していると考えられる。この C=C 結合の増加は過剰な C 原子の析出であると考えられ、他結晶化の原因となっている。

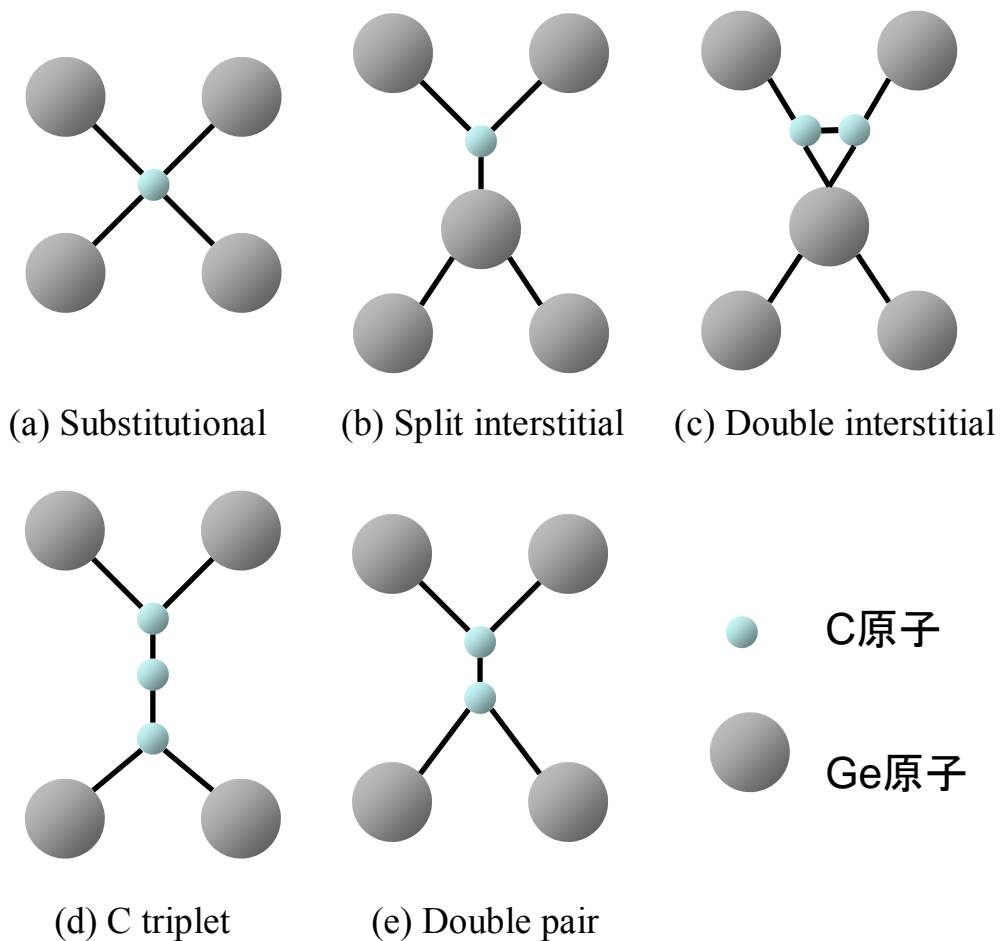


図 5-17 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶の構造概略図 PL 測定の結果

PL 測定の結果 $1.29 \mu\text{m}$ に PL ピークが観察された。 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのエネルギーギャップ $E_{\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x}$ を式 (1.4)、(1.5) を用いて計算したところ 0.95 eV であった。ただし $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの直径を 7.0 nm 、バルク $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ のエネルギーギャップ E_g を 0.70 eV ($x = 1.5\%$ の場合)、 m_0 は静止電荷の質量、伝導帯における有効質量は $m_e^* = 0.52m_0$ 、価電子帯における有効質量は $m_h^* = 0.35m_0$ として、また、 R が小さい場合、式(1.4)の右辺の第 2 項の変化が支配的になるので、第 3、4 項を無視して計算した。 0.95 eV を波長に直すと $1.3 \mu\text{m}$ であることから、PL 測定で観測された $1.3 \mu\text{m}$ のブロードな PL 発光は欠陥や不純物順位からの発光ではなく $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの発光であると考えられる。しかし PL 発光は非常に微弱なため、サブバンドからの発光と予測される PL ピークは観察されなかった。しかし、Si 極薄膜ナノマスクを介して成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルから PL 発光が初めて観測されたことから、PL 発光の発現という目標は達成できた。この微弱な PL 発光の原因は Si キャップ層の結晶性の悪さや $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルを成長した際に析出した C 原子が原因であると考えられる。

5.6 まとめ

Si 極薄膜ナノマスクを MBE 成長に適用することによって、サイズは S-K モード成長では成長することが出来ない、10 nm 以下のサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功し、位置はバイオナノプロセスによるマスクの精度に依存して、部分的には規則的な配列を得ることに成功した。また、ナノクリスタル化することによって、薄膜の最大置換位置 C 組成 x である 2.6% より高い値である $x = 3.2\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功し、従来観察されなかった $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの PL 発光を 1.3 μm に観測した。Si 極薄膜ナノマスクはイオン注入だけでなく、MBE 成長にも適用可能で、かつ、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶だけではなく他の材料にも適用可能であると考えられる汎用性の高いナノマスクであることが実証された。以下に本章の結果についてまとめる。

- C 分子線源にアークプラズマガンを用いた S-K モード成長により、平均サイズ 20 ± 2 nm、密度 $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功した。しかし、ナノクリスタルの配列は不規則で PL 発光は観測されなかった。
- MBE 結晶成長法に Si 極薄膜ナノマスクを用いることによって、従来成長することが困難であった 10 nm 以下のサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功した。成長されたナノクリスタルは平均サイズ 7.3 ± 3 nm、密度 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、高さ 2 nm であり、サイズ分散は大きいものの、10 nm 以下のオーダーでサイズが精密制御されている。位置や配列の制御はナノマスクの精度に依存して間隔 6 ± 2 nm と局所的にはほぼ規則的に配列させることができ、バイオナノプロセスによるナノマスクの完成度を高めれば MBE 成長に有効であることを示した。
- 供給 C 組成 x_c を 3-60% まで変化させ、置換位置 C 組成 $x = 4\%$ 以上の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長を目指したが、最大置換位置 C 組成 x は 3.2% で飽和することが明らかとなった。しかし、薄膜成長の最大置換位置 C 組成 x は 2.6% であったので、ナノクリスタル化によって置換位置 C 組成 x の向上が見られた。また、XRD 測定の結果より $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜と比べてナノクリスタルの結晶性が良いことも明らかとなった。供給 C 組成 x_c を増加させると $x_c > 60\%$ において $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの結晶性が急激に悪化し、置換位置 C 組成 x も 3.2% で飽和することが明らかになった。XPS 測定の結果、供給 C 組成 x_c の増加に伴い、C-C 結合、

C=C 結合の急激な増加が明らかとなり、過剰な C 原子が $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 結晶外に析出している可能性が示唆された。

- Si 極薄膜ナノマスクを用いて成長された、サイズ 7.3 ± 3 nm、密度 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル上に Si 薄膜キャップ層を形成し、7K に試料を冷却して PL 測定を行った。結果、 $1.3 \mu\text{m}$ の波長の PL 発光を観測した。 $1.3 \mu\text{m}$ の PL 発光は S-K モードで成長されたサイズの大きい $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでは観察されなかったこと、観測された PL 発光は幅の広いスペクトルであること、置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ 、直径 7.0 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは $1.3 \mu\text{m}$ で発光することから、観測された PL スペクトルは欠陥や不純物順位からの発光ではなく $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの発光であると推定される。

第 6 章 結論

6.1 本研究の成果

本研究では、Si 基板上で高効率の発光特性を有するIV族系半導体ナノクリスタルの発光デバイスの開発を目指して、半導体ナノクリスタルの 2 次元超格子構造の作製を試みた。この目的のために、従来のトップダウン方式の結晶作製方法と微小な鉄酸化物コアを内部に持つフェリチンを用いたボトムアップ方式のバイオナノプロセスを融合させた新しいナノテクノロジーを提案して精密制御を行った。この方法は様々な結晶作製方法に適用でき、発光波長にも利点があるデバイス応用上有望なシリコンベースの β -FeSi₂ ナノクリスタル、Si ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの各結晶形成に適用し、汎用性の高さの証明も試みた。その結果、 β -FeSi₂ ナノクリスタル、Si ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルすべてにおいて 10 nm 以下のオーダーでサイズ、位置の精密制御に成功し、ナノクリスタルのサイズ、位置制御性に大きな改善が見られた。本研究で使用された Si 極薄膜ナノマスクは、成長方法の異なる Si ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの精密制御を可能にしたことから、イオン注入法や MBE 結晶成長法だけではなく、CVD 法や蒸着法など、他の方法に、かつ、IV族系半導体材料以外の他の半導体材料や金属の精密制御にも応用が可能である。

本研究の最大の成果と意義は、トップダウン式半導体微細加工技術とボトムアップ式バイオナノテクノロジーを融合させることによって、シリコン中心の半導体技術における新しい融合ナノテクノロジーを開拓したことである。以下に本研究の主要な成果をまとめる。

(1) フェリチンの領域選択吸着方法の確立

サンドウィッチ法によるフェリチンの吸着と電子線リソグラフィを併用して、数 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ オーダのフェリチン領域選択吸着を可能にした。これにより Si 極薄膜ナノマスクの領域選択作製ができ、ナノクリスタル成長領域を数 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ オーダで制御することが可能となった。

(2) フェリチン鉄酸化物コアを用いた Si 極薄膜ナノマスクの作製

鉄酸化物コアを配列した Si 基板の上に、MBE を用い、超高真空中で厚さ 2 nm の a-Si 薄膜を堆積した後、HCl により鉄酸化物コアの除去を行うことにより、直径 7 nm ϕ 、間隔 5 nm の微小孔を持つ Si 極薄膜ナノマスクの作製に初めて成功した。この Si 極薄膜ナノマスクを用いることにより、イオン注入に適用した Si ナノクリスタルと MBE に適用した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御が可能となった。また、Si 極薄膜ナノマスクはフェリチン吸着技術とその配列の完成度が今後の課題であるが、非常に汎用性が高く、様々な結晶作製方法、材料への応用が期待される

(3) フェリチン鉄酸化物コアを用いた β -FeSi₂ ナノクリスタルの

サイズ、位置の精密制御

フェリチン鉄酸化物コアを NH_3 プラズマにより鉄コアに還元した後、a-Si に埋め込み、固相成長させることにより（埋め込み SPE）、精密制御された β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長に成功した。ナノクリスタルの平均サイズは 6.3 ± 0.3 nm、間隔は 5 nm、密度は $6.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり、これまで知られていた手法では成長することのできなかつた、10 nm 以下のオーダで、サイズ、位置が精密制御された β -FeSi₂ ナノクリスタルの固層成長に成功した。また、7K の極低温において、 β -FeSi₂ ナノクリスタルから 0.91 eV と 0.94 eV の PL 発光を検出した。半導体ナノクリスタルの理論から、0.91 eV の発光は β -FeSi₂ ナノクリスタルからの励起子発光であることが明らかとなったが、サブバンド形成等の量子効果発現はさらなる追及が必要である。

(4) Si 極薄膜ナノマスクを介した超低加速イオン注入法とレーザア

ニールを用いた Si ナノクリスタルのサイズ、位置の精密制御

直径 7 nm ϕ 、密度 $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、間隔 5 nm の微小孔を持つ Si 極薄膜ナノマスクを介して、加速電圧 0.6 keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の超低加速イオン注入を行い、Nd:YAG パルスレーザによるレーザアニールを行うことにより、サイズ 3.0 ± 0.3 nm、密度 $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、結晶間隔 4-6 nm のサイズ、位置が精密制御された Si ナノクリスタルの形成に成功した。特に超低加速イオン注入と Si 極薄膜ナノマスクを用いて、このような精密制御された Si

ナノクリスタルとその配列を実現できたことによって、融合ナノテクノロジーにおける新しい多くの知見が得られた。

(5) Si 極薄膜ナノマスクを用いた MBE 成長による $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリ

スタルのサイズ、位置の精密制御

新しい C 分子線源にアークプラズマガンを用いた MBE 結晶成長法に、Si 極薄膜ナノマスクを用いることによって、S-K モード成長では成長することが困難であった 10 nm 以下のサイズを持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功した。成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは平均サイズ 7.3 ± 3 nm、間隔 6 ± 2 nm、密度 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、高さ 2 nm であり、a-Si ナノマスクの精度に依存してサイズ分散は大きく、配列はやや不規則が残ったものの、10 nm 以下のオーダーでサイズ、位置を精密制御することに成功した。

また、供給 C 組成 x_c を 3-60% まで変化させ、薄膜での最大置換位置 C 組成 x である 2.6% を越えるこれまでに最高の置換位置 C 組成 $x = 3.2\%$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルの成長に成功した。さらに、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタル上に Si 薄膜キャップ層を形成し、7K に冷却して PL 測定を行い、1.3 μm の PL 発光を検出した。この 1.3 μm の PL 発光は、S-K モードで成長されたサイズの大きい $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでは観察されなかったこと、幅の広いスペクトルであること、置換位置 C 組成 $x = 1.5\%$ 、直径 7.0 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルでは 1.3 μm の発光が予測されることから、欠陥や不純物順位からの発光ではなく $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルからの発光であることが明らかとなった。

バイオプロセスを用いて成長した 3 種類の IV 族系半導体ナノクリスタルの精密制御の結果を表 6-1 に示す。表 6-1 を用いてサイズ、サイズのばらつき、間隔、密度の 4 点について比較検討を行った。

Si ナノクリスタルのサイズは $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルと $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズに比べて非常に小さくなっている。これは結晶成長方法がイオン注入法であるため、結晶のサイズが Si 極薄膜ナノマスクの微小孔のサイズに依存しなかったためである。一方、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルは鉄コアのサイズに依存した、また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは Si 極薄膜ナノマスクの微小孔のサイズに依存した結晶サイズとなっている。サイズのばらつきはすべてのナノクリスタルで高精度な制御に成功しているが、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは他の 2 つと比較すると大きくなっている。これは結晶成長が完了するまでのプロセス数が多い

ため、誤差が大きくなったためと考えられる。結晶間隔についてはサイズよりも高精度な制御ができた。しかし、2次元超格子構造が見られた領域は $100 \times 100 \text{ nm}^2$ と狭くなっている。これは基板上に吸着したフェリチンの2次元配列のドメインサイズに依存しているため、バイオナノプロセスの完成度の向上が今後の課題となっている。密度については、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルは鉄酸化物コアの密度に、Si ナノクリスタルと $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルは Si 極薄膜ナノマスクの微小孔の密度に依存した値となっている。提案した手法は成長方法が異なるにもかかわらず、すべてのナノクリスタルにおいてサイズ、位置の精密制御に成功しており、非常に汎用性の高い新規な精密制御法であることが明らかとなった。

表 6-1 バイオプロセスを用いて成長したIV族系半導体ナノクリスタルの精密制御結果

材料	成長方法	サイズ [nm]	間隔 [nm]	平均密度 [cm^{-2}]	エピ成長	発光の状態	波長 [nm]
$\beta\text{-FeSi}_2$	埋め込みSPE法	6.3 ± 0.3	5 ± 1	6.2×10^{11}	有	発光:弱	1360 1320
Si	イオン注入法	3.0 ± 0.3	5 ± 1	1.0×10^{11}	無	半値幅:狭	600
$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$	MBE結晶成長法	7.3 ± 3.0	6 ± 2	1.0×10^{11}	有	発光:弱	1300

また、サイズ、位置を精密制御した各ナノクリスタルに対して、目標としていた①IV族系高効率発光デバイスや②量子コンピューティング素子への応用を検討した。

①IV族系高効率発光デバイスへの応用検討

IV族系半導体ナノクリスタルを発光素子へ応用する場合、サイズがボーア半径付近（本研究で着目したIV族系半導体ナノクリスタルのボーア半径：4-6 nm）で強い電子の閉じ込めが起こっていることや、サイズ分散が5%以下でナノクリスタルのサイズばらつきが小さいことが有利であると考えられる。表 6-1 より $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタル、Si ナノクリスタルがこの条件に当てはまる。しかし、Si ナノクリスタルは周囲が SiO_2 の絶縁物で囲まれているので、電流注入による発光は困難と考えられる。一方、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルは Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /Si のダブルヘテロ構造を作製でき、発光波長が 1300 nm の近距離光通信の波長帯であることから、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノクリスタルが発光デバイスには有望であると考えられる。しかし Si 極薄膜ナノマスクの精度向上により、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノクリスタルのサイズのばらつきが小さくなった場合は $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ナノ

クリスタルもダブルヘテロ構造を作製でき、発光デバイスとして有望であると考えられる。

②量子コンピューティング素子への応用検討

量子コンピューティング素子へナノクリスタルを応用する場合、ナノクリスタル間で量子カップリングが起こることが必須である。しかし、本研究で精密制御したIV族系半導体ナノクリスタルの量子カップリングの発現は検討されていない。そこで、ナノクリスタルのサイズ、位置から見積もった波動関数の染み出し距離から量子カップリングの検討を行った。 β -FeSi₂ ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの波動関数の染み出し距離は片側 3-4 nm、Si ナノクリスタルでは片側 1 nm となることから、 β -FeSi₂ ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルでは量子カップリングの可能性があることが示唆される。また、量子カップリング以外ではナノクリスタルのサイズ分散が小さいことが挙げられる。これはナノクリスタル内のエネルギーのばらつきが小さいほうが量子カップリングの制御を行いやすいからである。 β -FeSi₂ ナノクリスタル、Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルを比較した結果、量子コンピューティング素子には β -FeSi₂ ナノクリスタルが有望であると考えられる。

6.2 今後の課題

Si 基板上で高効率の発光特性を有するIV族系半導体ナノクリスタルの発光デバイス開発のために次の課題が挙げられる。

(1)フェリチンの大面積 2次元配列の作製

提案手法によりナノクリスタルを成長した結果、狭い領域ではあるが、2次元超格子構造が観測されたが、サブバンド等の量子効果の発現を観測することは出来なかった。しかし、さらに大面積のフェリチン 2次元配列を作製することが可能になれば、2次元超格子構造により発現すると予測される発光や新規物性を捉えることができると考えられる。

(2)バイオナノプロセスの完成度の向上

Si 極薄膜ナノマスクを用いてナノクリスタルの精密制御を行う場合、Si 極薄膜ナノマスクの微小孔のサイズ、位置のばらつきを抑えることが重要となってくる。本研究で使用したナノマスクの微小孔はバイオナノプロセ

スの未完成や条件最適化の不十分のため 7-20 ϕ nm と大きいばらつきを持っている。このため、バイオナノプロセスの完成度の向上が必須であり、ナノマスクに用いる材料や膜質、鉄酸化物コアの除去方法の最適化が必要となっている。

(3) PL 発光強度の増加と発光デバイスの試作

本研究によって、高密度で微小かつ均一なサイズを持つIV族系ナノクリスタルの成長に成功したが、本研究の目的とした新しい発光デバイスの試作には至らなかった。それぞれ開発された半導体ナノクリスタル、特に β -FeSi₂ と Ge_{1-x}C_x ナノクリスタルの PL 発光強度は、キャップ層の結晶性の悪さや膜厚の最適化がなされていないため微弱であった。PL 発光強度増大のためにはキャップ層の膜質改善やナノクリスタル界面の非発光欠陥低減などの工夫が必要である。また、作製した精密制御半導体ナノクリスタルでは完全な規則的配列を持った 2 次元超格子構造の作製に至らなかったためバイオナノプロセス技術の完成度を高める必要がある。(1)-(3)の課題改善の後、発光デバイスを試作することによって、これまでに無い特性を有する発光デバイスを実現できる可能性があると考えられ、今後の大きな課題となっている。

6.3 まとめ

本研究では、Si 基板上に成長可能な発光デバイスを目指して、トップダウン式半導体微細加工技術とボトムアップ式バイオナノテクノロジーを融合した新しいプロセスを提案し、そのプロセスによりIV族系半導体ナノクリスタルの精密制御を行った。またこのプロセスは、提案当初の予測を超えて非常に汎用性の高いプロセスであることが実証され、その意義を明確にした。本研究で得られた知見が Si 基板上に成長可能な発光デバイスを実現するだけでなく、他の結晶成長方法や他材料の精密制御にも活かされることを願い、本研究の結びとする。

謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 光機能素子科学講座において、布下正宏教授の御指導を賜ることでここに博士論文としてまとめることができたものです。布下正宏教授には本研究を進める過程において、厳しくかつ暖かい御指導を頂きました。日々の研究に対する議論はもちろんのこと、特に、研究の進め方や物事の考え方についての御指導は、私にとって非常に有益で学ぶものが多かったと思います。本論文をまとめることができたのは布下教授の御指導、ご鞭撻によるものであり、心から御礼を申し上げます。

微細素子科学講座 冬木隆教授には副指導教官として本論文をまとめるにあたり数多くの御指摘と御助言を頂きました。先生に頂きました、広い視野からの洞察に満ちた御意見は論文をまとめるにあたって大変参考になりました。ここに深く感謝致します。

光機能素子科学講座 太田淳教授には大変有意義な数多くの御指摘、御助言を頂きました。特に、進捗報告会での御指摘、御指導は本研究を進める上で大変参考になり、研究を進める上で大切なことを数多く教えていただきました。ここに深く感謝致します。

メゾスコピック物質科学講座 山下一郎教授には本論文の重要な位置を占めるバイオナノプロセスやフェリチンについて多大な御協力と御助言を頂きました。本研究を続けることができ、本論文をまとめることができたのも山下先生の御支援のおかげであり、ここに深く感謝致します。

光機能素子科学講座 徳田崇助教には実験方法や測定方法など、広い分野に渡って御助言を頂きました。特に XRD 測定に関しての御助言は本研究において大変参考になりました。ここに感謝致します。

大阪大学大学院 情報科学研究科 情報数理学専攻 情報フォトニクス講座 香川景一郎准教授には、公私に渡って私の良き先輩として数々の御助言と励ましを賜りました。ここに感謝致します。

松下電器産業株式会社 先端技術研究所 バイオナノプロセス研究チーム 松井拓郎氏にはバイオナノプロセスやフェリチンに関して、数々の御助言や多大な御協力を頂きました。ここに感謝致します。また同チームの吉井重雄氏、山田聖人氏にはバイオナノプロセスに関しての有益な御助言や御協力を頂きました。ここに感謝致します。

株式会社イオン工学研究所 応用事業部 長町信治氏には FIBDD に関して多大な御協力を頂きました。また、イオン注入に関しての御助言は本研究を進め

る上で大変参考になりました。ここに感謝致します。同研究所 応用事業部 分析技術部 吉田謙一氏にはSiナノクリスタルの μ -PL測定に関して多大な御協力と御助言を頂きました。ここに感謝致します。

甲南大学 理工学部 物理学科 半導体物性研究室 杉村陽教授、梅津郁郎教授には、 μ -PL測定に関して多大な御協力を頂きました。ここに感謝致します。

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 光機能素子科学講座 ポストドクター David C. Ng 氏には発表論文へのアドバイスをはじめとして様々な御協力を頂きました。また博士後期課程 8 期生の皆川亨介氏には β -FeSi₂ ナノクリスタルの作製に関して多大な御協力を頂きました。博士前期課程 7 期生 (現 NEC) の桂洋介氏にはバイオナノプロセスの立ち上げや β -FeSi₂ ナノクリスタルの成長に関して多大な御協力を頂きました。この他にも光機能素子科学講座の皆様には、研究を進める上で大変お世話になりました。ここに全ての皆様へ御礼申し上げます。

最後に、大学院において本研究を進めていくことに理解を示し、全てにわたり惜しみない援助を与えてくれた両親に心から感謝致します。

本研究は、科学研究費補助金 基板研究 (B) (#18360010)の助成を受けて遂行されました。関係各者に感謝致します。

参考文献

- [1] 行松 健一, “光スイッチングと光インターコネクション”, 共立出版株式会社 (1998).
- [2] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [3] Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda, P. L. F. Hemment, and J. Sealy, *Physical Review B* **54**, R14 329 (1996).
- [4] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1013 (2000).
- [5] C.B.Murray and C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [6] C. P. Collier, T. Vossmeier, and J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 371 (1998).
- [7] S. Oda, *Materials Science and Engineering B* **101**, 19 (2003).
- [8] N. Uchida, T. Okami, H. Tagami, N. Fukata, M. Mitome, Y. Bando, and K. Murakami, *Physica E* **38**, 31 (2007).
- [9] T. Durkop, E. Bugiel, I. Costina, A. Ott, R. Peibst, and K. R. Hofmann, *Materials Science and Engineering B* **147**, 213 (2008).
- [10] 阿部 正紀, “電子物性概論 量子論の基礎”, 培風館 (1990).
- [11] 榊 裕之, “超格子ヘテロ構造デバイス”, 東京工業調査会 (1998).
- [12] I. Yamashita, *Thin Solid Films* **393**, 12 (2001).
- [13] K. Sano, K. Ajima, K. Iwahori, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Yamashita, and K. Shiba, *Small* **1**, 826 (2005).
- [14] D. Kase, J. L. Kulp, M. Yudasaka, J. S. Evans, S. Iijima, and K. Shiba, *Langmuir* **20**, 8939 (2004).
- [15] S. Levi, P. Santambrogio, A. Cozzi, E. Roviida, B. Corsi, E. Tamborini, S. Spada, A. Albertini, and P. Arosio, *J. Mol. Biol.* **238**, 649 (1994).
- [16] 古野 泰二, 雀部 博之, *表面科学* **13**, 122 (1992).
- [17] T. Matsui, N. Matsukawa, K. Iwahori, K. Sano, K. Shiba, and I. Yamashita, *Langmuir* **23**, 1615 (2007).
- [18] T. Hikino, Y. Uraoka, S. Yoshii, I. Yamashita, and M. Takeguchi, *Surface Science* **600**, 2817 (2006).
- [19] S. Yoshii, K. Yamada, N. Matsukawa, and I. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1518 (2005).
- [20] M. Tanaka, Y. Kumagai, T. Suemasu, and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3620 (1997).

- [21]片岡 恵太, 奈良先端科学技術大学院大学修士論文, 2003
- [22]末益 崇, 応用物理 **69**, 804 (2000).
- [23] Z. Liu, Y. Suzuki, M. Osamura, T. Ootsuka, T. Mise, R. Kuroda, H. Tanoue, Y. Makita, S. Wang, Y. Fukuzawa, N. Otogawa, and Y. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **95**, 4019 (2004).
- [24] M. C. Bost, and J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.* **58**, 2696 (1985).
- [25] L. L. Chang, H. Sakaki, C. A. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1489 (1977).
- [26] A. Pinczuk, and J. M. Worlock, *Surf. Sci.* **113**, 69 (1982).
- [27]金光 義彦, 応用物理 **65**, 1061 (1996).
- [28] Y. Nakama, J. Ohta, and M. Nunoshita, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [29] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993).
- [30] T. Takagahara, and K. Takeda, *Physical Review B* **46**, 15 578 (1992).
- [31] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, M. Carrada, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Respaud, and A. Claverie, *Mater. Sci. Eng. B* **124**, 499 (2005).
- [32] S. Nagamachi, Y. Yamakage, H. Maruno, M. Ueda, S. Sugimoto, M. Asari, and J. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2143 (1993).
- [33] S. Nagamachi, M. Ueda, H. Sakakima, M. Satomi, and J. Ishikawa, *J. Appl. Phys.* **80**, 4217 (1996).
- [34] J. Kolodzey, P. R. Beger, B. A. Orner, D. Hits, F. Chen, A. Khan, X. Shao, M. M. Waite, S. Ismat Shah, C. P. Swann, and K. M. Unruh, *J. Crystal Growth* **157**, 386 (1995).
- [35] B. A. Orner, A. Khan, D. Hits, F. Chen, K. Roe, J. Pikett, X. Shao, R. G. Wilson, P. R. Beger, and J. Kolodzey, *J. Electron. Mater.* **25**, 297 (1996).
- [36] M. Okinaka, Y. Hamana, T. Tokuda, J. Ohta, and M. Nunoshita, *J. Crystal Growth* **249**, 78 (2003).
- [37] M. Okinaka, K. Miyatake, J. Ohta, and M. Nunoshita, *J. Crystal Growth* **255**, 273 (2003).
- [38] J. Kolodzey, P. A. O'Neil, S. Zhang, B. A. Orner, K. Roe, K. Unruh, C. Swann, M. Waite, and S. I. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1865 (1995).
- [39] O. G. Schmidt, C. Lange, K. Eberl, O. Kienzle, and F. Ernst, *Thin Solid Films* **321**, 70 (1998).
- [40] D. Gall, J. Arcy-Gall, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B* **62**, R7723(2000).

研究発表目録

発表論文

1. **Y. Nakama**, S. Nagamachi, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Position-controlled Si nanocrystals in a SiO₂ thin film using a novel amorphous Si ultra-thin-film “nanomask” due to a bio-nanoprocess for low-energy ion implantation”, Appl. Phys. Express **1**, 034001 (2008).
2. **Y. Nakama**, J. Ohta, and M. Nunoshita, “High-density and very small-size a Ge_{1-x}C_x nanocrystal assemblies on a Si(100) substrate fabricated using bio-nanoprocess with proteins “ferritin” and solid source molecular beam epitaxy”, accepted to Jpn. J. Appl. Phys.
3. **Y. Nakama**, K. Minakawa, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Very small-size and high-density β -FeSi₂ nanocrystal assemblies grown on a Si(100) substrate using an embedded solid-phase epitaxy and bionanoprocess with protein ferritin”, Appl. Phys. Lett. **91**, 203102(2007).
4. **Y. Nakama**, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Precise size control of Si nanocrystals in a SiO₂ thin film using low-energy ion implantation and novel two-step annealing with RTA and a Nd:YAG pulse laser”, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

国際会議における発表

1. **Y. Nakama**, J. Ohta, and M. Nunoshita, “MBE-grown Ge_{1-x}C_x nanocrystals by using a novel bio-nanoprocess due to protein ‘ferritin’”, 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2007), Tukuba, Japan, F-6-1, (2007).

2. **Y. Nakama**, K. Minakawa, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Fabrication of the two-dimensional superlattice structure made of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ nanocrystals” 6th GIST/NAIST Joint Symposium on Advanced Materials, Nara, Japan, 2006/11, Announcement schedule
3. **Y. Nakama**, Y. Katsura, J. Ohta, and M. Nunoshita, “Size-controlled and area-selective Si nanocrystals in Si ion implanted SiO_2 thin films” 5th GIST/NAIST Joint Symposium on Advanced Materials, Kyungju, Korea, 2005/11, Announcement schedule

国内会議における発表

1. 中間勇二, 皆川亨介, 太田淳, 布下正宏, 「バイオナノプロセスを用いた GeC ナノクリスタルの作製」, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-SB-5 (青山学院大学, 2007 年 3 月)
2. 皆川亨介, 中間勇二, 太田淳, 布下正宏, 「バイオナノプロセスと埋め込み SPE 法を用いた高密度 β - FeSi_2 ナノ結晶の形成」, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-SB-6 (青山学院大学, 2007 年 3 月)
3. 中間勇二, 皆川亨介, 太田淳, 布下正宏, 「フェリチンタンパク質を用いたナノマスクの作製」, 第 67 回応用物理学学会学術講演会, 31p-RB-7 (立命館大学, 2006 年 8 月)
4. 藤木道也, 加藤雅彦, 川本義樹, 中間勇二, 「超階層量子効果と 14 族半導体高分子(3):-青・緑・赤・近赤外発光性 Si-Ge 薄膜発光体の構築」, 第 56 回高分子学会年次大会, 2J28 (国立京都国際会館, 2006 年 5 月)
5. 中間勇二, 桂洋介, 皆川亨介, 太田淳, 布下正宏, 「Si 結晶核形成による Si ナノクリスタルのサイズ制御」, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 24a-B-/III (武蔵野工業大学, 2006 年 3 月)
6. 桂洋介, 中間勇二, 皆川亨介, 太田淳, 布下正宏, 「バイオナノプロセスを利用した β - FeSi_2 ナノ結晶の形成」, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 25p-D-/III (武蔵野工業大学, 2006 年 3 月)
7. 中間勇二, 桂洋介, 太田淳, 布下正宏, 「イオン注入法を用いた Si ナノクリスタルのサイズ制御と領域選択成長」, 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会, (奈良先端科学技術大学院大学, 2005 年 12 月)
8. 中間勇二, 桂洋介, 太田淳, 布下正宏, 小原雅信, 「イオン注入法による SiO_2 薄膜中の Si ナノクリスタルの形成 II-微細領域選択成長-」, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 29p-V-/III (埼玉大学, 2005 年 3 月)