

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19206005

研究課題名（和文） シリコンナノ膜をベースとした新奇低次元構造・物性制御

研究課題名（英文） Control of structure and property in new low dimensional structures on Si nanomembrane

研究代表者

藤川 安仁 (FUJIKAWA YASUNORI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：70312642

研究成果の概要（和文）：Si(111)-SOI 構造を介した GaN の Si(001)に対する接合構造を MBE 法により作成し、Si(111)-SOI 構造の面方位変換が対称性の異なる系の接合に有用である事を示した。また、操作トンネル顕微鏡および4探針電気伝導測定を用いて Si(111)-SOI 表面の電気伝導特性が大きく表面に依存することを見いだすなど、様々な低次元系の電気伝導特性の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：GaN has been integrated on Si(001) via Si(111)-SOI structure by MBE, demonstrating the validity of symmetry conversion via Si(111)-SOI for epitaxial growth with symmetry mismatch. Transport properties of various low-dimensional systems have been also investigated, finding out that the conductivity of Si(111)-SOI is strongly surface dependent by scanning tunneling microscopy and 4-probe measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	25,600,000	7,680,000	33,280,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	33,200,000	9,960,000	43,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡・低次元電気伝導・薄膜成長

1. 研究開始当初の背景

近年の情報技術の発達は、半導体素子の劇的なコスト削減と性能の向上に支えられているが、その基本はスケーリング則に従った素子面積の縮小と素子性能向上を可能とする微細化技術の急速な進展である。現在では MOSFET のゲート長は既にサブミクロン領域を下回り、開発の焦点はナノメートル領域に移ってきている。その過程に於いて壁として立ちはだかる問題点の1つは、デバイス構

造の表面垂直方向サイズがチャンネル長に対して無視出来ない事によって生じる短チャンネル効果であり、この問題を解決する手段の1つとして開発されたのが脚光を浴びている SOI 技術である。SOI は絶縁体上にシリコン超薄膜（デバイス層）を形成した構造の事を指し、Si ウェハに対して酸素イオン注入後の熱処理や、酸化膜形成された2枚のシリコンウェハをボンディングし、上面のウェハを薄膜化する等の手法によって作製さ

れる。この技術は、集積回路のさらなる微細化へ向けて既に応用局面に入っているほか、最近注目を集めている MEMS(Micro Electro Mechanical System)の作製技術においても構造作製の基礎技術として重要な役割を果たしている。

SOI は既にナノメートル領域に突入したシリコンデバイス作製プロセスの一部として既に応用段階にある技術となりつつあるが、SOI 表面の特性は意外にもほとんど解明されていない。もともと SOI は極薄シリコン層の熱処理に対する不安定性から清浄表面の形成が容易でないという重大な問題を抱えているが、その表面構造は基本的にバルクのシリコンと同様であり、そのために余り研究の対象とはなっていなかった。しかし近年 SOI 表面自身に関する研究や、SOI をベースとした薄膜・ナノ構造作製の試み等の研究が行われ始めるようになり(Lin et al., Appl. Phys. Lett. 72, 2313-2315 (1998); Liu et al., Nature 416, 498-498 (2002).)、表面科学・結晶成長の分野で、SOI が革新的要素を持った基板であることが明らかにされつつあり、特に我々表面物性研究者の立場からは、界面準位による SOI デバイス層の空乏化とそれに伴う表面電気伝導の顕在化および SOI の薄膜成長面方位変換の機能が注目される。

2. 研究の目的

本研究では、上記の2つの観点を基軸とし、さらに我々が実績を積み上げてきたいくつもの興味深い物質系とシリコン間の界面研究成果を基にして、以下のような観点から研究を進めた。

低次元薄膜・表面伝導測定

表面伝導の顕在化の観点からは、研究対象として Si(111)表面上におけるビスマス超薄膜、ペンタセン薄膜などを取り上げる。これらは何れも研究代表者らによって解明されてきた系である。ビスマス超薄膜ではその構造相転移 (Fujikawa et al., Phys. Rev. Lett. 93, 105501 (2004).) に伴う電気伝導変化、また高いキャリア移動度を示すペンタセン薄膜(Fujikawa et al., Appl. Phys. Lett. 86, 073109 (2005).)ではその結晶性と電気伝導度の関連、を明らかにする。

SOIを基板としたGa_N薄膜の成長

発光・パワーデバイスとして応用範囲の広い Ga_N 薄膜の Si(001)への集積は、応用上非常に意義が大きい。そのため、薄膜成長面方位変換の観点からは、研究代表者らによる研究が進んでいる Ga_N 薄膜を(111)デバイス層を介して Si(001)基板に成長させ、シリコンデバイスに対する真の Ga_N 薄膜集積化に道を開く事を目的とする。

3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたっては、研究開始前より整備されていた STM-4 探針電気伝導複合装置に加えてユニソク製4探針低温超高真空 STM 装置 (図1) の整備を行い、低次元系の電気伝導測定を行った。本装置を整備する事により、表面構造を STM によって原子レベルで観察 (図1挿入図) した上で、探針位置をナノスケールで制御しつつ低温4探針電気伝導測定を行う事が可能となり、より信頼性の高い薄膜電気伝導測定が可能となった。

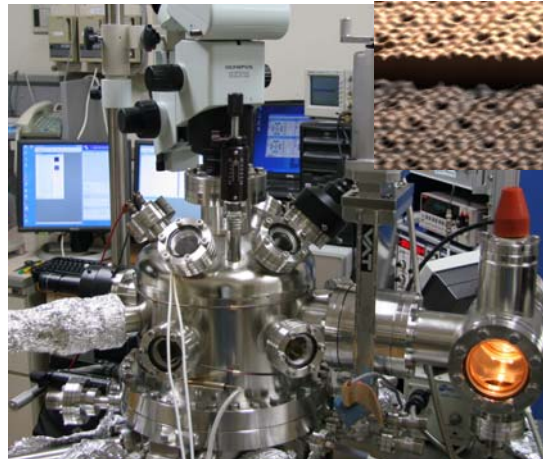


図1 本研究で整備した4探針 STM 装置と、本装置を使用して観察された Si(111)-7x7 清浄表面の原子像(右上、観察温度 82 K)

また、シリコン基板に対する Ga_N の集積については、既に整備済みであった STM-MBE 複合装置(図2)を使用して、(001)面が支持基板となっている SOI(111)の表面清浄化技術を開発する事によって行った。

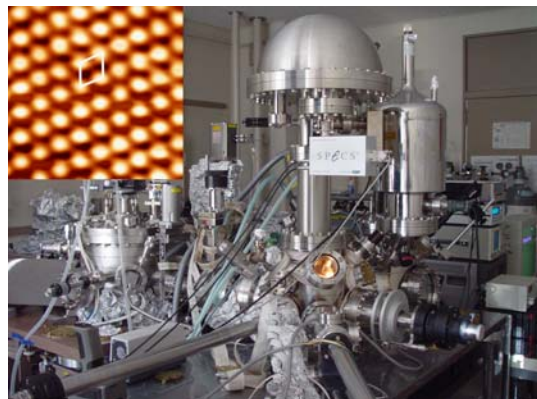


図2 Ga_N 専用 MBE-SPM 複合装置。左上は本装置にて観察された Ga_N/ZrB₂/Si(111)薄膜 3x3 表面の原子分解能 AFM 像。左側に MBE 装置が接続されており、様々な物質系に於いてナノ構造の作製を試みる事が可能となっている。

4. 研究成果

本研究にて作成された積層構造を STM 観察結果と共に図3に示す。中段の STM 像は面方位変換された SOI 構造の Si(111)テンプレ

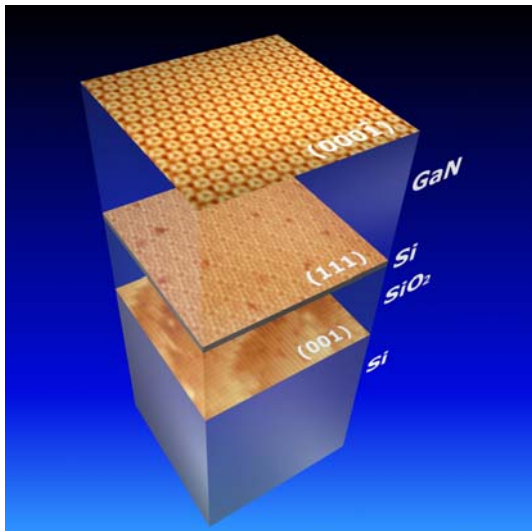


図3 作成した(111)/(001)面指数変換SOI表面上の GaN 薄膜積層構造。厚みわずか 14 nm の (111)-Si デバイス層清浄表面が安定して作成・STM 観察可能であり、GaN 成長プロセスにおいても安定である。

プレート層をシリコン蒸着によって表面清浄化した後に観察したものである。平坦なテラスを持つ均一な表面が観察され、典型的な Si(111)-7x7 清浄表面の再構成構造原子像が見られる。この試料を 1350°C まで加熱処理すると酸化膜層まで除去することが出来、下段に示す様に Si(001)-2x1 表面の典型的なダイマー列構造が観察される。上記の観察結果から、Si(111)テンプレート層が酸化膜を介して Si(001)に積層されている構造が確かに作成されている事が分かる。また、試料端に接触している電極まで Si(111)表面へのトンネル電流が正常に流れている事から、厚み 14nm の Si(111)テンプレート層が表面処理の後も表面上で凝集を起こさず連続性を保ったままである事が示唆される。この表面に対して STM 探針を接触させ、試料端との抵抗を測定したところ 10^7ohm 台の値を得た。通常のパルクシリコンウェハに対して同様の測定を行うと 10^6ohm 以下となるため、上記測定によって得られた抵抗値についてはテンプレート層の抵抗が支配的であると考えられる。14nm のテンプレート層におけるキャリア面密度は元々のパルク抵抗値から 10^9cm^{-2} と見積もられ、この値は Si(111)-7x7 表面の準位密度 (10^{14}cm^{-2}) や酸化膜界面準位密度 ($10^{11}-10^{12} / \text{cm}^2 \text{eV}$ 、1.2 eV のバンドギャップ内に均一に分布) よりかなり小さくなるため、Si(111)-7x7 表面でフェルミ準位のピニングがギャップ中央で起こる事を考え合わせると、パルク準位のキャリアは表面あるいは界面にトラップされてテンプレート層は真性半導体に近い抵抗値を示すと考えられる。そのため、STM 測定におけるキャリア輸送を担当しているのはテ

ンプレート層のパルク電気伝導ではなく、表面準位である可能性が高い。さらに、GaN 薄膜作成用のガリウム蒸着源を使用して表面をガリウム終端すると、STM 探針による接触抵抗は 10^{10}ohm 台まで上昇することが分かった。Si(111)表面を Ga 終端すると金属的な表面準位が消失することが知られており、この実験結果も STM 測定におけるテンプレート層での輸送現象が表面準位による事を強く示唆している。

上記の表面上への GaN の薄膜成長中に RHEED によるその場観察を行った結果、Si(111)テンプレート層の 7x7 清浄表面の RHEED 像では 7x7 のストリークパターンが観察され、テンプレート層の凝集を示すスポットなどは一切観察されない。この表面に対して基板温度 700°C で窒素プラズマを照射すると RHEED 像には構造が観察されなくなり、表面が窒化層によって覆われた事が示唆される。その後薄膜成長を N-rich な結晶成長条件で開始し、核形成が進むと島状の結晶粒の形成を示す透過パターンが観察される。このパターンから GaN の結晶構造はウルツ鉱型であり、シリコン基板とのエピタキシャル方位関係は $\text{GaN}\langle 0001 \rangle // \text{Si}\langle 111 \rangle$ 、 $\text{GaN}\langle 11 \bar{2} 0 \rangle // \text{Si}\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ と、Si(111)基板上で観察されたものと同様の薄膜成長をしている事が判明した。核形成後に平坦な薄膜を得るために成長条件を Ga-rich に変更すると RHEED 像はストリーク性を回復し、平坦な薄膜が形成されている事が確認出来た。このパターンから GaN 薄膜の格子定数は $0.319 \pm 0.002 \text{ nm}$ と求められ、歪みが殆どない薄膜が作成されている事が分かった。

この薄膜上にガリウムをさらに蒸着する事によって、RHEED 像には窒素極性の薄膜に特徴的な 3x3, 6x6, and c(6x12)パターン (Figs. 2(d)-(f)) が蒸着量に応じて観察される。このうち 6x6 表面の STM 観察を行うと、均一な再構成構造の原子像が得られる(図 3 上段)。GaN 薄膜作成後においてもサンプル端までの電気伝導パスは保たれており、SOI のテンプレート層が構造を保ったまま薄膜成長が起こった事が示唆される。

その一方で、清浄表面をもつ Si(111)-SOI の電気伝導について超高真空中の 4 端子測定を行うと流す電流に大きく抵抗値が依存し、電圧降下による試料の局所加熱効果が 100 pA 程度の電流でも無視出来ない事が分かってきた。この効果を避けるため 10 pA 程度の電流で 4 端子測定を行ったところ、測定の安定性に問題が有るものの温度依存性が低い 10^9 ohm 台のシート抵抗が観測された。この測定後 Ga の蒸着を行って抵抗測定を行ったところ、常温でのシート抵抗は 10^{10} ohm 台まで上昇し、温度変化から求められるバリアエネルギーの値も 0.4eV 程度まで上昇した。

上記電気伝導特性の測定の安定性・信頼性を確保するためには、STM レベルの探針位置制御を行いつつ電気伝導測定を進めていく必要が有ると考えられる。本研究では前述の4探針STM装置の導入を行い、本研究の遂行のためのカスタマイズ・調整を行い、超薄膜の電気伝導の測定を行う事に成功した。図4に本装置を使用して測定されたシリコン基板上ビスマス超薄膜の電気伝導測定の結果を示す。バルクビスマスの金属的な挙動や、測定範囲の中間温度でキャリアの飽和による電気伝導特性の変化を示すシリコン基板とは異なったビスマス超薄膜由来の電気伝導特性が得られていると考えられる。

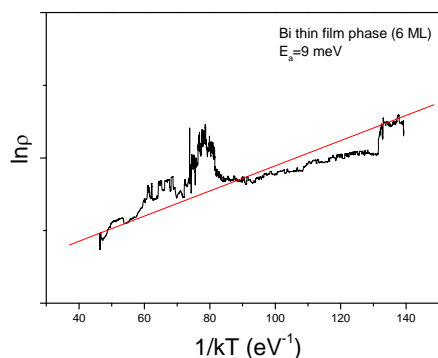


図4 ビスマス超薄膜の電気伝導温度特性 (85K-250K)。半導体的な温度特性を示す。

さらに本研究では酸化膜構造上に集積するナノ構造の研究にも精力的に取り組み、電極構造をパターン化したシリコン酸化膜上にてペンタセン分子の薄膜成長を行い、分子の異方性からペンタセン分子の薄膜成長が

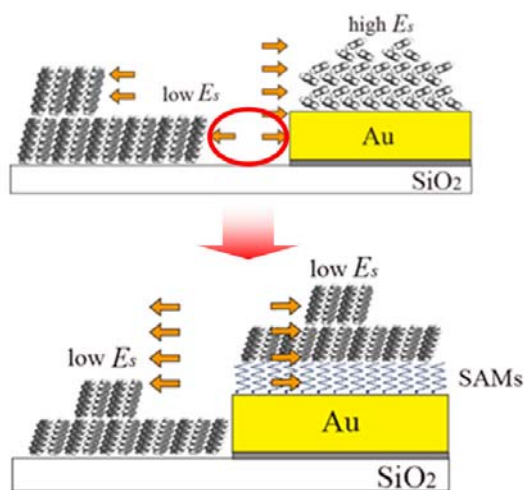


図5 電極/酸化膜構造上のペンタセン薄膜成長。化学修飾無しの金電極をもつデバイス構造では表面エネルギー(E_s)が不均一なため、薄膜蒸着時に電極近傍に欠陥構造(赤丸部)を残してしまう(上図)が、自己組織化膜(SAMs)による電極の化学修飾により E_s は均一となり欠陥のない有機薄膜トランジスタ構造が作製される(下図)。

電極パターン周辺において抑制される事を見だし、自己組織化膜を電極構造上に作成する事によりこの問題が解決できることを示した。(図5) また、FET構造を作成した電気伝導測定を行う事により、この成長機構が実際に素子の特性を左右する事を示した。本研究の成果は絶縁体膜上における有機デバイス作成過程の制御の指針を与えると共に、SOI テンプレートを使用したシリコンドット構造と有機薄膜の複合構造の作成に関しても有用な指針を与えるものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

1. H. W. Liu, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, N. Fukui, T. Hitosugi, T. Hashizume, Q. K. Xue, and T. Sakurai, "Pentacene growth on graphite investigated by low-energy electron microscope," *J. Cryst. Growth* 312, 967-970 (2010). (査読有)
2. Y. Fujikawa, T. Sakurai, and R. M. Tromp, "Micrometer-scale band mapping of single silver islands in real and reciprocal space," *Phys. Rev. B* 79, 121401(R) (2009). (査読有)
3. Yuki Tsuruma, Abdullah Al-Mahboob, Susumu Ikeda, Jerzy T. Sadowski, Genki Yoshikawa, Yasunori Fujikawa, Toshio Sakurai, and Koichiro Saiki, "Real-time observation and control of pentacene film growth on the artificially structured substrate," *Adv. Mater.* 21, 4996-5000 (2009). (査読有)
4. R. M. Tromp, Y. Fujikawa, J. B. Hannon, A. W. Ellis, A. Berghaus and O. Schaff, "A simple energy filter for low energy electron microscopy/photoelectron emission microscopy instruments," *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 314007 (2009). (査読有)
5. R.Z.Bakhtizin, A.I.Oreshkin, P. Murugan, Vijay Kumar, J.T. Sadowski, Y. Fujikawa, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, "Adsorption and electronic structure of single C60F18 molecule on Si(111)-7x7 surface," *Chem. Phys. Lett.* 482, 307-311 (2009). (査読有)
6. A. Al-Mahboob, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, "The growth mechanism of pentacene-fullerene heteroepitaxial films," *Surf. Sci.* 603,

L53-L56 (2009). (査読有)

7. Y. Fujikawa, T. Sakurai, and R. M. Tromp, "Surface Plasmon Microscopy Using an Energy-Filtered Low Energy Electron Microscope," *Phys. Rev. Lett.* 100, 126803 (2008). (査読有)
 8. Y. Fujikawa, S. Kuwano, K.S. Nakayama, T. Nagao, J.T. Sadowski, R.Z. Bahktizin, T. Sakurai, Y. Asari, J. Nara, and T. Ohno, "Fluorine diffusion assisted by diffusing silicon on the Si(111)-(7 x 7) surface," *J. Chem. Phys.* 129, 234710 (2008). (査読有)
 9. Abdullah Al-Mahboob, Jerzy T. Sadowski, Yasunori Fujikawa, Kazuo Nakajima, and Toshio Sakurai, "Kinetics-driven anisotropic growth of pentacene thin films," *Phys. Rev. B* 77, 035426 (2008). (査読有)
 10. R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, "Controllable Growth of C60 Thin Films Bi(001)/Si(111) Surface," *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 16, 417-423 (2008). (査読有)
 11. Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai, "Silicon on insulator for symmetry-converted growth," *Appl. Phys. Lett.* 90, 243107 (2007). (査読有)
 12. Genki Yoshikawa, Jerzy T. Sadowski, Abdullah Al-Mahboob, Yasunori Fujikawa, Toshio Sakurai, Yuki Tsuruma, Susumu Ikeda, and Koichiro Saiki, "Spontaneous aggregation of pentacene molecules and its influence on field effect mobility," *Appl. Phys. Lett.* 90, 251906 (2007). (査読有)
 13. S. Nishikata, G. Sazaki, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, T. Nishihara, Y. Fujikawa, S. Suto, T. Sakurai, and K. Nakajima, "Polycrystalline domain structure of pentacene thin films epitaxially grown on a hydrogen-terminated Si(111) surface," *Phys. Rev. B* 76, 165424 (2007). (査読有)
 14. J. T. Sadowski, R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, and T. Sakurai, "Epitaxial C60 thin films on Bi(0001)," *Surf. Sci.* 601, L136-L139 (2007). (査読有)
 15. A. I. Oreshkin, R. Z. Bakhtizin, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, "Formation of highly crystalline C60 molecular films on a Bi(0001)/Si(111) surface," *JETP Lett.* 86, 522-525 (2007). (査読有)
 16. S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, T. Sakurai, and T. Nakayama, "Origin of flat morphology and high crystallinity of ultrathin bismuth films," *Surf. Sci.* 601, 3593-3600 (2007). (査読有)
 17. 藤川 安仁, J.T. サドウスキー, A. アルマフープ, 吉川 元起, 中嶋 一雄, 櫻井 利夫, "半導体表面とペンタセン薄膜間の界面形成過程の微視的構造観察," *真空* 50, 723-728 (2007). (査読無)
 18. 高村(山田) 由起子, 王 治涛, 藤川 安仁, 櫻井 利夫, "窒化物半導体薄膜の走査プローブ顕微鏡による微視的評価," *応用物理* 76, 499-504 (2007). (査読無)
- [学会発表] (計 8 件)
1. Y. Fujikawa, Y. Tsuruma, A. Al-Mahboob, S. Ikeda, J. T. Sadowski, G. Yoshikawa, T. Sakurai, and K. Saiki, "Growth mechanism and control of pentacene thin film on chemically heterogeneous surface," American Physical Society March Meeting 2010, Portland, OR, USA, March 15-19, 2010. (Oral presentation)
 2. Y. Fujikawa, A. Al-Mahboob, J.T. Sadowski, and T. Sakurai, "Growth Mechanism of Anisotropic Pentacene Thin Film," 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC '09), Maui, HI, USA, December 6-11, 2009. (Poster presentation)
 3. 藤川 安仁, "低速電子・光電子顕微鏡で見るマイクロ・ナノ構造と物性," (社)精密工学会秋季大会学術講演会, 仙台, September 17-19, 2008. (Keynote speech)
 4. Y. Fujikawa, T. Sakurai, and R. M. Tromp, "Characterization of Ag microstructure using LEEM/PEEM spectromicroscopy," 6th International Workshop on LEEM-PEEM (LEEM-PEEM6), Trieste, Italy, September 7-11, 2008. (Oral presentation)

5. Y. Fujikawa, J. T. Sadowski, G. Sazaki, S. Nishikata, A. Al-Mahboob, K. Nakajima, R. M. Tromp, and T. Sakurai, "Kinetics-Driven Polycrystallization in Anisotropic Growth of Pentacene Thin Film," MRS Spring Meeting 2008, San Francisco, CA, USA, March 24-28, 2008. (Oral presentation)
6. Y. Fujikawa, T. Sakurai, and R. M. Tromp, "Spectromicroscopic characterization of Ag surfaces by energy-filtered LEEM," American Physical Society March Meeting 2008, New Orleans, LA, USA, March 10-14, 2008. (Oral presentation)
7. Y. Fujikawa, T. Sakurai, and R.M. Tromp, "Five-Dimensional Spectromicroscopy Probing Slow Electrons," WPI & IFCAM Joint Workshop "Challenge of Interdisciplinary Materials Science to Technological Innovation of the 21st Century," Sendai, Japan, February 18-19, 2008. (Invited)
8. Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai, "Silicon-on-insulator for symmetry-converted growth," American Physical Society March Meeting 2007, Denver, CO, USA, March 5-9, 2007. (Oral presentation)

[図書] (計 1 件)

1. Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, Z.T. Wang, G. Yoshikawa, and T. Sakurai, "GaN Integration on Si via Symmetry-Converted Silicon-on-Insulator," Y. Fujikawa, K. Nakajima and, T. Sakurai (Eds.) *Frontiers in Materials Research* (Springer, Berlin, 2008) pp. 295-303.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当項目無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 安仁 (FUJIKAWA YASUNORI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号 : 70312642

(2) 研究分担者

該当項目無し

(3) 連携研究者

小野 崇人 (ONO TAKAHITO)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 90282095