

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686006

研究課題名（和文）規則配列ナノドットを用いて歪制御した極少転位ヘテロエピタキシー

研究課題名（英文）Dislocation-less heteroepitaxy by control of lattice mismatch strain using arranged elastically-strain-relaxed nanodots

研究代表者

中村 芳明（NAKAMURA YOSHIAKI）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60345105

研究成果の概要（和文）：Si 基板上への Ge ナノドット配列技術を開発した。極薄 Si 酸化膜技術を用いて形成したナノドットを種結晶とすることで、極少転位薄膜のヘテロエピタキシャル成長技術開発を行い（ナノコトエピタキシー）、高品質 Ge/Si 薄膜、GaSb/Si 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。この手法により成長した Ge/Si (001) 薄膜は、100nm 程度の薄さにおいて、表面ラフネスが 0.4nm 程度、エッチピット密度が $10^4\text{--}10^5\text{cm}^{-2}$ という高品質な薄膜であり、格子不整合歪は、ナノドットの弾性歪緩和効果によりほぼ完全に緩和していることを確認した。

研究成果の概要（英文）：Self-organization technique of Ge nanodots epitaxially grown on Si substrates was developed. Using nanodots formed by ultrathin SiO₂ film technique as seed crystals, we developed epitaxial growth technique of films with ultrasmall amount of dislocations on Si substrates, which we call as nanocontact epitaxy. We formed epitaxial growth of Ge and GaSb films on Si substrates. Ge films on Si (001) substrates formed by nanocontact epitaxy, which were as thin as 100 nm, had surface roughness of ~0.4 nm, etch pit density of $10^4\text{--}10^5\text{cm}^{-2}$, namely, high quality. In these Ge epitaxial films, lattice mismatch strain was almost completely relaxed due to the elastically-strain-relaxed nanodots which were seed crystals, despite the ultrasmall amount of dislocations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
2010 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	20,600,000	6,180,000	26,780,000

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：薄膜、ナノドット

1. 研究開始当初の背景

シリコン ULSI 開発はこれまでのスケーリング則に従った路線から脱却した性能向上技術が必要とされ、様々な新材料・新構造の開

発が取り組まれている。その中で、高移動度が期待できる引張歪 Ge や化合物半導体をチャネル層として Si 基板上に形成することで、次世代の高移動度 FET 実現を目指した研究が

注目を浴びている。一方、集積化・高速化のため、Si 電子デバイスと光通信技術を融合させた電子光集積デバイス実現への試みも盛んに行われている。Si は間接遷移型半導体であるため、Si 系発光デバイスの実現は難しく、発光効率の大きい直接遷移半導体/Si を形成する必要性が認識されている。もし、Si 基板上に高移動度の引張歪 Ge/歪緩和 GeSn ストレッサー層や、発光効率・移動度の高い化合物半導体 (GaAs, GaSb) などがヘテロ成長できれば、次世代高移動度 FET、電子光融合デバイスの実現が可能となり得る。

Si 基板上へ格子定数の異なる物質をヘテロエピタキシャル成長する研究は、SiGe/Si 系を中心に行われてきた。最も重要な点は、格子不整合歪から生じる転位を極力ヘテロ界面に閉じ込め、上層部に良質な薄膜形成をすることである。今まで、低温成長緩衝層法、組成傾斜型緩衝層法など数多くの技法が開発されてきたが、これらの方法では、薄膜が厚くなること、貫通転位が依然として存在すること、などの問題がある。また、これらの手法は、GeSn/Si や GaSb/Si など、SiGe/Si 系に比べて格子不整合が非常に大きい系においては、有効性が低下する。そこで、転位導入を本質的な歪緩和機構とせずに格子不整合が大きい系にも適用できる新しい概念に基づくヘテロエピタキシャル成長法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

研究代表者と市川昌和教授（東京大学）は過去に、Si 基板表面第 1 層だけを酸化した極薄酸化膜を形成し、その後 Ge を蒸着することで、5nm 程度サイズの単結晶 Ge ナノドットが超高密度 ($>10^{12}\text{cm}^{-2}$) にエピタキシャル成長する技術を開発した (J. Appl. Phys. **95**, 5014, (2004))。この独自の技術は、GeSn 等の他物質にも適応可能であること、Si、Ge や Sn のミキシングが抑えられることなどを特徴とするが、特筆すべき点は、形成したナノドットが、その三次元的形状のために“転位の導入なしに弾力的に歪が緩和している”ことである。(弾性歪緩和ナノドット) (J. Appl. Phys. **102**, 124302, (2007))。研究代表者は、この無転位の弾性歪緩和ナノドットを二次元規則配列させて、この上に薄膜成長すると、弾性歪緩和ナノドットが歪緩和機構として働くことで、(理想的には) 転位のない良質なヘテロエピタキシャル薄膜が形成できると考えた。本研究では、この独自の着想に基づいた新ヘテロエピタキシャル薄膜形成法開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) エピタキシャルナノドットの配列形成技術の開発

① 配列ブロック共重合体高分子のマスク利用

ブロック共重合体高分子をスピコートして加熱すると基板上に高分子の大きさに対応した周期で、ある高分子構造が自己組織化配列することがよく知られている (*Macromolecules* **35**, 3739 (2002))。研究代表者は、この高分子を研究代表者が開発した極薄 Si 酸化膜上に配列させて、マスクとして利用し、エッチングを行うことで配列ナノ開口を作製することを考案した。その配列ナノ開口を作製した極薄 Si 酸化膜上に Geなどを蒸着することで、エピタキシャル成長した配列ナノドットの形成を試みた。

② 転位ネットワーク利用

正方格子状の転位ネットワークを有する歪緩和 SiGe(Ge)/Si 基板 (SiGe 層厚み: 10–30nm) を作製する。ネットワーク周期は SiGe の組成比によって制御できる。Si 中の転位は Yang 法 (J. Electrochem. Soc. **131**, 1140 (1984).) などを用いると、転位部のみエッチングできることは知られており、このエッチング法を転位ネットワークを有する SiGe 薄膜に施すことで、配列 SiGe ナノドットの形成を試みた。

(2) ナノドットを種結晶としたヘテロペエピタキシャル成長法 (ナノコンタクトエピタキシ) の開発: Ge 薄膜/ Si

弾性歪緩和したナノドットを Si 基板上にエピタキシャル成長させ、それを種結晶として、その上に薄膜を成長させる。ナノドット種結晶の後には、表面平坦化のために中間層、高品質薄膜形成のための最終層を形成し、三段階の成長を行った。

まず、極薄酸化膜を用いて Ge ナノドットを形成し、それを種結晶として、エピタキシャル成長した。

(3) ナノコンタクトエピタキシーを用いた GaSb/Si (001) 成長

GaSb ナノドットを極薄 Si 酸化膜を用いて形成する。(J. Appl. Phys. **105**, 014308 (2009).) その後ナノコンタクトエピタキシーを用いて GaSb 薄膜成長を行った。

4. 研究成果

(1) エピタキシャルナノドットの配列形成技術の開発

① ブロック共重合体高分子のマスク利用

Si 清浄表面を、温度 600°C、酸素分圧 2×10^{-3} Pa の条件下で 10 分間熱酸化することで、厚みが 1 nm 程度以下の極薄 Si 酸化膜を形成した。我々はこの極薄 Si 酸化膜に対してブロック共重合体マスク技術を用いて、以下のように選択エッチングを行った。まず、ブロック

共重合体(PEO₁₁₄-b-PMA(Az₄₅))を用いて、極薄 Si 酸化膜上に配列した PEO シリンダーを自己組織化する、その後、NH₄F 溶液 (33wt%) を用いて選択エッチングを施し、PEO シリンダー配列パターンと同様の六方格子状に配列したナノメートルサイズの Si 開口 (ナノ開口) を極薄 Si 酸化膜上に形成した。この配列ナノ開口を形成した極薄 Si 酸化膜上に Ge 蒸着を行い、配列 Ge ナノドットの形成した。(図 1)

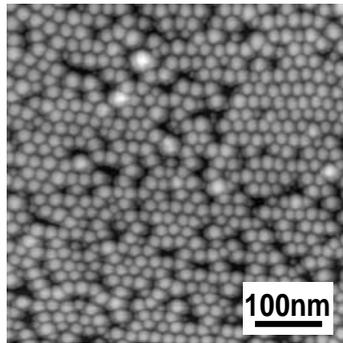


図 1 配列ナノ開口テンプレートを用いて自己組織化配列したエピタキシャル Ge ナノドットの走査トンネル顕微鏡 (STM) 像

また、この手法においては、図 2 に示すように、配列欠陥が Ge 蒸着に伴い、自己修復することがわかった。マスク技術によるナノドット自己組織化技術の先行研究があるが、このように 25nm という短周期で、結晶方位を揃えてナノドットを成長した例はない。また、上記自己修復機能は、特筆すべき性質であるといえる。

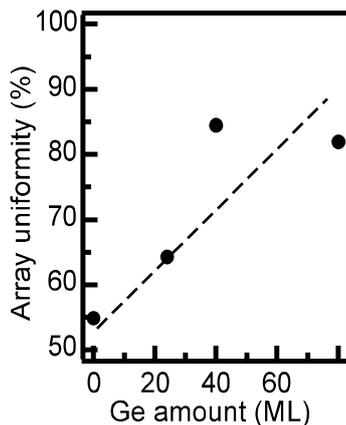


図 2 配列の完全性と Ge 蒸着量の関係

② 転位ネットワーク利用

転位ネットワークをもつ SiGe/Si 薄膜に対して、Yang エッチングを行い転位の選択エッチングを施した。その結果、図 3 に示すような、配列ナノドットの形成に成功した。ナノドットの配列周期は転位ネットワーク周期

に対応することから、SiGe の組成を制御することで、ドット周期の制御に成功した

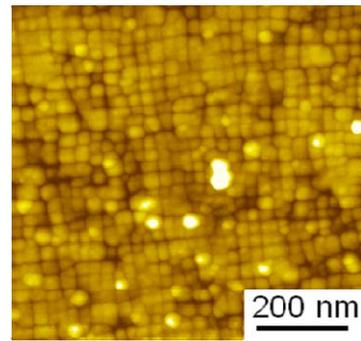


図 3 転位ネットワークを用いたナノドット配列構造の原子間力顕微鏡 (AFM) 像

(2) ナノドットを種結晶としたヘテロエピタキシャル成長法 (ナノコンタクトエピタキシ) の開発: Ge 薄膜/Si

極薄 Si 酸化膜技術を用いて作製した Si (001) 基板上 Ge ナノドットの上に中間層、最終層を形成することで Ge 薄膜を形成した。その断面高解像度透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 像を図 4 に示す。

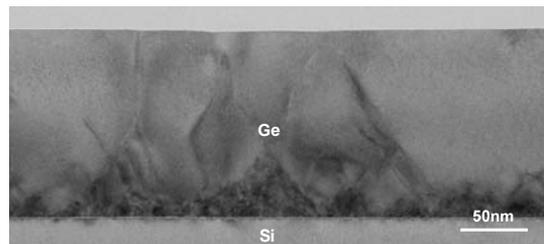


図 4 ナノコンタクトエピタキシーにより成長した Ge 薄膜/Si (001) の断面 HRTEM 像

100nm 程度という薄さにおいて、表面ラフネスが約 0.4nm 程度、エッチピット密度が 10^4 - 10^5 cm⁻² という高品質な薄膜であることを確認した。Ge 由来のフォトルミネッセンス (PL) 発光が 0.8eV 付近に観測され、転位が極少であるだけでなく、点欠陥も少ない高結晶性の薄膜であることが確認された。

また、X 線回折法を行い (図 5)、Ge 薄膜の格子歪を評価した結果、格子不整合歪は、ほぼ完全に緩和していることが分かった。転位が極少であることから、この歪緩和は、ナノドットの弾性歪緩和効果によるものと解釈できる。

一方、面方位を変えて、Si (111) 基板上にナノコンタクトエピタキシーを用いて、Ge 薄膜を成長した。Si (001) 基板と同様に、エッチピット密度は、 10^4 - 10^5 cm⁻² と極少であり、0.8eV 付近に Ge 由来の PL 発光ピークが観察され、高結晶性が認められた。しかし、表面

は、 $2\ \mu\text{m}$ 程度のドメインが存在し、ラフネスは数十 nm 程度と大きいものとなっている。ドメインは、1-2nm のラフネスをもつ平坦な表面と 3 回対称の関係をもつ 3 つのファセット面から構成されている。一つのドメイン自体は、平らな表面をもつことから、このドメインを大きくすることで、Ge/Si(111) 薄膜は、十分実用可能であると考えられる。

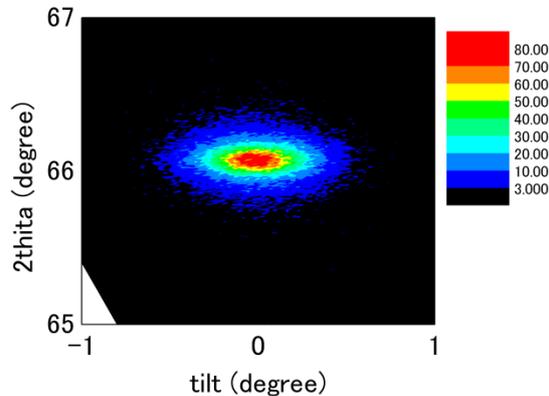


図5 X線回折の二次元マップ (004_{Ge} 回線スポット)

(3) GaSb/Si(001)

ナノコンタクトエピタキシーを用いて GaSb を Si(001) 基板上に成長した。12% の格子不整合を有するにもかかわらず、欠陥が少なく平坦な表面をもつ薄膜が成長できることを確認した。その断面 HRTEM 像を図6に示す。このことから、ナノコンタクトエピタキシーは材料によらず有効な汎用的手法であることが示された。

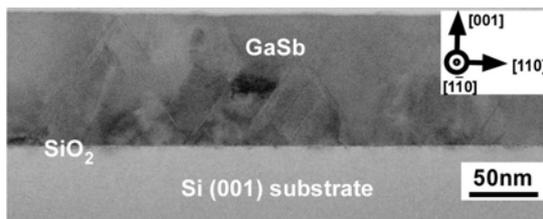


図6 ナノコンタクトエピタキシーにより成長した Ge 薄膜/Si(001) の断面 HRTEM 像

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 10 件)

[1] Y. Nakamura, N. Fujinoki and M. Ichikawa, "Luminescence at $1.5\ \mu\text{m}$ from Si/GeSn nanodot/Si structures", J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 035304-1-5 (2012).

[2] N. Naruse, Y. Nakamura, Y. Mera, M.

Ichikawa, K. Maeda, "Photoabsorption properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ nanoislands grown on Si(111) and Si(001): Dependence on substrate orientation studied by nano-spectroscopic measurements", Thin Solid Films **519**, 8477-8479 (2011).

[3] M. Takahashi, Y. Nakamura, J. Kikkawa, O. Nakatsuka, S. Zaima, and Akira Sakai, "Structural Analysis of Si-Based Nanodot Arrays Self-Organized by Selective Etching of SiGe/Si Films", Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08LB11-1-4 (2011).

[4] Y. Nakamura, A. Murayama, and M. Ichikawa, "Epitaxial Growth of High Quality Ge Films on Si(001) Substrates by Nanocontact Epitaxy", Cryst. Growth & Des. **11**, 3301-3305 (2011).

[5] Y. Nakamura, K. Fukuda, S. Amari, M. Ichikawa, " Fe_3Si nanodots epitaxially grown on Si(111) substrates using ultrathin SiO_2 film technique", Thin Solid Films **519**, 8512-8515 (2011).

[6] Y. Nakamura, T. Miwa and M. Ichikawa, "Nanocontact heteroepitaxy of thin GaSb and AlGaSb films on Si substrates using ultrahigh-density nanodot seeds", Nanotechnology **22**, 265301-1-7 (2011).

[7] Y. Nakamura, M. Takahashi, T. Fujiwara, J. Kikkawa, A. Sakai, O. Nakatsuka, and S. Zaima, "Self-organization of two-dimensional SiGe nanodot arrays using selective etching of pure-edge dislocation network", J. Appl. Phys. **109**, 044301-1-4 (2011).

[8] Y. Nakamura, S. Amari, S.-P. Cho, N. Tanaka, and M. Ichikawa, "Formation and Magnetic Properties of Ultrahigh Density Fe_3Si Nanodots Epitaxially Grown on Si(111) Substrates Covered with Ultrathin SiO_2 Films", Jpn. J. Appl. Phys. **90**, 015501-1-7 (2011).

[9] 中村芳明、村山昭之、渡邊亮子、彌田智一、市川昌和、「極薄Si酸化膜を用いたエピタキシャル量子ドット二次元ナノ配列構造の自己組織化と自己修復」、表面科学 **31**、626-636 (2010).

[10] Y. Nakamura, A. Murayama, R. Watanabe, T. Iyoda and M. Ichikawa, "Self-organized formation and self-repair of a

two-dimensional nanoarray of Ge quantum dots epitaxially grown on ultrathin SiO₂-covered Si substrates”, *Nanotechnology* **21**, 095305-1-5, (2010).

[学会発表] (計 24 件)

[1] Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Nanocontact epitaxy of thin films on Si substrates using nanodot seeds fabricated by ultrathin SiO₂ film technique”, Electrochemical Society (221st ECS Meeting), May 7th 2012, (Seattle, USA). (招待講演).

[2] 田中一樹, 中村芳明, 五十川雅之, 吉川純, 酒井朗, 「ナノコンタクトエピタキシーによる Si (111) 基板上 Ge 薄膜の形成と発光特性」, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学、(東京都).

[3] 杉元亮太, 中村芳明, 吉川純, 酒井朗, 「Ge 核制御を施した Si 基板上超高密度鉄系ナノドットの形成」, 第 59 回応用物理学会関係連合講演会、2012 年 3 月 17 日、早稲田大学、(東京都).

[4] Yoshiaki Nakamura, “Self-organization and self-repair of two-dimensional periodic nanoarray of epitaxial Ge nanodots using ultrathin SiO₂ film technique”, BIT’ s 1st Annual World Congress of Nano-S&T, October 24, 2011 (Dalian, China). (招待講演).

[5] Y. Nakamura, H. Hamanaka, K. Tanaka, J. Kikkawa, and A. Sakai, “Formation of iron oxide nanodot structures on Si substrates by controlling nanometer-sized interface using ultrathin SiO₂ film technique”, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 11), October 4, 2011, (St. Petersburg, Russia).

[6] Yoshiaki Nakamura, “High density Ir on silicide nanodots formed by ultrathin SiO₂ film technique”, 12th IUMRS International conference in Asia (IUMRS-ICA 2011), September 20th, 2011, (Taipei, Taiwan) (招待講演).

[7] 濱中啓伸, 中村芳明, 杉元亮太, 吉川純, 酒井朗, 「極薄 Si 酸化膜を用いてナノ界面制

御した Si 基板上超高密度鉄酸化物ナノドットの形成技術開発」, 第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学、(山形県).

[8] Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Nanodot heteroepitaxy of high-quality thin films on III-V films on Si substrates using nanodot seeds”, International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME 2011), June 7th, 2011, (Beijing, China) (招待講演).

[9] M. Takahashi, Y. Nakamura, J. Kikkawa, O. Nakatsuka, S. Zaima, and A. Sakai, “Structural analysis of Si-based nanodot arrays self-organized by selective etching of SiGe/Si films”, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM18), December 10, 2010 (Izuatagawa, Japan).

[10] Y. Nakamura, M. Takahashi, J. Kikkawa, O. Nakatsuka, S. Zaima, and A. Sakai, “Two-dimensional nanoarray of SiGe epitaxial nanodots self-organized by selective etching of edge dislocation network”, 2010 Material Research Society Fall Meeting, December 2, 2010 (Boston USA).

[11] M. Ichikawa, T. Miwa, A. Murayama, Y. Nakamura, “Optical properties of GaSb thin films on Si substrates grown by nano-channel epitaxy”, 2010 Material Research Society Fall Meeting, November 30, 2010 (Boston USA).

[12] 中村芳明, 高橋雅彦, 吉川純, 中塚修, 財満鎮明, 酒井朗, 「刃状転位ネットワークの選択エッチングによる SiGe ナノドット二次元配列構造の形成」, 第 30 回表面科学学術講演会、第 51 回真空に関する連合講演会、2010 年 11 月 5 日 大阪大学 (大阪).

[13] Y. Nakamura, A. Murayama, R. Watanabe, T. Iyoda, and M. Ichikawa, “Self-organization and self-repair of a two-dimensional nanoarray of epitaxial Ge quantum dots using ultrathin SiO₂ film technique”, International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering 2010, September, 20, 2010 (Changzhou, China). (招待講演)

[14] 濱中啓伸, 中村芳明, 田中一樹, 吉川純, 酒井朗, 「極薄 Si 酸化膜を用いた Si (111) 基板上超高密度鉄系ナノドットの形成」、第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学文教キャンパス・(長崎県)。

[15] 市川昌和, 三羽貴文, 村山昭之, 中村芳明, 「ナノチャネルヘテロエピタキシーによる Si 基板上への薄膜成長」、第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学文教キャンパス・(長崎県)。

[16] Y. Nakamura, S. Amari, and M. Ichikawa, “Fe₃Si nanodots epitaxially grown on Si(111) substrates using ultrathin SiO₂ film technique”, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicide and Related materials Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics 2010, July 24, 2010 (Tsukuba, Japan).

[17] H. Hamanaka, Y. Nakamura, K. Tanaka, J. Kikkawa, and A. Sakai, “Formation of ultrahigh density iron-based nanodots on Si (111) substrates using ultrathin SiO₂ films”, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicide and Related materials Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics 2010, July 24, 2010 (Tsukuba, Japan).

[18] 三羽貴文, 中村芳明, 市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜を用いた Si 基板上へのエピタキシャル GaSb 薄膜の形成過程と発光特性」、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県)

[19] 村山昭之, 中村芳明, 渡辺亮子, 彌田智一, 市川昌和, 「ブロックコポリマー PEO_n-b-PMA(Az)_n を用いた Si (001) 極薄酸化膜上 Ge 量子ドット配列構造の結晶性および発光特性の評価」、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県)。

[20] 渡辺健太郎, 中村芳明, 窪谷茂幸, 片山竜二, 尾鍋研太郎, 市川昌和, 「GaAs/AlGaAs ダブルヘテロ pin-構造の STM-EL 分光評価」、第 57 回 応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県)

[21] Y. Nakamura, “Self-assembly technique of ultrahigh density quantum dots of group IV semiconductor epitaxially grown on Si substrates using ultrathin SiO₂

films”, The 4th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME2009), October 27, 2009, Sichuan University (Chengdu, CHINA). (招待講演)

[22] Y. Nakamura, T. Fujiwara, M. Takahashi, J. Kikkawa, and A. Sakai, “Self-organization of 2-dimensional array of SiGe epitaxial quantum dots using dislocation network structures”, 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-10), September 22, 2009, Granada Conference Centre (Granada, Spain).

[23] 三羽貴文, 中村芳明, 市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜を形成した Si 基板上のエピタキシャル GaSb 薄膜の発光特性」、第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日、富山大学 (富山県)。

[24] 高橋雅彦, 藤原達記, 中村芳明, 吉川純, 酒井朗, 中塚理, 財満鎮明, 「刃状転位ネットワークを用いたエピタキシャルナノドットの自己組織化配列」、第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8 日、富山大学 (富山県)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 芳明 (NAKAMURA YOSHIAKI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号：60345105