

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18893

研究課題名（和文）フィロ珪酸塩鉱物を起源とする新奇低次元物質創製と電子物性制御

研究課題名（英文）Creation of exotic low-dimensional material originated from phyllosilicate and control of its electronic property

研究代表者

中塚 理（Nakatsuka, Osamu）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20334998

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、雲母に代表される化学的に安定な珪酸塩鉱物に着目し、その結晶・電子物性の解明・制御、さらに分子層薄片化から基板上への転写による2次元材料の創製を目標とした。雲母基板とSi基板との直接接合やスコッチテープを用いた剥離法を用いて、異種基板上への転写技術を検証した。希弗酸洗浄処理を施した疎水性表面が転写には好適なことが明らかとなった。転写前後におけるXRD測定から、転写前のバルク状態では格子面間隔が異なる複数の配向結晶が確認されたが、転写後は単一の面間隔に対応する回折ピークが観測された。また、転写プロセス検証のため、IV族系材料のGe薄膜転写、平滑化技術についても検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、珪酸塩鉱物に注目し、その層状物質である雲母を基材とした低次元材料創製に挑戦した。珪酸塩鉱物は化学的に強固なSiO₄四面体構造を基本構造に持ち、多様な結晶構造を取る。雲母は、SiO₄四面体から成る2次元平面構造内部に、いくつかの金属元素を含み、分子層状に容易に剥離可能なことから、低次元材料への加工容易性が期待できる。雲母は優れた絶縁体であり、絶縁体基板としても用いられる一方、その材料自身の結晶構造、電子物性や電気的特性に関する報告は乏しい。層状珪酸塩物質内の金属元素類を制御できれば、そのエネルギーバンド構造や電子物性を自在操作し、新世代電子デバイスに応用できる可能性が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on chemically stable phyllosilicates such as mica, aiming to clarify and control their crystalline and electronic properties, as well as to create two-dimensional materials by transferring them from molecular layers thinning onto substrates. We developed the transfer technique on some substrates using direct bonding between mica and substrates with a peeling method with Scotch tape. It was found that hydrophobic surfaces treated with dilute HF acid cleaning is suitable for the transfer. XRD measurements before and after the transfer revealed multiple-oriented crystals with different spacing lattice planes in the bulk mica before transfer, although a diffraction peak corresponding to a single plane spacing was observed after the transfer. In addition, we also investigated Ge thin film transfer and smoothing techniques for group-IV materials to develop the transfer process.

研究分野：半導体工学

キーワード：低次元物質 珪酸塩鉱物 結晶材料 半導体 エレクトロニクス 物質科学 薄膜 表面・界面

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では、化学的に極めて安定な珪酸塩鉱物に着目し、その層状物質である雲母 (mica) を基材とする低次元材料の創製・物性解明に挑戦した。珪酸塩鉱物は化学的に強固な SiO_4 四面体構造を基本構造に持ち、短鎖/平面/立体など多様な構造を取る。このうち雲母は、 SiO_4 四面体から成る 2 次元的平面上構造内部にカリウム・アルミニウム・鉄・マグネシウムなどの金属元素を含み、分子層状に容易に剥離可能なことから、低次元材料への加工容易性が期待できる。

雲母は優れた絶縁体であり、低次元材料研究において絶縁体基板として用いられるが、一方でそれ自身の結晶構造、電子物性や電気的特性に関する報告には乏しい。層状珪酸塩物質に含有される金属元素類を制御できれば、そのエネルギーバンド構造や電子物性を自在操作できる可能性に注目した。

2. 研究の目的

雲母に代表される 2 次元層状フィロ珪酸塩 (phyllosilicate) 鉱物中の金属元素脱離と異種元素挿入 (deintercalation/intercalation) による電子物性の解明・制御、さらに分子層薄片化から基板上への転写による 2 次元材料の創製を目標とした。本研究を通して、新世代エレクトロニクスに真に応用可能な化学的安定・高キャリア移動度・大量合成を実現する新奇低次元材料の探索を行った。通常、絶縁体である珪酸塩鉱物からの金属元素脱離と異種元素挿入により、エネルギーバンド構造操作と電子物性制御の可能性を図り、新たな 2 次元半導体物質創製の可能性を探求できる。珪酸塩鉱物における結晶・電子物性制御、層状構造からの 2 次元層分離および支持基板上への転写、半導体プロセス適用の可否など、新奇低次元材料創製のための基礎的課題と知見を明確化することを目指した。

3. 研究の方法

転写すべきフィロケイ酸塩材料の基材として市販の雲母基板を用いた。また、転写側の母材基板として Si ウェハあるいは厚さ $1\ \mu\text{m}$ 程度の熱酸化膜を形成した SiO_2/Si 基板を用いた。Si あるいは SiO_2/Si 基板を化学洗浄後、グラフェンの転写などで既知のスコッチテープを用いた剥離法を用いて、異種基板上への転写の可否を検証した。また、一部のウェハには酸素プラズマ処理を施した表面改質の効果を検証した。作製した試料の結晶構造や表面モフォロジーを X 線回折 (XRD)、顕微ラマン散乱分光、光学顕微鏡などを用いて観察、評価した。

4. 研究成果

本研究で得られた主要な成果を以下にまとめる。

(1) 雲母基板の剥離・転写技術の構築

雲母基板と Si 基板との直接接合やスコッチテープを用いた剥離法を用いて、フィロ珪酸塩の 2 次元層剥離と異種基板上への転写技術を検証した。転写前の表面処理として希弗酸 (HF) 洗浄処理を施した疎水性表面が転写には好適であることが明らかとなった (図 1 および図 2)。一方、酸素プラズマ処理を施した親水性表面においては剥離層の転写の確認はできなかった。

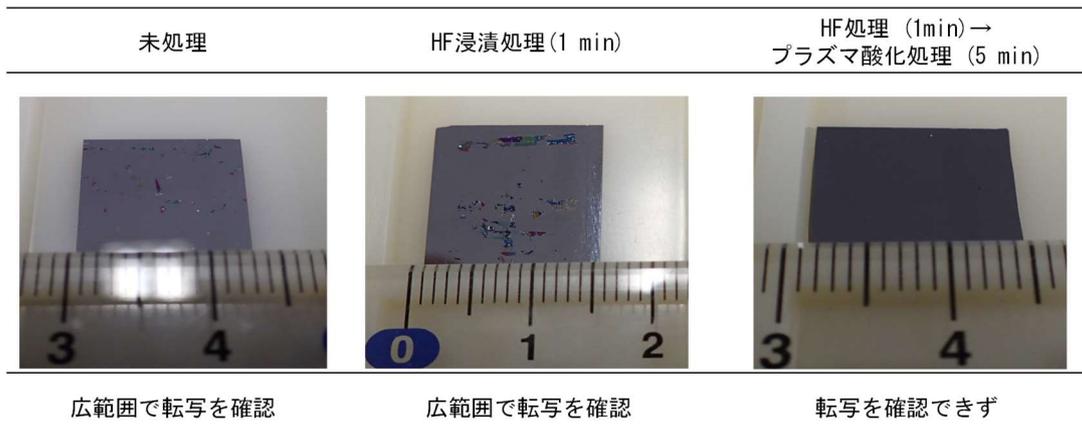


図 1. 作製した一部試料の概観写真および光学顕微鏡で確認された転写の状況のまとめ。

さらに、表面処理した Si 基板上への雲母基板の直接接合、圧着による、フィロ珪酸塩の 2 次元層剝離と異種基板上への転写技術を検証した。転写面積の拡大を目指し、雲母基板からの直接転写についても複数の条件を検証したが、良好な転写の達成は困難であった。転写を阻害する要因として、顕微鏡観察などからは雲母基板の表面平坦性および Si 基板上への酸化膜形成の可能性が推測された。一方、加圧の有無および Si 基板洗浄後の放置時間に関する比較の結果から、これらの条件が転写に与える影響は少なく、Si や雲母基板の表面状態が転写の是非に重要な要素であることが示唆された。

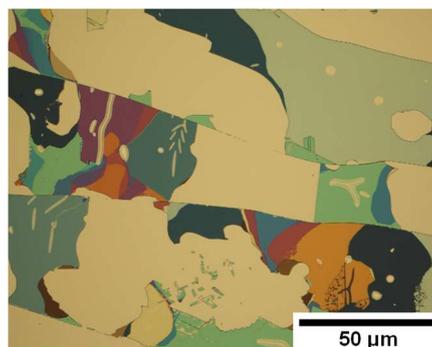


図 2. HF 処理表面上への雲母転写後試料の典型的な光学顕微鏡像。

雲母層の転写面積の拡大を目標に、Si 基板への雲母基板の直接圧着による転写も試みた。結果として、XRD を用いた評価では転写の事実は確認できなかった。プレス機も用いた加圧の有無および加圧、加圧時間の長短などによる検討を行ったが、今回検証した範囲ではこれらが転写に与える影響は少なかった。溶液処理などを用いた Si や雲母基板の表面状態制御が、転写の成否に重要な要素となるか検証が必要と考えられる。

(2) 転写前後の雲母の結晶物性評価

転写前後における雲母の結晶構造を XRD によって評価した。その結果、転写後も 001 面由来の回折パターンが観測された。XRD $2\theta/\omega$ 測定からは、転写前のバルク状態では格子面間隔が異なる複数の配向結晶が確認されたが、転写後は単一の面間隔に対応する回折ピークが観測された (図 3)。また、XRD ω ロッキングカーブの測定からも、転写後のフィロ珪酸塩の配向構造が均一化されることがわかった。転写後の雲母剝離層の面直方向格子面間隔を複数の結晶面から比較した結果、バルクの格子定数に比較して 0.1~0.4%ほどの面間隔伸長が確認された。

薄片積層構造に対して顕微ラマン散乱分光測定を行ったところ、バルクで観察されたフィロ珪酸塩固有の結合ピークは、転写後の試料においては観測されなかった。薄片の膜厚が薄く、信号強度が検出限界以下である可能性が推測された。

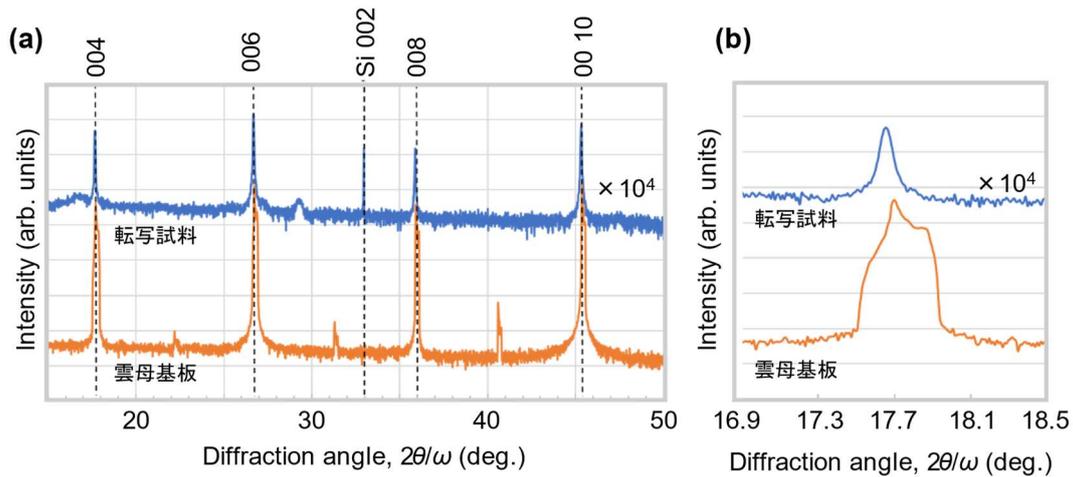


図 3. (a) 転写前の雲母基板および転写後の試料から得られた XRD $2\theta/\omega$ プロファイル。(b) 雲母 004 逆格子近傍の拡大プロファイル。雲母基板では複数の異なる結晶面間隔を持つピークが重畳しているのに対して、転写後は均一化された鋭い回折ピークが観測される。

(3) 薄膜半導体転写技術のための IV 族結晶転写プロセス構築

転写プロセス検証のため、IV 族系材料の Ge 薄膜転写、平滑化技術について検討を行った。化学処理、機械研磨、熱処理を併用することで、Ge 薄膜の結晶性を維持したまま安定して数十～100nm 程度の Ge 層を SiO_2/Si 基板上へ転写できる技術を構築できた。さらに、転写された Ge 薄膜のキャリア移動度・密度の評価を行い、転写前後においても相応のキャリア移動度を持った絶縁膜上 Ge 薄膜の形成技術を構築できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 T. Mori, S. Shibayama, K. Nishizawa, M. Sakashita, M. Kurosawa, and O. Nakatsuka
2. 発表標題 Development of accurate characterization technique of electrical properties in Ge1-xSnx-based group-IV epitaxial layers
3. 学会等名 13th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋大学大学院 工学研究科 物質デバイス機能創成学講座 ナノ電子デバイス工学研究グループ http://alice.xtal.nagoya-u.ac.jp/nanoeledev/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	柴山 茂久 (Shibayama Shigehisa) (00774126)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	
研究協力者	黒澤 昌志 (Kurosawa Masashi) (40715439)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	坂下 満男 (Sakashita Mitsuo) (30225792)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関