

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790056

研究課題名(和文)ゲルマニウム半導体二次元シート結晶：ゲルマネンの創成

研究課題名(英文)Growth of germanene as two dimensional honeycomb materials

## 研究代表者

竹内 正太郎 (Takeuchi, Shotaro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：70569384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゲルマニウムの二次元シート結晶：ゲルマネンを成長させるテンプレート基板の開発を目的とし、高配向性グラファイト基板上に二次元シート状窒化アルミニウム結晶の作製を試みた。RF-MBE法により、高配向性グラファイト基板上にアルミニウムと窒素ラジカルの同時照射した際の表面構造を走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡により解析し、結晶構造をX線回折法により解析した。その結果、各成長条件に対し、窒化アルミニウム結晶薄膜の成長を確認した。また、基板温度800℃・窒素ラジカルRF出力600Wの条件において、二次元シート状窒化アルミニウム結晶の成長を確認した。

研究成果の概要(英文)：In order to grow germanene known as two dimensional sheet crystal of germanium, we first investigated a growth method of two dimensional sheet crystal of AlN on HOPG substrates. In this study, we tried to grow AlN crystals on HOPG substrates by simultaneously irradiating aluminum and nitrogen radicals to the HOPG substrates using a RF-MBE growth method. The surface structure and the crystal structure were analyzed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy, and X-ray diffraction. As a result, the growth of AlN crystal thin film was confirmed for each growth condition. Additionally, the growth of two dimensional sheet crystal of AlN was also confirmed under the condition of the substrate temperature of 800 degree C and the RF output of 600W.

研究分野：半導体結晶成長

キーワード：低次元半導体結晶成長 高配向性グラファイト基板 窒化アルミニウム ゲルマネン

### 1. 研究開始当初の背景

2010年にノーベル物理学賞を受賞した研究に代表されるグラフェンのグラファイトからの単離とその電子物性に関する研究は、グラフェンのトランジスタ材料としての可能性を示し、グラフェン電界効果トランジスタに関する様々な研究を加速させた。一般にグラフェンは二次元シート構造をとっておりバンドギャップを持たない材料である。近年、グラフェンをナノリボン構造に加工することで、グラフェンに有限のバンドギャップを発現させることが可能となったが、リボン幅・長さ等を精度良く制御するプロセスは確立されていない。加えて、直径300mmを超える大口径シリコン(Si)ウェーハ上への高品質グラフェン成長プロセスも上記制御性の観点から困難であると考えられる。

グラフェンに関する研究が活発化する中で、IV族半導体:Siおよびゲルマニウム(Ge)の二次元シート結晶であるシリセンおよびゲルマネンの第一原理計算による電子物性に関する報告が近年増加傾向にある。シリセンおよびゲルマネンはグラフェンと同様な特異な電子状態を有し、キャリア有効質量消失・高キャリア移動度を有することが示されている。また、従来のSiテクノロジーとの親和性の観点からIV族半導体系トランジスタへの応用が期待できる。一方で、シリセンの成長および電子物性に関する実験検証報告は近年増加傾向にあるが、ゲルマネンに関する実験報告は皆無である。

本研究では、新規材料であるGe二次元シート結晶ゲルマネンの創成と、それをポストスケーリング世代のGe系電界効果トランジスタ形成技術の開発に応用すること視野に入れているため、ゲルマネンの成長を可能とするテンプレート作製に注力している。

### 2. 研究の目的

本研究ではGeの二次元シート結晶であるゲルマネンをGe系トランジスタのチャネル部に応用することを最終目的としている。そのため、トランジスタの構造上、ゲルマネンは絶縁膜で挟まれた形となる。その絶縁膜としてワイドギャップ半導体である窒化アルミニウム(AIN)に着目した。このAINは、ゲート絶縁膜および埋め込み絶縁膜として機能することになる。また、AINは、六方晶系の結晶構造を有するため、ゲルマネンが有するハニカム格子状構造と結晶学的相性がよく、AIN/ゲルマネン/AIN構造のエピタキシャル成長が期待できる。

本研究では、前述の構造を形成するにあたり、ハニカム格子状構造を有する高配向性グラファイト基板(HOPG)上にAINをエピタキシャル成長させる技術開発を行い、AIN/HOPGの成長機構解明に注力した。

### 3. 研究の方法

実験は、走査型電子顕微鏡(SEM)を具備した超高真空分子線エピタキシャル成長装

置(UHV-MBE)を用いて行った。HOPG基板の清浄表面を得るためにスコッチテープ法を用いた。清浄表面を得た後、UHV-MBE装置にHOPG基板を導入し、脱ガス(1000°C・2時間)を行った。基板温度は通電加熱法により制御している。HOPG基板の脱ガス後、HOPG基板に対して、Alはエフェュージョンセルによる蒸着、Nは高密度ラジカルセルによる照射でAINを形成した。結晶性評価方法は、その場SEM観察による成長表面同領域における表面形状測定と、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた成長後表面観察による表面形状測定を行った。また、X線回折による結晶構造解析を行った。

### 4. 研究成果

#### 4.1. 窒素ラジカル照射によるHOPG基板のエッチング反応について

先行研究により、HOPG基板清浄表面に窒素ラジカルを照射すると、HOPG表面の結晶粒界部でエッチング反応が起こることが分かっている。基板温度550°C、RF出力300Wおよび窒素ラジカル流量3sccmの条件下で3時間照射後の同一箇所SEM観察像を図1に示す。

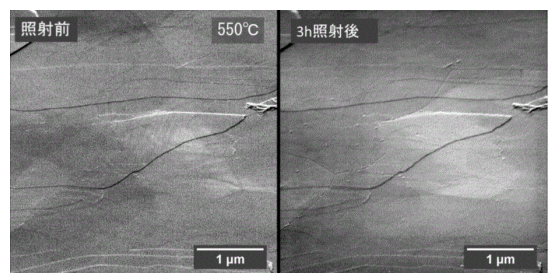


図1. HOPG清浄表面窒素ラジカル照射前後のSEM像。

図1より、結晶粒界部でエッチング反応が起こっていることが分かる。この反応は基板温度が高くなるに従い促進され、エッチング量が増加することが分かっている。

本実験では、Alおよび窒素ラジカルの同時照射時におけるHOPG基板表面への影響を調べるために、Al蒸着量(1.25nm、2.5nm、5nm、10nm)に達した時点で照射を中断し、同一箇所のその場SEM観察を行った。その結果を図2に示す。

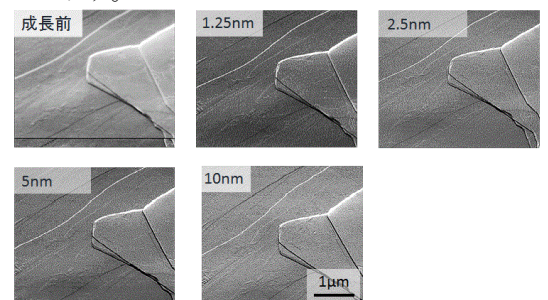


図2. Alおよび窒素ラジカル同時照射後の表面SEM像。基板温度:800°C、RF出力:300W、窒素ラジカル流量:3sccm。

図 2 より、成長前表面と比較して、Al : 1.25nm 成長の時点で基板表面のテラス部に粒状の凹凸が観察された。図 3 に図 2 で示した半島形状位置における拡大 SEM 像を示す。

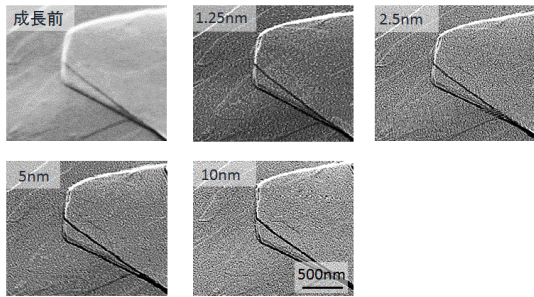


図 3. Al および窒素ラジカル同時照射後の表面 SEM 像（観察場所は図 2 における半島形状位置）。基板温度：800°C、RF 出力：300W、窒素ラジカル流量：3sccm。

図 3 より、Al 蒸着量の増加に伴う表面構造変化は確認されなかった。また、Al および窒素ラジカルの同時照射時における表面エッチング反応は起こっていないことが確認できる。

#### 4.2 窒素ラジカル RF 出力依存性

次に、結晶成長時における表面構造の窒素ラジカル RF 出力依存性を調べた。RF 出力は、300W、500W、600W の 3 水準とし、基板温度は 800°C とした。図 4 に膜厚が 10nm (Al 蒸着量換算) に達した時点での表面 SEM 観察結果を示す。

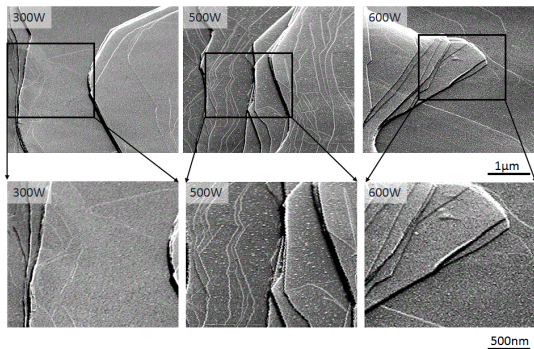


図 4. Al および窒素ラジカル同時照射後の表面 SEM 像（上段：広域像、下段：■領域の拡大像）。左：300W、中央：500W、右：600W。基板温度：800°C、窒素ラジカル流量：3sccm。

図 4 より、300W で成長した表面はテラス部に粒状物質の形成による凹凸が観察されるのみであったが、500W および 600W で成長した表面では、テラス部およびステップ端での粒状物質の形成が観察された。次に表面構造をより詳細に解析するため AFM による解析を行った。図 5 にその結果を示す。各 RF 出力において、テラス表面にクラスタの形成が確認できる。各 RF 出力におけるクラスタの平均粒子径および粒子密度を表 1 に示す。RF 出力の増加に伴い、クラスタの平均粒子径は大きくなり、粒子密度は減少する傾向が見て取

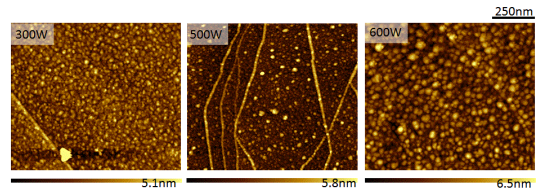


図 5. Al および窒素ラジカル同時照射後の表面 AFM 像（左：300W、中央：500W、右：600W）。

表 1. 各 RF 出力における平均粒子径および粒子密度

RF 出力 (W)	平均粒子径 (nm)	粒子密度 (cm <sup>-2</sup> )
300	6.34	$3.89 \times 10^{10}$
500	7.68	$2.91 \times 10^{10}$
600	15.9	$9.05 \times 10^9$

基板温度：800°C、窒素ラジカル流量：3sccm)。

次に、各 RF 出力で成長した試料に対して X 線回折 (XRD) による結晶構造解析を行った。図 6 は、各 RF 出力に対する XRD 測定結果である。

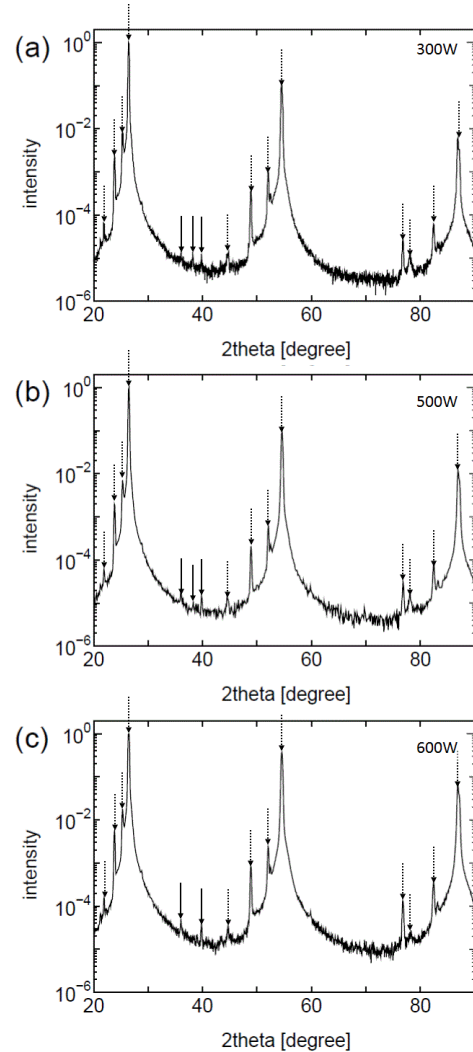


図 6. Al および窒素ラジカル同時照射後の XRD プロファイル（上：300W、中央：500W、下：600W。基板温度：800°C、窒素ラジカル流量：3sccm。点線矢印：HOPG からの回折線、実線矢印：AlN からの回折線）。

図 6 より、HOPG 基板に起因した回折線以外に、 $34^{\circ} \sim 41^{\circ}$  の範囲に回折線が検出されていることがわかる。図 7 は、 $34^{\circ} \sim 41^{\circ}$  の範囲における各 RF 出力に対する XRD 測定結果である。

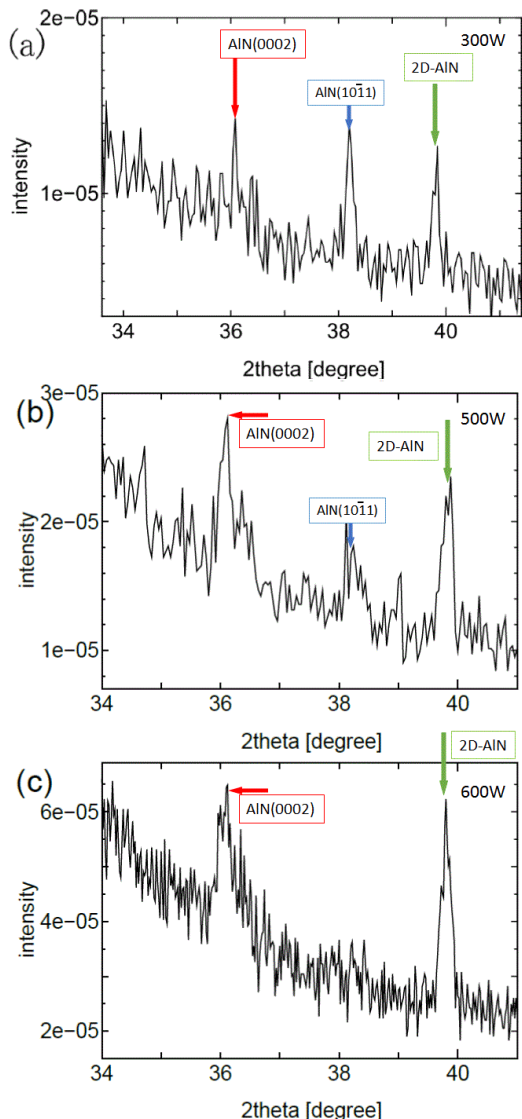


図 7. Al および窒素ラジカル同時照射後の XRD プロファイル (測定範囲:  $34^{\circ} \sim 41^{\circ}$ 、上: 300W、中央: 500W、下: 600W。基板温度:  $800^{\circ}\text{C}$ 、窒素ラジカル流量: 3sccm。赤矢印: AlN(0002) 回折、青矢印: AlN(10-11) 回折、緑矢印: 2D-AlN の回折を示す)。

図 7 より、各 RF 出力においてバルク AlN(0002) に起因する回折線が検出されている。また、バルク AlN(10-11) に起因する回折線は、300W および 500W の RF 出力条件において検出されている。この結果は、HOPG 基板に AlN 結晶薄膜が成長していることを示している。また、 $39.8^{\circ}$  付近に検出されている回折線は、Al やバルク AlN の粉末 X 線強度と比較すると、これらに起因した回折線ではないことがわかった。そこで、回折線位置からブラッグの式を使って格子間隔を算出すると  $2.26 \text{ \AA}$  となる。この値は、二次元シート状の AlN の層間距離に相当する。すなわち、二次

元シート状 AlN 結晶が HOPG 基板に成長していることを示す結果である。また、図 7 より、RF 出力増加に伴い AlN(10-11) 回折線強度は減少する傾向を示す。図 7(c) においては、c 軸配向した二次元シート状 AlN 結晶を含む AlN 結晶薄膜が HOPG 基板に成長していることを示している。

### 4.3 基板温度依存性

次に、結晶成長時における表面構造の基板温度依存性を調べた。基板温度は、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$  の 3 水準とし、窒素ラジカルの RF 出力は 600W とした。図 8 に膜厚が 10nm (Al 蒸着量換算) に達した時点での表面 AFM 観察結果を示す。

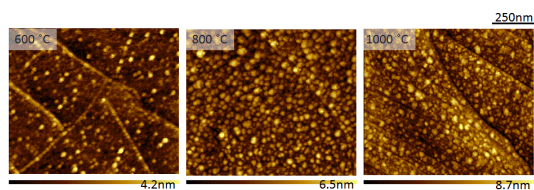


図 8. Al および窒素ラジカル同時照射後の表面 AFM 像 (左:  $600^{\circ}\text{C}$ 、中央:  $800^{\circ}\text{C}$ 、右:  $1000^{\circ}\text{C}$ 。窒素ラジカル RF 出力: 600W、窒素ラジカル流量: 3sccm)。

図 8 より、各基板温度において、テラス表面にクラスタの形成が確認できる。各基板温度におけるクラスタの平均粒子径および粒子密度を表 2 に示す。

表 2. 各基板温度における平均粒子径および粒子密度

基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	平均粒子径 (nm)	粒子密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )
600	11.6	$6.19 \times 10^9$
800	15.9	$1.10 \times 10^{10}$
1000	15.2	$7.98 \times 10^9$

基板温度の上昇に伴い、クラスタの平均粒子径は大きくなり、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  でおおよそ一定の値となった。また、粒子密度に対しては、基板温度の上昇に伴い増加し、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  で減少する傾向が見て取れた。

次に、各基板温度で成長した試料に対して X 線回折 (XRD) による結晶構造解析を行った。図 9 は、各基板温度に対する XRD 測定結果である。図 9 より、各基板温度においてバルク AlN(0002) に起因する回折線が検出されている。また、バルク AlN(10-11) に起因する回折線は、 $600^{\circ}\text{C}$  および  $1000^{\circ}\text{C}$  の基板温度条件において検出されている。二次元シート状 AlN 結晶に起因する回折線は、すべての条件において検出されている。しかしながら、c 軸配向性を考慮すると、基板温度  $800^{\circ}\text{C}$  が最適条件であることが分かった。

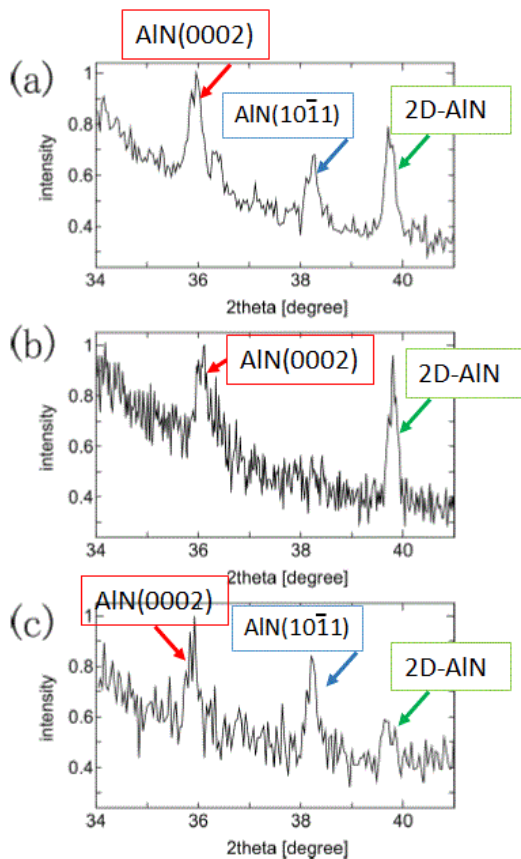


図9. Al および窒素ラジカル同時照射後のXRDプロファイル（測定範囲：34°～41°、上：600°C、中央：800°C、下：1000°C。RF出力：600W、窒素ラジカル流量：3sccm。赤矢印：AlN(0002)回折、青矢印：AlN(10-11)回折、緑矢印：2D-AlNの回折を示す）。

#### 4.4 まとめ

超高真空下でHOPG基板上へAlおよび窒素ラジカルの同時照射を行い、SEMによるその場観察、AFMによる表面構造解析、およびXRDによる結晶構造解析を行うことで以下の結果を得た。

窒素ラジカルRF出力依存性について、HOPG基板表面でAlNの核形成が起こり、AlNおよび二次元シート状AlNの成長が確認された。また、Al結晶の核形成は確認されなかった。RF出力の増加に伴い、AlN(10-11)回折に起因する回折線強度は減少し、c軸配向性が顕著となる傾向を示した。

基板温度依存性について、HOPG基板表面でAlNの核形成が起こり、AlNおよび二次元シート状AlNの成長が確認された。基板温度800°Cにおいて、c軸配向性が顕著になることが分かった。

本研究期間内で、ゲルマネン成長に関する実験は行えなかったが、ゲルマネン作製に向けたテンプレート基板開発という観点から考えた際、HHOPG基板上で二次元シート状AlNの成長が確認されたことは大きな成果であると考えられる。

#### 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 0件）

〔学会発表〕（計 0件）

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nano.ee.es.osaka-u.ac.jp/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

竹内 正太郎 (TAKEUCHI, Shotaro)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：70569384

##### (2) 研究協力者

池田 勇二 (IKEDA, Yuji)

水谷 聡史 (MIZUTANI, Satoshi)