

研究報告集

第 1 集

2019 年 9 月

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

研究報告集 第1集発刊によせて

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
理事長 辻 理

この度、第1回（2017年度）研究助成金を贈呈した研究者の方々による研究成果を収録した「研究報告集」を発刊いたしました。ご高覧いただければ幸いです。

2016年4月1日、サムコ株式会社の掲げる「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下、新たな薄膜技術分野へ挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成、顕彰を行い、広く世界に通用する基礎・応用研究及び人材育成に支援することを願い、一般財団法人 サムコ科学技術振興財団を設立いたしました。研究助成事業は本年で第3回を迎え、第1回から合わせて総勢16名に総額3,200万円を助成することが出来ました。これも、ひとえに皆様方のご理解とご協力の賜物と厚くお礼申し上げます。

振り返れば、第1回目となる研究助成の募集には、全国の大学等高等研究機関、公的研究機関に所属する161名の研究者から応募があり、薄膜・表面・界面に関する若手研究者の方々からの大きな期待を感じさせてくれました。その中から選出された受領者5名の皆様には、2017年9月6日、京都リサーチパークにて開催した“第1回 研究助成金贈呈式および記念講演”にて研究助成金を贈呈いたしました。また、2014年にノーベル物理学賞を受賞された名古屋大学未来材料・システム研究所 未来エレクトロニクス集積研究センター長 教授の天野 浩 様を講師にお迎えした記念講演では、受領者の皆様へ熱いエールを頂戴いたしました。この度、助成期間を終了された受領者の皆様には、当財団の研究助成金を最大限に活用いただき、第1回の受領者に相応しい研究成果を残していただきました。皆様の更なる研究の推進、成果の普及に努められることを大いに期待しております。

当財団では、引き続き、薄膜・表面・界面に関する科学技術を対象とした研究助成事業を行っております。今後とも薄膜技術分野へ挑戦する次世代の若手研究者の皆様の一助となれるような活動を行っていく所存であります。皆様の一層のご指導とご支援をお願い申し上げます。

2019年9月

設立趣意書

近年、我が国における科学技術の発展は著しい成果が認められる。とりわけ、物理学、化学及び分子生物学などの領域においては、ノーベル賞受賞者の増加及びこれに準ずる様々な成果として表れている。基礎研究が数十年に渡り続けられてきたことが成果に結び付き、我が国は科学立国として世界に認められつつある。一方、これらの成果を生み出すための環境整備は十分に確保されているとはいいい切れず、とりわけ若手研究者や技術者に対する資金面を含めた研究支援について十分な体制が敷かれているとはいいい難い。特に、短期間に成果が得にくい分野に対しては小規模な研究資金を得ることも困難な場合が多い。

こうした現状を鑑み、現在大学等高等教育機関、公的研究機関が主体となっている研究開発のみに留まらず、民間企業による産学公連携を通じた基礎研究開発に注力することで、独創的な技術開発の支援、新たな産業の創出や実用化、将来の国際競争力の強化への展望が開けると考えられる。科学の進歩が技術ないし産業の発展を促すことになるという因果関係において、我が国における基礎科学分野を高い水準で維持、向上していくには、長期的視野に立って、世界で通用する若い人材の育成と強化が今後の課題である。

これらの諸問題に応えるため、東京証券取引所市場第一部上場を機に、サムコ株式会社創業者 辻 理の拠出財産により一般財団法人サムコ科学技術振興財団を設立するものである。サムコ株式会社がこれまで培ってきた薄膜・表面科学及びこれに関連する応用分野の研究を振興し、我が国の科学と産業技術の発展に寄与・貢献せんとするものである。

よって当財団は、サムコ株式会社が掲げる「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下で、新たな技術分野へ果敢に挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成を行い、広く世界に通用する基礎研究及び人材育成の支援を事業目的とするものである。当財団の事業が科学技術振興の一助になりうるならば、この上ない喜びである。

理事長

辻 理

目 次

第 1 回（2017 年度） 研究成果報告書（5 件）

バイオマーカーの超高感度計測のための電極表面の開発と応用・・・・・・・・・・1
横浜国立大学大学院 工学研究院 准教授 太田 裕貴

先進プラズマ活用ヘテロ接合グラフェンナノリボンの合成と応用・・・・・・・・・・8
東北大学 大学院工学研究科 准教授 加藤 俊顕

フォトリソグラフィ結晶エンジニアリングによる単一素子ラゲール・ガウシアンビームの発生・15
京都工芸繊維大学 講師 北村 恭子

薄膜の多段階無機合成の自動化に向けた真空スプレー技術・・・・・・・・・・19
物質・材料研究機構 主任研究員 佐藤 宗英

高品質狭ギャップ半導体ナノワイヤ材料の創成と低電圧電子素子応用・・・・・・・・26
北海道大学大学院 情報科学研究科 准教授 富岡 克広

第 1 回（2017 年度）
研究成果報告書

研究課題 Research Project	バイオマーカーの超高感度計測のための電極表面の開発と応用 Highly sensitive electrode surface for biomarker detection		
研究代表者 Research leader	太田 裕貴 Hiroki Ota		
所属機関名 Affiliation	横浜国立大学大学院工学研究院 Department of Systems integration Yokohama National University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では、バイオマーカーの超高感度計測用の微細加工電極表面と抗体による電極表面の化学修飾を用いることで高い選択性を有するストレスマーカー検出センサを開発した。更に、ウェアラブルスマートデバイスに向けた、無線伝送システムを構築した。近年、様々なヘルスケア用ウェアラブルスマートデバイスが提案されている。しかし、炎症を伴うような過度な運動量の検出や、慢性的な心理的ストレスの検出など、高度な身体の変調を検出するためのウェアラブルデバイスは存在しない。そこで本研究ではコルチゾール、IL-6 といった体液に微量にしか含まれないストレスマーカーをリアルタイムで計測できるセンサ電極表面を開発し、心理・肉体的ストレスマーカーを検出できるウェアラブル型スマートデバイスを提案する。

Stress sensor which takes advantage of “flower-shape” nanostructured microelectrodes for highly sensing of stress makers based on antigen-antibody reaction was developed in this study. In addition, the on-site signal processing circuit was constructed toward wearable electronics. In these years, many wearable devices for healthcare was developed. Currently, wearable protein sensors which can detect biomarkers such as Cortisol and IL-6 is highly demanded. They can indicate more precise body condition related to chronic stress and inflammation etc. However, it is still difficult to detect protein biomarkers having complex structure in wearable electronic, because very small amount of biomarkers circulates in a body. In this study, highly sensitive sensors which can detect protein biomarkers toward next generation wearable devices was developed. At the same time, nanostructured microelectrodes was demonstrated in order to realize this concept.

・研究目的

近年のフレキシブルセンサを用いたウェアラブルデバイスのヘルスケア・ライフサイエンス分野への応用の高い需要から、様々なセンサが考案されてきた。従来は、物理センサを利用したバイタルセンシングが主体であった。2016 年には基礎生体情報分子である電解質・糖・重金属を計測できる電気化学センサを用いたスマートデバイスが提案されている[1]。これらセンサは汗に含まれるイオンや糖といった低分子を計測することができる。しかし、このようなスマートデバイスは人体の基本生体情報を得ることに對して非常に有効である一方で、近年の健康運動ブームに伴う過度な運動量の検出や、慢性的な心理的ストレスの検出など、高度な身体の変調を検出するには不十分である。特に、身体的・精神的ストレスに對して唾液・汗中で現れるマーカーはストレスマーカーと呼ばれている。その例としてコルチゾール、ニューロペプチド(NPY)、インターロイキン(IL)を挙

げることができる。これらバイオマーカーをリアルタイムで簡易的に検出できれば、更に医療・生物学的見地からの高次元なレベルでの身体の変調を検出することができる。

しかしながら、ストレスマーカーの唾液・汗中の濃度は、上述の電解質、生体低分子などの濃度の約一万分の一以下であり、唾液、汗など生体外分泌液から検出することが困難である。現在は断続的に生体外分泌液を採取し、その中からストレスマーカーを ELISA 法といった先端分子生物学的手法で検出している。これら手法は、生体外分泌液を採取して検出するまでに数時間の時間を必要とする上に、装置が非常に大きく装着して連続的に計測することができない。そのため、これらの手法では日常的に変化するストレスマーカーをリアルタイムで計測を行うことができず、更に高次元での身体の変調を計測することができない。そこで本研究では超高感度計測用の微細加工電極表面と抗体による電極表面の化学修飾を用いることで高い生体分子選択性を有するストレスマーカー検出センサを開発することを目的とする。

・研究内容・成果

近年のフレキシブルセンサを用いたウェアラブルデバイスのヘルスケア・ライフサイエンス分野への応用の高い需要から、申請者は 2013 年よりウェアラブルデバイスのためのフレキシブル・ストレッチャブル(伸縮可能な)センサの開発に携わってきた[2]。2016 年には基礎生体情報分子である電解質・糖・重金属を計測できる電気化学センサを用いたスマートデバイスを提案した[3]。本センサは汗に含まれるイオンや糖といった低分子を計測することができる。しかし、慢性的な心理的ストレスを検出できるコルチゾール、ニューロペプチド(NPY)、インターロイキン(IL)の唾液・汗中の濃度は、上述の電解質、生体低分子などの濃度の約一万分の一以下であり、唾液、汗など生体外分泌液から検出することが困難である。

そこで本研究では超高感度計測用の微細加工電極表面と抗体による電極表面の化学修飾を用いることで高い生体分子選択性を有するストレスマーカー検出センサを開発した。第一に、汗成分の中に超微量に含まれるコルチゾール、NPY、IL-6 といったバイオマーカーを超高感度検出するために花型の微細構造を有した電極表面を開発した。その電極表面に、免疫反応で使用する抗体を固着させることでバイオマーカーが特異的に接着する電極を作製した。抗原であるバイオマーカーが特定の抗体に対して鍵と鍵穴の関係で接着することを抗原抗体反応という。抗原抗体反応は分子生物学において現在では最も一般的に使用され、選択性の高いバイオマーカー検出方法である。このように、電極表面の加工と、表面の化学修飾を行うことで、今まで実現しなかったストレスマーカーの検出センサの開発をおこなった。更に本研究では、ウェアラブルデバイスへの応用を視野に入れて、無線伝送システムを実装した。

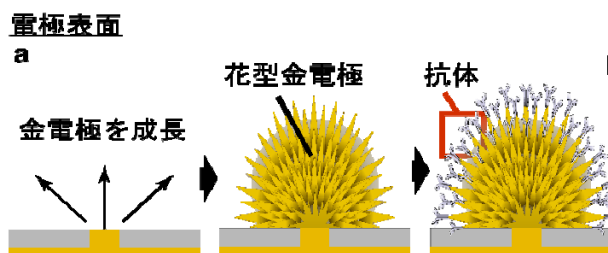


図1 花形電極の加工方法

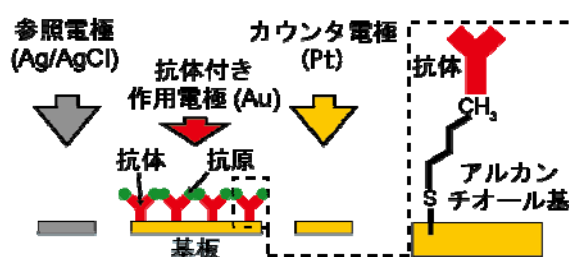


図2 生化学サクリックボルタンメトリ

① ストレスマーカーの高感度検出のための花形電極の開発

本研究課題を遂行するためにはストレスマーカーの高感度計測が可能な電極が必要不可欠である。そのために、先行研究で報告された花形電極をフレキシブル基板に構築する(図 1)。上述にある通り、通常の平面の電極設計では、ストレスマーカーであるコルチゾール及び IL-6 を検出することは濃度の低さから困難である。そこで、電極上に更に電気化学的に金を付着させ成長させることで、花のような形をした電極を形成する。この電極では、電極部分を花形に成長させることで 3 次元的な構造を有し表面積が増加する。結果的に検出感度が亢進することが期待できる。この電極を実現するために、以下のような方法を用いた。

フレキシブルセンサを形成するために薄膜ポリイミド基板に、抵抗加熱型の真空蒸着器を用いてクロムと金を蒸着させた。金はポリイミドに対して密着性が悪く、クロムは金とポリイミドとの接着層として必要不可欠である。本研究では最終的に生体からの外分泌液を溶液として用いる。そのため代表的接着層であるチタンよりもクロムを選択した。電極パターンを作製するために SUS 製のメタルマスクを用いた。電極サイズは直径 1 cm の円とした。花形電極を作製するためには、その中で微小サイズの一部だけ(約 30 μm ~200 μm)が露出した状況を作り出さなければならない。そこで本研究では、絶縁層として AZ フォトレジストを用いた。さらに、フォトリソグラフィ技術を利用してその金電極内の一部に、直径 30 μm から 200 μm の円形の露出口を作製した。実際には、フ

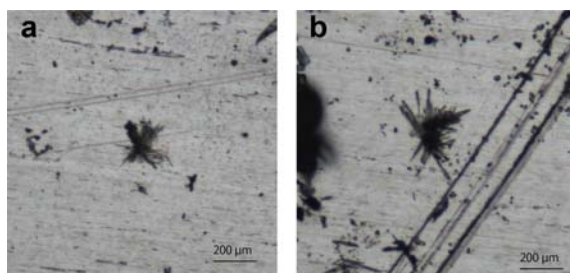


図 3 花形電極. a. 50 μm の露出孔、b. 100 μm の露出孔

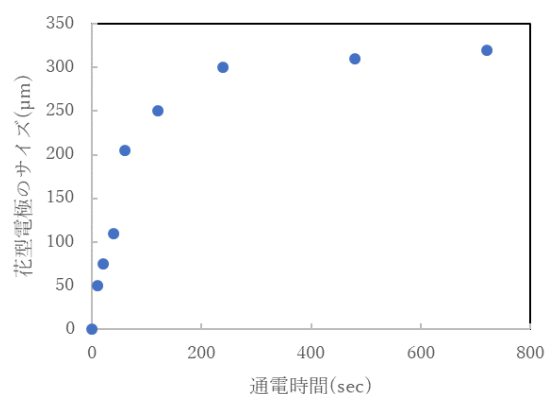


図 4 花型電極のサイズと通电時間

ォトレジストである AZ を電極薄膜上にスピコートを用いて塗布した。スピコーターを用いてコーティングすることによって AZ の膜厚を 20~30 μm 程度に制御した。AZ はポジティブフォトレジストであることから、UV 光を照射した部分が溶解する。そのため、フィルムマスクを用いることで露出にだけ UV 光が露光するようにした。その後、NWD 現像液に基板を浸すことで光が露光した部分のフォトレジストのみを基板上から溶解させた。最終的に、純水にて基板を洗浄した。フォトリソグラフィにより電極上のフォトレジストは除去されているものの、マイクロ・ナノスケールでの表面を考慮すると電極上がフォトレジストによって汚染している可能性があった。そのため、更なるクリーニングとして酸素プラズマ装置に暴露した。本研究に関わる先行研究を見ると厚膜フォトレジストである SU-8 で数十 μm の絶縁層から Si_3N_4 の 1 μm に満たない薄膜まで様々な厚さの絶縁層を使用していた。そのため、これら報告から絶縁層の厚さに関しては大きな影響がないと判断して AZ を使用した。将来的にウェアラブルデバイスなど、センサの中・長期的な使用を視野に入れるのであれば、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの生体適合性が高い絶縁層を作製する必要がある。薄膜電極を作製後、薄膜電極とシステムとの接続を行うために、作製した電極の対極にあるパッドとワイヤを銀ペーストで導通した。更に、エポキシ樹脂によりワイヤを固定した。銀ペーストだけでは

電極とワイヤ部分の接続が不安定になるためエポキシ樹脂を用いることによって両端子の電気的安定を維持した。50 mM HAuCl₄ の溶液を作製し、電極をその溶液に浸潤させた。その後、本電極を作用電極に、銀・塩化銀電極を参照電極に、白金電極を対極に用いて 0V のアンペロメトリー法を行った。60 sec の通電の後、金花型の金電極を作製した。通電することにより露出した電極部分に金が成長し、結果的に図 3 のような、花形の電極が形成される。花形電極は 3 次元の構造を有し、単位当たりの表面積が非常に高い一方で、非常に繊細であるため IPA で優しく洗浄し、圧縮空気により電極表面を乾燥させた。

各条件により花形電極ができるかどうかを検討する必要があったため、露出する電極のサイズを変更して実験を行った。実際には露出させる電極部分のサイズを 10 μm ～200 μm まで変更させた。その結果、10 μm ～50 μm 未満では花形電極を作製することができなかった。直径 50 μm 以上露出した部分を有する電極では花形電極を作製することができた(図 3)。さらに、電極作製のための電界負荷の時間が関係している可能性があったため、その時間を変化させた結果が図 4 である。図にあるように 200 sec までは負荷時間に依存する形で電極が成長していた。本実験結果から、電極サイズによってある程度までのサイズ制御をすることが可能であるが、上限が存在することがわかる。

② 抗原抗体反応を利用したストレスマーカー検出のためのバイオセンサの開発

次に、抗原抗体反応を用いたストレスマーカー検出センサを実現する。抗原抗体反応は、たんぱく質などの生体内の複雑な 3 次元構造を有する高分子を高感度に検出できる技術である。生物学、分子生物学の研究では、多用されている反応系である。実際には、3 次元構造を持つ抗体を基板上に化学的に接着させる。その抗体の三次元構造と相補的な構造を持つたんぱく質(抗原)は、基板に接着している抗体に特異的に接着することができる。抗原は、電気的な偏りを有するため、電気化学計測を行うことにより、ターゲットたんぱく質の量の特定を行う。本手法は ELISA 法など一般に浸透している手法であり、十分な信頼性があると考えられる。抗体を固着させた上で、ウェアラブルデバイスとして使用できるようにゲルによるコーティングを行った。作製した金電極にエキシマランプ下で表面を親水性にさせる。その上で、アルカンチオール基を金属表面から成長させるためにアパタマーを添加する。アパタマーに露出した電極表面を 30 分 37℃ 下でインキュベートした。インキュベート後に生理食塩水を用いてアパタマー表面を優しく洗浄した。最終的に圧縮空気によるブローで乾燥させた。この方法で抗体と金表面が化学的に結合する表面を作製した。その上で IL-6 のラット由来モノクローナル抗体を表面修飾させた金表面に添加した。以上の方法を用いて IL-6 の抗体を表面に固着させた。その後、表面をゲルでコーティングした。ゲルでコーティングする理由として、ウェアラブル端末などで使用する際、ヒトは動作を行う。その際に、センサ部分、つまりは端末とヒトとのインターフェース部分はどうしても力学的な摩擦が生じてしまう。代表者の過去の論文で行った電解質及びグルコースでのセンシングに関しても、ランニングの際に電極表面が摩耗してしまい。結果として、センサ表面が失活しシグナルが出なくなってしまう。本研究の場合、そのような電解質等のセンサに加えて、花形の電極を用いかつ抗体を用いている。そのため今後ウェアラブルデバイスなどの応用を考えた際にセンサ表面のロバストネスは必ず問題となる。本研究では、以上の改善するために電極表面をハイドロゲルで包み込んだ。ハイドロゲルであれば、汗などの液体成分の吸収が高く容易に電極表面に達することができる。また、生体適合性も高い。アガロースゲル(アガゲル)の作成方法および塗布方法を以下に示す。主に DNA やたんぱく質

の電気泳動に用いられるアガロースゲルの濃度は実験に応じて 0.5%～4%に渡る。今回は 2%のアガロースゲルを作製した。第一に、アガロース粉末、TAE 溶液、水を混合する。ポリマー化を加速させるために電子レンジに入れて溶液が透明になるまで加熱する。スターラーで攪拌しつつ、自然に冷めるのを待つ。50～55℃になったら電極表面にゆっくり滴下する。ゲルに気泡ができた場合はピペットチップで取り除く。ゲルが固まるまで室温で固まるまで静置する。実際にはゲルの加熱後に溶液状態で 45℃程度まで冷めるのを確認後、電極表面に滴下した。抗体は非常に温度に対して耐久性を有しないため 55℃の高温状態にさらされ分子構造が破綻することを防ぐため 45℃程度まで下げてから電極上でゲル化した。ゲル化後、電極上の花形電極が崩れていないことを確認し、実験に使用した。

以上の表面処理を行った作用電極、白金による対極、銀塩化銀による参照電極を用いてボルタンメトリーを行った。ボルタンメトリーの基礎は他者の研究を参考にしている[3]。電極表面の修飾に関する技術は応募者が過去に携わった研究で習得している[4]。参考文献より 0.6V 付近に還元電位が存在するため 0.6V における電位の相関と IL-6 の量の計測を行った[5]。IL-6 standard を用いてキャリブレーションを行った結果が図 5 である。従来の電極を用いた方法と比較した場合、約 5 倍の感度の向上が確認された。しかしながらハイドロゲルでコートしていない場合に比べると感度の低下が見込まれる。これは部分的に抗体がハイドロゲル内に滞留してしまった可能性が考えられる。この結果は、過去に Shana O. Kelley グループで行われた DNA などの高検出研究に対応しており、本研究の花形電極でも十分な効果が認められた[6][7]。

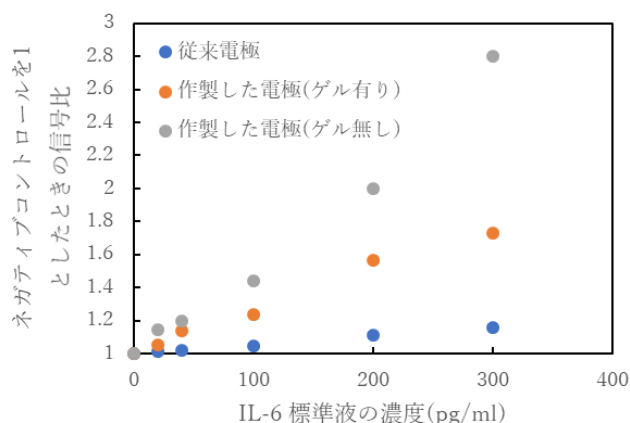


図 5 IL-6 標準液とシグナルの関係

③ ストレス検出のためのウェアラブルスマートデバイスの開発

以上のような方法によって電極を作製することで高感度バイオマーカー検出電極を実現できた。本研究の最終的なゴールは開発したセンサをウェアラブルデバイスに使用できるようにシステム化することになる。そのため、次に、本電極からでてきた信号をスマートフォンなどのスマートデバイスに転送するための電子システムを構築した。このシステムは代表者が関わってきた論文を元にシステム構築を行った[1]。システムの簡素のため三極式から銀・塩化銀電極と作製した電極からなる二極式に変更をした。実際のシステムとしては、検出した電流値を Transimpedance amplifier(TIA)を用いて、電圧値に変換しその後、Inverter 及び Low-pass filter(LPF)を通すことで信号をクレンジングした。その信号データを Microcontroller(MCU)で集約し解析することで、Bluetooth モジュールへスマートフォンに転送した。スマートフォン上では自作のアプリを用いて経時的に計測できるようにした。バッテリーは小型のリポバッテリーを使用した。現在までに以上のシステム構築は完成しているものの、センサから出てくる信号がシステムに対して小さいため SN 比(Signal Noise ratio)が非常に低くスマートフォン上に表示できていない。今後、信号のクレンジング方法に関しては LPF 及び Amplifier の設定を変更する必要があると考えられる。特に電極を開発するとき使用したポテ

ンチオスタットは電気化学計測用に最適化されたシステムであり、ウェアラブル化するためにシステム自体の最適化設計を行う必要がある。

・今後の取り組み・まとめ

以上にあるように、本研究では恒常的ストレスを示すパラメータである IL-6 の高感度検出のための花形電極の加工及びシステム開発を行った。花形電極を作製するために金・クロム電極の上にフォトレジストである AZ をコートしてフォトリソグラフィを用いて、30 μm 以上の電極部分が露出した AZ のパターンを作製した。その後、 HAuCl_4 溶液の中に電極を浸し、アンペオメトリー法を用いることで花形電極を作製した。その結果 50 μm 以上の電極では花形電極が作成できた。その金電極にアルカンチオール基を化学結合させた上で、IL-6 の抗体を結合させた。電極部分のロバスト性、安定性の向上のためアガロースゲルをコートした。以上のような電極を作用電極、Ag/AgCl 電極を参照電極、Pt 電極を対極に使用して 0.6 V における電流値を計測した。サイクリックボルタンメトリーから 0.6 V は IL-6 の量と相関があることが予測され、その電圧値を利用した。実際に IL-6 標準を用いた結果、花形電極で感度の向上が確認された。以上の花形電極をスタンドアローン型のウェアラブルデバイスで使えるようにするために、小型 IC を用いて信号転送システムを構築した。しかしながら、信号が転送するためには微弱であることと、信号の増幅率及び信号フィルタの設計の最適化が行われていないことからスマートフォン上への信号の転送は実現できなかった。

本課題では微細加工と抗原抗体反应用いてストレスマーカー検出のためのセンサ電極表面を開発した。更に、それをウェアラブルスマートデバイスとして機能するように信号・無線伝送システムを設計した。このスマートデバイスの実現は、今後、更なる実用化が進む次世代のヘルスケア用ウェアラブルスマートデバイスとして提案できる。本研究課題のデバイスを製品として作り込むことで、可能であれば本研究課題を軸に商品化して社会還元できる。また、本研究課題は分子生物学と先進電子デバイス分野を融合する初めての試みとなった。世界中に数多存在している種々の抗体を用いることで電極表面を作成し、様々なバイオパラメータを検出できる医療用のフレキシブルデバイスを提案することもできる。例えば内視鏡に実装することで術中、瞬時に腫瘍マーカーを検出できるような次世代医療器を実現できるであろう。本研究のような次世代ヘルスケア用ウェアラブルデバイスはライフサイエンスの中でもスポーツ分野に応用が提案されている。一方、本研究の基盤となるバイオセンサはスポーツ科学だけではなく、ヒト医療、動物医療等様々な分野に展開できる。

・謝辞

本研究のような萌芽的研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] W. Gao et al., 529, **Nature** (2016)
- [2] H. Ota et al. **Nature communications**, 5, (2014)
- [3] A. Poghosian et al., **Electroanalysis** 26 (2014)
- [4] D. Kiriya et al., **J.A.C.S.** 136 (2014)

- [5] F. Ricci *et al.*, ***Electrochimica Acta***, 181 (2014)
- [6] B. Lam *et al.*, ***Lab on a chip***, 13 (2013)
- [7] A. T. Sage *et al.*, ***Account of chemical research***, 47 (2014)

・ 発表論文 ・ 特許出願等

Umihiro Kamoto and Hiroki Ota, “Wearable Iontophoresis Device Using Stretchable Electrodes towards Transdermal Delivery.” *The proceedings of The 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2019)* (Accepted)

研究課題 Research Project	先進プラズマ活用ヘテロ接合グラフェンナノリボンの合成と応用 Growth and application of hetero junction graphene nanoribbon using advanced plasma processing		
研究代表者 Research leader	加藤 俊顕 Toshiaki Kato		
所属機関名 Affiliation	東北大学 大学院工学研究科 Tohoku University	役職名 Position	准教授 Associate Professor
共同研究者 Collaborator	鈴木 弘朗 Hiroo Suzuki		
所属機関名 Affiliation	東北大学 大学院工学研究科 Tohoku University	役職名 Position	学生 Student

・研究概要 (Abstract)

本研究では、近年原子層物質として大きな注目を集めているグラフェンがさらに進化した形状のグラフェンナノリボン (GNR) を対象として、異なる幅を持つ GNR が軸方向に接合したヘテロ接合 GNR の集積化合成と光電子デバイス応用を目指して研究を行った。我々が独自に開発した 1 次元ニッケル (Ni ナノバー) を触媒とする GNR 合成手法において、初期 Ni ナノバー構造を最適化することでヘテロ接合 GNR の合成に成功した。さらに、低温下での電気伝導特性から、ヘテロ接合 GNR に局在した電子状態が存在することを見出した。また、ヘテロ接合 GNR の光電気応答特性を測定する前段階として、軸方向に幅の変化しない GNR (ホモ接合 GNR) の光応答特性を測定した所、酸素プラズマで表面を機能化した GNR において、パーシステント光伝導特性 (PPC) という特異な光応答が発現することを明らかとし、この現象を活用することで GNR 不揮発性メモリデバイスの実証に成功した。

Hetero junction graphene nanoribbon (GNR) has been fabricated by using our unique method, which uses one dimensional Ni nano structure (Ni nanobar) as a catalyst for GNR growth. Through the adjusting the initial Ni nanobar structures, GNR with different width can be jointed in lateral direction, indicating hetero junction GNR can be fabricated. Unique optoelectrical features known as a persistent photoconductivity (PPC) can be also observed in oxygen plasma treated GNR. Non-volatile memory operation has also been demonstrated by using the PPC in GNR.

・研究目的

異なるバンドギャップをもつ半導体を接合させたヘテロ接合においては、その接合界面でのポテンシャルの違いから特異な物理現象が発現する。そのためヘテロ接合は様々な半導体デバイスや、光電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンが一次元形状をとるグラフェンナノリボン (GNR) はその幅によってバンドギャップが変化することが知られている。そのため異なる幅をもつ GNR を接合した場合、その界面は連続であるのにもかかわらず、異なるバンドギャップをもつ GNR を接合したヘテロ接合とみなすことができる。近年、有機分子前駆体を用いた GNR のボトムアップ合成によって、異なる幅の GNR を接続したヘテロ接合 GNR が作製されているが、実用

デバイスに要求される集積化に関しては未だに実現されていない。そこで、本研究では位置制御集積化合成に利点を持つ我々が独自に開発してきた手法[1,2]を用いてヘテロ接合 GNR 合成を実現することで、ヘテロ接合 GNR デバイスの集積化合成とその光電子デバイス応用を目指し研究を行った。

・研究内容・成果

(1) ヘテロ接合グラフェンナノリボンの合成

1次元形状のニッケル（Ni ナノバー）を触媒とすることで、GNR が集積化合成できることを既に我々の手法で実証している。また、合成される GNR の幅が初期 Ni ナノバーの幅にある程度相関を持つことも明らかとなっている。そこで、異なる幅が接合したヘテロ接合 GNR を合成するため、異なる二つの幅を持つ初期 Ni ナノバーが接合した形状を作製し、これを触媒とした GNR 合成を試みた。

異なる幅を持つ Ni ナノバー触媒の作製は電子ビームリソグラフィーと Ni 蒸着後のリフトオフプロセスにより行った。本手法で作製した異なる幅を接合した Ni ナノバーの走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 1 に示す。Ni ナノバーの幅が軸方向に段階的に変化し、さらに中心付近で数十 nm オーダーで異なる幅をもつ Ni ナノバーが接合した形状が確認できる。この結果から、本手法をもちいることで、ヘテロ接合 GNR 合成に有効と考えられる Ni ナノバー形成が実現できたと言える。

次に、上記の手法で形成した異なる幅が接合した Ni ナノバーを用いて、既に我々が開発しているプラズマ化学気相堆積（CVD）法を用いた GNR 合成を行った。合成した GNR の SEM 像を図 2 に示す。接合させる Ni ナノバー幅を様々に変化させた触媒に対してプラズマ CVD 合成を行った結果、多くの幅の組合せにおいて軸方向に幅の異なる GNR が合成している様子が確認された。さらにその幅は初期ナノバー幅とほぼ同程度となっていることも明らかとなった。この結果、本手法により GNR のヘテロ接合構造の形成に成功したと言える。また初期ナノバー幅を任意に設定することで、様々な接合界面をもつヘテロ接合 GNR の合成が可能であることも判明した。

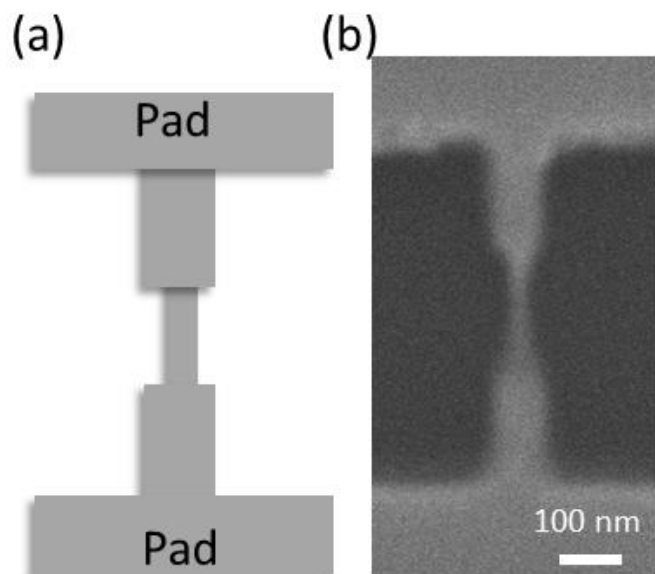


図 1. ヘテロ接合 GNR 合成に使用した初期ニッケルナノバーの (a)構造模式図と(b)SEM 像.

(2) ヘテロ接合グラフェンナノリボンの電気伝導特性

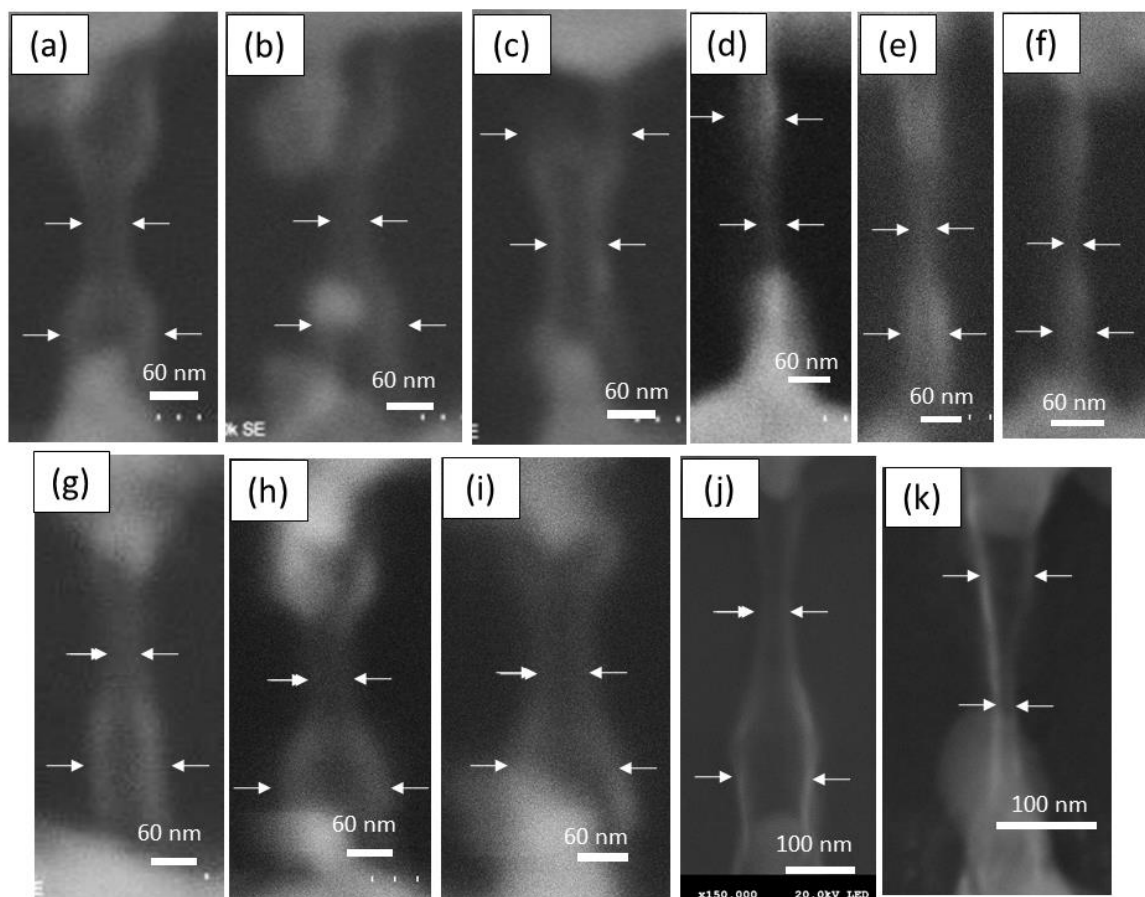


図 2. (a-k) 様々な初期ニッケルナノバー構造を用いて合成したヘテロ接合 GNR の SEM 像。

次に合成した GNR ヘテロ構造の電気伝導特性を評価した。測定に用いた GNR の SEM 像を図 3(a)に示す。この GNR は 101.6 nm と 28.1 nm の幅の GNR が接合したヘテロ接合をもつ、異方的な構造である。15 K の低温下で測定したコンダクタンス(G)・ドレインソース電圧(V_D)曲線を図 3(b)に示す。この G - V_D 曲線から V_D バイアスが小さい領域においては、 G が非常に低い値であることがわかる。これは量子閉じ込め系におけるクーロンブロック現象であると解釈できる。さらに G - V_D が V_D バイアスの正負によって対称でないことがわかる。このような V_D 極性に対する G の非対称性は軸方向における GNR のヘテロ接合構造に由来しているものと考えられる。次に G -ゲート電圧(V_G)曲線を図 3(c)に示す。 G - V_G 曲線はグラフェンに特有な両極性を示しているが、特に $V_D = 0.4$ V の条件において $\sim 10^3$ の高いオンオフ比を示すことが判明した。また G の V_G - V_D マッピング図を図 3(d)に示す。このマッピング図は、GNR チャンネル内の多数の量子ドットによる、多数クーロンダイヤモンドと解釈することができる。このような GNR ヘテロ接合で観測された局在した電子状態がヘテロ接合で観測された原因として、ヘテロ接合近傍の歪んだエッジ構造に局所的に局在した電子状態が現れた可能性がある。もしこの仮定が正しければ、GNR ヘテロ接合近傍に選択的に局在した電子とスピン状態を作りだせる可能性があり、様々な高性能電子デバイスへの応用が期待される。

(3) 機能化グラフェンナノリボンの特異な光伝導特性

本研究の最終目的は、ヘテロ接合 GNR デバイスを使った光電子デバイスの開発である。そこで、ヘテロ接合 GNR デバイスの特長を明確化するため、まずは、本手法で同様に合成した通常（ホモ

接合) の GNR デバイスに対する光応答特性を測定した。

合成した GNR 両端に電圧を印加し電流を計測した状態で光照射を行った。その結果、光照射に

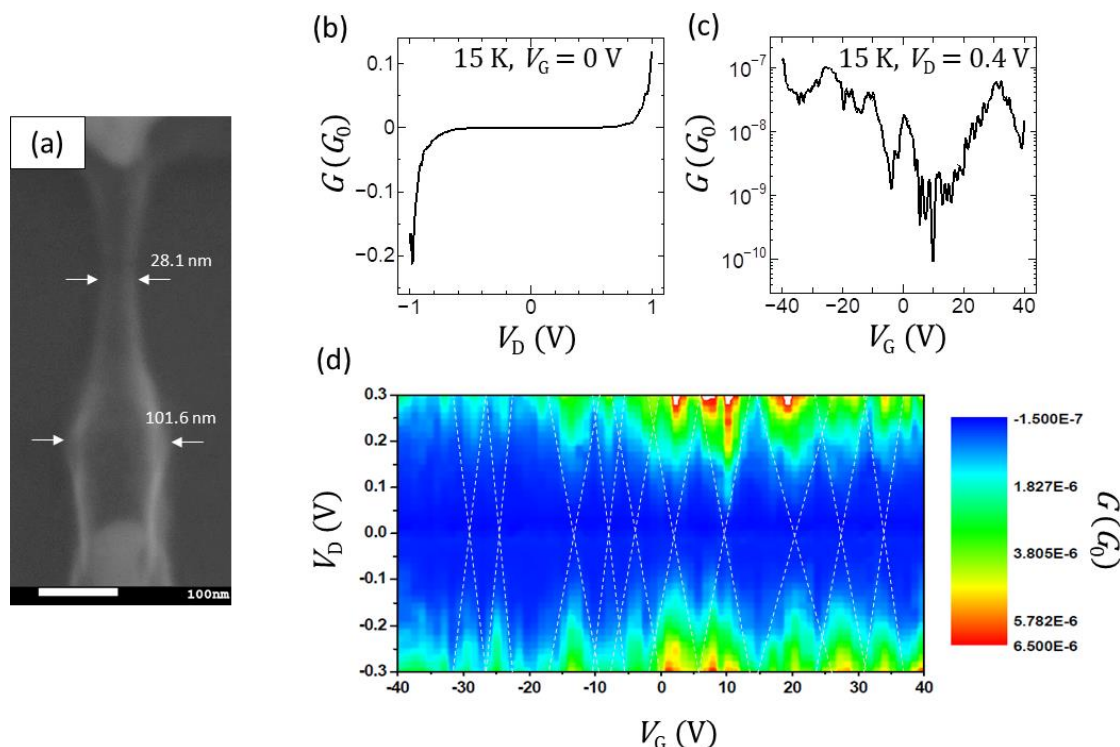


図 3. (a)電気伝導特性に使用したヘテロ接合 GNR の SEM 像. (b-d) 低温(15K)で測定したヘテロ接合 GNR デバイスの(b) G - V_D , 及び(c) G - V_G 特性と(d) G の V_D - V_G マッピング像.

よって電流が著しく減少することが判明した。光照射を停止すると速やかに電流値は光照射前の値に戻る光応答を示した(図 4 黒線)。このような変化は光照射により GNR が加熱され一時的に抵抗値が増加したことによる一般的なボロメトリック応答として理解できる。これに対して、大気中に長時間放置した GNR デバイスや酸素プラズマ照射を施した GNR に対して同様の測定を行ったところ、合成直後の GNR デバイスと比較して大きな違いが現れた。光照射後電流値が減少することは同じであったが、光照射を停止した後も電流値が初期値から大きく低下した値で保持されることが判明した(図 4 紫線)。このような状態は 72 h 以上経過しても安定に保持されることが分かった。この様に光照射後もその変調された電流状態が維持する現象は、パーシステント光伝導 (PPC) として知られており、GNR でこの PPC 現象が確認されたのは本研究が初めてのものである。PPC は光により電流情報を変調し、その情報が長時間保持できることから不揮発性メモリとしての応用が期待できる。さらにこの GNR における PPC 特性は、真空中はもちろん、大気中あるいは水中でも安定に発現することが確認され、GNR が耐環境性に非常に優れたフレキシブル不揮発性メモリ開発に極めて有望な材料であることが判明した。

不揮発性メモリとして実現する上では、

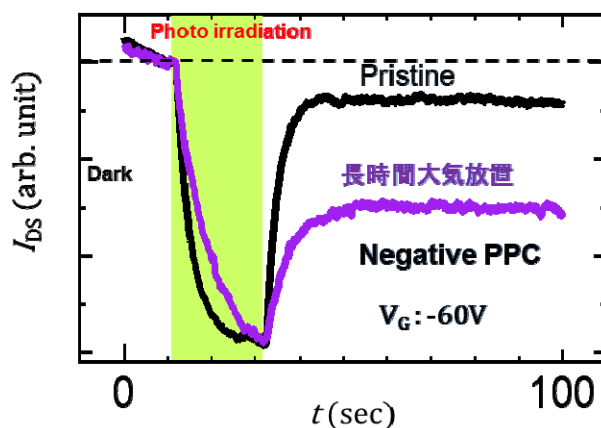


図 4. 合成直後の GNR デバイス(黒線)と大気中で長時間放置した GNR デバイス(紫線)の光応答 I_{ds} 特性.

“書き込み”、“読み出し”、“消去”という三つの基本動作を実現する必要がある。この中の“書き込み”は光照射で、“読み出し”は電流値の計測でそれぞれ実現できるため、もう一つの必須要素である“消去”の動作実証を試みた。その結果、GNRの下部に設置したゲート電極にパルス的に高電圧を印加することで、光照射により変調した電流値がもとの光照射前に戻ることで、つまり“消去”動作が可能であることが明らかとなった(図 5(a))。さらに、この三つの基本動作を繰り返し行った結果、“書き込み”、“読み出し”、“消去”動作がいずれも繰り返し安定に動作可能であることを確認し、不揮発性メモリとしての動作実証に成功した(図 5(a))。また、本手法の最大の利点である GNR の集積化を活用することで、約 4000 本の GNR を集積化した GNR-PPC 不揮発性メモリの開発に成功した(図 5(b))。

さらなる動作性能の向上を目指し、動作原理の解明にも試みた。光照射による書き込み動作を異なる V_G 電圧下で行ったところ、 $V_G = -60 \text{ V}$ の時には負の PPC が(図 6(a))、一方 $V_G = 0 \text{ V}$ の時には正の PPC (図 6(b))が現れることが判明した。この PPC 極性が V_G の値により反転する現象は、光照射により GNR の電荷中性点となる V_G の値が負方向にシフトしたと解釈することで説明できる(図 6(c))。このような光照射により V_G 電圧のシフトが生じる現象は、フォトゲーティング効果として知られている。フォトゲーティング効

果が生じるには、光照射により GNR 近傍にキャリアがトラップされる必要がある。そこで、GNR と直接接触している唯一の材料である Ni 電極表面の効果を検証した。その結果、酸素プラズマ照射により Ni 表面がナノスケールの凹凸を持つ構造へと変化することが判明し(図 7(a-d))、さらに光電子分光(XPS)スペクトルより、Ni 表面に形成された物質が水酸化 Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)であることが判明

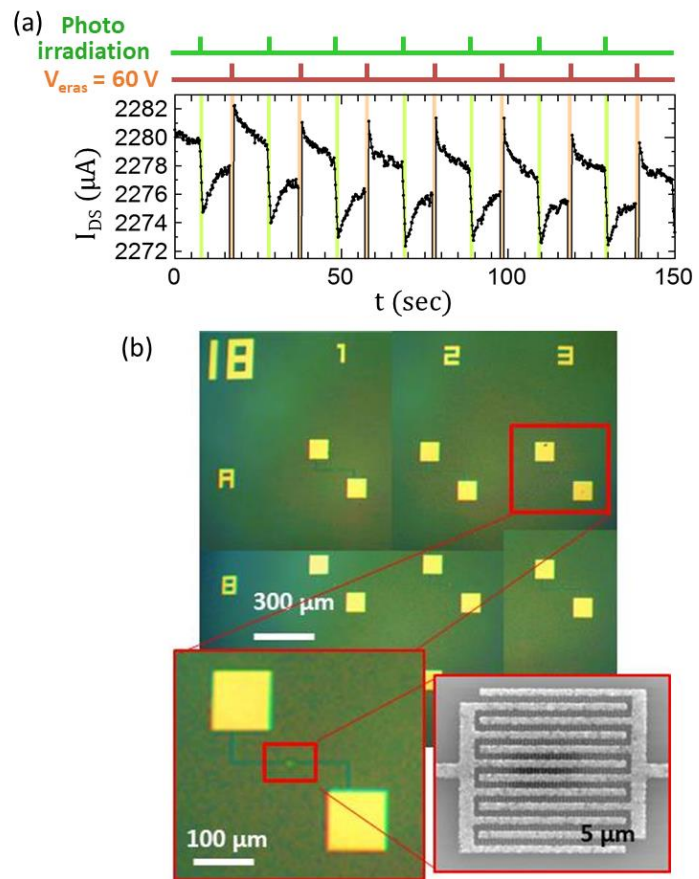


図 5. (a) GNR-PPC メモリの繰り返し動作特性. (b) 9 つのセルに集積化合成した GNR-PPC メモリの光学写真と 1 つのセルの拡大部の SEM 像. 各セルに 440 本の GNR が含まれる.

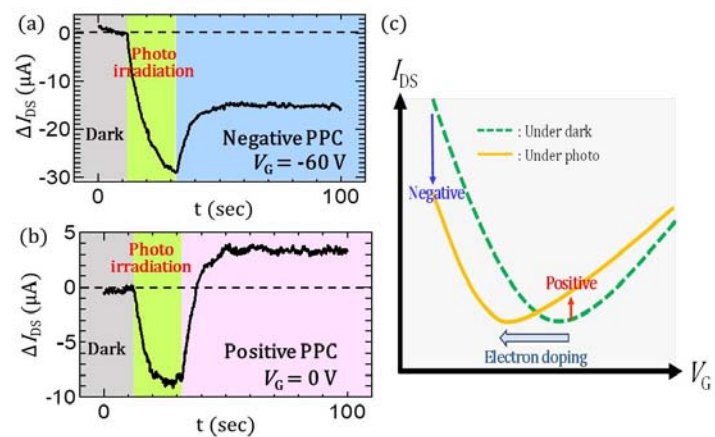
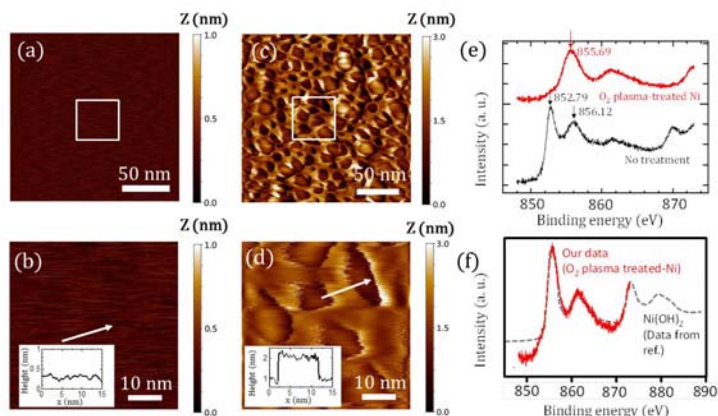


図 6. (a,b) 異なる V_G 電圧 ((a) $V_G = -60 \text{ V}$, (b) $V_G = 0 \text{ V}$) 下で測定された GNR の典型的な ΔI_{DS} - t プロファイル. (c) 光照射により誘発される I_{DS} - V_G 曲線変化の模式図.

した(図 7(e,f))。また様々な電極種と GNR 接合構造に対して系統的に同様の実験を進めた結果、この様な PPC は酸素プラズマを照射した GNR/Ni デバイスにおいてのみ発現することが確認された。つまり、PPC の発現は GNR/Ni 界面に形成されたキャリアトラップサイトにより誘発されている可能性が高いことが判明した。



・今後の取り組み・まとめ

本研究では原子オーダーの厚みを持つ半導体材料である

図 7. (a-d) 酸素プラズマ照射(a,b)前(c,d)後の Ni 薄膜表面の(a,c)低倍率と(b,d)高倍率の AFM 像. (e)酸素プラズマ照射前後の Ni 薄膜の XPS スペクトル. (f) 酸素プラズマ照射後の Ni 薄膜と Ni(OH)₂ の XPS スペクトルの比較.

GNR に関して、独自に開発した Ni ナノバーからのボトムアップ合成手法を活用することで、異なる幅を持つ GNR が軸方向に接合した形状のヘテロ接合 GNR の合成に成功した。また、初期の Ni ナノバーの幅を制御することで、様々な接合幅対をもつヘテロ接合 GNR が合成可能であることも明らかとした。さらに、低温測定によりヘテロ接合 GNR 内に電子の局在状態が存在している可能性が示された。また、ヘテロ接合 GNR の光応答特性を測定する前段階として、均一な幅を持つ GNR (ホモ接合 GNR) に関して、光応答特性を測定した。その結果、酸素プラズマで表面を機能化した GNR において、光照射により電流値が一時的に変化しさらにその電流値が光照射後も維持するという極めて特異な光応答が発現することを見出した。この現象は、パーシステント光伝導 (PPC) として他の酸化物半導体等において発現することが知られている。そこでこの PPC 現象を活用した新たな不揮発性メモリデバイスの開発に取り組んだ。その結果、書き込み、読み出し、消去という不揮発性メモリの三つの動作原理を全てこの PPC-GNR デバイスで実現可能であることを実証した。さらに、本手法の最大の利点である集積化を活用し 4000 本以上の GNR を含む大規模不揮発性メモリの形成に成功した。大気中はもちろん、水中でも安定動作が可能な耐環境性に優れた GNR-PPC 不揮発性メモリを活用することで、フレキシブル不揮発性メモリデバイスの実現が大きく期待できる。さらに光を照射した領域のみの情報が変化するという特性を利用することで、ナノスケールスカANNERや生体センサー等への幅広い応用も期待できる。このようなホモ接合 GNR デバイスと比較して今後、本研究で合成に成功したヘテロ接合 GNR デバイスを用いて同様の PPC メモリ特性を評価することで、書き込み照射光波長範囲の拡大、及び低消費電力化等 GNR-PPC メモリのさらなる高性能化の観点で大きな貢献が期待できる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] T. Kato and R. Hatakeyama, "Site- and alignment-controlled growth of graphene nanoribbons from nickel nanobars", *Nature Nanotechnology* **7**, 651-656 (2012).

[2] H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, and T. Kato, “Wafer scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon arrays”, *Nature Communications* **7**, 11797-1-10 (2016).

・ 発表論文 ・ 特許出願等

H. Suzuki, N. Ogura, T. Kaneko, T. Kato, “Highly stable persistent photoconductivity with suspended graphene nanoribbons”, *Scientific Reports* **8**, 11819-1-9 (2018).

研究課題 Research Project	フォトニック結晶エンジニアリングによる単一素子ラゲール・ガウシアンビームの発生 Single-chip Laguerre Gaussian beam emitting by photonic-crystal engineering		
研究代表者 Research leader	北村 恭子 Kyoko Kitamura		
所属機関名 Affiliation	京都工芸繊維大学 Kyoto Institute of Technology	役職名 Position	講師 Lecturer
共同研究者 Collaborator	北澤 美紀 Miki Kitazawa		
所属機関名 Affiliation	京都工芸繊維大学 Kyoto Institute of Technology	役職名 Position	博士後期課程学生 Ph. D Student
共同研究者 Collaborator	鈴木 亮彌 Ryoya Suzuki		
所属機関名 Affiliation	京都工芸繊維大学 Kyoto Institute of Technology	役職名 Position	博士前期課程学生 Student

・研究概要 (Abstract)

ラゲール・ガウシアンビームは、ビーム断面内に位相分布を有するレーザビームであり、軌道角運動量と呼ばれる、他のビームにない、特異な物理量を有することから注目を集めている。従来、このビームの発生には、光源の外部に、空間位相変調器などの、光学素子を用いてきた。これに対して、研究代表者らは、面発光特性を有するフォトニック結晶レーザの表面に、ナノ加工を施すことによって、単一素子でのラゲール・ガウシアン様のビームの発生を実証してきた。しかし、表面加工と発光中心の位置ずれの問題から、実際にはガウスビームとの合成波になっていることが、これまでにわかっている。そこで、本研究では、これまでの成果を進化させ、フォトニック結晶のエンジニアリングにより、単一素子での真に理想的なラゲール・ガウシアンビームの発生を目指す。

In recent years, a vortex beam which has a unique physical quantity called orbital angular momentum has attracted attention in various fields such as laser processing and optical communication. Generally, to generate a light vortex beam, external optical elements such as a helical phase plate and a hologram diffraction grating for converting the light oscillated from the laser resonator into a light vortex beam are required. For the purpose of miniaturizing the light vortex beam light source, we focused on photonic crystal lasers (PCSELs) which can perform various light control such as control of beam pattern and polarization with semiconductor laser alone in this research. Then, we have designed a PCSEL that oscillates a vortex beam. So far, we have devised a method to oscillate the optical vortex beam from the PCSEL laser by processing helical spatial phase modulation with 2π phase change in the circumferential direction on the PCSEL laser surface. However, this method has a problem that it is difficult to obtain an accurate optical vortex beam only by shifting the center point of the surface processing by several micrometers. In this research, we attempt to propose a new design structure of PCSEL laser in order to solve this problem.

・研究目的

ラゲール・ガウシアン(LG)ビームは、ビーム断面内で、円周方向に位相分布を有するビームである。近軸波動方程式の円筒座標における解として得ることができ、光軸上に位相の特異点を有するため、ドーナツ形状の強度分布を示す。らせん状の等位相波面を有し、軌道角運動量を有することから、微粒子の捕捉や回転などの顕微鏡下での応用や、高出力な LG ビームを用いた物質の加工も注目されている。通常、LG ビームの発生は、光源に対して位相ホログラムの導入や光学系の複合によってなされている。ここで、より小型な LG ビーム光源ができれば、微粒子の捕捉や回転が可能という特性を、マイクロマシン技術などにも展開できると期待できる。そこで、半導体レーザ単一素子での位相制御を実証するため、フォトリソグラフィ(PC)レーザと呼ばれる半導体レーザ薄膜構造を用いた、位相分布を有するビーム、LG ビームの発生を研究課題とする。本研究では特に、LG ビームを出射するために好適なフォトリソグラフィ層の設計を目指す。

・研究内容・成果

従来、フォトリソグラフィレーザでは、大面積 2 次元共振効果と上方回折効果の両方を兼ね備えた、フォトリソグラフィ構造中の Γ_2 点のバンド端を利用している。この場合、上方に回折される光はビーム断面内で一様な位相分布を有する。これに対して、研究代表者らは、ビーム出射面にらせん状に位相差を与えるナノ構造を、フォトリソグラフィとウェットエッチングを用いて作製し、位相分布を有するビームを生成することに成功してきた[1]。しかしながら、このアプローチでは、得られたビームの強度分布に偏りが見られ、ビームは、LG ビームの特長である軌道角運動量等を一部消失してしまうことが課題であった。これについて詳細に、解析したところ、フォトリソグラフィでのパターン形成時に発生する、フォトリソグラフィレーザの発光中心と、表面加工の中心との僅かな位置ずれによるものであることが明らかとなった。そこで、本研究では、従来の表面加工によらず、フォトリソグラフィ層からビーム断面内で位相の異なるビームを回折させる方法を検討した。

ビーム断面内で位相の異なる光を上方に回折させるには、大きく 2 通りのアプローチが考えられる。まず、フォトリソグラフィを構成する格子点の深さを制御する方法が挙げられる。これは、フォトリソグラフィレーザの出射原理が、量子井戸からなる活性層からのエバネッセント波をフォトリソグラフィの大面積共振効果で、レーザ発振させ、その上方回折効果で、ビームを取り出すものであるということに起因する。しかし、この場合、エバネッセント波の電場強度の減衰も考慮した深さ制御が必要であり、通常 120 nm 程度の深さ（浅さ）で形成されているフォトリソグラフィ格子点においては、ビーム断面内で 2π の位相変化を与えるには、空孔のみでは不可能であり、異屈折率媒質の充填などが必要と考えられる。一方、もう一つのアプローチとして考えられるのが、大面積共振効果と上方回折効果とを分けて制御する方法である。すなわち、従来利用してきたバンド端 Γ_2 点以外のバンド端で共振状態を形成し、さらに他の方法で上方回折効果を付与するというものである。前者のアプローチには作製プロセス上の難しさが容易に想像できることから、本研究では、後者のアプローチにより LG ビームの発生を目指すこととした。

まず、大面積共振効果と上方回折効果を分けて制御することが可能なフォトリソグラフィのバンド端の選定を行った。2 次元共振効果を有しつつ、上方回折効果を持たない（クラッドのライトライン以下にある）バンド端として、正方格子フォトリソグラフィでは M_1 点を利用することとした。次

に、位相の異なるビームを上方回折させるため、 M_1 点でのバンド端共振効果を有するフォトニック結晶領域の外側に、1 周で 1 波長分中心から遠ざかるように旋回する渦巻き状の回折格子を設置することを考えた。このようにすることで、フォトニック結晶領域から面内に漏れ出した光を、空間的に位相を変化させながら上方回折できると期待できる。

提案構造の効果を確認するため、時間領域差分 (FDTD) 法を用いてシミュレーションにより検討を行った。このとき、通常のフォトニック結晶の検討に利用される、周期境界条件を使用することができないため、計算資源に限界があり、実際のデバイスに対して 1 辺の大きさが 40 分の 1 となるような大きさに、シミュレーションを行った。その結果、フォトニック結晶の M_1 点でのバンド端共振を利用しつつ、周囲の回折格子構造を利用することで、上方回折が生じ、中心に暗点を有するビームが回折されることが確認された。しかし、周囲の渦巻き状の回折格子構造は、上方回折効果のみならず、フォトニック結晶領域へ光を反射することが明らかとなり、フォトニック結晶層の電界分布の時間変化を観測すると、共振状態を乱している様子が観測された。このような反射光は、デバイスとして作製した際に、一般的な半導体レーザにおける反射戻り光と同様の影響を与えるのではないかと考えられる。今後、このような反射光を抑えた構造の設計が必要である。

一方、提案構造の作製プロセスについても検討を行った。その結果、フォトニック結晶領域と周囲の渦巻き状回折格子領域の境界領域において、電子ビーム描画の際の近接効果の影響が大変大きく、フォトニック結晶の格子点形状が中央部分に比べて周囲で大きくなる、あるいは、回折格子が消失するなど、多くの課題が見受けられた。こちらについても今後条件を詰めていく必要がある。また、近接効果の影響が小さくなる様に、渦巻き状の回折格子以外の方法での上方回折効果付与も検討した。具体的には、周囲に Γ_2 点の周期でフォトニック結晶を作製する、あるいは、 M 点の格子位置変調を利用するというものである。しかし、この場合、領域を 8 領域程度に分割し、かつ、領域の境界で周期の不整合が起こることが分かった。このようなことから、構造の作製上、渦巻き状の回折格子の利用と、フォトニック結晶の利用とで一長一短の課題が存在することが明らかとなった。

・今後の取り組み・まとめ

本研究を通して、大面積共振効果を有しつつ、上方回折効果を有さない、正方格子 M 点のフォトニック結晶を用いて、その周囲に、1 周で 1 波長分中心から遠ざかるように旋回する渦巻き状の回折格子を形成することで、中心に暗点を有するビームが回折されることがシミュレーションにより明らかになった。一方で、この構造では、境界領域における近接効果の影響という作製プロセスの課題も明らかとなった。今後は、フォトニック結晶領域への回折格子からの反射光を抑制する構造の検討を行う。また、フォトニック結晶構造と渦巻き状の回折格子構造の組み合わせの作製プロセスにおいても条件を詰めながら、一方で、渦巻き状の回折格子とは異なる構造での上方回折手法についても、シミュレーションおよび作製プロセスの両面から検討する予定である。最終的には、実際にデバイスとして完成させ、位相分布の評価を行う。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。特に、辻理事長には折に触れて励ましをいただきました。心よりお礼申し上げます。

ます。

・参考文献

[1] K. Kitamura, M. Kitazawa and S. Noda, “Generation of optical vortex beam by surface-processed photonic-crystal surface-emitting lasers,” *Optics Express* Vol. 27, pp. 1045-1050 (2019).

・発表論文・特許出願等

R. Suzuki, K. Kitamura and S. Noda, “Design of photonic crystal lasers generating optical vortex beams,” 37th Electronic Ma

研究課題 Research Project	薄膜の多段階無機合成の自動化に向けた真空スプレー技術 A spray design under a vacuum condition to automate multistep inorganic synthesis of thin films		
研究代表者 Research leader	佐藤 宗英 Norifusa Satoh		
所属機関名 Affiliation	物質・材料研究機構 National Institute for Materials Science	役職名 Position	主任研究員 Senior Researcher

・研究概要 (Abstract)

生体高分子は機能分子を巧みに三次元配置して高次機能を創発している。このような創発機能は、化学反応点を厳密制御した多段階有機合成（化学合成の論理学：ノーベル化学賞 1990 年）を用いて、機能分子を三次元相対配置することで人工的に再現できる。このような合成論理学を無機合成化学へ展開すると、未踏の無機創発機能の開拓に資する原子制御型ドット材料系の合理的な合成方法論を提示できる。具体的には溶液プロセスを用いる独自技術の原子制御ドット堆積法と真空プロセスを用いる原子層堆積法の組み合わせとなる。本研究では、従来相容れない溶液成膜プロセスと真空成膜プロセスを連続的にプログラム制御するために、真空中で溶液プロセスを可能にする新規スプレー法を開発する。これによって原子制御型ドットと原子層からなる超構造を単位構造とした階層的超構造等の既存技術では成しえない複雑な原子制御薄膜の創出に繋がる。

Natural biopolymers arrange three-dimensional potions of functional molecular moieties to display high-level emergent functions. Artificially, multistep organic synthesis based on the logic of chemical synthesis (Nobel Prize 1990 in Chemistry) can mimic the biological emergent molecular systems via atomically restricting chemical reaction points in the synthetic processes. Expanding the logic of chemical synthesis in organic chemistry into inorganic synthesis, we can offer a rational synthetic strategy for atomically precise dot material system to cultivate an untrodden materials science of inorganic emergent functions; specifically, a sequential combination of a dry process, atomic layer deposition, and a wet process, atomically precise dot deposition. In a general sense, however, dry processes and wet processes are incompatible with each other. To integrate the vacuum process and the wet process into a total program-controlled system, in this study, we develop a spray technique to perform the solution process under a vacuum condition. These results would lead to creation of atomically precise complex films, which have never been achieved with tradition technologies, for example, hierarchical supper structures based on super structures consisting of atomically precise dots and atomic layers.

・研究目的

熱力学的に安定な物質・材料科学は第一原理計算によってその構造や物性・機能が十分に予測可能なほど進展しているが、構成する原子の種類によって、化学結合の性質や結晶構造が規定されているとも言える。これに対して、原子の性質に捉われない物質・材料科学を切り拓く可能性として、

ナノ構造及びナノテクノロジーが着目されてきた。その中でも近年、薄膜の原子制御技術は、超格子材料等の新機能性材料の創出や3次元Fin型トランジスタの製造を可能にし、物質・材料科学やデバイス工学に大きな変革をもたらしている。さらなる挑戦としてより複雑な原子制御構造、例えば、量子ドット超格子の原子制御が挙げられ、より大きな変革をもたらすと期待できる。

一方、原子制御という意味では、タンパク質等の生体高分子も炭素、水素、酸素、窒素等を主成分とし原子制御された構造を有している。生体高分子は機能分子を巧みに三次元配置して高次機能を創発しているが、熱変性で失活することからもわかるように熱力学的な最安定構造ではなく反応速度論的に形成された準安定構造であることを特徴としている [1]。化学反応点を厳密制御した多段階有機合成（化学合成の論理学：ノーベル化学賞 1990 年）の進展に伴って、人工的に生体機能を模倣した生体模倣高分子を合理的に合成できるようになっている [2,3]。ただし、一般に機能性有機材料の多くは熱や酸化に弱いという課題がある。そこで、有機化学を発祥とする化学合成の論理学を無機化学に展開するなら、周期表全域の元素を扱うためより多様であり、より安定な原子制御された準安定構造に基づいた未踏の無機創発機能の開拓を展望できる (Fig. 1A)[4]。具体的には溶液プロセスを用いる独自の原子制御ドット堆積法 [1,5] と真空プロセスを用いる原子層堆積 (ALD) 法の組み合わせとなる (Fig. 1B) 本研究では、化学合成の論理学に基づいて多段階に無機合成される原子制御型ドット材料系の成膜を連続的にプログラム制御するために、真空中で溶液プロセスを可能にする新規スプレー法を開発する。

・研究内容・成果

化学合成の論理学に基づいて原子制御型ドット材料系を多段階に無機合成するには、以下の理由で溶液プロセスを用いる独自技術の原子制御ドット堆積法と真空プロセスを用いる原子層堆積 (ALD) 法を組み合わせる必要がある。

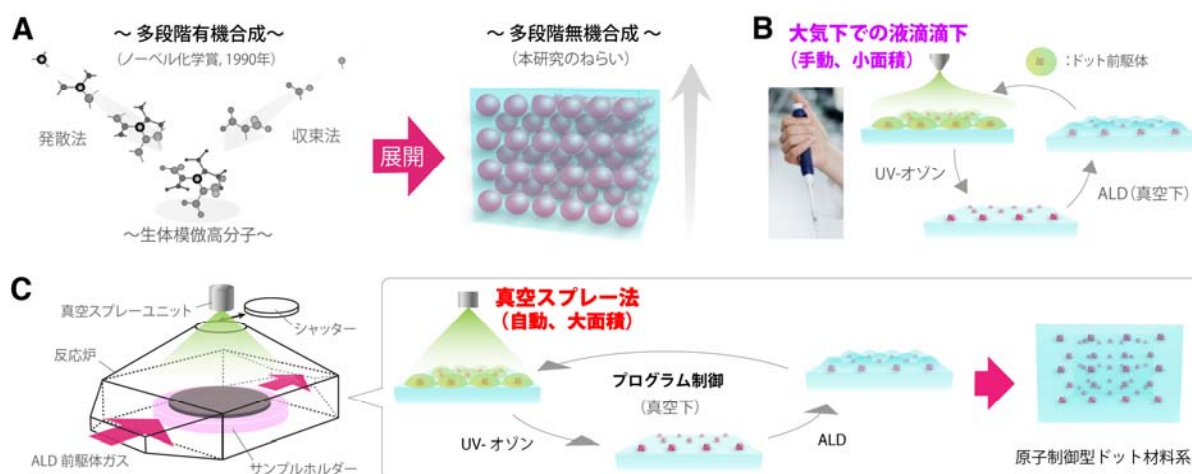


Fig. 1A 本研究のねらい、**B** 現行の多段階無機合成、**C** 真空スプレー法による多段階無機合成装置

量子ドットの研究では、分子線エピタキシー（MBE：ノーベル物理学賞 2000 年）を用いた研究が先行しているが、下地基板との格子不整合による歪みからドット構造（島状突起）を誘起するためドット集積構造の原子制御はできなかった。同様にスパッタ等で堆積する金属薄膜の核形成プロセスで極微小の金属粒子が形成されるが、核形成はランダムなイベントのため統計分布が生じ原子制御は不可能である。独自技術である原子制御ドット堆積法では、基板上でドット形成の化学反応に関与する金属イオン数を厳密制御するため、ドット前駆体中に含まれる金属イオン数を規定し、ドット前駆体中に含まれる金属イオンが隣のドット前駆体中に含まれる金属イオンと反応しないように阻害する有機スペーサーを有する [1,5]。この有機スペーサーは酸化処理によって除去可能であるが、ドット前駆体の分子量が大きくなり揮発性はないため溶液プロセスを用いて基板上にデリバリーする必要がある。この際、基板上にデリバリーされたドット前駆体が積み重なった状態で有機スペーサーを除去するとドットの原子制御性は失われるため、デリバリーするドット前駆体の量は単分子膜以下となるようにドット前駆体の濃度とキャスト量で制御する必要がある。

一方で、溶液プロセスを用いる独自技術の原子制御ドット堆積法と組み合わせる ALD 法は真空プロセスが好ましい。理想的な ALD 法では基板上で ALD 前駆体が化学吸着によって ALD 前駆体の単分子膜が形成されることで化学反応に関与する金属イオン数が制御されたのち、酸化剤等を用いて原子層膜へと化学変換される。この時、ALD 前駆体と酸化剤等が混合すると制御されない化学反応によってランダムな粒子生成や成膜が生じる。したがって、ALD 前駆体と酸化剤等は互いに混合しないように排除された後に、次の化学種を反応炉へと多段階に導入する必要がある。このような化学反応は気相中でも液相中でも実現することができるが、基板上へと化学種をデリバリーする流体の粘度が小さい気相・真空中において化学種を切り替える方が効率が良い。今日では ALD 研究のほとんどが気相・真空中で行われ、周期表のほとんどの元素に対する ALD 前駆体が開発されている。

以上のように、原子制御ドット堆積法及び ALD 法は溶液プロセス、真空プロセスという違いがあるものの、それぞれドットと原子層を形成するために関与する金属イオンの量を制御することで原子制御を可能としており、化学合成の論理学に基づいている。したがって、原子制御ドット堆積法及び ALD 法の両プロセスを干渉しないように多段階に組み合わせ、これらのシーケンスをプログラム制御できれば量子ドット超格子の原子制御に代表される原子制御型ドット材料系の成膜を自動化できる。このような自動合成を可能にするシステムとして、ALD 反応炉の真空中にて原子制御型ドット前駆体溶液を均一に定量噴霧するスプレー法があれば良いことになる。

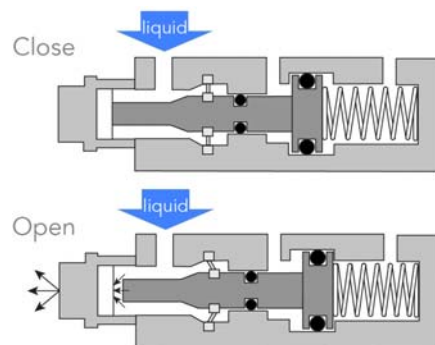


Fig. 2 真空スプレーユニット

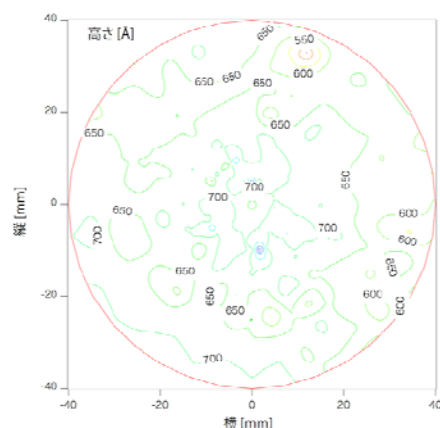


Fig. 3 スプレー噴霧されたポリ酢酸ビニルの膜厚分布

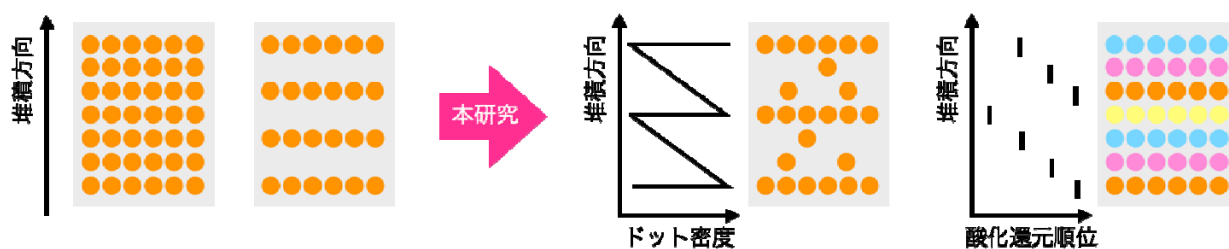


Fig. 4 原子制御型ドット前駆体の濃度と種類の切替えで得られる階層的超構造の概念図

スプレー法には大きく分けて 2 種類の方法があり、液体を直接ノズルで広げて噴霧する一流体スプレー法と、液体と気体を混合して噴霧する二流体スプレー法が挙げられる。一流体スプレー法ではノズルの選択により大面積に均一に噴霧することが可能である。しかし、真空中で使用するするとノズルと液体を制御するバルブに距離があるため、ノズル・バルブ間の配管中の液体が真空へと引き出され液ダレが発生する。従って、結果として均一な液膜が得られなかった。一方、二流体スプレー法は液体と気体の混合を制御するニードルバルブが内蔵されているため液ダレを生じない。しかし、混合流体が噴射口から直線方向に噴霧されるため噴霧角が小さく、小面積かつ不均一にしか噴霧できない。したがって、従来のスプレー法では真空下で均一に定量噴霧することはできなかった。

そこで、申請者は両者の利点を組み合わせた新スプレー法を考案した [3]。真空中で広角・均一なスプレー噴霧を液ダレなしで達成するため、一流体スプレーノズルの流体流入口を金属ロットで押さえることで、液ダレなく抑制させる手法である (Fig. 2)。二流体スプレー法のように噴射口でなく、一流体スプレーノズルの流体流入口においてスプレーの ON/OFF を制御するのは、一流体スプレーノズル内部で流体を旋回させ噴射口へと流体経路を狭めることで噴射口から大面積かつ均一に噴霧しているためである。もし、一流体スプレーノズルの噴射口において ON/OFF を制御するのなら、一流体スプレーノズル内部にすでに充填されている流体が十分な旋回力を得られずに噴射口から放出されることとなり均一なスプレーパターンを得られない。実際に、新スプレー法を 100 Torr の減圧下で液ダレが生じないことを確認した。次に、ポリ酢酸ビニルを用いてスプレーパターンをエリブソメーターで確認した。この時、溶媒としてトルエンとクロロベンゼンを 1:1 で混合するとスプレーパターンが均一になることを見出した (Fig. 3)。トルエンは基板上での広がりがよく、クロロベンゼンはより沸点が高く均一な乾燥過程を与える。このことは、原子制御ドット堆積法と ALD 法を組み合わせた自動合成装置を組み上げた際には、スプレーを噴霧する時の基板の温度や減圧度に応じて、溶液の沸点や基板との濡れ性を考慮して検討する必要があることを示唆している。また、現状のスプレー法では一度充填した原子制御型ドット前駆体溶液の濃度や種類をスプレー毎に切替えできない。スプレー毎に原子制御型ドット前駆体の濃度と種類を切替えることができるようになると、堆積方向にドットの密度や種類が周期的に変動する階層的超構造などの複雑な原子制御構造を創出可能になる (Fig. 4)。

最終的な自動合成装置では原子制御ドット堆積法及び ALD 法の両プロセスを干渉しないように組み合わせるため複雑な制御が必要となるが、新スプレー法を実際の自動合成条件により近い状態で検討を行うため実験条件の検討を開始した。ALD 装置における制御はシンプルであり、キャリアガスを流し、ALD 前駆体と酸化剤等を交互に挿入することで反応ガスを切り替えることができる (Fig. 5a)。この際に注意すべきは、(i) ALD 前駆体や酸化剤等がムラなく基板に接触すること、

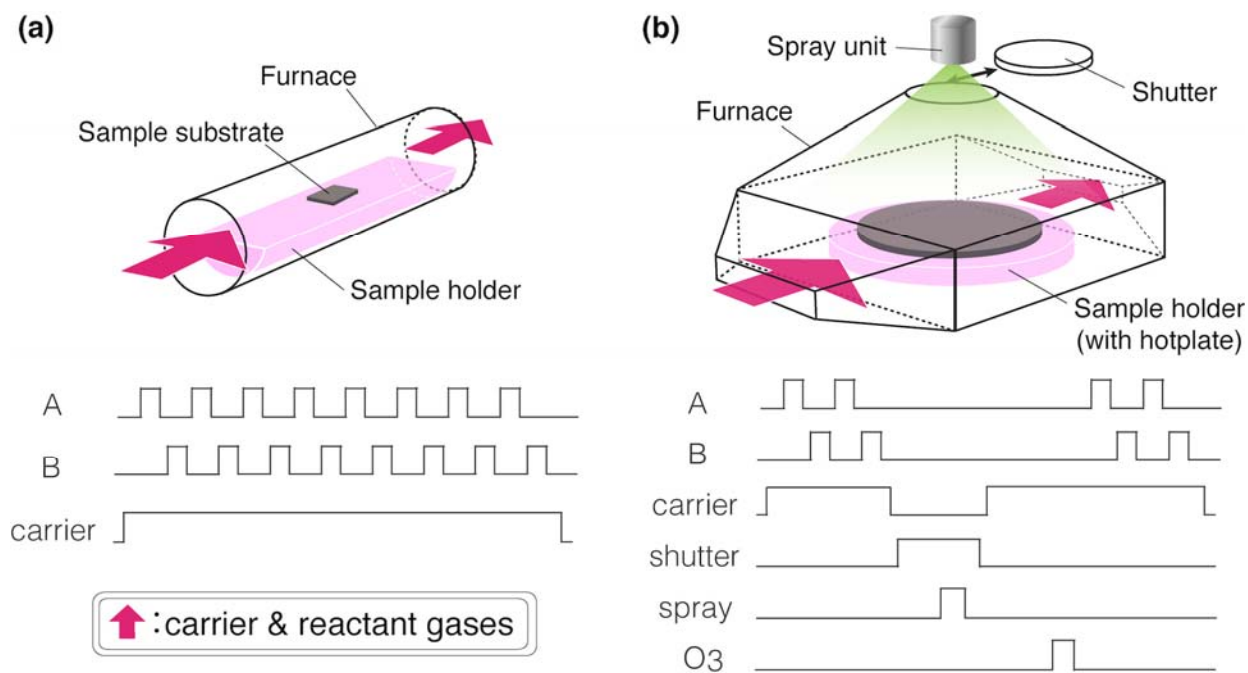


Fig. 5 ALD 装置 (a) と多段階無機合成の自動合成装置 (b) の反応炉とシーケンスの比較

(ii) 気化させた ALD 前駆体や酸化剤等がクールスポットで凝縮してしまわないように、ALD 前駆体や酸化剤等を導入するための配管やバルブ、反応炉を均一に加熱しておくことである。この ALD 装置に原子制御ドット堆積法を組み合わせるには上記に加えて、(iii) スプレーパターンが乱されないようにするためにキャリアガスの ON/OFF 制御、(iv) スプレー噴霧された原子制御型ドット前駆体の単分子膜をドットへと化学変換するための反応ガスの導入、(v) ALD 膜は ALD 前駆体や酸化剤等のガスが接触するところにはどこにでも堆積するためスプレーノズルを保護するために真空ゲートバルブの操作、の 3 点が追加が必要となる (Fig. 5b)。この中で (iii) と (iv) は ALD 装置を構成する要素技術と特段の変わりはない。(v) に関してはスプレーノズルを保護するために真空ゲートバルブとしては ガスの侵入を防ぐことを重視し、ゲートが閉じた際にゲートプレートが上下に機械的に広がり密着する方式のため機密性の高い真空ゲートバルブを選定した。このような機密性を高める機構を有するため真空ゲートバルブ厚みがあり、その下に設置する反応炉の形状としては丸管が接続しやすく、丸管の下部からホットプレートを設置することになる。ここで、ALD 前駆体と酸化剤等の導入方式とサンプル基板の出し入れ方法の検討を 2 種類行った。

第一の方式は (i) ~ (v) の条件をすべて満たすように、ホットプレートを下部、サンプル基板の取り出し窓を側部に溶接した一体型の反応炉をデザインするものである。この時、上部からのスプレー噴霧を阻害しない形で ALD 前駆体と酸化剤等を反応炉内に均一に拡散させる仕組みとしては、反応ガスの噴霧口を多数有する拡散リングをサンプル基板の上部に設置することを考えた。サンプルの取り出しが容易であり反応ガスも反応炉中に均一に拡散することが期待できる。しかし、真空ゲートバルブも基板サイズよりも二回りも大きなものが必要となるため高額な真空ゲートバルブが必要で、込み入ったデザインであり設計費・作製費が高い上、作製にも時間がかかることが見込まれた。

そこで、第二の方式としては、真空ゲートバルブのサイズが小さくでき、かつ入手が容易で安価な既製品を組み合わせることで、(i) ~ (v) の条件をすべて満たすための再検討を行った。種々の検

討の結果をまとめると以下ようになる。反応炉は入手が容易な既製品のレデューサークロス（直径 10cm、高さ 10cm の直管に 3 つ側管がついたもの）に着目し、スプレーするターゲット基板のサイズを 3 インチ（=7.62 cm）とするため、ゲートバルブの直径を一回り大きな 10 cm とした。レデューサークロスの上面に真空ゲートバルブを介してスプレーバルブを固定し、下面からホットプレートを付け外しすることでサンプルの交換を行う設計とした。レデューサークロスの側管の一つはキャリアガスや反応ガスの導入用、もう一つはスプレーの状態を観察するための窓、最後の一つはスプレーの状態を観察するのに必要な光の導入口である。ポイントはレデューサークロスの直径に対してホットプレートがどうにか出し入れ可能なサイズとしており、ポンプ排気を下部から行うことにした点である。こうすることでレデューサークロスとホットプレートの隙間が小さく排気抵抗が大きいことから、キャリアガスと一緒に導入された反応ガスが基板付近に滞留する時間を稼ぐことで基板全面への均一な化学反応を期待するとともに、ホットプレートからの放熱でレデューサークロスも一緒に加熱され省エネ構造であることが期待できる。現在、上記の検討結果に基づき、第二の方式でスプレー法を評価するための実験装置を組み上げたところである（Fig. 6）。その際、真空スプレーユニット内の原子制御型ドット前駆体溶液が切替えできなかった課題に対しては、溶液充填室にドレイン管を設置することで溶液の切替えに関する検討が同時に行えるようデザインした（Fig. 7）。



Fig. 6 評価装置の外観

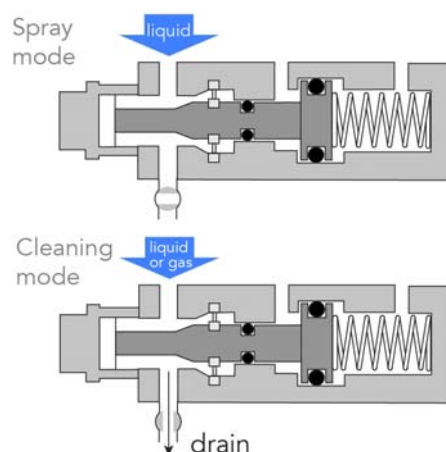


Fig. 7 溶液置換型スプレーユニット

・今後の取り組み・まとめ

以上、本研究によって溶液プロセスを用いる独自技術の原子制御ドット堆積法と真空プロセスの ALD 法を組み合わせるためにデザインされた真空スプレーユニットを、最終的な自動合成装置の動作条件に近い状態で検討するため実験環境を整備した。今後、自動合成装置の動作条件に近い状態でスプレーを噴霧する際の溶液や噴霧条件を検討する。加えて、新設したドレイン管を利用してスプレー毎に原子制御型ドット前駆体の濃度と種類を切替えるプロトコールを完成させる。今回の検討で最終的な自動合成装置に近いシステムとなっているため、ALD 前駆体や酸化剤等のボトルやバルブ等を追加することで、実際の自動合成装置を完成させることができる。

原子制御型ドットは従来の量子ドットと比較して一回り小さく、ドットの面密度も 10～100 倍大きい。原子制御型ドット材料系は従来と異なる前衛的な電子制御手法を与えるため、電子の絡む省電・蓄電・創電技術の新たな展開も可能にする。特に、原子制御型ドット材料系の構造周期が室温フォノン波長と一致するため熱を制御・増幅等を可能とするフォノン回路を構築できる可能性

がある [4,6]。加えて、ドットとドット、ドットと ALD 膜の相互作用を活かして、元素の特性に縛られない創発機能を期待できる[7]。多段階無機合成で得られる原子制御型ドット材料系は、周期表全域の元素を対象とし反応速度論的に形成された準安定構造からなるため、有機物や生体系よりも多様性と複雑性を有する。したがって、多段階無機合成のスマート化は人類が未踏の物質・材料科学を切り拓く上で合理的かつ必須である。原子制御型ドットと原子層からなる超構造を単位構造とした階層的超構造等の既存技術で成しえない複雑な原子制御型ドット材料系の自動合成が可能となると、加速度的に実験データを取得できるためマテリアルズ・インフォマティクス (MI) を活用して複雑系構造因子に関して機械学習できる。この機械学習の結果をこれまでに蓄積された様々な元素に関する基礎物性データと接続させると新たな元素の組合せによる原子制御型ドット材料系の候補が爆発的に生成され、レイ・カーツワイルの提唱する収穫加速に至る。以上、本研究を展開していくことで真空スプレー法は、有機物や生体系で見られる多様性と複雑性を無機薄膜に与え、無機材料における創発機能の開拓という新たなパラダイムを材料科学に提供する。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] Satoh *et al. Sci. Rep.* 3, 1959 (2013).
- [2] Satoh *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125, 8104-8105 (2003).
- [3] Satoh *et al. J. Am. Chem. Soc.* 127, 13030-13038 (2005).
- [4] Satoh, *Interdiscip. J. Chem.* 1, 52-57 (2017).
- [5] Satoh *et al. Nat. Nanotech.* 3, 106 - 111 (2008).
- [6] Satoh, *Solid State Phenomena*, 257, 156-159 (2017)
- [7] Satoh *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 16014-16022 (2012).

・発表論文・特許出願等

なし。

研究課題 Research Project	高品質狭ギャップ半導体ナノワイヤ材料の創成と低電圧電子素子応用 Low-power electrical devices using high quality narrow-gap semiconductor nanowires		
研究代表者 Research leader	富岡 克広 Katsuhiro Tomioka		
所属機関名 Affiliation	北海道大学 大学院情報科学研究院 Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

III-V 族化合物半導体のうち、InSb や GaSb などの狭ギャップ化合物半導体は、電子・正孔の移動度がシリコンと比べると 4-10 倍早いため、シリコンを凌駕する次世代トランジスタ材料として期待されている。しかしながら、高品質の有機金属気相成長(MOVPE)結晶成長技術が未熟であるため、良好な性能を有する電子素子の実用には至っていない。本研究では、新材料結晶成長の開拓と電子デバイス応用をねらいとして、有機金属気相成長(MOVPE)法 で InSb や GaSb の高品質結晶成長技術を確立するとともに、半導体ナノワイヤ構造を応用した高品質 InSb, GaSb ナノ構造の結晶成長技術を構築した。さらに、これらの新材料を利用した新構造トランジスタの提案と垂直ナノワイヤによる低電圧スイッチ素子を実証した。

Narrow band gap semiconductors, such as InSb and GaSb, are expected as promising alternative channel materials for future transistors because the materials has faster carrier mobility than that of Si. There are, however, issue in epitaxial growth of high quality Sb-related materials because of difficulty in controlling stoichiometry. In this report, we developed MOVPE of Sb-related epitaxial films by using TDMASb, and integrated InGaAs/GaSb and InAs/GaSb core-shell nanowires on Si. We firstly demonstrated vertical tunnel field-effect transistors (TFETs) with steep slope subthreshold slope (low voltage) using the n-InGaAs/p-GaSb core-shell nanowires on Si.

・研究目的

電界効果トランジスタ(FET)からなる集積回路(LSI)は、FETの微細化とともに集積度を増加し、性能を向上してきたが、微細化到達限界が訪れ始め、FETの個々の漏れ電流や消費電力の大幅な増加が深刻な課題となっている。これらの課題は、実デバイスにおいては、駆動電力消費と待機電力の消費に大きくかわかる。これらを抜本的に削減する手段として、これまで Si 系半導体で構成されてきたチャネル材料を III-V 族化合物半導体に置き換えである。具体的には、シリコンの電子・正孔移動度を遥かに凌駕できる狭ギャップ半導体が望ましく、n-チャネル FET 材料には、InAs, InGaAs、p-チャネル FET 材料には、InGaSb, GaSb が有望視されている。InAs や InGaAs 材料を用いた FET 素子報告例は、近年増加傾向にあり、IBM や Intel 社なども開発に着手している。一方で、Sb 系化合物半導体をもちいた p-チャネル FET については、良好なスイッチング特性が得られず、素子提案段階にある。これは、Sb 系化合物半導体を電子素子応用できるまで高品質化する結晶成長手法が未開拓であるためである。国内外の Sb 系化合物半導体結晶成長については、分子

線エピタキシー (MBE) 法による InGaSb や GaSb 結晶成長や、長波長帯域における高感度フォトダイオードなどの素子応用が行なわれている。電子スイッチ素子応用では、MBE 法で作製したエピタキシャル成長膜を用いた p-チャネル FET 素子の報告例が国内外で数例あるものの、いずれも素子特性は実用化に至るほど優れた例がない。次世代高性能 FET 材料を組み合わせた高性能論理回路の実現、消費電力の抜本的な削減には、この Sb 系化合物半導体の高品質化は必須といえる。本研究は、Sb 系化合物半導体結晶成長を通して、新しい材料・構造を開拓し、作製技術を確認することで、次世代エレクトロニクスの省エネルギー化と未開拓分野や新しい材料展開を創成することが目的である。

・研究内容・成果

高品質ナローギャップ半導体を電子素子として応用することで、図 1 に示すような Si-集積回路プラットフォーム上で InGaSb または GaSb と InAs ナノワイヤからなる CMOS 回路を縦型トランジスタ集積構造で実現することができる。さらに、InGaSb 高品質ナノワイヤからなるナノチューブ材料の創成も可能とするだけでなく、高品質 Sb 結晶は、マヨラナフェルミオンなどの制御といった高品質結晶材料に起因した素粒子の制御・スピン制御に立脚したスピンロジック回路への発展を促す。これらの全体計画のうち、成長技術の確立に必要な結晶成長技術の確立と低電圧電子素子応用として、Sb 化合物半導体ナノワイヤを新材料とした縦型 FET を作製する。

本研究は、申請者がこれまでに確立した半導体ナノワイヤ構造からなる III-V 族化合物半導体をシリコン上に直接成長する独自の結晶成長手法を用いて、シリコンプラットフォーム上に垂直に林立した半導体ナノワイヤ構造を Sb 系材料で実現した。以下の 3 つの研究項目・成果について記す。

(i) 高品質 InSb 膜、GaSb 膜の結晶成長技術の確立、(ii) 半導体ナノワイヤ構造をテンプレートとした高品質 InGaSb, GaSb 材料によるコア・シェルナノワイヤの選択成長技術の確立、(iii) InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤトンネル FET の試作。

(i)高品質 InSb, GaSb 薄膜の結晶成長技術の確立

本研究項目ではナローギャップ半導体である GaSb、InGaSb 薄膜をナノワイヤ成長に応用するために、GaSb 薄膜の結晶成長技術の確立に取り組んだ。一般的に、GaSb や InGaSb の最適成長温度は 400℃前後であり、トリメチルアンチモン(TMSb)などの従来からある有機金属 Sb 材料では、この成長温度範囲の分解効率が著しく低く高品質薄膜を成膜することは困難であり、400℃以下の低温成長で分解効率が高い有機金属材料が必要であった。本研究では、近年新しく合成・実用化された有機金属材料：TDMASb 原料を導入することで、低温で GaSb, InGaSb 薄膜の結晶成長を試みた。有機金属気相成長(MOVPE)法による薄膜形成技術を確認することで、Sb/As 化合物からなるコアシェルナノワイヤ成長技術へと展開できる知見を得た。

新しい有機金属原料を導入することで、250 – 500℃の低温領域における GaSb、InGaSb 薄膜成長が可能になっただけでなく、これらの低温薄膜成長における最低で 200℃の成長温度における低温バッファ層技術を導入できるようになった。これらの成長温度の低温化が可能になったことで、GaSb, InGaSb バッファ層による成長薄膜の高品質化を達成した。

具体的には、InGaSb 薄膜について、GaAs(001)基板上に TMGa, TMIIn, TDMASb 原料によって、有機金属気相成長法によって、InGaSb 薄膜を 500 nm 程度成膜し、ホール測定評価を行った。成長原料の分圧は、In/Ga 原料を 2×10^{-6} atm, Sb 原料は 2×10^{-4} atm とした。また、低温バッファ

層として、同様の分圧で GaSb 薄膜を成長温度 250°C で 100 nm 成膜した。図 1(a)から、In 組成 50%の InGaSb 薄膜で室温の電子移動度 10000 cm²/Vs を達成することができ、最適成長温度は 300°C であることが分かった。最適成長温度未満では、InGaSb 表面でヒロック成長しており、In-Sb, Ga-Sb 結合の面内均一性が劣化するため移動度が低くなり、最適温度以上では、表面平坦性が改善され、面内均一性が改善するが、成長温度の増加にともなって、Ga-Sb, In-Sb 結合のストイキオメトリが著しく悪化することが予想される。

GaSb 薄膜では、GaSb 薄膜を 500 nm 程度成膜し、成長原料の分圧は、Ga 原料を 2×10^{-6} atm, Sb 原料は 2×10^{-4} atm とした。低温バッファ層として、同様の分圧で GaSb 薄膜を成長温度 300°C で 100 nm 成膜した。図 1(b)から正孔移動度 800 cm²/Vs を達成するとともに薄膜表面の平坦化することができた。これらの結果から、GaSb の最適成長温度は 450°C であることが分かった。最適成長温度とホール移動度の関係は、InGaSb 薄膜と同様であり、Ga-Sb のストイキオメトリと表面平坦性が移動度変化に寄与することが分かる。今後は、ラザフォード後方散乱分光や電子後方散乱回折法などにより、それぞれの薄膜の化学量論的組成を評価する必要がある。

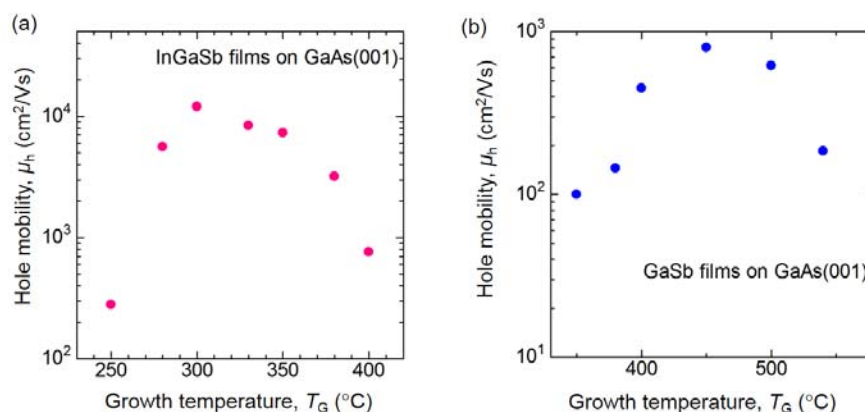


図 1. ホール移動度と成長温度の関係：(a) InGaSb 薄膜、(b) GaSb 薄膜

高移動度ナローギャップ半導体のうち InGaSb 薄膜材料は、In/Ga 組成比を制御できると、n 型チャネル材料、p 型チャネル材料のどちらへも応用することができる。今回は、In/Ga 組成比の幅広い制御性を確立するために、In/Ga 供給比と成膜した固相の In/Ga 組成比を XRD によって評価することで、InGaSb 混晶半導体膜の組成制御技術確立した。InGaSb 薄膜の成長温度範囲を広げることができたため、異なる In/Ga 供給比における高品質薄膜を成膜でき、In/Ga 組成比の系統的な評価が可能となり、薄膜成長においては、気相中の In/Ga 組成比と固相中の In/Ga 組成比が等しくなることを明らかにした。

(ii) InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤの選択成長

研究項目(i)で得られた知見を基に、Si(111)基板上の InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤ構造、InAs/GaSb コアシェルナノワイヤ成長を試みた。図 2(a)に示すように、MOVPE 選択成長法によって、(111)B 極性表面を Si(111)基板に形成し、表面と垂直方向に林立した InGaAs ナノワイヤを MOVPE 選択成長法によって異種集積した¹⁾【図 2(a)上段】。ここでは、気相中の In 組成を 75%とし、XRD 測定によって、固相中の In 組成が 80%であることを確認した。ついで、新規購入した TDMASb と TMGa を成長原料とし、GaSb シェル層を形成した【図 2(a)下段】。成長条件は、研究項目(i)で最適化した条件を基に、TMGa 原料を 2×10^{-6} atm, TDMASb は 2×10^{-4} atm とした。また、p 型ドーパントとして DEZn を供給した。成長温度(T_g)は、450 – 500°C で変化させ、成長時

間は、5 分とした。図 2(b) – (c)に成長結果を示す。図より InGaAs ナノワイヤ側壁に GaSb シェル

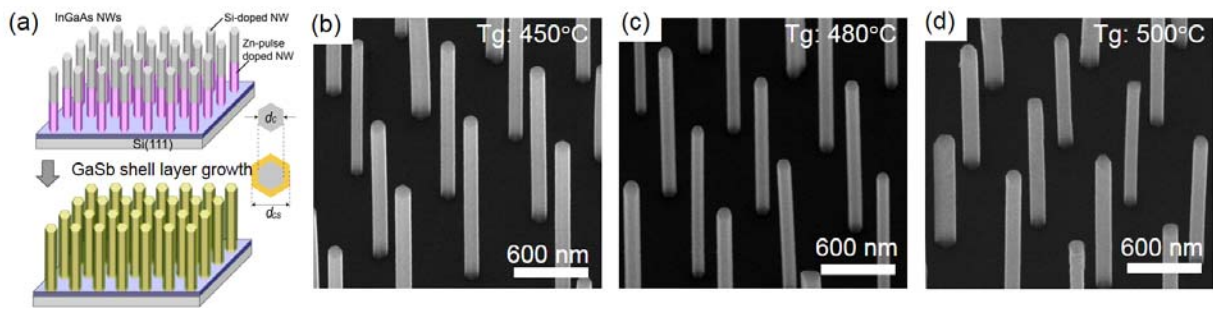


図 2. (a) Si(111)基板上の InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤ選択成長の模式図と成長結果：(b) 450°C, (c) 480°C, (d) 500°C

層が形成されるが、 $T_g = 450, 480^\circ\text{C}$ では、InGaAs ナノワイヤと同様に六角柱ファセット構造を有しているが、 $T_g = 500^\circ\text{C}$ では、側壁のファセットが消失し、不均一の p-GaSb シェルが形成されていることが分かる。成長したコアシェルナノワイヤの直径は、 $T_g = 450, 480, 500^\circ\text{C}$ でそれぞれ 100 nm, 80 nm, 100 nm であり、コアの InGaAs ナノワイヤの直径は 70 nm であるため p-GaSb シェル厚はそれぞれ 15, 2.5, 15 nm であることが分かる。成長温度 $T_g = 450, 500^\circ\text{C}$ のシェル厚は同程度であるが、 $T_g = 500^\circ\text{C}$ の場合は、 $\{110\}$ ファセット面の GaSb シェルのラフネスが大きく、 $T_g = 450^\circ\text{C}$ では、表面が兵湾であることが分かる。これらから、 $T_g = 450^\circ\text{C}$ は選択成長の横方向成長モードによるシェル成長、 $T_g = 500^\circ\text{C}$ におけるシェル成長は、GaSb の表面拡散長が短く、Ga, Sb の表面吸着が促進され、ナノワイヤ側壁での異常成長を生じると考えられる。 $T_g = 480^\circ\text{C}$ における GaSb 成長は、横方向成長よりも長軸方向の成長が促進される。以上から、シェル成長の最適成長温度は $T_g = 450^\circ\text{C}$ であることが示された。

図 3 に GaSb シェル成長温度 500°C で作製した n-InGaAs/p-GaSb コアシェルナノワイヤアレイの XRD 測定結果を示す。Si(111)のシャープなピークに加えて、図 3 のように InGaAs ナノワイヤと GaSb シェルのピークが得られた。 $25.9, 26.5^\circ$ の主要なピークは、異なる In 組成からなる InGaAs のピークであり、測定試料中に異なるピッチ・マスク開口直径からなるナノワイヤアレイを混載しているため、ダブルピークとなっている。一方、低角側 25.26° に小さい強度のピークが得られた。これは、GaSb の格子定数とほぼ一致するため、GaSb シェル層がナノワイヤ側壁に形成されていることを示している。

図 4 に n-Si(111)基板に選択成長した n-InGaAs/p-GaSb コアシェルナノワイヤアレイの縦型二端構造の電流-電圧特性を示す。素子は、 Al_2O_3 保護膜を原子層堆積(ALD)法によって堆積した後、

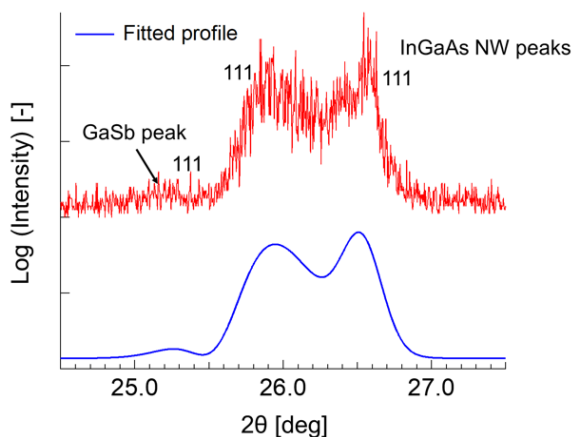


図 3. Si 上の InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤの XRD プロファイル

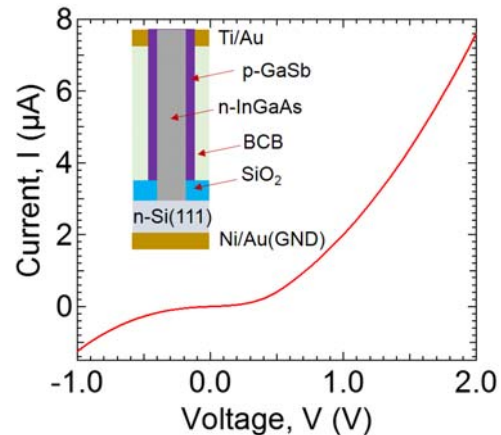


図 4. n-Si 上の n-InGaAs/p-GaSb コアシェルナノワイヤ縦型ダイオードの I-V 特性

スピコートによってベンゾシクロブテン(BCB)を塗布した後、反応性イオンエッチング(RIE)法によって、BCB を選択的にエッチングし、ナノワイヤ上部を露出した。次に、露出したナノワイヤの Al_2O_3 を BHF によってエッチングし、リソグラフィによって、電極パターンを形成し、p-GaSb シェルに Ti/Au 多層膜、n-Si 基板に Ni/Au 多層膜を蒸着し、 350°C でオーミックアニールした。n-Si 基板を接地し、電流-電圧特性を評価した。図 4 から、順方向バイアス印加で、整流特性が得られた。立ち上がり電圧は、 0.52 V であり、直列抵抗成分は $25.3\text{ m}\Omega$ であった。InGaAs/GaSb ヘテロ接合構造のバンドダイアグラムから、バンド構造は Type-II ヘテロ構造になり、今回得られた立ち上がり電圧は、InGaAs/GaSb 界面の伝導帯バンドオフセット値に相当することが分かった。ダイオード理想因子は、3.6 であり、1–2 以上になることからトンネルリーク電流が支配的であることが分かる。これは、p-GaSb シェル厚が薄いことが原因と思われる。

(iii) InAs/GaSb コアシェルナノワイヤの選択成長

MOVPE 選択成長法によって、(111)B 極性表面を Si(111)基板に形成し、表面と垂直方向に林立した InAs ナノワイヤを異種集積し²⁾、p-GaSb シェル層を形成した。成長条件は、研究項目(i)で最適化した条件を基に、TMGa 原料を $2 \times 10^{-6}\text{ atm}$ 、TDMASb は $2 \times 10^{-4}\text{ atm}$ とした。また、p 型ドーパントとして DEZn を供給した。成長温度(T_g)は、 $450 - 500^\circ\text{C}$ で変化させ、成長時間は、5 分とした。直径 50 nm 、高さ $2.2\text{ }\mu\text{m}$ の InAs ナノワイヤに対

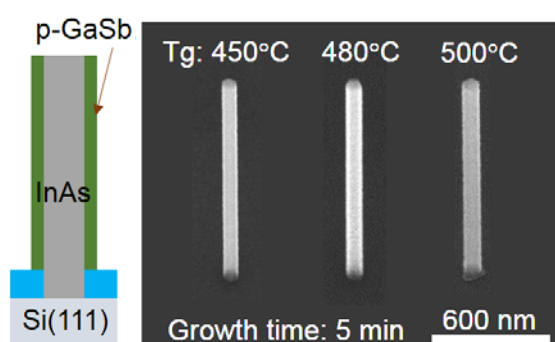


図 5. n-Si 上の n-InAs/p-GaSb コアシェルナノワイヤの選択成長

して、シェル成長温度の増加で、InAs ナノワイヤ側壁の GaSb 膜厚が増加し、それぞれナノワイヤ直径は 75 nm , 85 nm , 100 nm であり、p-GaSb はそれぞれ 12.5 nm , 17.5 nm , 25 nm であった。いずれの成長温度においてもナノワイヤの側壁に GaSb シェルが成長している。成長温度 480°C までは、p-GaSb シェル層は平坦膜になるが、 500°C ではナノワイヤ底部に GaSb が異常成長することが分かった。この傾向は図 2(d)と同様であり、成長温度の増加でナノワイヤ側壁における Ga, Sb 吸着が促進し、表面拡散長が短くなり異常成長すると考えられる。Sb 原料のサーファクタント効果が顕在化すると考えられる。以上から、GaSb シェル層成長については、成長温度 500°C 未満で選択成長の横方向成長モードと同様にシェル成長が可能であり、 500°C 以上では Sb 原子のサーファクタント効果によって、表面拡散長が極端に短くなるため不均一なシェル成長になる。

(iv) InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤトンネル FET の試作

次いで、研究項目(ii)で作製した n-Si 上の n-InGaAs/p-GaSb コアシェルナノワイヤについて、図 6(a)に示す縦型サラウンディングゲート構造を作製した。作製工程は、ALD 法によって HfAlO を 10 nm 堆積した後、RF スパッタ法で W を堆積し、BCB ポリマーで試料を包埋し、アニール処理によって固化した。その後、RIE で BCB, HfAlO , W を同時にエッチングし、サラウンディングゲート構造を形成し、再度 BCB ポリマー塗布と固化を行なった。これは、ゲート電極とドレイン電極の電氣的な分離をするためである。次に、RIE でナノワイヤ上部をエッチングし、ドレイン電極パッドパターンをリソグラフィ工程で形成し、Ti/Au ドレイン電極、Ni/Au ソース電極を蒸着した。

オーミックアニールは、350°C とした。ゲート長は RIE エッチング工程で制御でき、今回のゲー

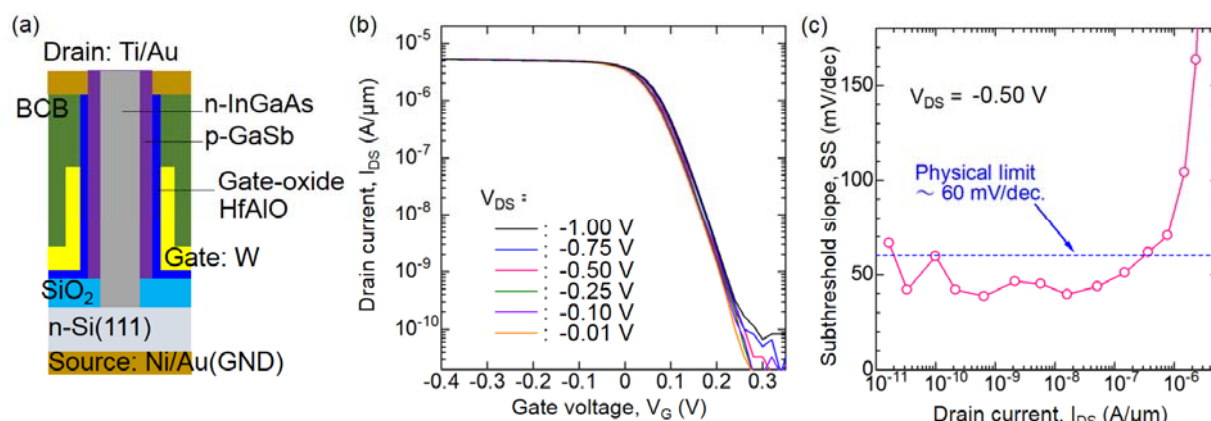


図 6. (a)InGaAs/GaSb コアシェルナノワイヤ縦型トンネル FET 構造模式図、(b) 縦型トンネル FET の伝達特性、(c) サブスレッシュホールド係数とドレイン電流の関係

ト長は 500 nm とした。図 6(a)に素子構造を示す。

図 6(b)に今回作製したコアシェルナノワイヤトンネル FET の伝達特性を示す。図からドレイン電圧が逆バイアス条件において、n-InGaAs/p-GaSb 界面に生じるトンネルリーク電流がゲート変調を受けるトンネル FET 素子として動作することが分かる。オフリーク電流は、 10^{-10} A/ μ m と通常の Si MOSFET よりも低く、オン電流は 5.5×10^{-6} A/ μ m であった。また、DIBL はおよそ 16 mV/V と従来の MOSFET よりも低いことが分かる。これは、InGaAs/GaSb トンネル接合幅が薄く短チャネル効果を抑制できる効果を示している。

サブスレッシュホールド係数(SS)は、 $V_{DS} = -0.50$ V で最小 SS = 38 mV/dec と MOSFET の SS 最小物理限界(60 mV/dec)を大きく下回る動作を実現することができた。また、急峻な SS はおよそ 4 桁維持でき、デジタル演算に必要な 5 桁の電圧ウィンドウは 0.35 V まで減少できることを示した。現在の MOSFET を基礎とした CMOS スイッチの電圧ウィンドウは 1.00 V 程度であるから、今回作製した低電圧素子によって、消費電力を 90%以上削減できる低電圧スイッチ素子を本研究で実現することができた。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、有機金属気相選択成長法による III-V 化合物半導体ナノワイヤの結晶成長と半導体ナノワイヤのデバイス応用について研究を行い、次に挙げる物理的・技術的な進展を達成した。(i) Sb 系ナローギャップ半導体の MOVPE 成長技術の確立、(ii) Si 基板上の InGaAs/GaSb, InAs/GaSb コアシェルナノワイヤ異種集積技術の最適化、(iii) InGaAs/GaSb コアシェル構造をトンネル接合界面とした縦型トンネル FET の試作と低電圧動作の実証

国内外の Sb 系化合物半導体結晶成長については、スイッチ素子特性は実用化に至るほど優れた例がない。これは、より高品質な結晶成長が確立されていないことが大きな要因であり、本研究では、これを MOVPE 選択成長技術によるナノワイヤ構造を用いることで、原子的に平坦かつ電子特性として機能性を発揮できる高品質なエピタキシャル成長膜を実現した。さらに、ナノワイヤ材料をテンプレートとして用いることで、高均一で平坦な Sb 化合物半導体ナノワイヤを異種集積し、図 6 に示すような新しい次世代低電圧スイッチ素子を実現した。

Sb 系化合物半導体ナノワイヤは、金属触媒を利用した Vapor-Liquid-Solid 法によるナノワイヤ

形成の報告例と、マヨラナフェルミオンの初観察例があるものの、実用化に即して、任意のサイズを高均一に配列してシリコン基板上に集積する技術はないため、本研究課題を通して確立したナノワイヤ作製手法に優位性があるのではないかと考えている。また、論理回路では、低い電圧で高いオン電流を実現できるため、駆動電力の消費量を 9 割以上削減できる潜在性を実際にトンネル FET 素子を作製することによって実証した。これは、本研究で確立した Sb 化合物半導体ナノ構造が電子素子として機能するまで高性能化されていることを明示している。

今後は、全体研究計画の最終目標である As 系ナノワイヤと Sb 系ナノチューブ構造を同一の Si プラットフォーム上に集積し、Si-集積回路プラットフォーム上で InGaSb または GaSb と InAs ナノワイヤからなる CMOS 回路を縦型トランジスタ集積構造や、今回実現した新型トンネル FET を基軸とした新しいミリボルト CMOS の試作へと研究展開を図るとともに、高品質 Sb 系化合物半導体について、ナノ構造を高均一に作製し近年その存在が InSb ナノワイヤ材料内で発見されたマヨラナフェルミオンといった純粋物理、素粒子論にも新たな知見・貢献できるナノ構造の作製へと挑戦していきたい。さらに、マヨラナフェルミオンの制御によるロジック回路やスピン FET 回路への発展へ貢献する基盤技術へと展開を図っていきたいと考えている。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- 1) K. Tomioka *et al.*, Nature **488** (2012) pp. 189
- 2) K. Tomioka *et al.*, Nano Lett., **8** (2008) pp. 3475

・発表論文・特許出願等

発表論文

- 1) Y. Minami, A. Yoshida, J. Motohisa, K. Tomioka, J. Cryst. Growth **506** (2018) pp.135
- 2) H. Gamo and K. Tomioka, J. Cryst. Growth **500** (2018) pp. 58
- 3) K. Chiba, K. Tomioka, A. Yoshida, J. Motohisa, AIP Advances **7** (2017) pp.1255304
- 4) K. Tomioka and T. Fukui, ECS Trans, **80** (2017) pp. 43

研究報告集 第1集

2019年9月1日発刊

発行者 一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町 36 番地 サムコ株式会社内

TEL : 075-621-0711 FAX : 075-621-0936

E-mail : samco-stf@samco.co.jp

<https://www.samco.co.jp/foundation/>
