OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シリコン ： 炭素共有結合性有機単分子膜被覆による シリコンナノワイヤーの電気特性制御
Author(s)	梶原, 薫; 備, 宇宙; 荒, 正人 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2010, 150, p. 3-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12176
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

大阪大学GCOEプログラム

「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」

拠点リーダー：北岡　良雄（基礎工学研究科）

事業推進者

氏　名	所属・役職	GCOEでの役割
北岡　良雄	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	全体総括、革新的多元環境下 **NMR** を用いた新物理現象の発見と解明
三宅　和正	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	強相関電子物理の探求と新しい超伝導機構の理論的探索
井元　信之	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	量子情報処理に向けた光と物質の相互作用の解明量子情報理論および実験
鈴木　義茂	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	ナノ構造磁性体の作製とそれらを用いた新物理現象の発見と解明
夛田　博一※	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	分子スケールエレクトロニクス素子の構築と基礎特性解明
木村　　剛	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	新しい電磁応答物質の創製
吉田　　博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	計算機ナノマテリアル・デバイスデザイン
関山　　明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	先端的広エネルギー励起光電子分光の開発と強相関電子系の物性解明
芦田　昌明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	超広帯域時間領域分光法による超高速光学応答の解明とナノ構造物質の新奇創成・制御技術の開発
草部　浩一	基礎工学研究科（物質創成専攻）・准教授	世界最高精度をもつ第一原理電子状態計算理論の開発と機能性新物質の設計
宮坂　　博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	単一分子レベルの光化学反応に対するコヒーレント及びインコヒーレント制御手法の開発
清水　克哉	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超高圧発生を中心とした極限物性研究
萩原　政幸	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超強磁場を利用した極限物性研究と生体物質研究
白石　誠司	基礎工学研究科（システム創成専攻）・准教授	分子系へのスピン注入現象を用いた新規素子の構築と単一スピン操作の実現
岡本　博明	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	アモルファス・ナノ半導体の電子物性解明と新光電変換材料・デバイスの創成
占部　伸二	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	レーザー冷却イオンを用いた量子情報処理
北川　勝浩	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	スピンを用いた量子情報処理実験および理論
大貫　惇睦	理学研究科（物理学専攻）・教授	量子物質の創製、重い電子系の実験的研究
野末　泰夫	理学研究科（物理学専攻）・教授	ナノ構造量子物質の作製と新物性の発見と解明
田島　節子	理学研究科（物理学専攻）・教授	エキゾチック超伝導をはじめとする新奇量子現象の発見と解明
川村　　光	理学研究科（宇宙地球科学専攻）・教授	フラストレート系の新奇秩序化現象の理論的研究
齋藤　伸吾	（独）情報通信研究機構（新世代ネットワーク研究センター）・主任研究員	テラヘルツ波を用いた半導体ナノ構造の微視的測定の開発
湯浅　新治	（独）産業技術総合研究所（エレクトロニクス研究部門）・スピントロニクスグループグループ長	エピタキシャルナノ構造磁性体の作製

※印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

シリコン－炭素共有結合性有機単分子膜被覆による シリコンナノワイヤーの電気特性制御

ナノサイエンスデザイン教育研究センター　†荒　　正人（内線6994）
基礎工学研究科　梶原　　薫（内線6433）
備　　宇宙（内線6433）
夛田　博一（内線6430）
† E-mail: ara@insd.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

近年、半導体ナノワイヤーやカーボンナノチューブなどの一次元ナノ材料は新奇なデバイスを構成する材料として期待が集まっている。中でもシリコンナノワイヤー（**SiNW**）は、シリコンでできていることから、他のナノ材料に比べ実用への障壁が低いというアドバンテージを持っている。今までに**SiNW**を用いた電界効果トランジスタ（**FET**）やそれを利用した論理回路[1, 2]、発光ダイオード[3]、センサー[4, 5]などが報告されている。さらに、バルクのシリコンにはない**SiNW**特有の物性を示す報告もある。例えば、**20 nm**以下の**SiNW**はバルクシリコンに比べて高いゼーベック係数を示す[6, 7]。また、イオン打ち込み法で**Mn**イオンをドープすることで室温強磁性体となること[8]や、磁性金属原子が表面に吸着することでハーフメタルとなることが理論計算で明らかにされている[9]。これらの特徴を利用することで新奇なデバイスを作製できると期待されている。

このように**SiNW**に新奇なデバイスを構成する材料としての期待が集まる一方で、微細構造ゆえの問題点も現れてきている。例えば、バルクでは無視できるようなドーパントの不均一性が**SiNW**ではデバイス特性にばらつきを与えるという問題点が挙げられる[10]。これを解決するために様々なドーピング方法[11, 12]が提案されているが、いずれも研究段階であり新しい電気特性の制御方法が望まれる。

最近、**SiNW**の電気特性を制御する手法として**SiNW**表面に有機分子膜を形成する手法が報告されている。ナノスケールの物質では表面体積比が非常に大きくなり表面の影響が大きくなるためである。**SiNW**の表面は通常酸化膜で覆われているので、有機分子をシランカップリングで表面に結合させて有機単分子膜を形成することができる。この手法を利用して**SiNW**表面にアミノ基末端の単分子膜を形成することにより**SiNW**が**pH**センサーとして働くことが報告されている[4]。一方、水素終端シリコンと末端にビニル基をもつ有機分子を反応させることによってシリコン表面に**Si-C**共有結合で有機単分子膜を形成する手法がある[13]。シランカップリングにより形成される有機単

分子膜では有機分子とシリコンとの間にはSiO_2層が存在するが、Si-C共有結合で形成される有機単分子膜では有機分子はシリコンに直接結合する。したがって、SiNWの物性により顕著な影響を及ぼすことが期待できる。

本研究ではsilicon-on-insulator（SOI）ウェハーを微細加工して作製したSiNW表面をSi-C共有結合による単分子膜で修飾し、SiNWの電気特性に及ぼす影響を調べた。

2．実験方法

SiNWはSOI基板の上部シリコン層をエッチングすることにより作製した。上部シリコン層および酸化シリコン層の厚さはいずれも100 nmである。上部シリコン層はp型で抵抗率は30Ωcmである。このSOI上に電子ビームリソグラフィにより酸化シリコン層を幅100 nmのワイヤー状に形成し、800℃でアニールした。その後、電極としてフォトリソグラフィによってAu（50nm）/Cr（50nm）を堆積した。チャネル長は10μmとした。HFで自然酸化膜を除去した後、50% KOH水溶液に浸漬して異方性エッチングを行なった。異方性エッチングではシリコン（111）面に対するエッチング速度が（100）面に対する速度に比べて著しく遅いため（111）面が露出するまでエッチングが進行する。このプロセスにおいて、ワイヤー状の酸化シリコンおよびAu/Cr電極はエッチングマスクとして働く。最後に、HFに浸漬することによってエッチングマスクとしてSiNW上に残っている酸化シリコンを除去し、NH_4Fで表面を水素終端化した。

作製したSiNWは下部シリコンをゲート電極として、室温、1.0×10^{-3}Paの真空下でトランジスタ（FET）特性の測定を行なった。測定後、このSiNWの表面に有機分子を反応させた。

SiNW表面へ反応させる分子としては、Perfluorooctyl-ethyleneを用いた。SiNW表面への分子の反応プロセスは窒素雰囲気下で行なった。まず、再度HFおよびNH_4Fに順に浸漬することによってSiNWの表面を水素終端化した。その後、脱酸素したPerfluorooctyl-ethyleneの液中でサンプルを150℃で5時間加熱することにより有機分子をSiNW表面に反応させた。反応後、再度トランジスタ特性の測定を行ない、有機分子による修飾前後の電気特性を比較して有機分子修飾の影響を調べた。

3．結果および考察

図1に本研究で作製したSiNWの光学顕微鏡像を示す。左右にAu/Cr電極があり、電極との間に並んでいるのがSiNWである。SiNWは電極間に30本並んでいる。異方性エッチングの結果、ワイヤーの断面形状は台形となる。100 nm幅でエッチングマスクである酸化シリコンを堆積させたのでワイヤーの底辺の幅は約240 nmである。つづいて、電気特性の結果を示す。図2は、水素終端SiNWおよび分子修飾後のSiNWの出力特性である。図2

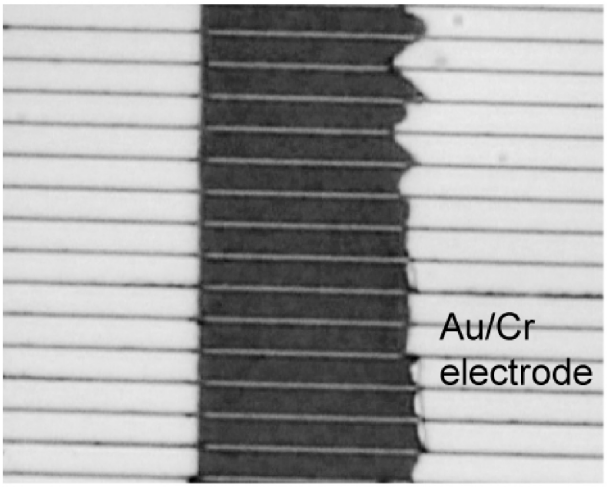
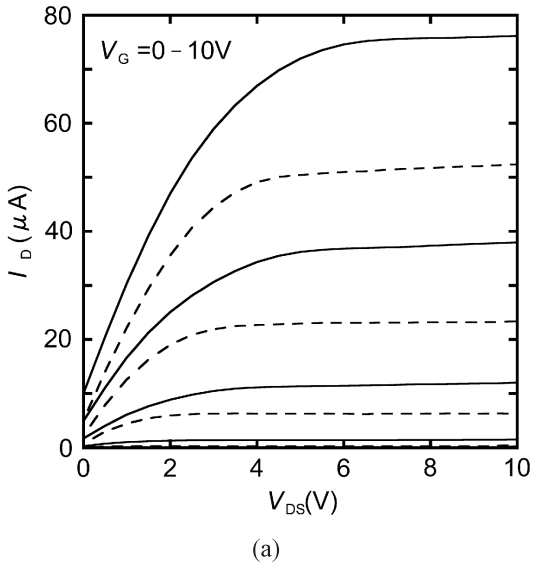
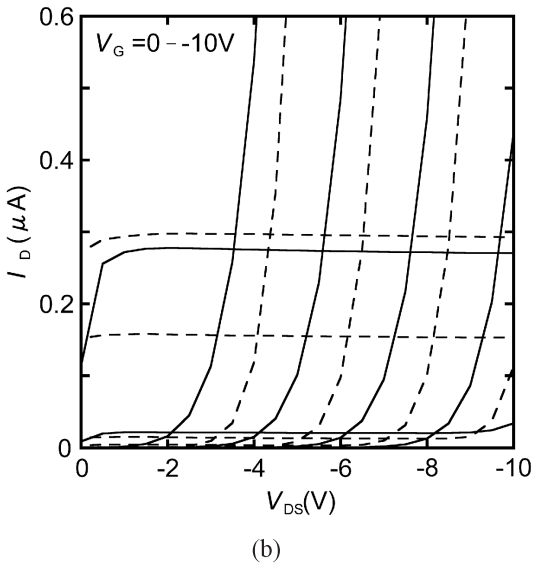


図1　SiNWの光学顕微鏡像

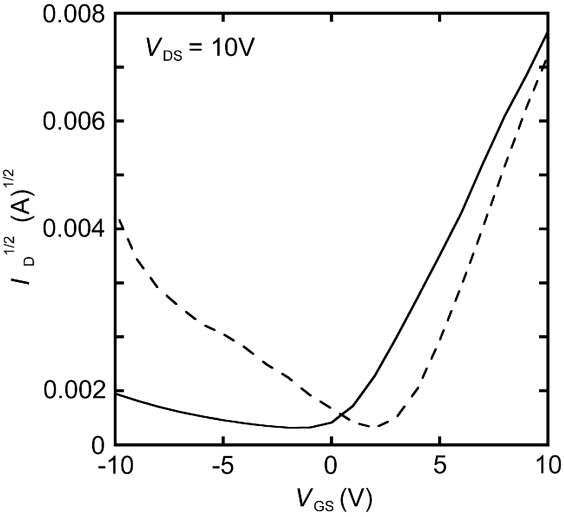


(a)

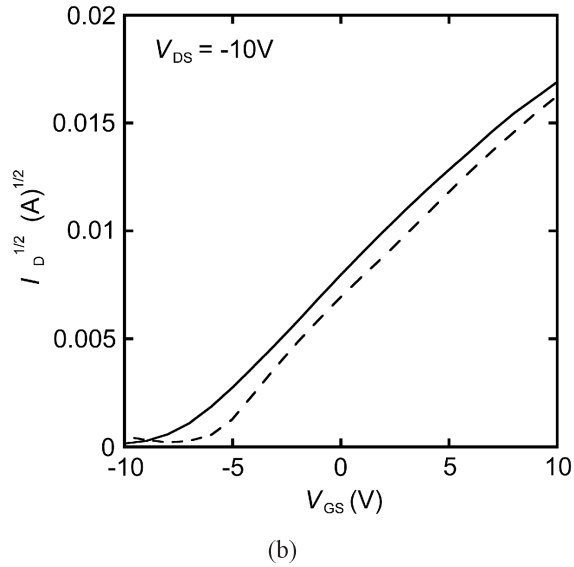


(b)

図 **2**　**SiNW**トランジスタの出力特性。実線は水素終端**SiNW**、破線は分子修飾した**SiNW**の特性を示している。



(a)



(b)

図 **3**　**SiNW**トランジスタの伝達特性。実線は水素終端**SiNW**、破線は分子修飾した**SiNW**の特性を示している。

（**a**）は**N**型動作、（**b**）は**P**型動作させたときの特性である。**SOI**の上部シリコン層は**p**型であるが、**N**型**FET**および**P**型**FET**として動作することがわかった。有機分子で**SiNW**表面を修飾した結果、**N**型動作の場合は飽和電流が減少し、**P**型動作の場合増加した。この電流変化について調べるために伝達特性（図 **3**）を計測したところ、有機分子修飾によって電子およびホールに対する閾値電圧（$\mathbf{V_{th}}$）がシフトしていることが確認された。電子に対する$\mathbf{V_{th}}$は水素終端**SiNW**の場合、**0.74 V**であったが、この**SiNW**表面を**Perfluorooctyl-ethylene**で修飾した結果、**3.10 V**までシフトした。ホールに対する$\mathbf{V_{th}}$は算出できなかったがこちらも正側にシフトしていることがわかる。電子およびホールに対する$\mathbf{V_{th}}$がいずれも同じ正側にシフトしている。このような$\mathbf{V_{th}}$のシフトはゲート電極と**SiNW**のフェルミレベルのエネルギー差が変化したときに生じる。

図 **4** に**SiNW**のゲート絶縁膜界面におけるエネルギーバンド図を示す。**0 V**のゲート電圧を印可した状態を示しているのでゲート電極と**SiNW**のフェルミレベルは一致している。**SOI**の上部シリコン層は**p**型であるため絶縁膜界面においてゲート電圧を印可しない状態でのゲート電極と**SiNW**のフェルミレベルのエネルギー差によって図のように内蔵電界が生じており、電子を界面に蓄積しやすく、ホールを蓄積しにくい状態になっていると考えられる。これは水素終端**SiNW**の伝達特性の結果と矛盾しない。シリコン表面に有機分子を結合させると水素終端シリコン表面の水素が有機分子に置換されて**Si-C**結合が形成される。炭素は水素に比べてさらに電気陰性度が高く**Si-C**結合の結合電子は炭素側に偏るので電子を供与するドナー不純物としてふるまうことが知られている[14]。この電子は**SiNW**の伝導帯に供与されることになるので、**SiNW**のフェルミレベルは伝導帯に向かってシフトする。その結果、ゲート電極と**SiNW**のフェルミレベルのエネルギー差は小さくなるので、内蔵電界も小さくなり電子を蓄積しにくくなる。一方、ホールについては蓄積しやすくなるので、水素終端**SiNW**よりも分子で修飾した**SiNW**のほうがV_{th}が小さくなったという結果と一致する。

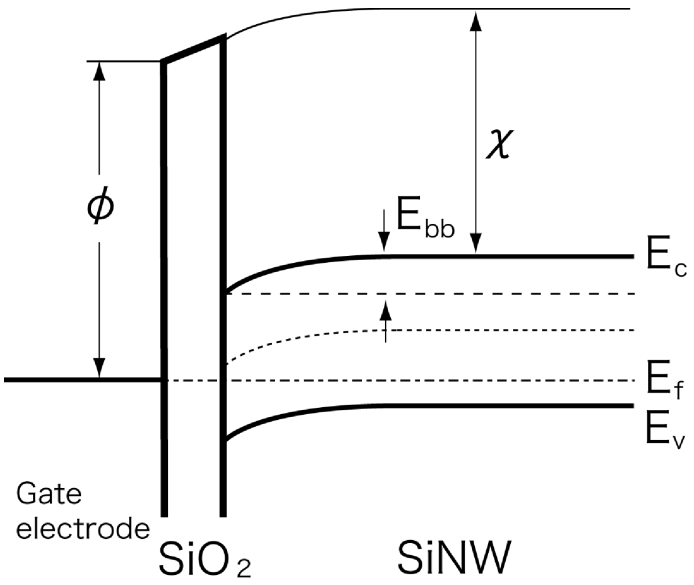


図 **4**　ゲート電極**/**絶縁層**/SiNW**界面のバンド構造

4．まとめ

以上のように**SiNW**表面を有機分子で修飾することにより**SiNW**の電気特性を変化させることができた。今回は有機分子がドナーとして働いたが、アクセプターとして働くような有機分子で修飾したり、有機分子の被覆率を制御することによって**SiNW**の電気特性を自在に制御することが可能になるのではないかと期待される。

参考文献

［1］**Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber, J. Phys. Chem. B** 104**, 5213**（**2000**）**.**

［2］**Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, and C. M. Lieber, Science** 294**, 1313**（**2001**）**.**

［3］**M. C. MaAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. H. Lin, W. U. Wang, and C. M. Lieber, Nano. Lett.** 3**, 1531**（**2003**）**.**

［4］**Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, Science** 293**, 1289**（**2001**）**.**

［5］**J. I. Hahm, and C. M. Lieber, Nano. Lett.** 4**, 51**（**2004**）**.**

［6］ A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarin, A. Majumdar, and P. Yang, Nature 451, 163（2008）.

［7］ A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. T. Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard 」, and J. R. Heath, Nature 451, 168（2007）.

［8］ H. W. Wu, C. J. Tsai, and L. J. Chen, Appl. Phys. Lett. 90, 043121（2007）.

［9］ E. Durgun, D. Cakir, N. Akman, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 90, 256806（2007）.

［10］ M. V. Fernandez-Serra, C. Adessi, and X. Blase, Phys. Rev. Lett. 96, 166805（2006）.

［11］ T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari, Nature 437, 1128（2005）.

［12］ J. C. Ho, R. Yerushalmi, Z. A. Jacobson, Z. Fan, R. L. Alley, and A. Javey, Nat. Mater. 7, 62（2008）.

［13］ M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 117, 3145（1995）.

［14］ S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.