

| 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

「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 | エキソ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バ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SiO₂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30 cm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10 µ m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、NH₄F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、1.0×10⁻³Pa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NH₄F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 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。

 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 (V_{th})がシフトしていることが確認された。電子に対する 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 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 V_{th} がいずれも同じ正側にシフトしている。このような 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。0V 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



図4 ゲート電極/絶縁層/SiNW界面のバンド構造

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。

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 J, 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.