

氏名(本籍)	リュウ ホンジュン (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6049号
学位授与年月日	平成24年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Constructing Nanostructures on Silicon Surfaces (シリコン基板上へのナノ構造形成に関する研究)

主査	筑波大学教授	理学博士	関口隆史
副査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	中山知信
副査	筑波大学教授	工学博士	三木一司

論文の内容の要旨

本論文では、次世代半導体プロセスで不可欠となる自己組織化プロセスに関する研究を行った。微細加工技術の進展が早いシリコン材料を対象として、(111)及び(001)の二つの表面を持つ基板上への自己組織化プロセスを検討した。検討した自己組織化プロセスは、両表面上に形成される再配列構造作製を第一ステップとして、半導体構造や配列が自動的に誘起できるプロセスを第二ステップとした、テンプレート技術である。つまり、第一ステップで形成される構造が、第二ステップで作製する材料の構造や配列のテンプレートとなる。

Si(111)上のテンプレートとして、Si(111):7x7再配列構造上に形成するAlマジッククラスター構造を検討した。自己組織的に形成されるナノ構造の中でもAlマジッククラスターは大面積の規則的構造が得られる特異的なものである。この構造は、Si(111)7x7再配列構造のハーフユニットを鋳型としてAl六量体構造が形成されたものと考えられている。本論文ではAlマジッククラスターの形成過程を走査トンネル顕微鏡観察により明らかにした。450℃の基板温度で、Si(111)7x7再配列構造上にAlを蒸着しながら、Al単独吸着構造からAlマジッククラスター構造に至るまでの過程を逐次観察した。0.03MLのAlの蒸着量では、Si(111)7x7中のコーナホール、センターホール、及びT4サイトにAlが単量体で吸着することが、走査型トンネル顕微鏡とDFT計算との対比から分かった。0.08MLのAlの蒸着量では、Alの単量体だけでなく、二量体及び三量体の構造が観察され、DFT計算で求めた局所状態密度との比較から構造が同定された。走査トンネル顕微鏡観察ではAl四量体とAl五量体に相当するものは認められず、Al三量体からAl六量体(Alマジッククラスター)へ直接変遷する様に思える。更に大きなAlの蒸着量でも観察を行ったが、Al四量体とAl五量体の可能性がある構造は見いだせなかった。DFT計算で計算されたエネルギー的に安定なAl四量体とAl五量体の局所状態密度を走査トンネル顕微鏡観察像と比較したが、類似のものは見いだせなかった。DFT計算で見出されたエネルギー的に安定な構造の全エネルギーの変遷を調べたところ、Al四量体形成はエネルギー的に利得しないことが明らかになったが、Al五量体形成に関してはエネルギー的に利得する結果が出た。Al五量体が見いだせない理由として、寿命が短くて走査トンネル顕微鏡観察では検出でき

ない等が考えられる。今後は、DFT 計算等により、構造変遷に伴うエネルギー障壁等を検討する必要がある。

Si(001) 表面上のテンプレートとして、この表面上に形成されるビスマス原子細線構造を検討した。ビスマス原子細線構造は幅 1.5nm 長さ 1 μ m でキックや欠陥構造が皆無など理想的な一次元構造である。本論文では、ビスマス原子細線形成により Si(001) 表面の XY 軸方向に異なった歪量を印加する事で、マンガンシリサイド結晶軸の内一軸を Si(001) 結晶表面 XY 軸の何れかの格子定数に合致し残りが僅かに合致しない状況を作る、新テンプレート技術を提案した。この状況が実現できれば、僅かに合致しない結晶軸方向の結晶成長が限定されて（長さが短くなり）、合致する結晶軸の結晶成長限定されないために（長さが長くなり）、一次元構造ができる。Si(001) 表面上にビスマス原子細線を形成する事により歪制御する提案は、マンガンシリサイド細線構造が作製できる事で実証された。マンガン系シリコン材料はスピントロニクスとして有力な材料候補である。シリコン結晶中に 0.005-0.015% の Mn ドープでの強磁性発現が実験的に報告され、更に高濃度 Mn δ ドーピング層を実現すれば強磁性が現れると理論上の予測がされている。シリコン結晶でスピントロニクスが実現できればスピン寿命の長さが 520ns (60K) と長い事など有利な点も明らかになっている。歪制御テンプレートなしでは、マンガンシリサイド細線は形成されない事から、細線構造形成には歪制御テンプレートが不可欠な事は明らかになっている。歪制御テンプレート技術が有効な基板温度範囲を調べた結果、400 $^{\circ}$ C から 520 $^{\circ}$ C と狭い範囲である事分かり、この温度範囲より低いとマンガンが複合欠陥構造を形成し、この温度範囲より高いと等方的な島状構造を形成する。この事から、歪制御テンプレートが、マンガンの異方的な拡散を実現している事や、マンガンシリサイド形成に最低温度がある事が示唆されている。

更に、作製したマンガンシリサイド細線の原子構造と電子構造は走査型トンネル顕微鏡観察と走査型トンネル分光測定により明らかにされている。電流電圧特性より、細線構造は約 0.67V のギャップを持つ半導体になっていること、更にバンドギャップ中には表面構造に起因する準位がフェルミ準位近傍に観察された。表面準位近傍での走査型トンネル顕微鏡観察から、マンガンシリサイド細線の表面構造は周期的構造になっている事が分かり、この点も併せて考慮して構造モデルを提唱した。このモデルでは、マンガンシリサイドのバルク構造を MnSi_{1.7} として仮定して、0.56nm 周期的構造を持つ表面構造モデルが容易に構築できた。得られた構造モデルから、作製したマンガンシリサイド細線は、今まで報告されている MnSi_{1.7} と同様にスピントロニクス特性を持っていると推測され、スピン FET のスピン注入電極として利用できる可能性がある。バンドギャップが細線構造では 0.4eV 程度と小さいため、従来問題になっていたバンドギャップのミスマッチを解消してスピン注入特性を改善できる可能性が高い。

以上、本論文では Si(111) 上のテンプレートとして、Si(111): 7x7 再配列構造上に形成する Al マジッククラスター構造の形成過程を明らかにできた事、Si(001) 表面上にビスマス原子細線を形成することにより歪制御テンプレートを形成する新手法を提案した事、この歪制御テンプレートはマンガンシリサイド細線構造が作製できる事で実証された事、作製したマンガンシリサイド細線構造の構造モデルの構築と電子構造がスピントロニクスに有効である事を明らかにした事、が特筆すべき点としてあげられる。

審査の結果の要旨

本論文では、まず、Si(111) 上のテンプレートとして、Si(111): 7x7 再配列構造上に形成する Al マジッククラスター構造の形成過程を明らかにされているが、かなり複雑な構造の変遷を走査型トンネル顕微鏡観察により昇温状態で系統的に追う事に成功している。そのため DFT 計算により比較する事が容易で、形成過程の途中経過を詳しく論じる事に成功した。

Si(001) 表面上にビスマス原子細線を形成することにより歪制御テンプレートを形成する新手法は、原子細線構造をそのまま利用する方法とは原理的に違うものである。シリコン表面にビスマス原子細線を形成す

ると、細線間に斥力が生じてシリコン結晶表面に歪が生じる。この斥力は細線周辺から欠陥構造が無くし、表面結晶の格子定数に僅かな違いが出るなど、材料プロセスに使える特徴が出る。本論文ではそういった点を予測しながら、歪制御テンプレートのアイデアをマンガンシリサイド細線構造で実証した。

更に、作製したマンガンシリサイド細線構造の走査型トンネル顕微鏡像観察と、トンネル分光測定から、構造モデルの構築に成功した。バンドギャップと構造モデルから、マンガンシリサイド細線が $\text{MnSi}_{1.7}$ 結晶をバルク構造として良いことが分かった。表面構造に特異な構造ができることにより、細線構造のバンドが 0.4eV 程度と小さくなる事から、スピン注入用の電極構造として最適な電子材料である事を明らかにした。

以上の点で本論文は高い価値を持つと評価する。

平成 24 年 2 月 14 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。