

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19206003

研究課題名(和文) シリコン結晶中への多元素重畳 δ ドーピング層の実現と量子情報処理への応用

研究課題名(英文) Novel delta doping technology with two or more dopants in silicon towards quantum information processing platform

研究代表者

三木 一司 (MIKI KAZUSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・グループリーダー

研究者番号：30354335

研究成果の概要(和文)：シリコン結晶中に多元素を重畳 δ ドーピングする手法として、特異な表面構造をドーピング源として利用し、瞬時レーザーアニールにより構造破壊無しで δ ドーピング層を活性化する、2段階手法を提唱した。特異な表面構造としてシリコン(001)表面上のビスマス原子細線を選択し、細線中元素をエルビウム元素に一部置換する事により、シリコン中への二元素重畳 δ ドーピングを実証した。瞬時レーザーアニールは欠を誘起するが、追加の炉低温アニールにより除去できた。この構造欠陥はGセンターと呼ばれるもので、光学的に利得がある可能性が示唆されている。Gセンターをレーザ材料として検討できるように、高濃度Gセンターのシリコン試料を作製する手法を提案し、エレクトロルミネッセンス発光の確認を行った。

研究成果の概要(英文)：A new technology that forms a δ layer with various elements dopants in the silicon, by combining two methods to dope elements with usage of characteristic surface structures and to move the doping atoms into substitutional sites to activate them by using a short laser annealing, was advocated. It was demonstrated that by choosing the bismuth atomic nanolines on the Si(001) surface as doping source, Bi atoms in the nanoline was partially changed into Er atoms, and both elements was doped into a δ layer in silicon crystal. Hybrid laser annealing, i.e., a serial combination of laser exposure and furnace annealing, is demonstrated to activate Bi donors that are δ -doped in Si. The photoluminescence reveals that the dense Bi atoms are activated so efficiently that an impurity band develops upon rapid radiation heating of the focused area close to the melting point of Si. The unintentional defects that are created thereby can be totally eliminated by subsequent furnace annealing at 390 °C. The unintentional defects were characterized to be the G-centers and they get a lot of attention due to new photonic material for laser application. We propose a new method of creating G-centers in a surface region with highly dense carbon atoms of up to $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, above the solubility limit of carbon atoms in silicon crystal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2008年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2009年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	31,100,000	9,330,000	40,430,000

研究代表者の専門分野：結晶成長

科研費の分科・細目：結晶工学

キーワード：結晶工学、結晶成長、半導体物性、量子コンピュータ、MBE・エピタキシャル

1. 研究開始当初の背景

今日の社会では情報通信の革新のために、交通制御などを扱うような複雑な問題进行处理する情報技術や、個人情報に完全に保護する通信技術が必要とされており、このような情報処理通信技術の実現には量子情報科学の活用が不可欠である。量子情報技術では、量子ビットと呼ばれる情報の担い手になる物理系が必要となる。この物理系は2つの等価状態を線形結合できる系であれば良いが、より現実的な系を探索する状況が未だに続いている。異種原子の局在電子状態を5-10nmの間隔で隣接配置した構造を達成する新たな技術が必要になってきている。

2. 研究の目的

異種原子の局在電子状態を隣接配置する手法として不純物ドーピング技術の拡張が考えられるが、実際にシリコン半導体デバイスで使用されているドーパントは原子半径の小さな元素である B や P に限られ、Bi や In などの大きな元素は殆ど利用されていない。これは、大きな元素の Si 結晶中における固溶限界は小さく、拡散係数が小さいことにより、熱平衡過程における高濃度ドーピングが困難であることに起因する。また、非平衡過程であるイオン注入法を用いた場合、点欠陥導入による結晶性の劣化が電子特性に影響を与え、後工程に結晶性回復を目的とした高温アニールが必要となり不純物分布の鈍化を引き起こす。ゆえに、シリコン結晶への原子半径の大きな不純物のドーピング法が確立されていないと言える。そこで我々は以上の問題点を解決するため、原子半径の大きなドーパントの一つである Bi の高濃度 δ ドーピング層を実現する新手法を提唱した。(1)Si 基板表面に形成される表面ナノ構造(Bi 原子細線構造)をドーパント源として利用し、Si 結晶中に高濃度で残留させる、(2)極短時間・高出力レーザーアニールとその際に導入される欠陥除去を目的とした低温アニールを組み合わせたハイブリッドレーザーアニールによりを用いて、高濃度で残留した Bi 不純物を活性化させる。この手法は、ビスマス原子細線中のビスマス原子を他元素に置換することにより複数元素不純物を重畳ドーピングできる手法でもある。この重畳ドーピング技術により、全光制御型量子情報処理が必要とされる、量子ビットと制御ビットの両者をシリコン結晶中に創製する道が拓かれたことになる。

3. 研究の方法

2元素重畳 δ ドーピングを、(1)シリコン系分子線エピタキシー装置を利用して実現し、不純物濃度等を制御する研究、(2)レーザーアニールと炉アニールを複合して、光学的・電氣的活性化する研究を系統的に行った。

4. 研究成果

特異な表面構造としてシリコン(001)表面上に自己組織的に形成するビスマス原子細線構造をとりあげ、細線中のビスマス元素の一部をエルビウム元素に置換する事により、シリコン中に両元素を重畳 δ ドーピングできることを実証した。図1にこの細線を使って δ ドーピングを行った結果を示すが、異種原子の混在は SIMS 分析により確認されている。異種元素の比率は、ビスマス細線の一部ビスマスをエルビウムに置換する際の条件(基板温度とエルビウムの蒸着量)で制御できる。 δ ドーピング技術と多元素重畳 δ ドーピング技術は、特許出願・取得した(特願 2008-530980、英国特許 GB2455464 及び米国出願番号 12/310,396)。

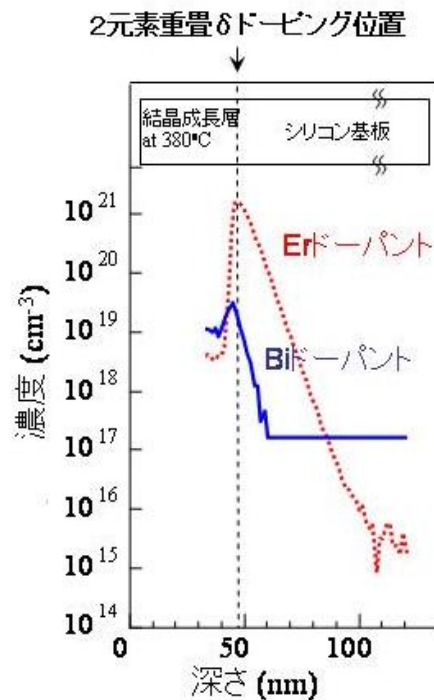


図1 Bi と Er の2元素重畳 δ ドーピングの例。50nm近傍にBi と Er の濃度ピークがあり、2元素の重畳ドーピングが実現していることが分かる。

重畳 δ ドーピング層の電気的・光学的活性化研究では、レーザーアニールに加えて低温アニール処理を合わせたハイブリッド手法が適切な事を見出した (図 2)。レーザーアニールは本研究の為に試作した装置で、100m/min の線速度で回転するターンテーブル上に基板を載せ、YVO₄ 固体レーザー (532nm, 18W) から、窒素雰囲気中で集光面積直径 10 μ m に照射して行い、照射レーザー出力は 5 ~ 9 W の範囲で可変した。各段階のアニールを施した後の Si 結晶中の Bi 不純物の状態をフォトルミネセンス (PL) 測定により評価した結果を図 2 (c) に示す。レーザーアニールを施した後の試料から得られたスペクトル中で、Bi 不純物準位の電子と価電子帯の正孔の再結合による PL ピーク (1022 meV) が観測された (図 2 (c))。このレーザーアニールではドーパントが活性化できると共に、アニール処理によって新たに欠陥が生成され、その後の炉アニールにより欠陥構造の大半が除去できる。さらに、低温アニールを施すことでレーザーアニール時に導入された欠陥からのピーク (G-line 等) が消滅した (図 3)。

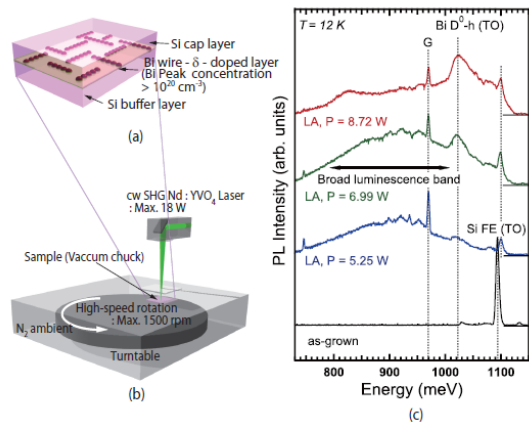


図 2 瞬間レーザーアニール装置の概要 (a) とビスマス δ ドーピング層の活性化のレーザーアニール出力依存性 (b)。(c) は作製試料の PL スペクトル。

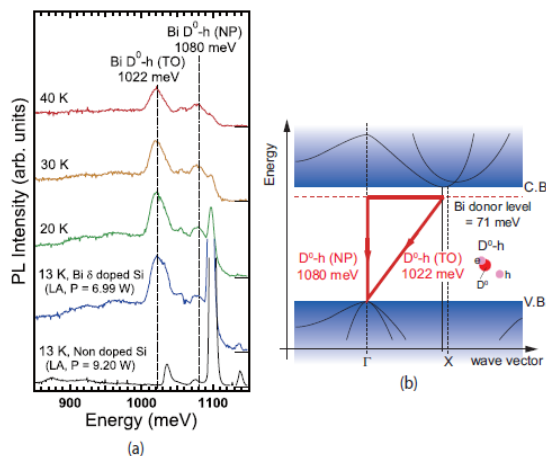


図 3 (a) レーザーアニール + 低温炉アニールを施した後の試料の PL スペクトル。(b) PL スペクトルの帰属の説明。

以上の結果より、活性な Si 結晶中の高濃度 Bi δ ドーピング層を、高出力・極短時間レーザーアニールと低温の炉を用いたアニールの組み合わせであるハイブリッドレーザーアニールを用いて実現した。本アニール手法は、局所配置された他の原子半径の小さな不純物の活性化にも適用可能である。

追加の炉低温アニールにより生成欠陥を除去できる事も示した。この構造欠陥は G センターと呼ばれるもので、光学的に利得がある可能性が示唆されている。レーザー等への検討を促進するため、高濃度 G センターの試料作製手法を提案し、エレクトロルミネセンス発光の確認に成功している。この結果については現在論文投稿中である。

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 19 件)

- ① Koichi Murata, Yuhsuke Yasutake, Koh-ichi Nittoh, Susumu Fukatsu, and Kazushi Miki, High-density G-centers, light-emitting point defects in silicon Crystal. *AIP Advanced* **1**, 032125, 2011. 査読有
- ② H.J. Liu, J.H.G. Owen, K. Miki, and Ch. Renner, Manganese silicide nanowires on Si (001). *J. Phys. Cond. Matter.* **23**, 172001, 2011. 査読有
- ③ Hongjun Liu, Jyh-Pin Choud, Run-Wei Li, Ching-Ming Wei, and Kazushi Miki Trimeric c precursors in formation of Al magic clusters on a Si(111)-7x7 surface. *Phys. Rev. B* **83**, 075405, 2011. 査読有
- ④ T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, "Auger recombination in Si_{1-x}G_x/Si quantum wells under high-density photoexcitation", *Phys. Status Solidi C* **8**, No. 3, 1049-105, 2011. 査読有
- ⑤ S. Kawabata, Y. Tanaka, and Y. Asano, "Atomic scale 0- π transition in a high-T_c superconductor/ferromagnetic-insulator/high-T_c superconductor Josephson junction", *Physica E* **43**, 722-725, 2011. 査読有
- ⑥ Martin Setvin, Veronika Brazdova, Kazushi Miki, and David R. Bowler Step structure of Si(110)-(16 \times 2) and adsorption of H₂O. *Physical Review B* **82**, 125421, 2010. 査読有
- ⑦ Hongjun Li, Run-Wei Li, Kazushi Miki. Initial adsorption of C₆₀ molecules on Si(111)-7 \times 7 surface with Al nanocluster array. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **8** 354-357, 2010. 査読有
- ⑧ Koichi Murata, Yuhsuke Yasutake, Koh-ichi Nittoh, Kunihiro Sakamoto, Susumu Fukatsu

- u, and Kazushi Miki Hybrid laser activation of highly concentrated Bi donors in wire- δ -doped silicon. *Applied Physics Express*. **3** 061302, 2010. 査読有
- ⑨N. T. Kinahan, D. E. Meehan, T. Narushima, S. Sachert, and J. J. Boland, and K. Miki, Site-specific evolution of surface stress during the room temperature oxidation of the Si(111)-(7 x7) surface, *Physical Review Letters* **103**, 146101, 2010. 査読有
- ⑩J Javorský, J. H. G. Owen, M Setvín and K Miki, Electronic structure of Bi lines on clean and H-passivated Si(100) *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 175006, 2010. 査読有
- ⑪T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, "Control of Auger Recombination Rate in Si_{1-x}Gex/Si Heterostructures", *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 013701-1-4, 2010. 査読有
- ⑫S. Kawabata, Y. Asano, Y. Tanaka, A. A. Golubov, and S. Kashiwaya, "Thermally induced 0- π phase transition in Josephson junctions through a ferromagnetic oxide film", *Physica C* **470**, 1496-1498, 2010. 査読有
- ⑬A. S. Vasenko, S. Kawabata, A. A. Golubov, and F. W. J. Hekking, "Dissipative current in SIFS Josephson junctions", *Physica C* **470**, 863-866, 2010. 査読有
- ⑭Kazuyuki Sakamoto, Martin Setvin, Kenji Mawatari, P. E. J. Eriksson, Kazushi Miki, and R. I. G. Uhrberg Electronic structure of the Si(110)-(16x2) surface: High-resolution ARPES and STM investigation *Physical Review* **B79** 045304, 2009 査読有
- ⑮Dong Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda, K. Saiki Alignment induced epitaxial transition in organic-organic heteroepitaxy *Physical Review Letters* **101**, 236103, 2008 査読有
- ⑯Diedrich A. Schmidt and Kazushi Miki Defective Continuous Hydrogen-Bond Networks: An Alternative Interpretation of IR Spectroscopy *ChemPhysChem* **9**, 1914 – 1919, 2008 査読有
- ⑰J. Gardener, J. H. G. Owen, K. Miki, and S. Heutz A scanning tunnelling microscopy investigation into the initial stages of copper phthalocyanine growth on passivated silicon surfaces *Surface Science* **18**, 1173-1177, 2008 査読有
- ⑱A. Bandyopadhyay, and K.Miki Fabrication of a memory chip by a complete self-assembly process using state-of-the-art multilevel cell (MLC) technology *Advanced Functional Materials* **18**, 1173-1177, 2008 査読有
- ⑲R.V. Belosludov, A.A. Farajian, H. Mizuseki, K. Miki and Y. Kawazoe Electronic and transport properties of bismuth nanolines for applications in molecular electronics *Physical Review B* **75**, 113411, 2007 査読有
- [学会発表] (計9件)
- ①村田晃一、安武裕輔、目塔光一、坂本邦博、深津晋、三木一司 シリコン結晶中の高濃度ビスマス不純物準位からのフォトルミネセンス 第70回応用物理学会 2010年9月17日、長崎大学
- ②村田晃一、安武裕輔、目塔光一、坂本邦博、深津晋、三木一司 シリコン結晶中の高濃度 δ ドーピング層ビスマス不純物のハイブリッドレーザアニール法による活性化 第70回応用物理学会 2010年9月16日、長崎大学
- ③Wataru Yashiro, Yoshitaka Yoda, Takashi Aratani, Akinobu Teramoto, Takeo Hattori, and Kazushi Miki Strain field under SiO₂/Si interface revealed by multiple X-ray diffraction phenomenon The Eleventh International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering (SXNS-11), July 17, 2010. Northwestern University, Evanston, Illinois, invited.
- ④安武 裕輔, 大村 史倫, 田名網 宣成, 村田 晃一, 三木 一司, 深津 晋 シリコン点欠陥 (G-center) 由来の狭帯域エレクトロルミネセンスとその温度依存性 2010年春季第57回 応用物理学関係連合講演会 2010年3月19日、東海大学
- ⑤Martin Setvín, Kazuyuki Sakamoto, Kazushi Miki, Spatially resolved STS on Si(110)-16x2, 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-10) 2009年9月22日 Granada, Spain
- ⑥J. Javorský, Kazushi Miki, James Owen, David Bowler, Electronic structure of Bi lines on clean and H-passivated Si(100) 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-10) 2009年9月22日 Granada, Spain
- ⑦Kazushi Miki, Novel delta doping technology with two dopants in silicon towards quantum information processing platform, JSPS (Japan Society of Promotion of Science) & RFBR (Russian Foundation of Basic Science) Joint Laboratory of interdisciplinary research SB RAS (Siberian Branch of Russian Academy of Sciences) and Tohoku University: Russian-Japanese workshop (review conference) "State of materials research and new trends in material science" 2009年8月3

日 RFBR (Russian Foundation of Basic Science), Novosibirsk

- ⑧ Kazushi Miki, Kazuyuki Sakamoto, Martin Setvin, Kenji Mawatari, P. E. J. Eriksson, and R. I. G. Uhrberg Photoemission and scanning tunneling microscopy studies on the Si(110)-(16×2) surface The Symposium on Surface and Nano Science 2009 (SSNS'09) 2009年1月17日 Shizukuishi
- ⑨ 三木一司 Novel delta doping process of two or more elements in Si: usage with a surface atomic nanoline as a starting material SYMPOSIUM ON SURFACE SCIENCE 2008 2008.3.3 St. Christoph am Arlberg, Austria

[図書] (計1件)

深津晋、よくわかる最新薄膜の基本と仕組み
図解入門、秀和システム、211頁、2011年1月

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称：半導体とその製造方法
(SEMICONDUCTOR AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME)

発明者：三木一司、八木修平、日塔光一、坂本邦博

権利者：物質・材料研究機構、産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2008-530980 (PCT /JP2007 /066584
からの移行)

出願年月日：2007.8.27

国内外の別：国内

名称：半導体とその製造方法
(SEMICONDUCTOR AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME)

発明者：三木一司、八木修平、日塔光一、坂本邦博

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：米国出願番号 12/310,396 (PCT /JP2007
/066584 からの移行)

出願年月日：2007.8.27

国内外の別：海外 (米国)

○取得状況 (計1件)

名称：半導体とその製造方法
(SEMICONDUCTOR AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME)

発明者：三木一司、八木修平、日塔光一、坂本邦博

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：GB2455464

取得年月日：2011.6.29

国内外の別：海外 (英国)

6. 研究組織

(1)研究代表者

三木 一司 (MIKI KAZUSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機
センター・グループリーダー

研究者番号：30354335

(2)研究分担者

日塔 光一 (NITTO KO'ICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機
センター・研究業務員

研究者番号：20421414

坂本 邦博 (SAKAMOTO KUNIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・エレクト
ロニクス研究部門・主幹研究員

研究者番号：50357109

川畑 史郎 (KAWABATA SHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシス
テム研究部門・主任研究員

研究者番号：60199164

深津 晋 (FUKATSU SUSUMU)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：60199164

(3)連携研究者

なし