

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656380

研究課題名(和文) 超高密度転位構造を利用した磁気機能デバイスの探索

研究課題名(英文) Basic studies for magnetic functional silicon devices utilizing highly dislocated structures

研究代表者

米永 一郎 (Yonenaga, Ichiro)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20134041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000 円、(間接経費) 900,000 円

研究成果の概要(和文)：半導体結晶での欠陥-不純物反応に関する知識を基盤として、シリコン結晶中に高密度に導入された転位欠陥に沿って強磁性不純物のナノ構造複合体を形成し、磁気機能性を有する新しいデバイスを構築するための基礎研究を進めた。高密度の転位を有すシリコン結晶の表面からMn不純物を拡散侵入させることで、厚さ約1  $\mu$ mのMnSi<sub>1.75</sub>の合金層が有効に形成されることが見出された。

研究成果の概要(英文)：Development of nano-clusters with ferromagnetic impurities along a dislocation in silicon was attempted in order to explore a new magnetic device according to the established knowledge of defect-impurity interaction in semiconductors. MnSi<sub>1.75</sub> layers with a thickness of about 1 micron were formed in the surface region of heavily-dislocated Si.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：半導体物性 転位ナノ物性 物性制御 金属不純物

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 従来半導体中の転位はその固有の電気的特性がデバイス機能の障害となるためその排除が主題であったが、今日注目されている転位欠陥工学はその転位のひずみ場に集積した不純物との反応生成物を光・電子機能の源として利用するものである。イギリス・サリー大学のグループ[1]は積層欠陥を伴う転位ループに集積させた FeSi や Er 不純物の複合体からの発光を LED 素子として使用することができることを報告した。しかし、未だにその発光強度は低く、実用に向けて更なる技術開発が必要である。

(2) 本研究者はこれまで半導体の欠陥の解明を目標として、シリコンや窒化ガリウム等での転位の運動特性を、さらに酸素やボロン、砒素などのドーパントなど各種不純物との反応を解明してきた[2,3]。それらは高品質の半導体結晶の育成やデバイス加工技術に利用されている。さて、シリコンは磁場の影響を受けない、磁気特性とは無関係な材料の典型とされているが、我々は転位に対する磁場効果の解明において酸素不純物の転位への集積が磁場中で促進されることを見出した[4]。

(3) そのような研究を通じて、転位および転位-不純物反応を新機能として利用すること、すなわち、転位に磁性不純物を集積させることで磁気機能性を発現させる可能性が認識されるようになった。これは強磁性体のシリコンへの埋め込みとも云えるが、このような磁気特性を有するシリコンデバイスの実現は、電子、光機能にさらに複合した新しい機能デバイスを可能とするものであり、それは学術および産業において著しいインパクトと方向性をもたらすと考えられた。

#### 引用文献

[1] W-L. Ng, M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao and K. P. Homewood, An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode, *Nature* **410**, 192-195 (2001).

[2] I. Yonenaga, hardness, yield strength, and dislocation velocity in elemental and compound semiconductors, *Mater. Trans.* **46**, 1979-1985 (2005).

[3] I. Yonenaga, Y. Ohno, T. Taishi and Y. Tokumoto, Recent knowledge of strength and dislocation mobility in wide band-gap semiconductors, *Physica B* **404**, 4999-5001 (2009).

[4] I. Yonenaga and K. Takahashi, Effect of magnetic field on dislocation-oxygen impurity interaction in silicon, *J. Appl. Phys.* **101**, 053528 (13) (2005).

### 2. 研究の目的

(1) 本研究は半導体シリコンに塑性変形によって高密度の転位を制御して導入し、そこに磁性不純物を優先的に集積させ、さらに結晶の固有不純物との相互反応により強磁性

のナノ構造複合体を形成し、それによって磁気機能性を有する新しいデバイスを構築することを目的とした。

(2) 研究で得られる成果は、①材料科学の観点では、(a)塑性変形によって転位組織を形成し、(b)その転位上への不純物を所定の濃度で拡散させ、(c)転位上での不純物ナノ構造体を形成するための基盤的知識の確立、②物性物理学では、転位上で形成されるナノ構造体の物性発現に関する構造学的解明、③半導体産業においては、従来デバイスに対して負とされていた転位と重金属不純物を逆に有効に利用した新しいデバイスの実現となることが想定された。

### 3. 研究の方法

上記目的に対して、(1)バルク結晶のチョクラルスキー成長法による高濃度の強磁性不純物の導入と(2)強磁性不純物の拡散法による転位でのナノ構造体の形成を試行した。同時に、(3)各種金属不純物と転位や結晶粒界との反応による複合体形成に関する基礎的研究を進めた。

### 4. 研究成果

(1) 磁性不純物添加バルク状シリコン結晶の育成

チョクラルスキー法により、最大濃度  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の Mn 不純物を固溶する 1 インチ径のバルク結晶が育成した。図 1 はその一例でシリコン 50 g に対し 1 g の Mn を添加した融液から育成した単結晶である。ただ、その結晶の電気的特性は 10K から室温の範囲で Hall



図 1. Mn を高濃度に添加した融液から育成した単結晶。

係数法によって高純度結晶との違いは見いだせず、また SQUID による磁化測定でも、図 2 に示すように、自由電子による常磁性に留まり、Mn に起因する強磁性特性を見出すには至らなかった。その理由として、シリコン結晶育成における Mn の平衡分配係数が  $1 \times 10^{-5}$  と非常に小さく、固溶限も  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  にすぎず、一方シリコンの融点近傍での蒸気圧が  $1 \times 10^3 \text{ Pa}$  と非常に高く、そのため育成結晶中へは Mn が固溶しないためであろうと考えられる。しかし、同種の結晶育成実験で、Cu、Pb、Sn 等の特異な不純物を固溶する結晶の育成に成功し、それら不純物の結晶欠陥

である粒界への集積現象を解明する機会となった。

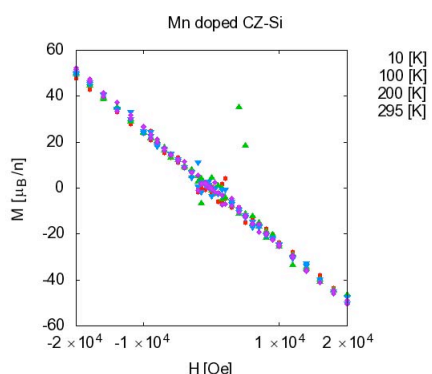


図 2. Mn を高濃度に添加した融液から育成した単結晶の磁気特性。

## (2) 拡散法による磁性不純物の導入と複合体の形成

素材シリコン結晶より切り出した試料 ( $3 \times 3 \times 11 \text{ mm}^3$ ) を圧縮変形装置により温度  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、変形速度  $0.05\sim 0.1 \text{ mm/min}$  で塑性変形させることで高密度転位導入試料を作製した。その後(112)面に平行に切り出したシリコン試料の表面に Mn を真空蒸着した後、蒸着面同士を重ね合わせて減圧下で  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  で 50 時間、熱処理することで磁性不純物である Mn を拡散侵入させた。その Mn を拡散侵入させたシリコン試料表面を傾斜研磨することで表面からの深さ方向での変化を約 10 倍に拡大し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察および波長分散型 X 線分析 (WDX) による深さ方向での Mn 濃度分布を測定した。

塑性変形によりシリコン試料に導入された転位の密度は Sirtl エッチング法により、 $10^8\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$  であることが確認された。Mn を拡散させた高密度転位を有するシリコン試料について、 $5^\circ$  傾斜研磨面の表面近傍での反射電子線像 (BEI) を図 3 に示す。左側の灰色部分が Mn を蒸着させた表面であり、右側の暗灰色部分が Si 結晶内部である。これらの境

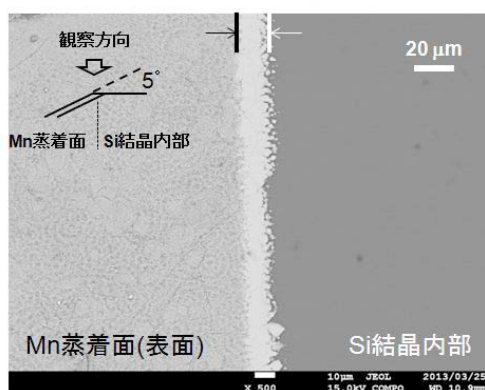


図 3. 高密度に転位を含むシリコン試料の表面から Mn を拡散侵入させた後、 $5^\circ$  の斜め研磨を施した試料の断面の反射電子線像。

界において、厚さ  $10 \text{ mm}$  程度の灰白色の高濃度 Mn 領域が観察される。また、表面から深さ方向への WDX 線分析から得られた Mn の濃度プロファイルを図 4 中の●印で示す。図から分かるように、WDX による測定結果から Mn 濃度が約  $35 \text{ at}\%$  と見積もられ、さらに X 線回折ピークおよび電子回折評価から、高密度に転位が導入され、さらに Mn を拡散させたシリコン試料においては、組成比  $\text{MnSi}_{1.75}$  の合金層が  $1 \text{ mm}$  程度の厚さで形成されていることが見出された。対照実験として無転位 Si 試料を用いて同条件で行った結果 (図 4 の□) では形成された  $\text{MnSi}_{1.75}$  の合金層の厚さが  $\sim 0.2 \text{ mm}$  にすぎないことから、高密度の転位の存在によって  $\text{MnSi}_{1.75}$  合金層の厚さを厚くすることができることが分かる。以上の結果から、転位を導入した Si 試料では、表面だけではなく、転位に沿ったパイプ拡散を通じて Si 内部への Mn の拡散が促進

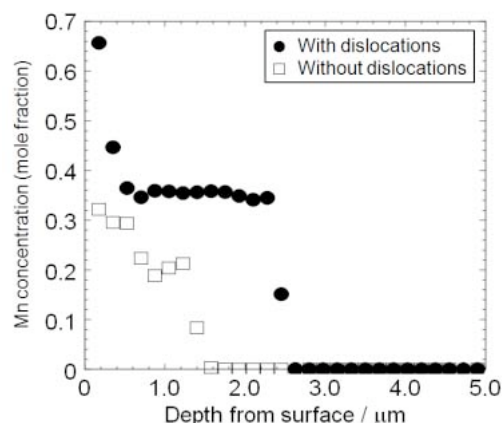


図 4. 高密度に転位を含むシリコン試料の表面から Mn を拡散侵入させた Si 試料 (●) とおよび無転位 Mn 拡散 Si 試料 (□) の試料深さ方向での濃度プロファイルの比較。

されることで、結果として  $\text{MnSi}_{1.75}$  合金層の拡大を生じたのではないかと考える。また、表面層に Sb 不純物を同時に蒸着させるとその形成が促進される特徴が見出された。それら試料の磁化特性について、最終的な評価を現在進行中である。

## (3) 各種金属不純物と転位や結晶粒界との反応による複合体形成

各種の不純物金属は格子欠陥と反応することで欠陥上に特異な不純物複合体を形成する。ここでは、特徴的な拡散法による Cu ナノ複合体の形成について記す。

各種不純物を固溶する p 型のシリコン試料に対して、銅不純物を表面に蒸着させた試料を  $900\sim 730 \text{ }^\circ\text{C}$  において 100 時間、真空中で熱処理した。その中で、ボロンないしガリウムを  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度で固溶する結晶で、 $\{112\}$  面に沿った厚さ  $5 \text{ nm}$  程度で、大きさが数  $10 \text{ nm}$  以上になる平面状の欠陥が形成された。この欠陥は n 型不純物を固溶する結晶では見出されなかった。これらの欠陥の結晶

学的特性が電子顕微鏡観察と X 線組成分析から BCC 構造の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  であることが分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① I. Yonenaga, T. Taishi, K. Inoue, R. Gotoh, K. Kutsukake, Y. Tokumoto and Y. Ohno, Czochralski growth of heavily tin-doped Si crystals, J. Crystal Growth 査読有, 2014, **395**, 94-97
- ② K. Inoue, T. Taishi, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, Y. Ohno, T. Ohsawa, R. Gotoh and I. Yonenaga, Czochralski growth of heavily indium-doped Si crystals and co-doping effects of group-IV elements, J. Crystal Growth 査読有, 2014, **393**, 45-48.
- ③ I. Yonenaga, Y. Ohno, Y. Tokumoto and K. Kutsukake, Dislocation activities in Si under high-magnetic-field, Proceedings of 4th International Conference on Fundamental Properties of Dislocations, 査読有, 2013, pp. 29-32.
- ④ Y. Ohno, K. Inoue, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, I. Yonenaga, N. Ebisawa, H. Takamizawa, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida and S. Takeda, Three-dimensional evaluation of gettering ability of  $\Sigma 3\{111\}$  grain boundaries in silicon by atom probe tomography combined with transmission electron microscopy, Appl. Phys. Lett. 査読有, 2013, **103**, 102102 (1-4).
- ⑤ K. Inoue, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, Y. Ohno and I. Yonenaga, Growth of Heavily Indium doped Si Crystals by Co-Doping of Neutral Impurity Carbon or Germanium, Key Engineering Materials, 査読有, **508**, 2012, 220-223.
- ⑥ Y. Ohno, Y. Tokumoto and I. Yonenaga, Doping effects on the stacking faults in silicon crystals, Thin Solid Films, 査読有, **520**, 2012, 3296-3299.
- ⑦ Y. Ohno, Y. Tokumoto, H. Taneichi, I. Yonenaga, K. Togase and S. Nishitani, Interaction of dopant atoms with stacking faults in silicon, Physica B, 査読有, **407**, 2012, 3006-3008.

[学会発表] (計 14 件)

- ① 大野裕、井上海平、沓掛健太郎、米永一郎、海老澤直樹、高見澤悠、清水康雄、井上耕治、永井康介、シリコン中における  $\Sigma 9\{114\}$  粒界と不純物の相互作用、日本物理学会 2014 春、2014.3.27-30、平塚。
- ② 後藤頼良、大野裕、米永一郎、高密度に転位を導入した Si 結晶への Mn 拡散による MnSi 合金層形成、第 43 回結晶成長国内会議、2013.11.6-8、長野。
- ③ Y. Ohno, K. Inoue, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, I. Yonenaga, N. Ebisawa, H. Takamizawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai,

- H. Yoshida and S. Takeda, Three-dimensional impurity distribution at  $\sigma\text{-}3\{111\}$  grain boundaries in Si by atom probe tomography combined with transmission electron microscopy, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013.11.4-8, Tsukuba (Japan).
- ④ K. Inoue, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, Y. Ohno and I. Yonenaga, Growth of heavily indium doped Si, The 19th American Conference on Crystal Growth, 2013.7.21-26, Keystone (USA).
- ⑤ Y. Ohno, K. Inoue, K. Kutsukake, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, H. Yoshida, S. Takeda, R. Taniguchi and S. R. Nishitani, Cu precipitation in CZ-Si crystals heavily doped with p-type dopant, The 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013.7.14-19, Chiba (Japan).
- ⑥ 後藤頼良、沓掛健太郎、徳本有紀、大野裕、米永一郎、塑性変形 Si 結晶における転位を応用した不純物拡散挙動の研究、東北大学研究所連携プロジェクト平成 24 年度報告会、2013.2.5、仙台。
- ⑦ K. Inoue, Y. Ohno, K. Kutsukake, Y. Tokumoto and I. Yonenaga, Czochralski growth of highly In doped Si -Effect of co-doping of C and Ge-, 7th International Workshop on Modeling of Crystal Growth, 2012.10.28-31, Taihei (Taiwan).
- ⑧ I. Yonenaga, Y. Ohno, Y. Tokumoto and K. Kutsukake, Dislocation Activities in Si under high-magnetic-field, 4th International Conference on Fundamental Properties of Dislocations, 2012.8.27-31, Budapest (Hungary).
- ⑨ Y. Ohno, T. Ohsawa, K. Inoue, K. Kutsukake, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, H. Yoshida, S. Takeda, R. Taniguchi and S. R. Nishitani, Formation of BCC- $\text{Cu}_3\text{Si}$  in CZ-Si, 14th International Conference on Extended Defects in Semiconductors, 2012.6.24-29, Thessaloniki (Greece).
- ⑩ Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, K. Togase and S. R. Nishitani, Interaction energy of dopant atoms with stacking faults in Si, The European Materials Research Society Spring Meeting, 2012.5.14-18, Strasbourg (France).
- ⑪ 大澤隆亨、大野裕、徳本有紀、沓掛健太郎、井上海平、米永一郎、高濃度ボロン添加シリコンにおける銅析出物の形成について、日本物理学会 2012 春季大会、平成 24 年 3 月 24 日、西宮。
- ⑫ 大澤隆亨、大野裕、太子敏則、徳本有紀、成田一生、井上海平、米永一郎、高濃度ボロン添加シリコンにおける銅析出物の研究 その 2、日本物理学会 2011 秋季大

会、平成 23 年 9 月 21-24 日、富山。

- ⑬ Y. Ohno, Y. Tokumoto, H. Taneichi, I. Yonenaga, K. Togase and S. Nishitani, Interaction of dopant atoms with stacking faults in Si, 26th International Conference on Defects in Semiconductors, 2011.7.17-22, Nelson (New Zealand).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

米永 一郎 (YONENAGA ICHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：20134041

### (2) 研究分担者

大野 裕 (OHNO YUTAKA)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：80243129  
徳本 有紀 (TOKUMOTO YUKI)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：20546866