

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 26 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246017

研究課題名(和文)次世代シリコンデバイス機能創出のためのドーパントの多様化

研究課題名(英文)New Dopants for Creation of Next Generation Functional Silicon Devices

## 研究代表者

三木 一司 (MIKI, Kazushi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：30354335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：LSI技術では、シリコン結晶の一部をドーパント原子に置換してキャリア源として利用されてきた。近年研究が盛んになって来た量子情報処理デバイスやスピントロニクスデバイスの開発には、シリコン結晶中の一部を磁性不純物原子に置換してスピン源としての利用が不可欠となる。

本研究では、ナノ構造の特異性を活用して、高濃度のスピン源不純物ドーピング技術の基盤技術を確立した。高濃度のドーピングはビスマスとマンガンを実現できた。前者は10K程度での利用に限定されるが、多くの研究機関でシリコン結晶中ビスマスドーパントが検討されているように有望な量子情報プラットフォーム候補である。

研究成果の概要(英文)：In the Si LSI technology, substitutional structures of the dopant atoms into the silicon crystal as ionized local electronic states have been used to be carrier sources. For development of quantum information processing devices and spintronics devices which become now popular topics, substitutional structures of the heavy metal atoms into the silicon crystal as ionized or not ionized local electronic states should be a need to be spin sources.

By utilizing the specificity of heavy metal nanostructures, the research and development of high concentration of spin source impurities doping was carried out. High concentration in the spin source impurities -doped was achieved for bismuth and manganese elements. The results of this study, the high concentration impurity doping technique of bismuth and manganese, is expected to be seeds for creating a new silicon-based spintronic devices.

研究分野：結晶成長

キーワード：ドーパント エピタキシャル成長 ナノ構造 EXAFS

### 1. 研究開始当初の背景

これまでシリコン半導体デバイス技術は微細加工技術とともにLSIの高速化、高密度化などで著しく発展を遂げてきた。シリコン結晶は電子のスピン拡散長が長いなど有利な点を持ちながら化合物半導体に比べてスピントロニクス分野で劣勢である。

これまでのLSI技術では、シリコン結晶中へドーパント原子を置換位置に配置することで局所電子状態を導入し、更にイオン化する事によりキャリアを発生させる源として長年に亘り利用されてきた。近年研究が盛んになって来た量子情報処理デバイスやスピントロニクスデバイスの開発には、キャリア源に加えてスピン源としてのマンガン等磁性不純物の局所電子状態の導入技術が必要不可欠となる。スピントロニクスデバイスを例に必要とされている電極形成技術を整理してみる。スピンFET及びスピンMOSFETで重要となる、スピン注入・検出電極部の技術トレンドは3つに分類できる。(1)鉄等の磁性電極を形成する場合には、シリコンとの界面に障壁層が必要となり、例として金属との接触に $n^+$ 層ドーピングした構造が検討されている。(2)磁性元素を含むナノ構造を埋め込むグラニューラー構造と電極のヘテロ構造では、ナノ構造の作製と共に $n^+$ 層ドーピング層の形成が必要である。(3)マンガン等の磁性不純物をキャリア媒介として磁性を発現する場合には、高濃度の磁性不純物とキャリア不純物が必要となる。総括すると、次世代スピントロニクスデバイスで求められるプロセス技術は、高濃度の不純物ドーピング技術、かつ磁性源とキャリア源の二元素の共ドーピング技術、である。

### 2. 研究の目的

本研究では、シリコン結晶中で局所電子状態形成するドーパントの元素の種類を拡張し、シリコン結晶半導体を母体としたスピン

トロニクスに貢献する。具体的には、申請者のレーザアニールと組み合わせた多元素重畳ドーピング法の実績を活かして、局所電子状態形成する元素種を拡張し、スピン注入電極等を実現するプロセスの基盤技術を構築する。

### 3. 研究の方法

シリコン結晶を利用したスピントロニクスデバイスに向け、局所電子状態導入(ドーピング技術)目的としたプロセス開発を行う。ドーピング技術は、申請者が開発した重畳ドーピング法(日米英特許成立済)を拡張して研究開発する。図1右に示す様に、分子線エピタキシー装置内で、シリコン結晶表面に磁性不純物元素ナノ構造を形成し、磁性不純物元素ナノ構造をシリコン層に埋め込み、その後アニール処理を施すことで磁性不純物元素をシリコン結晶中の置換位置に配置する。この研究を通じて、放射光EXAFS等を利用して不純物元素ナノ構造の構造解析や、不純物元素ナノ構造周辺の局所構造の変化を捉える微視的視点の構造解析を取り入れて、電氣的・光学的特性評価と併せてドーピングプロセスを学理的に研究する。

研究の流れとしては、(i)磁性不純物、非磁性不純物に利用可能な表面超構造をドーパント源として探索、(ii)探索されたドーパント源を利用したドーピング技術の確立、(iii)確立したドーパント技術を用いてデバイス機能の検証を行う。

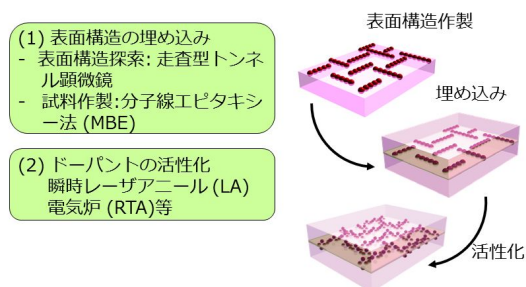


図1 研究方法の概要。

#### 4. 研究成果

(1) マンガンナノ構造のドーピング技術  
マンガン原子は Si (001)表面上に室温では鎖状構造を形成し一次元的な構造を形成し、量的には 1/2 原子層までのマンガン原子を表面に堆積が可能である (図 1)。

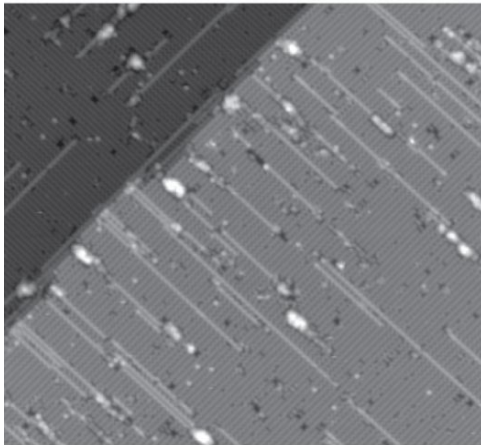


図 2 Si(001)表面上 Mn 鎖構造の STM 像.

マンガンナノ鎖構造を室温でシリコン層 100nm 中に埋め込み、アニールを実施したものと実施しないものを、蛍光 EXAFS 測定により得た動径分布関数スペクトルで評価した。蛍光 EXAFS 測定はアンジュレータ設置のスプリング 8 BL37XU で、試料は斜入射配置で、19 素子固体検出器を検出器として測定を行った。1/2ML のマンガンでも十分検出が可能で、アニール後の試料についてもスペクトルを得ることができる。リファレンス試料は Mn, MnSi 及び  $Mn_4Si_7$  の 3 つを用いた。シリコン結晶中ドーピングで最も難しい点は、シリサイド化を回避する事で、通常元素は殆どシリサイドを形成する。マンガンもその典型例の一つで、アニール無しの試料に比べると 400 °C でシリコン結晶成長したもの、常温シリコン結晶成長後に 900 °C アニールしたものの順で 0.26nm 辺りのピークが出現し増大している事が分かる。マンガン不純物は、高濃度キャリアドーピングしたシリコン層上に室温でドーピングして、薄いシリコン層状に電極を形成するのに最適である。

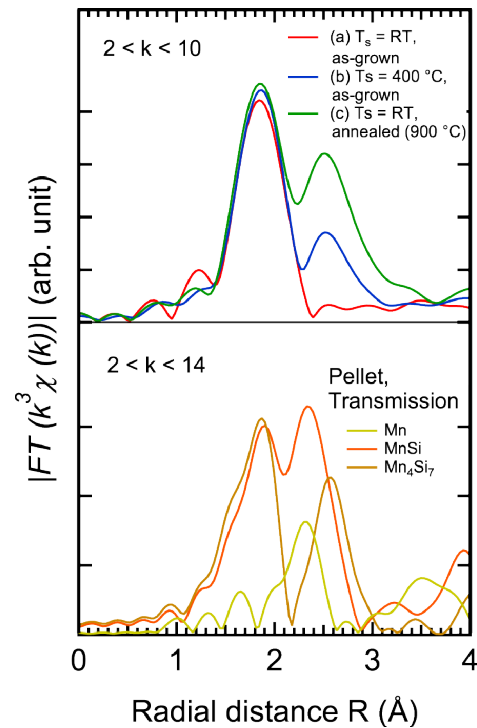


図 3 Mn 鎖構造を埋め込んだ試料の EXAFS による動径分布関数評価

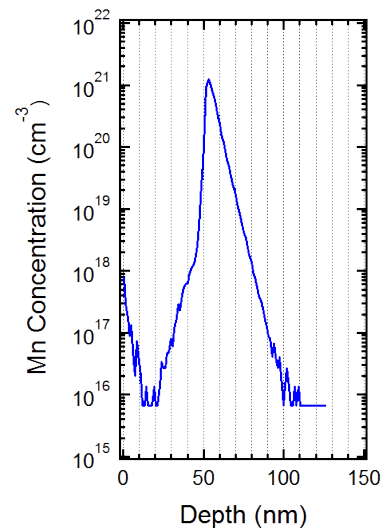


図 4 Si(001)表面上の Mn 鎖構造を 100nm のシリコン層中に埋め込んで、Mn ドーピング層にした試料の SIMS プロファイル.

この構造であれば、透過電子顕微鏡で非常に平坦な界面構造が形成されている事が確認され、ホール測定評価ではマンガンは p 型キャリアとして振舞い  $10^{14}$  程度のキャリア密度が発生している。又、キャリア密度は大きな磁場依存性を示す。

(2) ビスマスナノ構造のドーピング技術

Si cap layer	
(i)	400 °C, w/ Bi surfactant
(ii)	RT, w/o surfactant

※ Removal of surface segregation layer in chemical way

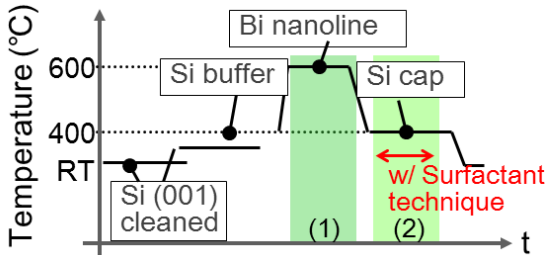


図5 Si(001)表面上のBi細線を用いたドーピングプロセスの概要.

ビスマス原子はSi(001)表面上に600近傍で幅1.5nmの原子細線構造を形成する。このナノ構造を利用したシリコン結晶中へのドーピング技術は本研究を前から検討を始めていた。このドーピングには一つの大きな謎がある。その謎は、フォトルミネッセンスを利用した光学的評価では、ドーパントの活性化は1100もの高温が必要と言う点である。一方で、電気的特性評価では、Biをイオン注入したシリコン結晶では300で活性化するとの報告があり、300と1100のアニール温度の乖離は余りに大きく、何が起きているか不明であった。通常、ドーピングの研究は、デバイスとしてキャリアを利用するために、電気的特性が最も重要であるが、電気的特性は欠陥、結晶性、界面構造など微妙な事で大きく変化する為に、何が起きているかが分からないことが多い。本研究では、マンガンドーピングの研究と同様に、蛍光EXAFS測定を用いて、ビスマス原子細線近傍の局所構造の変化を捉えることで、この微妙な変化の本質を探ることに成功した。蛍光EXAFS測定用の試料は、図5に示すように、主試料としては2つの構造を作製した。何れも、シリコン(001)表面を超高真空中で清浄

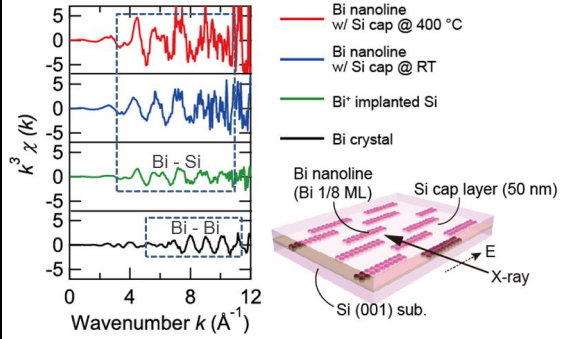


図6 Bi細線を埋め込んだ試料のEXAFSによる振動信号スペクトル評価.

化しシリコンバッファ層を100nm積層し、600でBi原子細線を形成する。その後、一方の試料は400の基板温度にし、1MLのビスマスを成長後、このビスマスをサーファクタント層としてシリコン層を100nm成長した。もう一方の試料は室温に冷却し、その後シリコン層を100nm成長した。蛍光EXAFSの振動スペクトルを図6に示す。蛍光EXAFS測定はアンジュレータ設置のスプリング8BL37XUで、試料は斜入射配置で、19素子固体検出器を検出器として測定を行った。18MLのビスマスでも十分検出が可能で、アニール後の試料についてもスペクトルを得ることができた。リファレンス試料はBi、シリコン結晶中にビスマスをイオン注入した試料を用いた。

蛍光EXAFS測定で得たデータから、室温でほぼ半分のビスマス原子細線が破壊されて、400ではほぼ全てが破壊されている事が推定できる。図7に可能なビスマスの局所構造

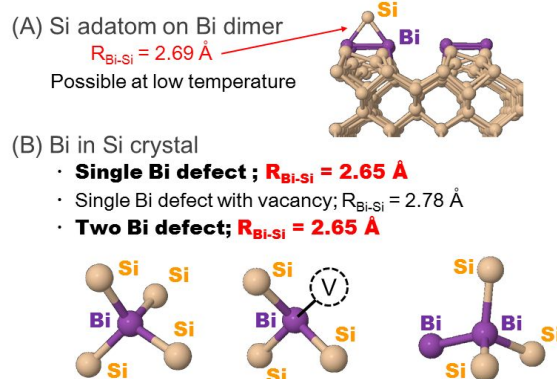


図7 Bi-Si構造のモデル.

モデルを示すが、図 7(B)に示す左二つの構造の何れかである可能性が高い。

この実験結果を基にして、ビスマス原子の活性化温度を最適化する実験を行ったところ、400-600 の範囲のアニールが最適で、この温度より低いとキャリア密度が低く、この温度範囲を超えるとキャリアが n 型から p 型に変わる。p 型になることは、図 7(B)中央の構造で説明できる。空孔がある場所の Bi には電子が 2 個入り、シリコン側にはダングリングボンドが一個発生する為に電子が一個捕捉されることになり p 型になる。400-600 の温度範囲は、ビスマス細線形成後に、室温でシリコン層を堆積後にアニールする場合でも、結晶成長する際の基板温度として使っても差は無かった。

この結果から、アニール温度の謎を説明可能である。ビスマス原子は 400 で十分に電氣的に活性化しており、700 ではビスマスの局所構造のうち p 型になるものが優勢になるが、n 型のものも残っており、欠陥等が高温アニールで除去されるのが 1100 で、このアニール温度では光学的にも活性化された状態になる。

### (3) マンガン及びビスマスのナノ構造のドーピング技術を用いたデバイス

マンガンについては異常磁気効果が低温で認められ、磁気抵抗の基板温度依存性と磁場印加方向依存性を取得して、デバイス化を行っている。論文公表後にデータ公表の予定である。

## 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 17 件)

1. Selective Two-Photon-Absorption-Induced Reactions of Anthracene-2-Carboxylic Acid on Tunable Plasmonic Substrate with Incoherent Light Source, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15 (2015) 1171-1179 (9 pages). DOI: 10.1166/jnn.2015.9501  
Francesca Pincella, Katsuhiro Isozaki, Tomoya Taguchi, Yeji Song, and Kazushi Miki. 査読有
2. Degenerate electronic structure of reconstructed MnSi<sub>1.7</sub> nanowires on Si(001) *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 09500 (5 pages). DOI:10.1088/0953-8984/24/9/095005.  
H.J. Liu, J.H.G. Owen, K. Miki. 査読有
3. Characterization of highly concentrated Bi donors wire-doped in Si. *Japanese Journal of Applied Physics* 51 (2012) 11PE05 (4 pages). DOI: 10.1143/JJAP.51.11PE05. Koichi Murata, P´eter Lajos Neumann, Tamotsu Koyano, Yuhsuke Yasutake, Koh-ichi Nittoh, Kunihiro Sakamoto, Susumu Fukatsu, and Kazushi Miki. 査読有
4. Enhanced Catalytic Activity of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles, *Advanced Materials* 24 (2012) 6462-6467. DOI: 10.1002/adma.201202979. Tomoya Taguchi, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki. 査読有
5. Thermoelectric Properties in Transparent-Conductive Cerium-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 10 (2012)

471-475 (Proceedings of the International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6)). Natsuki Mori, Jun-ichi Ueno, Yusuke Uesugi, Kazushi Miki. 査読有

6. Mn Silicide Nanowires on the Si(001)-2×1 Surface Having Anisotropic Strain Fields with Bi Nanolines *ECS Trans.* 50 (2012) 17-23. doi:10.1149/05006.0017ecst (Proceeding of ECS 222nd meeting, Honolulu, Hawaii, October 7, 2012 - October 12, 2012, Low-Dimensional Nanoscale Electronic and Photonic Devices 5 -and- State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors 54 (SOTAPOCS 54), Editor(s): P. C. Chang, L. J. Chou, M. Suzuki, M. E. Overberg, J. H. He). Kazushi Miki, Hongjun Liu and James H. G. Owen. 査読有

他 11 件

〔学会発表〕(計 71 件)

1. Fluorescence XAFS investigation on Bi wire-delta-doping into Si crystal Symposium on Surface and Nano Science 2016 (SSNS '16), Furano, Sapporo, Kazushi Miki, Koichi Murata, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, and Yasuko Terada. 2016 年 1 月 15 日
2. IV族半導体へのMn ドーピング：界面ナノ構造の利用、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス（平塚市）村田 晃一、三木一司、新田 清文、金澤 孝、坪松 悟史、日塔 光一、坂田 修身、寺田 靖子、宇留賀 朋哉 2015年 3月13日。
3. 界面ナノ構造を利用したIV族半導体への Mn ドーピング、応用物理学会2014秋季

講演会、北海道大学(札幌市)、三木一司、村田 晃一、新田 清文、坪松 悟史、金澤 孝、坂田 修身、寺田 靖子、宇留賀 朋哉 2014年9月20日。

4. Bi 原子細線構造を利用したSi 中へのMn ドーピング、2013年春季 第60回応用物理学会関係連合講演会、神奈川工科大学（厚木市）坪松悟史、村田晃一、古谷野有、日塔光一、三木一司 2013年3月27日。
5. Activation of Highly Concentrated Bi Donors in Wire- $\delta$ -doped Si by Laser Annealing. The 2012 Materials Research Society (MRS) Spring Meeting (the Moscone West Convention Center, San Francisco, California, USA) K. Murata, Y. Yasutake, K. Nittoh, K. Sakamoto, S. Fukatsu, and K. Miki. April 11, 2012.

他 66 件

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/nanoarchi\\_gr/](http://www.nims.go.jp/nanoarchi_gr/)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

三木 一司 (MIKI, Kazushi)

物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号： 30354335

### (2)研究分担者

深津 晋 (FUKATSU, Susumu)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号： 60199164