

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22360268

研究課題名（和文）点欠陥自己組織化現象を利用した半導体表面ナノセル形成法の確立

研究課題名（英文）Establishment of nanocell fabrication on semiconductor surface utilizing self-organizational movement of point defects

研究代表者

谷脇 雅文 (TANIWAKI MASAFUMI)

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号：20133712

研究成果の概要（和文）：いくつかの半導体ではイオン注入すると、表面にナノスケールのセル状構造が形成される。本研究では、この驚くべき現象を応用した新しいナノ技術の確立を目的とした。そして InSb、GaSb、Ge でナノセル形成を詳細に試みた。InSb の場合、室温におけるイオン照射では 100nm 間隔のセル格子は二次ボイドの形成もなくほぼ完全に成長する。しかし、低温では逆に規則性が不十分となった。GaSb では、逆に室温では二次ボイドが発生し、ナノセル形成には低温が有利であることがわかった。そして、充填ナノセルの作製が試みられている。

研究成果の概要（英文）：In several semiconductors, nano-scale cellular structure is formed on their surfaces by ion irradiation. We aimed to establish the novel nano-fabrication technique utilizing this astonishing phenomenon and investigated nanocell fabrication for GaSb, InSb and Ge. The cell lattice with 100 nm cell interval on InSb surface develops regularly without secondary void formation by irradiation at room temperature, however, the regularity is insufficient at lower temperature. GaSb reveal the inverse results, that is, the secondary voids are created at room temperature and the cell lattice development is better at lower temperature. Furthermore filling in the cells is tried.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2012 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属工学・金属物性

キーワード：格子欠陥 半導体 イオン照射 ボイド ナノセル

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らが低温でイオン注入した化合物半導体 GaSb 表面上に観察した構造は、特異である（日本金属学会誌 2000 年）。無数の小さな

セルが蜂の巣のようにできている。セルの直径は 50 nm、深さ 250 nm、セルを隔てる壁の厚さは 5 - 10 nm 程度の厚さである。申請者は追実験を行い、この不思議な現象を再確認するとともに、セル状構造の形成機構として、原子空孔

と格子間原子の移動度の差に基づくモデルを提案した。この成果と考えは、当初は必ずしも受け入れられなかったが、現在では国内外で認められるようになった。

この現象は、材料科学において魅力あるターゲットであるとともに、広範な応用可能性を秘める。イオン照射によって形成されたフレンケル対の実に3%以上が再結合を免れ、表面構造を形成する。この挙動を利用すれば、半導体格子欠陥に関する知見に大きな進展が得られよう。さらにナノプロセスへの応用が期待できる。そのサイズはナノからサブナノのオーダーであり、従来のプレーナ技術で不可能とされてきた微細化限界に突破口を与える。さらに微細構造からは、新機能の発現が期待できる。本研究は国内外を通じて唯一のものであるが、これにより半導体格子欠陥挙動の基本的理解を深めるとともに、材料ナノテクノロジーにまったく新しい手法を提供する。

## 2. 研究の目的

以下の4つの目的がある

### (セル状構造形成機構の解明)

形成モデルのさらなる検証および緻密化のため、薄膜/バルク対応実験と計算機実験を行う。バルクと薄膜、すなわち点欠陥の表面シンク(消滅場所)の幾何学的位置を変えた条件でイオン照射を行う。同時に計算機シミュレーションを導入し実験と対応させ、点欠陥移動度等、半導体中格子欠陥の知見を得る。

### (新しい系の探索)

同様の現象を発現する物質を探索する。主要な価値は二つある。まず、この現象を示す物質の種類が多ければ、それだけ多彩な応用が可能になる。今ひとつは、この試みからセル状構造形成機構の完全な解明に向けて有力な知見を得られる。すでに元素、  
- 半導体を探索し、InSb および Ge で同様現象が起きることを確認した。本申請では、  
- 化合物半導体へと対象を広げる。新現象の発現も視野に入れて研究をすすめる。半導体イオン照射現象の全容をとらえる。

### (ナノセル構造形成法の確立)

セル状構造は、点欠陥の確率的な挙動のため、セルの配列と大きさが不規則になる。これを克服するため、最初にセル成長の核を規則的に配列してやる。いわゆるボトムアップ手法である。まず FIB(集束イオンビーム)によって、単結晶半導体ウェーハ上に核とな

るボイドを規則正しく配列したのち、通常イオン照射を行う。導入された点欠陥をすでにできている初期構造に吸収させ、規則正しいセル構造を図る。写真は室温の FIB によって行ったものであるが、温度は点欠陥挙動を支配するもっとも重要な因子であり、これを制御することによって、デバイス応用に耐えるナノセル格子をつくる。

### (デバイス開発のための準備)

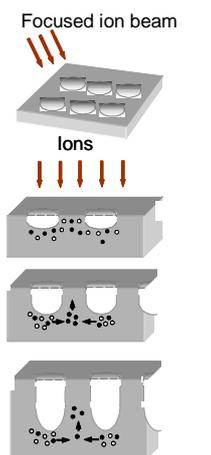
セル内部が空洞のまま(空洞ナノセル)でも、フォトニック結晶等での利用が有力であるが、内部への異種物質充填、すなわちヘテロ構造作製によって、応用範囲が飛躍的に拡大する。本申請ではその第一歩として、セル内部への異種物質の充填を図る。そしてナノセルおよび充填ナノセルの構造と物性を評価する。

## 3. 研究の方法

### 3-1. ナノセル構造形成法の確立

図に示すように、FIB によって半導体表面下(GaSb, InSb, Ge)にボイドをあらかじめ規則的に配列する。引き続きイオン照射することによって点欠陥を導入し、原子空孔はボイドに吸収させ、格子間原子は壁に吸収させ、これによって構造を成長させる。

ここでは、セルのディメンション(間隔、深さ、壁の厚さ)の実現しうる範囲を明確にする。イオン照射時の諸条件をパラメータとして、形成される構造を制御する。これまでの研究で、特に温度が重要であることが判明している。二次的なボイド発生が規則性を乱すため、初期構造の作製および成長を、基板温度を制御して行う。他のパラメータは、加速電圧および照射量である。構造評価は SEM および TEM によって行った。



### 3-2. ナノセル充填およびその物性評価

ナノセルに異種物質を充填していわゆる充填ナノセルを作製した。異種物質として半導体 Ge、磁性体 Fe をえらび、その堆積には、蒸着法、レーザーアブレーション法、マグネトロンスパッタ法を試みた。次に充填ナノ

セル構造の物性を評価する。構造評価は、SEM、TEM および EDX で行った。

### 3-3. 新しい系の探索

- 化合物半導体に60keVSn<sup>+</sup>イオンを照射した。基板温度は室温および低温(およそ130K)、イオンドーズは $1.0 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>とした。構造変化はXRD、SEMおよびTEMで行い、光・電子物性を紫外可視分光およびフォトルミネッセンスで評価した。

### 3-4. セル状構造形成機構

セル状構造形成現象におよぼす点欠陥の寄与を検証するため、薄膜とバルクの場合、イオンフラックスの影響および粒子線の影響を調べた。

## 4. 研究成果

### セル状構造形成機構に関して

- 1) GaSb と InSb にイオンのフラックス(単位時間あたりの照射量)を変化させて照射し、形成される構造を調べた。フラックスの高い照射のほうが、大きなポイド(セルの初期構造)が低密度に形成された。フラックスが高い場合、原子空孔の局所的な集中が効率よくおこっているためと考えられる。
- 2) 室温~200 で GaSb, InSb に電子線を照射した場合、平均粒径 18nm の微結晶が形成される。これはマトリックスと 90° 回転した{110}バリエーションであり、{111}に部分転位が連続的に導入されることで形成されたものと考えられる。
- 3) セル状構造形成機構の解明に関して: 同じはじきだし効果をもつ条件(dpa一定)で、電子線照射とイオン照射を行い組織・構造変化を比べた。電子線照射では、イオン照射に比べセル状構造の発達が遅かった。すなわち一度に多くのはじきだしをすること(多くのフレンケル対を形成すること)が、セル状構造の形成に有利であることが示された。

### ナノセル形成について

- 4) GaSb と InSb 表面に FIB を用いて規則的なナノセル格子(正方形と稠密型)を作製することを試みるとともに、イオン加速電圧、イオンドーズの効果を検証した。GaSb の場合、規則的な微細構造の出来る Dose 量の範囲は  $1.13 \times 10^4 \sim 2.25 \times 10^6$  ions/spot だった。規則的な格子はスポット間隔 80 nm ~ 300 nm で実現し、セル径は 43.2-204nm で

形成することができた。正方形と稠密型では、正方形ではセルは正方形に稠密型では、セルは円形(六角形)に成長し、直径は飽和した。飽和したセルの直径の平均は稠密型で最大約 263 nm、正方形で約 260nm と大きな違いは見られなかった。InSb の場合同様の傾向を示したが、形成されるセルの直径の大きさの範囲、規則的な格子ができる範囲は GaSb よりいくらか狭かった。

- 5) Sb、GaSb、Ge でナノセル形成を詳細に試みた。InSb の場合、室温では100nm間隔のセル状構造は二次ポイドの形成もなくほぼ完全に成長することが判明した。しかし、低温では逆に規則性が不十分となった。原子空孔の移動が抑制されたためと考えられる。GaSb は、室温で二次ポイドの発生が活発であったが、セル間隔は40nmが可能であり、隔壁の厚さも20nm以下ときわめて薄くできた。このことから、トンネル型素子への応用に有利と考えられる。
- 6) Ge については、あらかじめ表面を非晶質化した場合とそうしない場合を比較した。非晶質処理を行った試料は非晶質処理を行っていない試料に比べ、二次ポイドの発生・成長が著しく、これによって規則性が消失した。非晶質化した Ge 中では原子空孔タイプの欠陥の移動度が大きいことがこのことの原因だと考えられる。また、非晶質処理の有無にかかわらず、セル内に突起が形成され、これもまた、規則子を乱す要因となった。二次ポイドおよび突起の発生・成長を抑制することが今後の課題となる。

### 充填ナノセル形成について

- 7) ナノセルに Fe、Ge を充填することを試み、これを断面 SEM で解析し、この手法の可能性を確認できた。

### 新しい系の探索について

- 8) ZnO系に加えて、ZnS、ZnTe、ZnSe、CdSe のイオン照射挙動を探索した。これまでのところ - 化合物半導体にも特異事象は観察されず、セル状構造形成は通常条件では Ge、GaSb、InSb に限定されているものとみられる。なお、ZnOを中心として、イオン照射による光物性の変化を調べた。

## 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)

新田紀子, イオン照射による半導体表面ナノ構造の形成、*まてりあ* 52、166-172 (2013) (査読有)

森田憲治, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビームによるゲルマニウム表面ナノセル構造の作製, *日本金属学会誌*, 77, 2013, 64-69 (2013). (査読有)

H. Kanbe, M. Tada, T. Kochigahama and M. Taniwaki, Investigation of Wafer-Bonded InAs/Si Heterojunction by Transmission Electron Microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (2013), 011201-011201-5 (査読有)

N. Nitta, K. Yokoyama and M. Taniwaki, Nanocell fabrication on GaSb at room temperature and cryogenic temperature, *AIP Conf. Proc.* 1496, pp. 280-283 (2012). (査読有)

N. Nitta, T. Hasegawa, H. Yasuda, K. Sato, Q. Xu, T. Yoshiie, M. Taniwaki, and A. Hatta, Beam flux dependence of ion-irradiation-induced porous structures in  $-V$  compound semiconductors, *Radiation Effects and Defects in Solids* 168, 247-252 (2013). (査読有)

K. Nakai, K. Hamada, Y. Satoh, T. Yoshiie, Effect of impurities on the growth of {113} interstitial clusters in silicon under electron irradiation, *Phil. Mag.* 91(2011) 421-436 査読有

N. Nitta, K. Yokoyama, and M. Taniwaki, Nanocell fabrication on GaSb at room temperature and cryogenic temperature, *AIP Conference Proceedings*, (2012) accepted. (査読有)

S. Morita, N. Nitta and M. Taniwaki, Nano-cell fabrication on InSb utilizing point defects behavior induced by focused ion beam, *SSurface and Coatings Technology* 206, 792-796 (2011) (査読有)

K, G. T. Dang, T. Kawaharamura, T. Hirao, N. Nitta and M. Taniwaki, Characteristics of ZnO wafers implanted with 60 keV Sn<sup>+</sup> ions at room temperature and at 110 K, *AIP Conference Proceedings* 1321, Ion Implantation Technology 2010, 270-273 (2011). (査読有)

K. Takahashi, O. Ishikawa, K. Yokoyama, M. Taniwaki, and N. Nitta, Fabrication

of tetragonal and close-packed nano-cell two-dimensional lattices by Ga<sup>+</sup> beam on InSb Surface, *AIP Conference Proceedings* 1321, Ion Implantation Technology 2010, 282-285 (2011). (査読有)

G. T. Dang, T. Kawaharamura, N. Nitta, T. Hirao, T. Yoshiie and M. Taniwaki, Photoluminescence, morphology, and structure of hydrothermal ZnO implanted at room temperature with 60 keV Sn ions, *TJ. Appl. Phys.* 109, 123516 (2011). (査読有)

Nitta, T. Hasegawa, H. Yasuda, Y. Hayashi, T. Yoshiie and M. Taniwaki, Formation of defect dtructure on Ge surface by ion irradiation at controlled Substrate Temperature, *Materials Transactions* 52, 127-129 (2011). (査読有)

N. Nitta, T. Hasegawa, H. Yasuda, Y. Hayashi, T. Yoshiie and M. Taniwaki, and H. Mori, Void formation and structure change induced by heavy ion irradiation in GaSb and InSb, *Mater. Trans.* 51, 1059-1063 (2011). (査読有)

N. Nitta, Y. Aizawa, T. Hasegawa, and H. Yasuda, Structural changes induced by low-energy electron irradiation in GaSb, *Philosophical Magazine Letter* 91, 10676-681 (2011). (査読有)

N. Nitta, E. Taguchi, H. Yasuda, H. Mori, Y. Hayashi, T. Yoshiie and M. Taniwaki, Secondary defects induced by ion and electron irradiation of GaSb, *Phil. Mag. Lett.* 91, 223-228 (2011) (査読有)

N. Nitta, T. Hasegawa, H. Yasuda, Y. Hayashi, T. Yoshiie, M. Taniwaki, and H. Mori, Void formation and structure change induced by heavy ion irradiation in GaSb and InSb, *Mater. Trans.* 51, 1059-1063 (2010). (査読有)

H. Kanbe, M. Hirose, T. Ito and M. Taniwaki, Crystallographic Properties of Ge/Si Heterojunctions Fabricated by Wet Wafer Bonding, *Journal of Electronic Materials: Volume 39, Issue 8* (2010), Page 1248-1255. (査読有)

[学会発表](計 22件)

新田紀子, 西内大貴, 谷脇雅文, 八田章光, イオン照射誘起化合物半導体ポーラス構造の加速電圧依存性, *日本金属学会第148回春期大会*, 東京理科大学, 2013

年 3 月 27-29 日.

K. Becchaku, N. Nitta, and M. Taniwaki, Fabrication of nano-cell structure on InSb surface filled with heterogeneous material, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, March 3-7, 2013.

K. Shigematsu, K. Becchaku, K. Morita, K. Yokoyama, N. Nitta, and M. Taniwaki, Fabrication of Josephson-Junction utilizing nanocell on compound semiconductor GaSb, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, March 3-7, 2013

N. Nishioka, M. Okamoto, N. Nitta and M. Taniwaki, Fabrication and characterization of environmentally conscionable semiconductor -FeSi<sub>2</sub>, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, March 3-7, 2013.

T. Nishiuchi, A. Sakamoto, N. Kawadu, M. Ikeuchi, K. Hayashi, H. Tomozawa, S. Kusuno, N. Nishimura, R. Kodama, N. Nitta, and M. Taniwaki, Optical property and crystallographical structure of metal doped TiO<sub>2</sub> thin films fabricated by pulsed laser deposition, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, March 3-7, 2013.

K. Morita, N. Nitta and M. Taniwaki, Fabrication of ordered nano-cell structure on Ge surface by FIB, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS25), Kyoto University, Kyoto, Japan, October 21-25, 2012. (poster presentation)

西岡誠剛, 新田紀子, 谷脇雅文, 環境半導体 -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製と評価, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17-19 日.

森田憲治, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビーム法による Ge 表面ナノセル構

造の作製, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17-19 日.

重松晃次, 別役和秀, 森田憲治, 横山和弘, 新田紀子, 谷脇雅文, ジョセフソン接合のバリア層を指向した FIB による GaSb 表面ナノセル構造の作製, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17-19 日.

別役和秀, 中内和也, 西岡誠剛, 新田紀子, 谷脇雅文, 電子デバイスを目指した充填ナノセルの形成, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17-19 日.

M. Taniwaki and N. Nitta, Fabrication of nanocell lattice on semiconductor utilizing point defects movement induced by ion irradiation, XI International Conference on Nanostructure Materials (Nano2012), Rodos Palace International Convention Center, Rodos, Greece, August 26-31, 2012.

M. Taniwaki, O. Ishikawa, K. Yokoyama, and N. Nitta, Nano-cell fabrication on GaSb and InSb compound semiconductors by focused ion beam at room temperature, 19 th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT 2012), Congress Center, Valladolid, Spain, June 25- 29, 2012.

M. Taniwaki, O. Ishikawa, K. Yokoyama, K. Takahashi and N. Nitta, Evaluation of nano-cell lattice on semiconductor surface fabricated by FIB, The 17th international conference on surface modification of materials by ion beams, 2011年9月15日, Harbin (China)

Giang T. Dang, T. Kawaharamura, N. Nitta, T. Hirao, T. Yoshiie and M. Taniwaki, Characterization of hydrothermal bulk ZnO implanted at room temperature with 60 keV Sn<sup>+</sup> ions, 11th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D 2011), 2011年9月 8-12日, Harbin (China)

政本泰佑, 石川修, 森田憲治, 横山和弘, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビーム法による GaSb ナノセル構造の作製, 日本金属学会第 146 回秋期大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄コンベンションセンター  
石川修, 横山和弘, 高橋和之, 森田憲治, 政本泰祐, 新田紀子, 谷脇雅文, FIB に

よる InSb 表面ナノセル構造の作製, 日本材料科学会四国支部第 20 回講演大会, 2011 年 6 月 18 日, 高知工科大学

横山和弘, 高橋和之, 森田憲治石川修, 政本泰佑, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビームによる化合物半導体GaSb セル構造の制御, 日本材料科学会四国支部第20回講演大会, 2011年6月18日, 高知工科大学

横田正博, 山本知起 新田紀子, 谷脇雅文, レーザーアブレーション法による Fe-Si 系半導体薄膜の作製と分析, 日本材料科学会四国支部第 20 回講演大会, 2011 年 6 月 18 日, 高知工科大学

石川 修 横山和弘 谷脇雅文, 集束イオンビーム による InSb 表面ナノセル構造 の作製, 日本材料科学会四国支部第 20 回講演大会, 2011 年 6 月 18 日, 高知工科大学

横山和弘 石川 修 高橋和之 谷脇雅文, FIBによる化合物半導体GaSb表面微細構造の作製, 日本材料科学会四国支部第20回講演大会, 2011年6月18日, 高知工科大学

- 21 Giang T. Dang, Hiroshi Kanbe and Masafumi Taniwaki, Photoluminescence mechanisms of an Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs multiple quantum well in the temperature range from 5 K to 296 K, 日本材料科学会四国支部第20回講演大会, 2011年6月18日, 高知工科大学
- 22 谷脇雅文 河津直紀, 不純物ドーピングした TiO<sub>2</sub>の構造と光学特性, 日本材料科学会四国支部第20回講演大会, 2011年6月18日, 高知工科大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷脇 雅文 (TANIWAKI MASAFUMI)  
高知工科大学・環境理工学群・教授  
研究者番号: 2 0 1 3 3 7 1 2

### (2) 研究分担者

前田 敏彦 (MAEDA TOSHIHIKO)

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号: 5 0 3 9 9 1 6 9

徐 ぎゅう (XU QIU)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号: 9 0 2 7 3 5 3 1

### (3) 連携研究者

新田 紀子 (NITTA NORIKO)

高知工科大学・ナノ・講師

研究者番号: 8 0 4 1 2 4 4 3

神戸 宏 (KANBE HIROSHI)

高知工科大学・名誉教授

研究者番号: 1 0 2 9 9 3 7 3

義家 敏正 (YOSHIE TOSHIMASA)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号: 2 0 1 2 4 8 4 4