

科学研費補助金研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051017

研究課題名（和文） 配列ナノ空間物質を利用した次世代半導体デバイス

研究課題名（英文） Advanced semiconducting devices using regulated nano-space materials

研究代表者

金山 敏彦 (KANAYAMA TOSHIHIKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・情報通信・エレクトロニクス分野・研究統括

研究者番号：70356799

研究成果の概要（和文）：Mo や W などの遷移金属 M を内包した Si クラスタ（ MSi_n ）を凝集した半導体材料は、水素化アモルファス Si に類似の Si ネットワークを持ちながら、局所構造が揃うことで高いキャリア移動度を有し、外部電界による電気伝導度の変調が可能であることを明らかにした。さらに、Si 表面上で WSi_n を凝集しエピタキシャル成長させた WSi_n 膜は、基板 Si と良好なヘテロ接合を形成することを見いだした。この極薄膜を金属電極の間に形成することで、n 型 Si に障壁高さの低い接合を形成する技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：We synthesized amorphous semiconductor films composed of transition metal encapsulating Si clusters (MSi_n) on solid substrates. The MSi_n film has higher carrier mobility than hydrogenated amorphous Si. We observed clearly the electric field effect on electrical conduction in the MSi_n films. Moreover, we have succeeded in formation of the hetero-epitaxial WSi_n layer on the Si substrate, enabling us to fabricate a low-barrier hetero junction contact to n-Si.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,600,000	0	10,600,000
2008年度	9,800,000	0	9,800,000
2009年度	6,500,000	0	6,500,000
2010年度	4,100,000	0	4,100,000
2011年度	2,400,000	0	2,400,000
総計	33,400,000	0	33,400,000

研究分野：ユビキタス元素戦略

科研費の分科・細目：ナノ材料

キーワード：遷移金属内包 Si クラスタ、ナノエレクトロニクス、超薄膜

1. 研究開始当初の背景

Si トランジスタの微細化に伴い、Si と絶縁膜・電極金属との界面状態の影響が顕在化することやドープ不純物原子数の統計的揺らぎがデバイス特性のばらつき原因と

なるなど、物質固有の問題が、顕在化している。さらに、極微細トランジスタのチャンネル材料には、ショートチャンネル効果抑制のために、極薄膜やワイヤなどの低次元構造が求められる。これらの要求を一挙に満足させるた

めに、本研究では、シリコン系配列ナノ空間物質を用いて、原子結合やエネルギー準位が連続した素子構造を規則配列的に形成する物質制御技術を開拓し、極限的な高性能ナノトランジスタ実現に方途を開くことを目標とした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、同種元素の組み合わせで金属・半導体・絶縁体が合成できる配列ナノ空間物質の利点を最大限に活用し、ナノスケールの電界効果トランジスタを、シリコン系材料で、異種物質界面の不整合や材料構造のランダムネスを伴わずに作製するための物質構成原理を構築することである。特に、遷移金属原子を周期配列したシリコン系ナノ配列物質の合成法と、この物質の電子状態および電子輸送特性のチューニング手法を確立し、この物質を用いて、金属原子種と配列密度の変調により良好な金属/半導体接合が作製できること、および電界効果トランジスタ動作、即ち、外部電界による伝導度変調が行えることの実証を目標とした。

3. 研究の方法

遷移金属原子 M が中心に位置する MSi_n クラスタをランダムに凝集したアモルファス薄膜と 2 次元的に周期配列したシリコン系 2 次元配列ナノ空間物質を作製し、構造、電子状態、キャリア輸送特性を調べた。 MSi_n クラスタ薄膜は、モノシランガス (SiH_4) 中で遷移金属をレーザーアブレーションし、気相中で遷移金属原子 M とシラン分子を反応させて水素化した MSi_nH_x クラスタを形成し、固体基板へ堆積することで作製した。堆積した MSi_n 膜は、その場で熱処理 ($\sim 500^\circ C$) し、脱水素化と膜質の向上を行った。構造・電子状態の解析には、透過型電子顕微鏡観察、光吸収分光、X 線光電子分光、放射光施設での X 線吸収分光 (XAS)、ラマン散乱分光を用いた。また、キャリア輸送特性を調べるため、4 端子法を用いた電気伝導度およびキャリア濃度測定を行い、薄膜トランジスタ構造を形成して電界効果を測定した。以上の測定のため、 MSi_n 膜は、Si 基板だけでなく、Si 熱酸化膜などの絶縁基板上でも形成した。

本研究では、上記実験研究と並行して、 MSi_n 膜の第一原理計算による構造・物性の系統的な解析・予測を行い、研究指針を明確にした。

4. 研究成果

(1) MSi_n 膜合成手法の開発

先行研究により、遷移金属原子 (M) と SiH_4 との反応で、M を内包した Si クラスタ (MSi_n ; $n=10-16$) が合成でき、構造を維持した状態で、Si などの固体表面に堆積することが可能であることが判っていた。そこで、

我々は、レーザーアブレーションを用いて MSi_n を作製し、それを固体基板上に堆積して薄膜を形成するシステムを開発した。図 1 にシステムの概略を示す。遷移金属 (M)、もしくはその珪化物 (MSi_2) のターゲットに、Nd:YAG レーザー光 (532 nm, 0.3 W) を照射し、 SiH_4 雰囲気中 (2-50 Pa) に金属原子をアブレーションして気相中の反応で水素化 MSi_n クラスタ (MSi_nH_x) を形成し、Si または SiO_2 基板上に堆積した。堆積後、 MSi_nH_x 薄膜から水素を脱離するために、真空中 (2.0×10^{-5} Pa 以下) で 10 分間、 $\sim 500^\circ C$ に加熱した。光吸収による吸収端の測定、電気伝導特性の評価、X 線

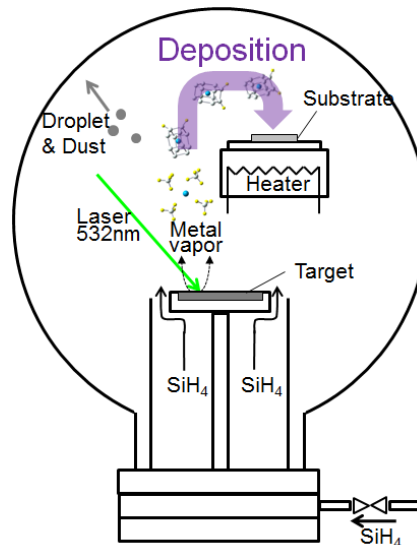


図 1 : MSi_n クラスタ膜堆積システム

吸収分光スペクトル (XAS) などによる構造解析を行った。

(2) アモルファス MSi_n 膜の評価と薄膜トランジスタ特性

SiO_2 基板上に作製した、 MSi_n 膜に対して、ラマン散乱測定を行った。図 2 に、 $MoSi_{12}$ 、 $NbSi_{13}$ 膜と、リファレンスとして水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 膜の Raman 散乱スペクトルを示す。いずれの試料からも、 $470-480 cm^{-1}$ 付近に、ブロードな Si のオプティカルフォノンが観察され (図 2 (a))、 $MoSi_{12}$ と $NbSi_{13}$ 膜が a-Si 的な Si ネットワークを持つことが分かる。一方で、a-Si:H 膜からは、Si-H の振動モードが $2000 cm^{-1}$ 付近に観測されているのに対して、 $MoSi_{12}$ 、 $NbSi_{13}$ 膜では検出されなかった (図 2 (b))。a-Si:H では、H が Si のダングリングボンド (DB) を終端している。これら MSi_n 膜の電子スピン共鳴測定を行ったところ DB 欠陥は検出されなかったので、 $MoSi_{12}$ 、 $NbSi_{13}$ 膜では、遷移金属が Si の DB を終端していることが分かった。M による Si-DB の終端は、第一原理計算シミュレーション

オンでも確認できた。

MSi_n膜の組成は、堆積時のSiH₄の圧力によって、調整することができる。図3に、ZrSi_n、MoSi_n、NbSi_n、WSi_n膜の吸収端(E_{og})と抵抗率の組成依存性を示す。吸収端は、n>5において、nの増加に伴い上昇し、n~10ではMoの場合、1 eVより大きくなった。抵抗率は、nの増加に伴い指数関数的に上昇し、n~10で1 Ωcmに到達した。これは、Si籠状構造を持つMSi_nを堆積することで、膜中でもMSi_n構造が保持され、クラスターのエネルギーギャップが開いていることを反映した半導体MSi_n膜が形成できたことを示している。実際、WSi_n(n~10)膜のXASを測定すると、Wの周りに10個程度のSiが配位していることが確認でき、局所的にWを内包したSi籠状構造が形成されていることがわかる。

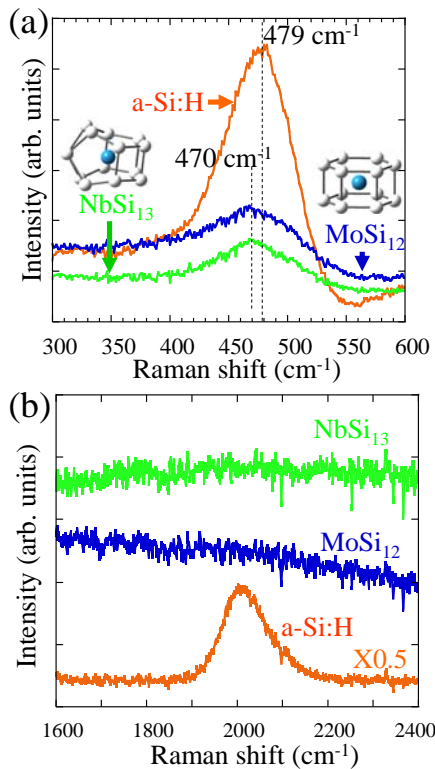


図2: MoSi₁₂、NbSi₁₃膜と、a-Si:H膜のRaman散乱スペクトル。(a)Si オプティカルフォノン、(b)Si-H 振動。(a)中に MoSi₁₂ と、NbSi₁₃ 膜の単位構造を示す。青球が遷移金属元素、白球が Si を表す。N. Uchida *et al.*, *APEX 1* (2008) 121502-1-3.

DB などのキャリアの散乱体が少ない a-Si膜は、比較的高いキャリア移動度を獲得することができるので、電子デバイス材料として利用できる。実際、a-Si:Hは、薄膜トランジスタ(TFT)の材料として用いられている。そこで、Hall 効果測定を行い、MSi_n膜のキャリア移動度を測定した。その結果、Mの種類と

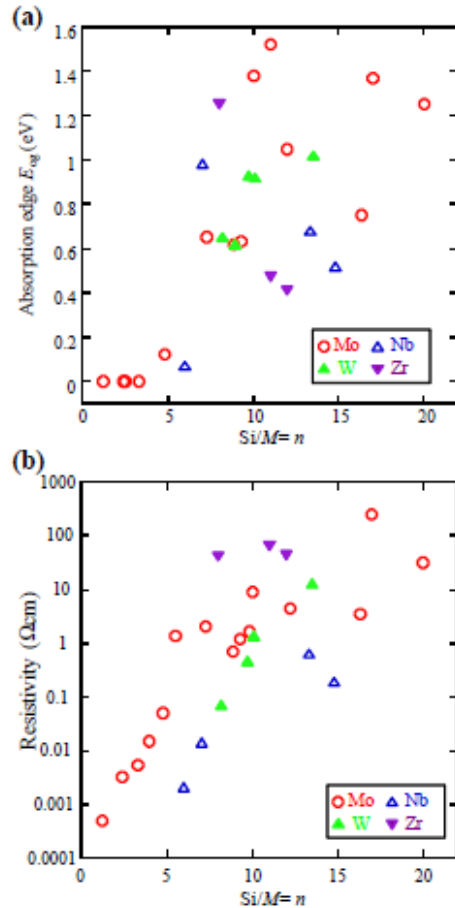


図3: ZrSi_n、MoSi_n、NbSi_n、WSi_n膜の吸収端(E_{og})と抵抗率の組成依存性 N. Uchida *et al.*, *Thin Solid Films*, 519, (2011) 8456-8460.

Si 組成によってキャリアタイプや密度(10¹⁴-10²⁰ cm⁻³)が調整可能であることが判った。特に、MoSi₁₂膜は、正孔移動度 30cm²/Vs(室温)を持つ p 型半導体で、これは、一般的な a-Si:H の正孔移動度 (~0.1cm²/Vs) の 300 倍である。また、NbSi_n膜は、n 型の半導体で、室温のキャリア移動度は、10 cm²/Vs となり、一般的な a-Si:H の電子移動度 (~1cm²/Vs) の 10 倍に相当する。以上の結果は、MSi_n膜が a-Si:H に代替して、TFT のチャネル材料として大変有望であることを示している。

そこで、図4に示したように、バックゲート型の MoSi₁₀ 膜チャネル TFT(L=100 μm, W=300 μm)を試作し電界効果測定を行った。MoSi₁₀膜は、Hall 効果測定の結果、抵抗率が 9.2 Ωcm、キャリア密度が 4.2×10¹⁶ cm⁻³ の p 型の半導体で、~1.6 cm²/Vs の正孔移動度を示した。MoSi₁₀膜チャネル TFT の I_d-V_g特性から、p-チャネル・エンハンスメント型の電界効果特性が得られ、MoSi₁₀膜がチャネルとして動作することが分かった。I_{on}/I_{off}比は 46.7、閾値電圧 V_{th}は~3.0Vであった。線形領域の

ドレイン電流値から見積もった実効的な電界効果移動度は $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すが、それは Hall 効果測定で得られた正孔移動度 ($\sim 1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) よりも大幅に低い。この理由は、大多数のキャリアが MoSi_{10} の膜内部や SiO_2 界面に存在するギャップ内準位にトラップされ、伝導に寄与できないためだと考えられる。このトラップ準位を低減するためには、 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ の熱処理によるが有効であったが、移動度を大幅に向上させるほどの十分な効果は得られていない。一方で、電界により電気伝導特性が変調されることから、ゲート電極から MoSi_{10} 膜へ向かう電界がスクリーニングされるほどの界面準位は存在しないことが分かる。

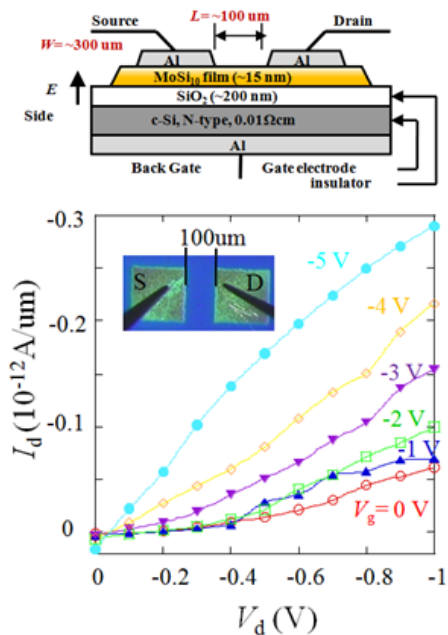


図4: MoSi_{10} 膜チャネル TFT の I_d - V_g 特性。
N. Uchida *et al.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1321, (2011) 361-366.

(3) Si 表面上での MSi_n エピタキシャル層の作製と接合特性評価。

第一原理計算結果から、 MSi_n を周期的に配置した原子層薄膜が $0.2\text{--}0.5 \text{ eV}$ のギャップを持った半導体になることをヒントに、結晶 Si の表面構造をテンプレートとした MSi_n の配列構造形成を行った。Si (100) 基板の 2×1 再構成表面に WSi_n ($n \sim 10$) を堆積し、膜厚 5 nm のアモルファス膜を形成した後、 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ で熱処理すると、 1 nm 程度の厚さのエピタキシャル層が形成できることが、高分解能透過走査電子顕微鏡観察により判明した(図5)。さらに、電子線エネルギー損失分光、及び、高角度散乱暗視野法と X 線光電子分光の併用に

より、この界面エピタキシャル層は、1) 予想通りの W および Si 組成を有すること、2) Si の結合状態が結晶 Si と異なること、3) Si 基板と比較して基板表面に垂直な (100) 方位に面間隔が 14% 程度伸びていること、4) 価電子帯端がフェルミレベルから 0.5 eV 低い位置にあり、ギャップを有する半導体であることが、判った。さらに、電気的特性の測定により、 WSi_{10} エピタキシャル膜は n 型の半導体で、基板 Si と良好なヘテロ接合を形成していることを確認した。以上のように、Si 基板上で WSi_n を配列させた結晶構造を作製し、半導体薄膜が形成できることを実証した。

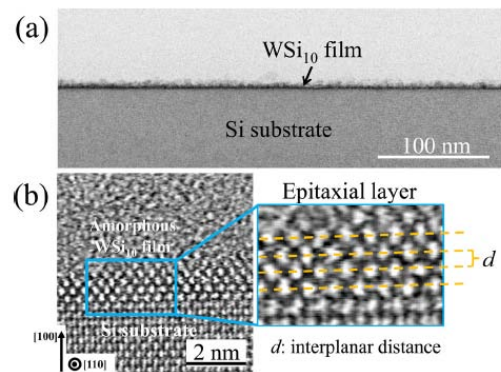


図5: Si (100) 表面上の WSi_{10} エピタキシャル膜の断面走査型透過電子顕微鏡像。S. J. Park *et al.* J. Appl. Phys. 111, (2011) 063719-1-5.

Si とヘテロ接合した WSi_{10} 膜上に、スパッタ法を用いて厚さ $\sim 100 \text{ nm}$ の W 電極を作製し、電流-電圧 (I) と電気容量-電圧 (C) 特性を評価した。室温付近では、 WSi_{10} 膜と n-Si の接合の I 特性はオーミック特性を示し(図6)、 C 特性は接合の漏れ電流のため、計測不可能であった。そこで、低温 (220 K 以下) の C 特性から障壁高さを算出したところ $\sim 0.4 \text{ eV}$ であった。室温付近では、 WSi_{10} 膜が高い電子密度を持っているために、W 電極と WSi_{10} 膜の間でトンネル電流が支配的となることでオーミック特性となるものの、 220 K 以下では、 WSi_{10} 膜のキャリアが凍結したために n-Si の空乏層に起因した C を測定できたと考える。一方で、p-Si と WSi_{10} 膜との接合では、障壁高さ約 0.8 eV の整流特性を得たことから、p-n ヘテロ接合を形成したと考えられる。

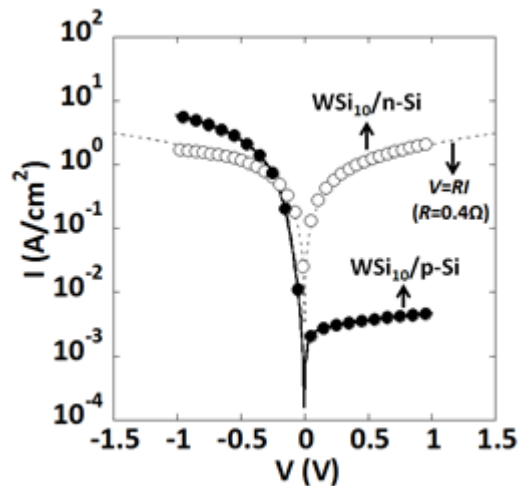


図6：WSi₁₀膜と n-Si、及び、p-Si の接合の IV特性

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10件)

①Sunjin Park, Noriyuki Uchida, and Toshihiko Kanayama, Electronic properties of W-encapsulated Si cluster film on Si (100) substrates, J. Appl. Phys., 査読有, 111, 2012, 063719-1-5, DOI: 10.1063/1.3695994.

②Noriyuki Uchida, Takehide Miyazaki, Yusuke Matsushita, Kenichiro Samaeshima, and Toshihiko Kanayama, Electric field effect in amorphous Noriyuki Uchida, Hiroshi Kintou, Yusuke Matsushita, Tetsuya Tada and Toshihiko Kanayama, Synthesis of New Amorphous Semiconductors Assembled from Transition-Metal-Encapsulating Si Clusters, Appl. Phys. Express, 査読有, 1, 2008, 121502-1-3 . DOI: 10.1143/APEX.1.121502.

③Takehide Miyazaki and Toshihiko Kanayama, First-principles theory for Si-based atomically thin layered semiconductor crystal, Appl. Phys. Lett., 査読有, 91, 2007 082107-1-3. DOI: 10.1063/1.2767205.

[学会発表] (計37件)

①Noriyuki Uchida, Takehide Miyazaki, Yusuke Matsushita, Kenichiro Samaeshima, and Toshihiko Kanayama, “Electric field effect in amorphous semiconductor films assembled from

transition-metal-encapsulating Si clusters”, 2011 MRS Spring Meeting and Exhibit, April 25-29, 2011, San Francisco, USA.

②Toshihiko Kanayama, Noriyuki Uchida, and Takehide Miyazaki, New Semiconducting Silicides Assembled from Transition-Metal-Encapsulating Si Clusters, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics (APAC-SILICIDE 2010), Tsukuba, Japan, July 24-26, 2010.

③Noriyuki Uchida, Hiroshi Kintou, Yusuke Matsushita, Tetsuya Tada, Kazuhiro Kirihara, Hiroyuki Oyanagi and Toshihiko Kanayama, “Synthesis and Characterization of Clusters Assembled Films Composed of Transition-Metal Encapsulating Si Clusters”, 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008), Sep. 23-26, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

[産業財産権]

○出願状況 (計7件)

名称：ナノ結晶凝集半導体材料及びその製造方法

発明者：内田紀行、金山敏彦

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2011-199630

出願年月日：平成 23 年 9 月 13 日

国内外の別：国内

名称：金属珪素化合物薄膜及びその製造方法

発明者：金山敏彦、内田紀行

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2008-048520

出願年月日：平成 20 年 2 月 28 日

国内外の別：国内

名称：金属珪素化合物薄膜及びその製造方法

発明者：金山敏彦、内田紀行

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：PCT/JP2009/053422

出願年月日：平成 20 年 2 月 28 日

国内外の別：国外

○取得状況 (計1件)

名称：薄膜トランジスタ

発明者：内田紀行、金山敏彦、宮崎剛英
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特許第 4660743 号
取得年月日：平成 23 年 1 月 14 日
国内外の別：国内

〔その他〕

Phys. Status Solidi (c), 7, 3-4 の表紙を
遷移金属内包シリコンクラスター物質の第
一原理計算の研究が飾った。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金山 敏彦 (Toshihiko Kanayama)
独立行政法人産業技術総合研究所・情報通
信・エレクトロニクス分野・研究統括
研究者番号：70356799

(2) 研究分担者

多田 哲也 (Tetsuya Tada)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエ
レクトロニクス研究部門・グループ長
研究者番号：40188248
宮崎 剛英 (Takehide Miyazaki)
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：10212242
内田 紀行 (Noriyuki Uchida)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノエ
レクトロニクス研究部門・研究員
研究者番号：60400636