

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05413

研究課題名(和文) 3次元アトムプローブと透過電子顕微鏡を組み合わせた単一ナノワイヤの解析法の確立

研究課題名(英文) Establishment of analysis of single nanowire by atom probe tomography in combination with transmission electron microscopy

研究代表者

清水 康雄(Shimizu, Yasuo)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40581963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：将来の量子デバイス構造の候補であるナノワイヤの最先端研究において、不純物添加時に導入される欠陥が電気的特性に与える影響を理解するためには、ドーパントと欠陥の位置関係を明確にする必要がある。本研究では、シリコンとゲルマニウムで構成するコア-シェル型に着目し、原子レベルの位置分解能で元素の実空間分布を得る3次元アトムプローブと透過電子顕微鏡を同一の試料に適用した。任意のナノワイヤを集束イオンビーム装置のマニピュレータを用いて拾い上げ、測定用の試料台に効率良く設置する手法を確立し、ナノワイヤを構成する元素の実空間分布を得ることに成功した。ドーパント-欠陥の位置関係を明らかにする研究体系を構築した。

研究成果の概要(英文)：A study of nanowire has been attracting much interest as a future gate-all-around quantum device in the state-of-the-art research. In order to understand the influence of crystal defects induced during growth on electrical property, the relationship between the dopants and defects needs to be clarified. In this study, atom probe tomography combined with transmission electron microscopy for obtaining dopant and defect distributions, respectively, in real space in a core-shell nanowire composed of silicon and germanium, was utilized. We have established an effective pick-up method of an arbitrary single nanowire by using a manipulator equipped in focused ion beam apparatus, and mounting on micropost prior to atom probe measurements at a high successful rate. Our experimental strategy can reveal defect distribution and elemental mapping in nanowires, and lead to clear understanding their relationship.

研究分野：半導体工学

キーワード：3次元アトムプローブ 透過電子顕微鏡 ナノワイヤ 量子構造 半導体

1. 研究開始当初の背景

将来のデバイス構造の候補として、キャリアの空間的自由度を制限するため、バンドエンジニアリングに基づいて効率良く閉じ込め、不純物散乱の減少や再結合（発光）効率の上昇を図った低次元量子構造の研究が盛んである。量子構造の微細化が進行するにつれて、素子間の特性ばらつきが顕著になる問題が生じているため、活性化ドーパントを精度良く空間的に配置する技術が要請される。

特性ばらつきが起こる原因は、不純物添加時に欠陥が予期せず導入され、転位・双晶界面などの結晶欠陥中にドーパントが偏析を起したり、欠陥と複合体を形成したりすることによって電気的特性に影響を与え、さらなる微細化が進むことにより、素子間の差が顕著になると考えられる。これら一連の因果関係を調べるには、同一の素子に対して、ドーパント分布－結晶欠陥分布－電気的特性の対応を直接明らかにしなければならない。これまでナノスケールで3次元的不純物分布を調べる方法が無かったため、欠陥とドーパントの位置関係を明らかにできなかったが、最新の3次元アトムプローブ（3D-AP）法を適用した予備実験で、原子1個1個を直接観察することで微細なナノワイヤ中の実空間上の元素分布を得られるようになった。さらに、透過電子顕微鏡（TEM）と3D-AP法の両者を適用することで、欠陥ドーパントの挙動をナノスケールで明らかにする可能性を見出してきた。

2. 研究の目的

将来実用的な半導体量子デバイス構造として注目されているナノワイヤ素子において、成長時あるいは不純物添加時に導入される結晶欠陥が電気的特性に与える影響を理解するためには、ドーパントと欠陥の空間的な位置関係を明確にすることが課題とされている。

本研究では、最新のナノワイヤ構造に着目し、原子レベルの位置分解能で元素の実空間分布を得る3D-AP法とTEMを同一の試料に適用して、ドーパント－欠陥の位置関係をサブナノスケールで明らかにするとともに、予め得た電気的特性との因果関係を明らかにすることを目的とする。これにより単一ナノワイヤ中のドーパント－欠陥－電気的特性の三者の関係を明確にすることができ、ドーパント位置制御に繋がる重要な知見や指導原理を得ようとする。

3. 研究の方法

本研究では、開発段階のシリコン（Si）－ゲルマニウム（Ge）を用いたコア－シェル型のナノワイヤを対象にした。まず、ナノワイヤの育成や専門知識を持つ深田直樹博士（(国研)物質・材料研究機構）、固体材料中のナノ組織解析技術のノウハウを持つ永井

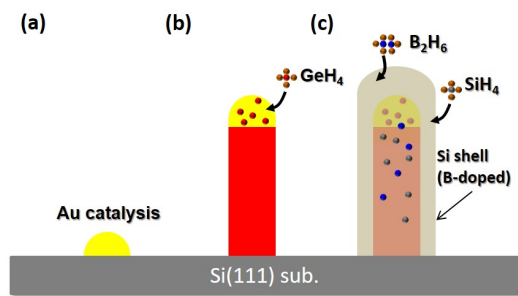


図1：本研究で用いたGeコア-B添加Siシェル型ナノワイヤの成長過程。(a) Au触媒形成、(b) コア形成、(c) シェル形成。

康介教授と井上耕治准教授（東北大学金属材料研究所）、多量の3次元データ取得においては大学院生の協力を得る体制を整えた。

ナノワイヤ成長時に添加した不純物元素（ドーパント）の振る舞いを実験的に調べるには3D-AP法が最も有力である。本研究では、個々のナノワイヤ素子において、局所的な結晶欠陥と微量ドーパント（ここでは、ホウ素（B））分布の位置関係を明確にする方法を確立した。単一のナノワイヤに対して3D-AP法とTEMを適用して、それぞれの手法から得られるドーパント分布と欠陥分布を直接対応できる新しい実験体系の構築を実現した。

(1) ナノワイヤの作製・3D-AP測定準備

図1に示すコア－シェル型のナノワイヤを用意した。本研究の鍵となる課題は、ナノワイヤを3D-AP法に適用するためのピックアップ方法の確立である。その手順を図2(a)～(d)に示す。任意のナノワイヤのTEM観察を行い、その同一の素子を高分解能の集束イオンビーム（FIB）装置に搭載されているマニピュレータを用いて拾い上げ、3D-AP測定用試料台（マイクロポスト）への1本ずつマウントした。このFIBを用いた3D-AP測定前の準備が技術的に最も難しく、効率良く成功させるためFIB加工条件の最適化を徹底して実施した。

(2) ナノワイヤの3D-AP測定

まず、ナノワイヤに対する3D-AP測定条件（測定温度、レーザー強度・パルス周波数など）を最適化した。これにより、Si/Ge界面の急峻性を精度良く評価し、ドーパントが所望な層（コアあるいはシェル）に導入されているかを初めて評価できる。3D-AP測定にあたり、本装置に導入した残留ガス分析装置を用いて、残留するバックグラウンドノイズを定量化し、微量ドーパント濃度の高精度化を図ることができた。

このようにして、FIB加工手順および3D-AP測定の最適化によって、精度良くナノワイヤ中の元素分布を得られる実験体系を構築することができた。

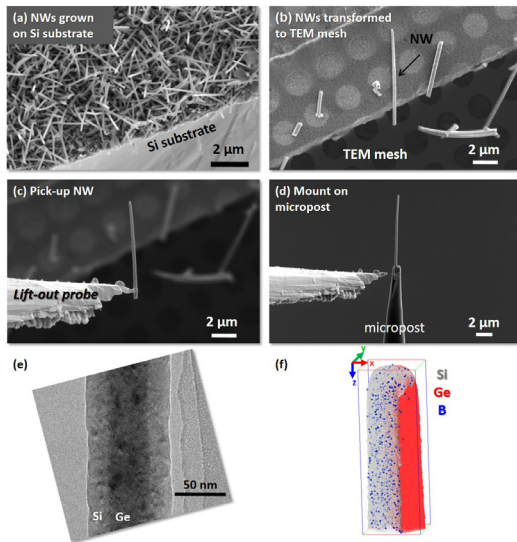


図2：(a)ナノワイヤ成長後の基板、(b)TEM観察用にメッシュ上への移送、(c)FIBに搭載されているマニピュレータを用いて任意のナノワイヤをピックアップ、(d)3D-AP測定用試料台(マイクロポスト)へのマウント。(e)コアシェル型(Ge/Si)のTEM像、(f)Si、Ge、Bのアトムマップ。

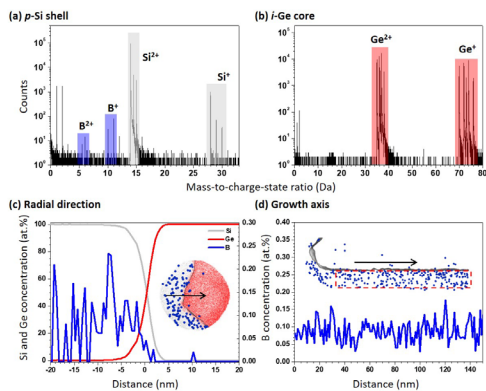


図3：Ge/B添加Siナノワイヤの3D-AP測定によるGe、Si、Bの(a)Siシェル層内、(b)Geコア層内の質量スペクトル。(c)動径方向および(d)成長方向の濃度分布。

4. 研究成果

(1) ナノワイヤ中の元素分布の解析

図2(e)に示すTEM像と同一の試料を3D-AP測定することで、図2(f)に示すアトムマップを得た。この詳細な解析結果を図3にまとめている。ここでは、Ge/B添加Siのコアシェル型に着目し、Siシェル層にのみBが添加されることが分かり、Geコア部にはそのBがナノワイヤ成長中に侵入(拡散)していないことを明らかにした。

本研究では、さらにB添加Si/Geのコアシェル型のナノワイヤにも着目し、成長条件を変えた2種類の試料[Sample #1と#2]を用意した(表1)。

表1：ナノワイヤ成長条件(Sample #1/#2)

Step No.	Gas	Gas flow (sccm)	Temperature (°C)	Growth Time (min)	Sample	
					#1	#2
1	SiH ₄	19	700	2	Yes	-
	B ₂ H ₆ (1%)	1				
2	SiH ₄	19	600	30	-	Yes
	B ₂ H ₆ (1%)	0.2				
3	GeH ₄	10	500	2	Yes	Yes

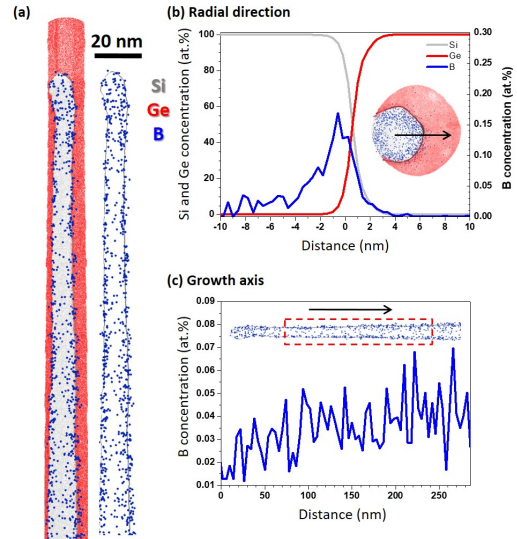


図4：(a)B添加Si/Geナノワイヤ[Sample #1]の3D-AP測定によるSi、Ge、Bのアトムマップ。(b)動径方向および(c)成長軸方向のB濃度分布。

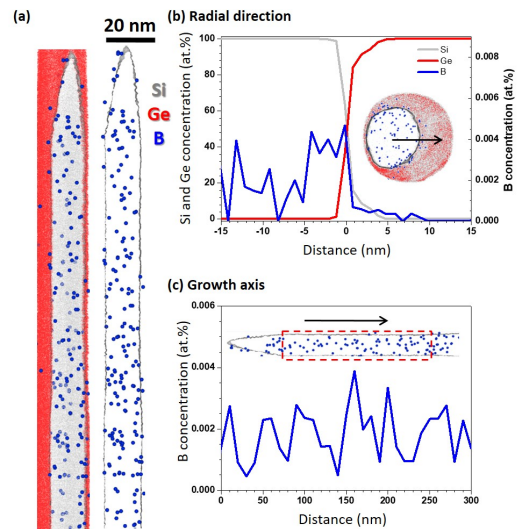


図5：(a)B添加Si/Geナノワイヤ[Sample #2]の3D-AP測定によるSi、Ge、Bのアトムマップ。(b)動径方向および(c)成長軸方向のB濃度分布。

(2) ナノワイヤ成長温度の効果

B添加Si/Geのコアシェル型において、成長温度によって添加Bがどのような分布を示すかを評価した。図4にB添加Si/Geのコアシェル型ナノワイヤ[Sample #1]の3D-AP測定の結果を示す。図4(b)に示す動径方向の元素分布から、添加BはSiコア部にお

る外側に濃度が高く分布していることが分かった。また、図4(c)に示す成長軸方向のB濃度分布から、成長方向と逆方向にB濃度が上昇する傾向が見られた。これは、Siコア成長時の基板温度が高く、よく知られている気相-液相-固相(VLS)成長機構のみならず、Siコア成長時に外周部においてVS成長が起こったためと説明できる。

一方、図5にSiコア成長温度を下げたB添加Si/Geのコア-シェル型ナノワイヤ[Sample #2]の3D-AP測定の結果を示す。図5(b)に示す動径方向の元素分布から、添加BはSiコア部のみに存在しているといえる。また、図5(c)に示す成長軸方向のB濃度分布から、Siコア部にほぼ一様に分布していることが分かった。本成果は、Nanoscale誌(2016)に掲載されている。

本研究を通じて、TEM観察した任意のナノワイヤをFIB装置に搭載されているマニピュレータを用いて1本ずつ拾い上げ、3D-AP測定用の試料台に効率良く設置する手法を確立し、ナノワイヤを構成する元素の実空間分布を得ることに成功した。ドーパント-欠陥の位置関係を調べる実験体系を構築することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計16件)

① A. D. Giddings, S. Koelling, Y. Shimizu, R. Estivill, K. Inoue, W. Vandervorst, and W. K. Yeoh, Industrial application of atom probe tomography to semiconductor devices, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 148 (2018), pp. 82-90.

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.09.004

② Y. Tu, B. Han, Y. Shimizu, Y. Kunimune, Y. Shimada, T. Katayama, T. Ide, M. Inoue, F. Yano, K. Inoue, and Y. Nagai, Blocking of deuterium diffusion in poly-Si/Al₂O₃/Hf_xSi_{1-x}O₂/SiO₂ high-k stacks as evidenced by atom probe tomography, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 112, Issue 3 (2018), 032902.

DOI: 10.1063/1.5010256

③ Y. Tu, B. Han, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Fukui, M. Yano, T. Tanii, T. Shinada, and Y. Nagai, Atom probe tomographic assessment of the distribution of germanium atoms implanted in a silicon matrix through nano-apertures, Nanotechnology, 査読有, Vol. 28, No. 38 (2017), 385301.

DOI: 10.1088/1361-6528/aa7f49

④ K. Yoshida, M. Shimodaira, T. Toyama, Y. Shimizu, K. Inoue, T. Yoshiie, M. J. Konstantinovic, R. Gerard, and Y. Nagai, Weak-beam scanning transmission electron microscopy for quantitative dislocation density measurement in steels, Microscopy,

査読有, Vol. 66, Issue 2 (2017), pp. 120-130.

DOI: 10.1093/jmicro/dfw111

⑤ Y. Tu, H. Takamizawa, B. Han, Y. Shimizu, K. Inoue, T. Toyama, F. Yano, A. Nishida, and Y. Nagai, Influence of laser power on atom probe tomographic analysis of boron distribution in silicon, Ultramicroscopy, 査読有, Vol. 173 (2017), pp. 58-63.

DOI: 10.1016/j.ultramicro.2016.11.023

⑥ B. Han, Y. Shimizu, J. Wipakorn, K. Nishibe, Y. Tu, K. Inoue, N. Fukata, and Y. Nagai, Boron distributions in individual core-shell Ge/Si and Si/Ge heterostructured nanowires, Nanoscale, 査読有, Vol. 8, Issue 47 (2016), pp. 19811-19815.

DOI: 10.1039/C6NR04384D

⑦ Y. Kunimune, Y. Shimada, Y. Sakurai, M. Inoue, A. Nishida, B. Han, Y. Tu, H. Takamizawa, Y. Shimizu, K. Inoue, F. Yano, Y. Nagai, T. Katayama, and T. Ide, Quantitative analysis of hydrogen in SiO₂/SiN/SiO₂ stacks using atom probe tomography, AIP Advances, 査読有, Vol. 6, Issue 4 (2016), 045121.

DOI: 10.1063/1.4948558

⑧ Y. Shimizu, H. Takamizawa, K. Inoue, F. Yano, S. Kudo, A. Nishida, T. Toyama, and Y. Nagai, Impact of carbon co-implantation on boron distribution and activation in silicon studied by atom probe tomography and spreading resistance measurements, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, No. 2 (2016), 026501.

DOI: 10.7567/JJAP.55.026501

[学会発表] (計24件)

① 清水康雄、3次元アトムプローブ法を用いた材料解析：原理と応用、日本学術振興会結晶加工と評価技術 第145委員会第156回研究会、2017年12月14日、明治大学駿河台キャンパス [招待講演]

② Y. Shimizu, B. Han, W. Jevasuwan, K. Nishibe, Y. Tu, K. Inoue, N. Fukata, and Y. Nagai, Dopant distribution analysis core-shell nanowires by atom probe tomography, 2017 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, November 29, 2017, Boston, USA

③ Y. Shimizu, Atom probe study of semiconductor-based nanostructure, The 15th International Conference on Advanced Materials, August 30, 2017, Kyoto University [Invited]

④ 清水康雄、半導体・酸化物材料の3次元アトムプローブ分析、第26回日本MRS年次大会、2016年12月21日、産業貿易センタービル、横浜 [招待講演]

⑤ Y. Shimizu, B. Han, Y. Tu, K. Inoue, F.

Yano, M. Inoue, Y. Kunimune, Y. Shimada, T. Katayama, T. Ide, and Y. Nagai, Hydrogen distribution analysis in Al₂O₃ films by atom probe tomography, 2016 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, November 28, 2016, Boston, USA

⑥ 清水康雄、先端ナノエレクトロニクス材料の元素分布分析、第 106 回総研セミナー、2016 年 4 月 29 日、東京都市大学総合研究所 [招待講演]

⑦ 清水康雄、3次元アトムプローブ法の半導体応用の現状と最近の話題、日本学術振興会 ナノプローブテクノロジー 第 167 委員会 第 81 回研究会、2016 年 1 月 12 日、東京大学駒場キャンパス [招待講演]

⑧ Y. Shimizu, B. Han, Y. Tu, K. Inoue, and Y. Nagai, Elemental distributions in semiconductor-based device structures analyzed by atom probe tomography, 2015 International Symposium for Advanced Materials Research, August 19, 2015, Sun Moon Lake, Taiwan [Invited]

[その他]

ホームページ等

<http://wani.imr.tohoku.ac.jp/yshimizu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 康雄 (SHIMIZU, Yasuo)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：4 0 5 8 1 9 6 3

(2) 研究協力者

深田 直樹 (FUKATA, Naoki)
物質・材料研究機構・主任研究員
研究者番号：9 0 3 0 2 2 0 7

井上 耕治 (INOUE, Koji)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：5 0 3 4 4 7 1 8

永井 康介 (NAGAI, Yasuyoshi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：1 0 3 0 2 2 0 9