

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24年 4月 1日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510112

研究課題名（和文） ナノ結晶、ナノワイヤへの機能性不純物ドーピングと新物性

研究課題名（英文） Doping of Functional Impurities in Silicon Nanocrystals and Nanowires for Novel Properties

研究代表者

村上 浩一（MURAKAMI KOUICHI）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10116113

研究成果の概要（和文）：Si ナノワイヤ（SiNWs）、およびその基本構造の Si ナノ結晶（SiNCs）に関し、（1）問題となるダングリング・ボンド型界面欠陥の水素、重水素による制御の開発研究と（2）その手法を使用し、機能性不純物ドーピングされた Si ナノ構造に特有の新物性発現について研究を進めた。これにより、SiNWs へのドーピング、酸化に伴う偏析挙動と SiNCs の新物性（光学的、磁氣的）の可能性、およびそれらの最大固溶度について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated 1)hydrogen (H) passivation of the interfaces of SiO<sub>2</sub> and Si crystalline cores in SiNWs and SiNCs, and 2) novel properties for impurity-doped SiNWs and SiNCs. It was found in this study that donor and acceptor impurities with each maximum solubility can be doped in them and show the opposite segregation effects, and novel optical and magnetic properties are demonstrated in H-passivated samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ機能材料

キーワード：Si ナノワイヤ、Si ナノ結晶、界面水素パッシベーション、不純物ドーピング、最大固溶度、酸化と偏析挙動、新物性

1. 研究開始当初の背景

LSI の極限として、10nm 径前後のサイズの 0次元 Si ナノ結晶（SiNCs）、並びに 1次元 Si ナノワイヤ（SiNWs）などの Si 系ナノ構造が将来活用される可能性が高い。

これらの Si 系ナノ構造体に所望の機能を発現させるにはその中のキャリアー数を制御すること、特に Si ナノワイヤでは伝導度の向上等を行うことが極めて重要になっている。そのためには 0次元 Si ナノ

結晶と1次元Siナノワイヤにそれぞれ数と濃度を制御しつつ不純物をドーピングすることが重要であるが、その方法は未だ開発されていない。また、Siナノ構造でのドナー、アクセプター電子状態がバルクでの状態から如何に変化するかという基本的な課題についての研究は2002年に我々の研究グループが最初の研究発表(“Hyperfine Structure of Electron Spin Resonance of Phosphorus Doped Si Nanocrystals” M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto, and K. Murakami, Phys. Rev. Letters 89, 206805-1~4 (2002))を行って以来、ここ数年では世界的に研究が増えてきている。一方、Si系ナノ構造体では周りにSiO<sub>2</sub>が形成され、界面/バルク比が極端に大きくなるために、ドナー、アクセプター不純物の界面での偏析や界面欠陥によるキャリア補償が理想的なSiナノ構造からほど遠いものになり、問題となっている。以上より、Siナノ構造を近い将来のナノエレクトロニクス分野に確かな展開を図るには、特性を悪くするダングリング・ボンド型の界面欠陥をパッシベーションし、理想的な状態でキャリア数の制御やキャリア濃度の制御を行って、そこに現れてくる新物性について明らかにする必要が出てきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、Siナノワイヤ(SiNWs)、およびその基本構造のSiナノ結晶(SiNCs)に関し、(1)問題となるダングリング・ボンド型界面欠陥の水素、重水素による制御の研究を行い、(2)その手法を使用し、機能性不純物ドーピングされたSiナノ構造に特有の新物性発現について研究を進めた。これにより、Si系ナノデバイスとしてのSiNWsとSiNCsにおいても未解決問題であるセルフ・ピュリフィケーション(偏析挙動など)、および最大固溶度について調べ、有望な特性と問題点を明らかにする研究を進めた。

具体的には、機能性を示すドナー及びアクセプター不純物をドーピングしたSi系ナノ構造体(SiNWs、並びにSiNCs)に対して、最大固溶度を調べ、キャリア数(キャリア濃度)制御を試み、数や濃度によって違いの出る新物性(磁性、発光特性、電気特性等)を調べ、明らかにする。そのため、SiNWsとSiNCsのサイズの揃った系の作成法を開発し、さらにそ

のSi/SiO<sub>2</sub>界面のダングリング・ボンド型欠陥の不活性化を推し進めるべく活性重水素D原子および水素H原子を使用する手法を開発させる。これまでのバルクSi結晶での研究蓄積が多い本処理手法の応用によって、Si系ナノ構造体の中のキャリア数(濃度)を決定する活性不純物の数(濃度)を制御する効果と、ダングリング・ボンド型界面欠陥の不活性化効果を示す最適条件を見出す。

新物性の探索として、まず(1)D,H原子処理されたSiNCsにおいて、ドーピングされたPドナーが奇数個か偶数個かで顕著に変化すると考えられる常磁性の偶奇現象を低温での電子スピン共鳴法で明らかにする。第二に、(2)光特性に関しては、フォトルミネッセンス(PL)法によりPL増大と減少のドナードーピング効果を、ドーピング数により如何に変化するかを明らかにする。第三に(3)D,H原子処理されたSiNWsにおいては、電気的特性、特にキャリア濃度の制御をVLS(Vapor-Liquid-Solid)成長時のドーピング制御、および水素原子、重水素原子処理で制御する手法を併用し、電気的特性との対応について明らかにする。

## 3. 研究の方法

表面・界面で生成される欠陥を不活性化し、ドーピング不純物の効果を100%引き出し、さらに、キャリア数(濃度)の正確な制御が重要になるために、基本的に以下の研究を計画する。

- (1)ドナー不純物またはアクセプター不純物をドーピングしたSiナノワイヤ(SiNWs)とSiナノ結晶(SiNCs)を作製し、最大固溶度を調べる。
- (2)SiNCsを含むSiO<sub>2</sub>層、およびSiNWsに新たにイオン注入法でドナー、アクセプターなどの不純物を導入し、アニールにより電氣的に活性化する手法を試みる。
- (3)生成されるダングリング・ボンド型界面欠陥の不活性化を水素原子、重水素原子処理で行う。
- (4)SiNWs中、またはSiNCs中のキャリア数(濃度)を制御するため水素パッシベーションを利用した方法の適用を行う。
- (5)以上の方法で作製した最終的なSiナノ構造において、(ア)SiNWs中のキャリア濃度を調べ、移動度との関連を

明らかにし、また (イ) SiNCs中に含まれるキャリア数が奇数か偶数かで変化する新物性の探索を行い、特に、Siナノ結晶が優れたスピン制御、光学特性制御のための素材となるポテンシャルが高いかどうかについて調べる。

#### 4. 研究成果

H21年度：主に、機能性を示すドナー及びアクセプター不純物をSi系ナノ構造体 (Siナノ結晶 (SiNCs) 及びSiナノワイヤ (SiNWs) ) に対してドーピングを試み、その中のキャリア数を決定する活性不純物の状態とその界面での欠陥の制御効果を明らかにする実験的研究を行った。特に、問題となるSi/SiO<sub>2</sub>界面のダングリング・ボンド型界面欠陥の水素、重水素によるパッシベーション制御を試み、その効果を調べ、最適手法を開発研究した。

SiNWsの作製はレーザーアブレーションで行い、SiNCsはRFスパッタ法によりSiリッチのSiO<sub>x</sub>膜から高温アニールによりSiO<sub>2</sub>中に埋め込まれた高密度なSiNCsを作製した。そのナノ構造体にイオン注入で不純物ドーピングした、まずアニールによって電気的に活性化を行い、ドーピングした不純物の評価を行い、次いで水素原子処理によりその系に含まれる欠陥の水素パッシベーション効果を行い、同様にラマン散乱、光ルミネッセンス (PL) と電子スピン共鳴 (ESR) 測定で調べた。

その結果、第一にSiNCsへのPイオン注入によりPL強度が低注入量では増加し、注入量が増加するに伴いAuger効果によりPL強度が減少していくことが明らかになった。この現象は界面欠陥の水素パッシベーションを行うことにより得られた結果である。第二にSiNCsにドーピングされたPドナーおよび擬伝導電子について低温ESR測定で調べ、常磁性帯磁率に対応するESR強度がドーピングしたP濃度に依存しないことが見出された。これも、水素パッシベーションした試料で初めて判明したことである。

SiNWsについてのドーピングと電気的活性についてさらに研究を進めている。

H22年度：機能性を示すPドナー及びBアクセプター不純物をSi系ナノ構造体であるSiナノ結晶 (SiNCs) 及びSiナノワイヤ (SiNWs) に対して成長時ドーピングとイオン注入法によるドーピングを行った。適当な熱処理や

水素パッシベーション後にその中のキャリア数を測定する実験的研究を進めた。前年度に、問題となるSi/SiO<sub>2</sub>界面のダングリング・ボンド型界面欠陥の水素、重水素によるパッシベーション制御を試み、500°Cが最適処理温度であることを示した。

SiNWsの作製はレーザーアブレーションとCVD法で行い、SiNCsはRFスパッタ法によりSiリッチのSiO<sub>x</sub>膜から高温アニールによりSiO<sub>2</sub>中に埋め込まれた高密度なSiNCsを作製した。そのナノ構造体にイオン注入で不純物ドーピングし、熱アニールによって電気的に活性化を行い、ドーピングした不純物の評価を行った。測定にはラマン散乱、光ルミネッセンス (PL) と電子スピン共鳴 (ESR) 測定を用いた。

その結果、高濃度のイオン注入では室温注入よりも300°C程度でのホットインプラメンテーションの方がSiNWsのドーピング効率が良いことを明らかにした。さらにSiNWsへの酸素イオン注入により、ナノワイヤ中にSiNCsを高密度に作製できることを示し、高PL特性が得られる事を明らかにした。

SiNCsに関しては、光照射によりスピンメモリー効果が現れることを見出し、それにサイズ依存性があり、不純物ドーピングレベルと水素パッシベーションの割合によっても変化することを明らかにした。最終年度は、これらの現象を中心に研究を今後さらに進める予定である。

H23年度：最終年度はSiNWsに的を絞って研究を進めた。まず異なる方法で不純物をドーピングしたSiナノワイヤ中のB動径方向の濃度分布と電気的気活性なキャリア分布について調べる実験を行った。さらに、B又はP、BおよびPのコドーピングSiナノワイヤを作製しSiナノワイヤ中のPとBについて広い温度域での通常熱酸化および、オゾンを用いた低温酸化により、酸化過程での不純物原子の偏析挙動について詳細に調べた。

第一の研究、BドーピングSiナノワイヤについて酸化とHF処理を用いたSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを繰り返し行い、Siナノワイヤ中のB動径方向濃度分布を調べた。その結果、Siナノワイヤ中のBは界面付近に安定して存在しやすことが明らかになった。また、CVD法で作製した径の太いSiナノワイヤでは、表面界面の影響が小さくドーピングしたBは界面付近で僅かに多く、均一に分布していること

がわかった。

第二の研究、(1) Si ナノワイヤ中の B 偏析挙動に関して、ラマン散乱測定により等時熱酸化温度依存性および等温熱酸化時間依存性について調べた。その結果、熱酸化温度 800°C、900°C の場合に 30 分の短時間処理であっても Si ナノワイヤ中の B 濃度は急激な減少を示すことがわかった。低温の 600°C 熱酸化では、B の偏析挙動は起きず、酸化も進行しない。それに代わり 600°C 以下の低温オゾン酸化は、900°C 熱酸化と同等または、それ以上に酸化が進行することがわかった。さらに低温オゾン酸化法は、B 原子の表面酸化膜側への偏析を抑制する効果があることも明らかになった。

(2) Si ナノワイヤ中の P 偏析挙動に関して、低温 ESR 測定を行い結晶 Si 中の P ドナー伝導電子  $g=1.998$  のシグナル強度が熱酸化温度の上昇に伴い減少するが、シグナルの線幅は増大することがわかった。さらに 800°C 以上の等温熱酸化処理時間依存性の実験から、時間に依存して伝導電シグナルの線幅が増大する。その結果、一部の P ドナー原子は熱酸化過程で、B 原子とは逆に酸化膜側から結晶 Si へと偏析することが確かめられた。

(3) B および P コドープ Si ナノワイヤ中の B、P の偏析挙動に関して、等時熱酸化温度依存性について調べた。900°C 以上の熱酸化により、Si 結晶コア中の補償されていた P が B の酸化膜側への偏析により再活性化することがわかった。また 800°C 等温熱酸化時間依存性の実験から、伝導電子シグナルが 60 分以降に観測され始める。さらに酸化の自己停止以降、Si ナノワイヤ中の B 濃度を一定に保ったまま、P ドナー原子の再活性化濃度が増大する。これは、酸化膜に B 原子が偏析したことにより結晶コア内部に誘起された欠陥が、アニールにより消滅し P ドナー原子が再活性化したことによる。600°C 低温オゾン酸化の実験から、Si ナノワイヤ中の B が酸化過程で P とのクーロン相互作用により、結晶 Si コア側にパイルアップされることがわかった。

## 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 5 件)

- ① “ Segregation Behaviors and Radial Distribution of Dopant Atoms in

Silicon Nanowires “

N. Fukata, S. Ishida, S. Yokono, R. Takiguichi, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami

Nano Lett. 11, 651-656 (2011), 査読有

- ② “Si 結晶における水素の侵入過程と状態”村上浩一

真空 vol.53, No.4, 265~270(2010), 査読有

- ③ “Isotope Effect of Penetration of Hydrogen and Deuterium into Silicon through Si/SiO<sub>2</sub> Interface “

K. Murakami, N. Fukata, K. Ishioka, M. Kitajima, N. Uchida, K. Morisawa, H. Morihiro, R. Shirakawa, and M. Tsujimura

Jpn. J. Appl. Phys. 48, 091204-1~4 (2009), 査読有

- ④ “Phosphorus Ion Implantation in Silicon Nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>”

Kouichi Murakami, Ryota Shirakawa, Masatoshi Tsujimura, Noriyuki Uchida, Naoki Fukata, and Shun-ichi Hishita

J. Appl. Phys. 105, 054307-1~5 (2009). 査読有

- ⑤ “Electronic States of P Donors in Si Nanocrystals embedded in amorphous SiO<sub>2</sub> layer studied by Electron Spin Resonance - Hydrogen Passivation Effects - “

Kouichi Murakami, Masatoshi Tsujimura, Ryota Shirakawa, Noriyuki Uchida, and Naoki Fukata

Jpn. J. Appl. Phys. 48, 081201-1~6 (2009). 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 「シリコンナノワイヤ中の P ドナーの熱酸化過程での偏析挙動」神永 惇ほか, 応用

物理学会第59回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/18,早稲田大学

- ② “Segregation behaviors and radial distribution of dopant atoms in silicon nanowires” N. Fukata, S. Ishida, S. Yokono, R. Takiguchi, T. Sekiguchi1, and K. Murakami,2011 MRS FALL Meeting 2011/12/1,Boston (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 浩一 (MURAKAMI KOUICHI)  
筑波大学・数理物質系・教授  
研究者番号：10116113

(2) 研究分担者

深田 直樹 (FUKADA NAOKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・独立研究者  
研究者番号：90302207  
(H21-22)