

## シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

研究代表者名

東北学院大学・工学部・原明人

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・大野裕  
東北大学・金属材料研究所・米永一郎

## 1. はじめに

Si-MOSFET は新材料やひずみ技術の導入、加えてデバイスのナノサイズ化により、従来の経験や常識からは予想されないようなナノ構造欠陥が性能・信頼性・歩留まりに影響を及ぼしている。また、Si は LSI に留まらず、太陽電池や薄膜トランジスタ (TFT) の半導体材料として重要性が増している。このような状況の中で、ナノ構造欠陥の出現機構や物性の解明、ナノ構造欠陥の発生や増殖を制御するための手法の探索、ナノ構造欠陥の消滅手法の探索など、ナノ構造欠陥に関する基礎的研究の蓄積が産業界より強く求められている。本年度は研究代表者が発見し、炭素 (C)・窒素 (N)・酸素 (O) が共存した時に発生すると考えられた Ultrashallow Thermal Donor (USTD) の物性と発現機構の解明、さらにその制御技術の探索を目指して研究を進めた。

## 2. 研究経過

Ultrashallow Thermal Donor は研究代表者によって発見されたドナーであり、C・N・O が共存したときに発生すると考えられた。その後、研究代表者が発表した論文に水素 (H) が関与して発生するドナーの光吸収スペクトルが存在することが指摘された。即ち、USTD が発見されたサンプル中には C・H・N・O の 4 種類の軽元素不純物が含まれていたことになる。そこで、C・N・O・H の異なる組み合わせの不純物を有する Si 結晶を作成し、発生するドナーを系統的に観測した。その結果、USTD は C・H・O からなるドナー [D(C, H, O)] と C・N・O からなるドナー [D(C, N, O)] の 2 種類のドナーからなることが明らかになった。平成 21 年度は、D(C, H, O) の対称性・電子状態・原子構造を探ることを目的として電子スピン共鳴 (ESR) を利用した研究を進めた。

## 3. 研究成果

D(C, H, O) の対称性・原子構造を観測するために、重水素 (D) をドーピングした Si 中に発生した D(C, D, O) の ESR シグナルを D(C, H, O) と共に観測した。H と D は核スピンの異なるため、H あるいは D ドーピングによって発生したドナーの ESR シグナルは異なるはずである。しかし、実際にはスピン=1/2 を有するほぼ等方的なスペクトルが観測されるのみで、その形状に明瞭な差は見いだされることが明らかになった。

この結果は以下のように説明できる。USTD は非常に浅いエネルギー準位を有するため、電子は空間的に非常に広い範囲に分布している。従って、H(D) サイトでの電子の存在確率が小さい。さらに、USTD は複合体ドナーであり、また V 族不純物のような  $T_d$  対称性を示さない。コアでの電子密度は  $T_d$  対称性の時に最も大きいことが知られており、このような対称性の低下はコアでの電子密度の低下を意味する。以上の 2 つの効果により、H と D の差が明確に観測されないと考えられる。

今後は炭素の同位体も利用し、D( $^{12}\text{C}$ , H, O), D( $^{12}\text{C}$ , D, O), D( $^{13}\text{C}$ , H, O), D( $^{13}\text{C}$ , D, O) を比較し、電子状態・原子構造の解明を試みる。

## 4. まとめ

研究代表者によって発見された USTD について再検討した。その結果、USTD は D(C, H, O) と D(C, N, O) の 2 種類のドナーからなることが明らかになった。また、D(C, H, O) の電子状態・原子構造の解明を試みるため、D(C, H, O) と D(C, D, O) に対して ESR の観測を行った。しかし、スピン=1/2 を有するほぼ等方的なスペクトルが観測されるのみで、その形状に明瞭な差が観測されないことが明らかになった。この結果は、電子の空間的な広がりとはコアの低い対称性による H(D) サイトでの電子密度の低下に起因すると考えられる。

発表論文

“Structural Elements of Ultrashallow Thermal Donors Formed in Silicon Crystals” Akito Hara, Teruyoshi Awano, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga: Jpn. J. Appl. Phys. (accepted for publication).

研究課題名  
半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性その場評価

研究代表者名  
大阪大学・大学院理学研究科・河野日出夫

研究分担者名  
大阪大学・大学院理学研究科・森 祐揮

1. はじめに

半導体の表面、界面、内部に自発的あるいは人工的に形成されるナノ構造や格子欠陥などの局所構造体は、その物理的性質に大きな影響を与えます。それら個々の構造・組成に加えて、その局所構造体の機能・特性を直接評価することは非常に重要ですが、また同時に困難でもあります。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡観察下で光学的・電氣的特性を評価する特殊な装置があります。本研究は、半導体欠陥・ナノ構造体の電氣的・光学的特性を透過型電子顕微鏡観察下で評価することを目的としています。研究対象となる物質は、大阪大学にてCVD法などにより作製した半導体一次元構造体(ナノワイヤ)です。それらの微細構造とその電氣的・光学的特性との相関を直接的に評価・解明することを目指しました。

2. 研究経過

シリコンを主原料とする一次元半導体ナノ構造(ナノチェーン、ナノワイヤ)およびシリコンカーバイドナノワイヤを大阪大学にて作成し、東北大学にてその電気伝導特性の透過型電子顕微鏡内その場測定を行いました。また、ナノワイヤのジュール加熱による構造変換の観測を行いました。

3. 研究成果

シリコンナノチェーンおよびシリコンカーバイドナノワイヤを通電加熱することにより、グラファイト化(ナノチューブ形成)することを見出しました。成果の一部を論文(二本)で発表しました。また、国際会議、国内学会にて発表しました。新聞発表も行いました。

4. まとめ

ナノワイヤのグラファイト化という新しい現象を発見することができ、順調に研究が進展しています。今後は、グラファイト化のコントロールを行い、また、ナノワイヤの個性が及ぼす影響を、透過型電子顕微鏡その場観察に基づいて解明していきたいと考えています。

## シリコン系ナノ材料の構造安定化と機能付与

関口隆史

物質・材料研究機構・半導体材料センター・グループリーダー

小野寺尚志、李 雄

筑波大学・数理物質科学研究科・大学院生

伊藤 俊、高田九二雄

東北大学・金属材料研究所・

## 1. はじめに

シリコンナノ細線は、FINFET や surrounded gate など、3次元構造を有する次世代半導体素子の構成要素として研究が進んでいる。我々はこれまで、シリコンナノ細線の成長と評価で実績をあげてきた。現在、ナノ細線の電気的特性を向上させるため、ドーピングに取り組んでいるが、添加したドーパント不純物の活性化率が十分でない、ナノ細線を合成する時に触媒として使用している金属不純物の影響が懸念されるなどの問題がある。ナノ細線の高品質化には、熱処理など成長後の特性制御法を確立しなければならない。あるいは、不純物をより制御した成長法を考案する必要がある。

そこで、次世代半導体材料として実用可能なシリコンナノ細線をめざして、ナノ材料の構造安定化と不純物制御法を検討する。具体的には、触媒成長時の金属触媒の有無による構造・電気的特性の違い成長後熱処理による構造変化、不純物の活性化を検討し、シリコンナノ細線の実用化に必要な電気的特性制御技術を確立する。

## 2. 研究経過

東北大学工学部機械工学科閻准教授より、ダイヤモンド旋盤を用いて加工された Si ナノ構造を入手し、SEM, TEM を用いた構造解析を行ない、さらに発光特性をカソードルミネッセンス (CL) によって評価した。

この発光の特徴を明らかにし、発光の起源を探るために、熱処理、表面エッチングを行い、CL の変化を調べた。

## 3. 研究成果

図 1 に切削 Si ナノ構造の二次電子像を示す。この評価した試料は、リボン状あるいはフラグメント状であり、脆性モードで研削されていた。図 2 にこの試料から得られた室温の CL スペクトルを示す。発光は 800nm から 2 $\mu$ m 程度と広範囲に伸びていたため、Si-CCD と赤外 PMT で測定したデータを較正して接続している。この図から明らかなように、発光は、約 0.6eV から立ち上がり、1.0eV から Si のバンド端を超えて 1.5eV 程度まで広帯域にわたって一様であり、特別な構造は見られなかった。また、CL は室温で強く、冷却するに従って強度が減少した。

SiO<sub>2</sub> が CL を生じることは知られているが、Si 系材料で室温発光が観察されることは少なく、今回観察された発光強度が高く、電子線照射による劣化も少ないことから、この発光を応用することも考えられる。

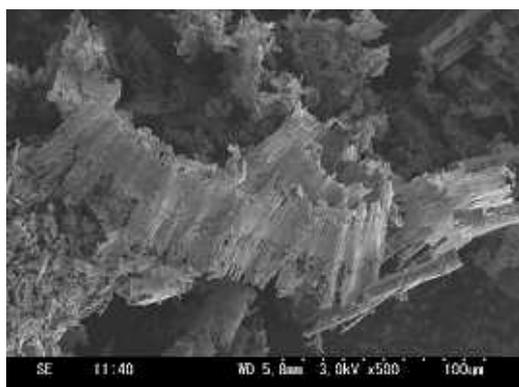


図 1. 切削 Si のナノ構造。

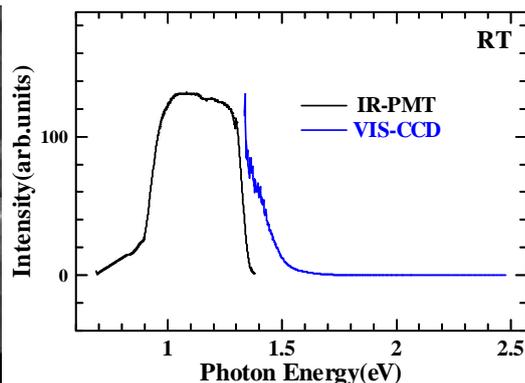


図 2. 切削 Si の CL スペクトル (室温)。

この発光の原因を調べるために、透過電顕観察を行なった。図 3 にフラグメントの明視野像と電子回折図形を示す。この領域は殆どアモルファスであるが、試料全体としては微結晶とアモルファスの混在であった。比較のため、CVD 法で成長したアモルファス Si の CL スペクトルを調べたが、1.2eV に強度を持つものの、発光は低エネルギー側には伸びていなかった。

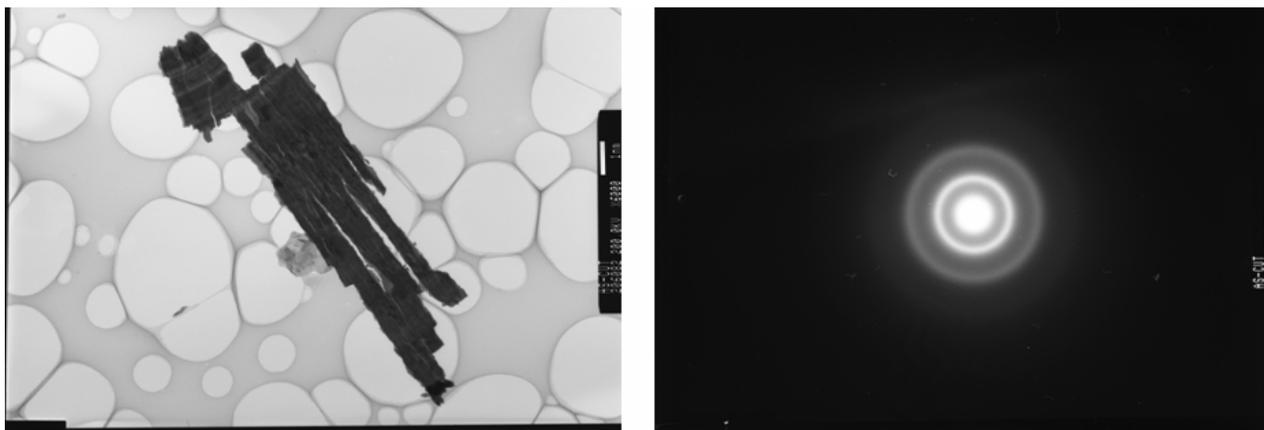


図 3 . フラグメントの明視野像と電子回折図形。

CL の温度変化が特異であり、このような振る舞いを示すものとしてポーラス Si が報告されているため、表面を希釈した HF でエッチングして変化を見たところ、発光は殆どなくなっていた。このことから、CL の原因は、研削時の表面変質層にあると考えるのが妥当であろう。何れにせよ、いろいろな条件で作製した切削 Si 材料の CL を観察し、この発光が強くなる条件を探すとともに、この発光の起源を探ることが重要である。

#### 4 . ま と め

研削加工によって作製した Si ナノ構造の CL を観察し、その特徴を調べた。スペクトルは、0.6eV 位から立ち上がり、1.0 から 1.5eV まで、幅広いピークを持っていた。発光は室温で強く、低温では減少した。また、発光には、表面状態が関与していることが示唆された。

次年度では、切削 Si の他に、Si ウエハの研削面の観察も行なう予定である。

## MOVPE 成長 InN 薄膜の高品質化に関する研究

研究代表者名

福井大学・大学院工学研究科・山本 嵩 勇

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・劉 玉 懐

## 1. はじめに

赤外光デバイスや超高速電子デバイスなどへの応用が期待される InN の高品質薄膜結晶成長技術に関する研究が注目されている。本共同研究では、有機金属気相エピタキシ (MOVPE) 法による InN の高品質結晶の成長技術を確立することを目的とする。

## 2. 研究経過

前年度は共同研究の初年度として、MOVPE 成長 InN の結晶性、電氣的・光学的特性の成長温度依存性を明確にし、それを通して高品質化の阻害要因を抽出した。主要な阻害要因は、アンモニアの分解効率を上げるために採用されている高い ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) 成長温度で生じる InN の熱劣化である。本年度は、その改善策として、InN の熱劣化が抑制できる低温 ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) でのアンモニアの高効率分解を実現するため、白金族金属をアンモニア分解触媒として用いた InN の MOVPE 成長法について検討した。

## 3. 研究成果

MOVPE 装置の反応管を改造した。触媒金属には Pt を用い、それをアンモニア導入管内に配置した。アンモニア導入管はカーボンサセプターに接触するように配置されており、サセプターからの熱によって触媒金属が加熱される。これを用いて InN 成長を行い、成長膜の電氣的特性、結晶学的特性に対する Pt 触媒の効果を調べた。Fig. 1 は InN の残留キャリア濃度、Hall 移動度における Pt 触媒の効果を示したものである。この結果から、Pt 触媒の使用によって残留キャリア濃度が低減し、Hall 移動度が増大していることが確認できる。特に、残留キャリア濃度に対しては、成長温度が低い程 Pt 触媒の効果が大きいことがわかる。一方、Hall 移動度は、成長温度  $550\sim 570^\circ\text{C}$  で最も顕著に増大しており、また、成長時間、すなわち、膜厚の増大とともに増大していることがわかる。今回得られた移動度  $1350\text{ cm}^2/\text{Vs}$  はこれまでの MOVPE 成長 InN の値としては最も高い値に分類される。これまでの触媒なしの MOVPE 法の検討では、成長時間の増大とともに電氣的特性が低下するという傾向がみられた。これは成長中での InN の劣化が原因である。今回、成長温度を下げることにより InN の劣化が抑制されたことがわかる。InN の劣化抑制効果は結晶学的特性からも確認できる。Fig. 2 は X 線ロックインゲル半値幅の成長時間依存性である。この結果からも、成長温度  $570^\circ\text{C}$  以下では成長中劣化が抑制されているために、膜厚増大

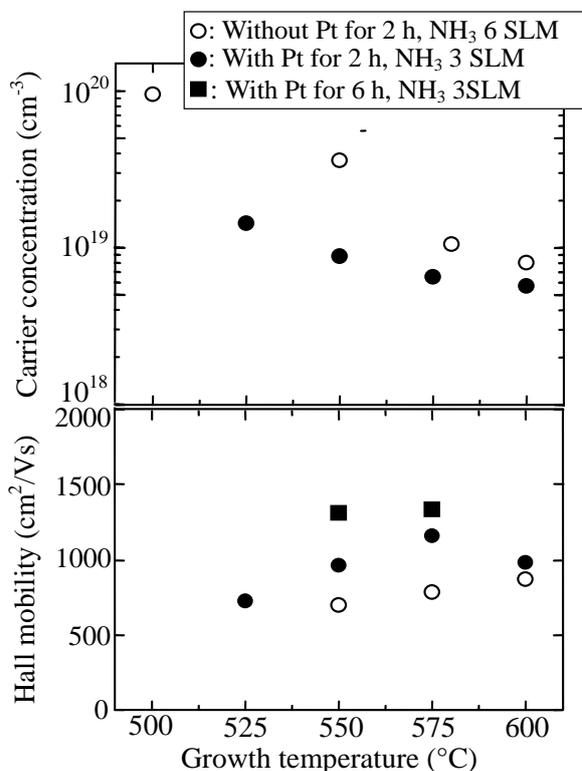


Fig. 1. Growth temperature dependence of carrier concentration and Hall mobility of InN grown with or without Pt catalyst.

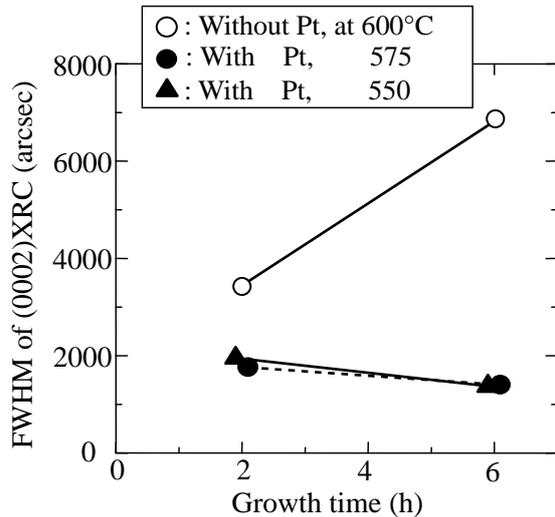


Fig. 2. Growth time dependence of FWHM of (0002) rocking curve for InN grown with or without Pt catalyst.

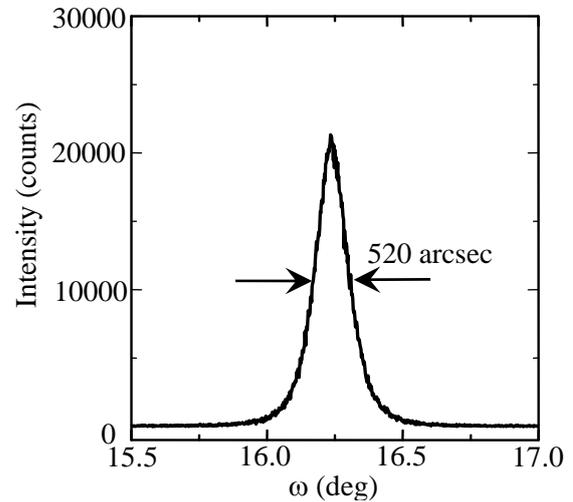


Fig. 3. X-ray rocking curve of (0002) plane for InN grown at 550°C with Pt catalyst on GaN template

による結晶性向上効果が明確に確認される。Fig. 3はPt触媒援用MOVPE法によってGaNテンプレート上に550°Cで成長させたInNロックンングカーブである。この結果から、MOVPE成長InNとしては極めて優れた半値幅520 arcsecが得られていることがわかる。

以上示したように、触媒援用MOVPE法を用いることにより、比較的低温でアンモニアを効果的に分解できるためにInNの成長温度を下げるができる。その結果、成長中のInNの劣化を抑制でき、高品質InNの成長に繋がることを確認された。Pt触媒の使用によって成長させたInN中の窒素空孔濃度が低減されていることが、InNの格子定数の精密測定から確認された。

#### 4. まとめ

低温（～500°C）でのアンモニアの高効率分解をねらいとして、InNの白金族金属触媒援用MOVPE成長法について検討した。その結果、InNの電気的特性、結晶学的特性からその効果を確認できた。この方法は熱的安定性に乏しいInN成長にとって重要な技術になると考えられ、今後さらに高度化を図っていく予定である。

## 電子スピン共鳴による有機薄膜両極性トランジスタおよび 有機単結晶トランジスタのマイクロ評価と特性制御

### 研究代表者名

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・丸本一弘

### 研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・竹延大志

東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・新井徳道

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・小菅敦

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大島和樹

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・松本佳典

### 1. はじめに

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光 (EL) 素子、電界効果トランジスタ (FET)、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められている。有機低分子を用いた有機 EL 素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され、有機低分子 FET もアモルファスシリコン FET を凌駕する特性を示し、注目されている。有機 FET 特性のさらなる向上のためには、FET 構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な伝導機構の解明が必要不可欠である。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET 構造における有機分子のグレインバウンダリーなどに起因した非本質的な効果によりマスクされ、本質的な伝導機構を解明することは困難であった。

### 2. 研究経過

以上の問題に取り組むため、我々は、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴 (ESR) を、有機低分子を用いた FET に適用し、グレイン内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のマイクロ評価を行ってきた。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態を明らかにしてきた。そして、FET 特性評価を併用し、それら ESR および FET 特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な伝導機構を解明してきた。さらに、有機 FET 構造の作製パラメータを制御しながら、ESR 特性と FET 特性との相関を解明して有機トランジスタ特性の制御・向上を行い、分子性材料の基礎研究およびデバイスへの応用研究を推進してきた。

### 3. 研究成果

平成 21 年度に挙げた成果を以下に示す。

#### ルブレン単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究

前年度に引き続き、単結晶 FET 研究を継続した。ルブレン単結晶を物理気相輸送法により成長させ、シリコン基板上に貼り付けて単結晶 FET を作製し、電場誘起 ESR 測定を行った。その際に、FET 界面を自己組織化単分子膜 (SAM) 等により界面修飾したルブレン単結晶 FET についても、電場誘起 ESR 研究を行った。FET 特性評価により、ESR 測定用素子としては世界最高の  $7.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を、F-SAM 界面処理された素子で観測した。この高特性素子を用いて研究を行い、電界注入キャリアの ESR 観測に成功し、電荷キャリアが全てスピン 1/2 を

持つことを示した。また、FET 界面の分子配向に起因した ESR 信号の異方性の観測を行った所、その異方性は界面処理に依存しないことが分かった。同様な異方性は、ヨウ素ドーピングされたルブレ単結晶の ESR による表面評価でも観測された。この異方性を解析した結果、観測された分子配向が、バルク分子配向により説明出来ることが、DFT も用いたフィッティング解析により明らかとなった。さらに、SAM 界面処理された素子の高移動度を反映し、界面未処理試料と比較して、ESR 線幅が減少する結果が得られた。これは電荷キャリアの運動に由来する ESR 線幅の運動による尖鋭化 (Motional narrowing) が増強されたためで、電荷キャリアのトラップ時間の減少による局所的な移動度の向上を反映し、FET 移動度の向上とも明瞭な相関を示した。電荷キャリアのトラップ時間を ESR 線幅から解析した所、界面未処理の場合の ~700 ps から F-SAM 界面処理の場合の ~60 ps まで、劇的に減少することが明らかとなった。つまり、SAM 界面処理は、薄膜素子の場合と対照的に、界面分子結晶性は変化させないにもかかわらず、電荷キャリアのトラップ時間を劇的に減少させる効果があることが、この高移動度を示すルブレ単結晶 FET を用いた電場誘起 ESR 法にて初めて直接的に証明された。このような効果は高分子 PMMA による界面処理された FET では観測されなかった。これは、ランダム性を持つ PMMA の場合と比較して、SAM 界面のクリーンな性質を反映していると考えられる。

#### 4. ま と め

平成 21 年度はおもにルブレ単結晶トランジスタの研究に取り組んだ。ルブレ単結晶トランジスタの研究については、有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究法の確立により、詳細なルブレ単結晶 FET のマイクロ評価を行えるようになり、高移動度の発現機構をマイクロな観点で解明することに成功した。この様な電場誘起 ESR 研究は世界で初めての例である。今後の課題としては、SAM による界面処理を高度にデザインすることにより、有機単結晶 FET の特性向上を行える可能性を見出したので、それについて検討する予定である。また、ペントセン薄膜両極性トランジスタ研究については、今後、詳細な電場誘起 ESR 研究を行う予定である。