

2015A1233

BL43IR

高輝度赤外放射光を利用した半導体ナノワイヤ中の極微量ドーパント不純物の電子状態評価

Characterization of Electronic States of Dopant Atoms with Low Concentrations in Semiconducting Nanowires by Infrared Synchrotron Radiation Beam

深田 直樹^a, 池本 夕佳^b, 森脇 太郎^b
Naoki Fukata^a, Yuka Ikemoto^b, Taro Moriwaki^b

^a国立研究開発法人物質・材料研究機構, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bJASRI

レーザーアブレーション法により成長した Si ナノワイヤ中の不純物の顕微赤外分光を行った。B ドープ Si ナノワイヤの場合において、約 624 cm^{-1} の位置に B の局在振動ピークを検出することに成功した。更に、約 468 、 806 、 1085 、 1200 cm^{-1} の位置には、Si ナノワイヤの表面酸化膜中の酸素に関する振動を観測できた。通常の赤外分光ではナノ構造体中の不純物分光は困難であるが、SPRING-8 赤外放射光の高輝度性を生かすことで実現できた成果といえる。

キーワード： ナノワイヤ、半導体、不純物、赤外吸収分光

背景と研究目的：

半導体であるシリコン (Si) は、現在のトランジスタ材料の代表的な材料である。トランジスタの性能向上に関しては、これまで素子寸法の微細化により推し進められてきたが、従来通りのスケール則に従った微細化による高機能・高集積化には限界が指摘されている。そこで、次世代のデバイス構造への半導体ナノワイヤの利用が検討されている[1]。新規構造では、半導体のナノワイヤを縦型立体構造トランジスタのソース、ドレイン、チャネル材料に応用することが考えられている。また、Si は現在の太陽電池材料の主流でもあり、Si ナノワイヤを利用した次世代 Si 太陽電池材料の開発も盛んに行われるようになってきている[2]。何れの応用においても、Si ナノワイヤ中への不純物ドーピングと制御が重要な技術となっている。そのためには、ナノ構造体中のドーパント不純物の検出・分析法を確立する必要がある。

これまでに、ラマン散乱測定および電子スピン共鳴測定により、Si ナノワイヤ中にドーパされたドーパント不純物の結合・電子状態および挙動について調べてきた[3,4]。今回は、SPRING-8 BL43IR ビームラインを利用して、Si ナノワイヤの低温顕微赤外吸収分光を行い、ナノ構造体中の極微量不純物分析法の確立を目指す。

実験：

Si ナノワイヤ中のドーパント不純物の状態を評価するために、低温クライオスタットを用いた顕微分光を行った。室温では、吸収ピークがブロードであるため、測定は液体ヘリウム温度で行った。測定領域は、 $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ の領域であるため、MCT 検出器を使用して顕微赤外吸収測定を行った。

具体的に使用した試料としては、 SiO_2 あるいは Si 基板上に堆積 (膜状) した Si ナノワイヤを用いた。Si ナノワイヤは、金属触媒として Ni およびドーパント不純物として B を含有した Si ターゲット (豊島製作所製: B 含有量 0、1 および 10at% の 3 種類を準備) を、Ar ガス (50 ml/min) と H_2 ガス (10 ml/min) の混合ガス 500 Torr 、

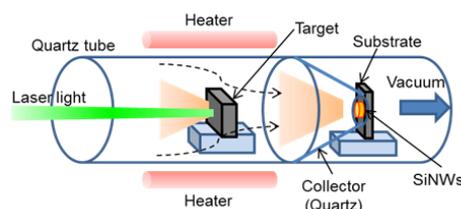


図 1. Si ナノワイヤ成長に利用したレーザーアブレーション装置の概略図。

1200°Cの雰囲気中で、Nd:YAG レーザー(532 nm、10 Hz、1.5 W)によるアブレーションで作製した(図1参照)。Si ナノワイヤは基板上に堆積されているため、まずは、反射配置による反射スペクトル測定を行った。Si ナノワイヤの堆積膜厚は通常1 μm 程度であり、必要に応じてより厚い8-10 μm 厚のものを作製した。Si ナノワイヤの堆積膜厚はレーザーアブレーションの時間で制御した。1 μm 厚のものは成長時間30分、8-10 μm 厚のものは成長時間4-5時間である。

結果および考察：

レーザーアブレーションにより成長したBドーパシナノワイヤのSTEM像を図2に示す。ナノワイヤのおよその直径は20 nmであることが分かる。図2(c)の高分解能観察の結果では、Si ナノワイヤ内部にははっきりとした結晶格子縞が観察されており、単結晶構造で高い結晶性を有していることがわかる。BドーパシナノワイヤおよびSi基板の低温顕微赤外吸収分光を行った結果(図3)、Bドーパシナノワイヤの場合のみ、約624 cm^{-1} の位置にピークが観測された。室温のラマン散乱測定を行った場合、Bドーパシナノワイヤ中のBの局在振動ピークは約618 cm^{-1} に観測される[1]。ここで、両者のピーク位置はほぼ一致しており、両者のピーク位置の差異は測定温度の違いで説明できる。以上の結果から、約624 cm^{-1} の位置に観測された吸収ピークはSi ナノワイヤ中のBの局在振動と考えられ、SPring-8赤外放射光の高輝度性を活かすことで、ナノワイヤ中の不純物分光に初めて成功したといえる。現在においても、赤外吸収分光を利用してSi ナノワイヤ中のB局在振動の観察に成功しているグループは我々以外にない状況である。また、約468、806、1085、1200 cm^{-1} の位置には、Si ナノワイヤの表面酸化膜中の酸素に関する振動も観測できた。

以上の結果から、SPring-8赤外放射光の高輝度性を利用した赤外吸収分光はSi ナノワイヤ中のドーパント不純物および表面酸化膜の分光に有効であるといえる。

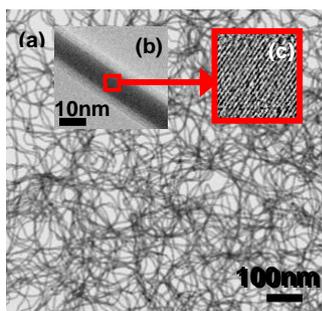


図2. レーザーアブレーション法により生成されたSiナノワイヤの(a)STEM像、(b)その拡大、および(c)高分解TEM像。

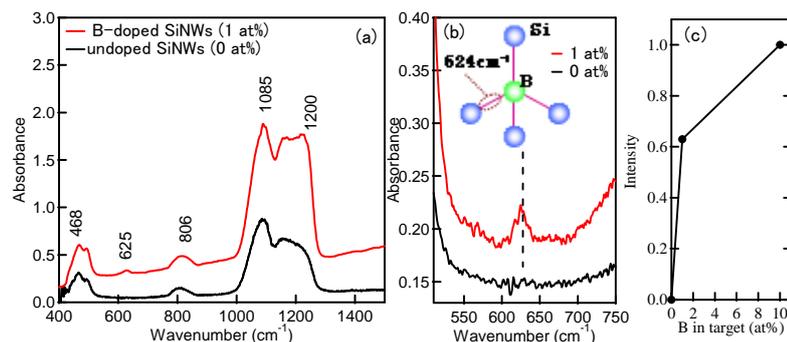


図3. (a)Bドーパシナノワイヤおよび(b)Si基板における低温顕微赤外吸収スペクトル。(c)B局在振動ピーク強度のターゲット中のB濃度依存性。

今後の課題：

ナノワイヤの次世代トランジスタ応用を考えた場合、不純物散乱の影響を解決する必要がある。そこで、SiとGeのヘテロ接合から形成されるコアシェルナノワイヤ構造の研究を行っている。このコアシェルナノワイヤでは不純物のコア/シェルそれぞれの領域への位置制御ドーピングが重要である。本技術の実現のためには、コアシェルナノワイヤ構造中の不純物分析技術が重要であり、SPring-8のBL43IRビームラインに設置されている顕微赤外吸収分光による不純物局在振動、不純物の電子遷移、自由電子吸収等の観測が重要になるといえる。

参考文献：

- [1] Y. Li, F. Qian, and C. M. Lieber, *Mater. Today* **9**, 18 (2006).
- [2] P. J. Pauzauskie, P. Yang, *Mater. Today* **9**, 36 (2006).
- [3] N. Fukata, *Adv. Mater.* **21**, 2829 (2009).
- [4] N. Fukata et al., *NANO Lett.* **11**, 651 (2011).

©JASRI

(Received: September 21, 2018; Early edition: December 26, 2018;
Accepted: December 17, 2018; Published: January 25, 2019)