

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 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310062

研究課題名（和文） I V 族半導体ナノ構造化による誘電関数制御

研究課題名（英文） Control of dielectric function by making nano-scale structure of IV-group semiconductor

研究代表者

影島 博之（KAGESHIMA HIROYUKI）

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・主任研究員

研究者番号：70374072

研究成果の概要（和文）：

第一原理計算法と EFED 法を用いて、(1) IV 族半導体ナノ構造における誘電率降下の理論計算による確認、(2) 薄層化の極限で誘電率が抑制された状況の IV 族半導体物性の探求、(3) IV 族半導体誘電率制御のための成長機構の探求、を行った。また発光分光法を用いて、(4) IV 族半導体ナノ構造中不純物の光電気測定、(5) IV 族半導体ナノ構造の界面制御効果の検討、を行った。

研究成果の概要（英文）：

Based on the first-principles calculation and the EFED method, we studied (1) lowering of dielectric constant in IV semiconductor nano-structures, (2) physical property of IV semiconductor nano-structures with reduced dielectric constant, and (3) growth mechanism of IV semiconductor nano-structures toward the control of the dielectric constant. Based on the luminescence spectroscopy, we also studied (4) opto-electric measurement of impurities in IV semiconductor nano-structures, and (5) the effect of interface control for IV semiconductor nano-structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
平成 23 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
平成 24 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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、ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性

1. 研究開始当初の背景

平面型 Si CMOSFET の微細化限界が近づきつつある中、新たなデバイスの展開を探る一環として Si や Ge などの IV 族半導体ナノ構造の物性探索が注目を浴びている。中でも、サイズ縮小に伴う誘電率 ϵ の降下という現象は、デバイス特性へ大きな影響を及ぼすも

のである。この現象は、半導体ナノ構造一般において量子閉じこめによりバンドギャップが開き、そのため誘電応答が鈍ることから早くから予測されていた現象であるが、1994 年に Si クラスタについての理論計算によりその存在が明確に示された [Wang et al, Phys. Rev. Lett. 73, 1039 (1994)]。そして、

実験的に得られている CdSe の光学スペクトルがこの誘電率 ϵ 降下を示していることが、1996 年に理論計算に基づいて指摘されるに及び、その存在が広く認知されるに至っている [Wang et al, Phys. Rev. B 53, 9579 (1996)]。しかし、当時は Si に関する実験的研究は進捗せず、誘電率降下は実験的に確認されなかった。その後、IV 族半導体ナノ構造の物性が再び注目を浴びるにつれ理論検討による報告が何件かあったが、2008 年になって(100)SOI (silicon on insulator)基板の上層 Si 層を用いた分光エリプソメトリ測定により、ようやく 10nm 以下の膜厚で誘電率 ϵ が顕著に降下するという実験的な証拠が報告された [Yoo et al, Phys. Rev. B 77, 115355 (2008)]。さらには、2009 年に、P がドーパされた Si 量子ドットを用いた EDMR (電流検出型電子スピン共鳴分光) 測定により、P 起源の不純物電子のドットサイズ縮小に伴う局在化が観測され、やはり誘電率 ϵ 降下によって説明されている [Pereira et al, Phys. Rev. B 79, 161304 (2009)]。ただ、いずれの実験も極めて難しい実験であり、その信憑性はこれからの議論を待たざるを得ない。

誘電率 ϵ は、電子の分極による寄与と格子変形を伴うイオンの分極による寄与に分けられるが、Si や Ge 等の IV 族半導体の場合は前者の寄与が重要である。誘電率 ϵ の降下は、誘電遮蔽能力の低下を意味し、クーロン相互作用が増す。例えば、半導体中の不純物準位のエネルギー準位は

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m^*e^2} \right)^{-2} \frac{1}{n^2} \quad (n \text{ は整数})$$

と書けるので、誘電率 ϵ が小さくなると、エネルギー準位 E_n は深くなり、間隔も広がる。ドーパントの場合は不純物キャリアの束縛力が增大するため、ドナーやアクセプタとしての不純物活性化エネルギーが増大して、不純物キャリアは活性化しづらくなり、キャリア密度の低下をもたらす。しかし、その一方、不純物原子核周辺に不純物キャリアの波動関数は局在するため、核スピン-電子スピン相互作用が強まるほか、軌道-スピン相互作用も強まる。そして、励起子の場合には束縛力が增大するため、発光効率の向上が期待されることになる。従って、電界効果トランジスタ (FET) 型のデバイス応用を考えた場合は抑制すべき現象であるが、光電子デバイスや電子スピン・核スピンを利用する新規デバイスにおいては促進すべき現象であり、その実態の確認と詳細制御手法の確立が急がれる。

2. 研究の目的

半導体をナノ構造化すると誘電率 ϵ が降下するという現象は、半導体ナノ構造を用いるデバイス特性に大きな影響を及ぼすもの

である。本研究では IV 族半導体における誘電率 ϵ 降下の起源を探り、むしろその誘電関数 $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ を積極的に操作してデバイス特性向上に有効利用する指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

第一原理計算、および我々が独自に開発した EFED 法を理論検討に用いた。EFED 法は、計算する系の領域を二つに分割し、この二つの領域の間に電位差を与えて計算する新しい第一原理計算法で、物質における静的な誘電応答をパラメータ無しで厳密に理論的に検討することを可能とする。

一方、実験においては、キャリア注入による発光分光法を中心に行った。発光スペクトルが、半導体ナノ構造の電子状態を詳細に反映することを本研究に活用した。

4. 研究成果

(1) IV 族半導体ナノ構造における誘電率降下の理論計算による確認

Si (100) ナノ薄膜をプロトタイプとして、帯電した状況の電子状態を第一原理から計算すると共に、光学誘電率の第一原理計算を行い、両者の比較・検討から誘電率変化の詳細機構を確認した。

具体的には、二重ゲート構造を持つ 1 原子層から 10 原子層のシリコン (111) 極薄膜の帯電した完全反転領域における実効誘電率を、EFED 法を用いて第一原理計算に基づいて計算した。そして、シリコン層が薄いほど実効誘電率が低いことを確認した。実効誘電率は膜厚に依存するだけでなく、n 型に帯電しているか、p 型に帯電しているかの違いにも依存することがわかった。また、膜厚方向の位置にも依存した。そして解析の結果、このような結果になる理由としては、次のような二つの起源があることがわかった。

① 電束密度 D が均一でなく膜厚方向に強い依存性を持っていること

膜の中心で電束密度 D の符合が変化する。このことから、誘電応答は、二重極でなく四重極となっている。

② 実効遮蔽長に対する有限サイズ効果

バルクの半導体では、遮蔽長はプラズマ振動数とバンドギャップで決定する。しかし、極薄膜では、有限サイズであるため、遮蔽長は系のサイズで決まる。さらに、電束密度 D が大きく変化しているため、遮蔽長はこの D の変化のスケールによって支配されてしまう。

さらに、影島-白石法を用いて光学誘電率を計算したところ、こちらにも顕著なサイズ依存性が現れること、帯電によって決定される薄膜の誘電率が光学誘電率より小さいこと、を明らかにした。このことから、ナノ構

造表面での誘電率減少効果の他、帯電時にはナノ構造中心部での誘電率減少効果が発生することが明らかとなった。

(2) 薄層化の極限で誘電率が抑制された状況の IV 族半導体物性の探求

EFED 法に基づいて、原子 1 層の厚さのシリコンである 2 次元物質平面ポリシラン (図 1) で電極ができたナノキャパシタの物性を検討した。

電極間の距離と電位差を同時に変えて非古典的な効果を解析した。量子容量効果により、電極間距離を固定しても、電位差を変えると実効的な距離が減少した。また、静電容量を詳細に解析すると、電極材料の誘電分極により、電極間距離や電位差によって実効電極表面位置が複雑に変化していた。電極材料の平面ポリシランが低い誘電率を持っていることを反映して、誘電分極効果は量子容量効果に比べて一桁小さかった。

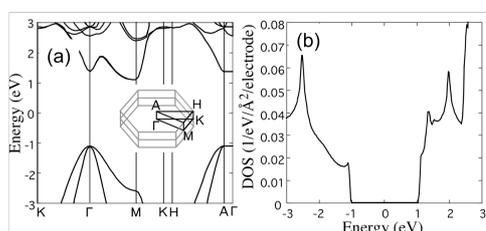


図 1. 電極に用いた平面ポリシランの (a) バンド構造と (b) 状態密度

(3) IV 族半導体誘電率制御のための成長機構の探求

ナノ構造化による IV 族半導体の誘電率制御のためには、任意のナノ構造を制御して形成することが重要である。SiC 上グラフェンでは、ナノアイランド構造やアロー構造、フィンガー構造と言ったナノ構造が形成されることが実験的に明らかになっており、これらのナノ構造を任意に作り分けることができれば、グラフェンの誘電率制御が期待できる。そこでこの SiC 上グラフェンナノ構造を IV 族半導体ナノ構造のプロトタイプとし、SiC の熱分解によってグラフェンが形成されるメカニズムを検討することを通じて、逆に任意のグラフェンナノ構造をどのように形成したら良いのか、その制御指針を解明することを目指した。

まず、グラフェンナノアイランドの形成機構を第一原理計算を用いて検討し、エッジが C-C 結合以外で終端されないという、SiC 上特有の埋め込み構造が可能であることを明らかにした。さらに、誘電率決定に重要な電子状態を明らかにし、ジグザグエッジ特有のエッジ状態が現れることを明らかにした。

次に成長機構の詳細の検討を行った。SiC 上では熱分解によって Si が脱離することで

表面に余剰 C ができ、その余剰 C が凝集することでグラフェンが形成されるが、この時 Si 脱離が発生する場所と余剰 C が凝集する場所は空間的に異なっていると考えられることが明らかになった。表面において空間的な役割を分けるものとしてはステップが最有力であることから、熱分解と C 凝集におけるステップの役割の重要性が示唆された。さらに、C 原子がステップ端からグラフェン島として析出・成長する可能性を明らかにした。

(4) IV 族半導体ナノ構造中不純物の光電気測定

IV 族半導体ナノ構造のプロトタイプとして極薄シリコン層に着目し、ナノ構造内の不純物準位を通して誘電率変化を確認することを目指して、不純物を導入した極薄シリコン層の光電気測定を行った。

まず、SOI 基板を利用して 10nm と 25nm の膜厚を持つ Si(100) 薄膜へのトンネル電流注入による発光スペクトル (EL スペクトル) の分析を行い、外部からのゲート電界印加 (シュタルク効果) により、Si 薄膜中の量子閉じ込め準位からの発光スペクトルと P 不純物起源の発光スペクトルの分離観測に成功した。誘電率は、量子閉じ込め準位や不純物準位のエネルギー位置の詳細に影響を与えるため、この技術を用いることで、半導体ナノ構造中の誘電率を直接評価できる可能性が明らかとなった。特に不純物はナノ構造中に局在するため、局所的な誘電率を評価できる可能性もあり、注目に値することも明らかとなった。

次に、薄層 SOI-MOSFET に対し電子トンネル分光を行うことを試み、シリコン層の二次元状態形成を確認。さらに、同様の薄層 SOI-MOSFET に p コンタクトを設けたデバイスを作成 (図 2) し、今度はトンネル電子注入と正孔供給を行い、シリコン量子井戸からのバンド端に近い発光を確認。その結果から薄層 SOI による閉じ込めが発光効率向上に寄与していることがわかった。そして、SOI-MOSFET のチャンネル層に不純物を導入、ゲート電界効果により巨大なシュタルクシフトが観測された。

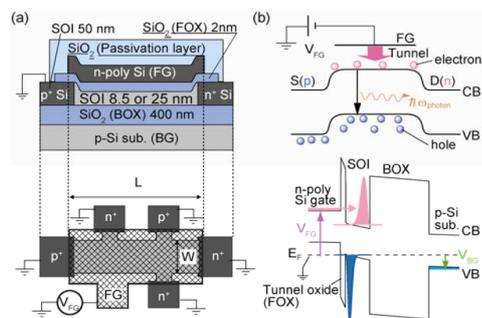


図 2. 検討に用いた (a) デバイス構造と (b) 発光のメカニズム。

(5) IV 族半導体ナノ構造の界面制御効果の検討

SIMOX を用いた 3nm もしくは 6nm の SOI 膜厚の極薄チャネル MOSFET を用いて、EL 発光スペクトルを検討した。SIMOX を用いたことで大きな谷分離が生じ、ゲートバイアスの印加により、TO フォノン発光を逆転する強いノンフォノン発光を観測することに成功した。このことは、SIMOX における良好な SiO₂/Si 界面の形状が Si 井戸部内のキャリアに対する閉じ込めに影響を与えているということであり、閉じ込めによるナノ構造化によって誘電率を制御する際には界面制御が重要であることを示唆している。

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 8 件)

- (1) H. Kageshima and A. Fujiwara, First-principles study of silicon-based nanocapacitors, Phys. Rev. B, Vol. 85 (2012) 205304 (6pages), DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205304 (査読有)
- (2) H. Kageshima, H. Hibino, and S. Tanabe, Physics of epitaxial graphene on SiC(0001), J. Phys. Condens. Matter, Vol. 24 (2012) 314215 (11pages), DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/314215 (査読有)
- (3) H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Theoretical Study on Epitaxial Graphene Growth by Si Sublimation from SiC(0001) Surface, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50 (2011) 095601 (6pages), DOI: 10.1143/JJAP.50.095601 (査読有)
- (4) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Theoretical study on magnetoelectric and thermoelectric properties for graphene devices, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50 (2011) 070115 (5pages), DOI: 10.1143/JJAP.50.070115 (査読有)
- (5) H. Kageshima and A. Fujiwara, Effective Dielectric Constant of Si-nanofilm Channel in the Full Inversion Regime under Field Effect due to Symmetric Double Gate, AIP Conference Proceedings, Vol. 1399 (2011) pp. 197-198, DOI: 10.1063/1.3666323 (査読有)
- (6) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Atomic structure of epitaxial graphene islands on SiC(0001) surfaces and their magnetoelectric effects, AIP Conference Proceedings, Vol. 1399 (2011) pp.755-757, DOI: 10.1063/1.3666596 (査読有)
- (7) J. Noborisaka, K. Nishiguchi, Y. Ono, H. Kageshima, and A. Fujiwara, Strong Stark effect in electroluminescence from phosphorous-doped silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, Appl. Phys. Lett., Vol. 98 (2011) 033503 (3pages), DOI: 10.1063/1.3360224 (査読有)
- (8) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Atomic Structure and Physical Properties of Epitaxial Graphene Islands embedded in SiC(0001) Surfaces, Appl. Phys. Express, Vol. 3 (2010) 115103 (3pages), DOI: 10.1143/APEX.3.115103 (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

- (1) 登坂仁一郎、西口克彦、藤原聡、シリコン MOSFET における巨大谷分離を用いたフォノンレス発光の増強、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学 (厚木市)
- (2) 影島博之、日比野浩樹、SiC(11-20)a 面上エピタキシャルグラフェンの電子状態、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学 (厚木市)
- (3) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)面上第 0 層グラフェン成長初期過程とステップの役割、2012 年秋季第 73 回応用物理学学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学 (松山市)
- (4) 影島博之、日比野浩樹、SiC(11-20)a 面上エピタキシャルグラフェンの理論、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日、横浜国立大学 (横浜市)
- (5) 影島博之、SiC 上グラフェンの形成と構造に関する第一原理計算 (招待講演)、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「グラフェンの精密な界面制御とナノデバイス応用」、2013 年 2 月 7 日、東北大学 (仙台市)
- (6) 影島博之、第一原理計算からみた SiC 上グラフェンの形成と構造 (招待講演)、九州大学応用力学研究所主催第 5 回九州大学グラフェン研究会、2013 年 1 月 18 日、九州大学 (福岡市)
- (7) 影島博之、電子状態計算による半導体デバイス材料の研究 (招待講演)、日本機械学会第 25 回計算力学講演会、2012 年 10 月 8 日、神戸大学 (神戸市)
- (8) 影島博之、半導体デバイス材料研究への応用 (招待講演)、第 4 回「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」シンポジウム、2012 年 7 月 5 日、東京大学生産技術研究所 (東京都)
- (9) H. Kageshima and H. Hibino, Theory of graphene on SiC(11-20)a substrate, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012 年 9 月 27 日、京

- 都国際会議場（京都市）
- (10) H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Role of step in initial stage of graphene growth on SiC(0001), 31st International Conference on Physics of Semiconductors, 2012年8月2日, スイス工科大学（スイス、チューリッヒ）
 - (11) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)面上エピタキシャルグラフェン成長の初期過程、日本物理学会 2012年春季第67回年次大会、2012年3月26日、関西学院大学（西宮市）
 - (12) 影島博之、第一原理計算で見た SiC(0001)上エピタキシャルグラフェン成長の初期過程、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「次世代デバイス応用を企図したグラフェン形成機構の解明及び制御の研究」、2012年2月23日、東北大学（仙台市）
 - (13) 影島博之、産業界での応用事例紹介-半導体電子材料研究への応用-（招待講演）、スーパーコンピューティング技術産業応用協議会 HPC 産業利用スクール・ナノコース、2012年2月8日、東京大学（柏市）
 - (14) 登坂仁一郎、西口克彦、影島博之、藤原聡、シリコン量子井戸におけるトンネル電流注入発光、電子情報通信学会 ED-SDM 研究会「機能ナノデバイス及び関連技術」、2012年2月7日、北海道大学（札幌市）
 - (15) 影島博之、SiC 表面におけるグラフェン形成の理論検討（招待講演）、精密工学会超精密加工専門委員会第63回研究会「計算科学を利用したマテリアル・プロセスデザイン」、2012年1月23日、大阪ガーデンパレス（大阪市）
 - (16) H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Role of steps and edges in epitaxial graphene growth on SiC(0001), International Symposium on Surface Science 'Towards Nano-, Bio-, and Green Inovation-', 2011年12月14日、タワーホール船堀（東京都）
 - (17) 影島博之、グラフェンの基礎物性（招待講演）、日本学術振興会光電相互変換第125委員会第214回研究会『グループ IV フォトニクス』、2011年10月14日、静岡大学（浜松市）
 - (18) H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Theory on Initial Stage of Epitaxial Graphene Growth on SiC(0001), 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011年9月30日、愛知県産業労働センター（名古屋市）
 - (19) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、トレンチモデルを用いた SiC(0001)上グラフェン成長の検討、日本物理学会 2011年秋季大会、2011年9月22日、富山大学（富山市）
 - (20) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)上エピタキシャルグラフェン成長における Si 脱離と C 吸着の効果の比較、2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会、2011年9月1日、山形大学（山形市）
 - (21) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)面上エピタキシャルグラフェンの構造と形成（招待講演）、応用物理学会シリコンテクノロジー分科会第137回研究集会「ゲートスタック技術の進展-半導体機能界面の特性評価を中心に」、2011年7月4日、名古屋大学（名古屋市）
 - (22) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)面上での Si 脱離とグラフェン形成、2011年春季第58回応用物理学会関係連合講演会、2011年3月26日、神奈川工科大学（厚木市）
 - (23) 影島博之、日比野浩樹、山口浩司、永瀬雅夫、SiC(0001)面上での Si 脱離とグラフェン形成、2011年春季第58回応用物理学会関係連合講演会、2011年3月26日、神奈川工科大学（厚木市）
 - (24) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Theoretical study on magnetoelectric effects of embedded graphene nanoribbons on SiC(0001) surface, The International Symposium on Nanoscale Transport and Technology, 2011年1月12日、NTT 厚木研究開発センター（厚木市）
 - (25) J. Noborisaka, K. Nishiguchi, Y. Ono, H. Kageshima, and A. Fujiwara, Electroluminescence study of phosphorous ionization in silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, The International Symposium on Nanoscale Transport and Technology, 2011年1月11日、NTT 厚木研究開発センター（厚木市）
 - (26) 影島博之、日比野浩樹、永瀬雅夫、関根佳明、山口浩司、SiC(0001)表面上のエピタキシャルグラフェン島の原子構造と電気磁気効果、日本物理学会 2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学（堺市）
 - (27) J. Noborisaka, K. Nishiguchi, Y. Ono, H. Kageshima, and A. Fujiwara, Strong Stark effect of electroluminescence in thin SOI MOSFETs, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2010年9月23日、東京大学（東京都）
 - (28) 登坂仁一郎、西口克彦、小野行徳、影島博之、藤原聡、薄層 SOI-MOSFET の電流注入発光における巨大 Stark 効果、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月17日、長崎大学（長崎市）
 - (29) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Atomic structure of epitaxial graphene islands on SiC(0001) surfaces and their magnetoelectric effects, 30th International

Conference on the Physics of Semiconductors, 2010年7月26日、COEX (韓国、ソウル)

- (30) H. Kageshima and A. Fujiwara, Effective dielectric constant of Si-nanofilm channel in the full inversion regime under field effect due to symmetric double gate, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, 2010年7月26日、COEX (韓国、ソウル)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：半導体発光素子

発明者：登坂仁一郎、西口克彦、小野行徳、影島博之、藤原聡

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2011-51146

出願年月日：平成 23 年 3 月 9 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.brl.ntt.co.jp/people/kageshima/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

影島 博之 (KAGESHIMA HIROYUKI)

日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・主任研究員
研究者番号：70374072

(2) 研究分担者

小野 行徳 (ONO YUKINORI)

富山大学・大学院工学研究部・教授

研究者番号：80374073

登坂 仁一郎 (NOBORISAKA JINICHIRO)

日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・研究員

研究者番号：30515573

藤原 聡 (FUJIWARA AKIRA)

日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・主幹研究員

研究者番号：70393759

(H23-H24 連携研究者)