

## 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 3日現在

機関番号：13302  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22310085  
 研究課題名（和文） 単一不純物制御シリコンナノエレクトロニクスに向けた原子スケール設計・評価技術創製  
 研究課題名（英文） Development of atom-scale design and characterization technique towards single-dopant controlled silicon nanoelectronics  
 研究代表者  
 水田 博（MIZUTA HIROSHI）  
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授  
 研究者番号：90372458

研究成果の概要（和文）：単一・少数不純物原子を含む極微細シリコンナノロッド、およびナノスタブ型トランジスタに対して、第一原理電子状態・非平衡量子輸送シミュレーションによる大規模解析を行い、ボーア半径と同程度のナノ構造内に埋め込まれたドーパント原子の電子状態と安定位置を解明した。実効的LUMO軌道の同定に際して、射影状態密度の空間分布と3次元波動関数可視化の手法を導入し、電極を備えたナノ構造内でのドナー電子束縛エネルギーの定量的評価に初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：We conducted large-scale *ab initio* analysis of single and a few dopant atoms embedded in extremely-scaled silicon nanorod and nano stub-shaped channel devices with dimensions as small as Bohr radius. We revealed the electronic states and positional stability of the single dopant atoms. A new analysis method based on PDOS spectra and 3D wavefunction visualization was introduced to identify the effective LUMO states, and we succeeded to evaluate the donor electron binding energy for the silicon nanostructures connected to the electrodes for the first time.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：ナノエレクトロニクス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノデバイス、不純物、第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

ムアの法則に従って着実に集積度の向上を進めてきた半導体研究開発は、半導体デバイスの超微細加工技術の目覚ましい進展に支えられてきた。高性能 CMOS の微細化トレンドは、1999年にその物理ゲート長が100nm

の壁を越えてナノテクノロジー領域に到達した後も着実に進展を続けており、最新の国際半導体ロードマップ (ITRS2008 update) では、2016年に物理ゲート長が9nmに達することを予測している。しかし、その一方、このような 'More Moore' 型シリコンナノエレクトロニクスの今後の進展において、CMOS チャ

ネル中のドーパント原子の個数が減少し離散性が顕在化してデバイス毎に個数および位置が揺らぐため、デバイス特性がバラつく“ランダムドーパント揺らぎ”の問題が、次第に眼前の課題となってきた。実際、1994年にn型MOSFETに対して実験的に確かめられた[1]後、シミュレーションによる解析[2]-[4]や、統計的分析[5]が次々と報告されている。また、最近ではSOI-MOSFETにおける個別ドーパントの影響を直接検出したとする研究発表が相次いでいる[6]-[8]。このようにランダムドーパントの問題がシリコンナノエレクトロニクスの後にとって致命的であることは明白であり、これまでマクロ統計的なアプローチに頼ってきた対策を根本的に見直し、新たなドーパントナノテクノロジーを構築することが必須となっている。

ドーパント揺らぎの問題に正面から取り組むためには、①ナノデバイス構造中の個別ドーパントの位置を制御するアトムスケールプロセス技術、②個別ドーパントの位置を検出する評価技術、③単一・少数ドーパントを有するシリコンナノ構造の電子・フォノン状態およびキャリア輸送特性設計・解析技術、④ドーパント位置・個数揺らぎ耐性を有する回路技術、等のブレークスルー技術を総合的に開発する必要がある。このような背景のもと、本研究提案の分担者である田部と代表者の水田は、「シングルドーパントエレクトロニクス」技術の創製研究を提案し、各個別技術の基盤開発にいち早く着手しており、具体的には、以下の新技術の基礎検討を進めている。

- 個別ドーパントプロセス技術：電子ビーム描画によるナノアドレッシング(トップダウン)と、ブロック共重合体(BCP)を用いたイオン注入マスク形成(ボトムアップ)を自己整合させ、ナノデバイスパターンに対して位置制御されたシングルイオン注入を実現する技術の研究。
- 個別ドーパント検出技術：極低温走査プローブ電位顕微鏡(LT-KFM)によるイオン化不純物の直接観察と、作製したデバイスのサブスレッショルド領域コンダクタンスのスペクトロスコピーによる電気的不純物位置同定技術の研究。
- 設計・解析技術：LCAO(原子軌道の線型結合)基底の密度汎関数理論による高速第一原理電子状態計算と、*ab initio* Force constant法によるフォノン状態計算、更に非平衡グリーン関数理論による電子輸送計算を融合させた単一・少数ドーパントデバイスシミュレーションの研究。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、上記の基盤技術の中で、特に三番目の第一原理設計・解析技術の開発を推進し、数ナノメートルスケールのシリコンチャンネル構造内での、単一ドーパントの安定配置、ドーパント間の相互作用、およびそれらと電子輸送特性との相関を世界に先駆けて明らかにする。「ドーパントがナノ構造中で中央を好むか界面近くを好むか」などの安定配置の問題は、ナノデバイス特性を決定付けるもっとも重要な知見であるにもかかわらず、未だ誰も手をつけていない。本期間内では、1個~2個のドーパント数に限定し、またチャンネル形状はドットとワイヤに限定してこの問題を解明する。この知見とともにナノ系で重要となるフォノン状態、および電子輸送特性のドーパント配置依存性までを解明する。

## 3. 研究の方法

本研究においては、Atomistix Tool Kit - Density Functional Theory(ATK-DFT)という、ナノスケール構造体の物理特性を第一原理的に計算するシミュレーションツールを導入した。本シミュレータは、密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)と非平衡グリーン関数(NEGF: Non-Equilibrium Green's Function)法に基づいたナノスケールデバイスの第一原理電気伝導計算を実行できるものである。基本的な計算手法は、電子状態と量子輸送をコーン・シャムのハミルトニアン:  $H$  と非平衡密度行列:  $D$  を介した自己矛盾の無いループ計算をしている(Fig2. 1.1)。電子状態電気伝導計算するとき、計算できる構造に関しては、系内に連続体近似で誘電体とゲート電極を定義することができ、現実的なナノスケールモデリングが実現することができる。また、従来の量子計算モデリングの対象であった分子系やバルク系の計算を行うことも可能である。本研究では、このシミュレータを、24CPUのクラスターワークステーション上で並列化し、大規模計算を行った。また、本研究の後半では、北陸先端科学技術大学院大学の尾崎泰助准教授が開発中の第一原理シミュレータ OpenMX も併用して大規模解析を進めた。



図1 第一原理電子状態・非平衡量子輸送シミュレーションの原理

#### 4. 研究成果

##### (1) シリコンナノロッド内の単一ドープト原子の安定位置に関する解析

単一リンおよびボロン原子を有する直径 1 nm・長さ 2 nm ( $\langle 110 \rangle$  方向) のシリコンナノロッド (表面は水素終端) を金ナノ電極 (111) で挟んだ素子構造を用いた。単一ドープト原子の位置を、ナノロッド中心から、①ロッド側面に向かう方向 (Y 方向)、および②ロッド端に向かう方向 (Z 方向) に移動させながら構造緩和計算を行い、形成エネルギーを計算することで構造安定性を解析した。その結果、ドープト原子を Y 方向に動かした場合は、ロッド側面からシリコン 1 原子層内側の位置で形成エネルギーが極小となることから、これが安定位置であることがわかった。この結果は、シリコンナノドットに対して Cantle 等が報告している結果と基本的に一致している。一方、Z 方向に移動させた場合には、ロッド端近傍でドープト原子に近接するシリコン・水素原子の顕著な位置の変化とともに形成エネルギーの大きな低下が見られた。

##### (2) シリコンナノ構造中の単一・少数リンドナー原子の電子状態解析

Si 中のドープト原子の電子状態は、バルク中とナノ構造中では大きく異なる。ナノ構造中では、量子閉じ込め効果や誘電閉じ込め効果などに加え、限られた数のシリコン原子群とドナー原子が形成する分子軌道としての性質が支配的であるためである。ナノ構造中のドナーの電子状態の解明は、ドープト原子を利用したナノデバイスの開発において極めて重要である。今回の解析は、長さをパラメータとした直径 1nm の Si ナノロッドと、幅 2.2nm、長さ 2.4nm、厚さ 0.7nm の Si ナノプレートに P を 1 個、中心にドープした構造の電子状態を、LCAO 基底を用いた密度汎関数理論に基づく第一原理シミュレーションを用いて解析した。

PDOS の空間分布を 1 原子単位で解析した結果、P ドナー基底状態は、バルクシリコン中の 1S 状態と異なって空間的異方性をもち、P ドナーを中心として  $\langle 110 \rangle$  軸方向に伸びていることがわかる (図 1)。その他の方位に対してはほとんど広がらず局在していることから、ドナーの電子状態は非対称に広がるということがわかった。これは、Si 原子列に由来する誘電率の異方性による可能性が大きいと考えられる。

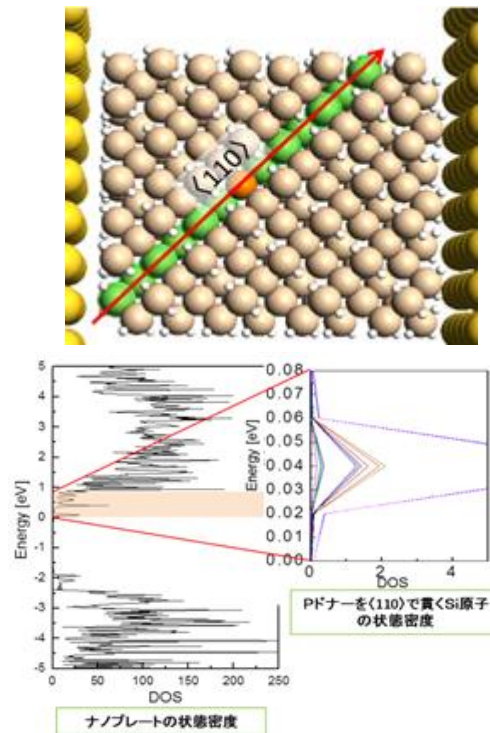


図 2 解析に用いたシリコンナノプレート素子構造とその局所状態密度 (PDOS)

##### (3) 原子スケール・シリコン pn 接合の電子状態解析

少数個の P と B が共存する細線状の Si ナノ pn 接合に注目し、バルク Si 中の pn 接合との電子状態の違いを第一原理計算によって詳しく調べた。今回の解析は、直径 1nm、長さ 2nm の Si ナノロッドに P および B を数個ドープし、P だけが存在する n 形領域、B だけが存在する p 形領域、および P と B が共存する接合部領域の電子状態と状態密度を、それぞれ別個に LCAO 基底を用いた密度汎関数理論に基づく第一原理シミュレーションを用いて調べ、pn 接合全体にわたる電子状態を考察した。

n 型領域において、P ドナーがまばらに存在する系 (n 形領域) の電子状態は、フェルミエネルギー付近に孤立したピークが表れる (図 2(a))、これが P ドナーの基底状態を表している。伝導帯下端との間のエネルギー差 (イオン化エネルギー) は 0.5eV 以上あり、これは Si ナノ構造のために誘電遮蔽効果が弱くなり、結果としてドナーポテンシャル井戸が深くなったことに起因すると解釈される。一方、p 型領域では、B アクセプタが存在する系でも、n 形領域と同様の傾向となっている (図 2(b))。一番高い準位がアクセプタの基底状態を表している。

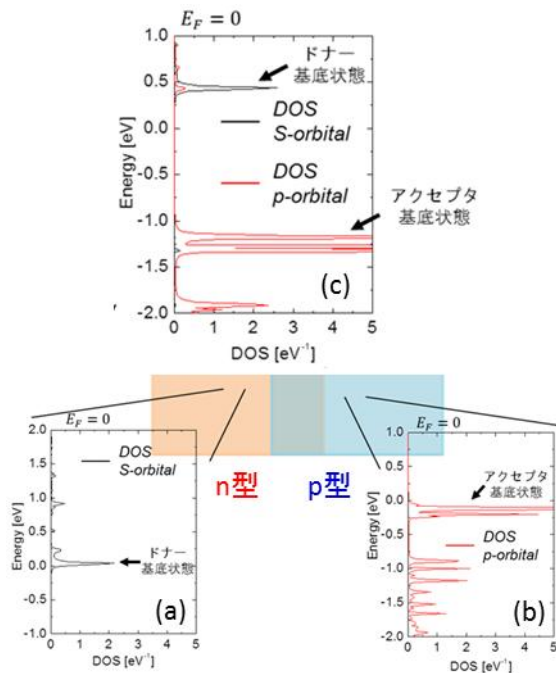


図3 原子スケール pn 接合での PDOS 解析

これに対して、P、B 共存領域である pn 接合部では、Si ナノロッド中に P、B が各々1個ある場合は、両者が近接していても図2(a)と図2(b)と比べてわかるように、個々のドナーとアクセプタの電子状態を保っていることがわかる(図2(c))。しかし、それぞれのイオン化エネルギーは、両者の近接距離に強く依存することがわかった。

#### (4) 3次元波動関数可視化による単一ドナー原子のイオン化エネルギー解析

上述した PDOS スペクトルの空間分布解析と並行して、波動関数の3次元空間分布可視化の手法を導入し、単一ドナー原子に束縛された電子の基底状態と、極微デバイスの電気伝導に寄与する最初の電子状態を、波動関数から直接同定する手法を試みた。

素子構造としては、実験的に通常のナノロッドチャンネル構造よりも高温動作が観測されているナノスタブチャンネル構造のランジスタを採用した。電極間のチャンネル長は  $28.86 \text{ \AA}$ 、スタブ構造の幅は  $12.57 \text{ \AA}$  とし、チャンネルの中心部に単一リンドナー原子を配置した。図3に PDOS スペクトルと、フェルミエネルギー(0eV)、および 0.92eV における波動関数分布を示す。解析では、PDOS スペクトルで得られた全てのピークエネルギーに対して波動関数の可視化を行った。フェルミエネルギーでの波動関数は、ドナー原子に強く束縛された S 軌道的な分布を示し、これがドナー電子の基底状態である。エネルギーが高くなるにつれ、波動関数は徐々に空間的広がりを増し、0.92eV における縮退した電子状

態でナノスタブ構造全体に広がった。これにより 0.92eV での電子状態がこのスタブ構造素子において電子が伝導に寄与する最低エネルギーであることがわかった。この方法により求めたドナー電子の束縛エネルギーのリン原子位置依存性を図4に示す。リン原子がスタブ側に移動するにつれ、ドナー電子の束縛エネルギーが増大する傾向がみられ、この結果は実験的に得られているデバイス動作の高温化傾向と整合している。

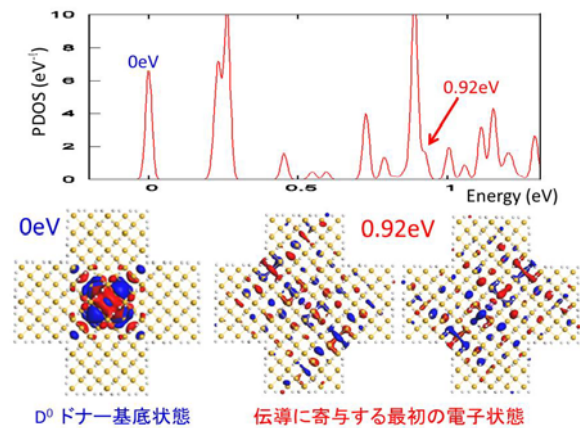


図4 シリコンナノスタブチャンネル構造における PDOS スペクトルと波動関数の3次元可視化

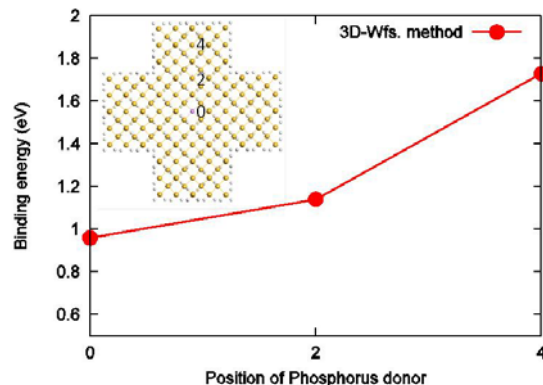


図5 シリコンナノスタブ構造中の単一リンドナー電子の束縛エネルギー。リン原子位置を中心からスタブ側に動かした際の位置依存性

#### 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. E. Hamid, D. Moraru, Y. Kuzuya, T. Mizuno, Le The Anh, H. Mizuta, and M. Tabé, 'Electron-tunneling operation

- of single-donor-atom transistors at elevated temperatures', Phys. Rev. B (査読有) Vol. 87, 2013, 085420-1 - 085420-5 (5 pages).
2. A. Udhiarto, D. Moraru, S. Purwiyanti, Y. Kuzuya, T. Mizuno, H. Mizuta, and M. Tabe, 'Photon-Induced Random Telegraph Signal Due to Potential Fluctuation of a Single Donor-Acceptor Pair in Nanoscale Si p-n Junctions', Appl. Phys. Exp. (査読有) Vol. 5, 2012, 112201-1 - 112202-3 (3 pages).
  3. 葛屋, モラル, 水野, 田部, 水田, '第一原理計算によるシリコンナノトラジスタ中の単一リン不純物の電子状態解析', 電子情報通信学会・信学技報, (査読無), Vol. 111, 2012, 7 - 11.
  4. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta and N. Koshida, 'Theory of quasi-ballistic transport through nanocrystalline silicon dots', Appl. Phys. Lett. (査読有) Vol. 98, 2011, 062104-1 - 062104-3 (3 pages).
  5. H. Hanafusa, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, H. M. H. Chong, H. Mizuta and Y. Suda, 'Strain distribution analysis of sputter-formed strained Si by tip-enhanced Raman spectroscopy', Appl. Phys. Exp. (査読有) Vol. 4, 2011, 025701-1 - 025701-3 (3 pages).
- [学会発表] (計 17 件)
1. L. T. Anh, Y. Kuzuya, D. Moraru, T. Mizuno, Manoharan M., M. Tabe and H. Mizuta, 'Ab initio study of binding energy for single phosphorus donor in silicon nano stub-shaped channel', 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学, 神奈川.
  2. E. Hamid, D. Moraru, Y. Kuzuya, T. Mizuno, L. T. Anh, H. Mizuta and M. Tabe, 'Ionization energy enhancement and high temperature operation of single-dopant transistors', 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学, 愛媛.
  3. L. T. Anh, D. Moraru, Y. Kuzuya, M. Tabe, H. Mizuta, 'Ab initio study of Phosphorus donor in Si nano-structures: Wave function analysis of P-doped Si nano wire and P-doped Si nano disk', 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学, 愛媛.
  4. 葛屋, モラル, 水野, 田部, 水田, 'シリコンナノPN接合の電子状態', 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学, 愛媛.
  5. D. Moraru, Y. Kuzuya, E. Hamid, T. Mizuno, M. Tabe and H. Mizuta, 'Ab initio analysis of donor state deepening in Si nano-channels', IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop, 11 June 2012, Honolulu, USA.
  6. D. Moraru, E. Hamid, Y. Kuzuya, T. Mizuno, H. Mizuta and M. Tabe, 'Experimental and ab initio study of donor state deepening in nanoscale SOI-MOSFETs', IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 25 September 2012, Yokohama, Kanagawa.
  7. L. T. Anh, Y. Kuzuya, D. Moraru, T. Mizuno, M. Muruganathan, M. Tabe and H. Mizuta, "Ab initio study of Phosphorus donor states in a single dopant transistor with a stub-shaped channel", Conference on Computational Physics (CCP2012), 17 October 2012, Kobe, Hyogo.
  8. 葛屋, モラル, 水野, 田部, 水田, '第一原理計算によるシリコンナノトラジスタ中の単一リン不純物の電子状態解析', 電子情報通信学会・電子デバイス研究会・シリコン材料・デバイス研究会, 2012 年 2 月 7 日, 北海道大学, 北海道.
  9. 葛屋, モラル, 水野, 田部, 水田, 'シリコンナノ構造におけるリンドナー電子状態の空間分布', 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学, 東京.
  10. モラル, 葛屋, 水野, 田部, 水田, '単一ドープメントシミュレーション: ナノ構造内ドープメント原子の状態と電子輸送', 第 72 回応用物理学学会学術講演会シンポジウム: Extended CMOS のためのDeterministic ドーピングと単一ドープメントデバイス, 2011 年 8 月 29 日, 山形大学, 山形.
  11. 葛屋, モラル, 水野, 田部, 水田, '少数ドープメントを有するシリコンナノロッドの状態解析', 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 1 日, 山形大学, 山形.
  12. H. Mizuta, Y. Kuzuya, D. Moraru, T. Mizuno and M. Tabe, "Single-dopant simulation: DOS and carrier transport (招待講演)", Italy-Japan Workshop on Single Atom Control for Future Nanoelectronics, 10 November 2011, Waseda University, Tokyo.
  13. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta

- and N. Koshida, 'Strain effects on avalanche multiplication in a silicon nanodot array', 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2011), 29 September 2011, Nagoya, Aichi.
14. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta and N. Koshida, 'Impact ionization and avalanche multiplication in a silicon nanodot array', 17th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures (EDISON17), 9 August 2011, Santa Barbara, USA.
15. 葛屋, 三木, モラル, 水野, 田部, 水田, '単一不純物を有するシリコンナノロッドの第一原理解析', 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 9 日, 東日本大震災の為、講演予稿集の発行のみ
16. H. Mizuta, "Scaled Silicon NEM-SET Hybrid Devices (招待講演)", International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT2010), 2 November 2010, Shanghai, China.
17. H. Mizuta, "Scaled Silicon Nanoelectromechanical Systems (基調講演)", 7<sup>th</sup> International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA2010), 17 July 2010, Villa Bighi, Malta.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

無し

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水田 博 (MIZUTA HIROSHI)  
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル  
サイエンス研究科・教授  
研究者番号：9 0 3 7 2 4 5 8

### (2) 研究分担者

田部 道晴 (TABE MICHIHARU)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：8 0 2 6 2 7 9 9