

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560422

研究課題名(和文)半導体単原子層を用いた超微細素子の基盤研究

研究課題名(英文)Experimental study on two-dimensional silicon

研究代表者

水野 智久 (Mizuno, Tomohisa)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：60386810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：数nm以下の超微細CMOS構造として有望なSi膜厚 $T=0.5\text{nm}$ の二次元Si(2D-Si)を形成することに成功し、その量子的閉じ込め効果による物性変調を実験的に実証した。フォノンの閉じ込め効果による低波数側のRamanスペクトルを確認できた。更に T の減少とともに、より低波数側のRamanスペクトルが観測できることも実証した。また、PL法により、2D-Siのバンド構造の変調効果、即ち禁制帯幅 E の増大効果を実証した。 E は T の減少とともに急激に増大し、3D-Siの E の 1.1eV より約 0.6eV も増加することを実証した。更に、不純物による E ナローイング効果が、3D-Siより低下することも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We experimentally studied two-dimensional Si layers (2D-Si) for future CMOS. We clearly observed very broad UV-Raman spectrum of 2D-Si in the lower wave number region, which is attributable to the phonon confinement effects. This Raman spectrum broadening increases with decreasing 2D-Si thickness T . In addition, by PL method, we confirmed that the bandgap E of 2D-Si rapidly increases with decreasing T , and E at $T=0.5\text{nm}$ reaches over 1.7eV . Moreover, the E of doped 2D-Si slightly decreases with increasing dopant density. However, this E narrowing effect of 2D-Si is reduced, compared to that of 3D-Si, which is possibly attributable to the impurity band modulation in the 2D-Si. Therefore, it is very important to consider the quantum confinement effects in designing future CMOS devices composed of 2D-Si.

研究分野：半導体工学

キーワード：電子デバイス 集積回路

1. 研究開始当初の背景

ULSI 用の半導体素子 MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor) の超微細化を達成するには、極薄膜 ETSOI (Extremely-thin silicon-on insulator) 構造が非常に有望である。それは、BOX (埋め込み酸化膜) 層上の Si 膜厚 T_S をチャネル長 L_{EFF} に比例して薄膜化するだけで ($T_S=L_{EFF}/3$) 短チャネル効果を抑制することが可能であるためである。その結果、 L_{EFF} とともに T_S は減少し続け、最終的には Si の格子定数 a_S まで薄膜化することになる。この Si 単位胞の膜厚は究極的な二次元 Si (2D-Si) 構造となる。その結果、Si 層に垂直方向での大きな量子力学的閉じ込め効果による Si 物性変調が期待できる。

一方、一次元 Si (1D-Si, 例えば Si-nanowire, Si-nanoparticle など) 及びゼロ次元 Si (0D-Si, Si ドットなど) においては、そのサイズの微細化とともに、量子力学的効果による低次元 Si 物性が変調し、フォノンの閉じ込め効果、バンドギャップ E_G の増大効果などが報告されている。しかし、2D-Si での量子効果の詳細評価は、あまりなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大規模集積回路 (ULSI) 用の将来の超微細素子構造として大変有望な候補である 2D-Si の基盤技術を確立することである。そのためには、具体的な以下の 3 つの研究項目を目的とした。

- 1) BOX 層の半導体層の極薄膜化の究極である 2D-Si 製法の確立。
- 2) 2D-Si 層の量子力学的閉じ込め効果による物性変調、特にフォノンの閉じ込め効果と、電子閉じ込め効果による E_G の増大効果の解明。
- 3) 上記 2) の結果を反映した将来素子性能予想の確立と素子設計の構築。

3. 研究の方法

(1) 2D-Si 形成法

SOI 基板を二段階酸化法により薄膜化することにより、制御良く 2D-Si を形成することが可能である。すなわち、

- 1) 数十 nm の SOI 基板を 1000 のドライ酸化により Si 膜厚を 5nm 程度まで薄膜化を行う。その後さらに、2) 900 の低温ドライ酸化により、制御良く 1nm 以下の膜厚 Si 層を形成することができる。

(2) 評価法

2D-Si の膜厚は、主に反射分光法により評価し、断面 TEM 法により確認を行った。また、フォノン特性は、波長 442nm と 325nm の UV-Raman 法により評価した。バンド構造は、励起エネルギー 2.3eV レーザを用いた光ルミネッセンス (PL) 法により計測した。用いたレーザビームの口径は 1 μ m、全ての評価は室温で行った。

4. 研究成果

(1) 2D-Si の形成法の確立

図 1(a), (b) は、(100)2D-Si 層断面の TEM 像である。均一な 2D-Si 層が形成され、かつ良好な格子スポットから結晶性の良さがわかる。また膜厚が Si 格子定数とほぼ同じ 0.56nm であることが判明し、Si 結晶単位胞の 2D-Si 形成が実現できた。更に、図 2(a), (b) は、図 1 と同じ 2D-Si の、それぞれ HAADF (high-angle annular dark field) STEM (scanning TEM) の実測とシミュレーション像である。明瞭な Si 原子像が観察され、しかも、シミュレーション像による各原子間隔とも良く一致している。HAADF-STEM 像においても T_S は図 1 とほぼ同じ 0.52nm であることが判明した。

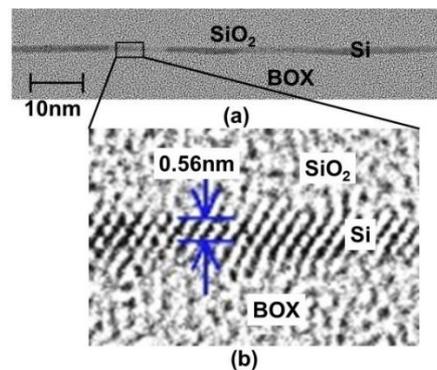


図 1. Si 膜厚 0.5nm の 2D-Si の断面 TEM 像。(a) 広領域観察、(b) 高倍率観察。

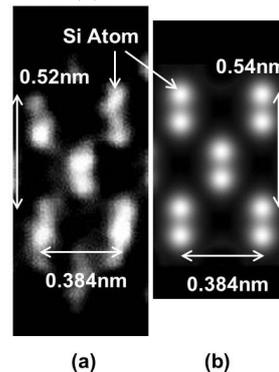


図 2. 膜厚 0.5nm の 2D-Si の断面 HAADF 像。(a) 実測像、(b) シミュレーション結果。

(2) フォノンの量子閉じ込め効果の実証

一般的に、3D-Si においては、格子振動はフックの法則に従って解析される。その結果、光学フォノン波数 ω (光学フォノンエネルギー E_P に対応) の波数ベクトル q 依存性 (分散曲線) を求めることができる。Si のフォノンの波数は Raman 分光により求めることができるが、その Raman の波数 520 cm^{-1} は、1 次近似的には 3D-Si における第一ブリュアン領域での中心 Γ 点、即ち $q \approx 0$ での光学フォノン波数に等しいことがわかる。一方、低次元 Si 構造においては、Heisenberg の不確定性原理により、 q には不確定性 Δq が生じる。2D-Si では、 $\Delta q \approx 1/T_S$ 程度になる。その結果 $q \approx 0$ 以

外での Δq の範囲の波数ベクトルにおいて 520cm^{-1} より低い Raman 波数のフォノンも活性化され観測可能となる。これが、フォノン閉じ込め効果と言う。このように、微細構造での不確定性原理のような量子効果現象を、Raman 分光ならば室温で観測可能となる。

図3は、Raman スペクトルの Si 膜厚依存性である。 T_S が1nm以下になると、Raman スペクトル幅が低波数側においても観測されるのがわかる。更に、0.5nm以下になると、ピーク波数も低波数側にずれることもわかる。これによって、フォノン閉じ込め効果（PCE）が2D-Siにおいても実測により確認された。PCEは、(110)2D-Siにおいても確認され、面方位によらず実証された。その結果、2D-Siにおいては、電子のフォノン散乱確率が増大し、移動度の劣化が問題となり得る。

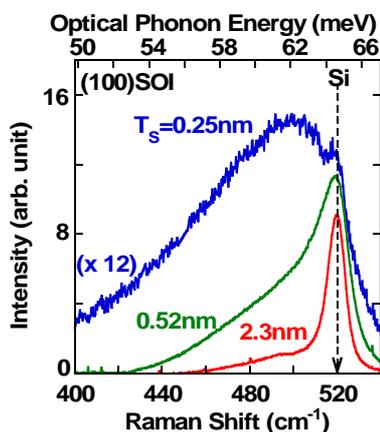


図3. UV-Raman 分光による 2D-Si フォノン特性の Si 膜厚依存性。下軸は Raman シフトの波数、上軸は光学フォノンエネルギー。

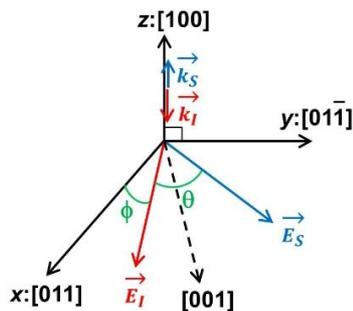


図4. (100)面 Si での偏光ラマン散乱の模式図。 \vec{k}_i 及び \vec{E}_i は入射レーザーベクトル及び偏光ベクトルである。 \vec{k}_s 及び \vec{E}_s は散乱光ベクトル及び偏光ベクトルである。 \vec{E}_i と Si 結晶方位の[011]となす角を ϕ 、 \vec{E}_s と \vec{E}_s となす角を θ とする。

(3)2D-Si における Raman 選択則の緩和

通常、 Γ 点における Raman 強度 I_R は Raman 選択則に従い、図4に示す偏光角度を用いて

$$I_R \propto \cos^2(2\phi + \theta) \quad (1)$$

と表される。

図5(a)は、 T_S が1nmにおける Raman シ

フト 520cm^{-1} での I_R の ϕ 依存性である。式(1)の Raman 選択則が成り立っているのがわかる。一方、図5(b)の PCE 領域での Raman シフト 480cm^{-1} での I_R の ϕ 依存性は、Raman 選択則から大きくずれている。即ち、 Δq の大きな PCE により、Raman 選択則は緩和することが実証された。

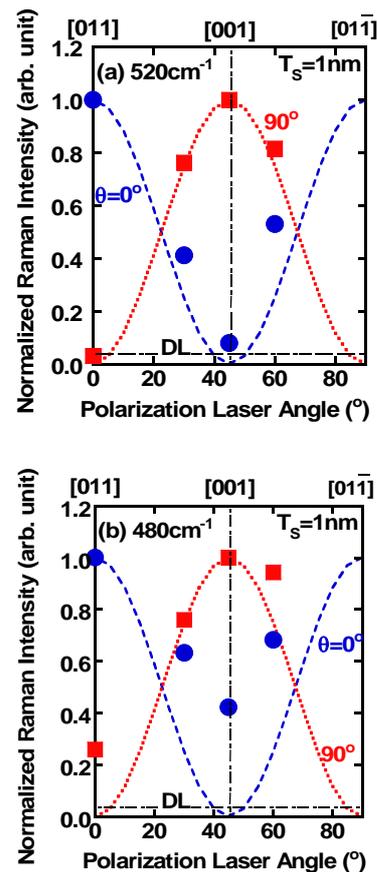


図5.ラマン強度の ϕ 依存性。●及び■は $\theta=0^\circ$ 及び 90° の結果。破線及び点線は理論結果(式(1))。(a) $T_S=1\text{nm}$ における波数 520cm^{-1} 強度の ϕ 依存性。(b) $T_S=1\text{nm}$ における波数 480cm^{-1} 強度の ϕ 依存性。

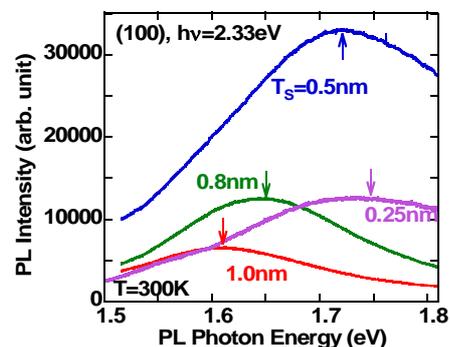


図6. PL スペクトルの T_S ($1.0 \leq T_S \leq 0.25\text{nm}$)。励起レーザーエネルギーは2.3eV、測定温度は室温。

(4)バンド構造変調効果の確認

PL スペクトルの Si 膜厚依存性を図6に示す。 T_S の減少とともに、PL 強度と PL 強度比

ークエネルギー E_{PH} 、即ち E_G が増大していくことがわかる。ここで、PL強度 I_{PL} は、 $I_{PL} \propto \alpha \eta$ (α は励起光の吸収係数、 η は発光効率)と表されるため、 I_{PL} 増大は、 T_S の減少とともに α 及び η が増加するためと思われる。また、電子の閉じ込め効果による2D-Siの禁制帯幅 E_G が、3D-Siの1.1eVから約0.6eVもの増大効果も確認できた。なお、0.25nmにおけるPL強度減少は、PL発光層の極度の膜厚減少に起因していると考えられる。

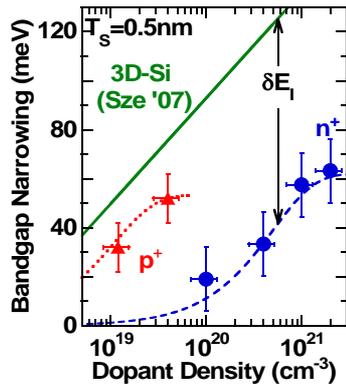


図7. ドープド2D-Siの E_G ナローイング効果。 n^+ (丸)、 p^+ (三角)、及び3D-Si(実線)。破線は式(2)。

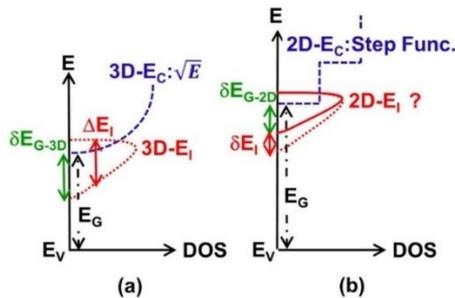


図8. 状態密度(DOS)を用いたバンド構造における E_G ナローイング効果の(a)3D及び(b)2D-Siでの物理機構モデル。

(5) バンド構造変調効果への不純物の影響

2D-Siを用いた素子においても、pn接合は必須である。従って、ドープド2D-Siの物性変調の研究も重要となる。

2D-Siにドナー及びアクセプター不純物をドーピングすると、 E_G が低下することが2D-SiにおいてもPL法により確認できた。これは、3D-Siにおいても良く知られている E_G ナローイング効果 δE_G に起因すると思われる。

図7は、2D-Siの δE_G の不純物濃度依存性である。3D-Siと比較して、2D-Si、特に n^+ 2D-Siの δE_G が小さく約1/3になっていることがわかる。これは2D-Si固有の現象で、図8に示す不純物バンド構造によって説明される。Si中のドナー及びアクセプター不純物はSiバンドギャップ中にそれぞれ準位を形成する。図8(a)に示す電子状態密度(DOS)を用いた3D-Siバンド構造のように、更に不純物濃度が増加すると、不純物準位付近に不純物バ

ンド E_1 を形成するようになる。その結果、 E_1 のエネルギー幅 ΔE_1 だけ E_G が低下する。これが3D-Siにおける δE_G の物理機構である。一方、図8(b)に示す2D-Siにおいては、電子閉じ込め効果によりDOS分布が $E^{1/2}$ から階段状関数に変化し E_G が増大するが、2D-Siでは ΔE_1 自体も δE_1 だけ変調、減少されて、2D-Siの δE_G ;
 δE_{G-2D} は低下すると思われる。

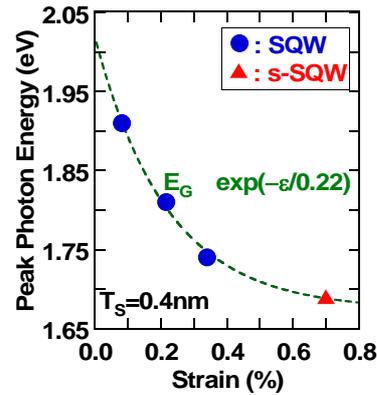


図9. E_G の歪依存性(●、▲)。破線は式(2)。

(6) 歪によるバンド変調

図1に示したように、2D-Si上にはその形成時に成長した酸化膜が存在する。その線膨張率はSiの約1/5しかないため、高温の酸化温度から室温に降下した時に、Siは室温時の格子定数に戻れず、引っ張り歪 ϵ が生じる。Si膜厚の極限である2D-Siでは、この歪の影響が非常に大きいと思われる。

今回、0.5nmの2D-Si上の120nmの酸化膜厚 T_{OX} を薄膜化し、Raman分光によるSiピーク変動からSi歪を評価した。更に、PLスペクトルの T_{OX} 依存性を計測し、 E_G と ϵ の関係を解明した。

図9に、0.7%の大きな歪の2D-Siの結果も追加して、 E_G の ϵ 依存性を示す。 E_G は ϵ の低下とともに、急激に増大している。この実測は E_G 次式で良く表されるのがわかる。

$$E_G(\epsilon) = E_0 + E_1 \exp(-\epsilon/\epsilon_0) \quad (2)$$

ここで、フィティングパラメータ E_0 、 E_1 、及び ϵ_0 は、それぞれ1.67eV、0.346eV、及び0.22%である。式(2)より、無歪状態での2D-Siの E_G を求めることができ、その結果、2.02eVである。完全緩和した2D-Siは、0.33%歪んだ2D-Siより、約0.3eVも E_G が大きいことがわかる。これは、歪によるバンド構造調効果に起因していると思われる。

また、図10は E_G の T_S 依存性である。 $T_{OX}=120nm$ の実験値は0.8nm以下では飽和傾向であり、理論値(歪みを無考慮)とは T_S の減少とともに大きくずれてくる。一方、 $T_S=0.4nm$ における $T_{OX}=1nm$ の実験値、及び歪みの完全緩和における予想値は、更に大きな E_G 値を示し、特に後者の値はほぼ理論値と一致する。このように、歪み無考慮の第一原理計算値は、歪みの完全緩和の E_G 値を良く説明

できることが判明し、PL 法による E_G 値評価は妥当であることが確認できた。

以上の成果は、国際学会発表 5 件、国内学会発表 12 件、論文掲載 6 件と、広く国内外で認められる結果となった。

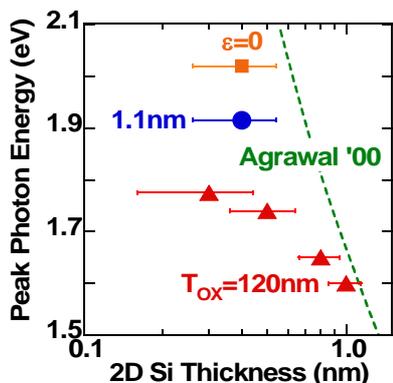


図 10. E_G の 2D-Si 膜厚依存性。三角，丸，及び四角は，それぞれ酸化膜厚 120nm，酸化膜厚 1.1nm，及び無歪の実験結果。破線は理論曲線。

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 6 件)

T. Mizuno, Y. Suzuki, Y. Nagamine, Y. Nakahara, Y. Nagata, T. Aoki, and T. Maeda, “Surface-oxide stress induced band-structure modulation in two-dimensional Si layers”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 04DC02 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.04DC02>

T. Mizuno, Y. Nagamine, Y. Suzuki, Y. Nakahara, Y. Nagata, T. Aoki, and T. Sameshima, “Impurity doping effects on impurity band structure modulation in two dimensional n^+ and p^+ Si layers for future CMOS”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 04DC05 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.04DC05>

T. Mizuno, Y. Nagata, Y. Suzuki, Y. Nakahara, T. Aoki, and T. Sameshima, “Crystal direction dependence of quantum confinement effects of two-dimensional Si layers fabricated on silicon-on-quartz substrates: modulation of phonon spectra and energy-band structures”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EC09 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.04EC09>

T. Mizuno, Y. Nakahara, Y. Nagata, Y. Suzuki, T. Aoki, and T. Sameshima, “Quantum confinement effects in doped two-dimensional Si layers: novel device design for two-dimensional pn-junction structures”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EC08 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.04EC08>

T. Mizuno, T. Aoki, Y. Nagata, Y. Nakahara, and T. Sameshima, “Experimental Study on Surface-Orientation/Strain Dependence of Phonon Confinement Effects and Band Structure Modulation in Two-Dimensional Si Layers”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 04CC13 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.04CC13>
T. Mizuno, K. Tobe, Y. Maruyama, and T. Sameshima, “Experimental Study of Si Monolayers for Future Extremely-Thin Silicon-on-Insulator Devices: Phonon/Band Structures Modulation due to Quantum Confinement Effects”, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 02BC03 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.02BC03>

【学会発表】(計 17 件)

長嶺 由騎, 鈴木 佑弥, 青木 孝, 水野 智久, “数 nm-MOS 素子用二次元 Si 層検討 (XI): C 添加による物性変調”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11p-A23-2 (2015). 2015 年 03 月 11 日, 東海大学(平塚市)

鈴木 佑弥, 長嶺 由騎, 青木 孝, 前田 辰郎, 水野 智久, “数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討 () : 水素アニールによる影響”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11p-A23-1 (2015). 2015 年 03 月 11 日, 東海大学(平塚市)

T. Mizuno, Y. Suzuki, M. Yamanaka, Y. Nagamine, Y. Nakahara, Y. Nagata, T. Aoki, and T. Maeda, “Impact of Surface Oxide Layer on Band Structure Modulation in Si Quantum Well Structures”, International Conference on Solid State Devices and Materials, *Extended Abst. of SSDM*, p.86 (2014) 2014 年 09 月 10 日, つくば市

T. Mizuno, Y. Nakahara, Y. Nagamine, Y. Suzuki, Y. Nagata, T. Aoki, and T. Sameshima, “ n^+/p^+ -Single Doping Effects on Impurity Band Structure Modulation in Two Dimensional Si Layers”, International Conference on Solid State Devices and Materials, *Extended Abst. of SSDM*, p.854 (2014). 2014 年 09 月 10 日, つくば市

長嶺由騎, 鈴木佑弥, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久, “数 nm-COMOS 素子用二次元 Si 層の検討 () : 量子閉じ込め効果の結晶方位依存性へのドーパントの影響”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A16-9 (2014). 2014 年 09 月 18 日, 北海道大学(札幌市)

鈴木佑弥, 長嶺由騎, 山中正博, 青木孝, 前田辰郎, 水野智久, “数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討 () : 酸化膜応力によるバンド変調”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A16-8 (2014). 2014 年 09 月 18 日 北海道大学(札幌市)

中原雄太,永田祐介,鈴木佑弥,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討():量子的閉じ込め効果のドナー/アクセプター濃度依存性()” 第 61 回応用物理学学会春季学術講演会,19p-F12-2 (2014). 2014 年 03 月 19 日,青山学院大学(相模原市)

永田祐介,中原雄太,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討():閉じ込め効果の異方性の Si 膜厚依” 応用物理学学会春季応物予稿集,講演番号講演番号:19p-F12-1 (2014). 2014 年 03 月 19 日,青山学院大学(相模原市)

T. Mizuno, Y. Nagata, Y. Suzuki, Y. Nakahara, T. Tanaka, T. Aoki and T. Sameshima, “Anisotropic Phonon-Confinement-Effects/Band-Structure-Modulation of Two-Dimensional Si Layers Fabricated on Silicon-on-Quartz Substrates”, International Conference on Solid State Devices and Materials, *Extended Abst. of SSDM*, p.96 (2013). 2013 年 09 月 26 日, 福岡ヒルトンホテル(福岡市)

T. Mizuno, Y. Nakahara, Y. Nagata, Y. Suzuki, Y. Kubodera, Y. Shimizu, T. Aoki, and T. Sameshima, “Physical Limitation of pn Junction in Two Dimensional Si Layers for Future CMOS”, International Conference on Solid State Devices and Materials, *Extended Abst. of SSDM*, p.696 (2013). 2013 年 09 月 26 日, 福岡ヒルトンホテル(福岡市)

中原雄太,永田祐介,鈴木佑弥,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討():高濃度不純物原子のバンド変調/フォノン閉じ込め効果への影響(V)” 第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会 19p-C8-11 (2013). 2013 年 09 月 19 日,同志社大学(京田辺市)

鈴木佑弥,中原雄太,永田祐介,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討(IV):光学特性の変調効果”, 応用物理学学会秋季応物予稿集, 講演番号講演番号:19p-C8-10 (2013). 2013 年 09 月 19 日,同志社大学(京田辺市)

永田祐介,中原雄太,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用二次元 Si 層の検討():量子的閉じ込め効果の異方性” 応用物理学学会秋季応物予稿集,講演番号講演番号:19p-C8-9 (2013). 2013 年 09 月 19 日,同志社大学(京田辺市)

永田祐介,中原雄太,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用 2 次元 Si 層の検討(II):バンド構造の変調効果”. 応用物理学学会春季応物予稿集, 講演番号 28p-G9-9, (2013). 2013 年 03

月 28 日, 神奈川工科大学(厚木市)

中原雄太,永田祐介,青木孝,鮫島俊之,水野智久,“数 nm-CMOS 素子用 2 次元 Si 層の検討(1):フォノン閉じ込め効果の面方位/歪み依存性”. 応用物理学学会春季応物予稿集,講演番号 28p-G9-8, (2013). 2013 年 03 月 28 日, 神奈川工科大学(厚木市)

T.Mizuno, K.Higa, Y.Nakajima, D.Urata, Y.Abe, H.Akamatsu,Y.Nagata, Y.Nakahara, Y.Sato, J.Takehi and T.Sameshima, “Surface-Orientation/Strain Dependence of Quantum Confinement Effects in Si Monolayers for Future CMOS Devices”, International Conference on Solid State Devices and Materials, *Extended Abst. of SSDM*, p.829 (2012). 2012 年 09 月 27 日, 京都国際会議場(京都市)

水野智久,戸部圭亮,丸山洋一,鮫島俊之,“数 nm-CMOS 素子用 Si 単原子層の検討(II):フォトルミネッセンス特性”, 応用物理学学会秋季応物予稿集, 講演番号 13p-F4-11, (2012). 2012 年 09 月 13 日, 愛媛大学(松山市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.info.kanagawa-ac.jp/~mizuno/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

水野 智久 (MIZUNO TOMOHISA)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号: 60386810

(2)研究分担者

鮫島 俊之 (SAMESHIMA TOSHIYUKI)

東京農工大学・共生科学技術研究院・教授

研究者番号: 30271597