

Title	量子閉じ込め効果を考慮したポーラスシリコンの自己組織的構造形成
Author(s)	吉田, 寛; 山中, 千博; 池谷, 元伺
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 108, p. 1-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7536
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

量子閉じ込め効果を考慮した ポーラスシリコンの自己組織的構造形成

古田 寛 (内線5491)

山中 千博 (内線5492)

池谷 元伺 (内線5490)

E-mail takeuchi@rcem.osaka-u.ac.jp

1. なぜポーラスシリコンなのか

近年の著しい半導体産業の技術発展においては、大規模かつ高密度の回路構築が進んでいる。図1は、LSI配線線幅、いわゆるデザインルールの推移である。現在 $0.18\ \mu\text{m}$ の配線線幅は、リソグラフィ技術向上による細線化が進み、2013年には $50\ \text{nm}$ に達すると予測されている。ところが、このような量子サイズになると、配線上にある電子同士の波としての位相や干渉の性質が無視できなくなり、これまでの回路設計ではまったく考えられない異なった振舞いを始めると考えられ、電子の集団現象を考慮した新たなシステムアーキテクチャの構築が必要とされる。さらに、ナノサイズの配線を正確に配置することには困難が多く、大規模ナノ配線回路の構築には、なんらかのブレイクスルーが必要とされている。そこで注目されているのが、自律的回路形成と自己組織化の現象である。

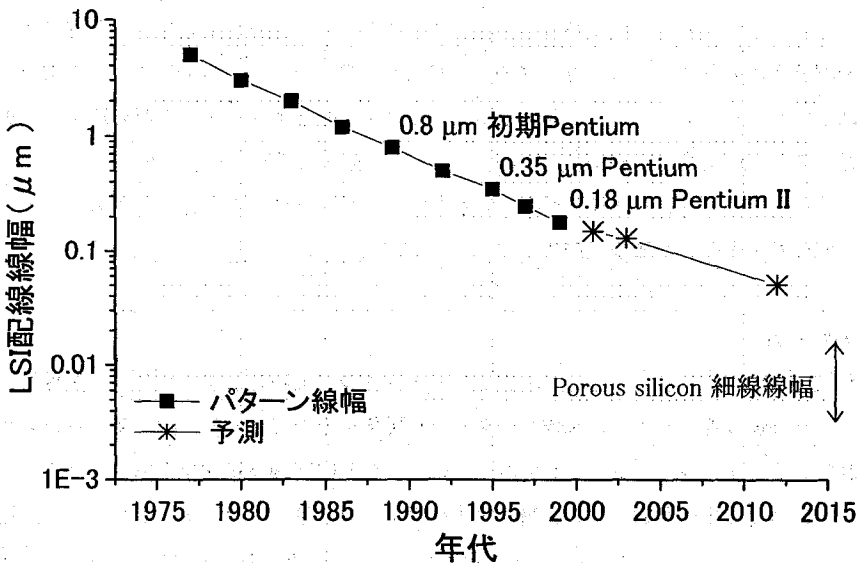


図1. LSI配線線幅の推移と、ポーラスシリコン中のナノワイヤの線幅。LSI配線は、2年で75%の細線化が進んでいる。

ポーラスシリコンはナノサイズの細さのシリコンワイヤの集まりと考えられ、後述するように自律的に微小構造を形成する。ポーラスシリコン中のナノワイヤ構造形成と内部電子状態を研究することにより、ナノ構造の自立的形成に対する知見が得られ、それは次世代の大規模ナノサイズ回路の構築法開発やその挙動の理解にも有用となるであろう。我々は、今回量子閉じ込め効果を考慮した格子モデルを用い、ポーラスシリコン構造形成を再現したので、これを報告する（文献1）。

2. ポーラス（多孔質）シリコンとは

ポーラスシリコンは、単結晶シリコンウェハをフッ酸中で陽極酸化することにより形成される。電流密度などの陽極酸化条件がそろると、表面の凸凹が増し、多孔質なシリコン（ポーラスシリコン）が得られる（図2）。5 nm程度のシリコンナノワイヤの集まりで、室温で強い可視発光をしめすことから、シリコンベースの発光素子材料として注目されたという経緯がある。発光機構には、量子閉じ込め効果と酸化膜界面が関与している（文献2）と考えられているが解明には至っていない。

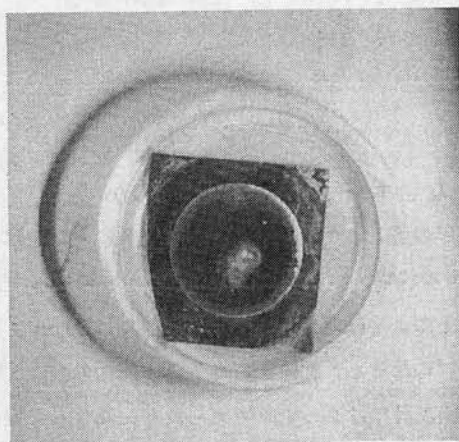


図2. 紫外線(253.65 nm)照射のもとで発光するポーラスシリコン

さて、陽極酸化によるシリコンの溶解は、正孔の生成が律速している。溶解の過程において、シリコン細線が細くなるに従い、量子閉じ込め効果によって細線部のバンドギャップが増大する。一定の陽極酸化電圧のもとで、バンドギャップの増加したシリコン細線部にホールの生成や注入が押さえられるため、更なる溶解反応は抑制され、5 nmサイズのナノワイヤが残されるというわけだ。（文献3）。

本実験ではポーラスシリコンは以下の条件で作成した。フッ酸とエタノールの混合液をエッチング液として、p型(001)、比抵抗 $D=820\ \Omega\text{cm}$ のシリコンウェハを、暗所にて電流密度 $16\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、20分間陽極酸化し、ポーラスシリコンを作成した後空气中で保存した。試料は紫外線照射のもとで赤色発光を示し、表面の凹凸を原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定した。

3. ライフゲーム

今回用いた格子モデルのアイデアとなったライフゲームについて簡単に紹介する。自然界ではしばしば、単純なルールの繰り返しにより、複雑なパターンや現象を生み出す。その振る舞いを再現するのに有効とみられているのがセルオートマトンである。いくつかの内部遷移状態をもち、一定のルールにしたがって、入力に対する出力をおこない、遷移状態を変化させる単位をオートマトンという。格子状に並べたオートマトンがセルオートマトンで、隣り合うもの同士の間で入力と出力をおこなう。ライフゲームは、2つの遷移状態をもつ2次元格子セルオートマトンの適用例であり、次のルールに従うものとする。

1. 誕生 (“0” “1”)

8つの隣接セルのうち3つが“1”

2. 生存 (“1” “1”)

8つの隣接セルのうち2つか3つが“1”

3. 死滅 (“1” “0”)

それ以外

“1”と“0”で構成される形状パターンは時間を追ってさまざまな変化をみせ(図3)、生命と通じるものを感じさせるためLIFEと名づけられた(文献4)。ライフゲームを代表とするセルオートマトンを用いて、生体の形態形成や神経系のモデル化など、複雑な生命現象についての新たな理解が試みられている(文献5)。

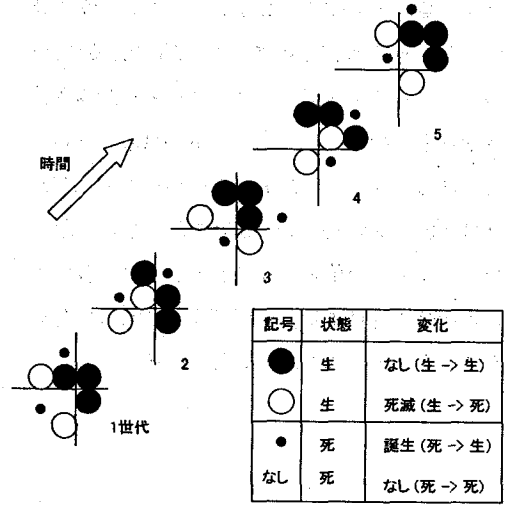


図3. ライフゲームのパターン例。グライダーと名づけられた図中のパターンは、4世代を周期として一格子分移動する。(参照:文献4)

4. 計算方法

ポーラスシリコンの空間的構造をあらわすために格子モデル(セルオートマトン)を用いた。シリコンクラスタの存在するセルを1とし、空のセルを0であらわす(図4)。有効質量 m^* をもつ粒子がLのサイズに閉じ込められる場合、閉じ込めによるエネルギー増加は $E_{qc} = (\hbar^2/2m^*)H(\pi^2/L^2)$ である。今回の計算では $E_{qc} = 1/L^2$ とし、2次元(2D)で $E_{qc} = 1/L^2 = 1/S$ 、3次元(3D)で $E_{qc} = 1/L^2 = 1/V^{2/3}$ とおいた。ここで、Lは細線の直径で、S、Vは隣接セル中の満たされたセルの数を表す。たとえば、図4中のwireに示すように、隣接セル中の満たされたセル数が3の場合、量子閉じ込めのエネルギーは $1/3^2 = 1/9$ とする。

遷移状態

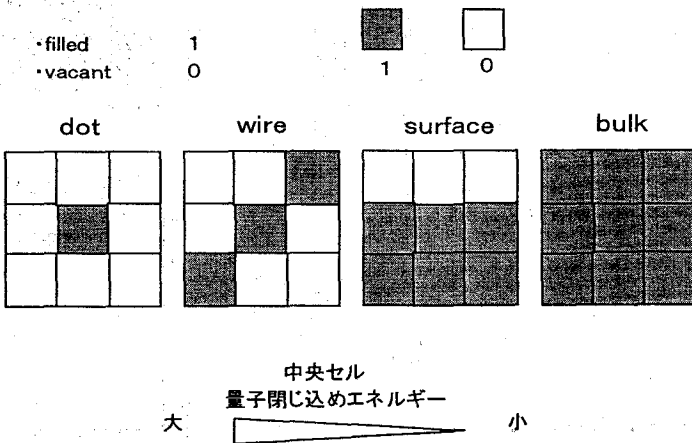


図4. シリコンオートマトンと、2次元格子で表示したシリコンセルオートマトンの例。セルの値は埋まった状態と空の状態の2つの遷移状態をとる。斜めも入れた隣接セル中に、埋まったセルの数が少ないほど、量子閉じ込めエネルギーは大きい。

セルの溶ける条件は、表面がエッチング液に接していること（1つ以上の隣接セルが0であること）。かつ、セルのバンドギャップエネルギーが陽極酸化させるときのバイアスよりも低い($E_{qc} < \text{Bias}$)ことである（図5）。計算は 100×100 セル（2D）または $100 \times 100 \times 100$ セル（3D）でおこない、閉じ込めエネルギーの値とセルの値の更新は、各世代ごとに同時に計算する。初期表面には20%の空セルがあるとして計算を開始した（図6）。

セルの溶解の条件 $1 \xrightarrow{\text{溶解}} 0$

1. 表面があること(自セルにフッ酸が接する)



溶ける



溶けない

2. 自セルにホールが侵入できること

陽極酸化電圧(bias) > 量子閉じ込めによるバンドギャップ増大値(E_{qc})

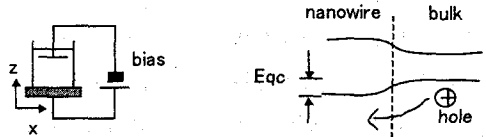


図5. セルの溶解条件。表面があり、かつ陽極酸化電圧値>バンドギャップ増大のとき、溶解する。モデル計算において、2次元、3次元ともに、ウェハの垂線方向をz方向とする。

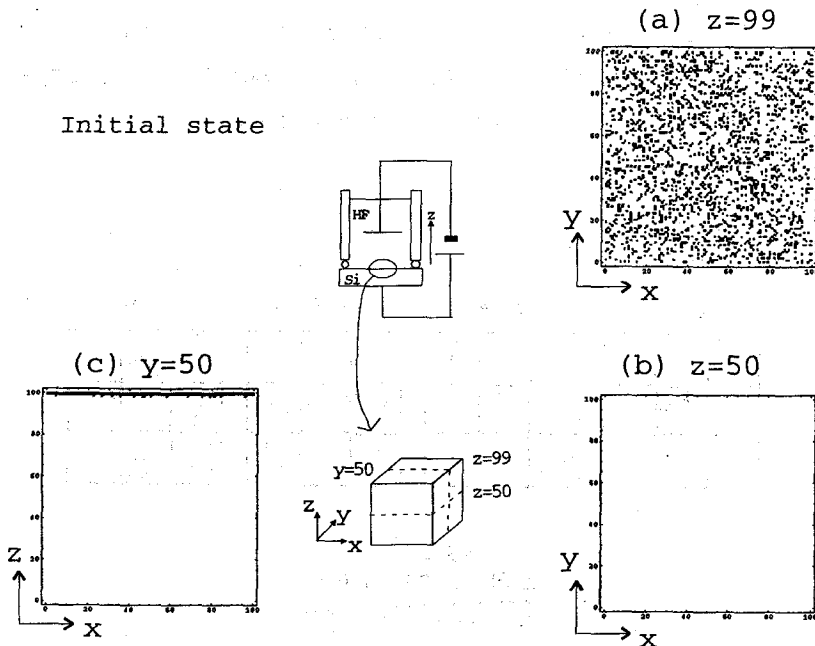


図6. 3次元格子(100H100H100)であらわしたシリコンセルオートマトンの初期表面 (a) $z = 99$ と断面, (b) $z = 50$, (c) $y = 50$ 。

5. 結果

表1にまず2D格子モデルによる深さ方向の計算結果を示す。エッチングは初期表面である上辺より進行していて、表中の図は各陽極酸化電圧での終状態を示している。陽極酸化電圧が高い場合、より細かいシリコンワイヤが残されており、計算で得られた多孔質構造は樹形状となった。もちろん十分にバイアスが高くなるとすべてのシリコンが溶解してしまう。

表1. 2次元格子モデルによる終状態。陽極酸化バイアスが高いほど、細かい細線が残され、樹形状のポーラスパターンが形成された。

Shapes of End states					
	Bias	0.12	0.13	0.15	0.17
Wire	-	Thick	Narrow	Absent	

表2は3D格子モデルによる計算結果の水平面と垂直断面図を示している。ウェハはz方向上面よりエッチングを受けている。各陽極酸化電圧での終状態を見ると、バイアスが低いときには顆粒状だが、バイアスが高いときには一代あたりに溶けるセル数が増加するため柱状構造となった。n型高抵抗シリコンでは、正孔が枯渇するために孔の先端部に電界が集中し、柱状の孔構造が作られるという報告がある(文献6)。量子閉じ込め効果を考慮した今回の計算結果は、p型低抵抗シリコンにも柱状構造が作られるという実験報告(文献7)を、陽極酸化時のバイアス条件の違いとしてうまく説明していると考える。

表2. 3次元格子モデルによる終状態。2次元モデルの結果の特徴に加え、高い酸化電圧で柱状、低い酸化電圧で顆粒状の構造を再現した。

	End states						
Cross sections of shapes							
Bias	0.112	0.114	0.133	0.138	0.142	0.150	
Wire	-	Thick			Narrow	Absent	
Structure	Bulk	Granular	Columnar		Flat		

図7に我々の作成したポーラスシリコンのAFM（原子間力顕微鏡）画像を示す。試料表面には290 nm以下のサイズの孔が無数にあっていた。この場合、p型高抵抗ウェハから作成したので、顆粒状構造をしていると考えられる。そこで、AFM画像（図7）と3次元格子モデル計算の顆粒状構造画像（表2 bias = 0.114）の画像から、それぞれ孔のサイズ分布をプロットした(図8 a2, b2)ところ、その分布は傾き1から0.5の範囲で一致していた。今回の3D格子モデルの計算結果は、2-Dモデルよりも、より現実に近い形で顆粒状構造を再現しているといえる。

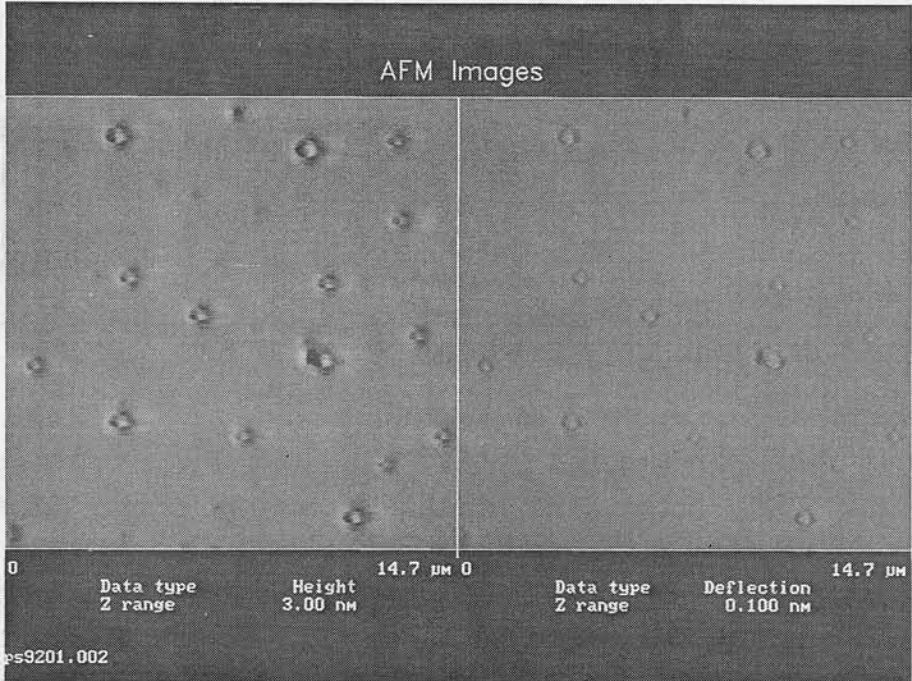


図7. ポーラスシリコンの原子間力顕微鏡（AFM）画像。D = 8-20 S_{cm}の高抵抗ウェハから作成

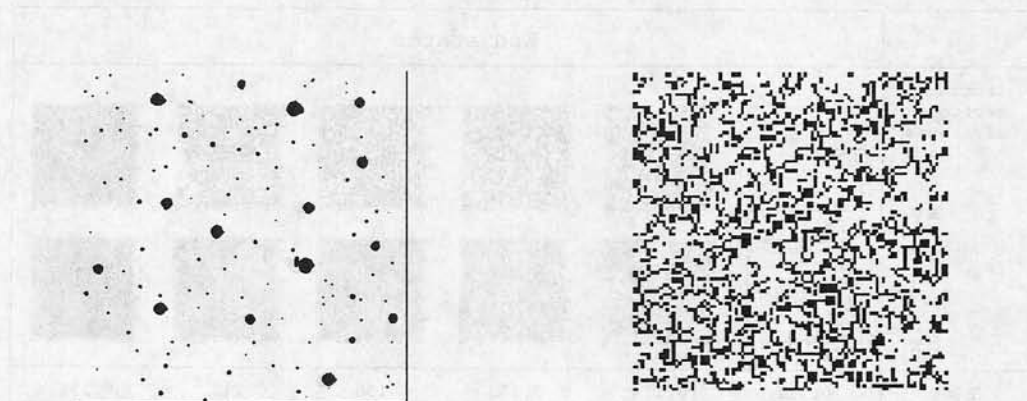
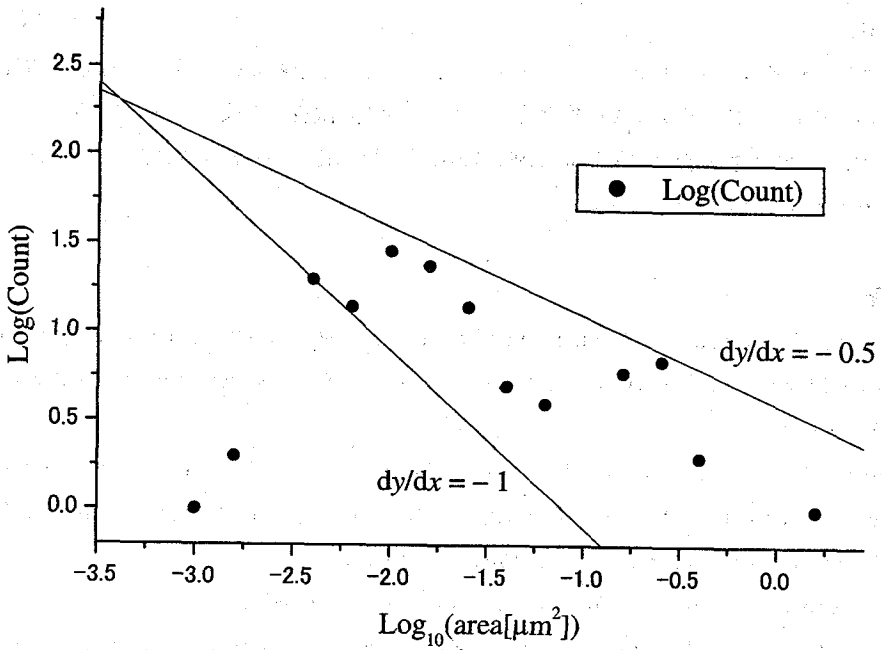


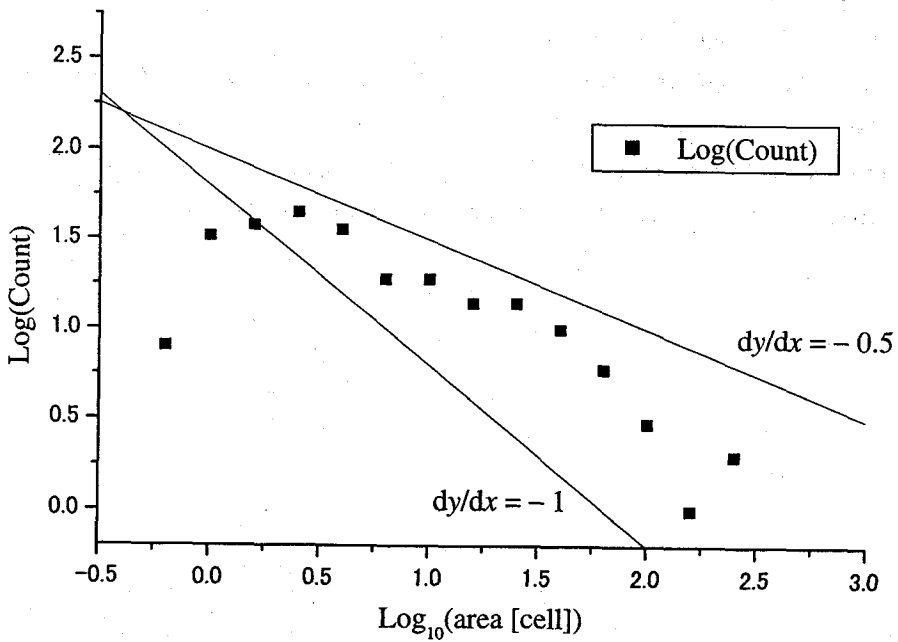
図8. (a)図7のAFM画像より得られた孔の画像

(b)表2中bias = 0.114で計算されたXY平面上の顆粒状構造の孔の画像。

(a2)



(b2)



(a2), (b2)はそれぞれ、左の画像の解析により得られた孔のサイズ分布である。
孔のサイズ分布は、両方で傾き1から0.5の範囲で一致した。

6. 最後に

本研究で行ったポーラスシリコンのシミュレーションでは、自己組織的なパターン形成に着目しており、実際のバイアス電圧やナノ構造の物理的大きさまで含んだ議論は今後のテーマである。なおこの研究の一部は、日本学術振興会（学振研究員1998年度DC, No1015）の支援を受けた。この研究に興味をもってくれたすべての方に感謝します。

引用文献：

- 1) H. Furuta, T. Matsuda, C. Yamanaka and M. Ikeya (1999): SelfOrganized Pattern Formation in Porous Silicon Using a Lattice Model with Quantum Confinement Effect, J. of Phys. Soc. Jpn. 68, 22182220.
- 2) H. Furuta, C. Yamanaka and M. Ikeya (1998): Degradation of Photoluminescence and Electron Paramagnetic Defects in Naturally Oxidized or OxygenImplanted Porous Silicon with Electron Spin Resonance Imaging, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 249253.
- 3) V. Lehmann and U. Gosele (1991): Appl. Phys. Lett. 58, 856858.
- 4) E. R. Berlekamp, J. H. Conway and R. K. Guy (1982): Winning Ways for your mathematical plays, vol. 2, (Academic press, New York), 817850.
- 5) 加藤恭義, 光成友孝, 築山洋 (1998): セルオートマトン法 - 複雑系の自己組織化と超並列処理 -, (森北出版)
- 6) J. Erlebacher, K. Sieradzki and P. C. Searson (1994): J. Appl. Phys. 76, 182187.
- 7) H. Sugiyama and O. Nittono (1990): J. Crystal Growth 103, 156163.