

V-2. 研究開発項目② MEMS /半導体の一体形成技術の開発

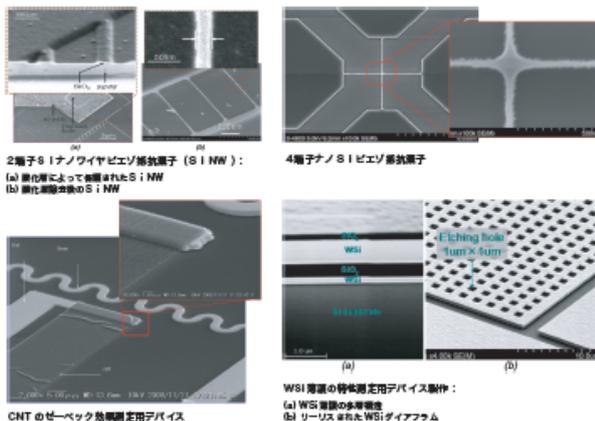
(1) MEMS-半導体プロセス統合モノリシック製造技術

—新たなセンシング原理の探索— (立命館大学)

1. 研究の概要

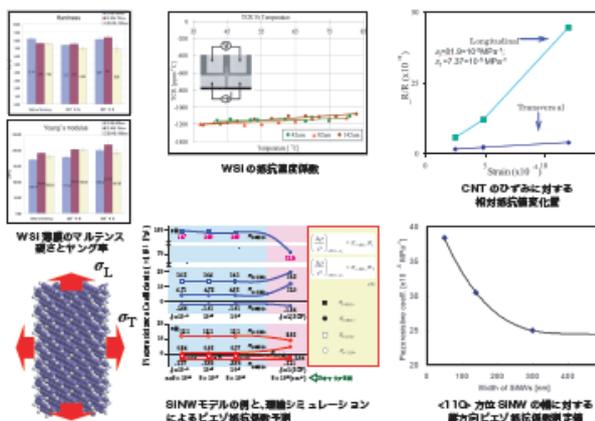
特徴

センサの複合多機能化を可能にする MEMS デバイスの高集積・モノリシック化を進めていくためには、処理回路や実装技術の進歩と同時にセンサ自体の小型化が不可欠であり、たとえば 1mm サイズ以下の MEMS センサ集積チップを実現するためには、個々のセンサ素子をナノスケールで形成することが必要です。このように素子を超小型に加工したとき、従来にない特異な物理現象や未知の特性が発現する可能性が期待されます。本テーマでは独自技術に基づく実験・理論の両面から LSI 材料のナノスケール構造体における新しいセンシング原理を探索し、高機能センシングデバイス開発への先鞭をつける応用研究を展開しました。



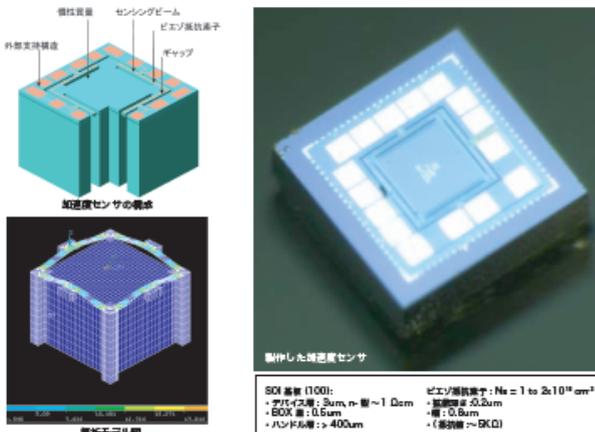
技術内容・特性

LSI 素子材料の Si、LSI 配線材料の WSi、さらに、次世代集積回路用材料として期待されるカーボンナノチューブに着目し、LSI 製造で培われた超微細加工技術の援用によって形成したナノスケール構造体 (代表寸法: 数十~数百 nm) について、センサとしての機能・特性を解明しました。WSi ナノメカニカル構造の機械的性質(ヤング率、高サイクル疲労特性)、ナノスケール Si やカーボンナノチューブの piezoresistive 効果などを実験的に明らかにして試験デバイスを製作したほか、新たに開発した電子状態計算に基づく piezoresistive 解析理論により、ナノスケール Si の piezoresistive 効果面方位依存性を予測しました。



用途・目的

形成したナノスケール構造体の機能・特性をもとに、熱的センシング、慣性センシング、共振器についての実用デバイス製作をめざしています。とりわけ、大きな密度 (Si の約 3.3 倍) をもつ WSi 薄膜のヤング率が Si とほぼ同じ (Si の約 1.2 倍) であることがわかり、WSi を容量型慣性センサ (加速度センサやジャイロスコプ) の材料として使用することによりこれまでの 3 倍の感度をもつデバイスが期待できます。さらに、Si ナノワイヤがもつ高感度機械センシング材料としての特長を生かして、piezoresistive 効果を利用した超小型 3 軸加速度センサも製作中です。また、開発した piezoresistive 解析理論はあらゆる半導体材料に適用可能です。



2. 成果の詳細

2-1. ナノメカニカル構造の実現とナノ弾性特性の解明

I. 金属シリサイド (WSi)

I.1. 研究目的

高導電性、小さいグレインサイズ、温度安定性、加工簡易性等をもつ金属シリサイドは LSI における配線 (コンタクト) やゲート電極などでよく利用されている。最近、金属シリサイド、特にタングステンシリサイド (WSi) は MEMS デバイスの構造材料として使われている。MEMS デバイスとしての信頼性や耐久性を持つかどうかを確認するため、この材料の機械特性を明らかにすることが必要である。

本研究の目標は、サブミクロンスケールの厚さをもつ WSi 薄膜の製作プロセス条件が薄膜の機械的性質に及ぼす影響について定量的に評価することである。

I.2. WSi 薄膜の機械的特性の評価

I.2.1. 測定原理：ナノインデンテーション法

薄膜や材料の表面弾性係数 (ヤング率・硬さ) は、先端形状がダイヤモンドチップから成る正三角錐 (バーコビッチ型) の圧子を薄膜や材料の表面に押し込み、そのときの圧子にかかる荷重 P と圧子の下の面積から求められる [1]。ナノインデンテーション法による薄膜及び微小領域の硬さ・ヤング率測定の特徴は、低荷重の押し込み試験によって高精度な定量的測定が可能なことである。

図 1 にバーコビッチ型圧子と試料の接触の様子を示す。また、図 2 に弾性/塑性変形物質の典型的な荷重-変位曲線を示す。

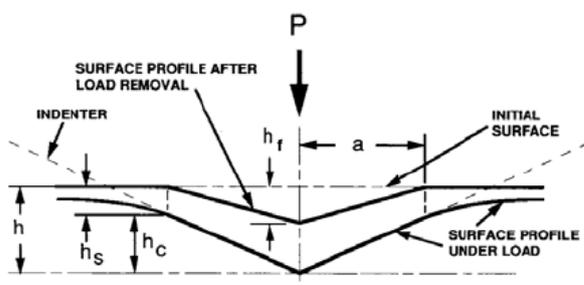


図 1 くぼみ断面の模式図

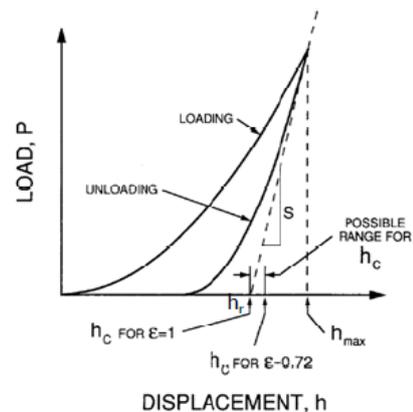


図 2 試験力-押し込み深さ曲線

I. 2. 2. 金属シリサイド薄膜の作製

WSi およびモリブデン (Mo) 薄膜をそれぞれスパターで6インチまたは8インチシリコンウェハに成膜する。膜厚は350nm から1000nm まであり、製作された後、それぞれの厚さの薄膜について、いくつかの温度で熱処理 (アニール) をする。

測定装置：ダイナミック超微小硬度計DUH-211S (株式会社島津製作所)

実験条件：試験力：0.98mN から3.1mN (シリコン基板の影響を回避するために、押し込みの深さが膜厚の10分の1以下になるように力の大きさを決める)

負荷速度：0.05 [mN/sec]

圧子の種類：三角錐圧子115°

ポアソン比：0.15

圧子弾性率： $1.14 \cdot 10^6$ [N/mm²]

ウェハの表面粗さ (α -ステップ装置による測定結果)：アニールなしで $R_a=0.74\text{nm}$ 、 $R_z=4.2\text{nm}$ で、500deg でアニールすると $R_a=0.42\text{nm}$ 、 $R_z=3.6\text{nm}$

ウェハの面内分布を調べるため、ウェハの5箇所 (図3のように、Upper:上部, Lower:下部, Center:中心部, Left:左部, Right:右部) それぞれについて近接した5点の測定を行い、データ再現性と信頼性を確認する。

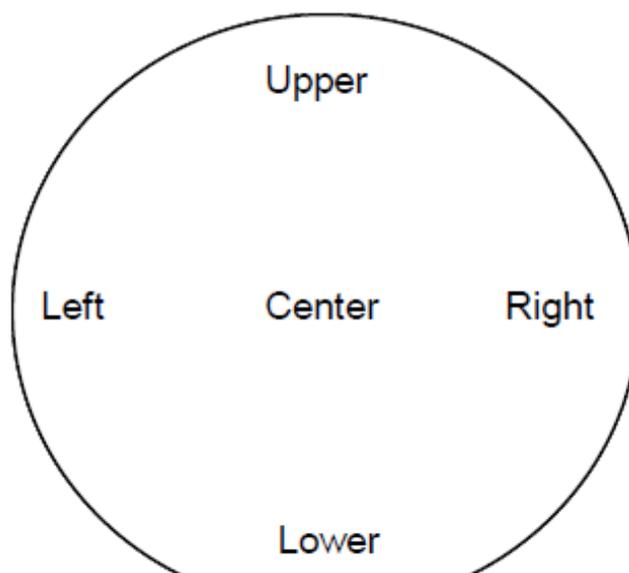


図3 ウェハの測定の5箇所

I. 2. 3. 測定結果

マルテンズ硬さとヤング率の測定結果を図表に示す。表中の「deviation」は近接した5点の測定値における偏差である。

(a) 測定1：ウェハの構造：WSi 500nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μm

アニール条件：3 条件

- (1-1) as-deposition
- (1-2) 350°C 1.5h アニール
- (1-3) 500°C 1.5h アニール

押し込み力：1.2mN（押し込み深さ：50nm）

測定結果:マルテンズ硬さを図4 と表1、押し込みヤング率を図5 と表2 にそれぞれ示す。

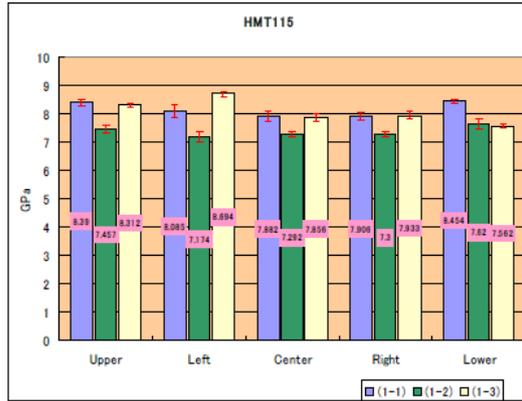


図4 マルテンズ硬さの面内分布 (GPa)

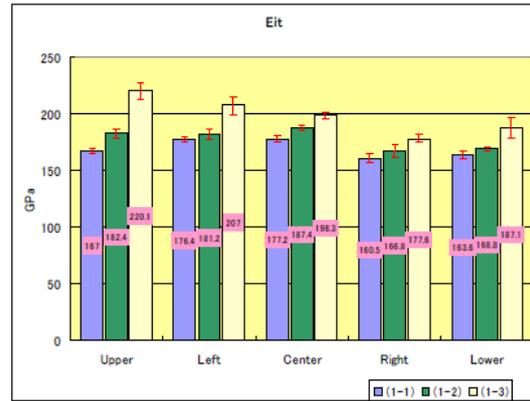


図5 押し込みヤング率の面内分布 (GPa)

表1 マルテンズ硬さ (GPa)

HMT115[GPa]					
	Upper	Left	Center	Right	Lower
(1-1)	8.39	8.09	7.88	7.91	8.45
Deviation[%]	3.08	5.37	4.45	3.24	2.00
(1-2)	7.46	7.17	7.29	7.30	7.62
Deviation[%]	3.08	5.37	4.45	3.24	2.00
(1-3)	8.31	8.69	7.86	7.93	7.56
Deviation[%]	1.81	1.81	3.10	3.69	1.75

表2 押し込みヤング率 (GPa)

Eit[Gpa]					
	Upper	Left	Center	Right	Lower
(1-1)	167.00	176.40	177.20	160.50	163.60
Deviation[%]	2.40	2.66	3.50	5.48	3.73
(1-2)	182.40	181.20	187.40	166.80	168.80
Deviation[%]	4.61	4.91	2.72	6.71	2.01
(1-3)	220.10	207.00	198.30	177.60	187.10
Deviation[%]	6.63	7.29	3.18	4.00	9.46

(b) 測定2: ウェハの構造: WSi 750nm/SiO2 500nm/Si-substrate 725 μ m

アニール条件: 3 条件

- (2-1) as-deposition
- (2-2) 350°C 1.5h アニール
- (2-3) 500°C 1.5h アニール

押し込み力：1.2mN（押し込み深さ：50nm）

測定結果:マルテンズ硬さを図6 と表3、押し込みヤング率を図7 と表4 にそれぞれ示す。

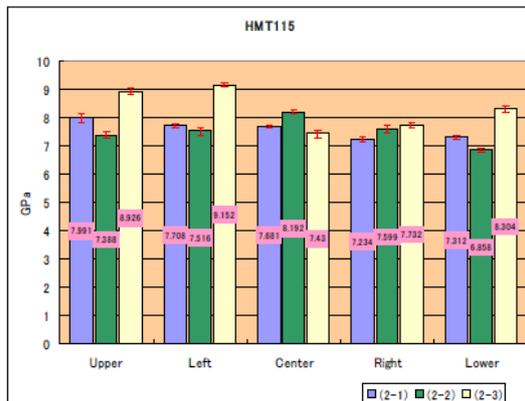


図6 マルテンス硬さの面内分布

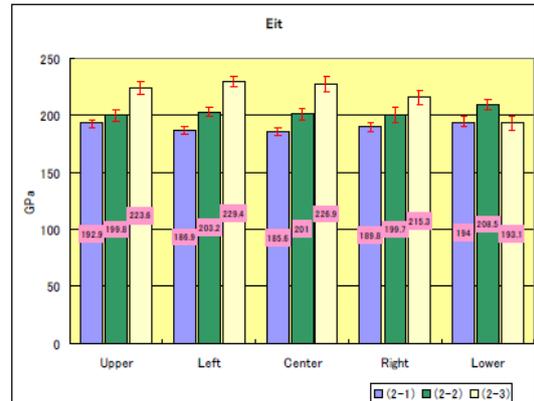


図7 押し込みヤング率の面内分布

表3 マルテンス硬さ (GPa)

HMT115[GPa]	Upper	Left	Center	Right	Lower
(2-1)	7.99	7.71	7.68	7.23	7.31
Deviation[%]	3.79	1.98	1.85	2.56	2.17
(2-2)	7.39	7.52	8.19	7.60	6.86
Deviation[%]	3.79	1.98	1.85	2.56	2.17
(2-3)	8.93	9.15	7.43	7.73	8.30
Deviation[%]	2.18	1.53	3.51	2.44	2.65

表4 押し込みヤング率 (GPa)

Eit[GPa]	Upper	Left	Center	Right	Lower
(2-1)	192.90	186.90	185.60	189.80	194.00
Deviation[%]	3.66	3.45	2.97	4.63	4.17
(2-2)	199.80	203.20	201.00	199.70	208.50
Deviation[%]	5.05	4.41	4.62	6.72	4.32
(2-3)	223.60	229.40	226.90	215.30	193.10
Deviation[%]	4.72	4.36	6.30	6.04	5.89

(c) 測定3: ウェハの構造: WSi 750nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μm

アニール条件: 3 条件

(2-1) as-deposition

(2-2) 350°C 1.5h アニール

(2-3) 500°C 1.5h アニール

押し込み力: 2mN (押し込み深さ: 75nm)

測定結果: マルテンス硬さを図8、押し込みヤング率を図9にそれぞれ示す。

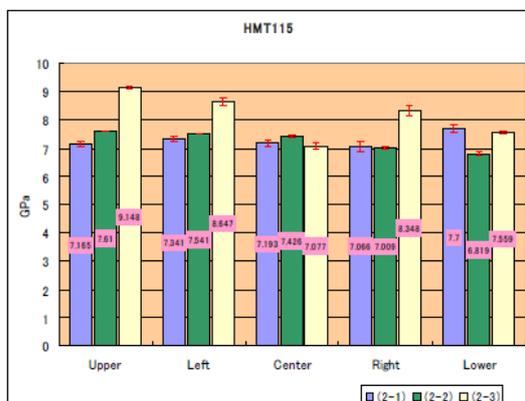


図8 マルテンス硬さ (GPa) の面内分布

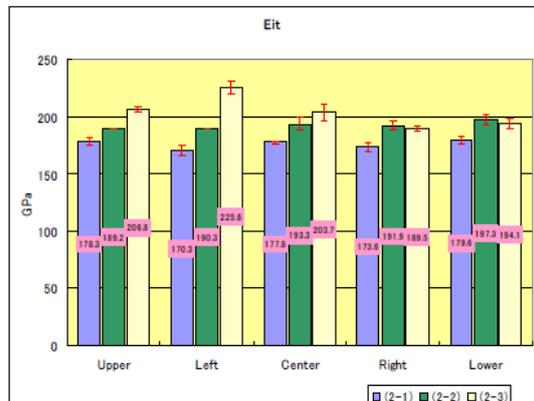


図9 押し込みヤング率 (GPa) の面内分布

測定 2 と測定 3 からまとめた結果を図 10 に示す。

ウェハの構造 : WSi 750nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μm

押し込み力 : 1.2mN と 2mN

アニール条件 : 3 条件

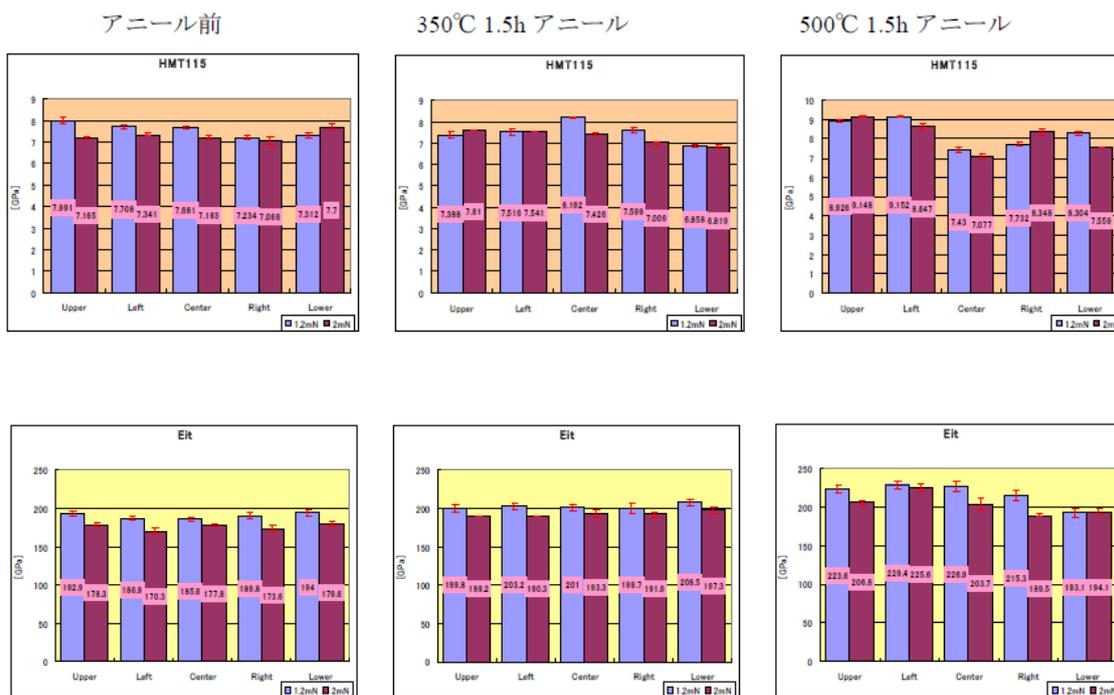


図 10 アニール条件と押し込み力によってマルテンス硬さと押し込みヤング率 (GPa)

(d) 測定 4 : ウェハの構造 : WSi 1000nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μm

アニール条件 : 3 条件

(3-1) as-deposition

(3-2) 350°C 1.5h アニール

(3-3) 500°C 1.5h アニール

押し込み力 : 1.2mN (押し込み深さ : 50nm)

測定結果 : マルテンス硬さを図 11 と表 5、押し込みヤング率を図 12 と表 6 にそれぞれ示す。

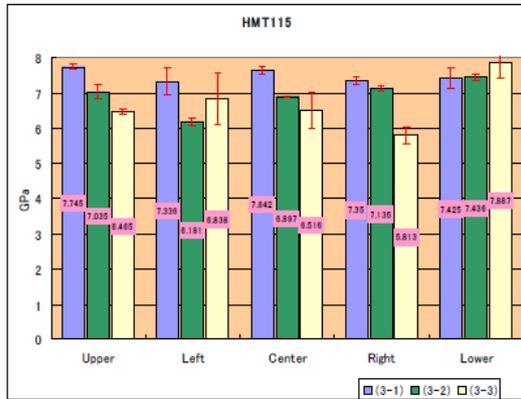


図 11 マルテンズ硬さの面内分布

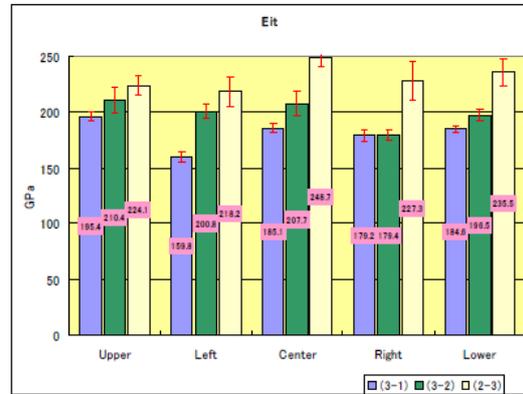


図 12 押し込みヤング率の面内分布

表 5. マルテンズ硬さ (GPa)

HMT115[GPa]	Upper	Left	Center	Right	Lower
(3-1)	7.75	7.34	7.64	7.35	7.43
Deviation[%]	2.26	10.24	3.31	3.28	7.81
(3-2)	7.04	6.18	6.90	7.14	7.44
Deviation[%]	2.26	10.24	3.31	3.28	7.81
(3-3)	8.25	6.65	6.34	6.24	7.02
Deviation[%]	4.03	4.92	4.21	6.07	7.43

表 6. 押し込みヤング率 (GPa)

Eit[Gpa]	Upper	Left	Center	Right	Lower
(3-1)	195.40	159.80	185.10	179.20	184.60
Deviation[%]	4.21	5.69	4.31	5.86	3.15
(3-2)	210.40	200.80	207.70	179.40	196.50
Deviation[%]	11.09	5.79	10.66	4.34	5.34
(3-3)	204.40	217.30	181.60	178.70	175.90
Deviation[%]	5.72	9.74	3.91	0.98	2.56

(e) 測定 5 : ウェハの構造 : WSi 1000nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μm

アニール条件 : 3 条件

(3-1) as-deposition

(3-2) 350°C 1.5h アニール

(3-3) 500°C 1.5h アニール

押し込み力 : 3.1mN (押し込み深さ : 100nm)

測定結果 : マルテンズ硬さを図 13、押し込みヤング率を図 14 にそれぞれ示す。

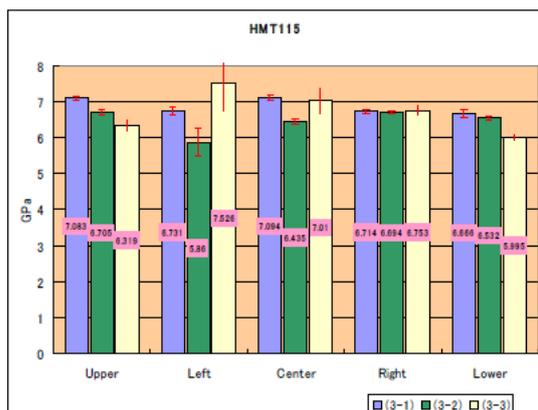


図 13 マルテンス硬さの面内分布

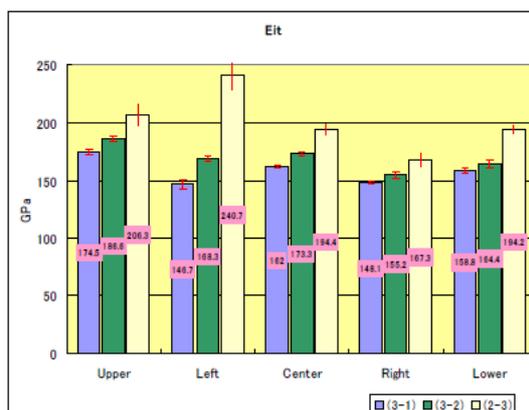


図 14 押し込みヤング率の面内分布

測定 4 と測定 5 からまとめた結果を図 15 に示す

ウェハの構造 : WSi 1000nm/SiO₂ 500nm/Si-substrate 725 μ m

押し込み力 : 1.2mN と 3.1mN

アニール条件 : 3 条件

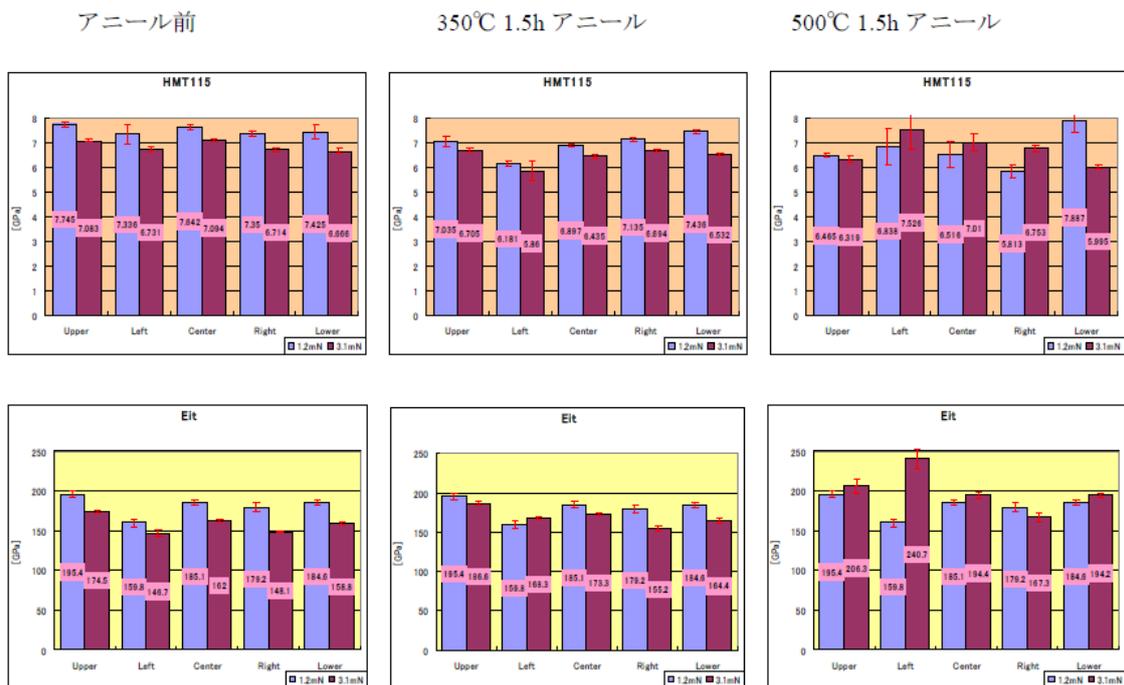


図 15 アニール条件と押し込み力によってマルテンス硬さと押し込みヤング率 (GPa)

アニール条件による弾性係数への影響を簡便に調べるために、硬さおよびヤング率の平均値をそれぞれ図 16、図 17、表 7、および表 8 にまとめた。500°Cでアニールすることによって、ヤング率の平均値は17%増加することが観察された。

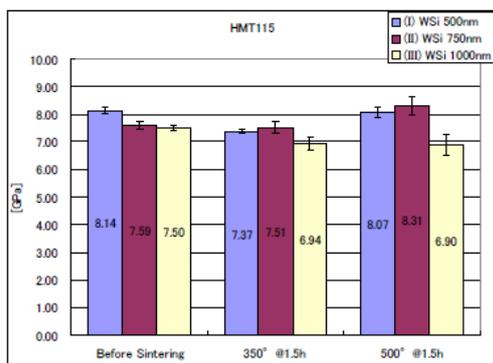


図 16 マルテンス硬さ

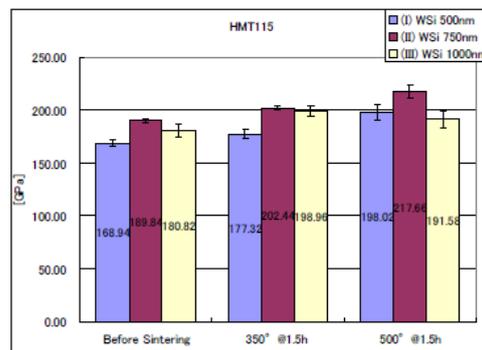


図 17 押し込みヤング率の面内分布

表 7 マルテンス硬さ (GPa)

HMT115[GPa]	Before Sintering	350°@1.5h	500°@1.5h
(I) WSi 500nm	8.14	7.37	8.07
Deviation[%]	2.93	2.10	4.86
(II) WSi 750nm	7.59	7.51	8.31
Deviation[%]	3.67	5.69	7.98
(III) WSi 1000nm	7.50	6.94	6.90
Deviation[%]	2.19	6.02	10.54

表 8 押し込みヤング率 (GPa)

Eit[GPa]	Before Sintering	350°@1.5h	500°@1.5h
(I) WSi 500nm	168.94	177.32	198.02
Deviation[%]	3.99	4.55	7.51
(II) WSi 750nm	189.84	202.44	217.66
Deviation[%]	1.72	1.62	6.05
(III) WSi 1000nm	180.82	198.96	191.58
Deviation[%]	6.50	5.50	8.54

測定 6 : モリブデン (Mo) 薄膜。

ウェハの構造 : 8 インチウェハの構造 : Mo 500nm/SiO₂ 500nm/Si 700 μm

試験条件 : 押し込み力 : 1mN、押し込み深さ : 50nm

ウェハの面内分布を調べるため図 18 のように区域分けをして、それぞれの区域について近接した 5 点の測定を行い、データ再現性と信頼性を確認した。測定したデータを図 19、図 20、表 9、および表 10 に示す。

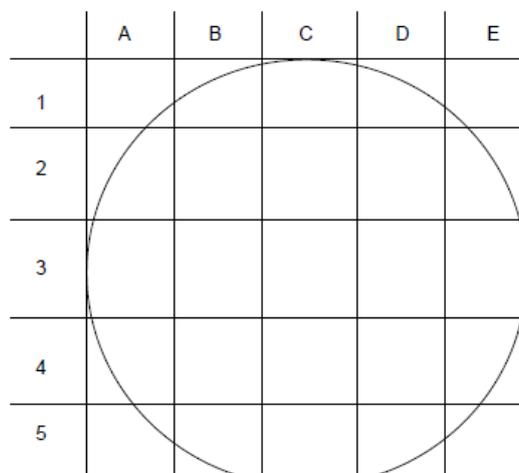


図 18 測定点の位置

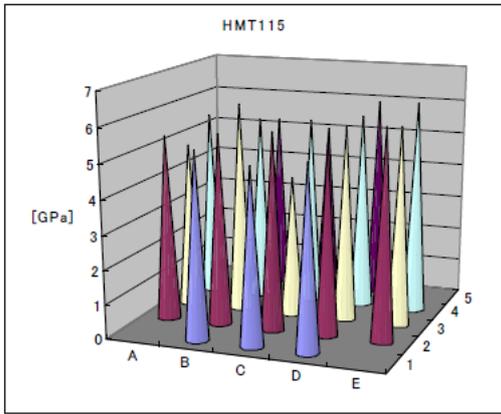


図 19 マルテンズ硬さ (GPa)

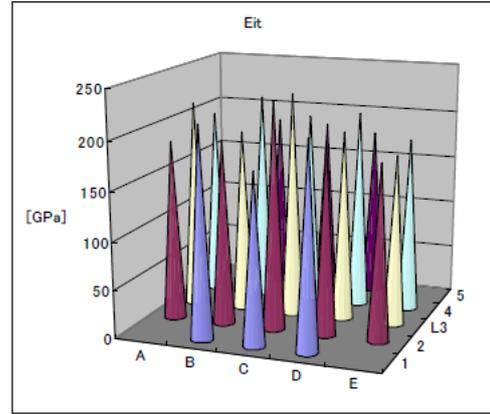


図 20 押し込みヤング率 (GPa)

表 9 マルテンズ硬さ (GPa)

HMT115 [GPa]					
Row \ Column	A	B	C	D	E
1		5.39	5.09	5.33	
Deviation[%]		2.32	3.26	8.29	
2	5.41	5.57	5.74	5.52	6.06
Deviation[%]	7.83	3.78	2.47	1.62	9.29
3	4.86	6.17	4.12	5.69	5.81
Deviation[%]	1.50	10.85	2.29	6.68	6.70
4	5.50	5.47	5.52	5.73	6.22
Deviation[%]	2.85	3.19	2.92	9.51	5.91
5		5.18	5.00	5.91	
Deviation[%]		3.78	6.28	1.35	

表 10 押し込みヤング率 (GPa)

Eit[GPa]					
Row \ Column	A	B	C	D	E
1		216.80	175.00	210.50	
Deviation[%]		6.16	8.39	8.01	
2	186.50	191.10	232.90	195.10	180.00
Deviation[%]	5.92	4.90	5.53	10.09	8.69
3	216.20	189.20	231.30	196.50	176.50
Deviation[%]	5.46	7.89	3.89	8.17	5.41
4	196.60	217.40	198.90	206.10	182.00
Deviation[%]	1.68	4.60	2.07	2.29	0.90
5		182.90	181.40	175.00	
Deviation[%]		6.83	9.54	0.29	

I. 2. 4. まとめ

アニール条件と膜厚による弾性係数への影響を簡便に調べるために、硬さおよびヤング率の平均値をそれぞれ図 21、図 22、表 11、および表 12 にまとめた。WSi のマルテンズ硬さの平均値は 7.59 GPa で、ウェハ面内の偏差は 10%以下である。この測定結果によれば、マルテンズ硬さは膜厚やアニール温度に対してははっきりとした依存性を示さなかった。一方、ヤング率の平均値は 181~191GPa と測定され、アニール温度に対する依存性が見られた。すなわち、アニール温度が上昇するにつれヤング率が大きくなり、500℃でアニールするとヤング率の平均値が 17%増加することが観察された。

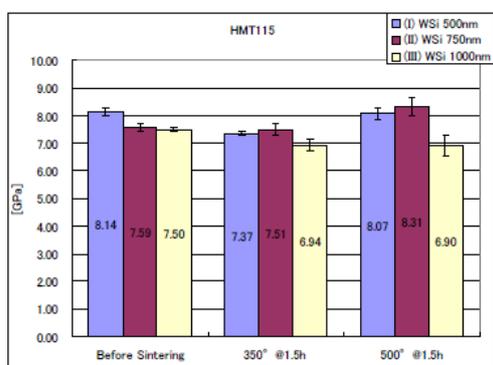


図 21 マルテンズ硬さ (GPa)

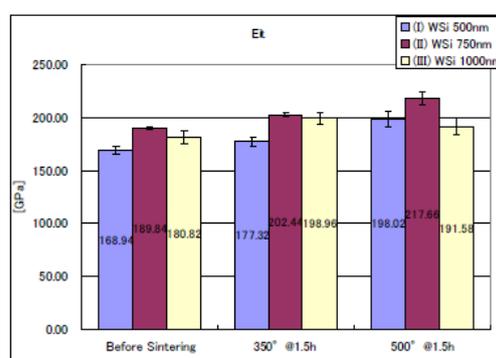


図 22 押し込みヤング率 (GPa)

表 11 マルテンズ硬さ (GPa)

HMT115[GPa]			
	Before Sintering	350°@1.5h	500°@1.5h
(I) WSi 500nm	8.14	7.37	8.07
Deviation[%]	2.93	2.10	4.86
(II) WSi 750nm	7.59	7.51	8.31
Deviation[%]	3.67	5.69	7.98
(III) WSi 1000nm	7.50	6.94	6.90
Deviation[%]	2.19	6.02	10.54

表 12 押し込みヤング率 (GPa)

Et[GPa]			
	Before Sintering	350°@1.5h	500°@1.5h
(I) WSi 500nm	168.94	177.32	198.02
Deviation[%]	3.99	4.55	7.51
(II) WSi 750nm	189.84	202.44	217.66
Deviation[%]	1.72	1.62	6.05
(III) WSi 1000nm	180.82	198.96	191.58
Deviation[%]	6.50	5.50	8.54

マルテンズ硬さやヤング率のアニール温度依存性については、以下の①および②の立場から定性的に説明することができる。

① as-deposited 薄膜はアモルファス構造または数 nm レベルの非常に小さなグレインサイズをもつナノ結晶構造で、500 度でアニールすることによってグレインサイズが数十 nm まで大きくなり、ポリ結晶構造に近い状態になる[4, 5]。このグレインサイズの増大がヤング率の上昇に対応するものと思われる。一方、as-deposited 薄膜のグレインサイズはアニール薄膜よりもかなり小さい数 nm オーダーであるため、圧子は数多くのグレイン境界にはたらくことになり、グレイン境界での結合強度が弱いことから圧痕は深くなる。すなわち、as-deposited 薄膜の硬さやヤング率はアニール薄膜のそれらよりも小さいといえる。

② 一方、薄膜の機械特性はナノインデンテーション法によって測定しているが、この手法は残留応力の種別の違いに大きな影響を受けるので[5]、ナノインデンテーション法の実験データにおける残留応力の効果を明らかにすることが測定の信頼性を高めるために不可欠である。圧縮または引っ張りの残留応力はスパッタリングによって製膜した薄膜にしばしば見られ、これらはスパッタリングの条件に依存する。WSi のアニール過程では薄膜や基板の熱膨張によって残留応力は引っ張りの方向に変化する（引っ張り応力はより増加し、圧縮応力は減少する[4, 6]）。薄膜の残留圧縮応力は、せん断応力のはたらきを妨げることにより、亀裂の生長や破壊が起こりにくくなるが、残留引っ張り応力は逆にせん断応力や亀裂決壊の効果を高めるので、より多くの残留引っ張り応力が存在するほど同じ大きさの押し込み力でも圧痕はより深く創られ、アニール薄膜の硬さや弾性特性は低く見積もられることになる。また、残留圧縮応力があると原子間距離も縮まるため原子結合の切断にはかなり大きな力が要るが、残留引っ張り応力の場合は原子間距離が伸びるため力は小さくて済む。

したがって、前述のように残留圧縮応力を含む薄膜の機械特性が引っ張り応力を含むものより高く測定されることになる。

①と②は弾性特性の測定結果に背反して寄与すると考えられ、このことから硬さの結果にアニール過程依存の傾向が見られないことを説明できる。結論として、薄膜の弾性特性におけるアニールの効果を正確に明らかにするには、as-deposited 薄膜およびアニール薄膜の構造（グレインサイズ、組成）や残留応力を見積もることが不可欠である。

I. 3. WSi 薄膜のデバイス構造の疲労実験

WSi 薄膜のデバイス構造を図 23 に示す。ダイヤフラムの寸法は $55\ \mu\text{m} \cdot 56\ \mu\text{m} \cdot 0.5\ \mu\text{m}$ である。

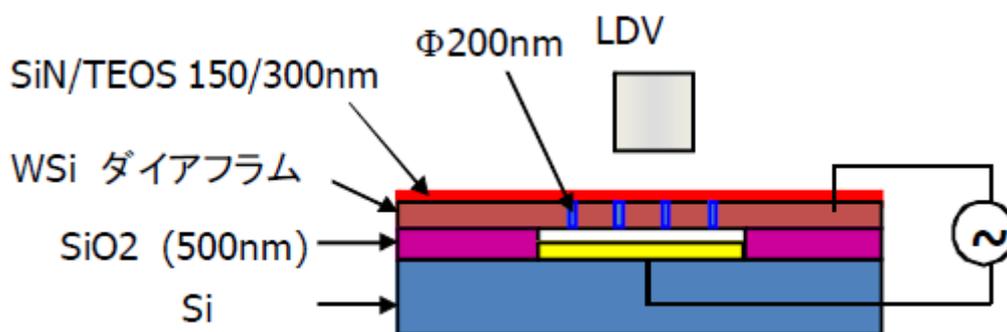


図 23 疲労実験用デバイスの構造

試験の方法：

- ① 静電力でダイアフラムを振動して、ダイアフラムに応力を発生する。レーザドップラ振動計LDVでダイアフラムの振動特性（振幅、位相）を測定する。
- ② ダイアフラムの疲労現象が発生するときダイアフラムの振幅が異常的に変化する。
- ③ ①と②の工程を繰り返し実験により σ - N 曲線を確定する。

はじめに応力とダイアフラムの変位の関係をFEM 構造解析で調べた。

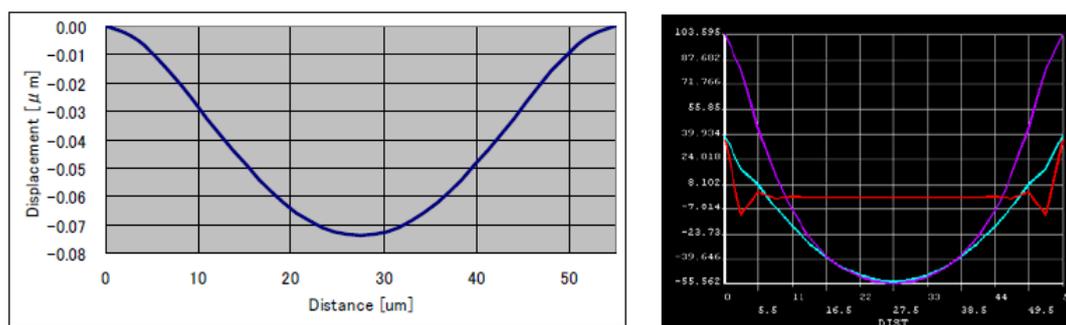


図 24 FEM 構造解析結果: ダイアフラムの変位 (左) および最大変位時 75nm での応力分布 (右)

さらに、FEM 構造解析で共振周波数を調べた。得られた共振周波数はダイアフラムの寸法が $55\mu\text{m} \times 56\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ のとき 5.5MHz、 $65\mu\text{m} \times 40\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ のとき 7.8MHz であった。

静電駆動するとき、プライン問題が発生しないように、WSi ダイアフラムの最大変位量は 170nm（ギャップの 1/3）以下にする。

電圧を変化させてダイアフラムの最大変位を LDV で測定すると図 25 に示した結果が得られた（ダイアフラム寸法は $55\mu\text{m} \times 56\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ）。また、ダイアフラムの周波数応答を図 26 に示す。理論から得られるダイアフラムの自然振動数は 5.5MHz であるが、測定では共振状態は得られず、周波数が 70kHz を超えると振幅は急激に減少する。この現象はダイアフラムの下に 500nm の空間があるときに強いスクイーズフィルムエアダンピングが生じているために起こると説明できる。

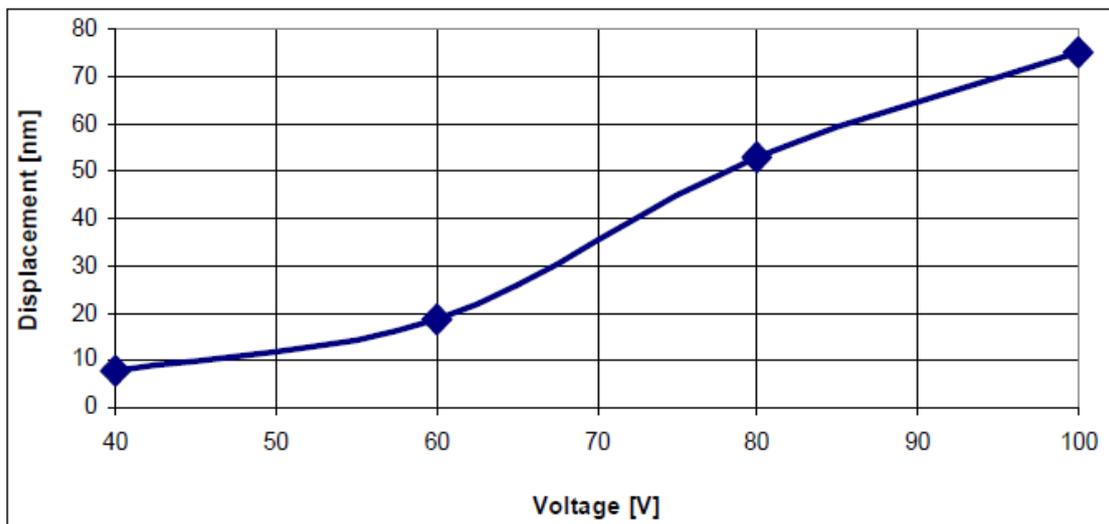


図 25 印加電圧に応じた静電力によるダイアフラムの変位

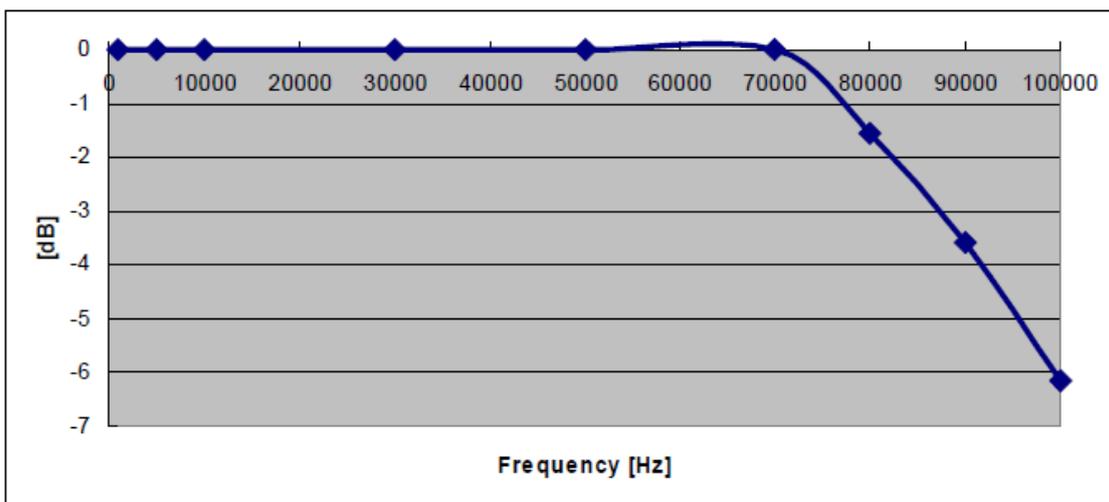


図 26 ダイアフラム周波数特性測定 (LDV で測定)

図 27 に示したように疲労試験のセットアップを行う。

疲労試験の条件：

電圧 V_{pp} : 75V, 周波数: $f = 100$ kHz、

ダイアフラムの変位振幅: 70nm、最大応力(解析) : 75MPa

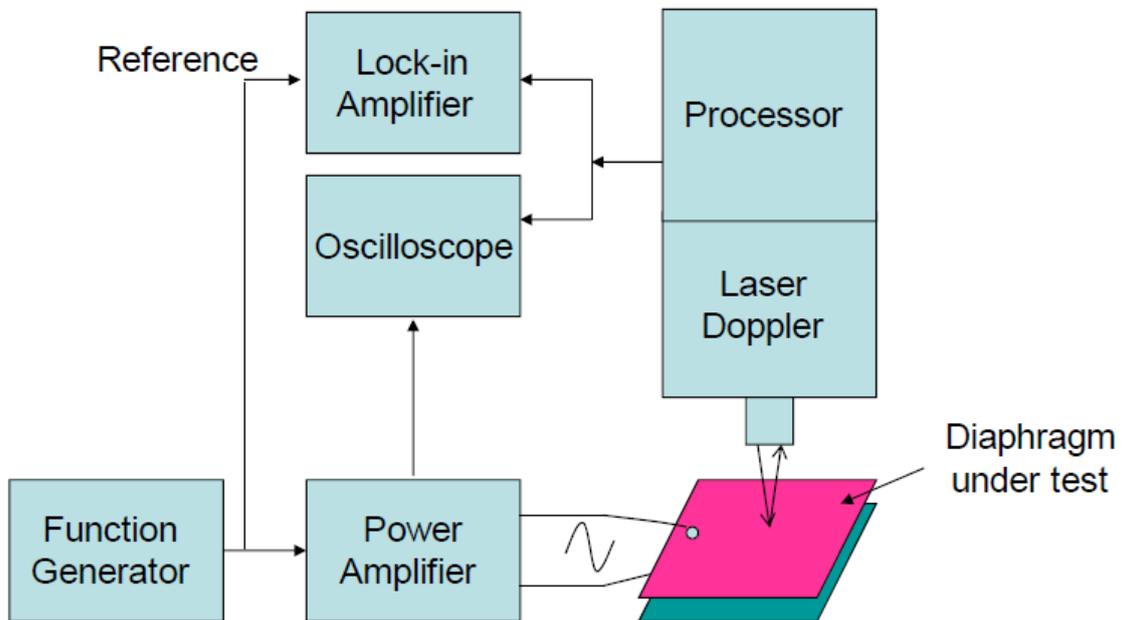


図 27 疲労実験セットアップ

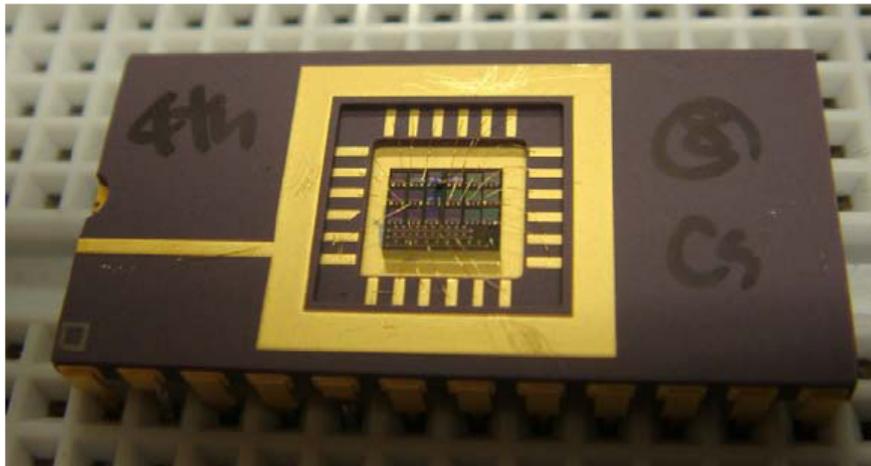


図 28 疲労試験の実際のダイアフラムデバイス

結果：周期回数 $N > 1011$ でも正常に作動。

駆動電圧または駆動周波数を急増させることにより、すなわち、消費電力を増大させることにより Au ワイヤが溶けてしまう。したがって、さらに大きな周波数や応力に対する実験は現状の TEG 設計では行うことができない。

I. 4. WSi デバイスの設計と実用化検討

I. 4. 1. 疲労実験用 TEG の設計

疲労実験用の TEG の構造を図 29 に示す。この TEG は低ドライブ電圧・高周波で大きなストレスを生み出すように設計されている。WSi ダイアフラムと電極との間隔は 500nm に固定しており、長さ L が小さく、厚さ t が大きいほどストレスも大きくなる。製作と測定の両面について考慮した結果、ダイアフラムの寸法は、 L を $50\sim 65\mu\text{m}$ 、 t を 500nm , 750nm , 1000nm の 3 通り、 w を $90\mu\text{m}$, $120\mu\text{m}$ の 2 通りに設定した。また、ビームの寸法は $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}\times t$ とした。図 30 はこのダイアフラムについて FEM 解析を行った結果であり、ダイアフラムの変位を 300nm に設定すれば、ダイアフラムの厚さに応じてそれぞれ 1GPa (厚さ $1\mu\text{m}$) , 900MPa (厚さ 750nm) , 650MPa (厚さ 500nm) のストレス最大値が得られた。

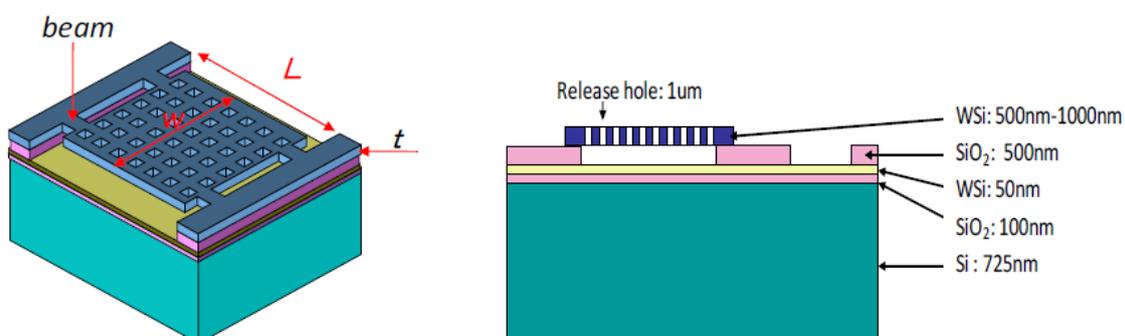


図 29 疲労実験用 TEG の概略図

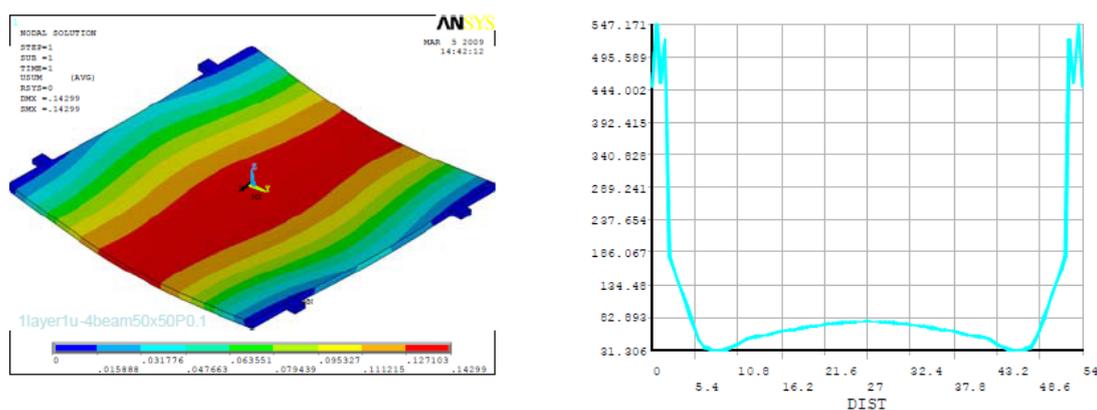


図 30 FEM 構造解析の結果

I. 4. 2. 抵抗温度係数測定用 TEG の設計

抵抗温度係数 (TCR) 測定用の TEG の構造を図 31 に示す。ピエゾ抵抗効果による抵抗変化を防ぐため、TEG の各エレメントは温度変化に応じて自由に伸縮できるように基板から離されている。抵抗値は 4 つのパッドを用いて 4 探針法により測定する。メインエレメントの寸法は、幅 w を 200nm, 500nm, 1 μ m の 3 通り、長さ l を 2 μ m, 5 μ m の 2 通り、厚さ t を 500nm, 750nm, 1 μ m の 2 通りに設定した。

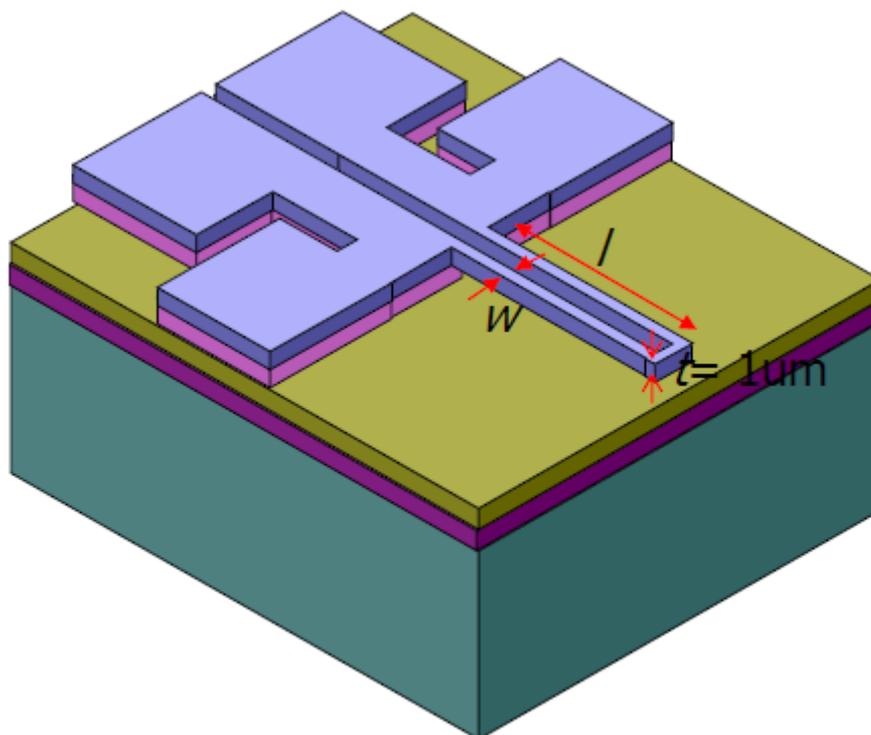


図 31 TCR 測定用 TEG の概略図

I. 4. 3. 共振器の設計

共振器の構造を図 32 に示す。WSi ビームは静電力により共振することで作動する。ビームの周波数応答は静電容量または起電力 (EMF) から測定する。WSi のヤング率を測定することがこの共振器の目的用途の 1 つであり、共振周波数 f がわかれば

$$f = 1.03 \frac{w}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

よりヤング率 E を求めることができる。ここで、 ρ は WSi の密度 (= 7.7 g/cm³)、 L と w はそれぞれビームの長さおよび幅である。

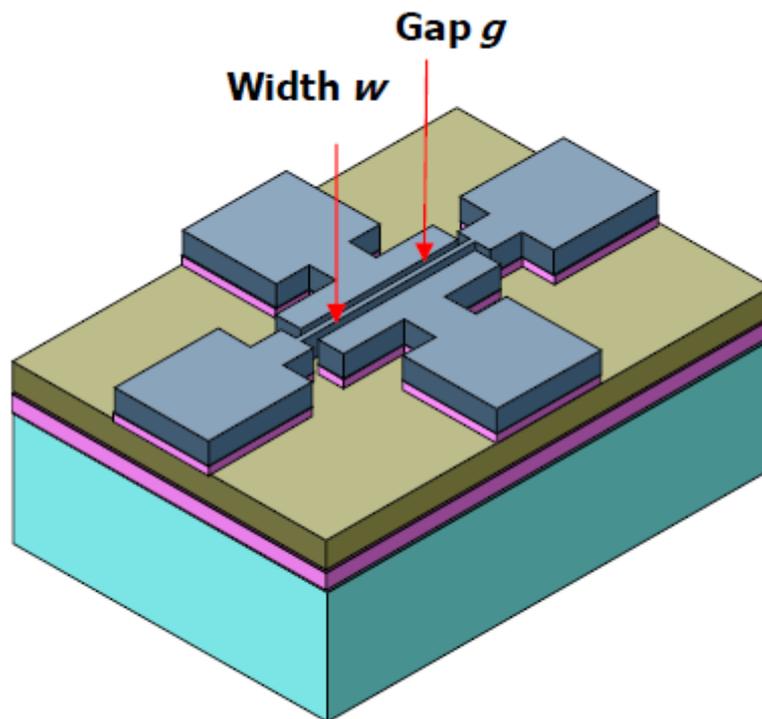


図 32 共振器の概略図

設計においては L を $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ 、厚みを 500nm 以上、ビームと電極との間隔 g を 200nm 程度とし、 w は共振周波数が $1\sim 10\text{MHz}$ の範囲になるように決定した。ヤング率を 200GPa (インデンテーション法による測定値) と近似したとき、ビームの幅 w と予想される共振周波数の対応関係を表 13 に示す。

表 13 ビームの幅に対応した予想される共振周波数

ビームの幅 w	周波数 f (予想)
300nm	1.75MHz
500nm	2.92MHz
700nm	4.08MHz
1000nm	5.83MHz

I. 4. 4. 加速度センサの設計

WSi の密度 7.7 g/cm^3 は Si の約 3.3 倍で非常に大きいですが、ヤング率は $180\sim 200\text{GPa}$ であり Si と比べてもわずか 1.2 倍ほど大きいだけである。したがって、慣性センサ（容量型の加速度センサやジャイロスコープ等）の材料として WSi を使用することができれば、感度が 3 倍に増大することが期待できる。図 33 は 3 軸容量型マイクロ加速度センサの概略図で、センサに加速度が加わると慣性力により中央の錘が変位して、キャパシタの容量が変化する。

この加速度センサのサイズは $2\text{mm} \cdot 2\text{mm} \cdot 0.7\text{mm}$ で、設計パラメータを表 14 に示す。

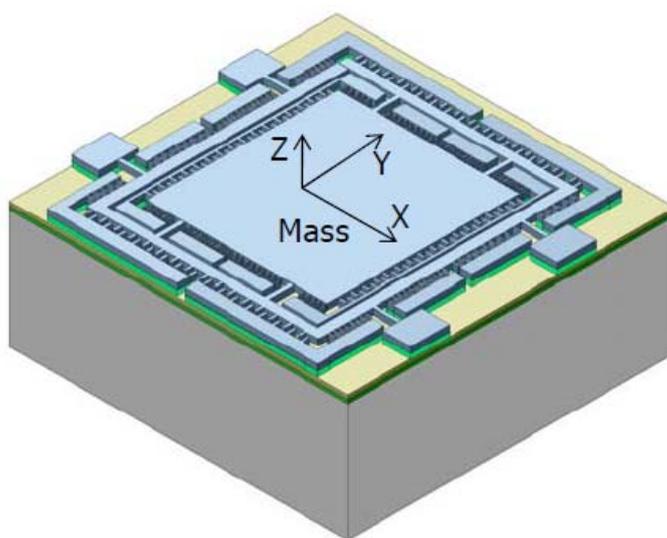


図 33 3 軸容量型マイクロ加速度センサの概略図

表 14 加速度センサの設計パラメータ

X axis		Y axis		Z axis	
Capacitor plates gap	200nm	Capacitor plates gap	200nm	Capacitor plates gap	1 μm
Measurement Range	$\pm 5\text{g}$	Measurement Range	$\pm 5\text{g}$	Measurement Range	$\pm 1\text{g}$
Distance change for 1g	1.9nm	Distance change for 1g	1.9nm	Distance change for 1g	273nm
One side of differential capacitor	$1.5\text{e-}12\text{F}$	One side of differential capacitor	$65\text{e-}13\text{F}$		
Capacitor change for 1g	$1.6\text{e-}13\text{F}$	Capacitor change for 1g	$7.5\text{e-}14\text{F}$	Capacitor change for 1g	$1.6\text{e-}9\text{F}$
Smallest detectable Capacitor	$\text{e-}17\text{F}$	Smallest detectable Capacitor	$\text{e-}17\text{F}$	Smallest detectable Capacitor	$\text{e-}17\text{F}$
Resolution	60 μg	Resolution	130 μg	Resolution	0.6ng

I. 4. 5. TEG・デバイスの製作および測定

設計した TEG やデバイスは、本研究の連携先である㈱日立製作所中央研究所が製作を行った。製作された疲労実験用 TEG、TCR 測定用 TEG、共振器デバイス、および加速度センサデバイスの SEM 像をそれぞれ図 34 と図 35 に示す。現在、これらの TEG やデバイスを用いて疲労実験、TCR 測定、共振周波数特性、加速度センサの特性を立命館大学で測定中である。

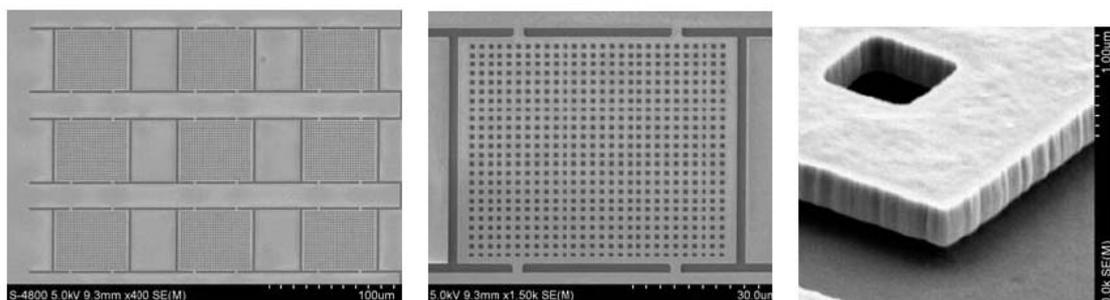
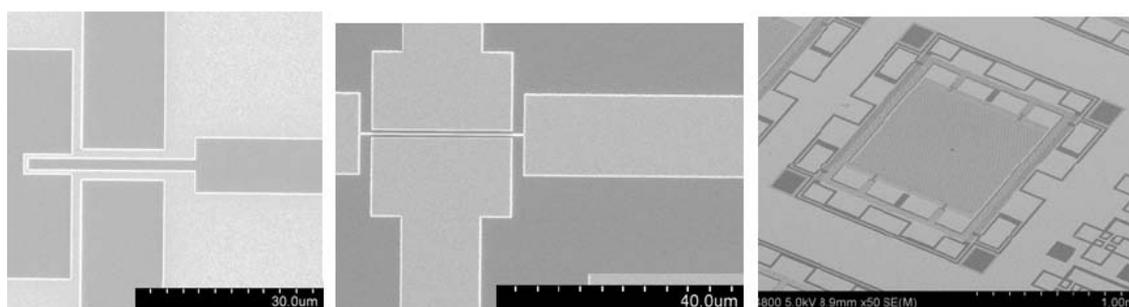


図 34 疲労実験用 TEG の SEM 像



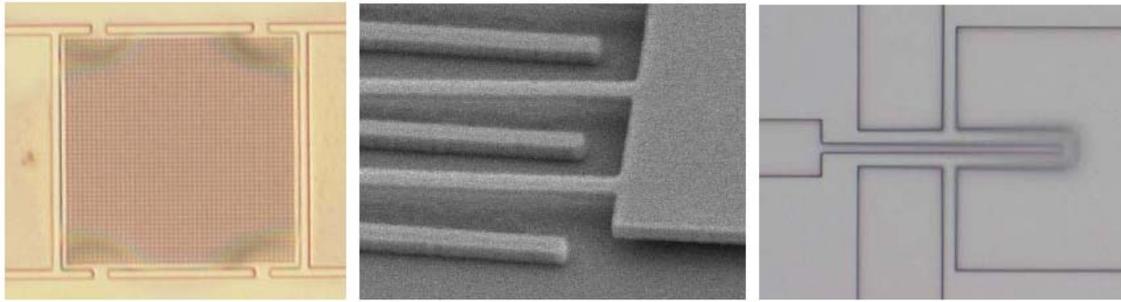
TCR 測定用 TEG

共振器

3 軸加速度センサ

図 35 TCR 測定用 TEG、共振器中枢部分、及び 3 軸加速度センサの SEM 像

現在、HF 蒸気を用いた SiO₂ エッチングによる WSi デバイス層のリリースを行っている段階である。図 36(a)や図 36(b)に示したように広い面構造や細長い棒状構造をもつ WSi デバイス構造は基板にスティッキングしたが、TCR 測定用 TEG については図 36(c)のようにスティッキングすることなしにリリースされた。WSi 薄膜の表面と裏面の残留応力が異なるため、リリースした構造の変形がみられる。TCR 測定の結果を図 37 に示す。測定結果は、抵抗率が 0.8 mΩ・cm 程度で平均 TCR が-1140ppm/oC±2.2%であった。

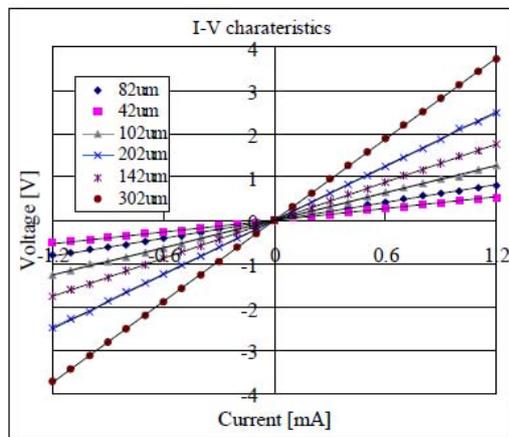
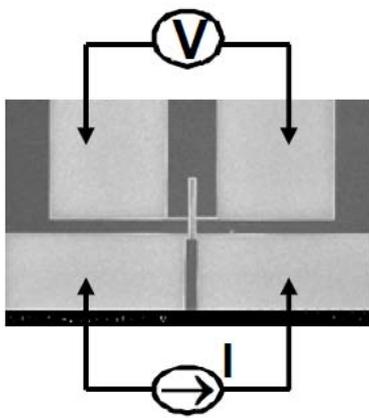


(a) 疲労実験用 TEG

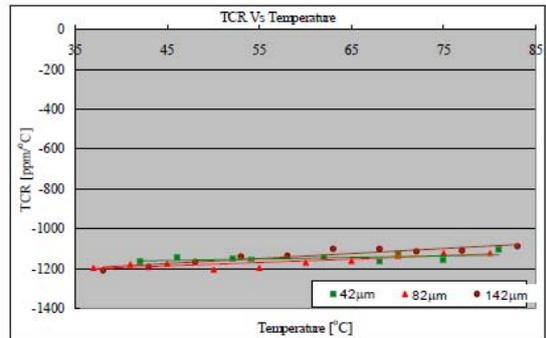
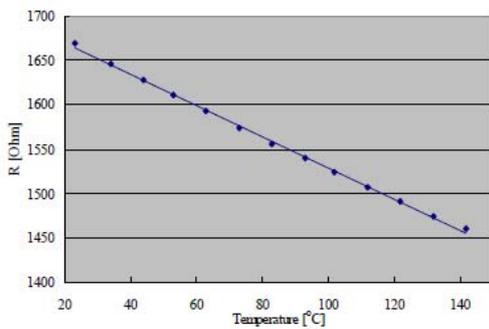
(b) 加速度センサの櫛歯

(c) TCR 測定用 TEG

図 36 HF 蒸気によるリリース結果



(a) TCR 測定用 TEG の抵抗値測定モデル (左) および素子の長さ I-V 特性 (右)



(b) 長さ 140nm の素子の抵抗値の温度依存性 (左) および TCR 係数の測定結果 (右)

図 37 WSi の TCR 測定結果

また、リリース時に生じるスティッキングの問題も起こっているため、リリース過程における最適な条件を見つけるためのテストを継続する。

II. カーボンナノチューブのセンサ素子としての特性評価

II. 1. 研究目的

カーボンナノチューブ (CNT) は優れた電氣的・機械的性質を持ち、CNT のセンサ素子への応用が新規ナノスケールデバイス開発の分野にとって非常に有望な研究となっている。しかし、CNT をマイクロ・ナノデバイスとして集積させる製作技術はまだ発展途上であり、効果的に MEMS デバイスへと応用するためには CNT の物性や配向性を正確に制御することが不可欠である。近年になって、指定の場所に生成された大量の CNT を通常のリソグラフィでパターニングする技術が報告され、複雑な CNT 構造体を集積させてデバイス化することが可能になりつつある。

本研究では(独)産業技術総合研究所の技術であるスーパージョイント法[2]により生成された高い配向性をもつカーボン単層ナノチューブ (SWNT) フィルム (図 38) の機械的性質を明らかにして、メカニカルセンサ素子としての適用性について評価することを研究目標とした。具体的にはスーパージョイント法 SWNT フィルムのピエゾ抵抗係数およびゼーベック効果について以下に報告する。Si デバイス上への CNT フィルム接着・パターニングのプロセスを図 39 に示す。CNT フィルムの生成 (プロセス図のステップ 4) は産総研で行い、Au 電極の製作 (ステップ 1~3) や EB リソグラフィ・RIE (ステップ 5・6) 等、他の工程は立命館大学で行った。

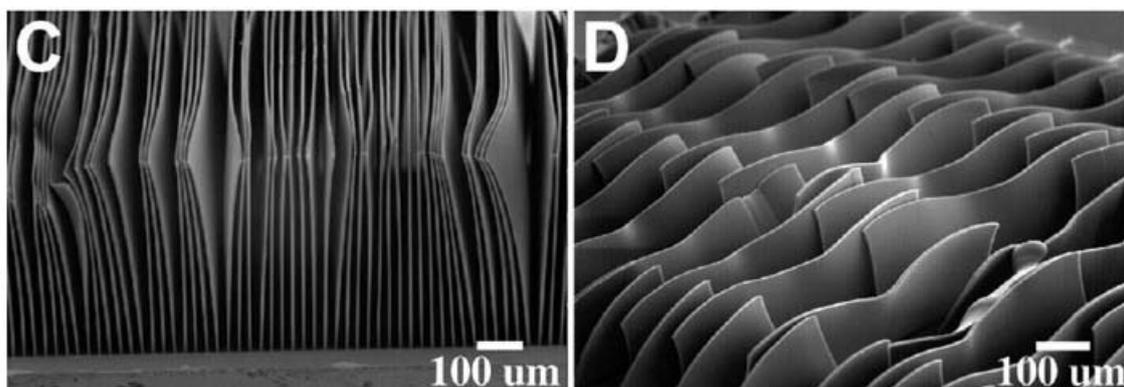


図 38 産総研で生成された CNT フィルム^[2]

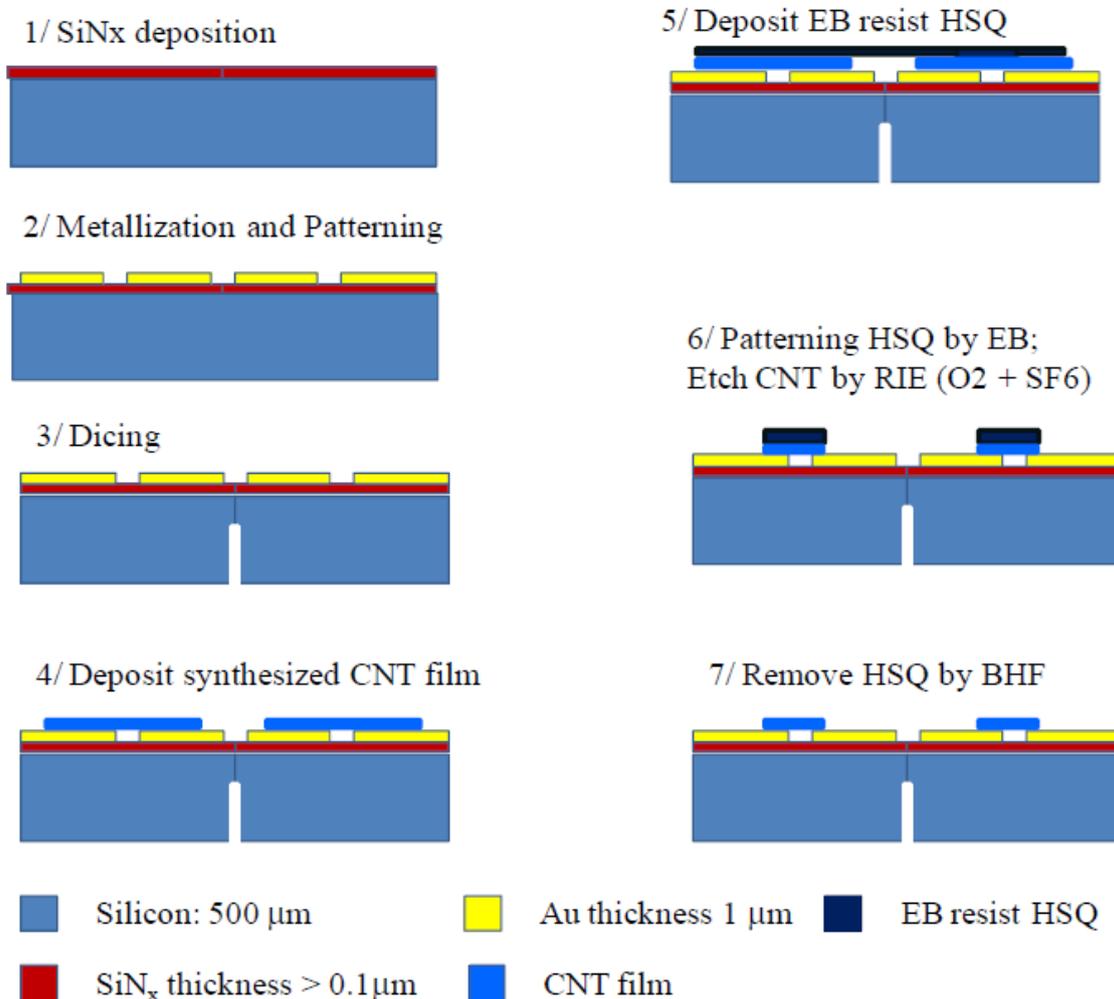


図 39 Si デバイス上への CNT フィルム接着・パターニング

II. 2. CNT フィルムのピエゾ抵抗効果測定

CNT フィルムのピエゾ抵抗効果を測定するため、図 39 に示したプロセスにより 50mm ・ 5mm ・ 0.5mm の Si ビーム (または Si 短冊) 上に CNT フィルムを乗せ、CNT フィルムに一樣な応力 (ひずみ) が作用するように、図 40 に示した 4 点曲げ法でビームにひずみを加えた。抵抗は 4 探針法で測定し、CNT と電極との接触抵抗を取り除いて CNT の抵抗値とした。

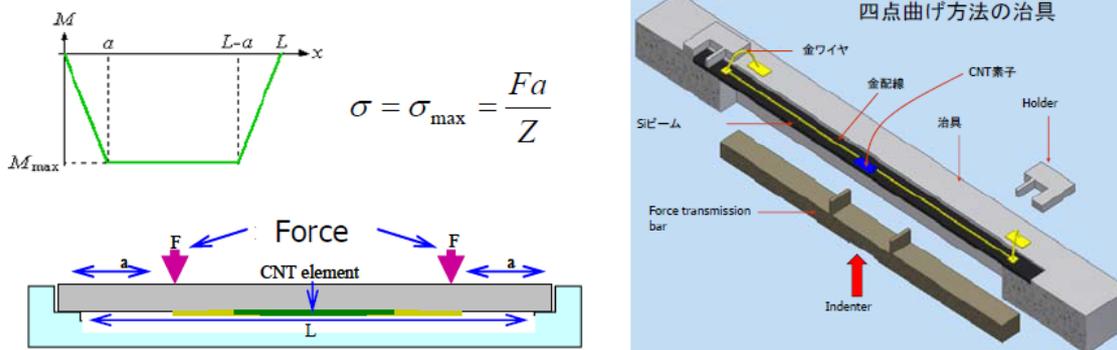


図 40 4点曲げ試験のモデル (左) とその治具設計 (右)

縦・横方向およびせん断ピエゾ抵抗係数が測定できるように製作した CNT フィルムピエゾ抵抗素子を図 41 に示す。図 42 は CNT と Au 電極との間の線形 I-V 特性図である。

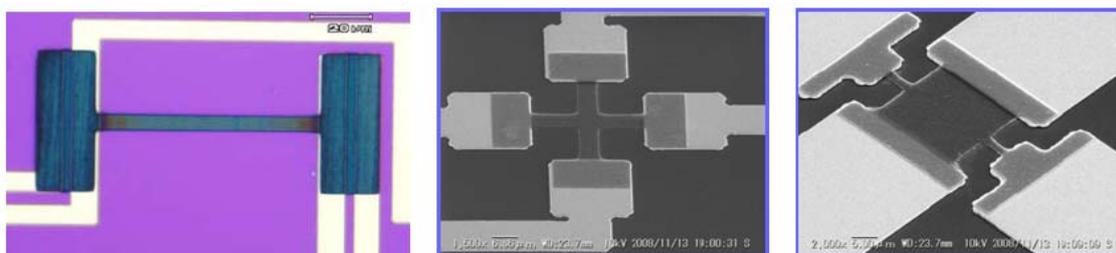


図 41 Au 電極上にある CNT ピエゾ抵抗素子

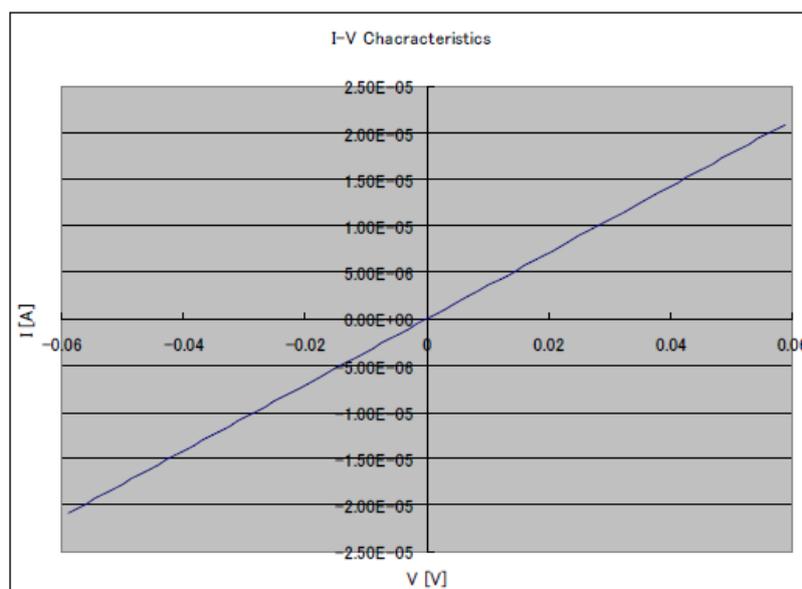


図 42 CNT-Au の I-V 特性

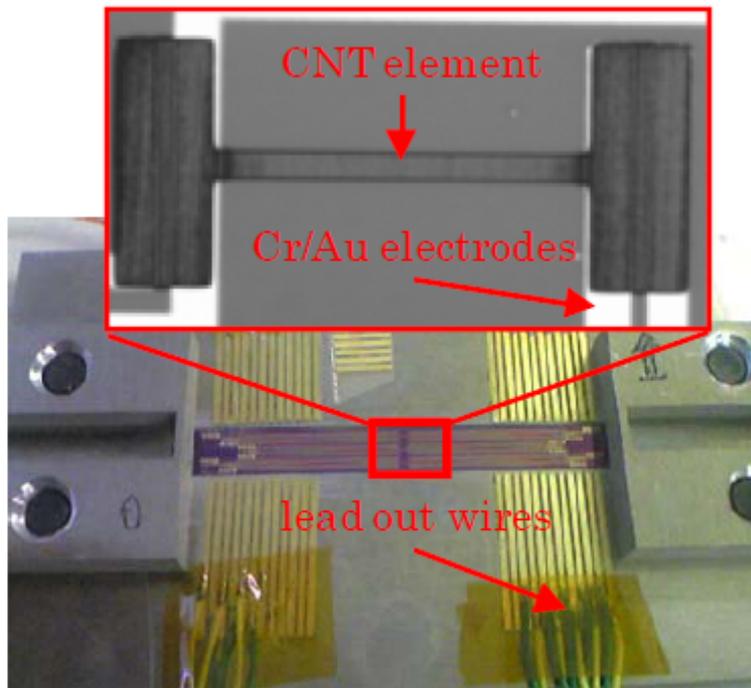


図 43 ピエゾ抵抗係数測定用治具に設置された CNT 素子

CNT エレメントのひずみに対する相対抵抗変化を図 44 に示す。縦方向および横方向におけるゲージファクタはそれぞれ 6.24 および 0.67 であり、既知である CNT フィルムのヤング率 9.7GPa[3]を用いると、ピエゾ抵抗係数は $\pi_l = 81.9 \times 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$ 、 $\pi_t = 7.37 \times 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$ となる。

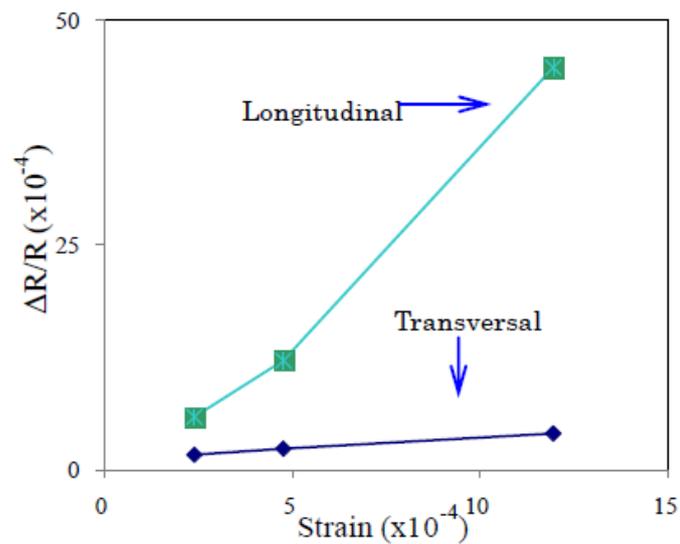


図 44 CNT のひずみに対する相対抵抗値変化量

II. 3. CNT フィルムのゼーベック効果評価

CNT フィルムのゼーベック係数は図 45 に模式的に示したような CNT-Au でつくられた熱電対を用いて測定することができる。CNT-Au の熱電対ジャンクションの一方は Cr/Au ヒータで加熱される。熱・冷2つのジャンクションの温度差を Au 製の温度センサで $2\mu\text{m}$ 離れた位置から測定した (図 46)。出力電圧は図 47 より $V_{\text{out}} = 7.5\mu\text{V/K}$ と求められ、また温度差は Au 製の温度センサ (TCR=2200ppm/K) から得られる。

$$V_{\text{out}} = (\alpha_{\text{Au}} - \alpha_{\text{CNT}})(\Delta T)$$

より Au フィルムのゼーベック係数 ($\alpha_{\text{Au}} = 1.7\mu\text{V/K}$) を用いて CNT フィルムのゼーベック係数が計算できる。

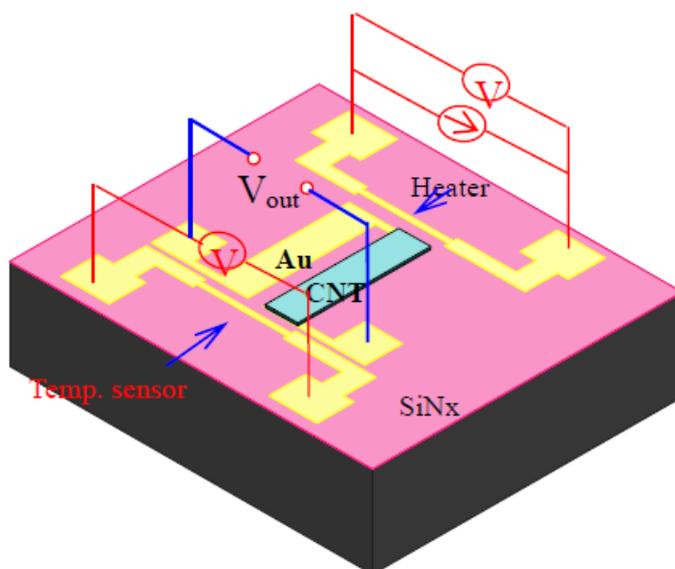


図 45 CNT フィルムのゼーベック効果測定用デバイスの概略図

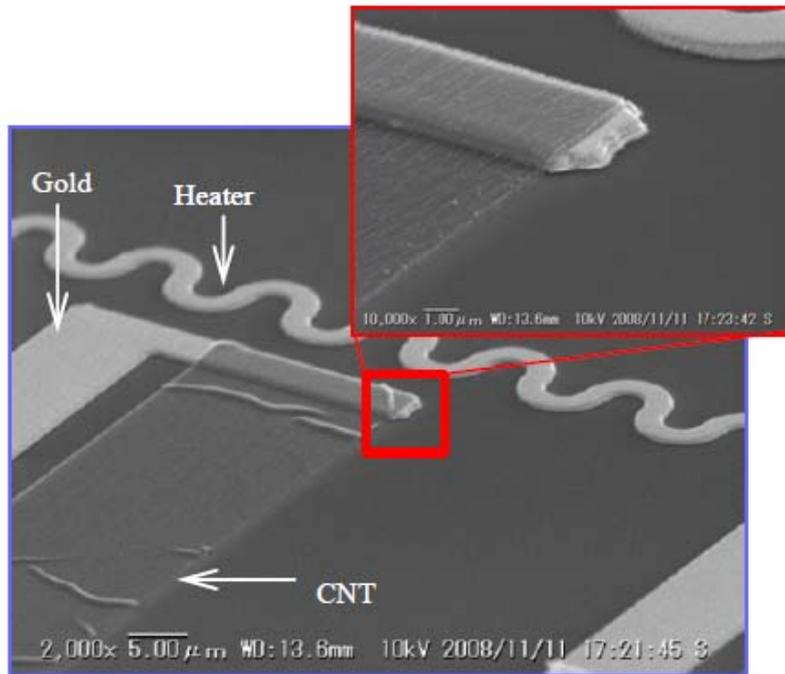


図 46 ゼーベック効果測定用デバイスの SEM 像

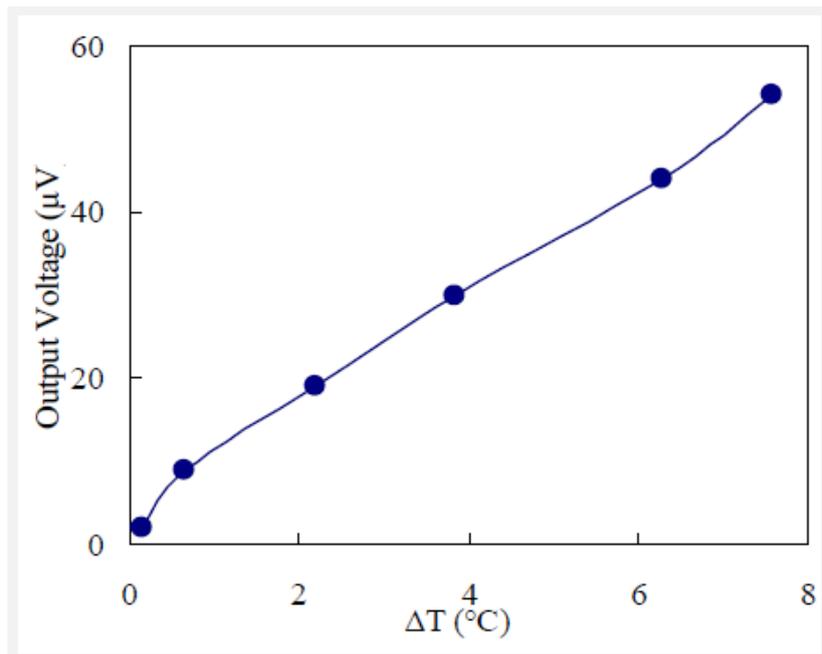


図 47 Au-CNT 熱電対のジャンクション間温度差に対する出力電圧

参考文献 (第1章)

- [1] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [2] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science* 306, 1362(2004).
- [3] Y. Hayamizu, T. Yamada, K. Mizuno, R. C. Davis, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata, *Nat.Nanotechnol.* 3, 289 (2008).
- [4] V. Jain and D. Pramanik, *IEEE VMIC Conference*, June, 1990, pp 261-267.
- [5] Krishna et al., *IEEE Trans. Electron Devices* 30, 1497 (1983).
- [6] M.-L. Gera and R. B. Brown, *J. Mater. Res.* 10, 1710 (1995).

2-2. ナノスケールシリコンのピエゾ抵抗効果の解明

I. 単結晶シリコンのピエゾ抵抗効果の解析

I.1. 研究目的

ピエゾ抵抗効果は、結晶に応力・ひずみが作用したときにその比抵抗が変化する効果であり、圧力センサや加速度センサ等のマイクロメカニカルセンサの検出原理として広く利用されている。こうしたマイクロメカニカルセンサの主たる構成材料には、高い結晶性と安定した機械的性質を有することから単結晶シリコンが利用されており、ナノスケールのメカニカルセンサが実現する場合においても構成材料にはシリコン系材料が有力である。しかし、ナノスケールにおいて機械的性質の安定性が保たれたとしても、微細化によって材料の電気的性質が大きく変化することが予想される。とりわけ、シート状材料・ワイヤ状材料など低次元を伴う材料の微細化は、同じ材料でも電気的性質を左右する電子状態が根本的に変化することも考えられ、低次元材料のピエゾ抵抗係数が同じ材料のバルクでのピエゾ抵抗係数と著しく異なる可能性もある。

本研究では、単結晶シリコンのピエゾ抵抗物性解析を目的とする。平成 18 年度は第一原理電子状態計算により 3 次元バルク構造および 1 次元ナノワイヤ構造モデルの電子状態の詳細やひずみに対する電子構造の応答を明らかにしたが、平成 19 年度は具体的にピエゾ抵抗係数を予測する新しい手法を開発し[1]、その手法に基づいてピエゾ抵抗係数の数値計算を行った。平成 20 年度はその手法の計算精度を改良するとともに、ピエゾ抵抗係数のキャリア濃度・温度・面方位等に対する依存性について明らかにした[2, 3]。

I.2. 単結晶シリコンのピエゾ抵抗物性理論

ピエゾ抵抗効果の概要やピエゾ抵抗係数の定義について再び述べておく。3 次元系において、作用する電場 E と電流密度 J との関係は、比抵抗テンソル $\vec{\rho}$ を用いて

$$\mathbf{E} = \vec{\rho} \mathbf{J} \quad (1)$$

と表される。単結晶シリコン系において、その 3 つの主軸を座標軸としたデカルト座標を考えると、応力がない場合の(1)式の成分要素は

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

のように、主軸方向の電場と電流を結びつけるテンソル対角要素はすべて等しく、また、主軸方向の電流とそれに直交する他の主軸方向の電場を結びつけるための非対角要素はすべて零になる。しかし、系に応力が作用することによって(2)式は

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_1 & \rho_6 & \rho_5 \\ \rho_6 & \rho_2 & \rho_4 \\ \rho_5 & \rho_4 & \rho_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} \quad (3)$$

と変化し、(2)式では等方的だった $\vec{\rho}$ は異方性を表すようになる。応力による変化分に Δ を付記すれば、変化後の比抵抗テンソル要素は次式のような6成分をもった式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \\ \rho_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 \\ \rho_0 \\ \rho_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta\rho_1 \\ \Delta\rho_2 \\ \Delta\rho_3 \\ \Delta\rho_4 \\ \Delta\rho_5 \\ \Delta\rho_6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

応力テンソル $\vec{\sigma}$ の要素 σ_i ($i = 1, 2, \dots, 6$)と比抵抗変化 $\Delta\rho_j$ ($j = 1, 2, \dots, 6$)の関係は、ピエゾ抵抗係数 π_{ij} を導入することにより結びつけることができ、立方晶結晶の場合は

$$\begin{pmatrix} \Delta\rho_1/\rho_0 \\ \Delta\rho_2/\rho_0 \\ \Delta\rho_3/\rho_0 \\ \Delta\rho_4/\rho_0 \\ \Delta\rho_5/\rho_0 \\ \Delta\rho_6/\rho_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (5)$$

のように3つのパラメーター π_{11} 、 π_{12} 、および π_{44} を用いて表現できる^[2]。ただし、

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (6)$$

(3)–(5)式を用いれば、結晶主軸に関するピエゾ抵抗効果の基礎式は(7)式となる。

$$E_x = \rho_0 J_x + \rho_0 \pi_{11} \sigma_1 J_x + \rho_0 \pi_{12} (\sigma_2 + \sigma_3) J_x + \rho_0 \pi_{44} (\sigma_6 J_y + \sigma_5 J_z) \quad (7a)$$

$$E_y = \rho_0 J_y + \rho_0 \pi_{11} \sigma_2 J_y + \rho_0 \pi_{12} (\sigma_1 + \sigma_3) J_y + \rho_0 \pi_{44} (\sigma_6 J_x + \sigma_4 J_z) \quad (7b)$$

$$E_z = \rho_0 J_z + \rho_0 \pi_{11} \sigma_3 J_z + \rho_0 \pi_{12} (\sigma_1 + \sigma_2) J_z + \rho_0 \pi_{44} (\sigma_5 J_x + \sigma_4 J_y) \quad (7c)$$

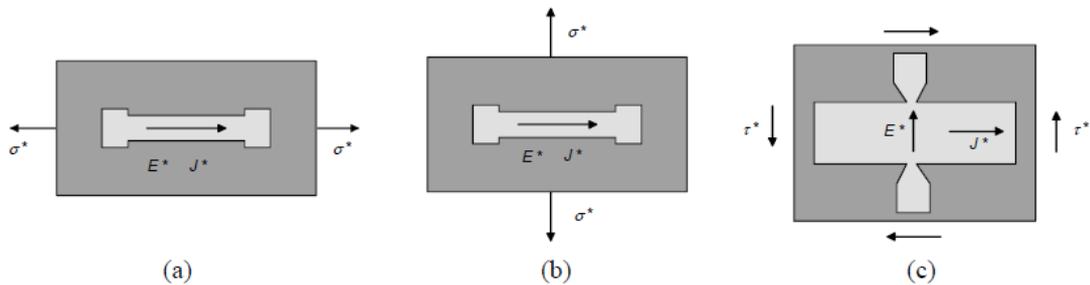


図1 ピエゾ抵抗素子に作用する応力 σ^* 、 τ^* 、電場 E^* 、電流密度 J^* の状態
(a)(b)(c)はそれぞれ、縦方向・横方向・せん断のピエゾ抵抗係数に相当する)

表 1 (001)面内の代表的な結晶方位に対する単結晶シリコンのピエゾ抵抗係数

Longitudinal	Transverse	$\pi_{11} = \pi_l$	$\pi_{12} = \pi_t$	π'_{66}
[100]	[010]	π_{11}	π_{12}	π_{44}
[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	$1/2(\pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{44})$	$1/2(\pi_{11} + \pi_{12} - \pi_{44})$	$\pi_{11} - \pi_{12}$

任意の結晶方位に関する基礎式は(7)式にオイラー角回転による座標変換マトリックスを作用させることによって得られる。特別な場合として、図 1a に示すように長手方向が任意の結晶方位に一致するピエゾ抵抗素子に単軸応力 σ^* 、電界 E^* 、電流 J^* が作用する場合を考えると、縦方向（長手方向）のピエゾ抵抗係数 $\pi_{11} = \pi_l$ は

$$\pi_l = \pi_{11} - 2(\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(l_1^2 m_1^2 + m_1^2 n_1^2 + n_1^2 l_1^2) \quad (8)$$

また、図 1b に示すように電界 E^* 、電流 J^* が同一方向に作用し、それらに直交する方向に単軸応力 σ^* が作用する場合を考えると、横方向のピエゾ抵抗係数 $\pi_{12} = \pi_t$ は

$$\pi_t = \pi_{12} + (\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2) \quad (9)$$

とそれぞれ与えられる^[4,5]。ただし、 l_1, m_1, n_1 はオイラー角回転による座標変換マトリックスを作用して得られた座標系縦方向と結晶主軸との間の方向余弦、 l_2, m_2, n_2 は座標系横方向と結晶主軸との間の方向余弦である。

さらに、図 1c に示すように任意の結晶方位に関して面内単純せん断応力 τ^* が作用する 4 端子のピエゾ抵抗素子を考える。4 端子ピエゾ抵抗素子では対向する 2 端子が電流端子、残る 2 端子が電圧端子となり、 J^* と E^* は互いに直交する。せん断ピエゾ抵抗係数 π'_{66} は

$$\pi'_{66} = \pi_{44} + 2(\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(l_1^2 l_2^2 + m_1^2 m_2^2 + n_1^2 n_2^2) \quad (10)$$

と表される^[4,5]。(001)面内の代表的な結晶方位に対するこれらのピエゾ抵抗係数を表 1 に示す。例えば単結晶シリコンに関しては、表 1 に掲げた[100]方向の単軸応力に対する[100]および[010]方向の比抵抗変化と、[110]方向の単軸応力に対する[110]および[1 $\bar{1}$ 0]方向の比抵抗変化を測定すれば、せん断応力に関わる測定を行わなくても π_{11} や π_{12} だけでなくせん断に関するピエゾ抵抗係数 π_{44} を同時に求めることができる。とりわけ p 型の単結晶シリコンで π_{44} の値が大きいことから^[6]、多くのマイクロメカニカルセンサでは p 型が採用されている。

本研究では第一原理電子状態計算を用いて、シリコン系材料に単軸応力を作用させたときの比抵抗変化シミュレーションを行った。第一原理計算は VASP^[7]および FHI98md^[8]プログラムを使用し、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 汎関数^[9]を用いた一般化勾配近似 (GGA) 密度汎関数法によって実行した。バルクシリコン系、シリコンナノワイヤ系、シリコンナノシート系それぞれについて、周期境界条件に基づく 3 次元のスーパーセル近似を採用し、逆格子空間 (\mathbf{k} 空間) のブリルアンゾーン (BZ) 内にある \mathbf{k} ベクトルに関する n 番目のバンドの電子波動関数を

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (11)$$

のように平面波展開して用いた。ここで \mathbf{r} は実空間座標、 Ω は単位格子の体積、 \mathbf{G} は逆格子並進ベクトルであり、(11)式のカットオフエネルギー (\mathbf{G} をどの範囲まで展開するかを決めるエネルギー閾値) は、バルクシリコン系では 40 Ry (544 eV)、シリコンナノワイヤ系およびシリコンナノシート系では 30 Ry (408 eV) とそれぞれ設定した。内殻電子は Hamann の方法によるノルム保存型擬ポテンシャル^[10]に置き換えた。第一原理計算は絶対零度の条件の下での解析法であるが、バンドの電子占有に関しては有限温度 T のフェルミ分布を考慮した。

一般に、比抵抗テンソル $\vec{\rho}$ はキャリア密度と有効質量テンソルを用いて表すことができる^[11]。キャリア密度と有効質量テンソルはバンド構造から導出できる物性量であり、ひずみによってバンド構造が変わるとこれらの物性量に変化して、比抵抗に影響を及ぼすことになる。キャリアの電気伝導率テンソル \vec{G} は各バンドに対して決まるバンドキャリア密度とバンド有効質量テンソルを用いて

$$\vec{G} = \vec{\rho}^{-1} = e^2 \left(\sum_{j \in \text{CB}} n_j (\vec{m}_{e,j}^*)^{-1} \cdot \vec{\tau}_{e,j} + \sum_{j \in \text{VB}} p_j (\vec{m}_{h,j}^*)^{-1} \cdot \vec{\tau}_{h,j} \right) \quad (12)$$

と書ける。ここで n_j は伝導帯 (conduction band; CB) にある j 番目のバンドのキャリア電子密度、 p_j は価電子帯 (valence band; VB) にある j 番目のバンドのホール密度、 $\vec{m}_{e,j}^*$ および $\vec{m}_{h,j}^*$ はバンド有効質量テンソル、 $\vec{\tau}_{e,j}$ および $\vec{\tau}_{h,j}$ は緩和時間テンソル、 e^2 は電気素量の自乗である。下付き文字の e および h はそれぞれ電子 (electron) とホール (hole) を示す。バンドキャリア密度 n_j および p_j は、フェルミエネルギー E_F と温度 T によって以下のように決定される。

$$n_j = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left\{ \exp\left(\frac{E_{j,\mathbf{k}} - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} ; \quad (13)$$

$$p_j = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left\{ \exp\left(-\frac{E_{j,\mathbf{k}} - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (14)$$

ただし、 $E_{j,\mathbf{k}}$ は逆格子空間上の \mathbf{k} 点における j 番目のバンドエネルギー、 $w_{\mathbf{k}}$ は各 \mathbf{k} 点の重み、 V は基本格子の体積、 k_B はボルツマン定数であり、真性半導体では

$$\sum_{j \in \text{CB}} n_j = \sum_{j \in \text{VB}} p_j \quad (15)$$

が成り立つ。

通常のデバイス材料としては n 型または p 型半導体がいられるが、これらを第一原理計算で表現する場合に基本格子内に電子を 1 個過剰に加える (n 型)、または電子を 1 個不足させる (p 型) という手法では、実際の n 型または p 型半導体よりも圧倒的に大きなキャリア密度が得られることになる。言い換えると、実際の n 型または p 型半導体において、単位格子あたりのキャリア数を δ とすると $\delta \ll 1$ であり、 $\delta = 1$ の電子の過不足を考える従来

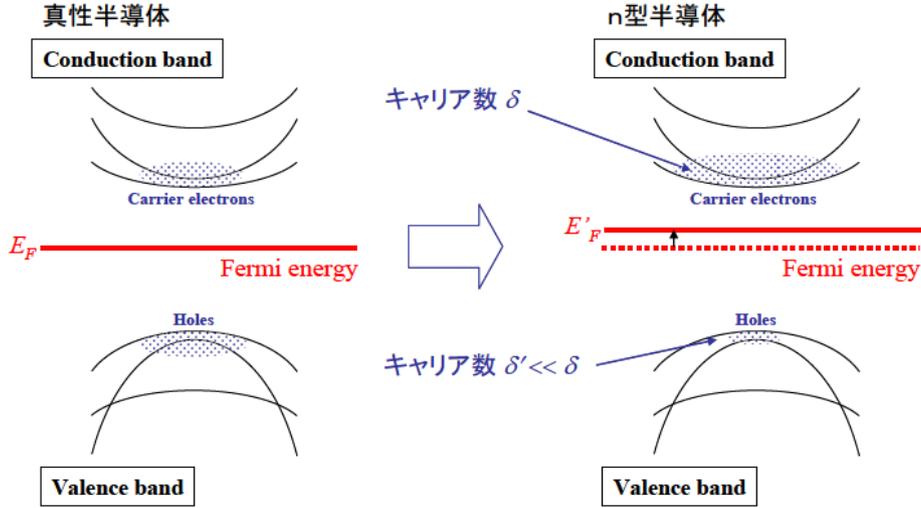


図2 フェルミエネルギーシフトによる n 型半導体の表現

の手法はデバイス材料の電子物性シミュレーションを行うには適当でない。本研究では、単位格子あたりのキャリア数 δ の状態を、フェルミエネルギーをシフトさせることによって表現した^[1-3]。すなわち、バンドエネルギーの集合 $\{E_{j,\mathbf{k}}\}$ が真性半導体の場合と同じであるという仮定の下に、n 型半導体では図2に示すように設定した δ に対して

$$\delta = \sum_{j \in \text{CB}} n'_j V = 2 \sum_{j \in \text{CB}} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left\{ \exp\left(\frac{E_{j,\mathbf{k}} - E'_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (16)$$

が成立するまでフェルミエネルギー E'_F を上方にシフトさせて新たなバンドキャリア電子密度の集合 $\{n'_j\}$ を得る。同様に、p 型半導体では

$$\delta = \sum_{j \in \text{VB}} p'_j V = 2 \sum_{j \in \text{VB}} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left\{ \exp\left(-\frac{E_{j,\mathbf{k}} - E'_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (17)$$

が成立するように、 E'_F を下方にシフトさせて新たなバンドホール密度の集合 $\{p'_j\}$ を得る。

各バンドのキャリア有効質量テンソル \vec{m}_j^* は逆格子空間上のバンド曲線の曲率を用いて

$$(\vec{m}_j^*)^{-1} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad (18)$$

と定義される^[12]。 E はバンドエネルギー、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもの（ディラック定数）であり、右辺の符号は正が電子、負がホールに対応する。また、緩和時間テンソル $\vec{\tau}_{ej}$ および $\vec{\tau}_{hj}$ については、いくつかの研究グループがシリコン系における厳密で複雑

な取り扱いを報告しているが^[13-16]、本研究では「すべてのバンドの緩和時間が等しく、ひずみのあるなしに関わらず一定」と近似した。この取り扱いは一見粗い様にも思われるが、ピエゾ抵抗係数導出に必要なのはキャリア伝導率の比であり、比をとった時に緩和時間の多くの部分が打ち消されることを考慮すると、簡単で有効な取り扱いであるといえる。

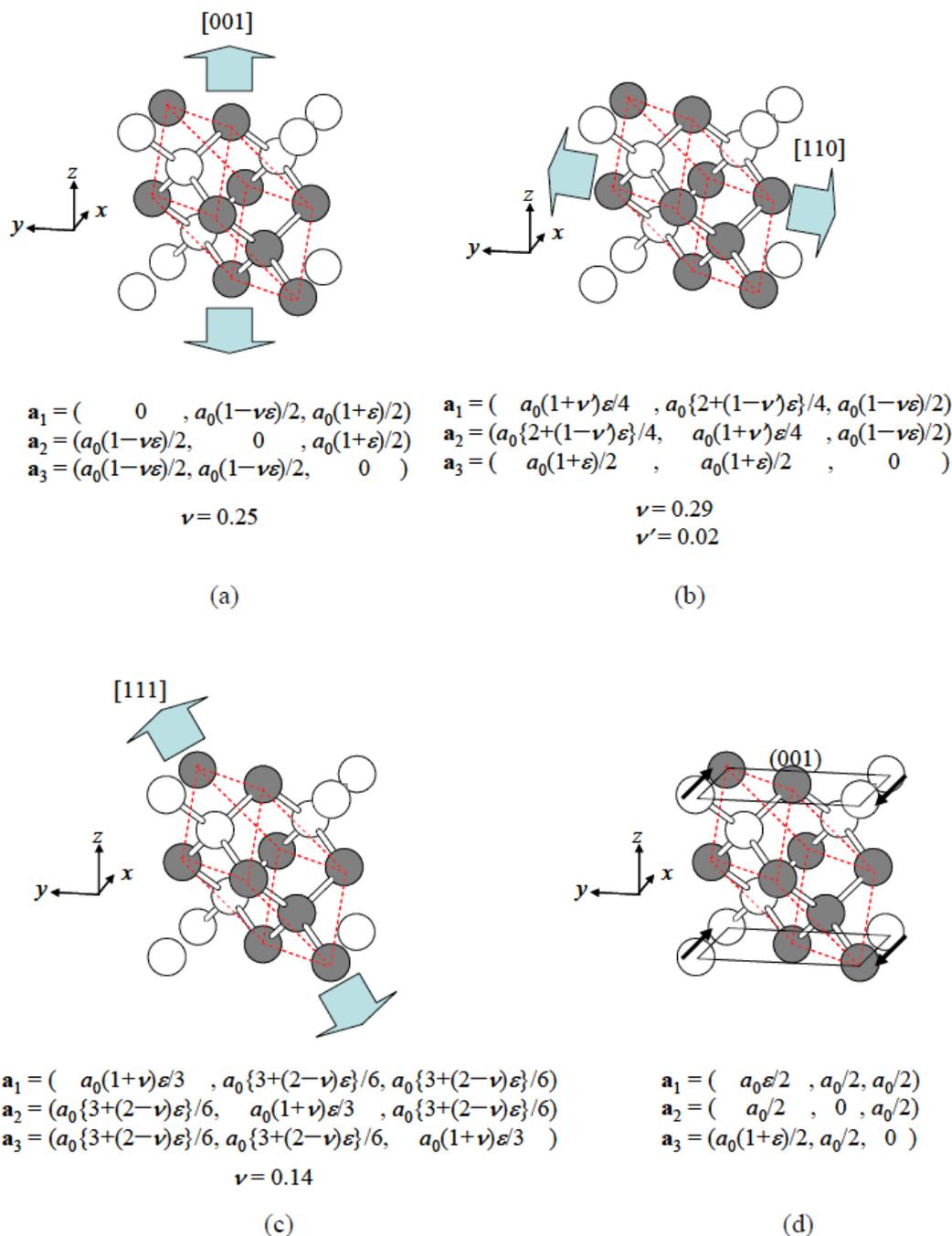


図3 最小単位格子によるバルクシリコンモデルと並進ベクトル: (a) [001]引っ張りモデル, (b) [110]引っ張りモデル, (c) [111]引っ張りモデル, (d) (001)面せん断モデル
 a_0 は立方単位格子の格子長、ポアソン比 ν は計算により最適化した値である。

表 2 ひずみバルクシリコンモデルにおけるひずみテンソルおよびポアソン比計算値

Model	Strain tensor	Poisson's ratio
[001] tensile	$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -\nu_{001}\varepsilon_{001} & 0 & 0 \\ 0 & -\nu_{001}\varepsilon_{001} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{001} \end{pmatrix}$	$\nu_{001} = 0.25$
[110] tensile	$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} (1-\nu'_{110})\varepsilon_{110}/2 & (1+\nu'_{110})\varepsilon_{110}/2 & 0 \\ (1+\nu'_{110})\varepsilon_{110}/2 & (1-\nu'_{110})\varepsilon_{110}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\nu_{110}\varepsilon_{110} \end{pmatrix}$	$\nu_{110} = 0.29^a$ $\nu'_{110} = 0.02^b$
[111] tensile	$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} (1-2\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 \\ (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1-2\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 \\ (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1+\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 & (1-2\nu_{111})\varepsilon_{111}/3 \end{pmatrix}$	$\nu_{111} = 0.14$
(001) shear	$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{\text{shear}}/2 & 0 \\ \varepsilon_{\text{shear}}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	

^a[001] direction; ^b[1 $\bar{1}$ 0] direction

σ の作用に対して

$$\pi_l = \frac{\Delta\rho_l}{\rho\sigma} \quad ; \quad \pi_t = \frac{\Delta\rho_t}{\rho\sigma} \quad (19)$$

とそれぞれ表すことができる。ただし、 ρ は比抵抗テンソル対角成分の平均値（すなわち、比抵抗テンソルのトレースの1/3）であり、 $\Delta\rho_l$ および $\Delta\rho_t$ はそれぞれ単軸応力を加えた場合の応力と平行な向きおよび垂直な向きに関する比抵抗テンソル対角成分変化量である。また、せん断ピエゾ抵抗係数 π_{66} は、(1,2)方向のせん断応力 τ の作用に対して

$$\pi'_{66} = \frac{\Delta\rho_6}{\rho\tau} \quad (20)$$

と表される。

I.3. バルクシリコンのピエゾ抵抗係数導出シミュレーション

I.3.1. バルクシリコンモデルの概要

本章では具体例として、バルクシリコンの単軸引っ張り応力およびせん断応力におけるバンド構造変化からピエゾ抵抗係数 π_{11} 、 π_{12} 、および π_{44} を導出する過程を報告する。

バルクシリコンのモデルとして、格子内にシリコン原子を2個含む最小単位格子を用い、構造最適化計算によって応力がないときの立方格子長 a_0 を5.463 Åとした(実測値5.429 Å)。ひずみのないバルクシリコンモデルに加え、[001]方向、[110]方向、および[111]方向にそれぞれ0.1%伸張する引っ張り応力を加えたモデルを導入するために(図3)、伸張する方向を1.001倍の長さに固定して構造最適化を行った。また、(001)面に関して単純せん断ひずみを

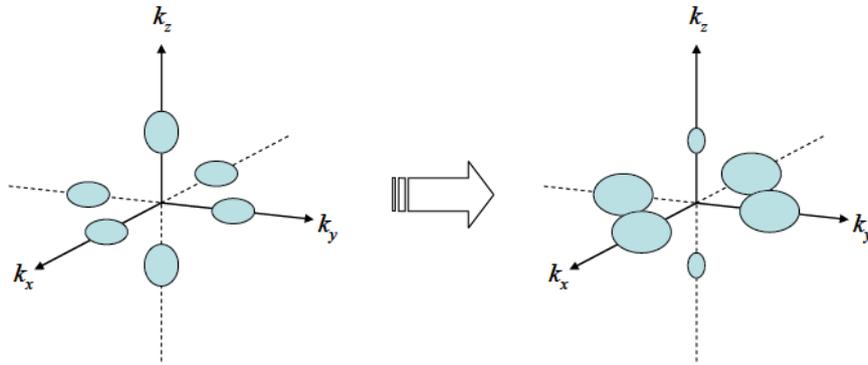


図4 [001]方向引っ張り応力を加える前後で伝導帯の谷に分布するキャリア電子のイメージ

考慮したモデルも導入した。各ひずみモデルのひずみテンソルと計算で得られたポアソン比を表2に示す。

I.3.2. n型半導体のピエゾ抵抗係数

バルクシリコンでは伝導帯のエネルギー極小点（伝導帯の谷）は逆格子空間の座標軸上に位置し、応力を加えない場合は6ヶ所の伝導帯の谷は同じバンドエネルギー値をもつ^[17]。しかし、[001]方向に伸張する引っ張り応力を加えると、6ヶ所の伝導帯の谷に関するエネルギー縮退が解け、[001]および[00 $\bar{1}$]方向の伝導帯の谷ではバンドエネルギー値は上昇し、[100]、[$\bar{1}00$]、[010]、および[0 $\bar{1}0$]方向の伝導帯の谷では低下する。すなわち、図4に示したように、応力を加えない場合は6ヶ所の伝導帯の谷にキャリア電子が等価に分布するが、[001]方向に伸張する引っ張り応力を加えると、[001]および[00 $\bar{1}$]方向の伝導帯の谷よりも[100]、[$\bar{1}00$]、[010]、および[0 $\bar{1}0$]方向の伝導帯の谷に優先してキャリア電子が分布し、応力によって伝導性が大きく変化することになる。また、[110]方向に伸張する引っ張り応力を加えると、[001]および[00 $\bar{1}$]方向の伝導帯の谷に優先してキャリア電子が分布する。

このように複数の伝導帯の谷をもつ場合、キャリア電子の伝導率テンソル \vec{G} は

$$\vec{G} = \vec{\rho}^{-1} = e^2 \sum_{j \in \text{CB}} \sum_{v_\alpha} n_{j,\alpha} (\vec{m}_{e,j,\alpha}^*)^{-1} \cdot \vec{\tau}_{e,j} \quad (21)$$

と表現できる^[2]。ここで $\{v_\alpha\}$ は図5に示したような第一ブリルアンゾーンの部分空間領域である。このとき、(21)式右辺のバンド j に関する和は、実質的には、伝導帯のうち最も低いバンドである“多谷バンド” ($j = \text{MV}$) および2番目に低いバンドである“非交差バンド”^[18] ($j = \text{NC}$) の2つのみ考慮すればよい。 $n_{j,\alpha}$ は領域 v_α に含まれるキャリア電子に関するバンドキャリア密度、すなわち

$$n_{j,\alpha} = \frac{2}{V} \sum_{k \in v_\alpha} w_k \left\{ \exp\left(\frac{E_{j,k} - E_F^i}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (22)$$

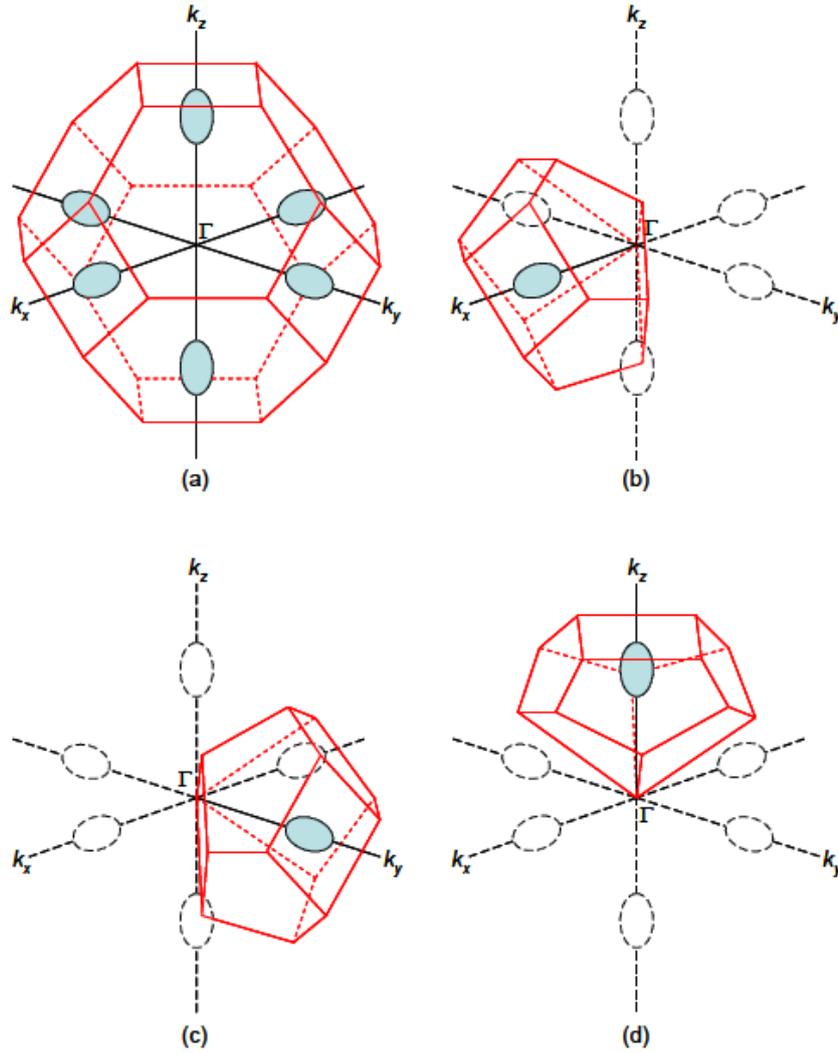


図5 バルクシリコンモデルの逆格子空間: (a) 第一ブリルアンゾーン, (b) 領域 v_1 (k_x 軸上の谷), (c) 領域 v_3 (k_y 軸上の谷), (d) 領域 v_5 (k_z 軸上の谷)

であり、設定した δ に対して(16)式が成り立つように E'_F を決めた。(16)式および(22)式の和記号における逆格子空間上の \mathbf{k} 点の座標と重みは $n = 29$ の三重ループ Gauss-Legendre 法^[19] により決定した。また、 $\overleftrightarrow{m}_{e,j,\alpha}^*$ は領域 v_α に含まれる伝導帯の谷に関するバンド有効質量テンソルであり、(18)式に適当な 3 次元回転行列 \mathbf{R} を作用させることによって

$$(\overleftrightarrow{m}_{e,j,\alpha}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{R} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \mathbf{R}^T \quad (23)$$

表 3 伝導帯バンド有効質量テンソルの逆行列対角成分 $\partial^2 E_j / \partial k_i^2$ (単位は m_0^{-1})

$j = MV$	Regions 1 and 2		Regions 3 and 4		Regions 5 and 6	
k_i	Strain-free	[001] tensile	Strain-free	[001] tensile	Strain-free	[001] tensile
[100]	1.0292	1.0451	5.1140	5.1213	5.1140	5.1132
[010]	5.1140	5.1213	1.0292	1.0451	5.1140	5.1132
[001]	5.1140	5.1192	5.1140	5.1192	1.0292	1.0403
k_i	Strain-free	[110] tensile	Strain-free	[110] tensile	Strain-free	[110] tensile
[110]	3.0721	3.0758	3.0721	3.0758	5.1170	5.1630
[001]	5.1140	5.2755	5.1140	5.2755	1.0292	1.0416
[1 $\bar{1}$ 0]	3.0721	3.0798	3.0721	3.0798	5.1170	5.0755
k_i	Strain-free	[111] tensile	Strain-free	[111] tensile	Strain-free	[111] tensile
[111]	3.7537	3.7738	3.7537	3.7738	3.7537	3.7738
[1 $\bar{1}$ 0]	3.0721	3.0814	3.0721	3.0814	5.1170	5.0914
[11 $\bar{2}$]	4.4326	4.4197	4.4326	4.4197	2.3957	2.4125
$j = NC$	Regions 1 and 2		Regions 3 and 4		Regions 5 and 6	
k_i	Strain-free	[001] tensile	Strain-free	[001] tensile	Strain-free	[001] tensile
[100]	1.4796	1.4840	4.7415	4.7398	4.7415	4.7451
[010]	4.7415	4.7398	1.4796	1.4840	4.7415	4.7451
[001]	4.7415	4.7350	4.7415	4.7350	1.4796	1.4785
k_i	Strain-free	[110] tensile	Strain-free	[110] tensile	Strain-free	[110] tensile
[110]	3.2692	10.3457	3.2692	10.3457	8.6939	0.7815
[001]	4.7415	4.6999	4.7415	4.6999	1.4796	25.5680
[1 $\bar{1}$ 0]	3.2692	10.3689	3.2692	10.3689	8.6939	8.6979
k_i	Strain-free	[111] tensile	Strain-free	[111] tensile	Strain-free	[111] tensile
[111]	3.8756	18.9844	3.8756	18.9844	3.8756	18.9844
[1 $\bar{1}$ 0]	3.2692	19.8432	3.2692	19.8432	8.6939	8.7015
[11 $\bar{2}$]	4.5395	16.8602	4.5395	16.8602	2.6824	20.0238

と定義できる。このテンソルの対角成分は、その方向に沿ったバンドエネルギー曲線を 4 次関数でフィッティングしたときの曲率から計算した (表 3)。非対角成分の計算手法については後述するが、単軸ひずみの場合は 0 になる。

ピエゾ抵抗係数 π_1 および π_2 の計算値は、[001] 方向に単軸引っ張り応力 σ を作用させたときに (19) 式から得られる π および π とそれぞれ定義した。単軸応力 σ はフックの法則からひずみ ε とヤング率 Y の積

$$\sigma = Y\varepsilon \quad (24)$$

表 4 弾性スティフネス定数の温度依存を表す Varshini の式のパラメータ

	c_{ij}^0 (GPa)	s (GPa)	t (K)
$c_{11}(T)$	167.5018	5.32972	407.0
$c_{12}(T)$	65.0079	2.31036	334.8
$c_{44}(T)$	80.0735	2.24966	497.4

として表すことができ、 Y は方位だけでなく温度 T にも依存する。[001]方向、[110]方向、および[111]方向の温度依存ヤング率 $Y(T)$ は、それぞれ弾性スティフネス定数 $c_{ij}(T)$ を用いて、

$$Y_{\langle 001 \rangle}(T) = \frac{\{c_{11}(T) - c_{12}(T)\}\{c_{11}(T) + 2c_{12}(T)\}}{c_{11}(T) + c_{12}(T)}; \quad (25)$$

$$Y_{\langle 110 \rangle}(T) = 2 \left[\frac{c_{11}(T)}{\{c_{11}(T) - c_{12}(T)\}\{c_{11}(T) + 2c_{12}(T)\}} + \frac{1}{2c_{44}(T)} \right]^{-1}; \quad (26)$$

$$Y_{\langle 111 \rangle}(T) = 3 \left[\frac{1}{c_{11}(T) + 2c_{12}(T)} + \frac{1}{c_{44}(T)} \right]^{-1} \quad (27)$$

と書ける。ただし、各弾性スティフネス定数は Varshini の式^[20]

$$c_{ij}(T) = c_{ij}^0 - s / \{\exp(t/T) - 1\} \quad (28)$$

より計算した (表 4 にパラメータ c_{ij}^0 、 s 、および t を列記)。

キャリア濃度 N と温度 T に対するピエゾ抵抗係数 π_{11} および π_{12} の変化を図 6 に示す。得られた計算値は定性的に正しいだけでなく、 N が 10^{19}cm^{-3} のオーダーで実測値^[21,22]を非常に良い精度で再現し、定量的にも妥当なシミュレーションであることが示された。このとき、バンド有効質量は[001]方向の単軸ひずみに対してほとんど変化しないため (表 3)、 π_{11} および π_{12} は図 4 で示したキャリア電子分布の変化のみによって決定されるといえる。

[110]方向に単軸引っ張り応力を作用させたときの(001)面上の π_q および π_r を図 7 に、[111]方向に単軸引っ張り応力を作用させたときの(112)面上の π_q および π_r を図 8 にそれぞれ示す。[111]方向の単軸ひずみでは図 4 のようなキャリア電子分布の変化は起こらないので、 π_q および π_r の絶対値は非常に小さい。しかし、温度がある程度以上に高くなるにつれ、ひずみによるバンド有効質量の増加が大きい“非交差バンド”に占有するキャリアの割合が増えるため、 π_q および π_r は負の値が大きくなる方向に変化していく。

(8)式および(9)式より、せん断ピエゾ抵抗係数 π_{44} は図 7 および図 8 に示したいずれの π_q と π_r の組み合わせについて

$$\pi_{44} = \pi_r - \pi_q \quad (29)$$

の関係が成り立つことがわかる。それぞれについて $\pi_r - \pi_q$ をプロットすると (図 9)、これらはすべて負の値をもち、キャリア濃度や温度に対する依存性が非常に小さいことが示された。

さらに、(001)せん断ひずみモデルから(20)式に従って π_{66} を求めて、これをピエゾ抵抗係数 π_{44} の計算値と定義した。キャリア濃度と温度に対する変化を図 10 に示す。ここで(20)式

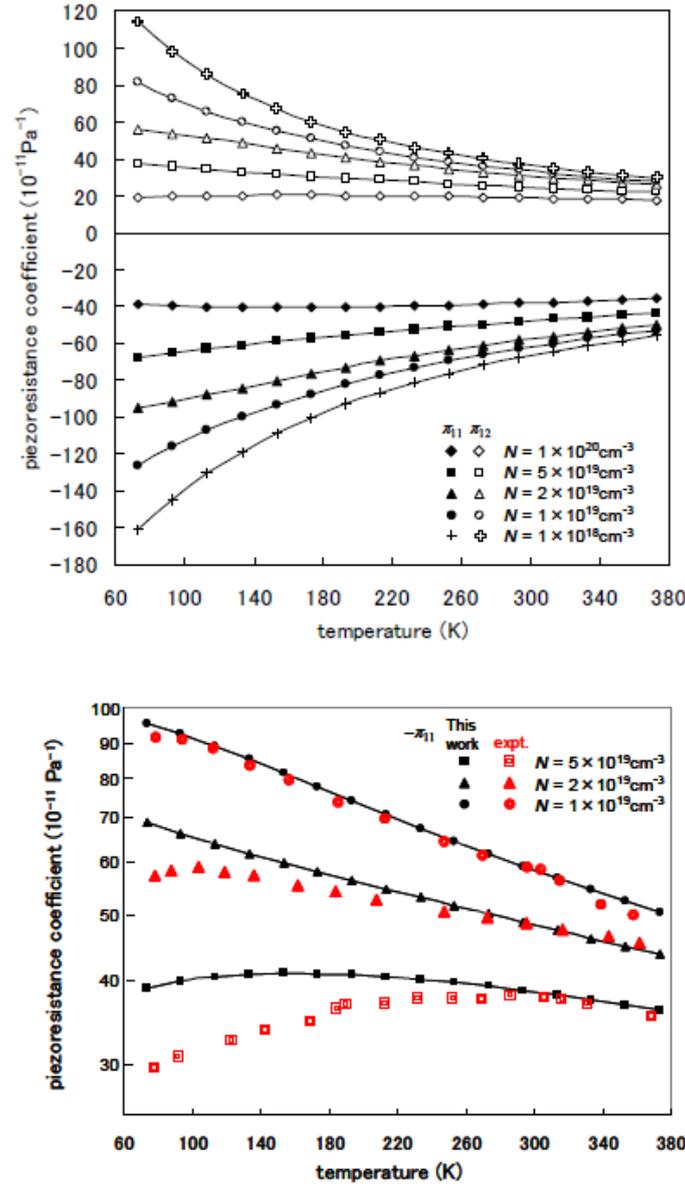


図6 [001]方向単軸引っ張りによって得られる π_{11} (黒記号) および π_{12} (白記号) のキャリア濃度・温度依存 (下に添付した対数グラフの二重記号は実測値^{[21])}

右辺の $\Delta\rho_{\phi}$ は、(001)せん断ひずみモデルにおける伝導率テンソルから

$$\Delta\rho_{\phi} = -\frac{G_{xy}^{\text{shear}}}{G_{xx}^{\text{shear}}G_{yy}^{\text{shear}} - (G_{xy}^{\text{shear}})^2} \quad (30)$$

と表現され^[2]、 G_{xy}^{shear} を計算するのに必要となるバンド有効質量テンソルの逆行列非対角成分は

$$\frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x \partial k_y} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_j}{\partial k_x^2} - \frac{\partial^2 E_j}{\partial k_y^2} \right) \quad (31)$$

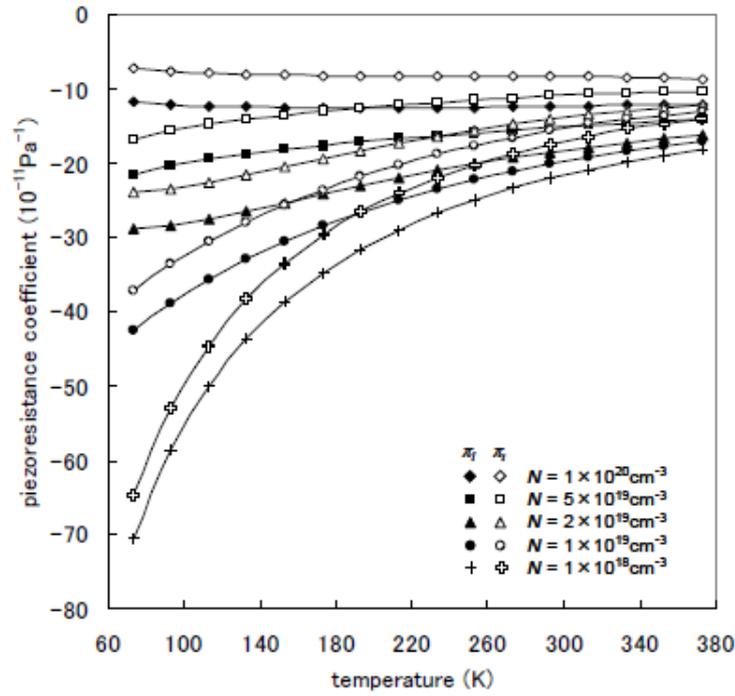


図7 [110]方向単軸引っ張りによる(001)面上での π_1 (黒記号) および π_2 (白記号) のキャリア濃度・温度依存

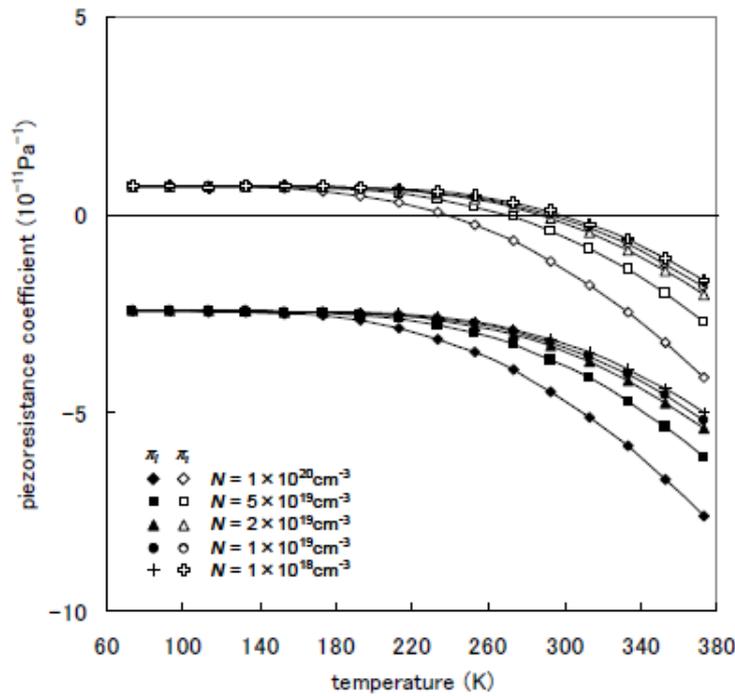


図8 [111]方向単軸引っ張りによる(112)面上での π_1 (黒記号) および π_2 (白記号) のキャリア濃度・温度依存

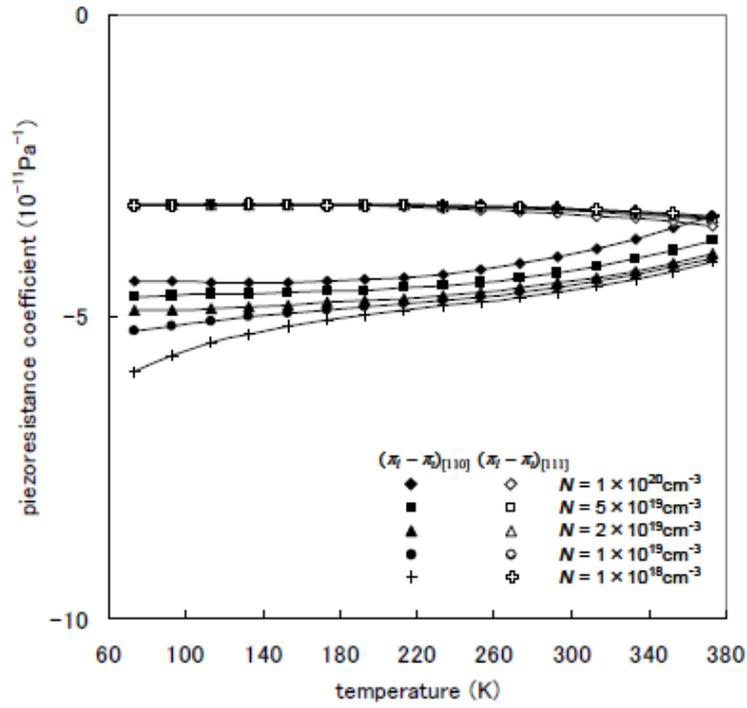


図9 [110]単軸引っ張りによる(001)面上および[111]単軸引っ張りによる(11 $\bar{2}$)面上での $\pi_l - \pi_0$ のキャリア濃度・温度依存

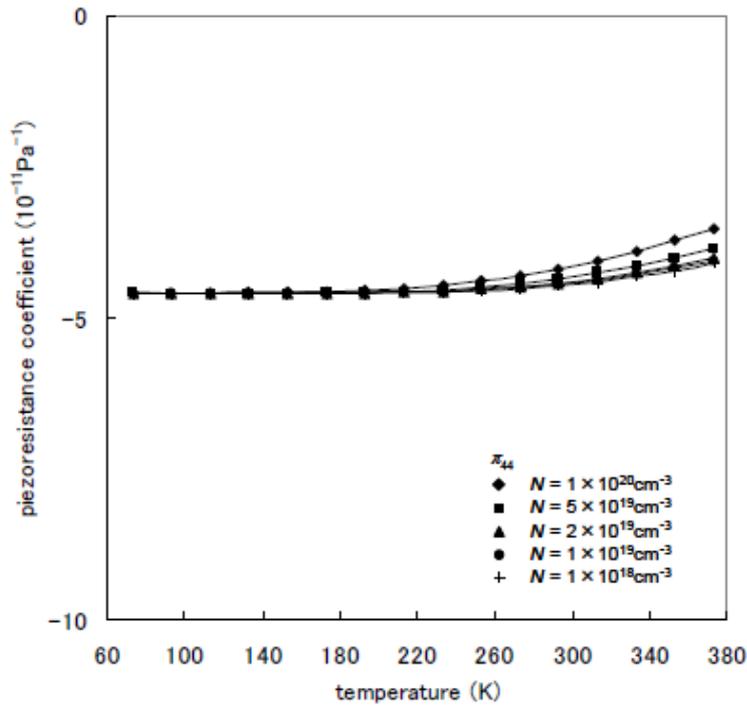


図10 (001)面せん断ひずみによる π_{44} のキャリア濃度・温度依存

表5 (001)面せん断ひずみモデルにおける伝導帯バンド有効質量テンソルの
逆行列対角成分および非対角成分 (単位は m_0^{-1})

$j = MV$	Regions 1 and 2	Regions 3 and 4	Regions 5 and 6
$\partial^2 E_j / \partial k_x^2$	1.0398	5.1158	5.1180
$\partial^2 E_j / \partial k_y^2$	5.1158	1.0398	5.1180
$\partial^2 E_j / \partial k_u^2$	3.0775	3.0775	5.1598
$\partial^2 E_j / \partial k_v^2$	3.0771	3.0771	5.0777
$\partial^2 E_j / \partial k_x \partial k_y$	0.0002	0.0002	0.0411
$j = NC$	Regions 1 and 2	Regions 3 and 4	Regions 5 and 6
$\partial^2 E_j / \partial k_x^2$	8.5294	4.7437	4.7493
$\partial^2 E_j / \partial k_y^2$	4.7437	8.5294	4.7493
$\partial^2 E_j / \partial k_u^2$	10.9455	10.9455	0.7817
$\partial^2 E_j / \partial k_v^2$	11.0094	11.0094	8.7074
$\partial^2 E_j / \partial k_x \partial k_y$	-0.0319	-0.0319	3.9628

を利用して求めることができる。ここで、

$$k_u = (k_x + k_y) / \sqrt{2}; \quad (32)$$

$$k_v = (k_x - k_y) / \sqrt{2} \quad (33)$$

であり、(31)式の右辺はこれらの方向に沿ったバンドエネルギー曲線を4次関数でフィッティングしたときの曲率から計算した(表5)。また、せん断応力 τ は(28)式を用いて

$$\tau = c_{44} \varepsilon \quad (34)$$

から計算した。このようにして得られた π_{44} ($\equiv \pi_{66}$) は、図9に示したプロットとほぼ一致するとともに、キャリア濃度や温度に対する依存性をほとんど示さず、具体的な数値として273Kの温度では $-4.3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ($N = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) から $-4.5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ($N = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) の範囲の値が得られた。本研究によって、ピエゾ抵抗係数 π_{44} が負の値をもつことが数値計算で初めて証明された。

π_{44} が負の値をもつのは、バンドエネルギー面の曲率変化に伴うモビリティの変化に起因する^[23]。表5をみればわかるように(001)面せん断ひずみによってバンド有効質量テンソルの逆行列非対角要素に影響が及ぶのは k_x 軸上にある谷のバンドエネルギー面であり、領域 v_5 の谷へのバンドエネルギー面への影響を詳細に解析した。(001)面せん断ひずみモデルの領域 v_5 の谷近傍のバンドエネルギー面は図11aのようになっており、一見して回転楕円体のように見える。しかし、ひずみなしモデルのバンドエネルギー面との差をとると図11bに示したように k_u 方向に正、 k_v 方向に負となる形で歪んでいる様子が観察された。これらの方向に沿ったバンドエネルギー面の局所曲率はひずみなしモデルでも一定ではなく、回転楕円体(局所曲率が一定)からの“ずれ”が存在していることがわかる。図11cとdの比

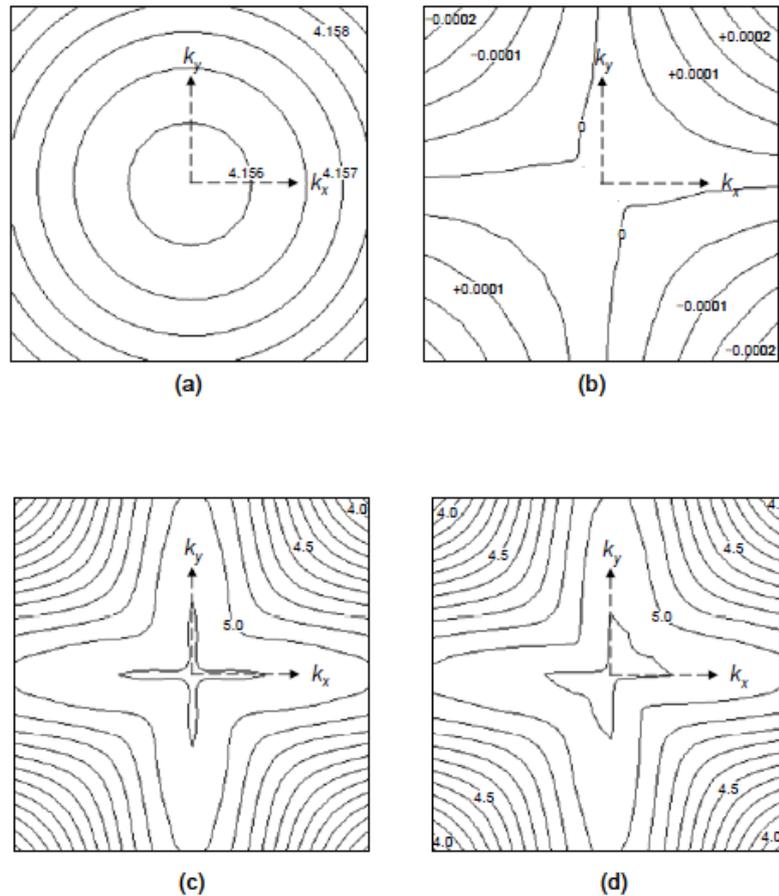


図 11 バンドエネルギー面解析: (a) (001)面せん断ひずみモデルのバンドエネルギー面(eV),
 (b) (001)面せん断ひずみモデルとひずみなしモデルとのバンドエネルギー差(eV),
 (c) ひずみなしモデルの局所曲率(m_0^{-1}), (d) (001)面せん断ひずみモデルの局所曲率(m_0^{-1})

較によって、(001)面せん断ひずみはこの“ずれ”の大きさに影響を及ぼし、図 11b に見られるようなバンドエネルギー面の歪みを生じさせることが明らかになった。

I.3.3. p 型半導体のピエゾ抵抗係数

バルクシリコンの価電子帯エネルギー極大点は逆格子空間の原点 (Γ 点) に位置する。第一原理計算によるバンド構造によると、応力のない場合は価電子帯最上部にある 3 つのバンドが Γ 点で三重縮退しているように見えるが、これは通常の第一原理バンド計算ではスピン-軌道カップリング (LS カップリング) の効果を全く考慮していないからであり、実際には Γ 点において図 12a に示すように“重いホール”および“軽いホール”にそれぞれ対応する 2 つのバンドの二重縮退と、“スピン分裂バンド”と呼ばれるバンドとのスプリットが生じている^[24]。そこに応力が加わると、図 12b のように Γ 点での重いホールと軽いホールのバンド二重縮退も解ける。

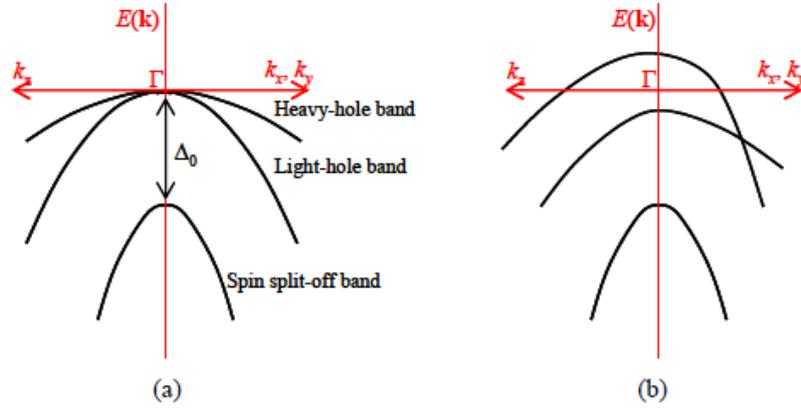


図 12 バルクシリコン価電子帯: (a) 応力なし, (b) [001]方向に伸張させたとき

Γ点におけるスピン-軌道カップリングによる分裂幅 Δ_0 は0.044 eV程度であり^[25,26]、多くの場合で無視されるような小さな量であるが、ホール伝導に関する物性解析についてはホールの分布が縮退の様子と密接に関連することからバンドスプリットを無視することができない。[001]方向に単軸引っ張り応力を加えると、重いホールと軽いホールにそれぞれ対応するバンドのΓ点での縮退は解けるが、スピン-軌道カップリングの効果を考慮しないと、縮退が解けた2つのバンドのうちバンドエネルギーが高い方のバンドとスピン分裂バンドは依然Γ点で縮退したままである。このようなバンド構造を用いてピエゾ抵抗係数を計算しても、ホールの分布状態に定性的な誤りを含むので正しい結果が得られない。また、バンドの分裂だけでなく、ホールの有効質量に対するスピン-軌道カップリングの影響を考慮することも精度よくピエゾ抵抗係数を導出するためには必要であり、逆格子空間上の各点におけるスピン-軌道カップリングの分裂幅 $\Delta_0(\mathbf{k})$ を定量的に取り扱わなければならない。本研究では摂動論に基づく分裂幅 $\Delta_0(\mathbf{k})$ の定量的計算手法を開発した。

スピン-軌道カップリングに関する摂動ハミルトニアンは、系のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 、運動量ベクトル \mathbf{p} 、およびパウリのスピン行列ベクトル $\boldsymbol{\sigma}$ を用いて

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (35)$$

と書ける^[27]。ここで、 m は電子の静止質量、 c は光速である。摂動法の基底として、第一原理計算により得られる波動関数(11)式を用いた基底系

$$|j, s\rangle = |1\uparrow\rangle, |1\downarrow\rangle, |2\uparrow\rangle, |2\downarrow\rangle, |3\uparrow\rangle, |3\downarrow\rangle \quad (36)$$

を考えると、摂動ハミルトニアン行列の要素は

$$\langle j', \uparrow | \hat{H}_{so} | j, \uparrow \rangle = \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \langle j' | \left(\frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \right) | j \rangle; \quad (37a)$$

$$\langle j', \uparrow | \hat{H}_{so} | j, \downarrow \rangle = \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \langle j' | \left[\frac{\partial V}{\partial z} \left(i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right) - \left(\frac{\partial V}{\partial y} + i \frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial z} \right] | j \rangle; \quad (37b)$$

$$\langle j', \downarrow | \hat{H}_{so} | j, \uparrow \rangle = \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \langle j' | \left[\frac{\partial V}{\partial z} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right) - \left(\frac{\partial V}{\partial y} - i \frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial z} \right] | j \rangle ; \quad (37c)$$

$$\langle j', \downarrow | \hat{H}_{so} | j, \downarrow \rangle = \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \langle j' | \left(-\frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \right) | j \rangle \quad (37d)$$

と展開される。ただし、数字 $j (= 1, 2, 3)$ は伝導帯の最上部にある 3 つのバンドの波動関数 (の空間部分) であり、矢印 $s (= \uparrow, \downarrow)$ はスピンの向きを示す。(37)式によって得られる摂動ハミルトニアン行列を対角化することにより、摂動エネルギーとしてスピン-軌道カップリングに基づくバンドエネルギーシフトの値が得られ、バンド分裂幅 $\Delta_0(\mathbf{k})$ が求まる。摂動エネルギーを加味したバンドエネルギー曲線を図 13 に、バンド有効質量テンソル $\overleftrightarrow{m}_{hj}^*$ の逆行列対角要素を表 6 にそれぞれ示す。この計算で得られた Γ 点におけるバンド分裂幅 $\Delta_0(\mathbf{0})$ は、ひずみなしモデルでは 0.061 eV となった。

摂動エネルギーを加味したバンドエネルギーが得られれば、伝導帯の場合と同様の手順で(17)式から E'_F を決定できる。 E'_F を用いてバンドごとのホール密度

$$p'_j = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \left\{ \exp \left(-\frac{E_{j\mathbf{k}} - E'_F}{k_B T} \right) + 1 \right\}^{-1} \quad (38)$$

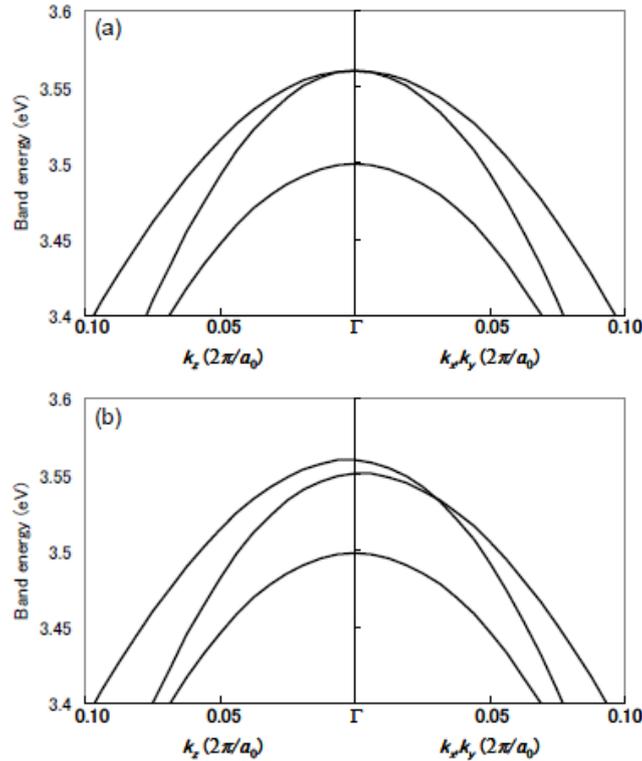


図 13 スピン-軌道カップリングを考慮したバルクシリコン価電子帯のバンドエネルギー: (a) 応力なし, (b) [001]方向に 0.1%伸張させたとき

表 6 価電子帯バンド有効質量テンソルの逆行列対角成分 $\partial^2 E_j / \partial k_i^2$ (単位は m_0^{-1})

Strain-free model	No LS coupling		With LS coupling	
	k_x, k_y, k_z		k_x, k_y, k_z	
Heavy-hole band	3.5954		3.6365	
Light-hole band	6.1159		5.5313	
Spin split-off band	3.5954		4.2371	
[001] tensile model	No LS coupling		With LS coupling	
	k_x, k_y	k_z	k_x, k_y	k_z
Highest band	6.1345	3.5853	5.5448	3.6357
2nd highest band	3.5779	6.1377	3.6349	5.5464
Spin split-off band	3.5946	3.5853	4.2402	4.2410

を決めると、ホールの伝導率テンソル \vec{G} は

$$\vec{G} = \vec{\rho}^{-1} = e^2 \sum_{j \in \text{VB}} p'_j (\vec{m}_{h,j}^*)^{-1} \cdot \vec{r}_{h,j} \quad (39)$$

と表現できる。

ピエゾ抵抗係数は前節と同様に(19)式および(20)式に基づいて計算した。キャリア密度 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、温度 300 K でのピエゾ抵抗係数の計算値を表 7 に示す。これらは実測値^[6,21,22]を定性的に表現することができた。現状では、摂動法の計算結果に影響を与える平面波基底の展開数や、 \mathbf{k} 点に対する和をとる数値積分のサンプリング数 (\mathbf{k} 点ごとに摂動法の計算が必要) 等がまだ不十分であり、今後はこれらを改善することによってさらに高精度なピエゾ抵抗係数の予測ができる見込みである。

I.4. シリコンナノワイヤのピエゾ抵抗係数導出シミュレーション

I.4.1. シリコンナノワイヤモデルの概要

シリコンナノワイヤ (SiNW) モデルの単位格子の概念図を図 14a に示す。構造最適化したバルクシリコンの断片を切り出し、周期境界条件を適用して SiNW を表現した。ワイヤ軸は z 軸に平行とし、 z 方向に関する単位格子長 L_z はナノワイヤの軸方向周期の長さと同じとする。ナノワイヤそれ自身は 1 次元の周期性しかもたないが、平面波展開した波動関数を用いるために x 方向および y 方向に対する周期境界条件も考慮し、これらの方向においてはワイヤ直径 $2R$ よりも十分に大きな格子長 L_x および L_y を設定した。また、ワイヤ表面には水素終端を施した。この単位格子に 3 次元の周期境界条件を適用させると、図 14b のように何本もの水素終端ナノワイヤが互いに平行に周期的に並んでいるようなモデルとなるが、大きな値の L_x および L_y を設定して真空部分を十分に大きくすることによって、1 本の単独ナノワイヤモデルとみなすことができる。軸に垂直なワイヤ断面がバルクシリコンの (001) 面に等しいナノワイヤモデルを “<001> SiNW モデル”、(110) 面に等しいナノワイヤモ

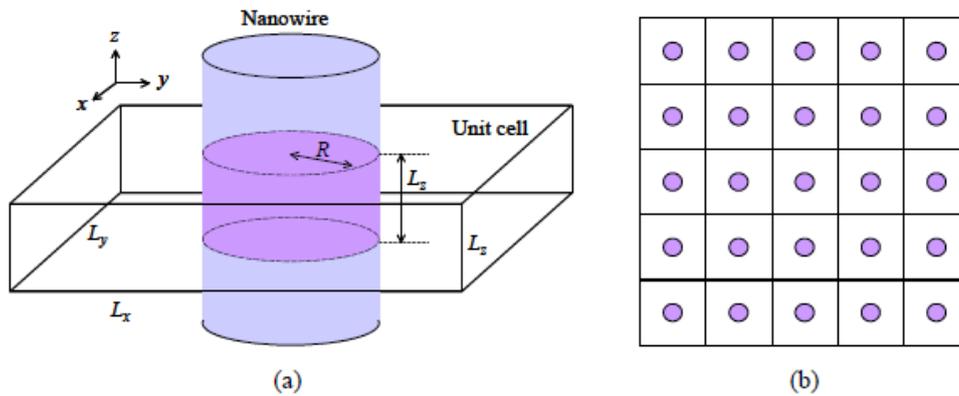


図 14 ナノワイヤモデルの単位格子 (a) 概念図; (b) 周期境界条件下での平面図

デルを “<110> SiNW モデル”、(111)面に等しいナノワイヤモデルを “<111> SiNW モデル” と呼ぶことにする。

ピエゾ抵抗係数を議論する SiNW モデルとして、これまで導入した各面方位のモデルのうち、それぞれ最もワイヤ半径 R が大きいモデルである $\text{Si}_{99}\text{H}_{44}<001>$ SiNW モデル (直径 $2R = 2.21 \text{ nm}$)、 $\text{Si}_{80}\text{H}_{28}<110>$ SiNW モデル ($2R = 2.58 \text{ nm}$)、および $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}<111>$ SiNW モデル ($2R = 1.62 \text{ nm}$) を採用した。これらの立面図と平面図を図 15 に示す。それぞれの SiNW モデルについて、ワイヤ軸と並行な向きに 1%伸張させる応力およびワイヤ軸と垂直な向き

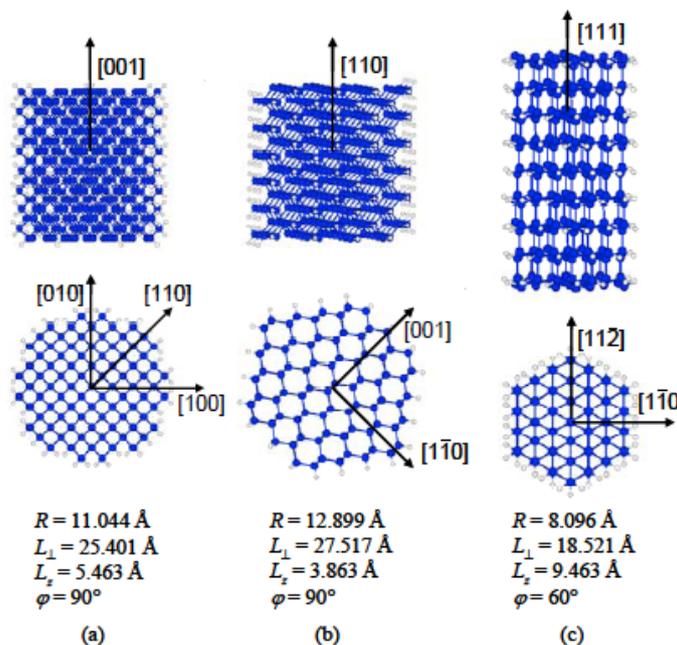


図 15 $\text{Si}_{99}\text{H}_{44}<001>$ モデル (4 単位格子)、 $\text{Si}_{80}\text{H}_{28}<110>$ モデル (6 単位格子)、
および $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}<111>$ モデル (3 単位格子)

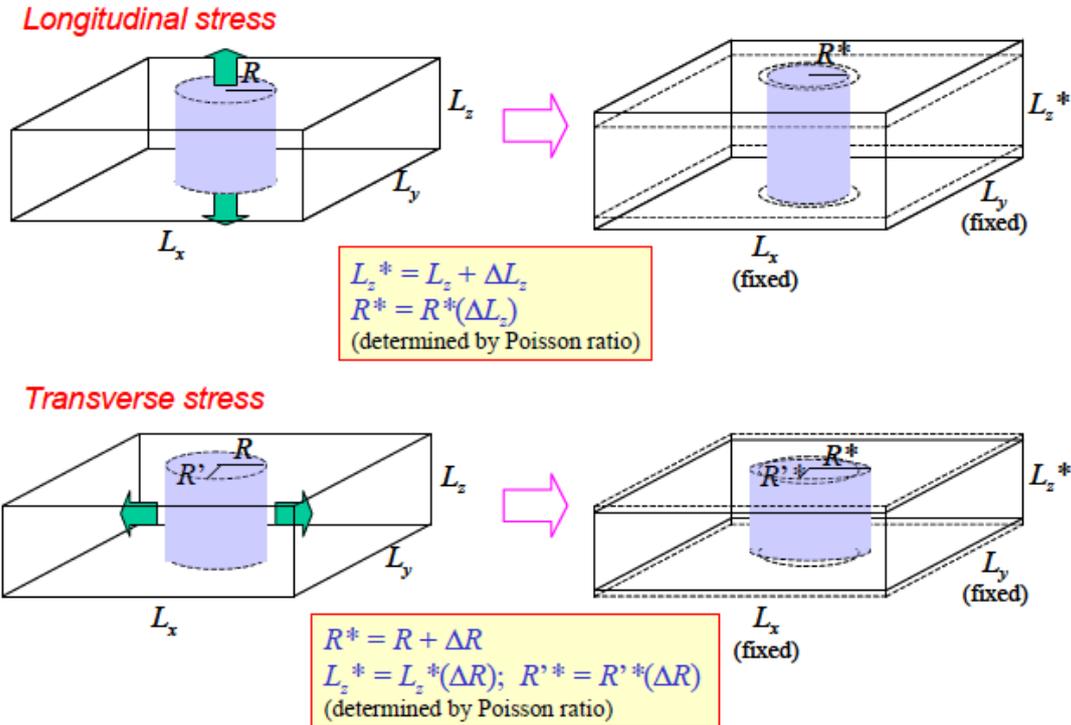


図 16 ナノワイヤーモデルへの応力作用の概略

に 1%伸張させる応力を加えて、伝導率変化の検討を行った。応力を加えたナノワイヤモデルも、応力なしのナノワイヤモデルと同様にして、応力を加える向きに 1%伸張して最適化したシリコンバルク結晶の断片を切り出して導入した。図 16 に示した概略のように、 L_z は最適化したナノワイヤの軸方向周期と同じ長さに再設定し、 L_x および L_y は応力なしの場合の値を変化させずに用いた。

I.4.2. シリコンナノワイヤモデルのバンド構造

本来、ナノワイヤ自身はワイヤ軸に平行な z 方向 1 次元のみに周期性をもつので、周期性に起因する位相因子は z 方向のみに物理的意味をもつはずである。したがって、 \mathbf{k} ベクトルに対応して決定される SiNW モデルのバンドエネルギーは k_z 座標のみに依存しなければならない。十分に大きな L_x および L_y を用いれば、実空間ではワイヤ軸に相当する k_z 軸に直交する経路上では各バンドエネルギー $\{E_j\}$ は一定となり、ワイヤ軸に沿った経路のみが物理的意味をもつ。すなわち、

$$\frac{\partial E_j}{\partial k_x} = \frac{\partial E_j}{\partial k_y} = 0 \quad (40)$$

が成り立ち、SiNW モデルのバンド構造は k_z 軸に平行な 1 つの経路のみで議論できるので、 $\Gamma(0,0,0) - Z(0,0,(1/2)(2\pi L_z))$ の経路のみ検討した。応力を加えた系も含め、 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}\langle 001 \rangle$ ナノワイヤモデルの Γ 点付近の伝導帯最下部および価電子帯最上部のバンド構造をそれぞれ図

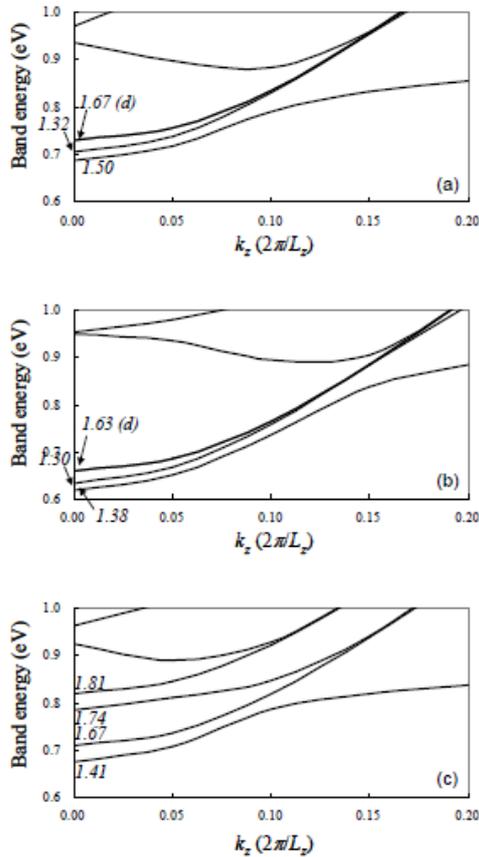


図 17 Si₃₉H₄₄<001> SiNW モデルの
伝導帯最下部バンド構造変化:

(a) 応力なし, (b) 軸平行方向 1%伸張, (c) 軸垂直方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

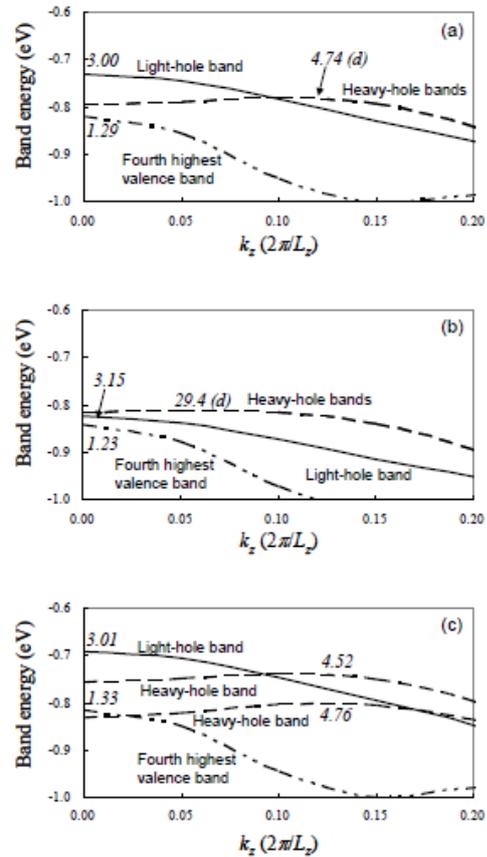


図 18 Si₃₉H₄₄<001> SiNW モデルの
価電子帯最上部バンド構造変化:

(a) 応力なし, (b) 軸平行方向 1%伸張, (c) 軸垂直方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

17 および図 18 に、また、Si₈₀H₂₈<110>ナノワイヤモデルおよび Si₇₄H₄₂<111>ナノワイヤモデルについて同様の図を図 19～図 22 に示す。

I.4.3. シリコンナノワイヤモデルのキャリア伝導とピエゾ抵抗係数

(35)式が成り立つ系においては、(18)式の有効質量テンソルは

$$m_j^* = \pm \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_j}{\partial k_z^2} \right)^{-1} \quad (41)$$

とワイヤ軸方向のスカラー量となる。このとき(12)式で表現したキャリア伝導率テンソルも

$$G = \frac{1}{\rho} = e^2 \left(\sum_{j \in \text{CB}} \frac{n_j \tau_{e,j}}{m_{e,j}^*} + \sum_{j \in \text{VB}} \frac{p_j \tau_{h,j}}{m_{h,j}^*} \right) \quad (42)$$

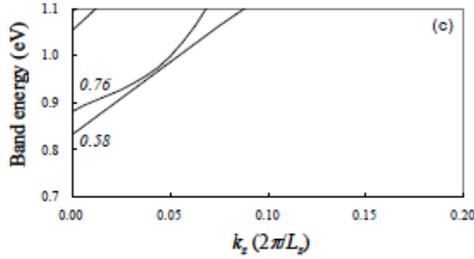
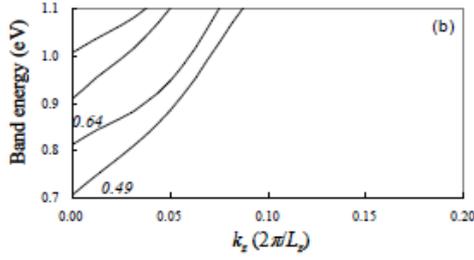
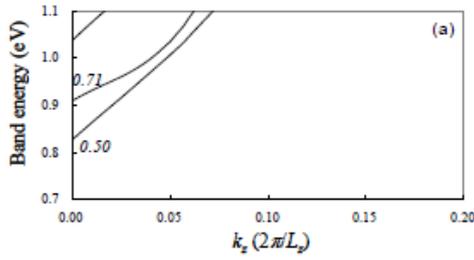


図 19 Si₈₀H₂₈<110> SiNW モデルの
伝導帯最下部バンド構造変化:

(a) 応力なし, (b) 軸平行方向 1%伸張, (c) 軸垂直
方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

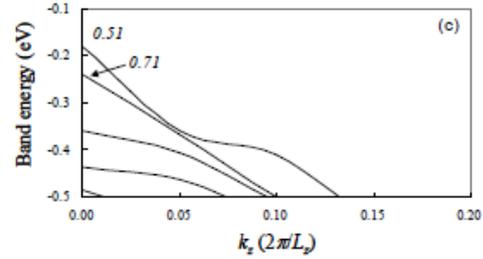
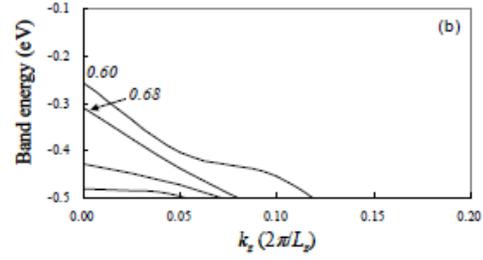
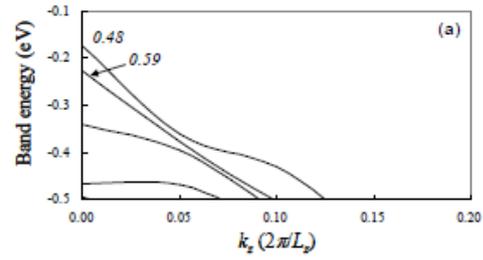


図 20 Si₈₀H₂₈<110> SiNW モデルの
価電子帯最上部バンド構造変化:

(a) 応力なし; (b) 軸平行方向 1%伸張; (c) 軸垂直
方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

で表されるようにワイヤ軸に平行な輸送のみを表現するスカラーとなる^[1,3]。バンドキャリア密度

$$n_j = \frac{2}{\pi R^2 L_z} \sum_{k_z} w_{k_z} \left\{ \exp\left(\frac{E_{j,k_z} - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1}; \quad (43)$$

$$p_j = \frac{2}{\pi R^2 L_z} \sum_{k_z} w_{k_z} \left\{ \exp\left(-\frac{E_{j,k_z} - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (44)$$

の和記号は逆格子空間の Γ -Z経路上にある等間隔の11個の点 $(0,0,k_z)$ についてNewton-Cotes法^[28]による数値積分により総和を求めた。バルクシリコンの場合と同様に、n型またはp型半導体に適したキャリア密度の状態はフェルミエネルギーをシフトさせることによって表現した。すなわち、設定した単位格子あたりのキャリア数 δ に対してn型半導体では

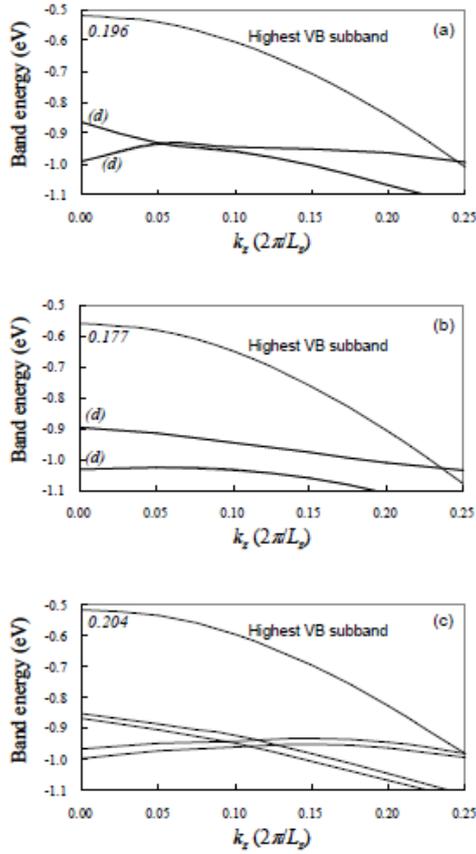


図 21 Si₇₄H₄₂<111> SiNW モデルの
伝導帯最下部バンド構造変化:

(a) 応力なし, (b) 軸平行方向 1%伸張, (c) 軸垂直
方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

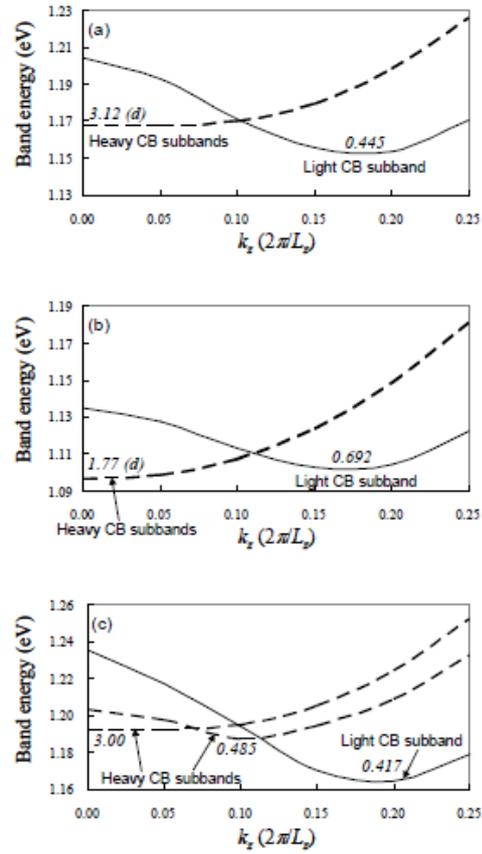


図 22 Si₇₄H₄₂<111> SiNW モデルの
価電子帯最上部バンド構造変化:

(a) 応力なし; (b) 軸平行方向 1%伸張; (c) 軸垂直
方向 1%伸張, 斜体数字は有効質量 (単位 m_0)

$$\delta = \sum_{j \in \text{CB}} n'_j \pi R^2 L_z = 2 \sum_{j \in \text{CB}} \sum_{k_x} w_{k_x} \left\{ \exp\left(\frac{E_{j,k_x} - E'_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (45)$$

また、p 型半導体では

$$\delta = \sum_{j \in \text{VB}} p'_j \pi R^2 L_z = 2 \sum_{j \in \text{VB}} \sum_{k_x} w_{k_x} \left\{ \exp\left(-\frac{E_{j,k_x} - E'_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (46)$$

が成立するように、フェルミエネルギー E'_F をシフトさせて新たなバンドキャリア密度を得た^[1,3]。

SiNW のピエゾ抵抗係数 π および π_t は、ワイヤ軸に平行な単軸応力 σ_l あるいは垂直な単軸応力 σ_t に対するワイヤ軸方向の比抵抗の変化率として以下のように定義すればよい。(一般

的な3次元系における(19)式とは視点が異なる。)

$$\pi_l = \frac{\Delta\rho_l}{\rho_0\sigma_l} ; \quad \pi_t = \frac{\Delta\rho_t}{\rho_0\sigma_t} \quad (47)$$

ただし、 ρ_0 は応力がない場合のワイヤ軸方向の比抵抗であり、 $\Delta\rho_l$ および $\Delta\rho_t$ はそれぞれ σ_l と σ_t を作用させたときの比抵抗の変化量である。3章で述べた緩和時間の近似を用いると、(42)式は

$$(\pi_\alpha)^n = \frac{1}{Y_\alpha \varepsilon_\alpha} \left(\sum_{j \in \text{CB}} \frac{n'_{j,0}}{n'_{j,\alpha}} \frac{m_{e,j,\alpha}^*}{m_{e,j,0}^*} - 1 \right) ; \quad (48)$$

$$(\pi_\alpha)^p = \frac{1}{Y_\alpha \varepsilon_\alpha} \left(\sum_{j \in \text{VB}} \frac{p'_{j,0}}{p'_{j,\alpha}} \frac{m_{h,j,\alpha}^*}{m_{h,j,0}^*} - 1 \right) \quad (49)$$

と書ける。下付き文字の α は l または t を表しており、それぞれ σ_l と σ_t の作用に関連する物性値であることを示す。下付き文字の 0 は応力を作用させない場合の物性値である。 n'_j および p'_j はそれぞれ(45)式と(46)式で決定され、応力とひずみの関係はフックの法則

$$\sigma_l = Y_l \varepsilon_l ; \quad \sigma_t = Y_t \varepsilon_t \quad (50)$$

を用いた。ヤング率については、ナノスケールのシリコンのビームでマイクロスケールやミリスケールの<001>方位シリコン梁と同じヤング率が実験で測定されていることから^[29]、本研究でのシミュレーションではバルクシリコンのヤング率実測値を用いた。 ε_α の値は0.01であり、 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNWモデルにおいては σ_l の向きを[100] (または[010])方向として $Y_l = Y_t = 130.2$ GPa、 $\text{Si}_{80}\text{H}_{28}<110>$ SiNWモデルにおいては σ_t の向きを[1 $\bar{1}$ 0]方向として $Y_l = Y_t = 168.9$ GPa、 $\text{Si}_{80}\text{H}_{28}<110>$ SiNWモデルにおいても σ_t の向きを[1 $\bar{1}$ 0]方向として $Y_l = 187.5$ GPaをそれぞれ用いた^[30]。

いくつかの δ の値に対するn型およびp型半導体としてのSiNWモデルのピエゾ抵抗係数計算値を表8に示す。p型半導体での $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNWモデルにおいて大きなピエゾ抵抗係数 $(\pi_{<001>}^p)^p$ が得られることが明らかになり、 $\delta = 10^{-4}$ (キャリア密度約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) での計算値は $(\pi_{<001>}^p)^p = 147 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ と $(\pi_{<110>}^p)^p$ の計算値の約10倍の値に相当する。実験による<110>ナノワイヤの $(\pi_{<110>}^p)^p$ 測定値^[31]が $38.7 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ であることを考慮すると、p型半導体<001>ナノワイヤはワイヤ軸方向の単軸引っ張り応力に対して巨大なピエゾ抵抗係数をもつことが予想される。また、p型半導体状態の<111>方位SiNWについて、近年きわめて大きなピエゾ抵抗係数 π の実測値報告例^[32]があるが、我々の $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}<111>$ SiNWモデルにおいては $(\pi_{<111>}^p)^p$ は小さな値を示した。水素終端のないモデルではシミュレーション計算によって大きな π が得られることから^[33]、ワイヤ壁の終端状態がピエゾ抵抗物性に大きな影響を及ぼすものと思われる。

p型半導体 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNWモデルが巨大なピエゾ抵抗係数をもつ兆候はバンド構造の変化によって確認できる。 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNWモデルの価電子帯最上部には図18に示したように4つのバンドがあり、応力がない場合(図18a)に Γ 点で最も高いバンドエネルギーをもつバンドは比較的小さなホール有効質量をもつ(以下、“軽いホールバンド”と呼ぶ)。

表 8 SiNW モデルのピエゾ抵抗係数計算値

Carrier density		n-type piezoresistance constant (10^{-11} Pa^{-1})					
δ	(cm^{-3})	$\pi_{l<001>}$	$\pi_{r<001>}$	$\pi_{l<110>}$	$\pi_{r<110>}$	$\pi_{l<111>}$	$\pi_{r<111>}$
10^{-4}	5×10^{16}	-3.37	0.84	-1.02	12.1	19.6	-19.2
10^{-3}	5×10^{17}	-3.66	0.63	-1.00	12.1	19.6	-19.1
10^{-2}	5×10^{18}	-3.66	0.77	-1.18	12.1	19.5	-18.8
Carrier density		p-type piezoresistance constant (10^{-11} Pa^{-1})					
δ	(cm^{-3})	$\pi_{l<001>}$	$\pi_{r<001>}$	$\pi_{l<110>}$	$\pi_{r<110>}$	$\pi_{l<111>}$	$\pi_{r<111>}$
10^{-4}	5×10^{16}	147	-1.44	14.2	4.71	-4.87	2.60
10^{-3}	5×10^{17}	146	-1.41	14.4	4.72	-4.87	2.60
10^{-2}	5×10^{18}	146	-1.41	14.1	4.53	-4.87	2.60

一方、4つのうち二重縮退している2つの2番目に高いバンドエネルギーをもつバンドは非常に大きなホール有効質量をもつ（以下、“重いホールバンド”と呼ぶ）。ワイヤ軸に平行な方向に単軸引っ張り応力を加えると軽いホールバンドのバンドエネルギーが急激に低くなり（図 18b）、エネルギー極大点である Γ 点において軽いホールバンドと重いホールバンドのエネルギー順序の交換が生じるため、応力のない場合に軽いホールバンドに占有していたホールが一気に重いホールバンドに移動する。ホール有効質量の大きなバンドに占有するホールの割合が突然増えることに、引っ張り応力を加えることで重いホールバンドの有効質量自体がさらに大きくなる効果も加わって、急激に伝導率が減少することになる。 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNW モデルにおける各バンドのホール占有割合を表 9 にまとめると、ワイヤ軸に垂直な方向に引っ張り応力を加えても各バンドのホール占有割合やホール有効質量が大きく変化しないために $(\pi_{r<001>})^p$ の値は小さくなる。図 17、図 19、および図 20 でも各バンドのホール占有割合とホール有効質量が大きく変化しないためにピエゾ抵抗係数は大きい値をとらない。

また、図 21 に示したように $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}<111>$ SiNW モデルの価電子帯最上部においては1つのバンドのみが他のバンドより 0.3 eV 以上離れた上方にあり、室温で 99.999%以上のホールが最もエネルギーの高いバンドに占有するため、ホールの伝導率はモビリティ（バンド有効質量）のみに依存する。バンド有効質量はひずみによって大きく変化しないので、p型半導体状態でのピエゾ抵抗係数は小さい値となる。伝導帯最下部では図 22 のように3つのバンドが近接しており、ひずみによってバンドのエネルギー順序の交換があったり（図 22b）、新たなエネルギー極小点ができたり（図 22c）して、キャリアの電子の占有割合や有効質量に変化が生じるため（表 10）、n型半導体状態でのピエゾ抵抗係数はp型よりも大きい値が得られる。しかし、p型半導体 $\text{Si}_{89}\text{H}_{44}<001>$ SiNW モデルほどの急激な伝導率変化が見られるわけではなく、ピエゾ抵抗素子としての評価は低いといえる。

表 9 Si₈₉H₄₄<001> SiNW モデルの価電子帯各バンドのホール占有割合と有効質量

	strain-free		1% longitudinal tensile-strained		1% transverse tensile-strained	
	$p_j V / \delta$	m_{hj} / m_0	$p_j V / \delta$	m_{hj} / m_0	$p_j V / \delta$	m_{hj} / m_0
	Light-hole band	0.601	3.00	0.131	3.15	0.716
Heavy-hole bands	0.193	4.74	0.415	29.4	0.257	4.52
	0.193	4.74	0.415	29.4	0.023	4.76
Fourth highest VB	0.012	1.29	0.038	1.23	0.004	1.33

表 10 Si₇₄H₄₂<111> SiNW モデルの伝導帯各バンドのキャリア電子占有割合と有効質量

	strain-free		1% longitudinal tensile-strained		1% transverse tensile-strained	
	$n_j V / \delta$	m_{ej} / m_0	$n_j V / \delta$	m_{ej} / m_0	$n_j V / \delta$	m_{ej} / m_0
	Light CB subband	0.454	0.445	0.359	0.692	0.541
Heavy CB subbands	0.273	3.12	0.320	1.77	0.250	0.485
	0.273	3.12	0.320	1.77	0.209	3.00

I.4.4. ホールバンドの軌道相互作用

p型半導体<001>ナノワイヤが巨大なピエゾ抵抗係数をもつ根幹として、なぜSi₈₉H₄₄<001> SiNW モデルにおいて価電子帯にあるバンドのエネルギー順序が交換するのかを、軌道相互作用理論により議論した。図 23 に示したΓ点における軽いホールバンドの軌道は、主に Si-Si 結合部分の非局在化された結合性軌道によって成り立っている。軌道のノード面はワイヤ軸に垂直であり、(110)面および(110)面上にあるワイヤ軸に垂直方向の Si-Si 結合鎖は途中でノードもなく広がっている (図 23a)。一方、ワイヤ軸に沿った方向には多くのノードが存在し、とりわけ(100)面および(010)面上ではシリコンの原子軌道が逆位相で重なる反結合性相互作用を形成する (図 23b)。その反結合性による不安定化はΓ点から離れると位相因子 $\exp(ik_z z)$ によって弱められるので、 k_z に沿ったバンドエネルギー変化のカーブから比較的小さなホール有効質量が得られる。ワイヤ軸方向に単軸引っ張り応力を加えると、原子軌道の逆位相オーバーラップの影響が減少して安定化するためバンドエネルギーが低下すると考えられる。

図 24 に示したΓ点における重いホールバンドの軌道は(100)面および(010)面がノード面に

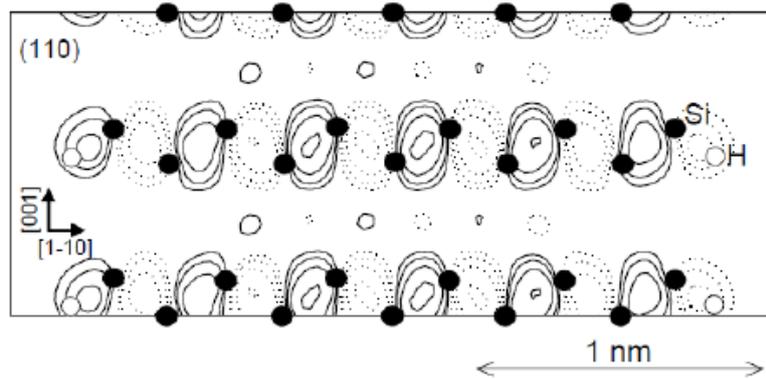


図 24 $\text{Si}_{99}\text{H}_{44}\langle 001 \rangle$ SiNW モデルの重いホールバンド軌道(110)断面

実線は正值、破線は負値の等高線を表しており、 $-0.04, -0.02, -0.01, -0.005, +0.005, +0.01, +0.02, +0.04$ の等高線が引いてある。●点および○点それぞれ Si 原子、H 原子の位置を表す。

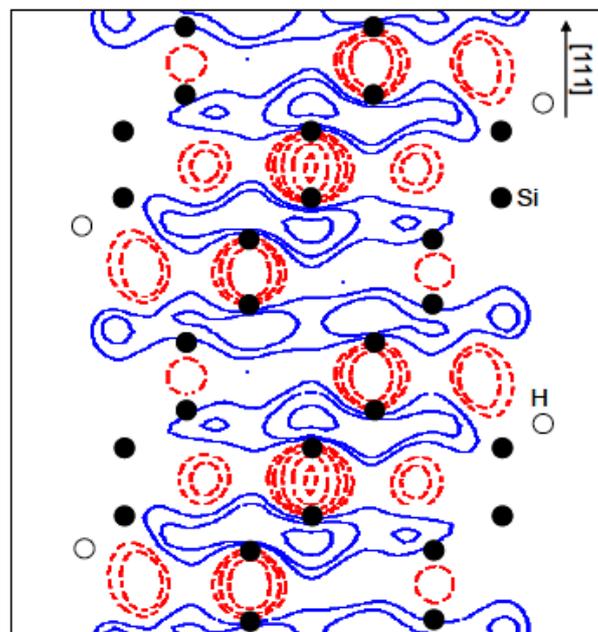


図 25 $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}\langle 111 \rangle$ SiNW モデルの最もエネルギーが高いホールバンド軌道(110)断面

実線は正值、破線は負値の等高線を表しており、 $-0.06, -0.04, -0.02, -0.01, -0.005, +0.005, +0.01, +0.02$ の等高線が引いてある。●点および○点それぞれ Si 原子、H 原子の位置を表す。

なり、(110)面および(110)面上でワイヤ軸に垂直な方向の結合性相互作用を形成している。この相互作用は位相因子 $\exp(ik_z z)$ の影響をほとんど受けないために k_z に沿ったバンドエネルギー変化が小さく、非常に大きなホール有効質量となる。ワイヤ軸方向に単軸引っ張り応力を加えると $\exp(ik_z z)$ による影響がさらに弱まり、 k_z に沿ったバンドエネルギー変化がほ

とんどなくなるためにホール有効質量はさらに大きくなる。

このようにして、軽いホールバンドのみがワイヤ軸方向の引っ張り応力によって一方的にバンドエネルギーが低下し、 Γ 点においてバンドエネルギー順序の交換が起こると考えられる。また、 $\text{Si}_{74}\text{H}_{42}\langle 111 \rangle$ SiNW モデルの最もエネルギーが高いホールバンド軌道は、結合している原子間がすべて軌道の位相がそろっており (図 25)、非常に安定な状態であることがわかった。

1.5. シリコンナノシートに関するシミュレーション

1.5.1. シリコンナノシートモデルの概要

シリコンナノシートモデルの単位格子の概念図を図 26 に示す。SiNW モデルと同様に、構造最適化したバルクシリコンの断片を切り出し、周期境界条件を適用してシート構造を表現した。すなわち、 z 方向のみに真空領域を考慮して十分に大きな単位格子長 L_z を設定すると、3 次元の周期境界条件によって xy 面に平行な 1 枚の単独シートが表現できる。シートの面方位は(001)面と設定し、シート表面には水素終端を施した。シートと平行ないくつかの向き ($[100]$ 方向、 $[110]$ 方向)に 1%伸張させる応力を作用させ、これらのモデルもシリコンナノワイヤのときと同様に 1%伸張して最適化したシリコンバルク結晶の断片を切り出して導入した。

1.5.2. シリコンナノシートモデルのバンド構造

厚さが 5.36 nm のひずみのないシリコンナノシートモデルのバンド構造を図 27a に示す。伝導帯最下部は Γ 点においてバンドエネルギーが二重縮退した状態で最小となるが、これはバルクシリコンでは Γ 点から離れた k_z 軸上にある多谷バンドの 2 つの谷がいわゆる「閉じ込め効果」によって Γ 点に見えているものであると考えられる^[34]。しかし、 k_x 軸および k_y 軸上には、 Γ 点での最小値からわずかに 0.038 eV だけ高いバンドエネルギー極小値をもつ谷が存在し、その逆格子空間座標は、立方単位格子でのバルクシリコンでの k_x 軸および k_y 軸上の谷の座標とほぼ一致しており、このモデルの電子状態はバルクシリコンの“多谷構造”とよく対応しているものと思われる。厚さが 3.18 nm になると、伝導帯における Γ 点での最小値と k_x 軸および k_y 軸上の極小点

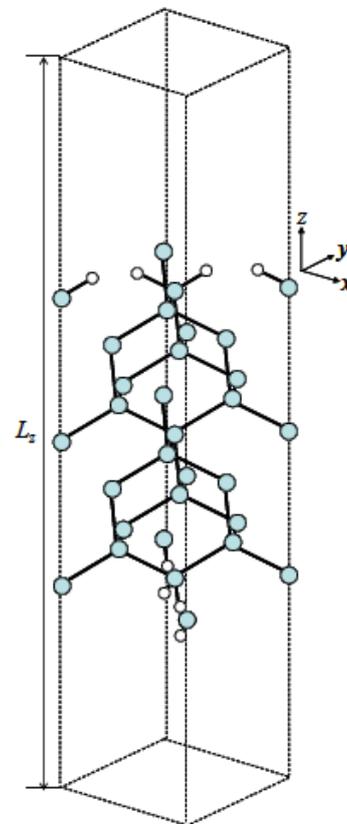


図 26 ナノシートモデルの単位格子例

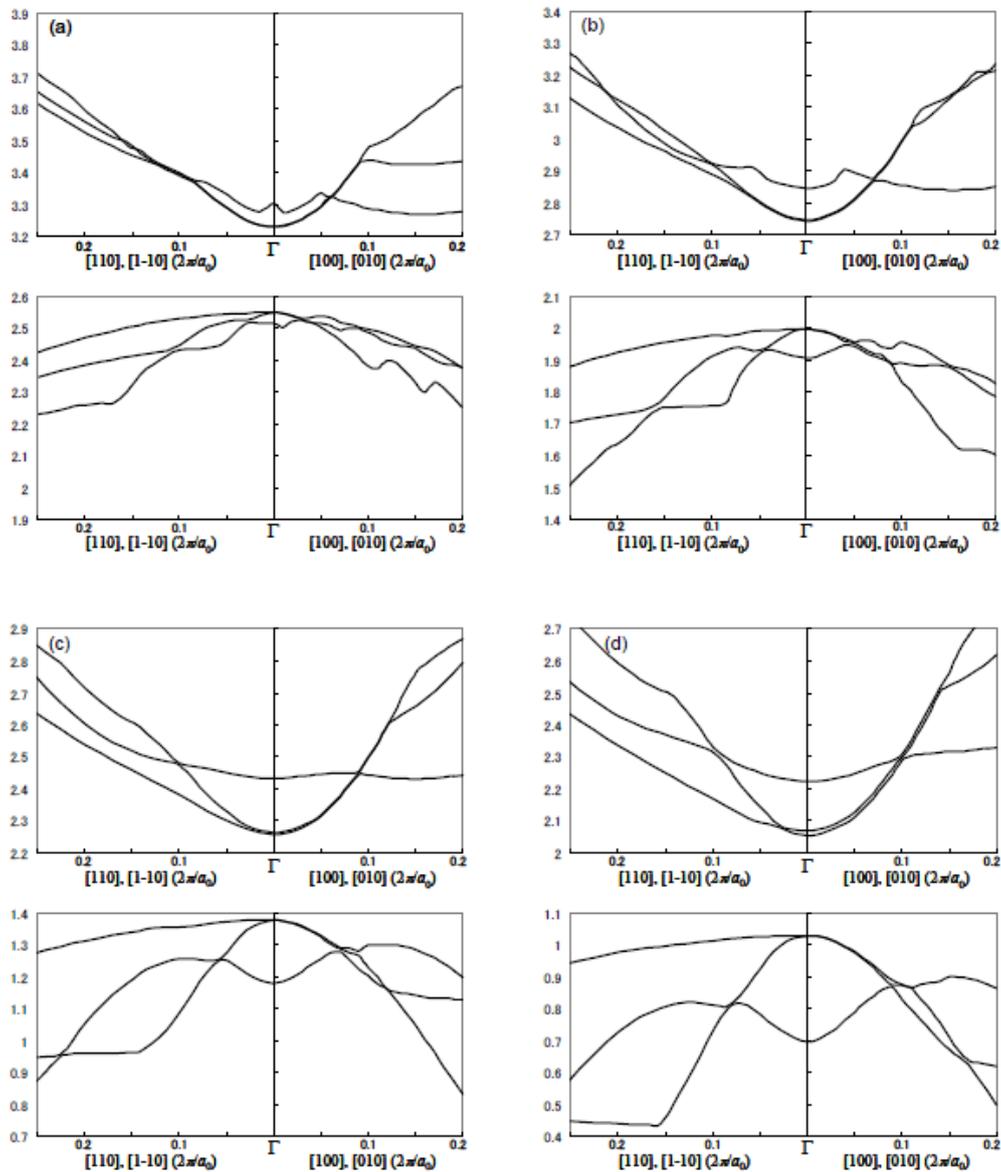


図 27 シリコンナノシートモデルの伝導帯最下部と価電子帯最上部のバンド構造:

- (a) 膜厚 5.36 nm (Si_{78}H_8); (b) 膜厚 3.18 nm (Si_{46}H_8); (c) 膜厚 2.08 nm (Si_{30}H_8);
 (d) 膜厚 1.54 nm (Si_{22}H_8); (e) 膜厚 0.99 nm (Si_{14}H_8)

とのバンドエネルギー差は 0.096 eV に増え (図 27b)、厚みが薄くなるにつれてバルクシリコンの電子状態から離れていく様子が観察された。

厚さが 2.08 nm まで薄くなると (図 27c)、伝導帯における k_x 軸および k_y 軸上の極小点はほぼ消失し、ホールは完全に Γ 点付近に存在するようになる。さらに、厚さが 1.54 nm より薄くなると (図 27d,e) Γ 点にある谷の二重縮退が解けるなど、ナノシート独特の電子構造を見ることができた。

また、価電子帯最上部では Γ 点においてバンドエネルギーが二重縮退した状態で最大となり、最もエネルギーが高いバンドの k_x 軸（[100]）や k_y 軸（[010]）に沿った Γ 点での曲率は[110]や[1 $\bar{1}$ 0]方向に沿った曲率と大きく異なる様子が示された。[100]および[010]方向では曲率が大きく、二重縮退した状態がしばらく続くが、[110]および[1 $\bar{1}$ 0]方向では曲率が大きいバンドと小さいバンドに縮退が解ける。価電子帯におけるこれらの傾向は厚さが0.99 nmから5.36 nmまで共通して見ることができた。

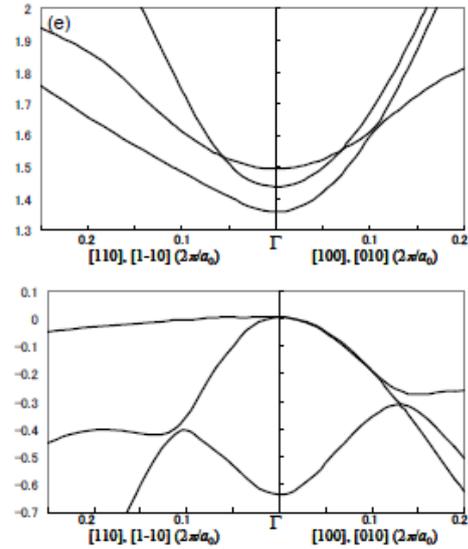


図 27 (つづき)

1.5.3. バンド有効質量の応力応答

シートの厚さがそれぞれ2.08 nm、1.54 nm、および0.99 nmであるナノシートモデルに対して、[100]方向または[110]方向に1%伸張させたときのバンド構造を図28および図29に示す。

伝導帯については（図28）、[100]方向に伸張させてもバンドの曲率やバンドエネルギー間のエネルギー差に大きな変化が生じないため、伝導率の変化も小さいと考えられる。一方、[110]方向に伸張させるとバンドエネルギー間のエネルギー差に変化が見られるようになり、キャリア電子が最も多く占有するバンドについて、[110]方向と[1 $\bar{1}$ 0]方向で曲率の差が生じる。したがって、**n**型半導体状態の(001)面方位シリコンナノシートでは[100]方向の応力に対してピエゾ抵抗効果はほとんど示さず、[110]方向の応力に対しては若干のピエゾ抵抗効果を示すものと思われる。

価電子帯については（図29）、[100]方向に伸張させると Γ 点での縮退が解け、エネルギーの高いバンドにホールが優先して占有するようになるが、その曲率はひずみのない場合に[100]方向や[010]方向に沿って縮退していた2本のバンドの曲率から大きく変化しないので、ピエゾ抵抗効果はほとんど示さない。一方、[110]方向に伸張させるとやはり Γ 点での縮退が解けるが、縮退が解けることによってホールが占有するバンドは[110]方向に曲率がきわめて小さく、[1 $\bar{1}$ 0]方向に曲率が大きいという現象が生じるようになる。この曲率の差は非常に大きいため、[110]方向の引っ張り応力に対して、[110]方向の伝導率が減少し、[1 $\bar{1}$ 0]方向の伝導率は増加すると考えられる。現在、ピエゾ抵抗係数の数値計算を行っているところであるが、**p**型半導体状態の(001)面方位シリコンナノシートでは[110]方向の応力に対して大きなピエゾ抵抗係数（ π は正、 π は負）をもつことが予想され、この解析結果は応力方向が[110]、横方向が[1 $\bar{1}$ 0]の**p**型バルクシリコンのピエゾ抵抗効果と定性的に対応している。伝導帯で“多谷構造”の痕跡が観察できることも含めて、ナノシートのような二次元系で

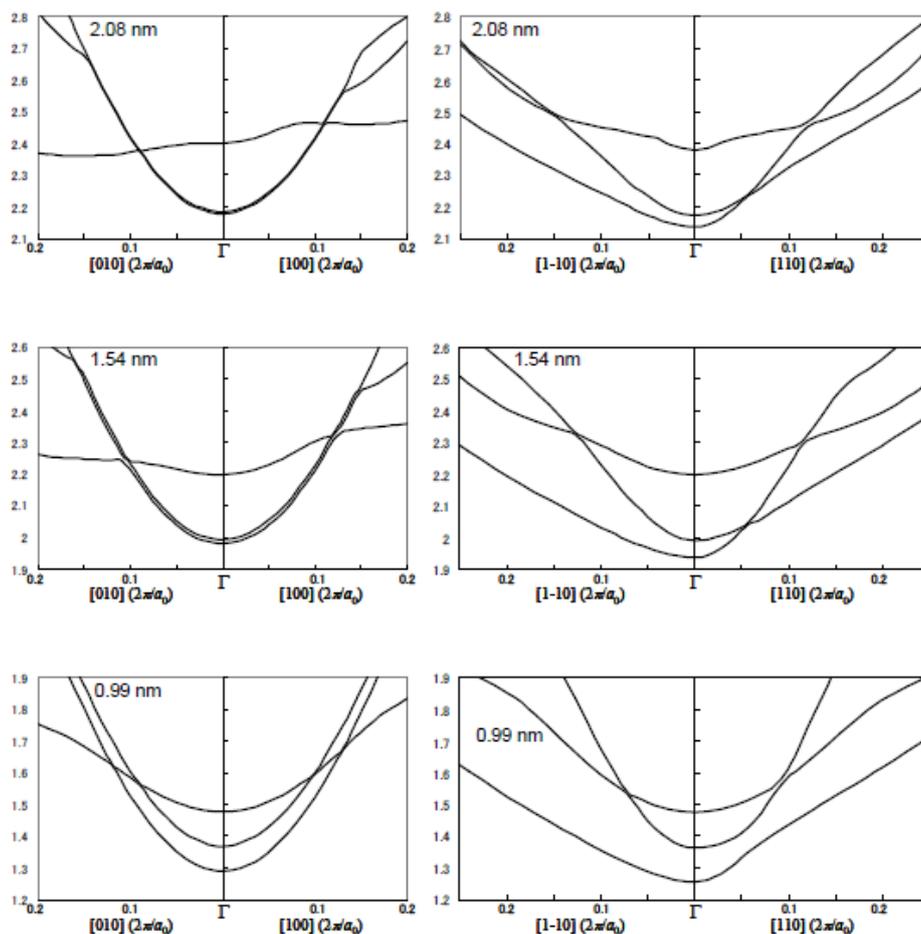


図 28 シリコンナノシートモデルの伝導帯最下部の
[100]引っ張り応力応答 (左) および[110]引っ張り応力応答 (右)

は三次元系の電子構造の特徴をまだ色濃く残しており、とりわけ価電子帯ではもともと三次元系でも Γ 点でバンドエネルギーが最大になることから、**p**型半導体状態のシリコンナノシートの伝導物性は**p**型バルクシリコンのそれとよく似ているものと思われる。

I.6. ピエゾ物性理論のさらなる改良に向けて

本研究で我々が提唱した第一原理バンド構造に基づくピエゾ抵抗係数の導出手法は、簡便な手法であるのにも関わらず **n**型および **p**型半導体バルクシリコンのピエゾ抵抗係数実測値を定性的・定量的に再現することができた。とりわけ、**n**型半導体バルクシリコンのせん断ピエゾ抵抗係数 π_{44} が負の値をもつことが初めて数値計算で証明された。密度汎関数法による第一原理計算では、Hohenberg-Kohn の定理^[35]による変分原理が系の基底状態しか成立しないことに起因して、励起状態の電子配置に対応する伝導帯のエネルギーが低く見積もられるためにバンドギャップ値が過小評価されることが広く知られているが^[36]、本研究

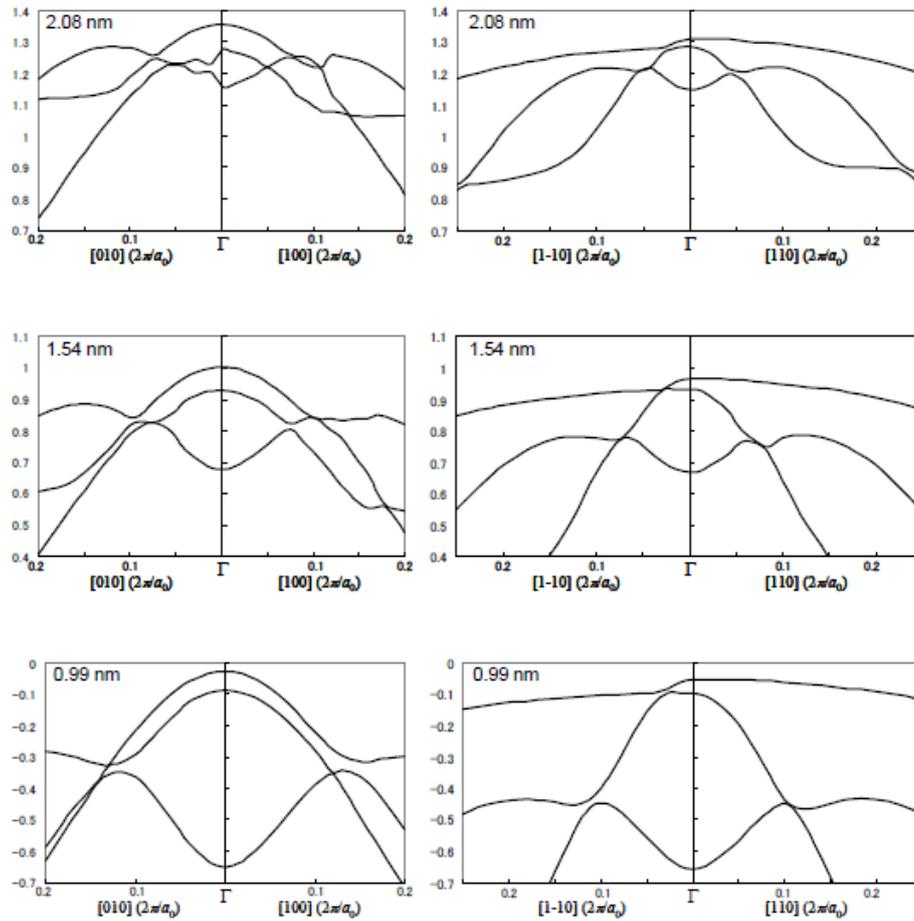


図 29 シリコンナノシートモデルの価電子帯最上部の
[100]引っ張り応力応答 (左) および[110]引っ張り応力応答 (右)

で我々が提唱した n 型および p 型半導体に対するピエゾ抵抗係数導出手法はバンドギャップ値にほとんど影響されることはなく、第一原理計算の欠点を克服しているものである。

この手法を SiNW モデルに適用すると、径が数 nm サイズの<001> SiNW モデルにおいてワイヤ軸方向に単軸引っ張り応力を加えたときにホールの伝導率が激減することが明らかになり、<001>方位に延びる p 型半導体状態の極細 SiNW が巨大な正のピエゾ抵抗係数 π_l をもつことが示された。また、(001)面方位のシリコンナノシートにおいても p 型半導体状態で大きなピエゾ抵抗係数 (π_l は正、 π_t は負) をもつことが予想される。

より正確にピエゾ抵抗係数を再現するためにはスピン-軌道カップリングのさらなる定量的な取り扱いや、緩和時間の影響を加味する必要があり、これらの理論整備について継続して取り組んでいる。

II/ シリコンナノワイヤのpiezo抵抗効果の実験的解明

II.1. 研究目的

実験的に SiNW のpiezo抵抗係数を測定する研究はこれまでも行ってきており、ワイヤ断面をナノスケールレベルまで小さくすると、縦方向のpiezo抵抗係数が著しく増大することを示した^[31]。他にもトップダウン手法によって製作した SiNW のpiezo抵抗係数が細いワイヤ径 (54nm) で大きなpiezo抵抗係数をもつ報告例がある^[37]。一方、先述したように最近になって<111>方位の p 型 SiNW が巨大なpiezo抵抗係数をもつことが報告されたが^[32]、この報告による SiNW はナノサイズの金属触媒をテンプレートとしたボトムアップ手法によって成長させたものである。電気特性は強い非線形性を示しており、ボトムアップ手法による製作技術で得られるナノ構造を集積させて MEMS センサへ応用することは非常に困難であると言える。本研究ではトップダウン手法によって単結晶 SiNW を製作する技術の改良を行い、より細く、かつ、信頼性の高い SiNW を製作して、<100>や<110>方位に沿った SiNW のpiezo抵抗係数をこれまでよりも正確に測定することを目標とした。

II.2. 設計

SiNW におけるpiezo抵抗効果を実験的に見積もるために、図 30 に概略図を示したカンチレバー上に Al 電極とともに SiNW を製作した。カンチレバーの面方位は(100)、長手方向は<011>および<001>であり、寸法は長さ 40mm、幅 3mm、厚さ 0.7mm とした。

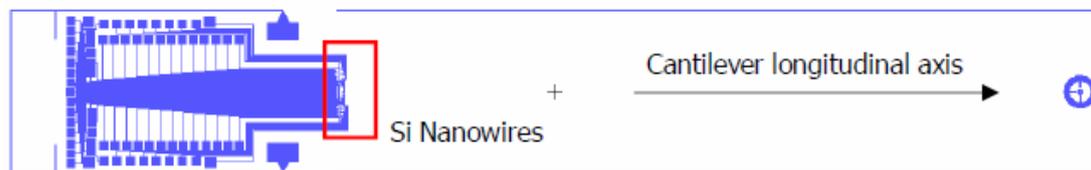


図 30 SiNW のpiezo抵抗効果測定用カンチレバー設計

単結晶シリコンにおける 3 つの基本piezo抵抗係数(π_{11} , π_{12} , π_{44})を決定するための実験手順を図 31 に示す。本研究では、SiNW をそれぞれ<011>, <001>, および<010>方向に並べて縦横のpiezo抵抗係数を調べるために、SiNW の長手方向がカンチレバーの長手方向と平行 (0 度)、垂直 (90 度)、または 45 度の角度になるように SiNW を設計した。SiNW の不純物濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とし、寸法については長さ^と厚みをそれぞれ 2 μm および 35nm と固定して、30nm, 50nm, 70nm, 100nm, 150nm, 300nm, 500nm とさまざまな幅の SiNW を用意して幅に対するpiezo抵抗効果の依存性を解明した。SiNW のデザイン形状を図 32 に示す。4 探針法により抵抗が測定できるデザインとなっている。

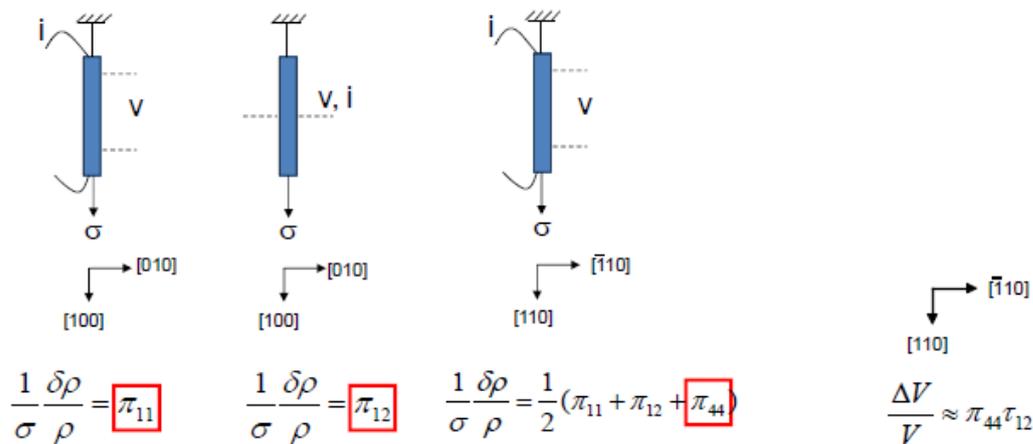


図 31 基本ピエゾ抵抗係数測定モデル

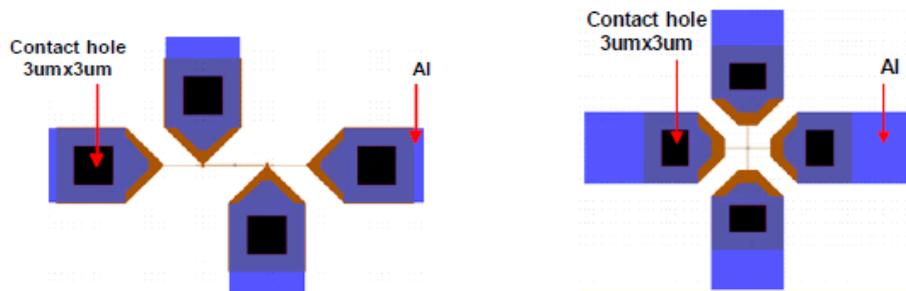


図 32 SiNW と電極のデザイン形状

II.3. シリコンナノワイヤの製作プロセスの開発

図 33 に SiNW の製作プロセスを示す。はじめに 8 インチ SOI ウエハの Si デバイス層 (厚さ 50nm) にボロンイオンを注入し、不純物濃度が 2×10^{19} 原子/cm³ となるようにした。次に SiO₂ 層 (厚さ 100nm) を製膜・アニールして RIE エッチング用のマスクをつくった。続いて EB リソグラフィで SiNW のパターンニングを行い、希フッ酸(DHF, HF:H₂O = 1:100)を用いて 15nm/分の速度で SiO₂ をエッチングした。そのあと Si の RIE(HBr/Cl₂/O₂, RF power at 40W)により SiNW を製作した。SiNW の保護と側壁の不活性化のために熱酸化で SiO₂ 層 (厚さ 50nm) をつくり、ウェットエッチングでコンタクトホールを開けた。最後に TiN 層 (厚さ 50nm) および Al 層 (厚さ 500nm) を蒸着させて、パターンニングとアニールで Al 配線をつくった。薄い TiN 層は金属と半導体とのオーミックコンタクトを高めるはたらきをする。アニールは N₂ 雰囲気中で 550 °C、30 分の条件で行った。製作した SiNW の SEM 像を図 34～図 36 に示す。

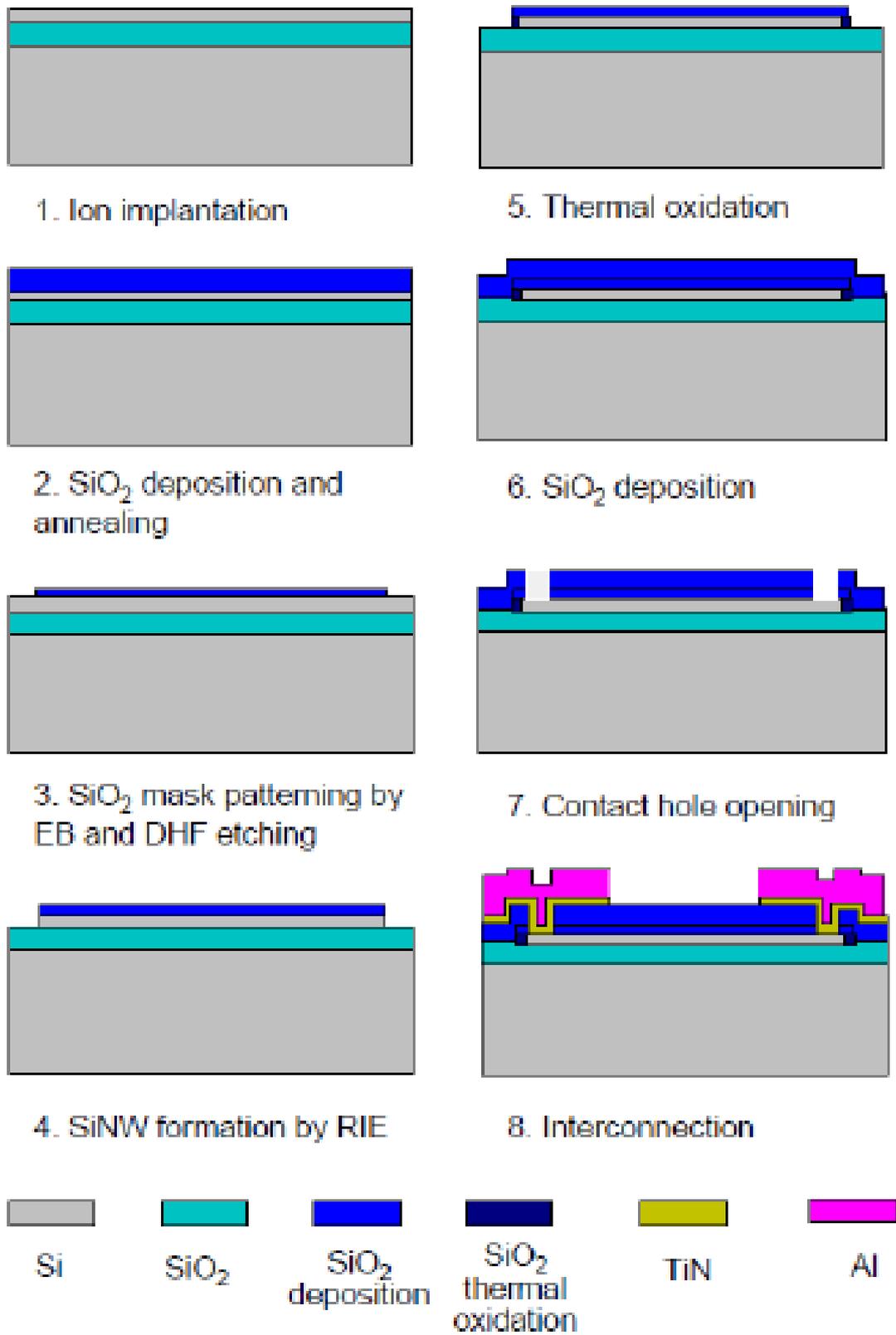


図 33 SiNW の製作プロセス

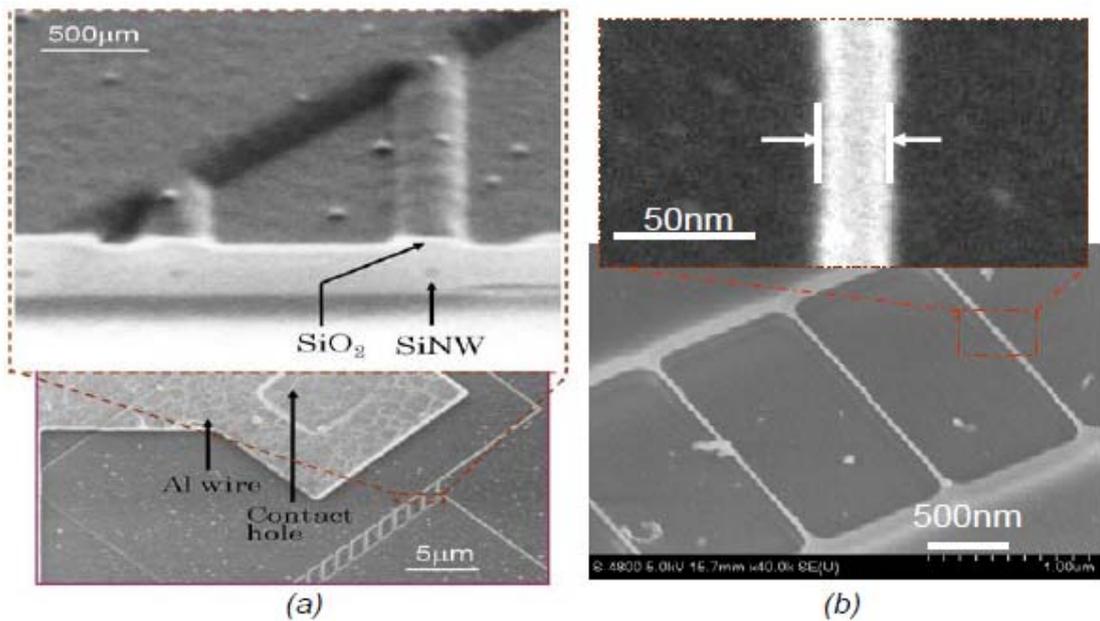


図 34 SiNW の SEM 像: (a) 酸化層によって保護された SiNW; (b) 酸化層除去後の SiNW

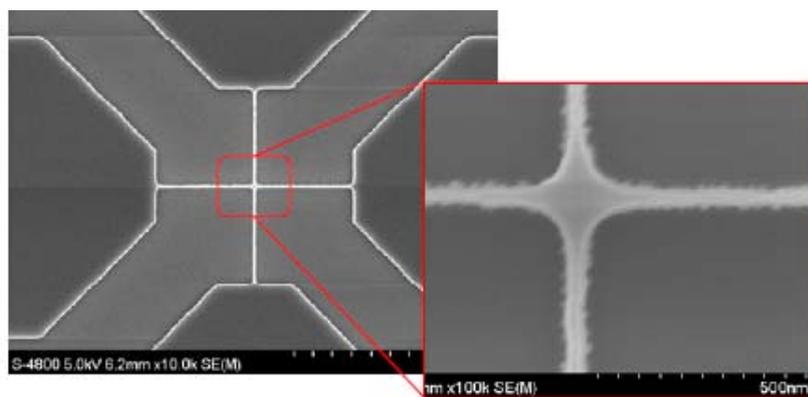


図 35 ピエゾ抵抗係数測定用の交差型 SiNW の SEM 像

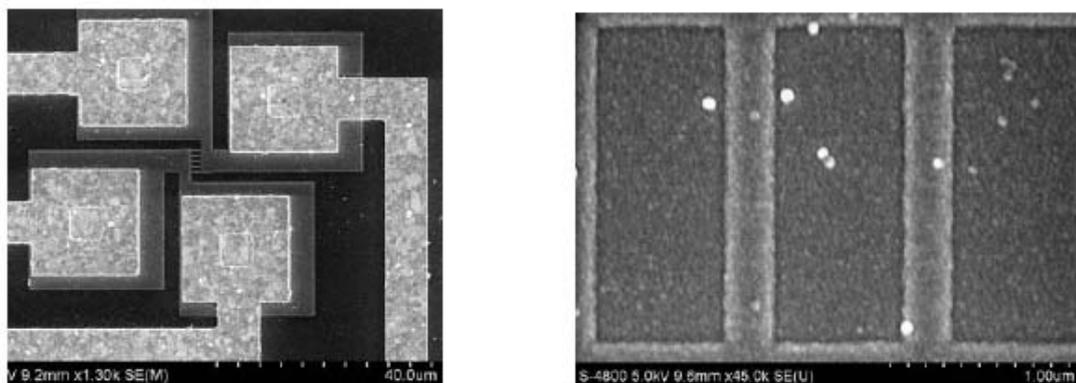


図 36 SiNW 配列と電極の SEM 像 (左) と SiNW 部分の拡大図 (右)

II. 4. ナノワイヤのピエゾ抵抗素子の特性

図 37 にさまざまな幅の SiNW における線形 I-V 特性図を示す。線形性が示されたことにより、金属配線と SiNW との間にオーミックコンタクトが得られていることを確認できた。

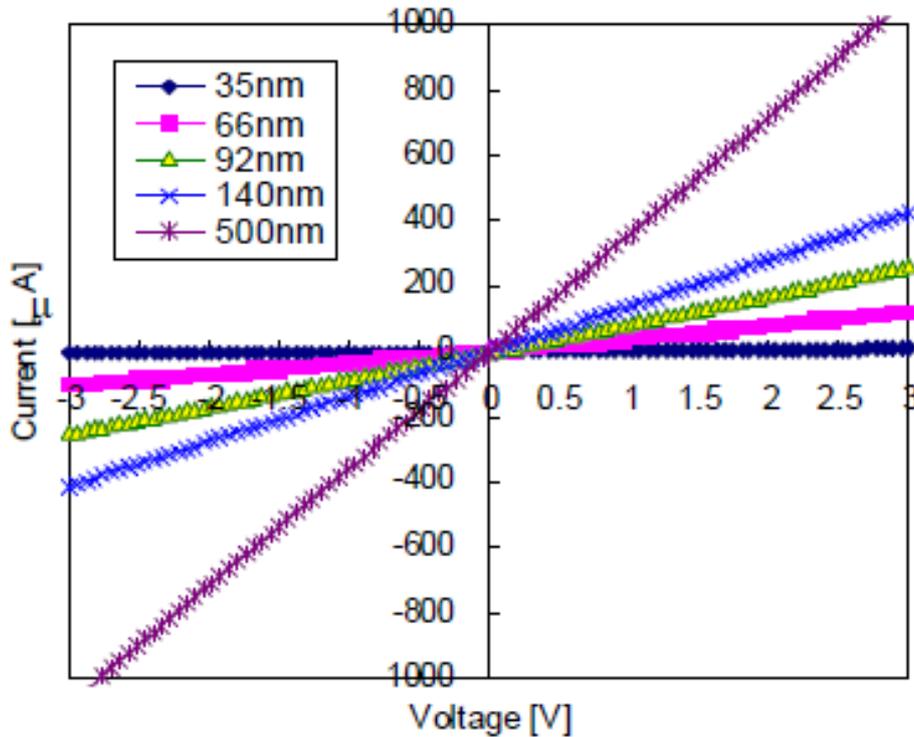


図 37 ワイヤ幅 35~500nm での SiNW の I-V 特性

SiNW のピエゾ抵抗係数は、応力を印加したときの SiNW 抵抗値の変化を測定することにより求めた。SiNW に応力を印加するために、図 38 に示したようなカンチレバー構造を用いた。ナノインデンタから得られる既知の大きさの力がカンチレバーの先端に作用し、SiNW に応力が印加される。図 39 に SiNW の長手方向（縦方向）に応力が加えられたときの抵抗値変化を示す。図 40 および図 41 は縦方向ピエゾ抵抗係数と SiNW の幅の大きさとの対応関係であり、 $\langle 110 \rangle$ 方位の SiNW では幅が 300nm より小さい場合、幅が小さくなるにつれピエゾ抵抗係数は大きくなる。一方、SiNW の幅が 300nm より大きいときは、ピエゾ抵抗係数は幅の大きさにほとんど依存しない。また、 $\langle 100 \rangle$ 方位の SiNW では幅が 500nm から 60nm に小さくなると縦方向ピエゾ抵抗係数は 2.4 倍の大きさになることが明らかになり、本研究によるシミュレーションで得られた結果に近づく傾向を示すことがわかった。バルクシリコンでは $\langle 100 \rangle$ 方位縦方向ピエゾ抵抗係数 $\pi_{1\langle 100 \rangle}$ は基本ピエゾ抵抗係数 π_{11} と等しいが、SiNW においてどれくらいのスケールまで $\pi_{1\langle 100 \rangle}$ が他の方位でのピエゾ抵抗係数を表すための基本定数としての役割を果たすか、非常に興味もたれるところである。

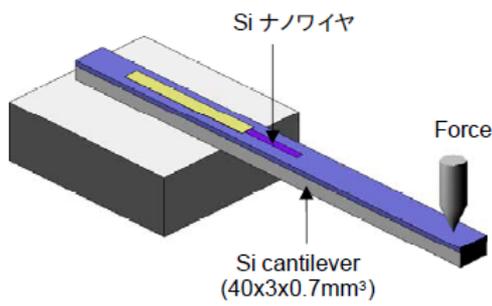


図 38 SiNW に応力を与えるカンチレバーの概略図

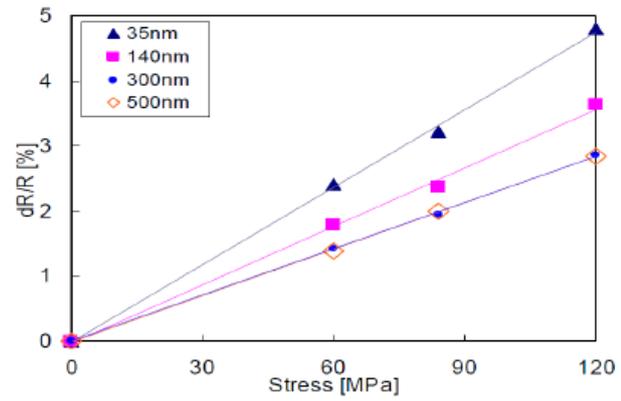


図 39 SiNW に縦方向応力を作用させたときの抵抗値変化量

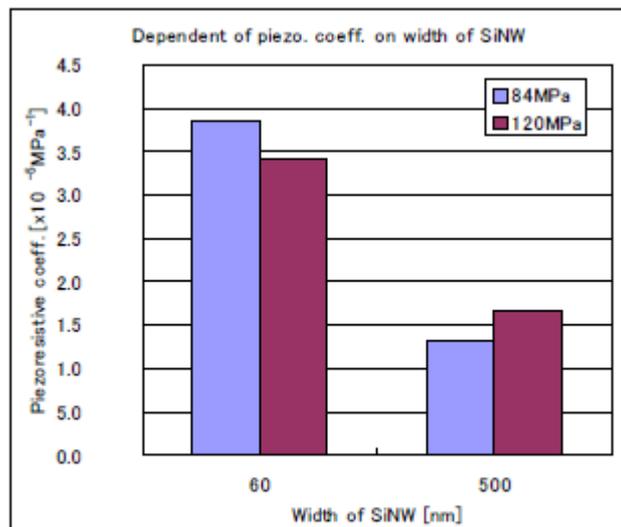
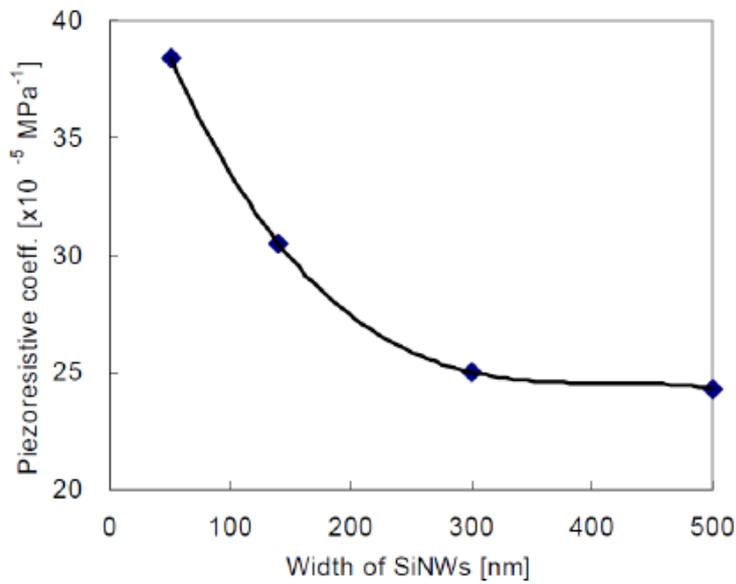


図 41 <100>方位 SiNW の幅に対する縦方向ピエゾ抵抗係数の依存性

II. 5. デバイスの設計と実用化検討

SiNW がもつ高感度機械センシング材料としての特長を生かして、SiNW の piezo 抵抗効果を利用した超小型 3 軸加速度センサを開発中である。図 42(a) に概略図を示したセンサの寸法は $500\ \mu\text{m} \cdot 500\ \mu\text{m} \cdot 450\ \mu\text{m}$ であり、4 本の厚みの薄いビームにおもりが架けられている。ナノスケール (150nm) の厚みをもつ piezo 抵抗素子はビームにイオン注入してつくる。理論的に得られる感度は x 軸、y 軸、z 軸それぞれについて約 $300\ \mu\text{V}/\text{V}/\text{g}$ が得られており、現在センサの製作 (図 42(c)) と測定を行っている。

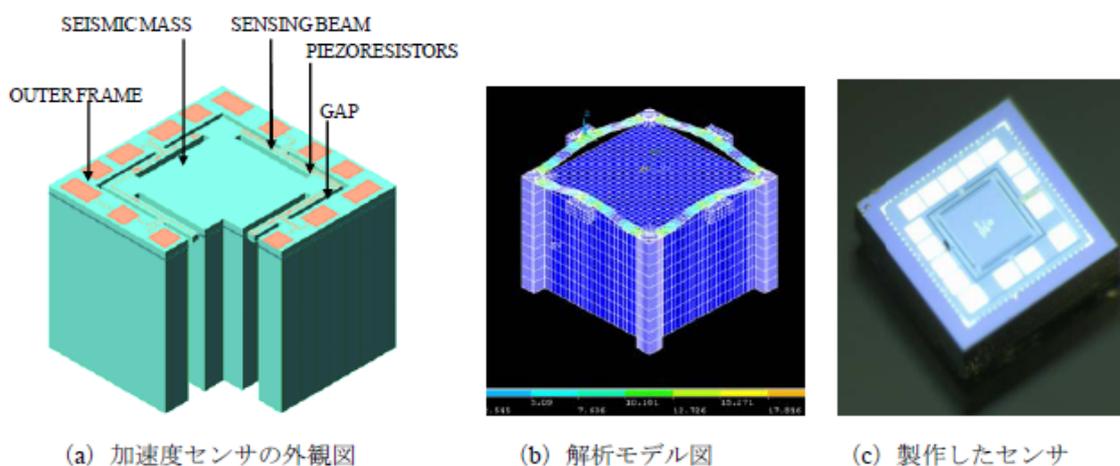


図 42 piezo 抵抗効果に基づいた超小型 3 軸加速度センサの開発

参考文献 (第2章)

- [1] K. Nakamura, Y. Isono, and T. Toriyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 5132 (2008).
- [2] K. Nakamura, Y. Isono, T. Toriyama, and S. Sugiyama, *Phys. Rev. B*, submitted.
- [3] K. Nakamura, Y. Isono, T. Toriyama, and S. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009),
- [4] B. Kloeck and N. F. De Rooij, *Semiconductor Sensors*, S. M. Sze ed., (John Wiley & Sons, Inc., (1994), Chap. 4.
- [5] Y. Kanda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 1031 (1987).
- [6] C. S. Smith, *Phys. Rev.* 94, 42 (1954).
- [7] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, R558 (1993); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [8] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.* 107, 187 (1997).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [10] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989).
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State physics* (Wiley, New York, 2005) 8th ed., pp. 200–208.
- [12] J. M. Ziman, *Principle of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, New York, (1972), 2nd ed., pp. 183–186.
- [13] T. Kinoshita, K. M. Itoh, M. Schadt, and G. Pensl, *J. Appl. Phys.* 85, 8193 (1999).
- [14] J. F. Creemer and P. J. French, *J. Appl. Phys.* 96, 4530 (2004).
- [15] S. Jin, Y. J. Park, and H. S. Min, *J. Appl. Phys.* 99, 123719 (2006).
- [16] T. Markussen, R. Rurali, M. Brandbyge, and A.-P. Jauho, *Phys. Rev. B* 74, 245313 (2006).
- [17] K. Seeger, *Semiconductor Physics, An Introduction 6th Edition*, (Springer-Verlag, 1989), pp. 10–33, pp. 215–224, pp. 259–264.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State physics* (Wiley, New York, 2005) 8th ed., pp. 177–179.
- [19] F. B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis* (McGraw-Hill, New York, 1956), pp. 323–325.
- [20] Y. P. Varshini, *Phys. Rev. B* 2, 3952 (1970).
- [21] O. N. Tufte and E. L. Stezler, *Phys. Rev.* 133, A1705 (1964).
- [22] O. N. Tufte and E. L. Stezler, *J. Appl. Phys.* 34, 313 (1963).
- [23] Y. Kanda and K. Suzuki, *Phys. Rev. B* 43, 6754 (1991).
- [24] F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* 172, 816 (1968).
- [25] S. Zwerdling, K. J. Button, B. Lax, and L. M. Roth, *Phys. Rev. Lett.* 4, 173 (1960).

- [26] M. Cardona, G. Harbecke, O. Madelung, and U. Rössler, *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Vol. 17a of *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung (Springer, New York, 1982), Group III.
- [27] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Phys. Rev.* 98, 368 (1955). 72
- [28] F. B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis* (McGraw-Hill, New York, 1956), pp.160-161.
- [29] T. Namazu, Y. Isono, and T. Tanaka, *J. Microelectromech. Syst.* 9, 450 (2000).
- [30] J. J. Wortman and R. A. Evans, *J. Appl. Phys.* 36, 153 (1965).
- [31] T. Toriyama and S. Sugiyama, *Sens. Actuators A* 108, 244 (2003).
- [32] R. R. He and P. D. Yang, *Nat. Nanotechnol.* 1, 42 (2006).
- [33] J. X. Cao, X. G. Gong, and R. Q. Wu, *Phys. Rev. B* 75, 233302 (2007).
- [34] S. Saito, D. Hisamoto, H. Shimizu, H. Hamamura, R. Tsuchiya, Y. Matsui, T. Mine, T. Arai, N. Sugii, K. Torii, S. Kimura, and T. Onai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, L679 (2006).
- [35] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [36] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983); *Phys. Rev. B* 32, 3883 (1985).
- [37] K. Reck, J. Richter, O. Hansen and E. V. Thomsen, *Proceedings of MEMS 2008*, Tucson, Arizona, USA, Jan. 2008, pp. 717-720.

2-3. 開発成果のまとめ

(1) 目標の達成度

基本計画及び自主的に設定した目標をすべて達成した。

	研究項目	目標	成果	達成度
基本計画	半導体センサの微細化により発現する新たなMEMSセンシング原理の探索	製造プロセスは問わないが、1つ以上の新たなMEMSセンシング原理を見出す	第一原理計算によるバンド構造を用いて、あらゆる半導体系、任意のキャリア濃度・温度でのピエゾ抵抗効果シミュレーションが可能な手法を確立した。本手法により、<001>方位のp型Siナノワイヤーで、伝導率が劇的に変化し、バルクSiのピエゾ抵抗係数の約10倍の値が得られる予測を得た	○
	ナノメカニカル構造の実現とナノ弾性特性の解明	LSI構成材料として用いられる厚さ300nm以下の金属シリサイド薄膜のプロセス条件が機械的性質に及ぼす影響の定量的評価	様々な熱処理履歴の金属シリサイド (WSi) 薄膜を製作し硬さ・ヤング率計測を行った。また、ダイアフラム型圧力センサチップで高サイクル疲労試験を実施した。その結果、WSiは、力覚センサとしてSiの3倍の感度が期待でき、繰返し数寿命も $N > 10^{11}$ 回と疲労にも強く、構造材料としてきわめて有望であるとの知見を得た。	○
自主目標	ナノスケールシリコンのピエゾ抵抗効果の解明	面方位(100)、長手方向結晶方位<100><110>、伝導型p型、目標最小線幅100nmのSiナノワイヤーのピエゾ抵抗特性の評価	①第一原理計算によるバンド構造を用いて、あらゆる半導体系、任意のキャリア濃度・温度でのピエゾ抵抗効果シミュレーションが可能な、手法を開発・確立した。 ②集積化プロセス (EB直描) による幅30-500nmのp型Siナノワイヤーを製作 (日立) し、I-V特性計測およびピエゾ抵抗係数の測定を行った。<100>方位幅60nmで500nmの2.4倍の縦方向ピエゾ抵抗係数を観測した。	○

達成度 ×：目標未達成、△：条件付で目標達成、○：目標達成、◎：目標を大幅に上回る成果

(2) 成果の意義

①ナノメカニカル構造の実現とナノ弾性特性の解明

1) WSi 薄膜の機械的性質の解明とこれらの応用に適した集積化 MEMS 機械量センサの設計を通して、モノリシック集積化 MEMS の実用化の見通しが立ったことは重要な成果といえる。

2) CNT 薄膜を用いて MEMS デバイスを製作し、CNT 薄膜のピエゾ抵抗効果およびゼーベック効果を計測した。CNT 薄膜における縦方向および横方向のゲージファクタはそれぞれ 6.24 および 0.67 であり、対応するピエゾ抵抗係数としてそれぞれ $81.9 \times 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$ および $7.37 \times 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$ が得られた。この研究成果は、CNT の力学量センサへの適用に関する重要な基礎データとなる。

②ナノスケールシリコンのピエゾ抵抗効果の解明

1) 理論シミュレーションを用いたピエゾ抵抗効果の予測およびトップダウン加工法によるシリコンナノワイヤの製作・ピエゾ抵抗効果計測を行った。本研究により提案したピエゾ抵抗物性理論とそれに基づくシミュレーション手法は n 型および p 型バルクシリ

コンの piezo 抵抗係数を定性的・定量的に正しく再現し、とりわけ n 型バルクシリコンのせん断 piezo 抵抗係数 π_{44} が負の値をもつことを初めて数値計算で証明した。

2) トップダウン加工法によるシリコンナノワイヤの製作については、EB リソグラフィによって幅 30nm までシリコンナノワイヤの小型化が実現できた。I-V 特性は線形性を示し、piezo 抵抗効果を測定した結果、ワイヤ幅を小さくすることによって〈110〉方位では 1.6 倍、〈100〉方位では 2.4 倍の大きさの縦方向 piezo 抵抗係数が得られるなど、小型化による縦方向 piezo 抵抗係数の増大が見られた。この測定結果は理論シミュレーションで非常に大きな $\pi_{1<001>}$ を得られたことと対応している。

これらの理論・実験の結果によりシリコンナノワイヤ piezo 抵抗素子を応用した世界最小クラス MEMS 機械量センサの製作プロセス・構造設計の指針が確立できた。今後の MEMS センサ技術開発において世界的なリードを保つ上で、きわめて重要かつ有望な研究成果であると考えている。

(3) 知的財産等の取得

特許出願準備中 2 件

- (1) シリコンナノワイヤ piezo 抵抗素子の製法と構造
- (2) WSi を可動構造とする慣性センサ

(4) 成果の普及

1) 口頭発表：26 件（国際 14、国内 12）、2) 論文（査読付）：4 件、3) 成果展示：3 回
回 マイクロマシン/MEMS 展

3. 実用化・事業化の見通し

①金属シリサイド(WSi)薄膜

機械的性質を解明した結果、Siを用いた加速度センサに比べて約3倍の感度が得られることが明らかになった。WSiは静電容量型力覚センサや慣性センサの構成材料としてきわめて有望といえ、モノリシック集積化MEMSの実用化に大いに期待がもてる。

②Siナノワイヤー

ピエゾ抵抗物性シミュレーションによって、p型Siナノワイヤーのピエゾ抵抗係数が非常に大きいことが示された。更にワイヤ径の細いSiナノワイヤーを製作する技術を確立することで、Siナノワイヤーをピエゾ抵抗素子として応用した世界最小クラスMEMS機械量センサの実用化が期待できる。

研究を遂行する上で得た知見や連携機関との協力関係から新たに展開をはじめた内容を含めて今後も継続して実用化研究を行う。