

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05257

研究課題名(和文)多層SiC量子ドット形成とその物性評価

研究課題名(英文) Multilayer SiC quantum dot formation and evaluation of their physical properties

研究代表者

竹内 和歌奈 (Takeuchi, Wakana)

愛知工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90569386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：SiCの原料はビニルシラン、BN原料はTDMABとNH<sub>3</sub>を用いて、Si基板の上にSiC/BN積層構造をCat-CVDを用いて作製した。BNの構造はh-BN構造が支配的である。ビニルシランの流量が十分な時にはXRDの結果から、10層積層構造において、約3 nmのSiCの結晶粒が観測された。一方で、ビニルシランの流量が少量の時にはSiCは顕著に観測されないが、AFMから表面形状、FT-IRからh-BNのピークに変化がみられた。PL測定結果から、ビニルシランを導入することで、380 nm付近、680 nm付近の発光強度が増加した。この積層構造作製手法はドットの形成やドーピングとして有用である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではSiCの原料としてはビニルシラン、BN原料としてはTDMABとNH<sub>3</sub>を用いて、Si基板の上にSiC/BN積層構造をCat-CVDを用いてSiC量子ドット形成を試みた。この研究は新規なボトムアップによる量子ドット形成作製方法である。この手法を用いて、原料ガスの流量依存、積層数依存性などを調べることで、BN層に挟まれたSiCの状態や積層構造の発光特性について新しい知見を得ることができた。このことは学術的にも意義がある。また、様々なところで量子ドット応用が期待されている現在、量子ドット形成方法のバリエーションを増やすことは社会的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：SiC/BN stacked structures were fabricated on Si substrates by Cat-CVD using vinylsilane as the SiC source and TDMAB and NH<sub>3</sub> as the BN sources. h-BN structure is the dominant BN structure. When the flow rate of vinylsilane was sufficient, XRD results showed that SiC grains of approximately 3 nm were observed in the 10-layer stacked structure. On the other hand, when the flow rate of vinylsilane was low, SiC was not significantly observed, but the surface morphology from AFM and the h-BN peak from FT-IR were changed. PL measurements showed that the introduction of vinylsilane increased the emission intensity around 380 nm and 680 nm. This stacked structure fabrication technique is useful for dot formation and doping.

研究分野：半導体

キーワード：SiC BN SiC/BN積層 CVD SiCドット

### 1. 研究開始当初の背景

量子ドットは電子を量子ドット内に閉じ込めることで、電子の状態は孤立した原子と同じような離散的なエネルギーレベルをもつ。この効果からレーザでは量子ドット化することで、発振しきい値電流密度の低減や温度特性が改善される。近年では、量子ドットの応用として、単電子トランジスタによる超低消費電力集積回路、量子ドット太陽電池、量子暗号通信の基本素子や量子コンピュータなどの量子情報処理など、多岐に渡る応用が期待されている。

これまで、我々の研究グループでは未市販ビニルシラン原料を用いて、熱化学気相成長法により Si と C の比が 1 : 1 の高品質なシリコンカーバイド (SiC) 膜の形成を可能とし[1]、Si(111)基板上にエピタキシャル 3C-SiC 層の形成も成功してきた[2]。その中で、SiC 層の形成と、トリスジメチルアミノボラン(TDMAB) とアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いたボロンナイトライド (BN) 層を交互に積層することで、10 nm 程度の SiC を内包する多層膜の形成に成功した。

SiC は代表的な構造として、六方晶系の 4H-SiC、6H-SiC、立方晶系の 3C-SiC があり、そのエネルギーバンドギャップは窒化ガリウム(GaN)の 3.4 eV に近い 4H-SiC の 3.26 eV から 3C-SiC の 2.3 eV で構造によって大きく変化する。そのため、発光特性としては、緑～紫外光が期待できる。しかし SiC は間接遷移型半導体であるため、発光応用に向けては量子ドット化が必要がある。

一般的に量子ドットの自己組織的な成長方法として、Stranski-Krastanov(SK)モードによる 2 次元成長から 3 次元成長への遷移がある。これは基板結晶と成長結晶の格子定数や熱膨張係数に差があると、その格子歪による界面 (歪) エネルギーが成長量の増加とともに増大するために 3 次元の島構造に移行するものである。この状態を保つことで 3 次元成長を維持することができる。多積層においては成長における歪エネルギーの蓄積を解決するために、歪補償法が用いられる。これは、下地層とは異なる格子定数の膜を量子ドット上に堆積させて、歪を補償する方法である。

一方で、自己組織的に SiC 量子ドットを作製報告は少ない。SiC ナノドットに関する国内外の報告は Si(111)基板上にフェロセンを吸着・加熱し、基板についたドットを走査型トンネル顕微鏡で観測する報告[3]、Si/C/Si を多層に積層し、熱処理を施し SiC ナノドットを形成する報告[4]、3C-SiC をエッチングで削り、トップダウンにより、ナノクリスタルを形成しその発光特性が 260 nm から 480 nm の波長である報告とそのドットの表面パッシベーションによる発光効率向上に関する報告[5-6]がある。しかしながら、トップダウンによるナノクリスタルの作製はナノメートルサイズではばらつきが生じやすく、単一波長が得られにくい。また、SiC 膜で Si ドットを内包する論文がある一方で、SiC ナノドットを内包し多層に積層する成長方法に関する報告はない。そのため、ボトムアップによる SiC 量子ドットの形成手法の開発が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究ではビニルシランと TDMAB, NH<sub>3</sub> を用いて多層積層した SiC 量子ドットの形成技術を確認し、その SiC 量子ドットの物性を明らかにする。SiC 量子ドットの物性について理解を深めることは更なる応用を広げる可能性を秘めており、学術的に重要である。

### 3. 研究の方法

図 1 に示す、コールドウォール触媒熱化学気相成長 (Cat-CVD) 法を用いて Si 基板上に SiC/BN 積層構造を作製した。用いたガスは SiC の原料としてはビニルシラン、BN 原料としては TDMAB と NH<sub>3</sub> である。基板温度は 850°C、フィラメント温度

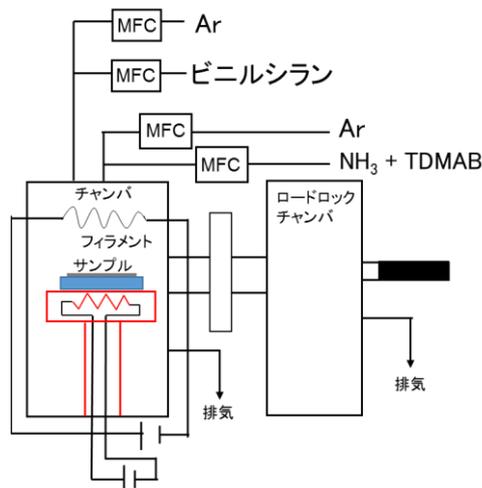


図 1 コールドウォール Cat-CVD 装置概略図

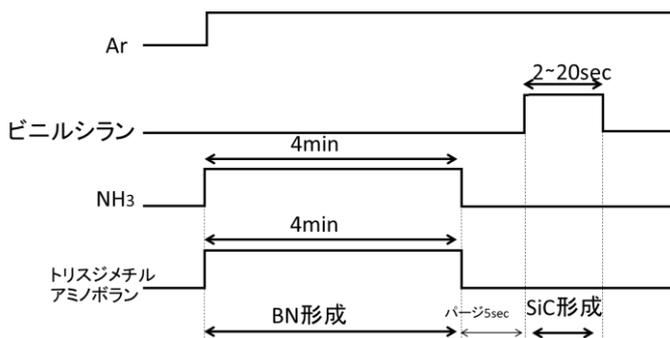


図 2 供給ガスフローチャート

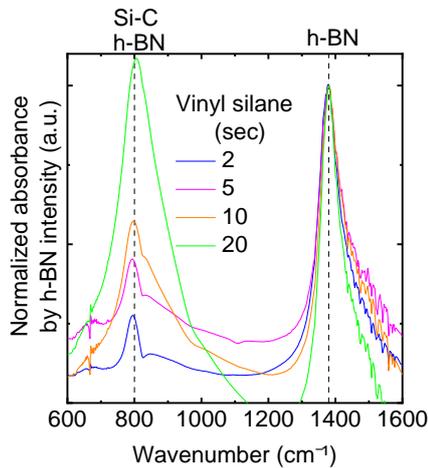


図3 ビニルシラン供給量を変えた試料の FT-IR

は 2000°C に設定した。成長圧力は 1 Torr である。成長は図 2 に示すように希釈ガスの Ar を流しながら、TDMAB と NH<sub>3</sub> を混合し 4 分間流した後、ガスをパージし、その後、ビニルシランを流した。これを 1 サイクル 1 層とし、繰り返し行った。膜の評価については、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、フォトルミネッセンス (PL) 法を用いた。PL 測定では 325 nm の He-Cd レーザを用いた。

#### 4. 研究成果

図 3 にビニルシランの供給量を 10 sccm とし、供給時間を 2 秒から 20 秒まで変えて 10 層積層した試料の FT-IR を示す。BN 積層条件は同じであるため、1380 cm<sup>-1</sup> 付近に現れる h-BN の強度で規格化した。すべての試料で 800 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを観測した。ビニルシランの供給時間を増加させると 800 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが増加することがわかる。供給時間が短いときはブロードなピークにシャープなピークが重なって観測され、供給時間が 20 秒で長くなるとブロードなシングルピークになった。このシャープなピークは供給時間で変化がないため、h-BN のピークであると考えられる。また、ブロードな成分は供給時間が増加すると増加するため、ビニルシランで形成された SiC と考えられる。

図 4 にビニルシラン 2 秒供給したときの AFM 像を示す。表面に粒状の形状が確認できる。そこで、結晶構造を調べるため、XRD を行った。

図 5 にビニルシランの供給時間を変えて 10 層積層した試料の 2θ 測定結果を示す。すべての試料で複数のピークを観測した。横軸は基板の Si(311) で補正した。25° 付近と 42° 付近はすべての試料で同じような強度でピークが観測された。このことから、これらのピークはそれぞれ、h-BN と c-BN と考えられる。35°、38°、61°、72° 付近のピークはビニルシランの流量が増加するに従って顕著になる傾向にある。従って、これらのピークは SiC に由来するピークと考えられる。

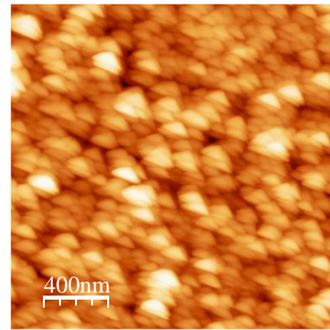


図4 ビニルシラン供給時間

2 秒試料の AFM 像

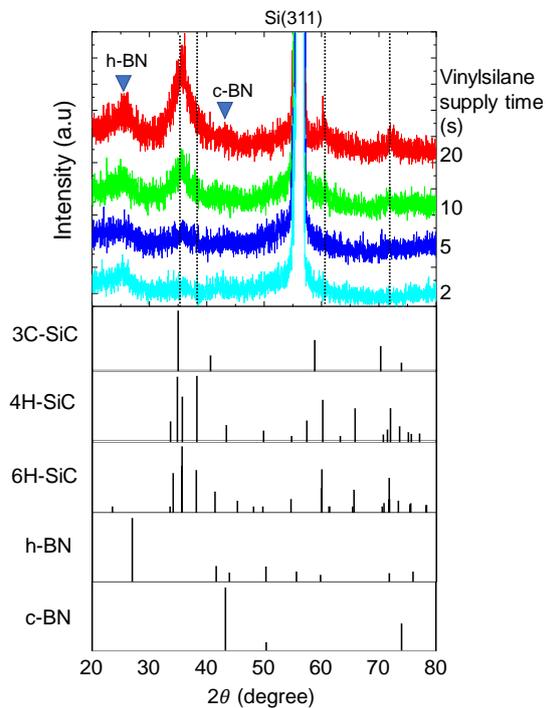


図5 異なるビニルシランの供給時間で 10 層積層した試料の XRD 測定結果

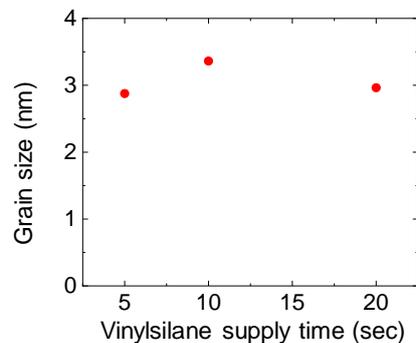


図6 シェラーの式から算出した結晶粒の供給時間依存性

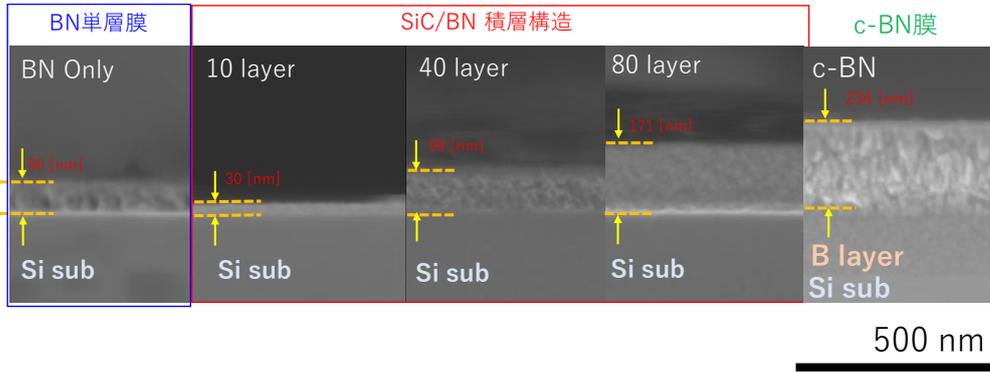


図7 積層数を変えて堆積した膜の断面SEM像およびh-BN膜とc-BN膜

また、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiCの成分が混在している可能性がある。

図6に35°付近のピークの半値幅を使って、次式のシェラーの式を用いて計算した結晶粒径を示す。

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_B}$$

ここで、 $\lambda$ はX線源の波長、 $B$ は半値幅、 $\theta_B$ はブラッグ角、 $t$ は粒径です。ビニルシランの流量を変えても結晶粒径はほとんど変化がないことが分かる。しかしながら、供給量が多いところではSiCの膜になっている可能性がある。そのため、ドットとして内包するために、ビニルシランの流量を2s、2 sccmとし、積層数を変えて変化を観察した。

図7に積層数を変えて堆積した膜の断面SEM像を示す。比較のために、BN薄膜、c-BN薄膜を図示する。BN膜の試料はビニルシランを流さずにTDMABとNH<sub>3</sub>のみで成膜を行った。SiC薄膜はビニルシランのみで形成した。また、c-BNはプラズマCVD法で作製した。積層構造はBN層とSiC層の組み合わせを1層とし成長させた。この試料は層数を増やすことで、膜厚が増加することがわかる。また、BN膜は3次元的な成長をしている一方で、SiC/BN積層は凹凸が少なく、平坦になっているように見える。比較のためにc-BN膜の断面SEM像を載せる。比較として用いた試料の膜厚は234 nmである。また、10から80層の試料の1層ごとの成長膜厚を計算すると、それぞれの試料の1層ごとの膜厚はおおよそ2.5 nmであり、層数によらずほぼ一定である。

図8にSi基板上のビニルシランのみで成長させたSiC膜、TDMABとNH<sub>3</sub>のみで成長させたBN層、積層構造10層、40層、80層のAFM像を示す。比較として、同一スケールのSi基板を図示する。このスケールで観測した場合のSi基板に比べ、いずれの試料も膜の成長によって、RMSが増加していることが分かる。BNのみの試料が一番大きなRMS値を示した。積層試料では積層数の増加でRMSが増加した。SiC薄膜のみでは表面が平坦に見える一方で、積層試料でSiC薄膜よりも粒構造が明確に見えるのは、下地のBN層が3次元的な成長しているからと考えられる。また、40層、80層の試料はBN膜試料より厚みが薄いにも関わらずRMSが小さい。こ

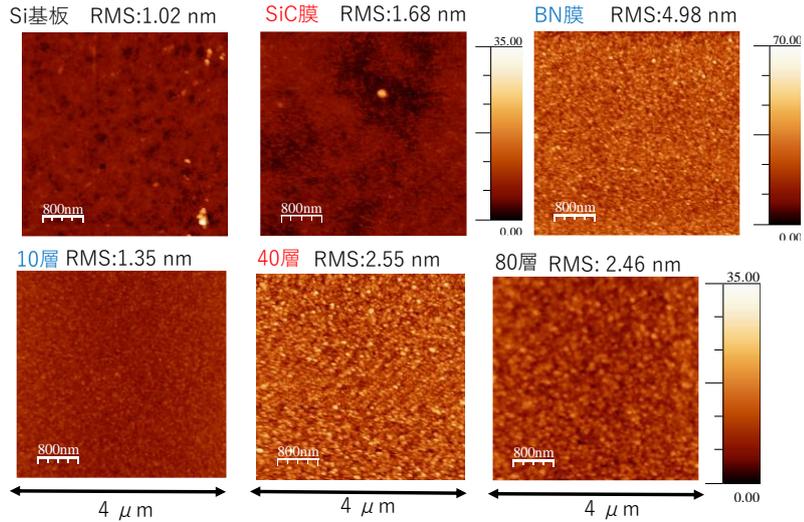


図8 異なる積層数および比較のためのSi基板、SiC膜、h-BN膜のAFM像

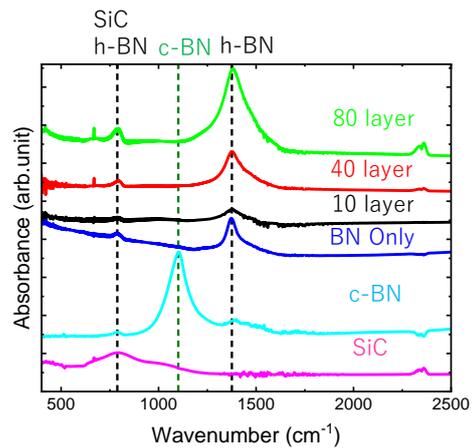


図9 異なる積層数の試料とh-BN、c-BN、SiC膜のFT-IRスペクトル

これは、ビニルシランの供給が平坦化する方向に働いていると考えられる。

図 9 に積層数を変えて作製した SiC/BN 積層構造の FT-IR 波形を示す。この条件では SiC/BN 積層構造から明瞭な SiC 構造は見られない。一方で、BN 膜のみの試料と積層構造の試料の  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のピークを比較すると h-BN のピークが積層構造試料の方がブロードになっていることがわかる。従って、ビニルシラン原料中の Si、C が h-BN 膜に混ざっている可能性がある。

図 10 に積層数を変えて作製した SiC/BN 積層構造の PL 波形を示す。比較のために、BN 薄膜、SiC 薄膜、c-BN 薄膜試料の結果を図示する。ここで、c-BN、SiC 薄膜、BN 薄膜、SiC/BN 積層構造 10 層の試料の強度が小さいため、強度を 10 倍した。SiC 薄膜は  $550\text{ nm}$ 、 $760\text{ nm}$  付近にブロードなピークを観測した。c-BN 薄膜ではスペクトルを 10 倍したにもかかわらずこの測定領域では全く信号がみられなかった。BN 薄膜は  $300\text{ nm}$  以下の短波長側、約  $430\text{ nm}$ 、約  $680\text{ nm}$  にピークを確認した。積層構造では BN 膜によく似た波形を示した。一方で、BN 膜単体の場合は  $430\text{ nm}$  での発光であったが、積層化することで、 $400\text{ nm}$  にブルーシフトし、さらにピークはシャープになった。また、 $680\text{ nm}$  付近のピークも積層化することでシャープになった。図 11 に  $680\text{ nm}$  強度を試料ごとにプロットする。積層数の増加で強度が増加していることがわかる。また、BN 薄膜の厚みは 40 層の試料に近いにも関わらず 10 倍強度が大きくなっていることがわかる。これらのピークは h-BN のバンドギャップを考えると、欠陥準位と考えられる。過去の h-BN の PL 測定結果からも  $380\text{ nm}$  付近や  $700\text{ nm}$  付近のピークが欠陥由来であることが報告されている[7]。特にブルー、UV 領域の発光は不純物に敏感である。従って、ビニルシランを導入したことで、欠陥構造が変化し、 $400\text{ nm}$  付近の欠陥が大きく変化したと考えられる。これらの結果から、ビニルシランの流量が少ない場合には h-BN への不純物導入になっていると考えられる。今回、浅い準位については確認できていないが、この方法によって h-BN へ不純物導入できる可能性を示唆している。

これらの結果から、SiC の原料としてはビニルシラン、BN 原料としては TDMAB と  $\text{NH}_3$  を用いて、Si 基板上に SiC/BN 積層構造を Cat-CVD を用いて作製した。BN の構造は h-BN 構造が支配的である。ビニルシランの流量が十分な時には XRD の結果から、10 層積層構造において、約  $3\text{ nm}$  の SiC の結晶粒が観測された。一方で、ビニルシランの流量が少量の時には SiC は顕著に観測されないが、AFM から表面形状、FT-IR から h-BN のピークに変化がみられた。PL 測定結果から、ビニルシランを導入することで、 $380\text{ nm}$  付近、 $680\text{ nm}$  付近の発光強度が増加した。この積層構造作製手法はドットの形成やドーピングとして有用である。

#### <引用文献>

- [1] T. Doi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 01AE08 (2018).
- [2] T. Doi *et al*, ECS Trans. **98** 169 (2020).
- [3] K. Kametani *et al*, Thin Solid Films **467** 50-53 (2004).
- [4] C-K. Chung *et al.*, Nanotechnology, **17** 3129 (2006).
- [5] J. Zhu *et al.*, Nanotechnology, **18** 365603 (2007).
- [6] B. Xiao *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 123110 (2012).
- [7] GCiampalini *et al*, 2DMater. **9** 035018 (2022).

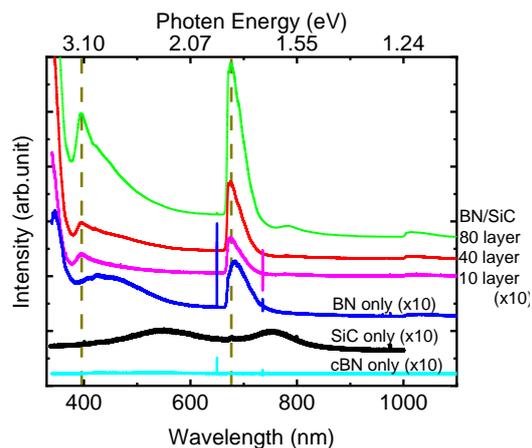


図 10 積層数を変えて作製した SiC/BN 積層構造および SiC 膜、h-BN 膜、c-BN 膜の PL スペクトル

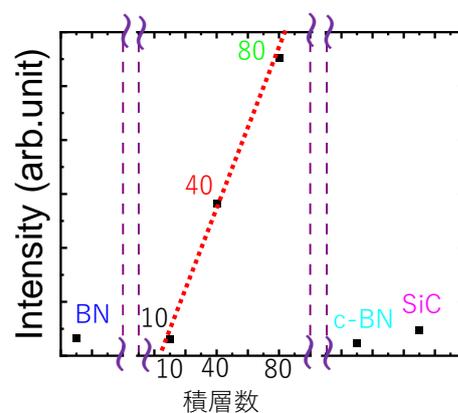


図 11  $680\text{ nm}$  付近の PL 発光強度の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takuhiro Hasegawa, Kouki Ono, Yuuki Tsuchiizu, Sigeo Yasuhara and Wakana Takeuchi
2. 発表標題 Growth of SiC Thin Films on Various Metal Substrates by Thermal Chemical Vapor
3. 学会等名 ISPlasma2023/IC-PLANTS2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	五島 敬史郎  (Goshima Keishiro)  (00550146)	愛知工業大学・工学部・教授   (33903)	
研究分担者	岩田 博之  (Iwata Hiroyuki)  (20261034)	愛知工業大学・工学部・教授   (33903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------