

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 6 日現在

機関番号：14501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886008

研究課題名(和文)共ドーブシリコンナノ結晶を用いた単電子デバイスの研究

研究課題名(英文)Single-electron devices based on codoped silicon nanocrystals

研究代表者

加納 伸也(Kano, Shinya)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20734198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：無機物のみで構成された共ドーブシリコンナノ結晶を単電子島とした単電子素子を形成することが、本研究の目的である。自己組織化単分子膜を介して、平均粒子径が7 nmの共ドーブシリコンナノ結晶と金ナノギャップ電極を組み合わせ、単電子トランジスタを作製した。作製した素子は、9 Kにおいてクーロンダイヤモンド特性を示した。クーロンダイヤモンド特性から複数のナノ結晶が電気伝導に寄与していることが示唆される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to fabricate single-electron devices by bottom-up processes using all-inorganic co-doped silicon nanocrystals. Fabricated single-electron transistor consists of co-doped silicon nanocrystals (diameter: 7 nm), Au nanogap electrodes, and self-assembled monolayers. The single-electron transistor shows Coulomb diamonds in a stability diagram at a temperature of 9 K. This result indicates that multiple co-doped silicon nanocrystals are involved in a current transport of the device.

研究分野：ナノデバイス

キーワード：単電子トランジスタ シリコンナノ結晶 ボトムアップ ナノギャップ クーロンブロッケード

1. 研究開始当初の背景

単電子の静電反発作用に起因するクーロンブロッケード現象を利用して動作する単電子素子は、単一の電子まで検知が可能な高感度電荷センサー、電流の大きさを規定する電流標準器、再構成可能な単一論理素子としての利用が期待されている。単電子素子を構築するには、系の付加エネルギー E_a が、環境の熱揺らぎよりも十分大きくなるように設計しなければならない。

$$E_a \gg k_B T \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度である。一方、系の付加エネルギーは、系の帯電エネルギー E_c と、一定の電荷数を保持する単電子島の有する量子化準位の間隔 ΔE の和で表される。

$$E_a = E_c + \Delta E \quad (2)$$

単電子島を電子 1 つ分帯電させるのに必要なエネルギーを E_c とすると、次のように書ける。

$$E_c = \frac{e}{2C_\Sigma} \quad (3)$$

ここで e は素電荷、 C_Σ は単電子島からみた系全体の静電容量である。系全体の静電容量は、一般に単電子島が大きくなるにつれて増大することから、単電子素子の動作温度は単電子島のサイズで主に決定されている。

単電子島は従来、電子ビームリソグラフィ法やフォトリソグラフィ法といったトップダウン手法を利用し、引き出し電極と同時に基板を加工し作製されることが多かった。しかしながら、室温下でクーロンブロッケード現象を観察するためには、単電子島の大きさを数 nm オーダーまで縮小する必要がある。一般的なリソグラフィ法では、数 nm オーダーの基板加工は難しいため、この手法を用いた場合は複数ドットを直列につなぐ、酸化プロセスによりドットサイズを小さくする、といった工夫が室温動作する単電子素子形成に必要となってくる。

一方、数 nm オーダーの単電子島の候補として、ナノスケールでサイズが制御されたナノ結晶が挙げられる。金属ナノ結晶や半導体ナノ結晶は、化学プロセスを利用することで、粒径をシングル nm オーダーで制御が可能である。これまでに金属ナノ結晶や半導体ナノ結晶を単電子島として利用し、ナノサイズの電極間に挟み込んで単電子素子を組み上げるという研究が行われてきた。その中で、化学合成した金ナノ結晶と、自己組織化機能により電子素子を組み上げるボトムアップ手法を組み合わせると、効率的な単電子素子の形成と再現性の高い素子特性が得られることがわかってきている。

現在の半導体産業を支えているシリコンをナノ結晶とする研究が今盛んに行われている。これまでに、ホウ素とリンを同時にシリコン中に高濃度にドーピングし熱処理することで、シリコンナノ結晶コロイド溶液が形成できることがわかっている。一般にナノ結晶コロイド溶液は、ナノ結晶の凝集を防ぐために表面に有機分子での保護が必要である。しかし、本手法で形成されたシリコンナノ結晶は、ホウ素とリンが高濃度に析出した表面層（シェル層）が、シリコンナノ結晶部（コア層）を保護しており、完全に無機物のみでコロイド状のシリコンナノ結晶（共ドーピングシリコンナノ結晶）が形成できる。

このシリコンナノ結晶を、これまでに単電子素子で使われてきた金ナノ結晶と比較すると、以下の 2 点が利点として挙げられる。

1. シリコンナノ結晶では、有する量子化準位の間隔 ΔE が金ナノ結晶よりも数桁大きい。金ナノ結晶を単電子島として利用する場合、大きさが 5 nm 以上の領域では、 ΔE は数 meV と非常に小さくなるが、シリコンナノ結晶の場合には $E_c \sim \Delta E$ となる程度にまで大きくなると予想される。より高温での単電子素子動作が実現できる。

2. 鎖長の長い有機分子が保護基として使用されていないことから、シリコンナノ結晶と引き出し電極の間における接触抵抗が低減できる。従来保護基として利用されているアルカンチオール分子は、トンネルバリアとして働くことが多く報告されている。シェル層の厚みは、1 nm 程度とこれまでの研究で推察されている。トンネル抵抗を低減することで、信号雑音比の大きな電流変調が得られる。上記の利点から、この共ドーピングシリコンナノ結晶コロイドを用いることで、再現性の良い室温で動作する単電子素子の形成が可能であると着想し、本研究の実施に至った。

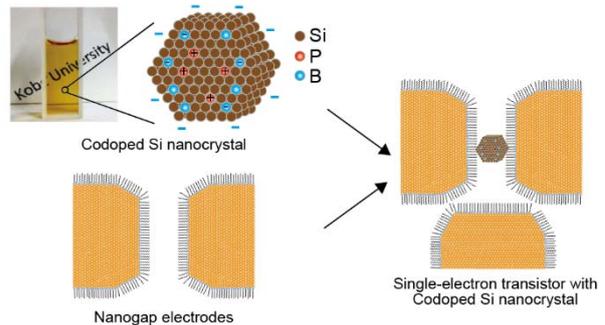


図1 共ドーピングシリコンナノ結晶を用いた単電子トランジスタの模式図

2. 研究の目的

完全に無機物のみで構成された共ドーピングシリコンナノ結晶を単電子島として、ボトムアップ的に室温動作する単電子素子を形成することが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

金ナノギャップ電極に、共ドープシリコンナノ結晶を吸着させることで、単電子素子の試作を行った。模式図を図1に示した。スパッタリング法により形成したSi, P, B, Oからなるアモルファス膜を熱処理することにより、共ドープシリコンナノ結晶を膜中に成長させた。その後、膜をフッ化水素酸でエッチングして、メタノール溶液中にナノ結晶を取り出した。図2左に、コロイド状のシリコンナノ結晶溶液の写真を示した。凝集物のない透明な溶液が得られている。これは溶液中でナノ結晶が均一に分散していることを示唆している。これまでの研究で、このナノ結晶は表面電位が負となり、コロイド溶液中で均一に分散していることがわかっている。図2右に、上記手順で作製された共ドープシリコンナノ結晶の透過型電子顕微鏡像を示した。透過型電子顕微鏡観察により、ナノ結晶の平均粒子径は7 nm となっていることがわかった。

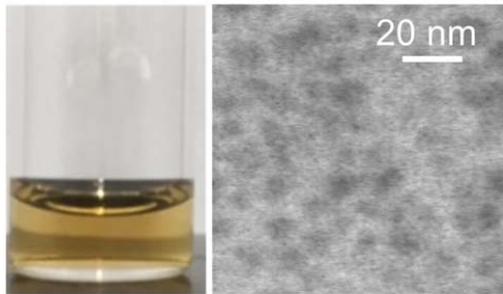


図2 (左) 共ドープシリコンナノ結晶コロイド溶液 (右) ナノ結晶の透過型電子顕微鏡像

金ナノギャップ電極は、電子ビームリソグラフィ法と金属蒸着により、熱酸化膜付Siウエハー上に形成した。直径7 nm程度のナノ粒子が架橋できるギャップ間隔を有するよう、リソグラフィを行った。その後、電気測定用のコンタクトパッドをフォトリソグラフィと金属蒸着により形成した。作製した金ナノギャップ電極の走査型電子顕微鏡像を図3に示した。

単電子素子の形成には、自己組織化単分子膜を使い自発的に素子を組み上げた。シリコンナノ結晶をクーロン相互作用により自発的に金電極上へ吸着させるため、酸溶液中でアミノ基の電離により正に帯電する、6-アミノ-1-ヘキサチオール(同仁化学研究所製)を使用した。6-アミノ-1-ヘキサチオールを金ナノギャップ電極上に展開した後、シリコンナノ結晶コロイド溶液に浸漬させる。作製した素子は9 K下で電流電圧測定を行った。

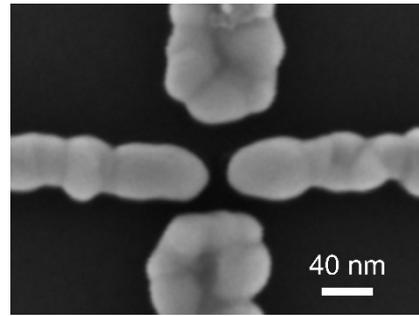


図3 金ナノギャップ電極の走査型電子顕微鏡像

4. 研究成果

図4に作製した素子の電気伝導測定結果を示した。縦軸がドレイン電圧 V_D 、横軸がゲート電圧 V_{G1} である。測定した素子では、9 K下において明瞭なクーロンダイヤモンド特性が観察された。このことから、共ドープシリコンナノ結晶を用いた単電子素子形成に成功したことがわかる。一方、クーロンダイヤモンドの形状が複雑であることから、複数の共ドープシリコンナノ結晶が金ナノギャップ電極間に導入され、単電子島として働いていることが示唆される。

粒子径が7 nmのシリコンナノ結晶を用いた本単電子素子は、室温動作までは達成できていない。今後の展望としては、粒子径がより小さい共ドープシリコンナノ結晶を用いて、より付加エネルギーが大きい単電子素子を構築し、室温動作させることを試みる。共ドープシリコンナノ結晶は、熱処理温度によって粒子径が1 nmから12 nmの間でコントロールできる。最近、共ドープシリコンナノ結晶の最高占有準位(HOMO)と最低非占有準位(LUMO)の間隔が、粒径で制御できることが実験的に明らかとなった。[雑誌論文1]この実験結果を基に、共ドープシリコンナノ結晶の単電子素子応用を模索する。

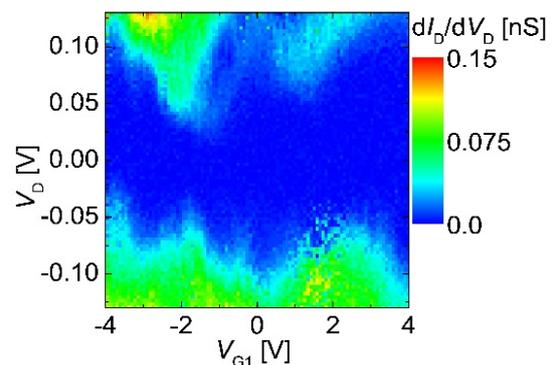


図4 作製した素子の9 Kにおける電気伝導特性 (V_D :ドレイン電圧、 V_{G1} :ゲート電圧)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. Yusuke Hori, Shinya Kano, Hiroshi Sugimoto, Kenji Imakita, and Minoru Fujii, "Size-Dependence of Acceptor and Donor Levels of Boron and Phosphorus Codoped Colloidal Silicon Nanocrystals" Nano Letters, 査読有, 16, pp 2615-2620 (2016).
2. Masato Sasaki, Shinya Kano, Hiroshi Sugimoto, Kenji Imakita, Minoru Fujii, "Surface Structure and Current Transport Property of Boron and Phosphorus Co-Doped Silicon Nanocrystals" The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 120, pp 195-200 (2016).

[学会発表] (計9件)

1. 菅野天, 多田康洋, 加納伸也, 杉本泰, 今北健二, 藤井稔, "有機分子修飾した水分散性シリコンナノ結晶の光学特性" 第63回応用物理学会春季学術講演会, 22a-S423-5, 2016年3月22日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
2. 東川泰大, 東康男, 真島豊, 加納伸也, 藤井稔, "B, P同時ドーピングSiナノ結晶におけるクーロンブロッケードの観察" 第63回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A12-10, 2016年3月21日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
3. 多田康洋, 菅野天, 加納伸也, 杉本泰, 今北健二, 藤井稔, "AllylamineによるP, B同時ドーピングSiナノ結晶の表面修飾" 第63回応用物理学会春季学術講演会, 19a-W834-1, 2016年3月19日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
4. 堀祐輔, 加納伸也, 杉本泰, 今北健二, 藤井稔, "B, P同時ドーピングシリコンナノ結晶のエネルギー準位構造 (II)" 第63回応用物理学会春季学術講演会, 19a-W834-2, 2016年3月19日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
5. 堀祐輔, 加納伸也, 杉本泰, 今北健二, 藤井稔, "B, P同時ドーピングシリコンナノ結晶のエネルギー準位構造" 神戸大学研究基盤センター「若手フロンティア研究会2015」, 2015年12月25日, 神戸大学(兵庫).
6. 佐々木誠仁, 杉本泰, 加納伸也, 今北健二, 藤井稔, "シリコンナノ結晶塗布薄膜の光電流特性" 神戸大学研究基盤センター「若手フロンティア研究会2015」, 2015年12月25日, 神戸大学(兵庫).
7. 佐々木誠仁, 杉本泰, 加納伸也, 今北健二, 藤井稔, "シリコンナノ結晶塗布薄膜の光電流特性" 第26回光物性研究会, 2015年12月11日, 神戸大学(兵庫).

8. 堀祐輔, 菅野天, 杉本泰, 加納伸也, 今北健二, 藤井稔, "B, P同時ドーピングシリコンナノ結晶のエネルギー準位構造 (I)" 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-2q-10, 2015年9月14日, 名古屋国際会議場(愛知).
9. 佐々木誠仁, 杉本泰, 加納伸也, 今北健二, 藤井稔, "シリコンナノ結晶コロイド塗布薄膜の形成と評価(II)" 第62回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A20-12, 2015年3月12日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川) .

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 気体分子成分検出装置、検出方法および検出装置の作製方法

発明者: 加納伸也、藤井稔、佐々木誠仁

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2015-160825

出願年月日: 2015年8月18日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ:

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~fujii1/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加納伸也 (Kano, Shinya)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20734198