

令和元年6月21日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18877

研究課題名(和文)価電子制御シリコン量子ドットのドット間結合制御による熱起電力創出

研究課題名(英文) Formation of Valency Controlled Multiple Stacked Si Quantum Dots Structure and Its Application to Functional Devices

研究代表者

牧原 克典(Makihara, Katsunori)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90553561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：n-Si(100)基板上に高密度形成したSi量子ドット6層集積構造において、Au極薄上部電極形成後、硬X線光電子分光を用いて、電圧印加時のSi量子ドット多重集積構造における電界分布を調べた結果、Si酸化膜成分およびSi基板とSi量子ドットに起因するSi-Si結合成分は、電圧印加の増加に伴い低エネルギー側へシフトし、半値幅が増大することに加え、Si-Si成分が非対称なスペクトル形状になることが分かった。また、得られたスペクトルは、印加電圧-6VではSi量子ドット6層およびSi基板の7成分で分離することができ、隣接する成分間のシフト量は、上層のドットほど増加することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでに申請者が独自考案してきたプロセス技術を先鋭化させ、均一サイズのSi量子ドットを高密度形成するとともに、注入電子の量子準位間における熱励起ポンピングを促進させるでSi-ULSIで発生する熱を高効率で電力に変換するSi系熱電変換材料を新たに創出することを意図した、これまでに実施・報告例のない研究である。本研究によって得られた成果は、これまでSi-ULSIで未利用であった廃熱を活用する新規デバイス開発に繋がると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Six-fold stacked Si quantum dots (Si-QDs) structures with ultrathin SiO₂ interlayers were formed on ultrathin SiO₂ layer/n-Si substrates by low pressure chemical vapor deposition using a SiH₄ gas and their vertical electric potential distributions were evaluated by using hard X-ray photoelectron spectroscopy under DC bias application to the semitransparent electrodes formed on the stacked Si-QDs structure. The Si1s photoelectron spectra due to Si-Si bonding units can be deconvoluted into seven components corresponding to the six Si-QDs layers and Si substrate. Obviously, the energy shift between components for two adjacent dots layers becomes larger toward the upper side of the stacked dots structure. This result indicates that electric field concentrates on the upper side and is consistent with the proposed model that can explain ballistic electron emission characteristics from multiple stacked Si-QDs structures.

研究分野：半導体工学

キーワード：Si量子ドット

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路 (IC) の基本素子である金属 絶縁膜 半導体電界効果トランジスタ (MISFET) の技術開発は、「スケーリング (比例縮小) 則」を基本原理として素子の微細化を進め、超大規模集積回路 (ULSI) の高性能化と高集積化を同時に達成してきた。つまり、シリコンを基本元素とする Si-MISFET を微細化し、スケーリングメリットを追求することで回路の大規模・高速化を推進し、絶え間なく社会の IC 技術に対するニーズを生み出してきている。しかし、微細化により素子の高集積化・高性能化を図ることから、多くのトランジスタを並列動作させるため IC チップが発熱し、ULSI にはファンでの冷却が必要不可欠となっている。今後爆発的に増大する情報・通信に対応して、さらなる微細化・高集積化が進めば、IC チップでの発熱量が無視できなくなる。今後、ULSI での発熱 (熱エネルギー) を Si-MISFET の動力に活用することができれば、究極の節電が実現できる。熱エネルギーを電力に変換する熱電素子は、Bi、Pb、Te、Sb 等重金属をベースにした縮退半導体を用い、高いゼーベック係数が実現されているが、これらの材料系はプロセスやサイズの観点から、Si-ULSI に組み込むことが困難である。また、極最近、Si (あるいは Ge) ナノ構造を用いることで、バルク Si に比べ、フォノン伝導の抑制による熱伝導率の大幅な低減に起因して、高い熱電変換効率が可能であると報告されているが、ナノ構造のサイズおよび面で位置が制御されていないとともに、ナノ構造粒界での電荷トラップによる電流レベルの低減が、熱電変換効率向上の妨げになっている。Si 系量子ドットを活性層に用いて、IC チップ内で発生する熱から微小電気エネルギーを創出することができれば、飛躍的な進歩を遂げているシリコン ULSI 技術をベースに、低電圧 (1V 程度) で駆動できる Si 系量子ドットトランジスタやフローティングメモリデバイスおよび Si 系発光デバイスを組み合わせ、将来の少数電子・少数光子を使った大規模な高度情報処理の超消費電力化あるいは自己発電 ULSI システムへと発展する可能性が高い。

本研究では、申請者の Si 系量子ドットの自己組織化形成に関する実績・経験を踏まえて、サイズ制御により量子準位を精密制御するとともに、不純物元素の導入により価電子制御した Si 系量子ドットを自己整合的に高密度・規則配列した三次元集積構造を形成する。

2. 研究の目的

本研究では、サイズ制御したシリコン (Si) 量子ドットを三次元に高密度・近接規則配列するためのプロセス技術を構築し、ドット間の結合状態・強度を制御することで、多重連結によって生じる電子相関現象と機能を実験的に探索する。具体的には、ドットサイズあるいはドット間隔を段階的に変化することで、チャープあるいはグレーデッド変調した内部ポテンシャルを実現し、三次元規則配列 Si 系量子ドット構造内のキャリア輸送やダイナミクスを精査することで、無秩序単純立体集積構造にはみられない電子相関機能を明らかにする。これにより、隣接 Si 量子ドットにおける量子準位間の熱励起ポンピングを原理とする高効率熱電変換を実現する。

3. 研究の方法

n-Si(100)基板を RCA 洗浄後、850°C、10%O₂ 中で膜厚~2.5nm の酸化膜を形成し、希釈 HF 処理により、反応活性サイトとなる表面 OH 結合を形成した。その後、SiH₄-LPCVD により高密度の Si ドット (面密度: ~10¹¹cm⁻²) を自己組織化形成し、850°C、O₂ 雰囲気中でドット表面を酸化した。この希釈 HF 処理からドット表面酸化までのプロセスを 6 回繰り返すことで、6 層の Si ドット多重集積構造を形成した。最後に、上部電極として極薄 Pt 層 (~20nm) を、基板裏面に Al コンタクト層を真空蒸着した。電界分布を評価するための光電子スペクトルは、Spring-8 BL47XU を使用して HAXPES (励起エネルギー: 7940eV) で測定した。

4. 研究成果

Si1s 内殻光電子スペクトルにおいて、Si 酸化膜 (Si-O 結合) 成分および Si 基板と Si 量子ドットに起因する Si-Si 結合成分は、電圧印加の増加に伴い低エネルギー側へシフトし、半値幅が増大することに加え、Si-Si 成分が非対称なスペクトル形状になる (Fig. 1)。この結果は、基板および各ドット層に不均一に電界が印加され、各ドット層からの信号が重畳した結果として解釈できる。得られたスペクトルは、Si1s 信号の光電子脱出深さ~11nm、各膜厚 (上部 Pt 電極、Si 量子ドットの平均高さ、層間絶縁膜) より求めた信号強度の深さ方向に対する減衰率を考慮し、半値幅を一定とすると、印加電圧 -6V では、Si 量子ドット 6 層および Si 基板の 7 成分 (Comp. 1: ~1837.13 eV, Comp. 2: ~1836.23eV, Comp. 3: ~1835.63eV, Comp. 4: ~1835.38eV, Comp. 5: ~1835.18eV, Comp. 6: ~1834.98eV, Comp. 7: ~1834.83eV) で分離することができ (Fig. 2)、隣

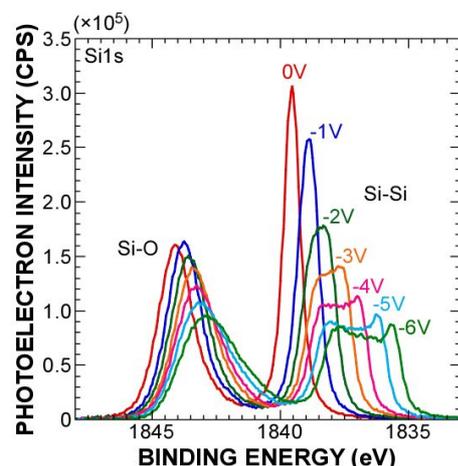


Fig. 1 Si1s spectra from a 6-fold stack Si-QDs structure under different bias conditions.

接する成分間のシフト量は、Fig. 2 中に示すように上層のドットほど増加する。この結果は、上層になるほど電界集中していることを示す。また、異なる印加電圧においても同様に波形分離した結果、上層ドットへの電界集中が認められ、印加電圧の増大に伴いより電界が集中することが明らかになった (Inset in Fig. 2)。これらの結果は、Si 量子ドット 6 層積層構造では、上層 Si 量子ドットに電界集中することで弾道電子が放出されるとしたモデルと矛盾しない。

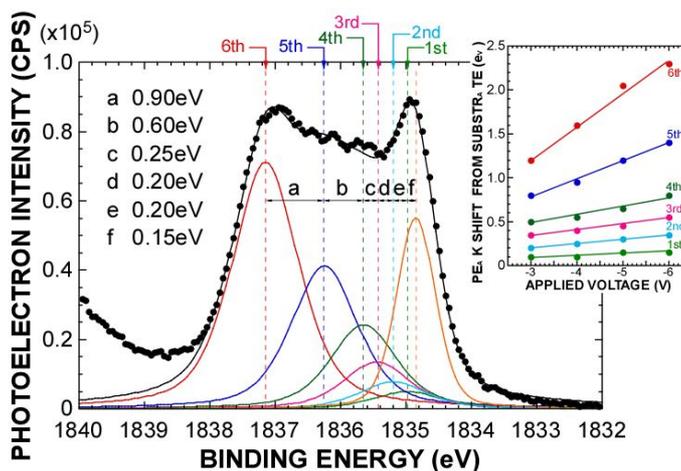


Fig. 2 Si1s spectrum from 6-fold stack Si-QDs/SiO₂ matrix taken at an applied bias of 6V. Deconvoluted spectra are also shown. Bias dependence of peak shift at each Si-QDs layer as a function of applied bias is also shown in the inset.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Y. Futamura, Y. Nakashima, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara and S. Miyazaki, Evaluation of the potential distribution in a multiple stacked Si quantum dots structure by hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 SAAE01(2018); <https://doi.org/10.7567/1347-4065/aaeb38>, 査読有

〔学会発表〕(計 11 件)

1. Y. Futamura, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Characterization of Electron Field Emission from Multiple-Stacked Ge Core Si-QDs, 12th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, P-06 (Dec. 6-7, 2018, Sendai, Japan)
2. Y. Futamura, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Characterization of Electron Field Emission from Multiple-Stacking Si Quantum Dots with Ge Core, 2018 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD 2018), (Kitakyushu, Japan, July 2-4, 2018), B8-3.
3. Y. Nakashima, K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, and S. Miyazaki, Operand Study of Multiple Stacked Si Quantum Dots by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, 10th Anniversary International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2018)/11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2018), 05pE120 (Meiyo University, Nagoya, Japan, March 4-8, 2018).
4. Y. Futamura, Y. Nakashima, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Evaluation of Potential Distribution in Multiply-Stacked Si Quantum Dots Structure by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, 11th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, P-08 (Feb. 23-24, 2018, Sendai, Japan)
5. [Invited] S. Miyazaki, K. Yamada, Y. Nakashima, K. Makihara, A. Ohta, and M. Ikeda, Fabrication of Multiple Stack Si/Ge Quantum Dots for Light/Electron Emission Devices, The 1st International Semiconductor Conference for Global Challenges, (Nanjing, China, July 2017).
6. Y. Nakashima, D. Takeuchi, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Evaluation of

Potential Distribution in Multiple Stacked Si Quantum Dots Structure by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, The 10th International Conference on Silicon Epitaxy and heterostructures, (Coventry, UK, 14 -19th May 2017).

7. 二村湧斗、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一, Ge コア Si 量子ドット/Si 量子ドット多重連結構造からの電界電子放出特性および電子放出エネルギー評価, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-W934-6 (於 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2019 年 3 月 9 日-12 日)
8. 竹本竜也, 二村湧斗、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一, Si 量子ドット多重連結構造からの電界電子放出特性 - 積層数依存性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-PB1-1 (於 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2019 年 3 月 9 日-12 日)
9. [招待講演] 牧原克典、宮崎誠一, Si-Ge ナノ構造制御で展開する電子デバイス開発, 2018 年日本表面真空学会中部支部研究会 (於 静岡大学, 2018 年 11 月 30 日)
10. 二村湧斗、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一, 「Ge コア Si 量子ドット/Si 量子ドット多重集積構造からの電界電子放出」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-135-5 (於 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 18 日-21 日)
11. [招待講演] 牧原克典、宮崎誠一, ナノ構造制御で展開する電子デバイス開発と機能進化・高度化への挑戦, 第 3 回ニューフロンティアリサーチワークショップ (於 岐阜大学, 2018 年 6 月 8 日)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。