

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21246053

研究課題名（和文）

Ge-Si系量子ドットの自己整合複合集積による物性制御とエレクトロルミネッセンス

研究課題名（英文）

Control of Electronic Properties of One-Dimensionally Self-Aligned Si-Ge based Quantum Dots and Its Electroluminescence

研究代表者

宮崎 誠一 (MIYAZAKI SEIICHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70190759

研究成果の概要（和文）：熱 SiO₂ 膜上の Si 量子ドット上に Ge を選択成長させ、酸化・高温熱処理を施した後、SiH₄-LPCVD を行うことによって、自己整合的に一次元連結した量子ドット構造を形成できた。さらに、連結ドットを超高密度形成($\sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$)することで、半透明 Au ゲートダイオード構造において、高効率キャリア注入が実現でき、電流密度 $\sim 0.15 \text{A/cm}^2$ において EL 強度をドット密度 $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の場合と比べて ~ 425 倍増大することが分かった。また、p-Si(100)上に形成したダイオード構造では、その閾値電圧は、n型基板上に形成した場合に比べ、Au と基板の仕事関数差を反映して $\sim 0.8 \text{V}$ 増加し、EL 積分強度の印加電圧および投入電力依存性を調べた結果、基板側ドット内に効果的に正孔保持が起こることに起因して、長波長側($\sim 1140 \text{nm}$)で強い依存性を示すことが分かった。

研究成果の概要（英文）：Self-aligned Si-based quantum dots (Si-QDs) have been successfully fabricated on ultrathin SiO₂ by controlling low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using pure SiH₄ and/or Si₂H₆, selective Ge LPCVD from 5% GeH₄ diluted with He, thermal oxidation of the dots and subsequent thermal desorption of Ge oxide. In semitransparent Au-gate diodes with self-aligned dots so-prepared, when carriers were injected to the self-aligned Si-QDs from the n-Si(100) substrate for electrons and from the Au top electrode for holes, electroluminescence (EL) in the near-infrared region at room temperature becomes observable with an increase in current at positive biases over a threshold voltage as low as $\sim 1.2 \text{V}$ at the Au top electrode. Note that, in the case of an areal dot density of $\sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$, the EL threshold voltage was reduced down to $\sim 60\%$ of that of $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ and emission intensity was enhanced markedly by a factor of ~ 425 in comparison with the case of $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ under the same current density. This is clear evidence of not only an increase in radiative recombination rate in the self-aligned structure but also an improvement of recombination efficiency due to a decrease in current leakage with increasing dot density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
総計	35,400,000	10,620,000	46,020,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：Si量子ドット，一次元連結，エレクトロルミネッセンス，LPCVD

1. 研究開始当初の背景

Ge-Si系量子ドットを活性層に用いて、室

温・低電圧 (1V 程度) で駆動できる極薄の高効率・高速 EL デバイスが実現できれば、飛躍的な進歩を遂げているシリコン ULSI 技術をベースに 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を組み合わせて、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へと発展する可能性が高い。

2. 研究の目的

IV 族半導体量子ドットを自己整合集積することができるプロセス技術を確立することで、申請者らがこれまでに研究してきたコア/シェル構造を導入したゲルマニウム-シリコン系量子ドットやイオン化不純物を添加した Si 系量子ドットが一次元 (縦積み) 連結したハイブリッド量子ドット系を新たに創成し、結合ドット系固有の電子物性やこれに付随する新規機能を実験的に明らかにすることを第一の目標・目的とする。さらに、このハイブリッド量子ドット系におけるキャリアダイナミクスを精査し、高効率キャリア注入とキャリア閉じ込めを両立できるセルフアライン集積構造において、高輝度エレクトロルミネッセンス (EL) の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、提案するハイブリッド量子ドット系において、キャリア移動および再結合過程を制御する手法を実験的に探求する。具体的には、以下の4項目に力点を置いて、研究を推進した。

- (1) 自己整合一次元連結 Si 系量子ドットの形成
- (2) 高密度自己整合集積した Si 系量子ドットのエレクトロルミネッセンス
- (3) 3.AFM/KFM による一次元連結・高密度 Si 系量子ドットの帯電状態の経時変化計測
- (4) 一次元縦積み連結 Si 系量子ドットの室温共鳴トンネル伝導

4. 研究成果

(1)自己整合一次元連結Si系量子ドットの形成
n-Si(100) 基板上に 1000°C、2%O₂ で膜厚 ~4.2nmのSiO₂を形成した後、希釈HF処理を行った後、SiH₄ガスのLPCVD(580°C)によりSi量子ドットを自己組織的に形成した。その後、GeH₄-LPCVD(410°C)によりSi量子ドット上にGeを選択成長した後、大気圧で熱酸化した。引き続き、高温真空熱処理により、Si量子ドットの核形成サイトとなるSi熱酸化膜表面のOH基およびGe表面酸化層の熱脱離を行った。その後、再度SiH₄-LPCVD(580°C)を行った。いずれのプロセスも、同一チャンバ内において真空一貫で行った。

各工程における表面形状像をFig.1に示す。第一段階目のSiH₄-LPCVD後(a)では、面密度

~1.0×10¹¹cm⁻²、平均ドット高さ~6nmのSi量子ドットの形成が認められる(a')。その後のGeH₄-LPCVD(b)さらに熱酸化後(c)では、面密度が変化することなく、個々のドット高さが各々~2および~3nm増大し、熱酸化後においてはドット直径が初期のSi量子ドットに比べて~2-3倍膨張していることから、熱酸化後ではSi量子ドット上に選択成長したGeと共にドット側面の酸化が進行していると考えられる(c')。また、酸化過程時にGe酸化物が熱脱離していることも高分解能XPSにより確認している。引き続き、高温真空アニールした後(d)では、ドット高さは~10nmに減少するが、面密度およびドット直径に変化は認められなかった。これは、Ge酸化物が完全に熱脱離した結果で解釈でき(d')、その後再度SiH₄-LPCVDを行った後の表面形状像においては(e)、ドットの面密度および直径を保ったままドット高さが~2nm増大することから、ドット上へのSiの選択成長(e')が示唆され、一次元に縦積み連結したSi量子ドット構造の実現を示している。

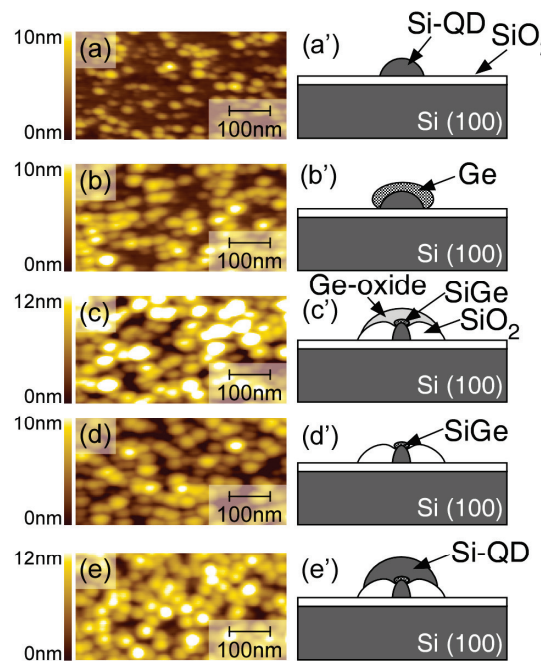


Fig. 1 AFM images ((a) – (e)) taken after each process step as indicated in Fig 1 and corresponding schematic illustrations ((a') – (e')). Typical AFM images of pre-grown Si-QDs ((a) and (a')), subsequent Ge deposition ((b) and (b')), after oxidation at 600 °C ((c) and (c')), after annealing at 1000 °C under vacuum condition ((d) and (d')) and subsequent Si-QDs formation ((e) and (e')).

(2)高密度自己整合集積したSi系量子ドットのエレクトロルミネッセンス

SiO₂上に高密度形成したSi量子ドット(面密

度: $\sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 、ドット高さ: $\sim 2.0 \text{nm}$) 上に GeH_4 -LPCVDによりGeを選択成長した後 (a, a') および熱酸化後 (b, b') の表面形状像および模式図を Fig. 2 に示す。 GeH_4 -LPCVD後では、面密度が変化することなく個々のドット高さが僅かながら増大するが、熱酸化後においてはドットの形状が完全に消失する。これは、ドット表面の熱酸化に伴う体積膨張によって隣接するドット間がシリコン酸化物で充填され量子ドットが埋め込まれた結果と考えられる (b')。実際に、この表面熱酸化後の高温真空アニールによって、ドット表面に形成されるGe酸化物を熱脱離させた場合にも、表面形状像に顕著な変化は認められなかった。Ge酸化物の熱脱離後に引き続いて、 SiH_4 -LPCVDによりSi量子ドットを自己整合的に縦積み形成した。形成した一次元連結ドット構造を発光層とした半透明Au電極のダイオード構造において、Au電極とn-Si(100)基板の仕事関数差を

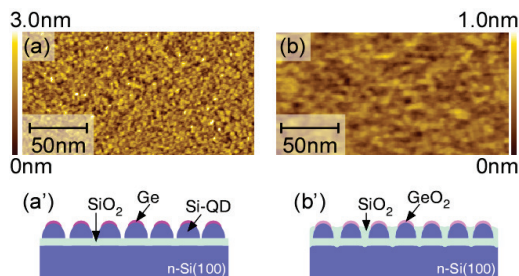


Fig. 2 AFM images taken after Ge deposition onto pre-grown Si-QDs (a) and after Oxidation at 600°C (b) and corresponding schematically illustrations ((a') and (b')).

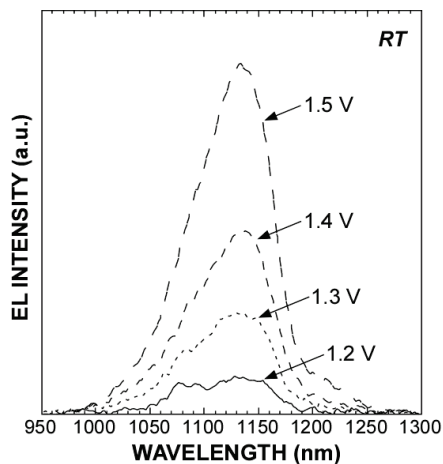


Fig. 3 Electroluminescence (EL) spectra from an Au/self-aligned Si-QDs/n-Si(100) diode, which were taken at different forward biases at 297 K.

反映した明瞭な整流特性が認められ、順方向バイアス印加時に近赤外領域で室温ELが観測された (Fig. 3)。ELのしきい値電圧は $\sim 1.2 \text{V}$ 程度で、 $\sim 1130 \text{nm}$ と $\sim 1030 \text{nm}$ ピーク波長を持

つ発光成分が認められ、ゲート電圧の増加に伴って、 $\sim 1130 \text{nm}$ 成分の増大が顕著なために、短波長側に裾を引いたELスペクトルになる。なお、逆方向バイアス印加ではELは認められなかった。EL積分強度を電流密度に対してまとめた結果 (Fig. 4)、低密度に形成した縦積連結ドット (面密度: $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$) に比べ、発光強度が2桁以上増大する結果が得られた。これは、縦積連結ドットを高密度化することにより、ドットを介さない電流成分が抑制され、ドット内への電子・正孔注入が高効率に起こることでEL効率が向上したと示唆される。一方、p-Si(100)基板上に作成したダイオード構造において、Au電極から電子を、基板から正孔を注入することで、n-Si(100)基板側の試料と同様な室温近赤外発光が認められ、ELのしきい値電圧は $\sim 2.0 \text{V}$ 程度であり、n-Si(100)基板側の試料の値 ($\sim 1.2 \text{V}$) よりも高いことが分かった。この違いは、基板の仕事関数差を反映した結果と言える。また、ELスペクトルの印加バイアス依存性は、 $\sim 1140 \text{nm}$ と $\sim 1080 \text{nm}$ にピーク波長を持つ2成分の相対比率の変化で説明できる。各プロセス時に測定した表面形状像およびXPS分析により、基板側のSiドットにはGeが混入していることが分かっているため、観測された2成分は、1層目と2層目のドットでの発光再結合に対応し、それぞれ、長波長成分と短波長成分と考えられる。また、観測された2成分のEL積分強度を印加電圧および投入電力の関数としてまとめた結果 (Fig. 5)、EL強度の電圧依存性、電力依存性いずれにおいても、概ねべき乗則に従っており、基板の伝

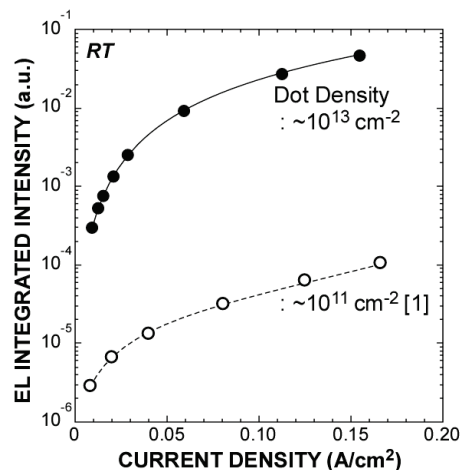


Fig. 4 EL integrated intensities of Au/self-aligned Si-QDs/n-Si(100) diodes with dot densities of $\sim 10^{13}$ and $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ as functions of the current density.

導タイプに関わらず、長波長成分のべき数が短波長成分に比べてやや大きくなっていることが分かった。基板側のドットは、表面側のSi系ドットに比べて、正孔に対して深いポテンシャル井戸が形成されることを考慮すると

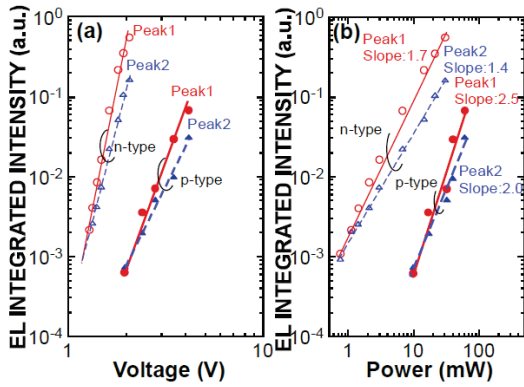


Fig. 5 Integrated EL intensities of 2 compartment peaks at $\sim 1140\text{nm}$ (Peak 1) and $\sim 1080\text{nm}$ (Peak 2) from the diodes of n- and p-Si(100) as functions of applied gate voltage (a) and power (b), respectively.

、p-Si(100)基板では、基板側ドットに注入された正孔の表面側ドットへの輸送が抑制されるため、長波長側の信号強度が顕在化すると解釈できる。n-Si(100)基板では、基板からの電子注入およびAu電極からの正孔注入が低バイアス印加で促進するものの、正孔は基板へ抜けることなく基板側ドットの深いポテンシャル井戸に閉じ込められるため、基板からの注入電子が、高効率に再結合すると考えられる。

(3)AFM/KFM による一次元連結・高密度Si系量子ドットの帯電状態の経時変化計測

導電性AFM探針を用いたAFM/KFM測定において、n-Si(100)基板の上に形成した高密度・一次元連結ドットにTipバイアス -1.5V を印加して、 $500\text{nm}\times 500\text{nm}^2$ の領域内を表面走査した後の表面電位像には、Tipからドットへの電子注入に起因した負帯電(-50mV)が認められた。その後、表面電位像の経時変化を測定した結果(Fig. 6(a))、負帯電領域の表面電位は、時間の経過につれて多段階に減少することが明らかになった。この時、電位像断面プロファイルから算出した電位変化領域の半値幅は、一旦緩やかに増大した後に減少する。これらの結果は、電圧印加直後に表面側の2層目ドットへ注入された電子がクーロン反発を緩和するため、先ず隣接ドット間へ移動して負帯電領域が拡がり、これに伴い電位変化量が減少することで表面側のドット内の保持電子が一時的に安定化すると考えられる。35分から認められる電位変化量の経時変化は、縦積み連結構造において表面側のドット内に安定保持されていた電子が基板側の1層目ドットへ移動して再度安定化した後、最終的には基板への電子放出が顕在化すると解釈できる。

(4)一次元縦積み連結Si系量子ドットの室温共鳴トンネル伝導

超高密度形成した一次元連結 Si 系量子ドット構造に導電性 AFM 探針を接触させ、局所電流-電圧特性を評価した結果(Fig. 7)、印加電圧 1.8V 近傍に、特異な電流増加と顕著な負性微分抵抗特性が観測され、ピーク-バレー電流比は ~ 2 桁を越えることが明らかになった。さらに、 3.4V 近傍においても、不鮮明ながら電流ピークが認められ、熱 SiO_2/Si ドット/ SiO_2 二重障壁構造における理論シミュレーション結果と類似の振る舞いであることから、観測された特異な伝導特性は量子化エネルギー準位を介した共鳴トンネル伝導で解釈できる。

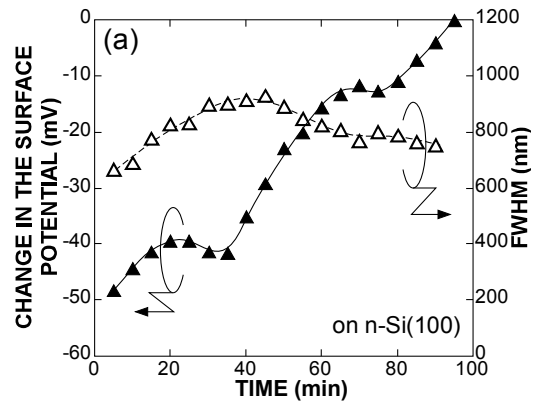


Fig. 6 Room temperature decay characteristics of surface potential changes and the full width at half maximum of the charged taken after applied tip biases at -1.5V in the area of $500\times 500\text{nm}^2$ region.

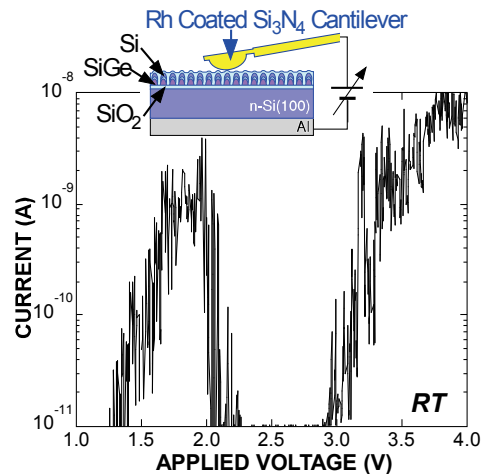


Fig. 7 Measured I-V characteristic for a self-aligned Si-based quantum dot structure. The inset illustrates the I-V measurement system.

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 29 件)

- ① K. Makihara, H. Deki, M Ikeda and S. Miyazaki, "Electroluminescence from

One-dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots with High Areal Dot Density”, Jpn. J. Appl. Phys., 2012. 04DG08(5pages), DOI:10.1143/JJAP.51.04 DG08, 査読有

- ② S. Miyazaki, “Formation and Characterization of Silicon-Quantum-Dots/Metal-Silicide-Nanodots Hybrid Stack and its Application to Floating Gate Functional Devices”, ECS Trans., Vol. 41, 2011, pp. 93-98. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3633288>, 査読有
- ③ K. Makihara, K. Matsumoto, M. Yamane, T. Okada, N. Morisawa, M. Ikeda, S. Higashi and S. Miyazaki, “Formation of High Density Pt Nanodots on SiO₂ Induced by Millisecond Rapid Thermal Annealing using Thermal Plasma Jet for Floating Gate Memory”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 8, 2011, 08KE06 (4pages). DOI: 10.1143/JJAP.50.08KE06, 査読有
- ④ M. Muraguchi, Y. Sakurai, Y. Takada, Y. Shigeta, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, S. Nomura, K. Shiraiishi, and T. Endoh, “Collective Tunneling Model in Charge Trap Type NVM Cell”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 4, 2010, 04DD04 (4pages). DOI: 10.1143/JJAP.50.04DD04, 査読有
- ⑤ M. Muraguchi, Y. Sakurai, Y. Takada, S. Nomura, K. Shiraiishi, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, Y. Shigeta, T. Endoh, “Study on Collective Electron Motion in Si-Nano Dot Floating Gate MOS Capacitor”, IEICE, Vol. 94-C, No. 5, pp. 730-736. http://search.ieice.org/bin/pdf.php?lang=E&year=2011&fname=e94-c_5_730&abst=, 査読有
- ⑥ N. Morisawa, M. Ikeda, K. Makihara and S. Miyazaki, “Optical Response of Si-Quantum-Dots/NiSi-Nanodots Stack Hybrid Floating Gate in MOS Structures”, Key Engineering Materials, Vol. 470, 2011, pp. 135-139. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.470.135, 査読有
- ⑦ K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, S. Takeuchi, Y. Shimura, S. Zaima and S. Miyazaki, “High Density Formation of Ge Quantum Dots on SiO₂”, Solid State Electronics, Vol. 60, 2011, pp. 65-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2011.01.035>, 査読有

[学会発表] (計 75 件)

- ① [招待講演] 牧原克典、宮崎誠一, 「一次元縦積連結シリコン系量子ドットの形成と発光ダイオードへの応用」,

ED/CPM/SDM 研究会, 2012 年 5 月 17-18 日, 豊橋技術科学大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

- ② [奨励賞受賞記念講演] 牧原克典、山根雅人、池田弥央、東清一郎、宮崎誠一, 「熱プラズマジェットを用いたミリ秒熟処理による Pt および Pt シリサイドナノドットの形成とフローティングゲートメモリ応用」, 第 59 回春季応用物理学会(於早稲田大学), 18a-B3-1, 2012 年 3 月 15-18 日
- ③ 高見弘貴、牧原克典、出木秀典、池田弥央、宮崎誠一, 「一次元連結 Si 系量子ドットの EL 特性評価」, 第 59 回春季応用物理学会, (於 早稲田大学), 18p-A1-5, 2012 年 3 月 15-18 日
- ④ 牧原克典、恒川直輝、池田弥央、宮崎誠一, 「AFM/KFM による一次元連結・高密度 Si 系量子ドットの帯電状態の経時変化計測」, 第 59 回春季応用物理学会, (於 早稲田大学), 18p-A1-8, 2012 年 3 月 15-18 日
- ⑤ 牧原克典、池田弥央、宮崎誠一, 「一次元縦積連結 Si 系量子ドットの室温共鳴トンネル伝導」, 第 59 回春季応用物理学会, (於 早稲田大学), 18p-A1-7, 2012 年 3 月 15-18 日
- ⑥ 池田弥央、牧原克典、宮崎誠一, 「Si 量子ドット/NiSi ナノドットハイブリッドフローティングゲートにおける光励起電子のパルス電圧応答」, 第 59 回春季応用物理学会, (於 早稲田大学), 18a-GP6-11, 2012 年 3 月 15-18 日
- ⑦ K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta and S. Miyazaki, “Formation of PtAl-Alloy Nanodots on Ultrathin SiO₂ Induced by Remote Hydrogen Plasma”, The 5th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS 2012), (Inuyama, Mar. 3-9, 2012) P-65.
- ⑧ M. Ikeda, K. Makihara, A. Ohta and S. Miyazaki, “Formation of High Density Ge Quantum Dots and Their Electrical Properties”, The 5th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS 2012), (Inuyama, Mar. 3-9, 2012) P-63.
- ⑨ K. Makihara, H. Deki, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Formation of One-Dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots on Ultrathin SiO₂ and Its Application to Light Emitting Diodes”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012), (Kasugai, Mar. 3-9, 2012) P2105C.
- ⑩ K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta, R. Ashihara,

- S. Higashi and S. Miyazaki, "Formation of PtAl Nanodots Induced by Remote Hydrogen Plasma", 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), (Kyoto, Nov. 8-11, 2011) P-S2-27.
- ⑪ S. Miyazaki, K. Makihara, A. Ohta and M. Ikeda, "Electrical Charging Characteristics of Hybrid Nanodots Floating Gates in MOS Devices", 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), (Kyoto, Nov. 8-11, 2011) P-S2-26.
- ⑫ [Invited] S. Miyazaki, "Formation and Characterization of Silicon-Quantum-Dots/Metal-Silicide- Nanodots Hybrid Stack and its Application to Floating Gate Functional Devices", 220th Electrochemical Society (ECS) Meeting, Boston, MA, Oct., 9-14, 2011, #2157.
- ⑬ K. Makihara, H. Deki, M. Ikeda and S. Miyazaki, "Electroluminescence from One-dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots with High Areal Dot Density", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), (Nagoya, Sept. 28-30, 2011) I-8-1.
- ⑭ 牧原克典、池田弥央、山根雅人、東清一郎、宮崎誠一, 「プラズマジェット急速熱処理による高密度Ptナノドット形成とフローティングゲートメモリ応用」, 第72回秋季応用物理学会, (於 山形大学), 2p-ZQ-3, 9月2011年8月29-9月2日
- ⑮ 高見弘貴、牧原克典、出木秀典、池田弥央、宮崎誠一, 「一次元連結・高密度 Si 系量子ドットにおける EL 発光」, 第72回秋季応用物理学会, (於 山形大学), 2a-J-3, 2011年8月29-9月2日
- ⑯ [Invited] S. Miyazaki, Characterization of La- and Mg-Diffused HfO₂/SiO₂ Stack Structures of for Next Generation Gate Dielectrics, 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), Cairns, Australia, Aug. 2-6, 2011.
- ⑰ [Invited] S. Miyazaki, "Formation of Hybrid Nanodots Floating Gate for Functional Memories", International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Themec'2011), Quebec, Canada, Aug. 1-5, 2011, NANO-1-7.
- ⑱ [招待講演] 宮崎誠一, 化学気相成長法, 日本学術振興会 薄膜第131委員会 第28回 薄膜スクール, 松風園, 蒲郡, 2011年7月20日~22日.
- ⑲ K. Makihara, M. Ikeda, A. Ohta and S. Miyazaki, "Electrical Characterization of NiSi-NDs/Si-QDs Hybrid Stacked Floating Gate in MOS Capacitors", 2011 Asia-Pacific

Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD 2011), Daejeon, Korea, June 29 - July 12, 2011, 1A.11.

- ⑳ [パネラー] 宮崎誠一, ランプセッション「エレクトロニクスを支える電子材料～2020年への展望～」, 30th Electronic Materials Symposium, ラフォーレ琵琶湖, 2011年6月29日~7月1日.

[その他]
ホームページ等
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/labs/miyazakilab>

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮崎 誠一 (MIYAZAKI SEIICHI)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号：70190759

(2)研究分担者

村上 秀樹 (MURAKAMI HIDEKI)
広島大学・先端物質科学研究科・助教
研究者番号：70314739
東 清一郎 (SEIICHIRO HIGASHI)
広島大学・先端物質科学研究科・教授
研究者番号：30363047
(H21→H22：研究協力者)

(3)連携研究者なし