

「電子・光子等の機能制御」
平成11年度採択研究代表者

小田 俊理

(東京工業大学 教授)

「ネオシリコン創製に向けた構造制御と機能探索」

1. 研究実施の概要

ナノ結晶シリコンの粒径と粒子間隔を原子スケールで制御した「ネオシリコン」は、粒子内での電子の局在化と粒子間の相互作用により、電子輸送、光放出、電子放出特性において、従来の単結晶やアモルファスを超える新物性が期待できる第3のシリコン材料と位置づけられる。デジタルプラズマプロセスやラジカル窒化などユニークな材料制御技術により「ネオシリコン」の機能を明確にすることが研究のねらいである。

ナノシリコンの粒径制御は $8 \pm 1 \text{nm}$ をすでに実現し、1-2個のドットによる単電子トンネル特性や隣接ドットによる影響を観測しているが、さらにプラズマパルス条件とプロセス条件の最適化により、粒径3-4nmの微少化、表面層制御、配列制御を目指す。ラジカル窒化技術により、ナノシリコンドット表面に窒化膜を形成することが出来た。

ネオシリコンの電子輸送特性については、ナノシリコンの製造技術とナノ電極形成技術の組み合わせにより、種々のポイントコンタクト素子の電気特性を測定し、シリコンナノ構造およびナノ粒子間の特異な電子現象を観測している。また、新たなパッシベーション技術を用いて、ナノシリコン粒界のミクロな電気特性を制御することに成功している。

ネオシリコンからの電子放出特性に関しては、平坦化技術による放出効率の向上に成功している。ホットエレクトロン注入によるバリステック伝導機構についてもネオシリコン中での電子のエネルギー緩和過程の解析が理論・実験の両面から進められている。発光特性についてもフォノン支援に依らない疑似直接遷移型により発光効率が増大する現象を見いだしている。

ネオシリコンの素子応用については、ネオシリコンが持つクーロンブロック効果にナノ変位効果を併用し、超低消費電力不揮発性情報記録素子創製に注力した。また、真空不要の発光素子の可能性を検討し、ネオシリコン電子放出源と整合性の良い発光材料の探索を行った。

2. 研究実施内容

1. ネオシリコン試料作製グループ (東工大)

ナノ結晶シリコンの粒径制御、表面層制御、位置制御を目標に作製プロセス技術の向上

をはかった。低温ラジカル窒化技術によりシリコン量子ドットの表面に薄くて均一な窒化膜を形成できることを、X線光電子分光法により確認した。また、窒化膜バリア層の採用により酸化膜と比較して低い表面ポテンシャルを実現できることを、走査プローブ技術により確認した。

液体分散法を用いて、シリコン量子ドットの再配列効果を検討し、弗酸液滴中にナノシリコンドットを分散させた後に弗酸を蒸発させる方法により、量子ドットの集合体を形成できることを見いだした。

2. 電気特性評価グループ（東工大、ケンブリッジ大学）

H14年度では、プロジェクトの前半で進めてきたナノシリコン単電子トンネリングの研究を継続しつつ、H14年7月の中間審査会議以後、ネオシリコンナノピラー構造からの電子放出評価の研究に着手した。単電子素子の研究では、容量結合2重ドットを有する2重ゲート構造ナノシリコンポイントコンタクト素子を作製、隣接する2つのドット間の静電相互作用によるクーロン振動のスイッチング現象を観測した。また単電子回路シミュレーションを用いて実験結果の解析を行い、ドット間の結合容量に依存してスイッチング特性の電圧ギャップが変化する様子を明らかにした。ナノピラー電子放出の研究では、シリコンナノピラー構造上にネオシリコンドットを堆積した素子と、ネオシリコン層を直接エッチングしてピラー構造に形成した素子を作製した。ピラーの形成には、金コロイド粒子をマスクにしたRIEプロセスを用い、ピラー直径 ~ 10 nm、ピラー高さ ~ 75 nmの構造を実現した。これらの構造を用い、UHV STMによる構造観測、及び単一及び複数のネオシリコンドットを介したトンネル電流の評価を行った。

3. 発光・電子放出特性評価グループ（東工大、農工大）

シリコン発光素子において、EL発光の安定性を決定する要因として、動作中の表面酸化による非発光中心の形成を指摘し、これを制御するために、防水性表面被覆膜の形成とナノ結晶表面の終端処理の有効性を示した。また、表面酸化ネオシリコンの発光機構を、粒径依存性、温度依存性などから考察し、フォノン支援のない、疑似直接遷移型の発光であることを解明した。ラジカル窒化膜を有するナノ結晶のPL特性は、酸化膜と比較して安定していることを見いだした。

電子放出特性に関しては、電気化学的酸化処理と 550°C のアニール処理により、放出電流密度を2.5桁増大できることを見いだした。また、ネオシリコン試料についても、放出電子のエネルギー分布測定を行い、ホットエレクトロンによる成分が大きいことを確認した。

4. 少数電子・回路応用グループ（日立ケンブリッジ研究所）

H14年度上期では、ネオシリコン中の粒界構造制御方法の開発および最適化を図ることを目的として、薄膜多結晶シリコンに熱水蒸気処理を施すことによる粒界の電気特性と微視的構造の変化を明らかにした（農工大鮫島教授との共同研究）。実験では、LPCVD法で作製した多結晶シリコン薄膜に熱水蒸気処理（ 260°C 、3 h）を施した後、粒径とほぼ同サイズ（長さ30 nm、幅20 nm）のポイントコンタクトトランジスタを作製した。熱水蒸

気処理を行わない素子と比較すると、コンダクタンスの温度特性から評価した粒界のエネルギー障壁高さは21meVに低減され（as-deposited膜は30～80meV）、室温での伝導度は2.4 S/m（as-deposited膜は0.6 S/m）に増大することが見出された。SIMS分析の結果から、この現象は熱水蒸気処理で薄膜表面付近が酸化される際、リリースされた水素原子が膜の深い部分の粒界まで達してダングリングボンドを終端することに起因すると考えられる。また同時に、熱水蒸気処理は粒界の障壁高さのばらつきを大幅に低減することも見出された。

H14年度下期では、ネオシリコンを用いた電子放出デバイスからの高エネルギー電子放出メカニズムの解明を目的として、まず(1)ネオシリコン中での抵抗比や電子トラップに起因するバンド曲がり形状の数値計算、(2)ネオシリコンの基本的な電気伝導特性を測定するためのダイオード素子作製、(3)ネオシリコンからの放出電子エネルギー分布に関する詳細なデータ解析、を行った。その結果、(1)バンド曲がり形状はドット界面のバリア厚と障壁高さに依存するが、表面付近で急峻な電圧ドロップが見られる場合がある、(2)放出電子エネルギーは基板シリコンから見ると印加電圧に依らず一定である、などの知見を得た。これらの検討結果から、ネオシリコン中では電子のエネルギー緩和がバルクに比べて小さくなっている可能性があることに着目し、そのメカニズムを解明するためネオシリコンドット鎖系におけるフォノン状態、電子状態、及び電子・フォノン相互作用の理論・シミュレーションに着手した。

5. 素子応用検討グループ（日立製作所、日立ケンブリッジ研究所）

種々のネオシリコンの特徴を生かす応用先を探索し、有望な応用の絞込みに注力した。ネオシリコン材料物性の新規性だけでなく、応用サイドから見たメリットにも注目し、超低消費電力不揮発性情報記録素子と高機能表示素子応用に絞り込むこととした。

(1) ネット社会で重要な機能を受け持つモバイル機器には、電源電力の制限から、各機能素子には超低消費電力化と不揮発性が求められている。ネオシリコンが持つクーロンブロッケード効果にナノ変位効果を併用し、高インピーダンス化を実現し、超低消費電力不揮発性情報記録素子創製に注力した。特に、ナノ変位効果について、動作速度の見積を行い、機械的変位の利用でも、電子素子に見劣りしない、GHzレベルの高速動作が可能であることを予測出来た。これをもとに、具体的な素子構造を検討し、特許出願した。この結果を踏まえ、要素素子の試作を東工大グループと共同で進めることとし、ナノ変位部分の試作検討を開始した。今後、要素素子試作を進め、動作検証を目指す。

(2) 高効率、高信頼の電子放出源は、FEDやPDPなどの高性能化の鍵となる。小田チーム農工大グループのポーラスシリコンからの約10eVの高エネルギーの電子放出は大変興味ある結果であり、真空不要の電子源実現の可能性がある。この特性を利用した真空不要の発光素子の可能性を検討した。そのため、ネオシリコン電子放出源と整合性の良い発光材料の探索を行い、数種類のナノ蛍光体に着目し、その特製評価を開始した。一方、ネオシリコンからの高エネルギーの電子放出機構は十分解明されておらず、本応用の成否の鍵を握る電子放出機構の解明に注力した。

3. 研究実施体制

(1) ネオシリコン試料作製グループ

①グループ長 小田俊理（東京工業大学、教授）

②研究項目

ネオシリコン試料の作製、粒径制御、表面酸化

(2) 微細領域電気特性評価グループ

①グループ長 H. Ahmed（ケンブリッジ大学、教授）

②研究項目

微細構造デバイスの作製、電気特性の測定、解析

(3) 発光・電子放出特性評価グループ

グループ長 越田信義（東京農工大学、教授）

②研究項目

ネオシリコン試料の発光・電子放出素子作製、特性評価

(4) 少数電子・回路応用グループ

①グループ長 中里和郎（日立ケンブリッジ研究所、主管研究員）

②研究項目

少数電子デバイス・回路応用

(5) 素子応用検討グループ

①グループ長 嶋田壽一（（株）日立製作所中央研究所、嘱託）

②研究項目

電子放出素子、TFTなどネオシリコンの各種素子応用検討

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- K. Nishiguchi and S. Oda, Ballistic transport in silicon vertical transistors, Journal of Applied Physics, 92(3), 1399-1405 (2002).
- K. Nishuguchi, X. Zhao and S. Oda, Nanocrystalline silicon electron emitter with a high efficiency enhanced by a planarization technique, Journal of Applied Physics, 92(5), 2748-2757 (2002).
- S. Banerjee, S. Y. Huang, T.Yamanaka and S. Oda, Evidence of storing and erasing of electrons in nanocrystalline-Si based memory device at 77K, Journal of Vacuum Science and Technology, B20(3), 1135-1138 (2002).
- S. Y. Huang, S. Banerjee and S. Oda, C-V and G-V measurements showing single electron trapping in nanocrystalline silicon dot embedded in MOS memory structure, Materials Research Society Symposium Proceedings, 686, A8.8.1-A8.8.6 (2002).
- S. Y. Huang, S. Banerjee and S. Oda, Temperature and frequency dependencies

of charging and discharging properties in MOS memory based on nanocrystalline silicon dot, Materials Research Society Symposium Proceedings, 715, A12.5.1-A12.5.6 (2002).

- Shaoyun Huang, Souri Banerjee, Raymond T. Tung, Shunri Oda, Electron Trapping, Storing and Emission in nanocrystalline Si dots by Capacitance-Voltage Measurements, Journal of Applied Physics, 93(1), 576-581, (2003).
- Y. Nakajima, A. Kojima, and N. Koshida, Generation of ballistic electrons in nanocrystalline porous silicon layers and its application to a solid-state planar luminescent device, Appl. Phys. Letters, 81, 2472-2474 (2002).
- K. Yamada, K. Goto, Y. Nakajima, N. Koshida, and H. Shinoda, Wire-Free Tactile Sensing Element based on Optical Connection, Proc.19th Sensor Symposium, 433-436 (2002).
- N. Asamura, U. K. Saman Keerthi, T. Migita, N. Koshida, and H. Shinoda, Intensifying Thermally Induced Ultrasound Emission, Proc.19th Sensor Symposium, IEEJ, Tokyo, 477-482 (2002).
- T. Komoda, Y. Honda, T. Ichihara, T. Hatai, Y. Takegawa, Y. Watabe, and K. Aizawa, Development of a Low Temperature Process of Ballistic Electron Surface-Emitting Display (BSD) on a Glass Substrate, Society for Information Display 2002 Int. Symp., Digest of Technical Papers, 33, No.2, 1128-1131, SID, San Jose (2002).
- T. Ichihara, Y. Honda, K. Aizawa T. Komoda and N. Koshida, Development of ballistic electron cold cathode by a low temperature processing of polycrystalline silicon films, J. Crystal Growth Special Issue, 237-239, 1915-1919 (2002).
- Y. Nakajima, A. Kojima, and N. Koshida, A solid-state light-emitting device based on excitation of ballistic electrons generated in nanocrystalline porous poly-silicon films, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 2707-2709 (2002).
- T. Migita and N. Koshida, Transient and stationary characteristics of thermally induced ultrasonic emission from nanocrystalline porous silicon, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 2588-2590, (2002).
- N. Koshida, A. Kojima, T. Migita, and Y. Nakajima, Multifunctional properties of nanocrystalline porous silicon as a quantum-confined material, Mater. Sci. & Eng., C724, 285-289 (2002) (invited).
- Y. Osaka, K. Kohno, H. Mizuno, and N. Koshida, Physical properties of SiO₂-doped Si films and electroluminescence in metal/SiO₂-doped Si/p-Si diodes, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 7481-7486 (2002).
- N. Koshida and N. Matsumoto, Fabrication and Quantum Properties of

Nanostructured Silicon, *Materials Science and Engineering R* **19**, 169-205 (2002).

- Y. Furuta, H. Mizuta, K. Nakazato, T. Kamiya, Y. T. Tan, Z. A. K. Durrani and K. Taniguchi, Characterisation of tunnel barriers in polycrystalline silicon point-contact single-electron transistors, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 2675 (2002)
- Y. Furuta, H. Mizuta, T. Kamiya, Y. T. Tan, K. Nakazato, Z. A. K. Durrani and K. Taniguchi, Tunnel barrier properties in polycrystalline-Si single-electron transistors, *Proceedings of the 32th European Solid-State Device Research Conference* (2002).
- G. Evans and H. Mizuta, Analysis of negative differential conductance in a two-island Coulomb blockade system by a polytope approximation in phase space, *J. Appl. Phys.* **92**, 3124 (2002).
- H. Mizuta, Y. Furuta, T. Kamiya, Y. T. Tan, Z. A. K. Durrani, K. Nakazato and H. Ahmed, Single-electron charging phenomena in nano/polycrystalline silicon point-contact transistors (Invited Paper), *Polycrystalline Semiconductors VII – Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, T. Sameshima, T. Fuyuki, H.P. Strunk, J.H. Werner eds., in Series ‘Solid State Phenomena’, Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland 419 – 429 (2003).
- T. Kamiya, Y. Furuta, Y. -T. Tan, Z. A. K. Durrani, H. Mizuta and H. Ahmed, Effects of oxidation and annealing temperature on grain boundary properties in polycrystalline silicon probed using nanometer-scale point-contact devices, *Polycrystalline Semiconductors VII – Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, T. Sameshima, T. Fuyuki, H.P. Strunk, J.H. Werner eds., in Series ‘Solid State Phenomena’, Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland 351 – 354 (2003).
- T. Kamiya, Y. T. Tan, Z. A. K. Durrani and H. Ahmed, Modification of the tunneling barrier in a nanocrystalline silicon single-electron transistor, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 405 (2002).
- T. Kamiya, Z.A.K. Durrani and H. Ahmed, Control of grain-boundary tunneling barriers in polycrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* **81** 2388 – 2390 (2002).
- Z. A. K. Durrani, T. Kamiya, Y. T. Tan, H. Ahmed, N. Lloyd, Single-electron charging in nanocrystalline silicon point-contacts, *Microelectronics Engineering* **63**, 267 (2002)

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数 : 1件 (研究期間累積件数 : 6件)