

「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

(東京工業大学量子効果エレクトロニクス研究センター 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。

ナノ結晶シリコン粒子の構造制御については、酸化の自己停止機構を利用して粒径 $6\pm 1\text{nm}$ の制御に成功した。また、液相分散法によりネオシリコン粒子を部分的に凝集させることが出来た。

ネオシリコンの機能制御については、ネオシリコンからの放出電子の非マクスウェル型エネルギー分布の観測と、そのエネルギー分布の電圧による制御に成功した。また、その弾道電子放出の機構解明に向け、電子・フォノン分離とフォノン禁止帯の存在を理論計算で示した。更に、ナノ結晶シリコン粒子間の相互作用制御に関し、隣接する2粒子間の静電相互作用によるクーロン電流振動のスイッチング現象と、波動関数のコヒーレント結合による結合・反結合軌道形成を4.2Kで観測することに成功した。

ネオシリコンの素子応用展開については、ナノ結晶ポーラスシリコンBSD*のプロトタイプ素子動作及び固体面発光素子の動作確認と多色化に成功した。また、ネオシリコン/シリコン窒化膜のデュアルメモリノード構造により、ナノドットメモリのデータ保持時間190日を達成した。更に、ネオシリコンをナノメカニカルシステムに組み込んだ不揮発性メモリ素子を提案し、微細キャビティ構造内の絶縁膜梁構造試作と梁の機械的特性評価を行った。

(*Ballistic electron Surface emitting Display)

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)

ナノ結晶シリコンドットの粒径制御、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。プラズマセル圧力や原料ガスパルス供給時間などの粒子形成

条件の検討と、酸化の自己停止機構を利用して粒径の縮小化を進めた。また、弗酸、純水、メタノール等、種々の溶液中にナノ結晶シリコンドットを分散させ、その濃縮溶液を基板上に滴下・蒸発させる手法により、ドットを部分的に凝集させることに成功した。また、コンタクトモードAFM技術により、個々のナノ結晶シリコンドットへの単電子注入と、それによるドットのポテンシャル変化を観察することに成功した。さらに、ナノ結晶シリコンからの電子放出測定を行い、放出された電子が非マクスウェル型エネルギー分布を示すこと、分布の高エネルギー端付近の電子は弾道的に放出されていること、また、その分布全体が電圧で制御できること、を見出した。

2. 電気特性評価グループ (東工大、ケンブリッジ大学)

H15年度では、ナノ結晶シリコン薄膜によって形成されたナノスケールのポイントコンタクト型トランジスター、十字型トランジスター、およびナノピラーでの電子間相互作用および電子輸送についての研究を行った。トランジスターはLPCVD法によって成膜された40nmの薄膜を加工することで作成され、シリコン酸化層によって区切られた5~20nmスケールのナノ結晶によって構成されている。これらのナノ結晶粒界はトンネル酸化膜を通して相互作用する量子ドット系とみなすことができる。ポイントコンタクト型トランジスターは4.2Kにおいて2つのサイドゲート電圧を変えることにより電気伝導度のクーロン振動がみられ、複数の量子ドット間での相互作用の様子を読み取ることができた。更に、強く結合した2量子ドット間では、電子エネルギー準位が共鳴したときには特別な電気伝導度のピークが見られ、共鳴準位間でのコヒーレントなカップリングによって結合・反結合軌道が形成されていることを観測することに成功した。一方、十字型トランジスターは4つの電流端子と4つのサイドゲートを持った構造である。このデバイスを用いて4.2Kにおいて電気伝導測定を行ったところやはり単電子チャージングが観測された。このデバイス構造の利点は4端子に様々な電圧を印加することで、デバイス中にある複数のナノ結晶シリコン粒界のうちどれが単電子チャージングを引き起こしているかを特定できる点にある。ナノピラーは気相中で形成されたSiナノドットを堆積させて作られた薄膜に微細加工を施すことで作成された垂直な円柱形のデバイスである。我々はこのナノピラーを通した電気伝導度の温度依存性の測定を行った。この測定によりネオシリコンを通した電気伝導のメカニズム解明およびナノドットとその界面の性質を明らかにした。

3. 発光・電子放出特性評価グループ (東工大、農工大)

高効率・高安定の発光素子ならびに高機能の面放出電子源の開発を目的として、ナノシリコンの発光特性および電子放出の特性評価を行った。発光に関しては、ナノ結晶シリコンの表面パッシベーションに、電子放出についてはナノ結晶界面制御にそれぞれ重点をおき、一層の特性向上を目指した。得られた主な成果を以下に示す。

- (a) ナノ結晶シリコン表面に残存するSi-H結合を、より結合エネルギーの高いSi-C結合に換えることにより、EL発光素子の動作寿命を大幅に改善した。
- (b) プラズマディスプレイ用ガラス基板上に堆積した多結晶シリコン膜を用い、弾道

電子放出素子の低温プロセス化を実現した。素子の微細アレイ化によって、対角7.6インチフルカラー平面ディスプレイを試作し、良好な表示性能を確認した。

(c)電子放出機構に関する理論的・実験的解析により、ナノ結晶シリコン層で電子が弾道化する多重トンネルモデルにおいて界面酸化膜が重要な役割を果たしていることが裏付けられた。

これらの知見により、EL発光素子のフルカラー化、電子放出、固体面発光素子の効率および安定性を実用レベルまで高める重要な手がかりが得られた。

4. 少数電子・回路応用グループ（日立ケンブリッジ研究所、日立製作所、ケンブリッジ大学）

ネオシリコン中での電子フォノン相互作用についての知見を深めることを目的とし、ナノスケールのSiドットがトンネル酸化膜によって1D的につながれている構造を用いて(1)この系でのフォノン状態の1Dモデルを用いた理論的解析、(2)低電界における電子フォノン相互作用を理論的に解析する枠組み作り、(3)電子のフォノン散乱とそれに伴うエネルギー損失に関する理論的解析を行った。これらの理論構築・計算結果解析により、(a)ネオシリコン中でのAcoustic Deformation Potential強度はバルクSiに比べて減少する可能性があること、(b)ネオシリコン中でのフォノン散乱は1次元での定式化によって妥当に近似することができること、(c)電子ミニバンド下端において電子のフォノン放出によるエネルギー損失が大きく抑制されることなどが明らかになった。また、ネオシリコンを工学的に応用する可能性を検証することを目的とし、チャンネル中に1つだけの結晶粒界を持つポリシリコンTFT構造を用いて、このトランジスターの電気特性に関する理論的解析を行った。この解析により、(a)結晶粒界がトランジスターOFF電流を大きく抑制する、(b)閾値電圧はゲート酸化膜・基板界面付近でのキャリア密度変調ではなく、むしろ結晶粒界でのポテンシャル障壁低減によって決まる、(c)短チャンネルデバイスでは結晶粒界があることでサブスレッショルド特性が改善する可能性がある、などが明らかになった。

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、東工大、農工大）

社会ニーズとネオシリコンが持つ特徴あるメリットに注目し、有望な応用の絞込みに注力した。その結果、超低消費電力素子と高機能表示素子応用に絞り込むこととした。

モバイル機器用電子素子には高速性を失わず、超低消費電力化と不揮発化が求められている。ネオシリコンが持つクーロンブロッケード効果による高インピーダンス化、ネオシリコンをナノ変位機構に組み合わせた不揮発化を提案し、超低消費電力不揮発性情報記憶素子創製に注力した。特に、ナノ変位機構およびそれを用いた素子について、動作速度、素子のオンオフ比、消費電力などの特性予測、ナノ変位構造の試作・評価法の検討などを行った。その結果、素子設計に必要なナノ領域での変位効果の特徴と問題点を、理論、実験の両面から明らかにすることが出来た。

また、ネオシリコンからの弾道電子放出の特異性に注目し、弾道電子放出素子とナ

ノ蛍光体を組み合わせた、真空不要の平面ディスプレイの基本機能の実証に注力した。低エネルギー電子照射によるナノ蛍光体の発光特性の評価を行ない、本応用の可能性実証に注力した。

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（東工大、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、名誉教授）

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（農工大、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

ネオシリコンでの電子輸送の理論的解析・実験的評価

(5) 素子応用検討グループグループ

①グループ長 嶋田壽一（日立製作所中央研究所、嘱託）／

尾内享裕（日立製作所中央研究所ソリューションL S I 研究センター長）

②研究項目

電子放出素子、超低消費電力素子、高機能表示素子応用基礎技術の研究開発

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- S. Oda, NeoSilicon materials and silicon nanodevices, Materials Science and Engineering B, 101, 19-23, (2003)
- K. Arai and S. Oda, Photoluminescence of Surface Nitrided Nanocrystalline Silicon Dots, Physica Status Solidi (c), 0(4), 1254-1257, (2003)
- T. Kamiya, Z.A.K. Durrani, H. Ahmed, T. Sameshima, Y. Furuta, H. Mizuta and N. Lloyd, "Reduction of grain-boundary potential barrier height in polycrystalline silicon with hot H₂O vapor annealing probed using point-

- contact devices” , J. Vac. Sci. Technol. B 21, 1000-1003 (2003)
- S. Banerjee, M. A. Salem and S. Oda, Conducting-tip Atomic Force Microscopy for Injection and Probing of Localized Charges in Silicon Nanocrystals, Applied Physics Letters, 83, 3788-3790 (2003)
 - S. Banerjee, S. Y. Huang and S. Oda, “A narrow-channel few-electron-memory with nanocrystalline Si dots as floating gate: Evidence of electron trapping and emission” , IEEE Trans. Nanotechnology 2, 88-92 (2003)
 - Shaoyun Huang, Souril Banerjee, Raymond T. Tung, Shunri Oda, Evaluation of quantum confinement energy in nanocrystalline silicon dots from high-frequency conductance measurement, Journal of Applied Physics, 94, 7261-7265 (2003).
 - M. Khalafallah, Z.A.K. Durrani and H. Mizuta, “Double-gate control of electronic transport in nanoscale point-contact in neo-silicon” , IEEE Trans. Nanotechnology 2, 271-276 (2003).
 - S. Uno, K. Nakazato, S. Yamaguchi, N. Koshida and H. Mizuta, “New insights in high-energy electron emission and underlying transport physics of nanocrystalline Si” , IEEE Trans. Nanotechnology 2, 301-307 (2003).
 - H. Mizuta, Y. Furuta, T. Kamiya, Y.T. Tan, Z.A.K. Durrani, S. Amakawa, K. Nakazato and H. Ahmed, “Nanosilicon for single-electron devices” , Current Applied Physics 4, 98-101 (2004).
 - P. Walker, H. Mizuta, S. Uno, Y. Furuta and D. Hasko, “Improved off-current and subthreshold slope in aggressively scaled poly-Si TFTs with a single grain boundary in the channel” , IEEE Trans. Electron Device ED-51, 212-218, (2004).
 - Y. T. Tan, T. Kamiya, Z. A. K. Durrani, H. Ahmed, “Room temperature nanocrystalline silicon single-electron transistors” , J. Appl. Phys. Vol. 94, p633-637 (2003).
 - Z. A. K. Durrani, “Coulomb blockade, single electron transistors and circuits in silicon” , Physica E, Vol. 17, p572-578 (2003).
 - N. Koshida and N. Matsumoto, Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon, Materials Science and Engineering R **40**, 169-205 (2003).
 - B. Gelloz, H. Sano, R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, D.J. Lockwood, and N. Koshida, Stabilization of porous silicon electroluminescence by surface passivation with controlled covalent bonds, Appl. Phys. Lett. **83**, 2342-2344 (2003).

- N. Koshida, B. Gelloz, A. Kojima, T. Migita, Y. Nakajima, T. Ichihara, Y. Watabe, and T. Komoda, Photon, electron and ultrasonic emission from nanocrystalline porous silicon devices (Invited), Mater. Res. Soc. Symp. Vol. **737**, 801-812 (2003).
- B. Gelloz and N. Koshida, Effects of amorphous carbon films on the performance of porous silicon electroluminescence, Mater. Res. Soc. Symp. Vol. **737**, 581-586 (2003).
- T. Komoda, Y. Honda, T. Ichihara, T. Hatai, Y. Watabe, K. Aizawa, and N. Koshida, Demonstration of a possibility for a large panel BSD (Ballistic Electron Surface-Emitting Display) by fabricating 7.6 inches diagonal prototype model, Society for Information Display 2003 Int. Symp., Digest of Technical Papers Vol. **34**, 910-913 (SID, San Jose, 2003).
- A. Kojima and N. Koshida, An analysis of electron transport in surface-passivated nanocrystalline porous silicon, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 2395-2398 (2003).
- Y. Nakajima, H. Toyama, T. Uchida, A. Kojima, and N. Koshida, Characteristics of light emission by ballistic electron excitation in nanocrystalline silicon device formed on a p-type substrate, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 2412-2414 (2003).
- B. Gelloz, A. Halimaoui, Y. Campidelli, A. Bsiesy, N. Koshida, and R. Herino, Anodic oxidation of p⁺-type porous silicon having pores uniformly covered with Ge, phys. stat. sol. (a) **197**, 123-127 (2003).
- Y. Nakajima, H. Toyama, A. Kojima, and N. Koshida, A solid-state light-emitting device based on ballistic electron excitation using an inorganic material as a fluorescent film, phys. stat. sol. (a) **197**, 316-320 (2003).
- A. Kojima and N. Koshida, A Monte-Carlo simulation of ballistic transport in nanocrystalline silicon diode, phys. stat. sol. (a) **197**, 452-457 (2003).
- B. Gelloz and N. Koshida, Electroluminescence of nanocrystalline porous silicon devices, Chap. 5 in Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices Vol. **3**, Ed. H.S. Nalwa and L.S. Rohwer (American Sci. Publ., 2003) pp.127-156.
- T. Ichihara, T. Hatai, K. Aizawa and T. Komoda. A. Kojima and N. Koshida, Key role of nanocrystalline feature in porous polycrystalline silicon diodes for efficient ballistic electron emission, J. Vac. Sci. & Technol. B **24**, 57-59 (2004).
- T. Komoda, Y. Honda, T. Ichihara, T. Hatai, Y. Watabe, K. Aizawa, and N. Koshida, Fabrication of a 7.6-in.-diagonal prototype ballistic electron

surface-emitting display on a glass substrate, J. of Soc. for Information Display **12**, 29-35 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数：6件）