

「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酸化条件の最適化により、粒径 3-4nm を目指す。ナノシリコンの周囲に形成される酸化膜からのストレス効果により酸化の自己停止機構が発生し、ナノシリコン粒径を精度良く制御することが出来た。

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。単電子メモリ、ロジック素子回路の検討も進めている。

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ィック伝導機構についても解明が進んでいる。発光特性についてもフォノン支援に依らない擬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、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。

### 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をこれまでの 8nm から 3-4nm に微小化すること、粒子間隔を 1-2nm で制御することを目的とする。ナノ結晶シリコンドットの周囲に形成される酸化膜のストレス効果による酸化速度の自己停止機構を利用した寸法制御法を検討した。750°C で酸化を行うと、酸化速度の飽和が起こり、初期の寸法 10nm の粒子は 4nm で安定することを TEM 観察により確認した。低温ラジカル窒化技術を開発して、薄くて均一な窒化膜をシリコン量子ドットの表面に形成する方法を検討した。

## 2) 電気特性評価グループ(東工大、ケンブリッジ大学)

シリコンナノ構造間のトンネル過程に着目して、ネオシリコンの電気特性を調べると同時に、単電子デバイス応用を検討した。室温動作単電子トンネルデバイスの作製に必要なトンネル障壁の低温酸化と高温アニールプロセスの機構を詳細に解明した。

ナノシリコンドットを浮遊ゲートに有するナノチャネル単電子メモリの電気特性の温度依存性と周波数依存性から、電子の蓄積は、シリコン・酸化膜界面準位ではなくナノシリコンドットで起こっていることを結論した。2重ゲート単電子デバイスも、プラチナドットとシリコンドットの2重ドット構造を提案し、要素プロセス技術の開発を行った。

## 3) 発光・電子放出特性評価グループ(東工大、農工大)

シリコン発光素子では、発光性ナノ結晶シリコン表面の水素終端を化学処理でSi-CまたはSi-O結合に置き換えることによって、電流誘起の酸化が抑制され、EL発光の動作が著しく安定化できることを見いだした。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、擬似直接遷移型の発光であることを解明した。

電子放出特性に関しては、多結晶シリコン薄膜を用いた素子で出力電子流を  $8\text{mA}/\text{cm}^2$  まで向上させるとともに、飛行時間法およびモンテカルロ法を用いた電子輸送解析によって弾道放出モデルを裏付けた。またガラス基板上にエミッタアレイを構成した2.6インチ平面ディスプレイを試作し、フルカラー映像表示を実証した。さらに、真空を要しない固体発光素子に発展させて素子を作製し、動作を確認した。また、ネオシリコン素子の熔融平坦化法により電界分布の最適化を図り、電子輸送を制限する種々の機構に対して考察を行った。

## 4) 少数電子・回路応用グループ(日立ケンブリッジ研究所)

本グループ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いる。本年度は薄膜多結晶シリコンにドライ酸化処理を施すことにより、電氣的・構造的観点から粒界に選択形成した酸化膜の特性を明らかにした。実験では粒径と同程度の大きさのポイントコンタクト単電子トランジスタを作製し、1000度15分間ドライ酸素雰囲気中で酸化した。作製したデバイスのトンネル抵抗およびコンダクタンスの温度特性を測定することにより粒界酸化膜のエネルギー障壁高さを電氣的に評価した。また、Transfer matrix 法を用いることにより粒界酸化膜厚をシミュレーションにより推定した。その結果、酸化処理により形成された粒界酸化膜は、障壁高さ 90 meV、推定膜厚 4 nm の  $\text{SiO}_x$  膜であることが分かった。得られた膜厚は透過型電子顕微鏡による観測結果との良い一致が得られた。また、低温酸化(750度30分)後に高温熱処理(1000度1時間)する「多段階加熱処理法」による粒界酸化膜の変化も検討した。この方法を用いると、結晶粒をほとんど酸化することなく結晶粒界選択酸化が可能になることを見出した。酸化温度の最適化により、多結晶シリコン薄膜の酸化前粒界障壁高さ約 30 meV が、酸化後約 200 meV まで高められる一方、同時に結晶粒サイズは増大していないことも確認された。

また、他のトンネル接合形成方法である結晶シリコンのナノワイヤ構造については、ランダムに分布した高濃度ドーパントのポテンシャルにより電子の島が形成されるメカニズムと電子島の構造的・電氣的特性のパラメータ依存性をシミュレーションにより詳細に解析した。これにより数 100 nm～

1  $\mu$  m 長のナノワイヤ中に擬一次元的な電子島の鎖が自然形成され、またトンネル接合の数は数個程度となっていることを見出した。

#### 5) 素子応用検討グループ(日立中央研究所、日立ケンブリッジ研究所)

13年度までの本プロジェクトの前半では、種々のネオシリコンの特徴を生かす応用先を探索した。本プロジェクトの後半に向け、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ク効果やナノ変位効果などを利用した、高インピーダンス化機能と、極薄膜材料の特徴を生かした、超低消費電力不揮発性情報記録素子実証検討に注力した。具体的な素子構造を検討し、特許化案を作成した。今後、さらに素子アイデア創生に注力する。
- (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電子放出は大変興味有る結果であり、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、素子特許を出願した。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た。今後、ネオシリコンからの電子放出機構の解明と、競合他素子との比較など、応用実現に向けて努力する。

### 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、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

- ① 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 少数電子デバイス・回路応用

#### (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. 研究成果の発表

##### (1) 論文発表

- S. Oda and K. Nishiguchi(東工大), Nanocrystalline silicon quantum dots prepared by VHF plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal de Physique IV*, 11(Pr.3), 1065–1071, 2001
- B. J. Hinds, T. Yamanaka and S. Oda(東工大), Emission Lifetime of Polarizable Charge Stored in Nano-Crystalline Si Based Single Electron Memory, *Journal of Applied Physics*, 90(12), 6402–6408, 2001
- B. J. Hinds, T. Yamanaka and S. Oda(東工大), Charge Storage Mechanism in Nano-Crystalline Si Based Single Electron Memories, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 638, F2.2.1–F2.2.6, 2001
- J. Omachi, R. Nakamura, K. Nishiguchi and S. Oda(東工大), Retardation in the oxidation rate of nanocrystalline silicon quantum dots, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 638, F5.3.1–F5.3.6, 2001
- K. Nishiguchi, X. Zhao and S. Oda(東工大), Fabrication and characterization of cold electron emitter based on nanocrystalline silicon quantum dots, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 638, F5.9.1–F5.9.6, 2001
- K. Arai, J. Omachi, K. Nishiguchi and S. Oda(東工大), Photoluminescence study of the self-limiting oxidation in nanocrystalline silicon quantum dots *Materials, Research Society Symposium Proceedings*, 664, A20.6.1–A20.6.6, 2001
- S. Oda(東工大), Electron transport in silicon nanodevices, *APPC 2000*, Eds by Y. D. Yao et al (World Scientific, Singapore, 2001), 67–72, 2001
- K. Nishiguchi and S. Oda(東工大), Ballistic transport under magnetic field in silicon vertical transistors, *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Eds by N. Miura and T. Ando (Springer, Berlin, 2001), 1037–1038, 2001
- K. Nishiguchi, X. Zhao and S. Oda(東工大), Fabrication and characterization of nanocrystalline silicon electron emitter, *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Eds by N. Miura and T. Ando (Springer, Berlin, 2001), 1749–1750, 2001
- T. Kamiya(東工大), K. Nakahata, Y. T. Tan, Z. A. K. Durrani(ケンブリッジ大学), and I. Shimizu, Growth, structure, and transport properties of thin (>10 nm) *n*-type microcrystalline silicon prepared on silicon oxide and its application to single-electron transistor, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, p6265, 2001
- N. Koshida(農工大), Multifunctional properties of nanocrystalline porous silicon as a quantum-confined material (Invited), *Mater. Sci. & Eng. C* 724, 285–289, 2002
- A. Kojima, X. Sheng, and N. Koshida(農工大), Analyses of ballistic electron transport in

- nanocrystalline porous silicon, *Materials Res. Soc. Symp. Proc.* 638, F.3.3.1–F.3.3.6, 2001
- T. Komoda, T. Ichihara, Y. Honda, K. Aizawa, and N. Koshida(農工大), Ballistic electron surface-emitting cold cathode by porous polycrystalline silicon film formed on glass substrate (Invited), *Materials Res. Soc. Symp. Proc.* 638, F.4.1.1–F.4.1.12, 2001
  - Y. Nakajima, A. Kojima, and N. Koshida(農工大), A novel solid-state light-emitting device based on ballistic electrons excitation, *Materials Res. Soc. Symp. Proc.* 638, F.4.2.1–F.4.2.6, 2001
  - Y. Toriumi, M. Takahashi, and N. Koshida(農工大), A significant change in refractive index of nanocrystalline porous silicon induced by carrier injection, *Materials Res. Soc. Symp. Proc.* 638, F.8.3.1–F.8.3.6, 2001
  - N. Koshida(農工大), J. Kadokura, M. Takahashi, and K. Imai, Stabilization of porous silicon electroluminescence by surface capping with silicon dioxide films, *Materials Res. Soc. Symp. Proc.* 638, F.18.3.1–F.18.3.6, 2001
  - T. Komoda, Y. Honda, T. Hatai, Y. Watabe, T. Ichihara, K. Aizawa, and N. Koshida(農工大), Fabrication of ballistic electron surface-emitting display on glass substrates (Invited), *Soc. Information Display, Digest of Tech. Papers* 32, 188–191, 2001
  - N. Koshida(農工大), T. Migita, Y. Kishimoto, M. Fuchigami, and H. Shinoda, Novel ultrasonic technology by nanocrystalline porous silicon (Invited), *Proc. Int. Electrochem. Soc. Symp. PV 2000–25*, 326–332, 2001
  - T. Ichihara, T. Komoda, Y. Honda, Y. Watabe, T. Hatai, T. Baba K. Aizawa, and N. Koshida(農工大), Improved characteristics of ballistic electron surface-emitting display device (BSD) fabricated on a quartz glass substrate, *Proc. 2001 Int. Display Workshop*, 1193–1196, 2001
  - A. Kojima and N. Koshida(農工大), Evidence of enlarged drift length in nanocrystalline porous silicon layers by time-of-flight measurements, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 366–368, 2001
  - H. Mizuta(日立ケンブリッジ研究所), H. O. Müller, K. Nakazato, D. Williams, Z. Durrani, A. Irvine, G. Evans, S. Amakawa, K. Nakazato and H. Ahmed(ケンブリッジ大学), “Nanoscale Coulomb blockade memory and logic devices” *Nanotechnology* 12, 155, 2001
  - Y. Furuta, H. Mizuta(日立ケンブリッジ研究所), K. Nakazato, Y. T. Tan, T. Kamiya, Z.A.K. Durrani, H. Ahmed(ケンブリッジ大学) and K. Taniguchi: “Carrier Transport across a Few Grain Boundaries in Highly Doped Polycrystalline Silicon”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L615, 2001
  - G. Evans, H. Mizuta(日立ケンブリッジ研究所) and H. Ahmed(ケンブリッジ大学): “Modelling of Structural and Threshold Voltage Characteristics of Randomly Doped Silicon Nanowires in the Coulomb-Blockade Regime” *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 5837, 2001
- (2) 特許出願  
国内2件、外国3件