

[招待講演] 一次元縦積み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

牧原 克典[†] 池田 弥央[‡] 宮崎 誠一[†]

[†]名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

[‡]広島大学大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

E-mail: † makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

あらまし 熱 SiO₂ 膜上の Si-QDs 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 Si-QDs を形成することができ、n-Si(100)上に形成した半透明 Au ゲート一次元連結ドットダイオード構造において、Au ゲートから正孔、基板から電子を注入することで、閾値電圧~1.2V 以上を印加した場合、近赤外光領域での明瞭な室温発光が認められた。さらに、極薄熱 SiO₂ 膜上に縦積連結した Si 系量子ドットを超高密度形成(~10¹³cm⁻²)することで、高効率キャリア注入が実現でき、電流密度~0.15A/cm² において EL 強度を連結ドット密度~10¹¹cm⁻² の場合と比べて~425 倍増大させることが出来た。これは、連結ドット内へ高効率キャリア注入されるため EL 効率が向上するとともに、1 層目のドット表面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、ドットが埋め込まれた構造となるため、ドットを介さない電流成分が抑制された結果で解釈できる。

キーワード Si 量子ドット, 連結構造, 発光ダイオード, 化学気相堆積法

Formation of One-Dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots and Its Application to Light Emitting Diodes

Katsunori MAKIHARA[†] Mitsuhsa IKEDA[‡] and Seiichi MIYAZAKI[†]

[†]Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

[‡]Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8530, Japan

E-mail: † makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

Abstract Self-aligned Si 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 ~1.2 V at the Au top electrode. Note that, in the case of an areal dot density of ~10¹³ cm⁻², the emission intensity was enhanced markedly by a factor of ~425 in comparison with the case of ~10¹¹ cm⁻² under the same current density at ~0.15A/cm². 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.

Keyword Si-based Quantum Dots, Self-Aligned Structure, Light Emitting Diodes, LPCVD

1. 背景

ナノメートルサイズの Si 構造では、チャージングエネルギー及び量子化エネルギーが室温の熱エネルギーより大きいため、離散化した帯電状態が顕在化する[1-3]。さらに、量子閉じ込め効果を上手く活用するこ

とができれば、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 デバイスの実現が期待できるとともに、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[4-7]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へと発展する可能性が高い。Si ナノ構造を用いた発光デバイス応用では、シリコン酸化膜ネットワーク中にシリコン量子ドットが分散した構造[8-12]が、多孔質 Si の熱酸化、スパッタ蒸着や CVD で形成したシリコンリッチ酸化膜を高温熱処理して作成されているが、これらの手法では、ドットサイズおよび空間分布の制御は困難で、EL の高効率化の制限要因となっている。これまでに我々は、SiH₄ ガスを用いた減圧化学気相堆積(LPCVD)法の堆積初期過程を制御することで Si 熱酸化膜上に、Si 量子ドットを形成することができ、LPCVD 直前に希釈 HF 処理あるいはリモート H₂ プラズマ処理を施し、SiO₂ 表面を OH 終端することで、比較的サイズの揃った Si 量子ドットを自己組織的に高密度・一括形成できることを報告してきた[13, 14]。さらには、SiH₄ と GeH₄ の LPCVD において、反応初期過程を精密制御して Si および Ge を選択成長させることにより、シリコン熱酸化膜上に Ge 核を有する Si 量子ドットを自己組織化形成できることを明らかにしている[15]。

本研究では、Si および Ge の選択成長、熱酸化と選択エッチングを制御することで、Si 量子ドットが縦積みした連結ドットの形成を試みるとともに、連結ドットの超高密度化が発光強度に及ぼす影響を評価した。

2. 実験方法

Si系量子ドット連結構造の形成プロセスフローを図1に示す。n および p 型 Si(100)基板上に 1000°C、2%O₂ で膜厚 1~4.2nm 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。また、連結ドットの超高密度形成におい

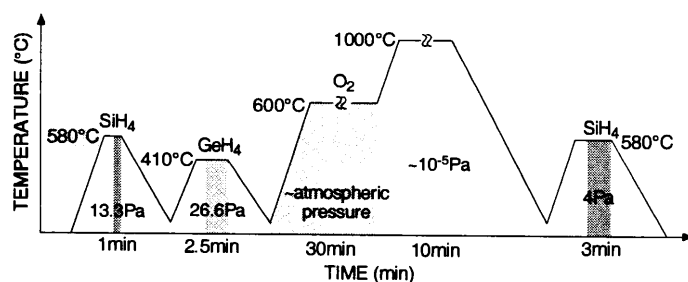


図1 一次元縦積み連結ドットの作成プロセス。

ては、下部ドット形成前の SiO₂ 表面を OH 終端後、室温で He 希釈 10%GeH₄ 暴露(100Torr、10min)した後、引き続き、Si₂H₆-LPCVD(400°C)を行い、初期ドットを ~10¹³cm⁻² で形成した[16]。その後、Ge の選択成長、熱酸化・高温熱処理を施した後、SiH₄-LPCVD を行った。最後に、850°C 熱酸化を行った後、真空蒸着により半透明 Au 電極を形成した。

3. 一次元縦積みシリコン系量子ドットの形成

各工程後の表面形状像および模式図を図2に示す。第一段階目の SiH₄-LPCVD 後(図2(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(図2(a'))。その後 GeH₄-LPCVD(図2(b))、さらに熱酸化後(図2(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 ~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 Si 量子ドットの側面の酸化が進行していると考えられる(図2(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(図2(d))では、ドット高さは

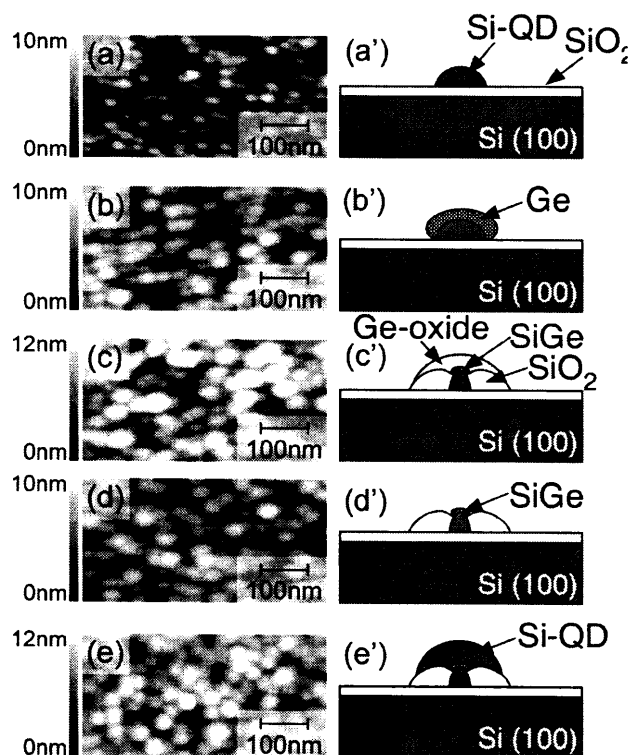


図2 各工程後における表面形状像とその模式図。初期 Si 量子ドット形成後((a), (a'))、引き続き、GeH₄-LPCVD((b), (b'))、600 °C 熱酸化((c), (c'))、1000 °C 真空アニール((d), (d'))および再度 SiH₄-LPCVD((e), (e'))を行った後の表面形状像((a) - (e))および模式図((a') - (e'))。

~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(図 2(d')), その後再度 SiH₄-LPCVD を行った後の表面形状像においては(図 2(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(図 2(e'))が示唆され、一次元に縦積連結した Si 系量子ドットの実現を示している。

4. 一次元縦積みシリコン系量子ドットの室温エレクトロルミネッセンス

膜厚~1.0nm の Si 熱酸化膜上に形成した一次元連結 Si 系量子ドット発光ダイオードの電流-電圧特性を評価した結果、Au 電極と n-Si(100)基板の仕事関数差を反映した明瞭な整流特性が認められた。これは、順バイアスでは基板から電子、ゲートから正孔が注入されている結果で説明できる。また、順方向バイアス印加時では、近赤外光領域における明瞭な発光が認められた(図 3)。一方、逆方向バイアスでは、発光は認められない。EL スペクトルは、印加電圧の増加に伴い増大し、スペクトル形状の変化は認められない。これらの結果から、EL はドット内における電子-正孔再結合で説明できる。図 4 に、EL スペクトルの積分強度を印加電圧でまとめた結果を示す。比較として同程度の面密度で作成した 2 層単純積層 Si 量子ドットにおける室温 EL 測定の結果も示している。連結 Si 系量子ドットの EL 積分強度は、2 層単純積層構造に比べ~2 倍増大することが分かった。これはドット間のトンネルが円滑に起こることにより注入電荷の再結合レートが増大し、さらには、ドットを縦積連結することでドット内への電子、正孔が高效率に注入された結果で解釈できる。

5. 連結ドットの超高密度化が発光強度に及ぼす影響

SiO₂ 上に高密度形成した Si 量子ドット(面密度: ~10¹³cm⁻²、ドット高さ: ~2.0nm)上に GeH₄-LPCVD により Ge を選択成長した後および熱酸化後の表面形状像および模式図を図 5 に示す。GeH₄-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(図 5(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、SiH₄-LPCVD を行った結果、再び表面凸部が認め

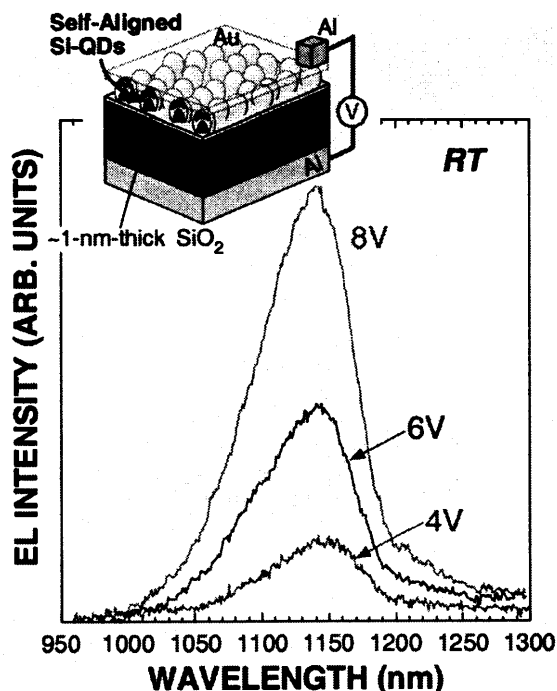


図 3 半透明 Au ゲート/一次元連結 Si 系量子ドット(ドット面密度: ~10¹¹ cm⁻²)/n-Si(100)ダイオード構造における室温 EL の印加電圧依存性。

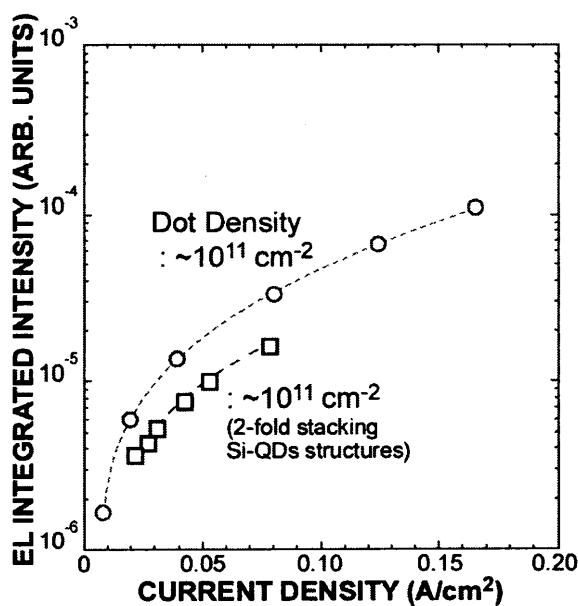


図 4 一次元連結ドットおよび 2 層単純積層 Si 量子ドットにおける室温 EL スペクトルから算出した積分強度の印加電圧依存性。ドット面密度は~10¹¹ cm⁻²。

られ、凸部の面密度が初期ドットの面密度と同程度であることから、前述した面密度~10¹¹cm⁻²の場合と同様に、2 層目の Si 量子ドットが自己整合的に縦積み形成していると解釈できる(図 5(c'))。その後、熱酸化を行った後、半透明 Au 電極を蒸着形成した超高密度連結ドットダイオード構造の電流-電圧特性においても、Au 電極と n-Si(100)基板の仕事関数差を反映した明瞭

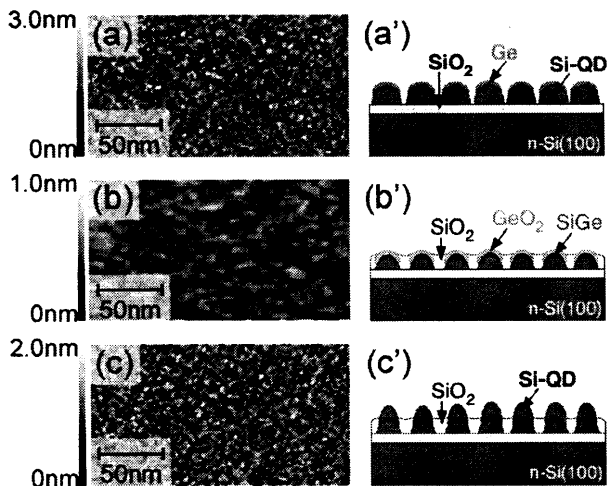


図5 超高密度 Si 量子ドット上に Ge 選択成長後((a), (a')), 引き続き熱酸化((b), (b'))および真空熱処理後 SiH₄-LPCVD を行った後((c), (c'))の表面形状像((a)-(c))および模式図((a')-(c')).

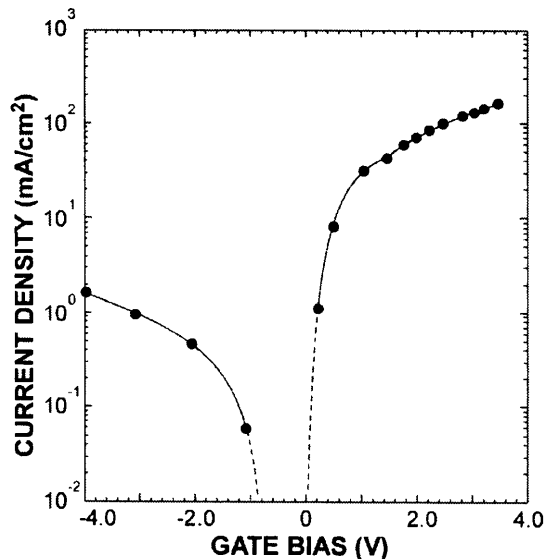


図6 半透明 Au ゲート/一次元連結 Si 系量子ドット (ドット面密度: $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)/n-Si(100)ダイオード構造における電流-電圧特性.

な整流特性が認められ、順方向バイアス+1.2V 近傍に、電流レベルの僅かな不連続的増加が観測された(図6)。さらに、順方向バイアス印加時に近赤外光領域で観測された室温 EL スペクトルにおいて、そのしきい値電圧は $\sim 1.2\text{V}$ 程度であり、電流-電圧特性で観測されたキंक近傍であった。また、得られた EL スペクトルを波形分離した結果、主に $\sim 1130 \text{ nm}$ と $\sim 1030\text{nm}$ にピーク波長を持つ発光成分が認められ、EL スペクトルの印加電圧依存性において、ゲート電圧の増加に伴い

$\sim 1130 \text{ nm}$ 成分の増大が顕著になるために、短波長側に裾を引いた EL スペクトルになることが分かった(図7)。この結果から、観測された2成分は、1層目と2層目のドットに対応した成分と解釈している(図7挿入図)。また、EL 積分強度を電流密度に対してまとめた結果(図8)、面密度 $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の縦積連結ドットの発光強度は、同程度の面密度で作成した2層積層 Si 量子ドットの場合に比べ、積分強度が ~ 2 倍増大することが明らかになった。これは、ドットを縦積み連結するこ

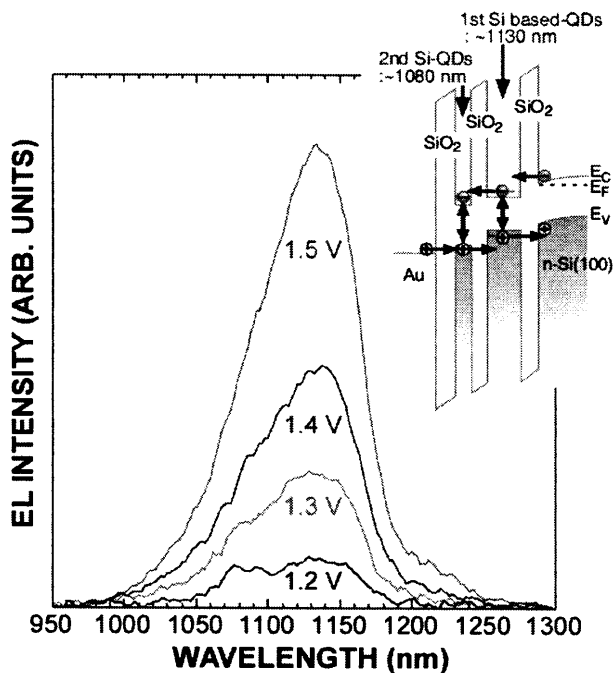


図7 半透明 Au ゲート/一次元連結 Si 系量子ドット (ドット面密度: $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)/n-Si(100)ダイオード構造における室温 EL の印加電圧依存性およびエネルギーバンド図(挿入図).

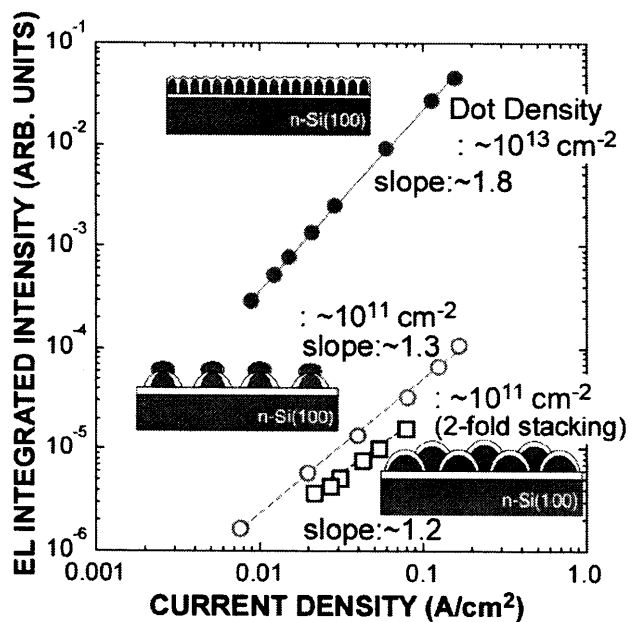


図8 半透明 Au ゲート/一次元連結 Si 系量子ドット (ドット面密度: $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)/n-Si(100)ダイオード構造における EL 積分強度の電流密度依存性. 比較として、一次元連結 Si 系量子ドット(ドット面密度: $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)および2層単純積層 Si 量子ドットの結果も示す.

とでドット内へ電子・正孔が高效率に注入された結果として解釈できる。縦積連結ドットを高密度化した場合は、同程度の電流密度において2桁以上の積分強度増加が認められた。これは、1層目のドット表面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、ドットが埋め込まれた構造となるため、ドットを介さない電流成分が抑制されて、連結ドット内へ高効率キャリア注入されるためEL効率が向上した結果と考えられる。p-Si(100)基板上に作成したダイオード構造においても、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)基板の試料と同様な室温近赤外発光が認められる。しかしながら、ELのしきい値電圧は $\sim 2.0\text{V}$ 程度で、n-Si(100)基板の試料の値($\sim 1.2\text{V}$)よりも高い。この違いは、基板の仕事関数差を反映した結果と言える。ELスペクトルは、n-Si(100)基板の結果と同様に、 $\sim 1140\text{nm}$ と $\sim 1080\text{nm}$ にピーク波長を持つ2成分であり、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(図9)、EL強度は、概ねべき乗則に従っており、基板の伝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Geが混入していることから、表面側のSi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、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、高效率に再結合すると考えられる。

6. まとめ

熱 SiO_2 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、 SiH_4 -LPCVDを行うことによって、自己整合的に一次元連結したSi系量子ドットを形成することができた。さらに、一次元連結Si系量子ドットの超高密度($\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$)形成によって高効率キャリア注入を実現することで、EL強度が電流密度 $\sim 0.03\text{A/cm}^2$ において、面密度 $\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ の連結ドットに比べて ~ 200 倍、Si量子ドットの単純2重積層構造(1層当たりの面密度: $\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$)に比べ ~ 430 倍に増大することが明らかになった。p-Si(100)上に形成した半透明Auゲート一次元連結ドットダイオード構造において、Auゲートから電子、基板から正孔を注入することで近赤外光領域での明瞭な室温発光が認められ、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

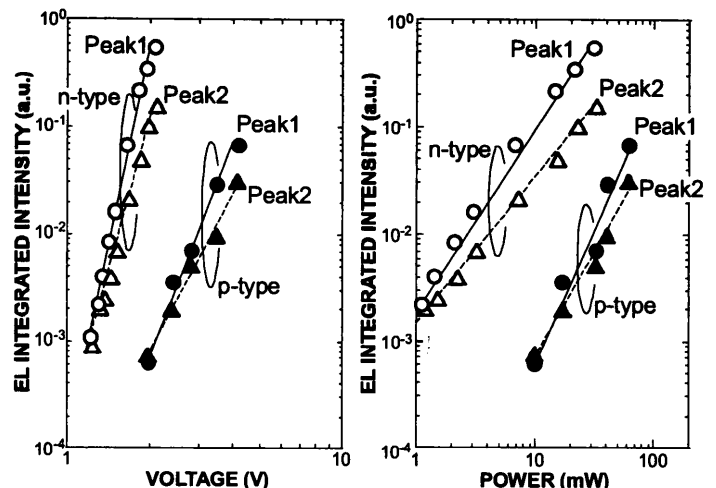


図9 n-およびp-Si(100)基板上に形成した超高密度一次元連結ドットからのELスペクトルを波形分離して得られた $\sim 1140\text{nm}$ (Peak1)および $\sim 1080\text{nm}$ (Peak2)におけるEL積分強度の印加電圧(a)および投入電力依存性(b)。

の仕事関数差を反映して、 $\sim 0.8\text{V}$ 増加することが分かった。また、ELスペクトル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明らかになった。これらの結果は、室温・低電圧駆動できる高效率ELデバイス実現には、一次元に縦積み連結したSi系量子ドット構造が極めて有効であることを示している。

7. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(A)(研究代表者：宮崎誠一)の支援を受けて行われた。その成果は、共同研究者である出木秀典博士(広島国際学院大学、講師)および研究室の学生(高見弘貴氏)の協力によって得られた。ここに感謝致します。また、本研究を実施するにあたり御協力・御支援を頂いた財満鎮明博士(名古屋大学、教授)、加藤公彦氏(名古屋大学、財満研究室)に深く感謝致します。

文 献

- [1] S.A. Ding, M. Ikeda, M. Fukuda, S. Miyazaki, and M. Hirose, "Quantum Confinement Effect in Self-Assembled Nanometer Silicon Dots" *Appl. Phys. Lett.*, 73 pp. 3881-3883, 1998.
- [2] L.P. Rokhinson, L.J. Guo, S.Y. Chou, and D.C. Tsui, "Double-dot charge transport in Si single-electron/hole transistors" *Appl. Phys. Lett.*, 76, p. 1591, 2000.
- [3] M. Fukuda, K. Nakagawa, S. Miyazaki, and M. Hirose, "Resonant Tunneling through a Self-Assembled Si Quantum Dot" *Appl. Phys. Lett.*, 70, pp. 2291-2293, 1997.
- [4] S. Tiwari, E. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.E. Crabb, and K. Chan, "A silicon nanocrystals based

- memory" *Appl. Phys. Lett.*, 68, p. 1377, 1996.
- [5] A. Kohno, H. Murakami, M. Ikeda, S. Miyazaki, and M. Hirose, "Memory Operation of Silicon Quantum-Dot Floating Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, pp. L721-L723, 2001.
- [6] H. N. Wang, N. Takahashi, H. Majima, T. Inukai, and T. Hiramoto, "Effects of Dot Size and its Distribution on Electron Number Control in Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor Memories Based on Silicon Nanocrystal Floating Dots" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, pp. 2038-2040, 2001.
- [7] M. Ikeda, Y. Shimizu, H. Murakami, and S. Miyazaki, "Multiple-Step Electron Charging in Silicon-Quantum-Dot Floating Gate Metal-Oxide-Semiconductor Memories" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, pp. 4134-4137, 2003.
- [8] N. Koshida, X. Sheng, and T. Komoda, "Quasiballistic electron emission from porous silicon diodes" *Appl. Surf. Sci.*, 146, pp. 371-376, 1999.
- [9] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, "Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime" *Phys. Rev. B*, 62, pp. 16820-16825, 2000.
- [10] W.L. Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, and K.P. Homewood, "An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode" *Nature*, 410, pp. 192-194, 2001.
- [11] J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemiti, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Barrido, J.R. Morante, and C. Bonafos, "Optical properties of silicon nanocrystal LEDs" *Physica E*, 16, pp. 326-330, 2003.
- [12] J. Zhou, G.R. Chen, Y. Liu, J. Xu, T. Wang, N. Wan, Z.Y. Ma, W. Li, C. Song, and K.J. Chen, "Electroluminescent devices based on amorphous SiN/Si quantum dots/amorphous SiN sandwiched structures" *Optics Express*, 17, pp. 156-162, 2009.
- [13] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida, M. Ikeda, and M. Hirose, "Control of Self-Assembling Formation of Nanometer Silicon Dots by Low Pressure Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, 369, pp. 55-59, 2000.
- [14] K. Makihara, H. Deki, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Control of the Nucleation Density of Si Quantum Dots by Remote Hydrogen Plasma Treatment" *Appl. Surf. Sci.*, 244, pp. 75-78, 2005.
- [15] Y. Darma, R. Takaoka, H. Murakami, and S. Miyazaki, "Self-assembling Formation of Silicon Quantum Dots with a Germanium Core by Low-pressure Chemical Vapor Deposition" *Nanotechnology*, 14, pp. 413-415, 2003.
- [16] K. Makihara, A. Kawanami, M. Ikeda, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Nucleation Control for High Density Formation of Si-based Quantum Dots on Ultrathin SiO₂" *ECS Trans.*, 16, pp. 255-260, 2008.