

Si量子ドット/NiSi ナノドットハイブリッド積層フローティングゲート MOS 構造における光励起キャリア移動

池田 弥央[†] 牧原 克典[†] 宮崎 誠一[‡]

[†] 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

[‡] 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

E-mail: [†] semicon@hiroshima-u.ac.jp

あらまし シリコン量子ドット(Si-QDs)と NiSi ナノドット(NDs)のハイブリッド積層構造をフローティングゲート(FG)にした MOS キャパシタにおいて、内部光電効果による NiSi-NDs から Si-QDs への電荷移動に着目し、近赤外光照射がハイブリッド FG 内の電荷移動・再分布に及ぼす影響を調べた。容量-電圧特性において、光照射下での電子注入に起因するフラットバンド電圧シフトは、暗状態に比べて減少した。これは、NiSi-NDs 内で光励起された電子が Si-QDs へ移動することによりハイブリッド FG 中で負電荷中心がゲート電極側へシフトした結果として解釈できる。また、NiSi-NDs 内で光励起された電子のパルスゲート電圧に対する応答を調べた結果、NiSi-NDs から Si-QDs へ移動する電荷量は、パルスゲート電圧の大きさに比例することが示唆された。

キーワード シリコン量子ドット, シリサイドナノドット, フローティングゲート, 光応答

Photoexcited Carrier Transfer in NiSi-Nanodots/Si-Quantum-Dots Hybrid Floating Gate in MOS Structures

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

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

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

E-mail: [†] semicon@hiroshima-u.ac.jp

Abstract We have studied electron transfer due to internal photoelectric emission in NiSi-Nanodots(NDs)/Si-Quantum-Dots(Si-QDs) hybrid FG structures induced by the irradiation of 1310 nm light. The flat-band voltage shift due to the charging of the hybrid FG was reduced by the light irradiation in comparison with that in the dark. The observed optical response can be interpreted in terms of the shift of the charge centroid in the hybrid FG caused by the photoexcitation of electrons in NiSi-NDs and their transfer to Si-QDs. The response of photoexcited electrons in the NiSi-NDs/Si-QDs hybrid FG to pulsed gate voltage was evaluated. The transferred charge is likely to increase in proportion to pulse gate voltage.

Keyword Silicon Quantum Dot, Silicide Nanodot, Floating Gate, Optical Response

1. 序論

シリコン量子ドット(Si-QDs)或いは金属ナノドット(NDs)をフローティングとして応用したMOS型メモリは、量子閉じ込め効果やクーロンブロック効果等のナノ構造に固有な物性・現象をデバイス動作原理として利用することで、従来のフローティングゲートメモリとは異なった機能を有するメモリへの展開が期待できる[1-4]。Si-QDsにおいては、量子閉じ込めエネルギー及びチャージングエネルギーにより、電子エネルギー状態が離散化しているため、クーロンブロック効果によりSi-QDsへ注入する電子数を整数個で制御

できる。このことを利用して、Si-QDsフローティングゲートを有するMOSトランジスタでは、しきい値電圧を離散的に精確に制御した多値メモリの実現が期待される。これまでに著者らのグループでは、Si-QDsをフローティングゲートとしてゲート絶縁膜中に埋め込んだnMOSFETを試作し、Si-QDsへの特異な多段階電子注入・放出によるしきい値電圧シフトが起こることを報告してきた[2]。一方、金属NDsを用いたフローティングゲートでは、仕事関数が高い金属を用いることで、電子に対して深い閉じ込めポテンシャルを形成することができるため、多数電子を安定保持することができ

る[4]. さらに, Si-QDsと金属NDsを積層したハイブリッドフローティングゲート構造では, Si-QDsで注入電荷量を制限し, 金属NDsに電荷保持することで, 多値性と多数電荷の安定保持を両立することが期待できる. 実際に, Si-QDsとシリサイドNDsのスタック構造をフローティングゲートにしたMOSキャパシタ及びトランジスタにおいて, Si-QDsの離散化した電子エネルギー状態とNiSiナノドットの深い閉じ込めポテンシャルを反映して, 電子注入・放出が段階的に進行し, 多数電荷を安定保持できることを明らかにした[5]. また, 金属NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲート構造においては, 内部光電効果による電荷移動・再分布を利用して光信号によるメモリ状態の制御が期待できる. 実際に, NiSi-NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲートMOSキャパシタにおいて, 近赤外光照射による光応答特性が観測されている[6].

本研究では, NiSi-NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲート構造において, 近赤外光照射によって誘起される電荷移動特性および光励起電子のパルス電圧に対する応答特性について調べた.

2. 実験方法

n-Si(100)基板を熱酸化してトンネルSiO₂膜(膜厚3.9nm)を形成後, SiH₄ガスの減圧CVDにより580°CでSi-QDsを自己組織化形成した[7]. 原子間力顕微鏡で評価した平均ドット高さ及び面密度は, それぞれ4.8nm及び $3.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であった. ドット表面を850°C, 2%O₂中で酸化してSiO₂膜(膜厚2.4nm)を形成した. 次に, NiSi-NDsを形成するため, 2層目のSi-QDsを1層目と同様に形成後, ドット上にNi膜(膜厚1.8nm)を電子線蒸着で形成した. Ni膜の凝集・シリサイド化を行うために, この試料を外部非加熱でリモートH₂プラズマ処理した[8]. NiSi-NDs上にリモートプラズマCVDにより基板温度350°CにおいてSiH₄と励起したO₂/Arを用いてSiO₂膜(1.4nm)を形成後, 3層目のSi-QDsを1層目と同様に形成した. 引き続き, リモートプラズマCVDによりコントロールSiO₂膜(膜厚約20nm)を堆積した. 最後に, Alゲート電極(直径1mm)を形成した. 光照射は, Si-QDsとSi基板での電子・正孔対の生成を避けるため波長1310nmの半導体レーザーを用いて, Si基板裏面側から行った(図1).

3. 結果および考察

光照射によるNiSi-NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲート(FG)内における荷電状態への影響を調べるために, 暗状態および光照射下で測定した高周波容量-電圧(C-V)特性を比較した. ゲート電極に+8V印加してから, 負バイアス側に電圧掃引した時の

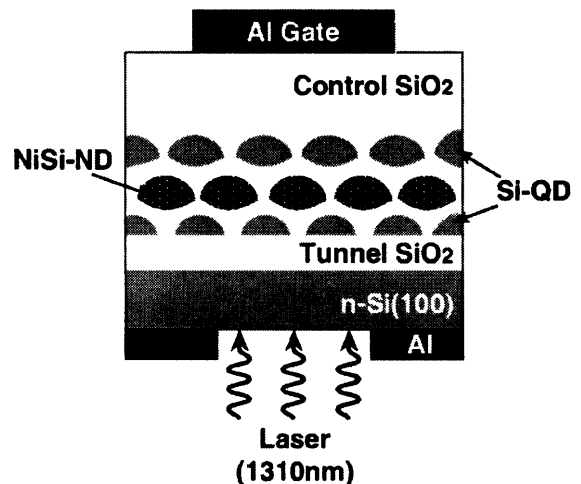


図1 Si-QDs/NiSi-NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲートMOSキャパシタの模式図.

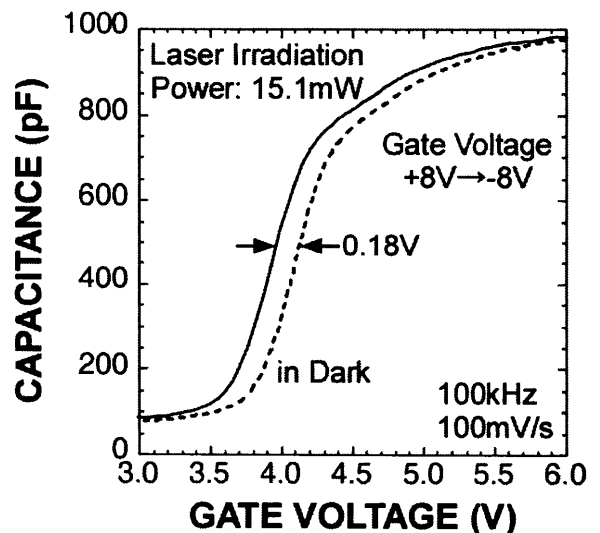


図2 NiSi-NDs/Si-QDsハイブリッド積層フローティングゲートMOSキャパシタの暗状態および光照射下で測定した高周波容量-電圧特性.

C-V特性を図2に示す. 暗状態におけるC-V特性のフラットバンド電圧(V_{FB})は, FGが帯電していない状態を基準として+4.3Vシフトしている. これは, NiSi-NDsのフェルミ準位がSiのバンドギャップのほぼ中央に位置していることを考慮すると, Si基板からハイブリッドFGへ注入された電子がNiSi-NDs内に保持されているためと考えられる. 一方, 光照射下においては, V_{FB} シフトが暗状態に比べて0.18V減少した. これは, ハイブリッドFG内で負の電荷中心がゲート電極側へ移動した結果として理解できる. 光照射によりNiSi-NDs内で励起された電子は, 正ゲート電圧とNiSi-NDsに保持されている負電荷により生じる電界により3層目のSi-QDsに移動すると考えられる(図3).

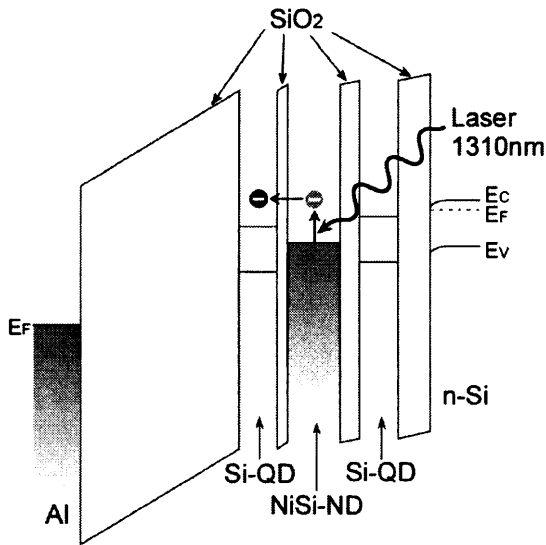


図3 Si-QDs/NiSi-NDs/Si-QDs ハイブリッド積層フローティングゲート構造のエネルギーバンド図. NiSi-NDs 内で光励起された電子が Si-QDs へ移動する様子.

C-V 特性においては、フラットバンド状態においても NiSi-NDs に保持された電子により、3 層目の Si-QDs と NiSi-NDs 間に電位差が生じているため光照射により比較的大きな V_{FB} シフトの減少が観測されたと考えられる。

次に、NiSi-NDs/Si-QDs ハイブリッド FG における光応答性を調べるために、ゲート電圧 0V 一定において光をパルス状に照射したときの容量の時間変化を測定した(図4). 光パルスに反応して容量が増減していることが確認できる。光照射下における容量の増加は、フラットバンド電圧が減少していることを示している。また、光パルス照射前後において、暗状態の容量値に変化が無いことから、光照射による Si 基板とハイブリッド FG 間での電荷注入・放出は起きていないことが確認できる。従って、光照射による容量増加は、ハイブリッド FG 内において、負の電荷中心がゲート電極側へ移動した結果として解釈することができる。これらのことから、図4の光応答特性は、光照射下においては NiSi-NDs 内で光励起された電子が 3 層目の Si-QDs に移動しており、暗状態になると光照射下において Si-QDs に移動していた電子が NiSi-NDs へ戻ることを示していると考えられる。光励起電子が 3 層目の Si-QDs に移動したのは、Al ゲート電極と n-Si 基板のフェルミ準位差で生じる電位差と 3 層目の Si-QDs と NiSi-NDs 間の SiO₂ 膜厚が 1 層目の Si-QDs と NiSi-NDs 間よりも薄いことに起因すると考えられる。図4では、異なる光強度で容量の変化を測定しているが、暗状態と光照射下における容量の差は、光強度に対して線形に増加すること分った(図5)。このことは、NiSi-NDs

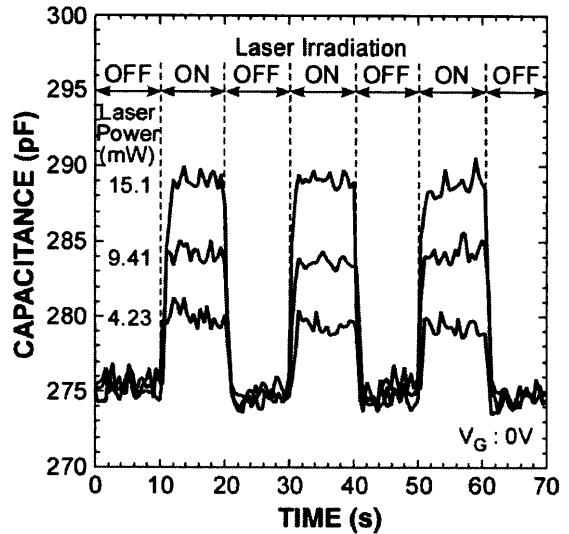


図4 NiSi-NDs/Si-QDs ハイブリッド積層フローティングゲートにおける光応答特性. ゲート電圧 0V において、光照射したときの容量の時間変化を測定した。

内で光励起されて Si-QDs へ移動する電荷量は、光強度にはほぼ比例して増加していることを示唆していると考えられる。

NiSi-NDs 内で光励起された電子のゲート電圧の変化に対する応答を調べるため、ゲート電極に矩形パルス電圧を印加した状態で光照射したときの過渡電流の変化を評価した。ここで、過渡電流を評価するために、MOS キャパシタに直列に抵抗(1kΩ)を接続し、その電圧をロックインアンプで測定した。図6は、ゲート電極に±4.5V、100Hzの矩形パルス電圧を印加し、光照射を行ったときのロックインアンプの出力電圧(V_{OUT})の

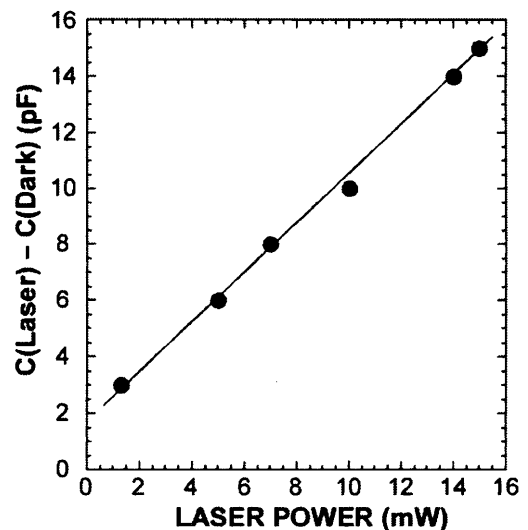


図5 ゲート電圧 0V における暗状態と光照射下での容量差の光強度依存性。

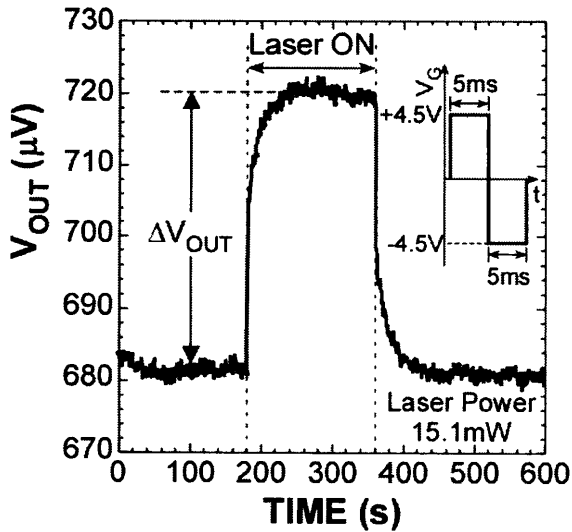


図6 NiSi-NDs 内で光励起した電子のパルスゲート電圧に対する応答.

時間変化を示す。暗状態においては、MOS キャパシタおよびハイブリッドFGの充放電が起こっているため、これに起因した変位電流が V_{OUT} として観測されている。ハイブリッドFGへ照射したとき、 V_{OUT} が増加していることが確認できる。これは、NiSi-NDs 内で光励起された電子がパルスゲート電圧に反応して、Si-QDs へ移動したことによって生じた変位電流の増加として解釈することができる。従って、暗状態と光照射下における V_{OUT} の差 (ΔV_{OUT}) は、パルス電圧に反応して NiSi-NDs から Si-QDs へ移動した電荷量に相当すると考えられる。 ΔV_{OUT} を、パルス電圧の関数として評価した結果、ほぼパルス電圧に比例して増加することが分かった(図7)。この結果は、光励起電子がパルスゲート電圧に十分に追従できている状態では、各パルスサイクル当たり NiSi-NDs から Si-QDs へ移動できる電荷量は、ゲート電圧に比例することを示していると考えられる。

4. 結論

Si-QDs/NiSi-NDs ハイブリッドFG-MOS キャパシタにおけるC-V特性において、近赤外光照射によるフラットバンド電圧シフトの減少を観測した。また、ゲート電圧一定でパルス照射したとき、容量の増減を観測した。これらの結果は、NiSi-NDs 内で光励起された電子が Si-QDs へ移動することによりハイブリッドFG中で電荷中心がシフトしたことを示していると考えられる。さらに、NiSi-NDs 内で光励起された電子がパルスゲート電圧に反応して NiSi-NDs から Si-QDs へ移動する電荷量は、パルスゲート電圧の大きさに比例することが示唆された。

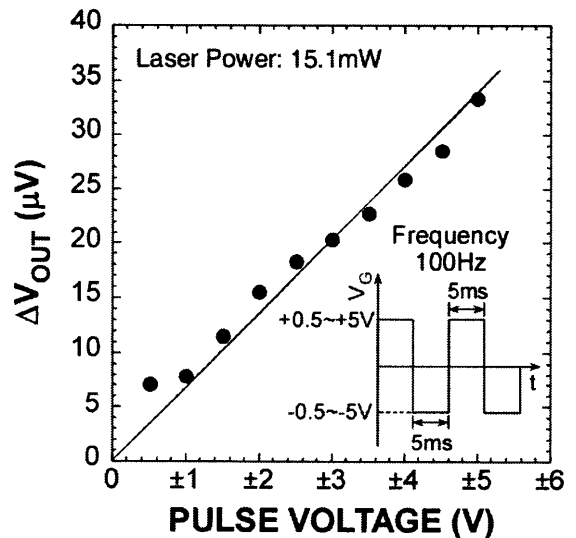


図7 NiSi-NDs 内で光励起した電子のパルスゲート電圧に対する応答のゲート電圧依存性.

文献

- [1] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, H. Hartstein, E. F. Crabbé and K. Chan, "A silicon nanocrystals based memory," *Appl. Phys. Lett.*, vol.68, no.10, pp.1377-1379, March 1996.
- [2] 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.*, vol.42, no.6B pp.4134-4137, June 2003.
- [3] P. H. Yen, C. H. Yu, L. J. Chen, H. H. Wu, P. T. Liu, and T. C. Chang, "Low-power memory device with NiSi₂ nanocrystals embedded in silicon dioxide layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, no.19 pp.193504-1-193504-3, November 2005.
- [4] K. Shimanoe, K. Makihara, M. Ikeda, and S. Miyazaki, "Formation of Pd nanodots induced by remote hydrogen plasma and its application to floating gate MOS memories," *IEICE Trans. Electron.*, vol.E92-C, no.5, pp.616-619, May 2009.
- [5] S. Miyazaki, K. Makihara and M. Ikeda, "Formation and characterization of hybrid nanodot stack structure for floating gate application," *Thin Solid Films*, vol.518, no.6, pp.S30-S34, January 2010.
- [6] N. Morisawa, M. Ikeda, S. Nakanishi, A. Kawanami, K. Makihara and S. Miyazaki, "Light-induced carrier transfer in NiSi-Nanodots/Si-Quantum-Dots Hybrid Floating Gate in Metal-Oxide-Semiconductor Structures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.49, no.4 pp.04DJ04-1-04DJ04-4, April 2010.
- [7] 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*, vol.369, no.1-2, pp.55-59, July 2000.
- [8] K. Makihara, K. Shimanoe, M. Ikeda, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Self-assembling formation of Ni nanodots on SiO₂ induced by remote H₂ plasma treatment and their electrical charging characteristics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.47, no.4, pp.3099-3102, April 2008.