Si 系量子ドット多重集積構造の弾道電子放出特性に関する研究

竹内　大智

目次

1 章　序論・・1

1.1　電子放出

1.2　電界電子放出材料

1.3　Si ナノ結晶からの電界電子放出

1.4　本研究の目的

参考文献

2 章　本研究の基礎を為す実験事項・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

2.1　化学気層堆積法 (CVD 法)

2.1.1　熱 CVD 法

2.1.2　プラズマ CVD 法

2.2　原子間力顕微鏡 (AFM)

2.2.1　接触方式 (Contact mode)

2.2.2　タッピング方式 (Tapping mode)

2.2.3　非接触方式 (Noncontact mode)

2.2.4　摩擦像測定

参考文献

3 章　Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの電界電子放出特性・・・・・・・・・・・26

3.1　概要

3.2　試料作製法

3.3　接触 AFM による局所電気伝導評価

3.4　導電性 AFM 探針を用いた局所電子放出特性評価

3.4.1　フォースカーブ測定による探針－試料間距離の決定

3.4.2　非接触 AFM による電子放出検出

3.4.3　局所電子放出の印加電圧依存性

3.5　矩形波パルス電圧印加による電子放出特性評価

3.6　表面電位測定を用いた放出メカニズムの検討

3.7　まとめ

参考文献

4 章　高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの電界電子放出特性・・・・・・・・・46

4.1　概要

4.2　試料作製法

4.3　導電性 AFM 探針を用いた局所電子放出特性評価

4.4　X 線光電子分光法(XPS)測定系による電子放出評価

4.4.1　Au4f 内殻光電子スペクトル測定による電圧印加状態の確認

4.4.2　放出エネルギー分布評価

4.5　まとめ

参考文献

5 章　Si 量子ドット多重集積構造からの弾道電子放出特性評価・・・・・・・・・・・60

5.1　概要

5.2　試料作製法

5.3　非接触 AFM による局所電子放出特性

5.4　XPS 測定系を用いた電子エネルギー分布評価

5.5　硬 X 線光電子分光を用いたエネルギーバンド構造の解明

5.6　まとめ

参考文献

6 章　Si 量子ドットからの弾道放出特性に及ぼす P 添加の影響・・・・・・・・・・・76

6.1　概要

6.2　試料作製法

6.3　非接触 AFM を用いた弾道電子放出検出

6.4　放出電子のエネルギー分布および電子放出メカニズム解析

6.5　まとめ

参考文献

7 章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・88

参考文献

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93

本研究に関する論文および学会発表リスト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94

第 1 章　序論

1.1　電子放出

物質に束縛されている電子に物質と真空とのエネルギー障壁（仕事関数）以上のエネルギーを付与した場合、電子が真空中に放出される。この現象は電子放出と称され、物質に熱を加えた場合は熱電子放出、光照射により電子にエネルギーを与えた場合は光電子放出、仕事関数以上の電子線（1 次電子）を照射し 2 次電子を放出させる場合の 2 次電子放出などが知られている。

電子放出現象の発見は、19 世紀の T. Edison の時代にまで遡る[1]。1883 年、Edison は白熱電球の中へ正電位にある金属板を置くと、金属板とフィラメントの間に真空を通して電流が流れるのを観測（この現象はエジソン効果と呼ばれる）したことが熱電子放出研究の起源とされている。発見当時はまだ電子の存在が知られていなかったが、1899 年に J.J. Thomson によりその存在が明らかとなり、エジソン効果は陰極から放出された熱電子によるものだと結論付けられた[2]。さらに、1902 年には Richardson により熱電子放出が理論的に説明され、この理論をもとに発明された真空管は、1947 年の半導体トランジスタの登場までエレクトロニクスを支える存在となった。

1888 年には、W.L.F. Hallwacks により、金属に短波長の光を照射すると金属表面から電子が放出されることが発見され、その後、Lenard の光電子放出の研究により、電子放出には、1)ある一定の振動数以上の光照射が必要、2)振動数の変化により光電子の運動エネルギーは変化するものの放出電子数は依存しない、3)光強度の増加に伴い放出電子数は増大するものの、電子 1 個あたりの運動エネルギーは変わらないことが実験的に示された[3]。これらの現象は当時の物理学では説明できなかったが、1905 年に Einstein の発表した光量子仮説により説明され、1916 年に Millikan によって光量子仮説は実験的に証明された[4]。

1915 年には、電界を加えることで従来よりも低温で熱電子放出が生ずる、ショ

ットキー効果が Schottky により報告された。1937 年には、E.W. Müller により電界顕微鏡(Field Emission Microscope：FEM)が発明され、電界放出機構が実験的に示された[5]。これは、R.H. Fowler と L. Nordheim による電界放射理論に求められる電界強度を実現するため、極めて鋭い W の針を作製したことによるものであった[6]。その後、Müller は電界顕微鏡を改良することで電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope : FIM)を発明し、世界で初めて原子の直接観察に成功している[7]。1968 年には、A.V. Crewe により従来の熱電子放出に比べて高い放出効率と、放出エネルギーのばらつきが少ない新たな電子源が発明され、高分解能走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)発明のきっかけとなった。

これらの研究を始めとして、電子放出の研究は近年まで継続して推進されており、現在では、蛍光灯、光センサ、ディスプレイおよび電子ビーム描画装置等多岐にわたり電子放出が応用されている。特に、ディスプレイ応用に関しては、省電力、大面積化の要求に伴い、安価なプロセスで高効率な電子放出素子が渇望されている。

1.2　電界電子放出材料

電界電子放出の概念図を図 1.2.1 に示す。金属中の電子が真空中へ放出されるためには仕事関数分のエネルギーが必要であるが、電界を印加すると外部電場と鏡像力ポテンシャルとの合成ポテンシャルの壁ができる。さらに電界を強く印加すると、電場ポテンシャルの傾きは大きくなり、下図のようなフェルミ準位近傍の合成ポテンシャル幅 d が

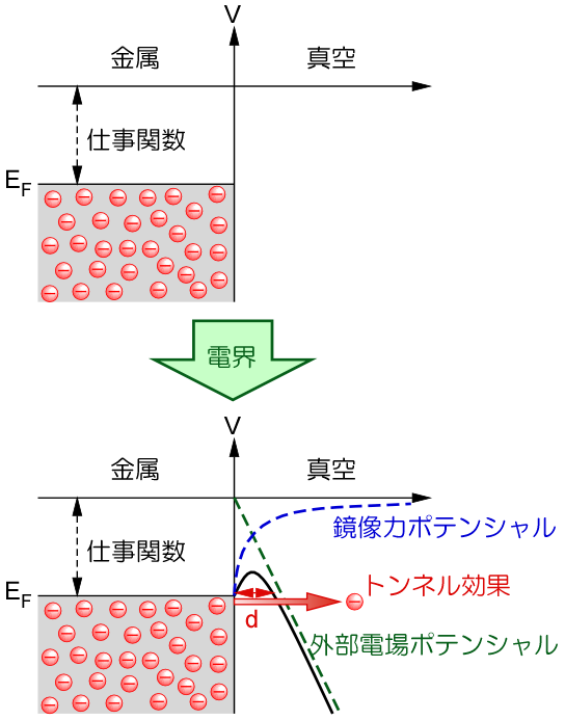

図 1.2.1　金属からの電界電子放出の概念図

薄くなり、この障壁を電子がトンネルすることで電子が真空中に放出される。

これまでに報告されている電界電子放出材料は、2 つに大別することができる。1 つは、低次元構造を有する材料である。電界電子放出現象の観測には、10^8V/cm 以上の非常に強い電界が必要とされ、先端を非常に細く尖らせることによる電界集中を利用することが有効である。そのため、半導体微細加工技術により、いわゆるスピント型に代表される先端が尖った構造を作りこむ技術[8-10]や、ボトムアップ方式で高アスペクト比を有するナノ構造を作り上げる技術[11]、さらには低次元構造を有する新規材料が探索されている。その中で、1991 年に発見されたカーボンナノチューブ（CNT）は、直径 1~数十 nm、長さ 1μm~数十μm の高アスペクト比を有するだけでなく、化学的不活性、高融点材料である特徴を有することから、電界電子放出材料として広く研究がおこなわれている[12-15]。1998 年には、三重大学と伊勢電子工業のグループより、CNT がディスプレイ用の電子源として実用可能であることが発表され、電圧 10kV 印加で最高輝度 10^4cd/m^2 以上、10000 時間以上の寿命が報告されている[16]。

もう 1 つの電界電子放出材料は、負性電子親和力を示す材料である。負性電子親和力の概略図を図 1.2.2 に示す。正の電子親和力を示す材料は真空準位が伝導体下端よりも上に位置するため、エネルギーを与えなければ真空中に電子は放出されない。しかしながら、負性電子親和力材料では、真空準位が伝導帯下端よりも下に位置しており、エネルギーを与えることなく電子が真空中に放出される。この負性電子親和力を示す材料については、1965 年に Scheer らによって報告された Cs 被覆 GaAs を始めとして、ダイヤモンド、AlGaN、ZnO など多くの材料で報告がなされている[17-20]。しかしながら Cs 被覆 GaAs は、負性電子親和力を示す表面を維持するために超高真空（10^{-8}Pa 程度）を必要とし、その場合においても寿命は数時間であり非常に不安定な構造である。一方、ダイヤモンドは極めて安定な負性電子親和力材料であり、精力的に研究がおこなわれている[21-25]。

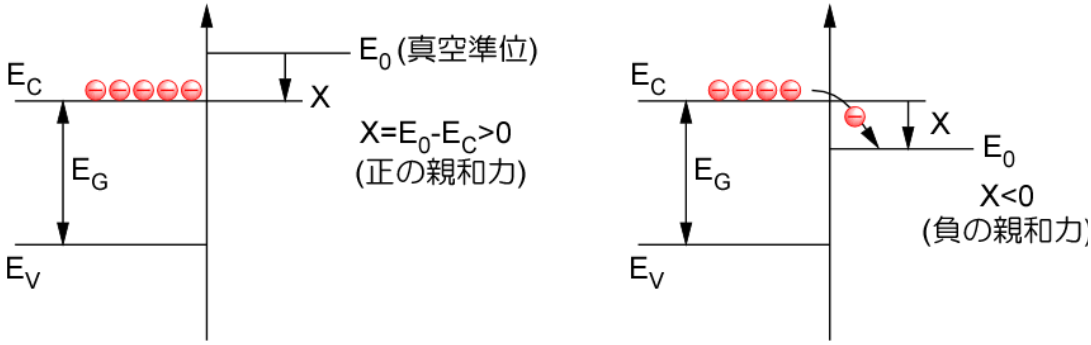

図 1.2.2　正の電子親和力と負の電子親和力のエネルギーバンド図[26]

1.3　Si ナノ結晶からの電界電子放出

前節で述べた低次元構造の他に Si ナノ結晶においても電子放出が報告されている。例えば、シリコンに陽極酸化処理を施すことで Si ナノ結晶をチェーン状に形成し、試料間に電圧（V_{PS}）印加することで電子がナノ結晶内を弾道的に伝導し、真空中に電子が放出される。この Si ナノ結晶／Si 酸化膜構造からの電子放出メカニズムは下記で説明されている。

1) 電子が熱励起によって基板上の下部電極から Si ナノ結晶に注入される。

2) Si ナノ結晶の表面は、Si 酸化膜で覆われているため、印加電圧の殆どが Si 酸化膜に印加されることとなり、強電界領域を形成する。また、この酸化膜は極めて薄いため、電子が酸化膜をトンネルする。

3) 形成された強電界領域を通過する毎に電子は加速され、この加速が表面電極方向に向かって繰り返し起こることにより、表面付近に到達した電子は熱平衡状態より非常に高い運動エネルギーを持つため、表面電極をもトンネルして真空中に放出される（図 1.3.1）。

1995 年に東京農工大の越田によって発見されたこの現象は、弾道電子輸送現象と呼ばれている。従来、電界電子放出には（超）高真空が必要であるとされてきたが、

この弾道電子輸送現象は、低真空中、低電圧駆動での動作の可能性を拓き、かつ、放出角度分散が小さい、電子放出が面放出であり、均一で安定な放射が可能であるなど多くの利点を有することから、フラットパネルディスプレイ電子源への応用が期待されている[27, 28]。

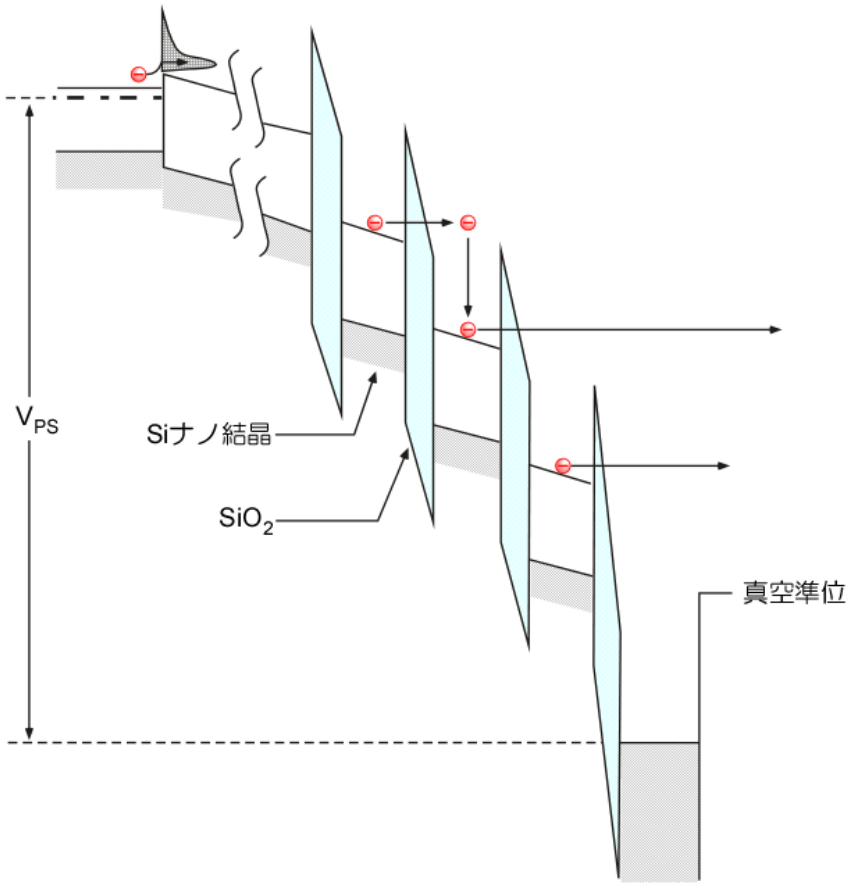

図 1.3.1　Si ナノ結晶／Si 酸化膜構造からの弾道電子放出メカニズム[25]

1.4　本研究の目的

前節で述べた通り Si ナノ結晶／Si 熱酸化膜構造は、他の電子放出材料に比べ様々なメリットがある。本研究では、既存の半導体プロセスと親和性の高い Si 材料に着目し、Si ナノ構造からの電子放出メカニズムの解明および電子放出の高効率化を目的とした。具体的には、個々の Si ナノ構造からの電子放出の検出には曲率半径~10nm の導電性 AFM 探針による非接触測定が極めて有効であると考え、放出電子の高空間分解能検出技術確立を第一の目標とした。さらに、放出電子のエネルギー分布を測定することで、放出メカニズムを解明し、高効率電子放出デバイス開発への指針を得ることを目的とした。

参考文献

[1] 「歴史をたどる物理学」、東京教学社 (1981)

[2] 「物理学史Ⅱ」、培風館 (1968)

[3] 「20 世紀の物理学Ⅲ」、丸善株式会社 (1999)

[4] R.A. Millikan, Phys. Rev., **7**, 355 (1916).

[5] E.W. Müller, Z. Phys., **106**, 541 (1937).

[6] R.H. Fowler, and L. Nordheim, Proc. Royal Soc. A **119**, 173 (1928).

[7] E.W. Müller, and K. Bahadur, Phys. Rev., **102**, 624 (1956).

[8] C.A. Spindt, J. Appl. Phys., **39** 3504 (1968).

[9] C.A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westerberg, J. Appl. Phys., **47** 5248 (1976).

[10] H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, J. Ma, N. Shinya, K. Nakajima, H. Murakami, T. Ohkubo, and L.C. Qin, Nano Lett., **10** 3539 (2010).

[11] T. Tada, and T. Kanayama, Microelectron. Eng., **47** 247 (1999).

[12] S. Iijima, Nature, **354** 56 (1991).

[13] Y. Saito, and S. Uemura, Carbon, **38** 169 (2000).

[14] J.M. Kim, W.B. Choi, N.S. Lee, and J.E. Jung, Diamond Relat. Mater., **9** 1184 (2000).

[15] J.H. Han, S.H. Choi, T.Y. Lee, J.B. Yoo, C.Y. Park, T.W. Jeong, H.J. Kim, Y.J. Park, I.T. Han, J.N. Heo, C.S. Lee, J.H. Lee, SeGi Yu, W.K. Yi, and J.M. Kim, Physica B **323** 182 (2002).

[16] Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamagushi, Jpn. J. Appl. Phys., **37** L349 (1998).

[17] J.J. Scheer, and J. van Laar, Solid State Commun., **3** 189 (1965).

[18] R.J. Nemanich, P.K. Baumann, M.C. Benjamin, S.W. King, J. van der Weide, and R.F. Davis, Diamond Relat. Mater., **5** 790 (1996).

[19] S. Nishida, T. Yamashita, S. Hasegawa, and H. Asahi, Thin Solid Films, **464** 128 (2004).

[20] H.M. Dong, Y.H. Yang, and G.W. Yang, Mater. Lett., **115** 176 (2014).

[21] F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. VanVechten, and D.E. Eastman, Phys. Rev., **B20** 624 (1979).

[22] J. Robertson, Thin Solid Films, **296** 61 (1997).

[23] C.L. Chen, C.S. Chen, and J.T. Lue, Solid-State Electron., **44** 1733 (2000)

[24] T. Yamada, H. Yamaguchi, K. Okano, and A. Sawabe, New Diam. Front. Carbon Technol., **15** 337 (2005).

[25] D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, Diamond Relat. Mater., **20** 917 (2011).

[26] 解説論文「負性電子親和力ダイヤモンド半導体　ーディスプレイ材料としての可能性ー」平木昭夫、伊藤利道、八田章光

[27] N. Koshida, T. Ozaki, X. Sheng, and H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys., **34** L705 (1995).

[28] N. Koshida, X. Sheng, and T. Komoda, Appl. Surf. Sci., **146** 371 (1999).

第 2 章　本研究の基礎を為す実験事項

本章では、半導体薄膜形成技術で広く使用されている化学気層堆積法(CVD)法と表面測定で用いられている原子間力顕微鏡(AFM)の原理について解説する。

2.1　化学気層堆積法 (CVD 法)[1,2]

CVD(Chemical Vapor Deposition)法は「形成させようとする薄膜原料を構成する元素からなる 1 種またはそれ以上の種類の化合物あるいは単体のガスを加熱した基板上に供給し、気層または基板表面での化学反応により所望の薄膜を形成させる方法」として記述される。熱あるいはプラズマによって励起される純粋な化学反応の応用であり、原料の選択によって様々な化合物、制御された組成の膜が形成できる一種の化学合成法といえる。これに対し、蒸着やスパッタ等の物理的手法を用いた薄膜形成技術を PVD (Physical Vapor Deposition)法と呼ぶが、CVD 法と比較して段差被覆性が悪く、一般的に組成の制御も困難とされている。CVD 法と PVD 法の特徴を表 2.1.1 に示す。

表 2.1.1　CVD 法と PVD 法の比較

CVD 法	PVD 法
化学的手法。(化学反応)	物理的手法(蒸着、スパッタ)
基板は加熱される。膜質は温度によって左右される。	基板は通常室温、加熱も可能
絶縁膜、金属・導体、半導体膜等すべてに適用される。	主として金属・導体膜の形成。膜の種類に制約がある。
プラズマ CVD、減圧 CVD の場合は真空を用いる。	真空装置を用いる。
膜は堆積および表面反応によって形成され、密着性はパラメータにより変わる。	膜は堆積であり。基板上への密着性は優れている。
膜の緻密性は温度によって決まり、ストレスは制御可能である。	膜は緻密であり、ストレスは大きい。バルクに近い巻き室が得られる。
段差被覆性は PVD よりも優れている。	段差被覆性は悪い。
組成の制御はガスの制御により可能。	組成の制御は一般に困難である。

CVD 法のキーポイントは反応を行わせるための反応室の存在であり、そこに供給される原料ガスである。現在、反応室には密閉型はほとんど使用されず、気流中で反応が行われている。CVD 法では反応室と原料ガスの供給、加熱された基板、反応の励起手段等が準備されたうえで、化学反応の制御にとって重要なファクタである、温度、圧力、濃度の 3 つのパラメータが設定される。いずれにしても、CVD 法の実際においては、現象を化学反応の制御の問題として捉えることが重要であり、材料・原料を重視した管理が不可欠である。

- 原料ガス

堆積しようとする薄膜の種類に応じて、いろいろな原料ガスの選択が可能であることが CVD の特徴であるが、一般には取扱いを容易にするため常温で気体のものある

いは十分に高い蒸気圧を持つ液体または固体原料を用いる。蒸気圧が高すぎる場合は冷却、反対に低すぎる場合は加熱して用いることもある。実用的には、高純度の原料が容易に入手できること、毒性や爆発の危険性が少ないものがまず利用される。原料としては、水素化物、ハロゲン化物、有機金属化合物が用いられる。

- ガス組成

CVD 薄膜の組成や膜厚均一性は原料ガスの組成に大きく影響される。単純な熱分解反応を利用する場合にはキャリアガス中の原料ガスの濃度は薄膜の堆積速度を決める重要なパラメータとなる。表 2.1.2 に示した種々の絶縁膜や半導体膜の CVD には複数の原料ガスを用いることが多く、原料ガスの組成比と堆積する薄膜の性質との関係を十分把握しておく必要がある。酸化膜や窒化膜の場合は例えば化学量論的組成の原料費に対して十分多量の酸素やアンモニアガスの存在が必要である。

水素化物の熱分解やハロゲン化物の水素還元の場合には水素の量によって反応が促進されたり抑制されたりする。さらに、添加する他のガスの存在によって堆積速度が影響されることもある。

- 圧力

常圧における CVD 技術が初期に開発されたが、最近では減圧雰囲気にして圧力パラメータを最適化する方法が多くとられる。減圧状態においては原料ガスの流速を高め、分子の平均自由行程を大きく取れるので、表面反応により薄膜堆積を行う場合は膜厚均一性が優れた膜を得ることができる。また、原料ガスの供給量を高めることが可能であるため、近接して多数配列された基板上にも比較的梗塞で均一性良く膜堆積ができる。

表 2.1.2　CVD で作成する主な薄膜と原料ガス

種類	薄膜	原料ガス	
絶縁膜	SiO_2	SiH_4 $SiHCl_3$ SiH_2Cl_2 SiH_3Cl $SiCl_4$ $SiBr_4$ SiI_4 SiF_4 $Si(OC_2H_4)_4$	O_2 NO NO_2 N_2O CO CO_2+H_2 H_2O
	Si_3N_4	SiH_4 $SiHCl_3$ SiH_2Cl_2 SiH_3Cl $SiCl_4$ $SiBr_4$	NH_3 N_2H_4 N_2 H_2
	Al_2O_3	$AlCl_3$ $Al(CH_3)_3$ $Al(C_2H_5)_3$ $Al(OC_3H_7)_3$	CO_2+H_2 O_2 H_2O
半導体膜	Si	SiH_4 $SiHCl_3$ SiH_2Cl_2 $SiCl_4$	Ar H_2
	Ge	GeH_4	Ar H_2

- 温度

熱エネルギーで反応を行わせる CVD においては、温度は最も重要なパラメータである。CVD 薄膜堆積速度の温度依存性モデルを図 2.1.1 に示す。一般に低温領域では、基板表面における反応そのものが膜堆積の律速過程となり、反応の活性化エネルギーを表す一定の勾配を持つ領域となる。高温領域になると堆積速度の温度依存性は小さくなる。ここでは反応生成物の外方への拡散あるいは原料ガスの供給が律速過程となる。さらに高温では、気相中での反応により固体の核が生成され原料が消費されるため、堆積速度は低下する。この固形物質が基板表面に堆積すると薄膜の均一性は損なわれる。反応チャンバ内の基板温度が最高温度のときには、以上の領域の制御は比較的容易であるが、ホットウォールチャンバなどにおいては、基板上居合の領域での反応をも考慮する必要があり単純ではない。特に、気相中の固形物質の生成は避けなければならない

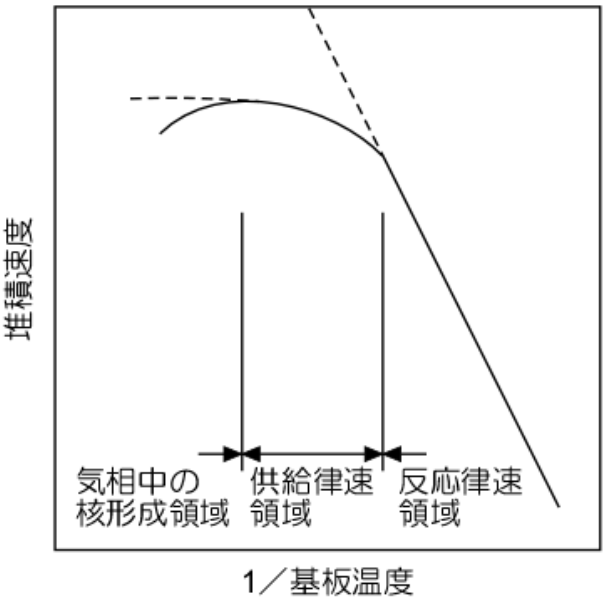

図 2.1.1　CVD 薄膜堆積速度の基板温度依存性

2.1.1　熱 CVD 法

熱 CVD はもっとも一般的な CVD 法として用いられている。熱は反応の推進力となり、その持続によって反応は連続的に進行する。ほとんどすべての化学反応において温度制御はもっとも重要であり、反応場所の温度をいかに制御するかが鍵である。温度に対してあまり敏感でない CVD 膜形成反応もないわけではないが、温度を正確に制

御することは化学反応の進行の度合いだけでなく、形成された膜の品質にも影響を及ぼす。つまり、成膜時の温度が異なると膜質も大きく異なるということになる。

CVD 装置における加熱には様々な方法がある。抵抗加熱方式ではホットプレートを用いた直接加熱方が一般的であり、CVD 装置においては最もよく用いられている。温度の測定と制御はサセプタあるいはヒータ中に熱電対を挿入して行い、基板表面と実際の温度との対応を取る。その結果として基板の温度が制御される。このホットプレートでは通常 600℃程度までの加熱は可能である。

高周波加熱はグラファイト等の発熱体を高周波誘導によって加熱し、その上に置かれた基板を伝導するように加熱する。誘導コイルは反応室の内部に持ち込まれる場合もある。加熱温度に関してはほとんど上限はなく、局所的な加熱ができる点が有利である。ホットプレートと異なり、電気的な接続が不要なため構造がシンプルであり、クリーンな加熱が可能である。これはエピタキシャル成長装置等に用いられる。これはコールドウォール方式といわれるものであるが、側面温度は輻射と対流での効果で上昇するため、必ずしも低いわけではない。

ハロゲンランプを用いる方法も、同様に基板の表面のみの加熱処理、局所的加熱が可能であり、クリーンな加熱方法である。これには、サセプタを用いない直接加熱とサセプタを用いた間接加熱があるあるいはそれらの併用による加熱とがある。サセプタを用いる場合には、基板の温度測定はサセプタに取り付けられた熱電対により可能である。しかしサセプタを用いない場合には、基板表面の温度を知ることは容易ではなく、輻射温度計等、光学的な手法による計測が必要である。

このような各加熱方式は CVD 反応の種類によって使い分けられているが、これとは別に“ホットウォール”と“コールドウォール”という区分がある（図 2.1.2）。ホットウォール方式とは炉を用いた方式のことで、反応室全体が熱的に均一である。一方、他の加熱方法ではすべてコールドウォール方式であり、チャンバ側面の温度は“成り行

き”で決まり全く制御されない。実際には、チャンバの形状、大きさ、ヒータの位置関係によって反応室壁の表面温度は決められる。反応室内の温度分布は不均一であり、制御は全くされていないのが普通である。そうした環境の中、反応ガスが導入され、基板表面まで輸送されていることを考えると、この CVD 反応が熱的に管理され、制御されているとは考えにくい。実際には経験に基づいて反応が制御されているといえる。

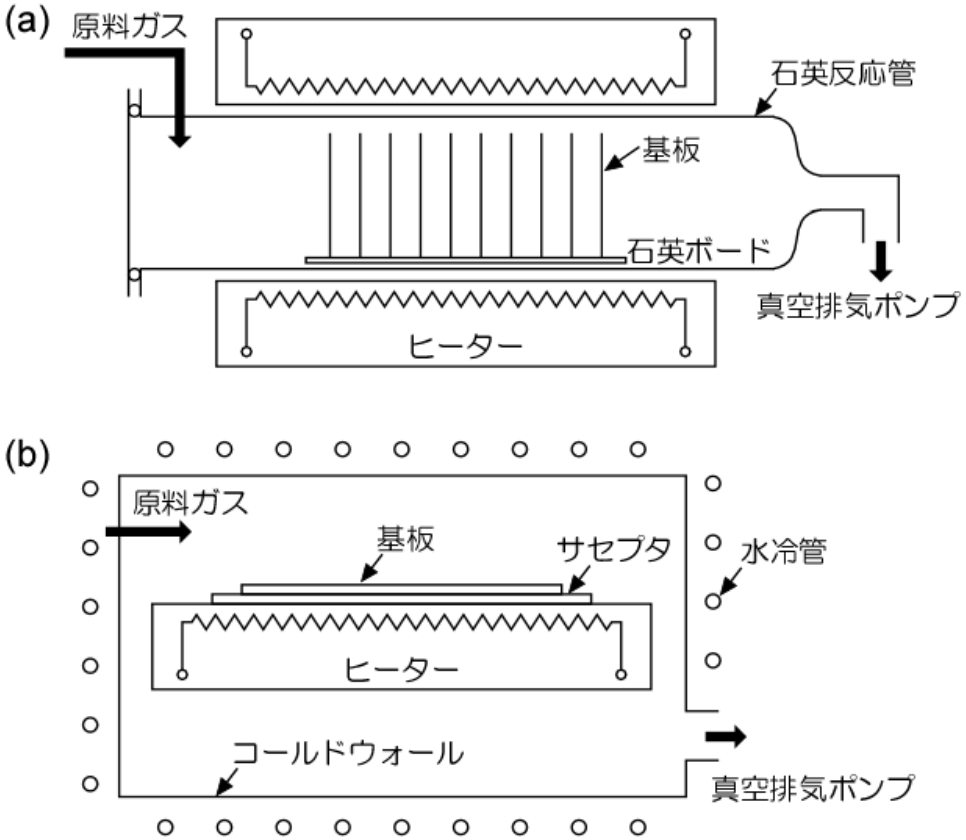

図 2.1.2　(a)ホットウォールチャンバと(b)コールドウォールチャンバの模式図

2.1.2　プラズマ CVD 法

プラズマ CVD はエネルギーの高いガスプラズマ状態で原料ガスを励起し、あるいは化学結合を分解し、原子あるいは分子のラジカルをつくり出し、活性な粒子間の反応により薄膜を堆積する手法である。この方法によれば熱 CVD よりもはるかに低温で薄膜堆積ができる。代表的な材料は Si_3N_4 および SiO_xN_y である。このほか、Mo、W、

Al などの金属あるいはアモルファスシリコン、さらにはエピタキシャルシリコン膜成長にもこの方法が適用できる。

太陽電池などの薄膜半導体デバイスに適用可能なアモルファスシリコンを例にとると、従来の熱 CVD や蒸着法により堆積した a-Si 膜では、膜中に存在するシリコンの未結合手(ダングリングボンド)による多くの欠陥(~10^{20}cm^{-3})が存在し、半導体デバイスには利用できなかった。ところがプラズマ CVD を用いて a-Si 膜を形成すると、高温になる(~500 ˚C)と抜けてしまう水素も低温成膜であるため放出されることなく膜中に多数取り込まれる。この水素が結合することでダングリングボンドを終端し、欠陥密度を 10^{15}~10^{16}cm^{-3} まで一挙に低下させる。その結果、不純物の微量ドープにより n 形または p 形のアモルファス半導体を作ることが初めて可能となり、薄膜半導体への道が開かれた。1976 年にまず a-Si 太陽電池が開発され、1979 年には a-Si TFT の発表があった。以降もプラズマ CVD による Si 系薄膜の堆積技術はその成膜機構の解明も含め大きく進歩した。

プラズマ CVD で生成される水素を含んだ窒化アモルファスシリコン(a-SiN:H)もその組成により半導体から絶縁体まで膜物性が大きく変化するため、電子デバイスへの用途は広い。例えば、窒素が少量の膜は半導体としての性質をもち、a-Si:H よりバンドギャップが拡がる。その性質を利用して pin 構造アモルファス太陽電池のドープ層や真性半導体層への運用が試みられた。窒素の量が増加するにしたがって膜の抵抗値が増加する。こうした順絶縁性窒化膜は高抵抗で精密な抵抗値の制御が要求されるパワー半導体デバイスのエッジ終端構造に適用されている。化学量論組成に近い絶縁膜は水分を通さない良好な保護膜となる。しかも低温形成可能であることから、高温にさらすことが難しい最終工程に適用できるため、IC などのパッシベーション膜として広く利用されている。また、液晶ディスプレイに用いられる a-Si 薄膜トランジスタのゲート絶縁膜にも広く利用されている。

2.2　原子間力顕微鏡 (AFM)[3-8]

原子間力顕微鏡は、光学顕微鏡や電子顕微鏡とは異なり、結像光学に基づく顕微鏡ではなく細い針(探針)の先端で試料表面をなぞることにより表面の凹凸を記録する機器である。探針は一端を固定された薄い板バネの自由端につけられているので、このバネの作用で探針を試料表面に軽く押しつけておき、試料を載せた台を前後、左右に二次元走査する。そうすると探針は試料の表面凹凸にしたがって上下運動をすることになる。

この上下方向の動きを、光てこ方式と呼ばれる変異検出方法で拡大して、探針の動きをコンピュータに蓄積し等高線マップとして可視化する。光てこ方式は探針の上下動を拡大するために上下 2 分割の光ダイオード検知器を使う。照射光強度に比例した電流が流れるダイオードを上下に 2 個並べたもので、両者に入る光の強度差からカンチレバーの平衡位置からの上下方向へのずれを測定する。以上の模式図を図 2.2.1 に示す。光てこ方式とは、図の囲み中で板バネの背側に細いレーザー光を当てると、その反射方向が板バネの傾きを拡大して検知器に伝える動作を指す言葉であり、力学的なてこの原理と同様な働きによるところからこう呼ばれる。試料を載せた基板は圧電体から成る試

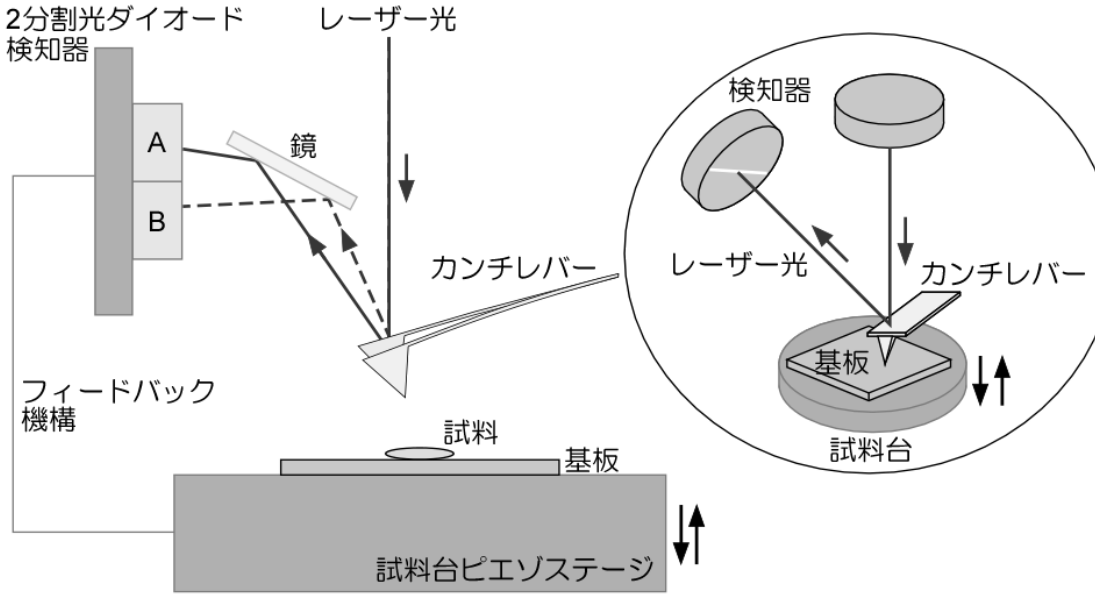

図 2.2.1 原子間力顕微鏡の動作概略図

料台ピエゾステージ上にあり、x、y、z の 3 軸方向に高い精度で動く。カンチレバーの背面に照射されたレーザー光の反射方向の変化を 2 分割光ダイオードで検知する。

探針のついている板バネであるが、通常長さ 60～200μm、幅が 20～50μm、厚さは数 μm ないしはそれ以下の薄い窒化シリコン製もしくはシリコン製であり、その先端に高さ数 μm～20μm の突起がついている。このような一端を固定し他端は自由端となっている板バネを片持ち梁(カンチレバー)と呼ぶ。カンチレバーの特徴は、その自由端の上下方向にかかるピコニュートンレベルの微小な力に対して光てこ方式の検知器で十分検知できる変位を示すほど柔らかい点にあり、バネ定数 k として 50～0.01nN/nm 程度のものが作成されている。k=0.02nN/nm で長さが 200nm のカンチレバーの場合、先端に 1pN の力がかかると、その先端の変位はおよそ 0.05nm(0.5Å)となり、光てこ方式での検知は十分できる範囲である。逆に言えばレーザー光を使う光てこ方式の鋭敏さは驚異的であり、その検出限界は探針の上下方向変位にして 0.01nm 以下と言われる。

AFM の解像度は結像光学系とは異なり、電磁波の波長には依存せず、むしろ探針先端の有効曲率半径、カンチレバーのバネ定数、そして試料の力学的性質に依存する。光学顕微鏡が、試料上に収束された光スポットと試料の素材の光学的相互作用に基づいて透過反射あるいは励起された光を観察することにより試料の画像を得ているのに対して、原子間力顕微鏡は、半径 10nm レベルで先鋭化された探針を用いて試料との相互作用を検出している。図 2.2.2 にあるとおり光学検出に用いる光スポットの径と原子間力顕微鏡の探針先端の幅とを比較すれば、光学顕微鏡に比べてはるかに細かな相互作用の検出が可能になっていることがわかる。

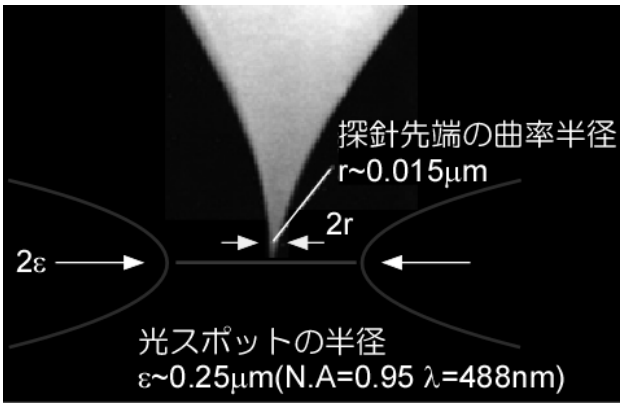

図 2.2.2 探針先端部と光学顕微鏡の光スポット

AFM の動作方式としては、大別すると、

(1)探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する接触方式(AFM/Contact Mode)。

(2)探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング方式(AFM/Tapping Mode)。

(3)探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの振動周波数の変化から表面形状を測定する非接触方式(AFM/Non-Contact Mode)。

の三つの方式がある。

2.2.1 接触方式 (Contact mode)

まず、探針と試料の間に働く相互作用に基づくポテンシャルエネルギー(U)の概略を図 2.2.3 に示す。横軸は両者の間の距離(r)であり、縦軸が U である。距離に対して大きさを無視できるような場合、この図はいわゆる Lennard Johns 型のポテンシャルとなるが、AFM の場合は試料は二次元的な拡がりをもち、探針は尖ってはいるが 1 つの原子に比べればかなり大きいので、距離依存性は正確には表せないのでおよその形となっている。距離が大きい領域でのポテンシャルは距離に対して正の勾配をもつので、F=-dU/dr と表される力 F は負、すなわち引力である。r の減少に伴い、引力は大きくなり、ある最大値を経て U が極小値となる点で力はゼロとなる。これ以上両者が近づくと力は斥力となり、試料と探針は反発する。以上のどの領域

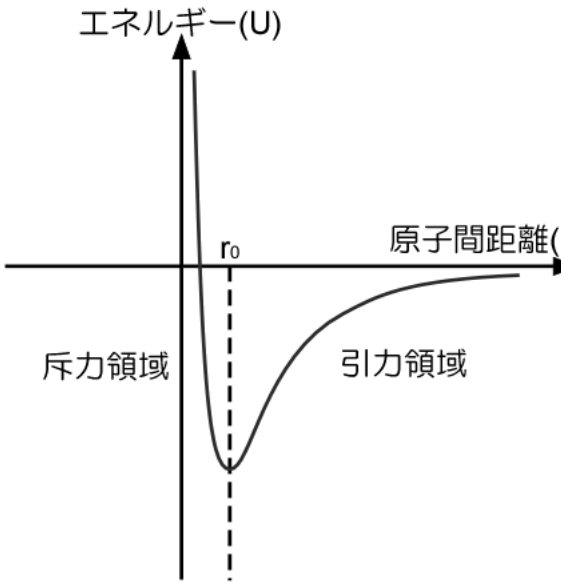

図 2.2.3 Lennard Johns 型ポテンシャル

で探針-試料間の相互作用を検知するかで、AFM の動作方法が異なる。

図 2.2.3 の通り原子間距離の遠い部分ではファンデルワールスの引力、近い部分では電子雲の反発による斥力となっている。相互作用する 2 原子を大きさのない点として、両者の間の距離を r とすると、エネルギー(E)はエネルギーの最小値 ε とその時の r の値 σ を使って次のように表される。

$$\mathrm{E} = -4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\right] \tag{2.2.1}$$

AFM/Contact Mode では試料-探針間の相互作用が斥力となる $r < r_0$ の領域まで探針が試料に近づいている。この領域で両者の間の斥力がある一定値となるようにフィードバック回路を働かせる。この領域では試料と探針はほぼ接触しているので接触方式と呼ぶ。すなわち試料と探針が常に接触した状態で二次元走査が行われるので、最も精密に試料表面の探査ができる一方、試料に対して探針から横方向に作用する力がかかることになるので試料に対する損傷も無視できない場合がある。

図 2.2.4 に典型的な探針・試料間距離に対するカンチレバーに働く力の特性曲線(フォースカーブ)を示す。また、図 2.2.4(b)に図 2.2.4(a)中に記された 1~7 の各点での探針と試料の接触状態の概念図を示す。図 2.2.4(b)に示されるように、大気中では試料表面に吸着層が存在するため、探針が試料に接触したり、離れたりするときに、探針と吸着水の層との間に相互作用が生じる。図 2.2.4(a),(b)を比較すると、探針先端と試料表面が十分離れている場合、カンチレバーには弱い引力しか働かずほとんど変形しない(1)。探針・試料間距離が十分近づくと、カンチレバーに強い引力が働き、試料表面に吸着する(2)。続けてカンチレバーを試料表面に近づけていくに従い、吸着と同時に働き始めた斥力が徐々に強くなり、引力と斥力の大きさが徐々に強くなり、引力と斥力の大きさが等しく釣り合った平衡状態でカンチレバーは水平になる(3)。さらにカンチレバーを近づけると、斥力が引力より強くなり、カンチレバーは上方に押し上げられる(4)。次に、試料をカンチレバーから遠ざけ始めると、斥力と引力が釣り合い再び平衡状態と

なる(5)。さらに、探針・試料間距離を遠ざけると、斥力が引力より弱くなり(6)、最後にカンチレバーは吸着していた試料表面から離れる(7)。

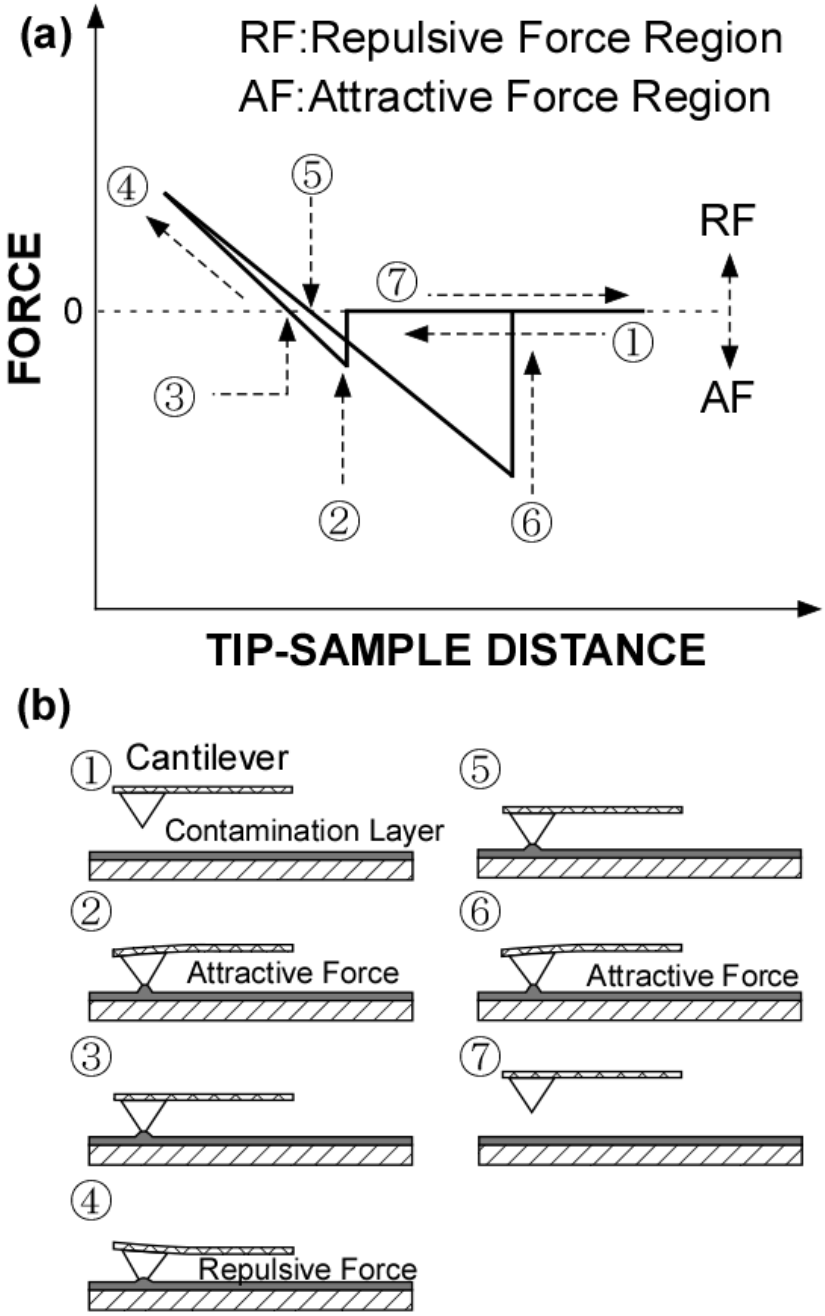

図 2.2.4　探針・試料間距離と探針に働く力の関係(a)、探針と試料表面との接触状態の概念図

2.2.2 タッピング方式 (Tapping mode)

接触方式による試料への損傷が無視できない場合として、生体構造や高分子物質のように柔らかい試料がある。このような試料に対する映像化を可能としたのが AFM/Tapping Mode と呼ばれる方法である。タッピング方式の概略図を図 2.2.5 に示す。

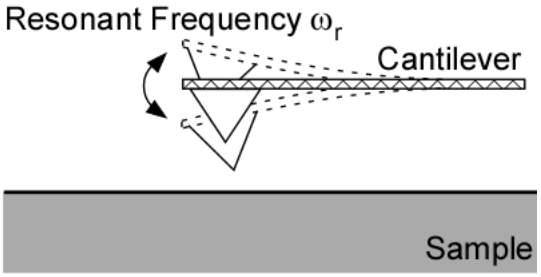

図 2.2.5　タッピングモードの概略図

カンチレバーをその共振周波数近傍で大振幅(10nm 程度)強制振動させながら試料に近づけ、探針が試料表面に接触するとカンチレバーの振動振幅あるいは振動数に変化が見られる。強制振動周波数付近の一定周波数におけるカンチレバー振動振幅を光ダイオード検知器出力として受け、ここにおける変化をほぼゼロとするようにフィードバック機構を通じて試料台を上下する。そのためにピエゾステージに印加する電圧値を記録し、これをもとに試料表面の等高線を描くと試料表面の凹凸に相当する映像が得られる。この方法は、試料と探針が接触する時間が非常に短いうえに、探針と試料の相互作用の大部分は上下方向のみとなるので、接触方式だと二次元走査する間に起こる探針から試料に加わる横方向の力が除去できる。この効果は特に細胞のような柔らかい生体構造の映像化、タンパク質や DNA のような基板への固定があまり強くない試料の映像化を行う際には非常に有効な方法である。タッピング方式ではカンチレバーは接触方式で用いるものより固く、共振周波数が数 100kHz 程度と高いものを用いる。この方法は空気中あるいは真空中用と水中用では動作に異なる点がある。前者では、カンチレバーの基板となっている部分の振動をカンチレバーに伝えるが、後者では溶媒によるカンチレバー振動の減衰が著しいので、試料台を載せたピエゾステージの上下運動を使っている。

2.2.3 非接触方式 (Noncontact mode)

非接触 AFM では、タッピング方式のようにカンチレバーをそのホルダーにつけた励振ピエゾを利用して強制振動させるが、振幅はタッピング方式の場合より小さく数 nm である。カンチレバーと試料との引力相互作用領域では、カンチレバーの実効的なバネ定数が k から k-dF/dr に変化しているため、探針-試料間距離に応じて振動数が変化する。この振動数変化、あるいは一定周波数における振幅変化を検知し、この変化がゼロとなるようにフィードバック系を通じて試料台を上下する。この時のピエゾ印加電圧が試料表面の凹凸に相当する等高線図を作る。

敏感な非接触 AFM 法では、探針が試料に触れる前に試料台が移動するので、探針は試料に触れることなく表面像を描くことができる。非接触 AFM の特徴は、真空中で半導体のような固体表面を試料とした場合の解像度がきわめて高い段階まで開発が進んでいることである。表面における個々の原子、原子欠陥、吸着原子・分子が個々の原子を可視化できる解像度で映像化されている。

2.2.4 摩擦像測定

ここまでは、カンチレバーの上下運動を主体とした映像化法について述べてきたが、接触方式で試料表面にカンチレバーを接触させたまま二次元走査すると、試料と探針の間に吸着力がある場合は、探針が横方向に動くときにカンチレバーを左右にねじる力がはたらく。カンチレバーのこの動きは左右 2 分割した光ダイオード検知器で検知することができるが、一般には上下への変化も記録する必要があるので、上下、左右 4 分割検知器を用いる。この場合記録されるカンチレバーのねじれの大きさを映像化したものは、探針と試料表面の間の摩擦力の大小を表していると考えられるので、この方法を摩擦力顕微鏡(lateral force microscope：LFM)という(図 2.2.6)。

摩擦力顕微鏡で得られた映像は同じ試料に対しても、探針の材質および形状により異なることが予想されるので、定量的な解釈よりは、同じ探針を用いた場合に試料により映像がどう変化するかという定性的な解釈にとどまることが多い。

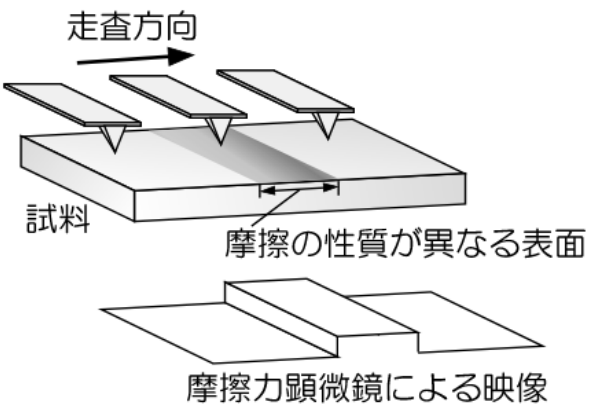

図 2.2.6　摩擦力顕微鏡による映像化

参考文献

[1]　「VLSI の薄膜技術」、丸善 (1986)

[2]　「VLSI と CVD 半導体デバイスへの CVD 技術の応用」、槇書店 (1997)

[3]　G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56** 930 (1986).

[4]　S. N. Magonov, and M. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, VCH, (1996).

[5]　「薄膜製作応用ハンドブック」、エヌ・ティー・エス (1995).

[6]　「走査プローブ顕微鏡」、丸善株式会社 (2000).

[7]　ナノ表面研究会　編集：走査トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡　利用技術集成、ティー・アイ・シィー (1994).

[8]　セイコーインスツルメンツ SP13800N マニュアル.

第 3 章　Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの電界電子放出特性

電子放出素子は、フラットパネルディスプレイを始め、電子顕微鏡や電子線描画装置の電子源、センサーなどに応用できることから様々な材料、プロセスが研究されている。しかしながら、実際のデバイス応用を見据えた場合、材料や製造に要するコストの低減化は極めて重要な課題であり、確立された Si-ULSI プロセスを活用して電子放出源が作製できれば、大面積一括形成、安定動作、コストダウン等、多くのメリットがある。

本章では、既存の Si-ULSI プロセスを活用し、柱状 Si ナノ構造上部に Si ナノ結晶を高密度形成した試料において、電子放出を評価するとともに、微細構造からの電子放出を高空間分解能検出する技術を検討した。

3.1　概要

ナノメートルサイズの柱状 Si 構造は、バルクの Si に比べ表面積／体積比が飛躍的に増加することや、構造先端での電界集中が起きることから、センシングデバイス[1, 2]弾道電子面放出型電子源[3]等へ応用が期待でき、様々なプロセスが検討されている。しかしながら、単結晶柱状 Si 構造が形成可能な、金属ナノ粒子を核とする Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長法[4, 5]や金属ナノ粒子をマスクとして活用した基板エッチング[6, 7]では、基板が結晶 Si に限定されること、さらには形成した柱状 Si ナノ構造内への金属の混入が懸念されるなどの問題があり、これらを解決した新たな作製手法が渇望されている。これらの問題が回避できる手法として、内部アンテナ型低インダクタンス誘導結合プラズマを用いたモノシランガスの PECVD において、基板温度 400˚C でガラス基板上に直接結晶性柱状 Si 構造を成長できることが報告されている[8]。この手法では、基板に制限はなく、膜堆積初期にアモルファスインキュベーション層無しで、膜厚数 nm では Si ナノ結晶、数十 nm~数μm で柱状 Si ナノ構造が高密度形成できることが分かっている。

第 1 章で記述したように、Si ナノ構造からの電子放出に関する報告事例は多数あるが、個々のナノ構造からの電子放出を対象とした研究の報告例はない。導電性探針を用いた接触 AFM による表面形状像と二次元電流像の同時測定では、表面形状像では検出できない極微細構造を反映した局所電気伝導が二次元電流像で観測できることから、この手法を活用し、非接触で二次元電流像測定をすることで電子放出の高分解能検出ができると考えられる[9]。本章では、上述の PECVD を用いて作製した柱状 Si ナノ構造において、導電性 AFM 探針(エポリード社製 Rh コート Si_3N_4 探針)を用いて、探針と試料の相互作用が無視できる領域で、表面形状像と二次元電流像を同時測定することで、個々のナノ構造からの電子放出特性の評価を行った結果について述べる。

3.2　試料作製法

石英基板表面に下部電極として蒸着形成した W 薄膜上に、モノシランの内部アンテナ型低インダクタンス誘導結合プラズマを用い、基板温度 400°C で柱状 Si 構造を高密度形成した。その後、フッ酸／エタノール溶液中で陽極酸化することで、柱状 Si 構造の表面層をナノポーラス化した後、エチレングリコール／硝酸カリウム溶液中で電気化学酸化処理を施すことで、ナノポーラス化により形成されたシリコンナノ結晶の周りに薄いシリコン酸化膜を形成した。この処理により、図 3.2.1(a)に示すように、柱状 Si ナノ構造上部および側面にシリコン酸化膜に覆われた直径~5nm の Si ナノ結晶が形成されていることを高分解能透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)観察より確認している。最後に、上部電極として極薄 Au 膜(厚さ~10nm)をスパッタ形成した(図 3.2.1(b))。作製した試料の局所電気伝導は、下部 W 電極にバイアス印加し、上部 Au 電極を非接地または接地した状態で、導電性 AFM 探針(Rh コート Si カンチレバ)を用いて、試料表面の二次元電流像を測定することにより評価した。さらには、AFM/KFM による表面電位測定の結果より電子放出メカニズムについて検討を行った。

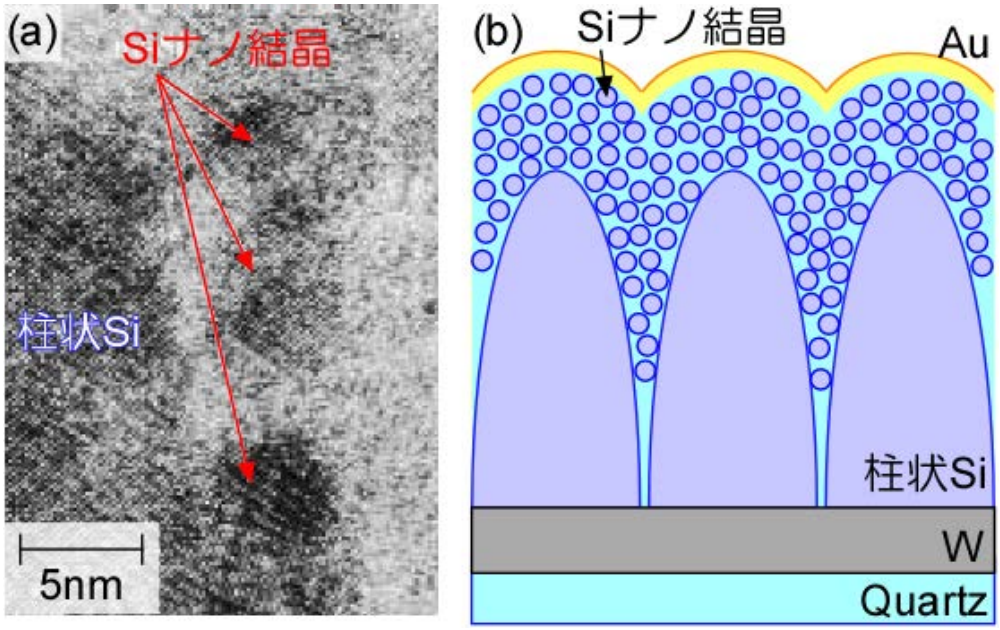

図 3.2.1 (a)陽極酸化処理により柱状 Si ナノ構造の上部および側面に形成されたナノ結晶の TEM 像および(b)作製した試料の概略図。

3.3　接触 AFM による局所電気伝導評価

接地電位の導電性 AFM 探針を用いて接触測定した、極薄 Au／Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造の表面形状像および同時測定した異なる印加電圧における二次元電流像(Au 電極：非接地)を図 3.3.1 に示す。図 3.3.1(b)の表面形状像から、下層の柱状 Si ナノ構造を反映したと考えられる直径~50nm の凸部が認められる。ここで、二次元電流像は、電流密度の高い領域が白色に表示されている。印加電圧 0V 時では、二次元電流像のコントラストが一様であることを確認している(図 3.3.1(c))。下部 W 電極に-0.1V 印加した場合、上部 Au 電極表面に探針が接触しているにも関わらず、二次元電流像に、局所的に高電流域(~100nA)が明瞭に観測され(図 3.3.1(d))、印加負電圧の増加に伴って、高電流域が増加し、-5V 印加時では、測定領域ほぼ全面に高電流域が観察されることが分かった(図 3.3.1(e))。これらの結果は、下部 W 電極への低電圧印加によって、極薄 Au 電極表面において下地柱状 Si ナノ構造を反映した弾道電子濃度の違いが検出できているとして解釈できる。同様な測定を上部 Au 電極接地電位で行った結果を図 3.3.2 に示す。上部 Au 電極接地電位においても、下部 W 電極-0.1V 印加で二次元電流像に明瞭なコントラストが認められ(図 3.3.2(b))、印加負電圧の増加に伴い電流レベルおよび高電流域が増加することが確認できる(図 3.3.2(d))。また、表面形状像と-3V 印加時の二次元電流像の同位置において断面プロファイルを比較した結果、表面形状像の凸部に二次元電流像の高電流域が対応していることが確認できた。以上の結果より、上下部電極間への電圧印加により、柱状 Si ナノ構造から注入された電子が Si ナノ結晶内を伝導することで加速され、極薄 Au 電極を弾道的に通過した電子が AFM 探針に達したと考えられる。

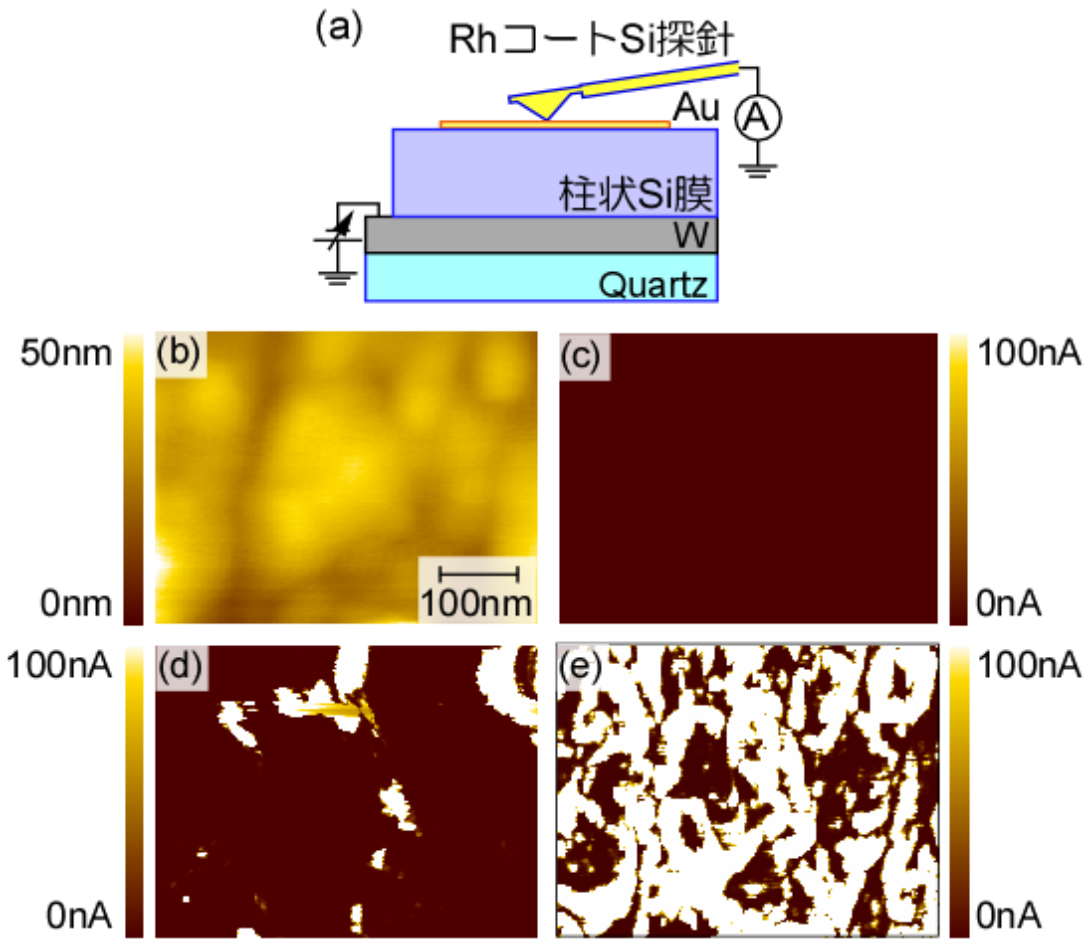

図 3.3.1　(a)測定系模式図および Au 膜／Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造／W 膜スタック構造の(b)表面形状像および(c-e)同時測定した二次元電流像。測定は、接地した導電性 AFM 探針を用いて接触モードで行った。二次元電流像は、下部 W 電極 (c)0V、(d)-0.1V、(e)-5V 印加で測定した。

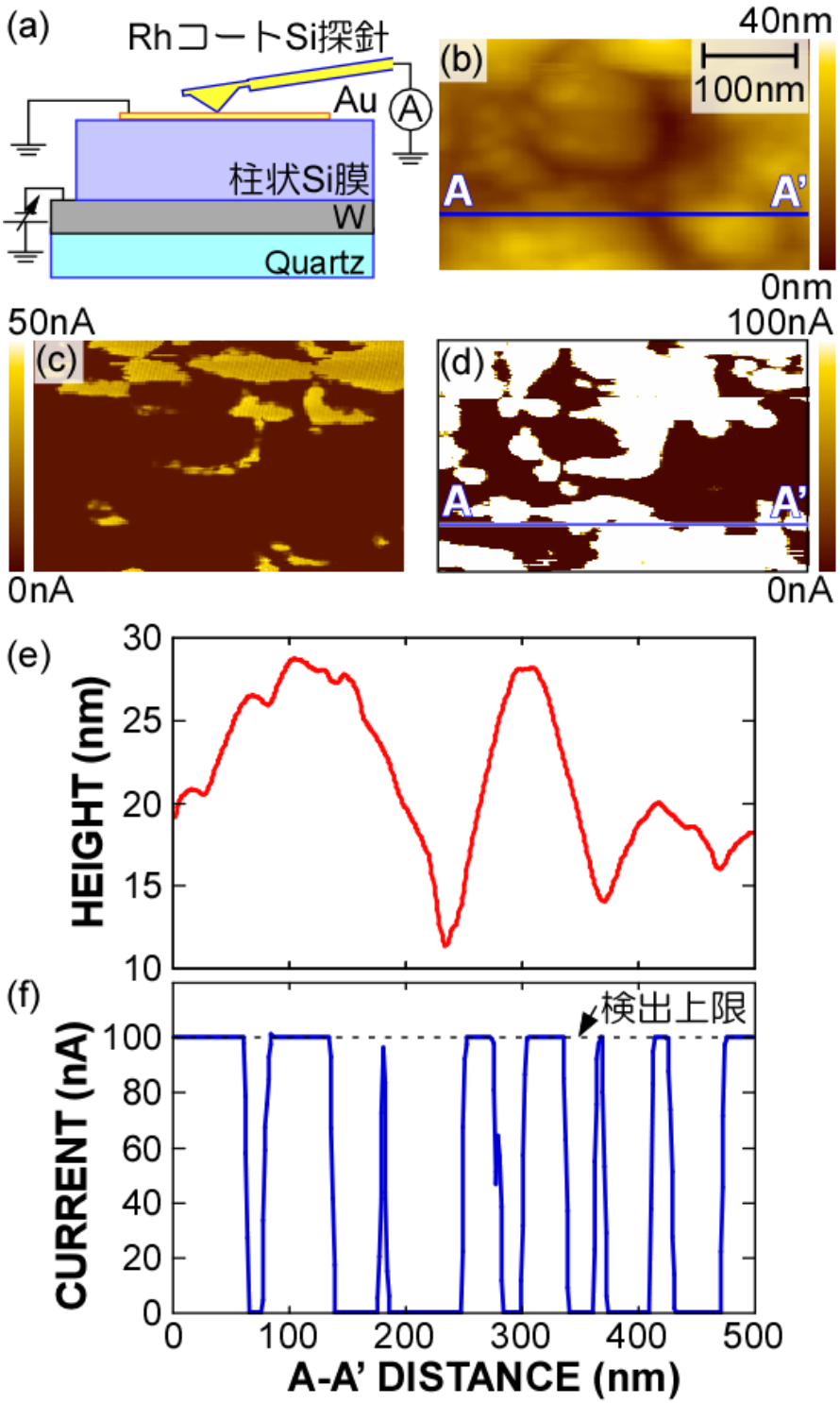

図 3.3.2　(a)測定系模式図および Au 膜／Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造／W 膜スタック構造の(b)表面形状像および(c,d)同時測定した二次元電流像。接地した導電性 AFM 探針を用いて接触モードで測定し、二次元電流像は、上部 Au 電極接地電位、下部 W 電極(c)-0.1V、(d) -3V 印加で測定した。(b)、(e)中の A-A'における断面プロファイルをそれぞれ(e)、(f)に示す。

3.4　導電性 AFM 探針を用いた局所電子放出特性評価

3.4.1　フォースカーブ測定による探針－試料間距離の決定

導電性 AFM 探針を用いた非接触二次元電流像測定による高空間分解能放出電子検出を安定に行うためには、高電圧印加時における探針と試料表面間の静電気力による探針と試料の接触を回避する必要がある。そこで、非接触測定を行う際の探針－試料間距離を決定するため、フォースカーブの Au－W 電極間印加電圧依存性を評価した。図 3.4.1 は、電極間 0~-20V 印加時における典型的なフォースカーブおよびフォースカーブの各点における探針の状態を示している。まず、探針と試料を~200nm 離した状態(点 A)から試料を AFM 探針に近づける。吸着水等の影響で作用する引力により、試料と探針はある点(点 B)で接触し、さらに試料を近づけていくと探針に加わる力が引力から斥力に変化し増加することを反映して、探針は接触時と反対方向にたわむ(点 C)。次に試料を探針から遠ざけていくと、引力の作用で点 D までは接触したままだが、探針の復元力が原子間力より大きくなると試料と探針は離反し(点 E)、探針に加わる力がゼロとなり、測定開始点(点 A)に戻る。電圧印加していない場合、探針は距離~60nm で試料表面に接触し、下部 W 電極に-10V 印加して測定した場合でも、フォースカーブの概形および接触時の距離に大きな変化は認められなかった。しかしながら、同条件で下部 W 電極に-15V 印加した場合、探針－試料間距離~130nm から探針は試料側にたわみ始め、探針が試料に接触する距離も~90nm まで増大し、-20V 印加時では測定直後から探針が試料側にたわんでいることが確認できた。この結果は、探針が電極間の印加電圧による静電気力の影響を受けていることを示唆している。また、探針が試料表面に接触する距離を印加電圧に対してまとめた結果を図 3.4.2 に示す。測定は図中の表面形状像に示す 2 か所で行った。0 から-10V ではあまり変化が認められなかったが、-11V 以下では、負バイアスの増大に伴い、探針が接触する距離は静電気力の影響を受けて単調増加することが分かった。また、この結果は、印加電圧-23V 以上の領域において探針－試料間距

離を~200nm に設定することで非接触測定が可能であることを示している。

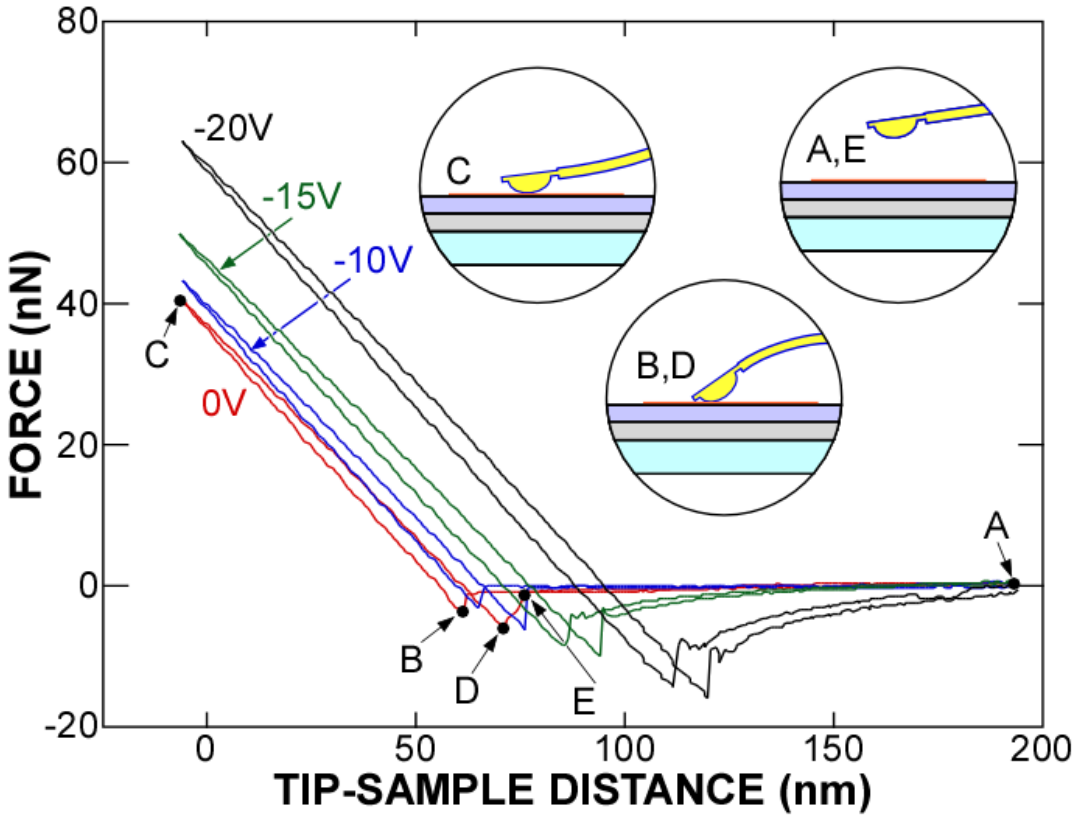

図 3.4.1　フォースカーブの印加電圧依存性および図中代表点における模式図。

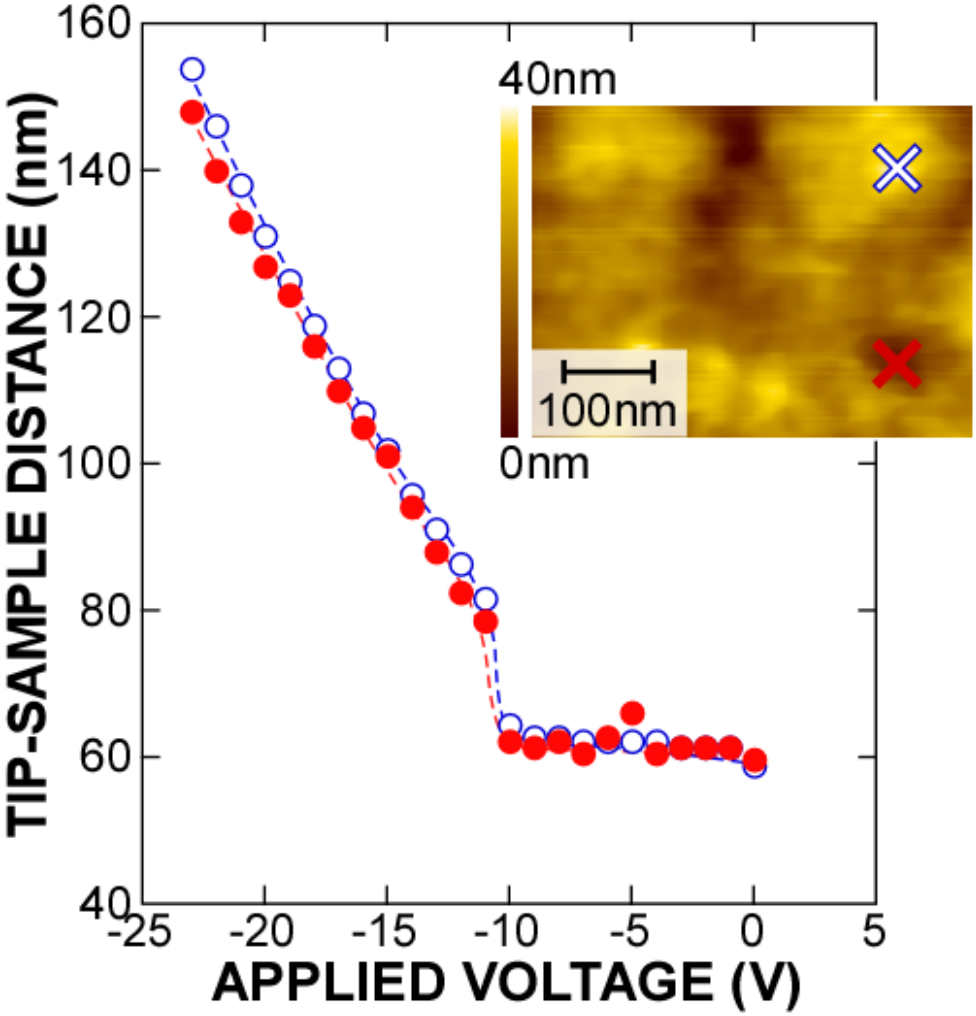

図 3.4.2　探針と試料が接触するときの距離(図 3.4.1 B 点)の印加電圧依存性

3.4.2　非接触 AFM による電子放出検出

前項の結果より、探針－試料間距離を~200nm に設定し、上部 Au 電極接地、下部 W 電極負バイアス印加で表面形状像と二次元電流像の同時測定を行った結果を図 3.4.3 に示す。探針－試料間距離を~200nm に設定することで、-23V 印加時においても表面形状像には平坦な像が認められた(図 3.4.3(a))。この結果から、探針と試料が接触せず、非接触で探針が二次元走査できていることが確認できる。二次元電流像において、0~-20V では、電流の検出は認められなかったが、-21V 印加時において、僅かながら明

るい色の領域が認められ、印加負電圧の増大に伴い、そのコントラストが明瞭になった。二次元電流像に認められた個々の高電流領域は、接触測定で観測した表面形状像の凸部(柱状 Si)の形状・面積と比較的良い一致をすることから、この高伝導領域は、柱状 Si ナノ構造から弾道電子が大気中に放出されている領域であると考えられる。これらの結果から、電極間の電圧印加による柱状 Si ナノ構造からの弾道電子検出には、導電性 AFM 探針を用いた電流像測定が極めて有効であることが分かった。

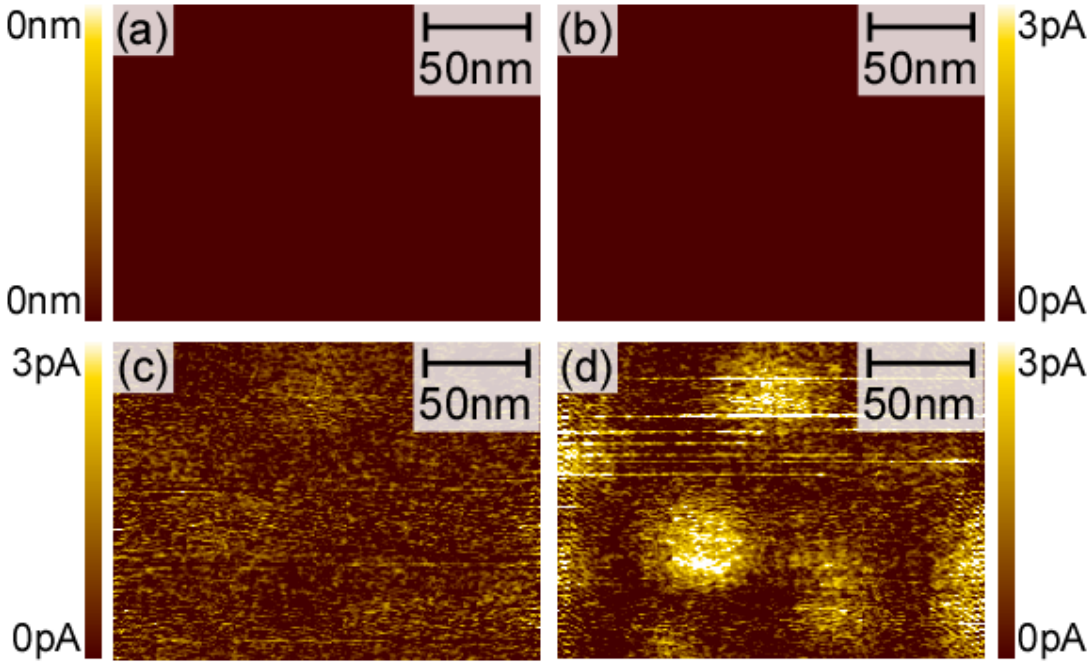

図 3.4.3　上部 Au 電極接地、下部 W 電極に電圧印加し、探針－試料間距離 200nm で測定した(a)表面形状像および(b-d)同時測定した二次元電流像。印加電圧は(b)0V、(c)-21V、(d)-23V。

3.4.3　局所電子放出の印加電圧依存性

Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの電子放出と表面形状との相関を調べるため、Au 電極上を接触走査した後ただちに探針を試料から離し、接触測定と同領域で非接触二次元電流像測定を行った。図 3.4.4 に上部 Au 電極接地電位、下部 W 電極-0.1V 印加時の接触測定した表面形状像と同時測定した二次元電流像、および同位置における

下部 W 電極-40V 印加で非接触測定した二次元電流像を示す。前節で示したように、接触測定においては表面凹凸を反映した高伝導領域が得られ、さらにその後の非接触測定においても接触測定の高伝導領域に対応した領域に高伝導領域が得られた。この結果から Si ナノ結晶を弾道伝導し、極薄 Au 電極を無散乱で通過した電子が大気中に放出されていることが確認できる。

次に、非接触測定で得られた高伝導領域の上部に探針を固定し、非接触 I-V 測定を行った結果を図 3.4.5 に示す。尚、測定は接地電位の探針および探針に+6V、+15V 印加の 3 条件とした。接地電位の探針で測定した結果、下部電極印加電圧約-30V 付近から 10nA 以上の電流レベルが認められた。尚、印加電圧-35V、-37V 付近の特異な電流増加および負性微分抵抗は Si ナノ結晶内での電子の保持・放出に起因すると考えられるが、本論文では付言しない。探針に正電圧を印加した場合では、接地電位では検出できない低電圧においても電子放出に起因した電流レベルの増大が認められ、閾値電圧が低下することが分かった。

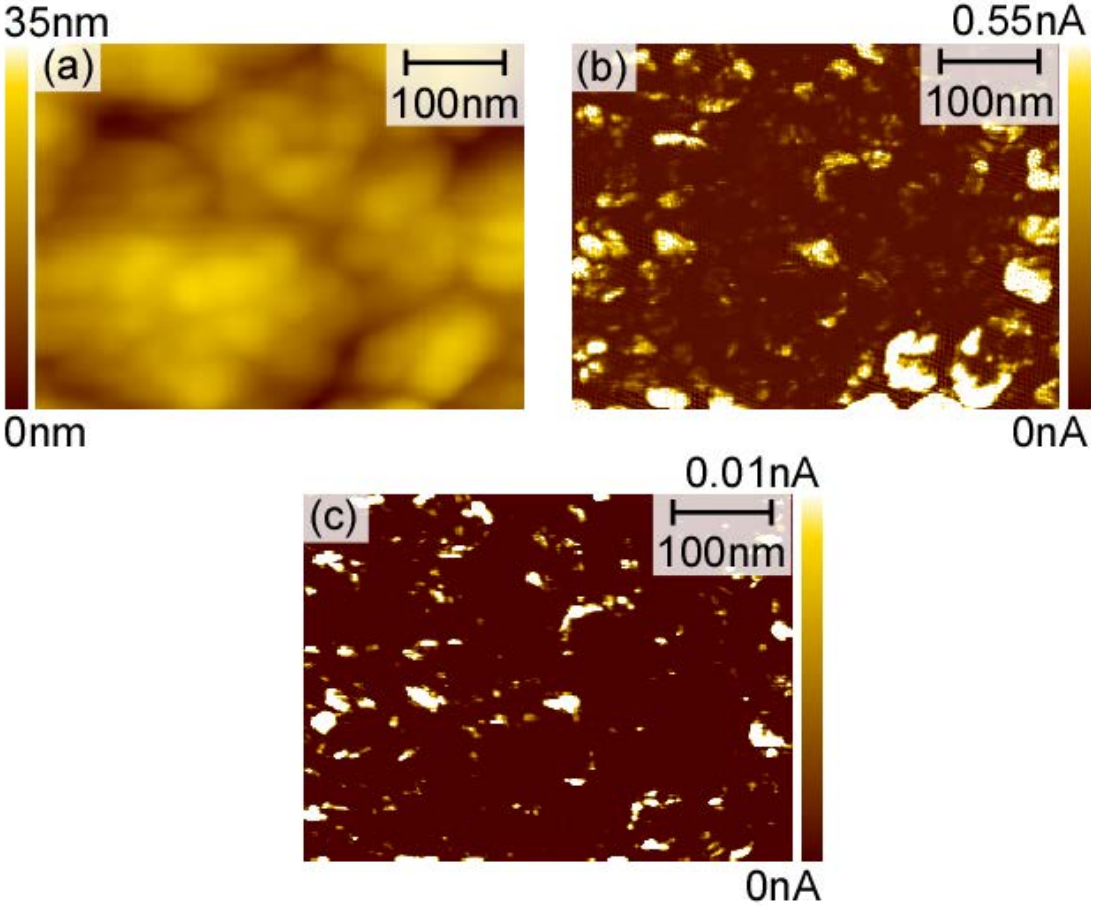

図 3.4.4　Au／Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造上を(a)接触測定した表面形状像と同時測定した(b)二次元電流像および(c)非接触測定した二次元電流像。二次元電流像は上部 Au 電極接地電位、下部 W 電極印加電圧(b)-0.1V、(c)-40V で測定した。

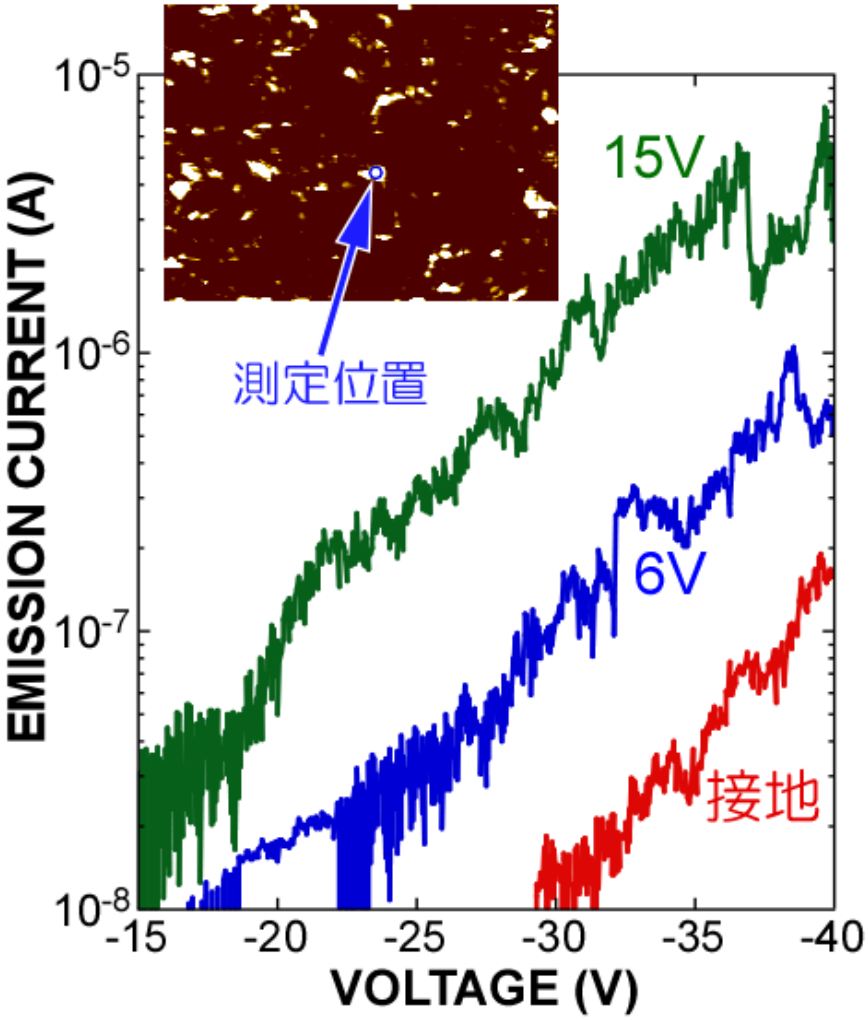

図 3.4.5　導電性 AFM 探針を用いた非接触 I-V 特性。測定は探針を接地電位、+6V 印加、+15V 印加でそれぞれ行った。

3.5　矩形波パルス電圧印加による電子放出特性評価

電子放出源の安定動作には、交流電圧印加による動作が有効である。本節では、Si ナノ結晶/柱状 Si 構造において、交流電圧駆動への指針を得るため、矩形波パルス電圧印加による電子放出を試みた。図 3.5.1 には、下部 W 電極に矩形波パルス電圧を印加した状態で、前項と同様の手法を用いて測定した表面形状像および同時測定した二次元電流像を示す。矩形波パルス電圧は、周波数 f=171Hz、高レベル電圧 V_H=+2V で固定し、

低レベル電圧 V_L を 0~-14V の範囲で変化させた。表面形状像は前節の結果と同様、一様なコントラストであり、非接触測定ができていることを確認できる。二次元電流像において、V_L=-10V 以下では電流は認められないものの(同図(a))、V_L=-11V で電子放出に起因した高電流領域が明瞭に観測でき(同図(b))、V_L=-13V では高電流領域の直径はおよそ 10nm であり、電流レベルは 0.7nA であった(同図(d))。前節での DC 電圧における電子放出検出においては-21V 以下の電圧印加が必要であり、電流レベルも pA オーダーであったことから、矩形波パルス電圧印加により、電子放出の高効率・低電圧駆動が実現できた。矩形波パルス電圧印加した場合の電子放出メカニズムおよび高効率放出に関する考察は次節で説明する。図 3.5.2 に電流像の高伝導領域のある同一点における電流値の V_L 依存性をまとめた結果を示す。V_L の低下とともに、電流レベルが飛躍的に増加していることが確認できる。

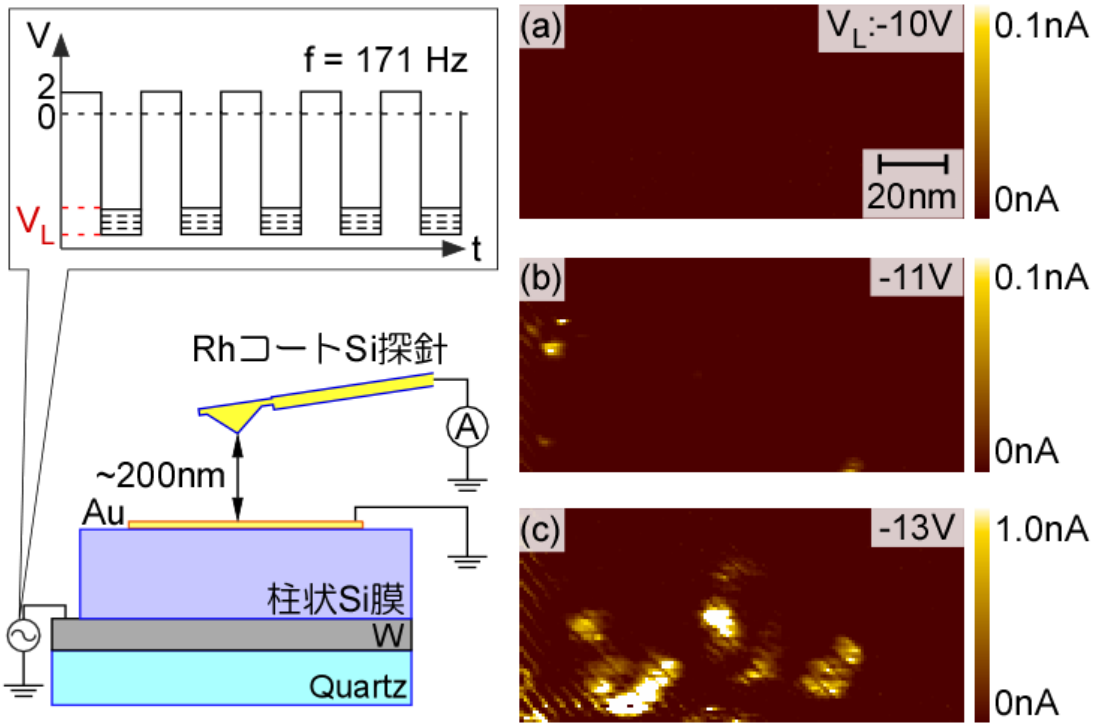

図 3.5.1　測定系模式図および探針－試料間距離~200nm、上部 Au 電極接地、下部 W 電極に矩形波パルス電圧を印加して測定した二次元電流像。矩形波パルス電圧は周波数 171Hz、高レベル電圧を+2V で固定し、低レベル電圧 V_L を(a)-10V、(b)-11V、(c)-13V と変化させた。

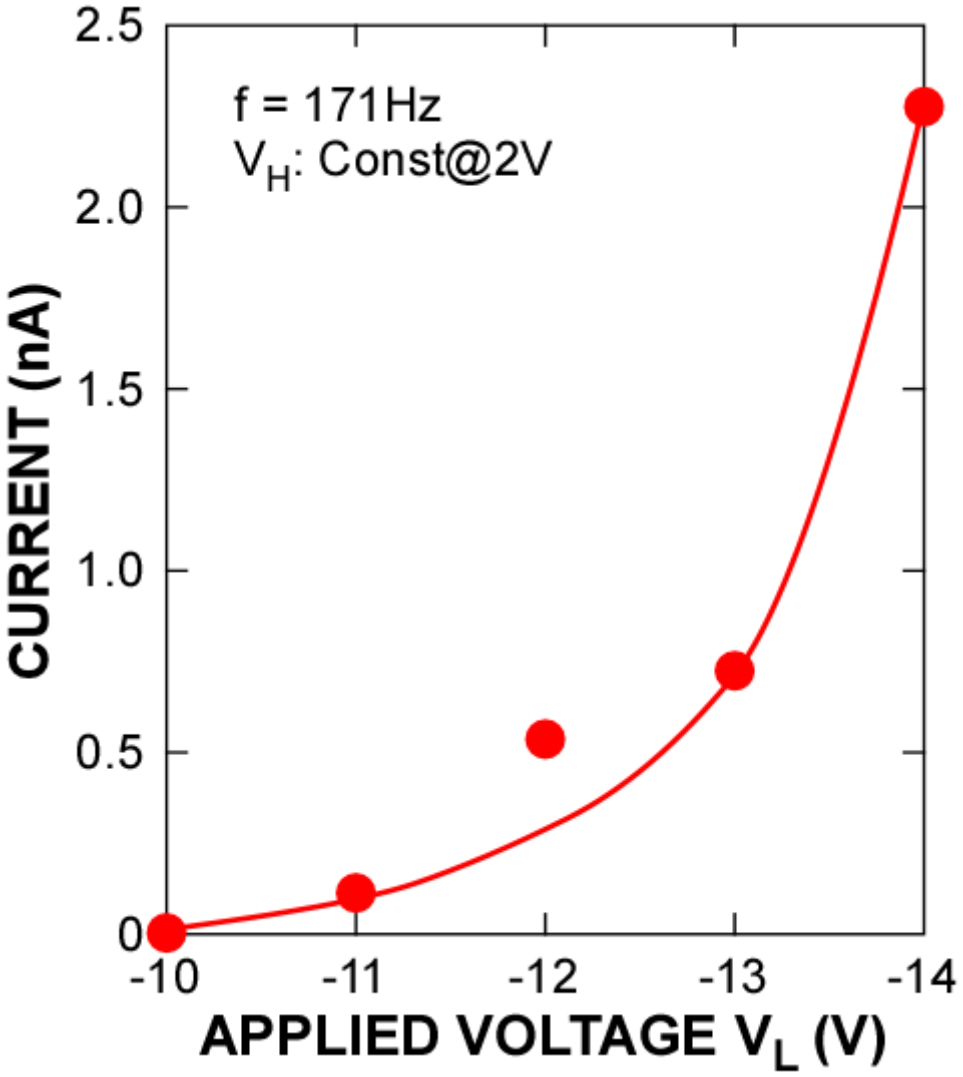

図 3.5.2　二次元電流像から求めた矩形波パルス電圧印加時における放出電流レベルの低レベル電圧(V_L)依存性

3.6　表面電位測定を用いた放出メカニズムの検討

前節で得られた矩形波パルス電圧印加時の電子放出メカニズムに関する知見を得るため、AFM/KFM による試料への正電圧および負電圧印加前後の表面電位変化を測定した。図 3.6.1 に Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造(Au 非形成領域)における表面形状像および電荷注入前後の表面電位像を示す。まず AFM/KFM により、図 3.6.1(a)の領域における初期状態の表面電位測定を行った後、探針に電圧印加しタッピングモードで図

3.6.1(b)の領域を表面走査し、再度 AFM/KFM により図 3.6.1(a)の領域の表面電位の測定を行った。その結果、電荷注入前の表面電位は一様であるが(図 3.6.1(c))、探針-3.5V 印加で表面走査後の表面電位像には、表面走査した領域に負帯電が明瞭に認められた(図 3.6.1(d))。一方、探針+5.0V 印加後では、図 3.6.1(e)に示すように正帯電が認められた。これらの結果は図 3.6.2 に示すエネルギーバンド図で説明することができる。探針負電圧印加による試料表面の負帯電は、探針から柱状 Si ナノ構造上部に形成された Si ナノ結晶への電子注入・保持に起因すると考えられる。探針正電圧印加後の正帯電は、柱状 Si ナノ構造から Si ナノ結晶への伝導電子の注入とともに、Si ナノ結晶の価電子が探針に放出された結果として解釈できる。

表面電位測定で得られた結果を考慮すると、正電圧印加後の負電圧印加による電子放出は、下部 W 電極に正電圧印加で、極薄 Au 膜から Si ナノ結晶に電子が注入され、その後、負電圧印加を行った際に、柱状 Si ナノ構造先端に電界集中することで、柱状構造直上のナノ結晶内に保持されている電子が大気中に放出された結果として解釈でき、矩形波パルス印加では、上部 Au 電極から Si ナノ構造への電子注入・放出が繰り返し起こるとして説明できる。実際に V_H=+3V、V_L=-14V、f=171Hz の矩形波パルス電圧印加時の二次元電流像を測定した結果(図 3.6.3)、極めて高分解能な二次元電流像を検出することができた。

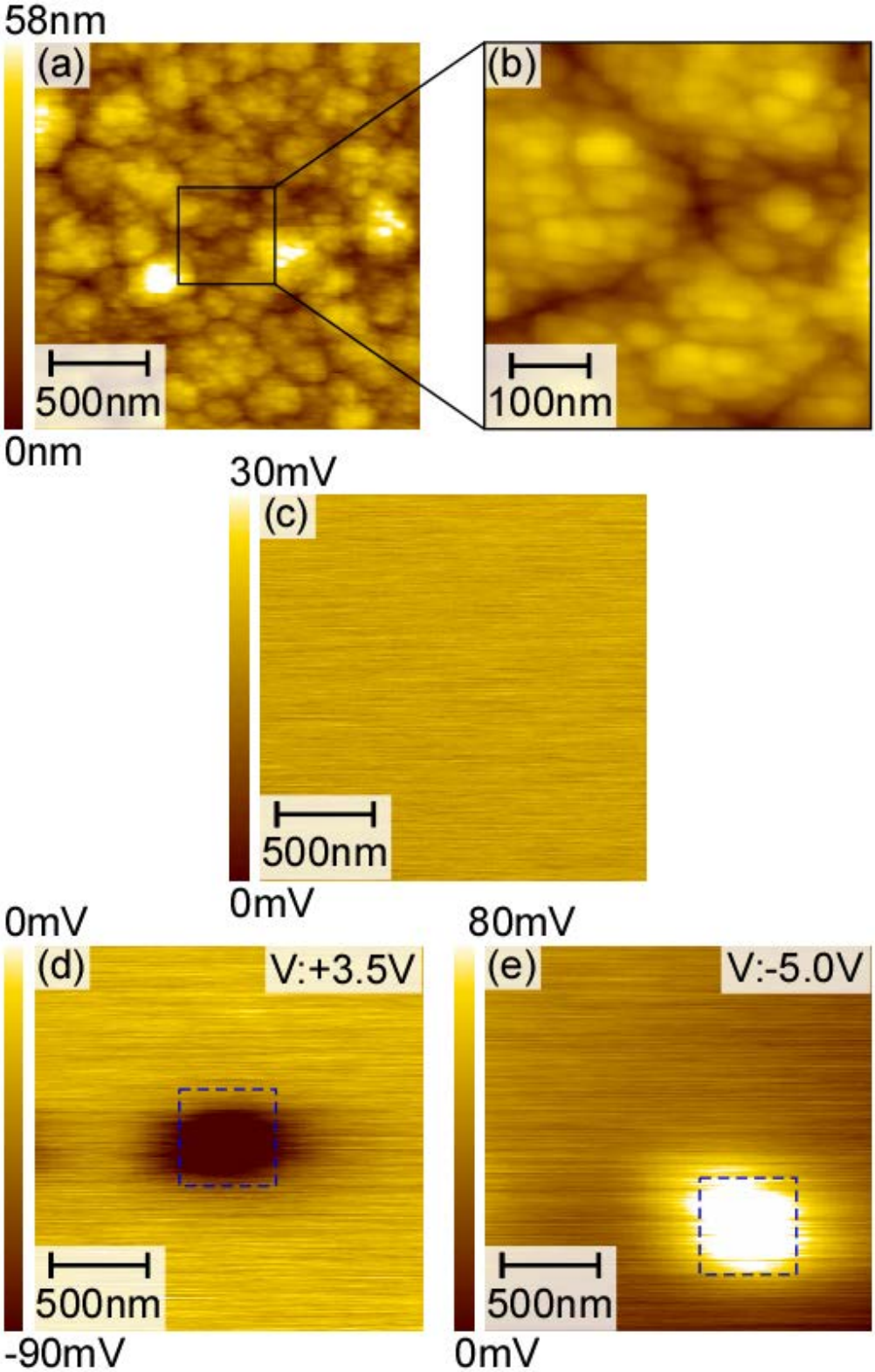

図 3.6.1　Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造の (a、b)表面形状像および(c-e)電荷注入前後の表面電位像。 表面形状像は(a)表面電位測定領域と(b)電荷注入領域を測定、表面電位像は(c)電荷注入前、(d)探針-3.5V 印加後、(e)探針+5.0V 印加後に測定。

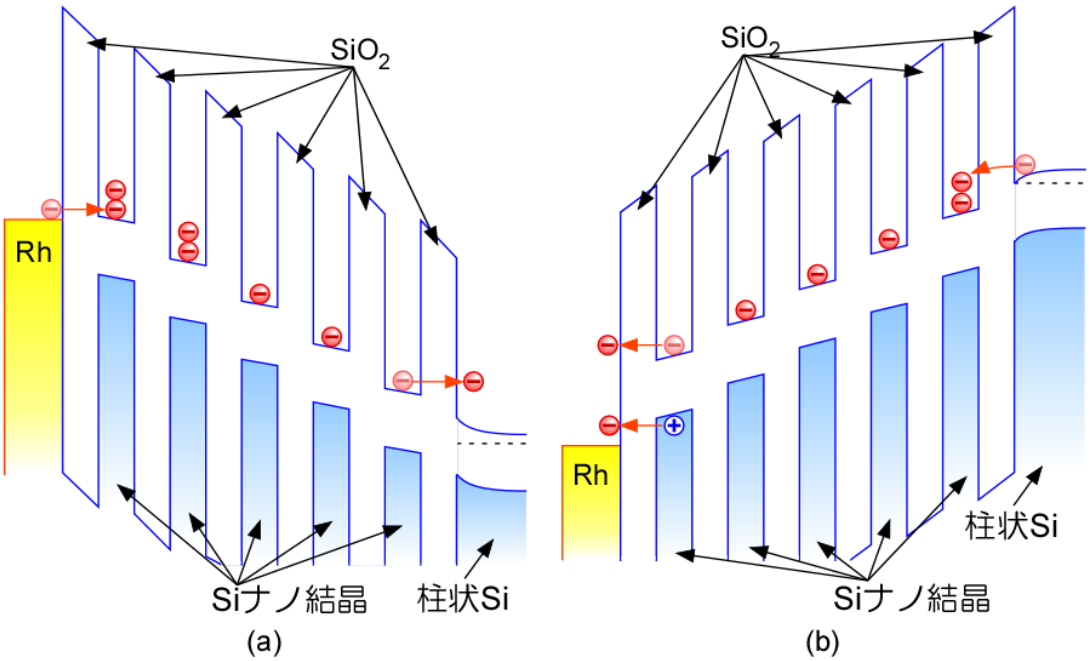

図 3.6.2　(a)電子注入・保持に起因した負帯電および(b)電子放出に起因した正帯電状態における Rh/Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造のエネルギーバンド図。

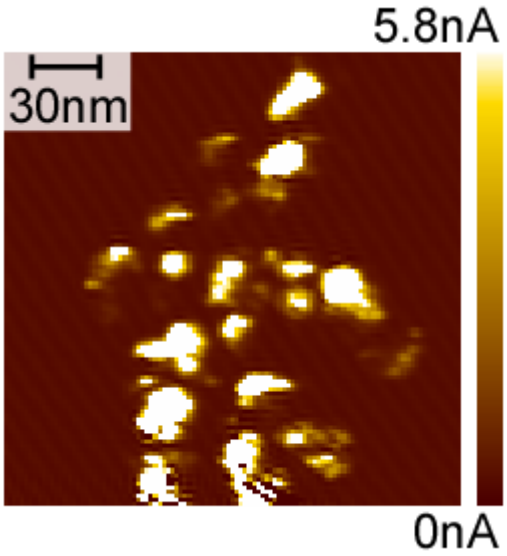

図 3.6.3　導電性 AFM 探針を用いた Au.／Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの電子放出の二次元高分解能測定(V_H=+3V、V_L=-14V、f=171Hz 印加)

3.7　まとめ

本章では、極薄 Au 電極／Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造／W 電極スタック構造を用い、下部 W 電極-23V、上部 Au 電極を接地電位として二次元電流像の非接触測定(探針－試料表面間距離~200nm)を行った結果、Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの弾道電子放出に起因した明瞭な高電流域(~3pA)が認められ、導電性 AFM 探針を用いた非接触二次元電流像測定を行うことで、ナノ構造からの電子放出が高空間分解能で検出可能であることを明らかにした。また、矩形波パルス電圧(高レベル電圧+3V、低レベル電圧-14V)を印加することで、DC 電圧印加時と比較して 3 桁以上電流レベルが増加することを明らかにした。

参考文献

[1] W.F. Jiang, M. Jia, Y.S. Wang, L.Y. Li, and X.J. Li, Thin Solid Films, **517** 2994 (2009).

[2] Y.Y. Xu, X. Jian, J.T. He, X. Hu, and H.Y. Wang, Sensors and Actuators B: Chem., **105** 219 (2005).

[3] N. Koshida, T. Ozaki, X. Sheng, and H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys., **34** 705 (1995).

[4] R. S. Wagner, and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., **4** 89 (1964).

[5] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, and U. Gösele, Adv. Mater., **19** 917 (2007).

[6] T. Tada, V.V. Poborchiib, and T. Kanayama, Microelectronic Eng., **63** 259 (2002).

[7] P.A. Lewis, H. Ahmed, and T. Sato, J. Vac. Sci. Technol. B, **16** 2938 (1998).

[8] E. Takahashi, Y. Nishigami, A. Tomyo, M. Fujiwara, H. Kaki, K. Kubota, T. Hayashi, K. Ogata, A. Ebe, and Y. Setsuhara, Jpn. J. Appl. Phys., **46** 1280 (2007).

[9] K. Makihara, and S. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **49** 065002 (2010).

第 4 章　高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの電界電子放出特性

Si をナノスケールまで微細化すると、量子力学的効果によりバルクとは異なる特徴的な物性・現象が発現し、この物性・現象を積極的に利用することで、新たな機能を有するデバイスへの展開が可能となる。ナノメートルサイズの Si 結晶(Si 量子ドット)の作製および Si 量子ドットを用いた新規デバイス応用への取組みは広く行われており、筆者らの研究グループでもモノシランガスの減圧化学気層堆積(Low Pressure Chemical Vapor Deposition: LPCVD)法を用いて Si 量子ドットを形成し、共鳴トンネル伝導[1]、室温での近赤外発光[2]、多値メモリ動作[3]などを明らかにしている。

前章では、電界集中効果と帯電効果を活用することで、Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造から電子放出が実現できることを述べた。本章では、より単純な試料構造である Si 熱酸化膜上に形成した Si 量子ドットの電子放出源応用を検討するとともに、単純ドット系からの電子放出メカニズムを議論する。

4.1　概要

SiH_4 ガスを用いた LPCVD 法の堆積初期過程を精密制御することで、Si 酸化膜上に高さ数 nm の半球状 Si ドットが自己組織化形成できることが報告されている[4]。この手法では、SiH_4 ガスが熱分解により SiH_2 等の反応前駆体となり Si 酸化膜表面を拡散し、Si ダングリングボンドや OH 結合の反応活性サイトで反応し初期核が形成される。その後、初期核は拡散してくる反応前駆体を取り込み成長することで Si 量子ドットが形成される(図 4.1.1)。本手法の特徴として、以下の点が挙げられる[5,6]。

・極薄熱酸化膜へのダメージを極めて抑制できる

・CVD 時の圧力、温度、処理時間を制御することで、ドット密度、サイズ制御が可能

・核発生位置の制御によりドットの位置制御が可能

・デルタドーピングによる価電子制御が可能

・一次元連結(縦積連結)構造の形成が可能

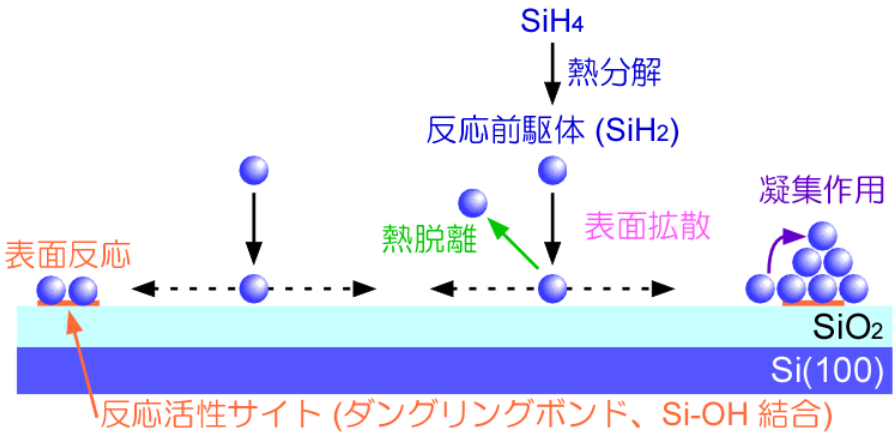

図 4.1.1　SiH_4 ガスを用いた LPCVD による Si 量子ドットの形成メカニズム

本章では、SiH_4 ガスを用いた LPCVD 法により一次元連結 Si 系量子ドットを形成し、前章で確立した導電性 AFM 探針を用いた非接触測定法により電子放出検出を行った。さらに、X 線光電子分光法(XPS)を用いた放出電子エネルギー分布測定による放出メカニズムの解析についても述べる。

4.2　試料作製法

n-Si(100)基板上に 1000˚C 2%O_2 雰囲気中で膜厚~4.2nm の熱酸化膜を形成し、0.1%HF 溶液に 1 分浸漬することで熱酸化膜表面を OH 終端した。次に SiH_4-LPCVD により Si 量子ドットを自己組織化形成した。尚、CVD 時の温度、圧力、処理時間はそれぞれ 580 ˚C、13.3Pa、1 分とし、表面形状測定よりドット面密度は~$1.0\times10^{11}cm^{-2}$ であることを確認した。その後、410˚C、26.6Pa の GeH_4-LPCVD により Si 量子ドット上に Ge を選択成長した。GeH_4-LPCVD 後の表面形状測定より、ドット高さおよび直径が僅かに増加したもののドット面密度に変化は認められなかった。次に、600˚C、2%O_2 雰囲気中で 30 分の熱酸化を行い、引き続き、~1.3×10^{-5}Pa、1000˚C の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。このとき、表面形状測定よりドットの高さが低下したことが確認できた。その後、580 ˚C、4Pa で 3 分間の SiH_4-LPCVD を行い、一次元連結 Si 系量子ドットを作製した。最後に表面を 850 ˚C で熱酸化した後、真空蒸着により厚さ~10nm の上部 Au 電極および下部 Al 電極を形成した。

基板熱酸化後の希釈 HF 処理を行わず、Si 量子ドットの核形成サイトとなる酸化膜表面の OH 結合の意図的な形成をせずに、温度 580 ˚C、圧力 13.3Pa、処理時間 1 分の SiH_4-LPCVD を行うことで密度~10^9cm^{-2} の低密度 Si 量子ドットが形成できる。この低密度 Si 量子ドット形成後、GeH_4-LPCVD 以降の同様のプロセスを行うことで低密度一次元連結 Si 系量子ドットを形成した。

4.3　導電性 AFM 探針を用いた局所電子放出特性評価

図 4.3.1 に低密度一次元連結 Si 系量子ドットにおける導電性 AFM 探針を用いて接触および非接触(探針－試料間距離~200nm)で測定した電流－電圧特性を示す。接触での電流－電圧特性は、表面形状像の凸部に探針を固定し、上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極に電圧印加して測定を行った。測定の結果、電流値は低電圧で急激に上昇し、-1V 付近で検出上限である 100nA に達することが認められた。この結果は、基板から注入された電子がドットを介して弾道伝導し、極薄 Au 電極を無散乱で通過して探針まで到達した結果として説明できる。同測定位置において、探針を試料から~200nm 離し電

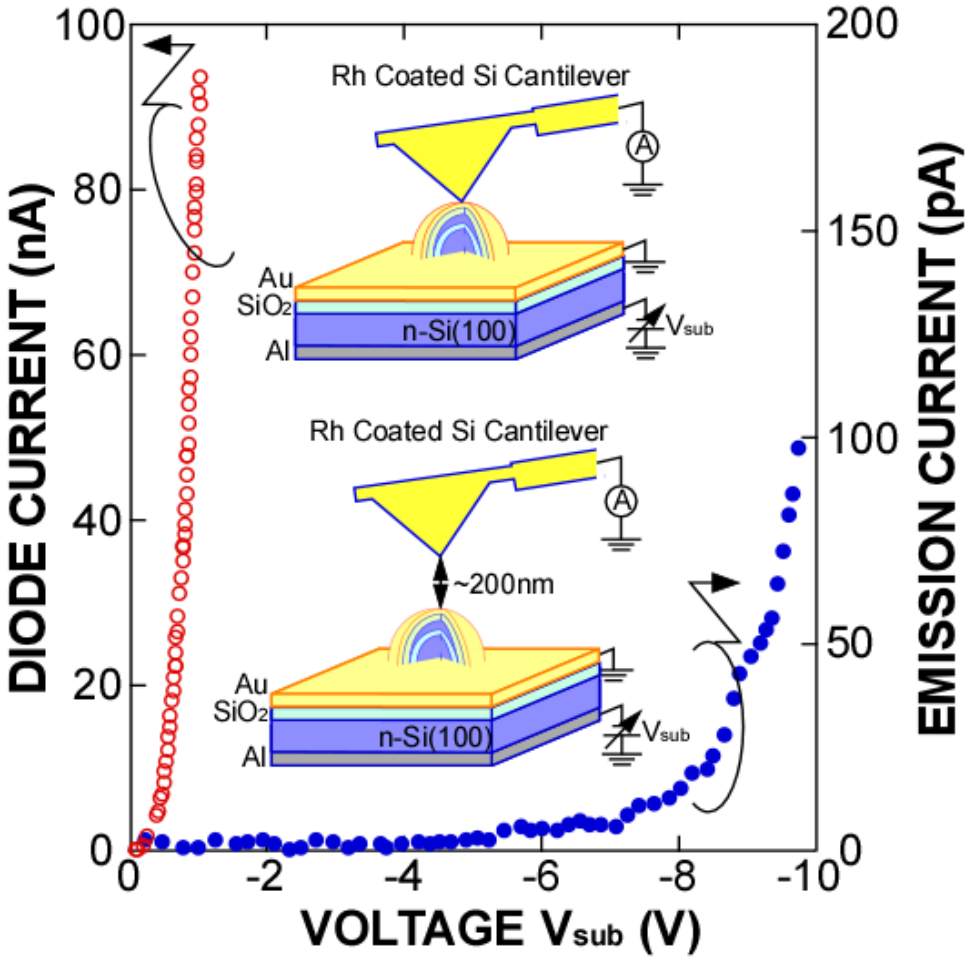

図 4.3.1　接地電位の導電性 AFM 探針を用いて接触および非接触(探針－試料間距離~200nm)で測定した低密度一次元連結 Si 系量子ドットの電流－電圧特性。グラフ中には接触および探針－試料間距離~200nm 時の測定模式図を示す。

流－電圧測定を行った結果、印加電圧-5V 付近から電流の上昇が観測でき、-10V では ~100pA の電流値が認められた。これは、Si 量子ドット多重集積構造内を弾道伝導した電子の一部が大気中に放出された結果として解釈できる。

次に、低密度一次元連結 Si 系量子ドットの上部 Au 電極上を接触測定した表面形状像と、上部 Au 電極を接地電位、下部 Al 電極に負バイアスを印加し、探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像および同時測定した二次元電流像を図 4.3.2 に示す。接触測定した表面形状像からは直径 20nm 程度の凸部が明瞭に認められた。探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像は一様なコントラストであることから、前章の結果と同様、探針が静電気力を受けていても非接触測定できていることが確認できる。同時測定した二次元電流像において、下部 Al 電極印加電圧 0V ではコントラストの変化は認められなかったが、-10V では、表面形状の凸部と同程度のサイズの高電流スポットが明瞭に検出できた。この高電流スポットは、一次元連結 Si 系量子ドットから放出された電子に起因していると考えられる。

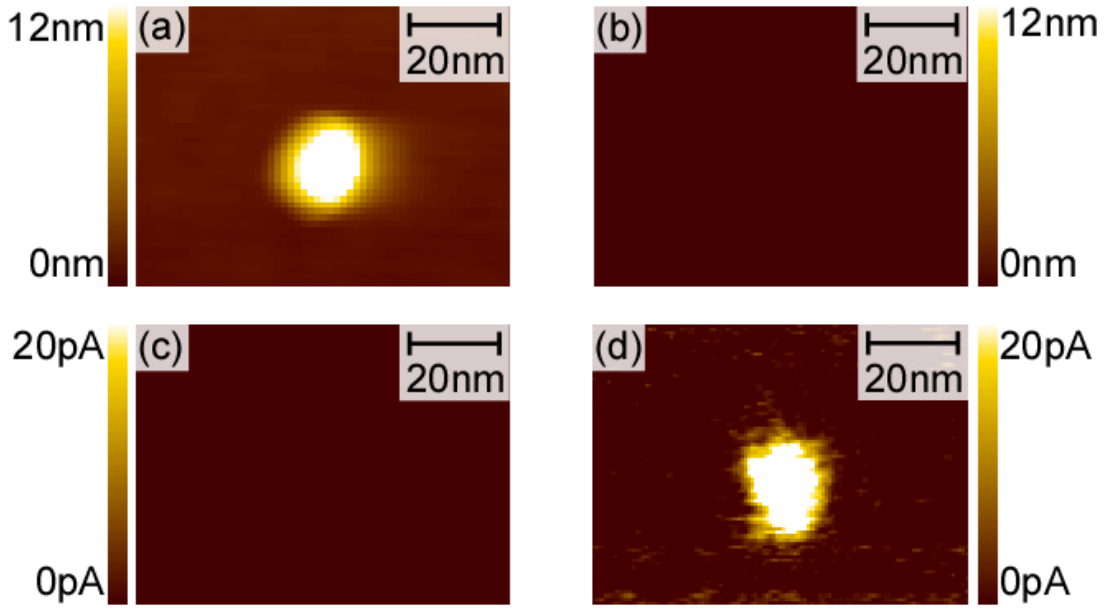

図 4.3.2　低密度一次元連結 Si 系量子ドットの(a)接触測定した表面形状像、(b)探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像および(c、d)同時測定した二次元電流像。二次元電流像は上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極印加電圧(c)0V、(d)-10V で測定した。

同様の測定を高密度一次元連結 Si 系量子ドットで行った結果を図 4.3.3 に示す。接触測定の結果、直径 20nm 程度の凸部が高密度に確認できる。一方、探針-試料間距離~200nm で測定した表面形状像は、低密度ドットの場合と同様、一様なコントラストであることから非接触測定できていることが確認できる。また、同時測定した二次元電流像においては下部 Al 電極印加電圧-5V 以下で高伝導領域が検出でき、-7V 印加では接触測定した表面形状像の凹凸を反映した高伝導領域が測定領域ほぼ全面に検出できた。さらに電圧を印加した場合、電流レベルの増大は認められるものの、新たな高伝導スポットの生成は認められなかった。測定した二次元電流像の高伝導領域内の一点における電流レベルの印加電圧依存性を F-N プロットすると、電子放出が認められた-5V から-10V までの範囲において、比較的良い直線性を示す(図 4.3.4)。この結果より作製した一次元連結 Si 系量子ドットからの電子放出機構は F-N トンネルが支配的であることが示唆される。

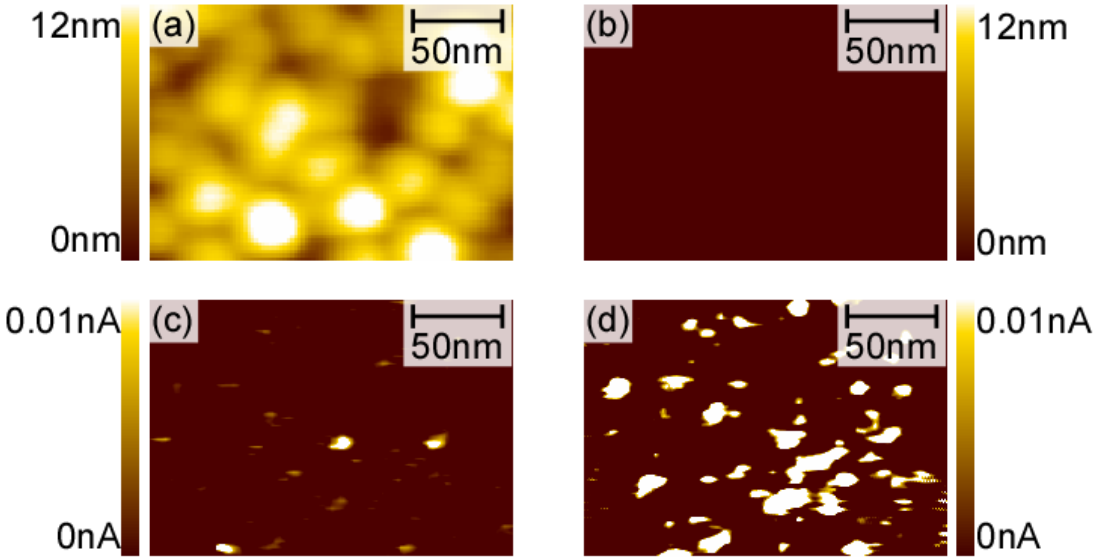

図 4.3.3　高密度一次元連結 Si 系量子ドットの(a)接触測定した表面形状像、(b)探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像および(c、d)同時測定した二次元電流像。二次元電流像は上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極印加電圧(c)-5V、(d)-7V で測定した。

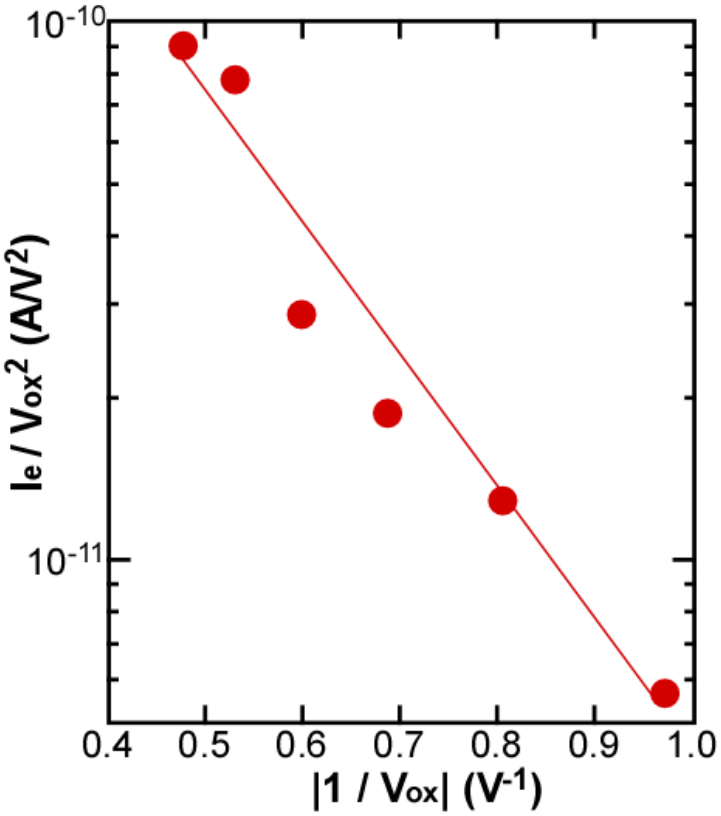

図 4.3.3　高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの電子放出電流の F-N プロット

4.4　X 線光電子分光法(XPS)測定系による電子放出評価

作製した高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの放出電子のエネルギー分布を評価するため、X 線光電子分光法(XPS)の分光器を用いた測定を行った。

4.4.1　Au4f 内殻光電子スペクトル測定による電圧印加状態の確認

放出電子エネルギー分布測定系の概念図を図 4.4.1 に示す。試料の上部電極および下部電極に印加する電圧は、その差が試料への印加電圧となるように設定した。また、分光器は接地電位であることから、上部電極への印加電圧は、放出電子の加速電圧となるので、放出した電子を高効率に捕集できるように設定した。

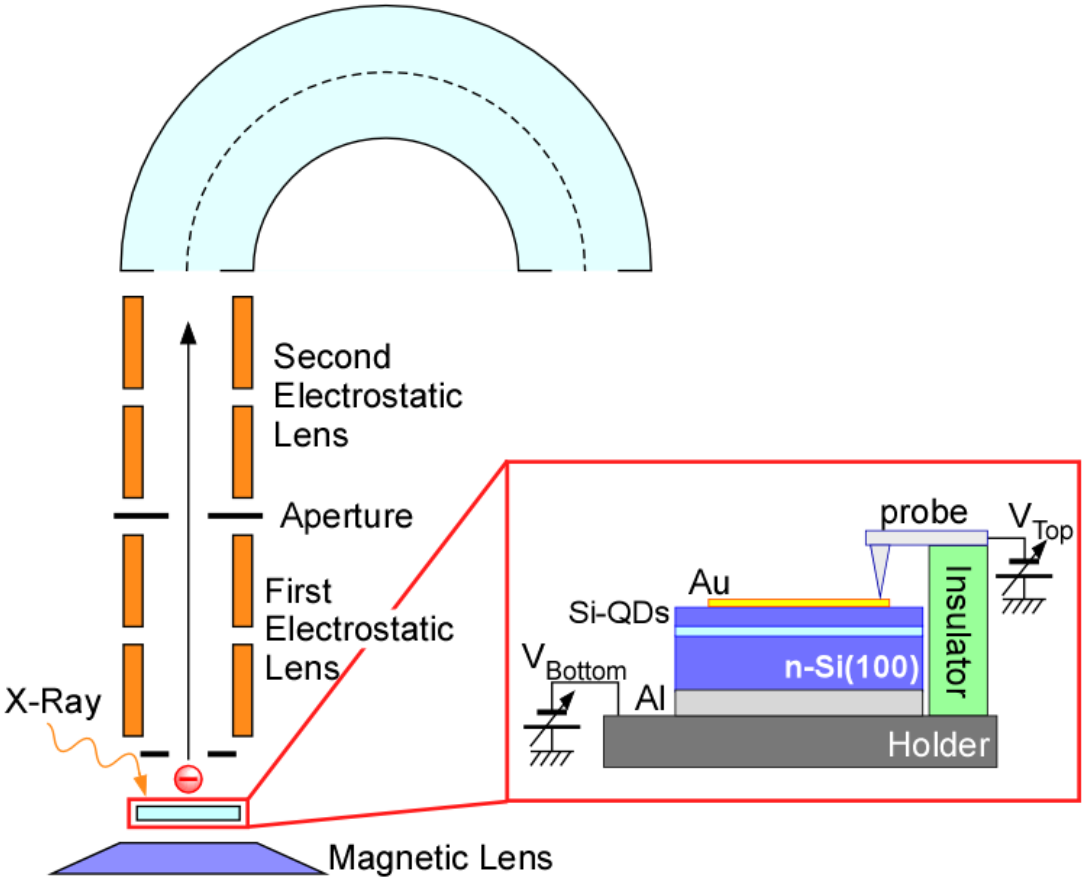

図 4.4.1　XPS 測定系を用いた放出電子エネルギー分布の測定概念図

まずは、上部、下部電極に電圧印加した時の試料の電圧印加状態を確認するため、印加電圧を変化させた時の Au4f 内殻光電子スペクトルの変化を調べた結果を図 4.4.2 に示す。尚、X 線源は単色化 AlKα特性 X 線(1486.6eV)を用い、圧力は~10^{-9}Torr、静電レンズと磁場レンズの 2 つを用いて集光を行った。ゼロバイアスにおける Au4f7/2 スペクトルは 84.6eV 付近にピークを有するが、試料およびホルダーにそれぞれ-15V 印加した場合、スペクトルの形状はほとんど変化せずに 15eV ピークが低エネルギー側にシフトしている。これは、試料に電圧が正しく印加されていることを意味している。

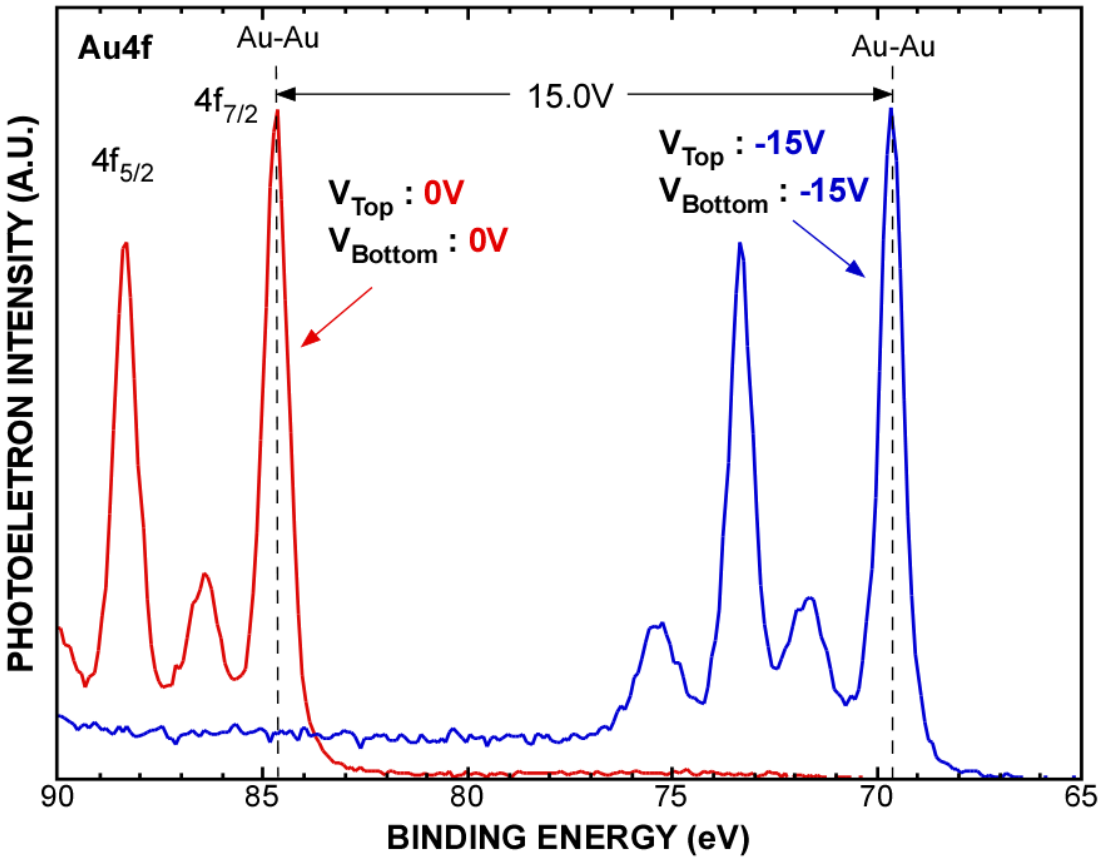

図 4.4.2　上部及び下部電極共に 0V および-15V 印加した時の Au4f スペクトル

4.4.2　放出エネルギー分布評価

Au4f 内殻光電子スペクトルで電圧印加状態を確認後、X 線照射を停止し、放出電子エネルギー分布測定を行った。尚、本測定では静電レンズのみを用いて集光し、圧力は~10^{-8}Torr であった。また、電子の運動エネルギーは、エネルギー分布測定と同様の電圧印加状態での Au の二次光電子信号の立ち上がり位置から補正し、真空準位位置の決定を行った。図 4.4.3 に上部電極-15V、下部電極-25V を印加した状態で測定した Au の二次光電子信号を示す。測定は室温で行っており、電子エネルギーに熱ボケが存在するため二次光電子信号は急峻には立ち上がらない。そこでフェルミ分布関数に対する 1 次モーメントをべき乗展開した関数であるファウラーの基準関数を用いて閾値の決定を行い、上部電極-15 V、下部電極-25V 印加時の立ち上がり位置は 20.1eV に決定した[7]。上部電極-15 V、下部電極-25V 印加、つまり試料間電圧-10V、加速電圧 15V で放出電子のエネルギー分布測定を行い、運動エネルギーの補正を行った結果、図 4.4.4 に示すような運動エネルギー2eV 付近にピークを持ち、高エネルギー側に裾を引いた特徴的なスペクトルが得られた。この結果は、図 4.4.5 のエネルギーバンド構造から、AFM を用いた二次元電流像測定の結果と同様、電子放出において F-N トンネルが支配的であることを示していると考えられる。さらに試料への印加電圧を-15V に増加させた場合、電子エネルギー分布のピーク位置が僅かに高エネルギー側にシフトすることが確認できた。この結果は、印加電圧の増加に伴い電子放出機構が F-N トンネルから高エネルギー側にピークを有する弾道電子放出に変化することを示唆している。

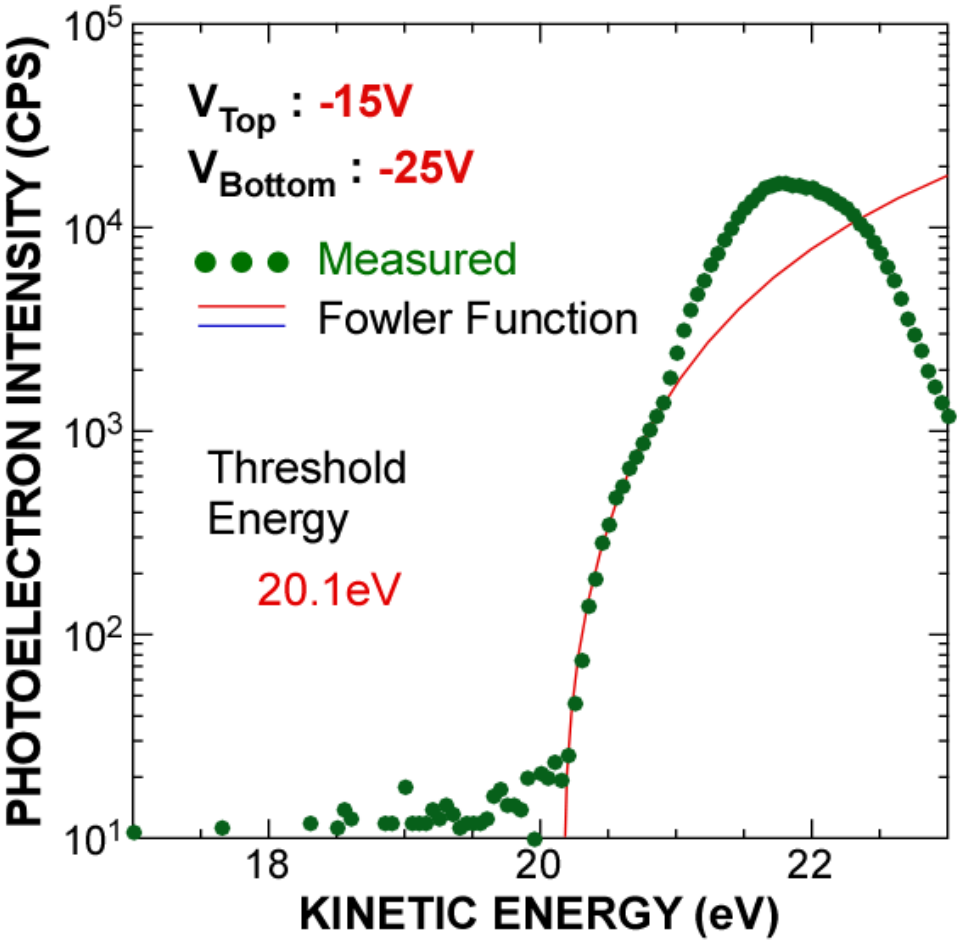

図 4.4.3　上部電極-15V、下部電極-25V で測定した Au の二次光電子信号およびファウラー基準関数を用いた閾値エネルギーの決定

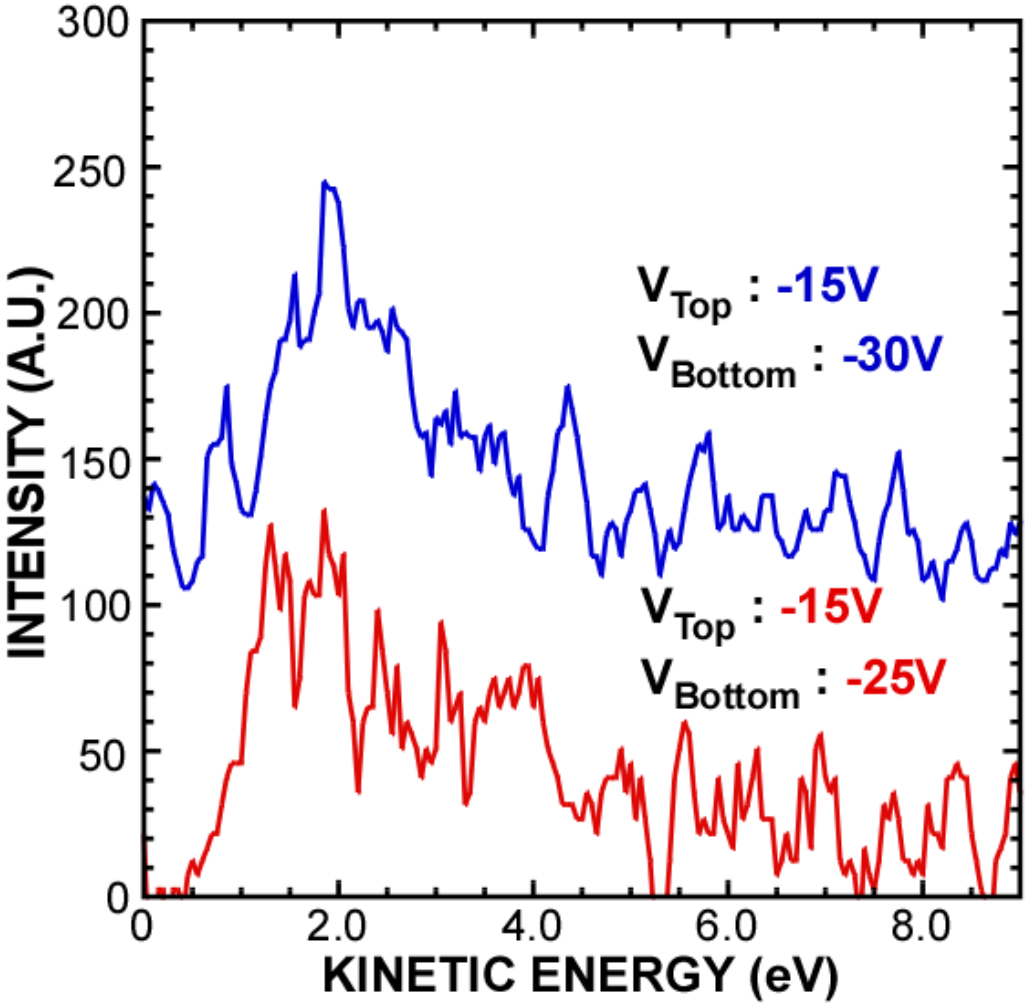

図 4.4.4　一次元連結 Si 系量子ドットからの放出電子エネルギー分布

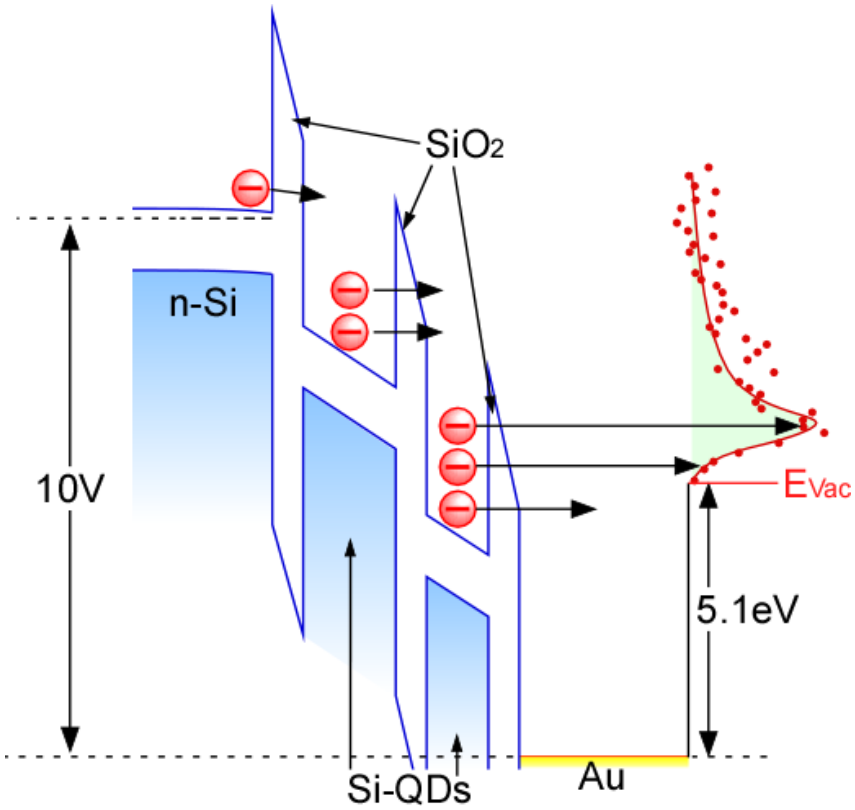

図 4.4.5　上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極-10V 印加時のエネルギーバンド図

4.5　まとめ

本章では、Si 熱酸化膜上に形成した縦積み連結 Si 量子ドットからの電子放出特性を評価した結果を述べている。低密度に形成した Si 量子ドットでは、非接触二次元電流像測定において、ドットサイズと同程度の高伝導スポットが明瞭に検出でき、高密度一次元連結ドットにおいては、試料電圧-5V 以上印加した場合において、電子放出に起因した高伝導領域が認められ、放出電子の運動エネルギーは 2eV 程度であることを見出した。

参考文献

[1] M. Fukuda, K. Nakagawa, S. Miyazaki, and M. Hirose, Appl. Phys. Lett., **70** 2291 (1997).

[2] J. Xu, K. Makihara, H. Deki, Y. Kawaguchi, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, Solid State Phenom., **121** 557 (2007).

[3] M. Ikeda, Y. Shimizu, H. Murakami, and S. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **42** 4134 (2003).

[4] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida, M. Ikeda, and M. Hirose, Thin Solid Films, **369** 55 (2000).

[5] Y. Darma, R. Takaoka, H. Murakami, and S. Miyazaki, Nanotechnology, **14** 413 (2003).

[6] K. Makihara, M. Ikeda, H. Deki, A. Ohta, and S. Miyazaki, ECS Trans., **33** 661 (2010).

[7] 大田晃生、博士学位論文 (2008)

第 5 章　Si 量子ドット多重集積構造からの弾道電子放出特性評価

前章で述べたように、SiH_4 ガスの LPCVD を用いた SiO_2 上への Si 量子ドット形成は、SiH_4 ガスが熱分解により SiH_2 等の反応前駆体となり SiO_2 膜表面に吸着後、表面拡散し、Si ダングリングボンドや表面 OH 結合の反応活性サイトで初期核が形成され、さらに拡散してくる反応前駆体を取り込み成長することで自己組織化的に起こる。つまり、反応活性サイトとなる SiO_2 膜表面の OH 結合を制御することで Si 量子ドットの密度・位置制御が可能である。SiO_2 膜表面の OH 結合は SiO_2 膜を希釈 HF に浸漬することにより形成できるが、HF 浸漬中の基板汚染が懸念され、ドライプロセスでの OH 結合形成が望まれる。先行研究において、SiO_2 膜表面をリモート Ar プラズマ処理した後、引き続きリモート H_2 プラズマ処理を施すことにより、希釈 HF 浸漬と同程度の OH 結合が形成されることが分かっている[1]。さらに、このリモート Ar および H_2 プラズマの連続処理による SiO_2 膜上への OH 結合形成、SiH_4-LPCVD による Si 量子ドット形成およびリモート O_2 プラズマによるドット表面酸化を繰り返すことで、Si 量子ドット／SiO_2 膜の多重積層構造を同一チャンバ内で大気暴露することなく形成できることも報告されている[2]。

本章では、上記のドライプロセスにより形成した Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出特性について述べる。

5.1　概要

第 4 章では、一次元連結 Si 系量子ドットからの電子放出を導電性 AFM 探針を用いた非接触測定法により検出し、ドットサイズと同程度の高伝導領域が高空間分解能検出できることを述べた。また、放出電子エネルギー分布測定より、一次元連結 Si 系量子ドット積層構造への高電圧印加で弾道電子放出が起きていることが示唆された。しかしながら、電子放出の高効率化を考えた場合、試料構造の改良が必要であると考えられる。第 1 章 3 節に記述したように、Si 量子ドット／SiO_2 構造からの弾道電子放出は、以下のように説明できる。Si 量子ドットのサイズを電子の平均自由行程以下にすることで、電子の散乱を抑制することができるため、基板から注入された電子がドット内で散乱されずに SiO_2 に到達し、ドット間の SiO_2 をトンネルする。これを繰り返すことで、熱平衡状態よりも高い運動エネルギーを有する電子が増加し、真空中に放出される。つまり、この放出メカニズムを考慮すると、Si 量子ドットからの弾道電子放出の高効率化には、基板からドットに注入された電子をいかに加速させ、高運動エネルギーを有する電子を放出するかが重要となる。

本章では、高効率電子放出の実現を目的として、Si 量子ドット多重集積構造に着目し、多重集積構造における電子放出メカニズムの解明を議論する[2]。尚、Si 量子ドット多重集積構造は、SiH_4-LPCVD による Si 量子ドット形成、ドットの表面酸化および Si ドットの核形成において反応活性サイトとなる OH 基形成を繰り返し行うことで形成した。

5.2　試料作製法

n-Si(100)を化学溶液洗浄後、1000˚C、2%酸素雰囲気中で膜厚~3.5nm の酸化膜を形成し、リモート Ar プラズマ、リモート H_2 プラズマ処理にて酸化膜表面を Si ドット核形成において反応活性サイトとなる OH 終端とした。プラズマ処理に関しては、1 ターンのコイル状アンテナを直径 10cm の石英管に同心となるように配置し、60MHz で励起した誘導結合プラズマ(ICP)により行った。また、アンテナー基板間距離は 32cm とした(図 5.2.1)。リモート Ar プラズマ処理時の VHF 電力、圧力、温度はそれぞれ 200W、26.6Pa、560˚C、リモート H_2 プラズマ処理時はそれぞれ 100W、13.3Pa、560˚C とした。その後、モノシランガスの減圧気相成長(LPCVD)により基板温度 560˚C、圧力 66.5Pa で Si 量子ドットの高密度(~10^{11}cm^{-2})形成を行い、引き続き同一チャンバ内において、リモート O_2 プラズマによりドット表面の酸化を行った。リモート O_2 プラズマ処理時の VHF 電力、圧力、温度はそれぞれ 50W、13.3Pa、560˚C であり、形成された酸化膜の膜厚は ~2nm であった。リモート Ar プラズマ処理、リモート H_2 プラズマ処理、SiH_4-LPCVD および O_2 プラズマ処理を 6 度繰り返すことにより、6 層の Si 量子ドット多重集積構造を作製した。その後、欠陥除去および酸化膜質の向上のため、1000˚C で 30 分間アニールを行った。最後に、上部電極として直径 5mm、厚さ~10nm の極薄 Au 膜、下部電極として Al 薄膜をそれぞれ真空蒸着した。作製した試料の局所電気伝導特性は原子間力顕微鏡(AFM)による二次元電流像観測、放出電子のエネルギー分布は XPS の分光器を用いたエネルギー分布測定によりそれぞれ評価した。

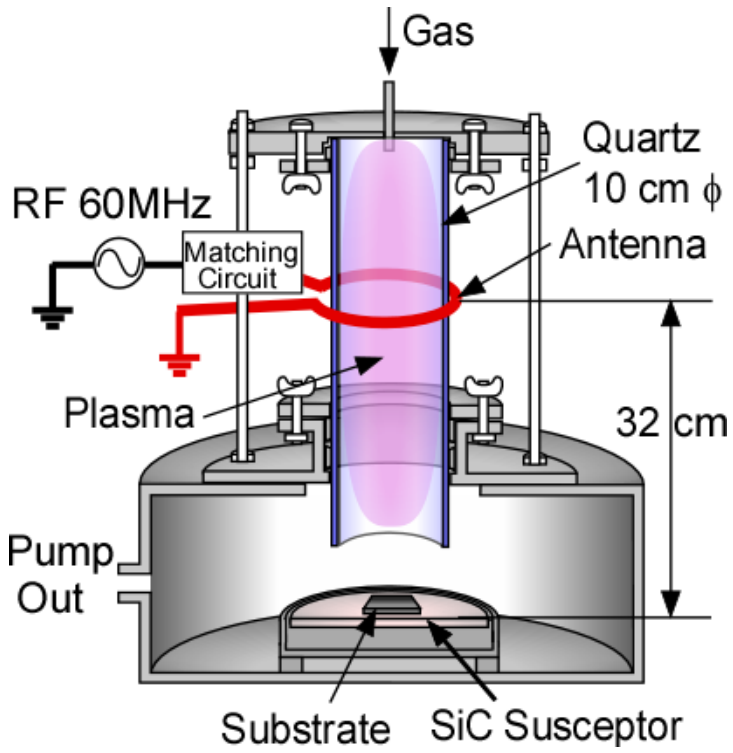

図 5.2.1　試料作製で使用したリモートプラズマチャンバの概略図

5.3　非接触 AFM による局所電子放出特性

図 5.3.1 に非接触 AFM 測定の概念図、導電性 AFM 探針を用いて接触測定した Si 量子ドット多重集積構造の表面形状像と、探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像および同時測定した二次元電流像を示す。接触測定した表面形状像(図 5.3.1(b))から、ドットを反映した直径 30nm 程度の凸部が明瞭に確認できる。一方、前章同様に、探針－試料間距離~200nm で表面形状像を測定したところ、一様なコントラストが得られることから(図 5.3.1(c))、探針が静電気力を受けても非接触測定ができていることが確認できる。上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極印加電圧 0~-5V では二次元電流像にも特徴的なコントラストの変化は認められないものの(図 5.3.1(d))、基板電圧-6V 以上のバイアス印加で測定領域の一部に高電流域が観測され(図 5.3.1(e))、-10V 印加では試料からの電子放出に起因した高電流域が測定領域ほぼ全面に観測できた(図 5.3.1(f))。この結

果は、形成した Si 量子ドット多重集積構造においても印加電圧-6V 以上で電子放出が実現できることを意味している。同一領域を測定した二次元電流像の印加電圧依存性において二次元電流像の高伝導領域内の同一点での電流レベルを印加電圧に対してまとめた結果を図 5.3.2 に示す。電子放出が認められた基板電圧-6V から-10V の範囲では、電流レベルが指数関数的に上昇していくことが確認できる。

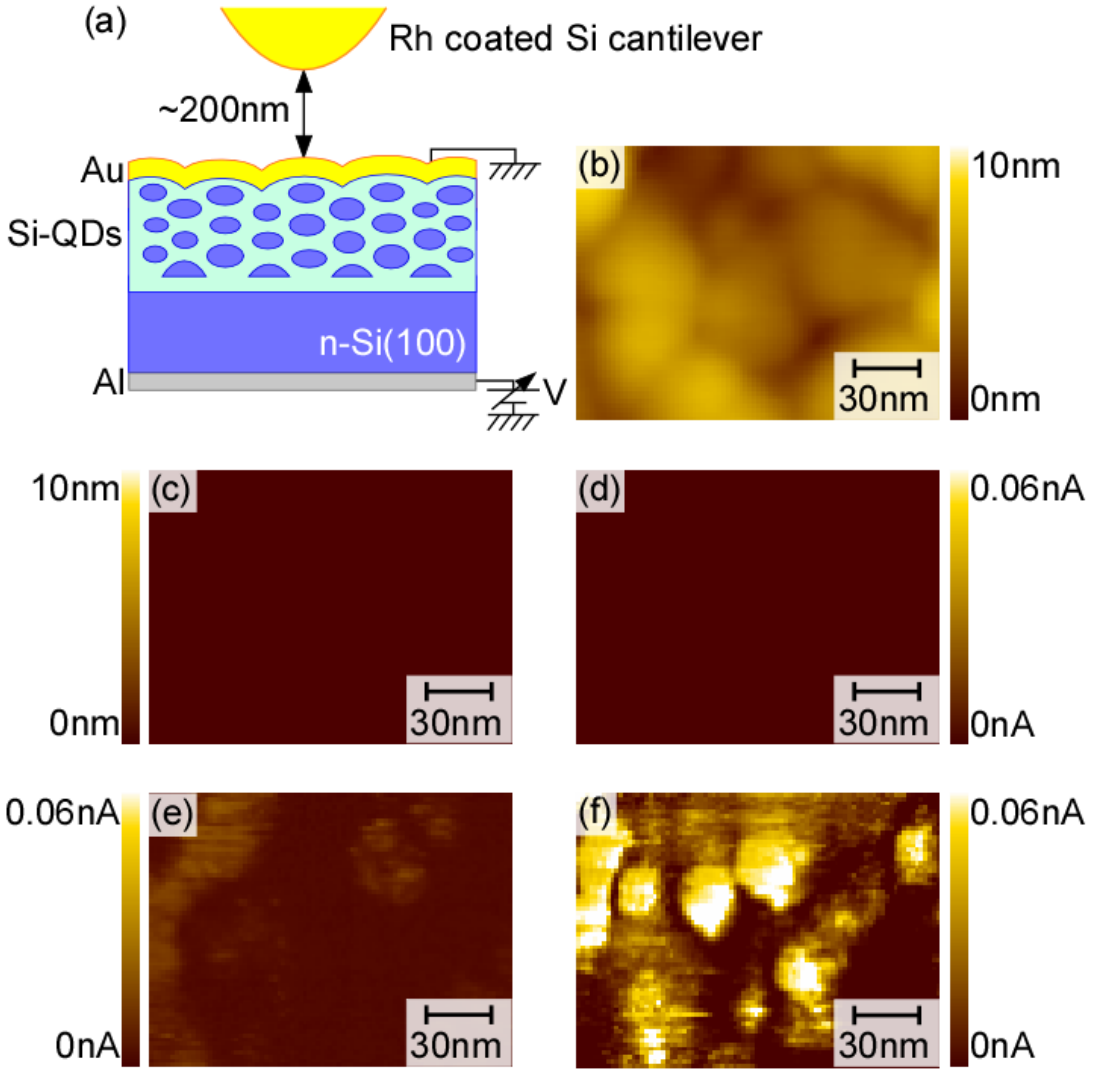

図 5.3.1　(a)測定模式図と Si 量子ドット多重集積構造の(b)接触測定した表面形状像、(c)探針－試料間距離~200nm で測定した表面形状像および(d-f)形状像と同時測定した二次元電流像。二次元電流像測定時は、上部 Au 電極を接地電位、下部 Al 電極の印加電圧をそれぞれ(d)0V、(e)-6V、(f)-10V とした。

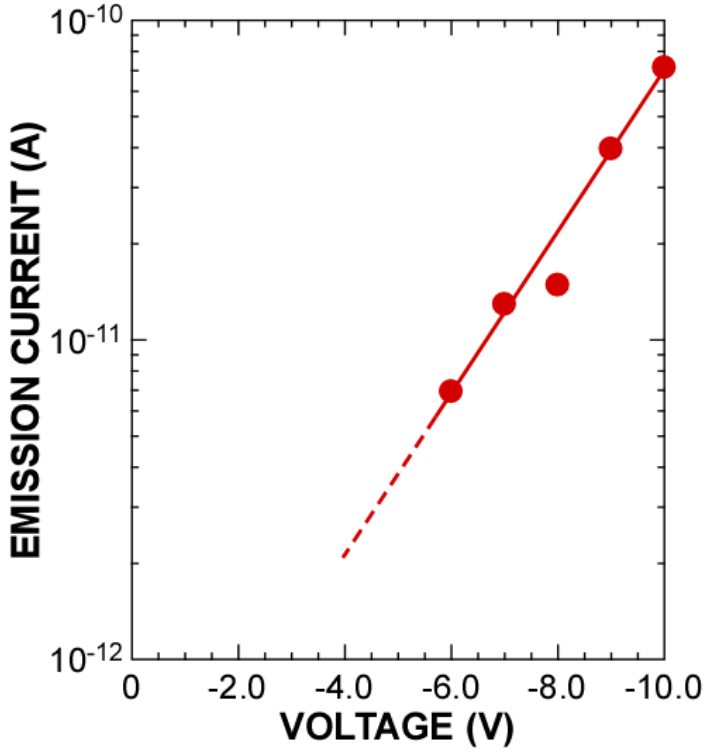

図 5.3.2　Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出電流の印加電圧依存性

5.4　XPS 測定系を用いた電子エネルギー分布評価

Si 量子ドット多重集積構造からの放出電子のエネルギー分布測定は、前章と同様に XPS 測定系を用いて評価した。この手法では、先ずゼロバイアスおよび電圧印加時の Au4f 内殻光電子スペクトルを測定し、試料への電圧印加状態の確認を行った。尚、電圧は、試料の上下部電極間に印加する試料電圧、装置と試料の下部電極間に印加するホルダー電圧の二つを変化させた。図 5.4.1 に示すように、ゼロバイアス状態における Au4f7/2 スペクトルは 84.1eV 付近にピークを有するが、試料電圧およびホルダー電圧をそれぞれ印加した場合、印加電圧分だけピークがシフトすることが分かる。これは、外部印加電圧が試料にそのまま印加できていることを示す。

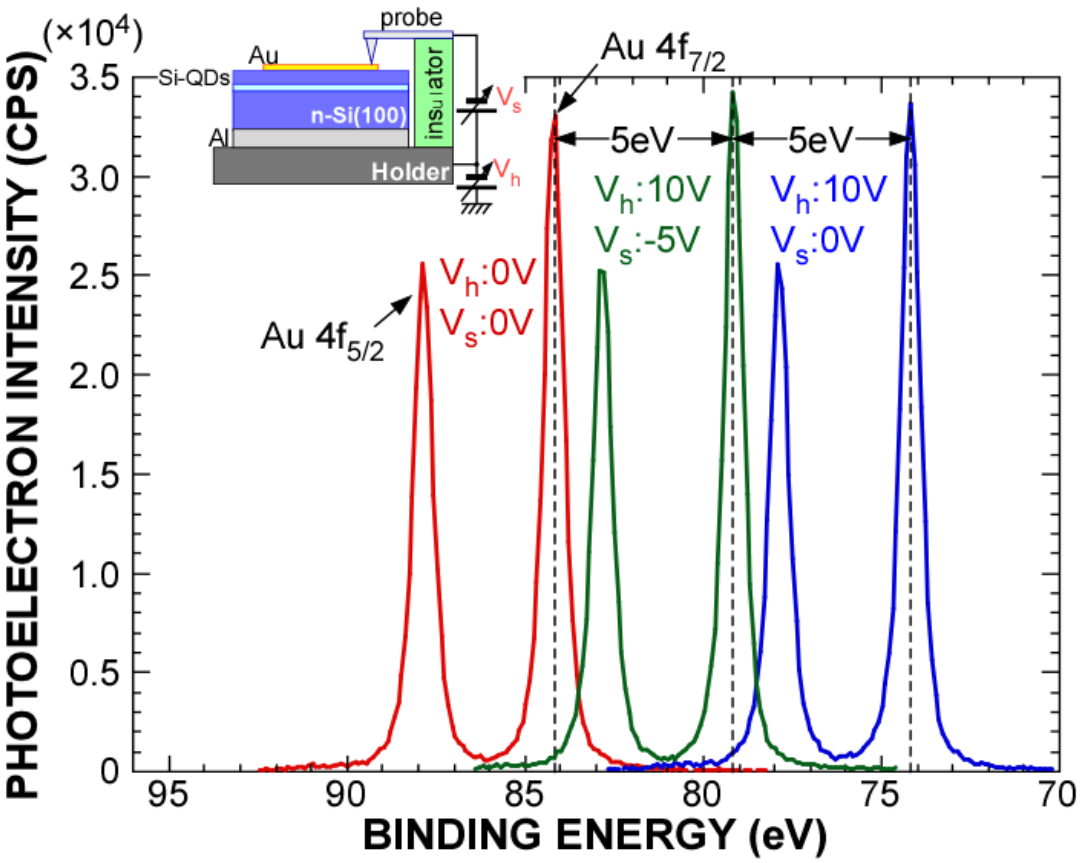

図 5.4.1　試料およびホルダー電圧印加前後の Au4f スペクトル

放出電子のエネルギー分布測定では、ホルダー電圧(V_h)と試料電圧(V_s)の差(上部 Au 電極と分光器との間の電位差)を放出された電子の加速電圧として定義し、加速電圧をパラメータとして測定した。図 5.4.2(a)は試料電圧を-13V に固定し、加速電圧を 10、12、15V と変化させた場合に得られた放出電子の運動エネルギー分布を示す。いずれの加速電圧においても 2.5eV 付近にピークを有するスペクトルが認められ、加速電圧の増加に伴い、放出電子の検出強度が上昇していることが分かる。各スペクトルの積分強度を加速電圧に対して纏めた結果を図 5.4.2(b)に示す。各エネルギースペクトルの積分強度は、加速電圧の増加に対し線形に増大し、加速電圧を 10V から 15V に増加した場合では、積分強度は 2 倍程度増大することが分かった。この結果は、加速電圧の制御により、放出電子の捕集効率を制御できることを示している。

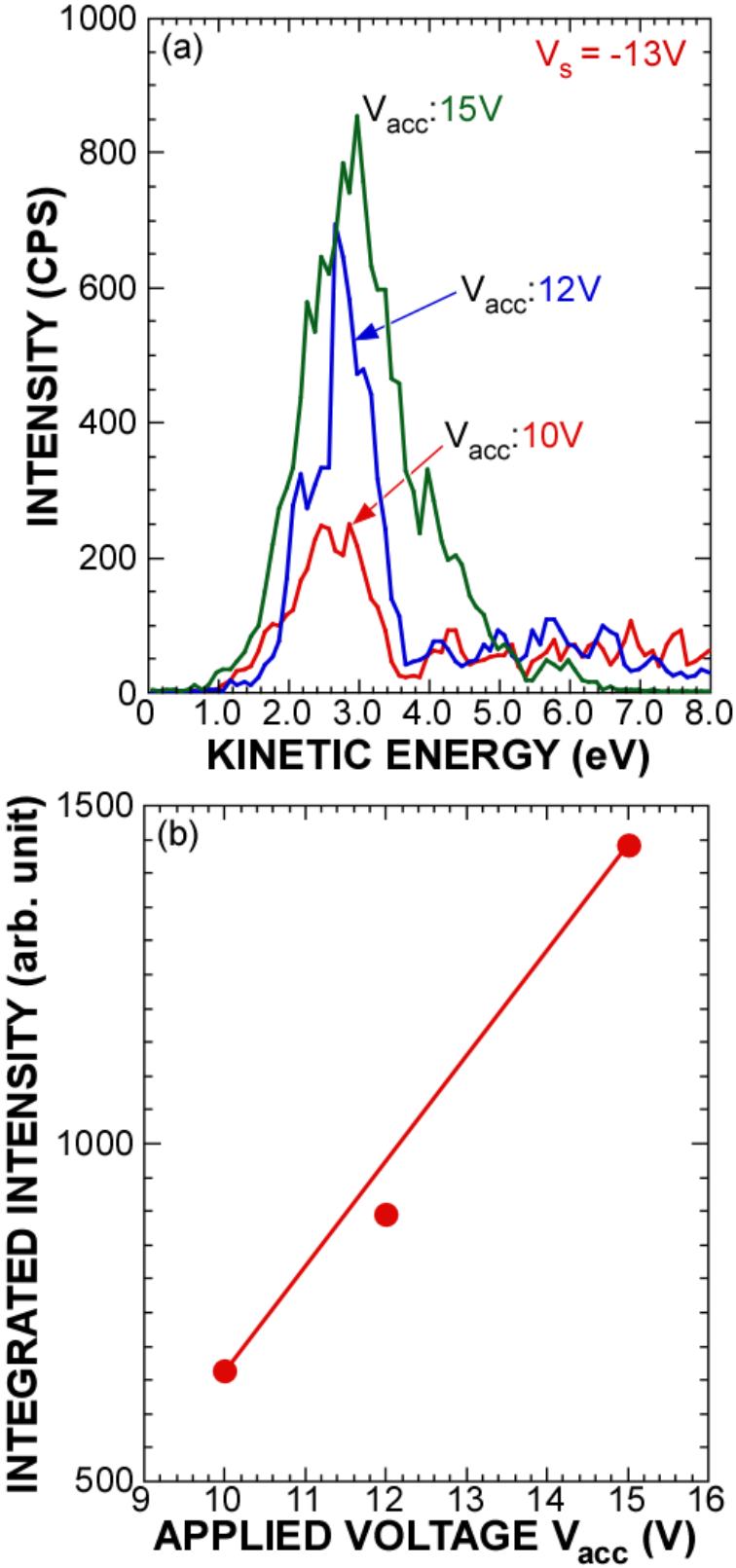

図 5.4.2　試料電圧-13V 印加時の Si 量子ドット 6 層集積構造からの放出電子エネルギー分布の加速電圧依存性および(b)放出電子積分強度の加速電圧依存性。

次に、加速電圧を 15V に固定し、試料印加電圧を変化させた場合の放出電子スペクトルを図 5.4.3 に示す。加速電圧 15V では、試料電圧-6V において電子放出が認められた。また、試料電圧の増加とともに放出強度は飛躍的に上昇するものの、放出電子エネルギー分布のピーク位置は、試料電圧に依存せずおおよそ 2.5eV であった。Si 量子ドット多重集積構造に均一に電界が印加されていると仮定した場合、放出電子エネルギー分布の分布範囲は拡がり、ピーク位置は高エネルギー側にシフトすると考えられる。従って、Si 量子ドット多重集積構造に印加される電界は均一ではないと考えられ、電子エネルギー分布のピーク位置から、上層ドット側へ電界が集中し、電子放出が起きていることが示唆される。電子放出メカニズムに関する知見を深めるため、放出電子エネル

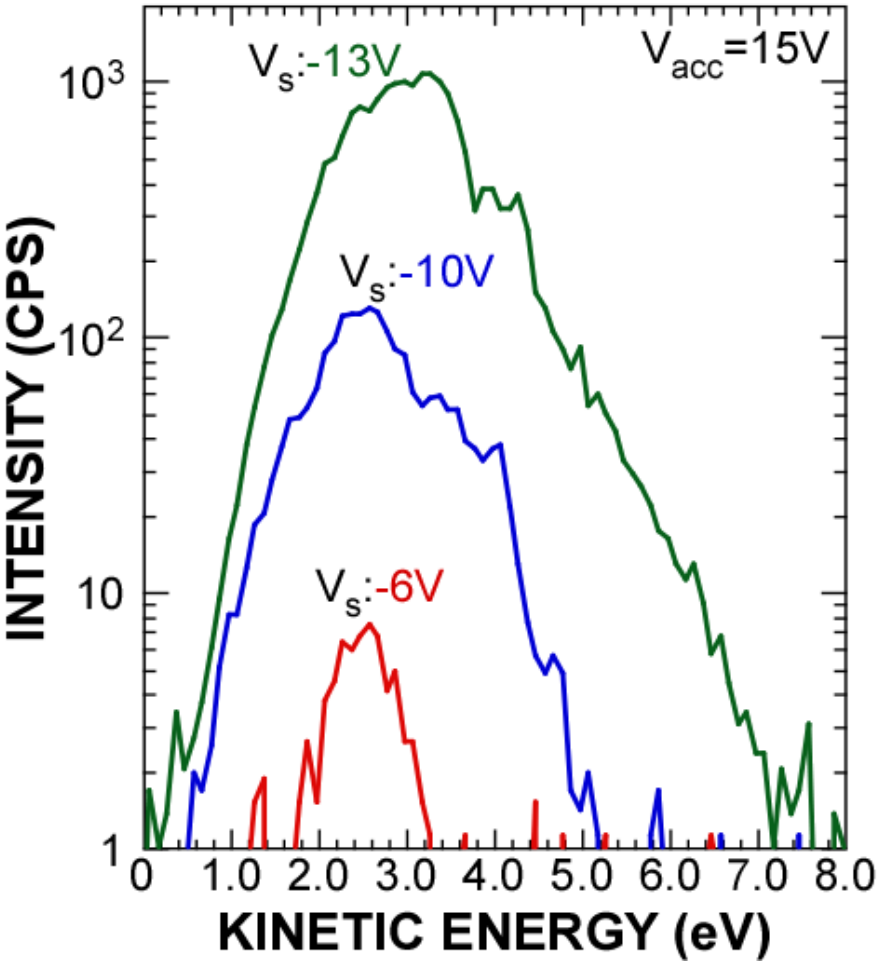

図 5.4.3　放出電子エネルギー分布の試料印加電圧依存性

ギー分布の各運動エネルギーにおける強度を印加電圧に対してプロットした結果を図 5.4.4 に示す。運動エネルギー2~3eV において放出電子強度は、印加電圧-6V から-7V で急峻に立ち上がった後に、-9V までは緩やかに上昇し、その後は指数関数的に上昇した。また、運動エネルギー4eV 以上の領域においては、印加負電圧の増加に伴い電子放出強度が指数関数的に上昇するという結果が得られた。これらの結果は図 5.4.5 のエネルギーバンド図を用いて以下のように説明できる。低電圧領域では、上部電極側上層ドットの価電子放出に伴う正帯電に起因して、上層ドット側に電界が集中するため、基板から

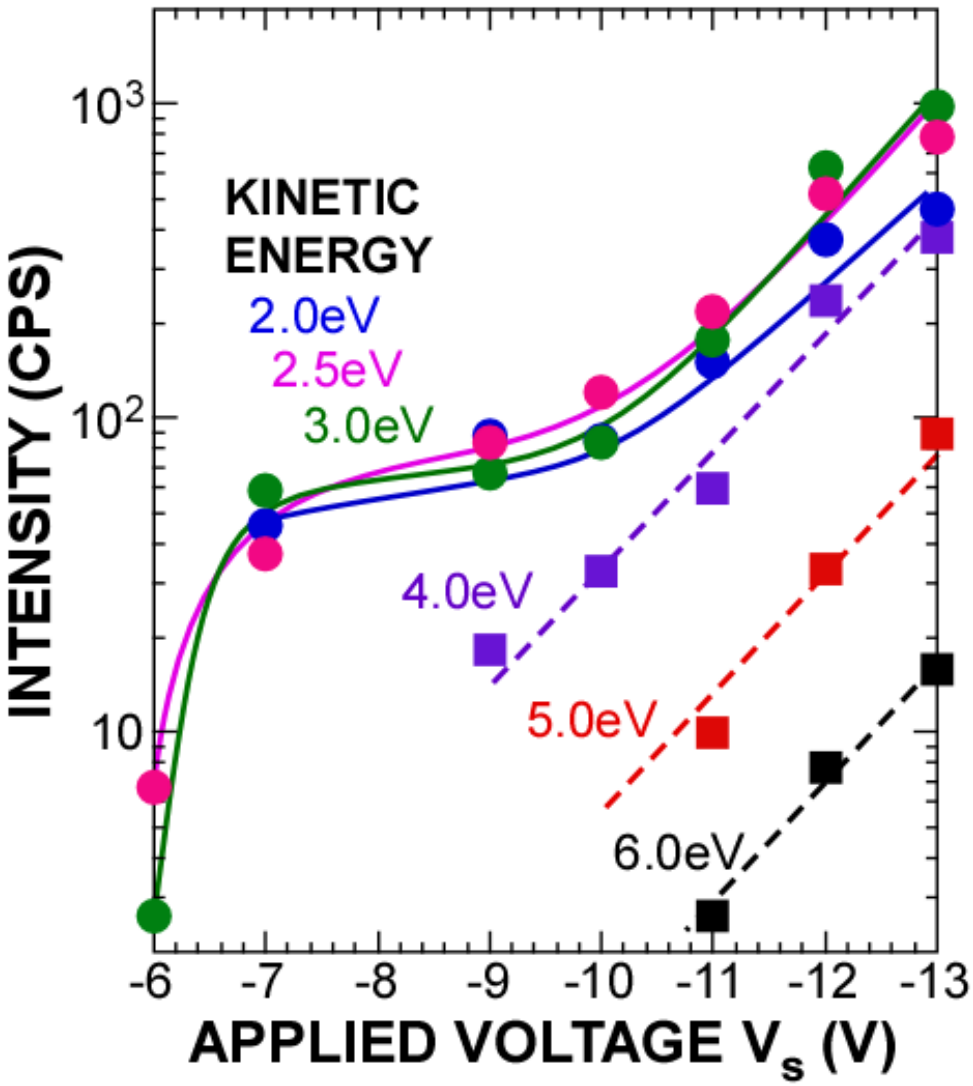

図 5.4.4　放出電子エネルギー分布の各エネルギー位置におけるスペクトル強度の試料印加電圧依存性

注入された電子が上層 2 層目付近から放出される(図 5.4.5(a))。一方、高電圧印加領域では、価電子放出(正帯電)とともに、基板からの電子注入(負帯電)効率が増大するため、電界集中がより顕在化する結果、注入電子のトンネリングレートが上昇することから、上層ドット 2 層目および 3 層目近傍での電子放出が飛躍的に上昇すると解釈できる(図 5.4.5(b))。

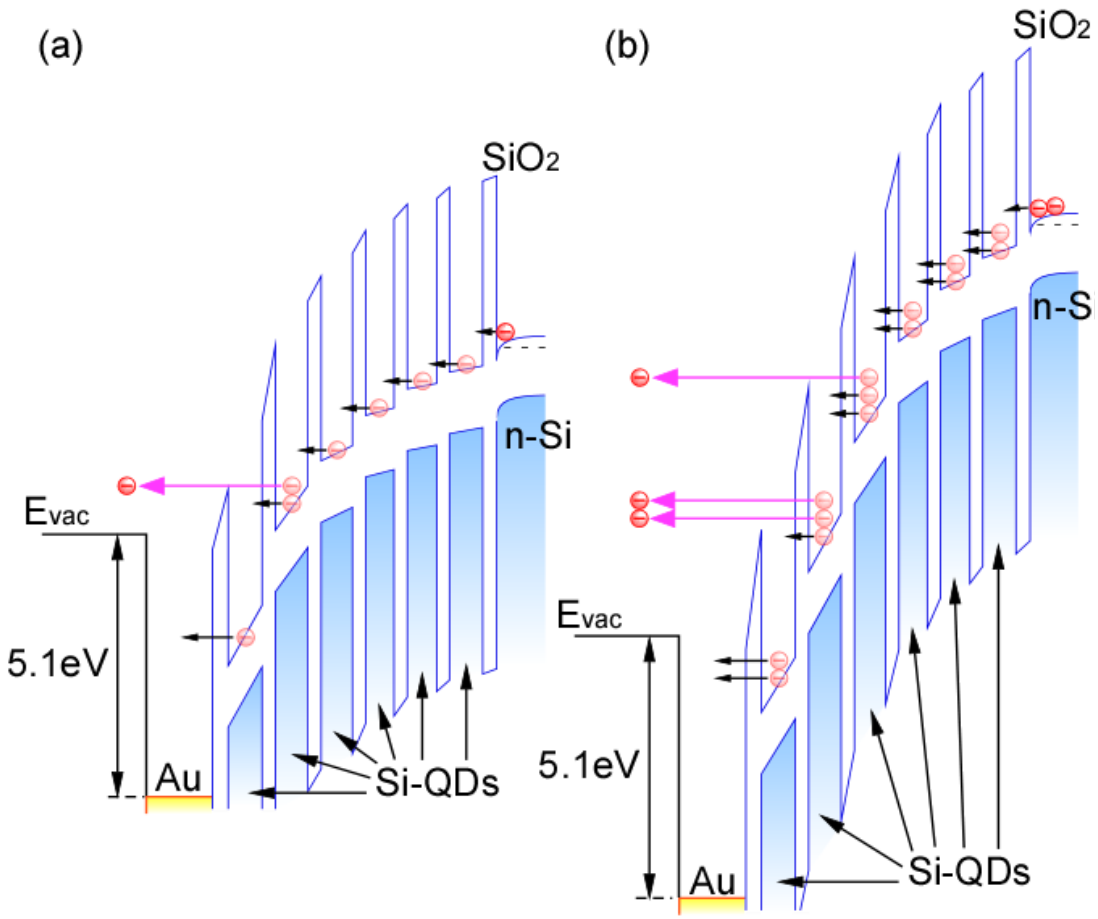

図 5.4.5　Si 量子ドット 6 層集積構造の(a)低電圧(-6V)および(b)高電圧(-13V)印加時のエネルギーバンド図

5.5　硬 X 線光電子分光を用いたエネルギーバンド構造の解明

前節でモデル化した電子放出時のエネルギーバンド図を実験的に明らかにするため、硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)を用いて、電圧印加時における Si 量子ドット多重集積構造の内殻光電子信号を測定した。本測定

で使用した X 線の励起エネルギーは 7940eV で、~20nm の Pt 電極を蒸着形成した Si 量子ドット 6 層積層構造を用いた。図 5.5.1 に、試料に電圧を印加した状態で測定した Si1s 内殻光電子スペクトルを示す。各スペクトルは、光電子脱出角 87°で測定し、Pt 上部電極からの Pt4f 内殻光電子信号で電子強度を規格化している。Si 基板および Si 量子ドットに由来する Si-Si 結合成分は、電圧印加した場合、電圧印加分のエネルギーシフトおよび半値幅が増大する。これは、電圧印加による基板および各ドット層の電位変化を反映し、それらが重畳した結果として解釈できる。印加電圧と Si-Si 結合成分の最大シフト量が一致していないのは、試料やホルダーでの内部抵抗の影響が考えられる。一方、ドット層間の SiO_2 に由来する Si-O 結合成分のエネルギーシフト量や半値幅も印加電圧の増加に伴う変化が認められるが、SiO_2 は上層から下層までが連なった構造をしているため、深さ方向の電位分布状態の定量的な評価は困難であるため、本研究では Si1s スペクトルの変化に着目して研究を実施した。

広角対物電子レンズを用い、光電子脱出角度の異なる光電子を同時に取り込み、Si 量子ドットの深さ方向における電位変化を調べた結果を図 5.5.2 に示す。ピーク分離は、6 層の Si 量子ドットおよび Si 基板の 7 成分を用いて、Si 量子ドットに相当する成分の半値幅は一定とした。また、各層の Si 量子ドットの信号強度は Si1s 信号の光電子脱出深さを 11nm として、上部 Pt 電極、Si 量子ドット、層間絶縁膜の各膜厚より求めた信号強度の深さ方向に対する減衰率を考慮して決定した[3]。-6V を印加した試料の光電子脱出角度 50°、75°に相当する Si1s スペクトルをピーク分離した結果、光電子脱出角度を浅くし、表面敏感測定するに伴い、高結合エネルギー側の強度が相対的に増大することが確認でき、表面側の隣接するドット層間では各ピークのエネルギー差が広く、基板側に向かってエネルギー差が小さくなることが分かった。尚、各ドット層へ均一に電界が印加されていると仮定してピーク分離を行った場合、実測スペクトルとの誤差が大きく、分離することはできなかった。これらの結果は、基板側に比べ上層側の Si 量

子ドットに電界集中が起きていることを示しており、前節でモデル化したエネルギーバンド図と矛盾しない。

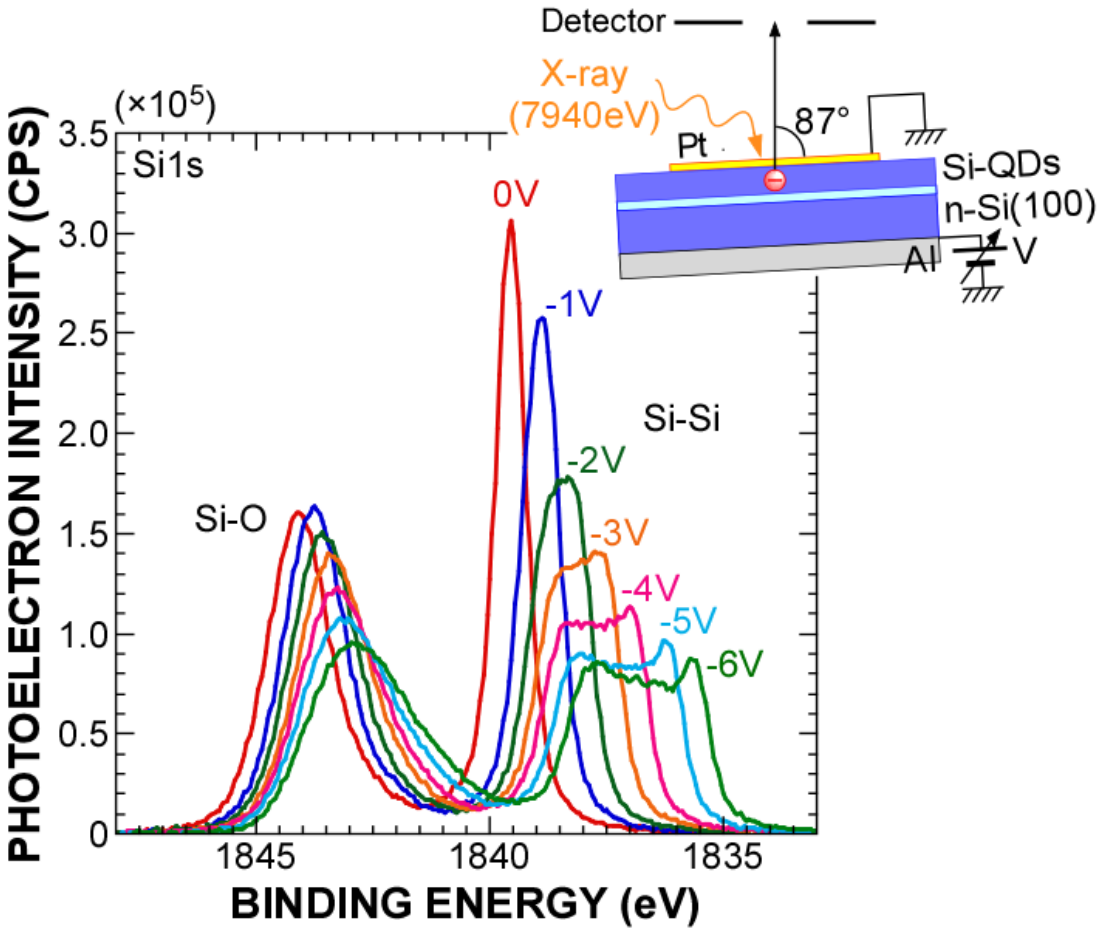

図 5.5.1　下部電極に異なる電圧を印加した状態で測定した Si 量子ドット 6 層集積構造の Si1s スペクトル

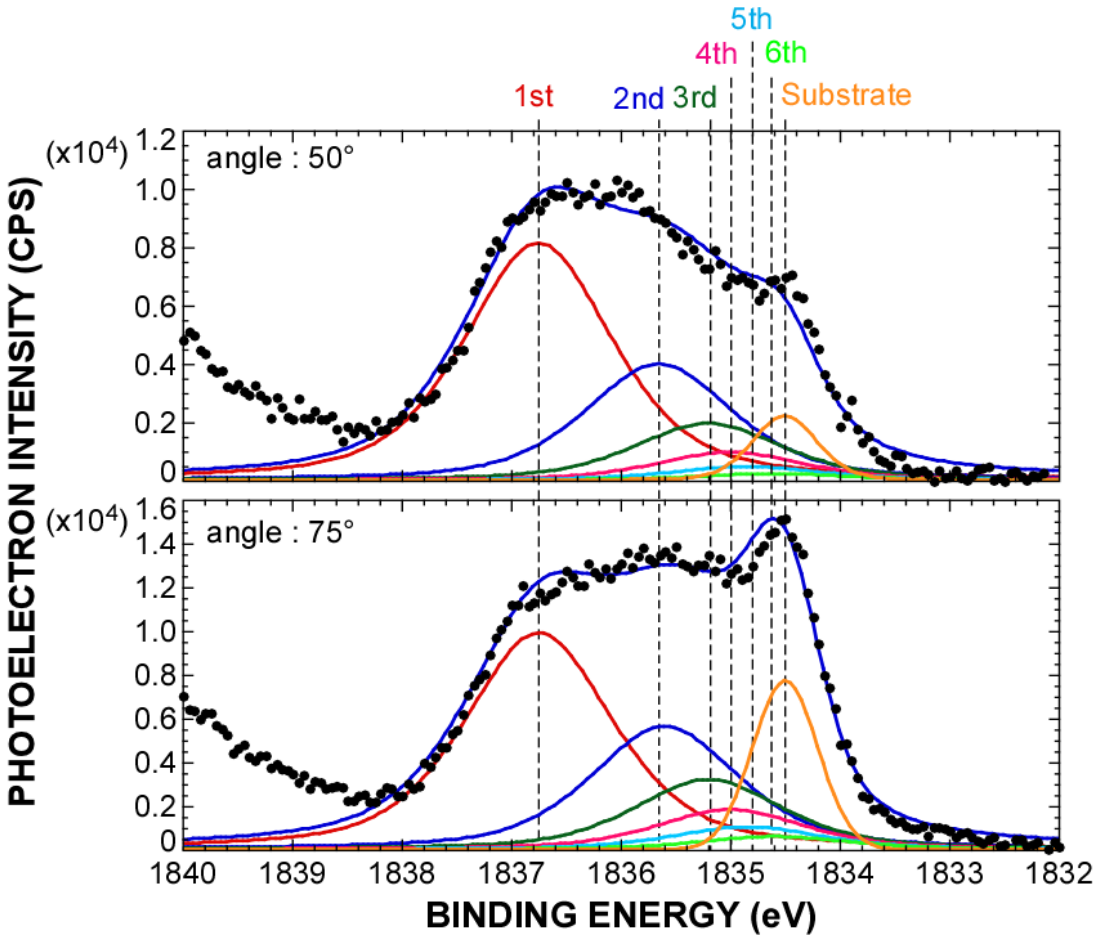

図 5.5.2　Si 量子ドット 6 層集積構造の広角対物電子レンズを用いて測定した-6V 印加時における Si1s スペクトルの光電子脱出角度依存性。

5.6　まとめ

本章では、高効率電子放出の実現を目的として、Si 量子ドット多重集積構造に着目し、多重集積構造における電子放出メカニズムを議論した。形成した Si 量子ドット多重集積構造の上部 Au 電極を接地電位、下部 Al 電極に-6V 以上の負電圧印加で、導電性 AFM 探針を用いた非接触二次元電流像測定を行うことにより、電子放出に起因した高電流域が明瞭に検出でき、その電流レベルは印加負電圧の増加に対し指数関数で上昇することを明らかにした。また、放出電子のエネルギー分布測定の結果、-6~-13V の印加電圧ではいずれもエネルギー2~3eV にピークを有するスペクトルが認められ、

HAXPES を利用した電圧印加時の各ドット層の電位変化から、Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出は、電圧印加により上層ドット層に電界が集中し、上層 2-3 層目の Si 量子ドットから電子放出が起きていることを明らかにした。

参考文献

[1] K. Makihara, H. Deki, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, Appl. Surf. Sci., **244** 75 (2005).

[2] K. Makihara, M. Ikeda, T. Nagai, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, Tran. Mat. Res. Soc. Jpn., **31** 133 (2006).

[3] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., **43** 689 (2011).

第6章　Si量子ドットからの弾道放出特性に及ぼすP添加の影響

前節では、Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出を実現し、放出メカニズムを議論した。この電子放出モデルに基づくと、高効率化・低電圧駆動を実現するためには、電子注入・輸送効率の促進および印加電界の不均一化（表面電界集中効果の促進）が考えられる。本章では、電子注入効率の促進が期待できる P 添加 Si 量子ドットにおいて、電子放出特性を評価し、真性 Si 量子ドットと比較することで、高効率電子放出源開発の指針を得ることを目的とする。尚、本論文で用いている Si 量子ドットの形成手法(SiH_4-LPCVD)では、Si 量子ドット形成時に、ホスフィン、ジボラン等のガスをパルス添加することで P あるいは B 添加 Si 量子ドットが形成可能であり、Si 量子ドットへの P および B のデルタドーピングによって、原子間力顕微鏡(AFM)の導電性カンチレバーを電極として用いた場合の電子注入/放出に必要な電圧が、バンドギャップに相当する程度変化することが分かっている[3, 4]。

本章では、P 添加 Si 量子ドット多重集積構造を作製し、非接触 AFM および放出エネルギー分布により電子放出特性を評価し、電子放出特性における Si 量子ドットへの P 添加の効果について述べる。

6.1　概要

SiH_4-LPCVD による Si 量子ドット形成時にホスフィンあるいはジボランガスをパルス添加することで P あるいは B をデルタドーピングした Si 量子ドットが形成できることが分かっている。また、AFM/KFM による電荷注入前後の表面電位測定より、Si ドットに P をドープすることで電子の放出に起因した正帯電が、B をドープすることで電子の注入・保持に起因した負帯電がそれぞれ真性 Si 量子ドットに比べ低電圧で認められることが報告されている[3,4]。本章では、Si 量子ドット内における伝導電子放出に伴う P ドナーの顕在化により電子注入・輸送効率の促進を目的とし、P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出特性評価を行い、前章の結果と比較することで P 添加が電子放出に及ぼす影響を議論する。

6.2　試料作製法

P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の作製は、前章の Si 量子ドット多重集積構造と同様の形成条件を用いている。尚、P 添加 Si 量子ドットは、SiH_4-LPCVD 時に 1% ホスフィンをパルス添加することで形成した。また、作成した試料を HAXPES 測定した結果、ドット中の P 添加量は~0.2%であることを確認している[5]。P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の上部に直径 5mm の極薄 Au(~10nm)、下部に Al 電極をそれぞれ蒸着形成し、電子放出特性を評価した。

6.3　非接触 AFM を用いた弾道電子放出検出

導電性 AFM 探針を用いて接触測定した表面形状像と、探針－試料間距離~200nm で非接触測定した二次元電流像を図 6.3.1 に示す。接触測定した表面形状像からは直径 30nm 程度のドット形状が明瞭に確認できる。上部 Au 電極接地電位、下部 Al 電極印加電圧 0~-4V で測定した二次元電流像は一様なコントラストであり、電子放出の発現は認められなかった。しかしながら下部 Al 電極に-5V 以上の負電圧印加で高電流域が検出でき、-10V 印加では明瞭な高電流域が認められ、P 添加 Si 量子ドット多重集積構造においても明瞭な電子放出が確認できた。

同一箇所における二次元電流像の印加電圧依存性から、高電流域における電流レベルを印加電圧に対してまとめた結果、電子放出が認められた-5V から-10V までの範囲において、電流値は指数関数的に増大し、前章の真性 Si 量子ドット多重集積構造の結果と比較した場合、電流が大幅に増大していることが分かった(図 6.3.2)。この結果は、Si 量子ドットの P ドナーの顕在化により、基板からの電子の注入効率が上昇し、放出電子が増加したとして説明できる。

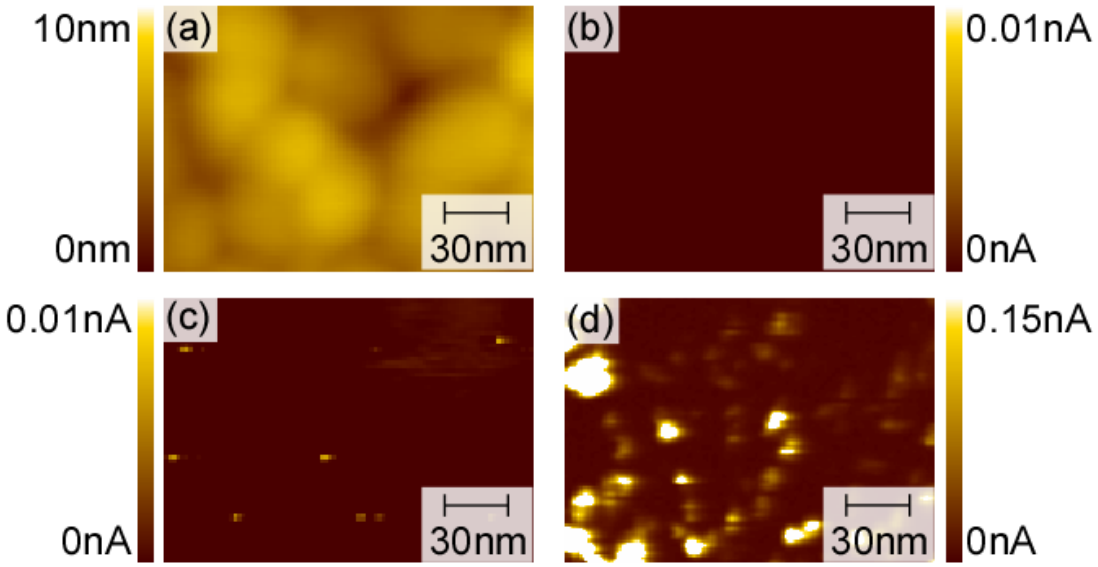

図 6.3.1　P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の(a)接触測定した表面形状像と(b-d)探針－試料間距離~200nm で測定した二次元電流像。二次元電流像は、上部 Au 電極を接地電位、下部 Al 電極の印加電圧を(b)0V、(c)-5V、(d)-10V で測定した。

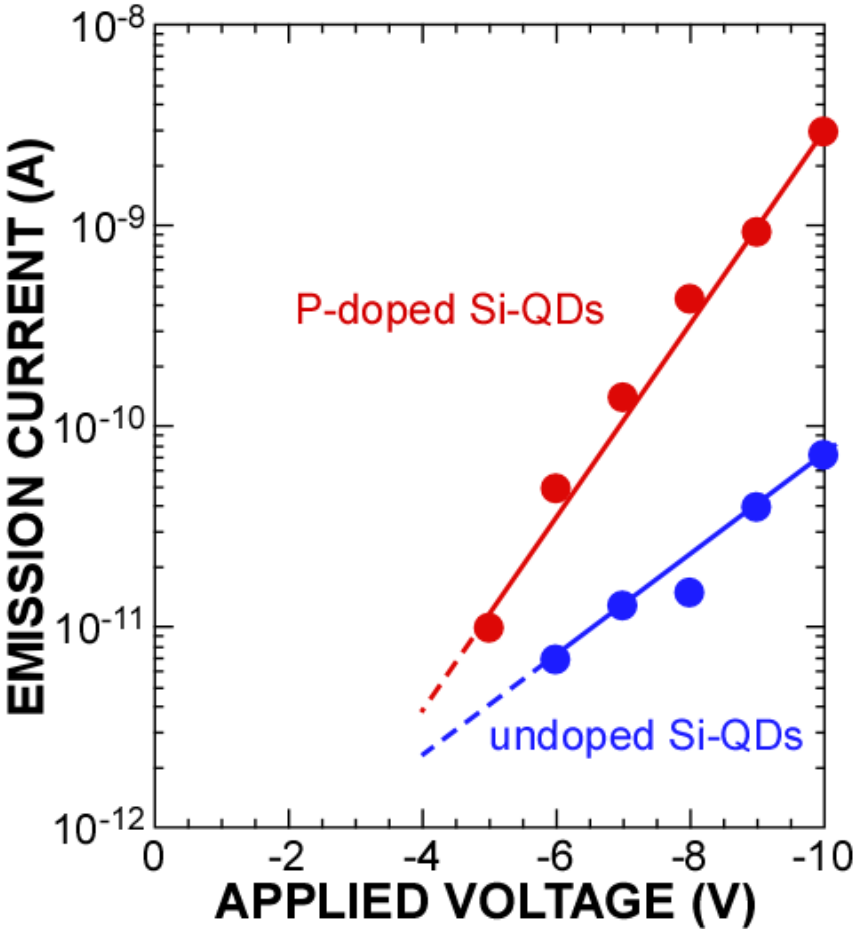

図 6.3.2　真性および P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの放出電流の印加電圧依

6.4　放出電子のエネルギー分布および電子放出メカニズム解析

P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの放出メカニズムおよびドットへの P 添加が電子放出に及ぼす影響を調べるため、前章同様の測定系・手法を用いて P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの放出電子のエネルギー分布を測定した結果を図 6.4.1 に示す。試料電圧(V_s)は-13V に固定し、ホルダー電圧と試料電圧の差分である加速電圧(V_{acc})を変化させて測定した。前章の結果と同様、加速電圧の増加に伴い放出強度が増大し、加速電圧の増大により放出電子が高効率捕集できていることが分かる。

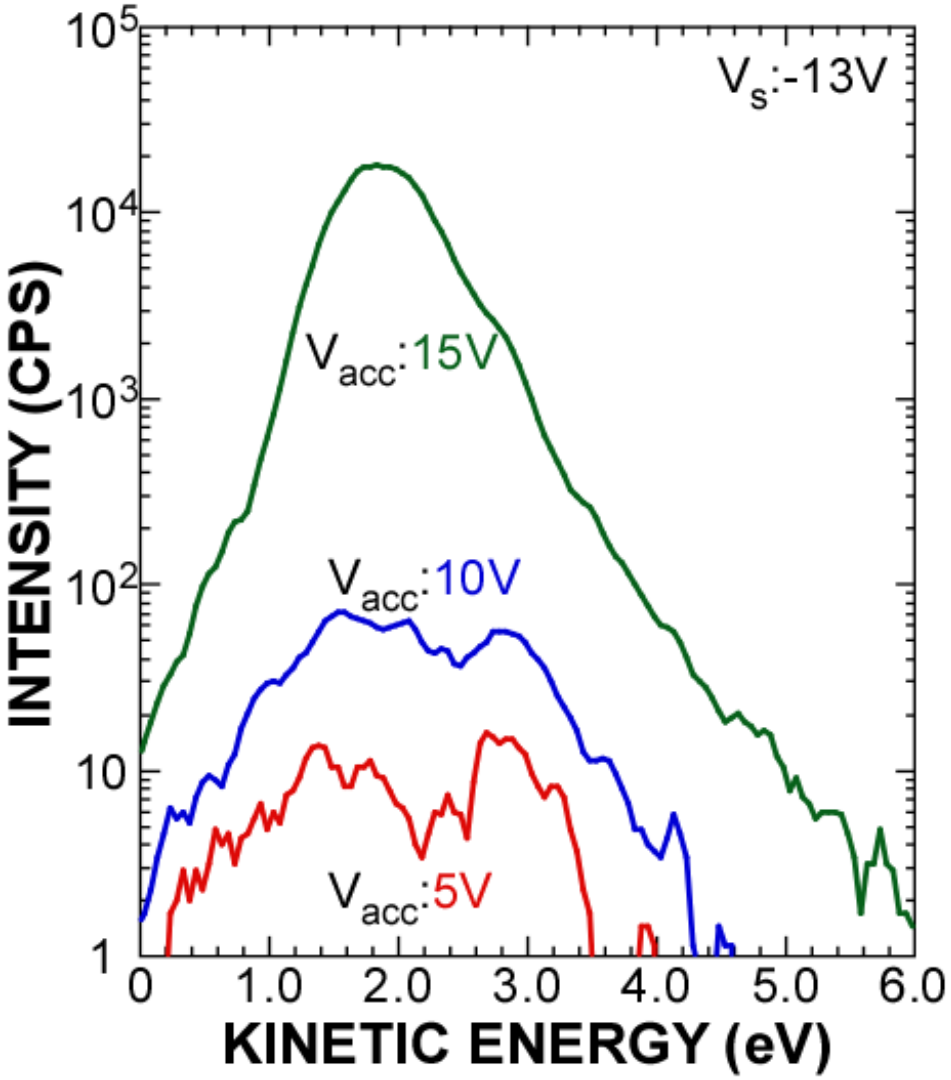

図 6.4.1　試料電圧-13V 印加時の P 添加 Si 量子ドット 6 層集積構造からの放出電子エネルギー分布の加速電圧依存性

加速電圧(V_{acc})を 15V で固定し、試料電圧(V_s)を変化させて同様に測定した結果を図 6.4.2 に示す。V_{acc} :15V では、V_s : -8V においても電子放出が認められ、印加電圧の増加に伴い放出強度が大幅に増大することが分かった。しかしながら、真性ドットと同様に、エネルギーピーク位置は印加電圧に依存しないことから、P 添加 Si 量子ドット多重集積構造においても、電界が不均一に印加されており、上層ドットへの電界集中が示唆される。P 添加および真性 Si 量子ドット多重集積構造からの放出電子エネルギー分布の積分強度を印加電圧に対してプロットした結果を図 6.4.3 に示す。P 添加の有無によ

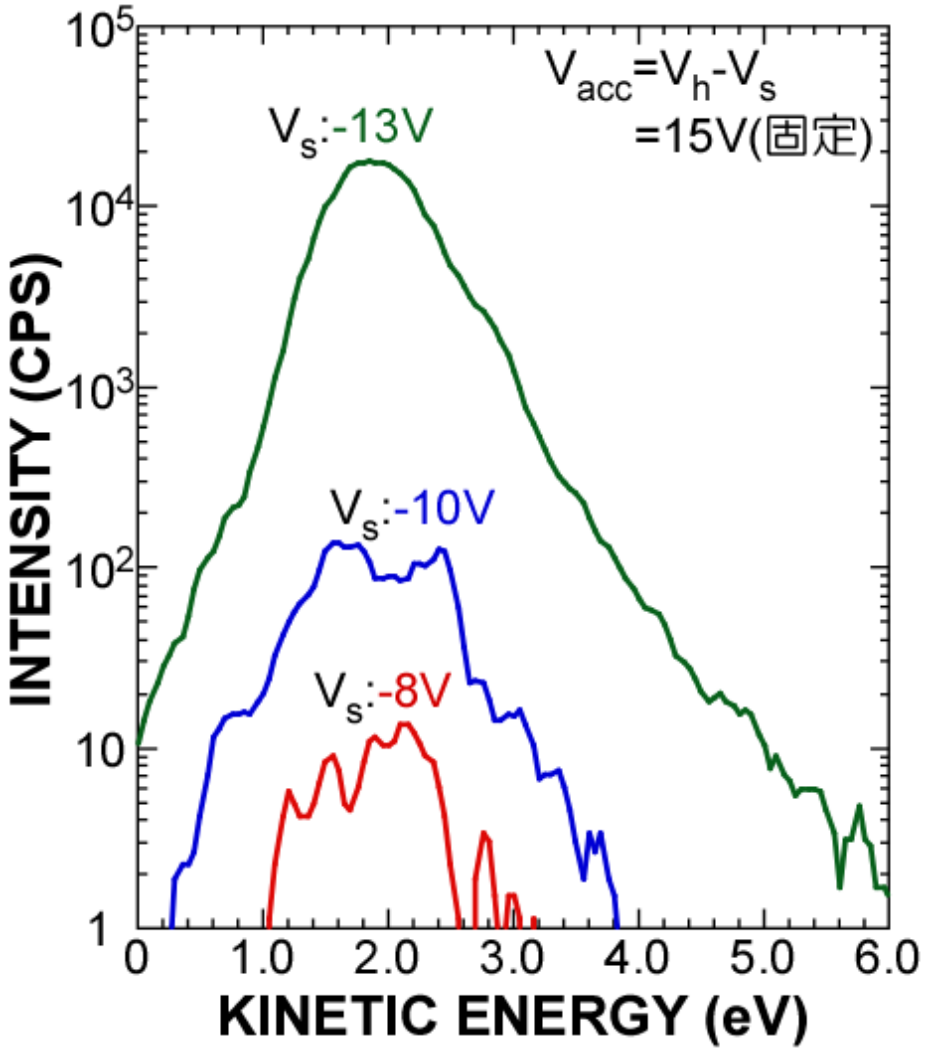

図 6.4.2　P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの放出電子エネルギー分布の印加電圧依存性

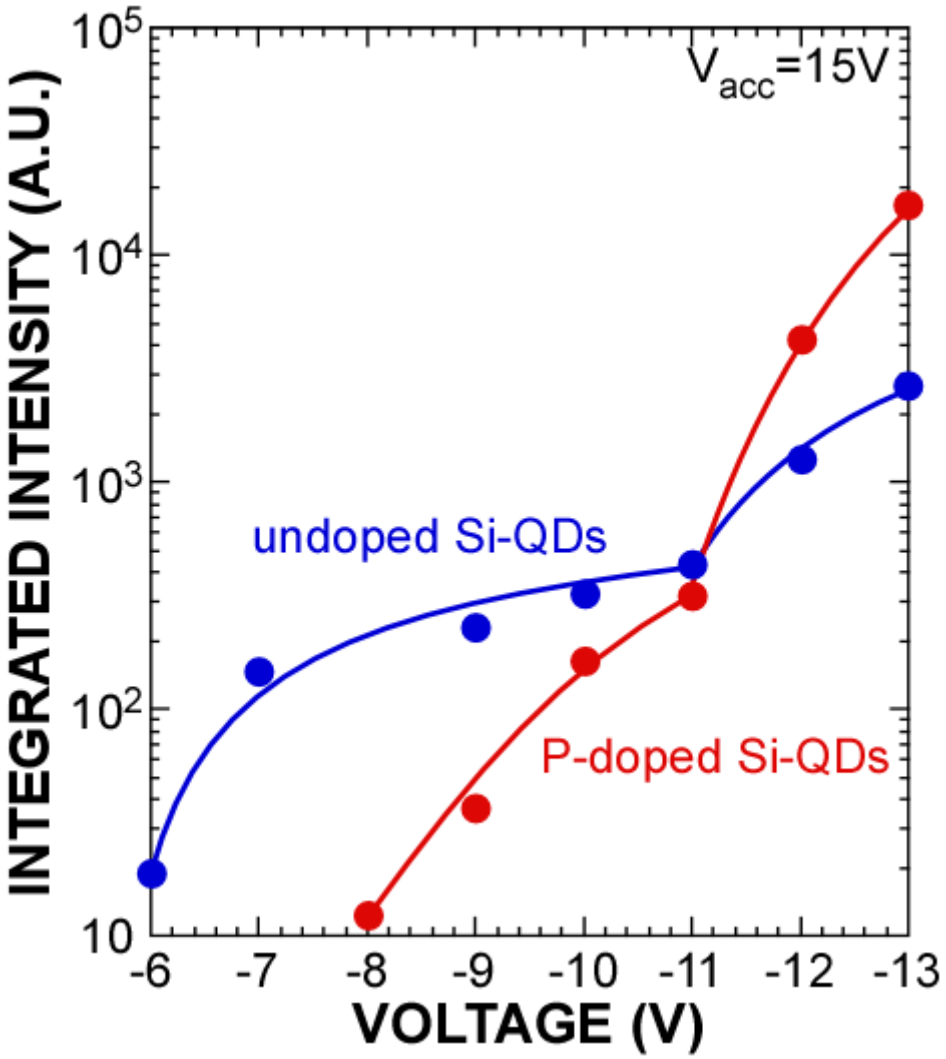

図 6.4.3　真性および P 添加 Si 量子ドット多重集積構造からの放出電子エネルギー分布の積分強度の印加電圧依存性

らず、試料電圧-11V(低電圧領域)近傍において、エミッション強度は一旦飽和傾向を示すものの、-11V 以上(高電圧領域)で、再びエミッション強度が増大するという結果が得られた。また、エミッション強度は、低電圧領域では真性ドットが強く、高電圧領域では P 添加 Si ドット集積構造の方が電子放出が促進されていることが分かった。しかしながら、放出エネルギー分布測定時に計測した試料電流では、飽和傾向が認められず電圧印加領域に依らず P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の電流レベルが真性 Si 量子ドットに比べ増大していることが分かった(図 6.4.4)。これは P 添加 Si 量子ドット多重集積

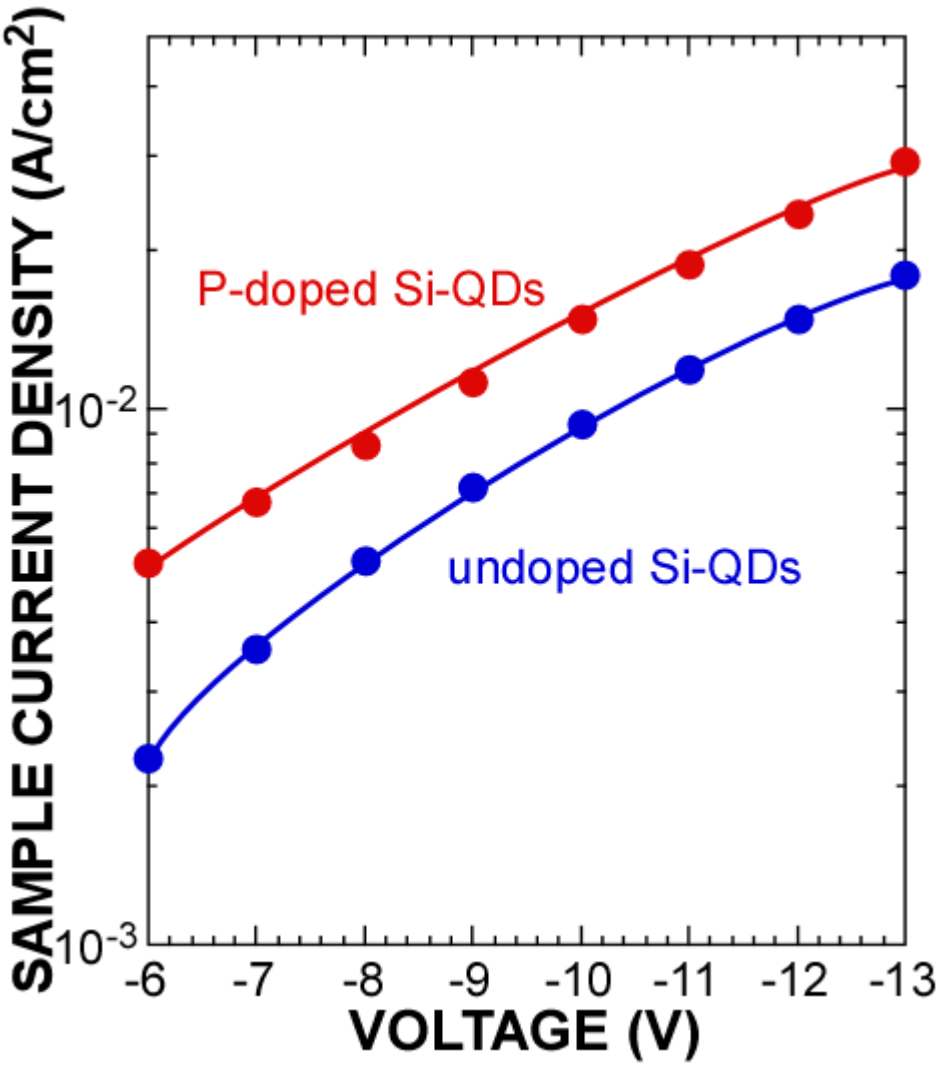

図 6.4.4　放出電子エネルギー測定時の真性および P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の試料電流－電圧特性

構造では基板からの電子注入効率の促進が実現できていることを示唆しており、電子放出メカニズムは、図 6.4.5 のエネルギーバンド図で示す通り、電子注入による負帯電とイオン化 P ドナーに起因した伝導電子の上部電極への放出に起因した正帯電のバランスで解釈できる。P 添加 Si 量子ドットの正帯電(イオン化 P ドナーに起因した伝導電子の放出)は、真性ドットの正帯電(価電子放出)に比べ低電圧で起きることから、上層 1-2 層の P 添加 Si 量子ドットでは低電圧印加で正帯電が顕在化する。この結果、正帯電したドットより上層の電界が緩和されるため、真性ドットに比べ電子放出が抑制される

(図 6.4.5(a),(b))。一方、高電圧領域では、上層ドットでの正帯電は顕在化しているものの、基板からの電子注入レートが大幅に増大することで、正帯電ドット層と基板からの電子注入された下層の負帯電ドット層間(3-4 層目近傍)で電界集中がより顕在化するため、電界集中したドット層からの電子放出が大幅に増大していると解釈できる。

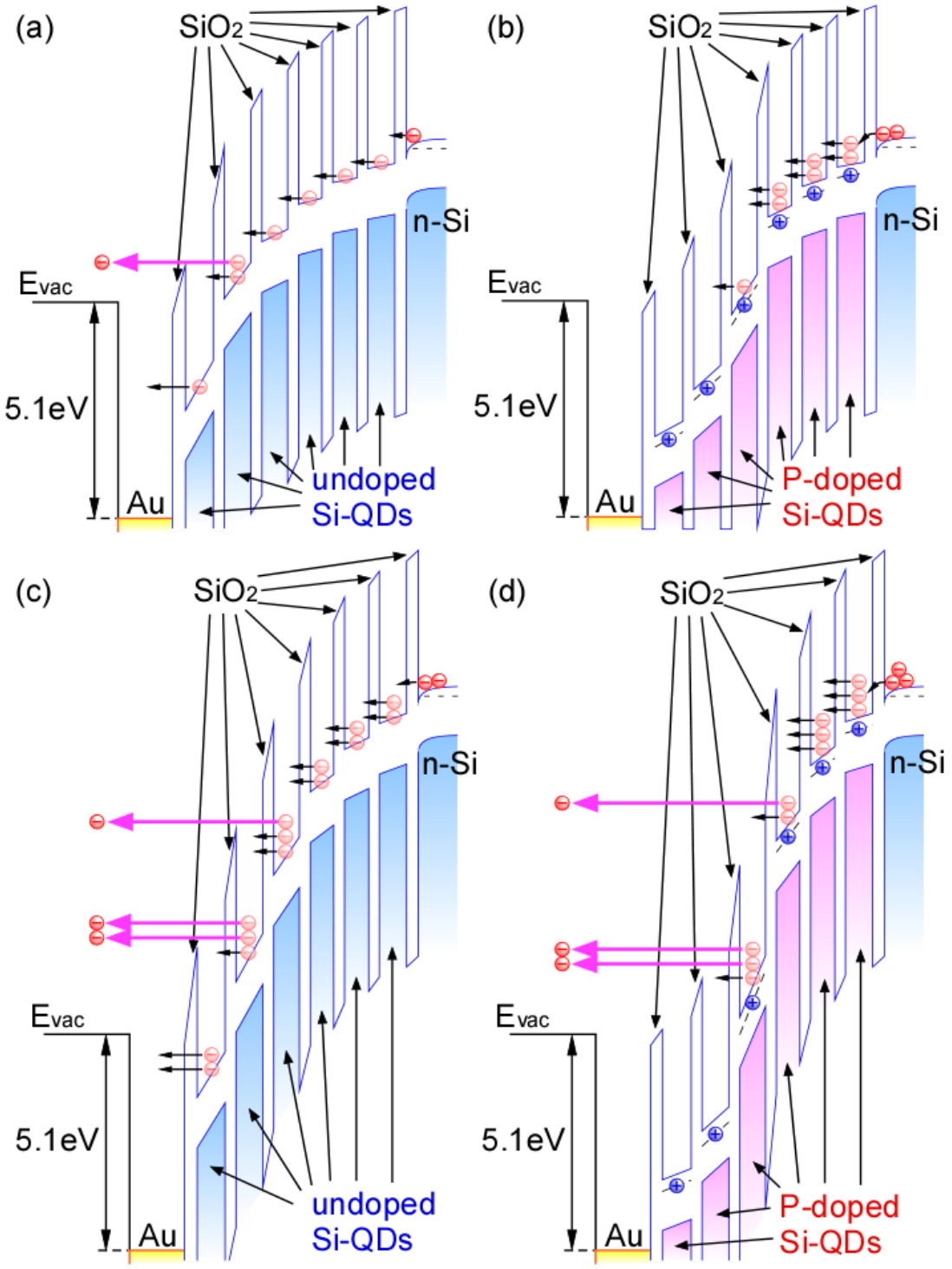

図 6.4.5　印加電圧(a, b)-7V および (c, d)-13 V 時の (a, c)真性、(b, d)P 添加 Si 量子ドット多重集積構造のエネルギーバンド図

6.5　まとめ

本章では、Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出の高効率化・低電圧駆動を目的とし、電子注入効率の促進が期待できる P 添加 Si 量子ドットにおいて、電子放出特性を評価した。P 添加 Si 量子ドット多重集積構造においても、真性 Si 量子ドット多重集積構造同様に電子放出が認められ、試料電圧-10V 印加時では、同測定条件で測定した真性 Si 量子ドット多重集積構造に比べて、~40 倍の電子放出が得られた。放出電子エネルギー分布測定では、試料電圧-8V 以上で電子放出スペクトルが検出でき、試料電圧の上昇に伴い電子放出強度が指数関数的に上昇するものの、放出ピークエネルギー位置に大きな変化は認められなかった。放出電子エネルギースペクトルの積分強度を真性 Si 量子ドット多重集積構造と比較した結果、印加電圧-11V 以下では真性ドットからの電子放出の方が高効率であるものの、-11V 以上の高電圧印加では P 添加 Si ドットからの放出電子が大幅に増大することが分かった。

参考文献

[1] K. Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen, and R. J. Holmes, Nano Lett., **11**, 1952 (2011).

[2] A. J. Nozik, Physic. E Low-dimens. Syst. Nanostruct., **14** 115 (2002).

[3] K. Makihara, J. Xu, M. Ikeda, H. Murakami, S. Higashi, and Seiichi Miyazaki, Thin Solid Films, **508** 186 (2006).

[4] K. Makihara, and S. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **49** 065002 (2010).

[5] T. Yamada, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, Thin Solid Films, **602** 48 (2016).

第 7 章　結論

本論文「Si 系量子ドット多重集積構造の弾道電子放出特性に関する研究」は、既存の半導体プロセスと親和性の高い Si 系材料に着目し、Si ナノ構造からの電子放出メカニズムの解明および電子放出の高効率化を目的としている。具体的には、個々の Si ナノ構造からの電子放出の検出には曲率半径~10nm の導電性 AFM 探針による非接触測定が極めて有効であると考え、放出電子の高空間分解能検出技術確立を第一の目標とした。さらには、放出電子のエネルギー分布計測から放出メカニズムの知見を得ることで、高効率電子放出デバイス開発への指針を得ることを目的とした。本論文各章における概要および結論は下記の通りである。

第 1 章では、本論文の研究対象である電子放出デバイスの歴史的背景からデバイス原理まで包括的に述べている。

第 2 章では、本研究を推進する上で重要となる実験事項である化学気層堆積（CVD）法と原子間力顕微鏡（AFM）の基礎事項を記載している。

第 3 章では、先端への電界集中により電子放出が期待できる柱状 Si ナノ構造に着目し、Si 酸化膜に内包された Si ナノ結晶を柱状 Si ナノ構造上に高密度形成した系からの電子放出を議論している。具体的には、Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造上に極薄 Au 電極を形成し、試料間に電圧印加した状況において、先端の曲率半径が~10nm の導電性 AFM 探針を用いた非接触二次元電流像測定により電子放出を検出し、個々のナノ結晶からの電子放出の高空間分解能検出を議論している。尚、非接触二次元電流像測定では、電圧印加時のフォースカーブ測定から非接触測定時の探針－試料間距離を~200nm に決定し、表面形状像と二次元電流像の同時測定を行った。表面形状像では、電圧印可の有無にかかわらず、一様な平坦像となり非接触測定できていることが確認できるのに対し、二次元電流像では、-21V 以上の電圧印加において、柱状 Si ナノ構造と同程度の直径で

ある~50nm の高伝導領域が認められ、個々のナノ構造からの電子放出の検出には導電性 AFM 探針を使用した非接触測定法が有効であることを明らかにしている。さらには、低電圧駆動実現への知見を得るため、矩形波パルス電圧を印加し、同様に非接触二次元電流像測定した場合、V_H：3V、V_L：-14V において明瞭な電子放出が認められ、Si ナノ結晶への電子注入・放出を繰り返し行うことで低電圧・高効率放出が実現できることを見出している。

第 4 章では、電子放出における Si 量子ドットの役割の知見を得るため、一次元に縦積み連結した Si 系量子ドットを形成し、前章で確立した導電性探針を用いた非接触二次元電流像観察により電子放出メカニズムを議論している。一次元連結 Si 量子ドットでは試料間電圧-5V を印加した場合、ドットサイズと同程度の高伝導領域が明瞭に認められ、放出電流値を F-N プロットに纏めた結果、電子放出は F-N トンネリングが支配的であることを明らかにしている。さらに、放出電子のエネルギー分布を測定した結果、基板電圧-10V を印加した場合において、運動エネルギー2eV 付近にピークを有するスペクトルが認められ、印加電圧の増加にともないピーク位置が高エネルギー側に僅かにシフトすることを明らかにした。この結果は、一次元連結ドットからの電子放出は、弾道電子が寄与していることを示している。

第 5 章では、Si 量子ドットを単純 6 層積層した構造において電子放出特性を評価し、Si 量子ドット系からの電子放出メカニズムの議論を行っている。Si 量子ドット 6 層積層構造では、試料間電圧-6V 以上において、印加電圧の増加に伴い放出電子数が指数関数的に上昇することを明らかにしている。さらに、放出された弾道電子のエネルギー分布は、運動エネルギー2.5eV 付近にピークを有し、印加電圧の増大による顕著な変化は認められないことを明らかにしている。エネルギーバンド構造を考慮すると、この結果は、試料に均一電界が印加されていることでは説明できず、上層 Si 量子ドットから上部電極への価電子放出に伴う正帯電の顕在化に起因して、上層ドットに電界が集中

する結果、上層から 2－3 層付近のドットから電子が放出されていることが考えられる。尚、試料電圧印加時の硬 X 線光電子分光測定から、各ドット層の電位変化量を定量評価した結果、上層ドットに電界が集中していることを実験的にも確認し、電子放出メカニズムを明らかにしている。

第 6 章では、Si 量子ドットからの電子放出の高効率・低電圧化を目的として、価電子制御 Si 量子ドット集積構造を作製し、Si 量子ドットへの P 添加が電子放出に及ぼす影響を評価している。真性 Si 量子ドットおよび P-δドープ Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出を比較した結果、試料間電圧-11V 以下では P 添加 Si 量子ドットに比べ真性ドットからの電子放出強度が強いものの、-11V 以上では P 添加 Si 量子ドットの放出強度が強いことを明らかにした。この結果は、印加電圧-11V 以下では、P ドナーの顕在化により上層 Si 量子ドットでの電界集中が緩和されるものの、高電圧印加では、P ドナーの顕在化による基板からの注入電子の増加に起因して、放出電子が大幅に増大することで説明でき、Si 量子ドットからの電子放出の高効率化には価電子制御が有効であることを明らかにした。

上述の通り、本論文では Si ナノ構造からの電子放出メカニズムの解明および電子放出の高効率化を目的とし、個々の Si ナノ構造からの高空間分解能電子放出検出技術を確立するとともに、Si 量子ドット集積構造からの放出メカニズムを議論している。しかしながら、本論文の電子放出メカニズムは、Si 量子ドットがランダムに積層した系を簡略化するため、理想的なエネルギーバンド構造で議論しているが、今後は作製した試料の実態に合わせた(ランダム積層)系においてシミュレーション等を活用した深考が必要である。さらには、本論文では低電圧動作を目的の一つに挙げているためドットの積層数を 6 層で固定したが、第 4 章および第 5 章で得られた成果を踏まえた場合、多重セルフアライン構造により放出電子の大幅な増大が期待できる。また、本論文では

Si 量子ドットのサイズ効果には触れていない。本論文で用いた Si 量子ドットの作製手法(減圧化学気相堆積法)は、SiH_4 ガスによる Si 膜の堆積初期過程の精密制御であるため、堆積条件の制御することでドットサイズを容易に制御可能である。さらに、離散化した量子準位は、ドットサイズに起因することも実験的に明らかになっている。Si 量子ドットの電子放出源応用では、電子注入および電子輸送効率を飛躍的に増大させることが極めて重要であるため、セルフアラインチャープ構造(ドットサイズを段階的に変化させた構造)も高効率化には極めて有効であると考えられる。また、低電圧・安定駆動を目指し第 3 章で取り組んだ矩形波パルス電圧印加を Si 量子ドット多重集積構造に適用することで高効率電子放出が期待できるが、電圧印加条件(周波数、Duty 比等)が電子放出に及ぼす影響を精査する必要もある。また、第 5 章および第 6 章で議論した表面ドット側への電界集中を実現するためには、多重集積構造の上層ドットに Ge コア Si 量子ドットを導入することも考えられる。Ge コア Si 量子ドットでは、タイプ II 型のエネルギーバンド構造が実現できることから、Ge コアでの正孔保持に起因した正帯電が顕在化する[1]。これによりドット多重集積構造上層部での電界集中を更に向上させることで電子放出の高効率化が実現可能となる。

一方、Si 量子ドットの電子エミッタ―応用を鑑みた場合、本論文で議論した電子源のみならず、蛍光体、スペーサ等周辺部との整合も必要不可欠である。特に蛍光体は、ブラウン管(Cathode Ray Tube: CRT)と比較して低電圧で加速された電子により蛍光体を励起するため、放出電子の運動エネルギーにより発色性、寿命等が劣化する可能性がある[2]。このため、用いる蛍光体に適応した電子放出エネルギーを実現することが今後の課題として挙げられる。

参考文献

[1]　Y. Darma, H. Murakami, and S. Miyazaki, Appl. Surf. Sci., **224** 156 (2004).

[2]　「フィールドエミッションディスプレイ」、シーエムシー出版 (2004)

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたって、終始御懇切な御指導、御鞭撻を頂きました名古屋大学大学院工学研究科　宮崎誠一教授、牧原克典准教授に心から感謝の意を示すとともに厚く御礼申し上げます。

本論文を御査読いただき、貴重な御意見を頂きました名古屋大学大学院工学研究科齋藤弥八教授、名古屋工業大学大学院工学研究科　種村眞幸教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、有益な討論、御指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科　大田晃生特任助教、池田弥央氏に深く感謝いたします。

さらに、日々の研究生活において、多大なる御協力を頂きました名古屋大学大学院宮崎研究室の学生の皆様、名古屋大学スチューデントチャプター関係者の皆様に深く感謝いたします。特に、共に博士課程後期課程の卒業を目指した、張海氏（現　内モンゴル工業大学講師）とは、互いに切磋琢磨し、日々励まし合い、充実した研究生活を送ることができました。深く御礼申し上げます。また、同研究室所属のグェンスァンチュン君、高磊君、中島裕太君、山田健太郎君には試料作製から評価まで多大なる御協力を頂きました。深く感謝いたします。

最後に、博士課程後期課程進学を許し、日々の研究生活を温かく見守ってくださった両親に深く感謝いたします。

本研究に関する論文および学会発表リスト

1　学術雑誌

[1] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Characterization of Local Electronic Transport through Ultrathin Au/Highly-dense Si Nanocolumar Structures by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy"
IEICE Transaction on Electronics, Vol. E96-C, No. 5, pp. 718-721 (2013).

[2] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"High-Sensitive Detection of Electronic Emission through Si-Nanocrystals/ Si-Nanocolumnar Structures by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy"
IEICE Transaction on Electronics, Vol. E97-C, No. 5, pp. 397-400 (2014).

[3] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
"Characterization of Electron Emission from High Density Self-aligned Si-based Quantum Dots by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy"
ECS Transactions, Vol. 64, No. 6, pp. 923-928 (2014).

[4] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
"Evaluation of Field Emission Properties from Multiple-stacked Si Quantum Dots"
Thin Solid Films Vol. 602, pp. 68-71 (2016).

[5] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
"Impact of Phosphorus Doping to Multiple-stacked Si Quantum Dots on Electron Emission Properties"
Materials Science in Semiconductor Processing, in press.

2　国際会議発表

[1] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Characterization of Electronic Emission through Au/Si-Nanocolumnar Structures by Conductive-Probe Atomic Force Microscopy"
5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2013), (Nagoya, Jan.-Feb., 2013) P4051C.

[2] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Study on Electronic Emission through Ultrathin Au/High-Dense Si-Nanocolumnar Structures Accompanied with Si-Nanocrystals by Conductive Atomic Force Microscopy"
The 6th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS 2013), (Gero, Feb., 2013) P-G03.

[3] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Characterization of Electron Emission from Si-Nanocrystals/Si-Nanocolumnar Structures by Conductive-Probe Atomic Force Microscopy"
6th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Sendai, Feb., 2013), 12.

[4] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Study on Electronic Emission through Si-Nanocrystals/Si-Nanocolumnar Structures by Conductive-Probe Atomic Force Microscopy"
JSPS Core-to-Core Program Workshop "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Frankfurt (Oder), Germany, Oct., 2013), 5-3.

[5] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki, and T. Hayashi
"Characterization of Electron Emission from Si-Nanocrystals/Si-Nanocolumnar Structures by Non-contact Conductive Atomic Force Microscopy"
12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12) and 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM21), (Tsukuba, Nov., 2013) 8PN-48.

[6] **D. Takeuchi**, K. Makihara, M. Ikeda, and S. Miyazaki
“Characterization of Local Electronic Transport through Si-Nanocrystals/ Si-Nanocolumnar Structures by Non-contact Conductive Atomic Force Microscopy”
7th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Sendai, Feb., 2014), P-06.

[7] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
“Study of Electron Field Emission from High Density Self-aligned Si-based Quantum Dots”
JSPS Core-to-Core Program Workshop "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Leuven, Belgium, Nov., 2014), P5.1.

[8] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
“Characterization of Electron Field Emission from High Density Self-Aligned Si-Based Quantum Dots”
7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015), (Nagoya, Mar., 2015) C1-P-85L.

[9] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
“Impact of Phosphorus Doping to Multiply-Stacking Si Quantum Dots on Electron Field Emission Properties”
The 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-9), (Montreal, Canada, May, 2015), 5-1-5.

[10] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, and S. Miyazaki
“Characterization of Field Emission Properties from Multiply-Stacking Si Quantum Dots”
JSPS Core-to-Core Program Workshop "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Marseille, France, Jul., 2015).

[11] **D. Takeuchi**, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki
“Study of Electron Field Emission from Multiply-Stacking Si Quantum Dots”
9th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Sendai, Jan., 2016), O-09.

3　国内学会発表

[1] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“導電性 AFM 探針による極薄 Au/柱状 Si ナノ構造の局所電気伝導評価”
第 59 回春季応用物理学会, (於 早稲田大学), 18a-A1-4, 3 月 2012 年

[2] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“導電性 AFM 探針を用いた Si ナノ結晶／柱状 Si ナノ構造からの電子放出検出”
第 12 回日本表面科学会中部支部研究会, (於 名城大学), 23, 12 月 2012 年

[3] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“導電性 AFM 探針を用いた Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造の電子放出特性評価”
第 60 回春季応用物理学会, (於 神奈川工科大学), 27p-B8-3, 3 月 2013 年

[4] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“非接触 AFM による Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造からの電子放出メカニズム解析”
第 60 回春季応用物理学会, (於 神奈川工科大学), 29a-G6-4, 3 月 2013 年

[5] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一
“導電性 AFM 探針による高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの電子放出特性評価”
第 74 回秋季応用物理学会, (於 同志社大学), 20a-C9-5, 9 月 2013 年

[6] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“導電性 AFM 探針による Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造からの電子放出特性評価”
応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2013, (於 名古屋大学), P3, 11 月 2013 年

[7] 竹内大智、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一
“Si 量子ドット多重集積構造の電界電子放出特性評価”
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, (於 東海大学), 11a-A27-12, 3 月 2015 年

[8] 竹内大智、牧原克典、大田晃生、宮崎誠一
“P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の電界電子放出特性評価”
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 名古屋国際会議場), 16a-2D-6, 9 月 2015 年

4　受賞歴

[1] 竹内大智　第 12 回日本表面科学会中部支部学術講演会 講演奨励賞

[2] 竹内大智　応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2013（JSAP SCTS 2013）
支部学術講演会発表奨励賞

5　その他

5-1　国際会議

[1] K. Makihara, J. Gao, **D. Takeuchi**, K. Sakaike, S. Hayashi, M. Ikeda, S. Higashi, and S. Miyazaki
"Highly-crystallized Ge:H Film Growth from GeH_4 Very High Frequency Inductively-coupled Plasma Crystalline Nucleation Initiated by Ni-nanodots-"
5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2013), (Nagoya, Jan.-Feb., 2013) P2016A.

[2] Y. Lu, K. Makihara, **D. Takeuchi**, K. Sakaike, M. Akazawa, M. Ikeda, S. Higashi, and S. Miyazaki
"Low Temperature Formation of Crystalline Si/Ge Heterostructures by Plasma Enhanced CVD in Combination with Ni-NDs Seeding Nucleation"
The 25th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors (ICANS 25), (Toronto, Ontario, Canada, Aug., 2013), We-A2.2.

[3] A. Ohta, C. Liu, T. Arai, **D. Takeuchi**, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki
"Resistance-Switching Characteristics of Si-rich Oxide as Evaluated by Using Ni Nanodots as Electrodes in Conductive AFM Measurements"
2014 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD 2014), (Kanazawa, Jul., 2014) 6B-4.

[4] A. Ohta, C. Liu, T. Arai, **D. Takeuchi**, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki
"Characterization of Resistance-Switching of Ni Nano-dot/SiOx/Ni Diodes"
International Union Material Research Society - International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), (Fukuoka, Aug., 2014), D5-O25-008.

[5] T. Nguyen, H. Zhang, **D. Takeuchi**, A. Ohta, K. Makihara, H. Murakami, and S. Miyazaki
"Impact of Remote H_2 Plasma on Surface Roughness of 4H-SiC(0001)"
International Union Material Research Society - International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), (Fukuoka, Aug., 2014), D5-P26-016.

[6] T. Nguyen, A. Ohta, **D. Takeuchi**, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki
"Impact of Remote Hydrogen Plasma on Micro-roughness and Electronic States at 4H-SiC(0001) Surface"
8th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Sendai, Jan., 2015), P-08.

[7] Y. Wang, **D. Takeuchi**, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki
"Impact of Ge Capping Layer on Ta Nanodots Formation Induced by Remote Hydrogen Plasma"
9th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", (Sendai, Jan., 2016), P-12.

5-2 国内学会

[1] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
"柱状 Si ナノ構造における局所電気伝導と電子放出特性評価"
シリコン材料・デバイス研究会（SDM）/電子デバイス研究会（ED）/電子部品・材料研究会（CPM） [結晶成長，評価及びデバイス（化合物，Si，SiGe，電子・光材料）], (於 豊橋､豊橋技術科学大学ベンチャー･ビジネス･ラボラトリー), ED2012-36, 5 月 2012 年

[2] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
"導電性 AFM 探針による Si ナノ結晶/柱状 Si ナノ構造からの電子放出検出"
第 73 回秋季応用物理学会, (於 愛媛大学), 13p-F5-14, 9 月 2012 年

[3] 高金、牧原克典、高見弘貴、竹内大智、酒池耕平、林将平、池田弥央、東清一郎、宮崎誠一
“導電性 AFM 探針による Ni ナノドット上に形成した高結晶性 Ge:H 薄膜の局所伝導評価”
第 73 回秋季応用物理学会, (於 愛媛大学), 12a-F7-8, 9 月 2012 年

[4] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一、可貴裕和、林司
“導電性 AFM 探針による極薄 Au/柱状 Si ナノ構造からの電子放出検出”
応用物理学会・東海支部第 19 回基礎セミナー [透明導電膜-基礎から応用-], (於 岐阜大学), P-07, 9 月 2012 年

[5] 竹内大智、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一
“導電性 AFM 探針による高密度一次元連結 Si 系量子ドットからの電子放出特性評価(II)”
第 61 回春季応用物理学会, (於 青山学院大学), 19p-D9-13, 3 月 2014 年

[6] 劉冲、荒井崇、大田晃生、竹内大智、張海、牧原克典、宮崎誠一
“Ni ナノドット電極を用いた SiOx 薄膜の抵抗変化特性”
第 61 回春季応用物理学会, (於 青山学院大学), 17p-PG2-2, 3 月 2014 年

[7] 大田晃生、劉冲、荒井崇、竹内大智、張海、牧原克典、宮崎誠一
“ナノドットを電極に用いた Ni/SiOx/Ni ダイオードの抵抗変化特性評価”
電子情報通信学会(SDM) [シリコン材料・デバイス], (於 名古屋、名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー), SDM2014-56, 6 月 2014 年

[8] 竹内大智、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一
“P 添加 Si 量子ドット多重集積構造の電界電子放出特性”
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 北海道大学), 19p-A15-4, 9 月 2014 年

[9] 大田晃生、竹内大智、グェンスァンチュン、牧原克典、宮崎誠一
“光電子収束分光法による SiO_2/SiC 界面の電子状態計測”
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 北海道大学), 18p-A17-2, 9 月 2014 年

[10] 竹内大智、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一
“Si 量子ドット多重集積構造からの電界電子放出特性評価”
応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2014, (於 名古屋大学), A4, 11 月 2014 年

[11] グェンスァンチュン、大田晃生、竹内大智、牧原克典、宮崎誠一
“リモート H_2 プラズマ処理が 4H-SiC(0001)の表面マイクロラフネス及び欠陥準位密度に与える影響”
応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2014, (於 名古屋大学), B16, 11 月 2014 年

[12] 加藤祐介、劉冲、荒井崇、大田晃生、竹内大智、張海、牧原克典、宮崎誠一
“Ni ナノドットを電極に用いた SiOx-ReRAM の抵抗変化特性”
応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2014, (於 名古屋大学), P28, 11 月 2014 年

[13] 王亜萍、牧原克典、大田晃生、竹内大智、宮崎誠一
“リモート水素プラズマ支援による Ta ナノドットの高密度一括形成”
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, (於 東海大学), 11a-A20-4, 3 月 2015 年

[14] グェンスァンチュン、大田晃生、竹内大智、張海、牧原克典、宮崎誠一
“リモート H_2 プラズマ処理した 4H-SiC 表面の化学構造および電子状態分析”
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, (於 東海大学), 13a-B4-3, 3 月 2015 年

[15] 王亜萍、牧原克典、大田晃生、竹内大智、宮崎誠一
“Ta 酸化物ナノドットの高密度一括形成”
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 名古屋国際会議場), 14a-2Q-2, 9 月 2015 年

[16] 竹内大智、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一
“Si 量子ドット多重集積構造からの電子放出特性評価”
第 15 回日本表面科学会中部支部研究会, (於 名古屋工業大学), 18, 12 月 2015 年

[17] グェンスァンチュン、藤村信幸、竹内大智、大田晃生、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一
“リモート酸素プラズマ支援 CVD による低温 SiO_2 薄膜形成”
電子情報通信学会　シリコン材料・デバイス研究会（SDM）（於キャンパス・イノベーションセンター東京）(10), 6 月 2016 年

[18] 竹内大智、山田健太郎、牧原克典、池田弥央、大田晃生、宮崎誠一
“Ge コア Si 量子ドット／Si 量子ドット多重集積構造の EL 特性”
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 朱鷺メッセ), 13p-A35-13, 9 月 2016 年

[19] 王亜萍、竹内大智、大田晃生、牧原克典、池田弥央、宮崎誠一
“Ta 酸化物ナノドットの高密度・一括形成(Ⅱ)”
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, (於 朱鷺メッセ), 14a-D62-8, 9 月 2016 年

[20] 中島裕太、竹内大智、牧原克典、大田晃生、池田弥央、宮崎誠一
“Si 系量子ドット多重集積構造からの電界電子放出特性”
2016 真空・表面科学合同講演会　第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会, (於 名古屋国際会議場), 3Ka06S, 11 月 2016 年