

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超高密度・超微細ナノドット形成とナノ物性評価技術

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

市川 昌和 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

主たる共同研究者

前田 康二 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

長谷川 修司 (東京大学大学院理学系研究科 准教授)

田中 信夫 (名古屋大学エコトピア科学研究所 教授)

3. 研究内容及び成果

本研究では、研究代表者が見出した極薄Si酸化膜を用いたナノドット形成技術を基礎にして、Si光素子実現のための材料プロセス技術の開発とそれに必要なナノ構造材料の物性評価技術の開発を目的としている。研究グループは、(1)ナノドット超格子と人工配列構造の形成技術(市川)グループ、(2)光・電子物性評価技術(前田)グループ、(3)電気伝導特性評価技術(長谷川)グループ、(4)結晶構造・電子状態計測技術(田中)グループ、で構成された。

(1) Ge ナノドット構造の形成と発光特性評価

極薄 Si 酸化膜を形成した Si(001)表面に Ge ナノドットを形成し、Si 薄膜に埋め込む構造や、これらのプロセスを繰り返して超格子構造を色々な条件で作製し、発光強度を評価した。最適な成長条件で作製した試料から、光通信で使用されている波長領域($\sim 1.5 \mu\text{m}$, 0.8 eV) にピークを持つフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを観測した。さらにこれらの試料を $700 \sim 900$ の温度でアニールすることにより、発光強度が一桁以上増加し、低温において強い発光を観測することができた。この強度は、従来法である SK 成長を用いて形成したナノドット構造からのそれに比較して、一桁程度大きいものである。さらに、この試料に電極を形成し電流を注入することにより、エレクトロルミネッセンス(EL)の測定を行い、PL と同様な強い発光スペクトルを観測したが、室温においては、発光が PL および EL についても殆ど観測されなかった。しかし、Ge ナノドットを積層したナノドット超格子から、室温において $1.5 \mu\text{m}$ の波長領域においてピークを持つ、大きな強度の EL の観測に成功した。

(2) GeSn、 -FeSi_2 ナノドット構造の形成と発光特性評価

極薄 Si 酸化膜の方法を用いて多数のサイズの異なる $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ ナノドットを作製し、走査トンネル分光法(STS)によりバンドギャップを測定した。通常の $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ の混晶のエネルギーバンドギャップは 0.5 eV であるのに対し、明瞭なキャリアの量子閉じ込め効果を観測し、ナノドットの直径が 10 nm 程度のときにバンドギャップが光通信波長帯の 0.8 eV に増大することを明らかにした。また、このナノドットを Si 薄膜中に埋め込み PL を測定した結果、 0.8 eV 付近にピークを持つ PL スペクトルの観測に成功した。

Siナノドットを形成した後、Feを蒸着して -FeSi_2 ナノドットを作製する方法や、SiとFeを同時蒸着して作製する方法などを検討した。同時蒸着法が本ナノドットを作製する方法として優れていること、さらに本ナノドットをアニールすると表面が平らな結晶性の良い -FeSi_2 ナノアイランドが形成されることを見出した。また、これらのナノ構造をSi薄膜中に埋め込み、PLにより発光特性を評価した。

(3) 個々のナノドットの電子・光物性の評価

STM を用いて半導体試料の近赤外領域の光吸収スペクトルを、極めて高いエネルギー分解能(0.01 eV)と空

間分解能(数 nm)をもって測定することのできる複数の方式の顕微分光技術(STM-PAS)を開発した。STM-PAS法の利点は、外部機器によって確定した光エネルギーを測定値とするため、STSにおける各種不確定要因(表面バンドベンディングによるエネルギーの不確定性、探針状態による再現性の悪さなど)を完全に排除できる点である。STM-PASのようなナノ分解能をもった特に光吸収スペクトルの顕微測定はこれまで例がない。FT方式のSTM-PMCS法とバイアス変調方式のSTM-EFMS法を考案・装置化し、前者では特にナノドットのように光吸収スペクトルが予測困難な試料に対し信頼性あるスペクトルを迅速に取得可能であること、また後者ではやはりナノドットのように光変調では測定困難な試料にも有効であることを示した。さらに開発した手法を2種類のナノドット試料に対し応用し、GeSnではサイズ閉じ込めによる離散化準位間の光吸収遷移を、-FeSi₂では間接遷移吸収端の観測に成功した。

(4) ナノドット間の伝導特性の評価

マイクロ4端子法や4探針STM法によりマイクロ・ナノスケール領域の電気伝導特性を評価する方法を進展させ、ナノドット間の伝導特性の評価を実施した。伝導特性の評価は、キャリアを効率良く再結合させ、EL発光効率を向上させる上で重要な情報を与える。マイクロ4端子法により、Geナノドット間の電気伝導度の温度依存性を調べた結果、Si基板と接しているエピタキシャルナノドットにおいては、GeナノドットとSi基板の間で電子とホールがやり取りが起こり、これらのキャリアによる伝導が伝導特性を支配していることを明らかにした。さらに、4探針STM法により、探針間の距離を変化させた伝導度の測定から、エピタキシャルナノドット間の伝導特性は3次元的であり、Si基板と極薄SiO₂により分離している非エピタキシャルナノドットにおいては、伝導特性はドット間のみで電流が流れる2次元的事であることを明らかにした。

(5) ナノドットの結晶構造観察

投射型の透過電子顕微鏡(TEM)や走査型のTEM(STEM)を開発・利用することにより、ナノドットの結晶構造と発光特性の関連を調べた。Geナノドットに関しては、成長後はSi薄膜中において安定に存在すること、発光効率の大きい高温アニール試料においては、Geナノドット構造が崩れ薄膜構造に変化することを明らかにした。GeSnナノドットでは、一様な混晶化が起こり格子歪が緩和していること、鉄シリサイドナノドットでは、界面に格子不整合転位を形成することなく歪んでおり、直接遷移化の可能性があると明らかにした。また、球面収差を補正した0.1nmの像分解能を持つSTEMを開発し、エネルギー損失分光法や特性線分光法により、Si薄膜中のGeナノドットの組成分布を1nmの分解能で明らかにした。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

原著論文		招待講演		通常講演		ホスター発表		その他		特許出願	
国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内
17	1	10	5	16	49	14	4	2	3	0	5

Siは優れた電子物性を持ち、超LSIデバイスに唯一の材料として広く使われている。しかし、間接遷移型の半導体であるため、発光効率がきわめて小さく、光デバイス材料としては使えない。しかし、光通信の進展、光配線への期待の高まりとともにSi電子素子と光素子の融合が重要になってきた。このため、Siのナノドット形成により、高い発光効率を得る試みが盛んになっている。これらの多くの研究は、SK成長法を使ってナノドットの形成を試みている。ここでは、極薄酸化膜を用いる独自の方法を展開して、種々のSi系材料に対するナノドット形成を実

現している。Si基板上への高密度ナノドット形成技術の確立およびナノドットの評価技術(特にTEMによる観察技術)の確立に関しては優れた成果である。また、量子ドットからの光通信波長帯の発光を確認するなど、量子ドット物性研究としての成果をあげた。Erドーパシドットなど他にもSi発光素子の研究がされているが、現状ではそれらを凌駕しているとは言えない。しかし、ナノ構造に対するひずみ効果やサイズ効果に注目して、バルクでは得られない、Sn組成比が大きく直接遷移型と期待できるGeSnナノドットの形成に成功し、さらに光通信に必要な波長帯域における発光を観測していることは新しい成果として評価できる。基礎研究を積み重ね、PL、ELの発光機構の解明やドットの界面制御など基礎的課題を解決し、さらに発光強度が増大されることを期待する。

これまで単一のドットの特性を測定することはできていなかったが、ここでは走査プローブ技術を駆使して、カソードルミネッセンス、STM光吸収分光などを開発し、単一ドットの特性を評価し、サイズ依存性を示したことは、重要な成果である。

担当した研究員の数は少ないが、具体的な成果が多く出ているのを考えると、論文、学会発表ともに必ずしも十分とは言えない。特許出願が少ないのは、基礎研究のフェーズのためやむを得ない点はあるが、今後の出願を期待する。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

無転位ドット形成、高Sn濃度のGeSnドット形成、電顕によるその場観測技術および高分解能観測技術など、量子ドット研究として全体的に極めて高水準な研究成果が得られており、シリコン基板上量子ドットの物性研究としての貢献は大きい。

TEMやSTMによる量子ドットの分析、解析手法、形状等の制御されたドット成長技術などの技術的インパクトは大である。

日本の基幹産業の一つであるシリコン超LSI産業では、今後多層配線における技術的課題が顕在化するが、間接遷移型であるシリコンを光学材料として使えば光配線への道が拓かれる。また、電子・光デバイスの融合も可能となり、大きなインパクトがある。本研究はその一翼を担う基礎的な研究であり、ナノ構造化による発光機能の確認に成功している。本研究の狙いが実現されれば、シリコン産業への力強い支援となる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

- ・本研究の成果を基に、平成19年度科学研究補助金の若手研究B 1件、基盤研究C 1件の採択に繋がった。
- ・本研究の極薄Si酸化膜形成技術と同じ領域内の彌田チームの高分子自己組織化現象を組み合わせ、Si基板全面に周期的なナノ構造を形成する共同研究を開始した。
- ・領域内の研究者が集う2回のオンサイトミーティング、8回のチーム内ミーティングを開催することにより、目標を明確にし、各々の成果の情報を共有することにより、効率的な運営がはかられた。
- ・受賞

2007年 応用物理学会 第1回フェロー表彰 市川昌和 教授 他1件