レーザープロセスによるシリコンナノ粒子の作製と 量子ドット型機能構造体

鈴木 信靖, 山田 由佳, 牧野 俊晴, 吉田 岳人

松下電器産業(株) 先端技術研究所 (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台3丁目4番地)

Laser Processing for Fabrication of Silicon Nanoparticles and Quantum Dot Functional Structures

Nobuyasu SUZUKI, Yuka YAMADA, Toshiharu MAKINO, and Takehito YOSHIDA

Advanced Technology Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
3-4 Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0237

(Received February 20, 2003)

We have developed technologies for fabricating nanoparticles of high purity and homogeneous size, and for synthesizing them into new quantum functional structures, such as fine definition luminous devices. We have established a novel formation process for monodispersed semiconductor nanoparticles, by combining pulsed laser ablation for nanoparticle formation and a differential mobility analyzing system for size classification. Furthermore, we have successfully fabricated fine definition multi-color luminous devices with active materials of the monodispersed silicon nanoparticles.

Key Words: Laser ablation, Silicon, Nanoparticles, Size classification

1. はじめに

機能材料の大きさをナノメートルサイズまで微小化することにより、巨視的な大きさ(バルク)では発揮できなかった物性や機能を有する微粒子は超微粒子(ナノ粒子)と呼ばれる。例えば発光機能を例にとると、間接遷移型半導体であるためにバルクでは極めて発光しにくいシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などのIV族元素も、ナノ粒子化すると、室温で強い可視発光を示すことが知られている¹⁾。さらに、粒径など、形状・構造の調整により、有限の範囲での発光波長制御ができることも確認されている¹⁾。しかしながら、ナノ粒子は表面露出原子の割合が大きいため(粒径5 nmで40%に達する)、不純物の混入や欠陥の発生に極めて敏感であり、高度な機能素子化への展開が困難なことも事実である。Siの場合は特に酸化の影響が深刻である。

一方、レーザープロセスは、ビームの集光個所を局所的に励起する典型的なコールドウォールプロセスであるため、クリーンな生成環境を実現することができる。よって、不純物の混入・結晶性・表面状態等が制御されたナノ構造体の作製に適している。特にパルスレーザーアブレーション(PLA)法は、アブレーション現象自体が雰囲気環境によらず起こるため、雰囲気ガス種・圧力の選択自由度が高い²⁾。したがって、雰囲気ガスの条件により、薄膜からナノ粒子まで、広範な構造の堆積物を成長させることが可能である。

我々はこれまで、独自の希ガス雰囲気PLA(PLA-IBG)法^{3,4)}により、Siをナノ粒子化することで可視発光性⁵⁻⁷⁾を付与し、さらに粒径・表面状態あるいは分散状態といったナノ構造の制御により、発光波長域などの機能を調整できる、いわばナノ構造制御型の光電子素子の実証を進めてきた。本報告では、まずSiナノ粒子生成のためのPLA-IBG法とともに、Siナノ粒子の高精度な粒径制御を目的として開発した、低圧動作電気移動度分級(LP-DMA)法^{8,9)}を中核とする、生成-分級-堆積-貫プロセスシステム^{10,11)}とその動作特性について述べる。さらに、本プロセスシステムを用いて堆積された粒径制御Siナノ粒子を活性層とする、直流励起発光素子¹²⁾の動作特性について特徴的結果を紹介する。

2. 単一粒径Siナノ粒子の生成・堆積

我々は、高精度に粒径制御されたSiナノ粒子の作製にあたって、PLA-IBGによる生成、LP-DMAによる粒径制御、ノズル噴出と慣性力を用いた集中堆積を、エアルゾル工学的に結合して行う独自のシーケンシャルプロセスシステムを開発した。本プロセスシステムでは、堆積された粒径制御Siナノ粒子層に対して、同一の堆積室にてガス雰囲気PLA法により透明導電性薄膜を常温で堆積することで、パッシベーション層を兼ねた上部電極を形成する機能も有している。本節では、粒径制御Siナノ粒子の、生成-分級-堆積の過程について述べる。

Fig. 1 Schematic view of codeposition process system for synthesis of quantum dot functional structures.

Fig. 1に本プロセスシステムの構成図を示す。左側の生成室において、PLA-IBG法によりSiナノ粒子を生成する。生成室では超高真空排気の後、高純度ヘリウム(He)ガスを導入し差動排気系により一定圧力(数Torr)に保持する。単結晶Siウエハ(*p*-型(100))をターゲットとして、QスイッチNd:YAGレーザーの第2次高調波(波長:532 nm)を集光照射する。Heガス雰囲気が射出されたSi種の気相中での凝縮を促すことで、Siナノ粒子が生成される。生成されたSiナノ粒子は、雰囲気Heガスをキャリアガスとして、プロセスシステム中央部の分級室に差圧搬送される。分級室はLP-DMAを中核に構成されており、ここでは、粒径2~20 nmのナノ粒子を幾何標準偏差1.2の精度で分級することを可能とした⁹⁻¹¹⁾。分級されたSiナノ粒子は、キャリアガスとともに右方向に搬送され、ノズルを介して圧力0.05 Torrの堆積室内に噴出し、慣性力を用いて堆積基板上に集中堆積される。

堆積後の粒径制御Siナノ粒子に対する構造解析として、透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。その結果をFig. 2に示す。この場合の堆積基板は電子顕微鏡観察用マイクログリッド(カーボン薄膜)である。暗視野像、明視野像ともに、結晶性の良好なSiナノ粒子が基板上に、凝集することなく、分散して堆積されていることがわかる。また、設定粒径3.7 nmに対して、TEM像の実測と統計処理から得られた平均粒径、幾何標準偏差はそれぞれ、3.8 nm、1.19であった。これらの結果から、本プロセスシステムで作製される粒径制御Siナノ粒子を、結晶性単一粒径Siナノ粒子と呼ぶことができる。

3. 二元堆積法による発光素子の作製とその特性

本研究では、Siナノ粒子の量子機能を検証する意味で、単一粒径Siナノ粒子を活性層とする、微細な発光単位(画素)が配列する直流励起型発光素子を、Si集積回路プロセスを応用して試作した。

Fig. 3に、試作した発光素子の断面構造を示す。基板には、Siウエハ(単結晶、面方位(100)、*p*型0.02 Ωcm)を用いた。まず、絶縁膜である熱酸化膜(膜厚:300 nm)を形成し、次にこの熱酸化膜に対し、□4, 5, 6, 8 μmの抜きパターンを方眼配列することで活性領域を定義した。活性層の形成は、2節のシーケンシャルプロセス(Fig. 1)を用

い、平均粒径4 nm、幾何標準偏差1.2の条件で、単一粒径Siナノ粒子層(20 nm)を形成した。

さらに、Fig. 1における堆積室において連続的(真空を破らず)に、ガス雰囲気PLA法を用いて酸化インジウム(In₂O₃)薄膜を50 nm堆積し、単一粒径Siナノ粒子層に対するパッシベーション・上部電極層とした。In₂O₃の堆積は、ターゲットにIn₂O₃焼結体を用い、励起をアルゴン弗素(ArF)エキシマレーザー(波長:193 nm)、雰囲気ガスとして混合ガスHe(99 %)/O₂(1 %)を導入し、1.5 Torrの圧力下で行った。この条件下で成膜を行うと、常温で化学量論組成、結晶配向性、高透過率を有するIn₂O₃薄膜を得ることができる¹³⁾。成膜のメカニズムとして、1.0 Torrレベルの雰囲気ガスの存在によるターゲットからの射出物質(原子・イオン・クラスター)の空間的閉じ込め効果、及びアブレーション時の膨張収縮により生じた衝撃波による高温高压領域が、気相中における酸化反応を促進するこ

Fig. 2 (a) Dark-field TEM image of monodispersed, nonagglomerated Si nanoparticles. Size classification was selected to be 3.7 nm. (b) High-resolution bright-field TEM image of monodispersed, nonagglomerated Si nanoparticles. (c) Size histogram of monodispersed, nonagglomerated Si nanoparticles.

Fig. 3 (a) Schematic cross section of light emitting device. (b) Micrograph of plane view of active region.

とで、基板上で酸素欠陥が極めて少なく結晶配向性の In₂O₃ 薄膜が成長すると考えられる。

In₂O₃ の堆積後に急速加熱装置を用い、O₂ ガス中で、300 °C、10 min の熱処理を行った。熱処理により、In₂O₃ 薄膜中の酸素欠陥をさらに補い、可視光透過率を90 %以上に維持し、かつ抵抗率を100 Ωcm程度に保つことが可能となる。以上で、発光素子の活性層は完成する。最後に、In₂O₃ 層に接触する酸化インジウム-錫(ITO)低抵抗電極をスパッタ堆積法で形成した。

発光素子に直流バイアスを印加することにより、室温においてエレクトロルミネッセンス(EL)特性評価を行った¹²⁾。電流-電圧特性においてFig. 4に示すような弱い整流特性が見られた。発光開始しきい値電圧は約2 Vであった。また、発光積分強度は、Fig. 5に示すように注入電流の1乗以上(1.5~1.8乗)に比例して増大する非線形特性を示した。活性層である単一粒径Siナノ粒子層に電子を注入する動作を基本としながらも、Siナノ粒子表面の酸化膜をトンネリングした注入ホットエレクトロンが、衝突イオン化により二次的な電子-正孔対を生成しているためと考えられる⁶⁾。この電子-正孔対励起の量子収率が、ホットエレ

Fig. 4 Current-voltage characteristics of the light emitting device.

Fig. 5 Integrated EL intensity as a function of injection current.

クトロンのエネルギー(すなわち印加電圧)に依存して上昇することが、発光積分強度の非線形的な増大に繋がっていると考えられる。

Fig. 6 (a)に、発光素子のELスペクトルを示す。近赤外領域に鋭い発光ピーク(ピークエネルギー1.17 eV、半値全幅0.15 eV)が得られた。この発光ピークは、バルク結晶Siのエネルギーギャップ E_g (室温で1.11 eV)より若干、高エネルギー側に位置している。一方比較のため、単一粒径Siナノ粒子層堆積後に、大気曝露の上、急速加熱酸化処理(1000 °C、10 sec)を施した素子も作製した。この急速加熱酸化は、Siナノ粒子の表面構造の改質および、Siナノ粒子内の結晶欠陥の回復を期待した処理である。In₂O₃ 薄膜形成以降は、先の非大気曝露の素子と同様のプロセスを経て作製した。この素子の発光スペクトルをFig. 6 (b)に示す。赤色を中心とした幅広の可視発光スペクトルが得られた(ピークエネルギー1.80 eV、半値全幅0.78 eV)。この赤色スペクトルは、Si酸化物の準位に起因する、1.7、2.1、2.7 eVを中心とする3つのガウス型バンドに分解する

Fig. 6 Electroluminescence spectra of the light emitting devices at the forward bias voltages at room temperature. (a) Without air exposure. (b) Thermally oxidized (1000 °C).

ことができる⁷⁾。

Fig. 6 (b)の結果のように、これまでナノ構造Siを可視発光させるには、酸化過程、あるいは表面水素化処理が必要であるとされてきた¹⁾。また、近赤外発光に関しては、ダングリングボンド¹⁴⁾、転移ループ¹⁵⁾などの欠陥準位を介した発光が観測されており、バルク結晶の E_g より低いピークエネルギーをもつとされてきた。Fig. 6 (a)の鋭い近赤外発光は、このいずれに属するものでもなく、クリーンな環境における単一粒径Siナノ粒子の作製と、堆積室中で連続的にパッシベーション層を形成することで、初めて観測されたものである。以上から、本報告の近赤外発光は、バルク結晶Si中の欠陥やSi酸化物の準位に起因するものではなく、Siナノ粒子がより強く関与した発光であることが示唆される。

4. まとめ

本報告のSiナノ粒子を活性層とする直流励起型発光素子は、パルスレーザープロセスとエアロゾルプロセスを駆使することで実現したものである。Si集積回路プロセスの気相薄膜堆積技術に対する類似性、低電圧動作性とも相まって、既存のULSI技術への整合性が高いものと言える。将来の超高精細表示素子や光インターコネクション用光源としても期待がもてる。現在は、より高度な量子機能の実現を目指して、ナノ粒子の気相表面修飾による凝集抑制¹¹⁾など、さらなるプロセス技術の洗練に取り組んでいる。さらに、開発した高純度単一粒径ナノ粒子の生成・堆積技術は、広範な材料・構造への適用が可能であり、様々なナノ機能材料への展開性も期待されるところである。

謝 辞

本研究におけるLP-DMAの研究開発は、瀬戸 章文研究員をはじめとする、産業技術総合研究所 マイクロ・ナノ機能広域発現研究センターの方々との共同研究により成されたものである。ここに記して謝意を表する。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の「フォトン計測・加工技術」研究開発プロジェクトの一環として、(財)製造科学技術センター・フォトンセンターへの委託事業により行われたものである。

参考文献

- 1) D. J. Lockwood: *Light Emission in Silicon from Physics to Devices* (Academic Press, San Diego, 1998).
- 2) D. H. Lowndes D. B. Geohegan, A. A. Puzos, D. P. Norton, and C. M. Rouleau: *Science* **273** (1996) 898.
- 3) T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, and K. Mutoh: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1772.
- 4) N. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, T. Yoshida, and S. Onari: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1389.
- 5) Y. Yamada, T. Orii, I. Umezumi, S. Takeyama, and T. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 1361.
- 6) T. Yoshida, Y. Yamada, and T. Orii: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 5427.
- 7) T. Makino, Y. Yamada, N. Suzuki, T. Yoshida, and S. Onari: *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5075.
- 8) T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga, and K. Takeuchi: *J. Aerosol Sci.* **28** (1997) 193.
- 9) T. Makino, N. Suzuki, Y. Yamada, T. Yoshida, T. Seto, and N. Aya: *Appl. Phys. A* **69** (1999) S243.
- 10) N. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, T. Yoshida, and T. Seto: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2043.
- 11) N. Suzuki, Y. Yamada, T. Makino, T. Yoshida, and T. Seto: *Proc. SPIE (Nanoscience Using Laser-Solid Interactions)* **4636** (2002) p. 97.
- 12) T. Yoshida, N. Suzuki, T. Makino, and Y. Yamada: *Tech. Digest Inter. Electron Devices Meeting* (2001) 175.
- 13) Y. Yamada, N. Suzuki, T. Makino, and T. Yoshida: *J. Vac. Sci. & Technol. A* **18** (2000) 83.
- 14) A. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott: *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909.
- 15) W. L. Ng, M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, and K. P. Homewood: *Nature* **410** (2001) 192.