

# リモートプラズマ処理を用いた Si 量子ドットの核発生制御

東 清一郎 (先端研半導体集積科学専攻 助教授),  
牧原 克典 (先端研量子物質科学専攻 D1), 村上 秀樹 (先端研半導体集積科学専攻 助手),  
宮崎 誠一 (先端研半導体集積科学専攻 教授)

## 1. 研究目的

Si 量子ドットを MOSFET のフローティングゲートに導入する技術は、室温動作する多値メモリ[1]や発光デバイスへの応用が可能と考えられており、盛んに研究されている。MOS デバイスの量子ドットフローティングゲートによる多値動作を実現するためには、極薄 SiO<sub>2</sub> 上にナノメートルサイズの Si 量子ドットを  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の面密度で制御性よく作製することが決定的技術要素である。これまで我々は、SiH<sub>4</sub> ガスを用いた減圧化学気相堆積法 (LPCVD) の成膜初期過程を制御することにより、極薄上にナノメートルサイズの Si 量子ドットを作製可能であることを報告してきた[2]。更に、SiO<sub>2</sub> 表面の希釈フッ酸処理により形成された OH-結合が量子ドット成長の核となり、 $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  を超える高密度の量子ドット形成が実現することを示した。LPCVD 前の OH-結合を空間的に制御することによって、Si 量子ドットの選択性長を実現してきた[3]。中に多段積層の Si 量子ドット構造を作製するためには、LPCVD 法と整合する SiO<sub>2</sub> 表面の Si-OH 結合を制御する真空プロセスを開発する必要がある。

そこで我々は H<sub>2</sub> および Ar プラズマを用いた前処理技術による Si 量子ドットの面密度制御の可能性について調べた。酸化膜表面の OH-結合、

Si 量子ドットの核密度、ドットサイズはそれぞれ全反射赤外吸収分光法 (FT-IR-ATR) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて調べた。

## 2. これまでの研究成果概要

n+ Si(100) 基板上に 1000°C ドライ酸化により 4 nm の SiO<sub>2</sub> 層を形成した。次にこの SiO<sub>2</sub> 表面を H<sub>2</sub> または Ar リモートプラズマにより処理した。プラズマは、10 cm Φ 石英管に取り付け 60 MHz 電源にマッチングボックスを介して接続した 1 回巻きコイルとの誘導結合により発生した。基板はコイルから 32 cm の位置にあるサセプタ上に設置した。H<sub>2</sub> プラズマ処理の際の VHF パワーおよびガス流量はそれぞれ 200W、100sccm 一定とし、ガス圧力および基板温度をそれぞれ 0.1~1.0 Torr、27~540°C の範囲で変化させ実験をおこなった。処理時間は 5 秒とした。Ar プラズマ処理に関しては、VHF パワー、ガス圧力、および処理時間はそれぞれ 100 W、0.5 Torr、30 秒とした。その後、SiH<sub>4</sub> ガスの LPCVD 法により Si 量子ドットを自己組織化形成した。圧力、基板温度、堆積時間はそれぞれ 200mTorr、540°C、6min で一定とした。Si ドットの密度評価は、Rh コーティングした Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> カンチレバーを用いた AFM により行った。SiO<sub>2</sub> 表面の化学結合状態を X 線

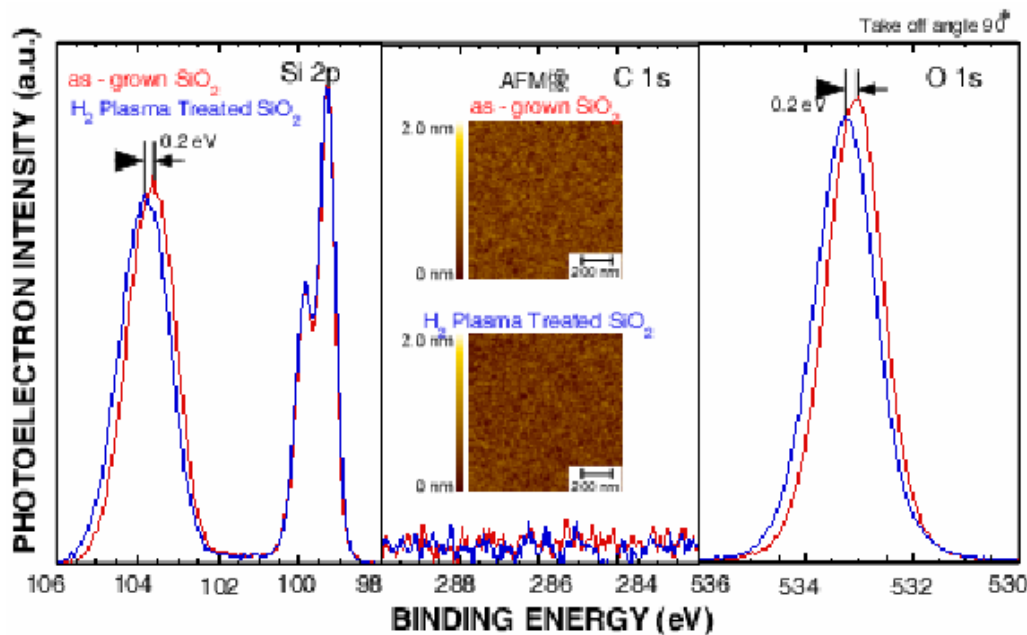


Fig. 1. Si2p, C1s and O1s spectra for the SiO<sub>2</sub> before and after remote H<sub>2</sub> plasma treatment at room temperature for 5 sec, which were taken at photoemission take-off angle of 90°.

光電子分光法 (XPS) および FT-IR-ATR により評価した。

Figure 1 は H<sub>2</sub> プラズマ処理前後の SiO<sub>2</sub> 表面の Si2p、C1s、および O1s スペクトルを示す。あわせて処理前後における SiO<sub>2</sub> 表面の AFM 像も示す。Si2p および O1s スペクトルには処理前後でほとんど変化がなく、H<sub>2</sub> プラズマ処理による SiO<sub>2</sub> 表面のエッチングは起

こっていないことが確認できる。また、C1s ピークが処理の有無に関わらず観測されないことから、プラズマ処理に起因する C のコンタミネーションも発生していないことが確認された。酸化により化学シフトした Si2p および O1s ピークの位置が処理前後においてわずかに高束縛エネルギー側にシフトしているのは、H<sub>2</sub> プラズマ処理による OH 結合の発生に起因する可能性がある。

Figure 2 は熱酸化直後の SiO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> プラズマ処理後の SiO<sub>2</sub> 上に形成した Si 量子ドットの AFM 像である。熱酸化直後の SiO<sub>2</sub> 上に成長した Si 量子ドット密度は  $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であった。これに対して、表面を H<sub>2</sub> プラズマ処理した SiO<sub>2</sub> 上に成長した Si 量子ドット密度は  $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  と劇的に増加した。この結果は、SiO<sub>2</sub> 上での均一な Si 量子ドットの核形成が H<sub>2</sub> プラズマ処理により促進されたことを示している。SiO<sub>2</sub> 表面の化学結合状態変化を確認するために、FT-IR-ATR 測定をおこなった。測定雰囲気中の H<sub>2</sub>O の影響を避けるため、H<sub>2</sub> プラズマ処理の代わりに D<sub>2</sub> プラズマ処理を用いた。プラズマ処理をおこなった SiO<sub>2</sub> の FT-IR-ATR スペクトルには  $\sim 2400$  および  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  を中心波数とする OD 結合に起因する明瞭な吸収ピークが観測され、SiO<sub>2</sub> の表

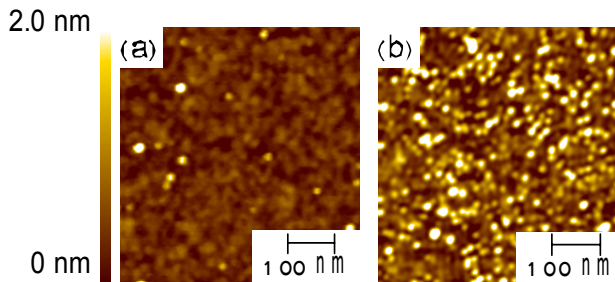


Fig. 2. AFM images of Si dots deposited on (a) as-grown SiO<sub>2</sub> and (b) remote H<sub>2</sub> plasma

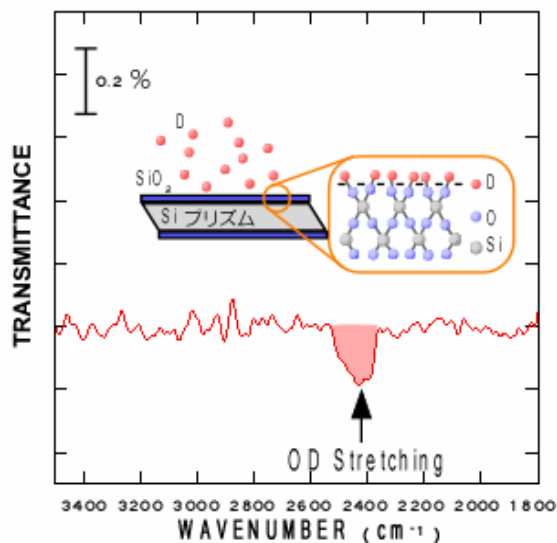


Fig. 3. FTIR-ATR spectrum of D<sub>2</sub> plasma treated SiO<sub>2</sub> on Si(100).

面が OD 結合終端されていることが確認できた。これらの結果から、プラズマ処理した SiO<sub>2</sub> 表面におけるドット密度の劇的な増加は、SiO<sub>2</sub> 表面の OH 結合による終端と、これに起因する Si 量子ドット核発生の促進によるものであることがわかった。

次に、リモート H<sub>2</sub> プラズマ処理におけるガス圧力及び基板温度の効果について調べた。基板温度を室温として、H<sub>2</sub> プラズマ処理の圧力を変化させたときの Si 量子ドット密度の変化を Fig. 4 に示す。ドット密度は 0.2 Torr までは圧力と

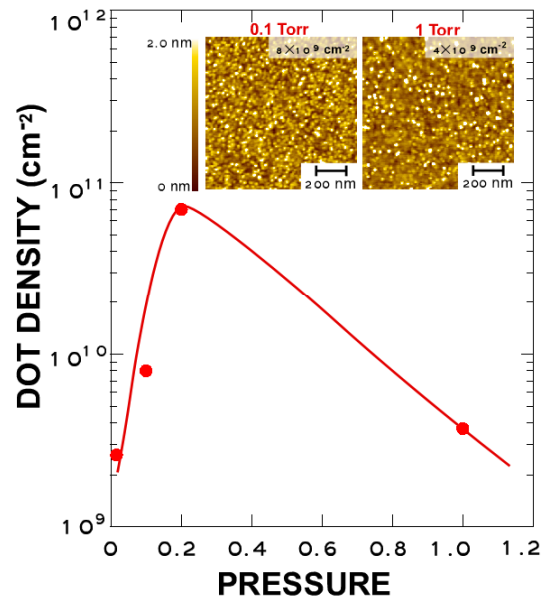


Fig. 4. Si dot density as a function of gas pressure during H<sub>2</sub> plasma treatment.

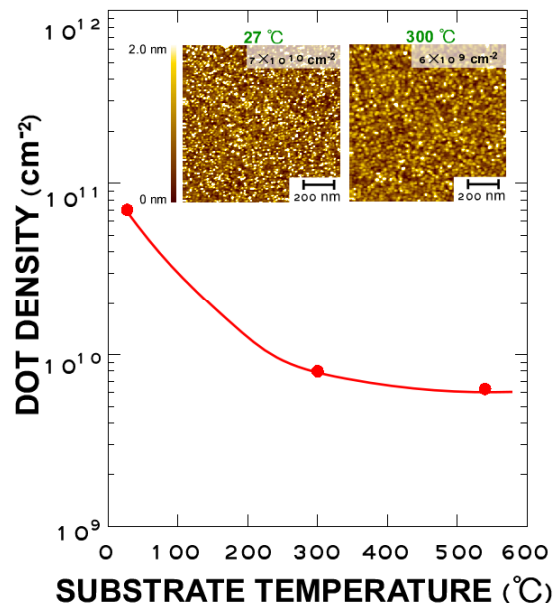


Fig. 5. Si dot density as a function of substrate temperature during H<sub>2</sub> plasma treatment.

もに増加し、それ以上では減少することがわかった。これは低圧力領域では水素ラジカル生成が、一方高圧力領域ではラジカルの拡散が律速過程になっているためと考えられる。

Figure 5はH<sub>2</sub>プラズマ処理時の基板温度に対するSi量子ドット密度を示す。ドット密度は基板温度上昇とともに減少傾向を示した。

更なるSi量子ドット密度の増加を期待して、イオン衝撃による効果をもたらすArプラズマ処理を導入した。Figure 6はH<sub>2</sub>およびArまたはそれら双方のプラズマにより前処理をおこなったSiO<sub>2</sub>上に成長したSi量子ドットの高さ分布を示し、対数正規分布でフィッティングしたものである。リモートArプラズマ処理をおこなったSiO<sub>2</sub>上に成長したSi量子ドットの密度は、処理をおこなわなかった場合に比べて10倍増加した。更に、Arプラズマ処理をおこなった後H<sub>2</sub>プラズマ処理をおこなったSiO<sub>2</sub>上では、極めて均一なSi量子ドットが $\sim 1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の高密度で成長することがわかった。Arプラズマにより形成されたウイークボンド及びダングリングボンドがH<sub>2</sub>プラズマ中で発生したラジカル、イオン、励起分子等と効率的に反応したものと考えられる。

#### 参考文献

- [1] A. Kohno, H. Murakami, M. Ikeda, S. Miyazaki and M. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 721.
- [2] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida, M. Ikeda and M. Hirose, Thin Solid Films 369 (2000) 55.
- [3] S. Miyazaki, M. Ikeda, E. Yoshida, N. Shimizu

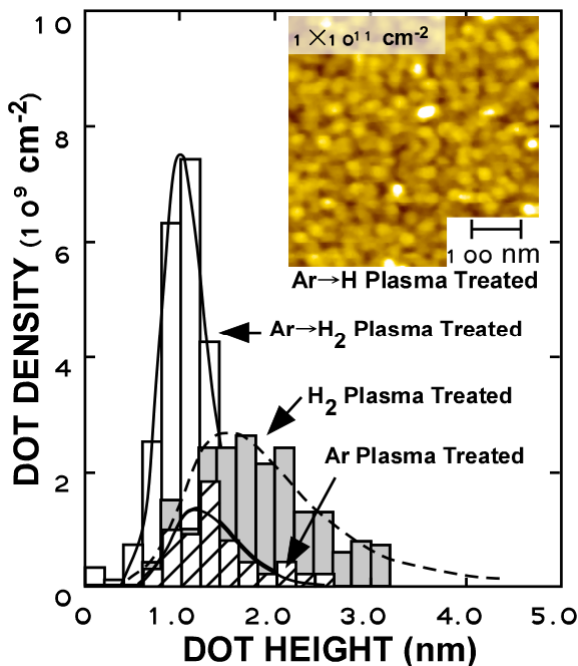


Fig. 5. Distribution of Si-QDs height formed by different pretreatment conditions measured by AFM.

and M. Hirose, Proc. of 25th Int. Conf. on Phys. of Semicond, (Osaka, 2000) 373.

[4] R. R. Irani and C. F. Callis in Particle Size Measurement: Interpretation and Application, (Wiley, New York, 1963)

### 3. まとめ

リモートH<sub>2</sub>およびArプラズマを用いた量子ドット成長前のSiO<sub>2</sub>上表面処理によるSi量子ドット核発生制御について調べた。H<sub>2</sub>プラズマ処理の圧力および基板温度を変化させることにより、Si量子ドット密度は $6 \times 10^9 \sim 7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の範囲で制御可能であることがわかった。リモートArプラズマとH<sub>2</sub>プラズマ処理を組み合わせることによって、均一な分布を有するSi量子ドットを $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の高密度で形成可能であることを示した。これらの結果は、リモートプラズマを用いた前処理によるSi量子ドット核発生制御技術が積層Si量子ドット構造の作成技術として大変期待できることを意味している。

### 4. 今後の予定

Si量子ドット積層構造を実現するためのプロセス技術として、量子ドット成長だけでなく、ドット表面の低温酸化技術の開発が不可欠である。最終的にはこれらのプロセス技術を従来のMOSFET作製プロセスと整合させ、Si量子ドットデバイスの新機能に関する実証実験をおこなうことである。

### 5. これまでの研究発表、特許等

#### ① 原著論文

1. K. Makihara, Y. Okamoto, H. Nakagawa, H. Murakami, S. Higashi and S. Miyazaki, "Electrical characterization of Ge microcrystallites by atomic force microscopy using a conducting probe". Thin Solid Films 457 (2004)103-108.

#### ② 国際会議プロシーディング等

1. K. Makihara, Y. Okamoto, H. Nakagawa, H. Murakami, S. Higashi and S. Miyazaki, "Electrical Characterization of Ge Microcrystallites by Atomic Force Microscopy Using a Conducting Probe" SPSM-16. (2003.) B6-3, p115
2. K. Makihara, Y. Okamoto, H. Nakagawa, M. Ikeda, H. Murakami and S. Miyazaki "Local characterization of electronic transport in microcrystalline germanium thin films by atomic force microscopy using a conducting probe" AWAD2003. (2003). p37
3. K. Makihara, H. Deki, H. Murakami, S. Higashi and S. Miyazaki "Control of the Nucleation Density of Si Quantum Dots by Remote Hydrogen Plasma Treatment" ICSFS to be published.
4. K. Makihara, Y. Okamoto, H. Murakami, S. Higashi and S. Miyazaki "Characterization of

germanium nanocrystallites grown on quartz by a conductive AFM probe technique” AWAD 2004 to be published.

③ 特許

1. 出願番号 2004-091328:名称「量子ドット電界効果トランジスタ、それを用いたメモリ素子及び光センサ及びそれらの集積回路」、2004年3月26日出願

④ その他

1. 牧原克典、竹内耕平、池田弥央、村上秀樹、宮崎誠一、第 20 回プラズマプロセッシング研究会予稿集 p. 321.
2. 牧原克典、竹内耕平、池田弥央、村上秀樹、宮崎誠一、第 50 回春季応用物理学会予稿集 No2, p975
3. 牧原克典、岡本祥裕、村上秀樹、東清一郎、宮崎誠一、応用物理学会 2003 年度中国四国支部例会 p71
4. 牧原克典、柴口拓、村上秀樹、東清一郎、宮崎誠一、第 51 回春季応用物理学会予稿集 No2, p839
5. 牧原克典、出木秀典、村上秀樹、東清一郎、宮崎誠一、第 51 回春季応用物理学会予稿集 No2, p853