

リモート水素プラズマ処理による Si 量子ドット核密度制御

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

1. 研究目的

Si 量子ドットフローティングゲート MOSFET は、室温で多段メモリ動作[1]可能な機能性デバイスへの応用が期待される。これまでに、モノシラン(SiH₄)系ガスを用いた減圧化学気相堆積(LPCVD)法において堆積初期過程を精密制御して、ナノメートル寸法の単結晶 Si 粒 (Si 量子ドットドット) を極薄シリコン酸化膜(SiO₂)上に自己組織的に高密度・一括形成出来ることを報告してきた。さらに、LPCVD 直前に希釈 HF 処理を行った SiO₂ 表面では、Si ドット密度が $\sim 10^{11}$ と増大する。希釈 HF 処理によって、SiO₂ 膜表面は Si-OH 結合終端となるため、Si-OH 結合が SiH₂ 等の反応前駆体の反応活性サイトとなることも報告してきた。また、プローブ顕微鏡を用いた局所陽極酸化や低エネルギー電子ビーム照射によって、LPCVD 直前の SiO₂ 表面に Si-OH 結合を局所的に形成することで、Si 量子ドットの配列・位置制御することが出来る事も分かっている[2]。SiO₂ 上に Si ドット積層構造を作成するには、LPCVD 後のドライプロセスによる Si-OH の制御が必要不可欠である。本研究では、Si ドット密度の制御を H₂ および Ar プラズマ処理により行った。

2. これまでの研究成果概要

n-Si(100)基板上に 1000°C、2%O₂ で膜厚 4nm の SiO₂ 膜を形成後、100φの石英管に 1 ターンコイル状アンテナを配置したリモート型 ICP プラズマで水素をグロー放電分解し、処理を行った。アンテナ-基板間距離、RF 電力、処理時間はそれぞれ、32cm、200W、5sec で一定とし、圧力は 0.1~1.0Torr、基板温度は室温~540°C で変化させた。その後、SiH₄ ガスの減圧 CVD 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、AFM により行った。

未処理(a)、基板温度室温で水素プラズマ処理後(b)、アルゴンプラズマ処理後(c)及び、水素+アルゴンプラズマ処理後(d)の SiO₂ 膜上に形成した Si 量子ドットの AFM 像を図 1 に示す。未処理の SiO₂ 上に堆積した Si ドットの面密度は $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。未処理の基板上に堆積させ

た場合に比べ、水素プラズマ処理により $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と約 2 桁高い Si ドット密度が得られた。水

素プラズマ処理後の SiO₂ 膜表面化学結合状態を FT-IR-ATR 分析した結果、OH 伸縮振動による吸収が確認できた。一方、イオンが照射され、ダメージが入ることが懸念されるアルゴンプラズマ処理においては、10 倍のドット密度の増大が確認された。

これらの結果は、プラズマにより生成された水素原子が SiO₂ 表面到達し、Si ドット形成サイトの OH 基および水素化物のような反応活性サイト形成に重要な役割を果たしていると考えられる。均一サイズの Si Dot の高密度化形成 ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) には Ar プラズマ処理後に H₂ プラズマによる前処理が有効であることが分かった。これは、アルゴンプラズマ照射により表面に弱いボンドまたはダングリングボンドが形成されるため、反応活性な水素ラジカルが非常に効果的に反応しているためと解釈できる。

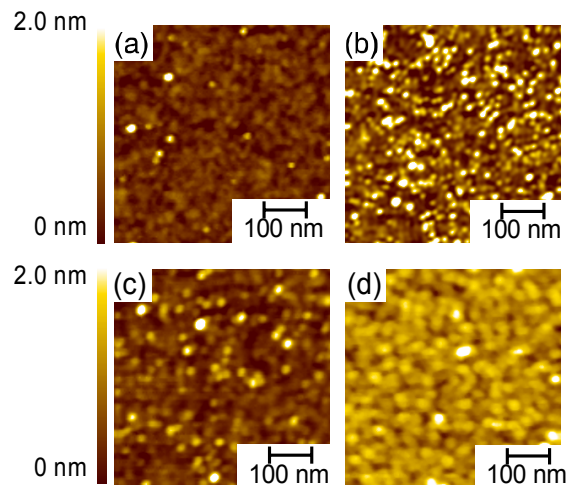


Fig. 1 AFM images of Si dots deposited on SiO₂ as-grown (a), remote H₂ plasma treated (b), Ar plasma treated (c), Ar plasma + H₂ plasma treated (d).

3. まとめ

リモート水素プラズマ処理により Si 量子ドットの密度が制御できた。

4. COE プログラムと成果の関連

今回の成果は、ドット積層構造を用いた超高感度光センサ・発光デバイスを実現するための

基礎となるプロセス技術の開発である。

5. 今後の予定

三次元に高密度・規則配列した Si 量子ドットの集積構造の作成を行う。

参考文献

- [1] A. Kohno et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 721.
- [2] S. Miyazaki et al., Thin Solid Films 369 (2000) 55.
- [3] S. Miyazaki et al., Proc. of 25th Int. Conf. on Phys. of Semicond, (Osaka, 2000) 373.

6. これまでの研究発表

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, 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 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 回プラズマプロセス研究会予稿集 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