



ナノ粒子分散薄膜の電気伝導特性に関する研究

井上, 翼

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2000-03-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2069

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002069>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	井 上 翼 ^{いの うえ よく} （長崎県）
博士の専攻分野の名称	博士（学 術）
学位記番号	博い第318号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	平成12年3月31日
学位論文題目	ナノ粒子分散薄膜の電気伝導特性に関する研究
審 査 委 員	主査 教授 山 本 恵 一 教授 林 真 至 教授 峯 本 工

論 文 内 容 の 要 旨

ナノ粒子または量子ドットを介した電気伝導特性は、盛んに研究されている分野である。粒子サイズが小さいほど、帯電エネルギーや量子化エネルギーが大きくなるため、帯電効果や量子サイズ効果は顕著になり物性物理学的に興味深いものである。しかしながら、これまで電気伝導特性を調べるために作製された粒子の最も小さいものは、 C_{60} を除いて5 nm程度にとどまっている。5 nm以下のナノ粒子を作製することの困難さは元より、ナノメートルオーダーの粒子に電気伝導測定を行うための電極を取り付けることは、飛躍的な発展をとげた現代の超微細加工技術をもってしても不可能である。本論文は、この領域（粒径5 nm以下）のナノ粒子に着目し、電気伝導測定を行い、電子輸送メカニズムの解明を行ったものである。

第1章では、ナノ粒子の電気伝導に関する背景として、主に単一電子輸送現象（SET）の研究を簡単に示した。そして、本論文の位置づけと研究の目的を述べた。

第2章では、本研究で作製したナノ粒子を介した電気伝導特性において観測されたSETの準古典理論について述べた。

第3章では、Au及びAgナノ結晶を分散させた SiO_2 薄膜（膜厚10nm）の電気伝導特性について記述した。AuまたはAgと SiO_2 をRF同時スパッタリングして、ナノ結晶を埋め込んだ SiO_2 膜を作製した。薄膜の上下をAl電極で挟み込んだサンドイッチ構造の試料について、膜の垂直方向の直流電流電圧（I-V）特性を測定した。その結果、以下のことがわかった。

（1）電気伝導は、ナノ結晶を介したトンネリングにより行われる。低温と、I-V特性にクーロンステアケースといわれるSETを観測した。

（2）Au濃度の低い試料では、Au濃度の高い試料と比較してクーロンステアケースの階段幅が増加した。このことは、ナノ結晶サイズが小さくなったため、静電エネルギーが増加したことを反映している。

（3）3個程度のナノ結晶を含む接合モデルについてSET準古典理論に基づいたMonte Carloシミュレーションを行い、実験結果との良い一致が得られた。このことから、電子輸送は多くとも3個程

度のナノ結晶を介して生じていることがわかった。ナノ結晶のサイズ分布及び位置分布のため、薄膜中に存在する無数のナノ結晶の中で最も大きいものが支配的な伝導パスになっているものと考えられる。

ナノ結晶を分散させた絶縁薄膜のマクロスコピックな試料（接合サイズは $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）において、SETを観測したのは本研究が世界で初めてである。一般にこれまでのSETデバイスでは、高温動作を目指し十数 nm 程度の構造を用いている。ところが、現在のLSI作製におけるサブミクロン加工技術だけでは室温動作SETデバイスの実現は難しく、本研究で作製した数ナノサイズの結晶を含む SiO_2 薄膜の応用が有望であると結論づけられる。

第4章では、Auナノ結晶をNylon11有機薄膜に分散させた試料の電気伝導特性について記述した。Nylon11, Auを続けて真空蒸着した後、熱処理してAuナノ結晶をNylon11中に分散させて試料を作製した。その結果は以下のとおりである。

(1) 膜厚10–20nmのNylon11薄膜には、粒径5 nm以下のAuナノ結晶しか分散しない。このことは、ナノ結晶の自己サイズ選択性を示している。

(2) 分散したAuナノ結晶は、上下A1電極間で中央付近に分布することが電子顕微鏡で観察された。このことは、ナノ結晶の自己位置制御性を示しているものである。

(3) I–V特性で明瞭なクーロンステアケースが観測された。小数のナノ結晶が選択的に伝導パスとなっているものと考えられる。

原子を組み上げてナノ粒子を形成する手法では、粒子のサイズ分布及び作製位置分布がデバイス応用への大きな問題点となっていることから、Auナノ結晶分散Nylon11有機薄膜は、サイズ選択性及び自己位置制御性が良く、今後のさらなる研究によりデバイスへの応用が期待できる。

第5章では、Si及びGeナノ結晶を分散させたPhosphosilicate Glass (PSG)と SiO_2 薄膜の電気伝導特性について記述した。試料はRF同時スパッタリング法で作製した。PSGマトリックスを用いて試料にPを含ませることにより、Siナノ結晶/ SiO_2 界面の欠陥がどのように電気伝導に影響を及ぼすか調べた。また、PSGマトリックスからの固相拡散によるSiナノ結晶への不純物(P)ドーピングを試みた。その結果は以下の通りである。

(1) PSGマトリックス中にSiナノ結晶を埋め込んだ試料で、SET準古典理論に従う明瞭なクーロンステアケースが観測された。一方、 SiO_2 マトリックス中にSi及びGeナノ結晶を埋め込んだ試料では、正負バイアスで非対称の複雑な段階構造を持つI–V特性が観測された。Si–PSG試料では、Si– SiO_2 試料と比較して欠陥が減少しているため、欠陥トラップの影響を受けず明瞭なクーロンステアケースが観測されたと結論づけられる。

(2) 観測されたI–V特性は、Si–PSG試料では等幅で対称的な段階構造であったが、Si– SiO_2 試料では正バイアス側でゼロ電流領域が広いものであった。Si–PSG試料では、Siナノ結晶にPがドーピングされて自由キャリアが生成されたため、金属微粒子では観測されるものと同様なクーロンステアケースが観測されているものと思われる。一方、Si– SiO_2 試料ではSiナノ結晶中にキャリアが存在しないため、キャリア放出過程のトンネリングは生じず正バイアス側の広いゼロ電流領域が観測されたものと想像される。

(3) 粒径5 nm程度のSiナノ結晶においても、量子化エネルギーを考慮せずに電気伝導特性が解釈できた。間接遷移形半導体であるSiの微細構造では、GaAs等の直接遷移形半導体のような離散化量子準位は形成されないと考えられる。半導体によるSETデバイスでは、SETの周期的な帯電効果と非周期的な量子効果の重畳効果が危惧されているが、SiによるSETデバイスでは上記の量子化の

効果は無視できるといえる。

(4) Ge ナノ結晶に関する電子輸送特性を調べた研究は、これまでほとんどない。本研究で、Ge ナノ結晶を介した SET が初めて観測された。

第6章では、IV族元素 Si, Ge 及び C をドーピングした SiO₂ 膜の電気伝導特性について記述した。試料は RF 同時スパッタリング法で作製した。実験の結果は以下の通りである。

(1) 導電率 σ の温度依存性では、元素によらず全ての試料で σ が温度 T の $1/4$ 乗に従う関係が観測された。この電気伝導メカニズムは、広範囲ホッピング (VRH) 伝導が支配的であると結論づけられる。

VRH 伝導は、IV族元素クラスターを介して生じているものである。一般に、VRH 伝導は非晶質系材料で観測されており、本研究で初めて半導体クラスターを介した VRH 伝導が観測された。

最後に、第7章で本論文のまとめを行い、ナノ粒子を電子デバイスへ応用する研究の重要性を提言した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、固体マトリックス中に埋め込まれたナノ粒子の電気伝導特性を調べたものである。ナノメーターオーダーの粒子では単一電子輸送 (Single-Electron Tunneling; 以下 SET) 効果や量子サイズ効果による共鳴トンネリングなどが現れ、物性物理学として興味深いものである。特に、最近では超低消費電力、高集積度という特徴を持つ単一電子デバイスの研究が世界的に大きな注目を集めている。本論文は、このような興味深い現象を示す金属及び半導体ナノ粒子を分散した薄膜の電子輸送メカニズムの解明を行ったものであり、内容は以下の通りである。

第1章では、ナノ構造の電気伝導に関する現在までの流れを延べ、本研究の背景を明らかにし目的と意義について述べている。さらに本研究の概要をも述べている。

第2章では、ナノ粒子を介した電気伝導特性において、観測されている SET 効果準古典理論の説明を与えている。

第3章では、Au 及び Ag ナノ結晶を分散させた SiO₂ 薄膜の電気伝導特性について論じている。Au または Ag と SiO₂ を RF 同時スパッタリングして、ナノ結晶を埋め込んだ SiO₂ 膜を作製している。膜の垂直方向の直流電流電圧 (I - V) 特性では、クーロンステアケースといわれる SET 現象をを観測した。SET 準古典理論に基づいた Monte Carlo シミュレーションを行い、実験結果では粒径 5 nm 程度のナノ結晶を多くとも 3 個程度介した伝導パスにより解釈できることを示した。同時スパッタリングで作製したナノ結晶にはサイズ分布及び位置分布があるため、薄膜中に存在する無数のナノ結晶の中でも最もサイズの大きいものが伝導寄与し SET 効果が観測されたものと結論づけている。一般にこれまでの SET デバイスでは、高温動作を目指し十数 nm 程度の構造を用いているが、現在の LSI 作製におけるサブミクロン加工技術だけでは室温動作 SET デバイスの実現は難しく、本研究で作製した数ナノサイズの結晶を含む SiO₂ 薄膜の応用が有望であるといえる。

第4章では、Au ナノ結晶を Nylon11 有機薄膜に分散させた試料の電気伝導特性について論じている。試料としては、Au を熱緩和分散により Nylon11 に分散させることで作製している。電子顕微鏡観察の結果、薄膜が 10~20 nm の Nylon11 薄膜には、粒径 5 nm 以下の Au ナノ結晶しか分散しないことから、この試料ではナノ結晶の自己サイズ選択性を示すことを見い出した。また、分散した Au ナノ結晶は、上下 Al 電極間の中央付近に分布することから、ナノ結晶の自己位置制御性をも示すこと

が身あだされた。I-V 特性では、明瞭なクーロンステアケースを観測している。小数のナノ結晶が選択的に伝導パスとなっているものと結論づけた。本研究のように原子を組み上げてナノ粒子を形成する手法では、粒子のサイズ分布及び作製位置分布がデバイス応用への大きな問題点となってくる。Au ナノ結晶分散 Nylon11 有機薄膜は、ナノ粒子の自己サイズ選択性及び自己位置制御性が良く、デバイス応用への有効性を示したといえる。

第5章では、Si 及び Ge ナノ結晶を分散させた Phospho-silicate Glass (PSG) と SiO₂ 薄膜の電気伝導特性について論じている。試料は RF 同時スパッタリング法で作製した。PSG マトリックス中に Si ナノ結晶を埋め込んだ試料 (Si-PSG) の I-V 特性では、SET 準古典理論に従う周期的なクーロンステアケースが観測された。一方、SiO₂ マトリックス中に Si ナノ結晶を埋め込んだ試料 (Si-SiO₂) では、複雑で、正バイアスにおいて広いゼロ電流領域がみられ段階構造が観測された。以上のことから、Si-PSG 試料では Si-SiO₂ 試料と比較して界面欠陥が減少しているため、その欠陥での電子トラップの影響を受けずに明瞭なクーロンステアケースが観測されたと説明できた。また、Si-PSG 試料では、Si ナノ結晶に P がドーピングされて自由キャリアが生成されたため、金属微粒子で観測されるものと同様なクーロンステアケースが観測されていると説明した。さらに、周期的な段階構造が観測されたことから、Si ナノ構造では電子準位の量子化による効果は実験的に観測されないため、Si で作製した SET デバイスでは、周期的な SET 効果と非周期的な量子効果の重畳効果が現れないと結論づけている。Ge ナノ結晶に関する電子輸送特性の研究は、世界で初めて SET 現象を観測したものである。本研究は、今後の Si を用いた SET デバイス開発における Si-PSG 系の有効性を示すものであり、意義深いものである。

第6章では、IV 族元素 Si, Ge 及び C をドーピングした SiO₂ 膜の電気伝導特性について記述している。導電率 σ の温度依存性では、元素によらず全ての試料で σ が温度 T の $1/4$ 乗に従うことから、広範囲ホッピング (VRH) 伝導が支配的であることを見出し、観測された VRH 伝導は、IV 族元素クラスターを介して生じているものであると説明できる。一般に、VRH 伝導は非晶質系材料で観測されるものであり、本研究で初めて半導体クラスターを介した VRH 伝導を観測したものである。

本研究は、固体マトリックスに埋め込まれた金属及び半導体ナノ粒子について、その電気伝導特性を研究したものであり、ナノ粒子を介した電子輸送現象について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者井上翼は、博士 (学術) の学位を得る資格があると認める。