

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-3608

(P2020-3608A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20	2H148
HO1L 33/50 (2010.01)	HO1L 33/50	5F142
B82Y 20/00 (2011.01)	B82Y 20/00	
B82Y 40/00 (2011.01)	B82Y 40/00	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2018-122024 (P2018-122024)
 (22) 出願日 平成30年6月27日 (2018.6.27)

新規性喪失の例外適用申請有り

(71) 出願人 504133110
 国立大学法人電気通信大学
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1

(74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

(74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦

(72) 発明者 山口 浩一
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

(72) 発明者 馬飼野 彰宜
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

Fターム(参考) 2H148 AA01 AA07 AA09 AA18
 5F142 CB23 DA14 DA23 DA36 DA73
 GA02

(54) 【発明の名称】 量子ドットシート、これを用いた光電子デバイス、及び量子ドットシートの作製方法

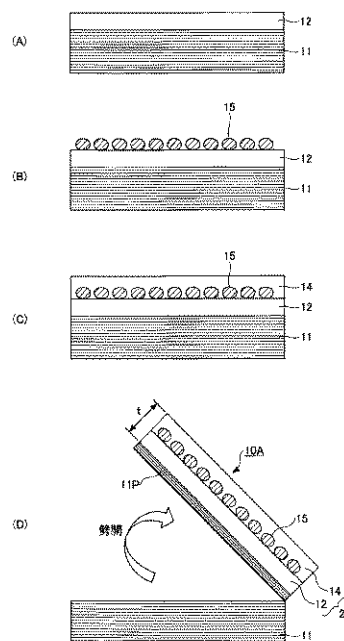
(57) 【要約】

【課題】量子ドットを形成する基板材料の多様化を可能にし、かつ特性と構造の安定した量子ドットシートを提供する。

【解決手段】

基板上的無機誘電体薄膜の上に分子線堆積法により量子ドットを形成し、前記量子ドットを第2の無機誘電体薄膜で被覆して量子ドット層を含む積層体を形成し、前記積層体を前記基板から分離することで量子ドットシートを作製する。基板として層状物質の基板を用いる場合は、劈開によって前記積層体を前記基板から分離してもよい。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

無機誘電体層と、
前記無機誘電体層の内部の所定の面内に分布する量子ドットと、
を有する量子ドットシート。

【請求項 2】

前記無機誘電体層の一方の面に配置される支持薄膜、
をさらに有することを特徴とする請求項 1 に記載の量子ドットシート。

【請求項 3】

前記支持薄膜は層状物質の薄膜であり、前記量子ドットの分布面と略平行な劈開面を有
することを特徴とする請求項 2 に記載の量子ドットシート。 10

【請求項 4】

前記支持薄膜はグラファイト層であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の量子
ドットシート。

【請求項 5】

前記支持薄膜は、前記無機誘電体層に張り合わせられた樹脂フィルムであることを特徴
とする請求項 2 に記載の量子ドットシート。

【請求項 6】

前記量子ドットは、前記無機誘電体層の第 1 の領域に形成される第 1 の量子ドットグル
ープと、前記無機誘電体層の面内方向で前記第 1 の領域と異なる第 2 の領域に形成される 20
第 2 の量子ドットグループを含み、

前記第 1 の量子ドットグループと前記第 2 の量子ドットグループの組成が異なることを
特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の量子ドットシート。

【請求項 7】

無機誘電体層の内部の所定の面内に分布する量子ドットを有する量子ドットシートと、
前記量子ドットシートの方の面に設けられる共通電極と、
前記量子ドットシートの他方の面に設けられ、所定の形状に加工された透明電極と、
を有することを特徴とする光電子デバイス。

【請求項 8】

前記共通電極はグラファイト電極であることを特徴とする請求項 7 に記載の光電子デバ
イス。 30

【請求項 9】

無機誘電体層の内部の所定の面内に分布する量子ドットを有する量子ドットシートと、
前記量子ドットシートの方の面に配置されて第 1 の波長の光を出力する発光素子基板
と、
を有し、

前記量子ドットシートに含まれる量子ドットは、前記第 1 の波長の光により光励起され
て前記第 1 の波長と異なる第 2 の波長の光を放射することを特徴とする光電子デバイス。

【請求項 10】

前記無機誘電体層は、前記量子ドットが配置されている第 1 領域と、前記量子ドットが
配置されていない第 2 領域を有し、 40

前記第 1 の波長の光は、前記第 1 領域で前記量子ドットを光励起し、前記第 2 領域で前
記無機誘電体層を透過することを特徴とする請求項 9 に記載の光電子デバイス。

【請求項 11】

基板上の無機誘電体薄膜の上に分子線堆積法により量子ドットを形成し、
前記量子ドットを第 2 の無機誘電体薄膜で被覆して、量子ドット層を含む積層体を形成
し、

前記積層体を前記基板から分離する、
ことを特徴とする量子ドットシートの作製方法。

【請求項 12】

前記基板は、層状物質の基板であり、

前記層状物質の劈開により、前記積層体を前記基板から分離する、ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の量子ドットシートの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、量子ドットシート、これを用いた光電子デバイス、及び量子ドットシートの作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

量子ドットは、太陽電池、ディスプレイ技術等に広く応用されており、一般的に、半導体単結晶の基板の上に S K 成長モードまたは液滴エピタキシー法により量子ドットを自己形成する方法が活用されている。自己形成された量子ドットは、量子ドットの単結晶よりもエネルギーバンドギャップの大きな別の半導体単結晶の中に埋め込まれる。量子ドットの成長条件を制御することで、均一で結晶性のよい量子ドットを高密度に形成することができる。

【0003】

一方、化学的な手法で作製されたコロイダル量子ドットが有機薄膜に内蔵されたシートも開発されている。コロイダル量子ドットは有機溶剤に分散され、スピンコートやスプレー法などにより、塗布膜を得ることができる。

【0004】

表面洗浄処理を行った石英基板の上に G a A s 微結晶を成長する方法が知られている（たとえば、特許文献 1 参照）。また、S i O₂マトリクス中に埋め込まれた I n A s ナノ結晶の形成（たとえば、非特許文献 1 参照）、S i O₂/S i 上への I n A s ナノ結晶の成長（たとえば、非特許文献 2 参照）、S i O₂/S i 上への Z n O 量子ドットの形成（たとえば、非特許文献 3 参照）なども知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 2 5 1 3 5 2 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】"Ultraviolet (340 390 nm), room temperature, photoluminescence from InAs nanocrystals embedded in SiO₂ matrix," Jianzhong Shi, et al., Appl. Phys. Lett. 70(19), 2586 2588, 12 May 1997

【非特許文献 2】"InAs nanocrystals on SiO₂/Si by molecular beam epitaxy for memory applications," Moira Hocevar, et al., Appl. Phys. Lett. 91, 133114(2007)

【非特許文献 3】"Self organized ZnO quantum dots on SiO₂/Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition," Sang Woo Kim, et al., Appl. Phys. Lett. 81, 50 36(2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

半導体基板の上に格子不整合系を利用したエピタキシャル成長により量子ドットを自己形成する場合、基板結晶と成長結晶の組み合わせが制限される。液滴エピタキシーの場合は格子不整合系を利用する方法に比べて材料の選択範囲が広がるが、量子ドットの配置の制御が難しい。いずれの手法の場合も、基板の上に量子ドットが形成された態様での応用に限定される。

【0008】

コロイダル量子ドットは、大気中で不安定であり、自己形成（自己組織化）された量子

10

20

30

40

50

ドットに比べて結晶性が劣る。コロイダル量子ドットが分散された有機フィルムは、塗布法により作製されるため、その厚さはマイクロメートルオーダーとなる。コロイダル量子ドットにキャリアを注入する場合、有機薄膜上に蒸着した金属電極から、導電性の有機薄膜を介してキャリアが注入される。キャリアの注入は有機薄膜の特性に大きく影響され、注入効率が低下する場合がある。結晶性の良い量子ドットを有する安定した無機薄膜シートが実現すれば、量子ドットの特徴を活かした光電子デバイスへの応用範囲を広げることができるはずである。

【 0 0 0 9 】

本発明は、量子ドットを形成する基板材料の多様化を可能にし、かつ特性と構造の安定した量子ドットシートを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記の目的のために、実施形態では、無機材料の誘電体薄膜上に量子ドットを自己形成する。量子ドットを無機材料の誘電体薄膜で被覆した後に成長基板の少なくとも一部を除去することで、量子ドットが埋め込まれた無機誘電体層のシートを得る。

【 0 0 1 1 】

本発明の第1の側面では、量子ドットシートは、無機誘電体層と、前記誘電体層の内部の所定の面内に分布する量子ドットと、を有する。

【 0 0 1 2 】

一つの構成例では、前記無機誘電体層の一方の面に支持薄膜を有していてもよい。この支持薄膜が層状物質の薄膜の場合は、量子ドットの分布面と略平行な劈開面を有していてもよい。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の別の側面では、量子ドットシートの作製方法を提供する。量子ドットシートの作製方法は、

基板上の無機誘電体薄膜の上に分子線堆積法により量子ドットを形成し、

前記量子ドットを第2の無機誘電体薄膜で被覆して、量子ドット層を含む積層体を形成し、

前記積層体を前記基板から分離する、

工程を含んでいてもよい。

30

【 0 0 1 4 】

一つの例として、基板として層状物質の基板を用いる場合は、前記層状物質の劈開により、前記積層体を前記基板から分離してもよい。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

上記の構成と手法により、特性の安定した無機材料の量子ドットシートが実現される。格子不整合系のエピタキシャル成長を基本とする従来の量子ドットの自己形成と異なり、半導体単結晶基板と量子ドットの材料の組み合わせに拘束されず、多様なデバイス応用が期待される。また、無機材料の量子ドットシートは多層構造にしてもナノメートルオーダーの薄さであり、弾性変形が可能である。フレキシブルシートとしての応用展開も期待される。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図1】実施形態の量子ドットシートの模式図である。

【図2】単層の量子ドットシートの作製工程図である。

【図3】多層の量子ドットシートの作製工程図である。

【図4】量子ドットシートの別の例を示す模式図である。

【図5】量子ドットシートのさらに別の例を示す模式図である。

【図6】誘電体薄膜上に形成した量子ドットのA F M画像である。

【図7】誘電体薄膜上に形成した量子ドットのT E M画像である。

50

【図 8】誘電体薄膜上に形成した量子ドットの RHEED パターンである。

【図 9】異なる温度で成長した InAs ドットのドットサイズと温度の関係を示す図である。

【図 10】InAs ドットの成長における温度の影響を示す図である。

【図 11】異なる成長温度で SiO_x/GaAs 基板上に形成された InAs ドットの PL スペクトルである。

【図 12】量子ドットシートのディスプレイへの応用例 1 を示す図である。

【図 13】量子ドットシートのディスプレイへの応用例 2 を示す図である。

【図 14】量子ドットシートのディスプレイへの応用例 3 を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

実施形態では、任意の基板上に SiO₂ などの無機材料の誘電体薄膜を堆積し、誘電体薄膜上に InGaAs, AlGaAs 等の化合物半導体の量子ドットを自己形成する。量子ドットを無機材料の誘電体薄膜で埋め込み、基板の一部または全部を除去することで、ナノメートルオーダーの厚さの量子ドットシートが得られる。基板として、層状物質の基板を用いる場合は、劈開を利用して量子ドットシートを容易に剥離することができる。

【0018】

図 1 は、実施形態の量子ドットシートの模式図である。図 1 (A) は単層の量子ドットを含む量子ドットシート 10A、図 1 (B) は、多層の量子ドットを含む量子ドットシート 10B の模式図である。以下で、これらの量子ドットシートを適宜「量子ドットシート 10」と総称する。

【0019】

図 1 (A) において、量子ドットシート 10A は、無機誘電体層 21 と、無機誘電体層 21 に埋め込まれた量子ドット 15 を有する。量子ドット 15 は、塗布法で形成された有機材料の量子ドットシートと異なり、無機誘電体層 21 の内部の所定の面内に分布している。量子ドット 15 は、有機溶剤に分散されたコロイド状の量子ドットと異なり、無機材料の誘電体薄膜 12 の上に自己形成 (self assembled) されたものである。配位子や界面活性剤分子などで被覆されたコロイド状の量子ドットと比較して結晶性が良く、構造が安定している。量子ドット 15 を内蔵する無機誘電体層 21 自体も、有機膜と比較して大気中で劣化しにくい。さらに、無機誘電体層 21 の特性は均一であり、有機量子ドットフィルムと比較して、量子ドット 15 に効率的にキャリアを注入することができる。

【0020】

無機誘電体層 21 の一方の面に、支持薄膜 11P が残っていてもよい。支持薄膜 11P は、たとえば量子ドット 15 の成長に用いた基板の一部である。層状物質の基板を用いる場合は、支持薄膜 11P の裏面は、量子ドット 15 の分布面とほぼ平行な劈開面となっている。支持薄膜 11P に替えて、または支持薄膜 11P とともに、高分子材料の薄膜が無機誘電体層 21 に貼り合わせられていてもよい。張り合わせ用の薄膜として、厚さ 1 ~ 数 μm の極薄の光透過性の樹脂フィルムを用いる場合は、樹脂フィルムが貼り合わせられた状態で量子ドットシート 10A を使用してもよい。支持薄膜として厚さが数十 ~ 数百 μm の樹脂フィルムを用いる場合は、樹脂フィルムを剥離可能な状態で量子ドットシート 10A に張り合わせ、使用時に樹脂フィルムを剥がして量子ドットシート 10A を使用する形態にしてもよい。

【0021】

もっとも、支持薄膜 11P は必須ではなく、面内分布する量子ドット 15 が埋め込まれた無機誘電体層 21 だけで量子ドットシート 10A が構成されていてもよい。この場合は層状基板を無機誘電体層 21 の界面近傍で劈開により剥離した後に、無機誘電体層 21 上に残る層状物質を除去してもよい。

【0022】

量子ドットシート 10A の厚さは、一例として数百 nm ~ 1 μm であり、コロイド状量子ドットが分散された有機溶剤の塗布膜と比較して均一、かつ格段に薄いシートである。

10

20

30

40

50

無機材料の誘電体層であっても、ナノメートルオーダーの薄膜になると、ある曲率までは弾性変形を保つことができ、厚さが1 μm 以下の範囲では、無機誘電体層21の膜厚が大きいほど、曲率を大きく(曲率半径を小さく)することができる。

【0023】

図1(B)は、多層構造の量子ドットシート10Bを示す。量子ドットシート10Bは無機誘電体層21の内部に複数の量子ドット層16-1~16-nを有する。いずれの量子ドット層16においても、量子ドット15は特定の面内に分布している。量子ドット層16-1~16-nの層数と、各層で量子ドット15を埋め込む誘電体薄膜14-1~14-nの厚さは、用途に応じて適宜設計することができる。誘電体薄膜14-1~14-nの積層体で無機誘電体層21が形成されており、機械的強度が高く、大気中で劣化しにくい。

10

【0024】

図2は、量子ドットシート10Aの作製工程図である。図2(A)で、層状物質の基板11上に、誘電体薄膜12を形成する。層状物質の基板11として、たとえばグラファイトなどの単原子の層状物質の基板、モリブデナイト等の遷移金属ダイカルコゲナイドの基板、雲母などの層状ケイ酸塩の基板、層状酸化物の基板などを用いることができる。

【0025】

グラファイト基板の場合は、市販のHOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite:高配向性黒鉛)基板を用いてもよい。層状ケイ酸塩基板の場合は、市販のマイカプレートを用いてもよい。層状酸化物基板の場合は、酸化チタン系やペロブスカイト系の基板を用いてもよい。

20

【0026】

層状物質の基板11上に、誘電体薄膜12としてSiO_x膜を数nm~500nmの厚さにスパッタ蒸着する。誘電体薄膜12はSiO_x膜に限定されず、TiO₂、ZnO、ZrO₂などの酸化物誘電体を用いてもよいし、SiN、WN、MoNなどの窒化物誘電体を用いてもよい。層状物質の基板を用いない場合は、薄化されたSiO₂/Si基板を用いてもよい。いずれの場合も、無機誘電体材料で薄膜を形成する。

【0027】

図2(B)で、誘電体薄膜12上に分子線堆積(MBD)法で量子ドットを形成する。格子定数の組み合わせを考慮しなくてもよいので、量子ドットは、InGaAs系、AlGaAs系、InGaN系など、目的に応じて適切な材料を選択することができる。後述するように、誘電体薄膜12上への量子ドット15の成長は、従来のSKモード(二次元核からの層成長後の三次元ドットの成長モード)のエピタキシャル成長と異なり、VW(Volmer Weber)モード(成長初期から三次元核成長するモード)での成長である。

30

【0028】

図2(C)で、量子ドット15上に、誘電体薄膜14をスパッタ蒸着する。誘電体薄膜14は、たとえばSiO_x膜である。誘電体薄膜14の厚さは、量子ドット15が完全に埋め込まれる厚さであればよく、たとえば、10nm~500nm程度である。

【0029】

図2(D)で、必要に応じて、基板11の一部または全部を除去する。層状物質の基板11を用いる場合は、劈開を利用して、量子ドット15が埋め込まれた無機誘電体層21を基板11との界面の近傍で剥離することができる。劈開により、無機誘電体層21との界面に基板材料の支持薄膜11Pが残る場合がある。支持薄膜11Pはそのまま残してもよいし、エッチングで除去してもよい。たとえば、グラファイトの基板11を用いる場合、基板11と誘電体薄膜12の間に、AlAs等の犠牲層を形成しておき、基板11と犠牲層の界面近傍で劈開により基板11を剥離し、その後溶液エッチングで犠牲層を除去することで、残存する層状物質を除去する。SiO₂/Si基板を用いて量子ドット15を形成する場合は、あらかじめSi基板を薄化した後に量子ドットを成長し、その後、Si基板だけをエッチング除去してもよい。

40

【0030】

50

なお、基板 11 の除去は必須ではなく、量子ドットシートとしての弾性変形を維持できる厚さであれば、量子ドットシートの一部として残しておいてもよい。無機誘電体層 21 の内部で所定の面内に量子ドット 15 が分布しており、無機誘電体層 21 全体の厚さをナノメートルオーダーにすることができるので、基板 11 が残る場合でも、量子ドットシートとしての機能は維持され得る。上述のように、任意で、無機誘電体層 21 の少なくとも一方の面に極薄の樹脂フィルムを張り合わせてもよい。

【0031】

図 3 は、多層構造の量子ドットシート 10B の作製工程図である。図 3 (A) で、図 2 (A) と同様に、たとえば層状物質の基板 11 上に誘電体薄膜 12 を形成する。層状物質の基板 11 は、量子ドットを含む無機誘電体層 21 の剥離が容易な点で有利であるが、必須ではなく、ウェットエッチング等による基板の除去ができれば、薄化された SiO₂/Si 基板など、その他の基板を用いてもよい。基板 11 上に、厚さ数 nm ~ 500 nm 程度の誘電体薄膜 12 を形成する。誘電体薄膜 12 は、適切な材料を用いた酸化物誘電体、窒化物誘電体などであるが、一例として SiO_x 膜をスパッタ蒸着する。

10

【0032】

図 3 (B) で、誘電体薄膜 12 上に分子線堆積 (MBD) 法で量子ドットを形成する。量子ドットは、InGaAs 系、AlGaAs 系、InGaN 系など、目的に応じて適切に材料を選択する。

【0033】

図 3 (C) で、量子ドット 15 上に、誘電体薄膜 14-1 をスパッタ蒸着して、所定の面内に量子ドット 15 が埋め込まれた量子ドット層 16-1 を形成する。量子ドット層 16-1 の誘電体薄膜 14-1 上に、2 層目の量子ドット 15 を形成し、誘電体薄膜 14-2 で 2 層目の量子ドット 15 を埋め込み、量子ドット層 16-2 を形成する。所望の数だけ量子ドット 15 の形成と誘電体薄膜 14 の形成を繰り返して、複数の量子ドット層 16-1 ~ 16-n の積層体を形成する。

20

【0034】

後述するように、量子ドットの高さ、面内方向のサイズは成長条件を制御することで適宜設計することができる。また、スパッタ蒸着された誘電体薄膜 14-1 ~ 14-n の各々は均一な薄膜であり、量子ドット層 16 の形成を 10 層程度繰り返しても、積層体のトータルの厚さをナノメートルオーダー、あるいは 1 μm 程度にすることができる。

30

【0035】

図 3 (D) で、必要に応じて、基板 11 を除去する。層状物質の基板 11 を用いる場合は、劈開を利用して、多層の量子ドット層 16-1 ~ 16-n を有する無機誘電体層 21 を剥離することができる。無機誘電体層 21 の内部に多層の量子ドット層 16-1 ~ 16-n を有する量子ドットシート 10B は、図 2 の工程で得られる量子ドットシート 10A よりも光学特定に優れ、曲げ弾性も大きい。

【0036】

図 4 は、別の構成例として、量子ドットシート 10C の模式図を示す。量子ドットシート 10C は、面内方向、すなわち積層方向 (Z 方向) と直交する XY 面内に、異なる種類の量子ドットグループ 15-1、15-2、15-3 の領域を有する。

40

【0037】

量子ドットグループ 1 では、第 1 の組成の量子ドット 251 が、無機誘電体層 21 の第 1 の領域に形成されている。量子ドットグループ 2 では、第 2 の組成の量子ドット 252 が、無機誘電体層 21 の第 2 の領域に形成されている。量子ドットグループ 3 では、第 3 の組成の量子ドット 253 が、無機誘電体層 21 の第 3 の領域に形成されている。量子ドットを多層に形成する場合は、各層の面内に異なる 3 種類の量子ドット 251、252、253 が分布する領域が設けられる。

【0038】

量子ドットの種類は 3 種類に限定されず、2 種類であってもよいし、4 種類以上であってもよい。量子ドットシート 10C の目的に応じて、量子ドットの種類、組成等を設計す

50

ることができる。

【0039】

この例では、層状物質の基板11をそのまま残している。あるいは、基板11の厚さ方向の適切な位置で基板11を水平方向（面内方向）に劈開して、所望の厚さの支持薄膜11P（図1参照）として残してもよい。基板11がグラファイト基板である場合は、基板11をグラファイト電極として用いてもよい。

【0040】

量子ドットシート10Cを作製する場合は、第1の領域を除く部分をマスクで覆い、第1の領域に第1の組成の量子ドット251を形成する。次に、第2の領域を除く部分をマスクして、第2の領域に第2の組成の量子ドット252を形成する。さらに、第3の領域を除く部分をマスクして、第3の領域に第3の組成の量子ドット253を形成する。多層にする場合でも、各層の誘電体薄膜の厚さを制御することで、ほぼ同一面内に3種類の量子ドットを分布させることができる。

10

【0041】

図5は、さらに別の構成例として、量子ドットシート10Dの模式図を示す。図4では積層方向と直交する方向に異なる組成の量子ドット251、252、253を含む量子ドットグループ15-1、15-2、15-3を配置した。図5では、積層方向に、異なる組成の量子ドットグループ15-1、15-2を配置する。

【0042】

図5の例では、基板11上に第1の組成の量子ドット251の層が所定の数だけ繰り返して積層され、第1の量子ドットグループ15-1が形成される。第1の量子ドットグループ15-1の上層に、第2の組成の量子ドット252の層が所定の数だけ繰り返して積層され、第2の量子ドットグループ15-2が形成される。

20

【0043】

第2の量子ドットグループ15-2の上に、所定の厚さの誘電体薄膜141が形成される。第1の量子ドットグループ15-1、第2の量子ドットグループ15-2、及び誘電体薄膜141を1セット、または繰り返しの1単位として、複数セットが繰り返して積層されてもよい。

【0044】

この量子ドットシート10Dは、大型の基板上に、積層方向に異なる組成の量子ドットグループ15-1、15-2、及び誘電体薄膜141を順次形成した後に、積層方向と垂直な方向に所定の幅でスライスされて、薄膜化されたものであってもよい。その場合は、図4と同様に薄膜の面内に、異なる組成の量子ドットグループ15-1、15-2が配置されることになる。

30

【0045】

図5でも、量子ドットグループの数は2グループに限定されず、1グループ、3グループなど、使用目的に応じて、量子ドットの組成と種類を設計することができる。

【0046】

< SiO₂膜上の量子ドットの特性評価 >

誘電体薄膜の上に直接形成される量子ドットのサンプルを作製し、量子ドットの特性を評価する。サンプルとして、2種類の異なる基板上に量子ドットを形成する。

40

【0047】

サンプル1は、Si(001)基板上に、厚さ1μmのSiO₂膜を熱酸化プロセスにより形成した基板を用いる。これを「SiO₂/Si基板」と呼ぶ。サンプル2は、GaAs(001)基板上に、高周波(RF)マグネトロンスパッタ法で0.5μmのSiO_x膜を形成した基板を用いる。これを「SiO_x/GaAs基板」と呼ぶ。サンプル1のSiO₂/Si基板と、サンプル2のSiO_x/GaAs基板の上に、それぞれ分子線堆積法(MBD: Molecular Beam Deposition)によりInAs量子ドットを形成する。

【0048】

InAsの成長に先立って、サンプル1のSiO₂/Si基板と、サンプル2のSiO_x

50

/ GaAs 基板を、固体ソース MBE チャンバ内で As 圧力下、590 で熱洗浄する。

【0049】

InAs は、350 ~ 400 の範囲で成長温度を変えて、In と As_i または As_s の分子線を同時供給して形成する。In の供給量を正確に制御して、InAs の成長速度を、GaAs (001) 基板上的ヘテロエピタキシャル成長の場合に 0.01 ~ 0.1 ML/s (モノレイヤ/秒) となるように設定する。InAs の成長後に、サンプル 1 とサンプル 2 を、As 圧力下で成長温度のまま 4 分間アニールする。

【0050】

図 6 は、サンプル 1 とサンプル 2 の原子力間顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) 画像である。図 6 (A) は、サンプル 1、すなわち SiO₂/Si 上に 370、120 秒で成長した InAs ドットの AFM 画像、図 6 (B) は、サンプル 2、すなわち SiO_x/GaAs 上に同じ条件で形成した InAs ドットの AFM 画像である。いずれの画像でも、ほぼすべての InAs ドットが酸化膜上で互いに独立して個別に形成されている。

【0051】

InAs ドットの平均密度は、図 6 (A) のサンプル 1 で $6.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、図 6 (B) のサンプル 2 で $5.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ である。

【0052】

図 7 は、サンプル 2 の SiO_x/GaAs 基板の上に 370 で成長した InAs ドットの表面を透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) で観察した画像である。成長面に A、B、C の 3 つの InAs ドットで格子像が観察される。観察される InAs ドットの格子間隔は約 0.33 nm であるが、各ドットで結晶方位が異なっている。A、B、C 以外のドットでは、電子線の入射角を調整することで格子像が現れる。これは、各 InAs ドットが異なる結晶方位の単結晶粒であることを意味している。

【0053】

図 8 は、SiO_x膜上で成長中の InAs ドットを RHEED (Reflection High Energy beam Electron Diffraction: 反射高速電子回折) により in situ でモニタして得られた RHEED パターンである。画像の上端近傍に二重のリングパターンが観察される。この RHEED のリングパターンは、初期成長の段階から明確に観察され、SiO_x膜上の InAs ドットの成長が VW 成長であることを示している。

【0054】

図 8 の RHEED の二重のリングパターンは、{111} 面と {100} 面を有する InAs 結晶化を示している。図 7 の TEM 観察結果と合わせると、SiO_x上の InAs ドットは、異なる方向にランダムに配位した単結晶粒であることがわかる。

【0055】

図 9 は、異なる成長温度で InAs ドットを形成したときのドットサイズと温度の関係を示す図である。サンプル 1 とサンプル 2 で、それぞれ成長温度を 350、370、400 と変えて InAs ドットを形成する。量子ドットのサイズを、面内 (横) 方向と (横軸) と、高さ方向 (縦軸) でプロットする。

【0056】

AFM チップの曲率はナノアイランドの面内 (横) 方向のサイズに影響することがあるため、面内方向のサイズを TEM データでキャリブレートする。横軸上の太字の数字は、キャリブレート後の値である。この評価実験に用いた AFM 装置の面内方向へのサイズ拡張の効果は、TEM 画像から約 5 nm と見積もられる。キャリブレート後の横軸の値に基づくと、ナノアイランドのサイズはゼロ点から線形に増加しており、SiO_xの表面から二次元成長なしに、直ちに InAs の三次元 (3D) アイランドが成長していることがわかる。この SiO_x膜上の InAs アイランドの成長は、SK モードではなく、VW 成長モードである。

【0057】

図 9 で、SiO_x膜上に 370 で成長した InAs ドットの面内 (横) 方向のサイズ

は5～13 nm、高さは3～8 nmである。InAsドットのアスペクト比は0.35～0.70であり、GaAs(001)基板上に自己形成(Self Assembled)されたInAs量子ドットよりも高さが高い。得られたドットのサイズはInAsのド・ブロイ波長よりも小さいので、酸化膜上に成長した単結晶のInAsドットは、ゼロ次元電子系に基づく量子ドットの特性を有すると予測される。

【0058】

図10は、InAsドットの成長における温度の影響を示す図である。図10(A)はInAsドットの成長温度と、平均体積と密度の積との関係を示し、図10(B)は成長温度と脱離率の関係を示す。AFMを用いて、350、370、400の各温度でInAsドットの体積と密度を見積もり、SiO_x膜表面の吸着In原子の再蒸発を調べる。

10

【0059】

図10(A)において、InAsドットの平均体積と密度の積は、仮想2次元レイヤの平均厚さと等価である。成長温度が高くなると、InAsドットの(平均体積)×(密度)の値は指数関数的に減少する。これは吸着原子の再蒸発によるものと考えられる。実証実験でSiO_x上のInAsドットの成長量は、GaAs(001)基板上へのヘテロエピタキシャル成長の場合に6ML(1.8 nm)の厚さになるように調整されているが、実際のInAsドットの成長量は、370で約3MLに減少している。

【0060】

図10(B)で、成長温度が370のときの脱離率は50%である。脱離率は成長温度が高くなるほど指数関数的に増加している。吸着原子の再蒸発レート(R)は、式(1)で表される。

20

【0061】

$$R = 1 / \tau = \exp(-E_s / k_B T) \quad (1)$$

ここで、 τ は表面への平均滞留時間、 ν は吸着原子の振動周波数である。図10(B)から、SiO_x表面でのIn吸着原子の再蒸発のための活性化エネルギー E_s は、0.43 eVと見積もられる。この値は、As終端されたSi表面での活性化エネルギーよりも小さく、SiO_xの表面では、In吸着原子の再蒸発が強くなっていることを意味する。これにより、MBD法によるInAsドットの成長温度は350～400という低い温度に設定される。

30

【0062】

基板温度が低いと表面拡散係数が小さく、かつ表面滞留時間が短くなり、表面移動長が短くなる。すなわち、初期InAs核へのIn吸着原子の取り込み率が制限され、その結果、成長量を制御することで個々のInAsアイランドの単一核を得ることができる。

【0063】

SiO_x表面でのAs吸着原子の再蒸発は、その付着係数の低さにより、さらに強くなっている。したがって、InAsをMBD成長する間、V/IIIフラックス比は286と高く維持される。SiO_x膜は、InAsアイランドが成長する間、成長温度で4分間、As₄またはAs₂の照射に晒され、InAsの化学量論が維持される。

【0064】

図11は、異なる温度でSiO_x/GaAs基板上に成長したInAsドットの15 Kでのフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。1.2～1.25 eVの近傍に発光のピークが観察される。特に、350で成長したときに、PL半値幅が狭く強い発光が得られる。

40

【0065】

図11では、SiO_x/GaAs基板上に350と400で成長したInAsドットからの発光を、2つのフォトダイオード、すなわちPbSフォトダイオード(測定範囲0.4～0.7 eV)とInGaAsフォトダイオード(測定範囲0.73～1.33 eV)を用いて測定している。

【0066】

50

図 11 には示されていないが、InAs ドットが形成されていない SiOx/GaAs 基板の PL スペクトルも同時に測定している。この測定結果で、0.8 ~ 1.0 eV にかけての広い PL ピークは、SiOx/GaAs 基板に起因するスペクトルである。

【0067】

これらの PL ピークの由来を調査するために、真空/InAs 量子ドット/SiO₂ 構成における光遷移エネルギーを、APSYS シミュレーションソフトウェアを用いて理論計算する。この計算で InAs 量子ドットの歪みは無視し、量子ドットサイズは図 9 の測定結果に基づく。真空/InAs 量子ドット/SiO₂ 構造の計算による遷移エネルギーは、図 11 の上側に示されている。計算されたエネルギーに幅があるのは、InAs 量子ドットのサイズのばらつきによるものである。

10

【0068】

計算結果から、0.6 ~ 0.7 eV の小さな PL ピークは重い正孔 (hh) の基底準位 (GS) からの発光であり、1.0 ~ 1.3 eV では、重い正孔 (hh) の第 1 励起準位 (ES) からの発光が観察される。SiO₂ 膜上に形成された InAs 量子ドットの表面をパッシベーション (不活性化) することで、InAs ドットの表面及び界面での非輻射再結合 (光の放射を伴わない再結合) が抑制され、PL 特性はさらに向上する。

【0069】

<量子ドットシートの適用例>

図 12 は、量子ドットシート 30A の適用例 1 として、ディスプレイデバイス 300A への応用を示す。ディスプレイデバイス 300A は、光電子デバイスの一例であり、量子ドットシート 30A に含まれる量子ドット群を発光素子として用いている。

20

【0070】

量子ドットシート 30A は、無機誘電体層 31 内の所定の面内に量子ドットが分布する無機シートである。無機材料の誘電体薄膜 12 上に VW 成長した量子ドットの結晶性は、コロイド状量子ドットと比較して良好である。量子ドットシート 30A は、図 4 と同様に、シートの面内方向に、異なる組成の量子ドットグループ 35R、35G、35B が繰り返し配置されている。

【0071】

無機誘電体層 31 の内部で、各量子ドットグループ 35 は、多層の量子ドット層を有する。第 1 の量子ドットグループ 35R は、たとえば、多層に積層された AlGaAs 量子ドット 351 を有する。第 2 の量子ドットグループ 35G は、たとえば、多層に積層された In_xGa_{1-x}N 量子ドット 352 を有する。第 3 の量子ドットグループ 35B は、たとえば、多層に積層された In_yGa_{1-y}N 量子ドット 353 を有する。量子ドットグループ 35R、35G、及び 35B は、マスクパターンを用いた選択成長により所定の領域に形成され得る。

30

【0072】

量子ドットシート 30A の一方の面には、共通電極 111 としてグラファイト電極が配置され、他方の面には、各量子ドットグループ 35 と対応する位置に所定の形状にパターニングされた透明電極 33 が配置されている。この例では、グラファイト基板上に異なる種類の量子ドットグループ 35 を内蔵する無機誘電体層 31 を形成した後に、グラファイト基板を厚さ方向の所定の位置で劈開して支持薄膜を残し、この支持薄膜をグラファイトの共通電極 111 として利用している。

40

【0073】

図 12 では、1 セットの RGB 画素のみが図示されているが、量子ドットシート 30A には、RGB セルのマトリクスパターンが形成されている。RGB のセットで 1 ピクセルを構成するが、ピクセル内の各量子ドットグループ 35 は、図示しないスイッチング素子により個別に駆動される。

【0074】

このピクセルが選択され、量子ドットグループ 35R がスイッチング駆動されると、対応する透明電極 33 と共通電極 11 から量子ドット 15R にキャリアが注入され、赤色波

50

長域の光が出力される。また、量子ドットグループ 3 5 G の対応する透明電極 3 3 と共通電極 1 1 から量子ドット 1 5 G にキャリアが注入され、緑色波長域の光が出力される。量子ドットグループ 3 5 B の対応する透明電極 3 3 と共通電極 1 1 1 から量子ドット 1 5 B にキャリアが注入されると、青色波長域の光が出力される。3 つの量子ドットグループ 3 5 のスイッチング駆動は高速なので、合成された光色がこのピクセルから出力されているように認識される。

【 0 0 7 5 】

スイッチング素子の活性層としてポリシリコンやアモルファスシリコンが一般的に用いられるが、アクティブマトリクス型の駆動回路と、量子ドットシート 3 0 A の熱膨張率に大きな差がないため、熱膨張率差に起因する破損等を抑制することができる。

10

【 0 0 7 6 】

図 1 3 は、量子ドットシート 3 0 B のディスプレイデバイス 3 0 0 B への応用例 2 を示す。ディスプレイデバイス 3 0 0 B で用いられる量子ドットシート 3 0 B は、シートの面内方向に、異なる組成の量子ドットグループ 3 5 R、及び 3 5 G と、量子ドットが形成されていない領域 3 5 N を有する。

【 0 0 7 7 】

量子ドットグループ 3 5 R は、たとえば、 $AlGaAs$ 量子ドット 3 5 1 を有する。量子ドットグループ 3 5 G は、たとえば、 $In_xGa_{1-x}N$ 量子ドット 3 5 2 を有する。量子ドットが形成されていない領域 3 5 N のサイズは、量子ドットグループ 3 5 R と 3 5 G が形成されている各領域のサイズとほぼ同じである。量子ドットグループ 3 5 R、3 5 G、及び量子ドットが形成されていない領域 3 5 N で 1 ピクセルを構成する。

20

【 0 0 7 8 】

量子ドットシート 3 0 B は、多層の量子ドット層と、量子ドット層を内蔵する無機誘電体層 3 1 だけの量子ドットシートである。たとえば、グラファイトの基板 1 1 上に犠牲層を形成した後に誘電体薄膜 1 2 を形成し、基板 1 1 を劈開により剥離した後に、溶液エッチングで犠牲層を除去することで、支持薄膜が付いていない量子ドットシート 3 0 B を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

量子ドットシート 3 0 B は、青色 LED 基板 4 1 の上に配置されている。青色 LED 基板 4 1 の上には、量子ドットシート 3 0 B の各ピクセルの 3 つの領域に対応する数の青色 LED 素子がマトリクス状に配置されている。このピクセルが選択されると、量子ドットグループ 3 5 R に対応する位置の青色 LED 素子が駆動され、LED 素子からの青色光が量子ドット 1 5 R を光励起する。光励起後の放射再結合により、量子ドットグループ 3 5 R から赤色の光が取り出される。量子ドットグループ 3 5 G に対応する位置の青色 LED 素子が駆動されると、LED 素子からの青色光が量子ドット 1 5 G を光励起する。光励起後の放射再結合により、量子ドットグループ 3 5 G の画素から緑色の光が出力される。量子ドットが形成されていない領域 3 5 B に対応する LED 素子からの青色光は、そのまま無機誘電体層 3 1 を透過する。この RGB セルが基板全面にマトリクス状に配置されている。

30

【 0 0 8 0 】

この構成でも、アクティブマトリクス型の駆動回路と量子ドットシート 3 0 B の熱膨張率に大きな差がないため、熱膨張率差に起因する破損等を抑制することができる。

40

【 0 0 8 1 】

図 1 4 は、量子ドットシート 3 0 C のディスプレイデバイス 3 0 0 C への応用例 3 を示す。ディスプレイデバイス 3 0 0 C で用いられる量子ドットシート 3 0 C は、図 5 の量子ドットシート 1 0 D と同じタイプであり、量子ドットの積層方向を横向きにして用いる。

【 0 0 8 2 】

量子ドットシート 3 0 C 自体は、グラファイト等の基板 1 1 上に誘電体薄膜 1 2 を堆積し、誘電体薄膜 1 2 上に量子ドット 1 5 R を多層に形成して量子ドットグループ 3 5 R を形成する。量子ドットグループ 3 5 R の上に、量子ドットグループ 3 5 G を形成し、量子

50

ドットグループ 35 G の上層に量子ドットを含まない誘電体膜 42 を形成する。誘電体膜 42 が、量子ドットを含まない領域 35 N となる。

【0083】

量子ドットシート 30 C の積層方向を横向きにして、青色 LED 基板 41 に貼り付け、青色光により量子ドットグループ 35 R と 35 G をそれぞれ光励起し、赤色光と緑色光を発光させる。量子ドットシート 30 C の領域 35 では、青色光が誘電体膜 42 を透過してそのまま出力される。

【0084】

図 14 の RGB を 1 ピクセルとして、基板上に多数のピクセルがマトリックス状に配置されてディスプレイデバイス 300 C が形成される。この構成でも、アクティブマトリクス型の駆動回路と量子ドットシート 30 B の熱膨張率に大きな差がないため、熱膨張率差に起因する破損等を抑制することができる。

10

【0085】

量子ドットシート 30 A ~ 30 C は無機フィルムでありながらフレキシブルであり、ディスプレイデバイス 300 A ~ 300 C は、店舗内や街頭の湾曲した壁面に配置することも可能である。量子ドットシート 30 A ~ 30 C の利用は、発光シートとしての利用に限定されず、光と電子の相互作用に基づいて動作する光電子デバイスに適用でき、受光シート、太陽電池パネル等にも適用可能である。

【符号の説明】

【0086】

20

10、10 A ~ 10 D、30 A ~ 30 C 量子ドットシート

15、15 1、15 2、15 3、35 1、35 2、35 3 量子ドット

21、31 無機誘電体層

12、14、14 - 1 ~ 14 - n 誘電体薄膜

15 - 1、15 - 2、15 - 3、35 R、35 G、35 B 量子ドットグループ

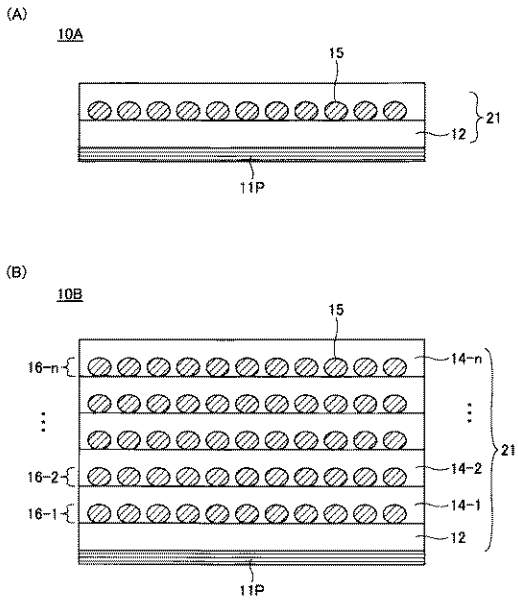
16 - 1 ~ 16 - n 量子ドット層

33 透明電極

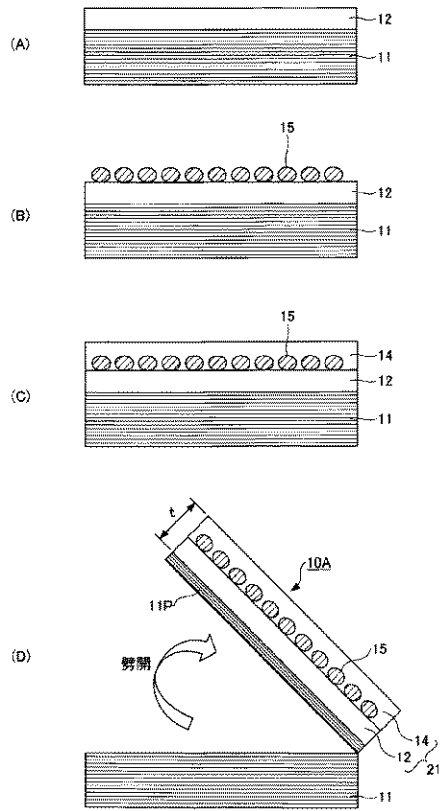
111 共通電極

300 A ~ 300 C ディ스플레이デバイス (光電子デバイス)

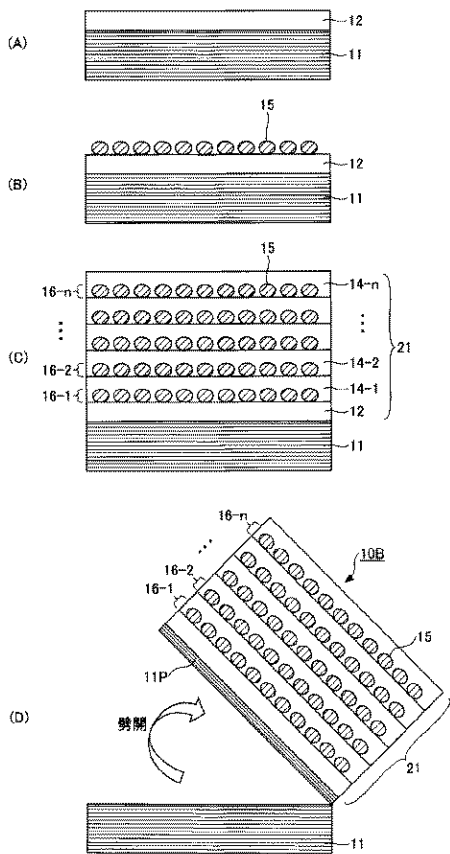
【 図 1 】



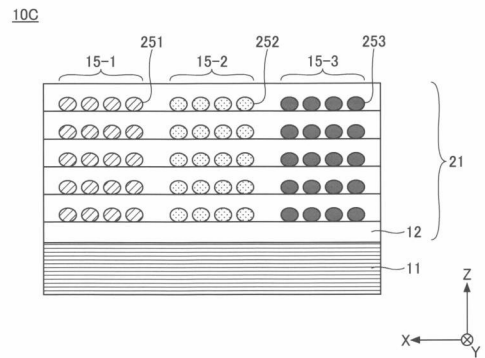
【 図 2 】



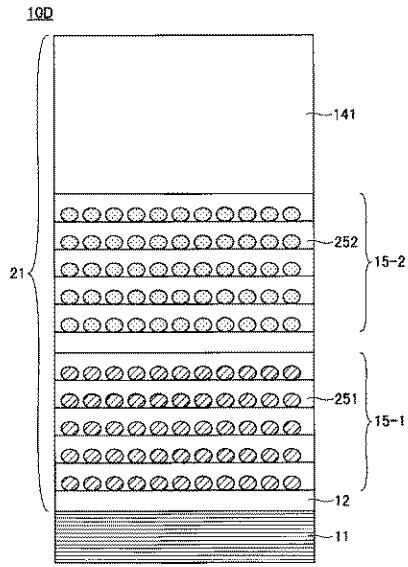
【 図 3 】



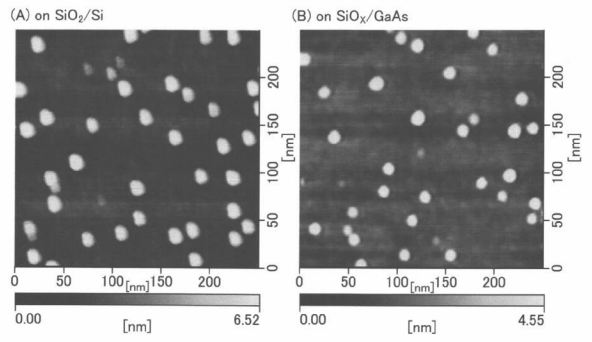
【 図 4 】



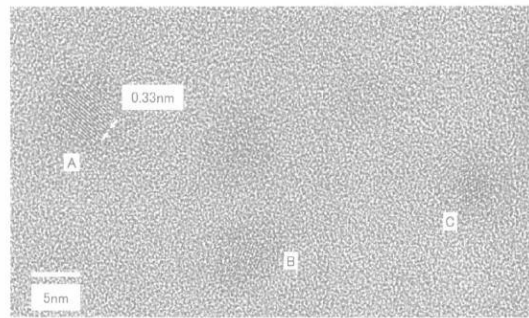
【 図 5 】



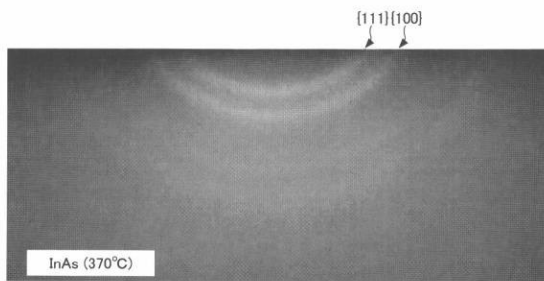
【 図 6 】



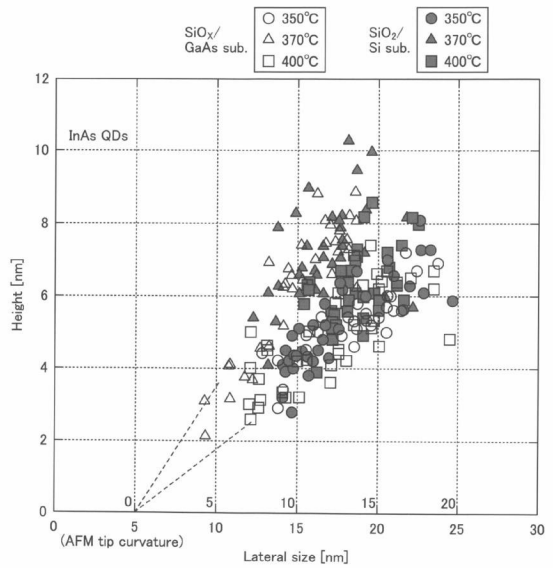
【 図 7 】



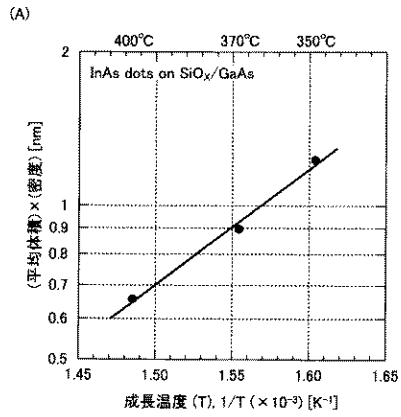
【 図 8 】



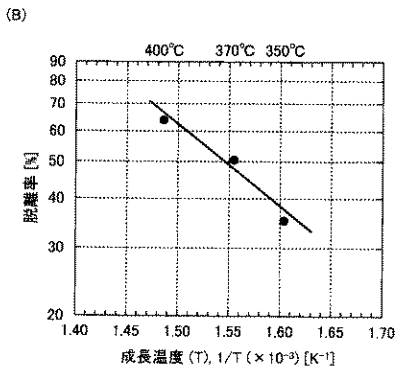
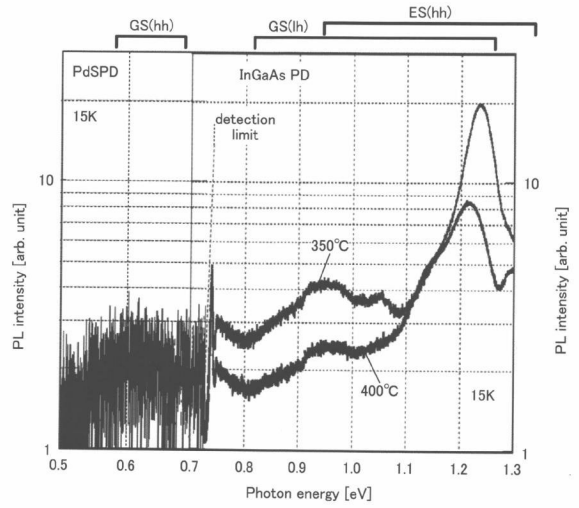
【 図 9 】



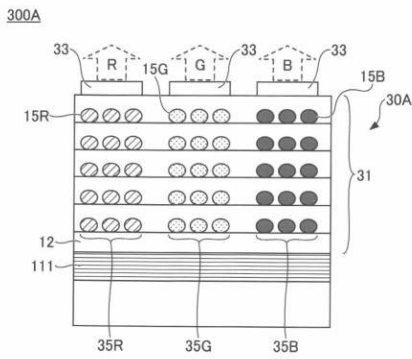
【 図 1 0 】



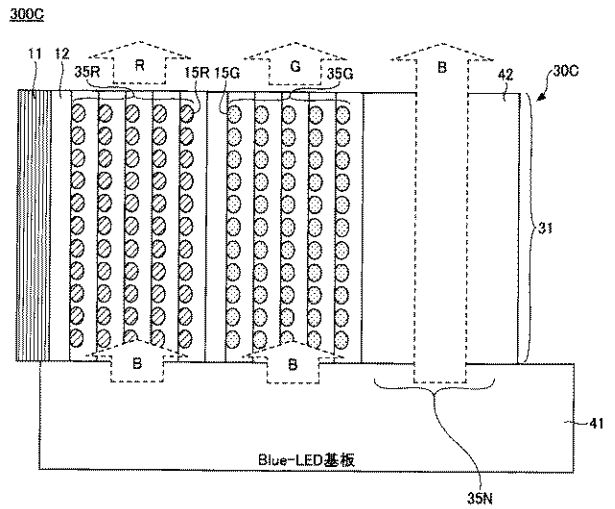
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 4 】



【 図 1 3 】

