

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/173162 A1

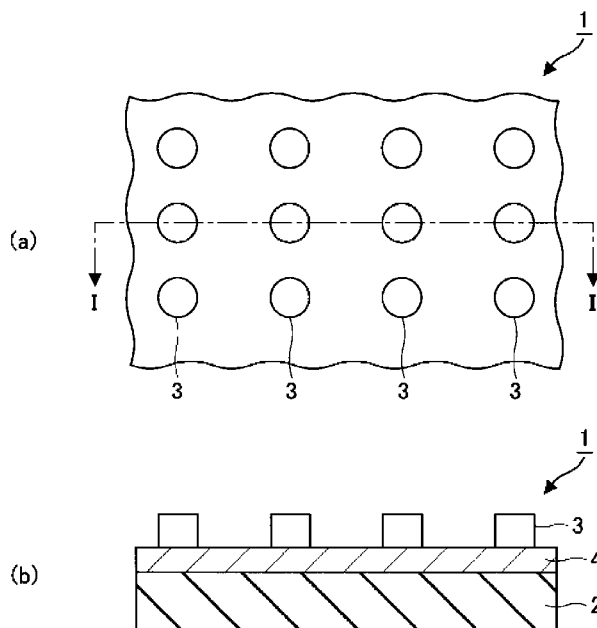
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) *B82Y 20/00* (2011.01)
H01S 5/343 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065172
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 13 日(13.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-131515 2011 年 6 月 13 日(13.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁
目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寒川 誠二
(SAMUKAWA Seiji) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台
市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北
大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA Kazuyuki); 〒
1600022 東京都新宿区新宿 2 丁目 3 - 10 新
宿御苑ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関
する申立て (規則 4.17(v))

[続葉有]

(54) Title: QUANTUM NANODOTS, TWO-DIMENSIONAL QUANTUM NANODOT ARRAY AND SEMICONDUCTOR
DEVICE USING SAME AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 量子ナノドット、二次元量子ナノドットアレイ及びこれを用いた半導体装置並びに製造方
法

[図1]



(57) Abstract: Presented are quantum nanodots, a two-di-
mensional quantum nanodot array, and a semiconductor
device using the same and a manufacturing method therefor.
Quantum nanodots (3) are comprised of semiconductors, and
the outer diameter of the quantum nanodots in the horizontal
direction is no more than twice the radius of the bore of ex-
citors in the semiconductor. A two-dimensional quantum
nanodot array (1) is configured so that the quantum nanodots
(3) are disposed uniformly in two-dimensions with the gap
between the nanodots (3) being greater than 1 nm. An inter-
mediate layer (6) that comprises a semiconductor or an insu-
lator and that fills the area between quantum nanodot arrays
(10) may also be included. Since the quantum nanodots are
highly oriented and very dense, the quantum confinement ef-
fect is high. As a result, direct transition-type luminescence
occurs in the quantum nanodots (3), which are comprised of
Si. Also, in the two-dimensional quantum nanodot array in-
cluding the intermediate layer (6), the optical properties and
transport properties can be controlled.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

量子ナノドット、二次元量子ナノドットアレイ及びこれらを用いた半導体装置並びに製造方法を提供する。量子ナノドット 3 は、半導体からなり、二次元方向の外径が半導体中の励起子のボーア半径の 2 倍以下である。二次元量子ナノドットアレイ 1 は、量子ナノドット 3 を二次元に均一に配設し、量子ナノドット 3 の間隔が 1 nm よりも大きい間隔で配設して構成される。さらに、量子ナノドットアレイ 1 の間に充填される半導体または絶縁体からなる中間層 6 を含んでもよい。量子ナノドットは高配向でかつ高密度であるので、量子閉じ込め効果が高い。このため、Si からなる量子ナノドット 3 は、直接遷移的発光が生じる。また、中間層 6 を含む二次元量子ナノドットアレイ 10 は、光学特性や輸送特性を制御することができる。

明 細 書

発明の名称：

量子ナノドット、二次元量子ナノドットアレイ及びこれを用いた半導体装置並びに製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、量子ナノドット、二次元量子ナノドットアレイ及びこれらを用いた半導体装置並びに製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、約10 nm以下の均一性が高い量子ナノドットと、この量子ナノドットを二次元に配設した高密度の二次元量子ナノドットアレイと、この二次元量子ナノドットアレイの量子ナノドットの間に半導体又は絶縁物からなる中間層が充填され、光吸収特性及びキャリアの輸送特性を制御できる二次元量子ナノドットアレイと、さらには、これを用いた半導体装置並びに製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の微細加工における最小加工寸法は22 nmの露光が実用化されている。さらに、10 nm程度までの加工には、電子ビームや収束イオンビーム（FIB）が用いられている。電子ビームやFIBを用いた加工では、10 nm以下の加工は困難とされている。このような加工方法は上から削って小さくする手法であり、所謂トップダウンの技術と呼ばれている。

[0003] 半導体中の励起子（エキシトン）のボーア半径に相当する材料、即ちナノ材料は、キャリアの三次元量子閉じ込めによる量子ドットとして振る舞い、さらに量子寸法効果を示す。量子寸法効果は、量子ドットの寸法を変えることによってバンドギャップのエネルギー（ E_g ）を制御できる。複数の量子ドット中ではミニバンドが生起する。このミニバンドは、閉じ込められるエネルギー準位に密接に結びついている。量子ドットの応用を考えた場合、nmのオーダーに加工された量子ドットは、タンデム型のSiからなる太陽電池の新規な吸収層として大きな可能性を有している（非特許文献1～4参照）。

[0004] 複数の量子ドットの間配置される層は、中間層と呼ばれている。この中間層の材料として、SiCが有望である。このSiCからなる中間層とSi量子ドットからなる太陽電池ではミニバンドを形成し易くなる。本発明者等は、SiやGaAsからなる量子ドットを、金属を含むタンパク質であるフェリチンを用いて製作し、約12nmの量子ドットを作製している（非特許文献5、6参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-290026号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：G. Conibeer, Thin Solid Films 511, (2009), p. 654

非特許文献2：Y. Okada, R. Oshima and A. Takata, J. Appl. Phys., 106, (2009), p. 024306

非特許文献3：R. B. Laghumavarapu, M. El-Emawy, N. Nuntawong, A. Moscho, L. F. Lester, and D. L. Huffaker, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), p. 243115

非特許文献4：R. P. Raffaele, S. L. Castro, A. F. Hepp, and S. G. Bailey, Prog. Photovolt., Res. Appl., 10, (2002), p. 433

非特許文献5：C. H. Huang, X. Y. Wang, M. Igarashi, A. Murayama, Y. Okada, I. Yamashita and S. Samukawa, Nanotechnology, 22, (2011), p. 105301

非特許文献6：M. Igarashi et al., "Direct fabrication of uniform and high density of sub-10nm etching mask using ferritin molecules on Si and GaAs surface for actual quantum-dot superlattice.", Appl. Phys. Express., 4, (2011), p. 015202

非特許文献7：江崎玲於奈監修、榊裕之編「超格子ヘテロ構造デバイス」、株式会社工業調査会、1988年9月10日発行、p. 72参照。

非特許文献8：W. Xiaoming, L. V. Dao, P. Hannaford, J. Phys. D: Appl.

Phys.40 (2007), p. 3573

非特許文献9: W. de Boer, H. Zhang, and T. Gregorkiewicz, Mater. Sci. Eng., B190 (2009), p. 159

非特許文献10: K. Kusova, O. Cibulka, K. Dohnalova, I. Pelant, J. Valent, A. Fucikova, K. Zidek, J. Lang, J. Englich, P. Matejka, P. Stepanek, and S. Bakardjieva, ACS Nano 4 (2010), p. 4495

非特許文献11: T. Yoshikawa et al., "Dry etching and consequent burring regrowth of nanosize quantum wells stripes using an in situ ultrahigh vacuum multichamber system", J. Vac. Sci. Technol., B 16, (1998), pp. 1-8

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、リソグラフィーを伴うプラズマプロセス、そしてアニーリングを伴うスパッタリング技術のような従来技術では、nmオーダー、特に10nmよりも寸法の小さい量子ドットを作製するのは困難である。さらに、Siと化合物半導体のような異なる量子ドット材料と量子ナノドットを応用した半導体装置には、柔軟なプロセスが要求されるが未だに実現されていない。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑み、従来の方法では困難であった約10nm以下の寸法を有する量子ナノドット、二次元量子ナノドットアレイ及びこれを用いた半導体装置並びに製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、二次元方向の寸法が数nmの直径を有する金属を内包したタンパク質の単分子層を用い、さらに、量子ナノドットとなる半導体等に欠陥を生じないようにすることで、Siの量子ナノドットを形成し、量子ナノドットの直径、厚さ等の量子閉じ込め効果の制御を行い、光吸収特性、発光を制御し、Siの量子ナノドットから直接遷移的な発光及び発光波長の制御ができることを世界に先駆けて観測し、本発明に到達した。

[0010] 上記第1の目的を達成するため、本発明の量子ナノドットは、半導体からなり、二次元方向の外径が該半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下である。

上記構成において、好ましくは、半導体はSiであり、二次元方向の外径が10nm以下である。

本発明の量子ナノドットは、発光を生じ得る。本発明の量子ナノドットは、好ましくは、400nmで励起されるフォトルミネッセンス特性において、665nmの発光ピークの半値幅が約0.2eVである。

量子ナノドットは、好ましくは、厚さと二次元方向の寸法とを変えることで量子閉じ込め効果を制御できる。

量子ナノドットの面密度は、好ましくは、 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ から $5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ である。

[0011] 上記第2の目的を達成するため、本発明の二次元量子ナノドットアレイは、量子ナノドットが半導体からなり、二次元方向の外径が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下であって、この量子ナノドットが、二次元に均一に多数配設され、量子ナノドット間の間隔が1nm～10nmで配設される。

上記構成において、好ましくは、半導体はSiであり、二次元方向の外径が10nm以下である。

量子ナノドットは、好ましくは発光が生じる。量子ナノドットは、好ましくは、400nmで励起されるフォトルミネッセンス特性において、665nmの発光ピークの半値幅が約0.2eVである。

量子ナノドットの面密度は、好ましくは、 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ から $5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ である。

さらに、好ましくは、二次元量子ナノドットアレイの間に半導体または絶縁体からなる中間層が充填される。

好ましくは、隣接する量子ナノドット間の距離によって二次元量子ナノドットアレイの輸送特性が制御される。

好ましくは、隣接する量子ナノドット間の距離によって二次元量子ナノド

ットアレイの光学吸収特性及びキャリア輸送特性が制御される。

中間層は、好ましくは、量子ナノドットよりもバンドギャップの大きい半導体又は絶縁体からなる。中間層は、好ましくは、 SiO_2 、 Si_3O_4 、 SiC の何れかである。

好ましくは、中間層と、隣接する量子ナノドット間の距離と、によって二次元量子ナノドットアレイの輸送特性が制御される。

二次元量子ナノドットアレイの光学吸収特性は、中間層と、隣接する量子ナノドット間の距離とによって制御され得る。

[0012] 上記第3の目的を達成するため、本発明の半導体装置は、上記の何れかに記載された二次元量子ナノドットアレイを含む。

上記構成において、半導体装置は、好ましくは太陽電池である。太陽電池は、好ましくは、少なくとも二次元量子ナノドットアレイからなり、バンドギャップエネルギーの異なる層を2層以上備えている。また、同じバンドギャップの二次元量子ナノドットアレイを複数積層して用いてもよい。

半導体装置は、好ましくは半導体レーザであり、半導体レーザの活性層が二次元量子ナノドットアレイからなる。

[0013] 上記第4の目的を達成するため、本発明の二次元量子ナノドットアレイの製造方法は、二次元方向の外径が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下である金属を内包したタンパク質を、量子ナノドットとなる半導体層上に二次元方向に形成し、タンパク質をエッチングし、エッチングにより露出した金属を含む化合物をマスクとして半導体層をエッチングして、半導体層からなる二次元配置された量子ナノドットを形成し、金属を含む化合物をエッチングする。

上記構成において、金属を内包したタンパク質は、好ましくは、リステリアフェリチンである。

半導体層を、好ましくは、中性粒子を用いて堆積する。半導体層を、好ましくは、中性粒子を用いてエッチングする。

好ましくは、金属を含む化合物をエッチングした後に形成された二次元量

子ナノドット上に、中間層となる層を堆積する。

発明の効果

[0014] 本発明の量子ナノドットは、二次元方向の寸法が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下であり、高配向でかつ高密度であるので、量子閉じ込め効果が高い。このため、Siからなる量子ナノドットは、直接遷移的発光が生じる。

[0015] 本発明の二次元量子ナノドットアレイは、二次元方向の寸法が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下であり、高配向でかつ高密度であるので、量子閉じ込め効果、光吸収特性及び輸送特性が良好である。

[0016] 本発明の量子ナノドット及び二次元量子ナノドットアレイを用いた半導体装置では、量子閉じ込め効果により効率の良い半導体装置が得られる。

[0017] 本発明の二次元量子ナノドットアレイの製造方法によれば、金属を内包したタンパク質をテンプレートとして、約10nmよりも小さい二次元量子ナノドットアレイを高配向でかつ高密度に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に従う二次元配置された量子ナノドットアレイの構成を示す図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のI-I線に沿った断面図である。

[図2]図1の量子ナノドットの拡大断面図である。

[図3]量子ナノドットの寸法を示す図である。

[図4]直接遷移と間接遷移を説明するエネルギー帯構造である。

[図5]二次元配置された量子ナノドットアレイの別の構成を示す図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のII-II線に沿った断面図である。

[図6]図5の二次元配置された量子ナノドットアレイのバンド図である。

[図7]量子ナノドットをSiとし、種々の中間層を用いたバンド図の具体例であって、中間層が、(a)SiO₂、(b)Si₃O₄、(c)SiCの場合を示す。

[図8](a)は中間層を有している二次元量子ナノドットアレイ構造の断面を示し、(b)はその輸送特性を説明するための模式的なIV特性を示してい

る。

[図9]中間層を有している二次元量子ナノドットアレイ構造の光の吸収特性を説明する図である。

[図10]本発明の中間層を有している二次元量子ナノドットアレイを用いた太陽電池の断面構造を示す斜視図である。

[図11]本発明の中間層を有している二次元量子ナノドットアレイを用いた半導体レーザダイオードの構造を示す断面図である。

[図12] (a) ~ (h) は二次元量子ナノドットアレイの製造方法を順次示す図である。

[図13]中性粒子を用いた堆積装置の構成を示す模式図である。

[図14]図12に示す製造方法で作製した中間層を有する二次元量子ナノドットアレイの走査型電子顕微鏡像の図で、(a)は表面、(b)は断面を示している。

[図15]従来のフェリチンを用いて作製した中間層を有する二次元量子ナノドットアレイの表面の走査型電子顕微鏡像の図である。

[図16]時間分解フォトルミネッセンス法の測定結果を示す図であり、(a)はPLスペクトル、(b)は(a)のPLスペクトルの減衰特性であり、(c)はPLスペクトルの拡大図である。

[図17]時間分解フォトルミネッセンス法の減衰特性を示す図であり、(a)は実施例の高密度の量子ナノドット、(b)は比較例を示している。

[図18]PLスペクトルのピーク波長の光子エネルギーに対するSi量子ナノドットの厚さ依存性を示すグラフである。

[図19]バンドギャップに対する量子ナノドットの直径依存性を示すグラフである。

[図20]バンドギャップに対する量子ナノドットの厚さ依存性を示すグラフである。

[図21]中間層を有する二次元量子ナノドットアレイのIV特性を示す図であり、(a)は実施例の量子ナノドットの間隔が12nmの場合、(b)は比

較例の量子ナノドットの間隔が30nm以上の場合を示している。

[図22]紫外－可視－近赤外の分光測定から計測した吸収係数の測定結果を示すグラフであり、(a)は5nmの厚さのSiC膜、(b)は実施例のSiC膜からなる中間層を有する二次元Si量子ナノドットアレイ、(c)は実施例のSiO₂膜からなる中間層を有する二次元Si量子ナノドットアレイの場合を示している。

[図23]Taucプロットを示すグラフであり、(a)は5nmの厚さのSiC膜、(b)は実施例のSiC膜からなる中間層を有する二次元Si量子ナノドットアレイ、(c)は実施例のSiO₂膜からなる中間層を有する二次元Si量子ナノドットアレイの場合を示している。

[図24]二次元配置された量子ナノドットアレイの吸収係数の測定結果を比較するグラフであり、(a)は実施例、(b)は比較例である。

[図25](a)～(g)は、GaAsからなる二次元量子ナノドットアレイの製造方法を順次に示す図である。

[図26]NBエッチングと従来のプラズマエッチングを行った後のGaAsのPLスペクトルである。

[図27]GaAsに形成したNB酸化膜上に二次元配置されたりステリアフェリチン表面の走査型電子顕微鏡像である。

[図28]酸素ラジカル処理後のGaAs表面をフーリエ分光分析法で測定したFTIRスペクトル図である。

[図29]GaAsをNBエッチングした後の断面を示す走査型電子顕微鏡像の図である。

[図30]二次元配置されたGaAs量子ナノドットアレイの表面における走査型電子顕微鏡像の図である。

[図31]太陽電池の構造を示す断面図であり、(a)はSi量子ナノドットを用いた場合、(b)はSiC層を単独で用いた場合の構造を示している。

[図32]製造したSi量子ナノドットを用いた太陽電池の断面の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す図である。

[図33]紫外－可視－近赤外の分光測定から計測した吸収係数の測定結果を示すグラフであり、（a）は厚さが3 nmのSiC層とSi量子ナノドットからなる膜、（b）は厚さが3 nmのSiO₂層とSi量子ナノドットからなる膜、（c）は厚さが5 nmのSiC層単独の膜の場合を示している。

[図34]中間層を有する二次元量子ナノドットにおいて、（a）はI-V特性を、（b）は電子の空間確率を示す図である。

[図35]太陽電池の光吸収係数の測定結果を示すグラフであり、（a）は厚さが2 nmのSiC層と厚さが4 nmのSi量子ナノドットを有している太陽電池、（b）は厚さが2 nmのSiC層を有している太陽電池の場合を示している。

[図36]太陽電池のI-V特性を示す図である。

[図37]太陽電池の波長と外部量子効率の関係を示す図である。

符号の説明

- [0019] 1, 10, 15 : 二次元配置された量子ナノドットアレイ
2 : 基板
3 : 量子ナノドット
4 : 絶縁層
6 : 中間層
6a : 第1の中間層
6b : 第2の中間層
7 : p層
8, 24 : n層電極
9, 25 : p層電極
10a : 活性層
11 : n層
20, 25, 28 : 太陽電池
21 : 第1の太陽電池層
22 : 第2の太陽電池層

- 23 : 第3の太陽電池層
- 26 : 保護膜
- 30 : 半導体レーザダイオード
- 31 : ポリSi
- 32 : SiO₂膜
- 33 : リステリアフェリチン
- 34 : 酸化鉄コアからなる二次元アレイ
- 34a : 酸化鉄コア
- 36 : 自然酸化膜
- 38 : GaAs酸化膜
- 40 : 中性粒子を用いた堆積装置
- 50 : 反応室
- 53 : 半導体ウェハ
- 54 : 支持台
- 55, 67 : ガス導入口
- 56 : 排気機構
- 60 : 中性粒子ビーム生成部
- 62 : プラズマ室
- 68 : コイル
- 69 : 高周波電源
- 71, 73 : 直流電源
- 70 : アノード電極
- 72 : カソード電極
- 74 : 低周波電源

発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照しながら本発明を実施形態により具体的に説明する。

図1は、本発明に従う二次元配置された量子ナノドットアレイ1の構成を示す図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のI-I線に沿った断面図

である。図2は、図1の量子ナノドット3の模式的な拡大断面図である。

図1に示すように、二次元配置された量子ナノドット（以下、二次元量子ナノドットと略する。）1は基板2上に形成されている。各量子ナノドット3は半導体からなり、量子効果が生じるような寸法を有している。半導体は、無機物又は有機物からなる材料を使用できる。無機物からなる半導体としては、Si、Geのような単元素半導体や化合物半導体、複数の化合物半導体の混晶等が挙げられる。基板2としては、基板2の表面に量子ナノドット3が形成できる基板材料を使用できる。具体的には、上記の半導体の基板2やガラスや石英ガラスからなる基板2を用いてもよい。図1、図2に示すように、半導体の基板2上に酸化膜等の絶縁膜4を形成した基板を使用してもよい。

[0021] 図2に示すように、量子ナノドット3は、二次元方向の寸法が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下の大きさを有している。量子ナノドット3は、二次元方向に対して垂直方向に厚さを有している。半導体がSiの場合、Si中の励起子のボーア半径は約5nmである。以下、明細書では、Si中の励起子のボーア半径は単にボーア半径とも呼ぶ。

[0022] 図3は、量子ナノドット3の寸法を示す図である。図3に示すように、量子ナノドット3は、xyz方向に L_x 、 L_y 、 L_z の寸法を有している。ここで、z方向は、図1に示す断面構造の厚さ方向である。

図3に示す量子ナノドット3の電子のエネルギーは、下記(1)式で表わされる（非特許文献7参照）。

[数1]

$$E(n, m, l) = (\hbar^2 / 2m^*) \left\{ \left((n\pi / L_x)^2 + (m\pi / L_y)^2 + (l\pi / L_z)^2 \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、n、m、lは量子数、 $\hbar$ はプランク定数／ 2π 、 m^* は量子ナノドット3を形成する半導体の有効質量である。

$n = m = l = 1$ の基底状態においては、電子のエネルギーは、 L_x 、 L_y 、 L_z が決まれば求まる。以下、明細書では、量子ナノドットの寸法を外径

と呼ぶ。外径は、量子ナノドットの面積形状を円で近似したときの直径である。

[0023] 量子ナノドットの間隔は、1 nmから10 nmの間隔で配設される。量子ナノドット3がSiからなる場合、二次元方向の直径が6 nmから10 nmで、発光させることができる。量子ナノドット3の発光は、欠陥由来、オージェ効果由来、直接遷移型由来の3種類があるが、本発明では、後述するように直接遷移型及びオージェ効果型が考えられる。直接遷移型、つまり直接遷移的な発光とは、直接遷移に近づいた遷移である。図4は、直接遷移と間接遷移を説明するエネルギー帯構造である。図4に示すように、直接遷移はk空間において垂直遷移する。一方、間接遷移の場合には、水平遷移が含まれるので発光に際しては必要のないエネルギーである熱や音にも変化、つまり格子振動が関与するので効率的に発光しない。

[0024] 量子ナノドット3がSiからなる場合には、量子ナノドット3の面密度は、 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \sim 5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ とすることができる。面密度は、上記した量子ナノドットの間隔を1 nm～10 nmの範囲で変化させて調整できる。このような量子ナノドットをSiで形成すると、例えば、400 nmで励起されるフォトルミネッセンス特性において、665 nmの発光ピークの半値幅が約0.2 eVである。

[0025] 図5は、二次元配置された量子ナノドットアレイの別の技術構成を示す図で、(a)は平面図、(b)は(a)のII-II線に沿った断面図である。

図5に示す二次元量子ナノドットアレイ10が、図1の二次元量子ナノドットアレイ1と異なるのは、各量子ナノドット3の間に中間層6が配設されている点にある。中間層6は半導体又は絶縁体からなる。中間層6は、量子ナノドット3よりもバンドギャップの大きい半導体又は絶縁体としてもよい。中間層6は、例えば、 SiO_2 、 Si_3O_4 、SiCの何れかとしてもよい。

[0026] 図5に示す二次元配置された量子ナノドットアレイ10は、さらに量子ナノドット3からなる層が多層に形成されていてもよい。

[0027] 中間層6と隣接する量子ナノドット3間の距離とによって二次元量子ナノ

ドットアレイ 10 の光学吸収特性や輸送特性が制御される。

[0028] 図 6 は、図 5 の二次元量子ナノドットアレイ 10 のバンド図である。図 6 は、二次元量子ナノドットアレイ 10 の量子ナノドット 3 からなる層が多層に形成されたときのバンド図である。図 6 では、中間層 6 のバンドギャップが量子ナノドット 3 のバンドギャップよりも大きい場合を示しており、量子ナノドット 3 のバンドギャップは E_{g1} 、中間層 6 のバンドギャップは E_{g2} である。

[0029] 図 7 は、量子ナノドット 3 を Si とし、種々の中間層 6 を用いたバンド図の具体例で、中間層 6 が、それぞれ (a) SiO_2 、(b) Si_3O_4 、(c) SiC の場合を示す。

図 7 は、中間層 6 のバンドギャップが量子ナノドット 3 のバンドギャップよりも大きい場合を示しており、量子ナノドット 3 のバンドギャップは E_{g1} 、中間層 6 のバンドギャップは E_{g2} である。図 7 に示すように、Si のバンドギャップが 1.1 eV であるのに対して、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 のバンドギャップは、それぞれ 2.5 eV、5.3 eV、9 eV である。

[0030] 中間層 6 を有している二次元量子ナノドットアレイ 10 は、所謂超格子構造となっている。本明細書では、中間層 6 を有している二次元量子ナノドットアレイ 15 を、超格子量子ナノドット層とも呼ぶ。

[0031] 図 8 は、中間層 6 を有している二次元量子ナノドットアレイ構造 15 の輸送特性を説明する図であり、(a) は構造を、(b) は (a) の模式的な I-V 特性を示している。

図 8 (a) の二次元配置された量子ナノドットアレイ構造 15 はダイオードとなっており、中間層 6 を有している二次元量子ナノドットアレイ 10 が、n 型の基板 2 上に形成され、さらに中間層 6 上には、p 層 7 が形成された構造を示している。量子ナノドットアレイ 10 が Si からなる場合、n 型の基板 2 及び p 層 7 は、同様に Si で形成することができる。

図 8 (b) は、上記ダイオード構造 15 においては、隣接する量子ナノドット 3 間の間隔 S、即ち隣接する量子ナノドット 3 の間に挿入される中間層

6の幅によって、I-V特性は変化することを示している。間隔Sを短くすると電流が流れ易くなる、つまり輸送特性が向上する。間隔Sをnmオーダーにすることで、直接トンネル注入により、さらに輸送特性が向上する。輸送特性は、中間層6の材料によっても変えることができる。Siからなる量子ナノドット3とSiCからなる中間層6とを有している二次元量子ナノドットアレイ10では、中間層6がSiO₂の場合と比較して電気導性が高く、輸送特性が向上する。

[0032] 以上のように、二次元配置された量子ナノドットアレイ10においては、中間層6と隣接する量子ナノドット3間の距離及び中間層6を形成する材料のバンドギャップとの組み合わせによって二次元量子ナノドットアレイ10の輸送特性が制御される。キャリアの輸送特性の改善は量子ドット同士の波動関数の重なり方に依存する。つまり、量子ナノドット間の距離を短くし、且つ、バンドギャップが小さい中間層6を用いると量子ナノドット3同士の波動関数が重なり、ミニバンドを形成する。その結果、量子ナノドット3で形成されたキャリアのトンネル移動が促進されてキャリア輸送特性が促進される。量子ナノドットの間隔が短くなると、単一電子トンネル効果が生じ、つまり、クーロンブロケードが生じ、このための電圧も低くなる。

[0033] 図9は、中間層6を有している二次元量子ナノドットアレイ10の光の吸収特性を説明する図である。図9に示すように、中間層6を有している二次元量子ナノドットアレイ10においては、例えば中間層6の材料をSiO₂からSiCとすることによって、光の吸収特性を増加させることができる。量子ナノドット3の間の領域、つまり中間層6、又はインターレイヤーを、SiO₂、Si₃O₄、SiCなどを用いることで、光吸収及びキャリアの輸送特性を制御できる。

[0034] 次に、本発明の中間層6を有している二次元配置の量子ナノドットアレイ10を用いた半導体装置について説明する。

(太陽電池)

図10は、本発明の中間層6を有している量子ナノドットアレイ10を二

次元配置することで形成した太陽電池 20 の構造を示す斜視図である。

図 10 に示すように、太陽電池 20 は、Si からなる第 1 の太陽電池層 21 と、第 1 の太陽電池層 21 上に形成される第 2 の太陽電池層 22 と、第 2 の太陽電池層 22 上に形成される第 3 の太陽電池層 23 と、さらに、第 1 の太陽電池層 21 に形成される p 層電極 24 と、第 3 の太陽電池層 23 の最上層となる n 層 23c に形成される n 層電極 25 とから構成されている。

[0035] 第 1 の太陽電池層 21 は、Si からなる p 層 21a と i 層 21b と n 層 21c とが順に積層された所謂、pin ダイオードであり、バンドギャップ (E_g) は、1.1 eV であり、波長が約 1100 nm に応答する。

[0036] 第 2 の太陽電池層 22 は、n 層 21c 上に形成される p 層 22a と、p 層 22a 上に形成される第 1 の超格子量子ナノドット層 22b と、第 1 の超格子量子ナノドット層 22b 上に形成される n 層 22c とから構成されている。第 2 の太陽電池層 22 の構成は、第 1 の太陽電池層 21 の i 層 21b を、i 層 21b とは異なるバンドギャップを有している第 1 の超格子量子ナノドット層 22b としたものである。第 1 の超格子量子ナノドット層 22b における量子ナノドット 3 のバンドギャップ (E_g) は、1.5 eV であり、波長が約 800 nm に応答する。量子ナノドット 3 のバンドギャップ (E_g) は、上述したように、量子ナノドット 3 の大きさを調整することによって制御することができる。第 1 の超格子量子ナノドット層 22b は、図 5 に示す量子ナノドット 3 と中間層 6 とからなる単層構造の二次元量子ナノドットアレイから構成される。第 1 の超格子量子ナノドット層 22b は、同じバンドギャップの二次元量子ナノドットアレイを複数積層して用いてもよい。つまり、単層構造の二次元量子ナノドットアレイを複数、例えば 5 層～10 層積層した構造としてもよい。

[0037] 第 3 の太陽電池層 23 の構成も、第 2 の太陽電池層 22 の構成と同様である。第 3 の太陽電池層 23 は、第 2 の太陽電池層 22 の n 層 22c 上に形成される p 層 23a と、p 層 23a 上に形成される第 2 の超格子量子ナノドット層 23b と、第 2 の超格子量子ナノドット層 23b 上に形成される n 層 2

3 c とから構成されている。第2の超格子量子ナノドット層2 3 bにおける量子ナノドット3のバンドギャップ (E_g) は、第1の超格子量子ナノドット層2 2 bとは異なり、2 e Vであり、波長約6 0 0 n mに応答する。量子ナノドット3のバンドギャップ (E_g) は、上述したように、量子ナノドット3の大きさを調整することによって制御することができる。第2の超格子量子ナノドット層2 3 bは、図5に示す量子ナノドット3と中間層6とからなる単層構造の二次元量子ナノドットアレイから構成される。第2の超格子量子ナノドット層2 3 bは、同じバンドギャップの二次元量子ナノドットアレイを複数積層して用いてもよい。つまり、単層構造の二次元量子ナノドットアレイを複数、例えば5層～1 0層積層した構造としてもよい。

[0038] 第3の太陽電池層2 3の最上層に形成されるn層電極2 5上には、さらに保護膜2 6で被覆されてもよい。保護膜2 6は、光透過性の材料がよい。保護膜2 6としては、インジウムと錫とからなる酸化物 (Indium Tin Oxide、以下ITOと呼ぶ。) のような透明電極が使用できる。

[0039] 以上説明した太陽電池2 0は、p-i-n型の第1の太陽電池層2 1と、第2の太陽電池層2 2と、第3の太陽電池層2 3とが直列接続された所謂、タンデム型の太陽電池構造を有している。これらの各層2 1, 2 2, 2 3は、それぞれの波長が、約1 1 0 0 n m、約8 0 0 n m、約6 0 0 n mに相当しているので、太陽光の赤外領域と可視光領域で電子、正孔が効率良く形成される。

[0040] 第1及び第2の超格子量子ナノドット層の中間層6は、太陽光の照射で生成される電子、正孔が効率良く電極に輸送されるようにする。このため、中間層6は例えばSiCとして、量子ナノドット3間の間隔をトンネル注入が生起し易いようなnmオーダーの間隔とすればよい。この間隔は例えば2 nm～6 nm、望ましくは3 nm以下である。

[0041] (半導体レーザ)

図1 1は、本発明の二次元配置された量子ナノドットアレイ1 0を用いた半導体レーザダイオード3 0の構造を示す断面図である。量子ナノドット3

の間には中間層 6 が充填されている。

図 1 1 に示すように、中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 1 0 を用いた半導体レーザダイオード 3 0 は、基板 2 上に形成される n 層 1 1 と、n 層 1 1 上に形成される二次元配置された量子ナノドットアレイ 1 0 a からなる活性層と、二次元配置された量子ナノドットアレイ 1 0 上に形成される p 層 7 と、が順に積層された層を含んで構成されている。基板 2 側には n 層電極 8 が、p 層 7 上には p 層電極 9 が形成されている。

[0042] 上記の半導体レーザダイオード 3 0 では、中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 1 0 が、活性層 1 0 a として動作する。活性層 1 0 a では、量子ナノドット 3 を GaAs とし、中間層 6 を AlGaAs とすることができる。量子ドットレーザの場合には、高い発光強度を必要とするので、活性層 1 0 a はミニバンドが形成されないような量子ナノドット 3 の間隔とする。このため、活性層 1 0 a 内にミニバンドが実現されないように、量子ナノドット 3 の間隔は、好ましくは 6 ~ 10 nm である。

[0043] さらに、キャリアと光の閉じ込めを効率良く行うために、n 層 1 1 と活性層 1 0 a との間に n 型のクラッド層、p 層 7 と活性層 1 0 a との間に p 型のクラッド層を、それぞれ設けてもよい。n 型及び p 型のクラッド層は、n 層 1 1 及び p 層 7 よりもバンドギャップの大きい材料とする。

[0044] (製造方法)

次に、本発明の二次元配置された量子ナノドットアレイ 1、1 0 の製造方法について説明する。

図 1 2 は、二次元量子ナノドットアレイ 1、1 0 の製造方法を工程順に示す図である。以下、(a) ~ (h) に分けて説明する。

(a) 基板 2 上に半導体層 3 1 を形成する。以下の説明では、半導体層 3 1 をポリ Si 層として説明する。

(b) 本発明者が開発した中性粒子を用いた装置 (特許文献 1 参照) によって、ポリ Si 層 3 1 上に 3 nm の表面酸化膜 (SiO₂) 3 2 を堆積する。以下、中性粒子を用いた装置で堆積した膜を NB (Neutral Bea

m) 膜とも呼ぶ。中性粒子を用いた装置ではエッチングも可能であり、このエッチングをNBエッチングと呼ぶ。

[0045] (c) SiO_2 32 上に金属を内包したタンパク質 33 を二次元に堆積する。量子ナノドット 3 の寸法はタンパク質に内包される金属の寸法で決まるので、10 nm 以下の量子ナノドット 3 が得られるような金属を内包したタンパク質を使用する。金属を内包したタンパク質は、例えば、リステリアフェリチン 33 である。

ここで、リステリアフェリチン 33 は、たんぱく質と金属とからなる複合体であり、バイオコンジュゲートとも呼ばれている。生体内では酸化鉄 (Fe_2O_3) コアがポルフィリンという環状の化合物の中心に結合しているヘム基を含む、たんぱく質 4 分子からできているのがヘモグロビンである。リステリアフェリチンは大腸菌の中で培養して得られる。酸化鉄 (Fe_2O_3) コアは、単に鉄コアとも呼ばれている。

[0046] (d) 次に、リステリアフェリチン 33 のシェルを酸素雰囲気中でアニールして除去する。 SiO_2 上には、酸化鉄コアからなる二次元アレイ 34 が堆積した状態となる。これらの酸化鉄コアからなる二次元アレイ 34 が次の工程のエッチング用マスクとなる。

[0047] (e) エッチングを、 NF_3 ガス／水素ラジカル処理で行い、表面の SiO_2 32 を除去し、ポリ Si 31 を NB エッチングで除去する。この工程では、酸化鉄コア 34 a をマスクとして NF_3 ガス／水素ラジカル処理で SiO_2 32 を等方性エッチングするため、エッチング時間を変化させると、酸化鉄コア 34 a の下部にある SiO_2 32 の寸法を変化させることができる。この NF_3 ガス／水素ラジカル処理の後で、さらに、酸化鉄コア 34 a と SiO_2 32 をマスクにして異方性（垂直）の NB エッチングを行ってもよい。この工程で、マスクの形状が Si 量子ナノドットとして転写される。異方性エッチングは、塩素を用いた中性粒子ビーム (NB) により行うことができる。異方性エッチングでは、シリコン酸化膜のエッチング速度は遅いが、さらにエッチングされる。これにより、量子ナノドット 3 の寸法は SiO_2 32 の寸法によ

り決めることができる。このようにして、量子ナノドット3の寸法制御が可能になる。上記の説明では、量子ナノドットに用いる半導体をSiとして説明したが、GaAsのような化合物半導体にも適用できる。

[0048] (f) 最後に、酸化鉄コア34aをHClのウェットエッチングで除去する。ここまでの工程で、二次元配置された量子ナノドットアレイ1を作製することができる。

[0049] 次に、本発明の中間層6を有し二次元に配置された量子ナノドットアレイ10の製造方法について図12(g)～(h)を参照して説明する。

上記した二次元量子ナノドットアレイ1における、(a)～(f)の工程の後で次の工程を行う。中間層6の材料はSiCとして説明する。

(g) 表面SiO₂層をNF₃処理等で除去する。量子ナノドット3よりも厚いSiCを、スパッタリング等でSiの量子ドット上に堆積する。

上記工程によって、図12(h)に示すように、各量子ナノドット3の隙間に中間層6を形成し、中間層6を有する二次元量子ナノドットアレイ10を製造することができる。

下記に示す実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例

[0050] 従来のフェリチンをリステリアフェリチン33に代えて、直径が10μm未満の均一な量子ナノドット3をSiによって製作した。結晶性を向上させるために、中性ビームエッチングを用いた。製造方法を以下に説明する。以下に説明する工程は、図12に対応している。リステリアフェリチンは、大腸菌の中で培養し、余分な塩基を除去したものを使用した。

(a) 酸化膜付きSi基板2又は石英基板に6nmのアモルファスSi₃1を、電子ビーム蒸着法によって6nm堆積した。次に、窒素雰囲気中でアニールしてポリSi₃1とした。

(b) 中性粒子を用いた装置40(特許文献1参照)によって、ポリSi₃1上に厚さが3nmの表面酸化膜32(SiO₂)を堆積した。

[0051] ここで、中性粒子を用いた堆積やエッチングができる装置について説明す

る。

図 13 は、中性粒子を用いた堆積装置 40 の構成を示す図である。この中性粒子を用いた堆積装置 40 は、反応室 50 の例えば上部に、中性粒子ビーム生成部 60 が設けられている。

[0052] 反応室 50 内には、処理対象の半導体ウェハ 53 が載置される支持台 54 が設けられている。支持台 54 は温度制御装置（図示省略）を有し、半導体ウェハ 53 は所定の温度に制御される。反応室 50 は、ガス導入口 55 と、排気機構 56 を有している。反応室 50 内は、排気機構 56 により所定の圧力に保持され、原料ガスは、ガス導入口 55 から支持台 54 上の半導体ウェハ 53 上に導かれる。原料ガスとしてエッチング用のガスを用いれば、中性粒子を用いた堆積装置 40 は、エッチング装置となる。

[0053] 中性粒子ビーム生成部 60 は、例えば石英製のプラズマ室 62 を有している。プラズマ室 62 の上部には、ガス導入口 67 が設けられ、このガス導入口 67 から反応に使用するガスがプラズマ室 62 内に導入される。プラズマ室 62 の周囲にはコイル 68 が巻回されている。このコイル 68 の一端は接地され、他端は高周波電源 69 に接続されている。プラズマ室 62 の内部の上部には、上部電極としてのアノード電極 70 が設けられている。このアノード電極 70 は、直流電源 71 及び高周波電源 69 に接続されている。プラズマ室 62 の下部で反応室 50 との境界部には、下部電極としてのカソード電極 72 が設けられている。このカソード電極 72 は、スイッチ SW を介してバイアス用の直流電源 73 に接続されている。直流電源 73 は可変電源であり、この直流電源 73 により、アノード電極 70 とカソード電極 72 との間の電界が変化可能とされている。直流電源 73 は、スイッチ SW を介してバイアス用の低周波電源 74 に接続されてもよい。

[0054] カソード電極 72 は、例えばカーボン製であり、複数の開口部 72a を有している。この開口部 72a は、アスペクト比（カソード電極 72 の厚みと開口部 72a の直径との比）が例えば 10 以上、20 以下の範囲に設定され、且つ、開口率（カソード電極 72 の表面積に対する複数の開口部 72a に

よる開口面積の比) が例えば 50%以下、30%以上の範囲に設定されている。

[0055] カソード電極 72 は、正の荷電粒子を中性化して通過させ、且つプラズマから発生される電子や UV 光あるいはフォトンを遮断している。

[0056] さらに、反応室 50 内のガスがプラズマ室 62 内に流入することを防止するため、反応室 50 とプラズマ室 62 の圧力差を設けている。具体的には、反応室 50 の圧力は、例えば 100 mm Torr 以上に設定され、プラズマ室 62 内の圧力は、例えば 1 Torr 以上に設定される。

[0057] (c) 次に、再び図 12 を参照すると、(c) に示すように、 SiO_2 32 上にリステリアフェリチン 33 の二次元アレイを堆積した。

(d) リステリアフェリチン 33 のシェルを酸素雰囲気中でアニールして除去した。 SiO_2 上には、酸化鉄コア 34 a からなる二次元アレイ 34 が堆積した状態となる。これらの酸化鉄コア 34 a からなる二次元アレイ 34 が次の工程のエッチング用マスクとなる。

(e) 酸化鉄コア 34 a をマスクとして、最初に、表面側の SiO_2 32 を NF_3 ガス／水素ラジカル処理エッチングを行い、表面側の SiO_2 32 を除去した。

次に、酸化鉄コア 34 a をマスクとして、ポリ Si 31 を NB エッチングで除去した。

形成された Si からなる量子ナノドットの厚さは 4 nm で、直径は 6 ~ 7 nm、量子ナノドット間の平均間隔は 12.2 nm であった。これらの量子ナノドットの寸法分布は 8.3% であった。

(f) 酸化鉄コア 34 a を HCl のウェットエッチングで除去した。

[0058] (a) ~ (f) の後に次の工程を行い、 SiC からなる中間層 6 を形成した。

(g) 表面 SiO_2 層を NF_3 処理で除去する。5 nm の厚さの SiC を、高真空のスパッタリングチャンバー内で、 Si の量子ナノドット上に堆積する。基板の温度は 550℃、 SiC のスパッタ速度は、1 nm/分であった。

[0059] 図14は、図12に示す製造方法で作製した中間層6を有する二次元配置された量子ナノドットアレイ10の走査型電子顕微鏡像の図で、(a)は表面、(b)は断面を示している。図14(a)の左下には、拡大したSEM像も挿入している。

図14(a)から明らかなように、作製した中間層6を有し二次元に配置した量子ナノドットアレイ10において、各量子ナノドット3の直径は、 6.4 nm であり、量子ナノドット3の面密度は $1.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ であり、後述するフェリチンタンパク質を用いて作製した中間層6を有する二次元配置された量子ナノドットアレイ10の約1.7倍の面密度が得られた。

[0060] 図14(b)から明らかなように、基板上の SiO_2 層32と Si 量子ナノドット3と中間層6とが形成されていることが分かる。 Si 量子ナノドット3の直径と厚さは均一で、中間層6が Si 量子ナノドット3間とそれらの上部に形成されていることが分かる。

[0061] 図15は、従来のフェリチンを用いて作製した中間層6を有する二次元配置された量子ナノドットアレイ10の表面の走査型電子顕微鏡像の図であり、量子ナノドット3の面密度は、 $7 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ であった。

[0062] 図14及び図15から、上記製造方法によって作製された、中間層6を有して二次元配置された量子ナノドットアレイ10における量子ナノドット3は、高配向でかつ高密度であることが判明した。

ここで、高配向とは、量子ナノドット3自体の大きさが揃い、かつ量子ナノドット3間の間隔、つまり、中間層6の二次元方向の間隔が同じであることを意味している。また、量子ナノドット3が高密度とは、量子ナノドット3の面密度が、 $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 以上であることを意味している。

[0063] 次に、作製した中間層6を有して二次元配置された量子ナノドットアレイ10の時間分解フォトルミネッセンス法の測定結果について説明する。

時間分解フォトルミネッセンス法の測定は、作製した上記試料を 150 K に冷却し、波長が 400 nm のレーザ光（出力 50 mW ）を照射して行った。

図16は、時間分解フォトルミネッセンス法の測定結果を示す図で、(a)はPLスペクトル、(b)は(a)のPLスペクトルの減衰特性であり、(c)はPLスペクトルの拡大図である。

図16(a)及び(c)に示すように、中間層6を有し二次元配置された量子ナノドットアレイ10からフォトルミネッセンスのスペクトル(PLスペクトルとも呼ぶ。)が得られ、中心波長は665nm(1.85eV)であった。このスペクトルの半値幅は0.2eVであった。この値は、従来のSiナノクリスタルや、熱アニールによる自己組織化又はイオン注入で作製した試料の半値幅(0.5eV)(非特許文献8、9参照)よりも著しく狭いことが判明した。さらに、単結晶からなるSiナノクリスタルのPLスペクトルの半値幅として、0.1eVが最近報告されている(非特許文献10参照)。

[0064] 図16(b)に示す中心波長が665nmのPLスペクトルの減衰特性から、この遷移時間、つまり寿命が1ns以下のps(ピコ秒)台であり、非常に早いことが分かった。

[0065] 図17は、時間分解フォトルミネッセンス法の減衰特性を示す図であり、(a)は実施例の高密度の量子ナノドット、(b)は比較例を示している。比較例は、低密度の量子ナノドットである。図17から明らかなように、低密度の量子ナノドットからの発光の寿命は実施例の場合よりも長いことが判明した。

[0066] 以上のことから、実施例で得たPLスペクトルの著しく狭い半値幅は、Siの量子ナノドット3が均一な寸法と形状から構成されており、バルクのSiのような間接遷移ではなく、直接遷移的な遷移が生じていることを示している。

[0067] (PLスペクトルに対する量子ナノドットの厚さ依存性)

図18は、PLスペクトルのピーク波長の光子エネルギーに対するSi量子ナノドット3の厚さ依存性を示すグラフである。図18の横軸はSi量子ナノドット3の厚さ(nm)で、縦軸はPLスペクトルピーク波長の光子エ

エネルギー（eV）である。

図18から明らかなように、Si量子ナノドット3の厚さが4nm、6nm、8nmの場合の光子エネルギーは、それぞれ約1.78eV、1.82eV、1.85eVであった。これから、Si量子ナノドット3の厚さを変えることによって、PLスペクトルのピーク波長を変えることができることが分かった。

[0068] 図19は、バンドギャップに対する量子ナノドット3の直径依存性を示すグラフである。図19の横軸はSiからなる量子ナノドット3の直径と自然酸化膜の厚さ（nm）で、縦軸はPLスペクトルから求めたバンドギャップエネルギー（eV）である。比較のために、従来のフェリチンを用いて作製した量子ナノドット3のデータも併せて示している。

図19から明らかなように、実施例のSi量子ナノドット3の直径が約6nmのバンドギャップは約2eVであることが分かる。

一方、比較例のSi量子ナノドットの直径が約10.5nm及び12.5nmのバンドギャップは、それぞれ約1.9eV、1.8eVであった。

これから、Si量子ナノドット3の直径を変えることによって、量子ナノドット3のバンドギャップ、つまり量子閉じ込めの状態を変化させることができる。

[0069] 図20は、バンドギャップに対する量子ナノドット3の厚さ依存性を示すグラフである。図20の横軸はSiからなる量子ナノドット3の厚さ（nm）で、縦軸はPLスペクトルから求めたバンドギャップエネルギー（eV）である。比較のために、図20で示した従来のフェリチンで作製した量子ナノドット3と、厚さが2～8nmの多結晶Siからなる量子ナノドットのデータも併せて示している。

図20から明らかなように、実施例のSi量子ナノドット3の厚さが2～6nmであり、この厚さがボーア半径（約5nm）よりも小さい場合には、厚さと直径方向に量子閉じ込め効果があることが分かる。

従来のS i 量子ナノドット3の厚さが10 nmで、この厚さがボーア半径(約5 nm)よりも大きい場合には、直径方向にのみ弱い量子閉じ込め効果があることが分かる。

一方、ポリS i の量子ナノドットの場合には、厚さ方向のみに弱い量子閉じ込め効果があることが分かった。

これから、実施例のS i 量子ナノドット3の直径のみならず厚さを変えることによって、量子ナノドット3のバンドギャップ、つまり量子閉じ込めの状態を変化させることができる。量子ナノドット3の間隔を数nm以下にすると、量子ナノドット3間の波動関数が重なってミニバンドが形成され、後述するように光吸収特性を向上させる。

[0070] 以上のことから、実施例で得たPLスペクトルの著しく狭い半値幅は、S i の量子ナノドット3が均一な寸法と形状から構成されていること、得られたS i 量子ナノドット3には欠陥がないことが分かった。さらに、時間分解フォトルミネッセンス法の減衰特性が短いことや、S i 量子ナノドット3の厚さ依存性から、量子閉じ込め効果によって直接遷移的な発光が得られることが判明した。

[0071] 次に、作製した中間層6を有し二次元配置された量子ナノドットアレイ10のI V特性について説明する。

I V特性は、作製した中間層6を有する二次元量子ナノドットアレイ10の表面を、導電性の原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定した。

図21は、中間層6を有する二次元量子ナノドットアレイ10のI V特性であり、(a)は実施例の量子ナノドット3の間隔が12 nmの場合、(b)は比較例の量子ナノドットの間隔が30 nm以上の場合を示している。

図21(a)から、実施例の高密度なS i 量子ナノドット3では、高いコンダクタンスと、階段状に変化する非線形なI V特性が得られることが分かった。

一方、図21(b)から、比較例のS i 量子ナノドット3では、実施例よりも遙かに電流が流れ難く、コンダクタンスが低いことが分かった。

以上のことから、実施例の I V 特性から、S i の量子ナノドット 3 が密接して配設され、面内で中間層 6 と結合しているため、中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 10 においてはミニバンドが形成されていると推定することができる。

[0072] 次に、作製した中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 10 の吸収特性について説明する。

作製した S i C 中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 10 の吸収特性を、紫外－可視－近赤外（U V－V i s－F I R）の分光光度計を用いて測定した。5 n m の厚さの S i C 膜も比較例として測定した。

各光子エネルギーにおける吸収係数（ α ）は、下記に示す（2）式によって算出した。

[数2]

$$\ln \left\{ I_0 / I (1 - R^2) \right\} = \alpha d \quad (2)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度、 R は反射率、 d は量子ナノドット 3 の厚さである。

[0073] 図 22 は、紫外－可視－近赤外の分光測定から計測した吸収係数の測定結果を示すグラフであり、（a）は 5 n m の厚さの S i C 膜、（b）は実施例の S i C 膜からなる中間層 6 を有する二次元配置された S i 量子ナノドットアレイ、（c）は実施例の S i O₂ 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイの場合を示している。図 22 の横軸は光子エネルギー（e V）で、縦軸は吸収係数（c m⁻¹）である。実施例の S i C 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイ 10 において、S i C 膜及び S i の厚さは何れも 4 n m である。実施例の S i O₂ 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイにおいて、S i O₂ 膜の厚さは 3 n m で、S i の厚さは 4 n m である。

図 22（b）及び（c）から、実施例の二次元配置された S i 量子ナノドットアレイ 10 の吸収端は殆ど変わらない。実施例において、S i C 膜から

なる中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 10 は、S i O₂ 膜からなる中間層 6 を有する二次元量子ナノドットアレイ 10 の場合よりも吸収係数が大きいことが分かった。中間層 6 が S i C 膜からなる二次元配置された量子ナノドットアレイ 10 の吸収係数が大きいのは、S i C 膜の光子吸収に起因している。

[0074] 図 22 で測定した各吸収係数から、下記の (3) 式に示す T a u c プロットによって、バンドギャップ (E_g) を求めた。

[数3]

$$\alpha h\nu^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

ここで、 α は吸収係数、 h はプランク定数、 ν は光子の周波数、 E_g はバンドギャップエネルギーである。

(2) 式左辺のべき乗である $1/2$ は、間接遷移を仮定している。Y 軸に $(\alpha h\nu)^{1/2}$ を、X 軸に光子エネルギーをプロットし、得られた曲線を直線近似で X 軸に外挿したときの X 軸との交点、つまり切片が E_g として求まる。

[0075] 図 23 は、T a u c プロットを示すグラフであり、(a) は 5 nm の厚さの S i C 膜、(b) は実施例の S i C 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイ 10、(c) は実施例の S i O₂ 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイ 10 の場合を示している。図 23 の横軸は光子エネルギー (eV) で、縦軸は $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (cm⁻¹ eV^{1/2}) である。実施例の S i C 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイ 10 において、S i C 膜及び S i の厚さは何れも 4 nm である。実施例の S i O₂ 膜からなる中間層 6 を有する二次元 S i 量子ナノドットアレイ 10 において、S i O₂ 膜の厚さは 3 nm であり、S i の厚さは 4 nm である。

図 23 (a) から、厚さが 5 nm の S i C 膜の E_g は、3.4 eV であることが分かる。図 23 (b) から、実施例の厚さが 4 nm の S i C 膜からなる中間層 6 を有して二次元配置され、厚さが 4 nm の S i 量子ナノドットア

レイ 10 の E_g は、 2.0 eV であることが分かる。この値は、図 23 (c) に示す SiO_2 膜からなる中間層 6 を有し二次元配置された Si 量子ナノドットアレイ 10 と同じ値である。

これから、 Si のバンドギャップは SiC のバンドギャップよりも小さいので、 SiC 膜からなる中間層 6 を有し二次元配置された Si 量子ナノドットアレイ 10 のバンドギャップは、 Si からなる量子ナノドットアレイ 10 の構造で決定されていることが分かる。

以上のことから、実施例の SiC 膜からなる中間層 6 を有して二次元配置された Si 量子ナノドットアレイ 10 の E_g を変化させないで、中間層 6 が SiO_2 の場合よりも吸収係数が大きくできることが判明した。

[0076] 図 24 は、二次元配置された量子ナノドットアレイ 10 の実施例及び比較例の吸収係数を比較するグラフであり、(a) は測定値、(b) は (a) 中の点線で示す丸印の拡大図である。図 24 の横軸は光子エネルギー (eV) で、縦軸は吸収係数 (cm^{-1}) である。実施例ではリステリアフェリチン 33 を用いており、比較例は従来のフェリチンを用いている。

図 24 から、リステリアフェリチン 33 を用いた実施例の吸収係数は、フェリチンを用いた比較例の場合に比較して約 5 倍に増加することが判明した。

[0077] (GaAs からなる量子ナノドットの実施例)

次に、量子ナノドットを GaAs で形成した二次元量子ナノドットアレイ 1 の実施例について説明する。

図 25 (a) ~ (g) は、 GaAs からなる二次元量子ナノドットアレイ 1 の製造方法を工程順に示している。

(a) GaAs 基板 2 を用意する。 GaAs 基板 2 の表面には自然酸化膜 36 が形成されている。

(b) GaAs 基板 2 上の自然酸化膜 36 を水素ラジカルによって除去した。水素の流量は 40 sccm とし、水素ラジカルは 13.56 MHz で 200 W の高周波電源によって生成した。

(c) 自然酸化膜 36 の除去後、GaAs 基板を NB 装置の酸化チャンバーに挿入し、GaAs 基板上に 1 nm 厚さの酸化膜 38 を室温で形成した。この酸化膜 38 を GaAs 酸化膜又は NB 酸化膜と呼ぶ。酸素の流量は 5 sccm とし、圧力を 0.14 Pa とした。13.56 MHz の高周波電源は 500 W 出力である。

(d) SiO₂上にリステリアフェリチン 33 の二次元アレイを堆積した。

(e) リステリアフェリチン 33 のシェルを酸素ラジカル処理で除去した。GaAs 酸化膜上には、酸化鉄コア 34 a からなる二次元アレイ 34 が堆積した状態となる。これらの酸化鉄コアからなる二次元アレイ 34 が次の工程のエッチング用マスクとなる。

(f) GaAs エッチングを NB で行った。

(g) 酸化鉄コア 34 a を HCl のウェットエッチングで除去した。

[0078] 図 26 は、NB エッチングと従来のプラズマエッチングを行った後の GaAs の PL スペクトルである。NB エッチングでは幅が 5、3、1、0.7 μ m のストライプパターンを使用した。比較試料は、パターン無しのエッチングをしない GaAs 基板である。図 26 の横軸は、ストライプ幅 (μ m)、縦軸は比較試料の PL スペクトル強度で規格化した PL スペクトル強度である。図 26 から明らかなように、NB エッチングの場合は、エッチング後の GaAs の PL スペクトル強度は、エッチング前と殆ど同じであり、ストライプの幅にも依存しないことが分かった。

NB エッチングに対して、従来のプラズマエッチングを行った後の GaAs の PL スペクトルは、ダメージによる損傷によって非発光再結合が増大し、PL スペクトル強度は減少し、その度合いはストライプの幅が狭い程顕著になった（非特許文献 11 参照）。

これから、NB エッチングは、GaAs 表面にダメージを与えないという利点があることが分かる。よって、この NB エッチングは、GaAs の量子ナノドット 3 の製造方法に適した方法である。

[0079] (リステリアフェリチンの配列)

リステリアフェリチン 33 は、DNA 情報から生成され、均一な 7 nm の酸化鉄 (Fe_2O_3) からなるコアを内包している。

均一で面内密度の高い二次元配置されたリステリアフェリチン 33 の単分子層を形成するためには、表面酸化膜の条件は、重要な要因である。従来のフェリチンの自己組織化の機構が検討されている（非特許文献 6 参照）。

親水性の高い表面は、リステリアフェリチン 33 の吸着力を減少することができ、リステリアフェリチン 33 の移動に対して十分な自由度を有し得るように助力できる。

一方、リステリアフェリチン 33 自体の負電荷による反発力は、リステリアフェリチン 33 の移動の間に生じる多層化を防止するように助力できる。

これにより、リステリアフェリチン 33 のスピンコーティング工程の後には、面内密度の高い二次元配置されたリステリアフェリチン 33 の単分子層を自己組織化によって形成することができる。

上記した NB 装置で GaAs 表面に形成した NB 酸化膜 (GaAs-NBO) は、親水性が高く、 -20 mV という高いゼータ電位を有している（非特許文献 6）。

[0080] 図 27 は、GaAs に形成した NB 酸化膜上に形成され二次元配置されたリステリアフェリチン 33 表面の走査型電子顕微鏡像である。図 27 から明らかなように、GaAs に形成されたリステリアフェリチン 33 には、空位がないことが分かる。

[0081] （タンパク質シェルの除去）

リステリアフェリチン 33 のシェルの酸素ラジカル処理で除去した。

酸素ラジカル処理を室温 (RT)、 200°C 、 280°C で行い、処理時間を 30 分とした。リステリアフェリチン 33 の除去を調べるために、 C=O 結合と N-H 結合との存在をフーリエ分光分析装置 (FTIR) を用いて調べた。

図 28 は、酸素ラジカル処理後の GaAs 表面をフーリエ分光分析法で測定した FTIR スペクトルである。図 28 の横軸は、波数 (cm^{-1}) であり、

縦軸は吸収率（任意目盛）である。比較のために、酸素ラジカル処理を行っていないリステリアフェリチン 33 の F T I R スペクトルも併せて示している。

図 28 から明らかなように、酸素ラジカル処理温度が室温と 200℃では C=O 結合及び N-H 結合とが観察されることが分かる。酸素ラジカル処理温度が 280℃に増大したとき、C=O 結合及び N-H 結合が観察されなくなり、リステリアフェリチン 33 のシェルが除去されたことを意味している。この場合でも、酸化鉄からなるコアは高密度二次元配置されていた。

[0082] (NB エッチングと酸化鉄コアの除去)

GaAs エッチングは以下の条件で行った。

エッチング条件

エッチングガス：塩素 (Cl_2) とアルゴン (Ar) との混合ガス

塩素ガス流量：9 sccm

アルゴンガス流量：31 sccm

13.56 MHz 電源の出力：800W

低周波バイアス電源の出力：16W

基板温度：-16℃

[0083] 図 29 は、GaAs を NB エッチングした後の断面の走査型電子顕微鏡像である。図 29 から明らかなように、直径が 9 nm で、深さが 30 nm という高アスペクト比の GaAs からなるナノオードの寸法を有している柱が形成されていることが分かる。また、GaAs の NB エッチングされた底面側の表面、つまりエッチング表面は平坦であり、このエッチング表面の凹凸は 1 nm であった。

[0084] (酸化鉄コアの除去)

酸化鉄コアは、希塩酸溶液 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$) を用いたウェットエッチングを 10 分間行って除去した。酸化鉄コアが除去されたことは、X 線光電子分光 (XPS) の測定で確認した。これにより図 25 を参照して説明した工程、つまり、酸化鉄コアをマスクとしたトップダウンの製造方法に

よって、高密度な二次元配置されたGaAs量子ナノドットアレイ1を実現した。

[0085] 図30は、二次元配置されたGaAs量子ナノドットアレイ1の表面における走査型電子顕微鏡像である。倍率は、4万倍である。図30から明らかのように、直径は約7nmである。各量子ナノドット3の厚さは約10nmであり、量子ナノドット3の面密度は、 $7 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ であった。

[0086] (Si量子ナノドットアレイを用いた太陽電池)

Si量子ナノドットアレイを用いて太陽電池を製造した。

図31は、太陽電池25、28の構造を示す断面図であり、(a)はSi量子ナノドット3を用いた場合、(b)はSiC層6を単独で用いた場合の構造を示している。

図31(a)に示すように、Si量子ナノドット3を用いた太陽電池25は、p層電極9、p型Siからなる基板2、Si量子ナノドット3、中間層6、n型Siからなるn層11、保護膜26、n層電極8を含んで構成されている。Si量子ナノドット3は、第1の中間層層6aと、第2の中間層6bとの間にSi量子ナノドット3が形成されている。中間層6としては、SiCやSiO₂が使用される。以下、Si量子ナノドット3を用いた太陽電池25は、2nmSiC/2nmSiND/2nmと表記する。ここで、2nmSiCは、厚さが2nmのSiC層6であり、2nmSiNDは厚さが2nmのSi量子ナノドット3である。

[0087] 図31(b)に示すように、SiC層6を用いた太陽電池28は、p層電極9、p型Siからなる基板2、SiC層6、n型Siからなるn層11、保護膜26、n層電極8を含んで構成されている。以下、SiC層6を用いた太陽電池28は、2nmSiCと表記する。ここで、2nmはSiC層6の厚さである。

[0088] SiC層6及びSi量子ナノドット3を用いた太陽電池25、28を以下のようにして製造した。

厚さが400μmで1.0~1.5Ωのp基板2を使用して、図12に示

す方法により、二次元量子ナノドットアレイ 1 を製造した。最上層は、SiC 層 6 である。形成した二次元量子ナノドットアレイ 1 は、直径が約 6.4 nm であった（図 14 参照）。

SiC 層 6 上に、600℃で厚さが30 nmのSi層を電子ビーム蒸着法によりエピタキシャル成長をした。この成長したSi層は、RTA（Rapid Thermal Annealing）による拡散法でリン（P）が不純物添加されたn層 11 にした。この層は、非常に薄いn⁺層であり、nエミッタ層とも呼ばれる。n層 11 上には、保護膜 26 となる70 nmの厚さのITO膜が形成される。

ITO膜 26 は所謂透明電極である。

[0089] p基板 2 には、アルミニウムペーストにより電極 9 が形成される。表面のITO膜 26 上には、銀ペーストによりフィンガー電極 8 が形成される。

[0090] 図 32 は、製造したSi量子ナノドット 3 を用いた太陽電池 25 の断面の走査電子顕微鏡（SEM）像を示す図である。図 32 に示すように、p型基板 2 上に厚さが2 nmのSiC層 6aと、Si量子ナノドット 3 と、厚さが2 nmのSiC層 6bと、厚さが30 nmのn層 11 と、厚さが70 nmのITO層 26 と、がこの順に積層されていることが分かる。

[0091] 図 33 は、紫外－可視－近赤外の分光測定から計測した吸収係数の測定結果を示すグラフであり、（a）は厚さが3 nmのSiC層 6 とSi量子ナノドット 3 からなる膜、（b）は厚さが3 nmのSiO₂層 6 とSi量子ナノドット 3 からなる膜、（c）は厚さが5 nmのSiC層 6 単独の膜の場合を示している。

図 33 から、厚さが3 nmのSiC層 6 とSi量子ナノドット 3 からなる膜では、2 eV から 3 eV における光吸収が、中間層としてSiO₂層 6 とSi量子ナノドット 3 からなる膜やSiC層 6 単独の膜に比較して、著しく増大することが分かる。

[0092] 次に、作製した中間層 6 を有し二次元配置された量子ナノドット 3 のIV特性について説明する。IV特性は、図 21 で説明した導電性の原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定した。

図34は、中間層6を有する二次元量子ナノドット3において、(a)がI-V特性を、(b)は電子の空間確率を示す図である。

図34(a)から、中間層6がSiCからなる場合には、中間層6がSiO₂からなる場合に比較して、大きな電流と低い閾値電圧が得られることが分かった。これは、中間層6がSiCからなる場合には、Siの量子ナノドット3間の波動関数の結合が強くなり、広い中間バンドを形成することによる。

[0093] 図34(b)は、中間層6と3個の近接する量子ナノドット3におけるシュレジンガー方程式を、古典的な包絡関数理論で計算して得た電子の空間確率を示す図である。図の横軸は、量子ナノドットアレイの間隔であり、縦軸は対数目盛の電子の空間確率である。

図34(b)から、中間層6がSiCからなる場合には、中間層6がSiO₂からなる場合に比較して、波動関数の結合が強くなることが分かった。この現象は、SiC層6とSiナノドット3との界面における障壁のエネルギーが、SiO₂層6とSiナノドット3との界面における障壁のエネルギーよりも低いことに起因している。つまり、SiC層6とSiナノドット3との界面では波動関数は障壁を超えてより拡散し易いので、互いに結合し易くなる。これにより、中間層6としてSiCを用いたSi量子ナノドット3の場合には、中間層6がSiO₂層の場合に比較して波動関数の結合が強くなるので、光吸収及びキャリア移動度が増大する。

[0094] (太陽電池の光吸収特性)

図35は、太陽電池25、28の光吸収係数の測定結果を示すグラフであり、(a)は厚さが2nmのSiC層6と厚さが4nmのSi量子ナノドット3を有している太陽電池25、(b)は厚さが2nmのSiC層6を有している太陽電池28の場合を示している。

図35から、厚さが2nmのSiC層6と厚さが4nmの量子ナノドット3を有している太陽電池25の場合には、厚さが2nmのSiC層6を有している太陽電池28に比較して、遥かに光吸収特性が良好であることが判明

した。

[0095] (太陽電池の諸特性)

光源としてAM1.5ソーラーシミュレータ(100mW/cm²、298K)を使用した評価装置(JASCO社製、YQ-250BX)により太陽電池25、28の特性を評価した。

図36は、太陽電池25、28のIV特性を示す図である。図36の横軸は太陽電池に生じる電圧(V)で、縦軸は太陽電池に流れる電流密度(mA/cm²)である。

図36から、SiC層6とSi量子ナノドット3を有している太陽電池25の場合には、厚さが2nmのSiC層6を有している太陽電池28に比較して、大きな電流密度が得られることが分かった。

[0096] 図37は、太陽電池25、28の波長と外部量子効率の関係を示す図である。図37の横軸は波長(nm)で、縦軸は太陽電池の外部量子効率(%)である。

図37から、SiC層6とSi量子ナノドット3を有している太陽電池25の場合には、約620nmにおいて外部量子効率のピークが得られた。厚さが2nmのSiC層6を有している太陽電池28では、外部量子効率のピークが短波長側に移動、つまりブルーシフトすることが分かった。

[0097] 表1は、各太陽電池の短絡電流密度J_{sc}(mA/cm²)、開放電圧V_{oc}(V)、曲線因子(Fill Factor、FFとも呼ぶ。)及び太陽電池の効率(%)を纏めて示している。

曲線因子(FF)は、下記の(4)式で表される。

[数4]

$$FF = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (4)$$

ここで、V_{max}、I_{max}は、それぞれ太陽電池の最大出力点の電圧及び電流であり、I_{sc}は短絡電流である。太陽電池の効率は、V_{oc}、I_{sc}、曲線因子に比例して

増加する。

[表1]

太陽電池構造	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mA/cm ²)	曲線因子(FF) (%)	効率 (%)
2nm SiC	29.0	0.544	34	5.4
2nmSiC/2nmSiND/ 2nmSiC	29.9	0.539	58	9.3
2nmSiC/4nmSiND/ 2nmSiC	31.3	0.556	72	12.6

[0098] 表1に示すように、厚さが2nmのSiC層6と厚さが2nmのSi量子ナノドット3を有している太陽電池25では、短絡電流密度は29.9mA/cm²、開放電圧は0.539V、曲線因子は58%、効率は9.3%であった。

厚さが2nmのSiCと厚さが4nmのSiNDを有している太陽電池25では、短絡電流密度は31.3mA/cm²、開放電圧は0.556V、曲線因子は72%、効率は12.6%であった。

厚さが2nmのSiC層6を有している太陽電池28では、短絡電流密度は29.0mA/cm²、開放電圧は0.544V、曲線因子は34%、太陽電池28の効率は5.4%であった。

[0099] 上記結果から、厚さが2nmのSiC層6と厚さが4nmのSi量子ナノドット3を有している太陽電池25によれば、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、効率の何れもが大きいという優れた結果が得られた。上記の太陽電池25では、量子ナノドット3と中間層6とからなる単層構造の二次元量子ナノドットアレイを用いたが、5層程度の多層構造の二次元量子ナノドットアレイにすればさらに、太陽電池の効率が向上する。

[0100] 本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体からなり、二次元方向の外径が該半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下である、量子ナノドット。
- [請求項2] 前記半導体はSiであり、前記二次元方向の外径が10nm以下である、請求項1に記載の量子ナノドット。
- [請求項3] 発光が生じる、請求項2に記載の量子ナノドット。
- [請求項4] 前記量子ナノドットは、400nmで励起されるフォトルミネッセンス特性において、665nmの発光ピークの半値幅が約0.2eVである、請求項2又は3に記載の量子ナノドット。
- [請求項5] 前記量子ナノドットは、厚さと前記二次元方向の寸法とを変えることで量子閉じ込め効果を制御できる、請求項1～4の何れかに記載の量子ナノドット。
- [請求項6] 前記量子ナノドットの面密度は、 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ から $5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ である、請求項2～5の何れかに記載の量子ナノドット。
- [請求項7] 半導体からなり、二次元方向の外径が該半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下である量子ナノドットが、二次元に均一に配設され、上記量子ナノドット間の間隔が1nm～10nmで配設される、二次元量子ナノドットアレイ。
- [請求項8] 前記半導体はSiであり、前記二次元方向の外径が10nm以下である、請求項7に記載の二次元量子ナノドットアレイ。
- [請求項9] 発光が生じる、請求項8に記載の量子ナノドット。
- [請求項10] 前記量子ナノドットは、400nmで励起されるフォトルミネッセンス特性において、665nmの発光ピークの半値幅が約0.2eVである、請求項8又は9に記載の二次元量子ナノドットアレイ。
- [請求項11] 前記量子ナノドットの面密度は、 $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ から $5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ である、請求項10に記載の量子ナノドット。
- [請求項12] さらに、前記二次元量子ナノドットアレイの間に半導体または絶縁

体からなる中間層が充填される、請求項 10 に記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項13] 前記隣接する量子ナノドット間の距離によって前記二次元量子ナノドットアレイの輸送特性が制御される、請求項 7 ～ 12 の何れかに記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項14] 前記隣接する量子ナノドット間の距離によって前記二次元量子ナノドットアレイの光学吸収特性及びキャリア輸送特性が制御される、請求項 7 ～ 13 の何れかに記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項15] 前記中間層は、前記量子ナノドットよりもバンドギャップの大きい半導体又は絶縁体からなる、請求項 12 に記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項16] 前記中間層は、 SiO_2 、 Si_3O_4 、 SiC の何れかである、請求項 15 に記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項17] 前記中間層と前記隣接する量子ナノドット間の距離とによって前記二次元量子ナノドットアレイの輸送特性が制御される、請求項 15 に記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項18] 前記中間層と前記隣接する量子ナノドット間の距離とによって前記二次元量子ナノドットアレイの光学吸収特性が制御される、請求項 15 に記載の二次元量子ナノドットアレイ。

[請求項19] 前記請求項 7 ～ 18 の何れかに記載の二次元量子ナノドットアレイを含む、半導体装置。

[請求項20] 前記半導体装置は、太陽電池である、請求項 19 に記載の半導体装置。

[請求項21] 前記太陽電池は、少なくとも前記二次元量子ナノドットアレイからなり、バンドギャップエネルギーの異なる層を 2 層以上備えている、請求項 20 に記載の半導体装置。

[請求項22] 前記太陽電池は、同じバンドギャップの二次元量子ナノドットアレイを複数積層された構造を備えている、請求項 19 に記載の半導体装

置。

[請求項23] 前記半導体装置は、半導体レーザであり、該半導体レーザの活性層が前記二次元量子ナノドットアレイからなる、請求項19に記載の半導体装置。

[請求項24] 二次元方向の外径が半導体中の励起子のボーア半径の2倍以下である金属を内包したタンパク質を、量子ナノドットとなる半導体層上に、二次元方向に形成し、

上記タンパク質をエッチングし、

上記エッチングにより露出した金属を含む化合物をマスクとして上記半導体層をエッチングして、上記半導体層からなる二次元配置された量子ナノドットを形成し、

前記金属を含む化合物をエッチングする、二次元量子ナノドットアレイの製造方法。

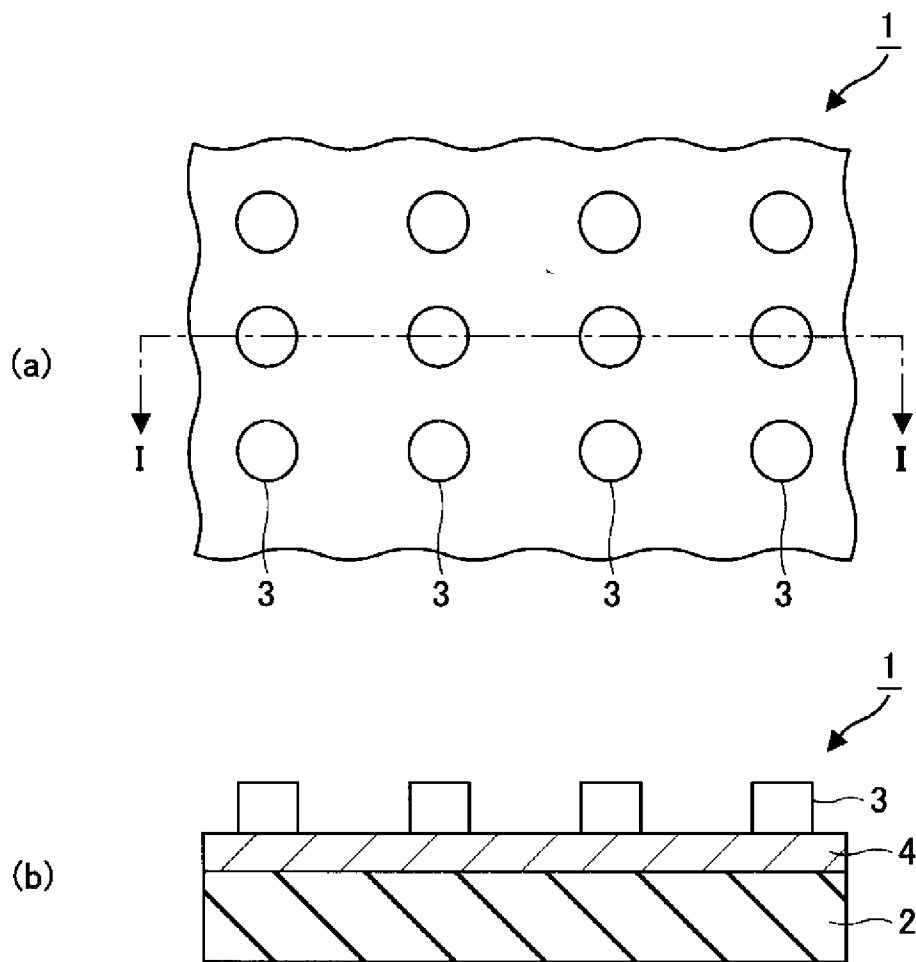
[請求項25] 前記金属を内包したタンパク質は、リステリアフェリチンである、請求項24に記載の二次元量子ナノドットアレイの製造方法。

[請求項26] 前記半導体層を、中性粒子を用いて堆積する、請求項24に記載の二次元量子ナノドットアレイの製造方法。

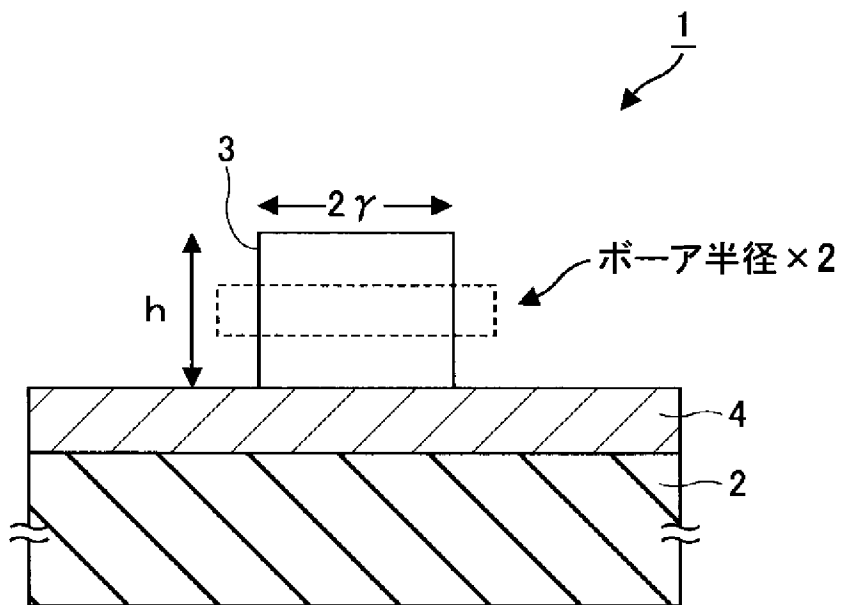
[請求項27] 前記半導体層を、中性粒子を用いてエッチングする、請求項24に記載の二次元量子ナノドットアレイの製造方法。

[請求項28] 前記金属を含む化合物をエッチングした後に形成された二次元量子ナノドット上に、中間層となる層を堆積する、請求項24～27の何れかに記載の二次元量子ナノドットアレイの製造方法。

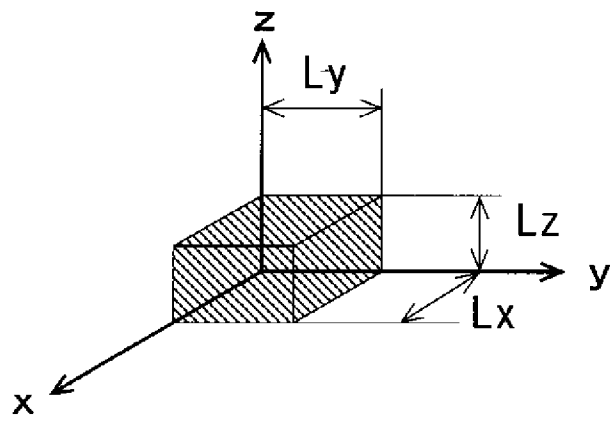
[図1]



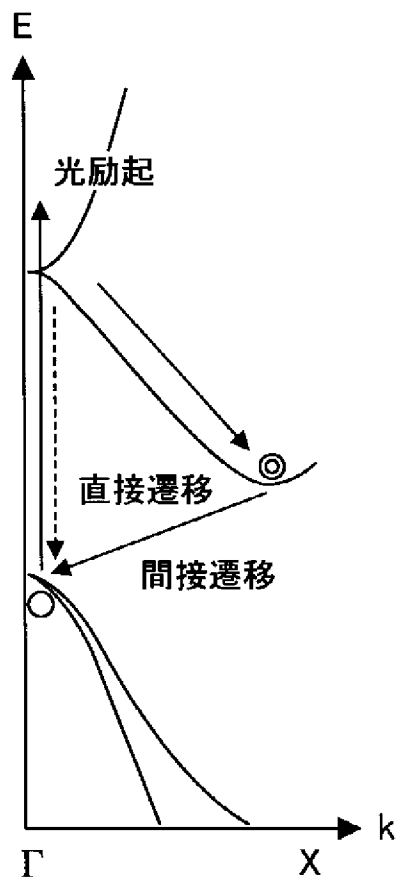
[図2]



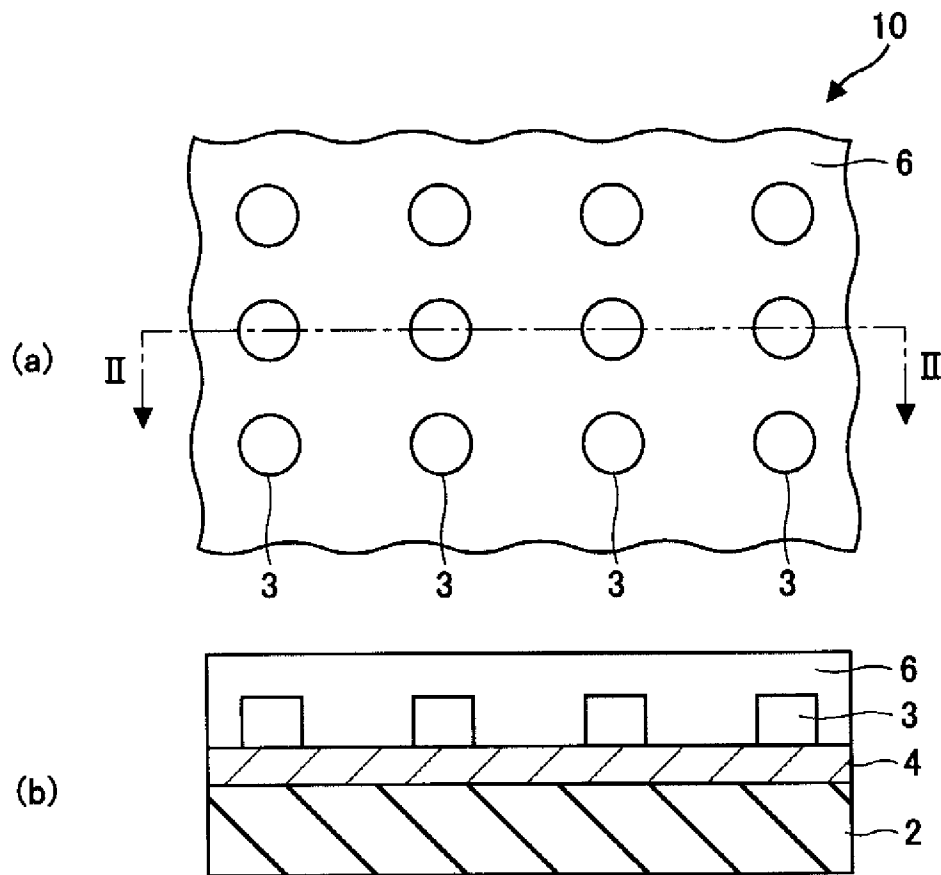
[図3]



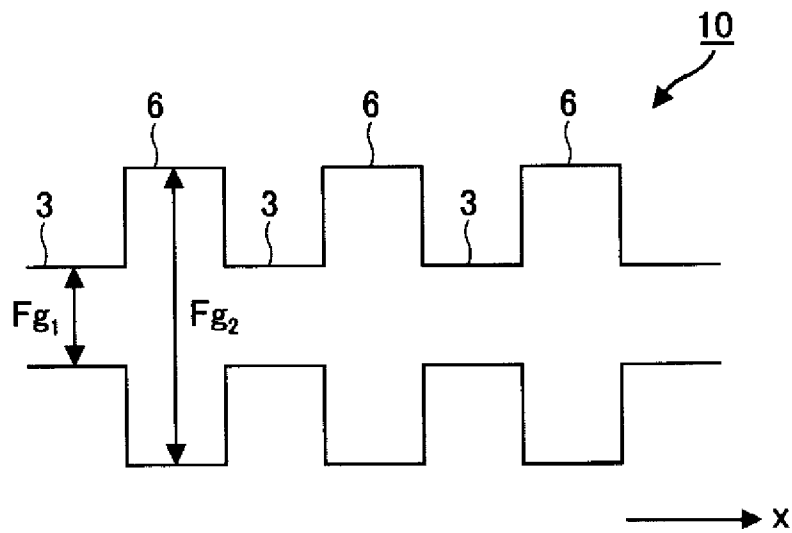
[図4]



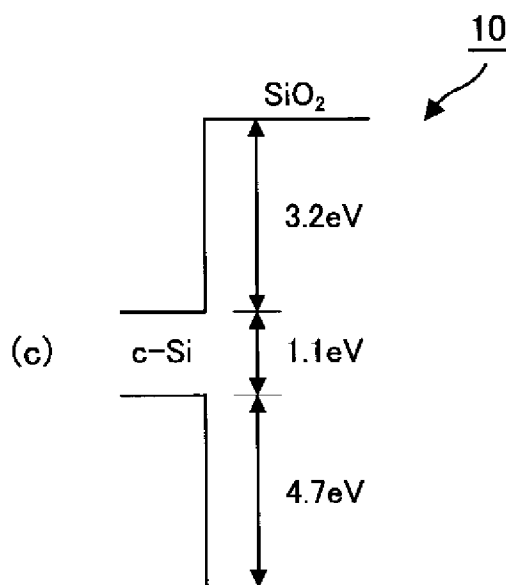
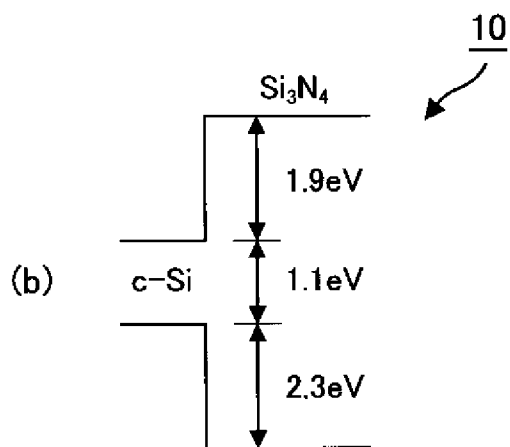
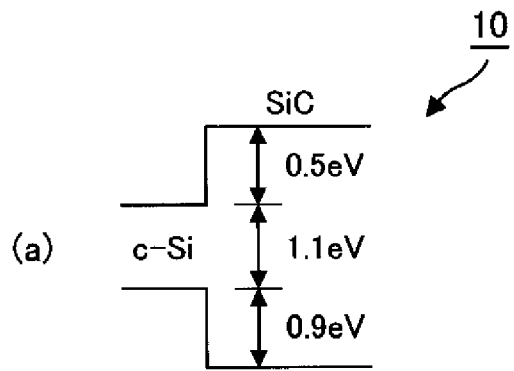
[図5]



[図6]

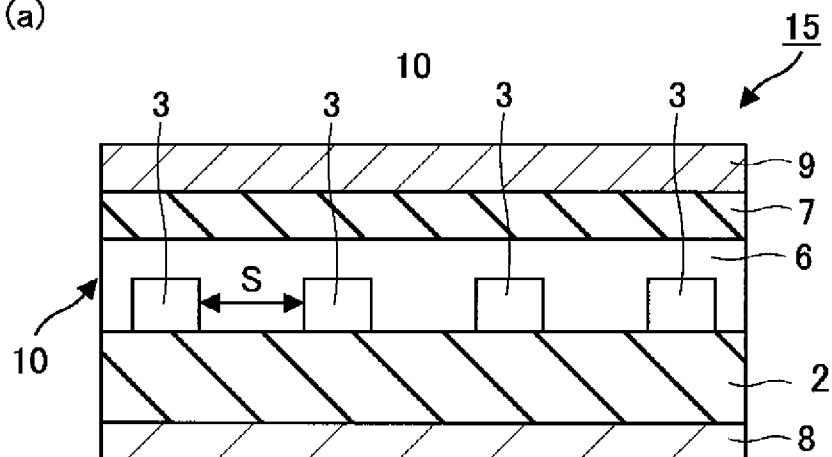


[図7]

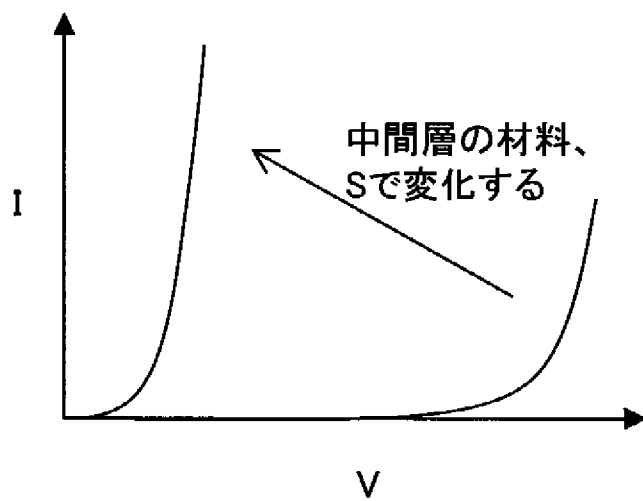


[図8]

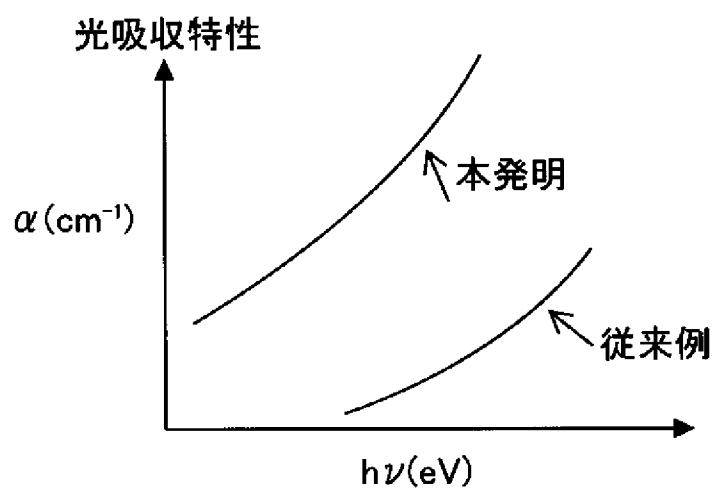
(a)



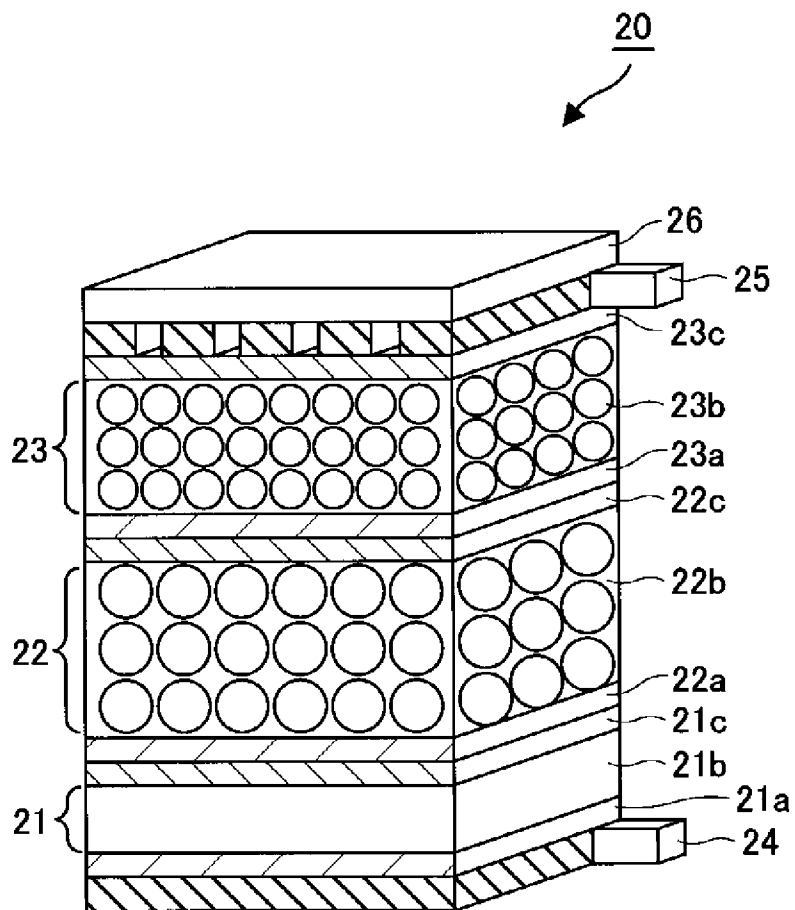
(b)



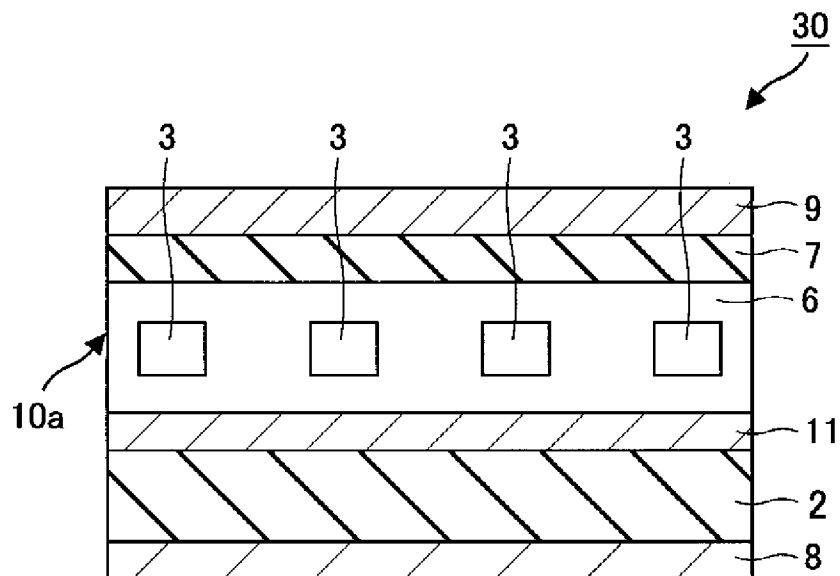
[図9]



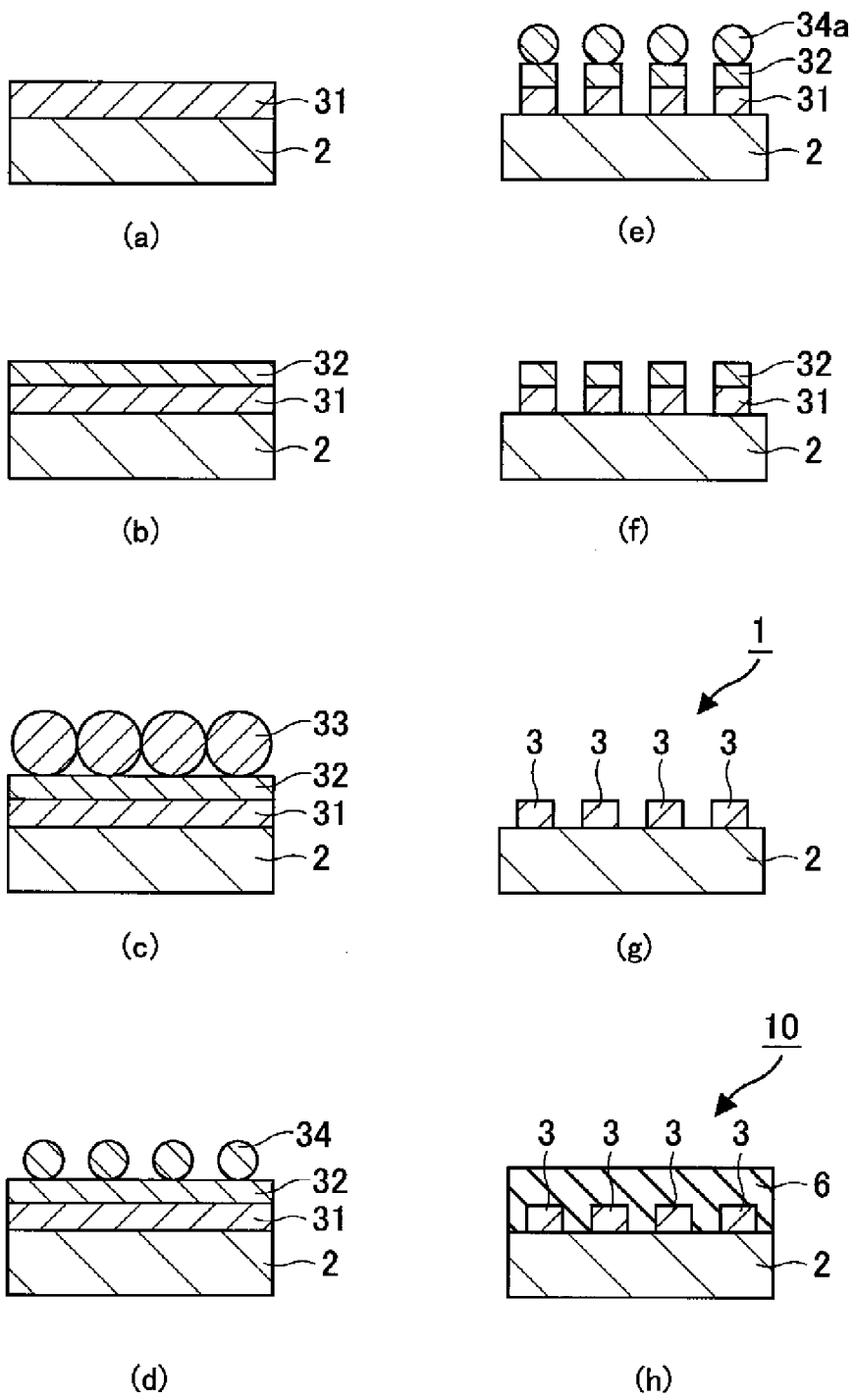
[図10]



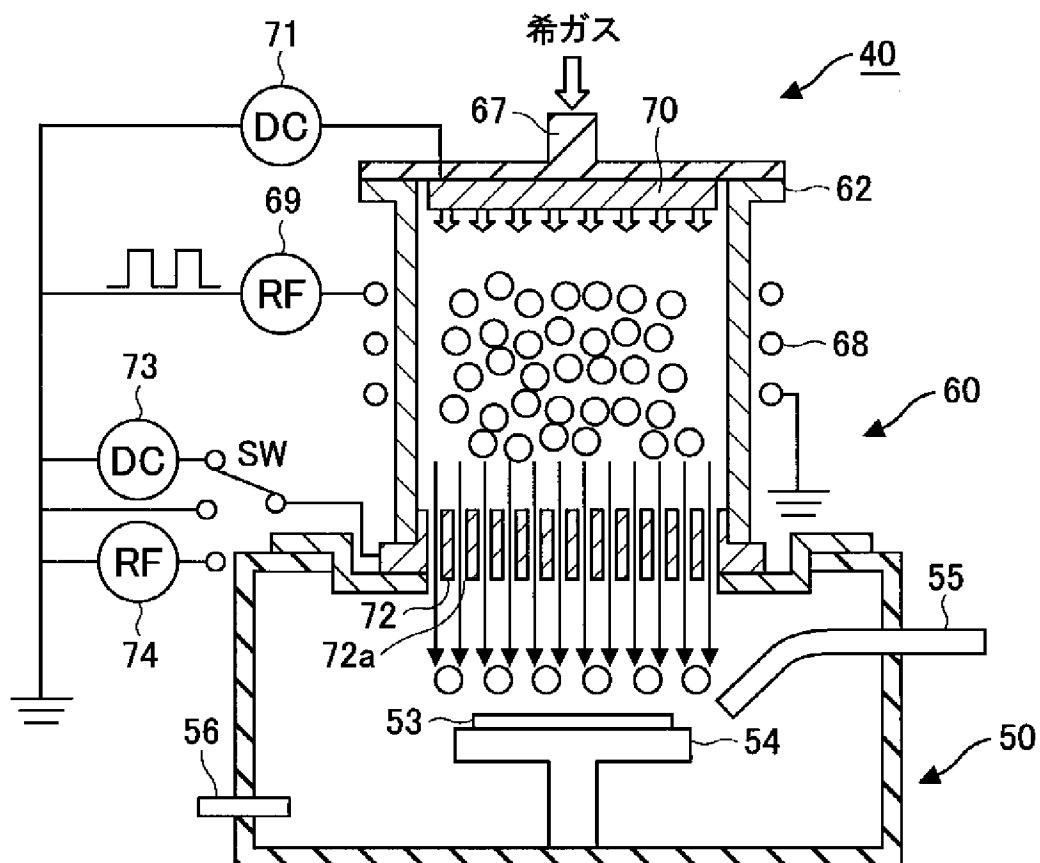
[図11]



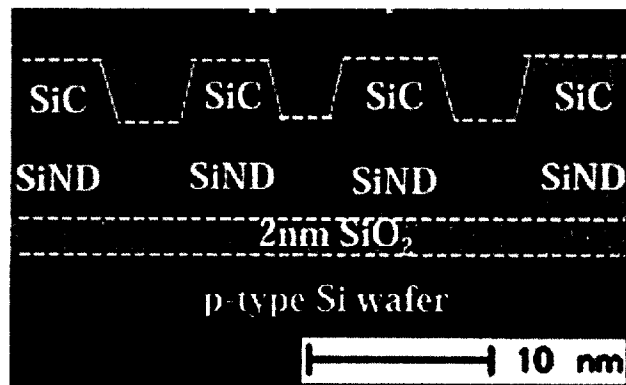
[図12]



[図13]

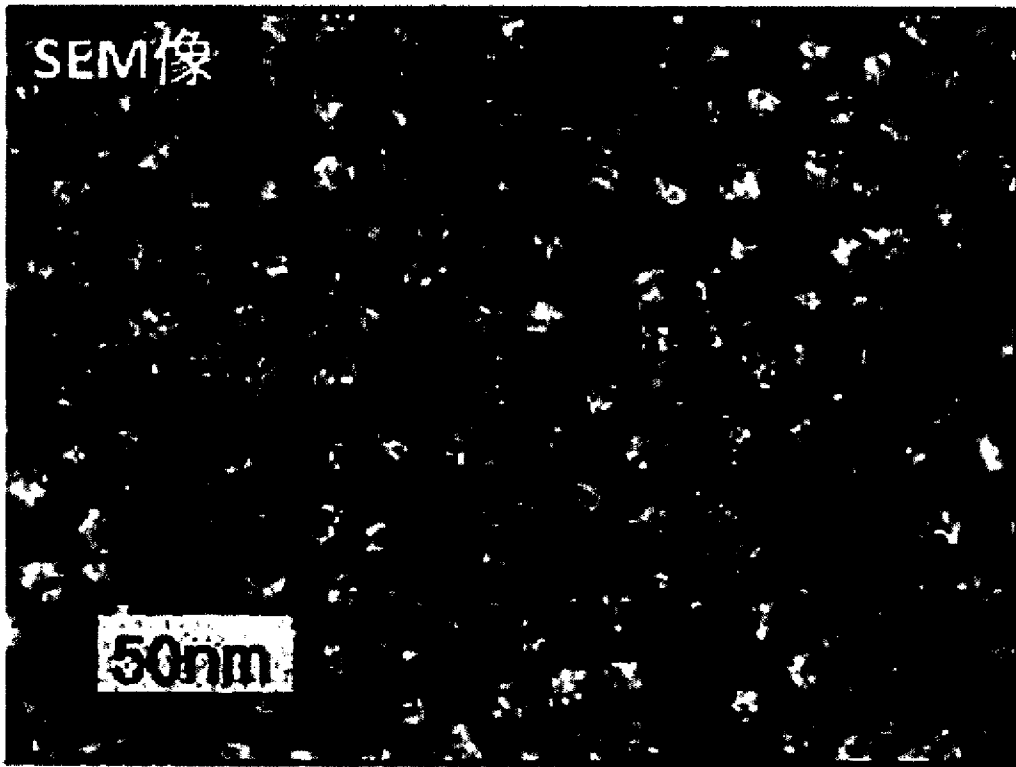


(a)

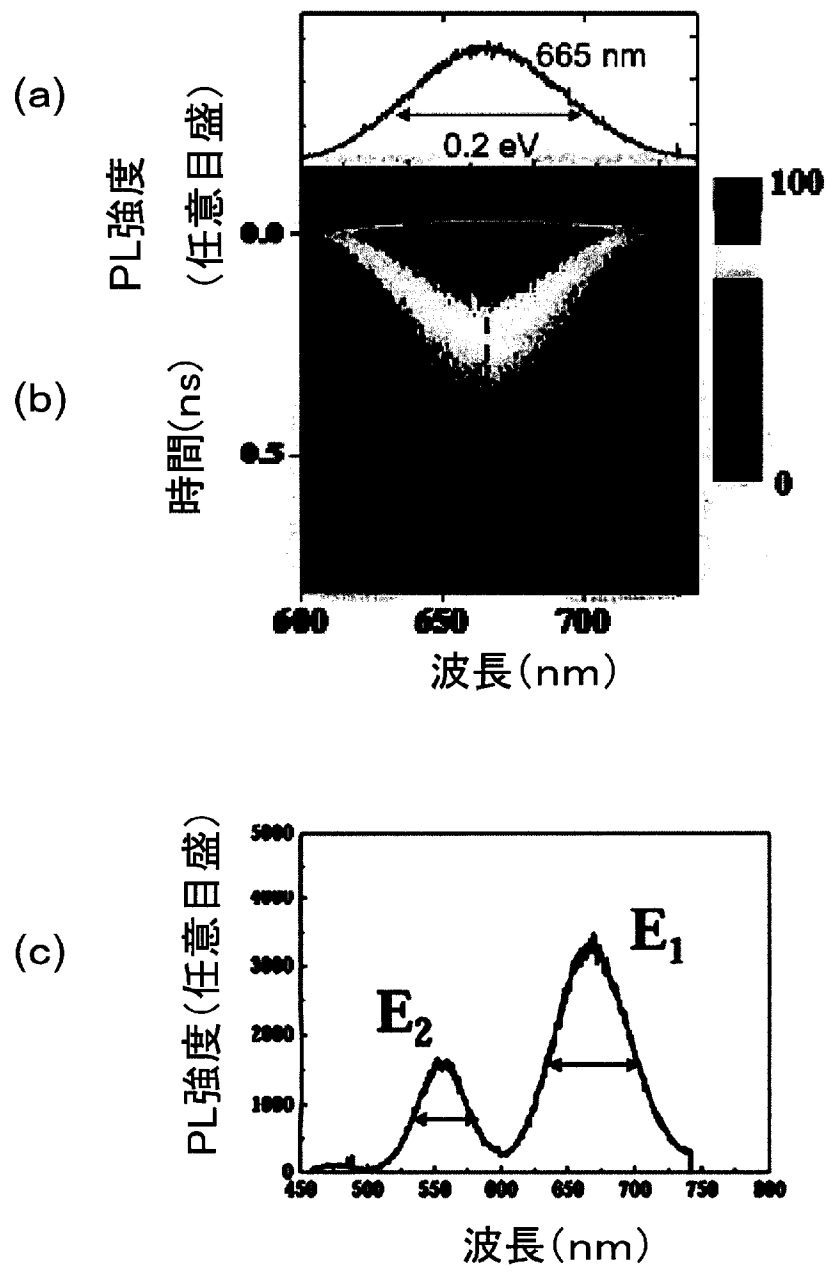


(b)

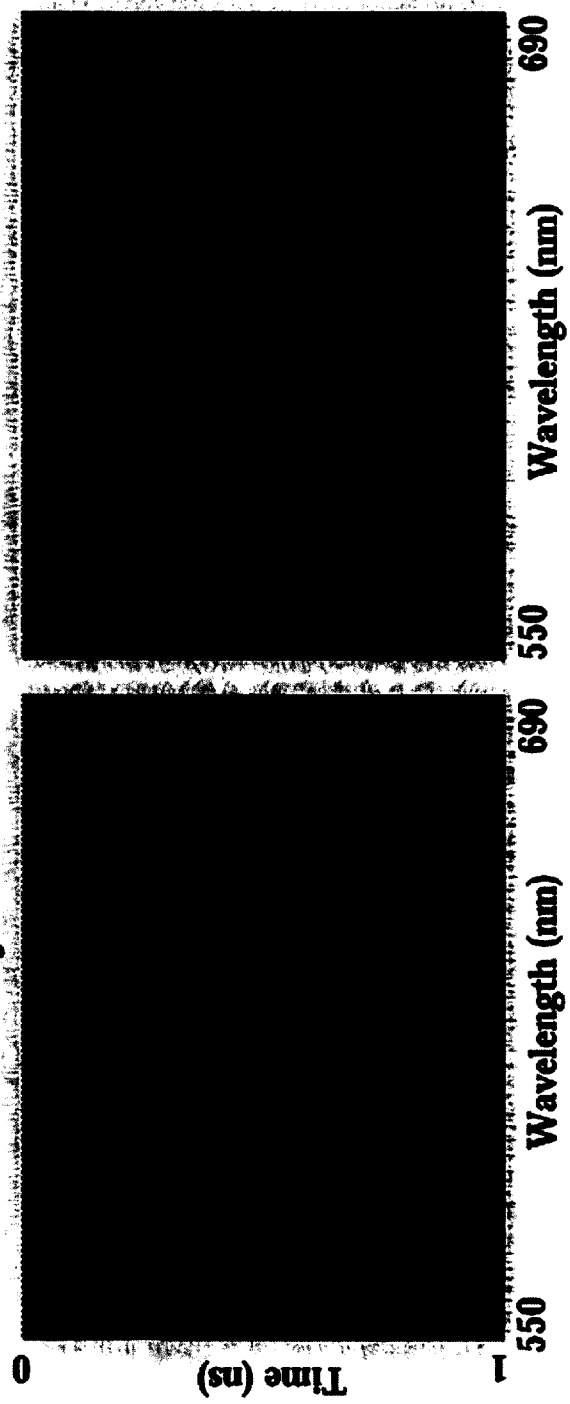
[図15]



[図16]



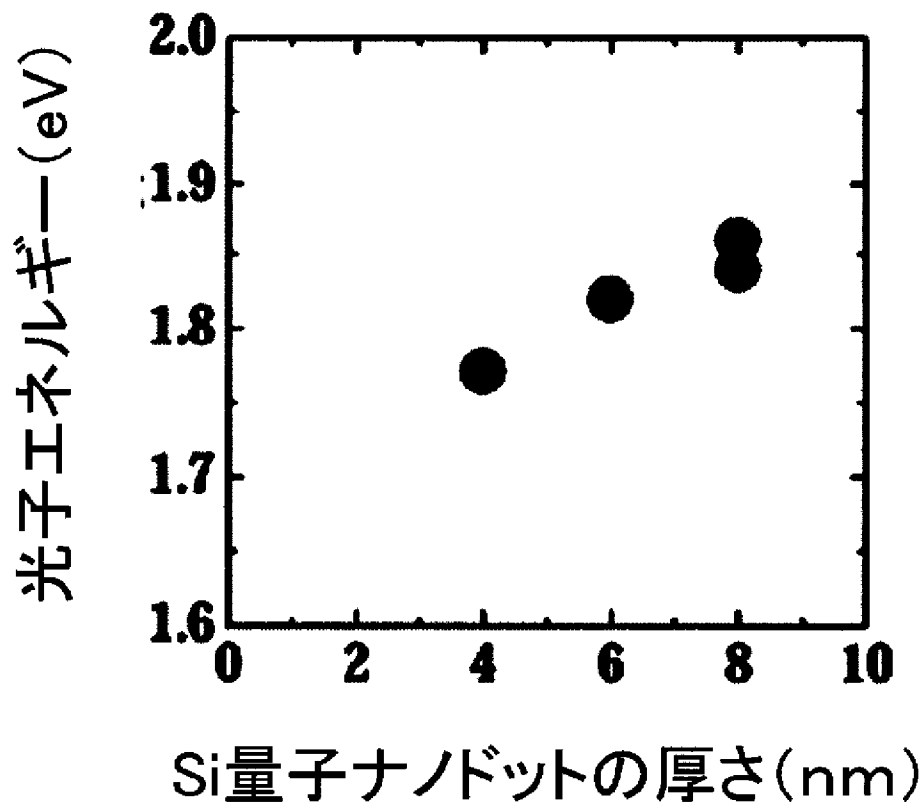
[図17]



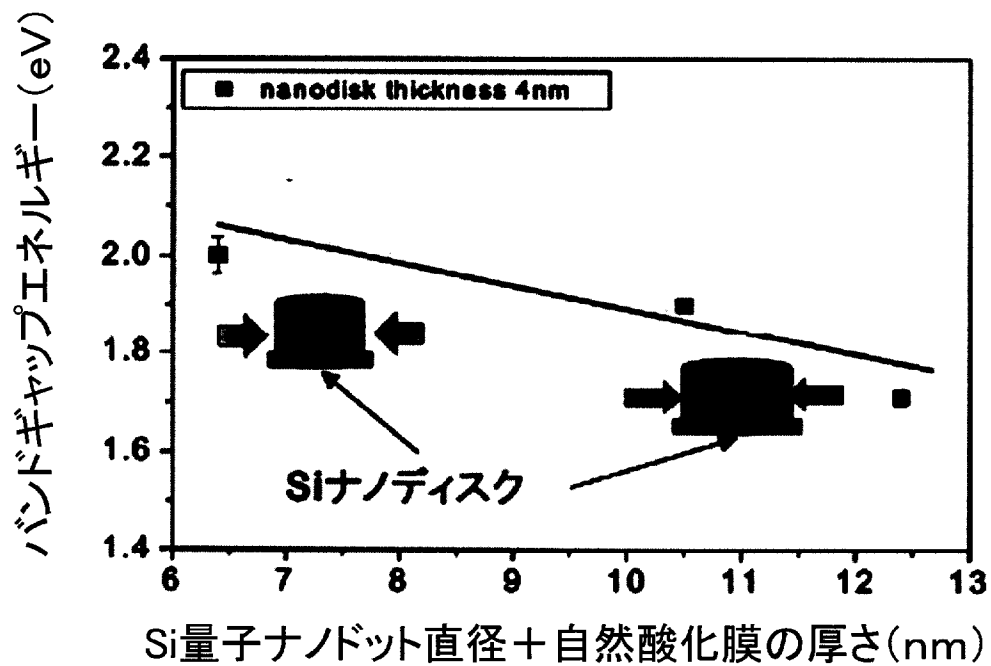
(a)

(b)

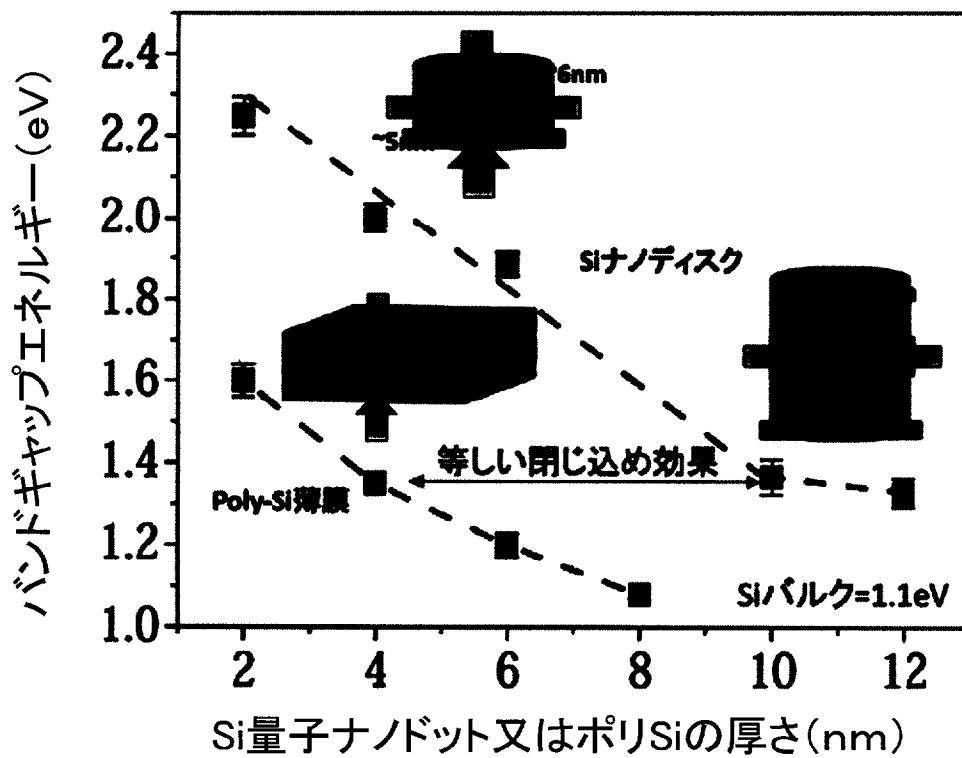
[図18]



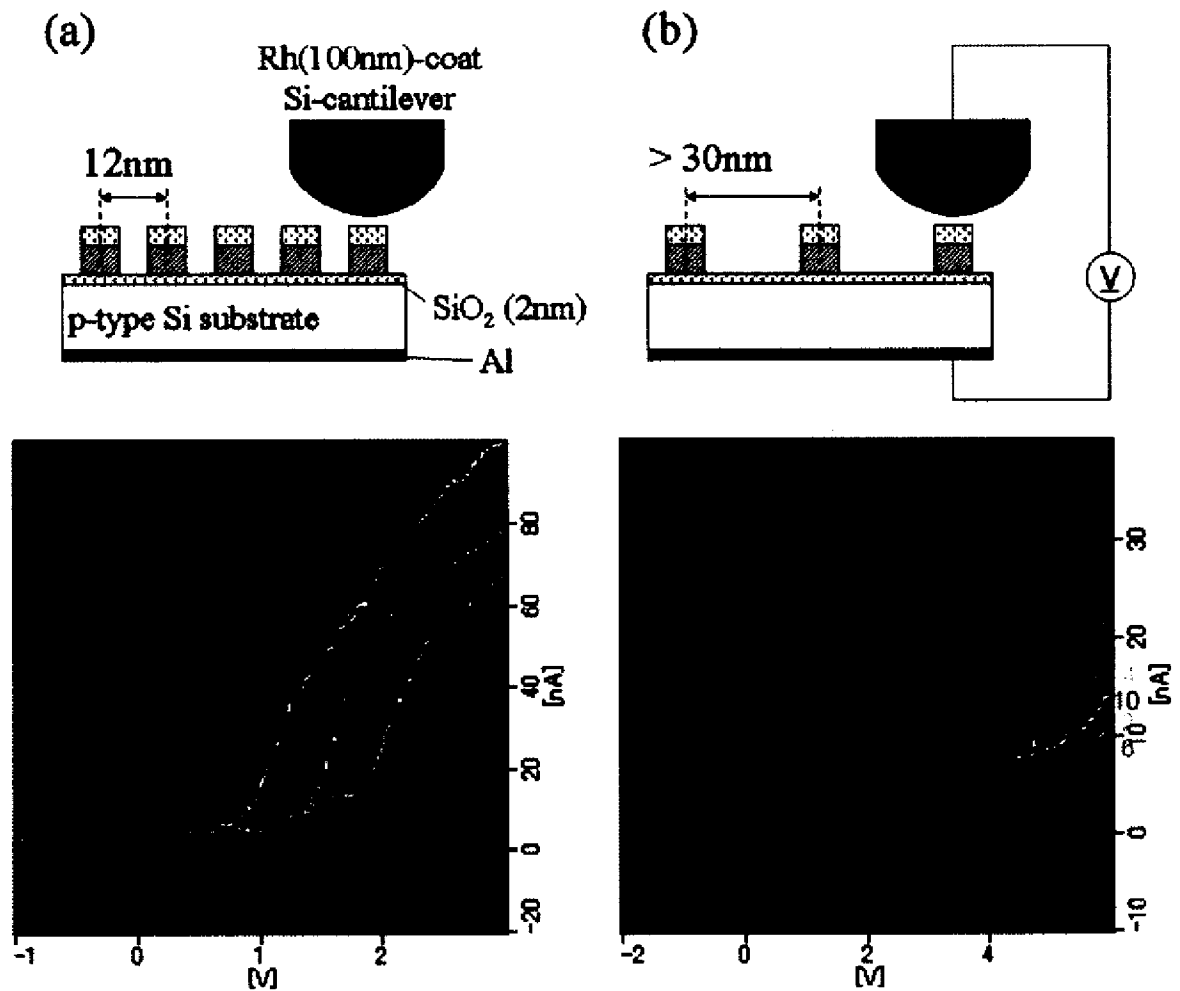
[図19]



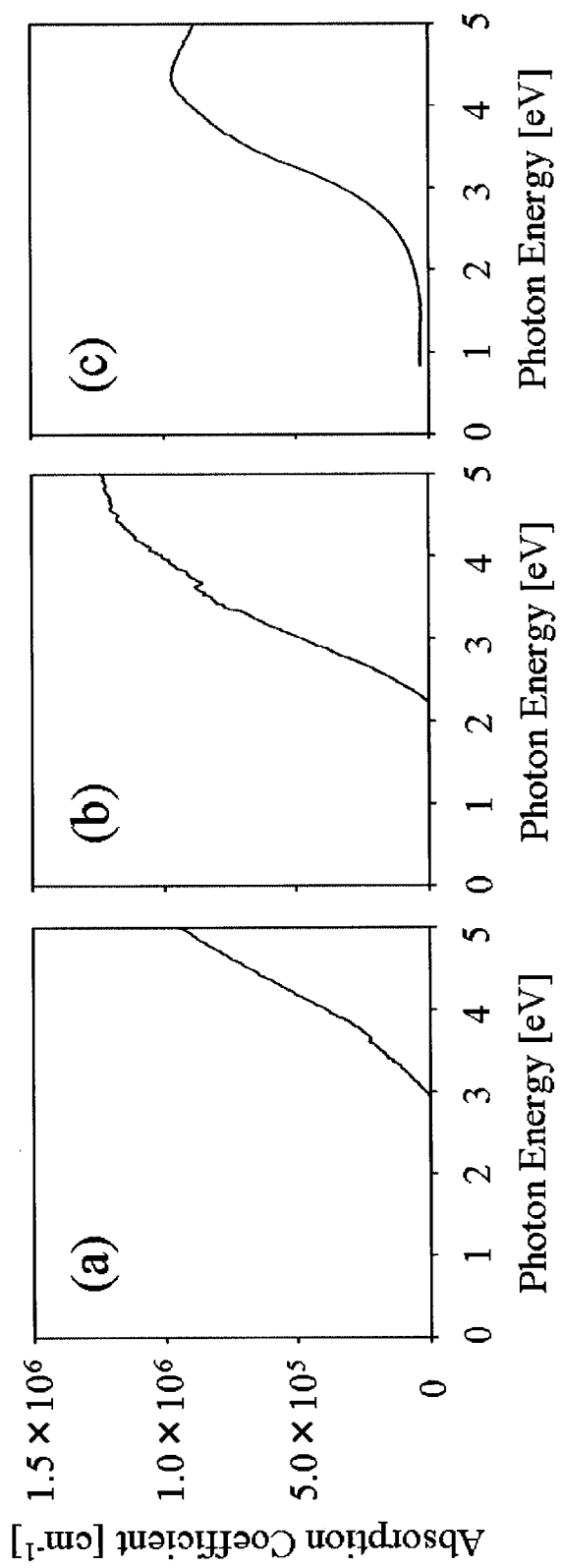
[図20]



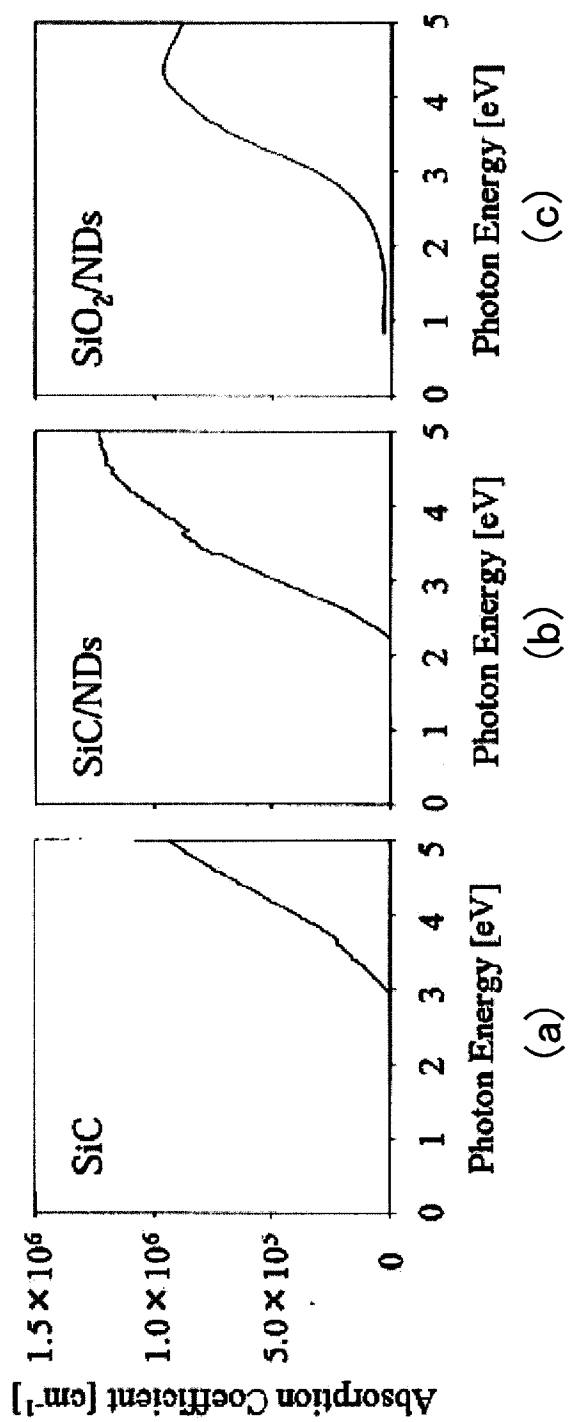
[図21]



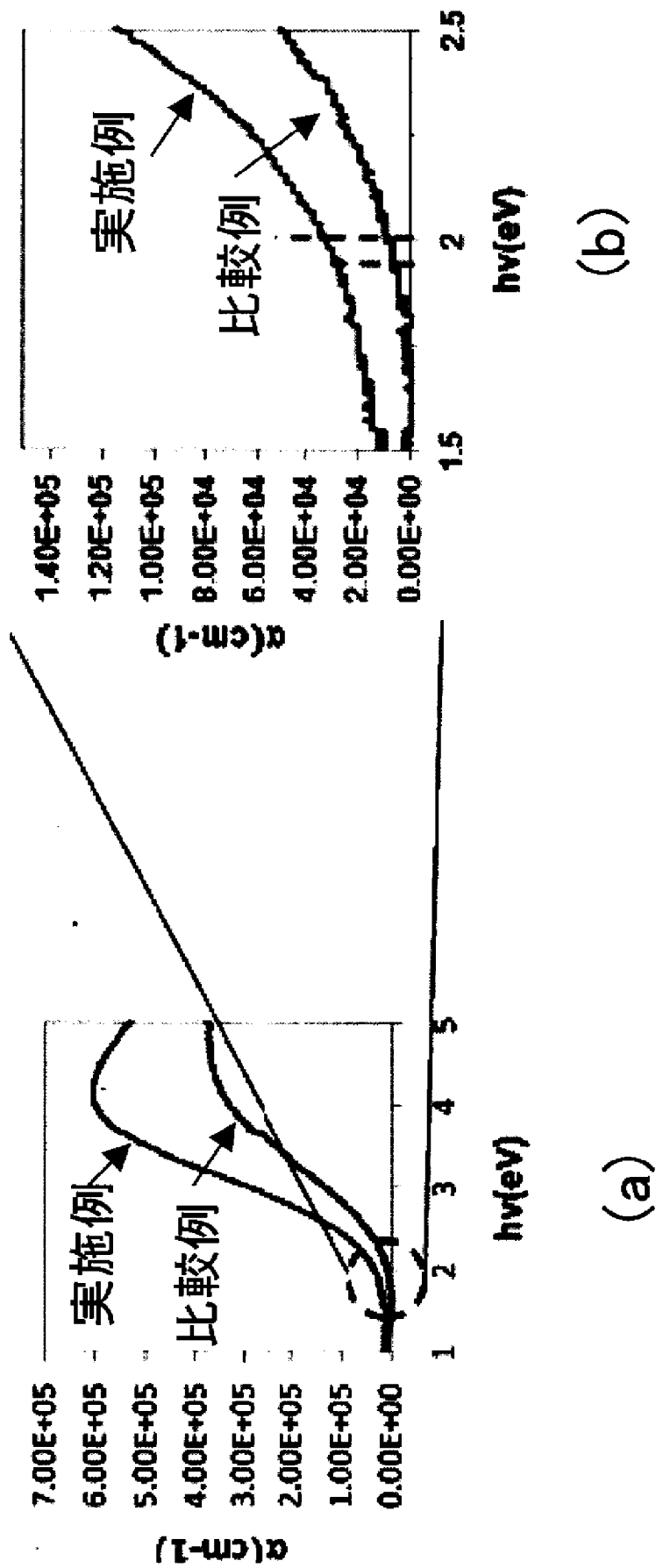
[図22]



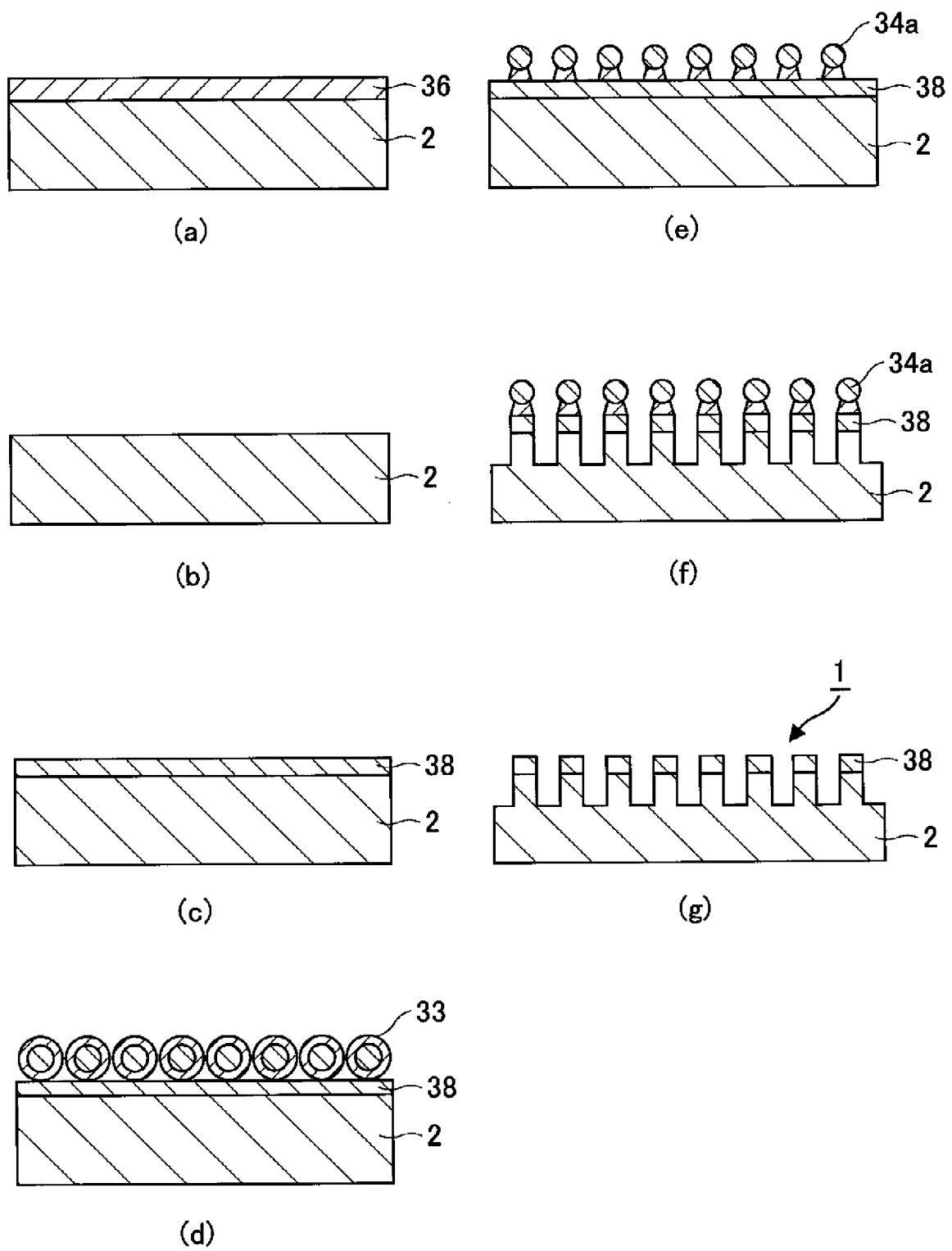
[図23]



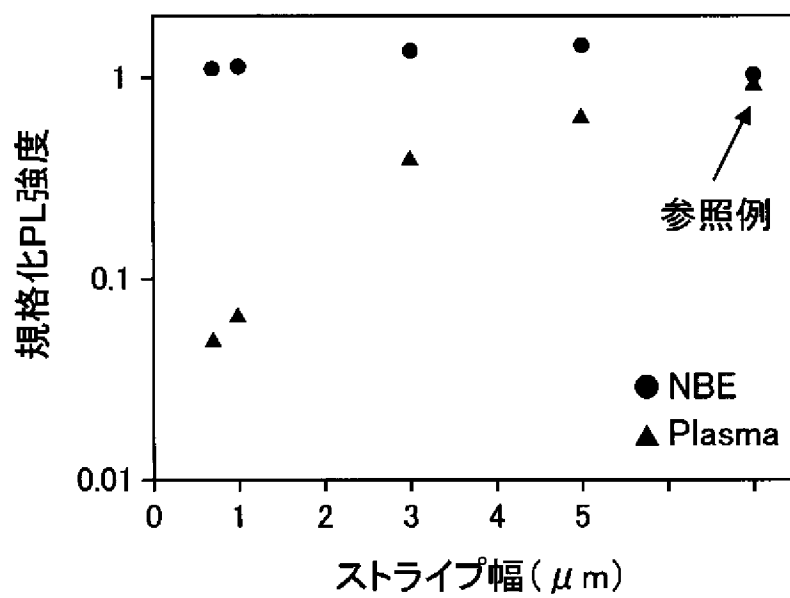
[図24]



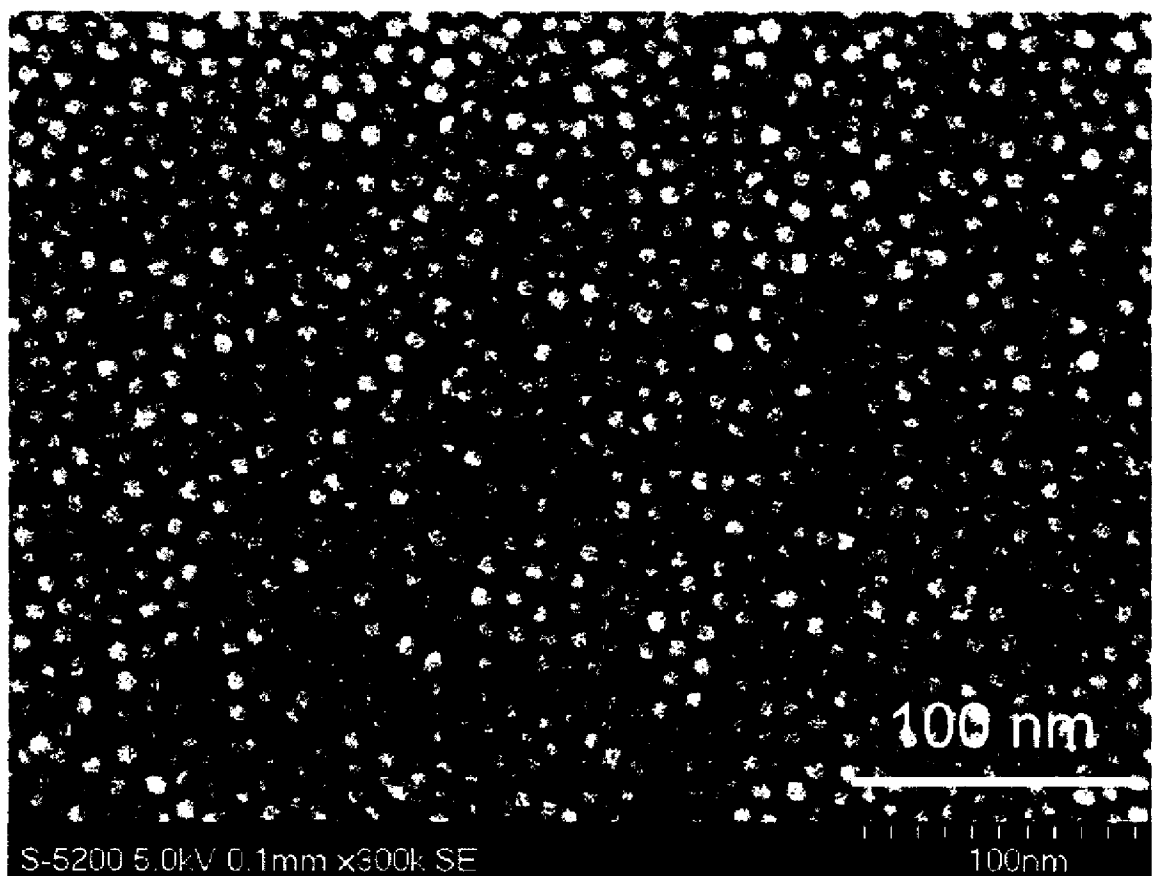
[図25]



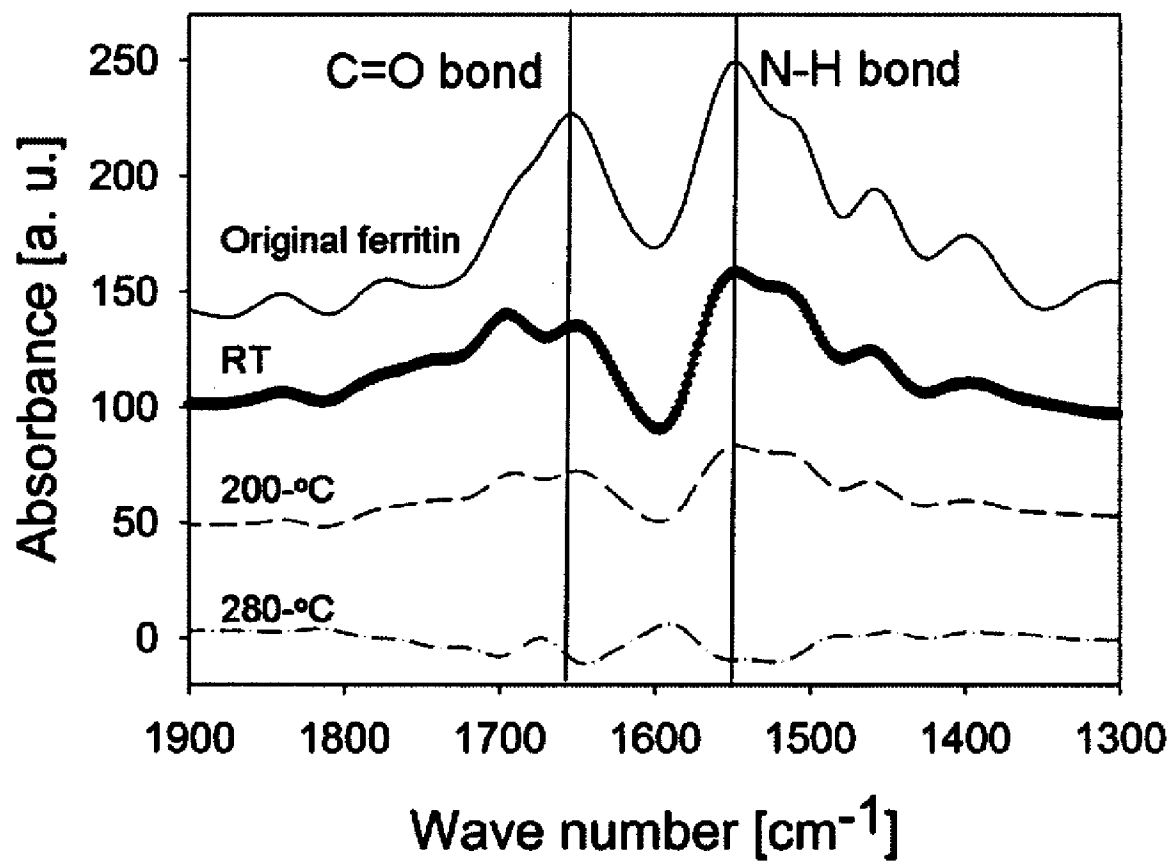
[図26]



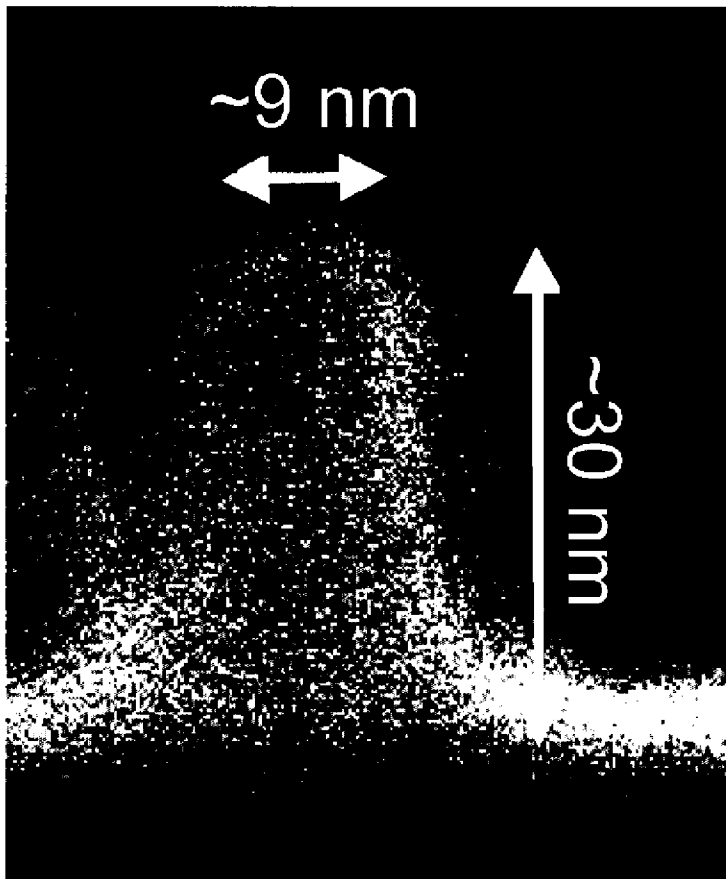
[図27]



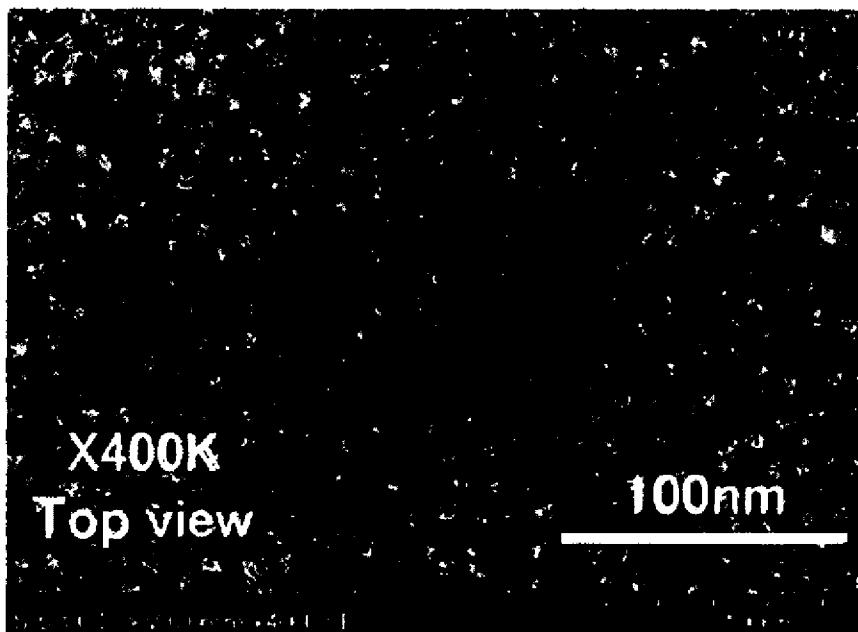
[図28]



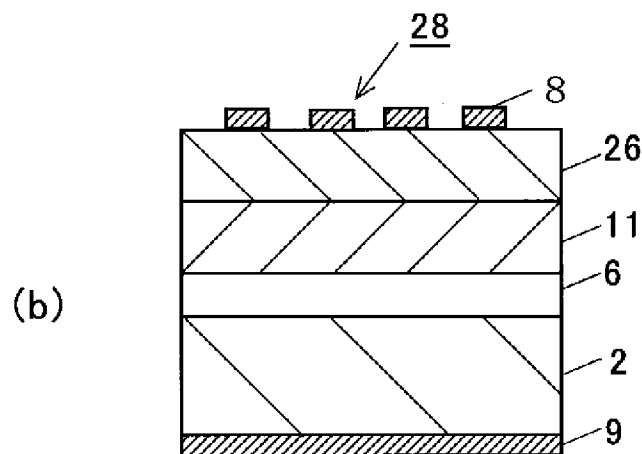
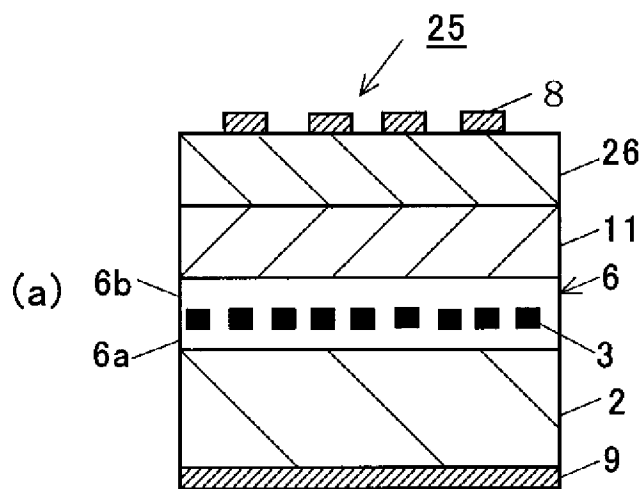
[図29]



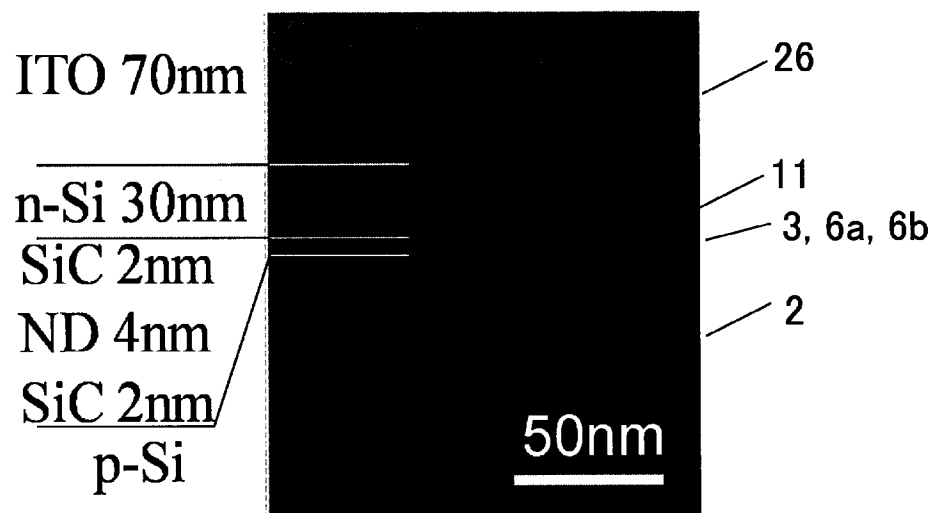
[図30]



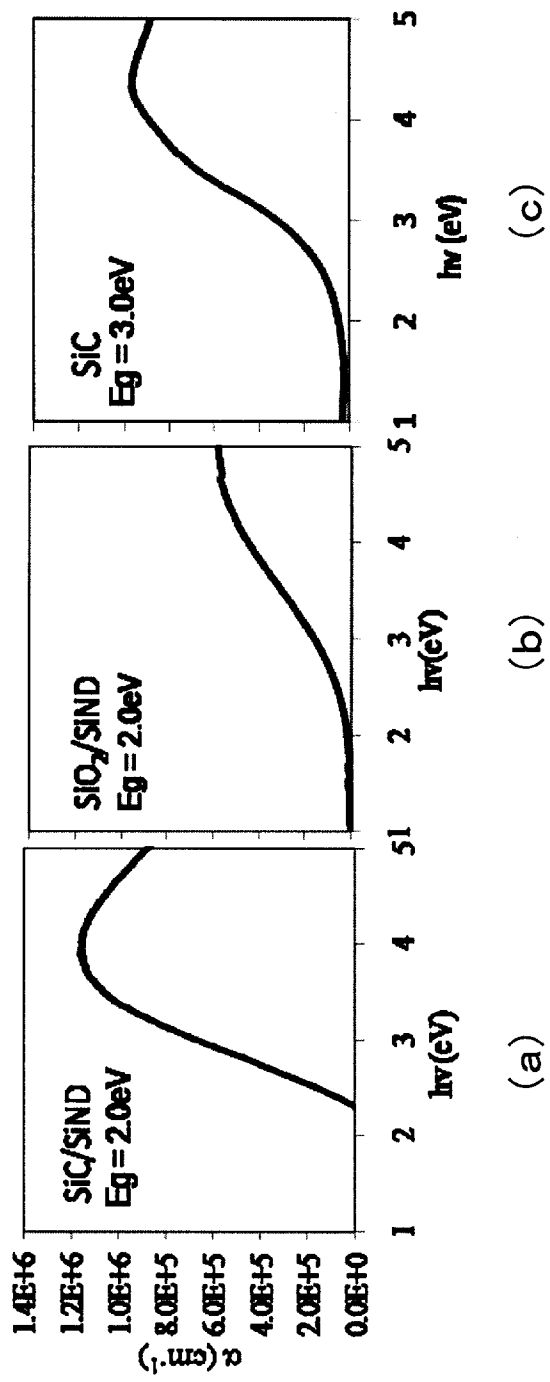
[図31]



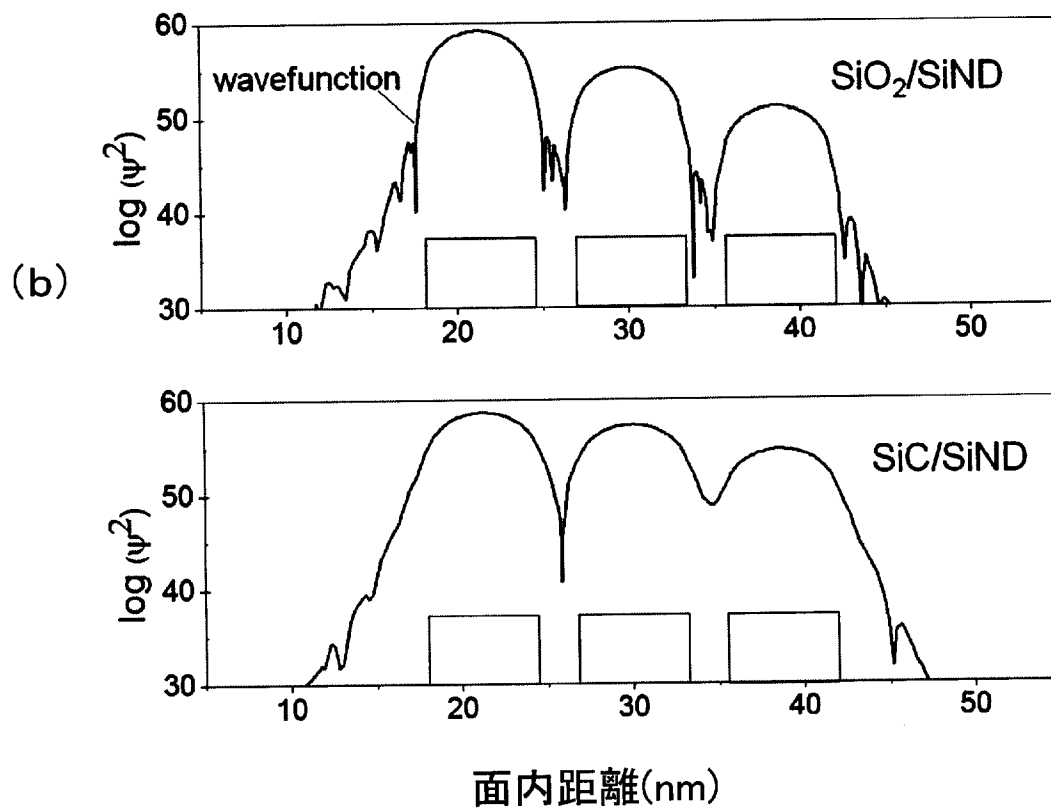
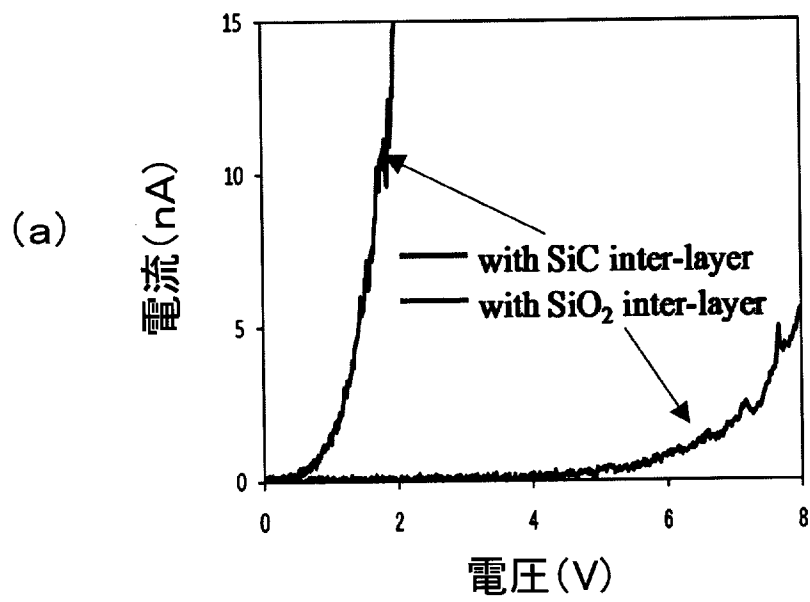
[図32]



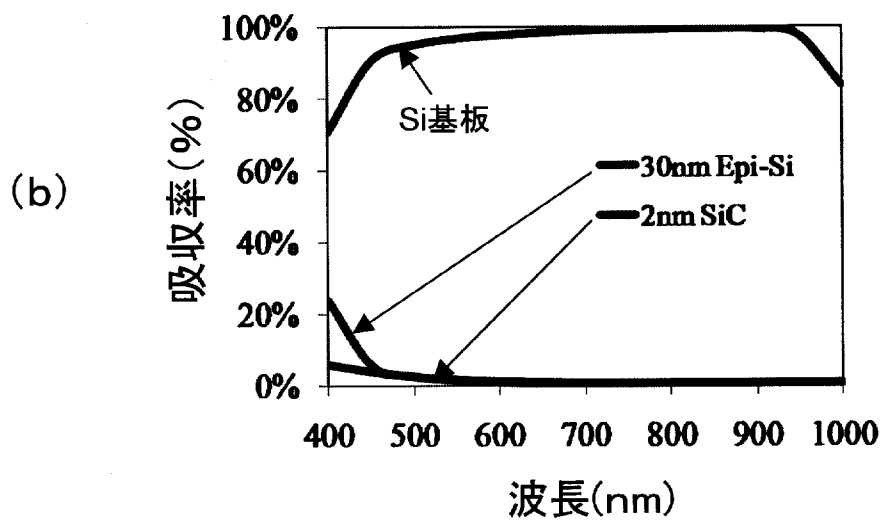
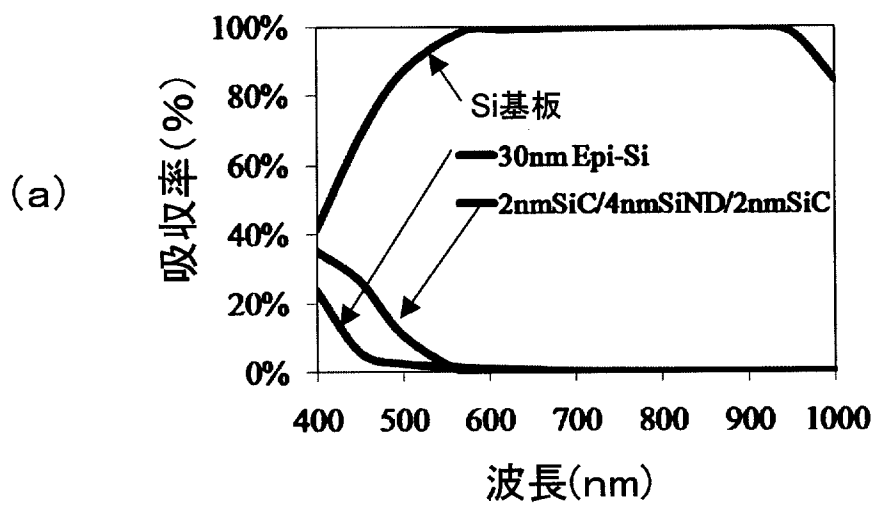
[図33]



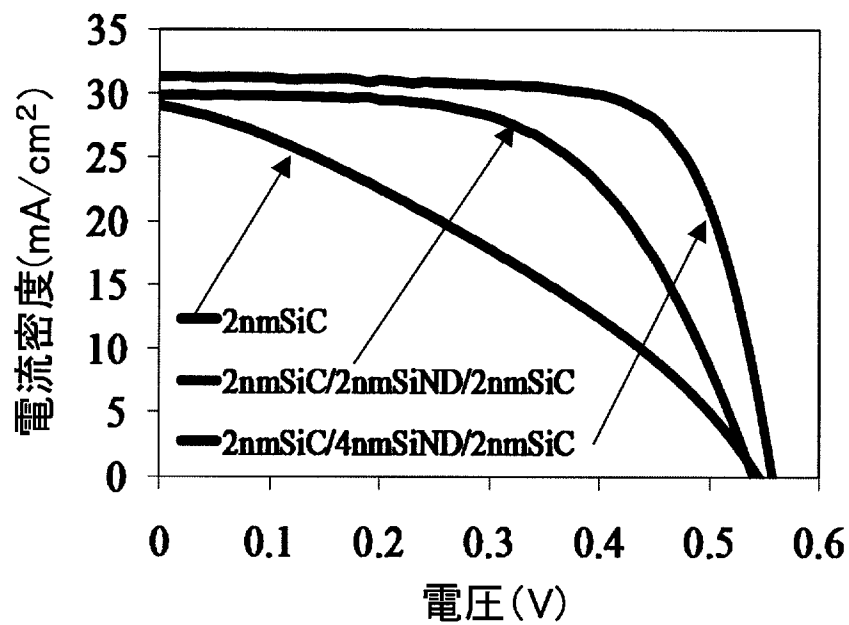
[図34]



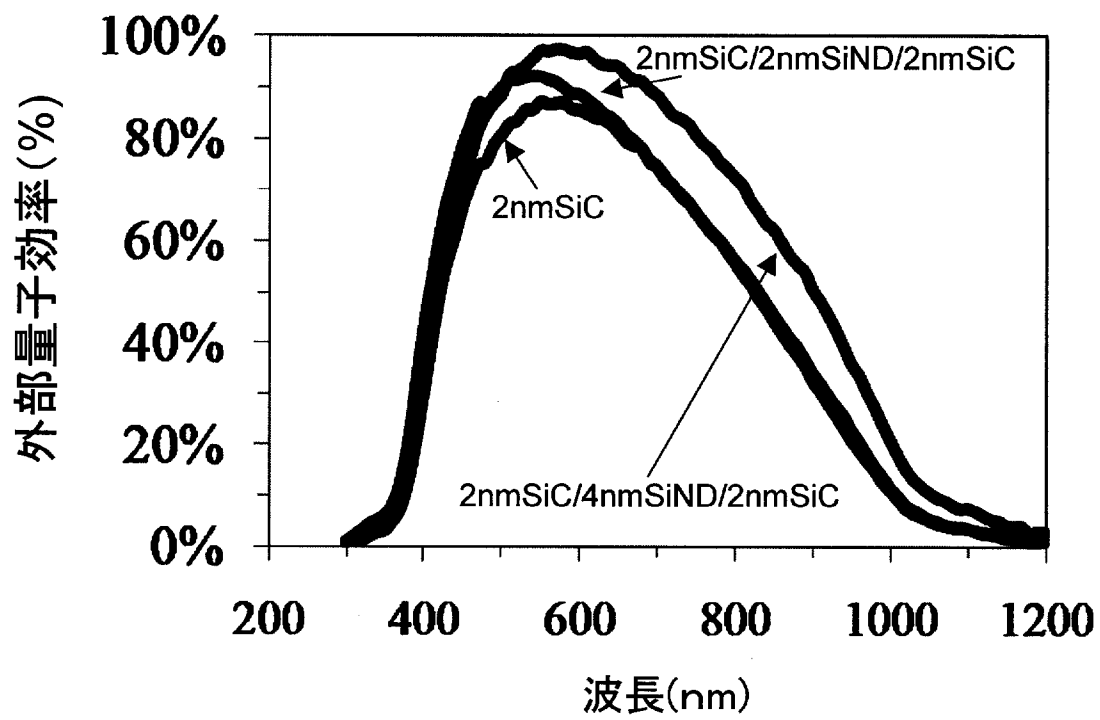
[図35]



[図36]



[図37]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01S5/343(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04-H01L31/078, H01S5/00-5/50, B82Y20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Conibeer et al., "Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells", Thin Solid Films, 2008, 516, 6748-6756	1-23
A	WO 2010/137297 A1 (Hitachi, Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), paragraph [0023]; claims 19, 20, 24 & JP 2010-269435 A	4, 10, 23
X	JP 2005-200425 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraphs [0072], [0136] to [0145]; fig. 7 & JP 2003-33191 A & US 2003/0124741 A1 & US 2006/0024790 A1 & EP 1262489 A1 & KR 10-2002-0087871 A & CN 1388134 A	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2012 (11.09.12)Date of mailing of the international search report
25 September, 2012 (25.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-223016 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claim 12; paragraphs [0058] to [0071] (Family: none)	1-28
X	Seiji SAMUKAWA, "Bio Template Kyokugen Kako ni yoru Ryoshi Kozo no Jitsugen", Dai 55 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 27 March 2008 (27.03.2008), separate vol.0, page 112	1-28
X	Tomohiro KUBOTA et al., "Ferritin Core o Mochiita Nano Kozo no Sakusei (4) -Ryoshi Dot Kozo no Sakusei-", Dai 52 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 29 March 2005 (29.03.2005), separate vol.3, page 1514	1-28
X	Seiji SAMUKAWA, Bio-nano Process and Ultimate Top-down Etching, Proceedings of The Fourth International Symposiumu on Advanced Fluid Information and The First Internatioal Symposium on Transdisciplinary Fluid Integration, 2006.10.02 (received date), Vol. 4th, pages 63 to 65	1-28
X	Gen Yamazaki et al, Nano-etching Using Nanodots Mask Fabricated by Bio-nano-process, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2003.07.15 (received date), Vol.16 No.3, pages 439 to 444	1-28
A	JP 2009-290025 A (Tohoku University), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	26
A	JP 2009-290026 A (Tohoku University), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	27
A	JP 2006-49817 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 February 2006 (16.02.2006), entire text; all drawings & US 2008/0085604 A1 & WO 2006/004224 A1 & CN 1981367 A	27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, H01S5/343(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04 - H01L31/078, H01S5/00-5/50, B82Y20/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Conibeer et al., "Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells", Thin Solid Films, 2008, 516, 6748-6756	1 - 23
A	WO 2010/137297 A1 (株式会社日立製作所) 2010.12.02, [0023], 請求項 19, 20, 24 & JP 2010-269435 A	4, 10, 23

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 吉美

2 K

9 3 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-200425 A (松下電器産業株式会社) 2005.07.28, 【0072】、【0136】～【0145】、【図7】 & JP 2003-33191 A & US 2003/0124741 A1 & US 2006/0024790 A1 & EP 1262489 A1 & KR 10-2002-0087871 A & CN 1388134 A	1 - 28
X	JP 2002-223016 A (松下電器産業株式会社) 2002.08.09, 【請求項12】、【0058】～【0071】 (ファミリーなし)	1 - 28
X	寒川誠二, バイオテンプレート極限加工による量子構造の実現, 第 55 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 2008.03.27, 第0分 冊, 112 頁	1 - 28
X	久保田智広 他, フェリチンコアを用いたナノ構造の作成(4) - 量子ドット構造の作成-, 第52回応用物理学関係連合講演会 講演 予稿集, 2005.03.29, 第3分冊, 1514 頁	1 - 28
X	Seiji SAMUKAWA, Bio-nano Process and Ultimate Top-down Etching, Proceedings of The Fourth International Symposium on Advanced Fluid Information and The First Internatioal Symposium on Transdisciplinary Fluid Integration, 2006.10.02 (受入日), Vol. 4th, 63-65 頁	1 - 28
X	Gen Yamazaki et al, Nano-etching Using Nanodots Mask Fabricated by Bio-nano-process, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2003.07.15 (受入日), Vol.16 No.3, 439-444 頁	1 - 28
A	JP 2009-290025 A (国立大学法人東北大学) 2009.12.10, 全文、全 図 (ファミリーなし)	26
A	JP 2009-290026 A (国立大学法人東北大学) 2009.12.10, 全文、全 図 (ファミリーなし)	27
A	JP 2006-49817 A (昭和電工株式会社) 2006.02.16, 全文、全図 & US 2008/0085604 A1 & WO 2006/004224 A1 & CN 1981367 A	27