

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06270

研究課題名(和文) LSIと共存可能な希土類元素を用いた紫外・青色MOS型発光素子の研究

研究課題名(英文) Research on ultraviolet and blue light emitting MOS device with rare earth oxide compatible with LSI process

研究代表者

松田 敏弘 (Matsuda, Toshihiro)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：70326073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：大規模集積回路(LSI)チップ内に共存できるシリコン(Si)系発光素子は、信号伝達や小型ディスプレイ等の光デバイスへの応用が期待される。本研究では、低コストでの可視および紫外領域の発光を目指して、様々な組み合わせの希土類元素と添加物を導入した酸化膜を持つMOS型素子をスピンコート技術によってシリコン基板上に作製、解析した。紫外・青色発光にはGdの導入が効果的であり、TbとEuの配合比によって緑から赤の間で発光色を制御できることを示した。シリコン基板から酸化膜に高エネルギーの電子が注入され、それによって励起された希土類イオンのエネルギー遷移が発光となるモデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコン(Si)は、ほとんどの大規模集積回路(LSI)の主要材料であるが、発光しにくい半導体である。本研究は、希土類元素を導入した酸化膜を持つMOS型素子をスピンコート技術によって低コストでシリコン基板上に形成している。様々な希土類元素と添加元素を組み合わせることで、青や紫外領域の発光を確認し、緑から赤までの発光色を制御する方法を示した。また、酸化膜へ注入された電子による希土類イオンのエネルギー遷移で発光するというモデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：Silicon (Si)-based light-emitting devices embedded in large-scale integrated circuit (LSI) chips are expected to have various optical device applications such as signal transmission and small displays. Aiming a low-cost device of the visible and ultraviolet light emission, MOS devices with oxides on a Si substrate formed by spin coating technology with various combinations of rare earth and additive elements were fabricated and analyzed. The introduction of Gd is effective for UV/blue light emission, and the emission color can be controlled between green and red by the mixing ratio of Tb and Eu.

研究分野：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：シリコン MOS 発光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大規模集積回路 (LSI) の微細化とともに、光を用いたチップ内、チップ間の信号伝達の高速度化が提案されており、LSI チップ内に共存できる発光素子が求められている。また、赤・緑・青の3原色や紫外領域のシリコン系材料による発光素子は、LSI と共存可能な光デバイスや低コストの発光素子などへの幅広い応用が期待できる。しかし、LSI の基本材料であるシリコンは、間接遷移形半導体でバンドギャップも小さく、十分な特性の発光素子は実現されていない。

筆者らは、これまでにゲート酸化膜にシリコン・イオンを注入した MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造から、室温での可視領域のエレクトロルミネッセンス (EL) を得ているが、発光波長の制御や効率に課題があった。そこで、希土類元素イオンのエネルギー状態の遷移に着目し、簡易で新たな製法によるシリコン系の発光素子を提案している。これは、希土類元素を導入した酸化膜を持つ MOS 型素子をスピコート技術によってシリコン基板上に形成し、低コストで可視および紫外領域の発光を目指すものである。これまでに、Tb、(Tb+Eu)、(Gd+Dy) を導入した MOS 型のエレクトロルミネッセンス (EL) 素子を作製し、それぞれ緑色、赤色、白色で EL 発光することを示した。観測されたピーク波長は、Tb³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Dy³⁺イオンのエネルギー遷移に対応している。とくに、(Gd+Dy) 系では、310 nm 付近に Gd に由来すると考えられるピークがあり、紫外光や蛍光体との組合せで青色などの波長での発光の可能性を示している。

2. 研究の目的

筆者らは、希土類元素を導入した酸化膜を持つ MOS 構造によるシリコン系電界発光素子を作製し、これまでに、Tb、(Tb/Eu) 等で、緑と赤色の発光を得ており、青色および紫外での発光が課題となっている。そこで、シリコン基板上に LSI と共存が可能な赤・緑・青の3原色および紫外領域の電界発光素子の開発を目指して、希土類と添加元素の組み合わせによる紫外・青色のエレクトロルミネッセンス (EL) 素子の作製と EL 特性の解析、素子構造および作製条件の最適化、さらに物理的、電気的および発光特性の解析と発光機構のモデル化の研究を行う。

(1) 希土類と添加元素の組み合わせによる紫外・青色発光素子の作製と EL 特性の解析

これまでに、酸化膜に Gd を導入した MOS 構造によって、Gd のエネルギー遷移に対応する紫外領域の 310 nm 付近の発光を得ている。また、希土類への別の元素の添加が、発光波長や効率に影響を与えることも見いだしている。さらに、Tb に Ba を加えることによる発光強度の向上と、Gd への Dy の添加による白色の可視発光を観測しているが、青色の発光と発光効率の改善が課題となっている。本研究では、希土類と添加元素の組み合わせによる MOS 構造による EL 素子を作製し、発光特性の解析を行う。

(2) 発光素子の作製条件の最適化と発光効率の改善

希土類元素および添加物を含む有機コート材をシリコン基板上にスピコートした後、熱酸化によって発光層を形成する。本研究では、青色および紫外領域の発光について、様々な希土類と添加元素の組み合わせを検討する。発光層の形成のための熱処理条件を変化させ、素子の作製条件と発光特性との関係を明らかにし、発光波長の制御と発光効率の改善を目指す。

(3) 物理的、電気的および発光特性の解析と発光機構のモデル化

導入希土類・添加元素、作製条件を変えた発光素子について、物理的特性解析 (XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、TEM (Transmission Electron Microscope) 等)、電気的特性解析 (I-V、C-V 特性等) および発光特性解析 (EL、PL 特性等) を行い、発光機構の詳細な検討とモデル化を検討する。

3. 研究の方法

LSI と共存可能なシリコン系 MOS 型発光素子における、紫外・青色の発光や発光波長の制御について検討するため、希土類 (Gd、Pr、Ce、Tb、Eu 等) および添加物 (Ba、Ta 等) 元素を導入した酸化膜を持つ MOS 型発光素子を作製した。電気的、物理的および発光特性の解析を行い、希土類および添加元素の配合比、作製条件等が発光特性に与える影響を明らかにし、発光特性の改善と発光機構のモデル化を検討した。

本研究の MOS 型発光素子の断面模式図を図 1 に示す^{①~③}。まず、n⁺-Si (0.02 Ω·cm) 基板上に、希土類・添加元素を任意の原子比で混合したコート液を滴下し、スピコートを行う。コート膜の乾燥後、大気中で 850~950 °C、30 分の熱処理を行う。形成された酸化膜の表面に、直径 1 mm の ITO (Indium Tin Oxide) 電極をスクリーン印刷によって作製する。最後に、n⁺-Si 基板端の酸化膜を除去し銀ペーストを用いて基板電極を形成し、MOS 構造とする。

電気的特性の測定では、n⁺-Si 基板を基準としてゲートである ITO 電極に正の電圧を印加し、電流-電圧特性を測定した。発光特性の解析では、定電流を発光素子に流し、放出された光を分光器と冷却型 CCD を用いて測定した。物理的特性については、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、TEM (Transmission Electron Microscope)、XRD (X-Ray Diffraction) 等を用いて、酸化膜の組成・構造を解析した。

4. 研究成果

(1) Gd、(Ta+Gd)、(Ta+Pr) および (Pr+Ce)を導入した発光素子^①

有機液体コート材をスピコートし、950 °C、30 分での大気中の熱処理によって酸化膜を形成し、ITO をゲート電極とする MOS 構造を作製し、電氣的、物理的および発光特性を解析した。希土類および添加元素として Gd、Pr、Ce、Ta を用いた。

電流-電圧 (I_G-V_G) 特性では、 V_G が 8~16 V で急激な電流の増加が始まり、ファウラ・ノルトハイム (FN) プロットから FN トンネル電流が流れることを示した。この FN 電流領域で、白色、ピンク、青みを帯びた白、紫等の色のエレクトロルミネッセンス (EL) が観測され、酸化膜への高エネルギー電子 (ホットエレクトロン) の注入が関与していると考えられる。図 2 に、(a) Gd のみと (b) (Ta+Gd) の試料の EL 発光写真を、それぞれ示す^①。上半分は同一電極の顕微鏡像で、下半分が EL 発光像である。Gd だけでは白っぽいのが、Ta を添加することで、より青い発光を示した。図 3 に、Gd、Ta および (Ta+Gd) の波長範囲 (a) 300~800 nm、(b) 350~800 nm における EL 分光特性を示す^①。いずれも、 Gd^{3+} イオンのエネルギー遷移に対応した紫外領域の波長で大きなピークが現れている。とくに、(Ta+Gd) を導入した試料では、青色に対応する 450nm 付近のピークが確認でき、励起された Gd^{3+} イオンから Ta_2O_5 に関与した発光準位へのエネルギー移動を示唆している。(Ta+Pr) および (Pr+Ce) を導入した試料では、 Pr^{3+} および Ce^{3+} のエネルギー遷移に対応するピークを確認した。また、 I_G によって EL 分光特性の形状は変化しないが、EL 強度は I_G にほぼ比例していた。

XPS および TEM の解析により、発光層である酸化膜は、上下 2 層構造であることを示した。 SiO_x が主体のシリコン基板側の下層に対して、ITO 電極側の層では、導入した希土類および添加元素が酸化物、シリケートを形成している。

(2) Tb、(Tb+Ba)、(Tb+Ba+Eu)を導入した発光素子^②

ディスプレイへの応用も考慮して、発光色の制御の可能性について検討した。Tb、Ba および Eu の混合コート液をシリコン基板にスピコート後、850 °C、30 分の大気中の熱処理を行い、MOS 構造を作製した。(Tb+Ba+Eu) の混合コート液は、原子数比が Tb:Ba=10:1 の (Tb+Ba) の混合液をベースとして、(Tb:Eu=1000:1~400) となるように調整した。

EL 分光特性では、 Tb^{3+} および Eu^{3+} の発光性遷移のエネルギーに対応する波長で、ピークが観測された。 Tb^{3+} と Eu^{3+} に起因するピークは、それぞれ主に緑と赤に対応し、(Eu/Tb) の原子比を変えることで、(緑/赤) の EL 強度比を制御することができる。(Eu/Tb) の原子比を変化させた (Tb+Ba+Eu) 試料の EL の CIE 1931 色空間の色度図を、図 4 に示す^②。(Eu/Tb) 比が大きくなるにつれて、発光色が緑から赤に変化することが確認できる。分光特性の電流依存性は小さいが、 Eu^{3+} に起因する波長のピークと比較すると Tb^{3+} のピークの電流依存性がやや大きくなった。また、発光強度はゲート電流 (0.01~1 mA) のべき乗に比例することが分かった。

TEM、XRD および XPS による解析の結果、発光層である酸化膜は表面から、(a) $\{Tb_4O_7$ 微結晶 + Eu_2O_3 アモルファス} 層、(b) $\{Tb_4O_7$ 微結晶 + Eu_2O_3 アモルファス + (Tb/Eu/Ba) SiO_x + BaO} 層、(c) $\{(Tb/Eu/Ba)SiO_x$ アモルファス層}、(d) SiO_x が主体の層の 4 層構造であることを示した (図 5) ^②。

(3) 3 元素 (Pr+Ce+Gd) を導入した発光素子^③

Pr、Ce に、より高いエネルギーの発光ピークを持つ Gd を混合し、Gd から Pr、Ce へのエネルギー移動や、Gd と Ce による紫外発光等の可能性を検討した。希土類元素の配合比および作製条件が発光特性に及ぼす影響について検討した。

EL 発光特性では、熱処理温度 850、900 °C の素子で白色、950 °C の素子で青紫色の発光を確認した。分光特性におけるピークの波長は、希土類元素の発光性遷移のエネルギーギャップと対応していることを示した。490、540、620、650 および 740 nm の波長のピークは Pr^{3+} に起因し、315 と 355 nm のピークは、それぞれ Gd^{3+} と Ce^{3+} に対応すると考えられる。Gd 濃度の増加とともに、Pr に起因する発光強度が上昇していることを示した。

XPS、TEM 分析を行い、酸化膜表面から約 50 nm までは Gd、Pr、Ce が微結晶を含む酸化物の層であり、それ以上の基板側では SiO_x が主体のアモルファス層であることを示した。また、熱処理温度の上昇によって、希土類酸化物層の厚さは大きく変化せず、 SiO_x 主体のアモルファス層の厚さが増加した。

(1)~(3) より、紫外および青色に対応する波長での発光には、Gd の導入が効果的であり、共に導入した希土類元素の発光性遷移へのエネルギー移動と考えられる発光も確認された。また、Tb と Eu の配合比によって、緑から赤の間で発光色を変えることができる。発光層である酸化膜は、Gd を含む場合は、希土類の酸化物を含む層と SiO_x 主体のアモルファス層の 2 層構造であるのに対し、(Tb+Ba+Eu) を導入した酸化膜は、4 層構造となることを示した。発光機構としては、シリコン基板から SiO_x 主体のアモルファス層に注入された電子が、FN トンネル領域の高電界でホットエレクトロンとなり、それによって励起された希土類イオンの発光性遷移が起こると考えられる。

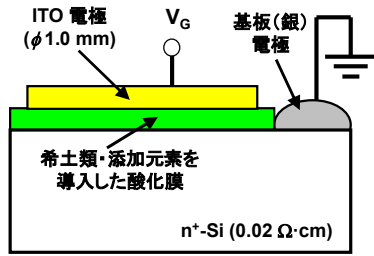


図1 MOS型発光素子の断面模式図^{①~③}

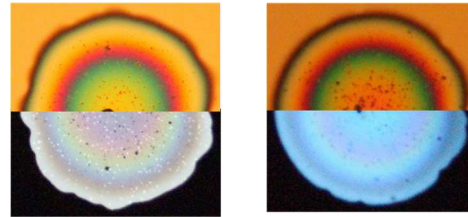


図2 (a)Gdのみ、(b) (Ta+Gd) のEL発光写真^①

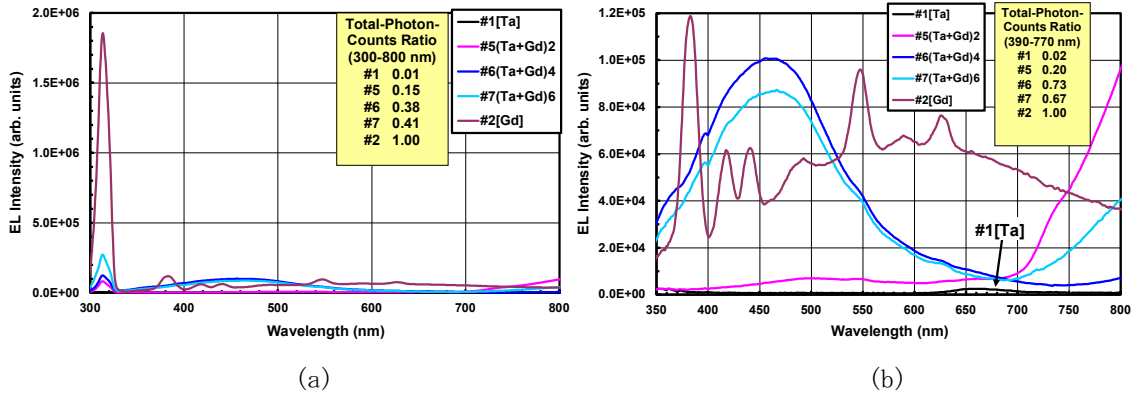


図3 Gd、Ta および (Ta+Gd) 試料の波長範囲(a)300~800nm、(b)350~800nmでのEL分光特性^①

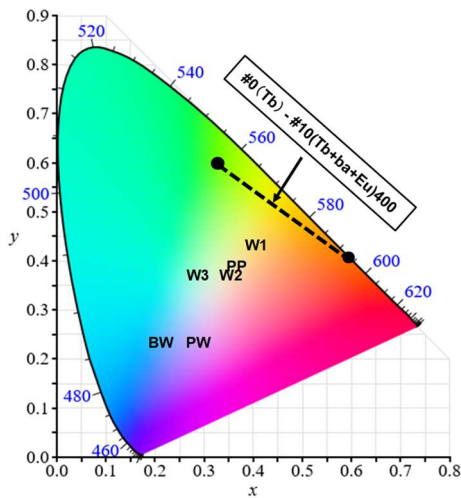


図4 (Tb+Ba+Eu)試料のELのCIE1931色度図^②

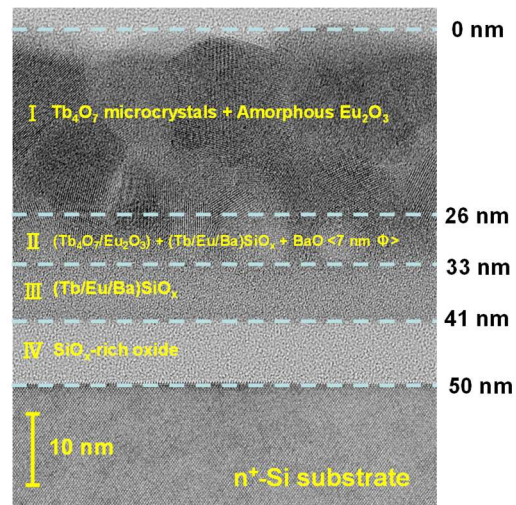


図5 発光素子の断面TEM像^②
(Tb:Eu=1000:100)の(Tb+Ba+Eu)試料)

<引用文献>

- ① T. Ohzone, T. Matsuda, R. Fukuoka, F. Hattori and H. Iwata, "Blue/pink/purple electroluminescence from metal-oxide-semiconductor devices fabricated by spin-coating of [tantalum:(gadolinium/praseodymium)] and (praseodymium:cerium) organic compounds on silicon," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, pp. 082102-1-13, 2016.
- ② T. Matsuda, F. Hattori, H. Iwata, and T. Ohzone, "Electroluminescence color tuning between green and red from metal-oxide-semiconductor devices fabricated by spin-coating of rare-earth (terbium + europium) organic compounds on silicon," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 4S, pp. 04FH05-1-10, 2018.
- ③ T. Tomita, T. Matsuda, H. Iwata, and T. Ohzone, "Electroluminescence of Si Based MOS Device with Ternary Rare Earth Doped Oxide," Proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM), pp. 705-707, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Matsuda, F. Hattori, H. Iwata, and T. Ohzone	4. 巻 57
2. 論文標題 Electroluminescence color tuning between green and red from metal-oxide-semiconductor devices fabricated by spin-coating of rare-earth (terbium + europium) organic compounds on silicon	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04FH05 - 04FH05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FH05	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Matsuda, F. Hattori, H. Iwata, and T. Ohzone	4. 巻 2017
2. 論文標題 Electroluminescence Color Tuning between Green and Red in MOS Devices Fabricated by Spin-coating of (Tb + Eu) Organic Compounds on Si	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ext. Abst. International Conference on Solid State Devices and Materials	6. 最初と最後の頁 99-100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/SSDM.2017.B-4-03	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Ohzone, T. Matsuda, R. Fukuoka, F. Hattori, and H. Iwata	4. 巻 55
2. 論文標題 Blue/pink/purple electroluminescence from metal-oxide-semiconductor devices fabricated by spin-coating of [tantalum:(gadolinium/praseodymium)] and (praseodymium:cerium) organic compounds on silicon	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 082102-1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.55.082102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 F. Hattori, H. Iwata, T. Matsuda, and T. Ohzone	4. 巻 2017
2. 論文標題 Electroluminescence Characteristics of Rare Earth Doped Silicon Based Light Emitting Device	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference	6. 最初と最後の頁 187-188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/EDTM.2017.7947594	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tomita, T. Matsuda, H. Iwata, and T. Ohzone	4. 巻 2020
2. 論文標題 Electroluminescence of Si Based MOS Device with Ternary Rare Earth Doped Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference	6. 最初と最後の頁 705-707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 富田匠、服部史空、松田敏弘、岩田栄之、大曾根隆志
2. 発表標題 複数の元素を導入した希土類MOS型発光素子の特性解析
3. 学会等名 2018年度電気関係学会北陸支部連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Matsuda, F. Hattori, H. Iwata, and T. Ohzone
2. 発表標題 Electroluminescence Color Tuning between Green and Red in MOS Devices Fabricated by Spin-coating of (Tb + Eu) Organic Compounds on Si
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 F. Hattori, H. Iwata, T. Matsuda, and T. Ohzone
2. 発表標題 Electroluminescence Characteristics of Rare Earth Doped Silicon Based Light Emitting Device
3. 学会等名 IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 服部 史空, 福岡 涼平, 松田 敏弘, 岩田 栄之, 大曾根 隆志
2. 発表標題 Tb/Eu とGd を導入した酸化膜を持つシリコン系発光素子の発光特性解析
3. 学会等名 電気関係学会北陸支部連合大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Tomita, T. Matsuda, H. Iwata, and T. Ohzone
2. 発表標題 Electroluminescence of Si Based MOS Device with Ternary Rare Earth Doped Oxide
3. 学会等名 IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岩田 栄之 (Iwata Hideyuki) (80223402)	富山県立大学・工学部・准教授 (23201)	