

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420293

研究課題名(和文)酸化膜に希土類元素を導入したMOS構造による紫外および可視発光素子の研究

研究課題名(英文)Visible and ultraviolet light emitting MOS device with rare earth oxide layer

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大規模集積回路(LSI)の主要材料であるシリコン(Si)による発光素子は、光による信号伝達や携帯電子機器の小型ディスプレイ等への応用が期待される。本研究では、Siを用いた可視・紫外領域の発光素子の試作と特性解析を行った。発光性の絶縁層は、Si基板上に希土類元素を含む有機材料をスピコートし、大気中の熱処理で作製した。希土類元素として、Tb、Eu、Gd、等とCa、Ba、Ta等の組み合わせを検討した。それぞれの希土類イオンの発光性遷移エネルギーに対応した波長での発光を確認した。とくに、Gdを含む素子では、約310 nm付近の紫外光を観測した。

研究成果の概要(英文)：A light emitting device based on silicon (Si), which is a major semiconductor material for large scale integrated circuits (LSI), is expected for micro displays and optical interconnections. In this study, Si-based light-emitting devices, of which wavelength was visible and ultraviolet range, were fabricated and measured. The luminescent insulator layers were fabricated from the mixtures of organic liquid sources of rare earth elements, which were spin-coated on the Si substrate and annealed in air. The rare earth elements such as Tb, Eu, Gd, etc. and the combinations of Ca, Ba, Ta were examined. Electroluminescence (EL), whose wavelengths corresponded to radiative transitions of the rare earth ions, were observed. The device with Gd oxide layer showed ultraviolet EL of about 310 nm wavelength.

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

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、電磁波や光を用いたチップ内、チップ間の信号伝達の高速化が提案されているが、そのためには、LSI チップ内に共存できる発光素子が必要である。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。シリコン系材料で発光素子が可能になれば、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。

筆者らは、LSI と共存可能な発光素子として、ゲート酸化膜にシリコン・イオンを注入した MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造に関する研究を行ってきた。これまでに、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、発光スペクトルのピークの幅が広いと、特定の波長の発光を得るのは難しく、発光効率も低いという課題があった。

そこで筆者らは、LSI と共存可能な発光素子として、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。この素子構造と製造工程は、LSI の基本素子の MOSFET と共通しており、LSI チップ内に配置するには、非常に有利である。

2. 研究の目的

シリコン系材料による LSI と共存可能な、紫外および可視領域の EL 発光素子の開発を目指して、希土類元素を導入した MOS 構造による発光素子に関する下記の研究を行う。

(1) 紫外・可視領域での EL 特性の解析

MOS 構造の酸化膜に導入する希土類として発光性遷移が可視領域の波長に対応する Tb、Eu 等に対し、Gd では 310 nm 付近の紫外領域の発光が予想される。現在の装置の測定波長範囲では不足するため、測定範囲を拡張した分光特性の測定系を構築し、MOS 型発光素子の EL 特性を明らかにし、発光機構の解析と紫外領域の発光素子としての可能性について検討する。

(2) 作製条件の最適化と発光効率の改善

希土類元素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、熱処理によって発光層を形成する。熱処理温度・時間に加え、熱処理時の雰囲気等の条件を変化させ、素子の作製条件と発光特性との関係を明らかにし、発光効率の改善を目指す。

(3) 希土類および他元素の組合せが発光特性に及ぼす影響の解析

これまで、Tb に Eu を添加した試料で、Eu 単一の場合よりも大きな強度の赤色の発光を得ている。また、Ba 等の添加が発光強度を大きく増大させることも見いだしているが、

これらの現象の詳細は、まだ、明かではない。本研究では、希土類元素 (Gd、Dy、La 等) の組合せや Ba、Ta 等の他の元素の添加について検討し、発光特性に及ぼす影響を解析する。

(4) 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

導入元素、作製条件を変えた発光素子について、物理的 (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)、transmission electron microscope (TEM) 等)、電気的 (I-V、C-V 特性等) および発光特性 (EL 特性等) の解析を行い、発光機構の検討とモデル化を行う。

3. 研究の方法

(1) 紫外領域の測定範囲を拡張した EL 特性解析システムの構築

Gd イオンに関連する遷移エネルギーから予想される 310 nm 付近の発光スペクトルのピークは、現在の装置でも兆候は見られるものの、十分に確認できていない。そのため、分光特性の紫外領域の測定範囲を 300 nm まで拡張した測定システムを構築する。

(2) Gd 等を導入した MOS 構造の作製と紫外・可視領域の EL 特性解析

Gd を中心に様々な希土類元素を導入した MOS 構造を作製し、上記の測定システムを用いて、紫外・可視領域の EL 特性を解析する。

(3) 作製条件の検討と物理的、電気的および発光特性の解析、発光機構のモデル化

Tb、Eu、Gd 等を用いた MOS 型発光素子について、熱処理等の作製条件と物理的、電気的および発光特性の関係を明らかにする。XPS、TEM 等により、酸化膜中の元素分布・結合状態、酸化膜・シリコン基板界面の解析を行う。さらに、電気的特性、EL の発光強度および分光特性の解析結果も総合し、希土類元素を導入した MOS 型発光素子の発光機構のモデル化を検討する。

4. 研究成果

(1) テストデバイスの製作、測定システムの改良

n 形シリコン (Si) 基板上に希土類元素を含む有機コート材をスピコートした後、熱処理によって発光層を形成し、ITO 電極をゲートとする MOS 型発光素子を作製した。希土類元素としては、[Tb]、[Gd]、[Pr]、[Ce]、[Gd+Dy]、[Gd+La]、[Gd+Ca]、[Gd+Ba]、[Gd+Ta]、[Pr+Ta]、[Pr+Ce]、[Tb+Eu] 等について検討した。

[Tb] の試料については、有機コート材塗布後の熱処理雰囲気の酸素分圧比を、[Tb+Eu] の試料については、混合比を変化させた。

入射光学系、光ファイバー、分光器、高感度 CCD カメラを組み合わせた分光特性測定システムを改良し、測定可能な波長範囲を紫外領域の 300 nm まで拡張した。

(2) 電気的特性の解析

図 1 に、[Gd]、[Gd+Dy]、[Gd+La]、[Gd+Ca]、[Gd+Ba]の試料の(a)電流-電圧(I-V)特性と(b)ファウラ・ノルトハイム(FN)プロットを示す。 V_G が11~13 V以上でグラフは直線に近似でき、FNトンネル電流が流れることを示した。さらに、 V_G が26~31 Vで降伏することを示した。また、[Tb]の試料の容量-電圧(C-V)特性では、電圧依存性はほとんど見られなかった。

(3) EL 発光特性の解析、素子構造および発光機構の検討

[Tb]の試料について、有機コート材塗布後の熱処理雰囲気中の酸素分圧比を20、90、100%と変化させた。図2に代表的なEL分光特性を示す。酸素分圧比は、発光スペクトル形状には大きな影響を与えなかったが、酸素100%で同程度の発光強度を得るためには熱処理時間を長くする必要があった。また、直流および交流のいずれの駆動方式でも明るい緑色のEL発光を確認した。発光スペクトル形状は駆動方式には依存せず、C-V特性の電圧依存性はほとんど見られなかった。

[Tb+Eu]の試料については、混合比を(10:0.01)~(10:0.1)に変化させた。図3に示すように、EL分光特性については、Euに起因するピークが優勢であるが、Eu比率を減少させると、Tbに起因するピークが大きくなることを確認した。

図4に、[Gd+Dy]試料の(a)顕微鏡像、(b)EL発光像および(c)[Gd+Ca]試料のEL発光像を示す。いずれの試料からも白色のELを確認した。図5に、これらの試料のEL分光特性を示す。[Gd+Dy]の試料の発光スペクトルは、可視領域の波長にピークを持ち、Dyイオンのエネルギー遷移に対応すると考えられる。また、[Gd]、[Gd+La]、[Gd+Ca]、[Gd+Ba]の試料については、Gdイオンのエネルギー遷移に対応する紫外領域の310 nm付近に大きな発光強度ピークを持つことを見いだした。

さらに、[Pr+Ta]、[Pr+Ce]の試料からも白色系のEL発光を確認した。[Pr+Ce]の試料では、350と480 nm付近にピークを持つスペクトルを示した。

[Gd+Ta]の試料については、混合比を(8:2)~(2:8)に変化させた試料を作製した。混合比が(8:2)ではピンク、(6:4)~(2:8)では青白いELを示し、Taの含有率による変化を確認した。発光スペクトルは、310 nm付近の鋭いピークと、450 nmになだらかなピークを示した(図6)。

[Gd]の試料の発光スペクトルの310 nm付近の鋭い大きなピークは、Taの混合比の増加によって減少し、逆にTaの酸化物に起因する460 nmのピークが増加することを見いだした。これは、高電界によって励起されたGd³⁺イオンからTaの酸化物の準位を経るエネルギー遷移による発光となるためと考えられる。

図7に、[Gd+Dy]の試料の発光層である希土類元素を含む酸化膜のTEM像を示す。また、図8に、対応するXPSによる深さ方向の組成分布を示す。酸化膜の表面には(Gd+Dy/La/Ca)-Si-O層があり、Si基板との境界までの下層にはよりSiリッチな希土類を含む酸化膜層が形成されていることを示した。

[Gd+Ta]、[Pr+Ce]の試料について、断面TEMとXPSを用いて、発光層である希土類元素を含む酸化膜の断面構造と組成を解析した。酸化膜の表面には(Gd+Ta)/(Pr+Ce)-Si-O層があり、Si基板との境界までの下層には、よりSiリッチな希土類を含む酸化膜層が形成されていることを示した。

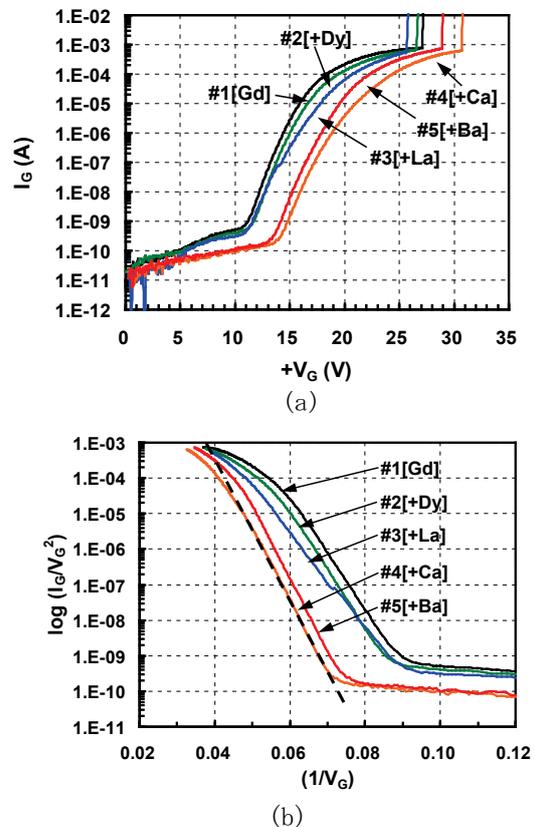


図 1 [Gd]、[Gd+Dy]、[Gd+La]、[Gd+Ca]、[Gd+Ba]の試料の(a)電流-電圧(I-V)特性と(b)ファウラ・ノルトハイム(FN)プロット

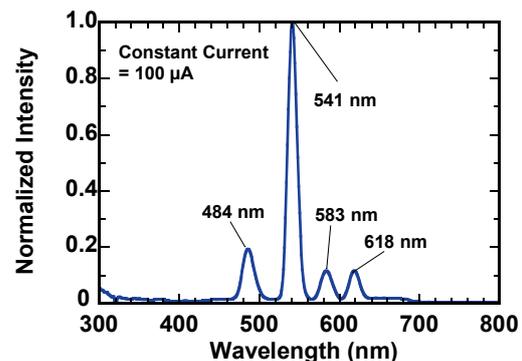


図 2 [Tb]の試料のEL分光特性

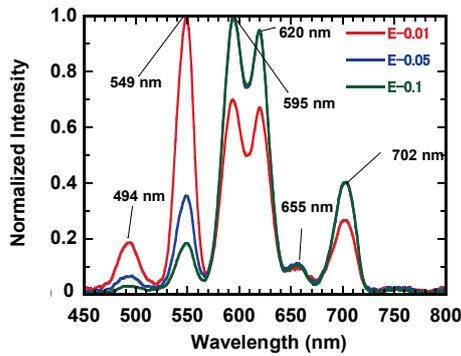


図3 (Tb:Eu)の混合比を(10:0.01~0.1)に変化させた[Tb+Eu]の試料のEL分光特性

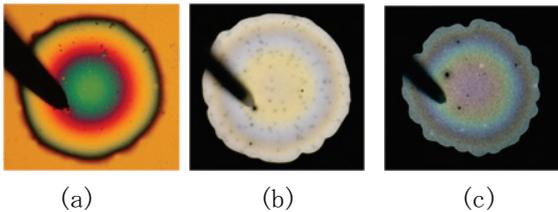


図4 [Gd+Dy]試料の(a)顕微鏡像、(b)EL発光像および(c) [Gd+Ca]試料のEL発光像

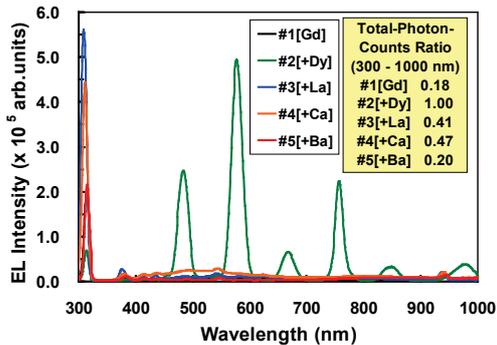


図5 [Gd]、[Gd+Dy]、[Gd+Ca]等の試料のEL分光特性

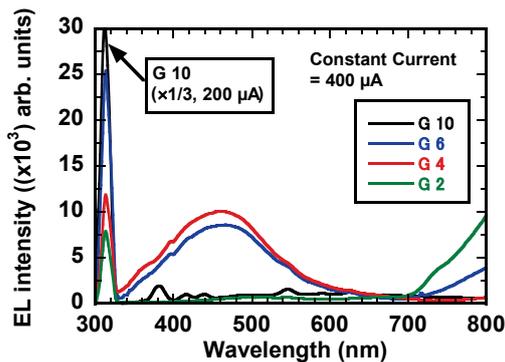


図6 組成比の異なる[Gd+Ta]のEL分光特性

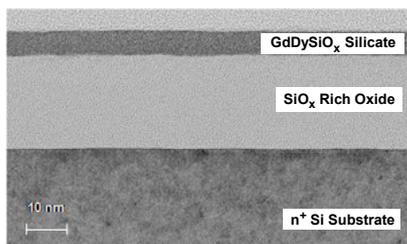


図7 [Gd+Dy]の試料の酸化膜のTEM像

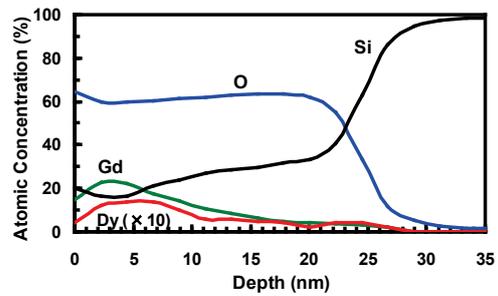


図8 [Gd+Dy]の試料のXPSによる深さ方向の組成分布

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① T. Ohzone, T. Matsuda, S. Saito, and H. Iwata, Ultraviolet and white electroluminescence from metal oxide semiconductor devices fabricated by spin-coating of gadolinium organic compounds on silicon, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 53, 2014, 014101-1-10.

[学会発表] (計4件)

- ① T. Matsuda, S. Saito, H. Iwata, and T. Ohzone, UV and Visible range Electroluminescence from MOS Devices Fabricated by Spin-Coating of Gd/Dy Organic Compound Films on Silicon, International Conference on Solid State Devices and Materials, Sept. 2013, Fukuoka.
- ② R. Fukuoka, T. Matsuda, H. Iwata, and T. Ohzone, Electroluminescence from MOS Devices with (Tb + Ba) Doped Oxide under DC and Pulse Voltage, 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Sept. 2014, Niigata.
- ③ 福岡涼平, 松田敏弘, 岩田栄之, 大曾根隆志, 希土類を導入したMOS型発光素子の直流および交流発光特性解析, 電気関係学会北陸支部連合大会, 2014年9月, 富山高等専門学校.
- ④ 福岡涼平, 服部史空, 岩田栄之, 松田敏弘, 大曾根隆志, Tb系酸化膜を持つシリコン系発光素子の発光特性解析, 電気関係学会北陸支部連合大会2015年9月, 金沢工大.

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

岩田 栄之 (IWATA HIDEYUKI)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 80223402