

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390073

研究課題名(和文) シリコン系光学薄膜からの高効率発光を目指した基礎研究

研究課題名(英文) Study on light-emitting Si-based thin films

研究代表者

三浦 健太 (MIURA, Kenta)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40396651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：紫外発光するSi/SiO₂多層膜において、Si層とSiO₂層との推定膜厚比に対する発光ピーク強度の変化について調べた。結果として、一周期あたりのSi推定膜厚比が0.29の時、紫外発光ピークが最大になることがわかった。更に、微細周期構造の付与による光取り出し効率改善のための基礎検討として、発光材料としてのZnO薄膜をSi基板上に成膜し、その試料の表面に、二光束干渉露光法を駆使してZnOからなる微細周期構造を形成後、その発光特性の変化を調べた。その結果、微細周期構造が有る場合は、無い場合に比べ、観測される発光ピーク強度が約5倍にまで向上することを確認できた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the effects of Si-layer-thickness ratios on ultraviolet (UV) peak intensities of Si/SiO₂ multilayered films produced by alternately stacking several-nanometer-thick Si and SiO₂ layers using radio-frequency sputtering for the first time. The Si-layer-thickness ratio of the Si/SiO₂ film is a very important parameter for enhancing the peak intensity because the ratio is concerned with the size of Si nanocrystals in the film, which might affect the intensity of the UV light emission from the film. We prepared seven samples with various estimated Si-layer-thickness ratios, and measured the photoluminescence spectra of the samples after annealing at 1150, 1200, and 1250 deg C for 25 min. From our experiments, we estimate that the proper Si-layer-thickness ratio to obtain the strongest UV peaks from the Si/SiO₂ multilayered films is around 0.29. Such a UV-light emitting thin film is expected to be used in future higher-density optical-disk systems.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：Si SiO₂ 多層膜 スパッタリング 発光 微細周期構造 光取り出し効率

1. 研究開始当初の背景

Si は、電気電子工学分野において、電子デバイス用半導体材料として広く用いられており、光デバイス用材料としても多く利用されていることは言うまでもないが、1990年にポーラス Si からの可視発光が報告されて以来、発光材料としての Si に注目が集まっている。Si は、間接遷移型半導体であるため、通常はほとんど発光しない。しかしながら、直径 5nm 以下程度のナノ微粒子にすることで、量子サイズ効果によりバンド構造が擬似的な直接遷移型へと変化し、室温で高効率に発光するようになる。Si 系発光材料は、化合物半導体に比べ、環境問題への適応、低コスト、LSI との良好なマッチングなど、多くのメリットを有する。

量子サイズ効果を利用した Si 系発光材料として、ポーラス Si [引用文献] や Si ナノ結晶 (Si-nc) [引用文献] などが知られており、関連する研究が数多くなされている。その中で、引用文献 では、Si 基板上に SiO₂ スパッタ膜を成膜後、800 から 1100 でアニールすることによって Si-nc が形成され、波長 370nm 付近の発光が得られるという報告がなされており、この紫外発光は、Si-nc とその周囲との境界層に存在する発光センターに起因し、Si-nc のサイズがその発光強度に影響を与えるとされている。更に、引用文献 のポーラス Si からは、700 から 1150 で熱酸化後、波長 370nm 付近の発光が観測されており、この発光起源の説明として、やはり Si-nc の形成と、Si-nc と SiO₂ との境界層に存在する発光センターが重要であると述べられている。このように、Si 系材料からの紫外発光は、Si-nc の形成と、Si-nc とその周囲の SiO₂ との境界層が大きく関与していると考えられている。ところが、この波長 370nm 付近の発光の起源が Si-nc と SiO₂ との境界層にあるという確証を持てる実験データは、国内外にかかわらず得られていなかった。

Si と SiO₂ をナノメートルオーダーの厚さで交互に積層させた Si/SiO₂ 多層膜は、前述の紫外発光の起源と考えられている Si-nc とその周囲の SiO₂ との境界層を積極的に制御性良く形成させられる構造である。この構造では、1000 を超えるアニールによって、Si 層が凝集して Si-nc が形成されるものと考えられ、更には Si と SiO₂ との境界層が強調されると同時に多層膜の層数分だけ境界層を導入できることから、作製条件によっては更に高効率な紫外発光が得られる可能性が極めて高い。しかも、境界層が強調されることによって、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察などの分析もより容易になるものと予想され、本研究の紫外発光起源の解明に向けた検討を進めやすい構造である。

研究代表者らは、これまでに、スパッタリング法を用いて Si と SiO₂ をナノメートルオーダーの厚さで交互に積層させた Si/SiO₂ 系

多層膜構造が、1150 以上の高温でのアニールにより、波長 370nm 付近にピークを持つ紫外発光を示すことを実証していた [引用文献]。しかしながら、その発光メカニズムについては不明な点が多く、また、将来、紫外発光デバイスへの展開を考える際には、観測される発光強度を更に向上させる必要がある。更に、この Si/SiO₂ 系多層膜は、アニール後、紫外発光ピークに加え、赤色から近赤外域にかけての長波長側の発光ピークも発現するため、紫外発光デバイスへの応用を考慮する際、この長波長発光ピークは抑制されることが好ましい。

地殻中に最も多く存在する元素である Si は、安価で枯渇の心配がなく、加えて現在の発光デバイス用材料の主流である III-V 族化合物半導体に比べ無害で環境問題にも適合する。従って、Si 系材料で発光デバイスを実現できれば、大きな学術的価値と社会的波及効果が見込まれる。即ち、本研究の目的が達成され、Si 系材料から高効率な紫外発光を得られるようになれば、環境にやさしく、資源の枯渇の心配がほとんど無く、低コストで LSI との整合性が良い紫外発光光源の実現が期待でき、高密度光記録ディスク用光源などへの応用や、更にはディスプレイや照明技術などへの展開も期待できる。

<引用文献>

- N. Koshida and H. Koyama, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 347.
- 和泉, パリティ 19 (2004) 20.
- H. Z. Song et al., Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 356.
- J. Lin et al., Solid State Commun., 97 (1996) 221.
- K. Miura et al., Thin Solid Films 516 (2008) 7732.

2. 研究の目的

本研究では、Si/SiO₂ 系多層膜の紫外発光起源の解明を目指すとともに、この膜から観測される紫外発光ピーク強度の向上及びその紫外発光ピークのみでの発現を目指した。そのために、まず、Si/SiO₂ 系多層膜の作製条件 (スパッタ成膜条件、アニール条件など) の違いによる組成やミクロな膜構造の変化と発光特性との関連性を詳しく調べ、作製条件の最適化を進めた。更に、Si 系発光材料からの光取り出し効率を向上させられる手段として、研究代表者がこれまでにその有効性を実証しているフォトリソグラフィ結晶構造を新たに Si/SiO₂ 系多層膜に付与することによって、Si/SiO₂ 系多層膜から観測される紫外発光ピーク強度の向上を目指した。

赤色発光ダイオード (LED) や青色 LED などの発光素子の高効率化には、表面を荒らして光取り出し効率を向上させる方法が提案されているが、ランダムな凹凸構造の設計・制御は容易ではないと思われる。それに対し、

本研究のように、周期性の高いフォトニック結晶構造を利用すれば、ランダムな凹凸構造に比べ、素子設計が容易となると思われる、発光特性の再現性・制御性の向上が期待できる。

3. 研究の方法

(1) Si/SiO₂系多層膜からの紫外発光は、ナノ結晶化していると推測される Si 層(Si-nc)と、Si-nc と SiO₂層との界面に存在する境界層が関与しているものと思われ、その発光強度は、Si-nc のサイズによって向上させられると考えられる。Si-nc のサイズは、Si の堆積量とアニール処理による酸化量で制御可能である。そこで、主な実験パラメータであるスパッタ成膜条件及びアニール条件と、Si/SiO₂系多層膜の組成やミクロな膜構造との関連性を調べ、更にそれらと発光特性との関連性を追究することを試みた。その結果をもとに Si/SiO₂系多層膜の作製条件の最適化を進めた。

Si/SiO₂系多層膜の成膜には、現有の高周波スパッタ装置を用い、アニール処理には現有の電気炉を使用した。作製した試料の発光強度の評価は、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルを測定することにより行った。PL測定には、モノクロメータ、光電子増倍管及びロックインアンプを用い、He-Cd レーザ(波長 325nm)を励起光源として使用した。

(2) Si/SiO₂多層膜を発光デバイス用材料として応用しようとする場合、その光取り出し効率の改善が大きな課題となる。これを解決するための手段として、本研究では、フォトニック結晶(Photonic Crystal, 以下 PhC)構造の適用した。LED からの発光は、空気との境界で全反射される成分が存在するため、これが観測される発光強度の低下につながるが、境界に PhC 構造を付与することによって、全反射される成分の一部が回折波として透過するようになり、光取り出し効率を改善させることができる。

そこで今回は、初期検討として、ZnO 膜を材料とした PhC 構造を、発光する ZnO 平坦膜の表面に形成し、光取り出し効率の改善を試みた。ZnO 膜の成膜には現有の高周波スパッタ装置を用い、簡便な二光束干渉露光法により PhC 構造を作製した。PhC 構造の形状評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)や共焦点レーザー顕微鏡などを用いて行った。

4. 研究成果

(1) 高周波スパッタリングで形成した Si/SiO₂多層膜において、Si 層と SiO₂層との推定膜厚比に対する、紫外発光ピーク強度の変化について特に詳しく調べた。Si/SiO₂多層膜の一周期あたりの推定厚さに対する Si 層一層の推定厚さの比をパラメータとし、この比を 0.15 から 0.30 の範囲で変えた複数の試料を準備した。それらをアニール処理後、PL スペクトルを測定し、波長 370nm 付近の紫外発光ピーク強度を評価した。結果として、

Si/SiO₂多層膜の一周期に対する Si の推定膜厚の比が 0.29 の時、紫外発光ピークが最大になることがわかった。その最大発光強度は、最もピーク強度が低い試料と比較すると、約 8 倍であった。すなわち、Si/SiO₂多層膜から観測される紫外発光ピーク強度が、Si および SiO₂層の膜厚比により変化することが初めて示された。

(2) PhC により光取り出し効率を改善するための基礎検討として、発光材料としての n 型 ZnO 薄膜(膜厚約 1 μm)を p 型 Si 基板上にスパッタリング法で成膜し、更にその試料の表面に、二光束干渉露光法を駆使して ZnO スパッタ膜からなる一次元周期構造(周期: 約 1.4 μm, 深さ: 約 0.25 μm)を形成して発光特性の変化を調べた。一次元周期構造は、広義の PhC 構造とみなすことができ、周期構造の有無による発光特性の違いを比較することで、PhC 構造の効果を確認することができる。PL スペクトルを測定したところ、周期構造の有無にかかわらず波長 390 ~ 400nm 付近に発光ピークが観測され、周期構造が有る場合は、無い場合に比べ、観測される発光ピーク強度が約 5 倍にまで向上することを確認できた。この成果をまとめた論文を学術誌に投稿中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

K. Shimada, K. Miura, R. Fujii, M. Kanakubo, W. Kada, and O. Hanaizumi, Photoluminescence and X-ray diffraction properties of europium and silver co-doped tantalum-oxide thin films deposited by co-sputtering, J. Mater. Sci. Chem. Eng., 5, 35-40 (2017). 査読有

T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, H. Sugimoto, K. Miura, and S. Yamamoto, Size and dopant-concentration dependence of photoluminescence properties of ion-implanted phosphorus- and boron-codoped Si nanocrystals, Phys. Rev. B, 91, 165424 (2015). 査読有

K. Miura, H. Hoshino, M. Honmi, and O. Hanaizumi, Effects of Si-layer-thickness ratio on UV-light-emission intensity from Si/SiO₂ multilayered thin films prepared using radio-frequency sputtering, Mater. Sci. Appl., 6, 215-219 (2015). 査読有

[学会発表](計 6 件)

M. Saito, O. Matsumoto, D. Yamazaki, Y. Hirano, K. Noguchi, W. Kada, K. Miura,

and O. Hanaizumi, Fabrication of ZnO periodic microstructures and evaluation of their luminescence, 3rd International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, December (2016).

K. Shimada, M. Kanakubo, S. Segawa, M. Machida, K. Miura, W. Kada, K. Noguchi, and O. Hanaizumi, Photoluminescence properties of Eu and Ag co-doped Ta₂O₅ thin films deposited by co-sputtering, 3rd International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, December (2016).

M. Kanakubo, K. Shimada, S. Segawa, M. Machida, K. Miura, W. Kada, K. Noguchi, and O. Hanaizumi, Light-emission properties of Yb and Ag co-doped Ta₂O₅ thin films fabricated by sputtering, 3rd International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, December (2016).

K. Miura and O. Hanaizumi, Luminescent thin films for solar cell applications, 7th Annual Global Congress of Catalysis, Goyang, Korea, July (2016) (Invited).

K. Miura, W. Kada, and O. Hanaizumi, Periodic structures for Si optoelectronics, 5th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, November (2015) (Invited).

O. Matsumoto, M. Saito, K. Noguchi, W. Kada, K. Miura, and O. Hanaizumi, Simple fabrication of ZnO periodic structures for Si-based thin-film solar cells, 5th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, November (2015).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

三浦 健太 (MIURA, Kenta)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：4 0 3 9 6 6 5 1