

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05013

研究課題名(和文)イオンビームとレーザービームプロセスによる光機能性シリコンナノ結晶の形成

研究課題名(英文)Optical properties of Si nanocrystals fabricated by ion and laser beams

研究代表者

岩山 勉(Iwayama, Tsutomu)

愛知教育大学・教育学部・教授

研究者番号：70223435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はイオンビームやレーザービームを用い、シリコンナノ結晶を作製し、それを用いた光電子機能デバイスの実現をめざし、発光現象を中心としたシリコンナノ結晶の物性を調べることを目的とした。特に、シリコンナノ結晶形成のプロセス低温化、シリコンナノ結晶からの発光強度の増強、発光波長の制御の可能性などを探るため、急速加熱、紫外エキシマ光照射等を組み合わせた手法を用いて研究を進めた。その結果、電気炉による高温熱処理前にこれらの処理を行うことで発光効率が向上し、プロセスの低温化も可能となることや、レーザーアブレーションによってもイオン注入と類似の試料・結果を得られることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子デバイスの分野では、シリコンは極めて有用で、必要不可欠な物質である。しかしながら、シリコンは発光デバイスとしては全く実用化されていない。本研究は、このようなシリコンの新機能性の発現・高効率化とそのデバイス応用の可能性を中心とした。物質はナノオーダーのサイズになると固体とは異なる性質を示す可能性がある。本研究ではシリコンナノ結晶からの発光強度の増強、プロセスの低温化も可能となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this work, the potentialities of excimer UV-light irradiation and rapid thermal annealing to enhance the photoluminescence and to achieve low temperature formation of Si nanocrystals have been investigated. The implanted samples were subsequently irradiated with an excimer-UV lamp. After the process, the samples were rapidly thermal annealed before furnace annealing. We found that the luminescence intensity is strongly enhanced with excimer-UV irradiation and RTA. We also found that the similar luminescent Si nanocrystals can be produced by reactive pulsed laser deposition (reactive-PLD) techniques.

研究分野：半導体光物性

キーワード：イオン・レーザービーム 量子ビーム シリコン ナノ結晶 可視発光 イオン注入 レーザーアブレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリコンは現代の繁栄の礎であり、ほとんどの機器類に使用されている。このようなシリコンは太陽電池や光検出器などの光電変換素子としては実用化されているが、発光素子は熱望されながらも実用化されていない。間接遷移型半導体であるシリコンを用いた発光デバイスが実現し、シリコンを用いた駆動回路とモノリシック化することにより、光電子デバイスの画期的な進展がもたらされる可能性がある。このような実用的な光電子機能デバイスの実現をめざし、発光現象を中心とした半導体ナノ結晶の基礎研究が盛んに行われている。ナノ結晶は、原子や分子と固体の中間的な特異な物性を持つ全く新しい物質相と考えられる。ナノ結晶では、

(a)構成原子数の減少により、構成粒子が空間的に閉じこめられる効果(量子サイズ効果)

(b)体積減少に伴い、表面原子数の割合が多くなり、表面の影響が顕著になる効果(表面効果)などが複雑に絡み合っており、バルク結晶とは異なる新機能が期待される。しかし、ナノ結晶では微細構造が複雑化するため、ポーラスシリコンなどに代表されるシリコンナノ結晶などからの可視発光も機構の本質的な部分は未解明のままである。ポーラスシリコンを用いた発光デバイスも一部では試作されているが、発光の不安定性、半導体プロセスとの整合性などの問題から実用性の疑問点も多く指摘されている。ナノ結晶は表面活性が大きく凝集しやすい。さらに、表面構造、表面化合物がその物性を支配する可能性もある。したがって、適切なマトリックス中にナノ結晶を閉じこめ、表面を安定化した上で、活性領域の微細構造と物性の相関に着目しながらの緻密な研究を進展させることが強く望まれている。私たちの研究グループは、半導体プロセスで多用されているイオン注入法を用いてバルクシリコンとは特性の異なるシリコンナノ結晶をボトムアップのアプローチで生成する手法を世界にさきがけて開発した。イオン注入法は次の様な優れた特徴を有しており、半導体プロセスにおいて多用されている。

(a)化学組成の設計が自由

(b)加速電圧、マスク、注入量で深さ、位置、イオン濃度を厳密に制御することが可能

(c)非熱平衡プロセスで過飽和固溶体の作製が可能

(d)高真空中、ドライプロセスで清浄性に優れる

等である。現在では、この製法が世界各地の研究者たちにより広く採用され、シリコンナノ結晶の研究に用いられている。しかしながら、これまでのところ、形成されるシリコンナノ結晶のサイズ、分布密度、界面状態、結晶性などの注入層の微細構造と可視発光との相関、ならびに発光機構の詳細なメカニズムは未解明のままである。さらに、この手法は高温で比較的長い時間の熱処理(1000 以上)が必須であり、実用的なデバイスとして活用する場合にはこの熱処理プロセスを低温化することが必要となる。

2. 研究の目的

私たちはこれまでに、前述の様な特徴を持つイオン注入法に着目し、 SiO_2 に対してシリコンを注入した試料におけるナノサイズシリコン結晶の形成の可能性とその物性を調べてきた。その結果、 SiO_2 へのシリコンイオン注入とその後の熱処理によりシリコンナノ結晶が形成可能であること、さらに注入層から極めて安定な可視発光が観測されることを明らかにした。ここで観測される発光が SiO_2 中に形成されるシリコンナノ結晶の存在に帰着できることは明らかだが、形成されるシリコンナノ結晶のサイズ、分布密度、界面状態、結晶性など、注入層の微細構造とこの発光との相関、ならびに発光機構の詳細なメカニズムは未解明である。本研究ではこれまでの研究成果をさらに発展させ、構造制御されたシリコンナノ結晶を作製し、観測される可視領域の発光についてその機構の詳細を解明すること、その光機能特性(発光強度の増強、発光波長の制御)を向上させること、さらには実用デバイスを作製する上で障害となる高温を熱処理プロセスの低温化の方策の検討などを主な目的とした。具体的には、界面相も含めたシリコンナノ結晶の微細構造をイオンビーム、急速加熱処理、ならびに紫外光照射プロセスなどを組み合わせることで制御し、発光強度の向上、プロセスの低温化等を達成しようとするものである。また、この可視発光と特性の類似するシリコンナノ結晶に起因する発光をより安価な方法で作製できないかどうかを検討するため、レーザーアブレーション法による手法を試み、その可能性を探った。

3. 研究の方法

シリコン基板上の熱酸化膜にシリコンイオンをイオン注入したものを試料として用い、赤外線急速加熱、紫外エキシマ光照射等を併用し、その効果・有効性を構造評価物性評価の両面から進め、シリコンナノ結晶の基礎物性を明らかにし、シリコンナノ結晶からの可視発光の機構を明確化することを目指した。また、シリコンイオン注入と他のプロセスを機能的に組み合わせることで、欠陥生成・消滅、析出、拡散、核生成・成長、結晶化プロセスを自在に制御することを試みた。特に、(a)プロセスの低温化、(b)発光強度の増強のためのレシピの作成、をメインテーマとして設定し研究を展開した。

(1) イオン注入層の構造の均一化

注入シリコンの分布状態は、注入量、加速エネルギー、電流密度、基板温度などの注入条件に強く依存する。また、注入イオンは飛程近傍を中心として近似的にガウス分布をするため、深さにより異なった密度で分布し、試料の構造の不均一性の原因となる。今回の研究では、注入時の加速エネルギーを段階的に変化させ、多重注入することにより注入シリコンが SiO_2 中で深さ方向に対して近似的に方形的な分布を持つ試料を作製し、過剰シリコン濃度の試料内での均一化

をはかった。

(2) イオン注入層の微細構造厳密制御

シリコンナノ結晶の実用的なデバイスを開発する上で重要な課題となる発光効率(強度)向上の方法、プロセスの低温化、発光波長の可変性などを詳細に検討した。私たちの提案しているモデルでは、発光はシリコンナノ結晶のサイズそのものに依存しているわけではなく、その局所構造、並びにナノ結晶間の距離(相互作用)などその集合体としての構造が複雑に反映されている。発光強度はナノシリコンの数に比例し、その数密度の変化に伴い発光波長も制御することができる。UV 光照射、急速加熱を用いることで発光強度、発光波長を決定するためのキーファクターを明確化した。特に、シリコン注入と光プロセスを組み合わせ、欠陥制御、析出、拡散、核生成・成長、結晶化プロセスを自在に制御することを試みた。さらに、シリコンを酸素雰囲気中でアブレーションすることにより薄膜を形成し、イオン注入法により作製したものと発光特性の類似性、相違点等を検討した。

4. 研究成果

シリコンナノ結晶の形成とともに、可視領域(おもに赤色)でレーザー励起による発光が観測される。発光効率(強度)の向上、発光波長の可変性、プロセスの低温化は実用的なデバイスを開発する上で重要な問題となる。私たちの提案している発光モデルでは、発光はシリコン結晶のサイズそのものに依存しているわけではなく、その局所構造、並びにナノ結晶間の距離(相互作用)などその集合体としての構造が複雑に反映されていると考えている。すなわち、発光強度はナノシリコン結晶の数に比例し、その数密度の変化に伴い発光波長も制御することが可能である。今回の研究では注入後のプロセスに急速加熱や紫外エキシマ光照射を併用した。その結果、これらのプロセスを併用することで、発光強度の増強と同時に発光波長の長波長化(低エネルギー化)も観測され(Fig.1) 私たちの提案しているモデルの妥当性が確認された。さらに、これまでは1000 以上の熱処理が発光を得るために必須であったがこれらのプロセスにより最終的な熱処理温度の低温化が可能となった(Fig.2)。

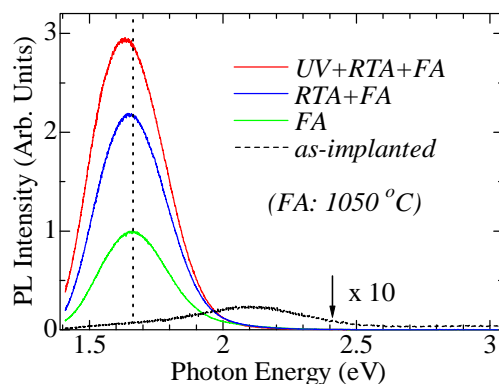


Figure 1. PL spectra of samples implanted to a fluence of 7.5×10^{16} Si ions/cm², obtained after various steps. Samples were treated with excimer-UV light for 2 hours and/or RTA for 5 minutes at 1050 °C. Samples, except as-implanted, were finally annealed using a conventional tube furnace (FA) at 1050 °C for 4 hours.

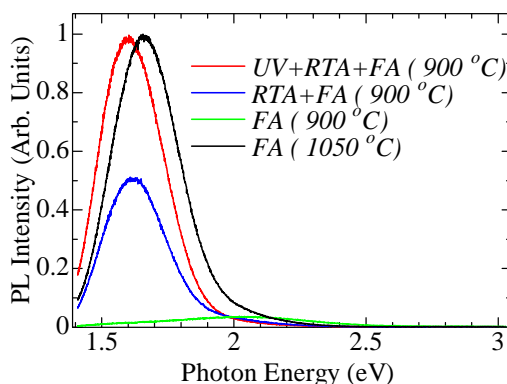


Figure 2. PL spectra of samples implanted to a fluence of 7.5×10^{16} Si ions/cm², obtained after various steps. Samples were treated with excimer-UV light for 2 hours and/or RTA for 5 minutes at 1050 °C. Samples, except FA (1050 °C), were finally annealed using a conventional tube furnace (FA) at 900 °C for 4 hours.

さらに、この可視発光と特性の類似するシリコンナノ結晶に起因する発光をより安価な方法で作製できないかどうかを検討するため、レーザーアブレーション法による手法を試み、その可能性を探った。酸素中でのレーザーアブレーション時の実験装置の概要と反応プロセスを示す (Fig.3)。また、アブレーション時にチャンバー内に導入する酸素ガス圧に対する、高温熱処理後の発光スペクトルの変化も示す (Fig.4)。レーザーアブレーションにより作製した試料についても、イオン注入試料と同様に、急速加熱処理や紫外エキシマ光照射を併用した。その結果、これらのプロセスを併用することで、イオン注入試料と同様に、レーザーアブレーションにより作製した試料においても、発光強度や発光波長への有効な効果が確認できた (Fig.5)。レーザーアブレーションにより作製した試料に対する、急速加熱、エキシマ光照射効果等のk効果を模式的にまとめることができる (Fig.6)。図中でFA、RTA、UVはそれぞれ、通常加熱、急速加熱、エキシマ光照射を示す。

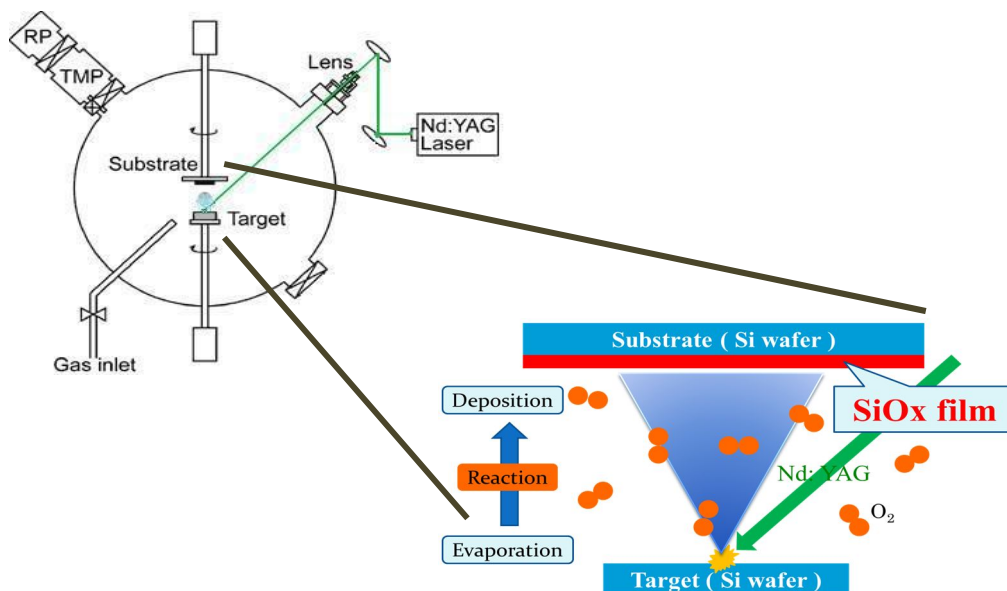


Figure 3. Experimental set-up to synthesize Si-rich oxide films by reactive pulsed laser deposition (PLD) in an oxygen atmosphere.

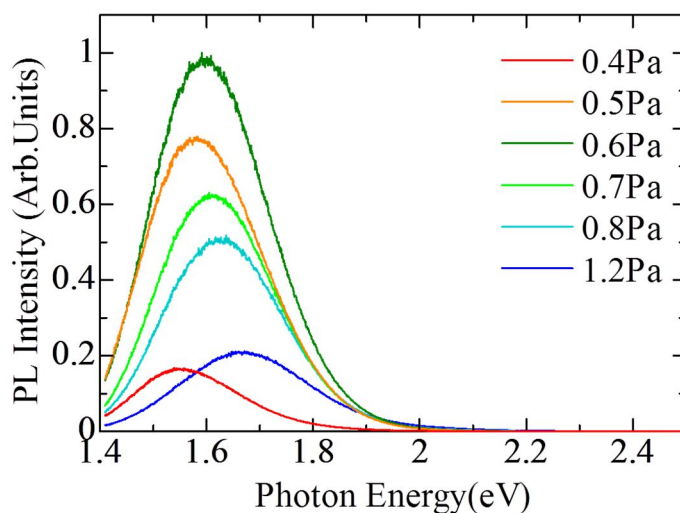


Figure 4. PL spectra of samples produced with PLD techniques. The pressure of oxygen during ablation is indicated in the figure. Samples were finally annealed using a conventional tube furnace (FA) at 1050 °C for 4 hours. Duration time and substrate temperature were kept 1 hour and R.T., respectively.

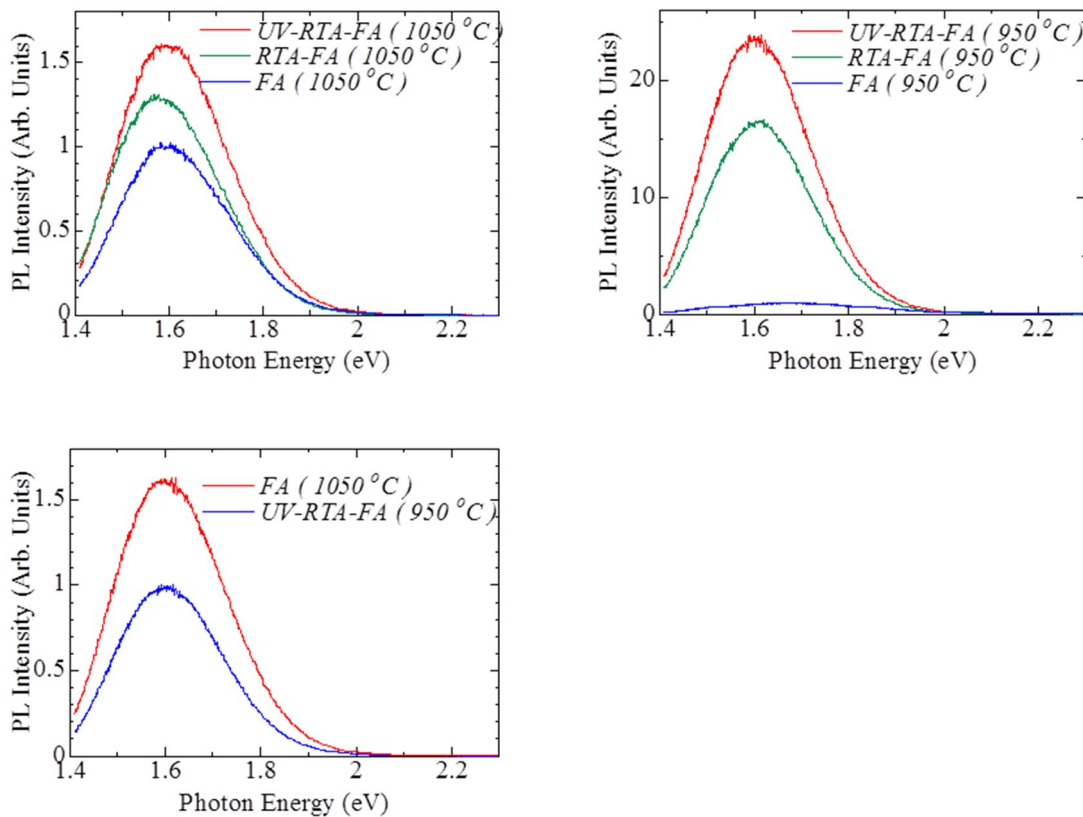


Figure 5. PL spectra of samples produced with PLD techniques. Samples were treated with excimer-UV light for 2 hours and/or RTA for 5 minutes at 1050 °C. Samples were finally annealed using a conventional tube furnace (FA) at 1050 °C or 950 °C for 4 hours. Oxygen pressure, duration time and substrate temperature were kept 0.6 Pa, 1 hour and R.T., respectively.

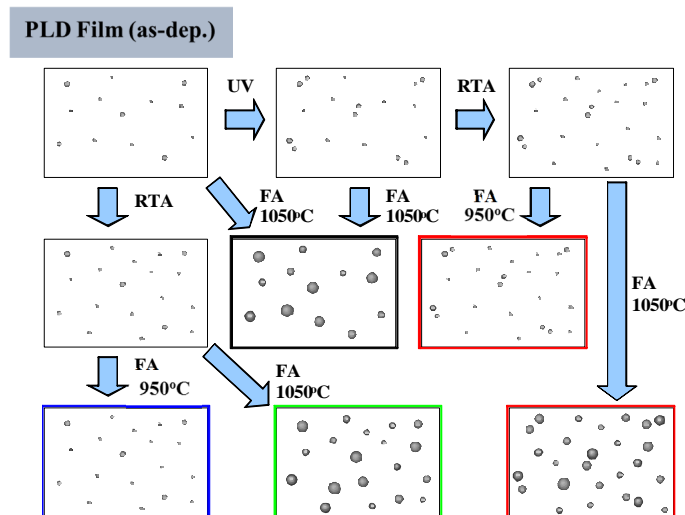


Figure 6. Schematic illustration of the formation process of silicon nanocrystals in SiO₂ matrix, initially synthesized by reactive pulsed laser deposition.

本研究により発光強度、発光波長を決定するためのキーファクターが明確となり、イオン注入やレーザーアブレーションと急速加熱・エキシマ光照射を組み合わせ、シリコンの析出、拡散、核生成・成長、結晶化プロセスを自在に制御することが可能であることを明らかにすることができた。さらに、異なる酸素雰囲気中でのレーザーアブレーションにより形成した、シリコン薄膜からもイオン注入法により得られるものと類似の発光が観測できることがわかった。この手法はイオン注入によるものに比べ、設備の面で比較的安価であることから、諸条件の検討などの基礎研究を目的とした場合、極めて有効と思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iwayama Tsutomu, Ogihara Ken	4. 巻 1527
2. 論文標題 Optical properties of Si nanocrystals in SiO ₂ matrix synthesized by reactive pulsed laser deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012027 ~ 012027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1527/1/012027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 T.S. Iwayama, K. Ogihara
2. 発表標題 Luminescent Si nanocrystals synthesized by reactive pulsed laser deposition.
3. 学会等名 European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Strasbourg, France (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T.S. Iwayama, K. Ogihara
2. 発表標題 Optical properties of silicon nanocrystals synthesized by reactive pulsed laser deposition.
3. 学会等名 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM2018), Bydgoszcz, Poland (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T.S. Iwayama
2. 発表標題 Optical properties of silicon nanocrystals in SiO ₂ matrix synthesized by reactive pulsed laser deposition.
3. 学会等名 International Science and Applications of Thin Films (SATF2018), Cesme, Izmir, Turkey (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T.S.Iwayama, K.Ogihara, T.Hama
2. 発表標題 Optical properties of encapsulated nano-sized Si in SiO ₂ fabricated by ion implantation and reactive PLD.
3. 学会等名 Science & Applications of Thin Films (SATF2016), Cesme, Izmir, Turkey (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T.S.Iwayama
2. 発表標題 Optical properties of Si nanocrystals fabricated by ion implantation and reactive PLD.
3. 学会等名 Energy, Materials and Nanotechnology (EMN) Nanocrystals Meeting, Xi'an, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T.S.Iwayama
2. 発表標題 Optical properties of Si nanocrystals in SiO ₂ matrix synthesized by reactive pulsed laser deposition.
3. 学会等名 1st European Conference on Silicon and Silica Based Materials (ec-siliconf1), Lillafured, Miskolc, Hungary (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------------------------	-----------------------	----