

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：32702  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2017～2019  
課題番号：17K06359  
研究課題名(和文) 炭素ホットイオン注入法を用いた二次元シリコンカーバイド及びグラフェンの基盤研究

研究課題名(英文) Experimental study on two-dimensional silicon-carbide using hot-carbon-ion implantation technique

研究代表者  
水野 智久 (Mizuno, Tomohisa)  
神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：60386810  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Si半導体及び酸化膜への簡易なホットイオン注入法とその後のN2アニール法の組み合わせにより、現在注目されているバンドギャップの大きいSiCの0次元化(サイズ1-数nmのドット)を実現できた。その結果、SiCドットからの近紫外から近赤外までの広帯域発光を達成できた。特に、酸化膜中のSiCドットは量子ドットのため、その電子の大きな量子的閉じ込め効果により、その発光強度の増大現象が実現できた。以上より、本研究のSiCドットは、学問的意義のみならず、新規の発光デバイスとしても将来有望であることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
ULSI製法と互換性のある簡易なホットイオン注入を一般的なSi基板及びSiO<sub>2</sub>層に行うだけで、低次元(0次元)SiCの形成と、その大きな発光特性が実現できた。本研究のSiCドット構造は、量子効果実現の学問的意義のみならず、安価な新規Si系発光デバイス応用、及びULSI用電子素子とのハイブリット素子としても将来有望であることが判明した。

研究成果の概要(英文)：We have experimentally demonstrated SiC-dots with 1 to several-nm size in both Si and SiO<sub>2</sub> fabricated by hot-ion implantation and the post N<sub>2</sub> annealing processes. SiC-dots can emit very large photoluminescence (PL) from near-UV to near-IR ranges. Especially, SiC quantum dots (QDs) in SiO<sub>2</sub> layer realize the PL emission coefficient enhancement caused by the strong confinement of excited electrons in QDs. Thus, SiC-dots become very promising structures for a future Si-based photonic device.

研究分野：半導体工学

キーワード：SiC 量子ドット PL発光 ホットイオン注入 量子閉じ込め効果 Si系発光素子

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(ULSI)用の半導体素子を数 nm まで超微細化するには、埋め込み酸化膜(BOX)を有する SOI(silicon-on-insulator)基板の Si 層の二次元化 (2D-Si) による短チャネル効果抑制が必須である[1]。我々は、Si 原子層数  $N_L$  が数層の 2D-Si の作成に簡易な酸化法により成功した[2]。その結果、Si 層に膜厚方向での大きな量子力学的閉じ込め効果による Si 物性変調、即ち、1) ラマン分光法によるフォノン閉じ込め効果確認、2) 電子閉じ込め効果による直接遷移型への Si バンド構造変調と光ルミネッセンス (PL) 発光の確認、3) 1nm 以下の膜厚の 2D-Si では薄膜化により、2D-Si のバンドギャップ  $E_G$  の増大効果と PL 発光効率の増大効果の確認、などを実験的に解明した。従って、2D-Si は通常の 3D-Si から大きく物性が変化することを実証してきた[2]-[3]。通常の間接遷移型 3D-Si は発光しないが、直接遷移型に変調した 2D-Si は発光素子としての応用も期待できることが判明した。しかし、2D-Si の  $E_G$  増大効果は  $N_L \approx 2$  においても 2eV 程度であり[3]、近赤外域から近紫外までの発光素子を目指すには、更なる半導体の  $E_G$  の増大化が必須である。

そこで注目されるのが大きな  $E_G$  をもつ SiC ( $2.4 \leq E_G \leq 3.3 \text{eV}$ ) である[4]、[5]。SiC は間接遷移型半導体であるが、自由励起子レベル間  $E_{GX}$  での遷移により発光することが可能であり、 $E_{GX} \approx E_G - 0.02 \text{eV}$  であることがわかっている [4]、[5]。

我々は、SOI 基板への簡易な C<sup>+</sup>ホットイオン注入法を用いて 2D-SiC 形成に成功し、2D-Si の PL 発光強度より約 2 桁大きな発光を実現できた[6]、[7]。しかし、SiC 構造の更なる低次元化、及び量子井戸を持った SiC の実現は未達であった。

2. 研究の目的

本研究の主目的は、将来の Si 系新発光素子として大変有望な高い  $E_G (> 2.4 \text{eV})$  を有する SiC 構造の 0 次元化の達成 (SiC ドット) と、その量子効果によるその物性変調の実証である。以下の二項目を具体的な目標とした。

(1) 2D-SiC より低次元構造の Si 半導体基板中の 0 次元 (0D) SiC、所謂 SiC ドットの形成を単結晶 Si (c-Si)、多結晶 Si (poly-Si)、アモルファス Si (a-Si) の三種の Si 結晶構造中において達成し、SiC ドット形成機構とその物性の Si 結晶構造依存性の解明。

(2) Si 中 SiC ドットより電子の量子閉じ込め効果の大きい Si 酸化膜中の SiC 量子ドット (QD) の実証、及び(1)の Si 中 SiC ドットとの物性比較により電子の QD 中の量子閉じ込め効果の実証。

以上の各二構造を、簡易なホットイオン注入法を用いて達成することである。

更に、上記(1)、(2)での各 SiC ドット構造での物性、特に発光素子を目指した PL 強度特性、更にその電子顕微鏡による結晶構造の解明、ラマン特性等を明確にし、PL 発光の増大化の最適な製法/条件を明らかにすることである。

3. 研究の方法

3.1 Si 層中の SiC ドット形成法[8]-[10]

図 1 に Si 基板内の SiC ドット形成法を示す。今回は三種類の Si 基板、即ち、通常のパルク単結晶 Si (c-Si、又は SOI)、クオーツ上の poly-Si 及び a-Si を用いる。Si 層の熱酸化法、又は酸化膜のスパッター法により、100nm の Si 酸化膜を Si 基板上に形成した (図 1(a))。その後、温度  $T$ 、ドーズ量  $D_C$  の条件で C<sup>+</sup>のホットイオン注入を Si 中に行った (図 1(b))。本研究では、 $25^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^{16} \leq D_C \leq 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  である。その後、イオン注入ダメージ低減、及び SiC ドット形成促進のための高温 N<sub>2</sub> アニール (温度  $T_N$ 、時間  $t_N$ ) を行った (図 1(c))。今回、 $500^\circ\text{C} \leq T_N \leq 1200^\circ\text{C}$ 、 $0 \leq t_N \leq 120$  分である。なお、c-Si、poly-Si 及び a-Si 中の SiC ドットをそれぞれ C<sup>+</sup>-cSi、C<sup>+</sup>-polySi、及び C<sup>+</sup>-aSi と示す。また、SOI 基板においては、図 1(c) 工程は行っていない。

3.2 酸化膜中の SiC-QD の形成法[11]

Si 中 SiC ドットと比較して、電子の量子閉じ込め効果による大きな物性変調を目指した Si 酸化膜中の SiC-QD 作成法を図 2 に示す。酸化膜の Si-O 結合は強い共有結合であるため[12]、酸化膜への C<sup>+</sup>のホットイオン注入では酸化膜中に SiC 形成は不可能である。従って、新たに酸化膜へのダブル Si<sup>+</sup>/C<sup>+</sup>のホットイオン注入法により SiC-QD を作成した (Si<sup>+</sup>/C<sup>+</sup>-OX と記す)。パルク Si 基板を熱酸化により形成した 150nm の酸化膜に (図 2(a))、Si<sup>+</sup>のホットイオン注入 (ドーズ量  $D_S$ ) (図 2(b)) と C<sup>+</sup>のホットイオン注入を続けて行った (図 2(c))。本研究では、 $400^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ 、 $6 \times 10^{16} \leq D_S \leq 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 、 $4 \times 10^{16} \leq D_C \leq 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  である。その後、SiC-QD 形成促進のため、高温 N<sub>2</sub> アニールを行った (図 2(d))。本研究においては、 $T_N = 1000^\circ\text{C}$ 、 $0 \leq t_N \leq 60$  分である。なお、Si<sup>+</sup>/C<sup>+</sup>-OX との比較検討のため、酸化膜へのシングル Si<sup>+</sup> (Si<sup>+</sup>-OX) 及び C<sup>+</sup>試料 (C<sup>+</sup>-OX) も作製した。

3.3 解析法

SiC ドットの構造解析は、主に APT (アトムプローブ解析)、XPS (X 線光電子分光法)、CSTEM (球面収差補正透過型電子顕微鏡)、HAADF-STEM (高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡)、及び電子線 (ED) パターンも用いた。また、フォノン評価用 UV ラマン分光、及び PL 特性は波長 325nm レーザー光を用いた。レーザービーム径は 1 $\mu\text{m}$ 、レーザーパワーは約 0.6mW である。また、広帯域 PL 発光強度は、標準光により補正を行った。

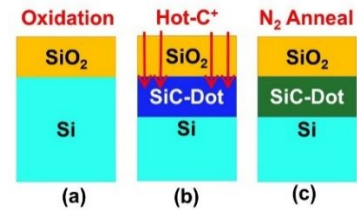


図 1 Si 中の SiC ドット形成法。

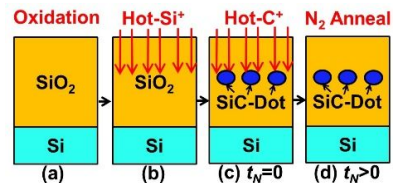


図 2 酸化膜中の SiC-QD 形成法。

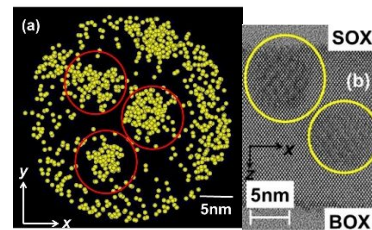


図 3 (a) APT による SOI 中の C 原子の平面分布。  $T = 800^\circ\text{C}$ 、 $D_C = 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 、 $d_S = 8 \text{nm}$ 。(b) CSTEM による Si 中の SiC ドット (丸内) 断面図。  $T = 900^\circ\text{C}$ 、 $D_C = 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 、 $d_S = 20 \text{nm}$ 。

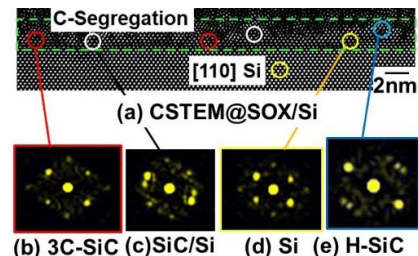


図 4 (a)酸化膜 / Si 界面付近の C 偏析領域中の SiC ドットの CSTEM 画像。(b) 3C-SiC、(c) SiC/Si の干渉、(d) Si、(e) H-SiC のそれぞれの ED パターン。

## 4. 研究成果

### 4.1 SiC ドット構造解析

#### 4.1.1 Si 層中の SiC ドット [8]-[10]

図 3(a)は、ATP による酸化膜界面の C 偏析層を除いた Si 中の C 原子平面分布の結果である。サイズが 5nm 程度の C 原子のクラスター（丸内）が明確に観察された。これは、Si 中の C 原子の固溶度が 1000°C においても  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下で非常に小さいこと [12] に起因する。この C クラスター化により、局所的な C の高濃度化が SiC 形成を促進すると考えられる SOI 中の SiC ドット形成は、図 3(b) に示す CSTEM による観察（丸内）からも確認できた。また、図 4(a) 及び (b) / (c) / (e) は、それぞれ C 偏析領域の CSTEM 観察と各ドットの ED パターンである。C 偏析領域においても、サイズ約 2nm の SiC ドット（円内）も確認できた。SiC には立方晶から種々の六方晶構造が存在するが [4]-[5], ED パターンから、SiC ドットにも立方晶 (3C-SiC) (図 4(b)) と六方晶 (図 4(e)) が確認できた。

図 5 に Si 中 SiC ドットの CSTEM 断面のプロセス条件依存性を示す。図 5(a)(b) のホットイオン注入直後における  $T$  依存性より、室温では SiC ドットが形成できていないが、比較的低温の 600°C では SiC ドットの形成が確認できた。また、図 5(c)(d) の  $\text{N}_2$  アニール後の  $T$  依存性より、SiC ドットサイズ  $R$  は  $T$  とともに増大し、SiC ドット成長することが判明した。その結果、 $T \geq 600^\circ\text{C}$  では、 $R \approx 3\text{--}6\text{nm}$ ,  $N \approx 1\text{--}2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であった。

一方、単結晶ではない poly-Si 及び a-Si 中においても、SiC ドット形成を確認できた [9]。また、バルク Si 構造中での XPS (C1s) による Si-C 結合解析より、Si 中の C 原子は全て Si と結合しているのが判明し SiC ドット形成を再確認した。

#### 4.1.2 SiC-QD [11]

図 6 は XPS 分析による酸化膜中の Si-C 及び C-C 結合している C 濃度深さ分布である。酸化膜中においても、ダブルホット  $\text{Si}^+/\text{C}^+$  イオン注入により、C 原子の約 80% は Si 原子と結合 (Si-C 結合) し、SiC 形成を確認できた。C 原子の残りの 20% は酸化膜中で析出していることが判明した。

図 7(a) 及び (b) は、酸化膜中の SiC-QD の、それぞれ HAADF-STEM 及び CSTEM 断面観察結果である。図 7(a) 中の多数ある白色のドットが SiC-QD である。SiC-QD の  $N$  は約  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  である。また、図 7(b) から、酸化膜中に SiC の格子パターンが確認でき、SiC-QD 径  $R$  は約 1.6nm であった。従って、電子顕微鏡観察からも酸化膜中に SiC-QD がダブルホット  $\text{Si}^+/\text{C}^+$  イオン注入法により形成できたことが実証された。Si 基板へホット  $\text{C}^+$  イオン注入法による SiC ドット同様に [10], 酸化膜に注入された Si 及び C 原子のナノレベルでは自己整合的にクラスター化し、局所的に Si 及び C 原子の高濃度化に起因して SiC-QD 形成が促進されたと思われる。

図 8 に、STEM 解析による SiC-QD の  $R$  と  $N$  の  $T$  依存性を示す。両者とも大きく  $T$  に依存し、 $T$  とともに  $R$  は増大化し (2nm から 4nm に約 2 倍)、その反対に  $N$  は減少する ( $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  から  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  に約 1/3) ことが判明した。従って、微細 SiC-QD 作成には、 $T$  の低温化が望まれる。一方、Si 中 SiC ドットの結果との比較では、 $R$  と  $N$  はほぼ同じ  $T$  依存性である。例えば、同じ  $T=600^\circ\text{C}$  の場合、SiC-QD と SiC ドットの  $R$  は、それぞれ 4nm 及び 3nm で、多少、前者のほうが大きい。一方、SiC-QD と SiC ドットの  $N$  は、それぞれ  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  及び  $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であり、前者のほうが少ない。

### 4.2 ラマン特性

図 9 に、 $\text{Si}^+/\text{C}^+/\text{OX}$  中の SiC-QD と、 $\text{C}^+/\text{cSi}$  中の Si 中 SiC ドットとの UV ラマン特性比較を示す。図中の矢印は、それぞれ波数の低い方から TO (Si-C 振動) モード、T (a-C の C-C 振動)、D (欠陥グラファイト)、及び G バンド (グラファイト) を示す。TO モードから両者とも SiC 形成が確認できた。両者の大きな違いは、T 及び G バンド特性にあり、 $\text{Si}^+/\text{C}^+/\text{OX}$  でのアモルファス酸化膜中で析出した C 原子は a-C 及び欠陥グラファイトを形成しているが、 $\text{C}^+/\text{cSi}$  での酸化膜中に析出した C 原子は D バンド以外に G バンドのグラファイトを形成し、結晶性が良いことが判明した。

### 4.3 PL 特性

#### 4.3.1 Si 層中の SiC ドット [8]-[10]

図 10 は PL スペクトルの Si 結晶構造依存性である。どの Si 構造中の SiC ドットも広帯域 PL 発光しているが、スペクトル形は大きく結晶構造に依存している。更に、どの結晶構造においても、 $t_N=5$  分の短い  $\text{N}_2$  アニールで、最大 PL 強度  $I_{\text{MAX}}$  は数倍以上の飛躍的に増大した。 $\text{N}_2$  アニールによる SiC ドット密度の増大効果は無いことから、 $\text{N}_2$  アニールによる  $I_{\text{MAX}}$  増大は、SiC ドットの結晶性の向上によると思われる。

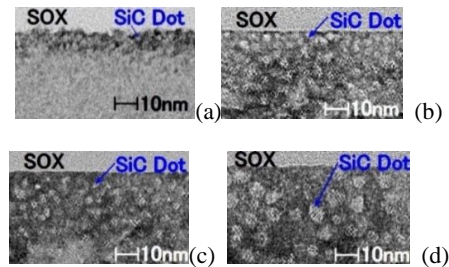


図 5 Si 中の SiC ドットの CSTEM 画像。  $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。ただし、(a)  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t_N=0$  (b)  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=0$ , (c)  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $t_N=5$  分, (d)  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $t_N=10$  分。

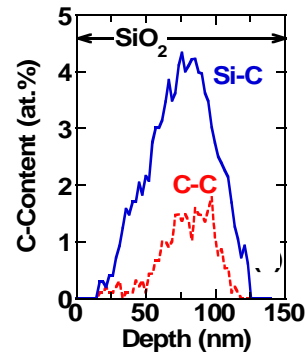


図 6 XPS 分析による酸化膜中 Si-C (実線), C-C 結合 (破線) の C 濃度の深さ分布。なお  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $t_N=30$  分。

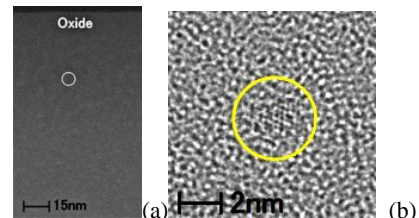


図 7 (a) HAADF-STEM, 及び (b) CSTEM による酸化膜中 SiC-QD 格子パターン (丸内)。なお、 $t_N=30$  分,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。

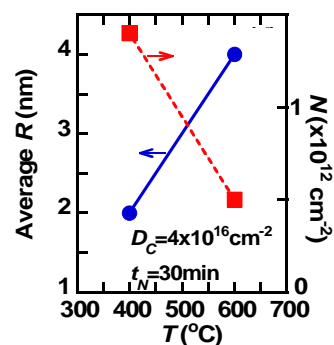


図 8 SiC-QD の平均  $R$  (丸印) 及び  $N$  (四角印) の  $T$  依存性。  $t_N=30$  分,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。

これらの広帯域 PL 発光は、図 4 の TEM 解析から、SiC ドットは  $E_{GX}$  の異なる立方晶から六方晶までの色々な SiC ポリタイプから成り立つことに起因していると思われる。図 11 は、広帯域 PL 発光を 5 つの異なる  $E_{GX}$  を持つ発光体 (ガウス分布を仮定), 即ち 3C-SiC (強度  $I_{3C}$ ,  $E_{GX}$ ;  $E_{3C}=2.39\text{eV}$ ), 8H-SiC ( $I_{8H}$ ,  $E_{8H}=2.73\text{eV}$ ), 6H-SiC ( $I_{6H}$ ,  $E_{6H}=3.02\text{eV}$ ), 4H-SiC ( $I_{4H}$ ,  $E_{4H}=3.27\text{eV}$ ), [4], [5], 及び Si-C 混晶 ( $I_{SC}$ ,  $E_{SC}=2.0\text{eV}$ )[6]からの PL 発光の足し合わせで説明できることが予想通り判明した。

SiC ドットの PL 発光強度増大のための各 Si 結晶構造での最適プロセス条件は異なっている。ここで、各最適プロセス条件では、PL スペクトル形に差はあっても、 $I_{MAX}$  は Si 結晶構造依存性はほとんど無く、ほぼ一定であることがわかった。従って、ホットイオン注入法による SiC ドットからの PL 発光向上には、Si の結晶性は必須ではないことが判明し、次節で述べる酸化膜中での SiC-QD 形成研究につながる。

図 10 での PL スペクトル形の Si 結晶構造依存性は、各 Si 結晶構造ごとに SiC ポリタイプの成分比に差があると思われる。そこで、 $I$  成分 ( $I$  成分は図 11 の  $I_{SC}$  から  $I_{4H}$ ) の PL 成分比を  $P_I$  とすると、各 PL 成分スペクトル  $I_i$  及び測定 PL スペクトル  $I_{PL}$  を PL 光エネルギー  $E$  で積分することによって、 $P_I$  は次式で求められる。

$$P_I = \frac{\int I_i dE}{\int I_{PL} dE} \quad (1)$$

式(1)から  $P_I$  を求めると、図 12 のようになる。PL 成分比は Si 結晶性に大きく依存し、 $C^+$ -aSi のみ  $I_{SC}$  成分が存在する。また、立方晶の 3C-SiC 成分は Si 結晶性の向上とともに、増大し  $C^+$ -cSi では 40% 以上になる。反対に、六方晶成分は Si 結晶性の劣化とともに増大し、 $C^+$ -aSi と  $C^+$ -polySi では 70% 以上に達する。以上から、SiC の色々なポリタイプ形成には、ある程度 Si 結晶性構造により制御できることがわかった。

更に、図 13 に、それぞれ  $I_{MAX}$  の増大率  $\Delta I_{MAX}$  ( $t_N=0$  の  $I_{MAX}$  を基準) の  $t_N$  依存性を示す。どの  $T_N$  条件においても  $t_N=5$  分で急激に  $I_{MAX}$  は増大し、その増大率は  $T_N$  の高温化にともない拡大する。例えば、 $T_N=700^\circ\text{C}$  のデータからわかるように、 $\Delta I_{MAX}$  は次式(2)のように  $t_N$  の指数増加関数 (破線) で良く表されることがわかった。これは、SiC ドットの結晶性回復によると思われる。

$$\Delta I_{MAX}(t_N) = I_1 + I_2 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_N}{t_R}\right) \right\} \quad (2)$$

ここで、 $t_R$  は SiC ドットの結晶性回復の時間スケールで約 5 分、また  $I_2$  は初期 PL 強度、 $I_1 + I_2$  は最大 PL 強度である。

一方、 $T_N \geq 900^\circ\text{C}$  においては、 $\Delta I_{MAX}$  は  $t_N > 5$  分で急激に減少し次式(3)の指数減少関数 (破線) で良く説明できる。

$$\Delta I_{MAX}(t_N) = I_3 + I_4 \exp\left(-\frac{t_N}{t_D}\right) \quad (3)$$

ここで、 $t_D$  は PL 強度減少の時間スケールで約 20-30 分であり  $t_R$  の 4 倍以上長い。 $I_3$  は最小 PL 強度、 $I_3 + I_4$  は最大 PL 強度である。この  $\Delta I_{MAX}$  減少は、高温  $N_2$  アニール工程時に SiC ドットの分解によるドット密度の減少によると思われる。

#### 4.3.2 SiC-QD[11]

図 14 は  $Si^+/C^+$ -OX (実線),  $C^+$ -OX (点線), 及び  $C^+$ -Si (破線) における PL スペクトル比較である。ダブルホットイオンによって酸化膜中に形成された SiC-QD からの大きな PL 発光が実証された。更に、PL スペクトルは大きく構造に依存し、 $N_2$  アニール後では  $Si^+/C^+$ -OX の SiC-QD の PL 強度は  $C^+$ -Si 中の SiC ドットの数倍に達することも判明した。

次に、SiC-QD からのピーク PL 強度  $I_{MAX}$  の  $t_N$  依存性を図 15 に示す。 $t_N=5$  分の短時間  $N_2$  アニールにより  $I_{MAX}$  が十数倍も飛躍的に増大しているのがわかる。 $N_2$  アニールによって酸化膜に注入された Si 原子と C 原子が混晶状態から、Si と C が結合して主に 3C-SiC を形成したのと考えられる。

最後に、SiC ドットの QD 化による PL 発光効率増大効果の有無について議論する。ここで、SiC-QD と Si 中 SiC ドットからの PL 強度  $I_{PL}$  のモデルを述べる。ある材料の深さ  $x$  での励起レーザー入射光強度  $I_{EX}(x)$  は、

$$I_{EX}(x) = I_0 \exp(-x/\lambda_{EX}) \quad (4)$$

ここで、 $I_0$  は材料表面での光量、 $\lambda_{EX}$  はその侵入長である。

材料の深さ  $x_1$  から  $x_2$  までの間で SiC ドットの  $N$  が均一に形成されているとすると、 $I_{PL}$  は SiC ドットの励起光視野中の総合面積  $A_T$  に比例する。

SiC-QD の場合、 $E_G \approx 9\text{eV}$  の酸化膜中では、325nm のレーザー励起光では  $\lambda_{EX} \approx \infty$ 。よって、(4)式の  $I_{EX}(x) = I_0$  従って、

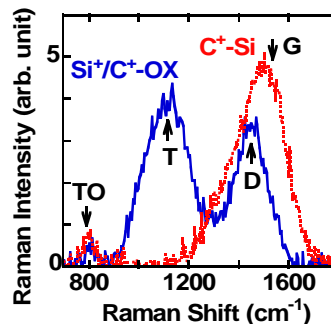


図 9 UV ラマンスペクトル比較。  $Si^+/C^+$ -OX (実線:  $D_S=6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ), 及び  $C^+$ -Si (破線:  $D_C=4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ,  $t_N=0$ ).

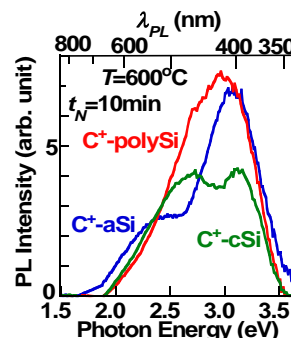


図 10 PL スペクトルの Si 結晶構造依存性。  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $D_C=4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $t_N=10$  分。  $C^+$ -aSi (青線),  $C^+$ -polySi (赤線), and  $C^+$ -cSi (緑線)。

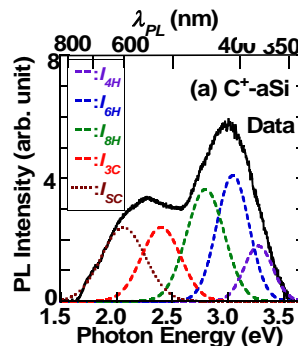


図 11  $C^+$ -aSi における PL 発光 5 成分。  $D_C=6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ ,  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $T_N=1000^\circ\text{C}$ ,  $t_N=10$  分。 3C-SiC ( $I_{3C}$ : 赤), 8H-SiC ( $I_{8H}$ : 緑), 6H-SiC ( $I_{6H}$ : 青), 4H-SiC ( $I_{4H}$ : 紫), Si-C 混晶 ( $I_{SC}$ : 茶)。

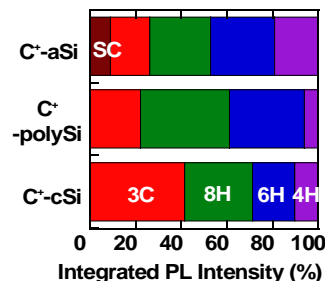


図 12 PL 成分比の Si 結晶構造依存性。プロセス条件は図 10 に同じ。

$$I_{PL} = \eta_{OX} A_T \int_{x_1}^{x_2} I_{EX}(x) dx = \eta_{OX} I_0 A_{TO}, \quad (5)$$

ここで、 $\eta_{OX}$  は SiC-QD の発光効率、SiC-QD の総合面積  $A_{TO}$  は式(6)の通りである。図 7(a)の結果より、 $x_1=20$  nm、 $x_2=120$  nm。

$$A_{TO} = \pi \left(\frac{R}{2}\right)^2 N_s (x_2 - x_1). \quad (6)$$

一方 Si 中の SiC ドットの場合、TEM 観察より  $x_1=0$ 、及び  $x_2=50$  nm であることがわかっている[10]。更に、325nm の励起光の Si 中では  $\lambda_{EX} \approx 8$  nm[11]。従って、Si 中の SiC ドットの  $I_{PL}$  は次式ようになる。

$$I_{PL} = \eta_{Si} A_T \int_{x_1}^{x_2} I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{EX}}\right) dx \\ \approx \eta_{Si} \pi \left(\frac{R}{2}\right)^2 N_s I_0 \lambda_{EX} = \eta_{Si} I_0 A_{TS}. \quad (7)$$

ここで、 $\eta_{Si}$  は Si 中の SiC ドットの発光効率、 $\exp(-x_2/\lambda_{EX}) \approx 0$  より、SiC ドットの総合面積  $A_{TS}$  は式(8)の通りである。

$$A_{TS} = \pi \left(\frac{R}{2}\right)^2 N_s \lambda_{EX}. \quad (8)$$

PL 発光モデル式(5)及び(7)によれば、SiC-QD と SiC ドットの  $I_{MAX}$  はそれぞれのドット総合面積に比例する。そこで、SiC-QD と SiC ドットの総合面積を求めると、SiC-QD では  $A_{TO} \approx 0.54$ 、SiC ドットの  $A_{TS} \approx 0.50$ [10]であったので、両者でほぼ同等であった。図 16 にそれぞれの  $I_{MAX}$  の SiC ドット面積依存性を示す。明らかに、同じ SiC ドット面積においても SiC-QD の  $I_{MAX}$  は SiC ドットの約 2.5 倍であることが判明した。従って、式(5)と(7)の PL 発光効率は SiC-QD のほうが約 2.5 倍だけ SiC ドットより大きいと言える。これは、量子ドット中の励起電子は量子の閉じ込め効果による寿命が長いことに起因すると思われる、当初の目的である SiC-QD の PL 発光効率増大効果が達成できた。

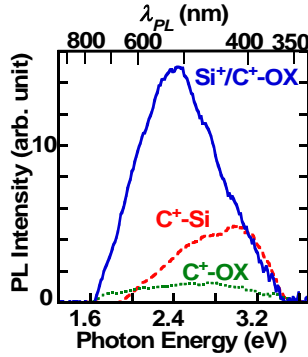


図 14 PL スペクトルの構造依存性（各最適プロセス条件下）。 $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。実線、破線、点線はそれぞれ  $\text{Si}^+/\text{C}^+-\text{OX}$  ( $T=400^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $t_N=30$  分),  $\text{C}^+-\text{Si}$  ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=5$  分),  $\text{C}^+-\text{OX}$  ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=30$  分) のデータである。

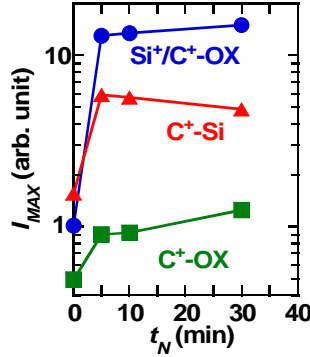


図 15 3つの基板構造における  $I_{MAX}$  の  $t_N$  依存性。 $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。丸印、四角印、三角印は、それぞれ  $\text{Si}^+/\text{C}^+-\text{OX}$  ( $T=400^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $t_N=30$  分),  $\text{C}^+-\text{Si}$  ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=5$  分),  $\text{C}^+-\text{OX}$  ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=30$  分) のデータである。

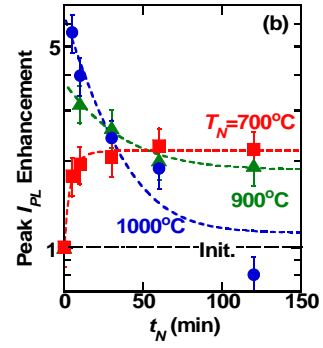


図 13  $\text{C}^+-\text{cSi}$  における  $I_{MAX}$  の  $t_N$  依存性。 $T=600^\circ\text{C}$ ,  $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。 $T_N=1000^\circ\text{C}$  (丸),  $900^\circ\text{C}$  (三角),  $700^\circ\text{C}$  (四角)。破線は式(2)又は(3)の計算結果。

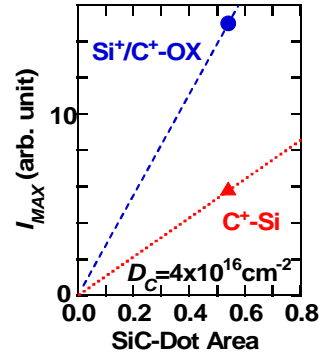


図 16  $\text{Si}^+/\text{C}^+-\text{OX}$  (丸印) 及び  $\text{C}^+-\text{Si}$  (三角印) における  $I_{MAX}$  (図 14) の SiC ドット面積依存性。 $D_C=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。 $\text{Si}^+/\text{C}^+-\text{OX}$  では  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $D_S=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $t_N=30$  分。 $\text{C}^+-\text{Si}$  では  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t_N=5$  分。

## 5. 結論

ULSI 製法と互換で且つ簡易なホットイオン注入法により、SiC ドットを Si 基板及び酸化膜中に形成し、大きな PL 発光を実現できた。SiC ドットは、将来の Si 系発光素子として大変有望と思われる。

## <引用文献>

- [1] A. Nazarov et al.: Semiconductor-on-Insulator Materials for Nanoelectronics Applications (Springer, Berlin, 2011).
- [2] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 02BC03 (2012).
- [3] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 04DC02 (2015).
- [4] T. Kimoto et al., Fundamentals of Silicon Carbide Technology (IEEE Press, Singapore, 2014).
- [5] J. Fan et al., Silicon Carbide Nanostructure (Springer, Cham, 2014).
- [6] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 04EB02 (2016).
- [7] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 04CB03 (2017).
- [8] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 04FB03 (2018).
- [9] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **58**, SBBJ01 (2019).
- [10] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **58**, 081004 (2019).
- [11] T. Mizuno et al., Jpn. J. Appl. Phys., **59**, SGGH-02 (2020).
- [12] N. K. Kildahl et al., J. Chem. Educ., **72**, 423 (1995).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Mizuno Tomohisa, Yamamoto Masaki, Nakada Shinji, Irie Sho, Aoki Takashi, Sameshima Toshiyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 SiC nano-dot formation in bulk-Si substrate using hot-C+-ion implantation process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 081004-1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab2ac9">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab2ac9</a>	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 Mizuno Tomohisa, Kanazawa Rikito, Aoki Takashi, SAMESHIMA Toshiyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 SiC quantum dot formation in SiO <sub>2</sub> layer using double hot-Si+/C+-ion implantation technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGH02-1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5bc4">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5bc4</a>	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. Mizuno, R. Kanazawa, T. Aoki, and T. Sameshima	4. 巻 -
2. 論文標題 SiC Quantum Dots in Si-Oxide Layer Fabricated by Double Hot-Si+/C+-Ion Implantation Technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Extended Abst. of Solid State Devices and Materials	6. 最初と最後の頁 887-888
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 -

1. 著者名 T. Mizuno, M. Yamamoto, T. Aoki, T. Sameshima	4. 巻 -
2. 論文標題 Si Surface Orientation Dependence of SiC Nano-Dot Formation in Hot-C+-Ion Implanted Bulk-Si Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Abst. IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop	6. 最初と最後の頁 115-116
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 -

1. 著者名 Tomohisa Mizuno, Rikito Kanazawa, Takashi Aoki, and Toshiyuki Sameshima	4. 巻 58
2. 論文標題 SiC nanodot formation in amorphous-Si and poly-Si substrates using a hot-C+-ion implantation technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBJ01-1 -10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/aafb4e">https://doi.org/10.7567/1347-4065/aafb4e</a>	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. Mizuno, S. Nakada, M. Yamamoto, S. Irie, T. Aoki, T. Sameshima	4. 巻 -
2. 論文標題 SiC Nano-Dot Controlled by Hot-C+-Ion Implantation Conditions in Bulk-Si Substrate for Photonic Devices	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Abst. IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop	6. 最初と最後の頁 121 122
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 -

1. 著者名 T. Mizuno, R. Kanazawa, Y. Omata, T. Aoki, and T. Sameshima	4. 巻 -
2. 論文標題 SiC Dots in Amorphous-Si and Poly-Si Substrates Fabricated by Hot-C+ -Ion Implantation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Extended Abst. of Solid State Devices and Materials	6. 最初と最後の頁 803 804
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 -

1. 著者名 Mizuno Tomohisa, Omata Yuhstake, Kanazawa Rikito, Iguchi Yusuke, Nakada Shinji, Aoki Takashi, Sasaki Tomokazu	4. 巻 57
2. 論文標題 Nano-SiC region formation in (100) Si-on-insulator substrate: Optimization of hot-C+-ion implantation process to improve photoluminescence intensity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04FB03 ~ 04FB03
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FB03">https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FB03</a>	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. Mizuno, S. Nakada, M. Yamamoto, S. Irie, Y. Omata, T. Aoki, and T. Sameshima	4. 巻 -
2. 論文標題 SiC Nano-Dots in Bulk-Si Substrate Fabricated by Hot-C+-Ion Implantation Technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Extended Abst. of SSDM	6. 最初と最後の頁 597-598
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 -

1. 著者名 T. Mizuno, Y. Omata, S. Nakada, T. Aoki, and T. Sasaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Hot-C+-Ion Implantation Optimization for Forming Nano-SiC Region at Surface (100 )SOI Substrate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Extended Abst. of SSDM	6. 最初と最後の頁 537-538
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16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 T. Mizuno, S. Nakada, M. Yamamoto, S. Irie, T. Aoki, T. Sameshima
2. 発表標題 SiC Nano-Dot Controlled by Hot-C+-Ion Implantation Conditions in Bulk-Si Substrate for Photonic Devices
3. 学会等名 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Mizuno, R. Kanazawa, Y. Omata, T. Aoki, and T. Sameshima
2. 発表標題 SiC Dots in Amorphous-Si and Poly-Si Substrates Fabricated by Hot-C+ -Ion Implantation
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 金澤力斗, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 多結晶SiとアモルファスSi基板へのホットC+イオン注入法によるSiCナノドットの形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本将輝, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 バルクSi基板中のSiCナノドットサイズのプロセス依存性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金澤力斗, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 多結晶SiとアモルファスSi基板へのホットC+イオン注入法によるSiCナノドットの形成( ):C+ドーズ依存性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本将輝, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 バルクSi基板へのホットC+イオン注入法によるSiCナノドット形成( ):面方位依存性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Mizuno, S. Nakada, M. Yamamoto, S. Irie, Y. Omata, T. Aoki, and T. Sameshima
2. 発表標題 SiC Nano-Dots in Bulk-Si Substrate Fabricated by Hot-C+-Ion Implantation Technique
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 T. Mizuno, Y. Omata, S. Nakada, T. Aoki, and T. Sasaki
2. 発表標題 Hot-C+-Ion Implantation Optimization for Forming Nano-SiC Region at Surface (100 )SOI Substrate
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 小又 祐介, 青木 孝, 佐々木 智一, 水野 智久
2. 発表標題 (100)SOI基板表層でのナノ構造 SiC形成用ホットC+イオン注入法の最適化
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中田 真史, 山本 将暉, 入江 翔, 小又 祐介, 青木 孝, 鮫島 俊之, 水野 智久
2. 発表標題 バルク Si 基板へのホット C+イオン注入法による SiC ナノドットの形成
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中田真史, 山本将輝, 入江翔, 小又祐介, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 バルクSi基板へのホットC+イオン注入法によるSiCナノドットの形成( ):イオン注入温度依存性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 入江翔, 山本将輝, 中田真史, 小又祐介, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 バルクSi基板へのホットC+注入法によるSiCナノドット形成 (III):Cドーズ量依存性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金澤力斗, 小又祐介, 井口裕輔, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 多結晶SiへのホットC+イオン注入法によるSiCナノドットの形成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Mizuno, R. Kanazawa, T. Aoki, and T. Sameshima
2. 発表標題 SiC Quantum Dots in Si-Oxide Layer Fabricated by Double Hot-Si+/C+-Ion Implantation Technique
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Mizuno, M. Yamamoto, T. Aoki, T. Sameshima
2. 発表標題 Si Surface Orientation Dependence of SiC Nano-Dot Formation in Hot-C+-Ion Implanted Bulk-Si Substrate
3. 学会等名 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金澤力斗, 青木孝, 鮫島俊之, 水野智久
2. 発表標題 ホット-ダブルSi+/C+イオン注入法を用いた酸化膜中のSiC量子ドットの形成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
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
研究 分 担 者	鮫島 俊之  (Sameshima Toshiyuki)  (30271597)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授   (12605)	