

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22604002

研究課題名（和文） イオン・レーザービーム融合プロセスによるナノシリコンの構造制御と光機能素子の試作

研究課題名（英文） Control of embedded Si nanocrystals in SiO₂ 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

研究成果の概要（和文）：本研究はシリコン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。シリコンイオン注入のみではなく、急速加熱、エキシマUV光照射等を組み合わせた手法でプロセスの低温化、発光強度増強、発光波長制御の可能性などを探った。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がわかった。

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.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：イオン・レーザービーム、シリコンナノ結晶、光機能デバイス、量子効果

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、電子などの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）が複雑に絡み合っ、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、ポーラスシリコンの可視発光も機構の本質的な部分は未解明である。ポーラスシリコンを用いた発光デバイスも試作されているが、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に閉じこめ、表面を安定化した上で、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、イオン濃度を正確に制御可能、(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。さらに、この手法は高温で比較的長い時間の熱処理が必須であり、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、さらにその光機能特性（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。

3. 研究の方法

シリコン基板上的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、エキシマUV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。

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、発光波長の変異性、プロセスの低温可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 °C 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）。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（Fig. 3）。

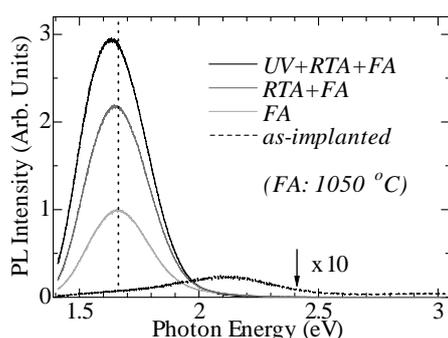


Fig.1 PL spectra of samples implanted at 180keV to a fluence of 7.5×10^{16} ions/cm², obtained at various steps. Samples were finally annealed with conventional furnace at 1050 °C for 4 hours.

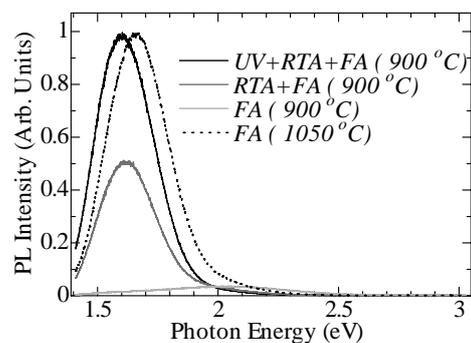
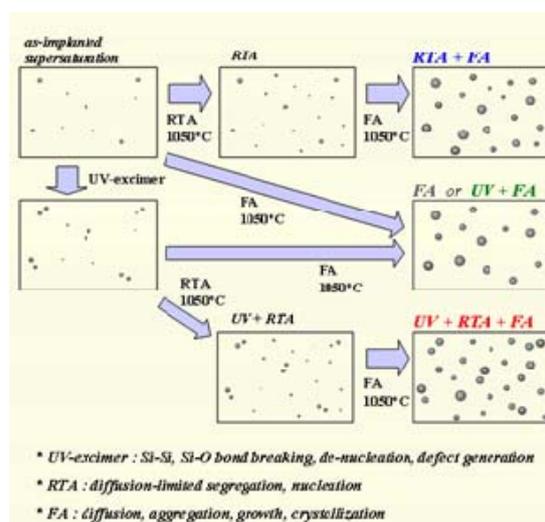


Fig.2 PL spectra of samples implanted at 180 keV to a fluence of 7.5×10^{16} ions/cm², obtained at various steps. Samples were finally annealed with conventional furnace at 900 °C or 1050 °C for 4 hours.



FA: 通常加熱
RTA: 急速加熱
UV: エキシマ光照射

Fig.3 Schematic illustration of the formation process leading to luminescent Si nanocrystals.

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 4 件）

- ① T. S. Iwayama, "Si nanocrystals formation in SiO₂ by ion implantation : The effects of RTA and UV irradiation on photoluminescence.", Vacuum, 86, 1634-1637 (2012) 査読有.
DOI:10.1016/j.vacuum.2011.12.013

② T.S.Iwayama, H.Watanabe, S.Fukaya, T.Hama and D.E.Hole,
"Excimer UV-light irradiation effects on the initial formation process of implanted luminescent Si nanocrystals.", Transa. Mater. Res. Soc. Jpn. 35, 765-768 (2010) 査読有.

③ T.S.Iwayama, T.Hama and D.E.Hole,
"Influence of excimer UV irradiation on growth and optical properties of implanted Si nanocrystals.", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 15, 012022 (2010) 査読有.
DOI:10.1088/1757-899X/15/1/012022

④ T.S.Iwayama, T.Hama, D.E.Hole,
"Influence of UV irradiation and RTA process on optical properties of Si implanted SiO₂.", Nucl. Instrum. Methods B 268, 3203-3206 (2010) 査読有.
DOI:10.1016/j.nimb.2010.05.089

[学会発表] (計3件)

① T.S.Iwayama, T.Hama and D.E.Hole,
"Optical properties of implanted Si nanocrystals: Effects of excimer-UV light irradiation and RTA on photoluminescence.", International Conference on Nanoscience + Technology 2012, July 23-27, Paris, France.

② T.S.Iwayama,
"Si nanocrystals formation in SiO₂ by ion implantation : The effects of RTA and UV irradiation on photoluminescence.", XX International Conference on Ion-Surface Interactions, August 25-29, 2011, Zvenigorod, Russia (Invited).

③ T.S.Iwayama, T.Hama and D.E.Hole,
"Influence of excimer UV irradiation on growth and optical properties of implanted Si nanocrystals.", 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, July 12-16, 2010, Pecs, Hungary.

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当者なし

(3) 連携研究者
該当者なし