

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390124

研究課題名(和文) イオンビームとレーザービームの融合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) Formation process of embedded luminescent Si nanocrystals with 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) 4,000,000円

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ている。二酸化シリコンにシリコンイオンを注入後、急速加熱、エキシマUV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強度が増強され、プロセスの低温化も可能となることがわかった。さらに、酸素雰囲気中でのレーザーアブレーションにより、類似の発光を得られることもわかった。

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 in silicon dioxide 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 produced luminescent Si nanocrystals by using reactive pulsed laser deposition techniques.

研究分野：ビーム物性

キーワード：量子ビーム イオン注入 ナノ結晶 シリコン 可視発光 急速加熱 エキシマ光 レーザーアブレーション

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はいない。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、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。また、この可視発光と特性の類似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、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、酸素雰囲気中のレーザーアブレーションによりシリコン薄膜を作製し、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℃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)。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。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(Fig.4)。この手法はイオン注入によるものに比べ、設備の点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。

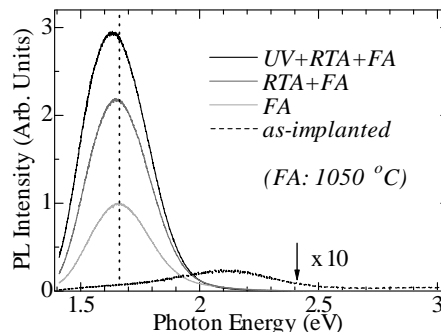


Fig.1 PL spectra of samples implanted at 180keV to a fluence of 7.5×10^{16} ions/cm², obtained at various steps. Samples were finally annealed with conventional furnace at 1050 °C for 4 hours.

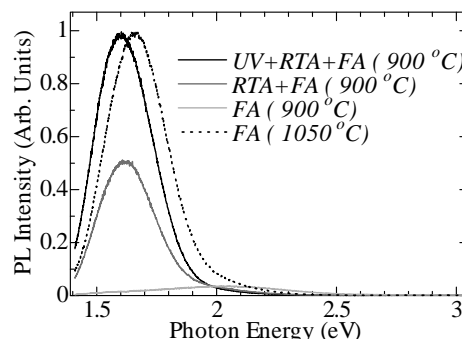


Fig.2 PL spectra of samples implanted at 180 keV to a fluence of 7.5×10^{16} ions/cm², obtained at various steps. Samples were finally annealed with conventional furnace at 900 °C or 1050 °C for 4 hours.

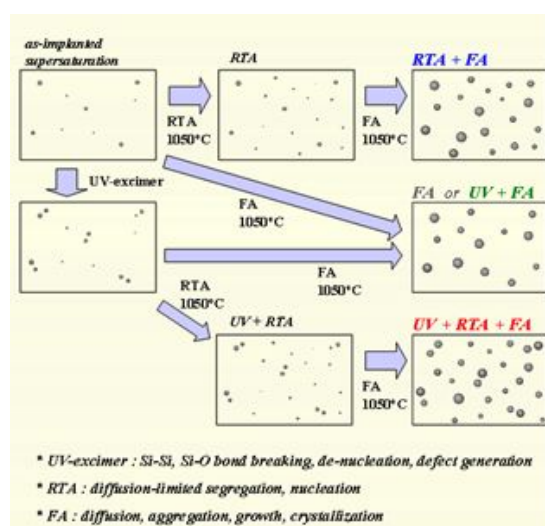


Fig.3 Schematic illustration of the formation process leading to luminescent Si nanocrystals.

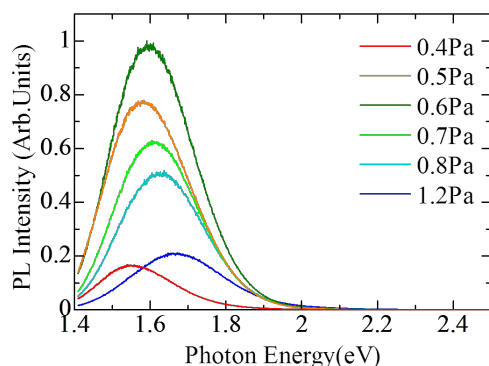


Fig.4 PL spectra of samples produced with PLD techniques. The pressure of oxygen during ablation is indicated in the figure.

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1件)

T.S.Iwayama, and T.Hama,
"Luminescent Si nanocrystals synthesized by Si ion implantation and reactive pulsed laser deposition: The effects of RTA, excimer-UV and e-Beam irradiation.", International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9, 843-846 (2015) 査読有.

[学会発表](計5件)

T.S.Iwayama and T.Hama,
" Luminescent Si nanocrystals synthesized by Si ion implantation and reactive pulsed laser deposition: the effects of RTA, excimer-UV and e-Beam irradiation.", 17th International Conference on Nanophotonics (ICN 2015), August 27-28, 2015, Paris, France.

T.S.Iwayama,
"Luminescent Si nanocrystals formed in SiO₂ by ion implantation.", Fifth All-Russian Conference, Physics and Physical Chemistry of Ion Implantation, October 27-31, 2014, Nizhni Novgorod, Russia (Invited).

T.S.Iwayama and T.Hama,
"Luminescent Si nanocrystals synthesized by reactive pulsed laser deposition.", International Conference on Science & Applications of Thin Films (SATF2014), September 15-19, 2014, Cesme, Izmir, Turkey.

T.S.Iwayama and T.Hama,
"Si nanocrystals formation in SiO₂ on Si by Si ion implantation: The effects of RTA, excimer-UV and e-beam irradiation.", International Conference on Science & Applications of Thin Films (SATF2014), September 15-19, 2014, Cesme, Izmir, Turkey (Invited).

T.S.Iwayama, T.Hama and D.E.Hole,
"Si nanocrystals formation in SiO₂ on Si by Si ion implantation: The effects of RTA, excimer-UV and e-beam irradiation.", International Conference on Nanoscience and Technology (ICNT 2013), September 9-13, 2013, Paris, France.

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