

研究概要報告書

資料-5

(1/2)

研究題名	イオン注入により形成した二酸化シリコン中ナノサイズシリコン結晶における光吸収、緩和過程の光音響分光法による解明	報告書作成者	岩山 勉
研究従事者	岩山 勉		
研究目的	<p>近年、ポーラスシリコンに代表されるナノサイズ微粒子の可視発光現象が注目されている。超微粒子はそのサイズの減少にとともに特有な物性、すなわち量子サイズ効果が期待される。しかしながら、ポーラスシリコンにおいては、その物性に表面状態の不安定性、構造の複雑性、作製プロセスに起因する不純物などの要因が複雑に関与しており、明解な発光機構は現在までのところ明らかになっていない。これまでに私たちは、二酸化シリコンにシリコンイオンを注入した後、高温で熱処理することにより、純度の高いナノサイズシリコン結晶が制御性良く二酸化シリコン中に形成すること、さらにレーザー励起により1.7 eV近傍に発光が観測されることを明らかにした。本研究ではイオン注入法により粒径、表面状態の制御されたナノサイズシリコン結晶を形成し、その光吸収、緩和過程を光音響分光などの手法により明らかにすることを目的とする。本研究のようなアプローチは例がなく、ポーラスシリコンなど他の系における発光現象も含め、統一的な機構解明のブレイクスルーとなることが期待される。さらに、従来の半導体プロセスとの整合性の点からも光電子デバイスの画期的な進展をもたらす可能性を秘めている。</p> <p>これまでに行われてきたナノサイズシリコン結晶の研究は、発光スペクトルの測定が中心であり、さらに光学過程とその微細構造との関連も明確ではない。本研究ではイオン注入法により作製した二酸化シリコン中のナノサイズシリコン結晶を用い以下の研究を進める。1) シリコン微結晶の粒径、分布密度等の明確化、2) シリコン微結晶の物性評価。</p> <p>1) シリコンを二酸化シリコンにイオン注入した場合、初期的には亜酸化物(SiO<sub>x</sub>)を形成することがわかっている。また、注入量、加速エネルギーなどの注入条件を変えることにより、局所的なシリコン濃度に変化する。イオン注入後試料を高温(1100℃)で熱処理することにより二酸化シリコン中にナノサイズシリコンを析出させるが、注入条件、熱処理時間等によりシリコンの粒径、分布密度などを、さらに熱処理時の雰囲気を変えることにより界面状態を制御することができる。このようにして作製した試料を断面透過電子顕微鏡観察などの手法により評価し、その微細構造を明確化する。</p> <p>2) 励起のために用いた光は試料に吸収され、電子・正孔対が生成される。励起された電子は、放射的あるいは無放射的に正孔と再結合する。一般的に、多くの半導体中では後者の無放射遷移が電子の緩和過程に対する支配的なプロセスであることが知られている。それにも関わらず、微粒子系における無放射過程についての研究はほとんど行われていない。しかし近年、固体試料などでこの過程を評価する手法として光音響分光法が用いられはじめ、注目されている。これは、試料に断続光を照射し、無放射過程により試料中に生じた熱を音波としてマイクロフォンで検出する手法であり、放射過程を捕らえる発光測定と相補的な分光法である。また、微粒子の場合、散乱効果などにより直接的に光吸収係数を求めることができないが、光音響分光法により微弱な吸収を評価することができる。1)により評価した試料の光音響、発光スペクトルの測定を行い光吸収、緩和過程を総合的に評価する。1)、2)によりナノサイズシリコンの微細構造と光吸収、緩和過程の関連を明らかにする。</p>		

様式-9

## 研究内容

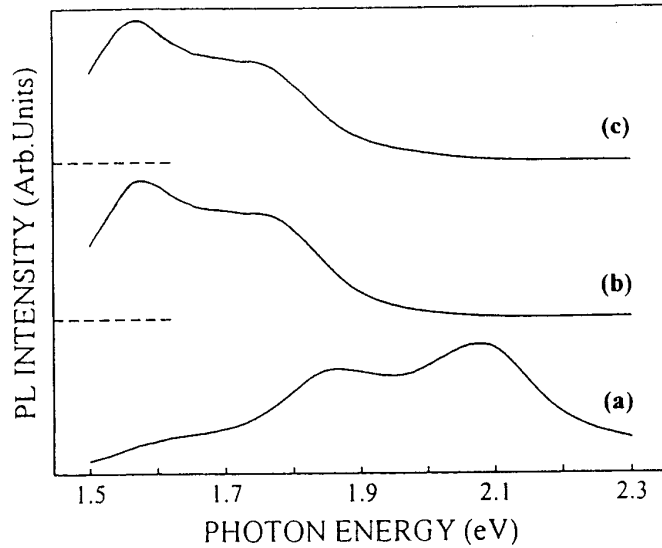
本研究ではシリコンをイオン注入したシリコン基板上熱酸化膜、ならびにガス中蒸発により作製したシリコン超微粒子を試料として用い実験を行った。これらの試料の熱処理効果を調べるため電気炉を用い石英管内真空中で熱処理を行い、その後各種測定を行った。

注入試料を1100℃で熱処理後発光の測定を行った結果をFig. 1に、比較のための注入後未処理試料の発光スペクトルとともに示す。1.8 eV、および1.6 eV付近にピークを持つ発光帯が観測されるが、これは多重反射の干渉効果によるものであり、基本的には1.7 eVにピークを持つものである(以後1.7 eV発光帯と呼ぶ)。また、このスペクトル形状は熱処理時間に依存しない。1.7 eV発光帯の発光強度の熱処理時間依存性の測定を行った結果をFig. 2に示す。発光強度は熱処理時間の増加とともにはじめは増加し、またその後処理時間の増加により減少することがわかる。

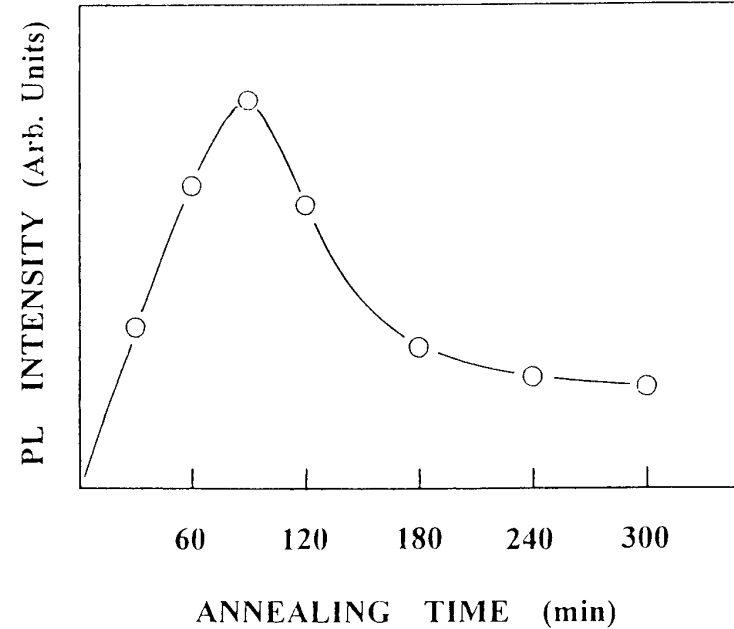
熱処理前後の断面透過電子顕微鏡観察を行った。1100℃で熱処理を行う前の試料においては結晶部位は全く観測されない。しかし、1100℃で熱処理した試料では数ナノメートルサイズのシリコン微結晶に起因する格子像が観測される(Fig. 3)。この結果から、シリコンイオンを注入した二酸化シリコンを1100℃で熱処理することにより、二酸化シリコン中にシリコンが析出すること、さらにその析出したシリコンが微結晶を形成することが明らかである。さらに、熱処理時間を長くすると、これらの微粒子が成長、会合することを確認した。

シリコン超微粒子の光吸収過程を調べる目的でガス中蒸発により作製した試料の光音響スペクトルの測定を行った。注入試料では熱伝導の関係で光音響分光測定ができないため、この試料を用いた。結果をFig. 4に示す。バルクシリコン試料の結果を比較のために示すが、超微粒子においては明らかにバンドギャップブルーシフトしていることがわかる。これは量子サイズによるものと考えられる。また、この試料からは発光が観測されないが、酸素中500℃で短時間熱処理することにより1.7 eV付近にピークを持つ発光が観測された。

注入試料において発光の観測と微結晶の成長との間に対応関係が存在することから、この発光はシリコン微結晶に起因することが明確になった。しかしながら、熱処理時間の増加、すなわちサイズの増大にともない発光ピークが変化しないことから、この発光が単純な量子サイズ効果によるものではないことは明らかである。これらの結果から私たちはFig. 5のようなモデルを提案した。このモデルでは、電子-正孔対が量子サイズ効果によりバルクシリコンのバンドギャップ(1.1 eV)に比べ広がったバンドギャップ(この場合、発光が起こるためにはシリコン微結晶のバンドギャップが1.7 eV以上である必要がある)を持つシリコン微粒子内部においてレーザー光励起により生成され、電子-正孔対の再結合発光は1.7 eV程度のエネルギーギャップを持つシリコン微結晶と二酸化シリコンの界面部位で起こるものとする。



**Figure 1.** Photoluminescence spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide film grown on crystalline Si wafer to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (a) before annealing, and after subsequent annealing at 1100 °C for (b) 90 min and (c) 300 min. The zero line of curves (b) and (c) are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.

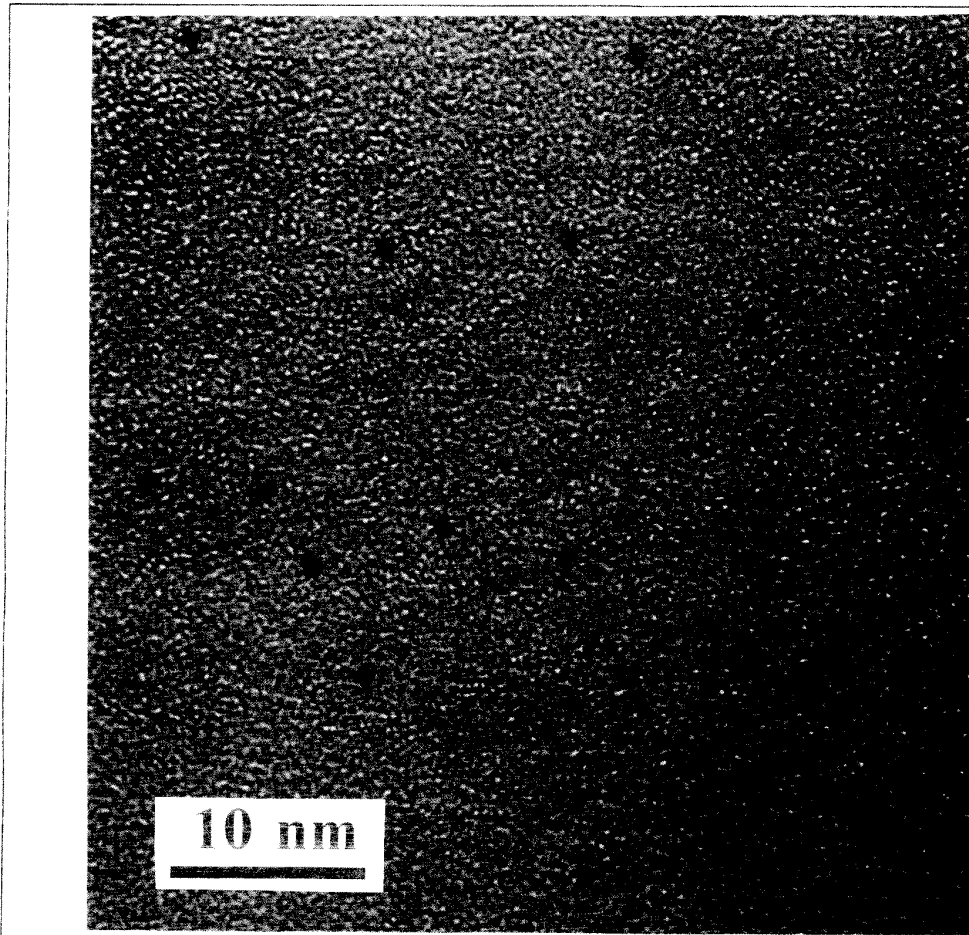


**Figure 2.** Change of photoluminescence intensity as a function of annealing time at 1100 °C. 1 MeV Si ions were implanted into thermal oxide film grown on crystalline Si wafer to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

(注： フローチャート図，ブロック図，構成図，写真，データ表，グラフ等 研究内容の補足説明に御使用下さい)

様式-10

(2/3)



**Figure 3.** Cross-section transmission electron micrographs of the specimen implanted with 1 MeV Si ions to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and annealed at 1100 °C for 90 min.

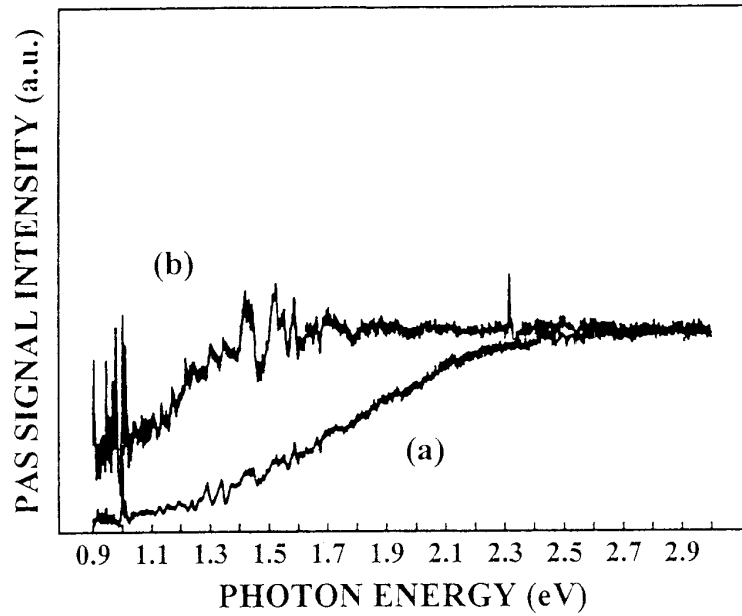


Figure 4. Photoacoustic spectra of (a) gas evaporated Si nanocrystals and (b) bulk Si.

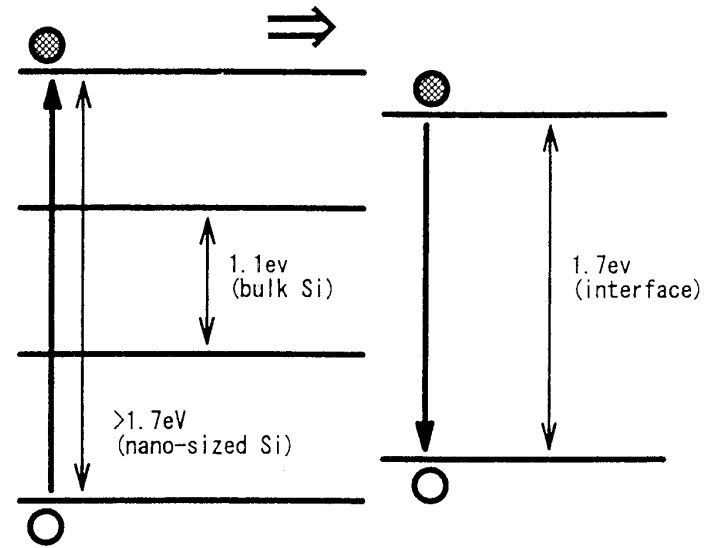


Figure 5. Model of optical processes of nanostructured Si