

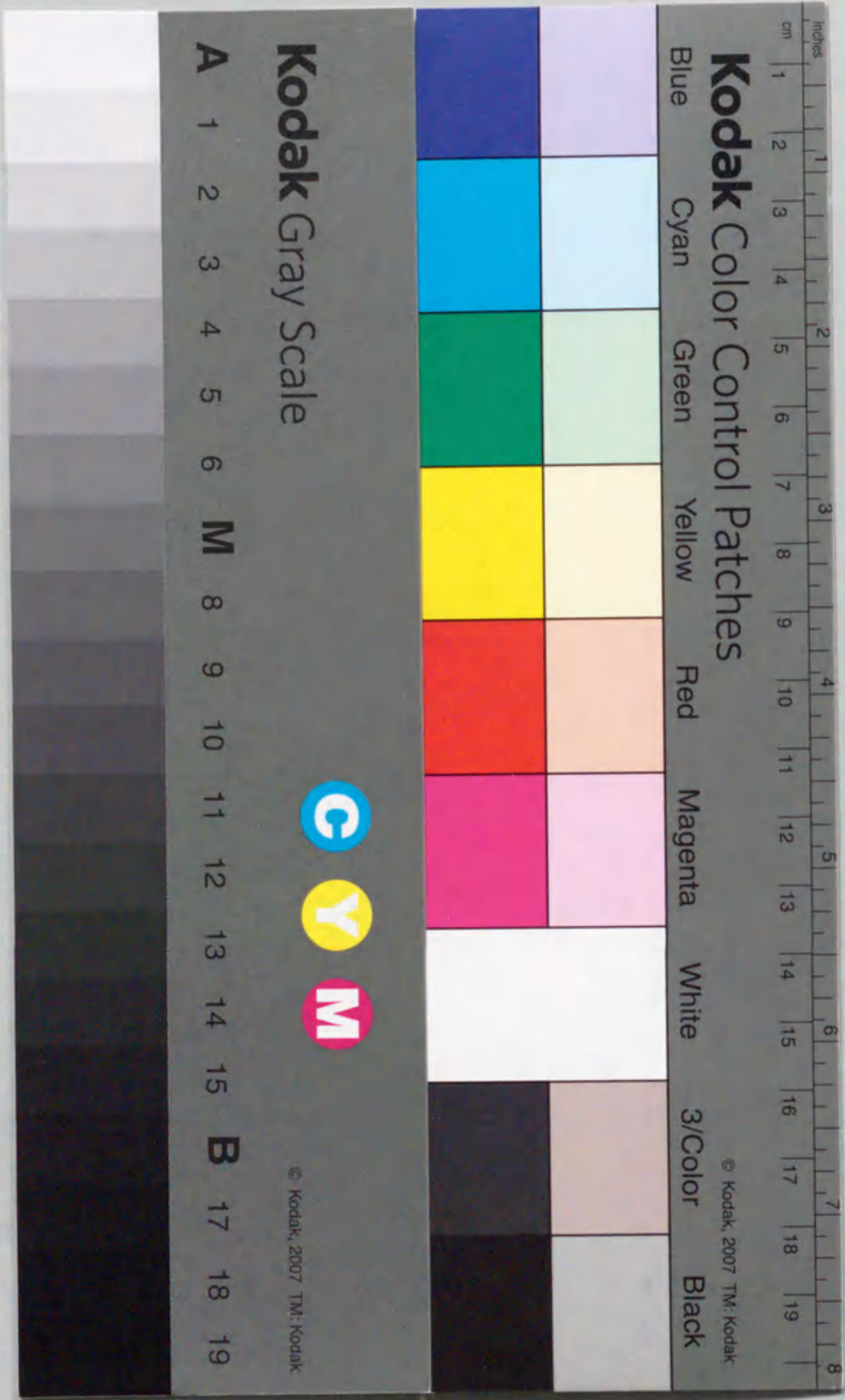
報告番号 乙第 4741 号

学位論文

イオン注入による二酸化シリコン中の  
ナノサイズシリコン微結晶の形成

1994年

岩山 勉





①

学位論文

イオン注入による二酸化シリコン中の  
ナノサイズシリコン微結晶の形成

1994年12月2日

岩山 勉



## 目次

### 1. 序論

1. 1 緒言	3
1. 2 ナノ構造物質の光物性および量子サイズ効果	5
1. 3 超微粒子の作成法	7
1. 4 酸化シリコンの物性	8
1. 5 シリコンの物性	10
1. 6 イオン注入およびイオンビームと固体の相互作用	11
1. 7 本論文の目的および構成	12
第1章の参考文献	14
第1章で用いた表および図	17

### 2. 実験方法および実験装置

2. 1 緒言	25
2. 2 試料	25
2. 3 イオン注入装置	26
2. 3. 1 イオンインジェクター	26
2. 3. 2 加速装置本体	26
2. 3. 3 質量分析電磁石およびイオン注入用ビームライン	27
2. 4 測定装置	27
2. 4. 1 発光スペクトルおよび励起波長依存性測定	27
2. 4. 1. 1 発光スペクトル測定	27
2. 4. 1. 2 励起波長依存性測定	28
2. 4. 2 電子スピン共鳴 (ESR) 測定	28
2. 4. 3 光吸収測定	29
2. 4. 4 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	29
2. 4. 5 ラマン散乱測定	29
第2章で用いた表および図	31

### 3. シリコンイオン注入による発光帯の形成 (2.0 eV 発光帯)

3. 1 緒言	35
3. 2 実験結果	36
3. 3 考察	40



3. 4 結言. . . . .	43
第3章の参考文献. . . . .	45
第3章で用いた図. . . . .	46
4. シリコンイオン注入後の高温熱処理による発光帯の形成 (1.7 eV発光帯)	
4. 1 緒言. . . . .	56
4. 2 実験結果. . . . .	57
4. 3 考察. . . . .	62
4. 4 結言. . . . .	66
第4章の参考文献. . . . .	67
第4章で用いた図. . . . .	68
5. 結論. . . . .	79
謝辞. . . . .	81
論文リスト. . . . .	82
学会報告	
国内学会等での口頭発表. . . . .	85
国際会議報告. . . . .	86
副論文 (3編)	
参考文献 (4編)	



## 第1章

### 序論

#### 1. 1 緒言

シリコンは現在、半導体産業の基幹となる物質として最も広く利用されている。大規模集積回路 (VLSI) などに代表される電子デバイスはシリコンを基板とし、それに微細加工や表面酸化を加えて作成される。このように電子デバイス分野はシリコンの独壇場であり、シリコンは他の物質とは比較にならないほど有用で、必要不可欠な物質である。しかしながら、このようなシリコンも発光デバイスとしては全く実用化されていない。半導体を用いた発光デバイスとしては現在、硫化亜鉛に代表される近紫外-可視部にバンドギャップを持つ直接遷移型の III-V 族化合物半導体が広く用いられている。電子デバイス材料として有用なシリコンが発光デバイス材料として用いられない理由は、シリコンが間接遷移型半導体であり、バンドギャップが比較的狭いため、室温で可視発光しないことによる。シリコンを用いた発光デバイスが実現し、さらにそれをシリコンを用いた駆動回路と一体化 (モノシリック化) 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シリコンベースの半導体デバイスの実現をめざし近年、発光現象を中心としたシリコンの光学特性に関する基礎研究が盛んに行われている。

間接遷移型半導体であるシリコンを光らせるための様々な研究の中で、ポーラスシリコン [1-4]、およびシリコン超微粒子 [5-8] などに代表されるような数ナノメートル以下のサイズのナノサイズ超微粒子の物性、特に室温における強い可視領域の発光現象が近年注目されている。このようなナノサイズ超微粒子は、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。これは微粒子のサイズの減少にともない、固体の物性と著しく異なる超微粒子特有な物性、すなわち量子サイズ効果が期待されるためである。このような超微粒子は、基礎的のみならず実用的な立場から有用な物性の発現とともに、発光をともなう電子デバイス材料への応用が期待されている。

これらのなかでも、フッ酸水溶液中で電気化学的な手法 (陽極化成) により作成するポーラスシリコンの室温での可視発光現象に関しては、1990年の Canham による発見 [1] 以来、特に強い関心もたれ、いくつかの発光機構に関する説が提案されている。しかしながら、ポーラスシリコンの表面状態の不安定性、構造の複雑性、作成プロセス (ウエットプロセス) に起因する不純物などの要因が複雑にその物性に関与しており、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。このような点から、ナノサイズ超微粒子の物性の研究を進める上でポーラスシリコンは適切な系とはいえない。この点はガス中蒸発法により作成した超微粒子も同様である。特に、このようなナノサイズ超微粒子は表面活性が著しく大きく、また凝集しやすい。そのため、色ガラスフィルターなど実用的な系では適当なマトリックス中に超微粒子を分散させる手法が用いられている。半導体超微粒子についても、このように適切なマトリックス中に微粒子を閉じこめ、表面の安定化した試料を用いて物性の研究を進めることが望まれる。マトリックス中に超微粒子を分散させる場合、スパッタ法、溶融法などによって微粒子を形成させるのが一般的であるが、これらの方法では材料中に分散させるゲスト原子の種類、量などが化学特性、溶解度などにより限定され、さらに不純物などの影響も受けやすい。

一方、高エネルギーの物質流であるイオンビームを用いて新材料を創製したり、材料の表面特性を改質する新プロセス技術が近年脚光を浴びている。従来他のプロセスでは不可能であった表面高機能材料の開発に、イオン注入、イオンミキシング、イオンアシスト薄膜形成などのイオンビームプロセスが有効だとする基礎的な研究結果が多く報告され、次世代の新プロセス技術としての期待が大きい [9-11]。なかでも、高電場で加速したイオンを固体表面に打ち込み、異元素を添加するイオン注入法は、その原理から以下の優れた特徴を有している。

(1) 注入イオンと基板の組み合わせを自由に変えられるので化学組成の設計が自由にできる。

(2) 加速電圧を変えることで深さを、マスクを使用することで位置を、さらに注入量を変えることで添加元素濃度を正確に制御できる。

(3) 基本的に非平衡プロセスであり、固溶量以上の異元素を添加できる。

(4) 真空中、ドライプロセスであり清浄性に優れる。

これらの特徴を生かしてイオン注入法は、半導体デバイス作製における不純物ドーピングプロセス技術の1つとして、現在広く利用されている。一方、イオン注入の半導体以外の物質への応用のための研究も耐摩耗特性、化学特性、物理特性、光学特性、電気特性など広い範囲におよんでいる。なかでも、透光性材料へのイオン注入による屈折率など光学特性の変化 [12] や、イオン注入によりガラスマトリックス中に埋入された金属コロイドの量子閉じ込め効果に起因する非線形光学効果 [13-15] は、新しく発展しつつある問題で、理学的のみならず工学的側面からも広く関心を集めている。

このようにイオン注入を用いることによりゲスト原子を宿主物質中に固溶量以上に大量に、クリーンな条件のもとで導入することが可能である。イオン注入法は、絶縁材料、特に透光性宿主物質中に超微粒子形成の可能性を秘めている。ゲストイオンとしてシリコンを用い、イオン注入により他の手法では得ることのできない極めて純度の高い発光性



ナノサイズシリコン超微粒子を透光性ホスト物質中に形成することが可能であると考えられる。また、この手法は、シリコンを用いた発光デバイスとシリコンを用いた駆動回路とのモノシリック化、ならび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。

本研究では二酸化シリコン（シリカガラス、およびシリコン基板上の熱酸化膜）にシリコンイオンを注入した試料における二酸化シリコン中でのナノサイズシリコン微結晶の形成およびその可視発光の可能性を調べた。アルゴンイオンレーザー励起による可視領域の発光特性を中心に、注入試料における格子欠陥の挙動や注入後の熱処理効果を詳細に検討した。この結果、二酸化シリコンへのシリコンイオン注入により2.0 eV近傍に、またイオン注入後試料を1100°Cで熱処理することにより1.7 eV近傍に、室温で発光が観測されることを明らかにした。また、イオン注入による欠陥生成、熱処理による欠陥消滅、さらに高温熱処理による亜酸化物(SiO<sub>x</sub>)の相分離反応の進行にともなうナノサイズシリコン微結晶の二酸化シリコン中での形成とこれらの可視領域の発光との相関を明らかにした。

本章では、次節以下にナノ構造物質に関してこれまでに明らかにされている事実および問題点をあげ、また、一般的に用いられている超微粒子の作成法、酸化シリコン、およびシリコンの物性、格子欠陥の構造、イオン注入法の特徴などを述べる。そして、本章の最後に本研究の目的を述べる。

## 1.2 ナノ構造物質の光物性および量子サイズ効果

超微粒子の特異な光学的性質についての研究の歴史は古い。今世紀初頭には、金や銀のコロイド粒子による着色がすでに知られており、Maxwell-Garnett [16] や Mie [17] により理論的解析がなされている。金属コロイド粒子の着色は、金属超微粒子に局在した自由電子の集団的振動、つまり表面プラズモン励起による光吸収の結果と解釈できる。また、古くから使われている教会のステンドグラスは、意図的にガラス中に不純物として含ませた金属イオンが析出し超微粒子として埋め込まれたものである。ステンドグラスに類似したものとして色ガラスフィルターがある。これは、ガラス中に CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> の超微粒子を埋め込んだものであり、組成 x や粒径を制御することにより透過限界波長を可視領域の広い範囲にわたって変化させることができる。

久保は1962年、金属超微粒子中の電子はポテンシャル井戸に閉じこめられることにより離散的な準位を取り、比熱、磁性、光学的性質などの物性にバルクとは異なる異常が現れることを理論的に予測した [18]。すなわち、閉じ込めによって生じる準位間の間隔が、



熱的なエネルギー  $kT$  よりも大きくなることによって、バルク物質では連続的とみなせたエネルギーバンドが、離散的な準位となる。これが久保効果と呼ばれるが、その後この効果に関する理論的、実験的研究が広く行われた。以下では半導体超微粒子を中心としてこの量子サイズ効果（久保効果）について詳しく述べる。

最近、半導体超微粒子での量子サイズ効果が明確に観測されるようになってきた。すなわち、電子や正孔が狭い空間に閉じこめられると、半導体超微粒子の種々の光学的な応答がバルク結晶のものとは大きく異なることが実験的に示された。半導体において、どの程度のサイズで量子サイズ効果が期待されるかの目安を与えるのが励起子のボーア半径で、シリコンで約 5 nm、ゲルマニウムで約 17 nm が得られている [19, 20]。このようなナノメートルサイズの半導体超微粒子を安定なマトリックス中に作成することにより、量子サイズ効果が顕著に観測される。

1985年、Ekimovらは、ガラス中に溶融法により定量的にサイズを制御した  $CuCl$  や  $CdS$  の超微粒子を埋め込み光吸収スペクトルを測定した [21]。彼らは、励起子による吸収ピークが粒子のサイズの減少とともに高エネルギー側にシフトし、シフト量が粒子のサイズの2乗に逆比例することを見いだした。ほぼ同時期に、Brusらにより溶液中の  $CdS$ 、 $CdSe$ 、 $ZnS$  などのコロイドを用いた光吸収スペクトルの測定が行われた [22, 23]。彼らもやはり、バルク結晶の吸収端より高エネルギー側に吸収ピークを見いだした。これらの研究を契機として半導体超微粒子の光物性が、理論的にも実験的にも非常に精力的に行われるようになった。

萱沼の理論的解析によれば、微粒子の半径を  $R$ 、バルク結晶の励起子ボーア半径を  $a_B$  としたとき、その大小関係により光学的性質が次のように異なる [24]。

#### 1) $R < 2a_B$ の場合

励起子を形成する電子-正孔間のクーロン・ポテンシャルに比べて、閉じこめポテンシャルが十分大きい場合に相当し、伝導帯の電子と価電子帯の正孔が独立に量子化される。すなわちこの程度の小さい超微粒子では励起子が安定に存在できなくなり、電子と正孔が個々に量子井戸に閉じ込められることになる。

#### 2) $R > 4a_B$ の場合

この領域では、無限大の高さを持つ球形ポテンシャル中に励起子が閉じ込められたモデルを用いて、量子サイズ効果を取り扱うことができる。この程度の比較的大きな超微粒子では安定に励起子が存在するが、励起子の並進運動のエネルギー準位が閉じ込めによって離散化する。

#### 3) $2a_B < R < 4a_B$ の場合

電子-正孔間のクーロン・ポテンシャルと閉じこめポテンシャルが同程度に寄与する遷移領域である。



直接遷移型半導体である I I - V I 族化合物の超微粒子の場合、光吸収スペクトル、発光スペクトルの粒径依存性の測定から、粒径の増加にともなう吸収端、発光のピークエネルギーの明瞭なレッドシフトが観測されている。間接遷移型半導体であるシリコン、およびゲルマニウムの場合、量子サイズ効果によるバンドギャップの粒径依存性が有効質量近似を用いることにより、高河原らによって詳しく計算されている (F i g. 1-1) [25]。それによると、シリコン、ゲルマニウムどちらの場合も、サイズの減少とともに、量子サイズ効果により、バンドギャップがバルクの状態に比べ広がることが計算結果から予想される。特に、この傾向は、サイズが小さくなるほど顕著である。またこの計算結果は、異なるサイズのシリコン超微粒子を用いて光吸収スペクトルを測定することにより実験的に求められたバンドギャップの変化とも比較的良く一致している (F i g. 1-2) [26, 27]。しかしながら、シリコンが間接遷移型の半導体であることから、発光に関しては直接遷移型半導体である I I - V I 族化合物の場合のような粒径依存性は明らかになっていない。

ポーラスシリコンの発光機構としてこれまでに、

- (1) 量子サイズ効果によって、バルク結晶では禁制であった光学遷移が許容になり発光に寄与することによる [25, 28-32]
- (2) シロキセンのような発光性化合物による [33, 34]
- (3) 水素化アモルファスシリコンによる [35]
- (4) 微結晶表面に発光する表面準位、欠陥が存在することによる [36, 37]
- (5) 構造不規則性の効果により発光過程が増強されることによる [38, 39]

などの説が提案されている。しかしながら、前述のようにポーラスシリコンの構造の複雑性などから、明解な発光機構はわかっていない。

### 1. 3 超微粒子の作成法

超微粒子を形成するアプローチとして次の2つの方法がある。1つは大きな結晶を分割することにより微粒子を作製するマクロからのアプローチ (ブレイクダウン法)、もう1つは少数の原子、分子からクラスターを作製するアトミックスケールからのアプローチ (ビルドアップ法) である。どちらの方法で作成した超微粒子でも、孤立状態では表面活性が著しく大きいためすぐに凝集してしまう。この問題を克服するために、固体中に超微粒子を分散させた系が一般に広く利用されている。代表的な方法として、(1) 溶融法 [21, 40]、(2) 同時蒸着法 [41-43]、(3) 高分子膜への埋め込み [44, 45]、(4) 固体細孔中への埋め込み [46, 47]、などが行われている。以下にこれらの方法について詳しく述べ



る。

#### (1) 溶融法

これは、色ガラスフィルターの作成に用いられている方法である。まず、ホストとなるガラス材料にゲストとなる物質を適当な割合で混合し、高温で溶融する。室温まで一度冷却した後、適当な温度で再び熱処理し、微結晶を析出させる。

#### (2) 同時蒸着法

これは、適当な基板上にホスト物質とゲスト物質を適当な割合で付着し、混合物を薄膜の形で得るものである。膜形成法として、真空蒸着法、スパッタリング法などが用いられ、膜作成時の基板温度、膜作成後の熱処理などの条件を最適化することにより微粒子を得ることができる。

#### (3) 高分子膜中への埋め込み

ガス中蒸発法などの手法によりあらかじめ生成した超微粒子を高分子物質とともに溶かし込み、その後溶媒を蒸発させ、超微粒子を含有したフィルムを形成するものである。

#### (4) 固体細孔中への埋め込み

ゼオライト中の細孔は、サイズが揃っておりかつ規則正しく配列している。さらに、ゼオライトの種類により細孔の大きさが異なる。通常は、脱水処理をしたゼオライトをゲスト物質とともにアンブル中で加熱することにより、細孔中に超微粒子を生成する。用いるゼオライトの種類により粒径を制御できる。

本研究で用いるイオン注入法も、これらの手法と基本的に同様なアプローチによる超微粒子の作成法と考えられるが、(1) 制御性、(2) ホスト、ゲストの組み合わせの多様性、(3) 純度、(4) 応用を考えた場合の他のプロセスとの整合性、などの点でここで述べた他の方法に比べ優れている。特に、超微粒子の物性の研究を進める上で重要になる純度に関しては、このイオン注入法が実際に高い純度を要求する半導体デバイス作成プロセスに多用されていることから保証される。

### 1. 4 酸化シリコンの物性

二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上熱酸化膜）は非常に有用な物質であり広く利用されている。シリカガラスはその優れた透光性から、例えば低損失光ファイバー、光学レンズとして極めて重要な材料である。シリコン基板上の熱酸化膜はきわめて安定な非晶質絶縁物として半導体デバイスに多用されている。また、シリコンと二酸化シリコンの中間的な性質の非化学量論的な組成を持つ亜酸化物 ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) が存在する。この節では、二酸化シリコン、および亜酸化物の基本的な物性、および格子欠陥につ



いて本研究で関連のあることがらを中心として述べる。

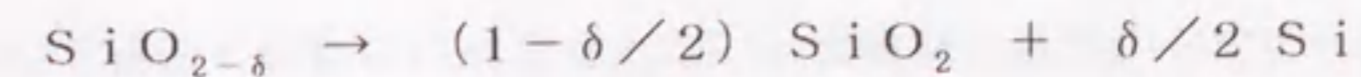
二酸化シリコンは、Fig. 1-3に示すように、正四面体の頂点に位置する4つの酸素原子とこれに結合する1つのシリコン原子によって形成される四面体を基本単位とし、これが隣り合う四面体と互いに1つの酸素原子を共有することで連結した構造をとる [48-50]。二酸化シリコンには結晶相とアモルファス相が存在する。結晶相では、O-Si-Oの結合角は $109.5^\circ$ であり、隣り合う $\text{SiO}_4$ 四面体間をつなぐSi-O-Siの結合角は $143.5^\circ$ である [48]。アモルファス相ではO-Si-Oの結合角は結晶の値とほぼ等しいが、Si-O-Siの結合角は $120^\circ$ から $180^\circ$ の間で連続的に分布し、その平均値は $144^\circ$ である [49-53]。このように、アモルファス二酸化シリコンではSi-O-Si結合の角度が分布を持つことにより長距離的な秩序が失われているが、構造の基本単位である $\text{SiO}_4$ 四面体の構造は結晶とほぼ同様に保たれている。

二酸化シリコンにおいては、シリコン原子は $sp^3$ 混成軌道をつくり4個の酸素原子と、また酸素原子はp軌道により2個のシリコン原子と結合している。酸素原子の非結合性p軌道が価電子帯を構成し、さらにそれより約5 eV下に酸素原子の結合性軌道によって構成される価電子帯がある [54-56]。バンド計算によると、酸化シリコンのエネルギー帯構造は間接型である。また、光伝導の実験結果から、バンド間隙はアモルファス二酸化シリコンで8.9 eVであることが明らかになっている [57]。

二酸化シリコン中の励起子は格子緩和を起し自己捕獲され、2.8 eVにピークを持つ発光を起し再結合する [58-60]。発光の励起スペクトルの測定により、励起子吸収が8.1 eVに存在することが明らかにされている [60]。また、アモルファス二酸化シリコンでは、励起子局在化にともなう発光が2.3 eVにあらわれる [61]。シリコンを酸素または水蒸気雰囲気中で高温で酸化させることにより得られる熱酸化膜は、均質なアモルファス二酸化シリコンであり、基本的な物性はシリカガラスと同じである [62, 63]。

非化学量論的組成を持つ亜酸化物 ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) は、シリコンと二酸化シリコンの中間的な性質を持つ。抵抗率はシリコンよりも高く、絶縁物である二酸化シリコンよりも低い半絶縁性物質である。Fig. 1-4に非晶質 $\text{SiO}_x$ のバンドギャップに対する酸素量 (x, O/Si比) 依存性を示す。これは、Phillippによる光学測定の結果 [64] と、Bennettらによるクラスター計算の結果 [65] をもとにしたものである。バンドギャップ $E_g$ は酸素量とともに緩やかに増大し、 $x = 1.5$ 付近から急激に立ち上がる。 $x = 1.5$ は、平均的にみてシリコン原子から出ている4本の $sp^3$ 混成軌道からなる結合手のうち3本が酸素の2p軌道と結合している状態であり、これを境にして半導体的性質から絶縁体的性質に変わることを意味する。また、この $\text{SiO}_x$ を $1100^\circ\text{C}$ で熱処理した場合、反応





によりシリコン亜酸化物の相分離が進行し、 $\text{SiO}_x$ がシリコンと二酸化シリコンに変化することが赤外吸収スペクトルの測定により明らかにされている [66]。ここで $\delta$ は $0 < \delta < 2$ である。

二酸化シリコン中の欠陥については、1956年Weeksにより $E'$ 中心 (Fig. 1-5) と呼ばれる酸素空孔欠陥が見いだされて以来 [67]、Table 1-1に示すような様々な欠陥が多くの研究者により報告されている [68-74]。これらの欠陥は、酸素欠乏型と酸素過剰型に大別される。また、電子スピン共鳴 (ESR) により検出可能な常磁性欠陥と不可能な反磁性欠陥に分類され、特に後者の多くは、その光吸収スペクトル、ガス分子の光吸収スペクトルとの比較や水素ガスとの反応の利用などにより、近年その構造が明らかにされたものである。特に、 $E'$ 中心は $g_1=2.0018$ 、 $g_2=2.0006$ 、 $g_3=2.0003$ の3軸異方性を伴ったESR信号を示し、また、5.8 eVに吸収帯、4.3 eVに発光帯を持つことがわかっている [68, 71]。

#### 1.5 シリコンの物性

シリコンには結晶シリコン、およびアモルファスシリコンが存在する。結晶シリコンが半導体デバイス作製に多用されているのに対して、アモルファスシリコンは、太陽電池、薄膜トランジスタ (TFT) などに利用されている。結晶シリコンにおいては、シリコン原子は $sp^3$ 混成軌道からなる4本の結合手により3次的に結合し、ダイヤモンド構造をなしている。Si-Si間の結合距離は2.35 Åで結合角は、すべて $109.5^\circ$ になっている。これに対しアモルファスシリコンでは、Si-Si間の結合距離、結合角、場合によっては結合数もまちまちになっている。アモルファス物質共通の性質としての、長距離秩序の欠如、短距離秩序の存在という特徴を有している。アモルファスが対応する結晶に比べて凝集エネルギーの小さな準安定状態にある以上、熱的に安定であり得ないが、他のアモルファス物質に比べ、はるかに結晶化し難く、結晶化は $680^\circ\text{C} \sim 780^\circ\text{C}$ の間で起こることが知られている [75]。

結晶シリコンのエネルギー帯構造が間接型であることが、光吸収スペクトルの測定から明らかにされている。また、そのバンドギャップは室温で1.1 eV程度である。シリコンのバンド構造をFig. 1-6に示す [76]。また、低温において1.1 eV近傍に自由励起子によるシャープな発光が観測されることがわかっている [77]。アモルファスシリコンについては、原子配列の不規則性のため $k$ 空間は定義されず、そのために結晶で存在す



るバンド構造も厳密には成り立たない。光吸収の結果から求められた光学ギャップは $1.2 - 1.5 \text{ eV}$ 程度である。発光に関しては低温で $1.3 \text{ eV}$ と $0.9 \text{ eV}$ 近傍にブロードな発光が観測されている。前者はバンド裾の電子と正孔の再結合によるものであり、後者は後述のシリコンダングリングボンドを介した電子と正孔の再結合によるものと考えられている [76-80]。

シリコンにおける欠陥は、ドナー、アクセプターなどの不純物の関与したものをのぞくと、基本的な欠陥はFig. 1-7に示すようなシリコン空孔（シリコンダングリングボンド、D中心）である。結晶シリコン、アモルファスシリコンどちらの場合も、ダングリングボンドに不対電子が1個捕らえられており、ESRの観測の対象となる。アモルファスシリコンにおけるD中心のESRスペクトルは、微細構造、異方性を持たずブロードで、そのg値は $g=2.0055$ である [80]。特に、アモルファスシリコンの場合には、このD中心が乱れた構造の必然的結果として現れる。また、この欠陥は劣化の問題と関係があり、この問題を解決するために水素を添加し、終端する方法が広く用いられている。

#### 1. 6 イオン注入およびイオンビームと固体の相互作用

真空中でイオンビームを利用するイオン注入法は、添加したい任意の元素をイオン化した後、 $10 \text{ keV}$ 程度から数 $\text{MeV}$ に加速し基板物質に注入する手法である。特に、加速電圧を変えることで深さを、マスクを使用することで位置を、さらに注入量を変えることで添加元素濃度を正確に、極めて清浄な雰囲気中で制御することができる。注入イオンは、基板物質を構成している原子と弾性衝突と非弾性衝突の2種類の衝突過程により、進行方向の変化やエネルギー損失を受け、表面付近に格子欠陥を作りながら加速エネルギーに応じた深さに侵入静止する。この手法では、極めてクリーンな条件下で必要な組成をもつ試料を作製することが可能である。試料を構成する原子は入射イオンとの弾性衝突の結果、入射イオンより運動量をもらい、その運動エネルギーが結晶格子によって形成されているポテンシャル障壁を越えるのに十分である場合は、その試料原子は格子点からはじき出される。はじき出された原子は、さらに近くの試料原子と順次衝突を重ね、いわゆる衝突カスケードを形成する。その結果、試料内には入射イオンの軌道に沿って多くの原子変位、格子欠陥や損傷が生じる。一方、非弾性衝突によって、原子に束縛された電子は電離、または励起される [11]。

通常、荷電粒子が単位長さ進むときに失うエネルギーの平均値を阻止能と呼ぶ。入射イオンに対する阻止能は、弾性衝突に基づく核阻止能と非弾性衝突に基づく電子阻止能の和で表される [11, 81-83]。前者は、イオンエネルギーの増大とともに減少するのに対し、後



者はエネルギーの増大とともに増大し、核子あたりのエネルギーが200 keV程度の場合に最大値をとる。一般に半導体プロセスなど、従来イオン注入に使用されているエネルギー領域(200 keV以下)では電子阻止能よりも核阻止能が大きい。一方、本研究で用いるような高エネルギー領域では、核阻止能が比較的小さく、エネルギー損失はほとんどが電子阻止能で支配される。どちらの阻止能が重要になるかは、注入イオンの速度( $v_i$ )と物質を構成する原子の持つ電子の平均軌道運動速度( $v_e$ )の大小関係による。 $v_i > v_e$ (高速イオン)の場合は非弾性衝突が支配的である。これは、運動するイオンと軌道電子間に生じるクーロン相互作用の時間的変化が、電子励起を起こすのに十分なほど激しくなるからである。一方、逆に $v_i < v_e$ (低速イオン)の場合は、この相互作用は十分ゆっくりとしか変化せず、電子励起の断面積は小さい。

本研究で用いるようなMeVのエネルギー領域のイオンが固体に入射した場合、入射した直後の表面層では損傷形成が比較的小なく、イオンの飛程近傍で損傷形成が最も大きくなる。物質にイオンビームを照射すると物質表面の原子放出(スパッタリング現象)が起こり、表面が削られる。スパッタリングは入射イオンと物質原子との弾性衝突に起因する。MeVイオン注入の場合、弾性衝突の断面積が小さくスパッタリング収率は非常に小さい。このため、物質表面からその飛程である数 $\mu$ 程度の深さに高濃度のイオンを注入することが可能となる。このように、MeVのエネルギー領域のイオンを用いたイオン注入の特徴は、異元素を表面から深いところに高濃度で注入でき、その後の処理にともなう表面からの不純物等の拡散の影響を受けにくいことである。

上で述べたように、MeVのエネルギー領域のイオン注入を用いることにより半導体元素を極めてクリーンな条件のもとで試料物質中に添加することが可能であり、さらにこのイオン注入と注入後の熱処理などの手法を組み合わせることにより格子欠陥のアニール、注入元素の析出、結晶化などが期待される。加速エネルギー、イオン注入量、イオン注入時の基板温度などの注入条件、さらには注入後の熱処理条件を制御することにより粒子サイズ、結晶性などが制御され、純度の極めて高いナノサイズ半導体超微粒子を試料物質中に形成することができる可能性がある。

#### 1.7 本論文の目的および構成

本論文では、二酸化シリコン(シリカガラス、およびシリコン基板上的熱酸化膜)に対してシリコンイオンを高エネルギーで注入することによる注入層の物性変化、特にイオン注入による二酸化シリコン中でのナノサイズシリコン微結晶の形成と可視領域の発光の可能性を調べた。亜酸化物の相分離反応によるシリコン微結晶の二酸化シリコン中での析出、



可視領域の発光特性を中心に、注入試料における格子欠陥の挙動や注入後の熱処理効果を、発光スペクトル測定、発光の励起スペクトル測定、電子スピン共鳴 (ESR) 測定、光吸収測定、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察、ラマン散乱測定を行うことにより詳細に検討した。本研究では特に、シリコンイオン注入直後の試料において観測される  $2.0\text{ eV}$  近傍の発光と注入後試料を高温 ( $1100^\circ\text{C}$ ) で熱処理することにより観測される  $1.7\text{ eV}$  近傍の発光の機構解明に重点をおき、特に後者の発光と二酸化シリコン中でのナノサイズシリコン微結晶の形成との相関を明らかにする。

本論文は5章より成り、以下にその要旨を述べる。第2章では、本研究において用いた、試料、イオン注入装置、各種測定装置について述べる。第3章では、二酸化シリコン (シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜) にシリコンイオンを注入直後の試料において観測される  $2.0\text{ eV}$  付近の発光スペクトルを、イオン注入量、および注入時の試料温度の異なる試料について測定した結果について述べる。特に、熱処理による発光強度、欠陥濃度の測定結果から、注入時に生成する格子欠陥とこの発光の相関を示す。また、この発光機構について議論し、これが局所的にシリコン過剰 (酸素欠乏) な  $\text{SiO}_x$  中で電子-正孔再結合による発光であることを示す。第4章では、イオン注入後高温 ( $1100^\circ\text{C}$ ) で熱処理することにより観測される  $1.7\text{ eV}$  付近の発光の発光スペクトル、発光の励起スペクトルの熱処理による変化の測定結果について述べる。さらに、透過電子顕微鏡観察、光吸収測定、およびラマン散乱測定結果を示し、この発光は二酸化シリコン中でのナノサイズシリコン微結晶の形成と相関があることを明らかにする。また、この発光機構について考察し、量子サイズ効果によりバンドギャップが広がったナノサイズのシリコン超微粒子が光子を吸収し、ナノサイズシリコンと二酸化シリコンの界面部分で電子-正孔の再結合が起こりこの発光が誘起されることを示す。第3章、および第4章では、試料としてシリカガラス、酸化膜を用いた結果について述べるが、さらにそれらの類似点、および相違点についても議論する。特に酸化膜において発光スペクトルにあらわれる干渉効果について詳細に検討する。第5章では、第3章、および第4章に述べた結論をまとめて本論文の結論とした。



## References

1. L.T.Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
2. V.Lehmann and U.Gösele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
3. H.Koyama, M.Araki, Y.Yamamoto, N.Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3606 (1991).
4. S.S.Iyer, R.T.Collins and L.T.Canham (ed.), Light Emission from Silicon, MRS Proceedings Vol.256 (MRS, 1992).
5. D.J.DiMaria, J.R.Kirtley, E.J.Pakulis, D.W.Dong, T.S.Kuan, F.L.Pesavento, T.N.Theis and J.A.Cutro, J. Appl. Phys. 56, 401 (1984).
6. S.Furukawa and T.Miyasato, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2207, (1988).
7. H.Takagi, H.Ogawa, Y.Yamazaki, A.Ishizaki and T.Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 56, 2379 (1990).
8. H.Morisaki, F.W.Ping, H.Ono and K.Yazawa, J. Appl. Phys. 70, 1869 (1991).
9. H.Ryssel and I.Ruge, Ion Implantation (Wiley, 1986).
10. P.Mazzoldi and G.Arnold, Ion Beam Modification of Insulators (Elsevier, 1987).
11. J.F.Ziegler (ed.), Handbook of Ion Implantation Technology (North Holland, 1992).
12. P.D.Townsend, Rep. Prog. Phys. 50, 501 (1987).
13. K.Becker, L.Yang, R.F.Haglund, Jr., R.H.Magruder, R.A.Weeks and R.A.Zuhr, Nucl. Instrum. Methods B59/60, 1304 (1991).
14. H.Hosono, Y.Abe, Y.L.Lee, T.Tokizaki and A.Nakamura, Appl. Phys. Lett. 61, 2747 (1992).
15. Y.Takeda, T.Hioki, T.Motoshiro and S.Noda, Appl. Phys. Lett. 63, 3420 (1993).
16. J.C.Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London, A203, 385 (1904).
17. G.Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908).
18. R.Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 17, 975 (1962).
19. J.P.Wolfe, Phys. Today, March, 46 (1982).
20. L.Brus, IEEE, J. Quantum Electro. QE-22, 1909 (1986).
21. A.I.Ekimov, A.L.Efros and A.A.Onushchenko, Solid State Commun. 56, 921 (1985).
22. R.Rosetti, J.L.Ellison, J.M.Gibson and L.E.Brus, J. Chem. Phys. 80, 4464 (1984).
23. L.E.Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986).
24. Y.Kayanuma, Phys. Rev. B38, 9797 (1988).
25. T.Takagahara and K.Takeda, Phys. Rev. B46, 15578 (1992).
26. Y.Kanemitsu, H.Uto, Y.Masumoto, T.Matsumoto, T.Futagi and H.Mimura, Phys. Rev. B46, 2827 (1993).
27. Y.Kanemitsu, Jpn. J. Appl. Phys. Supplement B 63, 107 (1994).
28. G.D.Sanders and Y.C.Chang, Phys. Rev. B45, 9202 (1992).



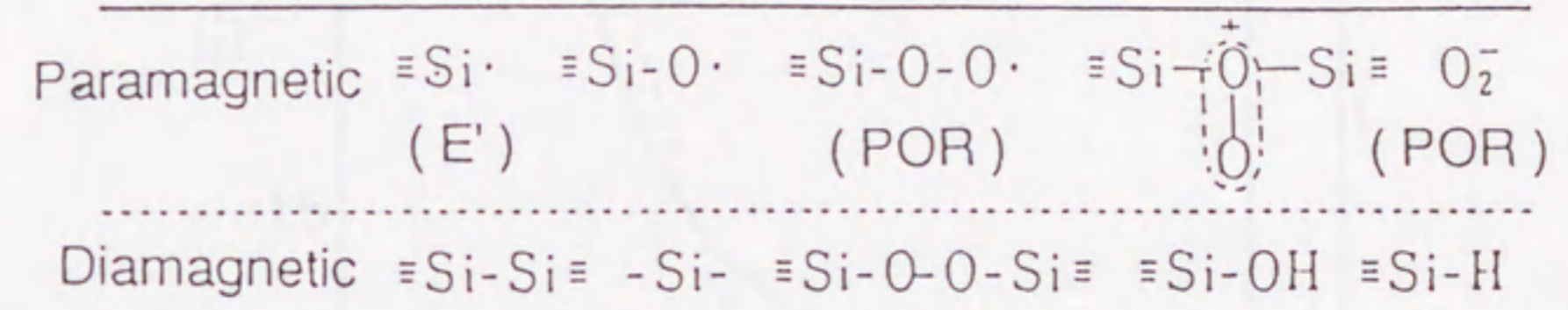
29. M.S.Hybertsen, Mater. Res. Soc. Proc. 256, 179 (1992).
30. A.J.Read, R.J.Needs, K.J.Nash, L.T.Canham, P.D.S.Calcott and A.Qteish, Phys. Rev. Lett. 69, 1232 (1992).
31. F.Buda, J.Kohanoff and M.Parrinello, Phys. Rev. Lett. 69, 1272 (1992).
32. T.Ohno, K.Shiraishi and T.Ogawa, Phys. Rev. Lett. 69, 2400 (1992).
33. M.S.Brandt, H.D.Fuchs, M.Stutzmann, J.Weber and M.Cardona, Solid State Commun. 81, 307 (1992).
34. M.Stutzmann, M.S.Brandt, M.Rosenbauer, J.Weber and H.D.Fuchs, Phys. Rev. B47, 4806 (1993).
35. T.P.Pearsall, J.C.Adams, J.E.Wu, B.Z.Nosho, C.Aw and J.C.Patton, J. Appl. Phys. 71, 4470 (1992).
36. T.Matsumoto, T.Futagi and H.Mimura, Phys. Rev. B47, 13876 (1993).
37. Y.Kanemitsu, H.Uto, Y.Masumoto, T.Matsumoto, T.Futagi and H.Mimura, Phys. Rev. B48, 2827 (1993).
38. S.Sawada, H.Hamada and N.Ookubo, Phys. Rev. B49, 5236 (1994).
39. Y.Kanemitsu, Phys. Rev. B48, 12357 (1993).
40. J.Warnock and D.D.Awschalom, Phys. Rev. B32, 5529 (1985).
41. R.W.Cohen, G.D.Cody, M.D.Coutts and B.Abeles, Phys. Rev. B8, 3689 (1973).
42. S.Hayashi, M.Fujii and K.Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1464 (1989).
43. M.Fujii, S.Hayashi and K.Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 687 (1991).
44. A.P.Alivisatos, A.L.Harris, N.J.Levinos, M.L.Steigerwald and L.E.Brus, J. Chem. Phys. 89, 4001 (1988).
45. Y.Wang, A.Suna, J.Mchugh, E.F.Hilinski, P.A.Lucas and R.D.Johnson, J. Chem. Phys. 92, 6927 (1990).
46. Y.Wang and N.Herron, J. Phys. Chem. 92, 4988 (1988).
47. Y.Nozue, Z.K.Tang and T.Goto, Solid State Commun. 73, 531 (1990).
48. R.W.G.Wyckoff, Crystalline Structures, Vol.1 (Interscience, 1963).
49. R.J.Bell and P.Dean, Nature 212, 1354 (1969).
50. R.L.Mozzi and B.E.Warten, J. Appl. Cryst. 2, 164 (1969).
51. J.Zarzycki, Verres Refract. 11, 3 (1957).
52. J.D.Mackenzie and J.L.White, J. Amer. Ceram. Soc. 43, 170 (1960).
53. P.H.Gaskell and D.W.Johnson, J. Non-Cryst. Solids 20, 171 (1976).
54. M.Heggie, R.Jones and M.Nylen, Phil. Mag. B32, 573 (1985).
55. R.P.Gupta, Phys. Rev. B32, 8278 (1985).



56. M.Nylen, J. Phys. C19, 2403 (1986).
57. T.H.Distefanop and D.E.Eastman, Solid State Commun. 9, 2259 (1971).
58. D.L.Griscom, in Proc. 3rd Int. Frequency Control Symposium p.98 (Electronic Industries Association, Washington D.C., 1979).
59. A.N.Trukhin, Sov. Phys. Solid State 21, 644 (1979).
60. C.Itoh, K.Tanimura, N.Itoh and M.Itoh, Phys. Rev. B39, 11183 (1989).
61. N.Itoh, K.Tanimura and C.Itoh, in The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>, R.A.B.Devine (ed.) p.135 (Plenum, New York, 1988).
62. J.F.Verwey, E.A.Amerasekera and J.Bisschop, Rep. Prog. Phys. 53, 1297 (1990).
63. C.R.Helms and E.H.Poindexter, Rep. Prog. Phys. 57, 791 (1994).
64. H.R.Philipp, J. Phys. Chem. Solids 32, 1935 (1971).
65. A.J.Bennett and L.H.Roth, Phys. Rev. B4, 2686 (1971).
66. T.Matsushita, T.Aoki, T.Ohtsu, H.Yamoto, H.Hayashi, M.Okayama and Y.Kawana, Jpn. J. Appl. Pyhs. Supplement 15, 35 (1976).
67. R.A.Weeks, J. Appl. Phys. 27, 1376 (1956).
68. D.L.Griscom, Nucl. Instrum. Methods B1, 481 (1984).
69. R.A.B.Devine (ed.), The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub> (Plenum, 1988).
70. F.Agullo-Lopez, C.R.A.Catlow and P.D.Townsend, Point Defects in Materials (Academic Press, 1988).
71. D.L.Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991).
72. C.H.de Novion and A.Barbu, Solid State Phenomena, 30/31, 277 (1993).
73. K.S.Song and R.T.Williams, Self-Trapped Excitons (Springer, 1993).
74. R.A.B.Devine, Nucl. Instrum. Methods B91, 378 (1994).
75. C.C.Tsai and H.Fritzsche, Solar Energy Materials 1, 29 (1979).
76. M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors (Springer, 1988).
77. R.W.Collins, M.A.Paesler and W.Paul, Solid State Commun. 34, 833 (1980).
78. R.A.Street, Phys. Rev. B18, 1886 (1978).
79. S.M.Sze, Semiconductor Devices (Wiley, 1985).
80. K.Seeger, Semiconductor Physics (Springer, 1989).
81. H.Bethe, Ann. Physik. 5, 225 (1930).
82. F.Bloch, Ann. Physik. 5, 325 (1933).
83. J.Lindhard and M.Scharff, Phys. Rev. 124, 128 (1961).



Table 1-1 Various point defects in amorphous SiO<sub>2</sub>.





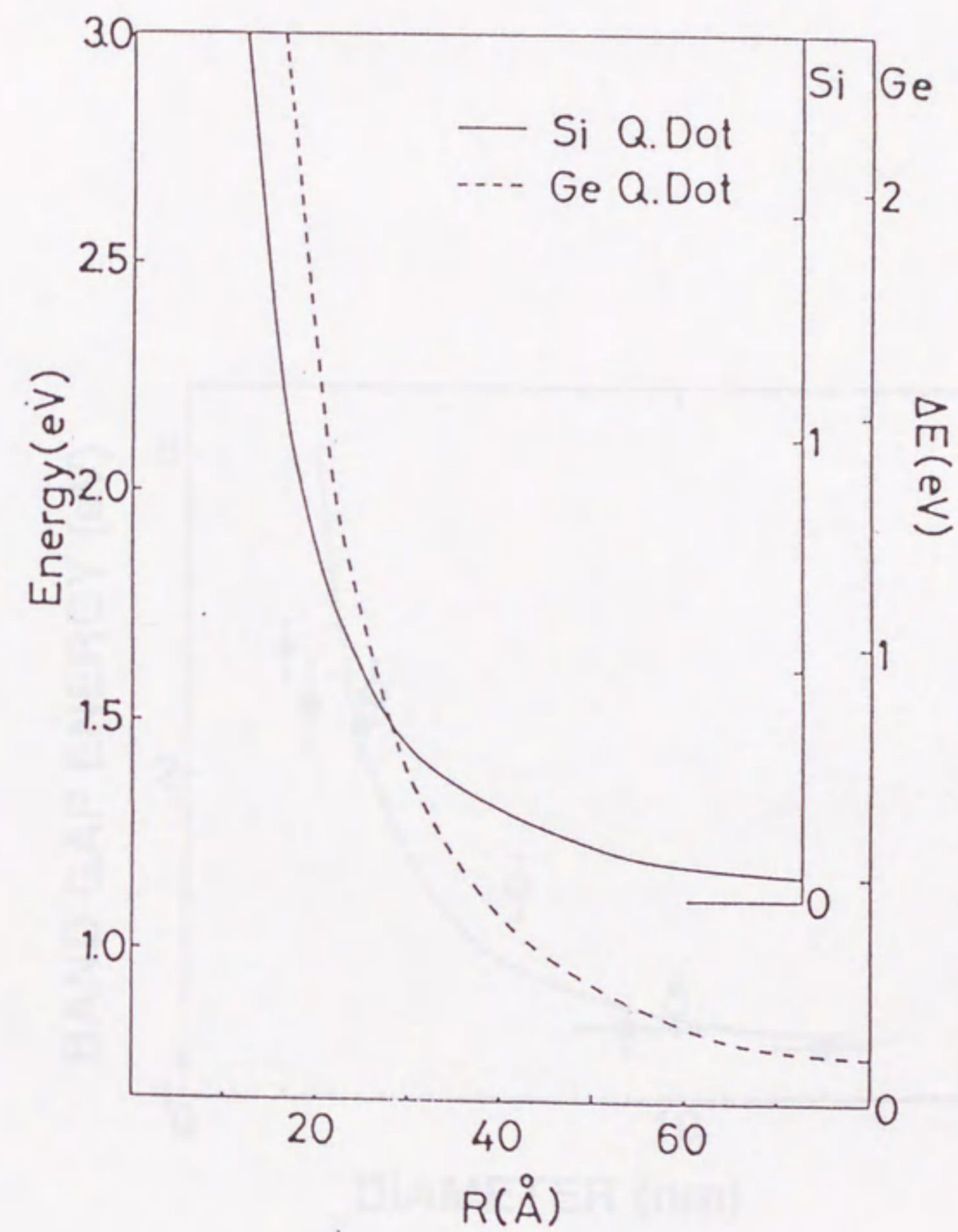


Fig.1-1 The exciton energy in quantum dots plotted as a function of the dot radius for Si(solid line) and Ge(dashed line). The right ordinate indicates the confinement energy measured from the indirect band-gap energy of the bulk materials. (after ref. 25)



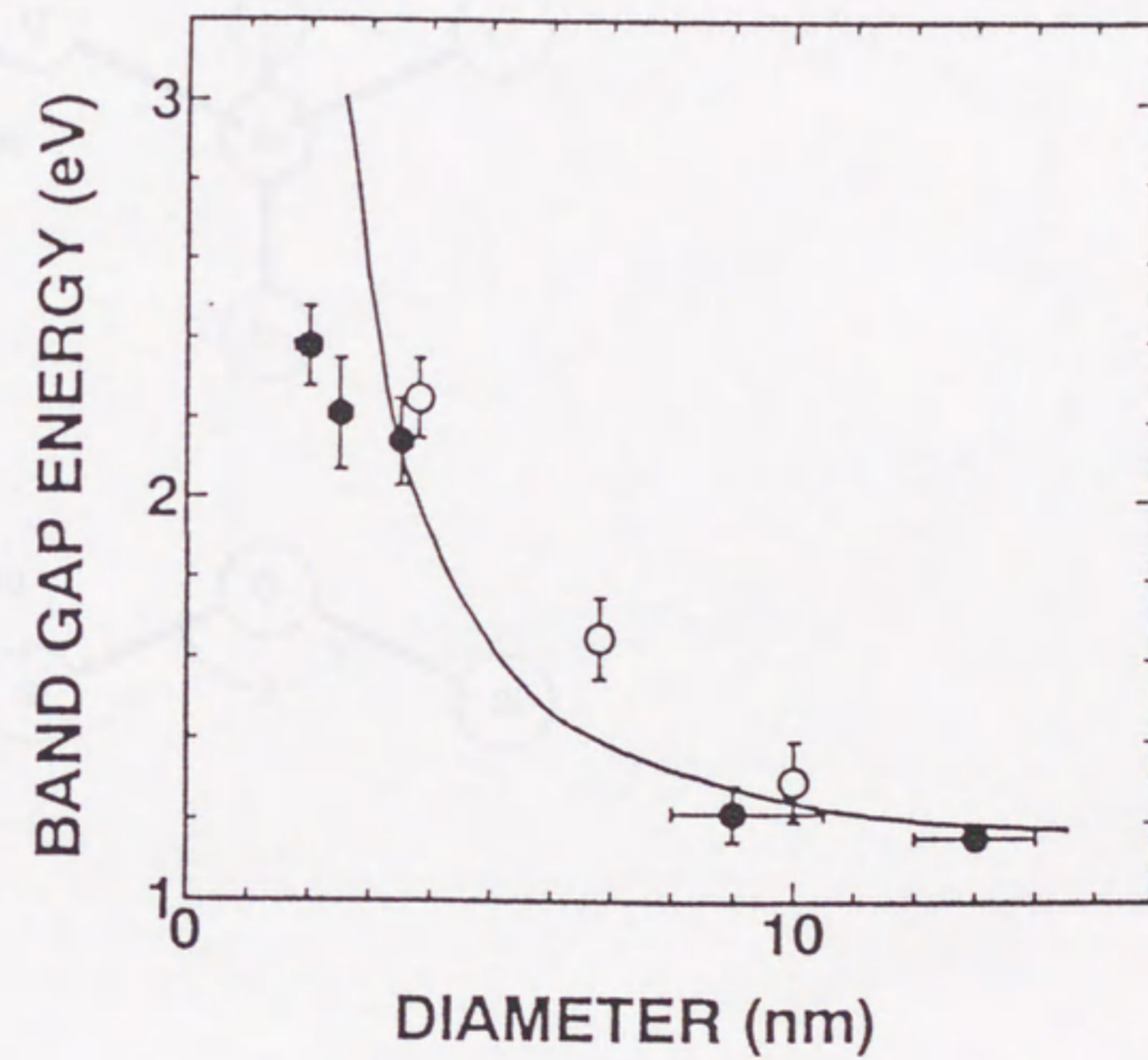
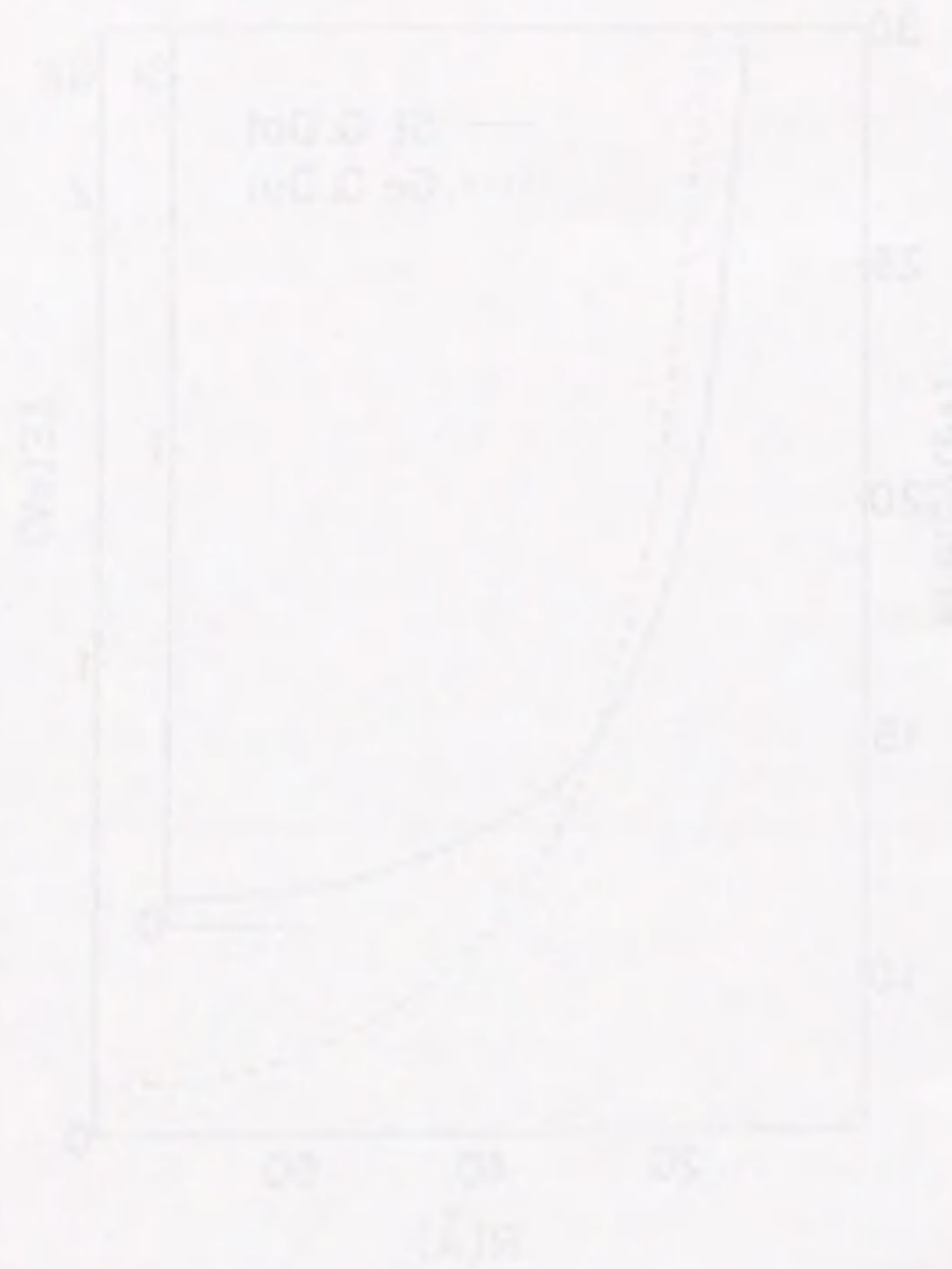


Fig.1-2 The result of band gap energy as a function of the diameter of crystalline Si spheres. The solid line is the result of theoretical calculation by using an effective mass approximation. (after ref. 26)



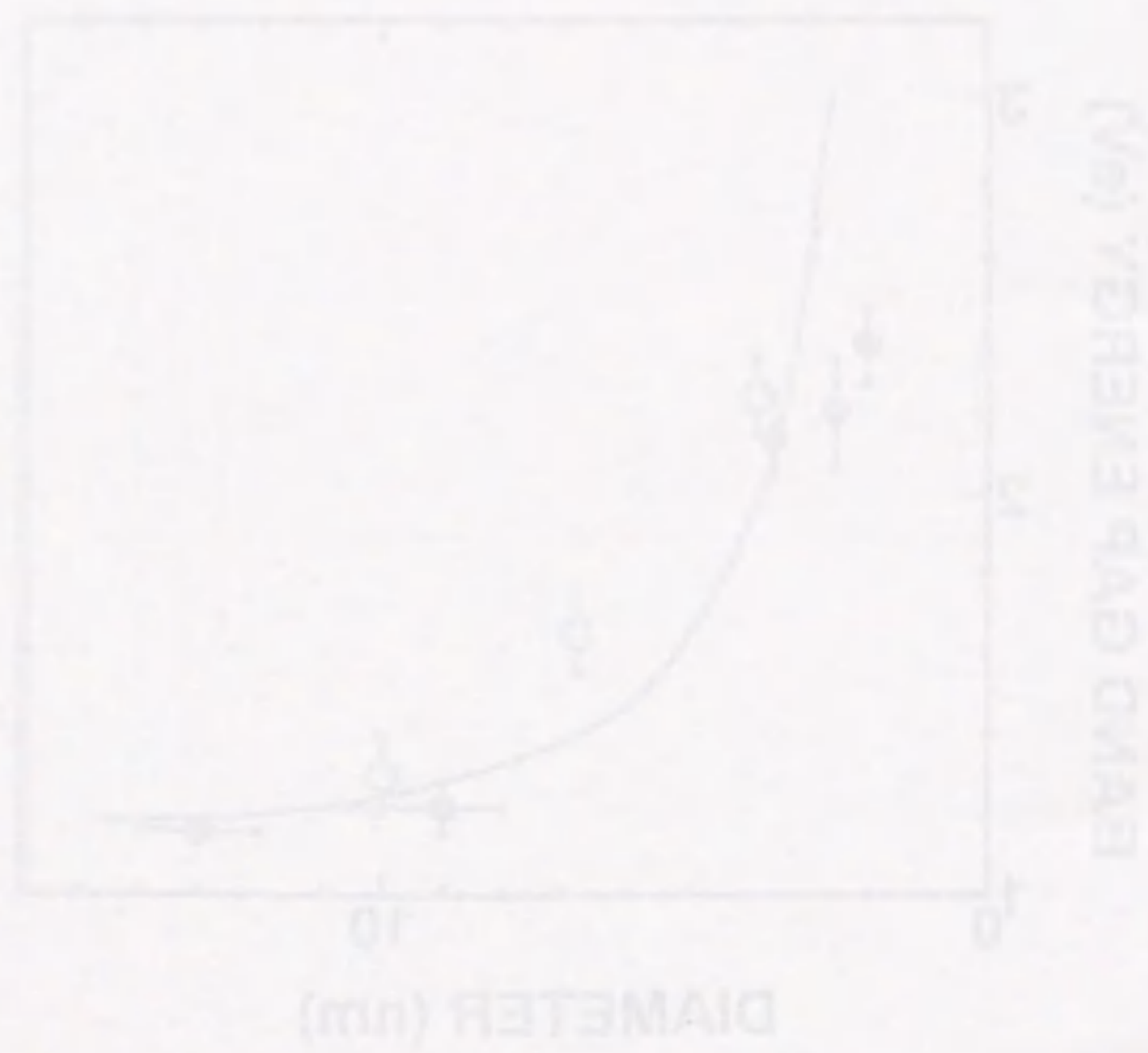


Fig. 1-2 The band gap energy of SiO<sub>2</sub> as a function of the particle size. The solid line is the result of theoretical calculation, and the data points are experimental results. (after [1])

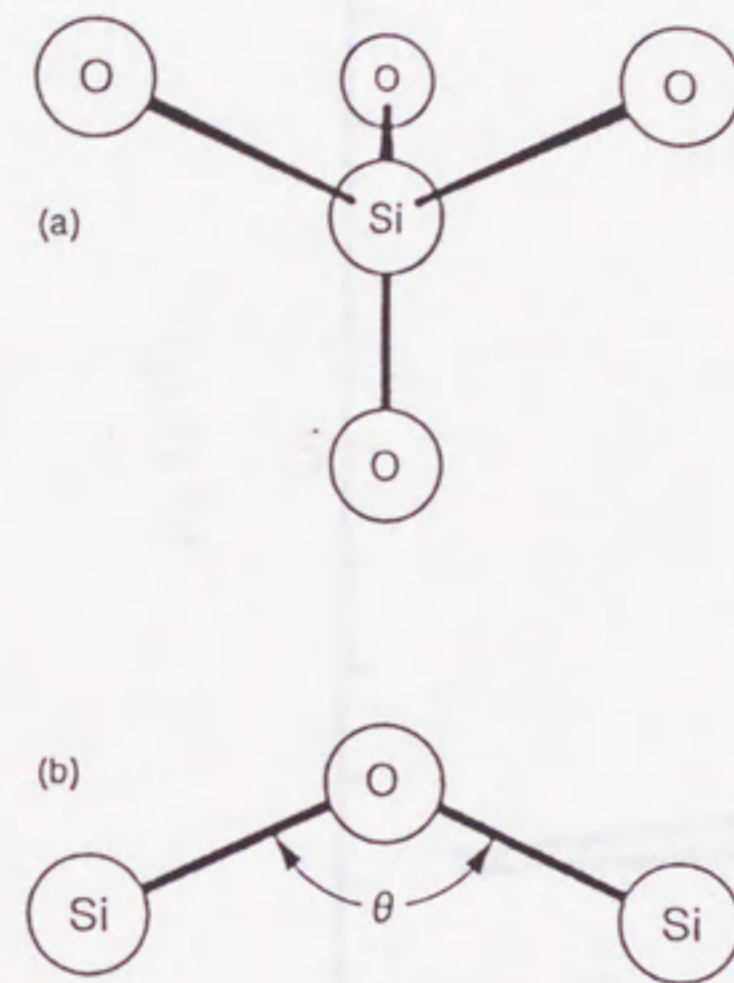


Fig. 1-3 (a) SiO<sub>4</sub> structural unit of most forms of SiO<sub>2</sub>, showing tetrahedral coordination. (b) Si<sub>2</sub>O bonding configuration with Si-O-Si bond angle  $\theta$  varying from 120° to 180° depending on form of SiO<sub>2</sub>.



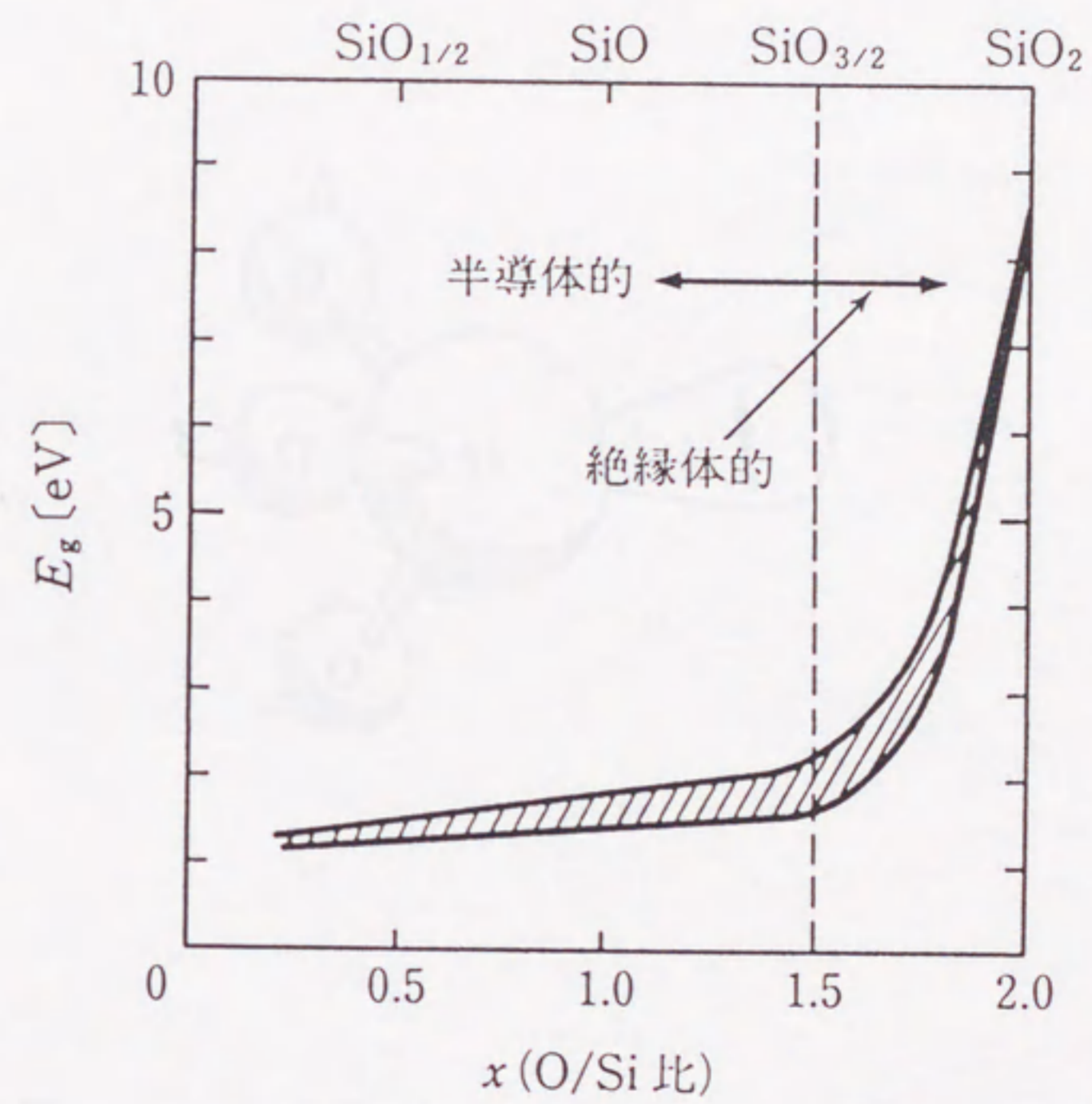
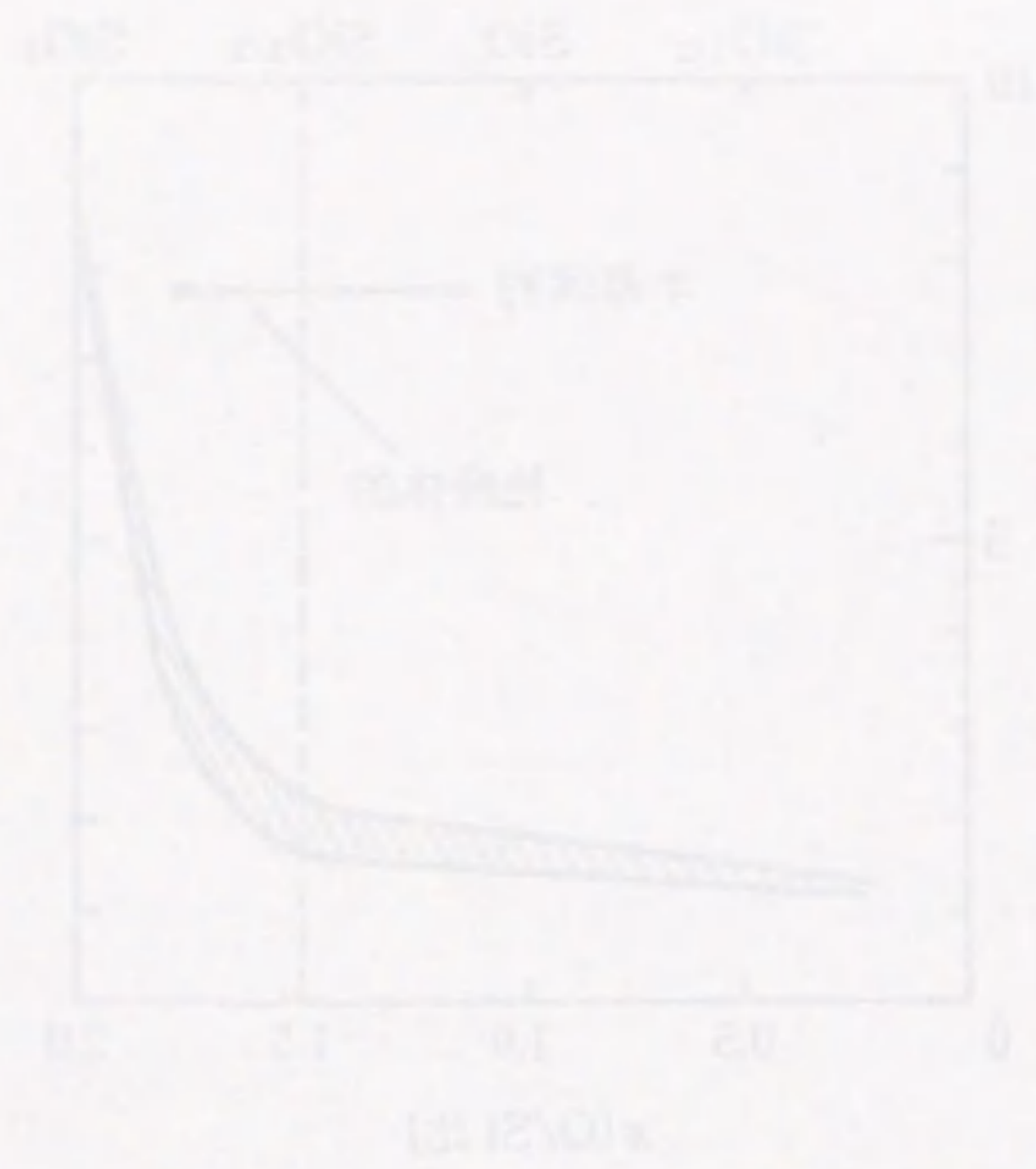


Fig.1-4 The band gap energy of  $\text{SiO}_x$  as a function of the O-Si composition ratio  $x$ . (after ref. 64, 65)





The first appearance of E' in a mixture of SiO<sub>2</sub> and SiO is observed at about 10 wt % SiO<sub>2</sub>.

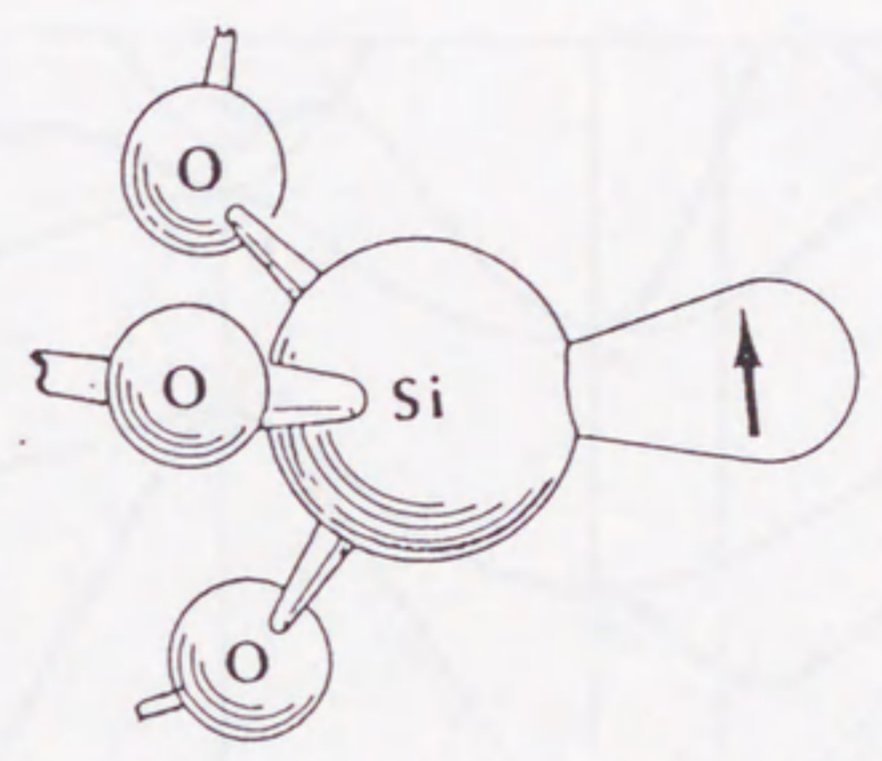


Fig.1-5 The E' center in silicon dioxide.



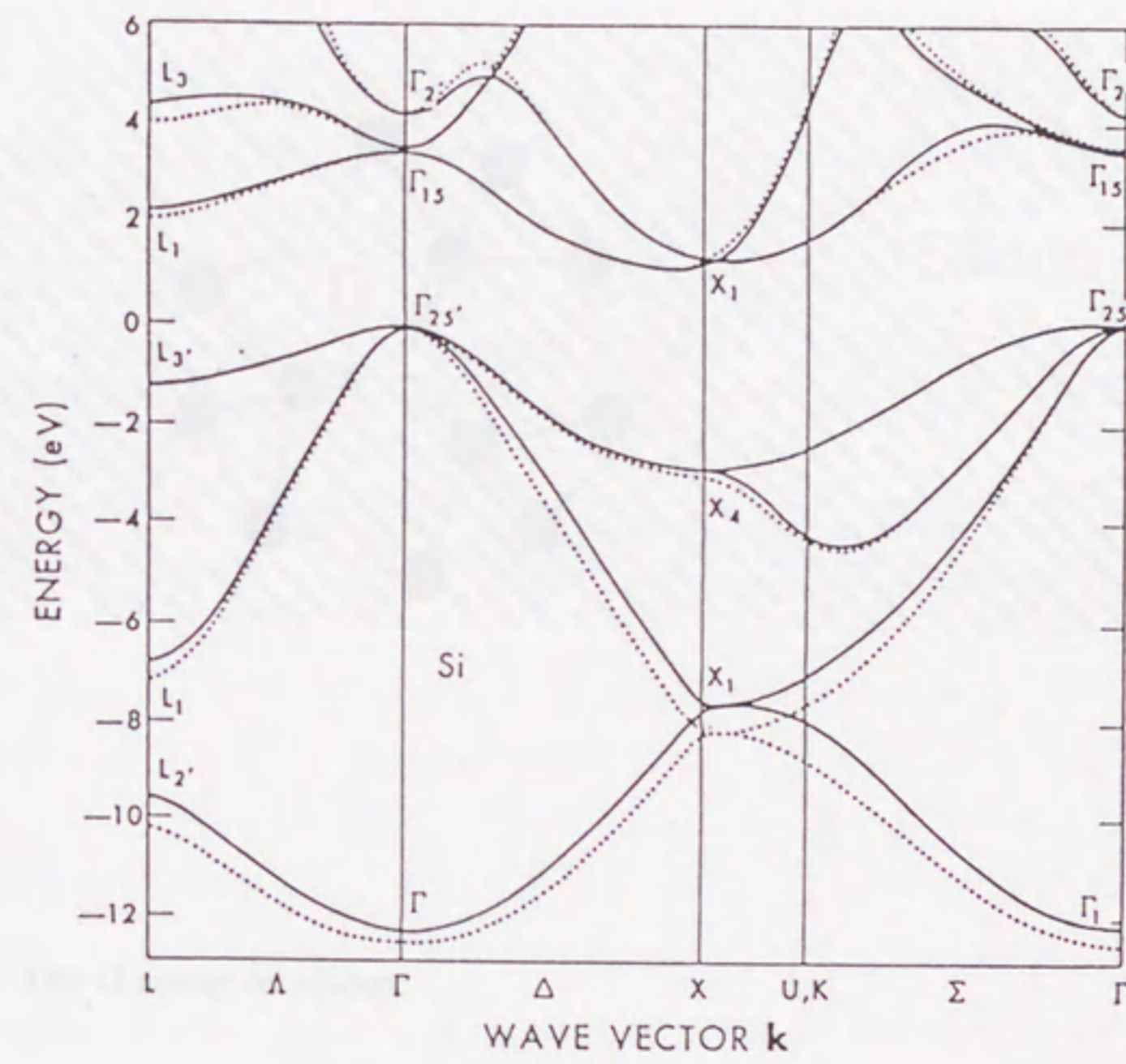


Fig.1-6 The band structure of Si. The valence band maximum is taken as the energy zero. (after ref. 76)



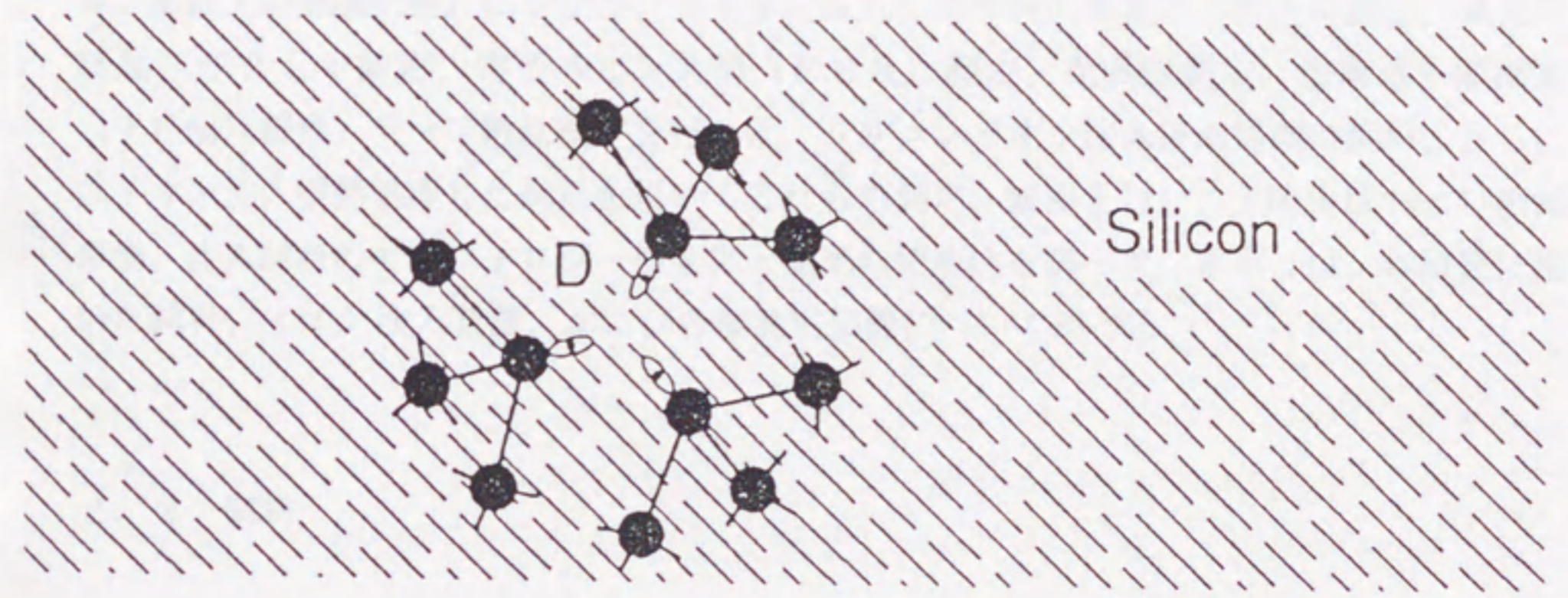


Fig.1-7 The D center in silicon.



## 第2章

### 実験方法および実験装置

#### 2.1 緒言

第1章で述べた目的を達成するため、本研究では二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）にシリコンをイオン注入した試料の発光スペクトル測定、発光の励起スペクトル測定、電子スピン共鳴（ESR）測定、光吸収測定、透過電子顕微鏡（TEM）観察、ラマン散乱測定を行った。シリコンイオン注入後未処理の試料、さらにはイオン注入後熱処理した試料を用いてこれらの測定、観察を行い、欠陥生成および消滅挙動、注入試料のモルフォロジーの変化と発光の関連性を調べた。本章では、本研究に用いた試料、イオン注入装置、および各種測定装置について述べる。

#### 2.2 試料

本研究ではシリカガラス、およびシリコン基板上熱酸化膜を用いて実験を行った。シリカガラスはSuprasil Wの両面を研磨した、 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の板状試料を用いた。この試料は、通常入手可能なシリカガラスのうち最も純度の高い試料である。熱酸化膜は、三菱マテリアルから入手したデバイスグレードの5インチ単結晶シリコンウェハを、電気炉を用いて石英管内で酸素雰囲気中で $1050^\circ\text{C}$ に加熱することにより形成した。酸化膜の膜厚は $1.75 \mu\text{m}$ で、酸化膜形成後ウェハを $20 \times 20 \text{ mm}^2$ に切断し試料として用いた。基板として用いた単結晶シリコンウェハの特性、および酸化膜形成条件などをTable 2-1、およびTable 2-2に示す。

これらのシリカガラス、およびシリコン基板上の酸化膜に次節で説明するイオン注入装置を用いシリコンをイオン注入した。注入時の加速電圧は $1 \text{ MeV}$ 、注入量は $(1-4) \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、注入時の試料温度は室温、または液体窒素温度、イオン電流は数 $\mu\text{A}$ 程度である。また、ラマン散乱測定には、低エネルギー（ $150 \text{ keV}$ ）、高濃度（ $6 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ ）でイオン注入を行った試料も用いた。シリコンイオンを注入後、試料の熱処理効果を調べるため、試料を電気炉を用い、適宜石英管内真空中で熱処理を行い、その後2.4で述べる各種測定装置を用いて測定を行った。



## 2. 3 イオン注入装置

イオン注入は、工業技術院名古屋工業技術研究所に設置されているタンデム型イオン加速器（米国NEC社製5SDH-11ペレトロン加速器）を用いて行った。装置の平面図をFig. 2-1に示す。装置の主要部の構成は、イオンインジェクター、加速装置本体、質量分析電磁石、表面分析用ビームライン、イオン注入用ビームライン、および制御用コンソールからなる。以下で本研究に関連のある装置の各部の概要を、イオンビームの流れにしたがって順に説明する。

### 2. 3. 1 イオンインジェクター

イオンインジェクターは、各種負イオンビームを生成し加速器本体に送り込むためのものであり、負イオン源、質量分析を行うための電磁石、および入射ビームの光学系を制御するための機器からなる。イオン源としてはセシウムイオンスパッター型負イオン源（SNICS-11）を用いた。SNICSイオン源では、セシウムイオンを金属、セラミックスなどの固体ターゲットに衝突させ、ターゲットからイオンをスパッターし、負イオンを発生する。本研究ではシリコンをターゲットとして用い、シリコンの負イオンを得た。イオン源において発生した負イオンは、30keV程度に加速された後振り分け電磁石で選別した。振り分け電磁石は、最大10kGの垂直磁場を発生できる質量分析電磁石で、イオン源で発生したイオンを選別後加速装置本体へ送り込む。振り分け電磁石の後にはビーム光学系制御機器があり、加速装置本体へ入射するイオンビームの位置、方向、および集束状態を制御した。

### 2. 3. 2 加速装置本体

加速装置本体は、ターミナル電圧1.7MVのタンデム方式の静電イオン加速器と、静電4重極レンズシステムが一体となったものである。加速装置本体は、高電圧の絶縁のためにSF<sub>6</sub>ガスを充填した圧力タンクの中に組み込まれている。イオンインジェクターから加速器本体に入射した負イオンは、前段加速管（低エネルギー加速管）の電場で加速された後、高電圧ターミナル中で正イオンに荷電変換し、後段加速管（高エネルギー加速管）により再び加速した。荷電変換には、外部から絶縁チューブを通して供給した微量の窒素ガスとの衝突を用いた。加速管は金属製の加速電極円盤と円筒状セラミックス絶縁体



を交互に融着したもので、本加速器の場合、耐圧350 kVのものを1単位とし、これを5個連結したものを前後2段の加速管として使用した。加速後のイオンビームは、加速管に続く静電4重極レンズシステムにより集束され、質量分析電磁石に入射した。

### 2. 3. 3 質量分析電磁石およびイオン注入用ビームライン

加速装置本体により加速された後のイオンビームは、質量分析電磁石によりイオン種を選択を行い、目的とするビームラインへ送り込まれる。質量分析電磁石は最大20 kGの垂直磁場により加速後の高エネルギーイオンの質量分析を行うためのものであり、ビームライン選択用のスイッチングマグネットも兼ねている。イオン注入用ビームラインは分析電磁石の+15°のビームポートに接続されている。イオン注入のための真空試料槽は400 mmφ x 300 mm hのステンレス製真空槽で内部に可動式の試料ホルダーを備えている。試料ホルダーの内部を水冷、または液体窒素を充填することにより注入時の試料温度を変えることができる。本研究では、二酸化シリコンの試料温度を室温、または液体窒素温度に保ってシリコンイオン注入を行った。

## 2. 4 測定装置

本研究では、前節で述べたイオン注入装置を用いシリコンイオンを注入した二酸化シリコン試料（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）について、発光スペクトル測定、発光の励起波長依存性の測定、電子スピン共鳴（ESR）測定、光吸収測定、透過電子顕微鏡（TEM）観察、ラマン散乱測定を行った。以下、本研究で用いたそれぞれの実験装置の概要を述べる。

### 2. 4. 1 発光スペクトルおよび励起波長依存性測定

#### 2. 4. 1. 1 発光スペクトル測定

イオン注入した二酸化シリコン試料の発光を測定するための励起源として、アルゴンイオンレーザー（スペクトラフィジックス社製、2016-04S）を用いた。アルゴンイオンレーザーを用いて、可視領域においていくつかの波長で高強度のCWレーザー光を得



を交互に融着したもので、本加速器の場合、耐圧350 kVのものを1単位とし、これを5個連結したものを前後2段の加速管として使用した。加速後のイオンビームは、加速管に続く静電4重極レンズシステムにより集束され、質量分析電磁石に入射した。

### 2. 3. 3 質量分析電磁石およびイオン注入用ビームライン

加速装置本体により加速された後のイオンビームは、質量分析電磁石によりイオン種の選択を行い、目的とするビームラインへ送り込まれる。質量分析電磁石は最大20 kGの垂直磁場により加速後の高エネルギーイオンの質量分析を行うためのものであり、ビームライン選択用のスイッチングマグネットも兼ねている。イオン注入用ビームラインは分析電磁石の+15°のビームポートに接続されている。イオン注入のための真空試料槽は400 mm  $\phi$  x 300 mm hのステンレス製真空槽で内部に可動式の試料ホルダーを備えている。試料ホルダーの内部を水冷、または液体窒素を充填することにより注入時の試料温度を変えることができる。本研究では、二酸化シリコンの試料温度を室温、または液体窒素温度に保ってシリコンイオン注入を行った。

## 2. 4 測定装置

本研究では、前節で述べたイオン注入装置を用いシリコンイオンを注入した二酸化シリコン試料（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）について、発光スペクトル測定、発光の励起波長依存性の測定、電子スピン共鳴（ESR）測定、光吸収測定、透過電子顕微鏡（TEM）観察、ラマン散乱測定を行った。以下、本研究で用いたそれぞれの実験装置の概要を述べる。

### 2. 4. 1 発光スペクトルおよび励起波長依存性測定

#### 2. 4. 1. 1 発光スペクトル測定

イオン注入した二酸化シリコン試料の発光を測定するための励起源として、アルゴンイオンレーザー（スペクトラフィジックス社製、2016-04S）を用いた。アルゴンイオンレーザーを用いて、可視領域においていくつかの波長で高強度のCWレーザー光を得



ることができる。発光スペクトルの測定には、主としてそのうち488 nm (2.54 eV) のレーザー光を用いた。レーザー光強度は500 mWである。

Fig. 2-2に示すように、室温中で試料ホルダーに保持した試料にアルゴンイオンレーザーからのレーザー光を照射し、試料に誘起された発光をレンズで集光後、励起光をカットするための色ガラスフィルターを通し、分光器（ニコン製、G-250）へ導いた。分光した光を暗電流をおさえるため電子冷却により冷却した光電子増倍管（浜松ホトニクス製、R-943-02）によって検出した。検出にはフォトンカウンティング法を用いた。光電子増倍管からの出力は、フォトンカウンティングユニット（浜松ホトニクス製、C1050-02）により波高選別した後、コンピュータ（日本電気製、PC-9801F）の拡張スロットに挿入したフォトンカウンティングボード（浜松ホトニクス製、M3949）でカウントし、測定データをコンピュータに取り込み解析を行った。

#### 2. 4. 1. 2 励起波長依存性測定

発光スペクトル形状の励起波長依存性を調べるため、アルゴンイオンレーザーの発振波長を変化させ、発光スペクトルの測定を行った。励起光としてアルゴンイオンレーザーの発振波長のうち457.9 nm (2.71 eV)、488 nm (2.54 eV)、514.5 nm (2.41 eV) の3波長を用いた。また、発光の励起スペクトルを測定するため、光源として、空冷ハウジング内に設置したキセノンランプ（ウシオ電機製、500W）を用いた。光源からの光を分光器（ニコン製、G-250）のスリット上に集光し、分光したのち、レンズにより試料に集光し励起光とした。試料に誘起された発光は、フィルターにより励起光を除去した後、暗電流をおさえるため電子冷却により冷却した光電子増倍管（浜松ホトニクス製、R-943-02）によって検出した。

#### 2. 4. 2 電子スピン共鳴 (ESR) 測定

日本電子製電子スピン共鳴測定装置 (RE2XG、X-band) を用い、100 kHz の磁場変調のもとで測定を行った。試料は、石英製サンプルセルに入れ、室温で測定を行った。飽和を避けるため、マイクロ波強度を5  $\mu$ Wに固定した。このマイクロ波強度では、飽和が起こらないことをあらかじめ確認してある。試料を、MnをドーブしたMgO粉末とともにキャビティー内に挿入し測定を行った。MnをドーブしたMgO粉末のESR信号を参照用のマーカーとして用いた。測定データをオンラインで接続した



コンピュータに取り込み解析を行った。

#### 2. 4. 3 光吸収測定

注入試料の光吸収の測定には、市販のダブルビーム式可視紫外分光光度計（日立製作所製、U-3000）を用い室温で測定を行った。光源は可視領域では、タングステンランプ、紫外領域では重水素ランプを用い、検出には光電子増倍管を用いた。固体試料ホルダーを作製し、迷光が検出器に入らないように注意し光吸収測定を行った。測定結果は、装置に接続してあるコンピュータ（日本電気製、PC-9801DA）に取り込み解析を行った。

#### 2. 4. 4 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

注入試料の断面微細構造を観察するため、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。観察には、日立製作所製、H-9000NAR型電子顕微鏡を用いた。断面の電子顕微鏡観察のためには電子線が透過可能な膜厚の観察用薄片試料作成が重要となる。試料薄片化の手段として、本研究では断面試料作成に広く用いられているイオンミリング法を用いた。試料を断面方向に切断し、機械的な研磨により、あらかじめ数 $\mu\text{m}$ 程度の厚さに薄片化した後、5 keVに加速したアルゴンイオン照射によるイオンミリングにより試料を電子線が透過可能な、50 nmから100 nm程度の厚さにしたものを電子顕微鏡観察用試料として用いた。イオンミリングは基本的にはスパッタリング現象を利用したものであり、低エネルギーのアルゴンイオン照射により試料表面が徐々に後退し、最終的に電子顕微鏡による観測が可能な厚さに試料の薄片化を行うことができる。

#### 2. 4. 5 ラマン散乱測定

ラマンスペクトルの測定には、励起用レーザー光源、試料光学系、分光系、および検出系よりなるラマン分光光度計（スペックス社製、1488A1）を用いた。Fig. 2-3にラマン散乱測定系全体図、および試料照射部を示す。本研究では、励起光源にアルゴンイオンレーザー（スペクトラフィジックス社製、2016-04S）を用い、488 nmの発振波長を前置分光器により発振波長近傍のプラズマラインを除去した後用



Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup.

The experimental setup consists of a laser source, a lens, a sample, a lens, a slit, a monochromator, a photomultiplier tube (PMT), and a computer.

The laser source emits a laser beam that is focused by a lens onto the sample. The scattered light is collected by another lens and passes through a slit and a monochromator. The light is then detected by a PMT, and the signal is processed by a computer.

The computer records the data and displays it on a monitor.

The experimental setup is shown in Figure 1. The laser source is a He-Ne laser with a wavelength of 633 nm. The lens has a focal length of 100 mm. The sample is a thin film of a polymer. The slit has a width of 0.1 mm. The monochromator is a grating monochromator with a resolution of 1 nm. The PMT is a Hamamatsu R-2949. The computer is a Spectra-DM3000R.

The experimental setup is shown in Figure 1. The laser source is a He-Ne laser with a wavelength of 633 nm. The lens has a focal length of 100 mm. The sample is a thin film of a polymer. The slit has a width of 0.1 mm. The monochromator is a grating monochromator with a resolution of 1 nm. The PMT is a Hamamatsu R-2949. The computer is a Spectra-DM3000R.

The experimental setup is shown in Figure 1. The laser source is a He-Ne laser with a wavelength of 633 nm. The lens has a focal length of 100 mm. The sample is a thin film of a polymer. The slit has a width of 0.1 mm. The monochromator is a grating monochromator with a resolution of 1 nm. The PMT is a Hamamatsu R-2949. The computer is a Spectra-DM3000R.

いた。フォーカス用レンズによりレーザー光を試料に照射し、反射配置で試料表面からの散乱光を集光レンズによりダブル分光器のスリット上に集光した。散乱光を分光器で分光後、光電子増倍管（浜松ホトニクス製、R-2949）により検出し、発光測定同様フォトンカウンティング法を用い、接続してあるコンピュータ（スペックス社製、DM3000R）に測定データを取り込んだ。

項目	内容
レーザー <td>He-Neレーザー</td>	He-Neレーザー
レンズ <td>100mm</td>	100mm
スリット <td>0.1mm</td>	0.1mm
分光器 <td>ダブル分光器</td>	ダブル分光器
検出器 <td>光電子増倍管</td>	光電子増倍管

Figure 2. The intensity of scattered light as a function of wavelength.

波長 (nm)	強度
633	0.1
640	0.2
650	0.5
660	1.0
670	2.0
680	5.0
690	10.0
700	20.0
710	50.0
720	100.0
730	200.0
740	500.0
750	1000.0
760	2000.0
770	5000.0
780	10000.0
790	20000.0
800	50000.0
810	100000.0
820	200000.0
830	500000.0
840	1000000.0
850	2000000.0
860	5000000.0
870	10000000.0
880	20000000.0
890	50000000.0
900	100000000.0

The intensity of scattered light as a function of wavelength is shown in Figure 2. The intensity increases with wavelength, reaching a maximum of 100,000,000 at 900 nm.



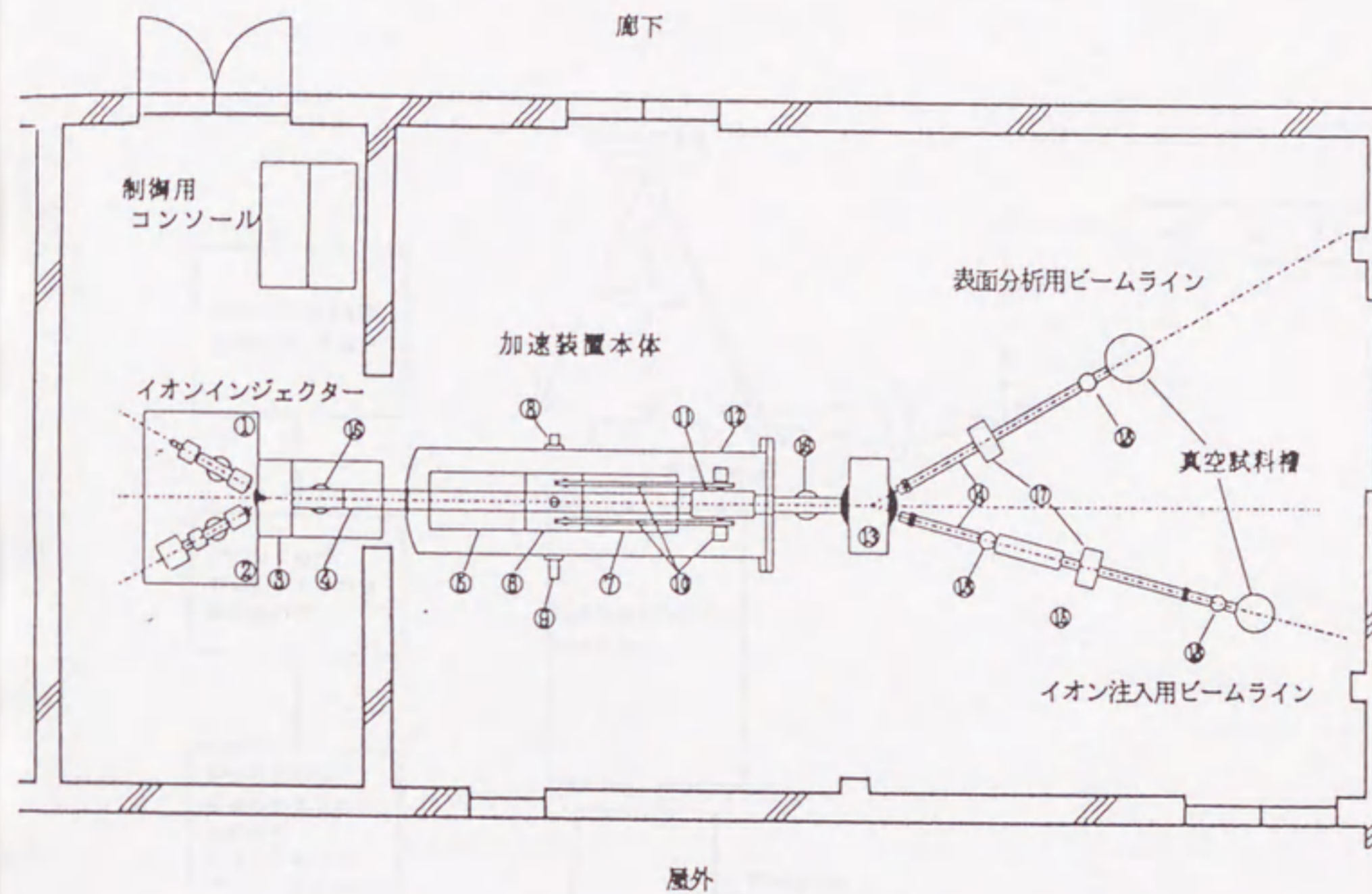
Table2-1 The character of Si wafer used in the present experiments.

厚さ	0. 6 1 0 - 0. 6 4 0 m m
面方位	[ 1 0 0 ]
ドーパント	B
比抵抗	0. 0 1 - 0. 0 2 $\Omega \cdot c m$
研磨	両面鏡面研磨

Table2-2 The condition of oxidation to form thermal oxide films on Si wafer.

雰囲気	ウェット酸化 ( $H_2 : O_2 = 3 : 2$ )
温度	1 0 5 0 $^{\circ}C$
酸化時間	1 0 h
膜厚	平均 1. 7 5 $\mu m$





- ①スパッター型負イオン源 (SNICS-II) ②RF型負イオン源③振り分け電磁石④アインツェルスレンズ, ステアラーなど⑤低エネルギー加速管⑥高電圧電極, 荷電変換ガスストリッパ⑦高エネルギー加速管⑧発電電圧計 (GVM) ⑨コロナプローブ⑩ベレットチェーンチャージングシステム⑪静電4重極レンズシステム⑫圧力タンク⑬質量分析電磁石⑭スリット, ステアラーなど⑮ラスタースキャナー⑯ターボ分子ポンプ⑰イオンポンプ⑱ファラデーカップ

Fig.2-1 A schematic diagram of the ion implanter.



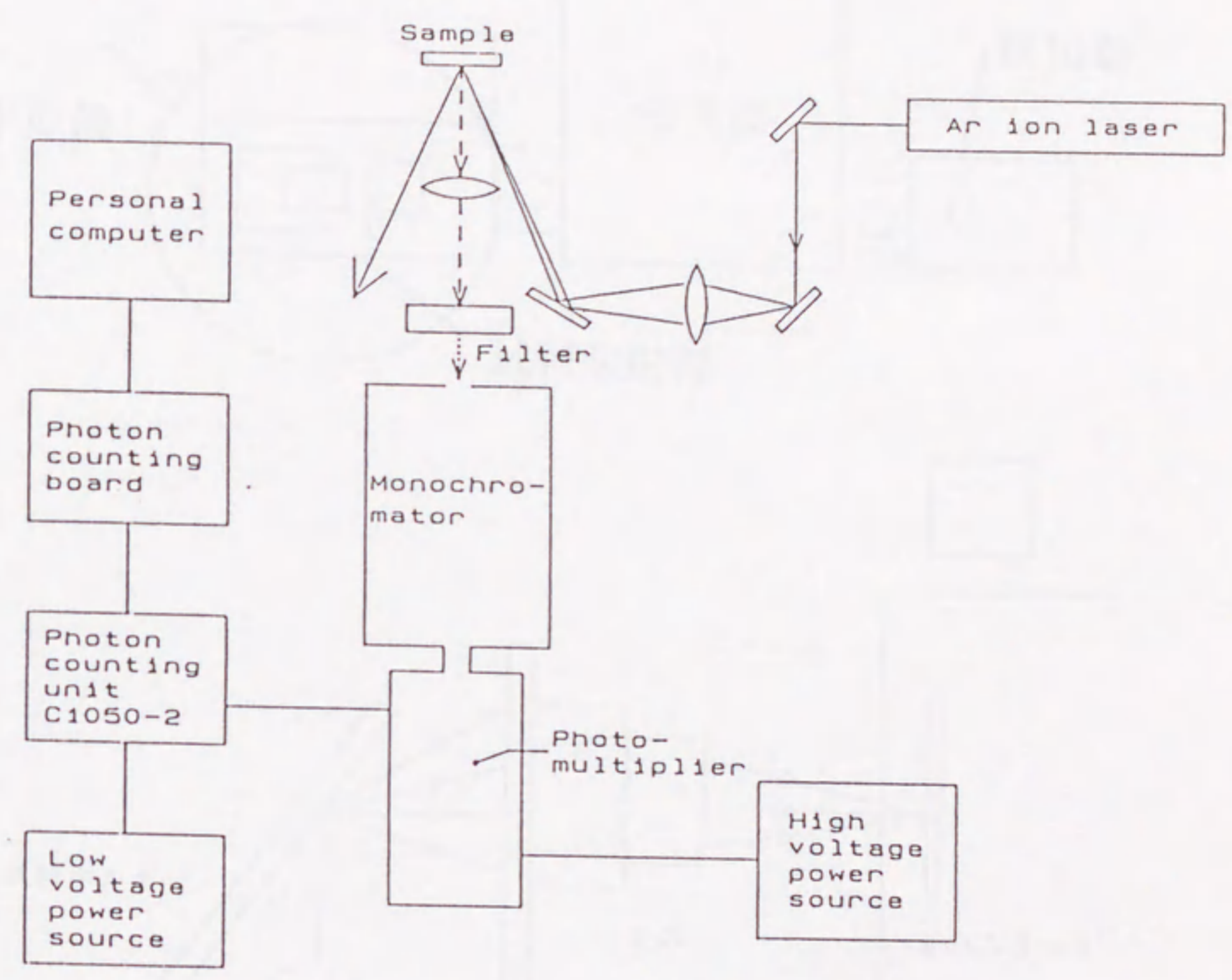


Fig.2-2 A schematic diagram of the experimental arrangement for measurement of luminescence induced by Ar-ion laser excitation.



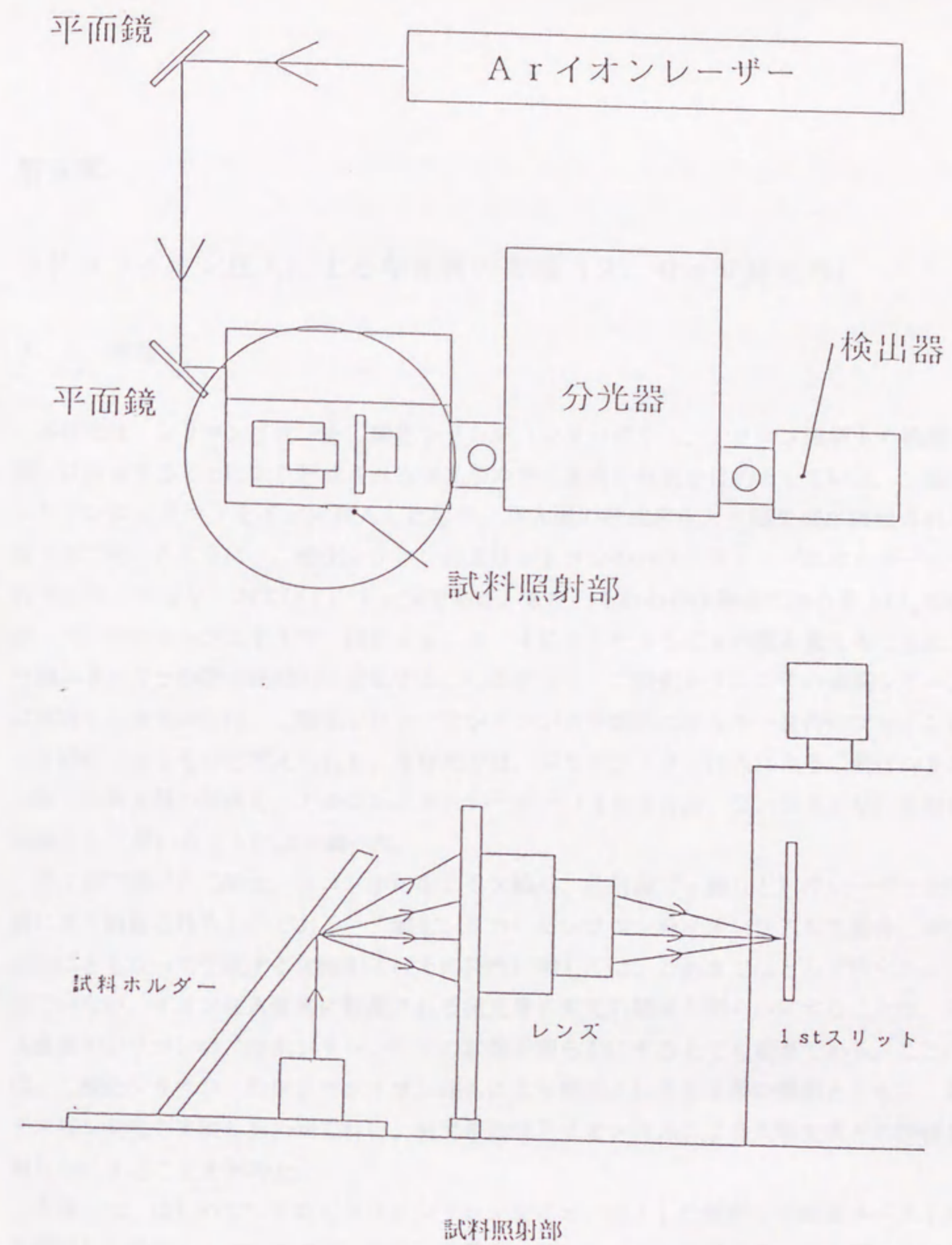


Fig.2-3 A schematic diagram of the experimental arrangement for measurement of Raman scattering.



### 第3章

#### シリコンイオン注入による発光帯の形成 (2.0 eV発光帯)

##### 3.1 緒言

本研究は、シリコンイオンを二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）に注入することにより形成される発光帯の発光機構の解明を目的としている。二酸化シリコンにシリコンをイオン注入した場合、注入層の組成変化と欠陥生成が誘起される。第1章で述べたように、二酸化シリコンおよびシリコンのバンドギャップエネルギーはそれぞれ8.9 eV、および1.1 eVである。また、それらの中間相である $\text{SiO}_x$ の場合、バンドギャップエネルギーはFig. 1-4に示したようにxの値を変えることにより両エネルギーの間を連続的に変化する。したがって、二酸化シリコン中の過剰シリコンに起因する発光中心は、二酸化シリコンとシリコンの中間のエネルギーを持つフォトンにより励起できるものと考えられる。本研究では、シリコンイオン注入による二酸化シリコン中の発光帯の形成を、アルゴンイオンレーザー（488 nm、2.54 eV）を励起光源として用いることにより調べた。

第1章で述べた二酸化シリコン中に生じる欠陥は、放射線（ $\gamma$ 線など）やレーザー光照射により誘起されるものである。二酸化シリコンにシリコンをイオン注入した場合、組成変化にともなって生成する欠陥およびその特性に関しては、これまでほとんど明らかにされていない。イオン注入直後に観測される発光帯の発光の機構を明らかにすることは、注入直後のシリコンの二酸化シリコン中での状態を明らかにする上でも重要である。ここでは、二酸化シリコンへのシリコンイオン注入により形成される発光帯の観測とともに、電子スピン共鳴の実験もあわせて行い、発光帯形成とイオン注入による欠陥生成との関係を明らかにすることを試みた。

本章では、はじめにシリカガラスにシリコンをイオン注入した試料の光吸収スペクトルを測定した結果について述べる。次に、二酸化シリコン（シリカガラス、およびシリコン基板上の熱酸化膜）にシリコンイオンを注入した直後の試料において、アルゴンイオンレーザー励起により室温で観測される2.0 eV近傍の発光に関して、発光スペクトルのイオン注入量、およびイオン注入時の基板温度依存性の測定を行った結果について述べる。発光スペクトルの測定により、この発光のピークエネルギーが注入量、および注入時の基板温度の変化により変化することがわかった。さらに電子スピン共鳴の測定により、イオン注入により注入層中に生成する欠陥が、二酸化シリコン中の $E'$ 中心（酸素空孔）とア



モルファスシリコン中のD中心（シリコン空孔、シリコンダングリングボンド）であることを示した。熱処理による発光強度および欠陥濃度の変化から、イオン注入時に試料中に生成する格子欠陥とこの発光の相関を明らかにする。

発光機構に関する考察を行うために、1 MeVの加速エネルギーでイオン注入したシリコンが二酸化シリコン中でどの程度の深さに分布しているのかを、TRIM [1, 2]コードを用いたコンピュータシミュレーションによって評価した。これらの結果をもとに、ここで観測された発光の機構について考察し、局所的にシリコン過剰（酸素欠乏）な $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )の構造をもつ領域中での電子-正孔再結合がこの発光に寄与していることを明らかにする。また、試料としてシリカガラス、酸化膜を用いた場合の類似点、相違点について、特に酸化膜試料の場合に発光スペクトルにあらわれる多重反射による干渉効果についてもあわせて考察する。

### 3. 2 実験結果

#### (1) 光吸収スペクトル

前章で述べたイオン注入装置を用いて、シリカガラスに真空中で1 MeVのシリコンをイオン注入した後、室温で光吸収の測定を行った。その結果をFig. 3-1に示す。図には、室温でシリカガラスに、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ イオン注入した試料に関する結果を示す。図から、光子エネルギーの増加に対して光吸収が単調に増加することがわかる。また、イオン注入した試料において、発光測定の励起に用いたアルゴンイオンレーザー（488 nm、2.54 eV）光の光子エネルギーでの吸光度が0.08程度であることがわかる。図中に、同条件でアルゴンイオンを注入したシリカガラス試料ならびにイオン注入を行わないシリカガラスの光吸収スペクトルを示す。これらの試料では、ここに示したエネルギー領域において、光吸収はほとんど起こらないことがわかる。

#### (2) 発光スペクトル

アルゴンイオンレーザー励起により室温で発光の測定を行った。その結果、Fig. 3-2に示すように2.0 eV付近にピークを持つ発光が観測された（以後これを2.0 eV発光帯と呼ぶ）。図には、室温および液体窒素温度で $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 注入した場合、ならびに室温で $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 注入したシリカガラスの場合の発光スペクトルを示す。図から明らかなように、2.0 eV発光帯のピークエネルギー



が、注入量ならびに注入時の基板温度の変化により変化することがわかる。すなわち、発光のピークエネルギーはイオン注入量の増加、また注入時の基板温度の増加とともに低エネルギー側へシフトする。

また、この2.0 eV発光帯がシリカガラス中の注入シリコンに起因することを明らかにするために、未注入のシリカガラス、および他のイオン(Ar、B、Al)をイオン注入したシリカガラスをアルゴンイオンレーザーで励起した場合の発光スペクトルの測定を行った。Fig. 3-2中に示すように、シリコンの場合と同条件でアルゴンイオンをシリカガラスに注入した場合、発光は全く観測されない。未注入のシリカガラス、および他のイオンの場合も同様に発光は全く観測されなかった。また、 $\gamma$ 線や中性子線などを照射したシリカガラスでもアルゴンイオンレーザー励起によるこのエネルギー領域における発光はこれまでに報告されていない。これらのことから、2.0 eV発光帯はシリカガラス中に注入した過剰シリコンに起因することが明らかである。

シリカガラスとシリコン基板上的熱酸化膜にシリコンをイオン注入した場合に観測される発光の差異を調べる目的でシリコン基板上的熱酸化膜に対しシリカガラスと同様な注入条件(注入量、注入時の基板温度)でシリコンイオンを注入した試料を用い、発光スペクトルの測定を行った。後述するように、1 MeVシリコンの二酸化シリコン中での飛程は1.35  $\mu$ m程度で、膜厚1.75  $\mu$ mの酸化膜に注入した場合、注入シリコンイオンは基板のシリコンには到達せず、最終的に酸化膜中にとどまるものと考えられる。酸化膜の場合の発光スペクトルの測定結果をFig. 3-3およびFig. 3-4に示す。酸化膜の場合、発光スペクトルは、シリカガラスの場合のブロードな発光スペクトルと異なり複雑な構造を持つことがわかる。すなわち、この発光スペクトルは、ほぼ0.2 eVの周期を持ついくつかのブロードなピークを持つ。また、酸化膜にイオン注入を行った場合も、シリカガラスの場合と同様に注入量、および注入時の基板温度に依存した発光ピークのシフトが観測される。すなわち、発光ピークエネルギーは、注入量の増加、また注入時の基板温度の増加とともに低エネルギー側へシフトすることがわかる。酸化膜の場合も、未注入の試料を用いて発光の測定を行った。その結果、未注入の酸化膜試料の場合も、未注入のシリカガラスの場合と同様に発光は全く観測されなかった。

### (3) 発光スペクトルに対する熱処理の効果

二酸化シリコン(シリカガラス、シリコン基板上的熱酸化膜)にシリコンイオン注入後、アルゴンイオンレーザー励起により観測される2.0 eV発光帯の熱処理による発光強度変化を調べる目的で、試料を真空中で種々の温度で熱処理した後、発光の測定を行った。熱処理は石英管中に試料を挿入し、電気炉を用いそれぞれの温度で30分間行った。その



結果を、Fig. 3-5に示す。図には、 $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>のシリコンを室温でシリカガラスに注入した試料の熱処理温度に対する発光強度の変化の結果を示す。2.0 eV発光帯の発光強度は300℃以上の熱処理により減少し、また600℃での熱処理によりほとんどこの発光が観測されなくなることがわかる。また、それぞれの温度での熱処理により発光強度は減少するが、発光帯のピークエネルギーおよび発光スペクトルの形状はほとんど変化しない。他の注入量および注入時の基板温度でイオン注入を行ったシリカガラスおよび熱酸化膜においても、熱処理後に発光測定を行ったが、ここに示した結果とほぼ同様の熱処理と発光強度との関係が得られた。また、酸化膜試料の場合に観測される発光スペクトルの周期的な構造の間隔には、熱処理によって変化がみられなかった。さらに、これ以上の温度での熱処理効果については次章で詳しく述べるが、600℃から1000℃の間の温度で熱処理を行った場合、アルゴンレーザー励起による可視領域の発光は観測されなかった。

#### (4) シリコンイオン注入により生成する格子欠陥

シリコンイオン注入により二酸化シリコン中に誘起される格子欠陥を調べるため、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を室温で行った。試料には、1 MeVシリコンを室温、および液体窒素温度で $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>イオン注入したシリカガラスを用いた。シリコンイオン注入後、熱処理前のESRスペクトルをFig. 3-6 (a)、(b)に示す。また、図中(c)には、150 keVのシリコンを室温で $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>イオン注入した後のシリカガラスのESRスペクトルも比較のために示してある。この条件では、限られた領域中に注入シリコンが集中するため、二酸化シリコン中のシリコンの局所的な濃度が高い。また、藤田らによるスペクトルシミュレーションの結果(d)もあわせて示す [3]。Fig. 3-6 (d)に示したシミュレーションの結果によると、ESRスペクトルはg値が異方性を示す、 $g_1=2.0021$ 、 $g_2=2.0006$ 、 $g_3=2.0001$  (図中にそれぞれの位置を垂直な点線で示す) 成分と、 $g=2.0053$ を持つ等方的な成分 (図中に実線でシミュレーションスペクトル形状を示す) よりなっている。図から明らかのように、この2成分の重ね合わせにより実験から得られたESRスペクトルを良く再現できることがわかる。シミュレーションにより得られた異方的、ならびに等方的なg値は、それぞれ1.4、および1.5で述べたE'中心 (二酸化シリコン中の酸素空孔、 $g_1=2.0018$ 、 $g_2=2.0006$ 、 $g_3=2.0003$ ) [4]、およびD中心 (アモルファスシリコン中のダングリングボンド、シリコン空孔、 $g=2.0055$ ) [5]の値とほぼ一致している。これらのことから、シリカガラスへのシリコンイオン注入により試料中に生成する欠陥は、主としてシリカガラス中のE'中心



とアモルファスシリコン中のD中心であることがわかる。

これらの結果を考慮した上で、Fig. 3-6 (a) と (b) を比較すると、室温でイオン注入を行った試料におけるD中心（ブロードな成分）の強度が、液体窒素温度でイオン注入を行った試料に比べ大きいことがわかる。このことは、注入温度が高いほど、注入シリコンが二酸化シリコン中で凝集しやすいことを示す。また、Fig. 3-6 (c) では、このブロードな成分がより明瞭に観測されることがわかる。このことは、このような高密度でイオン注入を行った場合、より多数のシリコンが二酸化シリコン中で凝集していることを示す。

#### (5) 欠陥濃度の熱処理による変化、およびその発光強度との相関

これらの欠陥濃度の熱処理による変化を調べる目的で、発光スペクトルを測定した場合と同じ条件で熱処理を行った後、ESRスペクトルの測定を室温で行い、その強度変化を調べた。室温、および液体窒素温度でシリコンイオンを  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入した試料の熱処理によるESRスペクトルの変化をFig. 3-7に示す。E'中心が300℃以上の熱処理により減少し、600℃での熱処理によりどちらの試料においてもE'中心が完全に消失していることがわかる。D中心も熱処理により強度がかなり減少しているが、600℃での熱処理後、僅かながら残っていることがわかる。また、このESR強度から求めたE'中心の濃度の熱処理温度による変化を2.0 eV発光帯の熱処理温度による発光強度変化の様子とともに、Fig. 3-8、およびFig. 3-9に示す。Fig. 3-8は、室温でイオン注入した試料、Fig. 3-9は、液体窒素温度でイオン注入した試料に対する結果である。図中で、□がE'中心の濃度であり、○が2.0 eV発光帯の発光強度である。室温および液体窒素温度どちらの試料の場合も、2.0 eV発光帯の発光強度変化とE'中心の濃度の熱処理による変化が良い一致を示すことがわかる。ここでは示さないが、他の注入量の試料の場合も実験を行ったが、その場合もE'中心の濃度変化と2.0 eV発光帯の発光強度の熱処理温度による変化は良い一致を示した。

また、次章で詳しく述べるが、注入直後および低温で熱処理後の試料の断面透過電子顕微鏡観察では (Fig. 4-8)、注入層はアモルファス状態であり、シリコン超微粒子などの結晶部位は全く観測されなかった。このことは、二酸化シリコンに注入された過剰シリコンがアモルファスシリコン、またはシリコン亜酸化物 (SiO<sub>x</sub>) の状態で存在しているとするこれまでの報告と矛盾しない [3, 6-10]。また、ここで得られた結果は、この2.0 eV発光帯がイオン注入時に生成した、過剰シリコンが関与した欠陥と関連があることを強く示唆するが詳細は次節で考察する。



### 3.3 考察

二酸化シリコンにシリコンイオンを室温および液体窒素温度で注入した試料を、室温でアルゴンイオンレーザーにより励起することにより、2.0 eV付近に発光帯が誘起されること、さらにこの発光帯は600℃での熱処理により消失することを明らかにした。また、この発光は、シリコンイオンを注入しない二酸化シリコン、および他のイオン(Ar、B、Al)を注入した二酸化シリコンには誘起されない。したがって、この発光は注入したシリコンイオンが関与していることは明らかである。以下、本節では2.0 eV発光帯の発光の機構の考察を行うために、はじめに、1 MeVの加速エネルギーでイオン注入したシリコンが二酸化シリコン中でどの程度の深さに分布しているのかを、TRIM [1, 2]コードを用いたコンピュータシミュレーションによって評価する。次に、ここで観測された2.0 eV発光帯と注入時に生成する格子欠陥との相関から、この発光の機構を考察する。また、試料としてシリカガラス、酸化膜を用いた場合の類似点、相違点について、特に酸化膜試料の場合に発光スペクトルにあらわれる多重反射による干渉効果についてもあわせて考察する。

#### (1) 注入シリコンイオンの二酸化シリコン中での分布

イオン注入において、注入イオンの被注入物質中での最終的な分布は、イオンの加速エネルギーが大きいほど深くなり、また同一加速エネルギーでは注入されるイオンの質量が大きいほど浅くなる。一般に第1次近似として、注入されたイオンの深さ方向の分布はガウス型分布関数で近似することができることが知られている。注入された原子の試料中の濃度 $n$ を表面からの深さ $x$ の関数として表すと、

$$n(x) = n(R_p) \exp\left\{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\}$$

となる [11]。ここで、 $R_p$ は平均飛程と呼ばれる量で注入イオン分布の中央値であり、また $\Delta R_p$ は飛程の揺らぎ(標準偏差)である。加速エネルギーが大きくなると $R_p$ 、および $\Delta R_p$ どちらも大きくなる。

注入イオンの被注入物質中での分布を実験的に調べる代表的な方法として、ラザフォード後方散乱(RBS)法がある [2, 6]。1 MeVのシリコンを二酸化シリコンにイオン注入した試料を用い実際にRBS測定を行ったが、注入イオンの分布が表面から深すぎるため、注入シリコンイオンの二酸化シリコン中での分布を実験的に評価することはできな



かった。そこで、本研究では二酸化シリコンにシリコンを注入した場合の分布を評価するため、一般に広く用いられているモンテカルロ法によるコンピュータシミュレーションプログラムのTRIM (TRAnsport of Ions in Matter) を用いた [1, 2]。この方法によって求めた飛程は、実験結果と比較的良好に一致することがわかっている。TRIMではイオン注入による注入イオンの飛程の分布を計算する場合は次の仮定をする。

- (1) 核衝突と電子衝突の間には相関がなく、互いに独立に起こる。
- (2) 衝突は二体衝突で、まわりの他の原子は影響しない。
- (3) ターゲットは非晶質で、原子はランダムに分布している。

本研究で用いた1MeVのシリコンをアモルファス二酸化シリコンにイオン注入した場合の注入シリコンイオンのアモルファス二酸化シリコン中での分布のTRIMによる計算結果をFig. 3-10に示す。TRIMの計算によると平均飛程 $R_p$ は $1.35 \mu\text{m}$ 、飛程の揺らぎ $\Delta R_p$ は $0.2 \mu\text{m}$ である。また、この平均飛程は本研究で用いた熱酸化膜の膜厚 $1.75 \mu\text{m}$ に比べ十分小さいため、注入シリコンイオンは基板のシリコンには到達せず、最終的に酸化膜中にとどまるものと考えられる。

## (2) 2.0 eV発光帯の発光機構

シリコンを二酸化シリコンにイオン注入した後未処理 (注入直後) の試料において、室温でアルゴンイオンレーザー励起により2.0 eV付近に発光が観測されることを明らかにした。また、未注入の試料、および他のイオン (Ar, B, Al) を注入した試料の場合にはこのエネルギー領域での発光は観測されることがわかった。さらに、Fig. 3-1に示したように、未注入の試料およびアルゴンイオンを注入した試料においては、励起光であるアルゴンイオンレーザー (2.54 eV) のエネルギー領域において吸収はほとんど起こらない。シリコンを注入した試料における光吸収係数の変化は、 $\text{SiO}_x$ またはアモルファスシリコンの形成によるものと考えられる。したがって、この場合アルゴンイオンレーザーの励起光は、注入により初期的に形成される $\text{SiO}_x$ またはアモルファスシリコンによって吸収され、これが2.0 eV近傍の発光に寄与していることが明らかである。アモルファスシリコンでは、低温で1.3 eVと0.9 eV付近にブロードな発光が観測されることが知られているが [12-14]、ここで観測される発光帯とはエネルギー領域が著しく異なっており、さらにこの発光が室温で観測されることからアモルファスシリコンがこの発光の起源である可能性は否定される。以下、本節ではこの2.0 eV発光帯の発光機構をイオン注入により生成する格子欠陥との相関から考察することにする。

ここで観測された2.0 eV発光帯は熱処理により発光強度が減少するが、その熱処理



による発光強度の減衰挙動とESRにより観測したE'中心の濃度の減衰挙動が良く一致する。このことからこの発光帯は、格子欠陥が関与したものと考えることができる。しかしながら、1.4で説明したように、E'中心は紫外光励起により4.3 eV付近で発光するため、2.0 eV発光がE'中心の発光である可能性も否定できる。また、この温度領域でのE'中心の消滅は主として格子間酸素の拡散、再結合によることがわかっている[15, 16]。したがって、2.0 eV発光は格子間酸素との再結合によって消滅する欠陥に起因すると結論できる。注入シリコンは、 $\text{SiO}_x$ またはアモルファスシリコンの状態で酸化シリコン中に存在していることから、この発光は二酸化シリコン中の局所的にシリコン過剰（酸素欠乏）な $\text{SiO}_x$ 領域中での電子-正孔再結合に起因するものと考えられる。

この発光帯の発光ピークエネルギーは注入量の増加、また注入時の基板温度の増加とともに低エネルギー側にシフトすることを前節で述べた。この発光が、このような二酸化シリコン中の局所的にシリコン過剰（酸素欠乏）な $\text{SiO}_x$ 中での電子-正孔再結合によるものと考えると、発光エネルギーの注入量および注入温度に対する依存性は次のように説明できる。すなわち、注入量の増加、また注入時の基板温度の増加にともない $\text{SiO}_x$ のxの値が減少する。このことは、Fig. 3-6に示したESRの測定結果から明らかである。 $\text{SiO}_x$ のバンドギャップは、Fig. 1-4に示したようにxの変化にともない変化することがわかっている[17, 18]。このバンドギャップの変化と同様に、xの変化とともに発光ピークエネルギーが変化するものと考えられる。

### (3) 酸化膜における干渉効果

シリコン基板の酸化膜にシリコンイオンを注入した試料の場合、発光スペクトル形状は複雑であるが、シリカガラスと同様な2.0 eV付近にピークを持つ発光が観測される。酸化膜の場合、0.2 eVの間隔でいくつかの発光ピークが観測されるが、これらのピークはシリカガラスの場合と同様に、注入量の増加とともに低エネルギー側に、注入時の基板温度の低下により高エネルギー側にシフトし、さらに600℃での熱処理によって消失する。これらの性質は、シリカガラスにおける2.0 eV発光と共通であることから、シリコンイオン注入後、酸化膜試料で観測される発光帯もシリカガラスにシリコンイオンを注入した試料の場合に観測される発光帯と同様な発光機構によるものと考えられる。

シリコンをイオン注入した酸化膜の発光スペクトルにあらわれる構造は等エネルギー間隔であり、注入量ならびに注入時の基板温度などの注入条件によってこの間隔は変化しない。さらにこの間隔は、熱処理によって発光強度が減少した場合も変化しない。また、この構造はシリカガラスの場合にはあらわれず、酸化膜を試料として用いた場合にのみあらわれる。これらのことから、酸化膜試料の場合に特徴的にあらわれるこのような周期的な



構造は、試料からの発光の酸化膜表面と酸化膜/基板シリコン界面における多重反射による干渉効果によるものであると考えられる。一般的に、薄膜における干渉効果は次式で表される [19]。

$$2nd = (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)^{-1}$$

ここで、 $n$ は屈折率、 $d$ は膜厚、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ) はピーク波長である。発光スペクトルから得られる極大値をとる波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、さらに、酸化膜の膜厚 $1.75 \mu\text{m}$ を使い、この式を用いて注入層の平均的な屈折率を求めると $1.58$ となり、純粋な二酸化シリコンの値、 $1.46$ よりもわずかながら大きいことがわかる。これは、注入シリコンが $\text{SiO}_x$ を形成していることに起因するものと考えられる。しかしながら、注入層の屈折率は二酸化シリコンのそれに比べさほど変わらないことから、基板のシリコン層を持たないシリカガラスの場合には観測されないものと考えられる。このような干渉効果による周期的なスペクトル構造は次章で説明するように酸化膜試料の場合のみならず、イオン注入したシリカガラスを高温で熱処理した際、注入シリコンが二酸化シリコン中に析出し、二酸化シリコン中に屈折率が著しく異なるシリコン層が析出により形成した場合も、シリカガラスにおける光吸収スペクトルにあらわれる。

### 3. 4 結言

本章で述べた研究では、二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上的熱酸化膜）にシリコンイオンを注入した後、未処理（注入直後）の試料において、アルゴンイオンレーザー励起により室温で観測される $2.0 \text{ eV}$ 付近の発光帯の発光機構を明らかにする目的で発光スペクトル測定、光吸収スペクトル測定、電子スピン共鳴測定を行った。発光スペクトルのイオン注入量、およびイオン注入時の基板温度依存性の測定結果から、この発光のピークエネルギーが注入量、および注入時の基板温度の変化により変化することを明らかにした。すなわち、注入量の増加、また注入時の基板温度の増加とともに低エネルギー側へシフトする。さらに、電子スピン共鳴（ESR）測定を行うことにより、シリコンイオン注入により試料中に誘起される欠陥は $\text{E}'$ 中心（酸素空孔）、およびD中心（シリコン空孔、シリコンダングリングボンド）であることを明らかにした。さらに、熱処理による発光強度の変化から、この発光帯は注入時に生成する $\text{E}'$ 中心の熱処理による消滅と平行に消滅し、 $600^\circ\text{C}$ での熱処理により完全に消滅することが明らかになった。

これらの結果から、この発光がシリコンイオン注入により生成する二酸化シリコン中の



局所的にシリコン過剰（酸素欠乏）な  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 中での電子-正孔再結合によるものであり、注入量および注入時の基板温度により  $x$  の値が変化し、発光のピークエネルギーが変化することを明らかにした。また、シリコン基板上的熱酸化膜を試料として用いた場合、シリカガラス試料の場合と本質的な相違はみられないが、酸化膜の膜厚に依存した、試料からの発光の多重反射に起因する周期的な干渉構造が発光スペクトルにあらわれることを明らかにした。

参考文献

1. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
2. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
3. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
4. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
5. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
6. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
7. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
8. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
9. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
10. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)

参考文献

1. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
2. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
3. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
4. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
5. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
6. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
7. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
8. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
9. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
10. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)

局所的にシリコン過剰（酸素欠乏）な  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 中での電子-正孔再結合によるものであり、注入量および注入時の基板温度により  $x$  の値が変化し、発光のピークエネルギーが変化することを明らかにした。また、シリコン基板上的熱酸化膜を試料として用いた場合、シリカガラス試料の場合と本質的な相違はみられないが、酸化膜の膜厚に依存した、試料からの発光の多重反射に起因する周期的な干渉構造が発光スペクトルにあらわれることを明らかにした。

参考文献

1. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
2. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
3. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
4. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
5. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
6. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
7. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
8. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
9. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)
10. J. Appl. Phys., 41, 10, 4000 (1970)



#### References

1. J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids vol.1 (Pergamon, 1985).
2. J.F.Ziegler (ed.), Handbook of Ion Implantation Technology (North Holland, 1992).
3. T.Fujita, M.Fukui, S.Okada, T.Shimizu and N.Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1254 (1989).
4. R.A.Weeks, J. Appl. Phys. 27, 1376 (1956).
5. R.A.Street, Phys. Rev. B18, 1886 (1978).
6. T.Shimizu, N.Itoh and N.Matsunami, J. Appl. Phys. 64, 3663 (1988).
7. T.Shimizu, T.Fujita and N.Itoh, J. Phys.: Condens. Matter 1, 5521 (1989).
8. K.F.Heidemann, Radiat. Eff. 61, 235 (1982).
9. M.Miyake and K.Kiuchi, Appl. Phys. Lett. 46, 879 (1985).
10. U.B.Ramabadran, H.E.Jackson and G.C.Farlow, Nucl. Instrum. Methods B59/60, 637 (1991).
11. J.Lindhard, M.Scharff and H.Schiott, Mat. Fys. Med. Dan. Vid. Selsk. 33, 1 (1963).
12. M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors (Springer, 1988).
13. K.Seeger, Semiconductor Physics (Springer, 1989).
14. R.W.Collins, M.A.Paesler and W.Paul, Solid State Commun. 34, 833 (1980).
15. D.L.Griscom, Nucl. Instrum. Methods B1, 481 (1984).
16. D.L.Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991).
17. H.R.Philipp, J. Phys. Chem. Solids 32, 1935 (1971).
18. A.J.Bennett and L.H.Roth, Phys. Rev. B4, 2686 (1971).
19. M.Born and E.Wolf, Principles of Optics (Pergamon, 1974).



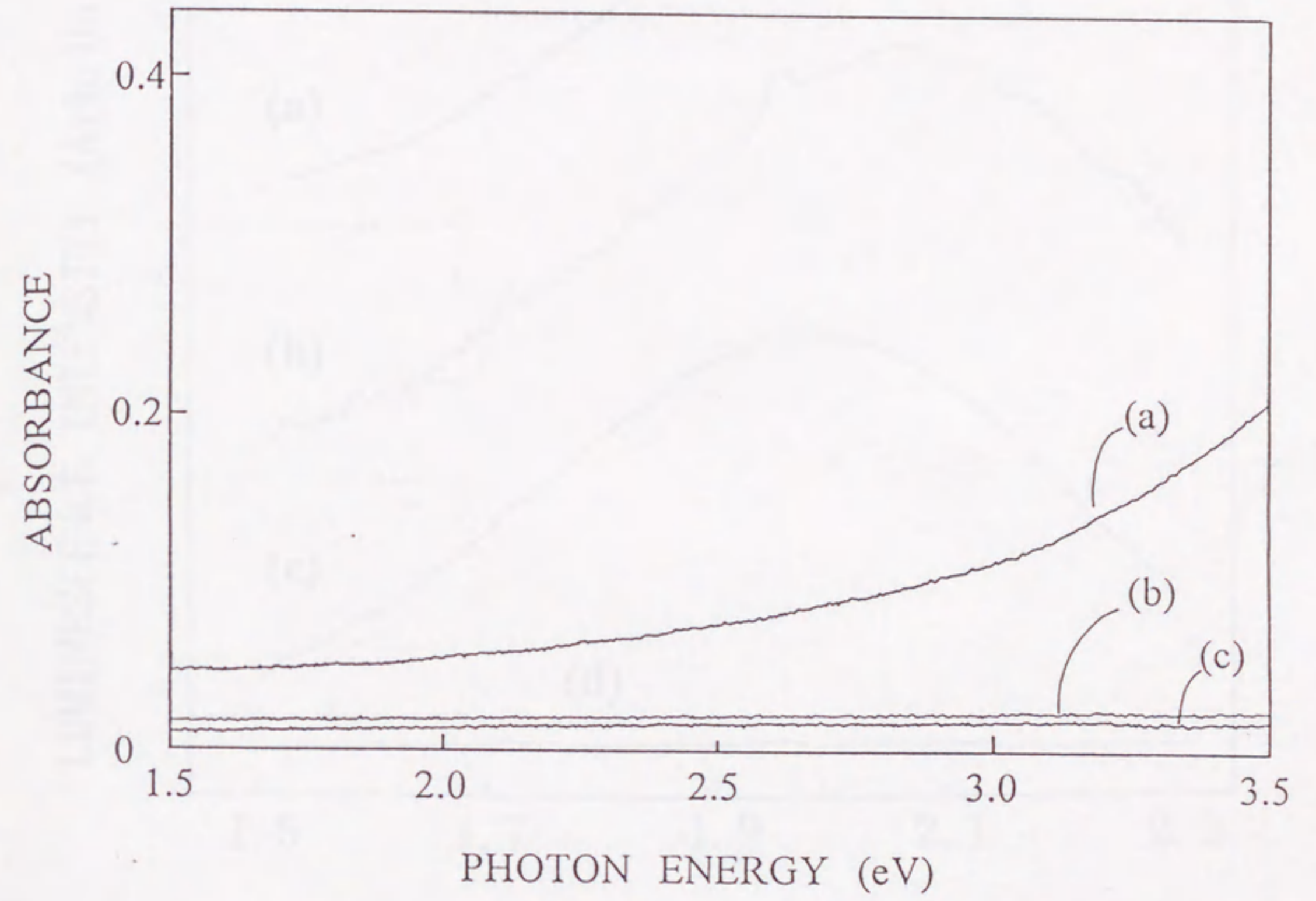


Fig.3-1 Optical absorption spectra of (a)  $\text{Si}^+$ -implanted and (b)  $\text{Ar}^+$ -implanted silica glass to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, and (c) non-implanted silica glass.





LUMINESCENCE INTENSITY (Arb. Units)

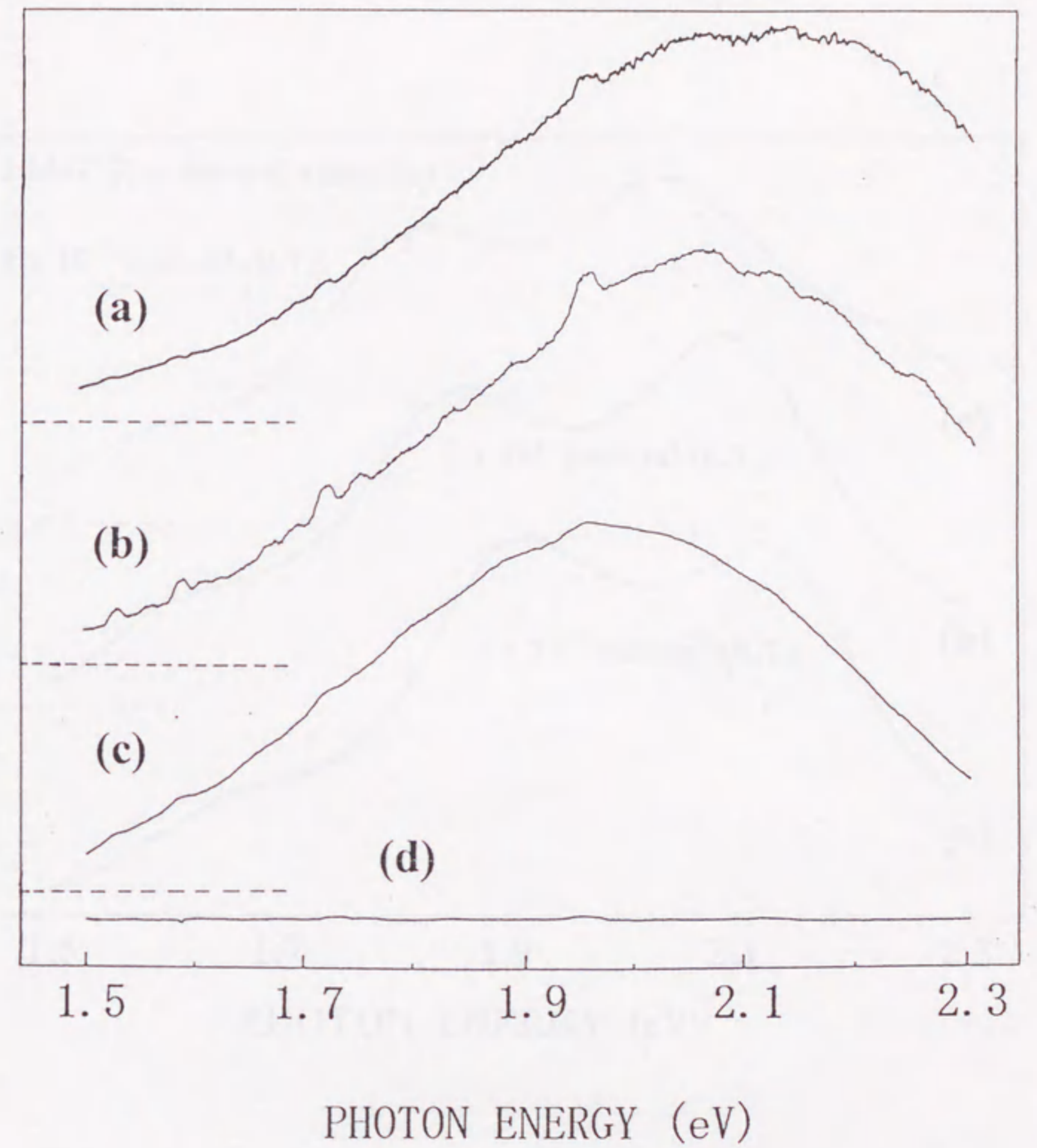


Fig.3-2 Photoluminescence spectra of 1 MeV  $\text{Si}^+$ -implanted silica glass to a fluence of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (a) at liquid nitrogen temperature and (b) at room temperature. (c) A fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature without annealing. (d) The spectrum of  $\text{Ar}^+$ -implanted specimen to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature is also shown for comparison. The zero line of curve (a), (b) and (c) are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



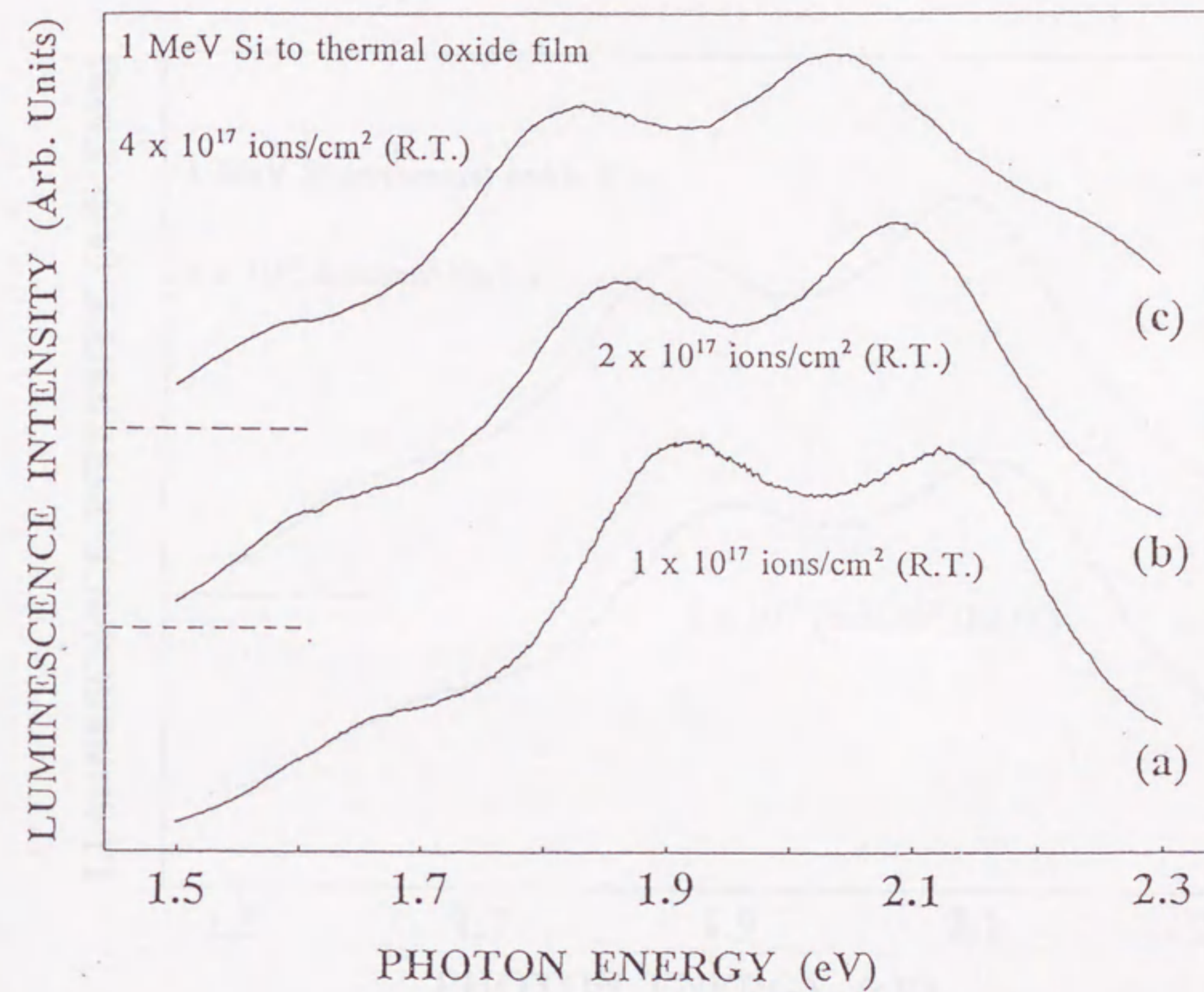
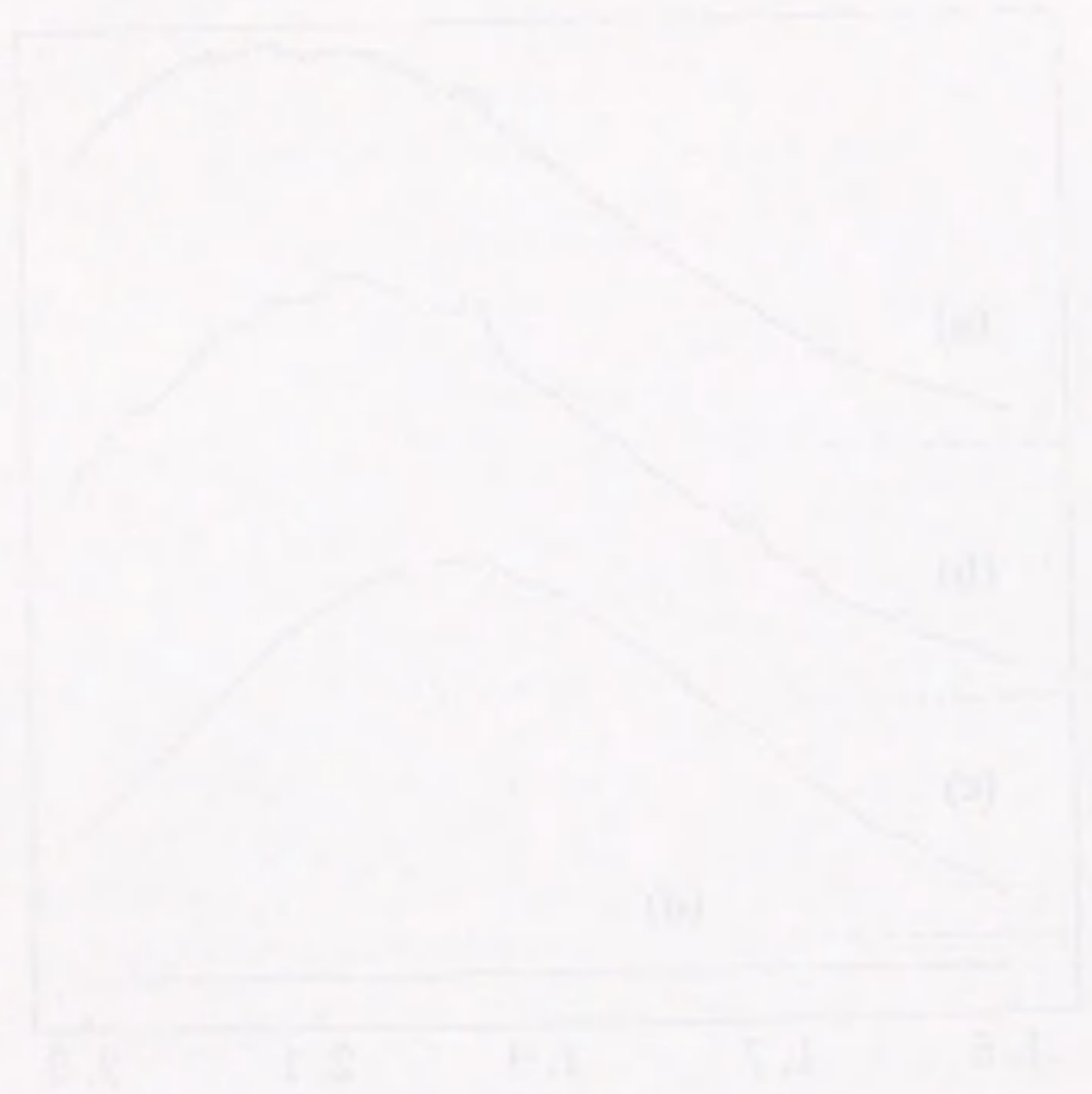


Fig.3-3 Photoluminescence spectra of 1 MeV  $\text{Si}^+$ -implanted thermal oxide films grown on crystalline Si to fluence of (a)  $1 \times 10^{17}$ , (b)  $2 \times 10^{17}$  and (c)  $4 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, without annealing. The zero line of curve (b) and (c) are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



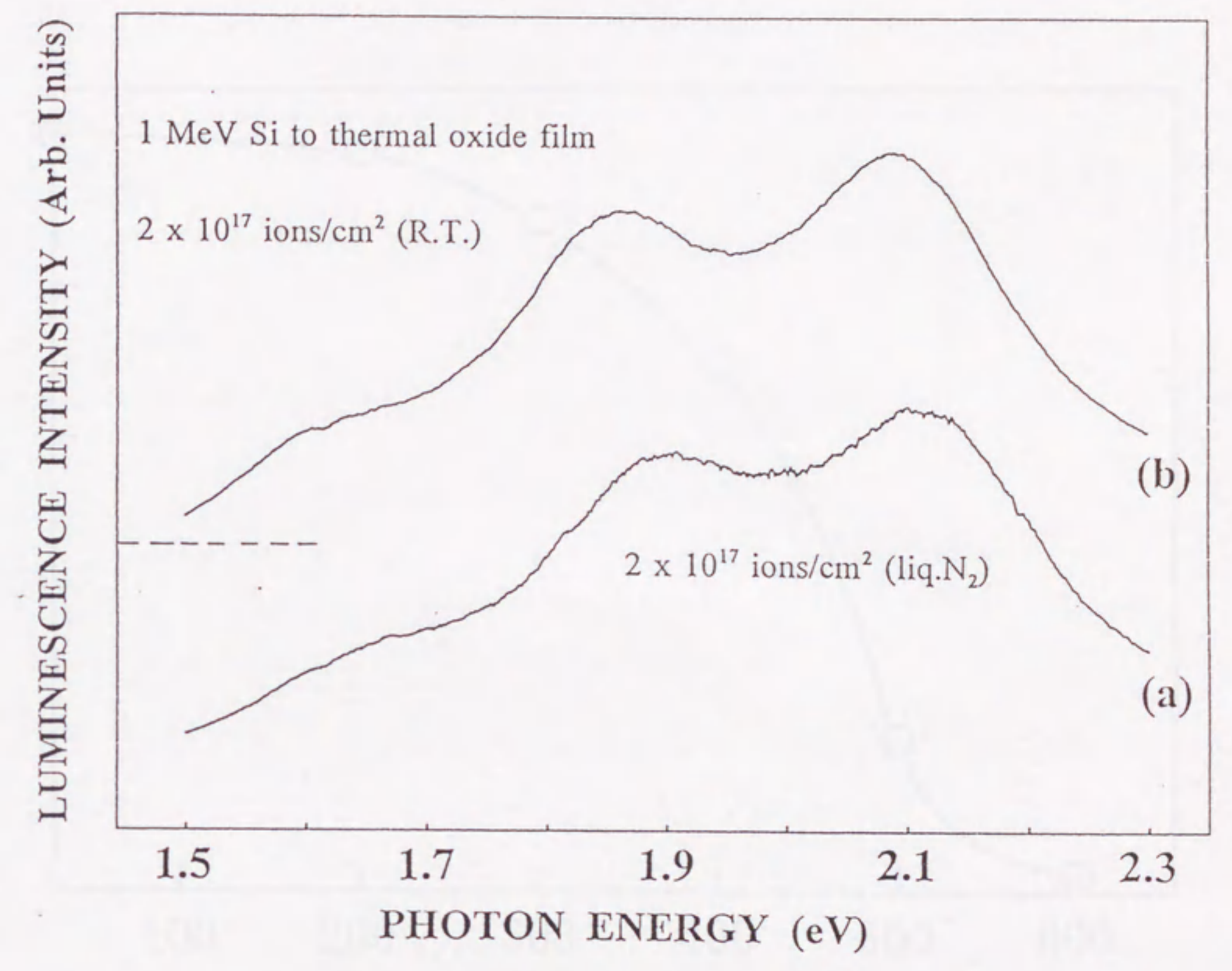


Fig.3-4 Photoluminescence spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films grown on crystalline Si to fluence of 2 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> at (a) liquid nitrogen temperature and (b) room temperature, without annealing. The zero line of curve (b) is shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



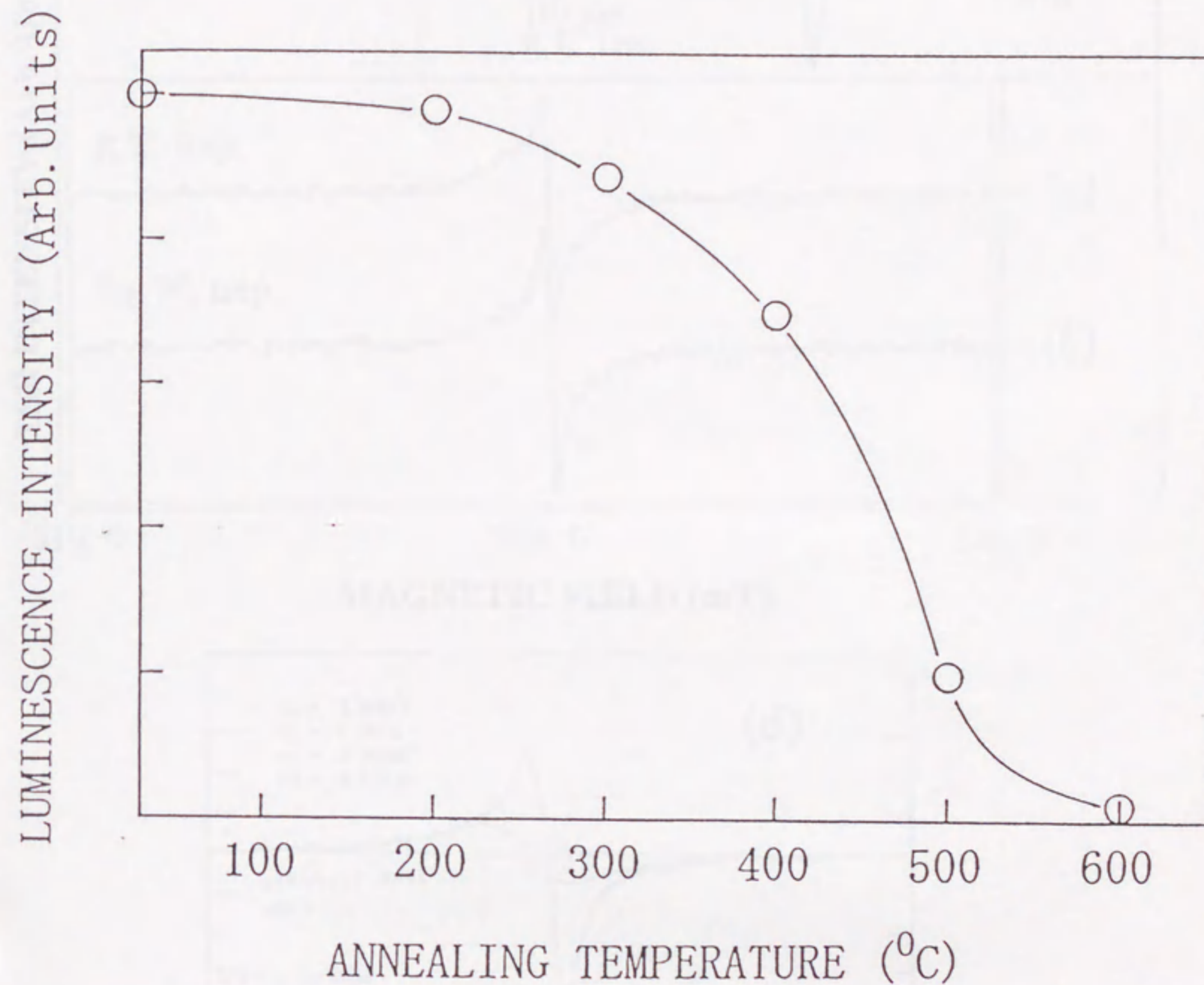
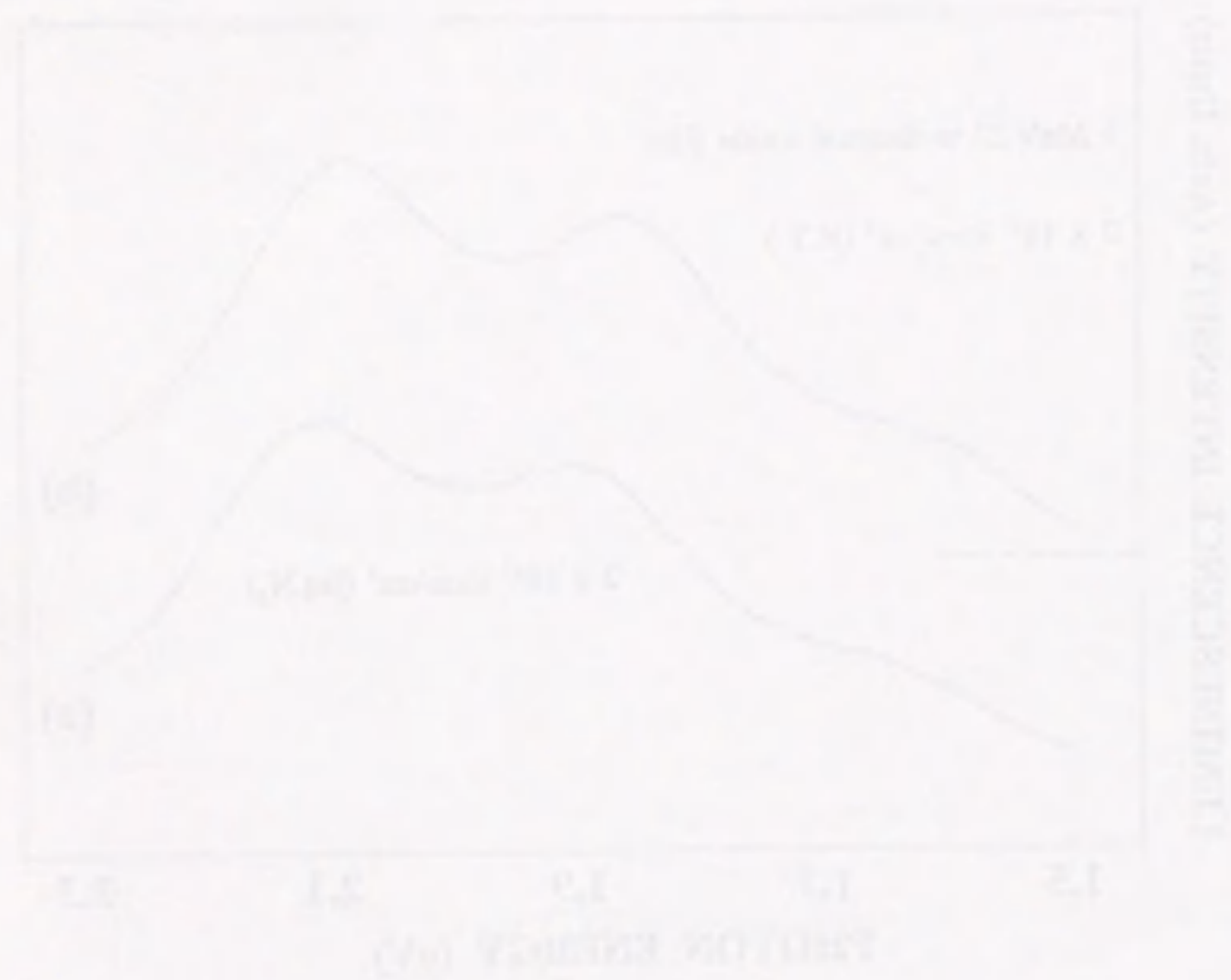


Fig.3-5 Changes of photoluminescence intensity as a function of annealing temperature. 1 MeV  $\text{Si}^+$  was implanted into silica glass to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature. Annealing of the implanted specimen was carried out for 30 min in a vacuum.



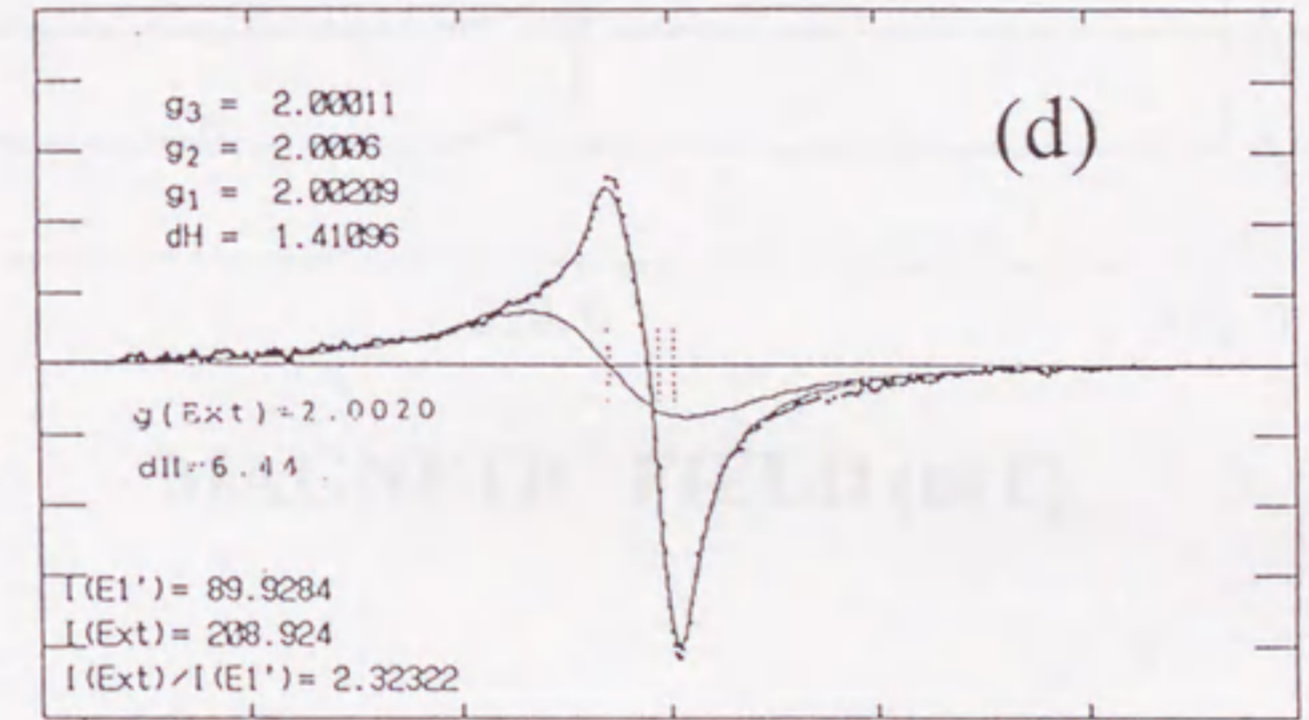
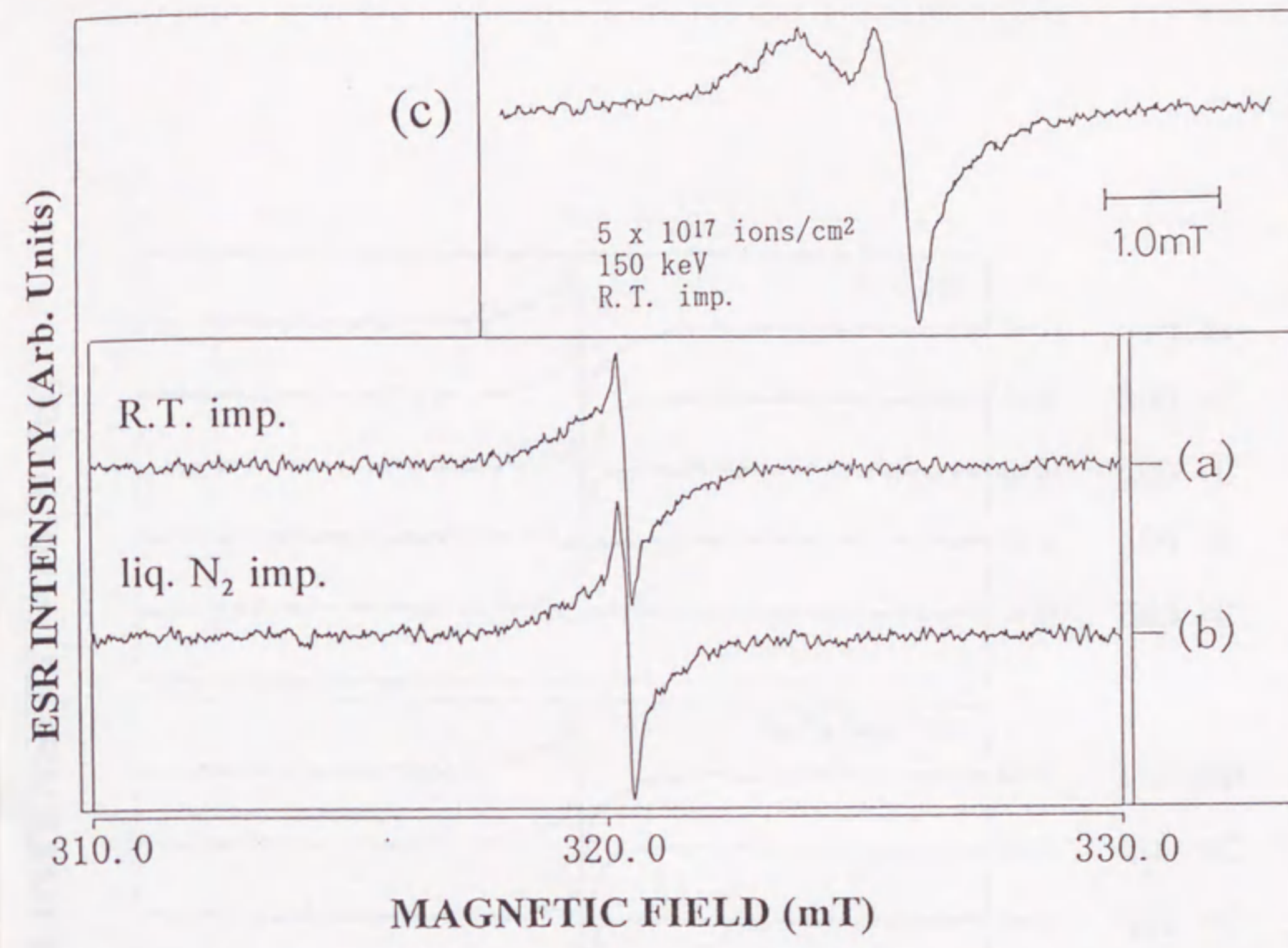
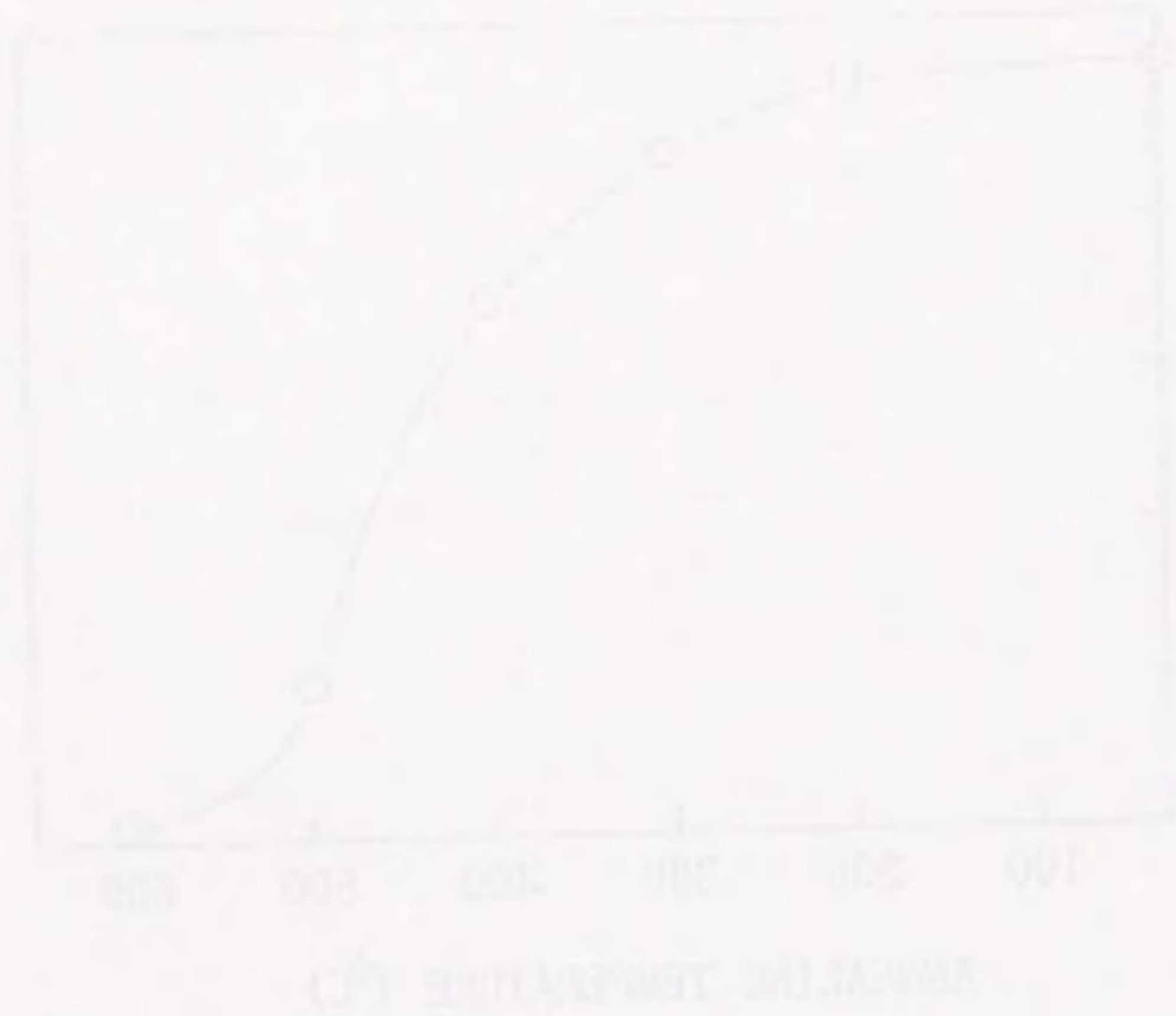


Fig.3-6 ESR spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at (a) room temperature and (b) liquid nitrogen temperature, without annealing. (c) is ESR spectrum of 150 keV Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> to fluence of  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature (after ref. 7) and (d) is the result of computer simulation is shown (after ref. 3).



ESR INTENSITY (Arb. Units)

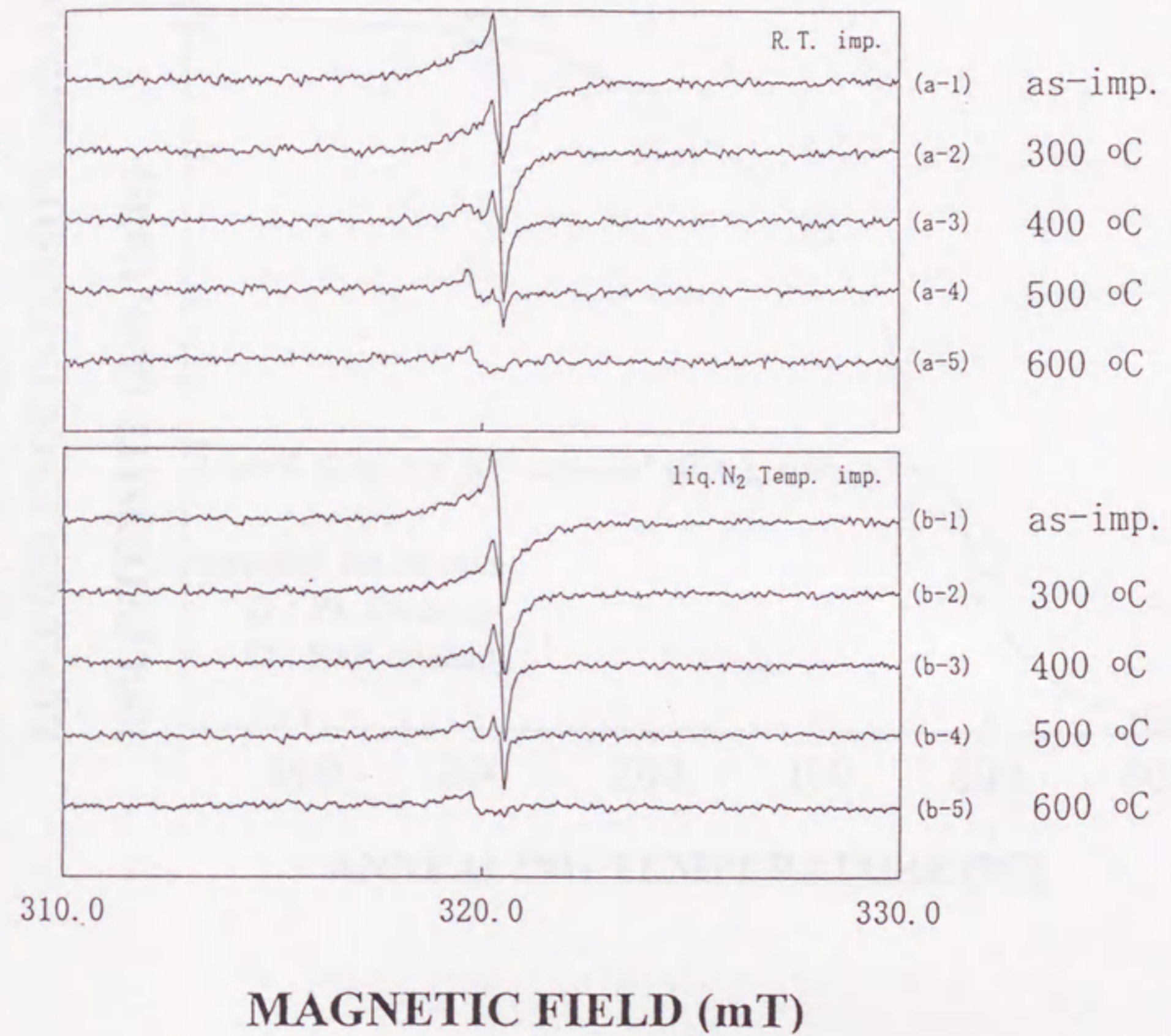


Fig.3-7 ESR spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at (a) room temperature and (b) liquid nitrogen temperature, as-implanted and after isochronal annealing for 30 min at various temperature. Annealing temperatures are indicated in the figure.



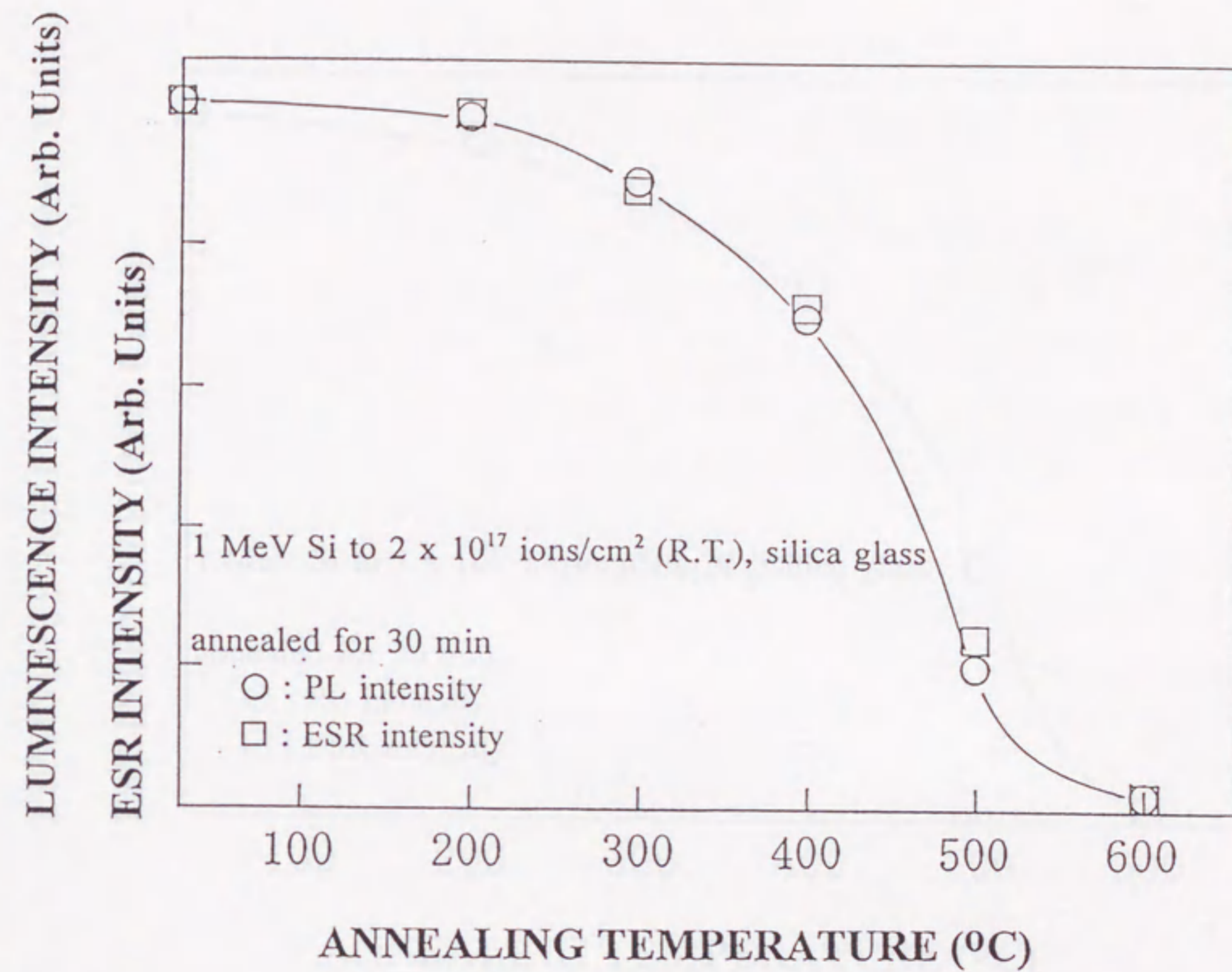


Fig.3-8 Changes of photoluminescence intensity (circle) and the number of the E' center (square) as a function of annealing temperature. 1 MeV Si<sup>+</sup> was implanted into silica glass to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature. Annealing of the implanted specimen was carried out for 30 min in a vacuum.



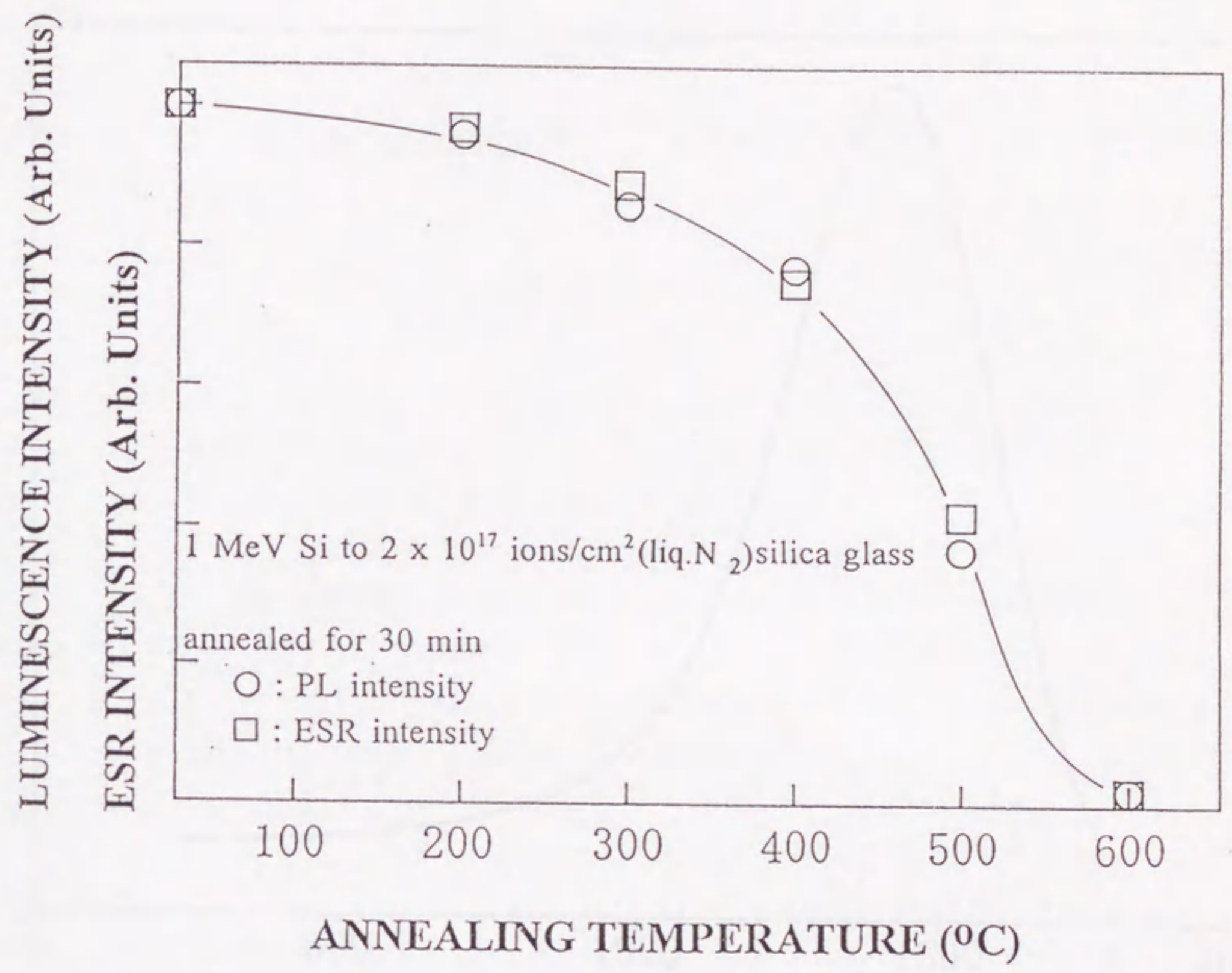
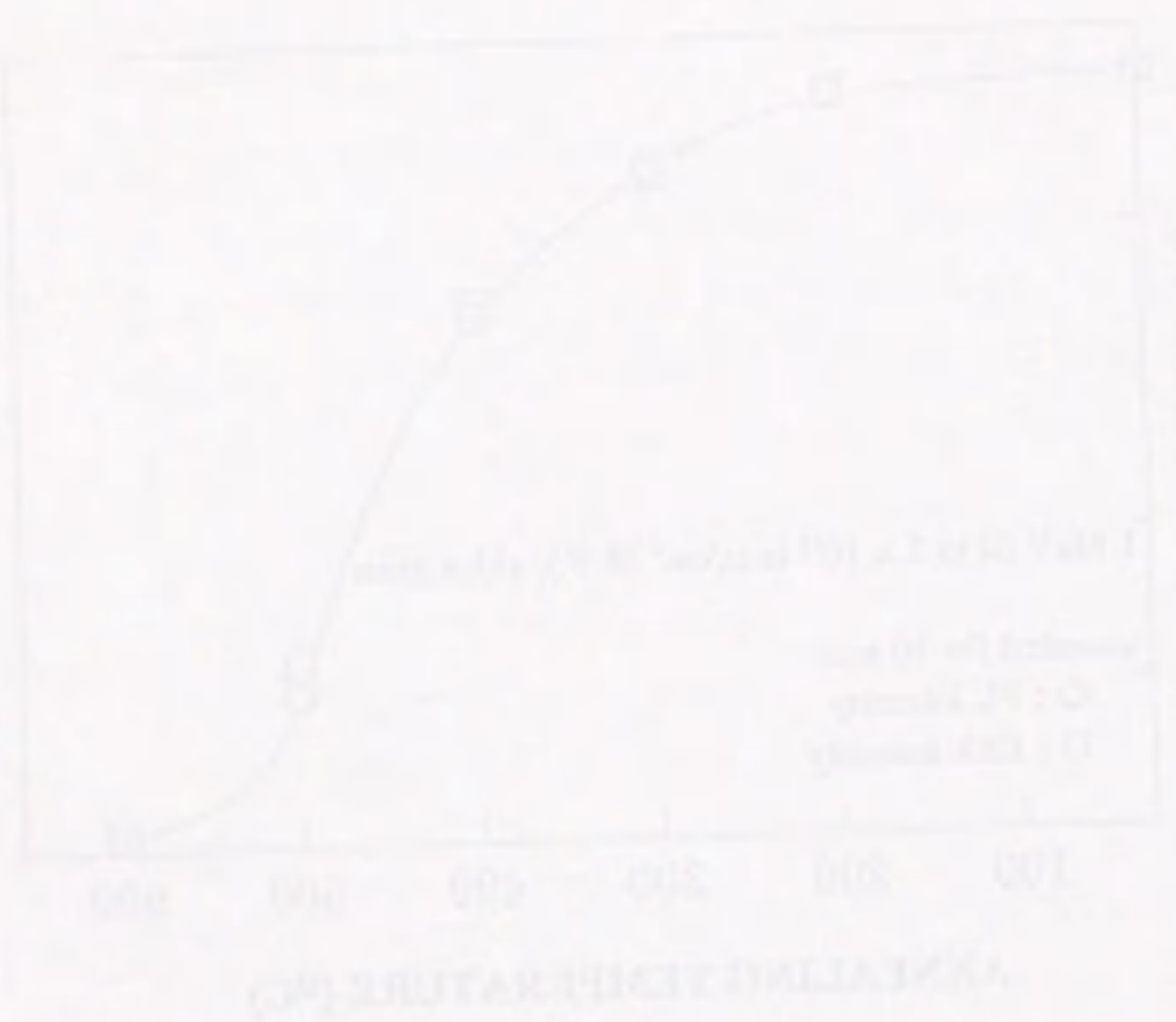


Fig.3-9 Changes of photoluminescence intensity (circle) and the number of the E' center (square) as a function of annealing temperature. 1 MeV Si<sup>+</sup> was implanted into silica glass to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at liquid nitrogen temperature. Annealing of the implanted specimen was carried out for 30 min in a vacuum.





**YIELD (arb. units)**

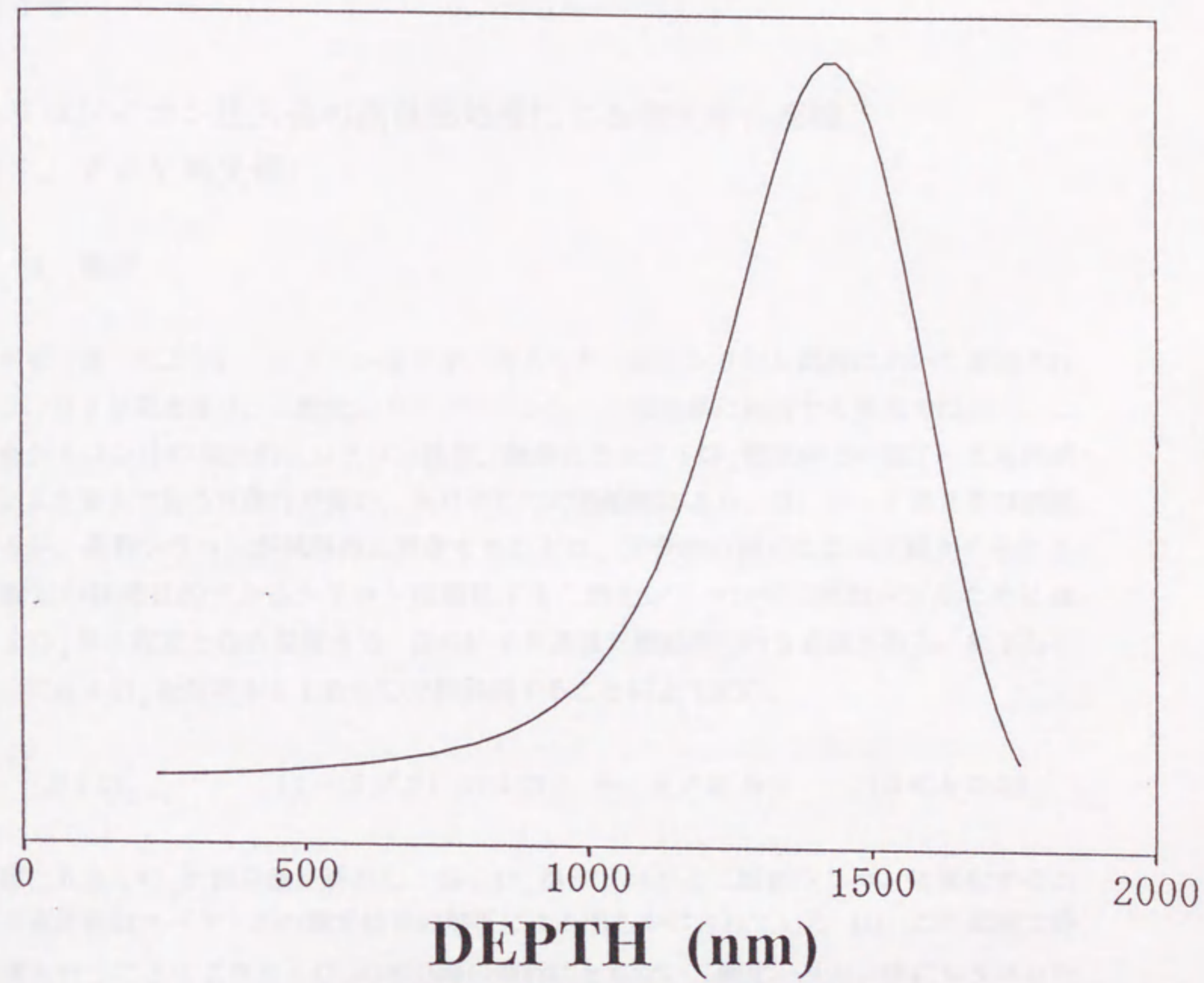


Fig.3-10 The final ion distribution for an implantation of silicon (1 McV) into an amorphous silicon dioxide. This simulation was made with TRIM, a Monte Carlo program.



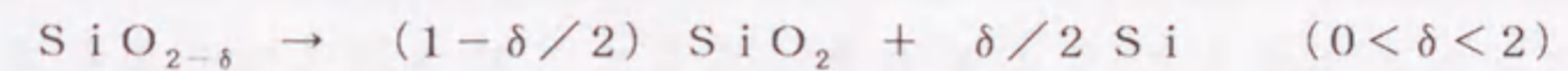
## 第4章

### シリコンイオン注入後の高温熱処理による発光帯の形成

#### (1. 7 eV発光帯)

##### 4. 1 緒言

前章で述べたように、シリコンをイオン注入した二酸化シリコン試料において観測される2. 0 eV発光帯は、二酸化シリコン中のシリコン微結晶に起因する発光ではなく、二酸化シリコン中の局所的にシリコン過剰、酸素欠乏な $\text{SiO}_x$ 領域中での電子-正孔再結合による発光である可能性が高い。600℃での熱処理により、2. 0 eV発光帯は消滅するが、過剰シリコンが試料内に残存することは、光吸収の測定によって確かめられる。本論文の研究目的であるシリコン超微粒子を二酸化シリコン中に析出させるためには $\text{SiO}_x$ が不安定となる温度まで、さらにより高温で熱処理を行う必要がある。松下らによって $\text{SiO}_x$ を真空中1100℃で熱処理することにより反応、



が起こり $\text{SiO}_x$ の相分離が進行し、 $\text{SiO}_x$ がシリコンと二酸化シリコンに変化することが赤外吸収スペクトルの測定結果の解析により明らかにされている [1]。この温度で熱処理を行うことにより $\text{SiO}_x$ の相分離の進行にともない二酸化シリコン中にシリコンが析出することが予想されるが、析出したシリコンの状態についての研究はいまだなされていない。

本章では、二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）に対してシリコンイオンを注入した試料の高温における熱処理の実験結果について述べる。はじめに、シリコンイオン注入後1100℃で熱処理した試料の発光スペクトルおよび発光の励起スペクトルの測定結果について述べる。発光スペクトルの測定により、新たに1. 7 eV付近にピークを持つ発光帯が1100℃における熱処理により形成することがわかった。次に、光吸収測定、透過電子顕微鏡観察、およびラマン散乱測定の結果を述べ、 $\text{SiO}_x$ の相分離反応の進行にともなう二酸化シリコン中でのシリコン微結晶の形成と1. 7 eV発光帯の間に相関があることを示す。

これらの結果をもとにこの発光の機構について考察し、量子サイズ効果によりバンドギャップが広がったナノサイズのシリコン微結晶がフォトン吸収すること、電子-正孔



再結合による発光がナノサイズシリコンと二酸化シリコンの界面部分で起こることを示す。また、前章と同様にイオン注入シリカガラスとシリコン基板上的熱酸化膜を試料として用いて測定を行った結果の類似点、および相違点についてもあわせて考察する。

## 4. 2 実験結果

### (1) 発光スペクトル

シリカガラスにシリコンをイオン注入した試料を真空中600℃から1000℃の間の温度で熱処理した後、アルゴンイオンレーザー(488nm、2.54eV)励起により室温で発光の測定を行った。その結果、発光は観測されなかった。

次に、これらの試料を1100℃で熱処理後、発光の測定を行った。その結果、Fig. 4-1に示すように、1.7eV付近にピークを持つ発光が観測された(以後これを1.7eV発光帯と呼ぶ)。この発光帯のピークエネルギーはイオン注入直後に観測され、600℃での熱処理により消滅する発光帯のピークエネルギー2.0eVとは明らかに異なる。また、この発光帯の半値幅は0.3eVで、2.0eV発光帯の半値幅0.5eVに比べ小さい。図には、シリコンを $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、および $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、シリカガラスに室温でイオン注入した後、真空中1100℃で60分間熱処理した後の試料のそれぞれの発光スペクトルを示す。このように、1.7eV発光帯は、注入量を変化してもその発光ピークエネルギーならびにその発光帯の半値幅は変化しない。図には示さないが、液体窒素温度で注入を行った場合も、1100℃での熱処理後、同様な発光が観測された。このことから、発光のピークエネルギーが注入時の基板温度にも依存しないことがわかる。この点は、これらの注入条件に依存して発光ピークエネルギーの変化が観測された2.0eV発光帯とは著しく異なる。

さらに、1100℃で長時間の熱処理を行った後、発光スペクトルの測定を行い、発光スペクトルの形状の熱処理時間依存性を調べた。その結果をFig. 4-2に示す。図には、シリコンを $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、シリカガラスに室温でイオン注入した後、真空中1100℃で60分間、および240分間熱処理した後の発光スペクトルを示す。また、図では形状の比較のため発光ピークにおける強度を規格化してある。明らかに、1.7eV発光帯の発光ピークエネルギーは熱処理時間によっても変化しない。この点においても、この発光帯は2.0eV発光帯と異なる。

1.7eV発光帯が二酸化シリコン中の注入シリコンに起因することを明らかにするた



めに、イオン注入を行わないシリカガラスおよび他のイオン (B, Al, Ar) を注入したシリカガラスを  $1100^{\circ}\text{C}$  で熱処理し、その後発光スペクトルの測定を行った。その結果、これらの試料では発光が全く観測されないことから、 $1.7\text{ eV}$  発光帯は二酸化シリコン中に注入したシリコンに起因することが明らかである。

シリコン基板上的熱酸化膜にシリコンを室温で  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  イオン注入し、真空中  $1100^{\circ}\text{C}$  で90分間熱処理した試料をアルゴンイオンレーザー ( $488\text{ nm}$ ,  $2.54\text{ eV}$ ) で励起した場合の発光スペクトルを Fig. 4-3 に示す。 $1.8\text{ eV}$ 、および  $1.6\text{ eV}$  付近にピークを持つ発光帯が観測されることがわかる。これらの間隔はおよそ  $0.2\text{ eV}$  であり、前章で述べた熱処理前のシリコンイオン注入酸化膜において観測された発光帯における発光ピークエネルギーの間隔とほぼ同じである。このことから、これらの発光帯はシリコン基板での多重反射による干渉効果によりあらわれるものであると結論できる。

さらに、酸化膜の場合も  $1100^{\circ}\text{C}$  で長時間の熱処理を行った後、発光スペクトルの測定を行い、発光スペクトルの形状の熱処理時間依存性を調べた。その結果、発光スペクトルの形状は熱処理時間によって変化しないことがわかった。また、未注入の酸化膜を  $1100^{\circ}\text{C}$  で熱処理後、発光スペクトルの測定を行った。その結果、発光は全く観測されなかった。このことから、酸化膜試料の場合に観測されるこの発光帯も酸化膜中に注入したシリコンに起因するものであることが明らかである。

## (2) 発光強度に対する熱処理の効果

$1.7\text{ eV}$  発光帯の発光強度の真空中  $1100^{\circ}\text{C}$  での熱処理時間依存性の測定を行った。その結果を Fig. 4-4 に示す。図には、室温および液体窒素温度で  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  イオン注入した試料に関する結果、および室温で  $4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  イオン注入した試料に関する結果を示す。図から明らかなように、 $1.7\text{ eV}$  発光帯の発光強度はいずれも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。しかしながら、注入量ならびに注入時の基板温度の違いにより、発光強度が最大に達するまでに要する熱処理時間、ならびに熱処理にともなう発光強度の減少の割合が異なる。同じ基板温度で注入を行った場合、注入量の増加により短時間の処理で発光強度が最大になり、その後速やかに減少する。また、同じ注入量の場合、注入時の基板温度が高いほど短い処理時間で発光強度が最大になる。

酸化膜試料の場合に観測される発光帯についても、発光強度の  $1100^{\circ}\text{C}$  での熱処理時間依存性を調べた。その結果、シリカガラスの場合と同様に熱処理時間の増加により発光強度の増加、およびその後の減少が観測された。また、前述のように発光スペクトルの形



状は、シリカガラスにおける1.7 eV発光帯と同様に熱処理時間に依存せず、ほとんど変化しなかった。この点からも、この発光帯はシリカガラスにおいて観測された1.7 eV発光帯と同一のものといえる。一方、シリカガラス試料の場合、シリコンを室温で $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 注入し、1100°Cの熱処理によりFig. 4-4に示したように240分間で発光強度が最大になるのに対し、酸化膜試料の場合、シリカガラスの場合と同じ条件でイオン注入した試料では、90分間の熱処理で発光強度が最大になった。これは、シリカガラスに比べシリコン基板の熱伝導度が高いためと考えられる。

酸化膜にシリコンイオンを注入した場合の方が、同条件でシリカガラスに注入した場合に比べて、熱処理後約10倍の発光強度が得られた。この理由は、励起光および発光が酸化膜/シリコン基板界面で反射することによると考えられる。すなわち、励起レーザー光は直接、および界面での反射により注入層を2度励起することになる。また、発光に関しても、シリカガラス試料の場合反対方向へ放射されていた光が、酸化膜試料の場合、界面での反射により観測にかかることになる。このように酸化膜試料を用いた場合の方がシリカガラス試料に比べ強い発光強度が得られるため、以下の発光の励起波長依存性の測定では、酸化膜を試料として用いて行った。

### (3) 発光スペクトルの励起波長依存性

発光スペクトルの励起波長依存性を調べるため、アルゴンイオンレーザーの発振波長を変えて発光スペクトルの測定を行った。 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ のシリコンイオンを室温で注入した酸化膜試料を1100°Cで90分間熱処理した後、発光スペクトルの測定を行った。この熱処理時間は、この条件でイオン注入した酸化膜の場合、発光強度が最大になる時間である。励起波長として457.9 nm (2.71 eV)、488 nm (2.54 eV)、および514.5 nm (2.41 eV)を用いた場合の発光スペクトルをFig. 4-5に示す。図から明らかなように、励起エネルギーを変化させても発光スペクトルの形状は変化しない。この試料をさらに1100°Cで長時間熱処理した後、同様な測定を行ったが、発光スペクトルの形状変化はほとんど観測されなかった。

さらに、この発光の励起スペクトルの測定をイオン注入後1100°Cで90分間、および240分間熱処理した試料を用いて行った。その結果をFig. 4-6に示す。発光強度が熱処理時間の増加とともに全体的に減少するが、発光の励起スペクトルの形状の違いが、特に高エネルギー側であられる。すなわち、励起エネルギーの増加にともなう発光強度の増加が、90分間熱処理した試料では高エネルギー側でより顕著である。また、240分間熱処理した試料では高エネルギー側で発光強度の飽和傾向が観測される。



#### (4) 熱処理による光吸収変化

シリコンイオンを注入した二酸化シリコンを $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理することによる光吸収スペクトルの変化の測定を行った。その結果をFig. 4-7に示す。図には、室温でシリカガラスに、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ イオン注入した試料に関する結果を示す。熱処理前の試料は光子エネルギーの増加に対して吸収が単調に増加するのに対し、 $1100^{\circ}\text{C}$ での熱処理後には、熱処理前と同様な吸収スペクトル上に $0.26 \text{ eV}$ 間隔の周期的な構造が現れ、さらに熱処理時間の増加とともに、この構造がより顕著になることがわかる。ただし、この間隔は熱処理時間が増加してもほとんど変化しない。また、この試料を $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で熱処理した場合には、このような周期的な構造は観測されなかった。したがって、このことからイオン注入試料を $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより注入層のモルフォロジーが何らかのかたちで変化し、さらに熱処理時間の増加に伴いその変化がより増長されることが明らかである。

#### (5) 熱処理効果の電子顕微鏡観察

熱処理による注入層のモルフォロジーの変化を微視的に観察する目的で、 $1 \text{ MeV}$ シリコンを室温で $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、イオン注入した酸化膜試料の $1100^{\circ}\text{C}$ での熱処理前後の断面透過電子顕微鏡観察を行った。ここでは、断面観察を行う位置を決定する上で基準とするため、シリコン基板上の酸化膜を試料として用いた。 $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行う前の試料、および $1100^{\circ}\text{C}$ で90分間熱処理した試料の高分解能電子顕微鏡写真をそれぞれFig. 4-8、およびFig. 4-9に示す。これは、Fig. 3-10に結果を示したコンピュータシミュレーションによって得られた注入シリコンイオンの酸化シリコン中での飛程 $R_p$ 近傍のものである。Fig. 4-8から明らかのように、熱処理前の注入試料においては注入層全体がアモルファス状態であり、結晶部位は全く観測されないことがわかる。しかしながら、Fig. 4-9に示すように $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料では、アモルファス状のシリコン注入層中に数ナノメートルサイズの微結晶に起因する格子像が観測される。また、このような微結晶による格子像は、シリコン未注入の試料を $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した場合、およびシリコンイオン注入後の試料を $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した場合の飛程近傍以外には全く観測されなかった。これらの結果から、シリコンイオンを注入した二酸化シリコンを $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより、飛程 $R_p$ 近傍で $\text{SiO}_x$ の相分離の進行にともない、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推測される。Fig. 4-9に示した電子顕微鏡観察の結果から格子縞の間隔を評価すると、 $0.31 \text{ nm}$ であることがわかる。



この間隔はシリコン(111)面の面間隔、 $0.314\text{ nm}$ と比較的良く一致する。しかし、この微粒子の回折像をえることを目的とし電子線回折像の撮影を試みたが、結晶の分布密度が低いこと、また結晶粒が小さすぎることなどの理由により回折像を得ることはできなかった。また、熱処理時間を長くすると、さらにこの粒子が成長することを確認した。

#### (6) ラマン散乱の測定

電子顕微鏡観察のみでは、結晶性微粒子がシリコンであると断定することはできない。そこで、ラマン散乱の測定によりこれがシリコンであることの確認を試みた。イオン注入後の熱処理により二酸化シリコン中により大きな微粒子を形成する目的で低エネルギー( $150\text{ keV}$ )シリコンイオンを高注入量( $6 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ )注入したシリカガラスを試料として用い、 $1100^\circ\text{C}$ で240分間熱処理した後、ラマン散乱の測定を行った。 $150\text{ keV}$ の加速エネルギーでイオン注入を行った場合、注入シリコンは表面から $200\text{ nm}$ 程度の深さに分布することがラザフォード散乱の測定結果からわかっている [2, 3]。この試料のラマン散乱スペクトルを測定した結果をFig. 4-10に示す。比較のためシリコンウエハーのラマン散乱スペクトルの測定結果を図中にあわせて示す。図から明らかなように、シリコンをイオン注入したシリカガラスにおいて、シリコンウエハーと同じ $520\text{ cm}^{-1}$ 付近にシリコン結晶特有なSi-Si結合によるシャープなラマンピークが観測されることがわかる。同条件でイオン注入後、熱処理を行わない試料では、このような $520\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは観測されなかった。また、図中の $800\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは、二酸化シリコン中のSi-O-Siの振動モードに対応するものであり、未注入のシリカガラスにおいてもこのラマンピークは観測される [4, 5]。これらのラマン散乱の測定結果は、イオン注入後 $1100^\circ\text{C}$ での熱処理によりシリコンが析出し、微結晶を形成することを示している。このことから、 $1\text{ MeV}$ のシリコンを、イオン注入後 $1100^\circ\text{C}$ 熱処理した試料において電子顕微鏡で観測された結晶性微粒子はシリコン微結晶であることが明らかである。また、 $150\text{ keV}$ でシリコンイオンを高密度で注入し、 $520\text{ cm}^{-1}$ 付近にシャープなラマンピークを示す試料の発光スペクトルを測定したところ、 $1\text{ MeV}$ でイオン注入した試料に熱処理後に観測された $1.7\text{ eV}$ 発光帯は観測されなかった。この結果は、長時間の熱処理で発光強度が減少するという結果と矛盾しない。

$1\text{ MeV}$ で注入した試料においても、 $150\text{ keV}$ の場合と同じように熱処理前後でラマン散乱の測定を行った。しかしながら、熱処理前後でスペクトルの形状にほとんど変化はなく、 $520\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマンピークは観測されなかった。シリコンの場合、 $520\text{ cm}^{-1}$ 付近のシャープなラマン散乱ピークは、 $10\text{ nm}$ 程度以上のサイズで観測



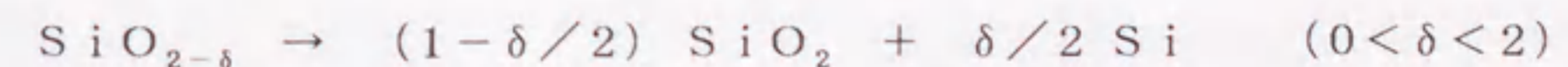
されることがわかっている [6]。高エネルギー注入の場合、低エネルギーの場合と同程度の注入量ではシリコンが試料中に分散するため、注入シリコンの二酸化シリコン中での密度が低い。またその結果、熱処理により形成されるシリコン微粒子のサイズが小さく、 $1100^{\circ}\text{C}$ で比較的長時間熱処理したものでも、このような $520\text{cm}^{-1}$ 付近のシャープなラマンピークが観測されないものと考えられる。

#### 4.3 考察

シリコンを二酸化シリコンにイオン注入した試料を真空中 $600^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより、室温でアルゴンイオンレーザー励起により観測される $2.0\text{eV}$ 発光帯が消失することがわかった。さらに、その後 $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理すると、 $1.7\text{eV}$ 付近に新たに発光帯が誘起されることを明らかにした。また、この発光はシリコンイオンを注入しない二酸化シリコンおよび他のイオン (Ar, B, Al) を注入した二酸化シリコンを $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した場合には誘起されない。したがって、この発光は注入したシリコンイオンが関与していることは明らかである。以下、本節ではこの $1.7\text{eV}$ 発光帯の生成と注入層のモルフォロジーの変化、およびシリコンナノサイズ微結晶の二酸化シリコン中での形成などとの相関から、この発光の機構および発光の源となる光吸収過程を考察する。

##### (1) 熱処理による注入層のモルフォロジー変化

シリコンイオン注入後、 $1100^{\circ}\text{C}$ で熱処理した後に観測される $1.7\text{eV}$ 発光帯について考察する前に、この $1100^{\circ}\text{C}$ での熱処理による注入層のモルフォロジーの変化を考える。 $1.4$ で述べたように、この熱処理温度において、



の反応が起こり $\text{SiO}_x$ のシリコンと二酸化シリコンへの相分離が起こる [1]。 $1100^{\circ}\text{C}$ での熱処理後、光吸収スペクトルに等間隔の構造が現れることを前節で述べた。この構造は、注入後低温の熱処理 ( $1000^{\circ}\text{C}$ 以下) ではあらわれず、またその間隔は $1100^{\circ}\text{C}$ での熱処理時間にはほとんど依存しない。さらに結果は示さなかったが、この間隔は注入時の加速電圧に依存し、低エネルギーで注入した場合ほど間隔が広がる傾向があることがわかった。これらの実験結果、ならびに二酸化シリコンの屈折率 (1.5) とシリコンの屈折率 (3.4) とが著しく異なることから、この周期的な構造は前章で述べた多重



反射による干渉効果によるものと考えられる [7]。極大値のエネルギー間隔から、

$$2nd = (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)^{-1}$$

を用いて干渉を起こしている層の厚さ  $d$  を評価すると、 $1\text{ MeV}$  で注入した場合  $1.4\ \mu\text{m}$  となり、注入したシリコンの二酸化シリコン中での飛程  $1.35\ \mu\text{m}$  とほぼ一致することがわかる。このことは注入後、 $\text{SiO}_x$  の状態で存在していたシリコンが、 $1100^\circ\text{C}$  での熱処理により二酸化シリコン中に析出凝集し、二酸化シリコンの屈折率と著しく異なるシリコン層を形成することに起因するものと考えられる。さらに、熱処理時間の増加によって間隔がほとんど変化せず、また等間隔の構造がより顕著になることから、注入後の長時間高温熱処理によって  $\text{SiO}_x$  の相分離反応、凝集がさらに進行していることがわかる。

断面試料を用いた透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った結果、シリコンを室温で  $2 \times 10^{17}\ \text{ions}/\text{cm}^2$  注入した酸化膜試料を  $1100^\circ\text{C}$  で 90 分間熱処理した試料において、飛程近傍で数ナノメートルのサイズの結晶性微粒子を確認した。しかしながら、シリコン未注入の試料、未注入の試料を  $1100^\circ\text{C}$  で加熱した試料、注入後未処理の試料では結晶性微粒子は全く確認されなかった。さらに、シリコン注入後  $1100^\circ\text{C}$  で熱処理した酸化膜試料においても、結晶性微粒子の形成が観測される場所は、シリコンの二酸化シリコン中の飛程近傍のみであった。このことは、シリコン微粒子の形成のためには、注入シリコン密度が高いことが必要であることを示す。また、ラマン散乱測定の結果、高濃度で注入した後、 $1100^\circ\text{C}$  で熱処理した試料において、 $520\ \text{cm}^{-1}$  付近に結晶シリコンに起因するラマン散乱ピークが確認された。これらの結果から、シリコンイオンを注入した二酸化シリコンを  $1100^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、飛程近傍にシリコンイオン注入で形成した  $\text{SiO}_x$  の相分離の進行にともない二酸化シリコン中でシリコンが析出すること、さらにその飛程近傍で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。

## (2) $1.7\ \text{eV}$ 発光帯と二酸化シリコン中のシリコン微結晶の粒子サイズ

$1.7\ \text{eV}$  発光帯がシリコン微結晶の形成にともない観測されることから、この発光帯はシリコンの析出、すなわち二酸化シリコン中のシリコン微結晶の形成と関係があることがわかる。前節で述べたように酸化膜試料の場合、 $1100^\circ\text{C}$  における 90 分間の熱処理によって、数ナノメートルの微結晶の成長を確認した。さらに熱処理時間を増加させると、微結晶はさらに成長する。一方、同一の条件でイオン注入した試料の発光強度の熱処理時間依存性の結果では、発光強度は熱処理時間の増加とともにはじめ増加し、またその後強



度が減少する。酸化膜試料の場合、1100℃における90分間の熱処理によって発光強度が最大になる。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、この発光は微結晶に起因するものと考えられる。しかしながら、熱処理時間を増加させると発光強度が減少することから、もしこの発光が微結晶に起因するならば、発光に寄与するシリコン微結晶のサイズに上限があることになる。また、 $520\text{ cm}^{-1}$ 付近にシャープなラマンピークを示すような、比較的大きなシリコン微結晶が存在する二酸化シリコン試料においてはこの発光帯が観測されないことも、発光に寄与するシリコン微結晶のサイズに上限が存在するとするこの仮説と矛盾しない。

さらに、熱処理時間による発光強度変化の測定結果では、注入量および注入時の基板温度によって発光強度が最大になる熱処理時間が異なる。すなわち、注入量が多いほど、また、注入時の基板温度が高いほど発光強度の増加が短い熱処理時間で起こる。前章で述べたように、ESR測定の結果によると、この条件ではアモルファスシリコン中の欠陥と類似の欠陥がより多く生成する。このことは、注入量の増大ならびに注入時の基板温度の増大とともに二酸化シリコン中のシリコンの局所的な濃度が増加することを示す。この結果を考慮すると、注入量が多いほど、また注入時の基板温度が高いほど、シリコン微結晶の成長が短時間の熱処理によって起こることになり、上述の仮説によると、発光強度が短時間で最大値に達することになり、実験結果と矛盾しない。すなわち、これらのことから、この発光に寄与するシリコン微結晶のサイズには上限、ならびに下限が存在することになる。

シリコン微粒子に起因する発光強度が粒子サイズに依存する理由は、次のように説明できる。すなわち、シリコン微結晶のサイズが小さい場合、微結晶のバンドギャップが励起光の光子エネルギーより大きく、光子がシリコン微結晶に吸収されない。高河原らによって計算されたFig. 1-1をもとにシリコン微結晶のサイズを評価すると、励起に用いたアルゴンイオンレーザーの光子エネルギー2.5 eVは3 nm程度のサイズに相当することになる。すなわち、微結晶がこの程度のサイズまで成長すると、光子を吸収し発光が観測できる。この結果は、電子顕微鏡による観察されたシリコン微結晶のサイズと良く一致する。また、シリコン微結晶が成長し、微結晶のバンドギャップが発光の光子エネルギー1.7 eVより小さくなると、発光機構の何らかのしきい値を越えられず照射により生成した電子-正孔対は無輻射的に緩和するものと考えられる。この発光ピークエネルギー1.7 eVは、Fig. 1-1から同様に4 nm程度のシリコン微結晶に対応することがわかる。したがって、3-4 nm程度の間の比較的限られた範囲のサイズのシリコン微結晶が発光に寄与しており、このことが、発光強度の1100℃における熱処理時間依存性を支配していると解釈できる。

1.7 eV発光帯の励起スペクトルの測定結果によると、発光強度は励起エネルギーの



増加とともに増加する。また、90分間熱処理した試料では高エネルギー側で顕著な増加がみられ、また240分間熱処理した試料で高エネルギー側で飽和傾向が観測される。この結果は、シリコン微結晶が小さいサイズに分布するとき、高エネルギーの光子は、より小さいシリコン微結晶に吸収され発光に至るため、励起スペクトルは高エネルギー側へ単調に増加すると考えると理解できる。熱処理時間を増加すると、励起エネルギーの増大にともなう発光強度の増加が小さくなるのは、シリコン微結晶のサイズの増大によると考えられる。このように、1.7 eV発光が1100°Cでの熱処理により出現すること、さらに、その熱処理時間依存性や励起スペクトルは、発光の源となる光子の吸収の量子サイズ効果で説明できる。

### (3) 1.7 eV発光帯の発光機構

上に述べたように、シリコン微粒子による光子の吸収は量子サイズ効果によるものと考えられる。これに対し、発光スペクトルの形状が熱処理時間、すなわちシリコン微粒子のサイズに依存しない。発光も量子サイズ効果によると仮定した場合、バンドギャップエネルギーがサイズに強く依存することから、発光ピークエネルギーもサイズの増大にともないレッドシフトするはずであり、この実験結果と矛盾する。このことから、この発光がナノサイズシリコン微結晶中での電子-正孔再結合によるものではないと結論できる。1.7 eV発光帯に関して、ナノサイズシリコン微結晶、およびシリコンと二酸化シリコンの界面の関与した次のような発光モデルを提案する (Fig. 4-11)。このモデルでは前述のように、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。

シリコンと二酸化シリコン界面部位の欠陥の代表的なものとして、 $P_b$ 中心がある [9, 10]。これは、 $\cdot Si \equiv Si_3$ の構造を持つシリコンダングリングボンドであり、不対電子を有する。したがって、常磁性欠陥であり電子スピン共鳴の観測の対象となる。しかしながら、1100°Cでの熱処理後に行った電子スピン共鳴の測定では、常磁性欠陥は観測されなかった。このことから、この欠陥が発光に寄与している可能性は否定される。

二酸化シリコン系での電子-正孔再結合による発光帯として結晶二酸化シリコンにおける、2.8 eVにピークを持つ自己捕獲励起子の発光が知られている [11-13]。これは、局所的かつ過渡的なSi-O結合の切断により生じたSiとOのダングリングボンドにそ



れぞれ電子、正孔が捕らえられ、それらの再結合による発光であると考えられている [14, 15]。同様の発光がアモルファス二酸化シリコンでは2.3 eV近傍に生じ [16]、そのピークエネルギーが局所的な構造に敏感であることを示唆している。さらに前述のように、アモルファスシリコンでは、電子-正孔再結合による発光が1.3 eVと0.9 eV近傍に生じることから、発光のピークエネルギーは局所的な化学組成にも依存するようである。これらのことを考慮すると、前章で述べた2.0 eV近傍の発光は、局所的にシリコン過剰なSiO<sub>x</sub>中での電子-正孔再結合による可能性が高い。また、本章で述べた1.7 eV近傍の発光は、二酸化シリコン中に形成されたシリコン微結晶と二酸化シリコンの界面における電子-正孔再結合による発光で、局所的酸素濃度が低く、発光ピークがより低エネルギー側にあらわれることが理解できる [17]。

#### 4.4 結言

本章で述べた研究では、二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上の熱酸化膜）にシリコンイオンを注入した試料を1100℃で熱処理した後、アルゴンイオンレーザー励起により新たに観測される1.7 eV近傍の発光帯の発光機構を明らかにする目的で発光スペクトル測定、発光の励起スペクトル測定、断面電子顕微鏡観察（TEM）、ラマン散乱測定、光吸収測定を行った。光吸収測定、TEM観察、ラマン散乱測定の結果から、1100℃での熱処理により初期的に形成されているシリコン亜酸化物（SiO<sub>x</sub>）のシリコンと二酸化シリコンへの相分離反応が進行し、飛程近傍の二酸化シリコンマトリックス中にナノサイズのシリコン微結晶が形成されることを明らかにした。この結果は、1.7 eV発光帯がこのシリコン微結晶の形成に起因することを示す。また、発光スペクトル形状が1100℃での熱処理時間、および注入条件に依存しないこと、発光強度が熱処理時間に依存して増加し、その後減少すること、さらに発光の励起スペクトルの熱処理依存性から、電子-正孔対が量子サイズ効果によりブルーシフトしたバンドギャップ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シリコン微結晶と二酸化シリコン界面部分で起こると結論した。また、高河原らの計算結果をもとに2.54 eVのアルゴンイオンレーザー励起により3-4 nm程度のサイズのシリコン微結晶が発光に寄与するものと評価でき、さらにこのサイズは透過電子顕微鏡によって直接的に観察したシリコン微結晶のサイズと比較的良く一致していることがわかった。また、この1.7 eV発光帯においてもシリコン基板上の熱酸化膜を試料として用いた場合、発光スペクトルに干渉による構造が現れることがわかった。



## References

1. T.Matsushita, T.Aoki, T.Ohtsu, H.Yamato, H.Hayashi, M.Okayama and Y.Kawana, *Jpn. J. Appl. Pyhs. Supplement* **15**, 35 (1976).
2. T.Shimizu, N.Itoh and N.Matsunami, *J. Appl. Phys.* **64**, 3663 (1988).
3. T.Shimizu, T.Fujita and N.Itoh, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 5521 (1989).
4. B.G.Varshal, V.N.Denisof, B.N.Marvin, G.A.Pavlova, V.B.Padobedov and K.E.Sterin, *Opt. Spektrosk.* **47**, 344 (1979).
5. T.S.Iwayama, T.Niimi, S.Nakao and K.Saitoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1451 (1993).
6. T.Okada, T.Iwaki, K.Yamamoto, H.Kasahara and K.Abe, *Solid State Commun.* **49**, 809 (1984).
7. M.Born and E.Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, 1974).
8. T.Takagahara and K.Takeda, *Phys. Rev.* **B46**, 15578 (1992).
9. Y.Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 52 (1971).
10. P.J.Caplan, E.H.Poindexter, B.E.Deal and R.R.Razouk, *J. Appl. Phys.* **50**, 5847 (1979).
11. D.L.Griscom, in *Proc. 3rd Int. Frequency Control Symposium* p.98 (Electronic Industries Association, Washington D.C., 1979).
12. A.N.Trukhin, *Sov. Phys. Solid State* **21**, 644 (1979).
13. C.Itoh, K.Tanimura, N.Itoh and M.Itoh, *Phys. Rev.* **B39**, 11183 (1989).
14. A.L.Shluger, *J. Phys.* **C21**, L432 (1988).
15. A.Shluger and E.Stefanovich, *Phys. Rev.* **B42**, 9664 (1990).
16. N.Itoh, K.Tanimura and C.Itoh, in *The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>*, R.A.B.Devine (ed.) p.135 (Plenum, New York, 1988).
17. N.Itoh, T.S.Iwayama and T.Fujita, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 194 (1994).



LUMINESCENCE INTENSITY (Arb. Units)

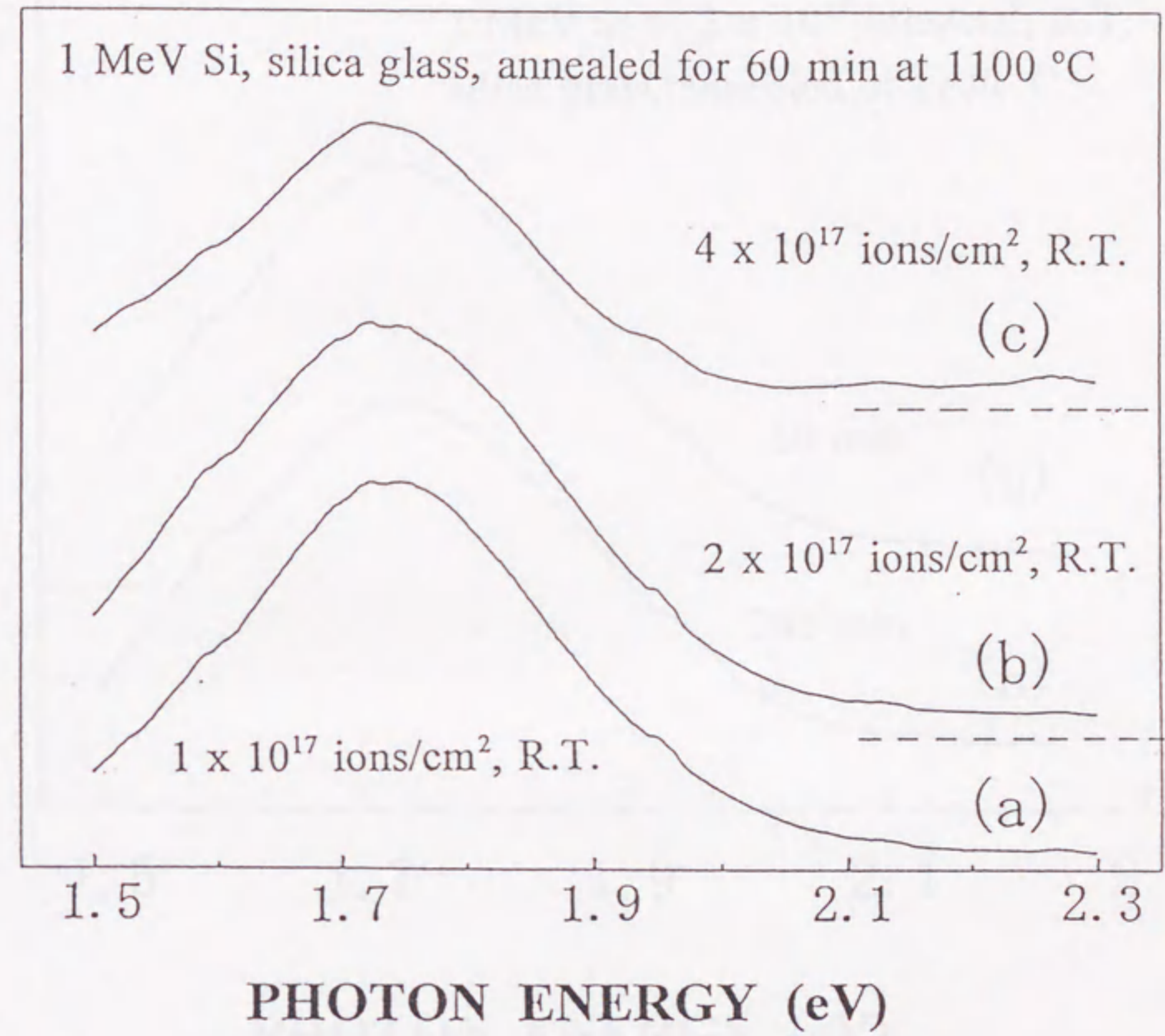
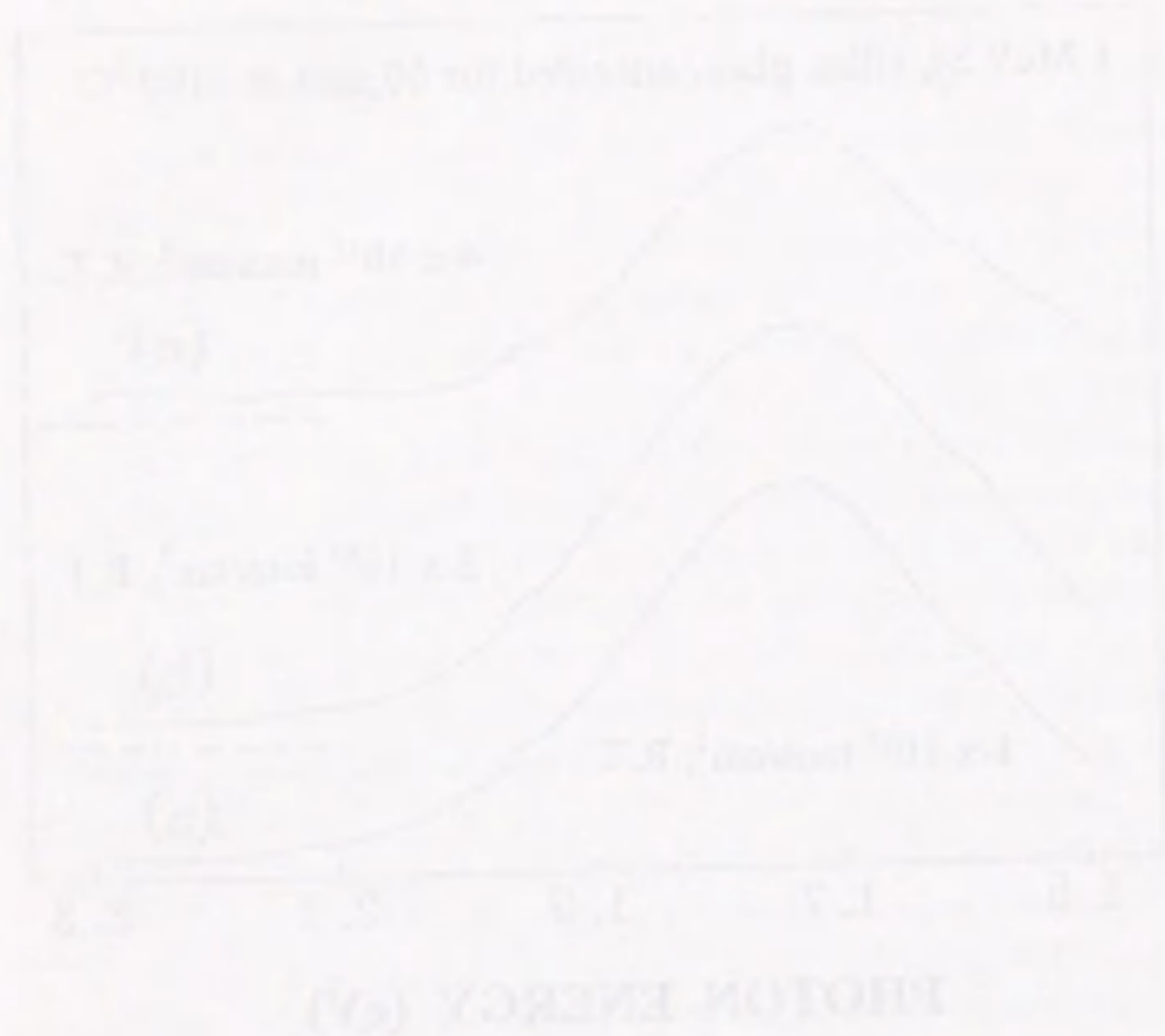


Fig.4-1 Photoluminescence spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted silica glass to fluences of (a)  $1 \times 10^{17}$ , (b)  $2 \times 10^{17}$  and (c)  $4 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after subsequent annealing at 1100 °C for 60 min. The zero lines of curves (b) and (c) are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.





LUMINESCENCE INTENSITY (Arb. Units)

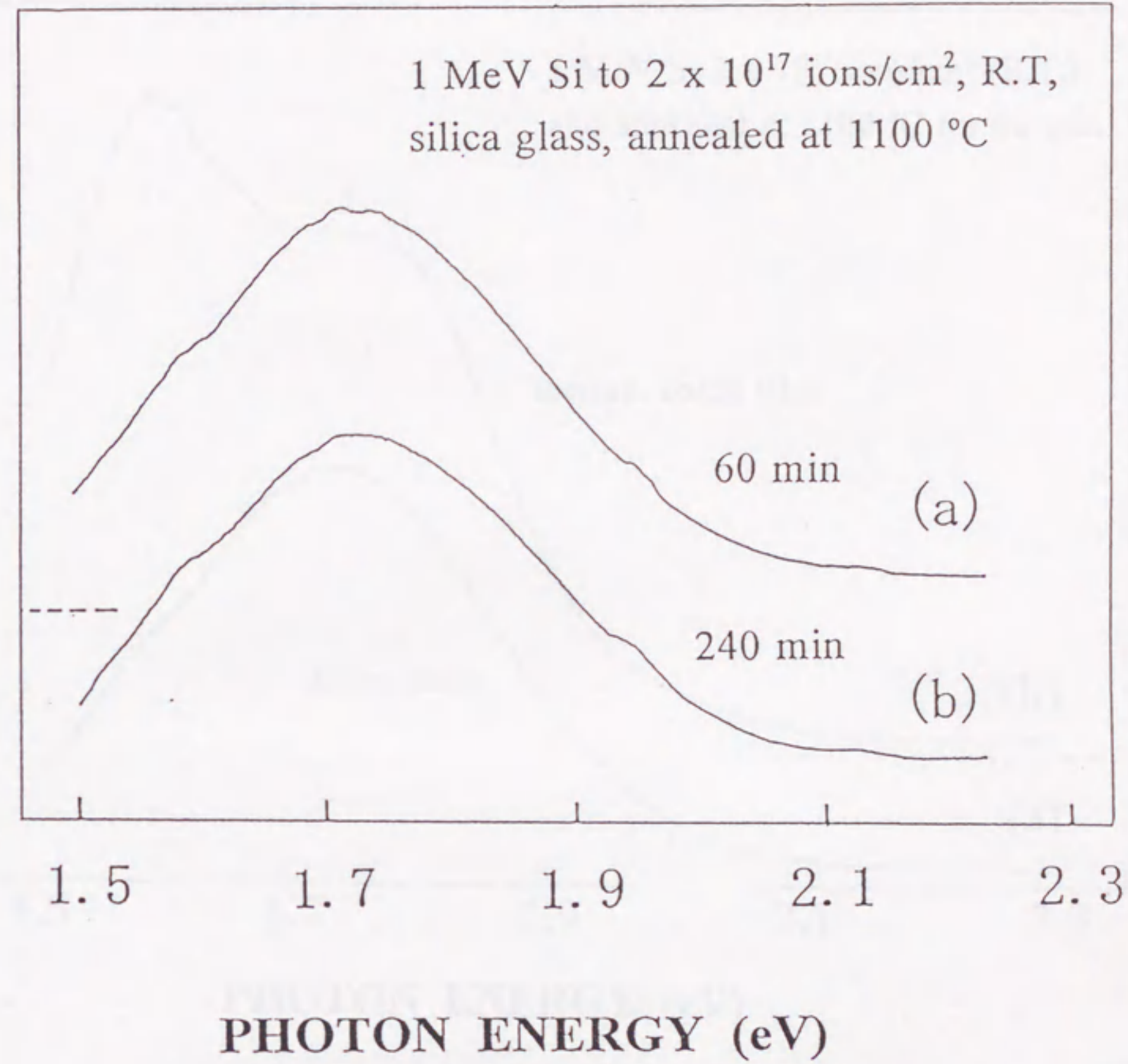


Fig.4-2 Photoluminescence spectra of 1MeV Si<sup>+</sup>-implanted silica glass to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after isothermal annealing at 1100 °C for (a) 60 min and (b) 240 min. The zero line of curve (a) is shifted vertically to the position of the horizontal dashed line. In the figure, the peak heights are normalized.



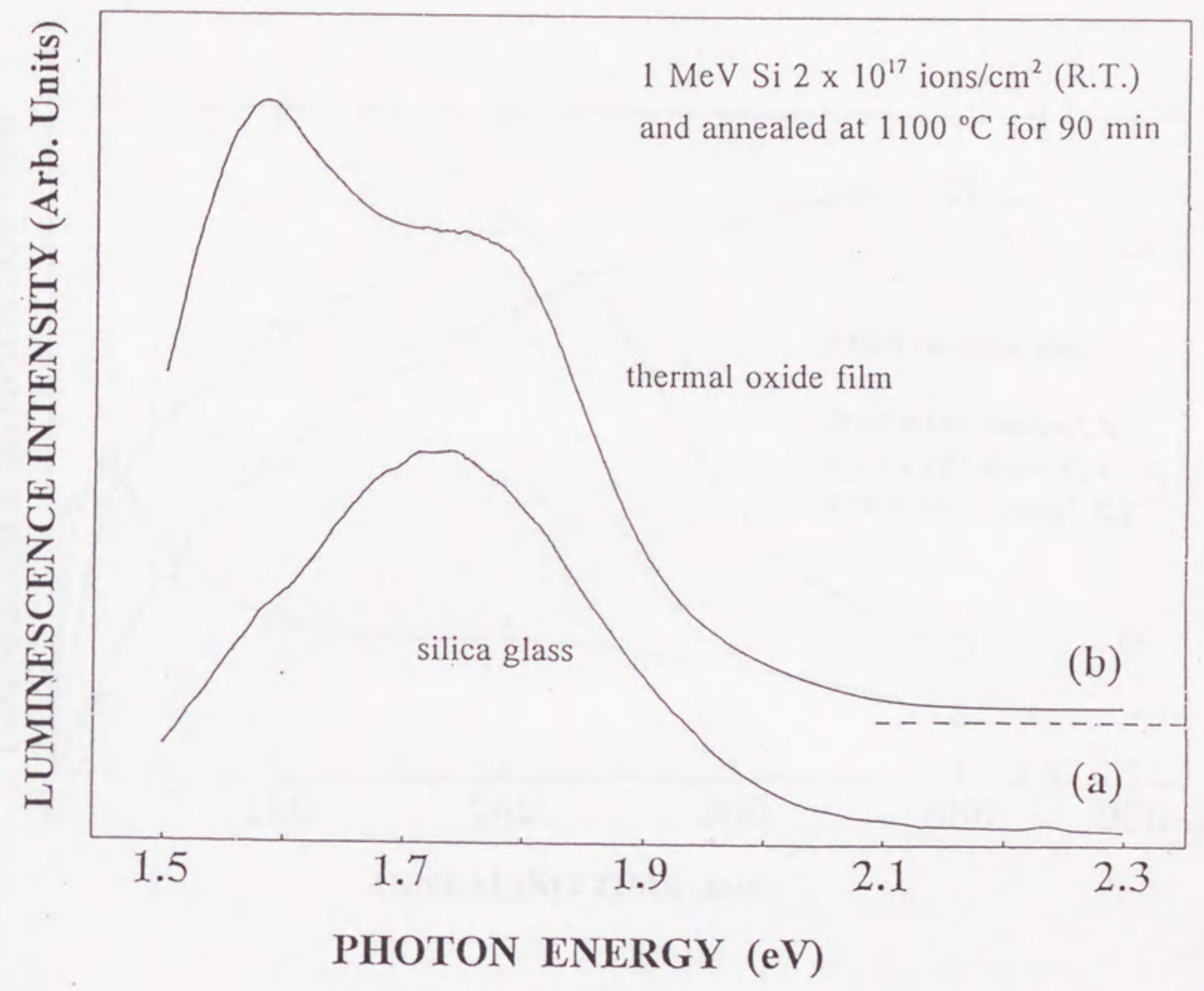
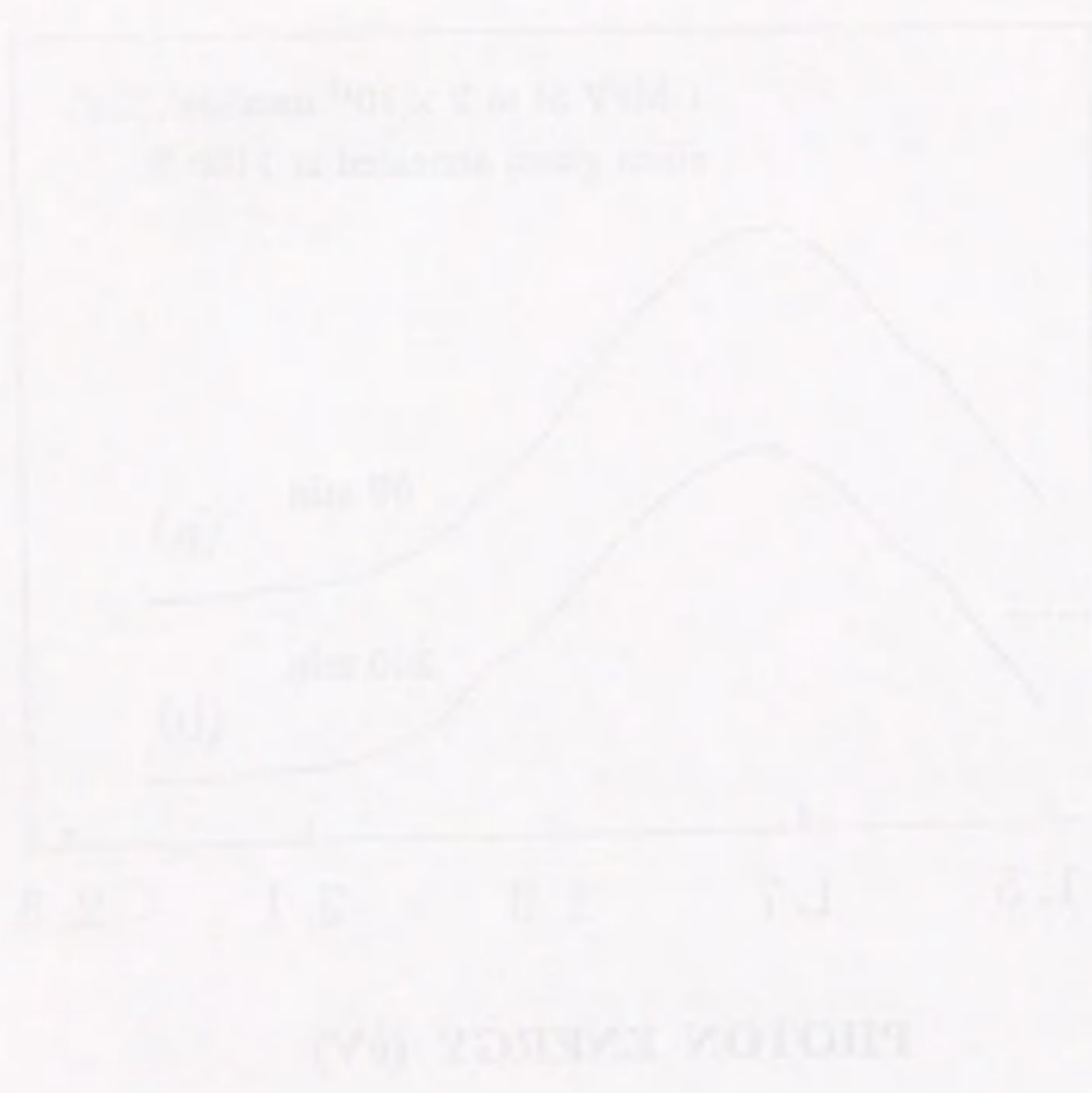


Fig.4-3 Photoluminescence spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted (a) silica glass and (b) thermal oxide film on crystalline Si to fluences of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after subsequent annealing at 1100 °C for 90 min. The zero line of curve (b) is shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



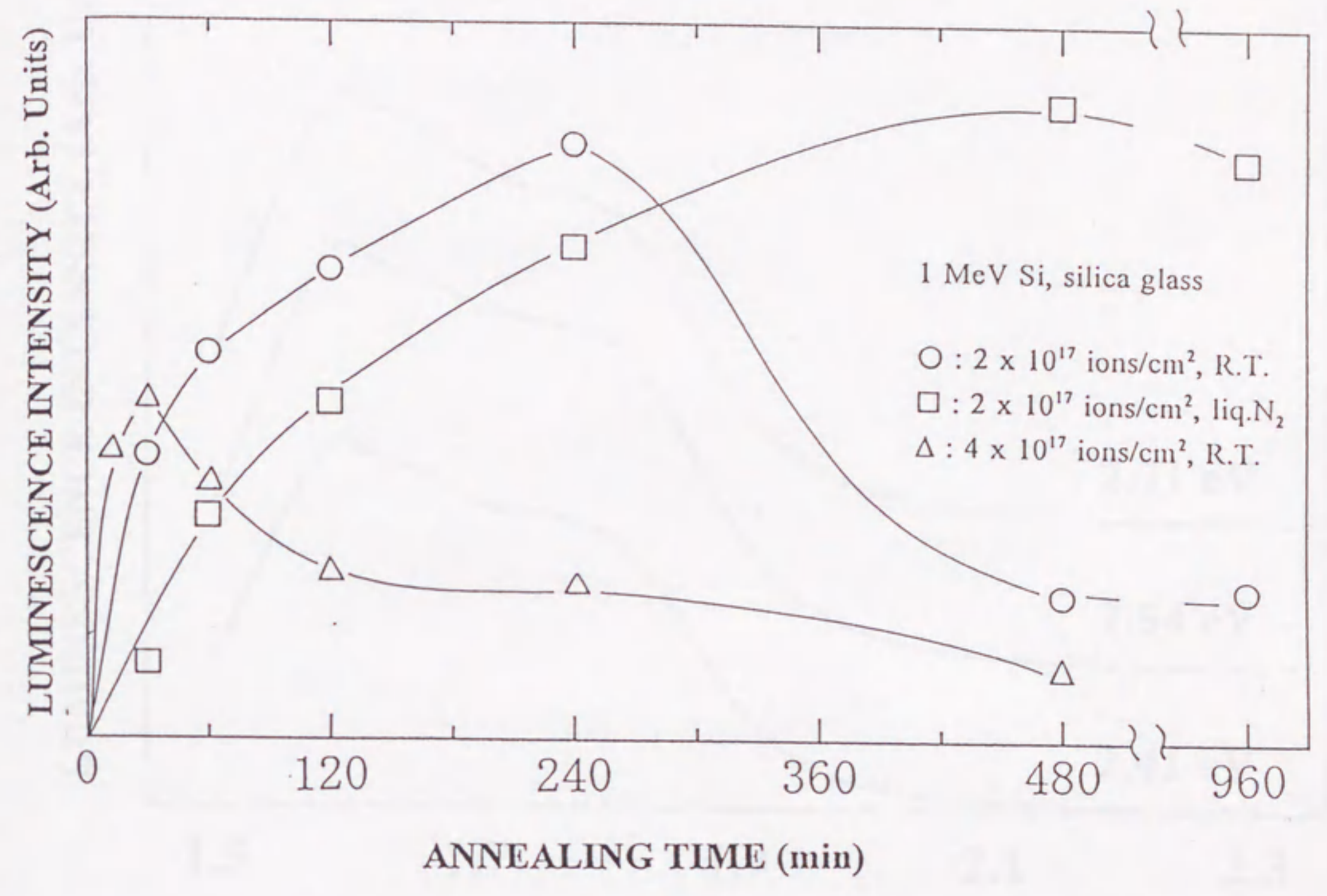
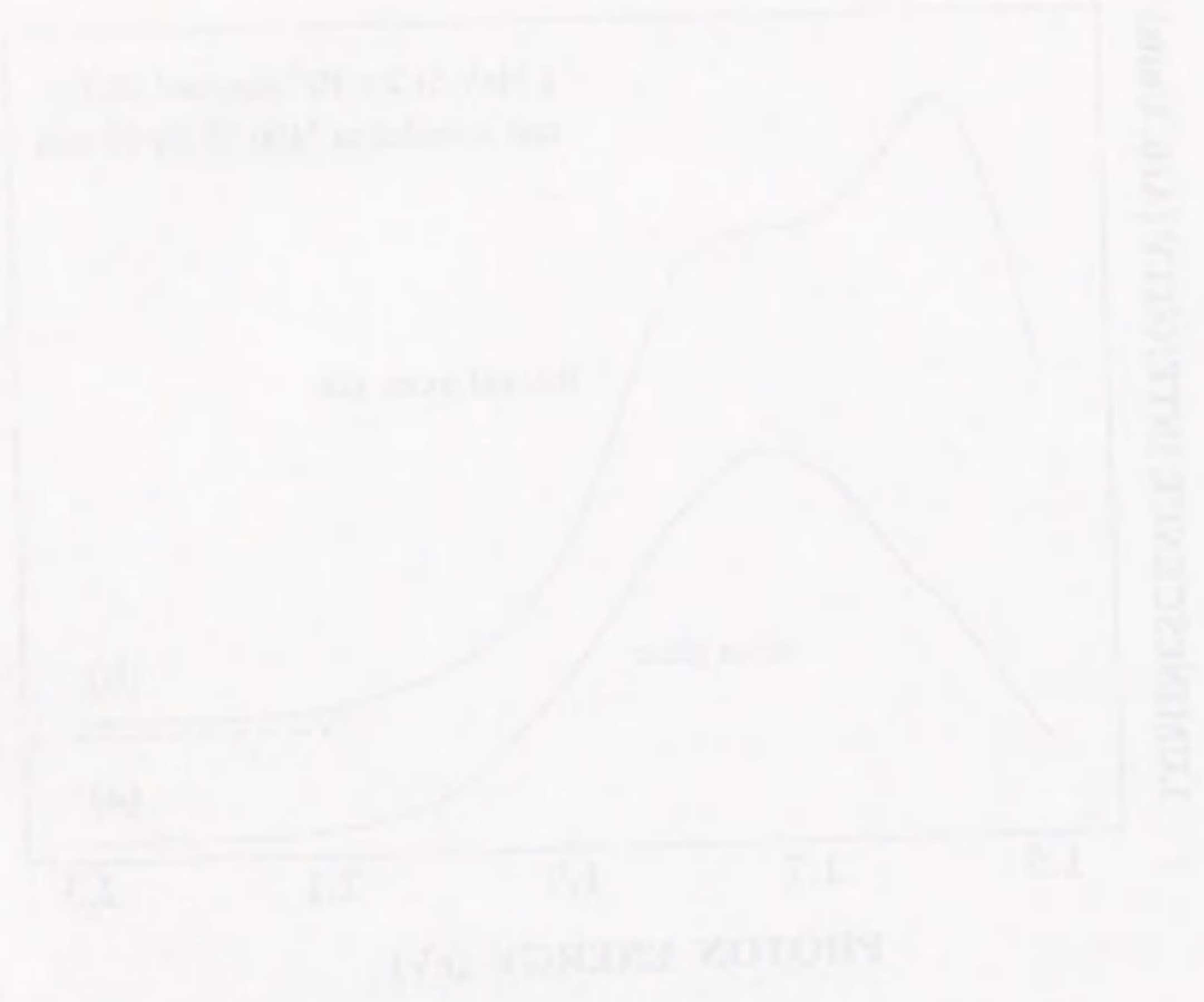


Fig.4-4 Changes of photoluminescence intensity as a function of annealing time at 1100 °C. 1 MeV Si<sup>+</sup> was implanted into silica glass to fluences of (circle)  $2 \times 10^{17}$  and (triangle)  $4 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, and to fluence of (square)  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at liquid nitrogen temperature.



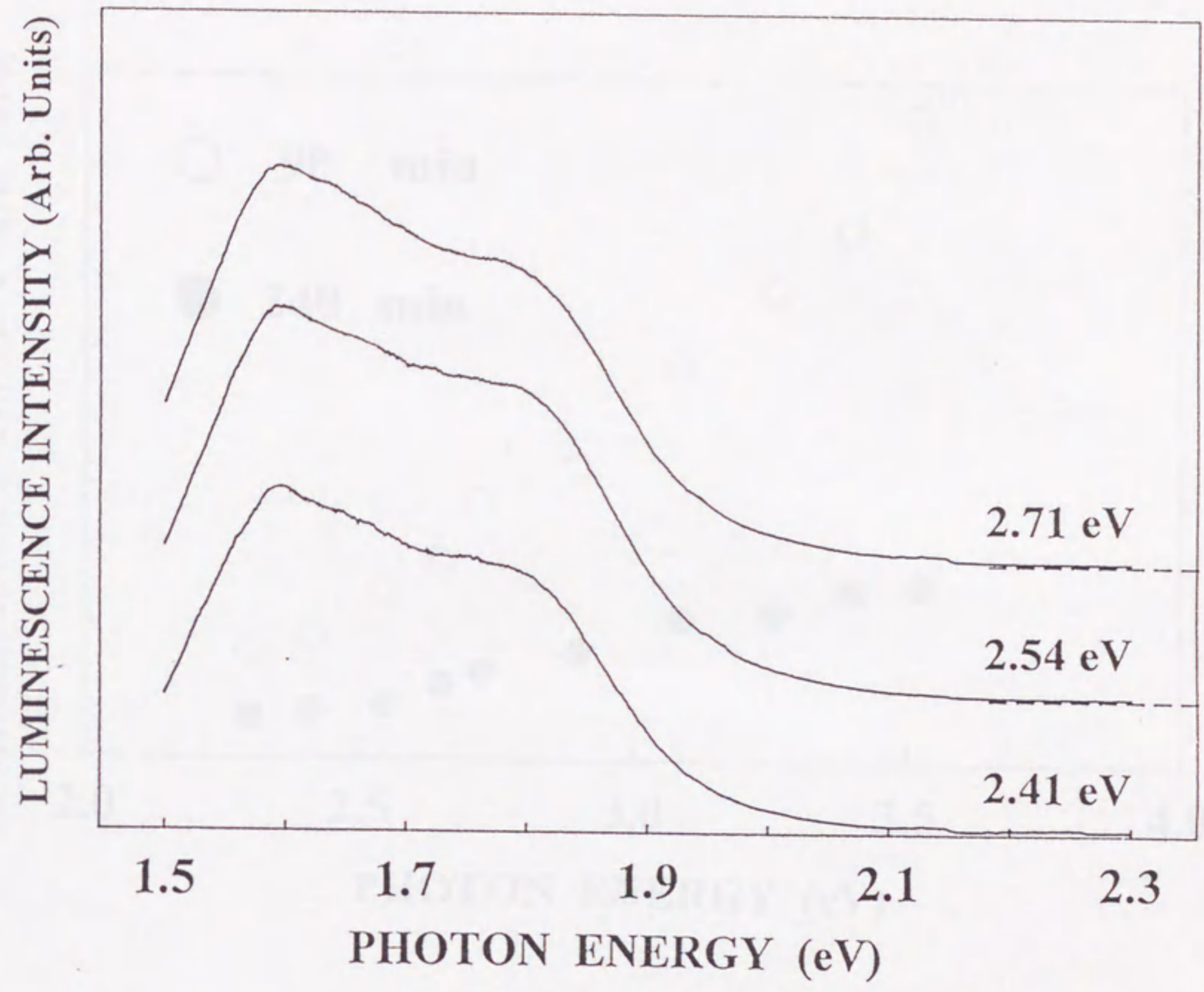
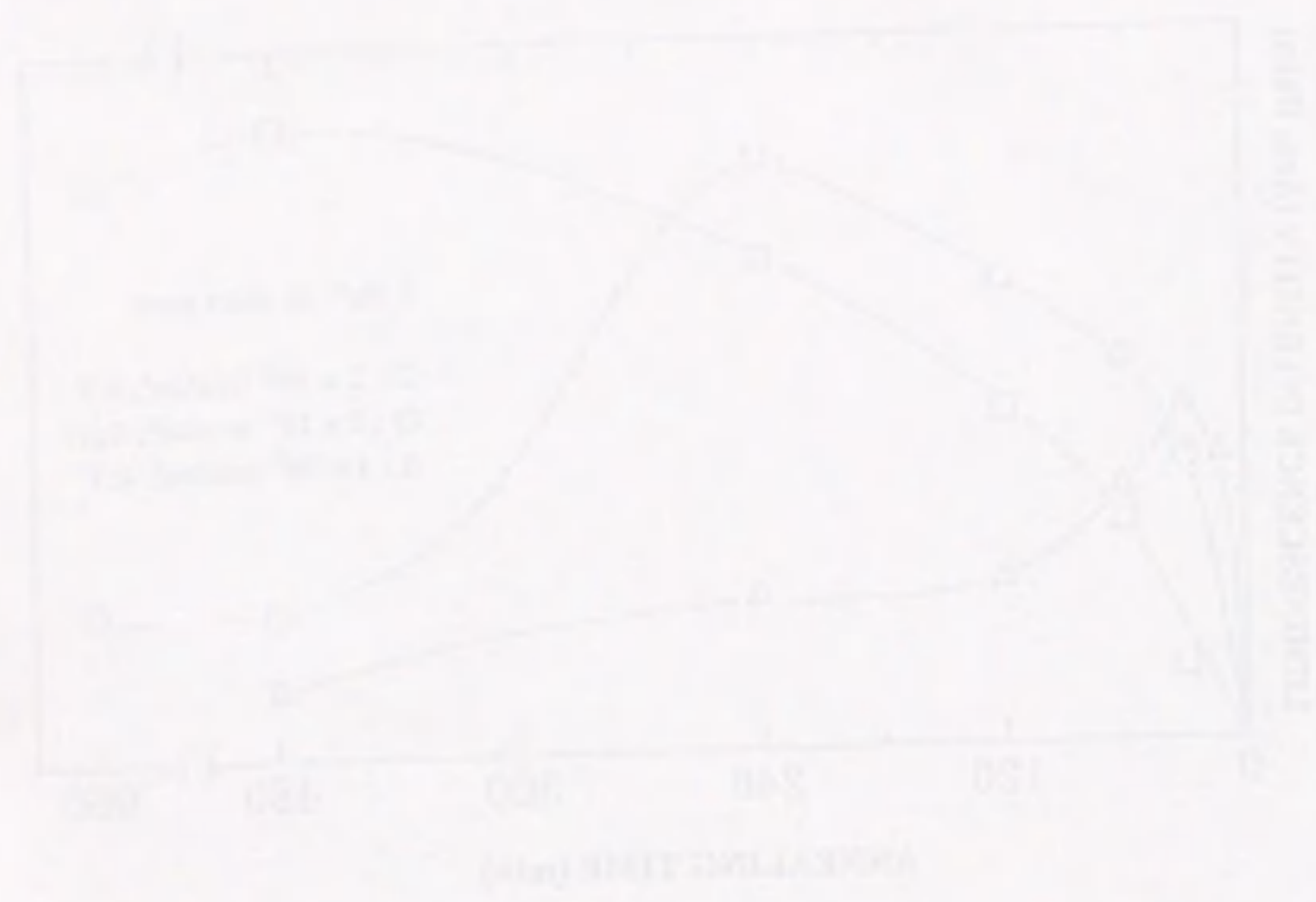


Fig.4-5 Photoluminescence spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films grown on crystalline Si wafer to fluences of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after subsequent annealing at 1100 °C for 90 min. The excitation energy is indicated in the figure. The zero lines of some curves are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



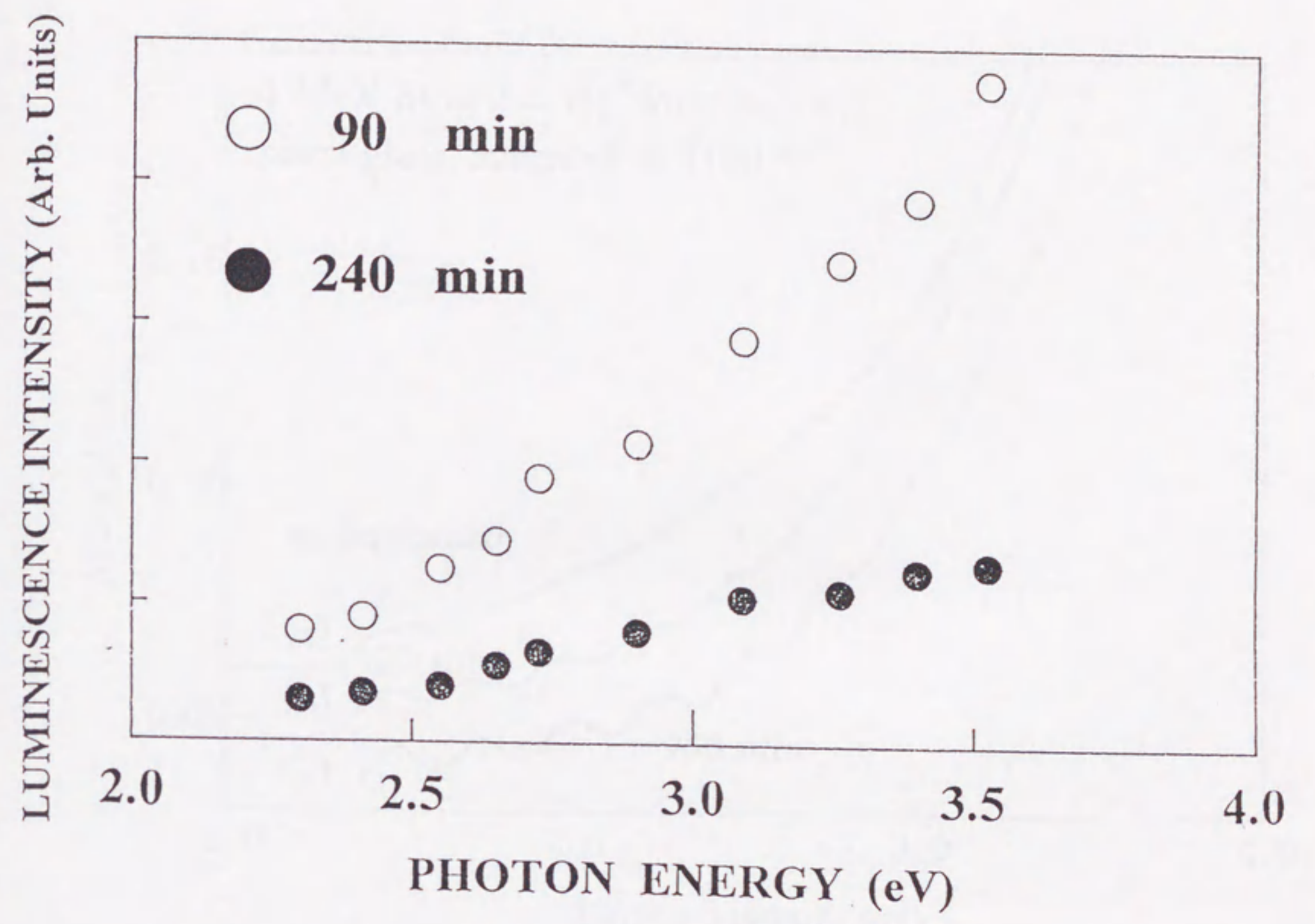
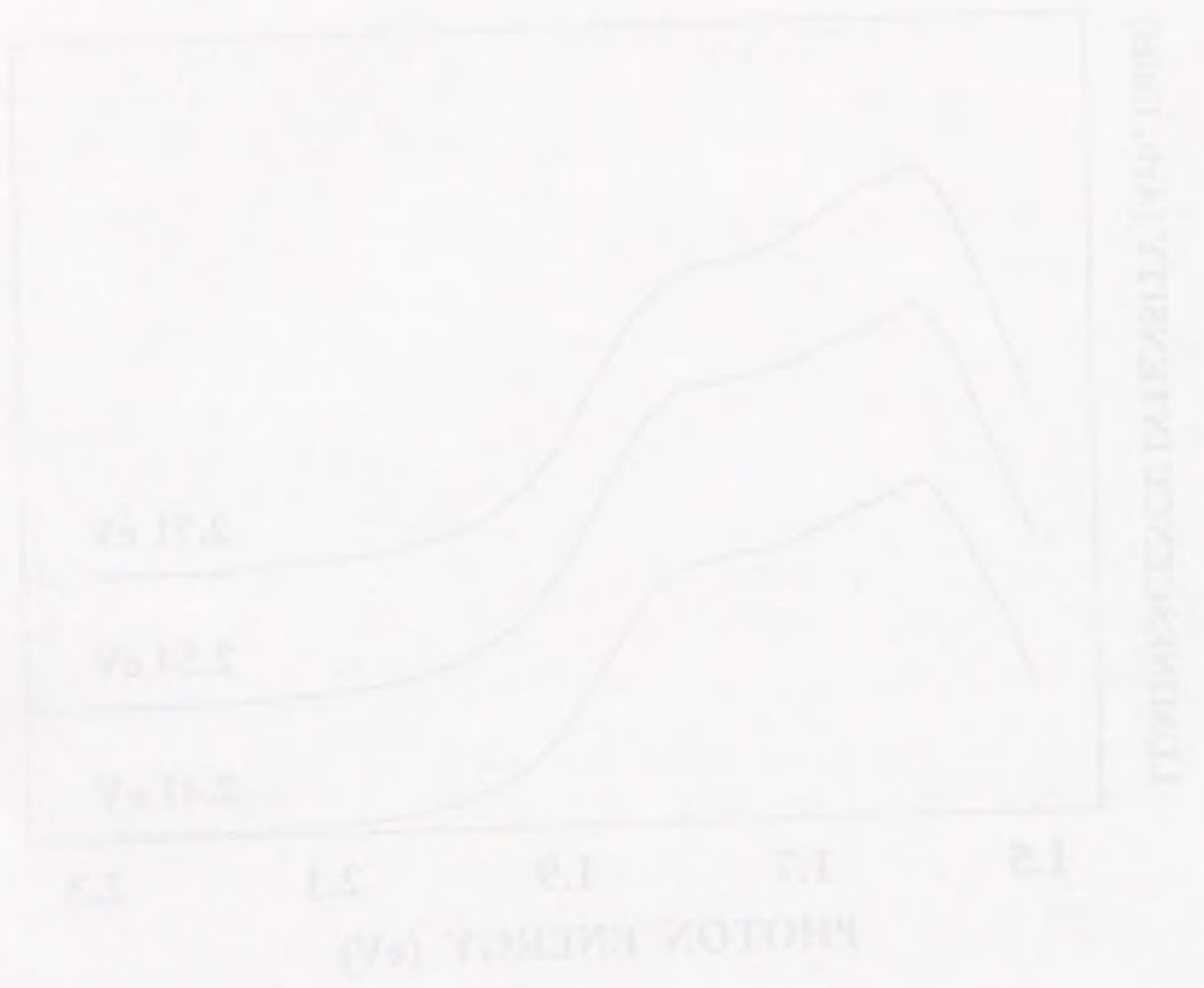


Fig.4-6 Excitation spectra for the photoluminescence of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films grown on crystalline Si wafer to fluences of 2 x 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after subsequent annealing at 1100 °C for 90 min and 240 min.



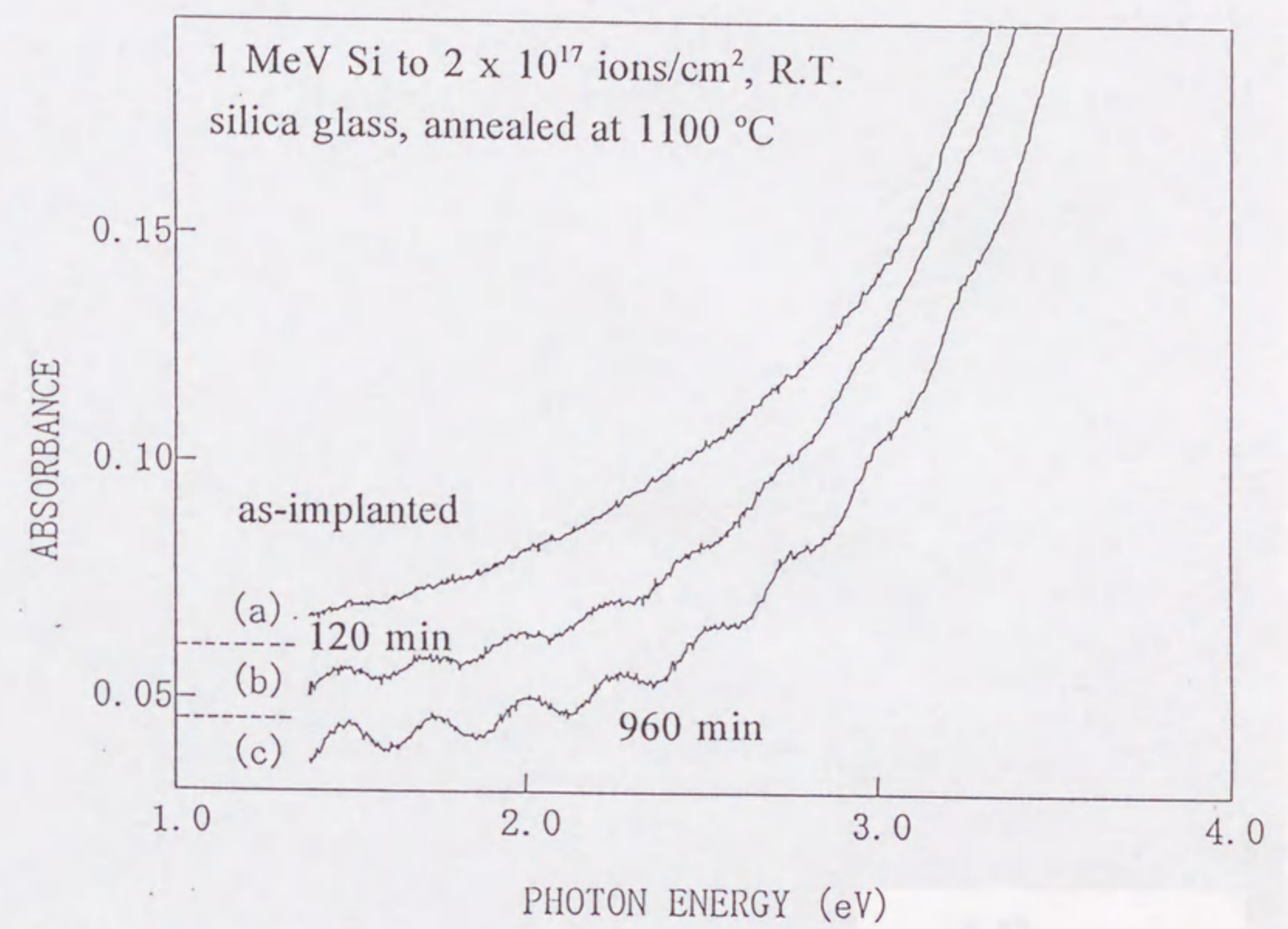


Fig.4-7 Optical absorption spectra of 1 MeV Si<sup>+</sup>-implanted silica glass to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, (a) without annealing and after annealing at 1100 °C for (b) 120 min and (c) 960 min. Curve (a) and (b) are shifted vertically to the position of the horizontal dashed line.



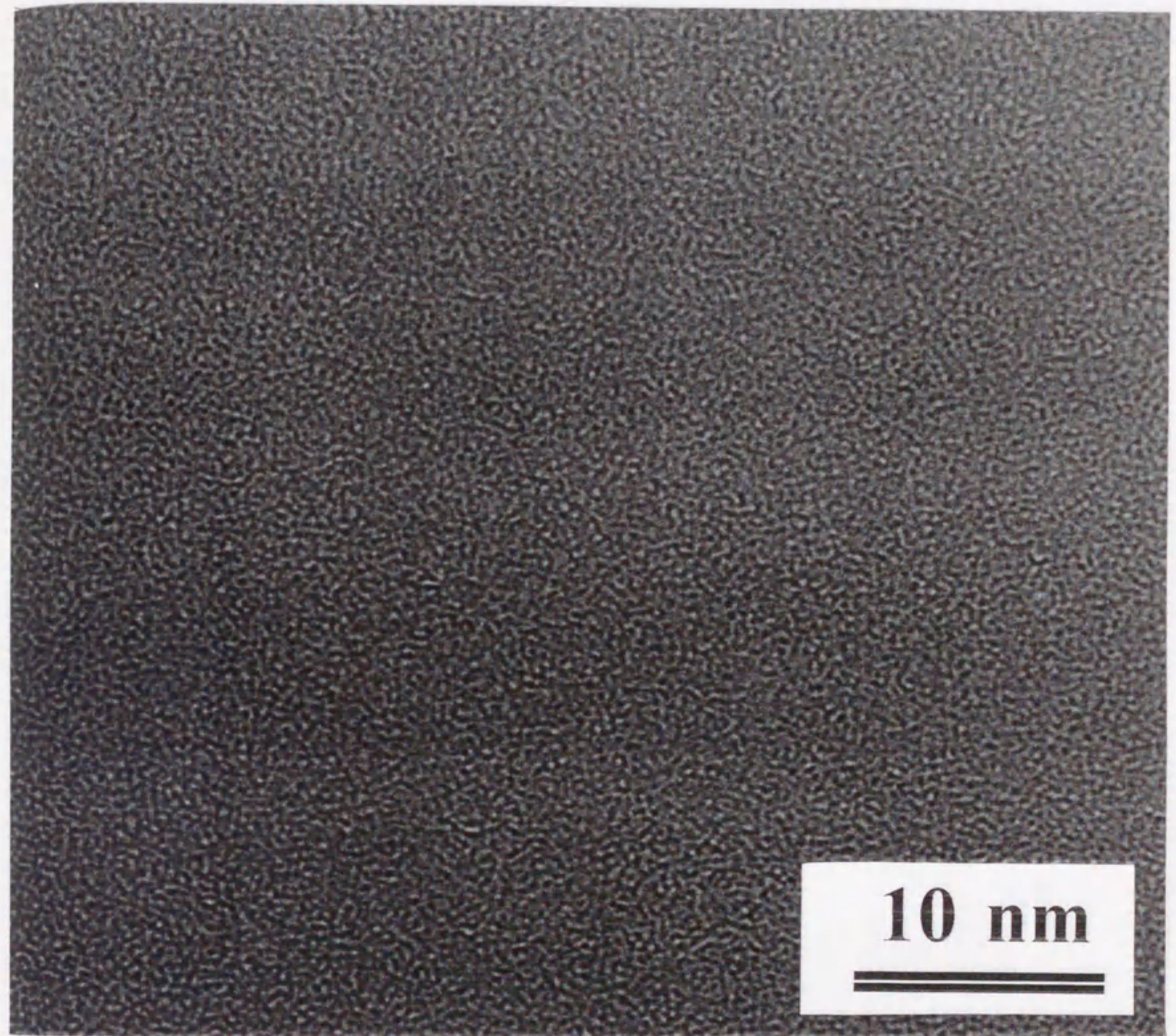


Fig.4-8 Cross-section transmission electron micrograph of the specimen implanted with 1 MeV Si ions to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, before annealing.



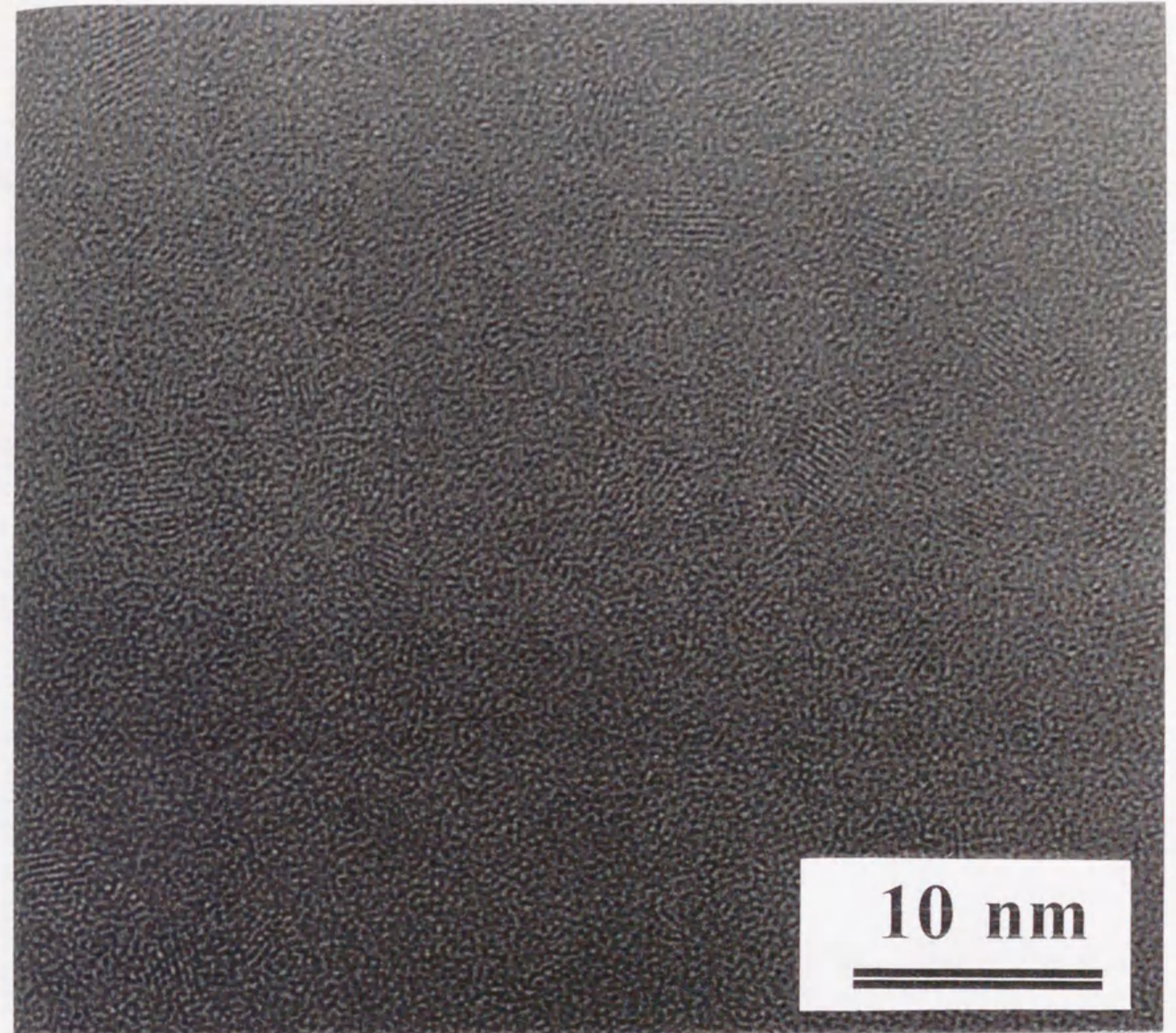


Fig.4-9 Cross-section transmission electron micrograph of the specimen implanted with 1 MeV Si ions to fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature and annealed at 1100 °C for 90 min.



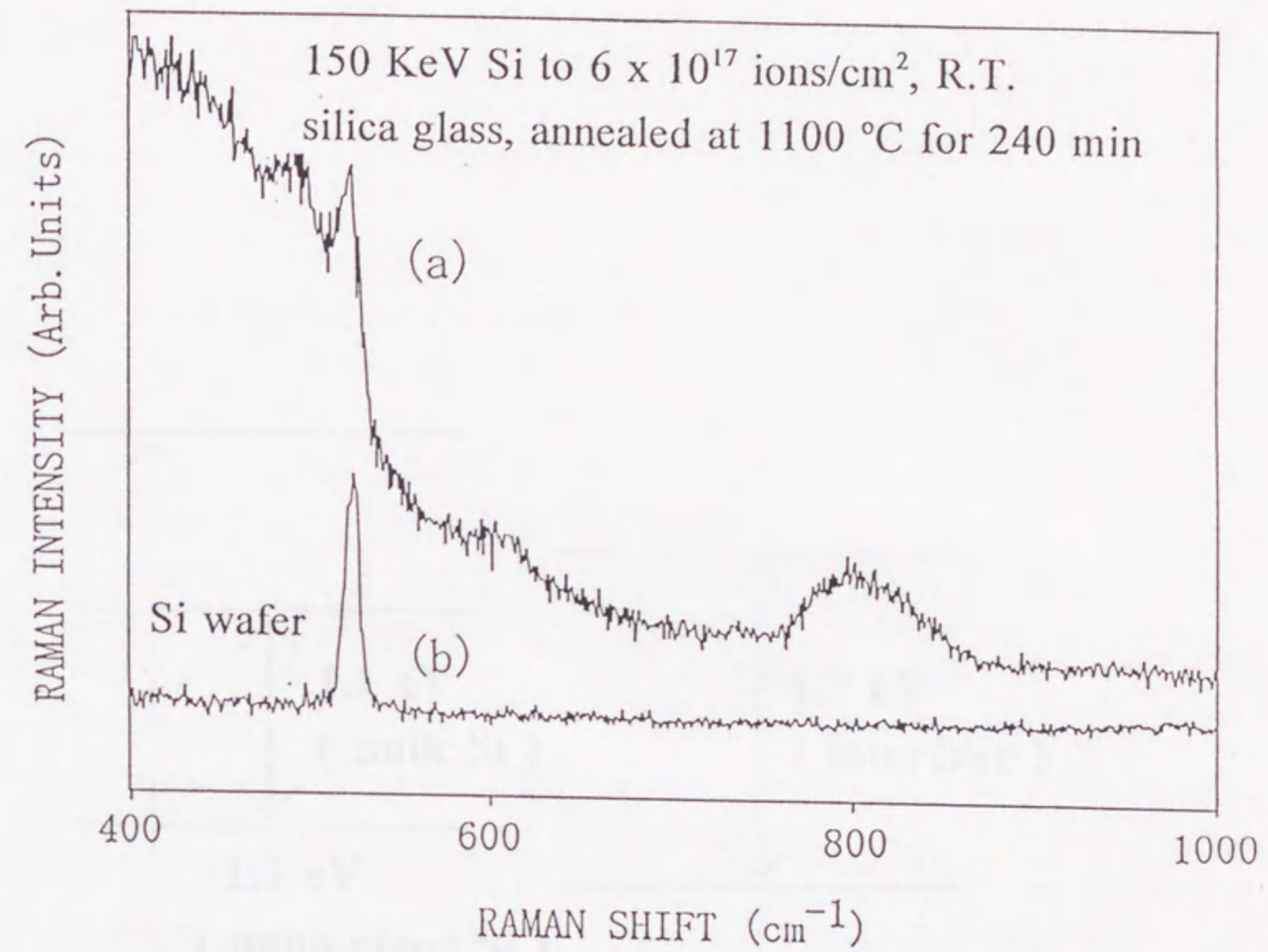


Fig.4-10 Raman spectra of (a) 150 keV Si<sup>+</sup>-implanted silica glass to fluence of  $6 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature, after annealing at 1100 °C for 240 min and that of (b) non-implanted crystalline Si.



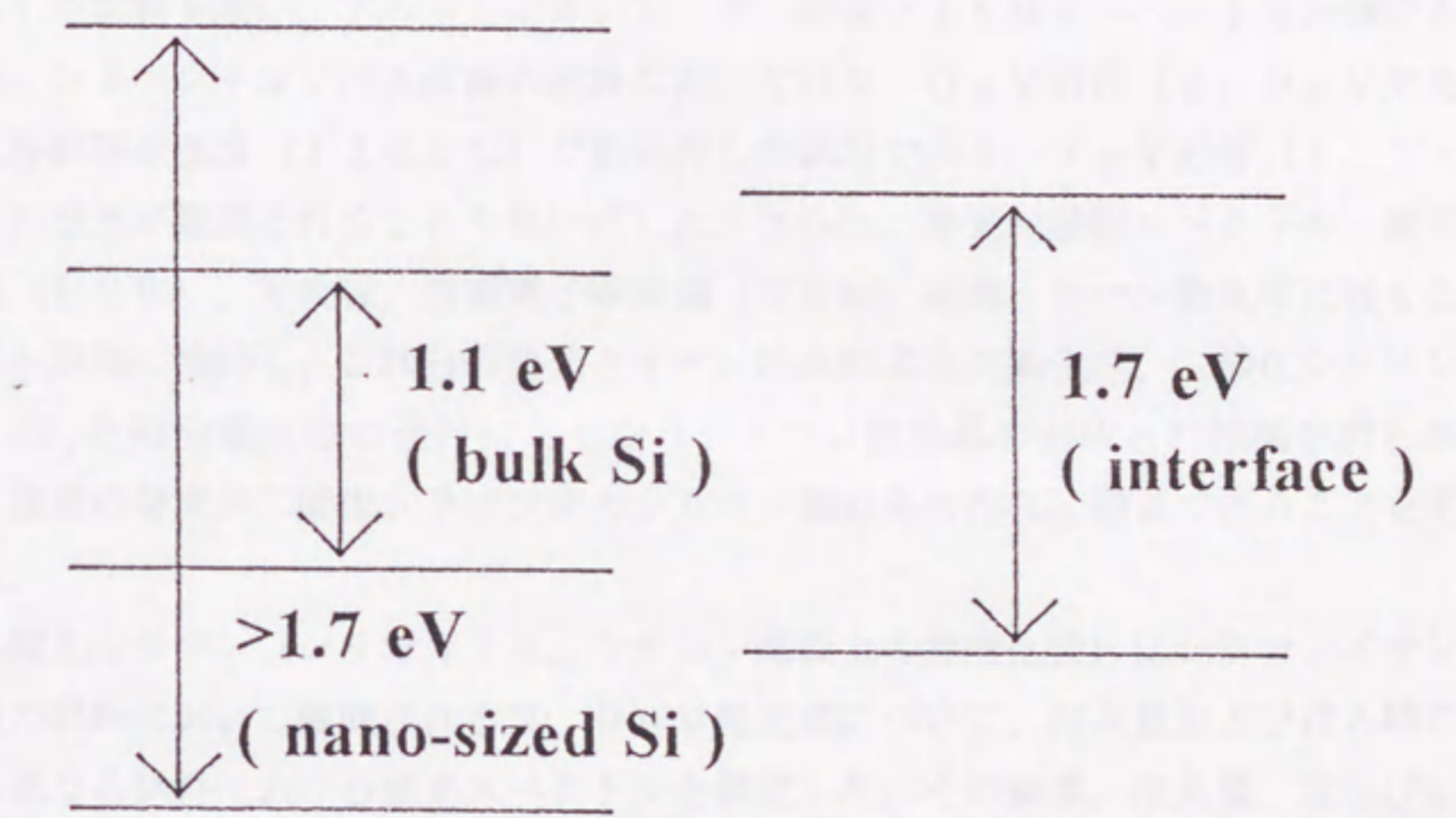
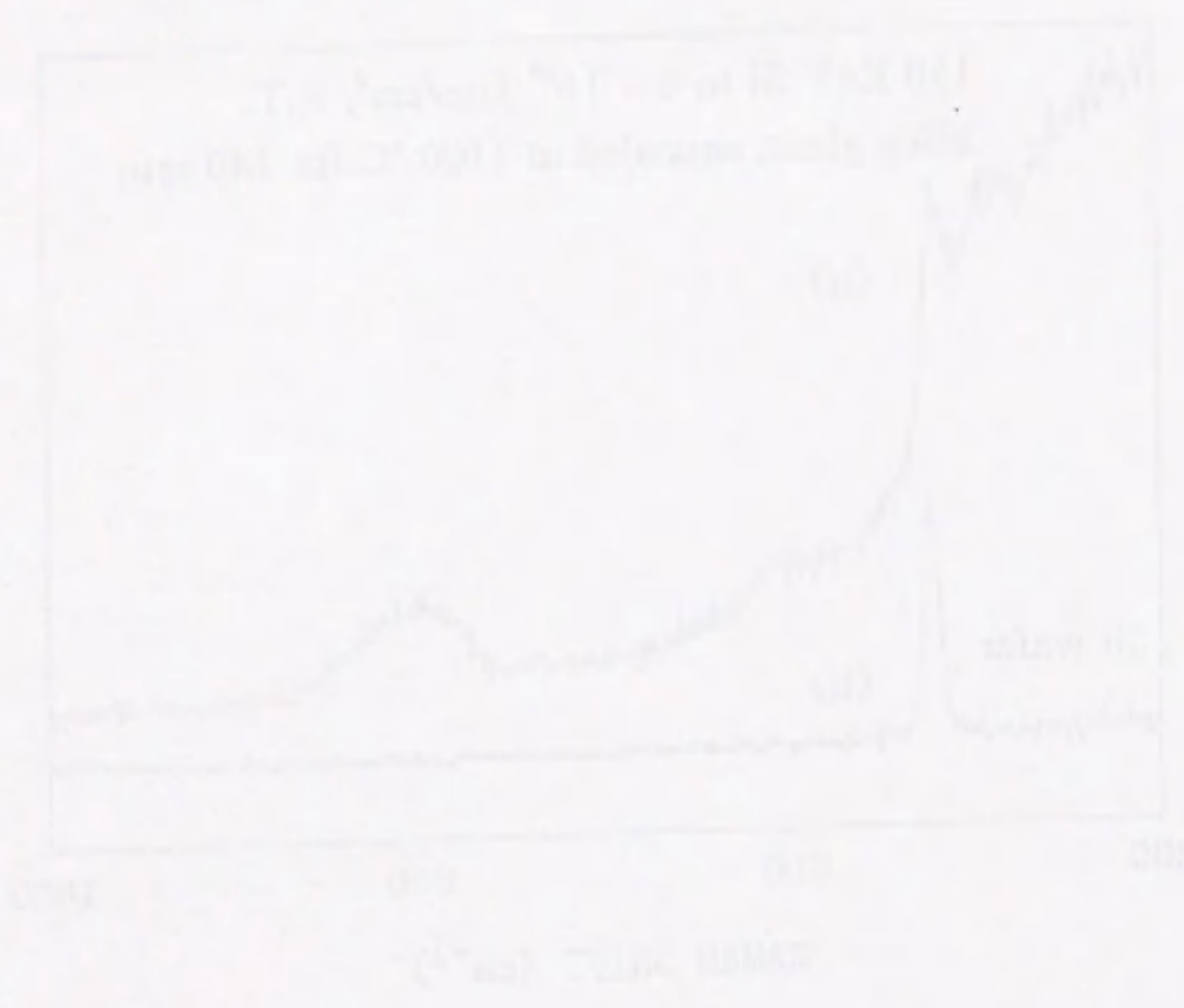


Fig.4-11 The energy-gap diagram of the model.



## 第5章

### 結論

本研究は、シリコンイオンを高エネルギーで注入した二酸化シリコン中でのシリコン微結晶の形成および可視領域での発光の可能性を調べた研究である。二酸化シリコン（シリカガラスおよびシリコン基板上的熱酸化膜）に1MeVのエネルギーでシリコンイオンを注入した試料を用い、アルゴンイオンレーザー励起により発光スペクトルの測定を行った結果、シリコンイオン注入直後の試料においては2.0eV近傍（2.0eV発光帯）に、注入後試料を高温（1100℃）で熱処理した試料では1.7eV近傍（1.7eV発光帯）に発光が観測されることを見いだした。さらに、発光の励起スペクトル、電子スピン共鳴（ESR）、光吸収、透過電子顕微鏡（TEM）観察、ラマン散乱等に対する熱処理効果を詳細に検討し、これらの発光とイオン注入による欠陥生成、二酸化シリコン中での $\text{SiO}_x$ の相分離反応の進行にともなうシリコン微結晶の形成との相関を明らかにした。特に後者の発光が二酸化シリコン中のシリコン微結晶の存在に帰着できることを明らかにした。

二酸化シリコン（シリカガラス、シリコン基板上的熱酸化膜）にシリコンイオンを注入直後の試料において観測される2.0eV発光帯について、注入量および注入時の基板温度の異なる試料における発光スペクトルを測定した。その結果、注入量、ならびに注入時の基板温度により、発光のピークエネルギーがシフトすることが明らかになった。すなわち、注入量の増加、注入時の基板温度の上昇とともに低エネルギー側へシフトする。また、この発光は未注入の試料、さらに他のイオンを注入した場合は観測されないことがわかった。さらに、電子スピン共鳴（ESR）測定を行うことにより、この発光帯は注入時に生成する $\text{E}'$ 中心（酸素空孔）の熱処理による消滅と平行に消滅し、600℃での熱処理により完全に消滅することが明らかになった。これらの結果から、シリコンイオン注入により生成する、シリコン過剰（酸素欠乏）な局所的に $\text{SiO}_x$ （ $0 < x < 2$ ）の構造を持つ領域中での電子-正孔再結合がこの発光に寄与しており、 $x$ の値の変化により発光のピークエネルギーが変化することを明らかにした。また、シリコンをイオン注入した二酸化シリコンにおいて、 $\text{SiO}_x$ 相が安定に存在する600℃から1000℃の間では発光は観測されないことが明らかになった。

本論文の研究目的であるシリコン微結晶を二酸化シリコン中に析出させるために $\text{SiO}_x$ 層が不安定となる温度まで、さらにより高温で熱処理を行うことにより二酸化シリコン中にシリコン微結晶を形成することを試みた。二酸化シリコンに対してシリコンイ



オンを注入後、高温（1100℃）で熱処理した試料において観測される1.7 eV発光帯について、発光スペクトルの注入量および注入時の基板温度依存性の測定を行った。その結果、発光のピークエネルギーは、注入量、注入時の基板温度、さらには熱処理時間に依存しないことが明らかになった。また、この発光は、未注入の試料、さらに他のイオンを注入後、1100℃で熱処理した場合は観測されないことがわかった。この発光帯の発光強度の熱処理時間依存性の測定を行った。その結果、発光帯の発光強度は注入条件によらず、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った。しかしながら、注入条件の違いにより、発光強度が最大に達するまでに要する熱処理時間、ならびに熱処理にともなう発光強度の減少の割合が異なることがわかった。発光のスペクトルの励起波長依存性を調べた結果、励起エネルギーを変化させても発光スペクトルの形状は変化しないことがわかった。さらに、この発光の励起スペクトルの測定を行った。その結果、発光強度は励起エネルギーの増加にともなって増加することがわかった。さらに、この励起エネルギーの増加にともなう発光強度の増加が、短時間熱処理した試料では高エネルギー側でより顕著であり、また長時間熱処理した試料では高エネルギー側で発光強度の飽和傾向が観測されることがわかった。さらに、光吸収測定、透過電子顕微鏡観察、およびラマン散乱測定により、熱処理後、二酸化シリコン中に数ナノメートルサイズのシリコン微結晶が形成されることがわかった。

これらの結果から、量子サイズ効果によりバンドギャップが広がったナノサイズのシリコン超微粒子がフォトンを受取り、ナノサイズシリコンと二酸化シリコンの界面で電子-正孔の再結合が起こり発光を誘起するものと結論した。さらに、発光に寄与するシリコン微結晶のサイズには上限が存在することを明らかにした。2.54 eVのアルゴンイオンレーザー励起の場合、3-4 nm程度の比較的限られたサイズのシリコン微結晶のみが発光に寄与するものと考えられる。

試料としてシリコンイオン注入シリカガラスとシリコン基板上の熱酸化膜を用いた場合の類似点、および相違点について調べた。その結果、本質的な差異は認められなかったが、酸化膜の場合、発光スペクトルに、酸化膜表面と熱酸化膜/シリコン界面との間の多重反射に起因する周期的な構造が現れることがわかった。

本研究で示したようにイオン注入法は、絶縁材料、特に透光性宿主物質中に超微粒子を形成する手法としての可能性を秘めており、ゲストイオンとしてシリコンを用い、ホストマトリックスである二酸化シリコン中へのイオン注入を行うことにより、他の手法では得ることのできない極めて純度の高い発光性ナノサイズシリコン微結晶を二酸化シリコン中に形成することが可能であることが明らかになった。



## 謝辞

本研究を遂行するに当たって終始懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました名古屋大学理学部伊藤憲昭教授に心から感謝の意を表し、お礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただきました名古屋大学理学部中井靖男助教授、谷村克己助教授、金崎順一助手にお礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただき、特に高エネルギーイオン注入装置の使用に対し種々便宜をはかっていただきました通産省工業技術院名古屋工業技術研究所齊藤和雄氏、中尾節男氏にお礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただきました静岡理工科大学藤田哲雄教授にお礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、実験装置の設計、作製に尽力いただきました名古屋大学理学部松岡博技官、佐藤利和技官にお礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただき、特に熱酸化膜試料を提供いただきましたキャノン株式会社平塚事業所雲見日出也氏、米原隆夫氏にお礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただき、特に低エネルギーシリコンイオン注入試料を提供いただきました豊田中央研究所日置辰視氏にお礼申し上げます。

本研究の過程で、有益なご助言、ご協力をいただきました愛知教育大学教育学部松田猛教授、野田三喜男教授、矢崎太一助教授にお礼申し上げます。

本論文を作成するにあたって、有益なご助言をいただきました名古屋大学理学部西田功教授にお礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たって資金的な援助をして頂きました池谷科学技術振興財団、石田財団、立松財団にお礼申し上げます。



## 論文リスト

1. T.Shimizu, S.Shimada, Y.Hori and H.Kashiwabara,  
"Compatibility in polymer blend (PVDF/PMMA) reflected in ESR spectra of the radicals in PMMA."  
Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 30, 629 (1987).
2. T.Shimizu, N.Itoh and N.Matsunami,  
"Laser-induced re-emission of silicon atoms implanted into quartz."  
J. Appl. Phys. 64, 3663 (1988).
3. T.Fujita, M.Fukui, S.Okada, T.Shimizu and N.Itoh,  
"Anomalous defect processes in silicon implanted SiO<sub>2</sub>."  
Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1254 (1989).
4. T.Shimizu, T.Fujita and N.Itoh,  
"Evidence for solid-phase migration of Si atoms in laser irradiated, Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub>."  
J. Phys.: Condens. Matter 1, 5521 (1989).
5. T.Shimizu, N.Itoh and N.Matsunami,  
"Reply to 'Comment on 'Laser-induced reemission of silicon atoms implanted into quartz'.'"  
J. Appl. Phys. 66, 5661 (1989).
6. T.Fujita, M.Fukui, S.Okada, T.Iwayama-Shimizu and N.Itoh,  
"Effects of proton implantation on amorphous SiO<sub>2</sub> predamaged by Si implantation."  
Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1846 (1990).
7. T.Shimizu-Iwayama, M.Ohshima, T.Niimi, S.Nakao, K.Saitoh, T.Fujita and N.Itoh,  
"Visible photoluminescence related to Si precipitates in Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub>."  
J. Phys.: Condens. Matter 5, L375 (1993).



8. T.Shimizu-Iwayama, T.Niimi, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Investigations on the formation of  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Si}^+$ -implanted  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,"  
Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1451 (1993).
9. T.Fujita, M.Fukui, S.Okada, T.Shimizu-Iwayama, T.Hioki and N.Itoh,  
"Anomalous defect processes in Si implanted amorphous  $\text{SiO}_2$ , II."  
Nucl. Instrum. Methods B91, 418 (1994).
10. T.Shimizu-Iwayama, K.Fujita, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Formation of visible photoluminescence bands in  $\text{Si}^+$ -implanted a- $\text{SiO}_2$ ."  
Proceedings of the 12th Symposium on Ion Beam Technology Hosei University, edited by Y.  
Yamamoto (Research Center of Ion Beam Technology Hosei University, Tokyo, 1994), Vol. 12,  
p.57.
11. T.Shimizu-Iwayama, K.Fujita, S.Nakao, K.Saitoh, T.Fujita and N.Itoh,  
"Visible photoluminescence in  $\text{Si}^+$ -implanted silica glass."  
J. Appl. Phys. 75, 7779 (1994).
12. T.Shimizu-Iwayama, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Visible photoluminescence in  $\text{Si}^+$ -implanted thermal oxide films on crystalline Si."  
Appl. Phys. Lett. 65, 1814 (1994).
13. T.Shimizu-Iwayama, S.Nakao, K.Saitoh and N.Itoh,  
"Photoluminescence from nano-particles of silicon embedded in an amorphous silicon dioxide  
matrix."  
J. Phys.: Condens. Matter 6, L601 (1994).
14. N.Itoh, T.Shimizu-Iwayama and T.Fujita,  
"Excitons in crystalline and amorphous  $\text{SiO}_2$ : Formation, relaxation and conversion to Frenkel  
pairs."  
J. Non-Cryst. Solids 179, 194 (1994).



15. T.Shimizu-Iwayama, K.Fujita, M.Akai, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Formation of visible photoluminescence bands in Si<sup>+</sup>-implanted silica glasses and thermal oxide  
films on crystalline Si."  
J. Non-Cryst. Solids, in press.

16. T.Shimizu-Iwayama, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Silicon nanoparticle formation in Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films and visible photoluminescence  
behavior."  
Jpn. J. Appl. Phys. Supplement, in press.



学会報告

国内学会等での口頭発表

1. 清水勉、伊藤憲昭、松波紀明  
「 $\text{SiO}_2$ への $\text{Si}$ イオン注入」  
応用物理学会、東京、1988年3月
2. 清水勉、藤田哲雄、伊藤憲昭  
「固相 $\text{SiO}_2$ 中での注入 $\text{Si}$ のレーザー誘起移動」  
応用物理学会、福岡、1989年9月
3. 清水勉、谷村克己、伊藤憲昭  
「紫外レーザー強励起下でのアルカリハライド結晶の励起子緩和」  
日本物理学会、鹿児島、1989年10月
4. 岩山勉、新美哲司、藤田哲雄、中尾節男、斉藤和雄、伊藤憲昭  
「絶縁性結晶に対する $\text{Si}^+$ イオン注入効果」  
応用物理学会、東京、1993年3月
5. 岩山勉、大島充稔、藤田哲雄、中尾節男、斉藤和雄、伊藤憲昭  
「 $\text{Si}^+$ イオン注入 $\text{SiO}_2$ からの可視発光」  
応用物理学会、東京、1993年4月
6. 岩山勉、藤田克憲、中尾節男、斉藤和雄  
「 $\text{Si}$ イオン注入 $\alpha\text{-SiO}_2$ からの発光」  
法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1993年12月
7. 岩山勉、藤田克憲、赤井満、中尾節男、斉藤和雄  
「 $\text{SiO}_2$ への $\text{Si}$ イオン注入による発光層の形成」  
応用物理学会、神奈川、1994年3月
8. 岩山勉  
「 $\text{Si}$ イオン照射による $\text{SiO}_2$ 中の欠陥とポーラスシリコン発光帯」  
格子欠陥フォーラム、静岡、1994年9月



国際会議報告

1. T.Shimizu-Iwayama, K.Fujita, M.Akai, S.Nakao, K.Saitoh, T.Fujita and N.Itoh,  
"Formation of visible photoluminescence bands in Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub>."  
Radiation Effects in Insulators-7, September 6-10, 1993, Nagoya, Japan.
2. T.Fujita, M.Fukui, S.Okada, T.Shimizu-Iwayama, T.Hioki and N.Itoh,  
"Anomalous defect processes in Si implanted amorphous SiO<sub>2</sub>, II."  
Radiation Effects in Insulators-7, September 6-10, 1993, Nagoya, Japan.
3. T.Shimizu-Iwayama, K.Fujita, M.Akai, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Formation of visible photoluminescence bands in Si<sup>+</sup>-implanted silica glasses and thermal oxide films on crystalline Si."  
European Materials Research Society Spring Meeting, May 24-27, 1994, Strasbourg, France.
4. T.Shimizu-Iwayama, S.Nakao and K.Saitoh,  
"Silicon nanoparticle formation in Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films and visible photoluminescence behavior."  
Optical Properties of Nanostructures, September 19-22, 1994, Sendai, Japan.



1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the origin of life. It is shown that the origin of life is a problem of the first order of importance, and that it is one of the most important problems of the present day.

2. The second part of the paper is devoted to a discussion of the problem of the origin of the human race. It is shown that the origin of the human race is a problem of the second order of importance, and that it is one of the most important problems of the present day.

3. The third part of the paper is devoted to a discussion of the problem of the origin of the human mind. It is shown that the origin of the human mind is a problem of the third order of importance, and that it is one of the most important problems of the present day.

1. "The origin of life." *Journal of Theoretical Biology*, 1961, 1, 1-10.
2. "The origin of the human race." *Journal of Theoretical Biology*, 1961, 1, 11-20.
3. "The origin of the human mind." *Journal of Theoretical Biology*, 1961, 1, 21-30.