熱酸化シリコン薄膜へのゲルマニウム負イオン
斜め注入とフォトルミネッセンス評価*木下 翔平^{*1}・辻 博司^{*1}・洗 暢俊^{*1}・後藤 康仁^{*1}Ge Negative Ion Tilt Implantation into Thermally Grown
Silicon Dioxide Thin Layer and Photoluminescence PropertyShohei KINOSHITA^{*1}, Hiroshi TSUJI^{*1}, Nobutoshi ARAI^{*1} and Yasuhito GOTOH^{*1}^{*1}Department of Electronic Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, 615-8510, Kyoto

(Received November 12, 2010, Accepted January 31, 2011)

Ge embedded SiO₂ films are expected as hopeful blue-ultraviolet light source. We research for low voltage electroluminescence (EL) from Ge implanted SiO₂ thin film. We have obtained EL emission by using SiO₂ thin film with thickness of 50 nm by applying DC 15 V. In order to realize low-voltage EL at less than 10 V, to control optical emission site is very important. In this work, we implanted Ge⁻ at multi-energy of 50 keV, 20 keV, 10 keV into 50 nm SiO₂ thin layer at the angle of 30°, 45°, 60°. Then the samples were annealed at two stages each for 1 hour: the first stage was in N₂ flow at temperature of 700°C, and the second was in air flow at 600°C. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze Ge profile of the 60° implantation sample, and photoluminescence (PL) was studied. As a result, XPS showed Ge distribution peak at shallow region of 8 nm and it corresponded to the simulation by TRIM-DYN. PL spectra at 290 and 390 nm were obtained. PL intensity from 60° and 45° tilt type sample were stronger than that from 30° tilt type, therefore we investigated that light emission center would be created in the shallow depth less than 25 nm.

1. はじめに

ゲルマニウムを添加したシリコン酸化膜は、青-近紫外領域の発光が得られ¹⁾、新たな発光素子として期待されている。本研究グループでは、熱酸化シリコン薄膜へゲルマニウムを負イオン注入し、低電圧のエレクトロルミネッセンス(EL)を得ることを目標に研究を行っている。われわれはこれまでに、発光にはゲルマニウムの酸素欠損が寄与しているという観点に立って研究を進め²⁾、膜厚50 nmのシリコン酸化膜へゲルマニウムを負イオン注入し、最小の電圧として直流15 VでEL発光を確認した³⁾。ELでは、加速された励起電子が適当なエネルギーを持つ位置に発光中心が多く存在していることが望ましく、発光中心形成の深さ位置が非常に重要となる。これについては、注入条件や熱処理条件による制御が有効だと考えられる。

本実験では、傾けた基板へゲルマニウム負イオンを注入し、注入原子の深さ分布を変化させることで、発光中心形成位置の検証を行った。イオンを絶縁物へ斜めに注入すると、通常の注入の場合に比べて二次電子放出率が増加し、基板表面は正に帯電しやすくなる。正イオンによる注入では、イオンの電荷も加わり表面電位が一方的に正に帯電するため、注入量、注入深さに誤差が生じる可能性がある。他方、負イオン注入では、イオンの負電荷により基板の帯電が抑制されるので、高精度の注入が可能となる。従って、熱酸化シリコン薄膜へのゲルマニウム注入では、負イオンを用いるのが適している。斜め注入では、原子が浅く注入されるため、角度によって膜深部の注入原子濃度が異なることが予想される。こ

のとき、試料からのフォトルミネッセンス(PL)による発光を評価すれば、試料深くに注入された原子の発光への寄与を調べることが可能である。そこで、われわれは斜め注入した試料について、まず基礎分析として注入原子の深さ分布を測定した。さらに、発光中心形成を評価するために、試料に熱処理を加えて、PL発光スペクトルを測定した。

2. 実験

厚さ50 nmの熱酸化膜付きn型シリコン基板を、Fig. 1のようにビームの入射方向に対して30°, 45°, 60°と傾けて、ゲルマニウム負イオンを多重注入した。注入条件は、試料を傾けなければ15 nm~35 nmの深さで濃度が3 at.%一定となる条件を採用した。注入エネルギーは50 keV, 20 keV, 10 keVの三種類とし、注入量はそれぞれ 7.0×10^{15} ions·cm⁻², 1.6×10^{15} ions·cm⁻², 1.1×10^{15} ions·cm⁻²とした。いずれの試料でも、注入量はビーム断面方向で一定とした。まず、60°で注入した試料について、X線光電子分光法(XPS)を用いて試料の原子組成を測定した。測定では、XPSとアルゴンイオンビームによるエッチングを交互に行い、試料の深さ方向の分析を行った。次に、シリコン酸化膜の注入欠陥回復と発光中心形成を目的として、注入後の試料に、窒素流入下と大気流入下の二段階の熱処理を加えた。まず一段階目として、最初に窒素ガスを毎分50 mL流入しながら700°C 1時間の熱処理を加えた。窒素流入下の熱処理では、注入により生じたシリコン酸化膜の欠陥を回復すると共に、凝縮作用により注入したゲルマニウムのナノ粒子を形成させた⁴⁾。二段階目には、大気を毎分10 mL流入しながら600°C 1時間の熱処理を加えた。大気流入下の熱処理を加えることでナノ粒子の表面酸化を促し、ナノ粒子内部でのゲルマニウムに関する酸素欠損形成を試みた。各熱処理後の試料に対して、重水素

* 平成22年11月5日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

Fig. 1 Image of Ge negative ion implantation into tilted SiO₂ thin film: (a) 30° tilt and (b) 60° tilt

Fig. 2 Ge depth profile in SiO₂ thin film calculated by TRIM-DYN at 30°, 45°, 60° tilt

Fig. 3 Ge depth profile in SiO₂ thin film measured by XPS at 60° tilt

ランプを励起光として PL 発光を試みた。

3. 結果と考察

実験に先立ち、モンテカルロ法によるシミュレーションプログラムである TRIM-DYN⁵⁾を用い、斜め注入時の原子の深さ分布を計算した。計算結果を Fig. 2 に示す。参考として、同一の注入条件で傾けずに注入した場合の深さ分布をあわせて示す。基板の傾斜角度を大きくすると、注入原子はピーク濃度が 3 at.% のまま分布が浅くなり、25 nm より深い領域で注入原子が減少していく。従って、膜深部の注入原子の発光への影響を調べるには適していると考えられる。また、角度を大きくするほど、注入原子の分布幅の減少が見られた。一般に、単一エネルギーによる注入では、注入原子濃度分布はガウス分布となる。注入時の傾斜角を大きくした場合、各エネルギーについて、分布幅は変化せずにピーク深さが浅くなるために、表層で分布の重なりが集中し、全体の分布幅が狭くなったと考えられる。本実験では、注入量をビーム断面方向で一定となるように設定したため、角度が大きいほど、試料に対する実質的な注入量は少ないと思われる。

XPS を用いた深さ分布の測定結果を Fig. 3 に示す。注入されたゲルマニウムの濃度ピークは約 8 nm であり、ゲルマニウムは浅い領域に多く分布している。XPS の深さ分解能が数 nm であることを考慮すると、計算シミュレーションと

Fig. 4 PL spectra obtained from tilt implantation samples: (a) after annealed in N₂ flow and (b) after subsequently annealed in air flow

よく対応する結果が得られた。

Fig. 4 に熱処理後の試料から得られた PL 発光スペクトルを示す。どの角度で注入した試料からも、波長 290 nm と 390 nm にピークが見られた。計算^{6,7)}によると、ゲルマニウムに関する酸素欠損および二配位ゲルマニウム原子の基底状態と三重項励起状態のエネルギー準位差は、それぞれ 4.2 eV ~ 4.3 eV (波長に換算すると 288 nm ~ 295 nm) と 2.9 eV ~ 3.2 eV (387 nm ~ 427 nm) であり、今回 PL 発光で確認されたピーク波長とよく対応している。窒素流入下の熱処理後では、いずれの角度も同程度の発光強度であったが、大気流

Fig. 5 PL spectra obtained from 60° implantation-type sample

入下熱処理後では30°で注入したものに比べて、45°、60°の方がやや強い発光を示した。Fig. 5に60°試料の各熱処理後の発光スペクトルを示す。いずれの試料においても二段階目の熱処理後に発光強度の増加が見られ、特に60°の試料では二段階目の熱処理後、発光強度は一段階目と比べて2.5倍増加した。これは、窒素流入下熱処理により形成されたゲルマニウムナノ粒子が表面から酸化された結果、ナノ粒子表面ではゲルマニウムの酸化物、中心近傍は金属ゲルマニウムが形成され、発光中心が増加したためと考えられる。

シリコンはゲルマニウムと比較して、酸素との結合エネルギーが小さい。このため、注入直後ゲルマニウムと結合していた酸素の大部分は、窒素流入下の熱処理によって再びシリコンと結合する。発光中心がゲルマニウムに関する酸素欠損であることを考慮すると、窒素流入下の熱処理後PLにより確認された発光中心は、シリコン酸化膜中で遊離したわずかな酸素が、ゲルマニウムと結合したことで形成されたと考えられる。すなわち、この場合のPL強度は、ゲルマニウムの量ではなく、シリコン酸化膜由来の極少量の遊離酸素量によって決められる。こういったことから、Fig. 4(a)のように、窒素流入下熱処理後のPL強度は注入角度に依存しない結果になったと思われる。

一方、Fig. 4(b)ではPL強度が角度によって異なる結果となった。この原因として、大気流入下熱処理での酸素供給の影響が考えられる。45°、60°と比較して30°では、実質的なゲルマニウム量が多い。従って、30°でPL発光が最大となるには45°、60°より酸素が多く必要だと考えられ、熱処理を600°Cより高温で行うなど、より酸化を促す熱処理が適していると思われる。

それぞれの注入角度について、単位面積あたりの注入原子がPL発光に寄与している割合を計算した。計算結果をFig. 6に示す。窒素流入下、大気流入下のいずれの熱処理後でも、入射角が大きいほど、注入原子のPL発光寄与率が高いことが分かった。Fig. 2に示す深さ分布の違いを考慮すると、角度が大きいほど、25 nmより深い部分での注入原子

Fig. 6 PL emission ratio of Ge

濃度は低いと考えられる。従って、この結果より、膜深部へ注入された原子は発光に寄与しておらず、25 nmより浅い領域へ注入されたゲルマニウムが発光中心となっていると思われる。

4. 結 論

本実験では、発光中心の形成位置を検証するために、50 nmの熱酸化シリコン薄膜へゲルマニウム負イオンを入射角30°、45°、60°で斜め注入した。60°で注入した試料をXPSにより分析した結果、注入原子の分布はシミュレーションとよく一致し、25 nmより深い部分では濃度が低いことが確かめられた。また注入後熱処理を施した試料のPL発光スペクトルを測定したところ、波長290 nm、390 nmにピークが確認された。これは、ゲルマニウムに関する酸素欠損のエネルギー準位差とよく対応しており、ゲルマニウムを斜め注入した熱酸化シリコン薄膜中にも発光中心が形成されていることが確認された。

今回の実験では、基板に対して斜めにイオン注入することで、分布を浅くし、25 nmより深い領域での注入原子濃度を変化させた。PL発光を調査することで、膜深部の原子の発光寄与について検証した。実験の結果、注入角度が45°、60°で注入した試料からは、大気流入下熱処理後で30°より1.4倍強い光が得られた。このことから、深さ25 nmより深く注入されたゲルマニウムは発光に寄与していないと考えられる。従って、ピーク濃度3 at.%, 窒素流入下700°C 1時間、大気流入下600°C 1時間では発光中心は25 nmより浅い領域で形成されていると推測される。

発光中心が膜表面から5~10 nm程度の浅い領域で形成された場合、ELにおける励起電子の加速領域短縮が可能となり、低電圧での発光も期待される。今後低電圧EL発光のために発光中心を5~10 nmのより浅い領域で形成するためには、600°Cより低温の熱処理や、少ない流量での熱処理が必要である。また、25 nm程度のシリコン酸化膜を用いることも有効だと考えられる。

〔文 献〕

- 1) L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, *et al.*: Appl. Phys. Let., **71** (1977) 2809.
- 2) N. Arai, H. Tsuji, K. Kojima, M. Hattori, K. Adachi, H. Kotaki, Y. Gotoh and J. Ishikawa: *Extended Abstracts of the 55th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, Chiba, Japan, March 27-30, 2008 (2008) p. 748.
- 3) S. Kinoshita, H. Tsuji, N. Arai, M. Hattori, Y. Gotoh and J. Ishikawa: *Extended Abstracts of the 57th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, Kanagawa, Japan, March 17-20, 2010 (2010) p. 07-119.
- 4) H. Nakatsuka, H. Tsuji, N. Arai, T. Minotani, K. Kojima, N. Gotoh, T. Okumine, K. Adachi, H. Kotaki, Y. Gotoh and J. Ishikawa: *Extended Abstracts of the 53rd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, Tokyo, Japan, March 22-26, 2006 (2006) p. 794.
- 5) I. G. Brown: *TRIM-DYN (ver.4.0) program*, (Lawrence Berkeley National Laboratory, U.S.A.).
- 6) L. Skuja: J. Non-Cryst. Solids, **239** (1998) 16.
- 7) G. Pacchioni and R. Ferrario: Phys. Rev. B, **58** (1998) 6090.