

シリコン酸化膜へのゲルマニウム負イオン注入と熱処理で形成した Ge ナノ粒子の酸化状態評価

Oxidation State of Ge Nanoparticles Formed in SiO₂ Layer by Negative-Ion Implantation

京大院工¹, 東芝ナノアナリシス² 開発受託 21³,

○辻 博司¹, 加藤幹雄², 佐々木智一², 野村英一³, 後藤康仁¹

Kyoto Univ.¹, Toshiba Nanonalysis², Kaihatsu-Jyutaku 21³

○Hiroshi Tsuji¹, Mikio Kato², Tomokazu Sasaki², Eiichi Nomura³, Yasuhito Gotoh¹

E-mail: tsuji@kuee.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに: Ge 負イオン注入したシリコン酸化膜試料を窒素中と合成大気中の二段階熱処理後に発光 (CL, PL, EL で中心波長 390 nm) が得られ[1,2]、発光中心は Ge ナノ粒子表面の酸素欠損に起因するという仮説をこれまでに報告してきた[3,4]。今回、熱処理後における Ge ナノ粒子の存在とその酸化状態を調べた。

2. 実験: Si 基板上の 50 nm-SiO₂ 層に Ge 負イオンを 50, 20 及び 10 keV の 3 エネルギーで多重注入し、平均濃度 3 at.% の注入層を深さ 15~40 nm に形成した。二段階熱処理では、50-ml/min-N₂ 中 700°C と 10-ml/min-Air 中 700°C を各 1 時間施した。Ar エッチングを併用した X 線光電子分光 XPS (AXIS-165s, 島津/Kratos) で Ge3d 光電子による酸化状態の深さ変化、3 次元 APT プローブ (LEAP4000XSi, Ametek) により、Ge ナノ粒子とその元素組成変化を調べた。

3. 結果と考察: 熱処理後の断面 TEM 像を図 1 に示す。Ge 注入層に直径 3 nm 程度の Ge ナノ粒子が 10-40nm 深さに認められる。図 2 に注入層の Ge, GeO, GeO₂ 割合の深さ分布を示す。二段階熱処理後に GeO が 10% 程度増加した。APT 分析においても粒径 3 ~ 6 nm の Ge ナノ粒子が確認できた。ナノ粒子中心近傍を通る 1 x 1 x 15 nm の範囲での元素組成分析における Ge 濃度分布と、Si と O の濃度から Ge の酸化状態 (GeO_x) を推定したものを図 3 に示す。これより、直径 5nm の粒子では、殻部分 (厚さ 1~1.5 nm) は完全に酸化され、中心部 (直径 1nm) はほぼ金属状態であると推定された。以上から、発光素子として Ge 負イオンを注入し (平均 3 at.%)、二段階熱処理した試料では、Ge ナノ粒子が形成され、酸化されたシェルと金属のコアという構造であると言える。

[参考文献] 1) 服部, 辻, 他, 2008 秋応物 2a-9-D. 2) 服部, 辻, 他, 2009 春応物 30a-W-7. 3) 辻, 洗, 他, 2009 秋応物 8a-L-20. 4) H. Tsuji, et al. Surf. Coat. and Tech., 206 (2011) pp.785-788.

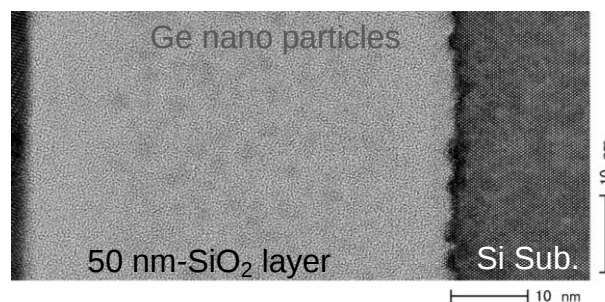


図 1. 二段階熱処理後における Ge 3at.%試料の断面 TEM 像

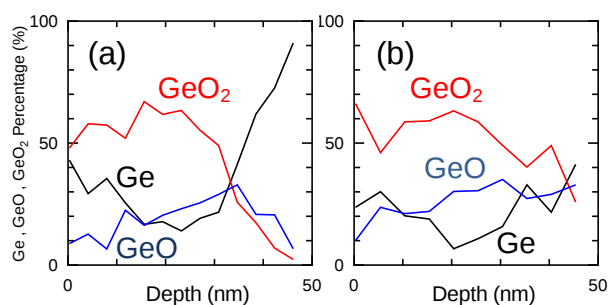


図 2. Ge 3at.%試料の(a)初段(N₂)と(b)二段(N₂と Air)熱処理後における XPS 分析による Ge の酸化状態の深さ分布

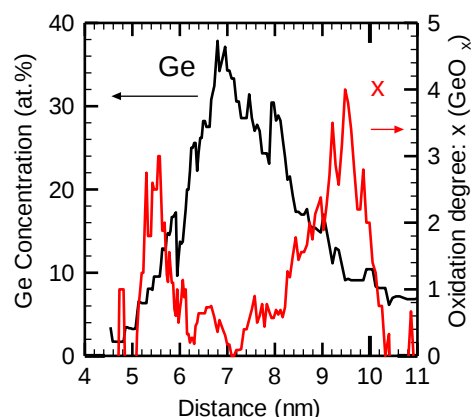


図 3. 二段階熱処理した試料の APT の線分析 (1x1x15nm)による Ge ナノ粒子の Ge 濃度分布とその酸化状態 (Si は SiO₂ を仮定)