Sn 添加シリコン酸化膜の PL 特性

Photo Luminescence properties of Sn doped SiO₂

○滝島正博1, 川俣明2,田中慶吾2, 高橋芳浩3 *Masahiro Takishima¹, Akira Kawamata², Keigo Tanaka², Yoshihiro Takahashi³

Abstract : Photoluminescence from SiO₂ layer in which gas phase Sn was doped by thermal diffusion has been investigated. A partial SiO_2 was discolored by Sn diffusion. Light emission of 600nm in center wavelength was observed from discolored SiO_2 layer.

1. 研究背景

現在用いられている主な発光素子には GaAs(ガリウ ムひ素)や InP(インジウム燐)等といった化合物半導体 が使われている. これらの発光素子は高い発光効率を 持つ反面、希少金属や有害物質を用いている、プロセ ス技術が困難である等といった欠点が挙げられる.

そこで本研究では安価で豊富かつ無害な材料である Si を用いた発光素子の実現を目指している.一般的な 電子デバイスに使用される Si を発光素子として利用で きれば、発光素子と電子機能素子を融合した光電子集 積回路が実現し、電子デバイスの更なる集積化、高速 化が期待できる.

我々はこれまでに図 1(a)のような Sn・SiO2 面内配置 構造に熱処理を加えることで、Sn と SiO2の界面に高発 光効率を有する発光領域を形成することに成功してい る(図 2). しかしこの構造では,発光領域が Sn と SiO2 の界面だけに形成され、素子表面全体には形成されな いという欠点がある.素子表面全体を発光させる構造 として図 1(b)のような Sn と SiO₂の積層構造が考えら





(a)Patterned Sn-SiO₂ structure (b)Layered Sn/SiO₂ structure Figure1 Device structure



(a)Surface structure($\times 100$)

Figure2 Micrographs of surface structure and of surface

with light emission at patterned Sn-SiO₂ structure

れるが、この構造では Sn の凝集が素子表面で起き、発光強度にバラつきが生じるという問題がある.素子表面全体に 発光領域を形成するためには Sn の凝集が素子表面に残らない方法で SiO₂中に Sn を拡散させる必要がある. そこで本 研究では、蒸気状の Sn を SiO2 中に拡散させることで発光素子の形成を目指した.

2. 実験方法

実験には n 形 Si(抵抗率 2.5~3.5[Ω·cm], 面方位<100>)の基板を使用した. 基板洗 浄後に Wet 酸化法により SiO₂ 膜を成膜した素子と、抵抗加熱型真空蒸着法によっ て Sn 膜を成膜した素子をそれぞれ作製した. その後,図3のように SiO2を成膜し た基板と Sn を成膜した基板を対向させ、その間に Si 基板を挟むことで Sn と SiO2 の間に 500µm の空間を作り, 加熱により Sn を気化させることで SiO2への拡散を試 みた. 熱処理には赤外線加熱炉を用い, 大気圧 N2雰囲気中で 900℃ 5min 及び 30min (熱処理温度到達時間 60sec)の熱処理を行った.

熱処理後の素子に対して PL 法による発光スペクトルの測定及び金属顕微鏡によ る発光状態の観察を行った.PLの励起光源には波長325nmのHe-Cdレーザを用い, CCD を検出器とする分光器により発光波長分析を行った.





3. 測定結果

図 4 と図 5 に金属顕微鏡による熱処理前後の SiO₂ の表面状態の観察結果を示す. どちらの熱処理時間で も熱処理後の SiO₂に黒ずんだ変色が確認できる.なお, SiO₂ の変色が確認できたのは素子周辺部のみで,素子 中央部での変色は確認出来なかった. 熱処理後の SiO₂ 膜に対してエリプソメーターによる屈折率測定を行っ たところ,この変色した部分で屈折率の変化が見られ た.このことからこの変色は Sn の拡散によるものと予 想できる.また,この変色した SiO₂ 領域において PL 発光の観測を確認した.

図6に変色部におけるPL特性を示す. どちらの熱処 理時間でも面内配置構造と同じ,波長 600nm 程度をピ ークとする発光が観測された. この波長 600nm 付近を ピークとする発光は SnO_x を起源とするものだと考え られており, Sn が SiO₂中に拡散する事で発光起源が形 成されたものと予想できる. 発光強度は面内配置構造 と比べると低い値となった. 今回の実験では熱処理時 の Sn と SiO₂の基板間距離が 500µm 離れており,面内 配置構造と比べると Sn の拡散が少なく,発光準位の密 度が低くなってしまったのだと考えられる. また,熱 処理時間の増加に伴って発光強度の減少が見られた.

今回, 蒸気状の Sn を SiO₂中に拡散させ, 素子表面 全体に発光領域を形成することを目的として実験を行 った. 金属顕微鏡による観察結果と PL 特性の測定結果 から, 面内配置構造で確認した発光領域と同様のもの が SiO₂上に形成されていると予想できる. しかし, SiO₂ が変色し, 発光領域の形成が確認できたのは素子周辺 部のみであり, 素子中央部では SiO₂の変色及び発光は 確認できなかった. これは熱処理時に素子表面内で温 度のバラつきが起き, それによって Sn の拡散にムラが 起きたためと考えている.

今回は Sn と SiO₂の距離を 500μm として実験を行っ たが、この距離を狭めることで Sn 拡散密度が増加する と考えられる. 基板間距離を狭めて熱処理を行うこと で更なる高発光効率化、広範囲化について検討を行う.



(a) As deposition ($\times 100$)

(b)After heat treatment ($\times 100$)

Figure4

Micrographs of SiO_2 as deposition and of after heat treatment. (treatment time : 5min)



(a) As deposition ($\times 100$)

 $(b) After heat treatment (\times 100)$

Figure5

Micrographs of SiO_2 as deposition and of after heat treatment. (treatment time : 30min)



4. まとめ

蒸気状の Sn を SiO₂中に拡散させることで SiO₂の変色を確認した.また、変色した SiO₂から波長 600nm 程度をピークとする PL 発光が得られることを確認した.これは、Sn の SiO₂への拡散によるものと考えられる.ただし、素子表面全体での SiO₂の変色は確認できず、SiO₂が変色したのは基板周辺部のみで、中央部分では SiO₂に変化は見られず発光を確認することは出来なかった.