

Sn 添加シリコン酸窒化膜の PL 特性評価

Photo Luminescence properties of Sn doped SiON films

○川俣明¹, 鈴木拓也², 竹内寛稀², 呉研³, 高橋芳浩³*Akira Kawamata¹, Takuya Suzuki², Hiroki Takeuchi², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Photoluminescence properties of Sn doped SiON films fabricated by photo-assisted CVD were evaluated. The intensity of visible light emission was higher than Sn doped SiO₂ film. The light emission with more uniformly on surface could be obtained by diffusing gas phase Sn into SiON film.

1. 研究背景

現在用いられている主な発光素子には GaAs(ガリウムヒ素)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。

これまでの研究で Sn/SiO₂ 積層構造に熱処理を行い、Sn を SiO₂ 膜中へ拡散させ不純物準位をつくることで波長 400~600[nm] の間に発光ピークをもつ PL 発光が得られることを報告してきた。また、被拡散膜において欠陥が多いと思われる膜質ほど強い発光強度を示すことを確認している。これは、Sn の拡散量が増えることにより、より安定した不純物準位が形成され電子の遷移する確率が増えるためだと考えられる。

本研究では、膜の密度が低く欠陥が多いと予想される光 CVD 法で成膜した SiON 膜に Sn を拡散した試料に対して PL 特性の評価を行った。なお、光 CVD 法で成膜した絶縁膜には、多くの酸素が膜中に存在していることがこれまでの研究でわかっている^[1]。この酸素は基板導入時におけるベルジャー壁面への水分付着など、残留水分によるものと考えている。

2. 実験方法

実験には n 形 Si 基板(抵抗率 2.5~3.5[Ωcm], 面方位 100, 寸法 1.2×1.2[cm])を用いた。基板洗浄後、波長 254[nm] をピークとする低圧水銀灯を励起光源とした光 CVD 法により膜厚 70[nm] の SiON 膜を成膜した。光 CVD では、プロセス温度を 300 [°C]とし、材料ガスを SiH₂Cl₂, 反応ガスを NH₃ として、ガス流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ を 200, 反応圧力を 300 [Pa]で 60[min]の条件で成膜を行った。また、光透過窓への反応物付着による励起光の減衰を防ぐために、N₂を 50[ccm]で吹きつけている。絶縁膜成膜後、抵抗加熱型真空蒸着法により膜厚 160[nm]の Sn 膜を蒸着した。その後、赤外線加熱炉を用いて熱拡散を行った。熱拡散は窒素雰囲気中、熱処理時間 30[min]で、熱処理温度 500~800[°C]の条件で行った。熱拡散後に 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 325[nm]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。また、蒸気状の Sn を SiON 膜中に拡散させる方法についても検討を行った。

3. 実験結果

図 1 に PL 特性の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度によらず、波長 560[nm]付近をピークとする発光スペクトルを観測した。これは SnO_x による発光および Sn が SiON 膜中へ拡散したことにより、不純物準位が形成され 2.3[eV]程度の発光準位が形成されたためだと考えられる。また、熱処理温度 600[°C]において発光強度は最大となった。この発光強度はこれまでの我々の研究において最高値である。また、熱処理温度が 600[°C]から離れるにつれて発光強度が弱くなっていくことがわかった。

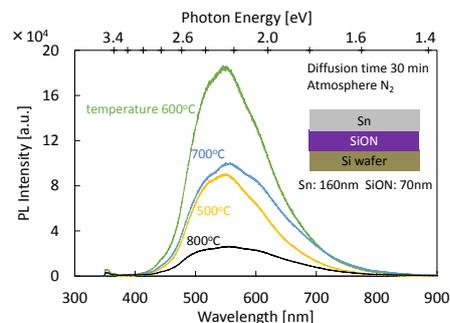


Figure 1. PL characteristics of Sn/SiON structure after thermal diffusion

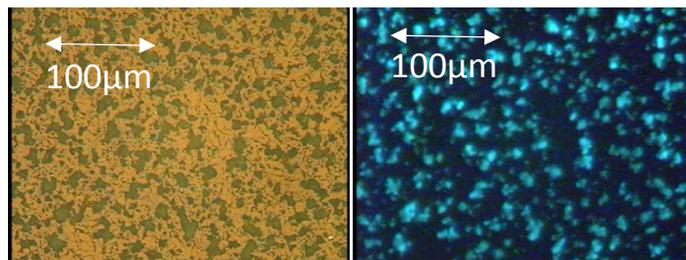
図 2 に熱処理温度 600[°C]における熱処理後の表面状態および励起レーザー照射時の発光状態を金属顕微鏡により観測した画像を示す。図 2(a)より素子表面上に黒い点々が存在していることがわかる。これは Sn の凝集であると考えられる。図 2(b)の発光状態では Sn の凝集とみられる黒い部分が青緑色の発光していることがわかる。この Sn の凝集はこれまでの研究において、発光特性に面内ばらつきが生じる原因と考えている。Sn の凝集が生じるのは、Sn を絶縁膜中へ拡散させた後に素子表面上に残った Sn が表面張力により凝縮されるためである。これまでの研究結果における SiO₂ 膜への Sn 拡散の場合、Sn の凝集の大きさは 20~100[μm]と大小様々で素子表面上に不均一に生じていた。今回作製した SiON 膜へ Sn 拡散した素子では、大きさ 20[μm]ほどの Sn の凝集を確認できるが、表面全体に均一に存在しているため発光強度のばらつきを抑制しているといえる。Sn の凝集を抑制するためには、気相 Sn を絶縁膜へ拡散させる方法が考えられる。この方法ならば絶縁膜中に Sn を拡散させつつ、素子表面上での Sn 凝集の抑制が期待できる。そこで、蒸気状 Sn の SiON 膜への拡散を行った。図 3 に表面状態および発光状態の表面画像、図 4 に PL 特性を示す(図 1 の熱処理温度 600[°C]の発光スペクトルを併記)。図 3 より蒸気状の Sn を SiON 膜中に拡散させることにより、Sn の凝集を抑制できることを確認した。また、発光状態は表面全体が青色に発光しており、発光強度のばらつきを抑えていることを確認した。図 4 において熱処理温度 600[°C]の PL 特性と比べると、蒸気状の Sn を拡散させた場合は、発光スペクトル幅が狭くなることがわかった。また、ピーク波長は 490[nm]をピークとするを観測し、熱処理温度 600[°C]の PL 特性とは異なるピーク波長を示した。これらの原因は現在検討中である。

4. まとめ

SiON 膜に Sn を拡散させ PL 特性の熱処理温度依存性を観測を行ったところ、600[°C]においてピーク波長 560[nm]とする最大発光強度を観測した。また、蒸気状の Sn を SiON 膜中に拡散させることにより、Sn の凝集および発光強度のばらつきを抑制することができた。今後、蒸気状の Sn 拡散について更なる検討を行い、PL 特性のメカニズムを解析していく。

参考文献

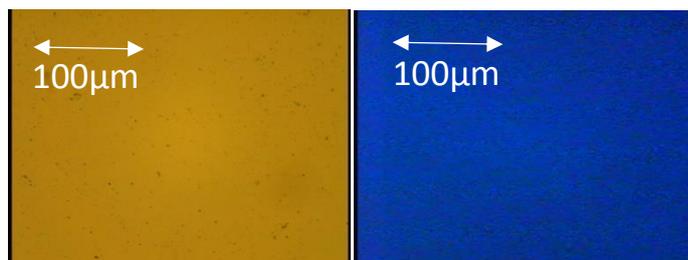
- [1] 佐藤晃太郎：「光 CVD 法により作製したシリコン窒化膜の膜質評価」 平成 25 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集
 [2] 滝島正博：「Sn 添加シリコン酸化膜の PL 特性」 平成 25 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集



(a) under white light

(b) under He-Cd laser irradiation

Figure 2. Micrographs of surface image on Sn/SiON structure after thermal diffusion at 600°C



(a) under white light

(b) under He-Cd laser irradiation

Figure 3. Micrographs of surface image on SiON film diffused by gas phase Sn

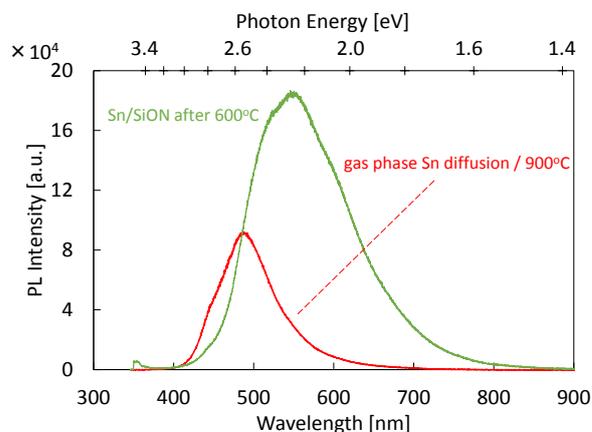


Figure 4. PL characteristics of Sn doped SiON films