

## C-2

## 気相 Sn を拡散したシリコン酸化膜の PL 特性評価

### Photo Luminescence properties of SiON film with diffusing gas phase Sn

○川俣明<sup>1</sup>, 鈴木拓也<sup>2</sup>, 古澤翔太<sup>2</sup>, 楊子平<sup>2</sup>, 呉研<sup>3</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>\*Akira Kawamata<sup>1</sup>, Takuya Suzuki<sup>2</sup>, Shota Furusawa<sup>2</sup>, Ziping Yang<sup>2</sup>, Yan Wu<sup>3</sup>, Yoshihiro Takahashi<sup>3</sup>

Abstract: The depth profile of photoluminescence properties and XPS signals from SiON films with diffusing gas phase Sn are discussed. It was found that the strong light was emitted from the surface region of each sample, and Sn concentration was also high in the region.

#### 1. 背景および目的

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, SiO<sub>2</sub>, SiON膜等の絶縁膜に対しSnを拡散させることで, 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<sup>[1]</sup>. 発光要因は絶縁膜中にSnによる不純物準位が形成されるためと予想している. また被拡散膜であるSiO<sub>2</sub>膜をより膜密度の低いSiON膜に変更することで, より高強度な発光が得られること, 気相Snの拡散を行うことで, Sn凝集を抑制でき, PL特性は従来の熱拡散と比較するとピーク波長が短波長側へシフトすること, および半値幅が狭まることを確認している<sup>[2]</sup>. しかし, これらの研究結果に対して発光メカニズムの詳細については明らかになっていない. 本研究では, 気相Snを拡散した試料に対してX線光電子分光 (XPS) 法により深さ方向に対する組成比分析, およびPL特性の評価を行い, 発光メカニズムの解析を目指した.

#### 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. 図 1 に実験手順を示す. 基板洗浄後に図 2 の条件で光 CVD 法により SiON を製膜した素子と, 表 1 の条件で ICP エッチングにより溝を形成した基板に, 抵抗加熱型真空蒸着法により膜厚 500[nm]の Sn 膜を蒸着した素子を作製した(試料 1). それぞれの素子を重ね合わせて赤外線加熱炉を用いて熱処理を行うことで, 気相の Sn を SiON 膜中へ拡散した. 試料 2 は溝形成後に Wet 酸化法により膜厚

700[nm]の SiO<sub>2</sub>膜を成膜した. これにより土台の Sn と Si の間に SiO<sub>2</sub>膜を挟むことで Sn と Si の合金化を防ぎ, Sn 拡散量および発光強度の増大を図った. これまでの研究結果より, Sn の拡散量を増大させることで, 発光強度が増大する傾向を確認している. このことから, 気相拡散においても Sn の拡散量を増やすことで, 発光強度が増大すると予想した. 両素子ともに熱処理条件は真空中, 熱処理温度 1000[°C], 熱処理時間 5[min]とした. Sn 拡散後に XPS(Ar エッチング)により深さ方向に対する組成比分析, および PL 法による発光スペクトルの測定を行った. 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.

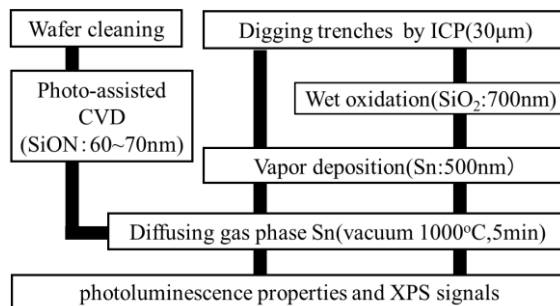


Fig1. Experimental flow

Light Source : Mercury lump(Wave length 254nm)  
 Reaction Temperature : 300°C  
 Reaction Pressure : 300Pa  
 NH<sub>3</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 200,N<sub>2</sub> = 50ccm  
 Deposition time : 60min

Fig2. Process condition of SiON film by photo assisted CVD

Table1. Etching condition of Si by ICP etching

Deposition			Etching		
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> [sccm]	time[s]	cycle	SF <sub>6</sub> [sccm]	time [s]	cycle
350	3	50	550	8	50

3. 結果・考察

SiON 膜の深さ方向に対する組成比を図 3 に示す。横軸はエッチング時間、縦軸は組成比を示している。Etching time 0~1000[sec]付近では両素子ともに窒素含有率が低く、SiO<sub>2</sub>に近い組成比だとわかる。Etching time 1000[sec]以降は Si の含有率が 90%を占めている。これは、Si 基板に到達したことを意味している。Sn のみに着目すると、Etching time 600[sec]付近までは試料 2 の Sn 含有率が試料 1 に比べて 2%程度増大していることがわかった。これは SiO<sub>2</sub>膜を挟んだことにより、Sn 拡散量が増大したことが考えられ、目論見通りの結果となった。また、Sn の混入率は表面において最大となることを確認した。

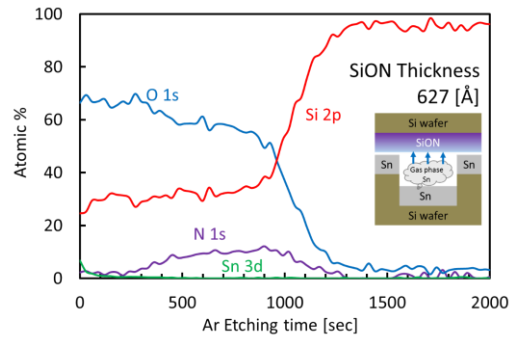
SiON 膜の深さ方向に対する PL 特性を図 4 に示す。Etching time 60[sec]ごとの PL 特性を示している。試料 1 では波長 490[nm]、試料 2 で波長 505[nm]をピークとする発光スペクトルを観測した。両素子の PL 特性において、深さ方向に対してピーク波長のシフトはなく、発光強度は徐々に減少している。なお、表面付近で発光強度の変動が大きいことがわかった。これは表面付近で、より発光強度の強い発光領域が形成されていることを示しており、原因としては表面付近における Sn 拡散量の多さによるものと考えられる。試料 2 の発光強度は試料 1 に比べて波長 500~850[nm]で増大していることが確認でき、半値幅がより広がることを確認した。更に、Etching time 0~30[sec]の表面に近い領域では、短波長側の発光強度の変動が大きく、Etching time 30[sec]以降の領域では、長波長側の発光強度の変動が大きいことがわかった。このことから、試料 2 の半値幅が広がる原因として、深さ方向に対して Sn の拡散量が増加したためと考えられる。なお、試料 1 の SiO<sub>2</sub>膜を挟まずに気相拡散した SiON 膜では、発光強度は各波長で均等な変動を示し、試料 2 の気相拡散(+SiO<sub>2</sub>膜)した SiON 膜とは異なる変動を示した。これは、SiO<sub>2</sub>膜を挟むことで、熱処理時において SiON 膜に Sn に加えて SnO<sub>2</sub>が拡散されていることに起因するものと予想しているが、原因は検討中である。

4. まとめ

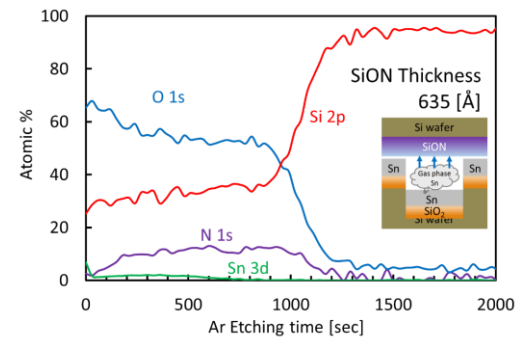
SiON 膜に Sn を気相拡散させた発光素子では、素子表面において高強度な発光をもつ発光領域が形成されていることが明らかとなった。また、深さ方向に対する Sn の拡散量は発光強度および半値幅の広がりに関係があることを確認した。今後の方針として、試料 1, 2 における PL 特性の差異について原因を解析すること、および更なる発光強度の増大を目指し、高強度な発光領域の膜を多層した発光素子の作製を検討する。

参考文献

- [1] 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
- [2] 川俣明：「Sn 添加シリコン酸化膜の PL 特性評価」平成 26 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集

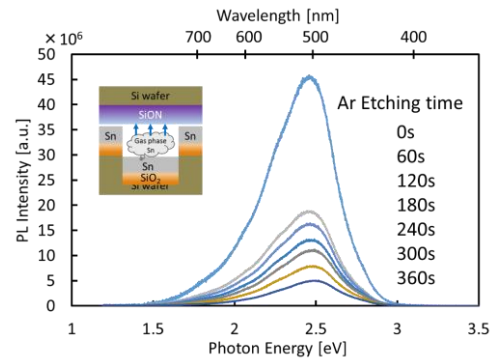


(a) Diffused by Sn/Si structure (Sample 1)

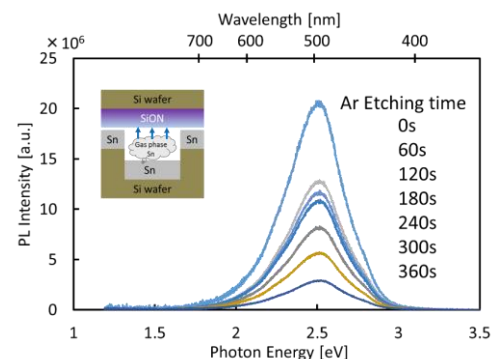


(b) Diffused by Sn/SiO<sub>2</sub>/Si structure (Sample 2)

Fig3. XPS depth profile



(a) Diffused by Sn/Si structure (Sample 1)



(b) Diffused by Sn/SiO<sub>2</sub>/Si structure (Sample 2)

Fig4. Depth profile of PL spectrum