C-15

気相 Sn を拡散したシリコン酸窒化膜のフォトルミネセンス特性

Photo Luminescence properties of SiON film with diffusing gas phase Sn

○古澤翔太 [1]，鈴木拓也 [2]，鈴木翼 [2]，中村駿介 [2]，呉研 [3]，高橋芳浩 [3]
*Shota Furusawa[1], Takuya Suzuki[2], Tsubasa Suzuki[2], Shunsuke Nakamura[2], Yan Wu[3], Yoshihiro Takahashi[3]

Abstract: Thickness dependence of photoluminescence properties from Sn doped SiON films fabricated by Photo-assisted CVD were investigated. It was found that the thicker SiON film was required to obtain higher PL intensity. We expected that the diffusion coefficient of Sn was changed with depth in 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，構造が複雑であり，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な材料である Si を用い，容易なプロセスで作製可能な発光素子の実現を目指している．

これまでの研究で各種 Si 系絶縁膜に Sn を拡散し，フォトルミネセンス(PL)発光を確認してきた [1]．そして，被拡散膜を光 CVD 法により製膜した SiON 膜に変更し，気相状の Sn を拡散することで，高強度な PL 発光が得られることが分かった [2]．さらに光電子分光法（XPS）を用いて Sn を拡散させた SiON 膜の深さ方向に対する組成比と発光強度分布の相関性について検討を行い，膜中に拡散をさせた Sn は SiON 膜の表面にのみ局在し，表面付近に強い発光領域が形成されている事が分かった．この結果は，SiON 膜を薄膜化しても強い PL 発光が得られる事を示唆している．本報告では Sn を拡散させる SiON 膜をこれまでよりも薄膜化し，PL 特性の SiON 膜依存性について検討を行った．

２．実験方法

実験には n 形 Si 基板(抵抗率 1~10 [Ωcm]，面方位(100)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 SiON 膜を製膜した．膜厚の評価にはエリプソメトリー法を用いた．光 CVD では，プロセス温度を 300 [ºC]とし，材料ガスを SiH_2Cl_2，反応ガスを NH_3として，ガス流量比 NH_3/SiH_2Cl_2を 200，反応圧力を 300 [Pa]とし，製膜時間を変化させ，10~110 [nm]の SiON 膜を製膜した．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，N_2を 50 [ccm]で吹きつけている．その後，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を用いて膜厚 500 [nm]の Sn 膜を蒸着した．その後，SiON 膜と Sn を蒸着した基板を対向させ、赤外線加熱炉(RTP)を用いて熱拡散を行った．熱拡散は窒素雰囲気中 0.2 [Pa]とし，熱処理温度 1000 [ºC]の条件で行った．熱拡散後にフォトルミネセンス(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．

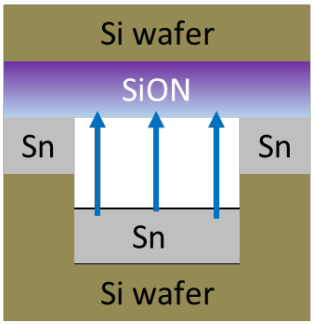

Fig.1 Image of gas phase diffusion of Sn to SiON film

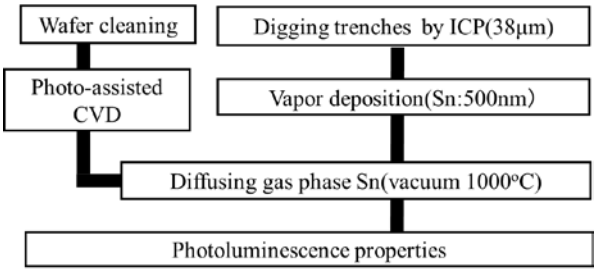

Fig.2 Experimental flow

１：日大理工・院・電子　２：日大理工・学部・電子　３：日大理工・教員・電子

３．結果および考察

Sn を気相拡散させた SiON 膜の PL 特性を図 3 に示す．図より SiON を薄膜化すると発光強度が低下してしまうことが分かった．これにより強い発光強度を得るためにはより厚い膜厚が必要であることが確認され，薄膜化をしても強い発光強度が得られるという予想とは異なる結果が得られた．次に原因について検討を行うため，SiON 膜の深さ方向に対する PL 発光強度の変化を確認した．実験は DHF により Sn を拡散した SiON 膜のエッチングを繰り返しながら発光強度を評価する方法で行った．DHF によるエッチング前後の PL 特性を図 4 に示す．結果よりエッチング後もスペクトルの中心は 2.5 [eV]付近であり，エッチング前に対して変化は認められなかった．これより膜の深さ方向に対して変化をしているのは発光強度のみであり，発光中心は変化していないことが示唆される．図 5 に,SiON 膜の初期膜厚が異なる場合の深さ方向に対する最大発光強度を示す．結果より強い発光強度を得るためには，初期膜厚の厚い SiON 膜が必要であることが改めて確認された．さらに，初期膜厚が厚く，強い発光強度を示した SiON 膜をエッチングしていくと発光強度は表面付近で急激に低下し，膜厚に対する発光強度は，初期膜厚の薄い膜とほぼ等しくなることが確認された．結果から，膜の積層と共に Sn の拡散係数が大きくなっており，厚い SiON 膜の表面には Sn が 拡散しやすく，薄くなると拡散しづらくなっていると予想している．よって Sn が高濃度に分布している表面では強い発光が得られ，エッチングをしていくと Sn の濃度が急激に低下し発光強度も減少すると考えられる．

4. まとめ

Sn を気相拡散させた SiON 膜の PL 特性について，より薄い SiON 膜での高強度な PL 発光を狙い, PL 特性の SiON 膜依存性について検討を行った．結果より，高強度な PL 発光を得るためには，より厚い SiON 膜が必要であることが分かった．深さ方向に対する発光強度の変化について検討を行ったところ，初期膜厚の厚い SiON 膜の表面において強い発光強度を示し，エッチングをしていくと，膜厚に対する発光強度は，初期膜厚の薄いものとほぼ等しくなった．このことから，本研究に用いている SiON 膜は積層と共に Sn の拡散係数が大きくなり，したがって SiON 膜厚が厚いほど Sn が膜中へ拡散しやすくなっているものと考えられる．

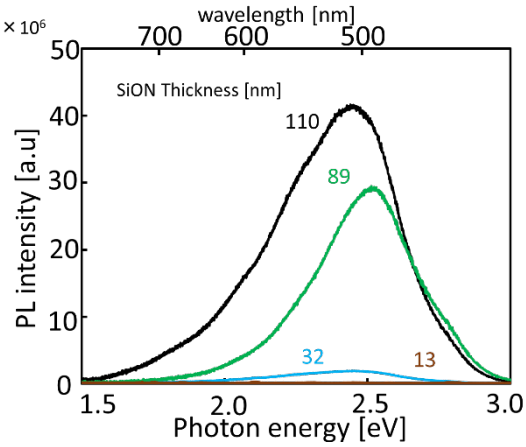

Fig.3 PL characteristic of Sn doped SiON films (dependence of initial thickness)

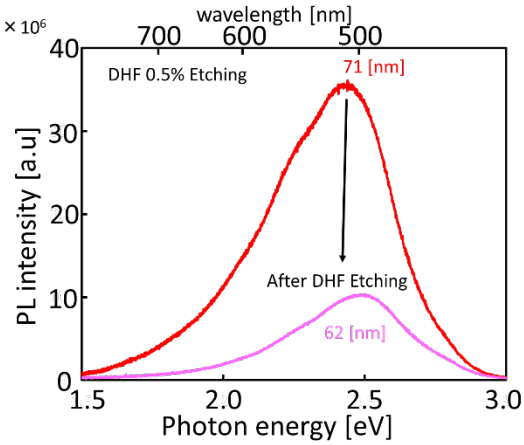

Fig.4 PL characteristic of Sn doped SiON Films before and after DHF etcing

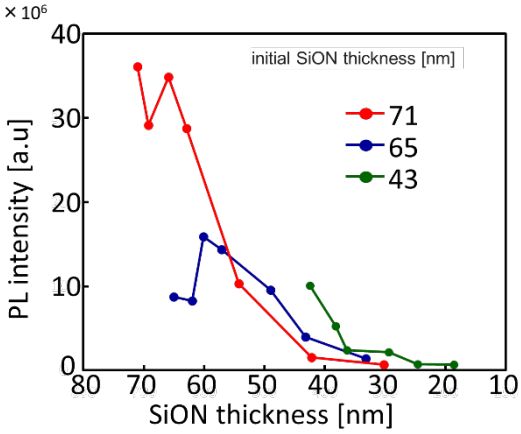

Fig.5 Depth profile of PL intensity of Sn doped SiON (dependence of initial thickness)

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

[2] 川俣明：「Sn 添加シリコン酸窒化膜の 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