

## 膜厚が Sn 添加光 CVD シリコン酸窒化膜の発光特性に及ぼす影響

Thickness dependence on PL characteristics of Sn doped SiON film fabricated by photo-assisted CVD

○安部桂史<sup>1</sup>, 古澤翔太<sup>1</sup>, 長谷川裕人<sup>2</sup>, 山岸慧<sup>2</sup>, 呉研<sup>3</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>  
 \*KeishiAbe<sup>1</sup>, ShotaFurusawa<sup>1</sup>, YutoHasegawa<sup>2</sup>, KeiYamagishi<sup>2</sup>, YanWu<sup>3</sup>, YoshihiroTakahashi<sup>3</sup>

Abstract: Photo luminescence properties of Sn doped SiON film in which the thickness is changed by slanted etching method was investigated. The PL intensity increased with film thickness before Sn doping. That indicates the density of light emission center formed by Sn doping depends on the deposition time of SiON film in photo-assisted CVD process.

## 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)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 を用いて容易なプロセスで作製できる発光素子の実現を目指している。これまでに、各種 Si 系絶縁膜に Sn を添加しフォトルミネセンス (PL) 発光を確認してきた<sup>[1]</sup>。なかでも、光 CVD 法により製膜した SiON 膜に気相状の Sn を添加することで、高強度な PL 発光が得られることが分かった<sup>[2]</sup>。また PL 発光強度は Sn 拡散前の SiON 膜厚(初期膜厚)に大きく依存し、膜厚の増大に伴い急激に発光強度が強くなることを確認した<sup>[3]</sup>。一般に CVD 法により製膜した膜の特性は、膜内で均一となることが予想される。このとき、発光強度は初期膜厚によらず一定になるものと予想される。すなわち、上記の結果は膜厚すなわち製膜時間と共に Sn の拡散係数が変化していることを示唆したものである。そこで本研究では膜中深さ方向に対する膜質の変化を評価することを目的に、SiON に対して傾斜エッチングを施すことにより、同一基板上で膜厚の異なる膜を作製し、この試料に対して Sn 拡散を行い、膜厚に対する発光特性の変化について検討を行った。

## 2. 実験方法

図 1 に実験プロセスフローを示す。n 形 Si 基板(抵抗率 1~10[Ω cm]、面方位(100))を洗浄後、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。製膜条件は、温度 300[°C]、材料ガス NH<sub>3</sub>/SiH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>=100、反応圧力 300[Pa]として、膜厚約 70[nm]の SiON 膜を製膜した。製膜後の基板を、一定速度で希釈フッ酸溶液([0.5%])内に片端より侵入させ、面内でエッチング時間を変化させることにより、同一基板上で場所により異なる膜厚の SiON 膜を形成した(傾斜エッチング)。その後、膜厚の面内分布をエリプソメトリー法により評価した。一方、ICP エッチングにより溝を形成した Si 基板に対し、抵抗加熱型真空蒸着法により膜厚 500[nml]の Sn 膜を蒸着し Sn の供給元を作製した。その後、傾斜エッチングした SiON 膜と Sn 蒸着基板を対向させた状態で赤外線加熱炉(RTP)に導入し、0.2[Pa]の低圧窒素雰囲気中で基板温度を 1000[°C]に加熱することにより、SiON 膜に気相状の Sn を添加した(図 2)。Sn 添加試料表面に対し、He-Cd レーザ(波長 325[nm])、および CCD を検出器とする分光器を用いて PL 発光特性測定を行った。なお PL 特性測定では、レーザの照射位置を逐次変化させることにより、膜厚依存性について評価した。

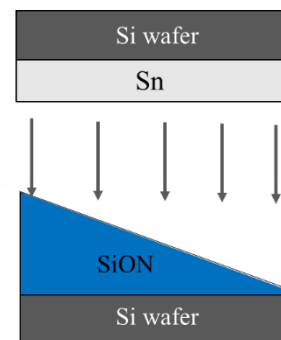


Fig. 1 Image of gas phase Sn diffusion to SiON film after slanted etching

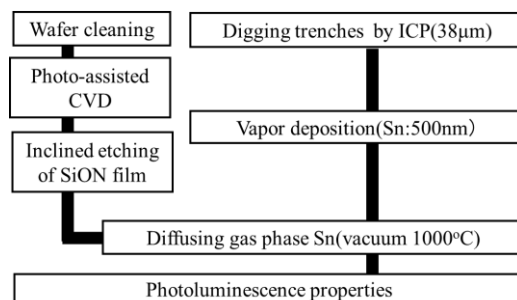


Fig.2 Experimental flow

### 3. 結果および考察

図 3 に傾斜エッチング後の基板内膜厚分布を示す。なお初期膜厚は 70nm であり、傾斜エッチング時には  $x=10$ [mm] の基板端から徐々に一定速度でエッチング溶液内に侵入させた。また、 $x=0\sim 1$ [mm] の範囲の SiON 膜上にはカプトンテープを貼ることによりエッチングを阻止させている。結果より、 $x=1\sim 6$ [mm] の範囲で膜厚が  $x$  座標と共に変化していることを確認できる。また、この範囲の膜厚は  $x$  座標に対しほぼ線形的に変化しており、SiON 膜の希釈フッ酸溶液に対するエッチングレートが深さ方向に対して大きく変化していないことを確認した。また、本結果より SiON 膜のエッチングレートは、14[nm/s] 程度であることがわかった。なお、 $x>6$ [mm] の領域では SiON 膜が完全にエッチングされている(膜厚 0)ことが分かる。これはエッチングレートの見積もりを過小評価したことが原因である。

傾斜エッチング後の SiON 膜に Sn を添加した試料に対し、レーザ照射位置を変化させながら PL 特性測定を行い、図 3 の結果を用いて PL 特性の SiON 膜厚依存性について評価した。図 4 に最大発光強度の膜厚依存性を示す。結果より、膜厚の減少に伴い発光強度は急激に低下し、初期膜厚(70[nm])をエッチングにより 55[nm]程度にすると、発光強度は 1/10 程度になることがわかった。よって本実験結果より、光 CVD 法による SiON 膜の製膜では、堆積時間と共に膜質が大きく変化し、長時間堆積させた膜の表面に Sn を添加した場合にのみ高強度な PL 発光が得られることを確認した。また、各膜厚の試料における発光スペクトルを図 5 に示す。なお、スペクトル形状を比較するため最大発光強度で正規化した。結果より、膜厚によらずピーク波長 500~550[nm] のブロードな発光特性を示しており、スペクトル形状に関しては大きな膜厚依存性は確認できなかった。これは、SiON 膜の堆積時間が変化しても、Sn 添加により形成される発光中心の起源が変化していないことを示唆するものである。

以上の結果より、SiON 膜の堆積時間と共に Sn の拡散係数が大きくなっているか、もしくは、拡散された Sn が発光中心として機能する確率が向上しているものと推測される。この原因として、堆積時の膜表面温度の変化や、膜厚増大による応力変化などが考えられる。ただし、これらの原因解明は今後の課題である。

### 4. まとめ

傾斜エッチングにより SiON 膜の膜厚を変化させた試料に対し Sn を添加し、PL 特性の膜厚依存性について検討した結果、膜厚に対し PL 発光強度は大きく変化することを確認した。これより、光 CVD 法により製膜された SiON 膜では堆積時間の増大と共に、Sn 添加により形成される発光中心密度が大きく変化することがわかった。ただし、発光スペクトル形状や希釈フッ酸溶液に対するエッチングレートに関しては大きな変化が観測されなかった。今後、これらの原因について解明する予定である。

### 参考文献

- [1] 滝島正博, 他 : 平成 25 年度日本大学理工学部学術講演会 , c21, 2013. 12.
- [2] 川俣明, 他 : 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 , 11p-A25-11 , 2015. 3.
- [3] 古澤翔太, 他 : 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 , 15p-411-8, 2017. 3.

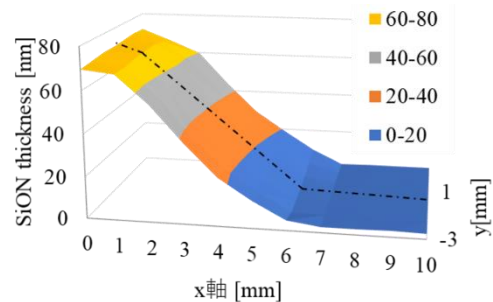


Fig.3 Film thickness distribution of SiON film after slanted etching

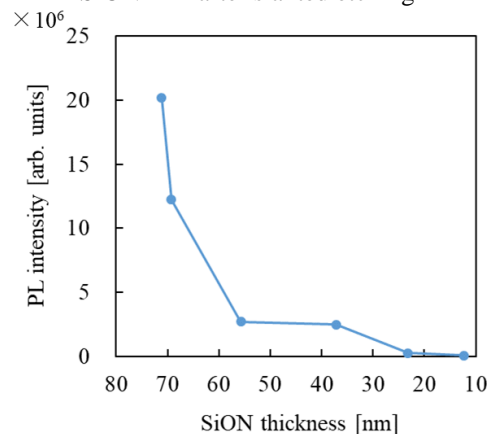


Fig.4 Depth profile of PL intensity from Sn doped SiON film

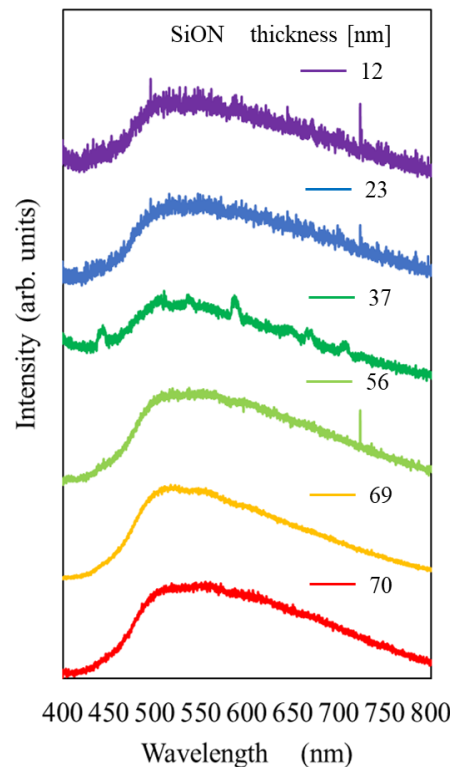


Fig.5 SiON thickness dependence on normalized PL spectrum