

C-9

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(基板温度依存性)

Photo Luminescence properties of SiON film with diffusing gas phase Sn (dependence of substrate temperature)

○古澤翔太¹, 安部桂史¹, 長谷川裕人², 山岸慧², 呉研³, 高橋芳浩³*Shota Furusawa¹, Keishi Abe¹, Yuto Hasegawa², Kei Yamagishi², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Dependence of substrate temperature during SiON deposition by Photo-assisted CVD on photoluminescence properties from Sn doped SiON film was investigated. High intensity light emission can be obtained with substrate temperature higher than 300°C. It was also found that the concentration of nitrogen atoms in SiON film affects to the light intensity.

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、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デバイス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、膜中に 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]。これまでの研究では、SiON の製膜において、過去に絶縁性の向上を狙って最適化された製膜条件をそのまま用いており、本研究の目的である発光デバイスに適用するために最適な製膜条件については、十分に検討されてこなかった。そこで本報告では SiON 膜製膜時の基板温度に着目し、基板温度がフォトルミネセンス特性に及ぼす影響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 [Ω cm]), 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、基板温度を 100~500 [°C]まで変化させ、材料ガスを SiH₂Cl₂, NH₃ とし、ガス流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ を 100, 反応圧力を 300 [Pa]とし、約 60 [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、N₂ 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 [°C]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。

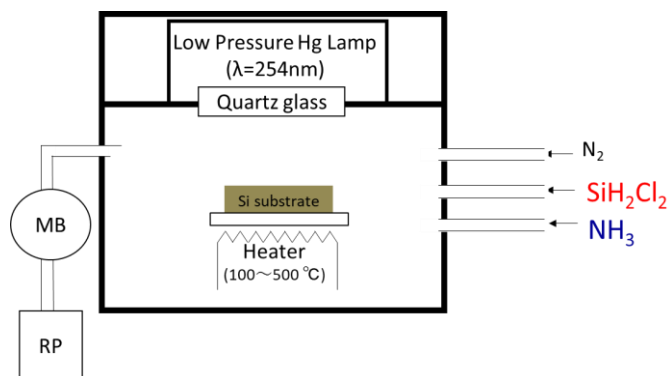


Fig. 1 Schematic diagram of photo-CVD system

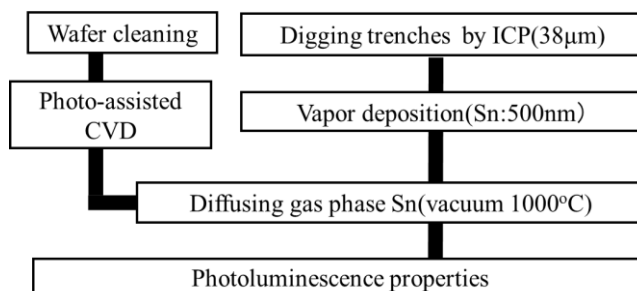


Fig. 2 Experimental flow

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. 結果より基板温度が 100 [°C] の時, 発光強度が大きく低下してしまうことが分かった. また, 300 [°C], 500 [°C] においては, 大きな発光強度の変化は認められなかった. この結果より 300 [°C] 以上の基板温度であれば, 発光強度に変化はないことが確認された.

次に, この原因について検討を行うため, Sn 拡散前の SiON 膜について, 希釈フッ酸(DHF:HF/H₂O=0.5%)によるエッチングレートの評価を行った. 結果を図 4 に示す. 結果より SiON 膜のエッチングレートは, 基板温度 300 [°C] の時に極大値を持ち, 100 [°C], 500 [°C] ではともに低下することが分かった. 一般的に光 CVD で堆積を行った膜は, 基板温度の上昇とともにエッチングレートが低下する傾向にあることが知られており^[3], このことから基板温度 100 [°C] で製膜した SiON 膜は, 300 [°C], 500 [°C] の膜に対し, 膜中の組成が大きく異なっているのではないかと予想した. そこで, 基板温度の異なる SiON 膜それぞれに対して組成比分析を行った. 分析には X 線光電子分光法(XPS)を用いた. 図 5 に基板温度に対する組成比の変化をまとめた結果を示す. 結果より 100 [°C] で製膜を行った SiON 膜には窒素が含まれておらず, 実質的には SiO₂ 膜に近い組成になっていることが確かめられた. また, 300 [°C], 500 [°C] で製膜を行った SiON 膜には共に 30 [%] 程度の窒素が含まれており, 組成比については変化していないことが確認された. これまでの研究で, 熱酸化法で成膜した, SiO₂ 膜に Sn を拡散した時の PL 発光は微弱であることを確認しており, このことから, 窒素の存在が発光中心の形成に寄与しているものと考えられる.

4. まとめ

Sn を気相拡散させた SiON 膜の PL 特性について, SiON 膜製膜時の基板温度が, フォトルミネセンス特性に及ぼす影響について検討を行った. 結果より, 基板温度を 100 [°C] にすると, 急激に発光強度が低下した. XPS による組成比分析の結果, 100 [°C] で製膜を行った SiON 膜には窒素が含まれておらず実質的に SiO₂ 膜に近い組成比となっていることが確認された. このことから, 窒素の存在が発光中心の形成に寄与しているものと考えられる.

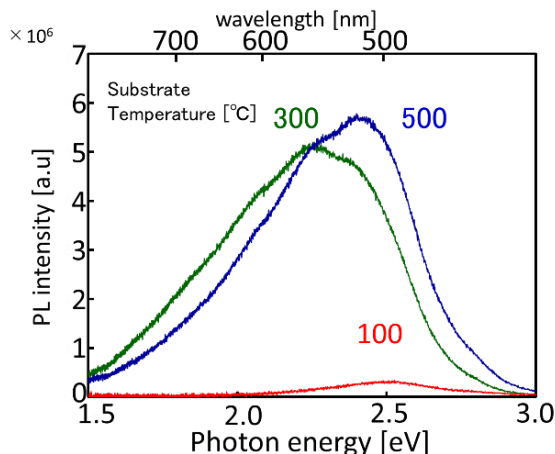


Fig. 3 PL characteristic of Sn doped SiON films (dependence of substrate temperature)

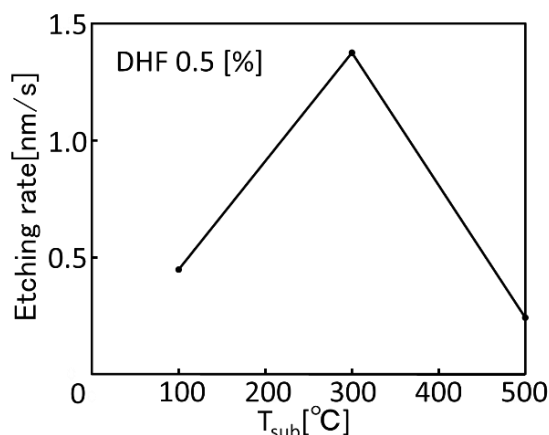


Fig. 4 Etching rate in DHF (before Sn doped) vs substrate temperature

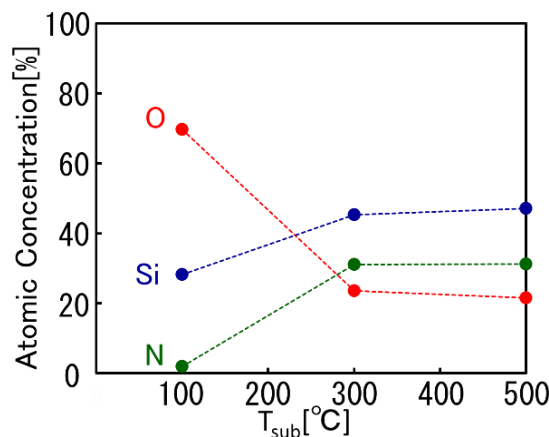


Fig. 5 Atomic concentration of SiON films vs substrate temperature

参考文献

- [1] 滝島正博:平成 25 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文 C-21
- [2] 川俣明:平成 26 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文 C-19
- [3] K. Hamano, Y. Numazawa, K. Yamazaki Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, No9, 1984