

Sn 拡散 SiON 膜のフォトルミネセンス特性 (NH₃ アニール効果) Photo Luminescence characteristics of Sn diffused SiON film (NH₃ annealing effects)

○長谷川裕人¹, 安部桂史¹, 大竹亮², 高橋和希², 呉研³, 高橋芳浩³

*Yuto Hasegawa¹, Abe Keishi², Ryo Otake², Kazuki Takahashi², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: NH₃ annealing effects on photo luminescence property of Sn diffused SiON film fabricated by photo assisted CVD were investigated. It was found that the nitrogen content rate could be increased by high temperature NH₃ annealing. However contribution of the increment of nitrogen content rate to PL intensity was little.

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。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。しかし光 CVD 法で製膜した SiON 膜は高強度な発光を得られる反面、膜厚依存性があることが確認されている。また、過去の研究により SiON 膜の膜厚が薄い素子には膜中の窒素含有量が低いことが確認されている。本研究では窒素含有量を増やすことで発光強度が変化するのではないかと考え、検討を行った。一般的に SiO₂膜に NH₃ 中の熱処理により窒化が進行する事が知られている。そこで本研究では、光 CVD 法で製膜した SiON 膜を NH₃ 中の熱処理を行い、表面窒素含有量の変化によるフォトルミネセンス特性を検討した。

2. 実験内容

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 での製膜条件では、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、ガス流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ を 100, 反応圧力を 300 [Pa]とした。SiON 膜製膜後、表面窒化を行うために NH₃ 中で熱処理を行った。NH₃ 中の熱処理条件として 300[°C]で 10[min], 800[°C]で 10, 20[min]それぞれ熱処理を行った。一方、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 1.0[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。また、膜中の評価方法には X 線光電子分光装置(XPS)を用いて評価をした。

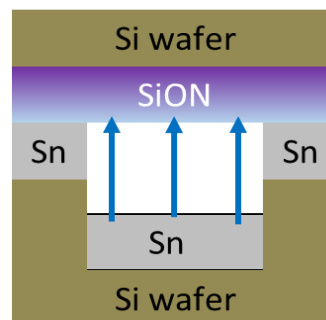


Fig.1 Image of gas phase diffusion of Sn to SiON film

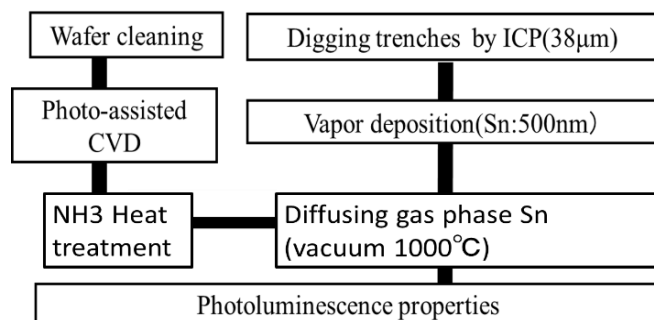


Fig.2 Experimental flow

3. 結果および考察

3.1 300[°C]での熱処理効果

Fig.3 に 300[°C]で NH₃ アニールを行った発光特性を示す. 300[°C] アニールでは光 CVD 法で製膜後直後に NH₃ ガスだけを流しアニールを行った. アニール時間 0, 10[min]での発光強度に大きな変化は見られなかった. XPS による組成比分析結果を Fig.4 に示す. これまでの研究で SiON 膜の表面での発光が確認されている. Fig.4 の結果より SiON 膜の表面での窒素含有量は 5[%]程度で NH₃ による表面窒化が行われていないことがわかる. この結果より, アニール温度 300[°C]では温度が低く, 窒素が SiON 膜中に入らなかったため, 発光強度に変化が現れなかったと考えられる.

3.2 800[°C]での熱処理効果

Fig.5 に 800[°C]で NH₃ アニールを行った発光特性を示す. 800[°C] アニールでは光 CVD 法で製膜後, 加熱炉を用いてアニールを行った. アニール時間を 0, 10, 20[min]で行った結果, アニール時間の増大と共に発光強度が強くなっていることがわかる. XPS による組成比分析の結果を Fig.6 に示す. NH₃ アニールを行った発光素子には表面に 20[%]程度の窒素が含まれている. NH₃ アニールを行っていない発光素子よりも 4 倍の窒素含有量が確認できた. しかし, 発光強度が窒素含有量に比べ1.2倍程度しか強度が上がらなかった原因としてアニールによる SiON 膜表面の変化が考えられる. アニールによって膜表面が変化し, Sn が入りにくくなったのではないかと考えられる. これまでの研究で Sn の混入量によって発光強度が変化することも報告されている. また, NH₃ アニール時間 10, 20[min]では膜表面の窒素含有量は変化しなかった. このことから, 加熱炉を用いたアニール温度 800[°C]での窒素含有量は 20[%]程度が限度と考えられる.

4. まとめ

本研究では気相 Sn を拡散した SiON 膜の表面窒化による PL 特性の検討を行った. NH₃ アニール 300[°C]ではアニール温度が低かったため, 膜表面の窒素含有量に変化が見られなかった. 加熱炉を用いた NH₃ アニール 800[°C]では膜表面に 20[%]程度の窒素を確認することができた. しかし高温でのアニールにより SiON 膜の表面が変化し, Sn が入りにくくなったため発光強度が 1.2 倍程度しか強度が上がらなかったと考えられる.

今後, NH₃ アニールが Sn の拡散に及ぼす効果, また Sn 拡散後の NH₃ アニール効果について検討する予定である.

5. 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

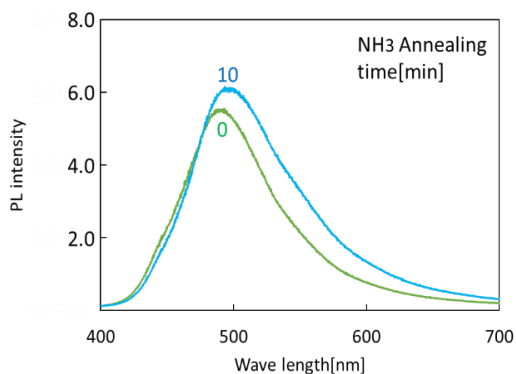


Fig.3 PL characteristics from Sn doped SiON film annealed by NH₃ at 350°C

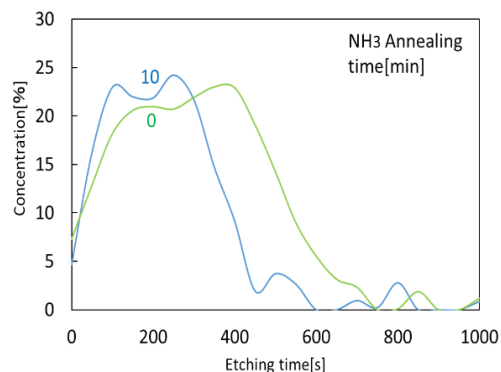


Fig.4 Depth profile of nitrogen content rate in SiON film annealed by NH₃ at 350°C

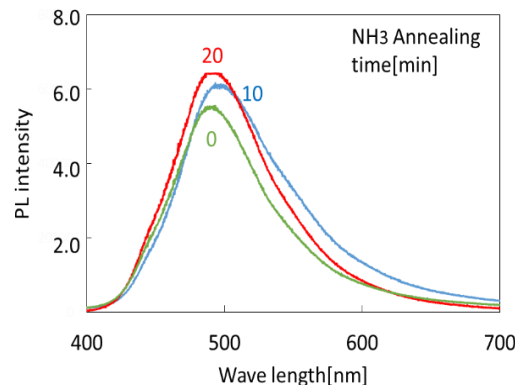


Fig.5 PL characteristics from Sn doped SiON film annealed by NH₃ at 800°C

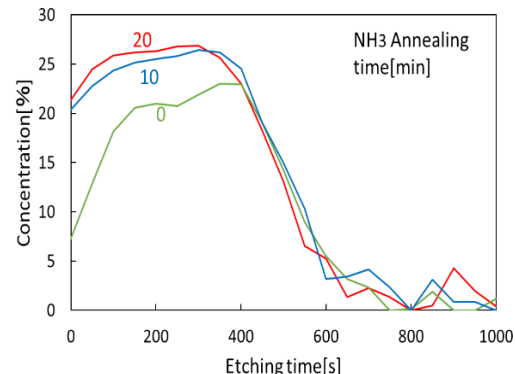


Fig. 6 Depth profile of nitrogen content rate in SiON film annealed by NH₃ at 800°C