

真空蒸着法によって作製した Sn 添加シリコン酸化膜の発光特性評価

Photo luminescence properties of Sn doped SiO_x fabricated by vacuum evaporation method○安部桂史¹, 高橋和希², 呉研³, 高橋芳浩³*KeishiAbe¹, KazukiTakahashi² YanWu³, YoshihiroTakahashi³

Abstract: The photo luminescence from Sn doped SiO_x films are investigated. The films were fabricated by vacuum evaporation of Sn and SiO simultaneously. Photo luminescence of broad spectrum with a peak wavelength of 500 [nm] was obtained from the film after heat treatment. The spectrum with a peak wavelength of 750 [nm] was also obtained at low temperature, 20 [K]. It was also confirmed that intensity of photo luminescence depends on the condition of heat treatment.

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(インジウムリン)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(シリコン)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(スズ)を添加しフォトルミネセンス(PL)を確認してきた^[1]。なかでも、光 CVD 法により製膜した SiON(シリコン酸窒化)膜に気相状の Sn を添加することで、高強度な発光が得られることが分かった^[2]。また発光強度は Sn 添加前の 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^[3]。以上の事より、薄膜で高強度な PL を得る事は現状では困難であることが分かった。またこれまでに SiON 膜中に含まれる Sn の含有量が発光強度に大きく影響を与えている事が分かっているが、抵抗加熱型真空蒸着法により作製した Sn 膜を Sn の供給元として作製し、SiON 膜と Sn 蒸着基板を対向させた状態で赤外線加熱炉(RTP)にて熱処理する事で添加しているため、Sn の含有量を制御できないことや膜の最表面にのみ Sn が局在し、膜内での組成比が均一ではないことが問題点であった。そこで本研究では真空蒸着法に着目し、Sn 添加 SiO_x を作製する事を試みた。蒸着源である SiO_x と Sn を同時に蒸着する際に、電流値によって Sn の飛散量を制御することで膜中に含有する Sn の濃度を制御し、深さ方向に対して均一な組成比の膜の作製を試みた。また Sn 添加 SiO_x の発光強度の改善として、RTP による最適な熱処理プロセスについても検討を行った。

2. 実験方法

Fig.1 に実験のプロセスフローを示す。n 形 Si 基板(抵抗率 1~10 [Ωcm]、面方位[100])を RCA 洗浄後、抵抗加熱型真空蒸着法によって、Si 基板上に Sn と SiO_x を同時に蒸着した。蒸着条件として、真空度を 3×10⁻³ [Pa]、蒸着源に粒子状の SiO と Sn ワイヤを用いて、Sn と SiO_x の堆積比が 1:2 になるように Sn の電流値を 70 [A]、SiO_x の電流値を 110 [A] とし、平均膜厚が約 80 [nm]の Sn 添加 SiO_x 膜を作製した。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、RTP 装置を用いて 0.2 [Pa]の低圧窒素雰囲気中にて、1 分で 1000℃まで升温し、1000℃で 10 分保持後、室温に 10 分で戻す熱処理プロセスで行った。膜内の組成比分析や結合エネルギーの評価として、光電子分光法 (XPS) を用いた。最後に発光特性評価として、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測定を行った。また、低温 PL スペクトル測定時は 20 [K] まで温度を低下させ、上記と同様の方法で測定した。

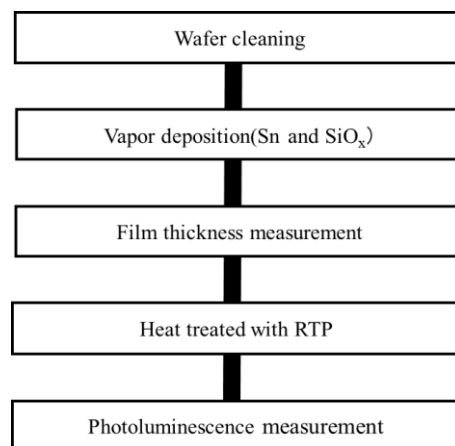


Fig.1 Process flow

1: 日大理工・院(前)・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

Fig.2 に平均膜厚 80 [nm] の Sn 添加 SiO_x 膜の PL スペクトルを示す。そのスペクトルは、500 [nm] にピークをもつブロードなスペクトルであり、これは SnO_2 による発光ではなく、この試料特有の発光である。

Fig.3 に XPS による組成比分析結果を示す。膜内には、Sn の含有量 3 [%]、O の含有量 67 [%]、Si の含有量 30 [%] であることが分かった。また、どの元素も深さ方向に対してほぼ一定の組成比である事が確認でき、真空蒸着法で作製する膜は深さ方向に対して均一な組成比の膜を作製可能なことが分かった。

Fig.4 に Sn 添加 SiO_x 膜の低温 PL スペクトルを示す。低温測定は常温測定時と比べ、一般的にピーク強度の増大や半値幅の減少する傾向が見られるため、様々な準位についての知見が得られる。なお、スペクトル形状を比較するために最大発光強度で正規化した。結果より、20、300 [K] のいずれにおいてもピーク波長 500 [nm] のブロードなスペクトルは大きな変化は見られなかったが、750 [nm] にピークをもつスペクトルは 20 [K] 時のみ観測された。これは非輻射遷移確率が低減されたためだと考えられる。つまり、750 [nm] にピークをもつ準位が形成されているが、常温では発光にほぼ寄与せず、熱としてエネルギーが放出されている事を示唆したものになる。

Fig.5 に Sn 添加 SiO_x 膜の熱処理が発光に及ぼす影響を示す。一般的に熱処理の温度や時間によって、結晶構造や発光強度に大きな影響を及ぼす事が知られている。本研究でも発光強度の改善として、熱処理における各種パラメーター明らかにした。試料 1 はこれまでと同様の熱処理プロセスで行い、試料 2 は 60 分で 1000°C まで昇温させ、1000°C で 20 分保持後、室温に 60 分かけて戻す熱処理プロセスを適用した。結果より、試料 2 の最大発光強度は試料 1 の約 2 倍程度である事が分かった。これより、熱処理時間の上昇温度・下降レート、および時間が発光強度に及ぼす影響が大きいことが確認できた。今後、プロセス条件の最適化と共に発光メカニズムについても検討を行う予定である。

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.

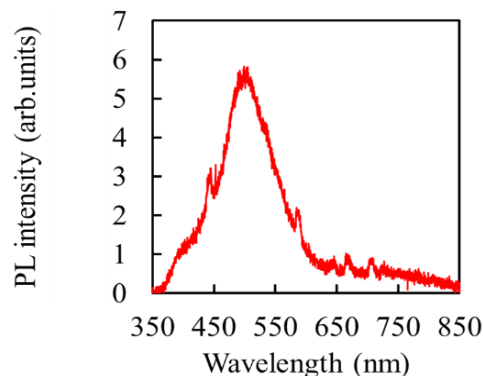


Fig.2 PL spectrum of Sn doped SiO_x film

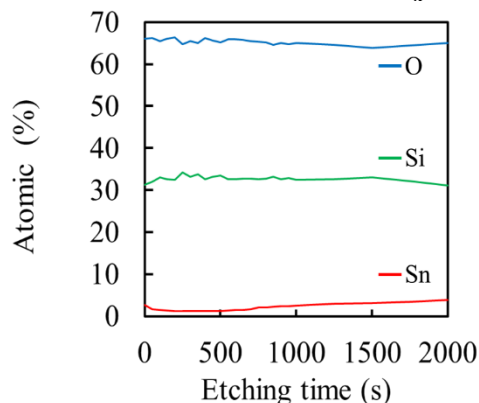


Fig.3 Composition ratio of Sn doped SiO_x film

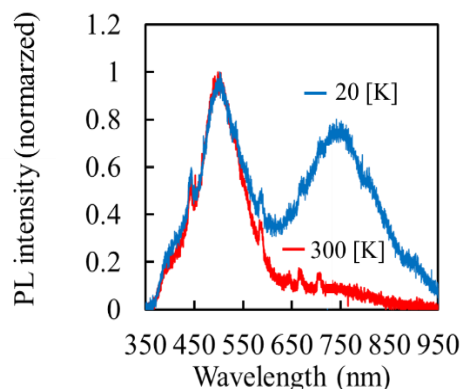


Fig.4 Measurement temperature dependence of PL spectrum

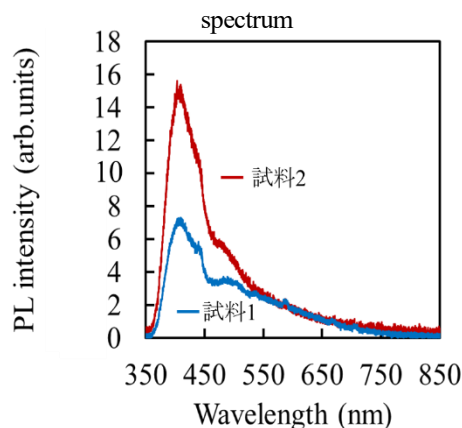


Fig.5 PL spectra from Sn doped SiO_x film with different thermal treatment