

Sn 添加光 CVD シリコン酸窒化膜の PL 発光波長

Wavelength of emitted light from Sn doped photo-CVD silicon oxynitride film

○長谷川裕人¹, 黒沢亮太², 山本悦治², 呉研³, 高橋芳浩³

*Yuto hasegawa¹, Ryota kurosawa², Etsuzi yamamoto², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Photo luminescence properties of Sn diffused SiON film deposited by the photo-CVD method were investigated. Samples were fabricated by heat treatment of SiON/Sn/SiON stacked structure. It was found that the wavelength of emitted light can be change by thickness of Sn film.

1. 研究背景

現在用いられている主な発光素子には GaAs(ガリウムヒ素)や InP(インジウムリン)などの材料を用いた化合物半導体が使用されている。これらの発光素子には高い発光効率を持つ反面、高価格であり、構造が複雑であるため、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。また、現在主流となっている Si 系集積回路に直接用いることができるため、低消費電力デバイスに寄与できる。本研究では安価で資源豊富な材料である Si を用い、容易なプロセスで作製可能な Si 系発光デバイスの実現を目指している。これまで Si 基板に各種 Si 系絶縁膜を製膜し熱処理により Sn を拡散することで不純物準位を作り、可視光領域での発光を確認してきた。先行研究より、Sn 添加 SiO 膜の Sn 含有率の増大と共に発光波長が長波長化（レッドシフト）し、発光色が RGB と変化可能であることが報告されている。ただし、Sn 添加 SiO 膜の発光強度は弱く、実用性に欠けることが問題である。そこで本研究では、SiO 膜よりも発光強度が強い SiON 膜を用いて発光波長特性の変化について検討を行った。

2. 実験方法

Fig.1 に実験プロセスフローを示す。実験には n 型 Si 基板(抵抗率 1~10Ω, 面方位 100)を用い、基板洗浄後、Fig.2 に示すような SiON/Sn/SiON 積層構造を作製した。SiON 膜は、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、プロセス温度 300 [°C], 材料ガス流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ =100, 反応圧力 300 [Pa]の条件で SiON の成膜を行った。また Sn 膜は抵抗加熱型真空蒸着法により成膜した。本試料に対し、急速昇温熱処理 (RTP) 装置を用いて 0.2Pa の低圧窒素雰囲気中で、最高温度 1000°C, 昇温時間 1min, 熱処理時間 3min の条件で熱処理することにより Sn を SiON 膜中に拡散した。

He-Cd レーザ (波長 325nm) を励起光源とし、CCD を検出器とする分光器を用いて PL 発光スペクトル分析を行った。また X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて膜中の Sn 含有量、および各軌道電子の結合エネルギーの評価を行った。

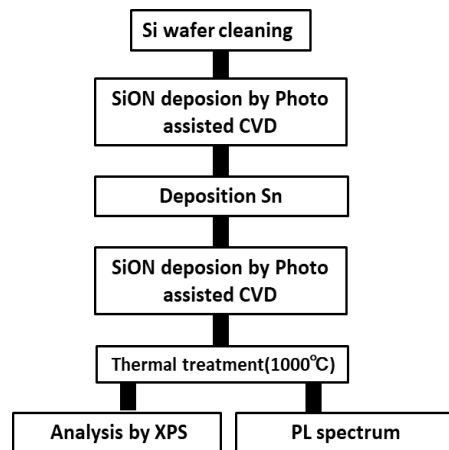


Fig.1 Process flow

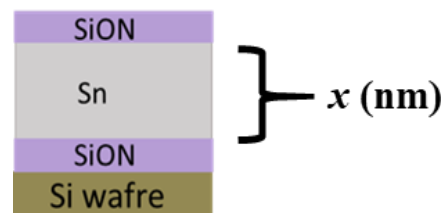


Fig.2 Image of SiON film

1. 日大理工・院(前) 2.日大理工・学部 3.日大理工・教員・電子

3. 結果・考察

Fig.3 に PL 発光スペクトルを示す. なお, 発光スペクトルを比較するために最大発光強度で規格化した. 結果より, 拡散前の Sn 膜厚 (蒸着膜厚) の増大と共にピーク発光波長は長波長化 (レッドシフト) することが確認できた. そこで, 拡散後の SiON 膜に対し XPS 分析により Sn 含有量を評価した. 結果を Fig.4 に示す. 結果より, Sn 膜厚の変化に対し, SiON 膜中の Sn 含有量に明確な変化は確認できなかった. 先行研究において SiO 膜では, 青色, 赤色発光を観測した膜中の Sn 含有量はそれぞれ 3~5, 7~10% と大きな変化を確認した. 以上の結果より, Sn 添加 SiON 膜の発光波長は, SiO 膜と異なり Sn 含有量以外の因子により制御されていると考えることができる.

そこで, 各軌道電子の結合エネルギーについて検討した. Fig.5 に Sn 蒸着膜厚 500nm (ピーク発光波長: 680nm) の試料における Sn 3d 軌道電子の結合エネルギーを示す. 膜の再表面 (エッチング時間=0) 以外では, 485, 495eV 付近にピークが確認できる. これらのピークは各々 Sn-Sn 結合, Sn-O 結合によるものであり, 膜中で Sn が一部金属状態, 一部酸化 Sn として存在していることがわかる. 一方, Sn 膜厚 500nm の試料の膜再表面においてのみ, 489eV のピークが確認された. これまでに, 膜中に Sn-Cl₂ 結合が存在すると近赤外発光することが報告されている. 一方, 光 CVD 法の材料ガスに SiH₂Cl₂ が使用されていることから, Cl が膜中に混入していると考えられ, これら Cl と Sn が熱処理過程で結合したと考えることができる. これらのことから, 489eV の結合は Sn-Cl₂ 結合によるものと推測される. 今後, Cl 原子の軌道電子の結合エネルギーの解析などを行い, 本ピークの同定を行う予定である.

4. まとめ

本研究では光 CVD 法で製膜した SiON 膜と Sn 含有量による発光スペクトル変化について検討を行った. Sn の膜厚を厚くすることで長波長側にシフトするレッドシフトを確認した. しかし, 膜中の Sn 含有率は 2~3% 程度であり, Sn 含有量が発光スペクトルに影響を与えていることを確認することはできなかった. 今後, 構成原子の軌道電子の結合エネルギーなどの解析を進め, 発光メカニズムに関して検討を進める予定である.

5. 参考文献

- [1] 安部 佳史: 「真空蒸着法によって製作した Sn 添加 SiOx 膜の発光特性評価」 平成 30 年度 日本大学理工学部 修士論文
- [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
- [3] 近藤 萌: 「NaCl:Sn²⁺青色蛍光体の作製および発光特性」 第 59 回応用物理学会

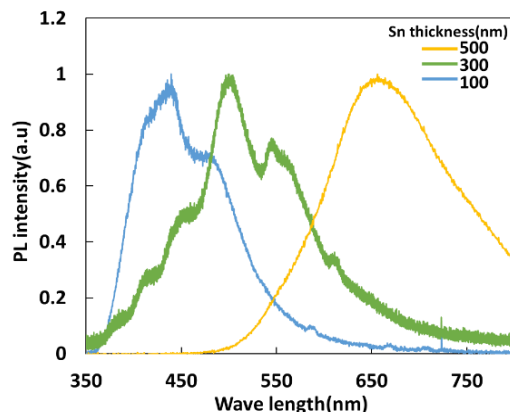


Fig.3 PL characteristics from samples with different Sn thickness

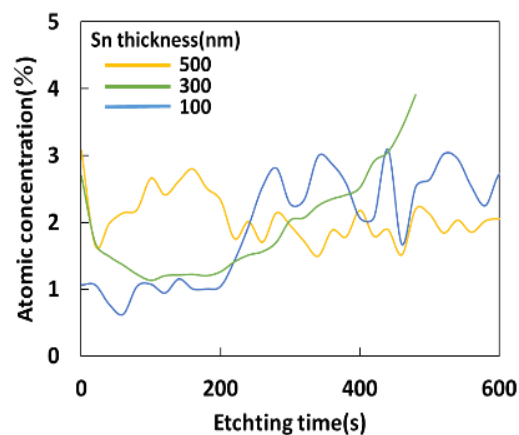


Fig.4 Depth profile of Sn content rate in each SiON film

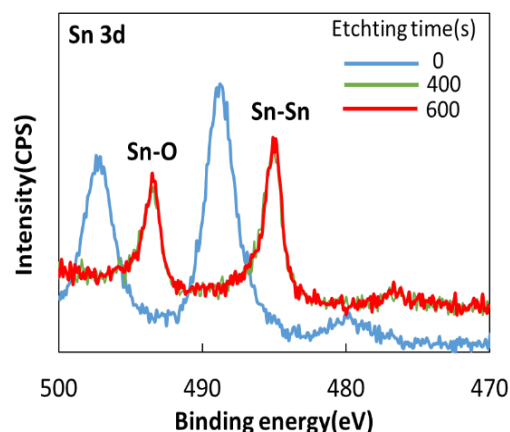


Fig.5 Sn 3d binding energy of sample of deposited 500 film thickness