高周波スパッタリングによる紫外発光 Si/SiO₂ 多層膜の作製

正会員 三浦 健太 (群馬大学)
非会員 星野 ひとみ (群馬大学)

非会員 加藤 裕司 (群馬大学)
正会員 花泉 修 (群馬大学)

Fabrication of Ultraviolet-light Emission Si/SiO₂ Multilayered Films by Using RF Sputtering

Member Kenta Miura (Gunma University), Non Member Yuji Kato (Gunma University),
Non Member Hitomi Hoshino (Gunma University) and Member Osamu Hanaizumi (Gunma University)

KEYWORDS : Si, SiO₂, multilayer, ultraviolet-light emission, sputtering

1. まえがき

近年、ポーラスシリコン(Si)¹⁾や Si ナノ結晶(Si-nc)²⁾など、量子閉じ込め効果を利用した Si 系発光材料の研究が数多くなされている。我々はこれまでに、Si と SiO₂ の同時スパッタリングにより、SiO₂ 中に Si ナノクラスターを含む薄膜を形成し、アニール等の後処理無しでも青色発光することを既に示している³⁾。更に、その青色発光の起源は、Si ナノクラスターとその周囲の SiO₂ との境界層(SiO_x 層)にある可能性が高いことも実験から確認している⁴⁾。その一方で、文献 5)では、Si 基板上に SiO₂ スパッタ膜を成膜後、800℃から 1100℃でアニールすることによって Si-nc が形成され波長 370nm 付近の発光が得られるという報告がなされており、この紫外発光も、Si-nc とその周囲との境界層に存在する発光センターに起因し、Si-nc のサイズがその発光強度に影響を与えるとされている。更に、文献 6)のポーラス Si 試料 A からは、700℃から 1150℃で熱酸化後、波長 370nm 付近の発光が観測されており、この発光起源の説明として、やはり Si-nc の形成と、それと SiO₂ との境界層に存在する発光センターが重要であると述べられている。

紫外発光材料は、高密度光記録ディスク用光源などへの応用が期待できる。Si 系材料から高効率な紫外発光が得られれば、LSI とのマッチング、低コスト化、環境問題への適応など、メリットは大きい。前述のように、Si 系材料からの紫外発光は、Si-nc の形成と、Si-nc とその周囲の SiO₂ との境界層が大きく関与しているものと考えられる。これらを積極的かつ制御性良く形成させられる構造として、Si と SiO₂ をナノメートルオーダーの厚さで交互に積層させた Si/SiO₂ 多層膜構造が考えられる。この構造では、1000℃を超える高温アニールによって、Si 層が凝集して Si-nc が形成されるものと考えられ、更には Si と SiO₂ との境界層が強調され、多層膜の層数分だけ境界層を導入できることから(図 1)、この構造から高効率な紫外発光が得られる可能性が高い。また、文献 5)では、Si-nc のサイズが紫外発光の強度に関係していると述べられているが、文献 5), 6)の作製方法では、このサイズの制御が難しい。その一方で、Si/SiO₂ 多層膜構造は、形成される Si-nc のサイズを、Si 層の堆積

厚さとアニール条件(温度、時間)の適切な選択により制御することができるため、より強い紫外発光の発現が期待できる。

そこで今回、我々は、高周波(rf)スパッタリング法を用いて一層あたりの厚さをナノメートルオーダーとした Si/SiO₂ 交互多層膜を成膜して 1150~1250℃の高温でアニール処理を行った。その結果、アニール温度 1200℃の試料から、目的の紫外域(波長 370nm 付近)にシャープな発光ピークが得られたので報告する。

2. 試料の作製

スパッタ成膜には、一般的な rf マグネトロンスパッタリング装置(ULVAC, SH-350-SE)を用いた。概略図を図 2 に示す。Si ターゲットと SiO₂ ターゲット(いずれも直径 100mm)に交互に給電し、Si/SiO₂ 交互多層膜を成膜した。作製条件は、ベース圧力 5.3×10⁻⁵ Pa, 導入 Ar 流量 10sccm, 印加 rf 電力は Si ターゲット 50W, SiO₂ ターゲット 100W とし、成膜時に基板を加熱しなかった。Si と SiO₂ の厚膜でのスパッタレートは、それぞれ、0.5Å/sec 及び 1.2Å/sec であった。ターゲットの切り換えと、ターゲット上のシャッターの開閉は、タイマーによる自動制御により行い、100 周期の交互多層膜を積層した。基板には 11.5mm×24.5mm×1mm^t の熔融石英板を用いた。成膜した Si/SiO₂ 多層膜の総膜厚は、厚膜のスパッタレートからの予想値 390nm に対し、触針式段差計による測定値は 404nm であり、3.6%程度の誤差であった。総膜厚の実測値 404nm とスパッタレートの比 0.5:1.2 から求めた 1 層あたりの厚さは、Si, SiO₂ のそれぞれについて 1.1nm, 2.8nm と見積もられる。成膜後、シリコニットヒーターを用いた電気炉により、空气中でアニール処理を行った。アニール温度は、別々の試料で 1150, 1200, 1250℃の 3 通りとし、アニール時間はいずれも 25 分間とした。

3. 発光特性の評価と考察

これら 3 つの試料の室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを測定した。励起光源として He-Cd レーザ(金門光波, IK3251R-F, 波長 325nm)を使用し、測定にはモノクロメ

ータ (ニコン, P250), 光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R2658), 及びロックインアンプ (NF 回路ブロック, LI-572B) を使用した。また, 白色光を光スペクトラムアナライザ (アンリツ, MS9701C+MS9030A, 測定波長範囲: 350~1750nm) で測定したデータを基にして, モノクロメータと光電子増倍管の波長感度特性を補正した。PL スペクトルの測定結果を図 3 に示す。特にアニール温度 1200℃の試料から, シャープな紫外発光ピークを観測できた。高温でのアニール処理によって, 我々が作製する Si/SiO₂ 交互多層膜から, 目的の波長 370nm 付近の紫外発光を得られることが確認できた。

今回の試料からは, 紫外域だけでなく, もう一つの低エネルギー側 (長波長側: 赤色から近赤外域) の発光ピークも観測された。アニール温度 1150℃では, メインの発光はピーク 1.44eV (波長 860nm), 半値全幅(FWHM)0.33eV であった。アニール温度 1200℃では紫外域での発光ピークが優勢となり, 紫外発光ピークのエネルギーは 3.4eV (波長 370nm), FWHM は 0.20eV であった。この時, 近赤外域の発光ピークは小さくなったが, ピークの位置と FWHM はアニール温度 1150℃の試料と全く同じであった。アニール温度 1250℃では, 紫外域のピークは同じ位置で小さくなり, 1.44eV 近傍のピークも見えなくなったが, より低エネルギー側 (長波長側) で増加する傾向を示した。

低エネルギー側 (長波長側) の発光ピークは, 過去にアモルファス Si/SiO₂ 超格子からも観測されており, その発光起源は Si と SiO₂ との境界層にあると言われている⁷⁾。これを考慮すると, 我々の試料における Si-nc と SiO₂ との境界層は, 2 種類の帯域の発光に関与していると考えられるが, 今回の実験結果から, アニール処理の温度によって, Si/SiO₂ 多層膜からの 2 つの帯域の発光特性を制御できる可能性が示された。即ち, 我々が作製する Si/SiO₂ 多層膜は, 作製条件の更なる最適化により, 紫外域の発光のみをより強く発現させられるものと考えている。

図 4 は, 各試料の吸収係数の平方根を光子エネルギー (波長) に対してプロットした結果である。これは, 各試料の透過スペクトルを, 溶融石英基板をリファレンスとして分光光度計 (島津製作所, UV-3101PC) を用いて測定し, この透過率 T を $T = \exp(-\alpha d)$ (α : 吸収係数, d : 総膜厚) にフィッティングさせることによって求めた。図 4 の結果から, 各試料の吸収端エネルギーを推定できる。図 4 のようなグラフにおいては, 直線に近似できる部分を外挿し, 横軸との交点を読み取れば, その値が吸収端エネルギーと考えられる。図 4 の結果によると, 今回作製した試料の吸収端エネルギーは, 3.0~3.2eV (波長 390~420nm) の範囲と推定できるが, この値は, 紫外発光ピークの位置とは一致しない。このように, 今回観測した紫外発光は, 吸収端エネルギーとは別の発光起源によるものと確認できた。現時点では, 発光起源の特定までには至っていないが, 今後も検証を継続していく予定である。

4. まとめ

Si 系材料からの高効率な紫外発光の実現を目指し, rf スパッタリングにより一層あたりの膜厚がナノメートルオーダーの Si/SiO₂ 交互多層膜を形成し, 高温のアニール処理を行ったところ, 目的の紫外発光を得ることができた。特に, 1200℃のアニールによって, シャープな紫外域の発光ピークが発現することを見出した。この紫外発光は, ナノ結晶化していると推測される Si 層(Si-nc)と, Si-nc と SiO₂ 層との界面に存在する境界層が関与しているものと思われる, その発光強度は, Si-nc のサイズによって向上させられると考えられ

る。Si-nc のサイズは, Si の堆積量とアニール処理による酸化量で制御可能である。また, 今回の試料からは, 紫外域だけでなく, 赤色から近赤外域にかけての発光ピークも観測されたが, スパッタ堆積条件やアニール条件の選択により, 紫外発光ピークのみを発現させられる可能性が高い。今後は, 作製条件の最適化を進め, 紫外発光の効率向上を目指していく予定である。

本研究は, 科学研究費補助金基盤研究(B), カシオ科学振興財団, 矢崎科学技術振興記念財団, 文部科学省連携融合事業「ケイ素を基軸とする機能性材料の開拓」の援助を受けた。本研究の一部は, 群馬大学アドバンス・テクノロジー高度研究センター (ATEC) を利用して行われた。

参考文献

- (1) N. Koshida and H. Koyama : Visible electroluminescence from porous silicon, Appl. Phys. Lett., 60-3, pp.347-349 (1992).
- (2) 和泉富雄 : シリコンナノ粒子からの 3 原色発光, バリティ, 19-4, pp.20-25 (2004).
- (3) O. Hanaizumi, K. Ono and Y. Ogawa : Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing, Appl. Phys. Lett., 82-4, pp.538-540 (2003).
- (4) 花泉修, 古賀丈浩, 武井修, 小野和孝, 小川祐一, 松本敏明, 平谷雄二 : Si:SiO₂ スパッタ膜におけるバンドギャップエネルギーに依存しない青色発光帯, 照明学会誌, 88-2, pp.91-93 (2004).
- (5) H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li and X. L. Wu : Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering, Appl. Phys. Lett., 72-3, pp.356-358 (1998).
- (6) J. Lin, G. Q. Yao, J. Q. Duan and G. G. Qin : Ultraviolet light emission from oxidized porous silicon, Solid State Commun., 97-3, pp.221-224 (1996).
- (7) B. T. Sullivan, D. J. Lockwood, H. J. Labbe and Z. -H. Lu : Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering, Appl. Phys. Lett., 69-21, pp.3149-3151 (1996).

(受付日 2007 年 4 月 6 日 / 採録日 2007 年 11 月 2 日)

図 1 Si/SiO₂ 多層膜における Si-nc 形成の概念図

Fig. 1 Schematic figure of forming of Si-ncs in a Si/SiO₂ multilayer.

図2 使用したrfスパッタリング装置の概略図

Fig. 2 Schematic figure of rf sputtering apparatus.

図4 透過スペクトルの測定結果から求めた各試料の吸収係数

Fig. 4 Absorption coefficients deduced from transmittances.

図3 フォトルミネッセンススペクトルの測定結果

Fig. 3 Measured photoluminescence spectra.

三浦 健太（正会員）

群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻
〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

昭和 50 年 6 月 27 日生まれ。平成 10 年 3 月東北大学工学部通信工学科卒。平成 15 年 3 月同大学大学院博士後期課程修了。博士（工学）。平成 15 年 4 月～平成 16 年 9 月科学技術振興機構研究員。平成 16 年 10 月群馬大学工学部助手。平成 19 年 4 月より同大学院工学研究科助教。現在に至る。電子情報通信学会、応用物理学会、日本光学会、ケイ素化学協会各会員。

加藤 裕司（非会員）

平成 16 年 3 月群馬大学工学部電気電子工学科卒。平成 18 年 3 月同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。在学中、スパッタリングによるシリコン系発光材料の作製と評価に関する研究に従事。現在、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社に勤務。

星野ひとみ（非会員）

平成 17 年 3 月群馬大学工学部電気電子工学科卒。平成 19 年 3 月同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。在学中、スパッタリングによるシリコン系発光材料の作製と評価に関する研究に従事。現在、株式会社村田製作所に勤務。

花泉 修（正会員）

群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻
〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

昭和 36 年 2 月 11 日生まれ。昭和 58 年 3 月東北大学工学部通信工学科卒。昭和 63 年 3 月同大学大学院博士後期課程単位満了。昭和 61～63 年日本学術振興会特別研究員。昭和 63 年東北大学電気通信研究所助手。平成 8 年同助教授。平成 12 年群馬大学工学部助教授。平成 15 年同教授。平成 19 年 4 月より同大学大学院工学研究科教授。工学博士。電子情報通信学会、応用物理学会、IEEE LEOS、OSA 各会員。