大気中での酸化を防いだ amorphous-SiNH ナノボール膜からの Photoluminescence 特性

船津 友希^{*1}・加藤 勇^{*1}

Photoluminescence Characteristics of Amorphous Silicon Nitride Nanoball Film Prevented from Oxidizing in Air

Tomoki FUNATSU^{*1} and Isamu KATO^{*1}

^{*1}Graduate School of Advanced Science and Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

(Received May 3, 2011, Accepted October 13, 2011)

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) nanoball film emits photoluminescence only after being thermally oxidized, because the oxidized film is sufficiently transparent that excitation laser light can reach Si nanocrystal. We fabricated amorphous silicon nitride (a-SiNH) nanoball film by reacting N₂ plasma and SiH₄ gas. Without being thermally oxidized, this film was highly transparent and exhibited photoluminescence. The source of this photoluminescence is presumed to be either the quantum size effect of Si nanocrystal or electronic transitions in siloxane (Si-O-Si), which is present at the interface between Si nanocrystal and SiO₂. By coating the a-SiNH nanoball film with SiN film, we fabricated a-SiNH nanoball film that was siloxane-free but that exhibited photoluminescence. Hence, we attribute the observed photoluminescence to the quantum size effect of Si nanocrystal.

1. 概 要

現在, GaN, GaAs や InP などの発光材料が, それぞれのバンドギャップに対応した波長の発光を生かし, 様々な用途に用いられているが, Ga や In などの希少で高価なレアメタルを用いているものが多い. そこで, 近年 Si 系の発光材料に注目が集まっている. Si は間接遷移型半導体であるため, バルクからの発光は不可能であるが, その粒径をナノスケールまで小さくすることで発光が可能となる. Si ナノ構造からの発光に関してはこれまでに数多くの報告が行われており, ポーラス Si や Si ナノクリスタルからの発光が確認されている^{1,2)}.

Si を材料とする発光デバイスが実用化されれば, 電子デバイスと光 IC を Si 系材料のみで作製することが可能となる. すなわち, 材料的にモノリシックで革新的な光子と電子のハイブリッド型の光電子集積回路の開発が期待できる. この光電子集積回路内では, 光・電気変換 (O/E 変換) 素子が容易に作製できるため, 配線による遅延や発熱の軽減に伴う高速化や省電力化が可能となる. また, Si は一般に発光デバイス材料として用いられている GaAs, InP 等の III-V 族化合物半導体と比べ, 廃棄時の環境への影響が少なく, 地球上に資源が豊富に存在するという利点も有している.

当研究室が開発した二重管式同軸線路型マイクロ波プラズマ CVD (DTCL-MPCVD: double-tubed coaxial-line-type microwave plasma chemical vapor deposition) 装置により, 放電ガスとして Ar や H₂ を, 材料ガスとして SiH₄ を用いることで, Si ナノクリスタルを内部に含む a-Si:H ナノボール膜を作製できる³⁻⁶⁾. この膜は熱酸化処理を施すことによって不透明である a-Si:H が, 透明な SiO₂ となるため PL

(Photoluminescence) 発光する. **Fig. 1** に DTCL-MPCVD 装置の概要図を示す. 本装置は, 熔融石英製の外側放電管 (Outer Discharge Tube) とステンレス製の内管 (Inner Tube) の二重管 (Double-tubed) 構造となっている. 外側放電管内に水素ガスを流すと, 方形導波管より円筒キャビティ (Cylindrical Cavity) 内に導かれたマイクロ波電力によって, 水素プラズマが生成される. マイクロ波電力は円筒キャビティ内に閉じ込められているので, 電力の注入されている放電プラズマは円筒キャビティ領域内でのみ生成される.

Fig. 1 Schematic of double-tubed coaxial-line-type microwave plasma chemical vapor deposition system.

^{*1} 早稲田大学理工学術院先進理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

堆積室 (Cylindrical Chamber) 内には、マイクロ波電力が注入されていない空間的アフターグロープラズマ (Spatial Afterglow Plasma) がガスフローと拡散により生成される。材料ガスである SiH_4 は、ステンレス製の内管を通りマイクロ波の影響を受けることなく放電管端まで導かれ、放電管端で水素プラズマ中に混入され、堆積物を生ずる SiH_x シラジカルに解離される。堆積室内のガス圧を 33 Pa と高ガス圧とすると、 SiH_x シラジカルや水素シラジカルの平均自由行程が短くなるために基板まで輸送中に空間内で反応を繰り返し a-Si:H ナノボールを形成する。この a-Si:H ナノボールが、放電管端から 10 cm 離れた基板上に堆積し a-Si:H ナノボール膜が作製される⁷⁾。

本研究では、放電ガスに N_2 を用い、a-SiNH ナノボール膜を Si 基板上に作製している。前述のように、a-Si:H ナノボール膜中の Si ナノクリスタルは a-Si:H が不透明なため、熱酸化し SiO_2 として透明にしないと発光しない。なぜならば、発光に寄与する膜中の Si ナノクリスタルまで励起用のレーザー光が到達しないためである。しかし、この a-SiNH ナノボール膜は、a-SiNH が透明なため、製膜直後に熱酸化なしでも PL 発光する。

発光原因には(1)Si ナノクリスタルの量子サイズ効果によるもの⁸⁾(2)Si ナノクリスタルの周りの界面に存在するシロキサンによるもの⁹⁾が考えられている。a-SiNH ナノボール膜はシロキサンを含まないが、CVD チャンバより取り出し測定するまでの数分間で酸化してしまうので、測定の時点ではシロキサンを含んでしまうため、発光原因が(1)であるとは特定できない。

そこで、基板温度を室温で a-SiNH ナノボール膜を作製して、その直後にチャンバ内ガス圧を 0.8 Pa、基板温度を 250 °C にして、ストイキオメトリックな SiN 膜を a-SiNH ナノボール膜上にコーティングする。これにより、測定のため試料を大気曝露した時に a-SiNH ナノボール膜が酸化することを防ぐ。このようにして、シロキサンを含まない a-SiNH ナノボール膜を作製し、発光原因が(1)の量子サイズ効果によるものであることを検証する。

2. 膜 作 製

真空チャンバ内において a-SiNH ナノボール膜 (厚さ = 10 μm) を作製する。その製膜条件を Table 1 に示す。ここで、放電管端から管軸方向への距離を z と定義する。

a-SiNH ナノボール膜作製後、ただちに基板温度を 250 °C とし、排気速度を上げチャンバ内ガス圧を 0.8 Pa と低くし、シラジカルの平均自由行程を長くすることで、ナノボール膜ではなく、均一で密な SiN 膜を作製する。すなわち、a-SiNH ナノボール膜の上にストイキオメトリックな SiN 膜 (厚さ = 1 μm) を積むことで、コーティングをする。SiN 膜の製膜条件を Table 2 に示す。

3. 測 定

3.1 PL スペクトル

チャンバから取り出し大気に曝露し自然酸化した a-SiNH ナノボール膜と、SiN 膜コーティングにより大気曝露による

Table 1 Fabrication condition of a-SiNH nanoball film.

Microwave power	270 W
Gas pressure	33 Pa
Substrate position	$z = 10$ cm
Edge position of inner tube	$z = -1.4$ cm
Substrate temperature	R.T.
Discharge time	10 min
SiH_4 gas flow	30 ml/min
N_2 gas flow	140 ml/min

Table 2 Fabrication condition of SiN film.

Microwave power	270 W
Gas pressure	0.8 Pa
Substrate position	$z = 10$ cm
Edge position of inner tube	$z = -1.4$ cm
Substrate temperature	250 °C
Discharge time	60 min
SiH_4 gas flow	5 ml/min
N_2 gas flow	140 ml/min

Fig. 2 Photoluminescence spectra of a-SiNH nanoball film and a-SiNH nanoball film with coating.

自然酸化を避けた a-SiNH ナノボール膜の PL スペクトルと比較した結果を Fig. 2 に示す。ここで、ストイキオメトリックな SiN 膜は透明であり、PL 発光がないことは別途確認してある。測定は室温にて行い、励起光源には波長 325 nm の He-Cd+ レーザーを用いている。Fig. 2 より、コーティングした膜の発光強度の方がコーティングしていない膜の発光強度に比べ、若干大きくなっている。コーティング膜に用いるストイキオメトリックな SiN 膜を作製するためには、窒素プラズマ下で基板温度を 250 °C まで上げる必要がある。

Fig. 3 Photoluminescence spectra of a-SiNH nanoball film with annealing process and a-SiNH nanoball film with coating.

その際、a-SiNH ナノボール膜は高温下で窒素プラズマにさらされることになるので、発光の妨げとなる膜中の欠陥やダングリングボンドが減少する。すなわち、窒素アニーリングの効果により発光強度が上がったと考えられる¹⁰⁾。そこで、コーティングにより自然酸化を防いだ a-SiNH ナノボール膜の PL スペクトルと、a-SiNH ナノボール膜を単に窒素アニーリングした膜の PL スペクトルを比較した結果を Fig. 3 に示す。コーティングをした膜と単にアニーリングをした膜の PL スペクトルはほぼ同じであり、Fig. 2 におけるコーティングした膜の発光強度の変化は窒素アニーリング効果によるものであることがわかる。すなわち、コーティングをすることによる発光強度の変化は窒素アニーリング効果によるものであり、シロキサン存在の有無は発光強度に影響を与えないと言える。

3.2 FT-IR スペクトル

FT-IR 測定は透過法を用いて、差スペクトルをとることで a-SiNH ナノボール膜のみの吸収スペクトルの測定を行っている。

Fig. 4 にコーティングをして自然酸化を防いだ a-SiNH ナノボール膜と、コーティングをせずに大気中で自然酸化した a-SiNH ナノボール膜の FT-IR スペクトルを示す。Fig. 4 の FT-IR スペクトルより、コーティングを施し大気曝露による酸化を防いだ a-SiNH ナノボール膜は、大気中で自然酸化した a-SiNH ナノボール膜に比べ 1070 cm^{-1} 付近のピークが低くなっている。 1070 cm^{-1} 付近は Si-O-Si 結合の吸収領域にあたる。すなわち、Si-O-Si 結合の割合が激減していることより、コーティングをすることで、自然酸化を防ぐことができたと言える。膜の自然酸化によるシロキサンの増加を防ぐことができたが、発光強度の変化はアニーリング効果によるものだけであった。これは、前述のように酸素成分は膜の透明性に関わってくるが、a-SiNH ナノボール膜は自然酸

Fig. 4 FT-IR spectra of a-SiNH nanoball film and a-SiNH nanoball film with coating.

化によって生じる SiO_2 と同様に透明であるため、レーザー光の透過に関してはコーティングした膜とコーティングしていない膜との間に差異がないためである。Si-H 結合の吸収領域にあたる 590 cm^{-1} 付近のピークがコーティングをした膜では大きく減少している。すなわち、コーティングする際に 250°C まで基板温度を上げたことにより、a-SiNH ナノボール膜から水素原子が抜けたためである。コーティングした膜において、Si-N 結合の吸収領域である 820 cm^{-1} 付近のスペクトルが大きくなっている。これは、水素が抜けて発生した未結合手を、窒素プラズマを用いて SiN 膜でコーティングする時に窒素が終端したことによる。すなわち、コーティングした膜では大気曝露時に自然酸化を防げたことを示している。ピークの波長が 820 cm^{-1} と多少ずれているのは、実際には吸収領域に数十 cm^{-1} ほどの幅があるためである。

なお、コーティングを施した a-SiNH 膜に C 由来の 1200 cm^{-1} 付近のピークが表れているのは、コーティング膜作製の際に低ガス圧とするためディフュージョンポンプを用いるので、オイルの逆拡散が生じたためと考えられる。

4. 考 察

Fig. 4 の結果より、自然酸化した a-SiNH ナノボール膜には Si-O-Si 結合の吸収ピークが顕著に表れている。しかしながら、SiN 膜によりコーティングし、自然酸化を防いだ a-SiNH ナノボール膜には Si-O-Si 結合がほぼみられない、すなわちシロキサンの発生を防ぐことができています。

このようにシロキサンが含まれていない膜からも PL 発光していることがわかる。過去の研究から、Si ナノクリスタルの粒径に発光波長が依存していることと考え併せると、発光の原因はシロキサンによらず、(1)Si ナノクリスタルの量子サイズ効果によるものと結論付けることができる。

5. 結 論

シロキサンを含まない a-SiNH ナノボール膜から PL 発光することが確認された． よってシロキサンは発光の直接的な原因ではない， すなわち Si ナノクリスタルの量子サイズ効果が発光の原因であるといえる．

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費（A07164500）の補助を得て行ったものである．

〔文 献〕

1) L. T. Canham: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 1046.

- 2) Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama and T. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 1361.
- 3) I. Kato, S. Wakana and S. Hara: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) 40.
- 4) I. Kato and S. Wakana: Shinku, **26** (1983) 628.
- 5) I. Kato, M. Yano and Y. Kohyama: Shinku, **28** (1985) 35.
- 6) I. Kato and T. Matsumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 5205.
- 7) I. Kato and M. Yano: IEICE Trans. Commun., **J69-C** (1986) 662.
- 8) M. Hirasawa, T. Orii and T. Seto: J. Aerosol., **20** (2005) 103.
- 9) K. Sato, M. Iwase, T. Izumi and H. Morisaki: Jpn. J. Appl. Phys., **70**(7) (2001) 852.
- 10) I. Kato and Y. Saito: Institute of Applied Plasma Science., **17** (1) (2009) 67.