

光デバイス用新規半導体・絶縁体材料の創成

研究分担者 吉本昌広

地域共同研究センター・教授

本研究グループは、半導体を中心とする光・電子材料を創製し、新機能光デバイスに応用することを目指している。具体的には「ビスマス含有III-V族半導体混晶の創製」と「窒化シリコン絶縁膜の新規堆積法の開発とデバイスへの応用」の2テーマを進めた。

1. ビスマス含有III-V族半導体混晶の創製

1-1. はじめに—新型通信用レーザの必要性

光通信網の通信容量を飛躍的に増大させ、光通信網のフレキシブルな管理を可能とする方法として、波長分割多重(wavelength division multiplexing: WDM)通信方式がある。WDMはすでに、大陸間や基地局間の光通信に用いられており、現在のインターネットを支えている重要な技術である。

WDM通信方式では、光ファイバーに波長の異なる複数のレーザ光を通すことで、通信容量を大きくしており、混信を防ぐためにレーザ光の波長の安定化が不可欠である。例えば、高密度(Dense)WDMと呼ばれる方式では、レーザ光の波長間隔が0.4あるいは0.8nmに設定されているのに対して、そこで用いられる分布帰還形半導体レーザの発振波長は、温度が1°C変化すると0.1nm変化する。このため、現在のWDM通信方式では半導体レーザをペルチェ冷却素子上に搭載し、この素子に常に電流を流して温度を一定に制御している。

WDM通信方式を、一般家庭や小規模事業者等の加入者端末に使用できれば、現在のADSLや光接続をはるかにしのぐ大容量通信が可能になる。一方で、一般家庭のパソコンの光通信用モデムにペルチェ冷却素子などの温度制御装置を装備することは、価格や消費電力、占有スペースの点で問題となる。WDM通信方式を加入者端末まで広げるには、温度変化に対して発振波長が変動しない半導体レーザの開発が必要である。

1-2. 本研究の目的—新型レーザ用材料の創製

通常、半導体の禁制帯幅は温度上昇により減少する負の温度依存性を示す。これに対して、目的とする半導体レーザの実現には、レーザ構造に合わせて、禁制帯幅が負の小さい温度依存性(具体的には通常の1/2程度の変化率)、あるいは、やや正の温度依存性を示す新規な半導体材料が必要となる。本研究では、このような特長を有する半導体・半金属混晶を創製し、それをレーザに応用することで発信波長が温度無依存のレーザを実現することを目的としている。

1-3. Biを含むIII-V族半導体

禁制帯幅の温度依存性が零となるものとして半導体・半金属混晶 $\text{Hg}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{Te}$ や $\text{Hg}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{Se}$ がある。禁制帯幅が正の温度依存性をもつ半金属 HgTe や HgSe と、負の温度依存性をもつ半導体 CdTe や CdSe とで混晶を形成することで、温度依存性が零になると考えられている。

通信用レーザ用材料として現在用いられている InGaAsP と同じIII-V族半導体では、 GaAs と半金属 GaBi の混晶である $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ が、禁制帯幅を温度無依存化する材料として期待される[1]。有機金属気相エピタキシャル(MOVPE)法を用いた $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の結晶成長が、本学の尾江による先駆的な研究で実現されている[2]。Biをわずか2.6%含有するだけで、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の禁制帯幅の温度依存性が GaAs の1/3となる[3]。また、筆者らは分子線エピタキシャル(MBE)法を用いて $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ を結晶成長し[4]、その禁制帯幅が同じく温度無依存化することを明

らかにしている。

1-4. 半導体・半金属混晶GaNAsBiの創製

ビスマス含有III-V族半導体を半導体レーザに応用するためには、禁制帯幅を光通信の波長帯(1.3 μm または1.55 μm)に適合させるとともに、格子定数をGaAs等の一般的な基板材料に整合させる必要がある。筆者らは、GaAsの格子定数に適合させるために、GaAs_{1-x}Bi_xに少量の窒素原子を添加したGa_{N_y}As_{1-x-y}Bi_xを創製した[5]。図1にGa_{N_y}As_{1-x-y}Bi_xの組成と禁制帯幅の関係(計算値)を示す[6]。図では組成の表記がGa(N_yBi_{1-y})_xAs_{1-x}となっている。この図から、Ga_{N_{0.026}}As_{0.923}Bi_{0.051}の禁制帯幅が光の波長1550nmに対応すると予想される。混晶中にNとBiがたかだか5%程度含まれることで、通信波長帯のレーザに適した材料となる。

Ga_{N_y}As_{1-x-y}Bi_xはMBE法によりGaAs(001)基板上に結晶成長した。GaAs結晶中に原子半径の大きいBiを導入するために、基板温度を400°C以下の低温にして非平衡度を高めている。Ga_{N_y}As_{1-x-y}Bi_x成長層はPendellosung干渉パターンを有するX線回折パターンを示す(図2)[7]。成長層とGaAs基板の界面および成長層の表面が平坦な結晶成長ができています。

所期の格子定数と禁制帯幅を得るためには、NおよびBiの組成制御が不可欠であり、このために組成の決定が重要である。Biの原子番号が大きいので、ラザフォード後方散乱(RBS)法によりBi組成の絶対定量ができる。一方、Nは軽元素でありRBS法で検出が難しく、また、オージェ電子分光法やX線光電子分光法で数%程度のN組成を精度よく決定するのは困難である。本研究では、二次イオン質量分析(SIMS)を用いてN組成を決定している。図3にGa_{N_y}As_{1-x-y}Bi_x成長層のRBSスペクトルを示す[7]。Biの信号がGaとAsが重畳した信号から明瞭に分離して観測される。Biの信号強度は深さ方向にほぼ一定であり、偏析せず深さ方向に一様に取り込まれている。RBSチャネリング測定の結果から、Biは閃亜鉛鉱構造の格子位置にあることを確認している。

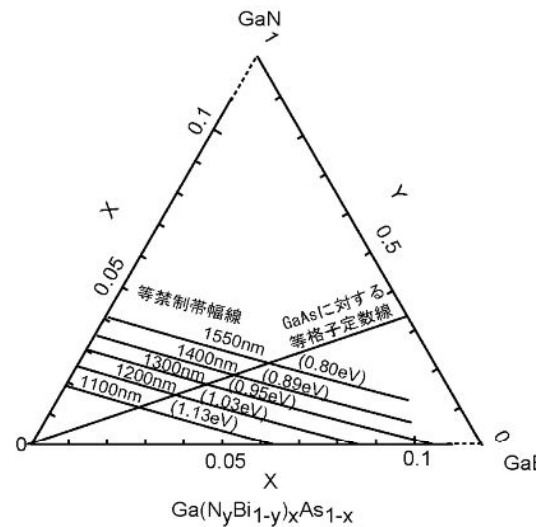


図1. Ga(N_yBi_{1-y})_xAs_{1-x}の組成と禁制帯幅の関係

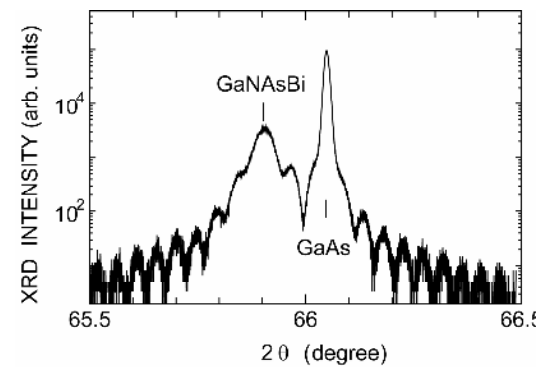


図2. GaN_yAs_{1-y}Bi_x成長層のX線回折パターン

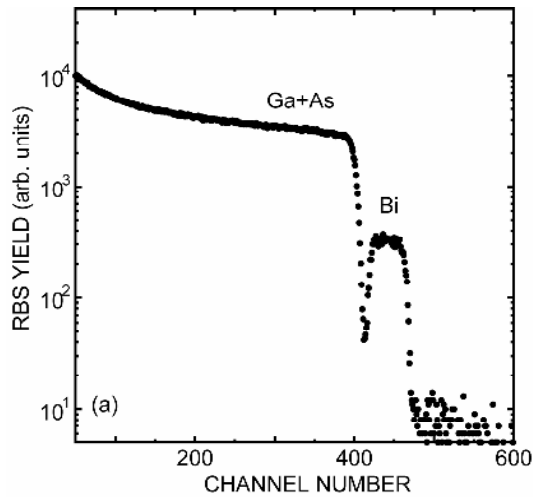


図3. GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層のラザフォード後方散乱スペクトル

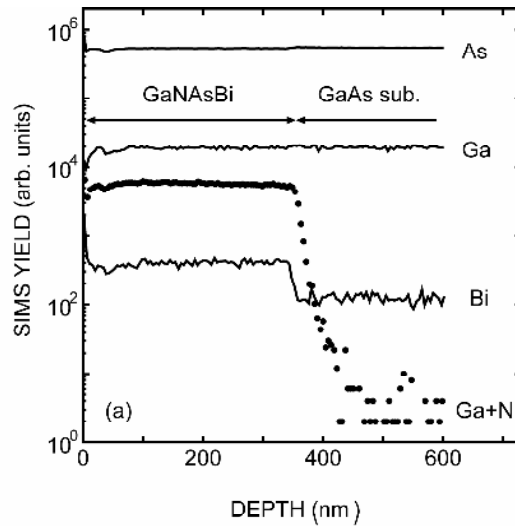


図4. GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層の二次イオン質量分析深さ方向プロフィール

図4にGaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層のSIMSのプロファイルを示す[7]。窒素の検出感度を良くするためにここでは⁶⁹Ga¹⁴Nを検出している。N原子とBi原子ともに深さ方向に一樣に取り込まれている。Bi組成およびN組成はRBSとSIMSの結果をもとに決めた。基板温度が低くなるほど、また、Bi供給量を大きくするほどBi組成は大きくなった。また、Bi供給量が、基板温度で決まるある値以上になると、Bi供給量を増やしても成長層中のBi組成は飽和した[8]。

レーザを実現するためには、成長層と基板との格子整合が重要である。GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層の格子定数はBiおよびNの供給量と基板温度を変化することで制御できる[9]。Bi供給量と基板温度を一定にしてN供給量を増加した場合、図5に示すように成長層のX線回折パターンは単調に高角側にシフトする。窒素流量が0.35 sccmのときに成長層の回折ピークは、ちょうどGaAs基板のピークに重なり格子整合している。Ga(N_{0.33}Bi_{0.67})_zAs_{1-z}の組成をとることでこの混晶はGaAs基板に格子整合することがわかっている[8]。

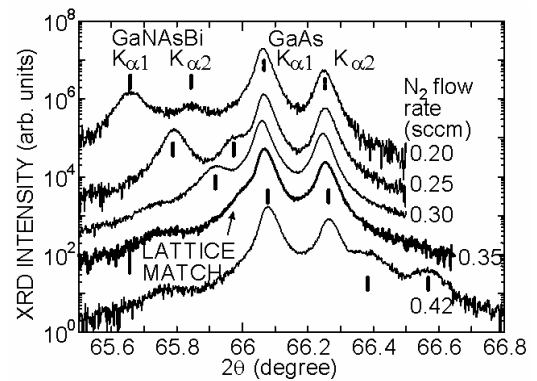


図5. GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層のX線回折パターン
Bi供給量一定。N供給量(流量)を変化。

1-5. GaNAsBiの光学的性質

GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層からは、図6に示すように通信波長帯である波長1.3 μmのホトルミネセンス発光が室温で観測される。成長層はGaAs基板に格子整合している。発光強度を強くするには、成長後のアニールが効果的である[8]。図では550°Cで1時間アニールすることにより、5倍程度、強度が大きくなっている。

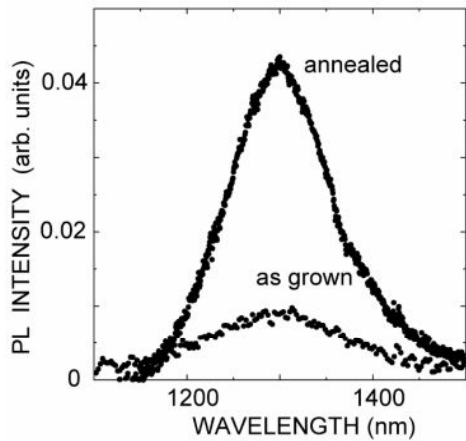


図 6. GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層の室温における
ホトルミネセンススペクトル

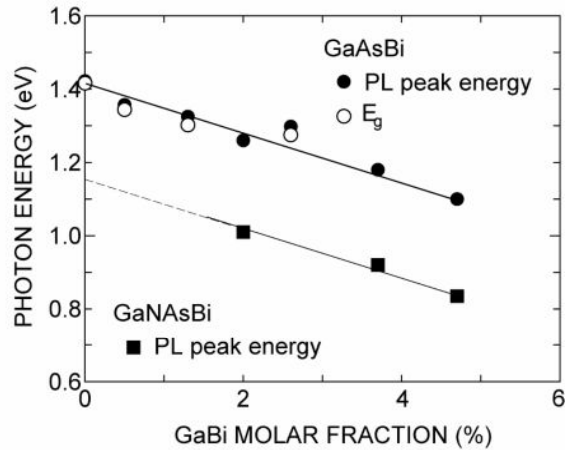


図 7. GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x成長層およびGaAs_{1-x}Bi_x
成長層の発光ピーク波長の組成依存性。
GaAs_{1-x}Bi_xの禁制帯幅の組成依存性も示す。

GaN_yAs_{1-x-y}Bi_xおよびGaAs_{1-x}Bi_xのPLピークエネルギーは、図7に示すように、Bi組成が大きくなるにつれて低エネルギー側にシフトする[7]。図では、GaN_yAs_{1-x-y}Bi_xのN組成は2.0%に固定している。GaAs_{1-x}Bi_xについてはホトリフレクタンス法で測定した禁制帯幅の実測値[2]もプロットした。GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x、GaAs_{1-x}Bi_xともにPLピークエネルギーはBi組成の変化に対して、62 meV/%Biの割合で低エネルギー側にシフトしている。また、N組成の変化に対しては130 meV/%Nの割合でPLエネルギーは低エネルギーシフトする。

図8(a)にGaN_{0.020}As_{0.960}Bi_{0.020}のPLスペクトルの温度変化を示す[9]。昇温につれてピークはわずかに低エネルギー側にシフトする。PLピークエネルギーの温度係数は、図8(b)から、0.16 meV/Kと求まる。この温度係数は通信用レーザに用いられているInGaAsPの3分の1の値である。本研究で創製したGaN_yAs_{1-x-y}Bi_xは、禁制帯幅の温度依存性が小さく、発振波長が温度無依存となる通信波長レーザへの応用が期待できる。

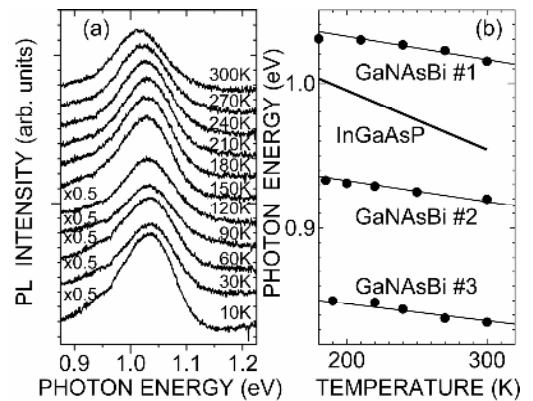


図 8. (a) GaN_{0.020}As_{0.960}Bi_{0.020}のPLスペクトルの温度変化。(b) GaN_yAs_{1-x-y}Bi_xおよびIn_{0.78}GaAs_{0.48}P_{0.52}のPLピークエネルギーの温度変化。

1-6. GaNAsBi/GaAs ダブルヘテロ構造の試作とその特性

図9に示すGaNAsBi/GaAsダブルヘテロ(DH)構造を試作した[10,11]。まずGaAs基板の上に500°Cでnon-dope GaAs層を50 nm成長し、基板表面の結晶性を改善した後、基板温度を370°Cに下げてGaN_{0.015}As_{0.957}Bi_{0.028}薄膜を150 nm成長した。そして再び50 nmのnon-dope GaAs層を基板温度を上げながら成長させ、その後Asビーム照射下で550°C30分間のアニールを行った。下のnon-dope GaAs層は、n型不純物を添加したn-GaAs層が望ましいが、使用しているMBE装置にn型不純物用セルがないので上記構成とした。

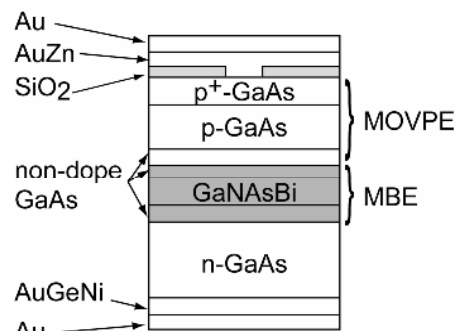


図 9 レーザ構造

また、試作時点で、p 型不純物セルもなかったで、p-GaAs クラッド層は外部の研究機関に依頼し、有機金属気相成長(MOVPE)法で成長を行った。ここまでの製作工程を経た試料に対して PL 測定を行った。さらに、この GaNAsBi/GaAs ダブルヘテロ構造を用いて SiO₂ 絶縁膜ストライプ電極利得導波路型レーザを試作した。電流の流れる領域を狭窄することにより、電流の流れる面積を小さくでき、しきい値電流を低減できる。

市販のレーザダイオードを用いて波長 0.98 μm のパルス光(デューティ比 1/1000)を DH 構造に照射して、DH 構造の端面からの発光を観測した。パルスレーザ光は 10 倍対物レンズで平行光にした後、シリンドリカルレンズによりストライプ状にして試料に照射した。ストライプ状の光は、ファブリペロー共振器全体に照射されており、共振器の端面から発光する。

100 K での光励起端面発光 PL スペクトルの測定結果を図 10 に示す[10]。励起光強度を大きくしていき、400 mW を超えた励起光強度を与えると、PL 強度に非線形な増加が確認できた。さらに強い励起光強度を与えることで、レーザ発振が期待できる。

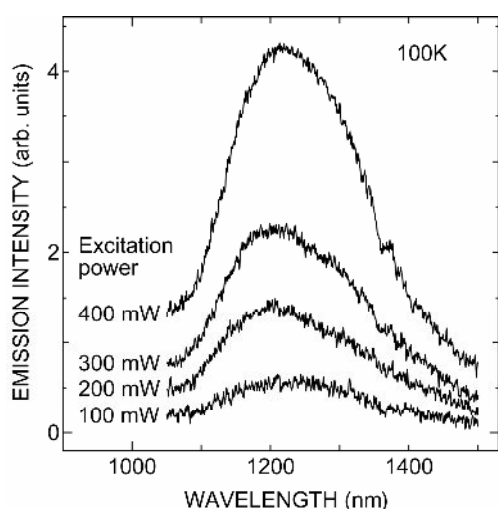


図 10 GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x/GaAs ダブルヘテロ構造のファブリペロー共振器端面からの PL スペクトル

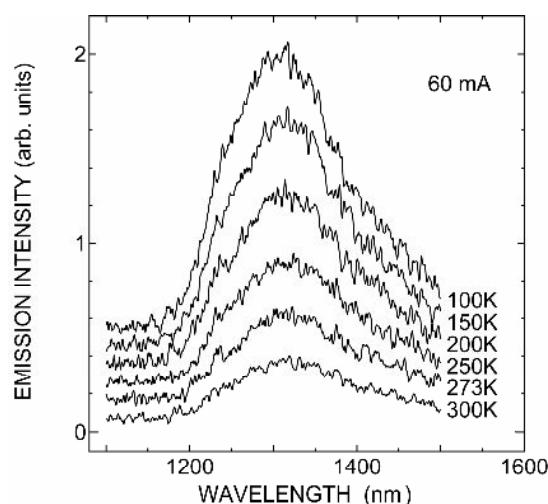


図 11 GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x/GaAs ダブルヘテロ構造からの EL 発光

へき開したレーザチップは明瞭な整流性を示し、逆バイアスに対してほとんど電流が流れない。一方、立ち上がり電圧が 4 V 付近と非常に大きな値となった。V 族原子である As の平衡蒸気圧が高いため、ウェハ製作工程のアニール中に、加熱により結晶表面から As が選択的に蒸発・熱分解し、結晶表面が損傷を受けた可能性がある。レーザに電流を流し、赤外線カメラで端面発光を撮影すると、ストライプの箇所のみでのエレクトロルミネセンス(EL)発光が確認できた。電流の流れる領域がストライプの箇所のみで狭窄できている。

図 11 に注入電流 60 mA の時、種々の温度における EL スペクトルである[11]。電流は duty1/100 のパルス電流 (パルス周期 1 kHz、パルス幅 10 μs)である。100 から 300 K の全ての温度範囲で波長 1.3 μm を中心とする広いスペクトルが確認できる。この EL ピーク波長の温度依存性は 0.09 nm/K である。これは、従来用いられている InGaAsP FPレーザが 0.4 nm/K であるのに対し、1/4 程度の値である。活性層材料に GaNAsBi 材料を用いることで、発光波長の温度依存性が低減できた。

1-7. まとめ

温度が変化しても発振波長が変化しない半導体レーザ用材料として半導体・半金属混晶 GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x を世界に先駆けて創製し、発光エネルギーの温度無依存化を実証した。さらに、GaNAsBi/GaAs ストライプ電極ダブルヘテロ構造ダイオードの試作と光学特性の評価を行った。GaNAsBi ウェハの光励起端面発光 PL 測定では、

励起光強度の増大により PL 強度の非線形な増加が確認でき、レーザ発振への期待が大きい。試作したストライプ電極 GaNAsBi/GaAs ダブルヘテロ(DH)構造レーザは明瞭な整流性を示し、電流狭窄部からの EL 発光が確認できた。低い注入電流(60 mA)で EL を測定したところ、EL スペクトルピークの温度依存性は 0.09 nm/K であった。活性層材料に従来の用いられている InGaAsP FP レーザの発振波長温度依存性が 0.4 nm/K であるのに対し、1/4 程度に低減された。所期の発振波長が温度無依存のレーザの実現に大きく近づいた。

以上のように、禁制帯幅の温度依存性が従来の半導体に比べて大幅に小さい通信レーザ用材料を創製し、レーザ構造を試作するまでにいたった。電流注入による発光が得られ、発光波長の温度無依存化の実証に至ったが、レーザ発振には至っていない。レーザ構造を試作する際に、MBE と MOVPE の両方を用いており、pn 接合界面が一旦大気に触れており、界面が劣化している可能性がある。また、MBE に比べて MOVPE ではより高温になるため、アクセプタ(Zn)の GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x 活性層への拡散が無視できない。このため pn 接合特性が大きく劣化していると考えている。また、窒素源を高純度化する余地も残されている。現在、これらの問題点を順次、改善しており、レーザ発振への展望は明るいと考えている。

2. 窒化シリコン絶縁膜の新規堆積法の開発とデバイスへの応用

2-1. はじめに—電子産業における窒化シリコン

シリコン窒化(SiN_x)膜は、水や不純物の浸透を抑える緻密な構造を持ち、電気絶縁性も良好であり、パッシベーション膜として不可欠な材料である。さらに、組成比を化学量論比から Si リッチあるいは N リッチとすることで屈折率を変化できる。そのため、太陽電池の反射防止膜に応用されている。最近では、マイクロエレクトロメカニカルシステム(MEMS)や有機物の保護膜などに応用されつつある。しかしながら、SiN_x 膜の形成法には、爆発性や腐食性のある原料を用いて堆積する方法しか存在しておらず、いくつかの問題を抱えている。

SiN_x 膜と並んで電子デバイスに広く用いられているシリコン酸化(SiO₂)膜の形成には、爆発性や腐食性のある原料を用いて堆積する方法と有機原料を用いた安全な堆積法、熱酸化法があり、用途によって手法を使い分けている。SiO₂ 膜の有機原料を用いた安全な膜の形成法にはテトラオリシケートシラン[Si(OC₂H₅)₄:TEOS]を用いるのが一般的である[12]。この原料を用いた SiO₂ 膜の堆積技術は既に確立されており、広く産業に用いられている。

一方、プラズマ CVD 法や光 CVD 法による SiN_x 膜の形成過程で、前駆体としてジシラザン(別称:シリルシランアミン:H₃SiNHSiH₃)が存在することが明らかになっている[13-15]。しかし、ジシラザンは化学的に不安定で膜堆積の原料とはならない。ヘキサメチルジシラザン[(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃:HMDS]は、ジシラザンの Si に結合している H がメチル基に置き換わったもので、ジシラザンと類似の構造をもっており、SiN_x 膜の堆積のための原料として期待される。この原料は、爆発性や腐食性がなく取り扱いが容易であるだけでなく、電子産業でホトレジスト塗布時の界面活性剤として使用されているため、安価である。しかし、通常の熱 CVD[16]法やプラズマ CVD[17]法を用いて HMDS を原料として SiN_x 膜を堆積すると膜中に炭素が混入し、膜内欠陥密度が増大する[18]。プラズマや熱によって HMDS が分解され CH_x などが生成し、膜内にそれらが取り込まれると考えられる。

2-2. 有機液体原料を用いた低炭素濃度窒化シリコン堆積法の開発

本研究では図 12 に示すように、HMDS をプラズマで直接に分解することなく、プラズマで励起した窒素原子と HMDS の反応により SiN_x 膜を堆積した[19]。この方法により膜中の炭素濃度を大幅に低減した。基板温度 200°C から 400°C では、堆積速度はほぼ一定で、励起窒素原子の供給量に律速されている。基板温度 600°C から

800°Cでは、堆積速度は、活性化エネルギーが 0.23eV の活性化型の変化を示した。すべての基板温度で、励起窒素原子の存在が膜堆積に不可欠である。膜中の炭素含有量は基板温度に関わらず XPS 測定の検出限界以下であった。また、基板温度 300°Cおよび 700°Cで堆積した膜の FT-IR スペクトルで、2960cm⁻¹ 付近の C-H に関するピークは観測されない。SIMS 測定により、膜中の炭素含有量はたかだか 10¹⁹cm⁻³ 台と推定される[19]。基板温度 200°Cから 400°Cで堆積した膜密度は 2.9g/cm³ 程度であり、SiH₄を原料とする従来法で堆積した SiN_x膜と同等な値が得られた。500°Cから 800°Cでは 3.2g/cm³ で一定となり焼結法により形成した緻密な膜とほぼ同等な値を示した[20]。高温で堆積するほど膜中の Si-H および N-H 結合密度が減少した。基板温度が高くなるにしたがい膜組成は窒素リッチから Si リッチに近づいた。これに対応し、基板温度 300°Cでは屈折率 1.79、比誘電率 5.7 が、基板温度 700°Cでそれぞれ 1.98、7.6 と増加した。300°Cで堆積した場合、10⁻⁶A/cm²で定義した絶縁破壊強度は3.5MV/cm、抵抗率は 3×10¹³ Ω cmとなり、良好な絶縁性を示した[21]。

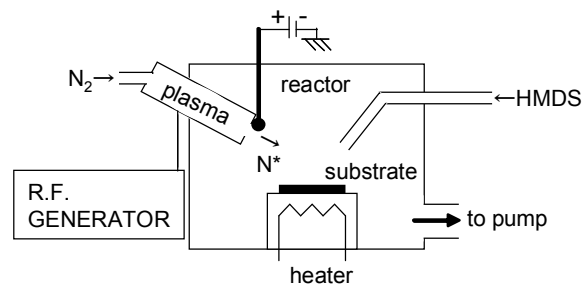


図 12. 堆積装置

2-3. 有機エレクトロルミネセンスディスプレイの封止膜への応用

有機エレクトロルミネセンス(Electroluminescence:EL)ディスプレイは、消費電力がブラウン管(CRT)より低く、液晶(LCD)と同程度で、高画質、広視野角といった特長があり、次世代フラットパネルディスプレイの本命とされている。すでに一部の携帯電話で製品化されているが、耐久性に課題がある。有機 EL に使われている発光素子は有機半導体で作られているため、無機半導体に比して耐湿性が大幅に劣る。現在、缶封止またはガラス封止によって有機半導体を外気から遮断し、有機 EL 素子の耐湿性を確保している。これらの封止法では、封止接着部の接着剤の隙間から湿気が入り込んだり、接着剤を乾燥する際にガスが発生したりするため、乾燥剤を使って耐久性を向上させなければならない。このことが、薄型化への足かせとなっている(図 13)。また、缶やガラスを使うため、フレキシブルディスプレイへの応用が不可能となる。

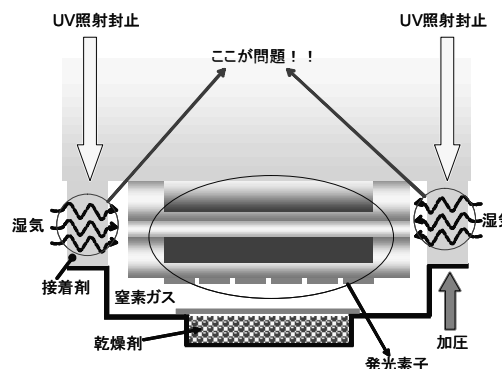


図 13. 従来の有機 EL 封止技術

この問題の打開策として、膜封止が検討されている。多くの研究機関で、非常に緻密で絶縁性に優れた窒化シリコン膜を用いた封止技術の開発が試みられている。この窒化シリコン膜によって有機 EL を封止できるようになれば、フレキシブルディスプレイへの応用が可能となり、新しい市場が創成され、新しい産業が生まれる。

しかし、有機 EL 上に窒化シリコン膜を形成する場合、有機物が熱によるダメージを受けないようにするため、低温(~150°C)で膜を形成する必要がある。従来法による低温形成では、粉塵(パーティクル)が発生し、ピンホールやクラックなどの欠陥となる(図 14)。この欠陥によって耐湿性が失われ、結果として十分な素子寿命が得られない。また、この方法による膜の

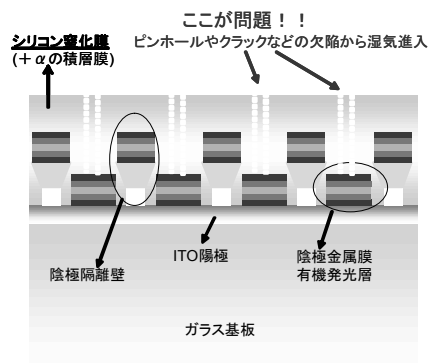


図 14. 膜封止構造

形成速度は、たかだか 30 nm/min 程度であり、生産効率が悪い。

そこで、これらの問題を解決するために、試料へのプラズマダメージがなく、低温で緻密な窒化シリコン膜を堆積できる本研究で開発した堆積法を、封止膜の形成に応用した。

2-4. ホトルミネセンス強度の経時変化からみた封止特性

本方法で有機膜上に窒化シリコン膜を堆積できるか、また堆積した窒化シリコン膜が保護膜として応用できるかを確認するため、ガラス基板上に蒸着したAlq3 (トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム:有機EL用電子輸送性材料)膜上に窒化シリコン膜を堆積した[22,23]。Alq3は有機薄膜の蒸着装置でガラス基板上に250 nm蒸着した。また、Alq3を完全に覆うように窒化シリコン膜を常温で約250 nm堆積し試料とした。なお、有機材料の蒸着装置と窒化シリコン膜の堆積装置は、全く別な場所にあるため、Alq3を蒸着した段階で一旦大気開放し、あらためて窒化シリコン膜の堆積装置に移送して、窒化シリコン膜を堆積している。

窒化シリコン膜を堆積した試料の評価方法として、大気中でφ 2.5 mm の He-Cd レーザを出力 5 mW で連続照射し続けた場合の PL 強度の減衰の様子を調べた。参照試料として、窒化シリコン膜を堆積していない Alq3 膜についても、真空中および大気中で同様の測定を行った。

測定結果を図 15 に示す。参照試料である窒化シリコン膜を堆積していない Alq3 膜では、大気中で測定したものは、1時間のレーザー照射の後に PL 強度は1割程度にまで減少した。一方、真空中では9割以上の強度を保っている。これに対して窒化シリコン膜で Alq3 を保護した試料では、大気中でも9割程度の PL 強度を保っており、窒化シリコン膜を堆積しなかった試料の真空中のものと同様な結果となり、良好な封止特性を示した。

また、実際に有機 EL デバイスを製作して、本方法によって堆積した窒化シリコン膜の封止特性を評価した。EL デバイスを製作した直後と、窒化シリコン膜で封止した直後で、電流密度-電圧、輝度-電流密度、発光強度-波長の特性に変化は見られず、また、封止直後も、きれいな面発光が確認されたことから、本方法による堆積は、デバイスにダメージを与えないプロセスであるといえる。

窒化シリコン膜で封止しなかったデバイスは、20日間程度で電流、輝度ともに2桁程度の減少を起こしてしまうのに対し、窒化シリコン膜を堆積した試料では、電流、輝度ともほとんど変化は確認されなかった。発光強度の半減期を観察したところ、窒化シリコン膜で封止していないものにくらべ7-10倍の半減期となった。

2-5. 実用化研究

実用化研究のため、図 16、17 に示す大面積に膜を堆積する装置を開発した。装置全体の大きさは、約 4.5×2.5m、膜の形成面積は 400×550mm である。本方法では、これまで述べてきた堆積装置と同じく、プラズマを生成する箇所と膜を堆積する箇所を分離している。大面積の膜を堆積するためにスキャン方式を採用した。全体の膜厚分布平均は±9.7%であった。試料のスキャンのタイミングを調節することで膜厚

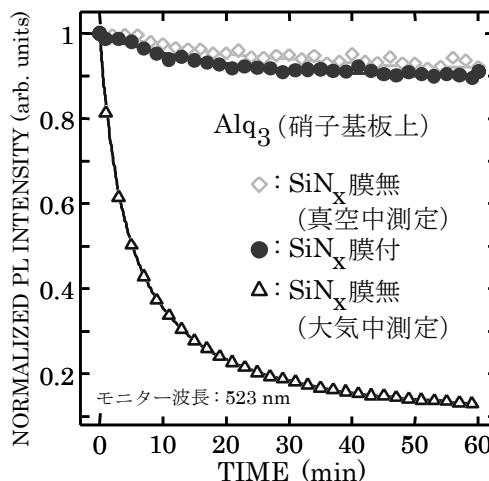


図 15. PL 発光強度観察による経時変化特性

分布を 5%以下にする目処つけている。また、膜の屈折率の分布は±4.7 %であり、組成分布も大きくない。さらに、FT-IR 測定により 3000 cm^{-1} 付近の CH_x に関するピークが確認されず、堆積膜の低炭素化が実現できている。

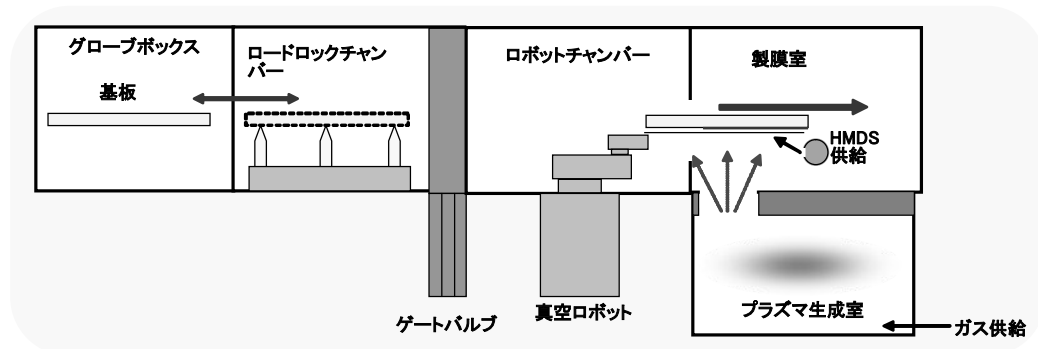


図 16. 装置構成図

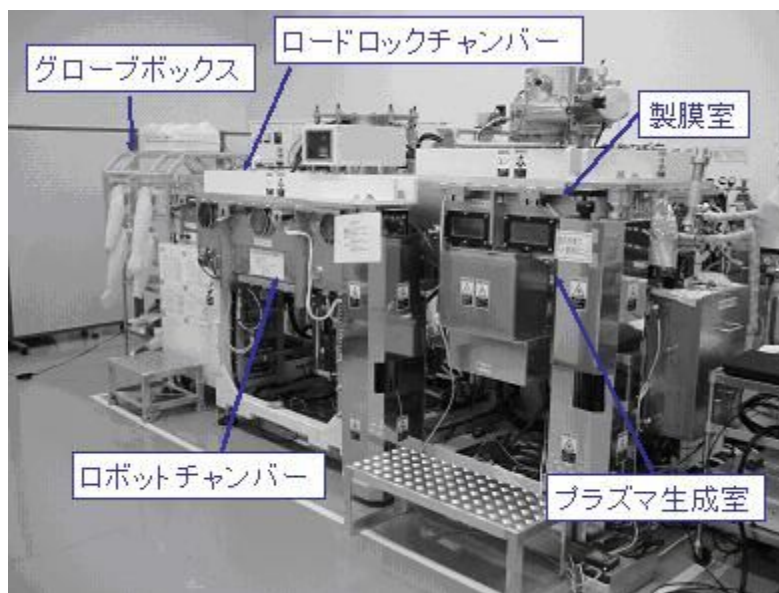


図 17. 開発した装置の写真

有機 EL デバイスの封止膜として積層膜を堆積した。第 1 層は、基板へのダメージが少ない本研究で開発した手法を用いて形成した。その上に、膜の形成速度が比較的早い高密度プラズマ CVD 法で第 2 層を形成した。通常、プラズマ CVD 法で形成した膜は数 100 nm 程度の膜厚を形成すると膜がはがれてしまうが、本研究の方法では、膜を $1\mu\text{m}$ 程度形成しても、曲げ試験やテープ剥離試験では、はがれは確認されず、また、クラックも発生しない。

タクトタイムは 5 分を目標としている。現時点での装置構成では、15 分程度のタクトタイムとなる。高密度プラズマを大面積に生成することや、膜を形成するチャンパー

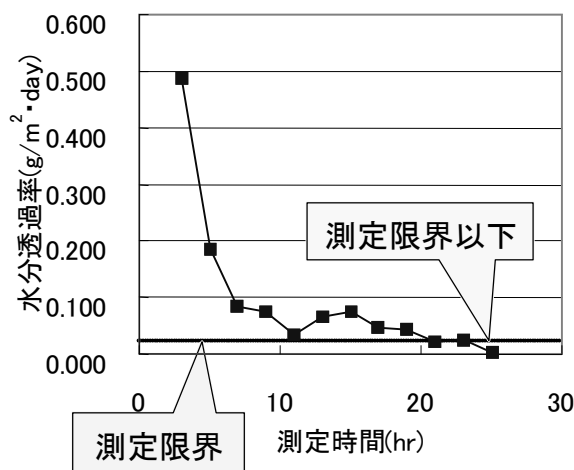


図 18. 水分透過率

の増加することなどにより、タクトタイム 5 分が実現できると考えている。

図 18 に、モコン評価法による水蒸気透過度の測定結果を示す。モコン評価法の測定限界以下($0.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)の値が得られ、本方法により形成した封止膜は非常に優れたバリア性を有している。その他の特性も、以下に示すように有機 EL 素子の封止膜として、良好な値が得られている。

- ・ 膜の残留応力: 18 MPa
- ・ 線膨張係数: $2.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- ・ 弾性率 57 GPa
- ・ 光の透過特性: 可視領域において 90%以上

2-6. まとめ

プラズマを生成する領域と膜を堆積する領域を分離することによって有機原料(HMDS)を用いながら炭素濃度の低い窒化シリコン膜を堆積することに成功した。堆積した膜は、非常に緻密な絶縁膜であることがわかった。室温で堆積した膜は、可視領域における光の透過率が 90 %以上であり、有機 EL の封止膜としての応用しうる。

本方法では HMDS がプラズマセル内へ混入しないように差圧をもうけた。窒化シリコン膜を堆積した場合、堆積温度が 600°C から 800°C の高温領域では活性化エネルギーが 0.23 eV の活性化型の変化を示した。 400°C 以下の低温では、堆積速度は窒素原子の供給量に律速されている。

本方法によって堆積した膜の炭素含有量は、二次イオン質量分析測定によって 10^{19} cm^{-3} 台と見積もられる。炭素の含有量は従来報告されている数値より 2 桁程度低い。RBS 測定によって密度をもとめた結果、 200°C から 400°C で堆積した密度は 2.9 gcm^{-3} 程度であり、モノシランガスを原料とする従来法で堆積した窒化シリコン膜と同等な値が得られた。堆積温度が 500°C から 800°C で、密度は 3.2 gcm^{-3} で一定となり、焼結法により堆積した緻密な膜とほぼ同等な値を示した。高温で堆積するほど膜中の Si-H および N-H 結合密度が減少した。堆積温度が高くなるにしたがい膜組成は窒素リッチからシリコンリッチに近づいた。堆積温度が高温ほど、膜が緻密になるのに対応して、エッチング速度は低い値を示し、屈折率は増加した。

300°C で堆積した場合、 10^{-6} A/cm^2 で定義した絶縁破壊強度は 3.5 MV/cm 、抵抗率は $3 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ となり、良好な絶縁性を示した。シリコン MIS ダイオードを製作し、通常のプラズマ CVD で堆積した窒化シリコン膜では得られ難い反転現象を確認した。これは、本方法は基板にプラズマのダメージを与えないことを示している。

室温で堆積した膜は可視領域において 90 %以上の透過率であった。ガラス基板上に堆積した Alq3 にレーザを連続照射した際の PL 強度の変化を用いて窒化シリコン膜の封止特性を評価した。窒化シリコン膜を堆積した Alq3 試料は、窒化シリコン膜を堆積していない試料を真空中に放置した場合と同等の劣化特性を示した。堆積前後の EL 特性の比較より、堆積過程における劣化はほとんど見られなかった。本方法により堆積した窒化シリコン膜は、有機 EL デバイスの封止膜へ応用が期待される。

本方法を用いて大面積($400 \times 500 \text{ mm}$)に膜を堆積する装置を開発した。良好な膜厚均一性が得られた。モコン評価法の測定限界以下($0.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)の値が得られ、本方法により形成した封止膜は優れたバリア性を有する。

今後、開発した装置で製膜した封止膜について、各ディスプレイメーカーから評価を受け、実用化につなげる予定である。

参考文献

- [1] K. Oe and H. Asai, IEICE Trans. Electron. **E79-C** (1996) 1751.
- [2] K. Oe and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1283 (1998).
- [3] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 371.
- [4] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, (2003) L1235.
- [5] M. Yoshimoto, W. Huang, Y. Takehara, J. Saraie, A. Chayahara, Y. Horino and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L845.
- [6] M. Yoshimoto, W. Huang, Y. Takehara, J. Saraie, A. Chayahara, Y. Horino and K. Oe, *Proc. 16th Int. Conf. Indium Phosphide & Related Materials, Kagoshima*, IEEE Cat. No. 04CH37589 (IEEE, New York, 2004) p.501.
- [7] M. Yoshimoto, W. Huang, G. Feng and K. Oe, phys. stat. solidi (b) **243** (2006) 1421.
- [8] W. Huang, K. Oe, G. Feng and M. Yoshimoto, J. Appl. Phys. **98** (2005) 053505.
- [9] W. Huang, M. Yoshimoto, Y. Takehara, J. Saraie and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1350 ; **43** (2004) L1495(E).
- [10] K. Oe, Y. Tanaka, W. Huang, G. Feng, K. Yamashita, M. Yoshimoto, Y. Kondo, and S. Tsuji, *32nd European Conference on Optical Communi.*, Sep.24-28, 2006, Cannes, France, We3.P.39
- [11] M. Yoshimoto, W. Huang, G. Feng, Y. Tanaka and K. Oe, J. Crystal Growth, in press.
- [12] C. Y. Chang and S. M. Sze: *ULSI Technology* (McGraw-Hill, New York, 1996) p.216.
- [13] D. K. Smith, A. S. Alimonda, C. C. Chen, S. E. Ready, and B. Wacker, J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 614.
- [14] C. Wu, J. Phys. Chem., **91** (1987) 5054.
- [15] M. Yoshimoto, K. Takubo, T. Ohtsuki, M. Komoda and M. Matusnami: J. Electrochem. Soc., **142** (1995) 1976.
- [16] I. Kleps, F. Caccavale, G. Brusatin, A. Angelescu, L. Armelao, Vacuum, **46** (1995) 979.
- [17] M. T. Kim, J. Lee: Thin Solid Films, **303** (1997) 173.
- [18] Y. Hatanaka, K. Kitamura, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi, J. Tyczkowski: *Proc. of 6th Int. Conf. Silicon Carbide and Related Materials Kyoto*, IOP Conf. Ser., **142** (1995) 1055.
- [19] K. Taguchi, M. Yoshimoto and J. Saraie, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) L148.
- [20] K. Taguchi, M. Yoshimoto and J. Saraie, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1403.
- [21] 田口貢士, 吉本昌広, 更家淳司, 材料, **53** (2004) 1318.
- [22] T. Yamao, K. Taguchi, M. Yoshimoto and S. Fujita, *Extended Abstracts 23rd Electronic Materials Sympo., Izu-Nagaoka, 2004*, p.53-54.
- [23] K. Taguchi, M. Yamashita, M. Yamazaki, A. Chayahara, Y. Horino, T. Iwade, M. Yoshimoto, *Abstracts 2005 Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, November 27-December 2, 2005*, D.13.22.