

ポーラスシリコンの発光機構

井上 和久* 大野 秀樹** 合田 一夫***

1. はじめに

今日の高度先端技術を支えている半導体産業は、シリコンにより成り立っていると言っても過言ではない。シリコンは、その材料としての安定性や資源の豊富さによって半導体の中でもっとも幅広く利用されている。しかしながら、シリコンはそのバンド構造が間接遷移型であり、バンドギャップが小さいことから室温における可視領域での発光はなく、発光素子としては用いられることはあまりなかった。発光素子としては、III-V族、II-VI族の化合物半導体が用いられている。これらの族の原子は希少でありかつ高度な製造技術を要する。もしシリコンで発光素子の作製が可能なら、信頼性、コスト、資源量で化合物半導体よりも優れているだけでなく、シリコンが最も得意とする既存の半導体デバイスとの一体化による新素子の開発が可能になると考えられる。

このような背景において、シリコンベースの発光材料の開発研究が盛んに行われるようになってきた。現在シリコンを発光させる方法は、

- (1) シリコン-ゲルマニウムの超格子¹⁾
- (2) シリコン微粒子²⁻⁵⁾
- (3) シリコンポリマー⁶⁻⁸⁾
- (4) ポーラス (多孔質) シリコン⁹⁻¹¹⁾

が挙げられる。その中でもポーラスシリコンは、その試料作製の容易さと、室温における強い可視領域での発光が確認されているため⁹⁾、現在注目されている発光半導体素子の一つである。

ポーラスシリコンとは、Fig.1に示すように、表面から厚さ数nmが無数の微細孔と、残留シリコンからなる、バルクより密度の低いスポンジ状のシリコン層のことである。これは1958年Uhlirにより発見されたもので¹²⁾、それ自身は新しい素材ではない。しかしながら、1990年にCanhamが常温において極めて強い可視領域のフォトルミネセンス (Photoluminescence, PL) を示す「発光性ポーラスシリコン」を報告⁹⁾したのを機に爆発的に世界中で研究される様になった。ポーラスシリコンは「結晶性」と「非結晶性」、「バルクのでありかつ表面的」という二面性を持つことによって、その新奇な発光機構を持つと考えられるため、いろいろな立場から研究が行われてきた。しかしながら、その発光過程については、未だ明らかにされておらず、さまざまなモデル^{9,12,13)}が提唱されている。

*理工学研究科物理学専攻 修士課程

**理工学研究科物理学専攻 博士課程修了、新技術事業団 科学技術特別研究員 表面物性

***理工学部物理学 助教授 放射線物性、固体電子物性

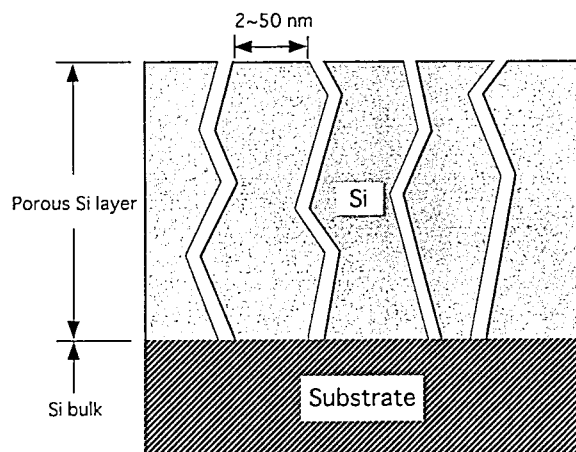


Fig.1 The model for porous Si layer.

本稿では、これまでに得られた実験結果をもとに、特に、試料の作製条件とポーラスシリコンの形態との関係、および、PLスペクトルについて報告する。

2. 実験方法

2-1 試料作製

ポーラスシリコンの作製装置をFig.2に示す。試料は、鏡面研磨された5インチ-p型の(100)基板 (5Ωcm) を $2 \times 2 \text{ cm}^2$ に切り出した後、真空蒸着装置によって、非研磨面にアルミニウムを蒸着する。その蒸着面に白金線をはんだ付け (日本アルミット (株), KR-18) をし、化成表面を残したすべての部分をすべてエレクトロニックスで覆う。

この試料を陽極に、白金板を陰極として用いて、フッ酸(特級46vol%)とエタノール(特

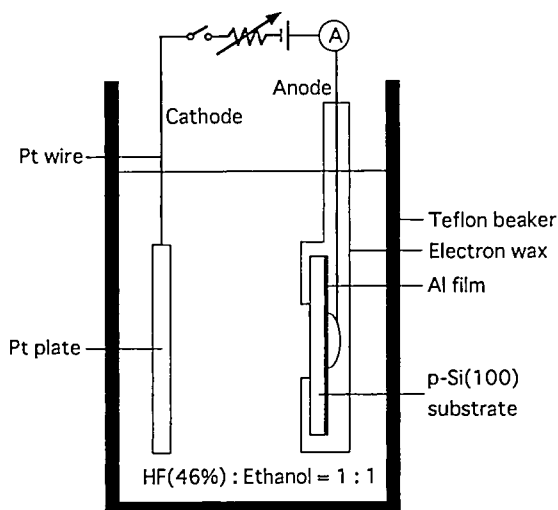


Fig.2 Schematic diagram of electrochemical dissolution for porous Si.

級99.6vol%)を1対1に混合した溶液中で室温で陽極化成を行う。化成電流密度は10~130 mA/cm²、化成時間は1, 5, 10分とした。

2-2 形態観察

ポーラスシリコンの断面を走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所, S-570型）を用いてその形態を観察し、ポーラス層の厚みを求めた。

2-3 PLスペクトル測定

PL測定の励起光源には、Nd:YAGレーザー（Quanta-Ray, GCR-4）を用いた。このレーザーの特性は、励起波長532nm, パルス幅6~7ns, 出力932mJ/pulseである。発光測定は、愛宕のシステム（Atago: MAX, MAX3000, MIC III, HR250 ; Stanford Research System, Inc.: DG 535; Apple Computer, Inc.: Macintosh II si）を用いた。試料はサンプルホルダーにより固定され、全ての実験は室温下で行われた。レーザーパルス照射終了直後から発光観測を開始するまでの遅延時間を250nsとし、発光観測時間を100msに固定して測定を行った。

また、sub-msオーダーでのPLスペクトルの時間分解測定を行った。測定は、レーザーを1パルス照射終了直後からの経過時間をパラメーターとして行った。経過時間は250ns, 500 ns, 1 μ s, 5 μ s, 10 μ s, 50 μ s, 100 μ s, 200ms, 500ms, 1ms の10点である。

さらに、波長ごとのPL寿命測定を行った。発光検出には、光電子増倍管（浜松フォトニクス(株), C2761）を用いた。この光電子増倍管は、熱雑音を減少させるために冷却装置（浜松フォトニクス(株), C752-01）内に設置されている。これらの測定ダイアグラムをFig.3に示す。

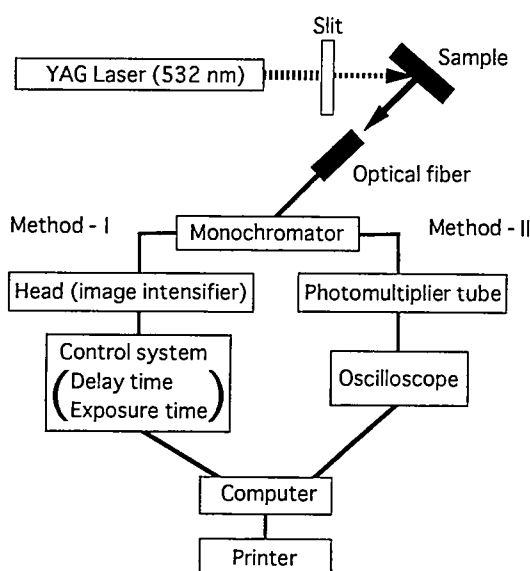


Fig.3 Schematic diagram for measurement of photoluminescence, time-resolved photoluminescence (method-I) and life time (method-II).

3. 結果・考察

3-1 ポーラスシリコン層の形態、及び膜厚の化成条件依存性

陽極化成法によって作製された、化成時間1, 5, 10分、化成電流密度 $10\sim 130\text{mA}/\text{cm}^2$ の試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、試料の断面形態観察及びポーラス層の厚み測定を行った。

Fig.4は化成条件、陽極化成電流密度 $130\text{mA}/\text{cm}^2$ 、化成時間10分の試料断面写真である。これからポーラス層の形態はFig.1に示したように、ポーラス層とバルクとの界面がシャープであること、また支柱状構造であることがわかる。さらにその支柱状構造は、Si微粒子からなっていると考えられるが、今回の結果から断定することは難しく、その結晶構造についても十分な結果は得られていない。化成条件の異なる試料も同様な形態をとることがわかった。Fig.5にポーラス層の厚さと化成時間の関係を示す。厚さは化成時間に比例し、化成電流密度に対しても相関があることがわかった。ポーラス層の厚さはこれら2つの化成条件に依存する。

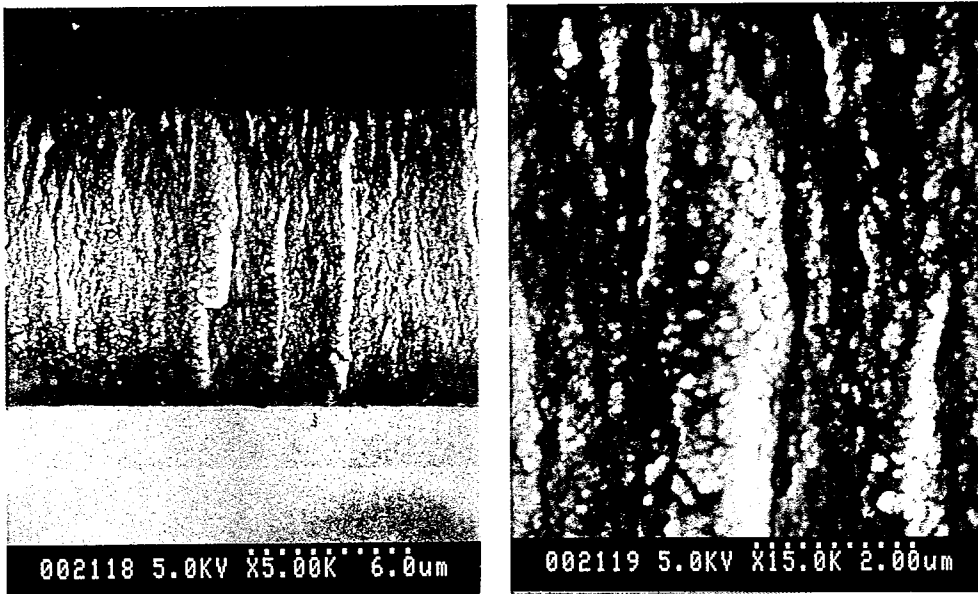


Fig.4 Cross sectional view of porous Si sample anodized at constant current density of $130\text{mA}/\text{cm}^2$ for 10 min observed with scanning electron microscope (SEM).

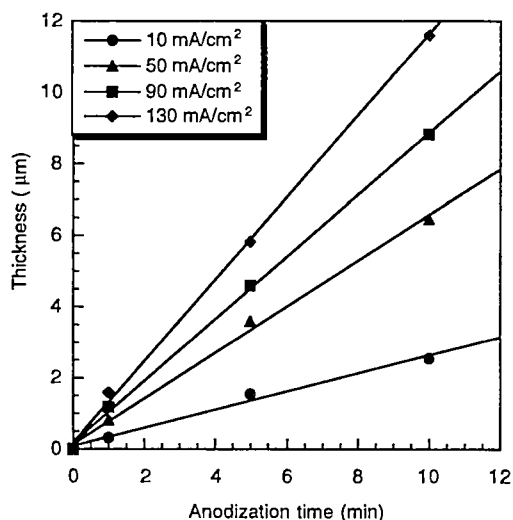


Fig.5 Thickness dependences on anodization time and current density for porous Si.

3-2 PLスペクトル

ポーラスシリコンからの室温での発光写真をFig.6に示す。(a)は、陽極化成前のシリコン基板で、(b)は、陽極化成後のシリコンの表面写真である。基板の中心に直径1cmのポーラス化した領域がある。(c)は、紫外線（ブラックライト）を照射したときの発光写真である。ポーラス化した領域が赤く発光している。

Fig.7にPLスペクトルを示す。スペクトルは半値幅 (FWHM) が230nm程度のかかなりブロードなものが得られた。化成条件の異なるポーラスシリコンのスペクトルもまた同様で、各化成条件とそれぞれのPLスペクトルのピークトップ位置、半値幅からは、ポーラス層の厚さと発光との間には顕著な依存性は見られない。また、発光強度に関しては絶対測定していないため議論することはできない。

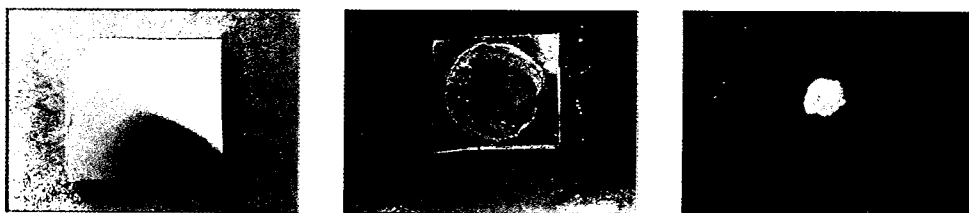


Fig.6 Photographs of porous Si sample: (a) sample before anodization, (b) sample after anodization, (c) photoluminescence from UV-excited sample.

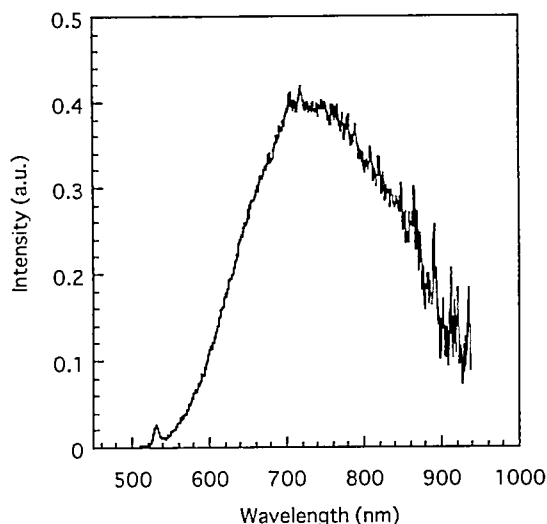


Fig.7 Photoluminescence spectrum of porous Si anodized at constant current density 130 mA/cm^2 for 10 min. The photoluminescence was obtained with Nd-YAG laser excitation in 532 nm wavelength.

3-3 時間分解PL

PLスペクトルがブロードであることから異なる種類の再結合発光中心が少なくとも2つ存在し、それらからの発光が重複していると考えられる。これらを調べるため時間分解PL測定を行った。Fig.8に化成時間10分、化成電流密度 130 mA/cm^2 の試料の結果を示す。短波長側の発光は、長波長側の発光に比べて、発光寿命が短いことが明らかにわかる。すなわ

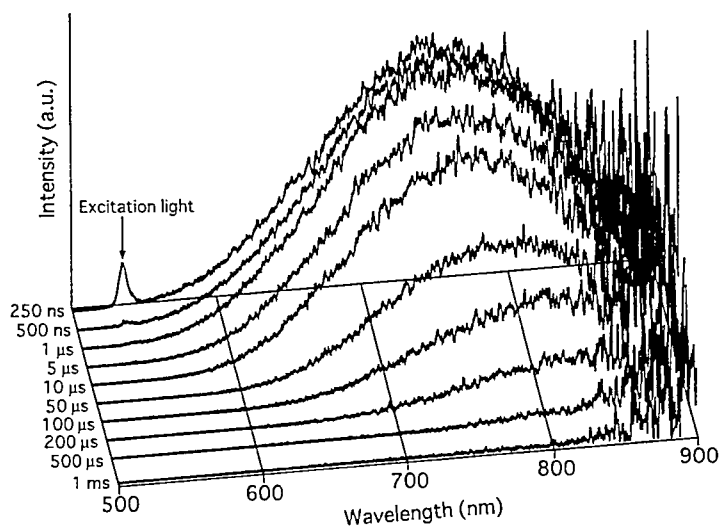


Fig.8 Time-resolved luminescence spectra for porous Si anodized at constant current density 130 mA/cm^2 for 10 min.

ち、少なくとも発光中心が2種類以上あるということである。さらにより詳細に発光中心の同定を行うために、PL寿命測定を行った。

3-4 PL寿命

ポーラスシリコンのPLスペクトルの発光寿命は、照射終了後からの発光減衰を測定することで求めることができる。PLスペクトルからポーラスシリコンの発光が500～950nmにわたる非常にブロードなものであることから、測定は600～800nm間の20nmごとの各波長で行った。

Fig.9に40nmごとの発光減衰曲線を示す。これらから片対数でのPLスペクトルの発光減衰曲線は非線形型であることがわかる。このような非線形型の発光減衰曲線を示すのはアモルファスシリコンなどが代表的である¹⁴⁾。この場合はその減衰曲線を拡張指数関数で表し、PL寿命を決定することができると解釈されている¹⁵⁾。しかし、我々は各波長における発

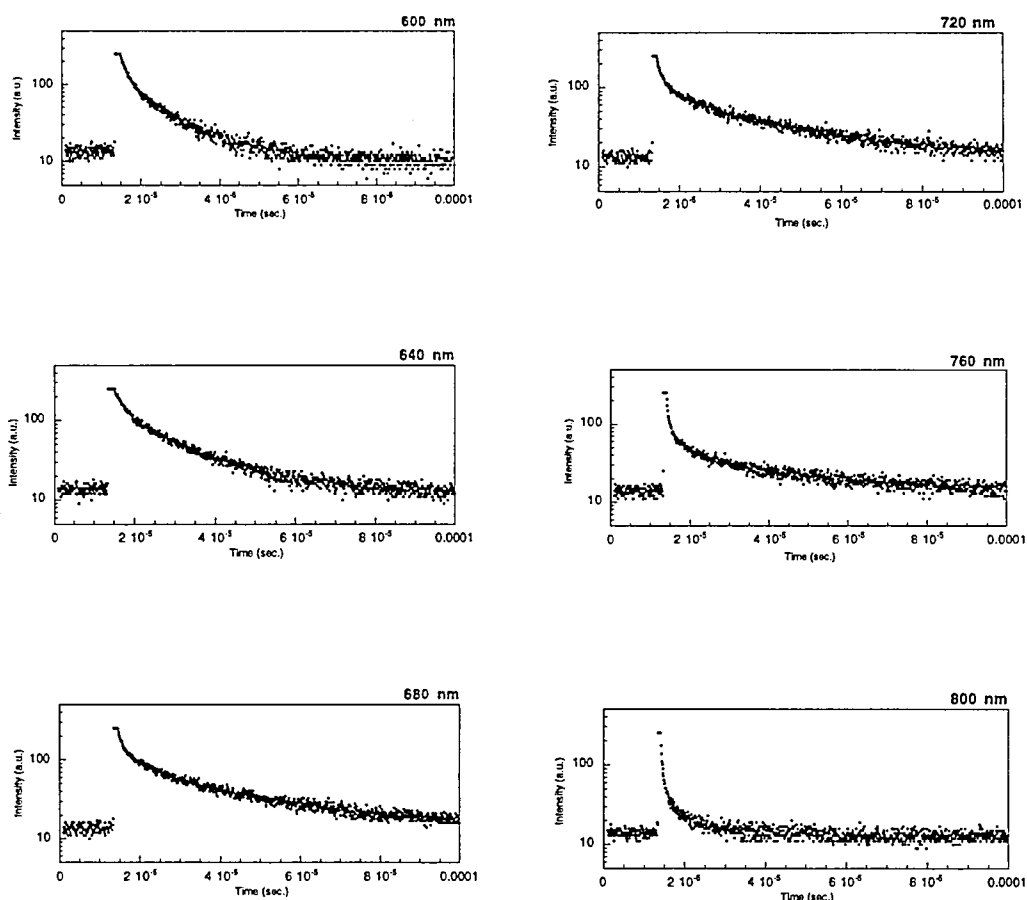


Fig.9 Luminescence intensity decay curves at each emission wavelength (taken every 40 nm from 600 nm to 800 nm) for porous Si sample anodized at constant current density 130 mA/cm² for 10 min.

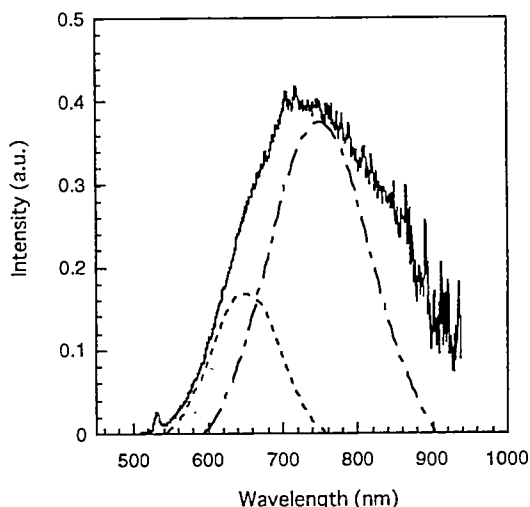


Fig.10 Peak separation for photoluminescence spectrum of porous Si anodized at constant current density 130 mA/cm^2 for 10 min. Broken line indicates one for peak top of 650 nm and chain line of 750 nm.

光減衰は線形性をもつ速い減衰と遅い減衰の2つがあると仮定した。これは3-3で述べたように発光中心の異なる発光に対応していると考えられる。各波長での減衰曲線が2つの発光で構成されているならば、2つの発光スペクトルが重複しないと考えられる裾部の発光減衰を調べることで発光中心を分離できる。そこでそれぞれの発光スペクトルの重複の少ないと考えられる裾部(波長600nmと800nm)の発光減衰についてみると減衰のしかたが明らかに異なることがわかる。これは2種類の発光中心が存在することを示唆している。そしてスペクトルのピーク波長付近(波長700nm)の発光減衰は、これらの発光スペクトルの重複により、発光減衰変化しているものと考えられる。これは、600nmと800nmの発光減衰を合成した減衰曲線が700nmのものと一致することからも言える。各波長における発光減衰曲線をもとにピーク分離を行うと、Fig.7に示したスペクトルはFig.10のようにピーク位置が650nmと750nmの2つのピークに分離することができる。

650nmの発光については、非架橋酸素ラジカル ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) からの発光 (652nm) と一致する¹⁶⁾。これは、ポーラスシリコン表面(バルク部分)が大気中で自然酸化され生じたものと考えられる。一方、750nmの発光中心については、陽極化成により生成したSiクラスターからの発光と考えて、現在研究を進めているところである。その理由は、ポーラスシリコンの結晶構造は高分解能電子線顕微鏡像から、アモルファス母相中に埋め込められたシリコン微小結晶から構成されていることが報告されており、それらの表面は水素または酸素で終端されていると考えられている¹⁷⁾。このようなアモルファスの物性は介在するこの微小結晶の大きさに依存することが、鉄系アモルファス合金に関する研究から見いだされてきている¹⁸⁾。筆者らはポーラスシリコンもまたその微小結晶が発光機構に寄与していると考えている。その微小結晶をアトムクラスターとして考えるならば、そのクラスターの大きさがバンド構造の変化をもたらし、可視発光スペクトルに反映されることが考えられるためである。

4. 結論

シリコン単結晶から陽極化成法でポーラスシリコンを作製し、SEM観察、PLスペクトル、時間分解PL測定、各波長でのPL寿命測定の結果から以下の結論を得た。

- (1) ポーラスシリコンは陽極化成により作製され、ポーラス層の厚さは化成時間に比例し、化成電流密度に対しても相関関係がある。
- (2) PLスペクトルとポーラス層の厚さには顕著な依存性がない。
- (3) ポーラスシリコンの発光は650nmと750nmにピークトップを持つ少なくとも2種類の発光中心が存在する。

謝辞

本研究を進めるにあたり、PL測定においては、湘南工科大学工学部教授の長沢可也先生、及び助手の桜井勇良先生に多大なるご協力、ご助言を頂いたことに感謝いたします。さらに、電子顕微鏡写真においては、本学高分解能分析電子顕微鏡センターにお世話を頂いたことに感謝いたします。また平成7年度卒業研究生には実験を手伝って頂いたことに感謝いたします。なお、本研究の一部は平成7年度大学特別研究費の助成の下で行われました。

参考文献

- 1) E. A. Montie, G. F.A. van de Walle, D. J. Gravesteijn, A. A. van Gorkum and C. W. T. Bulle-Lieuwma : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2379.
- 2) S. Furukawa and T. Miyasato : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2207 (1998).
- 3) M. Tonouchi, F. Moriyama and T. Miyasato : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L385 (1990).
- 4) H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri : Appl. Phys. Lett. **59**, 2379 (1990).
- 5) H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono and K. Yazawa : J. Appl. Phys. **70**, 1869 (1991).
- 6) S. Furukawa and N. Matsumoto : Solid State Commun. **48**, 539 (1983).
- 7) S. Furukawa and N. Matsumoto : Phys. Rev. **B31**, 2114 (1985).
- 8) N. Matsumoto, S. Furukawa and K. Takeda : Solid State Commun. **53**, 881 (1985).
- 9) L. T. Canham : Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 10) L. Lehmann and U. Gosele : Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- 11) A. Uhlir : Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956).
- 12) M.S.Brandt, H. D. Fuch, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona : Solid State Commun. **81**, 307 (1992).
- 13) S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez and R. Kaplan : Appl. Phys. Lett. **61**, 1447 (1992).
- 14) J. Kakalios, R. A. Street and W. B. Jackson : Phys. Rev. Lett. **59**, 1037 (1987).
- 15) 近藤道雄 : 固体物理 **30**, 603 (1995).
- 16) 桜井勇良, 長沢可也, 大木義路, 浜義昌 : 電気学会誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-93-163 (1992).
- 17) L.T. Canham, MRS Symposia Proceedings, **256**, 3 (1992).
- 18) 松原英一郎, 蔣 徳煊, 深道 和明, 早稻田 嘉夫, 日本金属学会会報, **32**, 104 (1993).