

大気被曝がポーラスシリコンの発光強度に 及ぼす影響

畑本 豊* 井上和久** 大野秀樹*** 合田一夫****

1. はじめに

現在、半導体産業を支えている物質はシリコンである。シリコンは地球上に豊富に存在し、電子デバイスとしては他に比類のない性能を発揮しているが、未だ発光デバイスとしては実用化にはいたっていない。この理由は、単結晶シリコンが間接遷移型半導体で発光効率が小さく、かつバンドギャップが1.1 eVと小さいためである。シリコン発光デバイスが実現されれば、半導体産業に大きな技術革進をもたらすことが期待される。

1990年に、Canhamは、室温下での可視領域発光特性を示すシリコンを報告した¹⁾。その光るシリコンは多孔質（ポーラス）シリコンとよばれ、単結晶シリコンウェハーをフッ酸混合水溶液中で陽極化成することによって比較的容易に作成できることから、国内外で多くの研究がなされている。しかしながら、ポーラスシリコンの発光機構については未だ十分に明らかにされていない。

本研究室においても数年前からポーラスシリコンの発光機構について研究を行っており、以下に示す研究結果を得ている²⁾。

- (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 (Photoluminescence) 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。

650nmの発光については非架橋酸化ラジカル ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$) からの発光 (652nm) と同定されており³⁾、750nmの発光については同定されていない。

本研究では、ポーラスシリコンのこれらの発光中心に関する詳細な情報を得るために、まず650nmの発光中心に着目し実験的研究を進めた。報告例³⁾とは異なり、650nmの発光については少なくとも非架橋酸化ラジカル ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$) からの発光ではないことが実験事実より示唆され、そのピークは非対称ながらも1つの発光中心によるスペクトルであるとも考えられる。ポーラスシリコンの物性分析は、すべて大気中で行われていることから、大気によりポーラスシリコンの構造変化が促進され、その結果生成されたシリコン結合種が発光に寄与するものとして、さらに実験的研究を進めた。本稿ではこれらの結果について報告する。

* 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

*** 国立東京工業高等専門学校 物理学教室 専任講師 表面物理

**** 理工学部物理学科 助教授 放射線物性、固体電子物性

2. 実験方法

2-1 ポーラスシリコン作成法

ポーラスシリコンは、片面鏡面研磨されたp型シリコン基板（結晶方位（100）、基板比抵抗 $2\sim 5\Omega\text{cm}$ ）を陽極化成することによって作成した²⁾。（その試料は前処理として、 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$ にカットされ、オーミック電極にするために非研磨面を真空蒸着装置によりアルミニウム（99.999%）を蒸着してある。）

作成したポーラスシリコンを、直ちにフッ酸水溶液より大気中に引き上げ、室温下で下記の測定を行った。

2-2 電子スピン共鳴測定

電子スピン共鳴（ESR:Electron Spin Resonance）装置（日本電子（株）、JES-RE2X）を用いて、数日間大気被曝させたポーラスシリコンのESR測定を行った。

2-3 発光スペクトル測定

PLスペクトル測定のダイアグラムをFig.1に示す。励起光源にパルスNd:YAGレーザー（励起波長532nm、パルス幅 $6\sim 7\text{ns}$ 、出力 932mJ/pulse ）を用いた。PL測定は愛宕の発光測定システム（Atago:MAX, MAX3000, MICⅢ, HR250;Stanford Research System, Inc.:DG535;Apple Computer, Inc.:Macintosh II si）を用いて、1pulse照射PLスペクトル測定を異なる大気被曝時間ごとに行った。

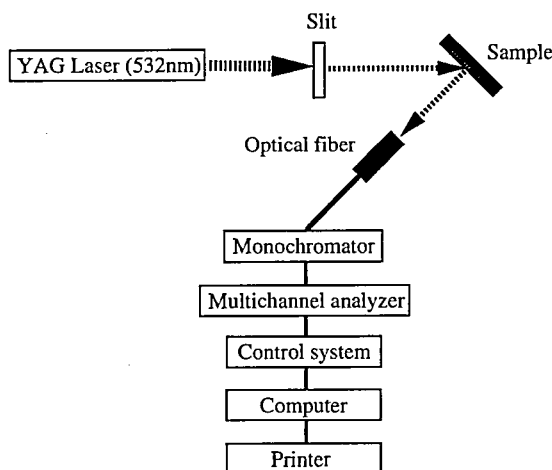


Fig.1 Schematic diagram for measurement of photoluminescence.

2-4 赤外吸収スペクトル測定

異なる大気被曝時間ごとのポーラスシリコン試料を、フーリエ変換赤外吸収（FT-IR: Fourier Transformation-Infrared Absorption Spectroscopy;日本分光（株）、FT/IR-5 MP）装置を用いて、KBr錠剤法によるIR測定を行った。得られたIRスペクトルから分子構造を解析し、ポーラスシリコンの構成分子を同定した。

2-5 X線光電子分光測定

大気被曝時間ごとの極表面層に存在する原子の種類とその結合状態を調べるために、Mg K α 線（1253.6 eV）をプローブとしたXPS（X-Ray Photoelectron Spectroscopy）

測定を行った。測定装置は複合表面分析装置（(株) 島津製作所、ASIX-1000）である。

3. 結果

3-1 非架橋酸化ラジカルが存在確認

ポーラスシリコン層に存在すると考えられた非架橋酸化ラジカル ($\equiv\text{Si-O}\cdot$) の有無についてESRによって調べた。その結果、非架橋酸化ラジカルからのESR信号は得られなかった。したがってポーラスシリコン層にはラジカルが存在しない、もしくは装置の検出感度以下 ($\text{約 } 1 \times 10^{14} \text{ spins/T}$) のラジカル濃度であると考えられる。低濃度のラジカルが存在していたとしても装置の検出感度以下のラジカル濃度ではポーラスシリコンの発光に大きく寄与することはない。

これまでの実験は陽極化成以外はすべて大気中で行われていることから、大気中に存在する元素がポーラスシリコンの構造変化をもたらし、それにより生成されたシリコン種が発光に寄与すると推定し、以下の測定を行った。

3-2 発光強度の大気被曝時間依存性

上述したシリコン種がポーラスシリコンの発光に寄与するのであれば、大気被曝時間に対するPLスペクトルにも何らかの影響が現れると考えらる。そこで、PLスペクトルの大気被曝時間依存性を調べた。ここでは、スペクトルのピークトップ (830nm) について注目し、その強度変化を測定した。その結果をFig.2 (a) に示す。大気被曝の時間経過に伴いスペクトルの強度が大きく変化していくことがわかる。また、発光強度と大気被曝時間の関係をFig.2 (b) に示す。大気被曝時間経過に伴い発光強度が増加していることが

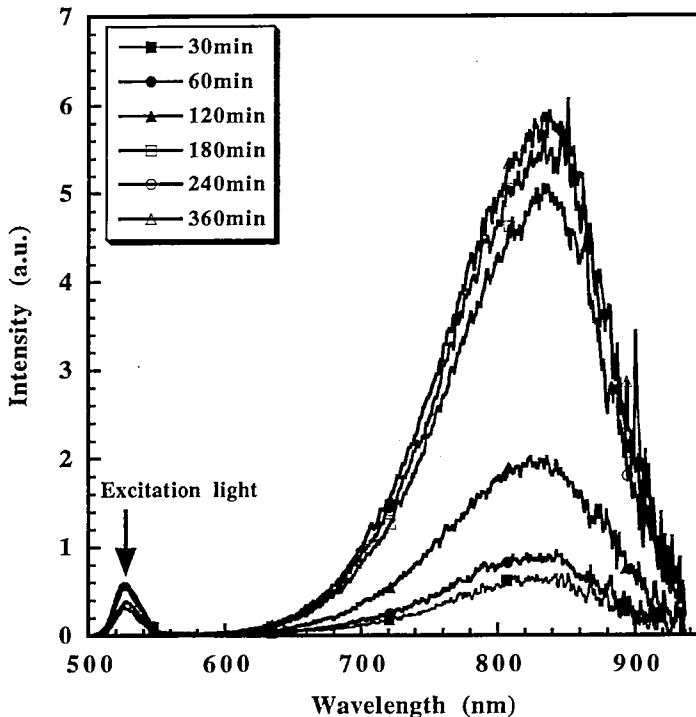


Fig.2 (a) Time-resolved photoluminescence spectra for porous Si at room temperature.

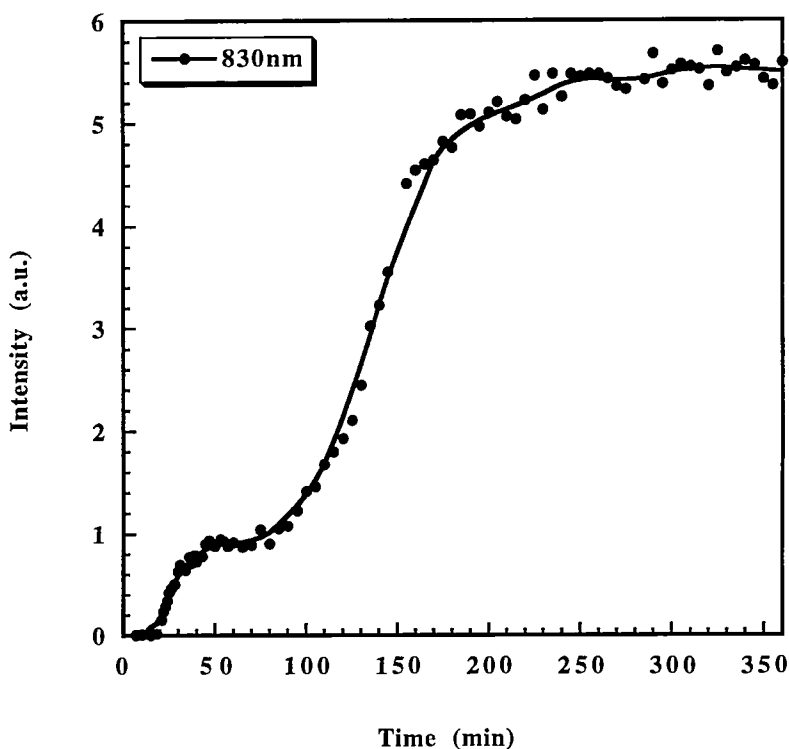


Fig.2 (b) Intensity of the PL spectrum (830nm) as a function of exposure time.

わかる。

一般に単結晶シリコン基板表面は SiO_2 で覆われており、それを取り除くためにフッ酸水溶液でケミカルエッチング処理を行う。処理後、基板を溶液中より大気中に取り出した直後においては基板表面は水素終端され、さらに大気被曝が進むと終端水素が酸素に置換し、最終的には酸化 (SiO_2) 皮膜が形成されることが知られている。したがって、ポーラスシリコンにおいても同様な経過を経て酸化皮膜が形成され、それがポーラスシリコンの発光に反映されるものと考えられる。

3-3 構成分子の経時変化

陽極化成後、大気被曝されたポーラスシリコンの構成分子の同定、及び経時変化を調べるためにIR測定を行った。

大気被曝時間30分、150分、300分の試料について得られたIRスペクトルをFig.3 (a) に示す。2100 cm^{-1} 、900 cm^{-1} 付近にSi-Hの伸縮振動によるピークが確認された。また、時間経過に伴い1100 cm^{-1} 付近にSi-Oの伸縮振動によるピークが現れ始める。その他のピークにおいては水による吸収 (1750~1600 cm^{-1} 、800~600 cm^{-1}) であると考えられる。さらにSi-HとSi-Oのそれぞれのピークの面積比Si-O/Si-Hを求め、大気被曝時間に対する構成分子の量的な変化を調べた。その結果をFig.3 (b) に示す。被曝時間経過に伴いSi-O振動種が増加していることがわかる。ポーラスシリコン表面は陽極化成中そして直後においては水素終端されており、大気中での被曝時間に伴い水素が酸素に置換していくと考えられる。

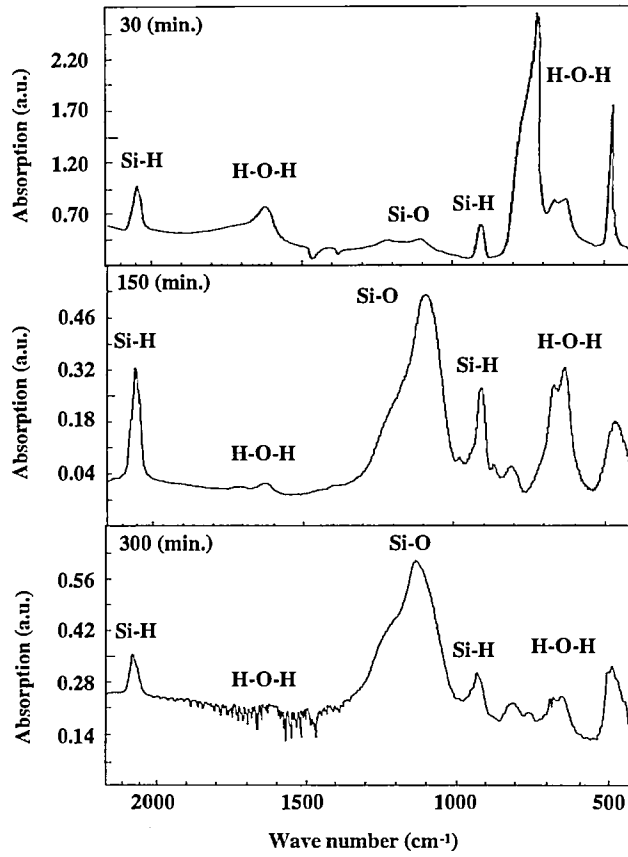


Fig.3 (a) IR spectra of porous Si exposed to the air after anodization at 70 mA/cm² for 10 min.

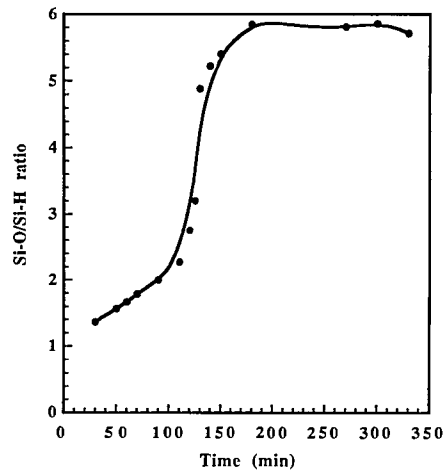


Fig.3 (b) The Si-O/Si-H ratio as a function of exposure time obtained by IR measurement.

3-4 表面酸化度

表面酸化度を調べるためにXPS測定を行った。大気被曝時間60分、150分、300分の試料について得られたXPSスペクトルをFig.4 (a) に示す。99 eVにSi ($2p_{1/2}$) 軌道における電子の束縛エネルギーのピークが確認された。時間経過に伴い SiO_2 の出現によるケミカルシフト (103eV) が見られる。大気被曝時間に対する SiO_2 の生成量の変化を調べるために、Siピークと SiO_2 のピークの面積比 SiO_2/Si を求めた。大気被曝時間と SiO_2/Si の関係をFig.4 (b) に示す。時間経過に伴い SiO_2 の割合が増加していることから大気被曝によるポーラス層表面の酸化が進んでいることがわかる。

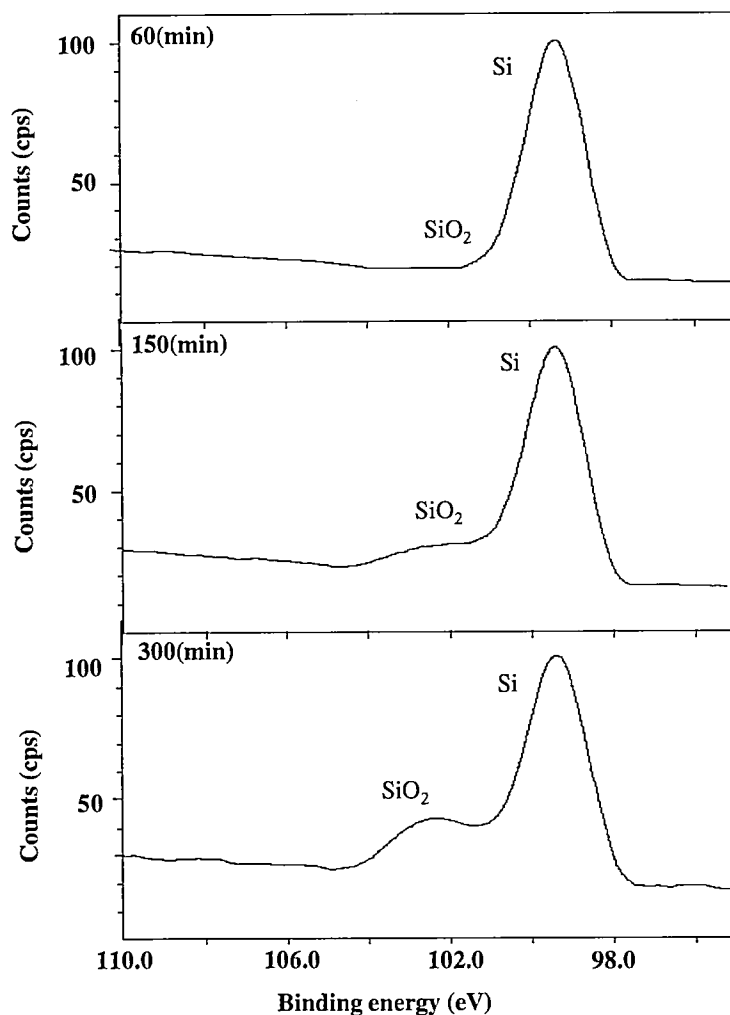


Fig.4 (a) XPS spectra of porous Si exposed to the air after anodization at 70 mA/cm² for 10min.

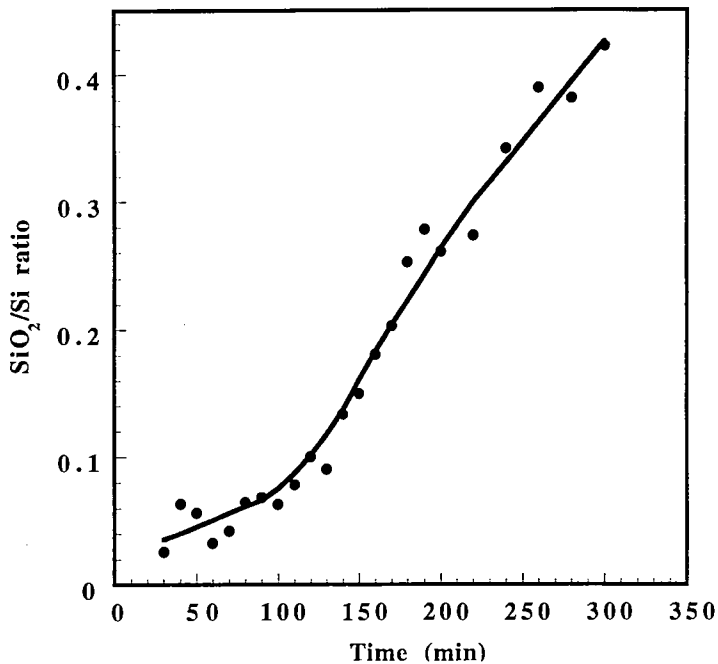


Fig.4 (b) The SiO₂/Si ratio as a function of exposure time obtained by the XPS measurement.

4. 考察

これらの結果から陽極化成後の大気被曝によるポーラス層中の化学種と発光の関係について検討する。Fig.5はPL測定、IR測定、XPS測定の結果をまとめたものである。PL測定とIR測定の結果からSi-Oの増加に伴い発光強度が増加しており、これらのグラフにおいてもほぼ同一の増加を示していることから、Si-O種の増加がポーラスシリコンの発光に寄与することがわかる。一方、XPS 測定の結果から、ポーラスシリコン表面が徐々に酸化 (SiO₂形成) されていくことが確認された。ポーラスシリコン表面は、作成直後は、水素によって終端されており、酸素と置換されたのちに酸化が起こる。IR測定とXPS測定の結果からは、はじめの100分までは、Si-HからSi-Oへの置換比と酸化比がほぼ等しいことから置換後、ある量のSi-Oがただちに酸化に寄与している。その時点で酸化した量は表面積の2%であり、この酸化が発光に寄与するとは考えられない。その後、酸化膜の被服率は次第に増え、300分後には25%に達する。しかし、それ以上にSi-Oへの置換は進行することからこのPLがSi-Oの増加に依存していることが明らかになった。最終的にポーラスシリコンの表面は酸化被膜に覆われると考えられるが、依然発光は確認される。この事からポーラスシリコンの発光中心はSiO₂でなく、表面近傍に存在するSi-Oを含む構造体であると考えられる。

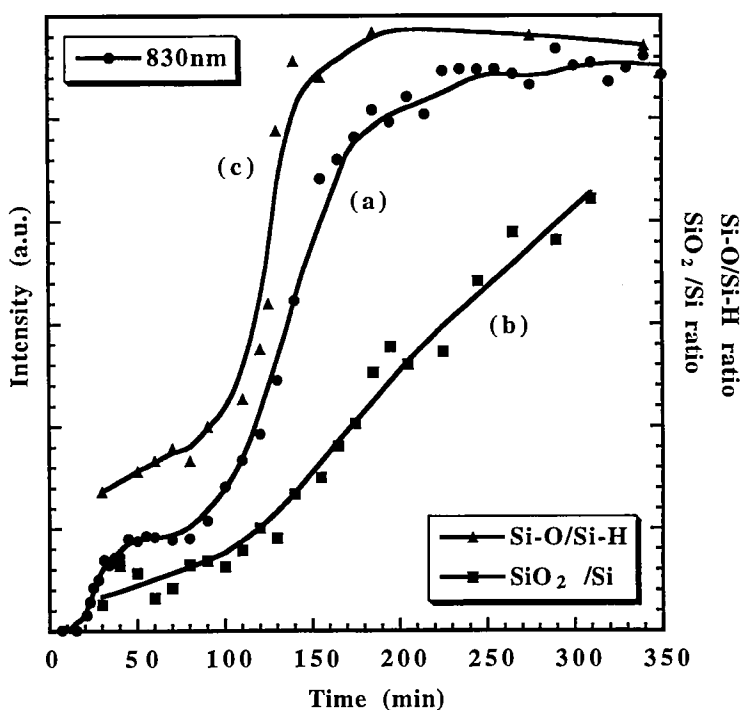


Fig.5 The PL intensity (a), SiO_2/Si ratio (b) and Si-O/Si-H ratio (c) as a function of exposure time obtained by the PL, XPS and IR measurements, respectively.

5. 結論

陽極化成後、フッ酸水溶液から大気中に取り出されたポーラスシリコンの発光について以下の結論を得た。

- (1) 陽極化成後直後のポーラス層の構成分子は水素終端されており、大気被曝に伴い水素結合から酸素への置換が発光に寄与する。
- (2) ポーラスシリコンの発光中心は、表面近傍に存在する Si-O を含む構造体である。

謝辞

本研究を行うにあたり、PL測定においてご協力、ご助言頂いた湘南工科大学工学部の長沢可也教授、並びに助手の桜井勇良先生に深く感謝致します。

参考文献

- 1) L.T.Canham:Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
- 2) 井上和久、大野秀樹、合田一夫：明星大学研究紀要、No.32、9、(1996)
- 3) 桜井勇良、長沢可也、大木義路、浜義昌：電気学会・絶縁材料研究会資料、DEI-93-163 (1992)