シリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子の 不純物ドーピングによるキャリア注入効率向上

正会員 佐藤 慶介 (独立行政法人 物質・材料研究機構) 非会員 新野 一樹 (東京電機大学)
非会員 深田 直樹 (独立行政法人 物質・材料研究機構) 非会員 平栗 健二 (東京電機大学)

Impurity Doping and Its Effect on the Carrier Injection Efficiency of a Nanocrystalline Silicon Electroluminescent Device

Member Keisuke Sato (National Institute for Materials Science), Non Member Kazuki Niino (Tokyo Denki University),
Non Member Naoki Fukata (National Institute for Materials Science) and Non Member Kenji Hirakuri (Tokyo Denki University)

ABSTRACT

We developed an electroluminescent (EL) device using boron-doped nanocrystalline silicon (nc-Si) particles that effectively inject a carrier into a luminous layer at a low direct current (DC) voltage of 2.0 V. The injection efficiency of the carrier strongly depends on the boron concentration. The injection quantity of a carrier in an EL device with a high boron concentration of 2.3 at.% was made almost double that of an EL device without boron doping. This was due to both the lowering of the series resistance of the EL device using the doping of boron into nc-Si particles and the coagulation of nc-Si particles using a hydrofluoric acid (HF) treatment. The injection quantity of the carrier can be considerably improved using boron doping into the nc-Si particles and the HF treatment.

KEYWORDS : nanocrystalline silicon particles, electroluminescent device, electrical property

1. 緒言

我々の身の周りにはパソコン、携帯電話、テレビ等、多くの電子機器が存在し、それらは人類の生活においてなくてはならないものとなっている。これら電子機器の多くはシリコンを主体とした半導体を用いた電子デバイスで成り立っている。シリコンは、資源が豊富かつ安価であるという利点を持っている一方で可視領域の発光を示さない間接遷移型半導体であるためエネルギー遷移にフォノンの介在が必要という欠点も有している。従って、シリコンは発光デバイスとしてはあまり適していない材料とされている。現在、発光デバイスとしては主に化合物半導体材料が使われている。しかし、この化合物半導体材料は資源の希薄さ、自然環境への高負荷、高価な材料コストという様々な問題を抱えている。このため、これらの問題を解決できる次世代発光デバイスの開発が早急に望まれている。

そこで、我々はシリコンを微細化したシリコンナノ粒子に注目した。シリコンナノ粒子は、製造の簡易さ、発光特性の性能面において高発光効率化、長寿命化などの特徴を持っていることから、次世代の発光材料のひとつとして有望視されている¹⁾。これまでの成果として我々は、ドライプロセス法である高周波スパッタリング法によりシリコン原子を多量に含んだアモルファス SiO_x膜を形成し、その後、熱処理することでシリコンナノ粒子の生成に成功している²⁾。また、発光色に直接寄与する粒子サイズの制御法も明らかにしてい

る。実際、粒子サイズを 1.9nm から 3.0nm の範囲内で制御することで青色から赤色までの領域で安定かつ高輝度の発光（フォトルミネッセンス）を達成している³⁾。さらに、シリコンナノ粒子を利用したエレクトロルミネッセンス素子（素子構造としては、表面電極/シリコンナノ粒子層/p 形シリコン基板/裏面電極が主流である。）からもマルチカラー発光を肉眼で確認している⁴⁾。しかしながら、従来のエレクトロルミネッセンス素子では発光効率が低く、ディスプレイ応用として十分な発光輝度が得られないという問題点があった⁵⁾。その原因として、エレクトロルミネッセンス素子の高抵抗化によるシリコンナノ粒子内への低いキャリア注入効率が挙げられる。

本研究では、発光層の低抵抗化を目指し、シリコンナノ粒子内に不純物としてボロンのドーピングを行った。本稿では、シリコンナノ粒子内へのボロンドーピング法について報告する。また、シリコンナノ粒子を用いたエレクトロルミネッセンス素子の電気的特性に対するボロン濃度依存性について検討する。

2. 実験方法

ボロンドープしたシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子の製造工程を図 1 に示す。試料は、高周波スパッタリング法を用いて、ターゲット材料である比抵抗 2-9Ωcm の p 形シリコンチップ（面方位 (100)）、純度 99% のボロンチップ、純度 99.99 %

の石英ディスクを同時にスパッタリングすることにより比抵抗 $0.01\Omega\text{cm}$ の p 形シリコン基板 (面方位 (100)) 上にボロン原子とシリコン原子が混在したアモルファス SiO_x 膜を $4\mu\text{m}$ 形成した (図 1(a) を参照)。ターゲットは、直径 100mm の石英ディスク上に $5\times 5\text{mm}$ にカットした 16 枚のシリコンチップとボロンチップを均一に配置した。ボロンチップ数は、ボロン濃度を可変させるために、0 枚から 9 枚まで変化させた。スパッタリング後の試料は、アルゴンガス雰囲気中にて 1100°C で 1 時間の熱処理を行った。この熱処理において、過剰に含まれたシリコン原子とボロン原子が自在に移動し、Si 原子がボロン原子を取り込みながら凝集する。この過程を経て、 SiO_2 層内にボロンドープされたシリコンナノ粒子を形成した (図 1(b) を参照)。

図 1 ボロンドープしたシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子の製造工程

Fig. 1 Fabrication processes of boron doped nc-Si EL device.

を参照)。このとき形成されたボロンドープシリコンナノ粒子のサイズは、約 3.0nm であった。熱処理後の試料は、その後、フッ酸水溶液処理を行った。フッ酸水溶液処理は、 40°C の恒温槽により生成されたフッ酸蒸気雰囲気中にマスク付き試料を 5 分間さらすことで部分的に SiO_2 層を除去し、ボロンドープシリコンナノ粒子をシリコン基板上に均一に露出させた (図 1(c) を参照)⁶⁾。露出したボロンドープシリコンナノ粒子層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以下であった。最後に、シリコン基板上に露出したボロンドープシリコンナノ粒子の最表面に透明電極である Indium Tin Oxide (ITO) 膜 (膜厚: 400nm) とシリコン基板の裏面にアルミニウム膜を高周波スパッタリング法によりそれぞれ形成した (図 1(d) を参照)。

作製したシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子について、ボロン濃度、ボロンの結合状態、電気的特性を調べた。ボロン濃度とボロンの結合状態は、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer; EPMA) 法と X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 法を用いて評価した。また、電気的特性の評価には、電流-電圧測定を行った。電流-電圧測定は、直流電圧電源を ITO 電極にマイナス、Al 電極にプラスを接続し、 0V から 14.0V までの電圧を印加したときの電流と電圧の関係を調べた。

3. 結果

図 2 に、ボロンチップ数に対するボロン濃度の関係を示す。ボロン濃度は、ターゲット材料であるボロンチップ数の増加とともに単調に増加した。ボロンチップを 2 枚使用したときのボロン濃度は、 $0.4\text{at.}\%$ であったのに対して、最大濃度の 9 枚を使用したときのボロン濃度は、 $2.3\text{at.}\%$ まで増加した。

ボロン濃度を变化させた試料から観測された XPS 測定結果を図 3 に示す。この XPS 信号は、ボロン $1s$ 軌道を測定したものである。ボロン濃度が $0\text{at.}\%$ のときの試料からは、ボロンに起因した XPS

図 2 ボロンチップ数に対するボロン濃度の変化

Fig. 2 Boron concentration as a function of the number of boron chips.

図3 ボロン濃度を変化させた試料から観測されたXPS信号
Fig. 3 XPS spectra for the samples with various boron concentrations.

信号が確認されなかった。一方、0.4at.%以上の試料に対して、結合エネルギーが187.98eVにピークをもつガウス曲線が観測された。ここで、187.98eVのガウス曲線は、ボロン-シリコン結合に起因した信号である⁷⁾。このボロン-シリコンのXPS信号強度は、ボロン濃度とともに増加し、最大濃度である2.3at.%の試料では最小濃度(0.4at.%)の試料と比べて約4倍の増加がみられた。これより、ボロンドープされた試料は、シリコンナノ粒子内にボロンが活性化されていることがわかる。

図4は、ボロン濃度を変化させたシリコンナノ粒子を用いたエレクトロルミネッセンス素子から観測された電流-電圧測定結果を示す。全ての試料に対して、2.0V以上の電圧印加時でシリコンナノ粒子(発光層)へのキャリア注入による電流の流れ出しが生じた。また、印加電圧の増加とともに電流密度の増加も観測された。この電流密度の増加量は、ボロン濃度に強く依存していた。ボロン濃度が0.4at.%のときの試料では、印加電圧を2.0Vから14.0Vまで増加させたとき、2mA/cm²から240 mA/cm²までの電流密度の増加がみられた。一方、ボロン濃度が最大である2.3at.%のときの試料では、2.0Vから14.0Vまで印加電圧を増加させたとき、4mA/cm²から420 mA/cm²までの電流密度の増加が生じていた。このように、ボロン濃度が最大時の試料は、低濃度(0.4at.%)の試料に比べて約1.8倍のキャリアがシリコンナノ粒子内へ注入されていることが確認された。また、電流-電圧特性の傾きより算出した各濃度の試料に対する直列抵抗値は、0at.%が約50Ω、0.4at.%が約45Ω、0.7at.%が約40Ω、2.3at.%が約30Ωであり、ボロン濃度の増加とともに低下した。これより、電流密度の増加は、エレクトロルミネッセンス素子の低抵抗化によるシリコンナノ粒子内へのキャリア注入効率の向上に関連している。

4. 考察

ボロンドープされたシリコンナノ粒子を用いたエレクトロルミネッセンス素子は、キャリア注入効率を改善することができた。こ

図4 ボロン濃度を変化させたシリコンナノ粒子を用いたエレクトロルミネッセンス素子から観測された電流-電圧特性
Fig. 4 I - V characteristics of the EL devices using nc-Si particles with various boron concentrations.

れは、発光層の構造改質が要因であると考えられる。我々はこれまでの研究において、キャリアの注入効率はシリコンナノ粒子表面への自然酸化層の形成により低下することを確認している⁸⁾。この低いキャリア注入効率は、シリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子のキャリア注入機構に密接に関係している。自然酸化層をもつシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子に対して、ナノ粒子内へのキャリア注入は、2つの過程を経て起きていることが以前の研究から明らかにされている⁸⁾⁹⁾。まず、エレクトロルミネッセンス素子に直流電圧を印加することで、シリコンナノ粒子表面の自然酸化層のポテンシャル障壁領域がバンドベンディングによって薄くなる¹⁰⁾。その後、表面電極であるITO電極側と下地基板であるp形シリコン基板側から電子と正孔がそれぞれ薄くなったポテンシャル障壁を直接トンネリングすることによりシリコンナノ粒子内への注入が起こる¹¹⁾。このようなキャリア注入機構のため、注入効率は発光層の状態に強く影響される。

そこで、本研究では、発光層の形成に主に以下のような二つの方法を採用している。一つは、フッ酸水溶液処理である。この処理は、シリコンナノ粒子表面に存在する絶縁性の酸化領域を除去する効果がある。また、この処理によりシリコンナノ粒子間が密集し、凝集された状態に改質することができる。もう一つは、シリコンナノ粒子内へのボロンドーピングである。これは、シリコンナノ粒子自体にボロンを添加することで、キャリア濃度を増加させる効果がある。これらの効果は、エレクトロルミネッセンス素子の抵抗値を低下させ、ボロン濃度を約2倍に増加させることで約1/2に直列抵抗を下げることができる。また、表面酸化層を有さないシリコンナノ粒子が凝集状態にあることで、低い直流電圧で直接ナノ粒子内に電子と正孔を注入させることもできる。さらに、シリコンナノ粒子の密集は、ナノ粒子間のキャリアの移動を容易にさせている。これらの有効的な効果の結果、低電圧印加によりITO電極側とp形シリコン基板側からシリコンナノ粒子内

に高効率のキャリアを注入させることができた。このキャリア注入の高効率化は、発光効率の増大に反映される。今回作製したボロンドープシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子のキャリア注入効率は、従来のアンドープシリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子と比べて約1.8倍向上しているため、発光効率の増大も十分期待されるところである。

以上のことより、シリコンナノ粒子内へのキャリア注入効率の改善には、キャリア濃度の増加による低抵抗化と酸化層成分の除去によるナノ粒子の凝集が寄与していることがわかった。よって、本研究で作製したエレクトロルミネッセンス素子は、低電圧動作によるキャリア注入の高効率化に成功した。

5. 結言

本研究ではシリコンナノ粒子を用いたエレクトロルミネッセンス素子のキャリア注入効率の改善を行った。シリコンナノ粒子内にボロンをドーピングし、さらに、フッ酸水溶液処理を行うことによってエレクトロルミネッセンス素子の低抵抗化を実現できた。また、低電圧印加でシリコンナノ粒子内にキャリアを高い効率で注入させることにも成功した。このキャリアの高注入効率化は、発光層におけるキャリア濃度増加による低抵抗化と酸化層成分の除去によるシリコンナノ粒子間の密集が寄与している。以上のことから、発光層の構造改質に用いたボロンドーピングとフッ酸水溶液処理は、シリコンナノ粒子系エレクトロルミネッセンス素子に対して、キャリア注入効率を改善させるための方法として有効であることがわかった。

最後に、本研究は、照明学会研究・教育助成課題の特定研究として助成を受けた。

参考文献

- (1) Canham, L. T.: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* 57, pp. 1046-1048 (1990).
- (2) Sato, K., Izumi, T., Iwase, M., Show, Y., Morisaki, T., Yaguchi, T. and Kamino, T.: Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR, *Appl. Surf. Sci.* 216/1-4, pp. 376-381 (2003).
- (3) Sato, K. and Hirakuri, K.: Influence of paramagnetic defects on multicolored luminescence from nanocrystalline silicon, *J. Appl. Phys.* 100, p. 114303 (2006).
- (4) Sato, K., Hirakuri, K., Iwase, M. and Izumi, T.: Fabrication of highly efficient full-color electroluminescent device composed of nanocrystalline silicon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, pp. 271-276 (2005).
- (5) Barreto, J., Peralvarez, M., Rodriguez, J. A., Morales, A., Riera, M., Lopez, M., Garrido, B., Lechuga, L. and Dominguez, C.: Pulsed electroluminescence in silicon nanocrystals-based devices fabricated by PECVD, *Physica E* 38, pp. 193-196 (2007).
- (6) Sato, K., Kishimoto, N. and Hirakuri, K.: Enhancement of electroluminescent properties in ethanol dispersible nanocrystalline silicon particles, *J. Nanosci. Nano-*

technol. 8 pp. 374-378 (2008).

- (7) Iijima, Y. and Tazawa, T.: Application of total reflection X-ray photoelectron spectroscopy to boron and phosphorus on Si wafer surface measurement, *Spectroch. ACTA Par. B* 59, pp. 1273-1276 (2004).
- (8) Sato, K. and Hirakuri, K.: Influence of oxidized layer on operating voltage and luminance of nanocrystalline silicon electroluminescent device, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 pp. 200-204 (2006).
- (9) Burr, T. A., Seraphin, A. A., Werwa, E. and Kolenbrander, K. D.: Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles, *Phys. Rev. B* 56, pp. 4818-4824 (1997).
- (10) DiMaria, D. J., Kirtley, J. R., Pakulis, E. J., Dong, D. W., Kuan, T. S., Pesavento, F. L., Theis, T. N., Cutro, J. A. and Brorson, S. D.: Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands, *J. Appl. Phys.* 56, pp. 401-416 (1984).
- (11) DiMaria, D. J., Dong, D. W., Falcony, C., Theis, T. N., Kirtley, J. R., Tsang, J. C., Young, D. R., Pesavento, F. L. and Brorson, S. D.: Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films, *J. Appl. Phys.* 54, pp. 5801-5827 (1983).

(受付日 2008 年 10 月 23 日/採録日 2009 年 2 月 6 日)

佐藤 慶介（正会員）

独立行政法人物質・材料研究機構 WPI センター
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

2003 年 3 月東海大学大学院工学研究科博士課程
電子工学専攻修了。同年 4 月東京電機大学理工学
部電子情報工学科助手。2007 年 5 月独立行政法人物質・材料研究機
構 量子ビームセンター イオンビームグループ ポスドク研究員。
現在同機構 WPI センター 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
（MANA）MANA リサーチアソシエイト。博士（工学）。照明学会，応
用物理学会，ナノ学会，米国 MRS 会員。

新野 一樹（非会員）

東京電機大学理工学部電子情報工学科
〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂

2008 年 3 月東京電機大学理工学部電子情報工学
科卒。現在同大学理工学研究科電子情報工学専攻
博士前期課程。応用物理学会会員。

深田 直樹（非会員）

独立行政法人物質・材料研究機構 WPI センター
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

1998 年 3 月筑波大学大学院工学研究科博士課程
物質工学専攻修了。同年 4 月東北大学金属材料研
究所助手。2002 年 4 月筑波大学物理工学系講師。2004 年 4 月同大
学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻講師。2005 年 4 月独立行
政法人物質・材料研究機構主任研究員。現在同機構 WPI センター 国
際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）独立研究員。博士（工
学）。応用物理学会，米国 MRS 会員。

平栗 健二（非会員）

東京電機大学工学部電気電子工学科
〒101-8457 東京都千代田区神田錦町 2-2

1990 年 3 月東京電機大学大学院工学研究科博士
課程電気工学専攻修了。同年 4 月同大学理工学部
応用電子工学科助手。1993 年 4 月同大学理工学
部応用電子工学科専任講師。1994 年 4 月同大学理工学部応用電子工
学科助教授。2004 年 9 月同大学理工学部電子情報工学科教授。現在
同大学工学部電気電子工学科教授。工学博士。応用物理学会，ダイ
ヤシンポジウム会員。