ポラスシリコン

越 田 信 義・小 山 英 樹・須 田 良 幸

東京農工大学工学部 184 東京都小金井市中町

(1992 年 12 月 15 日受理)

Porous Silicon

Nobuyoshi KOSHIDA, Hideki KOYAMA and Yoshiyuki SUDA

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology
Nakacho, Koganei, Tokyo 184

(Received December 15, 1992)

HF 水溶液中で単結晶シリコンを陽極酸化処理したときに形成されるポラスシリコン (PS) の可視発光について、研究の現状を報告する。まず、PS の発光特性を基礎物性と関連させながら整理し、つぎに表面電子構造と発光との密接な関係を裏づける最近の実験結果を紹介する。以上を総合して、PS の可視発光が効率よく発現するためには、シリコンクリスタリットへのキャリア閉じ込めと表面パッシベーションが相補的に作用し合うことが重要であることを示す。

1. ま え が き

単結晶シリコンを HF 水溶液中で定電流陽極酸化することにより形成されるポラスシリコン (PS) は、孤立または連結した無数のシリコンクリスタリット (内径: 2~5 nm) からなる¹⁾。このような微細系ではバルクの原子数と表面の原子数が同じオーダーになる。そのため実験的にも理論的にも取り扱いが困難になるが、その半面、通常のシリコンではみられない特異な物性が出現する可能性が出てくる。

PS の最も際立った性質はその光物性にある。特に最近見出された可視発光性は、シリコンの材料学的・技術的制約を破るものとして強い関心を集めている。高効率のフォトルミネセンス (PL)^{2,3)} に続いて、すでに固体接合による注入エレクトロルミネセンス (EL)⁴⁾ も確認された。

PS の構造や一般的性質および発光特性の概要についてはすでに報告したので⁵⁻⁸⁾、本稿では発光機構⁹⁾を考えるうえで重要な事項を中心に、最近の実験結果と研究の現状を紹介する。

2. これまでの実験の概要

2.1 試料の作成

PS を作成する基板には非縮退単結晶シリコンウエハを用い、20~50% HF 水溶液またはエチルアルコールで希釈した 50% HF 水溶液中で定電流 (電流密度: 10~200 mA/cm²) の陽極酸化 (時間: 5~60 min) を行う。基板の伝導タイプは p 形および n 形、比抵抗は 0.1~100 Ωcm、結晶面は (111) および (100) である。形成される PS 層の厚さは 3~50 μm である。

n 形基板の場合には、PS の形成 (シリコンの局所的溶出) に必要なホールを供給するため、陽極酸化のさいにタングステンランプによる光照射を行う。陽極酸化時または陽極酸化後の光照射は、p 形基板においても発光強度を高めるのに有効であることから^{3,10)}、しばしば利用される。

なお、PS そのものの物性を基板の影響なしに調べるうえで、基板から剝離したセルフサポーティング PS 膜¹¹⁾も試料として重要である。

2.2 主な実験項目

PS にはナノメータ構造シリコン特有の性質が隠れている可能性があるため、その研究は総合的な見地から進

める必要がある。われわれは光物性に重点をおき、以下の点について実験的検討を進めてきた。

(a) 光電特性

- 光導電効果：[半透明 Au 薄膜/PS 層/p 形 Si 基板/Al 薄膜] の構造をもつ光電セルの光電流-電圧特性、暗電流・光電流の温度依存性、分光感度およびその温度依存性¹²⁾。

- 光電気化学特性：電解質溶液-PS 界面の光電変換特性^{13,14)}およびその電気的キャラクタリゼーション^{15,16)}。

(b) 発光特性

- PL 特性：発光スペクトルおよび発光強度の陽極酸化条件依存性、温度依存性、陽極酸化時の光照射効果など^{3,10,17,18)}。

- EL 特性：光導電セルと同じ構造の固体セルによる LED 動作特性、発光スペクトルなど^{4,10,19)}。

(c) 光学的特性

- PS 膜の光透過・吸収スペクトル (可視～近紫外)¹¹⁾。

- シンクロトロン放射光 (SOR 光) と分光エリプソメトリーによる反射スペクトルのクラマース・クロニヒ解析と光学定数の決定¹⁸⁾。

(d) 電気的性質

PS 膜の比抵抗とその温度依存性¹⁸⁾。

(e) 構造解析

- PS 膜の X 線回折²⁰⁾, STM, ラマン散乱分光など。

(f) 表面電子構造の解析

- SOR 光による光電子分光測定²¹⁾：電子構造と PL 発光特性との相関の究明

- 電子スピン共鳴 (ESR) の測定²²⁾：電子状態の解析と非発光再結合中心のアサインメント

上記項目のうち、いくつかの点については総説でも内容を報告してきた⁵⁻⁹⁾。ここでは、まず(a)～(e)で得られた知見の中から、発光機構と関連する重要事項を他の報告も含めてまとめ、つぎに(f)に関する最近の検討結果について述べる。

3. PS の物性と発光

前節(a)～(e)の諸特性において、発光機構と深く結びついていると思われる事項を以下に列挙しよう。

(i) PS は可視領域に明確な光電感度を示す¹²⁻¹⁴⁾。

(ii) PS の残留シリコンは電気的に空乏状態にある^{15,16)}。

(iii) PL スペクトルは PS の多孔度が大きいほどブルーシフトする傾向を示すが^{10,11)}、表面の酸化(パッシベーション)もその重要な因子である。

(iv) 特に、PS を RTO 法 (Rapid Thermal Oxidation) などにより高温 (800～1000°C) で熱酸化することは、PL のブルーシフトだけでなく、発光の高効率化と安定化にも非常に有効である²³⁻²⁵⁾。

(v) EL は発光領域全体にわたって均一であり、EL 強度の電圧依存性および EL 強度-電流特性から、発光は強電界効果に基づくものではなく、PS へのキャリア注入によるものとみられる^{4,10)}。

(vi) 固体 EL セルでは発光効率がまだ低く (10⁻²～10⁻³%)^{4,26)}、動作寿命も短い、理想的な接合形態とみられる電解質溶液-PS セルでは、発光効率が 0.1% 以上の安定な発光が得られている²⁷⁾。

(vii) PS は結晶シリコンの光学的特性を基本的には保持しているが、吸収端や直接遷移に対応する吸収ピークには 0.3 eV 程度のブルーシフトが認められ、シリコンクリスタリットにおいてバンド構造変化が生じていることが予想される¹⁸⁾。

(viii) 少なくとも PS の光学的性質はアモルファスシリコンとはまったく異なる¹⁸⁾。

(ix) PS の室温での比抵抗は基板より数けた高く、低温ではホッピング形、室温付近では熱活性形の伝導モードを示す^{12,18)}。

(x) PS の PL 発光強度は約 200 K で最大になり、それより高温・低温の両側では減少する^{18,28)}。

(xi) PL 強度が最大になる温度は PS の電気伝導モードがホッピング形から熱活性形に変化する温度に対応することから、高温側での発光強度減少は熱的クエンチによるものといえる。低温側での発光強度低下の原因は、光励起キャリアのトンネル散逸^{29,30)}などの面から検討されているが、まだその詳細は明らかになっていない。

(xii) 発光を顕著に示す PS は整然とした 1 次元的な量子細線アレイからなるのではなく、無数のシリコンクリスタリットを含んだスポンジ状シリコン骨格からなることがわかってきた^{1,13)}。格子歪が存在するものの、基板の単結晶性は保持しており、このことは上記(vii), (viii)とも符号する。

以上のことを総合すると、PS の発光特性の概要はかなり整理されつつあり、発光機構の解明をめぐる研究は、PS のミクロな物性を本格的に検討すべき段階に入ったといえよう。

特にシリコンクリスタリットのパルクの物性と切り離すことのできない表面電子構造の解析は、発光過程を明らかにするために不可欠の課題である。そこで、次章ではその一環として行った研究の概要を述べる。

4. PS の表面電子構造と発光

4.1 光電子分光による解析²¹⁾

PL 発光強度が大きく異なる三つの PS 試料について、SOR 光による光電子分光の測定と解析を行った。実験に用いた PS は、いずれも p 形 (100) Si ウエハー (2~6 Ωcm) 上に作成したもので、陽極酸化の電流密度と時間などが以下のように異なる。

- a. 10 mA/cm², 5 min, 光照射なし。
- b. 200 mA/cm², 15 s, 光照射なし。
- c. 10 mA/cm², 5 min, 陽極酸化後に 500 W タングステンランプで 15 min 光照射。

これらの試料は、作成後直ちにエチルアルコール中に保存し、空気にさらすことなく真空チャンバ内にセットした。

光電子分光の測定は、光源を SOR 光として (東大物性研 0.4 GeV 電子蓄積リング), 8×10^{-11} Torr 以下の真空中で行った。測定項目は価電子帯スペクトルと Si 2p スペクトルである。

図 1 3 種類の PS 試料の Si 2p 光電子スペクトル²¹⁾

基板は p 形 (100) Si ウエハ (2~6 Ωcm), 50% HF: エタノール=1:1 の溶液中で陽極酸化を行った。各試料の陽極酸化電流密度, 時間, 光照射条件はつぎのとおり

- a : 10 mA/cm², 5 min, 光照射なし
- b : 200 mA/cm², 15 s, 光照射なし
- c : 10 mA/cm², 5 min, 陽極酸化後 500 W の W ランプで 15 min 光照射

光電子分光と合わせて、各試料の PL スペクトルも He-Cd レーザー光 (波長 325 nm) を励起源として測定した。

図 1 は、三つの試料 a, b, c の Si 2p スペクトルを比較して示したものである。低電流密度で陽極酸化した試料 a では、Si₂O₃ による小さなショルダーがみられるが、主要なピークはバルク Si の信号からなっている。酸化によるピークの相対強度は、高電流密度で陽極酸化した試料 b で増大しているのが認められる。さらに、光照射を加えた試料 c では、酸化された Si のピークがスペクトルの主要な成分となる。

試料 c のスペクトルのメインピーク間のエネルギー差は約 3.5 eV であることから、この試料の一部は完全に酸化されていると考えられる。このように、酸化の程度は試料 a, b, c の順序で高くなっている。

このような電子状態の違いは PL 効率と密接に関係していることが、PL 測定から判明した。すなわち、三つの試料のうち、a の PL 強度は測定が困難なほど微弱であるのに対し、b, c と酸化が進むにしたがって PL 強度は著しく高まっていく。

試料 b, c の PL スペクトルを図 2 に示す。最も酸化の程度の高い試料 c の PL 強度は b に比べて約 2 けたも高い。陽極酸化後の光照射は光誘起酸化を通じて PL 効率の向上をもたらしていることが図 1 と図 2 の結果から明らかになった。陽極酸化時の光照射も同様の効果をもっていることが予想される。

酸化による PL 強度の増大は、表面のパッシベーションとバンドベンディングの二つに起因していると考えられる。前者は非発光再結合の抑制に、後者は光励起キャリアの効率的閉じ込めに、それぞれ寄与しているであろう。

図 2 二つの PS 試料の PL スペクトル²¹⁾

試料 b, c は図 1 の b, c に対応。励起源には 10 mW He-Cd レーザー (波長 325 nm) を使用

電子-正孔対が閉じ込められたとしても、非発光緩和を助長する欠陥が界面に存在すれば、効率的な PL は生じない。表面が活性な PS ではなおさらこの問題はきびしいであろう。ここで、表面のパッシベーションが PL の効率の決定要因としてクローズアップされてくる。

次節では、非発光再結合の原因となる界面の欠陥が何に起因しているのかを ESR の測定結果によって説明する。

4.2 ESR 測定による解析²²⁾

p 形非縮退基板上に標準的な陽極酸化を施した後、電気化学的に剝離した PS 膜について、室温で ESR 信号を測定した。基板には、(111) 面と (100) 面の 2 種類のものを用いた。PS 膜の厚さは 40~100 μm である。

図 3(a), (b) は、(111) 基板と (100) 基板から作成した PS 膜の ESR 信号を示したものである。磁界 B に対する角度の関係が同等の条件で比較するため、同図 (a) には試料面の法線と B の方向とのなす角度が 55° 、同図 (b) には試料面に B が垂直な場合の結果が示されている。

この結果からまず指摘できるのは、「PS は膨大な比表面積 (200~600 m^2/cm^2) を有するにもかかわらず、その ESR 信号は強くない」ということである。これには、陽極酸化時に残留シリコン表面のダングリングボンドが水素終端されることが効いていると思われる。

図 3 二つのセルフサポーティング PS 膜の ESR スペクトル

各試料の基板は以下のとおり

(a): p 形, (111), 0.2~0.4 Ωcm

(b): p 形, (100), 2~6 Ωcm

陽極酸化条件はともに同じ (50% HF, 10 mA/ cm^2 , 60 min)。図中の角度は、試料面の法線と磁界とのなす角度を表わす

ESR の信号は弱いとはいえ、その強度は PL 効率と密接に結びついている。たとえば、図 3(a), (b) の試料の PL スペクトルを測定したところ、図 4 のような結果が得られた。ESR 信号が比較的強い試料では PL 強度が著しく低下するのがわかる。基板の結晶面でこのような違いが生ずる原因は、陽極酸化のさいの空隙の発達に優先方向があることと関係した構造上の原因も考えられるが、その検証にはより定量的な解析が必要である。

ESR 信号の角度依存性をさらに検討するため、(100) 基板から作成した PS 膜について詳細な測定を行った。二つの典型的な角度に対する ESR スペクトルを図 5 に示す。 $B \parallel [100]$ のときには 1 本のラインが、 $B \parallel [111]$ のときには強度比 1:3 の 2 本のラインが観測されている。

図 4 セルフサポーティング PS 膜の PL スペクトル。試料 (a), (b) は図 3 のものと同じ

図 5 セルフサポーティング PS 膜の ESR スペクトルの角度依存性

基板: p 形, (100), 2~6 Ωcm

陽極酸化条件: 50% HF + エタノール (1:1), 10 mA/ cm^2 , 180 min

他の角度における信号も含めて解析した結果、

- (i) ESR スペクトルは C_{3v} 対称性をもつ常磁性中心として解析可能、
- (ii) g の主値から、この常磁性中心は Si-SiO₂ 界面にできる P_b 中心と同形のダングリングボンドに基づくものとみなせる、

の 2 点が明らかになった。

これらの知見は、ダングリングボンドの周囲がシリコンの結晶構造を保持していることを微視的に実証するとともに、発光機構の考察に大きな示唆を与える。また、前節の光電子分光の結果とも合わせ、発光の高効率化と安定化の指針を見出すうえで有用な情報をもたらしている。

なお、図 3(a), (b) も含め、通常の方法で作成した as-anodized の PS では、スピン密度は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。種々の試料の測定により、ESR 信号と発光効率の関係が今後定量的に明らかになるであろう。

5. む す び

PS の可視発光現象には、シリコンクリスタリットバルクのバンド構造変化だけでなく、表面の電子構造も深く関与していることを示した。PS の可視発光がシリコンクリスタリット内部の量子サイズ効果によるとしても、それは表面のパッシベーションによって支えられている。シリコンナノ構造ではバルクと表面は分離できず、発光過程においてそれらは互いに相補的な役割を果たしていると考えらるべきであろう。その意味で、PS の発光は技術的なインパクトをもつとともに、固体表面科学にも新たな問題を提起しているように思われる。

SOR 光電子分光の実験は東大物性研、辛埴助教授に、ESR の解析は無機材研、内田吉茂主任研究官にそれぞれご助力をいただいた。実験にご協力をいただいた学生諸氏とともに、ここに深く謝意を表する。

本研究の一部は、放送文化基金および文部省科研費一般研究(B)の補助により行われた。

文 献

- 1) A. G. Cullis and L. T. Canham : *Nature* **353**, 335 (1991).
- 2) L. T. Canham : *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- 3) N. Koshida and H. Koyama : *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 1221 (1991).
- 4) N. Koshida and H. Koyama : *Appl. Phys. Lett.* **60**, 347 (1992).
- 5) 越田信義 : *固体物理* **27**, 152 (1992).
- 6) N. Koshida and H. Koyama : *Optoelectronics* **7**, 103 (1992).
- 7) 越田信義, 小山英樹 : *応用物理* **61**, 805 (1992).
- 8) 小山英樹, 越田信義 : *表面科学* **13**, 402 (1992).
- 9) 越田信義, 小山英樹 : *応用物理* **61**, 1269 (1992).
- 10) N. Koshida and H. Koyama : *Nanotechnology* **1** (1992) (in print).
- 11) H. Koyama, M. Araki, Y. Yamamoto and N. Koshida : *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3606 (1991).
- 12) N. Koshida, Y. Kiuchi and S. Yoshimura : *Proc. 10th Symp. Photoelectronic Image Devices*, London, 1991 (IOP, Bristol, 1992) pp. 377-384.
- 13) N. Koshida, H. Koyama and Y. Kiuchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1069 (1986).
- 14) N. Koshida, M. Nagasu, K. Echizenya and Y. Kiuchi : *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2283 (1986).
- 15) H. Koyama and N. Koshida : *J. Electrochem. Soc.* **138**, 254 (1991).
- 16) N. Koshida and K. Echizenya : *J. Electrochem. Soc.* **138**, 837 (1991).
- 17) 小山英樹, 越田信義 : *光学* **21**, 698 (1992).
- 18) N. Koshida and H. Koyama : *MRS Symp. Proc.* **283** (1993) (in print).
- 19) N. Koshida and H. Koyama : *MRS Symp. Proc.* **256**, 219 (1992).
- 20) H. Koyama and N. Koshida : *Ext. Abst. Int. Conf. SSDM*, Yokohama, 1991 (Business Center for Acad. Soc. Jpn., Tokyo, 1991) p. 314.
- 21) Y. Suda, T. Ban, T. Koizumi, M. Minagawa, H. Koyama, N. Koshida, Y. Tezuka and S. Shin : to be published.
- 22) Y. Uchida, H. Koyama and N. Koshida : to be published.
- 23) T. Ito, T. Ohta and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L 1 (1992).
- 24) A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanebe and N. Nakayama : *Appl. Phys. Lett.* **61**, 46 (1992).
- 25) V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann : *Appl. Phys. Lett.* **61**, 943 (1992).
- 26) F. Kozlowski, P. Steiner, H. Sandmaier and W. Lang : *MRS Symp. Proc.* **283** (1993) (in print).
- 27) M. I. J. Beale, L. T. Canham and T. I. Cox : *MRS Symp. Proc.* **283** (1993) (in print).
- 28) X. L. Zheng, W. Wang and H. C. Chen : *Appl. Phys. Lett.* **60**, 986 (1992).
- 29) J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R. M. Macfarlane : *Phys. Rev.* **B 45**, 14171 (1992).
- 30) S. Billat, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain and J. C. Vial : *MRS Symp. Proc.* **283** (1993) (in print).
- 31) K. Nakagawa, A. Nishida and T. Shimada : *MRS Symp. Proc.* **283** (1993) (in print).