単結晶およびアモルファスシリコンの陽極酸化における発光現象

南 條 淳 二*, 仲 谷 康, Sveinn'OLAFSSON†, 野 村 滋

Luminescence Mechanism During Anodic Oxidation of Single Crystal Silicon and Hydrogenated Amorphous Silicon

Junji NANJO*, Yasushi NAKATANI, Sveinn'OLAFSSON† and Shigeru NOMURA

Received June 9, 1986 ; Accepted August 6, 1986

1. はじめに

水素化成アモルファスシリコン(a-Si:H)は、大面積、低価格化太陽電池を初めとして画像情報、能動デバイス等多方面の分野にわたって急速に使用されだし、数多くの研究、開発がなされている現状である⁽¹⁻⁴⁾。

しかし、a-Si:Hの表面酸化技術は、a-Si:Hそのものの性質から高温で酸化すると水素が解離してしまい、電気的な性質が劣化することから、単結晶シリコンで有効な高温酸化プロセスを用いることができない。a-Si:H母材そのものを酸化するためには高温酸化に代わる新しい酸化膜製造の開発が急務であり、時代的要求となっている。

著者らは、これまで室温に於て可能な電気化学的陽極酸化法で、単結晶シリコン、多結晶シリコン及びa-Si:Hに酸化膜を形成する研究を行なってきたおり、この方法を用いて、最近、熱酸化に匹敵する酸化膜を単結晶シリコンやa-Si:Hに形成する事に成功している⁽⁵⁻⁸⁾。しかしながら、これら陽極酸化の基礎過程において、まだ不明な点が多

く存在しており、その一つにSchmidtやWaringの報告にもあるような陽極酸化過程にみられる発光現象が挙げられる^(9,10)。単結晶シリコンのルミネッセンスに関してSchmidtらは、電子が高速で酸化膜から出てきてシリコンと衝突電離することと関係があると報告している。また、Waringらは膜中のトラップ単位が関与していることを示唆している。著者らは、以前の報告で、電子が高電界下で運動するとき、酸化膜内のトラップ単位中から電子をたたき出し、これらが再捕獲される際に発光すると考えてきた⁽⁷⁾。今回は更に詳細にこの発光分析を行い、この陽極酸化の時間変化の様相を調べることによって、発光の機構とその酸化機構との関連について考察したので、ここにその結果を報告する。

2. 実験方法

使用した試料は、単結晶シリコンとa-Si:H膜である。単結晶シリコンは(111)面のN型で、比抵抗は10Ω-cmである。これを粒径0.3μmのアルミナでポリッシングした後、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液中で鏡面仕上げした。a-Si:H膜は水素希釈されたモノシランガスを流速50 SCCMで反応炉に流れ、13.56MHzの高周波放電分解法で形成させた。膜形成率は2~3 Å/secで最終膜厚を0.5μmとした。a-Si:Hは不純物がドーピングされておらず、フェルミ単位がわずかに伝導帯側に存在するため弱N型である。

陽極酸化は、0.04mol/dm³の硝酸カリウムを含む

室蘭工業大学電子工学科 (〒050 室蘭市水元町27-1) Department of Electronic Engineering, Muroran Institute of Technology (27-1, Mizumoto-cho, Muroran 050)

†SCIENCE INSTITUTE OF ICELAND (DUNHAGA 16, REYKJAVIK, ICELAND)

Key Words: Anodic oxidation of c-Si and

a-Si:H, Luminescence

無水エチレングリコールを電解液に用い、電流密度が $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流法で行った。電解液中の含水量はカールフィッシャー滴定の結果 $0.05\text{wt}\%$ であった。シリコンの陽極酸化に於ける酸化種は、電解液中に最初から入り込んでいる微量の水または、電解反応によって新しく生じた水が考えられている⁽¹¹⁾。また、シリコンに流れる電流の大部分は溶液の電解反応に使われ、約 1% のイオン電流が酸化に寄与している。従って、電解槽は、酸化の間空気中から水が入らないようにしてある。Fig.1 に示すように電解槽はアクリル製であり、発光の分光分析を行うために、試料と対向した電解槽の壁に石英板ガラスをセットしてある。石英板ガラスの光の透過波長範囲は $220\sim 2000\text{nm}$ であり、光は一樣な強度で透過される。

陽極酸化時の発光のスペクトル分析は、石英板ガラスを通してモノクロメーターで行い、その強度は光電子増倍管を用いて電流計で測定した。モノクロメーターの走査速度は $90\text{nm}/\text{min}$ で、光電子増

倍管の印加電圧は 690V である。測定される発光強度と波長の関係は、放射光子数と光子エネルギーの特性に変換した。n 型シリコンの陽極酸化の場合、シリコン表面に電位障壁が形成され、これが陽極電流をブロックする。陽極電流を流すためには、一般に試料表面に光照射を行い、障壁近傍に少数キャリアである正孔を生成しなければならない。

N 型試料の陽極酸化における光照射効果を調べる目的で 10000 lx のパルス状の白色光を 10 sec 間隔で試料表面に照射すると、ある一定の酸化時間の経過後光照射効果が消失して、それ以後は P 型シリコンの陽極酸化の場合と同様な酸化の振舞いで酸化が進行することが既に調べられている⁽¹²⁾。酸化時間の経過に伴う発光の様相の変化を調べて光照射効果が消失するまでの膜の形成状態と発光の相関性を求めた。酸化膜の厚さは、 $6328\text{ \AA}$ の He-Ne ガスレーザー光を光源とするエリブソメトリ法で測定した。

3. 実験結果と考察

Fig.2 は、N 型単結晶シリコンの陽極酸化に於ける酸化時間と電極間電圧の関係である。上述の光照射効果を調べるためパルス状の白色光を照射した。その結果、曲線は暗中の場合と、連続して光照射を行った場合の曲線上を交互にたどりながら変化していき、かつ、その間隔は次第に狭まり、やがて一本の曲線となって酸化時間と共に上昇し、光照射効果が消失した。光照射を行った場合の曲線の変化の様相は、P 型 Si 単結晶の場合と全く同様である⁽¹²⁾。この原因は、後述のルミネッセンスと大きな関わりがあるものと考えられ、そこで合わせて考察する。a-Si:H の場合にも全く同様な振舞いが見られるが、光照射効果が消滅するまでの時間が単結晶の場合より長い。これは、a-Si:H の場合、膜中の構造欠陥密度が大きいことに原因している⁽⁷⁾。

Fig.3 は、単結晶及び a-Si:H 膜の暗中に於ける陽極酸化時に観測される青白いルミネッセンスの

Fig.1 Anodization cell

1. Platinum electrode 2. Aluminum electrode 3. Si wafer 4. Copper wire
5. Quartz glass 6. Acrylic container
7. Rubber packing.

Fig.2 The voltage-time curves for a constant current anodization mode.

酸化時間に対する変化の様相を示したものである。Fig.3-aは単結晶シリコンの場合のものである。ルミネッセンスは、酸化の初期には、試料端部に部分的に現れ、酸化時間の経過と共に試料の中心部へ向かって二次元的に移動していき、やがて、全面で発光が起こるようになる。

Fig.3-bは、a-Si:H膜の場合で、単結晶シリコンの場合と同様に酸化の初期では部分発光から始まる。しかし、その部分発光は随所で起こっており、かつ、その発光の二次元的広がり整然と起こっていない。その上に、光照射効果が消失するまでの時間が単結晶の場合より長い。これは、a-Si:H膜の構造上の欠陥密度や不均一性に原因しているものと考えられる。

この部分発光から全面発光へと移行した時点と、光照射効果が消失する時点は一致する。

両者とも全面発光の強度は酸化時間と共に増大していく。発光の原因で、初期のこの部分発光は、シリコン表面にかかる空乏層によって電子が高エネルギーを得て、酸化膜とシリコン界面のシリコン表面の原子に衝突する。この際に起こる衝突電

Fig.3 Growth of luminescence during anodization. (a) c-silicon and (b) a-Si:H.

離機構によると考えられるが、発光が全面で起こり試料が酸化膜で覆われた段階では、これだけで説明できない新たな機構によるものが付加されたと考えられ、それがSi/SiO₂界面近傍及び酸化膜にあることが予想される。

また、部分発光は、試料の電気的に弱い部分に電流が集中することによって起こり、この発光により生成した正孔が酸化反応に寄与し、その部分では、酸化膜が形成されているものと考えられる。因みに、部分発光が起こっている途中で酸化を中止し、エリブソメーターで酸化膜厚を測定した結果、約380Åの酸化膜が一様に形成されていることを確

認している⁽¹²⁾。

部分発光によって酸化膜が形成されると、酸化膜とその近傍のシリコン原子の間に結合歪が発生し結晶構造が不規則になるため、次いでこの電氣的に弱い部分に電流の集中が移行する。これが部分発光の二次元的広がりの原因となるものと考える。Fig.2 で示した、暗中で定電流によるセル電圧の減少は、上述のような電氣的に不安定な部分の広がり起因しているものと考える。

以上の結果から、これら二つのN型試料の場合、光照射下での陽極酸化は、光照射によって発生した正孔が陽極電流となり、酸化種を運び酸化反応に寄与する。従って、酸化開始と同時に酸化が試料全面で一様に起こる。一方、暗中で酸化反応が行われると、酸化の初期では衝突電離機構による部分的発光部にだけ酸化膜が形成され、発光の二

次的広がりと共に酸化膜の形成された面積が広がる。全面発光に至って光照射効果が失われた時点で、試料全面から生ずるルミネッセンスによる酸化反応によって試料全面に一樣な厚さの酸化膜形成が開始されるものと考える。

Fig.4, Fig.5 は、それぞれ、単結晶シリコンとa-Si:H 膜の陽極酸化時間の発光スペクトルを示している。両者とも約1.7eV~4.0eV の広いエネルギー範囲にわたってスペクトル特性が得られた。この範囲内で、1.9eV, 2.9eV, 3.3eV 付近に特徴的なピークを有している。同図で、これらの放射光子数は酸化時間と共に増加しているが、特に1.9 eV付近のピークは、部分発光の時点から際だって大きな値を示している。a-Si:H の場合、3.3eV 付近のピークが単結晶の場合より明確に現れていない。また注意すべきことは、2.9eV と3.3eV の発光は、光照射効果が消失して全面発光に移行して

Fig.4 Spectral distribution of the luminescence associated with the anodic oxidation of single crystal Si (n-type).

Fig.5 Spectral distribution of the luminescence during anodic oxidation of a-Si:H (undoped).

から明瞭に現れることである。3.3eV の発光は酸化膜の伝導帯から電子がSi/SiO₂近傍の界面単位に、又2.9eV の発光は、酸化膜中のトラップ単位⁽¹³⁾に落ちる際に生ずると考えている。これらのピークは、ある一定の酸化時間になると飽和の傾向を示す。特に、3.3eV 付近のピークにそれが著しい。これは、酸化膜厚の増加に伴いSi/SiO₂界面単位密度や膜中のトラップ密度の飽和化が起こったことによるものと考えられる。

前に報告したように、単結晶シリコン陽極酸化の場合、水素中でアニーリングを施すと界面単位密度が減少する⁽⁸⁾。本研究でも一度アニーリング処理を施し、再び陽極酸化して、そのスペクトル特性を調べた。

Fig.6 がその結果である。3.3eV のピークには、酸化開始直後ほとんど消失している。これから、3.3eV のピークは、界面単位が関与していることが判明した。2.9eV 付近の発光は、2.7eV と低エ

Fig.6 Spectral distribution of the luminescence associated with anodization of single crystal Si annealed in H₂ gas after anodization.

ネルギー側へ移動しているが、この付近の発光は、膜内部の捕獲単位が関与しているものと考えられる。しかし、今のところ明確な解釈はなされていない。

Fig.7 は、単結晶シリコンの場合のこれら三ヶ所のピークの光子エネルギーに於ける放射光子数と酸化時間の関係を示したものである。ただし、

Fig.3 と Fig.4 で得た測定結果より放射光子数が大きいのは、使用した試料の面積が大きいことによる。前に述べたように、2.9eV と 3.3eV 付近の放射光子数は、光照射効果が消失し、全面発光に移行した時点からある一定の間直線的な増加を示している。

次に、1.9eV 付近の放射光子数は、他のものと同様、部分発光が行われている時間帯は複雑な変化を示しているが、その数は他のものよりも大きい。また、全面発光に移行すると、酸化時間と共に指数関数的に増加している。

これら各々のピークの酸化時間による変化に対

Fig.7 The change of emission intensity of the luminescence during anodization.

Fig.8 Energy band diagram of luminescence mechanisms during anodic oxidation of c-silicon and amorphous silicon.

する検討を Fig. 8 のエネルギーバンドモデルで行ってみた。1.9 eV 付近のエネルギー放出は、高電界によって電子が加速され、シリコン原子と衝突電離することによって生ずる E_1 の機構である。図中 E_2 の機構による 3.3 eV 付近のエネルギー放出は、電子が酸化膜の伝導帯からシリコン禁止帯中の再結合中心に捕獲されるとき起こる。a-Si:H の場合、この光子エネルギーでのピークが単結晶シリコンに比べて明瞭でないのは、a-Si:H の構造上、禁止帯中の局在単位が多いため、電子遷移が特定のエネルギーに集中しないことによると考える。2.9 eV 付近のエネルギーは、酸化膜中のトラップ単位に電子が捕獲される際に放出されるものと考えられ、図中 E_3 の機構による。また、 E_3 のピークの形状が鋭くないことから判断して、酸化膜中のトラ

ツブから、シリコン禁止帯中への再結合中心に落ちる過程の発光も十分に考えられる。Fig. 7 で酸化時間がある一定の時間に達すると E_2 , E_3 機構による曲線が飽和の傾向を示すのは、この酸化膜形成条件で、as-grown 膜として、膜質、界面特性が安定化に向かったことに原因すると考えられる。酸化の初期の部分発光から全面発光へ移行した段階で光照射効果が失われるのは、この E_1 , E_2 , E_3 機構による三者の発光によって、十分に隔極電流が流れ酸化種が供給されるからである。

以上、バンド図によって発光機構を説明してみたが、酸化膜中の不純物や欠陥、酸素やシリコンイオンの酸化膜中の移動についても考慮する必要があると思われる。

結 論

無水エチレングリコールを電解液に、単結晶シリコンと α -Si:H 膜の極酸化をし、酸化時に観察される発光のスペクトル分析をし、その発光機構と酸化膜生成機構との関連づけを行った。

その結果、発光は単結晶シリコンと a-Si:H の場合とも 1.7eV~4.0eV の広範囲によって起こっており、その中で、1.9eV, 2.9eV, 3.3eV 付近に特徴的なピークを有することが判明した。1.9eV のピークは、暗中に於ける酸化の部分発光時と全面発光に移行してからも観察され、これは衝突電離機構によるものと考ええる。この衝突電離が起こっている部分では局所的に酸化反応が進行している。酸化膜が形成されると酸化膜とシリコン近傍で格子の乱れが生じ、発光はその位置に移行する。結果として二次元的な発光の移動をともなった酸化反応が起こり、やがて、試料全面で酸化反応が起こり、同時に発光も全面で起こるようになる。全面発光に伴って新しく生じた 2.9eV 付近の発光は酸化膜のトラップ準位へ、3.3eV の発光は、酸化膜の伝導帯から電子がシリコン禁止帯中のトラップ準位に落ち込む際に放出されるエネルギーと考えられる。

N型シリコン及びノンドープa-Si:H膜の陽極酸

化に於て、光照射効果が消失するのは、 E_1 , E_2 , E_3 モデルの発光機構によって、正孔が十分に生成され、酸化反応に必要な酸化種が供給され、P型試料の陽極酸化の場合と同様な酸化機構へ移行するものと考ええる。

文 献

- (1) D.E. Carlson, IEEE Trans. Electron Devices, ED-24, 4(1977)
- (2) J.I.B. Wilson and P. Robinson, Solid-State Electronics, 21, 489(1978)
- (3) P.G. Le Comber, W.E. Spear and Ghaith, Electronics Letters, 15, 6(1976)
- (4) 石岡祥男, 今村慶憲, 高崎幸男, 草野忠四郎, 平井忠明, 信時三郎, 電子通信学会技術研究報告, 82, 154; ED85-72(1982)
- (5) H. YAMAMOTO, S. ARIMOYO, H. HASEGAWA, H. OHNO and J. NANJO, Electronics Letters
- 6th, Jan., 19, 1(1983)
- (6) 南條淳二, 山本秀和, 沢田孝幸, 長谷川英機, 電気化学, 51, 5(1983)
- (7) 南條淳二, 松本好朗, 藤岡弘, 山本秀和, 長谷川英機, 電気化学, 52, 6(1984)
- (8) 南條淳二, 野村滋, 日本金属学会会報, 24, 9(1985)
- (9) P.F. Schmidt and W. Michel, J. Electrochem. Soc., 104, 4(1957)
- (10) W. Waring and E. Benjamini, J. Electrochem. Soc., 111, 11(1964)
- (11) E.F. Duffek, E.A. Benjamini and C. Mylroie, Electrochem. Technol., 3, 75(1965)
- (12) 森田孝夫, 南條淳二, 野村滋, 原進一, 電気化学, 45, 11(1977)
- (13) S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" John Wiley and Sons, Inc. (1969)

Abstract

The luminescence spectra during the anodic oxidation of single crystal and hydrogenated amorphous silicon in non-aqueous ethylene glycol solutions have been analyzed to correlate between the oxidation mechanism and the luminescence phenomenon. Both the spectrum for single crystal and that for amorphous silicon show similar emission bands over the range of 1.7~4.0eV with strong emission peaks at 1.9, 2.9 and 3.3eV.

The emission peak at 1.9eV may be due to collision ionization of silicon at the surface of SiO_2/Si by electron coming out the oxide with a high speed. This collision ionization occurs in the localized area at an early stage of oxidation. The luminescence is observed first in spots at the periphery of the specimen with which the solution contacts, then it diffuses and expands to the center with the spots collapsing and finally spreads over the entire surface of the specimen. The peaks at 2.9eV and 3.3eV appear after the luminescence spread over the whole surface. The emission at 2.9eV is due to the electron capture by the trap centers in the oxide and the peak at 3.3eV is attributable to the electron trapping by the interface states at the Si/SiO_2 interface.

As the oxide grows, the lattice distortion occurs at the boundary between the surface with and without the oxide. The luminescence moves to the boundary with diffusing and expanding.

It is concluded that the luminescence produces the electron-hole pairs and the oxidation reaction proceeds with the contribution of the produced hole.