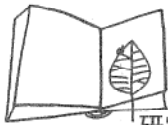


可視発光多孔質シリコン



研究ノート

伊藤利道*

Visible-Light-Emitting Porous Silicon

Key Words : porous silicon, visible luminescence, photoluminescence

1. はじめに

結晶 Si をフッ酸系水溶液中で陽極化成することにより形成される多孔質 Si は、強い可視発光を室温で呈するため、注目を集めている¹⁾。バルク Si は、エネルギー・バンドギャップが室温で 1.1eV の間接遷移型半導体であるため、赤外領域の非常に低い発光効率しか期待できないのに対し、多孔質 Si は、作製条件を制御すれば、10% を越える可視発光効率を有することが知られている。電子デバイスの基幹材料である Si が、光学的な応答にも対応できれば、更なる発展が期待されよう。本稿では、多孔質 Si の特徴と光学的特性について我々の研究成果を中心に述べる。

2. 多孔質シリコンの性質

単結晶 Si を陽極、Pt を陰極として、HF 水溶液中で通電を行うと、Si 表面から水素が発生するとともに多孔質化が生じる²⁾。多孔質構造を決定する条件として、化成溶液の組成、濃度や温度、Si の伝導型や不純物濃度、化成電流密度、化成時間あるいは照射光強度等がある

が、p-Si については、作製条件を選ぶことにより、バルク Si 密度の約 20~80% の多孔質 Si 膜が形成できる。

その多孔質膜中の微細孔の径は数~数十 nm であり、可視発光が観測される多孔質構造は、方向性が殆どなく、より微細である。しかし、無数の微細孔にも拘わらず、基板結晶の周期性が残存しているため、回折ピークが得られる²⁾。多孔質膜中の含有 Si 結晶のサイズは十分小さく、その格子定数はバルク Si に比べ、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度増大している。

多孔質 Si の表面積は $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 程度にもなり、その表面は水素で終端されているため、含有水素量は最大で数十 at% にもなる。大気中に取り出した多孔質 Si からは通常少量の酸素、フッ素や炭素が検出されるが、これは残存溶液や大気処理中の汚染に依るものであり、Si-O 結合は少なくとも化成中の多孔質 Si 内には存在しないことが確認されている³⁾。

一方、Si-H 結合が低温酸化で壊されずその数が不変であることは、赤外吸収スペクトルが Si バックボンドの酸化による振動数増加のためスペクトル形状が変化するものの面積強度は変化しないことから結論される³⁾。

化成直後の多孔質 Si は、熱的な構造不安定性も有し、真空中では約 350℃ から吸着水素の離脱と構造変化が始まり、温度の上昇とともに急速な構造変化が観測される。バルク Si の融点 (1400℃) よりかなり低温 (約 900℃) でも短時間内に微細孔径及び Si サイズとも数百 nm 程度の構造に変化してしまう³⁾。

* Toshimichi ITO
1952年7月20日生
昭和50年大阪大学工学部電気工学科卒業
現在、大阪大学工学部電気工学科、
助教授、工学博士、電気物性、
電気電子材料、界面物性
TEL 06-879-7702
FAX 06-879-7704



3. 多孔質シリコンの形成機構

多孔質化機構について、依然として完全な理解が得られているわけではないが、可視発光を呈する多孔質Siについては、ほぼ解明されている⁴⁾。まず、多孔質化には正孔が必要で、溶解(解離)電位が2.1~2.6程度であること、及びSi基板から発生する水素量は、溶解Si原子数の2倍であることより、微細孔表面では図1に示すような、水素化及びフッ素化が交互に繰り返されると考えられている。

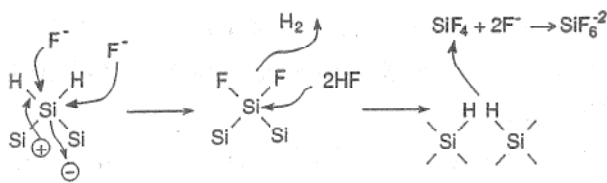


図1 多孔質化過程におけるSi表面での反応モデル。正孔がSi-H結合をSi-F結合に変え、H₂ガスの生成とSi原子のエッチング(最終生成物はH₂SiF₆)を導く。

一方、微細構造形成については、Si-化成溶液界面に生じた電位障壁モデルが有力である。原子スケールではポテンシャルの揺らぎが生じるため、局所的な電流が流れ電気化学エッチングが局所的に起きる。一旦、微細な凹凸が形成されると、取り残されたSi部は空乏状態であるため、それより深部のSiや化成溶液に比べ十分抵抗が高く、電界は微小孔先端部に集中するので、多孔質化が進行する。

さらに、残存結晶Si領域のサイズが10nm以下になれば、空間的閉込め効果によるSiバンドギャップの拡がりや不純物準位の相対的変化も考慮する必要がある。実際、多孔質Si膜の吸収スペクトルはブルーシフトするので⁵⁾、多孔質化過程における量子閉込め効果は重要であり、化成中のレーザー光照射が、多孔質Si中のSiサイズの均一化に寄与することが知られている⁶⁾。

4. 可視発光特性

現在得られている多孔質Siからのフォトルミネセンス(PL)の可視領域は赤色~青緑色であり、スペクトルはブロード(通常0.3~0.4

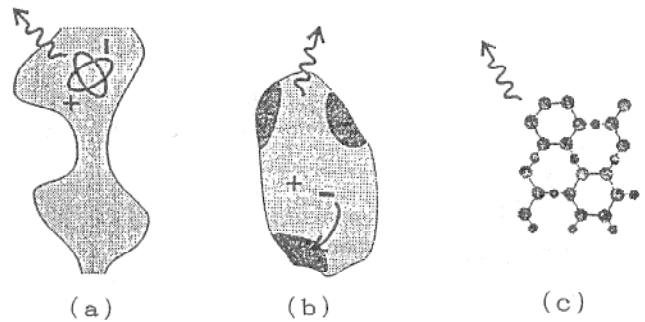


図2 多孔質シリコンの発光機構モデル。(a)不均一に閉込められた1次元的励起子発光、(b)不均一な0次元的閉込め効果と表面局在準位を介する発光、および(c)生成Si化合物による発光。

eV)であるものの、光励起発光効率率は最大10%以上にも達する¹⁾。この発光機構として、図2に示すように、シロキセンやその誘導体等に起因するとの説(同図(c))もあるが⁷⁾、水素あるいは酸素を殆ど含まない多孔質Siからも同様に発光することから、量子閉込め効果(同図(a))⁸⁾やそれに界面準位を仮定するモデル(同図(b))⁹⁾が有力である。残念ながら、陽極化成直後の多孔質Siは、特性の光劣化や自然酸化等の経年変化が無視できず、構造安定化が必要である¹⁰⁾。

我々は、低温酸化可能な陽極酸化法により多

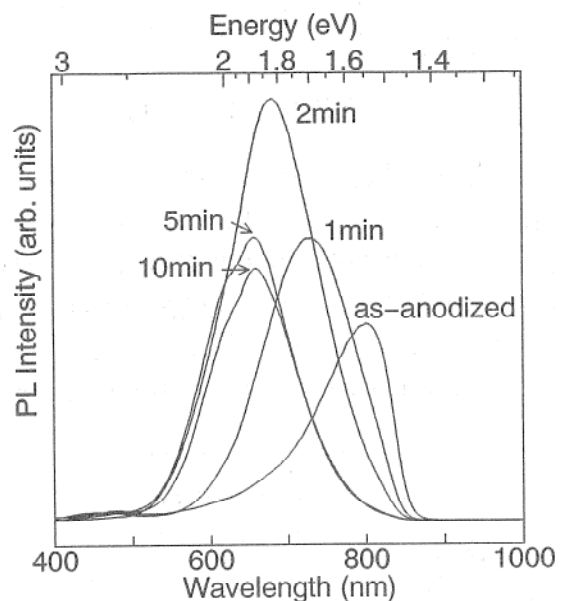


図3 陽極酸化多孔質シリコンの室温フォトルミネセンススペクトル。表記時間は酸化時間を示す。5分以上の酸化に対しては、ピークシフトは生じずに強度が低下する。

孔質Siのパッシベーションを試みている^{11,12)}。図3は、陽極酸化によるPLピークのブルーシフトを示している。このブルーシフトは、これ以上の陽極酸化に対しては生じなくなるため、同図のデータはバンドギャップの拡がりや界面準位の出現を仮定することにより説明される。PLスペクトルの温度依存性やその時間分解データ(図4)の解析から、光励起の緩和過程が熱活性過程を含むことが明らかとなり、しばしば観測されるPLピークエネルギーの大きな温度係数(-0.5 meV/K)は、数個の発光準位からの発光強度の相対的变化に帰結できることを報告した^{11,12)}。

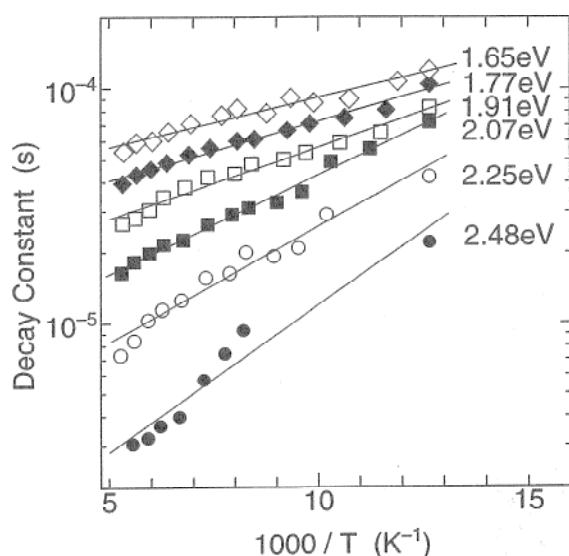


図4 陽極酸化多孔質シリコンのフォトルミネセンスの緩和時間の温度依存性。励起光は窒素レーザー光(337 nm)。右側のエネルギーは発光エネルギーを示す。試料は図3で、酸化時間が5分以上のものに対応。

しかし、多孔質Siを発光素子として応用するには、電気的キャリア注入が不可欠であるので、当初より発光ダイオードに関する研究が行われてきたが、その発光効率もPLに比べ依然として低く、最大でも 10^{-2} %程度である¹³⁾。しかし、溶液電極の場合には効率は0.1~1%程度にもなるので⁵⁾、今後の進展が期待される。

我々は、酸化されても導電性を示す金属であるInの多孔質Si中への埋込みとその効果を調べているが¹⁴⁾、PL強度の増大とスペクトルの狭幅化を観測し、強い発光を呈するもの程、半値幅は狭くなり、これまでに0.2 eV程度のPL

半値幅を示す多孔質Si試料を得ている。類似な現象はNiについても観測され、研究の更なる進展が期待される。

5. おわりに

多孔質Siは、上述の他に、各種ガスセンサーへの応用が試みられたり⁴⁾、多孔質Si上のエピタキシャル成長と張合せ技術を応用した高速化を可能とする高品質SOI (silicon-on-insulator) 構造形成の技術開発が報告されている¹⁵⁾。また、多孔質化により、シリコン電子エミッタの高効率化の可能性も指摘されている¹⁶⁾。さらに、従来は、複数の化合物材料を組み合わせる必要のあった種々の光エネルギーに対応する素子が、ある一つの材料(Si)を微細化しサイズを制御することにより形成可能となる材料工学の新展開に繋がるかも知れない等、多孔質Siは今後の研究成果が期待される材料であろう。

参考文献

- 1) Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 253 (1992), 283 (1993), 298 (1993), 358 (1995); J. Lumin., 57 (1993).
- 2) 伊藤利道, 加藤剛久: 応用物理 57 (1988) 1710.
- 3) 伊藤利道, 平木昭夫: 表面技術 46 (1995) 396.
- 4) R. L. Smith and S. D. Collins: J. Appl. Phys., 71 (1992) R1.
- 5) A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon and F. Muller: Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 304.
- 6) H. Koyama and N. Koshida: J. Appl. Phys., 74 (1993) 6365.
- 7) M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona: Solid State Commun., 81 (1992) 307.
- 8) L. T. Canham: Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1046.
- 9) F. Koch: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 298 (1993) 319.
- 10) T. Ito and A. Hiraki: J. Lumin., 57

- (1993) 331.
- 11) T. Ito, K. Motoi, O. Arakaki, A. Hatta and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L941.
 - 12) T. Ito, K. Furuta, T. Yoneda, O. Arakaki, A. Hatta and A. Hiraki : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **358** (1995) 477.
 - 13) P. Steiner, K. Kozlowski and W. Lang : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 6075.
 - 14) T. Ito, T. Yoneda, K. Furuta, A. Hatta and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) L649.
 - 15) T. Yonehara, K. Sakaguchi and N. Sato : Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 2108.
 - 16) M. Takai, M. Yamashita, H. Wille, S. yura, S. Horibata, M. Ototake : Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 422.

