

Title	多孔質シリコンからの可視発光
Author(s)	伊藤, 利道; 平木, 昭夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 82, p. 11-14
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9855
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

多孔質シリコンからの可視発光

工学部 伊藤利道・平木昭夫 (吹田4573)

1990年、英国のCanhamが標題の現象を論文誌に発表して以来¹⁾、多孔質シリコン (porous silicon, 以下PSと略記) は光学的特性を中心として盛んに研究されている^{2,3)}。PSは、HF系水溶液中でSiウエーハを陽極にして通電した場合、適当な条件下では局部的に電気化学エッチングが生じるために形成され、特徴的なサイズが数~数十nmの微結晶Siと同程度の微小孔から構成された、nm領域のスケルトン (ガストロブの発熱部に用いられる素焼き) またはスポンジ構造をしている²⁾。したがって表面積は膨大で、数百 m^2/cm^2 程度にも達するが、陽極化成中にその表面が水素で自動的に覆われるため、酸素等の不純物の取り込みは、その膨大な表面積を考慮すると、非常に少ない。PSの微細構造は、用いるウエーハの伝導型、抵抗率、陽極化成電流密度、化成容液濃度等に依存するが、可視発光を呈するPSは、数nmの構造を持っている^{2,3)}。

間接型半導体Siは、室温で約1.1 eVのバンドギャップを持つため、可視領域の発光とは無縁と考えられてきた。これに対しPSは赤~緑色領域の可視フォトルミネセンスを呈するので、少なくともバンドギャップの (少なくとも可視領域に対応する) より大きな物質の存在が必要である。この物質が、微小サイズ化したSiによるものか、陽極化成中に形成される水素を含む化合物によるものかについての、議論が行われてきた。後者は、PSが酸素を取り込みやすく、また場合によっては酸素が取り込まれた方がよく光ること、およびシロキセン ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_6$) やその誘導体がPSとよく似た光学的特性を示すことから主張された²⁾。しかし、酸素がほとんど吸着していないPSや、逆に熱酸化したPSでも、やはり可視発光が観測されることから、現在、前者の立場 (微小サイズ化Siからの発光) が一般的となっている³⁾。もちろん、発光原因は一つではないかも知れないので、何らかの化合物が発光機構に直接関与していることは、完全に否定できない。前者の立場では、一般に半導体表面では種々の準位が形成され、非発光遷移が生じやすくなるので、PSの膨大な表面における非発光再結合過程を抑制するためには、水素や酸化物の存在が不可欠であると考えられている。最近 (昨年12月) のMRS会議 (Materials Research Society 1992 Fall Meeting) で、PSからの発光過程には量子サイズ効果に関与していることが、イギリス及びアメリカの研究グループにより実証された³⁾。

図1にPSの典型的な室温フォトルミネセンス (PL) スペクトルを示す。ブロードな発光 (半値幅~0.3 eV) であるが発光効率はかなり良く、その面積強度はGaAsで観測されるPLと同程度である。比較的安定であるものは、通常ピーク波長が600 nm以下では得られにくい。また、上記の酸素取り込みのような構造変化の他に、著しい光劣化が観測される²⁾。これらの変化は、PS中の吸着水素の離脱または不完全酸化による、非発光準位の形成が原因であると考えられている。

我々は、PSが、その微細構造上、非常に脆弱で経時変化を受けやすいので、PSの部分酸化を行なうことにより、酸化によるSiサイズの微細化とともに、酸化物の形成による繋ぎ構造の安定化を目指した

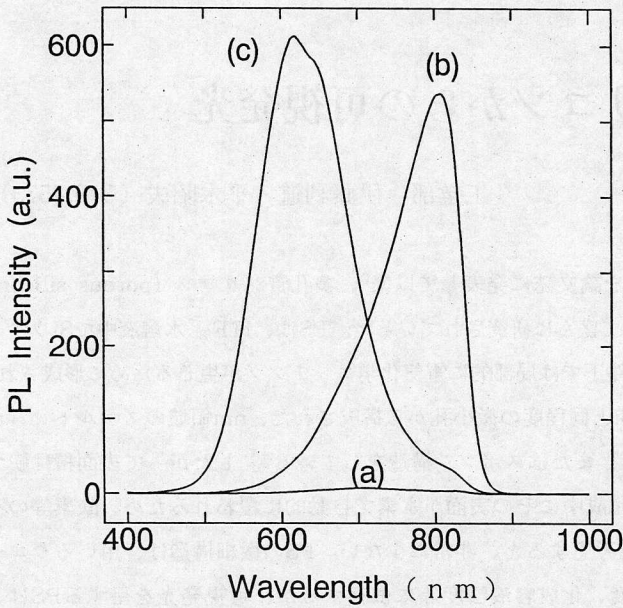


図1 多孔質シリコンの典型的なフォトルミネセンス・スペクトル
試料はP型SiウエーハをHF系水溶液中で陽極酸化して得られた。

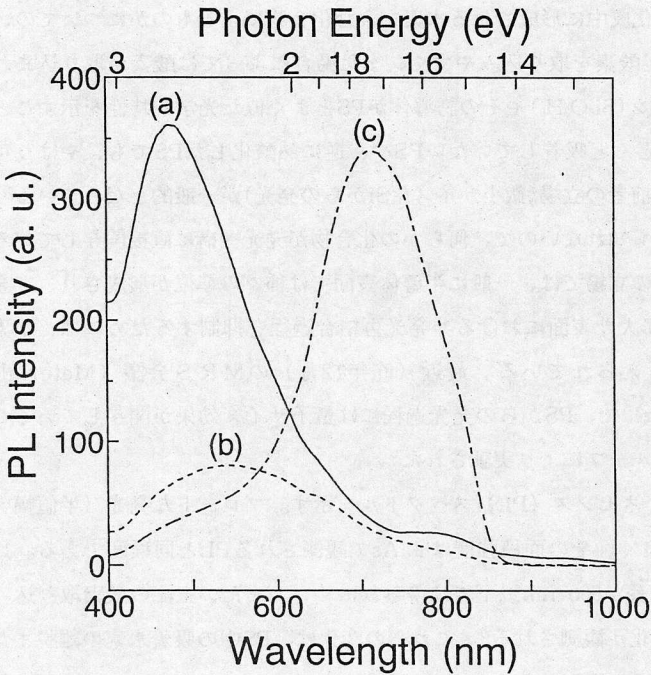


図2 熱酸化多孔質シリコンのフォトルミネセンス・スペクトル
励起光はXeランプの分光した波長300 nmの光。

研究を行なっている^{4,5)}。図2は、熱酸化PSから得られたPLスペクトルであり、赤～青緑色までの発光を呈する試料が得られている⁵⁾。通常、熱酸化を行なうと、(c)のような赤色領域で発光する試料しか得られないが、酸化条件を選定し、真空中で熱処理することにより、青緑色領域で発光するようになる。これから、赤色発光に関する何らかの(より深い)発光準位が熱処理により減少することが示唆される。図3は、青緑色発光する試料の典型的な透過電子顕微鏡写真である。図より、観測された格子縞の間隔は0.3 nmであるので、試料中に残存している結晶領域の大きさは数nm程度であることがわかる。

熱酸化では構造変化の問題があるが⁶⁾、陽極酸化では室温で酸化できるため、この問題を避けるこ

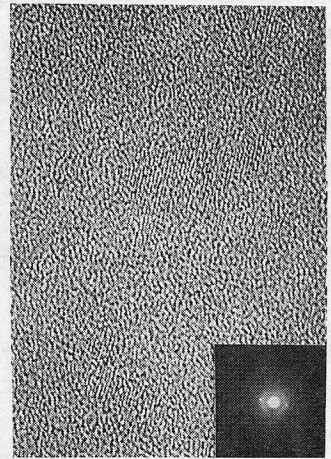


図3 熱酸化多孔質シリコンの断面透過電子顕微鏡写真
挿入写真は対応する回折パターン。

とができる。しかし、陽極酸化法で作製された試料からの発光ピーク位置は、約600 nm以下にはならない。PLスペクトルを種々の励起エネルギーについて計測することにより、発光に関する吸収過程の情報が得られる。図4は、陽極化成後、異なる時間化学エッチングし、更に同一時間陽極酸化した試料のPL励起スペクトルである。これらの試料のPLスペクトル位置は同一である（～610 nm）が、PL励起スペクトルは、エッチング時間の増加とともに長波長側の吸収が減少し、スペクトルの重心は短波長側にシフトしている。これは、化学エッチングによりSiサイズは減少するので、吸収過程では量子サイズ効果によりブルーシフトが生じるが、発光ピーク位置は、界面に存在すると思われる固有の発光センサーにより固定されていることを示唆している^{4,5)}。観測されるPL強度の温度依存性も局在準位の存在と矛盾しない⁵⁾。このセンターが何に基づくのか不明であるが、我々は曲率半径の非常に小さなSi結晶内の歪に起因する準位が関係していると考えている⁴⁾。

また、酸化膜が存在しても、電氣的にキャリア励起が可能であることも示される。図5は、ECRプラズマCVD法により酸化したPS試料を、図中の挿入図に示すような構造に成形し、通电した場合のルミネセンス (EL) スペクトルである。この発光は順方向にバイアスされた場合のみ発光が観測される⁵⁾。発光位置はPLスペクトルとほぼ一致している。観測されたEL信号強度は微弱であるが、酸化条件を最適化することにより、増大できると期待される。一方、酸化を行わないPS試料に対しては、PNホモ接合やPNヘテロ接合による発光セル構造も検討されているが、発光効率は余り良くない^{2,3)}。

また酸化PS試料中には、水素が相当量（多い場

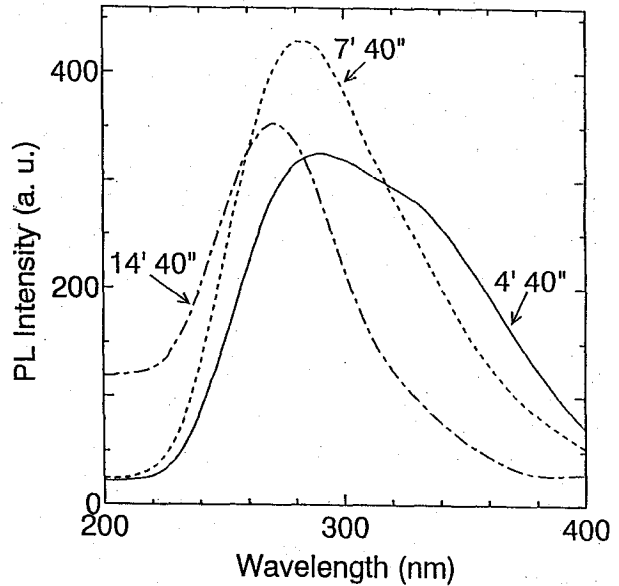


図4 フォトルミネセンス励起スペクトル。横軸は励起光の波長
試料は陽極化成および化学エッチング後、陽極酸化したもの。図中の数字は化学処理時間。

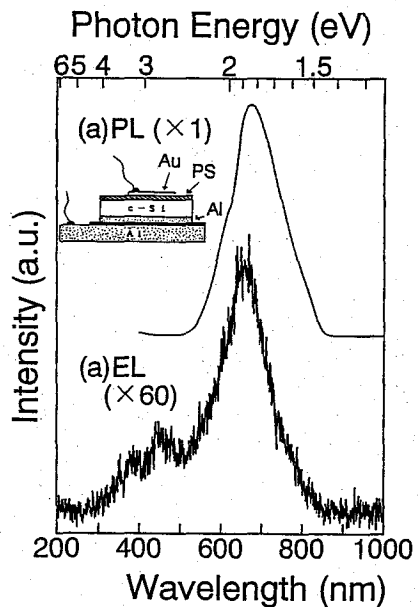


図5 プラズマ酸化多孔質シリコンの(a)フォトルミネセンス (PL) および(b)エレクトロルミネセンス (EL) スペクトル
挿入図は、EL測定セルの構造を示す。

合は数十at%程度)含まれている。例えば、900℃程度で行なった熱酸化PSでも数at%以上含まれていることが、高速イオンを使用したリコイル法により判明した⁵⁾。光劣化の問題は、酸化することによりかなり抑制され、含有水素量とも相関があるので、光劣化が水素に依存した構造不安定性と関連していることがわかる。

その他、PSの可視発光の時間分解スペクトルについても研究され、psからmsに渡る成分があることが知られている。これらは、微細構造の局存化を考慮して、一応の説明はなされている。しかし、PSを研究する際の大きな問題は、その微細構造の自在な制御が困難であるため完全には理解されていないことにあると思われるが、いずれにしても一層の研究が必要であろう。

参考文献

- 1) L. T. Canham: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
- 2) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **vol. 256** (1992).
- 3) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **vol. 283** (1993) 印刷中.
- 4) T. Ito, T. Ohta and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1.
- 5) T. Ito, T. Ohta, K. Motoi, O. Arakaki and A. Hiraki: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **vol. 283** (1993) 印刷中.
- 6) T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L201.

人事異動

吹田分室 助手

(旧) 綿 森 道 夫 (工学部電子工学科尾浦研究室へ異動)

(新) 百 瀬 英 毅

低温センターだより編集委員も交代。