

## 多孔質シリコンの PL スペクトルの経時変化と表面修飾の効果

多久島 和弘\*<sup>1</sup>, 江成 雄一\*<sup>2</sup>, 中野 武雄\*<sup>3</sup>, 馬場 茂\*<sup>4</sup>

Effect of Surface Modification on Ageing of Photoluminescence of  
Porous Silicon Prepared by Anodization

Kazuhiro TAKUSHIMA\*<sup>1</sup>, Yuichi ENARI\*<sup>2</sup>, Takeo NAKANO\*<sup>3</sup> and Shigeru BABA\*<sup>4</sup>

**ABSTRACT** : Porous silicon (PSi) was prepared with an electrochemical anodization technique in a HF+EtOH solution. Photoluminescence (PL) was excited by 409nm laser and the PL spectrum was acquired microscopically on the surface. Observed spectra were deconvoluted into two Gaussian peaks. A common behavior of the ageing, i.e., the peak position of the spectrum shifted to the blue region in the atmosphere, was decomposed into two categories. The peak at 1.62eV did not shift but the intensity decayed with time, while the peak at about 1.8eV did not change its intensity but the position shifted to the blue side. On the PSi surface covered with SiO<sub>x</sub>, the ageing was suppressed in both categories.

**KEYWORDS** : Porous Silicon, Photoluminescence, Ageing, Anodization

(Received October 13, 2004)

### 1. はじめに

Si は間接遷移型半導体でバンドギャップが 1.1eV であるために、可視域の発光素子材料としては基本的に不向きである。しかしフッ酸溶液中で陽極化成長した多孔質シリコン(PSi)がフォトルミネッセンス(PL)を示す[1] ことが発見されて以来、その発光機構の解明から LSI 技術への応用まで、多くの研究者が精力的な研究を進めている。しかし、PSi の発光母体が nm サイズであることに加え、発光部位が最表面より少し内部にあるため直接的な観察が困難で、その PL 特性は十分に明らかにされていない。歴史的には、微細な Si 結晶では電子のバンド間光学遷移が起こるとする模型が Canham により提

案され[2]、大きな注目を集めた。これは微結晶の Si では直接遷移が起こる可能性を指摘したのと同時に、発光波長が短波長側に経時変化する“ブルーシフト”を、微結晶の表面で酸化が進み電子を閉じ込めている空間が時間とともに小さくなることによる量子効果として説明したからである。PL の経時変化は初期の観測[3]から報告されているが、特に PSi 微結晶の表面の変化に敏感であることはその後も共通して指摘されていて、最近でも、雰囲気気体種の効果[4]、ガス吸着による瞬時的変化[5] やイオン衝撃による影響[6]などの報告がある。

PSi の PL 発光の起源としては、Si 微粒子中に生成した励起子[7] とする提案もある。さらに、PSi の量子ドット表面に形成された Si-O-Si の結合部が非常に強い PL 発光を示すこと[5]、さらに有機物系物質による表面修飾によって PSi の EL 発光の効率が 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>4</sup> 倍になること[8] が発見され、表面準位や界面準位の関与する PL の可能性も指摘されている。応用面では、発光特性の大幅な向上を達成した Koshida 等の一連の研究[9]は注目に値する。

\*<sup>1</sup> 物理情報工学専攻大学院生 (Graduate Student, Master Course, Dept. of Applied Physics)

\*<sup>2</sup> 物理情報工学専攻大学院生 (現:アルバック成膜棟)

\*<sup>3</sup> 物理情報工学科助手 (Research Associate, Dept. of Applied Physics)

\*<sup>4</sup> 物理情報工学科教授 (Professor, Dept. of Applied Physics), e-mail: baba@apm.seikei.ac.jp

しかし、陽極化成によってどのように PSi が形成されていくのかについては、試料自体が作製条件によって多様であるため、十分に説明された報告はない。最近、PSi からのブロードな PL 発光をいくつかの素過程（ガウス関数型）のピークに分解する試みが報告されている。例えば、n 型 Si に光を照射しながら陽極化成した場合の PSi では、ナノ結晶シリコン、Si/SiO<sub>2</sub> の界面準位、不純物に起因する発光に分離できたと報告されている[9]。我々は、p 型 Si から標準的な陽極化成法を用いて PSi を形成し、観測される PL スペクトルをガウス型ピークに分解してみた。また、陽極化成した試料の半分に酸化ケイ素（SiO）膜を蒸着して、それぞれの発光ピークに生じる経時変化の違いを比較し、発光の起源について考察したい。

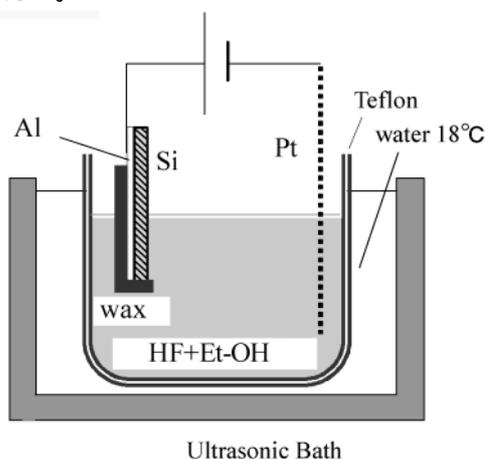


図1 Schematic illustration of the anodization apparatus in an ultrasonic bath.

## 2. 実験

今回の研究で用いた Si の試料素材は、電気特性として p 型 5~15 Ω·cm、直径 100mm 厚さ 0.5mm の Si(100)ウェーハ（主として Nilaco SI-500446）から切り出した。まず、5%フッ酸水溶液に 2 分間浸けることで表面の酸化膜を除去した。オーミック電極を形成するために、腐食粗面である片面を半導体用研磨紙（マクセル nanolax）で磨いた後、アセトンで洗浄した。この面に約 1μm 厚の Al 膜をスパッタ蒸着した。このウェーハから 10×20 mm の長方形試料を切り出した後、Al 膜面に高融点アピエゾンワックスを塗布し、化成時のフッ酸から保護した。超音波洗浄機の水槽内にテフロン製の反応槽を設置し、Pt 板を陰極として、Si 試料を深さ 10mm 分だけ溶液中に沈め、対向させた（図 1）。反応溶液としてはフッ

酸を同体積のエチルアルコールで希釈したものの [ HF (46%wt) : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 ] を用いた。超音波洗浄機の水槽の水温は氷片を補給しながら 18℃ に保った。陽極化成は電流値を 10, 20, 40, 80mA に設定して 10~20 分間行った。化成部の面積は約 10×10mm<sup>2</sup> であり、電流密度として、それぞれ 10~80mA/cm<sup>2</sup> であったことになる。通電時に Si の表面に発生する水素の気泡は、超音波のキャビテーションで除去した。化成後、試料はただちにエチルアルコールでリンスされ、真空蒸着装置に入れて、数 Pa 程度の雰囲気中で保管した。試料表面の酸化抑制効果を期待して、試料面に酸化ケイ素膜を真空蒸着した。真空蒸着は、ポート上で一酸化ケイ素 SiO を抵抗過熱することにより行った（薄膜の組成としては一般に SiO<sub>x</sub> と呼ばれるものである。平坦面上で厚さ 7nm に相当する質量を蒸着した）。試料は大気中に取り出した後、写真撮影機構の付属した光学顕微鏡（Olympus BH-2）のステージに置き、試料表面のミクロな形態観察と同時に PL 発光のスペクトル観察を局所的に行った。PL は、GaN 半導体レーザー（日亜化学、波長 409nm、出力 5mW）によって励起した。レーザー光は試料上で直径 0.5mm 程度になるように集光し、入射角約 60 度の方向から照射した。カメラのピント面部には直径 0.8mm の石英製光ファイバーが接続されていて、試料上で直径約 60 μm の領域の発光が導入されるようになっている。光ファイバーの他端はモノクロメータ（相馬光学、S-10）につなぎ、波長 460~800nm の範囲を分光測定した。光強度の測定には光電子増倍管（浜松ホトニクス、H7732-10）を用いた。なお、モノクロメータおよび光電子増倍管は波長に対する透過率や光電流の生成効率（分光感度）が一定でないので、クリプトン豆電球を試料の代わりに測定系にセットし、この発光が黒体輻射スペクトルとして再現されるように、分光感度を決定した。このとき、フィラメント温度としては、2000~2400K であった。以下に示す PL スペクトルは、この分光感度で補正したものである。顕微鏡を用いて発光部を観察したのは、試料表面には細かな亀裂構造（50~200μm 幅の割れ目）が見られ、しかも平坦部と崖部分の発光スペクトルにわずかな違いがあったためである。

## 3. 結果および考察

まず、化成条件 80 mA/cm<sup>2</sup> × 10 分で作製した試料

の PL スペクトルとその経時変化を図 2 に示す。発光のピーク位置は作製後 60min で 1.73eV にあったが、数日のうちに 1.81eV までシフトした。発光の絶対強度として大きな経時変化は無かったが、局所的に明暗模様が見られたため、以下では、取得したスペクトル強度の最大値を 1 とする相対強度として表してある。

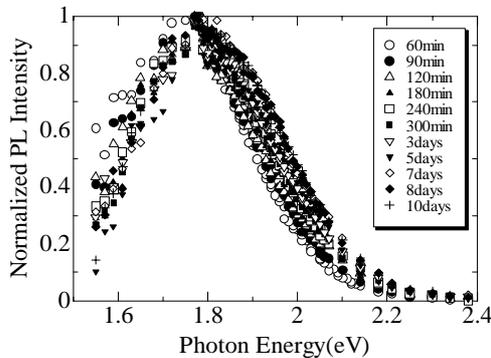


図 2 Ageing of the PL spectrum observed on PSi in the atmosphere. The peak position gradually shifted to a high energy side with time.

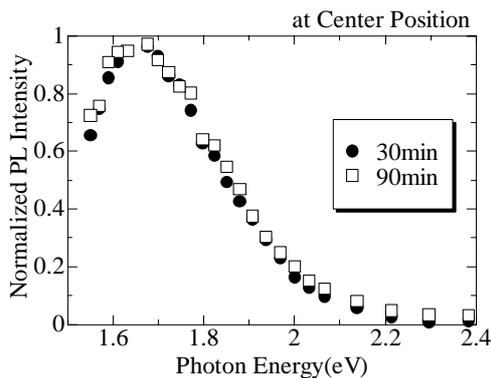


図 3 A typical PL spectrum observed in the central region of the anodized PSi.

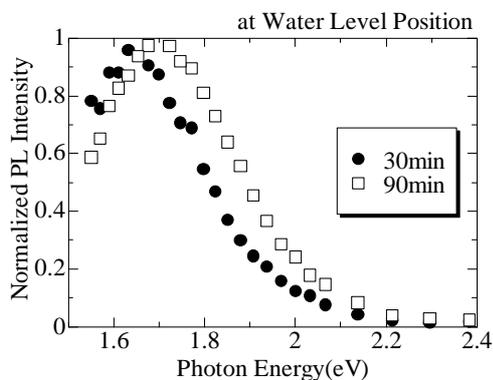


図 4 PL spectrum at the water level position of the Si wafer. The ageing (blue shift) was observed more clearly compared to that of Fig.3.

次に、同一試料内での中心部と喫水部付近に形成された PSi のスペクトルを比較した (図 3, 図 4)。

これは  $40\text{mA}/\text{cm}^2 \times 10$  分の条件で作製されたもので、形成後 30min におけるピーク位置は 1.65eV であった。化成直後は、どちらの部分もほぼ同じスペクトル分布を示していたが、時間とともに差が生じ、喫水部付近では顕著なブルーシフトを生じた。喫水部付近と中心部では、電流密度や空気の供給などの違いから、場所によって形成される PSi に違いがあっても不思議は無いが、実際には形成初期において、ほとんど同じ PL スペクトルを示していた。これが、同じ環境にもかかわらず、異なる経時変化を生じたことは注目すべきであり、発光を単一の機構として考えているのは、説明することができない。そこで、最近の報告[10] にしたがって、観察された発光スペクトルを複数のガウス関数形式を持つピークの和に分解することを試みた。結果として、これらのスペクトルは比較的容易に二つのピークに分離できた。ここで、低エネルギー側 1.6eV 付近に見られるピークを A, 1.8eV 付近に見られるピークを B と呼ぶことにする。中心部と喫水部を比較すると、両者のピーク A はほとんど変わらなかったのに対し、ピーク B は喫水部からの発光の方がわずかに高エネルギー側にあった。

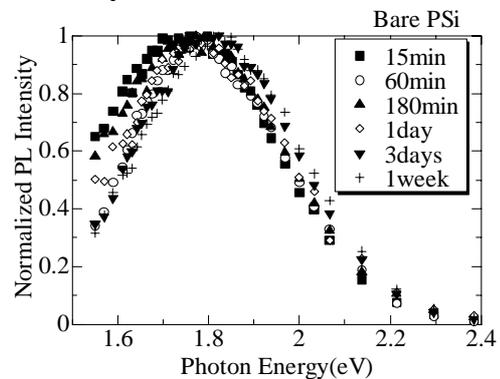


図 5 Ageing of the PL spectrum from the native surface of PSi in the atmosphere.

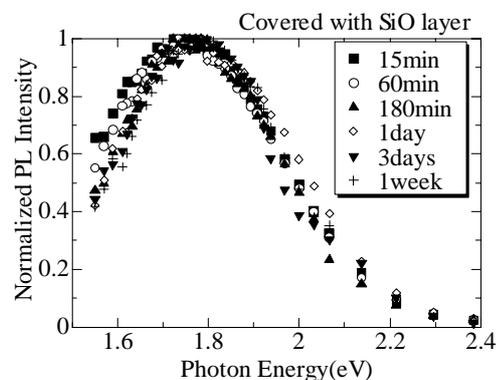


図 6 Ageing of the PL spectrum from the PSi surface covered with  $\text{SiO}_x$  layer in the atmosphere.

さらに、PSiの表面を改質することによってPL特性がどのように変わるか、主として経時変化に注目して比較した。この実験では、 $80\text{mA}/\text{cm}^2 \times 20$ 分の陽極化成を行った後、真空中で試料面半分に酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ 膜を堆積させた試料を用いた。各試料面からのPLスペクトルの経時変化を図5、図6に示す。被覆しない試料ではブルーシフトがより強く生じている。また、これらのスペクトルを二つのガウス関数：一点鎖線（ピークA）と破線（ピークB）に分解した例を、図7、図8に示す。ピークAおよびBの高さ、中心エネルギー、半値幅（FWHM: Full Width at Half Maximum）の経時変化について、被覆面と露出面を比較した結果を表1に示す。ここで、各ピークの高さは、分解前のスペクトル強度の最大値を1とする相対値である。

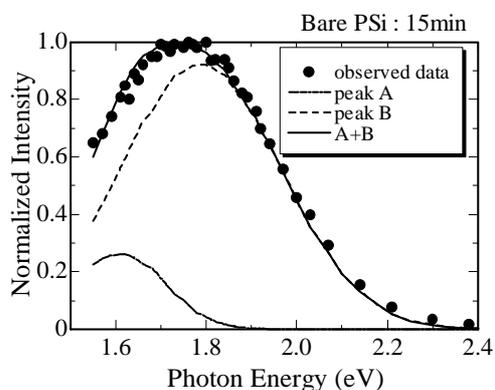


図7 Deconvoluted PL spectrum from the PSi surface just after the preparation.

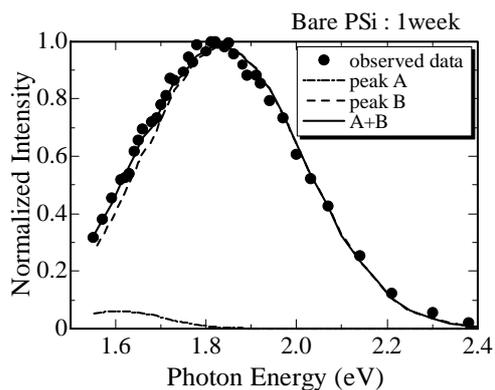


図8 Ageing of deconvoluted PL spectrum from the PSi surface in the atmosphere. The height of peak B decreased greatly.

1.8eV付近を中心とするピークBは強度、半値幅ともに比較的安定に存在する。 $\text{SiO}_x$ で被覆した試料では、そのブルーシフトが抑えられている。 $\text{SiO}_x$ 膜は酸素を透過させにくいことが知られており、微結晶

Si粒子の表面の酸化が妨げられ、経時変化が抑制されたと考えてよいであろう。また速度に違いはあるもののブルーシフトが起こっていることは、微結晶Siに閉じ込められた電子のバンド間遷移がこのピークの起源と考えられる。Collinsのモデル[11]にしたがってピーク波長から微結晶Siの粒径を見積もると、作製直後から安定するまでに、結晶粒径が $3.73\text{nm}$ と $0.20\text{nm}$ 小さくなったことになる。

一方、低エネルギー側のピークAでは、中心エネルギーおよび半値幅は余り変わらず、強度のみが減少する特徴がみられた。ただし、Aの強度変化も被覆表面では起こりにくくなっている。つまり、ピークAの起源も酸化による影響を受けやすいことを示している。これまでに、水酸化物系の酸化されやすい物質としてシロキセン( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ) [12,13]、ポリシラン( $\text{Si}_6\text{H}_6$ ) [12]、シランを基材とする水酸化物[12]が指摘されていて、これらのものは発光の起源の候補である。他にも、Si/ $\text{SiO}_2$ における界面準位[13]も酸素の供給の有無によって影響を受ける可能性がある。

#### 4. まとめ

フッ酸中で陽極化成することにより形成したPSiに見られるPLスペクトルは、1.6eV付近と1.8eV付近の2つのガウス関数的な発光ピークの和に分解できることが分かった。経時変化としては、1.6eV付近のピークでは中心エネルギーが変わらずに高さが減少すること、1.8eV付近のピークは高さは変わらずにブルーシフトすることがわかった。また、PSiの表面を $\text{SiO}_x$ で被覆することにより、どちらのピークも経時変化が抑制された。

#### 参考文献

- [1] C. Pickering, M. I. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, J. Phys. C: Solid State Phys. **17** (1984) 6535.
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [3] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. **82** (1997) 909.
- [4] V. Mulloni, L. Pavesi, Mater. Sci. Eng. B **69** (2000) 59.
- [5] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 197.

- [6] 山内有二, 櫻井敏春, 広畑優子, 日野友明, 西川正名, 真空 **44** (2001) 291.
- [7] G. G. Qin, Y. Q. Jia, Solid State Commun. **86** (1993) 559.
- [8] J. A. Lara, P. Kathirgamanathan, Synthetic Metals **110** (2000) 233.
- [9] N. Koshida and N. Matsumoto, Mater. Sci. Eng. R **19** (2002) 169.
- [10] T. Karacali, B. Cakmak, H. Efeoglu, Optics Express **11** (2003) 1237.
- [11] R. T. Collins, P. M. Fauchet, and M. A. Tischler, Phys. Today **50** (1997) 24.
- [12] 有金剛, 和田山智正, 八田有尹: 表面 **38** (2000) 325 .
- [13] 白石賢二, 小川哲生, 大野隆央, 武田京三郎, 金子義彦: 応用物理 **63** (1994) 994 .

Table 1 Time evolution of PL spectra of PSi: parameters of two deconvoluted Gaussian peaks

Peak A

	SiO <sub>x</sub> covered PSi			Bare PSi		
	Height [a.u.]	Energy [eV]	FWHM [eV]	Height [a.u.]	Energy [eV]	FWHM [eV]
15 minutes	0.25	1.63	0.23	0.26	1.63	0.23
3 hours	0.17	1.63	0.23	0.20	1.63	0.23
1 week	0.15	1.63	0.23	0.06	1.63	0.23
3 months	0.15	1.63	0.23	0.03	1.63	0.23

Peak B

	SiO <sub>x</sub> covered PSi			Bare PSi		
	Height [a.u.]	Energy [eV]	FWHM [eV]	Height [a.u.]	Energy [eV]	FWHM [eV]
15 minutes	0.92	1.79	0.42	0.92	1.79	0.42
3 hours	0.93	1.80	0.42	0.93	1.81	0.42
1 week	0.95	1.81	0.42	0.98	1.83	0.42
3 months	0.95	1.81	0.42	0.98	1.83	0.42