

低抵抗シリコン基板を用いたポーラスシリコンの作製

大向 雅人^{*}、青位祐輔^{**}、藤澤宣弘^{***}、堤 保雄^{*}

Fabrication of Porous Silicon Using Low-Resistivity Silicon Wafer

Masato OHMUKAI, Yusuke AOI, Nobuhiro FUJISAWA, Yasuo TSUTSUMI

ABSTRACT

We fabricated porous silicon using low-resistivity silicon wafer by means of anodization in HF acid with various experimental conditions. We found that the growth velocity was $6.75 \mu\text{m}/\text{min}$ under the current density of $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$. The growth velocity depends linearly on the current density, but is not proportional to it. In addition, scanning electron microscopic observation showed that the obtained porous layer consists of nanometer-size micro pores.

KEY WORDS: porous silicon, low-resistivity silicon wafer, growth velocity

1. はじめに

ポーラスシリコンは単結晶シリコンを部分溶出させることによりスポンジ状の構造になった状態のシリコンのことである。もともとシリコンは発光効率が非常に低く発光素子の材料として利用することが困難である。1990年にポーラスシリコンが可視光領域で発光することが見出され[1]、発光材料として大きな注目を集めるようになった。

本研究では高抵抗シリコン基板を用いたポーラスシリコンの光学的な特性を調べてきた。例えば、発光波長においてアモルファスシリコンで見られるようなある種の局在順位の存在が発光効率を低下させている[2]、発光波長に対する励起光波長の依存性があることからアモルファスシリコンと同様な発光機構が考えられる[3]、など興味深い結果が数多く得られている。また、陽極化成時間と電流密度がポーラスシリコンの特性や成長過程に大きな影響を与える事が分かっている。

本研究では低抵抗シリコン基板を用いてポーラスシリコンを作製することを試みると共に、低抵抗シリコ

ンを用いた場合、ポーラス層の厚さが陽極化成時間と電流密度にどのように依存しているかを調べた。特に陽極化成時間と電流密度は最も基本的なパラメータであり、ポーラスシリコンの成長過程に最も大きく影響を与える重要な条件である。その他の作製条件のパラメータとしては陽極化成溶液の成分、シリコン基板の面方位、陽極化成中の光照射の強度や温度等が考えられるが、本研究ではこれらの条件を固定して行った。得られた結果は高抵抗シリコンを用いた場合と比較し考察する。

2. 実験方法

シリコン基板は(100)面で 0.01 cm 以下の抵抗率を持つポロンドープのp型シリコン基板である。陽極化成の方法は高抵抗シリコン基板の場合[4]と同じである。溶液はフッ酸水溶液(50 wt.%)とエタノールを1:1の体積比で混合したものを100 ml用いた。対向電極には白金棒を用いた。電流密度は $20 \sim 150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、陽極化成時間は $1 \sim 30 \text{ min}$ の範囲で変化させた。陽極化成は光が全く照射されない条件で室温で行った。

作製した試料の構造的な評価のために日立製の走査型電子顕微鏡S 570を加速電圧20 kVで用いた。ポーラスシリコンの膜厚は断面を電子顕微鏡で観察するこ

*電気情報工学科

**明石工業高等専門学校 専攻科

***豊橋技術科学大学

とにより調べた。一方、光学的吸収特性を調べるためには自作の光音響分光装置を用いた。光源には 500 W のキセノンランプを分光して用いた。

3. 実験結果及び考察

電流密度 20 mA/cm² では陽極化成しても表面の見かけはシリコン基板とほとんど違いがない。陽極化成時間が 30 min でも非常に薄いポーラス層が形成されるだけであった。これは高抵抗シリコン基板を用いて陽極化成時の供給電荷量を一定の条件下でポーラスシリコンを作製した場合、電流密度が 20 mA/cm² の時に最も強いフォトルミネッセンスを生じる[5]だけのポーラスシリコンが形成されるのとは大きく異なっている。

次に比較的大きな電流密度である 150 mA/cm² で作製したポーラスシリコンについて述べる。陽極化成時間は 1~30 min とした。試料断面の電子顕微鏡観察から得られたポーラスシリコン層の厚みの陽極化成時間に対する依存性を図 1 に示す。厚さは陽極化成時間に比例しており、また誤差が少ないことから層厚が精度良く制御できることが分かる。直線の傾きから成長速度は 6.75 μm/min である。成長速度の電流密度に対する依存性を図 2 に示す。両者の間には直線関係が成り立っており、電流密度が大きいほど成長速度が大きくなっている。電流密度が大きいほど単位時間に供給される電荷量が多いため、シリコン基板とポーラス層の界面においてより顕著なシリコンの溶出反応が進行しているものと考えられる。しかし比例しているのではなく切片を持っていることから、ポーラス層の成長に関して電流に依存しないメカニズムが存在すると考えられる。電流密度が 50 mA/cm² の場合については A. Halimaoui の報告ともつじつまが合っている[7]。

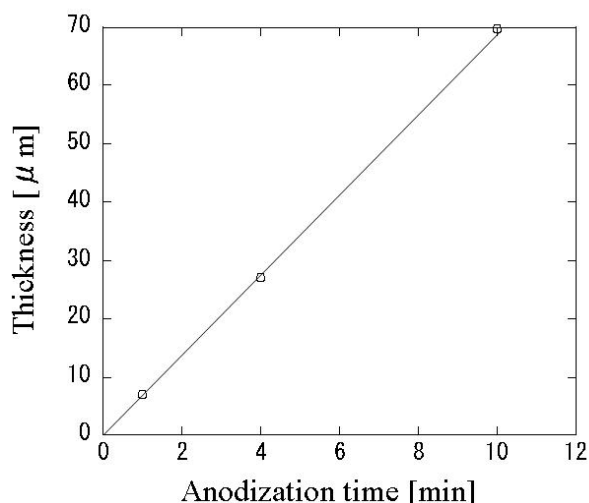


図 1 陽極化成時間とポーラスシリコンの厚さとの関係 (電流密度は 150 mA/cm²)

次にポーラスシリコン層の構造を調べるために試料の断面を観察した。その例として電流密度が 150 mA/cm²、陽極化成時間が 4 min で作製した試料断面の顕微鏡写真を図 3 に示す。表面からシリコン基板に向かってナノメータ程度の微細孔が一様に分布しているのがわかる。高抵抗シリコン基板を用いて作製したポーラスシリコンではマイクロメータ程度の孔が成長する[6]のとは大きく構造が異なっている。高抵抗シリコン基板を用いてポーラスシリコンを作製した場合、機械的強度があまり強くないためか、ポーラス層の表面が数 μm 程度の破片の粉となって崩れていく。これに比べると、低抵抗シリコン基板を用いた場合は概してポーラス層の表面が荒れることなく綺麗にできまた崩れにくい。ところが電流密度 150 mA/cm²、陽極化成時間 2 min で作製したポーラスシリコンのサンプルだけ表面が剥がれかけられていることがわかった。

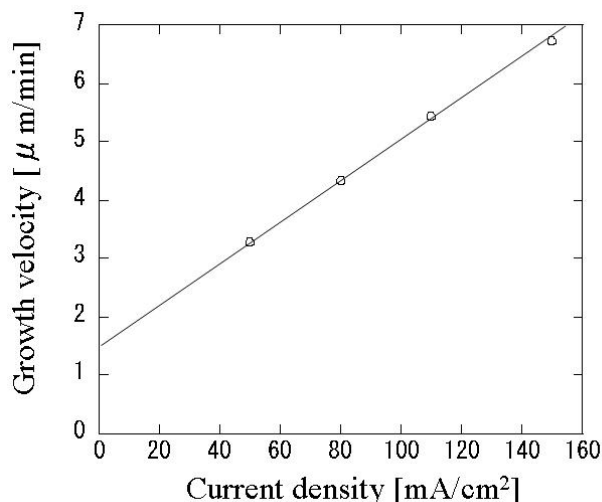


図 2 ポーラスシリコンの成長速度と電流密度との関係。比例ではないが直線関係が成り立っている。

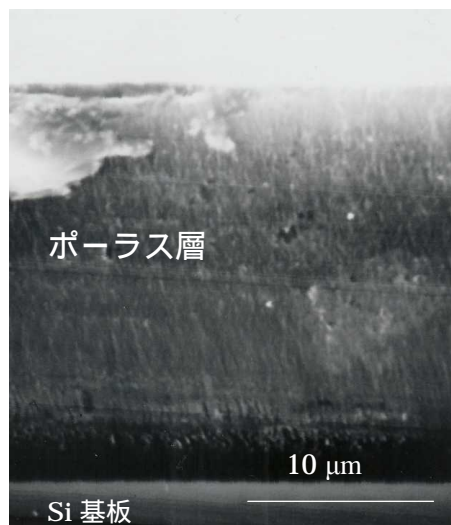


図 3 ポーラスシリコン層の断面の電子顕微鏡写真

その顕微鏡写真を図4に示す。この写真は表面を75°の角度から撮った写真である。この写真からポーラス層の表面が奥に比べより大きな収縮応力が加わっていることがわかる。また図5には同じ試料について真上から撮った顕微鏡写真を示す。表面で観測される亀裂は不規則に起こっているのではなく直角に交わった2つの方向に沿って起こっている事がわかる。用いたシリコン基板の面方位が(100)面であ

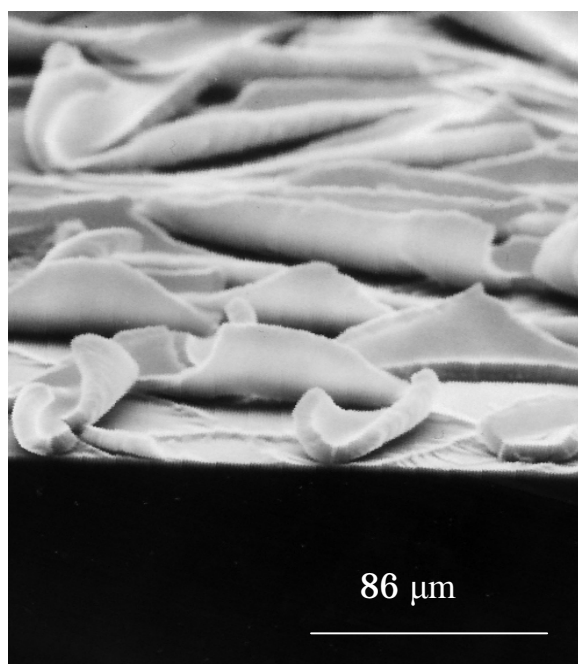


図4 剥がれかけているポーラスシリコンの顕微鏡写真(75°の角度から撮影したもの)

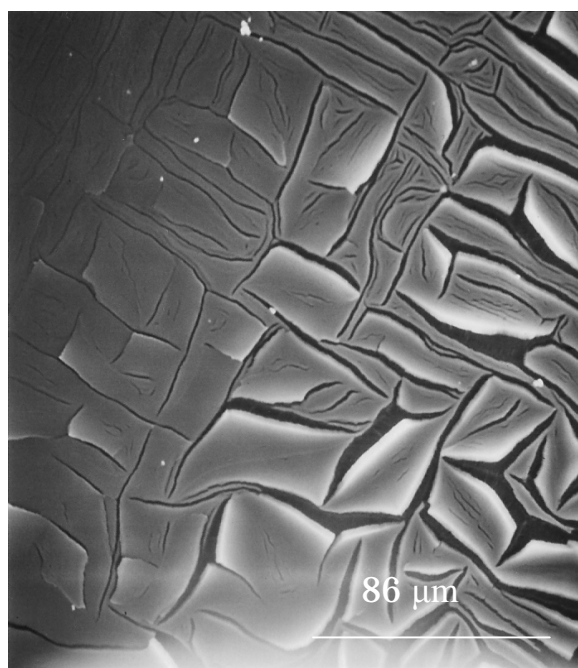


図5 剥がれかけているポーラスシリコンを真上から撮った顕微鏡写真

る事からこの亀裂は<010>および<001>の方向にできやすいと考えられる。

4. おわりに

本論文では抵抗率が0.01 cm以下である低抵抗シリコン基板を用いてポーラスシリコンを作製し、構造的評価を行なった。電流密度が150 mA/cm²の時ポーラスシリコンの成長速度は6.75 μm/minであり、この成長速度は電流密度に対し切片を持つ直線関係となる事がわかった。また、得られたポーラスシリコンの構造は高抵抗シリコン基板を用いて作製したものと異なり、ナノメータクラスの微細孔を持つマイクロなポーラスシリコンが得られた。また、陽極化成時間が2 minの試料ではポーラス層がめくれかけているのが観測されたことから、ポーラス層の表面はシリコン基板との界面と比べより大きい圧縮応力が存在していることがわかった。また、表面に入る亀裂はシリコン結晶基板の結晶方位に依存した挙動を示すことがわかった。

謝辞

本研究は平成16年度明石高専研究支援経費の補助を受けて行われた。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) pp. 1046-1048.
- 2) M. Ohmukai and Y. Tsutsumi: "Characterization of porous silicon by means of photoacoustic spectroscopy", *Thin Solid Films* **302** (1997) pp. 51-53.
- 3) M. Ohmukai and Y. Tsutsumi: "Relaxation process of excited carriers in luminescent and nonluminescent porous silicon", *J. Appl. Phys.* **84** (1998) pp. 4459-4461.
- 4) 大向雅人、田中英樹、草薙 仁、堤 保雄:「多孔質シリコンの作製とそのフォトルミネセンスによる評価」, *明石高専研究紀要* **38** (1995) pp. 9-12.
- 5) M. Ohmukai and Y. Tsutsumi: "Photoluminescent Intensity from porous silicon depends on current density during anodization", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) pp. L292-L293.
- 6) M. Ohmukai, H. Oda, Y. Tsutsumi: "The role of current density and applied voltage during anodization for porous silicon", *Czech. J. Phys.* **53** (2003) pp. 607-612.
- 7) A. Halimaoui: "Porous silicon science and technology", ed. by J.- C. Vial and J. Derrien (Springer-Verlag 1995 Berlin) p. 42.