

# エタノールフリーで作製したポーラスシリコンの 化学処理効果

大向 雅人\* 福井 智哉\*\* 横道 壮太\*\* 堤 保雄\*

The Effects of Chemical Treatment on Porous Silicon Formed without Ethanol

Masato OHMUKAI, Tomoya FUKUI, Shota YOKOMICHI, Yasuo TSUTSUMI

## ABSTRACT

Porous silicon is an attractive material with light emitting ability. Porous silicon is usually formed from silicon wafers by means of anodization in a hydrofluoric acid mixed with ethanol. We fabricated porous silicon without ethanol during anodization and investigated the effects of chemical treatment after the anodization, mainly on photoluminescent characteristics. Our results showed that Si-H, Si-H<sub>2</sub> and Si-H<sub>3</sub> clusters contribute to photoluminescence with the existence of an obstacle for light emission.

**KEY WORDS:** porous silicon, ethanol-free, chemical treatment, photoluminescence

## 1. はじめに

ポーラスシリコンはスポンジのように穴が非常に多く存在するシリコンでかなり昔から研究されてきた。1990年にポーラスシリコンが発光することが報告されて以来<sup>1)</sup>、ポーラスシリコンの発光に関する研究が爆発的に発展した。もともとシリコンは間接遷移型半導体であるため発光効率は極めて悪く、発光材料としては適さない材料である。それにもかかわらずポーラス状のシリコンが裸眼で観測できる程の強いフォトルミネセンスを呈することは原理的にも応用的にも誠に興味深い。また裸眼で観測できる可視領域での発光はシリコンが1.1 eVという赤外線に対応するバンドギャップを持つことで説明することができず、新しい物理を予感させるものである。

ポーラスシリコンは一般に単結晶のシリコンウエーハをフッ酸溶液中で比較的低い電流密度を流す陽極化成により作ることができる。この際陽極化成溶液にはフッ酸水溶液だけでなく、エタノールを混ぜておくことが多い。これはシリコン基板表面で発生した水素の

泡を取り除くことが目的である。エタノールを混ぜる以外に超音波振動を物理的に与えて取り除くなどの方法もある。エタノールを混ぜる方法は非常に簡便であるため最も良く用いられている。

陽極化成直後のポーラスシリコンは発光効率が低いことが多く、発光効率を高めるために化学処理を行なうことが良く行なわれている。具体的にはフッ酸水溶液とエタノールの混合溶液に浸す処理である。この処理によって発光効率がどのように変化していくか調べた結果が報告されている<sup>2)</sup>。しかしながらその発光効率改善のメカニズムについて仮説はあるものの、はっきりした結論は今だ得られていない。

本研究においては陽極化成の際にエタノールを用いないで比較的低濃度のフッ酸で作製したポーラスシリコンについてその化学処理効果を調べた。このエタノールフリーによる陽極化成では厚いポーラスシリコンの作製には向いていないが、発光効率は比較的高く魅力的である。しかし、化学処理効果については調べられておらず、興味深い。

\*電気情報工学科、\*\*明石高専卒業生

## 2. 実験方法

陽極化成には50 wt.%のフッ酸を水で5倍(体積比)に希釈したフッ酸水溶液を100 ml 用いた。シリコンウエーハは図1に示すように容器の底に設置し上部に対向電極として白金棒を中央に設置した。使用したシリコンウエーハはフローティングゾーン法で作製された4 cmの抵抗率のもので表面はラッピング処理が施されたものを持ちいた。電流密度は20 mA/cm<sup>2</sup>とし、陽極化成時間は30分とした。また、陽極化成した後サンプルは蒸留水で洗浄し、窒素ガスを用いて水分を吹き飛ばして乾燥させた。

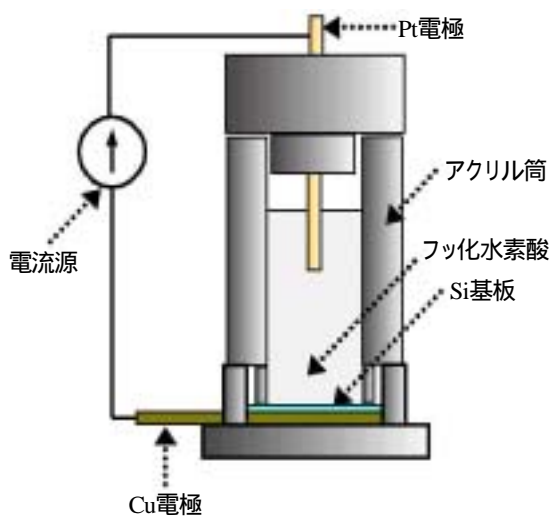


図1 陽極化成装置

フォトルミネセンスは発光特性を調べるものである。測定は自作の装置(図2)で行ない、励起光として波長365 nmの水銀ランプを使用した。紫外線透過フィルターを通してレンズで集光し、試料に照射した。チ

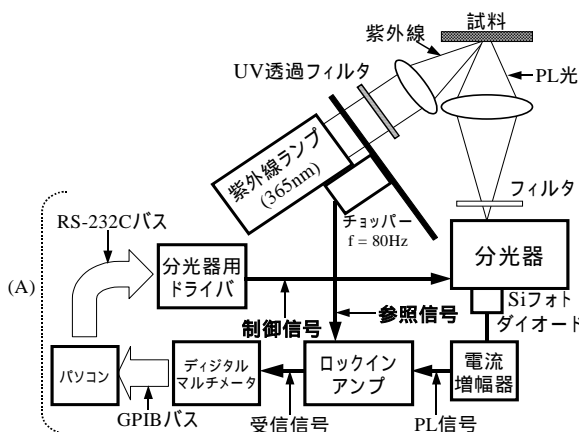


図2 フォトルミネセンス測定装置

ョッパー周波数は80 Hzとした。試料から出てきた光は集光レンズで集光して30 cmのシングル分光器で分光し、シリコンフォトダイオードで検出した。得られた信号は電流増幅器とロックインアンプで増幅しコンピュータに取り込んだ。分光器のコントロールはコンピュータで自動制御されるシステムとなっている。

表面の化学的な状態を調べるためにフーリエ変換型赤外吸収分光装置 (FTIR) を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。用いた装置はパーキンエルマー製のSystem 2000である。フーリエ変換型は感度など性能が優れているため良く用いられる。また、表面の物理的な構造を調べるために走査型電子顕微鏡(日立製S-570)を用いて観察した。

化学処理は50 wt.%のフッ酸を水で2倍に薄め、これと同容積のエタノールと混合した溶液を用いた。エッチング時間は120秒と10秒の2種類を試した。いずれの場合も化学処理と測定を交互に続けて行なっていた。そして化学処理の回数を重ねていくごとに、特性がどのように変化していくかを調べた。

## 3. 実験結果及び考察

陽極化成直後のポラスシリコンは発光効率が悪くフォトルミネセンス測定で発光は観測されなかった。120秒の化学処理を行なうことによるフォトルミネセンススペクトルの変化を図3に示す。はじめの化学処理で750 nm付近に半値幅が約150 nmの幅が広く、比較的強い強度の発光が観測されていることがわかる。この化学処理を更に4回続けて行なうと、強度は徐々に小さくなると共に、中心波長は合計で40 nm程度だけ短波長側にシフトしていくことがわかる。そして6、7回目の化学処理を行なった後はもはやフォトルミネセンスは観測されないほど弱くなった。

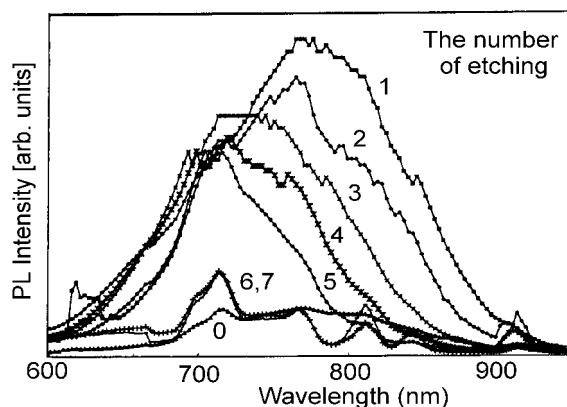


図3 120秒の化学処理によるフォトルミネセンススペクトルの変化

次に化学処理時間を 10 秒とした場合のフォトルミネセンススペクトルについて述べる。この場合も化学処理によって 750 nm 付近にフォトルミネセンスが観測されるようになった。120 秒の時と異なり、4 回までは徐々に強度が強くなって行き、5 回目以降は徐々に強度が減少する傾向を示した。5 回目以降についてのフォトルミネセンススペクトルを図 4 に示す。半値幅は 100 nm 程度である。強度が減少しながら徐々に中心波長が短波長に移動しているのがわかる。このシフト量は全体で 40 nm 程度であり 120 秒の時と同じであった。

この 2 つの化学処理によるフォトルミネセンスの強度変化を図 5 にまとめて示す。既に述べたように化学処理時間が 120 秒では化学処理ごとにフォトルミネセンス強度が減少しているが 10 秒の方では、いったん強度が増加してから減少している。減少のしかたは 120 秒と 10 秒とでは違いはなく、同じ傾きをしている事がわかる。これは化学処理が最初の 10 秒で効果が飽和しているためと考えられる。

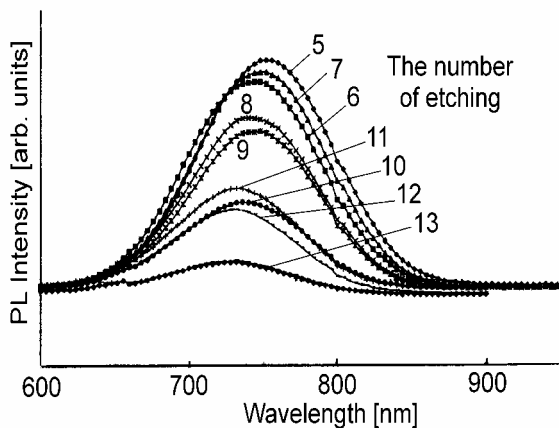


図 4 10 秒の化学処理によるフォトルミネセンススペクトルの変化

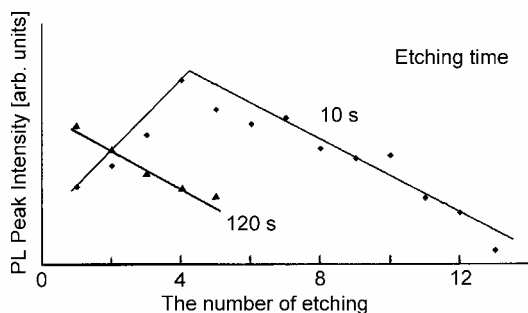


図 5 フォトルミネセンス強度の化学処理による変化

次に FTIR の測定結果を示す。図 6 は化学処理時間が 120 秒のもので、図 7 は化学処理時間が 10 秒のものである。どちらも 2050 から 2150  $\text{cm}^{-1}$  の間に吸収が見られる。この間には Si-H、Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> の吸収が見られ、O-Si-H の吸収も重なっている。また、2200  $\text{cm}^{-1}$  付近には酸素を含む分子種の吸収が見られることがわかっており、化学処理する前には若干の吸収が見られるが(図 6) 1 回化学処理を行なうことによりすぐに消える。2050 から 2150  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は化学処理を続けて行なうことで徐々に消えていく。120 秒の場合は、5、6 回でほとんど消えるのに対し、10 秒の場合は 11 回の化学処理でもまだ吸収が残っている。

発光強度がエッチングによって減少していくことと FTIR スペクトルの Si-H、Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> の吸収ピークの減少に相関があり、これらの分子種が発光に寄与していると考えられる。これはエタノールを用いて陽極化した場合<sup>2)</sup>にもあてはまる。

120 秒のエッチングでは 1 回のエッチングで急激にフォトルミネセンス強度が増加した。一方で FTIR ス

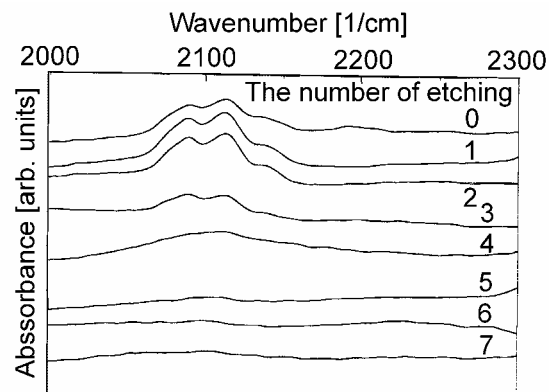


図 6 FTIR スペクトル (化学処理時間 120 秒)

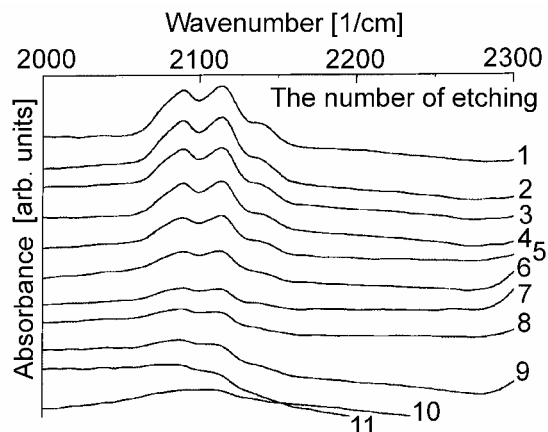


図 7 FTIR スペクトル (化学処理時間 10 秒)

ペクトルにおける  $2200\text{cm}^{-1}$  の酸素を含む分子種に対応する吸収が 1 回のエッチングで消失しており、酸素を含む分子種が発光を阻害していると考えられる。

10 秒でエッチングした場合では 4 回まではフォトルミネセンスが増加している。ところが、FTIR スペクトルの  $2200\text{cm}^{-1}$  の吸収には、これに対応した変化が見られない。これは発光を阻害する別の要因が存在しており、10 秒のエッチングでは徐々にその要因が除去されているものと考えられる。

エタノールを用いて陽極化成した場合には、エッチング時間が 120 秒において 7 回程度のエッチングまではフォトルミネセンスの強度が徐々に増加し、更にエッチングを続けると、逆に減少していくと報告されている。この場合 FTIR スペクトルの  $2200\text{cm}^{-1}$  に現われる酸素を含む分子種に対応する吸収の減少と相関があることから、エッチングによるフォトルミネセンス強度の増加は発光を阻害する酸素を含んだ分子種の減少によるものとされている。

陽極化成においてエタノールを用いた場合と用いない場合とで、同じ 120 秒のエッチングにおいても、両者の間に挙動の違いが見られることから、ポーラスシリコンの構造に何らかの差異があるものと考えられる。

エタノールを用いて陽極化成した場合の、10 秒のエッチングに対する挙動は報告されておらず、本実験結果と比較することはできない。エタノールを用いて陽極化成し 10 秒でエッチングする場合と、エタノールを用いず 120 秒でエッチングする場合を比べるとどちらもフォトルミネセンス強度はいったん増加して減少していく傾向は共通しているが FTIR スペクトルの

挙動が異なることから、発光を阻害する要因として考えられるものに違いがあるものと思われる。

#### 4 . おわりに

エタノールを用いないでフッ酸水溶液のみでポーラスシリコンを作製し、その化学処理効果を調べた。陽極化成直後のポーラスシリコンは全く発光が見られなかった。フッ酸水溶液とエタノールの混合溶液による化学処理を 120 秒行なうと、最初の 1 回で強い発光が得られ、その後処理を行なうごとに発光が単調に減少した。これは FTIR における  $2100\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークの挙動と相関をなしていることから、発光には Si-H、Si-H<sub>2</sub>、Si-H<sub>3</sub> の化学種が発光に寄与しているものと考えられる。

化学処理時間を 10 秒にすると最初の 4 回までは発光強度が徐々に増加し、その後単調減少していくことがわかった。FTIR の吸収強度が単調減少していることから、発光を阻害する別の要因が存在し、4 回の化学処理まではこの要因が消滅することが考えられる。

#### 参考文献

- 1) L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.*, **57** pp. 1046-1048 (1990).
- 2) N. Uehara, T. Yamazaki, A. Kobayashi, S. Fujihara, M. Ohmukai and Y. Tsutsumi: "The effect of post-anodization chemical etching on porous silicon investigated by means of photoluminescence and ir spectroscopy", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **560** pp. 157-162 (1999).