

陽極化成による p 型 Si 多孔質化過程の光照射制御

薄膜・表面物性研究室 大木 早苗
M073502 Sanae OOKI

1. はじめに

シリコン(Si) をフッ酸(HF)中で陽極化成すると多孔質シリコン(Porous Si: P-Si)が形成され、このとき多孔質層中に形成される Si のナノ粒子が可視波長域で Photoluminescence(PL)を示すことが知られている。P-Si 形成の際には、Si 原子の溶出に正孔が重要な役割を果たし、n 型 Si から P-Si を作製するには、レーザー光を照射して正孔を生成する必要がある。一方、p 型 Si には正孔が存在するので光照射の必要はなく、報告例もない。しかし、大澤の研究¹⁾によると、p 型 Si にレーザー光を照射して陽極化成をすると、光照射部で反応が促進して、照射光量とともに PL の増強が起こることが観測された。これは、Si 基板の光伝導によって照射部の電流密度が高くなったためと考えられた。これを受け、本研究では、より強度の大きなレーザーを用いて、ナノ結晶粒子の形成にレーザー光照射がもたらす効果を調べることにした。

2. 実験

p 型 Si(100)ウェハ(厚さ 525 μ m, ρ =6~9 Ω cm)を用い、1.0 \times 1.0cm² の正方形の板を切り出した。保護用の酸化皮膜を除去した後、裏面に Al 膜を電極としてスパッタ蒸着した。この電極には、PTFE 被覆

した Ag メッキ銅線を In-Sn 合金で半田付けし、酢酸ビニル系のプラスチックで電極表面を覆った。この試料を PTFE 反応槽中のフッ酸エタノール混合液[HF (46w%):C₂H₅OH =1:1]の底にセットし、鏡を用いて He-Ne レーザ(633 nm, 5mW)を正面照射しながら、10~50mA \times 15 分間で陽極化成を行った。レーザー光強度(直径 0.6mm 程度のガウス分布)を ND フィルタで 12.5%~100%と変化させた。PL スペクトル(500~800nm)は、GaN 半導体レーザー(409nm)を励起光源とし、光学顕微鏡の共焦点を用いて直径数十 μ m 程度の領域から観測した。

3. 結果及び考察

まず、化成電流を 20mA とし、できた P-Si から観測された PL スペクトルの発光ピークとその強度のレーザー光量依存性を Fig. 1 に示す。横軸はレーザー強度(%)を対数表示したものである。レーザー強度を強くするにつれ、最大強度のエネルギーおよび強度ともにだんだん高くなり、レーザー光量 32%で最大になった。このとき発光エネルギーは 1.96 eV となった。レーザー光量が 40%を超えると、発光エネルギー、強度ともに低下し、レーザー光量 100%では、レーザー照射部での発光は認められなくなった。

次に、レーザー光量を 12.5%, 32%, 100% とし、

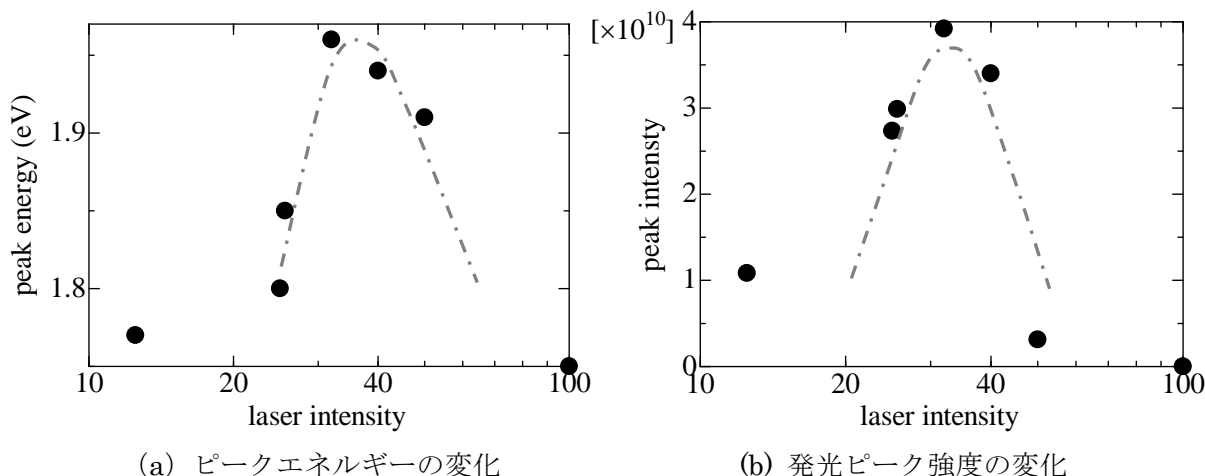


Fig.1 レーザ光量変化による PL 制御

化成電流を 10, 20, 30, 40, 50 mA とする実験を行った。光量 32%での実験で、PL スペクトルの電流による変化を Fig. 2 に示す。光量 12.5%, 32%, 100%で作製した試料の最大 PL 強度の電流による変化を Fig. 3 に示す。

どの光量条件でも電流が増加すると共に発光強度は増加し、化成電流 30mA で一番強い発光を示した。発光エネルギーは、光量 12.5%:1.77eV, 光量 32%:1.91eV, 光量 100%:1.92eV となった。それ以上の電流では、発光強度、発光エネルギー共に減少した。光量 32%で電流 10mA, 光量 100%で電流 10, 20mA の試料では、照射部中心の Si 表面では PL 発光が確認できず、PL 発光する部分が茶黒く見えるのに対し、光沢を示した。中心部で PL 発光を生じさせるために必要な電流は、光量 12.5%:10mA, 光量 32%:20mA, 光量 100%:

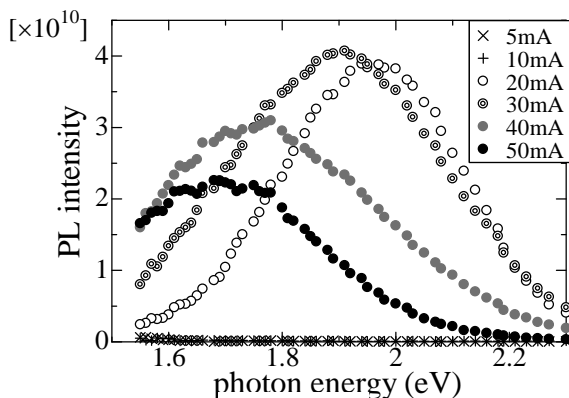


Fig.2 電流変化させた試料(光量 32%)の PL

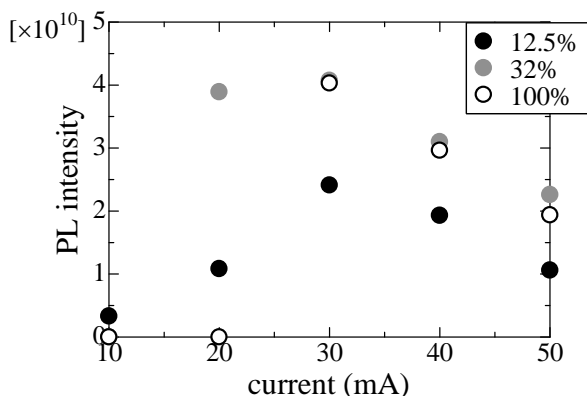


Fig.3 化成電流を変化させた試料の発光強度 (光量 12.5%, 32%, 100%)

30mA である (Fig. 3)。照射光量を強くするほど、

大きな化成電流にしないと発光しなかった。中心部で PL 発光しない試料でも周辺 (= 中心部より小さな電流密度で陽極化成されている部分) には発光が見られた。環状に発光が見られる試料の場合、化成電流を大きくすると照射中心部が発光するようになってきた。レーザの照射光量を増加させることは、照射部での光伝導が増し、同じ化成電流では、中心部の電流密度が高くなり、その分周辺部では電流密度が下がる。すなわち、電流密度の空間変化が激しくなっている。一方、化成電流を変化させると、試料面全体で電流密度が増減する。

30mA の化成電流では、全てのレーザ照射条件で PL 発光が確認されたが、表面状態には違いがあり、レーザ光量が多いほどひびのような傷が目立った。さらに、30mA を超えた化成電流では、中心部の P-Si 層が剥がれ始めた。このため、PL の強度は減少した。

4. まとめ

p 型 Si にレーザビームを照射し、光量と化成電流を変化させながら陽極化成を行い、形成される P-Si の PL 特性を測定した。レーザ光量を変化させることにより、レーザ照射部の試料の光伝導により、電流密度が増加して、形成される P-Si をコントロールできることがわかった。しかし、光照射には、P-Si 形成を妨げる働きもあるようで、照射光強度を強めるほど、PL 発光させるには大きな電流密度を必要とすることもわかった。直径 0.4mm 程度のスポット状領域に強い PL 発光を起こす P-Si を形成させるには、レーザ光量 (0.28mW, ϕ 0.6mm) の 32% において、20 ~ 30mA の化成電流 (中心部の電流密度にして約 100mA/cm²) が最適であることがわかった。

[1] 大澤修一: 2007 年度 成蹊大学大学院修士論文

[2] 大木, 栗又, 並木, 他: 表面技術協会秋期講演大会 (2008)