

## 学位論文題名

ポーラスシリコンの構造と発光制御  
に関する電気化学的研究

## 学位論文内容の要旨

シリコン (Si) を HF 溶液中で電解エッチングして作製したポーラスシリコン層 (PSL) から可視光発光が発見されて以来、Si を用いた可視光発光デバイスが有望視されている。高強度のフォトルミネッセンス (PL) やエレクトロルミネッセンス (EL) が観察される PSL は、割れや下地 Si からの剥離が生じやすく、これらの問題を解決することが重要な課題となっている。また、可視光発光特性の向上および制御も重要な課題である。PSL の機械的性質および可視光発光特性には、その微細構造および組成が関係していると考えられる。しかし、これらの点については断片的な研究が多く、系統的な研究がなされていない。PSL のアノード酸化によるパッシベーションは PSL を構成する Si 微粒子表面に  $\text{SiO}_2$  皮膜を形成させ、Si 微粒子表面を安定化するとともに、Si 微粒子のサイズを電気化学的に制御することが可能であると考えられる。PSL の可視光発光のメカニズムとして有力である量子サイズ効果説によれば、Si 微粒子サイズの減少は発光スペクトルの短波長側へのシフトに対応する。したがって、PSL をアノード酸化することにより、PSL の化学的安定性の向上と可視光発光特性の電気化学的制御が期待できる。しかし、PSL のアノード酸化に関する研究は少なく、アノード酸化による可視光発光特性の変化およびアノード酸化のメカニズムについては不明な点が多い。

上述の観点から、本論文では p 型 Si を用いて、異なる電解エッチング条件で PSL を作製し、その微細構造、組成および可視光発光特性を系統的に調べた。これらの結果を総合的に考察することにより、電解エッチングによる PSL 形成メカニズムおよび可視光発光メカニズムの説明を試みた。また、下地 Si と密着性がよく、可視光発光強度の高い PSL を作製するための最適電解エッチング条件を探った。さらに、PSL を 500 V (SHE) の高い電位までアノード酸化し、各電位における EL の強度・スペクトル変化と PSL の構造・組成変化との対応から、PSL のアノード酸化と EL のメカニズムを調べるとともに、アノード酸化処理による PL スペクトル特性向上の要因を明らかにすることを試みた。本論文は以上の内容を含む全 5 章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、本研究の基礎となる知見、PSL 研究の現状と問題点を記述した。また、本研究の背景と目的を明らかにした。

第 2 章では比抵抗の異なる 2 種類の p 型 Si を種々の濃度の HF 水溶液で電解エッチングして PSL を作製し、PSL の微細構造、組成、発光特性と HF 濃度、下地 Si の比抵抗との関係を系統的に調べた。PSL の微細構造は下地 Si の比抵抗に依存し、比抵抗  $10 \Omega \text{ cm}$  の Si に作製した PSL は直径  $2 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$  の微粒子から構成されるが、比抵抗  $0.001 \Omega \text{ cm}$  の Si

に作製したPSLは荒い筋状の構造をとる。PSLの下地Siに対する密着性は、比抵抗0.001  $\Omega$  cmのSiに作製したPSLおよび高いHF濃度で作製したPSLで良好であることがわかった。下地Siの比抵抗によるPSLの微細構造の違いを電解エッチング時に下地Siに形成される空間電荷層の厚さの違いから説明した。また、PSLの下地Siからの剥離は、電解エッチング時にポーラス層/下地Si界面で発生する水素の気泡による応力が重要な因子であることを指摘した。FT-IRにより測定されるPSL中のSi水素化物 ( $\text{SiH}_x$ )濃度はHF濃度の増加とともに増加すること、一方、PSLの可視光発光強度は逆に、HF濃度の増加とともに減少する結果が得られた。

第3章では電解エッチング時の電流密度を変えてPSLを作製し、PSLの微細構造、組成、発光特性と電流密度との関係を調べた。比抵抗10  $\Omega$  cmのSi上に作製したPSLは直径2 nm~5 nmのSi微粒子から構成されているが、微粒子サイズは電解エッチング電流密度によらない。しかし、その断面構造は電解エッチング電流密度の増加とともにスポンジ状から層状へと変化した。一方、比抵抗0.001  $\Omega$  cmのSi上に作製したPSLは筋状の荒い構造を持つが、筋状構造は電流密度の増加とともに微粒子化した。電解エッチング電流密度の増加によるPSLの微細構造変化は、物質移動が律速となることでPSL孔底の垂直方向への電解エッチングの進行が妨げられることに起因すると考えられる。電流密度はPSLの下地Siとの密着性に大きな影響を及ぼし、電流密度を減少させることで密着性が向上することがわかった。また、電解エッチング電流密度の増加とともに $\text{SiH}_x$ 濃度が減少し、PL強度は増加する結果が得られた。

第2章、第3章の結果を総合的に考察することにより、比抵抗の大きいSiを低濃度のHF水溶液中、低電流密度で電解エッチングすることにより、下地Siとの密着性が良く、可視光発光強度の高いPSLを作製できることがわかった。さらに、可視光発光強度の高いPSLは量子サイズ効果に対応する直径2 nm~5 nmの微粒子から構成されており、発光強度はPSL中の $\text{SiH}_x$ 濃度の増加とともに減少することが明らかとなった。このことから、PSLの可視光発光はSi粒子の微細化による量子サイズ効果が支配的であるが、可視光発光強度はPSL中の $\text{SiH}_x$ 濃度に依存する新しい知見が得られた。 $\text{SiH}_x$ 濃度の増加とともに発光強度の減少は、Si微粒子表面の $\text{SiH}_x$ 層が表面準位を形成し、主に表面準位を介しての電子遷移が起こるため、Si微粒子の伝導帯から価電子帯への電子の直接遷移が妨げられることにより説明した。

第4章では $\text{KNO}_3$ を含むエチレングリコール溶液中、PSLを500 V (SHE) の高い電位までアノード酸化し、アノード酸化時の電位およびELの挙動、アノード酸化によるPSLの構造・組成およびPL特性変化を調べた。PSLのアノード酸化は、酸化初期にSi微粒子表面の $\text{SiH}_x$ がSiに酸化される電位停滞領域と、その後、Si微粒子が $\text{SiO}_2$ に酸化され、電位が時間に対して直線的に増加する領域からなっていることがわかった。アノード酸化初期の電位停滞領域では、800 nm ~ 710 nmにピーク波長を持つELが観察され、電位が直線的に増加する領域では、650 nmと530 nmの2つのピーク波長を持つELが観察された。電位停滞領域では、 $\text{SiH}_x$ の酸化によりSi微粒子の伝導帯に注入された電子がELに関与すること、電位が直線的に増加する領域では、溶液の酸化/還元系から $\text{SiO}_2$ 皮膜の伝導帯に注入された電子がSi微粒子の伝導帯へ遷移し、さらにSi微粒子の価電子帯へ遷移するためELスペクトルに2つのピークが現れることをバンドモデルにより説明した。また、未酸化のPSLでは、660 nmにピーク波長を有するPLが観察されるが、アノード酸化電位の上昇とともにPSLのPL強度は増加し、PLスペクトルは短波長側へシフトした。PL強度の増加はアノード酸化によるSi微粒子の表面準位密度の減少によること、

およびPLスペクトルの短波長側へのシフトは $\text{SiO}_2$ 皮膜の形成によるSi微粒子サイズの減少によることをPSLのアノード酸化メカニズムを考慮し、バンドモデルにより説明した。PSLの高い電位までのアノード酸化は、PL強度の増加とPLスペクトルのピーク波長制御に有効であることを示すとともに、可視光発光特性を制御する主要な因子をつきとめることができた。

第5章は本論文の総括である。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩  
副 査 教 授 石 川 達 雄  
副 査 教 授 市 川 恒 樹  
副 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 高 橋 英 明

学 位 論 文 題 名

## ポーラスシリコンの構造と発光制御 に関する電気化学的研究

HF溶液中でシリコン (Si) を電解エッチングすることにより作製したポーラスシリコン層 (PSL) から可視光領域のホトルミネッセンス(PL)が発見されて以来、Siを用いた可視光発光デバイスが注目されている。PSLの可視光PL特性の向上と制御は可視光発光デバイスを実用化するための重要な課題である。また、PSLは割れや下地Siからの剥離が生じやすく、これらの問題を解決することも重要な課題となっている。PSLの可視光PL特性および機械的性質には、その微細構造および組成が関係していると考えられる。しかし、これらの点については断片的な研究が多く、系統的な研究は行われていない。

上述の観点より、著者はp型Si上に異なる電解エッチング条件でPSLを作製し、その微細構造、組成および可視光PL特性を系統的に調べるとともに、PSLのアノード酸化により可視光PL特性を制御する試みを行ったものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

①比抵抗の異なる2種類のp型Siを種々の濃度のHF水溶液中、種々の電流密度で電解エッチングしてPSLを作製し、PSLの微細構造、組成、PL特性とHF濃度、電流密度、下地Siの比抵抗との関係を系統的に調べた。PSLの微細構造は下地Siの比抵抗に依存し、比抵抗10  $\Omega$  cmのSiに作製したPSLは直径2 nm~5 nmの微粒子から構成されるが、比抵抗0.001  $\Omega$  cmのSiに作製したPSLは荒い筋状の構造をとることを明らかにした。さらに、比抵抗の大きいSiを低濃度のHF水溶液中、低電流密度で電解エッチングすることが下地Siとの密着性が良く、可視光PL強度の高いPSLを作製するための最適条件であることを見いだした。

②FT-IRによる測定結果からPSL中にSi水素化物 ( $\text{SiH}_x$ )が存在することを明らかにするとともに、Si水素化物濃度が増加すると、PSLの可視光PL強度が減少する新しい知見を得た。Si水素化物による可視光PL強度の減少を、Si微粒子表面の $\text{SiH}_x$ が表面準位を形成し、電子遷移が主に表面準位を介して起こることにより説明した。

③ $\text{KNO}_3$ を含むエチレングリコール溶液中、PSLを500 V (SHE) の高い電位までアノード酸化し、アノード酸化時の電位変化、エレクトロルミネッセンス(EL)挙動、アノード酸化によるPSLの微細構造・組成およびPL特性変化を調べた。PSLのアノード酸化は、酸化初期にSi微粒子表面の $\text{SiH}_x$ がSiに酸化される電位停滞領域と、その後、Si微粒子が $\text{SiO}_2$ に酸化され、電位が時間に対して直線的に増加する領域からなることを明らかにした。アノード酸化初期の電位停滞領域では、800 nm ~ 710 nmにピーク波長を持つELを、電位が直線的に増加する領域では、650 nmと530 nmの2つのピーク波長を持つELを観測した。電位停滞領域では、 $\text{SiH}_x$ の酸化によりSi微粒子の伝導帯に注入された電子がELに関与すること、電位が直線的に増加する領域では、溶液の酸化/還元系から $\text{SiO}_2$ 皮膜の伝導帯に注入された電子がSi微粒子の伝導帯へ遷移し、さらにSi微粒子の価電子帯へ遷移するためELスペクトルに2つのピークが現れることをバンドモデルにより説明した。

④未酸化のPSLでは、660 nmにピーク波長を有するPLが観測されるが、アノード酸化電位の上昇とともにPSLのPL強度は増加し、PLスペクトルは短波長側へシフトすることをつきとめた。PL強度の増加はアノード酸化によるSi微粒子の表面準位密度の減少によること、およびPLスペクトルの短波長側へのシフトは $\text{SiO}_2$ 皮膜の形成によるSi微粒子サイズの減少によることをPSLのアノード酸化メカニズムを考慮し、バンドモデルにより説明した。

これを要するに、著者はPSLの微細構造、組成と可視光PL特性に関する新しい重要な知見を得るとともに、可視光PL特性を電気化学的に制御できることを示したものであり、表面処理工学および界面電気化学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。