

令和元年9月11日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04327

研究課題名(和文) ナノSi結晶とワイドギャップ半導体の複合化プロセスの開発とデバイス提案

研究課題名(英文) Process technologies for integrating nano-crystalline Si and wide-bandgap semiconductors aiming to fabricating novel optoelectronics devices

研究代表者

近藤 英一 (KONDOH, Eiichi)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：70304871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポラスシリコン(PS)の細孔に透明導電体を埋め込めば接触・発光面積が増え高効率で安価な発光デバイスを実現できる。本研究では、超臨界流体による透明導電性材料作製・埋め込みプロセス、イメージング計測を利用した高品質PS作製技術を開発した。バッチ式超臨界堆積装置でZn錯体とCu錯体を配合し透過性のある導電性透明薄膜を得た。さらに、Siパターン基板やPSを用いて埋め込みを実証した。また、本グループで開発した高分解能イメージングエリプソメータの導入により、SEM等を使わずにPS層を評価できた。Si/SiO<sub>2</sub>コアシェルナノ粒子を製作し、量子収率61%の世界記録を達した。必要な要素技術をすべて開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコンは安価で安全な材料であるが発光デバイスとしては使えない。多孔質シリコンは発光することが知られているが、発光効率が高かった。本研究では多孔質シリコンに透明な電極を埋め込んで高効率な発光デバイス作製するための、要素技術を開発した。透明化によりより多くの発光を利用できる。また埋め込みに用いた超臨界流体は環境にやさしい媒体で製作コストを低減させることができる。さらにイメージングエリプソメータを利用して、複雑な電子顕微鏡を用いずに光学的な観察で高品質多孔質シリコンを製造する技術も確立した。以上のように、本研究の成果は安価な発光デバイスの製造を可能たらしめるに必要なものである。

研究成果の概要(英文)：Porous silicon (PS) is an attractive candidate for luminescent devices. Filling PS layers with a conductive substance is an approach to improve the electrical characteristics of PS light-emitting devices (LEDs). Supercritical fluid chemical deposition (SFCFD) has an excellent capability of filling nano-/meso-porous structures. In this work, we deposited Cu-doped transparent ZnO (Cu:ZnO) films using the SFCFD technique into nano features. Mixtures of Zn and Cu organometallic complexes were used as a precursor for SFCFD, and Cu:ZnO films were obtained. SiO<sub>2</sub> nano trenches and porous Si were filled with Cu:ZnO. A high-resolution imaging ellipsometer, which has been developed by our group, was employed to characterize the quality of PS layers in a quick and easy manner compared to SEM. Si/SiO<sub>2</sub> core-shell particles were also fabricated and the world-record quantum yield of 61% was realized. In summary, all the elemental processes to realize high-efficiency PS LEDs were successfully developed.

研究分野：電気・電子材料工学

キーワード：超臨界流体 ポラスシリコン エリプソメータ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

Si は今日のエレクトロニクスを支える重要な半導体材料の 1 つであり、発光デバイスの実現が期待されている。通常の結晶状態では発光しない Si だが、ナノクリスタルシリコン(ポーラスシリコン: PS)はシリコンウエハを HF 溶液中で陽極酸化処理することで得ることができる。Si がナノサイズになると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)を持つため発光素子として期待されている。発光効率を向上させるためには P*Si* のナノポーラス構造内に透明電極を充填し、接触面積を増加させることが有効であると考えられる。しかしそのための方法論がなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、高効率で安定性のある Si 発光デバイスの実現を最終目的とし、PS 層の形成と PS/ワイドギャップ半導体ナノコンポジット形成プロセスの開発を目指した。

PS 細孔への透明電極埋め込みの方法として注目したものが超臨界流体中薄膜堆積法 (SFCD) である。超臨界流体は低粘性で高拡散性、表面張力がゼロなどの性質を有し物質輸送能力に長けているため、細孔内への充填が可能である。まず、超臨界流体を用いて PS 結晶と透明電極材料 ZnO のナノコンポジットの作製を目的とした。さらに、PS の発光効率に大きく影響するのが、陽極酸化処理の完了判定である。判定は処理中の電流-電圧特性曲線、ないしは肉眼での発光判定で行うが、肉眼によらない判断は難しかった。各処理中に PS の状態を in-situ で評価できるモニタリング装置を製作した。

## 3. 研究の方法

### (1) ZnO 堆積および微細埋め込み実験

研究代表者らはすでに SFCD を利用し Zn-MOPD を原料として ZnO の堆積に成功し、細孔内へ ZnO の充填を行った。しかし ZnO を透明電極として用いるには一般に不純物を添加して抵抗を下げる必要があり、実際に堆積させた ZnO には要求を満たすほどの特性を得られていなかった。そこで本研究では Cu をドーピングすることで ZnO の低抵抗化を図り、SFCD で Cu ドープ ZnO (Cu:ZnO, CZO) の堆積が可能であるのか検証した。さらにドーパント濃度、堆積温度、O<sub>2</sub> 圧力の条件を検討後、それに基づき細孔内へ Cu:ZnO の埋め込みを行った。

図 1 に Cu:ZnO 理想堆積メカニズムを示す。超臨界流体中で原料の Zn-MOPD とドーパントとして用いる Cu(dibm)<sub>2</sub> の 2 種類の錯体を使用し同時に堆積を行い Cu:ZnO を得るものである。まずガラス基板を用いて、原料 : ドーパント原料のモル比を 1 : 1 から 20 : 1 及びドーピングなしの条件で堆積を行い Cu:ZnO の堆積が可能であるのか検証した。その上で最適化を目指し、堆積温度 280 ~ 350 °C、O<sub>2</sub> 圧力 0.5 ~ 1.2 MPa の範囲で条件を変えて各依存性を調査した。さらに堆積させた Cu:ZnO に含まれる未反応物質の反応促進や表面モフォロジー向上のため、良好と判断した試料にアニール処理を施した。

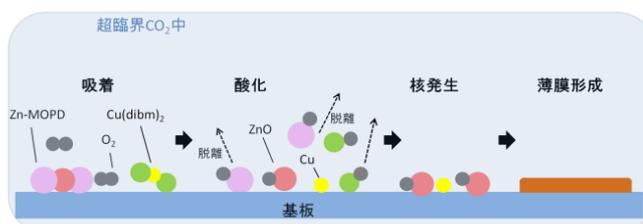


図 1 Cu:ZnO 理想堆積メカニズム

## (2) イメージング観察を利用した PS の EL デバイス製作プロセス開発

n+型 PS を作製する陽極酸化処理中の光照射にはコールドライトを用い液温度の上昇を防いだ。ついで電気化学酸化(ECO: Electro-Chemical Oxidation)処理を行った。この処理は、1M 硫酸中で試料に電流を印加することで酸化させ、ばらばらなサイズの発光源 PS の孔を整えることを目的とする。その際に、試料から EL を観測することができ、最大発光時に処理を終えることで最適化された試料を得ることができる。EL は CCD カメラによって観測し、その時の EL 強度や経過時間の確認を全てプログラム上で行うことで簡略化させた。ECO 処理の実験装置を図 2 に示す。

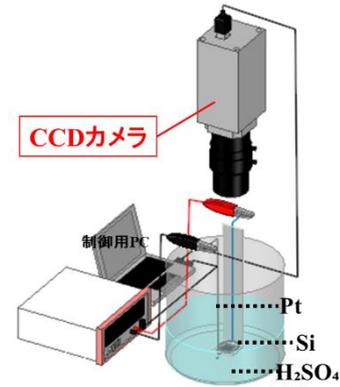


図 2 ECO 処理装置

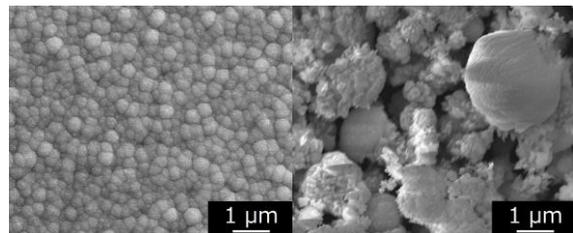
## 4. 研究成果

### (1) ZnO 堆積および微細埋め込み実験

Zn-MOPD と  $\text{Cu}(\text{dibm})_2$  の配合比を変え堆積させた結果、X 線回折法 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、蛍光 X 線分析 (XRF) からどの試料の堆積物も  $\text{Cu}:\text{ZnO}$  であると判断した。さらに最適化を図って各依存性について調査したところ、原料：ドーパント原料のモル比 20 : 1、堆積温度 300 °C、 $\text{O}_2$  圧力 1.0 MPa の条件で透過性のある  $\text{Cu}:\text{ZnO}$  が得られた。図 3 に堆積温度を 300 °C、350 °C で作製した試料の表面走査型電子顕微鏡像を示す。300 °C の条件では粒子が一様に堆積し密集していたが、350 °C の条件では粒子によって径の違いが見られ、粒子間に多数の空隙が存在した。これまで SFCD を用いて透明な結晶性の良好な ZnO 系の堆積報告は存在しなかった。Cu のドーブにより結晶性を向上させることができた。

さらにモル比 20 : 1、堆積温度 300 °C、 $\text{O}_2$  圧力 1.0 MPa の条件で作製した試料に大気下で 400 °C の温度で 20 min のアニールを施した。図 4 に当該試料のアニール前後の透過率をエリプソメータで測定した結果を示す。ただし、橙色で示した参照値はスパッタリング法を用いて作成した  $\text{Al}:\text{ZnO}$  (AZO) の透過率である。アニール前と比較してアニール後は可視光域において約 67 % 透過率が増加した。またアニール後の可視光域平均透過率は 64 % であった。参照値には及ばないものの、アニール処理で大幅な透過率の上昇に成功した。

これまでの結果から得た堆積最適条件をもとに  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  への埋め込みを行った。断面走査型電子顕微鏡像からある程度の埋め込み性を確認できた。同じ条件で本研究の最終目的である PSi 基板への埋め込みも行った。今後、基板依存性も含め、諸条件について検討する必要がある。



(a) 堆積温度 300 °C (b) 堆積温度 350 °C

図 3 試料表面の走査型電子顕微鏡像

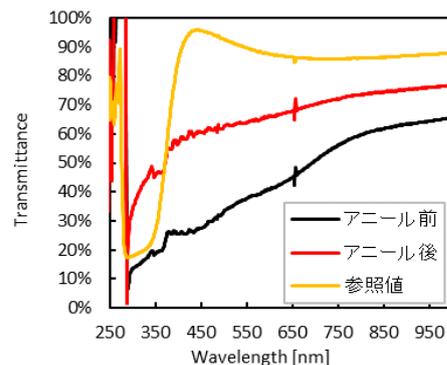


図 4 アニール前後の透過率

(a) 処理なし (b) 処理あり

(2) イメージング観察を利用した PS の EL デバイス製作プロセス開発

まず CZO との比較のためスパッタリングによる AZO の成膜を行なった。ここでは、現在主流である透明導電膜の ITO の代替材料として期待されている AZO(アルミニウム(2 wt%)添加酸化亜鉛)を使用した。しかし、PS の PL 中心波長(680 nm)を最も透過する最適な膜厚が未知であった。そこで、空気/薄膜 (AZO)/PS を想定し、薄膜による多重反射干渉を考慮したシミュレーションを行い最適膜厚の選定を行った。PS に対する最適膜厚は約 180 nm だった。透過率は 96 %以上であるため問題のない膜厚と言える。作製した EL デバイスの外観図を図 5 に示す。作製した試料では、電圧と EL 強度及び電流密度の関係はいずれもヒステリシス特性が良く、安定したデバイスを得ることができた。

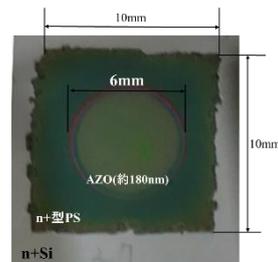


図 5 EL デバイスの外観図

PS の細孔形態評価のため、イメージングエリプソメータによる 2 次元計測を行った。光強度分布とエリプソメトリパラメータ DEL 及び PSI の二次元分布を図 6 に示す(測定波長領域は 530-780 nm であるが、波長 650 nm の結果を示す)。DEL と PSI は光強度分布と同様に縞模様のように観測された。この結果から、光学定数と層厚の分布を解析した。図 7 は層厚の二次元分布と SEM による試料断面、図 8 は光学定数の二次元分布を示す。層厚の二次元分布から、層厚約  $470 \pm 20$  nm を不規則変動している。SEM の PS 層の底部分に注目すると、微細な凹凸が存在する。これは層の底部一面に分布していると考えられるので、このような変動になり得ることが分かる。一方、屈折率  $n$  は DEL と PSI 同様に約  $800\mu\text{m}$  の周期で変化している。これは、 $n$ +型 Si は発光源 PS を作製する際に、層のナノ構造が周期的に変動することを意味する。これらは、 $n$ +型 PS 特有の挙動であり実験毎にその制御が困難である。本研究により、EL デバイス製作プロセスにおける課題を解決し、EL デバイスを作製した。また、EL 観測の結果から、EL デバイスを得ることができ一定の再現性も確認することができた。そして、イメージングエリプソメータによる発光源 PS の評価により、 $n$ +型 PS 層はナノ構造が周期的変動していることを発見した。

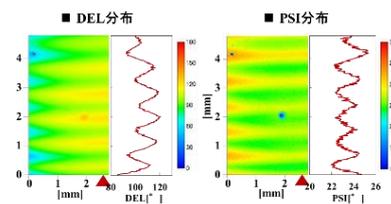


図 6 光強度分布と DEL 及び PSI の二次元分布

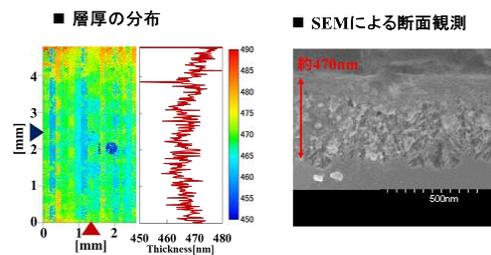


図 7 PS 層厚の二次元分布(左)と SEM による断面画像(右)

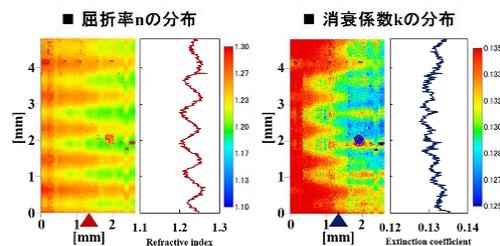


図 8 測定波長 650nm 時の光学定数の二次元分布

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- 1) Bernard Gelloz, Hiroyuki Fuwa, Eiichi Kondoh, Lianhua Jin, Photoetching of Porous Silicon Nanostructures in Hydrofluoric Acid using Monochromatic Light, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7 巻 12 号 P730-P735 頁 (2019)  
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0121812jss> (査読有)
- 2) B. Gelloz, K. Ichimura, H. Fuwa, E. Kondoh, and L. Jin, Optical Absorption and Quantum Confinement in Porous Silicon Nanostructures Studied by Chemical Dissolution in HF Solutions and Photoconduction, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6 巻 1 号 R1-R6 頁 (2017)  
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0321612jss> (査読有)
- 3) Lianhua Jin, Daichi Kobayashi, Eiichi Kondoh, Hiroyuki Kowa, Bernard Gelloz , Extraction of polarization properties of the individual components of a layered system by using spectroscopic Mueller matrix analysis, OPTICS EXPRESS, 24 巻 9 号 9757-9765 頁 (2016) <http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.0> (査読有)

[学会発表] (計 27 件)

- 1) 秋山 泰輝, 飯塚 祐基, 金 蓮花, 近藤 英一, ジェローズ ベルナル, イメージングエリプソメトリーによるナノ結晶シリコンの製作評価, 第三回フォトニクス研究会(2019)
- 2) 入山 拓未, 金 蓮花, 近藤 英一, ジェローズ ベルナル, 1-ヘキセン分子を用いたポーラスシリコンの圧力制御ヒドロシリル化と発光安定性, 第66回応用物理学会春季学術講演会(2019)
- 3) 秋山 泰輝, 飯塚 祐基, 金 蓮花, 近藤 英一, ジェローズ ベルナル, イメージングエリプソメトリーによるポーラスシリコンの光学定数測定, 第66回応用物理学会春季学術講演会 (2019)
- 4) B. Gelloz, H. Fuwa, E. Kondoh, L. Jin, Photo-Assisted Etching of Porous Silicon Nanostructures in Hydrofluoric Acid using Monochromatic Light, Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AiMES2018) (2018)
- 5) L. Jin, E. Kondoh, H. Kowa, B. Gelloz, Extraction of properties of individual component for the retarder - linear diattenuator - retarder system and its application, SPIE Photonics Asia 2018 (2018)

[図書]

なし

[産業財産権]

なし

[その他]

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名： 金 蓮花

ローマ字氏名： JIN, Lianhua

所属研究機関名： 山梨大学

部局名： 総合研究部

職名： 准教授

研究者番号（8桁）： 40384656

研究分担者氏名： ベルナルド ジェローズ

ローマ字氏名： BERNARD, Gelloz

所属研究機関名： 名古屋大学

部局名： 工学研究科（国際）

職名： 特任准教授

研究者番号（8桁）： 40343157

### (2) 研究協力者

なし