

環境適応型光材料としての Si ナノ微粒子の創製 と発光機構の解明

甲南大学ハイテクリサーチセンター

稲田 貢

「環境適応型光材料としての Si ナノ微粒子の創製と発光機構の解明」

1. 研究の背景と目的

現在半導体光材料として用いられている化合物半導体はヒ素やカドミウム、インジウム等の有毒物や埋蔵量の少ない材料を使用しており、将来の環境、資源問題を鑑みると課題になりつつある。一方集積回路等に使用されているシリコン (Si) は人体や自然環境に無害で枯渇の心配のない安価で豊富な材料であるが間接遷移型半導体であるため通常は発行しにくく、光材料として着目されることはなかった。しかし 1990 年、溶液中での化学エッチングによって作製したナノサイズの Si からの室温可視発光が報告された。以来、Si ナノ微粒子は量子サイズ効果等による新規物性の出現といった物理学的な興味だけで無く、発光材料への応用を視野に入れた研究が世界中で精力的に行われている。それにも関わらず、Si ナノ微粒子の発光メカニズムに対する統一的な解釈を確立するに至っていない。これは構成原子数のうち表面に関係する原子の割り合いが大きいナノ微粒子では、その物性は表面に非常に敏感であると考えられるが、溶液中での化学反応や SiO_2 中に析出させる方法など従来のナノ微粒子作製法では微粒子の粒径や表面状態の制御が困難なため、それらをパラメータとする系統的な研究ができていないからである。従って Si ナノ微粒子の発光メカニズムを解明するためには、ナノ微粒子の粒径と表面状態が制御可能な新たな作製法の確立が強く求められている。

上記の問題点を克服するナノ微粒子作製法としてレーザーアブレーション法が注目されている。本作製法の特筆すべき特徴はナノ微粒子の粒径を雰囲気ガスの圧力で、また表面状態をガス種によって制御することが期待できることである。筆者は特に後者の特徴に着目し、異なる表面状態を有する Si ナノ微粒子を作製し、結合状態や閉じ込めポテンシャルの違いが発光特性に与える影響から発光メカニズムの解明を目指している。そこで本研究は、その第一段階としてヘリウム (希ガス) 水素および窒素の各ガス中で Si ターゲットのアブレーションを行い、ガス圧と堆積物の化学結合状態を含めたナノ微粒子作製条件を確立し、アブレーション法により作製した Si 微粒子の発光特性についての基礎的な知見を得ることを目的に研究を行なった。

2. 研究方法・研究内容

前述の研究目的達成のため、本研究では試料作製時のガス圧力をパラメータに、次の 2 つのステップで研究を行なった。

(1) ヘリウム、水素、窒素ガス中でのガス圧力と堆積試料の形状および化学結合の評価

(2) 水素ガス中で堆積した Si ナノ微粒子の発光特性

(1) についてはまずヘリウム (希ガス) 中でのアブレーションにより Si ナノ微粒子作製条件の確立とガス圧による粒径制御を試みた。またナノ微粒子の表面制御を目的に水素ガス中でアブレーションを行い水素化した Si ナノ微粒子の作製を試みた。また Si ナノ微粒子表面は非常に活性なため通常大気中に持ち出すと自然酸化膜が形成されてしまうが、これを防止するため透明保護膜 (窒化シリコン) の作製を試みた。この技術の確立により同一チャンバー内の一

貫プロセスによりナノ微粒子の保護膜の形成が可能となる。これらの試料作成においてガス種以外の作製条件を揃えることで、堆積物のナノ微粒子化や雰囲気ガスと Si の反応性がガスのどのような性質によって決定されるのかについて定性的な考察を行った。

また(2)については水素化した試料について、Si と水素の結合バンド種と発光特性の関係などについて調べた。

本研究で用いたレーザーアブレーション装置は試料準備室と製膜室の2つの高真空チャンバーと Nd-YAG パルスレーザーから構成されている。試料堆積基板にはクリーニングした Si ウエハと石英基板の2種類を用い、ターゲットには高純度(抵抗率 $1000\Omega\text{cm}$ 以上)の Si ウエハを用いた。製膜室には6枚のターゲットを装着できるようになっている。製膜室は試料堆積前に 10^{-7}Pa 台まで排气した後、高純度の目的ガスを 10sccm の流量で導入しつつ $1\sim 670\text{Pa}$ の圧力に保ち堆積を行った。アブレーションに用いた Nd-YAG パルスレーザーは波長 266nm (第4次高調波)、繰り返し周波数 10Hz 、パルス長 10ns で、フルエンスは特に注意のない限り $60\text{J}/\text{cm}^2$ である。

作製した試料の形状および粒径の評価には透過型電子顕微鏡(TEM)と走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。また化学結合状態は赤外吸収測定(FTIR)にて、発光測定は励起光源に He-Cd レーザー(波長 325nm)を用いて行った。

3. 研究結果

3-1. ヘリウム、水素、窒素ガス中でのガス圧力と堆積試料の形状および結合状態の評価

まず基本となるヘリウム(希ガス)雰囲気中での Si ナノ微粒子の作製を行った。ヘリウムガス中での堆積についてはこれまでの報告例を参考に数 100Pa 程度の圧力領域での堆積を行った。図1(a)にヘリウム圧力 266Pa 、(b)に 670Pa で作製した Si ナノ微粒子の TEM 像を示す。このときのレーザーパワーは $10\text{J}/\text{cm}^2$ である。この結果より 266Pa で 4nm 程度、 670Pa で 10nm 程度の Si ナノ微粒子が生

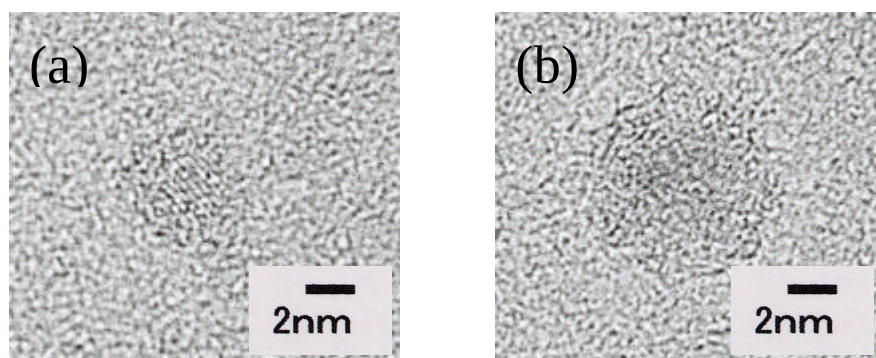


図1. ヘリウムガス中において(a) 266Pa 、(b) 670Pa で作成した Si ナノ微粒子の TEM 像.

成していることがわかる。またこれらの中間の圧力領域においてはSiナノ微粒子の粒径がヘリウム圧力の上昇に伴い大きくなっていることがわかった。さらにTEM観察より生成したSiナノ微粒子は極少数の微粒子からは結晶性を示す格子縞が見られたが、大部分はアモルファス状であった。これらの結果より本レーザーアブレーション装置を用いてSiナノ微粒子を作製することができた。ただし微粒子の粒径の分散や、堆積量が多く微粒子が凝集していると思われる状態での構造など未確定な点もあり早急に調べる必要がある。

次に導入ガスを水素および窒素に変えアブレーションを行った。図2(a)は水素中、(b)は窒素中で堆積した試料のFTIRスペクトルを示す。これより水素ガス中で堆積した試料にはSi-H(2000cm^{-1})またはSi-H₂(2100cm^{-1})ボンドによる吸収が、窒素ガス中で堆積した試料にはSi-N(835cm^{-1})またはSi-ON(960cm^{-1})による吸収が見られ、それぞれ水素化、窒化していることがわかる。また水素ガス中では30Pa以上、窒素ガス中では20Pa以上で結合状態が変化していることがわかる。また試料中の雰囲気ガス元素含有量が最大となる圧力 P_0 は水素ガス中では $P_{0\text{H}}=50\text{Pa}$ 、窒素中では $P_{0\text{N}}=5\text{Pa}$ 程度であった。

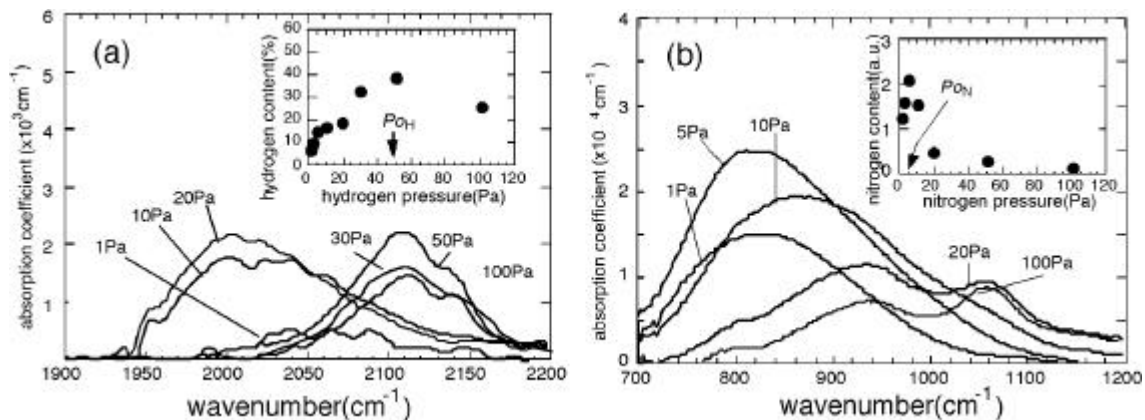


図2. (a)水素ガス中、(b)窒素ガス中で作製した試料のFTIRスペクトル。

一方これらの試料の表面形態をFE-SEMで観察したところ、ナノ微粒子化がおこる圧力 P_c は水素ガス中では $P_{c\text{H}}=30\text{Pa}$ 、窒素ガス中では $P_{c\text{N}}=20\text{Pa}$ となり、これより高い圧力中でナノ微粒子が生成されていることがわかった。これらの圧力は前述の結合ボンドが変化する圧力と一致する結果となった。ヘリウムガス中で堆積したSiナノ微粒子に水素ラジカルを吹き付けて水素終端するとS-H₂結合が見られることから、水素ガス中で30Pa以上の圧力で作成したナノ微粒子は表面が水素で終端されていると考えられる。また窒素ガス中では5Paでの堆積により透明保護膜として有用な窒化シリコン膜が作成できることがわかったが、20Pa以上の堆積では試料のナノ微粒子化による表面積の増大のため酸素に関する結合が現れたと思われる。ところでナノ微粒子化について前述のヘリウムガス中での堆積と比較を行うため、改めてヘリウムガス中で堆積を行ったところ、ヘリウムガス中では $P_{c\text{He}}=20\text{Pa}$ 以上でナノ微粒子が形成されていた。これらの結果より堆積物のナノ微粒子化や反応性がガスのどのような性質と関係しているのかについて考察を行った。表1に使用したガスの特性を示す。これらの性質と実験結果を比較すると、ナノ微粒子化にはガスの粘性(viscosity)が、反応性には質量が重要なファクターであることが指摘できるこ

表 1. 使用したガスの主な性質

gas	mass	viscosity ($\times 10^{-6}$ Pa·s)	dissociation	critical pressure(Pa)	
	($\times 1.67 \times 10^{-27}$ kg)		energy(eV)	P_c	P_o
helium	4	19.6	—	—	—
hydrogen	2	8.8	H-H : 4.5	P_{cH} : 30	P_{oH} : 50
nitrogen	28	17.6	N-N : 9.8	P_{cN} : 20	P_{oN} : 5

とがわかった。反応性についてはアブレーションによって射出された Si 粒子と雰囲気ガスとの衝突により雰囲気ガスがラジカル化し、それらと Si 原子やイオンが反応したと考えられる。射出した Si 粒子から雰囲気ガスへのエネルギー輸送のガス圧依存性をガスの質量パラメーターに見積もったところ、Si 粒子がガスの解離エネルギー(dissociation energy)程度のエネルギーをガス系に与える圧力は水素と窒素で異なり、その差は P_{oH} と P_{oN} の差と程度であった。この結果は反応性とガスの質量に関する上記の指摘を指示するものである。また、高圧力領域で含有量が減少しているが(図 2 の inset 参照) これは高圧力下ではブルームの体積が減少するため Si の凝集が起るブルーム中央部では Si の密度が高くなり Si 同士の衝突が増大した結果、雰囲気ガスとの反応性が減少したためと考えられる。

3-2. 水素ガス中で堆積した Si ナノ微粒子の発光特性

図 3 に(a)ヘリウム及び(b)水素ガス中で作製した Si ナノ微粒子の発光スペクトルを示す。ヘリウム中で堆積した Si ナノ微粒子においては作製圧力に依らず発光は見られなかった。しかし、これらのサンプルを 1100 でアニールすると 2.8eV 付近にピークを持つ青色の発光が得られた。一方水素ガス中で作製した試料においては水素ガス圧力によって発光特性に変化が見られた。まず 20Pa 以下の膜状の試料からは発光が見られなかった。ところが 30Pa から 399Pa の圧力で作製した水素化 Si ナノ微粒子からは as-deposition の状態で 1.7eV 付近に赤色の発光が見られた。この発光ピークの発光強度は圧力の増加とともに若干の増加が見られたが、波長のシフトは見られなかった。さらに圧力の高い 532Pa 以上で堆積した水素化 Si ナノ微粒子においては 1.7eV 付近の発光強度が減少し再び 2.8eV 付近から青色の発光が得られた。ESR 測定の結果、水素ガス中で作製した Si ナノ微粒子はヘリウム中で作製したものと比較して Si ダングリングボンド欠陥による信号(いわゆるアモルファス中心: $g=2.006$)が大幅に減少していた。これより水素ガス中で作製した Si ナノ微粒子から熱処理無しに強い発光が得られたのは欠陥による非発光中心が減少したためであると考えられる。これらの実験結果をもとに、それぞれの発光スペクトルの起源について考察する。まず 2.8eV 付近の発光スペクトルは水素を含まない Si ナノ微粒子においても見られること、またナノ微粒子表面を酸素ラジカルで意図的に酸化させた試料からもこの付近に発光が見られることからナノ微粒子の表面酸化膜に起因する発光であることが考えられる。また 532Pa 以上の水素ガス中で作製した試料からこの青色の発光が得られたのは、これらの試料は若干の水素を含むことにより非発光中心が減少したことに加え、水素終端が不十分なために表面酸化膜が形成されたためであると考えられる。またヘリウムガス中で作製した Si ナノ微粒子からアニール後にこの発光が見られたのは熱処理により非発光中心となる欠陥や表面ダングリングボンドが減少したためと考えられる。また 1.7eV 付近の

発光については Si-H ではなく Si-H₂ ボンドを持つナノ微粒子からのみ得られた発光であるが、発光強度と水素含有量との間に明確な関係を見い出すことはできなかった。この発光の起源に関しては現在のところ良くわかっていないが、Siと水素の結合のみではなくナノ微粒子の内部あるいは表面に水素原子が結合することによる電子構造の変化などの視点からの考察がこの発光中心を同定する上で重要であると思われる。

本研究で得られた発光エネルギーは、いずれも従来から様々な発光起源が予測されているエネルギー領域と一致している。またその発光ピークは非常にブロードである。Siナノ微粒子からのブロードな発光に関してはサイズの不均一性などがその理由として挙げられているが、本研究ではナノ微粒子のサイズに対する発光エネルギー依存性などは見られなかったこと、またそれらのブロードのピークは幾つかのピークの重ね合わせとしてフィッティングできることなどから、ピークのブロードネスは複数の発光中心からの発光が重畳した結果と考えている。従って膨大な報告例があるにも関わらず未だ解明されていない Siナノ微粒子からの発光を真に理解するためには、その結晶構造や欠陥の種類と密度、表面あるいは内部の化学結合状態等を十分に把握した上での評価が求められる。現在、試料の作製から発光特性の評価までを高真空中で行えるシステムを構築中である。

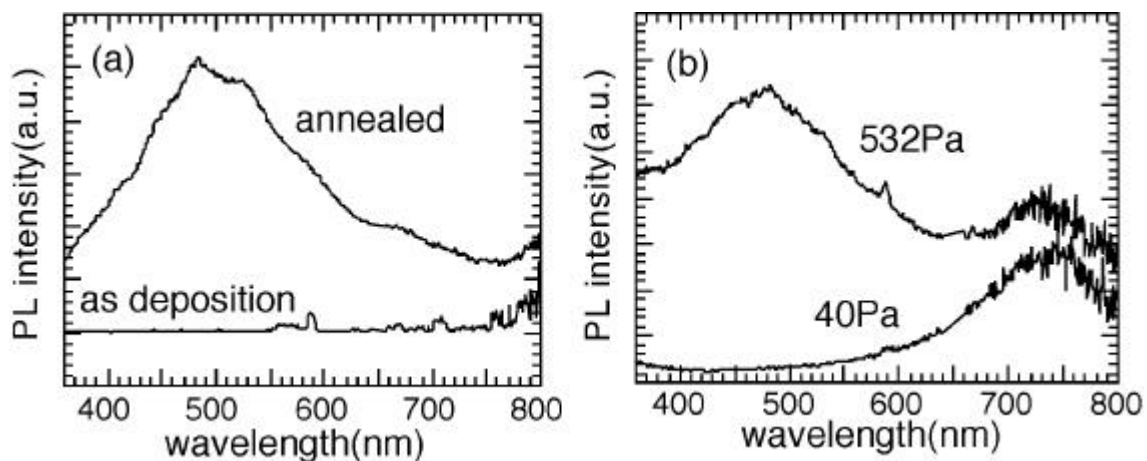


図 3. (a)圧力 532Pa のヘリウムガス中で作製した Si ナノ微粒子からの熱処理前・後の発光特性。(b)圧力 40Pa および 532Pa の水素ガス中で作製した Si ナノ微粒子からの発光特性。

4. 研究がもたらす効果および波及効果

レーザーアブレーション法による Siナノ微粒子の作製に関して、従来の希ガス中での作製のみならず水素や窒素ガス中においても雰囲気ガスとの化合物ナノ構造を作製できたことは、今後様々な材料の Siナノ構造が作製できる可能性を示すものである。さらに水素化した Siナノ微粒子の発光について Siと水素の化学結合状態と発光特性に着目したことは、発光機構に関する新たな知見が得られることが期待できる。発光機構に関する詳細な理解はできていないが水素ガス中で作製した Siナノ微粒子において作製ガス圧を変化させることで再現性良く赤色と青色の発光が得られたことは、本作製法がデバイスへの応用上有用な方法となる可能性があることを示している。