

平成25年度 修士論文

金属アシスト化学エッチングによる Si ナノ構造の作製と評価

指導教員 安達 定雄 教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

松井 祐介

## 目次

第1章 序論.....	5
1.1 研究背景.....	5
1.2 研究目的.....	6
1.3 金属アシスト化学エッチングとは.....	6
1.4 参考文献.....	7
第2章 測定原理.....	8
2.1 走査型電子顕微鏡.....	8
2.2 フォトルミネッセンス (Photoluminescence) 測定.....	11
2.2.1 原理.....	11
2.2.2 発光再結合.....	12
2.2.3 非放射再結合.....	15
2.2.4 PL 測定実験系.....	16
2.3 PLE (Photoluminescence Excitation) 測定.....	17
2.3.1 原理.....	17
2.3.2 実験系.....	17
2.4 フーリエ変換赤外分光法測定.....	19
2.5 光吸収測定.....	20
2.5.1 原理.....	20
2.6 接触角測定.....	24
2.7 発光寿命測定.....	26
2.7.1 原理.....	26
2.7.2 実験系.....	26
2.8 ラマン (Raman) 分光測定.....	28
2.8.1 原理.....	28
2.8.2 実験系.....	30
2.9 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 測定.....	31
2.9.1 原理.....	31
2.9.2 実験系.....	32
2.10 真空蒸着装置.....	34
2.10.1 はじめに.....	34
2.10.2 実験系.....	34
2.11 XRD (X-Ray diffraction) 測定.....	35
2.11.1 原理.....	35
2.11.2 X線の発光機構及びスペクトル.....	35

2.10.3 実験系 .....	37
2.12 参考文献.....	38
第3章 Au を触媒とした化学エッチングによる Si ナノワイヤの作製と物性評価 .....	38
3.1 はじめに .....	39
3.2 作製方法 .....	40
3.3 測定における使用装置 .....	41
3.3.1 走査型電子顕微鏡 .....	41
3.3.2 接触角測定 .....	41
3.3.3 フーリエ変換型赤外分光測定 .....	41
3.3.4 光吸収測定 .....	41
3.3.5 フォトルミネッセンス測定.....	41
3.3.6 フォトルミネッセンス励起スペクトル (PLE) 測定.....	42
3.3.7 発光寿命測定.....	42
3.3.8 ラマン分光測定 .....	42
3.4 実験結果及び考察.....	43
3.4.1 シリコンナノワイヤの作製.....	43
3.4.2 構造特性 (SEM 観察結果) .....	43
3.4.3 接触角測定 .....	49
3.4.4 光吸収スペクトル (FT-IR&光吸収測定) .....	50
3.4.5 PL&PLE 測定結果 .....	56
3.4.6 発光寿命測定.....	61
3.4.7 ラマン分光測定 .....	63
3.5 参考文献 .....	66
第4章 NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液中における Pd 触媒エッチングによる Si 微細結晶の作製と評価 .....	68
4.1 はじめに .....	68
4.2 作製方法 .....	68
4.3 測定における使用装置 .....	70
4.3.1 電子線マイクロアナライザ (EPMA) .....	70
4.3.2 X 線回折 (XRD) .....	70
4.3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) .....	70
4.3.4 フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定.....	70
4.3.5 光吸収測定 .....	71
4.3.6 接触角測定 .....	71
4.3.7 フォトルミネッセンス (PL) 測定 .....	71
4.3.8 ラマン分光測定 .....	71

4.4 実験結果および考察 .....	72
4.4.1 EPMA 測定 .....	72
4.4.2 SEM 観察結果（構造特性） .....	74
4.4.3 Ag や Au を触媒として作製した Si ナノワイヤとの比較 .....	78
4.4.4 光学写真と SEM 像 .....	80
4.4.5 光吸収測定 .....	81
4.4.6 FT-IR 測定 .....	83
4.4.7 遠赤外 - 紫外領域における透過スペクトル .....	85
4.4.8 接触角測定 .....	86
4.4.9 フォトルミネッセンス (PL) 測定 .....	88
4.4.9 ラマン分光測定 .....	90
4.4.10 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ と HF の比較 .....	96
4.4.11 参考文献 .....	100
第 5 章 結論 .....	103
謝辞 .....	104
付録 .....	105
(a) Ni を触媒とした Si ナノワイヤの作製 .....	105
(b) Ni 触媒エッチング+フォトエッチングの SEM 画像 .....	105
(c) Ni 触媒エッチング+フォトエッチングの SEM 画像 .....	106
(d) Ni-catalyst Si のエッチング溶液の違いによるスペクトル変化 .....	106
(e) SiNW の拡散反射 .....	107

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

シリコン (Si) は地球上に大量に存在しており、安価で安全な半導体材料として知られている。Si は半導体工学においてとても重要な材料であり、電子デバイスやオプトエレクトロニクスなどの様々なデバイスに応用されている<sup>1</sup>。Si はバンドギャップエネルギーが 1.12 eV の間接半導体であるが、ナノワイヤ、ナノロッドやナノチューブなどの低次元構造にすることで特有の物性を示す。電子工学においても Si をベースとした半導体デバイスが中心であり、適合性にも優れている重要な半導体材料といえる。特に近年では低次元構造の特性を利用した集積化の可能性や微細な電子工学技術においても注目されている。その中でも一次元物質である Si ナノワイヤは単結晶 Si にはみられない特有の物性を持ち、ナノ構造化の実現やほかの電子デバイスへの適合性の面から、とても魅力的な素材である<sup>2</sup>。主な Si ナノワイヤ応用としては FET<sup>3</sup>、フォトダイオード、高感度センサや太陽電池<sup>4</sup>などがあり、盛んに研究が行われている。制御可能な Si ナノ構造の作製はデバイス応用の面からも重要度は高い。

主な Si ナノワイヤの作製方法として化学気層成長 (CVD)<sup>5</sup>、VLS 成長<sup>6,7</sup>、レーザーアブレーション法<sup>8</sup>、酸化物アシスト成長、化学エッチング法<sup>9,10</sup>などがある。本研究では、化学エッチング法を用いており、化学エッチング法の中でも金属触媒を利用した化学エッチングにより、Si ナノワイヤを作製する。金属アシスト化学エッチングによる作製方法は、高温や高真空といった条件が不要であり、非常に簡単かつ安価に Si ナノワイヤを作製できる特徴を持つ。金属アシスト化学エッチングは、エッチングに先立って直接 Si 基板表面に薄い金属膜を堆積させ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  や  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  などの酸化剤を含む HF 水溶液中でエッチングが行われる<sup>11-13</sup>。この薄い金属膜が触媒として作用し、エッチングを促進する。金属アシスト化学エッチングのエッチング溶液として  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  水溶液が報告されている。この水溶液は銀粒子の堆積と Si 基板のエッチングに使われる酸化剤の役割を果たす<sup>9,14-20</sup>。その他にも  $\text{KAuCl}_4/\text{HF}$ <sup>21</sup> や  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{HF}$ <sup>22</sup> などが Si ナノワイヤ作製のためのエッチング溶液として報告されている。このほかにも、蒸着装置を用いて Au などの金属を Si 基板上に堆積させ、これをエッチング溶液に浸漬させてエッチングを行う方法も報告されている<sup>23,24</sup>。

## 1.2 研究目的

上記の金属アシスト化学エッチング法では、 $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  や  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  などの  $\text{Ag}$  を触媒として作製した  $\text{Si}$  ナノワイヤが多く報告されている。しかし、 $\text{Au}$  を触媒として作製した  $\text{Si}$  ナノワイヤの報告例は少ない。また、 $\text{Ag}$  や  $\text{Au}$  と同じ貴金属である  $\text{Pd}$  を触媒として作製した例は皆無である。そのため、本研究では  $\text{Au}$  と  $\text{Pd}$  を触媒とした  $\text{Si}$  ナノワイヤの作製を行った。

第3章では真空蒸着装置を用いて  $\text{Si}$  基板上に  $\text{Au}$  を堆積させ、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を用いて  $\text{Si}$  ナノワイヤの作製と評価を行った。

第4章では  $\text{Si}$  基板を  $\text{PdCl}_2/\text{HF}$  溶液に浸漬させて  $\text{Pd}$  を堆積させた後、これを  $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液に浸漬させて  $\text{Si}$  ナノワイヤの作製を行った。

## 1.3 金属アシスト化学エッチングとは

金属アシスト化学エッチングとは貴金属を触媒とした無電解のエッチング方法である。ガルバニック反応は  $\text{Si}$  基板が  $\text{HF}$  水溶液中の貴金属と接触するとき起こり、 $\text{Si}$  基板に対して金属アシストによる無電解エッチングを引き起こす<sup>25</sup>。電気化学反応のメカニズムを介した  $\text{Si}$  基板上への貴金属 ( $\text{M}$ ) の無電解堆積と、金属と陰極、 $\text{Si}$  を陽極としたエッチングが同時に起こる。



ここで  $e^{-}$  と  $h^{+}$  はそれぞれ電子と正孔を表す。

## 1.4 参考文献

1. S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics*, Springer, Berlin 2003.
2. E.A.Dalchiele, F.Martin, D.Leinen, R.E.Marotti, and J.R.Ramos-Barrado, *J. Electrochem. Soc.* **156**, K77 (2009).
3. Y. Cui *et al.*, *Science* **291**, 851 (2001)
4. L. Tsakalakos et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233117 (2007)
5. A. Colli et al., *Appl. Phys. A* **85**, 247 (2006)
6. C. Meng, B. Shih, and S.Lee, *J. Nanopart. Res.*, **9**, 657-660, (2007).
7. L. Latu-Romain, C.Mouchet, C.Cayron, E.Rouviere, J. Simonato, *J. Nanopart. Res.*, **10**, 1287-1291, (2008)
8. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, **279**, 208, (1998).
9. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **14**, 1164 (2002).
10. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 127 (2003).
11. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2737 (2005).
12. M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, J.-S. Jie, R.-Q. Zhang, S.-T. Lee, and N.-B. Wong, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4444 (2008).
13. V. A. Sivakov, G. Brönstrup, B. Pecz, A. Berger, G. Z. Radnoczi, M. Krause, and S. H. Christiansen, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3798 (2010).
14. K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, and S. T. Lee, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7942 (2006).
15. T. Qiu, X. L. Wu, G. G. Su, and P. K. Chu, *J. Electron. Mater.*, **35**, 1879 (2006).
16. A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Nature*, **451**, 163 (2008).
17. W. Xu, V. Palshin, and J. C. Flake, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H544 (2009).
18. H. Chen, H. Wang, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, and S.-T. Lee, *Nano Lett.*, **10**, 864 (2010).
19. D. Kumar, S. K. Srivastava, P. K. Singh, K. N. Sood, V. N. Singh, N. Dilawar, and M. Husain, *J. Nanopart. Res.*, **12**, 2267 (2010).
20. Y. Kobayashi and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 075002 (2010).
21. K. Peng and J. Zhu, *Electrochim. Acta*, **49**, 2563 (2004).
22. H. Rokugawa and S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, K157 (2010).
23. N. Megouda et al, *Appl. Surf. Sci.* **255** 6210 (2009)
24. Y. Matsui and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **133**. 173502 (2013)
25. X. H. Xia, C. M. A. Ashruf, P. J. French, and J. J. Kelly, *Chem. Mater.*, **12**, 1671 (2000).

## 第2章 測定原理

### 2.1 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Spectroscopy ; SEM）は、物体に細い電子線（電子プローブ）を照射したときに発生する二次電子や反射電子をシンチレータで検出して光信号に変換する。光信号を光電子増倍管（フォトマル）を通して増倍させ、フォトダイオードを用いて電気信号にし、ブラウン管上に像を形成する。主に試料の表面形態を観察する装置である。Fig. 2-1 に電子線を照射したときの試料状態たいを示す。この時の特徴を以下に述べる。

(1) 透過電子…物質を透過した電子で、透過型電子顕微鏡（TEM）に用いられる。照射電子が透過できるまで試料を薄くすることで、物質の内部構造を知ることができる。また、電子線回折を併用することで、結晶構造の解析も可能となる。試料を透過する過程で損失した電子線のエネルギースペクトルは、試料の構成元素に依存するため、EDS と呼ばれるエネルギーアナライザーにより組成に関する情報が得られる。特に、軽元素に対して有効であり、特性 X 線分析の補間的な役割を担う。

(2) 2次電子…物質から2次的に放出された電子で、表面の幾何学的な形状を反映する。

(3) 反射電子…照射電子線が物質にあたって後方に散乱された電子線で、原子番号効果による組成情報を反映する。表面形態の情報は2次電子に劣るが、2次電子では分かりにくい平坦な試料表面の凹凸を反映する。

(4) 特性 X 線…物質に電子線が照射されると、構成原子の電子が弾き出されて、電離する。この原子遷移過程において X 線が発生する。これは元素特有のものであり特性 X 線と呼ばれ、物質構成元素の定量分析や定性分析に用いられる。

(5) オージェ電子…電子照射によって励起された電子の遷移過程で、特性 X 線の代わりに放出されるエネルギー固有のものである。平均エスケープ長が小さいため、表面数原子層および軽元素の分析に有効である。

(6) カソードルミネッセンス…電子線照射により発光する現象である。

(7) 吸収電子…試料中に吸収される電子と反射電子と補間的な関係にある。



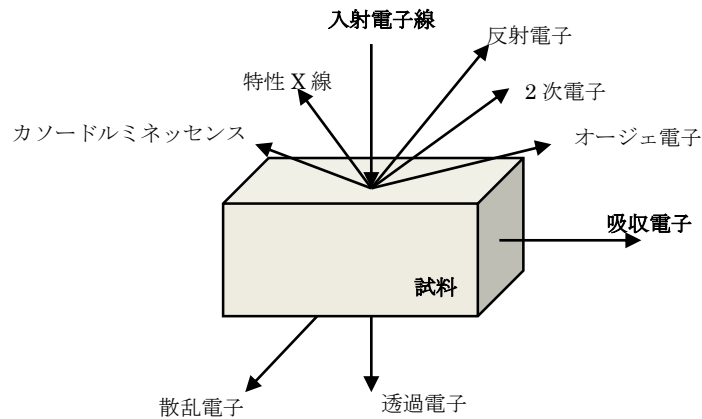


Fig. 2.1 SEM 試料状態

Fig. 2.2 に SEM の概略図を示す。電子光学系は加速電子の束を発生する電子銃、加速電子の束を絞り込んで細束化するレンズ系、試料から発生する 2 次電子などを検出する検出器から構成されている。

まず、電子銃はあるエネルギーを持った加速電子を発生させる源となる部分で、タングステンフィラメントや  $\text{LaB}_6$  フィラメントを加熱して電子を放出させる熱電子銃と、尖状タングステンの先端に強電界をかけて電子放出させる電界放射電子銃がある。レンズ系には集束レンズ、対物レンズ、走査コイル、非点補正装置などが実装されている。集束レンズは電子銃で発生した電子の束をさらに細くするためにある。対物レンズは、収差を小さくするために用いられる。検出器は 2 次電子と反射電子の検出器があり、2 次電子はエネルギーが低いのでコレクタによって捕獲され、シンチレータのより光電子に変換されて、光電子倍增管（フォトマル）で信号増幅される。反射電子の検出には、シンチレータあるいは半導体型が用いられる。排気系は加速電子が気体成分通過中のエネルギー損失を小さくするために必要で、ロータリーポンプ、油拡散ポンプが用いられる。

- (1) 試料の表面形態をそのまま観測することができる。
- (2) 結像コントラストの成因が単純であり、観察像の解釈が容易である。光を用いて物質を観測した場合に近いため、理解しやすい。
- (3) 光学顕微鏡に比べると、焦点深度が 100 倍程度深いため、凹凸の激しい試料の観察に適し、立体像を得ることができる。
- (4) 観察対象の試料が TEM のように薄膜である必要が無いため、バルク・繊維質の形状を持つ試料を観察することができる。
- (5) TEM に比べて、大きな試料を扱うことができるため、広い領域から知見を得ることができる。
- (6) 反射電子を用いれば、組成の違いを像としてとらえることができるだけでなく、試料から発生した種々の光量子を用いて、様々な情報を得ることができる。

(7) TEM と比較すると分解能が低く、結晶学的な情報が得られにくい。

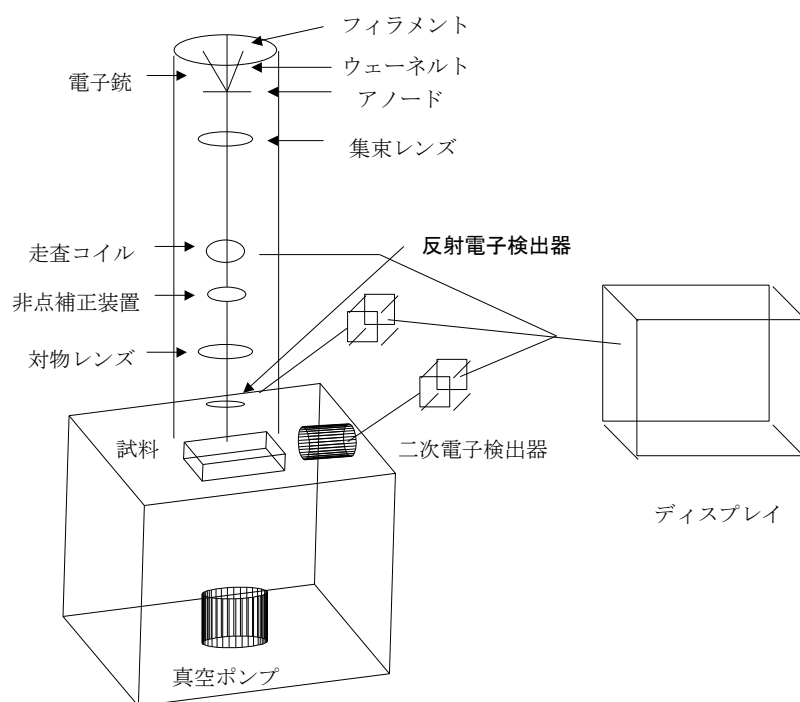


Fig. 2.2

## 2.2 フォトルミネッセンス (Photoluminescence) 測定

### 2.2.1 原理

ルミネッセンス (Luminescence) とは、外部からのエネルギー (紫外線、電子線、放射線、電圧など) によって物質の電子状態が基底状態から励起状態になる。励起された電子はすぐに安定な基底状態へと緩和する。その際に光 (紫外-可視-赤外) として放出されることをいう。つまり外部からのエネルギーを物質が吸収し、そしてその吸収されたエネルギーを放出することをいう。フォトルミネッセンス (Photoluminescence) は、光子 (光) によって励起したときのルミネッセンスのことであり、光ルミネッセンスともいう。

半導体中におけるフォトルミネッセンスの場合、その試料が持つバンドギャップ以上の光エネルギーを照射する必要がある。すると半導体中の電子が価電子帯から伝導帯へと励起され、後に正孔が残る。この電子・正孔対が基底状態へと遷移 (再結合) するときに光を放出する (Fig. 2.3)。その放出する光はバンドギャップ近傍のもので、これを調べることによって半導体について解析できる。またフォトルミネッセンスによりバンドギャップだけでなく、結晶中の不純物などのドーピング量や欠陥の分布状況を高い分解能で評価することも可能である。

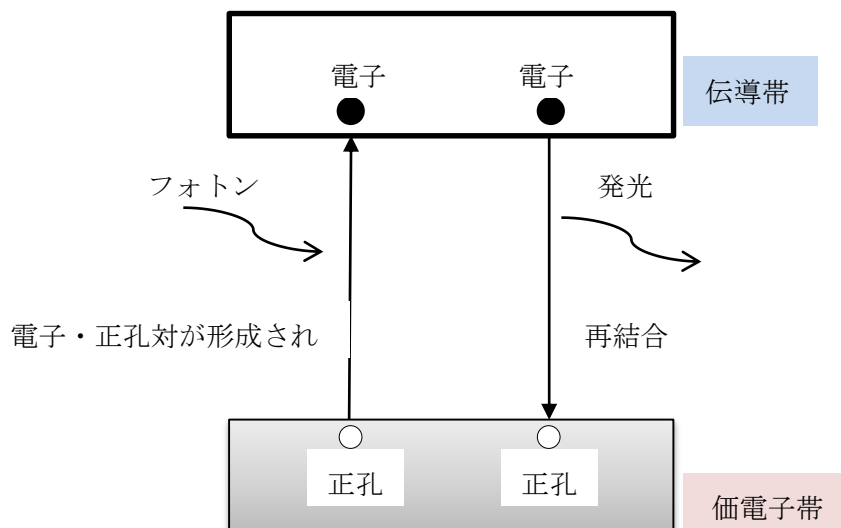


Fig. 2.3 フォトルミネッセンスの原理

## 2.2.2 発光再結合

Fig. 2.4 に主なフォトルミネッセンスの過程を示す。

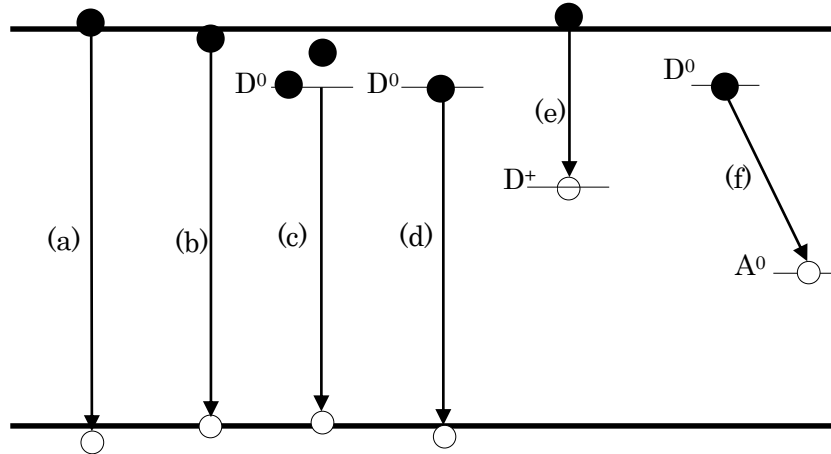


Fig. 2.4 フォトルミネッセンスの過程

### (a) 電子-正孔直接再結合

半導体でもっとも重要な発光過程は、バンド構造を直接反映したバンド間発光過程である。GaAs や InP、GaN などの直接遷移半導体ではエネルギーと波数  $k$  の関係曲線上で価電子帯頂点と伝導帯下端が同じ波数値になる。このため、価電子帯から励起された電子は運動量保存則によって波数軸上は変化せずに、光子エネルギー分だけエネルギー値を増やして伝導帯に遷移できる。一方、Si、Ge 等の間接遷移半導体では、価電子帯頂上と伝導帯下端は異なる波数値を持っている。このため価電子帯から伝導帯へ電子が励起されるためには、バンドギャップ以上の光子エネルギーのほかに、格子振動を誘発したり減衰させたり（フォノンの放出・吸収）して波数軸上の移動に必要な運動量の供給を受けなければならない。

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合によるフォトルミネッセンススペクトルは、吸収係数  $\alpha$  を用いて、

$$I \propto \frac{\alpha N u^2}{e^u - 1} \times \frac{np}{n_i^2} \quad (2.1)$$

と表される。ここで  $u = \hbar\omega/kT$ 、 $N$  は屈折率、 $n$  は電子、 $p$  はホール、 $n_i$  は真性キャリア密度である。

### (b) 自由励起子 (FE) 発光

伝導帯の電子と荷電帯の正孔がクーロン力により結合し、ペアとなったものが自由励起子 (free exciton : FE) であり、その再結合が自由励起子発光である。吸収スペクトルには、バンドギャップよりも、束縛エネルギーだけ低いエネルギーに強い吸収がある。自由励起子は、結晶全体に広がった電子とホールが結合した状態なので、それによる発光は運動エ

エネルギー程度の幅を持つ。

(c) 束縛励起子 (BE) 発光

不純物・欠陥準位に励起子が捕らえられた状態 (束縛励起子 : bound exciton : BE) において、励起子が再結合する際の発光である。Fig. 2.3 では、中性のドナー準位に励起子が束縛されている場合を示したが、中性アクセプター準位、イオン化ドナー (アクセプター) 準位、そしてさらに GaP 中の窒素不純物のようなドナーやアクセプターにならない等電子的トラップの場合もある。また、複数の励起子が捕らえられなくなることもある。束縛励起子発光では、 $E_{BX}$  は不純物・欠陥の種類、荷電状態により異なる。イオン化エネルギーの約 1/10 程度であることが知られている (Haynes's rule)。BE 発光では、励起子が不純物に局在化されるため運動エネルギーはなく、発光線はシャープになる。特に浅い不純物による BE 発光は低温で非常に鋭い発光線となるので、不純物の区別が容易に行えるため、不純物解析によく利用される。

(d) ドナー - 価電子帯遷移発光

ドナーに捕らえられた電子と価電子帯の正孔の発光。ドナー - 価電子帯遷移発光での発光エネルギーは、禁制帯幅よりもドナーのイオン化エネルギー分だけ小さくなる。

(e) 伝導帯 - ドナー遷移発光

深いドナー準位の場合には Fig. 2.2 に示すように、伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光も観測される (伝導帯電子 - アクセプター - 正孔再結合、アクセプター - 電子 - 価電子帯正孔再結合も存在する)。(d) と (e) の発光には自由キャリアが含まれるので、発光体形状は

$$I(h\nu) = (h\nu - E_0)^{\frac{1}{2}} \exp\left\{-\left(h\nu - \frac{E_0}{kT}\right)\right\} \quad (2.2)$$

で与えられ、Maxwell-Boltzman 型となる。ただし、深い準位の場合には、電子 - 格子相互作用のためのフォノンサイドバンド全体としてガウス型の発光帯形状となる。

(f) ドナー - アクセプタペア (DAP) 発光

ドナー - アクセプタペア (DAP) 発光は、ドナーに捕らわれた電子とアクセプターに捕らえられた正孔との再結合過程での発光である。この発光において、空間的に距離  $r$  だけ離れたドナーとアクセプターを考えると、ドナーに電子、アクセプターに正孔がある励起状態から、これらの電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する光エネルギーは

$$h\nu = E_G - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 $E_G$ 、 $E_A$ 、 $E_D$ はそれぞれ、禁制帯エネルギー、アクセプタイオン化（活性化）エネルギー、ドナーイオン化（活性化）エネルギーであり、 $\epsilon$ は静的誘電率である。右辺第3項は基底状態のイオン化したドナー及びアクセプター間に働くクーロン力を表す。距離の大きいドナー - アクセプターペアについては、ファンデルワールス力は、完全に無視できるものとする。また、隣り合うペアの場合でも、この相互作用はまだかなり弱く、(2.3)式では、考慮していない。ドナー - アクセプターペアの結晶格子の中で占める位置が決めているとすると、 $r$ は連続した値を取り得ず、格子定数の関連したとびとびの値を取るようになるため、放出される光エネルギーも不連続になり、スペクトルは多くの輝線から構成される。

ドナー - アクセプターペア発光は、必ず一連の輝線スペクトルとして出現するわけではなく、通常のペア発光では $r$ が大きく、エネルギー差が分解できずに一本の広い半値幅を持つ発光バンドとして観測されることもある。しかし、この発光バンドもドナー - アクセプターペア発光のいくつかの特徴を持ち、他の遷移機構による発光バンドと区別することができる。

ドナー - アクセプターペア発光（ブロードバンド）の特徴を以下にまとめる。

- 1) 励起光強度が増すと高エネルギー側スペクトルがシフトする。互いの距離 $r$ が大きいペアは遷移確率が小さく、励起光強度を上げて電子、正孔濃度を増しても遷移頻度は増えずに飽和する。対して $r$ の小さいペアは、電子、正孔濃度の増加とともに遷移頻度が上がり、高エネルギー側の発光が相対的にその強度を上げる。
- 2) 温度上昇により、浅い準位からの電子、正孔のバンドへの熱的励起が生じて、発光強度が下がる。
- 3) 温度の増加とともに発光バンドは高エネルギー側に移動する。ペアを形成する不純物濃度が増すと平均ペア間距離 $r$ が減少するため、(2.3)式よりバンドは高エネルギー側へと移動する。このときのエネルギーピークは大まかに

$$\hbar\omega = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2(\pi N_b)^{1/3}}{\epsilon_s} \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで、 $N_b$ はドナーまたは、アクセプター濃度で濃度の高いほうをとる。

ドナー - アクセプターペア発光は、パルス励起した後の発光強度の減衰過程に特徴を持っており、ルミネッセンス時間減衰スペクトルの測定もしばしば行われる。

### 2.2.3 非放射再結合

電子・正孔対は光の放射に伴わずに再結合することができる。事実、多くの半導体において、非放射遷移過程は優勢な過程である。たとえば、高純度 Ge において Van-Roosebrock-Shockley の関係式から計算された放射遷移確率は、およそ 1 秒の放射寿命になるが、測定された少数キャリアの寿命は、せいぜい ms 単位であり、しばしば  $\mu\text{s}$  以下のものもある。従って、Ge における非放射再結合過程は少なくとも放射遷移の 1000 倍の遷移確率を持つといえる。

この項においては、外部的には光子を放出しない再結合過程であるオージェ効果について述べる。オージェ効果はしばしば、非放射過程を非常によく説明できるものとして出てくることがあるが、それだけが唯一の解釈ではない。したがって、非放射再結合過程に関しては、まだ多くの研究を待たなければならない。

#### 2.1.3(a) オージェ効果

オージェ効果においては、再結合した電子によって放出されたエネルギーが他の電子に直接吸収され、このエネルギーがフォノン放出することによって失われる効果がある。このような電子と 1 つの正孔を含む 3 体衝突は、實際上フォトン放出しないまま終わる。考えられる遷移の性質とキャリア密度の違いによって、多くのオージェ過程が生じる。これらの遷移のいくつかを Fig. 2.3 に示す。伝導帯からアクセプターへの遷移に関係したオージェ効果が Fig. 2.3(a)~(c) に示されている。また、ドナーとアクセプター遷移に関するものは、(d)~(h) に示す。これらの過程はいずれも、第一段階の衝突を起こす電子に代わって、もとの位置を占める電子がないことに注意しなければならない。Fig. 2.3(h) のような過程は、第二の電子がそのエネルギーを放射的に消失することができるので、オージェ効果ではなく、共鳴吸収と呼ばれている。

オージェ効果は、主要な放射再結合過程では発生するはずの光子が失われる理由として考えられた。しかし、熱いキャリアはオージェ相互作用の結果を生じるので、オージェ効果は高エネルギー、あるいは、熱いキャリアを必要とするほかの減少の原因となりうる。即ち、熱い電子と半導体から放出することができるし、また、熱い電子はさらにエネルギーの高いフォトン放出して放射再結合することができる。同様に、熱い正孔は、半導体内部障壁を乗り越えることができ、障壁を越えて検知できるような形跡を生じる。あるいは、熱い正孔は、第一の再結合の場合よりも高いフォトン放出する第二の放射再結合過程の関与することができる。後の効果は、Ge のエレクトロルミネッセンスで確認されている。それによると、バンド端放射再結合のほかにバンドギャップの 2 倍におよぶ高エネルギーのフォトンが放射されることが観測された。この場合、バンド端遷移(0.7 eV)によって、正孔は分離した価電子帯サブバンドまで励起される。そして、伝導帯電子と再結合して、およそ 1.3 eV のフォトン放出することができる。もし、この発光が表面の近くで生じれば吸収が強くないので検知することができる。

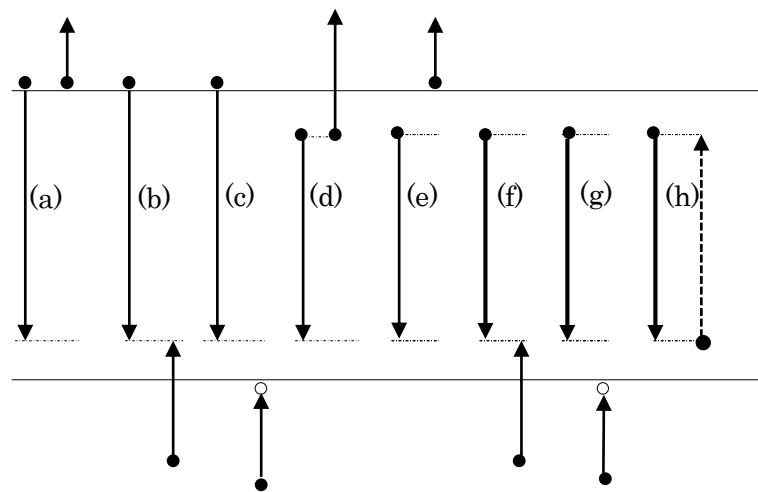


Fig. 2.5 非放射再結合のダイアグラム

#### 2.2.4 PL 測定実験系

PL 測定の実験系を Fig. 2.4 に示す。試料表面からのルミネッセンスは分光器を通して CCD detector にて受光し、PC ディスプレイにスペクトルとして表示される。

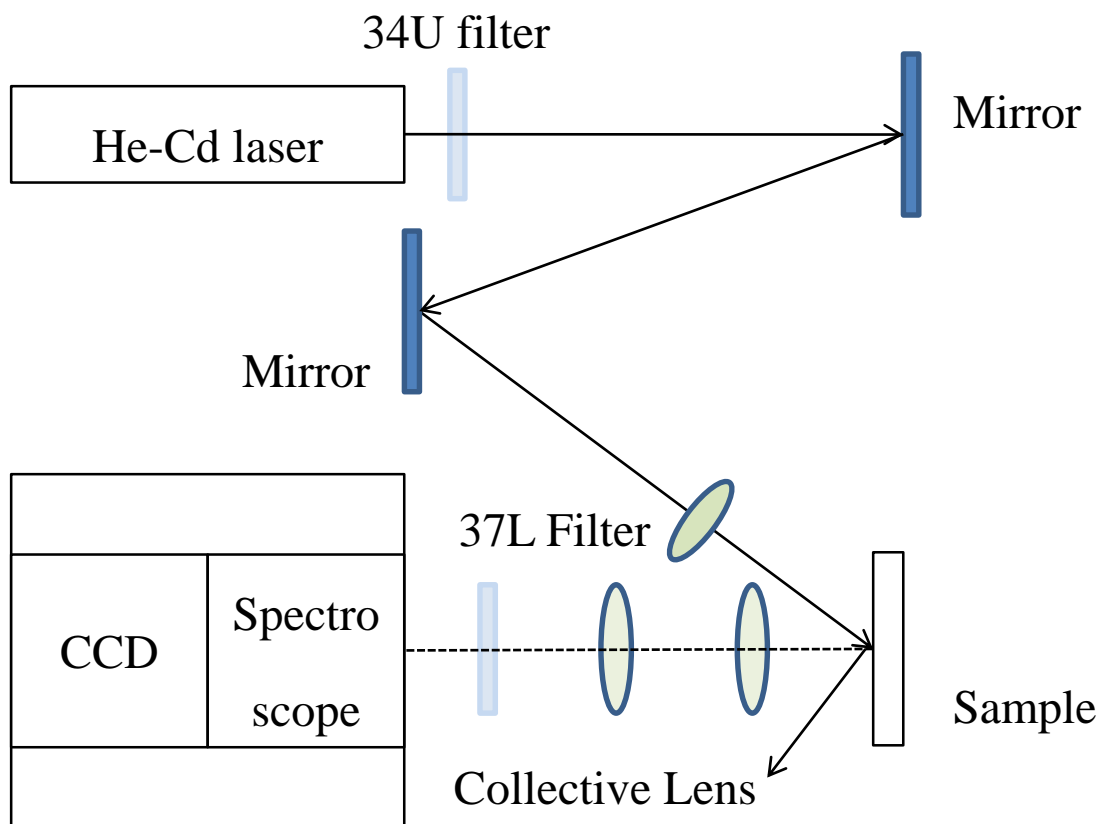


Fig. 2.6 PL 測定実験系



## 2.3 PLE (Photoluminescence Excitation) 測定

### 2.3.1 原理

励起スペクトルはその発光スペクトルのある特定波長における光強度に着目し、励起光の波長を分光器で変化させることによって、受光器で各励起波長に対応する発光（蛍光）強度を求め、その励起エネルギー依存性を観測したものである。一般に蛍光波長を固定して、励起波長を連続的に変化させ、得られる蛍光強度を励起波長ごとにプロットしたものを励起スペクトルという。また励起波長を固定して蛍光波長を連続的に変化させ、得られる蛍光強度を波長ごとにプロットしたものを蛍光スペクトルという。Fig. 2.7~2.8 に PLE の実験系を示す。また、Fig. 2.9 に補正用 Xe ランプのスペクトルを測定するときの光学系を示す。

### 2.3.2 実験系

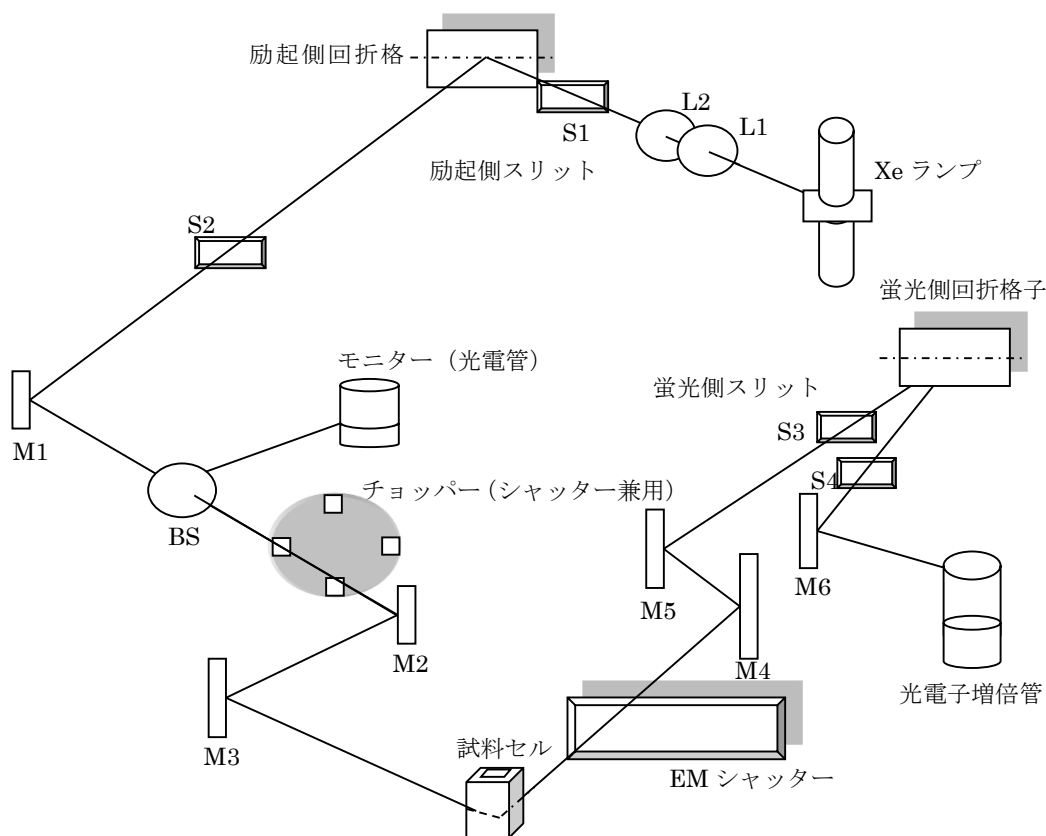


Fig. 2.7 PLE 測定機器の実験系 1 (日立 F-4500)

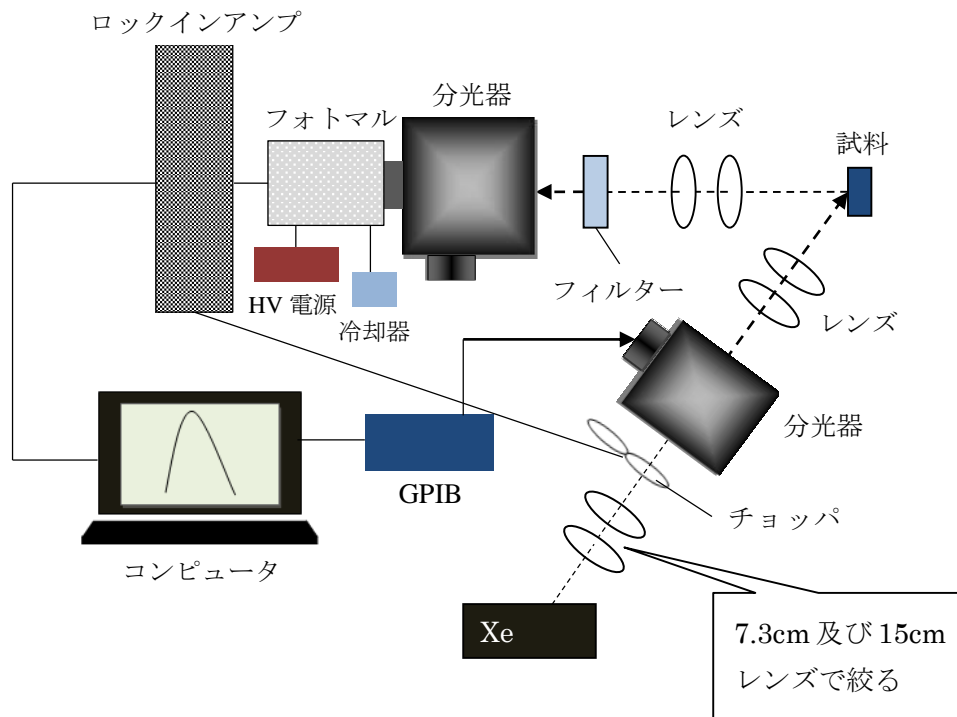


Fig. 2.8 PLE 測定機器の実験系 2 (フォトマル使用：自動)

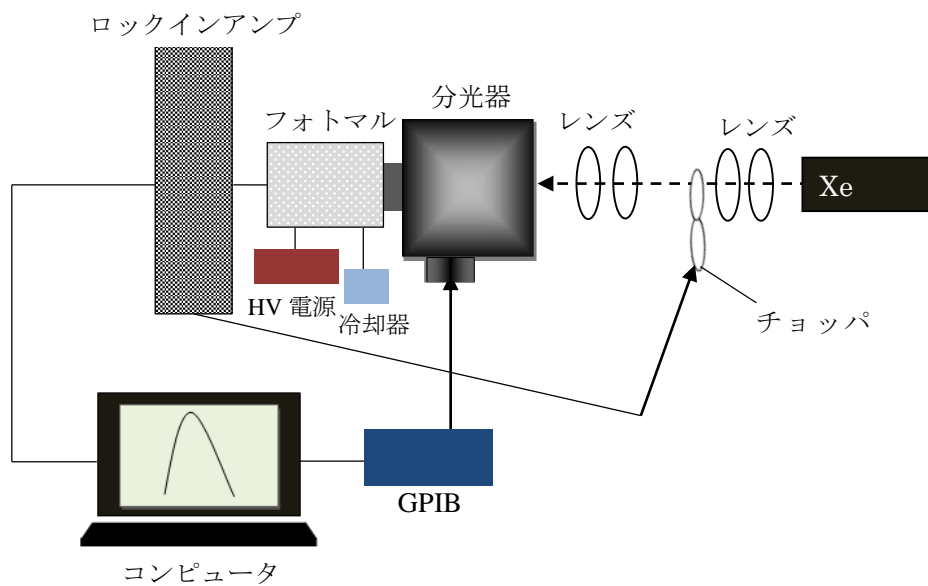


Fig. 2.9 PLE 補正用 Xe ランプ測定 (フォトマル使用：自動)

## 2.4 フーリエ変換赤外分光法測定

赤外光を分子に照射すると、分子を構成している原子間の振動エネルギーに相当する赤外光を吸収する。この吸収度合いを調べることによって、化合物の構造推定や定量を行うのがフーリエ変換赤外（Fourier Transform Infrared）分光測定法である。

赤外光からは、可視光源に比べて、小さい強度しか得られないので、最近では、光の使用効率の優れたフーリエ型分光器を用いることが多くなった。Fig. 2.10 に遠赤外領域で用いられた干渉分光器を示す。光源からの光は、マイケルソン型干渉計で、ビームスプリッタにより移動ミラー側  $M_m$  と固定ミラー側  $M_s$  に分けられ、再び両者がビームスプリッタに集められ干渉光として出力される。このときの出力強度  $I_0$  は、波数  $\nu$  を持つ分光器に対して、

$$I_{\nu}(x) = \frac{I_i}{2} (1 + \cos 2\pi\nu x) \quad (2.5)$$

となる。ここで、 $I_i$  は入射光強度、 $x$  は移動ミラー側の光と静止ミラー側の光との光路差である。実際の光は多くの波長を持っているが、検出器出力を  $x$  関数として観測し、そのフーリエ成文をとれば、各波長強度が分かる。実際には、計算機を用いて、フーリエ変換により波長スペクトルを計算する。

本研究では、赤外波長域の光吸収率を測定するために使用した。

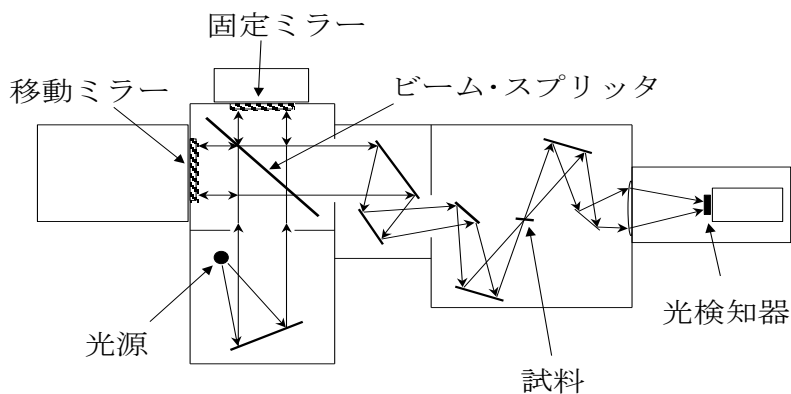


Fig. 2.10 干渉分光計

## 2.5 光吸収測定

### 2.5.1 原理

半導体では、バンドギャップエネルギー $E_g$ より高エネルギー側で急激に吸収が増大する。吸収係数の波長依存性を求めることにより、 $E_g$ を決めることができる。吸収係数は測定する試料の透過率、反射率を測定することで求められる。

ある特定の波長（エネルギー）に対して、半導体がどのような吸収係数（absorption coefficient）あるいは反射率（reflectivity）を持つかを測定することは、その半導体を用いた光学系の設計などに基本データを提供する。一方、光の吸収スペクトルや反射スペクトルには、半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定によりエネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることができる。新しい半導体が製作された場合、最初に X 線回折などの結晶構造解析を行うとともに光吸収スペクトルの解析を進め、その大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で、吸収スペクトル及び反射スペクトルの測定とその解析は、光学特性評価の中で最も基本的な技術である<sup>2)</sup>。

半導体の光吸収の機構には、いろいろな場合があるが、主な光吸収は価電子帯から伝導帯へ電子を励起するときの基礎吸収である。基礎吸収にはそれが起こり始める限界光子エネルギー、限界光波長があるが、この値を測定することにより、基礎吸収端エネルギーなどを求めることができる<sup>3)</sup>。

光が媒質中を進行したとき、光エネルギーが吸収されて光の強さが減衰していく割合を吸収係数という。物質中のある点における光の強度を  $I_0$  とし、光が距離  $x$  だけ進んだ後の光強度  $I(x)$  とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.6)$$

と書ける。この係数  $\alpha$  が吸収係数であり、 $\text{cm}^{-1}$  という単位で表す。吸収係数は、物性研究の場合、光の波長（エネルギー）の関数として測定され、この吸収係数の波長（エネルギー）依存性を吸収スペクトルと呼ぶ。

光が真空中から物質に入射する場合、光の一部は物質中に侵入するが、残りは物質表面で反射される。反射率  $R$  は、入射光強度  $I_i$  と反射光強度  $I_r$  を用いて単純に

$$R = I_r / I_i \quad (2.7)$$

と定義される。

光（電磁波）は、物質の内部、外部を問わず電磁波の Maxwell 方程式により記述される。電場、磁場、電流などの観測にかかる巨視的物理量と、固体の微視的（原子的）性質の橋渡しをするのが“誘電率”と“伝導率”である。半導体の光学特性の把握には、これらの量と吸収係数、反射率との関連を理解することが重要となる。

磁氣的効果を扱わないとすると、Maxwell の方程式は

$$\text{rot}H = J + \partial D / \partial t \quad (2.8)$$

$$\text{rot}H = J + \partial D / \partial t \quad (2.9)$$

$$\text{div}B = 0 \quad (2.10)$$

$$\text{div}D = \rho_e \quad (2.11)$$

で与えられる。ここで、E, D, H, B はそれぞれ、電場、電束密度、磁場、磁束密度であり、 $\rho_e$ , J は、電荷密度、電流密度を表す。また、オームの法則を仮定すると

$$J = \sigma E \quad (2.12)$$

が成立する。ここで、 $\sigma$  は電気伝導度である。(2.8)-(2.11)式から E に関する波動方程式

$$\nabla^2 E - \frac{k_e}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad (2.13)$$

が導きかれる。ここで、 $k_e$  は物質の比誘電率、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。また c は、

$$c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (2.14)$$

$\varepsilon_0$  は真空の誘電率であり、真空中の光速に等しい。吸収係数、反射率に対するエネルギー分散を求めるために、波動ベクトル k、振動数  $\omega$  を持つ電解ベクトル波 E を考える。

$$E = E_0 \exp \{ ik \cdot r - \omega t \} \quad (2.15)$$

これを波動方程式(2.13)に入れると、

$$|k(\omega)| = \frac{\omega}{c} \left( k_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

が得られ、ここで複素屈折率 N を

$$N = \left( k_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

により導入する。

巨視的な測定により観測される光学的性質は、複素屈折率 N を使って表される。複素誘電率は、複素屈折率と同じく扱われる量であり、

$$\varepsilon \equiv N^2 \quad (2.18)$$

で表される。

複素屈折率を実数部 n と虚数部 k に分け、z 方向に伝播する波を考え、

$$N = n + ik \quad (2.19)$$

とおくと(2.15)は

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right\} \cdot \exp\left(-\frac{k\omega z}{c}\right) \quad (2.20)$$

と書くことができる。これと(2.12)の比較から

$$\alpha = 2k\omega/c \quad (2.21)$$

と、吸収係数は  $k$  を用いて表すことができる。 $N$  を屈折率、 $k$  を消衰係数と呼ぶ。

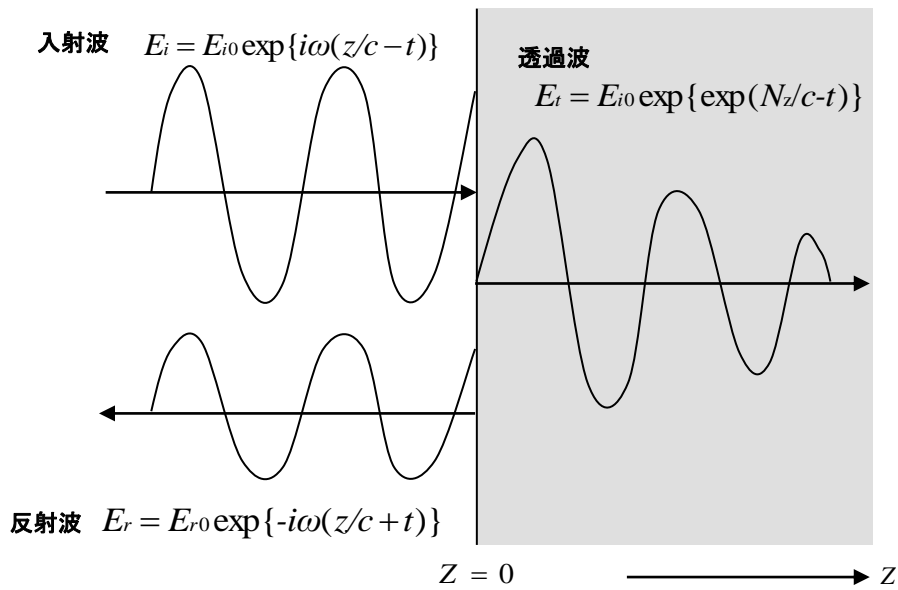


Fig. 2.11

反射率も  $n$  と  $k$  を用いて表すことができ、Fig. 2.11 のように  $z$  方向に進む波が  $z = 0$  に表面を持ち、 $z > 0$  に存在する物質に垂直に入射したとすると、透過波  $E_t$  と反射波  $E_r$  の  $z = 0$  における境界条件

$$E_t = E_i + E_r \quad (2.22)$$

$$\frac{dE_t}{dz} = \frac{dE_i}{dz} + \frac{dE_r}{dz} \quad (2.23)$$

より、

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{1 - N}{1 + N} = \frac{n - 1 + ik}{n + 1 + ik} \quad (2.24)$$

を得ることができる。光強度は電場振動の二乗であるから、反射率  $R$  は

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.25)$$

と、複素屈折率を用いて書くことができる。

半導体の吸収係数を求める最も一般的な方法は、薄膜または非常に薄くした材料を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数  $\alpha$ 、厚さ  $d$  を持つ平行版結晶に光が垂直入射した場合の透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  は、干渉を無視して

$$T_m = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2.26)$$

$$R_m = R \{1 + T_m \exp(-\alpha d)\} \quad (2.27)$$

で、与えられる。ここで、 $R$  は式(2.26)で与えられる半無限の厚さを持つ試料の反射率である。測定した透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  から吸収係数を求めるには、式(2.26), (2.27)を用いて計算式で逆算する方法がとられているが、 $R$  が反射率測定などにより求められる場合には式(2.26)より解析的に容易に求めることができる。

価電子帯の最大と伝導帯の最小の間の遷移が始まり、基礎吸収端の強度は価電子帯の最大及び伝導帯の最小がブリュアンゾーンの同じ点で生じるかどうかにより、同じ波数ベクトルのバンド間遷移は直接と名づけられており、基礎吸収端が直接遷移で合うものは直接吸収端を持つと言われる。

## 2.6 接触角測定

固体表面に水などの液体が、付き易いか付き難いかを調べるのに接触角測定が用いられている。測定方法自体は原始的な手段であるが、エレクトロニクスなどの分野において、非常に有益な方法である。

接触角とは、個体の表面が液滴およびその飽和蒸気を含んだ液体と接触しているとき、この 3 層の接触する境界線において液面が個体面となす角（液体面に対して引いた接線）のうち液体を含む角  $\theta$  のことであり、数百ナノメートルスケール以上のマクロな現象としての表面情報である。接触角は液体分子間の凝集力と個体壁間の付着力の大小関係によって決まり、液体が個体を濡らす場合（親水性）には接触角は小さく、濡らさない場合（疎水性）は大きくなり、液体の個体への濡れの尺度となる。液滴の接触角は表面状態に非常に敏感で、固体上にある異分子が一層吸着している場合でも清浄な表面の場合と異なることから、表面の汚染などを調べるのに最も容易な測定方法である。また、固体、液体の表面張力（表面自由エネルギー）の解析、固体液体間の付着力・界面張力と個体間の接着力・摩擦力・界面張力の定性的評価、固体表面改質後の化学構造の解析などの物性解析を調べるうえでも重要な現象値である。

今回用いた測定方法は、液滴法という最も一般的な方法で、水平な固体表面における液滴の接触角を測定するものである。測定原理は Fig. 2.13 に示すような、液滴の直径 ( $2r$ ) と高さ ( $h$ ) を求め、以下の式より接触角  $\theta$  を算出する<sup>4)</sup>。

$$\tan\theta_1 = \frac{h}{r} \quad \theta = 2\tan^{-1}\left(\frac{h}{r}\right) \quad (2.28)$$



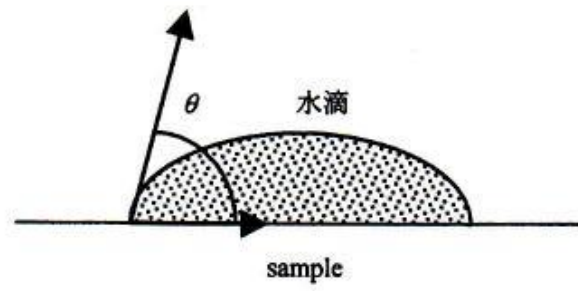


Fig. 2.12

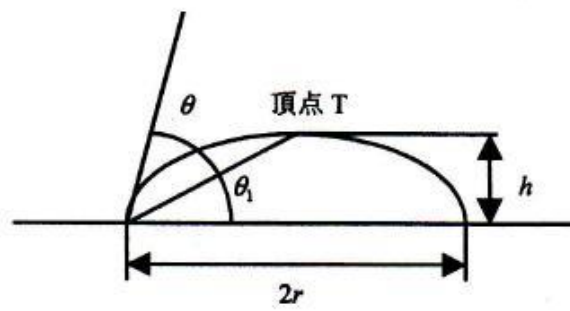


Fig. 2.13

## 2.7 発光寿命測定

### 2.7.1 原理

ルミネッセンスの励起を停止した後も続き発光を残光 (after glow) と呼ぶ。この残光が続く時間 (残光時間) の長短によって、ルミネッセンスを蛍光 (fluorescence) とりん光 (phosphorescence) とに分けることができる。その区分は厳密なものではなく、通常は残光が目で認められる程度の時間 (0.1 秒程度以上) 続くものをりん光と呼び、残光が認められないルミネッセンスや励起下での発光を蛍光と呼んでいる。発光機構によって分けると、蛍光とは発光中心の持っている平均寿命 (<10 ms) がそのまま発光の減衰時間となる場合であり、りん光は準安定状態やトラップが残光時間を支配している場合であるといつてよい。

原子が光を放射する強度  $I(\omega_{mn})$  は次式で与えられる。

$$I(\omega_{mn}) = \hbar\omega_{mn}A_{m\leftarrow n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^2} |M_{mn}|^2 \quad (2.29)$$

この強度は、電子が状態  $n$  から  $m$  に遷移するときに対応する ( $n$  状態から  $m$  状態への遷移を吸収とし、その逆を放射とする)。 $\hbar\omega_{mn}$  は放出される格子のエネルギー、 $A_{m\leftarrow n}$  は発光遷移確率である。

局所的な発光中心による蛍光の減衰特性は、一般に次のような指数関数で表される。すなわち、 $t=0$  において突然に励起を停止したとき、その後の発光強度  $I(t)$  は

$$I(t) = I_0 \exp(-t / \tau_{mn}) \quad (2.30)$$

ここで  $I_0$  は初めのエネルギーである。 $\tau_{mn}$  は発光の減衰時間と呼ばれ、 $A_{m\leftarrow n}$  とは次の関係となる。

$$\tau_{mn} = 1 / A_{m\leftarrow n} \quad (2.31)$$

すなわち、励起された 1 個の原子に着目すると、励起後  $\tau_{mn}$  の時間が経過したときに励起状態に残っている確率が  $1/e$  であることを意味している。また非常に多数の原子を同時に励起し、その原子集団からの発光強度を観測すると、その発光強度が指数関数的に減衰し、 $\tau_{mn}$  の時間が経過したときの発光強度が  $1/e$  になることを意味している。

### 2.7.2 実験系

Fig. 2.14 に発光寿命測定の実験系を示す。レーザーは continuum 製の Nd:YAG パルスレーザーを使用する。またパルス信号をフォトダイオードへ入れる際に、励起光が 266 nm の場合は石英ガラスで、355 nm 場合はスライドガラスでそれぞれ励起光源を反射させて、フォトダイオードで検出させる。フィルターは U330 (励起光の波長によって変える) を使用する。フォトマルは浜松ホトニクス製 (R375)、プリアンプ (SR 445 A)、マルチチャンネルスケーラ (SR 430) はスタンフォードリサーチシステムズ社製のものを使用する。フォトマル電圧

は 1150 eV で測定を行う。プリアンプは電源を入れてから 1 時間以上放置し安定させる。フォトマルは冷却水を流し、冷却器の電源を入れてから 30 分以上放置する。

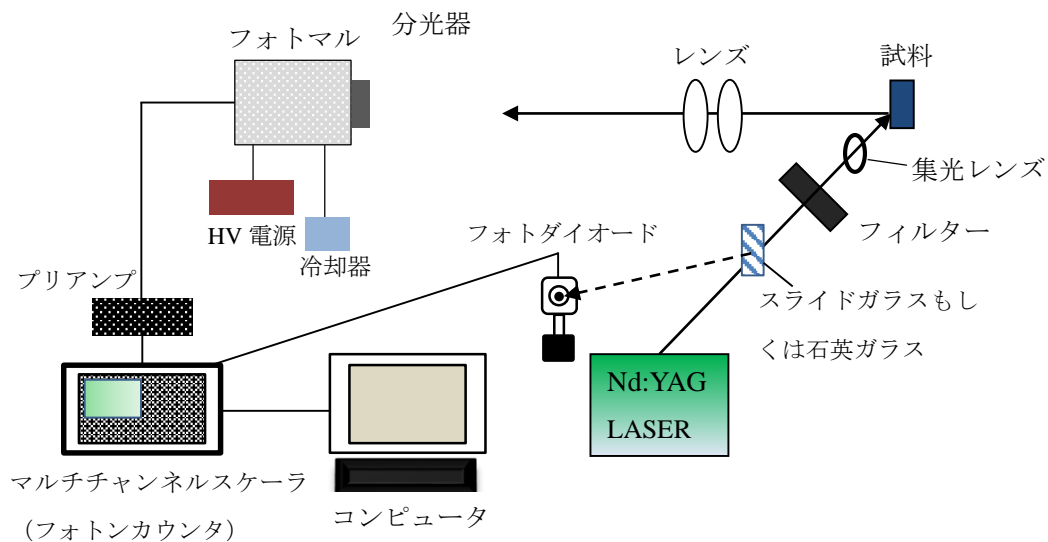


Fig. 2.14 発光寿命測定 of 機器配置

## 2.8 ラマン (Raman) 分光測定

### 2.8.1 原理

対象となる物質に光を照射し、散乱光の振動数と入射光の振動数の差に対して散乱光強度を測定することで、ラマンスペクトル (Raman spectrum) を得ることができる。ラマンスペクトルには通常、赤外分光法で得られる赤外スペクトルと同様に、物質特有の振動スペクトルが現れる。そのため、ラマンスペクトルは赤外スペクトルと同様に、物質の同定に優れ、物質の分子構造、幾何異性、コンホメーション、水素結合、化学結合の状態などに関する情報を与える。ただし、ラマンスペクトルと赤外スペクトルでは選択律が異なるため、得られる情報は同じではなく、相補的である<sup>5)</sup>。ラマンスペクトルを測定し、物質の同定、構造などの研究を行う実験の方法をラマン分光法と呼ぶ。

ラマン分光法の原理を説明していく。ラマン分光法は、光の散乱現象に基づく分光法である。ある物質に振動数  $\nu$  の光を照射し、入射方向と異なる方向へ散乱されていく微弱な散乱光を分光器で観測すると、散乱光のスペクトルが得られる。得られた散乱光のスペクトル線を振動数ごとに整理すると  $\nu_i$ 、 $\nu_i \pm \nu_1$ 、 $\nu_i \pm \nu_2$ 、 $\dots$  のような関係が成立している。入射光と同じ振動数を与える光散乱をレイリー散乱 (弾性散乱)、 $\nu_i \pm \nu_R$  ( $\nu_R > 0$ ) を与える光散乱をラマン散乱 (非弾性散乱) と呼ぶ。ラマン散乱のうち、 $\nu_i - \nu_R$  の振動数を持つ成分をストークス散乱、 $\nu_i + \nu_R$  の振動数をもつ成分とアンチストークス散乱と呼び、区別している (Fig. 2.15)。入射光とラマン散乱光の振動数差  $\pm \nu_R$  をラマンシフトという。ラマンシフトは物質に固有であり、物質ごとの運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である。

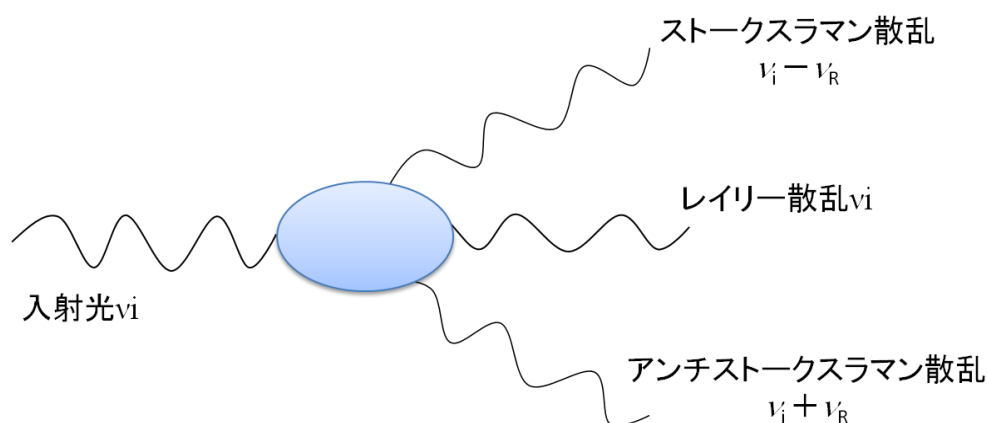


Fig. 2.15

光の量子論では振動数  $\nu$  を持つ光は Einstein の関係式で与えられるエネルギー  $E$  をもつフォトンの集合とも考えられる。ここで  $h$  はプランク定数である。このような見方をすると、光散乱は入射したフォトンと物質との衝突過程と考えることができる。入射フォトンと物質の弾性衝突による散乱がレイリー散乱、非弾性衝突により散乱がラマン散乱である。ストークス散乱では、入射フォトンのエネルギーと散乱フォトンのエネルギー差  $h\nu_R$  だけが衝突時に物質に与えられる。アンチストークス散乱では反対に、 $h\nu_R$  のエネルギーが物質から奪われる。

ラマン散乱の過程で授受されるエネルギーは、物質の散乱の起こる前の状態（始状態）から後の状態（終状態）へ遷移させるのに必要なエネルギー（遷移エネルギー）に等しい。Fig. 2.15 の物質の 2 準位モデルにてこれを考える。

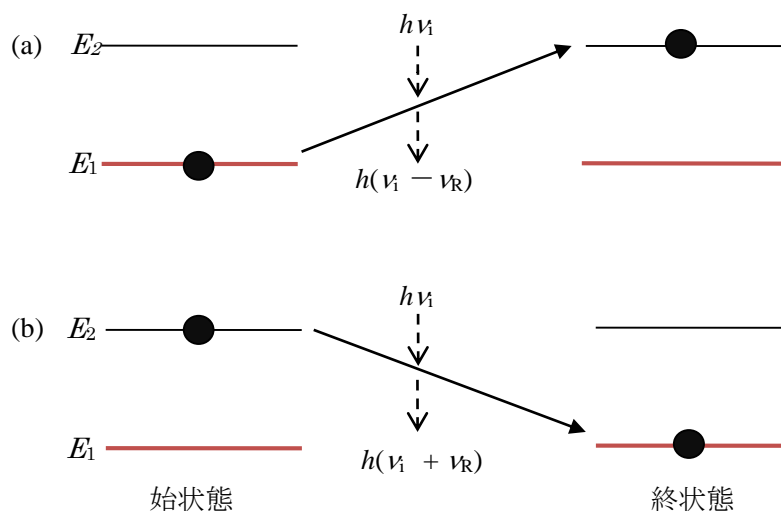


Fig. 2.16 (a) ストークスラマン散乱 (b) アンチストークスラマン散乱

ここでは物質はエネルギー  $E_1$  及び  $E_2$  ( $E_1 < E_2$ ) をもつ 2 つのエネルギー準位としてモデル化されている。ストークス散乱では、最初、準位  $E_1$  にあった物質が  $h\nu_i$  の入射フォトンが  $h(\nu_i - \nu_R)$  のフォトンに変換されるのに伴って、準位  $E_2$  へ遷移する。散乱の前後でのエネルギー保存則から

$$h\nu_R = E_2 - E_1 \quad (2.32)$$

の関係が成立しなければならない。アンチストークス散乱におけるラマンシフトは、(2.32) 式の  $E_1$  と  $E_2$  を入れ替えた式で表され負の値をとる。

アンチストークス散乱の強度はストークス散乱の強度に比べて弱く、その傾向はラマンシフトの絶対値が大きくなるにつれて著しくなる。一般に、観察されるラマン散乱強度は始状態にある物質が終状態へ遷移してラマン散乱を起こす確率と、物質がその始状態にあ

る確率の積に比例する。Fig. 2.16 によれば、アンチストークス対ストークス強度比 ( $I_{as}/I_s$ ) は物質が準位  $E_1$  にある確率と  $E_2$  にある確率の比に等しい。熱平衡を仮定するとこの比は Boltzmann 分布によって与えられる。

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \exp\left\{-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right\} = \exp\left(-\frac{h\nu_R}{kT}\right) \quad (2.33)$$

ここで  $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は物質の絶対温度である。特殊な例外を除いて、ラマン散乱スペクトルは強度の強いストークス散乱のみを表示すれば十分である<sup>6)</sup>。事実、そのような方法が用いられている。それは、アンチストークス対ストークス強度比( $I_{as}/I_s$ )による物質の温度測定を除き、アンチストークス散乱が与える情報が、ストークス散乱が与える情報と質的に同じであるためである<sup>7)</sup>。

## 2.8.2 実験系

Fig. 2.17 にラマン分光測定の実験系を示す。使用する実験系は PL 測定とほぼ同じである。使用するレーザーは、日本電気株式会社製の Ar<sup>+</sup>イオンレーザー (488 nm GLG3110) を用いた。Filter 1 は MaxLine レーザーラインフィルター (LL01-488-12.5) を用い、Filter 2 は Razor Edge ラマン分光用フィルターを用いた。両者とも Semrock 製のフィルターである。

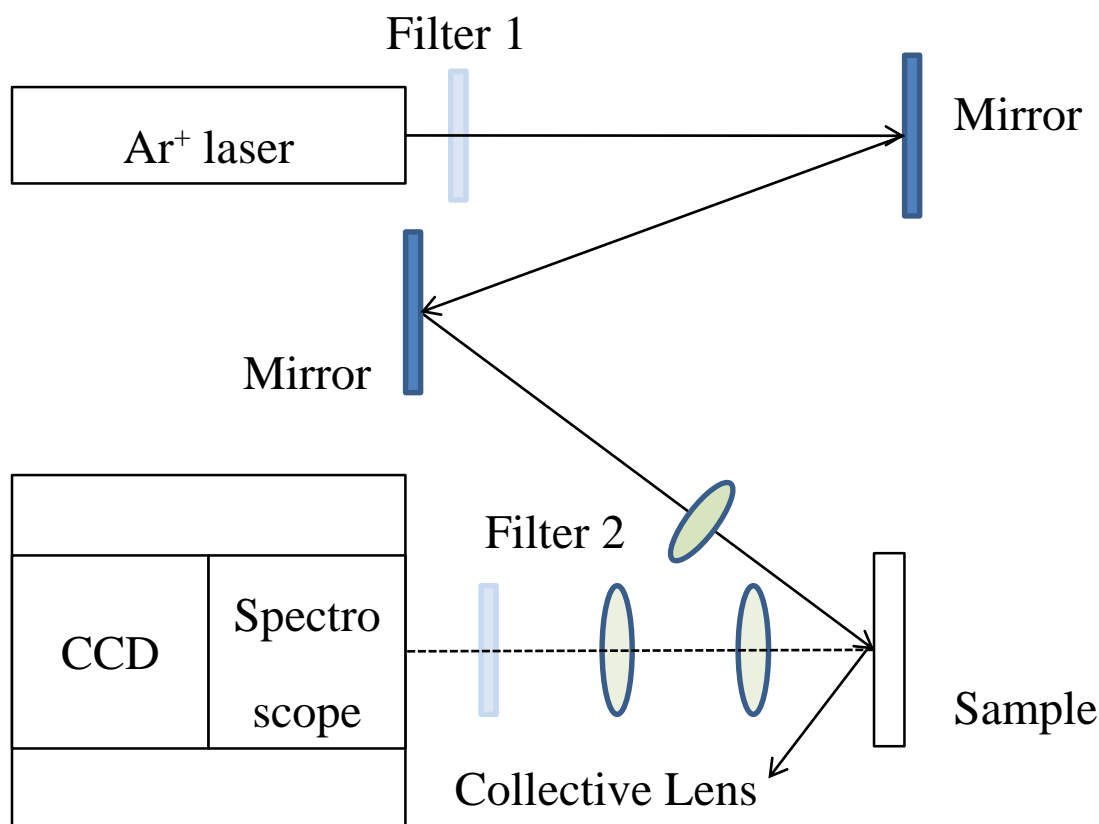


Fig. 2.17 ラマン分光測定の実験系

## 2.9 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 測定

### 2.9.1 原理

EPMA は、SEM としての観察機能をはじめとして、電子線を照射して微小部の種々に情報を得る総合的な分析装置としての機能を有するようになり、信号が X 線に限らないことから、電子線マイクロアナライザ (電子探針微小分析装置) と呼ばれている<sup>8)</sup>。

本装置は細く絞った電子線を試料に照射し、その部分から発生してくる特性 X 線を検出して、何が ( $4B \sim 92U$ )、どこに ( $\mu m$  オーダー)、何量だけ (0.001 w% ~ 100%) あるかを明らかにしていくという微小部の元素の特定・定量分析を行うのをはじめとして、同時に発生する電子や光の信号を利用して幾何学的形状や電気的特性・結晶状態などを解明していくものである。

EPMA には大別して 4 つの分析、すなわちすなわち 1) 表面観察、2) 元素分析、3) 結合状態分析、4) 内部特性・結晶解析、がある。試料に電子線が照射すると、入射電子のエネルギーの大部分は熱に変わるが、Fig. 2.18 に示すように多くの信号が発生し、各々の信号がこれら 4 つの分析に適切に利用される。

① 入射電子の一部は試料表面近くで反射され、弾性あるいは非弾性的に試料外に散乱する。一般に反射電子または後方散乱電子と呼ばれるが、検出される後方散乱電子は、試料表面の凹凸の影響を受けてその強度が変化するとともに、試料の原子番号が大きくなるに従い増加するので、試料の表面状態と平均電子番号を推定するのに用いられる。

② 試料中に拡散した入射電子は、試料中の原子と衝突を繰り返し、2 次電子やいろいろなエネルギーの電磁波、すなわち、X 線、軟 X 線、紫外線、可視光線、近赤外線、赤外線などを励起し、その運動エネルギーを失い、電流としてアースが流れる。これは試料電流または吸収電子と呼ばれ、入射電子量のモニターになるほか、後方散乱電子とは逆に、原子番号が増加するにつれて減少する性質があり、分析部分のおおよその組成を推定するのに用いられている。

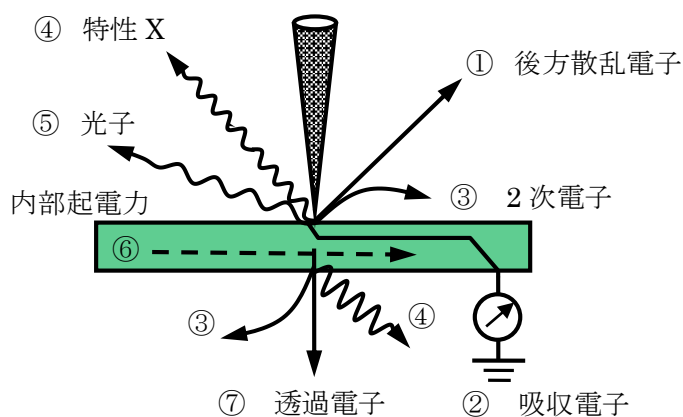


Fig. 2.18 EPMA に利用される信号

③ 試料から放出される電子のうち、エネルギーの小さく 50 eV 以下程度のものを 2 次電子と呼ぶが、2 次電子は以下(a)~(d)のように後方散乱電子には見られない色々な特徴を持ち、走査型電子顕微鏡における最も重要な信号となっている。

- (a) 低加速電圧、低電流で発生収集効率が高いので、電子線照射に対し弱い試料、例えば生物や有機物の表面観察にも適している。
- (b) 焦点深度が大きくとれるので、凹凸のはなはだしい試料、例えば試料破面や微小生物などを立体的に観察できる。
- (c) 空間分解能が高く、ほとんどの入射電子の径に等しい分解能が得られるので、高倍率で試料表面の微細構造を観察できる。
- (d) 試料表面の微弱な電位変化を描写することができるので、トランジスタや集積回路などの動作状態や欠陥を調べることができる。

④ 入射電子の衝突によって励起される電磁波のうち、分析に利用される最も重要なものは、言うまでもなく特性 X 線である。特性 X 線の波長と試料の原子番号との間には一定の関係 (Moseley の法則) があり、入射電子照射点の元素の定性分析が可能となる。また、その強度を測定することによって定量分析を行うことができる。さらに、X 線の波長・波形・ピーク強度が化学結合の違いによってわずかに変化することを利用して、元素同士の結合状態をマイクロ領域で測定することが可能であり、重要な応用分野となっている。

⑤ X 線に比べ、より長い波長の光すなわちカソードルミネッセンスは、物質特有のスペクトルを持ち、状態変化や結晶構造を知るために用いられる重要な信号である。特に蛍光体や発光素子などにおいては直接的な特性解明に有効である。

⑥ 半導体の p-n 接合部など電子の入射による電子・正孔対発生にともない内部起電流を生ずるものもそのまま信号として検出され、欠陥の有無などの特性を直接知ることができる。

⑦ 試料が十分に薄い場合は、入射電子の一部は試料を透過するので、これを検出して透過電流像として拡大像を得ることができる。

## 2.9.2 実験系

装置の基本構成は Fig. 2.19 のとおりである。すなわち、電子銃と呼ばれる電子線源、電子線を細く絞る電子レンズ、電子線で試料上に走査をする走査コイル、試料を X・Y (水平方向)、Z (上下方向)、R (回転)、T (傾斜) に動かす試料微動装置、電子や X 線の検出器、そして真空ポンプで構成される。



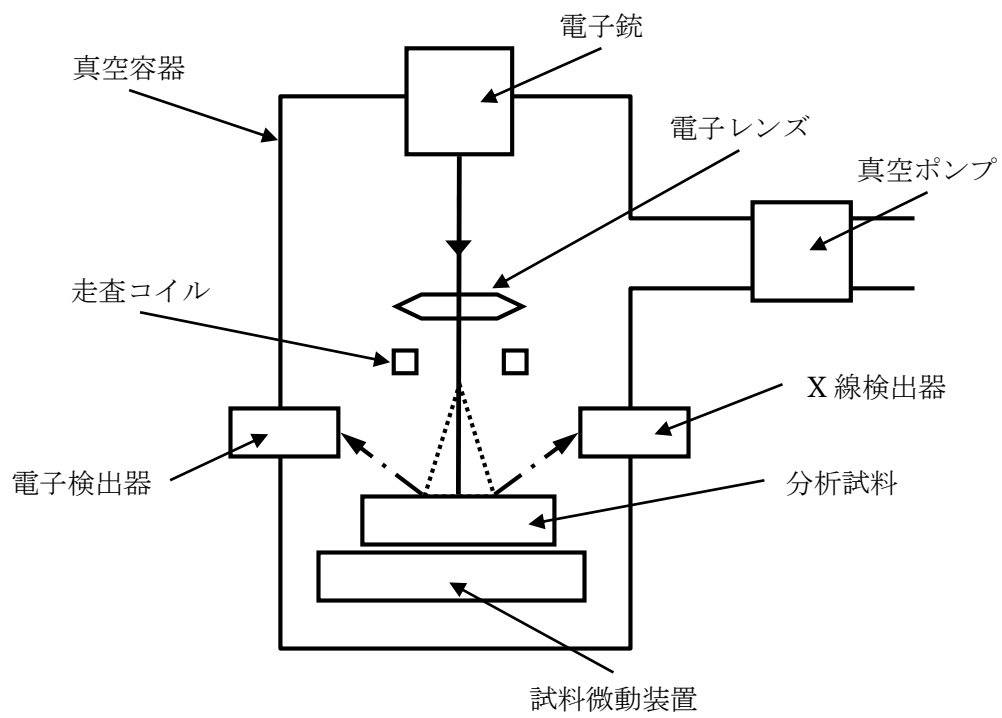


Fig. 2.19 EPMA 装置の基本構成

## 2.10 真空蒸着装置

### 2.10.1 はじめに

蒸着とは金属や酸化物などを蒸発させて、素材の表面に付着させる表面処理あるいは薄膜を形成する方法の一種である。蒸着は大きく分けて、物理蒸着（物理的气相成長：PVD）と化学蒸着（化学的气相成長：CVD）に分けることができる。

真空蒸着法はPVDの1つである。その中でも真空蒸着法は抵抗加熱法・電子ビーム蒸着法・フラッシュ蒸着法・レーザー蒸着法などがある。

今回研究に用いた抵抗加熱法は装置が簡単で安価であるため、現在最も普通に行われている方法である。原理は簡単で、真空中で薄膜にする物質を加熱して蒸発させ、その蒸気を適当な基板に付着させるだけのものである。蒸気の過程が熱交換過程であるという点が、スパッタリング法と異なる点である。このようにして作製された薄膜を真空蒸着薄膜と呼ぶ。

真空蒸着法の利点として、装置全体の構造が比較的簡単であり、また非常に多くの物質が容易に適用できるなどが挙げられる。

一方欠点としては、作製した薄膜と基板の面との間の接着が弱いことが多いことや、物質を蒸発させるためのヒーターの材料が多かれ少なかれ一緒に蒸発し、薄膜中不純物として混入することなどがあげられる。Fig. 2.20に真空槽の系を示す。

### 2.10.2 実験系

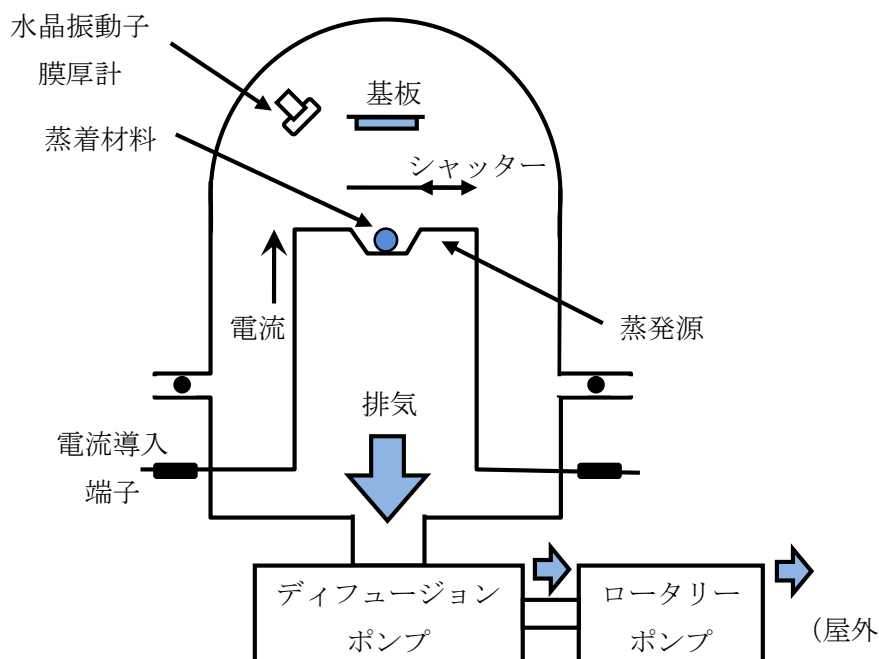


Fig. 2.20 蒸着装置の構成

## 2.11 XRD (X-Ray diffraction) 測定

### 2.11.1 原理

X線回折とは結晶にX線を照射して、結晶の構造を解析するためのものである。<sup>1</sup> 結晶は周期的な原子配列をもった固体結晶であり、物理的、化学的の対称性をもっていて原子の集団が周期的に配列し、空間格子をつくっている。その間隔は数Åである。それと同じ波長またはそれより波長の短いX線が入射することで、結晶格子で散乱が起こる。これを回折といい、結晶の格子定数に応じて強めあい、弱めあいが起こる。

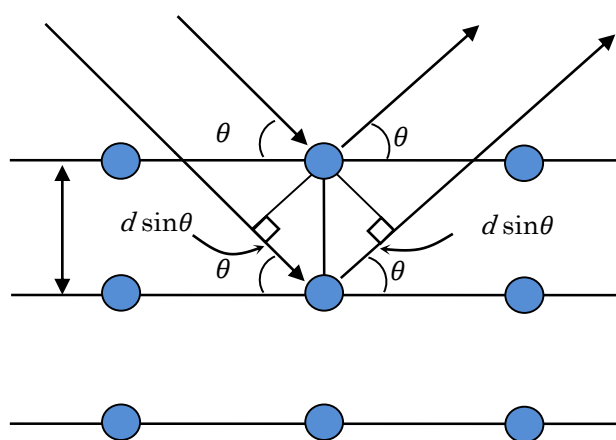


Fig. 2.21 結晶格子によるX線回折

Fig. 2.21のように異なった原子面に波長 $\lambda$ のX線が角度 $\theta$ 入射したときの干渉を考えてみる。異なった面からの散乱は、光路差 $2d \sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しければ、位相がそろって強め合う。これをブラッグ条件とよび

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\theta: \text{ブラッグ角}, n: \text{反射の次数}) \quad (2.33)$$

であらわせる。

### 2.10.2 X線の発光機構及びスペクトル

X線は波長が $100 \sim 0.1 \text{ \AA}$ の光であり $E = h\nu$ の式からそのエネルギーは $0.1 \sim 100 \text{ keV}$ にあたる。X線の発生は陰極から陽極電圧により $10 \sim 100 \text{ keV}$ に加速された電子を陽極の金属ターゲットに衝突させ、X線を発生させる方法が主に用いられる。Fig. 2.22はそのX線スペクトルであり、連続したブロードなスペクトルの部分を連続X線、線上になっているシャープな部分を特性X線という。連続X線は電子が金属ターゲットに衝突して減速したとき(負の加速度を受けることにより)に放射されるものであり、これを制動放射という。連続なスペクトルが得られるのは、電子の衝突の仕方が様々であることと、電子のエネルギーが完全に失われるまで衝突し続けることがあげられる。

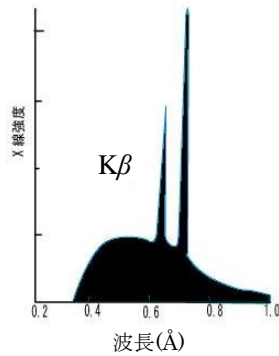


Fig. 2.22 X線スペクトル

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V(\text{kV})} \text{ (Å)} \quad (2.34)$$

$$V = \frac{12.4}{\lambda} \text{ (V 電子の加速度、} h \text{ プランク定数)} \quad (2.35)$$

式(3.34)により、連続 X 線では短波長側から長波長側までのスペクトルが得られ、また発生する X 線のエネルギーは電子の運動エネルギー（式(3.35)）を超えることはない。

特性 X 線は連続 X 線とはまったく異なる原因で発生する。特性 X 線は各ターゲット物質によって固有の波長をもち固有 X 線とも呼ばれている。

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = A(Z-s) \text{ (} A, s \text{ は定数)} \quad (2.3$$

6)

式(2.36)はモーズリーの法則の関係式である。Z は原子番号に対応しており、重元素のものほど発生する特性 X 線の波長は短い。高電圧により加速された高速電子が物質内の原子に衝突すると、原子核に近い内側の殻の電子が叩き出される。するとその叩き出されたところに空孔ができ、その空孔に外側の殻から電子が落ちこむことにより (Fig. 2.23)、そのエネルギー差の特性 X 線が発生する。K 殻に落ちこむときに放射される放射される X 線が K 系列のスペクトルである。同様に L 系列、M 系列となり、M 殻にいくにつれて波長が長くなる。L 殻から K 殻の空孔に落ちこんだときの X 線を  $K\alpha$  線、M 殻から K 殻へ落ちこんだときの X 線を  $K\beta$  と呼ぶ。L 殻は  $L_I \sim L_{III}$ 、M 殻は  $M_I \sim M_V$  というようにエネルギー準位がわかれている (Fig. 2.24)

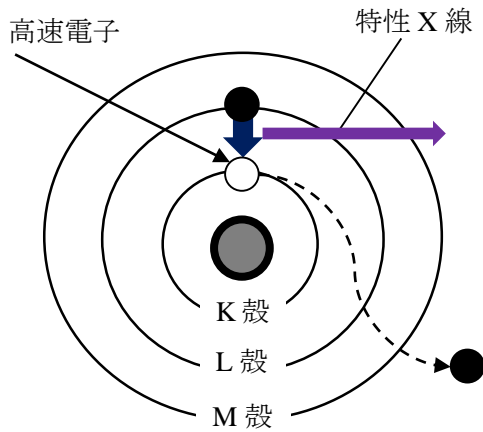


Fig. 2.23 特性 X 線の発生

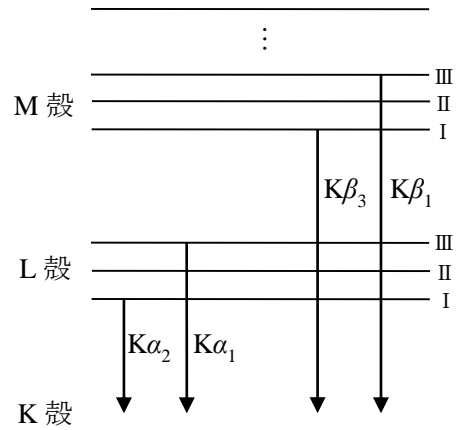


Fig. 2.24 特性 X 線とエネルギー準位

### 2.10.3 実験系

XRD の装置は測定や目的に応じてさまざまな装置があるが、ディフракトメーターによるものがほとんどである。ディフракトメーターは粉末あるいは多結晶の試料からの回折を測定でき、カウンタによる自動記録方式を用いている。また回折角、X 線強度を正確にかつ迅速に測定できる。Fig. 2.25 にディフракトメーターの光学系構造を示す。

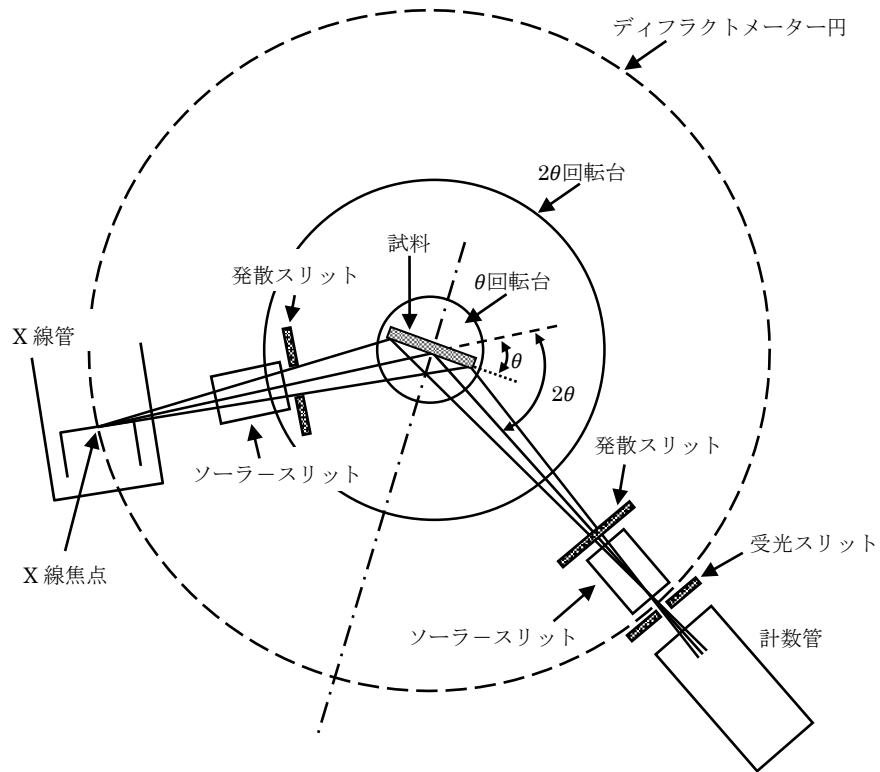


Fig. 2.25 ディフракトメーターの構造

## 2.12 参考文献

1. 森田清三：走査型プローブ顕微鏡のすべて（工業調査会、1992）
2. 河東田 隆：半導体評価技術 産業図書（1989）
3. P.Y.ユー, M.カルドナ（著） 末元 徹, 勝本 信吾, 岡 泰夫, 大成 誠之助  
（訳）：半導体の基礎 シュプリンガー・フェアラー東京
4. 協和界面化学：接触角計 CA-X 型取扱説明書
5. 古川行夫、高柳正夫：赤外・ラマン分光法（日本分光学会、2009）
6. 尾崎幸洋：実用分光法シリーズ③ ラマン分光法（アイピーシー、1998）
7. 浜口宏夫、平川暁子：ラマン分光法（学会出版センター、1988）
8. 副島 啓義：『電子線マイクロアナライシス』（日刊工業新聞、1987）
9. 高良 和武・菊田 惺志：『X 線回折技術』（東京大学出版会、1979）

## 第3章 Au を触媒とした化学エッチングによる

# Si ナノワイヤの作製と物性評価

## 3.1 はじめに

本研究の目的は Au を触媒とした化学エッチングによる Si ナノワイヤの作製、作製した Si ナノワイヤの物性評価である。具体的には、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察で Si ナノワイヤの形状を、フォトルミネッセンス (PL) 測定、フォトルミネッセンス励起スペクトル (PLE) 測定、発光寿命、フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定、光吸収測定、ラマン分光測定によって Si ナノワイヤの光学特性を、接触角測定によって水に対する湿潤性を調べる。

本研究で用いる金属アシスト無電解エッチングでは、Ag を触媒として作製する方法が一般的である。エッチングに用いられる溶液は  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 、 $\text{AgO}/\text{HF}$  などがあり、これらの方法は金属の体積とエッチングを同時に行っている。本研究では真空蒸着装置で Si 基板上に Au を堆積させ、これを  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  溶液に浸漬させエッチングすることで Si ナノワイヤの作製とその構造及び光学特性を調べた。

## 3.2 作製方法

### シリコンナノワイヤの作製

p 型の Si 基板を  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  にカットして使用した。面方位は(100)で、抵抗率は  $2\text{-}4 \ \Omega \cdot \text{cm}$  である。この Si 基板をトリクロロエチレン、アセトン、メタノールによる超音波脱脂洗浄をそれぞれ 10 分間行い、50%HF に 1 分間浸漬させ Si 表面上の自然酸化膜を除去する。純水でリンスした後、真空蒸着装置で Au を堆積させ、HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液に浸漬させてエッチングを行った。エッチング時間は 30 min で、溶液の温度は 30°C である。エッチング後、作製した試料を王水に 1 時間浸漬させて基板上に残った Au を除去し、純水でリンスして空气中で乾燥させる。

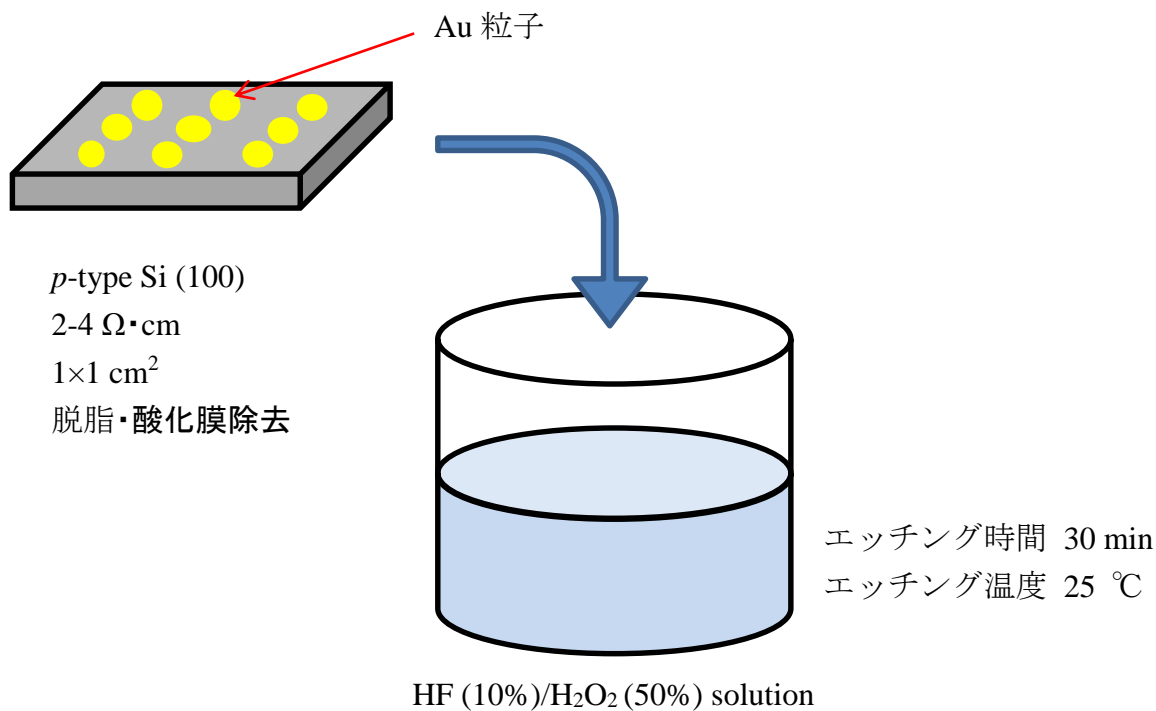


Fig. 3.1



### 3.3 測定における使用装置

#### 3.3.1 走査型電子顕微鏡

作製した試料の表面状態を見るために、SEM 観察を行った。測定装置は、JSM6330F (日本電子) を用いた。

#### 3.3.2 接触角測定

作製した試料の湿潤性を調べるために、接触角測定を行った。測定装置は、接触角計 (協和界面科学) を用いた。

#### 3.3.3 フーリエ変換型赤外分光測定

作製した試料の透過 (光吸収) スペクトルを測定するために FT-IR 測定を行った。測定装置は、Magna 560 (ニコレー) を用いた。

測定条件: 透過 (本体)

測定範囲: 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$

室温

#### 3.3.4 光吸収測定

作製した試料の透過 (光吸収) スペクトルを測定するために FT-IR 測定を行った。測定装置は、CT-25C (JASCO) を用いた。

測光モード	%T
レスポンス	Fast
バンド幅	2.0 nm 近赤外 8.0 nm
走査速度	400 nm/min
開始波長	2500 nm
終了波長	190 nm
データ取込間隔	2.0 nm

#### 3.3.5 フォトルミネッセンス測定

作製した試料について、次の条件で PL 測定を行った。

励起光源	He-Cd Laser ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ )
Laser 前の Filter	UTVAF-34 U (2 枚)(透過領域 280 ~ 380 nm)
分光器前の Filter	UTF-37 L (遮断領域 370 nm 以下)
分光器スリット	1 mm
測定温度	室温
CCD detector 温度	-75°C

### 3.3.6 フォトルミネッセンス励起スペクトル (PLE) 測定

作製した試料について、次の条件で PLE 測定を行った。測定装置は蛍光分光計 (Hitachi, F-4500) 及びの Figure 2.8 の光学系を用いた

励起光源	Xe ランプ
測定温度	300 K

### 3.3.7 発光寿命測定

作製した試料について、次の条件で発光寿命測定を行った。

励起光源	Nd:YAG Laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ )
Laser 前の Filter	U330 フィルター
分光器前の Filter	UTF-37 L
分光器スリット	1 mm
測定温度	300 K

### 3.3.8 ラマン分光測定

作製した試料について、次の条件でラマン分光測定を行った。実験装置は第 2 章の Figure 2.17 を使用した。

光源	Ar <sup>+</sup> Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 出力 : <50 mW) (NEC, GLG3110)
Laser 前の Filter	LL01-488-12.5 (Semrock 製)
分光器前の Filter	LL02-488RU-25 (Semrock 製)
分光器スリット	0.05 mm
測定温度	室温

## 3.4 実験結果及び考察

### 3.4.1 シリコンナノワイヤの作製

本研究の目的の一つはシリコンナノワイヤの作製にある。まず、エッチング溶液の HF (10%) : 50 ml に対する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) の量を 1~12 ml の範囲で変化させて試料作製を行い、各種測定を行った。次に真空蒸着で堆積させる Au の厚さを 1~30 nm の範囲で変化させて試料作製を行った。次に、エッチング時間を 10~60 min の範囲で変化させて作製を行った。

### 3.4.2 構造特性 (SEM 観察結果)

#### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度依存性を調べるため以下の条件でエッチングを行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml :  $M$

( $M=1\sim 12$  ml)

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.2 に作製した Si ナノワイヤの SEM 画像を示す。画像は試料表面と断面を観察したもので、倍率は 5000 倍である。

$M \sim 2$  ml という限られた量でエッチングした試料{Fig. 3.2(b)}は、表面がエッチングされてナノワイヤが出来ていることがわかる。

$M < 2$  ml、 $M \geq 4$  ml でエッチングした試料は、表面は荒れていたが Si ナノワイヤは形成されていなかった。 $M$  が増えるのに伴い、Si 表面のラフネスは増えていった。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を混合しないで作製した試料は、エッチングされずに Si ナノ構造は形成されていなかった。

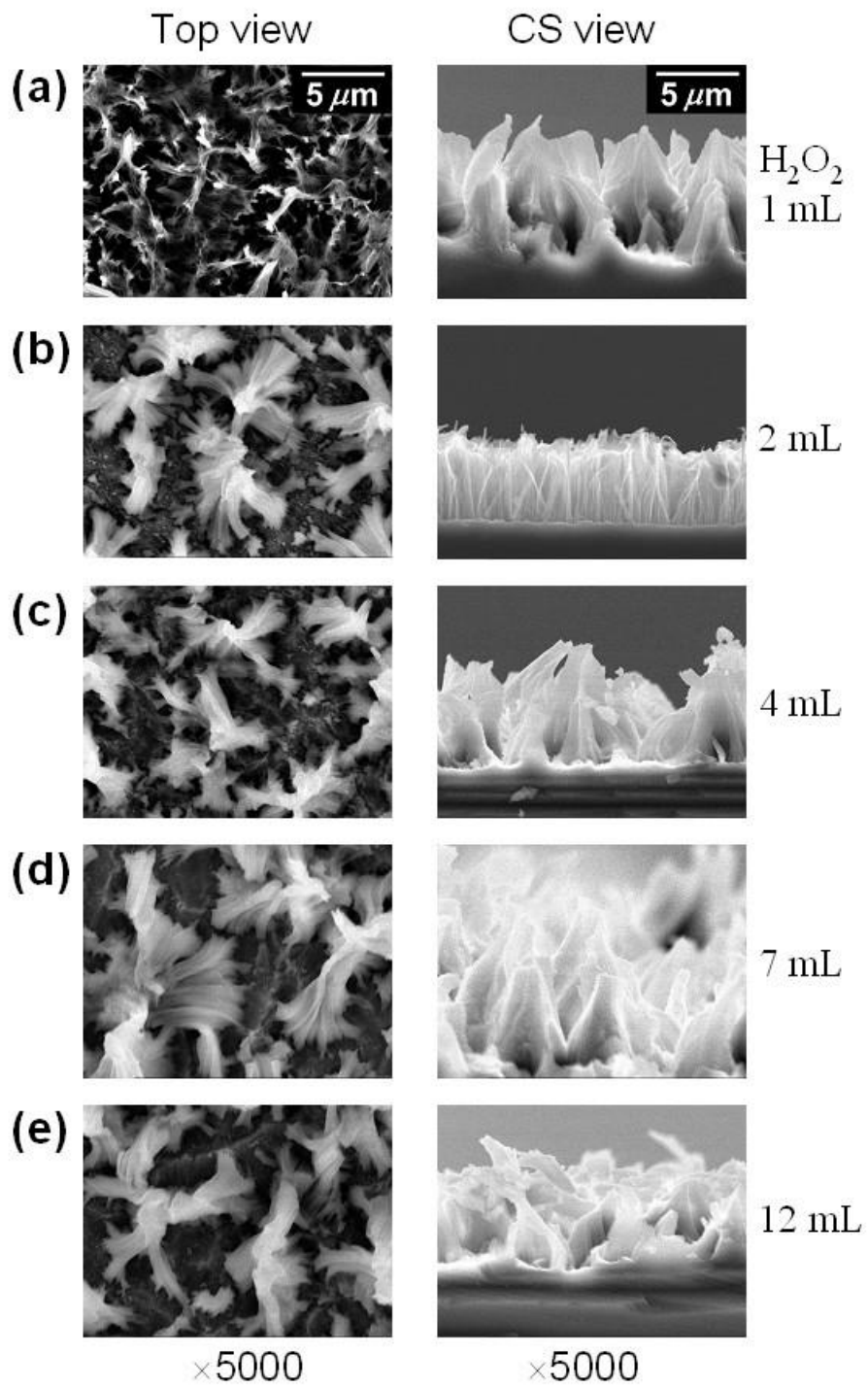


Fig. 3.2

### Au 膜厚依存性

Au 膜厚依存性を調べるため以下の条件でエッチングを行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Au の厚さ : 1~30 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.3 に真空蒸着で堆積させる Au の量を変えて作製した試料の SEM 画像を示す。倍率は表面の画像が 5000 倍、断面の画像が 3000 倍である。Au の厚さを 10 nm で作製した試料できれいに整列した Si ナノワイヤの形成を確認できた{Fig. 3.3(c)}。きれいに整列した Si ナノワイヤは、Au の厚さが 7~12 nm の範囲で形成されることが確認できた。

Fig. 3.3(a) に示すように Au の厚さが 1 nm ほどのとても薄い場合、得られた断面の SEM 画像は陽極化成で作製した PSi のようであった。<sup>1,2</sup>しかし、きれいなナノワイヤは形成されていなかった。また、Au 膜が 20 nm より厚い試料で作製した場合でも、きれいなナノワイヤは形成されなかった。表面はエッチングされて大きなラフネスができていた。

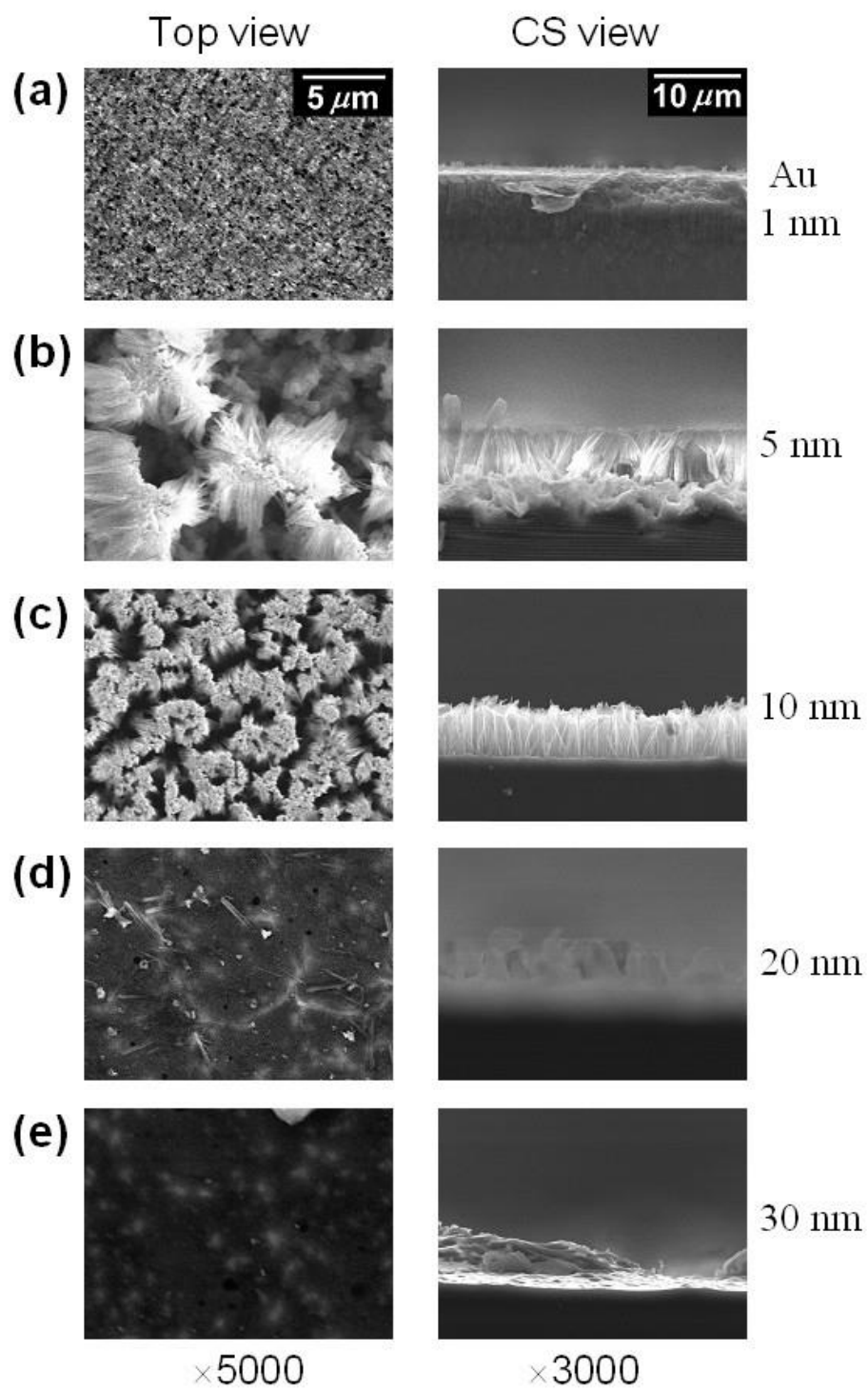


Fig. 3.3

### エッチング時間依存性

エッチング時間依存性を調べるために以下の条件で作製を行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 10~60 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.4 にエッチング時間を変化させて作製した試料の SEM 画像を示す。倍率は 1000~5000 倍で観察している。10 分間などのエッチング時間が短い試料では、Si ナノワイヤは形成されていなかった。エッチング時間が長くなるにつれてワイヤが形成され始め、30 分間エッチングした試料で最もきれいで整列した Si ナノワイヤを確認した。エッチング時間が 40 分より長くなるとワイヤは形成されないことが分かった{Fig. 3.4(e)}。Au 触媒のエッチングのメカニズムは、Ag を触媒としたエッチングのメカニズムと同じである。<sup>3-10</sup>

これらの結果より、整列した Si ナノワイヤを作製する際に最も適切な条件は Table 3.1 のようになった。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> をエッチング溶液に入れない (0%) の場合、Si 基板はアタックされなかった。一方で、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の少ない試料 ( $M < 2$  ml) と反対に多い試料 ( $M \geq 4$  ml) では、ナノ構造が短くナノワイヤは形成されていなかった。Au 膜が厚くなると面の粗面化をもたらし、エッチング時間が長くなると、SiNW の劣化につながるということがわかった。

エッチング溶液	HF (10%):H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) = 50 ml:2ml
Au 膜厚	7~12 nm
エッチング時間	30 min
温度	30°C

Table 3.1

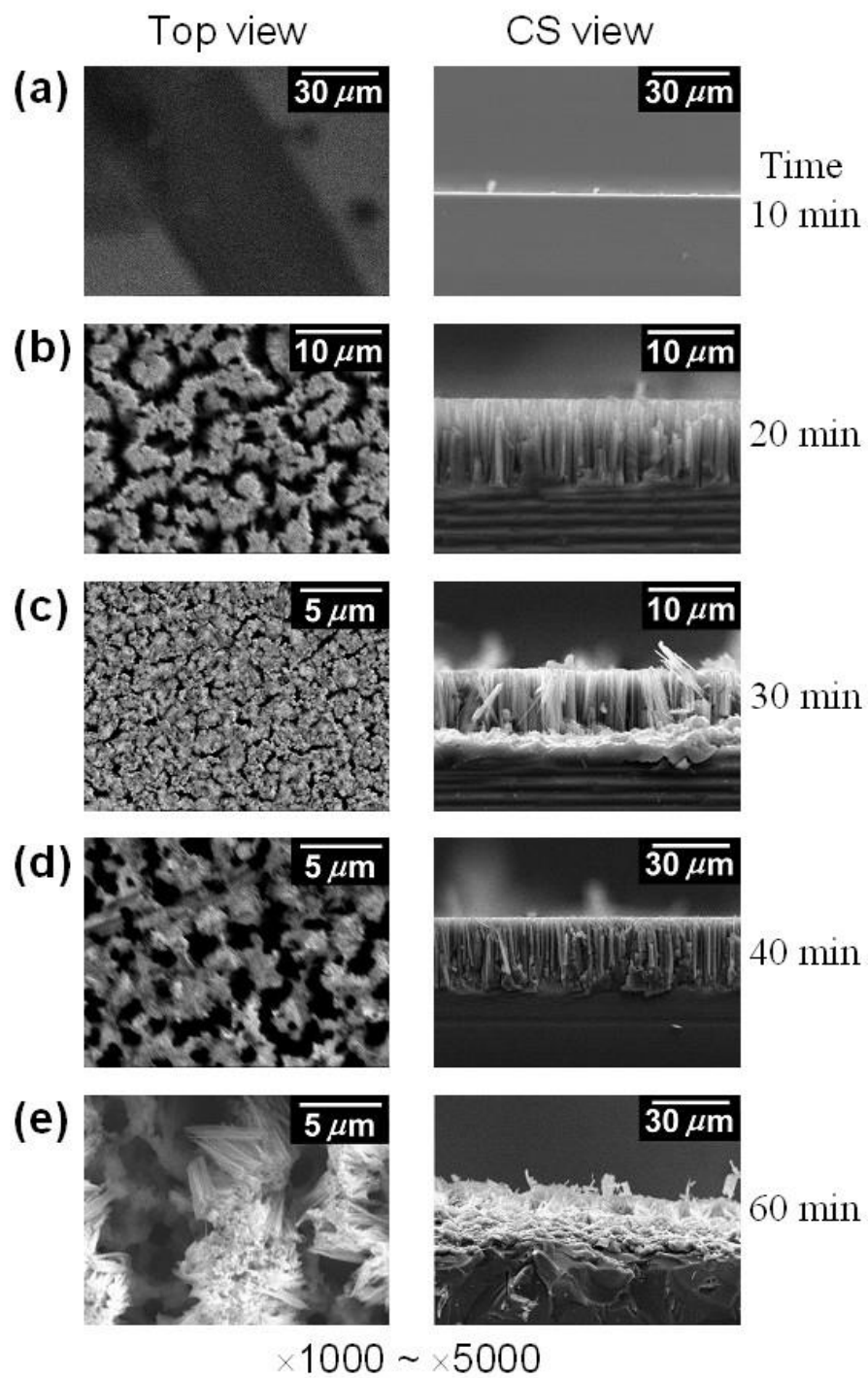


Fig. 3.4



### 3.4.3 接触角測定

接触角測定は、ナノスケール構造で覆われた個体表面と液体との接触角の関係を研究するうえで大変興味深いものである。<sup>11-16</sup>

HF 洗浄した、水素 (H-) 末端のバルク Si 表面は疎水性であり、接触角 ( $\theta$ ) は  $90^\circ$  に近くなる。さらに、十分な厚さ ( $\geq 3$  nm) のある SiO<sub>2</sub> 層は親水性であり、接触角 ( $\theta$ ) は  $0^\circ$  に近くなる。SiO<sub>2</sub> が中間の厚さ (0 から 3 nm) の場合では、接触角 ( $\theta$ ) は制限内 ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) に収まる。OH 基は、水分子の吸着部位として作用するように、親水性の原因は、Si 表面への OH 基のカップリングであつてもよい。HF 洗浄した Si 表面は、Si-H 結合によって特徴付けることができる。

Fig. 3.5 に Si ナノワイヤの接触角測定の結果を示す。試料は最適条件 (Table 3.1) で作製後、王水 (HCl/HNO<sub>3</sub>) に 60 分間浸漬させて Si ナノワイヤ上に残った Au を除去したもの (a) とこれを HF (50%) に 20 分間浸漬させ、最終的な Si ナノワイヤ表面の洗浄を行ったもの (b) を測定した。Fig. 3.5(a) で Si ナノワイヤは、接触角がほぼ  $0^\circ$  となる超親水性の特性を示した。一方で、HF 洗浄した Si ナノワイヤは接触角が  $140^\circ$  程度の高い疎水性を示した{Fig. 3.5(b)}。

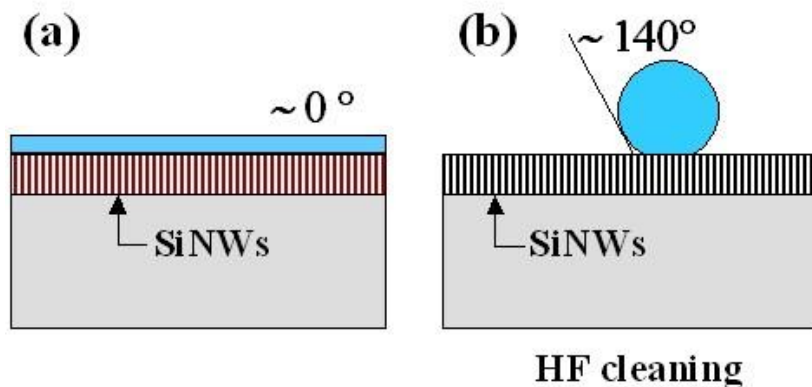


Fig. 3.5

### 3.4.4 光吸収スペクトル (FT-IR&光吸収測定)

#### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度依存性を調べるため以下の条件でエッチングを行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : *M*

(*M* = 1~12 ml)

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.6 に作製した試料と HF で洗浄したバルク Si の FT-IR の結果を示す。バルク Si の最もおおきなピークは~614 cm<sup>-1</sup>に見られる。これは X (610.6 cm<sup>-1</sup>) または L (603.9 cm<sup>-1</sup>) 点における横型光学フォノン (TO フォノン) と横型音響フォノン (TA フォノン) の多重バンドに帰する。<sup>17,18</sup> また、~ 1107 cm<sup>-1</sup> のピークは多重フォノンバンドによるものかもしれない。<sup>17,18</sup> なお、腐食エッチングした Si において 1000-1300 cm<sup>-1</sup> の広いスペクトル領域は余剰の不純物によって大部分が隠されている。

しかし近年の報告で 1107 cm<sup>-1</sup> にあるピークは、Si-O-Si モードであることが確認された。<sup>19</sup> また、~1067 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは薄い SiO<sub>x</sub> 層の TO フォノンであり、~1150 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは Si-O ストレッチングモードに帰することが確認された。<sup>20</sup>

Fig. 3.6 において、Si ナノワイヤは 2600~3800 cm<sup>-1</sup> の範囲で広い吸収バンドが観測された。この吸収は、Si-OH の水素結合と H<sub>2</sub>O の吸着によるストレッチングモードによるものと考えられる。<sup>21</sup> Si ナノワイヤ (*M* ≥ 2) の遠赤外領域における吸収は、バルク Si よりも 1 オーダーほど高くなっている。

Fig. 3.7 にバルク Si と Si ナノワイヤの光吸収スペクトルを示す。図中の矢印はバルク Si の基礎吸収端 (*E<sub>g</sub>* ~ 1.11 eV) の位置を示している。<sup>18</sup> バルク Si は 1.2 eV 未満の光のエネルギー領域でかなり高い透過率を示した。一方で、Si ナノワイヤは広い波長域において高い光吸収率を示した。光吸収率の増加は、エッチングすることによってラフネスの増えた Si 表面における光トラップと散乱による影響と考えられる。

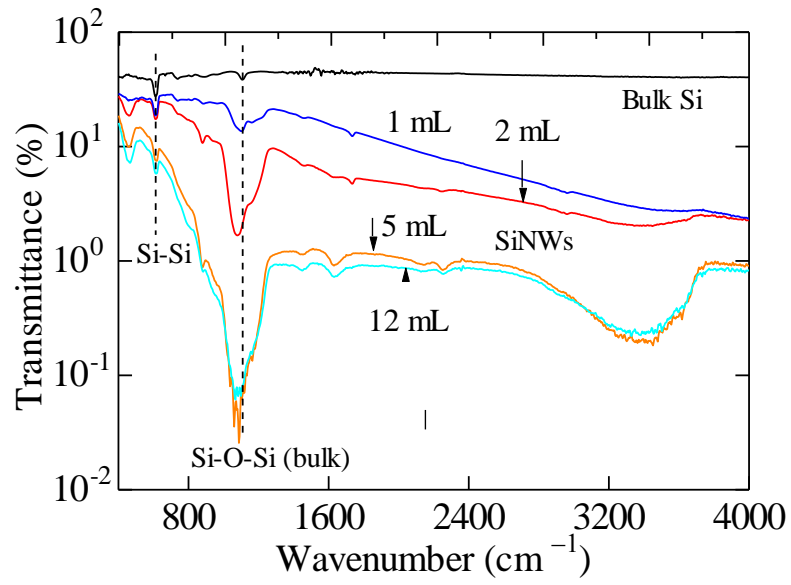


Fig. 3.6

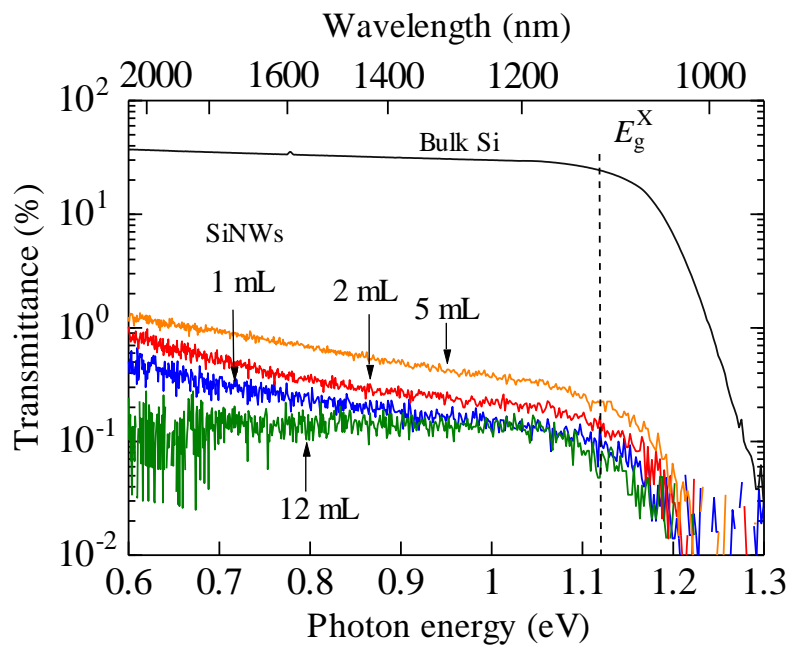


Fig. 3.7

### Au 膜厚依存性

Au 膜厚依存性を調べるため以下の条件でエッチングを行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Au の厚さ : 1~30 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.8, 3.9にそれぞれFT-IRと光吸収測定の結果を示す。Fig. 3.8より、Auの厚さが増加するに伴い、遠赤外での透過率が減少し、5 nmの試料で最小となる。さらにAuの厚さが増加すると、透過率が増加する。この結果は光吸収測定についても同様で、Auの厚さが増加するに伴い透過率が減少し、5 nmで最小となる。Fig. 3.3より、より厚いAu膜は、Si表面に大きなラフネスを形成する原因となっている。したがって、Fig. 3.8, 3.9のような高い光吸収率は、表面に形成された微細なラフネスによるものであることがわかる。

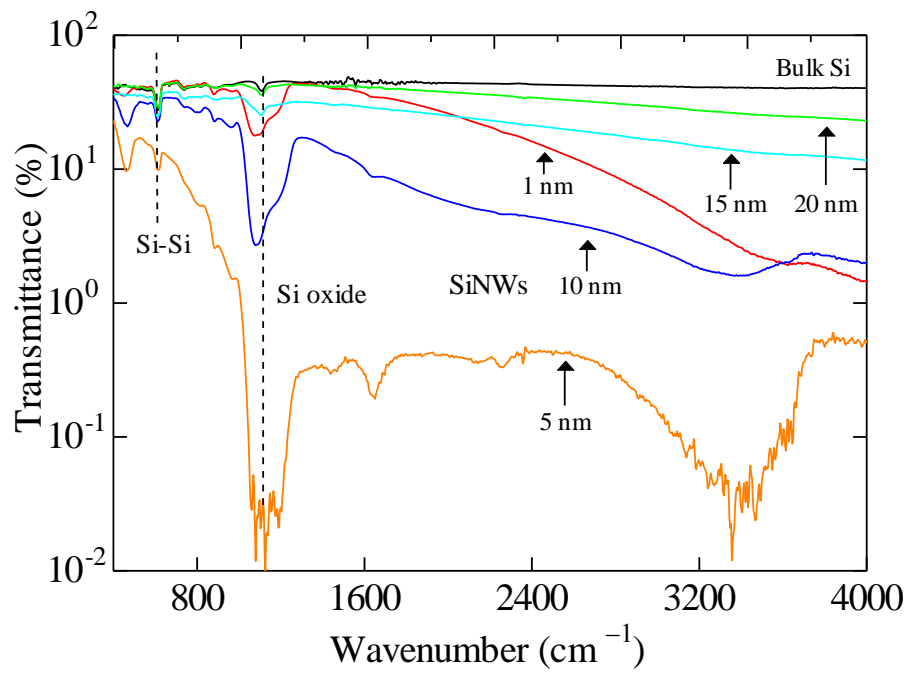


Fig. 3.8

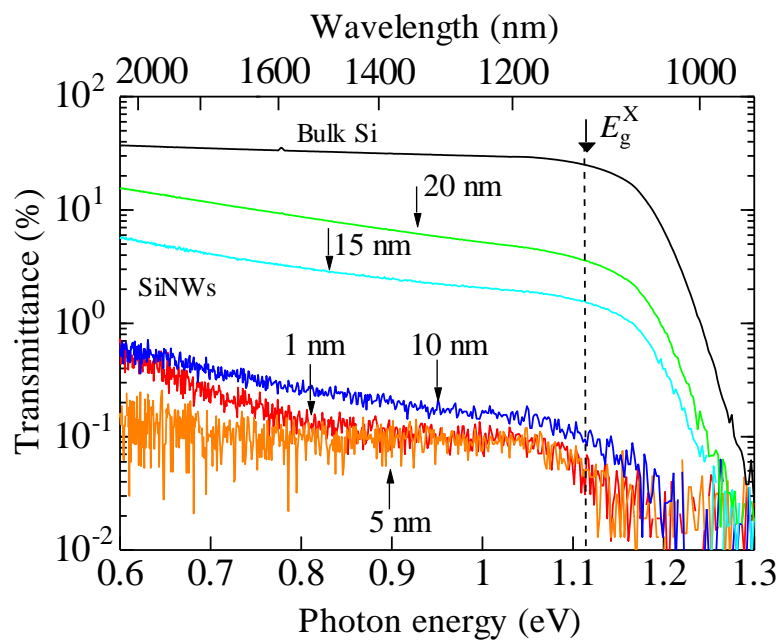


Fig. 3.9

### エッチング時間依存性

エッチング時間依存性を調べるために以下の条件で作製を行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 10~60 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.10にエッチング時間を変えて作製した試料の光吸収スペクトルを示す。エッチング時間は10~60分で作製を行っている。10分間エッチングした試料を除くすべての試料で高い光吸収率を示した。Fig. 3.4で示したように、10分間のエッチングは長いナノワイヤを形成できないくらい短いことが分かった。したがって、Fig. 3.10より、10分間エッチングした試料はバルクSiに似たスペクトルを示したと考えられる。

透明領域における反射率Rは以下の式で求めることができる。

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.1)$$

ここでnは屈折率である。したがって、Siの高い屈折率は、40%の光の反射損失によってSiベースの感光素子の性能を制限してしまう。したがって、“black silicon”を作製するために、非反射シリコン表面作製のための多くの微細化構造作製技術が提案された。<sup>38,39</sup>現在、Agを触媒として作製したSiナノワイヤが高い光吸収率を示すことが報告されている。<sup>15,24-27</sup>そのような高い吸収率のため、Auを触媒として作製したSiナノワイヤは、ワイヤの構成に関わらず肉眼で黒く見えた。

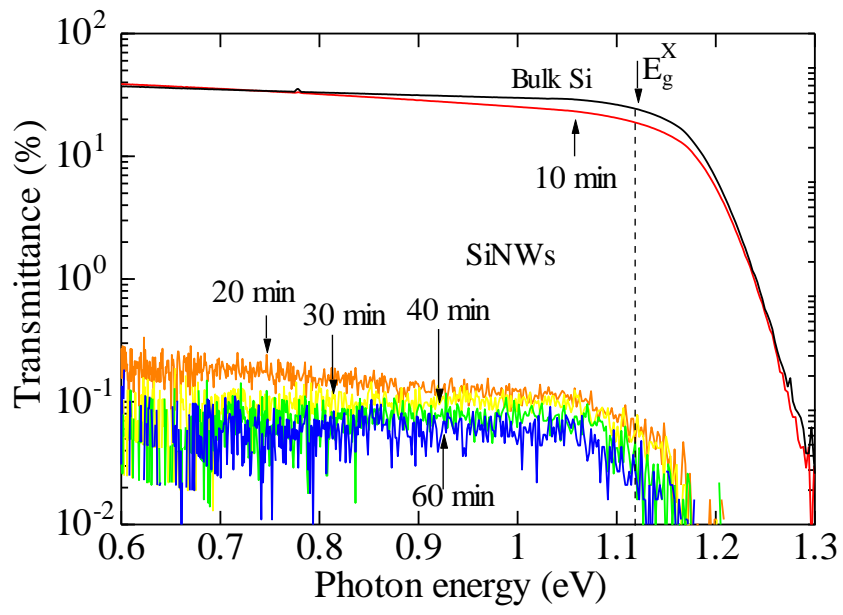


Fig. 3.10

### 3.4.5 PL&PLE 測定結果

可視発光はPSi、酸化物Siナノクラスター、Siナノワイヤ<sup>2</sup>を含む様々なSiナノ構造で報告されている。その中でも、PSiはHFベースの溶液による陽極化成によって最も簡単に作製できる。しかし、陽極化成法は電解液とSi基板の裏表面に電極が必要なため、ステンエッチングやフォトエッチングなどの様々な他の技術が開発されている。そして、これらの技術は従来の陽極化成<sup>28-32</sup>で作製したPSi層に似たものを作製できる。PL強度はフォトエッチングしたPSi層の厚さにおおよそ比例していた。<sup>31,32</sup>多孔質構造が可視発光の大きな役割を担っていると信じられているが、発光のメカニズムは現在のところ明らかになっていない。

本研究で作製したSiナノワイヤは、すべての試料で可視領域におけるPL発光を確認できた。Fig. 3.11にbulk crystalline Si (*c*-Si) と腐食エッチングで作製したSiナノワイヤのPLスペクトルを示す。エッチング条件はTable. 3.2に示した条件で作製を行っている。

Fig.3.11(a)に*c*-Siの虚数屈折率スペクトル $k$ をプロットする。Fig. 3.11(a) の $k$ スペクトルは、*c*-Siは $E_1 \sim 3.4$  eV、 $E_2 \sim 4.3$  eV、 $E'_1 \sim 5.3$  eVに少なくとも3つの臨界点 (CP's) をもつことがわかる。<sup>33</sup>ただし、*c*-SiのCP'sはブリルアンゾーンにおけるブラッグのバンドギャップ、すなわち長距離秩序の結果であることを注意しなければならない。Fig. 3.11(a) に示した*c*-SiのPL発光とは対照的に、Siナノワイヤは不透明領域において強いPL発光を示した。すなわち、発光 (バンド端:  $E_g^X$ ) ピークが $\sim 2$  eVにあるということである [Fig. 3.11(b)]。上記のバンド端発光の原因は、Siナノワイヤの側壁と腐食エッチで削られた底に形成されたポーラスナノ結晶における量子閉じ込めによる結果と考えられる。

Fig. 3.11(b) の右側に図式的に示されているように、Siナノワイヤの $\sim 2.0$  eV ( $\sim 2.7$  eV) のバンド端発光は、ナノ構造による最低のSiのバンド吸収端以上における運動量保存則の緩和の増強によるものかも知れない。非結晶物質における長距離秩序も欠如は、ブロッホの定理を適応できなくさせ、結晶運動量 $\hbar k$ を不明瞭な状態にする。そのような場合における光学遷移は、“ノンダイレクト”により得られた近似の結果、言い換えれば波数ベクトルではなくエネルギー保存が重要な“準ダイレクト”な遷移モデルにより説明できる。

<sup>34,35</sup>PSiにおける $k$ 空間の欠如は、電子状態密度が無意味な概念であることを決して意味していない。結果として起こる非直接的な光学遷移は、PSiで通常観測される単一でブロードなPLスペクトルを与える。したがって、ここで考えられていた量子閉じ込めが、間接バンドギャップ端以上において、非直接の光学遷移を可能にする。また、非直接光学遷移に関わるたくさんの電子状態 {Fig. 3.11(b)} が、ナノ結晶中におけるハイゼンベルグの不確定性原理により $\Delta k$ の増強が起こるかもしれない。

PLEは発光体中の光学吸収過程の情報を得るのに使用できます。Fig. 3.11(b) の黒い実線は、蛍光波長 ( $\lambda_{em}$ ) を600 nmとして観測したPLEスペクトルを示している。このスペクトルは、バンド端発光のための優位な吸収バンドが $E_1$ から $E_2$ のCPsにおける光学遷移によるものであることを示している。



エッチング溶液	HF (10%):H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) = 50 ml:2ml
Au 膜厚	7~12 nm
エッチング時間	20 min
温度	30°C

Table 3.2

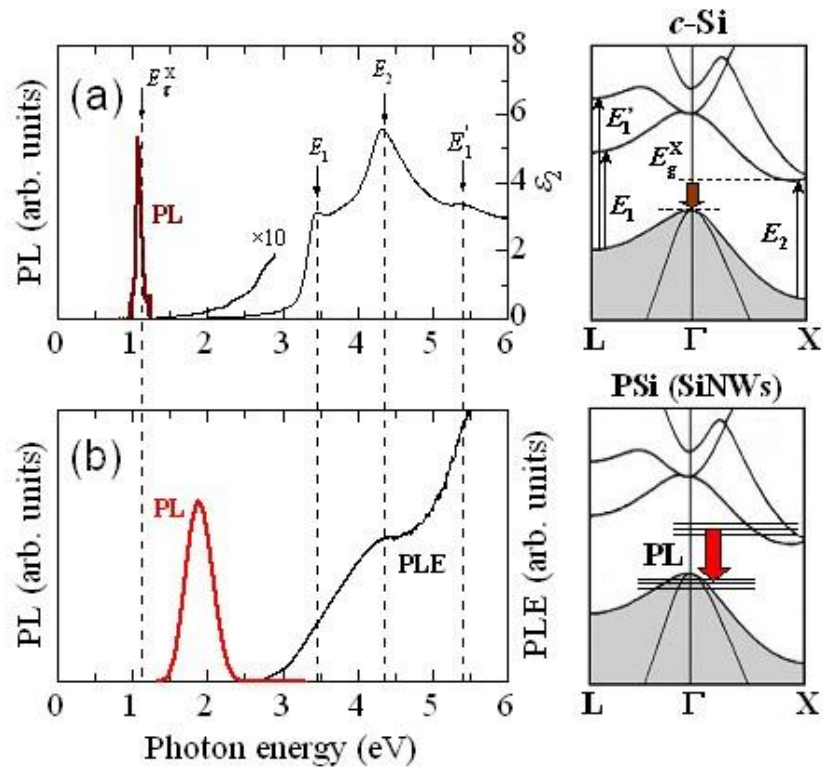


Fig. 3.11

### PL積分強度 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度依存性

PL 積分強度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度依存性を調べるため以下の条件でエッチングを行う。

エッチング溶液…HF (30%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) = 50 ml :  $M$  ( $M=1\sim 12$  ml)

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 :  $30^\circ\text{C}$

Fig. 3.12(a) に $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度を変化させて作製したSiナノワイヤのPL積分強度を示す。 $\text{H}_2\text{O}_2$ の量が増加するにつれてPL積分強度が強くなり、2 mlで最大となった。さらに、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の量が増加すると、SiナノワイヤPL積分強度は緩やかに減少した。Fig. 3.2, 3.12よりPL積分強度の減少は、ナノワイヤの長さの減少によるものであることが分かった。

Fig. 3.12(b) にPLピークエネルギー ( $E_p$ ) の $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度依存性を示す。グラフより、 $E_p$ は $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度による影響を強く受けないことが分かった。また、本研究で作製した腐食エッチSiナノワイヤのPLスペクトルは、約0.4 eVのピーク幅を持っていることが分かった{Fig. 3.12(b)}。

また、得られたSiナノワイヤのPLスペクトルはフォトエッチングで作製したPSiに似ていた

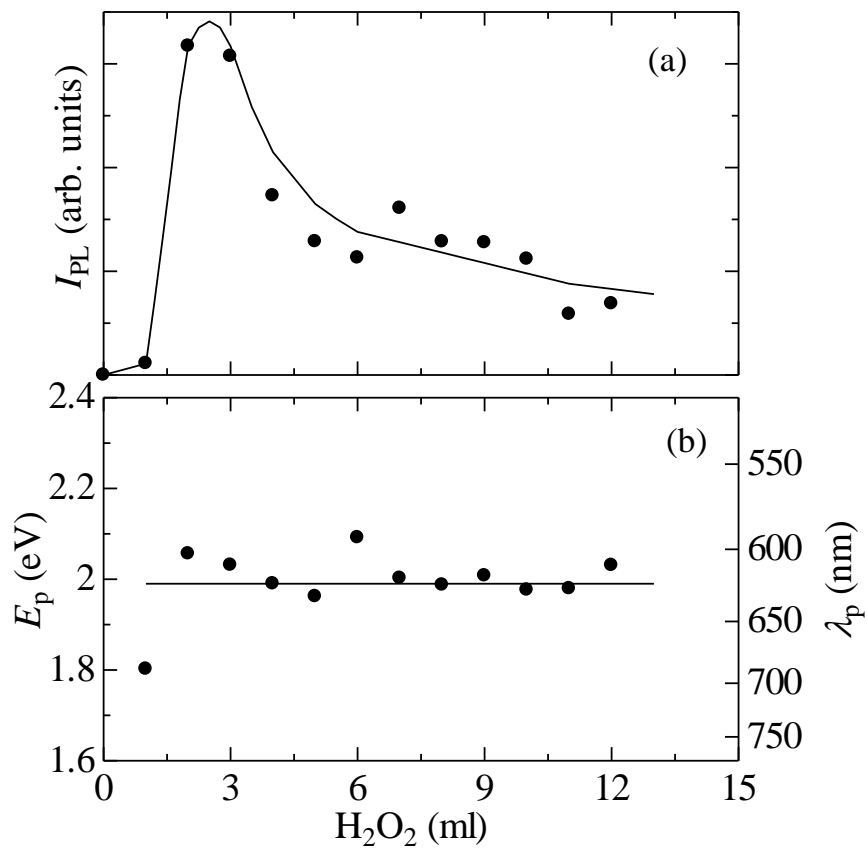


Fig. 3.12

PL積分強度Au膜厚依存性

PL強度のAu厚依存性について調べるために以下の条件で作製を行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Auの厚さ : 1~30 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.13(a) に堆積させるAuの厚さを変化させて作製したSiナノワイヤのPL積分強度を示す。Auが厚くなるにつれてPL積分強度が強くなり、~10 nmで最大となった。さらにAuが厚くなると、緩やかに強度は減少していった。Fig. 3.3, 3.13より、Au触媒で作製したSiナノワイヤは巨視的なラフネスをもつ試料より、微細構造をもつ試料のほうがPL強度が強いことがわかった。

Fig. 3.13(b) にPLピークエネルギー ( $E_p$ ) のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度依存性を示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度依存性と同様に、 $E_p$ はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度による影響を強く受けないことが分かった。

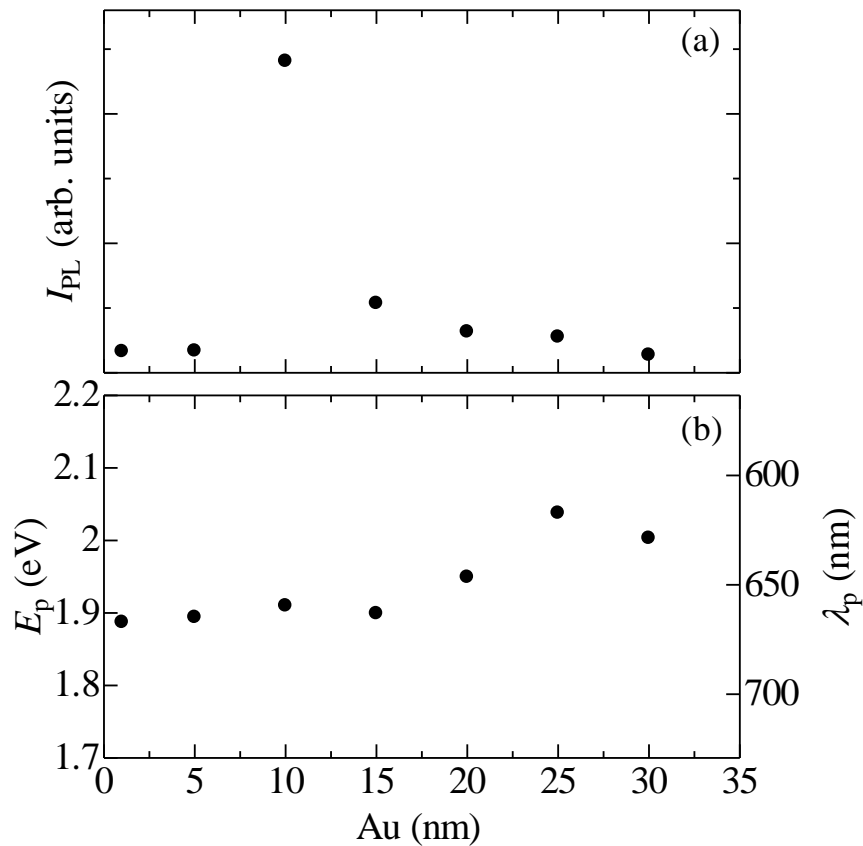


Fig. 3.13

### PL 積分強度エッチング時間依存性

PL 積分強度のエッチング時間依存性を調べるために以下の条件で作製を行う。

エッチング溶液…HF (30%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) = 50 ml : 2 ml

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 10~60 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.14(a) にエッチング時間を変化させて作製したSiナノワイヤのエッチング時間依存性について示す。エッチング時間を20分間として作製した試料で、最も強いPL強度を得られた。また、Fig. 3.4より、ワイヤが出来ていない試料 ( $t=10$  min) やワイヤが崩れた試料 ( $t=60$  min) は発光を示すが、PL強度が弱くなることがわかった。

Fig. 3.14(b) より、ピークエネルギーはほとんど変化しなかった。

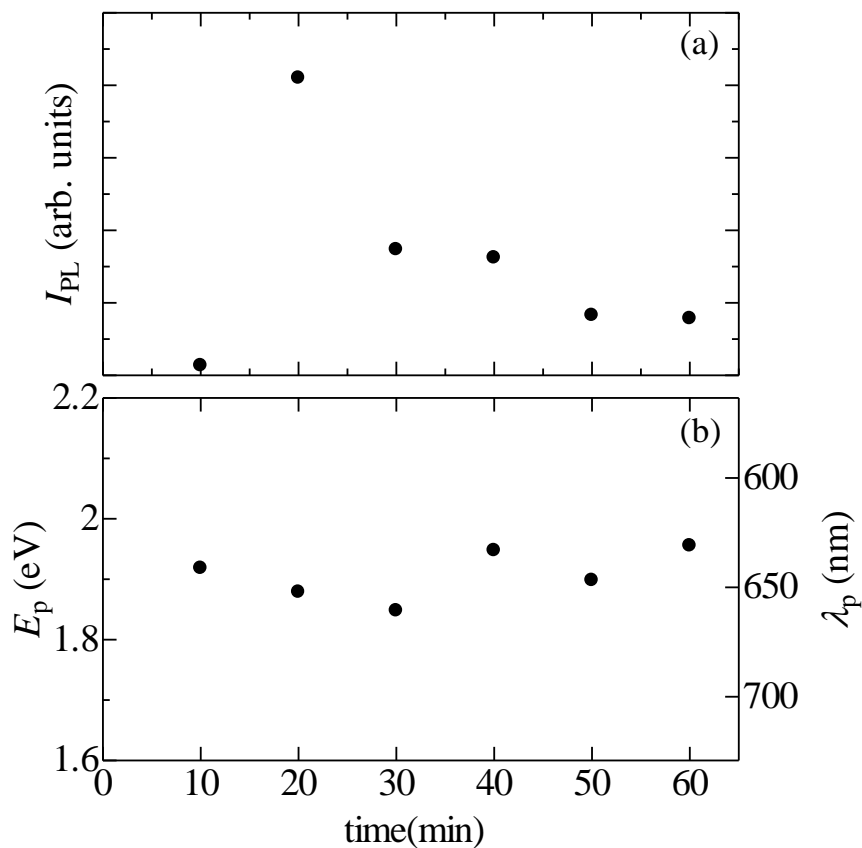


Fig. 3.14

### 3.4.6 発光寿命測定

Fig. 3.15 に発光寿命測定の結果を示す。ここでは、Si ナノワイヤと陽極化成 PSi との比較を行う。温度は 300 K、蛍光波長 ( $\lambda_{em}$ ) は 600 nm で測定を行っている。陽極化成 PSi は閉回路を構成し、陽極酸化装置に Xe ランプを照射する方法で作製を行っている。 $^{38}\text{Si}$  ナノワイヤの作製条件は Table. 3.2 に、PSi の作製条件は Table. 3.3 に示す。これらの試料から得られた PL ディケイカーブは、三成分の指数関数でフィッティングすることができる。フィッティングに用いた式を(3.2)式に示す。

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.2)$$

ここで、 $a_1+a_2+a_3=1$  となる。フィッティングパラメータは  $a_1=0.54$ ,  $\tau_1=4.0 \mu\text{s}$ ,  $a_2=0.40$ ,  $\tau_2=27 \mu\text{s}$ ,  $a_3=0.06$ ,  $\tau_3=60 \mu\text{s}$  (Si ナノワイヤ)、 $a_1=0.56$ ,  $\tau_1=1.9 \mu\text{s}$ ,  $a_2=0.38$ ,  $\tau_2=16 \mu\text{s}$ ,  $a_3=0.06$ ,  $\tau_3=44 \mu\text{s}$  (anodic PSi)とした。これらの結果は、放射の再結合過程における 3 つの近い準位の存在を示している。

有効寿命  $\tau$  は次に示す(3.3)式と(3.4)式で決めることができる。<sup>38</sup>

$$\tau_{\text{eff}}^{(1)} = \sum_i a_i \tau_i \quad (3.3)$$

$$\tau_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i} \quad (3.4)$$

上式より、Si ナノワイヤは  $\tau_{\text{eff}}^{(1)}=17 \mu\text{s}$ 、 $\tau_{\text{eff}}^{(2)}=31 \mu\text{s}$  が得られた。陽極化成 PSi は  $\tau_{\text{eff}}^{(1)}=10 \mu\text{s}$ 、 $\tau_{\text{eff}}^{(2)}=22 \mu\text{s}$  が得られた。PSi から得られた結果は、Hooft らによって報告されている。<sup>39</sup>

Fig. 3.15 より、触媒エッチ Si ナノワイヤは PSi によく似た放射寿命を持っていることが分かった。そのうえ、触媒エッチ Si ナノワイヤの PLE スペクトル{Fig. 3.11(b)}は、陽極化成法とフォトエッチング法で作製した PSi の PLE スペクトルと類似している。<sup>40</sup> 以上の結果より、Si ナノワイヤの側壁やエッチングされてできた底において、ポーラスナノ結晶 Si 粒子中で起こる量子閉じ込めが可視発光の起源であると結論づけることができる。<sup>41</sup>

本研究の量子閉じ込めは、Fig. 3.11(b)で図式的に示されているように、伝導バンドの最低値 X ( $610.6 \text{ cm}^{-1}$ ) 点もしくは L ( $603.9 \text{ cm}^{-1}$ ) 点よりも大きい準位における運動量保存則の緩和を確実にしている。c-Si において、放射再結合過程は電子放射システムのエネルギーと運動量の保存によって説明できる。ここで  $k$  は良い量子数である。ナノ構造物質に

において、ハイゼンベルグの不確定性原理は、制限された空間（例えば、ナノスケールの空間）における電子閉じ込めは限られた電子 ( $\Delta\hbar k$ ) の運動量の不確定性を生むことを保証している。 $\Delta\hbar k$ は結果として、Fig. 3.11(b)に示すエネルギー—運動量の分布図の放射遷移過程の自由をもたらす。その結果、本研究で観測したバンド端発光は Si ナノ構造物質によるものである。

Si 基板	n-Si(100)
エッチング溶液	HF (50%):H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) = 40 ml:5ml
電流値	20 mA
エッチング時間	20 min
温度	20°C (室温)

Table 3.3

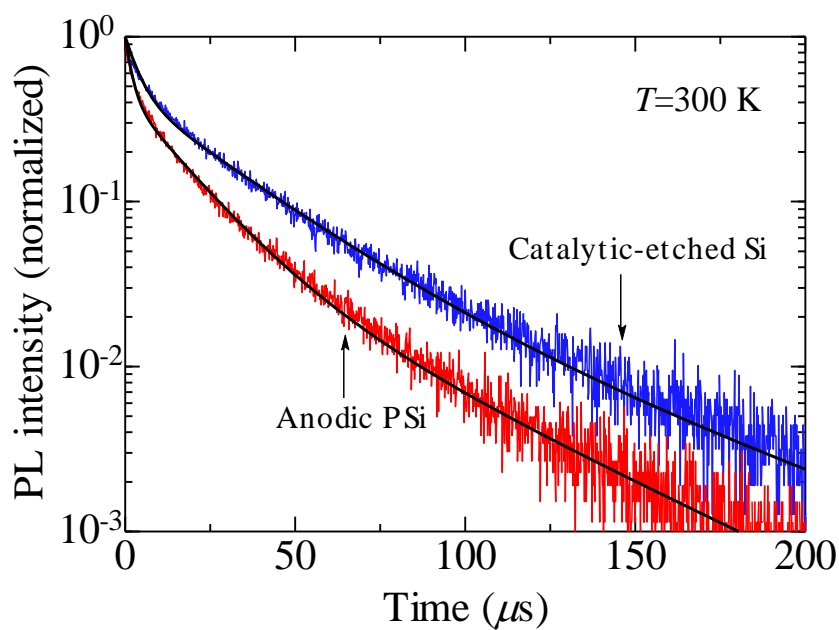


Fig. 3.15

### 3.4.7 ラマン分光測定

Fig. 3.16 に  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度を変えて作製した Si ナノワイヤのラマン散乱スペクトルを示す。Si ナノワイヤは以下に示す条件で作製を行っている。

エッチング溶液…HF (30%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) = 50 ml :  $M$  ( $M=1\sim 12$  ml)

Au の厚さ : 10 nm

エッチング時間 : 30 min

エッチング温度 : 30°C

Fig. 3.16(a) に Si ナノワイヤの一次ストークスラマンスペクトルを示す。ラマン散乱強度は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の量に依存するという結果が得られた。Fig. 3.16(b) にラマン積分強度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  依存性について示す。Fig. 3.16(a) より、すべての Si ナノワイヤのラマン散乱強度は、優位なフォノンピーク ( $519\text{ cm}^{-1}$ ) で増大していた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の量を 2 ml で作製した Si ナノワイヤが最も大きい散乱強度の増大を示した。バルク Si のラマン散乱強度と比較すると、Si ナノワイヤの散乱強度は約 20 倍になっていた。この増大は Si ナノワイヤの表面で起こる部分的な光トラップによる励起光の強い散乱が原因である。また、“ブラックシリコン” のような見た目は、それぞれのサンプル表面における反射損失の最小化を示す。

バルク Si と Si ナノワイヤのストークスラマンピークをそれぞれ Fig. 3.17(a) と Fig. 3.17(b) に示す。バルク Si のラマンスペクトルは、波数に関してほぼ左右対称であり、それゆえ、Lorentzian 線形でフィッティングできる。(3.5)式に Lorentzian の式を示す。

$$I(\omega) = \frac{I_s}{(\omega_{\text{TO}} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.5)$$

ここで、 $I_s$  は特有のラマンの強さ、 $\omega_{\text{ro}}$  は 1 次光学フォノン振動数、 $\gamma$  はローレンツ広がりパラメータである。Fig. 14(a) で最もよいフィッティングは  $\omega_{\text{ro}} = 519.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 3.2\text{ cm}^{-1}$  を得られた。

Fig. 3.17(b) に示す Si ナノワイヤのラマンスペクトルは、低波数のすそがやや広く、左右非対称である。このような結果は、陽極化成で作製した P<sub>3</sub>Si でときどき観測されていて、その原因は、多孔質成分のナノ結晶サイズの大きな勾配によるものであると解釈されている。<sup>43,44</sup> 化学気相成長 (CVD) 法で作製された Si ナノチューブと Si ナノワイヤのラマンピークは、低波数において非対称線形を示した。<sup>45,46</sup> これらのピークは結晶 Si、結晶粒界、アモルファス Si (a-Si) の 3 つの個々の成分から逆畳み込みしている可能性がある。a-Si の成分は  $480\text{ cm}^{-1}$  付近でかなり広いピークを示すことが観測された。本研究で、我々が作製した Si ナノワイヤのラマンスペクトルから a-Si の成分は観測されなかった。

次に、本研究で観測された非対称のラマンスペクトルを説明するため、修正された

Lorentzian の式を(3.6)式に提案する。

$$I(\omega) = \frac{I_s}{(\omega_{\text{TO}} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \left[ 1 + \exp \alpha \left( \frac{\omega}{\omega_{\text{TO}}} \right) \right]^{-1} \quad (3.6)$$

ここで、 $\alpha$ は非対称要素である。

Fig. 3.17(b) に、(3.5) 式を用い $\omega_{\text{TO}} = 519.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ を代入してフィッティングした結果と (3.6) 式を用い $\omega_{\text{TO}} = 519.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha = 100$ を代入してフィッティングした結果を示す。Si ナノワイヤのラマンスペクトルはわずかに増加した $\gamma = 4.0 \text{ cm}^{-1}$ 異方性要因 $\alpha = 100$ をどうにゆうすることによって、(3.6)式できれいにフィッティングできた。

このような Si ナノ構造物質から可視発光する場合、Si ナノワイヤの非対称なラマンスペクトルは、例えばナノ構造のよる運動量保存の緩和の誘発などを通した量子力学的な閉じ込め効果によって解釈することができる。ナノスケールの空間におけるフォノン閉じ込めは、限られたフォノン ( $\Delta\hbar k$ ) の運動量に不確実性を生む。それはフォノンエネルギー ( $\hbar\Delta\omega_q$ ) におけるわずかなシフトを引き起こす場合がある。つまり、ナノ構造中のラマンスペクトルは、ピークエネルギーのわずかなシフトにより左右対称から非対称線形に変化している。

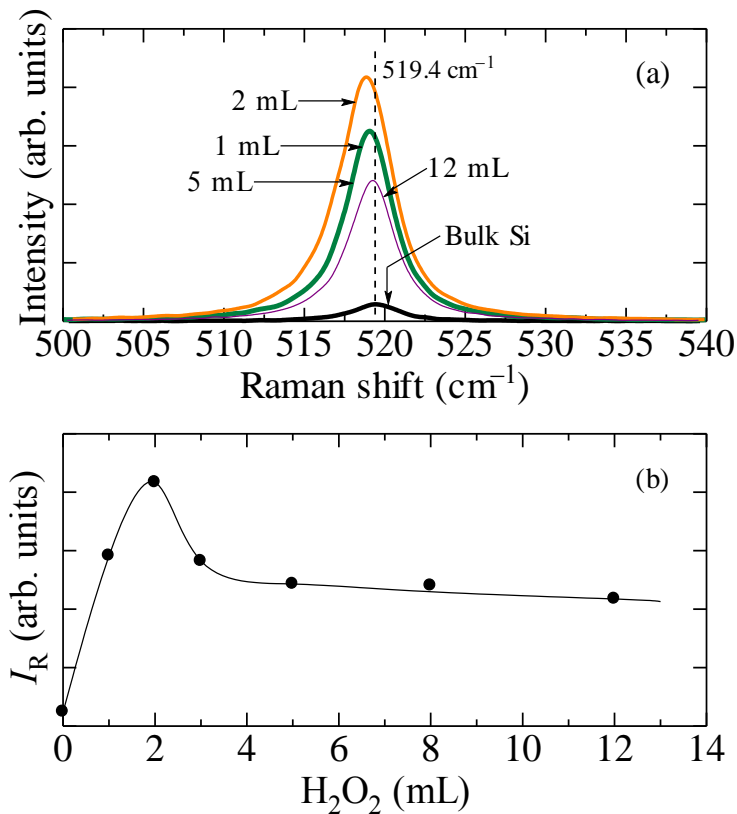




Fig. 3.16

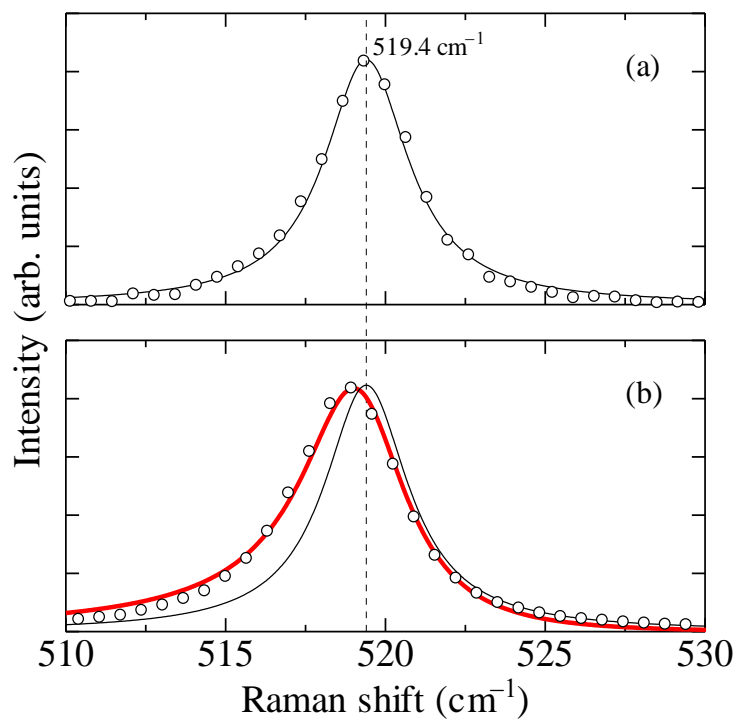


Fig. 3.17

### 3.5 参考文献

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics* (Springer, Berlin, 2003).
3. K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S.T. Lee, *Chem. Eur. J.* **12**, 7942 (2006).
4. T. Qiu, X.L. Wu, G.G. Su, P.K. Chu, *J. Electron. Mater.* **35**, 1879 (2006).
5. A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **451**, 163 (2008).
6. W. Xu, V. Palshin, J.C. Flake, *J. Electrochem. Soc.* **156**, H544 (2009).
7. H. Chen, H. Wang, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *Nano Lett.* **10**, 864 (2010).
8. D. Kumar, S.K. Srivastava, P.K. Singh, K.N. Sood, V.N. Singh, N. Dilawar, M. Husain, J. *Nanopart. Res.* **12**, 2267 (2010).
9. R. Douani, G. Piret, T. Hadjersi, J.-N. Chazalviel, I. Solomon, *Thin Solid Films* **519**, 5383 (2011).
10. Y. Kato and S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **158**, K157 (2011).
11. S. L. Cheng, C. H. Chung, and H. C. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **155**, D711(2008).
12. Y.-H. Cheng, C.-K. Chou, C. Chen, and S.-Y. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 17 (2004).
13. F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang, and X. Zhang, *Chem. Mater.* **18**, 1365 (2006).
14. G. Piret, Y. Coffinier, C. Roux, O. Melnyk, and R. Boukherroub, *Langmuir* **24**, 1670 (2008).
15. R.-C. Wang, C.-Y. Chao, and W.-S. Su, *Acta Mater.* **60**, 2097 (2012).
16. S.-S. Yoon and D.-Y. Khang, *J. Mater. Chem.* **22**, 10625 (2012).
17. R. J. Collins and H. Y. Fan, *Phys. Rev.* **93**, 674 (1954).
18. S. Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors Vol. 1, Group IV Semiconductors* (Kluwer Academic, Boston, 2004), Chap. 2, p. 45.
19. D. B. Mawhinney, J. A. Glass, Jr., and J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B* **101**, 1202 (1997).
20. M. Saadoun, B. Bessais, N. Mliki, M. Ferid, H. Ezzaouia, and R. Bennaceur, *Appl. Surf. Sci.* **210**, 240 (2003).
21. H. Koyama, Y. Matsushita, and N. Koshida, *J. Appl. Phys.* **83**, 1776 (1998).
22. L. L. Ma, Y. C. Zhou, N. Jiang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, J. Ge, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 171907 (2006).
23. D. Murias, C. Reyes-Betanzo, M. Moreno, A. Torres, A. Itzmoyotl, R. Ambrosio, M. OSoriano, J. Lucas, and P. Roca I. Cabarrocas, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 1509 (2012).
24. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2737 (2005).

25. S. K. Srivastava, D. Kumar, P. K. Singh, M. Kar, V. Kumar, and M. Husain, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1506 (2010).
26. T.-H. Pei, S. Thiyagu, and Z. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 153108 (2011).
27. C.-Y. Chen, W.-J. Li, and H.-H. Chen, *Chem PhysChem* **13**, 1415 (2012).
28. R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R. P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 995 (1992).
29. J. Sarathy, S. Shih, K. Jung, C. Tsai, K.-H. Li, D.-L. Kwong, J. C. Campbell, S.-L. Yan, and A. J. Bard, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1532 (1992).
30. S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1863 (1992).
31. Y. K. Xu and S. Adachi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 4572 (2006).
32. Y. K. Xu and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **101**, 103509 (2007).
33. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **66**, 3224 (1989).
34. D. T. Pierce and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **5**, 3017(1972).
35. S. Adachi, H. Mori, and S. Ozaki, *Phys. Rev. B* **66**, 153201 (2002).
36. S. Adachi and T. Kubota, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, H39 (2007).
37. Y. Matsui and S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1**(2), R80 (2012).
38. J. R. Lakowicz, *Principle of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, New York, 2006), p. 97.
39. G. W. 't Hooft, Y. A. R. R. Kessenner, G. L. J. A. Rikken, and A. H. J. Venhuizen, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2344 (1992).
40. Y. K. Xu and S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **157**, H44 (2010).
41. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
42. M. N. Islam and S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 715 (2001).
43. D. Abidi, S. Romdhane, A. Brunet-Bruneau, and J.-L. Fave, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **45**, 10601 (2009).
44. D. Abidi, B. Jusserand, and J.-L. Fave, *Phys. Rev. B* **82**, 075210 (2010).
45. M. Zhou, R. Li, J. Zhou, X. Guo, B. Liu, Z. Zhang, and E. Xie, *J. Appl. Phys.* **106**, 124315 (2009).
46. S. K. Chong, B. T. Goh, Y.-Y. Wong, H.-Q. Nguyen, H. Do. I. Ahmad, Z. Aspanut, M. R. Muhamad, C. F. Dee, and S. A. Rahman, *J. Lumin.* **132**, 1345 (2012).

## 第4章 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中におけるPd触媒エッチングによるSi微細結晶の作製と評価

### 4.1 はじめに

AgNO<sub>3</sub>とHF酸水溶液によるSiナノワイヤの作製は数多く報告がされている。<sup>1-4</sup>しかしながら、金属触媒とフッ酸水溶液を使って作製されるSiナノワイヤの特性に関して系統だった研究は行われなかった。Siナノワイヤの作製におけるフレキシビリティを実現するための新しい触媒エッチング液を見つけ出すことは非常に大切な研究である。我々の研究室では、新しいエッチング液としてAg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/HF水溶液、Ag<sub>2</sub>O（1価の酸化銀）/HF水溶液、AgO（2価の酸化銀）/HF水溶液、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF水溶液などを提案している。<sup>5-8</sup>これらのエッチング液は、垂直方向に整列したSiナノワイヤを作製した。

金属触媒としてはAgを用いる場合が一般的で、その他にAuやPtなどの貴金属による報告例<sup>10-14</sup>がある。しかし、同じ貴金属でもPdを触媒として作製した報告例は殆ど無い。本研究では、最終目的としてPdを触媒とした無電解の化学エッチングによるSiナノ構造（Siナノワイヤ）の作製を目指している。

また本研究では、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>を用いることにより、AgやAuを触媒として作製する場合に必要なHFを使わずに作製を行っている。

### 4.2 作製方法

#### ブラックシリコンの作製

p型のSi基板を10×10 mm<sup>2</sup>にカットして使用した。面方位は(100)で、抵抗率は2-4 Ω・cmである。このSi基板をトリクロロエチレン、アセトン、メタノールによる超音波脱脂洗浄をそれぞれ10分間行い、50%HFに1分間浸漬させSi表面上の自然酸化膜を除去、SPM (sulphuric peroxide mixture) 洗浄(5分間)を行う。各洗浄後は、Si基板を純粋でリンスする。SPM洗浄では、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を4:1の割合で混合して使用する。

エッチング溶液としてAgNO<sub>3</sub>/HFなどを用いる場合は、金属の体積とエッチングをワンステップで行う方法が一般的である。本研究では、メッキとエッチングを二ステップで行う方法でブラックシリコンを作製している。まず、洗浄したSi基板をPdCl<sub>2</sub>/HF (5%)水溶液に10分間浸漬させ、Si基板上にPdを堆積させる。これをNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液に浸漬させ30分間のエッチングを行う。溶液の温度は30℃で作製を行っている。エッチング後、作製した試料を王水に1時間浸漬させて基板上に残ったAuを除去し、純水でリンスして空気中

で乾燥させる。

*p*-type Si (100)

2-4  $\Omega \cdot \text{cm}$

1×1  $\text{cm}^2$

脱脂・酸化膜除去

SPM 洗浄

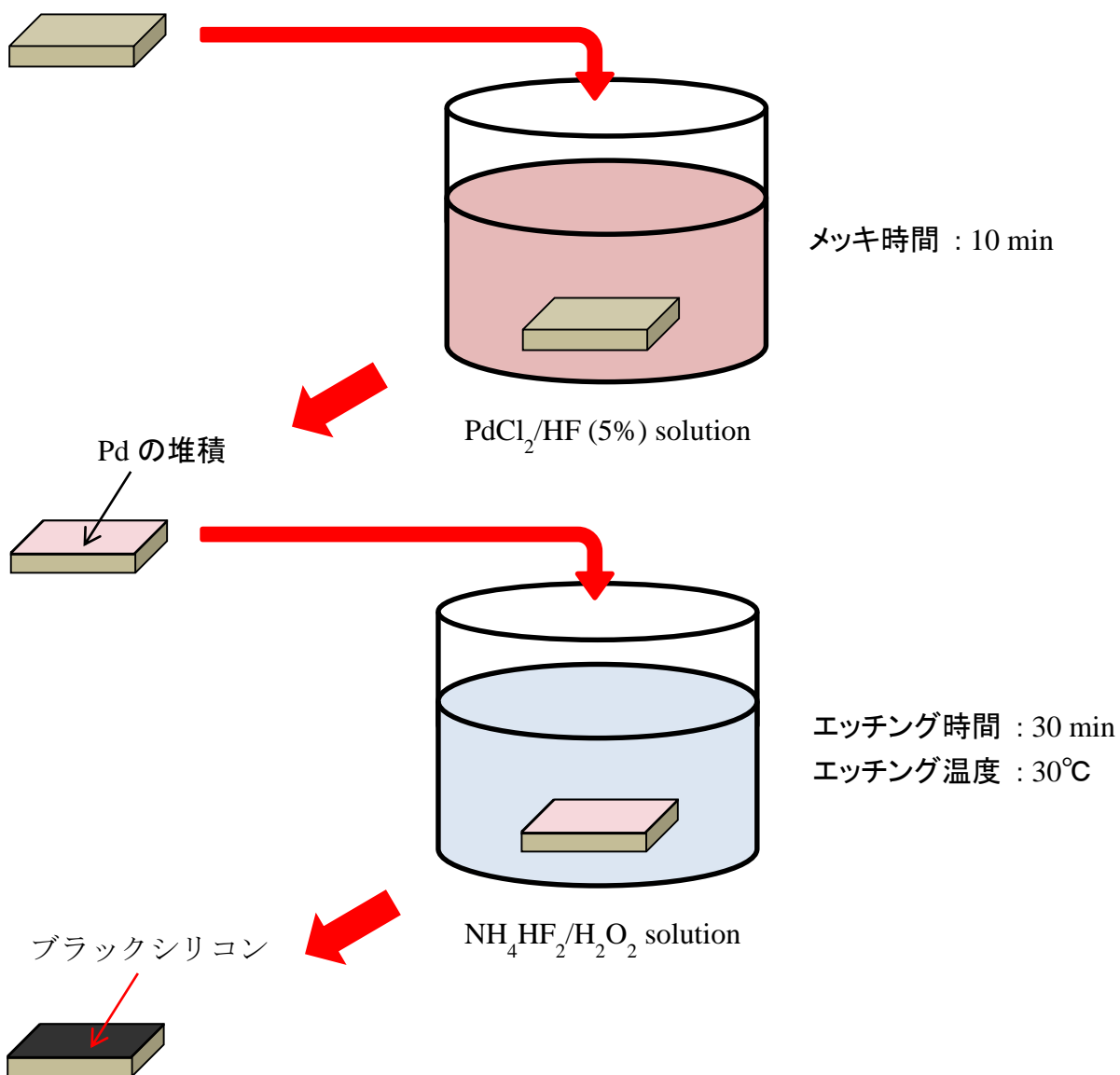


Fig. 4.1

### 4.3 測定における使用装置

#### 4.3.1 電子線マイクロアナライザ (EPMA)

PdCl<sub>2</sub>/HF(5%) 水溶液に浸漬させた Si 基板に Pd が堆積しているか測定するために、EPMA 測定を行った。測定装置は、SHIMADZU EPMA-1610 (島津製作所) を用いた。測定条件は以下の通りである。

分光結晶	ADP
格子定数	5.32 Å
分光範囲	3.20~9.89 Å
分析元素	Al~Ca、As~Te、Dy~U

#### 4.3.2 X 線回折 (XRD)

Pd の有無を調べるため、次の条件で XRD 測定を行った。測定装置は、RAD II C (Rigaku) を用いた。

ターゲット (X 線波長)	Cu (K $\alpha$ : 1.542 Å)
発散縦制限スリット	10 mm
受光スリット	0.15 mm
スキャンスピード	4.00°/min
サンプリング幅	0.010 (deg)
試料照射幅	20.00 (mm)
走査範囲	5 ~ 90°

#### 4.3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM)

作製した試料の表面状態を見るために、SEM 観察を行った。測定装置は、JSM6330F (日本電子) を用いた。

#### 4.3.4 フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 測定

作製した試料の透過 (光吸収) スペクトルを測定するために FT-IR 測定を行った。測定装置は、Magna 560 (ニコレー) を用いた。

測定条件：透過 (本体)

測定範囲：400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>

室温

#### 4.3.5 光吸収測定

作製した試料の透過（光吸収）スペクトルを測定するために FT-IR 測定を行った。測定装置は、CT-25C（JASCO）を用いた。

測光モード	%T
レスポンス	Fast
バンド幅	2.0 nm 近赤外 8.0 nm
走査速度	400 nm/min
開始波長	2500 nm
終了波長	190 nm
データ取込間隔	2.0 nm

#### 4.3.6 接触角測定

作製した試料の湿潤性を調べるために、接触角測定を行った。測定装置は、接触角計（協和界面科学）を用いた。

#### 4.3.7 フォトルミネッセンス（PL）測定

作製した試料について、次の条件で PL 測定を行った。

励起光源	He-Cd Laser ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ )
Laser 前の Filter	UTVAF-34 U (2 枚)(透過領域 280 ~ 380 nm)
分光器前の Filter	UTF-37 L (遮断領域 370 nm 以下)
分光器スリット	1 mm
測定温度	室温
CCD detector 温度	-75°C

#### 4.3.8 ラマン分光測定

作製した試料について、次の条件でラマン分光測定を行った。実験装置は第 2 章の Figure 2.17 を使用した。

光源	Ar <sup>+</sup> Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 出力 : <50 mW) (NEC, GLG3110)
Laser 前の Filter	LL01-488-12.5 (Semrock 製)
分光器前の Filter	LL02-488RU-25 (Semrock 製)
分光器スリット	0.05 mm
測定温度	室温

## 4.4 実験結果および考察

### 4.4.1 EPMA 測定

Fig. 4.1 に PdCl<sub>2</sub>/HF (5%) 水溶液に浸漬させ、Pd をメッキした Si 基板の EPMA 結果を示す。パラジウム (Pd, 4.37 Å) とシリコン (Si, 7.13 Å) のピークが観測された。これにより、Si 基板上に Pd が堆積していることがわかる。また、Si ピークが検出されて原因は、電子ビームの侵入が深く、Pd/Si 境界面の特性 X 線を検出しているためである<sup>15</sup>。Fig. 4.2 にエッチングしてブラックシリコンを作製後、王水に浸漬させて Pd を除去したサンプルの結果を示す。Pd のピークが確認できないことから、王水によって Pd が除去できていることがわかる。

また、Fig. 4.3 に Pd メッキした Si 基板の XRD 測定の結果を示す。Pd の ASTM card のデータと完全に一致していることが確認できる。したがって、Si 基板上に Pd が堆積していることがわかる。

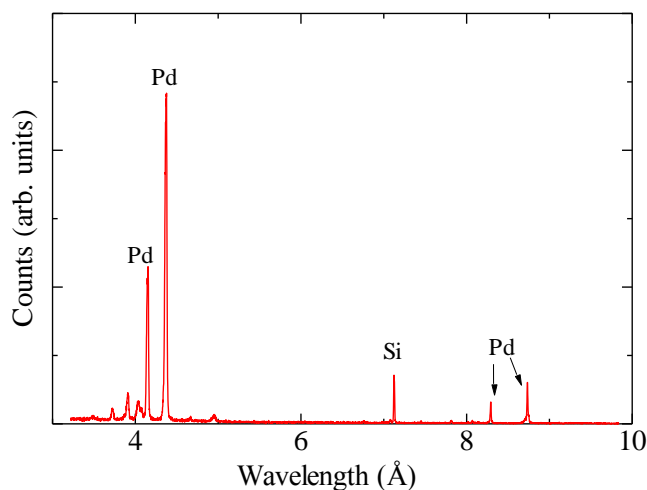


Fig. 4.1

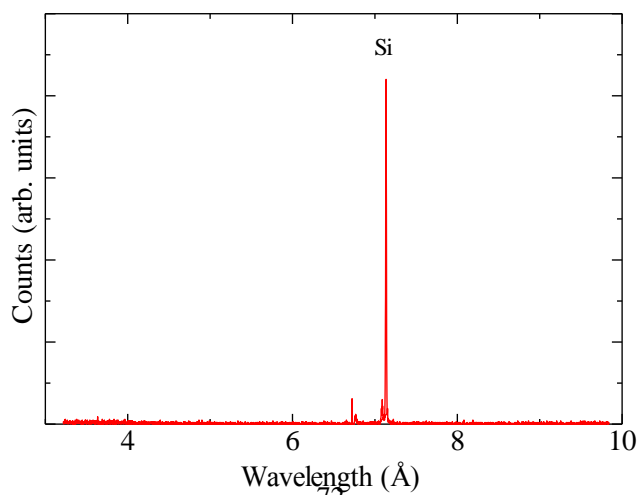


Fig. 4.2



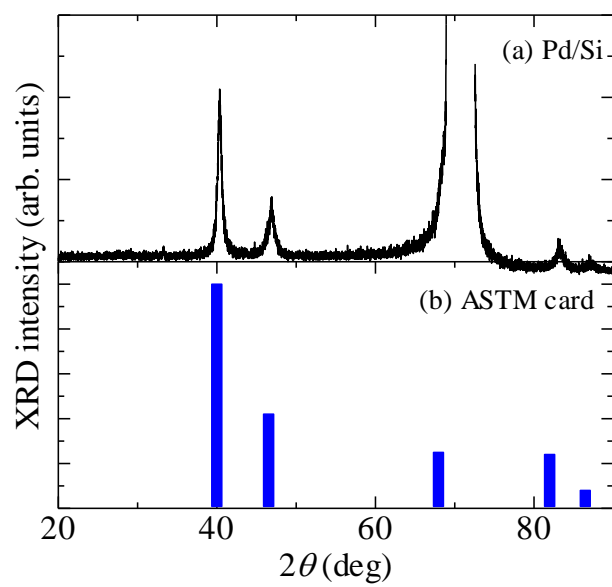


Fig. 4.3

#### 4.4.2 SEM 観察結果（構造特性）

##### PdCl<sub>2</sub> 依存性

Pd を体積させる量（PdCl<sub>2</sub> 濃度）の依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度 (*M*)：0.001~0.04 mol/L

溶液の温度：20°C（室温）

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（12.5%）=3 g：50 ml

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

Fig. 4.4 に、PdCl<sub>2</sub> の濃度を 0.001~0.04 mol/L の範囲で変化させて作製した際の Si 表面の形態変化を示す。Pd ナノ粒子は PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液中における無電解堆積をしている。PdCl<sub>2</sub> 濃度の増加に伴い、堆積した Pd 粒子の濃度は増加するかもしれない。Fig. 4.4 より、PdCl<sub>2</sub> 濃度が 0.001~0.04 mol/L の範囲で Si 表面にマイクロ構造の形成を確認できた。また、PdCl<sub>2</sub> 濃度が 0 mol/L の場合は、表面形態に変化は起こらなかった。表面は円柱状になっていて、円柱の厚さは PdCl<sub>2</sub> 濃度の増加にしたがって減少することが確認できた{Fig. 4.4(c)~(e)}。本研究で形成された最も長い円柱は約 30 μm であった。

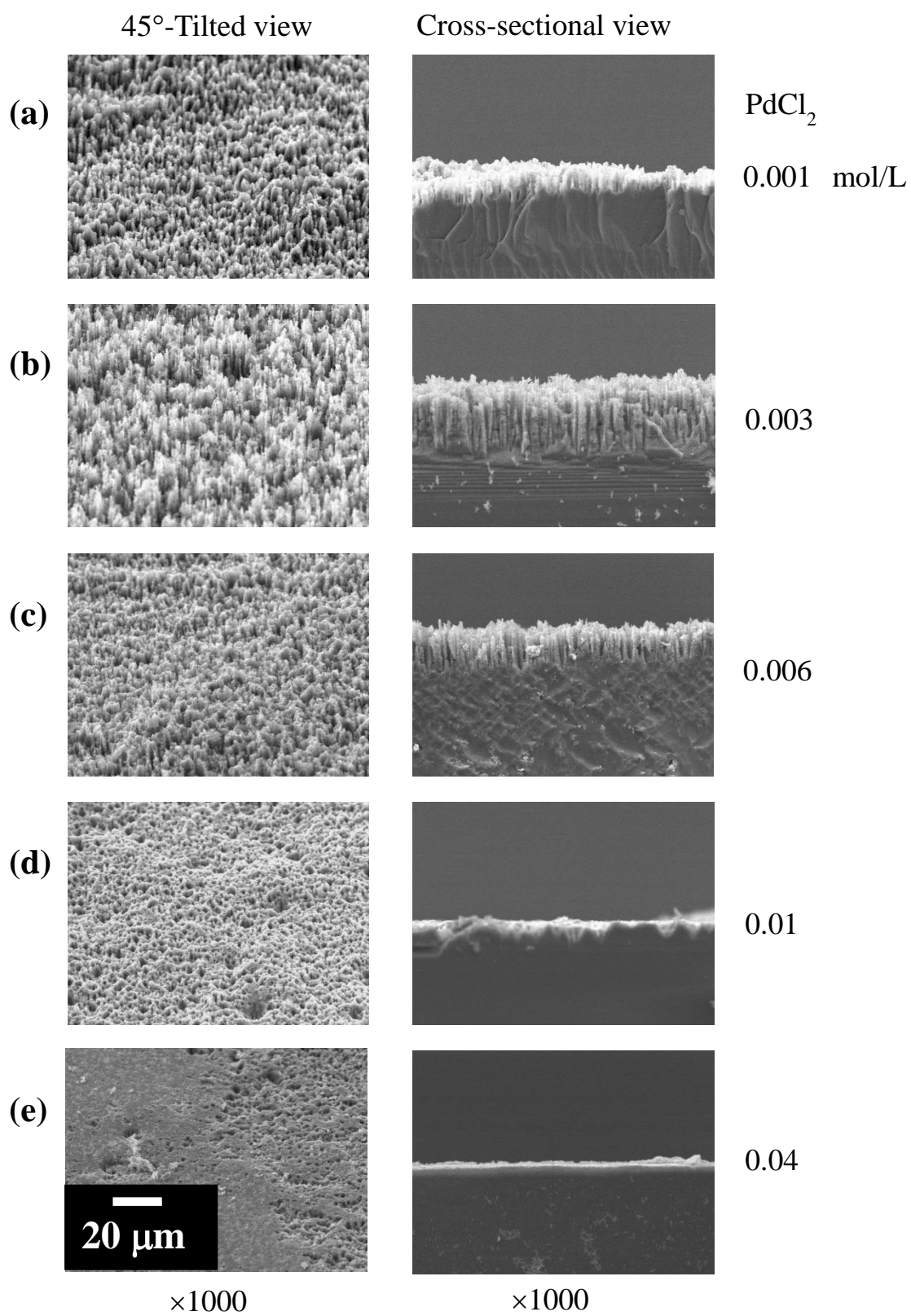


Fig. 4.4  
75

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度：0.003 mol/L

溶液の温度：20°C（室温）

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*N*) = 3 g：50 ml

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 (*N*)：1～17.5%

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

次に、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中においてエッチングした試料の表面形態の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 依存性について議論する。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度は 1～17.5% の範囲で作製を行っている。Pd ナノ粒子を堆積させるための PdCl<sub>2</sub> 濃度は、0.003 mol/L である。Fig. 4.5 に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を 2.5～15% の範囲で作製した試料の表面形態の変化を示す。*N* < 2.5% の溶液でエッチングした試料では、極めて微細で粗くなった Si 表面を確認した。*N* ≥ 2.5% の溶液でエッチングした試料では、Si 表面上に円柱構造を確認した。また、*N* > 12.5% の溶液でエッチングした試料では、*N* が増加するに伴い円柱が短くなる傾向が見られた。

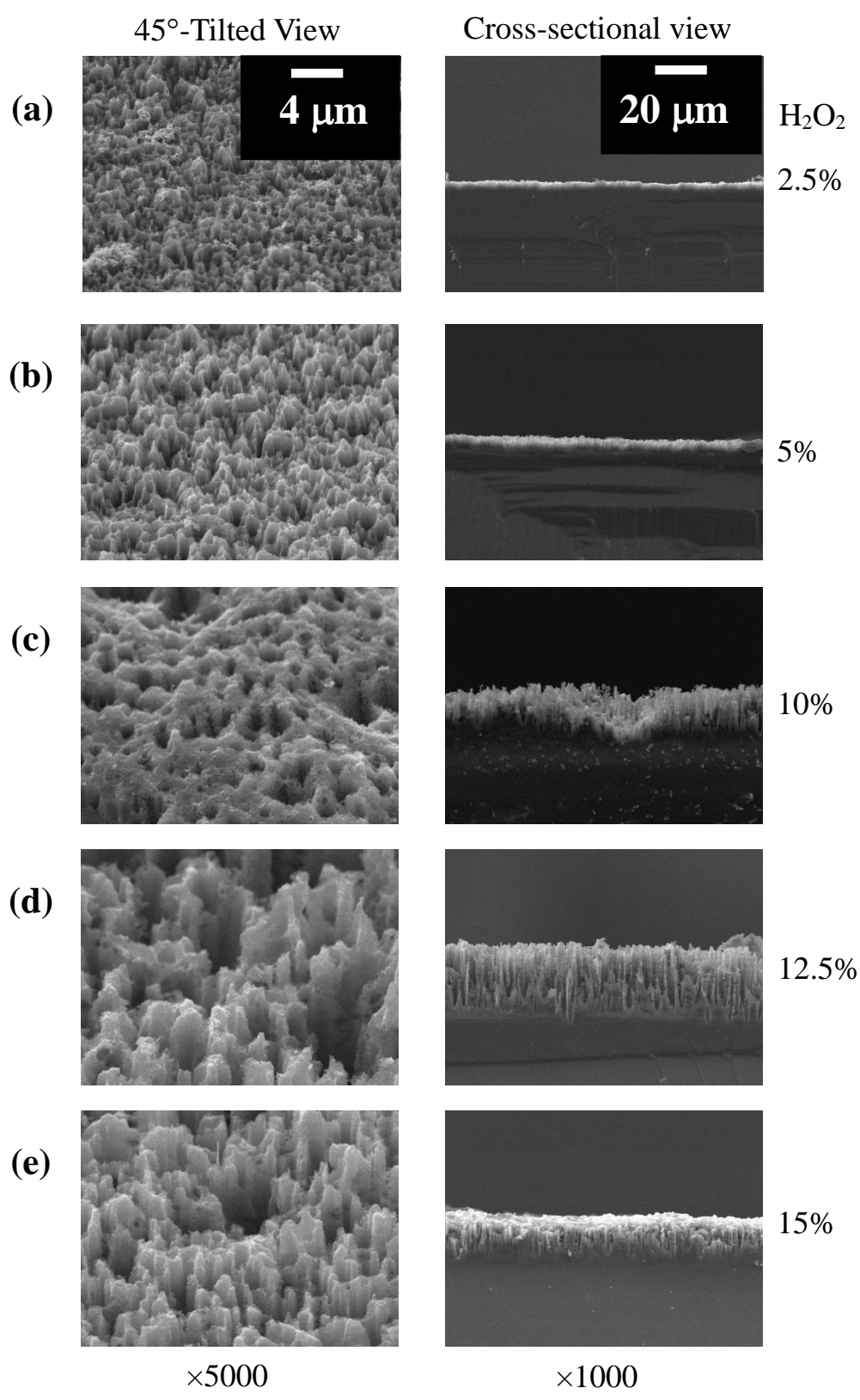


Fig. 4.5

## 4.4.3 Ag や Au を触媒として作製した Si ナノワイヤとの比較

最もポピュラーな金属である Ag と、その次によく使われる Au で作製した Si ナノワイヤとの表面形態の比較を行う。Fig. 4.6 に、金属触媒エッチング {(a) Au、 (b) Ag、 (c) Pd} で作製した Si ナノワイヤの断面 SEM 画像を示す。(a)は AgNO<sub>3</sub>/HF 溶液を用いたワンステップ触媒エッチング<sup>4</sup>、(b)は真空蒸着による Au の体積によるエッチング<sup>9</sup>、(c)は本研究で用いたツーステップエッチングである<sup>16</sup>。エッチング条件はそれぞれ Table. 4.1, 4.2, 4.3 に示す。Fig. 4.6 より、Ag と Au を触媒として作製した Si ナノワイヤの表面は、非常に滑らかである {Refs. 4 and 9}。これに対し、Pd により作製された円柱側壁は非常に粗くなっている。これらの結果は Brahiti ら<sup>14</sup>によって発見され、報告されている。これらの構造は、高密度（個体）構造よりも多孔質構造といえる。このように、Pd で作製したサンプルはユニークな構造特性を持つことがわかった。

このサブセクションのまとめとして、最も長い円柱が作製できる条件は Table. 4.3 に示す通りである。

Ag-catalyst SiNW	
エッチング溶液	AgNO <sub>3</sub> /HF (20%)
AgNO <sub>3</sub> 濃度	0.03 mol/L
エッチング時間	60 min
温度	30°C

Table 4.1

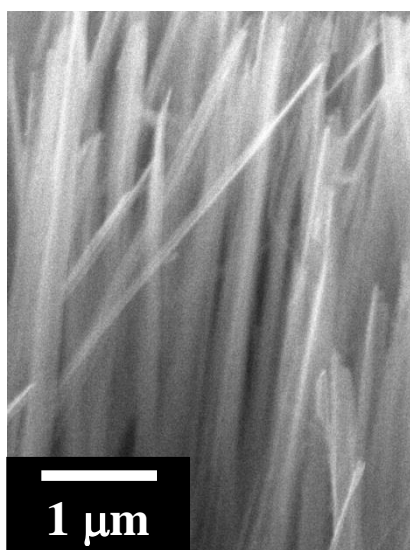
Au-catalyst SiNW	
エッチング溶液	HF (10%):H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) = 50 ml:2ml
Au の厚さ	7~12 nm
エッチング時間	30 min
温度	30°C

Table 4.2

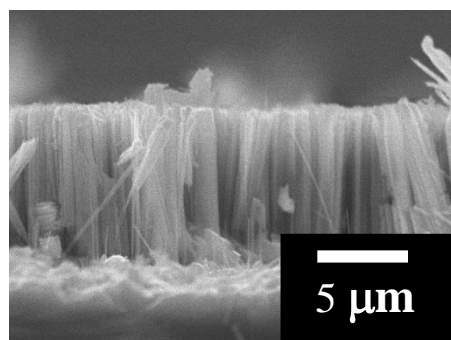
Pd-catalyst Si	
メッキ条件	
メッキ溶液	PdCl <sub>2</sub> /HF (5%)
PdCl <sub>2</sub> 濃度	0.003 mol/L
時間	10 min
温度	20°C (室温)
エッチング条件	
エッチング溶液	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3 g: 50 ml (N %)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度 (N %)	12.5%
時間	30 min
温度	30°C

Table 4.3

(a) Ag



(b) Au



(c) Pd

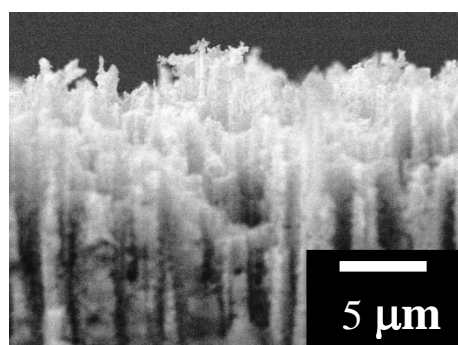


Fig. 4.6

#### 4.4.4 光学写真と SEM 像

Fig. 4.7 に(a)bulk Si、(b)Ag 触媒 Si ナノワイヤ、(c)Au 触媒 Si ナノワイヤ、(d)Pd 触媒エッチング Si の白色蛍光灯下および SEM 画像を示す。上段の写真が白色蛍光灯、下段の写真が SEM 画像である。(a)はエッチングをしていない脱脂洗浄をただけのバルク Si である。写真から分かるように、バルク Si の表面はミラーのようになっていて蛍光灯の光を反射している。(b)~(c)はそれぞれの貴金属を触媒として作製した Si ナノワイヤ (black silicon) である。作製条件は、前述の Table. 4.1, 4.2, 4.3 で作製を行っている。バルク Si が光を反射しているのに対し、(b)~(c)のサンプルは光を吸収 (散乱) して、目視すると黒く見える。また、SEM 画像をとともに比較すると、きれいなワイヤが出来ている(b)と(c)の表面は真っ黒く見える。それに対し、(c)は黒い部分もあるが、全体的に茶色く見える。この結果から、ナノワイヤの出来方によって肉眼に見える色も変わってくると考えられる。

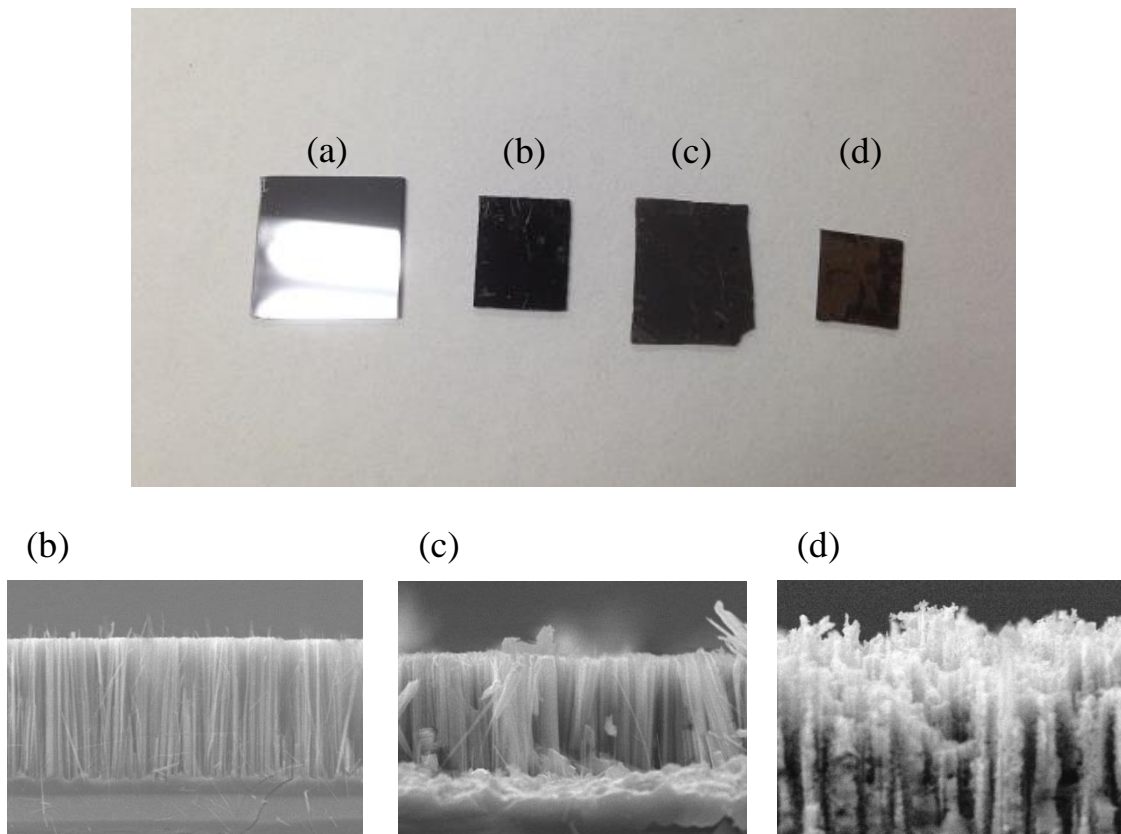


Fig. 4.7



#### 4.4.5 光吸収測定

##### PdCl<sub>2</sub>濃度依存性

光吸収スペクトルの PdCl<sub>2</sub>濃度依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度 (M)：0.001~0.04 mol/L

溶液の温度：20°C (室温)

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (12.5%) = 3 g：50 ml

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

Fig. 4.8 に、触媒エッチングした Si と HF 洗浄した Si の 0.6~1.5 eV の範囲における光透過スペクトルを示す。Si のエッチングは上記の通り、PdCl<sub>2</sub> の濃度を変えて作製を行っている。Pd 触媒作用によってエッチングされた Si サンプルのバンド間遷移領域における光透過スペクトルは、バルク Si の光透過スペクトルと明確に異なっている。Fig. 4.8 にある下向きの矢印はバルク Si の基礎吸収端 (~1.11 eV、 $E_g^X$ ) を示している。<sup>17</sup>バルク Si のサンプルは、~1.2 eV 未満の光のエネルギー領域中でかなり高い透過率を示す。一方で、触媒エッチングした Si は、測定した全領域において非常に高い光吸収率を示している。吸収率の増加は、粗くなった Si 表面における強くて広い光散乱により強められた光トラップの結果<sup>9,18,19</sup>と考えられることができる。

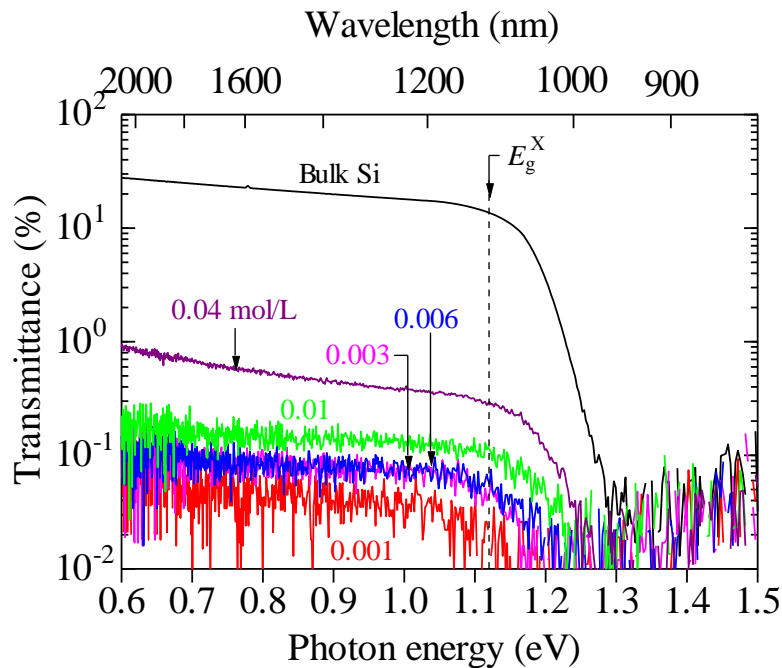


Fig. 4.8

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

光吸収スペクトルの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度：0.003 mol/L

溶液の温度：20°C（室温）

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (N) = 3 g：50 ml

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 (N)：1~17.5%

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

Fig. 4.9 に、触媒エッチングした Si の 0.6~1.5 eV における光透過スペクトル H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 依存性についてプロットする。N ≥ 2.5% で作製したサンプルの測定された透過率の値は、0.1 未満であった。しかし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が N ≥ 2.5% で作製した触媒エッチング Si は、光透過スペクトルに大きな違いを示さなかった。しかしながら、これらの構造と表面形態は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度に強く依存している。

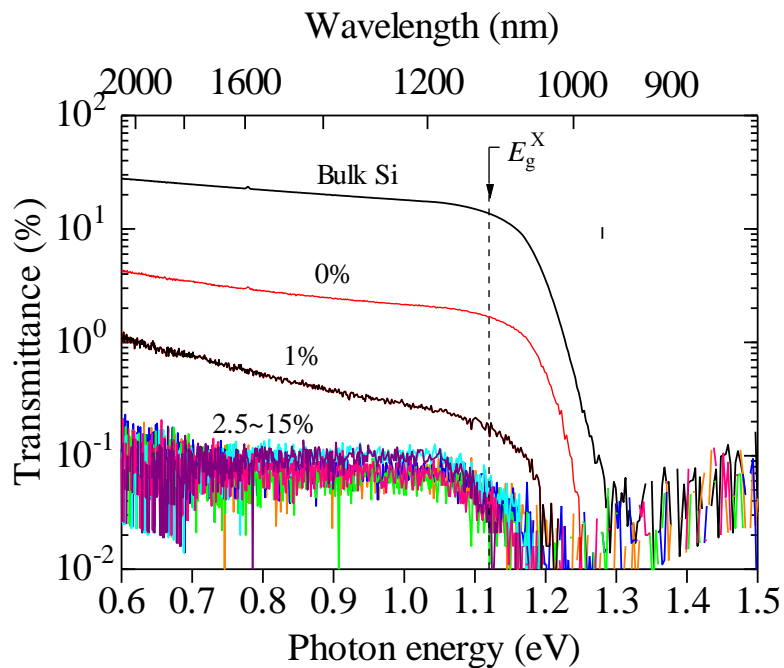


Fig. 4.9

#### 4.4.6 FT-IR 測定

光吸収スペクトルの PdCl<sub>2</sub> 濃度依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度 (M)：0.001~0.04 mol/L

溶液の温度：20°C (室温)

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (12.5%) = 3 g：50 ml

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

本研究では、触媒エッチング Si のバンド間遷移領域における透過スペクトルだけでなく、遠赤外領域の透過スペクトルも測定している。Fig. 4.10 に、触媒エッチング Si と HF 洗浄したバルク Si の FTIR スペクトルを示す。

バルク Si の最もおおきなピークは~614 cm<sup>-1</sup>に見られる。これは X (610.6 cm<sup>-1</sup>) または L (603.9 cm<sup>-1</sup>) 点における横型光学フォノン (TO フォノン) と横型音響フォノン (TA フォノン) の多重バンドに帰する。<sup>17,20</sup> また、~1107 cm<sup>-1</sup> のピークは多重フォノンバンドによるものかもしれない。<sup>17,20</sup> なお、腐食エッチングした Si において 1000-1300 cm<sup>-1</sup> の広いスペクトル領域は余剰の不純物によって大部分が隠されている。例えば、1107 cm<sup>-1</sup> にあるピークは、Si-O-Si モード<sup>21</sup> であることが報告された。また、~1067 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは薄い SiO<sub>x</sub> 層の TO フォノンであり、~1150 cm<sup>-1</sup> の吸収ピークは Si-O ストレッチングモードに帰することが確認された。<sup>25</sup>

Fig. 4.10 において、触媒エッチング Si のサンプル (N=0.001~0.006 mol/L) で観察された顕著な特徴は、2600~3800 cm<sup>-1</sup> 中の広い吸収バンドである。この吸収は、Si-OH と H<sub>2</sub>O の吸着による水素結合中の O-H ストレッチングモードによるもの<sup>23</sup> と考えることができる。触媒エッチング Si の遠赤外領域における吸収は、バルク Si よりも 2 オーダーほど高くなっている。

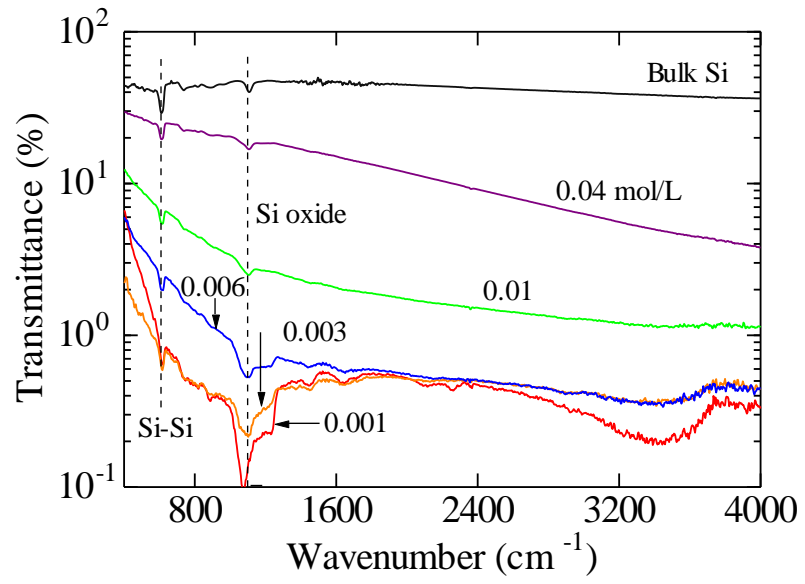


Fig. 4.10

#### 4.4.7 遠赤外 - 紫外領域における透過スペクトル

Fig. 4.11 に 0~1.6 eV の範囲における、触媒エッチング Si とバルク Si の光透過スペクトルを示す。触媒エッチング Si は、PdCl<sub>2</sub> 濃度  $M \sim 0.003, 0.04 \text{ mol/L}$ 、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度  $N=12.5\%$  で作製を行っている。透明領域の光反射率  $R$  は次の式で得られる。

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (4.1)$$

ここで  $n$  は屈折率である。したがって、Si の高い屈折率は、40%の光の反射損失によって Si ベースの感光素子の性能を制限してしまう。したがって、“black silicon”<sup>24,25</sup> を作製するために、非反射シリコン表面作製のための多くの微細化構造作製技術が提案された。現在、Ag を触媒として作製した Si ナノワイヤ<sup>26-30</sup> が高い光吸収率を示すことが報告されている。そのような高い光吸収率（低い反射率）のため、我々の作製した触媒エッチング Si（特に  $M < 0.01 \text{ mol/L}$ ）は黒く見える。 $M \sim 0.04 \text{ mol/L}$  で作製したサンプルは、自然光で“セミブラック”な光特性（例えば、近赤外 - 紫外領域では光を吸収しているが、遠赤外領域では半透明である）を示した。このような“セミブラック”な光学特性は、新しいテラヘルツデバイス（遠赤外 - 可視光領域における遮断周波数を持っている光学フィルター等）を作製するのに有効である。

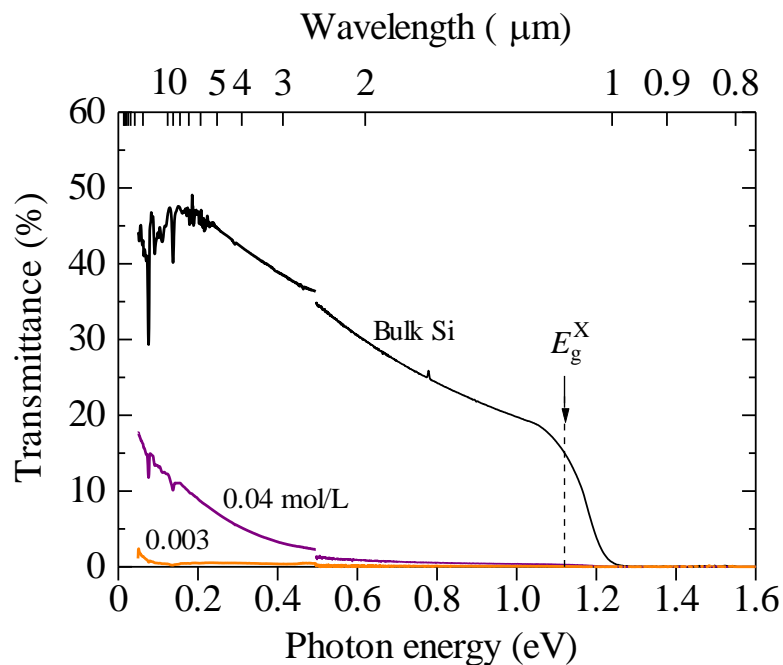


Fig. 4.11

#### 4.4.8 接触角測定

HF 洗浄した、水素 (H-) 末端のバルク Si 表面は疎水性であり、接触角 ( $\theta$ ) は  $90^\circ$  に近くなる。さらに、十分な厚さ ( $\geq 3$  nm) のある  $\text{SiO}_2$  層は親水性であり、接触角 ( $\theta$ ) は  $0^\circ$  に近くなる。 $\text{SiO}_2$  が中間の厚さ (0 から 3 nm) の場合では、接触角 ( $\theta$ ) は制限内 ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) に収まる。OH 基は、水分子の吸着部位として作用するように、親水性の原因は、Si 表面への OH 基のカップリングであつてもよい。HF 洗浄した Si 表面は、Si-H 結合によって特徴付けることができる。

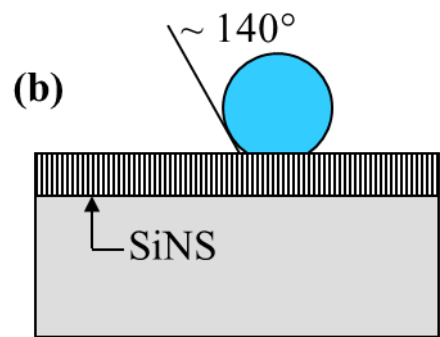
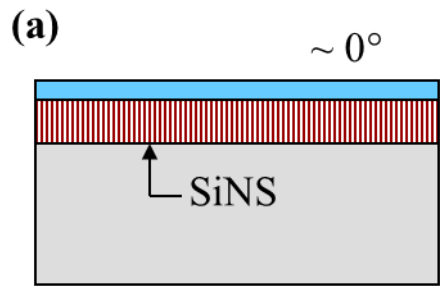
Fig. 4.12a に Pd 触媒によるツーステップ法で作製した多孔質円柱構造 (porous columnar structure: PCS) Si、Fig. 4.12b に作製した PCS-Si を HF に 1 分間浸漬させ、洗浄した試料の接触角測定の結果を示す。作製条件は、前述の Table. 4.3 で作製を行っている。Fig. 4.12a より、PSC-Si は超親水性 ( $\theta \sim 0^\circ$ ) を示した。一方で、HF 洗浄した PSC-Si は、超疎水性 ( $\theta \sim 140^\circ$ ) を示した。

2 つの違う物質 ( $i = 1, 2$ ) の表面における接触角 ( $\theta$ ) は、Cassie's の式<sup>31</sup>で表される。

$$\cos \theta = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2 \quad (4.2)$$

ここで、 $A_i$  と  $\theta_i$  はそれぞれ  $i = 1, 2$  の断片的な領域と接触角を表す。Si ナノワイヤの場合、これらの表面は Si ( $A_{\text{Si}}$ ,  $\theta_{\text{Si}}$ ) と空間 ( $A_{\text{air}}$ ,  $\theta_{\text{air}} = 180^\circ$ ) で構成される。(4.2)式に  $\theta_{\text{Si}} = 0^\circ$  ( $\text{SiO}_2$  で覆われた Si 表面) と  $90^\circ$  (水素終端された Si 表面) を導入した。しかしながら、我々は、調整可能な  $A_{\text{Si}}$  と  $A_{\text{air}}$  のいずれの値でも  $\theta \sim 0^\circ$  と  $140^\circ$  を得られなかった。我々が  $\theta_{\text{Si}}$  の値

( $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ) を適切に選んだとしても、HF 洗浄前後の同じ  $A_i$  の値は、(4.2)式より  $\theta \sim 0^\circ$  と  $140^\circ$  に与えられる解はないことがわかる。したがって、Fig. 4.12a と Fig. 4.12d でそれぞれ観測された超親水性 ( $\theta \sim 0^\circ$ ) と高い疎水性 ( $\sim 140^\circ$ ) を完全に理解するためには、いくつかの複雑な表面依存条件を必要としなければならない。Cassie-Wenzel の湿潤転移はそのようなシステムで考慮に入れられなければならないことが知られている。<sup>32</sup> ハスの葉が表面にナノプレート (ナノチューブ) 持っていて、水滴に対して超疎水性を示すことが知られている。したがって、表面のマイクロ構造はハスの葉だけでなく、本研究の HF 洗浄した PSC-Si の超疎水性の特質のための必要条件である。



HF cleaning

Fig. 4.12

#### 4.4.9 フォトルミネッセンス (PL) 測定

可視発光は PSi、酸化物 Si ナノクラスター、Si ナノワイヤ<sup>2</sup>を含む様々な Si ナノ構造で報告されている。その中でも、PSi は HF ベースの溶液による陽極化成によって最も簡単に作製できる。しかし、陽極化成法は電解液と Si 基板の裏表面に電極が必要なので、ステンエッチングやフォトエッチングなどの様々な他の技術が開発されている。そして、これらの技術は従来の陽極化成<sup>28-32</sup>で作製した PSi 層に似たものを作製できる。PL 強度はフォトエッチングした PSi 層の厚さにおおよそ比例していた。<sup>31,32</sup> 多孔質構造が可視発光の大きな役割を担っていると信じられているが、発行のメカニズムは現在のところ明らかになっていない。<sup>33</sup>

Fig. 4.13 に、Pd エッチした多孔質コラムのサンプルと Ag と Au を触媒として作製した Si ナノワイヤの PL スペクトルを示す。Pd 触媒のサンプルの作製条件は、Table. 4.3 に示す通りである。Ag と Au を触媒として作製した Si ナノワイヤの作製条件は、Table. 4.1,4.2 に示す通りである (Refs. 4, 9)。

Fig. 4.13 が示すように、Pd エッチした多孔質コラムのサンプルは、可視領域において非常に弱い発光を示した。Ag エッチで作製したサンプルは、Pd エッチで作製したサンプルよりも強い発光を示した。しかしながら、我々は時々 Ag から Pd 触媒エッチングによる発光する試料の作製を失敗した (例えば、発光する試料の作製が成功する割合は 100% ではない。) ことに注意する必要がある。一方で、Au によってエッチングされた Si ナノワイヤは、励起後に 0.6  $\mu\text{m}$  よりも短い波長で発光した。Pd エッチ Si ナノワイヤの側壁はポーラスのような構造を持っているが、これらのサンプルは、発光しないか非常に弱い PL 強度を示す。これは非常に驚愕的な事実である。

Fig. 4.13 の Au によってエッチングされたサンプルの PL スペクトルは、スペクトル幅が 0.4 eV と広くてほとんど変わらずに、ピーク波長が 600 nm で発光していた。また、この発光は、陽極化成法とフォトエッチングで作製された PSi によく見られる発光と類似していた。したがって、Au を触媒として作製した Si ナノワイヤの発光機構は、通常の方法で作製した PSi と同じである。量子閉じ込め (quantum confinement: QC) モデルは、初めに可視発光する PSi の説明のために提案された。<sup>34</sup> 太さが 200 nm 以下の Ag や Au を触媒として作製された Si ナノワイヤ (Ref. 4) は、QC 効果で発光を可能にするサイズ (数ナノメートル) よりもはるかに大きいことに注意が必要である。<sup>35</sup> Si ナノワイヤが発光する理由は、数ナノメートルサイズの発光する多孔質層が、Au 触媒 Si ナノワイヤの各ワイヤに形成されているからである。極めて微細に粗くエッチングされたワイヤをもつ Pd エッチ多孔質コラムが強い PL 発光を示さない理由を明らかにするには、更なる研究が必要である。



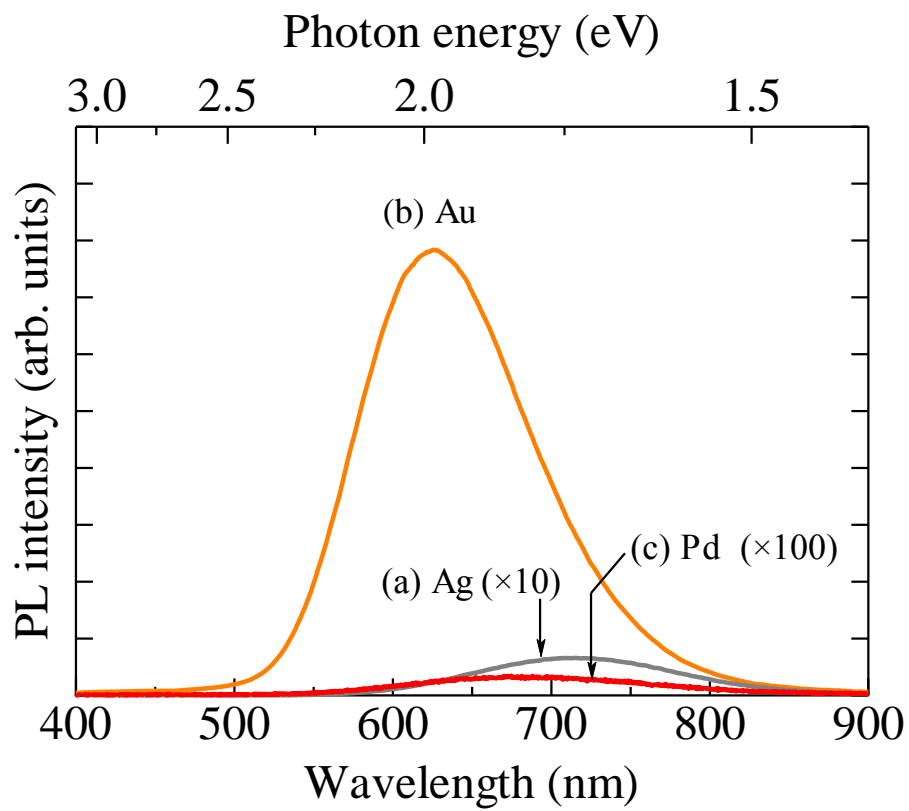


Fig. 4.13

#### 4.4.9 ラマン分光測定

Fig. 4.14 に、Pd 触媒で作製した多孔質コラムのサンプルの一次ストークスラマンスペクトルを示す。作製条件は、前述の Table. 4.3 の通りである。比較のため、バルク Si から得られたラマンスペクトルを示す。バルク Si のラマンスペクトルは、波数に関してほぼ左右対称であり、それゆえ、Lorentzian 線形でフィッティングできる。(4.3)式に Lorentzian の式を示す。

$$I(\omega) = \frac{I_s}{(\omega_{\text{TO}} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (4.3)$$

ここで、 $I_s$  は特有のラマンの強さ、 $\omega_{\text{TO}}$  は 1 次光学フォノン振動数、 $\gamma$  はローレンツ広がりパラメータである。Fig. 4.14 で最もよいフィッティングは  $\omega_{\text{TO}} = 519.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 3.5 \text{ cm}^{-1}$  を得られた。

Fig. 4.14 に示す Si ナノワイヤのラマンスペクトルは、低波数のすそがやや広く、左右非対称である。このような結果は、陽極化成で作製した P*Si* でときどき観測されていて、その原因は、多孔質成分のナノ結晶サイズの大きな勾配によるもの<sup>36-38</sup>であると解釈されている。CVD 法で作製された Si ナノ構造<sup>39,40</sup>のラマンスペクトルは、低波数のすそで非対称線形を示した。これらのピークは結晶 Si、結晶粒界、アモルファス Si (*a*-Si) の 3 つの個々の成分から逆畳み込みしている可能性がある。次に、本研究で観測された非対称のラマンスペクトルを説明するため、修正された Lorentzian の式<sup>41</sup>を(4.4)式に提案する。

$$I(\omega) = \frac{I_s}{(\omega_{\text{TO}} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \left[ 1 + \exp \alpha \left( \frac{\omega - (\omega_{\text{TO}} - \delta)}{\omega_{\text{TO}}} \right) \right]^{-1} \quad (4.4)$$

ここで、 $\alpha$  は非対称要素で、 $\delta$  は周波数シフトである。

Fig. 4.14 の太い実線は、(4.4) 式に  $\omega_{\text{TO}} = 519.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\gamma = 4.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha = 60$ 、 $\delta = 1.0 \text{ cm}^{-1}$  を代入してフィッティングした結果である。触媒エッチしたサンプルのラマンスペクトルは、(4.4)式に  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  とわずかに値の増えた  $\gamma$  と異方性要因の  $\alpha = 60$  を導入することによって、うまくフィッティングできる。

Si ナノワイヤの非対称なラマンスペクトルは、ナノ構造が引き起こす運動量保存則の緩和による量子閉じ込め効果<sup>35</sup>によって解釈することができる。ナノスケール空間のフォノン閉じ込めは、限られたフォノン ( $\hbar\Delta\mathbf{k}$ ) の運動量における不確実性を生み、フォノンエネルギーにおけるシフト ( $\hbar\Delta\omega_q$ ) を引き起こす場合があります。その結果、ナノ構造物質のラマンスペクトルを左右対称からピークエネルギーがわずかにレッドシフトした非対称線形に変えることができる。

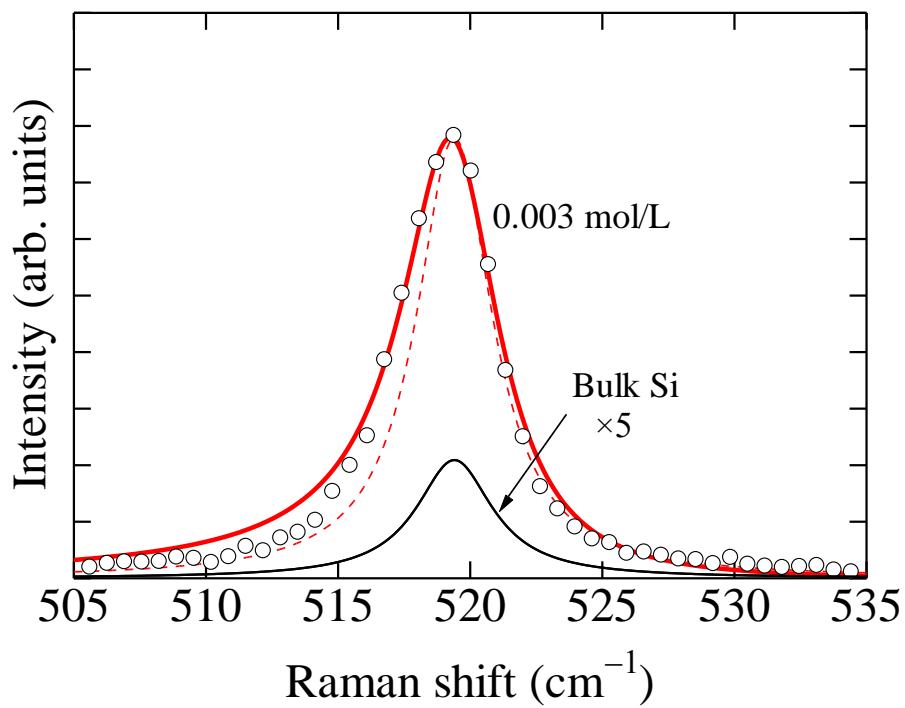


Fig. 4.14

### ラマン強度 PdCl<sub>2</sub> 濃度依存性

ラマン強度の PdCl<sub>2</sub> 濃度依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度 (*M*)：0.001~0.04 mol/L

溶液の温度：20°C（室温）

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（12.5%）=3 g：50 ml

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

Fig. 4.15a に PdCl<sub>2</sub> 濃度を変えて作製した多孔質コラムのサンプルのラマンスペクトル、Fig. 4.15b にラマン積分強度 PdCl<sub>2</sub> 依存性について示す。ラマン強度は、PdCl<sub>2</sub> 濃度 (*M*) に強い依存性があり、 $M \leq 0.006$  mol/L で作製したサンプルでラマンスペクトルの最も強い増大を示した。バルク Si と比較すると、約 10 倍のラマンスペクトルの増大を得られた。

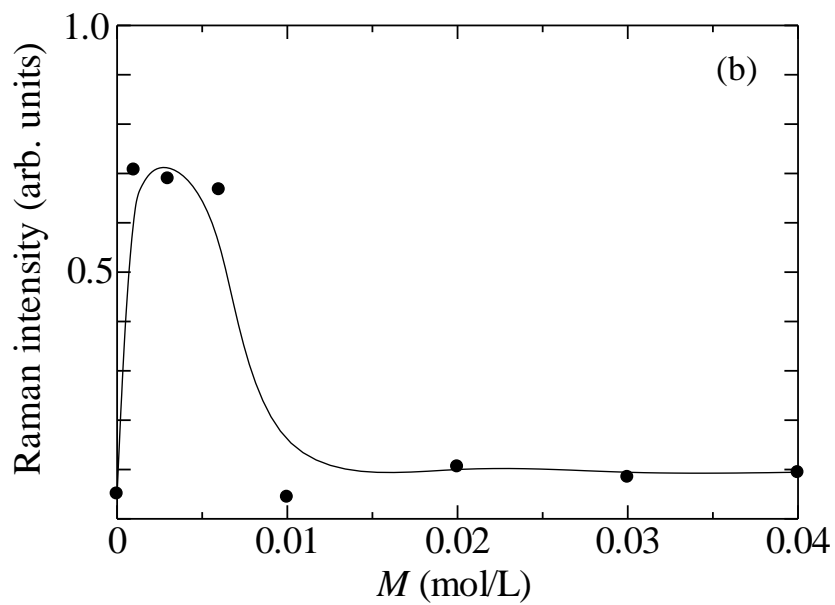
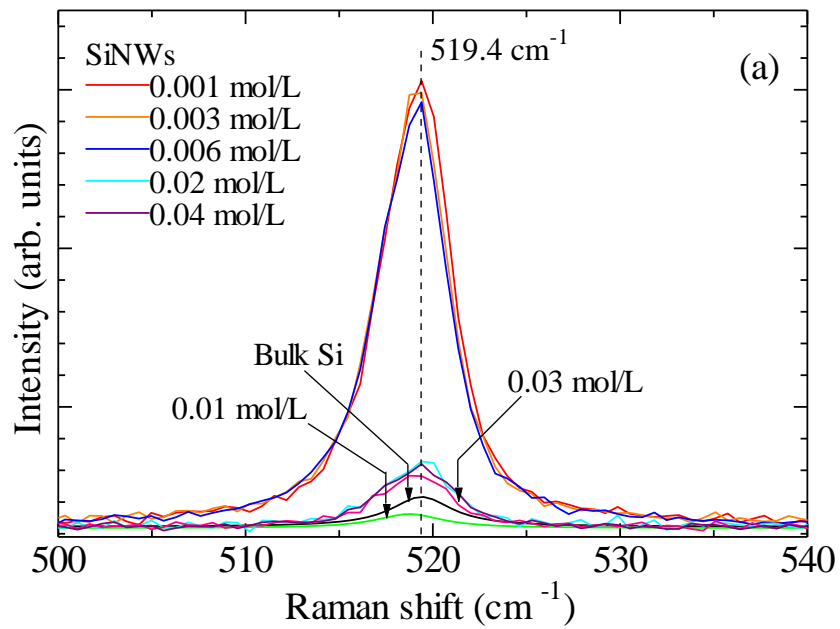


Fig. 4.15

### ラマン強度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

ラマン強度の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を調べるため、以下の条件で作製を行う。

Pd 体積条件…メッキ溶液：PdCl<sub>2</sub>/HF 溶液

HF 濃度：5%

PdCl<sub>2</sub> 濃度：0.003 mol/L

溶液の温度：20°C（室温）

メッキ時間：10 min

エッチング溶液…NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*N*) = 3 g：50 ml

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 (*N*)：1～17.5%

エッチング時間：30 min

溶液の温度：30°C

Fig. 4.16a に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を変えて作製した多孔質コラムのサンプルのラマンスペクトル、Fig. 4.16b にラマン積分強度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 依存性について示す。ラマン強度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 (*N*) の増加に伴い、徐々に増大していくことがわかった。このタイプのラマン強度の増大は、Si ナノワイヤで起こる部分的な光閉じ込めによる励起光の強い散乱<sup>9,18,19</sup>によって引き起こされる。

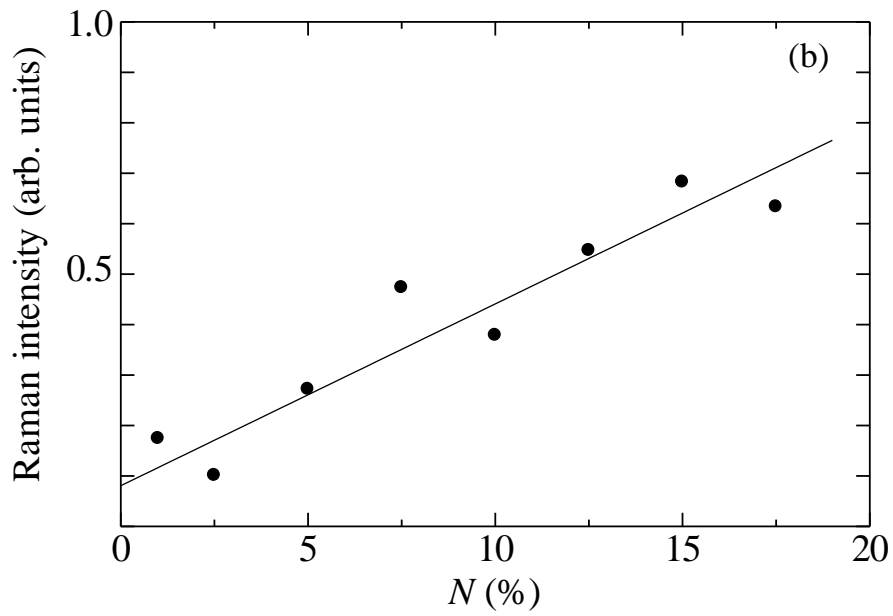
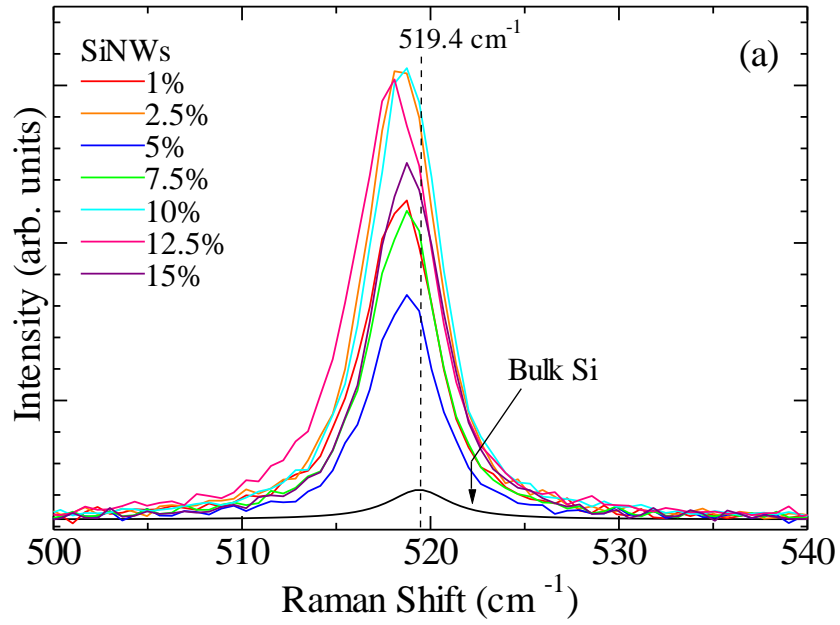
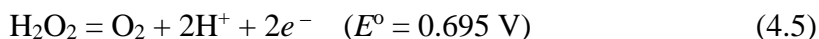


Fig. 4.16

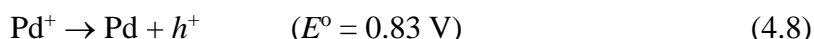
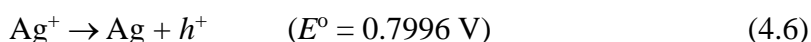
#### 4.4.10 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> と HF の比較

ここでは、エッチング溶液を NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液と HF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液とした Pd 触媒エッチ Si の比較を行う。

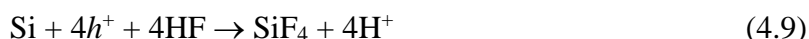
HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合溶液は、Si ウエハーの触媒エッチング法の電解液としてよく使用される。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に関する半反応は(4.5)式で表される。<sup>42</sup>



ここで、 $E^\circ$  は標準水素電極に関する標準還元電位である。これより、HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合溶液は、HF 溶液よりも酸化力が強いことが理解できる。Ag、Au、Pd などの貴金属は、HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の溶液中の Si ウエハーへの一種の正孔注入である。それぞれの金属における半反応を(4.6)~(4.7)式に示す。<sup>42</sup>



Si 表面で発生している正孔  $h^+$  は、以下のステップにおける可溶性である H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> による Si<sup>4+</sup> の生産のための Si の酸化に消費される。



NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液において、本質的には(4.9)式と(4.10)式で示したのと同じ反応が起ると予想できる。<sup>43</sup>

ピュアな HF 溶液は Si ウエハーをアタックしないが、強酸化剤か触媒金属が加えられるなら、エッチングは可能になる。Fig. 4.17 に、エッチング溶液を NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液と HF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液とした Pd 触媒エッチ Si の断面 SEM 像を示す。ここで、Pd の堆積は、Si 基板を HF (5%) / PdCl<sub>2</sub> ( $M = 0.003 \text{ mol/L}$ ) 溶液に 10 分間浸漬させることで行っている。触媒エッチングの条件は、(a) NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (12.5%) = 3 g : 50 ml を 30°C に温めて 30 分間のエッチング、(b) HF(10%) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) = 50 ml : 2 ml を 30°C に温めて 30 分間のエッチングである。

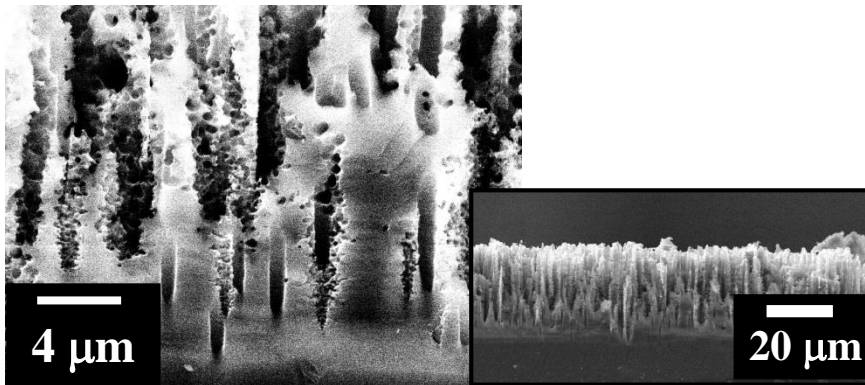
前述の図(Fig. 4.4-4.6)から言えることは、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> エッチサンプルは、PdCl<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度(Fig. 4.17)に関係なく、つねに表面が粗くなっていた。 $M \sim 0.003 \text{ mol/L}$ 、 $N \sim 12.5\%$  の濃度で作製したサンプルは、多孔質コラム構造を持っていた。一方で、HF をベースとして作製した Pd 触媒エッチングのサンプルは、ただ表面の粗面化が促進されているだけであった。そのような層の厚さは  $\sim 10 \mu\text{m}$  であった。コラム構造は HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によるエッチングでは形成されていなかった。Fig. 4.17b のような P<sub>3</sub>Si 層は、いくらかの著者による Pd 触媒エッチング技術<sup>43-48</sup>を用いることで報告されている。我々は、HF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中の Pd 触媒エッチングで作製したサンプルの光吸収率と PL スペクトルを測定した。これらの結果は、Fig. 4.18 と Fig. 4.19 に示す。これらの特性は、HF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中の Pd 触媒エッチングで作製した多孔質コラム構造のサンプルと同じようなものであった。

Pd 触媒は、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中におけるエッチングによって、極めて微細に粗くされ



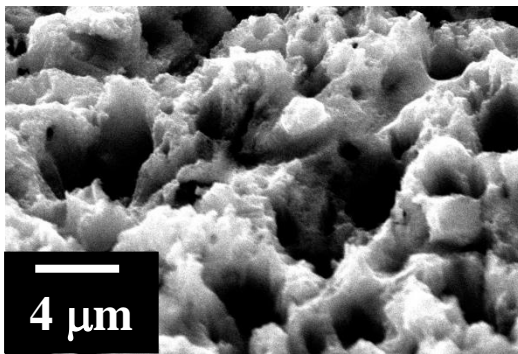
た側壁をもつ「マクロポーラス」柱状構造の作製を容易にした。「ポーラス」や「メソポーラス」のシリコンナノワイヤは、Ag や Au の触媒エッチングにより形成される<sup>49-60</sup>ことが知られている。しかし、これらの作製には、Si 基板への高濃度の n-dope か p-dope が必要である。多孔質ナノワイヤの形成メカニズムは、いくらかの著者<sup>52,53,56,57</sup>によって議論されている。ポーラスやメソポーラスの Si ナノワイヤは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液<sup>63</sup>やエチレングリコール<sup>64</sup>などの外部の酸化剤の添加<sup>61,62</sup>なしの AgNO<sub>3</sub>/HF 溶液において、軽度または適度にドーピングされた Si ウエハーの触媒作用エッチングによって作製することができる。このような多孔質 Si ナノワイヤは室温において可視の PL 発光<sup>50-55,57,60,61,64</sup>を示す。これらの発光は、多孔質 Si ナノワイヤに該当する側壁の Si ナノ結晶による量子サイズ効果によるものだと考えられる。垂直にきれいに整列した円柱をもつ多孔質構造物質は、多孔質 Si になっていて、NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中における Pd 触媒エッチングによって作製された。しかしながら、それらのサンプルは、Au や Ag 触媒で作製されたサンプルと直接比較すると強い PL 発光を示さなかった (Fig. 4.13)。

**(a)**

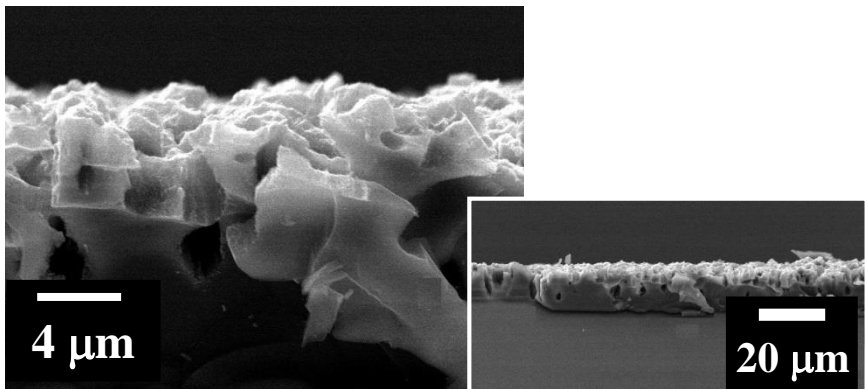


Cross-sectional view

**(b)**



45°-Tilted view



Cross-sectional view

Fig. 4.17

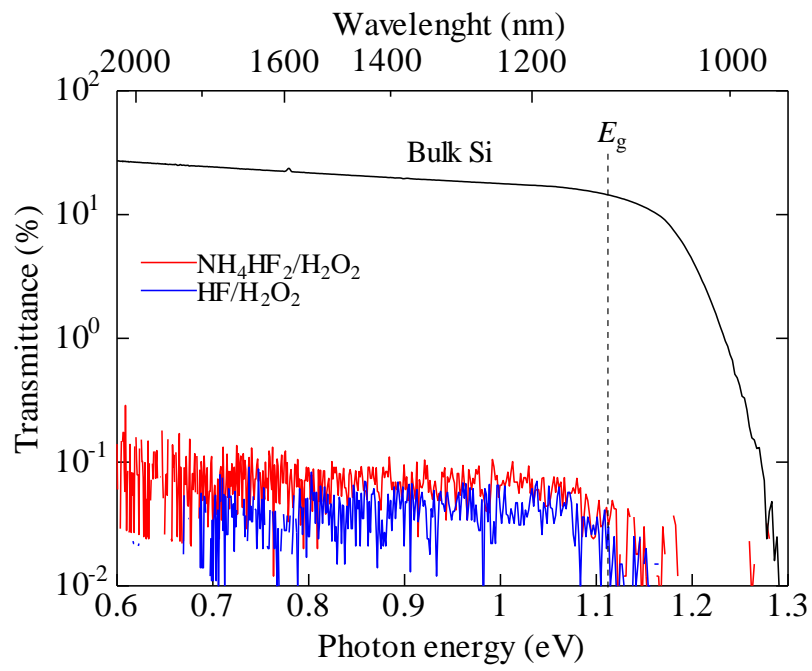


Fig. 4.18

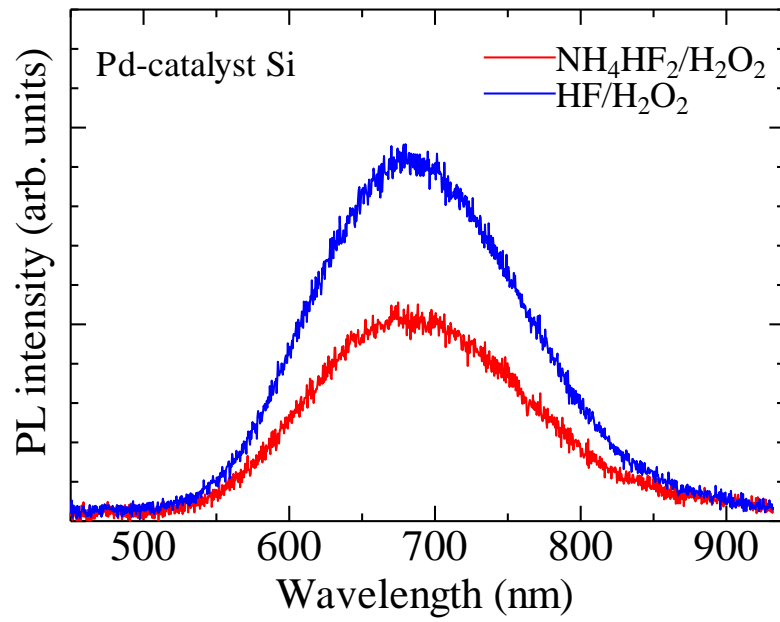


Fig. 4.19

#### 4.4.11 参考文献

1. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **14**, 1164 (2002).
2. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, and J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 127 (2003).
3. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2737 (2005).
4. Y. Kobayashi and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 075002 (2010).
5. H. Rokugawa and S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, K157 (2010).
6. Y. Kato and S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **158**, K157 (2011).
7. Y. Kato and S. Adachi, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 5689 (2012).
8. H. Tomioka and S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2** (6) P253 (2013).
9. Y. Matsui and S. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **113**, 173502 (2013).
10. S. Koynov, M. S. Brandt and M. Stutzmann, *phys. Stat. sol.*, (RRL) **1** (2) R53 (2007).
11. N. Megouda, T. Hadjersi, G. Piret, R. Boukherroub and O. Elkechai, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 6210 (2009).
12. N. Megouda, R. Douani, T. Hadjersi and R. Boukherroub, *J. Luminescence*, **129**, 1750 (2009).
13. S. Koynov, M. S. Brandt and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203107 (2006)
14. N. Brahiti, S.-A. Bouanik, and T. Hadjersi, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5628 (2012).
15. 副島 啓義 : 『電子線マイクロアナライシス』 (日刊工業新聞、1987)
16. Y. Matsui and S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3** (4) P48 (2014).
17. S. Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors Vol. 1, Group IV Semiconductors*, Kluwer Academic, Boston (2004).
18. L. A. Osminkina, K. A. Gonchar, V. S. Marshov, K. V. Bunkov, D. V. Petrov, L. A. Golovan, F. Talkenberg, V. A. Sivakov, and V. Y. Timoshenko, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 524 (2012).
19. S. Kato, Y. Kurokawa, Y. Watanabe, Y. Yamada, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, and M. Hirota, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 216 (2013).
20. R. J. Collins and H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **93** 674 (1954).
21. D. B. Mawhinney, J. A. Glass, Jr., and J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1202 (1997).
22. M. Saadoun, B. Bessais, N. Mliki, M. Ferid, H. Ezzaouia, and R. Bennaceur, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 240 (2003).
23. H. Koyama, Y. Matsushita, and N. Koshida, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1776 (1998).
24. L. L. Ma, Y. C. Zhou, N. Jiang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, J. Ge, X. M. Ding, and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 171907 (2006).
25. D. Murias, C. Reyes-Betanzo, M. Moreno, A. Torres, A. Itzmoyotl, R. Ambrosio, M. Soriano, J. Lucas, and P. R. i Cabarrocas, *Mater. Sci. Eng. B*, **177**, 1509 (2012).
26. R.-C. Wang, C.-Y. Chao, and W.-S. Su, *Acta Mater.*, **60**, 2097 (2012).
27. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2737 (2005).

28. S. K. Srivastava, D. Kumar, P. K. Singh, M. Kar, V. Kumar, and M. Husain, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1506 (2010).
29. T.-H. Pei, S. Thiyagu, and Z. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 153108 (2011).
30. C.-Y. Chen, W.-J. Li, and H.-H. Chen, *ChemPhysChem*, **13**, 1415 (2012).
31. A. B. D. Cassie, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 11 (1948).
32. N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub, *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 577 (2007).
33. S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics*, Springer, Berlin (2003).
34. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
35. S. Adachi, T. Miyazaki, K. Inoue, and S. Sodezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 4028 (2007).
36. M. N. Islam and S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 715 (2001).
37. D. Abidi, S. Romdhane, A. Brunet-Bruneau, and J.-L. Fave, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **45**, 10601 (2009).
38. D. Abidi, B. Jusserand, and J.-L. Fave, *Phys. Rev. B*, **82**, 075210 (2010).
39. M. Zhou, R. Li, J. Zhou, X. Guo, B. Liu, Z. Zhang, and E. Xie, *J. Appl. Phys.*, **106**, 124315 (2009).
40. S. K. Chong, B. T. Goh, Y.-Y. Wong, H.-Q. Nguyen, H. Do. I. Ahmad, Z. Aspanut, M. R. Muhamad, C. F. Dee, and S. A. Rahman, *J. Lumin.*, **132**, 1345 (2012).
41. There is a typographical error in Eq. 6 of Ref. 19. The revised expression is given by Eq. 5 of this paper.
42. P. Vanýsek, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide, Editor, p. 8, CRC, Boca Raton, FL (2001).
43. M. Zahedinejad, M. Khaje, A. Erfanian, F. Raissi, H. Mehrara, and F. Rezvani, *Thin Solid Films*, **520**, 2080 (2012).
44. X. Li and P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2572 (2000).
45. T. Hadjersi, N. Gabouze, E. S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhousse, and A. Djeghri, *Thin Solid Films*, **459**, 271 (2004).
46. M. Lipiński, *Arch. Metall. Mater.*, **53**, 185 (2008).
47. M. Lipinski, J. Cichoszewski, R. P. Socha, and T. Piotrowski, *Acta Phys. Pol. A*, **116**, S-117 (2009).
48. S. Yae, M. Tashiro, M. Abe, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D90 (2010).
49. S. P. Scheeler, S. Ullrich, S. Kudera, and C. Pacholski, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 450 (2012), and references therein.
50. A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, and P. Yang, *Nano Lett.*, **9**, 3550 (2009).

51. Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zhang, Y. Huang, and X. Duan, *Nano Lett.*, **9**, 4539 (2009).
52. C. Chiappini, X. Liu, J. R. Fakhoury, and M. Ferrari, *Adv. Func. Mater.*, **20**, 2231 (2010).
53. L. Lin, S. Guo, X. Sun, J. Feng, and Y. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1822 (2010)
54. H. He, C. Liu, L. Sun, and Z. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 123106 (2011).
55. F. Voigt, V. Sivakov, V. Gerliz, G. H. Bauer, B. Hoffmann, G. Z. Radnoczi, B. Pecz, and S. Christiansen, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 893 (2011).
56. X. Zhong, Y. Qu, Y.-C. Lin, L. Liao, and X. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 261 (2011).
57. W.-K. To, C.-H. Tsang, H.-H. Li, and Z. Huang, *Nano Lett.*, **11**, 5252 (2011).
58. K. Balasundaram, J. S. Sadhu, J. C. Shin, B. Azeredo, D. Chanda, M. Malik, K. Hsu, J. A. Rogers, P. Ferreira, S. Sinha, and X. Li, *Nanotechnology*, **23**, 305304 (2012).
59. D. Wang, R. Ji, S. Du, A. Albrecht, and P. Schaaf, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 42 (2013).
60. I. Leontis, A. Othonos, and A. G. Nassiopoulou, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 383 (2013).
61. H. Chen, R. Zou, H. Chen, N. Wang, Y. Sun, Q. Tian, J. Wu, Z. Chen, and J. Hu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 801 (2011).
62. O. Lotty, N. Petkov, Y. M. Georgiev, and J. D. Holmes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 11PE03 (2012).
63. Y. Liu, G. Ji, J. Wang, X. Liang, Z. Zuo, and Y. Shi, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 663 (2012).
64. C.-Y. Chen and C.-P. Wong, *Chem. Commun.*, **49**, 7295 (2013).

## 第5章 結論

第1章では、研究背景と研究目的についての述べ、金属アシスト化学エッチングによる Si ナノワイヤの作製メカニズムについて議論した。

第2章では、作製した Si ナノワイヤや多孔質 Si(PSi)の構造や物性を調べるための装置の原理を述べた。

第3章では HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液を用いて金属アシスト化学エッチング法により垂直方向に整列した Si ナノワイヤを作製し、その構造と光学特性を調べた。触媒である Au は真空蒸着により堆積させた。30 分間 30°C の液温にて作製した Si ナノワイヤのワイヤ長は 10 μm, ワイヤ径は 100~300 nm であった。Ag エッチ Si ナノワイヤと比較すると、同じくらいきれいなワイヤが形成できたが、ワイヤの形成やワイヤ長の制御は困難であった。接触角測定では Si ナノワイヤが作製された基板表面は HF 処理を介して強い親水性から超疎水性へと変化することが明らかになった。FT-IR 測定と光吸収測定結果からバンド吸収間遷移域だけでなく遠赤外域でも非常に高い光吸収性を示した。作製された Si ナノワイヤからは多孔質 Si に類似したブロードで強い黄色発光を示した。FT-IR 測定と光吸収測定結果からバンド吸収間遷移域だけでなく遠赤外域でも非常に高い光吸収性を示した。発行寿命測定において、Si ナノワイヤは多孔質シリコンに類似した発光寿命を持つことが分かった。ラマン分光測定では、Bulk Si よりも Si ナノワイヤのラマン散乱強度が強くなった。さらに、シリコンナノワイヤ表面に存在するナノ結晶がアモルファスに近づくことで、ナノワイヤのラマンスペクトルがダウンシフトすることが確認された。

第4章では、Pd を触媒とした化学エッチングを行った。SEM 画像より、Si 表面に円柱構造が形成されていた。光吸収測定と FT-IR 測定では、Si ナノワイヤ特有の光吸収特性を得られた。接触角測定では Si ナノワイヤが作製された基板表面は HF 処理を介して強い親水性から超疎水性へと変化することが明らかになった。PL 測定より、Au や Ag を触媒として作製した Si ナノワイヤと比べると、発光強度は弱かった。ラマン分光測定では、Bulk Si よりも Si ナノワイヤのラマン散乱強度が強くなった。

## 謝辞

本修士論文は、筆者が群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程在学中に安達研究室において行った研究をまとめたものです。

本研究を進行するに当たり、ご指導ご鞭撻を頂いた安達定雄教授に感謝致します。

また、実験や測定をするに当たり適切な助言を下された宮崎卓幸准教授、伊藤和男准教授、中村俊博助教、尾池弘美技術職員に感謝致します。

最後に安達・宮崎研究室の皆様へ感謝致します。



## 付録

### (a)Ni を触媒とした Si ナノワイヤの作製

作製方法：まず、Si 基板の有機溶媒による脱脂洗浄、HF による酸化膜除去を行う。洗浄した Si 基板上に真空蒸着で Ni を堆積させる。堆積させる Ni の厚さは 10 nm である。これを HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液に浸漬させて化学エッチングを行う。使用した Si 基板は p-Si(100)である。使用した溶液は、HF(10%)50 ml に対し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)を 2 ml 混合したものを使用した。

Fig. 5.1 に SEM 結果を示す。

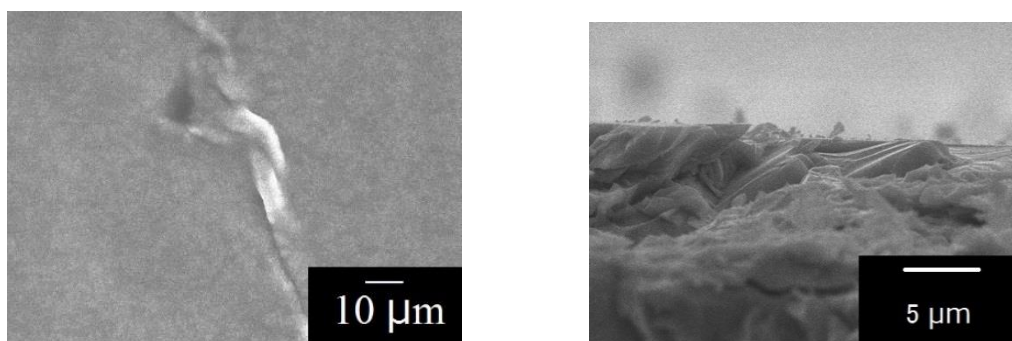


Fig. 5.1

### (b)Ni 触媒エッチング+フォトエッチングの SEM 画像

(a)ではワイヤは形成できなかったため、化学エッチングを行うと同時にフォトエッチングをしてワイヤの形成を試みた。Fig. 5.2 にその試料の SEM を示す。

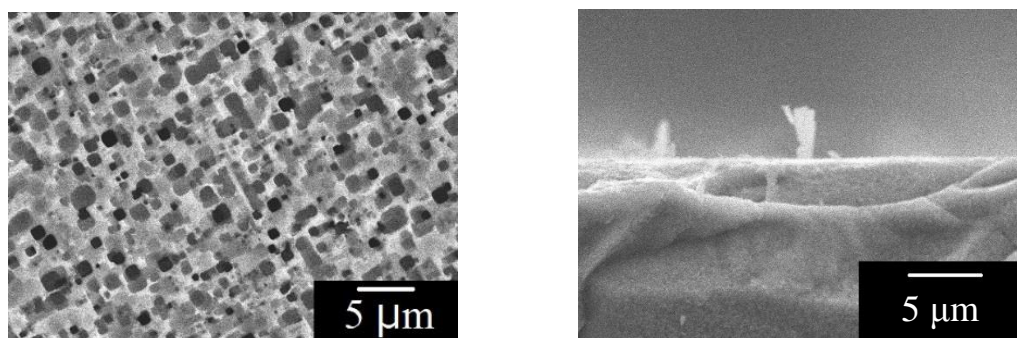


Fig. 5.2

(c) Ni 触媒エッチング+フォトエッチングの SEM 画像

PL 測定より、光照射した試料のほうが PL 強度が強いところがあった。

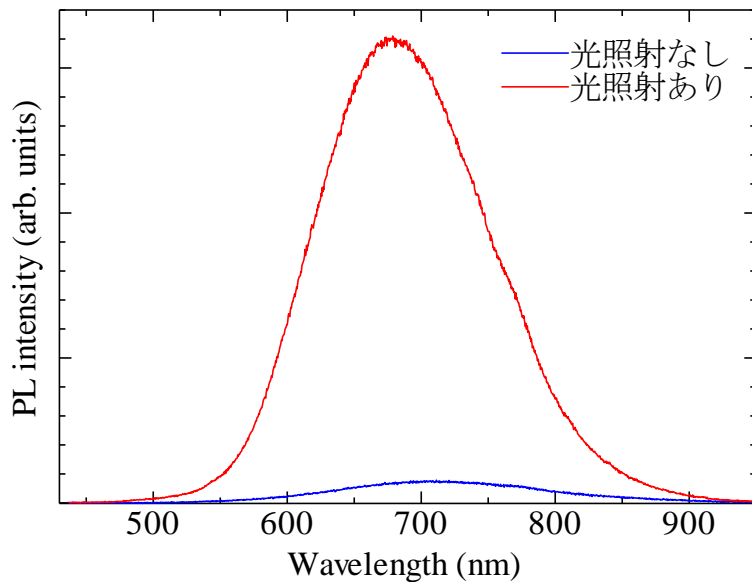


Fig. 5.3

(d) Ni-catalyst Si のエッチング溶液の違いによるスペクトル変化

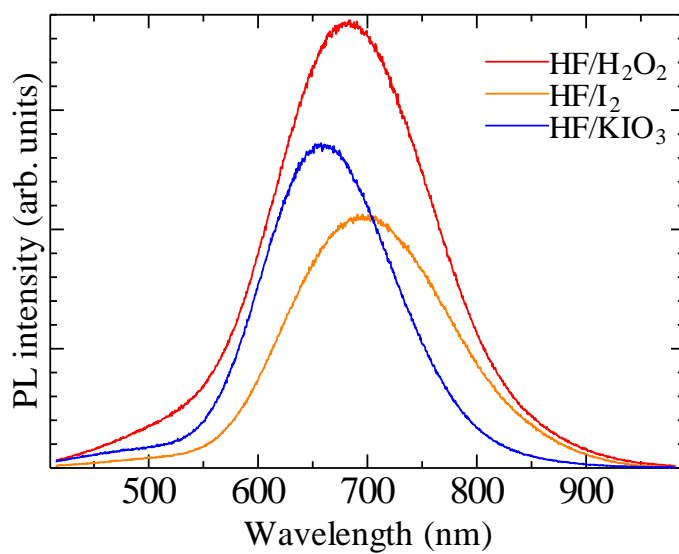


Fig. 5.3

### (e) SiNW の拡散反射

#### 拡散反射の原理

粉末や面の粗い試料の吸収スペクトルを測定する際には拡散反射法が用いられる。光が粉末試料に入射すると内部で反射、屈折、吸収を繰り返した後に拡散反射光となってもどってくる。

その際、実験的に得られる拡散反射率  $R_d$  より吸収係数  $\alpha$  に関する情報を得られるためにはクベルカームンクの式が用いられる。ここで、 $s$  は散乱係数である。普通  $\log f(R_d) \sim \log \alpha$  とおいて解析される。

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} = f(Rd) \quad (2.26)$$

拡散反射を測定するには積分球をもつ MgO または Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の粉末が全面に一様に塗布されており、内部で入射光が完全拡散状態になるようになっている。

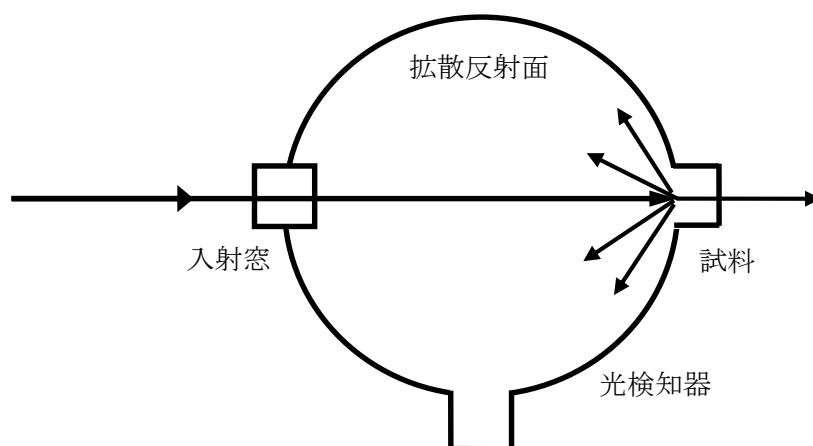


Fig. 5.4 積分球

## 測定結果

Bulk Si と SiNW の拡散反射を測定した。

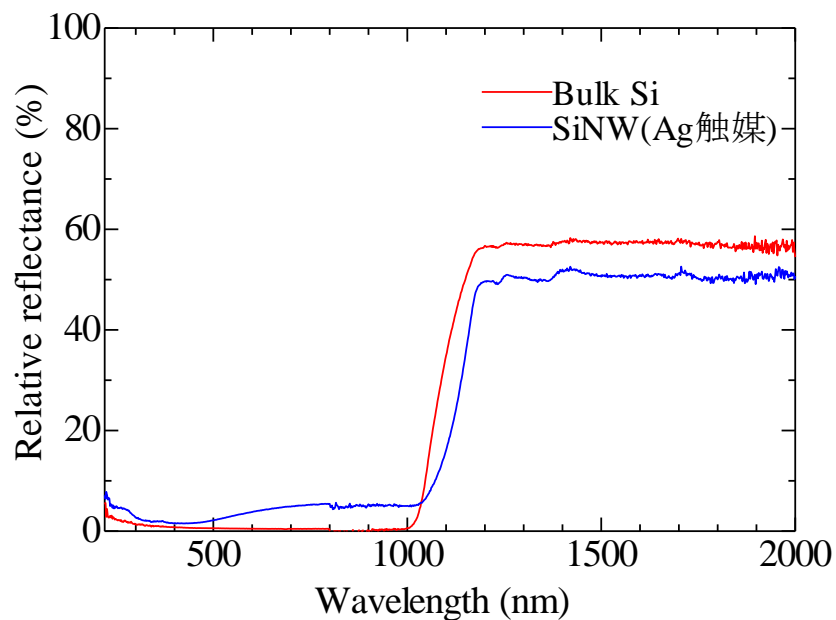


Fig. 5.5

作製条件は以下の Table. 5.1 に示す。

Ag-catalyst SiNW	
エッチング溶液	AgNO <sub>3</sub> /HF (20%)
AgNO <sub>3</sub> 濃度	0.03 mol/L
エッチング時間	60 min
温度	30°C

Table 5.1

参考論文<sup>1</sup>とは異なる結果となったので、さらなる研究が必要である。

## 参考論文

1. B. S. Swain, B. P. Swain and N. M. Hwang, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 733 (2011)