

# シリコンテクノロジーの新しい可能性 (多孔質シリコンの特性とその応用)

原田 曠嗣  
電子制御システム工学科

New Prospects of the Silicon Technology  
(Properties of Porous Silicon and their Application to New Electron Devices)

Hiroshi HARADA  
*Department of Electronic and Control Systems Engineering*  
(Received September 18, 1998)

## Abstract

Porous silicon has versatile applications for electron devices, because of its properties of quantum confinement of carriers and/or the porous nature of the structure. This paper reviews the formation mechanism of porous silicon, the mechanism of photoluminescence still under debate and possible new electron devices. Illustrative devices of both the light emitting diode and the micro field emitter which are carried out by author are also shown.

## 1. ま え が き

情報化社会を支えるインフラストラクチャーとして大まかな言い方をすれば、情報処理は半導体集積回路、情報伝達は光ファイバーが担い、それらの間の情報の受け渡しは受・発光デバイスが分担している。半導体集積回路の製造にはシリコンが幅広く用いられているが、シリコンは電子-正孔対の再結合過程が間接遷移であるため発光機能がなく、発光デバイスの分野には GaAs をベースとする半導体材料が用いられてきている。このため、情報処理と発光機能を同一基板上に集積化した電子デバイスは不可能と考えられてきた。

一方、電子デバイスの寸法を電子のド・ブロイ波長に近づけることにより現れる量子効果を利用して、性能の向上あるいは新しい機能を持つ電子デバイスの研究が活発に行われてきているが、1990年に Canham<sup>1)</sup> は陽極化成法により、量子効果が生じる程度に多孔質化したシリコンが発光することを見出した。すなわち、メソポーラス (2~50 nm) シリコンに 488あるいは 514.5 nm の Ar レーザを照射して裸眼でも見える強い赤色の発光、いわゆる可視光フォトルミネッセンス (以下 PL: Photoluminescence) を観測した。

多孔質シリコンそのものはシリコンを陽極化成することにより容易に形成できることが 1956年にベル研の A. Uhlir<sup>2)</sup> により既に報告され、その後 Watanabe 等<sup>2)</sup> が半導体集積回路の分離層の形成への応用を目的とした研究成果を発表してきているが、Canham の発見はシ

リコンを用いた発光デバイスの実現だけでなく、光信号処理と情報処理の集積化を予見させるものであり、その後多くの人達により多孔質シリコンについて様々な研究が行われてきた。その結果、多孔質シリコンの特性はバルクの特性とかなり異なること、その特性を利用することにより、発光デバイスだけでなく他の様々な分野への応用も考えられることなどが明らかになってきている。

半導体集積回路を中心としたシリコンテクノロジーの目覚ましい発展は、製造技術と回路技術の進歩に支えられたものであり、微細化によるトランジスタの数の増加により新たな回路機能を生み出してきたと言っても過言ではない。多孔質シリコンの、質的变化による新たな機能の発現という特徴は、シリコンテクノロジーの従来の流れに新たな発展をもたらす可能性を示唆するものであり、多くの期待がもたれるゆえんである。

本論文では、多孔質シリコンの形成、PLのメカニズム、電子デバイスへの応用例等について概説すると共に、筆者が進めてきた発光デバイス、マイクロフィールドエミッタへの応用について述べる。

## 2. 多孔質シリコンの形成方法

### 2.1 陽極化成セル

多孔質シリコンは図1に概念図を示すように陽極化成セルと呼ぶ反応槽中で、シリコン基板をHF溶液中で陽極化成することにより形成される。シリコンを陽極にして、陰極には通常白金(Pt)を用い、電源はポテンショスタットあるいはガルバノスタットを用いてそれぞれ定電位あるいは定電流を維持するようにする。

陽極化成反応には正孔の存在が必要であり、n型シリコンの場合には光照射を行って正孔を生成しながら陽極化成処理を行う。

陽極化成の溶液にはHFの水溶液が用いられるが、酸化剤として $\text{HNO}_3$ を添加したり、Si表面の濡れ性の改善や反応により生じる水素ガスの脱離を促す目的でアルコールを混ぜ

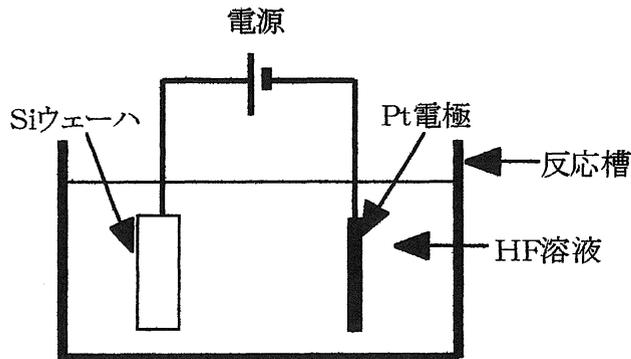


図1 陽極化成装置の概念図.

る場合もある。

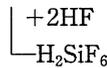
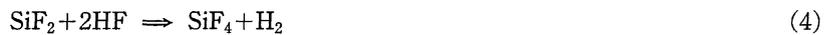
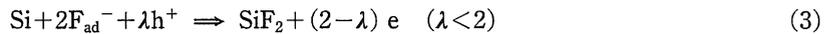
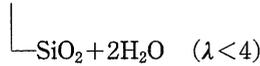
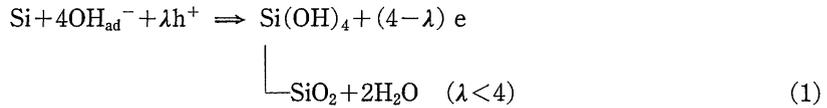
シリコン保持部の設計は、裏面への HF 溶液の回り込みの防止、良好なオーミック接触の確保、必要に応じて反応促進のための光照射が可能なこと等を考慮して行われる。

また、陽極化成セルの設計は必要に応じて陽極と陰極の電位を独立に測定するための参照電極の設置、温度計の設置、HF 溶液の攪拌が行えるようにする等、電気化学反応の様々な要因を測定、制御が可能ないように考慮して行われる。

## 2.2 陽極化成反応と多孔質層の形成

p, p<sup>+</sup>, n<sup>+</sup> 型シリコンの陽極電流  $I$  と陽極電位  $V$  の関係は概ね図 2 に示すような傾向を示し<sup>3)</sup>、領域 I、領域 II、領域 III の 3 領域に分かれる。領域 I では多孔質シリコンが形成されるが、領域 III ではシリコンは一様にエッチングされる。領域 II は両者の混在領域である。

多孔質シリコンが形成される電気化学反応機構については Zhang 等<sup>3)</sup>によれば以下の反応式により Si が溶解するためと考えられている。



但し、 $\text{OH}_{\text{ad}}^-$ ,  $\text{F}_{\text{ad}}^-$  は吸着イオンを、 $\text{h}^+$  と  $\text{e}$  はそれぞれ正孔と電子をあらわす。

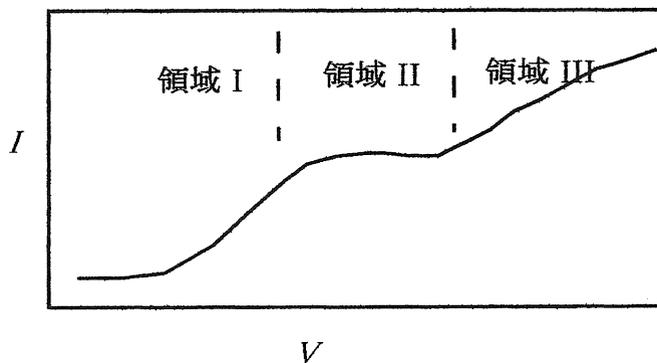


図 2 陽極電流  $I$  と陽極電位  $V$  の関係。

領域 I で多孔質シリコンが形成され、領域 III では一様にエッチングされる。領域 II は両者の混在領域。

式(1),(2)の反応は  $\text{SiO}_2$  を経由して Si の溶解が生じるのに対して式(3)の反応は直接 Si の溶解が生じる. また, 式(1)と(3)は電荷の移動を伴う電気化学反応であるのに対し, 式(2),(4)は化学反応である.

$I$ - $V$ 特性の領域 I の電位の低い領域では, 式(1)による  $\text{SiO}_2$  の生成速度が式(2)による  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度に比べて遅いので  $\text{SiO}_2$  は形成されない. 式(1)から(4)までの反応は全て同時進行しているので, 式(3),(4)によりシリコンの直接溶解反応を経由する場所と, 式(1),(2)のように表面に  $\text{SiO}_2$  膜の形成を経由する場所とでシリコンの溶解速度が異なるため多孔質シリコン層が形成される.

表面の場所毎に反応の様子が異なる理由については, 原子尺度でのポテンシャルのランダムな揺らぎによるもので, ひとたび表面の一部が溶解し細孔が形成されると, 細孔先端部に電界は集中するので先端部が選択的に溶解していくと考えられている.

Beale 等<sup>4)</sup>が透過型電子顕微鏡により調べた結果によると, 縮退している  $p^+$  基板を用いた場合, 細孔は基板に垂直に樹枝状に成長し細孔の大きさが約  $150\text{\AA}$  であるの 비해, 非縮退の  $p$  基板では細孔の成長に方向性は見られず約  $50\text{\AA}$  の大きさで一様に分布している.

彼等によれば<sup>4,5)</sup>シリコンと陽極化成液の界面は電気的にはショットキー接合と考えられ, 縮退している基板ではトンネル電流が, 非縮退基板では熱電子放出電流が流れる. トンネル電流の場合, ポテンシャルの高さよりポテンシャルバリアの幅の狭い所に集中して電流が流れ, その個所は電界集中の最も大きい細孔先端部になるので, 細孔が方向性を持って成長することになる. 一方, 熱電子放出電流の場合, ポテンシャルの高さが低い所に電流は集中する. 鏡像力によるポテンシャルの低下は, 細孔の曲率半径が小さく電界が高い所ほど大きいので曲率の小さい細孔は成長しやすいが, 細孔が大きくなるに従い曲率半径が大きくなるので電流が流れにくくなり成長が止まり, 別の細孔が別の場所にランダムな向きに成長を始める. その結果細孔の成長に規則性は見られず, 大きさも小さい.

また, 残留多孔質シリコン微結晶は多くの表面準位によりフェルミレベルが固定され高抵抗になるので, 電流が流れず溶解しにくくなる.

多孔質シリコンの結晶構造は Unagami 等<sup>6)</sup>により調べられており, 残留シリコンの部分は基板と同じ単結晶であること, 表面に多結晶層があると報告されている. また, X線回折像で回折線幅の広がり認められるのは多孔質シリコンの格子歪みによるものであると述べられている.

領域 III の電位が高い領域では, 式(1)による  $\text{SiO}_2$  の形成速度が速く全面に  $\text{SiO}_2$  が形成される. 従って, 反応は式(2)による  $\text{SiO}_2$  のエッチングにより律速されシリコン表面は一様にエッチングされ多孔質シリコン層は形成されない.

### 3. 多孔質シリコンの発光のメカニズム

多孔質シリコンの可視発光のメカニズムについては主に PL のデータを元に, 様々な説が提案されてきているが未だ決着はついていない. 大別すると, 量子効果により電子物性が直接遷移型に変化した微結晶シリコン内部で発光するというモデル, 微結晶シリコンの表面準

位によるというモデル, 多孔質シリコン表面に付着形成されている発光性の化合物によるというモデル等があり, 以下簡単にその内容を紹介する.

#### 微結晶シリコン内部発光説

Canham<sup>1)</sup>が実験の指導原理とした微結晶シリコン内部での量子効果説はその後, Ohno等<sup>7)</sup>による量子細線についての理論計算により補強された. それによると, 電子の閉じ込めにより, エネルギー帯構造におけるブリルアンゾーン中央の $\Gamma$ 点で間接遷移型から直接遷移型への変化が可能になること, 細線の幅が15.3, 11.5, 7.7Åと細くなるに従いエネルギーギャップはそれぞれ, 2.1, 2.5, 3.1 eVに増大し, 励起子を考慮した場合の光学遷移エネルギーは同様にそれぞれ, 1.76~1.81, 2.08~2.13, 2.48~2.53 eVとなり, 可視波長領域での発光が可能なること, 微細になるほど赤色から青色への発光に変わることなどを示している. 尚, 閉じ込められた励起子の振動強度はバルクのGaAsの励起子に比べて2~3桁以上にもなり, 多孔質シリコンからの強い発光の原因であると指摘している.

一方, Takagahara等<sup>8)</sup>はエネルギー帯構造が必ずしも直接遷移型にならなくても可視発光が起こり得ることを, 量子ドットにおける励起子のエネルギーの理論計算により指摘した. それによると, 量子ドットの半径がバルク中の励起子のボーア半径約40Å近傍の値より小さくなるに従い励起子のエネルギーは増大し, 可視光領域のエネルギーを持つことを示している.

#### 表面準位関与説

Matsumoto等<sup>9)</sup>は多孔質シリコン表面を終端するSiH結合の比率を表面処理の条件を変えて変化させ, フォトルミネッセンスの減衰の時定数と発光のピーク波長の変化を調べた. その結果, SiH結合の比率が高くなるに従い, 時定数が短くなると共に, 発光のピーク波長は短波長側にシフトすることを見出し, その解釈として励起光の吸収は微結晶内で行われるが, そのエネルギーは表面準位を介して放出され, その発光強度は微結晶内部での直接遷移によるものに比べて約10倍であると述べている.

#### 表面付着化合物説

多孔質シリコンの表面には, 陽極化成液あるいは大気中に含まれるH, Oを成分とする化合物が形成されている. Stutzmann等<sup>10)</sup>はX線回折によりその存在が確認されているシロキセン(Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)を化学合成により生成し, その蛍光励起エネルギーのスペクトルを多孔質シリコンと比較して調べ, 両者の強い類似性からシロキセン説を主張している.

以上のように非常に異なったモデルが提唱され, それぞれが説得力を持っている背景には多孔質シリコンの構造の複雑性や表面状態の制御の困難性 etc. があり, 多孔質シリコンの製法, 表面制御技術, キャラクタリゼーションの方法等の研究も併せて行う必要があると思われる.

## 4. 多孔質シリコンのデバイスへの応用

### 4.1 応用例の分類

多孔質シリコンをデバイスに応用する場合, その物性を良く理解した上で行うのが本来の

姿であろうが、現実には物性の解明と並行して多くの試みがなされており、多孔質シリコンの量子効果による物性に着目する視点、多孔質の幾何学的構造に着目する視点からのアプローチに大別できる。

そのような視点と適用デバイス、具体的な例をまとめて表1に示す。ここに示した例から、多孔質シリコンの応用分野は単に発光素子に留まらず様々な光学素子、LSI、電子エミッタ、センサ、太陽電池といった幅広い分野にわたって研究されており、大きな可能性を秘めていることが分かる。また、当然のことながらそれらの成果は従来のLSIプロセスに組み込むことにより情報処理と一体化したシステムに発展する可能性もある。

具体的な応用例として、これまで筆者が行ってきた発光デバイス及び電子エミッタの研究について以下簡単に紹介する。

表1 多孔質シリコンのデバイスへの応用例の分類

量子効果による物性に着目した視点からの応用
発光素子
発光ダイオード <sup>11,12)</sup> ：電子と正孔の再結合による発光を利用する。
多孔質の幾何学的構造に着目した視点からの応用
光学素子
光学導波路 <sup>13)</sup> ：屈折率が変化することを利用する <sup>注1)</sup> 。
光学干渉膜 <sup>14)</sup> ：屈折率が変化することを利用する <sup>注1)</sup> 。
フォトニッククリスタル <sup>15)</sup> ：屈折率の変化 <sup>注1)</sup> と微細な多孔構造を利用する。
LSI (Large Scale Integrated Circuit)
キャパシタ <sup>16)</sup> ：比表面積の大きさ <sup>注2)</sup> と孔の選択的成長性を利用する <sup>注3)</sup> 。
SOIの絶縁膜層 <sup>17)</sup> ：酸化速度が速いことを利用する <sup>注4)</sup> 。
トレンチ分離 <sup>18)</sup> ：孔の選択的成長性を利用する <sup>注3)</sup> 。
電子エミッタ
マクロフィールドエミッタ <sup>19)</sup> ：微細な多孔質部における電界集中を利用する。
センサ
ガスセンサ <sup>20)</sup> ：比表面積の大きさを利用する <sup>注2)</sup> 。
エネルギー変換素子
太陽電池 <sup>21)</sup> ：屈折率 <sup>注1)</sup> の変化と微細な多孔構造を利用する。

注1) 多孔質シリコンの屈折率は多孔度に依存し、結晶シリコンと孔の空気の部分の中間的な値を示し、Loni等<sup>13)</sup>によれば多孔度が63%，80%に対して屈折率はそれぞれ1.9，1.35となっている。

注2) Herino<sup>22)</sup>等によれば多孔質シリコンの比表面積は、孔の直径が1.7～7.0 nmの範囲の場合、200～230 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>で、平面の約36万倍にも達する。

注3) 本文の陽極化成反応のところ述べているように、多孔質シリコンの形成には正孔が必要である。n型シリコンの場合、光照射により生成した正孔の流れに沿って選択的に多孔質シリコンが形成されることを利用する。

注4) 多孔質シリコン形成後、HClにより電気化学的な酸化を行う。

## 4.2 発光ダイオードの例

発光ダイオードの動作原理は外部電極から多孔質シリコンに注入した電荷の再結合エネルギーの光への変換を利用しようというもので、多孔質化によりエネルギー帯構造が間接遷移型から直接遷移型に変化することにより発光が可能になった。多孔質シリコンの応用分野として最も期待が持たれているいるデバイスである。

多孔質シリコンを用いた発光ダイオードにおいて報告されている例では通常、形成直後の多孔質シリコンの上に金属電極を直接形成して電極とする方法が行われているが<sup>11)</sup>、筆者等は多孔質シリコンの上層部をエッチング除去して、基板シリコンとの境界に残る「剣山状」の多孔質シリコンの利用を考えた<sup>12)</sup>。

図3は、裏面にAuのオーミック電極を形成した3~6  $\Omega \cdot \text{cm}$ のn型(100)シリコンをHF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:3:4の溶液中で、タングステンランプの光を照射しながら、75 mA/cm<sup>2</sup>, 3 min 陽極化成した直後の試料の断面SEM写真である。上部の樹枝状の部分が多孔質シリコンでそれ以外の部分は陽極化成時にマスクで覆っているため多孔質シリコンは形成されていない。次いで、HF:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:7:17のエッチング液により上層部の多孔質シリコンを除去する。シリコン表面には多孔質シリコン形成時に形成された「剣山状」の微細な突起が図4に示すように残る。この突起の形状には厳密な規則性はないものの、大きさと間隔はかなり揃っており再現性よく形成できる。

突起の先端部は量子ドット、突起間を結ぶ稜線部は量子細線として機能するであろうと予測した。そのことを確認するため導電性の高分子 poly(2-methoxy-5-dodecyloxy-1,4-phenylene vinylene) (MDDO-PPV) を表面にスピコートして平坦化した後、Auを蒸着して半透明電極を形成し、図5にその模式図を示すようなダイオードを作製した。

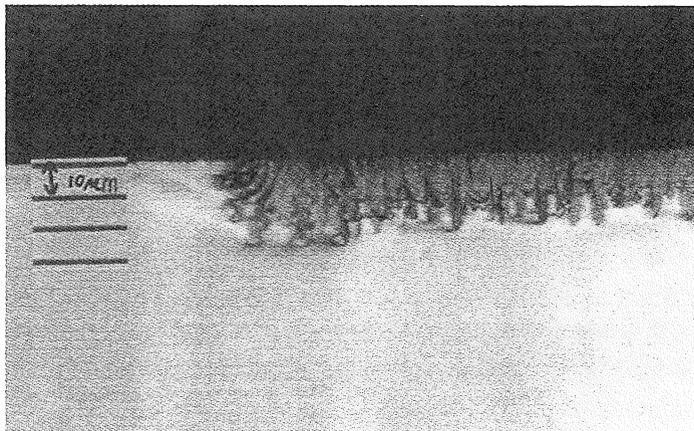


図3 陽極化成直後のn型Siの断面SEM写真。  
上部の樹枝状部分が多孔質シリコンになっている。  
(マーカーの間隔は10  $\mu\text{m}$ .)

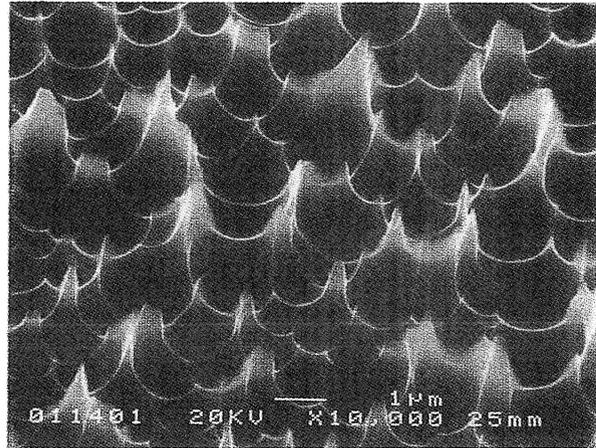


図4 上層部の多孔質 Si をエッチング除去後の n 型 Si 表面の SEM 写真.

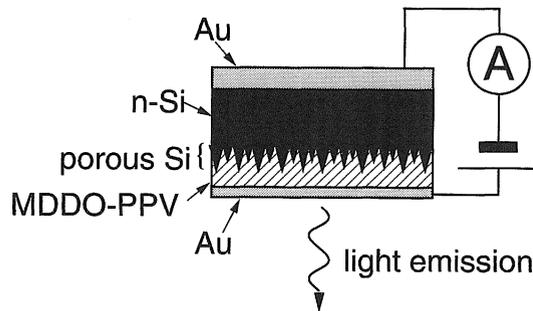


図5 Au/porous Si/MDDO-PPV/Au 構造の発光ダイオードの断面模式図.

このダイオードの電圧・電流特性は図6のような整流特性を示すと共に、順方向電圧が4Vを超えると赤色に発光し、6V以上では裸眼でも観測できる強度になる。図6には発光強度も併せて示してある。

また、発光のスペクトル分布は図7に示すように、この実験では660nmにピークがあり、通常報告されている多孔質シリコンを用いた発光ダイオードと大差はない。尚、MDDO-PPVも発光特性を有する物質で、通常図7中の点線で示すようなスペクトルを示すはずであるがこのダイオード構造ではその発光は観測されておらずその理由は今のところはっきりしていない。

筆者等はこの発光は導電性の高分子MDDO-PPVから注入された正孔が「剣山状」の多孔質シリコン部で直接遷移型の再結合をすることによるものであると考えている。

多孔質シリコンの比表面積が極めて大きいという性質は(表1の注2参照)、その表面積

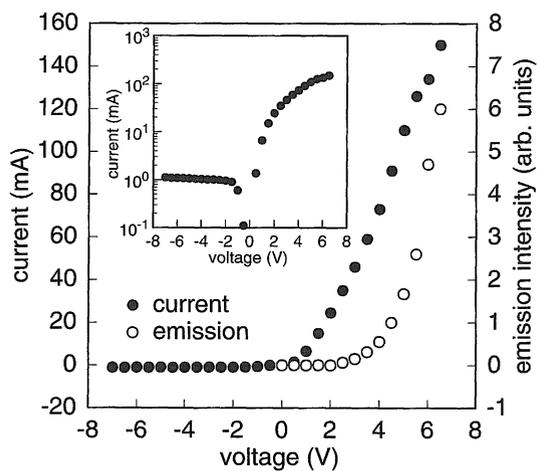


図6 Au/porous Si/MDDO-PPV/Au 構造の発光ダイオードの電流および発光強度の対電圧特性.  
(挿入図は電流・電圧特性の半対数プロットを示す.)

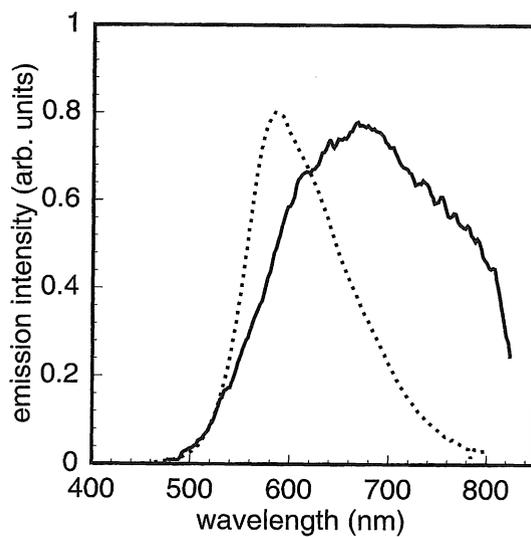


図7 発光ダイオードの発光スペクトル.  
実線: Au/porous Si/MDDO-PPV/Au 構造.  
点線: Mg-In/MDDO-PPV/ITO 構造.

の広さを利用するキャパシタやセンサのようなデバイスでは有利であろうが、発光ダイオードのように微結晶内部での発光を期待するデバイスではむしろ表面でのキャリアの再結合による発光効率の低下もあるので、必ずしも有利とは限らない。筆者等のアプローチは、発光に関与する部分のみを残し他はエッチングにより除去して、現状では制御が極めて困難な多孔質シリコンの表面の制御性を高めようとするものであるが、エッチングの際発光源となる部分も多く除去しているはずであり、構造や作製の最適条件の検討、発光の安定性、動作寿命の確認等総合的な視点からの研究が今後必要であると考えている。

#### 4.3 マイクロフィールドエミッタの例

電子源は、熱電子放出を動作原理とするものから、さらに高電流を必要とする電子顕微鏡のような用途にはフィールドエミッションを動作原理とするものに進歩してきているが、LSIの微細加工技術を利用して、微小な（マイクロ）フィールドエミッタをアレイ状に集積化することの有用性が示されて以来多くの注目を集め、今や真空マイクロエレクトロニクスという新しい学問分野にまで発展してきている<sup>23)</sup>。その背景には、マイクロフィールドエミッタの用途が単に従来の電子源の延長という枠だけでなく、自由電子レーザの電子源、イオン源、真空集積回路、マイクロ波増幅器、磁気センサ、平面ディスプレイといった様々な分野で新しいデバイスを生み出す可能性も秘めているからである。

筆者等はシリコンを用いたマイクロフィールドエミッタの電子放出部に陽極化成処理を施して多孔質化することによりエミッション効率を大幅に改善できることを見出した<sup>19)</sup>。以下にその内容を紹介する。

マイクロフィールドエミッタの構造断面図の模式図を図8に示す。n型シリコン基板を用い、薄膜形成技術と微細加工技術により円形の絶縁膜の孔の中に図8のように鋭い先端を有する微小なコーン状のシリコンのエミッタを形成する。孔の直径は $1.8\ \mu\text{m}$ 、コーンの高さは $1.0\ \mu\text{m}$ である。孔の上部のコーン周辺部にはコーンを取り囲むようにゲート電極の金属膜を形成する。

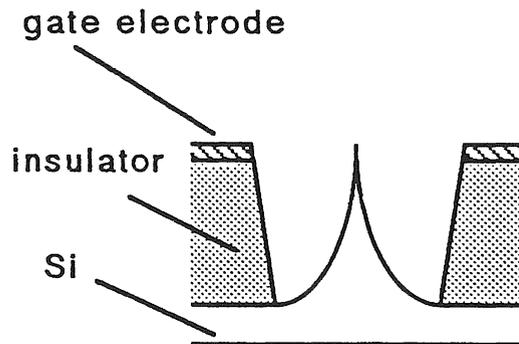


図8 マイクロフィールドエミッタの構造断面模式図。

この素子を図9に示すように、真空中でゲート電極を正極としてシリコンとの間にゲート電圧  $V_g$  を印可して動作させる。  $V_g$  が閾値をこえるとコーン先端からのフィールドエミッションにより電子放出が行われエミッション電流  $I_e$  が対向する陽極に流れる。  $I_e$  の一部はゲート電極にも流入するが通常は無視できる範囲である。  $I_e$  と  $V_g$  の関係の測定結果を図10に示す。図10中 bare Si とあるのが上記のようにして作製した素子で、コーン先端部への処理はなにも施していない。この場合  $V_g=120$  V で  $I_e=0.7$   $\mu$ A である。  $I_e$  と  $V_g$  の関係は Fowler-Nordheim の理論式によって説明され<sup>23)</sup>、筆者等のデータもほぼよく合っている。素子特性としては低い  $V_g$  で大きい  $I_e$  が得られることが望ましいが、Fowler-Nordheim の理論式から導かれるそのガイドラインは、エミッションの起こる面積が広いこと、電界集中の起こる部分の曲率半径が小さいこと、仕事関数が低いこと等である。

筆者等はシリコンのコーンの先端部を多孔質化することにより、先端部にさらに多くの微細な先端を形成できれば、エミッションの発生点を増加させ且つ曲率半径を小さくできるであろうから、  $I_e$  を増加させ得るのではないかと考えた。一方、仕事関数を下げる目的からは他の低い仕事関数の材料を表面にコーティングすることが望ましい。以上の観点から、マイクロフィールドエミッタのコーン先端部表面に異なる処理を施した素子を各種作製した。それら各種素子のSEM写真から推定したコーン先端部の構造断面の模式図を図11に示す。図11において、(a)は従来の素子、(b)は陽極化成によりコーン先端部を多孔質化した素子、(d)はさらにその上にタングステンをコーティングした素子、(c)は比較検討のため従来の素子(a)にタングステンをコーティングした素子である。なお、プロセスモニタ用の試料から求めた多孔質層の厚みとタングステン膜の厚みはそれぞれ、80 nm と 6 nm であった。

測定結果は図10に示すように、  $V_g = 120$  V における  $I_e$  は (b), (c), (d) の各素子でそれぞれ、2.8, 2.4, 9.5  $\mu$ A であり、予測どおり (b) の素子は (a) の素子に比べて約4倍の値を示す。(c) の素子では3.4倍に増加している理由はバルクのシリコンおよびタングステンの仕事関数が

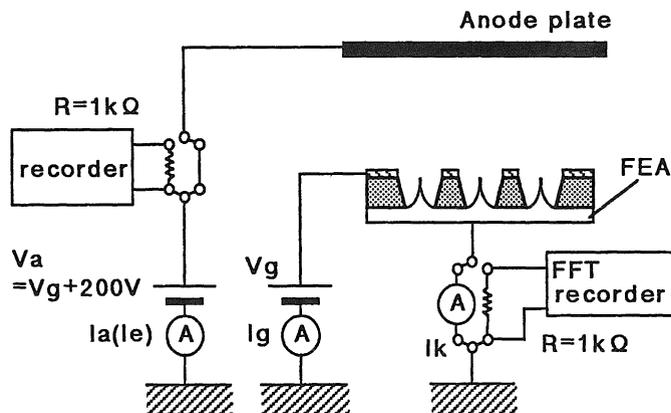


図9 マイクロフィールドエミッタのエミッション電流  $I_e$  対ゲート電圧  $V_g$  の測定回路図。

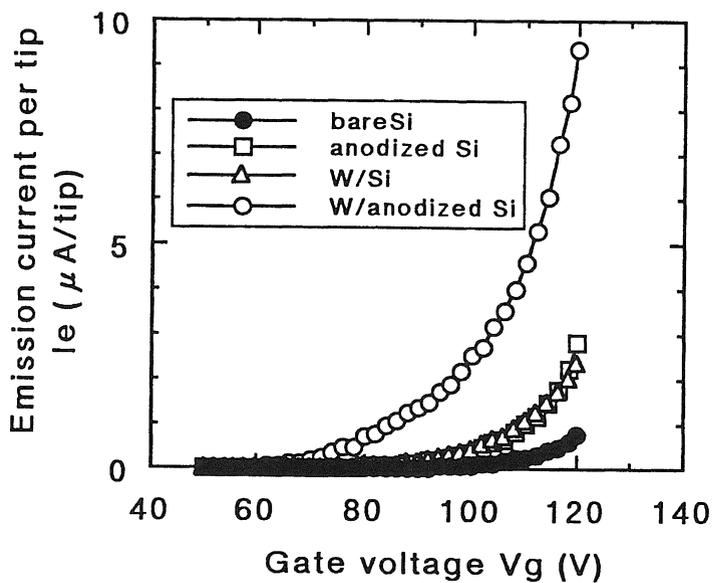


図10 各種マイクロフィールドエミッタ素子のエミッション電流  $I_e$  対ゲート電圧  $V_g$  特性. 挿入図の説明は図11を参照.

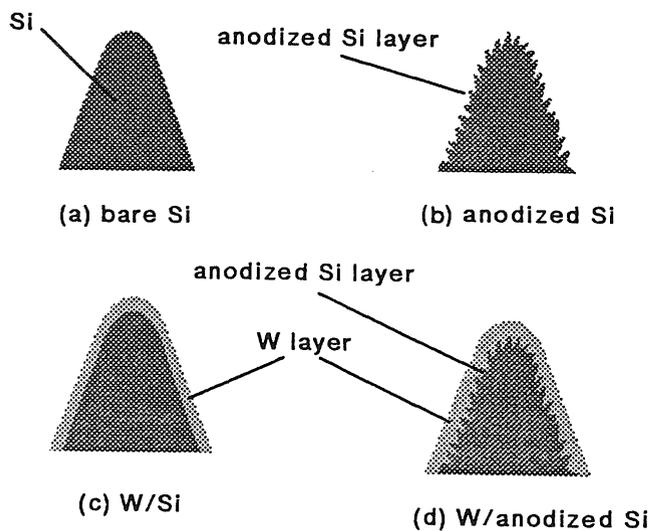


図11 各種マイクロフィールドエミッタ素子のコーン先端部の断面構造模式図.

それぞれ 4.80, 4.55 eV であることから, 仕事関数の低下によるものであろう。(d)の素子では(a)の素子に比べて約14倍の値を示しており(b)と(c)の素子の効果が相乗して現れている。マイクロフィールドエミッタのコーン当たり得られる電流値として  $9.5 \mu\text{A}$  という値は, 筆者が知る限り現在世界で最も大きい値である。

なお, 素子(d)は(a)に比べて動作時の雑音特性, 動作寿命等, 他の特性も大幅に向上することも確認している<sup>19)</sup>が紙数の関係で割愛する。

## 5. まとめと課題

多孔質シリコンの形成方法, 反応のメカニズム, PLのメカニズム, 応用分野についてこれまで明らかになっている内容について紹介すると共に, 発光ダイオード, マイクロフィールドエミッタへの応用例について筆者の研究内容の一端を述べた。

多孔質シリコンは多くの分野にわたり応用の原理的な検証が行われてきているものの, 残念ながら実用化にいたっているデバイスはまだない。その主な理由は, 多孔質シリコンの構造, 表面状態の制御技術が確立されていないからである。かつて, 1960年末期から1970年始めにかけて MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) IC 実用化の最大の課題は表面制御技術であることが認識され, 多くの研究者の参画により解決され現在の LSI の発展をもたらした。発光する多孔質シリコンと LSI を一体化した「光る LSI」を実現するためにはもっと多くの衆知の結集が望まれる。

## 謝 辞

本論文で述べている4.2の発光ダイオードに関する内容は大阪大学大学院工学研究科吉野勝美教授との共同研究の成果であること, 4.3のマイクロフィールドエミッタに関する内容については三菱電機株式会社奥田荘一郎, 細野彰彦両博士等との共同研究の成果であることを付記し, 日頃のご指導とご協力に感謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 10, pp. 1046-1048 (1990).
- 2) 小山英樹, 越田信義: 「多孔質シリコンの構造と可視発光」, 表面科学, Vol. 13, No. 7, pp. 402-408 (1992).
- 3) X. G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith: "Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 5, pp. 1561-1565 (1989).
- 4) M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis and J. D. Benjamin: "Microstructure and formation mechanism of porous silicon", Appl. Phys. Lett., Vol. 46, No. 1, pp. 86-88 (1985).
- 5) M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis: "An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon", J. Cryst. Growth, Vol. 73, pp. 622-636 (1985).

- 6) T. Unagami and M. Seki: "Structure of porous silicon layer and heat-treatment effect", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, No. 8, pp. 1339-1344 (1978).
- 7) T. Ohno, K. Shiraiishi and T. Ogawa: "Intrinsic origin of visible light emission from silicon quantum wires: electronic structure and geometrically restricted exciton", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 69, No. 16, pp. 2400-2403 (1992).
- 8) T. Takagahara and K. Takeda: "Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials", *Phys. Rev. B*, Vol. 46, No. 23, pp. 15578-15581 (1992).
- 9) T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu: "Ultrafast decay dynamics of luminescence in porous silicon", *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 20, pp. 13876-13879 (1993).
- 10) M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber and H. D. Fuchs: "Photoluminescence excitation spectroscopy of porous silicon and siloxene", *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 8, pp. 4806-4809 (1993).
- 11) 三村秀典, 松本貴裕, 金光義彦: 「ポーラスシリコンの電界発光とその応用」, *固体物理*, Vol. 30, No. 11, pp. 970-977 (1995).
- 12) K. Tada, M. Hamaguchi, A. Hosono, S. Yura, H. Harada and K. Yoshino: "Light emitting diode with porous silicon/conducting polymer heterojunction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 4A, pp. L418-L420 (1997).
- 13) A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. F. Arrand and T. M. Benson: "Porous silicon multilayer optical waveguides", *Thin Solid Films*, Vol. 276, Nos. 1-2, pp. 143-146 (1996).
- 14) St. Frohnhoff, M. G. Berger, M. Thönissen, C. Dieker, L. Vescan, H. Munder and H. Lüth: "Formation techniques for porous silicon superlattices", *Thin Solid Films*, Vol. 255, pp. 59-62 (1995).
- 15) U. Grüning and V. Lehmann: "Two-dimensional infrared photonic crystal based on macroporous silicon", *Thin Solid Films*, Vol. 276, Nos. 1-2, pp. 151-154 (1996).
- 16) V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt and J. Willer: "A novel capacitor technology based on porous silicon", *Thin Solid Films*, Vol. 276, Nos. 1-2, pp. 138-142 (1996).
- 17) C. H. Lee, C. C. Yeh, H. L. Hwang and K. Y. J. Hsu: "Characterization of porous silicon-on-insulator films prepared by anodic oxidation", *Thin Solid Films*, Vol. 276, Nos. 1-2, pp. 147-150 (1996).
- 18) V. Lehmann and H. Foll: "Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 2, pp. 653-659 (1990).
- 19) A. Hosono, S. Yura, K. Morikawa, S. Kawabuchi, T. Okumura, S. Horibata, S. Okuda, H. Harada and M. Takai: "High Current and Stabilized Field Emitter Arrays of Tungsten-coated Anodized Silicon", *The Third International Display Workshops, Proceedings of The Third International Display Workshops*, Vol. 2, pp. 531-532 (1996).
- 20) 渡辺一仁, 岡田 工, 崔 一煥, 佐藤洋一, 鈴木俊明, 本間和明: 「ポーラスシリコンを用いた集積化有機ガスセンサにおける電流応答機構」, *信学論 (C-II)*, Vol. J80-C-II, No. 1, pp. 42-44 (1997).
- 21) K. Grigoras, A. Krotkus, V. Pacebutas, J. Kavaliauskas and I. Šimkiene: "Enhanced light absorption in anodically etched silicon wafers", *Thin Solid Films*, Vol. 276, Nos. 1-2, pp. 228-230 (1996).
- 22) R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J. L. Ginoux: "Porosity and pore size distributions of porous silicon layers", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, No. 8, pp. 1994-2000 (1987).
- 23) I. Brodie and P. R. Schwoebel: "Vacuum microelectronic devices", *Proc. IEEE*, Vol. 82, No. 7, pp. 1006-1034 (1994).