

陽極化成法による p 型シリコンへのマクロポア および針状結晶の形成

原田曠嗣¹⁾, 御手洗夕子¹⁾, 石丸寛之²⁾, 松本晋²⁾, 森圭子²⁾

¹⁾ 島根大学大学院総合理工学研究科 電子制御システム工学専攻

²⁾ 島根大学総合理工学部 電子制御システム工学科

The formation of the macropore and the needle crystal by the anodic reaction of p-type silicon

Hiroshi HARADA¹⁾, Yuko MITARAI¹⁾, Hiroyuki ISHIMARU²⁾, Shin MATSUMOTO²⁾ and Keiko MORI²⁾

¹⁾Department of Electronic and Control Systems Engineering,

Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Graduate School of Shimane University

²⁾Department of Electronic and Control Systems Engineering,

Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University

Abstract

It is shown that the formations of the macropores and the needle crystals are possible by the anodic reaction of p-type silicon in the aqueous HF solution. The formation mechanism of the macropores is explained with the electrochemical reaction model. The formation of the needle crystals is attributed to the disappearance of the walls in the macropores, which leaves the beams at the corner of the macropores. Then the beams become the needle crystals. It is also described that the pitch of the macropores is determined by the resistivity of silicon. The microelectrodes were fabricated from the macroporous silicon formed by the anodic reaction, and the field emission from them was confirmed at the applied electric field of greater than 8 V/ μ m.

1. はじめに

フッ化水素（以下 HF と記す）の水溶液であるいわゆるフッ酸を用いて行われるシリコン（以下 Si と記す）の陽極化成反応には正孔の存在が必要なため、n 型 Si の場合陽極化成反応面に光を照射しながら陽極化成を行うのが通例である。そのようなして形成された陽極化成層はミクロンメートルサイズの孔径からなるマクロポアの内部をナノメートルサイズのマイクロポーラス層と思われる多孔質 Si が充たした構造であることが 1990 年に Lehmann ら¹⁾ によって示された。彼らは反応が進行する表面より下の結晶内部で生成される正孔が、微視的な表面凹凸により生じる電界集中の高い箇所に選択的に集められ、その箇所の反応が優先的に進行することによりマクロポアが形成されると述べるとともに、試料裏面から光照射を行うことにより、表面に予め写真製版技術により形成した微小凹部から開口したマクロポアが形成できることを示した。

n 型 Si の場合 Si と陽極化成液界面は逆バイアスされるので、正孔の欠乏した空乏層が形成されることにより陽極化成反応が進行しない領域が形成されてマクロポアの側壁になると考えられるのに対して、p 型 Si の場合は空乏層の形成が期待できないためマクロポアは形成できないと考えられてきた。しかし、1994 年に Propst ら²⁾ は水分を含まない溶媒を用いた HF 中で陽極化成を行うことにより、p 型 Si でも開口したマクロポアの形成が可能であることを示し F⁻イオンによる Si の異方性エッチングがその原因であり、フッ酸中では OH⁻イオンの存在により F⁻イオンの効果が減殺されると主張した。

しかしその後, 1998年に Wehrspohnら³⁾は $100\ \Omega\ \text{cm}$ 以上の p型 Siを用いることによりフッ酸中でもマクロポアの形成が可能であることを示し, Si表面における抵抗値の変動が不均一な電界分布を誘起することによりマクロポアが形成されると述べている. 一方, 1999年に Lehmannら⁴⁾もフッ酸中におけるマクロポア形成の比抵抗依存性について調べ, $5\ \Omega\ \text{cm}$ 以上の p型 Siでマクロポアが形成されることを示し, n型 Siの場合と同様に p型 Siでも空乏層が存在することによりマクロポアが形成されると主張している. しかし, Wehrspohnらの場合マクロポア上部が, Lehmannらの場合マクロポア内部がマイクロポーラス層と思われる多孔質 Siにより占められており完全に開口したマクロポアは得られていない. また, 1992年に本橋ら⁵⁾もフッ酸中で陽極化成した p型 Siの構造はマクロポアとマイクロポーラス構造が混在したものであると指摘している.

陽極化成により形成されるマクロポアは孔径が数 μm で深さは $150\ \mu\text{m}$ にもおよぶアスペクト比の非常に大きなものが得られており, このような構造は通常の写真製版技術では得がたく, また LIGA (Lithographie Galvanoformung Abformung) 技術のような巨額な設備を用いなくてもよいことから, 太陽電池, マイクロマシン, 集積回路のキャパシター, 光集積回路などへの応用が研究されてきている⁶⁾.

筆者らはフッ酸中における p型 Siの陽極化成においても, 完全に開口したマクロポアの形成が可能^{7, 8)}であるだけでなく針状結晶の形成も可能⁹⁾であることを見だし, 電気化学反応モデルによりその形成メカニズムの解明を行ってきた. また, マクロポアの新たな応用分野として電界電子放出を利用した電子源として応用できることの検証¹⁰⁾も行っており, 本論文ではそれらの内容について述べる.

2. 実験方法および試料作製方法

陽極化成反応装置は筆者の一人(原田)が設計し北斗電工株式会社に作製を依頼したもので, その構造断面図を図1に示す. 図1(A)は反応槽の全体図, 図1(B)は試料保持部の拡大図である. 陽極化成液に接する部分は主にテフロン[®]製で, Si試料の裏面は金メッキした銅ブロックに接触し, 表面は直径 $8.5\ \text{mm}$ の開口部を有するテフロン[®]製の蓋(図1(B)の Teflon Plug)により Oリングを介して固定されている. 銅ブロックはスプリングを介して真鍮製の陽極(図1(A)の Anode)につながっている. 対極となる陰極(図1(A)の Cathode)にはリング状の白金線を用いている. 参照電極(図1(A)の Reference electrode)も設置しているが以下の実験では用いていない. 図1(A)の Reference electrodeの奥側の箇所にはテフロン[®]被覆した水銀温度計を設置し, 陽極化成液の温度を測定できるようになっている. 反応槽の4箇所にはポリカーボネート製の透明窓を設けてあり, Si試料側の3箇所の窓からは陽極化成反応の様子を正面, $\pm 45^\circ$ の角度からそれぞれ観察あるいは Si表面への光照射が可能となっている. Si試料と反対側の窓は Si試料裏面の電気的接触を銅ブロックに代えて液体電極を用いる場合を想定して, Si試料裏面からも観察あるいは光照射が可能になるように設けたものである. 反応槽の内径は $100\ \text{mm}$ で, 試料保持部底部と反応槽底部は $20\ \text{mm}$ 離れており, マグネット製スターラーバーを入れて陽極化成液の攪拌が可能となっている. 反応槽の蓋は陽極, 陰極などの電極や温度計, 試料保持部を固定するだけでなく, 陽極化成液の蒸発による散逸を少なくするように開口面積を極力少なくしてある.

電源には北斗電工株式会社製の HZ-3000を用いた. この電源はパソコン(以下 PCと呼ぶ)制御により定電流源(ガルバノスタット)としても定電圧源(ポテンシオスタット)としても用いることができるとともに, パルス波形や鋸歯状波形なども印加できる. 今回の研究では作用電極用端子を陽極に, 参照電極および対極用端子を陰極に接続し定電流を流して実験した.

陽極化成液の組成は特にことわりがない限り, $48\text{wt}\%\text{HF} : \text{de-ionized water (DI)} : \text{isopropyl alcohol (IPA)} = 70 : 70 : 420\ (\text{cm}^3)$ のものをを用い, 室温 ($25\sim 28^\circ\text{C}$)で実験した.

陽極化成反応前後の試料の質量変化

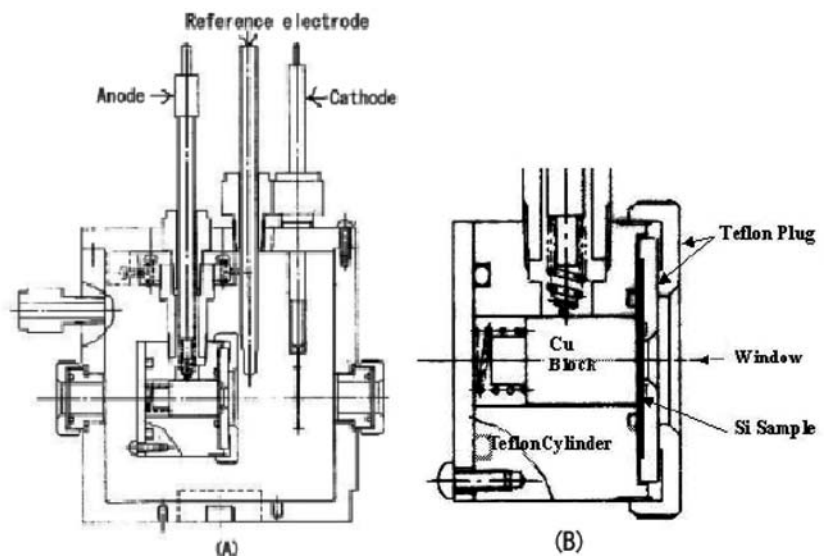


図1 陽極化成反応装置の構造断面図.

はザルトリウス株式会社製 BP211D 型電子天秤（読取限度 $10 \mu\text{g}$ ）を用いて測定した。

陽極化成後の試料表面の観察はオリンパス株式会社製 BX60 型光学顕微鏡と島根大学共同センター設置の日本電子テクニクス株式会社製 JSM-5200 型走査電子顕微鏡（以下 SEM と呼ぶ）を用いて行い、得られた画像はシャープ株式会社製 JX-250 型スキャナーにより PC に取り込み、定量的な解析は株式会社プラネトロン製 Image-Pro[®] Plus Version 4.0 for Windows[™]で行った。

陽極化成後の試料の表面粗さの測定は Sloan 株式会社製 DEKTAK3030 型表面粗さ測定器を用いて行った。

実験に用いた試料は p 型, (100), $17\sim 23 \Omega \text{ cm}$, 直径 20 cm の Si ウェーハの裏面を厚さ $400 \mu\text{m}$ まで機械研磨した後, Ti, Ni, Au を順次スパッタリングにより被着して裏面メタライズを形成したものをを用いた。裏面メタライズの形成は機械研磨後 72 h 清浄な大気に曝した後行った。これにより Si の裏面には 4.2 \AA の自然酸化膜が形成されることを X 線光電子分光法により確認した。一方, 機械研磨後直ちに裏面メタライズを形成した試料の自然酸化膜は 0.9 \AA であった。良好なオーミック接触を得るためには自然酸化膜は無いほうが好ましいが, 次章で述べるように 72 h の大気曝露を行った試料以外は開口したマクロポアや針状結晶は形成されない。陽極化成に用いる試料はこの Si ウェーハを約 $33 \times 33 \text{ mm}^2$ の正方形に分割したものをを用いた。

裏面研磨後大気中に 72 h 曝した後裏面メタライズを形成したウェーハから分割した試料を Group A と呼び, 直ちに裏面メタライズを形成した試料を Group B と呼ぶことにし, 3 章を除き他の章の実験は全て Group A の試料で行った。

3. 陽極化成表面の形状の電流密度依存性

陽極化成された試料表面の形状は電流密度により変化し, その様子は Group A と Group B とで異なる。陽極化成時間を 30 min 一定にして, 電流密度を変えて試料表面の形状を調べた結果を図 2 に示す。図 2 の上部と中央部の SEM 写真は Group A の場合, 下部の SEM 写真は Group B の場合である。陽極化成中の電流密度と陽極・陰極間の電圧との関係を Group

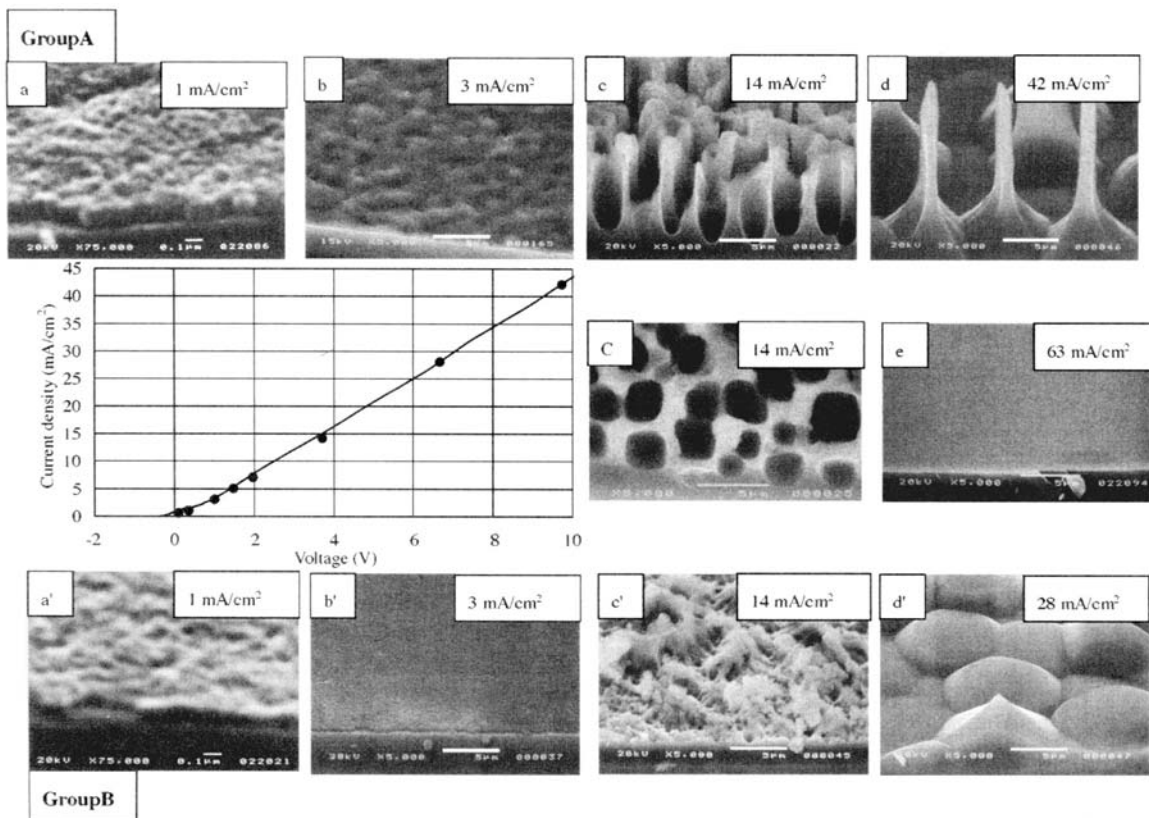


図 2 Group A, Group B の試料の各電流密度における陽極化成後の SEM 写真と, Group A の電流密度対電圧特性。陽極化成時間は 30 min 一定である。上部および中央部は Group A, 下部は Group B についての SEM 写真である。撮影角度は C が 0° である以外全て 60° である。写真下部の白線は b~e, C と b'~d' が $5 \mu\text{m}$, a と a' が $0.1 \mu\text{m}$ である。Group A, Group B については本文参照。

A の場合について図 2 中央左に示す. Group B の場合の電流密度と陽極・陰極間の電圧との関係は, Group A の場合に比べて抵抗値換算で約 4% 小さくなる程度でほぼ同じ傾向を示すので図示していない.

Group A の場合, 3 mA/cm^2 以下では図 2 (a) に示すように陽極化成面は粒状で表面粗さは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 以下である. $10 \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ の間では図 2 (c), 図 2 (C) に示すように (100) 面に垂直で, {011} 面により構成される正四角柱に近い構造のマクロポアが形成される. また, 基板の Si に接するマクロポアの下部は {111} 面により構成されている. このマクロポアは完全に開口しており, HF の水溶液を用いているにも関わらず従来報告されているような開口部の上部や内部がマイクロポーラス層で満たされていないのが特徴である. $3 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ の間では図 2 (b) に示すように, 粒状とマクロポアが混在した構造になっている. 40 mA/cm^2 以上ではマクロポアと図 2 (d) に示すような針状結晶とが混在した構造になり, 約 63 mA/cm^2 以上では図 2 (e) に示すように平坦な鏡面になる.

Group B の場合, 3 mA/cm^2 以下では図 2 (a'), 図 2 (b') に見られるように小さな表面荒れを示し, 3 mA/cm^2 以上では図 2 (c'), 図 2 (d') のように表面荒れの程度が大きくなる.

Group A, Group B 共に, 約 3 mA/cm^2 以下で形成した陽極化成面は 600 nm 近傍にピークをもつフォトルミネッセンスを示す¹¹⁾ ことから, 陽極化成面の主体は Canham¹²⁾ が主張するようなマイクロポーラス層からなっていると考えられる. 3 mA/cm^2 以上で陽極化成した試料においてもフォトルミネッセンスは観測されるが電流の増加とともに強度は低下していく. したがって, マクロポアや表面荒れのある構造においても表面の一部はマイクロポーラス層で覆われていると考えられる.

4. マクロポアの形成とそのメカニズム

電流密度 28 mA/cm^2 , 陽極化成時間 30 min の試料について, 曲率半径が $12.5 \mu\text{m}$ の探針を有する表面粗さ測定器により, 直径約 8.5 mm の陽極化成表面の中心部を横断して測定した表面凹凸プロフィールを図 3 (a) に示す. 図中 A, A' は陽極化成されていない初期の Si 表面, B, B' は O リングに接していた箇所である. 一方, 同じ試料のほぼ中央部の (図 3 (a) の C で示したあたり) SEM 観察の結果は図 3 (b) に示すとおりで, 孔径が約 $2.5 \mu\text{m}$ のマクロポアが形成されている. したがって, 図 3 (a) の表面凹凸はマクロポアの上部の形状を測定していることになる.

図 3 (a), 図 3 (b) の結果をもとにマクロポアの形状を模式化すると図 4 に示すようになる. 陽極化成開始前の Si 表面からマクロポア上部, 下部までの距離をそれぞれ図 4 に示すように d_1 , d_2 と定義すれば, d_1 は図 3 (a) の表面凹凸プロフィールの平均値から求めることができ, d_2 は SEM による測定から求める ($d_2 - d_1$) と d_1 から計算で求めることができる. 電流密度を 28 mA/cm^2 一定にして陽極化成時間を変えながら, d_1 , d_2 の時間依存性を調べた結果は図 5 に示すようになる. 陽極化成初期は図 6 (a) に示すように微視的な表面凹凸を伴いながら一様に溶解する. したがって, この間は d_1 , d_2 は等しく, 図 5 では

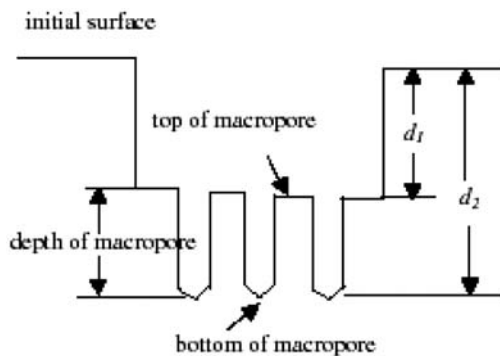
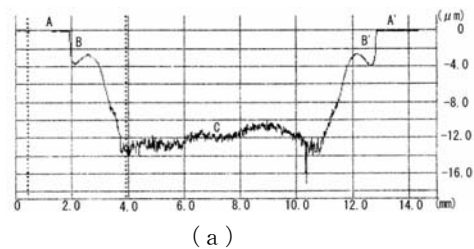
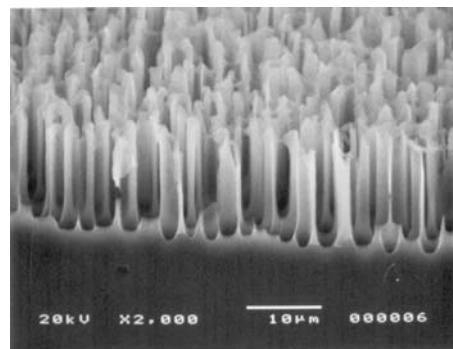


図 4 p 型 Si のマクロポアの形状の模式図と d_1 , d_2 の定義.



(a)



(b)

図 3 28 mA/cm^2 で, 30 min 間陽極化成後の p 型 Si 表面の形状. (a) は表面粗さ測定器による表面凹凸プロフィール, (b) は (a) の C で示したあたりの SEM 写真で, 撮影角度は 60° である.

d_0 で表している. 約 12 min 経過後の表面は図 6 (b) に示すように主に {111} 面からなる規則的な凹凸 (以降ファセットと呼ぶ) を生じ, これを契機に凸部がマクロポア上部, 凹部が下部となってマクロポアの形成が始まる. 図 5 ではこの点を d_c で表してある. マクロポアの形成の前にファセットが形成されることは Propst ら²⁾ も同様の指摘をしている.

一方, マクロポアの孔径は 15 min 時点で $1.9 \mu\text{m}$ で, 時間の増加とともに増加し 30 min 時点で $2.5 \mu\text{m}$ になるが, ピッチは $3.3 \mu\text{m}$ でほぼ一定であった.

図 5 における d_0, d_1, d_2 の勾配から各部の溶解速度を求めることができ, それぞれ $0.73, 0.26, 1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ であった.

陽極化成反応は電気化学反応であり, その理解のためには解離原子価 n を求める必要がある. 解離原子価 n とは 1 個の Si 原子を溶解するのに消費される正孔の数で, 次式により求められる.

$$n = cJA t / m, \quad c \equiv M_{\text{Si}} / e N_A \quad (1)$$

ここで, J は陽極化成電流密度, A は陽極化成部の面積, t は陽極化成時間, m は溶解した Si の質量, e は単位電荷, M_{Si} は Si の原子量, N_A はアボガドロ数である. 陽極化成前後における試料の質量変化 m を測定することにより n を測定することができる. 電流密度を $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 一定にして陽極化成時間を変えて n の変化を調べると図 7 に示すようになり, 約 15 min までは増加の傾向を示すがその後はわずかに低下する. 図 5 と図 7 を比較すると, ファセットが形成される時間と n の増加が鈍化し始める時間とはほぼ一致していることが分かる.

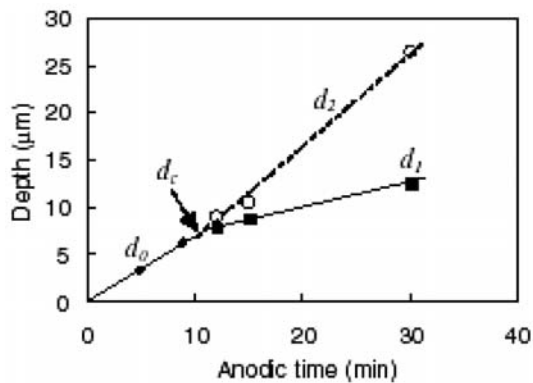


図 5 d_1, d_2 の陽極化成時間依存性. 電流密度は $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 一定.

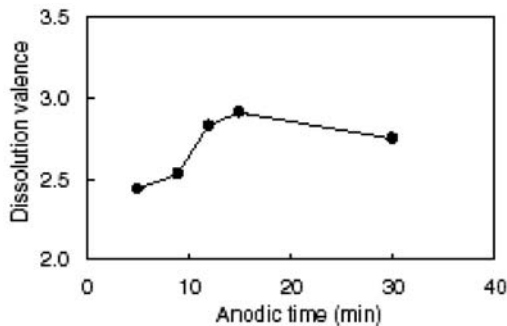
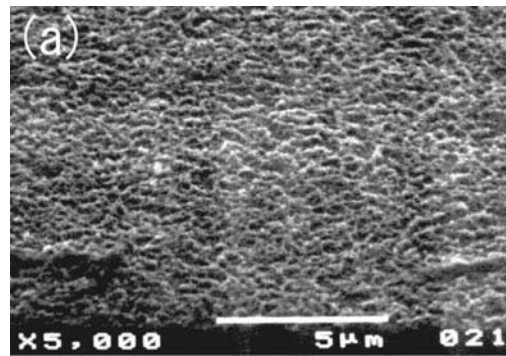
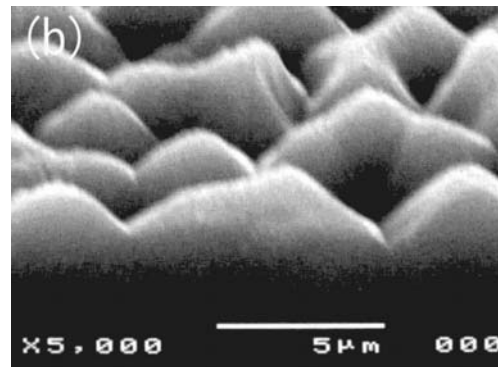


図 7 解離原子価の陽極化成時間依存性. 電流密度は $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 一定.



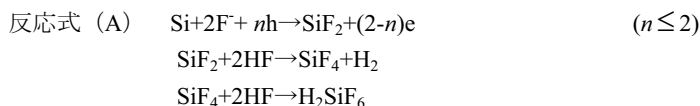
(a)

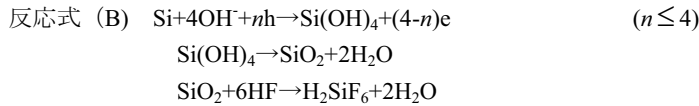


(b)

図 6 電流密度 $28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 一定における 5 min 経過後 (a), 12 min 経過後 (b) の SEM 写真. いずれも撮影角度は 60° である.

これまでに得られたデータから, フッ酸中での p 型 Si のマクロポアの形成は以下のようなモデルにより説明できる. 陽極化成反応に関する反応式は以下の反応式 (A) によるとされているが, Zhang ら¹³⁾ によれば水分を含む溶液すなわちフッ酸中においては, 反応式 (B) も同時に進行していると提案している.





ここで, e は電子, h は正孔である. 反応式 (A) は F^- による Si の直接溶解で, 結晶面による溶解速度に異方性があり²⁾, n の最大値は 2 である. 反応式 (B) は酸化物を中間生成物とし n の最大値は 4 である. F の電子親和力は OH より大きいので, 反応式 (A) の方が反応式 (B) より進行しやすいが, 高電界下では反応式 (B) も進行する¹⁴⁾.

図 7 から分かるように n は 2 から 4 の間の値を示しており, 反応式 (A) と反応式 (B) が同時に進行していることを示している. 陽極化成初期の段階では反応式 (A) と反応式 (B) が, Si 表面に存在する原子レベルでの表面凹凸に対応して独立にでたらめな位置で進行するであろうから, n の違いによる溶解速度の違いを反映して図 6 (a) に見られるような微視的な表面凹凸を生じる. このようにして生じた凸部における電界は凹部より大きいことから, 反応式 (B) は凸部で, 反応式 (A) は凹部で優先的に進行するようになる. 実測される n は後述するように反応式 (A) と反応式 (B) の反応速度と, それぞれの反応が進行している面積に依存する. したがって, 初期の平坦な形状において優先的に進行する反応式 (A) の $n=2$ に近い値から, 凹凸の増加に伴い反応式 (B) の $n=4$ に近い値に向かって増加することになり, その様子を図 7 の 15 min までの n の増加に見ることができる. やがて, 凹部では $\{111\}$ 面を主面とするファセットが図 6 (b) に示すように形成され, 凹凸部の結晶面が固定化されて, 凹部では反応式 (A) が凸部では反応式 (B) が主に進行することになり, n の増加も止まり, ファセットを核としたマクロポアの形成が始まることになる.

d_1, d_2 の溶解速度は, (1) 式で定義した諸量の表記にマクロポア上部, 下部における諸量にそれぞれ 1, 2 の添え字をつけて, 以下のように表すことができる.

$$d d_1 / dt = d(m_1 / \rho A_1) / dt = (1 / \rho) [d(c J_1 t / n_1) / dt] = (c / \rho) d(J_1 t / n_1) / dt \quad (2)$$

ここで, ρ は Si の密度である. 定常状態では J_1 / n_1 は時間に依存しないとすると上式は以下ようになる.

$$d d_1 / dt = (c / \rho) (J_1 / n_1) \quad (3)$$

同様に,

$$d d_2 / dt = (c / \rho) (J_2 / n_2) \quad (4)$$

したがって, 図 5 のように d_1, d_2 の溶解速度はマクロポア上部, 下部の面積には依存せず, 電流密度と n の比で決まり, 定常状態では一定となることが理解できる.

d_1, d_2 の溶解速度の実測値を (3) 式と (4) 式に当てはめてみると,

$$(d d_1 / dt) / (d d_2 / dt) = (J_1 / J_2) (n_2 / n_1) = 0.26 \quad (5)$$

となる. 上述のようにマクロポア下部, 上部の反応はそれぞれ反応式 (A), 反応式 (B) に従うと考えられるので n は最大値に等しいとすれば, $n_1=4, n_2=2$ であるから, 上式は以下ようになる.

$$J_1 / J_2 = 0.52 \quad (6)$$

すなわち, マクロポア上部における電流密度は下部に比べて低い値となり約 2 分の 1 となっている. マクロポア上部における反応式 (B) の中間生成物である酸化物は高抵抗物質であることから, 上部における電流密度が抑制されて下部におけるよりも低くなることは容易にうなずけることである.

一方, n も (1) 式を適用して以下のように表される.

$$\begin{aligned} n &= c J A t / m = c J A t / (m_1 + m_2) = c J A t / [(c J_1 A_1 t) / n_1 + (c J_2 A_2 t) / n_2] \\ &= J A / [(J_1 / n_1) A_1 + (J_2 / n_2) A_2] \end{aligned}$$

$A = A_1 + A_2 = \text{一定}$ であるから,

$$n = [J / (J_2 / n_2)] / \{1 - (A_1 / A) [1 - (J_1 / n_1) / (J_2 / n_2)]\} \quad (7)$$

となる. 上式は添え字 1, 添え字 2 をそれぞれ Si 表面の凸部したがって反応式 (B), 凹部したがって反応式 (A) に対応させることによりマクロポア形成の有無に関係なく成立すると考えてよい. 図 7 において, 陽極化成の初期から約 15 min までの間に見られる n の増加は, 表面荒れの進行にともなう凸部の増加による (7) 式中の A_1 / A の増加によると考えれば説明がつく.

また, 約 15 min を超えてからの減少傾向についても以下のように説明できる. $J_1 / n_1, J_2 / n_2$ をそれぞれ (3) 式, (4) 式と図 5 のデータを用いて求め, A_1 / A は以下の式で近似する.

$$A_1 / A = (d_p^2 - d_d^2) / d_p^2 \quad (8)$$

ここで, d_p はマクロポアのピッチ, d_d はマクロポアの孔径である. $d_p = 3.3 \mu\text{m}$, $t = 15 \text{ min}$ における $d_d = 1.9 \mu\text{m}$, $t = 30 \text{ min}$ における $d_d = 2.5 \mu\text{m}$ を用い, (7) 式に代入して計算すると,

$$n(t=15 \text{ min}) = 4.1, \quad n(t=30 \text{ min}) = 3.1$$

となり, 実測値よりそれぞれ約 40%, 20% 高い値になってはいるが時間の増加により n は減少しており, 15 min 以上における n の減少傾向はポアサイズの増加によるマクロポア上部の面積の減少によると解釈してよいであろう.

マクロポアの形成に果たす裏面酸化膜の役割については以下のように説明できる。 Group A と Group B の陽極化成液を含めた電流対電圧特性は、 Group A のほうがわずかに (約 4%) 高い抵抗値を示す程度でほとんど差がなく、実験条件である 28 mA/cm² では図 2 の挿入図から分かるように 421 Ω となっている。比抵抗の値を用いて計算した Si 試料の抵抗値は最大で 1.6 Ω で全体の約 0.4 % と低く、回路の抵抗はほぼ陽極化成液の抵抗で決まっている。図 8 は試料の断面形状を描いた図で、裏面は機械的研磨を行っているため、全面に表面凹凸が存在している。このため、X 線光電子分光法により測定された自然酸化膜は平均的には 4.2 Å の膜厚であっても、微視的に見ると電流が流れる方向に沿って各場所の膜厚は異なると考えてよいであろう。酸化膜を通して流れるトンネル電流を見積もる場合の電子の透過率 T は近似的に (9) 式、(10) 式¹⁵⁾ により計算できる。

$$T = 4E(U-E) / [4E(U-E) + U^2 \sinh^2 \kappa D] \tag{9}$$

$$\kappa = [2m_0(U-E)]^{1/2} / \hbar \tag{10}$$

ここで、 E 、 $U-E$ はそれぞれ電極金属の伝導帯の幅、仕事関数で、 D は酸化膜厚、 m_0 は電子の質量、 \hbar はプランクの定数である。Ti の場合 $E=14$ eV、仕事関数 $U-E=4.33$ eV と仮定して、 T の D 依存性について計算すると図 9 に示すように D の増加と共に T は急激に低下する。

酸化膜厚 D が実測される平均値の上下に 25 % 変化しているとして Group A、Group B の場合についてそれぞれ、 D の変化による T の変化の比率を計算すると以下ようになる。

$$\text{Group A の場合} : T(D=3.15 \text{ \AA}) / T(D=5.25 \text{ \AA}) = 87$$

$$\text{Group B の場合} : T(D=0.675 \text{ \AA}) / T(D=1.13 \text{ \AA}) = 0.48$$

したがって Group A の場合、 D の局所的な変動による T の変動は非常に大きくなる。この変動は陽極化成の反応表面における電界変化となり、局所的な反応速度の違いを誘起し、マクロポアの原因となるファセットの形成を助長すると考えられる。Wehrspohn らの説³⁾ では Si 表面における抵抗値の微小な変動が原因であるとしているが、筆者らの場合 Si 裏面における抵抗値の変動がマクロポア形成の原因になっていると考えている。

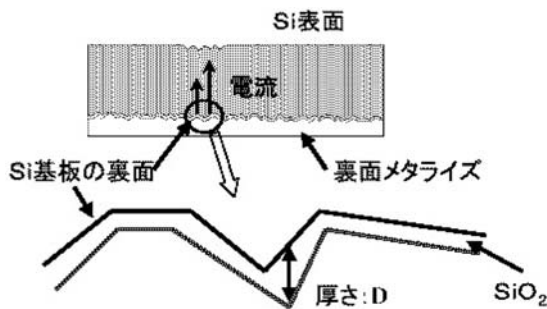


図 8 試料裏面の断面模式図。機械的研磨により生じた凹凸により、電流の流れに沿った酸化膜厚は場所によって異なる。

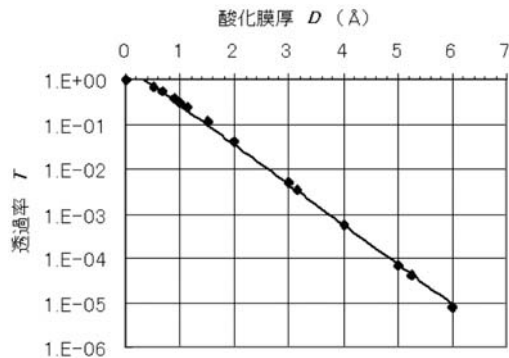


図 9 電子の透過率 T の酸化膜厚依存性の計算値。

5. 針状結晶の形成とそのメカニズム

陽極化成の電流密度が約 40 mA/cm² 以上の領域で観測され始める針状結晶は、マクロポアが形成されている領域を囲むように帯状に形成され、帯状の針状結晶の外周部は鏡面になっている。63 mA/cm² の場合についてその様子を図 10 に、鏡面との境界近傍の針状結晶の SEM 写真を図 11 に示す。帯状の幅は電流密度や形成されている場所によって異なり 50~200 μm の範囲で変化している。電流密度の増加と共に帯の径は小さくなり約 63 mA/cm² を越えると消滅して全面が鏡面になる。

図 11 (b) の A で示した針状結晶を拡大すると図 12 (a)、図 12 (b) に示すとおりで、形成方向は(100)面に垂直、すなわち [100] 方向である。断面は針状結晶ごとに異なっているが図 12 (b) に示すように、主として {001} と {011} 面上に稜線を有する放射状の形状をしている。針状結晶の台座の部分は図 12 (a)、図 12 (b) に示すとおり針状結晶の稜線に一致した稜線を有する円錐状をしている。[011] 方向から眺めたこの円錐の稜線が (100) 面となす角度は 42±8° で、電流密度や陽極化成時間に依存せず一定であった。

針状結晶の高さ h と、幅 w を図 1 2 (a) で示すように定義し、陽極化成時間を 30 min 一定にして h と w の陽極化成電流密度依存性を調べた結果は図 1 3 に示すようになり、 w は電流密度に依存せず約 $2.1 \mu\text{m}$ で一定であった。 h は電流密度の増加とともに増加するが、約 63 mA/cm^2 を超えると鏡面になり針状結晶は消滅するため最大値は約 $25 \mu\text{m}$ であった。

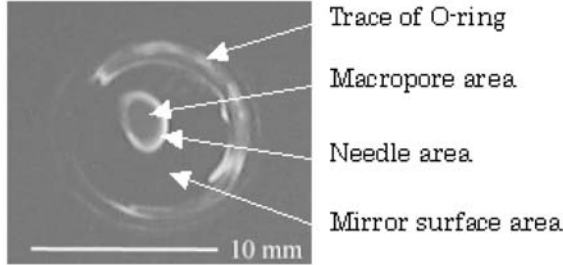
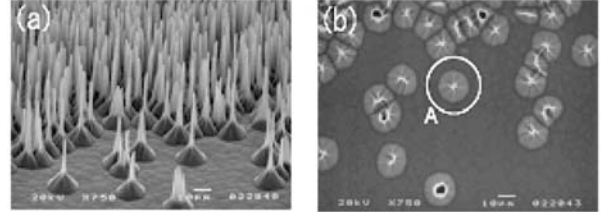
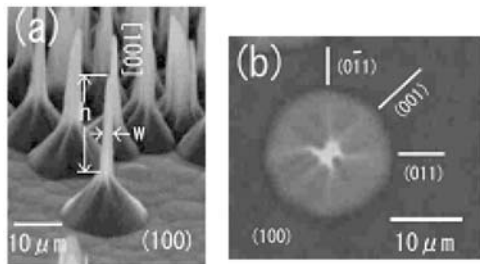


図 1 0 63 mA/cm² で、30 min 間陽極化成した試料表面の写真。陽極化成面は O リングの痕跡の内部で、針状結晶はマクロポア周辺の白い帯状の箇所形成されている。



(a) (b)

図 1 1 63 mA/cm² で、30 min 間陽極化成した試料の針状結晶の SEM 写真。撮影箇所は鏡面との境界近傍で、撮影角度は (a) が 60°、(b) が 0° で、写真下部の白線はいずれも 10 μm である。(b) の A については本文を参照。



(a) (b)

図 1 2 針状結晶の拡大 SEM 写真。基板の Si の結晶面は(100)である。撮影角度は (a) が 60°、(b) が 0° である。針状結晶の高さ h と幅 w は (a) に示すように定義する。(b) には各部の結晶面を記してある。

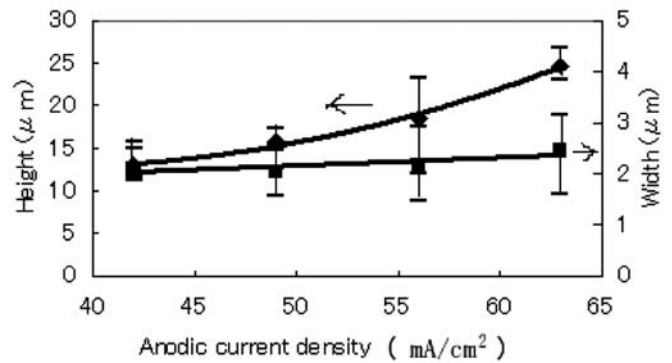


図 1 3 針状結晶の高さ h と幅 w の陽極化成電流密度依存性。陽極化成時間は 30 min 一定。

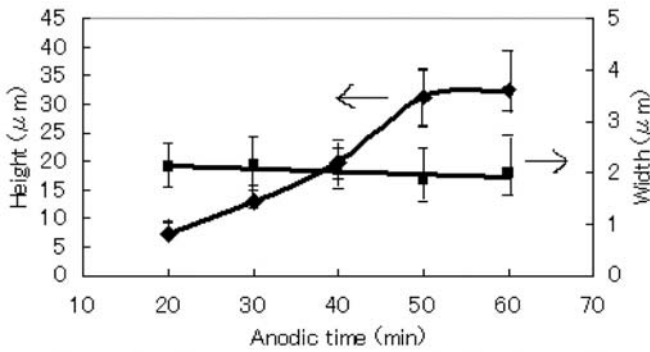


図 1 4 針状結晶の高さ h と幅 w の陽極化成時間依存性。電流密度は 42 mA/cm^2 一定。

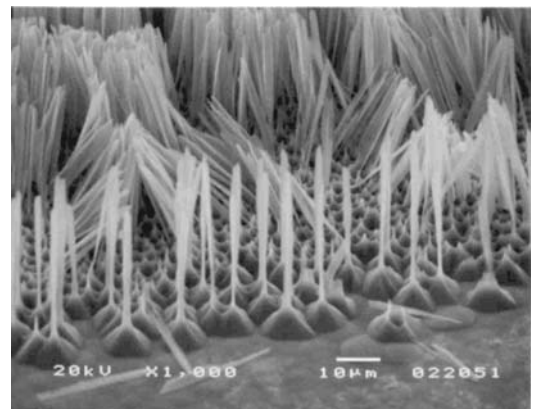


図 1 5 42 mA/cm² で、60 min 間陽極化成して形成された針状結晶の倒壊の様子を示す SEM 写真。針状結晶と台座の接点の部分から細くなって倒壊している。

同様に、電流密度を 42 mA/cm^2 一定にして h と w の陽極化成時間依存性を調べた結果を図 1 4 に示す. w は電流密度を変えた場合と同様に、時間に依存せず約 $2.1 \text{ }\mu\text{m}$ で一定であった. h は時間の増加とともに増加するが、 50 min を過ぎるあたりから飽和の傾向を示す. これは図 1 5 に示すように、針状結晶と台座の接点の部分が細くなり針状部分が倒壊していくためである.

針状結晶の形成メカニズムは以下述べるようなモデルで説明できる. 陽極化成時間を 30 min 一定にして、マクロポアのピッチと孔径の電流密度依存性を調べると図 1 6 に示すような結果になる. この図から分かるようにピッチはほぼ一定であるのに対して、電流密度の増加とともに孔径は増加の傾向を示し、 40 mA/cm^2 以上になると孔径はピッチの値に近づいていく. 孔径とピッチが一致した箇所ではマクロポアの壁が消失し、マクロポアによって囲まれた支柱部分が取り残されて針状結晶になると考えられる. 図 2 (C) を参考にして、側面を $\{011\}$ 面に囲まれた均一なマクロポアを仮定するとその模式図は図 1 7 (a) に示すようになる. マクロポアの壁の消失により、支柱部は図 1 7 (b) に示すように、 (100) に垂直でその断面は $\{001\}$ と $\{011\}$ 面上に稜線を有する放射状の形状となり、実測される図 1 2 の形状によく一致する.

図 1 8 はマクロポアの深さと、マクロポアを取り巻く針状結晶の台座を含めた高さとの関係を示したものである. 針状結晶の根源がマクロポアであるとする両者は等しくなるはずであるが、針状結晶のほうが若干高くなる傾向がある.

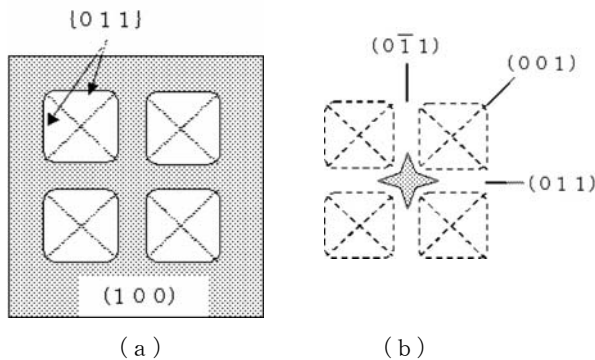


図 1 7 針状結晶形成のモデル図. (a) はマクロポアの模式図で、ハッチのある領域が Si で、正方形の白い領域がマクロポアである. マクロポアの壁が消失した後に、四隅をマクロポアに囲まれた支柱部分が (b) の星型のハッチで示したような針状結晶となって残る.

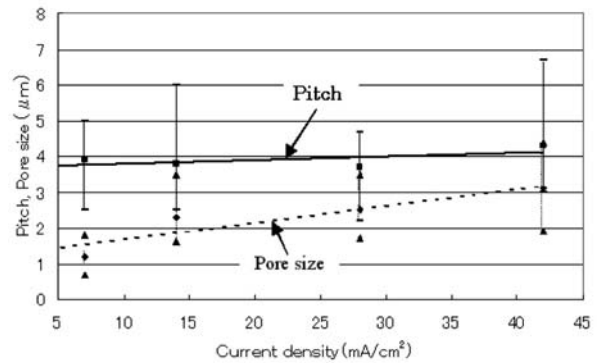


図 1 6 マクロポアのピッチと孔径の電流密度依存性. 陽極化成時間は 30 min 一定.

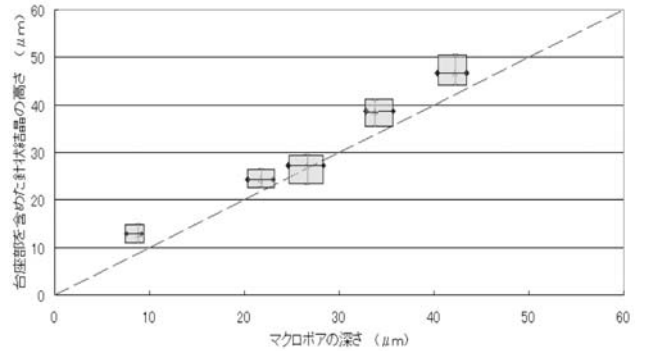


図 1 8 台座部を含めた針状結晶の高さとマクロポアの深さの関係.

6. マクロポアおよび針状結晶のピッチの決定要因

マクロポアのピッチは図 1 6 から分かるように、電流密度が変化してもデータのばらつきを考慮するとほとんど変化しない. 同様に陽極化成時間や陽極化成液の組成比の変化に対してもばらつきの範囲内での変化であり、マクロポアのピッチは陽極化成条件には依存しない.

マクロポアとその周辺に形成される針状結晶のピッチの関係について調べると図 1 9 に示すようになり、マクロポアのピッチが約 $3.2\sim 4.4 \text{ }\mu\text{m}$ ばらつきのに対応して針状結晶のピッチもそれぞれ約 $8.5\sim 12.3 \text{ }\mu\text{m}$ の値に変化し両者はよい相関を示し、針状結晶のピッチはマクロポアのピッチの約 2.7 倍になっている. 針状結晶の形成メカニズムからの推定では両者は一致するべきであるが、針状結晶のピッチがマクロポアのピッチより大きくなっているのはマクロポアの形状や側壁の厚さの不均一などにより、針状結晶となるべきマクロポア四隅の支柱部の Si も消失するものがあるためである.

マクロポアと針状結晶のピッチが共に陽極化成条件に依存しないことから、両者のピッチは Si の性質によって決まると考えられる. 陽極化成反応には正孔が必要であることから、正孔の数に関係する比抵抗に着目して $10 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ の試料を用いてマクロポアの形成を試みたが、2 章で述べた陽極化成液組成では組成比、電流密度を変えても表面にクラックが

発生して期待したマクロポアは形成できなかつた。

マクロポアの形成には Si 表面における電気化学反応だけでなく反応生成物の輸送特性も関与することから、溶媒の粘性率に着目し、電流密度は 42 mA/cm^2 、陽極化成時間は 30 min で、陽極化成液の組成比は一定にして、粘性率が $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の IPA に代えて粘性率が異なる種々の有機溶媒を用いてマクロポアの形成を試みた。その結果、 $3.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の 2-butanol を用いることにより図 20 に示すように上部で繋がったマクロポアに近い構造が得られた。この試料のフォトルミネッセンスを測定すると図 21 のように 560 nm にピークを持つ発光を示すことから、上部を繋いでいるのはマイクロポーラス層であると思われる^{1,2)}。陽極化成条件は筆者等の場合とは異なっているが p 型 Si のマイクロポーラスの上部はマイクロポーラス層により覆われる場合があるということは Wehrspohn ら³⁾ も指摘している。上部を繋いでいる層の発光がバンド間の直接遷移によるものであるとするとバンドギャップは 2.2 eV 以上になる。マクロポアを構成する Si のバンドギャップはバルクの Si の値 1.1 eV に等しいと考えてよいから、上部の層とマクロポアの界面にはバンドの不連続が生じ、上部の層には正孔が流ることができず、その結果上部での溶解が進行しないと考えられる。

そこで、上部の層内に電子・正孔対を生成することと、バンドの不連続部における正孔の流れをつくることを目的として、紫外線を照射しながら上記と同じ条件で陽極化成を行うことを試みた。紫外線照射に際しては図 1 に示す陽極化成反応装置の窓の材料をポリカーボネートから紫外線を透過する石英に交換し、照射は陽極化成開始直後から終了までと、マクロポア成長の核となるファセットが形成される時間帯である陽極化成開始後 15 min 経過後から終了までの 2 通りについて、また波長は $254, 365 \text{ nm}$ の 2 種類について検討した。その結果、陽極化成開始直後からの紫外線照射はいずれの

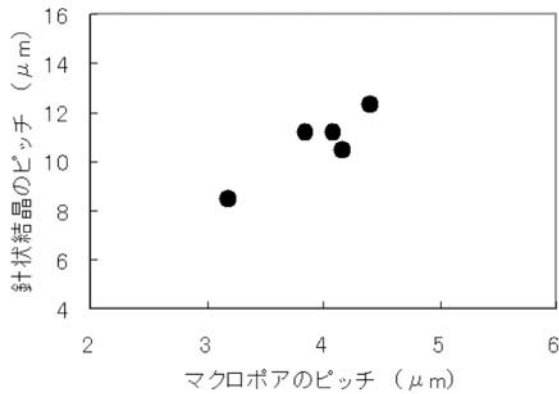


図 19 マクロポアとその周辺に形成される針状結晶のピッチの関係。

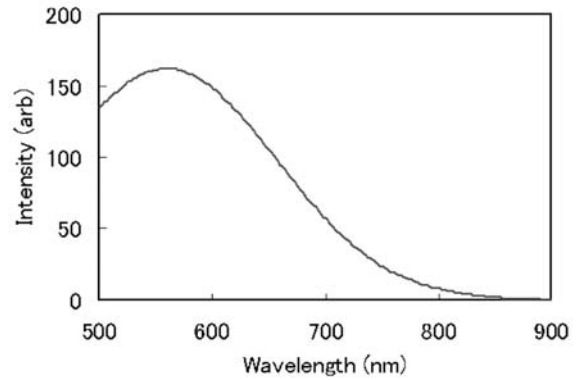


図 21 図 20 の試料のフォトルミネッセンス特性。励起光の波長は 330 nm 。

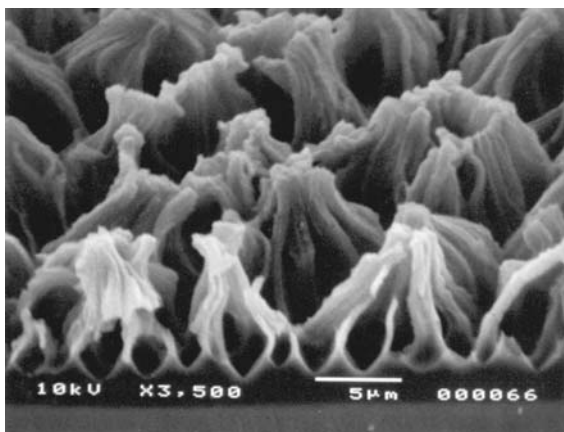


図 20 比抵抗 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 型 Si の陽極化成後の SEM 写真。マクロポアの上部が繋がった構造になっている。陽極化成条件は本文参照。撮影角度は 60° 。

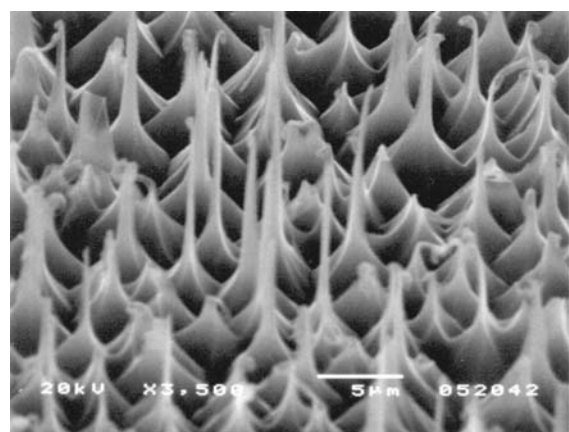


図 22 比抵抗 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 型 Si に 254 nm , $3.8 \mu \text{ W/cm}^2$ の紫外線を照射しながら陽極化成を行った試料の SEM 写真。詳細は本文参照。撮影角度は 60° 。

波長の場合も顕著な変化は見られなかったが、陽極化成開始後 15 min 経過後からの紫外線照射によりいずれの波長の場合もマクロポア上部の層だけでなくマクロポアの側壁の溶解も進行し、その傾向は波長が 365 nm より 254 nm の場合の方がより顕著であった。図 2 2 は波長 254 nm の紫外線を陽極化成開始後 15 min 経過してから陽極化成終了までの 15 min 照射を行った試料の SEM 写真である。なお、試料表面の位置における紫外線の強度は、陽極化成液が空の状態の場合 $3.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。図 2 2 から分かるようにマクロポアの側壁の溶解も進行するためマクロポアは形成されず針状結晶だけが形成されている。針状結晶の一部の先端が湾曲しているのは紫外線照射をしない場合にマクロポア上部に観測される形状 (図 2 0 参照) を反映しているためである。

図 2 0 のマクロポアは不完全な形状ではあるが、Si 基板と接しているマクロポア底部の間隔からマクロポアのピッチを求めると比抵抗 $10 \Omega \text{ cm}$ の場合約 $2.3 \mu\text{m}$ となった。17~23 $\Omega \cdot \text{cm}$ の試料を用いて同じ陽極化成条件で形成したマクロポアのピッチは溶媒に IPA を用いて形成したマクロポアの平均ピッチ $3.8 \mu\text{m}$ に等しく、ピッチが小さくなったのは溶媒を変更したことによるものではなく比抵抗によるものであることを示しており、比抵抗が約 0.5 倍になることによりピッチは約 0.6 倍になっている。

図 2 2 から針状結晶のピッチを求めると $5.1 \mu\text{m}$ となり、マクロポアのピッチより大きくなっていることは 17~23 $\Omega \text{ cm}$ の試料の場合と同様であるが倍率は 2.2 倍で小さくなっている。また 17~23 $\Omega \text{ cm}$ の試料の場合、針状結晶はマクロポアの周辺部にしか形成されず分布が不均一であったのに対して、10 $\Omega \text{ cm}$ の場合陽極化成面に一様に形成されている。

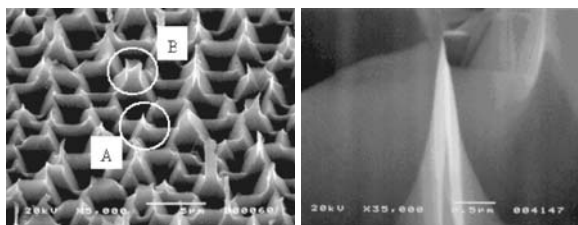
7. 電子源への応用

Si の陽極化成により得られるマクロポアはアスペクト比が高く、その形状やピッチはアルミニウムの陽極酸化多孔質皮膜 (以下ポーラスアルミナと呼ぶ) ¹⁶⁾ の場合と同様に Si の性質により自己組織的に決定されるところにその特徴と利点がある。ポーラスアルミナが絶縁物であるのに対して Si は半導体であることから様々な能動素子への応用も考えられるが、マクロポアの形状やピッチの均一性が現状ではまだ不十分なことから、Ottow ら⁶⁾ は写真製版技術を援用しつつ検討を行っている。

陽極化成を施した Si の応用を考える場合、p 型 Si は n 型 Si に比べて、陽極化成中に光照射を必要としないこと、針状結晶の形成も可能であることなど利点が多い。針状結晶の先端の鋭い構造に着目すると、電界電子放出を利用した電子源への応用が考えられ、以下に述べるような方法でその検証を行った。

現状では陽極化成面全面にわたり先鋭な先端を有する針状結晶が得られていないことから、以下に述べるようにマクロポアの側壁を異方性エッチングにより除去し、四隅をマクロポアによって囲まれた箇所の Si を鋭い突起部となるように残し、この突起部からの電界電子放出の可能性について調べた。マクロポアの側壁を除去して突起部を形成する発想は図 1 7 で述べた針状結晶形成のメカニズムと類似であるが、側壁の除去を陽極化成ではなく異方性エッチングによっているところが異なっている。

17~23 $\Omega \text{ cm}$ の Si 試料を用いマクロポアは $14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、40 min の陽極化成により形成した後、裏面メタライズの Ti/Ni/Au を王水で除去した。次いで、1 mol KOH : IPA = 4.8 : 1 (vol.) の溶液を用い 50°C 、15 min Si の異方性エッチングを



(a) (b)

図 2 3 マクロポアに異方性エッチングを行った後の Si 表面の SEM 写真で、(b) は (a) の A で示した箇所の拡大写真である。撮影角度は (a), (b) とともに 60° で、写真下部の白線はそれぞれ 5, $0.5 \mu\text{m}$ である。

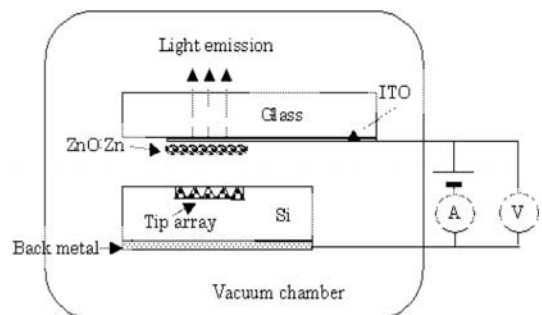


図 2 4 電界電子放出の測定を行った装置と測定試料の概念図。Si とガラスは絶縁膜のスペーサにより $100 \mu\text{m}$ 離れている。真空度は $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ で、Tip array は突起部の配列のことである。

行った. 続けてスパッタリングにより Si 裏面に Al を $4,000\text{\AA}$ 被着して裏面メタライズを形成した. 異方性エッチング後の SEM 写真は図 2 3 に示すとおりで, 図 2 3 (a) の A で示した箇所の拡大図は図 2 3 (b) に示すようにマクロポアの側壁が完全に除去され, 先端部は $22\sim 30^\circ$ の鋭角になっている. 図 2 3 (a) の B で示した箇所は側壁の一部がまだ残存していることを示している. なお, 下部の構造はマクロポア下部の構造が $\{111\}$ 面により構成されていたことを反映して $\{111\}$ 面からなる逆ピラミッド構造をしている. 突起部の平均ピッチは $3.6\mu\text{m}$ でマクロポアのピッチより約 30 % 大きかった. その理由は突起部の幾つかは異方性エッチングにより消失するためであると考えられる. 平均ピッチをもとに計算した突起部の平均密度は 7.7×10^6 個/ cm^2 になり, このような Si の突起部が並んだ状態を以下 Tip array と呼ぶことにする.

電界電子放出の測定は図 2 4 にその概念図を示すように, 真空度 1×10^{-8} Torr の真空槽の中で Si 基板の Tip array と ITO (indium tin oxide) 被膜上に蛍光体 ZnO:Zn を塗布したガラス板を対向させ, Si 基板と ITO の間に電圧を印加して行った. 図 2 4 には煩雑になるので描かれていないが, 両者の間には $100\mu\text{m}$ の厚さの穴開き絶縁膜をスペーサとして介在させた. Tip array は直径 8.5mm の陽極化成面全面に形成されているので, Tip array からの電界電子放出があれば蛍光体全面が発光するように蛍光体の面積は $6\times 6\text{mm}^2$ とし, 発光の様子は真空槽の窓を通して観察した.

電圧が 800V を越えると電流が流れ始め, 電流 I 対電圧 V の関係は図 2 5 に示すようになった. Fowler-Nordheim プロットを行うと図 2 6 のように直線となり, この電流は電界電子放出によるものであることを示している. また, 蛍光体からは緑色の発光が図 2 7 に示すように確認された. 図 2 7 は電圧が 2kV の場合であるが, 発光の均一性はよくない. 筋状の黒い発光していない箇所は以下述べるように突起部の形状や高さが不均一であることによると考えられる. また画面上で右側の領域の輝度が低く, 電圧を下げていくと輝度の低い右側の領域は発光しなくなることから, この発光の偏りは蛍光体と Tip array の平行度がよくないことによるものであることを示している.

写真製版技術を用いて形成した Si の突起電極からの電界電子放出の場合, 電子放出開始電界は突起電極 1 個あたり約 $100\text{V}/\mu\text{m}$ で, 電流は約 $1\mu\text{A}$ のオーダーである¹⁷⁾. 本実験の突起電極の場合, Si の突起部と蛍光体との距離をスペーサの厚さに等しいと仮定すると, 電子放出開始電界は $8\text{V}/\mu\text{m}$ となり遜色はない. しかし, 突起部の平均密度から計算した突起部一個あたりの電流は約 $1\times 10^{-6}\mu\text{A}$ のオーダーとなり電子放出能力は約 6 桁低いことになる. その理由は, 図 2 3 (a) に見られるように突起部の形状や高さが不均一であることから, 電子放出に実際に関与しているのは一部の突起部だけで, 高さの低いものや, 例えば図 2 3 (a) の B の箇所のように先端部が鋭角になっていない突起部は電子放出に全く関与していないことによると考えられる. したがって, 電子放出能力の向上のためには突起部の形状の均一化を図ることが必要であり, そのためには元となるマクロポアの形状の均一化が必要である.

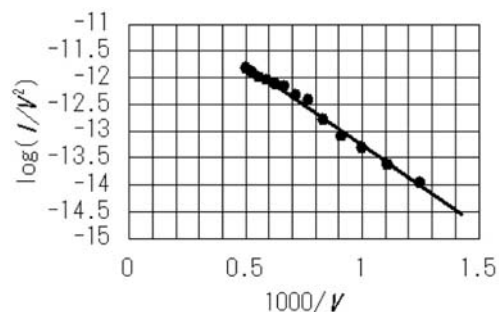


図 2 6 図 2 5 の Fowler-Nordheim プロット. 結果は直線になり, 電界電子放出によるものであることを示している.

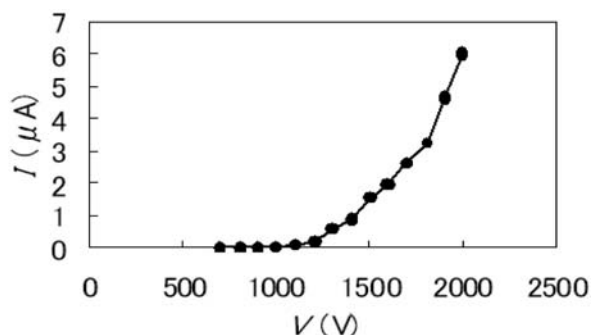


図 2 5 図 2 4 の配置における Si と ITO 間を流れる電流 I と電圧 V との関係.

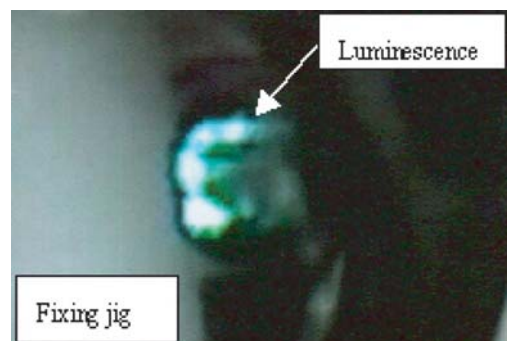


図 2 7 蛍光体からの発光の様子. 電圧は 2kV .

8. むすび

フッ酸を用いた陽極化成により p 型 Si においても n 型 Si と同様に開口したマクロポアの形成が可能であることを示すとともに、電気化学反応モデルによりそのメカニズムを明らかにした。また、新たに針状結晶の形成も可能であることを見だし、その形成メカニズムについて述べた。さらに、マクロポアのピッチは比抵抗により決まっていることを示した。マクロポアの電子源への応用についても検討を行い、電界電子放出が可能であることを実証した。

マクロポア、針状結晶ともに均一性の向上が今後の課題である。

謝辞

本研究を行うにあたり、Si ウェーハのご提供をいただいた三菱電機（株）（現在（株）ルネサスセミコンダクタエンジニアリング）薬師寺久雄氏、SEM を利用させていただいた島根大学共同センター北村寿宏博士、表面粗さ測定にご協力いただいた三菱電機（株）真下真理子氏、Si の裏面酸化膜の膜厚測定および電界電子放出の測定にご協力いただいた三菱電機（株）奥田壮一郎博士、細野彰彦博士の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) V.Lehmann and H.Föll : J.Electrochem.Soc. **137**, 653 (1990).
- 2) E.K.Probst and P.A.Kohl : J.Electrochem.Soc. **141**, 1006 (1994).
- 3) R.B.Wehrspohn, J.-N.Chazalviel and F.Ozanam : J.Electrochem.Soc.**145**, 2958 (1998).
- 4) V. Lehmann and S.Rönnebeck : J.Electrochem.Soc.**146**, 2968 (1999).
- 5) 本橋章, 木下彬, 青柳秀和, 佐藤倬暢 : 電子情報通信学会論文誌 **J75-C-II**, 65 (1992).
- 6) S.Ottow, V.Lehmann and H.Föll : J.Electrochem.Soc. **143**, 385 (1996).
- 7) H. Harada, T. Shirahashi, M. Nakamura, T. Ohwada, Y. Sasaki, S. Okuda and A. Hosono : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4862 (2001).
- 8) H. Harada, M. Nakamura, T. Ohwada, S. Okuda, A. Hosono and M. Mashimo : Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3379 (2003).
- 9) H. Harada, Y.Mitarai, A.Nishida, M.Miyakoda and J.Mishima : Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 2467 (2004).
- 10) H.Harada, T.Shirahashi, M.Nakamura, T.Ohwada, A.Hosono, S.Okuda and K.Yoshino : 電気材料技術雑誌 **10**, 79 (2001).
- 11) 原田曠嗣, 白橋卓真, 中村光宏, 大和田貴文, 佐々木好古, 奥田壮一郎 : 第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.813 (2001).
- 12) L. T. Canham : Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 13) X. G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith : J. Electrochem. Soc. **136**, 1561 (1989).
- 14) 木村康男, 根本淳, 石井久夫, 庭野道夫 : 第 63 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.694 (2002).
- 15) 内田裕久 : 応用物理 **71**, 1277 (2002).
- 16) 益田秀樹 : 応用物理 **69**, 558 (2000).
- 17) A.Hosono, S.Yura, K.Morikawa, S.Kawabuchi, T.Okumura, S.Horibata, S.Okuda, H.Harada and M.Takai : Proc. 3rd Int. Display Workshops, **2**, p.531 (Kobe, Japan, 1996).