キーワード

多孔質シリコン, 量子閉込め効果, 可視発光, シリコン発光素子,
シリコン光集積

越 田 信 義

東京農工大学工学部電子情報工学科

1. はじめに

半導体技術の分野では、情報処理の更なる高度化に向けてデバイスの大容量化・高密度化・知能化を図るため、半導体の電子機能と光機能を融合・集積することが、重要な課題になってきている。その基板材料としては、電子機能の集積に優れたシリコンが最も適しているが、通常のシリコンは、バンド構造の制約から発光を示さない。このため、電子機能と光機能を集積しようとする場合には、異なる材料の積層技術に頼らざるをえず、これが本格的な光電子集積への道をはばむ大きな壁となってきた。

しかし最近、量子効果が生じるほど微細な結晶からなる多孔質シリコン (PS), シリコンクラスタ, 低次元構造, 超格子, 量子井戸などの光物性の研究が進み、いくつかの試料において効率的な室温可視発光が確認されるに至った。この知見は、発光現象の本質について新たな問題を提起するとともに、発光機能と超 LSI との結合による真の意味での光電子集積への道を開いたという意味で、基礎・応用の両面で大きなブレイクスルーをもたらす可能性がある。

ここでは、最も高い効率で発光する PS を中心に、シリコン光電子集積に向けた基礎研究の動向を報告する。まず、PS の作成法、構造、光学的・電気的性質について述べた後、ホトルミネセンス (PL) の基本特性および PL に関連した光電子特性をまとめ、発光機構をめぐる論点を整理する。次に、固体接合による注入エレクトロルミネセンス (EL), 光共振器, 光導波路などの要素技術に関する研究開発の現状を紹介し、今後の方向を探る。

2. 発光性多孔質シリコンの作成と基本的性質

単結晶 Si を HF 水溶液に入れ、白金を対極として定電流陽極酸化を行うと、電流密度の大小に応じて二つの電気化学効果が現われる。その一つは、約 300 mA/cm^2 以上の大電流密度において進行する現象で、一般に電解研磨と呼ばれる。これは、酸化反応を経て Si 表面層が HF により

連続的にエッチングされていく過程である。一方、 $10 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ の低電流密度では、Si 原子が直接溶出していく反応が局所的に進む。その結果、結晶性のシリコン微細構造からなる均一な多孔質層が形成される⁽¹⁾。

PS の形成の際のパラメータとしては、基板の導電タイプおよび比抵抗のほか、HF の濃度、陽極酸化の際の電流密度・時間・光照射の有無が挙げられる。そのなかで、発光特性に影響を与える最も重要なパラメータは、基板の電気的性質である。

PS は複雑な微細孔と連結または孤立した Si 残留骨格からなる。残留シリコンの平均サイズによって、PS は以下のように分類されている。

- Macro-Porous: $> 50 \text{ nm}$
- Meso-Porous: $3 \sim 50 \text{ nm}$
- Micro-Porous: $< 3 \text{ nm}$

このうち、Micro および Meso の PS からの PL 発光が、1990 年から 1991 年にかけて相次いで報告された⁽²⁾⁽³⁾。可視発光との関連で注目される構造上の性質は、

- (i) PS は基板の単結晶性を保持している。
- (ii) 残留シリコン骨格の形状はコラムまたは球形。
- (iii) 発光効率の高い PS は直径が $2 \sim 5 \text{ nm}$ の球形のクリスタリットからなる。
- (iv) 膨大な比表面積 ($200 \sim 600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) を有する。
- (v) 残留シリコン表面のダングリングボンドは陽極酸化時に自動的に水素終端される。

の 5 点である。

陽極酸化条件および光照射エッチングにより、PS のバンドギャップは、図 1 のように変化する⁽⁴⁾。バンドギャップの変化が価電子帯のみに現われるアモルファスシリコンの場合とは異なり、PS では伝導帯と価電子帯ともに対称的に広がっていく。PS のバンドギャップワイドニングは、光学吸収スペクトルからも裏付けられている⁽⁵⁾。また、陽極酸化電流の変化によって、屈折率も $1.3 \sim 2.5$ の範囲で制御することができる。

室温での電気伝導率は基板より数桁以上高く、伝導モードは、室温付近では熱活性形、約 150 K 以下ではトンネル形である。また、PS 層は光導電効果を示し、その分光感度のピークは可視域のほぼ中央にある⁽⁶⁾。

Towards Silicon-Based Optoelectronic Integration.
By Nobuyoshi Koshida (Div. of Electronic and Information Eng.,
Faculty of Technol., Tokyo Univ. of Agriculture & Technology).

図 1 陽極酸化電流増大(左)と陽極酸化後の光照射(右)による PS のバンドギャップワイドニング⁽⁴⁾

3. PS の可視 PL 特性

これまでに判明した発光特性の概要を表 1 にまとめる。

PL 発光の量子効果は 1~10% と高く、発光の入出力特性は励起光のパワーが 10 mW 程度まで線形性を保つ。発光スペクトルの形状は光子エネルギーに対してガウス型である。ブロードなスペクトル幅は一般に不均一広がりによるとされているが、PS の発光に固有の均一広がりによる可能性もある⁽⁷⁾。発光のピーク波長は試料の作成条件に依存し、高い基板比抵抗、高い陽極化成電流密度、長い陽極化成時間、低い HF 溶液濃度が発光を短波長側にシフトさせる。

陽極化成中または陽極化成終了後の光照射も発光特性に影響する重要な因子であり、発光強度は光照射によって格段に増加し、発光波長もブルーシフトする。この光照射効果を更に積極的に利用することにより、PL 発光波長を可視域全体にわたって制御することができる。その一例を図 2 に示す。

また、PL 発光ピークエネルギーとバンドギャップとの間に相関があることも確認されている⁽⁴⁾。

PL 発光においては、バルクだけでなく、表面の電子構造も重要な因子であることが電子スピン共鳴 (EPR) の解析結果から明らかにされた⁽⁸⁾。すなわち、

- (i) PS の EPR 信号は C_{3v} 対称性をもつ常磁性中心として解析が可能。
- (ii) この常磁性中心は Si/SiO₂ 界面の P_b 中心と同形のダングリングボンドに基づく。
- (iii) EPR 信号の強度と PL 発光強度の間には負の相関がある。

表 1 PS の PL 発光特性

・発光スペクトル	: ガウス型 (0.3~0.4 eV in FWHM)
・PL 発光効率	: 数~10%
・発光波長	: 基板比抵抗増大/陽極酸化電流上昇/HF 濃度低下/光照射によりブルーシフト(可視部全域で制御可能)
・ストークスシフト	: 赤色発光帯で約 1.5 eV
・クエンチング因子	: 非発光中心増大(大気中酸化, 加熱処理, 強励起, イオン照射など); キャリア分離(電界印加)
・PL 発光寿命	: 発光波長に依存 ...ns(青) ~ μs(赤) (減衰過程は拡張指数関数的)
・偏光メモリー	: PL が励起光の直線偏光を保存

図 2 PS の赤色および青色 PL スペクトル

などがわかった。これらにより、発光に関与する PS の表面が基板の格子構造を保持していること、表面パッシベーションが非発光緩和を抑制するうえで重要であること、の 2 点が実証された。

更に、PL 発光寿命が発光波長に依存してナノ秒(青)からマイクロ秒(赤)の値をもち、減衰過程が拡張指数関数的であること、PL が励起光の直線偏光を保存すること、などもわかっている。

3.2 高効率発光試料の指標

これらの発光特性を系統的に検討した結果、高効率の発光を示す PS 試料に共通する特性として、次の 3 点が明らかになった⁽⁹⁾。

- (1) PL 励起スペクトルと光導電スペクトルが一致する

高効率発光 PS の光導電 (PC) スペクトルを、対応する PL および PL 励起 (PLE) スペクトルと合わせて図 3 に示す⁽⁵⁾。図中には、この試料で観測された EL の発光スペクトルも示している。PC と PLE のスペクトルとほぼ一致しており、両者の励起は同一箇所が生じている。

- (2) 電界による PL クエンチング効果が大い

PL の光励起が PS のバルクで生じていることを明確にする目的で、外部電界と PL 発光とのかかわりを調べたところ、PL 強度が印加電界強度の増大によって低下することが見いだされた⁽¹⁰⁾。この電界クエンチング効果は、PL

図 3 PS の光導電(PC), PL 励起(PLE), PL・EL 発光の各スペクトル⁽⁶⁾

発光効率の高い試料ほど、より明確に現われる。また、電界に対する応答は完全に可逆的であり、ELと同様にPLの発光寿命と同程度の速さで応答する。

PL 発光強度の低下分は測定中に生じる光電流に比例することから、この現象は、光励起された電子-正孔対が電界によって分離され、Si クリスタリットから掃き出されることに起因するとみられる。このことは、上記の光導電特性と合わせ、発光過程における Si クリスタリットのバルクの役割の重要性を実証するものといえる。

(3) PL の偏光保存効果が小さい

PS からの PL 発光を更に特徴づける現象は、励起光の直線偏光が放出光において保存されることである⁽¹¹⁾。カルコゲナイドガラスなどの発光でも見られるこの現象は、PS の発光のオリジンが光学的異方性（ランダム性）と局在性をもったもの（例えば Si クリスタリットの局在励起子）であることを示す。この偏光メモリー効果は PL 発光効率の高い試料ほど弱くなる。すなわち、PL 発光効率の高い PS では光学的異方性が薄れていく。このことは、高効率で発光する PS が球状の Si クリスタリットからなる⁽¹²⁾ という構造的性質とも符合する。

これら三つの指標は、PS における発光要素の光学的等方性と均一性および発光要素の電子的性質の一様性が発光にとって重要であることを物語る。

3.3 発光機構

PS の発光機構については、大別して三つの考え方があり、それぞれの中にも以下のようにいくつかのモデルがある⁽¹³⁾。

- (1) 微結晶内での発光：量子閉込め、表面/界面準位、局在励起子
- (2) 表面での発光：アモルファス相、SiO₂欠陥
- (3) 分子発光：SiH₂, Si₆O₅H₆ など

これらのうち、支持する実験データが最も多いのは(1)である。我々は、微結晶中の局在励起子が、上述の発光特性をよく説明できる最も有力なモデルと考えている。ただし、

- (i) シリコン微細結晶の表面が発光にどの程度まで関与しているか。
- (ii) 発光バンドの幅が、一般にいわれている不均一広がりによるものか否か。
- (iii) PL の減衰過程の拡張指数関数的挙動は何に由来するか。
- (iv) PL 発光寿命の発光波長依存性の本質はどこにあるか。
- (v) 電子-正孔対はどの程度励起された同一微細結晶中で発光再結合しているか。

など、発光過程の詳細についてはなお見方が分かれており、今後更に解析を深める必要がある。

4. PS の注入 EL 特性

光集積への応用のかぎをにぎる注入 EL は、[半透明 Au 薄膜/PS/p 形 Si 基板/Al 電極]という構造のダイオードで最初に観測された⁽¹⁴⁾。その後、n 形基板上の PS, pn 接合を直接陽極酸化して形成した PS などでも EL が確認されている。また、注入電極として半透明 Au の代わりに ITO や SiC 膜を用いた場合でも EL が得られる。いずれのダイオードも整流性を示し、数 V の順方向電圧で注入電極パターンを通して均一な可視光が放出される。EL スペクトルのピーク波長と形状は、PL スペクトルとほぼ同様である。また、電圧に対する EL の応答時間は、PL の発光寿命と同程度である。

これまでに報告された主な注入 EL の例と特性を表 2 に示す。

固体 EL の発光効率は、当初の値から大幅に向上し、0.1%程度の効率が各所で得られるようになった。PS に適した注入電極が形成できれば、更に効率の高い発光ダイオードの実現が十分に期待できる。

また、素子の面積化の観点から技術的に重要な多結晶シリコン基板においても、単結晶シリコンウェーハと同じプロセスによって EL 発光を得ることができる。

表 2 発光ダイオードの報告例

注入電極	発光層	動作しきい値		発光ピーク波長 (nm)	発光効率 (%)	文献
		電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)			
Au	p ⁻ (Meso)	~5	~50	680	10 ⁻⁴	(14)
ITO	p ⁻ (Meso)	~5	~60	580	—	(15)
ITO+SiC	p ⁻ (Meso)	18	12	700	—	(16)
Au	p ⁺ n ⁻ (Meso)	2	0.1	650	0.01	(17)
Au+Polypyrrole	p ⁻ (Micro)	2	2	593	—	(18)
Au+PANI	n ⁻ (Meso)	4	0.5	630	—	(19)
Au	n ⁺ p ⁻ (Meso)	~5	~1.5	780	10 ⁻⁶	(20)
Au+In	n ⁻ (Meso)	6	—	480	5×10 ⁻³	(21)
ITO	p ⁻ (Meso)	—	3	640	—	(22)
Au	n ⁺ p ⁻ (Meso)	5	100	730	0.01	(23)
ITO	p ⁺ n ⁻ (Micro)	2.3	0.001	600	0.2	(24)
Au	n ⁺ (Micro)	~5	0.1	680	0.05	(25)

5. 光集積の基本要素

5.1 垂直光共振器

光集積の基本要素として、図4に示す構造の垂直光共振器を試作した。まずPS活性層を作成し、次いで周期的に陽極酸化電流を変調することにより屈折率を変化させ、下側反射ミラーとして四分の一波長多層膜を形成する。このような一種の超格子構造は、電流制御のみによる連続プロセスで作成できる（これは、PSの形成が常に細孔の先端部だけで起こることによる）。最後に、上側のミラーとして金属薄膜を蒸着する。金属薄膜を通してPS発光層を光励起し、出力光のスペクトルを観測する。

図5の実線は実験結果の一例である⁽²⁶⁾。多層膜反射ミラーを装荷しない場合のPLスペクトル（点線）に比べて、半値幅は著しく低下し、サイドモードもほぼ完全に抑制されている。発光層の光学的長さと多層膜のペア数に対する出力光スペクトル幅の変化、出力の温度依存性などの解析からも共振器動作が裏付けられた。また、設計パラメータによって発光ピーク波長が可視域の広い範囲で正確に制御できることも既に確認されている⁽²⁷⁾。

図4 PS多層膜ミラーを装荷した垂直光共振器⁽²⁶⁾

図5 光共振器の出力光スペクトル（実線）⁽²⁶⁾
（点線はPS本来のPLスペクトル）

この結果は、PSの光学材料としての制御性と有用性を実証するものといえる。

5.2 光導波路

光共振器動作を更に発展させて、図6のような屈折率制御形のアクティブ素子を作製し、へき開端面からの出力光の観測を行った。この場合には、PS発光層を、金属薄膜とPS層のクラッド層で挟んだ構成によって、光学的特性をステップインデックス形に制御している。

Arレーザ励起による実験の結果、端面放出が観測され、出力光が金属薄膜のクラディング機能によってTEモードの方向に自動的に偏波されていることも確認された⁽²⁸⁾。このように、光集積の基本要素として重要な導波路動作においてもPSは有効に働く。

5.3 光論理ゲート

強励起の下でPS中に誘起される非線形光学吸収を利用して、光論理ゲートを構成することができる⁽²⁹⁾。PSの非線形光学効果の大きさは、通常ホトリフラクティブ材料

図6 屈折率制御形PS光導波路⁽²⁸⁾

図7 PS発光ダイオードからの発光(a)と冷電子エミッションイメージ(b)⁽³⁰⁾

(例: BaTiO₃)と同程度であり, 上述した導波路や注入EL, 更には期待される電気光学効果と結合することによって, シリコン光集積の機能性は更に高まると思われる。

5.4 冷電子放出

注入ELの動作解析の過程で, 我々はPS発光ダイオードが動作中に電子も放出していることを見いだした⁽³⁰⁾。すなわち, [半透明Au薄膜/PS/n⁺-Si基板/Al電極]という構造のダイオードを真空中にセットし, Au電極側に正の電圧を印加していくと, 均一なEL発光と同時に, 電子放出が観測される。

放出電子流の印加電圧依存性の解析によると, この電子放出は基板から注入された電子がドリフトされて表面に達し, ホットエレクトロンとしてAu膜をトンネルすることに基づいている。図7には, EL発光と, 蛍光体スクリーン上に得られたエミッションイメージの写真を示す。電子放出の方向は平行にそろっており, 更に放出電子流の真空度依存性が非常に小さい。この現象はPSが真空マイクロエレクトロニクス機能素子としても応用できる可能性を示す。

6. む す び

PSに代表される可視発光性シリコン材料の登場は, シリコンテクノロジーの新たな革新への希望を強く抱かせる。発光過程に量子サイズシリコン微細結晶が関与していることはほぼ疑いない。構造解析などが進み, 発光機構の詳細が今後更に明らかになることが期待される。それとともに応用の展望もより確かなものとなるであろう。

量子サイズ効果が現われるほど微細なシリコンナノ構造を, 発光が観測できるレベルの体積密度で再現性良く作成することは, 通常の微細加工技術だけでは困難である。量子サイズシリコンが高い空間密度で形成でき, しかもその電氣的・光学的性質が試料作成パラメータによって再現性良く制御できるという点はPSの大きな特長である。その意味で, 発光性PSを生み出す陽極酸化法は, 「原子尺度での自己形成力を利用した自律的プロセス」の有効性と可能性を示す一例といえる。

PSについては, その生成機構や構造に関する研究をはじめ, LSIプロセスへの応用研究(素子間分離, ヘテロエピタキシなど)の長い歴史がある。これらの蓄積を十分に生かしながら, 今後は, 発光機構の本質解明および注入ELの高効率化と並行して, 光共振器や光導波路, 非線形光学効果, 冷電子放出など, シリコン光電子集積に向けた基礎的検討を着実に進展させていく必要がある。

共同研究者の須田良幸助教授, 小山英樹助手, 遠藤欣樹技官をはじめ, 大学院生の尾崎 剛, 荒木 実, 盛 夏, 中川隆史, 水野央之の諸氏に感謝する。また, 本研究の一部は, 文部省科研費(一般研究A)および日産科学振興財団研究助成の補助により行われている。

(平成7年12月22日受付)

文 献

- (1) R. L. Smith & S. D. Collins: *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992)
- (2) L. T. Canham: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990)
- (3) N. Koshida & H. Koyama: *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, L1221 (1991)
- (4) Y. Suda, et al.: *ibid.*, **33**, 581 (1994)
- (5) N. Koshida, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2774 (1993)
- (6) T. Ozaki, et al.: *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, 945 (1995)
- (7) H. Koyama, et al.: *Phys. Rev. B*, **52**, R11561 (1995)
- (8) Y. Uchida, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 961 (1993)
- (9) N. Koshida, et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **358**, 695 (1995)
- (10) H. Koyama, T. Oguro & N. Koshida: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3117 (1992)
- (11) H. Koyama & N. Koshida: *Phys. Rev. B*, **52**, 2649 (1995)
- (12) H. Tanino, et al.: *Phys. Rev. B*, **53** (1995) (in press)
- (13) D. J. Lockwood: *Solid State Comm.*, **92**, 101 (1994)
- (14) N. Koshida & H. Koyama: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 347 (1992)
- (15) F. Namavar, et al.: *ibid.*, **60**, 2514 (1992)
- (16) T. Futagi, et al.: *ibid.*, **63**, 1209 (1993)
- (17) P. Steiner, et al.: *ibid.*, **62**, 2700 (1993)
- (18) N. Koshida, et al.: *ibid.*, **63**, 2655 (1993)
- (19) K. H. Li, et al.: *ibid.*, **54**, 2394 (1994)
- (20) P. A. Badoz, et al.: *Semiconductor Silicon/1994* (Electrochem. Soc., Pennington, 1994) p. 569
- (21) P. Steiner, et al.: *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 6075 (1994)
- (22) J. Xu & A. J. Steckl: *IEEE Electron Device Lett.*, **15**, 507 (1995)
- (23) C. Peng, et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **358**, 689 (1995)
- (24) A. Loni & L. T. Canham: *Electron. Lett.*, **31**, 1288 (1995)
- (25) T. Oguro, et al.: *J. Appl. Phys.* (submitted)
- (26) M. Araki, et al.: *Japan. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) (in press)
- (27) M. Araki, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) (to be published)
- (28) M. Araki, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) (to be published)
- (29) T. Matsumoto, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3528 (1995)
- (30) N. Koshida, et al.: *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, L705 (1995)

越 田 信 義 (正員) 1943年9月19日生。1973年東北大学大学院電子工学専攻博士課程修了。日産自動車(株)中央研究所を経て, 1981年東京農工大学工学部助教授, 1988年同教授。電子材料, 光電子素子の研究に従事。工学博士。