

可視発光性シリコンの開発と応用に関する基礎的研究

Fundamental studies of development and visible luminescent silicon and its applications

研究代表者 東京農工大学工学部教授 越田信義
Prof., Faculty of Technol., Tokyo Univ. of Agricul. and Technol., Nobuyoshi Koshida

共同研究者 東京農工大学工学部助教授 須田良幸
Assoc. Prof., ibid, Yoshiyuki Suda

東京農工大学工学部助手 小山英樹
Res. Assoc., ibid, Hideki Koyama

東京農工大学工学部教授 斎藤 忠
Prof., ibid, Tadashi Saito

東京大学物性研究所助教授 辛 埴
Assoc. Prof., Inst. of Solid State Physics, Univ. of Tokyo, Shik Shin

米国コロラド州立大教授 G.J. Collins
Prof., Colorado State Univ.

To enhance the scientific and technological potential of silicon-based optoelectronics, optical and electrical properties of luminescent silicon have been studied, including its fabrication technique and device physics. The material investigated here is porous silicon (PS) consisting of a great number of silicon nanocrystallites. On a basis of improved processing, some important physical aspects of PS were clarified: band-gap widening, significance of complete surface termination, and controllability of the luminescence band from red to blue. Regarding the luminescence mechanism in PS, we could provide some evidences of silicon nanostructure-related origin by specified spectroscopic analyses. As technological subjects, key issues for getting silicon-based efficient light-emitting diodes, optical waveguides, and microcavities were made clear. Some new optoelectronic functions of PS as a quantum-sized system were also demonstrated.

1. 研究目的

今日の電子情報機器の頭脳部分を支える電子デバイスの最も重要な構成材料である結晶シリコンは、バンド構造の制約のため、可視域発光を示さない。そのため、可視領域の発光デバイスの研究は、もっぱらⅢ-V族およびⅡ-VI族系の直接遷移形化合物半導体を中心に展開されてきた。しかし、光機能と電子機能との本格的融合の必要性、シリコン集積技術の高度化、環境への適合性などを考えると、シリコンによる可視発光の研究を先導的に行うことは、科学技術体系の材料面からの変革という意味できわめて重要な課題と思われる。

本研究は、量子サイズシリコンにおいて発現する可視発光機構を究明するとともに、可視領域の高効率シリコン発光デバイスを開発し、シリコンベースの新しいオプトエレクトロニクスを切り開くことを目的とする。

2. 研究経過

研究課題を以下のように設定し、年度を追う毎に重点を後段に移しながら研究を進めた。

- (1) 極微細化シリコンにおける量子閉じ込め効果の検証
- (2) 量子サイズシリコンの可視発光特性の測定・解析
- (3) 量子サイズシリコンの可視発光機構の解明
- (4) 可視域シリコン発光デバイスの開発
- (5) シリコン光電子集積デバイスへの発展

3. 研究成果

上記研究計画の各項目について、以下の結果を得た。

- (1) 極微細化シリコンにおける量子閉じ込め効果の検証
 - a. 光学的均一性および発光効率に優れたポーラスシリコン（P S）試料を得る方法を開発し、表面酸化処理なしに、赤から青にいたる発光波長の可視域連続制御を実現した。
 - b. 陽極酸化時に外部磁界を印加する方法を導入した。その結果、P Sの構造均一性と発光効率が著しく向上することがわかった。
 - c. 高融点金属酸化物薄膜の集束イオンビームに対する高コントラストレジスト機能を利用して、シリコンのナノ構造が形成できることを確認した。
 - d. P Sの電子・格子構造の解析から、バンドギャップと発光波長との相関、シリコン微結晶の形状と発光効率との関連を明らかにした。
 - e. P Sのバンドギャップが陽極酸化電流および表面酸化によってどう変化するかを光電子分光解析により明らかにした。
- (2) 量子サイズシリコンの可視発光特性の測定・解析
 - a. P Sの光導電効果、P LおよびP L励起スペクトルの相互関係、F T I R、P Lの電界クエンチング効果、P Lの偏光保存効果などの測定結果から、高効率発光P Sを得る指針を提示した。
 - b. 発光波長を連続制御した試料の発光特性を詳細に解析することにより、これまで大きな論点となってきた青色発光の起源および励起スペクトルの挙動を統一的に整理しうる実験事実を提示した。
- (3) 量子サイズシリコンの可視発光機構の解明
 - a. P Lの直線偏光保存効果、P L発光スペクトルに対する外部電界効果、およびパルス励起によるP Lの動的挙動を解析し、発光スペクトル幅の広がりの本質やP L発光の非指数関数的減衰過程の原因など、発光機構の重要な部分を明らかにした。
 - b. 通常のH F溶液中の陽極酸化とは別に、D F溶液での陽極酸化を試み、表面終端種をD原子としたときの発光特性を調べ、量子閉じこめ効果への表面終端の重要性を裏付けた。
- (4) 可視域シリコン発光デバイスの開発
 - a. 導電性ポリマー電極P Sダイオードを試作し、キャリア注入効率改善がE L発光効率の向上に有効であることを確認した。
 - b. 固体接合P SダイオードのE L機構を詳細に解析し、発光のモデルを提案した。それらの結果を基に、発光の外部量子効率を0.1%にまで向上できた。
- (5) シリコン光電子集積デバイスへの発展
 - a. 可視域の光共振器、シリコン光導波路、およびP Sの非線形光学効果を利用した光論理ゲートの基本動作を確認し、シリコン光集積の基盤技術を固めた。
 - b. 注入E L発光の研究の過程で、P S発光ダイオードからの冷電子電界放出、不揮発性双安定メモリ効果など、シリコンナノ結晶系に特有の量子機能を見いだした。

4. 今後の課題と発展

各年度の諸課題について研究を進め、予定をほぼ遂行することができた。また本研究の最終目標である「シリコン光電子集積の実現」に向けて追求すべき課題も明らかになった。今後の主な課題として、

- (1) 赤～青の発光のさらなる高効率化と安定化
- (2) 発光機構の微視的なレベルでの解明
- (3) シリコン光電子集積の要素技術の確立
- (4) 新規量子機能との融合と集積化

が挙げられる。これらをふまえて引き続き研究を進め、量子サイズシリコンの基礎物性の解明を通じてモノリシック光電子集積の学術基盤をさらに固めていきたい。

当該分野の研究が内外で急速に進展しつつある中で、萌芽期に木助成を受ける機会を得たことは大きな励みとなった。報告書を終えるに当たり、貴財団の関係各位に深く感謝いたします。

5. 発表論文リスト

<原著論文>

1. T. Ozaki, M. Araki, S. Yoshimura, H. Koyama, and N. Koshida: Photoelectronic properties of porous Si, *J. Appl. Phys.* **76**, 1986-1988 (1994).
2. T. Ban, Y. Suda, T. Koizumi, H. Koyama, Y. Tezuka, S. Shin, and N. Koshida: Effects of anodization current density on luminescence properties of porous silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5603-5607 (1994).
3. H. Koyama, T. Oguro, and N. Koshida: Post-anodization filtered illumination of porous silicon in HF solutions: An effective method to improve the luminescence characteristics, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1656-1658 (1994).
4. T. Ikeda, M. Baba, and N. Koshida: Transition metal oxide resists for electron-beam and focused-ion-beam lithography, *J. Photopolym. Sci. & Technol.* **7**(3), 585-594 (1994).
5. H. Koyama, N. Shima, T. Ozaki and N. Koshida: Evidence of Homogeneously Broadened Spectra in the Visible Photoluminescence of Porous Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1737-L1739 (1994).
6. T. Ozaki, T. Oguro, H. Koyama and N. Koshida: The Relationship between Photoconduction Effects and Luminescent Properties of Porous Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 947-950 (1995).
7. N. Koshida, H. Mizuno, H. Koyama and G. J. Collins: Visible Electroluminescence from Porous Silicon Diodes with Immersed Conducting Polymer Contacts, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Suppl. 34-1, 92-94 (1995).
8. N. Koshida: Interrelations between Electrical Properties and Visible Luminescence of Porous Silicon, "Porous Silicon Science and Technology", ed. J. C. Vial and J. Derrien (Les Editions de Phys., Marseille, 1995) pp. 324-328.
9. N. Koshida, H. Koyama, T. Ozaki, M. Araki, T. Oguro and H. Mizuno: Optoelectronic Effects in Porous Silicon Related to the Visible Luminescence Mechanism, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 358*, 695-700 (1995).
10. N. Koshida, T. Ozaki and H. Koyama: Cold electron emission from electroluminescent porous silicon diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L705-L707 (1995).
11. H. Koyama and N. Koshida: Polarization retention of photoluminescence from porous silicon, *Phys. Rev. B* **52**, 2649-2655 (1995).
12. T. Matsumoto, M. Daimon, H. Mimura, Y. Kanemitsu and N. Koshida: Optically induced absorption in porous silicon and its application to logic gates, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3528-3533 (1995).
13. H. Koyama, T. Ozaki and N. Koshida: Decay dynamics of the homogeneously-broadened photoluminescence from porous silicon, *Phys. Rev. B* **52**, R11561-R11564 (1995).
14. X. Sheng, T. Ozaki, H. Koyama and N. Koshida, Properties of Porous Silicon LED as a Surface-Emitting Cold Cathode, *Proc. Int. Symp. on Advanced Luminescent Materials, Chicago, 1995* (Electrochem. Soc., Pennington, 1996) pp. 87-93.
15. M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, Precisely Tuned Optical Cavity Using Porous Silicon Superlattice Structures, *Proc. Int. Symp. on Advanced Luminescent Materials, Chicago, 1995* (Electrochem. Soc., Pennington, 1996) pp. 139-145.
16. H. Tanino, A. Kuprin, Y. Deai and N. Koshida: Raman study of free-standing porous silicon, *Phys. Rev. B* **52**, 1937-1947 (1996).
17. M. Araki, H. Koyama and N. Koshida: Optical Cavity Based on Porous Silicon Superlattice Technology, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(2), 1041-1044 (1996).
18. M. Hashimoto, S. Watanuki, N. Koshida, M. Komuro and N. Atoda: Dual Function of Thin MoO₃ and WO₃ Films as Negative and Positive Resists for Focused Ion Beam Lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3665-3669 (1996).
19. H. Koyama, N. Shima, and N. Koshida: Large and irregular shift of photoluminescence excitation spectra observed in photochemically etched porous silicon, *Phys. Rev. B* **53**(20), R13291-R13294 (1996).

20. M. Araki, H. Koyama and N. Koshida: Fabrication and Fundamental Properties of an Edge-Emitting Device with Step-Index Porous Silicon Waveguide, *Appl. Phys. Lett.* **68**(21), 2999-3000 (1996).
21. M. Araki, H. Koyama and N. Koshida: Precisely tuned emission from porous silicon optical cavity in the visible region, *J. Appl. Phys.* **80**, 4841-4844 (1996).
22. Y. Suda, T. Koizumi, K. Obata, Y. Tezuka, S. Shin and N. Koshida: Electronic Surface Structures and Photoluminescence Mechanisms of Porous Si, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2502-2507 (1996).
23. H. Koizumi, Y. Suda, and N. Koshida: Effects of oxidation on electronic states and photoluminescence properties of porous silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L803-L806 (1996).
24. M. Araki, H. Koyama, and N. Koshida: Controlled electroluminescence of porous silicon diodes with a vertical optical cavity, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2956-2958 (1996).
25. T. Nakagawa, H. Koyama, and N. Koshida: Control of structure and optical anisotropy of luminescent porous silicon by magnetic-field assisted anodization, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3206-3208 (1996).
26. H. Mizuno, H. Koyama, and N. Koshida: Oxide-free blue photoluminescence from photochemically etched porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3779-3781 (1996).
27. H. Mizuno, H. Koyama, and N. Koshida: Photo-assisted continuous tuning of photoluminescence spectra of porous silicon from red to blue, *Thin Solid Films* **297**, 61-63 (1997).
28. X. Sheng, H. Koyama, and N. Koshida: Emission characteristics of porous silicon cold cathodes, *Thin Solid Films* **297**, 314-316 (1997).
29. M. Araki, H. Koyama, and N. Koshida: Functional properties of luminescent porous silicon as a component of optoelectronic integration, *Superlattices and Microstructures* (1997) (in press).
30. T. Matsumoto, A. Masumoto, S. Nakajima, and N. Koshida: Luminescence from deuterium-terminated porous silicon, *Thin Solid Films* **297**, 31-34 (1997).
31. T. Oguro, H. Koyama, T. Ozaki, and N. Koshida: Mechanism of the visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-Si devices, *J. Appl. Phys.* **81**, 1407-1412 (1997).
32. T. Matsumoto, Y. Masumoto, and N. Koshida: Optical properties of deuterium terminated porous silicon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **452**, 449-454 (1997).
33. Y. Suda, K. Obata, A. Kumagai, and N. Koshida: Roles of surface termination in photoluminescence mechanisms of porous silicon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **452**, 455-460 (1997).
34. K. Ueno, H. Koyama, and N. Koshida: Nonlinear electrical functions of porous silicon light-emitting diodes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **452**, 699-704 (1997).
35. H. Koyama and N. Koshida: Spectroscopic analysis of blue-green emission from oxidized porous silicon: possible evidence for Si-nanostructure-based mechanism, *Solid State Comm.* **103**, 37-41 (1997).
36. T. Matsumoto, Y. Masumoto, S. Nakashima, H. Mimura, and N. Koshida: Coupling effect of surface vibration and quantum confinement carriers in porous silicon, *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 140-144 (1997).
37. T. Matsumoto, Y. Masumoto, T. Nakagawa, M. Hashimoto, K. Ueno, and N. Koshida: Electroluminescence from deuterium-terminated porous silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1089-L1091 (1997).
38. X. Sheng, T. Ozaki, H. Koyama, and N. Koshida: Improved cold electron emission characteristics of electroluminescent porous silicon diodes, *J. Vac. Sci. & Technol. B* **15** (1997) (in press).

<解説論文>

1. 須田良幸・越田信義, 多孔質シリコンの表面構造と発光機構, *電気化学会誌* **63**, 892-897 (1995).
2. 越田信義, 陽極酸化によるポーラスSiの形成と可視発光, *超精密* **5**, 82-88 (1995).
3. 越田信義, シリコンによる光電子集積を目指して, *電気学会誌* **116**, 99-103 (1996).
4. 越田信義, ポーラスシリコンの発光-間接/直接遷移の枠を超えて-, *応用物理* **66**, 437-443 (1997).