



不思議な材料—多孔質シリコン—

—入戸野・中村研究室～金属工学科—



(左) 入戸野 修 教授

(右) 中村 吉男 助教授

多孔質シリコン(Porous Silicon)は、単結晶 Si から作られ、Si に半径数nm程度の細長く伸びた細孔を多く含んだ物質である。非常に興味深いのは、多孔質シリコンの特徴である発光特性と結晶格子の格子面間隔の膨張は、作られるときの Si の電気抵抗率や環境条件によって異なっているということである。

今回、多孔質シリコンについて研究されている入戸野教授をたずねた。



多孔質シリコンとは？

多孔質シリコンはフッ酸中で裏面にアルミニウム薄膜を蒸着した単結晶 Si ウェハを陽極に、白金を陰極にして通電（陽極化成）することによってできる（図1参照）。

電気抵抗の低いP型Siから作られた多孔質シリコンの穴は、半径5nm程度で、まっすぐに伸びて

多くの分枝をもっている。それに対し、高い抵抗をもつSiから作られた多孔質シリコンの穴は、半径0.5nm程度でまっすぐには伸びていない（写真参照）。Siに穴があくというメカニズムはよくわかっていないが、今のところ次のような仮説が提唱されている。

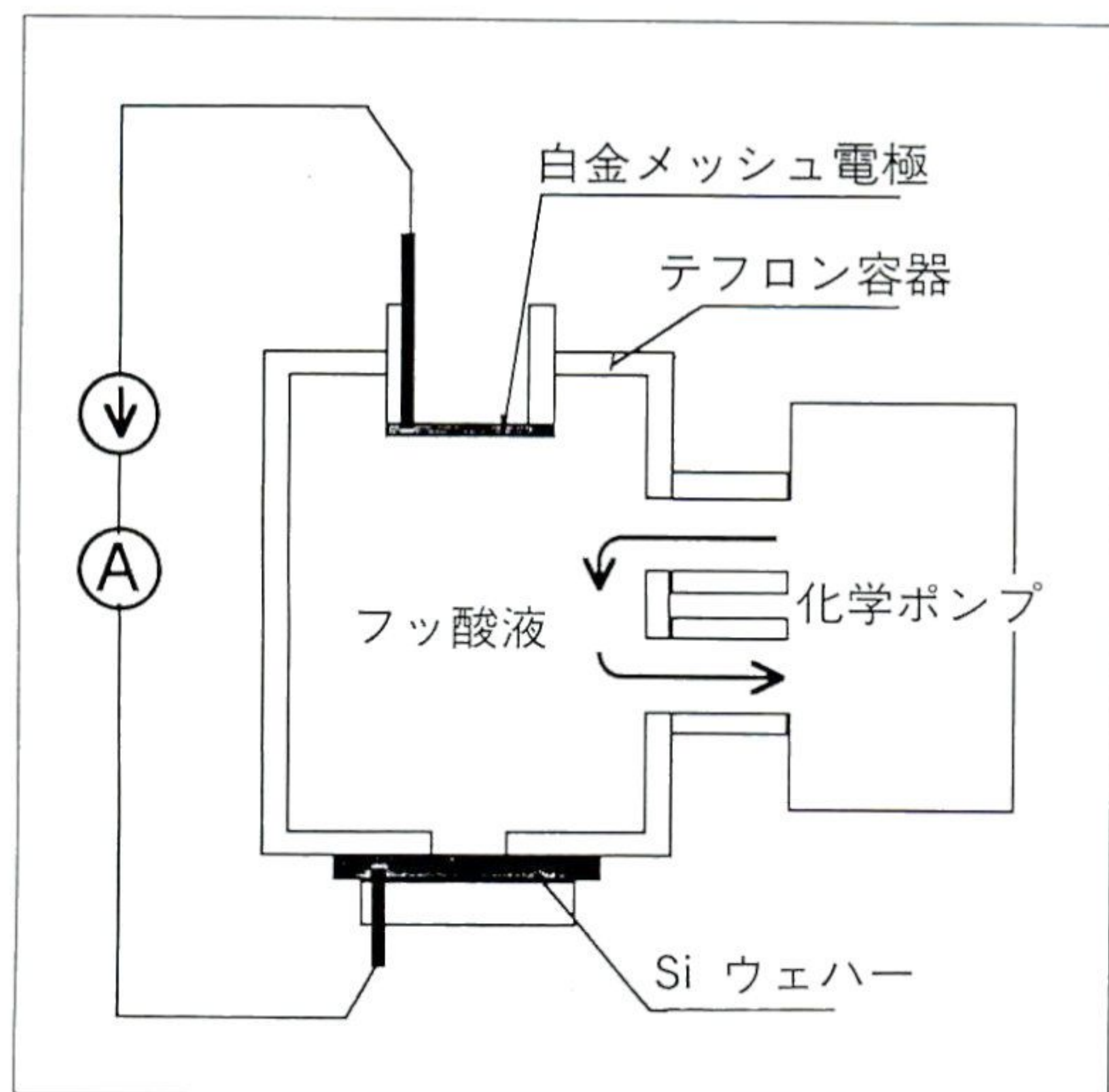
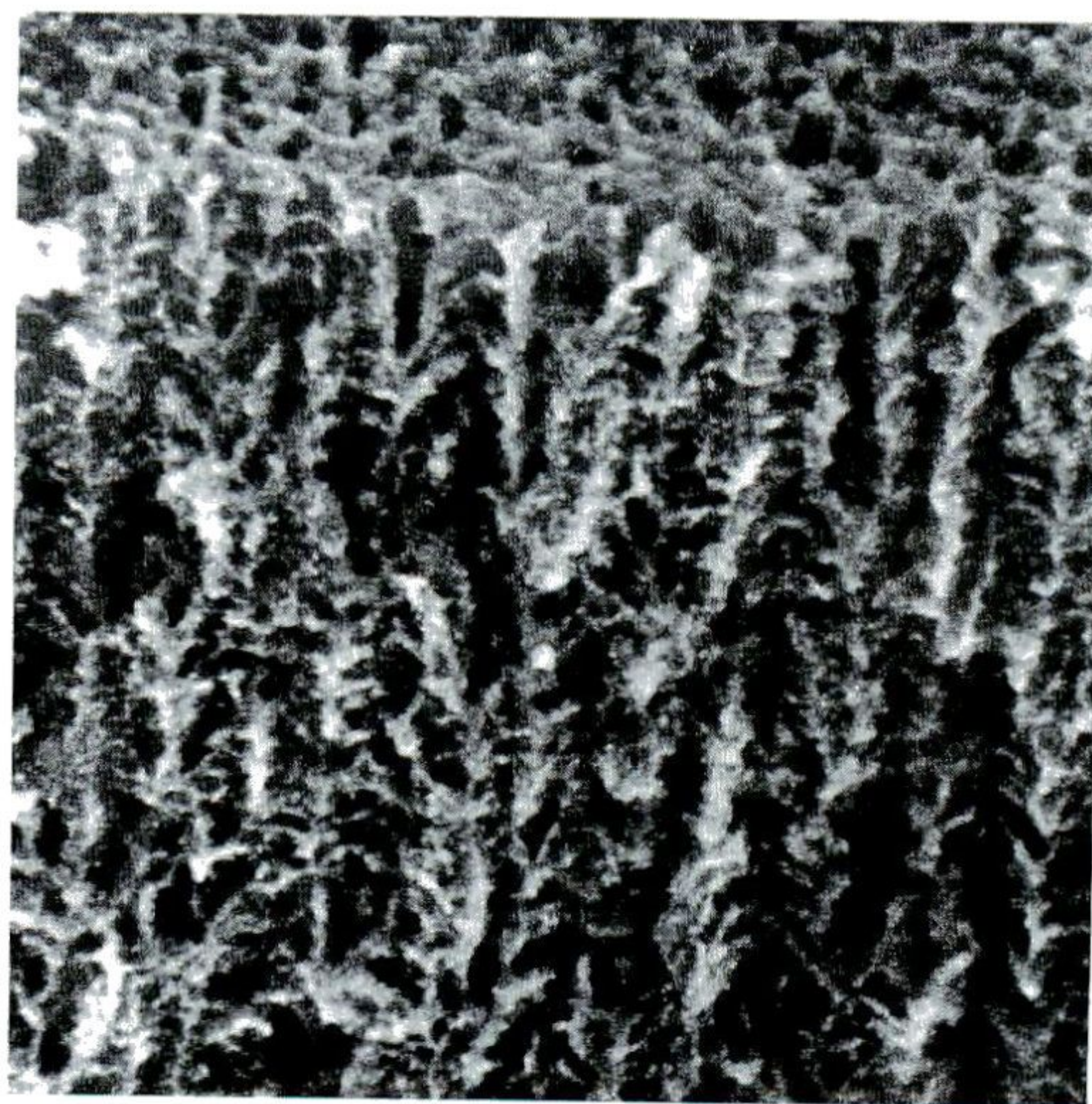


図1 実験装置



走査型電子顕微鏡で観察した表面付近のPSシリコン層

Siウェハの裏面から表面に向かって流れる電流は巨視的に見ると一定であるが、微視的に見ると不均一である。この不均一な電流によってSi表面の一部が優先的に溶解するため、その表面には微小な窪みが形成されることになる。窪み部により多くの電流が流れ、Siの溶解が進行する。このようにして細孔が形成されるわけである。

基板の電気抵抗率によって伝導機構が異なるた

多孔質シリコンの光る謎へせまる

発光するという現象は、電子のエネルギー状態が基底状態から励起状態まで引き上げられ、基底状態に戻るときに、エネルギーを放出することである。このエネルギー間隔が可視光線の波長である300~700nmに相当するときに目に見えるのである。

一般のシリコンはGa・AsなどのIII-V族化合物半導体の発光ダイオードと違って、可視光域の発光は起こらない。これは、発光ダイオードとはエネルギー準位が異なっているからである。Siでの間接型遷移では、エネルギー状態が高いため、そこから基底状態に戻るときには波長の短い光を発し、目には見えない。

しかし、P型の高抵抗の単結晶Siから作った多孔質シリコンは、青色のレーザー光を当てると、強い可視光線を放出する。不純物としてIII B族元素を入れた低抵抗率のP型ウェハでは、250 mA/cm²以上の電流密度で陽極化成した多孔質シリコンは、He-Cdレーザー光を照射することにより、暗赤色の発光をする。さらに電流密度を大きくすると、明るい赤色になることが見出された。一方、V B族を含んだN型ウェハについては、電流密度30mA/cm²と100mA/cm²——P型ウェハに比べると電流密度が小さいのではあるが——で作られた多孔質シリコンにHe-Cdレーザー光の照射を行ったところ、濃オレンジ色の発光が確認できたのである。

なぜ可視光発光のないシリコンに穴をあけただけで光るのか。単結晶Siの電気抵抗率、N型・P型によるものの違い、あるいは単結晶Siを電気分解するときの電流密度の違いによって、光ったり光ら

め、穴の形成機構も異なる。低抵抗Siでは、細孔先端部に優先的に電流が流れるため、細孔はまっすぐに伸びる。一方、高抵抗Siから作られた多孔質シリコンは、優先的に電流の流れる方向が存在しないから、低抵抗Siから作られたものとは違って、細孔の伸びる方向は優先的に決まらず線香花火のようにランダムな方向に伸びている。

なかったりするのだろうか。光る理由は本質的にはわかっていないが、今のところその理由について代表的な次の三つの説がある。

一つは表面での発光性化合物の形成により発光するという説。次に、残留Si(図2参照)が小さくなって量子サイズ効果(原子レベルで起こる特殊な効果)によって光ったという説。最後に、多孔質シリコンが原子と原子がきちんと並んでいる結晶ではなく、不揃いになっているアモルファスであるために光っているという説である。

表面における発光性化合物の存在については、なかなかくせ者で、入戸野・中村研究室でも調べているが、まだよくわかっていないようである。量子サイズ効果については、N型もP型も光る理由は、残留Siのサイズを小さくしていくためではないかという観点で調べてみたところ、N型・P型や電気抵抗率に関係なく、いずれもサイズを小さくすると光った。よってこの説明は支持できそうである。そこで、光った多孔質シリコンについてX線解析を行うと、Si原子が規則的に配列した微

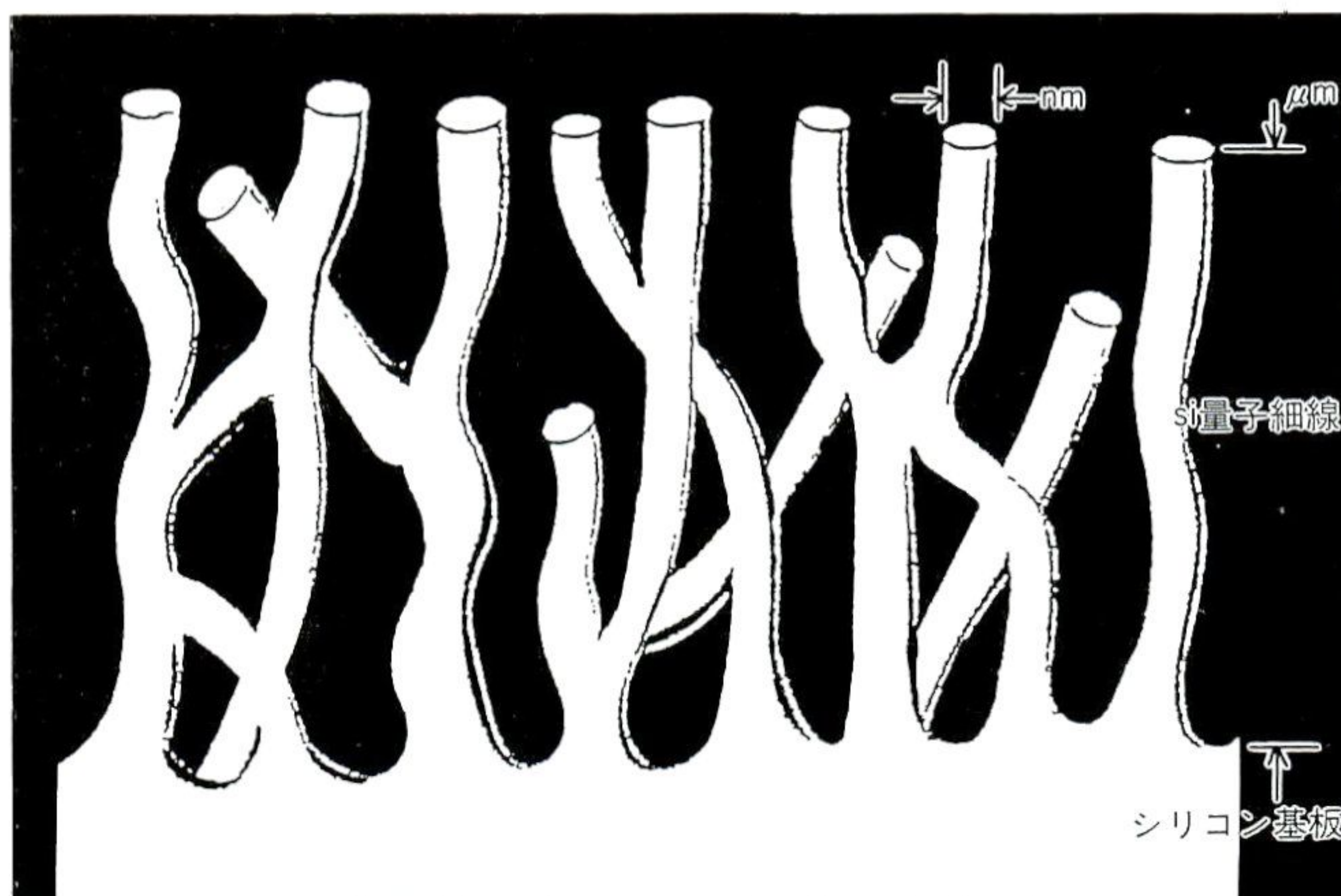
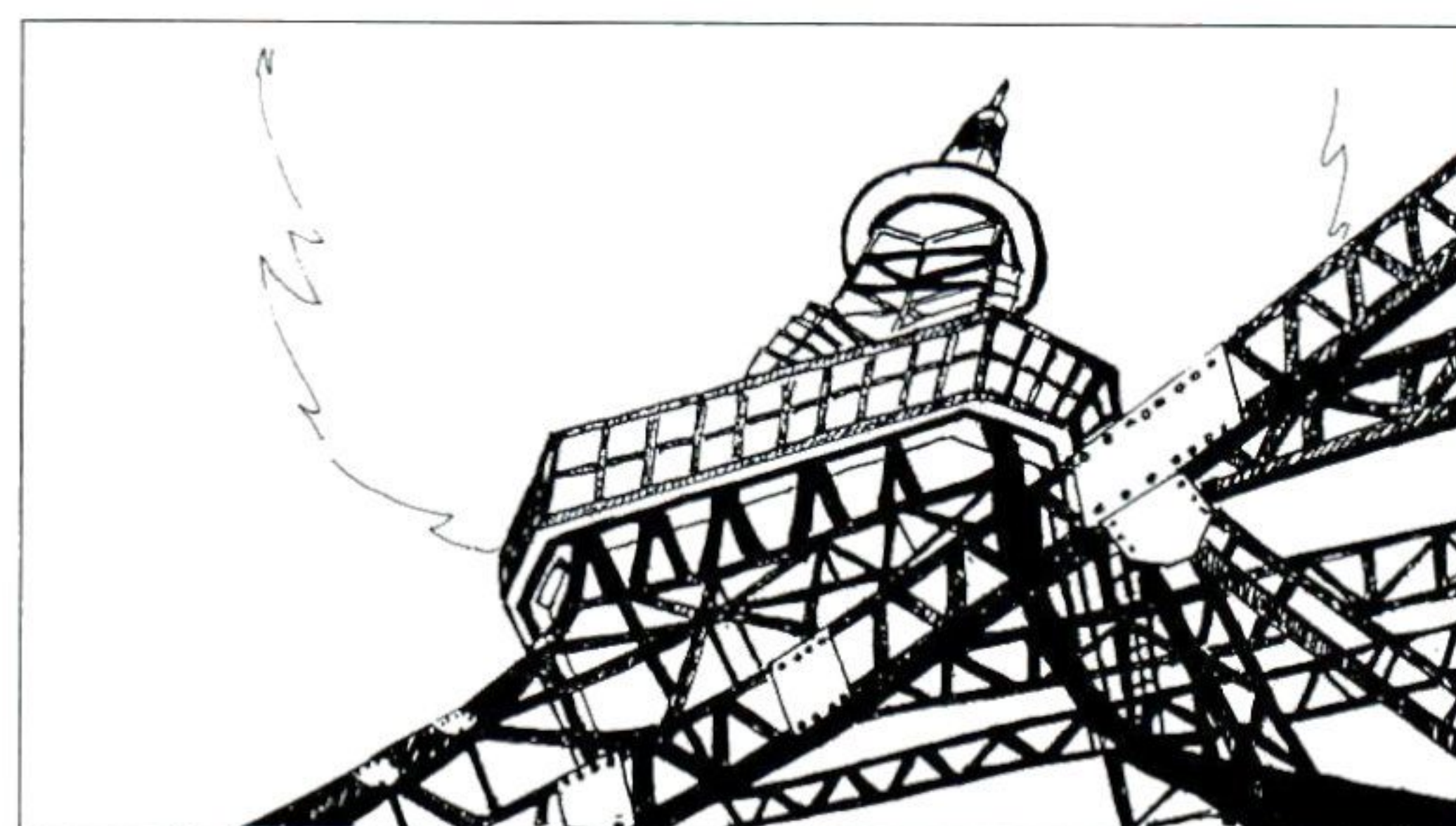


図2 残留シリコンのモデル

細結晶粒がアモルファスのSi酸化物に覆われていることがわかった。つまり、アモルファスでなくても光るものがあったということだ。しかし、どの部分が、本当の発光箇所であるかについては、さらに詳細に調べてみなければわからない。

入戸野教授のお話によると、現段階では光る理由についてよくわかっていないので、今はどのような状態・形で光るかというデータを出しているところだそうである。



水素でひずむ結晶格子

Si に穴があくと上述したように光るようになるだけでなく、穴があく前のSiに比べて原子-原子の間隔が大きくなる（格子膨張している）という、少し考えにくいことが起こる。これは、従来は細孔表面に酸化物(SiO_2)ができるためと考えられていた。酸化物ができるとSiの体積が大きくなるということは昔から知られていたからである。

しかし入戸野教授は、格子膨張が酸化物によるものであるという解釈に疑問を持たれ、これを確

かめる意味で、真空中における多孔質シリコンの熱処理を試みた。すると、熱処理の温度を上げていくにつれ、酸化物の量は微細量ながら増えるが結晶格子が収縮し、約620Kで基盤であるSiの結晶格子よりも小さくなることがわかった。

ところで通常の陽極化成では陰極で発生するはずの水素が、フッ酸中におけるSiの陽極化成では陽極で発生する。熱処理した多孔質シリコンを電子顕微鏡と赤外吸収法(IR)で調べることにより、陽極化成時に溶解してできた結合していないSiの結合手(ダングリングボンド)の位置にH原子が結合していることがわかった。熱処理の実験ではこの水素が、温度を上げていくにつれて多孔質シリコンから脱離していくことがわかり、さらにこれと同時に、Siの結晶格子が収縮することが確認できた。

細孔にたまっている水素がシリコンの四本の手のうちのひとつと結合して表面を覆っているために格子が伸びる。入戸野教授はそのように考えられた。もしそうならば、水素が脱離することにより結晶格子がもとに戻ることになる。実際に実験したところ、Si-Hのピークが減少するとともに格子が収縮するということが確認された。図4、5を見ると、温度を上げていくと水素が脱離していくにも関わらず、約700-800Kで再び結晶格子が膨張していくことがわかるが、これは水素が脱離した後生成した酸化物による効果である。

これらの実験事実から、結晶格子の膨張は酸化物ではなく水素が深く関わっていると考えられることができる。またこの考えを裏付ける事実もある。

先にも述べたように電気抵抗の高いSiから作られた多孔質シリコンの方が、穴が小さい。その

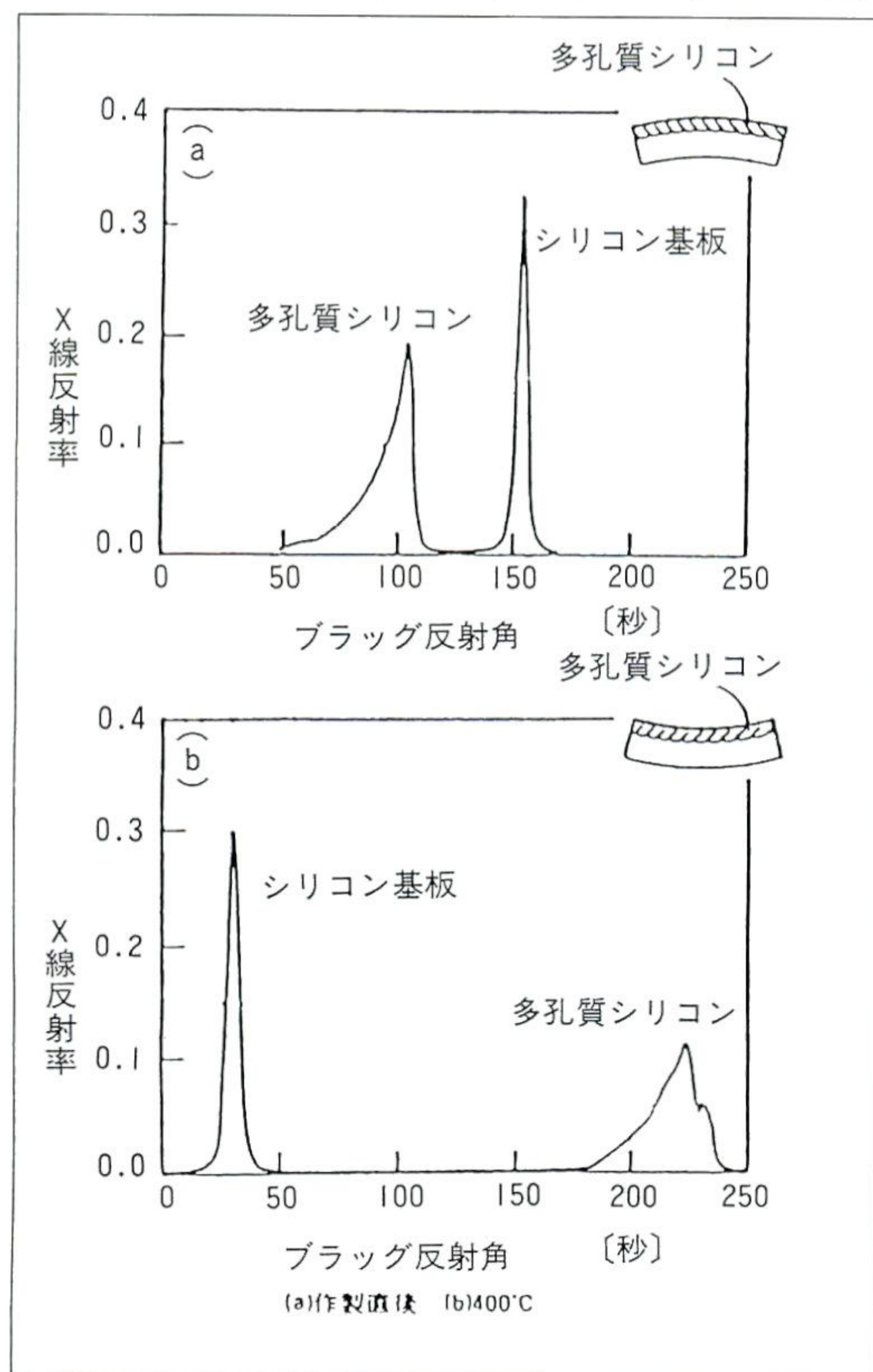


図3 低抵抗率(100)基板上のPS層の格子のひずみ

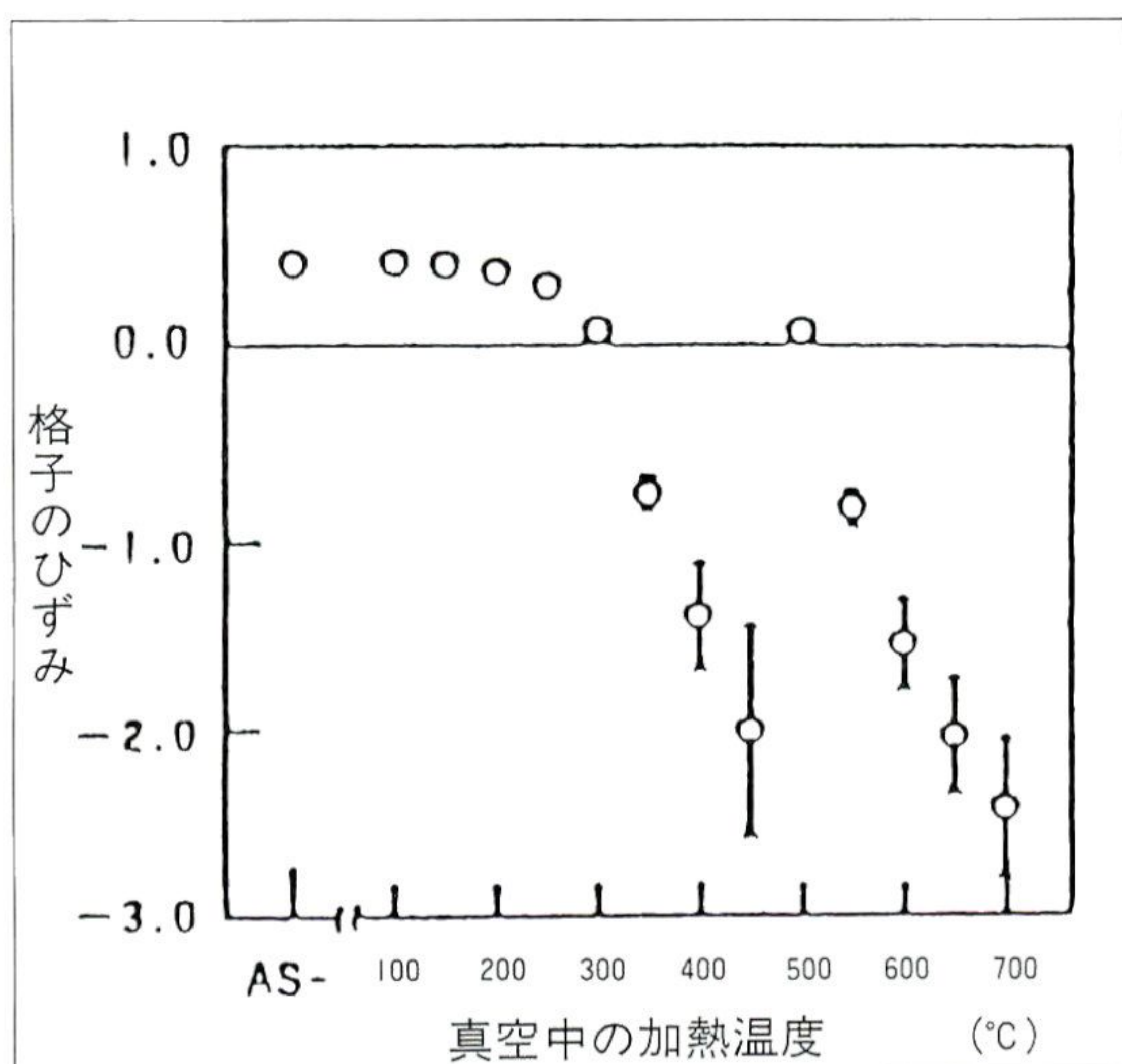


図4 低抵抗率(100)基板上の
P S 層の格子ひずみの温度変化

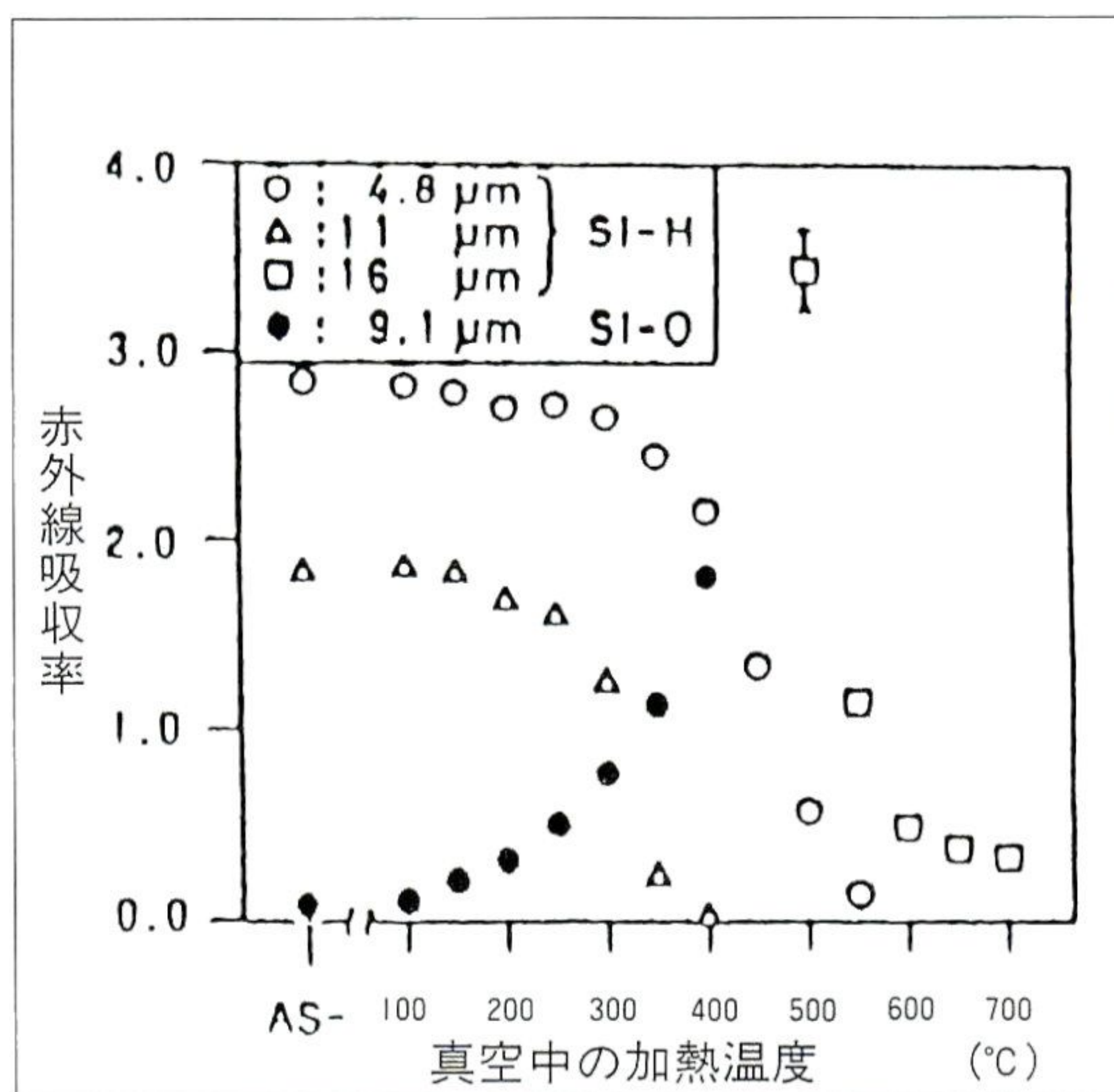


図5 低抵抗率(100)基板上のP S 層の
吸着水素の脱離—焼鈍温度の関係

ため表面積が、低い抵抗によるそれと比べて大きくなる。したがって、穴のSi表面部分には、より多くの水素が結合している。そのため、電気抵抗の高いSiによる多孔質シリコンのほうが、結晶格子の膨張が大きくなると考えられる。実際にその

ことが確かめられている。

このように、結晶格子の膨張と水素との関連性は明らかになってきた。しかし定量的な関係はまだ完全には解明されていない。この点がこれからの課題であり、現在、研究中だそうである。

多孔質シリコンのこれから

多孔質シリコンの応用例として、まず発光素子が挙げられる。また小さい穴が無数にあり、表面積が大きくなっているためにすぐに酸化されやすく、絶縁膜として利用されている。さらに良質な膜を作るための材料としての利用が考えられている。しかし、先にも述べたように発光特性や結晶格子の膨張といった多孔質シリコンの基本的な性質がまだよくわかっていないため、実用化はまだ先のことになりそうだ。

この他に入戸野・中村研究室では、穴の中に別の物質を注入して新しい性質を持ったシリコンを

作ったり、穴を突き抜けさせてフィルターとして利用する、などのアイデアを研究している最中だそうである。

この他、入戸野・中村研究室では、電子回折・電子顕微鏡やX線回折技術を駆使して、ナノメートルオーダで異種金属積層した金属人工格子の作製と構造・物性、III-VI族化合物半導体の生成と構造・物性、機能性薄膜の電子顕微鏡による微小領域の構造解析、非晶質薄膜の結晶化過程におけるパターン形成などのテーマに取り組んでいる。

研究室のモットー「研究は装置がするのではなく人間がするのだ」の下に、各人が別々の研究テーマで、個性を活かして装置造りや実験手法・技術の開発に熱中しているという感じがしました。

最後に、こちらの不手際のために大変ご迷惑をかけたことをお詫びするとともに、お忙しいながら、取材にご協力いただいたことを感謝いたします。
(二戸)