

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018076 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315222

(22) 国際出願日: 2006 年 8 月 1 日 (01.08.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-228096 2005 年 8 月 5 日 (05.08.2005) JP
特願2005-228242 2005 年 8 月 5 日 (05.08.2005) JP
特願2006-139004 2006 年 5 月 18 日 (18.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本間 秀男

(HONMA, Hideo) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 古部 次郎 (FURUBE, Jiro); 〒1070052 東京都港区赤坂 5- 4- 1 1 山口建設第二ビル 4 階 セリオ国際特許事務所 Tokyo (JP).

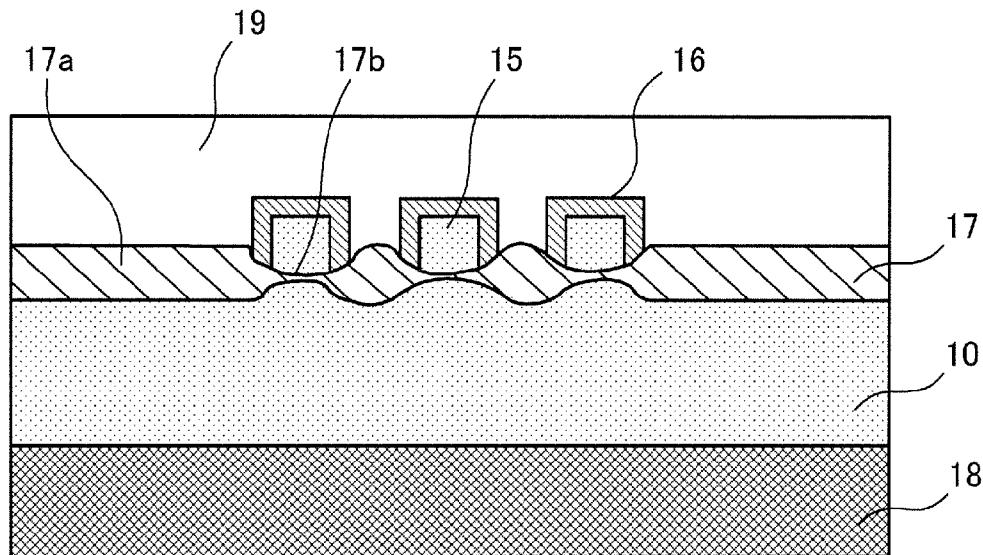
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

/ 続葉有 /

(54) Title: CRYSTAL SILICON ELEMENT AND METHOD FOR FABRICATING SAME

(54) 発明の名称: 結晶シリコン素子、およびその製造方法



(57) Abstract: A crystal silicon element from which desired visible light can be derived with high efficiency by enhancing the crystallinity of nano-Si remarkably. A thick silicon oxide film (17a) and a thin silicon oxide film (17b) are provided on one surface side of a p-type silicon substrate (10), and a plurality of nano-Si (15) having a crystal axis identical to that of the silicon substrate (10) are formed on the thin silicon oxide film (17b). Furthermore, a thin silicon oxide film (16) is so provided as to cover the upper surface and the side face of the nano-Si (15), and a transparent electrode (e.g. ITO) (19) is so provided as to cover the upper surface of the nano-Si (15). Furthermore, a metal electrode (e.g. aluminium) (18) is so formed as to come into an ohmic contact with the other surface of the silicon substrate (10).

/ 続葉有 /

WO 2007/018076 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: ナノSiの結晶性を格段に向上させることにより、例えば所望の可視光を高効率で引き出せる結晶シリコン素子等を提供する。p型のシリコン基板10と、このシリコン基板10の一表面側に厚いシリコン酸化膜17aと、薄いシリコン酸化膜17bとを設け、この薄いシリコン酸化膜17bの上に、シリコン基板10と同一の結晶軸を持つ複数のナノSi15を形成した。また、このナノSi15の上面および側面を覆うように設けられた薄いシリコン酸化膜16と、ナノSi15の上面を覆うように設けられた透明電極(例えばITO)19を設けた。更には、シリコン基板10の他表面とオーミック接続されるように金属電極(例えばアルミニウム)18を形成した。

明 細 書

結晶シリコン素子、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、結晶シリコン素子およびその製造方法に関し、より詳しくは、ナノ結晶シリコンから構成された発光素子等の結晶シリコン素子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電流制御素子が真空管から固体半導体に置き換わったように、近年、照明素子も蛍光管からIII-V属化合物半導体などの固体発光素子に急速に置き換わりつつある。今後も発光素子の固体化の進展は疑う余地が無い。

しかし、現在主流であるGa系化合物半導体では、高価なサファイヤ基板への低欠陥エピタキシャル成長が必要である。また、pn接合や量子井戸構造を形成することが必要となる。そのために、Al、P、In、N等を含む複雑な多層膜構造にしなければならない等の点で、安価な素子の提供が難しい。

[0003] かかる課題に対し、地球上に最も豊富に存在する材料であるシリコン(Si)を用いて、安価な発光素子を得る試みがなされている。Siは、間接遷移型であり発光効率が低く、さらにバンドギャップが近赤外領域にあるため、可視光の発光材料としては不向きであると考えられてきた。

しかし、例えば、非特許文献1にて、陽極酸化によって形成したポーラスSiから可視発光が得られることが報告され、それ以後、ナノサイズの結晶Si(以下、ナノSiと略す)が可視発光素子の有力候補として注目されるようになった。

[0004] ナノSiによる発光現象は、Si結晶をナノサイズに縮小して起こる量子閉じ込め効果(バンドギャップの拡大)と考えられている。ナノSi発光素子の具現化には、発光効率を実用レベルに高めることが不可欠であり、表面状態を含む結晶性の向上が最大の課題となる。また望みの発光色を引き出すためには波長制御が必要であり、ナノSiの結晶サイズも高精度に制御しなければならない。

[0005] 前述のような陽極酸化法を用いたポーラスSiは、特異な酸化作用によってSi表面をポーラス状に侵食するものである。そのため、結晶自体の品質は比較的よいが、表

面積が非常に大きく、発光特性の不安定性が指摘されている。さらに、形状を制御することが殆ど困難なので、発光波長も制御できない問題がある。

これらの問題点を解決する手段として、これまでいくつかの方法が提案されている。例えば、イオン注入法、スパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等を用いて、基板上に粒状Si結晶を形成し、加えてこの粒状Si結晶をシリコン酸化物(SiO_2)等の安定な材料中に埋め込む工夫がなされている(特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)。

[0006] 非特許文献1:エル・ティー・カンハム(L. T. Canham)、アプライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Lett.), 1990年、第57巻、第1046頁

特許文献1:特開平8-17577号公報

特許文献2:特開2004-296781号公報

特許文献3:特開平8-307011号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述した従来の方法は、何れもSiあるいはSi化合物を注入または堆積させて形成するものであることから、結晶の均一性に課題があった。そのために、従来技術の発光素子では、可視光を高効率で出射することは困難であった。

[0008] 本発明は、以上のような技術的課題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、ナノSiの結晶性を格段に向上させることにより、例えば所望の可視光を高効率で引き出せる結晶シリコン素子を提供し、またその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] かかる目的のもと、鋭意検討の結果、本発明者等は、発光効率を高めるにはナノSiの結晶性を向上させるとともに結晶面方位の制御が重要であることを見出した。

即ち、本発明では、従来技術のようにランダムな結晶軸を持たせるのではなく、基板上に設けた複数個のナノSiの結晶軸を同一方向に揃え、それらの結晶面方位を揃えることで、発光効率を格段に高めている。

メカニズムは定かでないが、発光効率は、ナノSiに流れ込むキャリアの流線方向と

直交する面の面方位を(100)に揃えた場合に最大であり、次いで(110)、(111)であった。Si表面のダングリングボンド密度は、小さい順に(100)、(110)、(111)であることから、ダングリングボンド密度に起因した非発光再結合中心の存在が発光効率を左右する一因であると考えられる。高効率発光を得るには、ナノSiの結晶面方位を同一面方位に揃えることに加え、(100)に制御するのが望ましい。

[0010] 従って、本発明が適用される第1の結晶シリコン素子は、シリコン基板と、このシリコン基板の一表面側に設けられ、シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズの結晶シリコン(ナノSi)とを備え、好ましくは更に、金属電極と、この金属電極とともに一对の電極を形成して結晶シリコンを挟み込む透明電極とを備えている。同一平面上に設けられた同一の結晶面方位を持つ複数のナノサイズ結晶シリコンを透明電極と金属電極からなる一对の電極で挟み込む構成とすることで、電極からナノSiなどの結晶シリコンに注入されたキャリア(電子／正孔)が発光中心に効率よく再結合(量子効率向上)するので、発光効率を格段に向上することができる。また、発光層のナノSi(結晶シリコン)がシリコン基板と同一部材で構成されている場合には、熱膨張等による歪の影響を受け難く発光の安定化が図れて好適である。

[0011] ここで、この金属電極は、シリコン基板の他表面側に、このシリコン基板とオーミック接合されてなり、この透明電極は、結晶シリコン上に設けられてなることを特徴とすることができる。

また、この透明電極は、キャリアのトンネル注入が行なわれる絶縁膜を介して結晶シリコンに接合されてなることを特徴とすれば、ナノSiが安定な絶縁膜で保護されるので、一層の発光効率向上と安定化が図れる点で好ましい。

更に、この透明電極は、結晶シリコンと直に接することによりショットキー接合を形成されてなることを特徴とすれば、絶縁膜で構成した場合に比べ、キャリア注入が低電圧化(注入効率向上)できるので、発光素子の低消費電力化を図ることができる点で優れている。

また、この結晶シリコンは、注入されるキャリアの流線方向と略直交する面の面方位が(100)、(110)、および(111)の少なくとも何れか1つの結晶構造を備えてなることを特徴とすることができる。これにより、発光効率の向上と安定化が図れる。特に(10

0)の結晶構造が好ましい。

[0012] 更に、この結晶シリコンは、シリコン基板から分離して設けられ、シリコン基板と結晶シリコンとは、キャリアのトンネル注入が容易に起こる絶縁膜を介して接続されてなることを特徴とすることができる。結晶シリコンの表面が安定な絶縁膜で保護されるので、キャリアの表面再結合電流の低減により、一層の発光効率向上と安定化が図れる。

また更に、シリコン基板と結晶シリコンとは、この結晶シリコンのサイズよりも小さなサイズの接触面で互いに接することによりホモ接合を形成されてなることを特徴とすることができる。絶縁膜で構成した場合に比べ、キャリア注入が低電圧化(注入効率向上)できるため発光素子の低消費電力化が図れる。

[0013] 他の観点から捉えると、本発明が適用される結晶シリコン素子は、一表面および他表面を有するシリコン基板と、このシリコン基板の一表面側に設けられ、シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズの結晶シリコンと、このシリコン基板の結晶シリコンが設けられた一表面側に形成される透明電極と、このシリコン基板の他表面側に形成される金属電極とを含んでいる。

[0014] ここで、この結晶シリコンは、略円柱状の形状を有し、球体換算の直径が4nm以下で構成することを特徴とすることができる。実験によれば、量子閉じ込め効果が発現して可視発光が得られるサイズは約4nm以下であることから、このサイズを4nm以下に種々制御することにより可視単色光～白色までを高効率で取り出せる効果がある。

また、柱状ナノSiの球状換算の直径のばらつきが20%以下であることを特徴とし、赤、緑、青の何れかの単色を発光させることを特徴とすることができる。例えば、3原色(赤、緑、青)の単色光を得るには可能な限り波長の半値幅が狭い方がよいが、サイズばらつきを20%以下に抑えることで波長幅が急峻な単色光を効率よく取り出すことができる。

更に、この結晶シリコンは、赤、緑、青を発光させるサイズに混在させた形状を有することを特徴とすれば、高効率の白色発光素子の実現できる点で優れている。

[0015] 一方、このようなシリコンの微結晶を用いた第1の結晶シリコン素子の製造方法として、本発明の第1の製造方法は、シリコン基板の一表面側に、シリコン基板と同一の結晶面方位を有する複数個のナノサイズからなる結晶シリコンをシリコン基板から分

離して設ける工程と、結晶シリコンの一表面側に透明電極を設ける工程と、シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程とを含む。結晶性の優れた単結晶シリコン基板からナノSiを切り出して分離するようにしたので、結晶面方位の揃ったナノSiを良質な結晶性を保持した状態で設けられる。この結果、高効率の発光素子を安価に提供できる。なお、金属電極は、基板とオーミック接合されるように設けられることが好ましい。

[0016] ここで、この結晶シリコンをシリコン基板から分離して設ける工程は、単結晶からなるシリコン基板の一表面側にナノ粒子を分散塗布する工程と、ナノ粒子をマスクとしてシリコン基板の一表面側をエッチングして柱状突起部を設ける工程と、この柱状突起部以外を酸化処理することにより柱状突起部をシリコン基板から分離する工程とを含むことを特徴とすることができる。粒径の制御されたナノ粒子を基板エッチングのマスクとして用い、ナノSiなどの結晶シリコンを基板から直接切り出すようにしたので、結晶性がよく、結晶面方位と粒径の揃った結晶シリコンを再現性よく形成できる。この結果、発光波長の制御性に優れた高効率の発光素子を歩留よく安価に提供できる。

[0017] ここで、この単結晶シリコン基板が、単結晶シリコン薄膜／絶縁薄膜／単結晶シリコンの3層構造(所謂SOI(Silicon on Insulator)基板)からなる構成とすることができる。厚みの制御された単結晶シリコン薄膜からナノSiを切り出すので、ナノSiの体積制御が容易になる。即ち、中間層の絶縁膜がシリコンエッチングの際のエッチングストッパーとなるため、Siの柱状突起部の高さ制御が容易になる。平面形状は、このエッチングマスクのナノ粒子で制御されるので、ナノSiの体積制御性が向上し、発光波長の制御性がより一層向上する。

[0018] 更に他の観点から捉えると、本発明の第1の製造方法は、単結晶からなるシリコン基板の一表面側にナノ粒子を分散配置する工程と、このナノ粒子をマスクとしてシリコン基板の一表面側をエッチングする工程と、このナノ粒子をシリコン基板の一表面側から除去する工程とを含む。好ましくは更に、エッチングする工程により得られた柱状突起部以外を酸化処理することにより柱状突起部をシリコン基板から分離する工程と、シリコン基板の一表面側に透明電極を設ける工程と、このシリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程とを含むことができる。

[0019] 次に、本発明が適用される第2の結晶シリコン素子は、一表面および他表面を有するn型単結晶のシリコン基板と、このシリコン基板の一表面側に設けられ、シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズのp型結晶シリコン(ナノSi)とを備える。

[0020] ここで、好ましくは更に、金属電極と、この金属電極とともに一对の電極を形成してp型結晶シリコンおよびシリコン基板を挟み込む透明電極とを含むことができる。

また、この金属電極は、シリコン基板の他表面側に、シリコン基板とオーミック接合されてなり、この透明電極は、p型結晶シリコン上に設けられてなることを特徴とすることができる。そして、これらの構成によれば、電極からp型結晶シリコン(ナノSi)に注入されたキャリア(電子/正孔)が発光中心に効率よく再結合(量子効率向上)するので、発光効率を格段に向上させることができる点で好ましい。また、発光層のナノSiがシリコン基板と同一部材で構成されている場合には、熱膨張等による歪の影響を受け難く発光の安定化が図れる点からも優れている。

[0021] また、この透明電極は、キャリアのトンネル注入が行なわれる薄い絶縁膜を介してp型結晶シリコン(ナノSi)に接合されてなることを特徴とすれば、ナノSi表面が安定な絶縁膜で保護されるので、例えば発光に寄与しない表面再結合電流が低減され、発光効率の向上と安定化を図ることができる。

更に、この透明電極は、p型結晶シリコンと直に接することを特徴とすれば、pn接合面が正孔障壁として機能するので発光効率の向上が図れる点で好ましい。また、ナノSiと透明電極は直に接することにより、正孔に対してオーミック接合を形成する構成とすれば、絶縁膜で構成した場合に比べ、キャリア注入が低電圧化(注入効率向上)できるので、発光素子の低消費電力化が可能となる。

また更に、このp型結晶シリコンは、注入されるキャリアの流線方向と略直交する面の面方位が(100)の結晶構造を備えてなることを特徴とすれば、ダングリングボンドに起因した非発光再結合が低減できるので発光効率の向上を図ることができる点で優れている。

[0022] 更に、このシリコン基板の抵抗率が $10\text{m}\Omega$ 以下であることを特徴とすれば、ナノ結晶シリコンへの電子の注入効率が増加するとともに通電時のシリコン基板での抵抗損失が低減できるので、高効率化が図れる点で好ましい。

また更に、このp型結晶シリコンは、アルミニウムがドーピングされてなることを特徴とすれば、一般的なp型ドーパントであるボロンに比べて深いアクセプタ準位を作るので、発光特性の熱的安定性を図ることが可能となる。

[0023] 他の観点から捉えると、本発明が適用される結晶シリコン素子は、一表面および他表面を有するn型単結晶のシリコン基板と、このシリコン基板の一表面側に設けられ、このシリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズのp型結晶シリコンと、シリコン基板のp型結晶シリコンが設けられた一表面側に形成される透明電極と、このシリコン基板の他表面側に形成される金属電極とを含む。

[0024] 更に、この結晶シリコン素子において、p型結晶シリコンと透明電極とは、絶縁膜を介して接続されてなり、透明電極を陽極、金属電極を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路が、透明電極－絶縁膜－p型結晶シリコン－シリコン基板－金属電極であることを特徴とすることができる。

また、このp型結晶シリコンと透明電極とは、直に接合されてなり、この透明電極を陽極、金属電極を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路が、透明電極－p型結晶シリコン－シリコン基板－金属電極であることを特徴とすることができる。

[0025] 一方、このようなシリコンの微結晶を用いた第2の結晶シリコン素子の製造方法として、本発明の第2の製造方法は、n型単結晶のシリコン基板の一表面側に、シリコン基板と同一の結晶面方位を有する複数のナノサイズからなるp型結晶シリコン（ナノSi）を固相成長させて設ける工程と、このp型結晶シリコンが形成される一表面側に透明電極を設ける工程と、シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程とを含む。固相エピタキシャル成長によってシリコン基板と同一の結晶面方位をもつナノ結晶シリコンを低温形成可能なので、p型、n型ドーパントの再分布が無い。このため、ナノサイズのpn接合を容易に再現性よく形成できるので、高効率の発光素子を安価に提供できる。

[0026] ここで、このp型結晶シリコンを固相成長させて設ける工程は、シリコン基板上にアルミニウム・シリコン（AlSi）からなる薄膜を形成する工程と、アルミニウム・シリコン（AlSi）の融点を超えない温度で熱処理することにより、シリコン基板上にp型結晶シリコ

ンを固相エピタキシャル成長させる工程と、アルミニウム・シリコン (AlSi) からなる薄膜を除去する工程とを含むことを特徴とすることができる。

[0027] 更に他の観点から捉えると、本発明の第2の製造方法は、単結晶からなるシリコン基板の一表面側にアルミニウム・シリコン (AlSi) からなる薄膜を形成する工程と、アルミニウム・シリコン (AlSi) の融点を超えない温度であって固相エピタキシャル成長が起こり得る所定の温度範囲内で熱処理を施すことにより、シリコン基板上にp型結晶シリコン (ナノSi) を固相エピタキシャル成長させる工程と、アルミニウム・シリコン (AlSi) からなる薄膜を除去する工程とを含む。好ましくは更に、シリコン基板の一表面側に透明電極を設ける工程と、シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程とを含むことができる。

ここで、固相エピタキシャル成長が起こり得る所定の温度範囲は、下限を350℃程度、上限は、融点570℃を超えない550℃程度とすることが好ましい。また、Al・Siを固相成長のSi供給源にすることで、Alがオートドーピングされたp型ナノSiを容易に再現性よく形成できる。よって高効率の発光素子を安価に提供できる。

[0028] 次に、本発明が適用される第3の結晶シリコン素子は、一对の表面を持つ単結晶シリコン基板と、この単結晶シリコン基板の主表面に形成され、これと同一の結晶面方位を有し、かつこの単結晶シリコン基板面に対して略垂直に立つ複数の略円柱状結晶シリコン (以下、「ナノSi柱」と略す場合がある) とを備え、好ましくは更に、金属電極と、金属電極とともに一对の電極を形成して略円柱状結晶シリコンを挟み込む透明電極とを備えて構成される。

[0029] 同一平面上に略垂直に立つように設けた、同一の結晶面方位を有する複数のナノSi柱を、透明電極と金属電極からなる一对の電極で挟み込む構成とすることで、電極からナノSi柱に注入されたキャリア (電子／正孔) が発光中心に効率良く再結合 (量子効率向上) し、発光効率を格段に向上させることができる。また、発光層のナノSi柱がシリコン基板と同一部材で構成されている場合には、熱膨張等による歪の影響を受け難く発光の安定化が図れるため好適である。

[0030] ここで、この金属電極は、単結晶シリコン基板の他表面側に、この単結晶シリコン基板とオーミック接合されてなり、この透明電極は、ナノSi柱の上面に接するように設け

られてなることを特徴とすることができる。

また、この透明電極は、キャリアのトンネル注入が容易に起こる絶縁膜を介してナノSi柱に接合されてなることを特徴とすれば、ナノSiが安定な絶縁膜で保護されるので、一層の発光効率向上と安定化が図れる点で好ましい。

[0031] 更に、この透明電極は、略円柱状結晶シリコンと直に接することによりショットキー接合を形成されてなることを特徴とすれば、絶縁膜で構成した場合に比べ、キャリア注入が低電圧化(注入効率向上)できる。これにより、発光素子の低消費電力化を図ることができる点で優れている。

[0032] あるいは、ナノSi柱を、その高さ方向においてp型、n型導電性の2層構造とし、一方の導電型と透明電極がオーミック接続されてなることを特徴とすることができる。これにより、透明電極から一方の導電型を介して他方の導電型に注入されるキャリアの再結合がナノSi柱内部で起こるので、発光に寄与しない表面再結合が減少し、一層の発光効率向上と安定化が図れる。更に、絶縁膜で構成した場合に比べ、キャリア注入が低電圧化(注入効率向上)できるので、発光素子の低消費電力化を図ることができる点で優れている。

[0033] ここで、ナノSi柱の底面は、単結晶シリコン基板に直に接してホモ接合を形成し、少なくともナノSi柱の側面は、絶縁膜に覆われて、ナノSi柱の上面以外は透明電極と電気的に絶縁されてなることを特徴とすることができる。

[0034] また、このナノSi柱は、注入されるキャリアの流線方向と直交する面(ナノSi柱の上面)の面方位が(100)、(110)、および(111)の少なくとも何れか1つの結晶構造を備えてなることを特徴とすることができる。これにより、発光効率の向上と安定化が図れる。

[0035] 他の観点から捉えると、本発明が適用される結晶シリコン素子は、一対の表面を有する単結晶シリコン基板と、単結晶シリコン基板の主表面に形成され、この主表面と同一の結晶面方位を有し、かつ単結晶シリコン基板面に対して略垂直に立つ複数の略円柱状結晶シリコン(ナノSi柱)と、単結晶シリコン基板のナノSi柱が設けられた主表面側に、ナノSi柱の上面に接して形成される透明電極と、単結晶シリコン基板の他表面側に形成される金属電極と、を含む。

[0036] ここで、このナノSi柱は、略円柱状であって、その直径が4nm以下で、その高さが直径の2倍乃至50倍に構成することを特徴とすることができる。

[0037] 実験によれば、量子閉じ込め効果が発現して安定な可視発光が得られるナノSi柱の形状は、その直径が約4nm以下であって、且つ高さが直径の2倍以上でなければならない。一方、ナノSi柱が過度に高い場合には、シリコン基板からナノSi柱に注入されたキャリアが再結合領域に移動する抵抗成分が増大するため発光効率の低下を招く。その高さは直径の50倍以内が望ましい。ナノSi柱の直径と高さを種々制御することにより可視単色光～白色までを高効率で取り出せる効果がある。

[0038] 更に、このナノSi柱は、可視領域の単色光又は白色光を発光させるサイズに制御されたことを特徴とすることができ、赤、緑、青を発光させるサイズに混在させた形状を有することを特徴とすれば、高効率の白色発光素子が実現できる点で優れている。

[0039] 一方、このようなシリコンの微結晶を用いた第3の結晶シリコン素子の製造方法として、本発明の第3の製造方法は、シリコン基板の主表面側に、シリコン基板を加工することでシリコン基板と同一の結晶面方位を有し、シリコン基板の主表面に対して略垂直に立つ複数個のナノSi柱を設ける工程と、シリコン基板の主表面側に、ナノSi柱の上面に接して形成される透明電極を設ける工程と、シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程とを含む。

結晶性の優れた単結晶シリコン基板を掘り込むことでナノSi柱を形成するようにしたので、結晶面方位の揃ったナノSiを良質な結晶性を保持した状態で設けられる。この結果、高効率の発光素子を安価に提供できる。

[0040] ここで、ナノSi柱を設ける工程は、単結晶からなるシリコン基板の主表面側にアルミニウムから成る薄膜を設ける工程と、アルミニウム薄膜をサイズの揃った細孔を持つポーラスアルミナに変換する陽極酸化工程と、ポーラスアルミナの細孔に無機材を埋める工程と、ポーラスアルミナを選択的にエッチング除去する工程と、無機材をマスクとしてシリコン基板の主表面をエッチングして略円柱状突起部を設ける工程とを含むことを特徴とすることができる。

[0041] 細孔径の揃ったポーラスアルミナから作られる無機材を基板エッチングのマスクとして用い、ナノSi柱をシリコン基板から掘り込んで設けるようにすると、結晶性が良く、直

径の揃ったナノSiを再現性良く形成できる。この結果、発光波長の制御性に優れた高効率の発光素子を歩留良く安価に提供できて好適である。

[0042] 更に、ナノSi柱を設ける工程は、シリコン基板の主表面側にブロック共重合ポリマーから成る有機膜を設ける工程と、この有機膜を相分離させる熱処理工程と、有機膜にサイズの揃った細孔を形成する選択エッチング工程と、有機膜の細孔に無機材を埋める工程と、無機材をマスクとして有機膜及びシリコン基板の主表面をエッチングして略円柱状突起部を設ける工程とを含むことを特徴とすれば、上記ポーラスアルミナを用いる方法に比較して、より簡便に再現性良くサイズの揃ったナノSi柱を形成できる効果がある。

[0043] 更に、少なくともナノSi柱の上面以外を酸化処理することによりナノSi柱の直径を制御するとともに、シリコン基板及びナノSiの側面部を、透明電極と絶縁分離する工程とを含むことを特徴とすることができる。

所望直径より大きなナノSiを加工した後に酸化処理によってナノSi柱の直径を小さくするので、ナノSi柱の機械的な安定化等製法上の利点を得られると共に発光波長の制御が容易になる。また、ナノSi柱の上面以外を透明電極と電氣的に絶縁分離する役割を兼ねるので製造コストが下げられる。よって、発光波長の制御性に優れた高効率の発光素子を歩留良く安価に提供できる。

発明の効果

[0044] 本発明によれば、非発光再結合中心の少ない結晶性に優れたナノSi発光素子を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0045] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。また、使用する図面は本実施形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

[0046] [実施の形態1]

図1は、上記第1の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子の部分断面図、図2は図1に示すナノSi発光素子を鳥瞰図として示した図である。この図2では

、ナノSi発光素子の構成の理解を助けるために、透明電極の一部を切り抜いた状態で示している。

[0047] この図1および図2に示すように、結晶シリコン素子としてのナノSi発光素子は、一对の主表面を持つ単結晶からなるp型のシリコン基板10と、このシリコン基板10の一方の主表面(一表面側)に、シリコン酸化膜17として、厚いシリコン酸化膜17aと、薄いシリコン酸化膜17bとが設けられている。また、この薄いシリコン酸化膜17b上には、複数の結晶シリコンとして、シリコン基板10と同一の結晶面方位を持つ複数のナノSi15が形成されている。このナノSi15は、円筒状の柱状突起として、薄いシリコン酸化膜17b上に形成されている。また、シリコン基板10のこの一表面側には、このナノSi15の上面および側面を覆うように設けられた薄いシリコン酸化膜16と、少なくともナノSi15の上面を覆うように設けられた透明電極(例えばITO)19が設けられている。薄いシリコン酸化膜16の代わりにシリコン窒化膜を用いることもできる。更に、シリコン基板10の他方の主表面(他表面側)には、シリコン基板10の他表面とオーミック接合されるように金属電極(例えばアルミニウム)18が形成されている。

[0048] このように構成されるナノSi発光素子は、透明電極19を陰極、金属電極18を陽極として電圧印加することで、可視の発光素子として動作する。

図3は、図1および図2の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。この図3に示すように、透明電極19から薄いシリコン酸化膜16による SiO_2 障壁をトンネル注入した電子と、金属電極18からシリコン基板10を経由して薄いシリコン酸化膜17bによる SiO_2 障壁をトンネル注入した正孔は、ナノSi15中の再結合中心にトラップされて発光する。近赤外のバンドギャップを有するシリコンが可視発光する理由は、結晶サイズ縮小による量子閉じ込め効果(バンドギャップの拡大)による。すなわちこのような構成を有するナノSi発光素子は、ナノSi15のサイズ制御によって、様々な波長成分を取り出すことができる点に特徴がある。本実施の形態における検討結果では、ナノSi15を球体換算した時の直径で表すと、約2nmで青色、約2.5nmで緑色、約3.3nmで赤色であった(後述)。従って、無駄な赤外光を排除して高効率な可視発光素子を実現するには、ナノSi15の直径(球体換算)を4nm以下にすることが必要で、特に2~4nmに制御することが好ましい。3原色などの単色光

を高効率で得るには、直径のばらつきを20%以下に制御するのが望ましい。

[0049] 一方、発光効率とナノSi15の結晶軸の関係を詳細に調べた結果、ランダム結晶軸を持つ従来技術よりも、結晶面方位を揃えた本実施の形態におけるナノSi15の方が、格段に発光効率を向上できることが分かった。また、ナノSi15の上面(キャリアの流線方向と略直交する面)の面方位との関係において発光効率は、結晶構造(100)が最も高効率で、次いで(110)、(111)の順であった。これはダングリングボンドの密度と逆の関係にあることから、ナノSi表面のダングリングボンドが非発光の再結合中心として働くためと考えられる。従って、ナノSi15の上面は(100)の面方位に制御することが好ましい。

[0050] 図4は、図1に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。ここでは、説明の重複を避けるため、図1に示す例とは異なる部分を説明する。図4に示す変形例では、ナノSi15の上面の薄いシリコン酸化膜16を省くことにより、ナノSi15と透明電極19とをダイレクト接触させてショットキー接合21を形成するようにした。すなわち、図1に示す例では、透明電極19からナノSi15への電子注入が、薄いシリコン酸化膜16の絶縁膜障壁を介したトンネル注入によって行なわれていた。一方、図4に示す変形例では、透明電極19からナノSi15への電子注入が、ショットキー接合21によるショットキー障壁を介したトンネル注入によって行なわれる。このショットキー接合21では、透明電極19とナノSi15とがpn接合同様の整流特性を備えて接合している。ショットキー接合21にすると、障壁高さが薄いシリコン酸化膜16に比べて低くできる。この結果、電子注入効率を向上させることができ、動作電圧を低減することが可能となり、ナノSi発光素子の消費電力の低減を図ることができる。

[0051] 図5は、図1に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。説明の重複を避けるため、図1に示す例とは異なる部分を説明する。図5に示す変形例では、ナノSi15が形成された位置の中心部にて、図1に示した薄いシリコン酸化膜17bが存在していない。即ち、図5に示す例では、ナノSi15のサイズよりも小さな接触面で単結晶シリコン基板10とナノSi15とがダイレクト接触し、Si-Siから成るホモ接合20を形成している。Si-Siホモ接合20であっても、ナノSi15よりも小さな接触面で接合した場合には、ナノSi15内での量子閉じ込め効果(バンドギャップの拡大)が損な

われることがない。

[0052] 図6は、図5に示す他の変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。図6に示す例では、前述の例と同様に、透明電極19からナノSi15への電子注入が、薄いシリコン酸化膜16の絶縁膜障壁(SiO_2 障壁)を介したトンネル注入によって行なわれている。一方、シリコン基板10とナノSi15との間に僅かな正孔障壁が存在するが、薄いシリコン酸化膜17bを設けた場合に比べて低いので、より小さなバイアス印加で正孔がナノSi内に注入される。従って、正孔注入効率の向上による動作電圧の低減、すなわちナノSi発光素子の消費電力の低減が図れる。

[0053] 尚、図4に示す例と図5に示す例とを組み合わせることでナノSi発光素子を形成することも可能である。具体的には、透明電極19とナノSi15をダイレクト接触とし、シリコン基板10とナノSi15もダイレクト接触とする。かかる組み合わせを採用した場合であっても、本実施の形態における効果を奏することができる。

[0054] ここで、ナノSi発光素子のサイズと発光波長との関係について考察する。

図7は、ナノSi発光素子より得られたナノSiサイズと発光波長のピーク値との関係を示した図である。図7の横軸は球状換算によるナノSiの直径(nm)を示し、縦軸は、発光ピーク波長(nm)を示しており、得られた実験結果を点線で示している。実験結果では、前述のように、ナノSiを球体換算した際の直径で表すと、約2nmで青色、約2.5nmで緑色、約3.3nmで赤色であった。従って、無駄な赤外光を排除して高効率な可視発光素子を実現するには、ナノSi15の直径(球体換算)を4nm以下にすることが必要で、特に2~4nmに制御することが好ましい。3原色などの単色光を高効率で得るには、直径のばらつきを20%以下に制御するのが望ましい。

[0055] 図8は、実施の形態1における更に他の変形例であって、白色ナノSi発光素子の部分断面を示す図である。図8に示す変形例のナノSi発光素子は、一対の主表面を持つ単結晶からなるp型のシリコン基板10と、一方の主表面(一表面側)上に、シリコン酸化膜17として、厚いシリコン酸化膜17aと、薄いシリコン酸化膜17bとが設けられている。また、この薄いシリコン酸化膜17b上には、複数の結晶シリコンとして、シリコン基板10と同一の結晶面方位を持つ複数のナノSi15が形成されている。このナノ

Si15は、円筒状の柱状突起として、少なくとも赤、緑、青の3色が発光するように15a、15b、15cの3種の大きさ(L1、L2、L3)に分割配置され、薄いシリコン酸化膜17b上に形成されている。また、シリコン基板10のこの一表面側には、このナノSi15の上面および側面を覆うように設けられた薄いシリコン酸化膜16と、少なくともナノSi15の上面を覆うように設けられた透明電極(例えばITO)19が設けられている。薄いシリコン酸化膜16の代わりにシリコン窒化膜を用いることもできる。更に、シリコン基板10の他方の主表面(他表面側)には、シリコン基板10の他表面とオーミック接合されるように設けられた金属電極(例えばアルミニウム)18が形成されている。図8に示す例では、ナノSi15のサイズを、少なくとも3種の大きさに分割配置するだけで、白色光を取り出せる発光素子が容易に実現できる。尚、上記3種のナノSiの配置パターンに制限はなく、各色がライン状、ブロック状あるいはランダムに配置されてあってもよく、トータルとして白色が取り出せるものであればよい。

[0056] 次に、実施の形態1が適用されるナノSi発光素子の製造方法について説明する。

図9-1および図9-2は、実施の形態1に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図であり、製造工程順に製造方法が示されている。ここでは、まず(100)面から成る一対の主表面を持つ単結晶のシリコン基板10を用意し、一方の主表面上(一表面側)にCVD(Chemical Vapor Deposition)法によりシリコン窒化膜11を形成する(図9-1(a))。

次に、例えば直径3nmのマグネタイト(Fe_3O_4)微粒子12aとその周囲に有機保護基12bを有するナノ粒子12を、このシリコン窒化膜11上に塗布して分散配置する(図9-1(b))。そして、このナノ粒子12をマスクとして、シリコン窒化膜11とシリコン基板10の上層部(例えば3nmの深さ)を、通常のRIE法を用いてエッチングし、シリコン突起部13aと溝部13bとを形成する(図9-1(c))。

その後、有機溶媒でウェット処理してナノ粒子12を除去した後、通常のCVD法を用いて全面にシリコン窒化膜14を形成する(図9-1(d))。

[0057] 次に、RIE(Reactive Ion Etching)法を用いてシリコン突起部13aの高さ方向からエッチング処理することにより、シリコン窒化膜14aをシリコン突起部13aの側面だけに残して、その他の部分のシリコン窒化膜14aを除去する(図9-2(e))。

そして、そのシリコン窒化膜11、14aを保護マスクとして用いて酸化性雰囲気で熱処理することにより、シリコン酸化膜17として、比較的厚いシリコン酸化膜17aを設ける。このとき、酸化条件を適度に制御することによってシリコン突起部13aの下にシリコン酸化膜が入り込み(所謂バズビーク)、薄いシリコン酸化膜17bで分離されたナノSi15が形成される(図9-2(f))。

その後、加熱したリン酸等のウェットエッチング処理によりシリコン窒化膜11、14aを除去した後、酸化性雰囲気で熱処理してナノSi15の表面に厚みの制御された薄いシリコン酸化膜16を形成する(図9-2(g))。

最後に、ナノSiが設けられた主表面上(一表面側)に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO)19を形成し、反対表面側(他表面側)にアルミニウムからなる金属電極18を形成して(図9-2(h))、図1に示すようなナノSi発光素子を得ることができる。

[0058] 以上のような工程で作製したナノSi発光素子には、直径約2.5nm、高さ約3nmの円柱状のナノSi15が形成されており、ピーク波長が約550nmの緑色発光を確認した。このナノSi発光素子は、以下の理由により発光効率が飛躍的に改善できた。

まず、このナノSi発光素子のナノSi15は、単結晶のシリコン基板10と同一の結晶面方位であって、結晶面方位が(100)に揃ったものであるため、ナノSi表面のダングリングボンドによる非発光の再結合中心を最小に抑制できる。また、ナノSi15は極めて結晶性のよいシリコン基板10から切り出したものであるから、殆ど欠陥のない結晶性を持つことができる。

更に、粒径の揃ったナノ粒子12をエッチングマスクとしてナノSi15の大きさを制御するので、大きさの均一性に優れたナノSi発光素子が形成できる。このため、発光波長の制御性が格段に優れている。実験によれば、サイズのばらつきを20%以下に抑えることができた。

また更に、ナノ粒子12の大きさを変えることで、同一の製造工程によって発光波長の異なる素子を容易に製造できる。実験によれば、ナノSi15のサイズを球体換算の直径で表すと、約2nmで青、約2.5nmで緑、約3.3nmで赤であった。これらを混合して形成すると白色にできることを確認した。よって、実施の形態1によれば、望みの

波長を持つナノSi発光素子を高い歩留で安価に提供することができる。

[0059] 尚、ナノ粒子はマグネタイト(Fe_3O_4)を例示したが、他のフェライト系粒子、またはAu、Pt、Pd、Coなどの金属粒子を用いてもよく、シリコン基板のエッチングマスクとして機能する材質であれば制限はない。また、ナノ粒子の分散配置として有機保護基付ナノ粒子の塗布法を例示したが、上記金属粒子自体をスパッタリングする方法などであってもよい。また、LB(Langmuir Blodgett)膜などを用いる方法であってもよく、ブロック共重合ポリマーの相分離などを用いる方法であってもよい。更に、透明電極19はITOを例示したが、可視光に対して透明性を維持し電気導電性を有するものであれば、特に制限はない。また、金属電極18はアルミニウムを例示したが、電気導電性に優れシリコン基板とオーミック接続できる材料であれば、特に制限はない。また更に、ナノSi15の面方位は、最適形態として(100)を例示したが、(110)、(111)であってもよい。

[0060] また、図9-1および図9-2に示す製造方法の発光素子の完成形態は、図1に示すナノSi発光素子と同じもので例示したが、種々の変更が可能である。例えば図9-2(g)の後、RIE法でエッチング処理することによりナノSi15の上面の薄いシリコン酸化膜16を除去すれば、図4に示す変形例の実施形態に展開することができる。また、図9-2(f)の薄いシリコン酸化膜17bの形成条件を制御すれば、シリコン基板10とナノSi15が部分的に接した形態、即ち、図5に示す変形例の実施形態に展開できる。勿論、これらを組み合わせた形態としてもよい。

[0061] 図10-1および図10-2は、実施の形態1に係るナノSi発光素子の他の製造方法を示す部分断面図であり、製造工程順に製造方法が示されている。ここでは、まず、単結晶のシリコン基板30aと、シリコン酸化薄膜30bと、単結晶シリコン薄膜30cとからなる、所謂SOI(Silicon on Insulator)基板30を用意し、単結晶のシリコン薄膜30c上にシリコン窒化膜31を形成する(図10-1(a))。

次いで、シリコン窒化膜31上に、粒径が3nmに制御されたマグネタイト(Fe_3O_4)微粒子32aとその周囲に有機保護基32bを有するナノ粒子32を、シリコン窒化膜31上に塗布して分散配置する(図10-1(b))。

そして、ナノ粒子32をマスクとして、シリコン窒化膜31および単結晶シリコン薄膜30

cをRIE法でエッチング処理することにより、互いに分離されたナノSi33を形成する(図10-1(c))。

[0062] 次に、有機溶剤でウェット処理してナノ粒子32を除去した後、酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、単結晶シリコン基板30aの上面およびナノSi33の側面にシリコン酸化膜34、35を形成する(図10-2(d))。

その後、加熱したリン酸液に浸漬することにより、シリコン窒化膜31を選択的に除去する(図10-2(e))。

次いで、ナノSi33が設けられた主表面上(ナノSi33上)に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO) 36を形成し、他表面側にアルミニウムからなる金属電極37を形成してナノSi発光素子を作製した(図10-2(f))。

[0063] 以上のようにして作製したナノSi発光素子は、直径約2nm、高さ約2.5nmの柱状ナノSiであり、透明電極36を陰極、金属電極37を陽極として電圧印加することでピーク波長が約440nmの青色発光を確認した。図10-1および図10-2に示す製造方法による結果物では、シリコン酸化薄膜30bと単結晶シリコン薄膜30cの厚み制御性が優れているので、前述した図9-1および図9-2に示す製造方法に比較してナノSi33の高さ精度を向上させることができる。また、単結晶シリコン基板30aからナノSi33への正孔注入が低電圧に安定化できる。更に、熱酸化工程で形成する酸化膜厚によって柱状ナノSi33の直径制御が可能であり、同一工程手順で赤、緑、青の3原色を作り分けることも可能である。よって、発光波長の制御性に優れた高効率の発光素子が、安価に提供できる効果がある。

[0064] 以上、詳述したように、実施の形態1によれば、ナノSiなどの結晶シリコンの結晶面方位を同一方向に揃えたこと、およびナノ粒子を用いて単結晶シリコン基板からナノSiを直接切り出して設けるようにしたので、非発光再結合中心の少ない高品質結晶(高効率)と、粒径制御(発光波長制御)に優れたナノSi発光素子可以实现できる。これにより、3原色から白色に至る光を自在に取り出せ、長寿命かつ高効率のナノSi発光素子を安価に提供することができる。

[0065] [実施の形態2]

図11は、上記第2の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子の部分

断面図である。

この図11に示すように、結晶シリコン素子としてのナノSi発光素子は、一对の主表面を持つ単結晶からなるn型のシリコン基板40と、このシリコン基板40の一方の主表面（一表面側）に設けられ部分的に開口部を持つシリコン酸化膜43と、このシリコン酸化膜43の開口部上に設けられシリコン基板40と同一の結晶面方位を持つ複数個のナノSi（p型結晶シリコン）42とを備えている。また、このナノSi42の上面および側面を覆うように設けられたシリコン酸化膜44と、少なくともナノSi42の上面を覆うように設けられた透明電極（例えばITO）45とを備えている。更には、シリコン基板40の他方の主表面（他表面側）にこれとオーミック接合されるように設けられた金属電極（例えばアルミニウム）46を備えている。

[0066] このように構成されるナノSi発光素子は、透明電極45を陽極、金属電極46を陰極として電圧印加することで、可視の発光素子として動作する。そして、透明電極45を陽極、金属電極46を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路は、透明電極45－絶縁膜（シリコン酸化膜44）－p型結晶シリコン（ナノSi42）－シリコン基板40－金属電極46となる。

[0067] 図12は、図11の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。この図12に示すように、透明電極45からシリコン酸化膜44をトンネル注入した正孔と、金属電極46から単結晶のシリコン基板40を経由してpn接合を通して注入された電子とが、ナノSi42中の再結合中心にトラップされて発光する。近赤外のバンドギャップを有するシリコンが可視発光する理由は、結晶サイズの縮小による量子閉じ込め効果（バンドギャップの拡大）による。ナノSi42とシリコン基板40の間のpn接合が正孔障壁として機能するので、量子閉じ込め効果を損なうことがない。即ち、従来のようにナノSi42をシリコン酸化膜で覆う必要がなく、発光効率の向上が図れる。

[0068] このように構成されるナノSi発光素子は、ナノSi42のサイズ制御によって、様々な波長成分を取り出すことができる点にも特徴がある。本実施の形態における検討結果では、ナノSi42を球体換算した時の直径で表すと、約2nmで青色、約2.5nmで緑色、約3.3nmで赤色であった。従って、無駄な赤外光を排除して高効率な可視発光

素子を実現するには、ナノSi42の直径(球体換算)を4nm以下にすることが必要で、特に2~4nmに制御することが望ましい。

[0069] 一方、発光効率とナノSi42の結晶軸の関係を詳細に調べた結果、ランダム結晶軸を持つ従来技術よりも、結晶面方位を揃えた本実施の形態におけるナノSi42の方が、格段に発光効率を向上できることが分かった。また、ナノSi42の上面(キャリアの流線方向と略直交する面)の面方位との関係において発光効率は、結晶構造(100)が最も高効率で、次いで(110)、(111)の順であった。これはダングリングボンドの密度と逆の関係にあることから、ナノSi42表面のダングリングボンドが非発光の再結合中心として働くためと考えられる。従って、ナノSi42の上面は、(100)の面方位に制御することが望ましい。

[0070] 図13は、図11に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。ここでは、説明の重複を避けるため、図11に示す例とは異なる部分を説明する。図13に示す変形例では、ナノSi42の少なくとも上面の薄いシリコン酸化膜44を省くことにより、ナノSi42と透明電極45をダイレクト接触させてオーミック接合を形成するようにした。即ち、透明電極45からナノSi42への電子注入が、絶縁膜障壁を介したトンネル注入からショットキー障壁を介したトンネル注入(オーミック接合)に替わった以外は、図11に示す例と同様である。

このように、図13に示す例では、p型結晶シリコンであるナノSi42と透明電極45とは、直に接合されてなり、この透明電極45を陽極、金属電極46を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路は、透明電極45-p型結晶シリコン(ナノSi42)-シリコン基板40-金属電極46となる。

[0071] 図14は、図13に示す変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す図である。オーミック接合にした利点は、図12の例のごとくシリコン酸化膜44を設けた場合に比べて、障壁高さが低くかつ安定することにある。即ち、膜厚によらず障壁高さを一定に保つことができる。この結果、正孔注入の効率を向上させたことによる動作電圧の低減、即ち、ナノSi発光素子の消費電力の低減を図ることができる。

[0072] 次に、本実施の形態が適用されるナノSi発光素子の製造方法について説明する。

図15-1および図15-2は、実施の形態2に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図であり、製造工程順に製造方法が示されている。ここでは、まず(100)面から成る一对の主表面に高濃度のリン(P)を含むn型単結晶のシリコン基板40を用意する。そして、一方の主表面上(一表面側)に、Siの含有量が1wt%のAl・Si合金膜41をスパッタ法により形成する(図15-1(a))。

次に、水素雰囲気中にて、約450℃で熱処理することにより、単結晶のシリコン基板40上に、それと同一の結晶面方位を持つナノSi42を固相エピタキシャル成長させる(図15-1(b))。アルミニウム・シリコン(AlSi)の融点が約570℃であることから、ここでは、この融点を超えない所定の温度として約450℃を選定した。発明者等による現状の研究では、固相エピタキシャル成長が起こり得る所定の温度の下限としては350℃程度が好ましく、この所定の温度の上限としては550℃程度が好ましい。このとき、アニール温度と時間を制御することで、成長の度合いを調整することが可能となる。

その後、熱したリン酸でエッチング処理を施すことにより、不要なAl・Si合金膜41を除去する(図15-1(c))。

[0073] 次に、水蒸気を含む酸化性雰囲気中で熱処理することにより、単結晶のシリコン基板40上に厚いシリコン酸化膜43を形成し、ナノSi42上には薄いシリコン酸化膜44を形成する(図15-2(d))。これは、高濃度のPを含んだシリコンの増速酸化現象を利用したものである。

次にナノSi42が設けられた主表面上(一表面側)に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO)45を形成し、反対表面側(他表面側)にアルミニウムからなる金属電極46を形成する(図15-2(e))。

[0074] かかる一連の工程で作製したナノSi発光素子は、透明電極45を陽極、金属電極46を陰極としたEL素子として機能し、高効率の可視発光を確認した。このナノSi発光素子は、以下の理由により発光効率を飛躍的に改善できた。まず、ナノSi42は、単結晶のシリコン基板40と同一の結晶面方位であって、結晶面方位が(100)に揃ったものであるため、ナノSi42表面のダングリングボンドによる非発光の再結合中心を最小に抑制できる。

また、ナノSi42はAl・Si合金膜41の過剰Siをエピタキシャル成長させたものであることから、ナノSi42はAl原子がオートドーピングされたp型結晶となる。これによって、n型単結晶のシリコン基板40との間にナノサイズの接触面を持つpn接合が形成できる。このpn接合面が正孔障壁として機能するので、ナノSi発光素子における発光効率の向上が図れる。

[0075] このように、図15-1および図15-2に示す製造方法によれば、Al・Si合金の含有Siの比率と固相成長時のアニール温度および時間を制御することによって、ナノSi42の大きさを自由に変えることができる。すなわち同一の製造工程によって発光波長の異なる素子を容易に製造できる。よって、望みの波長を持つナノSi発光素子を高い歩留で安価に提供することが可能となる。

[0076] 尚、図15-1および図15-2に示す製造方法にて製造される結晶シリコン素子の完成形態は、図11と同じもので例示したが、種々の変更が可能である。例えば、図15-2(d)の後、RIE(Reactive Ion Etching)法でエッチング処理することによりナノSi42の上面のシリコン酸化膜44を除去すれば、図13に示す変形例に展開できる。

透明電極45はITO(Indium Tin Oxide)を例示したが、可視光に対して透明性を維持し電気導電性を有するものであれば、特に制限はない。金属電極46はアルミニウムを例示したが、電気導電性に優れシリコン基板40とオーミック接合できる材料であれば制限はない。更に、n型単結晶のシリコン基板40のドーパントにリン(P)を例示したが、砒素(As)、アンチモン(Sb)などであってもよい。また、n型単結晶のシリコン基板40は電流通電時の抵抗損失低減の観点から、可能な限り薄く、かつ低抵抗率であることが必要で、実用的には $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下が望ましい。

[0077] 図16-1および図16-2は、実施の形態2に係るナノSi発光素子の他の製造方法を工程順に示す部分断面図である。まず、(100)面から成る一対の主表面を持つ高濃度のAsを含むn型単結晶のシリコン基板40を用意し、一方の主表面上にCVD(Chemical Vapor Deposition)法によりシリコン窒化膜50を形成する(図16-1(a))。

次に、例えば、直径5nmのマグネタイト(Fe_3O_4)微粒子51aと、その周囲に有機保

護基51bを有するナノ粒子51を、シリコン窒化膜50上に塗布して分散配置する(図16-1(b))。

そして、このナノ粒子51をマスクとして、シリコン窒化膜50をRIE法でエッチングし、パターニングされたシリコン窒化膜50aを形成する(図16-1(c))。

その後、有機溶媒でウェット処理してナノ粒子51を除去した後、シリコン窒化膜50aを酸化保護マスクとして酸化性雰囲気中で熱処理し、更に加熱したリン酸液に浸漬することにより残存するシリコン窒化膜50aを除去して、厚いシリコン酸化膜43を形成し、さらに直径約4nm以下の開口部52を形成する(図16-1(d))。

[0078] 次に、スパッタ法によりSiの含有量が1.5wt%のAl・Si合金膜41を形成する(図16-2(e))。

そして、水素雰囲気中、約480℃で熱処理することにより、単結晶のシリコン基板40上におけるシリコン酸化膜43の開口部52に、シリコン基板40と同一の結晶面方位を持つナノSi42を選択的に固相エピタキシャル成長させる(図16-2(f))。

その後、熱したリン酸でエッチング処理することにより、不要なAl・Si合金膜41を除去する(図16-2(g))。

最後に、ナノSi12が設けられた主表面上(一表面側)に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO)45を形成し、反対表面側(他表面側)にアルミニウムからなる金属電極46を形成して、ナノSi発光素子を作製した(図16-2(h))。

[0079] このようにして作製したナノSi発光素子は、直径約2.5nmの柱状のナノSi42を有し、透明電極45を陽極、金属電極46を陰極として電圧印加することで、ピーク波長が約550nmの緑色発光を確認した。本実施の形態では、シリコン酸化膜43の開口部52のサイズがナノ粒子51のサイズによって高精度に制御できるので、開口部52に選択成長するナノSi42の粒径サイズの均一性が格段に向上する。更に、ナノ粒子51の大きさ、およびシリコン酸化膜43の酸化条件を制御することによってナノSi42の直径制御が可能であり、同一工程手順で赤、緑、青の3原色を作り分けることができる。よって、発光波長の制御性に優れた高効率の発光素子が、安価に提供できる効果がある。

[0080] 尚、ナノ粒子はマグネタイト(Fe_3O_4)を例示したが、他のフェライト系粒子、またはA

u、Pt、Pd、Coなどの金属粒子を用いてもよく、シリコン窒化膜のエッチングマスクとして機能する材質であれば制限はない。また、ナノ粒子の分散配置として有機保護基付ナノ粒子の塗布法を例示したが、金属粒子を直にスパッタリングする方法などであってもよい。また、LB (Langmuir Blodgett) 膜などを用いる方法であってもよく、ブロック共重合ポリマーの相分離などを用いる方法であってもよい。

[0081] 以上、詳述したように、実施の形態2によれば、n型導電性のシリコン基板上にこれと同一の結晶面方位を持つp型導電性のナノサイズ結晶シリコンを設けたことにより、非発光再結合中心の少ない結晶性に優れたナノSi発光素子可以实现できる。これにより、長寿命かつ高効率のナノSi発光素子を安価に提供することが可能となる。

[0082] [実施の形態3]

図17は、上記第3の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子を説明するための部分断面図である。

図18は、図17に示すナノSi発光素子を説明するための部分鳥瞰図である。図18では、ナノSi発光素子の構成の理解を助けるために、透明電極の一部を切り抜いた状態で示している。

[0083] 図17及び図18に示すように、結晶シリコン素子としてのナノSi発光素子は、一对の表面を持つ単結晶からなるp型の単結晶シリコン基板60(図17では、「単結晶Si基板」と表示した。)と、この単結晶シリコン基板60の一方の表面(主表面)側に、単結晶シリコン基板60と同一の結晶面方位を持つ複数個のナノSi柱66が形成されている。

このナノSi柱66は、単結晶シリコン基板60と直に接してホモ接合を形成して、単結晶シリコン基板60の主表面に対して略垂直な円筒状の柱状突起の形態を成している。また、単結晶シリコン基板60の主表面には、ナノSi柱66の上面以外の領域に設けた厚いシリコン酸化膜67と、少なくともナノSi柱66の上面と接し、これを覆うように設けられた透明電極(例えば、ITO)69が設けられている。単結晶シリコン基板60の他方の表面(他表面)側には、単結晶シリコン基板60とオーミック接合されるように金属電極(例えば、アルミニウム)68が形成されている。

このように構成されるナノSi発光素子は、透明電極69を陰極とし、金属電極68を陽

極として電圧印加することで、可視の発光素子として動作する。

尚、厚いシリコン酸化膜67の厚さは、通常、5nm～50nm、好ましくは、10nm～30nm程度である。

[0084] 図19は、図17及び図18の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。

図19に示すように、透明電極69からショットキー障壁を介してナノSi柱66に注入した電子と、金属電極68(図17参照)から単結晶シリコン基板60を経由してナノSi柱66に注入した正孔は、ナノSi柱66の中で再結合中心にトラップされて発光する。

近赤外のバンドギャップを有するシリコンが可視発光する理由は、結晶サイズ(円柱の直径)縮小による量子閉じ込め効果(バンドギャップの拡大)による。即ち、このような構成を有するナノSi発光素子は、ナノSi柱66の直径(Φ_{si})制御によって、様々な波長成分を取り出すことができる点に特徴がある。

[0085] 本実施の形態における検討結果では、直径 Φ_{si} を4nm以下とすることで可視光になり、より小さくすることで赤、緑、青の発光が選択できることを確認した。また、ナノSi柱66の高さ(h_{si})は、発光効率を左右し、発光波長の安定性に影響することが明らかになった。

[0086] ここで、図23は、ナノSi発光素子より得られたナノSiサイズと発光波長及び発光効率の関係を示した図である。ここでは、直径 Φ_{si} を4nm以下で一定とした場合の高さ h_{si} と発光効率及び発光波長の関係を示した。図23に示すように、高さ h_{si} が直径 Φ_{si} の2倍より小さいと、発光効率が低下すると共に、発光波長が長波長(赤外)側にシフトし、尚且つ、高さ h_{si} に対する変動率が大きく安定化が図れないことが分かる。

[0087] 一方、高さ h_{si} が直径 Φ_{si} の約50倍よりも大きくなると、発光波長は一定で安定するが発光効率が低下することが分かる。高さ h_{si} は小さすぎる場合にはバンドギャップの小さなバルクSi(単結晶シリコン基板60)とナノSi柱66の距離が近すぎるために十分な量子閉じ込め効果が発現せず、逆に、高さ h_{si} が大きすぎる場合には、ナノSi柱66に注入されたキャリアの抵抗が増加して輸送効率が低下するため、上記の不都合が生ずるものと考えられる。従って、無駄な赤外光を排除して高効率で安定な可視発光素子を実現するには、ナノSi柱66の直径を4nm以下にし、その高さを直径の2倍

乃至50倍、好ましくは2倍乃至25倍の範囲内に制御することが望ましい。

- [0088] 次に、発光効率とナノSi柱66の上面における結晶の関係を詳細に調べた結果、結晶面方位を揃えた本実施の形態におけるナノSi柱66の方が、ランダム結晶軸を持つ従来技術よりも、格段に発光効率を向上できることが明らかになった。また、ナノSi柱66の上面(キャリアの流線方向と略直交する面)の面方位との関係において発光効率は、結晶構造(100)の場合に発光効率が最も高く、次いで、(110)、(111)の順に低下した。これは、ダングリングボンドの密度と逆の関係にあることから、ナノSi表面のダングリングボンドが発光に寄与しない再結合中心として働くためと考えられる。従って、ナノSi柱66の上面は(100)の面方位に制御することが好ましい。

- [0089] 図20は、図17に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。ここでは、説明の重複を避けるため、図17に示す例とは異なる部分を説明する。

図20に示す変形例では、ナノSi柱66の上面に薄いシリコン酸化膜80を設けことにより、ナノSi柱66と透明電極69との間に絶縁膜障壁を形成するようにした。即ち、図17に示す例では、透明電極69からナノSi柱66への電子注入が、ショットキー障壁(図19参照)を介したトンネル注入によって行われていた。一方、図20に示す変形例では、透明電極69からナノSi柱66への電子注入が、絶縁膜障壁(図19(SiO₂障壁)参照)を介したトンネル注入によって行なわれる。本変形例では、ナノSi柱66の上面が安定な薄いシリコン酸化膜80で覆われているので、透明電極69からナノSi柱66に注入された電子の、可視発光に寄与しない表面再結合が低減され、発光効率を向上することができる。

尚、薄いシリコン酸化膜80の厚さは、通常、0.5nm～5nm、好ましくは、1nm～3nm程度である。

- [0090] 図21は、図17に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。ここでは、説明の重複を避けるため、図17に示す例とは異なる部分を説明する。

図21に示す変形例では、ナノSi柱66がその高さ方向においてp型導電型、n型導電型の2層構造から成るpn接合を有し、上層に位置するp型あるいはn型の一方が透明電極69と直に接してオーミック接触を形成している。

より具体的には、単結晶シリコン基板60にp型導電層(p層)を用いた場合には、ナ

ノSi柱66の上層部に高濃度n型導電層(n+層)90を設けることで、pn接合91を形成する。勿論、p型、n型の位置関係が逆であっても構わない。

[0091] 図22は、図21に示す他の変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。本実施の形態では、透明電極69からn+層90へ流れ込んだ電子が、pn接合91を介して下層のp層に注入される。このため、キャリアの再結合が、ナノSi柱66のより深い位置で起こるようになるので、透明電極69とナノSi柱66が接する領域での可視発光に寄与しない表面再結合が低減され、より一層の発光効率の向上が図れる。

[0092] 次に、本実施の形態が適用されるナノSi発光素子の製造方法について説明する。

図24は、実施の形態3に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。ここでは、製造工程順に製造方法を示した。

まず(100)面から成る一対の表面を持つp型の単結晶シリコン基板60を用意し、一方の表面(主表面)側にCVD(Chemical Vapor Deposition)法によりシリコン窒化膜61を形成し、更に、スパッタリング法によりアルミニウム膜62aを形成する(図24(a))。

[0093] 次に、例えば、1wt%濃度の硫酸水溶液中で陽極酸化することにより、アルミニウム膜62aを酸化アルミニウム膜62bに変換するとともに、その表面にナノサイズの細孔部62を形成する(図24(b))。例えば、陽極酸化の印加電圧が10Vでは、ピッチが約24nm、ポア径が約8nmの自己組織化による六回対称の細孔部62が形成された。ピッチ及びポア径は印加電圧の大きさによって様々なサイズに制御できる。

[0094] 次に、リン酸によるウェットエッチング又はRIE(Reactive Ion Etching)法を用いて、細孔部62底部の残存薄膜を除去した後、無機系SOG(Spin on Glass)をスピコートによって塗布し、所定のバークを施すことで無機材から成る無機膜64aを形成する。ここでSOGの粘度を適当に選択することによって、細孔が埋まり平坦化された無機膜64aを形成することができる(図24(c))。

[0095] 次に、RIE法を用いて無機膜64aの表面を軽くエッチング(エッチバック)することにより、細孔部62にのみ残した無機膜64bを形成する(図24(d))。

次に、例えば、低濃度のリン酸水溶液でウェットエッチングすることにより、酸化アル

ミニウム膜62bを選択的に除去し、開口部63を形成する(図24(e))。

[0096] 続いて、無機膜64bをマスクとして、シリコン窒化膜61と単結晶シリコン基板60の上層部(例えば、15nmの深さ)を、通常のRIE法を用いてエッチングし、ナノSi柱(円筒状突起部)66と溝部65とを形成する(図24(f))。

[0097] その後、例えば、フッ酸系水溶液でウェットエッチングして無機膜64bを選択的に除去した後、シリコン窒化膜61を保護マスクとして用いて酸化性雰囲気中で熱処理することにより、溝部65の底部及びナノSi柱66の側面に厚いシリコン酸化膜67を設ける(図24(g))。このとき、厚いシリコン酸化膜67を所望の厚みにすることにより、ナノSi柱66の直径を約2.5nmに制御した。

[0098] 最後に、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、ナノSi柱66が設けられた主表面側に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO)69を形成し、他表面側にアルミニウムからなる金属電極68を形成して(図24(h))、図17に示すようなナノSi発光素子を得ることができる。

[0099] 以上のような工程で作製したナノSi発光素子のナノSi柱66のサイズは、直径約2.5nm、高さ約50nmであった。金属電極68を陽極、透明電極69を陰極として通電した時、ピーク波長が約550nmの緑色の発光を確認できた。

[0100] このナノSi発光素子は、以下の理由により発光効率が飛躍的に改善できた。

まず、このナノSi発光素子のナノSi柱66は、単結晶の単結晶シリコン基板60と同一の結晶面方位であって、(100)面に揃ったものであるため、電子注入されるナノSi柱66の上面(ショットキー接触面70)における発光に寄与しない再結合を最小に抑制できる。

また、ナノSi柱66は極めて結晶性のよい単結晶シリコン基板60から作り込まれたものであるから、殆ど欠陥のない結晶性を持つことができる。

更に、ナノSi柱66は、アルミニウムを陽極酸化して得られる直径の揃った細孔部62をエッチングマスクの原型として加工すること、及びその後の酸化工程によって直径の微細化を制御するので、大きさの均一性に優れたナノSi発光素子が形成できる。

このため、発光波長の制御性が格段に優れている。実験によれば、サイズのばらつきを20%以下に抑えることができた。

[0101] また更に、ナノ粒子の大きさを変えることで、同一の製造工程によって発光波長の異なる素子を容易に製造できる。

実験によれば、ナノSi柱66の直径が、約2nmで青、約2.5nmで緑、約3.3nmで赤であった。これらを混合して形成すると白色にできることも確認した。

また、ナノSi柱66を取り囲む厚いシリコン酸化膜67は、透明電極69との電氣的絶縁分離を果たすと共に、ナノSi柱66の機械的強度を安定化する効果もある。

よって、本実施の形態によれば、望みの波長を持つナノSi発光素子を高い歩留で安価に提供することができる。

[0102] 尚、透明電極69はITOを例示したが、可視光に対して透明性を維持し電気導電性を有するものであれば、特に制限はない。また、金属電極68はアルミニウムを例示したが、電気導電性に優れシリコン基板とオーミック接続できる材料であれば、特に制限はない。

[0103] また、図24示す製造方法の発光素子の完成形態は、図17に示すナノSi発光素子と同じもので例示したが、種々の変更が可能である。例えば、図24(h)において、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、熱酸化によってナノSi柱66の上面に薄いシリコン酸化膜80(図20参照)を形成することができる。このようにすれば、透明電極69とナノSi柱66が薄い酸化膜を介して接触した形態、即ち、図20に示す変形例の実施形態に展開できる。

更に、例えば、図24(h)において、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、イオン注入法やプラズマドーピング法等によりナノSi柱66の上面に高濃度のn⁺層(n型導電層)90(図21参照)を形成することができる。このようにすれば、透明電極69とナノSi柱66がpn接合を介して接続された形態、即ち、図21に示す変形例の実施形態に展開できる。

[0104] 以上の実施形態は、単結晶シリコン基板60にp導電型を用いる例を示したが、n導電型を用いるものであってよい。この場合には、n⁺層90はp⁺層となり、陰極と陽極の関係も逆になる。

[0105] 図25は、実施の形態3に係るナノSi発光素子の他の製造方法を示す部分断面図である。ここでは、製造工程順に製造方法が示されている。

図25に示すように、まず(100)面から成る一対の表面を持つp型の単結晶シリコン基板60を用意し、一方の表面(主表面)側にCVD法によりシリコン窒化膜61を形成する。更に、スピコートによりブロック共重合体(例えば、ポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)の共重合体)から成る薄膜ポリマー71を約25nmの厚みで塗布した後、200℃で5時間ベーキング処理することで、PS層71aの薄膜中に球状のPMMA層71bを有する相分離構造を形成する。

例えば、PSとPMMAがそれぞれ約40,000、約10,000の分子量から成る共重合ポリマーを用いた場合では、ピッチが約28nmで、球状のPMMA層71bの直径が約12nmから成る六回対称の相分離構造となった。ピッチ及び球体の直径はブロック共重合ポリマーの分子量及びその比率を調整することにより様々なサイズに制御できる。(図25(a))。

[0106] 次に、PSとPMMAのエッチング速度差を利用した酸素ガスを用いたRIE法により、薄膜ポリマー71の表面にナノサイズで六回対称の平面パターンを持つ細孔部72を形成する。酸素のプラズマ中では、PMMA層71bがPS層71aよりも3～5倍エッチング速度が速いことによる(図25(b))。

[0107] 次に、無機系SOG(Spin on Glass)をスピコートによって塗布し、所定のベークを施すことで無機材から成る無機膜64aを形成する。SOGの粘度を適当に選択することによって、細孔が埋まって平坦化された無機膜64aを形成する(図25(c))。

次に、RIE法を用いて無機膜64aの表面を軽くエッチング(エッチバック)することにより、細孔部72(図25(b))にのみ残した無機膜64bを形成する(図25(d))。

[0108] 続いて、RIE法を用いてエッチングし、無機膜64bで覆われていない領域のPS層71aを除去して開口部73を形成する(図25(e))。

次に、無機膜64bをマスクとして、シリコン窒化膜61と単結晶シリコン基板60の上層部(例えば、40nmの深さ)を、RIE法を用いてエッチングし、ナノSi柱(円筒状突起部)66と溝部65とを形成する(図25(f))。

[0109] その後、例えば、フッ酸系水溶液等でウェット処理して無機膜64bを除去した後、シリコン窒化膜61を保護マスクとして用いて酸化性雰囲気中で熱処理することにより、溝部65の底部及びナノSi柱66の側面に厚いシリコン酸化膜67を設ける(図25(g))。

このとき、厚いシリコン酸化膜67を所望の厚みにすることにより、ナノSi柱66の直径を約2nmに制御した。

[0110] 最後に、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、ナノSi柱66が設けられた主表面側に酸化インジウム系化合物からなる透明電極(ITO)69を形成し、他表面側にアルミニウムからなる金属電極68を形成して(図25(h))、図17に示すようなナノSi発光素子を得ることができる。

[0111] 以上のような工程で作製したナノSi発光素子のナノSi柱66のサイズは、直径約2nm、高さ約40nmであった。金属電極68を陽極、透明電極69を陰極として通電したとき、ピーク波長が約430nmの青色の発光を確認できた。

[0112] このナノSi発光素子は、以下の理由により発光効率が飛躍的に改善できた。

まず、このナノSi発光素子のナノSi柱66は、単結晶の単結晶シリコン基板60と同一の結晶面方位であって、(100)面に揃ったものであるため、電子注入されるナノSi柱66の上面(ショットキー接触面70)における発光に寄与しない再結合を最小に抑制できる。

また、ナノSi柱66は極めて結晶性のよい単結晶シリコン基板60から作り込まれたものであるから、殆ど欠陥のない結晶性を持つことができる。

[0113] 更に、ナノSi柱66は、ブロック共重合ポリマーの相分離構造によって得られる直径の揃った細孔部72をエッチングマスクの原型として加工すること、及びその後の酸化工程によって直径の微細化を制御するので、大きさの均一性に優れたナノSi発光素子が形成できる。このため、発光波長の制御性が格段に優れている。実験によれば、サイズのばらつきを15%以下に抑えることができた。

[0114] また更に、無機膜64bの大きさを変えることで、同一の製造工程によって発光波長の異なる素子を容易に製造できる。実験によれば、ナノSi柱66の直径が、約2nmで青、約2.5nmで緑、約3.3nmで赤であった。これらを混合して形成すると白色にできることも確認した。

[0115] また、ナノSi柱66を取り囲む厚いシリコン酸化膜67は、透明電極69との電氣的絶縁分離を果たすと共に、ナノSi柱66の機械的強度を強化する効果もある。よって、本実施の形態によれば、望みの波長を持つナノSi発光素子を高い歩留で安価に提供

することができる。

[0116] 尚、透明電極69はITOを例示したが、可視光に対して透明性を維持し電気導電性を有するものであれば、特に制限はない。また、金属電極68はアルミニウムを例示したが、電気導電性に優れシリコン基板とオーミック接続できる材料であれば、特に制限はない。

[0117] また、図25に示す製造方法の発光素子の完成形態は、図17に示すナノSi発光素子と同じもので例示したが、種々の変更が可能である。例えば、図25(h)において、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、熱酸化によってナノSi柱66の上面に薄いシリコン酸化膜80(図20参照)を形成することができる。そうすれば、透明電極69とナノSi柱66が薄いシリコン酸化膜80を介して接触した形態、即ち、図20に示す変形例の実施形態に展開できる。

[0118] 更に、例えば、図24(h)において、熱リン酸でシリコン窒化膜61を選択的に除去した後、イオン注入法やプラズマドーピング法等によりナノSi柱66の上面に高濃度のn⁺層(n型導電層)90(図21参照)を形成することができる。そうすれば、透明電極69とナノSi柱66がpn接合91を介して接続した形態、即ち、図21に示す変形例の実施形態に展開できる。

[0119] また、図25(g)において、厚いシリコン酸化膜67を形成後に、SOG塗布及びエッチバックにより溝部65(図25(f))に無機絶縁層74を埋め込むことで、図26に示すような構造とすることもできる。図26は、図17に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。溝部65に埋め込んだ無機絶縁層74は、ナノSi柱66の機械的強度を増し、かつ透明電極69と単結晶シリコン基板60との絶縁分離を強化することができる。また、ほぼ平坦であるため透明電極69の形成が容易となり、素子の製造歩留まりを向上できる効果もある。また、SOG埋め込み工程を用いることで、前記シリコン窒化膜61の形成を省くこともできる。

[0120] また、無機膜64bを形成するための無機系SOGは、シリコンエッチングのマスクとして機能するものであれば制限はないが、チタン(Ti)系メタロキサンポリマーが望ましい。この結果形成される無機膜64bは酸化チタン(TiO₂)が望ましい。

更に、ナノSi柱66を形成するためのSiドライエッチングは、所望アスペクト比を持つ

Si柱が形成できるものであれば制限はないが、上記マスク材との組み合わせにおいて六フッ化硫黄(SF_6)ガスを用いた低温(マイナス100℃以下)エッチングが適している。

[0121] 更に、以上の実施形態は単結晶シリコン基板60にp導電型を用いる例を示したが、n導電型を用いることもできる。この場合には、n+層90はp+層となり、陰極と陽極の関係も逆になる。

[0122] 以上、詳述したように、実施の形態3によれば、ナノSi等の結晶シリコンの結晶面方位を同一方向に揃えたこと、及びナノ粒子を用いて単結晶シリコン基板からナノSiを直接切り出して設けるようにしたので、非発光再結合中心の少ない高品質結晶(高効率)と、粒径制御(発光波長制御)に優れたナノSi発光素子可以实现できる。これにより、3原色から白色に至る光を自在に取り出せ、長寿命かつ高効率のナノSi発光素子を安価に提供することができる。

[0123] 尚、実施の形態1、2および3では、ナノSiを用いた発光素子を例示したが、同一の構成で発電素子(光起電力素子)に応用することもできる。即ち、透明電極側からナノSiに光を照射するとキャリア(電子・正孔対)が生成し、一対の電極から電力を取り出すことができる。特に、可視光～紫外光に対して高感度な発電素子可以实现できる。

[0124] また、実施の形態1、2および3が適用されるナノSi素子は、通常のIC製造に幾つかの製造工程を付加するだけで、容易かつ任意形状にて形成することができる。そこで、制御回路、増幅回路、メモリ回路、保護回路等と組み合わせて1チップ化してもよい。即ち、各種回路とナノSi素子を同一基板状でIC化することにより、様々な機能付加及び機能向上、あるいは低コスト化を図ることができる。その応用は、発光素子や発電素子に留まらず、レーザー、レーダー、通信、メモリ、センサあるいは電子エミッタやディスプレイ等が挙げられる。

図面の簡単な説明

[0125] [図1]第1の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子の部分断面を示した図である。

[図2]図1に示すナノSi発光素子を鳥瞰図として示した図である。

[図3]図1および図2の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す

説明図である。

[図4]図1に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。

[図5]図1に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。

[図6]図5に示す他の変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。

[図7]ナノSi発光素子より得られたナノSiサイズと発光波長のピーク値との関係を示した図である。

[図8]実施の形態1における更に他の変形例であって、白色ナノSi発光素子の部分断面を示す図である。

[図9-1]実施の形態1に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。

[図9-2]実施の形態1に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。

[図10-1]実施の形態1に係るナノSi発光素子の他の製造方法を示す部分断面図である。

[図10-2]実施の形態1に係るナノSi発光素子の他の製造方法を示す部分断面図である。

[図11]第2の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子の部分断面を示した図である。

[図12]図11の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。

[図13]図11に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。

[図14]図13に示す変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す図である。

[図15-1]実施の形態2に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。

[図15-2]実施の形態2に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。

[図16-1]実施の形態2に係るナノSi発光素子の他の製造方法を工程順に示す部分断面図である。

[図16-2]実施の形態2に係るナノSi発光素子の他の製造方法を工程順に示す部分断面図である。

[図17]第3の結晶シリコン素子の実施形態に係る、ナノSi発光素子を説明するための部分断面図である。

[図18]図17に示すナノSi発光素子を説明するための部分鳥瞰図である。

[図19]図17及び図18の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。

[図20]図17に示すナノSi発光素子の変形例を示す部分断面図である。

[図21]図17に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。

[図22]図21に示す他の変形例の動作原理を説明するためのバンド構造とキャリアの流れを示す説明図である。

[図23]ナノSi発光素子より得られたナノSiサイズと発光波長及び発光効率の関係を示した図である。

[図24]実施の形態3に係るナノSi発光素子の製造方法を示す部分断面図である。

[図25]実施の形態3に係るナノSi発光素子の他の製造方法を示す部分断面図である。

[図26]図17に示すナノSi発光素子の他の変形例を示す部分断面図である。

符号の説明

- [0126] 10…シリコン基板、11,14,31…シリコン窒化膜、12,32…ナノ粒子、15,33…ナノSi、16…薄いシリコン酸化膜、17,34,35…シリコン酸化膜、18,37…金属電極、19,36…透明電極、20…Si-Siホモ接合、21…ショットキー接合、30…SOI基板、40…シリコン基板、41…Al-Si合金膜、42…ナノSi(p型結晶シリコン)、43…シリコン酸化膜、44…シリコン酸化膜、45…透明電極(例えばITO)、46…金属電極(例えばアルミニウム)、50…シリコン窒化膜、51…ナノ粒子、60…単結晶シリコン基板、61…シリコン窒化膜、62a…アルミニウム膜、62, 72…細孔部、63,73…開口部、64a, 64b…無機膜、65…溝部、66…ナノSi柱、67…厚いシリコン酸化膜、68…金属電極、69…透明電極、70…ショットキー接触面、74…無機絶縁層、80…薄いシリコン酸化膜、90…n+層(n型導電層)、91…pn接合

請求の範囲

- [1] シリコン基板と、
前記シリコン基板の一表面側に設けられ、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズの結晶シリコンと
を含む結晶シリコン素子。
- [2] 請求項1記載の結晶シリコン素子において、更に、
金属電極と、
前記金属電極とともに一对の電極を形成して前記結晶シリコンを挟み込む透明電極と
を含む結晶シリコン素子。
- [3] 請求項2記載の結晶シリコン素子において、
前記金属電極は、前記シリコン基板の他表面側に、当該シリコン基板とオーミック接合されてなり、
前記透明電極は、前記結晶シリコン上に設けられてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [4] 請求項3記載の結晶シリコン素子において、
前記透明電極は、キャリアのトンネル注入が行なわれる絶縁膜を介して前記結晶シリコンに接合されてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [5] 請求項3記載の結晶シリコン素子において、
前記透明電極は、前記結晶シリコンと直に接することによりショットキー接合を形成されてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [6] 請求項1記載の結晶シリコン素子において、
前記結晶シリコンは、注入されるキャリアの流線方向と略直交する面の面方位が(100)、(110)、および(111)の少なくとも何れか1つの結晶構造を備えてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [7] 請求項1記載の結晶シリコン素子において、
前記結晶シリコンは、前記シリコン基板から分離して設けられ、
前記シリコン基板と前記結晶シリコンとは、キャリアのトンネル注入が容易に起こる絶

縁膜を介して接続されてなることを特徴とする結晶シリコン素子。

- [8] 請求項1記載の結晶シリコン素子において、
前記シリコン基板と前記結晶シリコンとは、当該結晶シリコンのサイズよりも小さなサイズの接触面で互いに接することによりホモ接合を形成されてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [9] 一表面および他表面を有するシリコン基板と、
前記シリコン基板の前記一表面側に設けられ、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズの結晶シリコンと、
前記シリコン基板の前記結晶シリコンが設けられた前記一表面側に形成される透明電極と、
前記シリコン基板の前記他表面側に形成される金属電極と
を含む結晶シリコン素子。
- [10] 請求項9記載の結晶シリコン素子において、
前記結晶シリコンは、略円柱状の形状を有し、球体換算の直径が4nm以下であることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [11] 請求項9記載の結晶シリコン素子において、
前記結晶シリコンは、直径のばらつきが20%以下であり、赤、緑、青の何れかの単色を発光させることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [12] 請求項9記載の結晶シリコン素子において、
前記結晶シリコンは、赤、緑、青を発光させるサイズに混在させた形状を有することを特徴とする結晶シリコン素子。
- [13] シリコンの微結晶を用いた結晶シリコン素子の製造方法であって、
シリコン基板の一表面側に、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有する複数個のナノサイズからなる結晶シリコンを当該シリコン基板から分離して設ける工程と、
前記シリコン基板の前記一表面側に透明電極を設ける工程と、
前記シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。
- [14] 請求項13記載の結晶シリコン素子の製造方法において、

前記結晶シリコンを前記シリコン基板から分離して設ける工程は、
単結晶からなる前記シリコン基板の前記一表面側にナノ粒子を分散塗布する工程と、

前記ナノ粒子をマスクとして前記シリコン基板の前記一表面側をエッチングして柱状突起部を設ける工程と、

前記柱状突起部以外を酸化処理することにより前記柱状突起部を前記シリコン基板から分離する工程とを含むことを特徴とする結晶シリコン素子の製造方法。

- [15] シリコンの微結晶を用いた結晶シリコン素子の製造方法であって、
単結晶からなるシリコン基板の一表面側にナノ粒子を分散配置する工程と、
前記ナノ粒子をマスクとして前記シリコン基板の前記一表面側をエッチングする工程と、

前記ナノ粒子を前記シリコン基板の前記一表面側から除去する工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [16] 請求項15記載の結晶シリコン素子の製造方法において、更に、
前記エッチングする工程により得られた柱状突起部以外を酸化処理することにより
当該柱状突起部を前記シリコン基板から分離する工程を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [17] 請求項15記載の結晶シリコン素子の製造方法において、更に、
前記シリコン基板の前記一表面側に透明電極を設ける工程と、
前記シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [18] 一表面および他表面を有するn型単結晶のシリコン基板と、
前記シリコン基板の前記一表面側に設けられ、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズのp型結晶シリコンと
を含む結晶シリコン素子。

- [19] 請求項18記載の結晶シリコン素子において、更に、
金属電極と、
前記金属電極とともに一対の電極を形成して前記p型結晶シリコンおよび前記シリ

コン基板を挟み込む透明電極とを含み、

前記透明電極は、前記p型結晶シリコンと直に接することによりオーミック接合を形成されてなることを特徴とする結晶シリコン素子。

- [20] 請求項18記載の結晶シリコン素子において、
前記シリコン基板の抵抗率が $10\text{m}\Omega$ 以下であることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [21] 請求項18記載の結晶シリコン素子において、
前記p型結晶シリコンは、アルミニウムがドーピングされてなることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [22] 一表面および他表面を有するn型単結晶のシリコン基板と、
前記シリコン基板の前記一表面側に設けられ、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有するナノサイズのp型結晶シリコンと、
前記シリコン基板の前記p型結晶シリコンが設けられた前記一表面側に形成される透明電極と、
前記シリコン基板の前記他表面側に形成される金属電極と
を含む結晶シリコン素子。
- [23] 請求項22記載の結晶シリコン素子において、
前記p型結晶シリコンと前記透明電極とは、絶縁膜を介して接続されてなり、
前記透明電極を陽極、前記金属電極を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路が、当該透明電極－前記絶縁膜－前記p型結晶シリコン－前記シリコン基板－当該金属電極であることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [24] 請求項22記載の結晶シリコン素子において、
前記p型結晶シリコンと前記透明電極とは、直に接合されてなり、
前記透明電極を陽極、前記金属電極を陰極とした2極間に電圧を印加してキャリア注入させるときの電流経路が、当該透明電極－前記p型結晶シリコン－前記シリコン基板－当該金属電極であることを特徴とする結晶シリコン素子。
- [25] シリコンの微結晶を用いた結晶シリコン素子の製造方法であって、
n型単結晶のシリコン基板の一表面側に、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を

有する複数のナノサイズからなるp型結晶シリコンを固相成長させて設ける工程と、
前記p型結晶シリコンが形成される前記一表面側に透明電極を設ける工程と、
前記シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [26] 請求項25記載の結晶シリコン素子の製造方法において、
前記p型結晶シリコンを固相成長させて設ける工程は、
前記シリコン基板上にアルミニウム・シリコン (AlSi) からなる薄膜を形成する工程と
、
アルミニウム・シリコン (AlSi) の融点を超えない温度で熱処理することにより、前記
シリコン基板上に前記p型結晶シリコンを固相エピタキシャル成長させる工程と、
アルミニウム・シリコン (AlSi) からなる前記薄膜を除去する工程と
を含むことを特徴とする結晶シリコン素子の製造方法。

- [27] シリコンの微結晶を用いた結晶シリコン素子の製造方法であって、
単結晶からなるシリコン基板の一表面側にアルミニウム・シリコン (AlSi) からなる薄
膜を形成する工程と、
アルミニウム・シリコン (AlSi) の融点を超えない温度であって固相エピタキシャル成
長が起こり得る所定の温度範囲内で熱処理を施すことにより、前記シリコン基板上に
p型結晶シリコンを固相エピタキシャル成長させる工程と、
アルミニウム・シリコン (AlSi) からなる前記薄膜を除去する工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [28] 請求項27記載の結晶シリコン素子の製造方法において、更に、
前記シリコン基板の前記一表面側に透明電極を設ける工程と、
前記シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程と
を含む結晶シリコン素子の製造方法。

- [29] 一対の表面を持つ単結晶シリコン基板と、
前記単結晶シリコン基板の一方の主表面に形成され、当該主表面と同一の結晶面
方位を有し、かつ当該単結晶シリコン基板面に対して略垂直に立つ複数の略円柱
状結晶シリコンと、

を含むことを特徴とする結晶シリコン素子。

[30] 更に、金属電極と、

前記金属電極とともに一対の電極を形成して前記略円柱状結晶シリコンを挟み込む透明電極と、

を含むことを特徴とする請求項29記載の結晶シリコン素子。

[31] 前記金属電極は、前記単結晶シリコン基板の他表面側に、当該単結晶シリコン基板とオーミック接合されてなり、前記透明電極は、前記略円柱状結晶シリコンの上面に接するように設けられてなることを特徴とする請求項30記載の結晶シリコン素子。

[32] 前記透明電極は、前記略円柱状結晶シリコンの上面と直に接することによりショットキー接合を形成されてなることを特徴とする請求項31記載の結晶シリコン素子。

[33] 前記透明電極は、キャリアのトンネル注入が容易に起こる絶縁膜を介して前記略円柱状結晶シリコンの上面に接合されてなることを特徴とする請求項31記載の結晶シリコン素子。

[34] 前記略円柱状結晶シリコンは、高さ方向においてp型、n型の2層構造から成るpn接合を有し、前記透明電極は前記円柱状結晶シリコンの上層に位置するp型若しくはn型の一方に直に接してオーミック接触を形成されてなることを特徴とする請求項31記載の結晶シリコン素子。

[35] 前記略円柱状結晶シリコンの底面は、前記単結晶シリコン基板に直に接してホモ接合を形成し、少なくとも前記略円柱状結晶シリコンの側面は、絶縁膜に覆われて、当該略円柱状結晶シリコンの上面以外は前記透明電極と電氣的に絶縁されてなることを特徴とする請求項32乃至34いずれか1項記載の結晶シリコン素子。

[36] 前記略円柱状結晶シリコンの上面における結晶面の面方位が(100)、(110)、および(111)の少なくとも何れか1つの結晶構造を備えてなることを特徴とする請求項29記載の結晶シリコン素子。

[37] 一対の表面を有する単結晶シリコン基板と、

前記単結晶シリコン基板の主表面に形成され、当該主表面と同一の結晶面方位を有し、かつ当該単結晶シリコン基板面に対して略垂直に立つ複数個の略円柱状結晶シリコンと、

前記単結晶シリコン基板の前記略円柱状結晶シリコンが設けられた主表面側に、当該略円柱状結晶シリコンの上面に接して形成される透明電極と、

前記単結晶シリコン基板の他表面側に形成される金属電極と、を含む結晶シリコン素子。

[38] 前記略円柱状結晶シリコンは、直径が4nm以下、円柱の高さが直径の2倍～50倍であることを特徴とする請求項37記載の結晶シリコン素子。

[39] 前記略円柱状結晶シリコンは、可視領域の単色光又は白色光を発光させるサイズに制御されたことを特徴とする請求項37記載の結晶シリコン素子。

[40] シリコンの微結晶を有する結晶シリコン素子の製造方法であって、シリコン基板の主表面側に、当該シリコン基板と同一の結晶面方位を有し、当該主表面に対して略垂直に立つナノサイズからなる複数個の略円柱状結晶シリコンを設ける工程と、

前記シリコン基板の前記主表面側に、前記略円柱状結晶シリコンの上面に接して形成される透明電極を設ける工程と、

前記シリコン基板の他表面側に金属電極を設ける工程と、を含むことを特徴とする結晶シリコン素子の製造方法。

[41] 前記略円柱状結晶シリコンを設ける工程は、前記シリコン基板の前記主表面側にアルミニウムから成る薄膜を設ける工程と、前記アルミニウムから成る薄膜をサイズの揃った細孔を持つポーラスアルミナに変換する陽極酸化工程と、

前記ポーラスアルミナの細孔に無機材を埋める工程と、

前記ポーラスアルミナを選択的にエッチング除去する工程と、

前記無機材をマスクとして前記シリコン基板の前記主表面をエッチングして略円柱状突起部を設ける工程と、

を含むことを特徴とする請求項40記載の結晶シリコン素子の製造方法。

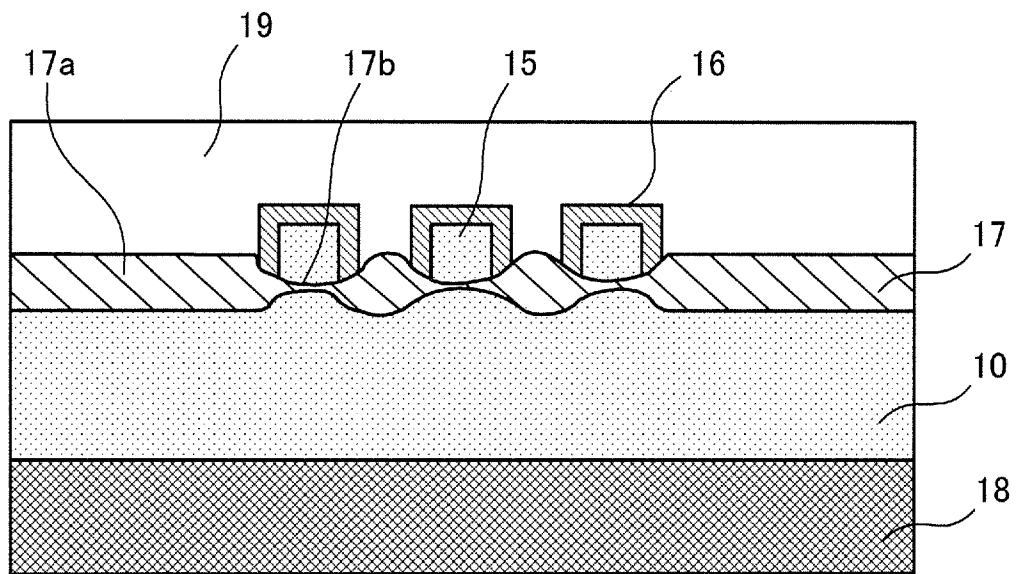
[42] 前記略円柱状結晶シリコンを設ける工程は、

前記シリコン基板の前記主表面側にブロック共重合ポリマーから成る有機膜を設ける工程と、

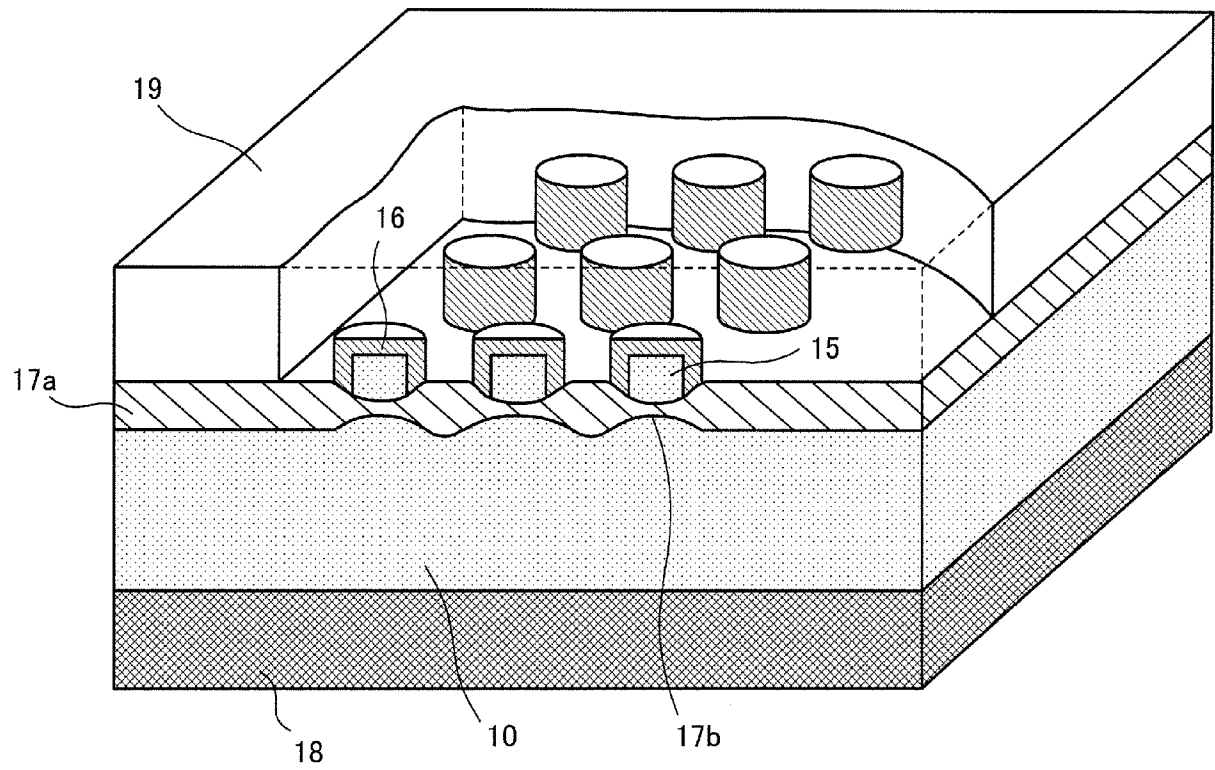
前記有機膜を相分離させる熱処理工程と、
前記有機膜にサイズの揃った細孔を形成する選択エッチング工程と、
前記有機膜の細孔に無機材を埋める工程と、
前記無機材をマスクとして前記有機膜及び前記シリコン基板の前記主表面をエッチングして略円柱状突起部を設ける工程と、
を含むことを特徴とする請求項40記載の結晶シリコン素子の製造方法。

- [43] 更に、前記略円柱状突起部の上面以外を酸化処理することにより、当該略円柱状突起部の直径を制御するとともに、前記シリコン基板及び前記略円柱状結晶シリコンの側面部を、前記透明電極と絶縁分離する工程を含むことを特徴とする請求項41又は42記載の結晶シリコン素子の製造方法。

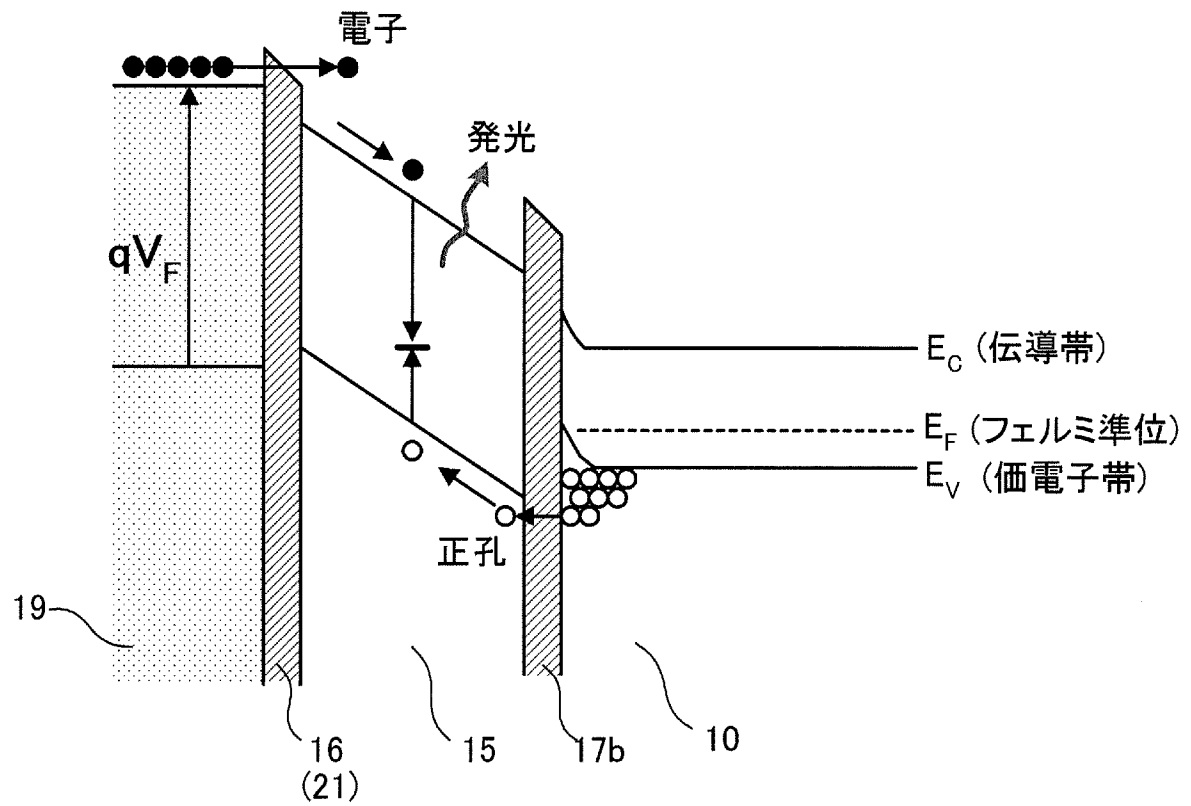
[図1]



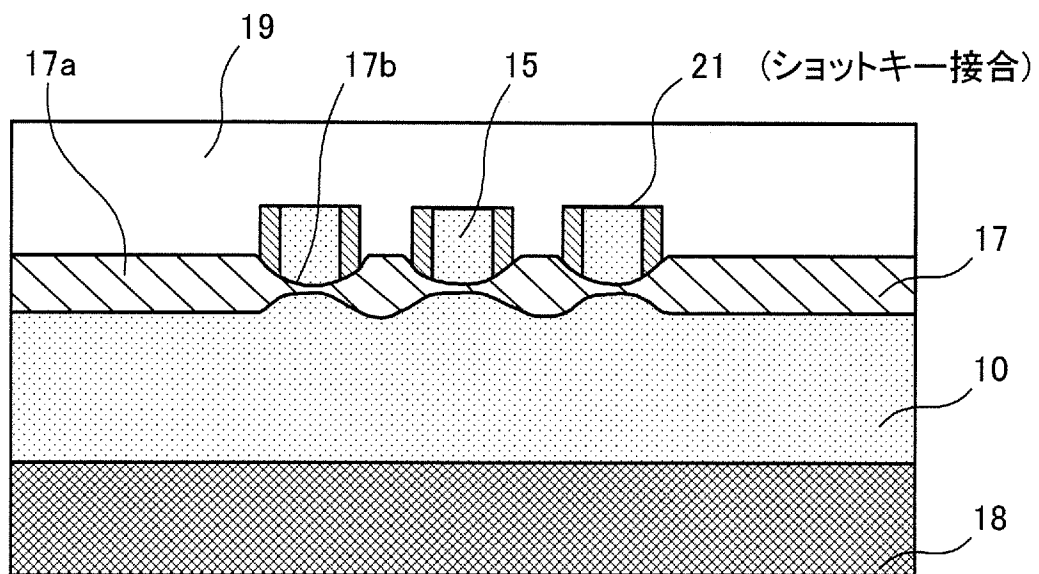
[図2]



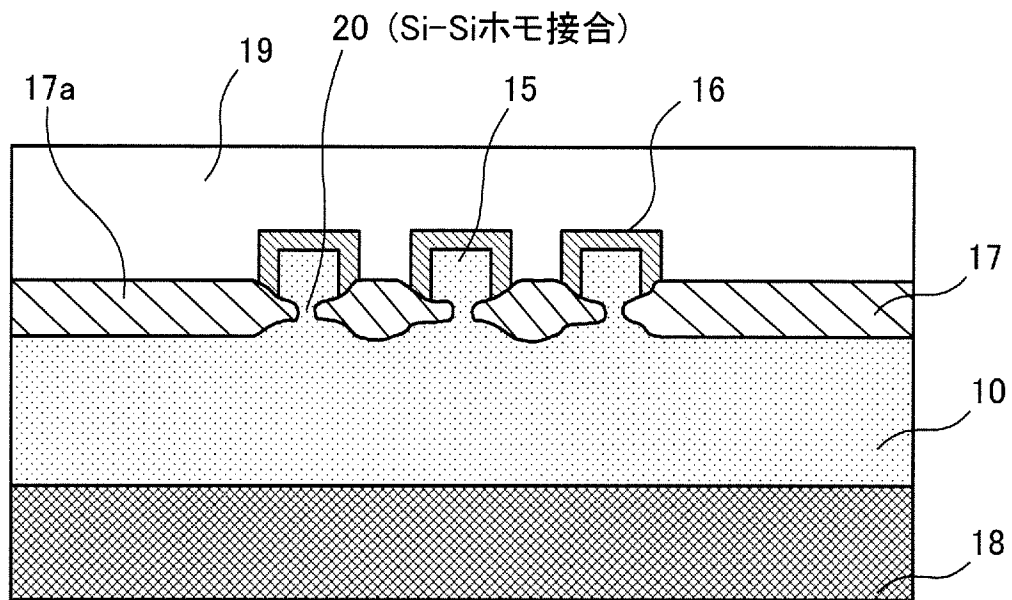
[図3]



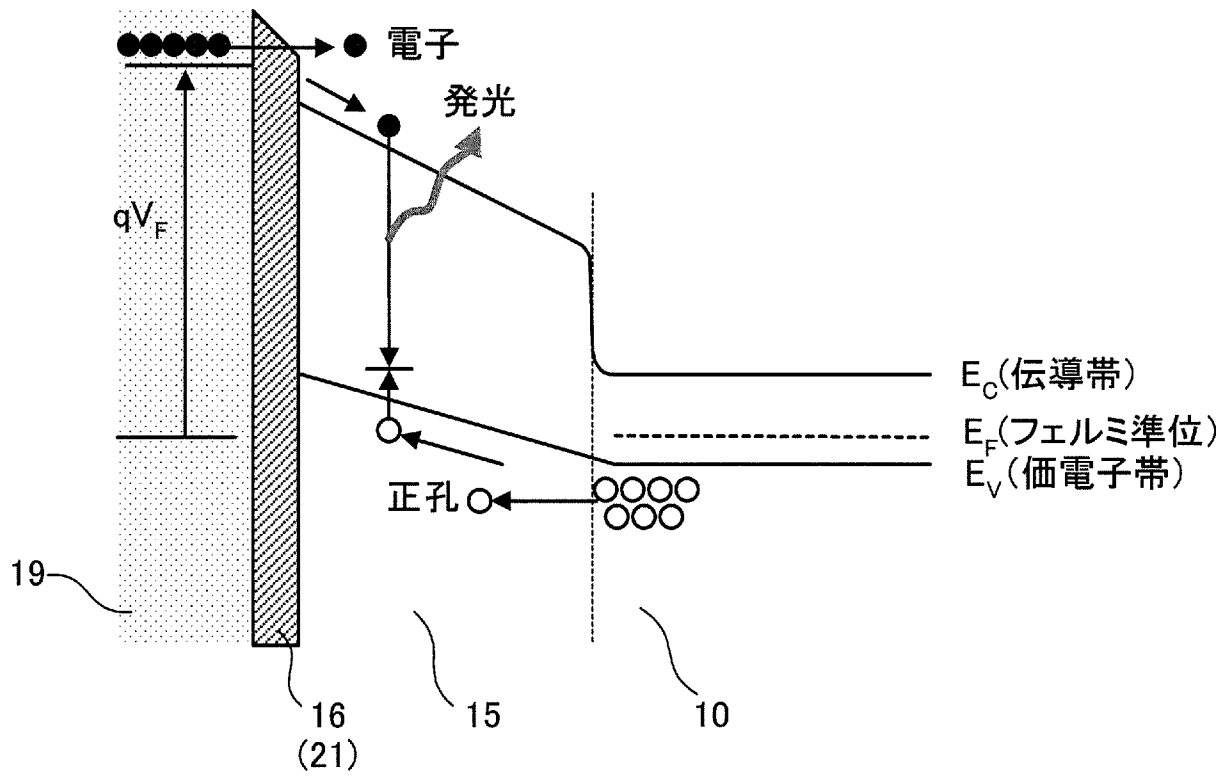
[図4]



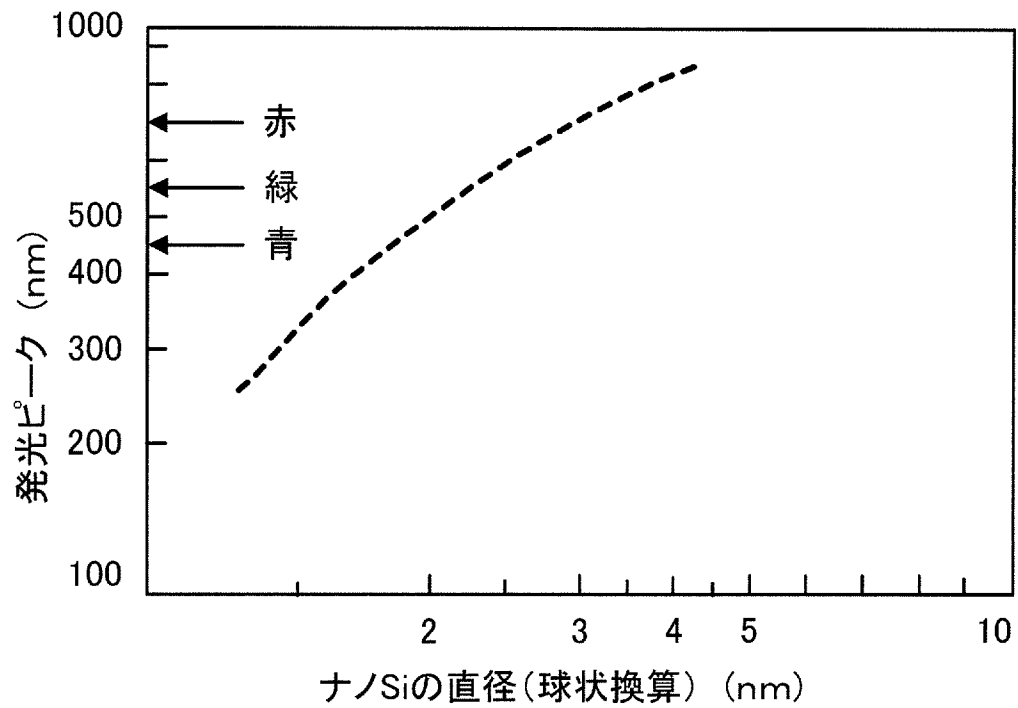
[図5]



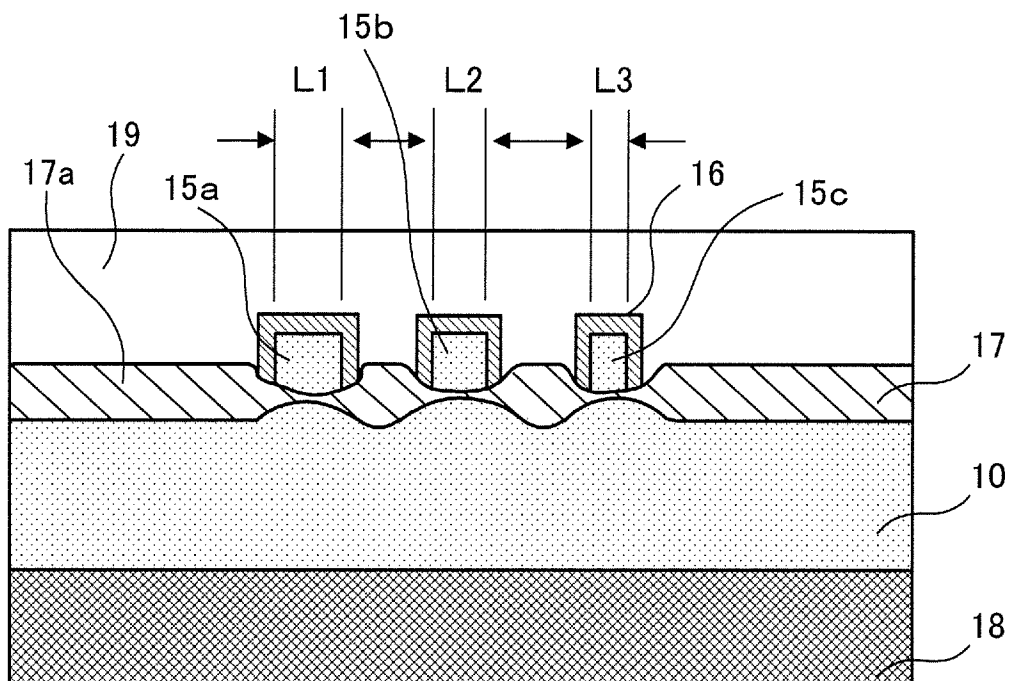
[図6]



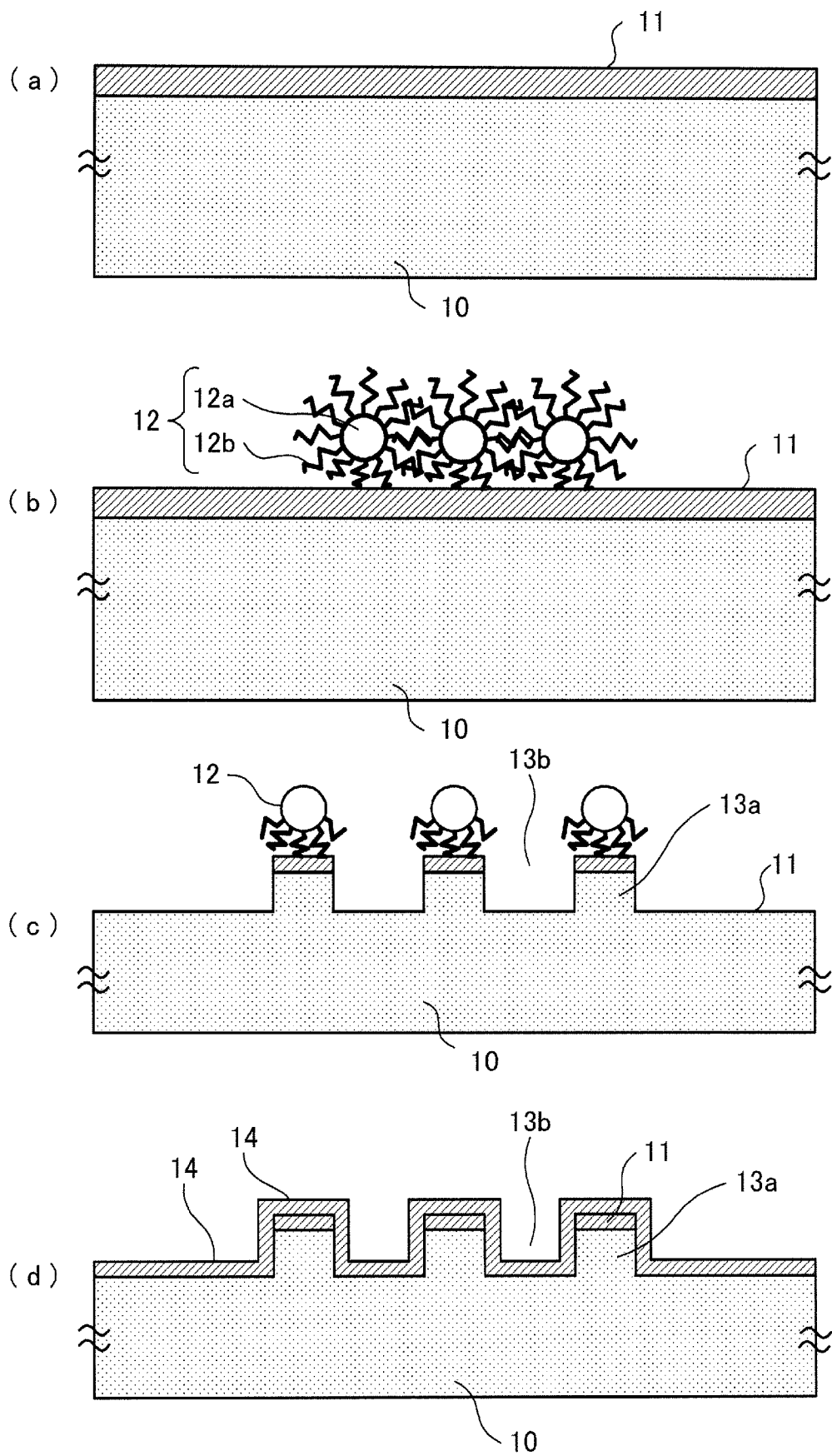
[図7]



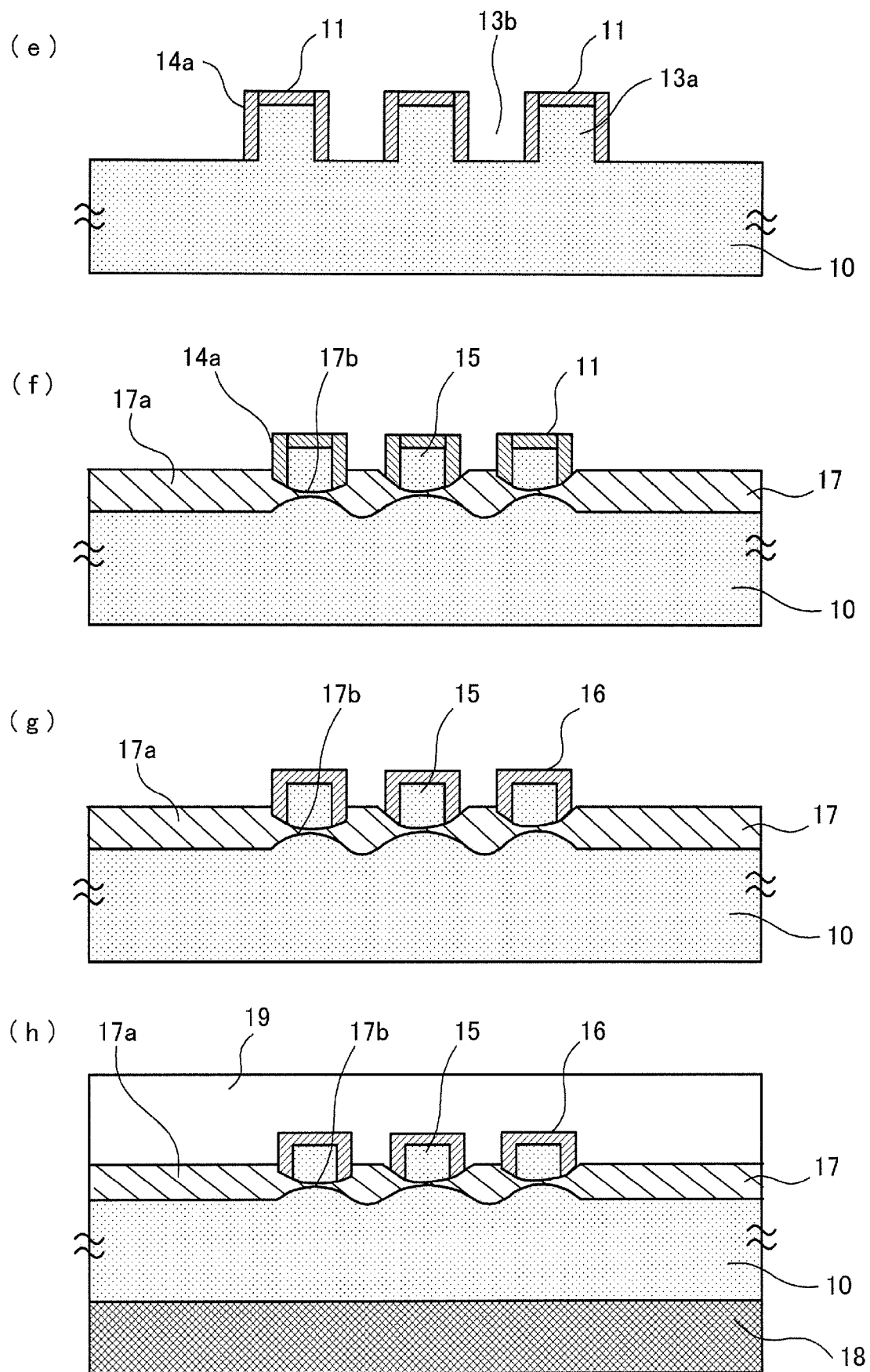
[図8]



[図9-1]

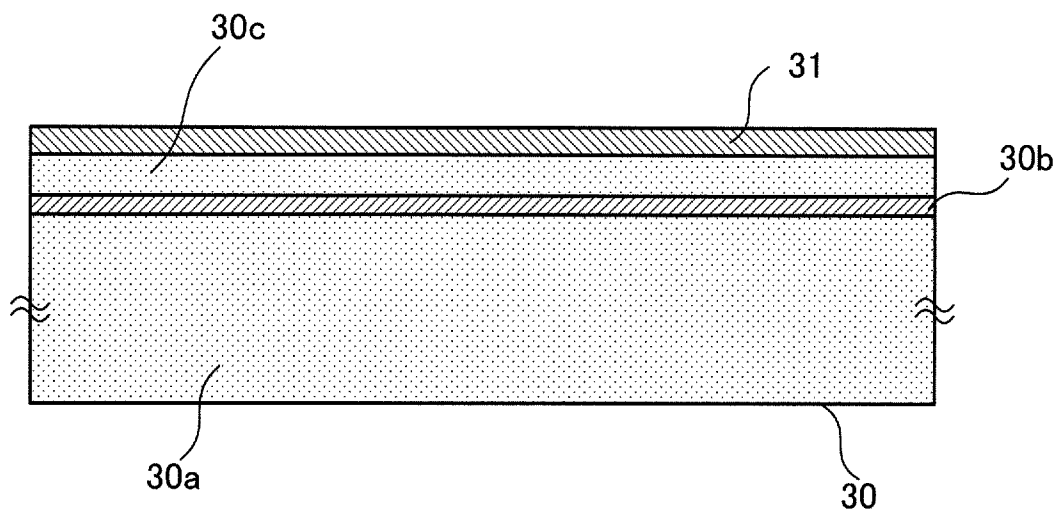


[図9-2]

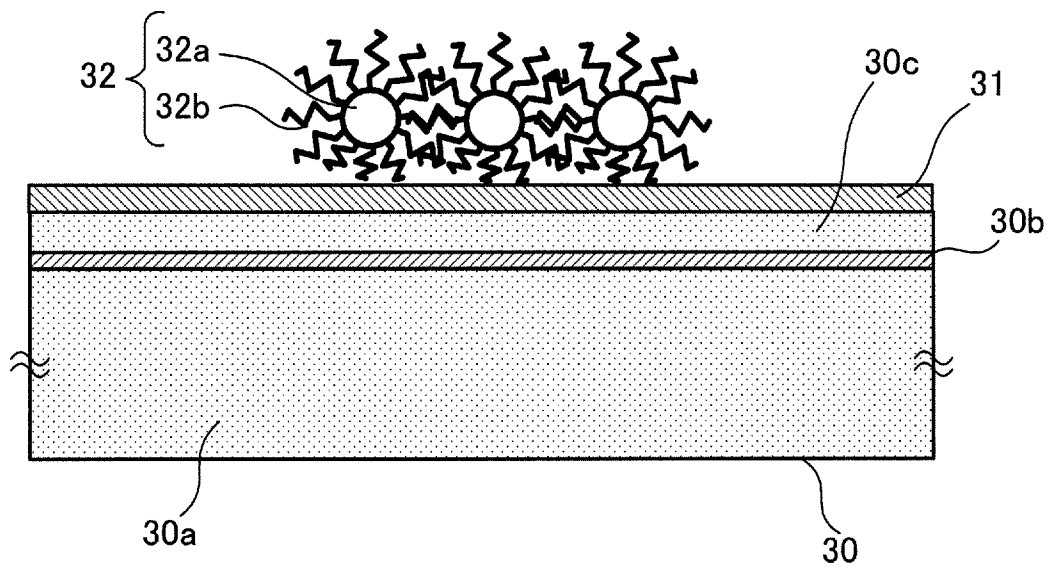


[図10-1]

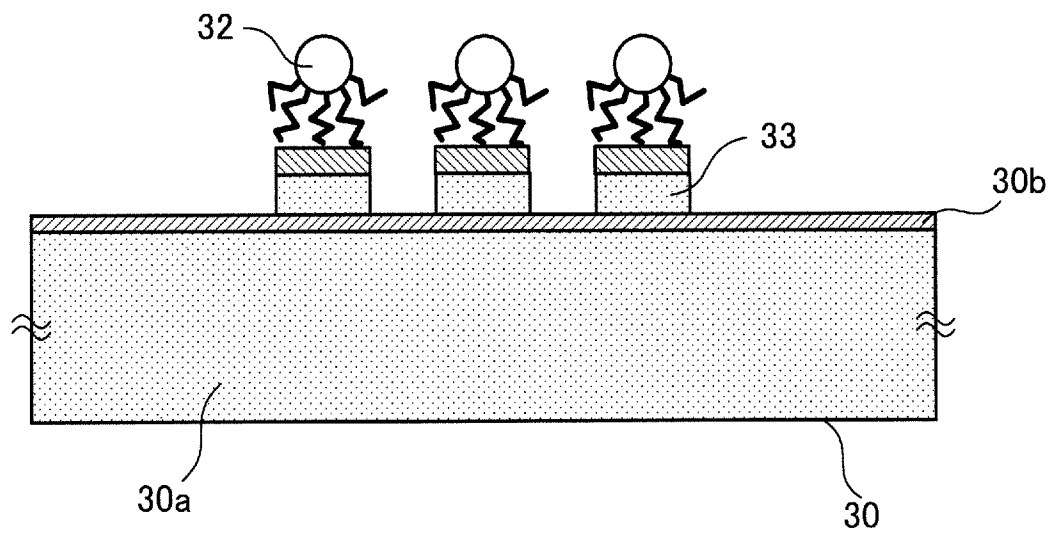
(a)



(b)

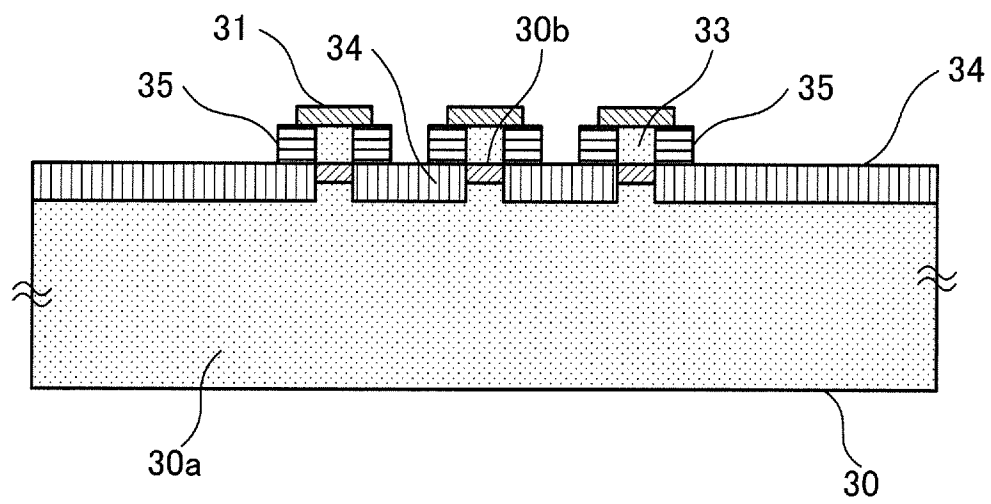


(c)

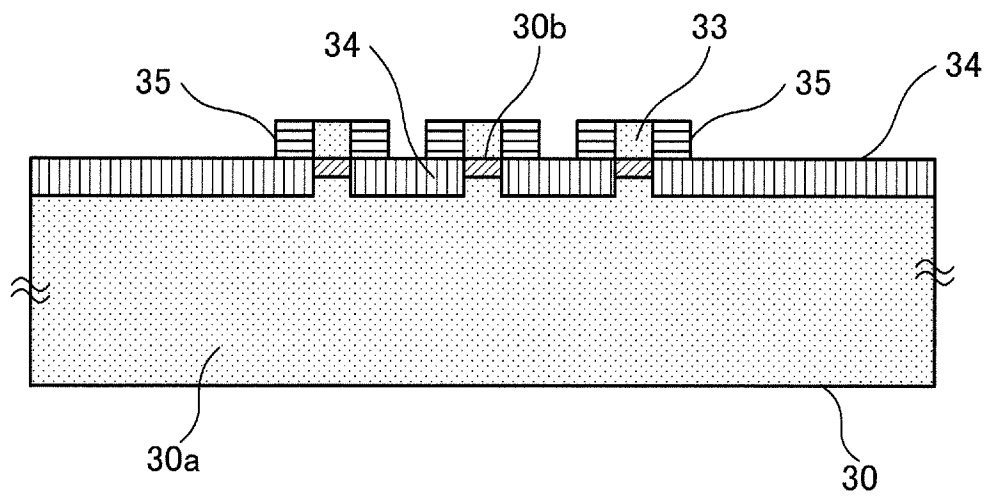


[図10-2]

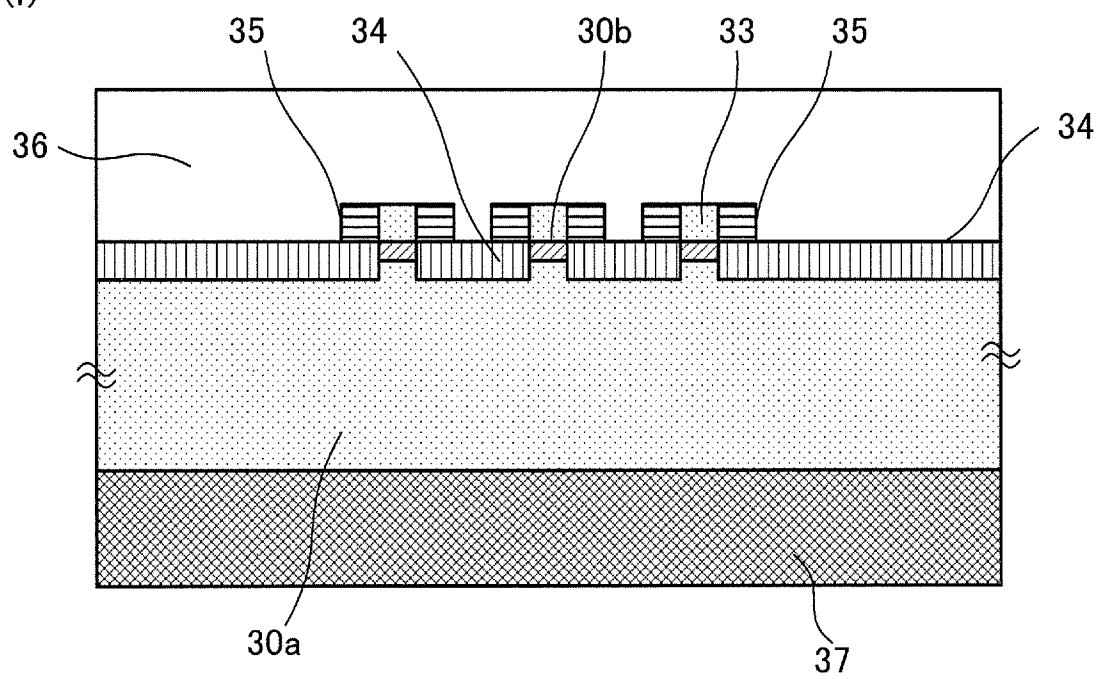
(d)



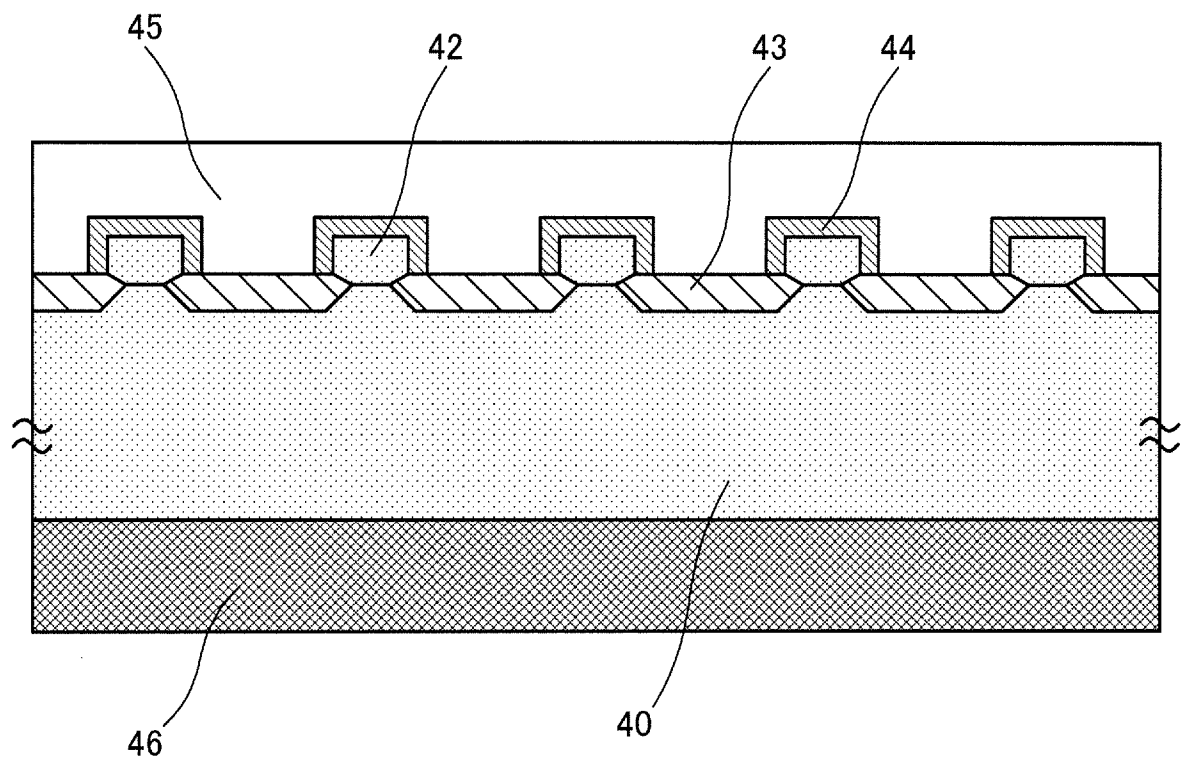
(e)



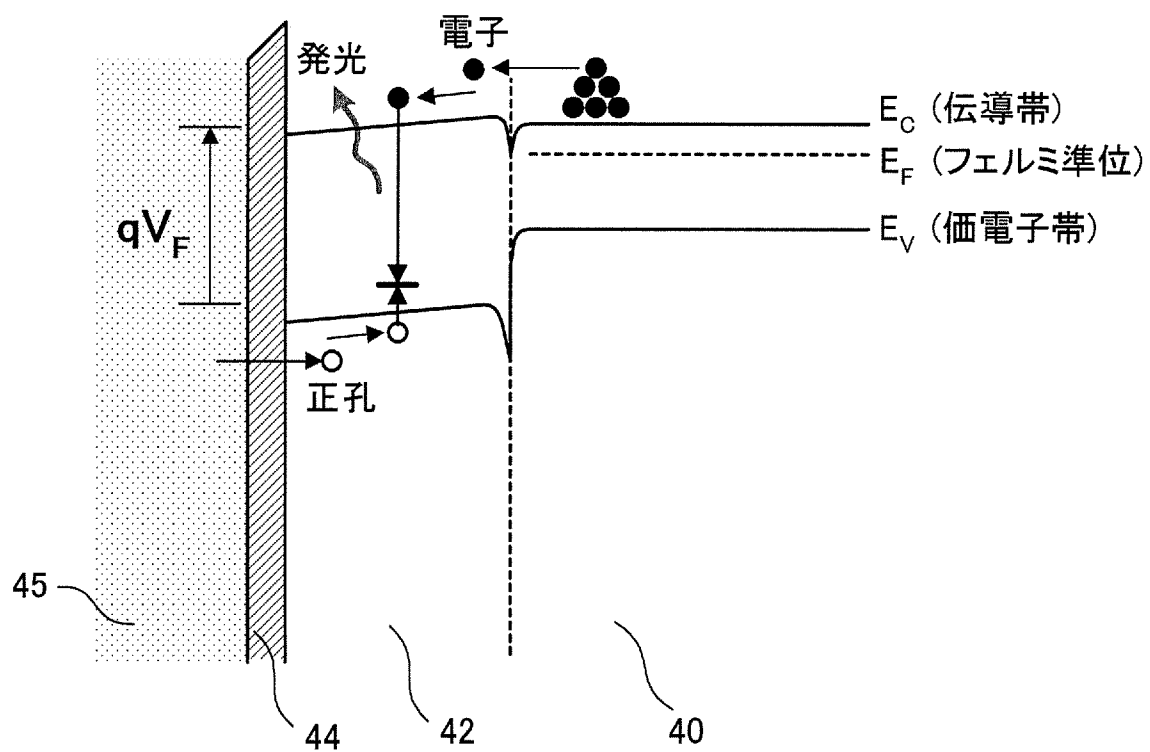
(f)



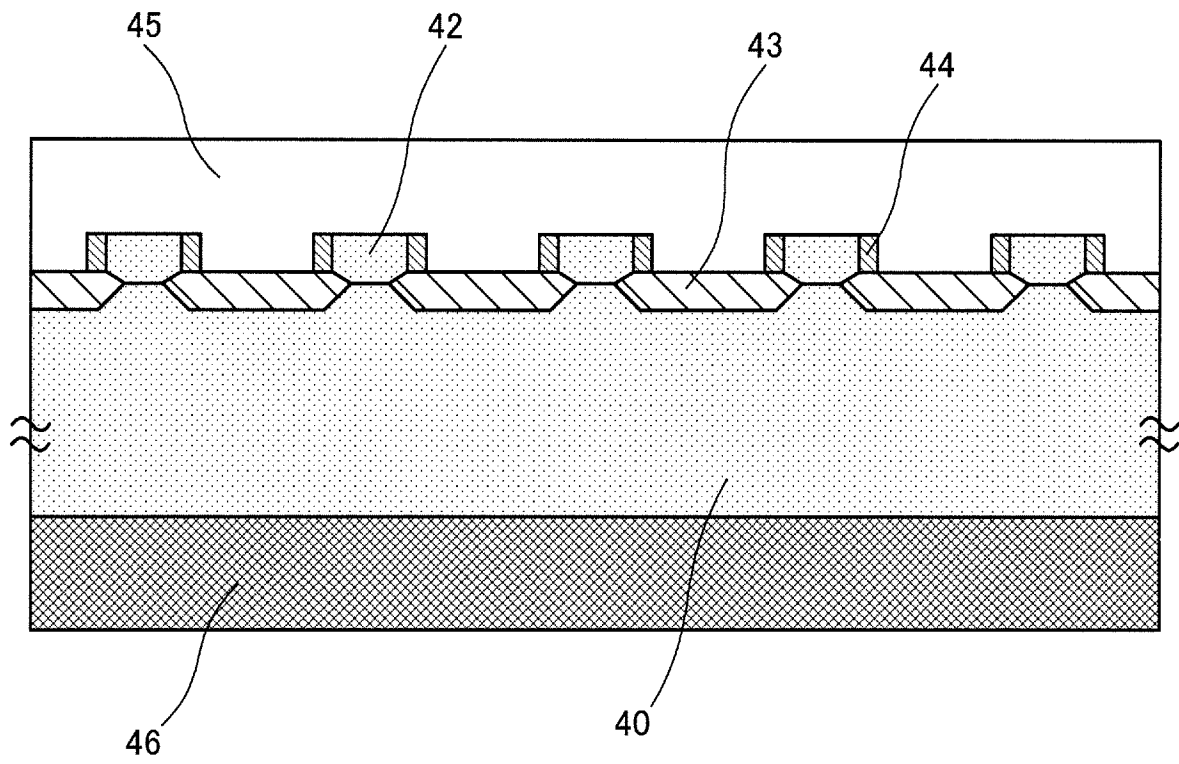
[図11]



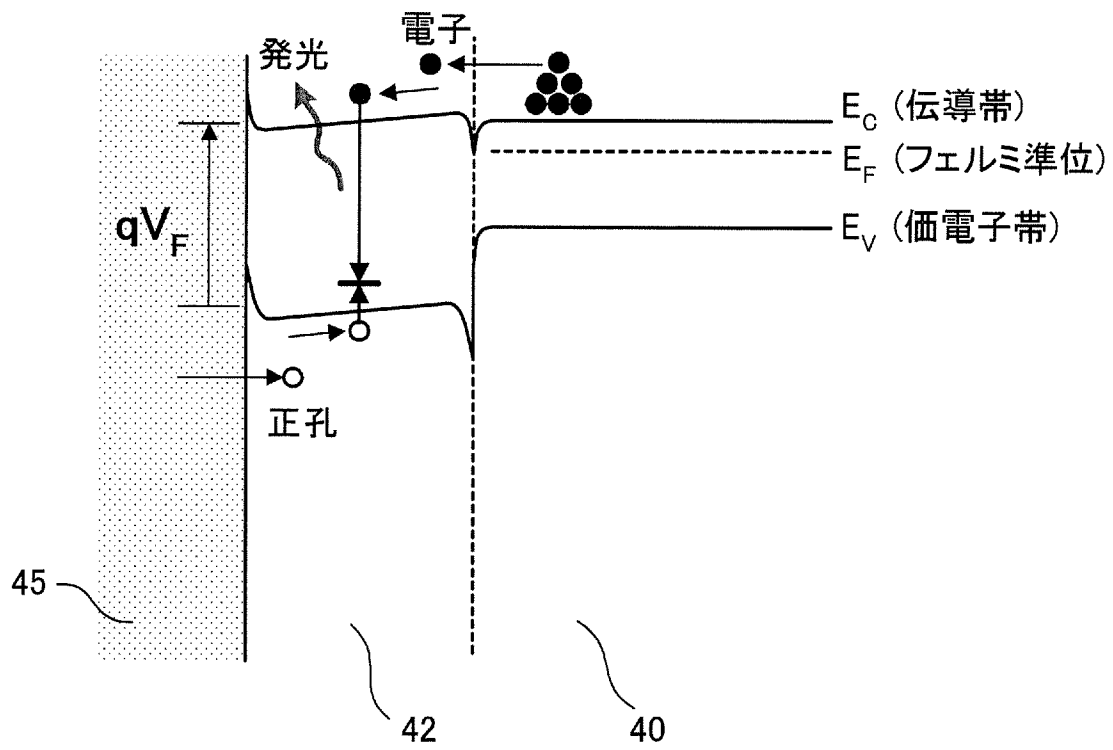
[図12]



[図13]

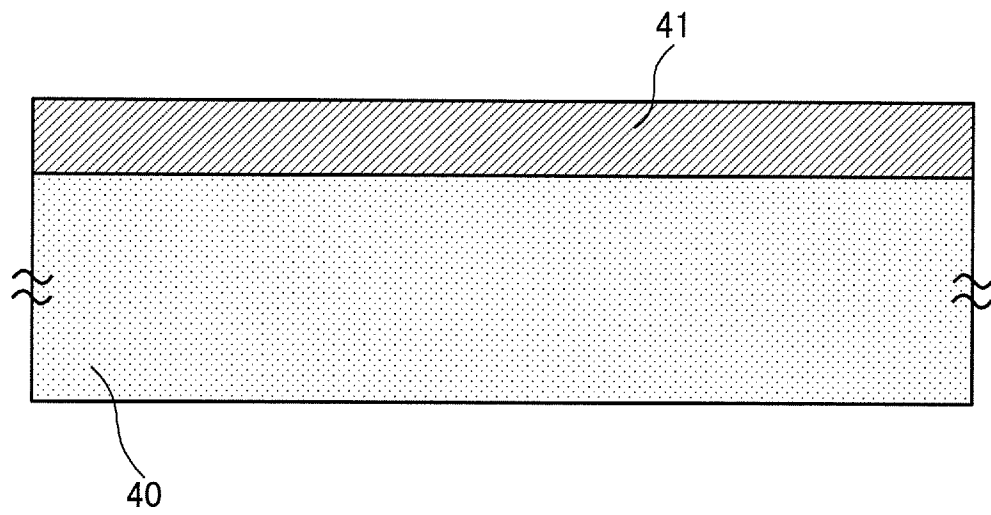


[図14]

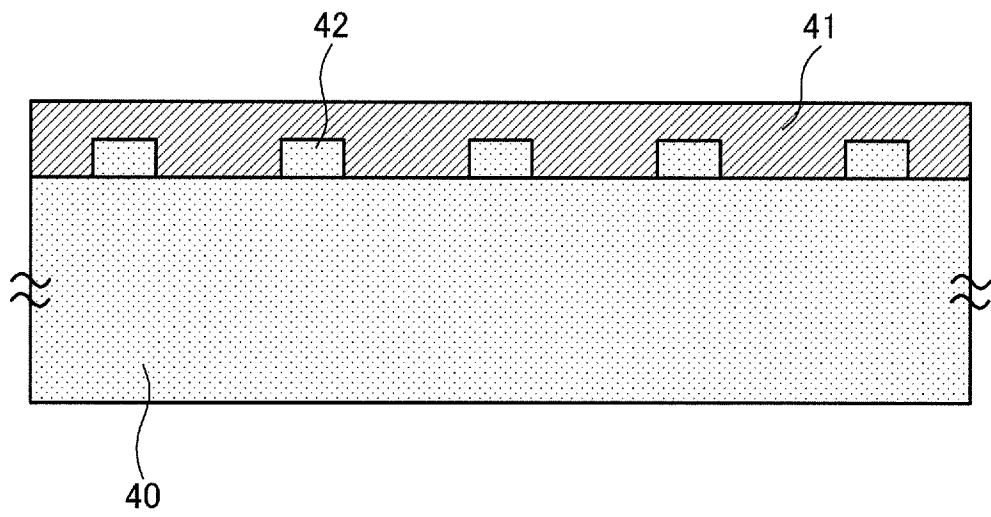


[図15-1]

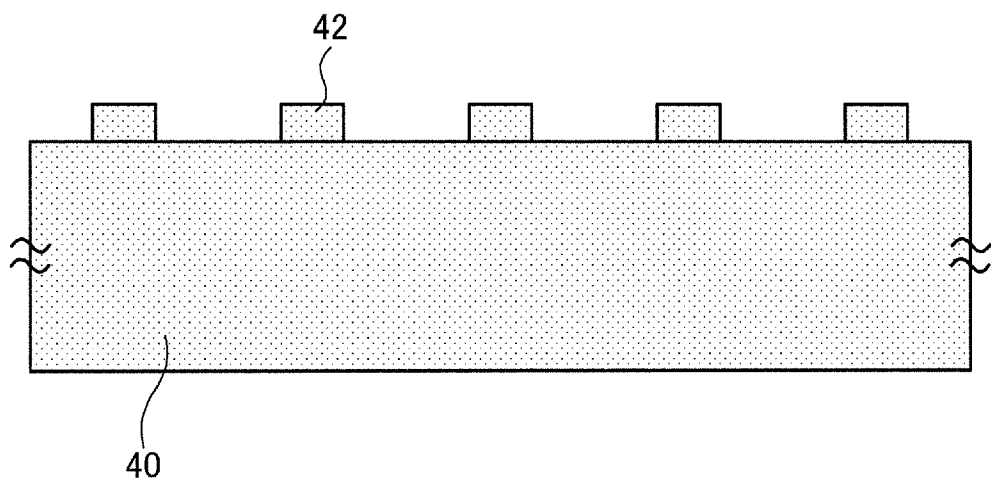
(a)



(b)

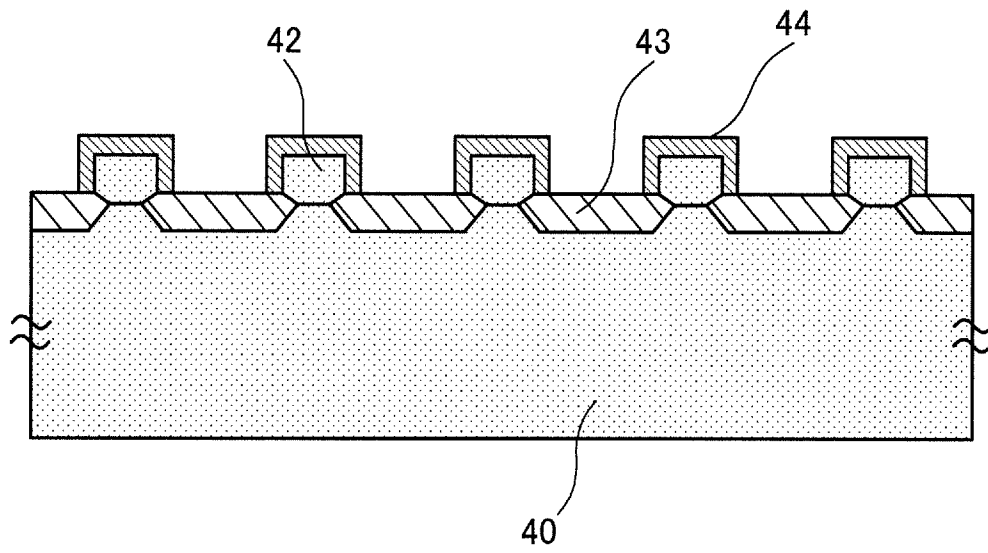


(c)

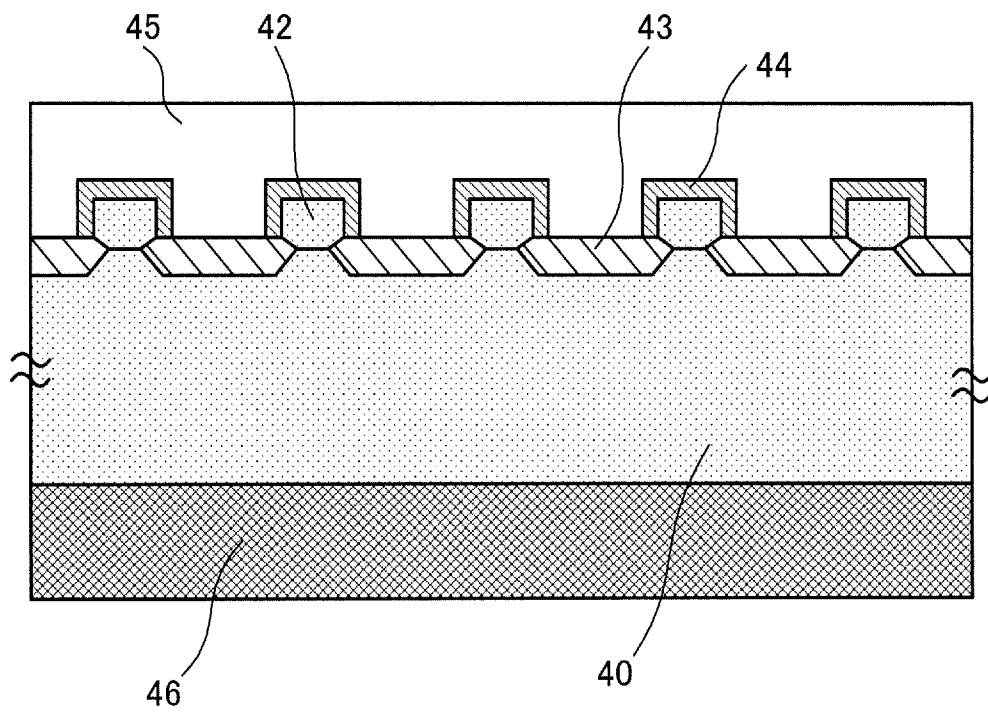


[図15-2]

(d)

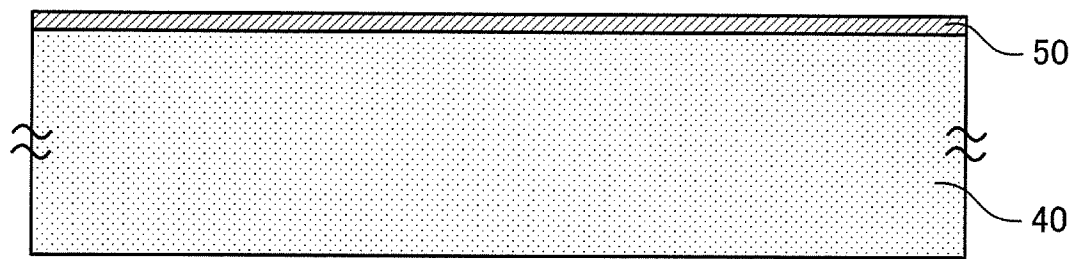


(e)

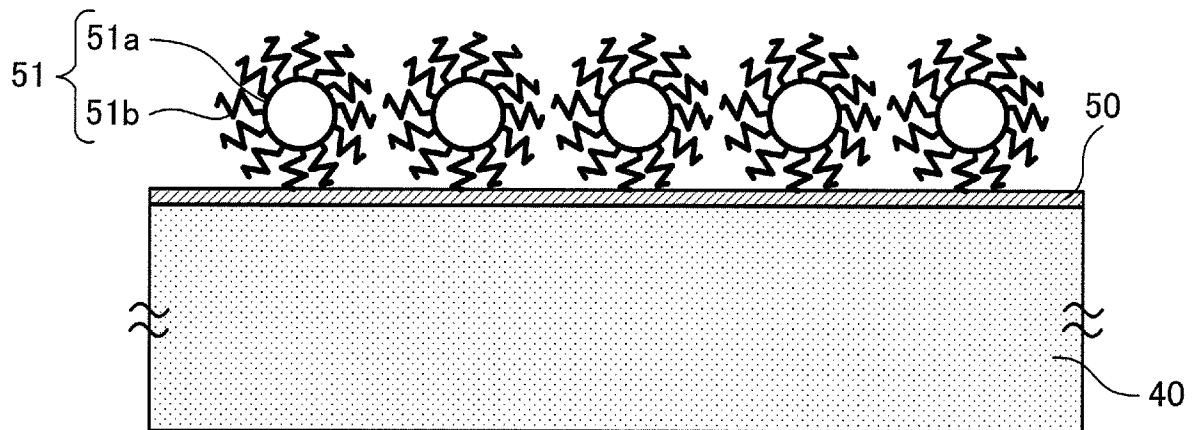


[図16-1]

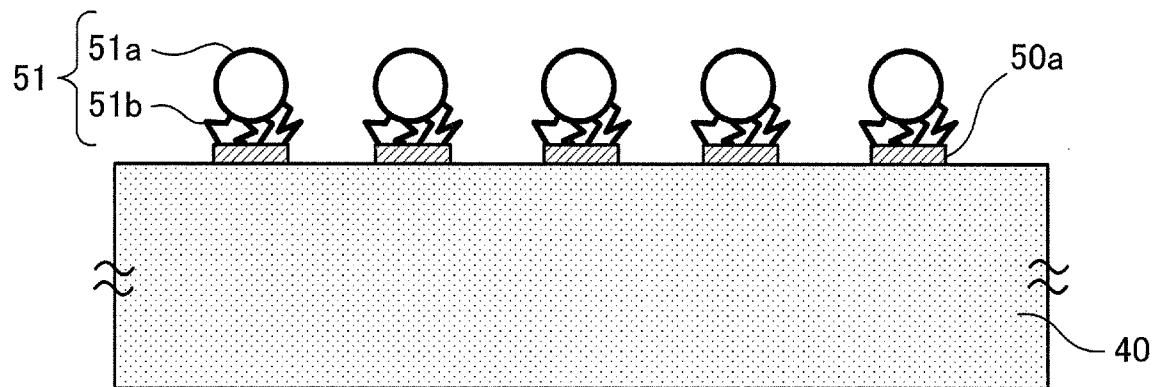
(a)



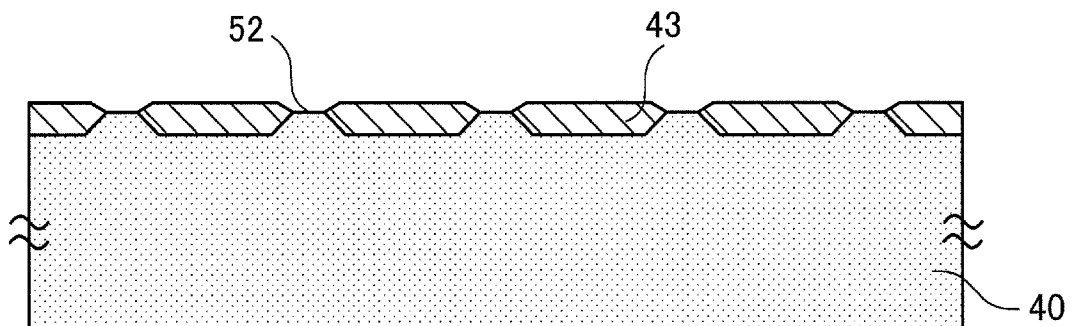
(b)



(c)

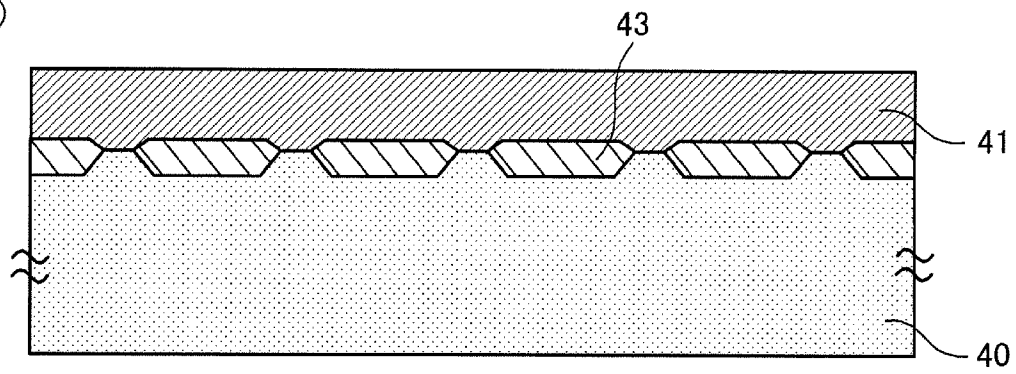


(d)

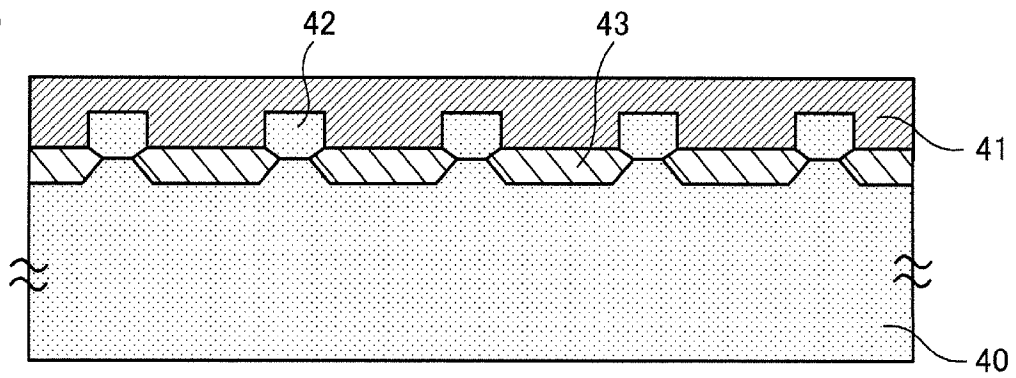


[図16-2]

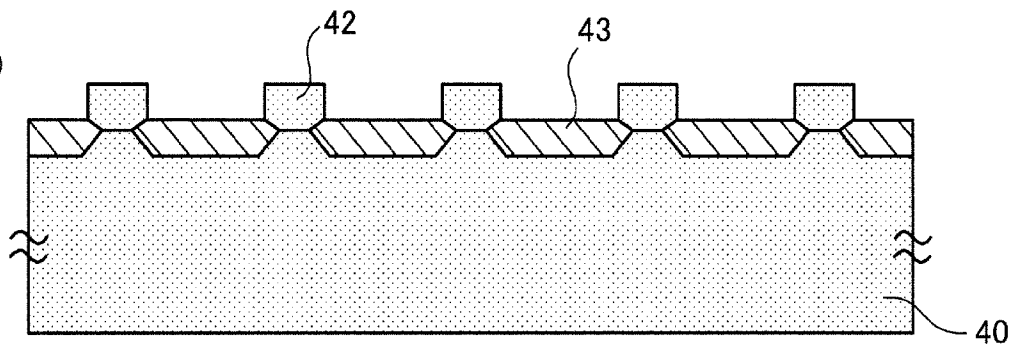
(e)



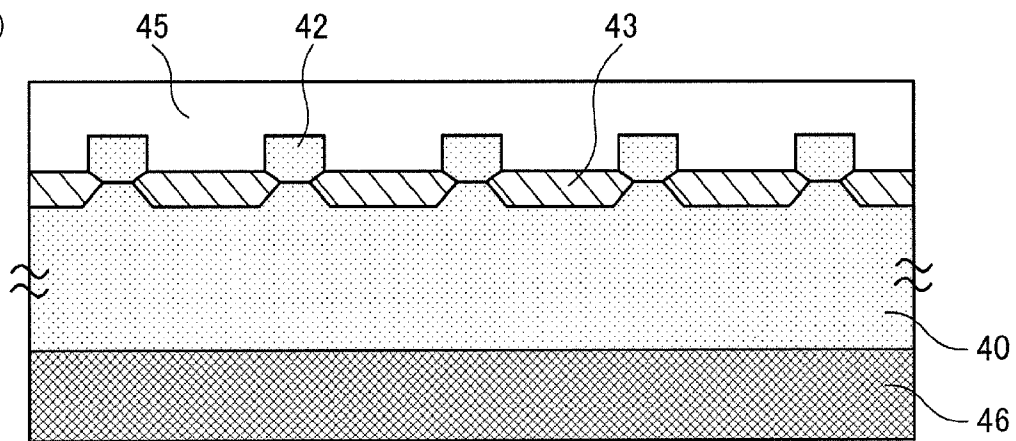
(f)



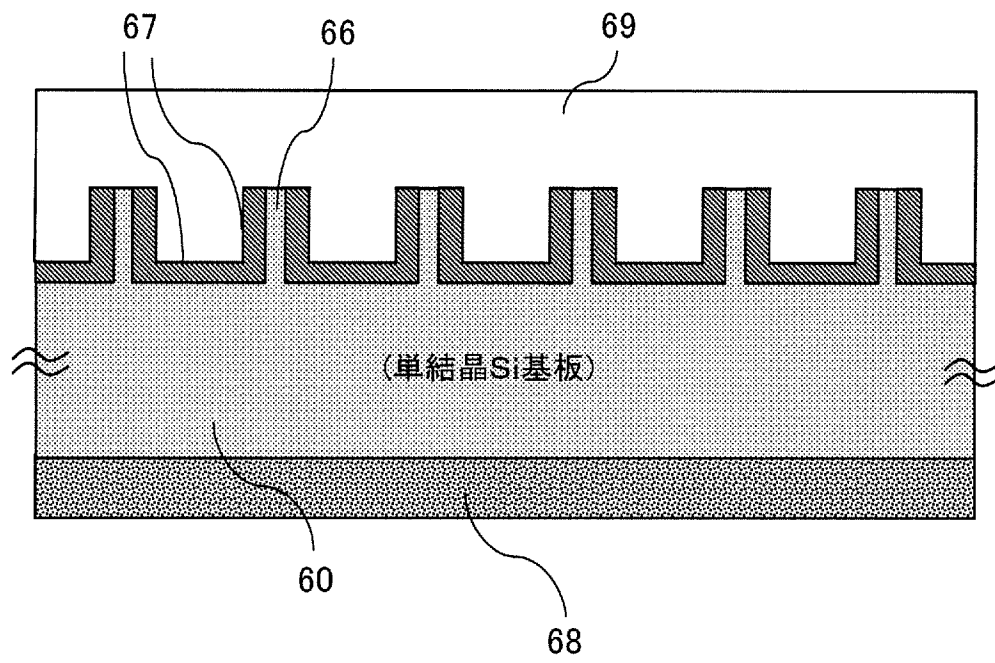
(g)



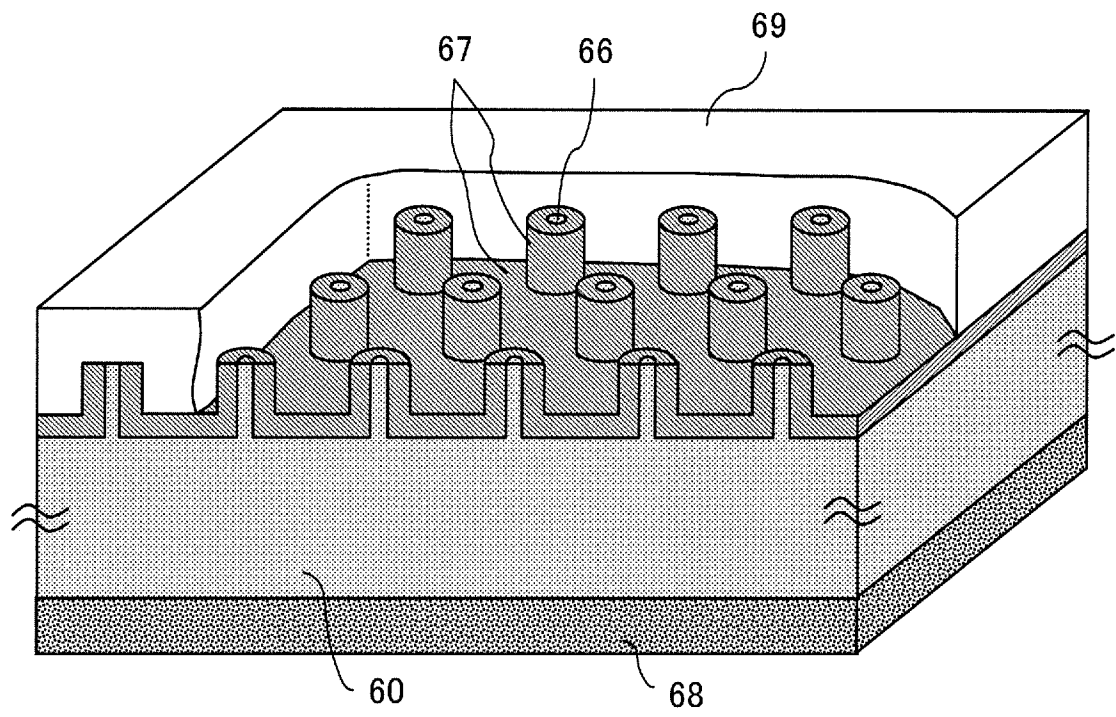
(h)



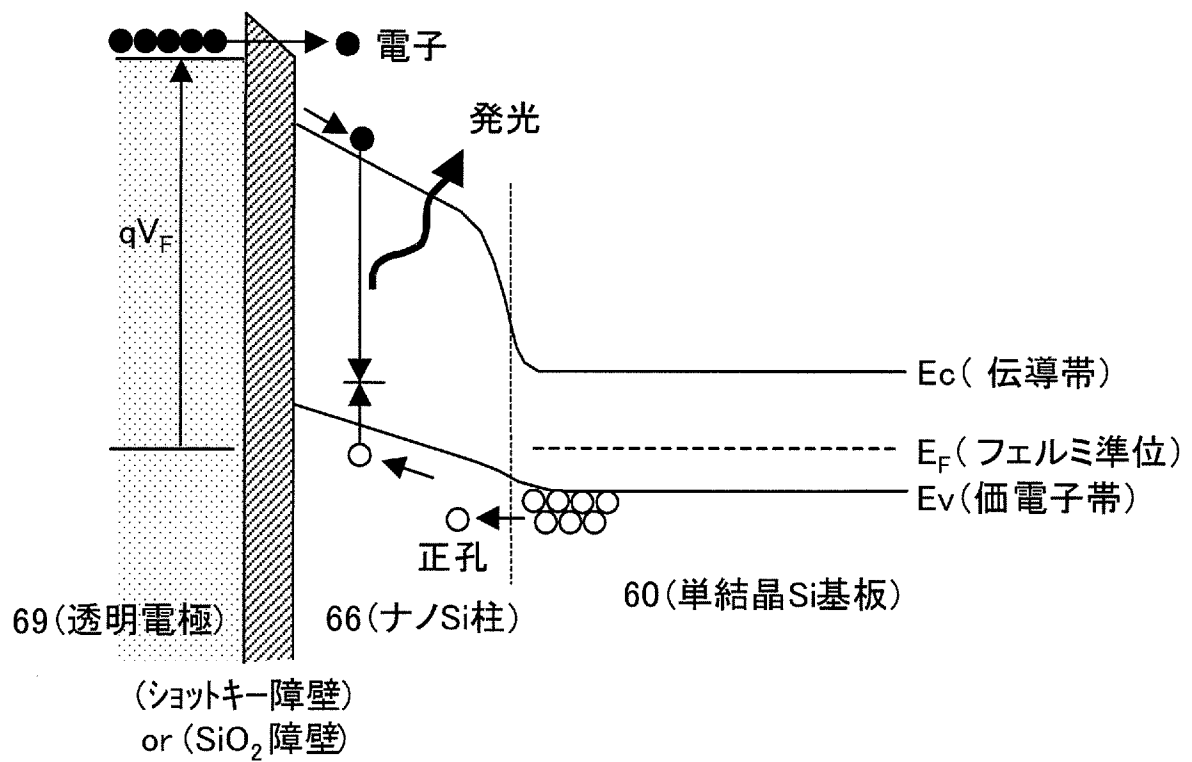
[図17]



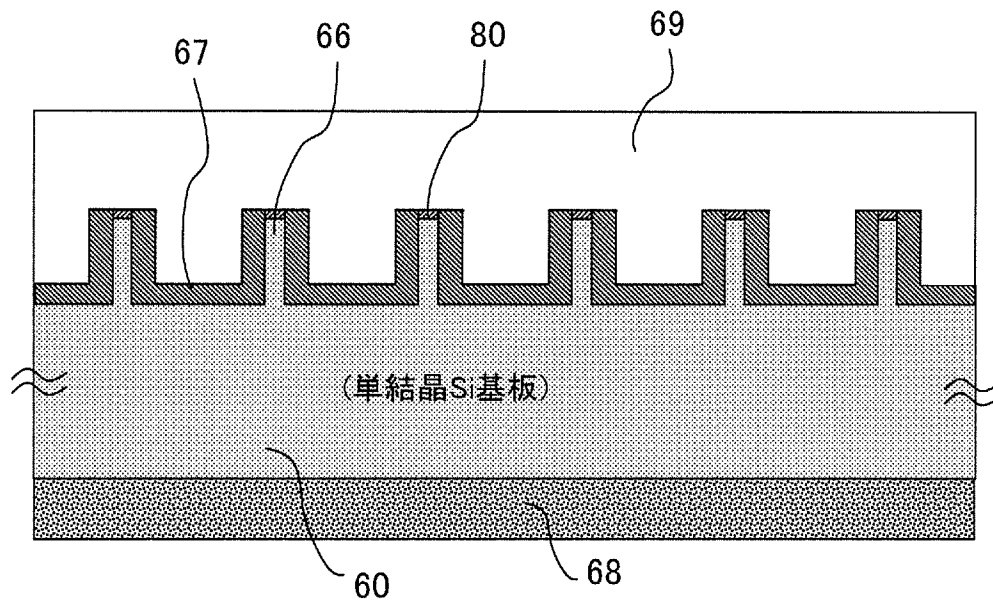
[図18]



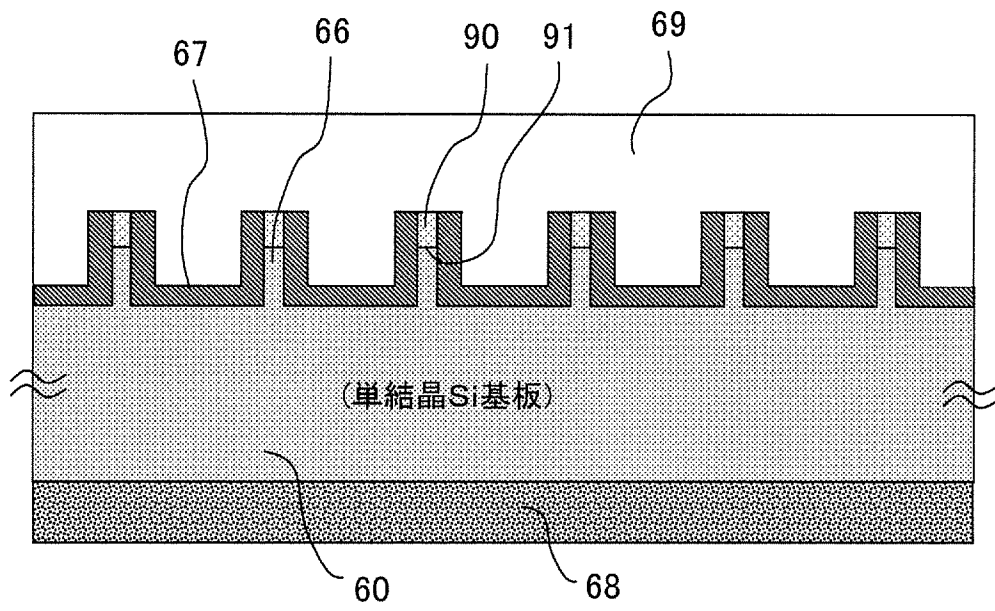
[図19]



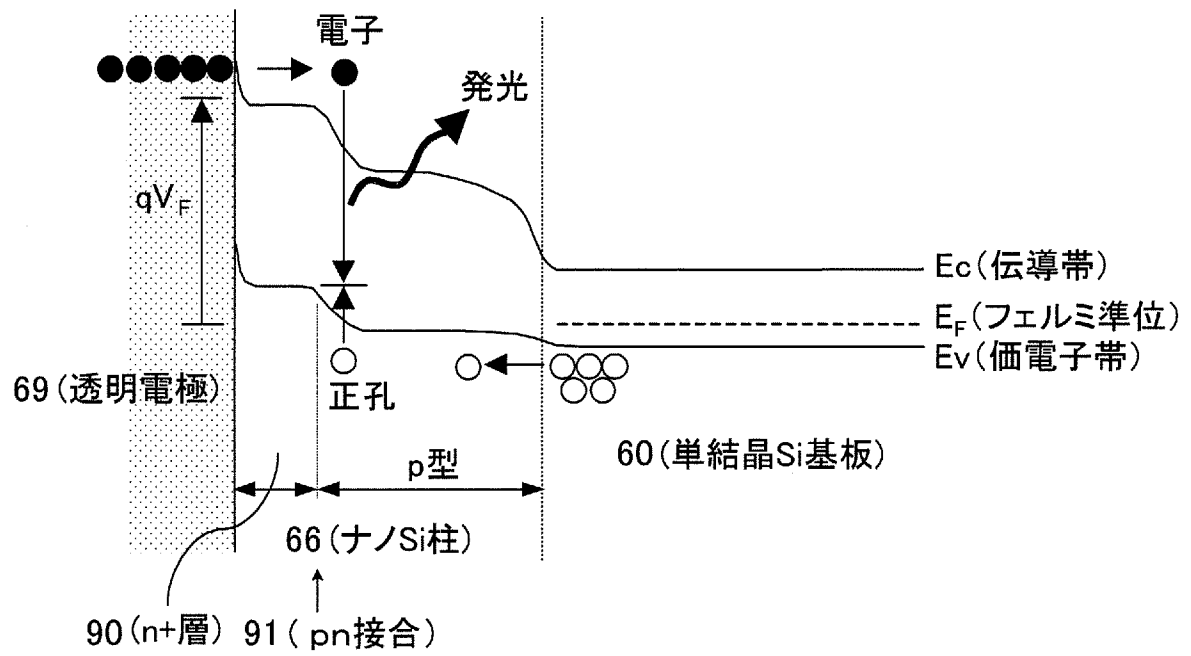
[図20]



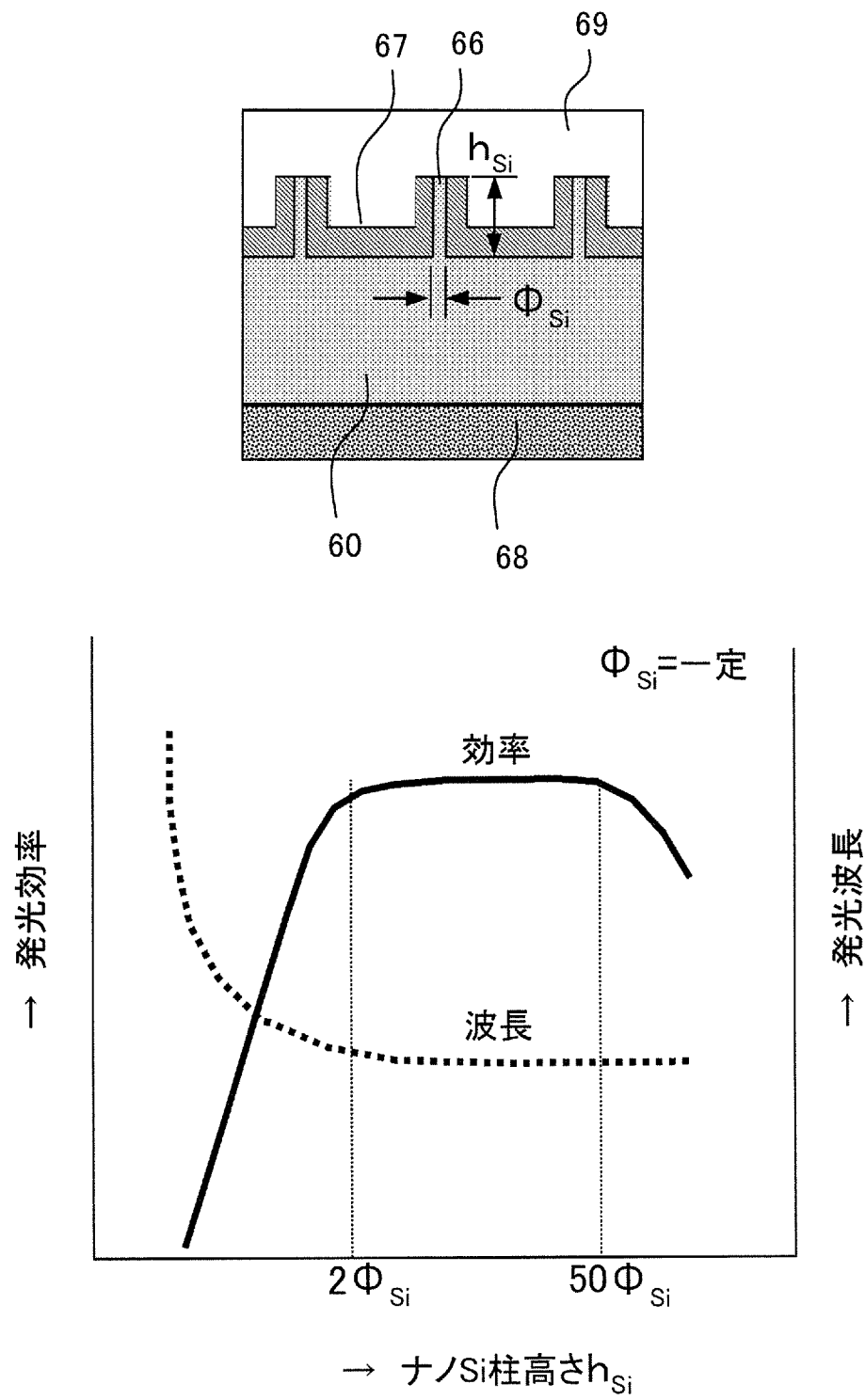
[図21]



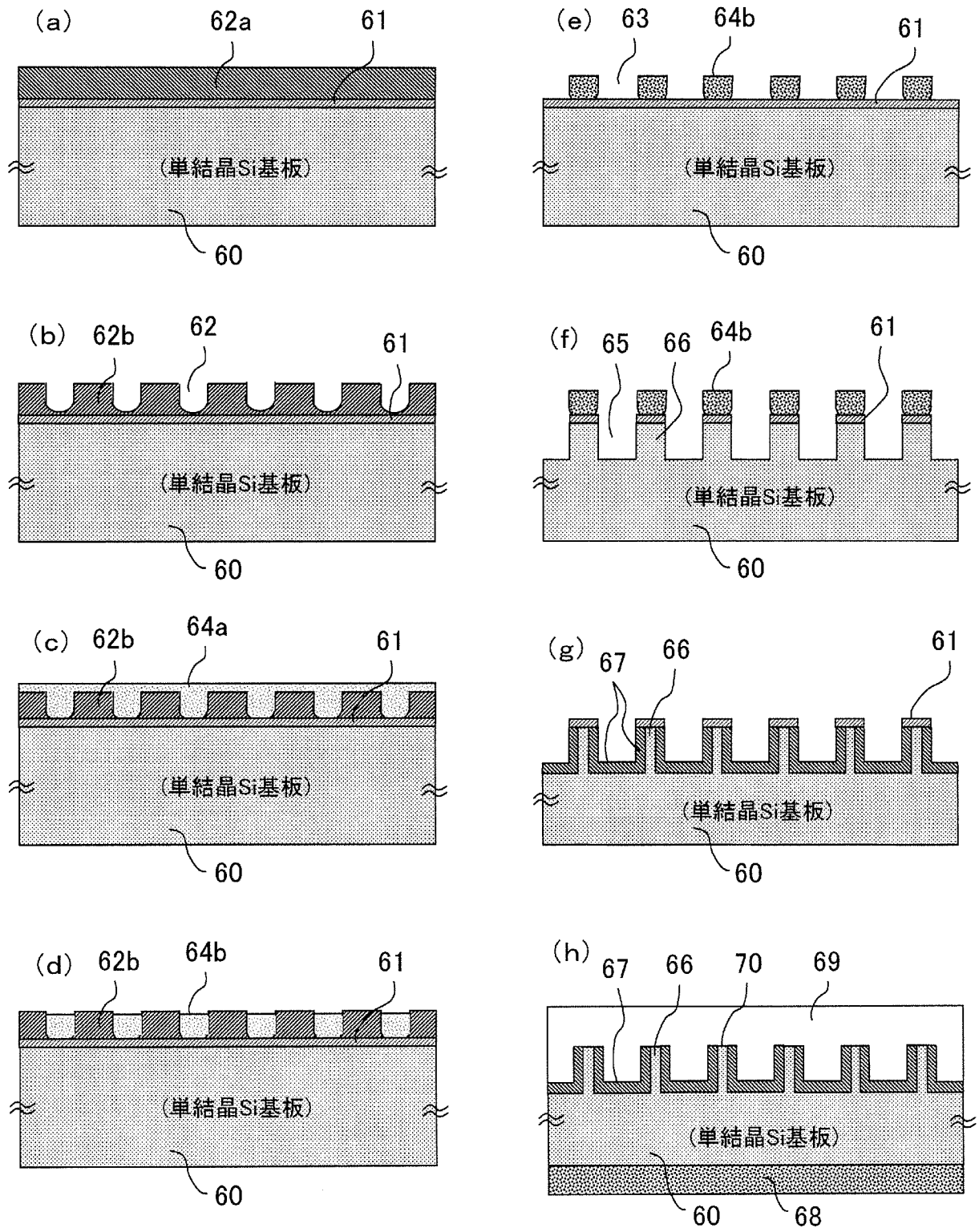
[図22]



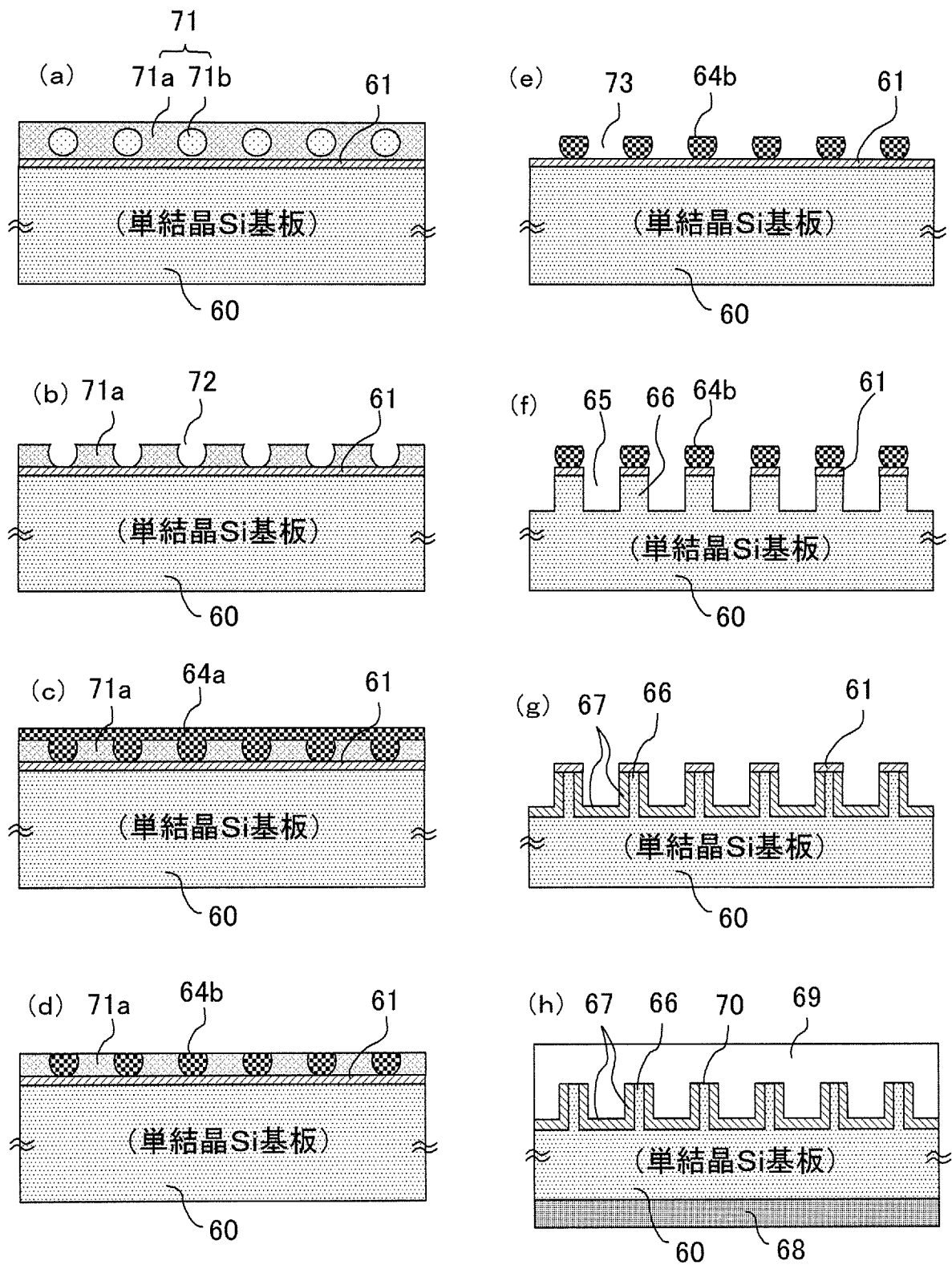
[図23]



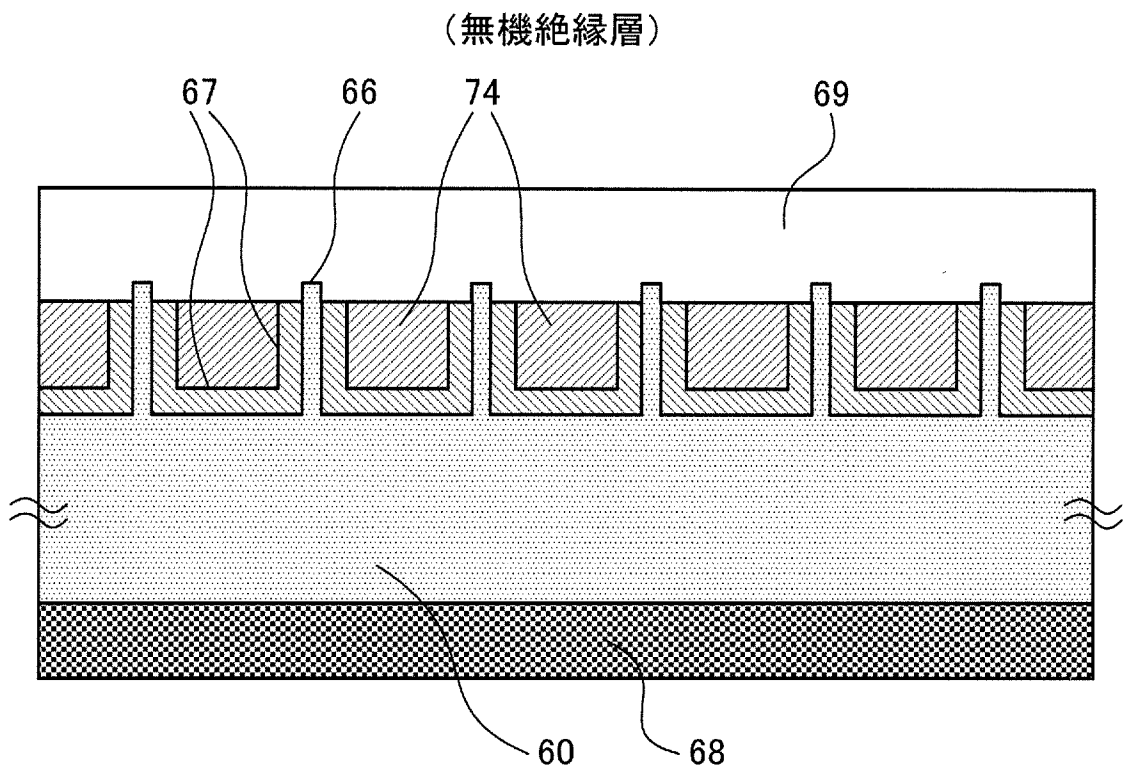
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L33/00, H01L21/18-21/84, H01L29/00-29/267

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6130143 A (Jonathan Westwater, et al), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text; all drawings	1-4, 6-13, 18-31, 33, 36-40, 42, 43
Y	& JP 10-135444 A & JP 10-167893 A & JP 10-326888 A & EP 838865 A	10, 14, 16, 29-31, 34-40, 42, 43
A		5, 32, 41
X	JP 11-135830 A (Toshiba Corp.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. Nos. [0007] to [0008], [0011]; Figs. 1, 4	1-4, 6-13, 29-31, 33, 36-40
A	& US 6157047 A & EP 899796 A	5, 32, 41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2006 (17.10.06)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2006 (24.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315222

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2275820 A (Hitachi Europe Ltd.), 07 September, 1994 (07.09.94), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-4, 6-9,
Y		11-13, 15, 17
A		10, 14, 16, 29-31, 34-40, 42, 43 5, 32, 41

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/00, H01L21/18-21/84, H01L29/00-29/267

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6130143 A(Jonathan Westwater, et al)2000.10.10, 全文, 全図 & JP 10-135444 A & JP 10-167893 A & JP 10-326888 A & EP 838865 A	1-4, 6-13, 18-31, 33, 36-40, 42, 43
Y		10, 14, 16, 29-31, 34-40, 42, 43
A		5, 32, 41

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 0 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 0 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

居島 一仁

2 K

9 2 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-135830 A(株式会社東芝)1999.05.21, 段落【0007】 - 【0008】 , 【0011】 , 第 1, 4 図 & US 6157047 A & EP 899796 A	1-4, 6-13, 29- 31, 33, 36-40 5, 32, 41
X Y A	GB 2275820 A(Hitachi Europe Limited)1994.09.07, 全文, 第 1-6 図 (ファミリーなし)	1-4, 6-9, 11-13, 15, 17 10, 14, 16, 29- 31, 34-40, 42, 43 5, 32, 41