

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21241037

研究課題名（和文）

ナノシリコン弾道電子源の液体・気体・固体中動作と応用

研究課題名（英文）

Applications of nanosilicon ballistic emitter in liquids, gases, and solids

研究代表者

越田 信義 (KOSHIDA NOBUYOSHI)

東京農工大学・大学院工学府・特任教授

研究者番号：50143631

研究成果の概要（和文）：

ナノシリコン弾道電子源の液体・気体・固体における動作特性と応用可能性を明らかにした。

- (1)液体中動作：弾道電子の還元作用により、金属薄膜だけでなく、シリコン、ゲルマニウムの半導体薄膜も堆積できることを見いだした。
- (2)気体中動作：弾道電子のキセノン分子に対する内部励起効果を解析し、電離放電なしで真空紫外光を効率的に発生する条件を提示した。
- (3)固体中動作：ナノシリコン層における弾道電子生成と衝突電離過程を解明し、実験的に観測した光キャリア増倍効果の裏付けを得た。

研究成果の概要（英文）：

The characteristic functions and their possible applications of nanosilicon ballistic electron emitter were clarified in liquids, gases, and solids.

- (1) Operation in liquids: Injection of highly reducing electrons into solutions induces thin film deposition of semiconductors (silicon and germanium) and metals.
- (2) Operation in gases: It was confirmed that internal electronic excitation of Xe molecules emits vacuum-ultraviolet light without discharging.
- (3) Operation in solids: The underlying physics of avalanche photoconduction observed in nanosilicon diode was made clear by theoretical analyses of ballistic effect.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	19,900,000	5,970,000	25,870,000
2010年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2011年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	36,000,000	10,800,000	46,800,000

研究分野：光電子デバイス・材料工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノシリコン、量子閉じ込め、多重トンネル、弾道電子、還元効果、真空紫外光発生、光キャリア増倍

1. 研究開始当初の背景

シリコンデバイスの超微細化は量子効果が発現する領域に入りつつあり、そこで生じる機能を先行的に追求する研究が重要になっている。その一環として、本研究では「ナノ構造シリコンにおける弾道電子の生成と放出」を主題とし、種々の媒質において生じる現象の解明と応用をめざした。

超微細化と並行して検討すべき課題に取り組み、シリコンテクノロジーの新たな可能性を提示しようとする本研究は、当該分野の研究開発が直面している状況とニーズに適い、学術・技術の両面で意義がある。

2. 研究の目的

ナノシリコンからの弾道電子放出効果を、溶液・気体・固体のそれぞれに適合した動作形態の下で究明し、弾道電子の高エネルギー性・無損失性・エネルギー可変性に基いた新規素子技術を拓く。各課題の目標を以下のように設定した。

- (1)弾道電子放出機構の究明：電子輸送過程を理論的に解析し、放出特性の向上に生かす。
- (2)液体中動作：純水中での水素発生、水溶液のpH値制御、薄膜堆積などの技術開発。
- (3)気体中動作：理論的実験的解析に基いた気体分子の直接励起と高輝度発光の実現。
- (4)固体中動作：ナノ構造制御による弾道電子走行素子の設計試作と動作確認。

3. 研究の方法

ナノシリコン弾道電子源の液体、気体、固体における動作機能を解析し、各媒質における弾道電子の注入効果を探究した。

- (1)ナノシリコン層の構造・界面制御による弾道電子放出効率の向上：基本プロセス技術の確立、弾道電子放出の基礎評価、弾道放出機構の理論的解析。
- (2)液体中動作特性の基礎解析：金属塩水溶液中動作の基本特性把握、弾道電子注入効果の解析、液体中動作の長期安定化。
- (3)液体中動作の応用研究：金属薄膜堆積（溶液中正イオンの直接還元による薄膜堆積速度の評価、堆積薄膜の構造的電氣的評価、堆積過程と水素生成・pH変化との相関究明、異種金属多層薄膜の形成）、単体半導体薄膜堆積への展開（シリコン、ゲルマニウムの薄膜の堆積と構造解析、ナノ周期薄膜堆積の試行、素子化の可能性検討）。
- (4)気体中動作の応用検討：高圧Xeガス中動作（Xe分子の内部励起による真空紫外光発生の機構モデル提示と効率向上）。
- (5)固体中動作と素子化の基礎検討：ナノシリコン膜の形成と光学的・電氣的評価、アバランシェ光導電の機構解明。

4. 研究成果

ナノシリコン弾道電子エミッタの液体・気体・固体における動作特性に基づいて各媒質での応用可能性を明らかにし、当該分野の進展に重要な知見をもたらした。

(1)液体中動作による薄膜堆積

動作液体を種々の物質塩溶液に拡大し、弾道電子の還元作用を詳細に解析した結果、金属薄膜だけでなく、シリコン、ゲルマニウムの半導体薄膜も電子放出面に堆積できることを見いだした。堆積した半導体薄膜の構造・組成を透過電子顕微鏡、光電子分光などによって評価し、汚染のない膜が均一に形成されていることを確認した。また弾道電子によって正イオンの還元が生じていることをサイクリックボルタモグラム測定により裏付けた。さらに還元モデルに基づいた解析によって薄膜堆積レートを定式化し、室温において種々の材料薄膜が実用的な速度で形成されることを示した。

(2)気体中動作と特性の解析

大気圧ガス中への弾道電子注入によって生じる分子内励起・緩和の過程を実験的に解析し、真空紫外光発生を効率的に起こすための条件として、弾道電子の放出密度と平均エネルギーのそれぞれに対して求められる値および範囲を定量的に明らかにした。

(3)固体中動作と素子化の基礎検討

ナノシリコン層における弾道電子生成を光導電や太陽電池の高効率化に生かす基礎検討として、先に見いだした燐光現象および光キャリア増倍効果を実験的・理論的に解析した。その結果、ナノ構造がトンネル酸化膜で連結した材料では、光エネルギーがゲスト物質へ転移すること、生成した弾道電子ないし熱い電子による衝突電離頻度がバルクの場合よりも高くなることがわかった。この結果をふまえ、キャリア増倍の効率に影響する構造因子を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件) 全て査読有

1. N. Koshida, T. Ohta, B. Gelloz, and A. Kojima, Ballistic electron emission from quantum-sized nanosilicon diode and its applications, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **15**, 183-187 (2011).
DOI: 10.1016/j.cossms.2011.04.003
2. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Theory of quasi-ballistic transport through nanocrystalline silicon dots, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 062104 (2011).
DOI: 10.1063/1.3553501

3. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Multilayered thin metal films deposition by sequential operation of nanosilicon electron emitter in metal-salt solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GG03/1-4 (2011).
DOI: 10.1143/JJAP.50.06GG03
4. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Counter-electrode-free thin Cu film deposition based on ballistic electron injection into CuSO₄ solution from nanosilicon emitter, *Jpn. J. Appl. Phys. STAP* **50**, 010104/1-4 (2011).
DOI: 10.1143/JJAP.50.010104
5. N. Koshida, T. Ohta, Y. Hirano, R. Mentek, and B. Gelloz, Functional device applications of nanosilicon, *Key Engineering Materials* **470**, 20-16 (2011).
DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.470.20
6. B. Gelloz, N. Harima, H. Koyama, H. Elhouichet, and N. Koshida, Energy transfer from phosphorescent blue-emitting oxidized porous silicon to rhodamine 110, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171107 (2010).
DOI: 10.1063/1.3511740
7. B. Gelloz, M. Mentek, T. Djenizian, F. Dumur, L. Jin, and N. Koshida, Electropolymerization of poly vinylene films onto and inside porous Si layers of different types and morphologies, *J. Electrochem. Soc.* **157** (12), D648-D655 (2010).
DOI: 10.1149/1.3497359
8. M. Fujita, B. Gelloz, N. Koshida, and S. Noda, Reduction of surface recombination and enhancement of light emission in silicon photonic crystals treated by high-pressure water vapor annealing, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 121111/1-3 (2010).
DOI: 10.1063/1.3489419
9. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Thin Cu film deposition by operation of nanosilicon ballistic electron emitter in solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, D73-D75 (2010).
DOI: 10.1149/1.3463815
10. B. Gelloz and N. Koshida, Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing, *Thin Solid Films* **518** (12), 3276-3279 (2010).
DOI: 10.1016/j.tsf.2009.08.043
11. R. Mentek, B. Gelloz, and N. Koshida, Fabrication and optical characterization of self-standing wide-gap nanocrystalline silicon layers, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DG22-1-04DG22-3 (2010).
DOI: 10.1143/JJAP.49.04DG22
12. T. Nakada, T. Sato, Y. Matsuba, K. Sakemura, Y. Okuda, N. Negishi, A. Watanabe, T. Yoshikawa, K. Ogasawara, M. Nanba, K. Tanioka, N. Egami, A. Kobayashi, and N. Koshida, 2/3-inch ultra-high-sensitivity image sensor with active-matrix high-efficiency electron emission device, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, C2D11-15 (2010).
DOI: 10.1116/1.3271163
13. Y. Hirano, M. Nanba, N. Egami, S. Yamazaki, and N. Koshida, Development of dry-processed silicon nano-dot planar cold cathode and its electron emission properties, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, C2B6-C2810 (2010).
DOI: 10.1116/1.3275746
14. T. Djenizian, B. Gelloz, F. Dumur, C. Chassigneux, L. Jin, and N. Koshida, Direct Electropolymerization of polyvinylene films on Si and porous Si, *J. Electrochem. Soc.* **157** (5), H534-H539 (2010).
DOI: 10.1149/1.3355855
15. T. Ichihara, T. Hatai, and N. Koshida, Direct excitation of xenon by ballistic electrons emitted from nanocrystalline silicon planar cathode and vacuum-ultraviolet light emission, *J. Soc. Information Display* **18/3**, 223-227 (2010).
DOI: 10.1889/JSID18.3.223
16. A. Chouket, H. Elhouichet, H. Koyama, B. Gelloz, M. Oueslati, and N. Koshida, Multiple energy transfer in porous silicon/Rh6G/RhB nanocomposite evidenced by photoluminescence and its polarization memory, *Thin Solid Films* **518**, S212-S216 (2010).
DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.091
17. Y. Hirano, K. Okamoto, S. Yamazaki, and N. Koshida, Avalanche multiplication of photo-carriers in nanometer-sized silicon dot layers, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 063109 (2009).
DOI: 10.1063/1.3205119
18. A. Chouket, B. Gelloz, H. Koyama, H. Elhouichet, M. Oueslati, and N. Koshida, Effect of high-pressure water-vapor annealing on energy transfer in dye-impregnated porous silicon, *J. Luminescence* **129**, 1332-1335 (2009).
DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.06.021
19. B. Gelloz and N. Koshida, Long-lived blue phosphorescence of oxidized and annealed nanocrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 201903-05 (2009).
DOI: 10.1063/1.3140570

20. T. Nakada, T. Sato, Y. Matsuba, R. Tanaka, K. Sakemura, N. Negishi, Y. Okuda, A. Watanabe, T. Yoshikawa, K. Ogasawara, M. Nanba, K. Tanioka, N. Egami, and N. Koshida, Enhanced output current density of an active-matrix high-efficiency electron emission device (HEED) array with 13.75 μm pixels, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 735-739 (2009).
DOI: 10.1116/1.3079653
21. B. Gelloz, R. Mentek, and N. Koshida, Specific blue light emission from nanocrystalline porous Si treated by high pressure water vapor annealing, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C119-1-5 (2009).
DOI: 10.1143/JJAP.48.04C119
22. T. Ichihara, T. Hatai, and N. Koshida, Vacuum-ultraviolet light emission from xenon directly excited by ballistic output electrons of nanocrystalline silicon planar cathode, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 772-774 (2009).
DOI: 10.1116/1.3070655
23. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Quasi-ballistic electron transport through silicon nanocrystals, *J. Phys. Conf. Ser.* **193**, 012008-012011 (2009).
DOI: 10.1088/1742-6596/193/1/012008
24. 越田信義, ナノ結晶シリコン電子源の新しい応用展開、*応用物理* **78**, 329-332 (2009).
<http://www.jsap.or.jp/ap/2009/ob7804/p780329.html>
- [学会発表] (計 54 件)
1. N. Koshida, Porous Silicon: electronic and optoelectronic applications (招待講演), Int. Conf. Porous Semiconductors Science and Technology, 2012年3月25日, Malaga, Spain.
2. 太田 敢行, 越田信義, ナノシリコン弾道電子源の還元効果による半導体薄膜堆積, 応用物理学会, 2012年3月17日, 早稲田大、東京.
3. 森 伸也, 富田将典, 三成英樹, 渡邊孝信, 越田信義, 乱れたシリコンナノドットにおけるインパクトイオン化率, 応用物理学会, 2012年3月16日, 早稲田大、東京都.
4. N. Koshida, T. Ohta, H. Yoshimura, R. Mentek, and B. Gelloz, Thin film deposition by operation of nanosilicon ballistic electron emitter in solutions (招待講演), International Conference on Thin Films, 2011年11月8日, 京都テルサ、京都.
5. T. Ohta, H. Yoshimura, B. Gelloz, and N. Koshida, Thin semiconductor film deposition based on electron injection into solutions from nanosilicon ballistic emitter, Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., 2011年10月27日, ANA ホテル、京都.
6. N. Koshida, Electronic, and acoustic applications of nanosilicon (招待講演), Int. Conf. on Nano-Science & Technology, 2011年10月24日, Dalian, China.
7. T. Ohta, H. Yoshimura, B. Gelloz, and N. Koshida, Thin silicon film deposition by unilateral electroreduction at the surface of nanosilicon ballistic electron emitter, Electrochemical Society Meeting Int. Symposium, 2011年10月12日, Boston, USA.
8. B. Gelloz, K. Nishikawa, and N. Koshida, Blue and red luminescence bands in oxidized porous Si and effect of external electric field, Int. Symp. Electrochem. Soc. Meeting, 2011年10月11日, Boston, USA.
9. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Strain effects on avalanche multiplication in a silicon nanodot array, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2011年9月29日, 愛知県産業労働センター、愛知県.
10. N. Koshida, Technological potential of nanosilicon for post-scaling phase (招待講演), Int. Symposium and Summer School: Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, 2011年9月13日, Moscow, Russia.
11. 森 伸也, 三成英樹, 宇野重康, 水田 博, 越田信義, ナノシリコン列における光励起キャリアの雪崩増倍, 応用物理学会, 2011年9月2日, 山形大、山形県.
12. T. Ohta, B. Gelloz, N. Koshida, Thin silicon film deposition by operation of nanosilicon electron emitter in SiCl_4 solution, Int. Conf. on Si Epitaxy and Heterostructures, 2011年8月30日, Leuven, Belgium.
13. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Impact ionization and avalanche multiplication in a silicon nanodot array, Int. Conf. Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics, and Nanostructures, 2011年8月10日, Santa Barbara, USA.
14. N. Koshida, Properties and applications of nanosilicon as a functional material (招待講演), Int. Symp. on Functional Materials, 2011年8月3日, 東北大、宮城県.
15. 越田 信義, シリコンナノ構造のセンサー応用 (招待講演), 電子情報通信学会 シリコン・フォトニクス研究会, 2011年7月19日, 東工大、東京.
16. N. Koshida, T. Ohta, R. Mentek, and B. Gelloz, Multi-functionality of quantum-sized nanosilicon (招待講演), Collaborative Conference on 3D Materials Research 2011年6月28日, Jeju, Korea.

17. N. Koshida, T. Ohta, Y. Hirano, R. Mentek, and B. Gelloz, Photonic, electronic, and acoustic applications of nanosilicon (招待講演), NanoMeeting 2011: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, 2011年5月27日, Minsk, Belarus.
18. 太田 敢行, B. Gelloz, 越田信義, 弾道電子源の還元効果による湿式シリコン薄膜堆積, 応用物理学会, 2011年3月25日, 神奈川工科大学, 厚木市.
19. A. Kojima, H. Ohyi, T. Ohta, and N. Koshida, Fast and large field electron beam exposure by CSEL, SPIE Int. Conf. on Advanced Lithography, 2011年3月2日, San Jose, USA.
20. N. Koshida, T. Ohta, R. Mentek, Y. Hirano, and B. Gelloz, Photonic, electronic, and acoustic applications of nanosilicon (招待講演), Int. Conf. Micro-Nanoelectronics, Nanotechnologies & MEMs, 2010年12月13日, Athens, Greece.
21. B. Gelloz, K. Nishikawa, and N. Koshida, Characteristics and functions of the blue phosphorescence of nanocrystalline porous silicon, Materials Research Society 2010 Fall Meeting, 2010年12月2日, Boston, USA.
22. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Multilayered thin metal films deposition by sequential operation of nanosilicon electron emitter in metal-salt solution, Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf., 2010年11月11日, リーガロイヤルホテル, 北九州市.
23. N. Koshida, T. Ohta, R. Mentek, Y. Hirano, and B. Gelloz, Photonic and Related Functions of Nanosilicon (招待講演), German-Japan Seminar, 2010年9月27日, Ilmenau, Germany.
24. R. Mentek, B. Gelloz, M. Kawabata, and N. Koshida, Optical and photoelectrical characterizations of wide-gap nanocrystalline silicon layers, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2010年9月22日, 東京大, 東京.
25. 太田 敢行, B. Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子エミッタの金属塩溶液中動作による薄膜堆積, 応用物理学会, 2010年9月15日, 長崎大, 長崎市.
26. R. Mentek, B. Gelloz, 川端茉莉, 越田信義, ワイドギャップナノ結晶シリコン層の光電特性, 応用物理学会, 2010年9月15日, 長崎大, 長崎市.
27. N. Koshida, T. Ohta, R. Mentek, and B. Gelloz, Photonic and related applications of quantum-sized nanosilicon (招待講演), Int. Conf. on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 2010年8月17日, Budapest, Hungary.
28. N. Koshida, B. Gelloz, R. Mentek, H. Yoshimura, and Y. Hirano, Properties of quantum-sized nanosilicon as a functional photonic material (Invited), Material Research Society Int. Symp., 2010年4月7日, San Francisco, USA.
29. 太田 敢行, B. Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子源の溶液中動作によるCu薄膜堆積, 第57回 応用物理学会関係連合会, 2010年3月17日, 東海大, 神奈川県.
30. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Functional properties of nanosilicon ballistic electron emitter in vacuum, atmospheric-pressure gases, and solutions, Int. Conf. On Porous Semiconductors Science and Technology, 2010年3月16日, Valencia, Spain.
31. N. Koshida Nanosilicon for advanced more-than-moore applications (招待講演), Int. Symp. on Atom-Scale Silicon Hybrid Nanotechnologies for 'More-than-Moore' & 'Beyond CMOS' Era, 2010年3月2日, Southampton, UK.
32. A. Kojima, T. Ohta, H. Ohi, and N. Koshida, Surface electron emission lithography system based on a planar type Si nanowire array ballistic electron source, SPIE Int. Meeting on Advanced Lithography, 2010年2月28日, San Jose, USA.
33. R. Mentek, B. Gelloz, and N. Koshida, Fabrication and optical characterization of self-standing wide-gap nanocrystalline silicon layers, Int. Conf. Solid State Devices and Mater., 2009年10月8日, Sendai, Japan.
34. T. Djenizian, B. Gelloz, F. Dumur, C. Chassigneux, and N. Koshida, Structural and optical properties of electropolymerized poly(paraphenylene) vinylene films on Si and porous Si, ECS 2009 Int. Symp., 2009年10月6日, Wien, Austria.
35. 越田信義, ナノシリコン技術の可能性(招待講演), 日本学術振興会第136委員会研究会, 2009年9月14日, 弘済会館, 東京.
36. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Quasi-ballistic electron transport through silicon nanocrystals, Int. Conf. on Electron Dynamics In Semiconductors, 2009年8月24日, Montpellier, France.
37. T. Ohta, S. Ogawa, B. Gelloz, and N. Koshida, Illumination effects on the characteristics of nanosilicon ballistic electron emitter as an active electrode, Int. Vac. Nanoelectronics Conf., 2009年7月24日, Hamamatsu, Japan.
38. T. Nakada T. Sato, Y. Matsuba, K. Sakemura, Y. Okuda, N. Negishi, A. Watanabe, T.

Yoshikawa, K. Ogasawara, M. Nanba, K. Tanioka, N. Egami, A. Kobayashi, and N. Koshida, 2/3-inch ultra-high sensitivity image sensor with active-matrix high-efficiency electron emitter array, Int. Vac. Nanoelectronics Conf., 2009年7月24日, Hamamatsu, Japan.

39. N. Koshida, Operation of nanosilicon ballistic electron emitter in aqueous solutions as an active electrode (招待講演), 5th Kurt Schwabe Int. Symp., 2009年5月25日, Erlangen, Germany.

[図書](計3件)

1. N. Koshida, T. Ohta, Y. Hirano, R. Mentek, and B. Gelloz, Photonic, Electronic, and Acoustic Applications of Nanosilicon, Chapter in “Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, World Scientific Publishing, 2011, pp. 11-18.
2. 越田信義(監修), ナノシリコンの最新技術と応用展開, シーエムシー出版, 2010, 245p.
3. N. Koshida (Ed.), Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures, Springer, 2009, 348p.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 電子源電極を用いた固体薄膜の形成方法

発明者: 越田信義、太田敢行

権利者: 東京農工大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-21463

出願年月日: 2010年2月2日

国内外の別: 国外

[その他]

○新聞報道

日本経済新聞(2009年11月21日)朝刊のコラム「技術ウォッチ」で、「ナノシリコンを電子部品に」として本研究が紹介された。

○以下の研究室ホームページで研究内容と成果を公開

<http://www.tuat.ac.jp/~koslab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

東京農工大学・大学院工学府・特任教授

越田 信義 (KOSHIDA NOBUYOSHI)

研究者番号: 50143631

(2)研究分担者

名古屋大学・大学院工学研究科・特任准教授

ベルナール ジェローズ

(BERNARD GOLLEZ)

研究者番号: 40343157

(3)連携研究者

なし