

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2006 ~ 2008  
 課題番号：18550014  
 研究課題名 (和文) シリコン半導体薄膜およびナノ構造材料の極低温合成に関する基礎的研究  
 研究課題名 (英文) Study on the formation of hydrogenated silicon films and silicon nano-structural materials obtained by electron-beam-induced-chemical vapor deposition at ultra low temperature.  
 研究代表者  
 佐藤 哲也 (SATO TETSUYA)  
 山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授  
 研究者番号：60252011

研究成果の概要：低速電子線誘起反応と低温トンネル反応を利用して水素化アモルファスシリコン薄膜およびナノ構造材料を極低温で合成し、成長過程に関する基礎的知見を得た。モノシランやジシランを原料ガスに用いて 40K~100K の温度領域で製膜し、薄膜の水素含有量や光学定数 (屈折率  $n$ , 消衰係数  $k$ ) の温度依存性などを詳細に検討した。また、薄膜の表面分析および電気的特性評価を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,100,000	0	2,100,000
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	420,000	3,920,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：トンネル反応、電子線誘起反応、極低温、アモルファスシリコン、放射線化学

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らはこれまでに水素原子 (H) と不飽和炭化水素 (エチレン、アセチレンなど) との極低温トンネル反応により、飽和炭化水素 (エタンなど) が 10K という極低温で形成されることを初めて実証し、その反応速度が低温になるに従い大きくなることを見出した (Science, 2001 年)。また、水素原子による極低温トンネル反応と低温化学アニーリングを併用し、モノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) 薄膜と H 原子の反応により、ポリシランおよび水素化アモルファス薄膜 (a-Si:H) を形成できることを実証した (Thin solid Films, 2001 年)。次いで、“H 原子の極低温トンネル反応” に加え低速電子同時に照射する “電子誘起反

応” を併せた成膜法を考案した。これにより原料ガスの分解効率と堆積速度を大幅に向上し、プラズマ化学気相成長法 (PECVD) による場合と同等な緻密でかつ良質なアモルファスシリコンを合成することが可能になった。また、窒素放電により生成した電子および N ラジカルの照射より、PECVD 法に比べ水素含有量が非常に少ない良質な絶縁性膜を合成できることがわかった。このように本成膜法は、従来法に比べ遥かに低温で半導体や絶縁膜を形成することができる他に類の無い新しい合成法である。

本研究課題では、極低温における表面化学反応過程と薄膜や微結晶成長機構を明らかにし、ナノ構造材料の新しい創製法として応

用するための基礎研究を実施した。

## 2. 研究の目的

(1)本製膜法により、水素化アモルファスシリコン/微結晶シリコン薄膜のがどのように極低温において成長するか解明するために、薄膜を分子層レベルで厳密に制御して、低速電子の照射時間依存性および反応温度依存性から成長表面(サブサーフェイス)の反応機構に関する知見的な知見を得る。

(2)合成したs-Si:Hの物理化学的な性質を種々の分光法により解析し、半導体としての電気的特性を評価する。

## 3. 研究の方法

(1)超高真空下において、Si基板(n型(100))を極低温に冷却し、SiH<sub>4</sub>(He希釈20%)、あるいはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(He希釈10%)ガスを極低温(10K~100K)に冷却したSi基板上に10分子層(mono layer: ML)真空蒸着し薄膜を形成した。物理吸着確率がほぼ1とみなせる上限の温度は、SiH<sub>4</sub>は48K、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>は93Kであり、このときの平衡蒸気圧は共に1×10<sup>-4</sup>Paである。ボトルネック型のDC放電管を用いてHeガスを放電し(-2.6kV, 2.4 mA)、生成した電子と準安定励起種(He\*)を10秒間薄膜に照射した。未反応の原料ガスや不揮発性の反応生成物を昇温脱離法(TPD)により計測し、反応収率が基板温度や蒸着した薄膜のモフォロジーに対する依存性を調べた。

(2)原料ガスと電子を任意の温度に冷却した基板上に同時照射して製膜した(図1.)。

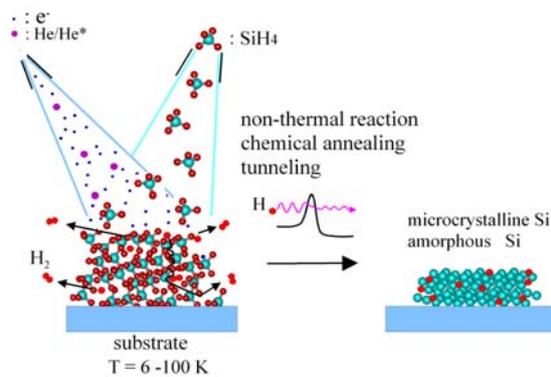


図1. トンネル反応と電子誘起反応による極低温成膜法

薄膜の表面分析や電気特性評価法に応じ、基板(Al/Si, SiO<sub>2</sub>/Si, SiO<sub>2</sub>)を選択した。フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)からC<sub>H</sub>、分光エリプソメーター(SE)を用いてn、kを求めた。薄膜の結晶性の評価はラマン散乱分光法およびX線回折法(XRD)により、欠陥密度や不純物濃度は電子スピン共鳴法(ESR)や二次イオン質量分析法(SIMS)により各々評価した。半導体薄膜の電気的特性

を調べるためにMOS-FETを試作した。

## 4. 研究成果

(1)SiH<sub>4</sub>(10ML), Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(10ML)への低速電子およびHe\*照射による反応率の温度依存性

任意の温度で蒸着した10MLのSiH<sub>4</sub>及びSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>に、電子及びHe\*を10秒間照射した後TPDにより反応率を求めた(図2)。SiH<sub>4</sub>薄膜の場合、反応率(すなわち固体生成収率)は反応温度にほとんど依存せず約60%であり、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>がほとんど検出されなかった。一方、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>薄膜の場合、40K以下においてSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の反応率やSiH<sub>4</sub>生成率は共に約82%とSiH<sub>4</sub>薄膜の場合に比べ高い値を示し、蒸着温度が上昇するにつれ、これらの値は減少した。次に、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を80Kであらかじめ10ML蒸着しておき、任意の基板温度に変えて電子照射して反応させたところ、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の反応率

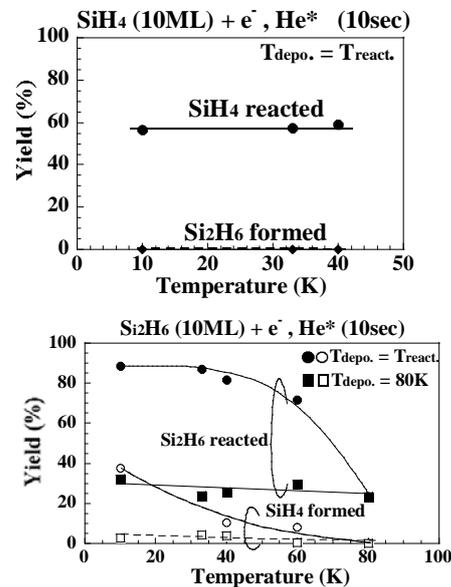


図2. SiH<sub>4</sub>(10ML)およびSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(10ML)に電子およびHe\*を10秒間照射して反応させた場合の、反応率(固体生成収率)およびSiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>生成収率の基板温度依存性。

及びSiH<sub>4</sub>生成率ともに減少し、ほとんど温度依存性を示さなかった。SiH<sub>4</sub>やSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を昇華温度よりやや低い温度(40K, 80K)で蒸着した薄膜は、分子結晶性の薄膜であり緻密性が高い。これに対し、40K以下でSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を蒸着した薄膜は緻密性が低く、アモルファス的な薄膜であると考えられる。分子結晶性の薄膜を電子衝撃した場合、生成した反応性の高いSiH<sub>2</sub>ラジカルが周囲のSiH<sub>4</sub>や反応生成物(SiH<sub>m</sub>H<sub>n</sub>)と速やかに反応してより高次のSi-Siネットワークが形成されてゆき、後続の電子の侵入深さが浅くなり、反応率や成収率が減少するものと考えられる。以上の結果から、堆積した分子薄膜のモフォロジーは表面近傍の反応やSi-Si成長において重要な因

子であることが判った。

(2) シリコン薄膜の水素含有濃度および光学定数 (n, k) の基板温度依存性

図3に、SiH<sub>4</sub>を用いて40Kで形成した場合のシリコン薄膜のIR吸収スペクトルを示す。1900~2200cm<sup>-1</sup>に観測されるIR吸収は、a-Si:Hの種々のSi-H stretch modeに波形分離される。Si薄膜のバルク部分に形成されたSi-H (~2018cm<sup>-1</sup>)やSi-H<sub>2</sub> (~2075cm<sup>-1</sup>)の主要な吸収に加え、Si-Si表面を覆うSiH<sub>2</sub>, -SiH<sub>3</sub>、さらに微結晶Siの前駆体と考えられている-Si-H...Si複合体(SiH<sub>n</sub> complex (n=1, 2), ~1958cm<sup>-1</sup>)が観測された。基板温度や製膜速度を変えて合成した薄膜の水素含有濃度C<sub>H</sub>を表1に示す。

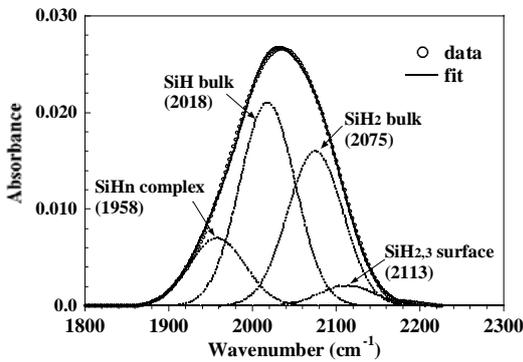


図3. 40Kに冷却したSiO<sub>2</sub>(200nm)/Si基板上にSiH<sub>4</sub>を蒸着しながら低速電子とHe\*を照射して形成したシリコン薄膜のIR吸収スペクトル(膜厚290nm).

表1. SEおよびFT-IRから得られた緒物性値

原料ガス	基板温度 T <sub>sub</sub> (K)	水素含有濃度C <sub>H</sub> (at. %)		製膜速度 R <sub>f</sub> (Å/min)	屈折率 n	表面ラフネス S <sub>r</sub> (Å)	膜厚(nm) ft
		Si-H	Si-H <sub>2</sub>				
SiH <sub>4</sub>	10	1.7	22.2	1.5	3.6	5	273
	40	5.4	9.7	0.8	4.4	4	290
	45	-	-	0.6	4.4	173	92
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	40	4.4	9.4	0.8	4.3	4	50
	95	3.6	7.8	0.6	4.5	20	69
	100	-	-	0.6	4.1	6	60

製膜速度が0.6~0.8Å/minの場合、基板温度(T<sub>sub</sub>)が原料ガスの昇華温度近傍(SiH<sub>4</sub>: 40-45K, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: 95K)で膜内のC<sub>H</sub>(Si-H<sub>2</sub>)が最も小さくなった。SiH<sub>n</sub> complexの吸収強度はこの温度近傍で最大となる傾向があった。また、SE観察により得られたn, k値をPECVD法で合成したa-Si:H、c-Siおよび3ポリシリコン(poly-Si、結晶化率30%)と比較すると、極低温で合成したa-Si:Hの中に結晶性Siが含まれている可能性が示唆される。

(3) 結晶性Siの観測

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜中の微結晶シリコン(nc-Si:H)の存在を確認するために、ラマン分光スペクトル(図4)を測定したところ、アモルファスSi由来のブロードなピーク(480cm<sup>-1</sup>)に加え、結晶性Siが与えるピーク(520cm<sup>-1</sup>)よりややシフト(509cm<sup>-1</sup>)して観測された。また、XRDスペクトルからは44.3°のピークが観測された。このピークを帰属するために、固体ソース分子線エピタキシャル成長法(SSMBE)を用いて室温で堆積したSi薄膜を700°Cで1hrアニールした場合と比較したところ、44.3°に加え28.2°(111)、47.0°(220)のピークが観察された。44.3°のピークは歪んだ微結晶Siに由来すると考えられる。電子顕微鏡観察による詳細な調査が必要である。

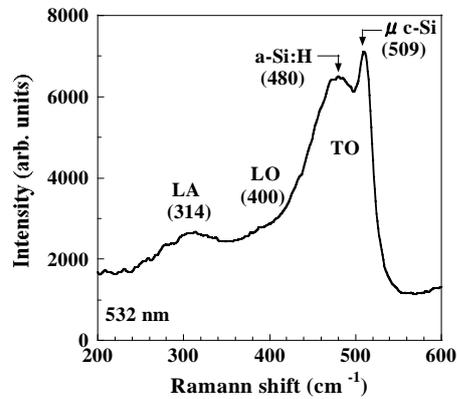


図4. SiH<sub>4</sub>を用いて40Kで合成したa-Si:H薄膜のラマン散乱分光スペクトル(膜厚: 190nm、基板: Al)

(4) 電気的特性評価

極低温で合成したa-Si:Hを用いMOS構造の電界効果トランジスタ(MOS-FET)を試作した。40K(SiH<sub>4</sub>)および95K(SiH<sub>6</sub>)で合成した薄膜はいずれも半導体として動作した。SiO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜はTEOS(テトラエトキシシラン)と酸素を混合したPECVDにより400°Cで形成した。MOS-FETがn型の特性を示した(図5)。SIMSにてSi薄膜の不純物濃度を調べたところ、NやO原子が10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup>個/cm<sup>3</sup>含まれていることが判った。これらはチャンパー内の残留ガスのN<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O由来と考えられる。また、欠陥密度をESRで調べたところ、3×10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>(R.T.)であることから、NやO原子がドーパントとしてある程度活性化されているためにn型として動作したと考えられる。今後、成膜条件と電気特性の相関を詳細に調べる予定である。

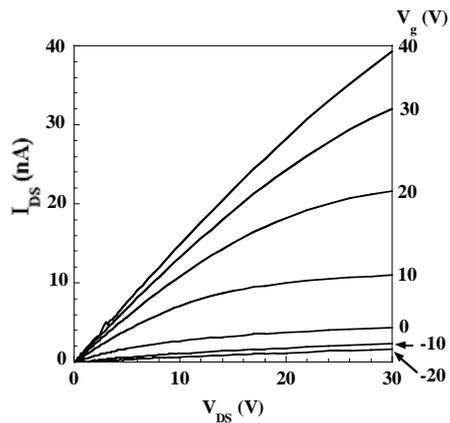


図5. MOS-FETのI-V特性

原料ガス  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 製膜温度 95K, 膜厚 (a-Si:H): 91nm,  
 チャンネル幅:  $150\mu\text{m}$ , チャンネル長:  $100\mu\text{m}$   
 $V_g$ : ゲート電圧

#### (5) まとめと展望

水素原子のトンネル効果と既存の電子ビーム法を融合した新しい製膜法により、従来法に比べ低い温度で a-Si:H 薄膜を合成することができ、半導体として動作することを確認した。现阶段では、製膜速度は PECVD に比べ 2 桁ほど小さいが、電子線源を工夫することにより製膜速度の向上が期待できる。原理的に試料ガスの利用効率がよく (>90%)、壁等への堆積が PECVD に比べ無視できる“クリーンな製造法”という利点も備えている。窒素放電により生成したラジカルと低速電子を併用することにより、絶縁性の窒化膜を極低温で合成することも可能であり、シリコンナノ構造体の酸化防止膜としても有効である。このように本製膜法は、半導体や絶縁膜を室温以下の低温で形成することができる他に類の無いユニークな方法である。現在、ダイヤモンド状炭素合成に展開している。極低温表面における化学反応過程と薄膜成長機構を明らかにし、マイクロ/ナノ構造創製法の可能性を探索していく。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Formation of Microcrystalline Silicon and  $\text{SiN}_x$  Films by Electron-Beam-Induced-Chemical Vapor Deposition at Ultra Low Temperature  
 T. Sato, M. Mitsui, J. Yamanaka, K. Nakagawa, et. al., Thin Solid Films, 508, pp. 61-64 (2006). (査読有)
- ② 低速電子誘起反応とトンネル反応を利用したシリコン半導体薄膜の極低温合成  
 佐藤哲也  
 山梨大学機器分析センター年報, vol.5,

pp. 11-18 (2006 年度版) (査読無)

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① メタン凝縮層の低速電子線衝撃によるダイヤモンド状アモルファス炭素膜の極低温合成  
 伊東佑将, 井草裕志, 小林憲明, 荒井哲司, 佐藤昇司, 佐藤哲也, 2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2p-P4-7, p. 492/II, 2008. 9. 2~9. 5 (中部大学)
- ② 低速電子線誘起堆積法と H 原子トンネル反応を利用した水素化アモルファスシリコンの合成  
 佐藤哲也, 小林憲明, 今村友一, 中川清和, 佐藤昇司  
 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-SA-7, p. 791/II, 2007. 3. 27-3. 30. (青山学院大学)
- ③ 低速電子誘起成膜法による  $\text{SiN}_x$  の極低温合成と物性評価  
 小林 憲明, 伊東佑将, 佐藤哲也, 三井実, 有元圭介, 山中淳二, 中川清和, 佐藤昇司  
 第 50 回放射線化学討論会, 1005, p. 9-10, 2007. 10. 10-10. 12 (京都大学, 宇治キャンパス)
- ④ 有機フィルム基板上への  $\text{SiN}_x$  および a-Si:H の極低温形成  
 佐藤哲也, 伊東佑将, 小林憲明, 中川清和, 青木裕, 佐藤昇司, 宮田千治  
 第 50 回放射線化学討論会, P24, p. 145-146, 2007. 10. 10-10. 12 (京都大学, 宇治キャンパス)

〔その他〕

ホームページ

- [http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_Display.Scholar?ID=1FB71E46743CE530](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_Display.Scholar?ID=1FB71E46743CE530)
- [http://chizai.yamanashi.ac.jp/Search/pdf/Center/1/05satou\\_tetsuya.pdf](http://chizai.yamanashi.ac.jp/Search/pdf/Center/1/05satou_tetsuya.pdf)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤哲也 (SATO TETSUYA)  
 山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授  
 研究者番号: 60252011

(2) 研究分担者

中川清和 (NAKAGAWA KIYOKAZU)  
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授  
 研究者番号: 40324181  
 山中淳二 (YAMNAKA JUNJI)  
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授  
 研究者番号: 20293441  
 有元圭介 (ARIMOTO KEISUKE)  
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教  
 研究者番号: 30345699