

# シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of novel carbon-based semiconductor films containing silicon nanoparticles



中澤 日出樹 (Hideki NAKAZAWA, Ph. D.)

弘前大学大学院 理工学研究科 准教授

(Associate Professor, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University)

応用物理学会 電子情報通信学会 日本表面科学会 ニューダイヤモンドフォーラム

受賞：日本表面科学会論文賞(2011)

著書：気泡ボイドの発生メカニズムと未然防止・除去技術、技術情報協会(2014)

研究専門分野：薄膜工学 半導体工学

**あらまし** 本研究では、プラズマ化学気相成長 (CVD) 法およびレーザーアブレーション法を用いて、シリコン (Si) ナノ粒子の粒径制御技術の開発を行った。また、プラズマ CVD 法を用いて作製した窒素添加ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜の電気的特性を調べた。Si 源ガスの間欠供給のパラメータ等を制御することで Si 微粒子の粒径や密度を制御することを目的とした。Si 源ガスを間欠供給することで微粒子の粒径は減少し、DLC 薄膜中に粒径が約 30 nm の球状微粒子が形成されることがわかった。Si 源ガスおよび水素ガスを交互に間欠供給して作製した DLC 薄膜上には高さが約 24 nm のナノ粒子が形成された。また、Si ターゲットのレーザーアブレーションにより DLC 薄膜上に高さ約 2 nm のナノ粒子が形成されることがわかった。DLC 薄膜の伝導型を制御するために DLC 薄膜への窒素ドーピングを行った結果、窒素ドーピングにより比抵抗が大幅に減少することがわかった。

## 1. 研究の目的、狙い

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) \*1 薄膜は  $sp^3$  結合炭素を主成分とする機械的強度および熱的・化学的安定性に優れた非晶質炭素膜であり、最大約 4 eV のバンドギャップエネルギーをもつ半導体材料である。したがって、DLC 薄膜中に埋め込まれたシリコン (Si) 半導体ナノ粒子では、エネルギー障壁によってキャリアの拡散が阻止され、Si ナノ粒子内にキャリアを閉じ込めることができると考えられる。一方、Si ナノ粒子の粒径が変化すると、量子サイズ効果により赤色から青色まで発光波長が変化することが知られている[1]-[4]。本研究の全体構想は、ワイドバンドギャップ半導体である DLC 薄膜中に Si ナノ粒子を分散させた新規 3 次元ナノ構造を開発し、これを用いた環境調和型光デバイスを創製することである。プラズマ化学気相成長 (CVD) 法\*2 やレーザーアブレーション法\*3 を用いて、Si ナノ粒子の粒径を精度よく制御することを本研究の目的とした。また、プラズマ CVD 法を用いて窒素添加 DLC (N-DLC) 薄膜を作製し、窒素添加による構造・化学結合状態、表面形態、光学的特性、機械的特性および電気的特性の変化を調べた。また p 型 Si 基板上に N-DLC を成膜することでヘテロ構造を形成し、その電気的特性を評価した。

## 2. 研究の背景、同じ分野の研究に関する国内外の研究動向

近年、国内では環境汚染問題から PRTR 法が施行されるなど、環境汚染物質の低減を目的にした研究開発が進められている。しかしながら、これまでの半導体ナノ粒子の研究の多くは、CdS, CdSe などの毒性があり大気中で不安定な物質を研究対象としたものが多かった。また、現行のオプトエレクトロニクス分野で多用されている化合物半導体は、主として稀少元素を用いており、これらは毒性の高いものも多い。資源が豊富で毒性のない環境や生体にやさしい Si や炭素を利用した高効率・省エネの光エレクトロニクスデバイスの開発は、安全な生活を送るうえで非常に重要な課題である。一方、従来の Si ナノ粒子の研究の多くは、Si 酸化膜 ( $SiO_2$ ) で覆われた Si/ $SiO_2$  系のナノ構造に関するものが中心で、Si/ $SiO_2$  系では界面準位からの発

# シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of novel carbon-based semiconductor films containing silicon nanoparticles

光が支配的であることから、発光波長の制御が不十分だった。また、Si ナノ粒子は絶縁体の SiO<sub>2</sub> で覆われているため、レーザ光照射によるフォトルミネセンスや電子線照射によるカソードルミネセンスによる発光特性の研究に限られていた。本研究では、ワイドバンドギャップ半導体材料である DLC 薄膜中に Si ナノ粒子を分散させることができるため、電流注入による発光が可能であり、光機能性 Si ナノ粒子を用いた発光素子実現へのブレークスルーになりうる。これまでに、メタン、アルゴン及び Si 源にモノメチルシラン (SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; MMS) を用いたプラズマ CVD 法によって、球状 Si 微粒子を含む DLC 薄膜の作製に初めて成功しており、独自の実験結果に基づく革新プロセス技術を開発することで、環境にやさしい次世代光エレクトロニクスデバイスを実現することができると考えられる。

### 3. 研究の方法、研究の結果

本研究課題の内容は、① Si 微粒子のサイズおよびナノ構造制御、② Si 微粒子の DLC 膜への分散技術の開発、および③ Si ナノ粒子を分散させた光機能性炭素系薄膜の発光特性の評価からなる。本研究では、構造が制御された Si 微粒子の開発のために Si 微粒子成長制御法および Si 微粒子の DLC 膜への分散技術を開発するための実験を行った。すなわち、プラズマ中で Si ナノ粒子核を形成し、プラズマ中および DLC 薄膜表面上で Si ナノ粒子のサイズ及び構造を精度よく制御する技術を開発することを目標とした。ナノ粒子のサイズを直径 50 nm 以下に制御するために、MMS の供給時間、圧力、供給周期などの成膜パラメータの検討を行った。MMS 供給量を精密に制御するためにガス供給系を設置した。これまでマスフローコントローラーにより MMS の流量を制御し、MMS を連続的に成膜装置へ導入していた。今回、MMS 供給量を精密に制御するために、ガス供給系を新たに設置した。また、希釈ガスによる微粒子成長への影響を調べた。別の成膜方法として、Si ターゲットのレーザーアブレーションにより、DLC 薄膜表面へのナノ粒子の作製を試みた。Si 源のガス供給時間、希釈ガスの種類について詳細に調べ、Si ナノ粒子の粒径や密度の制御を試みた。

N-DLC の成膜には CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> を、希釈ガスには Ar を用いた。ヘテロ構造は両面研磨 Si 基板上に DLC 薄膜を成膜し、Si 基板裏面と DLC 薄膜上に Au 電極を蒸着することで作製した。作製手順は、先ず両面研磨 Si 基板を RCA 洗浄することで自然酸化膜を除去し、基板の裏面に Au を蒸着した。再び希フッ酸処理を施した後 DLC を成膜し、最後に DLC 薄膜上に Au を蒸着した。

MMS 連続供給では、CH<sub>4</sub> に対する MMS 流量比の増加と共に 1 μm 以上の微粒子の密度が急激に増加するのに対して、間欠供給した場合には MMS 流量比の増加と共に微粒子の密度は増加するが連続供給に比べて大きな微粒子の密度が著しく低いことがわかった。間欠供給において、MMS 流量比 0.45% では全体的に均一な大きさの微粒子が観察され、微粒子の最大径は約 700 nm 程度であった。流量比を 1.36%, 2.27% と増加させることで微粒子径が減少し約 50 nm の微粒子が確認された。また、成膜時の圧力を増加させることによって微粒子の粒径は減少し、1.2 Pa では約 30 nm の微粒子が形成されることがわかった。本研究により、MMS の間欠供給のパラメータを制御することで微粒子の粒径や密度を制御すること、圧力を増加させることで微粒子径を減少させることに成功した。

ガス供給時間やガス供給周期を更に詳細に調べ、Si ナノ粒子の粒径や密度の制御を試みた。MMS の供給周期を 5,000 ms、供給時間を 100 ms とした場合、連続供給と比べると Si 微粒子の密度が減少した。一方、間欠供給にすることで Si 微粒子の粒径は減少し、CH<sub>4</sub> に対する MMS の流量比が 0.45~2.27% で約 50~100 nm の球状微粒子が形成されることがわかった。DLC 膜の Si 組成は約 5% 以下であり、DLC 薄膜中に粒径が約 50 nm の Si 球状微粒子を分散させることに成功した。MMS 流量比を 2.27% に固定し、MMS 間欠供給パラメータを変化させたときの Si 微粒子のサイズと密度について調べた。MMS 供給周期を 5,000 ms に固定し供給時間を 50 ms にした場合、供給時間 100 ms に比べて微粒子密度が大幅に増加することがわかった。また、Si 微粒子の最小径は約 30 nm となり、微粒子全体の粒径が減少することがわかった。一方、MMS 供給時間を 100 ms に固定し供給周期を 10,000

# シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of novel carbon-based semiconductor films containing silicon nanoparticles

msにした場合、供給周期 5,000 ms と比べて微粒子の密度が大幅に減少した。

MMS を Si 源として、希釈ガスによる微粒子形成への影響を調べた。希釈ガスとして Ar ガスまたは H<sub>2</sub> ガスを用い、CH<sub>4</sub> に対する MMS 流量比を 0~15% とした。基板には直流バイアス-500 V を印加した。Ar ガスを希釈ガスとして用いた場合には微粒子が形成されたが、H<sub>2</sub> ガスを導入すると微粒子の数が著しく減少することがわかった。そこで、Si 源ガスおよび H<sub>2</sub> ガスを交互に供給し、微粒子の粒径制御を試みた。MMS および H<sub>2</sub> ガスの供給時間をそれぞれ 100 ms および 1,000 ms、供給周期を 5,050 ms とし、CH<sub>4</sub> に対する MMS の流量比を 5% とした。MMS および H<sub>2</sub> ガスを交互に供給して作製した DLC 薄膜上には、高さが約 24 nm のナノ粒子が観察された。図 1 は Si ターゲットのレーザーアブレーションにより DLC 薄膜上に作製した Si ナノドットの原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。DLC 薄膜上に高さ約 2 nm のナノドットが形成されることがわかった。

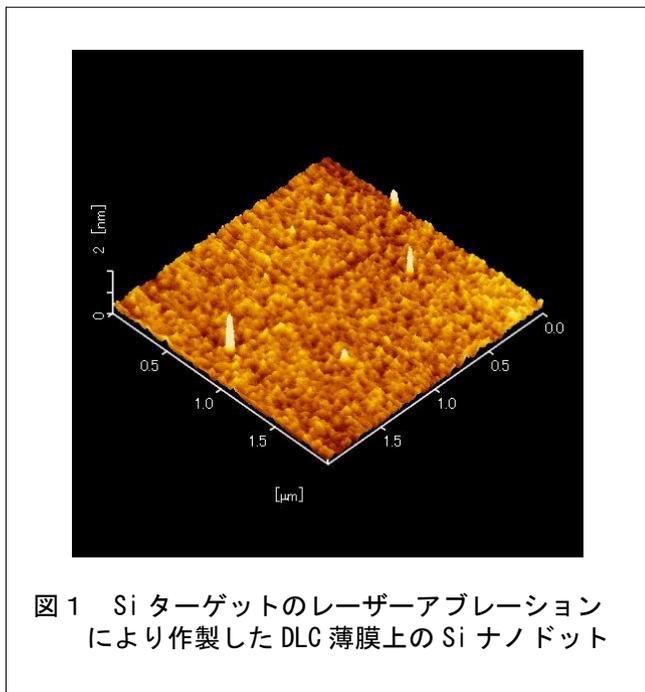


図 1 Si ターゲットのレーザーアブレーションにより作製した DLC 薄膜上の Si ナノドット

DLC 薄膜の伝導型制御のために、プラズマ CVD 法により N-DLC 薄膜を作製した。図 2 は N-DLC 薄膜の組成分析の結果を示している。N<sub>2</sub> 流量比の増加と共

に DLC 薄膜中の N 組成は単調に増加し、N<sub>2</sub> 流量比 27.2% で 8.7at.% となった。構造および化学結合状態は、X 線光電子分光法 (XPS)、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FTIR) およびラマン分光法により評価した。

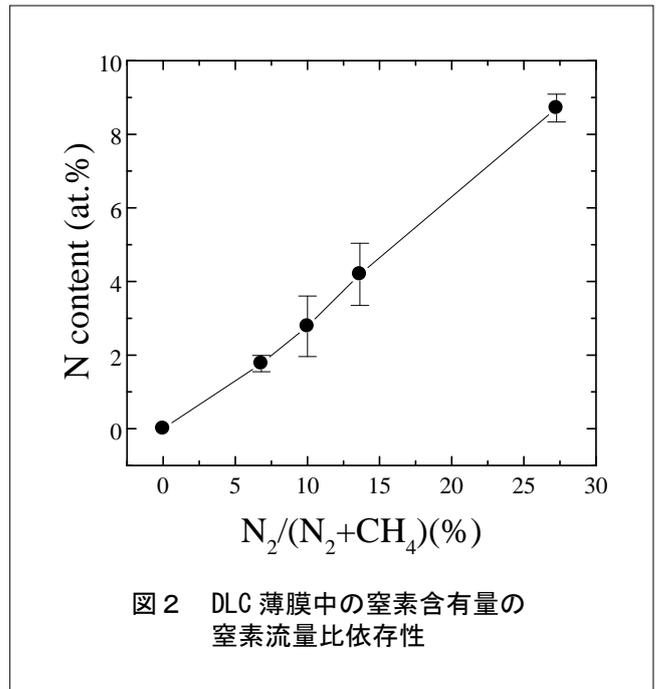


図 2 DLC 薄膜中の窒素含有量の窒素流量比依存性

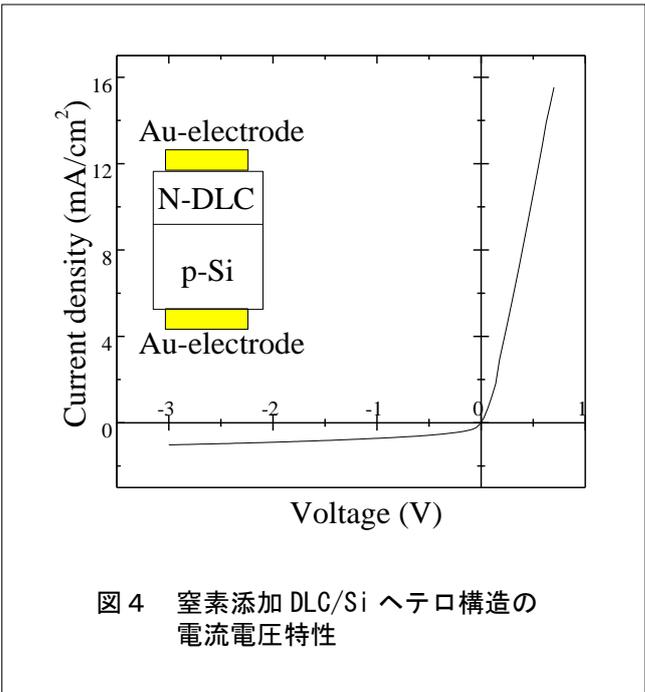
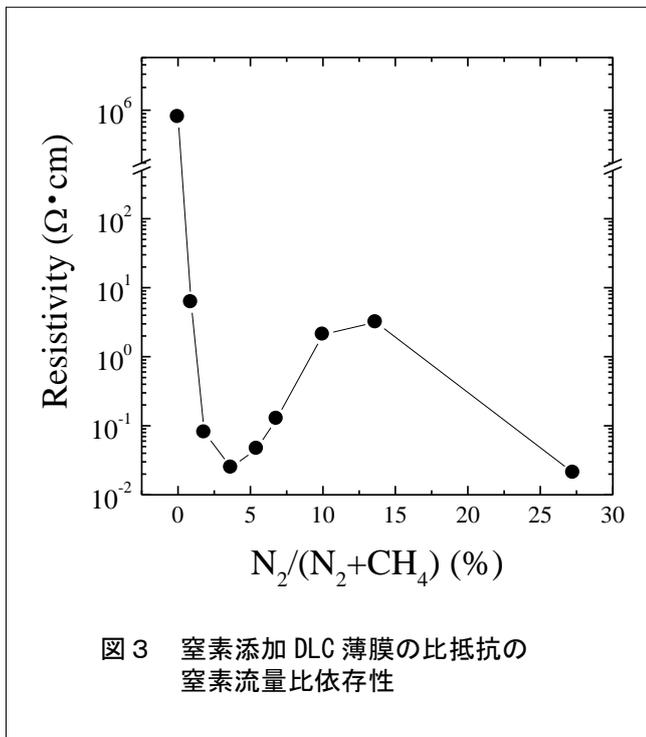
N<sub>2</sub> 流量比 3.63% および 6.82% で作製した N-DLC 膜の N1s 内殻スペクトルを比較した結果、3.63% で作製した N-DLC 膜の方が sp<sup>2</sup>C=N 結合成分に対する sp<sup>3</sup>C-N 結合成分の強度比が大きくなることがわかった。FTIR 測定から、N<sub>2</sub> 流量比を変化させて作製した全ての DLC 薄膜において sp<sup>3</sup>CH<sub>n</sub> 結合が主成分であり、N<sub>2</sub> 流量比の増加に伴い sp<sup>3</sup>CH, sp<sup>3</sup>CH<sub>2</sub> および sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub> 伸縮振動に対応する吸収強度が減少した。これは膜中の結合水素量が減少していることを示している。ラマン測定から、N<sub>2</sub> 流量比を変化させて作製した全ての DLC 膜において D ピークおよび G ピークが出現した。N<sub>2</sub> 流量比の増加により、G ピーク位置は高波数側にシフトし、強度比 I(D)/I(G) は増加することがわかった。この結果は、N<sub>2</sub> 流量比の増加に伴い sp<sup>2</sup> 炭素のクラスターリングが促進されていることを示している。AFM 観察から、表面粗さの N<sub>2</sub> 流量比依存性はほとんどみられず、二乗平均粗さ (RMS) が 0.13 nm 以下の優れた平坦性をもつことがわかった。N<sub>2</sub> 流量比を増加させ

# シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of novel carbon-based semiconductor films containing silicon nanoparticles

ることで内部応力は減少したが、N<sub>2</sub>流量比をさらに増加させると無添加 DLC 膜の内部応力よりも大きくなった。内部応力の減少は、sp<sup>2</sup> 環状炭素の増加によって説明することができる。図 3 は比抵抗の N<sub>2</sub> 流量比依存性を示している。比抵抗は、N<sub>2</sub> 流量比が 3.63% のとき 10<sup>2</sup> Ω・cm 台まで大幅に減少し、3.63% から 13.6% までは増加、13.6% 以上では減少した。このような比抵抗の変化は、sp<sup>2</sup> 環状炭素の増加、sp<sup>3</sup>C-N, sp<sup>2</sup>C=N, sp<sup>1</sup>C≡N 結合成分比の変化に関係していると考えられる。紫外可視近赤外分光測定から、光学バンドギャップは N 添加により減少し、無添加 DLC 薄膜で 1.16 eV、N<sub>2</sub> 流量比 10% で 1.06 eV となった。DLC 薄膜の光学バンドギャップは sp<sup>2</sup> 成分からなる π バンドに依存すると考えられている。したがって、N 添加によって DLC 膜中の sp<sup>2</sup> 環状炭素が増加したため光学バンドギャップが減少したと考えられる。図 4 は p 型 Si 基板上への N-DLC 成膜によって作製したヘテロ構造の電流電圧 (I-V) 特性を示している。ヘテロ構造は整流特性を示すことが確認された。

ナノ粒子を分散させた新規 3 次元ナノ構造が開発されることで、これを用いた電流注入による次世代の環境調和型光デバイスが期待される。資源が豊富で毒性のない環境や生体にやさしい Si および炭素を利用した高効率・省エネの光デバイスの開発は、安全な生活を送るうえで非常に重要な課題である。本研究成果により、半導体材料である DLC 薄膜中に Si ナノ粒子を分散できるため電流注入による発光が可能であり、光機能性 Si ナノ粒子を利用した光エレクトロニクスデバイスを実現することができる。実用化の一例として、光の取り出しを面発光型にできるため、軽量・低コストでフレキシブルな樹脂基板を用いた高効率・省エネの白色照明デバイス等への応用が期待される。



### 用語解説

\*1 ダイヤモンドライクカーボン：グラファイトの結合である sp<sup>2</sup> 結合とダイヤモンドの結合である sp<sup>3</sup> 結合からなる非晶質炭素膜でその多くは水素を含む。作製法や作製条件により結合成分比が変化し、機械的特性、電気的特性、光学的特性などの物性が変化する。

### 4. 将来展望、将来における応用分野

ワイドバンドギャップ半導体である DLC 薄膜中に Si

## シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of novel carbon-based semiconductor films containing silicon nanoparticles

- \*2 プラズマ化学気相成長法：反応室内で原料ガスをプラズマ状態にして、化学的に活性な励起分子、原子、イオン、ラジカルなどを作り出し、化学反応を促進させて薄膜を形成する方法のこと。
- \*3 レーザーアブレーション法：高出力のエキシマレーザーを用いた大きなエネルギーのパルス光によりターゲットの構成原子を蒸発させ、対向させた基板上に蒸着させ薄膜を形成する方法のこと。ターゲットから蒸発した原子や分子が電離したプラズマを形成し、多くのラジカルが含まれており、反応性を上げる効果がある。

### 参考文献

- [1] R. J. Walters, G. I. Bourianoff, H. A. Atwater, Nature Mater. 4, pp.143-146, 2005.
- [2] R. M. Sankaran, D. Holunga, R. C. Flagan, K. P. Giapis, Nano Lett. 5, pp.537-541, 2005.
- [3] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen, Nano Lett. 5, pp.655-659, 2005.
- [4] Y. Kanemitsu, H. Sato, S. Nihonyanagi, Y. Hirai, Phys. Status Solidi a 190, pp.755-758, 2002.

この研究は、平成22年度SCAT研究助成の対象として採用され、平成23～25年度に実施されたものです。