



Title	陽極化成法による多孔質シリコン結晶
Author(s)	伊藤, 利道; 加藤, 剛久; 平木, 昭夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 64, p. 10-13
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/3772">https://hdl.handle.net/11094/3772</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 陽極化成法による多孔質シリコン結晶

工学部 伊藤利道、加藤剛久、平木昭夫（吹田4573）

## 1. はじめに

多孔質シリコン (porous silicon, 以下PSと略記) は、シリコン (Si) の一つの特殊形態である。Si 単結晶を陽極として沸化水素酸水溶液中で電気分解すると、全体として結晶性を残した状態で、大きさが約百Å程度の無数の微小孔を含むPSの形態となる。<sup>1)</sup> 微小孔の表面は多孔質膜作製中に自動的に水素で覆われることが、我々の研究により明らかとなった。<sup>2)</sup> この点でPSは、水素化微結晶Si<sup>3)</sup> と結晶Siとの間に位置付けられる。陽極化成条件やSiウェハの抵抗率等のPS膜作製条件によって、PS膜中の微小孔の大きさや形態が変化するために、

PS膜のSi密度をバルク密度の約20~80%の間で制御することができる。またn型Si領域はp型Si領域に比べ、多孔質化の速度が極端に異なる性質があるため、PS膜上に結晶Siの島を残すことができる。<sup>1)</sup> 一方、PS層は結晶性を保持しているため、基板材料としても使用され、CVDやMBE法によりSi層のエピタキシャル成長が可能である。<sup>4)</sup> これらの性質を利用すると適当な酸化過程をへて、高速デバイス形成法の一つであるSOI(silicon on insulator)構造を形成できる。さらに、ヘテロエピタキシャル成長用の基板材料としても有望で、ガリウムヒ素<sup>5)</sup> や金属シリサイド<sup>6)</sup> の成長が行われている。他方我々は、PS層の金属シリサイド化による金属化の試みも行っている。<sup>6,7)</sup> 本稿では、低抵抗 (0.01Ω cm以下) p-Si(100)ウェハーより作製したPS膜について、その性質、低温酸化過程および金属との反応について述べる。

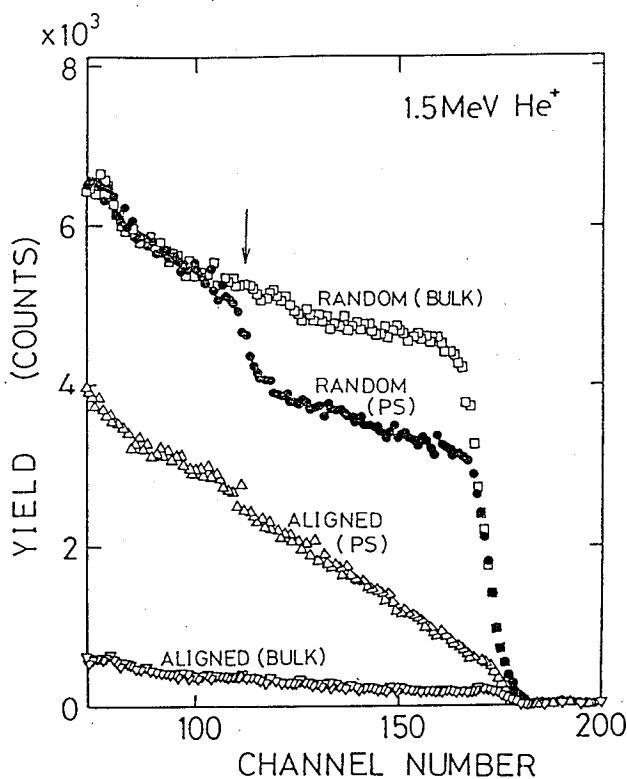


図1 多孔質シリコン層の高速イオン散乱 (RBS) スペクトル  
矢印はSi基板結晶と多孔質層との境界を示す。基板結晶のデータも掲載。  
入射ビームは1.5MeV, Heイオン、  
チャンネリング方向は[100]

## 2. 多孔質シリコンの諸性質と低温酸化過程

結晶性の評価は高速イオン散乱法によって行った。<sup>8)</sup> 結晶軸方向に入射ビームを一致させると散乱収量が大きく減少することを利用するチャネリング法<sup>9)</sup>により、調べた結果を図1に示す。作製したPS膜に対する、1.5MeVのHeイオンでの最小収量比率 $\chi_{\min}$ （チャネリング収量／ランダム収量）は12%程度である。この値は結晶Siウェハーに対する値（～3%）に比べるとかなり高いが、基板の単結晶性を保持していることがわかる。

次にPS中にとりこまれている水素について述べる。水素の結合状態は赤外分光法により容易に調べられる。<sup>2)</sup> 図2(a)に示すように、Si-H伸縮振動バンドは3つの吸収副バンドに分離されるが、これらは低エネルギー側からSiH、SiH<sub>2</sub>及びSiH<sub>3</sub>の結合状態に対応すると考えている。<sup>10)</sup> 更にこれらの副バンドは9個のピークから構成されていることが明らかにされた（同図

(b))。<sup>2)</sup> これらの起源は対称・非対称振動モードのエネルギー固有値の差のためや、Si-H振動子の局所的なポテンシャルが、他のSiH<sub>n</sub>が隣接することにより僅かに変化するためである。

PS上のエピタキシャル成長を行う場合、基板であるPS膜は数百℃に昇温されるので、膜の熱的性質も重要である。表面積が非常に大きい（～200m<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>）ため、<sup>11)</sup> PSは表面エネルギーが高い状態にあり、熱的不安定が懸念される。実際、真空中における450℃程度での加熱でも、PSの構造に変化が生じ始めるが、<sup>11)</sup> これは、内部表面に吸着している水素の解離現象とよく対応している。<sup>2,10)</sup> つまり吸着水素の離脱により、PSの内部表面上に、Siダングリングボンドが再び生じ、Si原子の移動が起こりやすくなるからである。このような構造不安性は、熱処理前にPSの内部表面を極薄く酸化することにより除去でき、真空中の800℃での熱処理に対しても、微小孔の大きさの分布は変化しなくなる。<sup>11)</sup> つまり、安定に結合した酸素の存在により、Siの移動が阻止されるからである。次に、このPSの酸化の初期過程を述べる。

PSの低温酸化過程は、多孔質構造を固定する上で重要であるばかりでなく、結晶Siの酸化過程との比較においても興味ある。Si-Si結合よりSi-H結合が安定であるので、PSの低温における酸化過程では、酸素の反応はSiH<sub>n</sub>のバックボンドのSi-Si結合に対してまず生じる。これは以下に記すように、赤

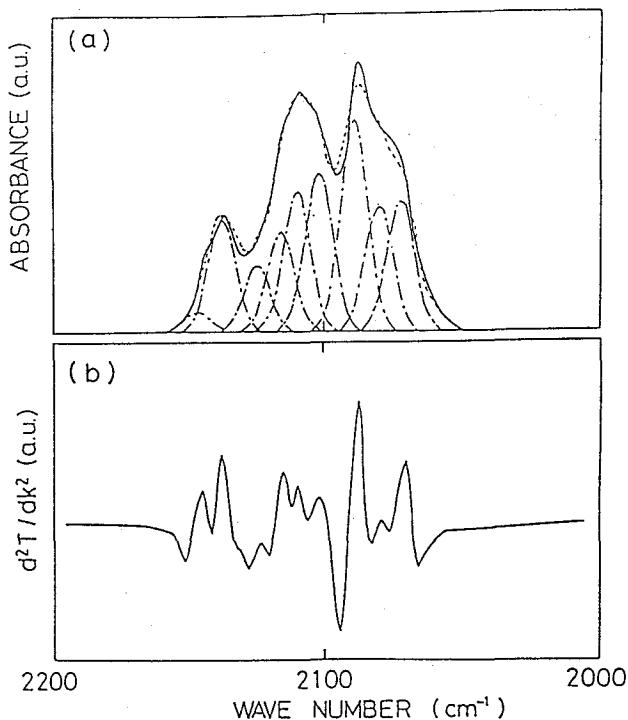


図2 多孔質シリコン膜のSi-H伸縮振動吸収帯の微細構造  
(a)吸収スペクトルと(b)透過率の2階微分スペクトル。(a)では、実線で表わされた実測データを9個のガウス型ピーク（一点鎖線）に分解し、合成（破線）している。

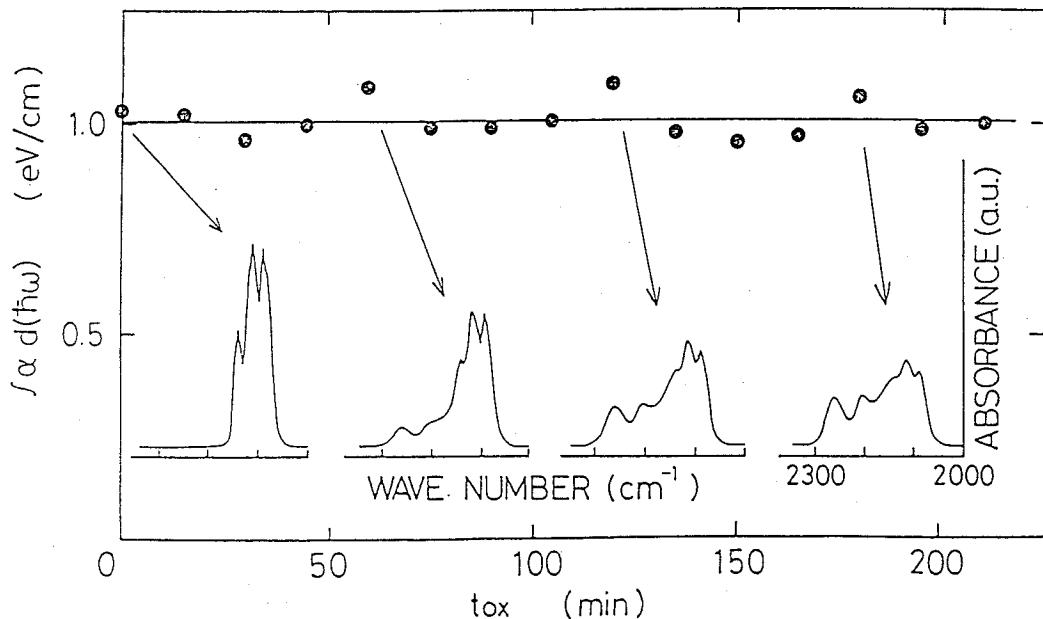


図3 Si-H伸縮振動帯の全積分強度の酸化時間依存性  
酸化は空気中、183°Cで行われた。挿入図は吸収スペクトルの典型的な変化を示す。

外吸収スペクトルのSi-H伸縮振動バンドの解析から明らかになった。<sup>11)</sup>図3に示すごとくSi-H振動子の振動エネルギーは振動子のSiにOが結合することにより、高エネルギー側へずれるが、全面積強度は酸化時間に対して無関係に一定である。酸化の為シフトした吸収ピーク強度( $I_{ox}$ )の全強度( $I_{tot}$ )に対する比をとると、酸化されたSi-H振動子の割合が求まる。これを酸化時間( $t_{ox}$ )の関数としてプロットすると、その割合は208°C以下の色々な酸化温度において、 $t_{ox}^{1/2}$ に比例していることが示される。これはPSの低温酸化過程が、一種の拡散過程により律速されていることを示唆している。この酸化過程の活性化エネルギーは約0.6eVとなり、この値は結晶Siのウェット酸化過程の活性化エネルギーとほぼ等しいことが分かるが、その詳細については、今後の究明が必要である。

### 3. 多孔質シリコンと金属との反応

金属シリサイドを電極材料として使用する場合、電気抵抗の低い高融点金属シリサイドが望ましい。一般に高融点金属はSiに対し強い反応性をもっているので、PS上に金属を直接蒸着した場合には、室温でもSi表面近傍で反応が生じ、金属シリサイドが形成される。このため最表面近傍のPS中の微小孔を塞いでしまうので、<sup>7)</sup>微小孔を通じての金属原子の拡散が抑制される。従って、バルクSiと比較して、シリサイド化温度に対する顕著な差異は観測されない。しかしながら、PSの場合、Siの密度をバルクSiよりも小さい値に設定できるので、シリサイド化反応前後の体積変化を抑制することができ、したがってSiやシリサイド中の残留歪応用が低減されよう。

一方、PS膜上の金属シリサイドは、バルクSiよりも熱的に不安定である。図4に示すごとく、未反応の多孔質層が存在すると、より高温での熱処理中に、すでに形成されていたTiSi<sub>2</sub>層から、TiがPS層へ再び拡散することがわかる。<sup>12)</sup>これはPS層自体の高温での熱的不安定に基づくものと考えられる。こ

の性質を有効に利用するとPS層のみを選択的にシリサイド化でき、バルクSiにおけるシリサイド形成時に問題となる、横方向成長を抑制できる。これらのことより、PSは、高速化に必要な埋め込み型電極構造形成への応用が可能で、またパターニングにより局所的にPS化が可能であるから、集積素子の電極・内部配線や、高速素子の一つであるメタルベーストランジスタへの応用が期待される。

#### 4. おわりに

高速化や3次元化を実現する上で、ヘテロ界面は非常に重要であり、PSはすでにSOI構造形成に利用されているが、Siと他の半導体（例えばGaAs）とをモノシックに集積させる上でも、PSは一つの解決策を与える有力な候補であると思われる。

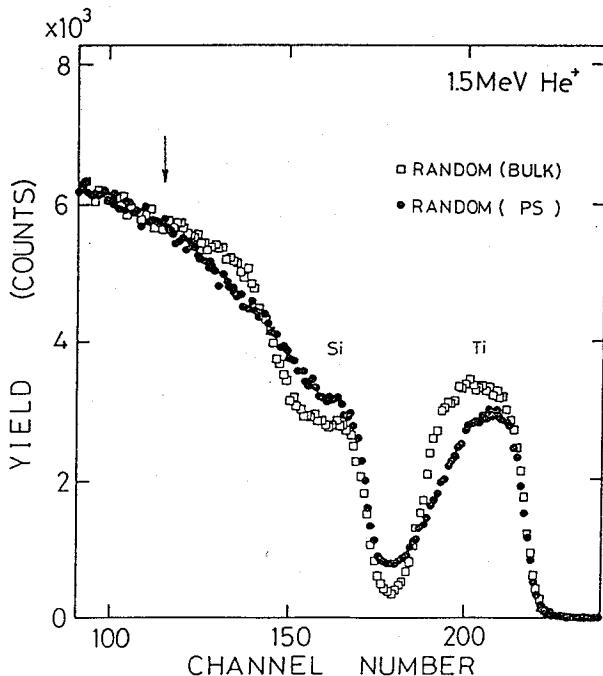


図4 Si上に作製された $TiSi_2$ のRBSスペクトル  
矢印は基板結晶Siと多孔質Siとの境界を示す。入射ビームは1.5MeVのHeイオン。

#### 参考文献

- 1) G. Bomchil, R. Herino and K. Barla: *MRS Europe 1985*, p. 463(1986).
- 2) T. Ito, Y. Kato and A. Hiraki: *The Structure of Surfaces*, eds. J. F. van der Veen and M. A. Van Hove, Springer-Verlag, Berlin (1988), p. 378.
- 3) A. Hiraki: *Structure and Bonding in Noncrystalline Solids*, eds. G. E. Walraven and A. G. Revesz, Plenum, 1986, p. 219
- 4) S. Hasegawa, K. Maehashi, H. Nakashima, T. Ito and A. Hiraki: *Ext. Abstr. 5-th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy*. Sapporo, 1988, p. 153
- 5) Y. C. Kao, K. L. Wang, B. J. Wu and G. Bai: *Appl. Phys. Lett.* 51(1987)1809.
- 6) T. Ito and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26(1987)1219.
- 7) T. Ito, A. Hiraki and M. Satou: *Appl. Surf. Sci.* (1988) 印刷中。
- 8) T. Ito, Y. Kato, H. Watabe, M. Satou and A. Hiraki: *Ext. Abstr. 1988 European SOI Workshop*, (1988) Meylan, C-2.
- 9) L. C. Feldman, J. W. Mayer and S. T. Picraux: *Material Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York, 1982.
- 10) T. Ito, Y. Kato and A. HIRAKI: *Jpn. J. Appl. Phys.* to be published
- 11) Y. Kato, T. Ito and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27(1988)L1406.