

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-74556
(P2005-74556A)

(43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 8 2 B 3/00	B 8 2 B 3/00	4 G O 7 2
C O 1 B 33/02	C O 1 B 33/02	5 F O 4 5
H O 1 L 21/205	H O 1 L 21/205	
H O 1 L 21/322	H O 1 L 21/322	Z N M Z
H O 1 L 29/06	H O 1 L 29/06	6 O 1 N
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-307592 (P2003-307592)	(71) 出願人	000227294 アネルバ株式会社 東京都府中市四谷5丁目8番1号
(22) 出願日	平成15年8月29日 (2003.8.29)	(71) 出願人	502085396 越田 信義 東京都小金井市緑町3-12-8
		(74) 代理人	100111051 弁理士 中西 次郎
		(72) 発明者	沼沢 陽一郎 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内
		(72) 発明者	越田 信義 東京都小金井市緑町3-12-8

最終頁に続く

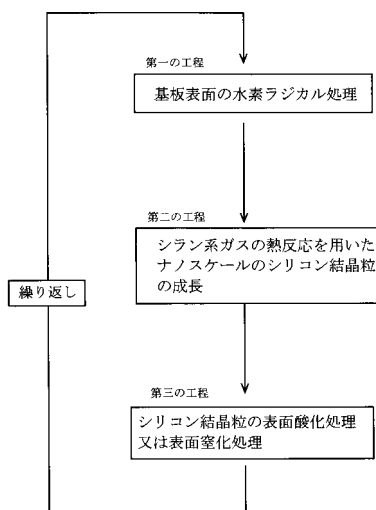
(54) 【発明の名称】 シリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ナノサイズ制御性及び終端安定性に優れ、かつ高いシリコン粒子充填密度を有するシリコンナノ結晶構造体を低温でしかもドライプロセスのみで形成できるシリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置であって、水素ラジカルにより基板の表面を処理する第一の工程と、シリコン元素を含むガスの熱反応により粒径10nm以下のシリコン結晶粒を堆積する第二の工程と、酸素ガス又は酸素ラジカルあるいは窒素ラジカルによりシリコン結晶粒の表面を酸素終端又は窒素終端する第三の工程と、を行う構成としたことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体の形成方法であって、水素ラジカルにより基板の表面を処理する第一の工程と、シリコン元素を含むガスの熱反応により粒径 10 nm 以下のシリコン結晶粒を堆積する第二の工程と、酸素ガス、酸素ラジカル又は窒素ラジカルによりシリコン結晶粒の表面を酸素終端又は窒素終端する第三の工程と、からなることを特徴とするシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

【請求項 2】

前記第一の工程、第二の工程、及び第三の工程を、所定の膜厚まで繰り返し行うことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

10

【請求項 3】

前記水素ラジカルは、水素 (H_2) ガスのプラズマ解離反応により生成させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

【請求項 4】

前記シリコン元素を含むガスは、モノシラン (SiH_4) 又はジシラン (Si_2H_6) あるいはこれらと水素 (H_2) との混合ガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

【請求項 5】

前記酸素ラジカル又は窒素ラジカルは、酸素 (O_2) ガス、亜酸化窒素 (N_2O) 又はアンモニア (NH_3) のプラズマ解離反応により生成させたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項のに記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

20

【請求項 6】

前記第一の工程、第二の工程及び第三の工程をひとつの真空室内で連続して行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコンナノ結晶構造体の形成方法を実施する装置であって、内部に基板サセプタを設けた真空室に、誘導結合型プラズマ発生機構と前記基板サセプタに載置される基板の加熱機構とを備えて、前記第一の工程、第二の工程及び第三の工程を前記真空室内で連続して行う構成としたことを特徴とする酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体の形成装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置に係り、特にドライプロセスだけを用いたシリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体は、粒径 10 nm 以下で表面が酸素又は窒素で終端されたシリコン単結晶粒が多数合体して形成される構造体であり、電子閉じ込め、発光及び電子放出等に関して特異な物理現象を示すことから、単一電子メモリ LSI、光インターコネクション LSI、発光素子及び軽量大画面の表示パネル等のデバイスへの応用が注目されている。

40

このシリコンナノ結晶構造体の形成方法は、主に、結晶粒の形成工程に陽極酸化法を用いる方法と、シリコン過剰のアモルファス窒化シリコン膜等を熱処理してシリコン単結晶粒を析出させる方法との 2 つが知られている。

【0003】

前者は、例えば特開 2003 - 86093 に記載されているように、基板上に、CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) で多結晶シリコン膜を成長させ、アニール処理を行い、続いてフッ化水素溶液中で陽極酸化処理を行って、結晶粒を形成する方法

50

である。即ち、陽極酸化処理で多結晶シリコンの一部がエッチングされて多数のナノスケールのシリコン結晶粒からなるシリコンナノ結晶構造体が形成される。陽極酸化処理後に、例えば硫酸中で電気化学的に結晶粒表面を処理し、結晶粒の末端を酸素で終端して酸素終端シリコンナノ結晶構造体が形成される。この構造体は、多結晶シリコンの一部がエッチングされる結果として形成されるため、ポーラス構造でありポーラスシリコンと一般的に呼ばれている。

【0004】

後者は、例えば特開2000-273450に記載されているように、基板上に、CVD法によりアモルファス窒化シリコン膜を形成する。ここで、シラン(SiH_4)のような原料ガスとアンモニアガス(NH_3)との比を調節して、窒化シリコンの化学量論組成よりもシリコン原子が過剰となるアモルファス窒化シリコン膜 SiN_x ($x < 4/3$)を成長させる。続いて、これに熱処理を行うことによりナノスケールのシリコン結晶粒を析出させ、窒素終端のシリコンナノ結晶構造体が形成される。 SiN_x の代わりに SiO_x を成長させれば、同様の工程で酸素終端のシリコンナノ結晶構造体を形成することができる。

10

【特許文献1】特開2003-86093

【特許文献2】特開2000-273450

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述したように、シリコンナノ結晶構造体は、種々のデバイスへの応用が検討されているが、その応用に際し、ナノサイズ制御性が良いこと、ナノスケールのシリコン結晶粒の充填密度が高いこと、終端安定性が良いことが要求され、このような構造体の形成方法としてはさらに、ガラス基板を使用できる低温プロセス(600以下)であること、生産コストが低いことも重要な要件になる。さらにはLSIへの応用を行う場合、ドライプロセスのみでシリコンナノ結晶構造体を形成できることが望ましい。

20

【0006】

しかしながら、特開2003-86093に開示されている方法は、ナノサイズ制御性、終端安定性、低温プロセス(600以下)の観点では十分満足できる性能を有しているものの、陽極酸化処理法が上述したようにシリコンをエッチングして形成するものであるため、ナノスケールのシリコン結晶粒の充填密度は必ずしも満足できるものではなく、さらに、陽極酸化処理のようなウェット処理工程が不可欠という問題がある。

30

一方、特開2000-273450に開示された形成方法は、ドライプロセスのみで結晶構造体を形成することはできるが、ナノスケールのシリコン結晶粒の充填密度は陽極酸化法に比べてもはるかに低いものしか得ることができないという欠点がある。また、ナノスケールのシリコン単結晶粒を析出させるためには、1000程度の高温での熱処理が必要となり、ガラス基板等を用いることができないという問題がある。

【0007】

かかる状況に鑑み、本発明は、ナノサイズ制御性及び終端安定性に優れ、かつシリコン結晶粒の高い充填密度を有するシリコンナノ結晶構造体を低温でしかもドライプロセスのみで形成できるシリコンナノ結晶構造体の形成方法及び形成装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決すべく、本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成方法は、酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体の形成方法であって、水素ラジカルにより基板の表面を処理する第一の工程と、シリコン元素を含むガスの熱反応により粒径10nm以下のシリコン結晶粒を堆積する第二の工程と、酸素ガス、酸素ラジカル又は窒素ラジカルによりシリコン結晶粒の表面を酸素終端あるいは窒素終端する第三の工程と、からなることを特徴とする。

50

この3つ工程を経ることにより、従来法に比べ粒子サイズが揃った結晶粒を高密度に形成することが可能となり、種々の高機能デバイスに対応可能なシリコンナノ結晶構造体を提供することができる。

さらに、前記第一の工程、第二の工程、及び第三の工程を繰り返し行うことを特徴とし、用途に応じて、所望の厚さのシリコンナノ結晶構造体を形成することができる。

【0009】

なお、前記水素ラジカルは、水素(H_2)ガスのプラズマ解離反応により、また、酸素ラジカル又は窒素ラジカルは、酸素(O_2)ガス、亜酸化窒素(N_2O)又はアンモニア(NH_3)のプラズマ解離反応により生成させるのが好ましい。プラズマ解離反応を利用することにより、水素、酸素及び窒素等のラジカルが高密度に安定して生成でき、基板表面処理及び終端処理の均一性、高速化を図ることができる。なお、アンモニアガスを用いることにより、シリコン原子に結合している水素結合を取り除いて、窒素終端を完全に行うことができる。

10

前記シリコン元素を含むガスは、モノシラン(SiH_4)又はジシラン(Si_2H_6)あるいはこれらと水素(H_2)との混合ガスが好適に用いられ、基板の温度制御により、再現性よく結晶粒径を形成することができる。水素(H_2)ガスとの混合ガスを用いるのは、結晶構造体の形成過程で、シリコンのダングリングボンドをまず水素終端しておくことができ、これにより結晶構造の一層の完全化をはかることができる。

さらに、前記第一の工程、第二の工程及び第三の工程をひとつの真空室内で連続して行うのが好ましく、結晶粒サイズ及び終端安定性により一層優れ、デバイス特性の均一性及び再現性が一層向上する。

20

【0010】

一方、本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成装置は、上記シリコンナノ結晶構造体の形成方法を実施する装置であって、内部に基板サセプタを設けた真空室に、誘導結合型プラズマ発生機構と前記基板サセプタに載置される基板の加熱機構とを備えて、前記第一の工程、第二の工程及び第三の工程を前記真空室内で連続して行う構成としたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成方法によれば、ナノサイズ制御性に優れ、結晶粒の充填密度が高く、終端安定性が良いシリコンナノ結晶構造体を再現性よく形成できる。その結果、電子閉じ込め、発光、電子放出等の新規物理現象に係る特性がより向上する。

30

即ち、本発明の方法によって形成した酸素又は窒素で終端されたシリコンナノ結晶構造体を用いたデバイスの性能を格段に向上させることができる。さらには、ガラス基板を使用できる低温プロセス(600以下)で、しかもドライプロセスのみでシリコンナノ結晶構造体を形成できるため、LSIへの応用も含め多岐にわたるデバイス製造に適用することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の好適な実施例を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明を説明するフローチャートである。図に示すように、本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成方法を、水素ラジカルにより基板の表面を処理する第一の工程と、シリコン元素を含むガスの熱反応によりシリコン結晶粒を堆積する第二の工程と、酸素又は酸素ラジカルあるいは窒素ラジカルによりシリコンナノ結晶粒の表面を酸素終端又は窒素終端する第三の工程、とから構成され、所望の厚さの薄膜となるまで、以上の工程を繰り返し行われる。

40

【0013】

即ち、水素ラジカル処理により、基板の表面全面にシリコンナノ結晶粒成長の核が形成される。例えば、シリコン基板の場合は通常表面に自然酸化膜が形成されているが、水素

50

ラジカル処理により基板表面はO-H基で覆われ、これが核として作用し、高充填密度のシリコンナノ結晶構造体を形成することができる。

続いて、シラン等のケイ素(シリコン)原子を含むガスを導入し、それぞれを核として結晶粒が成長する。なお、結晶粒の大きさは、基板温度によって再現性よく制御することができる。

シリコン結晶粒の終端処理には、酸素ラジカル又は窒素ラジカルが好適に用いられ、これにより、終端をより完全に行うことができる。

【0014】

なお、本発明の基板は、特に限定するものではなく、例えばシリコン、石英、窒化シリコン、ガラス等の各種基板を用いることができる。また、シリコン元素を含むガスは、種々のシラン系ガス、とりわけ、モノシラン(SiH_4)又はジシラン(Si_2H_6)が好適に用いられる。酸素ラジカル及び窒素ラジカル源としては、窒素元素及び酸素元素を含む種々のガスをを用いることができるが、特に酸素(O_2)ガス、亜酸化窒素(N_2O)又はアンモニア(NH_3)が好適に用いられる。

10

【0015】

次に、本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成方法を実施するために好適に用いられる形成装置を以下に説明する。図2は8インチ基板にシリコンナノ結晶構造体を堆積する形成装置の一構成例を示す模式的縦断面図である。

本実施例の装置は、図に示すように、基板120を載置する石英製のサセプタ107が取り付けられた真空室101と、プラズマ発生室102と、基板加熱用ランプ104を配置したランプ室103と、から構成される。プラズマ発生室102は、ガス導入部111を有する円筒状絶縁体(例えばガラス)106からなり、その大気側外周には2~3ターンの誘導結合用コイル108が取り付けられ、マッチングボックス109を介して数MHz程度の高周波電源(不図示)に接続されている。誘導結合プラズマを励起方法の採用により、基板から離れた位置でのプラズマ生成を容易に行うことができ、そのプラズマ解離反応で生成されるラジカルのみを基板表面に供給することができる。

20

【0016】

ガス導入部111は、ガス配管112を介してガス切替ユニット113に連結され、さらに、ユニットの水素ガス導入口114、シランガス導入口115、酸素ガス導入口116及び不活性ガス導入口117はそれぞれのガス供給源に連結されている。これらプロセスガスはガス切替ユニット113により、予めプログラムされたシーケンスに従いガス配管112を通してプラズマ発生室内へ導入される。プラズマ発生室102に導入されたガスは、真空室101のガス排気口119を介し不図示のドライポンプ等の排気装置により排気される。また、基板120は、ゲートバルブ118を通して搬入・搬出される。

30

【0017】

真空室101とランプ室102の間には、石英窓105がO-リングを介して取り付けられ、真空室の気密が保たれている。ランプ104の輻射熱は石英窓105及び石英製サセプタ107を通過して基板を所定の温度に加熱する。なお、基板温度はプラズマ室102上部に取り付けられた輻射温度計110により測定され、所定の温度に制御される。

ランプ光加熱方式及び輻射温度計の採用により、真空室内には装置内配線等の部品導入の必要もなくなり、真空室内は極めて簡単な構造、すなわちガス流を妨げる要素がなくなるので、水素、シラン、酸素と連続するガスの切替がスムーズになり、生産性をより高めることができる。

40

【0018】

以上のように、装置を構成する石英窓105と円筒状絶縁体106とは、それぞれの中心軸が一致するように配置し、さらに円筒状絶縁体内空間の断面面積が基板面積よりも小さく、かつ石英窓面積が基板面積よりも大きくした構造としてある。これにより、基板からの熱輻射の対称性を確保し、その結果として基板温度分布均一性を向上させることができる。また、プラズマ処理と熱CVD(化学気相成長)とをひとつの真空室内で行うことができることから、第一の工程、第二の工程及び第三の工程を連続処理することができ、

50

低コストでかつ高品質のシリコンナノ結晶構造体を形成することができる。

【0019】

次に、図2に示した形成装置を用いて、シリコンナノ結晶構造体を作製した実験について説明する。ここで、基板120として8インチ径、厚さ0.8mmのシリコン基板を用いた。

予め洗浄したシリコン基板120をゲートバルブ118を介して真空室101内に搬入しサセプタ107上に設置した後、プログラムされた以下のシーケンスに従って作製プロセスを実行した。

【0020】

工程1(ランプ加熱)

ランプ104に所定の電力を投入し、輻射温度計110からの信号によりランプ電力を制御して基板温度を540に保持した。基板温度が540に保持されるまでランプの点灯から約20秒間を要した。以下のプロセスにおいて、基板温度を540に保持した。

工程2(真空引き)

真空室101の排気口119に取り付けられたバルブ(不図示)を開け内部を10秒間排気した(圧力40Pa)。

工程3(水素プラズマ処理)

水素ガスを100ml/分の流量で導入し、10秒経過した後(圧力50Pa)に誘導結合コイル108に1000Wの高周波電力を供給して水素プラズマを発生させた。生成した水素ラジカルによりシリコン基板120の表面処理を7秒行った。

工程4(真空引き)

高周波電力の供給及び水素ガスの導入を停止し、真空室内を8秒間排気した。

工程5(シリコンナノ結晶粒成長)

シランガスを100ml/分の流量で3秒間導入した(圧力100Pa)。3秒間の導入で、約2nm径のシリコン結晶粒が水素プラズマ処理工程で形成されたO-H基を核に、基板全面にわたって成長した。

工程6(真空引き)

シランガスの導入を停止し真空室内を5秒間排気した。

工程7(不活性ガスパージ)

不活性ガスとしてアルゴンガスを1000ml/分の流量で5秒間導入した。

工程8(真空引き)

アルゴンガス(不活性ガス)の導入を止め、10秒間排気した。

工程9(シリコンナノ結晶粒の表面酸化処理)

酸素ガスを100ml/分の流量で導入してシリコン結晶粒の酸素終端処理を行った。酸素ガス導入して5秒経過後に誘導結合コイル108に500Wの高周波電力を供給し、酸素プラズマによりシリコン結晶粒の表面酸化処理を5秒間行った。処理後には酸素ガスの導入を停止し、排気した。

【0021】

以上の工程1から工程9のプロセスフローにより、第1層目の酸素終端のシリコンナノ結晶粒構造体を形成した。この後、再び工程3に戻り、形成したシリコンナノ結晶構造体に水素ラジカル処理を行って表面をO-H基で覆い、それを核としてシリコン結晶粒を成長させる。これを繰り返し行い、所望の厚さのシリコンナノ結晶構造体を形成することができる。

【0022】

以上のプロセスで、基板温度を変えることにより、ナノスケールのシリコン結晶粒の粒径を制御することができた。即ち、基板温度を540とすると、約2nmのシリコンナノ結晶粒が得られ、基板温度が550では約10nmのシリコン結晶粒が得られた。従って、実用性の範囲でシリコン結晶粒のサイズを制御するためには、形成装置の基板温度制御を±2以内に設計するのが好ましい。

10

20

30

40

50

なお、工程 5 でシランガスの代わりにジシランガスを用いても同様の結果が得られたが、同等の大きさの結晶粒を得るためには、基板温度をシランガスの場合に比べ約 5 程低めに設定する必要があった。さらに、工程 9 において酸素ガスの代わりに亜酸化窒素ガスを用いても同様の結果が得られた。この場合は、プラズマ条件などを特に変更する必要はない。また、工程 9 において、プラズマ解離をさせない酸素ガスそのものでも表面酸化処理は可能であるが、この場合、完全な酸素終端結合を作るのに 1 分程度の時間を要することが分かった。

【0023】

以上のようにして作製した酸素終端シリコンナノ結晶構造体（1 層）の高感度電子顕微鏡写真を図 3 に示す。図 3 が示すように、粒径 7 nm で均一なシリコン結晶粒が、高密度に充填されたシリコンナノ結晶構造体が形成されていることが分かる。

10

【0024】

次に、作製したシリコンナノ結晶構造体（100 層）を用いて発光素子を作製し、その発光効率を陽極酸化処理によるシリコンナノ結晶構造体（ポーラスシリコン）と比較した。発光素子は、シリコンナノ結晶構造体上に、反射防止を兼ねた透明導電膜（ITO 膜）を上部電極として形成し、シリコン基板の裏面に Au のオーミック電極を形成して作製した。

測定の結果、従来の陽極酸化処理によるシリコンナノ結晶構造体（ポーラスシリコン）を用いた場合に比べ、本実施例のシリコンナノ結晶構造体を用いた発光素子では、約 200% の発光効率を得られた。

20

【0025】

以上、酸素終端したシリコンナノ結晶構造体について述べてきたが、窒素終端したシリコンナノ結晶構造体も酸素ラジカルの代わりに窒素ラジカルで終端処理することにより同様にして形成することができる。この場合は、窒素ラジカル処理後の水素ラジカル処理により、-N-H 基が表面全体に形成され、これが核となってナノスケールのシリコン結晶粒が成長する。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】本発明のシリコンナノ結晶構造体の形成方法を説明するフローチャートである。

【図 2】本発明に好適なシリコンナノ結晶構造体形成装置を示す模式的縦断面図である。

30

【図 3】本発明により作製したシリコンナノ結晶構造体の高感度電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0027】

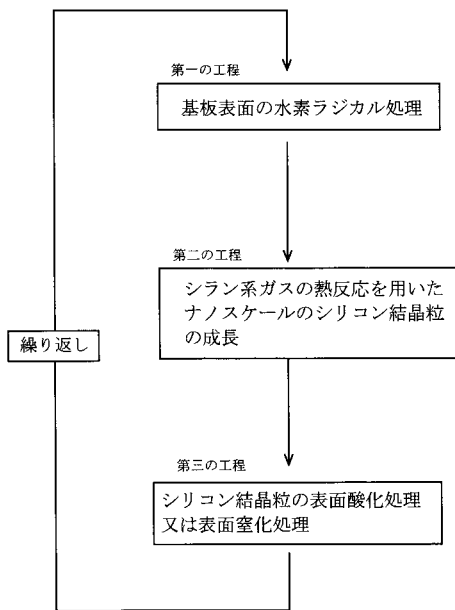
- 101 真空室、
- 102 プラズマ発生室、
- 103 ランプ室、
- 104 ランプ、
- 105 石英窓、
- 106 円筒状絶縁体、
- 107 基板サセプタ、
- 108 誘導結合用コイル、
- 109 マッチングボックス、
- 110 輻射温度計、
- 111 ガス導入部、
- 112 ガス配管、
- 113 ガス切替ユニット、
- 114 水素ガス導入口、
- 115 シランガス導入口、
- 116 酸素ガス導入口、
- 117 不活性ガス導入口、

40

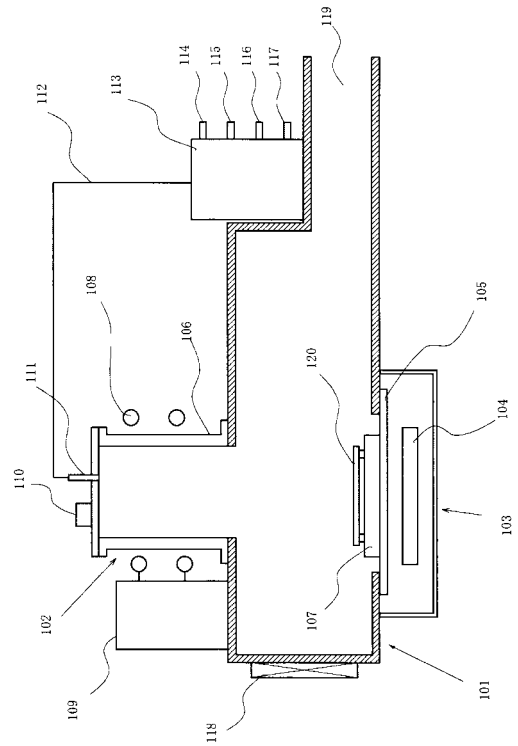
50

- 118 ゲートバルブ、
- 119 ガス排気口、
- 120 基板。

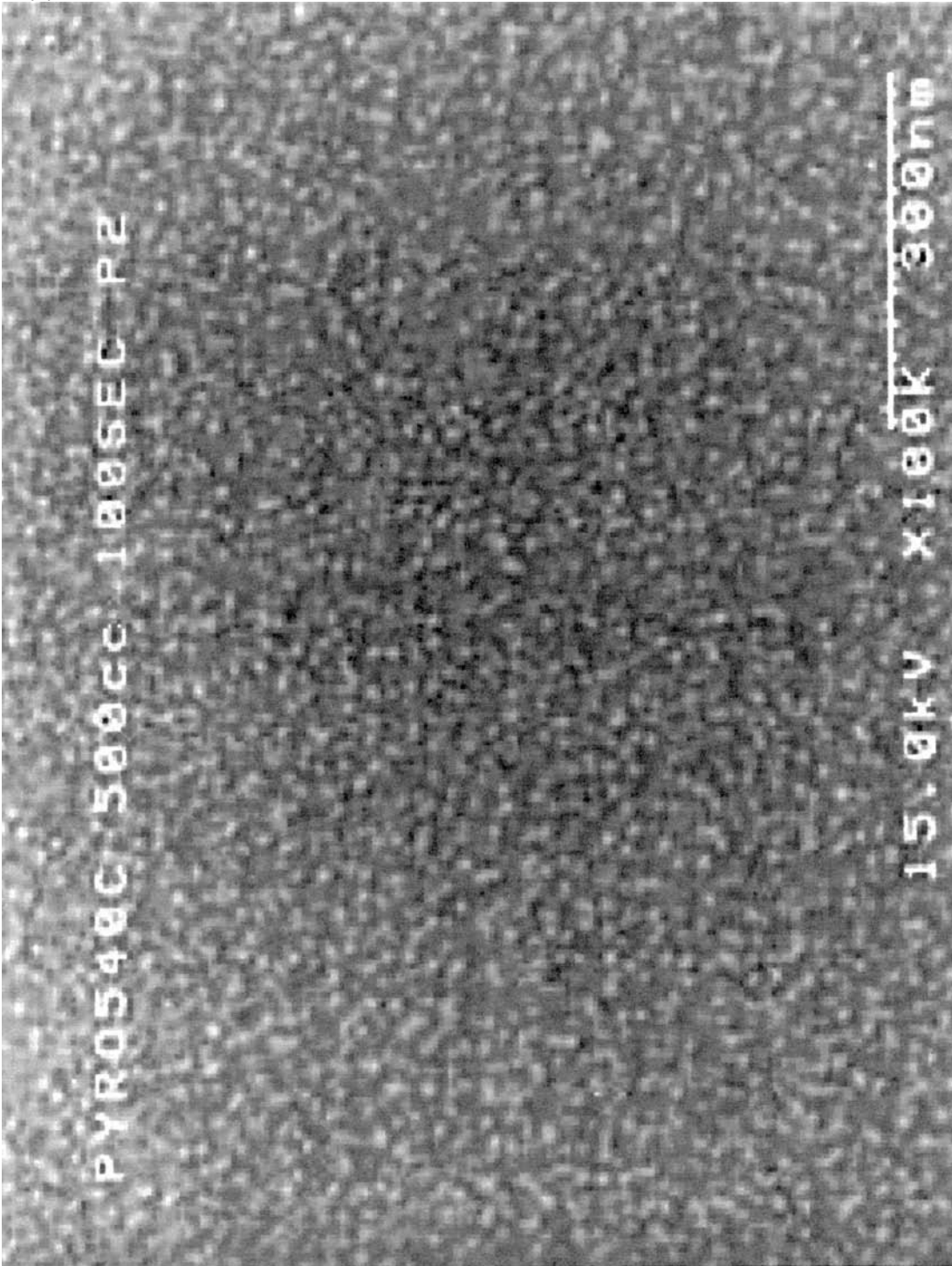
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 BB09 BB11 DD09 FF01 FF02 FF06 GG01 GG03
HH03 HH04 JJ03 JJ23 JJ34 NN03 NN13 RR11 UU01
5F045 AA03 AB03 AC01 AD09 AE19 CA09 HA01 HA22