

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-64417

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	A
C 0 9 K 11/00		9280-4H	C 0 9 K 11/00	A
	11/59	C P R 9280-4H		11/59 C P R
H 0 1 L 21/20			H 0 1 L 21/20	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-238957

(22)出願日 平成7年(1995)8月25日

(71)出願人 000001214

国際電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番2号

(72)発明者 西村 公佐

東京都新宿区西新宿二丁目3番2号 国際
電信電話株式会社内

(72)発明者 長尾 康之

東京都新宿区西新宿二丁目3番2号 国際
電信電話株式会社内

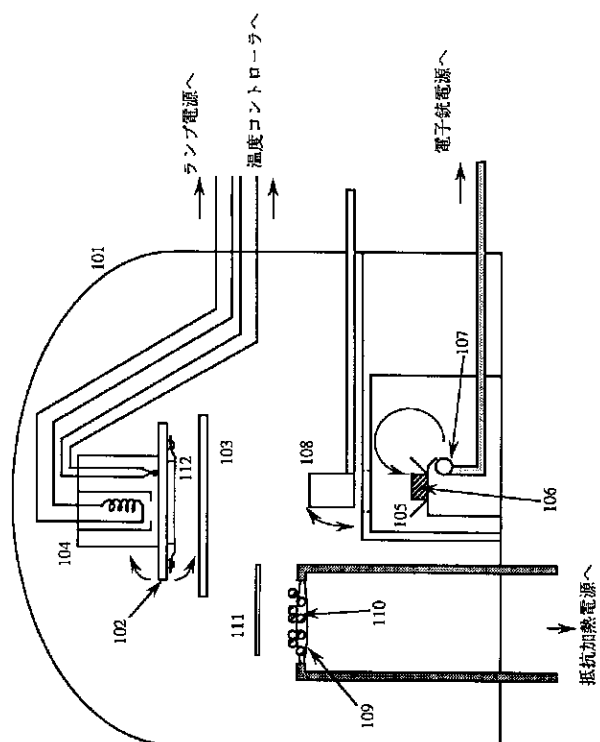
(74)代理人 弁理士 大塚 学

(54)【発明の名称】 シロキセン系化合物薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】空気中で容易に取り扱うことのできる Ca の珪化物を主原料とし、Si基板上に膜厚方向の組成分布が均一な、シロキセン系化合物薄膜を形成することができるシロキセン系化合物薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のシロキセン系化合物薄膜を製造する方法は、蒸発源としてCaSi₂及び Si を用いた蒸着法と、急速加熱法、及び塩酸による化学処理法を用いたことを特徴とする構成を有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン(Si)基板に真空中でカルシウムの珪化物として二珪化カルシウム(CaSi_2)、珪化カルシウム(CaSi)もしくは珪化二カルシウム(Ca_2Si)のうちの一つ、及びSiを蒸発源として、蒸着法により CaSi_x ($0 < x < 2$)薄膜とSi薄膜を交互に2層以上積層し、

該 CaSi_x /Si多層薄膜蒸着Si基板を真空中もしくは不活性雰囲気中で加熱することで CaSi_2 単結晶薄膜をSi基板上に形成し、

該 CaSi_2 単結晶薄膜積層Si基板を塩酸により処理することにより前記シリコン基板上にシロキセン系化合物薄膜を形成するシロキセン系化合物薄膜の製造方法。

【請求項2】 シリコン(Si)基板に真空中で二珪化カルシウム(CaSi_2)及びSiを蒸発源として、蒸着法により膜厚比1:1及び膜厚200 Å以下で CaSi 薄膜とSi薄膜を交互に2層以上積層し、

該 CaSi /Si多層薄膜蒸着Si基板を真空中もしくは不活性雰囲気中で加熱することで CaSi_2 単結晶薄膜をSi基板上に形成し、

該 CaSi_2 単結晶薄膜積層Si基板を塩酸により処理することにより前記シリコン基板上にシロキセン系化合物薄膜を形成するシロキセン系化合物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、Si基板上に可視波長域で発光するシロキセン系化合物の薄膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インゴットや基板などのバルク状のSiは間接遷移型半導体である。従って、励起されたキャリアが基底状態に落ちる際に運動量の変化が必要であり、発光効率が低いため発光素子の材料には適していない。一方、Siは電子デバイス用材料として優れた特性を有しており、DRAMやLSIなどの電子情報処理デバイスとして数多く使用されていることは周知の通りである。シロキセン($\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_6$)を代表とする層状シリコン骨格を有する水素化・水酸化化合物や多孔質シリコン、水素化アモルファスシリコンなど、Siをベースとした発光性材料は、近年盛んに研究されている。これらの発光性材料はいずれもシリコンの骨格構造の一部を保存しているため、Si基板との整合性がよい材料である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの材料を用いてSi基板上に発光デバイスを作製することができれば、特性の優れた電子デバイスと同一基板上に発光デバイスを作製できることになり、その効果は計り知れないものがある。これらの材料の中で、シロキセン系化合物は可視域で強いホトルミネセンス(PL)を呈するため、Si基板上の発光デバイス用材料として有望である。しかし

ながら、従来の技術ではシロキセン系化合物の薄膜をSi基板上に積層することは困難であった。

【0004】シロキセン系化合物は顆粒状の CaSi_2 を塩酸中に浸漬することで得られるが、この方法では粉末状のシロキセン系化合物しか得られない。シロキセン系化合物をSi基板上に作製した例では、金属Caを蒸着によりSi基板上に堆積した後、加熱して基板からSiを拡散させた後、塩酸処理を行う方法が報告されている("New growth technique for luminescent layers on silicon": M.S. Brandt, et al.; Applied Physics A, Vol. 54, pp. 567-569, 1992)。しかし、この場合には CaSi_2 薄膜を得る段階でSiが基板側からのみ供給されるため、膜厚方向の組成分布が均一にならない。また、金属Caは反応性が高く、空気中で保存すると表面に酸化皮膜が形成される他、徐々に吸湿して炭酸化合物もしくは水酸化合物を形成するため、乾燥した不活性雰囲気中に保存するか油などの中で保存する必要があるなど、製造上煩雑な取扱いを要する。

【0005】本発明は、上述した従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、空気中で容易に取り扱うことの可能なカルシウムの珪化物を主原料とし、Si基板上に膜厚方向の組成分布が均一な、シロキセン系化合物薄膜を形成することができるシロキセン系化合物薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明のシロキセン系化合物薄膜を製造する方法は、蒸発源として CaSi_2 及びSiを用いた蒸着法と、急速加熱法、及び塩酸による化学処理法を用いたことを特徴とする。すなわち、本発明は、シリコン(Si)基板に真空中でカルシウムの珪化物として二珪化カルシウム(CaSi_2)、珪化カルシウム(CaSi)もしくは珪化二カルシウム(Ca_2Si)のうちの一つ、及びSiを蒸発源として、蒸着法により CaSi_x ($0 < x < 2$)薄膜とSi薄膜を交互に2層以上積層し、該 CaSi_x /Si多層薄膜蒸着Si基板を真空中もしくは不活性雰囲気中で加熱することで CaSi_2 単結晶薄膜をSi基板上に形成し、該 CaSi_2 単結晶薄膜積層Si基板を塩酸により処理することにより前記シリコン基板上にシロキセン系化合物薄膜を形成するシロキセン系化合物薄膜の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明による方法は、3つの処理段階を踏む。第一の段階はいわゆる蒸着法である。すなわち真空チャンバ内で、カルシウムの珪化物、たとえば CaSi_2 を蒸発源として蒸発させる。このとき、相平衡の関係で蒸発した CaSi_2 が対向したSi基板上に到達したときには必ずSiの欠損を伴うため、Si基板上にはアモルファスの CaSi_x ($0 < x < 2$)薄膜が堆積する。続けて、Siを蒸発源として同様に CaSi_x 上にSi薄膜を堆積する。蒸発源の加熱方法は抵抗加熱法と電子ビーム

加熱法があるが、融点が比較的低いカルシウムの珪化物は抵抗加熱法を、また融点の高い Si は電子ビーム加熱法を適用することが望ましい。必要な膜厚に応じて CaSi_x / Si 多層薄膜を積層していく。このとき、 CaSi_x 薄膜と Si 薄膜の膜厚比を、最終的に CaSi_2 の組成に合うように調整することが重要である。 CaSi_2 を蒸発源としたときの CaSi_x 蒸着膜の組成 x は加熱温度や装置形状などに依存するが、 $x=1$ の組成は他の組成より安定であるため、この組成の薄膜は比較的大きい条件範囲で容易に得ることができる。従って、 CaSi_x と Si の膜厚比はほぼ 1 : 1 とすればよい。膜厚はそれぞれの元素 (Ca と Si) の相互拡散長を考慮し、それぞれ 200 Å 以下にすることが望ましい。第二の段階は急速加熱法であり、赤外線を基板に照射することにより 800°C 以上まで 120°C / 分前後で急速に加熱する。その後 800°C 以上の温度で適当な時間保持すると、 CaSi_x / Si 多層薄膜が元素の相互拡散により CaSi_2 の単結晶薄膜となる。このとき、 CaSi_x と Si を交互に堆積しているため、短時間の熱処理で CaSi_2 薄膜が得られる。また、蒸着後のそれぞれの層が 200 Å 以下の薄膜であるため、加熱処理後の膜厚方向の組成分布も極めて均一な CaSi_2 薄膜を得ることが可能である。第三の段階は塩酸による化学処理法である。すなわち、塩化水素の発煙を抑制するために室温以下に保温された塩酸中に 2 時間～5 日間浸漬する。 CaSi_2 単結晶薄膜は塩酸により Ca を引き抜かれ、代わりに水素 (H)、水酸基 (OH) などが CaSi_2 のシリコン骨格を末端するようになり、シロキセン系化合物薄膜に変化する。この時、処理する塩酸の濃度と温度により、必要な処理時間と得られるシロキセン系化合物の種類が変化する。例えば塩酸濃度が 1 規定濃度程度と薄かつ温度が室温程度と高い場合には、必要な処理時間は厚さ 1 μm の膜で 2 時間程度で、得られる薄膜はカウツキ型シロキセン (図 4 b) と呼ばれる、シリコン骨格に酸素が侵入した形のシロキセンである。一方、同様の膜を濃塩酸中 0°C で 5 時間処理を行うと、シリコンの骨格が酸化されていない、より導電性の高いワイス型シロキセン (図 4 a) と呼ばれる化合物の薄膜を得ることができる。なお、濃塩酸中において -20°C 以下で 3～5 日間処理を行うと、酸素または水酸基を含まず、代わりに塩素を含む塩化ポリシラン ($\text{SiH}_{1-x}\text{Cl}_x$) と呼ばれるシロキセン系化合物 (図 4 c) の薄膜が得られる。塩化ポリシランは、カウツキ型またはワイス型シロキセンと比較して、シリコンの平面骨格中に含まれる酸素量がより少なく、従って導電性が高い。図 4 において、(a) はワイス型シロキセンの一層のシリコン平面骨格構造模式図、(b) はカウツキ型シロキセンの一層のシリコン平面骨格構造模式図、(c) は塩化ポリシラン ($\text{SiH}_{1-x}\text{Cl}_x$) の一層のシリコン平面骨格構造模式図である。以上により、Si 基板上にシロキセン系化合物薄膜が形成される。

【0008】

【実施例 1】図 1 は本発明のうち第一の段階に用いる抵抗加熱／電子ビーム加熱ハイブリッド蒸着装置の模式図である。ここで、101 は蒸着装置チャンバ、102 は基板ホルダ、103 は基板シャッタ、104 は基板加熱部 (図 2 参照)、105 は電子ビーム加熱蒸着源坩堝、106 は電子ビーム加熱蒸着源 (Si)、107 は電子ビーム加熱発生部 (フィラメント)、108 は電子ビーム蒸着用シャッタ、109 は抵抗加熱用タングステンボート、110 は抵抗加熱蒸着源 (CaSi_2 粒)、111 は抵抗加熱蒸着用シャッタ、112 はシリコン基板である。蒸発源 110 の CaSi_2 は純度 99.5 % 以上の顆粒状である。また、Si は純度 99.99 % 以上のペレット状である。平常時のチャンバ 101 内の真空度は 1×10^{-7} Torr 以下である。抵抗加熱部分 109 はタングステン製のボート状の抵抗体となっており、通電により 1200°C 以上まで加熱可能である。電子ビーム加熱部分は水冷される坩堝 (ハースと通称している) 105 とタングステンフィラメント 107 からなり、フィラメント 107 から発生した電子が外部磁界によって 270° 方向転換してハース内のターゲット 105 に照射され、蒸発源 106 を 1800 °C 以上まで加熱可能である。

【0009】図 2 は本発明のうち第二の段階に用いる基板加熱部 104 の模式図である。通常蒸着装置には基板加熱のための加熱装置を有しており、図 1 よりその部分を拡大して示したものが図 2 である。ここで、21 はランプハウス、22 は熱電対、23 はタングステンフィラメント、24 は石英製フィラメントカバー、25 は基板ホルダ、26 は基板抑え板、27 はシリコン基板、28 は基板シャッタである。熱源には赤外線ランプを使用しており、800 °C 以下では 5°C / 秒以上の加熱速度が得られる。また、最高到達温度は 1200 °C 以上である。

【0010】図 3 は本発明のうち第三の段階に用いる不活性雰囲気中低温化学処理装置の模式図である。ここで、301 は陽圧式グローブボックス、302 はパスボックス、303 は窒素ガスフローメータ、304 は逆止弁、305、306 はストップバルブ、307 は低温恒温水槽、308 は非水冷媒 (メタノールなど)、309 はフラスコ、310 は塩酸、311 は CaSi_2 薄膜積層 Si 基板、312 はゴム栓である。雰囲気の不活性にするのは、塩酸処理する際に酸素が雰囲気中に存在すると、シロキセン系化合物のシリコン平面骨格中に酸素が侵入しやすく、そのため導電性が低くなるためである。完全に窒素で置換された雰囲気中のグローブボックス 301 中に、パスボックス 302 を通して導入した CaSi_2 単結晶薄膜積層 Si 基板 311 を、低温恒温水槽 307 中で一定温度に保たれたフラスコ 309 中の塩酸により処理する。このとき、処理温度は 0°C 以下の低温の方がよりシリコン骨格の酸化度が低い (すなわち導電性の高い) シロキセン系化合物薄膜を得ることができるので、恒温水槽 307 の冷媒 308 にはメタノールやエチレングリコールなどの融点の低い液体を使用する。グローブボックス 301 は常時窒素を流して酸素の侵入を防ぎ、

フラスコ309中の塩酸310から塩化水素ガスが気化して散逸しないように、フラスコにはゴム栓312をしておく。

【0011】図5は図1、図2に示した装置を用いて作製した第二の段階を経た後のSi基板上CaSi₂薄膜の断面模式図である。CaSi₂のSiの平面骨格は、Si基板表面と平行な方向に広がり、膜厚方向に平面骨格が積層する。従って、第三の段階を経た後のシロキセン系化合物薄膜も同様な積層の仕方になる。

【0012】図6は第二段階まで処理を終了した後のCaSi₂薄膜／(111)面Si基板構造の典型的なX線回折スペクトルを示したものである。図よりわかるとおり、Si基板のピークの他に明瞭なCaSi₂薄膜からのピークが観測される。幾つかの異なる試料の各段階での作製条件を表1に示す。

【0013】

【表1】

試料番号	蒸着条件 (CaSi ₂ :抵抗加熱Si:電子ビーム加熱)				加熱条件			塩酸処理条件			処理後の膜厚 (μm)		PL (×は発光が極めて弱かったもの)	
	組成: x	CaSi _x 厚さ (Å)	Si厚さ (Å)	積層数 (封)	加熱速度 (℃/分)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (時間)	塩酸濃度	温度 (℃)	時間 (時間)	処理後の膜厚 (μm)	発光波長 (nm)	PL (×は発光が極めて弱かったもの)	発光強度 (任意単位)
#1-1					100	800	2	1N	~23	2	1.0	×	×	×
#1-2				25封					0	5	1.0	620		0.6
#1-3					100	900	1	37%	~23	2	1.0	515		0.8
#1-4	1.0	200	200						0	5	1.0	630		1.0
#2-1					100	800	1.5	1N	~23	2	1.0	×	×	×
#2-2				25封					0	5	1.0	×	×	×
#2-3					100	900	0.8	37%	~23	2	1.0	505		0.1
#2-4	1.5	300	100						0	5	1.0	625		0.15

【0014】図7は表1に示した試料のうち、試料番号#1-3の、第三段階まで処理を終えた後のホトルミネ

ンス (PL) 発光を示したものである。PL測定は、励起光源にヘリウム・カドミウム (He-Cd) レーザの 325 nm の

ラインを用い、試料は室温で空気中で行った。このほか、一部の試料を除いて各試料は可視域で強い PL 光を発している。また、第三段階の CaSi_2 薄膜処理温度を変化させることで、可視域の緑色 ($\sim 510 \text{ nm}$) から赤橙色 ($\sim 600 \text{ nm}$) まで、発光色を変えることができる。膜厚は表 1 中に示したとおり、 $1.0 \mu\text{m}$ と、発光素子の活性層として使用するのに十分な膜厚を有している。

【0015】

【発明の効果】以上詳細に述べたように、本発明により、従来の技術では困難であった、シロキセン系化合物薄膜を Si 基板上に容易に作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明方法の第 1 段階に用いる抵抗加熱／電子ビーム加熱ハイブリッド蒸着装置の模式図である。

【図 2】本発明方法の第 2 段階に用いる基板加熱部の模式図である。

【図 3】本発明方法の第 3 段階に用いる不活性雰囲気中低温科学処理装置の模式図である。

【図 4】シロキセン化合物におけるシリコン平面骨格構造を示す模式図である。

【図 5】 CaSi_2 薄膜を積層した Si 基板の模式図である。

【図 6】本発明方法の第 2 段階を行った後の試料の X 線回折スペクトル図である。

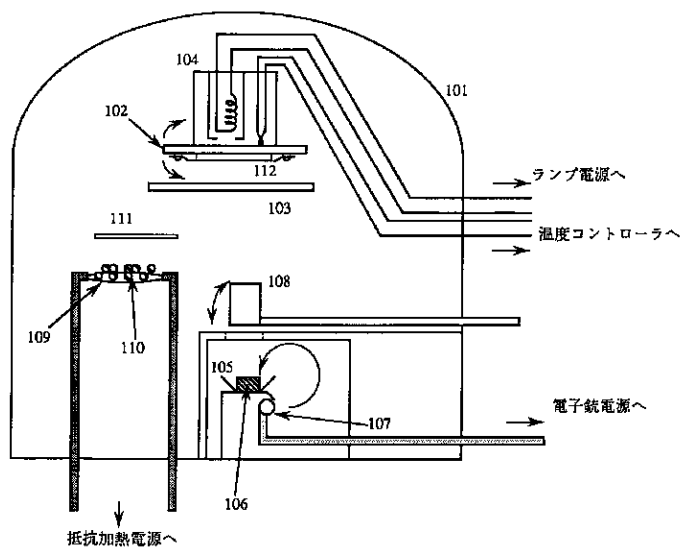
【図 7】本発明によるシロキセン系化合物薄膜／Si 基板の PL 発光スペクトルである。

【符号の説明】

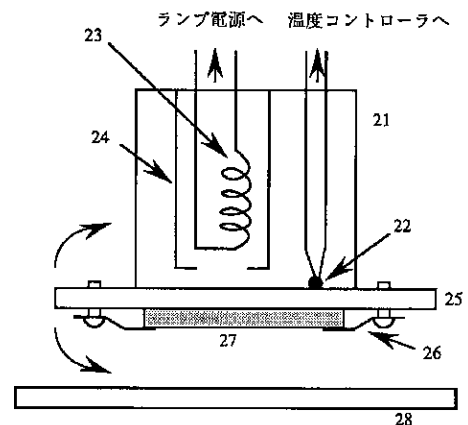
101 蒸着装置チャンバ
102 基板ホルダ

103 基板シャッタ
104 基板加熱部
105 蒸発源坩堝
106 シリコンペレット
107 電子銃（電子ビーム発生源）
108 蒸発源シャッタ 1
109 抵抗加熱ボート
110 蒸発源シャッタ 2
111 シリコン基板
21 ランプハウス
22 熱電対
23 タングステンフィラメント
24 石英製フィラメントカバー
25 基板ホルダ
26 基板押さえ板
27 シリコン基板
28 基板シャッタ
301 陽圧式グローブボックス
302 パスボックス
303 窒素ガスフローメータ
304 逆止弁
305, 306 ストップバルブ
307 低温恒温水槽
308 非水冷媒（メタノールなど）
309 フラスコ
310 塩酸
311 CaSi_2 薄膜積層 Si 基板
312 ゴム栓

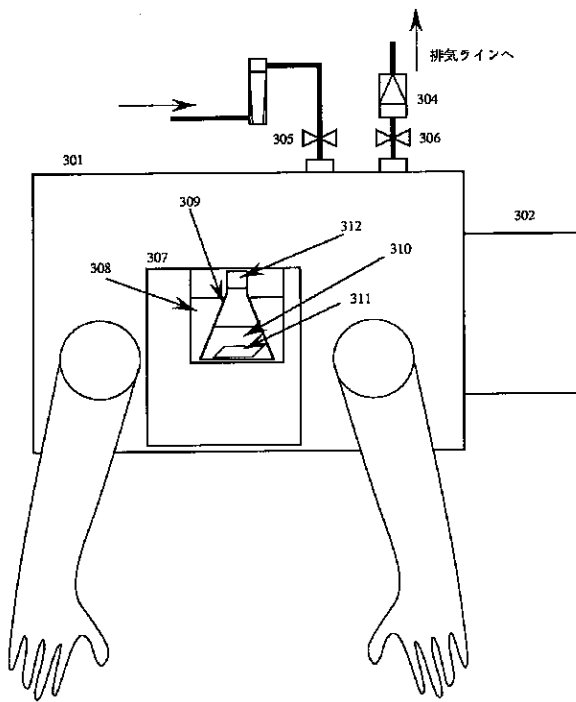
【図 1】



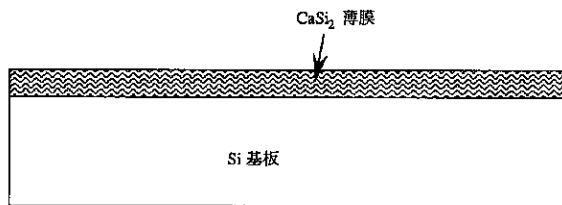
【図 2】



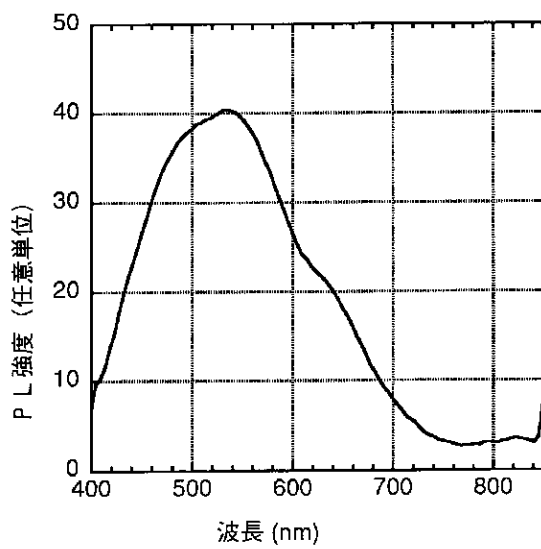
【図3】



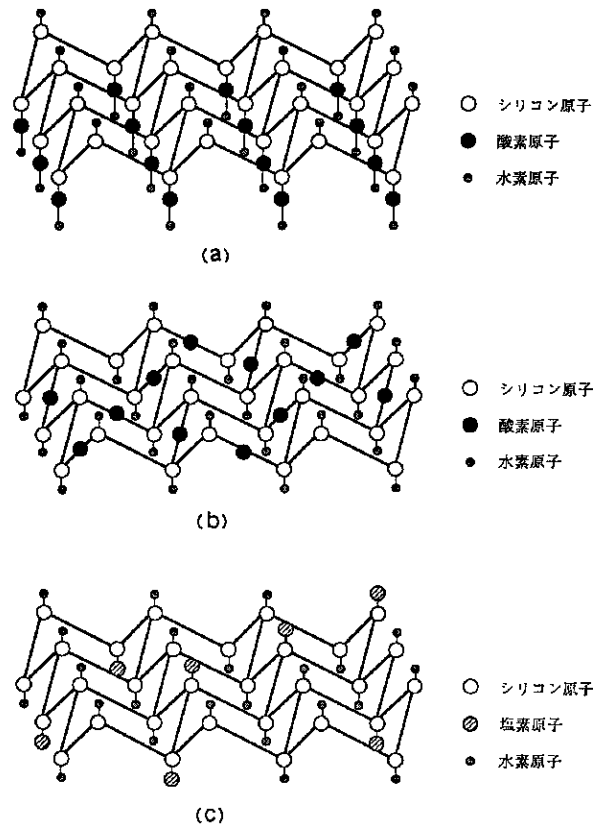
【図5】



【図7】



【図4】



【図6】

