

先端追跡

[R-72] ファセット発生を抑制したシリコンの選択エピタキシー

1-4G ビット DRAM(Dynamic Random Access Memory)のような超々 LSI は、21 世紀のマルチメディア社会を担う基本技術であり、そのための研究・開発が推進されている。超々 LSI に関しては、多くの研究課題が存在しており、薄膜の選択成長もそのひとつである。特に、シリコンの選択エピタキシーは、MOS トランジスタのソース・ドレインせり上げに必須の技術である。

シリコンの選択エピタキシーにおいては、 SiO_2 側面でのファセットの発生が大きな問題である。(100) シリコン基板上で材料ガスとして Si_2H_6 を用い通常の条件(材料ガスの気相反応を十分に抑制できる流量、などの条件)でシリコンエピタキシー成長を行った場合、(311) 面そして SiO_2 側面極近傍では(111) 面からなるファセットが現れる。この現象は、表面エネルギーを極小化する成長メカニズムで理解されている¹⁾。

しかるに最近、宮永・辰巳らは、低温(600℃)で大流量の Si_2H_6 を供給する成長過程と Si_2H_6 の供給を止め Cl_2 を流す表面処理過程とを交互に繰返すことにより、ファセットのないシリコン選択エピタキシーを実現できることを示した²⁾。この研究結果は、超々 LSI 材料成長技術としてインパクトの大きいものである。彼らはまたこの成長プロセスに関し、 Cl_2 を流す表面処理は SiO_2 上にできたシリコン成長の核を除去する過程であり、ファセットのないシリコン選択エピタキシーの本質は低温で大流量の Si_2H_6 を供給する成長過程にあることを指摘している。それに対する成長メカニズムとしては水素サーファクタントの効果などが考えられるが、現在のところ解明されてはいない。表面科学的なアプローチが期待されるところである。

文 献

- 1) T. Aoyama et al. : J. Cryst. Growth **136**, 349 (1994).
- 2) 宮永, 辰巳 : 第55回応用物理学会講演会予稿集, No.1 (1994) p. 267.

(日電 ME 研 沼沢陽一郎)

[R-73] 液相析出法による硫化カドミウム膜の作製

硫化カドミウム(CdS)膜は光応答素子として利用されている半導体材料であり、光電気化学反応の電極としても注目を集めているが、均一で透明な薄膜を作成しにくいことが問題であった。最近、このCdS膜を液相から析出させる方法がいくつか報告されている。ひとつは、チオ尿素などイオウを含む有機化合物とカドミウム塩の水溶液を加熱し、浸漬した導電性基板上に析出させる方法(「化学浴析出法(Chemical Bath Deposition)」)である^{1,2)}。これは加熱により有機含イオウ化合物が分解して生成する硫化物イオンが、溶液中のカドミウムイオンと反応して硫化カドミウム微粒子が生じることが原理とされる。この方法で作成した酸化スズ/CdS/CdTe系太陽電池で15%を越えるエネルギー変換効率が報告されている。さらに、これを改良して、きわめて低い抵抗(10^1 から $10^2 \Omega\text{cm}$)の立方晶系CdS薄膜の作成も行われている³⁾。

一方、電気化学的析出法による同様のCdS膜の調製も報告されている⁴⁾。この場合、チオアセトアミドやチオセミカルバジドなどの有機含イオウ化合物と塩化カドミウムが用いられ、70~80度程度に加熱しながら、定電位分解すると透明で均一な膜がカソード上に生成する。著者らは、加熱により水溶液中に過飽和状態で存在するCdS微粒子が、カソード電極上での水の還元によってpHが変化するのに伴って析出する機構を提案している。

文 献

- 1) T. L. Chu, S. S. Chu, J. Britt, C. Ferekides, C. Wang, C. Q. Wu and H. S. Ullal : IEEE Electron Device Lett. **43**, 303 (1992).
- 2) J. Britt and C. Ferekides : Appl. Phys. Lett. **62**, 2851 (1993).
- 3) O. d. Melo, L. Hernandez, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, M. Becerril and E. Vasco : Appl. Phys. Lett. **65**, 1278 (1994).
- 4) D. P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Kajita and H. Minoura : Solid State Commun. **90**, 3 (1994).

(京大工 大谷文章)

[R-74] 水晶振動子を利用した固体電極表面エネルギー変化の測定

最近, Heusler ら^{1,2)}は水晶振動子(人工水晶をある特定の角度でカットした厚さ1mm以下の円盤。水晶結晶の異方性に由来する圧電的性質により, 厚み方向に微小交流電圧をかけると, 水晶は剪断方向に振動する)を利用して固体電極の表面エネルギー変化を測定する試みをおこなった。従来, 水晶振動子は水晶の共振周波数変化から微小の質量変化を検出する水晶微量天秤(QCM)として用いられている。しかし, 水晶振動子の共振周波数変化に影響を及ぼす因子として, 質量変化のほかに応力変化がある。Heusler らは水晶振動子の両面に蒸着した金属薄膜の一方を溶液に浸漬し, 試料電極とした。なお, 水晶円盤の円周はホルダーに固定されている。電位変化にともなう試料電極の表面エネルギー変化は水晶円盤にわずかな変形を与える。

水晶円盤の裏側から静水圧をかけると水晶振動子の共振周波数は静水圧に対して放物線的に変化する。この静水圧を調節することにより共振周波数変化に影響を及ぼす質量因子と応力因子を分離することができる。応力フリーの状態で共振周波数は極大を示し, 水晶円盤変形の数学的解析より共振周波数が極大を示す静水圧変化から表面エネルギー変化を求めることができる。

Heusler らはこの手法を用いて, 不働態鉄電極の表面エネルギー変化の測定¹⁾および金電極上へのPbおよびTlのUPDにともなう表面エネルギー変化の測定²⁾をおこなった。特に, 金電極のUPDによる表面エネルギー変化には表面歪の寄与が大きいことを示した。さらに彼らは水晶円盤の変位を光干渉法を用いて測定し, 表面エネルギー変化を求めることにも成功している³⁾。固体電極の表面エネルギー変化の測定は, 電気二重層の構造に関する基礎的知見を得るうえにも, また, 電極触媒の開発などの実用面においても重要であり, 今後の研究が注目される。

文 献

- 1) K.E. Heusler, A. Grzegorzewski, L. Jaeckel and J. Pietrucha : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92**, 1218 (1988).
- 2) K.E. Heusler and J. Pietrucha : J. Electroanal. Chem. **329**, 339 (1992).
- 3) L. Jaeckel, G. Lang and K.E. Heusler : Electrochim. Acta **39**, 1031 (1994).

(北大工 瀬尾真浩)

[R-75] 高誘電率酸化物薄膜の誘電特性

半導体デバイスの高集積化にともない高度化が望まれる技術として, 微細加工, 微細トランジスタ動作などとともに高誘電率薄膜の作成があげられる。誘電薄膜の用途は, たとえば強誘電体の分極反転を利用した不揮発メモリや高誘電率によるDRAMキャパシタセルである。特にキャパシタセルは, DRAMの記憶単位を構成するSiトランジスタからの α 線ソフトエラーによるリーク電荷のため, その容量は一定値以上が必要とされている。この容量を確保するために高誘電率の薄膜キャパシタの開発が進められている。材料としては, BaTiO₃, SrTiO₃ およびその固溶系が主な対象系となっている。これら材料は常温で1000以上の誘電率を有する。スパッタリング法によるこれらの系の薄膜を用いて, すでに試作段階としては64MDRAM¹⁾, 256MDRAM²⁾の開発が報告されている。しかしその薄膜の誘電率は最大でもたかだか400程度である。またキュリー温度と誘電率の温度依存性が一貫性を示していない。従来, 微小粒径の強誘電性セラミックスではその誘電特性が粒径に依存して変化し^{3,4)}, それは微細粒子の表面エネルギー, 表面応力により説明されているが, 薄膜セラミックスの緩慢な相転移(?), 自発分極の変化などは応力などでは説明できない。薄膜における誘電特性の異常を理解することは, 誘電体の本質の解明のみならず, 応用面からも興味深いものがあり, 今後のさらなる検討が望まれる。

文 献

- 1) Y. Miyasaka and S. Matsubara : Proc. 7th Int. Symp. Appl. Ferroelect. 1990, 121 (1991).
- 2) Y. Ohno et al. : Symp. VLSI Tech. Digest 149 (1994).
- 3) G. Arlt et al. : J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985).
- 4) K. Uchino et al. : J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1555 (1989).

(無機材研 菱田俊一)