

1. 目的

SiNWsの電子物性および結晶構造評価を行う。作製方法として、Solid-Liquid-Solid法による成長を試みる。

2. 実施事項、進捗状況

基板温度を950℃にし熱蒸発法によるシリコンナノワイヤーの作製を試みた。作製後、基板をSEMで観察したがSiNWは成長していなかった。基板全体をSEMで観察したが、原料SiOらしきものは見当たらなかった。したがって成長しない原因は、原料SiOが基板に十分輸送されていないためだと考えられる。原料が基板上に十分輸送されない原因として、

- ①原料のつぼと基板の距離が、石英管を用いた作製例と比較してかなり長い。
- ②チャンバーの形状が、円筒状でなく枝分かれしている。
- ③チャンバーの内壁の温度はSiOが蒸発するにはならず、一度内壁についたSiOクラスターは再蒸発せずとどまってしまう。(石英管を用いた場合、管全体が蒸発温度に達しているためSiOは一度内壁についても再蒸発される。)

といったことが挙げられる。つぼを基板があるチャンバーに導入することも考えたが、つぼの輻射熱にOリングが耐えられない可能性が高い。以上のことから、現状のセットアップでは、アニール装置を用いたSiO熱蒸発法によるSiNWsの作製は困難であると考えた。

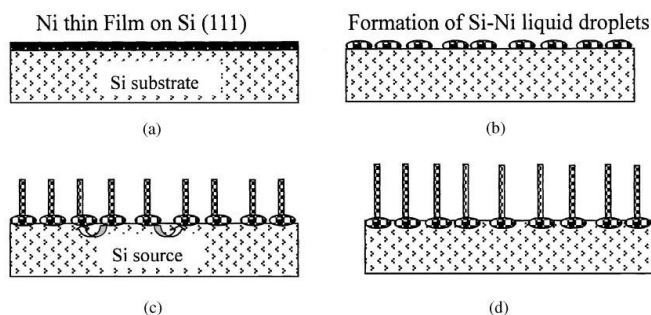
ここまで、現状ある装置でSiNWsを成長させる方法としてSiOの熱蒸発VLS法を試みていたが、それ以外の方法がないか調べた。その結果、VLS成長とは異なるSLS(Solid-Liquid-Solid)成長と呼ばれる成長があることがわかった。

SiNWs成長として代表的なVLS(Vapor-Liquid-Solid)成長では原料としてシランガスの供給が必要である。一方、SLS成長では、ガス原料を供給する必要がなく、原料は成長のステージとなるSi基板から拡散・供給される。SiNWsのSLS成長メカニズムは次の通りである。

- (a)シリコン基板上に、触媒金属の薄膜を蒸着する。
- (b)触媒金属-基板シリコンの合金液滴が形成される。
- (c)シリコン基板-合金液滴の界面を通してシリコン

原子が液滴に持続的に拡散する。

- (d)ナノワイヤー成長後、元々スムーズであった基板表面に凹凸が生じている。



SLS-SiNWsの作製方法の例として、

- ①シリコン基板にニッケル薄膜 40nm を蒸着する。
- ②石英管中で、Ar(36sccm)-H2(4sccm)ガス(200Torr)気流下、950℃で基板を加熱する。

図 1. Solid-Liquid-Solid 成長 (Ni 触媒) [1]

SLS-SiNWs の特徴として、①原料ガスが必要ない。②成長速度が速い。③結晶がアモルファスとなる。等が挙げられる。触媒金属として、ニッケル[1]・鉄[1]・金[3]・プラチナ[4]が使われる。これらの金属はシリコン中での拡散係数が比較的高いが、これは SLS 成長においてシリコンの十分な拡散が必要となるからである。以上述べた SLS 成長であれば原料ガスの輸送が必要ないため、アニール装置を用いた成長が比較的容易に可能であると考えた。

現在は、金触媒による SLS-SiNWs の作製を試みている。セットアップを図 2 に示す。1 回目(サンプル 1)の作製条件は、1000℃ (ただし高速昇温・降温)とした。結果、SiNWs の成長は起こらなかったが、基板表面に凹凸が生じている (図 3)。ただし、論文で見られる合金液滴は形成されていない。成長しなかった原因として、①作製温度が低い。

②昇温、降温の速度が速い。といったことが考えられる。これらを確認するため 2 回目では、①1100℃ (高速昇温・降温) (サンプル 2)②1000℃ (ゆっくり昇温・降温) (サンプル 3)の 2 パターンの作製を行った。SEM 像を示す。(図 4,5)

結果、いずれのサンプルにおいても、SiNWsは成長しなかった。サンプル2はサンプル1同様、表面に凹凸はあるものの合金液滴は形成されていないようである。サンプル1およびサンプル2に共通する点として、高速昇温・降温であることがある。表面の凹凸は合金が島状になったものと考えられ、高速昇温・降温によるものだと考えられる。しかし、サンプル2ではSiNWsと思しきもの(赤丸部分)が少量見受けられ、これは作製温度が高いことによるものだと考えられる。一方、サンプル3では50~100nm前後の合金液滴が形成されている。六角形状の合金液滴(青丸部分)が一部形成されているが、理由はまだわからない。以上の観察結果から、本作製環境においては1100℃以上の温度でゆっくり昇温・降温することが必要であると考ええる。

3.今後の予定

SiNWsがSLS成長する作製温度・温度変化を見つけ出す。また、成長したSiNWsはSEMおよびTEMを用いて構造解析、組成分析を行っていききたい。また、作製条件によるSiNWsの形状・直径・成長モード・構造・組成の違い等を調べていきたい。

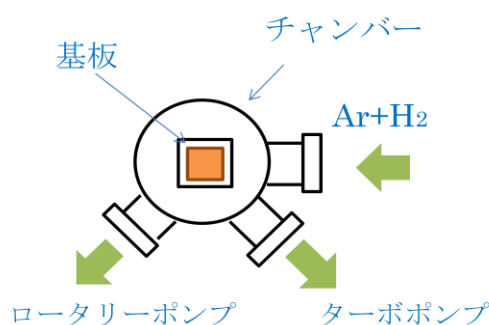


図2. SLS-SiNWsの作製装置

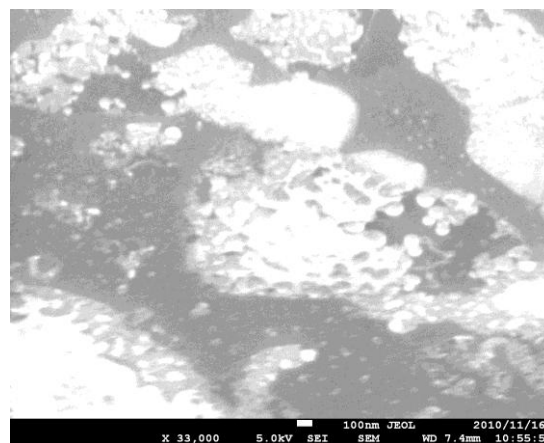


図3. サンプル1の基板SEM像

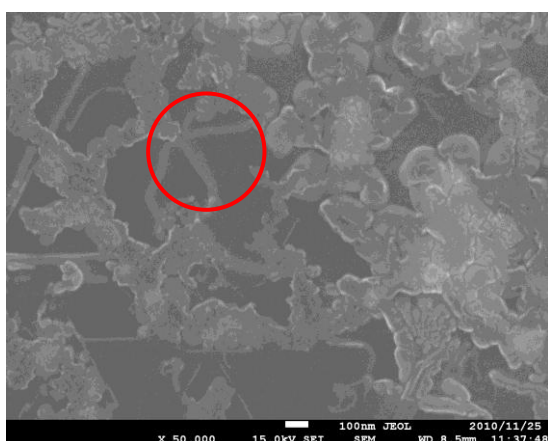


図4. サンプル2の基板SEM像

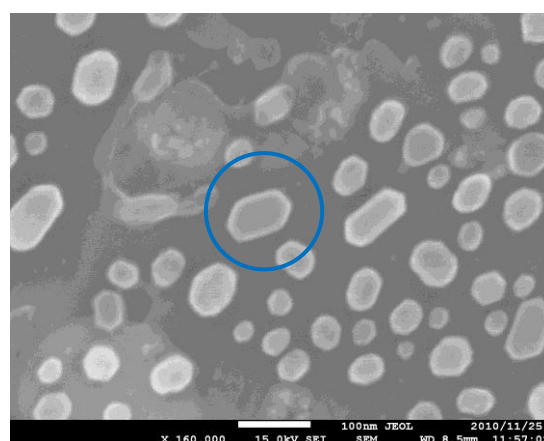


図5. サンプル3の基板SEM像

4. 参考文献

- [1] H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang, D.P. Yu, Y.P. Wang, J. Xu, Z.H. Xi, S.Q. Feng, *Chemical Physics Letters* 323, (2000), 224–228
- [2] J.B. Chang, J.Z. Liu, P.X. Yan, L.F. Bai, Z.J. Yan, X.M. Yuan, Q. Yang, *Materials Letters* 60 (2006) 2125–2128
- [3] Y.J. Xing, D.P. Yu, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, *Appl. Phys. A* 76, 551–553 (2003)
- [4] C.Y. Wang, L.H. Chan, D.Q. Xiao, T.C. Lin, H.C. Shiha, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24,2 (2006)