

## ナノシリコン弾道電子源を利用した IV 族半導体薄膜のプリンティング堆積

Printing deposition of thin group IV films using ballistic hot electron emitter

農工大・院・工 ○須田隆太郎, 八木麻実子, 小島明, 白樫淳一, 越田信義

Graduate School of Eng., Tokyo Univ. of Agri. & Technol.

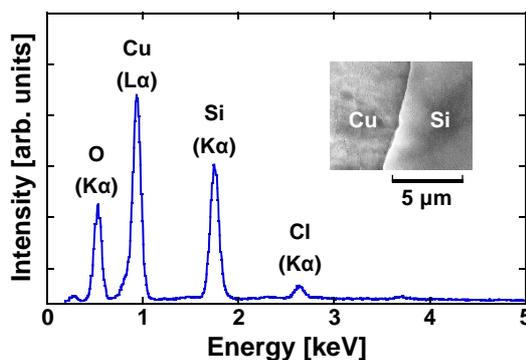
○R. Suda, M. Yagi, A. Kojima, J. Shirakashi, and N. Koshida

E-mail: koshida@cc.tuat.ac.jp

**はじめに:** ナノシリコンダイオードから面放出する弾道電子を物質塩溶液に注入すると陽イオンが還元され当該物質の薄膜が堆積する。これまでに浸漬・滴下手法を用いることで金属および IV 族半導体の薄膜が電子放出面上に堆積することを確認した[1,2]。この現象は、溶液を塗布した対向基板に弾道電子を近接照射する方式でも生じる[3]。今回は、このプリンティング方式による Si、Ge 薄膜の堆積と核形成過程の熱力学的な考察について報告する。

**実験:** n<sup>+</sup>-Si 基板に堆積したノンドープ poly-Si 層 (1.6 μm) を HF 水溶液中で陽極酸化処理を施し、電子ドリフト層となるナノシリコン層を形成する。次いで、エチレングリコール溶液中での電気化学的酸化、超臨界状態の CO<sub>2</sub> による洗浄・乾燥等の処理を施した。最後に表面電極として Ti (1 nm) と Au (10 nm) の薄膜を積層した。薄膜堆積実験では、SiCl<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub> 溶液を塗布したターゲット基板 (Si 基板、熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 基板、Cu シートなど) と電子放出面をピエゾアクチュエータ制御により接近させた。低真空不活性ガス中で電子源を駆動した後、各種溶媒で洗浄した。堆積した薄膜について、SEM や EDX によるキャラクタリゼーションを行った。

**結果:** 溶液を塗布したターゲット基板と電子放出面を近接対向させ、電子放出が顕著となる印加電圧で間欠駆動を行ったところ、溶液を塗布した領域に薄膜が形成された。Fig. 1 に Cu シート上に堆積した Si 薄膜の EDX スペクトルと SEM 像を示す。堆積した薄膜から、Si の特性 X 線信号が検出された。同様の結果は GeCl<sub>4</sub> 溶液を用いた実験でも確認された。また、核生成の自由エネルギー[4]に基づく解析により、ナノシリコンエミッタから放出される弾道電子は Si や Ge の核生成条件に適合したエネルギーを有していることがわかった。これにより当該薄膜が自律的に成長すると考えられる。この方法は種々の金属・半導体の薄膜を絶縁性・柔軟性の基板上へ堆積できると考えられ、室温・クリーンな新規ウェットプロセスへの展開が期待できる。



**Fig. 1.** Measured EDX spectrum of the deposited surface. The surface SEM image is also shown in the inset.

- [1] N. Koshida, A. Kojima, T. Ohta, R. Mentek, B. Gelloz, N. Mori, J. Shirakashi, ECS Solid State Lett. **3** (5), P57 (2014).
- [2] R. Suda, M. Yagi, A. Kojima, R. Mentek, N. Mori, J. Shirakashi, and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 04DH11 (2015).
- [3] R. Suda, M. Yagi, A. Kojima, N. Mori, J. Shirakashi, and N. Koshida, J. Electrochem. Soc., **163**, E162 (2016).
- [4] M. Paunovic and M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 2006).