

真空蒸着による非晶質シリコンの 固相エピタキシャル成長

大 泊 巖*, 各 務 正 一*, 斎 藤 敏 夫* 米 原 隆 夫**

* 早稲田大学理工学部 〒160 東京都新宿区大久保 3-4-1

** キヤノン(株)製品技術研究所 〒152 東京都目黒区中根 2-2-1

(1981 年 4 月 22 日受理)

Solid Phase Epitaxial Growth of Vacuum Deposited Amorphous Silicon

Iwao Ohdomari*, Masakazu Kakumu*, Toshio Saito*, and Takao Yonehara**

* School of Science and Engineering, Waseda University., 3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 160

** Canon Research and Development Center, Canon Inc., 2-2-1, Nakane, Meguro-ku, Tokyo, 152

(Received April 22, 1981)

Solid phase epitaxial growth (SPE) of vacuum-deposited amorphous silicon (a-Si) has been examined using transmission electron microscopy (TEM) and electron spin resonance (ESR). We have demonstrated that the surface cleanliness of the crystalline silicon (c-Si) substrate and impurities introduced during deposition have a great influence on the SPE process of a-Si. For a-Si deposited on a c-Si surface cleaned by iterative sputtering and annealing in ultra high vacuum, we have obtained good epitaxial growth layers comparable to bulk c-Si.

Behavior of the EPR signal during annealing can be well explained on the basis of the TEM observation that there are void networks in an a-Si film deposited on c-Si having the native oxide. No such structure exists in an a-Si film on c-Si with a clean surface. The structure of a-Si, where SPE occurs at a high rate, is compared with that of ion bombarded a-Si. We have discussed a mechanism of SPE on the basis of an a-Si/(100) c-Si interface model not having any dangling bonds.

1. はじめに

単結晶シリコン (c-Si) に臨界量を越えてイオン注入を行うと、イオンの分布する領域が非晶質化する¹⁾。この非晶質化した領域がその後の熱処理によって固相エピタキシャル成長 (SPE) することは良く知られており、主としてカリフォルニア工科大学のグループにより成長速度の基板面方位依存性²⁻⁴⁾および不純物依存性⁵⁻⁷⁾など詳しい研究がなされてきた。筆者らは、c-Si 上に真空蒸着された a-Si についても SPE が起るかもしれないと考え、1973 年にこの研究に着手した。研究開始は早かったものの、a-Si の膜質の改善、下地表面の清浄化に挑んで、我々が乏しい研究費で悪戦苦闘している間に、蒸着

による a-Si 膜の SPE の成功例が次々に報告された。すなわち、Ar⁺スパッタリングと熱処理により清浄化された下地上に超高真空 (UHV) 中で蒸着した a-Si の SPE が起ることを、後方散乱法 (RBS)、透過電子顕微鏡 (TEM) などで観測した Roth らの報告⁸⁾、高温熱処理により清浄化された Si 下地上に UHV 中で蒸着された a-Si の SPE を中速電子線回折 (MEED) により観測した例^{9,12)}、“RCA 溶液”で化学エッチした c-Si 下地上の a-Si の SPE を RBS により観察した例¹³⁾、蒸着による a-Si 膜中の不純物が SPE におよぼす影響を調べた例^{14,15)}などである。それゆえ、最近になって真空蒸着による a-Si の SPE に成功した我々の研究は、いわばこれまでの成功例の追試を行ってみたということになる。しかし

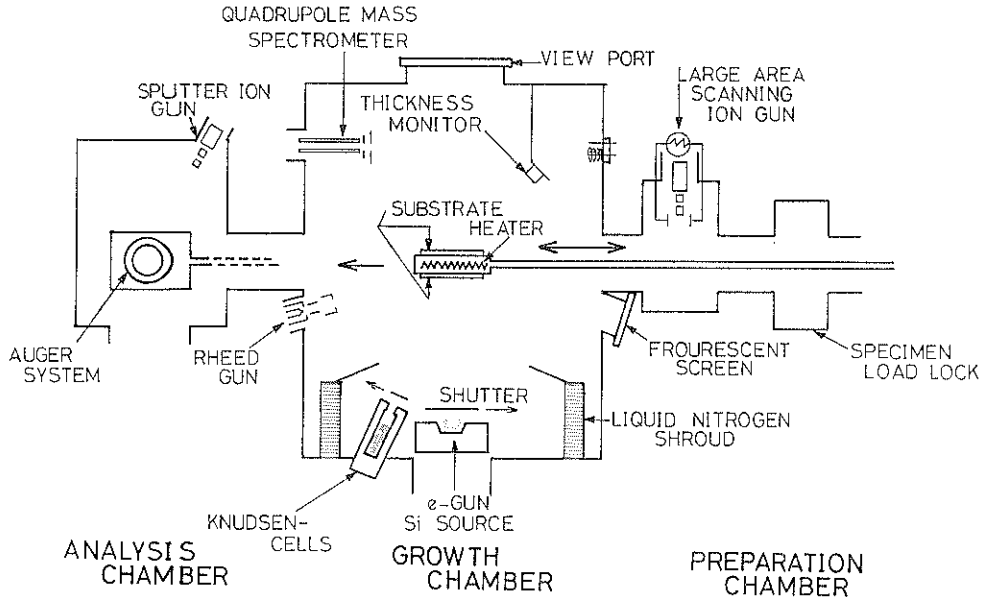


Fig. 1 Schematic diagram of experimental MBE system.

ながら我々が、実験方法を逐次改善して最終的に SPE に成功した経緯は、SPE 過程に影響する要因を明らかにする上で大きな意味があると考えられる。

本論文では、前半で真空蒸着による a-Si の SPE に関して、これまでに我々がえた主な知見を紹介して、a-Si の SPR 過程を支配する要因を明らかにする。後半では、SPE が起る a-Si/c-Si 構造について、電子スピン共鳴 (ESP) による測定結果を中心に議論する。

2. a-Si の SPE 過程に影響する要因

ここでは、c-Si 下地表面の処理方法および蒸着時の真空度が、a-Si 膜の熱処理後の結晶性におよぼす影響を、TEM による観察結果を中心に議論する。

2.1 実験方法

実験に用いた試料は、以下の3種類に分けられる。

(1) 自然酸化膜のある Si 下地に通常高真空中で蒸着したもの。

(2) 自然酸化膜のある Si 下地に UHV 中で蒸着したもの。

(3) 清浄な Si 下地に UHV 中で蒸着したもの。

(1) の試料作製には、面方位(111)および(100)の P 形 (比抵抗 4000 $\Omega\cdot\text{cm}$) の Si 結晶を用いた。脱脂、希弗酸による通常の洗浄工程の後、Si ウェハを油拡散ポンプを備えた蒸着装置に装填した。希弗酸によるリンス直後の下地表面には、約 15 Å の自然酸化膜が残っていることが、偏光解析により確かめられた¹⁶⁾。真空槽を 2×

10⁻⁷ Torr 以下に排気後、1200 Å の a-Si 膜を電子ビーム加熱によって堆積させた。堆積速度は試料によって若干異なり、70~85 Å/min であった。再結晶化のための熱処理は、同じ真空槽内で 500~900°C の温度範囲で 30 分間行った。

(2)、(3) の試料作製に用いた Si 分子線エピタキシー (MBE) 装置の構成を Fig. 1 に示す。装置は機能によって以下の3つの部分に分けられる。a. 試料準備室 (preparation chamber) にはイオン銃とヒーターを組み込んだ基板ホルダーがあり、2 keV の Ar⁺ イオンによるスパッタリングと熱処理を繰り返して c-Si 下地表面を清浄化できる。b. 蒸着室 (growth chamber) では電子銃により Si の蒸着を行なう。またここには水晶膜厚計、四極子質量分析計、および反射高速電子線回折装置 (RHEED) が備えられており、それぞれ膜厚、ガス分圧、下地および蒸着膜の結晶性の評価を行うことができる。蒸着中の下地温度は、基板ホルダー内の水冷パイプにより室温に保たれる。c. 分析室 (analysis chamber) にはオージェ電子分光装置 (AES) があり、下地表面および蒸着膜の成分分析を行う事ができる。なお、AES の分解能は表面第1層の 0.001% 以上である。この MBE 装置の到達真空度は 3×10⁻¹⁰ Torr である。

試料(2)および(3)の作製には、面方位(100) n 形 (比抵抗 4~8 $\Omega\cdot\text{cm}$) の Si 単結晶を用いた。蒸着前の c-Si 表面を清浄化する方法には、一般に a. 1000~1200°C で熱処理、b. スパッタエッチング+熱処理、c. c-Si 上

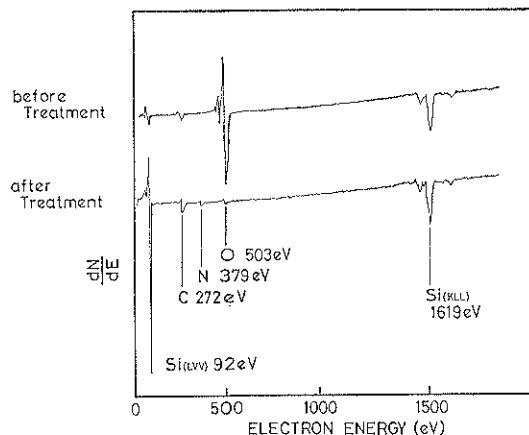


Fig. 2 Auger electron spectra from the c-Si wafer before and after surface treatment.

に意図的に SiO_2 を堆積させ高温で SiO_2 が揮発性の SiO に変化する事を利用する, などの方法がある。本研究では, b. の方法を用いて清浄化を行った。下地の c-Si は市販の状態のまま試料準備室に装填され, 排気後, (2), (3)の実験条件に応じて, 一部のものはそのまま, 残りは Ar^+ スパッタリングと 1000°C , 10分の熱処理を3回繰り返して清浄化を行った後, a-Si を蒸着した。

表面の清浄化を行なう前後の下地の表面状態を AES によって評価した結果を Fig. 2 に示す。2つのスペクトルを比較すると, 503 eV の酸素ピークの変化が著しいことがわかる。清浄化によって酸素ピークが激減し, 92 eV の Si (LVV) ピークが増大する。すなわち, 清浄化前に存在していた厚さ約 $20\text{ \AA}$ の自然酸化膜^{10,11)}が清浄化によってほぼ消失することがわかる。

試料(2)および(3)の a-Si の蒸着条件を Table 1 に示す。各試料の蒸着膜は, RHEED のその場観察によっていずれも非晶質であることが確認された。蒸着後試料は大気中に取り出され, TEM 観察のために $5\times 5\text{ mm}^2$, ESR 測定のために $2\times 10\text{ mm}^2$ の大きさにそれぞれ分割された。熱処理は, 乾燥窒素雰囲気中で $300\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間行った。

2.2 自然酸化膜のある Si 下地への通常高真空での a-Si の蒸着

前項の(1)の方法で(111) c-Si 上に蒸着された a-Si 膜を 700°C 以上まで熱処理した後の構造は, 試料によって双晶から多結晶まで広い範囲に分布する。このうち最良の場合である双晶構造の電子線回折図形を Fig. 3 に示す。図中の大きな明るい斑点は, 再結晶層の主な部分(母相)からの回折斑点であり, 再結晶層の大部分は下地(111)面からエピタキシャルに結晶化していることがわ

Table 1 SAMPLE PREPARATION

SAMPLE No.	C-1	C-2
SUBSTRATE	Cry-Si N-type (P dope) 4~8 $\Omega\cdot\text{cm}$	
SURFACE TREATMENT	IBA $\times 3$	NOTHING
BASE PRESSURE	$< 3\times 10^{-10}$ Torr	
PRESSURE DURING DEPOSITION	$< 6\times 10^{-8}$ Torr	$< 4.5\times 10^{-8}$ Torr
TEMPERATURE OF SUBSTRATE	$28\sim 38^\circ\text{C}$	$< 20^\circ\text{C}$
THICKNESS	9500 $\text{\AA}$	6250 $\text{\AA}$
DEPOSITION RATE	2 $\text{\AA}/\text{sec}$	2 $\text{\AA}/\text{sec}$

かる。母相斑点の回りの衛星斑点は, 再結晶層中に双晶が存在することによるものである。これら衛星斑点の一部は, 4枚の {111} 面上の一次双晶および二重回折によって説明できるが, 24個の {111} 反射だけは説明困難である。そこで我々は, 図4に示すように, 4枚の {111} 面で囲まれた正四面体を構造単位とする多重双晶粒子モデルを作り, これによる回折図形の解析を行った¹⁷⁾。このモデルは, 一次双晶 OAFB の“下向き”の(111)面に結合される正四面体 ABPF およびこれに等価な2個の正四面体から成る二次双晶を考慮している点が特徴的で, “modified MTP model”とも呼ばれるべきものである。Fig. 4 のモデルから Fig. 5 に示す回折図形のえられることが, 解析の結果明らかになった。すなわち, 24個の異常な {111} 反射のうち, $\langle 220 \rangle$ 方向の6対の隣り合った斑点は井野らによる多重双晶粒子モデル¹⁸⁾により, また, 残りの6対の {111} 斑点は, 二次双晶 ABPF およびこれに等価な他の2個の正四面体の {111} 面が電子線の方向と $2^\circ 7' 15''$ だけずれることにより, それぞれ説明できる。実際に結晶層に含まれる双晶粒子の構造としては, 4枚の {111} 面に平行な面で囲まれる多面体を考えれば良く, Fig. 4 のモデルは Fig. 3 の回折図形を完全に説明する。

上述のように, 膜厚 $1200\text{ \AA}$ の結晶層の大部分は下地(111)面からエピタキシャルに結晶化してはいるものの, $\langle 220 \rangle$ 方向にない6対の {111} 斑点は, Fig. 4 のモデルに示されているように, 下地からの方位に関する情報がついに下地に向かって逆戻りし始めたことを象徴的に表している。a-Si の膜厚の増加とともに, 方位情報伝達に

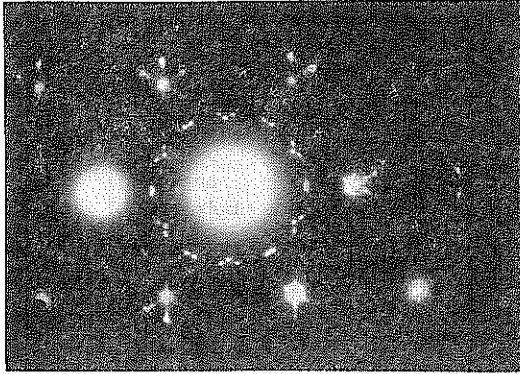


Fig. 3 TED pattern for post-annealed a-Si layer (vacuum deposited on c-Si, film thickness $\approx 1200 \text{ \AA}$, after 900°C anneal for 30 min).

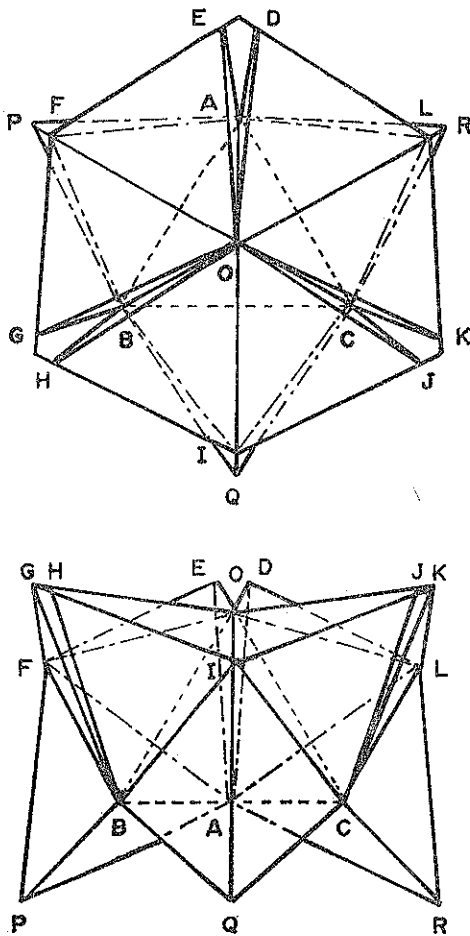


Fig. 4 Modified MTP model which includes secondary twins on the 'downward-pointing' $\{111\}$ faces of primary twins; the matrix is the tetrahedron OABC.

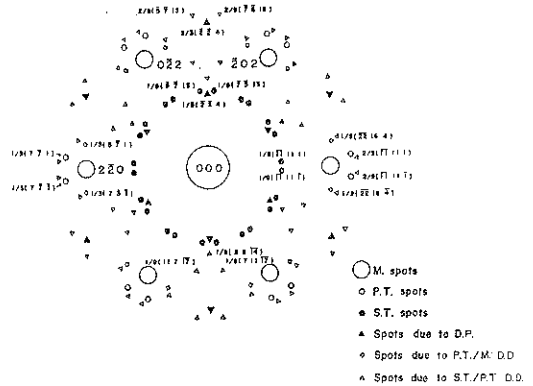


Fig. 5 Expected twinning pattern from the modified MTP model in fig. 4 where the effect of double positioning is taken into account.

おける誤り率はさらに増加し、回折図形上の余分な衛星斑点の数が増す。すなわち、自然酸化膜のある c-Si 下地上に通常高真空中で蒸着された a-Si では、SPE は永続きしない。

2.3 自然酸化膜のある Si 下地への UHV 中での a-Si の蒸着

UHV 中での a-Si の蒸着は、膜中にとり込まれる不純物の量を著しく低減させ、前項の場合より良い結晶層をうることができると期待される。しかしながら事実は逆で、この場合には、どのように試料を作製しようと、結晶層は多結晶にしかない。

この現象は、次のように理解することができる。後述のように、SPE の素過程は、a-Si/c-Si 界面で、5 および 7 原子環から椅子状 6 原子環への結合手の切り離しおよび再配置が起こることである。そこで、自然酸化膜は、界面で、奇数原子環から 6 原子環への結合の再配置に関する情報を減衰させ、膜中の不純物は、膜中での Si 原子間の結合手の再配置を困難にする、と考える。この考えに立つと、前項のように自然酸化膜が存在し、膜中の不純物濃度も高い場合には、c-Si からの方位情報が a-Si にうまく伝わらない反面、a-Si 膜中でのランダムな核形成による多結晶化も起こりにくくなっているため、方位の情報はある程度まで界面近傍の a-Si には伝わり、双晶が発生する。一方、自然酸化膜が存在し、膜中の不純物濃度が極めて低い本項の場合には、自然酸化膜のために c-Si からの方位の情報が a-Si にうまく伝達されない間に、純度の高い a-Si 中でランダムな核形成が容易に起こり、結局多結晶ができてしまう。

2.4 清浄な Si 下地への UHV 中での a-Si の蒸着

Fig. 6 に、試料(3)を熱処理し TEM で観測した結果

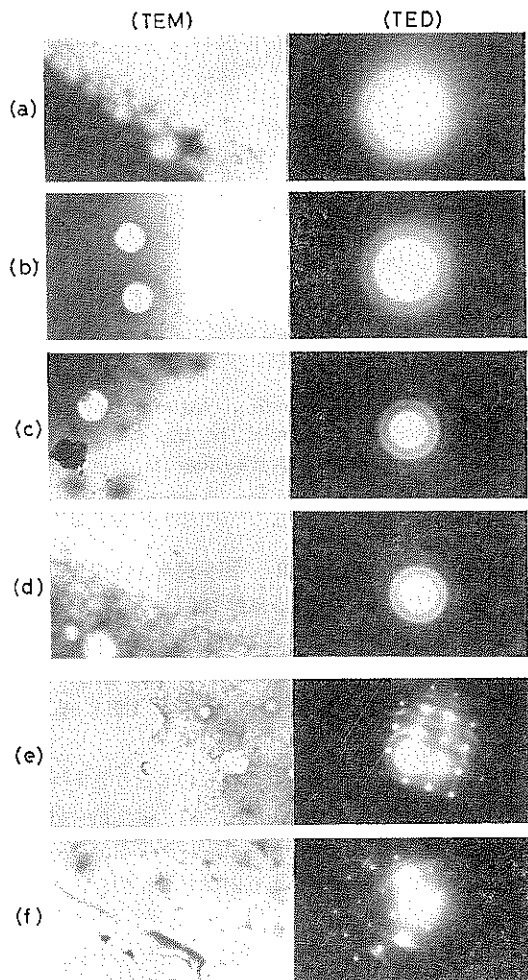


Fig. 6 TEM and TED patterns of a-Si film of c-1 at various annealing temperatures for hours. (a) as-depo. (b) 300°C. (c) 400°C. (d) 500°C. (e) 600°C. (f) 700°C.

を示す。蒸着直後から 500°C までの熱処理では、電子線回折図形はハローであり、蒸着膜は非晶質のままである。しかし 600°C 熱処理では (100) の回折図形が現れ、700°C になるとさらに菊池線まで見えてきて、より結晶性の良い SPE の起っていることがわかる。またこれらの回折図形は試料のどの部分からも観測され、a-Si が一様に結晶化している事が確認される。

次に、SPE を起こした試料の結晶性の良さをバルクの Si 結晶と定量的に比較するために、RBS を用いて、試料から後方散乱されるイオンの最低収率、すなわち $\chi_{\min}$ を測定した結果を Fig. 7 に示す。図からわかるように、 $\chi_{\min}=4\%$ で、RBS スペクトルもバルク Si のスペクトルに一致しており、SPE の起った領域の結晶

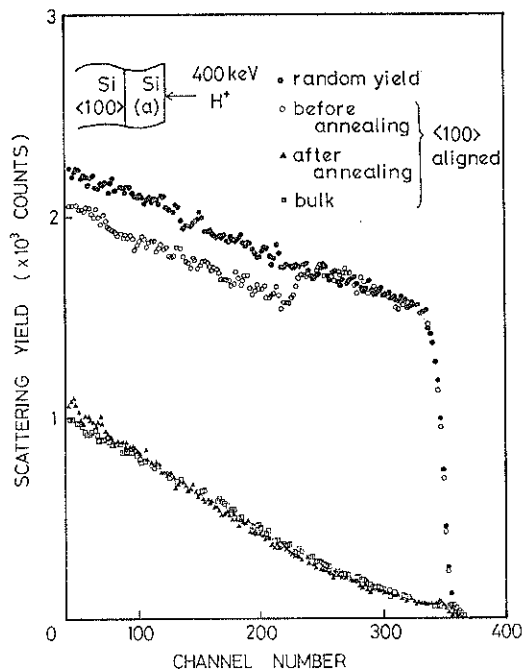


Fig. 7 400 keV $^1\text{H}^+$ channeling spectra of an epitaxial Si grown by SPE at 600°C for 30 min. [100] aligned (channeled) data and non-channeled (random) yield are also shown.

性がバルク結晶並みになっている。

厚さ 9500 Å の a-Si について SPE の成長速度を測定した結果を Fig. 8 に示す。熱処理は、乾燥窒素雰囲気中、550°C で 15 および 30 分間行った。15 分の熱処理で回折斑点がハローに重なって見え始め、30 分ではハローが消えて完全に (100) 斑点のみになる。ゆえに、550°C、30 分の熱処理により 9500 Å の a-Si が完全に SPE を起したことになり、成長速度は、TEM 試料として残っている層の厚みを考慮しても、少なくとも 250 Å/min と見積られる。これは、イオン注入による a-Si の SPE のデータを含めて、従来報告されている値より大きい。比較のために、Table 2 に従来のデータの一部をまとめた。

3. SPE を起す a-Si/c-Si 構造の ESR による検討

3.1 ESR 測定の方法

ESR 測定には日本電子(株)製の ESR スペクトロメータを用いた。周波数は GHz 帯 (X-バンド) マイクロ波出力は 100 μW ~ 200 mW, 測定温度は 100 ~ 293 K である。試料を入れる石英管から ESR 信号がでない事は確認しており、また低温での測定の際には石英管内を 10^{-2}

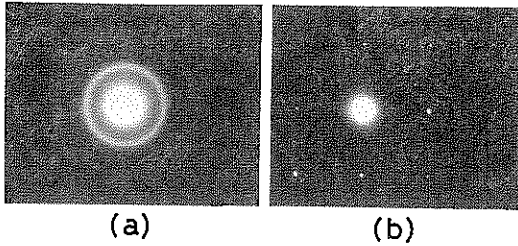


Fig. 8 TED patterns of a-Si films of c-1 after 550°C annealing for (a) 15 min, (b) 30 min.

Table 2 summary of growth rate

Preparation of a-Si	Annealing Temperature (°C)	Regrowth rate (Å)	Ref.
Si ⁺ self implantation	550	90	13
	550	93	3
Evaporation	580	100	9
	625	80	15

Torr 程度の真空にひき 試料に露がつかないように配慮した。

測定される ESR 信号は、マイクロ波の吸収波形の 1 次微分形であり、この信号からスピ密度と線幅が求められる。スピ密度は、ESR 信号の面積を求め、2 種類の標準試料 ($2.6 \sim 3.0 \times 10^{13}$ spins および $3.0 \sim 4.0 \times 10^{14}$ spins) との比較により求めた。測定される ESR 信号はほぼローレンツ型であったので、計算機で測定された ESR 信号をローレンツ 1 次微分曲線と比較して fitting させ、線幅を正確に求めた。

3.2 ESR 測定の結果

a-Si 中のスピ密度の熱処理温度依存性を Fig. 9 に示す。ここで使用された試料は表 1 に示した条件で作製されたものである。以下 a-Si/c-Si 界面の清浄度の高いものを c-1、低いものを c-2 として得られた結果を述べる。

蒸着直後では c-1 のスピ密度は 3.5×10^{18} spins/cm³、c-2 では 1.0×10^{19} spins/cm³ である。蒸着あるいはスパッタで作られた a-Si ではスピ密度が $10^{19} \sim 10^{20}$ spins/cm³ の報告が多い¹⁹⁻²²⁾で、c-1 の場合蒸着により作られた a-Si としてはかなり低い値を示している。これらの試料に熱処理を加えると、c-1 ではスピ密度は単調に減少していき、600°C の熱処理ではもはや装置の検出感度 (2×10^{12} spins) 以下になり信号は消滅する。これは SPE が起ったことに対応しており、2.4 の TEM, RBS の結果と一致している。一方 c-2 では熱処理温度が 400°C まではスピ密度はいったん減少するが、その後さらに熱処理温度を上げるとスピ密度は増加し、600°C の熱処理でピークとなり、700°C 以降の熱処

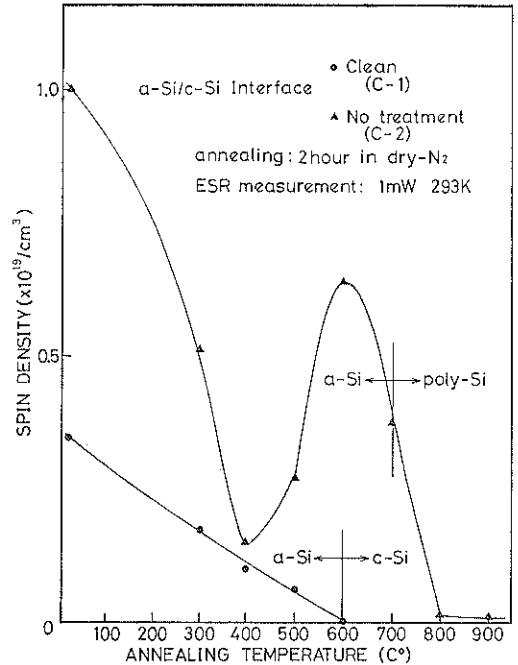


Fig. 9 Comparison of the spin density for a-Si with and without surface treatment as a function of the annealing temperature. The spin density for c-1 is reduced monotonically, for c-2 there is a peak at 600°C annealing.

理で再び減少する。この現象は通常高真空中で蒸着された a-Si 膜の熱処理過程で以前に報告されている^{20,23)}。UHV 中で蒸着した a-Si の ESR 測定を行なった Thomas らにより、これは a-Si 膜中の不純物のせいであると²⁴⁾されていたが、本研究の結果、後述のように、a-Si/c-Si 界面の自然酸化膜の存在がこの現象に関係があることがわかった。

c-1 および c-2 からえられる ESR 信号の線幅の熱処理温度依存性を Fig. 10 に示す。まず熱処理前では、c-1 の線幅は 8.4 Gauss、c-2 では 4.75 Gauss である。熱処理温度の上昇にともない c-1 の線幅は減少し、c-2 では 600°C まではほとんど一定値を保つ。c-2 上で多結晶となる 700°C の熱処理では線幅が上昇している。

次に SPE をおこす試料について SPE に至るまでの線幅の熱処理温度依存性を調べた。蒸着したままの試料と 300, 400, 500°C の熱処理を施した試料について、測定温度をかえて ESR 測定を行った。

Fig. 11 にその結果を示す。図に示してあるように、線幅 ($\Delta H(T)$) は 2 つの部分に分けられ、

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + \Delta H_1(T)$$

と表わせる。右辺第 1 項 (ΔH_0) はスピンスピン緩和

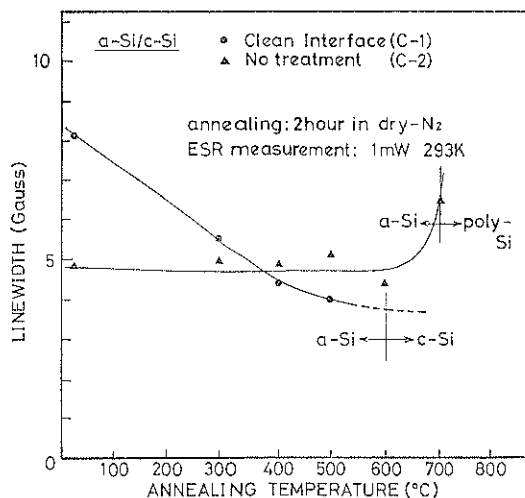


Fig. 10 The linewidth measured at 293 K for a-Si films deposited on c-Si with and without surface treatment annealed at various temperatures.

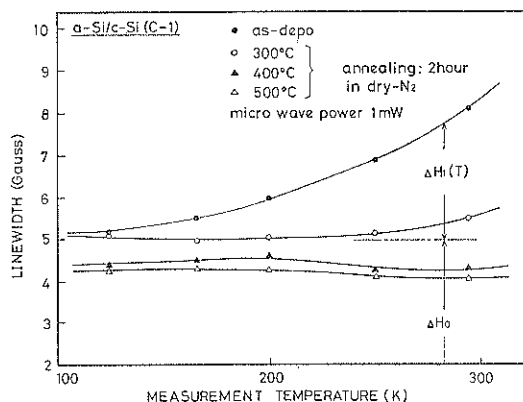


Fig. 11 Measurement temperature dependence of the linewidth for a-Si with the clean interface (c-1), before and after annealing at various temperatures.

時間 (T_2) に関する項で測定温度に依存しない。第2項 ($\Delta H_1(T)$) はスピン-格子緩和時間 (T_1) に関する項で測定温度に大きく依存する。蒸着したままの試料の場合には測定温度により $\Delta H_1(T)$ の値が大きく変化するが、熱処理温度を上げるに従い変化が少なくなり、 T_1 が長くなる。熱処理温度が上昇すると ΔH_0 が減少し T_2 が長くなる。

3.3 a-Si/c-Si 構造の違いが ESR 信号に及ぼす影響

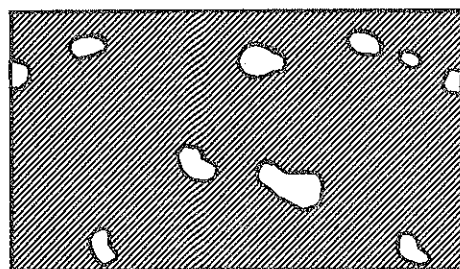
この節では、前節までの ESR 測定により得られた a-Si/c-Si 構造のスピン密度や線幅に関する実験結果にもとづき、SPE を起こす c-1 と起こさない c-2 の試料の

a-Si/c-Si 構造の違いと、その熱処理による変化を議論する。

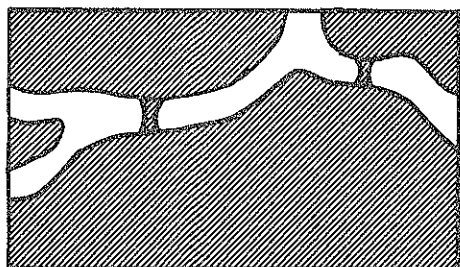
蒸着直後の c-1, c-2 試料中のスピン間の平均距離は、もしスピンの分布が均一であるとすると、それぞれ 40 ~ 60 Å, 30 ~ 45 Å になる。このスピン間距離は、線幅が双極子相互作用のみになっているとすれば、Fig. 10 の実験値よりも狭い線幅を与えるはずである。したがって、両試料ともスピンは不均一に分布して、スピン間距離は上の値より小さいと結論される。

SPE を起こす c-1 の a-Si/c-Si 構造では、スピン密度が小さく、かつスピンは不均一に分布していることと、この試料の TEM 観察では void network が見られなかったことより、SPE を起こす a-Si は、イオン注入によって作られた a-Si のように micro voids が孤立して存在していて、Fig. 12(a) に示すような構造になっていると考えることができる。この試料では、Fig. 9 のようなスピン密度の単調減少にともない、スピン間の距離が広がり、双極子相互作用で決まる線幅の減少が見られる (Fig. 10)。また同時に、熱処理にともないスピンの与えられたエネルギーが格子に逃げにくくなり、Fig. 11 のような線幅の熱処理および測定温度依存性を示すものと考えられる。

SPE を起こさない c-2 の a-Si/c-Si 構造について議論するには、次に述べる Phillips²⁵⁾ の指摘が大いに助けとなる。すなわち、Phillips によると、a-Si 膜は、Fig. 12(b) に示すような、連結部分 (bridge) を持つクラスターの集合から成る柱状 (あるいは粒状) 構造をとっていると考えられる。そして、各クラスターは、Fig. 13(a) に示すように、c-Si の (111) 面的な性質を持つ面 ((111) pseudoface) と、その面の間の (100) 面的な性質を持つ稜線 (quasilinear (100) edge) に囲まれていると指摘している。Fig. 13(a) は、表面再配列 (surface reconstruction) のない場合であるが、実際には、(111) 的な面では、c-Si を劈開した直後の (111) 表面の (2×1) 構造のような再配列をしていて ESR 中心となる未結合手は存在しない。しかし、(100) 的な稜線は、c-Si の (100) 表面の (2×1) 構造のような再配列をしていて、Fig. 13(b) のように 1 原子当り 1 本の未結合手を持ち ESR 中心となる。これらの描像は、TEM で void network の観察された c-2 の a-Si 膜に当てはまる。したがって、この試料には、exchange narrowing を起こすのに十分なほどスピン間距離の小さい未結合手が (100) 的なクラスターの稜線に存在しているはずである。このことより、Fig. 10 に示すように、蒸着直後の c-2 試料の線幅が、スピン密度は c-1 より大きいにもかかわらず、4.75 Gauss という小さい値を示すことが理解できる。表面に自然酸化膜を持つ



(a)



(b)

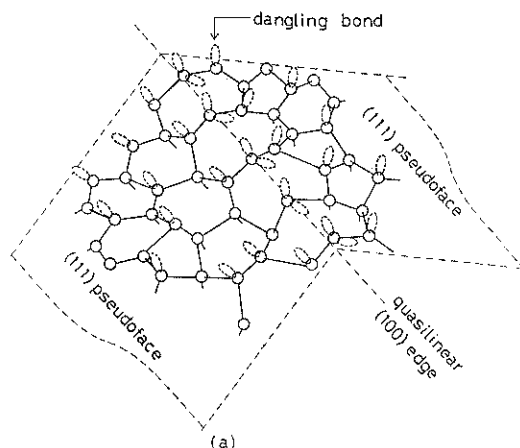
Fig. 12 Two different structures of a-Si film.
(a) Isolated microvoids. (b) Void networks between clusters of a-Si which are connected by bridges.

c-Si 下地に、柱状構造を持つ a-Si 膜が形成される理由は今のところ明らかではないが、fused silica 上の a-Si²⁴⁾ にも柱状構造が見られ、スピン密度がわれわれの試料に近いという事実は、注目に値する。

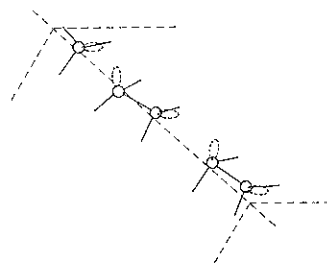
c-2 試料のスピン密度は、400°C までの熱処理によって線幅が一定にもかかわらず減少する。a-Si 膜の密度の増加が、クラスター間の連結部分を通っての原子の拡散によるとすれば、スピン密度の熱処理による減少は、(100) 面的な稜線の実効的な長さの減少に帰せられる。その間も稜線上のスピン間の距離は不変 (5 Å 程度) であるので、exchange narrowing は、スピン密度が減少するにもかかわらず観測され、一定の線幅を示すことになる。600°C におけるスピン密度の再増加は上の見方を用いて説明できる。つまり、熱的原因によるストレスにより、クラスター間の連結部分が破損し、スピン密度に寄与する (100) 面的なクラスターの稜線の実効的な長さが増加すると考えられる。

3.4 SPE を起こす a-Si/c-Si の構造

前節で示したように SPE を起こす c-1 の a-Si は、イオン注入による a-Si に近い構造を持っていると考え



(a)



(b)

Fig. 13 Schematic picture of quasilinear (100) edge between (111) pseudofaces of cluster of a-Si film. (a) Before surface reconstruction. (b) Dangling bonds on reconstructed quasilinear (100) edge. Reconstructed (111) pseudofaces have no dangling bonds which act as ESR centers.

られるが、この a-Si/c-Si 構造は、400~500°C の熱処理により、さらにスピン密度が減少して、我々の組み立てた未結合手を含まない a-Si/(100) c-Si の界面の構造のモデル²⁶⁾に近い性質を持っていると考えられる。

この界面のモデルでは、c-Si の (100) 面上に a-Si の Continuous Random Network (CRN) Model が組み立ててあり、a-Si 内部および a-Si/c-Si 界面に未結合手を含まない理想的な構造となっている。組み立てた CRN モデルでは、結合長と結合角のひずみは、それぞれ 1.05 %, 6.86° であり、また、二面角 (dihedral angle) のゆらぎや奇数原子環を含むなど、Steinhardt ら²⁷⁾の緩和された 519-atom CRN モデルと同様の構造的性質を持っている。また、界面のモデルの (100) 面近傍には、Fig. 14 の (a) と (b) に示すような椅子状 6 原子環と 7 原子環が並んでいるのが特徴であり、7 原子環の存在により (100) 面上に不規則性が導入されると共に界面領域にひ

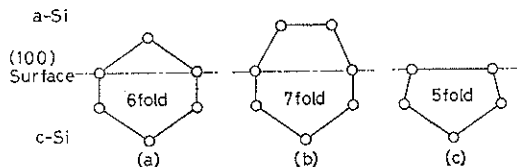


Fig. 14 Atomic configurations in a-Si/(100) c-Si interface model near (100) surface. (a) Chair-type six-fold ring. (b) Seven-fold ring. (c) Five-fold ring.

ずみをもたらす。我々は、最近、(100) 近傍の配置としては、**Fig. 14(c)**に示すような5原子環も可能であることを、(100) 面上での5, 6, 7原子環の種々の割合の配置を試すことにより確かめている²⁸⁾。

a-Si の SPE に際しては、奇数原子環を含む幾何学的に乱れた非晶質構造から、椅子状6原子環が規則的に並んだダイヤモンド構造の結晶格子への再配列が、界面で次々に起こっているはずである。したがって、SPE の素過程とは、我々の界面のモデルをもとに考えると、(100) 面近傍の5原子環と7原子環が椅子状6原子環となるような結合の再編成である。

素過程である結合の再編成が生じるためには、結合の切断 (bond breaking) が必要であり、SPE の過程では、一時的に界面に欠陥が生じることになる。Csepregi ら²⁹⁾は、結晶化に要する活性化エネルギーの値 2.3 eV が、結晶中の vacancy 形成のエネルギーに近いことより、結晶化を促進する欠陥は vacancy であると指摘している。我々は、この指摘をもとに、a-Si/(100) c-Si 界面のモデルに vacancy を導入したときの原子配置を調べることも試みている³⁰⁾。一方、Spaepen と Turnbull³¹⁾は、結晶化を促進する欠陥は、「1本の孤立した未結合手」であると主張している。どの欠陥が、SPE の現象において主要な働きをするかについては、ボンドを切るのに要するエネルギーと、結合長と結合角のひずみによる弾性エネルギーの変化を考慮して欠陥の形成エネルギーの値をもとめる詳細な計算が必要である。我々は、この観点から計算を進めている。

4. おわりに

真空蒸着による a-Si の SPE について TEM, ESR による観測を行ない、以下の事項を明らかにした。

(1) 真空蒸着による a-Si の SPE には、下地 c-Si 表面の清浄度と蒸着中に膜中に取り込まれる不純物量が重要な鍵となる。すなわち、UHV 中での表面の清浄化と蒸着により、バルク c-Si と同程度の結晶性を有する再結晶層が得られる。

(2) a-Si の ESR 信号の振舞を解析して、SPE を起こす a-Si の構造に関する知見を得た。すなわち、自然酸化膜のない清浄な c-Si 表面に蒸着された a-Si の SPE 直前の構造は、未結合手のない CRN の中に小規模の void が孤立して分布しているようなものと考えられ、イオン衝撃によって作られる a-Si の構造に近い。

(3) SPE の素過程は、筆者らの作った a-Si/(100) c-Si 界面のモデルをもとにして考えると、界面の (100) 面近傍での5原子環と7原子環が、椅子状6原子環の配置となるような結合の再編成である。この素過程となる結合の再編成を促進するためには、界面に一時的に欠陥の生じることが必要である。

今後の問題として、界面での欠陥の形成エネルギーを理論的に求めて、SPE の実験より得られる結晶化のための活性化エネルギー値と比較することにより、どのような型の欠陥が SPE の過程を支配しているかを解明する必要がある。これにより、界面の原子レベルでのモデルと、巨視的な成長速度論との橋渡しをすることが可能となる。さらに進んで、void などの欠陥や不純物が SPE の過程に及ぼす影響を論ずることができるようになるはずである。

文 献

- 1) 大泊巖：応用物理. **46** (1977) 793.
- 2) S. S. Lau: J. Van. Sci. Technol. **15** (1978) 1656.
- 3) L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer and T. W. Sigmon: J. Appl. Phys. **49** (1978) 3906.
- 4) L. Csepregi, J. W. Mayn and T. W. Sigmon: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 92.
- 5) L. Csepregi, E. F. Kennedy, T. J. Gallager, J. W. Mayer and T. W. Sigmon: J. Appl. Phys. **48** (1977) 4234.
- 6) E. F. Kennedy, L. Csepregi, J. W. Mayer and T. W. Sigmon: J. Appl. Phys. **48** (1977) 4241.
- 7) P. Revesz, M. Wittmer, J. Roth and J. W. Mayer: J. Appl. Phys. **49** (1978) 5199.
- 8) J. A. Roth and C. L. Anderson: Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 689.
- 9) Y. Shiraki, Y. Katauma, K. L. I. Kobayashi and K. F. Komatsubara: J. Cryst. Growth **45** (1978) 287.
- 10) B. A. Joyce and J. H. Neave: Surf. Sci. **27** (1971) 499.
- 11) R. C. Henderson: J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 772.
- 12) 白木靖寛：信学技報. **80** (1980) 29.
- 13) M. Von Allmen, S. S. Lau, J. W. Mayer and W. F. Tseng: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 280.
- 14) J. C. Bean and J. M. Poate: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 59.
- 15) G. Foti, J. C. Bean, J. M. Poate and C. W.

- Magee: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 840.
- 16) 大泊巖, 小野田信之, 田辺泰之, 吉本博樹, 伊藤糾次: 第8回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集, p. 3.
- 17) I. Ohdomari and N. Onoda: Phil. Mag. **35** (1977) 1373.
- 18) S. Ino: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 346.
- 19) M. H. Brodsky and R. S. Title: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 581.
- 20) M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser and G. D. Pettit: Phys. Rev. **B1** (1972) 2632.
- 21) P. A. Thomas, D. Lepine and D. Kaplan: *Proceedings of an International Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors* (ed. M. H. Brodsky, S. Kirkpatrick and D. Weaire) AIP Conference Proceedings No. 20 (1974) 47.
- 22) R. S. Title, M. H. Brodsky and J. J. Cuno: *Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors* (ed. by W. E. Spear, Centre for Industrial Consultancy and Liaison, University of Edinburgh (1977) p. 424.
- 23) I. Ohdomari, M. Ikeda and H. Yoshimoto: Phys. Lett. **A64** (1977) 253.
- 24) P. A. Thomas, M. H. Brodsky, D. Kaplan and D. Lepine: Phys. Rev. **B18** (1978) 3059.
- 25) J. C. Phillips: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1151.
- 26) T. Saito and I. Ohdomari: Phil. Mag. **B 43** (1981) 673.
- 27) P. Steinhardt, R. Alben and D. Weaire: J. Non-crystalline Solids **15** (1974) 199.
- 28) 斎藤敏夫, 柄沢武, 大泊巖: 第28回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 411.
- 29) L. Csepregi, R. P. Kullen, J. W. Mayer and T. W. Sigmon: Solid State Commun. **21** (1977) 1019.
- 30) 斎藤敏夫, 大泊巖: 第41回応用物理学学会学術講演会予稿集, p. 402.
- 31) F. Spaepen and D. Turnbull: Laser-Solid Interactions and Laser Processing-1978, AIP Conference Proceedings No. 50 (1978) 73.