

選択的単一核形成法による結晶成長

米原 隆夫

キヤノン (株) デバイス開発センター ☎254 神奈川県平塚市田村 6770

(1995年 4月10日受理)

SENTAXY

Selective Nucleation based Epitaxy

Takao YONEHARA

Canon Inc. Device Development Center
6770 Tamura, Hiratsuka, Kanagawa 254

(Received April 10, 1995)

非晶質基板上に堆積されたままの薄層の構造は、下地の長距離秩序の欠如のため短距離秩序のみ保持された非晶質か、良くて微細な結晶粒が無秩序な粒界を隔てて集合した多結晶となる。本研究は、新規な結晶成長法、SENTAXY (選択的単一核形成法) に基づき、非晶質基板上で核形成サイトの位置を人工的に制御することを提案する。すなわち、基板上的任意の位置で結晶核を発生させ、任意の大きさに結晶粒を成長させ、さらには粒界位置をも指定することが可能となる。本稿では、その基本的な考え方を説明し、シリコンにおける単一核を選択する手法を紹介し、その機構と解析について議論する。

1. 序 言

薄膜形成のなかでも、一般に、天然の単結晶基板上に単結晶層を成長させる、いわゆるエピタキシーの語意は“arrange upon”であり、下地の物性や構造に関する情報を上層へ継承することを意味する。人工的な手段を用いて基板表面を装飾し、上部へ形成した層の結晶方位に変位を与え、制御しようとする試みがある。1978年 MIT の H. I. Smith らから Graphoepitaxy^{1~5)} と名付けられた、微細加工技術により、ある種の異方性を等方的非晶質基板表面に導入し、その上に形成した層の結晶方位を制御しようという試みが初めて報告された。これは、レーザーホログラムとX線リソグラフィを用いて、非晶質酸化珪素表面に微細な凹凸をもつ表面グレーティングを刻み (3.2~0.2 μ m 周期、深さ 100~10nm)、その上部へネマテック液晶⁶⁾、KCl、Sn、Si、Geなどを堆積し、溶液からの析出と結晶化、気相からの成長とエッチバックの繰返し、液相からの再結晶化 (レーザーアニール、ストリップヒータによるゾーン・メルティング) や固相における粒成長の過程で、その結晶方位が基板面に垂直

方向のみならず、面内方位をもある程度のコヒーレンスをもって制御されることを報告した。

同時期に N. N. Sheftal ら、は同様の実験を報告し Artificial Epitaxy あるいは Diataxy⁶⁾ と名づけ、NH₄I 結晶を溶液から、ガラス表面の回折格子上に析出させ、同様の効果を観察した。そのほかにもこの種の表面微細構造による結晶方位の3次元のアライメント効果に関する報告が Au、Ag、Pb、Bi、Sn-Bi についてなされている²⁾。

これらのアプローチの機構はつぎのように考えられている。形成すべき種々の材料の各結晶面と接触する基板表面 (表面グレーティングの底面と側面) との界面エネルギーには異方性がある。界面エネルギー最小化を駆動力として結晶核形成時に結晶方位のアライメントがなされるか、あるいは島状結晶の合体や粒成長などの核形成後の成長過程における再構成の結果とされている。ただし、一般に結晶核の極初期のサイズは、上記の人工ステップの尺度と比較すると著しく小さいため、核形成時点で3次元的に結晶方位が影響を受けるとは考えにくい。したがって、この表面微細グレーティングによる方位制御は、核形成時に起こるのでなく、そのあとの成長

過程における再構成によるものと考えるべきである。したがって、ここには核形成サイトを人工的に形成し、あらかじめ指定されたサイトに結晶核を成長させ、その位置や、大きさや、さらには成長後の粒界位置をも制御しようという意図や機構は存在しない。

われわれは、非晶質基板上に薄膜形成の極初期過程である核形成を、人為的に位置制御することにより、任意の位置に、任意の大きさの単結晶領域を基板上に形成しようという試みを初めて提案してきた^{7~23,28)}。本手法に、選択的核形成を意図してSENTAXY(Selective Nucleation based Epitaxy)と名づけた。この論文では、SOI(Silicon on Insulator)やガラス基板上へのSi単結晶層形成を目的として、原理、実験、解析、機構を気相と固相のSENTAXYについてそれぞれ議論する。

2. 原 理

周知のように、非晶質基板上に堆積されたままの薄層の構造は、基板の長距離秩序の欠如のため、非晶質か良くて、多結晶となる。図1(b)に示すように、多結晶層は一般にさまざまな粒径をもった結晶粒が粒界を介して集合したものと考えられる。その粒径は広く分布しており、粒界の位置は無秩序となっている。この原因は、図1(a)に示すように主に飛来原子が基板表面上に吸着、脱離、表面拡散した後クラスターとなり安定核を形成するが、その安定核の位置が無秩序であるためと考えられる。すなわち、粒界は核が成長して、形成された結晶粒同士の衝突によって形成される、という考えに基づいている。ただし粒同士の衝突後は、粒成長²⁴⁾

による粒界の移動は考えない。そこで、もし図1(c)に示すように、核形成サイトの位置制御が可能となり、任意の位置に任意の間隔を置いて核を形成できたとすれば、粒界の位置は隣接する核との中間に定められる。図1(d)に示すように、人工核形成サイトを格子点状に配列すれば、粒界を格子状に設計することができる。

つぎに核形成サイトの位置を制御する方法を以下に説明する。薄膜堆積の特異にして興味深い現象の一つに選択堆積がある。これは基板表面材料によって堆積物質の核形成密度に著しい差があることを利用し、核形成密度に差のある二つの材料を同一基板表面上に配置して、堆積時に自己整合的に薄層を堆積させようというものである。1962年 B. A. Joyce ら²⁵⁾は、 SiO_2 によって部分的に被覆したSi単結晶基板上のSiの選択エピタキシャル成長を、最初に報告した。われわれは、非晶質表面における選択堆積現象に着目して、核形成サイトの位置を制御する方法を提案した。堆積物の核形成密度がきわめて低い基板表面上に、核形成密度の高い領域を微細に設け堆積条件を選ぶなら、微細な高核形成密度を有する物質(人工核形成サイト)上にのみ、単一の核が形成され、他の部分にはまったく堆積が起らない。さらに堆積を継続すると人工サイト上の核は、その結晶性を受け継いで非堆積面上にまで成長する。最終的には、隣接する人工サイトの中間点で、互いの結晶島は衝突しそこに粒界が形成される。果して上述のような核形成サイトの制御が可能であるかを検証するために、われわれはSiと SiO_2 の反応²⁶⁾および固相成長²⁷⁾に関する研究をもとに、化学気相法(CVD)および固相結晶化によってSi-SENTAXY

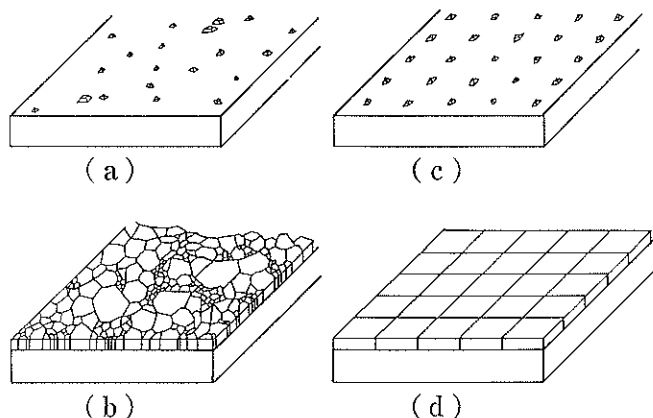


図1 非晶質基板上に堆積された薄層の構造

- (a) 基板表面上で無秩序に位置する安定核
- (b) 粒界の位置が無秩序となり、さまざまな粒径をもった多結晶層
- (c) 核形成サイトの位置制御が可能となり、格子点に配列された核
- (d) 格子状に位置制御された粒界

を試みた。

3. 化学気相法による選択単一核形成

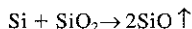
[基板表面装飾]

基板材料の低核形成面として SiO_2 、高核形成面として Si_3N_4 ⁷⁻¹²⁾ あるいはイオン注入により Si 過剰にした SiN_x ¹³⁾ またはイオン注入によって Si 過剰にした SiO_2 ²⁸⁾ を用いた。 SiO_2 は、Si ウエハーの熱酸化膜あるいは CVD によって形成したもの、または石英ガラスを用いた。 Si_3N_4 または SiN_x を減圧あるいはプラズマ CVD によって SiO_2 の上部、あるいは下部に形成した後、 SiO_2 に囲まれた Si_3N_4 あるいは SiN_x を局所的に存在させるため、1.2, 2.0, 4.0 μm 角に Si_3N_4 を、あるいは SiO_2 に窓をパターンニングして形成した。このようにして Si_3N_4 あるいは SiN_x の人工核形成サイトを、10 μm から 200 μm の間隔に配置した。また集束イオンビーム (FIB) によって Si^{++} を直径 0.2 μm に絞り込み、加速電圧 40 kV で、1.2 μm 角の領域を走査させて人工核形成サイトとした。

[単一核形成とその機構]

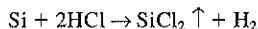
Si の成長は、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 をソースガスとする減圧 CVD で行った。走査電子顕微鏡 (SEM)、微小部 X 線回折、断面透過電子顕微鏡 (TEM)、エレクトロンチャネリングパターン、ラマン分光法などによって構造解析を行った。

Si_3N_4 と SiO_2 上の Si の核形成密度は、 SiCl_4/H_2 系のもとでは成長温度に強く依存し、温度の逆数に比例して減少する。 Si_3N_4 上の核形成密度は SiO_2 上に比較して $10^2 \sim 10^3$ 倍大きく、次式の反応が寄与していると考えている。



W. A. P. Claassen²⁹⁾ らの考察にもあるように、この反応は、当然 Si_3N_4 上では起こらないことも両者の核形成密度差を引き起こす主原因である。

SiCl_4/H_2 系による CVD では、ある程度の選択性はあるが、 SiO_2 上にも核が発生してしまうという問題がある。成長中に HCl を混入することによって、その制御性を高めることができる。図 2 に、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$ 系の核形成密度が、HCl 量によって大幅に制御できることを示す。これは、表面の Si クラスターが HCl により、つぎの反応によってエッチングされた結果である。



Si イオンを、 SiO_2 に注入した表面上の核形成密度の変化も同時に示した。 Si_3N_4 と SiO_2 上の Si 核形成密度の比は、HCl 量によらず、常に $\sim 10^2$ 程度であるが、 SiO_2

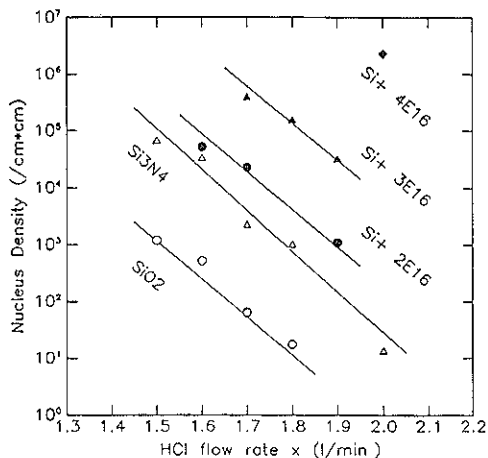


図 2 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$ 系の減圧 CVD における Si の核形成密度の HCl 流量依存性
イオン注入は Si^{++} を 2, 3, $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 20 kV で行った。 SiH_2Cl_2 と H_2 の流量は、それぞれ 0.53 l/min と 100 l/min であり、成長時間は 20 分である

に Si のイオン注入によって、Si が過剰となった表面における、Si 核形成密度は、その注入量に応じて HCl 混入量と独立に制御できる。

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$ 系においては、核形成初期段階では、 SiCl_4/H_2 系のようなごく単純な単一核形成過程¹⁰⁾ と異なり、HCl のために、より複雑な状況が顕著となる。まず Si_3N_4 上の人工サイト上にきわめて微小な核が、多数個発生する。成長の初期過程で、そのなかの極少数の核だけが成長を続け、他の核は縮小、消滅し安定に成長することができない。一たび成長を開始した核は、反応種 (SiCl_2) の吸い口となり、さらに成長を速め、 SiCl_2 と HCl のバランスが局所的に崩れた結果、人工サイト上の他の核では、エッチングと再脱離が優勢となり縮小していくものと考えられる。このような場合には、微小人工サイト上の発生核はきわめて少数しか『生き残れない』と考えるべきかもしれない³⁰⁾。このことは、極初期核形成時の SEM 観察およびクラスター・サイズと、その密度の相関を詳細に検討した結果、明らかとなった²⁰⁾。この現象を最も端的に示す SEM 写真を図 3 に示す。 Si_3N_4 人工核サイト上に最初は、サブミクロンの微小な多数個の Si 核が形成されており、ひとたびそのうちの一つの核が成長を開始すると他のものは成長できないばかりか消滅してしまい、サイトは最終的には単独の結晶粒によって占有されてしまうことがよく見てとれる。断面透過電子顕微鏡像の観察によって、このように成長された大結晶粒は、単一のドメインによって占められており、その内部には粒界は存在しないことがわかっている。さ

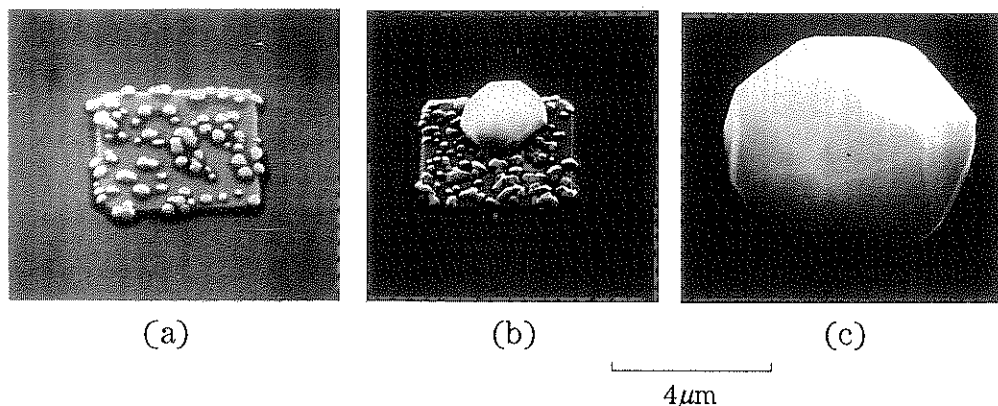


図3 SiO_2 上の $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ にパターニングされた SiN_x ($x=0.53$) に $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{HCl}$ ガス系 (0.53/1.8/100 l/min) に よって選択単一核形成される際に観察される“coarsening”
950℃, 150Torr
(a) 堆積開始後480秒 (b) 720秒 (c) 960秒

らに詳細に上述のことを定量的に理解するためにクラスターの密度とそのサイズの成長時間依存性を詳細に調べた結果を図4に示す。420秒経過した後の急激なクラスター密度の、数桁にも及ぶ減少が、選択単一核形成の前駆過程である大粒径クラスターの出現と一致する。この粗大化現象は、Ostwald ripening でも、クラスター同士の合体でもなく、気相への再離脱かもしれない、HCl によるエッチングで消滅したものと結論づけられた²¹⁾。

このほかに、イオン注入¹³⁾によって人工サイト材料を化学量論比からずらして、核形成密度を制御する手法や、さらに多結晶薄膜の凝集現象³¹⁾を利用する方法も試みた。酸化膜表面に多結晶薄膜を堆積した後に、熱処理を施すと表面エネルギー最小化を駆動力として、薄膜は半球形に凝集する。この際、興味深いことに、著しい表

面原子の表面増速拡散に伴い内部の粒界の再構成、すなわち異常な粒成長を伴い、凝集半球は単一の結晶構造をもち、粒界は消滅する。堆積した多結晶膜を事前にパターニングしておくことによって、凝集すべき物質質量と凝集後の単結晶粒の位置を制御できる。その後の成長によって、上述のように単結晶領域を拡大し、粒界位置をも制御された^{17,18)}。

成長した結晶核の外形を観察すると、{111}面と{311}で囲まれた単結晶あるいは、{111}双晶面を一つだけ含む双晶、あるいは{111}面によって囲まれた多重双晶粒子の3種類が出現することがわかってきた。形成された核が双晶の場合、大きく成長させた結晶の内部に、人工サイトから結晶表面まで伝播された双晶界面が観察された¹⁰⁾。

[デバイス]

本方法で成長した結晶は、その粒界位置を決定できることにより、粒界が正確にチャンネルを横切るように素子を配置することも可能であり、粒界そのものの物性を調べるうえでも有効である³²⁾。粒界のトラップ準位密度が、電界効果トランジスタのドレイン電流の温度依存性から求められ、 $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ と定量された。なお、チャンネルにこの種の粒界が直交すると、キャリア移動度は、約30%減少することが判明した。四つの巨大結晶粒が衝突する箇所には空隙が生ずる。これは配線の断線をもたらすが、ガラス基板上に箱型の空隙を形成し、その底部に人工核形成サイトを設けSiを成長させた後、選択研磨法を用いて平坦化することにより、上記の四隅の空隙を回避できるばかりではなく、粒界をも含まない任意の形状とサイズの、均一な厚みを有する結晶島を形成することが可能となり、素子の集積化が進められた¹⁸⁾。

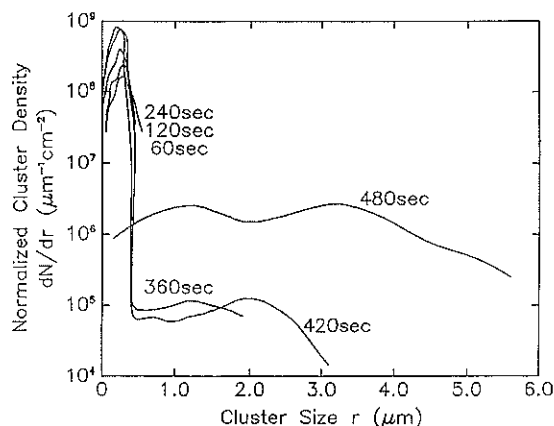


図4 クラスター密度の時間依存性 (成長条件は図3と同一)
480秒後、サブミクロンの微小クラスター密度が数桁減少し、大粒径結晶が出現する

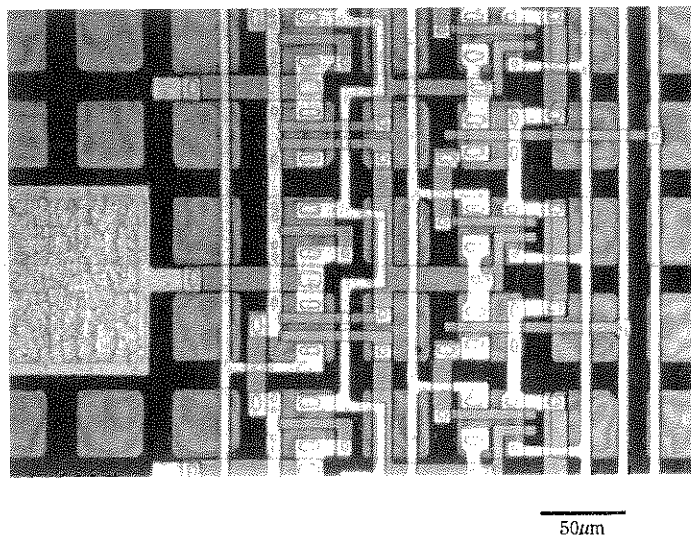


図5 石英基板表面に $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}\times 0.5\mu\text{m}$ の凹部を格子点状に配置し、各凹部に成長させたSiの巨大結晶粒群の表面を選択研磨により平坦化する。凹部に埋め込まれたSi島にCMOS回路を試作した表面の光学顕微鏡写真

石英基板表面に $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}\times 0.5\mu\text{m}$ の凹部を格子点状に配置し、各凹部の底部の中央に微小な窒化膜を設けて、シリコンを本方法によって成長させた。単一核形成の後に、成長を続けると凹部を越えてシリコン単結晶領域が3次元的に増大する。この $40\times\sqrt{2}\mu\text{m}$ を越える直径をもつ巨大結晶粒の表面をメカノケミカル研磨を用いた選択研磨により平坦化すると、凹部に埋め込まれて、均一な厚みを有する平坦なシリコン島を石英ガラスウェハ全面に形成することが可能となる。通常のポリシリコンゲートプロセスを用いて、CMOS回路を試作した表面の光学顕微鏡写真を図5に示す。

4. 固相結晶化における選択単一核形成

[背景]

近年、固相成長によって形成された多結晶Siを用いた薄膜トランジスタの研究開発がとみに盛んとなってきている³³⁻³⁶⁾。SiO₂上の非晶質Siの固相結晶化過程は一定時間の潜伏時間を経た後、無秩序な位置における自発的核形成に始まる。その後、おのおのの核は成長を続け粒になり、しまいに粒同士が接触してそこに粒界が形成されることは気相からの成長と同様であり、600℃程度の比較的低温の成長であれば、粒同士が合体してしまう、いわゆる粒成長は無視できるものと考えられる。この成長形態は、出発材料である非晶質Siの構造とその緩和過程に律せられるものであり、核形成頻度と非晶質相から結晶相へ原子がGibbsのエネルギー障壁を越えて移動することによる結晶核、あるいは粒の成長速度の二

つの物理量によって決定される。すなわち、核形成頻度と結晶成長速度は、非晶質の構造を装飾することによって、その二つの量を制御することが可能となる。たとえば減圧CVDによりSiH₄から550℃でSiO₂上に堆積した非晶質Si層を窒素中で600℃で熱処理を施すと核形成頻度が大きいので即座に結晶化が始まり、最終的な最大結晶粒径は、0.5μm未満である。一方、620℃で堆積した数十nmの粒径をもつ多結晶層にSiイオンをイオン注入して非晶質化した後に同じ温度で熱処理すると数時間の潜伏時間の後に初めて、結晶粒が出現し、数十時間の後には、(111)双晶面を導入しながら種々の形態をもった、数μmにも達する樹枝状結晶粒が成長する²⁷⁾。これは極端に核形成頻度を低下させた例であり、また、潜伏時間の存在そのものは、核形成頻度には時間依存性があることをうかがわせる。

このようにして粒径拡大されたランダムな多結晶薄膜にトランジスタを作成すると、そのチャネル長が粒径に近づいてゆくに連れ($<5\mu\text{m}$)、電解効果移動度のばらつきが顕著となってくること、およびサブミクロンのチャネル長になるとその電子移動度は、50から150(cm²/V·s)にも及ぶ広い分布が観察されることが報告されており、無秩序な粒界がその原因であると結論づけられた^{36,37)}。

[モデル]

われわれは、上記の問題を改善するために、気相で実証してきた単一核の選択成長を固相にまで拡張した。すなわち非晶質薄膜に局所的に核形成速度や潜伏時間に差異を導入して人工核形成サイトを付与しようとするもの

である。これを実現する手段はいくつか考えられるが、

1. 制御性が高いこと
2. デバイスまで考えて、不純物は導入しないこと
3. 工程をできるかぎり簡略化すること

を考慮して、基板表面には装飾を施さず堆積した非晶質 Si 薄膜へ Si イオンの注入条件 (注入エネルギー、注入量) を薄膜表面内で局所的に変化させることにより、核形成とその成長を決定づける核形成頻度、成長速度、潜伏時間の諸量を調節した。これにより、平坦で、より均一な粒径からなり、かつその粒の位置まで指定された、多結晶薄膜が形成された^{19,21~23)}。固相 SENTAXY の最も簡素なモデルを立て、それに基づいて諸条件を理論的に定式化した。非晶質薄膜表面内において、一辺 a の正方形の人工核形成サイトが間隔 b の正方格子点位置に配されているとする。成長を開始してから、潜伏時間 τ_a 経過後にサイトには初めての核が形成され、成長速度 v_a で成長していくと同時に、核形成頻度 γ_a で他のサイトにも核形成が生じるなら、単一核の選択形成条件は、サイトサイズ a に上限と下限を与える。その下限は、すべてのサイトに核形成を生じさせる十分条件であり、一方上限はサイト内における複数個の核形成を禁じる必要条件であり、次式のように与えられる。

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_a}(\tau_b - \tau_a)} < a < \sqrt[3]{\frac{3v_a}{2\gamma_a}} \quad (1)$$

ここで、 τ_b はサイト外領域における潜伏時間である。そして選択された単一の核が成長速度 v_b でサイトの外に $b \times b$ の領域の周縁まで成長していく間に、サイト外の領域において他の核が発生しないことが、選択成長の条件であり、次式で表わせる。

$$\tau_b - \tau_a > \frac{b-a}{2v_b} + \frac{a}{v_a} + \frac{1}{a^2\gamma_a} \quad (2)$$

以上、得られた条件式を 100nm の非晶質 Si を SiO₂ 上に形成し、この薄膜面内に何らかの方法で人工核形成サイトが設けられたとする。これを 600℃ 程度で熱処理する場合に、固相結晶化に関する諸物理量を測定した文献^{37~43)}から代表的な値を以下のように設定したとする。

$$\begin{aligned} \tau_a &= 0.5\text{h}, \tau_b = 5.0\text{h} \\ v_a &= 2.0 \times 10^{-4} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ v_b &= 1.4 \times 10^{-4} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ \gamma_a &= 3 \times 10^7 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(1) 式より $0.248 \mu\text{m} < a < 0.669 \mu\text{m}$

(2) 式より $b < 3.629 \mu\text{m}$ ($a = 0.669 \mu\text{m}$)

と求められ、サイトのサイズ $a = 0.669 \mu\text{m}$ とした場合には、少なくとも粒径 $3.629 \mu\text{m}$ までは他の自発発生核に除外されることなく成長できることが見積もれた。

[実験と結果]

非晶質 Si 薄膜に Si イオンを注入することによって、その後の熱処理による固相結晶化過程において潜伏時間と核形成頻度が変化するという知見⁴⁴⁾に基づき、われわれは、以下の実験を行った。SiO₂ 上に SiH₄ をソースガスに用いた減圧 CVD によって、100nm の非晶質 Si 薄膜を 550℃ で堆積する。この Si 薄膜に Si⁺ イオンを投影飛程が Si と SiO₂ の界面にくるように加速エネルギー 70keV、ドーズ $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ で注入した後、窒素中 600℃ で熱処理し、ランダムな位置に核形成させた。熱処理を開始してから 6 時間までは、核の発生は観察されないが、10 時間経過したところで、透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 6(a),(b) に示す。非晶質層の中に ~16% の結晶化率でランダムな位置に核形成した樹枝状結晶粒が観察される。この電子顕微鏡写真を一見してもその粒径の分布は広い範囲に分布していることは明らかである。これを定量化するため、画像処理をもちいて、それぞれの粒の面積を計算させ、結晶粒径を円と仮定したときの直径を粒径とし、その密度と粒径の時間的相関を図 6(b) に示した。熱処理時間 17.5 時間後、最大粒径は $2 \mu\text{m}$ にも達しはするが、ミクロンオーダーの粒はきわめて少数でそのほとんどは、サブミクロンサイズである。注意すべきことは、粒の密度は粒径が小さくなればなるほど増加する傾向を示しており、このことはとりもなおさず核形成頻度が、時間によらず一定ではなく、増加していくことを示す直接の証拠である。もし、Iverson と Reif⁴¹⁾ が仮定したように、transient time の後には、核形成頻度は一定であるとする、その密度分布は、粒径によらず一定となるはずである。

つぎに固相結晶化過程で核形成位置を制御した実験例を示す。図 7 にプロセスの流れを示す。前記同条件で非晶質 Si 薄膜を 100nm の SiO₂ 上に堆積した後、Si⁺ イオンを 70keV、 $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ で薄膜全体に注入する。レジストを $0.66 \mu\text{m}$ 径、 $3.0 \mu\text{m}$ 間隔に格子点状にパターンニングした後、これをマスクとして再度 Si⁺ イオンを 70keV、 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ で注入することによって、人工核形成サイトを作成する。レジストを除去した後、前記同条件にて熱処理した結果、結晶核は人工核形成サイトのおそらくは、Si/SiO₂ 界面近傍に優先的に形成され、結晶化率 16.5% で $1 \mu\text{m}$ を越える結晶粒が指定された位置に成長した。この結果を図 8(a),(b) に示す。粒径分布は、5, 10, 15 時間後には、それぞれの分布のピークは 0.5, 1.5, $2.6 \mu\text{m}$ 近傍に集中しており、ランダムに自発核形

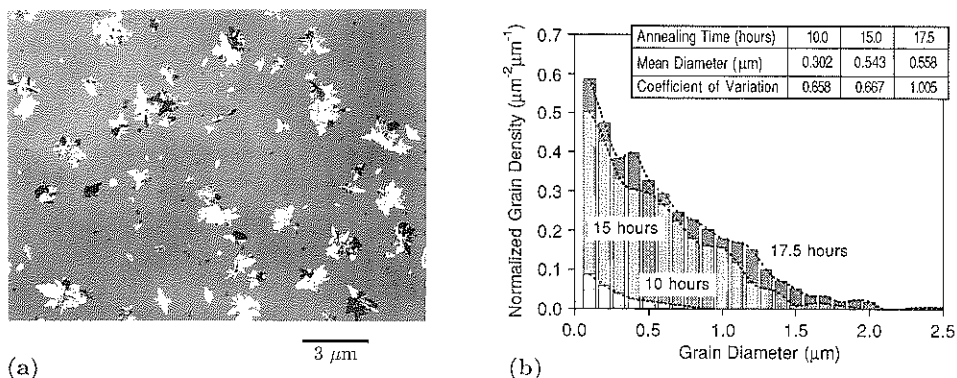
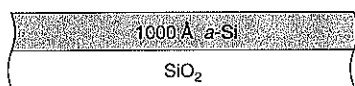


図6 Si イオン注入により形成された非晶質Si薄膜中を608°Cで熱処理した結果、ランダムな位置に自発核形成した樹枝状結晶粒

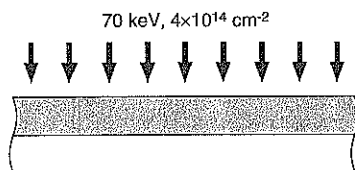
(a) 結晶化率16.4% (17.5時間後) の透過電子顕微鏡像 (TEM)

(b) TEM像から画像処理により計測された10, 15, 17.5時間後の粒径分布

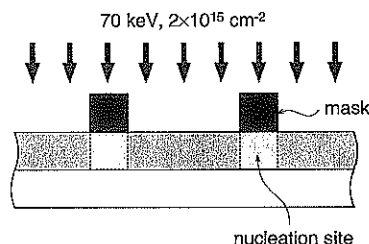
1. Deposition of a-Si films by LPCVD



2. Uniform implantation of Si⁺ ions



3. Local implantation of Si⁺ ions



4. Isothermal Annealing

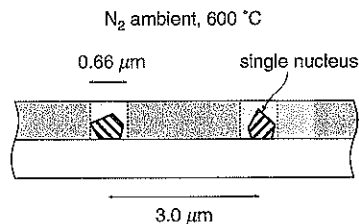


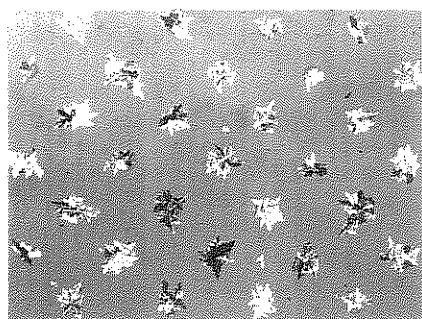
図7 固相における選択単一核形成を実現する手法を要する断面図

1. 非晶質Siを減圧CVDにより堆積
2. Siイオンを全面に注入
3. Siイオンをマスクを用いて部分的に注入
4. 熱処理により単一核が成長

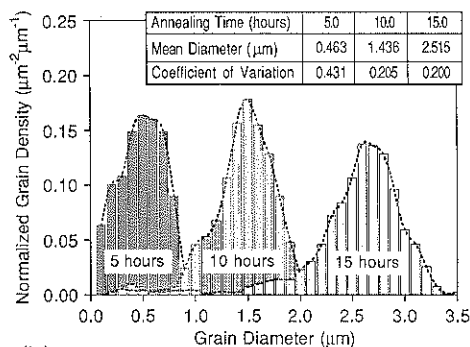
成した場合と比較すると、著しい差異と向上が確認された。

加えて、核結晶粒が、単一のドメインよりなることを調べるために多数個の粒に関して、制限視野における電子線回折をとった。双晶の存在を反映するエキストラ・スポットは観察されはするものの単結晶に特有な長距離秩序を示す回折点が確認され、各結晶粒は、単一の結晶核より成長した大粒径樹枝状結晶粒であると結論づけら

れた^{19,21~23)}。ほとんどの結晶粒は、すでに人工核形成サイトを越えて成長しており、さらに熱処理時間を延長することにより、膜全体が結晶化し平坦かつ薄膜状の粒径分布の優れて均一で、かつ結晶粒の位置まで制御された新規な構造を有するSi層がSiO₂上に形成することが初めて可能となった。われわれは、過度的あるいは定常的核形成過程に関する、ShiとSeinfeld, ShneidmanやKashchievらの理論的考察を検証しながら、さらに詳細



(a)



(b)

図8 固相Sextaxyにより格子点状に配置された結晶粒群

(a) 600℃, 10時間の熱処理により成長した位置制御された樹枝状結晶群を観察したTEM像

(b) 画像処理により計測された5, 10, 15時間後(熱処理)の粒径分布

な検討を最近報告している²³⁾。

5. 結 言

SiとSiO₂との界面反応の研究²⁶⁾に端を発し、多結晶の粒成長³¹⁾, Graphoepitaxy⁴⁾を経て本研究、『非晶質表面における核形成サイトの制御』に辿り着いた。当初、非晶質基板上で、多結晶層の選択堆積を行っているうちに、堆積の初期過程に興味をもち、単一の核を選び出して成長させられないものか、という考えに取り憑かれた。本論文にはシリコンの気相からの選択単一核形成のみならず、固相においても単一核形成が可能であることを紹介した。なお、本方法を、Si以外の材料系に適用してみるのもきわめて興味深く、すでにダイヤモンド^{14,16)}や化合物半導体⁴⁵⁾についてもいくつかの報告を行っている。今後、天然素材を用いるエピタキシャル成長が可能でない系や、量子ドットやナノ構造の形成に本論文が一助になれば、著者の幸甚とするところである。

謝 辞

実験と議論に参加していただいた、西垣有二、水谷英正、成瀬泰弘、近藤茂樹、山方憲二、野間敬、雲見日出也、佐藤信彦、市川武史、小泉徹の諸氏と、有益な助言をいただいたMIT, H. I. Smith, C. V. Thompson, R. Reif教授ならびに、大阪大学 平木昭夫教授と早稲田大学 大泊巖、伊藤糾次両教授に深謝いたします。

文 献

- 1) H. I. Smith and D. C. Flanders : Appl. Phys. Lett. **32**, 349 (1978).
- 2) H. I. Smith, M. W. Geis, C. V. Thompson and

H. A. Atwater: J. Cryst. Growth **63**, 527 (1983).

- 3) H. I. Smith, C. V. Thompson, M. W. Geis, T. Yonehara and C. C. Wang : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston, 1984 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1985) 23, 459.

- 4) T. Yonehara, H. I. Smith, C. V. Thompson and J. E. Palmer : Appl. Phys. Lett. **45**, 631 (1984).

- 5) D. C. Shaver : "Alignment of Liquid Crystals by Surface Gratings", Technical Report #538, Lincoln Laboratory, MIT, October 1979.

- 6) N. N. Sheftal : Growth of Crystals, 10, ed. by N. N. Sheftal (Consultants Bureau, New York, 1976) p. 195.

- 7) T. Yonehara, Y. Nishigaki, H. Mizutani, S. Kondoh, K. Yamagata and T. Ichikawa : Ext. Abstr. 19th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1987 p. 191.

- 8) T. Yonehara, Y. Nishigaki, H. Mizutani, S. Kondoh, K. Yamagata and T. Ichikawa : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston, 1987 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1988) 106, 21.

- 9) 米原隆夫, 西垣有二, 水谷英正, 近藤茂樹, 山方憲二, 市川武史, 徳永博之, 雲見日出也, 野間敬: 第48回応用物理学学会学術講演会予稿集 (1987) p. 583.

- 10) T. Yonehara, Y. Nishigaki, H. Mizutani, S. Kondoh, K. Yamagata, T. Noma and T. Ichikawa : Appl. Phys. Lett. **52**, 1231 (1988).

- 11) 米原隆夫, 西垣有二, 水谷英正: 応用物理学会誌 **57**, 1387 (1988).

- 12) H. Kumomi and T. Yonehara : Appl. Phys. Lett. **54**, 2648 (1989).

- 13) N. Sato and T. Yonehara : Appl. Phys. Lett. **55**, 636 (1989).

- 14) J. S. Ma, H. Kwarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki : Appl. Phys. Lett. **55**, 1070 (1989).

- 15) H. Kumomi, T. Yonehara, Y. Nishigaki and N. Sato : J. Appl. Surf. Sci. 41/42, 638 (1989).

- 16) J. S. Ma, H. Kowarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki : *J. Cryst. Growth* **99**, 1206 (1990).
- 17) K. Yamagata and T. Yonehara : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1989 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1990) 164, 365.
- 18) K. Yamagata and T. Yonehara : *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2557 (1992).
- 19) H. Kumomi and T. Yonehara : *Ext. Abstr. 22nd Int. Conf. on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 1990 p. 1159.
- 20) H. Kumomi and T. Yonehara : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1990 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1991) 202, 83.
- 21) H. Kumomi and T. Yonehara : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1990 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1991) 202, 645.
- 22) H. Kumomi and T. Yonehara : *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3565 (1991).
- 23) H. Kumomi and T. Yonehara : *J. Appl. Phys.* **75**, 2884 (1994).
- 24) T. Yonehara, C. V. Thompson and H. I. Smith : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1983 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1984) p. 517.
- 25) B. A. Joyce and J. A. Bradley : *Nature (London)* **195**, 485 (1962).
- 26) T. Yonehara, S. Yoshioka and S. Miyazawa : *J. Appl. Phys.* **53**, 6839 (1982).
- 27) T. Noma, T. Yonehara and H. Kumomi : *Appl. Phys. Lett.* **59**, 653 (1991).
- 28) 雲見日出也, 米原隆夫, 山方憲二, 市川武史 : 第35回応用物理学関連連合講演会予稿集 (1988) p. 584.
- 29) W. A. P. Claassen and J. Bloem : *J. Electrochem. Soc.* **195**, 194 (1980).
- 30) C. V. Thompson : private communication.
- 31) T. Yonehara, C. V. Thompson and H. I. Smith : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1983 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1984) 25, 517.
- 32) 近藤茂樹, 水谷英正, 米原隆夫, 山方憲二 : 第50回応用物理学関連連合講演会予稿集 (1989) 327a-A-4, p. 540.
- 33) R. Reif and J. E. Knott : *Electron. Lett.* **17**, 586 (1981).
- 34) T. Noguchi, H. Hayashi and T. Oshima : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 1987 (Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1988) 106, 293.
- 35) The 22nd International Conf. on Solid-State Devices and Materials : Symposium E : Giant Micro-Electronics, Sendai Japan, Proc., 1990, p. 937.
- 36) N. Yamauchi, J.-J. Hajjar and R. Reif : *IEDM Tech. Digest* 89-1231 (1989).
- 37) N. Yamauchi and R. Reif : *J. Appl. Phys.* **75** (7), 3235 (1994).
- 38) N. A. Blum and C. Feldman : *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 242 (1972).
- 39) U. Koster : *Phys. Status Solidi* : **A48**, 313 (1978).
- 40) K. Zellama, P. Germain, S. Suelard and J. C. Bourgoin : *J. Appl. Phys.* **50**, 6995 (1979).
- 41) R. B. Iverson and R. Reif : *J. Appl. Phys.* **62**, 1675 (1987).
- 42) S. Kambayashi, S. Onga, I. Mizushima, K. Higuchi and H. Kuwano : *Ext. Abstr. 21st Int. Conf. on Solid State Devices and Materials* 1989 p. 1159.
- 43) S. Kambayashi, H. Kawaguchi, S. Onga and H. Kuwano : 電子情報通信学会技術研究報告 SDM89-122, 11 (1989).
- 44) I-W. Wu, A. Chiang, M. Fuse, L. Overcoglu and T. Y. Huang : *J. Appl. Phys.* **65**, 4036 (1989).
- 45) H. Tokunaga, H. Kawasaki and Y. Yamazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (12A), L1710 (1992).