

## 結晶シリコンにおける新しいアモルファス化過程



若 者

山 崎 順\*

Novel process of amorphization in crystalline silicon

Key Words : amorphous, silicon, electron irradiation, TEM

### 1. はじめに

私は現在、大阪大学大学院・理学研究科の博士後期課程3年に在学中ですが、このコラム「若者」の執筆をさせて頂くことになりました。バックナンバーを紐といて見ると執筆者は助手の方ばかりなので、研究者としての実績も経験も乏しい私のような一介の学生が何を書けばいいのかと恐縮してしまいましたが、今回は私が今までのドクターコース2年あまりの間に取り組んできた研究の一部について書かせていただくことにします。

### 2. アモルファスシリコン(a-Si)とイオン照射

結晶とは異なり、原子間の長距離秩序が失われている固体状態をアモルファスといいます。物理に携わっていると、「固体」という言葉を聞くと結晶を想像してしまいがちですが、例えば窓ガラスがそうであるように、実際の身のまわりには意外とアモルファス状態の固体も存在しています。なかでも、アモルファスシリコン(a-Si)は、太陽電池における利用に代表されるように、科学技術において重要かつ盛んに研究が行なわれている物質なのです。また、物理的な観点からも、共有結合性物質の結晶状態とアモルファス状態の間の遷移過程について興味があるところなのです。現在までのところ、a-Siの作製法

に関しては、真空蒸着法、プラズマCVD法、レーザー照射、などいくつかの手法が確立していますが、不純物の入っていない純粋なa-Siを研究する場合、室温で結晶シリコン(c-Si)にSi<sup>+</sup>イオンを照射してアモルファス化させるセルフイオン照射法がよく用いられています。

しかしイオン照射の場合、加速電圧が低いと入射表面近傍でイオンが止まってしまい、一様なアモルファス形成ができません。それを回避するにはkeV( $\times 10^3$ eV)またはMeV( $\times 10^6$ eV)オーダーの高エネルギー照射を行なわなければなりません。しかしこの場合、入射粒子が固体中の原子に衝突して伝達するエネルギー $E_{\text{trans}}$ も当然keV, MeVのオーダーになってしまいます。一般に粒子線照射による結晶シリコン中の損傷として、入射粒子からの伝達エネルギー $E_{\text{trans}}$ が約15eVを越すと、格子点位置からシリコン原子をはじき出されて、自己格子間原子と原子空孔の対であるフレンケル対が生成されることがよく知られています。さらに $E_{\text{trans}}$ が数百eV以上になると、結晶格子からはじき出された原子が次々に近隣の原子をはじき出していき、いわゆるカスケード損傷が起こるようになります。したがって、イオン照射の場合、数百個以上の原子を巻き込んだ大規模なカスケード損傷が形成されてしまうと考えられます。このような大規模なカスケード損傷こそがアモルファス化に必要な不可欠なものなのか、もっと小規模なものでもよいのか、あるいは突き詰めて、点欠陥さえできればアモルファス化するものなのか、という本質的な点について、イオン照射によるアモルファス化のメカニズムはいまだに議論が続いています。

### 3. 電子照射によるc-Siのアモルファス化

一方私たちは、100K以下の低温でならば電子照射でもc-Siがアモルファス化することを見出し

\* Jun YAMASAKI  
1973年5月21日生  
1998年大阪大学大学院・基礎工学研究科・物理学専攻修士  
現在、大阪大学大学院・理学研究科・物理学専攻・竹田研究室、博士後期課程3年、修士(工学)、物性物理学  
TEL 06-6850-5754  
FAX 06-6850-5764  
E-Mail jun@tem.phys.wani.  
osaka-u.ac.jp



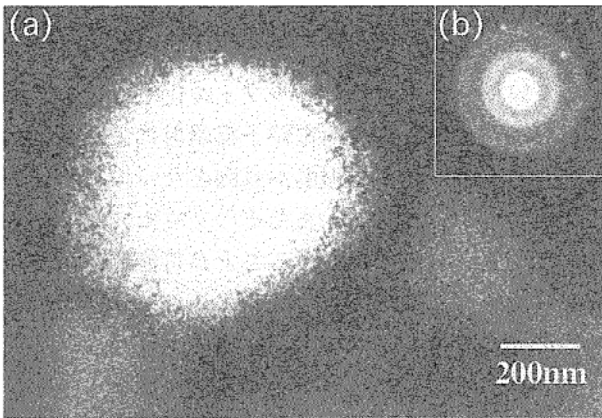


Fig. 1 (a) 電子線照射領域のTEM写真  
(b) (a)中の照射領域からの電子回折パターン

ました<sup>1)</sup>。約25Kで2MeV電子照射した領域の透過型電子顕微鏡(TEM)写真をFig. 1(a)に示します。電子線を照射した直径約400nmの領域が明らかに変化しており、その領域からの電子回折パターンには、アモルファス化していることを示すハローリングが確かに現われています(Fig. 1(b))。ハローリングパターンの動径方向プロファイルをフーリエ変換して得た動径分布関数(RDF)をFig. 2に示します<sup>2)</sup>。RDFとは、ある任意の原子からの距離の関数として他の原子の密度分布を表わしたものです。ピークの位置、2.35Å、3.82Å、5.88Åを、他の手法によって得られたa-Siの値と比較したものがTable. 1です。全く異なる手法で生成されたa-Siがほぼ同じピーク位置を示すのは、シリコンの共有結合における原子間距離と配位角を保とうとする性質が強く現われた結果であると考えられ、電子照射によるa-Siもその例外ではないことが確認されました。

電子は原子に比べ非常に質量が小さいために衝突に際してのシリコン原子へのエネルギー伝達 $E_{trans}$

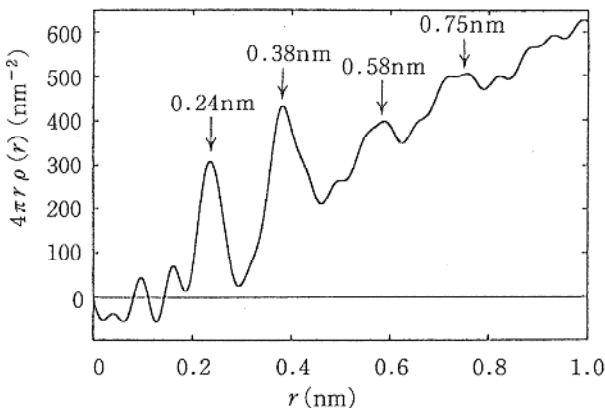


Fig. 2 電子照射で作ったa-Siの動径分布関数(RDF)

Table 1 各手法で作られたa-SiのRDFにおけるピーク位置

作成法	RDFにおけるピーク位置 (nm)		
	第一ピーク	第二ピーク	第三ピーク
電子照射	0.238	0.378	0.581
イオン照射 <sup>3)</sup>	0.235	0.387	0.582
真空蒸着 <sup>4)</sup>	0.234	0.384	0.584
スパッタリング <sup>5)</sup>	0.237	0.384	0.586
プラズマCVD <sup>6)</sup>	0.236	0.383	0.584

が小さく、例えば2MeVの電子照射の場合、0eV～約460eV程度しかエネルギーを渡すことができません(ここでエネルギーに幅があるのは、直観的には、入射電子とシリコン原子が正面衝突か、かすめただけかの違いだと思ってください)。このため、汎用200kV TEMと超高圧電子顕微鏡(HVEM)を電子照射装置として併用することにより、イオン照射では実現できない数～数百eVの $E_{trans}$ を与える照射を自由に設定することができます。また、照射した電子は大部分が試料を透過してしまうため、入射粒子が試料中に残存して影響を及ぼす効果も無視でき、さらに電子顕微鏡としての本来の機能から、アモルファス化の過程を高い空間分解能でその場観測できるのです。

#### 4. アモルファス化条件とメカニズム

Fig.3(a)は、アモルファス化に必要な照射量Dの温度依存性、Fig.3(b)は照射エネルギー依存性を示しています<sup>1)</sup>。総括すると、約100K以下の低温で1MeV以上の電子線を照射することが、アモルファス化の条件であることが分かります。Fig.3(b)を詳しく見ると、照射電子エネルギーが1MeV ( $0eV \leq E_{trans} \leq 155eV$ )を切ると急激にアモルファス化しにくくなり、それ以下ではどんなに照射してもアモルファス化しそうにありません。上記したように点欠陥を形成するのに必要な $E_{trans}$ が約15eVであることを考えると、単なるフレンケル対の蓄積だけではアモルファス化せず、最大でも10個程度しか原子を含まない数Å程度の小さなカスケード損傷が、アモルファス化の原因になっていると考えられます。以上の様に、複数の原子を一掃にはじき出すほどの高エネルギーの衝突はアモルファス化を促進する訳ですが、一方で、はじきだしの閾値エネルギー(約15eV)

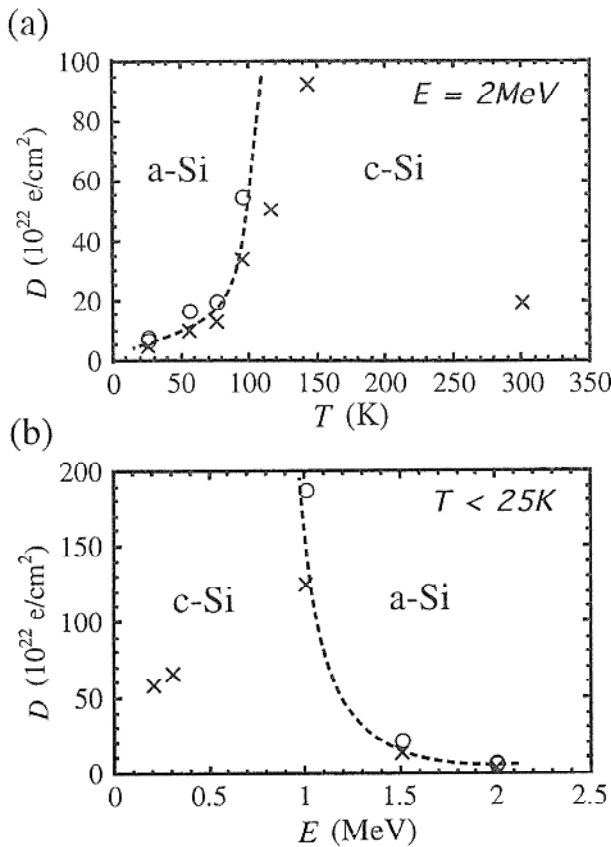


Fig. 3 (a) アモルファス化の温度依存性 (照射エネルギー  $E=2\text{MeV}$ )  
 (b) アモルファス化の照射エネルギー依存性 (温度  $T < 25\text{K}$ )  
 縦軸は照射量  $D$  を示し、照射領域直径  $300\text{nm}$  が完全にアモルファス化した段階を丸印で、それ以前の段階を×印で表記。

付近の低エネルギー衝突はむしろ結晶化を促進すると考えられています<sup>7)</sup>。前述したように  $E_{\text{trans}}$  には幅があるので、数百keV以上の照射においてはこの両者が競合している状態であると考えられます。照射電子のエネルギーが高いほど高エネルギー衝突の割合が高いため、アモルファス化する効果が結晶化の効果を凌駕するようになり、Fig.3(b)のような依存性を示すものと考えられます。ところで、上述の結晶化の効果は、熱的な構造緩和と電子衝突による原子のゆさぶりと両方が影響したものです。したがって照射時の温度が高いほどアモルファス化を妨げる作用が強くなり、Fig.3(a)の温度依存性を示すものと考えられます。電子照射はイオン照射に比べ  $E_{\text{trans}}$  が小さく低エネルギー衝突の割合がかなり大きいため、イオン照射よりもかなり低温でなければアモルファス化しないものと考えられます。

### 5. 今後の展望

電子線でシリコンがアモルファス化することが発見されたことにより、荷電粒子線照射によるアモルファス化はカスケード損傷が原因となっていることが明らかになりました。またそのプロセスをミクロスコピックにその場観察することが可能なので、今後さらにそのメカニズムについて新たな知見が得られる可能性に期待したいと思います。電子線照射によるアモルファス化は、さまざまな合金やセラミックスなどで確認されていますが、シリコンのような単元素物質ではほとんど前例がなく、共有結合性物質の持つ特性として物理的に興味深いところです。また、電子ビームはTEM内で直径100nm程度まで容易に収束、走査できるため、c-Si 薄膜中にサブミクロンサイズの a-Si ドットを作り、2次元周期配列させることも可能となります。電子プローブによる微細加工テクノロジーへの応用も、今後期待されるところです。

### 謝 辞

ここで紹介した研究は、阪大理学研究科の研究室で主に行なわれましたが、阪大超高圧電子顕微鏡センター、東北大科学計測研究所・田中研究室、生物分子工學研究所など、学内外の研究施設も利用させていただきました。お世話になりました諸先生方に、心よりお礼申し上げます。最後に、指導教官である竹田精治教授に感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) S. Takeda and J. Yamasaki, Phys. Rev. Lett., **83**, 320(1999).
- 2) J. Yamasaki and S. Takeda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **557**, 231(1999).
- 3) K. Laaziri et al., Phys. Rev. Lett., **82**, 3460(1999).
- 4) S. Kugler et al., Phys. Rev. B **40**, 8030(1989).
- 5) J. Fortner et al., Phys. Rev. B **39**, 5527(1988).
- 6) R. Mosseri et al., J. Non-Cryst. Solids **35-36**, 507(1980).
- 7) M. J. Caturla et al., J. Appl. Phys., **77**, 3121(1995).