

放射光による Si の X 線内殻電子励起固相成長

佐藤史郎, 後藤克幸, 千川純一*

NHK放送技術研究所

*姫路工業大学 理学部

**Solid-Phase Crystallization of Semiconductors
with X-ray Irradiation using Synchrotron Radiation**

Fumio Sato, Katsuyuki Goto and Jun-ichi Chikawa*

NHK Science and Technical Res. Labs.

*Himeji Institute of Technology

In recent years, semiconductor process techniques such as crystal growth, etching etc. using laser light, ultraviolet rays, and synchrotron radiation have been widely investigated. Most of these investigations have focused on some effects of valence-electron excitation on the atomic movements. On the other hand, the authors have found that the inner-shell excitation by X-ray irradiation using synchrotron radiation is effective to enhance the crystallization of amorphous silicon and to obtain high-quality crystals. In this paper, characteristics of this solid-phase crystallization by inner-shell excitation are reported. The applications of such excited structure are also described.

1. まえがき

結晶成長は、融液、ガス、非晶質など種々の原料相から結晶相への相変化の過程である。この相変化は、非平衡状態におかれた原料相の過剰自由エネルギーを駆動力として、原子や分子が結晶構造になって再配列してゆく熱活性化過程である。従って、温度が原料相の過剰自由エネルギーや結晶成長速度を支配する。実際には、結晶成長

は、結晶方位、不純物、原料原子の密度など多くの成長環境のマクロ的、ミクロ的変動に敏感に依存するので、これらの条件下における支配の仕方を解明することが結晶成長研究の中心課題であった。このような枠組みにおいては、結晶成長に必要な温度は、根本的に、原料相を安定に保つ温度と原子の配列過程つまり移動あるいは拡散に必要な温度で決まってしまう。

しかし半導体デバイス作製においては、プロセスの低温化は不可欠の課題であり、最近では気相成長で紫外線やレーザー光を照射して成長を促進しようとする試みがSiや¹⁾ GaAsなどの化合物半導体²⁾で行われている。これらの光励起成長での光の作用については原料ガス分子の分解促進や³⁾、光触媒反応⁴⁾などの考え方があるがまだはっきりわかっていない。いずれにせよ光照射による価電子励起の効果が期待されているといえる。また、シンクロトン放射光 (SR光) による薄膜堆積 (CVD)⁵⁻⁷⁾、エッチング^{5, 6, 8-10)}などの研究も活発に進められている。

これらに対し、筆者らは、これまで結晶成長との関係が認識されていなかった原料原子のX線照射による内殻電子励起の効果を初めて見出し、高密度に内殻電子を励起することによって、従来の融液、ガス、非晶質などのどれにもあてはまらない高いエネルギー状態の新しい原料相を創製で

きることを明かにした¹¹⁾。この励起状態は、構造変化として室温に凍結できることが明らかになったので、これをすぐに緩和してしまう通常の励起状態と区別するため「励起構造」と呼ぶことにする。この励起構造は、内殻電子励起によるイオンや原子空孔の発生と、その熱的消滅がつりあって形成されるものである。このようなX線照射による励起構造の制御は結晶成長だけでなく、X線ビームの材料に対する高い透過性や、マイクロビーム形成技術の進歩と合わせて、今後種々の材料プロセスに応用できるものと考えている。

本稿では、励起構造の例として、SR光を用いた非晶質SiのX線照射による固相成長の特徴を中心に紹介し、この技術の将来の可能性について展望したい。

2. 非晶質SiのX線励起固相成長の特徴

2.1 結晶核発生・成長に及ぼす効果

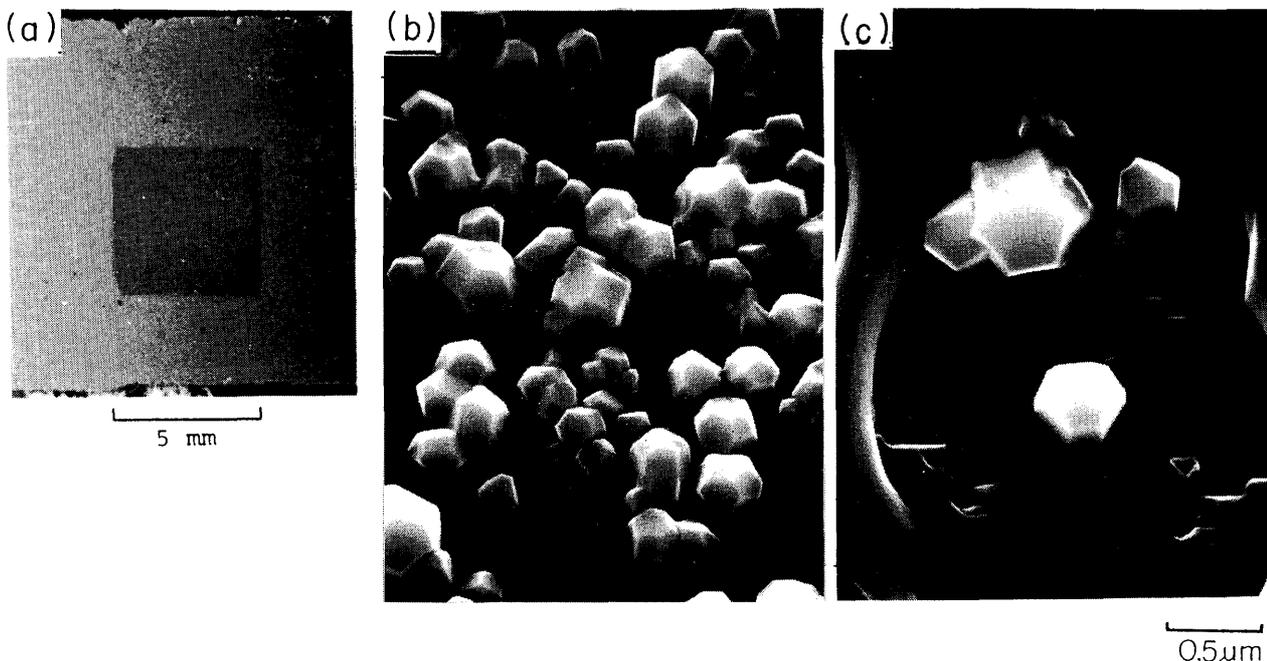


Fig.1 Effect of irradiation with SR on crystallization of P-CVD amorphous silicon. In the optical micrograph(a), the irradiated part. 5×5 mm, at the center of the specimen can be seen. (b) and (c) are field-emission scanning electron micrographs for the irradiated and nonirradiated parts, respectively, in (a). <Ref. 11>

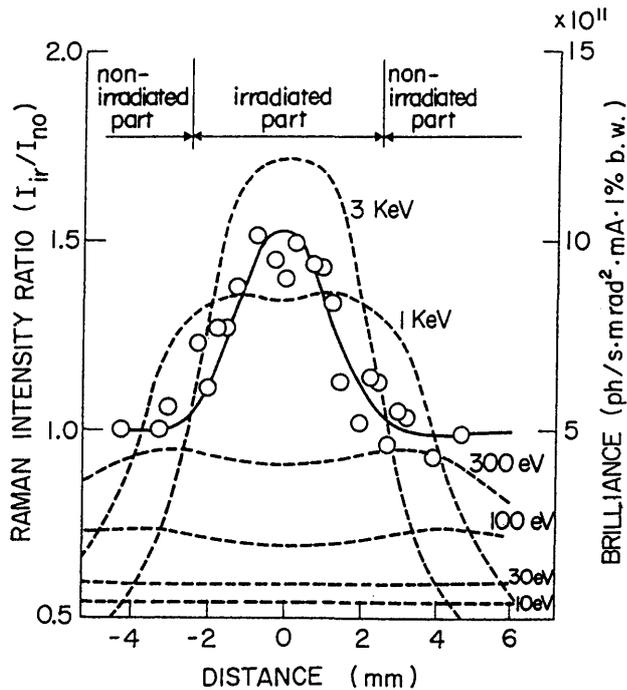


Fig.2 Comparison between crystallization and intensity distribution of the SR beam. The solid curve with the open circles shows the ratio I_{ir}/I_{no} plotted against distance from the beam center in the direction vertical to the orbital plane of the storage ring, where I_{ir} and I_{no} are the Raman peak intensities (at 521cm^{-1}) due to crystallization measured for the irradiated and non-irradiated parts, respectively. The specimen was irradiated through a 5-mm-wide slit. The dotted lines show the intensity distribution of the SR beam calculated for various photon energies. The irradiation effect is due mainly to X-rays having photon energies larger than about 3KeV. < Ref. 11 >

非晶質 Si の固相成長促進に K 殻電子の励起がもっとも効果のあることは図 1, 2 に端適に表れている¹¹⁾。図 1 はプラズマ CVD による非晶質 Si : H 膜に高エネルギー物理学研究所 PF の SR 光の全スペクトル (BL-21) を室温で照射し、(蓄積リング電流 150mA, 72 時間) その後 600 °C (1 時間) でアニールした試料の SEM 写真である。SR 光照射部中央領域 [(b)] では未照射部 [(c)] に比べて明かに多数の結晶粒が発生していることがわかる。図 1 (a) の点線は蓄積リングに垂直な方向であるが、この方向に沿っての結晶化にもとづくラマンピーク強度 (521cm^{-1}) に分布をプロットしたものが図 2

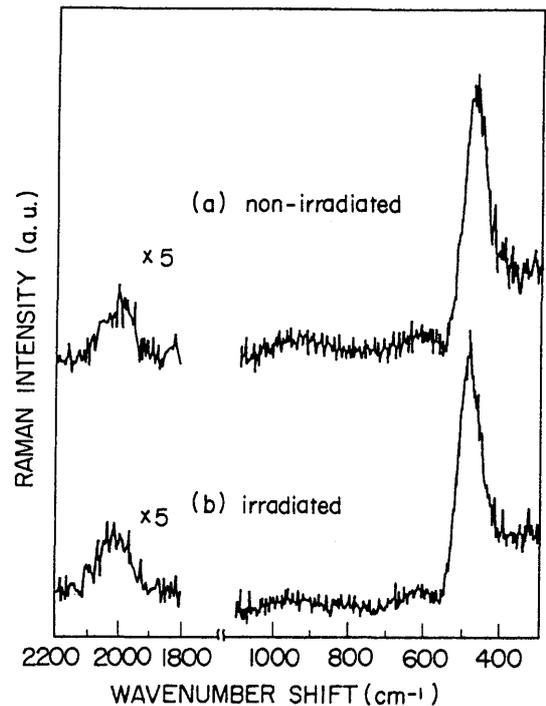


Fig.3 Raman spectra for the specimen of Fig.1 before (a) and after (b) irradiation with SR. < Ref. 13 >

である (白丸, 実線)。試料の照射位置で、この方向の SR 光光子密度分布をいくつかのエネルギーについて図 2 に点線で示した。ラマンピーク強度分布は、真空紫外や軟 X 線領域の光子では説明がつかず、むしろ硬 X 線光子の密度分布と相関があることがわかる (Si の K 殻束縛エネルギーは 1.84keV)。非晶質 Si : H では光照射でその電導度、フォトルミネセンス、太陽電池の効率などが減少し、ダングリングボンド濃度が増加することがよく知られている¹²⁾。これらの劣化は光照射で水素が拡散することによるものと考えられている。しかし図 1 の試料のアニール前の状態は、図 3 に示すように、SR 光照射部、未照射部ともほとんど同じラマンスペクトルを示し、Si-Hn (n=1, 2) bond-stretching mode によるピーク ($\sim 2000\text{cm}^{-1}$) にも顕著な差異が認められない¹³⁾。しかも図 1 の試料のアニールでは、昇温過程でほとんどの水素が抜けでてしまうであろうと考えられるので、SR 照射効果は、水素に関連するものでは

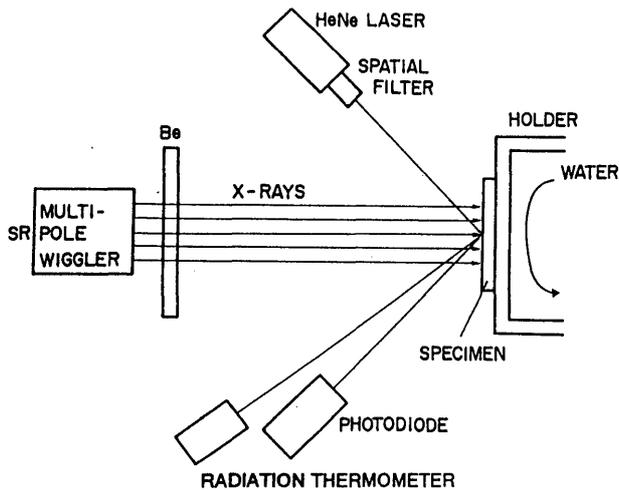


Fig.4 Experimental configuration.

なく、K殻電子の励起で生じたSi原子の移動に基づき「励起構造」によるものであると考えられる。実際、水素をほとんど含まない、LP-CVDによる非晶質Siでも図2と同様の結果が得られた。

2.2 エピタキシャル成長に及ぼす効果

2.2.1 照射X線強度依存性

X線照射はエピタキシャル成長をも促進する(筆者らはこれを SPEXI と呼んでいる: Solid-Phase Epitaxy with X-ray Irradiation)。K殻電子の励起が成長促進効果をもたらすという2.1の結果から、実験は図4のようにPF multi-pole wigglerからの白色X線をBe窓を通して照射した(BL-16, 2.5GeV, 蓄積リング電流: 200-300mA)。照射されるX線は4keV以上のエネルギーをもち、すべてSiのK殻電子を励起する。照射中の試料表面温度は石英窓を通して放射温度計で測定した。図5は、LP-CVD, およびSiのイオン注入で作製した非晶質のSi(膜厚300nm)のSPEXIでの、照射X線強度(蓄積リングの電流でプロットしてある)と基板温度の関係を示す(X線の照射で試料温度が上昇するのでホルダーによる冷却によって基板温度を照射X線強度と独立に調節した)。白丸は()内に示す照射時間(分)で成長が表面まで完了した試料で、黒丸は成長が終わっていない試料

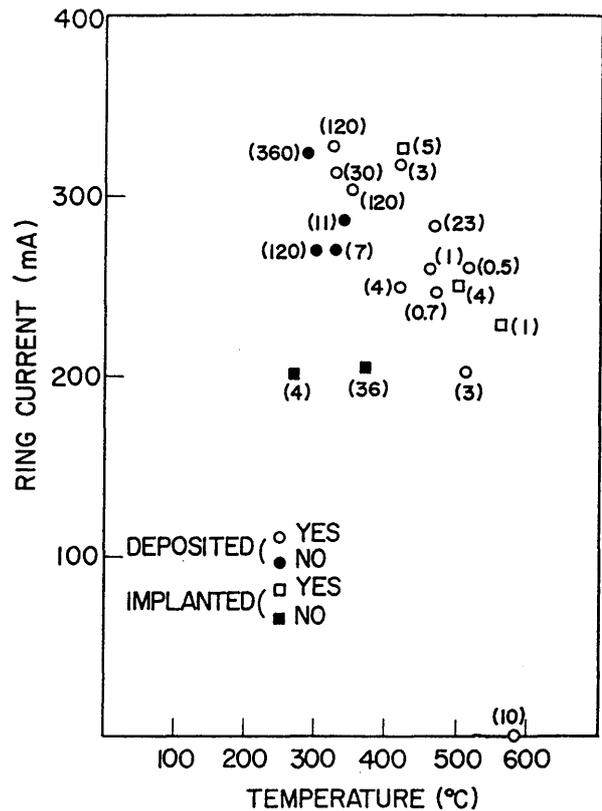


Fig.5 The relationship between intensity of SR beam and temperature of the specimen necessary for the epitaxial growth of the amorphous Si films. Amorphous Si films with a thickness of 300nm were deposited onto Si single crystal substrates by the low pressure chemical vapor deposition method. The intensity of SR beam is expressed as the current of the storage ring. The temperature of the specimen was controlled using a water-cooled holder independently on the intensity of SR beam and was measured by a radiation thermometer. The open circles show the specimens for which the 521cm⁻¹ Raman peak was detected after the irradiation with durations indicated in the brackets (min.) and the dot circles are not, respectively.

を示す。図から定性的には照射X線強度が大きいほど低温で成長が起こることがわかる。しかし照射X線強度がこの実験のレベルより2桁以上低い(蓄積リング電流2-3mA)ともはや成長温度の低温化はほとんど期待できない。

2.2.2 成長速度の温度依存性

同じ照射X線強度でSPEXIの成長速度の温度依存性を調べた結果を図6に示す(蓄積リング電流

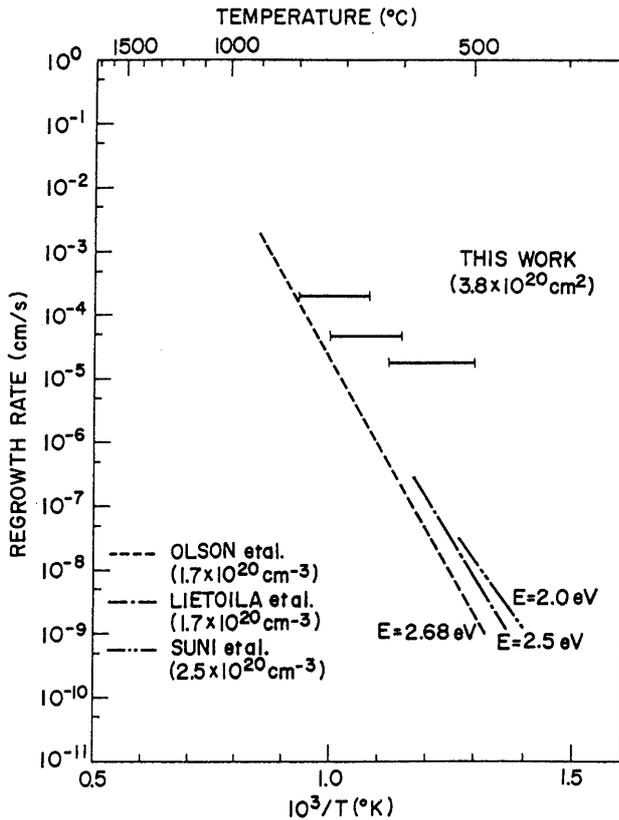


Fig.6 The temperature dependence of the epitaxial growth rate of implanted-amorphous Si. The surface layer of Si single crystal wafer was amorphized by the implantation of P at low temperatures. The thickness of amorphous layer is a about 400nm. The measured data are indicated by error bars for ambiguous temperature of the specimen. The data reported by other workers who crystallized the P-implanted amorphous specimens by the conventional thermal annealing are also shown.

300mA)。成長速度はHe-Neレーザー光の試料からの反射光強度変化をモニターし、結晶化にともなう試料の反射率の低下から結晶化に要した時間を見積って求めた(図4)。非晶質膜はSi(100)単結晶基板表面に不純物リンを低温で高濃度にイオン注入して形成したものである(非晶質膜厚 \sim 400nm)。これまでに報告された電気炉アニールによる成長についての結果も合わせて示してある¹⁴⁻¹⁶⁾。イオン注入非晶質Siの電気炉などによる通常の固相成長がどういう機構によるのかについては、まだ完全に決着がついているわけではない。たとえば、成長速度に方位依存性はあるが成

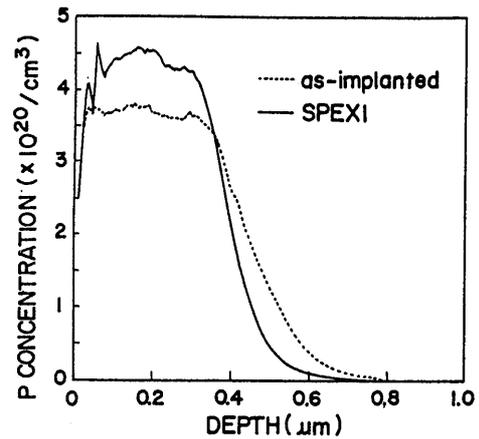


Fig.7 Depth profiles of P before and after SPEXI. The specimen is the same as the one used in Fig.6. X-ray irradiation was performed at the temperature of 800 °C for 1 second. P concentration was measured by SIMS. < Ref. 19 >

長の活性化エネルギー E_a は変わらないので、成長はボンドの再配列で進行するという考えや¹⁷⁾、電気的活性なⅢ、Ⅴ族不純物の高濃度添加によって成長速度は増大するが E_a は変わらないなどの問題がある¹⁴⁾。しかし、高エネルギーのイオン注入によって固相成長を促進しようとする試みがあるが、この場合は $E_a = 0.3\text{eV}$ に減少する。イオン注入で空孔が形成されるために減少すると考えられている¹⁸⁾。またこれまでに報告されている $E_a = 2-3\text{eV}$ はSiの空孔形成の活性化エネルギーに近いこと、非晶質が結晶化する際の密度の増加はボンドの際配列だけでは達成できないことを考えると、空孔を媒介とする拡散で成長が進行すると考えるのが妥当と思われる。

さて図6からは、低温($\sim 500^\circ\text{C}$)ではSPEXIの方が電気炉に比べて3-4桁成長速度が大きくなっているのがわかる。しかし高温($\sim 800^\circ\text{C}$)では電気炉とあまり差異がない。また電気炉アニールに比べて、明かに、X線の照射で E_a が小さくなっているし、500-800 $^\circ\text{C}$ の範囲でも E_a が一定ではない。

2.2.3 不純物の偏析

不純物のイオン注入で非晶質化したSi基板の通常のアニールでは、注入不純物分布は成長直後では注入時のそれと変わらない。アニール時間が成長に必要な時間より長いと温度と時間に依存して不純物が表面側と基板深部に拡散し、注入時の分布に比べてブロードになるのが普通である。

しかしSPEXIでは逆に不純物の偏析が起こる。図7に、不純物Pの場合の例を示す。SPEXI後では表面層のリン濃度は注入時のそれより高くなっているが、深部ではその逆である。これは、深部から移動がはじまる成長界面で、P原子が非晶質側へはきだされた結果(偏析)によると推測できる¹⁹⁾。P原子の非晶質/結晶間の偏析係数、 K_a 、はわかっていないが、融液/結晶間の偏析係数は0.35であり、 $K_a < 1$ と予想される。このように、成長時に不純物の偏析が起こるには、不純物の拡散速度 D_i/a が、

$$D_i/a > v$$

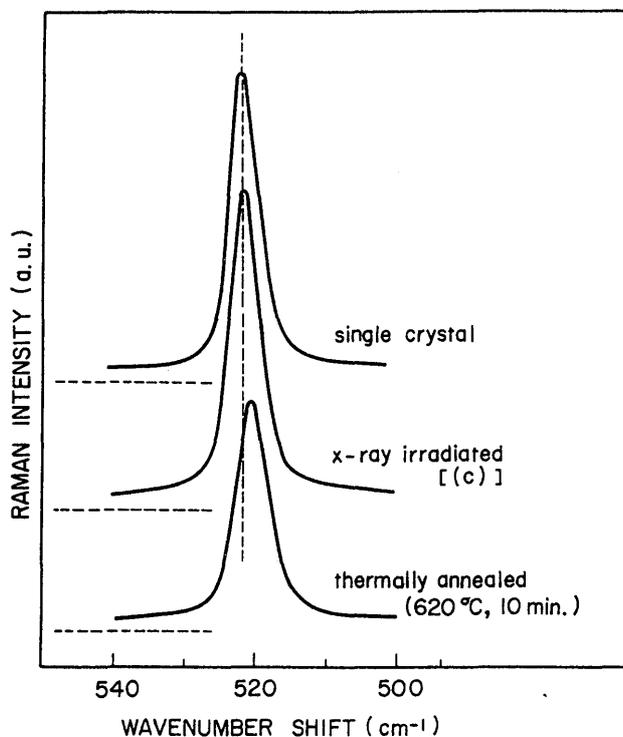


Fig.8 Raman spectra for Si single crystal substrate, a SPEXI film, and a thermally grown film. The horizontal dashed lines indicate the zero level for each profile. <Ref. 11>

(D_i : 不純物の拡散係数, v : 成長速度, a : 成長方向での一原子層間距離 = 3×10^{-8} cm) の関係を満たしてはならない。測定結果から 800 °C で $v = 1 \times 10^{-4}$ cm/sec とおくと, $D_i > 3 \times 10^{-12}$ cm²/sec が得られる。この値は従来報告されている値 $\sim 10^{-14}$ cm²/sec (P 濃度 3×10^{20} /cm³, 875 °C)²⁰⁾ に比べて, 2桁以上大きい。

2.2.4 SPEXI 膜の完全性

図8にLP-CVDで堆積した純粋な非晶質SiのSPEXI膜(蓄積リング電流215mA, 照射時間10min.)のラマンスペクトルを基板単結晶, および電気炉アニールによる試料と比較して示した。電気炉アニール試料(620 °C, 10min.)では、ピークがブロードで、しかも低波数側にシフトしているのに対し、SPEXI膜では半値幅、ラマンシフトともに基板単結晶のそれらに近い。これらの試料の断面TEM写真を図9に示す。電気炉による成長膜[(b)]には、基板界面付近に多量の転位などの欠陥が見られるのに対し、SPEXI膜にはわずかの転位しかみられず結晶性が良好であることがわ

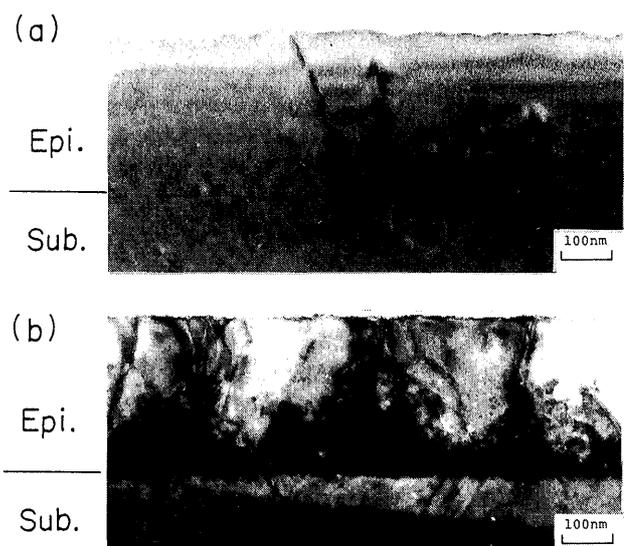


Fig.9 Transmission electron micrographs showing cross sections of both the epitaxial film and substrate. (a) SPEXI film. (b) Epitaxial film obtained by thermal annealing at 620 °C for 10 min. <Ref. 11>

かる。イオン注入による非晶質膜についても図8と同様の結果が得られた。

3. 内殻電子励起による固相成長の機構

以上に述べたX線照射による固相成長の特徴は、いずれも内殻電子の励起で空孔を媒介とする拡散が増大する結果であると結論できる。すなわち、X線照射による「励起構造」は高密度に格子間原子・空孔対が形成された状態である。電子状態の励起が原子移動を引き起こす現象は、これまでも多く見いだされているが、とくに内殻電子の励起による効果として良く知られているのは、 TiO_2 、などの遷移金属酸化物において表面からのイオン脱離をよく説明している Knotek-Feibelman 機構である²¹⁾。この機構は内殻電子励起でできた内殻空孔がオージェ過程で緩和する際、酸素などの吸着イオンから電子が二個取り去られ、マードルグポテンシャルの中で不利となつてはじきだされるとするものである。したがって、ここで示したSiの固相成長にはそのままあてはめることができない。そこで筆者らはつぎのように考えている。X線照射で形成されたK殻空孔がオージェ過程で緩和するさい、最終的に Si^{4+} 、 Si^{5+} などの多価イオンが形成される²²⁾。 SiH_4 ガスでは「クーロン爆発」²³⁾によって SiH_4^{4+} 、 $^{5+}$ 多価イオン分子は Si^{4+} 、 H^+ などの個々のイオンになってばらばらになると考えられている²²⁾。これに対し、バルク中で生成されたこれら多価イオンは価数の大きく異なる不純物原子(多価不純物原子)とみなすことができる。一般にSi中の多価不純物原子の固溶限はⅢ、Ⅴ族のそれに比べて著しく小さくほとんど固溶しない。従つて、上記の多価イオンは格子間原子・空孔対に変化するものと考えられる。こうして形成される空孔が固相成長を促進するのではないだろうか。

できるだけ照射状態を凍結するため、試料を液体窒素中で照射し、ESR測定を行った。この試料は結晶化はしないが、ダングリングボンド数が未

照射試料に比べて、大きく増加することがわかった。このことは上に述べた機構で非熱的に空孔・格子間原子対が形成されることを示しているものと考えている。いずれにせよ、機構解明にはさらに詳細な実験が必要である。

4. X線内殻電子励起プロセスの応用

本稿では非晶質からの固相成長を例にあげたが、X線照射でバルクにおいて一様な励起構造が形成できるとすれば、それは物質に新しい自由度を導入することに等しい。たとえば、3で述べたように形成される多価イオン、あるいは多価不純物の寿命が長いと半導体の電氣的性質が変わる。原子空孔の導入による原子間隔の調節が可能であれば、これにより、SOI(Si on Insulator)、GaAs on Si、Si/Ge 超格子など、格子定数が大きく異なるヘテロ接合材料の作製が容易になるものと思われる。また材料の低温溶融、原子拡散の遅い現象の促進、その他原子移動による相変化を利用した物質内部の改質、加工への応用も期待がもてる。

一方、X線ビームの集光技術開発の進展により、将来は10nmから原子尺度のマイクロビームが形成できるといわれている。その強度も、大型放射光光源SPring-8のアンジュレーター光源を利用するとすれば、この内殻電子励起プロセスに十分な輝度が得られる見込みである。またX線はレーザー光、電子ビームなどに比べて、材料に対する透過性が高い利点がある。

SiのK殻電子励起が固相成長の促進に最も効果があることを2.1で述べた。しかし、電気炉アニールによる結晶化と比較すると、L殻電子励起でも低温で良好な結晶膜が得られることが、最近、小型SR光発生装置(住友重機製「AURORA」)による実験で明かになった。この場合もK核励起の場合と同様に多価イオンの形成が大きな役割を果たしているものと推測できる。

5. まとめ

ここでは非晶質 Si の SR 光 X 線照射による高密度内殻電子励起固相成長の特徴を紹介した。X 線照射による固相成長の促進は、まず内殻電子の励起で空孔・格子間原子対が形成され、この空孔が原子拡散を増強することによる。このように非熱的に形成された高密度の格子欠陥を含む状態を一種の「励起構造」と呼ぶ。この励起構造の詳細は依然として不明であり、さらに実験を進めて解明してゆかねばならないが、材料に対する透過性が高いこと、原子尺度に近いマイクロビームの形成が可能であることなど X 線ビームの特徴を生かせば、今後「励起構造」を利用した種々の材料プロセスが開発できるものと期待できる。

謝辞

本研究で高エネルギー物理学研究所 PF における SR 光照射実験は、共同利用研究者の PF の竹下邦和博士、松下正教授、小林正典教授と共同で進められた。また小型 SR 光源「AURORA」による実験は住友重機械工業量子技術研究室、山田廣成室長、加藤隆典博士、増井新博士と共同で行われた。以上の諸氏に深く感謝申し上げる。

文献

- 1) たとえば, A. Yamada, Y. Jia, M. Konagai and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2284(1989).
- 2) たとえば, Y. Aoyagi, M. Kanazawa, A. Doi, S. Iwai and S. Namba, J. Appl. Phys. **60**, 3131(1986).
- 3) Y. Aoyagi, A. Doi, S. Iwai and S. Namba, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1460(1987).
- 4) Sz. Fujita, S. Hirata and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L507(1991).
- 5) H. Kyuragi and T. Urisu, J. Appl. Phys. **61**, 2035(1987).
- 6) T. Urisu and H. Kyuragi, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1436(1987).
- 7) H. Ohashi and K. Inoue, Y. Saito, A. Yoshida, H. Ogawa and K. Shobatake, Appl. Phys. Lett. **55**, 1644(1989).
- 8) N. Hayasaka, A. Hiraya and K. Shobatake, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1110(1987).
- 9) T. Urisu, H. Kyuragi, Y. Utsumi, J. Takahashi and M. Kitamura, Rev. Sci. Instrum. **60**, 2157(1989).
- 10) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida and H. Kume, Appl. Phys. Lett. **56**, 2189(1990).
- 11) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L205(1991).
- 12) D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292(1977).
- 13) 佐藤史郎, 小林正典, 千川純一, 電子情報通信学会 SDM88-99, ICD88-93(1988)7.
- 14) G. L. Olson, S. A. Kokorowski, J. A. Roth and L. D. Hess, Mat. Res. Soc. Symp. **13**, 141(1983).
- 15) A. Lietoila, A. Wakita, T. W. Sigmon and J. F. Gibbons, J. Appl. Phys. **53**, 4399(1982).
- 16) I. Suni, G. Goltz, M. G. Grimaldi, M.A. Nicolet and S. S. Lau, Appl. Phys. Lett. **40**, 269(1982).
- 17) R. Drosd and J. Washburn, J. Appl. Phys. **53**, 397(1982).
- 18) たとえば, J. Linnros, G. Holmen and B. Svensson, Phys. Rev. **B32**, 2770(1985).
- 19) F. Sato, K. Goto, I. Fujimoto, J. Chikawa and K. Takeshita, Photon Factory Activity Report (1991) p.329.
- 20) R. B. Fair and J. C. C. Tsai, J. Electrochem. Soc. **124**, 1107(1977).
- 21) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964(1978).
- 22) E. Shigemasa, K. Ueda and Y. Sato, Physica Scripta, **41**, 67(1990).
- 23) T. A. Carlson and R. M. White, J. Chem. Phys. **44**, 4510(1966).

キーワード

SOI (Silicon on Insulator)

絶縁物の上に単結晶Si薄膜を乗せた構造で、その作製法の開発が将来の立体積層デバイス、3次元IC実現の中心課題となっている。これまで、絶縁物上に堆積した非晶質、あるいは多結晶Siを、レーザーや電子ビームで熔融後、再結晶化させる方法や絶縁物に単結晶Siを張り合わせる方法などが試みられてきたが、低温作製法として非晶質状態からの固相エピタキシャル成長も期待されてきた。しかし、絶縁物とシリコンとで融点、熱膨張係数、弾性定数などが異なるためSOI膜に多量の欠陥が導入され、まだ大面積で高品質な膜を得ることが困難である。このことがSOIデバイスの実現を阻んでおり、その作製法にもう一段のブレークスルーが求められている。

GaAs on Silicon

Si基板の上にGaAsを成長させる技術はSi電子デバイスとGaAs系光デバイスや高速デバイスを組合わせた新しい機能を持つデバイス作製に期待されている。しかしSOIの場合に類似して、1) 約4%の格子不整合による転位の発生、2) 約2.5倍の熱膨張係数の差による応力の発生、また非極性材料上での極性材料の成長として独特の3) anti-phase domain (逆位相領域) の発生などの問題がある。このため、二段階成長法、GaAsバッファ層や歪超格子の導入、成長後あるいは成長中のアニール、電気炉アニールによる非晶質GaAsからの固相成長などなどさまざまな高品質化の研究が進められている。しかしまだ十分な結晶性を有する膜は得られていない。

一口メモ

まんじゅしゃげ

夏休みが終わりに近づくと墓地や野原に忽然と芽を出し、葉もつけずにまっすぐ伸びた花茎の先に長いおしべとめしべをつき出した真紅の花が彼岸の前後に咲く。忘れかけている先祖のお墓まいりを知らせてくれるので別名ひがなと言われる所以であり、梵語では「天上の華」の意味を持つ。葉は花季の後に出て春遅く枯れる。

