

## 7 章

### 清浄および水素終端 Si(001)表面上に形成した 極薄非晶質 Si 層の低エネルギーIBIEC による 単結晶化レートと界面水素量依存性

#### 7.1. 概要と目的

本研究室では、イオンビーム照射を利用して二次元的に分離された SOI/BOX 構造(パタン SOI 構造)の形成を目指して研究を進めている。2.3 節で記述したように、パタン SOI 構造の作製方法としては、主に 2 種類の方法が考えられる。一つは、パタン  $\text{SiO}_2$  形成基板に対して酸素イオン注入を行う方法(注入分離法)であり、もう一つはパタン  $\text{SiO}_2$  形成基板上に薄膜 Si を堆積する方法(蒸着分離法)である。注入分離法では、 $\text{SiO}_2$  マスクパタンを形成した Si 基板に対して酸素イオンを注入し、その後熱処理を行うことで注入された酸素を凝集し BOX 層となる  $\text{SiO}_2$  層を形成すると同時に SOI 層を単結晶化させる [1] [2] [3] [4]。この手法では  $\text{SiO}_2$  マスクパタンが無い部分のみ酸素イオンが注入されるため、二次元的に分離された SOI/BOX 構造となる。しかしながら一部分に高濃度の酸素イオンを注入するため、体積膨張や転位欠陥等が生じてしまう可能性があるため [1] [2] [5]、デバイス応用には未だ課題が多い。一方蒸着分離法では、熱酸化等により既に BOX 層となる  $\text{SiO}_2$  膜が作製されているため、蒸着 Si 膜をうまく単結晶化さえできれば、注入分離法で生じるような格子欠陥を生じることなく、パタン SOI 構造形成が容易に実現可能と考えられる。

図 7.1 に蒸着法によるパタン SOI 構造の形成過程の模式図を示す。蒸着法によるパタン SOI 構造形成においては、 $\text{SiO}_2$  膜上に蒸着された Si 層の単結晶化は非常に重要なプロセスの一つである。それを実現するためには、まず Si 基板上に形成した蒸着 Si 層の縦方向の単結晶化を促し、その単結晶を核として横方向への単結晶化を誘起させる必要がある(図 2.9 参考)。過去に、同様なパタン構造上の蒸着非晶質 Si 層に対して、通常の熱処理のみで横方向の単結晶化を試みた

報告はあるが、横方向への単結晶化量は高々数  $\mu\text{m}$  程度であり、それより先の領域には多くの転位等の欠陥が発生し単結晶化が阻害された [6]。

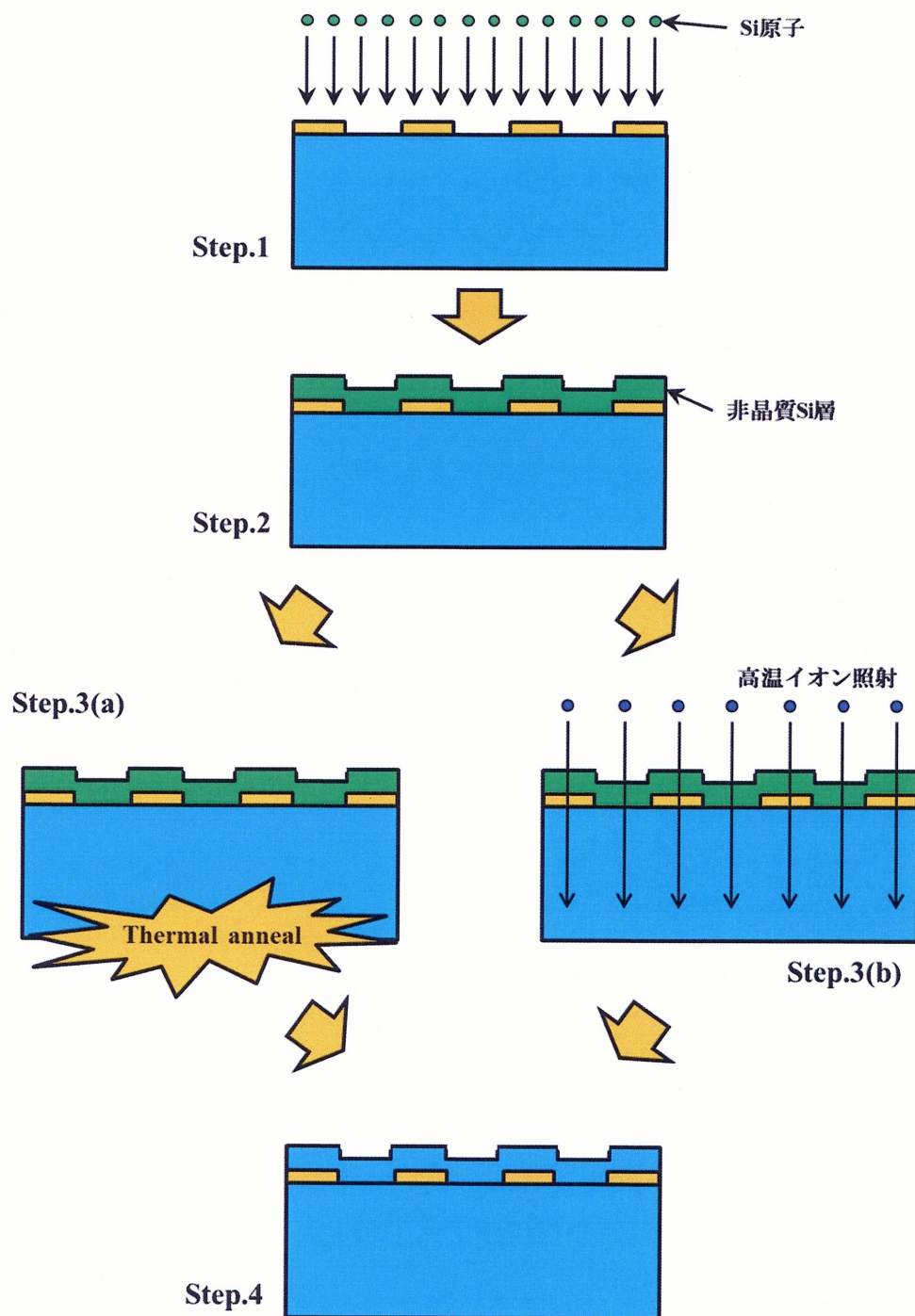


図 7.1 蒸着法によるパターン SOI 構造形成法の模式図



清浄表面 Si 基板上に蒸着された Si のエピタキシャル成長は、超高真空中で基板温度 150 ~ 400°C における蒸着により実現可能という報告がある [7] [8] [9]。一方エピタキシャル成長温度は、蒸着レートの影響を大きく受けることが知られている。また自然酸化膜や炭化水素等の様々な不純物が吸着していない清浄な Si 表面を得るには、一般に超高真空中( $\sim 10^{-8}$  Pa)で 850°C 以上の高温熱処理が必要とされている。更に清浄表面獲得後も不純物の再吸着を防ぐには、超高真空状態を保たなければならないため、超高真空状態を維持できる環境や技術が必要となってくる [10]。ところで蒸着法によるパタン SOI 構造形成プロセスにおいては、予め Si 基板上に点在して形成されている極薄( $\sim 15$  nm)の  $\text{SiO}_2$  膜も 850°C 以上の熱処理を行うことで、自然酸化膜と共に除去または薄膜化してしまう可能性がある。そこで著者は、Si 基板上に点在して形成されている極薄  $\text{SiO}_2$  膜を残しつつ、自然酸化膜等の不純物を除去する手法として、化学的フッ酸 (Hydrofluoric acid : HF) 処理による水素終端化が有効であると考えた。ここで、化学的 HF 処理による  $\text{SiO}_2$  膜のエッチングレートはこれまで詳細に調べられており、HF 溶液の濃度と温度、浸潤時間によりエッチング量を高度に制御可能である。また自然酸化膜は、BOX 層となる  $\text{SiO}_2$  膜よりも非常に薄い(1 nm 未満)ため、HF 処理により自然酸化膜を除去する程度であれば、BOX 層の薄膜化は無視できると考えられる。更に Si 表面を水素終端化することによって、構造が非常に安定状態となり、大気中に曝しても数分間は水蒸気や酸素、炭化水素等の不純物の再吸着を防ぐことが可能である [11] [12] [13] [14]。しかしながら水素終端構造上に形成された非晶質 Si 層のエピタキシャル成長は、清浄表面上に比べて非常に難しいことが知られている [15] [16] [17]。

そこで本研究では、水素終端構造上の非晶質 Si 層の単結晶化手段として、通常の熱処理だけでなく、イオンビーム誘起結晶成長法 (IBIEC) による単結晶化を検討する。これまでも述べたように、IBIEC では通常の熱処理よりも低温 ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) で単結晶化が可能であり、更に縦方向だけでなく横方向の単結晶化も促進されることが期待される [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26]。過去に Nakata らは、横方向への結晶化過程を調べるため、Si 基板上に予め 100 nm 程度の膜厚でかつ横方向のサイズが 10  $\mu\text{m}$  程度の  $\text{SiO}_2$  膜を点在して形成し、その基板に対して低圧 CVD により非晶質 Si を 400 nm 程度蒸着した試料を準備した。この基板に対し、600°C で 24 時間の熱処理を行った後、2.56 MeV の As イオンを  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射した結果、10  $\mu\text{m}$  程度の  $\text{SiO}_2$  膜上の非晶質 Si 層が単結晶化したことを報告している [26]。これらの事実から、IBIEC を用いれば水素終端上に形成した非晶質 Si 層の単結晶化だけでなく  $\text{SiO}_2$  膜上に堆積された非晶質 Si 層の単結晶化も期待できる。

本研究ではパタン SOI 構造形成の前段階として、平坦な Si 基板表面に一様な水素終端構造を形成した後非晶質 Si 層を蒸着し、その後 IBIEC を行うことで水素終端 Si 基板上に形成した非晶質 Si 層の単結晶化を促した。並行して界面水素量の異なる試料を用意し、その試料に対しても IBIEC を行うことで、界面水素量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を調査した。

## 7.2 実験手順

### 7.2.1. 清浄表面および水素終端 Si 基板の作製手順

図 7.2 に清浄表面および水素終端 Si 基板の作製手順の模式図を示す。界面に存在する水素量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を調査するために、まず表面に水素が全くない清浄表面 Si(001)-(2×1)基板と、2 種類の異なる水素量を持つ dihydride (DH) 構造および monohydride (MH) 構造を作製した。

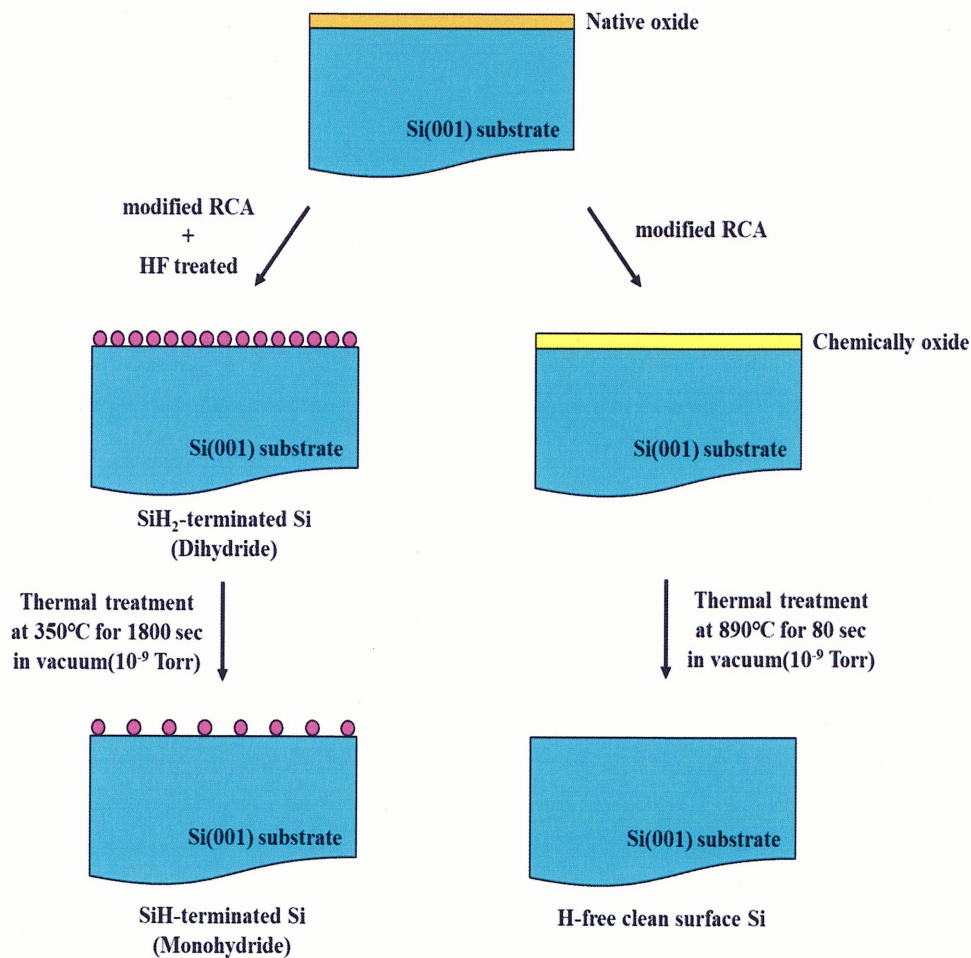


図 7.2 清浄表面および水素終端 Si(001)基板作製手順の模式図



表 7.1 に、今回用いた Si 清浄表面作製のための洗浄工程(修正 RCA 法)を示す。

表 7.1 修正 RCA 法洗浄手順

	Cleaning method	Time(sec)
1	Ultrasonic cleaning	300
2	$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$	300
3	$\text{HF}(49\%) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 100$	60
4	$\text{HNO}_3$	300
5	$\text{HF}(49\%) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 100$	60
6	$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1 (80^\circ\text{C})$	300
7	Deionized water	

清浄表面 Si(001)-(2×1)構造は、いわゆる白木法を用いて形成した [27]。この表面処理法においてはまず、表 7.1 に示すような手順で化学的洗浄処理を行い、最後に塩酸と過酸化水素処理により極薄の化学的 SiO<sub>2</sub> 膜で Si 基板表面をカバーする [28]。この基板を直ちに超高真空チャンバー内部へ導入し、吸着不純物(水蒸気や酸素、炭化水素等)を脱離させるために、超高真空中で 500°C, 5 時間以上の熱処理を行う。この熱処理後、すぐに 890°C の 80 秒間の加熱を行うことで、不純物吸着を防ぐために形成した化学的 SiO<sub>2</sub> 膜を昇華した。

このように作製した Si 表面を RHEED により評価したところ、図 7.3 に示すように、典型的な清浄な Si(001)表面の回折パタンの 1 つである(2×1)周期構造が観測された [29]。これは、(001)表面に安定ダイマ構造が形成されたことにより、 $[1\bar{1}0]$ 方向の周期が 2 倍になったことに起因する。

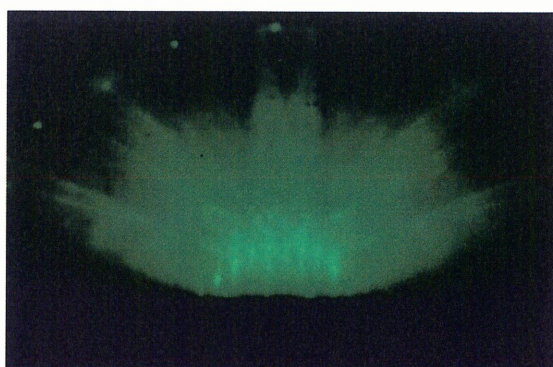


図 7.3 化学的 SiO<sub>2</sub> 膜を形成した Si 基板に対して加熱を行った試料の RHEED 像 (加熱条件 : 890°C, 80 sec, 10<sup>-8</sup> Torr)

一方水素終端構造は、表 7.1 に示す洗浄方法に加えて、塩酸と過酸化水素処理後に希釈 HF 処理を行うことで、Si(001)基板表面を水素終端化することにより得た [28]。図 7.4 に HF 処理直後および加熱後の表面構造の模式図を示す。HF 処理直後の構造は、図 7.4(a)に示すように、Si の未結合手が全て水素原子で終端された DH 構造になる。過去に Nishimura らが希釈 HF 処理により形成した DH 構造上の水素量を中エネルギー弾性反跳法により定量的に評価しており、その水素量は 2.4 ML(1 monolayer(ML) = Si(001)表面の面密度)であることが確認された [30]。本研究でも同様の手法で水素終端構造を形成しているため、HF 処理後の基本構造は DH 構造からなっており、その水素量は 2 ML 程度であると考えられる。この DH 構造では、Si の未結合手が全て水素原子で終端された安定構造であるため、大気中でも数分間は不純物が吸着しないことが知られている [11] [12] [13] [14]。本研究では化学的に水素終端構造を形成後、すぐに超高真空チャンバー内へ導入した。この基板表面の周期構造を RHEED により評価したところ、(1×1)回折パターンが観測された。この回折パターンは、Si 表面が DH 構造である場合に観測される典型的な回折パターンと一致する [12]。先ほどの形成方法で作製した DH 構造を、超高真空チャンバー内で 350°C, 30 分間熱処理を行うことで、水素原子が 1 個脱離した、MH 構造を形成した(図 7.4(b))。その根拠として、図 7.5 に Gupta らが報告した熱処理温度および時間と水素原子の脱離量の関係を示す [31]。図 7.5 を参照すると、今回我々が行った熱処理条件(図中の赤線)では、DH 構造と比較して SiH<sub>2</sub> 結合が 90%程度減少していることから、DH 構造から MH 構造に変わっていると考えられる [31]。

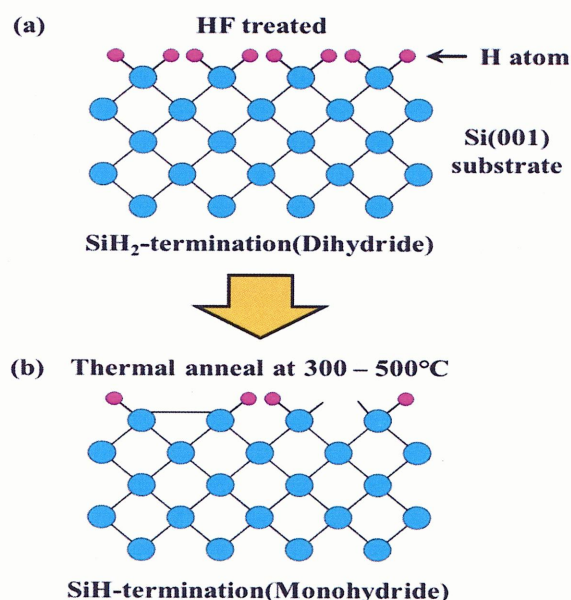


図 7.4 HF 処理直後および加熱処理後の表面構造模式図 (a). HF 処理直後の構造, (b). HF 処理後 300~500°C の熱処理を行った後の構造



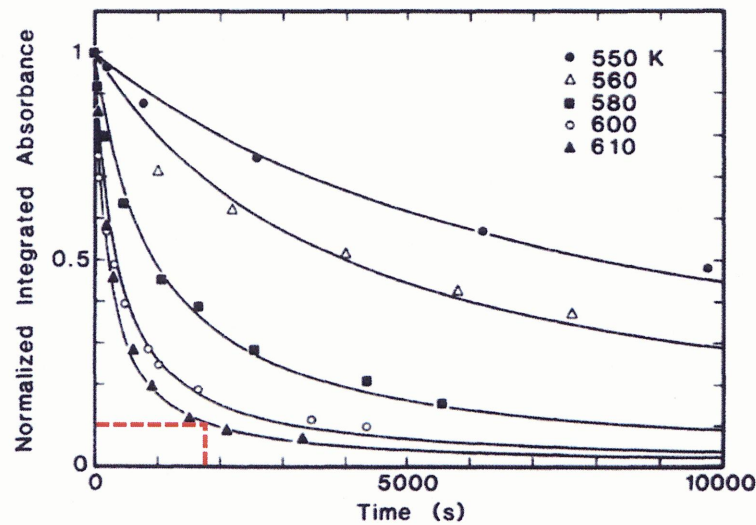


図 7.5 熱処理条件と水素終端量の関係性 [31]

### 7.2.2 非晶質 Si 層の形成条件と基板温度計測法および試料評価方法

図 7.2 に示す手法で作製した水素量が異なる 3 種類の基板に対して、電子衝撃蒸着法により室温下超高真空中で 15 nm 程度の非晶質 Si 層を形成した。その際の蒸着源の条件は「エミッション電流：40 mA, 加速電圧：20 kV, フィラメント電流：7.5 A」とした。この蒸着条件における蒸着レートは、事前にラザフォード後方散乱分析法(RBS)により評価し、 $0.3 \text{ nm min}^{-1}$  と見積もられた。なお蒸着中の真空度が  $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  程度に保たれるよう、事前に装置のデガスを入念に行った。

次に、上記の条件で Si を蒸着した基板に対して、180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを 300 ~ 500°C に保ちながら  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射 (IBIEC 処理) することで、蒸着 Si 層の単結晶化を促した。一方イオン照射中には必ず基板表面のスパッタリングが発生する。今回イオンビーム照射による極薄の非晶質 Si 膜厚の変化を評価するため、スパッタにより 10 nm オーダで基板表面が削れるとイオンビーム照射による真の単結晶化量が評価できなくなる。予め TRIM シミュレーションによりスパッタレートを評価したところ、180 keV の Ar イオン照射による Si のスパッタレートは  $0.2 \text{ nm} / 1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  であり、今回の照射量である  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  に対するスパッタ量に換算すると 1 nm 以下となる。これは、蒸着非晶質 Si 層の厚さ 15 nm に比べ十分に小さいので、今回の Ar 照射によるスパッタの効果はほとんど無視できる [32]。特に TRIM シミュレーションで見積もられるスパッタレートは過大評価されていることも最近の報告よりわかっている [33]。また IBIEC における単結晶化速度に大きな影響を与える要素である照射レートは、結晶化効率が良好な  $5 \times 10^{11} \text{ ions cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  とした [34] [35] [36] [37]。

ところでイオンビーム照射による基板温度上昇も単結晶化速度に影響を与える要素の 1 つと言われている [26]。そこで本研究では、予めサーモラベルや熱電対を用いて照射中における試料温度の計測を慎重に行った。

イオンビーム照射中の Si 基板の基板温度を計測するために、Si 基板上に熱電対を配置する手法を考えたが、高温領域(500°C 以上)では Si と熱電対が化学的に反応してしまうことから正確な温度計測は困難である。また、熱電対をイオン注入装置のホルダに直接設置することが難しいという課題もある。そこでイオンビーム照射による昇温をより正確に計測することを目的として、装置のホルダに安定して設置でき、かつ融点の高い材料を用いた基板温度測定用の機構を作製した。基板温度測定用の機構の材料として、熱伝導率が高くかつ加工のし易い、銅を選んだ。また銅の融点は 1085°C であり、今回実験で用いる温度域(500°C 程度)よりも十分高い融点であるため、形状を維持して計測を行えることも銅を選んだ理由の一つである。図 7.6(a)に作製した銅板の現物写真を示す。銅板の構造として、イオン照射による昇温を直接計測することを目的に、銅板の側面に熱電対より僅かに大きい径の穴を数 cm の深さで空け、熱電対を銅板内部へ挿入できるような構造とした(図 7.6(a)中赤丸部分)。更にイオン注入装置の試料ホルダに直接設置できるように 10 mm 間隔で  $\phi 3$  mm のネジ穴を作製した(図 7.6(a)青丸部分)。基板温度測定用の銅板を作製したが、熱伝導率は Si と異なるため Si 基板直接の基板温度とは言い難い。そこで図 7.6(b)に示すように、Si 基板裏にサーモラベルを貼ることで Si 基板の温度の直接計測も行った。計測時に使用したサーモラベルはミクロン社製であり、温度範囲は 40 ~ 99°C とした。

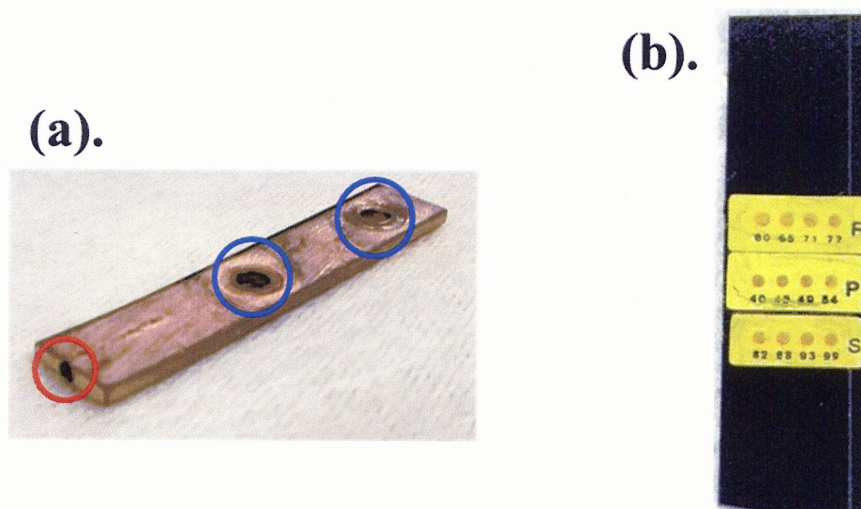


図 7.6 基板温度計測用の銅板の構造(a)および使用したサーモラベル(b)の現物写真(図 7.6(a)の赤丸は熱電対挿入部分，青丸は試料ホルダ設置用ネジ穴部分)



図 7.6(a), (b)に示す基板温度測定用の銅板およびサーモラベルを用いて 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを室温で  $80 \text{ nA cm}^{-1} (5 \times 10^{11} \text{ ions cm}^{-2} \text{ sec}^{-1})$  の電流密度で照射することで、イオンビーム照射中の室温からの昇温を予め確認した。この時の銅板の位置はできるだけ Si 基板の近くに配置し、十分広い面積にイオンビームを照射することで、基板温度計測を行った。その結果室温からの昇温は  $1^\circ\text{C}$  以下であり、更にサーモラベルはどの温度領域も反応していなかったため、今回 IBIEC で用いる照射レートでは、イオンビーム照射によるマクロな基板温度の上昇は無視できることを確認した。

蒸着 Si 層の膜厚および IBIEC 後の単結晶化量は、2.56 MeV の  $^{10}\text{B}^{2+}$  を [001] 軸に沿って入射した RBS チャネリング法により評価した。5 章にも記述しているように、典型的な RBS 測定には He を用いるが、He では媒質中におけるエネルギー損失量が小さいため、極薄膜 (10 nm 程度) を分解できるほど深さ分解能は良くない [38]。そこで今回は He よりも深さ分解能が高い  $^{10}\text{B}$  を入射イオンとして用い、RBS 測定を行った (図 5.15, 5.16 参考)。また、散乱された B イオンのエネルギーと散乱収率は、Si 表面障壁型固体半導体検出器により分析した。

### 7.3 実験結果

#### 7.3.1 IBIEC による非晶質 Si 層の単結晶化

図 7.7 に清浄表面および DH または MH 構造で終端された Si 表面上に非晶質 Si 層を 15 nm 程度蒸着し、その後 180 keV  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  で  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS スペクトルを示す。図 7.7(a) は DH 構造、図 7.7(b) は MH 構造に対してそれぞれ非晶質 Si を蒸着し、Ar 照射による IBIEC 処理を行った前後のスペクトルである。また参照試料として、 $(2 \times 1)$  清浄表面上へ非晶質 Si を形成し、 $300^\circ\text{C}$  で IBIEC 処理した結果および bare Si のスペクトルも図中に掲載した。図 7.7(a) より、DH 構造では  $500^\circ\text{C}$  の Ar 照射でも蒸着 Si 層の単結晶化は起きなかった。一方 MH 構造では、 $400^\circ\text{C}$  では僅かに単結晶化が進行し、 $500^\circ\text{C}$  の Ar 照射では明らかに蒸着 Si 層が単結晶化していることが確認できる (図 7.7(b))。また清浄表面上に蒸着された非晶質 Si 層は、MH 構造上の蒸着 Si 層が単結晶化した温度より低い  $300^\circ\text{C}$  の IBIEC 処理で、MH 構造上の非晶質 Si に対する  $500^\circ\text{C}$  IBIEC 処理と同程度の単結晶化量が確認できた。これらの結果から、界面水素量は IBIEC の単結晶化レートに影響を与えることが分かった。

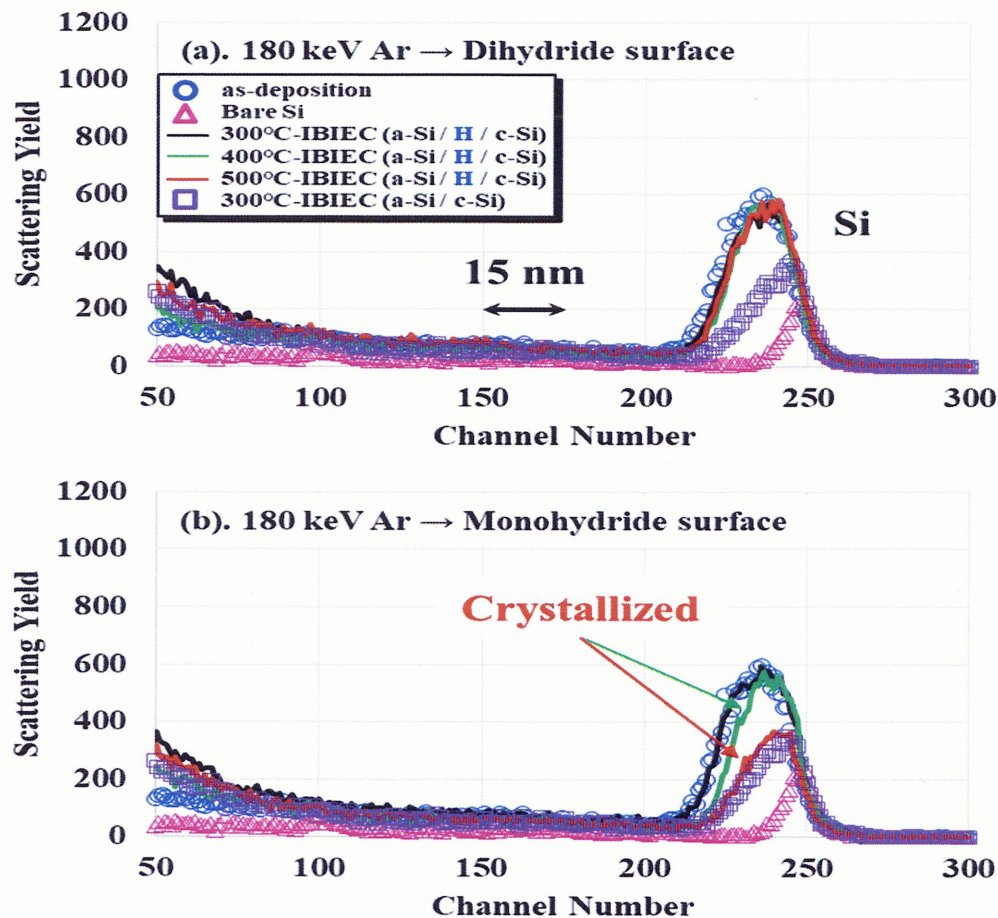


図 7.7 清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 15 nm 程度蒸着し、その後 180 keV  $^{40}\text{Ar}^+$  を 300~500°C で照射した際の RBS スペクトル (a): DH 構造, (b): MH 構造

### 7.3.2 熱処理による非晶質 Si 層の単結晶化

次に、図 7.7 に示された単結晶化に対するイオン照射の寄与を確かめるために、イオン照射無しの熱処理のみによる単結晶化レートを調べた。熱処理時に設定した温度および時間は、IBIEC 時に単結晶化した温度および照射に要した時間と同条件にした。図 7.8 に清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 15 nm 程度蒸着し、その後イオン注入装置内でイオン照射なしに 300°C および 500°C の真空加熱 ( $\sim 10^{-4}$  Pa) を 160 分間行った際の RBS スペクトルを示す。図 7.8(a) は水素終端試料に対して 500°C の熱処理を行った結果であり、図 7.8(b) は清浄表面試料に対して 300°C の熱処理を行った結果である。図 7.8(a), (b) より、IBIEC で単結晶化が確認できた温度でも熱処理のみでは単結晶化は起きていないことが分かる。この結果から今回確認できた単結晶化は、イオン照射によるものであることが改めて分かった。



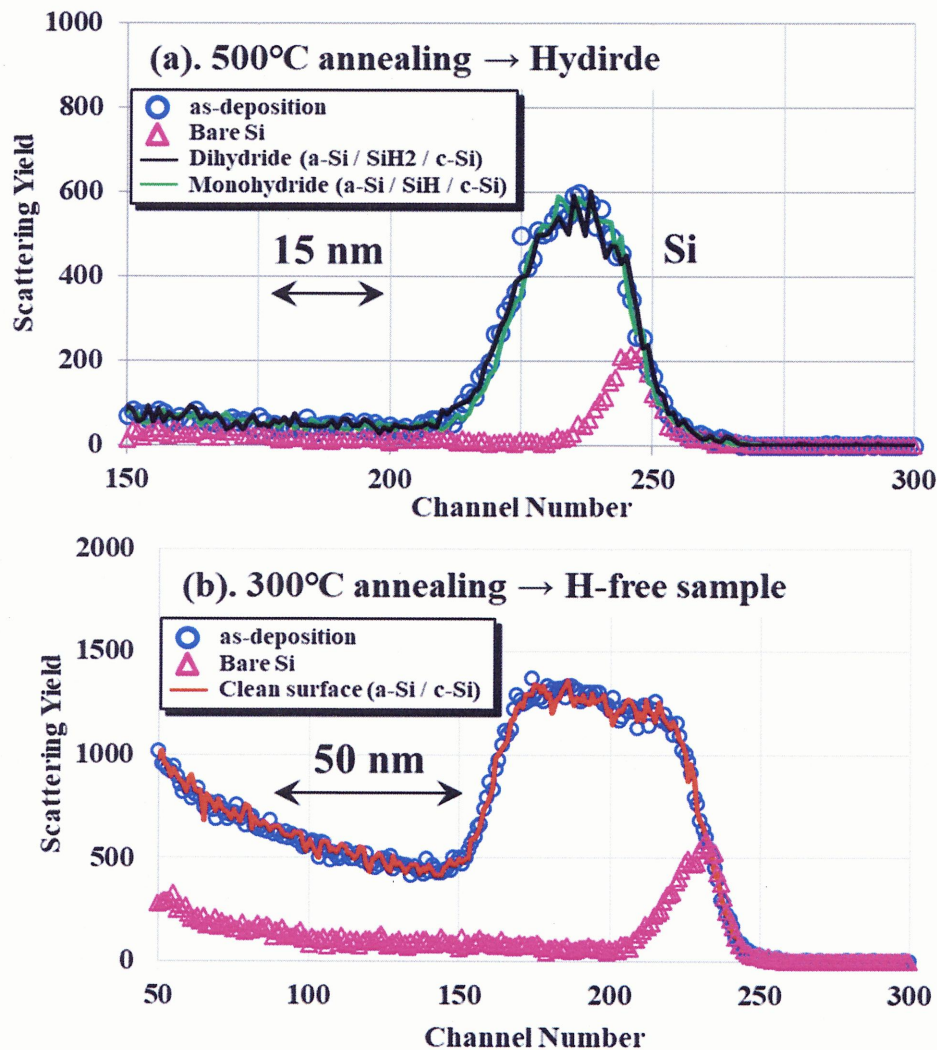


図 7.8 清浄表面(b)および水素終端 Si 表面上(a)に非晶質 Si 層を 15 nm 程度蒸着し、その後イオン照射なしに 300°C および 500°C の真空加熱( $\sim 10^{-4}$  Pa)を 160 分間行った際の RBS スペクトル

## 7.4. 考察

### 7.4.1 界面構造と界面水素量の IBIEC 単結晶化レートへの影響

本研究では界面水素量と IBIEC の単結晶化レートの関係性を定量的に明確化するために、水素量の異なる 3 種類の基板(DH, MH, 清浄表面)を用意した。その後それらの基板に対して非晶質 Si を蒸着し、300 ~ 500°C で 180 keV の Ar イオンを照射したところ、DH 構造上の蒸着 Si 層は 500°C 以下のいずれの温度でも単結晶化しなかったが、MH 構造上の蒸着 Si 層は 500°C の Ar 照射で単結晶化し

た。さらに清浄表面上の蒸着 Si 層は 300°C で単結晶化しており、その単結晶化量は MH 構造に対して 500°C で Ar 照射した際の単結晶化量と同程度であった。これらの結果から、界面水素量は IBIEC による単結晶化レートに著しく影響を与えていることに気づく。ここでは界面構造および界面水素量が IBIEC の単結晶化レートにどのような影響を与えるか議論する。

界面に存在する水素は、非晶質 Si の単結晶化を阻害することはよく知られている [15] [16] [17]。今回 IBIEC を行うことで、水素終端 Si 基板上に形成した非晶質 Si 層の単結晶化を熱処理よりも非常に効果的に誘起することができた。さらにその単結晶化レートは界面水素量に依存していることが確認できた。図 7.4(a)より、HF 処理により形成された DH 構造は、Si 原子のダングリングボンド全てが水素原子で終端され、吸着水素量は、2.4 ML 程度であることが過去の研究でわかっている [30]。図 7.5 に示す Gupta らの実験結果を参照すると、DH 構造基板を 350°C で 30 分間加熱をすることで、約 90% の  $\text{SiH}_2$  結合から水素原子 1 個が脱離し、 $\text{SiH}$  結合主体の MH 構造へと変化していると考えられる。この構造における水素量は DH 構造と比較すると、45% 程度減少していると考えられる。これらのことから、MH 構造は DH 構造に比べて界面水素量が約半分であり、Si の未結合手も 1 個余った構造になっているといえる(図 7.4(b)参照)。

媒質中を進むイオンは物質との相互作用による減速過程で、基板中の格子原子系へのエネルギー付与が起きる。このエネルギー付与により、界面に存在する水素原子の脱離や拡散、非晶質 Si 層の単結晶化等の様々な現象が引き起こされると考えられる。図 7.9 に蒸着中および Ar 照射中の蒸着 Si 原子および界面水素原子の挙動模式図を示す。図 7.9(a)は DH 構造における Si 蒸着過程を示しているが、DH 構造の Si の未結合手は全て水素原子で満たされているため、蒸着 Si 原子は単結晶 Si 原子と化学的に直接結合することはできない。図 7.9(b)に示すように、このような状態に対して Ar 照射を行ったとしても、界面水素の脱離および拡散を十分に誘起することができず、単結晶化が阻害されやすいと考えられる。一方 MH 構造では、図 7.9(c)に示すように、Si の未結合手が水素原子で終端されている領域は半分程度である。そのため蒸着 Si 原子の半数は単結晶 Si 原子と化学的に直接結合することができ、 $sp^3$  的な Si-Si 結合構造を形成できる。

ここで特に、蒸着 Si 原子と単結晶 Si 原子が直接結合したことによる吸着エンタルピーの放出および結晶化に伴うエントロピー減少による熱の発生が MH 界面においては連鎖的に起こり、これらが界面からの水素の脱離・拡散を更に促進すると考えられる。多くの場合、化学結合により放出されるエンタルピー( $H^0$ )は数百  $\text{kJ mol}^{-1}$  程度 (数 eV) である。一方、非晶質から単結晶への構造遷移により減少するエントロピー( $S^0$ )は  $100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  程度である。仮に 800 K で加熱した場合、



$$S^0 \times T \approx 100 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \times 800 [\text{K}] = 100 [\text{kJ mol}^{-1}]$$

となり、放出される熱は、大雑把に数百  $\text{kJ mol}^{-1}$  = 数 eV 程度と見積もられる。ここで Si-H の結合エネルギーは 3.05 eV であることが知られている [39]。図 7.9(c)にも示しているように、MH 構造では蒸着 Si 原子が化学的に直接基板 Si 原子と結合できるため、Si-Si 結合形成による結晶化過程で 3 eV 程度の熱を放出していると考えられる。このエンタルピーを隣接する水素原子が受け取ることで、Si-H 結合が破壊または弱体化する。このような界面状態の試料に対して Ar 照射を行うことで、入射イオンのエネルギー付与により水素原子の脱離・拡散を誘起させ、MH 構造試料に対しては効果的に非晶質 Si 層が単結晶化したと考えられる(図 7.9(d)より)。一方 DH 構造では、Si の結合手が全て水素原子で満たされているため、非晶質 Si 原子は直接単結晶 Si 原子と結合することができない。その結果単結晶化を生じさせる核の形成がほとんどされず、単結晶化が生じなかったと考えられる。

最終的に単結晶化を誘起させる要因として、界面水素濃度だけでなく、非晶質 Si 原子と単結晶 Si 原子の結合も非常に重要であることが分かる。

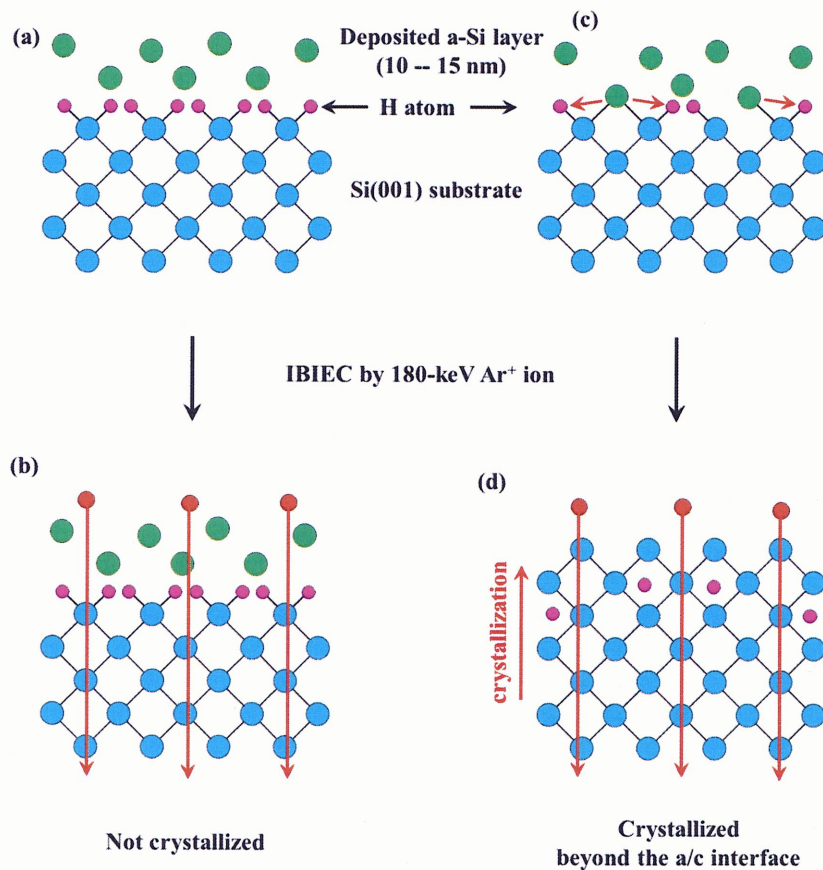


図 7.9 蒸着中および Ar 照射中の蒸着 Si 原子および界面水素原子の挙動模式図  
(a), (b) : Dihydride 構造, (c), (d) : monohydride 構造

これまで示したように、IBIEC による蒸着 Si 層の単結晶化は、清浄表面で 300°C、MH 構造においては 500°C で確認できた。しかしながら、図 7.8 に示すように、イオン照射無しの熱処理では IBIEC で単結晶化が生じた温度でも単結晶化は起きなかった。これらのことから、単結晶化のための核を形成するだけでなく、イオン照射による各格子原子系へのエネルギー付与が単結晶化に非常に重要な役割を果たしていることが分かった。

#### 7.4.2 IBIEC 時のイオン照射によるダメージ形成

上記で述べたように、高温でのイオン照射は熱処理では単結晶化できない温度域でも非晶質 Si 層を単結晶化する働きを持つ。しかしながらイオン照射を行っているため、特に飛程深さ付近に生じる照射損傷は避けられない。IBIEC による照射のダメージ形成は過去の文献でも報告されている [18] [19] [24] [26]。特に Golecki らは IBIEC 時だけでなく、同条件で Si 基板に注入した場合の照射領域に対応するダメージ形成を調査しており、その結果から照射領域付近の RBS スペクトルの散乱収率上昇は照射によるダメージであることを確認している [18]。図 7.10 に Si 基板に対して 180 keV の Ar イオンを照射した際の TRIM コードにより算出されたイオン注入分布および欠陥分布を示す。グラフ中の緑枠は蒸着した Si の領域(~15 nm)を示している。図 7.10 より、照射ピークは 200 nm 程度であり、さらに欠陥形成領域のピークは 150 nm 程度となっている。更に IBIEC により単結晶化を促した結果である図 7.7 より、どの試料においても Ar 照射後のスペクトルは 100 チャネルより低チャネル側の散乱収率が急激に増加していることも確認できる。これらの事実より図 7.11 に示す模式図のように、180 keV の Ar イオン照射により形成されたダメージは蒸着 Si 領域より十分深い位置に形成されていることが TRIM シミュレーションおよび RBS スペクトルより確認できた。このダメージ領域は、本研究室の最終的な目的である極薄のパタン SOI 構造形成において十分深いものであり無視できる程度であると考えているが、このダメージをより改善させるには、追加で熱処理等を行い照射ダメージの回復を促すか、IBIEC 時の照射エネルギーをより高く設定してダメージ領域をさらに深い位置にすることが必要になる。



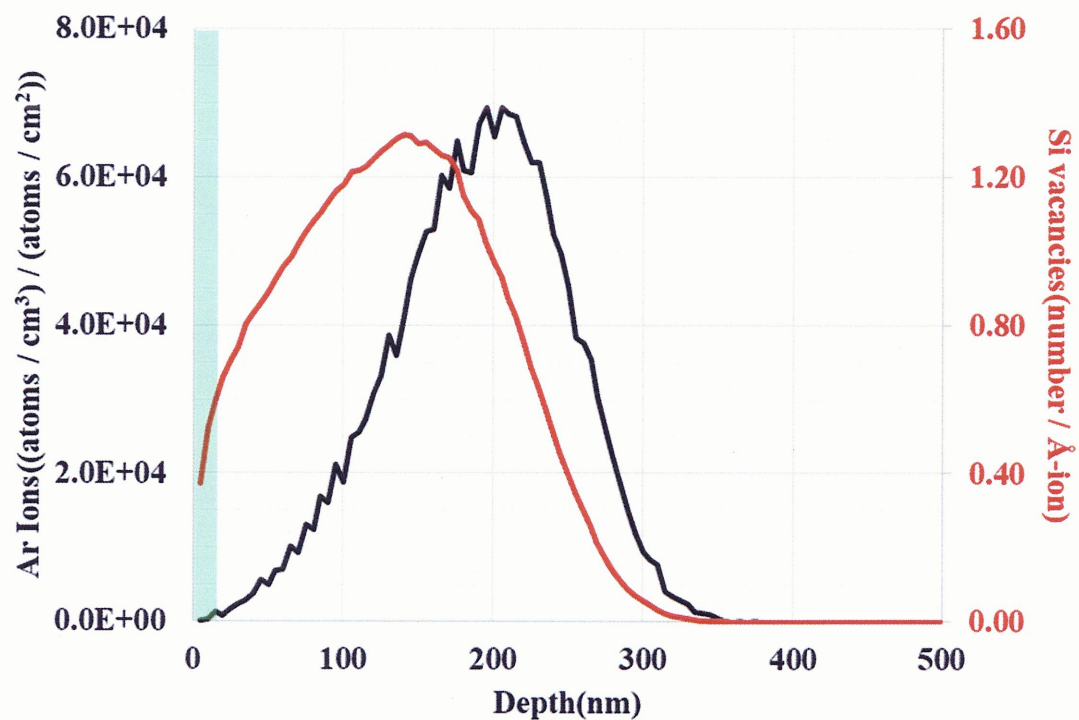


図 7.10 Si 基板へ 180 keV の Ar イオンを照射した際の TRIM コードにより算出されたイオン注入分布(黒線)および欠陥分布(赤線)

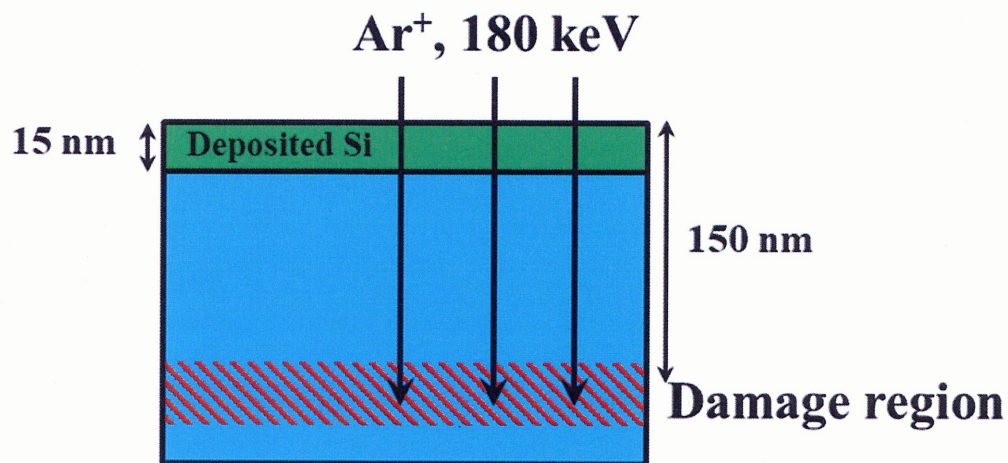


図 7.11 IBIEC 時の照射エネルギーとダメージ領域の模式図

#### 7.4.3 水素終端単結晶 Si 上非晶質層の単結晶化への IBIEC 効果

Copel や Tromp は過去に、基板温度を 200°C 以上に保ちながら清浄表面および水素終端 Si 基板上に低い蒸着レートで Si を蒸着させることで、エピタキシャル Si 層の成長を実現した [7]。彼らは界面水素の役割と蒸着 Si 層の結晶性の関係性について、中エネルギーイオン散乱法および弾性反跳検出分析法(Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA)を用いて調査した。その結果、水素原子の表面側への偏析が蒸着 Si の単結晶化において非常に重要であることを示している。Ji や Shen もまた高温に保った水素終端 Si 基板上への蒸着 Si の単結晶化と水素原子のふるまいについて報告している [15]。彼らは SiH と SiH<sub>2</sub> 結合は吸着 Si 原子の表面拡散を阻害するが、一方で吸着 Si 原子と入れ替わるように水素原子は表面に向かって偏析することも報告している。今回我々は純粋な IBIEC 効果を調査するために、Si 蒸着中の温度を十分低温(室温)にし、水素原子を界面に固定させて実験を行った。その結果、非晶質 Si 層の単結晶化と界面水素の動的挙動に対する IBIEC 効果を明らかにすることができた。

本章では界面に不純物が存在する場合の IBIEC による単結晶化メカニズムに関して考察した。より詳細に単結晶化メカニズムを明確化するためには、蒸着直後や IBIEC 後の水素原子の挙動や深さ分布が非常に重要である。そのために本研究では ERDA により水素量の定量を行う。その際の測定条件や水素定量結果等は 9 章にて報告する。

#### 7.5. まとめ

本研究では、IBIEC による単結晶化レートと界面水素量の関係性を調査するために、清浄表面および水素終端 Si(001)基板を用意し、それらの試料に対して非晶質 Si を蒸着し、180 keV の Ar イオンを 300, 400, 500°C で  $5 \times 10^{15}$  ions cm<sup>-2</sup> 照射した。その結果 DH 構造上の蒸着 Si 層は 500°C の Ar 照射でも単結晶化しなかったが、MH 構造では 500°C の Ar 照射で単結晶化した。また清浄表面上の蒸着 Si 層は、MH 構造の場合よりも十分低い、300°C で単結晶化した。これらの結果から、IBIEC による単結晶化レートは界面水素量と非晶質/単結晶界面の構造等の影響を大きく受けることが分かった。更に高温でのイオン照射は、入射イオンによるエネルギー付与により界面水素原子を効果的に活性化させ、それにより単結晶化が誘起されることが分かった。



## 参考文献

- [1] R. van Bentum and H. Vogt, “*Structural Characterization of Local SIMOX Substrates*”, 1998 IEEE International SOI Conference Proceedings, p49.
- [2] S. Bagchi, Y. Yu, M. Mendicino, J. Conner, A. Anderson, L. Prabhu, M. Tiner, and M. Alles, “*Defect Analysis of Patterned SOI Material*”, 1999 IEEE International SOI Conference, p121.
- [3] Y. Dong, X. Wang, X. Wang, M. Chen, and J. Chen, Chem. Phys. Lett. **378** (2003) 470.
- [4] Y. Dong, J. Chen, X. Wang, M. Chen, and X. Wang, Solid State Communications **130** (2004) 275.
- [5] A. Seidl, M. Takai, H. Sayama, K. Haramura, H. Ryssel, R. Schork, K. Kato, Nucl. Instrum. Methods B **80/81** (1993) 842.
- [6] Y. Ohmura, Y. Matsushita, and M. Kashiwagi, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L152.
- [7] M. Copel and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1236.
- [8] O. P. Karpenko, S. M. Yalisove, and D. J. Eaglesham, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1157.
- [9] L. Oberbeck, T. Hallam, N. J. Curson, M. Y. Simmons, and R. G. Clark, Appl. Surf. Sci. **212-213** (2003) 319.
- [10] 城戸 義明, “光・電子・イオンビームによる表面ナノ構造解析” (三恵社).
- [11] Y. J. Chabal, Phys. Rev. B **29** (1984) 3677.
- [12] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, and Y. Nagasawa, J. Appl. Phys. **64** (1988) 3516.
- [13] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656.
- [14] P. Dumas, Y. J. Chabal, and G. S. Higashi, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1124.
- [15] J. Y. Ji and T. C. Shen, Phys. Rev. B **70** (2004) 115309.
- [16] S. Jeong and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4425.
- [17] J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4421.
- [18] I. Golecki, G. E. Chapman, S. S. Lau, B. Y. Tsaur, and J. W. Mayer, Phys. Lett. A **71** (1979) 267.
- [19] J. Nakata, M. Takahashi, and K. Kajiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 2211.
- [20] J. Nakata and K. Kajiyama, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 686.

- [21] B. Svensson, J. Linnros, and G. Holmén, Nucl. Instrum. Methods **209-210** (1983) 755.
- [22] G. Holmén, J. Linnros, and B. Svensson, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1116.
- [23] J. Linnros and G. Holmén, J. Appl. Phys. **59** (1985) 1513.
- [24] J. Linnros, G. Holmén, and B. Svensson, Phys. Rev. B **32** (1985) 2770.
- [25] A. La Ferla, E. Rimini, and G. Ferla, Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 712.
- [26] J. Nakata, Phys. Rev. B **43** (1991) 14643.
- [27] A. Ishizaka and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 666.
- [28] W. Kern and D. A. Puotinen, RCA Rev. **31** (1970) 187.
- [29] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 43.
- [30] T. Nishimura, A. Ikeda, T. Koshikawa, T. Yasue, and Y. Kido, Surf. Sci. **409** (1998) 183.
- [31] P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George, Phys. Rev. B **37** (1988) 8234.
- [32] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, (1985) *"The Stopping and Range of Ions in Solids"* (Oxford : Pergamon Press).
- [33] Y. Hoshino and G. Yachida, Nucl. Instrum. Methods B *in press*.
- [34] J. Linnros, and G. Holmén, J. Appl. Phys. **62** (1987) 4737.
- [35] J. Linnros, R. G. Elliman, and W. L. Brown, J. Mater. Res. **3** (1988) 1208.
- [36] V. Heera, R. Kögler, W. Skorupa, and R. Grötzschel, Nucl. Instrum. Methods B **80/81** (1993) 538.
- [37] P. J. Schultz, C. Jagadish, M. C. Ridgway, R. G. Elliman, and J. S. Williams, Phys. Rev. B **44** (1991) 9118.
- [38] Y. Hoshino, T. Toyohara, S. Takada, G. Yachida, and J. Nakata, Nucl. Instrum. Methods B, *in press*.
- [39] L. Pauling, *"The Nature of the Chemical Bond"*.



## 8 章

### 水素終端 Si(001)表面上に形成した 極薄非晶質 Si 層のイオンビームミキシングを併用した 低エネルギーIBIEC による低温単結晶化

#### 8.1 概要と目的

半導体プロセスにおいて、非晶質層の結晶化は重要な技術の一つである。特に単結晶上に形成された非晶質膜の効率的な単結晶化には、非晶質/単結晶界面の不純物制御が非常に重要である。例えば、デバイスとして多く利用されている Si においては、非晶質層の単結晶化を阻害する代表的な不純物として自然酸化膜が挙げられる。ここで自然酸化膜とは、Si 表面の大気曝露により自発的に形成される sub nm 程度のシリコン酸化膜のことである。この自然酸化膜を除去するには、高温水素ガス処理や超高真空中で 850°C 以上の高温処理が必要とされている。更に数時間程度、表面を清浄な状態に維持するには  $10^{-8}$  Pa 程度の超高真空環境が必要である [1]。本研究でも用いている化学的フッ酸(HF)処理による水素終端化は、大気中で自然酸化膜等の不純物を除去しつつ表面 Si の未結合手を全て水素原子で満たされることから化学的にも安定で、超高真空中へ導入するまでの数分間であれば不純物吸着を防ぐことが可能である [2] [3] [4] [5]。しかしながら水素終端構造上の非晶質 Si 層を通常の加熱処理のみにより単結晶化することは非常に困難であることが知られている [6] [7] [8]。そこで7章にも記したように、著者はイオンビーム誘起結晶成長法(IBIEC)を用いることで水素終端構造上の非晶質 Si 層の単結晶化を試みた。その結果 monohydride(MH)構造上の非晶質 Si 層において単結晶化に成功した。しかしながら dihydride(DH)構造では、非晶質 Si 層を単結晶化させることはできなかった。そこで本研究では、IBIEC 処理前に非晶質/単結晶界面に向けたイオンビームミキシング処理を用いることを検討した。

イオンビームミキシングを併用した IBIEC は3章にも示したように、過去に2例報告されているが [9] [10]、イオンビームミキシングを併用した IBIEC の単

結晶化レートと界面の不純物効果は未だ十分に調べられていない。更に過去の2例では、イオンビームミキシング時に単結晶化を促進するイオンを照射しているため、IBIEC による単結晶化レートにおける本質的なイオンビームミキシング効果も明確化されていない。本研究では、不純物量や種類が制御された水素終端 Si(001)基板を形成し、その試料に対して単結晶化促進効果の無い Si イオンを照射することで界面の Si-H 結合の破壊を誘起する。これらの試料に対して IBIEC を行うことで、単結晶化プロセスにおける本質的なイオンビームミキシング効果を明確化し、IBIEC と併用した場合における単結晶化メカニズムを詳細に議論する。

## 8.2 イオンビームミキシング条件の見積り

### 8.2.1 イオンビームミキシング時の注入エネルギーの見積もり

非晶質/単結晶界面へイオン注入を行うことで、界面に存在する Si-H 結合を破壊もしくは弱体化を促す。そのために界面付近を狙って Si を照射する際のエネルギーを TRIM シミュレーションにより見積もった。図 8.1(a), (b)に Si を 10, 15, 20 keV で照射した際の Si イオン注入分布および欠陥分布を示す。図 8.1 中の橙色枠は蒸着 Si 領域を示している。図 8.1(b)から、10 nm 膜厚の非晶質 Si 形成試料に対しては、欠陥ピークが界面付近となる 10 keV 入射が妥当であることが分かった。更に 10 keV の Si 照射をした際のスパッタレートは TRIM シミュレーションより、 $0.27 \text{ nm} / 1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  であることから、イオンビームミキシングによるスパッタ効果はほとんど無視できることも確認した [11] [12]。

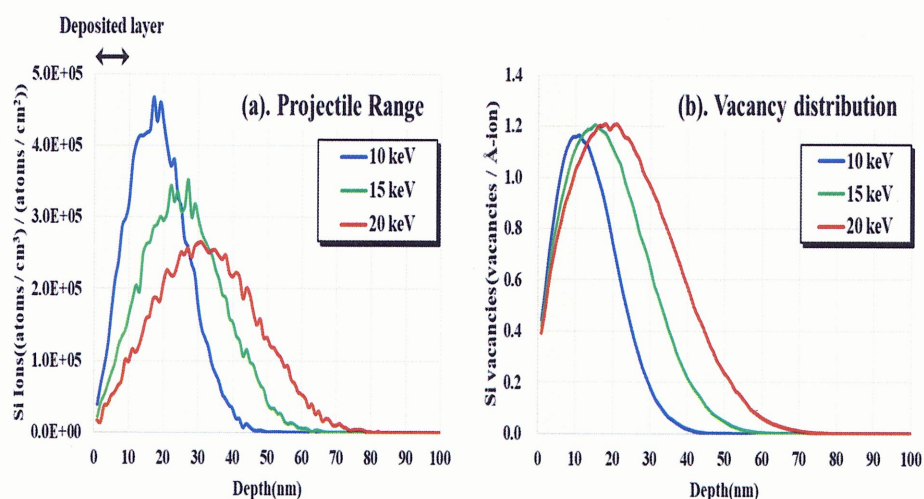


図 8.1 TRIM シミュレーションによるミキシング時のエネルギー見積もり (a). Si イオン注入分布, (b). 欠陥分布



### 8.2.2 イオンビームミキシング時の注入量の見積り

TRIM シミュレーションによりイオンビームミキシング時の適切な注入エネルギーを見積もることができた。次にイオンビームミキシング時の注入量については、過去の文献より非晶質層の質によって熱処理による単結晶化レートが大きく変わることが報告されている [13]。本論文でも 6 章で記述しているが、著者は非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量によって、IBIEC の単結晶化量が変化することを示した。具体的には、非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量が多いほど、IBIEC による単結晶化膜厚は減少した。このことから、十分なミキシング効果とその後の単結晶化が実現可能なイオンビームミキシング時の注入量を予め調べておく必要がある。6 章では 20 keV の Si イオン注入において十分に非晶質化でき、かつ単結晶化が表面付近まで進行する注入量として  $1 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  と見積もった。しかしながら、今回イオンビームミキシングに用いる注入エネルギーは 10 keV であり 6 章で行った条件とは異なるため、改めて最適な注入量を見積もることとした。そのために、異なるいくつかの注入量で Si イオン注入することにより形成した非晶質 Si 層を用いて、注入量に依存した非晶質化量と IBIEC による単結晶化量を調べ、効果的なイオンビームミキシング時の注入量を見積もった。

実験条件として、Si(001)基板に対して 10 keV の  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを室温で  $1, 2, 5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  注入し非晶質 Si 層を形成した。その後、それらの試料に対して 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを基板温度 300°C で  $5 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射することで単結晶化を促した。これらの試料における非晶質 Si 層膜厚および単結晶化量は、2.56 MeV の  $^{10}\text{B}^{2+}$  を用いた RBS チャネリング法により評価した。図 8.2 に Si(001)基板に対して 10 keV の  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを室温で  $1, 2, 5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  注入し非晶質 Si 層を形成した後、180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを基板温度 300°C で  $5 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射した際の RBS スペクトルを示す。図 8.2(a), (b), (c), (d) はそれぞれ  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを  $1, 2, 5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射した試料のスペクトルである。図 8.2 より、Si イオン注入量が多くなるほど、IBIEC による単結晶化量が減少していることが分かる。また  $2 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  以上  $\text{Si}^+$  イオンを注入すると、IBIEC 後の残留非晶質 Si 膜厚は 10 nm 以上であることから、イオンビームミキシングを行った際も初期界面にまで届かず単結晶化が止まってしまう可能性があることが分かる。一方  $1 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  注入した試料では十分な非晶質 Si 層が形成され、かつ残留非晶質 Si 層も 10 nm 未満まで結晶回復が見られた。これらの結果から、イオンビームミキシング時の  $^{28}\text{Si}^+$  イオンの注入量は  $1 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  が妥当であると判断した。

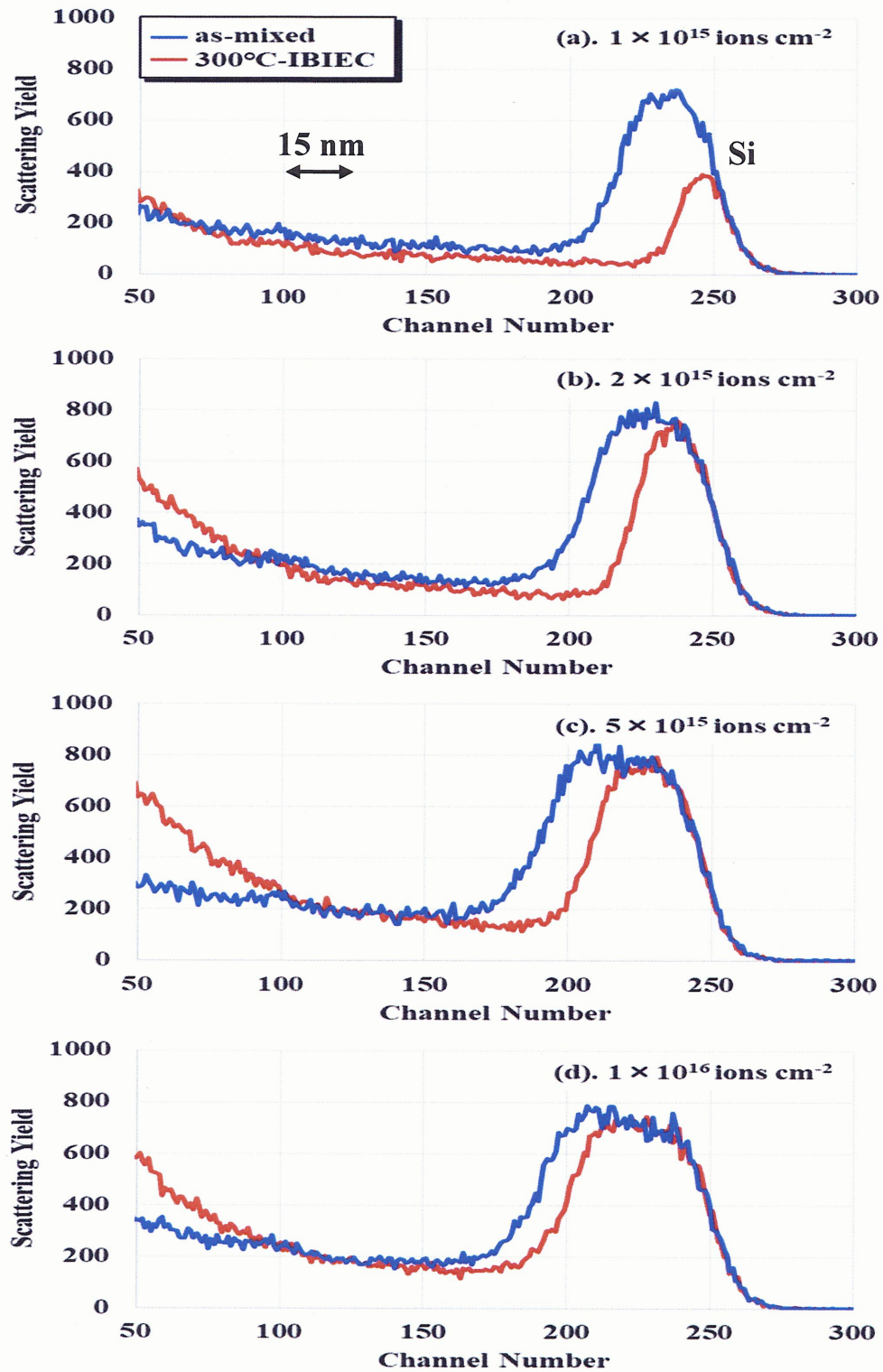


図 8.2 Si(001)基板に対して、10 keV の  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを室温で照射し、その後 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを 300°C で  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS スペクトル (a).  $1 \times 10^{15}$ , (b).  $2 \times 10^{15}$ , (c).  $5 \times 10^{15}$ , (d).  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$



### 8.3 実験手順

図 8.3 に Si 蒸着から IBIEC までの実験手順の模式図を示す。イオンビームミキシングを併用した IBIEC による単結晶化と界面水素量の関係性を検証するために、これまでと同様に界面水素量の異なる 3 種類の基板を用意した。ここで、表面水素がない清浄表面 Si 基板は、7 章同様白木法により作製した [14]。この試料の表面構造を RHEED で評価したところ、典型的な清浄表面である(2×1)の回折パターンが確認された [15]。2 種類の水素終端試料(DH 構造と MH 構造)についても、表 7.1 に示す修正 RCA 洗浄方法に加えて最後に HF 処理を行うことで、まず DH 終端構造を形成し [16]、更に超高真空中で加熱処理を行うことで MH 構造を作製した [17]。

これら 3 種類の試料に対して、非晶質 Si 層を電子衝撃蒸着法により超高真空中かつ基板温度を室温で 10 nm 程度形成した。なお、チャンバー内の到達真空度は  $1 \times 10^{-7}$  Pa、蒸着中の真空度は  $\sim 10^{-6}$  Pa であった。非晶質 Si 層を形成した後、これらの試料を一度大気に曝し、イオンビームミキシングおよび IBIEC を行うためにイオン注入装置へ導入し、ただちに  $\sim 10^{-5}$  Pa 程度まで真空引きを行った。その後、非晶質/単結晶界面が欠陥ピークとなるような照射エネルギー(10 keV)で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを室温で  $1 \times 10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射し、界面ミキシングを行った。ミキシング処理後、180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを基板温度 300, 500°C に保ちながら  $5 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  照射することで、非晶質 Si 層の単結晶化を促した(IBIEC 処理)。これまで述べたように、IBIEC 中の電流密度は IBIEC による単結晶化レートに影響を与えることはよく知られている [18]。そこで本研究では、イオンビームミキシング中の電流密度を 180 nA  $\text{cm}^{-2}$ 、IBIEC 中の電流密度を 80 nA  $\text{cm}^{-2}$  と十分に低く保ちながらイオン照射を行った。というのも、あまりにも電流密度を高く設定すると、イオン照射のみで基板温度が上昇してしまい、正しい実験結果を得ることができなくなるからである。本研究では 7 章中の図 7.6(a)に示すように、銅板に熱電対を差し込んだ照射温度計測器具を作製し、直接ビームを照射することでイオンビームミキシングおよび IBIEC 中の基板温度を正確にモニタした。その結果、イオンビームミキシングおよび IBIEC 中における基板温度の昇温は 1°C 以下であることが分かった。よって、イオン照射による試料の昇温は無視できるといえる。また表面のスパッタリングの影響に関しては、形成した非晶質 Si 層は 10 nm 程度の薄い膜であるため、スパッタリングの効果が大きいと、IBIEC による単結晶化が評価できなくなる。そこで予め TRIM シミュレーションにより 10 keV の Si と 180 keV の Ar イオン照射によるスパッタ収率を見積もると、それぞれ 1.37 atoms  $\text{ion}^{-1}$ 、1 atoms  $\text{ion}^{-1}$  となった [11]。これらの値からイオンビームミキシング時は蒸着 Si 膜厚 10 nm に対してスパッタ量は 0.3 nm 以下であ

り、IBIEC 時はトータルの非晶質 Si 膜厚 25 nm に対してスパッタ量は 2 nm 以下であることから、各工程におけるイオン照射によるスパッタ効果は無視できることが確認できた。

作製した試料の非晶質 Si 層の膜厚および単結晶化量については、2.56 MeV の  $^{10}\text{B}^{2+}$  を用いた RBS チャネリング法により評価した。典型的な RBS 測定では He イオンを用いるが、今回は 10 nm 程度の極薄膜の評価も行うため、He よりも深さ分解能の良い B イオンを用いた [19]。散乱された B イオンのエネルギーおよび個数は、Si 表面障壁型固体半導体検出器により検出した。また入射 B イオンを Si(001) 基板の結晶軸である [001] 軸に沿って入射することで、チャネリング測定を行った。

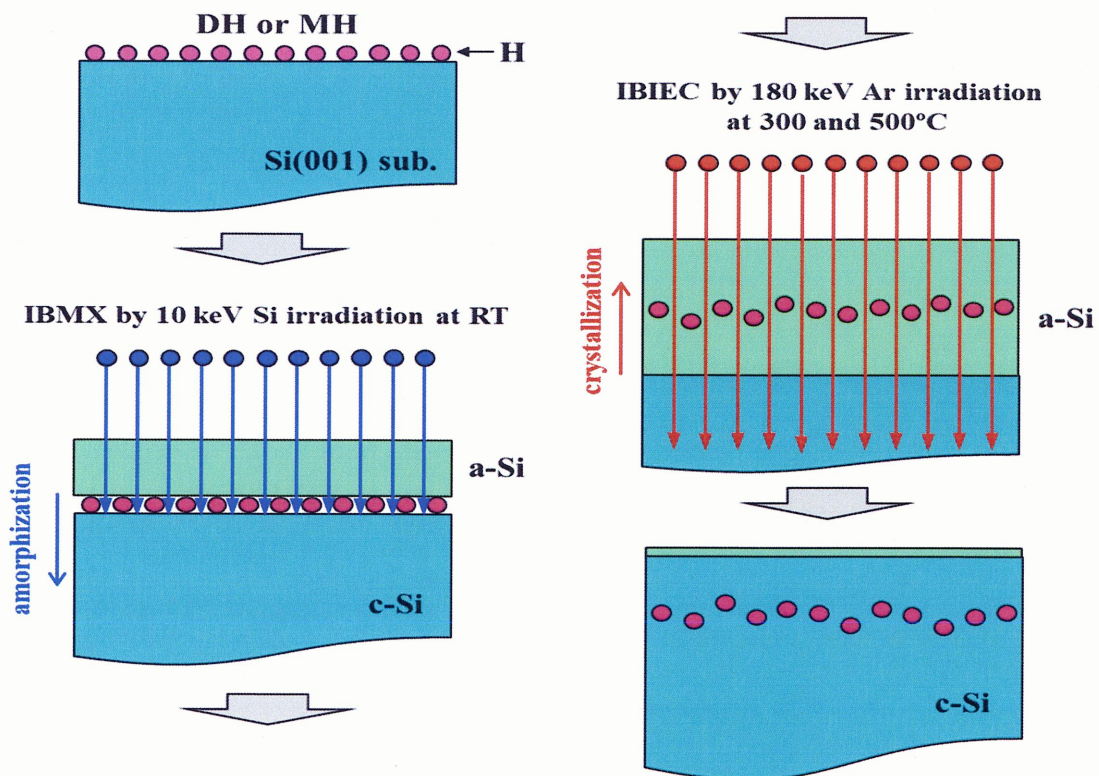


図 8.3 Si 蒸着から IBIEC までの実験プロセス模式図

## 8.4 実験結果

### 8.4.1 イオンビームミキシングと IBIEC による非晶質 Si 層の単結晶化

図 8.4 に清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し (黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で照射し (青線)、300 (緑線) および 500°C (赤線) で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS チャ



ネリングスペクトルを示す。図 8.4 (a), (b), (c)にはそれぞれ DH, MH 構造および清浄表面試料に対して各処理を行った時のスペクトルを示している。図 8.4(c)より清浄表面上の非晶質 Si 層は、イオンビームミキシングと 300°C の Ar 照射を併用することによって初期界面を超えて単結晶化していることが確認できる。一方水素終端構造上の非晶質 Si 層は、300°C の Ar 照射ではイオンビームミキシングを併用していても初期界面付近までしか単結晶化が起きなかった。しかしながら、イオンビームミキシングを行った後に 500°C の Ar 照射を行うと初期界面構造および水素量に関係なく、初期界面を超えて蒸着 Si 領域も単結晶化した。また単結晶化量に着目すると、DH, MH 構造共に同程度であった。これらの結果から、イオンビームミキシングを併用した IBIEC は水素終端構造に対して効果的であり、更にその単結晶化量は初期の界面水素量にほとんど依存しないことが分かった。

以上より、イオンビームミキシングを併用した IBIEC では、500°C の Ar 照射により界面水素量に関わらず初期界面を超えて蒸着非晶質 Si 領域も単結晶化した。しかしながら、清浄表面構造上に形成した蒸着 Si 層が単結晶化した温度である 300°C では、水素終端構造上に形成した蒸着 Si 層は初期界面付近までしか単結晶化しなかった。この温度における単結晶化が界面付近で止まっているのか、単結晶化の途中であるのか判断するために、追加で  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した。図 8.5 に清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、300°C で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した試料(緑線)に対して、追加で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  を 300°C で  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射(黄色線)した際の RBS チャネリングスペクトルを示す。図 8.5(a), (b), (c)にはそれぞれ DH, MH 構造および清浄表面試料に対して各処理を行ったスペクトルを示している。図 8.5 より、どの試料においても  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  の時点で単結晶化が止まっていることが確認できる。しかしながら、照射量を更に増加していくことで界面への十分なエネルギー付与が起これば、界面水素と単結晶 Si の結合が破壊され、単結晶化が生じる可能性はある。だが、更なる高ドースイオン照射により結晶への照射損傷が広がり、結晶に様々な一次欠陥や二次欠陥を生じる可能性が高まり、実用的には望ましくない。

図 8.4(a)や 8.5(a)に示されるように、基板温度 300°C での IBIEC では DH 構造上の非晶質層の単結晶化に着目すると、初期界面に届かず単結晶化が止まっていることが分かる。一方図 8.4(b)や 8.5(b)に示す MH 構造ではちょうど初期界面で、清浄表面では初期界面を超えて蒸着 Si 領域も単結晶化した。イオンビームミキシング時には、初期界面の水素原子が Si 照射により弾き出されて基板側へ拡散し、その弾き出された水素原子が非晶質 Si 層の単結晶化を阻害していると

考えられる。特に初期段階で界面水素量が一番多い DH 構造では、弾き出された水素原子が多いため、初期界面に届かず単結晶化が止まったと考えられる。これらの結果から、イオンビームミキシングを併用しても、ある一定の温度以上でなければ界面付近に存在する H 原子の拡散を効果的に誘起できず、実用的な照射時間では初期界面を超えるような単結晶化が生じないことが分かった。

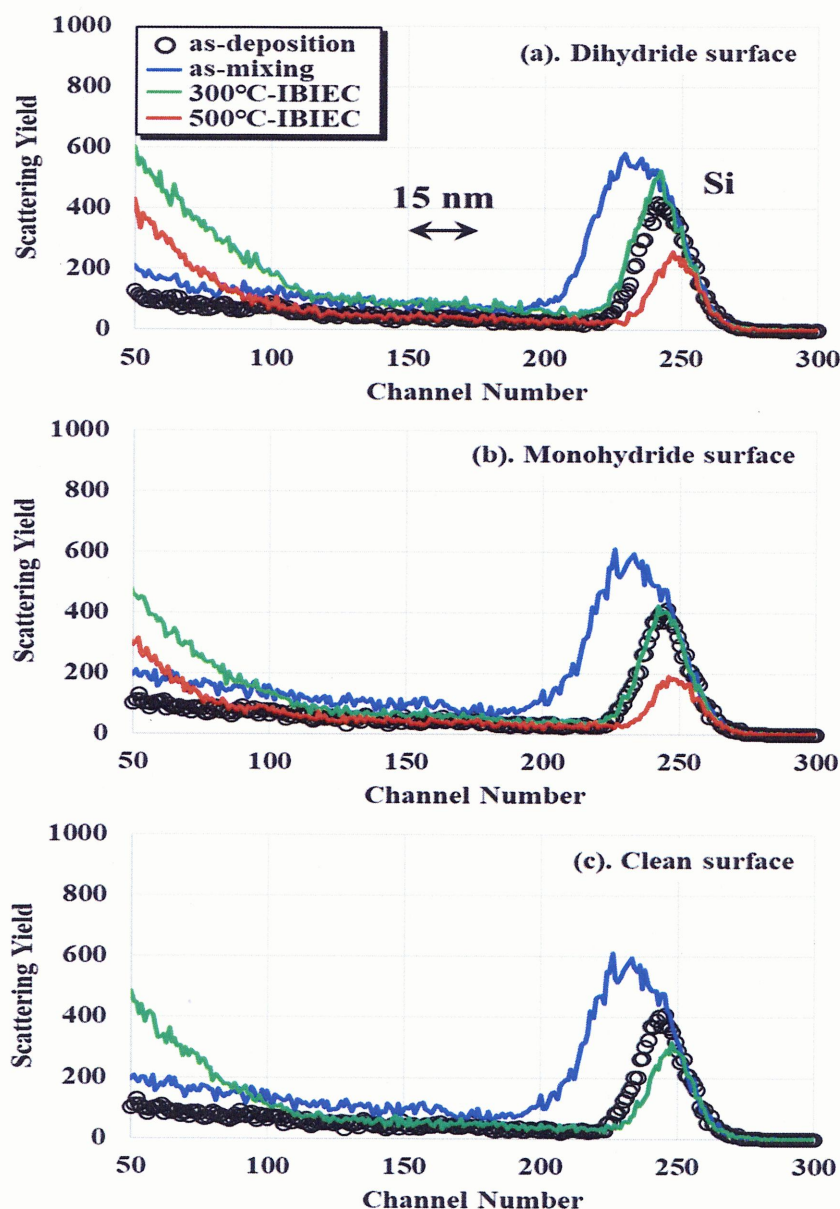


図 8.4 清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で $^{28}\text{Si}^+$ イオンを 10 keV で照射し(青線)、300(緑線)および 500°C(赤線)で 180 keV の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS チャネリングスペクトル (a). DH 構造, (b). MH 構造, (c). 清浄表面試料



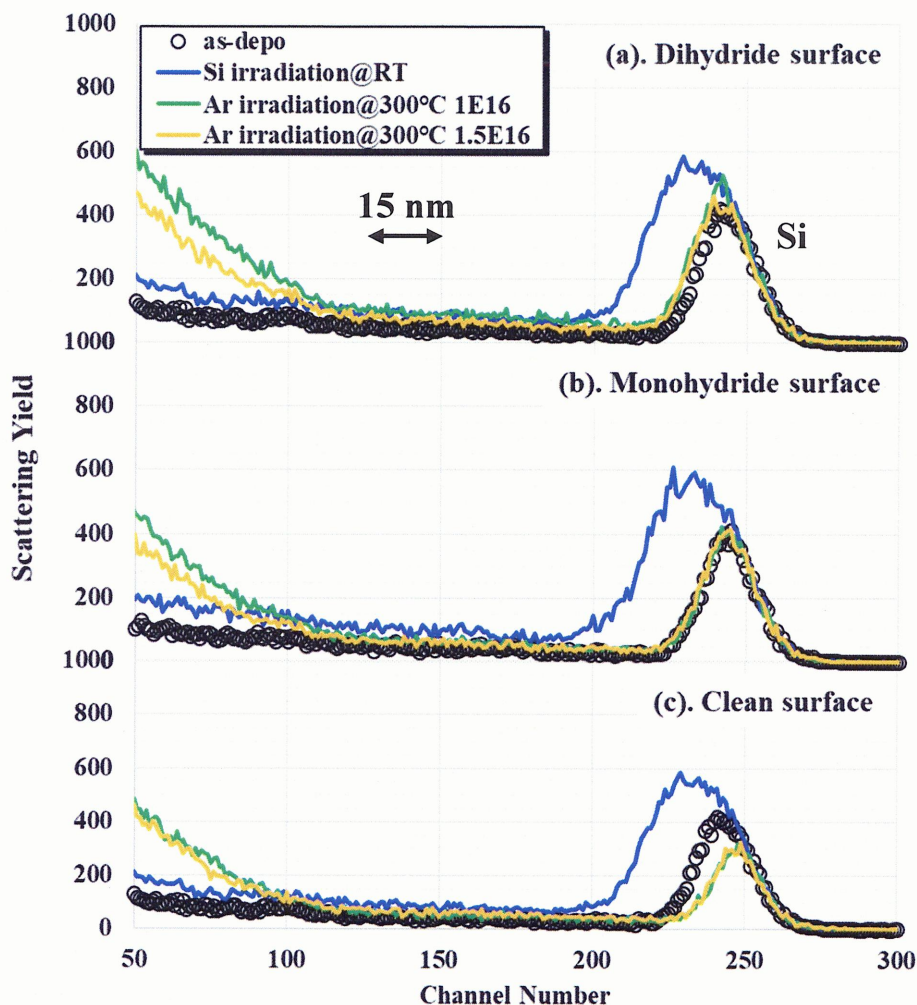


図 8.5 清浄表面および水素終端 Si 表面上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、300°C で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  照射した試料(緑線)に対して、追加で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを 300°C で  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射(黄色線)した際の RBS チャネリングスペクトル (a). DH 構造, (b). MH 構造, (c). 清浄表面試料

第 7 章で述べたように、DH 構造上に蒸着した非晶質 Si 層は 500°C での IBIEC のみでは単結晶化は起きなかった(図 7.7(a))。一方でイオンビームミキシングを併用した IBIEC を行くと、500°C IBIEC によって DH 構造上でも非晶質 Si 層が単結晶化することが確認できた(図 8.4(a))。しかしながら、IBIEC のみ(図 7.7:  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ )とイオンビームミキシングを併用した場合(図 8.4:  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ )で IBIEC 時の照射量が異なってしまった。そこで IBIEC 時の照射量を前回同様  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  とすることで、イオンビームミキシング効果の検証を行う

のと同時に、500°C の IBIEC における照射量依存性を調査した。図 8.6 に DH 構造上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、500°C で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $5 \times 10^{15}$  (桃色線)、 $1 \times 10^{16}$  (赤線)  $\text{ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS チャネリングスペクトルを示す。図 8.6 より、 $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  の時点でも 500°C の Ar イオン照射であれば初期界面を超えて蒸着 Si 領域も単結晶化していることが確認できる。この結果から 500°C の IBIEC であれば、少なくとも  $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射することで初期界面を超える単結晶化を実現できた。更に  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  照射することで、完全に初期界面を超える単結晶化が可能となることが分かった。

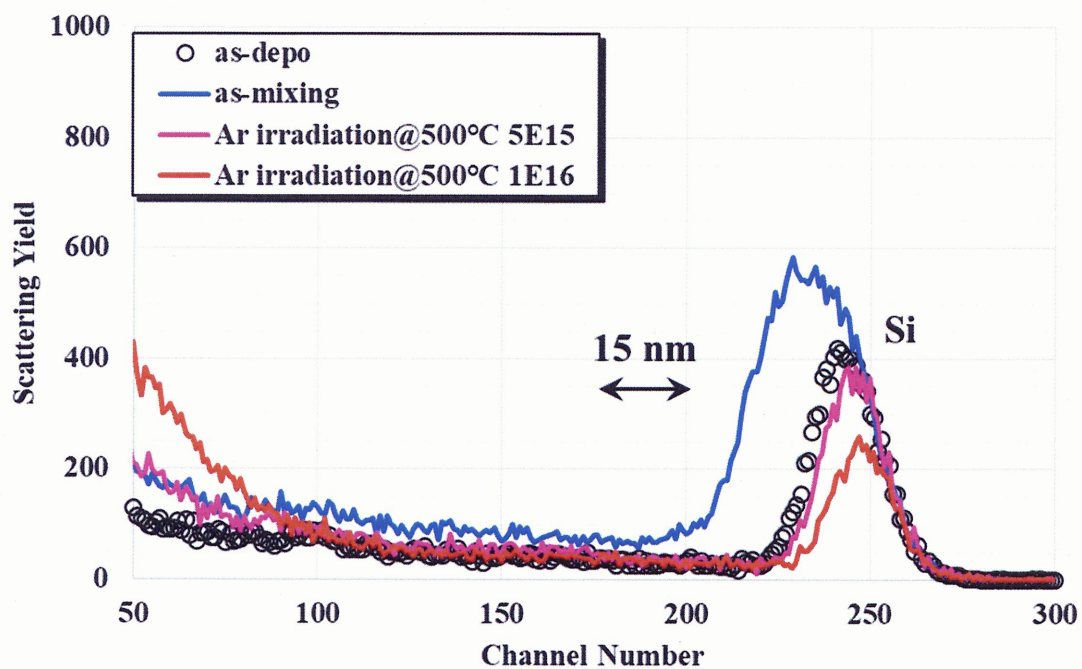


図 8.6 DH 構造上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、500°C で 180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$  イオンを  $5 \times 10^{15}$  (桃色線)、 $1 \times 10^{16}$  (赤線)  $\text{ions cm}^{-2}$  照射した際の RBS チャネリングスペクトル



## 8.4.2 イオンビームミキシングと熱処理による非晶質 Si 層の単結晶化

前節より、イオンビームミキシングを併用した IBIEC を用いれば、水素量や初期構造に関わらず初期界面を超えて単結晶化することが確認できた。最後に、この単結晶化現象が IBIEC 由来のものか検証するために、イオン照射無しの熱処理を行ったものと比較する。図 8.7 に水素終端構造上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、500°C で 350 分間の真空加熱を行った際の RBS チャネリングスペクトルを示す。熱処理条件は、IBIEC 時に単結晶化を示した温度、真空度および照射に要した時間と同条件である。図 8.7 より、イオンビームミキシングを併用してもイオン照射無しの熱処理ではほとんど単結晶化していないことが確認できる。またその単結晶化量は、初期界面どころかイオンビームミキシングにより形成された非晶質 Si 層もほとんど単結晶化できていないほどである。この結果から、イオンビームミキシングを併用した IBIEC は、水素終端構造上の非晶質 Si 層の単結晶化を誘起させるのに非常に有効な手段であることが分かる。

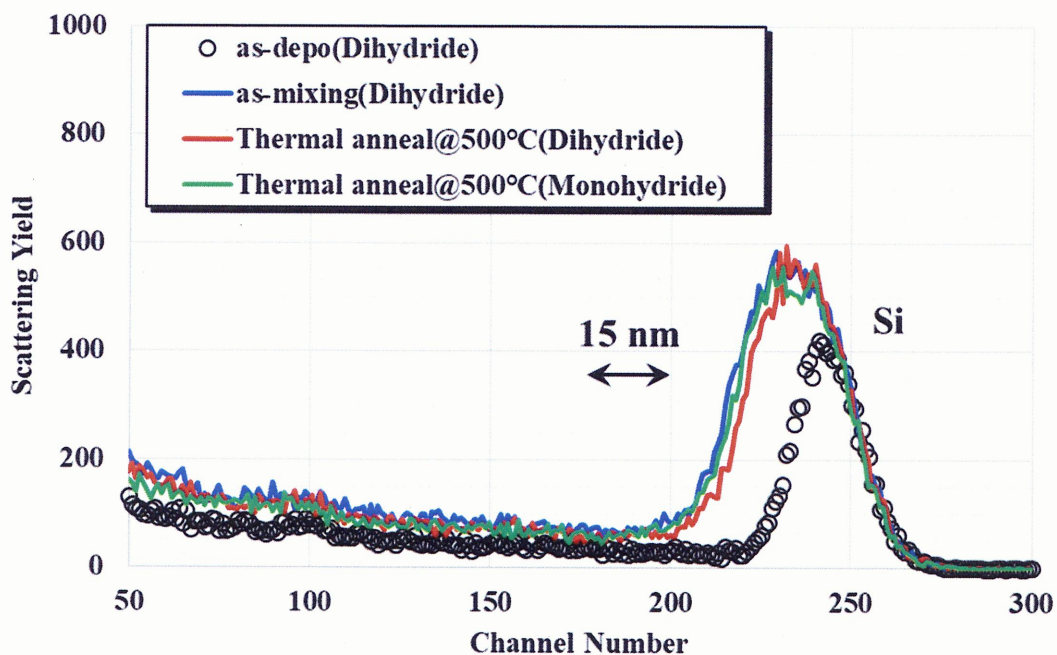


図 8.7 水素終端構造上に非晶質 Si 層を 10 nm 程度蒸着し(黒丸)、その後室温で  $^{28}\text{Si}^+$  イオンを 10 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$  照射し(青線)、その後 500°C で 350 分間の真空加熱を行った際の RBS チャネリングスペクトル (赤線 : DH 構造, 緑線 : MH 構造)