論文特集「化学における活性化の新展開」

(日本化学会誌, 1984, (10), p.1707~1715)

© 1984 The Chemical Society of Japan

プラズマ化学反応により生成した Si(Ge) 微結晶の構造

(1984 年 4 月 26 日 受理)

井 村 健

水素雰囲気中でのケイ素 (またはゲルマニウム) の化学スパッタリングにより微結晶ケイ素 ($\mu\text{c-Si}$ または $\mu\text{c-Ge}$) からなる膜が生成する。 $\mu\text{c-Si}$ は 5~50 nm の大きさの不規則な形状をしたダイヤモンド構造のケイ素単結晶で、粒子の表面が共有結合した H でおおわれている。H の含有量は約 30 atom % である。 $\mu\text{c-Si}$ 粒子は膜の成長 (膜厚の増大) にともなって積み重なり、膜面と垂直方向に柱状 (ないすじ状) 構造が発達する。

$\mu\text{c-Si}$ の Si-H 結合伸縮振動による赤外吸収帯 (2100 cm^{-1} 付近) は、水素化無定形ケイ素におけるものとは異なり、鋭い数本の吸収帯からなる。これらの帰属のためには、隣接置換基の電気陰性度、 SiH_2 の全対称および逆対称振動、SiH 単水素化物構造による吸収帯 (無定形ケイ素では 2000 cm^{-1} にあらわれる) の結晶表面に密集したことによる 2100 cm^{-1} へのシフトという三つの要素を考慮する必要がある。

$\mu\text{c-Si}$ 膜の光学吸収、ホトルミネッセンススペクトルは結晶ケイ素的な特徴を示す。

SiH_4 のグロー放電で生成した $\mu\text{c-Si}$ 膜との組成、構造における違いが議論されている。

1 緒 言

無定形ケイ素 (a-Si) の薄膜がプラズマ化学反応により生成することはよく知られている。 SiH_4 中の直流放電によってケイ素を主成分とする膜状物質が堆積することはすでに古い時代に報告されている¹⁾。近年では rf グロー放電が好んで用いられ²⁾、生成した a-Si 膜から太陽電池が製造される。一方、スパッタリングによっても類似の性質をもつ a-Si 膜が得られることは比較的近年になって見いだされた³⁾。これらのプラズマ化学的製膜法において、放電電力を数倍から数十倍に増やすか、放電気体中の H_2 ガスのモル比を高くするだけで、微結晶ケイ素 ($\mu\text{c-Si}$) が生成してくる^{4)~7)}。

$\mu\text{c-Si}$ はポリシリコンと呼ばれる多結晶ケイ素とはその結晶粒

径が小さいことで区別され、平均直径が数 nm から 20~30 nm までと、多結晶ケイ素の粒径にくらべてはるかに小さい。多結晶ケイ素の生成にはたとえば SiH_4 を 700°C 以上で熱分解するなど比較的高い温度を必要とする。これに対して $\mu\text{c-Si}$ は基板温度が $200\sim 300^\circ\text{C}$ という低い条件で成長し、ときには基板を水、液体窒素などで冷却した状態においても得られる⁸⁾。 $\mu\text{c-Si}$ の作成方法は a-Si 膜作成時のプラズマパラメーターをすこし変えただけであり、a-Si 相と $\mu\text{c-Si}$ とが混合した試料も得られる。また作成条件によっては薄膜状とはならず微粉状となる。

$\mu\text{c-Si}$ 薄膜は通常の結晶ケイ素と電氣的・光学的特性が類似している。しかしこれに加えて、その結晶粒径が小さく表面の占める割合が大きいことから特異な組成と構造的な特徴をもっている。とくに組成の点では多量の水素を含んでおり⁹⁾、この水素は $\mu\text{c-Si}$ 表面上のケイ素に共有結合して存在すると考えられる。Si-H 結合振動による赤外吸収スペクトルは水素化した a-Si において見られるものとはいじむしく異なった形状を示し、スペクトル帯幅がせまく数本に分離する⁷⁾¹⁰⁾。このような赤外吸収スペクトルの特徴はケイ素の清浄表面に H が化学吸着した場合にも報告されている¹¹⁾。

広島大学工学部, 724 東広島市西条町下見

- 1) J. Ogier, *Bl. Soc. Chim.*, **32**, 116(1879); H. N. Warren, *Chem. N.* **63**, 241(1891); from "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", **15B**, 250(1959).
- 2) H. F. Sterling, R. C. G. Swan, *Solid State Electron.*, **8**, 653(1965).
- 3) J. J. Hauser, *Solid State Commun.*, **19**, 1049(1976).
- 4) S. Usui, M. Kikuchi, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 1(1979).
- 5) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1084(1980).
- 6) A. Matsuda, S. Yamasaki, K. Nakagawa, H. Okushi, K. Tanaka, S. Iizima, M. Matsumura, H. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L305(1980).
- 7) T. Imura, K. Mogi, A. Hiraki, S. Nakashima, A. Mitsuishi, *Solid State Commun.*, **40**, 161(1980).

- 8) T. Miyasato, Y. Abe, M. Tokumura, T. Imura, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L580(1980).

- 9) T. Imura, A. Hiraki, "Japan Annual Reviews in Electronics, Computers & Telecommunications", Vol. 8, Semiconductor Technologies, ed. J. Nishizawa, Ohm-Sha/North-Holland, Tokyo/Amsterdam (1983)p. 155.

- 10) A. Hiraki, T. Imura, K. Mogi, M. Tashiro, *J. Phys.*, **42**, C4-277(1981).

Table 1 Preparation conditions of $\mu\text{c-Si}$ (or $\mu\text{c-Ge}$).

Target	Si (or Ge) Single crystal disk (80 mm or 3" in diameter)
Sputtering gas	H_2 (or H_2 diluted with He)
Gas pressure	$10^{-2}\sim 3$ Torr (mainly 0.5 torr)
Base pressure	$\sim 10^{-7}$ Torr
Rf power (13.56 MHz)	$1.2\sim 8$ W/cm ² (60~400 W)
Deposition rate	$30\sim 450$ Å/min
Substrate temperature	$-60\sim 300^\circ\text{C}$
Substrate	c-Si, Slide glass, Cleaved KBr, Stainless steel
Thickness	3 nm~10 μm

$\mu\text{c-Si}$ の特徴を利用した種々の応用例が提案されている。 $\mu\text{c-Si}$ 膜は結晶ケイ素と同様に a-Si 膜より可視部における光学吸収係数が1ケタ小さいため太陽光をよくとす。さらに電気伝導の型の制御が a-Si 膜に対するより少ない不純物で実現される。しかも a-Si と類似の作成方法で薄膜状で得られるため a-Si 太陽電池の n 型窓層として使用できる¹²⁾。つぎに、 SiO_2 などの絶縁物(誘電体)薄膜中に $\mu\text{c-Si}$ を分散させた材料は誘電率が高くなるほかいくつかの利点があり MIS (金属/絶縁体/半導体) 構造の素子特性を向上させるのに有効であるという¹³⁾。以上は、 $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の電子デバイスへの応用であるが、水素貯蔵材料としての利用法が提案されている¹⁴⁾。 $\mu\text{c-Si}$ 中には数十原子%の水素が含まれ、従来の金属水素化合物に匹敵する量 (wt %, 原子密度とも) の水素を貯蔵する材料である。

最近、 SiH_4 の水銀増感光化学反応による $\mu\text{c-Si}$ の生成が報告されているが¹⁵⁾、大部分の研究例では $\mu\text{c-Si}$ を得るためにプラズマ化学反応を利用している。一方、a-Si はプラズマ化学反応を用いなくても、 SiH_4 の約 650°C 以下の熱反応、また真空蒸着法でも生成する。したがって普通の化学反応、物理的处理では得られない構造(いい換えれば新しい性質を示す可能性)を示す $\mu\text{c-Si}$ はプラズマ放電中の活性化の状態を経て新しい材料が得られる好例であるといえよう。この論文では主として化学スパッタリングで生成した $\mu\text{c-Si}$ (および $\mu\text{c-Ge}$) において見いだされる構造上の特徴に関して新しい実験データを示し既報と合わせて総括して論ずる。

2 実 験

2.1 試料の作成

$\mu\text{c-Si}$ 膜は通常の二極スパッター装置において純 H_2 雰囲気中でケイ素をスパッター(化学スパッター)して作成された。アルゴンなどの希ガスでうすめた H_2 中で同様のスパッターを行なえば a-Si が生成される。アルゴンに比較して H_2 中でプラズマを立てる場合は rf 電力の投入時のインピーダンス整合範囲が狭く入射波に対する反射波の割合がやや多い。作成条件を表 1 に示す。

- 11) Y. J. Chabal, E. E. Chaban, S. B. Christman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **29**, 35(1983).
- 12) Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ueno, H. Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L586(1982).
- 13) S. Yokoyama, D. W. Dong, D. J. Dimaria, S. K. Lai, *J. Appl. Phys.*, **54**, 7058(1983).
- 14) 羽場方紀, 井村 健, 平木昭夫, 固体物理, **17**, 581(1982).
- 15) T. Saitoh, T. Shimada, M. Migitaka, Y. Tarui, *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 715(1983).

ターゲット側電極の背面に小型の永久磁石を組み込んだマグネトロン型のスパッター装置では比較的大きな rf 放電電力を投入でき、このさいには製膜速度も大きい。製膜速度は投入電力に比例して増加する¹⁴⁾。また製膜速度は H_2 ガス圧に対して対数的に増加する。しかし投入電力が大きく、 H_2 圧も大で製膜速度が大きい条件では粉末が形成されやすくなる。この実験では主として通常の二極スパッター装置で、 3.6 W/cm² の電力、 H_2 圧 0.5 Torr, 基板温度 $200\sim 250^\circ\text{C}$ で生成した膜状試料について各種の測定を行なった。各図に示した結果は特記しないかぎりこの条件で作成した試料に対するものである。

$\mu\text{c-Ge}$ は二極スパッターを用いて基板温度 150°C , rf 電力 3.6 W/cm² でゲルマニウム円板(直径 80 mm)を H_2 雰囲気(約 2 Torr)中でターゲット-基板側電極間距離 45 mm にて放電して作成した¹⁶⁾。 $\mu\text{c-Ge}$ の生成は基板温度に対して敏感で、水冷基板上では無定形の膜しか得られなかった。また基板温度が 200°C 以上では結晶粒が発達して粒径が大きくなり、単なる多結晶ゲルマニウム膜となった。

2.2 測定方法

可視光吸収スペクトルは簡易型自記分光光度計によりスライドガラス上に作成した膜で基板と同質のスライドガラスを参照として測定した。膜厚は触針式膜厚計(タリステップ)で測定して、光学吸収係数(α/cm^{-1})を算出した(膜厚の測定は以下の測定に用いた試料に対しても同様の方法で行なった)。反射光に対する補正は行なっていない。

試料中の Si-H 結合振動による赤外吸収スペクトルは小型回折格子式赤外分光光度計により、表面をみがいた厚さ $1.5\sim 2$ mm の高抵抗ケイ素上に作成した厚さ 10 μm の試料で、同質同厚さのケイ素板を参照として測定した。吸収ピークの波長位置を正確に決定するためには大型プリズム式赤外分光光度計(日立パーキンエルマー)を用いた。

ラマン散乱スペクトル測定はアルゴンイオンレーザー(5145 Å $10\sim 250$ mW)を光源として後方散乱の配置で行なった。散乱光はホログラフィック回折格子を設置したダブルモノクロメーター(スペックス, 1403, 分解能 1 cm^{-1})を用いて分光し、光子計数法で検出した。

X線回折パターンはスライドガラス基板上に生成した膜厚約 3 μm の試料で $\text{CuK}\alpha$ 線に対して得た。

Rutherford 後方散乱スペクトルは 1.5 MeV の He^+ を、ケイ素基板上に 0.25 μm の厚さで付着させた試料に照射し、散乱角

- 16) T. Imura, M. Tashiro, T. Ohbiki, H. Terauchi, A. Hiraki, K. Tsuji, S. Minomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L505(1983).

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of μ c-Si film

160 において検出した。

試料のホトルミネセンス (photoluminescence) の測定は 4.2 と 77K でクリプトンレーザー (531 nm, 11mW) の励起により行なった。レーザー光をチョップして、液体窒素で冷却したゲルマニウムホトダイオードの信号をロックイン増幅した。標準電球を用いて分光器、ホトダイオードを含めた光学系に対する補正を行なって、発光相対強度のスペクトルを得た。

μ c-Si 膜の表面と断面の形態観察は膜厚約 2 μ m の試料に対して SEM で行なった。 μ c-Si 粒子の高分解能 TEM は日本電子株式会社で電子顕微鏡 (JEM-200CX, 加速電圧 200kV) によって撮影された。試料は臭化カリウムのへき開面上に膜厚約 0.1 μ m で作成し、水中で試料膜をはがして浮かべ TEM 用銅グリッ

Fig. 2 {111} lattice image of μ c-Si film

Direct magnification: $\times 220000$

ド上にすくいとった。

3 結 果

図 1 に μ c-Si 膜の X 線回折図を示す。111 反射ピークの半値幅から粒子を球型と仮定して Debye-Scherrer の式を用いて算出した平均粒径は 16~18 nm であった。rf 電力が 120W の場合平均粒径は 13 nm となった。回折線幅は基板温度に依存せず、電力のみに依存した。実際基板温度 -60°C 、電力 500W で直径 10nm の大きさ、形状のそろった粒子が得られた例もある⁹⁾。基板ホルダーの自然バイアスが放電電力によって異なり、これが微結晶の粒径に影響を与えているものと思われる¹⁷⁾。

(a)

(b)

Fig. 3 SEM images of μ c-Si film

(a): Surface, (b): Section

17) A. Matsuda, K. Kumagai, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L34(1983).

Fig. 4 Infrared absorption spectra due to Si-H vibrations in μ c-Si film

μ c-Si 膜の電子顕微鏡内の制限視野回折においても、ランダムに配向した μ c-Si 粒子の生成を示す線幅の狭い数本の環が (111) (220), (311)……に対応した位置に見られた⁹⁾¹⁶⁾。また、明視野像と暗視野像との対応観察から、 μ c-Si 粒子は形状の不規則な単結晶からなり、その大きさはほぼ 5~50nm の範囲のものが見られた⁹⁾¹⁶⁾。

図2に高分解能電子顕微鏡による μ c-Si の格子像を示す。透過電子線と回折電子線 (111, 220 などの環) から結像したものである。{111} 面が視野全体にわたってよく発達しているのが見られる。111 格子の広がりには不規則な形状を示し、ほぼ内径が 5~50 nm にわたるものが観察された。これは通常の透過電子顕微鏡像に見られる黒色コントラスト粒子と形状の特徴、大きさともよく一致し、 μ c-Si の単結晶に相当すると考えられる。またその内部には空孔や {111} 面のずれた欠陥様のものも観察される。なお 220 格子はまれに見いだされた。視野全体にわたって格子像が見られるが、結晶粒のつながりの部分 (粒界) には無定形的な特徴を示すようが観察された。

図3に μ c-Si 膜の SEM 写真を示す。(a)は表面の形態である。(b)はガラス上に生成した試料を割って断面を観察したものである。写真中の白い線分は 1 μ m の長さを表す。基板に垂直なすじ状の構造をもって膜が積っているようすが見られる。このすじ状構造は基板近くでは比較的細かく、表面近くになると大きくなっている。表面の形態は直径が数百 nm の円形-長円形の粒子に見える。この粒子の径は膜厚が薄いときには小さくなり、膜厚 0.3 μ m では粒径約 100 nm であった。膜厚 0.4 μ m の試料の超高圧透過型電子顕微鏡像の観察によると同じ程度の大きさの単結晶粒子が見られ、両者は同じものであると考えられる。なお、 μ c-Si 膜が成長してその膜厚が増大するにつれて微結晶粒が発達し (粒径が増大し、膜中に占める μ c-Si の割合も増える) ていくことが透過型電子顕微鏡により研究されすでに報告されている¹⁸⁾。

μ c-Si の結晶性を評価するためにケイ素の TO ホノンによるラマン散乱を測定した。それは 517 cm^{-1} の位置に半値幅 9.8 cm^{-1} で見いだされた。この位置は He 希釈 H_2 中で得られた μ c-Si と

a-Si の混合相におけるものと同じである。このとき同じ測定条件で結晶ケイ素の TO ホノンは 521.0 cm^{-1} に半値幅 4.5 cm^{-1} で観測された。ラマン散乱ピーク位置のずれ (4 cm^{-1}) は μ c-Si 中のケイ素原子構造 (Si-Si 結合) におけるひずみを反映しており、また半値幅の増加は結晶粒子径の減少と対応していると考えられる。

図4に μ c-Si 膜の赤外吸収スペクトルを示す。SiH₂ 結合の伸縮、はさみ変角、横ゆれ変角の各吸収帯がそれぞれ 2100, 900, 630 cm^{-1} 付近に見られる。したがって μ c-Si においても水素化した a-Si と同様にケイ素と結合した H が存在することは明らかである。しかしこれらは a-Si に見られる幅広い吸収帯とは異なり、かなり鋭い線状の吸収である点に特徴がある。

a-Si で用いられるものと同じ係数を用いて赤外吸収の強度から μ c-Si に含まれる H 量を算出すると約 5 atom % となり⁹⁾、後述する他の方法で求めた値とはまったく異なった。試料の状態とくに Si-H 結合の周囲の状態により異なった吸収断面積を与えるのであろう。

図4の伸縮帯に見られる3本の吸収は H 原子の電気陰性度を考慮した方法で、SiH₂, -(SiH₂)₂, SiH₃ の構造単位と対応づけられた¹⁰⁾。しかし 400°C で加熱して H の一部を放出した図4の点線のスペクトルでは、SiH₂ などの存在と対応するはずのはさみ変角振動 (904 cm^{-1}) が消失してしまうにもかかわらず、2100 cm^{-1} 付近の2本の吸収帯はなお残っている。この2本の吸収帯は後で議論するように SiH 構造がなんらかの理由で (たとえば μ c-Si の異なる結晶面上のケイ素に結合した SiH のように) 2本に分かれていると解釈した方が合理的である。

図5にケイ素基板上的 μ c-Si 膜 (膜厚 250 nm) の Rutherford 後方散乱スペクトルを示す。スペクトル強度 (散乱収量) と実測の膜厚 250 nm から μ c-Si 中のケイ素原子の密度として $3.7 \times 10^{22} \text{Si/cm}^3$ が得られた。この値は結晶ケイ素の原子密度 $5.0 \times 10^{22} \text{Si/cm}^3$ の 74% という低い値である。試料の密度の小さいことは電子顕微鏡で観察されたすじ様構造 (ないしは TEM における網目状構造) におけるすき間の多い膜の形態と対応している。このスペクトルにおける試料部分に相当する散乱収量の下がりから、 μ c-Si 膜がケイ素と H のみからなると仮定したとき、H の含有量は約 64 atom % となった¹⁹⁾。元素分析ではこの試料中にはわ

18) T. Imura, H. Kaya, H. Terauchi, H. Kiyono, A. Hiraki, M. Ichihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 179 (1984).

Fig. 5 Rutherford backscattering spectrum for 1.5 MeV $^4\text{He}^+$ incident to $\mu\text{c-Si}$ film 250 nm thick deposited on crystal Si

Fig. 6 Optical absorption spectra of $\mu\text{c-Si}$ (d), a-Si deposited by glow discharge decomposition of SiH_4 (a), crystal Si (e), and mixed phase films of a-Si and $\mu\text{c-Si}$ (b and c)

ずかに 28 atom% の H しか検出されない¹⁹⁾。また 100 MeV の $^3\text{He}^{2+}$ 核弾性散乱と反跳同時計測法による H の精密定量では元素分析値と同様の値を与えた²⁰⁾。Rutherford 後方散乱スペクトルからの H の定量はエネルギー損失を利用した間接的なものであり、H の高速イオン阻止能の値で精度が決まる。この値が H の存在状態によって大幅に異なる可能性があり、これが誤差の原因のひとつであろう。またこの試料中には 1 atom% 以下の O と 1~2 atom% の C が赤外吸収、EPMA などにより不純物として検出されるこ

19) K. Kubota, T. Imura, M. Iwami, A. Hiraki, M. Satou, F. Fujimoto, Y. Hamakawa, S. Minomura, T. Tanaka, *Nucl. Instrum. Methods*, **168**, 211(1980).

20) N. Fukada, T. Imura, A. Hiraki, T. Itahashi, T. Fukuda, M. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L532 (1982).

Fig. 7 Photoluminescence spectra of $\mu\text{c-Si}$ at 4.2 K (a, $\times 2.5$) and 77 K (b, $\times 20$), and $\mu\text{c-Si}$ (c) prepared by magnetron sputtering (at 4.2 K, $\times 1$)

とがあり、元素分析値との違いのもうひとつの原因としてあげられる。

図 6 の d に $\mu\text{c-Si}$ 膜の可視部の吸収スペクトルを示す。e に示した結晶ケイ素のそれとほとんど一致し、参考のために a で示した SiH_4 のグロー放電分解で作成した水素化 a-Si とはまったく異なる。このことはこの $\mu\text{c-Si}$ 膜が可視光吸収の点では結晶的な性質をもつことを示している。なお d と c は化学スパッタリングにおける雰囲気 H_2 ガスを He でうすめ、 H_2 の濃度をそれぞれ 5, 30 モル% としたときに得られた $\mu\text{c-Si}$ と a-Si の混合相からなる膜の吸収スペクトルである⁷⁾。

図 7 に $\mu\text{c-Si}$ 膜のホトルミネセンスのスペクトルを示す。a は 4.2 K ($\times 2.5$), b は 77 K ($\times 20$) での測定である。c は 0.1 Torr の H_2 中でのマグネトロンスパッターによって基板温度 250°C において rf 電力 300W で生成した $\mu\text{c-Si}$ 膜の 4.2 K ($\times 1$) におけるスペクトルである。a の $\mu\text{c-Si}$ 膜におけるホトルミネセンスの強度はピーク値で比較して反応性スパッターで作成した水素化 a-Si の約 250 分の 1 以下で、きわめて弱い。a のスペクトルのピーク位置は約 0.97 eV である。これは a-Si のそれと比較して 0.2~0.3 eV も小さい。0.97 eV のピーク位置は γ 線照射した結晶ケイ素について報告されている点欠陥をかいした再結合発光 (ゼロホノン帯) と一致する²¹⁾。このことはこの $\mu\text{c-Si}$ の試料中にも γ 線照射で生成した結晶 Si 中の欠陥と同様な欠陥をもち、ホトルミネセンスの特性が類似したことを示唆している。なお ESR 測定ではこれと同じ条件で作成した $\mu\text{c-Si}$ 中のスピン密度は $(2\sim 5) \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ($g=2.0053$) であった。またマグネトロンスパッター装置で作成した試料でも同程度のスピン密度を示した。ただしホトルミネセンススペクトルの形状は $\mu\text{c-Si}$ と γ 線照射 Si 結晶とはまったく異なり、後者では細かい構造を示すのに対して $\mu\text{c-Si}$ では幅の広い構造のないスペクトルで、

21) R. J. Spry, W. Dale Compton, "Radiation Effects in Semiconductors", Ed. S. L. Vook, Plenum Press, New York (1968) p. 421.

Fig. 8 Optical absorption spectra of $\mu\text{c-Ge}$ (A), crystal Ge (b), hydrogenated a-Ge (B and c), and evaporated a-Ge (a)

Fig. 9 Raman scattering spectrum for TO phonon of $\mu\text{c-Ge}$

高エネルギー側への伸びが顕著である。これは $\mu\text{c-Si}$ 膜に若干の a-Si の性格が残っているものと解釈できる。測定温度が液体窒素温度から液体ヘリウム温度に下がるにつれてルミネセンスのピーク位置は直線的に高エネルギー側へ移動した。

$\mu\text{c-Ge}$ の生成に関して、またその形態、IR スペクトルに関しては、 $\mu\text{c-Si}$ と比較しながらすでに報告した¹⁶⁾。図 8 に $\mu\text{c-Ge}$, a-Ge などにおける可視部から近赤外にかけての吸収帯端付近の光学吸収スペクトルを示す。a, b, c はそれぞれ蒸着法 a-Ge, 結晶ゲルマニウム, 反応性スパッター法による水素化 a-Ge の吸収スペクトルを示す²²⁾。図 8 A が $\mu\text{c-Ge}$ の吸収スペクトルであり、B は同一スパッター条件で基板温度のみを水冷して低くしたときに得られた水素化 a-Ge のスペクトルである。吸収スペクトルにおいて、A の $\mu\text{c-Ge}$ は結晶ゲルマニウムに近い特性を示し、B の a-Ge は無定形的な特性を示している。

図 9 に $\mu\text{c-Ge}$ のラマン散乱を示す。TO ホノンによるピーク値は結晶ゲルマニウムの 301.7 cm^{-1} ²³⁾ に対して、 299 cm^{-1} にあらわれる。この散乱帯の半値幅は約 14 cm^{-1} とよみとれる。この散乱帯は両エネルギー側に非対称で、高エネルギー側へ急に減少し、低エネルギー側へはゆるやかにのびている。

Imura らの¹⁶⁾結果と合わせて $\mu\text{c-Ge}$ の結晶的な性質を表 2 にまとめて示す。基板ホルダーを水冷 (W. C.) した場合試料は無定形的 (a-Ge) となるが、その結果を含めて示している。TEM (2 MeV) のみは a-Ge の試料においても $\mu\text{c-Ge}$ のような黒いコントラストをもった微小な結晶状の部分が観察された。これは電子線照射による変化であろうと考える。

4 考 察

4.1 $\mu\text{c-Si}$ 粒子と膜の形態

$\mu\text{c-Si}$ の形態に関しては前に述べた実験結果から不規則な形状をした直径 5~50 nm のダイヤモンド構造のケイ素単結晶からなるといえる。ESR からのスピン密度が $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ と良質の a-Si にくらべて数ケタ大きいこと、さらにホトルミネセンスが γ 線照射結晶ケイ素と類似性があることからこの単結晶には種々の欠陥が多く存在すると推定される。これは試料の作成が比較的高電力を投入したプラズマの中で行なわれるため、イオン衝撃にさらされやすいからであろう。

多量に存在する H は $\mu\text{c-Si}$ の表面に共有結合していると思われる。プラスチック製のケイ素球と棒で直径が 0.5 と 1.5 nm に相当するほぼ球形の $\mu\text{c-Si}$ の結晶模型をつくる。H 球をケイ素球と共有結合させてその表面をおおひ $\mu\text{c-Si}$ 粒子とする。一つの例についてケイ素球と H 球の数、H の割合を数えてみると表 3 のようになる。また直径が 10 nm の同じような $\mu\text{c-Si}$ 球を考え、ケイ素の原子密度を $5.0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, H の表面密度を $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と仮定して、その体積と表面積からケイ素と H の数と H の割合を

Table 2 Crystalline nature of $\mu\text{c-Ge}$

Substrate temperature	IR (stretch)	X-ray diffraction	Optical absorption	TEM image	Raman shift
150°C	GeH_2	μc	cryst.	μc	299 cm^{-1} (FWHM : 14 cm^{-1})
W. C.	CeH GeH_2	amorph.	amorph.	μc	$\sim 280\text{ cm}^{-1}$ (broad)

W. C.: Water cooled, μc : Microcrystalline

22) N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1979) p. 375.

23) J. C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic Press, New York and London (1973) p. 88.

Table 3 Numbers of silicon and hydrogen atoms in spherical models of $\mu\text{-Si}$.

Diameter (nm)	Number of atom		H/(Si+H)	
	Si	H	Calculated	Elemental analysis ^{a)}
0.5	14	24	0.63	0.65
1.5	74	84	0.53	
10	2.6×10^4	6.3×10^8	0.20	0.34

a) These values are for real specimens with corresponding diameters.

計算した値も表3にのせている。実測のH濃度として直径0.5 nmに近い $\mu\text{-Si}$ と思われる試料 (rf power: 1.2 W/cm², 基板水冷で作成) と平均直径約 10 nm の $\mu\text{-Si}$ 膜試料 (power: 2.4 W/cm², 基板水冷) に対する値をのせている。前者の試料では回折, その他のデータでは無定形的に見えるものであるが, 光学吸収スペクトルは可視部においてケイ素結晶のそれとほぼ一致し, きわめて微細な (直径0.5 nm) $\mu\text{-Si}$ からなると考えている⁹⁾。表3からわかるようにH含有量は実測値と計算値がかなりよい一致を示している。直径10 nmの試料で若干異なるのは実際の $\mu\text{-Si}$ 試料では粒子の形状が球ではなく, 不規則で表面積がその分増大しているためであると考えられる。

$\mu\text{-Si}$ 粒子は前に述べたようなケイ素の微小な単結晶の表面が共有結合したHでおおわれた構造をとるとすれば, いままでに得られた多くの実験事実は説明できる。ただ $\mu\text{-Si}$ 粒子の表面ケイ素原子2, 3層の配列はダイヤモンド構造ではなく, なんらかの不規則性をもっており, 無定形状態に近い, またはウルツ鉱型六方晶の可能性もある。そのようにして模型表面を終結させて最後にHを結合させるとスムーズでひずみが比較的小さい状態となる。またTOホノン付近のラマン散乱において低波数側に小さな肩またはピークを示すことがあり無定形構造, ウルツ鉱構造の寄与として説明可能かもしれない。またホトルミネセンスが γ 線照射の結晶ケイ素に見られるものとは異なって高エネルギー側にびている。 $\mu\text{-Si}$ 表面のケイ素原子の配列に不規則性があるために水素化の a-Si と類似の状態が実現され, ホトルミネセンスが a-Si のそれ (ピーク位置 ~ 1.2 eV で 1.0 $\sim$ 1.5 eV にわたり幅広) と似てきたのかもしれない。直径がたとえば 10 nm の $\mu\text{-Si}$ では表面に存在する原子数の割合が全体の 10 $\sim$ 20% にも達する。 $\mu\text{-Si}$ 表面を無理なく終結させるための原子配列のダイヤモンド構造からのみだれはいくつかの実験データを注意深く解析すれば明らかにされるはずである。

SiH₄ のグロー放電や H₂ を希ガスで希釈した雰囲気でのスパッターで作成した $\mu\text{-Si}$ 膜では $\mu\text{-Si}$ 粒の占める体積比 (結晶化度) が 80% 以下の種々の割合になり, 粒子間には a-Si 相からなる。結晶化度が大きい場合には $\mu\text{-Si}$ 粒子間が $(\text{SiH}_2)_n$ のような短い鎖構造でつながれている可能性もある。

もうすこし巨視的な尺度で $\mu\text{-Si}$ 膜を見ると $\mu\text{-Si}$ 粒子が集合して膜厚方向にらんで柱状 (columnar) ないしはすじ状の模様が発達してくる。このような柱状の形態の発達は膜厚が μm 程度以上に厚くなると顕著になる。なお膜厚がごく薄い成膜初期ではのちに $\mu\text{-Si}$ ができるような作成条件でも a-Si のみからなる薄膜が形成される。膜厚 50 nm 以下では a-Si 中に $\mu\text{-Si}$ 粒がしだいに生成して混合相となる。さらに膜が厚く形成されるに

つれて, $\mu\text{-Si}$ 粒がよく発達し, しかもそれら粒子の集合が顕著となり, ついには前に述べた柱状の形態 (図3参照, 表面は柱の上部が粒状に見える) となる。 $\mu\text{-Si}$ 膜の成長にともなって起こる構造と形態の変化, さらには $\mu\text{-Si}$ 結晶の配向については文献 18) に詳しく論じられている。

4.2 Si-H 伸縮赤外吸収帯の解釈

図4では $\mu\text{-Si}$ の Si-H 伸縮振動による赤外吸収は 2158, 2104, 2089 cm⁻¹ の3本からなる。やや異なった作成条件の試料では 2100 cm⁻¹ 付近に, 10 $\sim$ 20 cm⁻¹ 間隔で鋭い数本の吸収線が見られる¹⁰⁾。これらの吸収ピークに対して隣接置換基の電気陰性度を考慮した方法で, 各 $(\text{SiH}_2)_n$ ($n=1, 2, 3$), $(\text{SiH}_2)_m \text{SiH}_3$ ($m=0, 1, 2$) との対応がつけられている¹⁰⁾²⁴⁾。図4に示されているようにこの試料を真空中で 400°C に加熱すると H の一部が失なわれ, 900 cm⁻¹ 付近の SiH₂, SiH₃ 基の変角振動に基づく吸収がまったく消失してしまう。しかし 2100 cm⁻¹ 付近の伸縮振動はなお半分近く残っており, この部分は変角振動 (bend) がともなわないから SiH₂, (SiH₃) 基によるものではなく, SiH 基による吸収であると考えられる。SiH 基の赤外吸収は水素化 a-Si 中では 2000 cm⁻¹ 近くに見られるが, $\mu\text{-Si}$ 表面に共有結合した H ではそれと異なった吸収位置にピークをもつものと見える。

最近, ケイ素結晶の清浄表面 (100) に H を化学吸着させた場合の赤外吸収が測定された¹¹⁾。その結果によれば図4と酷似した吸収スペクトルがピーク位置 2099 と 2087 cm⁻¹ に現われる。図4の二つのスペクトルの差が SiH 基の影響を受けない SiH₂ (と SiH₃) による吸収スペクトルと考えられるが, 両者はよく似ている。ケイ素結晶表面の SiH₂ 赤外吸収において偏光を用いたスペクトル間の比較から 2099 cm⁻¹ の吸収を SiH₂ の全対称伸縮振動, 2087 cm⁻¹ の吸収を逆対称伸縮振動に帰属している¹¹⁾。また H の吸着量の少ない場合 [Si (100)-2 $\times$ 1-H] の偏光吸収スペクトルから SiH による吸収が 2095 cm⁻¹ にピークをもつとしていいる。図4の 400°C 加熱後の吸収スペクトルは 2100 cm⁻¹ 付近に二つのピークをもつが全体としての形は Si (100) 面上の SiH 吸収と (2095 cm⁻¹ をピークとして低波数側にすそを引いた非対称形をしているので) よく似ている。

2100 cm⁻¹ に SiH 伸縮振動による吸収をもちながら 800 $\sim$ 900 cm⁻¹ 付近に現れるはずの変角振動が見られない例がもうひとつ報告されている²⁵⁾。Si (100) 面に H を比較的高い温度 (550 K) で化学吸着させ, 分子振動領域で電子エネルギー損失スペクトルを測定し, 2100 cm⁻¹ の吸収は SiH 基によるものと帰属している。

著者らの $\mu\text{-Si}$ における 2100 cm⁻¹ 付近の赤外吸収帯の分離に対しても従来までの電気陰性度による帰属以外に上述した SiH₂ 基の全対称, 逆対称振動による影響も存在するかもしれない。これを確認するためには (偏光) ラマン散乱の強度を比較すればよいと考えられ, 現在検討中である。

2100 cm⁻¹ 付近の領域に SiH₂ 基のみではなく SiH 基に基づく吸収が存在することは明らかとなった。水素化 a-Si では 2000 cm⁻¹ に見られる SiH に基づく吸収が 2100 cm⁻¹ 付近まで移動する理由は明確ではない。ただケイ素結晶表面の SiH 基のよう

24) G. Lucovsky, *Solid State Commun.*, **29**, 571(1979).

25) F. Stucki, J. A. Schafer, J. R. Anderson, G. J. Lapeyre, W. Göpel, *ibid.*, **47**, 795(1983).

に密集して存在する状態では高波数側にシフトする傾向があるように思われる。これは第二隣接以上にはなれた原子位置にある置換基の電気陰性度の当 Si-H 結合への影響が、弱まりながらも多数の和をとるために大きくあらわれていると考えてよいであろう。

4.3 他の生成法による $\mu\text{c-Si}$ との比較

水素雰囲気中でのスパッタリング以外の方法によっても $\mu\text{c-Si}$ が生成することは緒言で少し述べた。このうちもっとも詳しく研究されているのは SiH_4 のグロー放電によるものである^{4)~6)}。このときの生成条件の特徴は SiH_4 から通常の a-Si を作成するときにくらべて放電電力が高いことと SiH_4 を大量の H_2 で希釈することである。このような条件では rf 放電プラズマ中に高濃度で水素原子(H)が生成する。活性の高いHが反応系内に高濃度で存在することが $\mu\text{c-Si}$ が生成するための重要な条件である。プラズマ内のHの発生強度、 H^+ などの濃度を測定して、放電条件(作成条件)との関連を調べ、さらに $\mu\text{c-Si}$ 膜の形成過程、膜の構造との関連が議論されている²⁶⁾²⁷⁾。 $\mu\text{c-Si}$ の生成に対するH(または H^+ などの正イオン種)の役割は化学スパッタリングで $\mu\text{c-Si}$ が生成するときにもあてはまる。プラズマ中にHが多くなる作成条件のとき a-Si ができずにダイヤモンド構造の $\mu\text{c-Si}$ ができやすいことから、グラファイトなどの炭素ターゲットを同様な条件で化学スパッタリングすれば微結晶ダイヤモンドが生成する可能性がある。 CH_4 のグロー放電プラズマにおいても同じことがいえる。

SiH_4 から生成した $\mu\text{c-Si}$ の Si-H 伸縮振動による赤外吸収スペクトルは化学スパッタリングによるものと比較して吸収強度が小さい¹⁸⁾。この理由は含有水素量が少ないためである。一例として $\text{SiH}_4/\text{H}_2=1/30$, rf 電力 60W, 全圧 0.1 Torr, 基板温度 300°C で生成したグロー放電 $\mu\text{c-Si}$ 膜(膜厚約 0.5 μm) 中の水素の濃度は高速イオン反跳法から 5.5 atom% と算出された。この値は化学スパッタリングで生成した $\mu\text{c-Si}$ 膜にくらべて約 6 分の 1 ではるかに少ない。一方、X線回折、透過型電子顕微鏡像から判断すれば $\mu\text{c-Si}$ 粒の大きさは化学スパッタリングのものよりもむしろ小さい¹⁸⁾。またラマン散乱と電気伝導度の解析から無定形相が部分的に含まれている²⁷⁾。さらに ESR のスピン密度は $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ で、化学スパッタリングによる $\mu\text{c-Si}$ 膜に対する値 $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ にくらべて 3 ケタも小さい。以上の事実を総合して、膜の構造モデルとしてはスパッター法 $\mu\text{c-Si}$ に対して提案されたような $\mu\text{c-Si}$ 粒表面が共有結合した H でおおわれたモデルは適当ではない。むしろ Mishima ら²⁶⁾によって提案されているようにいくつかの $\mu\text{c-Si}$ 粒子 ($\sim 10\text{nm}$) が a-Si 相によってつながれてやや大きな二次粒子 ($\sim 100\text{nm}$) を形成し、この二次粒子同志の粒界(構造的には無定形状態に近い)に水素が SiH, SiH_2 などの構造で存在するというモデルが適当である。実際グロー放電 $\mu\text{c-Si}$ 膜では 2100 cm^{-1} 付近の赤外吸収の分離がそれほど顕著ではない。また水素化 a-Si の赤外吸収の特徴である 2000 cm^{-1} における SiH 構造に基づく吸収がわずかではあるが検出される¹⁸⁾。さらにホトルミネセンスは無定形相からの寄与が大部分

で²⁸⁾、図 7 で示した化学スパッタリングによる $\mu\text{c-Si}$ のそれとはまったく様相を異にする。

rf グロー放電で SiH_4 から $\mu\text{c-Si}$ 膜が生成する場合、基板側(接地側)の電極には通常正の自然バイアスがかかってアノードとなっている。基板に外部バイアスをかけたときの $\mu\text{c-Si}$ 粒子の大きさや構造に対する影響が調べられている¹⁷⁾。その結果によれば H^+ などの正イオンが基板に衝突するような条件(すなわち負バイアス)の場合には $\mu\text{c-Si}$ の生成が阻害される。すなわち粒径が小さく、格子ひずみが大で極端な場合には $\mu\text{c-Si}$ が形成されずに a-Si 膜になってしまう。同様のバイアス効果は化学スパッタリングで $\mu\text{c-Si}$ が生成する場合にも観察された。また基板に絶縁性の材料を用いた場合には自然バイアスが十分に働かなくなり、カソード的となる。この場合 H^+ などの正イオンの衝撃を受けやすい状態であるため $\mu\text{c-Si}$ の生成が困難となる。この状況は製膜初期にはとくに顕著である。しかし膜厚が増大するにつれて半導電性の $\mu\text{c-Si}$ (または a-Si) が基板上に積もって自然バイアスが作用するようになる。こうなれば $\mu\text{c-Si}$ が生成される条件となるために、膜厚の十分に大きい試料ではたとえ電気絶縁性基板の上でも $\mu\text{c-Si}$ 粒子が多量に生成し、膜の形態も $\mu\text{c-Si}$ が凝集して柱状構造の発達したものとなる。

4.4 $\mu\text{c-Si}$ により水素貯蔵の可能性

$\mu\text{c-Si}$ 中には約 30 atom% の水素が含まれており、200°C 以上に試料を加熱すればその水素が放出されはじめる¹⁴⁾。試料作成の条件(rf 電力と基板温度)によって最大約 60 atom% までの水素を含む試料が生成するため、水素貯蔵材料としての可能性がある。現在同用途の材料としては FeTi 系、MgNi 系などの遷移金属合金中に水素を吸蔵させた金属水素化物が一般化している。水素の含有量(wt%, 水素密度ともに)の点では $\mu\text{c-Si}$ はこれらの金属水素化物にはおとらない。ただ $\mu\text{c-Si}$ では水素放出温度がやや高温で 300°C 付近に最初の水素放出ピークがある。しかしこの点については a-Si からの水素放出温度はホウ素の添加により約 200°C まで下がるという報告もあり²⁹⁾、 $\mu\text{c-Si}$ に対しても適当な添加物を加えることによって水素放出温度をかなり下げられる可能性はある。また低温の (-60°C) 基板上で作成した $\mu\text{c-Si}$ 中には SiH_3 基が多いから⁸⁾、 SiH_2 を多く含む $\mu\text{c-Si}$ より放出温度が全体として低いと考えられる。実際 $\mu\text{c-Si}$ の加熱による赤外吸収の変化から SiH_3 , SiH_2 , SiH の順に水素が放出されることがわかっている。

$\mu\text{c-Si}$ 中の水素は微結晶の表面上のケイ素に共有結合しているため、金属水素化物と同じように温度-圧力のサイクルでは水素の再吸収はできないであろう。しかし SiH_4 の熱分解で作成した水素を含まない a-Si 膜を H_2 中の放電にさらし(いわゆる水素プラズマ処理)してやると、膜表面に高濃度で水素が吸収され、表面から 0.2~0.3 μm の深さにわたって水素が分布している³⁰⁾。この処理で加熱によっていったん H_2 を放出した $\mu\text{c-Si}$ 膜(ま

26) Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose, Y. Osaka, *Philos. Mag.*, **B46**, 1(1981).

27) A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, L. Marhotra, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L115(1983).

28) N. Hata, S. Yamasaki, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L793 (1981).

29) W. Beyer, H. Wagner, H. Mell, *Solid State Commun.*, **39**, 375(1981).

30) T. Nakashita, Y. Osaka, M. Hirose, T. Imura, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1766(1983).

たは粉)の中へふたたび水素を高濃度で吸収させることができよう。

5 結 論

以上の研究から得られた結論を箇条書きにするとつぎのようになる。

(1) 希ガスを含まない純粋の H_2 雰囲気中でのケイ素(またはゲルマニウム)の化学スパッタリングにより μc -Si (または μc -Ge) が生成する。 μc -Si は膜状または粉状で得られるが、生成速度が大きくなる作成条件 (H_2 ガス圧大, rf 電力大) と基板温度が低い場合には粉状になりやすい。

(2) μc -Si 粒子は平均径が ~ 10 nm のダイヤモンド構造ケイ素単結晶である。粒子表面上のケイ素原子と共有結合して H が存在し、その含有量は 30 atom % に達する。

(3) μc -Si 膜の Si-H 伸縮振動による赤外吸収は鋭い数本

の吸収帯からなる。この吸収帯の形はケイ素結晶の清浄表面に H を化学吸着させた系に見られるものに類似している。各吸収ピークの帰属については隣接置換基の電気陰性度を考慮した $-(SiH_2)_n$ などとの対応, SiH_2 の全対称振動と逆対称振動との対応, μc -Si 粒子表面に密集した SiH 基によるの三通りの可能性がある。

(4) 膜厚が十分に厚い μc -Si 膜の形態は微結晶粒子が凝集し、膜面に垂直な柱状構造が発達してすじ状に見える。膜表面には直径数百 nm の円い形態があらわれる。

(5) SiH_4 中のグロー放電で生成した μc -Si 膜に対しては含有水素量が少ないことと a-Si 相が共存していることから別の構造と形態が考えられる。

RBS 装置を借用し、御援助いただいた大阪工業試験所佐藤守氏に謝意を表する。ホトルミネセンス測定装置を借用し、御教示いただいた東京大学物性研究所森垣和夫教授と平林 泉博士に感謝する。

Special Articles on the Progress of Generating Active Species in Chemistry

Structure of Microcrystalline Si(Ge) Produced by Plasma Chemical Reaction

Takeshi IMURA

*Faculty of Engineering, Hiroshima University;
Saijo, Higashi-Hiroshima-shi 724 Japan*

Plasma chemical reactions produce microcrystalline states of silicon and germanium (μc -Si and μc -Ge). Atomic and morphological structures of μc -Si grain and film are investigated by means of electron microscopy, vibrational spectroscopy, etc.

The grain of μc -Si produced by rf sputtering of a Si disk target in pure H_2 atmosphere (Table 1) consists of a single crystal of Si (diamond structure) in irregular shape of dimensions 5~50 nm (Fig. 1 and Fig. 2). The surface of μc -Si grain is covered with hydrogen atoms covalently bonding with Si atoms (Table 3). Content of hydrogen in μc -Si film has been measured to be about 30 atom%.

A film of μc -Si shows columnar structure composed of the aggregate of μc -Si grains, when the film is sufficiently thick. The columnar structure develops with the growth of μc -Si film (Fig. 3 b). The surface morphological observation of the film by SEM shows round grains in shape with dimension of several hundred nm (Fig. 3 a).

Crystalline nature of μc -Ge is summarized in Table 2.

Optical absorption spectra of μc -Si and μc -Ge resemble those in the single crystal counterparts (Fig. 6 and Fig. 8). Photoluminescence spectra of μc -Si film show also crystalline nature rather than amorphous one (Fig. 7). There are many defects including ESR centers of $\sim 10^{18}$ spin/cm³ in μc -Si grain and film.

Infrared absorption bands in Si-H stretching vibration region are composed of several fine peaks (Fig. 4). Assignment of these peaks is discussed in terms of electron negativities of adjacent substituted groups, symmetric and anti-symmetric vibrations of SiH_2 group, and SiH structures located closely each other on μc -Si grain surfaces.

A morphological model for μc -Si film produced by rf glow discharge decomposition of SiH_4 is discussed from the photoluminescence properties and lower hydrogen content in that film.