

北海道大 工 ○畑山 章, 義家 敏正, 岡田 亜紀良,  
石田 巖, 浜田 弘一, 廣田 榮一

### 要 旨

単結晶 Si の応力による非晶質化を報告する。応力は超微小硬さ計を用いてダイヤモンド三角錐圧子を  $5 \times 10^{-2}$  N の荷重で試料に押し込むことにより室温において負荷された。試料は Si (111) 単結晶を用い、透過型電子顕微鏡により表面に平行および垂直方向から観察を行った。生成した非晶質領域はほぼ圧痕の大きさに相当し、除荷後も室温で安定であった。非晶質相は 723K から 773K の間の温度で結晶化した。

#### 1.はじめに

非晶質 Si (a-Si) は、現在 PVD および CVD により薄膜の形で作られる。非晶質を得る際に一般的である液体急冷法やボールミリングなどの方法では Si の非晶質化の例は報告されていない。また、近年圧力による非晶質化が様々な物質について報告されているが、Si に関しては報告されていない。今回、応力により結晶 Si (c-Si) が非晶質化することが観察されたので報告する。応力は微小硬さ計を利用して、ダイヤモンド三角錐圧子を試料に押し込むことにより室温において負荷した。

#### 2.実験方法および装置

応力負荷のために用いられた微小硬さ計は、押し込み硬さ計の一種である。装置の概念図を図 1 に示す。ダイヤモンド圧子を試料に徐々に試験荷重まで押し込み、その際の押し込み深さを荷重の関数として記録する。最終的に試験荷重負荷時の押し込み深さとその荷重から硬さを算出する。硬さは荷重を圧子と試料との接触面積で割ることにより得られ、圧力と同じ次元を持つ。

今回の実験では島津製作所のダイナミック超微小硬さ計 DUH-200 を用いた。圧子是对称角  $115^\circ$  の三角錐形状のものを用いた。この形状を持つ圧子は深さ-面積の関係がビッカース圧子と等しい。以下、荷重負

荷の際は、試験荷重  $5.0 \times 10^{-2}$  N、荷重負荷速度  $2.6 \times 10^{-3}$  N/s に条件を統一して実験を行った。

Si の構造変化の観察は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。試料は酸素濃度  $10^{15}$  atom/cc 以下のノンドープ Fz-Si (111) ウエハーを用いた。表面に垂直方向からの TEM 観察用試料には、圧子を押し込んだ後に、表面を残すように裏側から化学的な研磨を行った。表面に平行方向からの観察 (断面観察) 用試料は圧子を押し込んだ面を 2 枚向かい合わせに接着後、機械的研磨により薄くした後イオンシンニングを行った。

#### 3.結果および考察

図 2 に SEM により観察された Si 表面の圧痕を示す。三角形の圧痕と、その各頂点からのびているラジアルクラックが認められる。TEM による明視野像を図 3(a) に示す。中央の明るい三角形領域は、電子線回折パターン (図 3(b)) が典型的なハローを示していることより、非晶質相であることが明らかになった。比較のために圧痕の外側の単結晶の部分の回折パターンを図 3(c) に示す。この非晶質領域の大きさはほぼ SEM により観察された圧痕の大きさに相当する。非晶質領域の周囲には転位が認められる。

圧痕周辺の断面を観察したものを図 4 に示す。図中 S で示す台形状の領域が非晶質になっていることが電

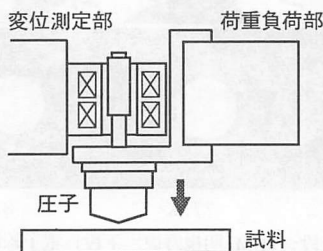


図 1 微小硬さ計の概念図

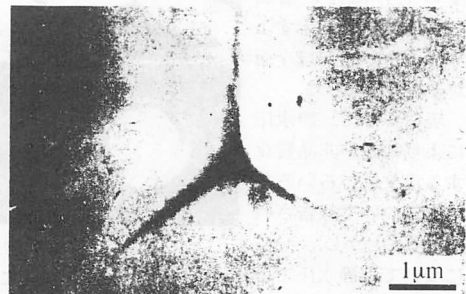


図 2 圧痕の SEM 観察

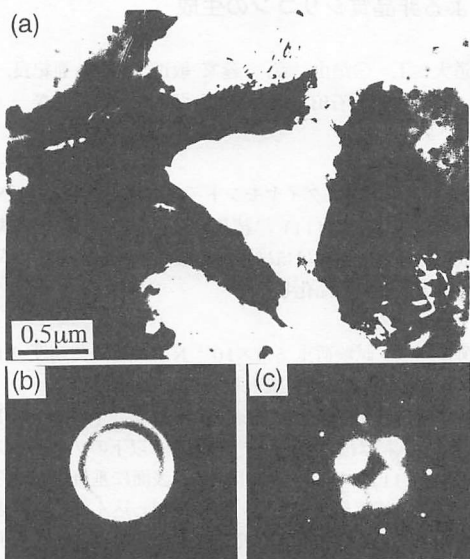


図 3 非晶質相の TEM 像および電子線回折像

子線回折により確認された。しかし観察のために切り出した断面の位置と方向を考慮すると、非晶質領域が圧痕の下に三角錐状に形成されている可能性が非常に高い。非晶質相の周囲には、転位に加えてフリッジが認められる。フリッジは圧子押し込みの際生じたメディアクラックによるものと考えられる。

昇温による結晶化を観察するために、加熱実験を行った。873K まで 50K 間隔で段階的に温度を変え、各温度で 600s 保持した後室温まで徐冷し観察した。

図 5(a),(b) に示すように 723K までは変化は見られない。

図 5(c) に示すように多結晶への結晶化が 773K で認められた。多結晶の領域は温度の上昇に伴い増加し、図 5(d) に示すように 823K ではほぼ全面が多結晶になった。

現在までに、静水圧により結晶が非晶質化する現象はいろいろな物質について報告されている。しかし、Si については静水圧では 10GPa 以上で  $\beta$ -Sn

構造に変態することが報告されているのみである。本実験では、三角錐圧子の押し込みにより高いせん断応力が複雑な分布を持って発生している。このせん断応力が非晶質化に重要な役割を演じていると思われる。結晶方位と応力の方向との関係などに関しさらに検討が必要である。

また、CVD, PVD などの従来法による a-Si は c-Si より原子間距離が大きいのに反し、今回得られた a-Si は原子間距離が c-Si より小さいことが電子線回折よりわかる。この a-Si が、従来法によるものと異なった電気的特性を持つ可能性は高い。

#### 4. おわりに

ダイヤモンド三角錐圧子を押し込むことによる応力で、単結晶 Si が非晶質化することを明らかにした。非晶質化の機構を解明するとともに、生成した a-Si の電気的特性などを明らかにするために、さらに進んだ実験と解析を進めている。

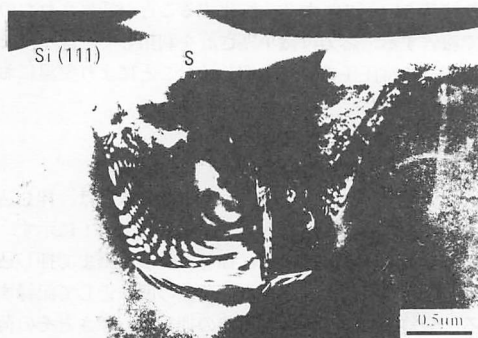


図 4 圧痕周辺の断面 TEM 像

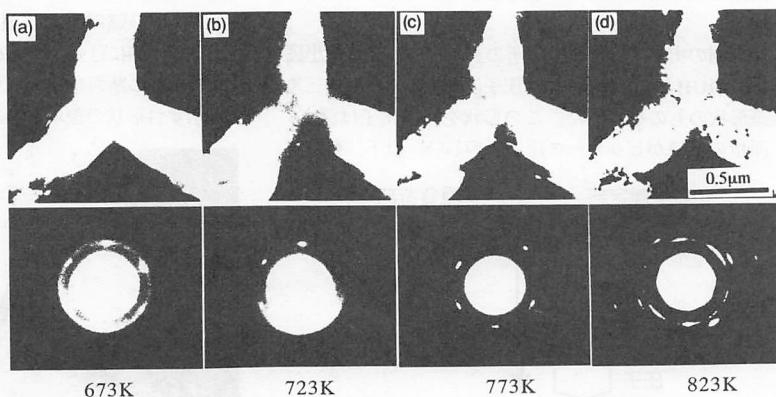


図 5 非晶質相の加熱による結晶化(上段: TEM 明視野像, 下段: 電子線回折像)