

称号及び氏名 博士（工学） 奥川 将行

学位授与の日付 2019年3月31日

論文名 「Ge および Si-Ge 合金アモルファス薄膜の構造不均一と結晶化」

論文審査委員
主査 沼倉 宏
副査 高橋 雅英
副査 瀧川 順庸
副査 仲村 龍介

論文要旨

半導体材料はさまざまなデバイスに応用されているが、近年では特にフラットパネル用の薄膜トランジスタや薄膜太陽光電池用などの、薄膜デバイス材料の需要が増加している。このような薄膜デバイス用の半導体材料としてアモルファス Si および Ge 合金薄膜を結晶化させて作製される多結晶 Si および Ge 合金薄膜の使用が期待され、一部では実用化されている。多結晶薄膜はアモルファス薄膜の結晶化により作製されるため、アモルファスから結晶への構造遷移過程に関する知見はその基礎として重要となる。

アモルファス Si と Ge の構造は、四面体ユニットが不規則に結合した連続ランダムネットワーク (continuous random network, CRN) モデルによって記述できると考えられてきた。しかし近年、アモルファス Si および Ge 中に 1-2 nm 程度の中距離範囲秩序 (medium range order, MRO) を有するクラスターの存在が見出され、CRN に MRO クラスターが埋め込まれたパラ結晶モデルが提案されている。このような構造の不均一性は結晶化挙動に影響を与えると推測されるが、その実際はほとんど知られていない。

本論文は、アモルファス Ge および Si-Ge 合金の構造不均一とその結晶化を実験的および理論的に研究した成果をまとめたもので、序論および総括を含めて 6 章から構成されている。その概要は以下の通りである。

第 1 章では、アモルファスの構造および結晶化に関する基礎的知見を要約し、本研究の動機および目的を述べている。

第 2 章では、アモルファスの構造を電子線二体分布関数解析とナノビーム電子線回折によって調べた実験について述べた。スパッタリング法によって作製したアモルファス Ge の二体分布関数では、室温時効によって Ge-Ge 結合に由来する 0.245 nm, 0.398 nm および 0.600 nm のピークの強度が低下する。これはアモルファス Ge の構造が時効によってより不規則になることを示す。また、7 ヶ月以上室温時効した試料の二体分布関数では 0.320 nm 付近に新たなピークが現れる。このピークはダイヤモンド構造における Ge-Ge の結合距離からは説明できず、4 配位結合とは異なる原子相関が生じていることが示唆される。プローブ直径 1 nm の電子線を用いた電子散乱実験では、作製直後のアモルフ

アス Ge 薄膜からの散乱パターンに回折スポットが観察された。これは、アモルファス中に 1 nm 程度の MRO クラスターが存在することを示す。結晶モデルからシミュレートした回折図形と比較し、その構造がダイヤモンド立方構造あるいはダイヤモンド六方構造（ロンズデーライト）であることを明らかにした。実験で見られたアモルファス構造の不規則化を分子動力学シミュレーションによって検討した。冷却速度をパラメータにして、いくつかのアモルファス Ge モデルを作製した。冷却速度を大きくすると二体分布関数の第一、第二および第三ピークの強度が低下し、0.32 nm 付近に新たなピークが出現する。冷却速度による二体分布関数の変化は、スパッタリングによって作製したアモルファス Ge の室温時効による変化と似ている。成膜直後のアモルファス Ge 薄膜と似た二体分布関数を持つ冷却速度 $4 \times 10^{10} \text{ K s}^{-1}$ のモデルには、MRO クラスターが含まれている。また、室温時効後試料と似た二体分布関数を持つ $4 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$ のモデルには、液体と同じ構造を持つ高密度アモルファスの領域が含まれている。上記の実験およびシミュレーションの結果に基づいて、室温時効によるアモルファス Ge の構造変化を考察した。作製直後のアモルファス Ge 薄膜中には MRO クラスターが存在する。しかし、薄膜堆積中に蓄積される残留応力のために MRO クラスターは不安定で、室温で時効すると MRO クラスターの数は減少する。それに伴って、液体状の高密度アモルファスの領域が出現する。

第 3 章では、このような室温時効でのアモルファス構造の違いによって、アモルファス Ge の結晶化挙動が異なることを述べた。作製直後のアモルファス Ge 薄膜を電子照射によって結晶化させると、100 nm 程度の粗大な結晶粒子が不均一に形成される。一方、室温で長時間時効させた試料を結晶化させると、10 nm 程度の微細なナノ多結晶が均一に形成される。作製直後のアモルファス Ge 薄膜では、アモルファス中に不均一に存在する MRO クラスターが結晶核として不均一な結晶化組織が形成したと推測される。作製から間もない試料の粗大な結晶粒子から撮影した電子回折図形には、ダイヤモンド構造では現れないはずの $\{111\}$ の $1/2$ の周期に対応する回折が認められた。同様の回折図形は他の研究者も報告しており、その構造として準安定な六方晶構造および欠陥を含んだダイヤモンド構造が提案されている。これらの可能性を検討するために、結晶粒内の原子配列を高分解能 TEM で調べ、さまざまな方向からの回折図形を解析し、六方晶ではなく $\{111\}$ に平行な多数の双晶を含むダイヤモンド構造であることを明らかにした。7 ヶ月時効した試料に現れるナノ多結晶は、電子回折実験によってダイヤモンド構造であることを確かめた。作製直後の試料で見られた不均一な結晶化組織および奇妙な回折図形は、アモルファス Si および Ge 薄膜中の爆発的に結晶化した領域で観察されている。粗大な結晶粒子が爆発的結晶化によって形成したことが推測される。作製直後および半年以上室温で時効したアモルファス Ge 薄膜の結晶化の進展を調べたところ、作製直後の試料でのみ爆発的結晶化が起こった。爆発的結晶化は結晶の成長界面に液体領域が生じて、その液体中での速い原子移動によって引き起こされると考えられている。作製直後の薄膜を結晶化させると、アモルファス薄膜中の MRO クラスターを結晶核として、液体状の高密度アモルファスの界面を介して爆発的結晶化が起こると推測される。一方、室温で時効したアモルファスを結晶化させると、通常の核生成と成長によってダイヤモンド構造のナノ多結晶が均一に形成する。このように、作製してからの時効時間の違いで結晶化のメカニズムが異なることを明らかにした。

第 4 章では、結晶化温度以下での加熱や電子照射条件がアモルファス Ge 薄膜の結晶化挙動へ与える影響を調べた結果を述べた。結晶化温度以下での加熱を行うと、その後の結晶化において欠陥ダイヤモンド構造の粗大な結晶粒子の生成が抑制されてダイヤモンド立方構造のナノ結晶が形成するようになった。結晶化閾値以下のフラックスでの予備照射でも同様の効果が見られ、予備照射時間が長いほど欠陥ダイヤモンド構造の粗大な結晶粒子の生成が強く抑制された。第 3 章で述べたように、欠陥ダイヤモンド構造の粗大な結晶粒子はアモルファス中に不均一に存在する MRO クラスターを結晶核として形成されると推測される。室温時効と同様に、結晶化温度以下での加熱および結晶化閾値以下のフラックスでの予備照射は MRO クラスターのサイズと数を減少させると考えられる。

第 5 章では、アモルファス Si-Ge 合金の結晶化挙動へ及ぼす組成の影響を調べた結果を述べた。まず、組成の違いによるアモルファス構造の違いを電子線二体分布関数解析と分子動力学シミュレーシ

オンによって調べた結果を述べた。アモルファス $\text{Si}_x\text{Ge}_{100-x}$ 合金薄膜の電子線二体分布関数の第 1 ピークは、Si 濃度上昇につれて短距離側にシフトし、その強度は Si 濃度 $x = 50$ で最小値をとった。分子動力学シミュレーションのアモルファスモデルでも、組成の違いで同様の二体分布関数の変化が見られた。アモルファスモデルの原子配列を解析すると、MRO クラスターのサイズは組成に対して単調に変化するのではなく、 x が 20 と 80 で極大値をとることが明らかとなった。すべてのモデルで Si 原子と Ge 原子はランダムに配列していた。アモルファス $\text{Si}_x\text{Ge}_{100-x}$ 合金薄膜を室温から 20 K min^{-1} で加熱して結晶化させると、 $x = 10\text{--}48$ の濃度範囲では粗大な結晶粒子とナノ多結晶の混合組織となった。粗大な結晶粒子は、ナノ多結晶よりも低い温度で現れる。粗大な結晶粒子とナノ多結晶の結晶構造は、電子回折実験からそれぞれ欠陥ダイヤモンド構造とダイヤモンド構造と同定された。 $x = 80\text{--}100$ では、粗大な結晶粒子を形成することなく $800 \text{ }^\circ\text{C}$ でナノ多結晶のみが現れる。Si 濃度を高くすると粗大な結晶粒子の形成が抑制されてナノ結晶が支配的となった。ナノ多結晶が形成する温度は、Si 濃度が高くなるにつれて単調に上昇する。これに対して、粗大な結晶粒子が形成する温度は $x = 11$ で最も低くなる ($400 \text{ }^\circ\text{C}$)。TEM エネルギー分散型 X 線分光法によって組成分析したところ、全ての試料において粗大な結晶粒子の Si 濃度はナノ多結晶より低いことがわかった。粗大な結晶粒子の形成温度が最も低くなる $x = 11$ の薄膜では、ナノ多結晶と粗大な結晶粒子の濃度差は 8 at. %であった。上記の実験およびシミュレーションの結果からアモルファス Si-Ge 合金薄膜の結晶化挙動に及ぼす組成の影響を考察した。第 3 章で述べたように、粗大な結晶粒子はアモルファス薄膜中の MRO クラスターを結晶核として、高密度アモルファスの界面を介して爆発的に結晶化すると推測される。粗大な結晶粒子が形成される温度の単調ではない変化は、結晶核となる MRO クラスターのサイズを反映していると考えられる。分子動力学シミュレーションのアモルファスモデル中には原子種の偏析は見られなかった。高密度アモルファスは、Si と比べて Ge の方が安定であると報告されている。爆発結晶化において界面が高密度アモルファスへと変化する際に、高密度アモルファスに変わりやすい Ge 原子が優先的に取り込まれていくと考えられる。その結果、粗大な結晶粒子の Si 濃度が低くなったと推測される。

第 6 章では、本研究を総括し、結論を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、半導体薄膜デバイス材料として重要な Ge および Si-Ge 合金のアモルファス薄膜の結晶化挙動を種々の実験と計算機シミュレーションによって研究した成果を述べたもので、その成果は以下のように要約される。

- (1) 透過電子顕微鏡を用いたナノビーム回折実験と電子線二体分布関数解析、および分子動力学シミュレーションによって、スパッタリング法で作製したアモルファス Ge 薄膜の構造が初期の不均一構造から室温での数ヶ月の時効でよりランダムな構造に変化することを明らかにした。アモルファス Ge 中には $1\text{--}2 \text{ nm}$ 程度の中距離秩序 (MRO) を有するクラスターが存在するが、このクラスターは不安定で室温時効によって減少し、液体と同様な高密度アモルファス構造に変化する。
- (2) 時効によってアモルファス構造が変化することに対応して結晶化挙動が変化することを透過電子顕微鏡観察によって明らかにした。作製直後のアモルファス Ge 薄膜を電子線照射によって結晶化させると、内部に欠陥を多数含む 100 nm 程度の粗大な結晶粒子が不均一に形成される。これに対し、室温で数ヶ月以上時効した試料は 10 nm 程度の微細な結晶粒子から成るナノ多結晶組織となる。

- (3) 透過電子顕微鏡を用いたその場観察によって、種々の条件での予備加熱と電子照射が結晶化挙動に与える効果を明らかにした。結晶化温度よりも低い温度で加熱あるいは室温で低フラックスで予備照射すると、結晶化において粗大粒子の生成が抑えられ、微結晶から成るナノ多結晶組織となる。
- (4) Si-Ge 合金アモルファス薄膜の結晶化挙動を電子線二体分布関数解析と分子動力学シミュレーション、および透過電子顕微鏡観察によって調べ、組成の影響を明らかにした。加熱結晶化において生成する結晶の構造と組織、および結晶化温度への組成の影響は、1 ~ 2 nm の中距離秩序クラスターおよび高密度アモルファスの安定性と Si/Ge 分率の関係から理解される。

以上の成果は、アモルファス物質の結晶化機構に関して重要な知見を与えており、物質科学の基礎のみならず半導体薄膜材料の製造プロセス制御など広範な分野における学術・産業上の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が今後自立して研究活動をおこなう上で必要とされる能力と学職が備わっていることを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。