

多結晶シリコンの不均一非晶質化および結晶化過程の研究

学位論文内容の要旨

近未来のエレクトロニクスでは、光による信号伝達と電子による演算処理の両者を複合化した光電子デバイスが重要である。多結晶シリコン薄膜は、光－電子変換素子や演算素子を同一の基板にコンパクトに作ることが出来る利点から、有望な光電子デバイス用材料である。しかし、電気特性の観点から大粒径化が重要な課題であり、この解決のためにはイオンビーム法やエキシマレーザー法が有効とされている。イオンビーム法は素子の微細化や高密度化に有利であるが、イオンビームによる照射誘起現象、特に誘起不均一非晶質化や結晶化挙動の機構や影響因子など、が明確ではない。いっぽう、基礎的な観点からは、非晶質化の最近のモデルとして一般化融解則が提案されており、このモデルを多結晶シリコンの不均一非晶質化や結晶化について検証することは重要である。

このように、多結晶シリコンの低温での結晶粒制御のための基礎的知見を得るために、高エネルギー粒子線照射や応力付加による局部非晶質化や、それと密接に関連する結晶化現象を検討することを目的とした。特に、多結晶シリコン薄膜に対して、イオン種、加速エネルギー、温度、外部応力等を系統的に変え、それぞれの因子の不均一非晶質化および結晶化過程に及ぼす影響を調べ、局所非晶質化の素過程を電子顕微鏡のその場観察により明らかにした。

第1章では、半導体デバイスとしてのシリコンに関する研究の背景と課題、さらに現在までの研究で明らかになっている照射誘起非晶質化や関連事項について概説し、本研究の目的について述べた。

第2章では、不均一非晶質化に及ぼす温度、照射イオン、不純物および外部応力の効果について述べた。多結晶シリコンを中間温度領域でイオン照射を行うと、非晶質化が結晶粒界から進行するいわゆる照射誘起不均一非晶質化が生ずるが、その原因の詳細は明かではない。ここでは、多結晶シリコンに種々の条件下でイオン照射を行い、組織変化のその場観察から不均一非晶質化過程を詳細に検討した。非晶質化のための臨界照射量は、温度の上昇とともに指数関数的に増加した。重イオンほど、また加速エネルギーが小さいほど、臨界照射量は低くなり、結晶化温度は上昇する。また、不均一非晶質の成長速度(C-A 界面移動速度)も重イオンほど、加速エネルギーが小さいほど、大きくなった。これらは、核的阻止能が重要な因子であり、不均一結晶化は欠陥の生成と回復のバランスに起因する。

多結晶シリコンに不純物としてのボロンドーピングや応力負荷等の外的因子を導入した場合、不均一非晶質相の成長速度は増加し、結晶化温度は上昇した。また、ボロンドーピングの場合は、粒内の非晶質化も促進された。これは、格子位置のボロンによるひずみ場が非晶質化を促進すると推定した。このように、照射誘起非晶質化が結晶粒界や不純物に敏感であることから、ひずみ場の大きい場所(自由エネルギーの高い位置)で優先的に形成されると推察した。

さらに、不均一非晶質化は核的衝突による欠陥導入と熱的回復による欠陥消滅の両者に依存すると考え、不均一非晶質化の発生を熱力学的な観点から検討した。結晶の自由エネルギーを G_c 、結晶粒界の自由エネルギーを G_{GB} 、非晶質化のための自由エネルギーを G_a 、欠陥導入による自由エネルギーの増分を ΔG とすると、不均一非晶質化は、 $G_c + \Delta G < G_a$ かつ $G_{GB} + \Delta G \leq G_a$ の条件になるように ΔG が変化した場合に生じると推察した。

第3章では、非晶質相の結晶化過程について述べた。結晶粒界から発生した不均一非晶質相に対して 473～773 K の温度範囲でイオン照射のその場観察を行い、照射下の結晶化(インビーム結晶化)過程を検討した。高温のイオン照射によって結晶化は促進され、C-A 界面での非晶質相の幅が減少することが確認された。また、本研究の範囲では全領域にわたって結晶化したのは 623 K 以上の 300 keV アルゴンイオンの照射のみであった。また、温度とイオン質量の増加とともに、結晶化速度は大きくなった。この C-A 界面の移動速度の温度依存性からの活性化エネルギーは約 0.3 eV であり、空孔の移動の活性化エネルギーとほぼ同じであった。よって、C-A 界面移動はイオン照射によって導入される空孔の拡散に律速されると推察した。また、結晶化の開始温度は、イオン質量とともに高くなった。この結晶化開始温度は核的阻止能と正の相関関係を示すことから、不均一非晶質相の結晶化は、イオンの核的衝突で生じる欠陥生成と熱的な回復のバランスによると推察した。さらに、結晶化開始温度のイオンフラックス依存性からの活性化エネルギーは約 1.4 eV となった。この活性化エネルギーは複空孔の分解エネルギーとほぼ等しいことから、不均一非晶質相の結晶化は、複空孔の安定性にも依存すると推察した。

第4章では、多結晶シリコンの応力誘起非晶質化について述べた。また、局所的非晶質化機構の説明のために、一般化融解則の妥当性を検討した。多結晶シリコン膜に電子顕微鏡内での引張りによる局所的な応力集中を導入し、形成するクラックエッジ部の詳細な電子顕微鏡観察を行った。多結晶シリコンに応力を負荷すると瞬間的に破壊した。このクラックエッジ部には微結晶を含んだ帯状の非晶質相が確認された。引張りによるシリコンの非晶質化については過去の報告例はないが、この結果はクラック先端部では高速変形が達成され、これが非晶質化の原因と推定された。この非晶質化は、変位をもとにした一般融解則により定性的に説明できた。

以上、本論文はこれまでに未解決であった、局所非晶質化と結晶化挙動、特に高エネルギー粒子照射と局所変形による非晶質化と結晶化、の素過程を明らかにした。これらの結果は、イオンビームを利用した結晶粒の制御の可能性を示すものである。

学位論文審査の要旨

主査	教授	大貫惣明
副査	教授	工藤昌行
副査	教授	高橋平七郎
副査	教授	市川恒樹
副査	助教授	渡辺精一

学位論文題名

多結晶シリコンの不均一非晶質化および結晶化過程の研究

イオンビーム法はシリコン系半導体素子の微細化や高密度化に有用であるが、照射誘起現象、特に誘起不均一非晶質化や結晶化の機構と主要因子は明確ではない。本研究では、シリコン結晶粒のイオンビームによる制御についての基礎的知見を得るために、高エネルギー粒子線照射や応力付加による局部非晶質化と結晶化を詳細に検討した。特に、多結晶シリコン薄膜を電子顕微鏡で「その場」観察を行い、イオン種、加速エネルギー、温度、外部応力等の条件を系統的に変えることにより、各因子の局部非晶質化と結晶化の過程を明らかにしている。その主要な成果は次の点にまとめられる。

①多結晶シリコンを中間温度領域でイオン照射した場合に結晶粒界から生じる照射誘起非晶質化の主要因子を明かにした。不均一非晶質化の臨界照射量は温度とイオン質量と加速エネルギーに依存した。すなわち、不均一非晶質化には核的阻止能と温度が重要な因子であり、欠陥の生成と回復のバランスによることを示した。

②外部応力の付加や不純物ボロンをドーピングした場合の不均一非晶質化と結晶化の関係を明かにした。応力負荷により、不均一非晶質の成長速度は増加し、結晶化温度は上昇した。ボロンドーピングの場合も同様の傾向を示し、さらに粒内での非晶質化も促進された。これはボロンによる局部的歪み場が非晶質化を促進したためと推定した。このように、照射誘起非晶質化は局部的ひずみ場に敏感である。

③局部的非晶質化を一般化融解則から定性的に説明出来ることを示した。電子顕微鏡内多結晶シリコン膜に引張りを加えると、瞬間的に形成するクラックのエッジ部には微結晶を含んだ帯状の非晶質が認められた。この場合クラック先端部の歪み速度が極めて大きく、原子変位が臨界値を越えたため非晶質化する

と推定した。これは原子変位が照射欠陥によって生じる照射誘起非晶質化と原理的に同じである。

④照射下の結晶化（インビーム結晶化）の過程をその場観察から検討し、結晶化速度（C-A 界面移動速度）とその因子を明かにした。結晶化速度は温度とイオン質量の増加とともに大きくなった。さらに、不均一非晶質化と結晶化の反転温度は照射速度とイオン質量に依存し、この活性化エネルギーは複空孔の分解エネルギーに相当することを確認した。これは、複空孔の分解により結晶化が生じることを意味する。

これを要するに、著者は、これまでに未解決であった、シリコン多結晶の局部非晶質化と結晶化挙動、特に高エネルギー粒子照射と局部変形による非晶質化と結晶化の過程を明らかにし、イオンビームを利用した結晶粒の制御の可能性について新知見を得たものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。