

氏 名	いけ だ みつ はる 池 田 光 晴
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2382 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 原 子 核 工 学 専 攻
学位論文題目	固体内にイオン注入した水素の挙動とシリコンナノ結晶の発光への応用 に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 今 西 信 嗣 教授 伊 藤 秋 男 教授 森 山 裕 丈

### 論 文 内 容 の 要 旨

発光デバイスとして不向きなシリコンもナノメートルサイズの量子構造を形成すると、量子閉じ込め効果により放射再結合効率およびバンドギャップ幅が向上し可視領域の発光が可能となる。さらに、ナノ結晶化の過程で水素を添加すると発光効率が大幅に向上することも見出されている。一方、固体内とくに添加元素や照射欠陥の多い固体内での水素挙動は不明な点が多い。本論文は、とくにナノ結晶や多量の欠陥が存在する環境下での水素の挙動およびナノ結晶の発光に及ぼす水素の影響を明らかにすることを目的として行った研究をまとめたものである。以下の7章で構成されている。

第1章では、物質中での水素の挙動およびナノ結晶の発光過程に関する基礎研究の必要性および当該分野におけるこれまでの研究の経緯をもとに本研究の目的を示している。

第2章では、本研究全般に通じる実験手法および装置について説明している。試料にシリコンをイオン注入し、熱処理を施したのち、水素をイオン注入する。試料中の水素濃度分布は反跳粒子検出法により測定する。水素の脱離に要する活性化エネルギーは捕捉サイトに依存することから、水素濃度分布の等時昇温測定により、水素の捕捉サイトを明らかにすることについて述べている。その他、イオン注入装置、注入シリコンの深さ分布測定を行うラザフォード後方散乱分析法、欠陥の状態測定のためのフーリエ変換赤外分光、表面観察のための原子間力顕微鏡、発光測定について簡潔に説明している。

第3章では、シリコンの固溶度が大きく異なるアルミニウムおよびニッケルについて、析出シリコン界面が及ぼす水素挙動への影響について得られた新たな知見について報告している。室温においては純アルミニウム中には捕捉サイトになりうるものは存在せず、水素は残留しない。それに対しシリコンをイオン注入したアルミニウムにおいては、シリコン注入量が  $1 \times 10^{17} \text{Si/cm}^2$  を越えると、水素残留量が急激に増加することを見出し、Al-1.5 at. % Si と同様の等時昇温挙動を示すことから、シリコン析出により界面が形成された結果、水素がバブルとなって界面に留まっていると結論づけている。一方、シリコンを注入したニッケル試料に水素を注入した場合、注入後のアニーリング温度を上げると水素の捕捉サイトは空孔-水素結合とニッケル/シリコン界面の組み合わせから空孔群-水素結合へと変化することを突き止め、アニーリング温度により界面が消滅しシリサイド化した結果であると結論づけている。

第4章では、イオンビームによるナノ結晶形成過程について、とくに、シリカ中にゲルマニウムをイオン注入した試料を対象として検討した結果について述べている。まず、ラザフォード後方散乱分析法によりゲルマニウムの深さ分布測定を行い、その結果を数値解析シミュレーション予測と比較することにより、照射欠陥が多量に存在する場合のゲルマニウムナノ結晶形成過程におけるゲルマニウムの固溶度と拡散係数を見出している。得られた固溶度と拡散係数をもとに粒径シミュレーション計算を行い、粒径10~15nmのナノ結晶が500nm四方に約十数個形成されると予想している。このシミュレーションで得られた条件をもとに、ゲルマニウム注入後、アニーリングを施した試料の粒径分布を透過型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡で測定した結果、シミュレーション予想に近い約20nm近傍での粒径分布を確認している。以上のことからイオン注入量およびアニーリング時間を変えることにより、所定の粒径および密度が得られることを明らかにした。

第5章は、シリカ中にシリコンをイオン注入した試料における水素の挙動およびシリコンナノ結晶の発光における水素の役割を解明するため、シリコンの注入量、アニーリング温度、シリコンと水素の注入深さなどをさまざまに変えて、水素の深さ分布および残留率の等時昇温測定により試料中での水素のその場観察を行った結果について述べている。水素の捕捉サイトは、アニーリング温度およびシリコン注入量に依存して、空孔(群)-水素結合、ダングリングボンドによるSi-H<sub>n</sub>結合、およびナノ結晶形成による界面などと変化することを明らかにした。特にナノ結晶界面におけるシリコンダングリングボンドの水素終端は発光特性の改善にとって重要であると述べている。

第6章では、シリコンをイオン注入したシリカを窒素あるいは5%の水素含有窒素雰囲気中で温度1473Kにおいて10分間アニーリング処理を行い作成したシリコンナノ結晶についての発光測定から、水素添加による発光効率の向上と発光波長の長波長側への変化を確認した。さらに、シリコンナノ結晶を含むシリカ試料に少量の水素をナノ結晶層よりも浅い位置に注入したのち低温アニーリングを行うと発光効率が著しく向上することを見出している。水素挙動の結果とあわせ、水素添加における発光強度の向上は、ナノ結晶界面が水素終端した結果であると結論づけている。

第7章はまとめであり、本研究の経緯および新しく得られた知見をまとめている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、多量の添加元素や照射欠陥が存在する固体内での水素挙動およびシリコンナノ結晶の発光特性の改善に及ぼす水素の影響に関して行った研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

- 1) シリコンの固溶度が異なるアルミニウムとニッケルの2種の金属について、添加シリコンの水素挙動に及ぼす影響を、反跳粒子検出法によるその場観測により調べ、シリコンが析出しやすいアルミニウムにおいては、シリコン析出界面に水素が捕捉されることを見出した。一方、ニッケルでは、アニーリング温度が423Kの場合、空孔-水素結合とニッケル/シリコン界面の2種の捕捉サイトがあるが、423Kの場合、ニッケルがシリサイド化し空孔群-水素結合のみとなることを見出した。
- 2) シリカ中にゲルマニウムをイオン注入したのち試料温度を上げながら、ラザフォード後方散乱分析法により、ゲルマニウムの深さ分布測定を行い、その変化をシミュレーション計算と比較することにより、ナノ結晶形成過程におけるゲルマニウムの固溶度および拡散係数を求めた。それらの値から予想される粒径およびナノ結晶密度を透過型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡により確認し、イオン注入量と熱処理時間を変えることによって、粒径および粒子密度を制御しうることを示した。
- 3) シリコンナノ結晶の発光における水素の役割を解明すべく、シリコンをイオン注入したシリカ中に水素を注入したのち、水素の深さ分布および残留率の等時測定を行い、多量の照射欠陥あるいはナノ結晶を含むシリカ中での水素の捕捉・脱離過程を明らかにした。
- 4) シリコンナノ結晶を含むシリカ試料に少量の水素をナノ結晶層よりも浅い深さに注入したのち低温アニーリングを行うと、発光効率が著しく向上することを見出している。

以上要するに、本論文は、ナノ結晶や多量の照射欠陥が存在する環境下での水素の挙動およびナノ結晶の発光特性に及ぼす水素の影響に関する未解決な問題について重要な知見を得たものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。