

氏名	村瀬克実 むらせ かつみ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1733号
学位授与の日付	昭和59年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	アモルファス Si-Ge-B の物性と応用の研究

論文調査委員 (主査) 教授 川端 昭 教授 佐々木昭夫 教授 松波弘之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は低圧化学気相堆積法により Si-Ge-B 3元系のアモルファス膜を作製し、その物理的性質について検討を加え、電極材料などへの特色ある応用を試みた結果をまとめたもので、9章から成っている。

第1章は序論で、本研究の意義と目的、および本論文の構成について述べている。

第2章では低圧化学気相堆積法による Si-Ge-B 3元系薄膜の作製法について述べ、これらの膜についてメチレン・ブルー吸光光度法、後方散乱法および2次イオン質量分析法を用い、原料の SiH_4 、 GeH_4 および B_2H_6 ガス流量と膜中に取込まれた成分元素の組成比との関係を調べている。その結果、 SiH_4 分圧を一定に保ち B_2H_6 分圧を増すと単位時間当りの膜厚の増加分、すなわち、成膜速度が大きくなり、この原因がB成分の増加以外に、Bの存在により Si 原子の離脱確率が減少して Si の堆積速度も増加することを明らかにした。また、 SiH_4 と B_2H_6 分圧を一定とし、 GeH_4 分圧を増した場合には、単に Ge の堆積速度の増加による成膜速度の増加が見られ、Si と B の堆積速度に変化を及ぼさないことを示した。

第3章では、これらの膜の直流抵抗の温度依存性を詳細に調べ、室温導電率が従来のアモルファス Si より大きく、Mott の $T^{-1/4}$ 則を満足することを明らかにした。また、交流導電率の周波数依存性、熱起電力の温度依存性などから、電気伝導が Anderson 局在による約 $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ の高密度電子状態による広範囲ホッピングモデルで統一的に解釈できることを示し、その電子構造が Anderson のフェルミ・ガラスで説明できることを示した。さらに電子スピン共鳴の測定から不対結合密度が 10^{17} cm^{-3} 程度と低く、この系が4配位を主とする連続不規則ネットワークを構成している根拠を与えた。さらに、このことは熱処理による構造変化を調べ、結晶化温度がアモルファス Si より高いことによっても裏付けている。

第4章では、近赤外領域における光吸収係数の波長依存性を測定し、光吸収係数が電子の局在状態間遷移によることを示し、フェルミ単位における状態密度が第3章の結果と良く一致することを示した。これらの結果は、上記電子構造モデルを支持するもので、光学的エネルギーギャップは存在しないことを指摘している。

第5章では、Si-Ge-B 系で Ge 組成比を増すと室温導電率が急増し、絶縁体-金属(低導電率領域-高

導電率領域) 転移を生ずることを明らかにした。また、高導電率領域においても温度依存性は Mott の $T^{-1/4}$ 則に従い、ホール係数は正で、Ge 組成比が増すと移動度が大きくなり、遂には抵抗率の温度依存性が金属と同じ直線関係を示すことを明らかにした。なおこの転移がフェルミ・ガラスの第2種 Anderson 転移で説明できることを示した。また、高導電率領域に属する組成比の膜は約 150 \AA 以下の微結晶粒を含むアモルファスで、結晶粒の濃度が粒径の3乗に反比例することを指摘している。

第6章では、これらの膜について湿式熱酸化を行い、結晶質 Si に比べ約10倍の酸化速度をもつことを示し、オージェ電子分光分析や赤外吸収特性から珪酸ガラスになっていることを示し、酸化の機構について考察を加えている。またこの酸化膜は優れた絶縁的性質をもつことを明らかにした。

第7章では、アモルファス Si-Ge-B と単結晶 Si との接触の性質、およびアモルファス Si-Ge-B を電極とする MOS ダイオードの性質を調べ、アモルファス Si-Ge-B の仕事関数が組成比により $4.5 \sim 5.3 \text{ eV}$ であることを示した。さらに、これらの膜を電極材料とすることにより、電力用整流ダイオードの性質が著しく改善されることを明らかにした。

第8章では、この3元系膜の酸化特性を利用する微細電極構成法を提案し、静電誘導型トランジスタおよびプラズマ結合素子に適用して有用性を明らかにした。また、この3元系膜の良好な段差被覆性を利用し、サブミクロン寸法のマスクパターンを用いることなく容易にサブミクロン幅の電極が形成できることを示した。

第9章は本研究の成果をまとめて結論としている。

論文審査の結果の要旨

アモルファス Si は水素化によって局在単位密度を減少させ、構造敏感性を具現して新局面を開いた。本論文は組成の多元化により、アモルファス Si と異なるほぼ完全で安定な不規則原子ネットワークを形成する4配位系アモルファス物質を指向し、Si-Ge-B 3元系について諸性質を調べ、新しい応用分野の開拓を検討したもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. SiH_4 , GeH_4 , および B_2H_6 原料ガスを用い、低圧化学気相堆積法 (500°C) で作製した膜について、吸光光度法、後方散乱法および2次イオン質量分析法を用いて分析し、製膜条件と膜組成の関係を明らかにした。この結果、 SiH_4 分圧を一定に保っても Si の堆積速度が B 組成比と共に増加し、Ge 組成比には依存しないことを示し、各成分原子の堆積過程について考察を加えた。
2. Ge 組成比が小さい場合には室温抵抗率が約 $1 \Omega\text{cm}$ 、大きくなると絶縁物-金属 (低導電率領域-高導電率領域) 転移を生じ、 150 \AA 以下の微細結晶 (ダイヤモンド構造) を含むアモルファスとなり、室温抵抗率が約 $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ にも達することを示した。さらに、抵抗率の温度依存性、周波数依存性および熱電効果の温度依存性を測定し、この系における電荷輸送現象が広範囲ホッピング機構によって統一的に説明できることを示した。
3. 電子スピン共鳴と結晶化温度の測定および熱処理による構造変化を調べ、作製したアモルファスが4配位連続不規則ネットワークを構成していることを示し、フェルミ準位が含まれる広いエネルギー範囲にわたり、Anderson 局在にもとづく局在電子状態が高濃度に存在するという電子構造モデルを提案した。

また、近赤外領域における光学吸収係数の波長依存性からもこのモデルの正当性を検証し、前記の絶縁物-金属転移が第2種の Anderson 転移であると結論した。

4. 高導電率領域の組成をもつ Si-Ge-B 膜を単結晶 Si の電極として使用することにより、単純な構造で従来のもものと比較して遜色のない、高速で低損失の pn 接合ダイオードおよび高速で高耐圧のショットキ障壁ダイオードを実現し、高濃度の局在電子状態が応用上極めて有用であることを示した。

5. アモルファス Si-Ge-B 膜の湿式熱酸化特性を調べ、得られる酸化膜がほう硅酸ガラスであることを明らかにし、酸化の機構について考察を加えた。また、組成比によりこの酸化膜が優れた絶縁性を有することを示した。さらに、結晶質 Si に比べて約10倍の酸化速度と酸化膜の湿式エッチング速度が SiO_2 に比べて約 1/4 であることを利用した自己整合的微細電極構成法を提案し、静電誘導型トランジスタとプラズマ結合素子に適用してその有用性を実証した。また、段差被覆性を利用した簡易なサブミクロン電極構成法を考案し、幅 $0.2 \mu\text{m}$ 、高さ $1 \mu\text{m}$ の電極を精度よく形成できることを示した。

以上要するに、本論文は Si-Ge-B 3元系アモルファス物質を開発し、その物性を明らかにして新しい応用分野を拓いたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、昭和59年7月17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。