

アモルファスSi-Ge-Bの物性と応用の研究

村瀬克実

# アモルファスSi-Ge-Bの物性と応用の研究

昭和 59 年 2 月

村 瀬 克 実

|      |
|------|
| DOC  |
| 1983 |
| 30   |
| 電気系  |

# 目 次

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第1章 序 論 .....               | 1  |
| 1.1 研究の背景 .....             | 1  |
| 1.2 研究のねらい .....            | 3  |
| 1.3 論文の構成 .....             | 5  |
| 参考文献 .....                  | 7  |
| 第2章 薄膜作製 .....              | 8  |
| 2.1 緒 言 .....               | 8  |
| 2.2 製膜方法 .....              | 8  |
| 2.3 膜 組 成 .....             | 10 |
| 2.3.1 測定方法 .....            | 10 |
| 2.3.2 測定結果 .....            | 12 |
| 2.4 成膜速度と堆積速度 .....         | 14 |
| 2.5 ま と め .....             | 19 |
| 参考文献 .....                  | 21 |
| 第3章 電気的性質 .....             | 22 |
| 3.1 緒 言 .....               | 22 |
| 3.2 直 流 伝 導 .....           | 22 |
| 3.2.1 実験方法 .....            | 22 |
| 3.2.2 測定結果 .....            | 23 |
| (1) 室温導電率 .....             | 23 |
| (2) 導電率の温度依存性 .....         | 26 |
| 3.2.3 考 察 .....             | 28 |
| (1) 広範囲ホッピング伝導 .....        | 28 |
| (2) アモルファス Si-Ge-Bの構造 ..... | 31 |
| (3) 構造モデルの検証 .....          | 33 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| (4) 測定結果の解析 .....     | 37 |
| 3.3 交流伝導 .....        | 40 |
| 3.3.1 実験方法 .....      | 40 |
| 3.3.2 測定結果 .....      | 41 |
| 3.3.3 考    察 .....    | 41 |
| 3.4 熱起電力 .....        | 43 |
| 3.4.1 実験方法 .....      | 43 |
| 3.4.2 測定結果 .....      | 43 |
| 3.4.3 考    察 .....    | 45 |
| 3.5 ま    と    め ..... | 46 |
| 参考文献 .....            | 49 |
| <br>                  |    |
| 第4章 光学的性質 .....       | 51 |
| 4.1 緒    言 .....      | 51 |
| 4.2 実験方法 .....        | 52 |
| 4.2.1 測定方法 .....      | 52 |
| 4.2.2 測定結果の解析方法 ..... | 52 |
| 4.3 測定結果 .....        | 55 |
| 4.4 考    察 .....      | 55 |
| 4.5 ま    と    め ..... | 59 |
| 参考文献 .....            | 60 |
| <br>                  |    |
| 第5章 金属 - 絶縁体転移 .....  | 61 |
| 5.1 緒    言 .....      | 61 |
| 5.2 電気的性質 .....       | 62 |
| 5.2.1 実験方法 .....      | 62 |
| 5.2.2 測定結果 .....      | 62 |
| 5.3 光学的性質 .....       | 67 |
| 5.3.1 実験方法 .....      | 67 |
| 5.3.2 測定結果 .....      | 67 |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 5.4   | 構 造                            | 70  |
| 5.4.1 | 実 験 方 法                        | 70  |
| 5.4.2 | 測 定 結 果                        | 70  |
| 5.5   | 考 察                            | 77  |
| 5.6   | ま と め                          | 81  |
|       | 参 考 文 献                        | 83  |
| 第6章   | 熱 酸 化                          | 84  |
| 6.1   | 緒 言                            | 84  |
| 6.2   | 酸 化 特 性                        | 85  |
| 6.2.1 | 実 験 方 法                        | 85  |
| 6.2.2 | 測 定 結 果                        | 85  |
| 6.2.3 | 考 察                            | 90  |
| 6.3   | 酸 化 膜 の 赤 外 吸 収 特 性            | 94  |
| 6.3.1 | は じ め に                        | 94  |
| 6.3.2 | 実 験 方 法                        | 94  |
| 6.3.3 | 測 定 結 果                        | 95  |
| 6.3.4 | 加 湿 の 影 響                      | 98  |
| 6.3.5 | 考 察                            | 99  |
| 6.4   | 酸 化 膜 の 電 気 的 性 質              | 100 |
| 6.4.1 | 実 験 方 法                        | 100 |
| 6.4.2 | 測 定 結 果                        | 102 |
| 6.5   | 酸 化 膜 の エ ッ チ ン グ 特 性          | 102 |
| 6.5.1 | 実 験 方 法                        | 102 |
| 6.5.2 | 測 定 結 果                        | 102 |
| 6.6   | ま と め                          | 104 |
|       | 参 考 文 献                        | 106 |
| 第7章   | 電 力 用 整 流 ダイ オード の 電 極 へ の 応 用 | 107 |
| 7.1   | 緒 言                            | 107 |

|       |                                    |     |
|-------|------------------------------------|-----|
| 7.2   | アモルファス Si-Ge-B の仕事関数               | 107 |
| 7.2.1 | アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとの接触        | 107 |
| (1)   | 実験方法                               | 107 |
| (2)   | 測定結果                               | 109 |
| (3)   | 解 析                                | 109 |
| 7.2.2 | アモルファス Si-Ge-B を用いる MOS ダイオード      | 113 |
| (1)   | 製作方法                               | 113 |
| (2)   | 測定方法                               | 113 |
| (3)   | 測定結果                               | 115 |
| 7.2.3 | 考 察                                | 116 |
| 7.3   | 電力用整流ダイオードの電極への応用                  | 118 |
| 7.3.1 | 電力用整流ダイオードの動向                      | 118 |
| 7.3.2 | 実験方法                               | 120 |
| (1)   | ダイオードの構造                           | 120 |
| (2)   | ダイオードの試作                           | 122 |
| (3)   | 測定方法                               | 123 |
| 7.3.3 | ダイオード特性                            | 124 |
| (1)   | a-p-n <sup>+</sup> ダイオード           | 124 |
| (2)   | a-n-n <sup>+</sup> ダイオード           | 126 |
| 7.3.4 | 考 察                                | 128 |
| (1)   | ダイオード特性                            | 128 |
| (2)   | アモルファス Si-Ge-B から n 型単結晶シリコンへの正孔注入 | 131 |
| (3)   | 局在電子状態の役割 — 水素プラズマ処理の影響 —          | 134 |
| 7.4   | ま と め                              | 137 |
|       | 参 考 文 献                            | 139 |
| 第 8 章 | 微細電極構成への応用                         | 140 |
| 8.1   | 緒 言                                | 140 |
| 8.2   | 酸化特性を利用する微細電極構成法                   | 141 |
| 8.2.1 | 工 程                                | 141 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 8.2.2 具体的素子への適用 .....       | 143 |
| (1) SIT .....               | 143 |
| (2) PCD .....               | 146 |
| 8.3 段差被覆性を利用する微細電極構成法 ..... | 149 |
| 8.4 ま と め .....             | 151 |
| 参 考 文 献 .....               | 153 |
| <br>                        |     |
| 第9章 結 論 .....               | 154 |
| <br>                        |     |
| 謝 辞 .....                   | 157 |
| <br>                        |     |
| 本研究に関する発表 .....             | 158 |

# 第1章 序 論

## 1.1 研究の背景

これまでになく性質を持った新しい電子材料の出現は、電子装置の性能の飛躍的な向上を可能ならしめるものとして、あるいは全く新しい原理の発案とそれに基づく新規な電子装置の発明を支えるものとして、いつの世にも強く期待されている。ここ10年来、アモルファス半導体やアモルファス金属に関する研究の規模は著しく増大し続けており、この分野の学術的進展も目覚ましい。これは上に述べた願望の端的な具現と言えよう。本論文では新しい電子装置を産みだし、また、新しい学問体系を構築する基となる可能性を秘めたアモルファス材料を扱う。

電子材料として最初に実用化指向の意識をもって採り上げられたアモルファス物質はセレンである。整流器はすでに1883年に報告されている。<sup>(1)</sup> 系統的な研究が推進されるようになるに至ったのは1950年代に入ってからである。これは電子複写機への応用という工業面からの要請を強い背景としており、明確な目標が据えられたことに負うところが大きい。

1950年代といえば、そのすぐ前1947年の点接触型ゲルマニウム・トランジスタの発明、<sup>(2)</sup> 1949年のShockleyによるp-n接合理論の提出<sup>(3)</sup>を受けて、結晶半導体の物理と工業とが互いに刺戟し合って目覚ましい進展を遂げた時期である。この時期に敷かれた単結晶シリコンを主体とする半導体産業の路線はそのまま発展的に継承されてきており、今や大規模集積回路の出現によって社会構造に変革がもたらされつつある。

単結晶半導体の分野が結晶物理学に支えられて急速にしかも着実に進歩したのは対照的に、アモルファスの分野の歩みは遅滞としていた。これは研究の指針となるべきアモルファスの理論の欠如にもその一因が帰せられる。結晶の特徴である周期的構造によって数学的記述が著しく簡単化されることが、結晶物理学の構築を容易ならしめた大きな要因である。長距離秩序の無いアモルファス物質は先ず数学的取扱いにおける困難という問題に直面する。加えて、アモルファス物質におけるもう一つの特色である、系が熱平衡状態にない、ということもアモルファス物質が固体物理学の対象とはなかなか得なかつた大きな理由である。すなわち、アモルファス物質の巨視的状态は熱力学的状態変数を指定し



ても一義的に定まらない。材料の組成を同一にしても作製方法によって物性が非常に異なってくるのである。しかし、このような事情の中で、アモルファスの研究はカルコゲン系材料を舞台にして進められ、結晶半導体と対比させながら徐々にその電子構造 (electronic structure) が解明されていき、バンド理論の所産である価電子帯、伝導帯などの概念がアモルファス・カルコゲナイドにも適用できることが判明した。<sup>(4)</sup>

ところで、アモルファスの理論の展開を困難にした非平衡状態にあるという事情、作製パラメータによって性質が異なってくるという事情は、見方を転ずると、扱い方によっては従来結晶半導体等他の物質では得られなかった性質を引出すことができる、ということを示唆しているとも捉えられよう。1975年のSpearとLeComberによる水素化アモルファス・シリコン (hydrogenated amorphous silicon) における価電子制御の成功<sup>(5)</sup>によって、そのような可能性への期待は一挙に高められた。それまで蒸着法やスパッタ法で作製されていたアモルファス・シリコン、さらにはアモルファス研究の主たる対象となっていたアモルファス・カルコゲナイドにも全くなかった構造敏感性という性質が、グロー放電堆積法 (glow-discharge deposition) という手法の採用によって、アモルファス・シリコンに賦与されたのである。これは、アモルファス物質は構造敏感でないという従来の常識<sup>(6),(7)</sup>を覆し、アモルファスの物理と応用とに新局面を開く基となった点で極めて高く評価される。

これを契機にシリコンやゲルマニウム等 IVB 族元素を主体とする 4 配位系アモルファス材料はアモルファスの世界でアモルファス・カルコゲナイドと並ぶ地歩を占め、新電子装置の開発という工業的要請とより密接に呼応しながら、急速に研究が進められるようになった。すなわち、翌 1976 年には RCA から変換効率が 5.5% のアモルファス・シリコン太陽電池が発表され、<sup>(8)</sup> 1980 年には民生用アモルファス・シリコン太陽電池が市販されるに至った。価電子制御成功以後のアモルファス・シリコンの研究は、専らグロー放電法で作製されたアモルファス・シリコンを対象とし、太陽電池に代表される光電素子への応用を目標として行なわれてきている。

さて、グロー放電法によりシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を分解して作製されたアモルファス・シリコンに構造敏感性を賦与しているのは、アモルファス・シリコン中に取込まれている水素である。もともとシリコンは 4 配位で共有結合するので原子配列の自由度が少なく、結合間隔や結合角が結晶シリコンにおけるそれらからずれると大きな歪エネルギーが原子ネットワークの中に蓄えられる。このような歪エネルギーがある限度を越えると遂に結合が切断さ

れ、こうすることによって歪エネルギーの解放，したがって原子ネットワークの安定化が図られる。このため，従来の作製法である蒸着法やスパッタ法によって作製される純粋なアモルファス・シリコンには  $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の不對結合 (dangling bond) が含まれている。<sup>(9)</sup> これらはエネルギー・ギャップ中に局在準位を発生させるので，不純物原子を添加しても供給される電子や正孔は局在準位に捕獲されてしまいキャリアとして働かない。これが従来の水素を含まないアモルファス・シリコンに構造敏感性がなかった理由である。水素を含むアモルファス・シリコンにおいて構造敏感性が得られるのは，水素が不對結合を終端するようにシリコンと結合し，不對結合に起因する局在準位の密度を減少させるからである。水素化アモルファス・シリコンにおける不對結合密度は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度もしくはそれ以下になる。

結晶半導体と同じ構造敏感性が不對結合を水素で終端することによって初めてアモルファス・シリコンで実現されたことから，それ以後のアモルファス・シリコンに関する研究は，作製法については，いかにして不對結合が少なく光導電性に優れたものを得るかという問題に的が絞られ，また，物性については，水素がどのような形態で原子ネットワークに取込まれているかという構造の問題や水素の量，形態と電気的性質あるいは光学的性質とがどのように関わっているかという問題を中心にしてなされてきている。

## 1.2 研究のねらい

前節で述べたように，現在4配位アモルファス系では，物性研究においては結晶半導体とのアナロジーで構造敏感性のみに目が向けられている傾向があり，また，応用についても分野が主として光電素子に限られているきらいがある。ただ，水素化アモルファス・シリコンを太陽電池に代表される光電素子の分野に応用することは，水素化アモルファス・シリコンにおける電子の移動度が  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  と低くて<sup>(10)</sup> 電荷輸送現象を直接利用する素子に適用したとしても高性能のものを得ることが期待できない反面，可視光領域での光吸収特性は単結晶シリコンより有利であることから，的確であると言えよう。もちろん，大面積化が容易であるという作製法上の特徴もうまく活かされている。

ここで，もう一度アモルファス物質の特質を振り返って見てみよう。これは多様性という言葉で表現することができるだろう。アモルファス物質は，状態が一義的に定まってしまう結晶と異なり，元素の組合せ方や作製方法に応じて様々な準安定状態を現出する。これこ

そ、新材料の開発という観点から眺めたとき、最も注目すべく利用すべきアモルファス物質の特質であろう。

本研究は、このようなアモルファス物質の特質に着眼し、従来の4配位系アモルファス材料の研究の中にはなかった「多元化」という指導原理を新しく提案し、これに則って、これまでのアモルファス・シリコンとは異なる新規な4配位アモルファス材料を創造し、その性質を解明すると同時に物性上の特徴に立脚して新しい応用分野の開拓を図ろうとするものである。多元化により意図するところは、原子配列における自由度を増加させることである。このことによって、従来のアモルファス・シリコンとは異なる構造の原子ネットワークが実現でき、それを背景とする新しい現象が発見できる可能性がある。具体的には、シリコン、ゲルマニウム、ボロンの3元素からなる3元アモルファス合金、Si-Ge-Bを研究の対象とした。この元素の組合せは本研究において初めて検討されたものである。次章で詳述するが、本研究で検討したアモルファスSi-Ge-Bの組成の範囲を図1.1に示す。ゲルマニウムは、その共有結合半径がシリコンのそれより大きく、ボロンは、それとは逆に、シリコンより小さい共有結合半径を有する。シリコンと、このようにシリコンをはさんで大きさの異なるゲルマニウムおよびボロンとを組合せることによって、内部に蓄えられる歪エネルギーが小さい原子ネットワークを構築することができるだろう。このことと多元化によりもたらされる自由度の増加とは相俟って、従来のアモルファス・シリコンでは

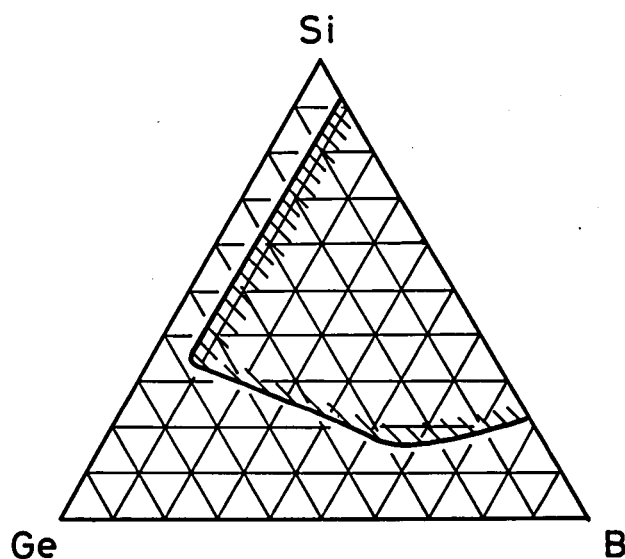


図 1.1 本研究で検討したアモルファス Si-Ge-B の組成の範囲：ハッチングで囲んだ範囲

実現されなかった、位相的にはほぼ完全で安定な不規則原子ネットワークの形成を可能にする」と期待される。

原子ネットワークの構造は材料の作製法にも依存する。本研究では低圧化学気相堆積法 (low-pressure chemical vapor deposition : LPCVD) を作製法として採用した。この方法では、実用的な成膜速度を得るには、 $500^{\circ}\text{C}$  程度以上の温度が必要である。成膜速度は基板の温度を高くするほど大きくなるが、約  $600^{\circ}\text{C}$  より高い温度では作製される膜はアモルファスではなく多結晶構造になってしまう。本研究では製膜温度を  $500^{\circ}\text{C}$  とした。従来、水素化アモルファス・シリコンをグロー放電法で作製する場合には、基板温度は通常  $300^{\circ}\text{C}$  程度以下に設定されている。グロー放電法との比較において、製膜温度が高いことは LPCVD 法の特徴の一つである。この特徴は、別の見方をすると、成膜過程における原子の熱運動が大きいことであり、従って、多元化により目指した位相的に完全な原子ネットワークの実現とそれに基づく新しい物性の発現とに寄与することが期待される。

### 1.3 論文の構成

前節で述べた目的と方法論とを念頭に行なった本研究の成果は第2章以下に詳述する。

第2章では、Si-Ge-B 3元系薄膜の作製法として採用した LPCVD 法について述べ、製膜条件と膜組成との関係を明らかにする。また、各成分原子の堆積過程についても考察を加える。

第3章では、アモルファス Si-Ge-B における電荷輸送現象を、直流伝導、交流伝導、そして熱電効果からと様様な視点で捉え、現象の背景にある電子構造のモデルを提案する。さらに、電子スピン共鳴 (electron spin resonance : ESR) の測定、熱処理効果の測定を行ない、電荷輸送とは別の側面からも、提案した電子構造モデルが妥当であることを示す。また、これらの実験結果から、アモルファス Si-Ge-B において4配位の連続不規則ネットワーク (continuous random network : CRN) が形成されているという重要な結論を導く。

第4章では、アモルファス Si-Ge-B の近赤外領域での光学的性質を述べ、これが第3章で提案したモデルに基づいて矛盾なく解釈できることを示す。

第5章では、Si-Ge-B 系において組成を変化させたときに現われる金属-絶縁体転移 (metal-insulator transition) について述べる。また、X線回折により評価される構造と

組成との関係はこの章でまとめて扱う。

第6章では、アモルファス Si-Ge-B の湿式熱酸化特性を示す。アモルファス Si-Ge-B は単結晶シリコンや多結晶シリコンに比べて著しく速く酸化される。この酸化の機構について考察するとともに、酸化膜の性質を明らかにする。

第7章では、最初にアモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとの接触の性質、次いでアモルファス 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 の仕事関数を求める。これらの検討結果を基に、アモルファス Si-Ge-B を電極とすることにより電力用整流ダイオードの性能が著しく改善されること、そして、このことにはアモルファス Si-Ge-B の電子構造を特徴付けている高濃度の局在電子状態が重要な役割を果たしていることを示す。

第8章では、第7章に引続き、アモルファス Si-Ge-B の特徴を活用してアモルファス材料の新しい応用分野を開拓する。まず、アモルファス Si-Ge-B の酸化特性を利用する微細電極構成法とこれを静電誘導型トランジスタおよびプラズマ結合素子に具体的に適用した結果について述べる。次に、アモルファス Si-Ge-B の良好な段差被覆性 (step coverage) を利用して、サブミクロン寸法のマスク・パタンを用いることなく容易にサブミクロン幅の電極を形成する手法について述べる。

第9章で本研究の成果をまとめて示す。

## 参 考 文 献

- (1) Fritts: Am. J. Sci. **26** (1883) 465.
- (2) W. Shockley: IEEE Trans. Electron Devices **ED-23** (1976) 597.
- (3) W. Shockley: Bell Syst. Tech. J. **28** (1949) 435.
- (4) B.T. Kolomiets: Phys. Status Solidi **7** (1964) 359.
- (5) W.E. Spear and P.G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975) 1193.
- (6) A.I. Gubanov: Sov. Phys. Solid State **3** (1962) 1694.
- (7) N.F. Mott: Philos. Mag. **19** (1969) 835.
- (8) D.E. Carlson and C.R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 671.
- (9) M.H. Brodsky and R.S. Title: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 581.
- (10) P.G. LeComber and W.E. Spear: Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 509.

## 第2章 薄膜作製<sup>(1)</sup>

### 2.1 緒 言

アモルファス半導体薄膜の作製法としてはグロー放電法、スパッタ法、CVD法が代表的である。おのおのそれ固有の特徴を持っており、成膜機構の違いを反映して異なった性質の薄膜が得られる。本研究では、第1章で述べた点に加えて、以下に列挙するような点に着目してLPCVD法によりSi-Ge-B 3元系薄膜を作製した。

(1) 重金属の混入等、汚染が少ない。グロー放電法やスパッタ法では、電極やチャンバ内壁の構成材料あるいは付着物が製膜時に放出され膜中に取込まれるが、CVD法では高純度の石英管、石英ポートを用いることにより装置からの汚染がほとんど無いようにすることができる。また、清浄度を保つための保守も容易である。

(2) 膜組成の制御性が良い。原料ガスとしてシラン ( $\text{SiH}_4$ )、ゲルマン ( $\text{GeH}_4$ )、ジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )を用いるが、膜組成はそれぞれの流量をマス・フロー・コントローラで調節することにより精度よく制御することができる。また、 $500^\circ\text{C}$ 前後の製膜温度では、原料ガスの熱分解で発生する水素はガスとして放出され、膜中にはほとんど取込まれない。この点は、水素が不可避的に膜中に取込まれ、そして、それを最大の特長とするグロー放電法とは大きく異なる。別の見方をすれば、膜中の成分はすべて独立に制御できるといえよう。

(3) 膜厚の均一性がよい。

(4) 大量バッチ処理ができ、生産性が高い。

(5) 従来のシリコン素子製作技術との親和性が良い。

以下、具体的な製膜方法、製膜条件と膜組成および堆積速度との関係について述べる。

### 2.2 製膜方法

薄膜作製に用いたLPCVD装置は、図2.1に示すように、ガス流量制御部、電気炉、排気装置から構成されている。各原料ガスは流量をマス・フロー・コントローラで制御したのち混合し石英管に供給する。電気炉は抵抗加熱式の横型炉である。排気はメカニカル・ブースタ・ポンプと油回転真空ポンプとの連動によって行なう。到達真空度は $4 \times 10^{-4}$

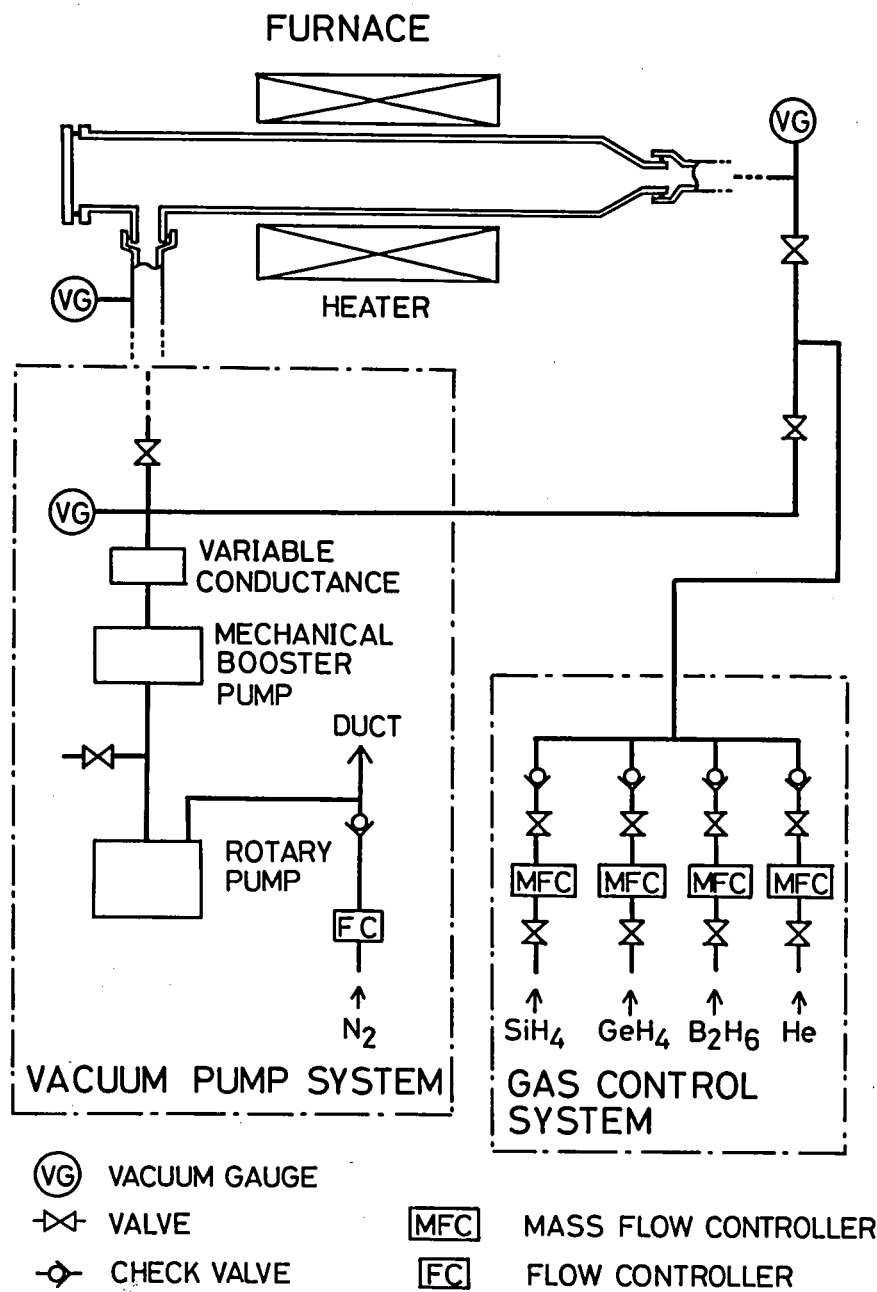


図 2.1 LPCVD装置の構成

Torrである。真空ポンプ系の排気速度は 1500 l/min であるが、石英管出口に設けたバリヤブル・コンダクタンス・バルブによって石英管内の真空度とガス流量とが独立に制御できるようになっている。

原料ガスの  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  はヘリウムで希釈して用いた。大部分の製膜は、ガスの全流量が 200 sccm, そのうち  $\text{SiH}_4$  流量と  $\text{GeH}_4$  流量との和が 30 sccm, 真空度が 0.2Torr という条件の下で行なった。製膜温度は  $500^\circ\text{C}$  である。



基板には、目的に応じて、単結晶シリコン・ウエハ、表面を熱酸化膜で覆った単結晶シリコン・ウエハ、あるいは石英板を用いた。

## 2.3 膜組成

製膜に当って制御することができる各ガスの流量と実際に膜中に取込まれている成分元素の組成比との関係を明らかにしておく必要がある。本節では、メチレン・ブルー吸光度法 (methylene blue absorptiometric method),<sup>(2)</sup> 後方散乱法 (backscattering spectrometry), および 2 次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry: SIMS) を用いて行なった組成分析の結果を述べる。

### 2.3.1 測定方法

上に挙げた化学分析および物理分析のおのおのには一長一短があって、ひとつの手法だけで Si-Ge-B 中のシリコン、ゲルマニウム、ボロンのすべてを定量分析することはできない。例えば、メチレン・ブルー吸光度法によるボロンの定量分析はシリコンとボロンとだけから成る Si-B 2 元系においては可能であるが、ゲルマニウムをも含む Si-Ge-B 3 元系においてはゲルマニウムからの妨害効果があるため難しい。同様の理由で、Si-Ge-B 3 元系におけるゲルマニウムも定量化学分析することが難しい。また、後方散乱法による場合には、シリコンおよびゲルマニウムの定量分析は可能であるが、ボロンは、質量がプローブとするヘリウム・イオンに比べて十分大きくないために散乱断面積が小さいことと、後方散乱スペクトルが基板からのものと重なることのために、検出が困難である。そこで、次のような方針で、各分析手法を相補的に用いて成分元素の組成比を求めた。

(1) Si-B2 元系に対しては、メチレン・ブルー吸光度法によりボロン量を求め、これと別に測定した密度とからシリコン量を算出する。

(2) Si-Ge-B 3 元系のシリコンとゲルマニウムの定量は後方散乱法による。

(3) Si-Ge-B 3 元系のボロンの定量は、ボロンとシリコンの原子数比  $N_B/N_{Si}$  が Si-B 2 元系と Si-Ge-B3 元系とで同じであれば、SIMS で測定されるボロンとシリコンの 2 次イオン電流比  $I_B/I_{Si}$  も両系で同じになる、という仮定の下に、Si-B 2 元系に対する化学分析の結果を援用して SIMS を用いて行なう。

(4) メチレン・ブルー吸光度法、後方散乱法で求めた膜組成の製膜パラメータ依存性

と SIMS で求めた各元素間の 2 次イオン電流比の製膜パラメータ依存性とを比較することにより分析結果の妥当性を検討する。

表 2.1 に各分析手法の分析条件をまとめて示す。表 2.2 には各種の膜の密度を示す。

表 2.1 各種分析法の手順および分析条件

| 分析手法             | 手順/分析条件   |
|------------------|---|
| メチレン・ブルー<br>吸光度法 | Si-Bの KOH溶解 → HFによる $\text{BF}_4^-$ 生成<br>→ メチレン・ブルー発色 → 1.2 ジクロロ・エタン抽出<br>→ 吸光度測定 ( $\lambda = 6570 \text{ \AA}$ ) |
| 後方散乱法            | プローブ・イオン : ヘリウム・イオン<br>加速エネルギー : 2.5 MeV<br>照射量 : $2 \times 10^{13}$ 個<br>入射角度 : $7^\circ$<br>散乱角度 : $170^\circ$    |
| SIMS             | 1次イオン : 酸素イオン<br>加速エネルギー : 10 keV   |

表 2.2 Si-Ge-B系膜の密度

| 製膜時のガス流量比                     |                                       | 密度                  |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$ | $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{SiH}_4$ | ( $\text{g/cm}^3$ ) |
| 0                             | $2 \times 10^{-3}$                    | 2.10                |
| 0                             | $5 \times 10^{-3}$                    | 2.16                |
| 0                             | $1 \times 10^{-2}$                    | 2.08                |
| 0                             | $5 \times 10^{-2}$                    | 2.15                |
| 0                             | $1 \times 10^{-1}$                    | 2.13                |
| 0                             | $3 \times 10^{-1}$                    | 2.15                |
| $5.03 \times 10^{-3}$         | $5.03 \times 10^{-2}$                 | 2.04                |
| $1.01 \times 10^{-2}$         | $5.05 \times 10^{-2}$                 | 2.13                |
| $5.26 \times 10^{-2}$         | $5.26 \times 10^{-2}$                 | 2.58                |
| $1.11 \times 10^{-1}$         | $5.56 \times 10^{-2}$                 | 2.84                |
| $4.29 \times 10^{-1}$         | $7.14 \times 10^{-2}$                 | 3.68                |
| $1.01 \times 10^{-2}$         | $3.03 \times 10^{-1}$                 | 2.17                |

### 2.3.2 測定結果

Si-B 2 元系について、ガス流量比  $B_2H_6/SiH_4$  と原子数比  $N_B/N_{Si}$  との関係を図 2.2 に示す。 $N_B/N_{Si}$  は  $B_2H_6/SiH_4 \leq 1 \times 10^{-2}$  の領域では  $B_2H_6/SiH_4$  にほぼ比例して増え、 $B_2H_6/SiH_4 \geq 1 \times 10^{-2}$  の領域では、増加の割合はやや小さくなるものの、 $B_2H_6/SiH_4$  の増加に対して単調に増加する。本研究で対象とする膜は  $B_2H_6/SiH_4$  が  $2 \times 10^{-3}$  以上の条件で作製したものであり、図 2.2 から分かるように、ボロン組成比は約 10 mol % 以上である。すなわち、ボロンは、シリコン膜中の不純物としてではなく、膜の主構成元素の一つとして見るべきである。図 2.2 には、SIMS で求めた  $^{11}B^+$  と  $^{28}Si^+$  の二次イオン電流比  $I_B/I_{Si}$  と  $B_2H_6/SiH_4$  との関係も併せて示してある。一般に  $I_B/I_{Si}$  は母材効果 (matrix effect) がなければ  $N_B/N_{Si}$  に比例する。図 2.2 において、 $N_B/N_{Si}$  と  $I_B/I_{Si}$  との  $B_2H_6/SiH_4$  に対する変化の傾向は互いによく一致している。このことから、メチレン・ブルー

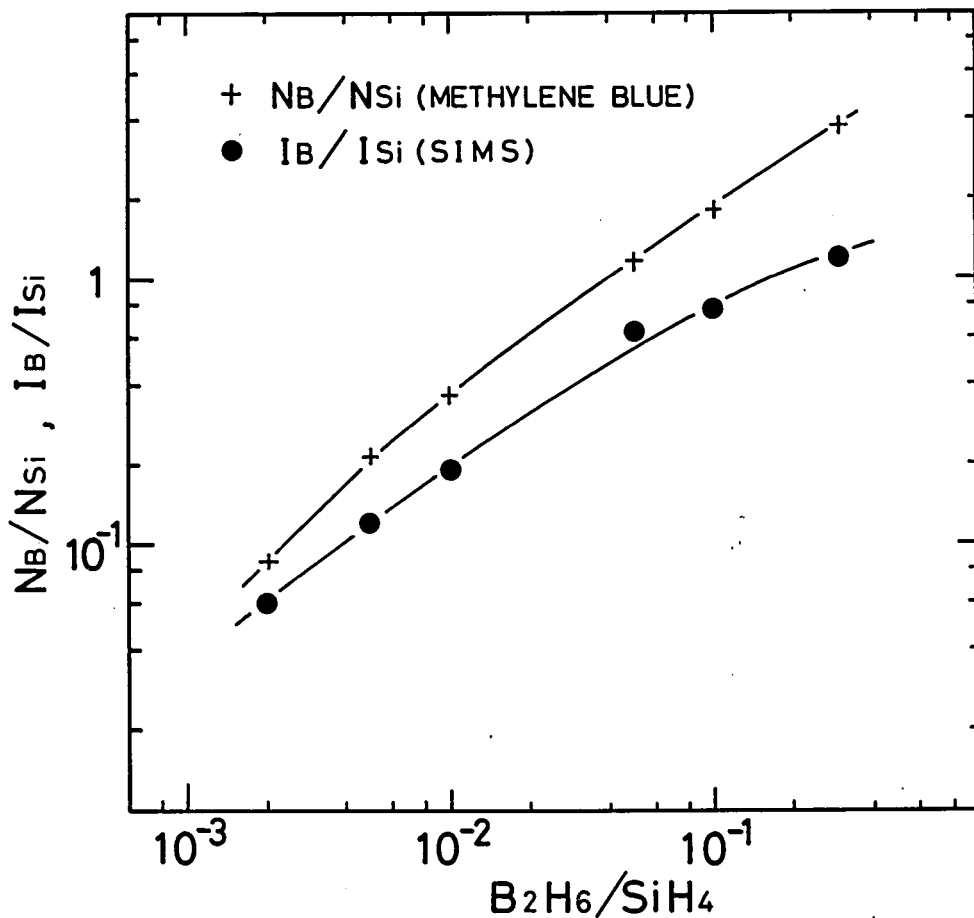


図 2.2 組成比と流量比  $B_2H_6/SiH_4$  との関係

吸光光度法によって得た結果は妥当であると判断できる。

次に、ゲルマニウムをも含む Si-Ge-B 3 元系について述べる。図 2.3 に後方散乱スペクトルの例を示す。SiH<sub>4</sub> 流量と GeH<sub>4</sub> 流量との和に対する GeH<sub>4</sub> 流量の比  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $1 \times 10^{-2}$  とし、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $5 \times 10^{-2}$  として作製した Si-Ge-B 膜についての測定結果である。基板には表面が  $4800\text{\AA}$  の熱酸化膜で覆われた単結晶シリコン・ウエハを用いた。スペクトルに対する各元素の寄与は図中に記載したとおりである。前項でふれたように、ボロンによって散乱されたヘリウムのエネルギーは基板のシリコンによって散乱されたヘリウムのエネルギー領域にあり、しかも、ボロンとヘリウムとの間の散乱断面積が小さいので、ボロンに基づくスペクトルは基板のシリコンに基づくものに埋もれてしまっ見分けがつかない。図 2.3 から表面エネルギー近似 (surface energy approximation)<sup>(3)</sup> によって見積もられる膜中のゲルマニウムとシリコンの原子数比  $N_{\text{Ge}}/N_{\text{Si}}$  は  $5.6 \times 10^{-2}$  である。

$\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $5 \times 10^{-2}$  と一定に保ち  $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$  を変えて作製した他の Si-Ge-B 膜についても  $N_{\text{Ge}}/N_{\text{Si}}$  を表面エネルギー近似で求めた。図 2.4 にこのようにして求めた  $N_{\text{Ge}}/N_{\text{Si}}$  と  $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$  との関係を示す。この結果も、同図に併記した SIMS の結果、

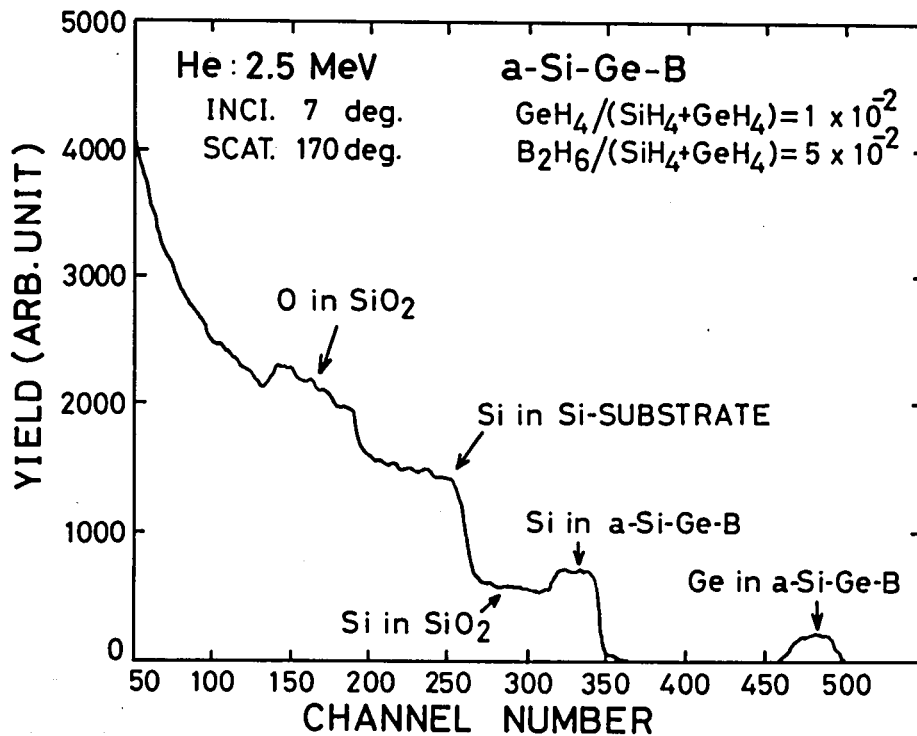


図 2.3 後方散乱スペクトル

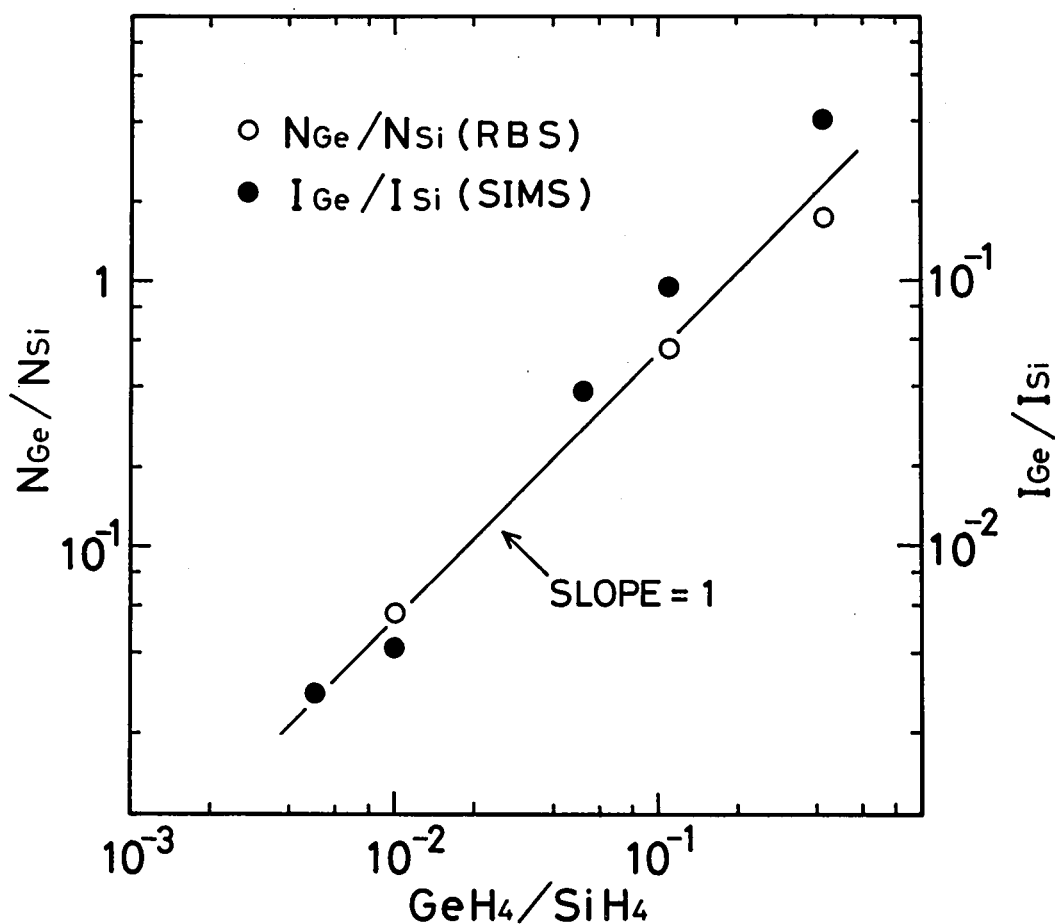


図 2.4 組成比と流量比  $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$  との関係

すなわち  $^{74}\text{Ge}^+$  と  $^{28}\text{Si}^+$  の 2 次イオン電流比  $I_{\text{Ge}}/I_{\text{Si}}$  の  $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$  依存性、と傾向が一致していることから妥当なものと解釈してよいだろう。膜中の  $N_{\text{Ge}}/N_{\text{Si}}$  は原料ガスの流量比  $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$  より 5 倍程度大きく、 $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$  に比例している。

#### 2.4 成膜速度と堆積速度\*

図 2.5 は、Si-B 2 元系の成膜速度に及ぼす  $\text{B}_2\text{H}_6$  分圧の影響を示すもので、全ガスに対する  $\text{B}_2\text{H}_6$  の流量比と成膜速度との関係である。この実験では、全ガスに対する  $\text{SiH}_4$  の流量比は  $1.5 \times 10^{-1}$  と一定であり、 $\text{SiH}_4$  分圧が一定に保たれている。また、図 2.6 は、 $\text{SiH}_4$  分圧および  $\text{B}_2\text{H}_6$  分圧が一定のときに  $\text{GeH}_4$  分圧が Si-Ge-B 3 元系の成膜速度に及ぼ

\* 本論文では、膜厚の増加速度を成膜速度、単位時間に単位面積に堆積する原子数をその原子の堆積速度と定義する。

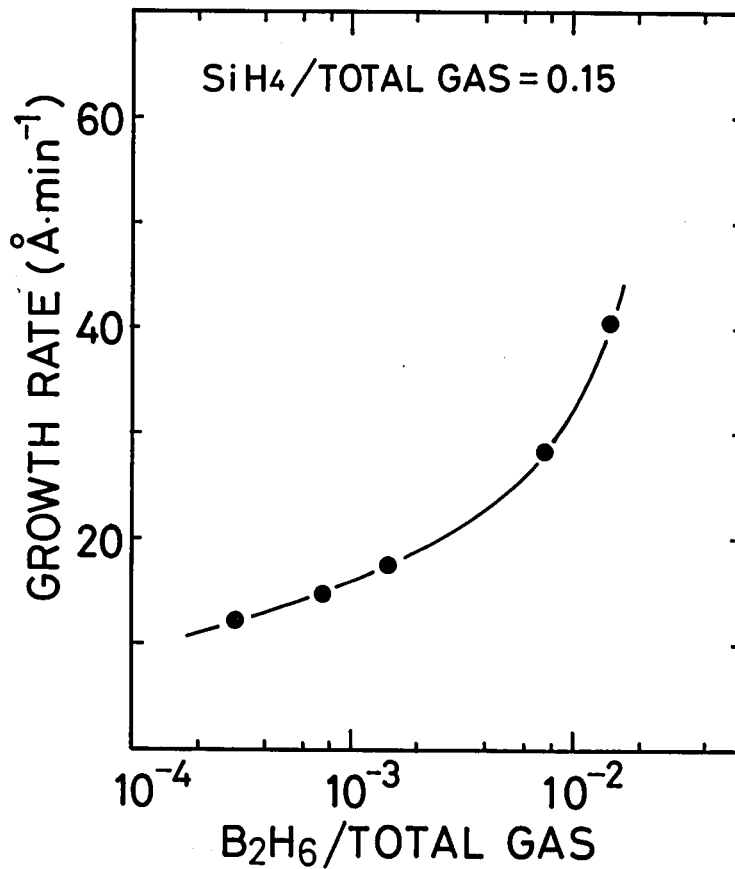


図 2.5 成膜速度と全ガスに対する B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量比との関係

す影響を示している。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧あるいは GeH<sub>4</sub> 分圧を増すにつれて大きな成膜速度の得られることがわかる。

ここで、図 2.5 および図 2.6 の結果をもとに、前節で求めた膜組成および表 2.2 の密度のデータを使って、各原子の堆積速度とガス流量比との関係を明らかにしよう。いま、膜の単位体積に含まれる元素  $i$  ( $i = \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}$ ) の原子数を  $N_i$ 、元素  $i$  の堆積速度を  $n_i$ 、成膜速度を  $v$  とすると、これらの間には

$$n_i = vN_i \quad (2.1)$$

なる関係がある。一方、膜の密度  $\rho$  は、元素  $i$  の原子量を  $M_i$ 、アボガドロ数を  $N_A$  とすると、

$$\rho = (N_{\text{Si}} M_{\text{Si}} + N_{\text{Ge}} M_{\text{Ge}} + N_{\text{B}} M_{\text{B}}) / N_A \quad (2.2)$$

と表わされる。したがって、両式から式 (2.3) - (2.5) が得られる。

$$n_{\text{Si}} = \frac{v \rho N_A}{M_{\text{Si}} + \frac{N_{\text{Ge}}}{N_{\text{Si}}} M_{\text{Ge}} + \frac{N_{\text{B}}}{N_{\text{Si}}} M_{\text{B}}} \quad (2.3)$$

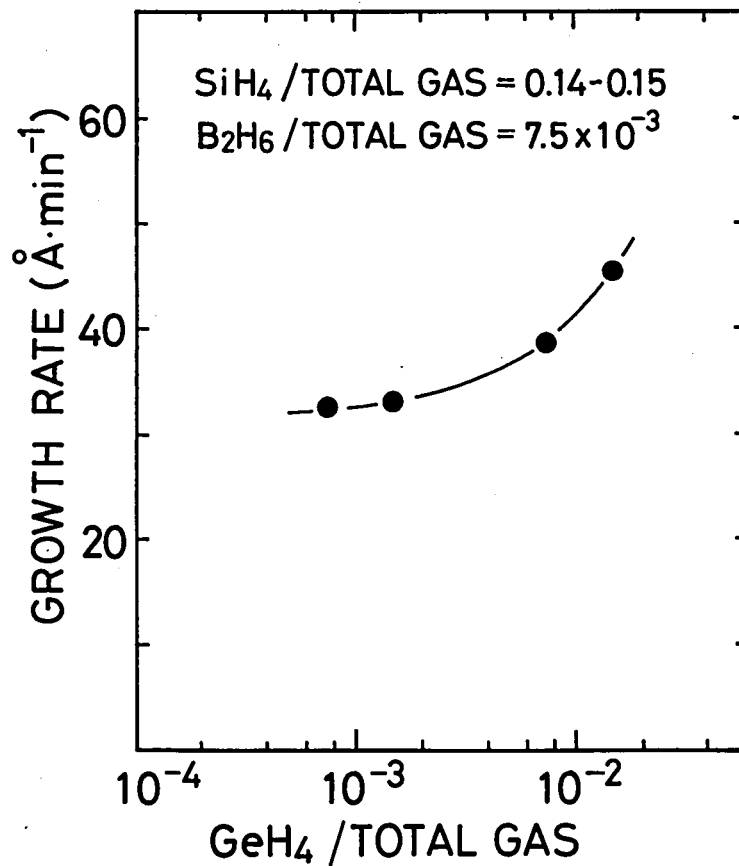


図 2.6 成膜速度と全ガスに対するGeH<sub>4</sub>の流量比との関係

$$n_{\text{Ge}} = \frac{N_{\text{Ge}}}{N_{\text{Si}}} n_{\text{Si}} \quad (2.4)$$

$$n_{\text{B}} = \frac{N_{\text{B}}}{N_{\text{Si}}} n_{\text{Si}} \quad (2.5)$$

図 2.7 は図 2.5 の結果に式 (2.3), (2.5) を適用して得た  $n_{\text{B}}$  と全ガスに対する B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量比との関係である。 $n_{\text{B}}$  は B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧に比例している。Si-B 系の製膜時には、全ガスに対する SiH<sub>4</sub> の流量比は  $1.5 \times 10^{-1}$  と一定に保たれている。しかし、図 2.8 に示すように、 $n_{\text{Si}}$  は一定とはならず B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧が大きくなるにつれて増加する。この結果は、シリコンとボロンとの親和性が高く、気相から固相表面に付着したシリコン原子の離脱確率がボロンの存在によって減少することを示唆している。また、このことから、SiH<sub>4</sub> 分圧を一定に保ちながら B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧を大きくしたときに成膜速度が増加するという図 2.5 の結果は、単にシリコン原子に加えてボロン原子も付着するということだけによっているのではなく、ボロンの存在によってシリコン原子の堆積速度が大きくなるという効果も加味され

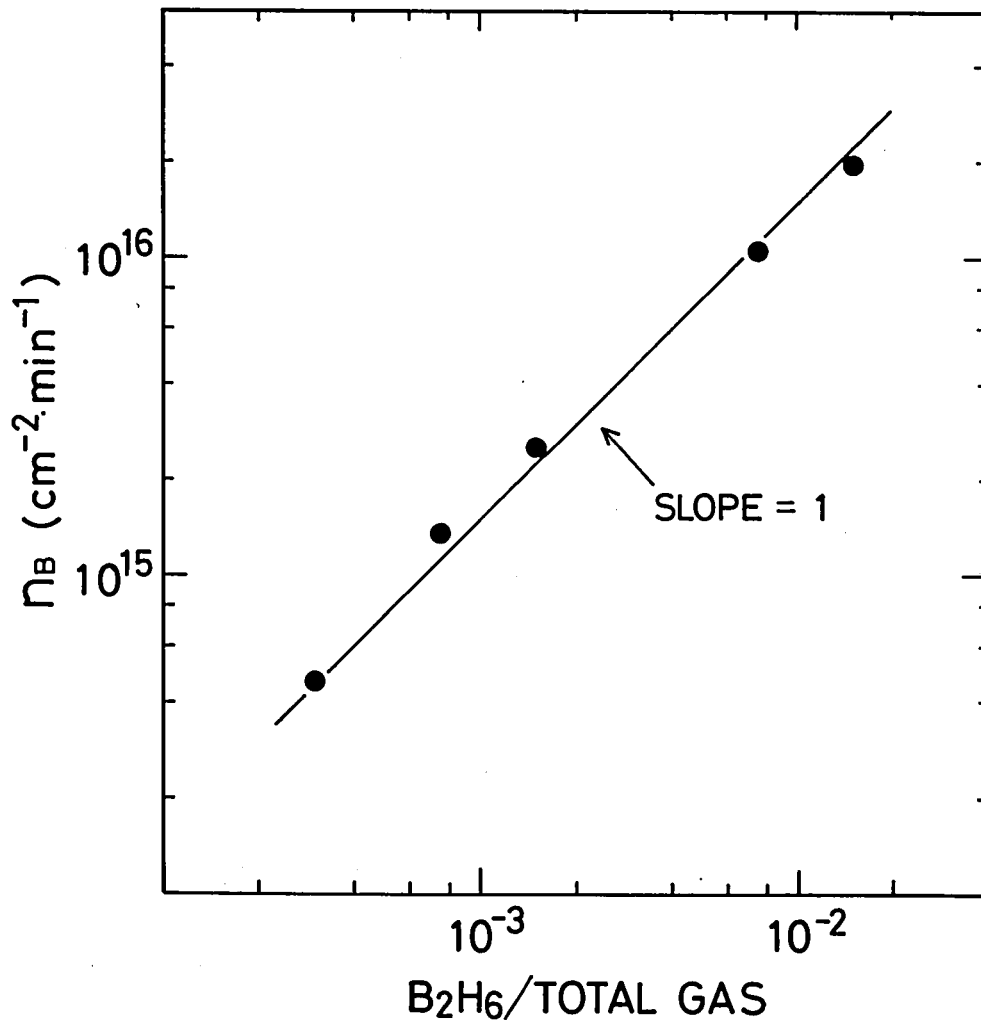


図 2.7 ボロンの堆積速度と全ガスに対する B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量比との関係

た結果であることがわかる。さらに、ボロンの堆積速度が B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧に比例するにもかかわらず、SiH<sub>4</sub> 分圧を一定に保って B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧を変えたときに膜中の  $N_B/N_{Si}$  の変化が B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub> の変化よりも緩やかになるという前節図 2.2 の結果も、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧の増加に伴ってシリコンの堆積速度が増加することに因っているとして理解できる。

図 2.9 および図 2.10 は図 2.6 の結果に式 (2.3) - (2.5) を適用して得られたものである。図 2.9 から、ボロンの場合と同様に、ゲルマニウムの堆積速度  $n_{Ge}$  は GeH<sub>4</sub> 分圧に比例することがわかる。この Si-Ge-B 系の製膜時には、全ガスに対する SiH<sub>4</sub> の流量比は  $1.4 \sim 1.5 \times 10^{-1}$  とほぼ一定に、また、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量比は  $7.5 \times 10^{-3}$  と一定に保った。図 2.10 はこのときのシリコンおよびボロンの堆積速度とゲルマニウムの堆積速度、したがって GeH<sub>4</sub> 分圧との関係である。ただし、シリコンの堆積速度は、全ガスに対する SiH<sub>4</sub> の流量比が  $1.49 \times 10^{-1}$  であるときの値が示してある。製膜時の、全ガスに対する SiH<sub>4</sub> の流量比



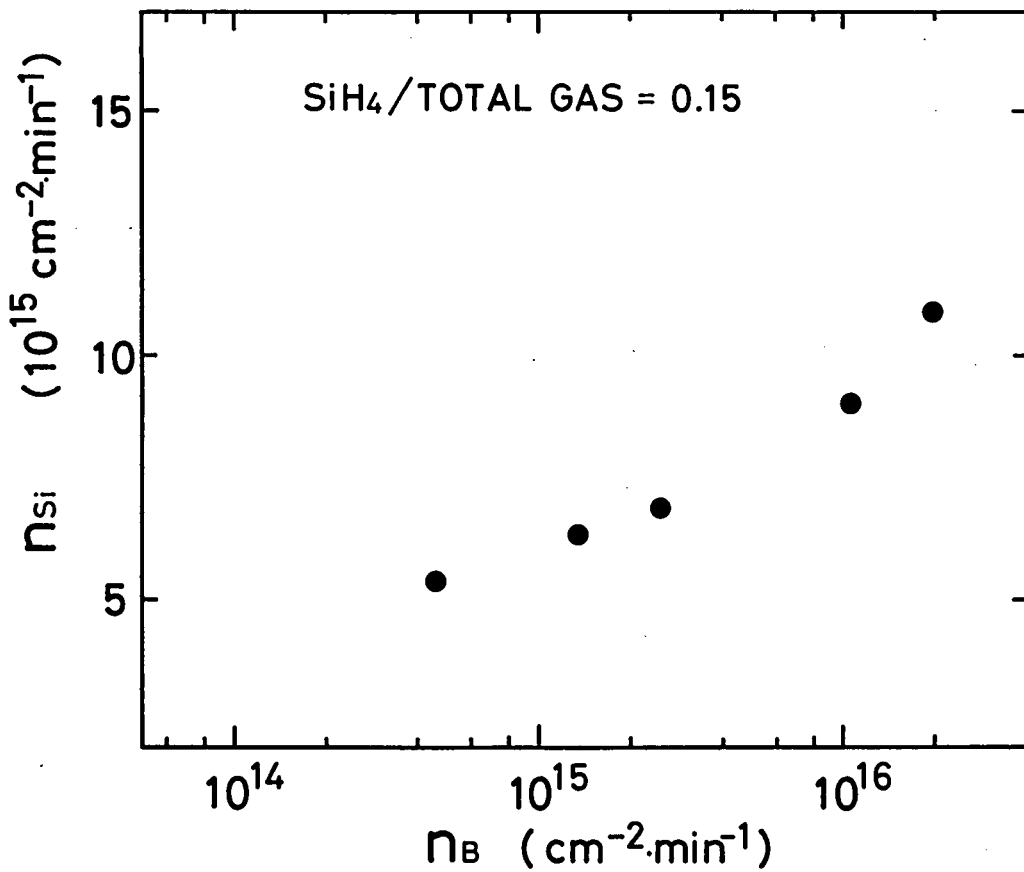


図 2.8 SiH<sub>4</sub>分圧を一定に保ったときのシリコンの堆積速度とボロンの堆積速度との関係

が  $1.49 \times 10^{-1}$  でなかった場合には、堆積速度が SiH<sub>4</sub> 分圧に比例すると仮定して  $1.49 \times 10^{-1}$  の場合の値を求めた。シリコンおよびボロンの堆積速度は、SiH<sub>4</sub> 分圧および B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分圧が一定であれば、GeH<sub>4</sub> 分圧が変化してもほとんど変化しない。このことから、図 2.6 に示したように、他のガスの分圧を一定に保っておいて GeH<sub>4</sub> 分圧を大きくしたときに成膜速度が増加するのは、単にゲルマニウムの堆積速度が増加するからであることがわかる。すなわち、ゲルマニウムには、ボロンのように、他元素の原子の堆積速度を増すという作用はない。

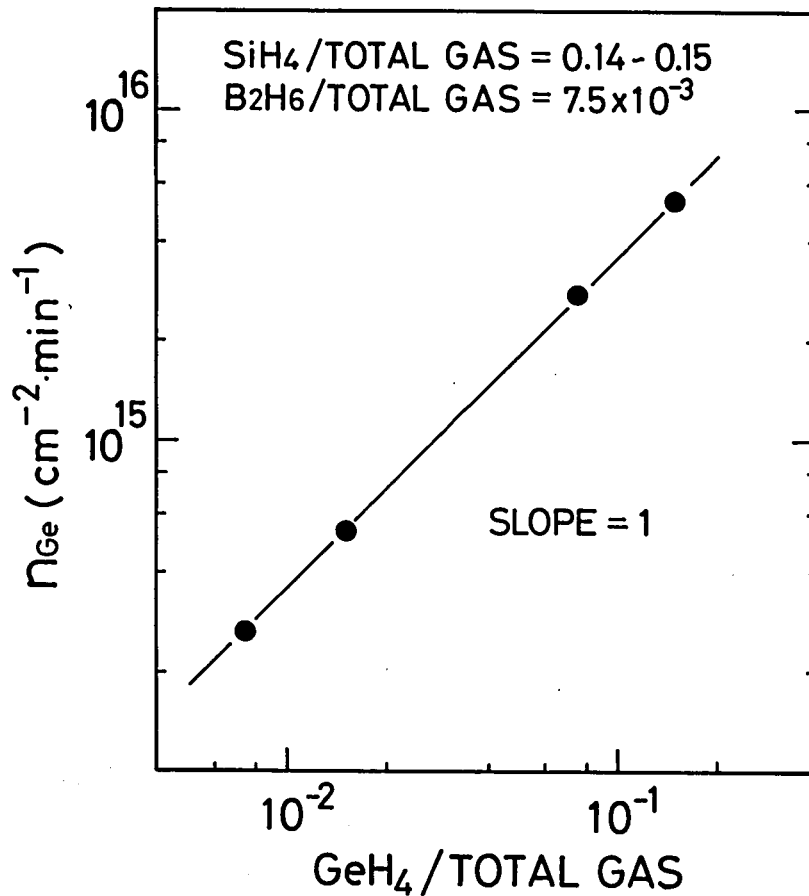


図 2.9 ゲルマニウムの堆積速度と全ガスに対する GeH<sub>4</sub> の流量比との関係

## 2.5 ま と め

この章では、本研究の対象である Si-Ge-B 系薄膜の作製法について述べ、製膜条件と膜組成との関係を明らかにし、さらに各元素原子の堆積過程について考察した。

本章の要点を以下に列記する。

(1) Si-Ge-B 系薄膜は、LPCVD 法により、ヘリウムで希釈した SiH<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 混合ガスを 500°C で熱分解して作製した。

(2) Si-B 系の組成をメチレン・ブルー吸光光度法で定量分析した。膜中のボロンとシリコンの原子数比  $N_B/N_{Si}$  はガス流量比 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub> の 10 ~ 40 倍程度大きい。本研究の対象とする Si-Ge-B 系は 10 mol% 程度以上のボロンを含む。

(3) Si-Ge-B 系におけるゲルマニウムとシリコンの原子数比  $N_{Ge}/N_{Si}$  は後方散乱法により求めた。 $N_{Ge}/N_{Si}$  は、GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub> の 5 倍程度である。

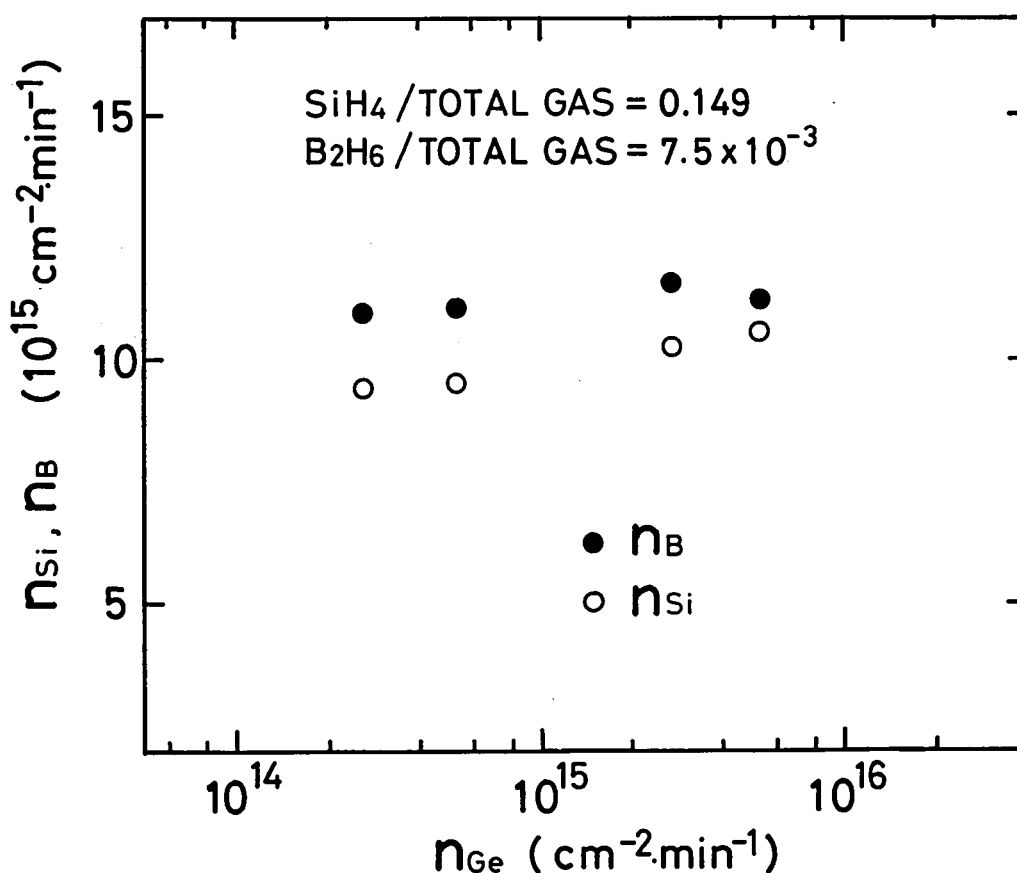


図 2.10  $SiH_4$ 分圧と  $B_2H_6$ 分圧とを一定に保ったときのシリコンの堆積速度およびボロンの堆積速度とゲルマニウムの堆積速度との関係

(4) ボロンが単位時間、単位面積当りに堆積する量、すなわちボロンの堆積速度は  $B_2H_6$ 分圧に比例する。

(5)  $SiH_4$ 分圧を一定に保っていても、 $B_2H_6$ 分圧を増すとシリコンの堆積速度は大きくなる。このことは、シリコンとボロンとの親和性が高く、固相表面に付着したシリコン原子の離脱確率がボロンの存在で小さくなることを示唆している。

(6)  $SiH_4$ 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る。これは、ボロンの堆積速度が大きくなることとボロンの存在によりシリコンの堆積速度が増加することに起因する。

(7) ゲルマニウムの堆積速度は  $GeH_4$ 分圧に比例する。

(8) シリコンおよびボロンの堆積速度は  $GeH_4$ 分圧の影響をほとんど受けない。

(9)  $SiH_4$ 分圧および  $B_2H_6$ 分圧を一定に保った状態で  $GeH_4$ 分圧を増すと成膜速度は大きくなる。これはゲルマニウムの堆積速度が増加することによっている。

## 参 考 文 献

- (1) K. Murase, A. Takeda and Y. Mizushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 561.
- (2) L. Ducret: *Anal. Chim. Acta.* **17** (1957) 213.
- (3) W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978) Chap. 5.

## 第3章 電気的性質<sup>(1), (2)</sup>

### 3.1 緒言

Si-Ge-B系薄膜の構造は、製膜温度が $500^{\circ}\text{C}$ と一定であっても、原料ガスの組成比の違いによって、アモルファス状態あるいは微結晶を含むアモルファス状態となる。ここでは、アモルファス状態とはX線回折において結晶面による回折ピークが観測されない状態を指す。本論文では完全なアモルファス状態での物性と微結晶を含むアモルファス状態での物性とを分けて扱い、この章では前者について電気的性質を述べる。後者は第5章で取上げる。

アモルファス Si-Ge-B の第1の特徴は、従来のアモルファス・シリコンにおける最大導電率より更に一桁以上高い導電率をもっていることである。水素化アモルファス・シリコンがその特質の多くを作製法に負っているのと同じく、アモルファス Si-Ge-B のこの特徴、したがって、その背景にある原子配列と電子構造も、LPCVD法という作製法に負うところが大きい。

以下、導電率を最初の手掛りにして、高導電率アモルファス Si-Ge-B の構造を探っていく。この過程で最初の重要な情報は直流導電率の温度依存性から得られる。3.2節で直流導電率の測定結果を示し、それに基づいてアモルファス Si-Ge-B の電子構造モデルを提案する。3.3節および3.4節では、それぞれ交流導電率および熱起電力という別の観点から提案したモデルを検討し、モデルの妥当性を明らかにする。

### 3.2 直流伝導

#### 3.2.1 実験方法

表面が $4500\sim 5000\text{\AA}$ の熱酸化膜で覆われた単結晶シリコン・ウエハを基板として、Si-Ge-B膜を作製し、次に、金属マスクを用いて直径が1mmのアルミニウム電極を1辺が1cmの正方形の四隅に蒸着し、この正方形部分を切出して試料とした。

測定は van der Pauw 法に基づき、 $250\sim 500\text{K}$ 程度の温度範囲において行なった。いくつかの試料については、室温でホール効果の測定も行なった。

### 3.2.2 測定結果

#### (1) 室温導電率

まず、ゲルマニウムが含まれない Si-B 2 元系の結果から述べる。図 3.1 は、室温 (300 K) 導電率とガス流量比  $B_2H_6/SiH_4$  との関係である。室温導電率は  $B_2H_6/SiH_4$  が小さい領域では  $B_2H_6/SiH_4$  を増すにつれて増加するが、 $B_2H_6/SiH_4$  が  $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  のところで最大値に達した後、さらに  $B_2H_6/SiH_4$  を増すと減少する。500°C で作製した Si-B 2 元系の最大室温導電率は  $0.4 \sim 0.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  である。これまでに報告されているアモルファス・シリコンにおける室温導電率の最大値は、n 型の場合<sup>(3)</sup>には常圧 CVD 法により 650°C で作製された燐添加のもので約  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、p 型の場合<sup>(4)</sup>にはグロー放電法で作製されたボロン添加の水素化アモルファス・シリコンで約  $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  である。本研究で発見されたアモルファス Si-B は従来のシリコン系アモルファス材料の導電率の限界を破るものである。

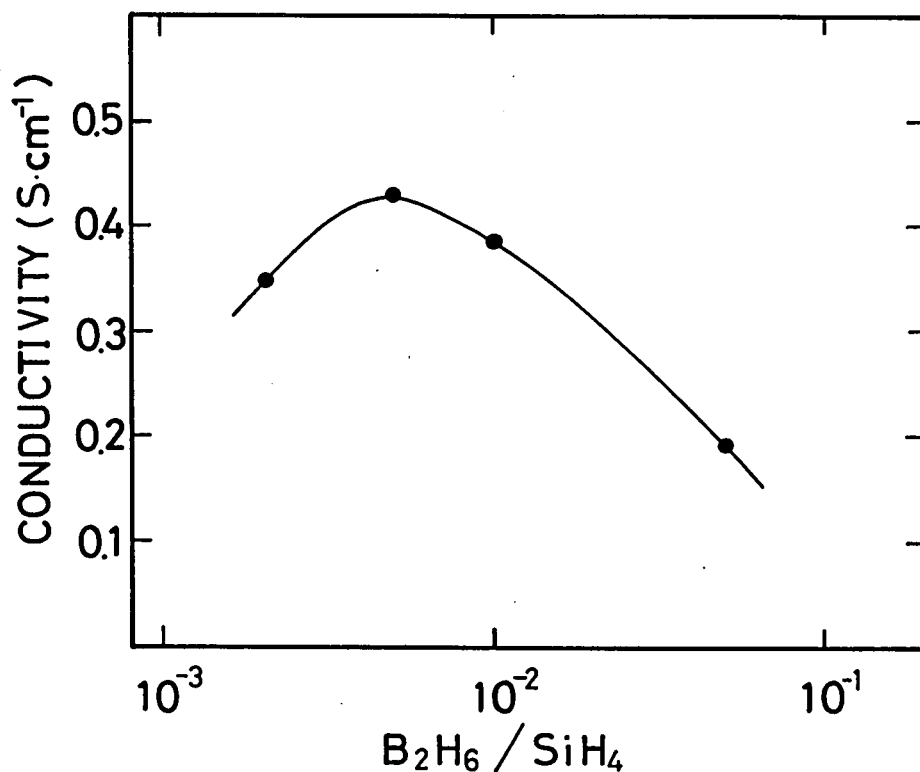


図 3.1 アモルファス Si-B の導電率とガス流量比  $B_2H_6/SiH_4$  との関係

アモルファス状態での室温導電率は、ゲルマニウムを加えて3元系にすると、Si-B2元系での最大値を超えてさらに増加することが見出された。図3.2は、 $B_2H_6 / (SiH_4 + GeH_4)$ を $1 \times 10^{-2}$ と一定に保って $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ を変えて作製したアモルファスSi-Ge-Bの室温導電率と $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ との関係である。膜中のゲルマニウムが多くなるにつれて室温導電率は大きくなり、アモルファスSi-Bでの最大室温導電率を凌駕する値が得られることがわかる。

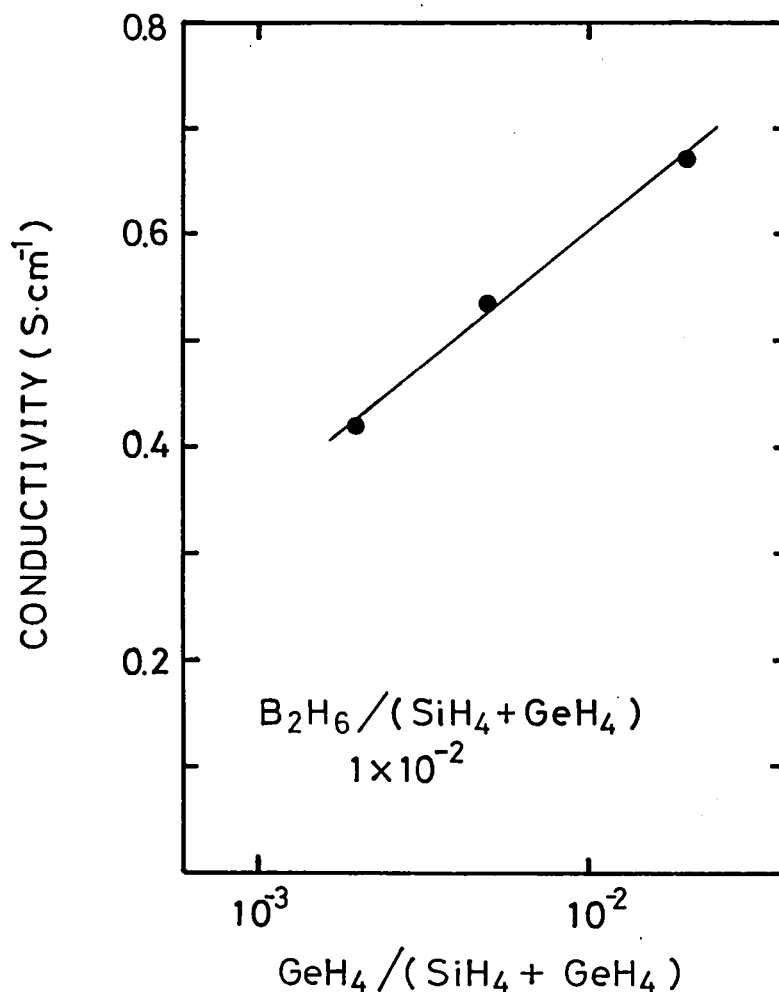


図3.2 導電率に対するゲルマニウムの効果

$GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ をさらに増加させると、図3.3に示すように、 $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ が $2 \sim 5 \times 10^{-2}$ のあたりから室温導電率が急上昇する。 $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ が $3 \times 10^{-1}$ のときには、室温導電率は $10^3 S \cdot cm^{-1}$ にも達する。ただし、 $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$ がこのように大きい場合には、時に膜表面が曇り完全な鏡面状態にならないことがある。しかし、これは製膜温度を下げることで解決できる。製膜温度を $450^\circ C$ に下げたとき、

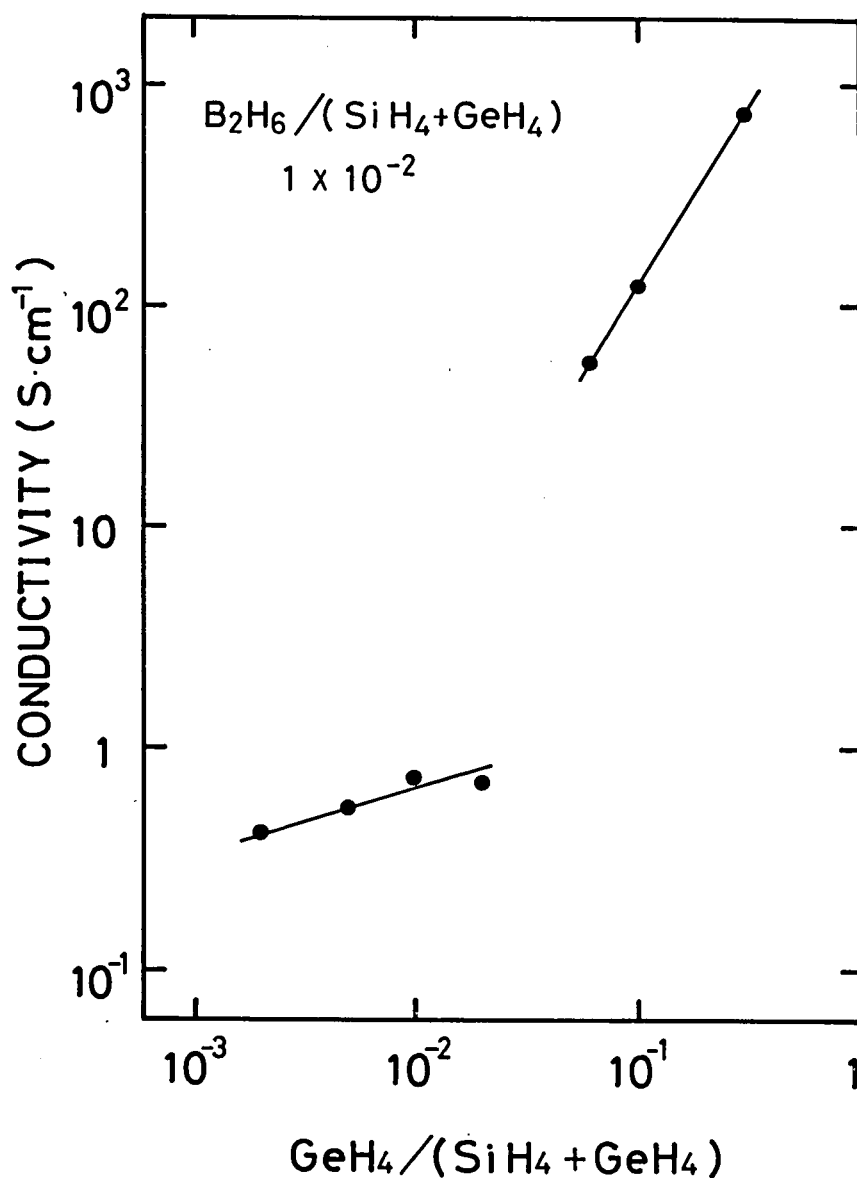


図 3.3 導電率に対するゲルマニウムの効果

$\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  が  $7 \times 10^{-1}$  の場合でも表面が鏡面状態の膜が得られ、その室温導電率は  $1.8 \times 10^8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  に達した。この室温導電率は固溶限界のボロンを含む単結晶シリコンの室温導電率に匹敵する。

X線回折測定の結果、図 3.3 で  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  が  $5 \times 10^{-2}$  以上の Si-Ge-B 膜には、ダイヤモンド構造の微結晶が含まれていることが明らかになった。X線回折ピークの半値幅から見積もられる結晶粒径は  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を増すと大きくなり、最大  $150 \text{ \AA}$  程度になる。ここでは、膜中のゲルマニウム組成比が大きくなったときに見られる室温導電率の急上昇が金属-絶縁体転移に関するものであることを指摘するにとどめて、微結晶



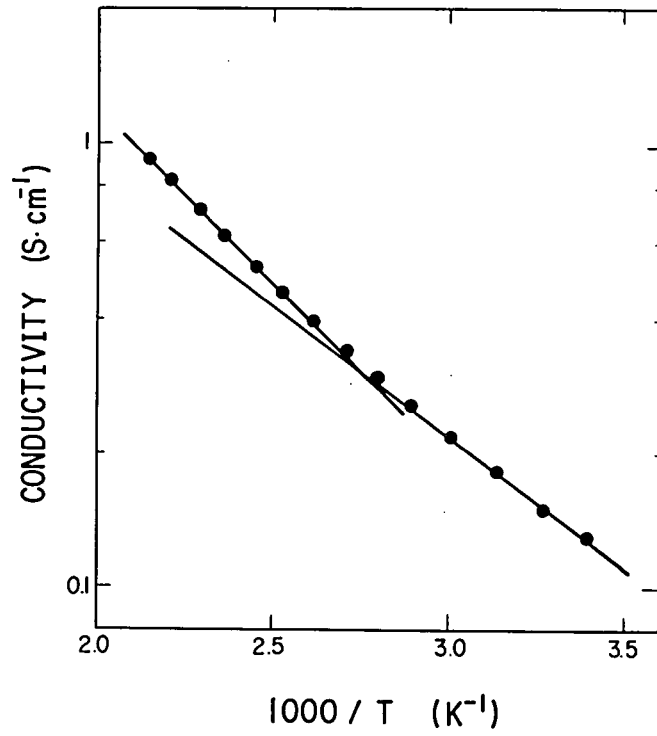
を含み高導電率を有する Si-Ge-B 膜の構造と物性は、本章以下で説明するアモルファス Si-Ge-B の物性を基礎にして、第 5 章であらためて詳述する。

次に、アモルファス Si-Ge-B のホール効果について述べる。製膜時のガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として得た膜厚  $4100\text{\AA}$  のアモルファス Si-Ge-B において、電流値  $10\ \mu\text{A}$ 、磁束密度  $0.52\text{ T}$  の条件で測定されたホール電圧は  $100\ \mu\text{V}$  程度であった。しかし、その符号は電流方向の反転および磁界方向の反転に対して反転せず、自由キャリア・モデルによっては説明ができない結果となった。

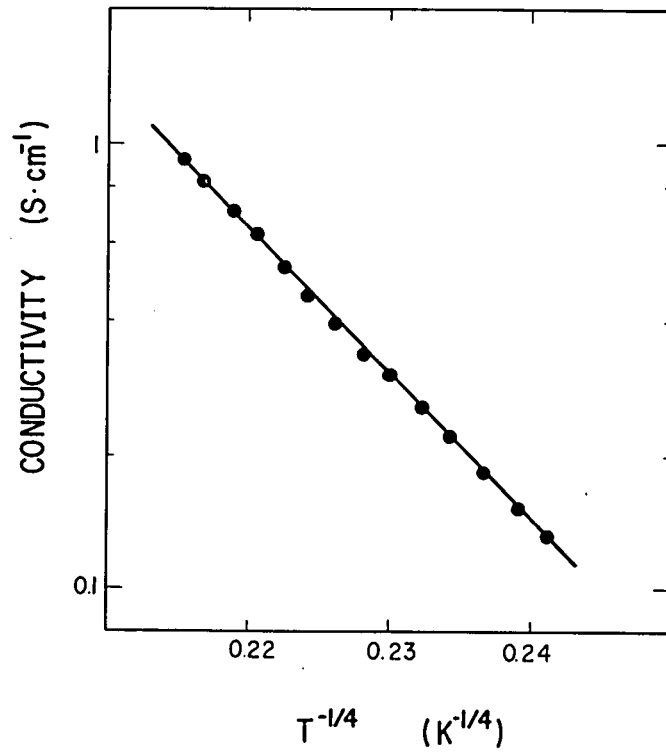
## (2) 導電率の温度依存性

グロー放電法で作製され、ボロンあるいは燐が添加された水素化アモルファス・シリコンでは、単結晶シリコンに類似の電子構造モデルが適用でき、室温付近での電気伝導はそれぞれ価電子帯の正孔あるいは伝導帯の電子が主役を演じている。<sup>(4)</sup> 価電子帯、伝導帯の電子状態は空間的に局在しておらず、広がった状態 (extended state) であり、そこでのキャリアは自由キャリアとみなせる。(1) で述べた室温でのホール効果の結果は、アモルファス Si-Ge-B における電気伝導の担い手をそのような見方にとらえることが適当でないことを意味している。アモルファス Si-B が、水素の有無の差はあるものの、ボロン添加水素化アモルファス・シリコンと同じくシリコンとボロンとから構成されているながら、これより一桁以上大きい室温導電率を現出していること自体、アモルファス Si-Ge-B 系の電子構造が従来の水素化アモルファス・シリコンのそれとは非常に異なっていることを示唆している。したがって、導電率  $\sigma$  の温度依存性も、水素化アモルファス・シリコンにおける  $\sigma \propto \exp(-E_a/kT)$  という活性化エネルギー  $E_a$  で特徴付けられるものとは異なったものになることが予想される。導電率の温度依存性は電気伝導機構、そしてその背景にある電子構造を解明するための最初の手掛りである。

図 3.4 にアモルファス Si-Ge-B における導電率の典型的な温度依存性を示す。導電率の対数が、図 3.4(a) では  $10^3/T$  に対して、同図(b) では  $T^{-1/4}$  に対して表示してある。測定温度の全域において、導電率は  $\sigma = \sigma_0 \exp\{- (T_0/T)^{1/4}\}$  の関係式で良く表わされることがわかる。表 3.1 は、種類の製膜条件下で得たアモルファス Si-Ge-B 系膜の導電率の温度依存性を上記の式にあてはめるときに求められるパラメータ  $\sigma_0$  および  $T_0$  の値をまとめたものである。



(a)



(b)

図 3.4 導電率の温度依存性

(a)  $\log \sigma$  対  $1000/T$ , (b)  $\log \sigma$  対  $T^{-1/4}$

製膜条件:  $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4 = 2.5 \times 10^{-2}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 5 \times 10^{-2}$

表 3.1 導電率  $\sigma = \sigma_0 \exp \{ - (T_0/T)^{1/4} \}$  における  
パラメータ  $\sigma_0$  および  $T_0$

| 製膜時のガス流量比                          |   | $\sigma_0$<br>( $S \cdot cm^{-1}$ ) | $T_0$<br>(K)      |
|------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| GeH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> |                                     |                   |
| 0                                  | $2 \times 10^{-3}$                              | $1.2 \times 10^6$                   | $1.6 \times 10^7$ |
| $2 \times 10^{-3}$                 | $1 \times 10^{-2}$                              | $7.3 \times 10^6$                   | $2.3 \times 10^7$ |
| $2 \times 10^{-2}$                 | $1 \times 10^{-2}$                              | $1.4 \times 10^6$                   | $1.4 \times 10^7$ |
| 0                                  | $5 \times 10^{-2}$                              | $1.8 \times 10^7$                   | $3.6 \times 10^7$ |
| $2.5 \times 10^{-2}$               | $5 \times 10^{-2}$                              | $1.2 \times 10^7$                   | $3.3 \times 10^7$ |
| $5 \times 10^{-2}$                 | $5 \times 10^{-2}$                              | $7.0 \times 10^6$                   | $2.6 \times 10^7$ |

$\sigma = \sigma_0 \exp \{ - (T_0/T)^{1/4} \}$  という関係式は、キャリアが広範囲ホッピング (variable-range hopping) 機構によって移動するとき得られることが Mott<sup>(5)</sup> によって指摘され、Mott の  $T^{-1/4}$  則として知られている。アモルファス Si-Ge-B においては、その導電率の温度依存性から、空間的に局在した電子状態 (localized state) を介する電子のホッピング伝導が支配的であり、従ってまた、高い導電率を実現するに足る多数の局在状態の存在することが予想される。

### 3.2.3 考 察

#### (1) 広範囲ホッピング伝導

前節で得た結果を広範囲ホッピング伝導の理論に基づいて解釈してゆくに先立って、ここで広範囲ホッピング伝導理論を説明する。

乱れた系では、原子のつくるポテンシャルの大きさの乱れや空間的な乱れがあるが、それら乱れの度合が大きくなると電子状態はすべて局在化してしまう。これは、Anderson<sup>(6)</sup> によって初めて定式化され、アンダーソン局在 (Anderson localization) と呼ばれている。このようにして電子状態が局在化している乱れた系では、局在状態のエネルギーは広い範囲にわたって分布している。電子がエネルギー準位の異なる局在状態間を遷移する場合には、状態間のエネルギー差はフォノンによって補償されなければならない。ある局在状態とそれに隣接する局在状態とのエネルギー差より遠く離れた局在状態とのエネルギー差の方が遙かに小さいときには、電子が隣接局在状態へ遷移する最隣接ホッピング (nearest-neighbour

hopping)の確率より遠くの局在状態へ遷移する確率の方が高くなることがある。このような場合には電子の遷移する距離が電子の存在する局在状態によっていろいろ変わるので、広範囲ホッピングの名が与えられている。

さて、位置が  $R_i$  でエネルギーが  $E_i$  の局在状態  $(R_i, E_i)$  から  $(R_j, E_j)$  なる局在状態へ電子が遷移する場合を考えよう。  $E_j > E_i$  のとき電子はエネルギー  $W = E_j - E_i$  をフォノンから受取らなくてはならない。いま、簡単のために1個のフォノンだけがこの過程に関与するとする。  $W \gg kT$  であれば、  $W$  のエネルギーをもつフォノンの数は  $\exp(-W/kT)$  に比例する。すなわち、電子がフォノンから  $W$  なるエネルギーを得る確率は  $\exp(-W/kT)$  に比例する。電子が距離  $R = |R_j - R_i|$  を移動するのはトンネル効果によるが、トンネル確率は両局在状態における電子の波動関数の重なり具合に依存する。簡単のため、  $R_i$  に局在する電子の波動関数  $\psi(r)$  が  $\psi(r) \propto \exp\{-\alpha|r - R_i|\}$  の型で与えられるものとする。  $\alpha$  は波動関数の拡がりを表わすパラメータで、その逆数  $\alpha^{-1}$  が拡がりの目安となる。二つの局在状態で  $\alpha$  が同じであると仮定するとトンネル確率は  $\exp(-2\alpha R)$  に比例する。したがって、局在状態間の遷移確率  $P_{ij}$  は、  $W > 0$  に対して

$$P_{ij} = P_0 \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \quad (3.1)$$

と表わせる。  $P_0$  は局在状態の性質および電子-フォノン相互作用に依存する。Mott は、電界  $F$  が  $R_i$  から  $R_j$  の方向に加わった場合の遷移確率を、式(3.1)における  $W$  を  $W - eFR$  でおきかえたものとし、これをもとに電界が小さく  $eFR \ll kT$  が成立するときには導電率  $\sigma$  が式(3.1)に比例することを導き、さらに式(3.1)を最大にするような遷移過程が導電率を決定すると考えた。遷移確率を最大にするような  $R$  と  $W$  との関係は以下のようにして求められる。局在状態  $(R_i, E_i)$  からエネルギー  $E_j = E_i + W$  なる局在状態への遷移を考える。  $R_i$  を中心とする半径  $R$  の球を考えたとき、この球に含まれ且つエネルギーが  $E_i$  と  $E_j$  との間にある局在状態の数は、状態密度が一定で  $N_F$  である場合には、

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N_F W$$

である。したがって、  $R_i$  を中心とし

$$R = \left( \frac{3}{4 \pi N_F W} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

なる半径をもつ球の内に  $E_j$  なるエネルギーの局在状態が1個見つかることになる。  $R$  と  $W$  と

の関係が式 (3.2) であるとき、式 (3.1) が最大値をとるのは、

$$\frac{d}{dR} \left( 2\alpha R + \frac{W}{kT} \right) = 0$$

より、

$$R = \left( \frac{9}{8\pi\alpha kTN_F} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.3)$$

であることが導かれる。この最確ホッピング距離に対応する最確ホッピング・エネルギーは式 (3.2), (3.3) から次式で与えられる。

$$W = \left[ \frac{2(\alpha kT)^3}{9\pi N_F} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.4)$$

式 (3.3), (3.4) を式 (3.1) に代入することにより、導電率の温度依存性が次のように求まる。

$$\sigma \propto \exp \left\{ - (T_0/T)^4 \right\} \quad (3.5)$$

$$T_0 = \frac{512}{9\pi} \cdot \frac{\alpha^3}{kN_F} \simeq (2.06)^4 \frac{\alpha^3}{kN_F} \quad (3.6)$$

以上が、Mott が  $T^{-1/4}$  則を導いた方法であるが、電界下での遷移確率の与え方、最確ホッピングが導電率を決定するという仮定等、厳密性に欠けるところがある。例えば、電界  $F$  が加わっている場合の、状態  $(R_i, E_i)$  から  $(R_j, E_j)$  への遷移確率  $\Pi_{ij}$  と逆方向の遷移確率  $\Pi_{ji}$  との差は、始状態に電子があり終状態が空である確率や電気化学ポテンシャルの印加電界にもとづく空間的变化を考慮すると、次のように表わされる。

$$\Pi_{ij} - \Pi_{ji} = \frac{\Pi_{ij}^0}{kT} (eFR_{ij} + \mu_i - \mu_j) \quad (3.7 a)$$

$$\Pi_{ij}^0 = P_0 \exp \left( -2\alpha R - \frac{|E_i - E_F| + |E_j - E_F| + |E_i - E_j|}{2kT} \right) \quad (3.7 b)$$

ここで、 $\mu_i$  は  $R_i$  での電気化学ポテンシャルで、電界が加わることによりフェルミ・レベル  $E_F$  からずれる。

式 (3.7 a) は状態  $(R_i, E_i)$ ,  $(R_j, E_j)$  間の電流、したがって、導電率  $G_{ij}$  を与える。広範囲ホッピング伝導に対しては、式 (3.7) を出発点として、全系を導電率  $G_{ij}$  のネットワークとみなし、パーコレーション (percolation) 理論を用いて、Mott の方法よりも厳密に扱う試みが種々なされている。<sup>(7)-(10)</sup> しかし、それらはいずれも  $T^{-1/4}$  則が第1近

似として成立することに帰着している。各理論において用いられている仮定の差は、導電率  $\sigma = \sigma_0 \exp \{-(T_0/T)^{1/4}\}$  における  $\sigma_0$  と  $T_0$  とに反映されるが、 $T_0$  の方はいずれの理論においても

$$T_0 = r^4 \frac{\alpha^3}{kN_F} \quad (3.8)$$

の形で表わされ、 $r$  は 2 に近い値になる。

以下、本項では、ここで導いた各式に基づいて、アモルファス Si-Ge-B の直流導電率を解析する。

## (2) アモルファス Si-Ge-B の構造

室温付近でも広範囲ホッピング伝導が支配的であるための前提条件は、高密度の局在状態が、フェルミ準位が含まれる広いエネルギー範囲にわたって存在することである。<sup>(11)</sup> この前提条件が満たされていることの実験的証拠は第 4 章において光学的性質から導くこととし、以下、本項ではこの前提の上に立って議論を進める。先ず、ここでは、そのような電子構造の背景にあるアモルファス Si-Ge-B の構造、すなわち原子配列について考察する。

第 1 章でも触れたが、アモルファス・シリコンにおける原子ネットワークの中には、通常、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  にも及ぶ多量の不對結合が存在する。これは、シリコンが 4 配位の共有結合という空間的柔軟度の小さい結合の仕方では原子ネットワークを構成するため、正四面体配置からのずれに伴って原子ネットワーク中に蓄積される歪エネルギーを緩和するために結合が切断された結果である。

さて、原子配列の自由度と歪エネルギーという点に関してアモルファス Si-Ge-B を眺めてみよう。第 2 章で示したように、本研究で対象としているアモルファス Si-Ge-B には数 mol % 以上の組成比でボロンが含まれている。単結晶シリコンや単結晶ゲルマニウムに不純物として含まれるボロンの固溶限度は 1 mol % 程度である。<sup>(12)</sup> これらのボロンはシリコンやゲルマニウムと同様に 4 配位で結合しているが、多量のボロンが含まれるアモルファス Si-Ge-B 中では、ボロンは 4 配位だけでなく、一部は 3 配位状態で原子ネットワークの中に組込まれるだろう。立体的な 4 配位結合の中に 3 配位結合が一部混じることによって原子配列の自由度は大きくなる。これによって、アモルファス Si-B およびアモルファス Si-Ge-B においては、アモルファス・シリコンとは異なり、不對結合を発生させることなく、不規則な原子ネットワークを構築することが可能になるだろう。この

ような原子ネットワークは連続不規則ネットワーク (continuous random network) と言われる。ところで、シリコンとボロンとを混在させることでこのような効果が期待される反面、シリコンとボロンとは4配位共有結合半径がそれぞれ  $1.17 \text{ \AA}$  および  $0.85 \text{ \AA}$  と互いに大きく異なるので、<sup>(13)</sup> それに起因して歪エネルギーが増加することが考えられる。しかし、この歪はゲルマニウムによって緩和されるだろう。ゲルマニウムの4配位共有結合半径は  $1.22 \text{ \AA}$  であり、<sup>(13)</sup> ボロンとは逆にシリコンより大きいからである。

次に、電子構造を決定するポテンシャル分布と上に述べた組成ならびに原子配列との関わりについて考える。単一元素で構成されているアモルファス・シリコンとは違って、アモルファス Si-Ge-B においては原子構造の異なる3種の元素が混在していることによるポテンシャルの乱れ、つまり、組成の乱れ (compositional disorder) に起因するポテンシャルの乱れが存在する。これは2元系より3元系と、系を多元化するほど大きくなる。さらに、先に示したように各元素原子の原子半径が互いに大きく異なっていることは原子配置の乱れ (positional disorder) を増加させ、ポテンシャルの乱れを大きくすることにつながる。このようなポテンシャルの乱れは、(1)で言及したアンダーソン局在をひきおこし、電子状態の局在化をもたらす。不規則系の電子構造に関して、フェルミ準位が含まれているエネルギー領域内で電子状態が局在化している物質、言い換えれば、局在化した縮退電子ガスを、Anderson<sup>(14)</sup> はフェルミ・ガラス (Fermi glass) と呼んだ。アモルファス Si-Ge-B は、その電子構造において、フェルミ・ガラスであると考えられる。

ここで、アモルファス・シリコンとアモルファス Si-Ge-B とにおける局在電子状態の違いについて注意しておく。アモルファス・シリコンにも高濃度の局在状態が存在する。これは、大部分、不對結合に起因するものである。すなわち、位相的乱れ (topological disorder) に起因している。これに対し、アモルファス Si-Ge-B は連続不規則ネットワークを形成しており、原則として位相的乱れはない。局在した電子状態を高濃度に含むということに関しては、アモルファス・シリコンもアモルファス Si-Ge-B も同じであるが、局在化の背景は両者で全く異なっているのである。このことは、後で述べるように実験的には ESR によって確かめることができる。

さて、アモルファス Si-Ge-B の構造に関して考えたモデルの要点を整理しておこう。

- (i) 原子配列は、多元化によってもたらされた連続不規則ネットワークによって特徴付けられる。
- (ii) 電子構造は、組成の乱れと配置の乱れとによってアンダーソン局在化し、広いエネ

ルギ領域にわたって存在する電子状態によって特徴付けられる。

本節の以下、ならびに、次章以下において、アモルファス Si-Ge-B の種類の性質がこのモデルを基にして統一的に解釈できることを示し、このモデルの妥当性を確認することにするが、それに先立ち、次に ESR の測定結果および熱処理に伴う構造変化を述べて、このモデルに対する最初の実験的検証を行なっておく。

### (3) 構造モデルの検証

上で提案したアモルファス Si-Ge-B の構造モデルが正しければ、高濃度の局在状態が存在しても不對結合の数は少ない。不對結合を簡便に検出する実験手段に ESR がある。

種類の条件で作製したアモルファス Si-Ge-B 膜について ESR の測定を行なった。膜を堆積させる基板には、表面を  $4800\text{\AA}$  の熱酸化膜で覆った単結晶シリコン・ウエハを用いた。単結晶シリコン・ウエハの規格は、ボロン添加、抵抗率  $6\Omega\cdot\text{cm}$ 、面方位 (100)、厚さ  $280\mu\text{m}$  である。測定は、日本電子製 JES-FE 型電子スピン共鳴装置により、Xバンドのマイクロ波を用いて行なった。磁場の変調周波数は  $100\text{kHz}$  である。 $g$  値の較正には  $\text{Mn}^{2+}$  からの信号 ( $g$  値 1.981) を用い、スピン密度の算出は、スピン密度が既知の基準試料であるウィーク・コール (weak coal) からの信号と比較することにより行なった。測定はすべて室温で行なった。

2種の ESR 信号が観測された。一方は  $g$  値が  $2.005\sim 2.006$  の信号、もう一方は  $g$  値が  $2.008$  の信号である。後者はボロン組成比が大きい場合に現われるが、同時にゲルマニウム組成比を大きくすると消滅する。信号の形状は両者ともローレンツ型である。表 3.2 に測定結果をまとめた。

シリコンの不對結合からは  $g$  値が  $2.0055$  の ESR 信号が得られるのであるが、<sup>(15)</sup> このことからアモルファス Si-Ge-B において得られた  $g$  値が  $2.005\sim 2.006$  の ESR 信号はシリコンの不對結合に起因していると考えられる。信号強度から見積もったスピン密度、従って、不對結合密度は  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  程度である。この値は従来のアモルファス・シリコンにおける値、約  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  と比べると著しく小さい値であり、また、グロー放電法や反応性スパッタ法で作製される水素化アモルファス・シリコンや弗素化アモルファス・シリコンの中でも良質のものにおける値  $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$  と同程度である。<sup>(16)-(18)</sup> これらの水素化あるいは弗素化アモルファス・シリコンでは、結合手が 1 本の水素や弗素が不對結合を終端する結果、上記のように不對結合密度が低くなっており、これに伴って局在状態密度も低くなっている。一方、アモルファス Si-Ge-B において不對結合密度が低いのは(2)で述べた多



表 3.2 ESR の測定結果

| 製膜時のガス流量比   |  | g 値                    | 線 幅 <sup>(1)</sup><br>(G) | スピン密度<br>( $\text{cm}^{-3}$ ) |
|---|--|------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| GeH <sub>4</sub><br>SiH <sub>4</sub> + GeH <sub>4</sub> | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub><br>SiH <sub>4</sub> + GeH <sub>4</sub> |                        |                           |                               |
| 0   | $2 \times 10^{-3}$   | 2.005 ~ 2.006          | 20                        | $1 \times 10^{17}$            |
| 0   | $5 \times 10^{-3}$   | 2.005 ~ 2.006          | 20                        | $2 \times 10^{17}$            |
| 0   | $1 \times 10^{-2}$   | 2.005 ~ 2.006          | 20                        | $2 \times 10^{17}$            |
| 0   | $1 \times 10^{-1}$   | 2.005 ~ 2.006<br>2.008 | 20<br>120                 | (2)<br>$1 \times 10^{19}$     |
| 0   | $3 \times 10^{-1}$   | 2.008                  | 50                        | $1 \times 10^{19}$            |
| $1 \times 10^{-1}$                                      | $1 \times 10^{-2}$   | 検出されず                  |                           |                               |
| $3 \times 10^{-1}$                                      | $3 \times 10^{-1}$   | 2.005 ~ 2.006          | 20                        | $5 \times 10^{16}$            |

(1) 微分信号のピーク間幅

(2)  $g = 2.008$  の信号と重なっているため算出が困難

元化の効果によるものと解釈する。この場合、水素化あるいは弗素化アモルファス・シリコンと異なり、低い不対結合密度は低い局在状態密度を意味しないことを指摘しておこう。

ガス流量比を  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 \geq 5 \times 10^{-2}$  として製膜したボロン組成比が大きいアモルファス Si-B からは、g 値が 2.008 の信号が検出されたが、この信号を与える電子スピンの密度はボロン組成比が大きくなってあまり変化せず  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度である。信号の線幅はボロン組成比が大きくなると狭くなる。この ESR 信号の強度は、ゲルマニウムを導入してアモルファス Si-B からアモルファス Si-Ge-B へと 3 元系にすると低下する。信号の起源は明らかでないが、(2) で述べたようにゲルマニウムはシリコン、ボロン間の原子半径の差に起因する歪を緩和するであろうことを考慮すると、シリコン系へのボロン導入によってもたらされた歪に関与するものと推察される。

次に、熱処理に伴う構造変化について述べる。アモルファス Si-B あるいはアモルファス Si-Ge-B において連続不規則ネットワークが実現されているならば、その構造は安定であると予想される。これを熱処理に対する安定性から確認する。

厚さ  $4800\text{\AA}$  の熱酸化膜で表面が覆われた単結晶シリコン・ウエハの上にアモルファス Si-B を堆積させ、これを製膜温度  $500^\circ\text{C}$  より高い  $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  で熱処理した。熱処理

はアルゴン雰囲気で行ない、熱処理時間は30分間とした。アモルファスSi-Bの製膜条件は、ガス流量比 $B_2H_6/SiH_4$ が $5 \times 10^{-3}$ と $1 \times 10^{-2}$ との2種である。

図3.5は熱処理温度と室温導電率との関係である。室温導電率は熱処理温度が高くなるにつれて増加する。増加の度合は、 $700^\circ C$ までは比較的緩やかで、 $700^\circ C$ から $800^\circ C$ の間で急になる。これらの各試料をX線回折によって調べたところ、 $700^\circ C$ 以下で熱処理した試料はアモルファス状態であるが、 $800^\circ C$ 以上で熱処理した試料からは回折ピークが観測され、これらはアモルファス状態の中に微結晶が含まれる状態になっていることが判明した。微結晶は、回折ピークの位置から、ダイヤモンド構造であることが判った。表3.3

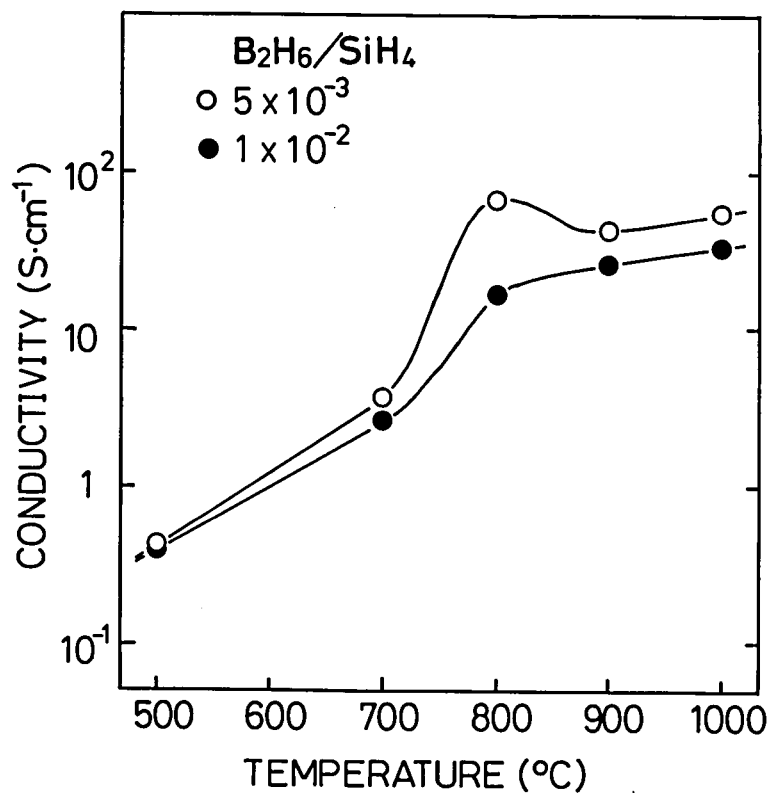


図 3.5 室温導電率と熱処理温度との関係

はX線回折測定の結果をまとめたものである。回折ピークの半値幅から見積もられる結晶粒径は $100\text{\AA}$ 程度で非常に小さい。この結果から、熱処理温度が $700^\circ C$ のときと $800^\circ C$ のときとの間で見られる室温導電率の大きな変化は、結晶化に起因していると結論できる。グロー放電法で作製される水素化アモルファス・シリコンの場合は、結晶化温度は $700^\circ C$ 以下である。<sup>(19)</sup>アモルファスSi-Bの結晶化温度が $700^\circ C$ より高いことは、原子の不規則ネットワークが安定であることを意味し、連続不規則ネットワークとなっていることを裏

表 3.3 熱処理を施した Si-B 膜における X 線回折の測定結果

X 線 : Cu-K $\alpha$ , Si-B 膜厚 : 4000 Å

| 製膜時の<br>ガス流量比<br>B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> | 熱処理温度<br>(°C)        | 回折ピーク<br>角 2 $\theta$<br>(deg) | 結晶面<br>方位 | 格子定数<br>(Å) | 結晶粒径<br>(Å) | 相対ピーク<br>強度 |
|--|----------------------|--------------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 5 × 10 <sup>-3</sup>   | 800                  | 28.33                          | 111       | 5.456       | 75          | 1           |
|  |                      | 47.35                          | 220       | 5.430       | 91          | 0.29        |
|  | 900                  | 28.45                          | 111       | 5.433       | 93          | 1.45        |
|  |                      | 47.45                          | 220       | 5.419       | 107         | 0.40        |
|  |                      | 56.43                          | 311       | 5.408       | 84          | 0.17        |
|  | 1,000                | 28.38                          | 111       | 5.447       | 107         | 1.79        |
|  |                      | 47.38                          | 220       | 5.427       | 130         | 0.55        |
|  |                      | 56.10                          | 311       | 5.437       | 130         | 0.29        |
|  | 1 × 10 <sup>-2</sup> | 800                            | 28.33     | 111         | 5.456       | 107         |
| 47.15  |                      |                                | 220       | 5.452       | 113         | 0.18        |
| 900  |                      | 28.30                          | 111       | 5.462       | 95          | 1.03        |
|  |                      | 47.53                          | 220       | 5.410       | 79          | 0.30        |
| 1,000  |                      | 28.33                          | 111       | 5.456       | 114         | 1.40        |
|  |                      | 47.30                          | 220       | 5.435       | 129         | 0.38        |
|  |                      | 56.05                          | 311       | 5.441       | 171         | 0.23        |

付けるものである。

上に述べたように、高温熱処理を施した後に現われる結晶はダイヤモンド構造である。すなわち、結晶内の原子は 4 配位で配列している。これをもとにして、アモルファス Si-Ge-B 内での原子配列が主に 4 配位であることを、次に示す。このために、アモルファス Si-Ge-B を熱処理によって結晶化させたときに生じる体積変化を調べた。表 3.4 は、ガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として作製したアモルファス Si-Ge-B の膜厚と、これをアルゴン中で熱処理した後の膜厚とをまとめたものである。先に述べたとおり、アモルファス Si-Ge-B は 800°C の熱処理によっても結晶化するが、十分な結晶化を図るために 900°C で熱処理を行なった。熱処理時間は 1 時間とした。膜厚の測定誤差は ± 50 Å 以内である。表から明らかなように、結晶化の前後で膜厚に有意差は見られない。たとえば、シリコンのイオン半径は 4 配位の場合に

表 3.4 熱処理による結晶化の前後の膜厚

アモルファス Si-Ge-B の製膜条件:  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$

$$= \text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$$

熱処理条件: アルゴン中,  $900^\circ\text{C}$ , 1 時間

| 試料番号                  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 熱処理前 ( $\text{\AA}$ ) | 5300 | 5280 | 4700 | 4400 | 3650 | 3650 | 3790 | 3850 |
| 熱処理後 ( $\text{\AA}$ ) | 5300 | 5180 | 4700 | 4450 | 3700 | 3680 | 3730 | 3860 |

は  $0.40 \text{\AA}$  であるが, 6 配位になると  $0.47 \text{\AA}$  となり,<sup>(20)</sup> 配位数によって大きく変わる。従って, 結晶化に伴って配位数が変化すると膜厚の測定誤差を大きく上回る膜厚変化が見られるだろう。結晶化の前後で有意な膜厚変化が見られないという実験結果は, アモルファス状態においても Si-Ge-B の原子ネットワークが主として 4 配位の原子配列で構成されていることを示唆するものである。

#### (4) 測定結果の解析

本項(2), (3)で, アモルファス Si-Ge-B の構造モデルを提案しその妥当性を実験によって示した。提案した構造を背景に, 高密度の局在状態が存在しうることについても述べたが, ここでは電子構造に関して, 直流導電率の測定結果を広範囲ホッピング伝導の理論に沿って解釈しながら, 考察する。

広範囲ホッピング伝導が起こるためには, 対象とする電子状態が局在していることが必須条件である。Ambegaokar たち<sup>(8)</sup> は, ホッピング伝導をパーコレーション理論に基づいて扱ったが, その中で, 電子状態が局在しているための条件を次式で与えた。

$$\frac{16 \pi N_F U}{\alpha^3} < \eta \quad (3.9)$$

ここで,  $N_F$  はフェルミ準位における電子状態の密度である。いま考察の対象としているエネルギー領域にはフェルミ準位が含まれるが, このエネルギー領域内で電子状態の密度は一定であると仮定する。 $U$  は電子状態の電子に対する束縛エネルギー,  $\alpha$  は本項(1)で述べた波動関数の拡がりを表わすパラメータ,  $\eta$  はパーコレーション臨界密度における電子状態当りの結合の数である。ところで, 広範囲ホッピング伝導の  $T^{-1/4}$  則における特性温度  $T_0$  は式(3.8), すなわち

$$T_0 = \gamma^4 \frac{\alpha^3}{k N_F}$$

で与えられる。これと式(3.9)とを組合せると、局在条件は次のように表現できる。

$$T_0 > \frac{16\pi \gamma^4 U}{k \eta} \quad (3.10)$$

つまり、導電率が $T^{-1/4}$ 則で表わされても、 $T_0$ が式(3.10)の条件を満たさなければ、電気伝導を広範囲ホッピング機構に基づいて解釈することは妥当性を欠くことになる。

表3.1に掲げた各種試料の $T_0$ が式(3.10)の条件を満たしているか否かを確認する。 $U$ 、 $\eta$ に対してAmbegaokarたちが仮定した値は、それぞれ0.3eVおよび2である。この値をそのまま用いることにして、 $\gamma$ を2とすると式(3.10)の右辺は $1.4 \times 10^6$  Kとなる。表3.1における $T_0$ はいづれもこの値より一桁以上大きい。したがって、アモルファスSi-Ge-Bの電気伝導に広範囲ホッピング機構を適用することに問題はない。

次に、広範囲ホッピング伝導のパラメータである $N_F$ 、最確ホッピング距離 $R$ 、最確ホッピング・エネルギー $W$ を、それぞれ式(3.8)、(3.3)、(3.4)を用いて見積もってみる。表3.5に、 $\alpha^{-1}$ を5Åと仮定して求めた結果を示す。 $N_F$ は膜中のボロン組成比が増えると減少し、ゲルマニウム組成比が増えると増加しているが、この傾向は、すべての膜に対して $\alpha^{-1}$ を5Åに固定するという仮定の下で導かれたものであり、この仮定が妥当であるという保証がない限りは傾向そのものについて議論することは適当でない。本項(2)、(3)で述べた構造モデルからは、ボロン組成比が増えたときには $\alpha^{-1}$ が減少することが予想され、従って、 $N_F$ はむしろ増加すると考えられる。このように、直流伝導に関する測定結果だけ

表 3.5 ホッピング・パラメータ

| 製膜時のガス流量比                   |                                     | $N_F$<br>( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ) | $R$<br>(Å) | $W$<br>(eV) |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|------------|-------------|
| $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$ | $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ |  |            |             |
| 0                           | $2 \times 10^{-3}$                  | $1.1 \times 10^{20}$                               | 28         | 0.098       |
| $2 \times 10^{-3}$          | $1 \times 10^{-2}$                  | $7.2 \times 10^{19}$                               | 31         | 0.11        |
| $2 \times 10^{-2}$          | $1 \times 10^{-2}$                  | $1.2 \times 10^{20}$                               | 27         | 0.094       |
| 0                           | $5 \times 10^{-2}$                  | $4.6 \times 10^{19}$                               | 35         | 0.12        |
| $2.5 \times 10^{-2}$        | $5 \times 10^{-2}$                  | $5.1 \times 10^{19}$                               | 34         | 0.12        |
| $5 \times 10^{-2}$          | $5 \times 10^{-2}$                  | $6.6 \times 10^{19}$                               | 32         | 0.11        |

からは、膜組成の変化と  $N_F$  の増減との間の明確な関係は導けないが、 $N_F$  の値が  $10^{20} \text{cm}^{-3}$   $eV^{-1}$  程度であることは、大雑把な推定値として認めてよいだろう。 $N_F$  の値については第4章で再度とりあげ、光学的性質をもとに検討する。

さて、広範囲ホッピングの場合にはホッピング距離は最隣接局在状態間の距離よりも大きい。表3.5に示した最確ホッピング距離は約  $30 \text{Å}$  である。この値は各構成原子の4配位共有結合半径の約30倍であるので、上記の要請は確かに満たされていることがわかる。

以上の検討では、測定値として  $T_0$  のみをとって、これをもとに解析を行なったが、次に、 $\sigma = \sigma_0 \exp \{-(T_0/T)^{\nu_4}\}$  の表式における  $\sigma_0$  にも着目する。 $\sigma_0$  も  $N_F$  と  $\alpha$  を含むが、その関数形は、 $T_0$  が理論の違いによらずに式(3.8)の形で与えられるのに対し、理論の出発点に置かれた仮定に大きく依存する。すなわち、 $\sigma_0$  は式(3.1)における  $P_0$  を反映するが、 $P_0$  は局在状態や電子-フォノン相互作用をどのように扱うかによってその表式が異なってくるからである。たとえば、Mott<sup>(5)</sup> は

$$\sigma_0 = 2 e^2 R^2 \nu_{\text{ph}} N_F = 2 e^2 \nu_{\text{ph}} \left( \frac{9 N_F}{8 \pi \alpha k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

を与えており、Apsley と Hughes<sup>(10)</sup> はパーコレーション理論を適用して

$$\sigma_0 = e^2 \nu_{\text{ph}} \left( \frac{3 N_F^3}{2 \pi \alpha^5 k T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.12)$$

を導いた。 $\nu_{\text{ph}}$  はフォノン振動数である。文献(5), (8)~(10)の中で与えられている  $\sigma_0$  のうちいずれを用いるにしても、 $\sigma_0$  と  $T_0$  とを同時に考慮すると、 $\alpha^{-1}$  と  $N_F$  について次のような傾向を導くことができる。

- (i) ボロン組成比を増すと、 $\alpha^{-1}$  は減少し、 $N_F$  は増加する。
- (ii) ゲルマニウム組成比を増すと、 $\alpha^{-1}$  は増加し、 $N_F$  は減少する。

この傾向の妥当性については、後に述べるように  $\sigma_0$  の実測値と理論値との間には不一致が見られるので、別に検討を要するが、少なくとも、(i), (ii)に述べた  $\alpha^{-1}$  と膜組成との関係は、アモルファス Si-Ge-B の構造モデルと矛盾しない。シリコンとボロンとから構成される系にゲルマニウムを加えていったとき  $\alpha^{-1}$  が増加するのは、系の実効誘電率が増加することに起因していると考えられる。

(i)を認めると、図3.1に示した結果は次のように解釈することができる。ボロン組成比の小さい領域で室温導電率がボロン組成比とともに増加するのは、 $N_F$  が増しホッピング確率が増加することによる。ボロン組成比がある値を越えると、今後は逆に、ボロン組成比

の増加に対して室温導電率が減少するのは、 $\alpha^{-1}$ の減少によってトンネル確率の減少する効果が $N_F$ の増加による効果を上回るようになるためである。

ゲルマニウム組成比とともに室温導電率が増加するという図 3.2, 図 3.3 に示した結果には, (ii) に示した  $\alpha^{-1}$  の増大が効いていると考えられる。この点は第 5 章において再度議論する。

ところで, 上でも触れたが,  $\sigma_0$  には実測値と理論値との間に大きな不一致が見られる。表 3.5 で与えた  $N_F$  の値を式 (3.11) あるいは式 (3.12) に代入すると,  $\sigma_0$  の測定値から  $\nu_{ph}$  を求めることができる。計算してみると  $\nu_{ph}$  は  $10^{17} \text{ s}^{-1}$  程度になる。一方, Mott<sup>(5)</sup> はアモルファス・シリコンに対して最大フォノン振動数を  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  と見積もっている。この値は, 単結晶シリコンのデバイ温度  $\Theta$  が 689 K であり,<sup>(20)</sup>  $k\Theta = h\nu$  から  $\nu \sim 1.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  となることを考慮すると妥当な値といえよう。 $\nu_{ph}$  は最大フォノン振動数より高くなれないが, 算出した値は上記最大フォノン振動数を遙かに上回っている。このような,  $\sigma_0$  に見られる理論値と実測値とのくいちがい, すなわち,  $\sigma_0$  の実測値が理論値より遙かに大きくなることは, スパッタ法で作製したアモルファス・シリコン<sup>(21), (22)</sup> や蒸着法で作製したアモルファス・シリコン<sup>(23), (24)</sup> においても指摘されている。この原因が, 理論上の問題に起因しているのか, あるいは実験上の問題に起因しているのかは, 目下明らかにされていないが,<sup>(25)</sup> たとえば, 理論においては本項(1)でも触れたように 1 フォノン過程だけを考えていることなど単純化しすぎている点があり, 出発点の仮定を見直すことも必要であろう。

### 3.3 交流伝導

#### 3.3.1 実験方法

測定試料の形状を図 3.6 に示す。石英基板上に堆積させたアモルファス Si-Ge-B 膜の表面に二つのアルミニウム電極が平行に対置するように蒸着されたものである。

測定にはインピーダンス・アナライザ(横河ヒューレット・パッカート製 4192A)を用い, 図 3.6 に示したように 4 端子対測定法によった。測定周波数範囲は  $10^3 \sim 10^7 \text{ Hz}$  である。測定はすべて室温で行なった。

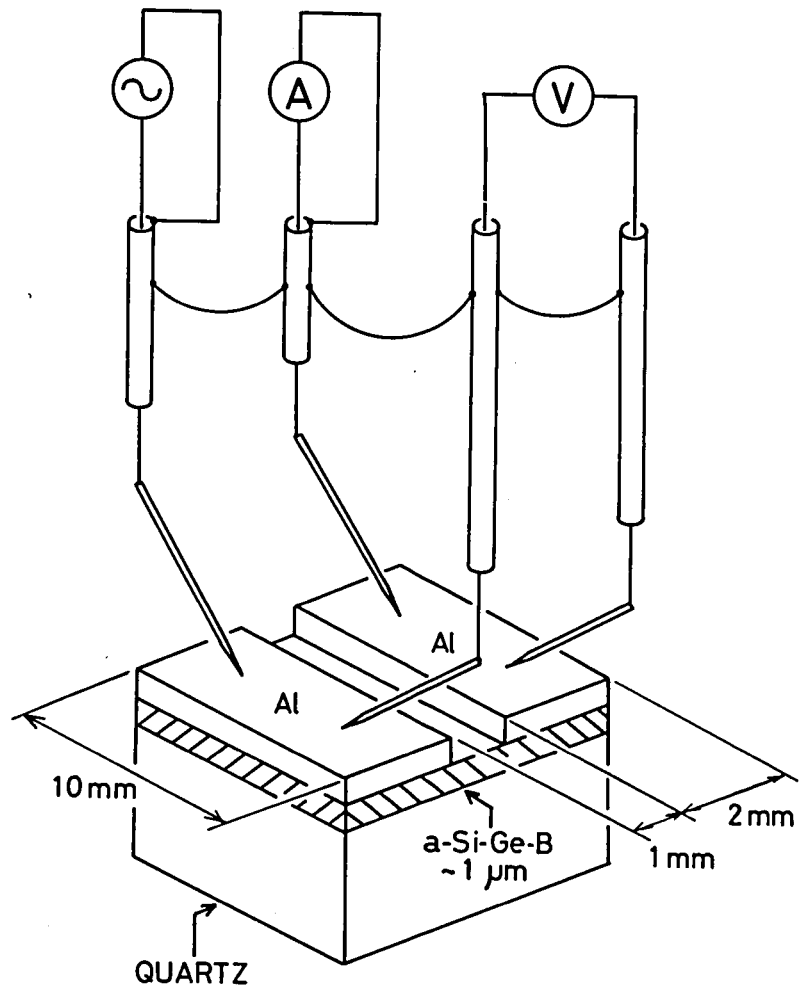


図 3.6 交流導電率測定用試料の形状と測定系

### 3.3.2 測定結果

導電率は測定周波数が高くなると増加する。図 3.7 は、測定周波数  $f$  での導電率と直流導電率との差を  $\Delta\sigma_{ac}$  として、 $\Delta\sigma_{ac}$  と測定周波数との関係を表わしたものである。 $\Delta\sigma_{ac}$  は概ね  $\Delta\sigma_{ac} \propto f$  の関係で測定周波数とともに増えている。

### 3.3.3 考察

前節では、アモルファス Si-Ge-B における直流導電率の温度依存性が、これを広範囲ホッピング伝導の立場でとらえたときに、うまく解釈されることを示した。しかし、この解釈が正しいか否か、したがって、提案した電子構造モデルが妥当か否かは、多角的な視点から検討すべきである。そのひとつとして交流導電率を検討する。

広範囲ホッピング機構で電子が移動するときの交流導電率  $\sigma(f)$  は、



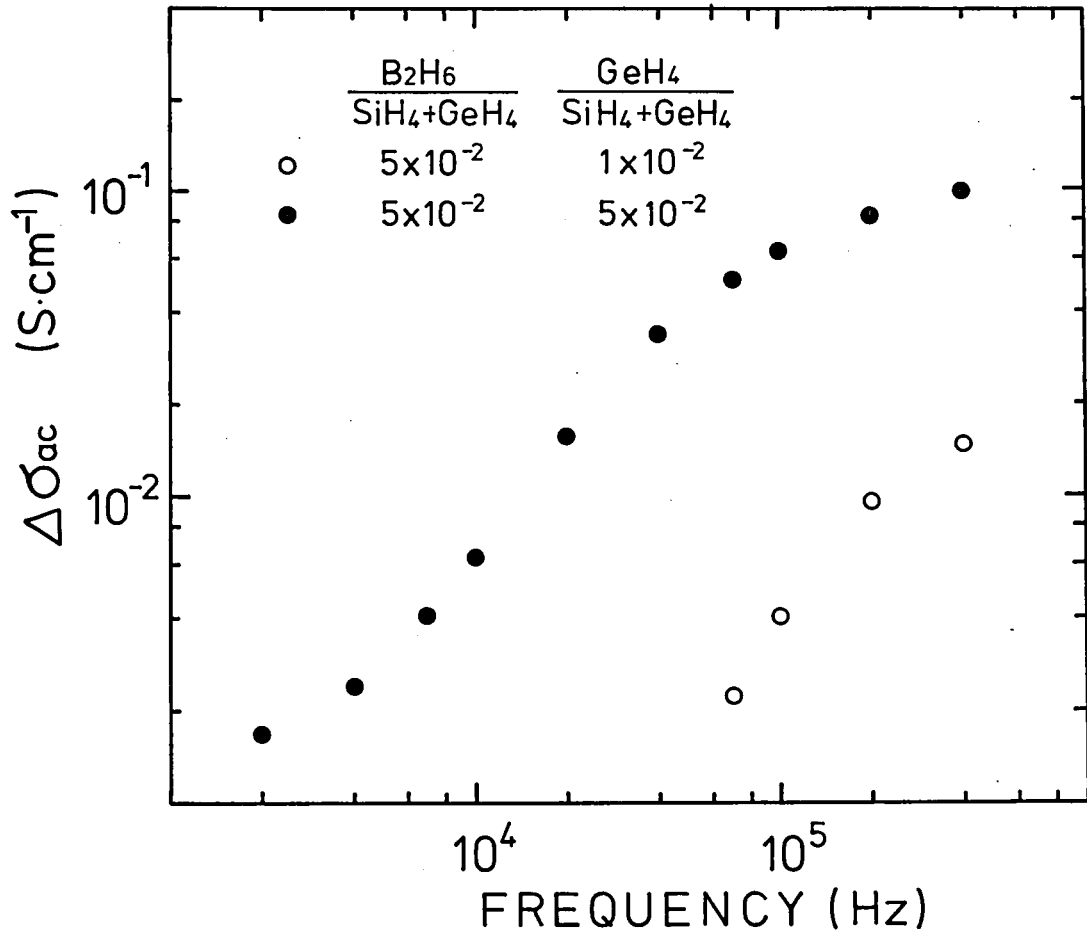


図 3.7 交流導電率と測定周波数との関係

$$\sigma(f) = 2\pi A e^2 N_F^2 kT\alpha^{-5} f \left[ \ln \left( \frac{\nu_{ph}}{2\pi f} \right) \right]^4 \quad (3.13)$$

で与えられる。定数 $A$ はAustinとMott<sup>(26)</sup>によれば $\pi/3$ であり、Pollak<sup>(27)</sup>によると $\pi^3/96$ である。式(3.13)の周波数依存性は $f \ll \nu_{ph}$ であれば $\sigma(f) \propto f^s$ と表わせる。指数 $s$ は $\nu_{ph}$ を $10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、 $f$ を $10^4 \text{ s}^{-1}$ とすると0.8になる。これまでに報告されている実験例では、 $s$ は0.8~1.0の範囲にある場合が多い。<sup>(28)-(30)</sup>

図3.7に示した $\Delta\sigma_{ac}$ は式(3.13)の $\sigma(f)$ に相当するが、アモルファスSi-Ge-Bはもともと直流導電率 $\sigma_{dc}$ が大きく測定周波数領域では $\Delta\sigma_{ac} < \sigma_{dc}$ であるために $\Delta\sigma_{ac}$ には測定誤差が含まれ易いことを考慮すると、図3.7では概ね $\Delta\sigma_{ac} \propto f^s$ 、 $s \sim 1$ が成立していると見てよいだろう。すなわち、交流導電率から見ても、アモルファスSi-Ge-Bの電気伝導機構に広範囲ホッピングをあてはめることは妥当といえよう。

### 3.4 熱起電力

#### 3.4.1 実験方法

熱起電力の測定に用いた測定系の構成を図 3.8 に示す。試料は石英板上にアモルファス Si-Ge-B 膜を堆積させたものである。温度測定にはアルメル・クロメル熱電対を使用したが、この熱電対はアモルファス Si-Ge-B 膜への熱供給端子ならびに熱起電力測定端子としても用いた。測定は室温から約 120°C までの温度範囲で行なった。

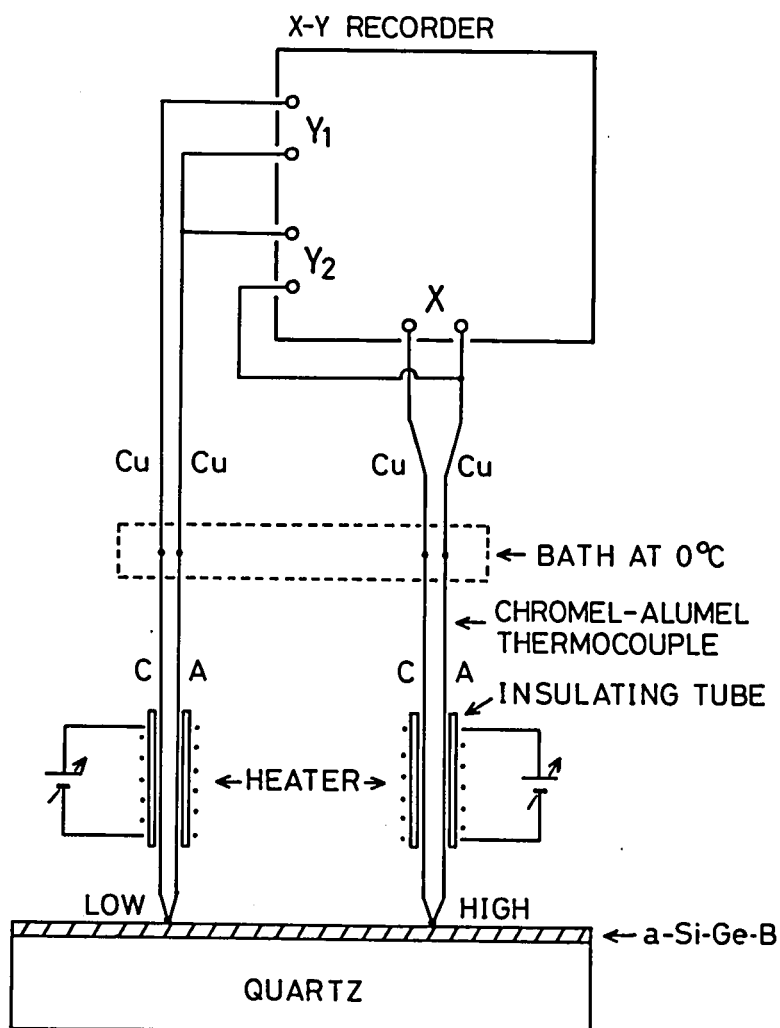


図 3.8 熱起電力測定系

#### 3.4.2 測定結果

ゼーベック係数の符号は正となった。すなわち、熱起電力は、低温端子側の電位が高温端子側の電位よりも高くなるような方向に生じた。ゼーベック係数の温度依存性を図 3.9

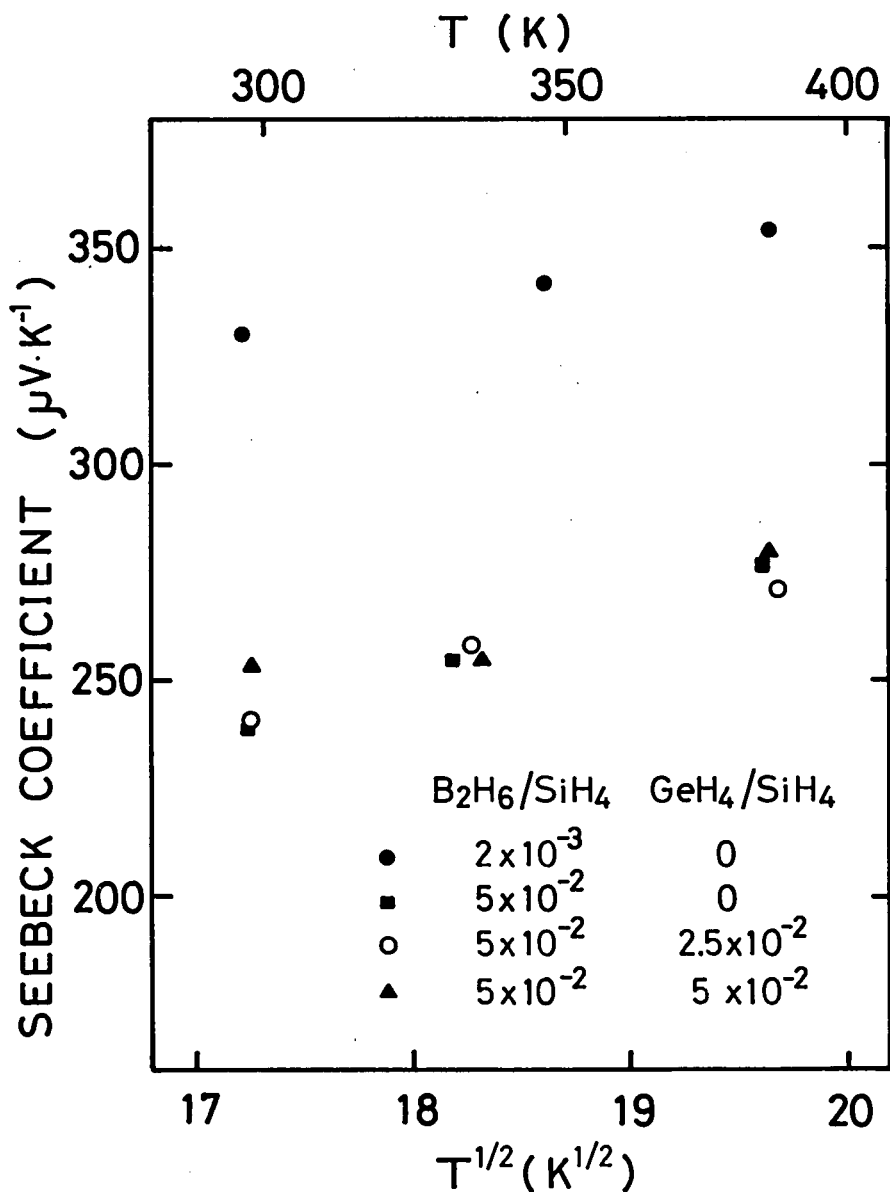


図 3.9 ゼーベック係数の温度依存性

に示す。ゼーベック係数は、温度差 1 K 当りの測定電位差に測定用リードとして用いたアルメルのゼーベック係数  $-18 \mu V \cdot K^{-1}$  <sup>(31)</sup> を補正したものである。測定したアモルファス Si-Ge-B の製膜条件は図中に記載したとおりである。ゼーベック係数の値は室温で約  $250 \mu V \cdot K^{-1}$  以上あり、温度が上昇するにつれて増加する。また、膜中のボロン組成比が大きくなると、ゼーベック係数が小さくなる傾向が見られる。ゼーベック係数に及ぼすゲルマニウムの影響は、実験範囲内では明瞭でない。

### 3.4.3 考 察

アモルファス Si-Ge-B のゼーベック係数は温度が高くなると大きくなる。この傾向は、グロー放電法で作製された水素化アモルファス・シリコンにおいて見られる傾向<sup>(32)</sup>とは全く逆である。すなわち、前述のように、不純物添加された水素化アモルファス・シリコンにおいては、伝導帯の電子あるいは価電子帯の正孔が電気伝導を担っている。この場合、ゼーベック係数  $S$  は、結晶半導体におけると同様に、

$$S = \begin{cases} -\frac{k}{e} \left( \frac{E_C - E_F}{kT} + \text{const.} \right) & \dots\dots \text{電子} \\ \frac{k}{e} \left( \frac{E_F - E_V}{kT} + \text{const.} \right) & \dots\dots \text{正孔} \end{cases} \quad (3.14)$$

で与えられる。ここで、 $E_C$ 、 $E_V$ 、 $E_F$  はそれぞれ伝導帯の底、価電子帯の頂上、フェルミ準位のエネルギーである。式 (3.14) から明らかなように、キャリアの種類が whichever であれ、それらが非局在状態を移動する限りは、ゼーベック係数の絶対値は温度が高くなると小さくなる。

図 3.9 に示したゼーベック係数の温度依存性は、直流導電率、交流導電率に続いて、電気伝導が広範囲ホッピングにもとづくとする考えを支持する第 3 の実験事実である。キャリアが広範囲ホッピングで移動するとき、ゼーベック係数は近似的に次式で与えられる。<sup>(33)</sup>

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2}{e} (T_0/T)^{1/2} \left( \frac{d \ln N}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (3.15)$$

ここで、 $T_0$  は広範囲ホッピング伝導の  $T^{-1/4}$  則  $\sigma \propto \exp \{ - (T_0/T)^{1/4} \}$  における  $T_0$  であり、 $N$  は状態密度である。図 3.9 のゼーベック係数は式 (3.15) から予想されるとおり、 $T^{1/2}$  に比例して増加している。

表 3.6 は 3.2 節で求めた  $T_0$  を使って式 (3.15) から算出した  $(d \ln N / dE)_{E=E_F}^{-1}$  をまとめたものである。先に、直流導電率の温度依存性、式 (3.5) を導いたときには、 $E_F$  が含まれているエネルギー領域で状態密度が一定であることを仮定していたのであるが、式 (3.15) から明らかなようにゼーベック係数が 0 でないことはその仮定がアモルファス Si-Ge-B においては成立しないことを意味する。しかし、エネルギーに対する状態密度の変化が緩やかであれば、直流導電率に対して式 (3.5) を適用することは可能である。式 (3.5) が適用できるための条件は、下に示す式 (3.16) が成立することである。<sup>(34)</sup>

$$(T_0/T)^{1/4} kT < \left| (d \ln N / dE)_{E=E_F}^{-1} \right| \quad (3.16)$$

表 3.6 ゼーベック係数から算出した状態密度パラメータ

| 製膜時のガス流量比                          |   | $T_0$<br>(K)      | $(T_0/T)^{1/4} kT$<br>(eV) | $(d \ln N/dE)_{E=E_F}^{-1}$<br>(eV) |
|------------------------------------|---|-------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| GeH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> |                   |                            |                                     |
| 0                                  | $2 \times 10^{-3}$                              | $1.6 \times 10^7$ | 0.55                       | 0.77                                |
| 0                                  | $5 \times 10^{-2}$                              | $3.6 \times 10^7$ | 0.68                       | 1.6                                 |
| $2.5 \times 10^{-2}$               | $5 \times 10^{-2}$                              | $3.3 \times 10^7$ | 0.66                       | 1.5                                 |
| $5 \times 10^{-2}$                 | $5 \times 10^{-2}$                              | $2.6 \times 10^7$ | 0.62                       | 1.3                                 |

この式の意味するところは次のとおりである。左辺はエネルギーの次元をもち、ホッピングに参与する局在状態が存在するエネルギー幅の目安である。式(3.4)で与えた最確ホッピングエネルギー $W$ とは

$$(T_0/T)^{1/4} kT = 4W \quad (3.17)$$

の関係がある。一方、式(3.16)の右辺は、状態密度のエネルギーに対する変化率が $(dN/dE)_{E=E_F}$ と一定であるときに状態密度が $N_F$ だけ変化するに要するエネルギー幅である。この幅がホッピングに参与するエネルギー幅より広くなる程度にエネルギーに対する状態密度の変化が緩やかであることを要請するのが式(3.16)である。各試料における200°Cでの $(T_0/T)^{1/4} kT$ を表3.6に併せて示す。すべての試料において式(3.16)が満足されていることがわかる。

ここで、アモルファスSi-Ge-Bの熱起電力が大きいことを強調しておきたい。しかも、これは高温になるほど大きくなる。3.2.3項で述べたように、アモルファスSi-Ge-Bは熱的安定性に優れている。したがって、この材料は高温での熱電変換材料として有望である。

### 3.5 ま と め

この章では、アモルファスSi-Ge-Bの電氣的性質をいろいろな角度から検討し、すべての実験結果が広範囲ホッピング伝導理論に基づいて統一的に理解できることを示した。この過程で、物理的観点からも、また実用的観点からも、アモルファスSi-Ge-Bが極めて重要あるいは有用な材料であることが明らかになった。

物理的観点から特筆すべきは、アモルファスSi-Ge-Bは連続不規則ネットワークを形成

している4配位系アモルファス材料であるという帰結である。この点は、同じ4配位系アモルファス材料である水素化アモルファス・シリコンと対照的である。水素化アモルファス・シリコンは、移動度ギャップ中に不對結合に起因する局在準位が少ないという意味で「きれい」なアモルファス材料といえ、この事実が水素化アモルファス・シリコンの存在価値の全てであると言っても過言ではない。しかし、水素で終端された不對結合は依然として連続的な原子ネットワークからはみ出た存在であり、水素化アモルファス・シリコンはトポロジー的には「きれい」な材料ではない。連続不規則ネットワークは言わば「理想的」なアモルファス・ネットワークである。アモルファス Si-Ge-B において、4配位系アモルファス材料として初めて連続不規則ネットワークが実現されたことの意義は大きい。

実用的見地からも、4配位系アモルファス材料としては最高の導電率を有すること、耐熱性に優れること、温度とともに増加する大きな熱起電力を示すこと等の諸特徴は注目に値する。

本章の要点を以下に列記する。

(1) アモルファス Si-B 2元系において直流導電率は、初めボロン組成比を増すと増加するが、さらにボロン組成比を増すと最大値に達した後、減少するようになる。この2元系において、従来のアモルファス・シリコンの最大導電率を超える導電率  $0.4 \sim 0.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  が得られた。

(2) ゲルマニウムを加えて Si-Ge-B 3元系にすることにより、導電率は、Si-B 2元系における上記最大値を超えて、ゲルマニウム組成比とともにさらに増加する。

(3) Si-Ge-B 3元系では、ゲルマニウム組成比を増してゆくと、導電率に飛躍的な増大が見られる。室温導電率は  $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上にまで達した。

(4) アモルファス Si-Ge-B の導電率  $\sigma$  は、 $\sigma \propto \exp \{ - (T_0/T)^{1/4} \}$  に従って温度に対して変化する。

(5) アモルファス Si-Ge-B の交流導電率は測定周波数にほぼ比例して増加する。

(6) アモルファス Si-Ge-B のゼーベック係数は、符号は正で、値は  $T^{1/2}$  に比例して増加する。

(7) 上に列挙したアモルファス Si-Ge-B におけるキャリア輸送現象は、広範囲ホッピング機構に基づいて統一的に説明できる。

(8) アモルファス Si-Ge-B の構造について提案するモデルは次のとおりである。原子

ネットワークは、4配位を主とする連続不規則ネットワークである。電子構造は、アンダーソン局在によって局在した  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  程度の高密度の電子状態が、フェルミ準位が含まれる広いエネルギー領域にわたって存在しているという構造である。

(9) 上記モデルは、シリコン不対結合に起因する電子スピン密度が  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と少ないこと、結晶化温度が  $700^\circ\text{C}$  以上と高いこと、および熱処理に伴う結晶化の前後で膜厚が変化しないという実験結果から、その妥当性が裏付けられる。

参 考 文 献

- (1) K. Murase, A. Takeda and Y. Mizushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 561.
- (2) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 549.
- (3) M. Hirose, M. Taniguchi, T. Nakashita, Y. Osaka, T. Suzuki, S. Hasegawa and T. Shimizu: *J. Non-Cryst. Solids* **35 & 36** (1980) 297.
- (4) W.E. Spear and P.G. LeComber: *Philos. Mag.* **33** (1976) 935.
- (5) N.F. Mott: *Philos. Mag.* **19** (1969) 835.
- (6) P.W. Anderson: *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.
- (7) B.I. Shklovskii and A.L. Efros: *Sov. Phys. JETP* **33** (1971) 468.
- (8) V. Ambegaokar, B.I. Halperin and J.S. Langer: *Phys. Rev. B* **4** (1971) 2612.
- (9) M. Pollak: *J. Non-Cryst. Solids* **8-10** (1972) 486.
- (10) N. Apsley and H.P. Hughes: *Philos. Mag.* **31** (1975) 1237.
- (11) M. Pollak, M.L. Knotek, H. Kurtzman and H. Glick: *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 856.
- (12) F.A. Trumbore: *Bell Syst. Tech. J.* **39** (1960) 205.
- (13) J.C. Phillips: *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1973) p. 22.
- (14) P.W. Anderson: *Comments Solid State Phys.* **2** (1970) 193.
- (15) M.H. Brodsky and R.S. Title: *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 581.
- (16) H. Fritzsche, C.C. Tsai and P. Persans: *Solid State Technol.* **21** (1978) 55.
- (17) D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai and J.C. Knights: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 4839.
- (18) M. Kumeda and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) L197.
- (19) S. Nitta, K. Shimakawa, Y. Tsutsumi, T. Endo and K. Morigaki: *Proc. 14th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, held (1978) in Edinburgh, ed. B.L.H. Wilson, p.1151.
- (20) 玉虫, 富山, 小谷, 安藤, 高橋, 久保, 長倉, 井上 編集: 岩波理化学辞典 第3版 (岩波書店, 東京, 1971) p. 390.
- (21) J.J. Hauser: *Phys. Rev. B* **8** (1973) 3817.
- (22) D.K. Paul and S.S. Mitra: *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1000.



- (23) M.H. Brodsky and R.J. Cambino: *J. Non-Cryst. Solids* **8-10** (1972) 739.
- (24) N. Apsley, E.A. Davis, A.P. Troup and A.D. Yoffe: *Proc. 7th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1977) in Edinburgh, ed. W.E. Spear, p. 447.
- (25) N.F. Mott and E.A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) p. 353.
- (26) I.G. Austin and N.F. Mott: *Adv. Phys.* **18** (1969) 41.
- (27) M. Pollak: *Philos. Mag.* **23** (1971) 519.
- (28) A.E. Owen and J.M. Robertson: *J. Non-Cryst. Solid* **2** (1970) 40.
- (29) H.K. Rockstad: *J. Non-Cryst. Solids* **2** (1970) 192.
- (30) M. Abkowitz, P.G. LeComber and W.E. Spear: *Commun. Phys.* **1** (1976) 175.
- (31) J.F. Bauerle, P.H. Sutter and R.W. Ure, Jr.: *Thermoelectricity, Science and Engineering*, ed. by R.R. Heikes and R.W. Ure, Jr. (Interscience Publishers, New York, 1961) p. 313.
- (32) D.I. Jones, P.G. LeComber and W.E. Spear: *Philos. Mag.* **36** (1977) 541.
- (33) N.F. Mott and E.A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) p. 55.
- (34) I.P. Zvyagin: *Phys. Status Solidi (b)* **58** (1973) 443.

## 第4章 光学的性質<sup>(1), (2)</sup>

### 4.1 緒言

前章での検討で、アモルファス Si-Ge-B の電子構造に対する描像をかなり具体的にすることができた。電子構造を直接反映する現象には光吸収がある。この章では、アモルファス Si-Ge-B の近赤外領域での光吸収を調べ、アモルファス Si-Ge-B の電子構造に対する前章での考え方を、別の方面から補強する。

固体電子論におけるエネルギー・ギャップの概念は、ポテンシャルの完全周期性の所産である。半導体あるいは絶縁体におけるエネルギー・ギャップの存在は、光吸収スペクトルの基礎吸収端によって如実に示される。この光吸収は、バンド理論によれば、価電子帯にある電子が光子・エネルギーを得て伝導帯に遷移する現象として記述される。一方、視点を変えて化学結合論の立場から眺めると、その光吸収は、結合状態から反結合状態への電子の励起としてとらえることができる。後者の立場からは、エネルギー・ギャップは、固体電子論におけるポテンシャルの完全周期性という要請から離れて、反結合状態のエネルギーと結合状態のエネルギーとの隔たりとして定義される。ところで、原子間の結合の性質を決めるのは、主として最隣接原子間の相互作用である。したがって、アモルファス状態でも短距離秩序は結晶状態と同様に保たれているので、エネルギー・ギャップはアモルファス半導体においても存在する。例えば、水素化アモルファス・シリコンにおいては、近赤外領域での光吸収係数を  $\alpha$ 、光子・エネルギーを  $h\nu$  としたとき  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  と  $h\nu$  との間に直線関係が得られ、この直線を  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  にまで外挿することによって光学的エネルギー・ギャップを決めることができる。<sup>(3)</sup>

さて、同じく 4 配位系であるアモルファス Si-Ge-B においては、近赤外領域でどのような光吸収スペクトルが得られるであろうか。アモルファス Si-Ge-B の電子構造に対して、電気的性質から導き出した描像は、電子状態が局在していて自由電子がないという点を除けば金属の電子構造と同じものである。この電子構造モデルからは、水素化アモルファス・シリコンの場合と異なり、光学的エネルギー・ギャップは出てこない。多量の局在状態の間を遷移する電子による強い光吸収が、低い光子・エネルギー領域から見られるであろう。これを実験的に確認するのが本章の主題である。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 測定方法

厚さ0.8～1mmの石英板を基板として、これにアモルファスSi-Ge-B膜を堆積させた。製膜方法上、膜は石英基板の両面に付いてしまう。後で述べるとおり、アモルファスSi-Ge-Bの近赤外領域における光吸収係数は非常に大きいので、膜厚は $500\text{\AA}$ 前後とした。

測定には日立製EPS-3T型自記分光光度計を用い、 $0.6\sim 2.6\mu\text{m}$ の波長領域において透過光強度および反射光強度を測定した。参照光側の規準試料は、透過光強度測定の場合には空気、反射光強度測定の場合にはアルミニウム蒸着膜とした。測定はすべて室温で行なった。

### 4.2.2 測定結果の解析方法

測定試料部の光路は図4.1に示すとおり、空気、アモルファスSi-Ge-B、石英、アモルファスSi-Ge-B、空気という5層の媒質からなっている。測定される透過光強度、反射光強度にはアモルファスSi-Ge-Bと石英との境界面による多重干渉と多重反射の効果が含まれている。アモルファスSi-Ge-Bの光吸収係数を求めるためには、これらの効果を考慮して測定データを解析する必要がある。解析に当たっての仮定、手順は以下のとおりである。

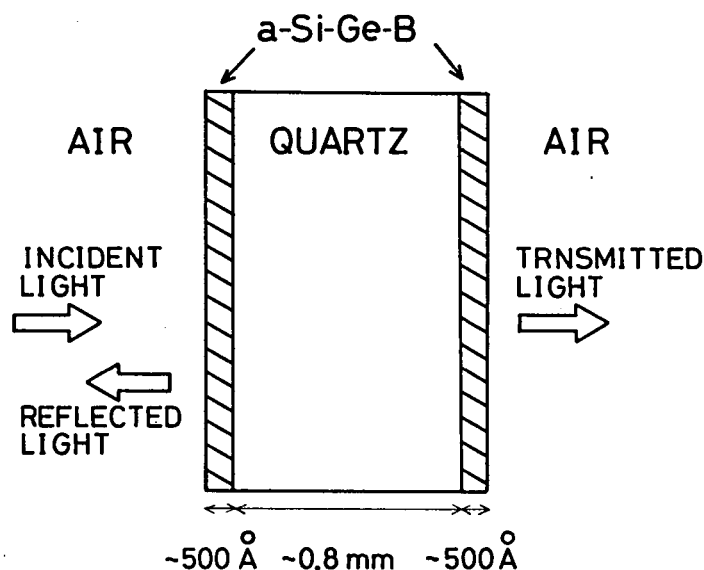


図 4.1 光学測定用試料の形状と光路

(1) 石英, 空気, アルミニウム

石英および空気による光吸収はないとする。この仮定は測定した波長領域では妥当である。アルミニウムの反射率には文献(4)に与えられている値を用いる。

(2) 多重干渉

多重干渉は, 空気, アモルファス Si-Ge-B, 石英という 3 層構造に対してのみ考慮する。石英は可干渉距離 (coherent length) に比べて十分厚いので, 石英中を進んで裏側の石英 / アモルファス Si-Ge-B 界面で反射されて戻ってくる光は干渉には与らない。

図 4.2 に示す系において, 媒質 I (空気) および媒質 III (石英) は半無限であり, 両者にはさまれた媒質 II (アモルファス Si-Ge-B) の厚さは可干渉距離以下であるとする。

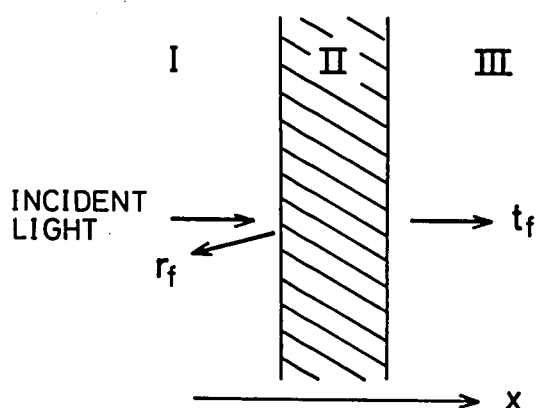


図 4.2 3 層構造における透過率と反射率

光が媒質 I 側から媒質 II 側に垂直入射するとき, この系における多重干渉の効果を含んだ光の透過率  $t_f$  および反射率  $r_f$  は媒質 I および II の中での電磁界を  $x$  の正方向に進行する平面波と負方向に進行する平面波との重ね合せで与え, 媒質 III の中での電磁界は  $x$  の正方向に進行する平面波だけから成るとして, 媒質 I / 媒質 II 界面および媒質 II / 媒質 III 界面での電磁界の境界条件を満たすように各平面波の振幅を決めることで求められる。

(3) 多重反射の効果

図 4.3 に示すように, 媒質 I 側から入射し媒質 II を通って媒質 III に出てきた光 (透過率  $t_f$ ) の一部は裏側の媒質 III / 媒質 II / 媒質 I 3 層構造により反射されて表側に戻ってくる。残りの一部は媒質 II で吸収され, その他は裏側の媒質 I に透過してくる。この裏側の 3 層構造における透過率  $t_b$  および反射率  $r_b$  は, (2) で述べた方法で多重干渉の効果を含めて求めることができる。媒質 II の厚さが表側と裏側とで等しければ, 一般に  $t_b = t_f$  である

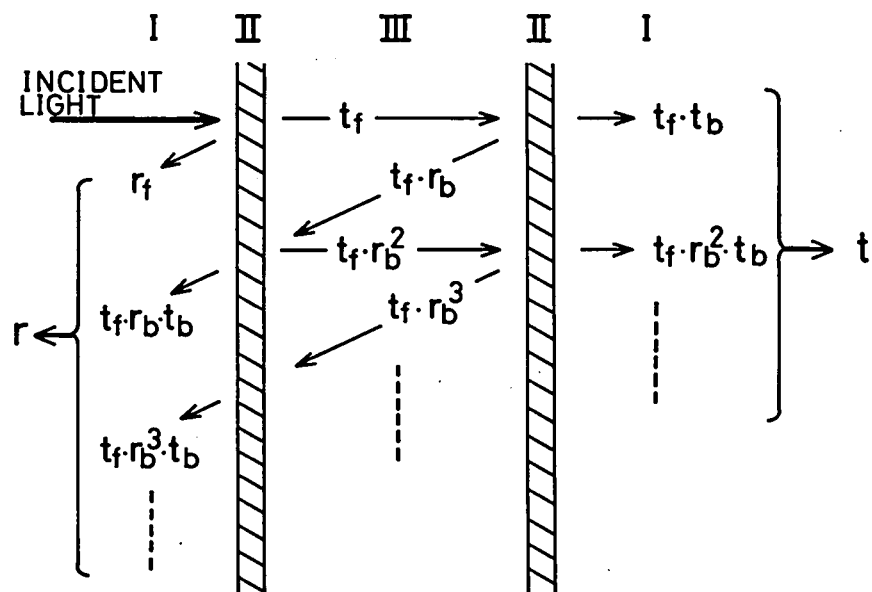


図 4.3 多重反射の効果

が、 $r_b$ の方は媒質 II で光の吸収があるときには  $r_f$  に等しくはならない。裏側の 3 層構造で反射された光の一部は再度表側の 3 層構造で反射され、また、残りの一部は透過率  $t_b$  で表側の媒質 I に出てくる。この媒質 I に出てきた光は、(2)で述べたとおり、最初に反射率  $r_f$  で媒質 I 中に反射された光とは干渉をしないものとする。結局、透過光強度および反射光強度はこのような多重反射波強度の足し合せて与えられ、図 4.3 から分かるように、全体としての透過率  $t$  および反射率  $r$  は、それぞれ次のように求められる。

$$t = \frac{t_f^2}{1 - r_b^2} \quad (4.1)$$

$$r = r_b t + r_f \quad (4.2)$$

$t_f$ ,  $r_f$ ,  $r_b$  の中には媒質 I の屈折率  $n_I$ , 媒質 II の屈折率  $n_{II}$ , 吸収係数  $a$ , 厚さ  $d$ , および媒質 III の屈折率  $n_{III}$  が含まれている。このうち  $n_{III}$  は石英板だけについて透過光強度測定を行なうことにより求められる。空気の屈折率  $n_I$  は 1 とすることができる。アモルファス Si-Ge-B の厚さ  $d$  は薄膜段差測定器によって求められる。したがって、未知の量はアモルファス Si-Ge-B の屈折率  $n_{II}$  と光吸収係数  $a$  である。これらは、式 (4.1), (4.2) の計算結果を実測の透過率および反射率に一致させるようにすることで定められる。

### 4.3 測定結果

組成の異なる3種類のアモルファス Si-Ge-B系膜について、光吸収係数  $\alpha$  と光子・エネルギー  $h\nu$  との関係を図 4.4 に示す。同図には、Chittick<sup>(5)</sup> によって測定された水素化アモルファス・シリコンおよび水素化アモルファス・ゲルマニウムについての結果も比較のために示した。アモルファス Si-Ge-B の光吸収係数は光子・エネルギーが 0.5 eV でも  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  を下らない。低エネルギー領域で光吸収係数の極めて大きいことが、水素化アモルファス・シリコンや水素化アモルファス・ゲルマニウムとの比較において、特徴的である。さらに、同図から、光吸収係数はゲルマニウム組成比が大きくなるほど、また、ボロン組成比が大きくなるほど増大する傾向のあることがわかる。

通常、水素化アモルファス・シリコンにおいて光学的エネルギー・ギャップを決定するために適用される方法、すなわち、4.1 節で述べた  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  対  $h\nu$  の直線関係から求める方法を、図 4.4 に示したような光吸収が低エネルギー領域で非常に強い場合に対して用いることは不適當である。アモルファス Si-Ge-B にはエネルギー・ギャップがない、と考えるのが妥當である。

### 4.4 考察

4.1 節で述べた予想通り、低エネルギー領域で強い光吸収が見られた。ここで、図 4.4 の結果を、光吸収が局在状態間の電子遷移によるものとする立場に立って検討する。

Mott<sup>(6)</sup> は、フェルミ・ガラスについて、電子が光子・エネルギーを得ることにより局在状態間をホッピング伝導する場合の導電率  $\sigma(\hbar\omega)$  を次式のように与えた。

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar} (N_F \hbar\omega)^2 r_0 R_\omega^4 \quad (4.3)$$

ここで、状態密度はフェルミ準位が含まれる  $\hbar\omega$  程度のエネルギー領域で一定であるという仮定が置かれている。 $N_F$  はフェルミ準位での状態密度、 $r_0$  は隣接原子間距離である。

$R_\omega$  は  $\hbar\omega$  の光子・エネルギーを得て電子が遷移する局在状態間の最確距離である。これは、局在状態にある電子の波動関数  $\psi$  が  $\psi \propto \exp(-\alpha r)$  の型であるときには、

$$R_\omega = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{2I_0}{\hbar\omega}\right) \quad (4.4)$$

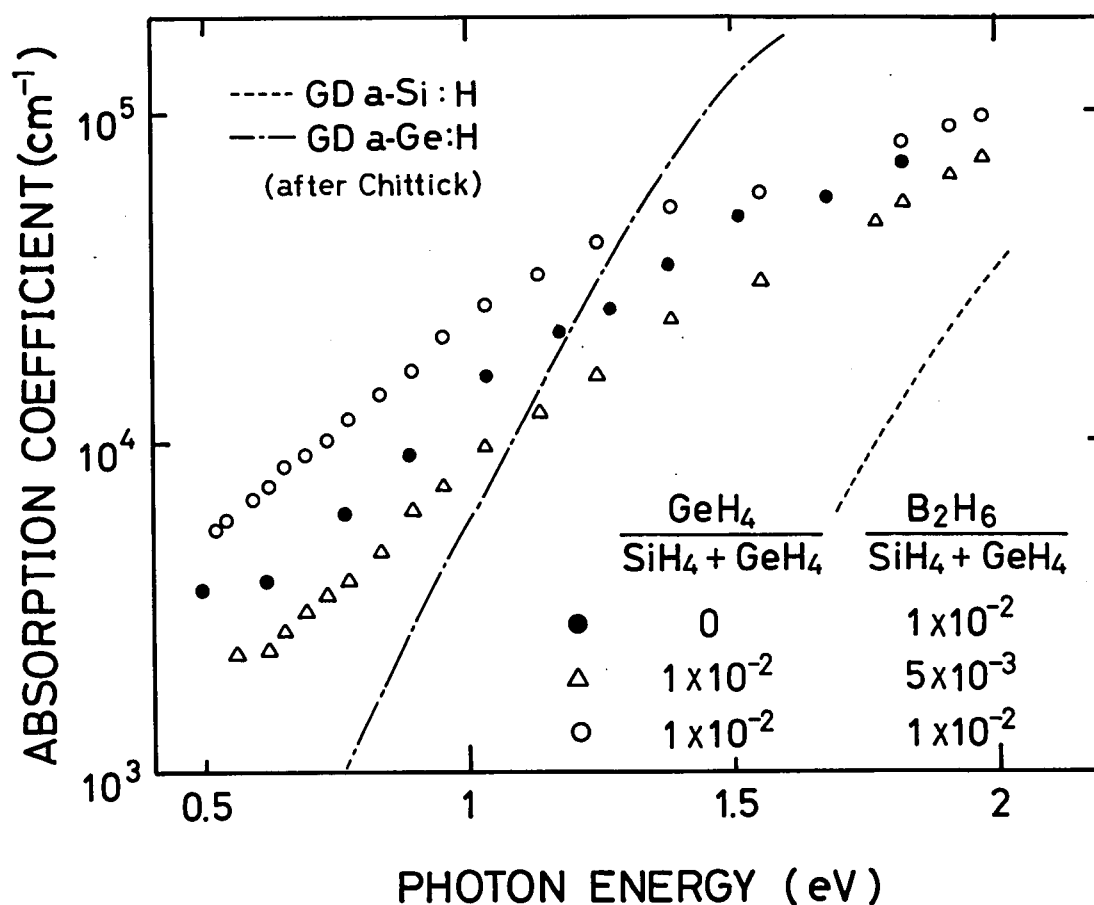


図 4.4 光吸収係数のフォトン・エネルギー依存性

で与えられる。式 (4.4) の中の  $I_0$  は、距離  $R$  だけ隔たった二つの局在状態  $\psi_1(r)$ ,  $\psi_2(r+R)$  の間を電子が遷移する確率に関する量で、系のハミルトニアンを  $H$  とすると、

$$I_0 = \exp(\alpha R) \int \psi_2^*(r+R) H \psi_1(r) d^3x \quad (4.5)$$

で定義される。式 (4.5) の積分は、移動積分 (transfer integral), あるいは重なり積分 (overlap energy integral), あるいはホッピング積分 (hopping integral) などと呼ばれている。  $\alpha R > 1$  のときには、

$$I_0 \simeq \frac{1}{6} (\alpha R)^2 e^2 \alpha (\alpha r_0)^{3/2} \quad [\text{cgs esu}] \quad (4.6)$$

となる。<sup>(7)</sup>

さて、光吸収係数  $a(\hbar\omega)$  は、導電率  $\sigma(\hbar\omega)$  と次式の関係で結ばれている。

$$a(\hbar\omega) = \frac{1}{n \epsilon_0 c} \sigma(\hbar\omega) \quad (4.7)$$

ここに、 $n$ は屈折率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $c$ は光速である。したがって、式(4.3)、(4.7)から、光吸収が局在状態間の電子遷移に起因しているのであれば、光吸収係数は光子・エネルギーの2乗( $\hbar\omega$ )<sup>2</sup>に比例して増加するはずである。図4.5は、図4.4の結果を $a$ と( $\hbar\omega$ )<sup>2</sup>との関係として表わし直したものである。 $a$ が( $\hbar\omega$ )<sup>2</sup>にほぼ比例して増加していることがわかる。すなわち、フェルミ準位が含まれるエネルギー領域にある電子状態は局在しており、局在した電子がフェルミ準位の下に詰まっているというアモルファスSi-Ge-Bの電子構造モデルは、光吸収特性からも支持される。

第3章では電気的性質から局在状態密度 $N_F$ を見積もり $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 程度の値を得たが、ここで、第3章での方法とは独立に、光吸収特性から $N_F$ を見積もってみよう。式(4.3)、(4.7)から、

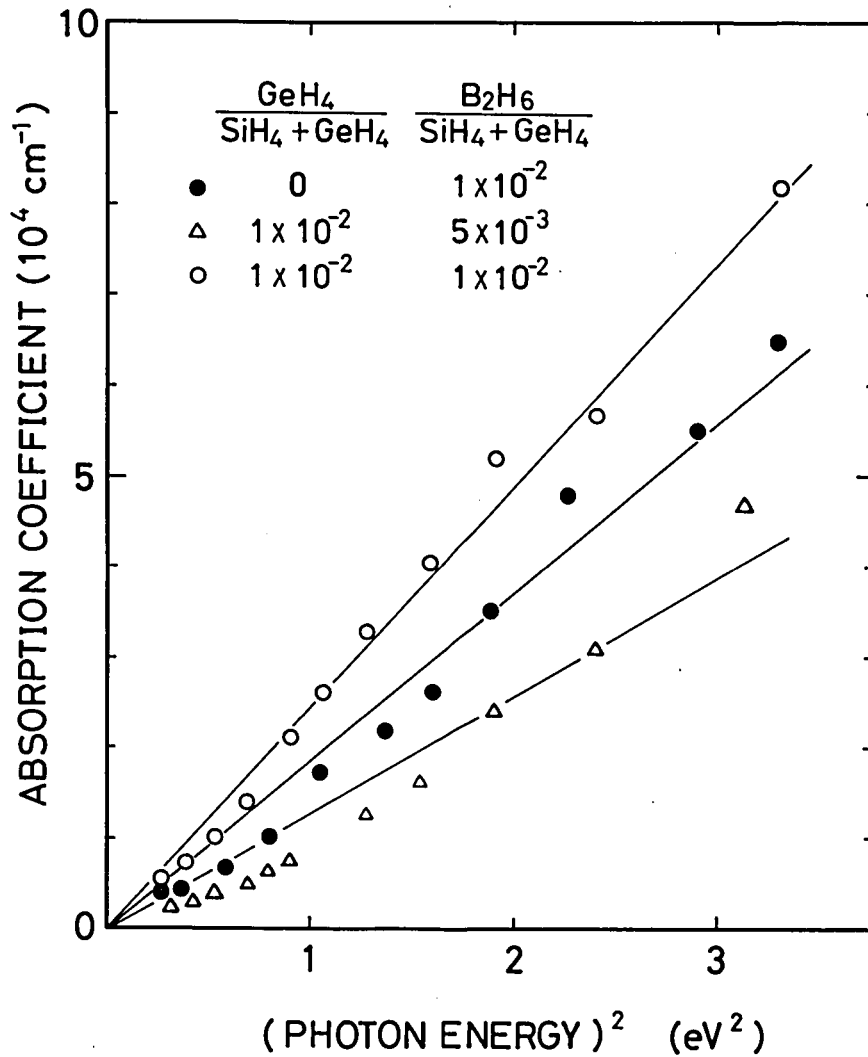


図 4.5 光吸収係数と光子・エネルギーの2乗との関係



$$N_F = \left[ \frac{2 \hbar n \varepsilon_0 c}{\pi e^2 r_0 R_\omega^4} \cdot \frac{a(\hbar\omega)}{(\hbar\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

が得られる。直流伝導のときの最確ホッピング距離  $R$  は表 3.5 に示したように概ね  $30\text{\AA}$  であったが、今の場合にはホッピングに関与するエネルギーが直流伝導におけるより大きいので  $R_\omega$  は  $30\text{\AA}$  より小さくなるだろう。ホッピング距離  $R$  とホッピング・エネルギー  $W$  との関係が式 (3.2), したがって,  $R \propto W^{-1/3}$  で与えられるとすると, 直流伝導のときの最確ホッピング・エネルギーが約  $0.1\text{ eV}$  である (表 3.5) から,  $\hbar\omega = 0.5\text{ eV}$  の場合に  $R_\omega$  は,

$$R_\omega \simeq 30 \times \left( \frac{0.1}{0.5} \right)^{1/3} \simeq 18\text{\AA}$$

と見積もられる。そこで,  $R_\omega$  が  $15\text{\AA}$  の場合と  $20\text{\AA}$  の場合について, また,  $a(\hbar\omega)$  に関しては, 図 4.4 の結果に基づいて,  $\hbar\omega = 0.5\text{ eV}$  に対して  $a(\hbar\omega) = 2 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$  の場合と  $a(\hbar\omega) = 10^4\text{ cm}^{-1}$  の場合について式 (4.8) を計算してみる。この際, 屈折率  $n$  は 4 とし,  $r_0$  は  $3\text{\AA}$  とする。表 4.1 は計算結果をまとめたものである。設定したパラメータの範囲内で,  $N_F$  は  $6.8 \times 10^{19} \sim 2.7 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  である。これらの値は, 直流伝導のデータを用いて別の方法で見積もった表 3.5 における  $N_F$  の値とよく一致している。

表 4.1 光吸収係数から見積もられる局在状態の密度

| $a(\hbar\omega = 0.5\text{ eV})$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $2 \times 10^3$      | $10^4$               |
|--|----------------------|----------------------|
| $R_\omega$ ( $\text{\AA}$ )                              |                      |                      |
| 15   | $1.2 \times 10^{20}$ | $2.7 \times 10^{20}$ |
| 20   | $6.8 \times 10^{19}$ | $1.5 \times 10^{20}$ |

(単位:  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ )

#### 4.5 ま と め

第3章から第4章にかけて、アモルファス Si-Ge-B を、電氣的、磁氣的 (ESR) あるいは光學的にと、いろいろな角度から検討してきた。これら各種の外部から与えた信号に対してアモルファス Si-Ge-B が示した応答は、いづれも、アモルファス Si-Ge-B をフェルミ・ガラスと考えることで、統一的に解釈することができた。特に、この章では光吸収特性から求めたフェルミ単位での状態密度が直流導電率の温度依存性から導いたそれと数値的にも良い一致を示すことを明らかにし、アモルファス Si-Ge-B の電子構造に対して提案したモデルの妥当性を一段と高めた。

本章の要点を以下に列記する。

- (1) アモルファス Si-Ge-B は、フォトン・エネルギーが 0.5 eV のときでも光吸収係数が  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以上であり、光學的エネルギー・ギャップはないとみなせる。
- (2) 光吸収係数はアモルファス Si-Ge-B のゲルマニウム組成比あるいはボロン組成比が大きくなると増加する。
- (3) 光吸収係数はフォトン・エネルギーの 2 乗に比例する。この関係は、光吸収が電子の局在状態間遷移に起因する場合に、理論的に導かれているものである。
- (4) 光吸収係数から見積もられる局在状態の密度は  $6.8 \times 10^{19} \sim 2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  である。この値は、広範囲ホッピング伝導理論を直流導電率の温度依存性にあてはめて求められる局在状態の密度に良く合う。

## 参 考 文 献

- (1) K. Murase, A. Takeda and Y. Mizushima: *Jpn. J. Appl. Phys* **21** (1982) 561.
- (2) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59& 60** (1983) 549.
- (3) M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser and G.D. Pettit: *Phys. Rev. B* **1** (1970) 2632.
- (4) 東京天文台編：理科年表（丸善，東京，1981）物 99.
- (5) R.C. Chittick: *J. Non-Cryst. Solids* **3** (1970) 255.
- (6) N.F. Mott: *Philos. Mag.* **22** (1970) 7.
- (7) J.C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1 (McGraw-Hill, New York, 1963).

## 第5章 金属—絶縁体転移<sup>(1), (2)</sup>

### 5.1 緒言

アモルファス Si-Ge-B においてゲルマニウム組成比を増してゆくと、ある組成比で直流導電率に飛躍的な増加が見られることを、第3章、3.2節で示した。そこでは、この現象が金属—絶縁体転移に起因していることを指摘するとどめたが、この章であらためて検討を加える。

金属—絶縁体転移でいう金属および絶縁体とは、それぞれ絶対零度で導電率  $\sigma$  が  $\sigma \neq 0$  および  $\sigma = 0$  である物質を指す。

金属—絶縁体転移には幾つかの種類がある。大別すれば、電子間の相互作用（相関：correlation）に起因して生じるものと、相関がなくとも生じるものとなる。前者には、Hubbard<sup>(3)</sup> のモデルに基づくもの、すなわち電子の原子内相関エネルギー（intra-atomic energy）によって隔てられた2つの Hubbard band が、原子間隔を縮めることによって重なり合い、絶縁体状態から金属状態に移行するというものや、Hubbard のモデルに電子、正孔間のクーロン相互作用の効果を加えて導びかれるモット転移（Mott transition）<sup>(4)</sup> がある。電子間の相関を考慮しない範囲で起こりうる金属—絶縁体転移には、2価金属たとえばイッテルビウムで見られるように、圧力を加えたときに金属状態から絶縁体（半導体）状態に移行するものがある。<sup>(5)</sup> これは原子間隔の変化によって伝導帯と価電子帯との重なりがなくなるために起こるもので、この種の金属—絶縁体転移は Wilson 転移（Wilson transition）と呼ばれる。Mott によって Anderson 転移（Anderson transition）と名付けられた現象も、電子間の相関を必要としない金属—絶縁体転移の範疇に属する。これはフェルミ・ガラスで見られるもので、組成や圧力等を変えたときに、フェルミ準位が局在電子状態に位置する状況から非局在電子状態に位置する状況へ移行することによって、絶縁体から金属へと転移する現象である。

これらの金属—絶縁体転移のうち、不規則系に特有のものは Anderson 転移である。Anderson 転移以外の金属—絶縁体転移が起こる系においても、その系に不規則性の要素がある場合には Anderson 転移が関与する。例えば、単結晶シリコンや単結晶ゲルマニウムに燐などの不純物を添加していったときに絶縁体状態から金属状態への転移が低温

で見られるが、<sup>(6)</sup> これはモット転移の一例である。しかし、不純物によるポテンシャルは空間的に不規則であるので、この系でのモット転移はアンダーソン転移の様相を帯びることになる。つまり、二つのハバード・バンドが離れている状況から、不純物濃度を増すことによりそれらが重なった状況に移行させても、ハバード・バンドのすそにある電子状態はアンダーソン局在によって局在しているので直ちに金属状態にはならず、重なりが更に大きくなってフェルミ準位が非局在状態に位置するようになって初めて金属状態になる。このように、系に不規則な要素があつて、金属-絶縁体転移が現われる場合には、必ずアンダーソン転移の性質が表に出てくる。Si-Ge-B系における金属-絶縁体転移もその例外ではない。

以下、金属-絶縁体転移近傍のSi-Ge-B系について、5.2節で電気的性質を、5.3節で光学的性質を明らかにする。さらに、5.4節ではX線回折により構造の面からもSi-Ge-B系に対する検討を加える。5.5節では、これらの結果を総合的に考察する。

## 5.2 電気的性質

### 5.2.1 実験方法

表面を4500～5000 Åの熱酸化膜で覆った単結晶シリコン・ウエハ上に、種類の製膜条件でSi-Ge-B薄膜を堆積させた後、第3章、3.2.1項で述べたと同じ方法で、四隅に直径が1mmのアルミニウム電極をもつ1辺が1cmの正方形試料を作製した。

この試料を用いてvan der Pauw法により、直流導電率およびホール効果を測定した。直流導電率は室温付近から500K程度の温度範囲にわたって、また、ホール効果は室温においてのみ測定した。

### 5.2.2 測定結果

第3章、図3.3で示したように、Si-Ge-B系においてボロン組成比を一定に保ちながらゲルマニウム組成比を増してゆくと、室温導電率はあるゲルマニウム組成比のところから急上昇する。図5.1に、ボロン組成比をパラメータとして、室温導電率とガス流量比 $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$ との関係を示す。ボロン組成比が大きくなると、導電率の急増が始まるときのゲルマニウム組成比も大きくなるのがわかる。

導電率の急増が生じる前の「低導電率領域」においては、第3章で述べたとおり、導電

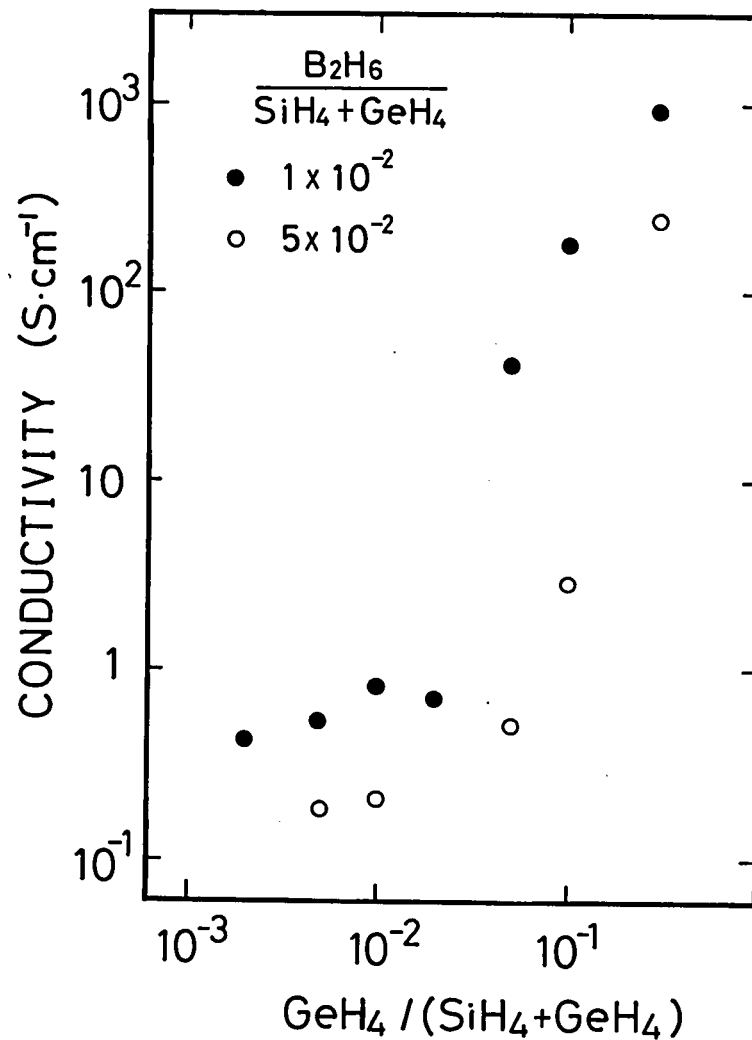


図 5.1 室温導電率とガス流量比

$\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  との関係

率は  $T^{-1/4}$  則に従って温度の上昇に伴って増加する。急増後の「高導電率領域」においても、図 5.2 に示すように、導電率が最も高い Si-Ge-B 膜の場合を除けば、 $\log \sigma$  と  $T^{-1/4}$  との間には直線関係が得られるが、その傾きは導電率が高くなるにつれて緩やかになる。図中導電率が最も高い Si-Ge-B 膜は、製膜時のガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 3 \times 10^{-1}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として得たものであるが、その導電率は、これまで示した Si-Ge-B 膜におけるものとは逆に、温度が上昇すると減少する。その温度依存性を、図 5.3 に抵抗率と温度との関係という表現で示す。抵抗率と温度との間には直線関係のあることがわかる。これは金属に典型的な抵抗率の温度依存性である。この Si-Ge-B 膜については、抵抗率  $\rho$  を  $\rho = \rho_0 + CT$  と表わしたとき、温度係数  $C$  は  $2.7 \times$

$10^{-7} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$  となり、残留抵抗率  $\rho_0$  は  $9.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  となる。

図 5.4 には、ガス流量比  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $3 \times 10^{-1}$  と一定に保っておいて  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を変えて作製した種種の Si-Ge-B 膜について、 $\log \sigma$  と  $T^{-1/4}$  との関係を示す。 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $1 \times 10^{-2}$  として作製した膜の測定結果は図 5.2 に示したものと同一である。その他の組成の膜については、 $\log \sigma$  と  $T^{-1/4}$  との間に直線関係が見られ、導電率は温度が高くなると大きくなる。

次に、ホール効果の測定結果について述べる。第 3 章、3.2.2 項で述べたように、低導電率領域では自由キャリア・モデルから予想されるところとは異なる結果が得られた。しかし、高導電率領域では、導電率の温度依存性は低導電率領域と同様であるが、自由キャ

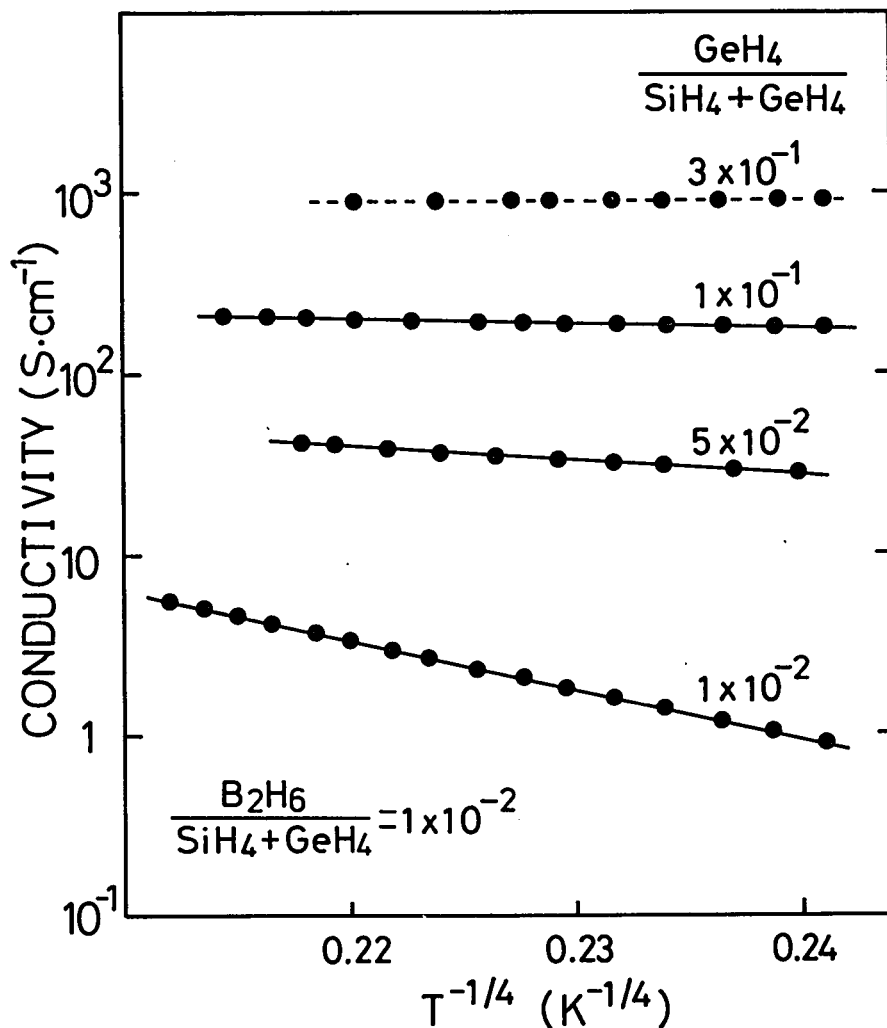


図 5.2 導電率の温度依存性

リヤ・モデルに基づいて解析することが可能なホール効果の結果が得られた。ホール係数の符号は正であった。表 5.1 には、ゲルマニウム組成比が異なる 2 種の Si-Ge-B 膜について、ホール係数  $R_H$  から  $N = (eR_H)^{-1}$  によって算出されるキャリア濃度  $N$  と  $\mu_H = \sigma R_H$  によって算出されるホール移動度  $\mu_H$  とを示す。キャリア濃度はどちらも約  $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で、ゲルマニウム組成比の違いによる明らかな差は認められない。一方、ホール移動度はゲルマニウム組成比が大きくなるほど大きくなる。

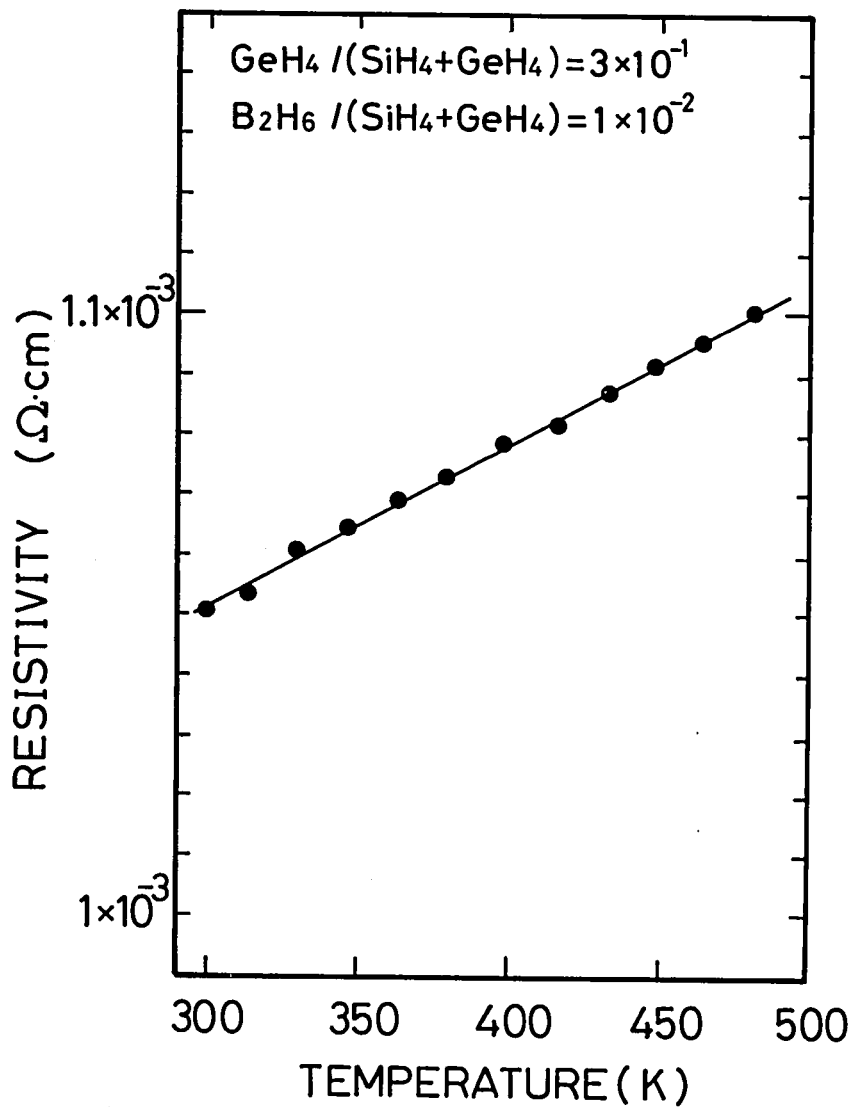


図 5.3 抵抗率と温度との関係



表 5.1 ホール効果により求めたキャリア濃度とホール移動度

| 製膜条件   |   | $N$<br>( $\text{cm}^{-3}$ ) | $\mu_H$<br>( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|--|---|-----------------------------|--|
| GeH <sub>4</sub><br>SiH <sub>4</sub> +GeH <sub>4</sub> | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub><br>SiH <sub>4</sub> +GeH <sub>4</sub> |                             |  |
| $1 \times 10^{-1}$                                     | $1 \times 10^{-2}$  | $6.8 \times 10^{20}$        | 1.7  |
| $3 \times 10^{-1}$                                     | $1 \times 10^{-2}$  | $7.0 \times 10^{20}$        | 8.0  |

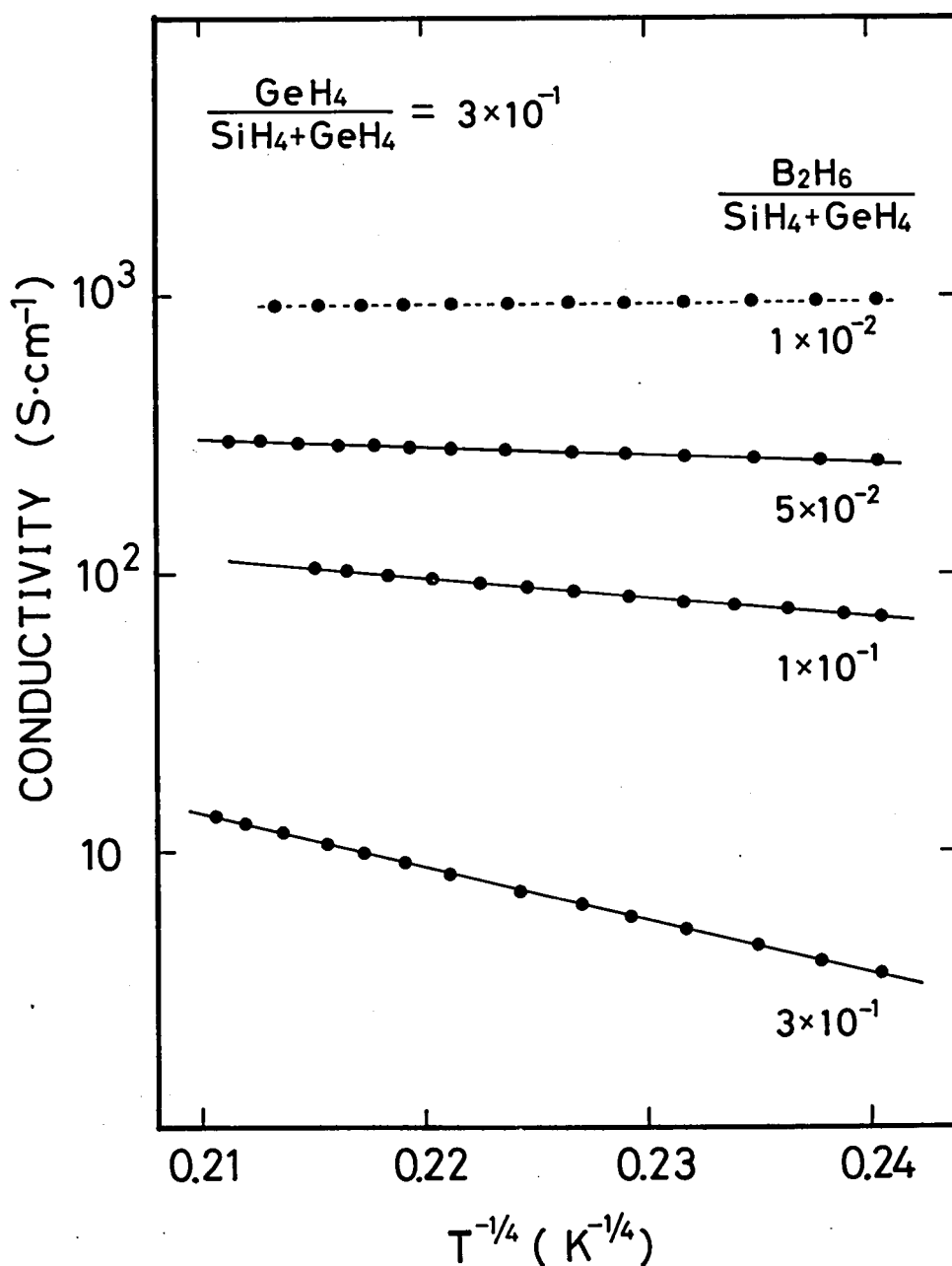


図 5.4 導電率の温度依存性

### 5.3 光学的性質

#### 5.3.1 実験方法

第4章，4.2節で述べたと同じ手法で，厚さ0.8～1mmの石英板上に種類の製膜条件で作製したSi-Ge-B膜の室温での光吸収係数を求めた。測定波長領域は0.6～2.6 $\mu\text{m}$ である。

#### 5.3.2 測定結果

ボロン組成比を一定にしてゲルマニウム組成比を増していったときに導電率が急上昇することを図5.1で示したが，図5.5には，高導電率領域にある組成の膜のうち抵抗温度係数

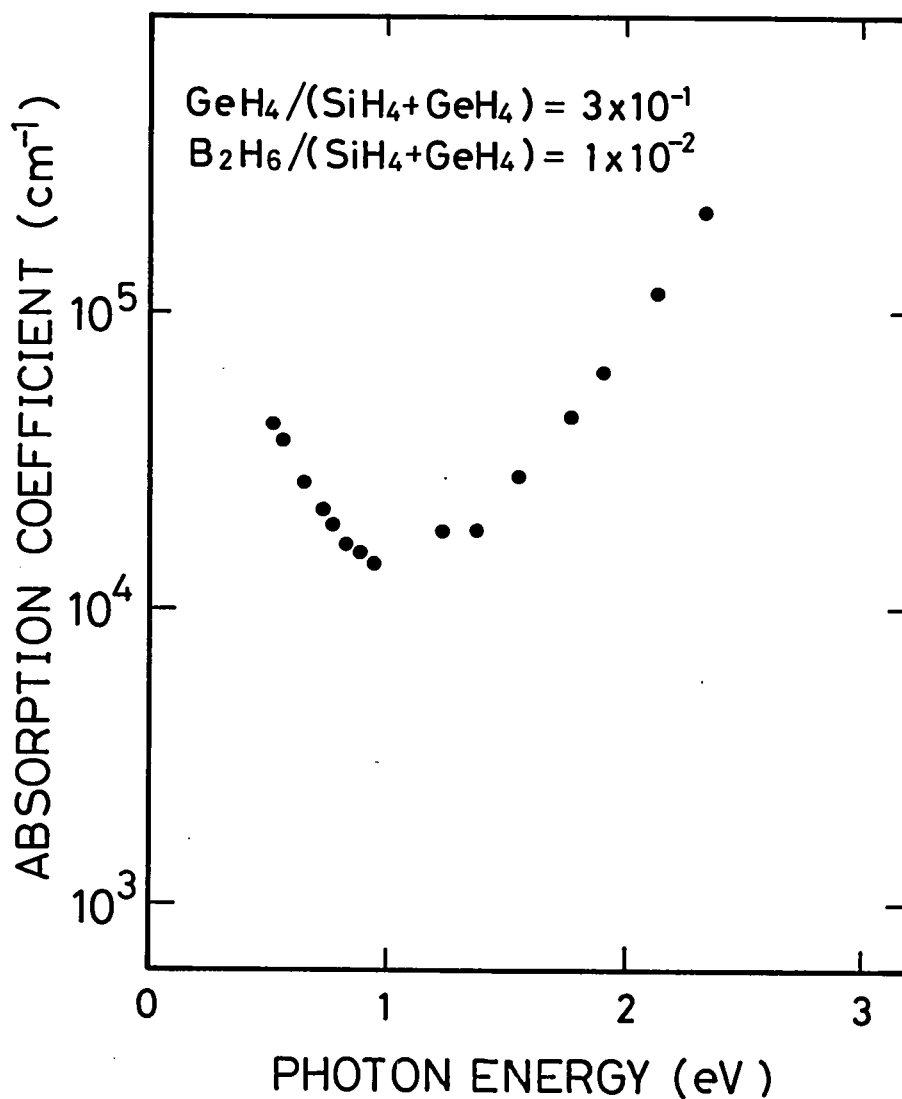


図 5.5 光吸収係数の光子・エネルギー依存性

の符号が正である膜について求めた光吸収係数の光子・エネルギー依存性を示す。第4章で示した光吸収係数の光子・エネルギー依存性と異なるところは、約1 eV以下の光子・エネルギー領域において、光子・エネルギーが減少すると光吸収係数が増加することである。先に、ホール効果測定によって、高導電率領域にあるSi-Ge-B膜には自由キャリアの存在することが示唆されたが、図5.5の結果はこのことを光学特性という別の面から裏付けるものである。

自由キャリアに起因する光吸収の吸収係数 $a$ は、光の周波数における自由キャリアによる導電率を $\sigma_p$ とすると、式(4.7)、すなわち $a = \sigma_p / (n\epsilon_0 c)$ で与えられる。電界 $F$ の下での自由キャリアの運動が、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eF - \frac{m}{\tau} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (5.1)$$

で記述できるとしたとき、 $\sigma_p$ は次式のように表わされる。

$$\sigma_p = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.2)$$

ここで、 $m$ は自由キャリアの有効質量、 $\tau$ は緩和時間、 $N$ は自由キャリアの濃度、 $\omega$ は光の角周波数である。したがって、自由キャリアに基づく光吸収係数は、

$$a = \frac{e^2 N}{n\epsilon_0 c m} \cdot \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5.3)$$

で与えられることになる。この式を変形すると、

$$\frac{1}{an} = \frac{\epsilon_0 c}{eN\mu} \left\{ \left( \frac{2\pi m c \mu}{e} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{\lambda} \right)^2 + 1 \right\} \quad (5.4)$$

を得る。ここで、 $\mu$ は $e\tau/m$ で光の周波数における移動度、 $\lambda$ は $2\pi c/\omega$ で光の波長である。式(5.4)に見られる自由キャリアによる光吸収の特徴は、 $(an)^{-1}$ と $\lambda^{-2}$ とが直線関係にあることである。

光子・エネルギーが約1 eV以下の領域について、図5.5の結果を $(an)^{-1}$ と $\lambda^{-2}$ との関係として表わすと図5.6のように直線関係が得られ、自由キャリアの存在が光学的に証明される。

図5.7は、高導電率領域にあるが抵抗温度係数の符号が負である組成のSi-Ge-B膜について、 $(an)^{-1}$ を $\lambda^{-2}$ に対して表わしたものである。これらの量の間には図5.6におけると同じく直線関係が見られる。

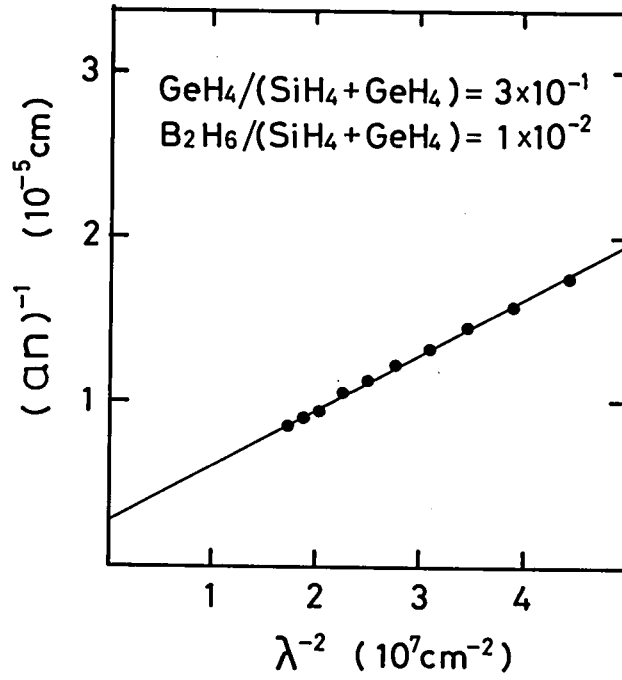


図 5.6  $(an)^{-1}$  と  $\lambda^{-2}$  との関係

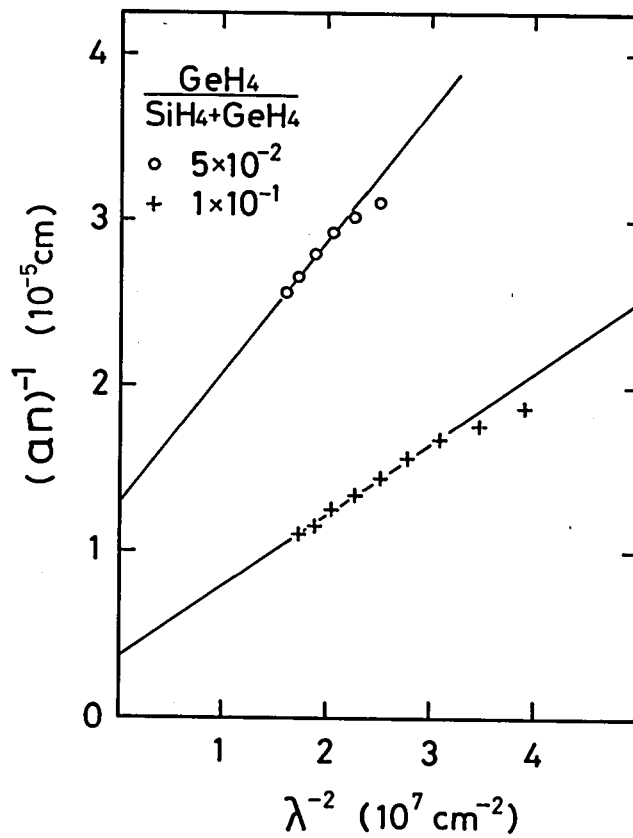


図 5.7  $(an)^{-1}$  と  $\lambda^{-2}$  との関係

製膜時のガス流量比  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  は  $1 \times 10^{-2}$

## 5.4 構造

### 5.4.1 実験方法

Si-Ge-B膜の構造を調べるために、X線ディフラクトメータを用いてX線回折の測定を行なった。使用したX線はCu-K $\alpha$  (波長 1.5417 Å) である。

試料は、表面が0.45~0.5  $\mu\text{m}$ の熱酸化膜で覆われた単結晶シリコン・ウェハ上にSi-Ge-B膜を0.5~1.5  $\mu\text{m}$ の厚さに堆積させたものである。後に述べるように、Si-Ge-B膜が結晶粒を含み結晶粒からの回折ピークが現われる場合には、その位置はダイヤモンド構造の結晶において予想されるところと一致する。そこで、基板として用いる単結晶シリコンは、面方位が(100)のものと(111)のものと2種類を用意し、どの結晶面による回折ピークも、単結晶シリコンによる回折ピークから分離できるようにした。

### 5.4.2 測定結果

図5.1で導電率が急上昇する前、すなわちゲルマニウム組成比が低い領域にあるSi-Ge-B膜からはX線回折ピークは観測されなかった。室温導電率で表現すると、約 $1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の場合にはX線回折で評価してアモルファスであり、 $1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ より大きい場合は結晶粒を含む構造である。

結晶粒の構造は、回折ピークの位置から判断して、ダイヤモンド型である。

回折角 $2\theta$  ( $\theta$ は入射角)が70 deg以下の範囲で観測される回折ピークは、(111)面あるいは(110)面あるいは(311)面が膜表面に対して平行になるように配向している結晶粒によるものである。このうち、(110)面によるものは、結晶構造因子の消滅則で1次回折は現われず、2次の回折ピーク、つまり(220)面によるものが観測される。図5.8は、各面による回折ピークの位置から求めた格子定数の平均値 $l$ とSi-Ge-B膜の組成との関係を表わしている。ただし、この図では、縦軸に $l$ の代わりに $(l-l_{\text{Si}})/(l_{\text{Ge}}-l_{\text{Si}})$ なる量を取り、横軸には製膜時のガス流量比 $\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4+\text{GeH}_4)$ がとってある。 $l_{\text{Si}}$ および $l_{\text{Ge}}$ はそれぞれ単結晶シリコンおよび単結晶ゲルマニウムの格子定数で $l_{\text{Si}}=5.4301\text{Å}$ 、 $l_{\text{Ge}}=5.6575\text{Å}$ である。また、製膜時にガス流量比 $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4+\text{GeH}_4)$ は $1\times 10^{-2}$ と一定に保った。結晶粒の格子定数は $l_{\text{Si}}$ と $l_{\text{Ge}}$ との間にあり、 $\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4+\text{GeH}_4)$ が大きくなるにつれて単調に $l_{\text{Ge}}$ に近付いてゆく。これは、Si-Ge-B膜が結晶化しても分相せず、一様な組成が保たれていることを示唆している。

図 5.9 に示したのは、ガス流量比  $B_2H_6 / (SiH_4 + GeH_4)$  を一定にしておいて  $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$  を変化させて製膜した Si-Ge-B に含まれる結晶粒の粒径  $D$  と  $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$  との関係である。図 5.10 には、 $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$  を一定にしておいて  $B_2H_6 / (SiH_4 + GeH_4)$  を変化させて製膜した場合について、 $D$  と  $B_2H_6 / (SiH_4 + GeH_4)$  との関係を示す。粒径を求めるにはシェラー (Scherrer) の式によった。すなわち、回折強度  $I$  と回折角  $2\theta$  との関係において回折強度ピークの半値幅を  $\Delta(2\theta)$  ラジアンとしたとき、 $D$  は

$$D \simeq \frac{0.94 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (5.5)$$

で与えられる。 $\lambda$  は X 線の波長である。図中、(111) と示したのは、膜表面に平行な結

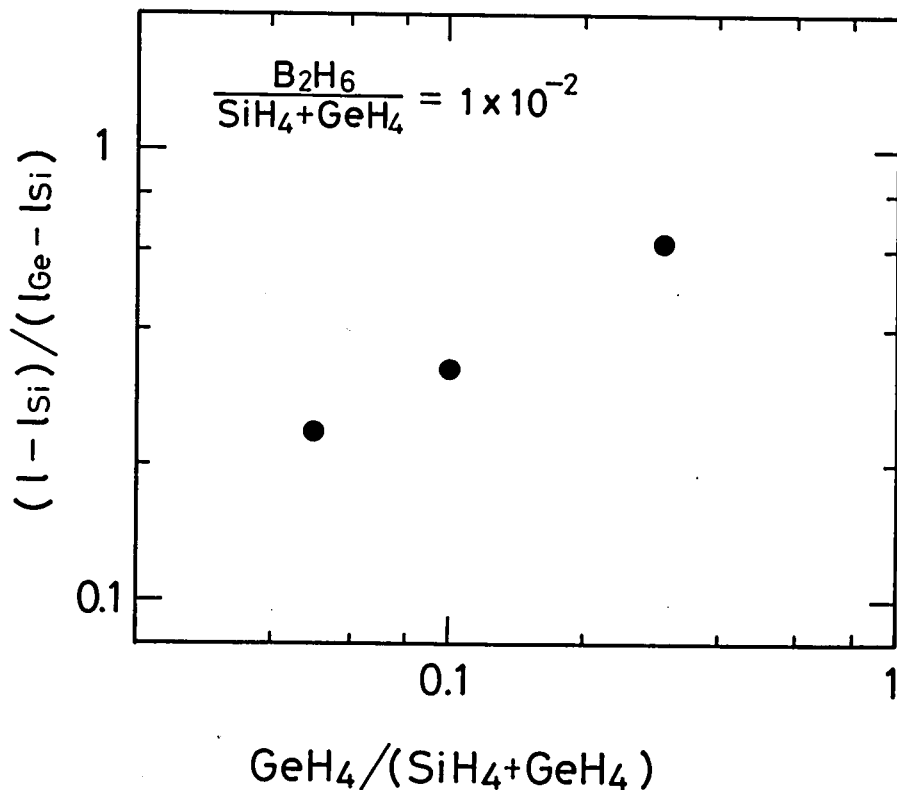


図 5.8 結晶粒の格子定数とガス流量比  $GeH_4 / (SiH_4 + GeH_4)$  との関係

晶面が(111)面であるような結晶粒についての結果であることを表わしている。図 5.9 および図 5.10 から次のような傾向が読みとれる。

- (1) ゲルマニウム組成比が大きくなると結晶粒は大きくなる。
- (2) ボロン組成比が大きくなると結晶粒は小さくなる。
- (3) (111)面が膜表面に平行な結晶粒は、(110)面あるいは(311)面が膜表面に平行な結晶粒より幾分大きい。後の二者は同程度の大きさである。

室温導電率が約  $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  と高く、図 5.3 に示したような正の抵抗温度係数をもち、

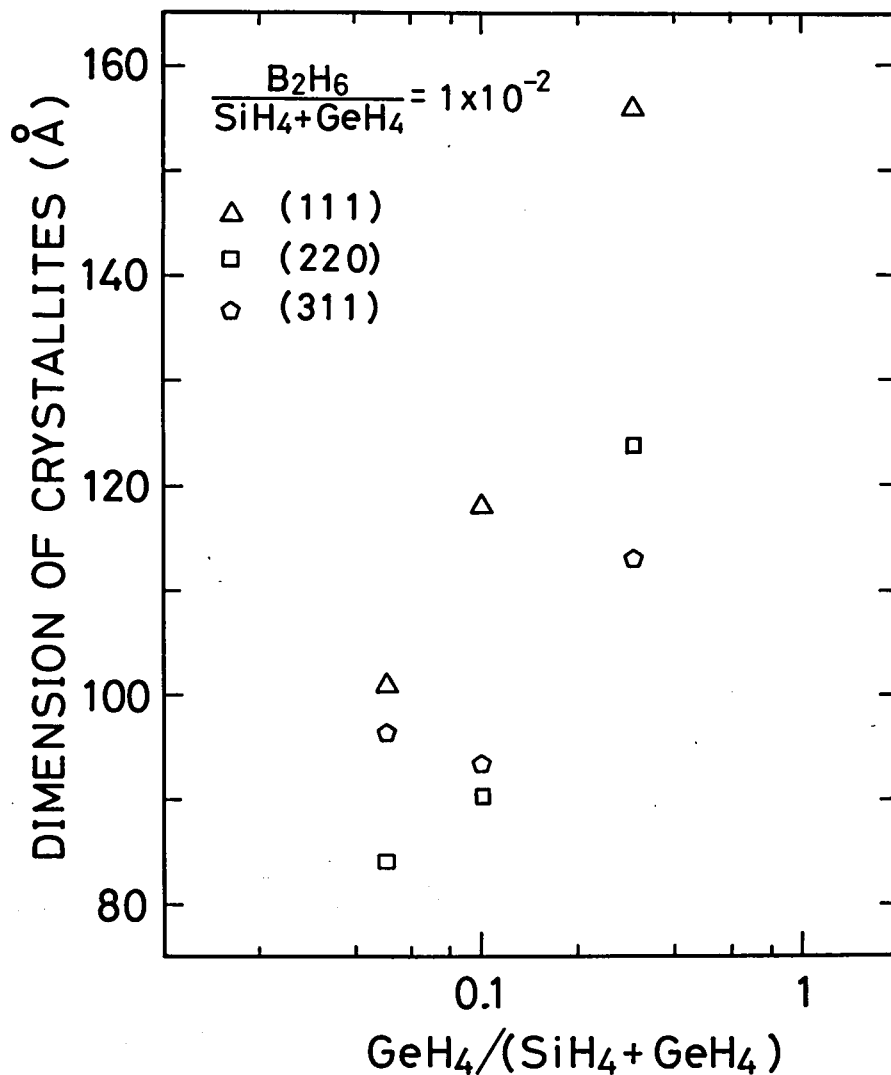


図 5.9 結晶粒の粒径とガス流量比

$\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  との関係

典型的な金属的振舞を示す Si-Ge-B においても、その中に含まれる結晶粒の粒径は約  $150 \text{ \AA}$  と極めて小さい。

次に、結晶粒による回折 X 線の強度について述べる。図 5.11 は X 線の入射角が  $\theta$  のときの実験系を模式的に表わしたものである。黒丸で示した領域はブラッグ条件を満たしている結晶粒である。このような結晶粒が膜の単位体積中に  $N_\theta$  個あるとすると、ブラッグ反射に寄与する結晶粒の個数は  $N_\theta A d / \sin \theta$  であり、回折ピークの積分強度  $\bar{I}$  は次のように表わされる。<sup>(7)</sup>

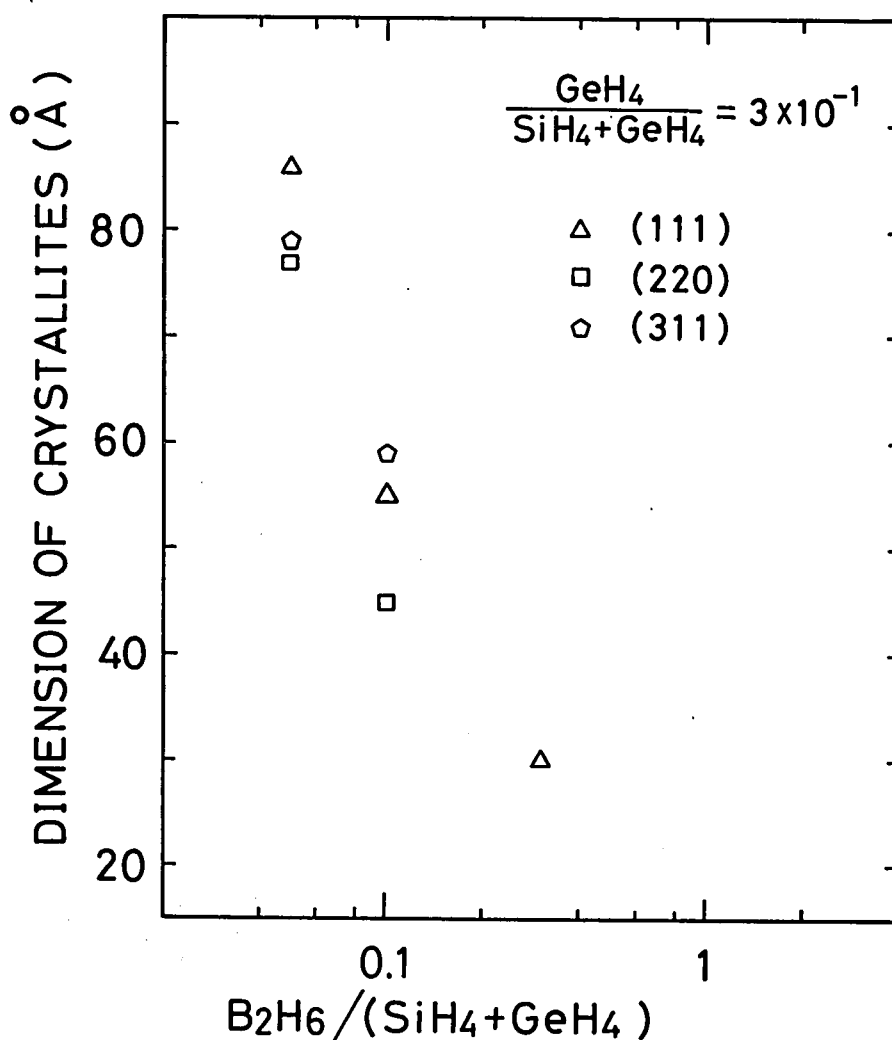


図 5.10 結晶粒の粒径とガス流量比

$B_2H_6 / (SiH_4 + GeH_4)$  との関係



$$\begin{aligned} \bar{I} &= i_0 \frac{e^4}{m_0^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot |F|^2 \cdot \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \cdot \frac{N_\theta A dV}{v^2 \sin \theta} \\ &= K \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} \cdot |F|^2 N_\theta dV \end{aligned} \quad (5.6)$$

ただし,

$e$  : 電荷素量,  $m_0$  : 電子の質量,  $c$  : 光速,  $A$  : 入射 X 線の断面積,

$i_0$  : 入射 X 線の単位断面積当りの強度,  $d$  : Si-Ge-B 膜の厚さ,

$V$  : 結晶粒の平均体積,  $v$  : 単位格子の体積,  $F$  : 結晶構造因子

である。また, 結晶構造因子  $F$  は, 原子散乱因子を  $f$  とするとき,  $(hkl)$  面によるブラッグ反射に対しては,

$$F = \begin{cases} 0 & \cdots \cdots h+k+l = 4p+2 \text{ のとき} \\ 8f & \cdots \cdots h+k+l = 4p \text{ のとき} \\ 4f(1 \pm i) & \cdots \cdots h+k+l = 4p \pm 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (5.7)$$

と表わされる。ここに,  $p$  は整数,  $i$  は虚数単位である。

式 (5.6) には X 線が膜中で吸収されることは考慮されていないが, 膜厚  $d$  が  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  という今の場合の実験条件下では, 吸収を無視してもさしつかえない。

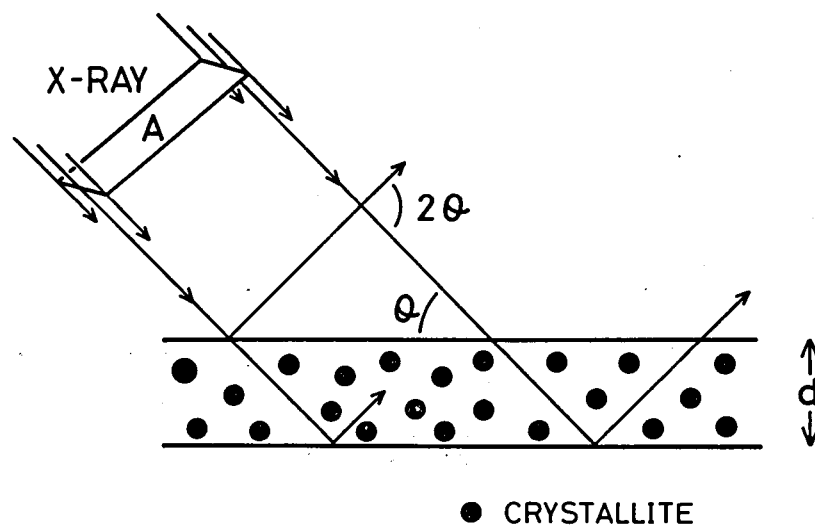


図 5.11 結晶粒による X 線のブラッグ反射

さて、X線ディフラクトメータを用いて得られるのは、回折強度  $I(2\theta)$  と回折角  $2\theta$  との関係である。測定結果から、回折ピーク ( $2\theta_1$  から  $2\theta_2$  にわたるとする) について、

$$\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(x) dx$$

を求めることができるが、式 (5.6) で与えた  $\bar{I}$  はこの積分に比例する。すなわち、

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} \cdot |F|^2 N_\theta dV \propto \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(x) dx$$

あるいは、これを变形して

$$N_\theta \propto \frac{\sin 2\theta \cdot \sin \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \cdot \frac{1}{|F|^2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{V} \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(x) dx$$

が成り立つ。また、結晶粒の体積  $V$  は、回折ピークの半値幅から求められる粒径  $D$  の3乗に比例するから、結局、次の関係式が導かれる。

$$N_\theta \propto P_N \quad (5.8)$$

$$P_N = \frac{\sin 2\theta \cdot \sin \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \cdot \frac{1}{|F|^2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{D^3} \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(x) dx \quad (5.9)$$

式 (5.9) の右辺は、 $F$  したがって原子散乱因子  $f$  がわかれば、測定データを用いて計算することができる。 $f$  については次のような仮定をすることにする。Si-Ge-B 膜のシリコン、ゲルマニウム、ボロンの組成比が  $x : y : z$  であるとき、 $f$  は各成分原子の原子散乱因子  $f_{\text{Si}}$ 、 $f_{\text{Ge}}$ 、 $f_{\text{B}}$  を

$$f = \frac{1}{x+y+z} (x f_{\text{Si}} + y f_{\text{Ge}} + z f_{\text{B}}) \quad (5.10)$$

のように平均化したもので与える。 $f_{\text{Si}}$ 、 $f_{\text{Ge}}$ 、 $f_{\text{B}}$  はすべて知られている<sup>(8)</sup>ので、式 (5.10) のような仮定を置けば、式 (5.9) の右辺、つまり  $N_\theta$  に比例する  $P_N$  なる量を計算することができる。

式 (5.9)、(5.10) を用い、種類の組成の Si-Ge-B 膜について、また、(111)、(220)、(311) の各結晶面による回折ピークについて、 $P_N$  を求めた。図 5.12 に、 $P_N$  を  $D$  に対して示す。これから、Si-Ge-B 膜の組成や回折の次数、すなわち結晶粒の配向、によらずに、 $P_N$  と  $D$  との間には一義的な関係のあることがわかる。最小 2 乗法を

用いると,

$$P_N \propto D^{-2.97} \quad (5.11)$$

なる関係式が得られる。すなわち、単位体積中の結晶粒の数は、粒径の約3乗、したがって結晶粒の体積に反比例する。

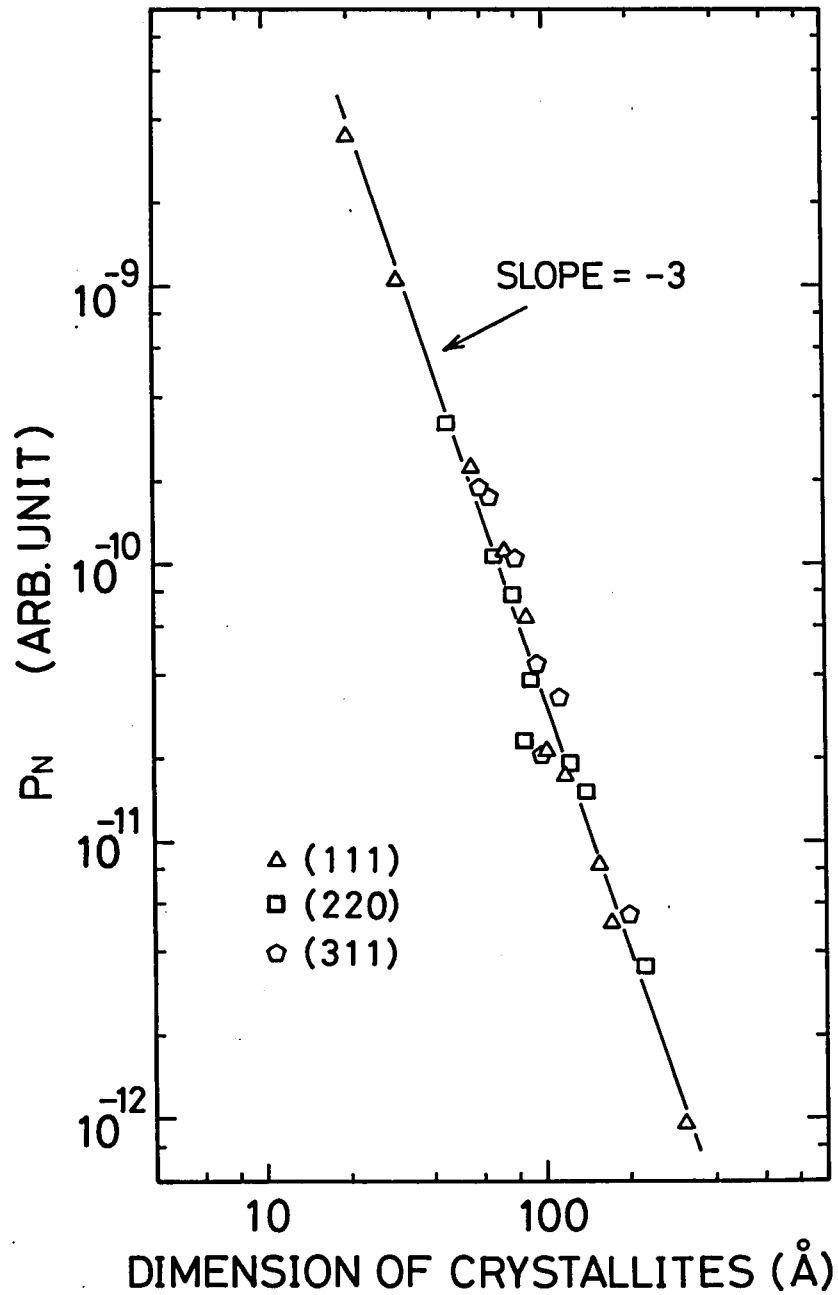


図 5.12  $P_N$  と結晶粒の粒径との関係

## 5.5 考 察

Si-Ge-B系においてゲルマニウム組成比を大きくしていったときに導電率が飛躍的に増大する、という第3章で示した現象が、金属-絶縁体転移に基づいていることを本章であらためて明確にした。金属状態が実現されていることの端的な証拠は図5.3で示した正の抵抗温度係数である。

前章までの種種の実験結果からアモルファスSi-Ge-Bの構造に関して導いた結論は、アモルファスSi-Ge-Bはフェルミ・ガラスであるということであった。フェルミ・ガラスにおける金属-絶縁体転移で直ちに想起されるのはアンダーソン転移である。アンダーソン転移は第1種 (type I) と第2種 (type II) の二つに分類される。<sup>(9)</sup> 第1種アンダーソン転移は、フェルミ準位  $E_F$  に位置する電子状態は局在しているが、 $E_F$  の上 (下) に伝導帯 (価電子帯) の端部に位置する移動度端  $E_C$  ( $E_V$ ) が存在し、 $E_C$  ( $E_V$ ) の上 (下) の電子状態は局在していない、という電子構造を持つフェルミ・ガラスにおいて見られる。組成や応力等を変えたときに、 $E_F$  と  $E_C$  ( $E_V$ ) との大小関係が逆転することにより、絶縁体状態から金属状態への移行が生じる。第1種アンダーソン転移を示すフェルミ・ガラスにおいては、直流導電率の温度依存性が低温と高温とで異なる。すなわち、低温での伝導は広範囲ホッピング機構によっており、直流導電率  $\sigma$  は、 $\sigma \propto \exp \{ - (T_0 / T)^{1/4} \}$  の型の温度依存性を示すが、高温では非局在状態に励起されたキャリアが伝導の主要な役を演じるようになるので  $\sigma \propto \exp (-\Delta E / kT)$  の型の温度依存性が見られるようになる。ここに、 $\Delta E = E_C - E_F$  ( $> 0$ ) あるいは  $E_F - E_V$  ( $> 0$ ) である。これに対し、第2種アンダーソン転移の場合には、 $\sigma \propto \exp (-\Delta E / kT)$  の型の温度依存性が現われる温度領域はなく、 $\sigma \propto \exp \{ - (T_0 / T)^{1/4} \}$  の型の温度依存性だけが現われる。第2種アンダーソン転移は、中途まで電子が詰まったエネルギー・バンドにある電子状態がすべて局在しているようなフェルミ・ガラスにおいて、組成、応力等を変えたときに、フェルミ準位が位置する電子状態の局在が最初に解ける場合に起こる。アモルファスSi-Ge-Bでの金属-絶縁体転移は、その電子構造から、第2種アンダーソン転移であると考えられる。

図5.13に引用したのは、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の熱分解により得られた炭素について、Bücker<sup>(10)</sup> が報告している導電率の温度依存性であり、絶縁体状態から金属状態に至るまで  $T^{-1/4}$  則だけが現われる第2種アンダーソン転移の一例である。図5.2および図5.4に示した導電率の温度依存性は、図5.13のそれと傾向が一致している。

金属-絶縁体転移に関し、Mott<sup>(11)</sup>は最小金属導電率 (minimum metallic conductivity)  $\sigma_{\min}$  という概念を提案した。これは転移点の金属側における絶対零度での導電率である。原子は周期的配列をしているがポテンシャルの大きさが不規則であるためにアンダーソン局在が起こるような場合には、

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi}{4z} \cdot \frac{e^2}{\hbar r_0} \cdot \left\{ \left( \frac{B}{V_0} \right)_{\text{crit}} \right\}^2 \quad (5.12)$$

で与えられる。ただし、 $z$ は配位数、 $B$ はポテンシャルの乱れがないときのバンドの幅、 $V_0$ はポテンシャルの乱れの幅である。 $\text{crit}$ はアンダーソン局在が始まるときの臨界値であることを意味する。 $(B/V_0)_{\text{crit}}$ は、概ね配位数に反比例し、<sup>(12)</sup>配位数が6のときには0.5に近い値になる。<sup>(13)</sup> Si-Ge-B系は第3章で述べたように4配位系であるので、 $z$ を4とし、また、4.4節のときと同じく $r_0$ を $3\text{\AA}$ として式(5.12)を計算すると、

$$\sigma_{\min} \approx 896 [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (5.13)$$

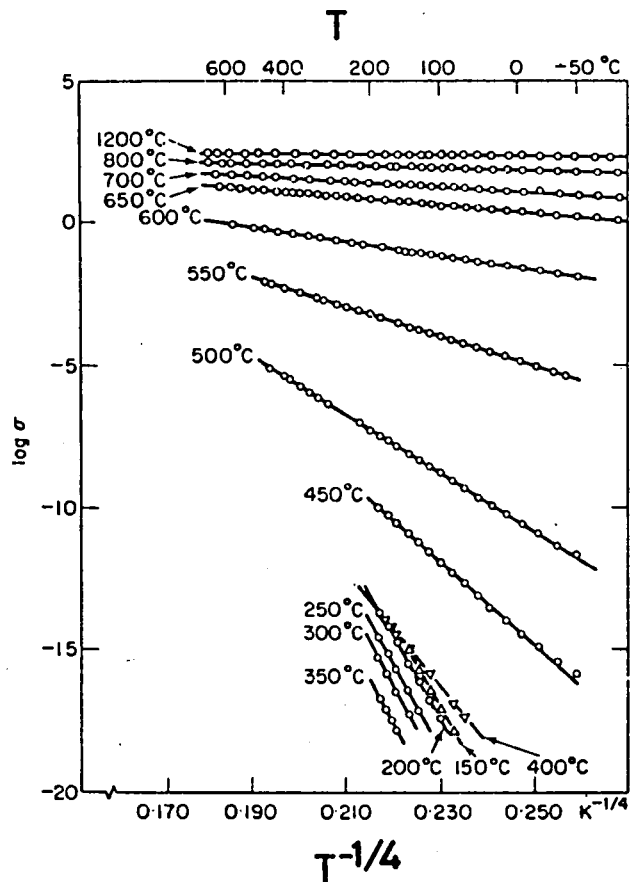


図 5.13 アモルファス炭素における導電率の温度依存性

Bücker による：参考文献(10)より引用

が得られる。抵抗温度係数が正の金属的伝導を示す Si-Ge-B の導電率を絶対零度にまで外挿して得られる値は約  $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり、式 (5.13) で与えた値に近い。

Si-Ge-B 系においてゲルマニウム組成比を大きくしていったときに金属状態に移るするのはゲルマニウム組成比の増加とともに実効誘電率が大きくなって局在状態間の波動関数の重なりが大きくなるためであると考えられる。これによって  $B$  が大きくなり、 $B/V_0 \geq (B/V_0)_{\text{crit}}$  の条件が満たされて金属状態への転移が起こる。このことは、ゲルマニウム組成比を大きくすることの効果が移動度の増加として現われる、という表 5.1 に示したホール効果の測定結果からも裏付けられる。つまり、波動関数の重なりが大きくなることは、状態間の遷移確率、したがって移動度の増大を意味する。

ここで、Si-Ge-B 系における結晶化そのものは、導電率の増大に関係してはいるものの、金属-絶縁体転移にとって必須ではないことを指摘しておこう。さらに、5.4.2 項で指摘したように、Si-Ge-B に含まれる結晶粒の粒径が約  $150 \text{ \AA}$  と極めて小さい状況で約  $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  という高い導電率が実現されていることも強調しておく。多結晶シリコンでは、導電率は結晶粒内の不純物濃度と結晶粒径とに大きく依存するが、高不純物濃度領域ではとくに結晶粒径に対する依存性が大きく、結晶粒径が小さくなると減少する。結晶粒径が  $150 \text{ \AA}$  と小さいときに  $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  にも達する大きな導電率が多結晶シリコンにおいて実現された例はない。Si-Ge-B が従来の多結晶シリコンとは異質な点である。

次に、光学測定の結果を検討する。図 5.6 および図 5.7 に示したように、高導電率領域にある Si-Ge-B 膜については、 $(an)^{-1}$  と  $\lambda^{-2}$  との間に直線関係がある。この直線を  $\lambda^{-2} = 0$  にまで外挿したときの  $(an)^{-1}$  の値からは、式 (5.4) に従って、自由キャリアによる導電率  $eN\mu$  を求めることができる。また、直線の傾きからは、 $m^2\mu/N$  なる量が求まる。両図から求めたこれらの量を表 5.2 にまとめた。ただし、表では  $m$  を電子の質量  $m_0$  で無次元化して示した。また、この表には、電気的測定で求めた室温での直流導電率  $\sigma$  も併せて示した。流量比  $\text{GeH}_4/(\text{SiH}_4+\text{GeH}_4)$  を  $3 \times 10^{-1}$  として作製した Si-Ge-B 膜については  $eN\mu$  と  $\sigma$  との一致は良い。この Si-Ge-B 膜は抵抗温度係数が正で金属的伝導を示すものである。一方、 $T^{-1/4}$  則に従う導電率を持った他の 2 種の Si-Ge-B 膜においては、 $eN\mu$  は  $\sigma$  よりかなり大きい。 $\sigma$  に対する  $eN\mu$  の比はゲルマニウム組成比が小さいほど大きい。

$eN\mu$  は自由キャリア・モデルに基づいて導かれた量であり、金属的伝導を示す Si-Ge-

表 5.2 光吸収係数から求めたキャリアの輸送パラメータ

| 製膜条件                          |                                | $e N \mu$<br>( $S \cdot cm^{-1}$ ) | $(m/m_0)^2 \mu/N$<br>( $cm^5 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ) | $\sigma$<br>( $S \cdot cm^{-1}$ ) |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|
| $\frac{GeH_4}{SiH_4 + GeH_4}$ | $\frac{B_2H_6}{SiH_4 + GeH_4}$ |                                    |   |                                   |
| $5 \times 10^{-2}$            | $1 \times 10^{-2}$             | 207                                | $4.17 \times 10^{-21}$                                    | 27.2                              |
| $1 \times 10^{-1}$            | $1 \times 10^{-2}$             | 744                                | $2.27 \times 10^{-21}$                                    | 182                               |
| $3 \times 10^{-1}$            | $1 \times 10^{-2}$             | 996                                | $1.78 \times 10^{-21}$                                    | 903                               |

B膜において  $eN\mu$  が  $\sigma$  に一致することは、この Si-Ge-B膜ではアンダーソン局在が破れて電子の波動関数が全体にわたって広がっていることの光学的側面からの証拠である。これに対し、 $eN\mu$  が  $\sigma$  からかけ離れている Si-Ge-B膜では電子状態の局在化はまだ完全には破れておらず、フォトンによりホッピング遷移が活性化されて<sup>(14)</sup>大きな  $eN\mu$  が得られているものと考えられる。

完全な金属的伝導を示す Si-Ge-B膜については光学的に求めた表 5.2 の  $(m/m_0)^2 \mu/N$  における  $\mu$  と  $N$  とにホール効果測定で求めた  $\mu_H$  と  $N$  とを用いてもよいだろう。そうすると、 $m \simeq 0.39 m_0$  が得られる。ただし、 $m_0$  は電子の質量である。この値は単結晶シリコンにおける正孔の有効質量  $0.38 m_0$  に非常に近い。

最後に、結晶粒を含む Si-Ge-B膜の構造について付言する。ダイヤモンド構造の結晶粒からの X線回折ピークにつき、いくつかの仮定の下に、積分回折強度と半値幅とに関して解析した結果、結晶粒の粒径と濃度との間には式 (5.11) で表わされる関係が、Si-Ge-B膜の組成や結晶粒の配向方向によらずに成立することがわかった。結晶粒の体積は  $D^3$  に比例するから、式 (5.11) の意味するところは、

$$(\text{膜中の結晶粒の総体積}) \simeq \text{const.} \quad (5.14)$$

ということである。この帰結の物理的根拠は今のところ明確ではない。

## 5.6 まとめ

この章では、金属-絶縁体転移という観点から、X線回折で評価して完全なアモルファス状態から微結晶粒を含む状態にわたるSi-Ge-B系の電気的性質、光学的性質を捉えた。Si-Ge-B系の構造についても、この章でまとめて記述した。

本章の要点を以下に列記する。

(1) Si-Ge-B系において、ゲルマニウム組成比が増すとアンダーソン局在が緩和される。この傾向はボロン組成比が増すと抑制される。

(2) 抵抗率が温度の増加に対して直線的に増加するという典型的な金属的挙動を示すSi-Ge-B膜が、例えばガス流量比を $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 3 \times 10^{-1}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ として製膜したときに得られた。

(3) 金属的伝導を示すSi-Ge-B膜の抵抗率を絶対零度にまで外挿して得られる値は約 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、したがって導電率は約 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。この値は、4配位構造を仮定したときに算出されるMottの最小金属導電率の値、約 $900 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と良く合う。

(4) 約 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という高い導電率をもち金属的伝導を示すSi-Ge-B膜は結晶粒を含むが、X線回折ピークの半値幅から見積もられる粒径は約 $150 \text{ \AA}$ である。これまで、多結晶シリコンにおいて結晶粒径が $150 \text{ \AA}$ と小さいときに $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ にも達する高い導電率が得られた例はない。

(5) 絶縁体状態から金属状態に至るSi-Ge-B膜における導電率の温度依存性から判断して、この系での金属-絶縁体転移は第2種アンダーソン転移である。

(6) 金属状態およびそれに近い組成のSi-Ge-Bについてのホール効果の測定結果からバンド伝導を担う自由キャリアは正孔であることが判明した。

(7) ホール移動度は、膜中のゲルマニウム組成比が増え完全な金属状態に近づくにつれ増加する。これは、ホッピング遷移確率の増加という形で現われたアンダーソン局在の緩和に対応するもので、この系のアンダーソン転移が第2種に属することを支持するものである。

(8) ホール係数 $R_H$ から $(eR_H)^{-1}$ として計算されるキャリア濃度は、 $6 \sim 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とほぼ一定である。この値は、完全なアモルファス状態にあるSi-Ge-B膜について、導電率の温度依存性や光吸収係数から見積もられるフェルミ準位における状態密度 $N_F$ の桁数と矛盾しない。



(9) 正の抵抗温度係数をもつ Si-Ge-B 膜は、近赤外領域の長波長側で自由キャリアによる光吸収を示す。光吸収特性から算出した導電率は、電気測定で得た直流導電率と値が一致する。

(10) 抵抗温度係数が負である場合にも自由キャリア・モデルで解析できる光吸収特性が得られるが、これから算出される導電率は直流導電率より遙かに大きい。これは、アンダーソン局在がまだ完全に緩和されていないことを示唆する。

(11) X線回折における積分回折強度を解析して、

$$(\text{結晶粒の濃度}) \propto (\text{結晶粒径})^{-2.97}$$

という実験式を導いた。これは Si-Ge-B 膜の組成や結晶粒の配向に依らずに成立する。これに対する物理的根拠は現段階では明らかでない。

## 参 考 文 献

- (1) 村瀬, 荻野, 水島: 昭和 58 年度秋季第 43 回応用物理学会学術講演会予稿集, p. 295, 28a-V-11.
- (2) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59 & 60** (1983) 549.
- (3) J. Hubbard: *Proc. Roy. Soc.* **A277** (1964) 237.
- (4) N.F. Mott: *Proc. Phys. Soc.* **A62** (1949) 416.
- (5) D.B. Mcwhan, T.M. Rice and P.H. Schmidt: *Phys. Rev.* **177** (1969) 1063.
- (6) H. Fritzsche: *J. Phys. Chem. Solids* **6** (1958) 69.
- (7) 仁田 監修: X線結晶学上 (丸善, 東京, 1959 ) pp. 131~133.
- (8) 仁田 監修: X線結晶学上 (丸善, 東京, 1959 ) p. 748.
- (9) N.F. Mott and E.A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) Chap. 4.
- (10) W. Bücker: *J. Non-Cryst. Solids* **12** (1973) 115.
- (11) N.F. Mott: *Philos. Mag.* **26** (1972) 1015.
- (12) E.N. Economou and M.H. Cohen: *Phys. Rev. B* **5** (1972) 2931.
- (13) J.T. Edwards and D.J. Thouless: *J. Phys. C* **5** (1972) 807.
- (14) N.F. Mott and E.A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) p. 27.

## 第6章 熱酸化<sup>(1)</sup>

### 6.1 緒言

今日、シリコンが半導体素子材料における第1の地歩を占めている大きな理由のひとつは、その熱酸化膜が安定で良質の絶縁膜であるということである。半導体それ自体の一部を絶縁物にすることができることは、特に集積回路において、素子の微細化、製造工程の簡易化、歩留まりの向上を図る上で極めて有利である。

シリコン熱酸化膜の形成は、通常、生産性を考慮して、900～1100℃程度の温度領域で行なわれる。しかし、このような高温での処理は、結晶欠陥やウエハの反りの発生を招き、集積回路の大規模高密度化やウエハの大口径化を図る上で支障を来たすとともに、素子形成領域に予め導入されていた不純物の分布形状を変化させ、素子の構造設計あるいは製造の工程設計を複雑にするという欠点を伴っている。さらに、耐熱性の面で、用い得る素子構成材料が制限され、同時に、製造工程の順序にも制約が加わるという欠点もある。低温で短時間に良質の絶縁膜が得られることが望まれる。

この章では、アモルファスSi-Ge-Bの湿式熱酸化に関する実験について述べ、上記の問題に対するひとつの解がSi-Ge-B酸化膜によって与えられることを示す。その根底となるのは、アモルファスSi-Ge-Bが単結晶シリコンや多結晶シリコン等これまでシリコン素子に使われてきた材料に比べて著しく速く酸化されるという性質である。半導体素子に通常必要とされる厚さの酸化膜は800℃程度以下の温度で実用的時間内に形成することができる。また、第3章で述べたように、アモルファスSi-Ge-Bには導電性が高いという特徴もあるので、アモルファスSi-Ge-Bの一部を酸化して保護絶縁膜あるいは層間絶縁膜とするとともに酸化されずに残る部分を電極あるいは配線として用いることが可能である。これを利用する微細電極構成については、第8章で詳述する。

以下、6.2節で酸化特性を明らかにして酸化機構を考察した後、6.3節で酸化膜の赤外吸収特性から酸化膜の構造について、6.4節で電氣的性質を、そして、6.5節でエッチング特性を調べる。なお、6.3節では酸化膜の耐湿性についても検討を加える。

## 6.2 酸化特性

### 6.2.1 実験方法

単結晶シリコンあるいは表面が $4500\sim 5000\text{\AA}$ の熱酸化膜で覆われた単結晶シリコンに堆積させた種類の組成のアモルファスSi-Ge-B膜を酸化した。アモルファスSi-Ge-Bの製膜温度は $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。酸化は湿式で行なった。高純度石英製のバブラに蓄えた純水（抵抗率約 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）の温度を $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ち、これに酸素を $2.5\text{ l/min}$ の流量で通し、バブラから出てくる酸素と水蒸気との混合ガスを開管型石英製酸化炉に供給した。バブラ内の純水の消費量から見積もった混合ガス中の水蒸気分圧は $430\text{ Torr}$ である。酸化温度は $620\sim 860\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内に設定した。

酸化膜の膜厚は、酸化膜の一部を除去することにより形成された段差を薄膜段差測定器（小坂研究所製ET-10）を用いて測定した。酸化膜の部分的除去は、除去しない部分だけをワックスで覆った後、弗化水素水溶液と弗化アンモニウム水溶液との混合液中でエッチングすることにより行なった。

### 6.2.2 測定結果

図6.1は、アモルファスSi-Ge-Bの酸化特性の一例である。同図には、比較のため、単結晶シリコンの酸化特性も示した。酸化温度は $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。アモルファスSi-Ge-Bは製膜時のガス流量比を $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ として得たものであり、単結晶シリコンはボロン添加のp型で抵抗率が $5\Omega\cdot\text{cm}$ 、面方位が(111)のウエハである。アモルファスSi-Ge-Bを酸化した場合には、同じ条件で単結晶シリコンを酸化した場合に比べて、10倍程度厚い酸化膜が得られることがわかる。

酸化速度はアモルファスSi-Ge-Bの組成によって異なる。図6.1で示したアモルファスSi-Ge-Bとは異なる組成のアモルファスSi-Ge-Bについての酸化膜厚と酸化時間との関係を図6.2、図6.3に示す。これらの結果から次の傾向が読みとれる。

- (1) ボロン組成比が大きい程、より厚い酸化膜が得られる。
- (2) ゲルマニウム組成比が小さい程、より厚い酸化膜が得られる。

図6.3に示した組成の膜の場合、図6.1と比較して分かるように、 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ という低い温度においても、単結晶シリコンを $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ で酸化した場合よりも10倍以上厚い酸化膜が同

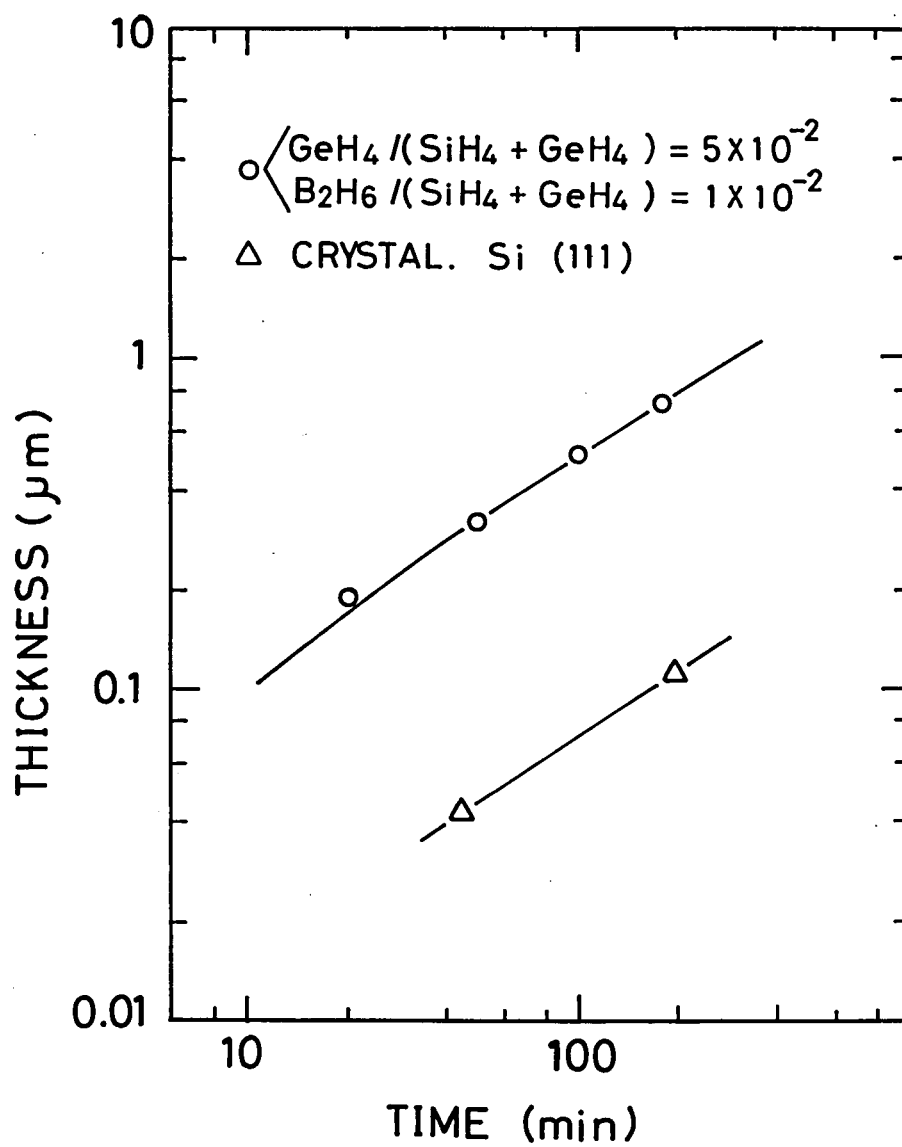


図 6.1 酸化膜厚と酸化時間との関係  
 酸化温度：810℃

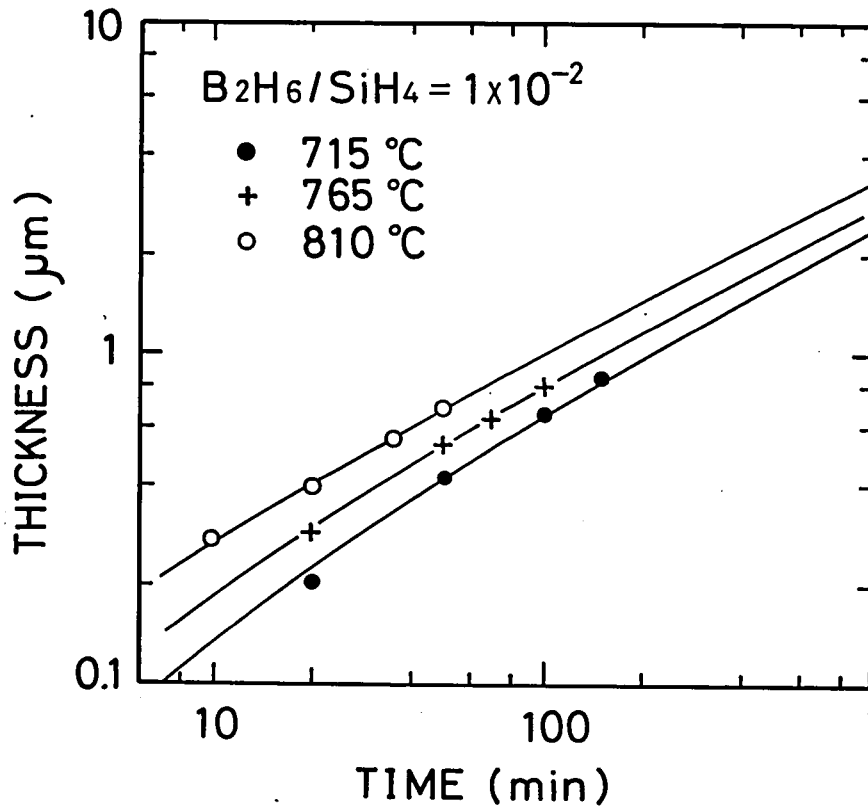


図 6.2 酸化膜厚と酸化時間との関係

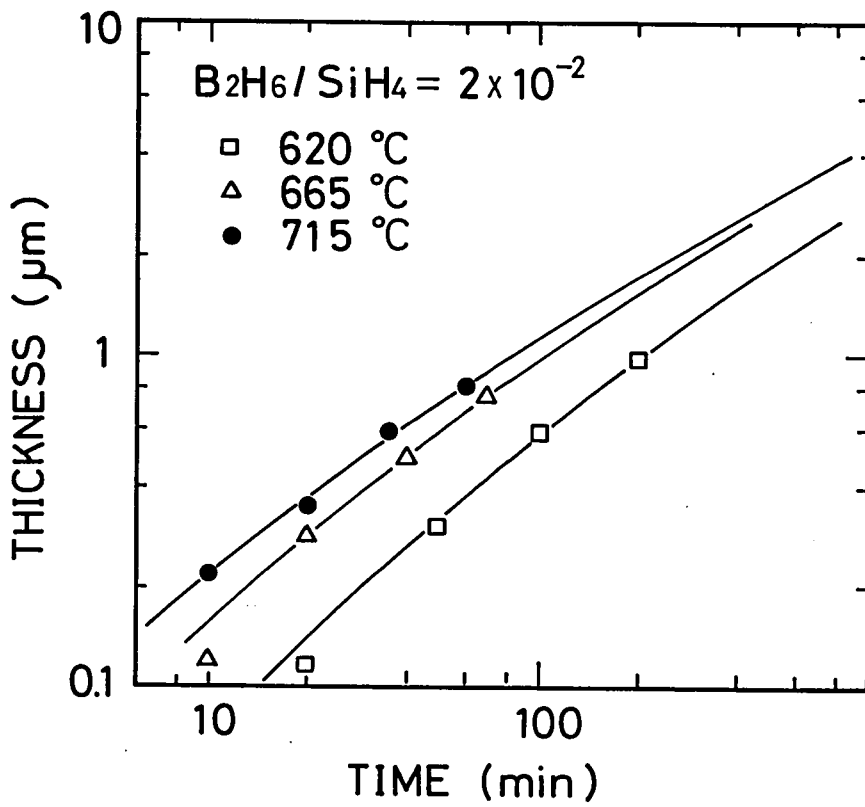


図 6.3 酸化膜厚と酸化時間との関係

じ酸化時間内で得られることは注目に値する。

図 6.1 ~ 6.3 に示した酸化特性は、Deal と Grove が提案したモデル<sup>(2)</sup> で良く記述することができる。このモデルの帰結は、酸化膜厚  $x$  と酸化時間  $t$  との関係が次式で表わされることである。

$$\frac{x^2}{B} + \frac{x}{B/A} = t + \tau \quad (6.1)$$

ここで、 $B/A$  は 1 次速度定数 (linear rate constant),  $B$  は 2 次速度定数 (parabolic rate constant) と呼ばれる。もう一つのパラメータ  $\tau$  は湿式酸化の場合は 0 としてよい。図 6.4 および図 6.5 は、それぞれ、測定結果に式 (6.1) を適用して最小 2 乗法で定めた 1 次速度定数および 2 次速度定数の温度依存性である。これらの図には、Deal と Grove

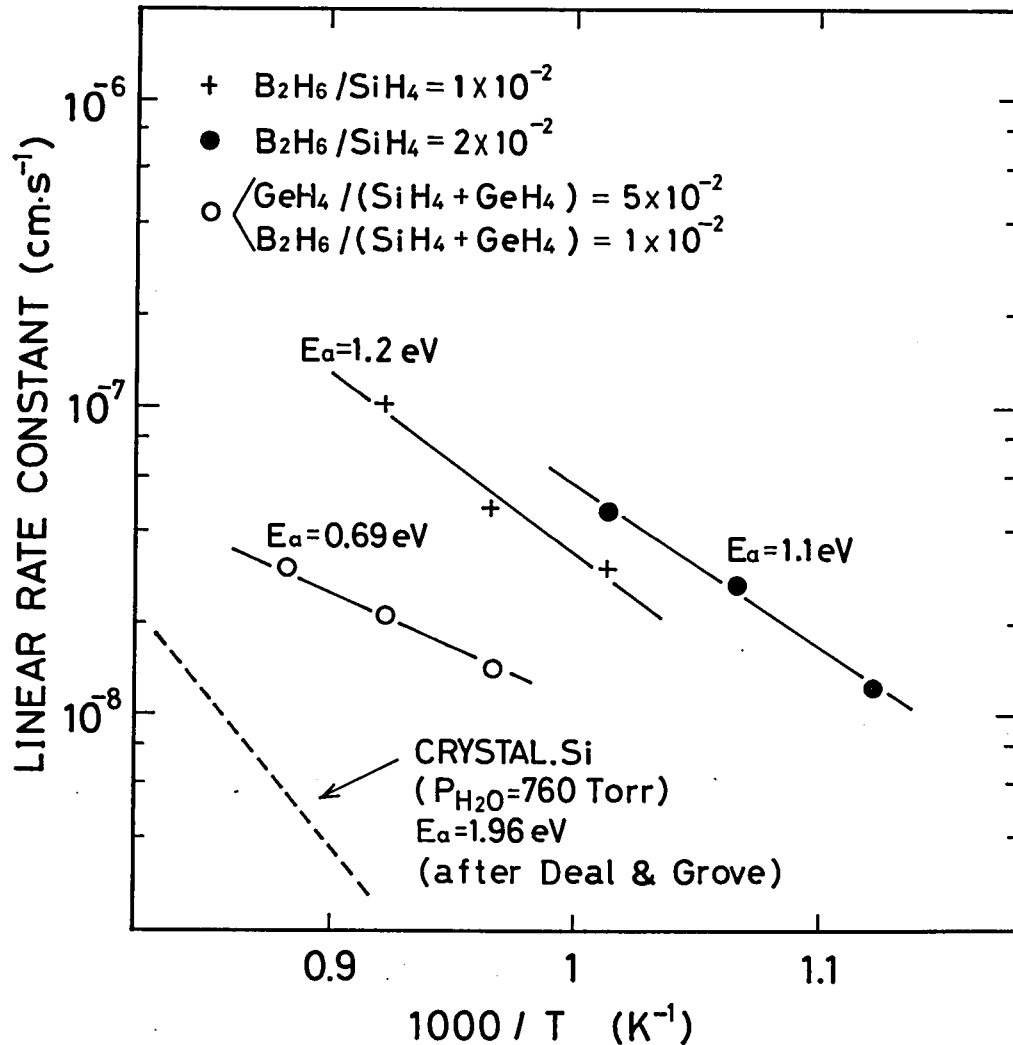


図 6.4 1 次速度定数の温度依存性

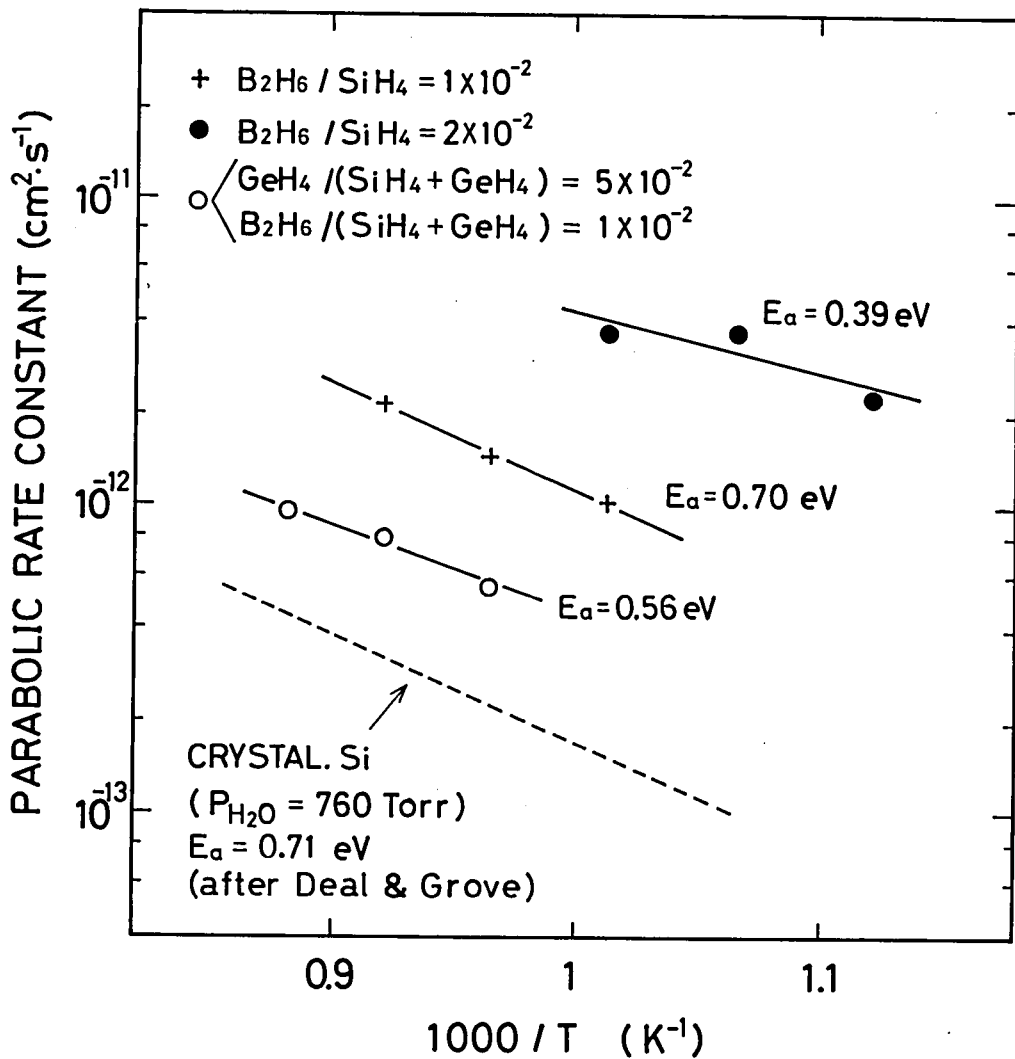


図 6.5 2次速度定数の温度依存性

が単結晶シリコンの湿式酸化に対して求めた1次速度定数ならびに2次速度定数の温度依存性をも併せて示した。いずれの速度定数も単結晶シリコンの酸化の場合より大きな値を持っている。アモルファスSi-Ge-Bの組成により異なるが、2次速度定数は実験範囲内で単結晶シリコンにおける値の2~40倍であるのに対し、1次速度定数は7~370倍とその増加の度合がより著しい。

なお、図6.1~6.3に実線で示した曲線は、求めた速度定数を用いて式(6.1)によって与えたものである。



### 6.2.3 考 察

先に, Deal と Grove が提案した酸化機構によれば酸化膜厚と酸化時間との関係は式 (6.1) で表わされることを述べたが, この式に含まれるパラメータ, 1次速度定数  $B/A$  および 2次速度定数  $B$  は, それぞれ, 式 (6.2) および式 (6.3) のように与えられる。

$$\frac{B}{A} = \frac{k_s h}{k_s + h} \cdot \frac{C}{N} \quad (6.2)$$

$$B = 2D \cdot \frac{C}{N} \quad (6.3)$$

ただし, 各種パラメータの意味は次のとおりである。

$k_s$  : 界面酸化反応速度定数 (chemical surface-reaction rate constant for oxidation)

$h$  : 気相輸送係数 (gas-phase mass-transfer coefficient)

$D$  : 酸化膜中の酸化種 (oxidizing species) の拡散係数

$C$  : 酸化膜中の酸化種の平衡濃度

$N$  : 酸化膜の単位体積に入り込む酸化種分子数

単結晶シリコンの湿式酸化においては,  $h/k_s > 10^3$  であり<sup>(2)</sup>, 式 (6.2) は

$$\frac{B}{A} \simeq k_s \cdot \frac{C}{N} \quad (6.4)$$

と近似できる。アモルファス Si-Ge-B の湿式酸化における  $B/A$  は, 図 6.4 に示したように, 単結晶シリコンのそれよりも二桁程度大きくなっているが, この増加がすべて  $k_s$  の増加に起因するとしてもなお  $h > k_s$  であることには変わりない。従って, アモルファス Si-Ge-B の湿式酸化に対しても式 (6.4) を適用することができる。式 (6.4), 式 (6.3) から明らかなように, 1次速度定数は界面酸化反応速度定数に比例する量であり, 2次速度定数は酸化膜中の酸化種の拡散係数に比例する量である。

先ず, 1次速度定数  $B/A$ , したがって, 界面酸化反応速度定数  $k_s$  について検討する。Deal と Grove<sup>(2)</sup> によると, 単結晶シリコンの場合, 湿式あるいは乾式のいずれの方法で熱酸化しても  $B/A$  はアレニウス則に従い, その活性化エネルギーは湿式の場合 45.3 kcal/mol (1.96 eV) であり, 乾式の場合 46.0 kcal/mol (1.99 eV) である。どちらの場合も, 活性化エネルギーがシリコン原子間 (Si-Si) の結合エネルギー 42.2 kcal/mol (1.83 eV)<sup>(3)</sup> に近いことから, 彼らは界面酸化反応の律速段階は Si-Si 結合の切断にあると

考えた。また、IreneとDong<sup>(4)</sup>はボロンが $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度添加されたp型単結晶シリコンの乾式酸化を行ない、 $B/A$ の活性化エネルギーは高抵抗単結晶シリコンを乾式酸化した場合とあまり変わらないことを示した。

一方、アモルファスSi-Ge-Bの湿式酸化においては、図6.4から明らかなように、 $B/A$ の活性化エネルギーは単結晶シリコンにおけるものよりかなり小さくなっており、また、 $B/A$ の値そのものは実験した温度領域では大きくなっている。このことは、界面酸化反応の律速段階が、アモルファスSi-Ge-Bの酸化と単結晶シリコンの酸化とは異なっていることを意味する。ところで、前項で述べたとおり、ボロンとゲルマニウムとの間には酸化速度に及ぼす効果に違いがある。また、図6.4に見られるように、ゲルマニウムが存在すると1次速度定数の活性化エネルギーは特に低くなる。そこで、酸化反応に及ぼすボロンとゲルマニウムとの効果を分けて考察することにする。

まず、ボロンに着目して、アモルファスSi-Ge-Bの酸化における界面酸化反応の律速段階について検討する。酸化実験に供したアモルファスSi-Ge-Bにおけるボロン組成比は、第2章で示した組成分析の結果からわかるように、20mol%以上である。このことは、アモルファスSi-Ge-Bにおいては、シリコンの4本の結合手のうち少なくとも1本はボロンとつながっていることを意味する。一方、単結晶シリコンにおいては、ボロンが固溶限界にまで添加されているとしてもボロン組成比は1mol%程度にしかなり得ず、原子ネットワークは実質的にSi-Si結合で構築されている。このことから、単結晶シリコンにおいてはSi-Si結合に酸素が割込んでSi-O結合が形成される過程が律速段階であるのに対し、アモルファスSi-Ge-BにおいてはSi-B結合と水もしくは酸素との間の反応過程が律速段階になると考えることができよう。ところで、シリコンおよびボロンの原子化エンタルピ(enthalpy of atomization)<sup>(5)</sup>と電気陰性度<sup>(6)</sup>とから見積もられるSi-B結合の結合エネルギーはSi-Si結合のそれより大きい。しかし、これは、以下に述べるように、単結晶シリコンの酸化の場合よりもアモルファスSi-Ge-Bの酸化の場合の方が界面酸化反応の活性化エネルギーが低いという実験事実と矛盾するものではない。水もしくは酸素に対しては、ボロンはシリコンよりも反応性が著しく高い。<sup>(7)</sup>すなわち、高温(赤熱状態)では水蒸気と反応して硼酸 $\text{H}_3\text{BO}_3$ と水素とを生成し、酸素とは300℃以下の温度から反応が始まって酸化ボロンができる。硼酸は高温では脱水されて酸化ボロンとなるから、結局、ボロンは水、酸素のいずれとの反応でも酸化ボロンを生成することになる。したがって、アモルファスSi-Ge-B中のSi-B結合は、結合エネルギーがSi-Si結合より大きいにもか

かわらず、水もしくは酸素に対しては、ボロンの高い反応性を反映して、Si-Si 結合よりも低い活性化エネルギーで反応するものと推察される。言葉を変えれば、Si-B と水もしくは酸素との間に、ポテンシャル・エネルギーの低い活性錯体(activated complex) が形成される、と言えよう。

このようにして Si-B 結合から Si-O 結合や B-O 結合ができて、酸素と結び付いているシリコンに更にシリコンが結び付いて Si-Si-O のような結合がある場合、酸化反応が進行するためには Si-Si-O の Si-Si 結合に酸素が割込まねばならない。しかし、その反応に要するエネルギーは、シリコン単体中の Si-Si 結合に酸素が割込む場合より小さいであろう。なぜならば、酸素の電気陰性度は 3.50 とシリコンのそれ 1.41 よりかなり大きい<sup>(6)</sup> ので、Si-Si-O における Si-Si 結合中の電子密度分布はシリコン単体における Si-Si 結合中のそれからずれ、したがって、結合は不安定な状態にあると考えられるからである。

以上、界面酸化反応の活性化エネルギーに及ぼすボロンの効果について考察した。次に、ゲルマニウムの効果について検討しよう。図 6.4 を見ると、ゲルマニウムが含まれていない場合、2 種類のアモルファス Si-B において活性化エネルギーはほぼ同じであるが、ゲルマニウムが含まれていると活性化エネルギーはさらに低くなることがわかる。このアモルファス Si-Ge-B の組成は、第 2 章の結果を用いて、シリコン 61mol %、ゲルマニウム 16 mol %、ボロン 23mol % と見積もられる。このような組成のアモルファス Si-Ge-B においては、Si-Ge 結合や Ge-B 結合が原子ネットワーク中に占める比率が大きい。このことから、これらの結合と酸化種である水との反応を活性化エネルギーの低下に結びつけて考えることができるだろう。ゲルマニウム自体シリコンに比べてより酸化され易く、さらに、一酸化ゲルマニウムは揮発性を有する。<sup>(8),(9)</sup> したがって、Si-Ge 結合や Ge-B 結合はそれぞれ Si-Si 結合や Si-B 結合より酸化され易いと考えられ、また、酸化されたゲルマニウムの一部は揮発性の形態になり酸化膜外に放出されると仮定することができる。この考え方によれば、ゲルマニウムが放出されてできた空のサイトには、酸化種は周囲に加える歪がより小さい状態ではいりこめるので、活性化エネルギーの低下が期待できるとともに、ゲルマニウムの一部は酸化膜の構成には関与しないので、界面酸化反応定数の値が低くなるということも説明できる。

ゲルマニウムが関与する場合の上記酸化機構は、図 6.6 に示すオージェ電子分光の結果によっても示唆される。分析に供した試料は、ガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として製膜したアモルファス Si-Ge-B の

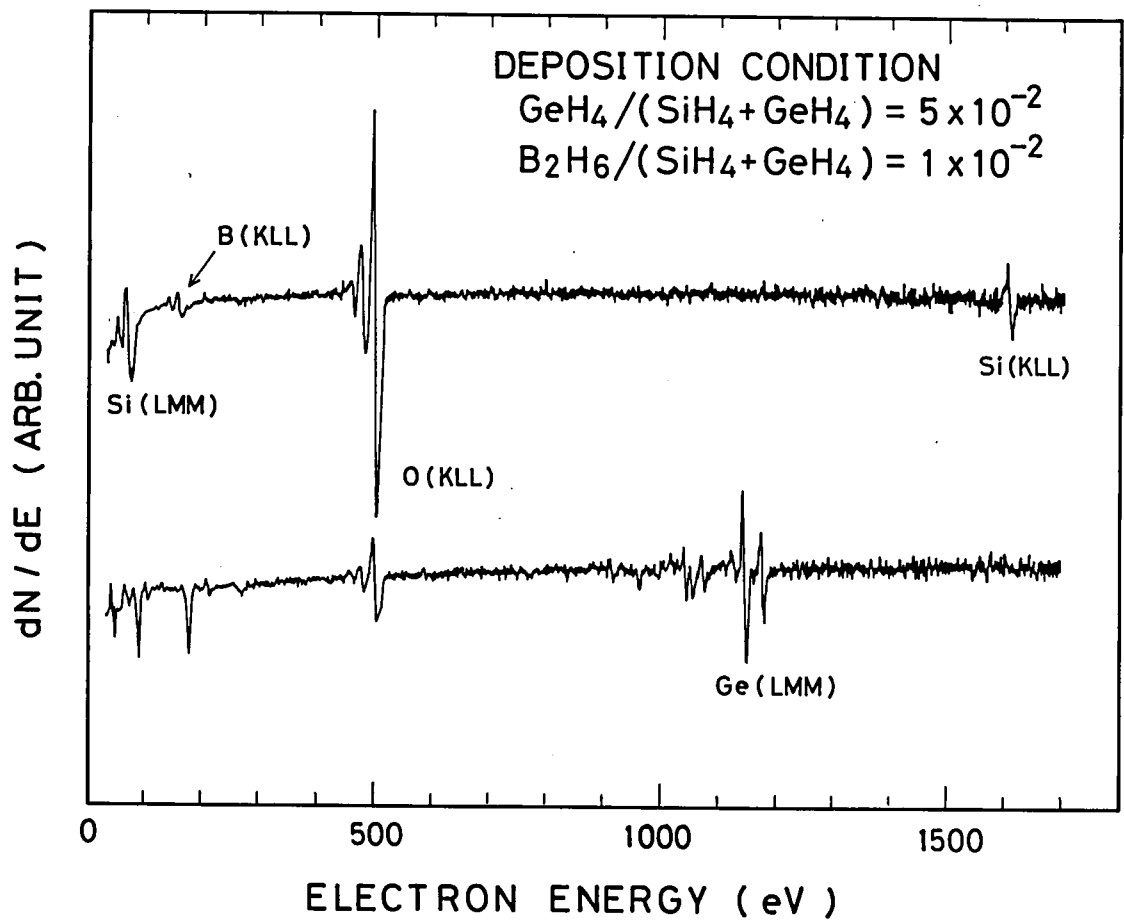


図 6.6 オージェ電子分光分析の結果

表面層を 810℃で湿式酸化したものである。図 6.6 の上側のオージェ信号は酸化膜からのものであり、下側のオージェ信号は酸化膜の下にあって酸化されずに残っている Si-Ge-B 膜からのものである。後者は酸化膜をアルゴンでスパッタ・エッチングしたあとに測定した。図に注記したとおり、Si-Ge-B 膜からのオージェ信号には、シリコンからの LMM オージェ電子、ボロンからの KLL オージェ電子、ゲルマニウムからの LMM オージェ電子と膜構成元素のすべてからのオージェ電子放射が現われている。一方、酸化膜からのオージェ信号には、信号の形状から分かるように酸素と結合したシリコンからの LMM オージェ電子および酸素と結合したボロンからの KLL オージェ電子が検出されているが、ゲルマニウムからのオージェ電子は認められない。この結果は、酸化時に一部のゲルマニウムが揮発性の形態となって酸化膜外に放出されるという考え方を支持するものである。

ゲルマニウムが発材材料に含まれていても酸化膜からはゲルマニウムに起因するオーজে電子放射が検出されないという結果は、次節で示す赤外吸収スペクトルによってもその妥当性が裏付けられる。なお、酸化されずに残っているSi-Ge-Bからも酸素にもとづくKLLオーজে電子が検出されているが、これはSi-Ge-Bをすべてスパッタ・エッチングによって除去し基板のシリコンが現われている場合にも見られることから、試料室内の残留酸素に起因していると考えられる。

次に、酸化膜中の酸化種の拡散係数を反映する2次速度定数について考える。これは出発材料にボロンを多く含む場合に、値の増加および活性化エネルギーの低下が顕著である。ところで、上述のとおり、アモルファスSi-Ge-Bの酸化膜は実質的に硼珪酸ガラス (borosilicate glass : BSG) であり、二酸化シリコン  $\text{SiO}_2$  と酸化ボロン  $\text{B}_2\text{O}_3$  との中間的組成を持っていると考えられる。ネオン<sup>(10)-(12)</sup>やアルゴン<sup>(11),(12)</sup>を始めとする種類のガスの  $\text{SiO}_2$  中あるいは  $\text{B}_2\text{O}_3$  中の拡散係数を比較すると、その活性化エネルギーの大小は報告によって異なり明確ではないが、その値は620~860℃という本実験の温度範囲では  $\text{SiO}_2$  中におけるより  $\text{B}_2\text{O}_3$  中における方が大きい。このことから推して、アモルファスSi-Ge-B中のボロン組成比が大きくなり酸化膜がより  $\text{B}_2\text{O}_3$  に近づくとつれて、酸化膜中の水および酸素の拡散係数が大きくなると考えられる。2次速度定数の増加は、このことに関っていると解釈する。

### 6.3 酸化膜の赤外吸収特性

#### 6.3.1 はじめに

前節ではアモルファスSi-Ge-Bの湿式熱酸化過程について論じた。この節と後の6.4節、6.5節では、得られた酸化膜の性質について検討を加える。酸化膜の構造に関する知見の一部は前節においてもオーজে電子分光の結果から得られたが、本節で改めて赤外吸収特性を基に構造面を中心として酸化膜の性質を調べる。電気的性質は6.4節（一部は第8章）で述べる。

#### 6.3.2 実験方法

表6.1に示した製膜条件の下でアモルファスSi-Ge-Bを単結晶シリコン・ウエハ上に堆積させ、このアモルファスSi-Ge-Bを810℃で湿式酸化により完全に酸化膜に変えた。

表 6.1 アモルファス Si-Ge-B 系膜の製膜条件

| 水 準 | 製膜条件 (ガス流量比)                                   |  |
|-----|--|--|
|     | $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$ | $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$ |
| 1   | 0  | $1 \times 10^{-2}$                                     |
| 2   | $5 \times 10^{-2}$                             | $1 \times 10^{-2}$                                     |
| 3   | $5 \times 10^{-2}$                             | $5 \times 10^{-2}$                                     |

酸化膜の厚みは約  $1 \mu\text{m}$  で、基板の表裏両面に付いている。基板とした単結晶シリコン・ウエハの規格は、ボロン添加 p 型、抵抗率  $2 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、面方位 (100)、厚み  $240 \sim 260 \mu\text{m}$  であり、ウエハ裏面はラップ仕上げで表面のみ鏡面となっている。

赤外吸収の測定は、ダブル・ビーム型の赤外分光光度計 (島津製 IR-440) を用いて、室温で透過光強度を測定することにより行なった。参照光側の規準試料は空気とした。測定波数領域は  $400 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  である。

### 6.3.3 測定結果

まず、ガス流量比を  $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{SiH}_4 = 1 \times 10^{-2}$  として製膜したアモルファス Si-B から得られた酸化膜について、透過光強度と波数との関係を図 6.7 に示す。この赤外吸収特性は、 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  で CVD 法により作製された BSG 膜についてこれまでに報告されている赤外吸収特性<sup>(13)</sup> と同様である。 $460 \text{ cm}^{-1}$  から  $1380 \text{ cm}^{-1}$  にかけて見られる 7 個の吸収ピークのうち、 $620 \text{ cm}^{-1}$  での吸収ピークはシリコン基板中の Si-Si 結合に起因するものであり、酸化膜による他の 6 個の吸収ピークはそれぞれ以下のように帰属される。<sup>(13)</sup>

|                        |       |         |      |
|------------------------|-------|---------|------|
| $460 \text{ cm}^{-1}$  | ..... | Si-O-Si | 屈曲振動 |
| $680 \text{ cm}^{-1}$  | ..... | B-O-Si  | 屈曲振動 |
| $820 \text{ cm}^{-1}$  | ..... | O-Si-O  | 屈曲振動 |
| $920 \text{ cm}^{-1}$  | ..... | B-O-Si  | 伸縮振動 |
| $1090 \text{ cm}^{-1}$ | ..... | Si-O    | 伸縮振動 |
| $1380 \text{ cm}^{-1}$ | ..... | B-O     | 伸縮振動 |

図 6.8 に実線で示した赤外吸収特性は、ガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として製膜したアモルファス Si-Ge-B から得られた酸化膜に対するものである。酸化ゲルマニウムは波数が  $850 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  のところで強い

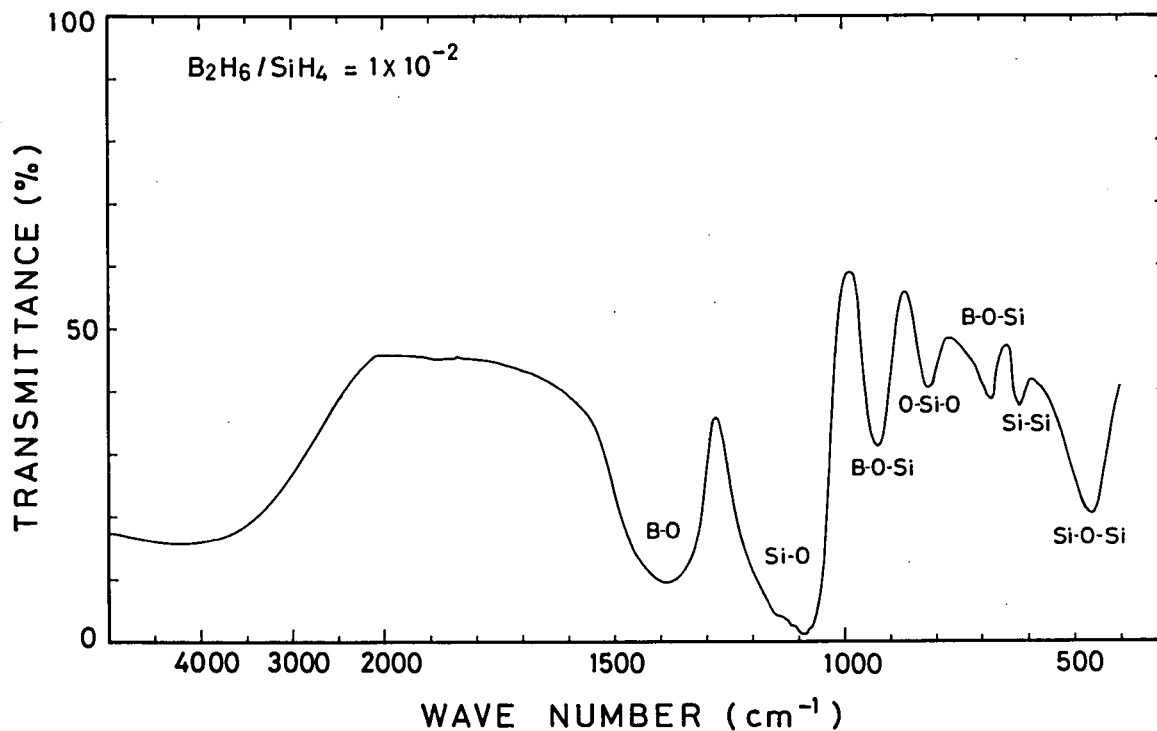


図 6.7 Si-B酸化膜の赤外吸収特性

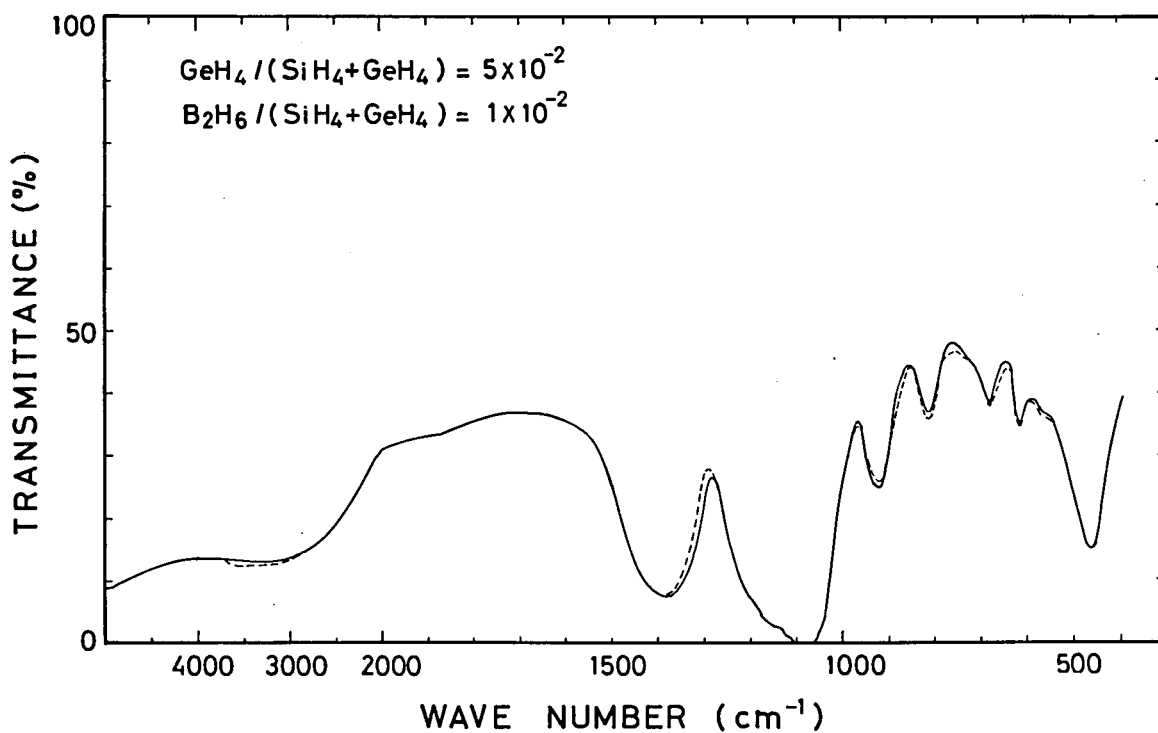


図 6.8 Si-Ge-B酸化膜の赤外吸収特性  
 実線：酸化直後，破線：加湿処理後

吸収を示すのであるが、<sup>(14)</sup> 図 6.8 の実線に見られる各吸収ピークの波数は図 6.7 におけるものにほぼ一致しており、酸化ゲルマニウムの影響は認められない。これは、オージェ電子分光においても酸化膜からはゲルマニウムにもとづくオージェ電子放射が検出できなかったという前節の実験結果と符合する。

図 6.9 の実線は、ガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$  として製膜したアモルファス Si-Ge-B の酸化膜における赤外吸収特性である。酸化膜厚は  $1.1 \mu\text{m}$  である。この酸化膜の出発材料であるアモルファス Si-Ge-B 中のボロン組成比は、図 6.7 の赤外吸収特性を与える酸化膜の出発材料におけるボロン組成比より大きい。図 6.9 と図 6.7 を比較すると分かるように、出発材料中のボロン組成比が大きくなると、B-O 伸縮振動による吸収 ( $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ ) の強度は Si-O 伸縮振動による吸収 ( $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ ) の強度に対して相対的に大きくなる。また、吸収ピークの波数は、B-O 伸縮振動によるものが出発材料中のボロン組成比の増加に対して低波数側にずれるのを除いて、あまりボロン組成比の影響をうけない。

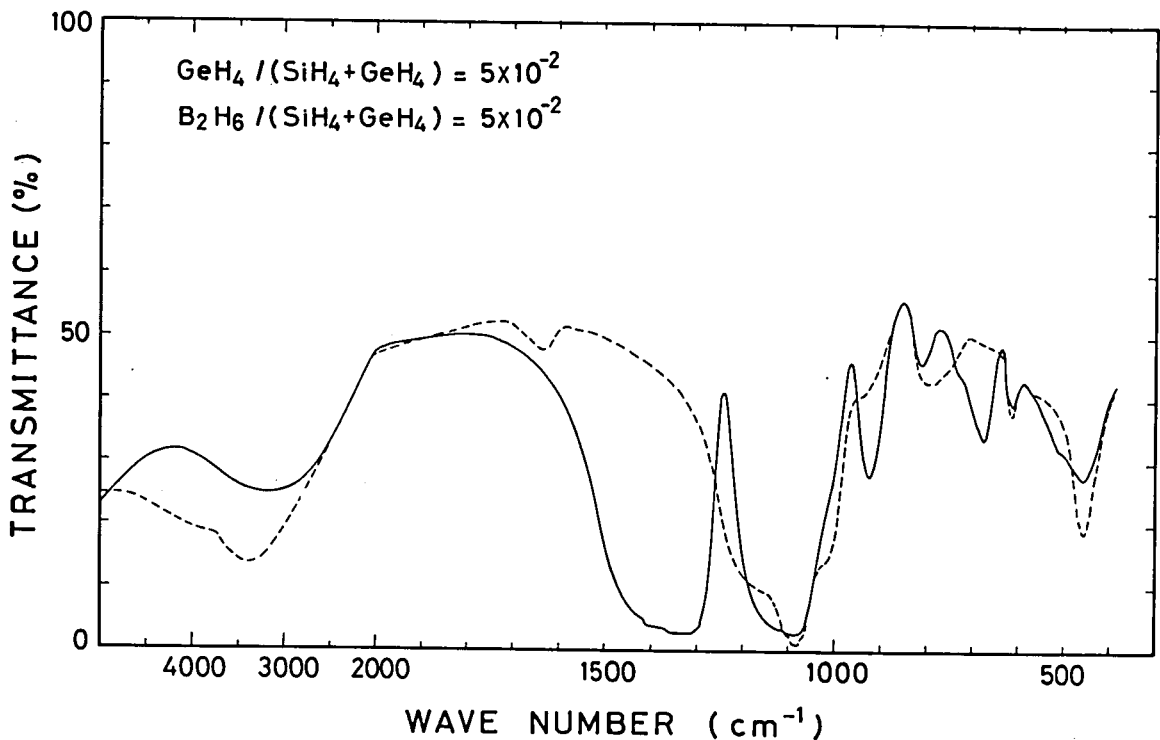


図 6.9 Si-Ge-B 酸化膜の赤外吸収特性  
実線：酸化直後，破線：加湿処理後



#### 6.3.4 加湿の影響

酸化特性，オージェ電子分光の測定結果，および赤外吸収特性が共に示唆するところは，アモルファス Si-Ge-B の酸化膜が実質的に BSG であるということである。通常，シリコン素子製作工程の中で用いられている BSG は，300～400℃の比較的低い温度で CVD 法により作製されるものであるが，この種の BSG には吸湿性が著しいという問題がある。本項では，アモルファス Si-Ge-B を熱酸化するという手法で作製した BSG の吸湿性に関する実験結果を述べる。

表 6.1 における製膜条件 1 および 2 の下で得られる比較的ボロン組成比の小さいアモルファス Si-B および Si-Ge-B の酸化膜は，室内（温度，湿度は特に調整されていない）に 1 箇月以上放置しても赤外吸収特性にほとんど変化が認められない。表 6.1 の製膜条件 3 によって製膜した比較的ボロン組成比が大きいアモルファス Si-Ge-B を出発材料とする酸化膜の場合は，室内 1 箇月の放置の後， $3600\text{ cm}^{-1}$  近辺に OH 基に起因する微かな吸収が現われるが，これ以外には赤外吸収特性上の変化は全く認められない。この吸収は，酸化膜をアルゴン雰囲気中で 30 分間，400℃に加熱すると消失し，赤外吸収特性は酸化膜形成直後のそれに完全に復する。

次に，酸化膜を 85℃，相対湿度 85% という高温高湿の環境に放置した場合の結果を示す。ボロン組成比が比較的小さい場合については，表 6.1 の製膜条件 2 によるアモルファス Si-Ge-B 膜の酸化膜を上記環境に 25 時間放置してから赤外吸収特性を測定した。結果は，酸化膜形成直後の特性が示してある図 6.8 に破線で示す。加湿後， $3600\text{ cm}^{-1}$  近辺に OH 基による吸収が現われるとともに，ボロンが関与する吸収曲線の形状にも変化が見られる。しかし，このような赤外吸収特性上の変化は，加湿処理後の酸化膜にアルゴン雰囲気中で 400℃，30 分間の熱処理を施すと消失し，再び実線で示した特性が得られる。

図 6.9 に破線で示した赤外吸収特性は，実線の特性を与えていた酸化膜，すなわち表 6.1 の製膜条件 3 によるアモルファス Si-Ge-B の酸化膜を高温高湿環境に 25 時間放置した後の特性である。ボロンの関与する振動に基づく吸収が顕著に減少している。変化は赤外吸収特性のみに現われるのではなく，巨視的な構造変化が酸化膜表面の曇りという形で現われる。なお， $1640\text{ cm}^{-1}$  付近に新たに現われている吸収は OH 基の屈曲振動によるものである。この酸化膜を室内放置したときに見られた赤外吸収特性上の変化は，先に述べたとおり，アルゴン雰囲気中で 400℃，30 分間の熱処理を施すと完全に消失するという意味で可逆的だが，高温高湿環境放置によってもたらされる変化は不可逆的である。アルゴン

雰囲気です。上述の熱処理を施しても、赤外吸収特性はほぼ図 6.9 の破線で示した形状のままである。

### 6.3.5 考 察

表 6.1 に示した 3 種の条件で作製される膜の組成は、第 2 章の組成分析結果を用いて、表 6.2 に示すように見積もられる。これらの膜を酸化して得られるものが BSG であるという前提に立つて、酸化膜中のゲルマニウムは無視でき、さらに、出発材料中のシリコンおよびボロンはすべて酸化膜中に取り込まれると仮定すると、酸化膜中のシリコンとボロンの組成比は、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  との組成比という形で表現したとき、表 6.2 の右側の欄のようになる。

表 6.2 アモルファス Si-Ge-B およびその酸化膜の組成

| 製膜水準 | アモルファス Si-Ge-B の組成 |    |    | 酸化膜の組成         |                        |
|------|--------------------|----|----|----------------|------------------------|
|      | Si                 | Ge | B  | $\text{SiO}_2$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 1    | 73                 | 0  | 27 | 85             | 15                     |
| 2    | 61                 | 16 | 23 | 84             | 16                     |
| 3    | 40                 | 11 | 49 | 62             | 38                     |

(mol %)

表 6.2 で、製膜条件 1 および 2 によるアモルファス Si-B および Si-Ge-B の酸化膜は、 $\text{B}_2\text{O}_3$  組成比がそれぞれ 15.4 mol % および 15.8 mol % と見積もられており、上述の仮定が正しければ、このように組成が互いに大変近いことになる。これらの酸化膜の組成がほぼ同じであることは、図 6.7 と図 6.8 とで各赤外吸収ピークの波数が一致すること、さらに、次に述べるが、B-O 伸縮振動と Si-O 伸縮振動とによる吸収の相対強度がこれらの酸化膜でほぼ等しいことによって、裏付けられる。

Taft<sup>(15)</sup> や Tenney と Wong<sup>(13)</sup> は、300~400℃ で CVD 法により作製した BSG に関して、BSG を  $\text{B}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  との混合物と見なしたときのそれぞれの組成比と B-O 伸縮振動および Si-O 伸縮振動による吸収の強度比との間に一義的な関係があることを報告している。Taft のデータを用いて、図 6.7 ~ 6.9 の実線で示した赤外吸収特性から  $\text{B}_2\text{O}_3$  組成比を推定すると、図 6.7 から 20 mol %、図 6.8 から 18 mol %、図 6.9 から 24 mol % という値が得られる。300~400℃ で CVD 法により作製された BSG はより高温で熱処理

を施すとその赤外吸収強度が変化するので、<sup>(15)</sup> 作製直後のBSGに対して与えられている上述のデータを、810℃で得られたアモルファスSi-Ge-Bの酸化膜にそのまま適用することには問題があるが、出発材料の組成から推定して表6.2に示した酸化膜の組成は上記の組成に比較的近い。

CVD法により300～400℃で作製されたBSGの吸湿性については、とくにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成比が25mol %以上の場合に著しく、作製後数分以内に空気中の水分を吸い表面が曇る。<sup>(15)</sup> また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成比が20mol %以下の場合でも、室内に放置しておくともB-O伸縮振動による吸収が減少し、これは400℃、1時間の熱処理を施しても回復しない。さらに、このような吸湿性は、BSGを800℃で焼締めても改善されない。

これに対し、アモルファスSi-Ge-Bを熱酸化して得た酸化膜は、6.3.4項で述べたとおり、室内放置に対してはほとんど吸湿性を示さない。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成比が37.6mol %と見積もられる酸化膜においても、長期の室内放置後にわずかな吸湿効果が認められただけで、しかも、赤外吸収特性は400℃、30分間の熱処理によって完全に作製直後のものに復する。この結果は、アモルファスSi-Ge-Bの熱酸化膜がCVD法によるBSGに比べて安定な原子ネットワークを形成していることを示している。

## 6.4 酸化膜の電気的性質

### 6.4.1 実験方法

抵抗率が2～4Ω・cmのp型単結晶シリコン基板上に堆積させたアモルファスSi-Ge-Bの表面層を酸化して0.2～0.3μmの酸化膜を形成した。酸化は湿式であり、バブラの設定条件は6.2.1項で述べたのと同じである。酸化温度は620～810℃の範囲内で設定した。基板の裏面に形成された酸化膜を除去した後、基板表面側の酸化膜上に直径1mmの円形アルミニウム電極を蒸着し、さらに、基板裏面全面にもアルミニウムを蒸着した。

酸化膜の電気抵抗、絶縁破壊電圧、誘電率等、電気的性質の測定には上記の構造の試料を用いた。測定はすべて室温で行なった。

表 6.3 Si-Ge-B 酸化膜の電気的性質

| Si-Ge-B 製膜条件                                       |  | 酸化温度<br>(°C) | 抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 絶縁破壊<br>電界強度<br>( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | 1 MHz での<br>比誘電率 | 100 kHz での<br>$\tan \delta$ |
|--|--|--------------|-------------------------------------|---|------------------|-----------------------------|
| $\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$ | $\frac{\text{B}_2\text{H}_6}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$ |              |                                     |   |                  |                             |
| 0  | $1 \times 10^{-2}$   | 810          | $5 \times 10^{16}$                  | $9.7 \times 10^6$                                   | 3.6              | $6.6 \times 10^{-3}$        |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 620          | $4 \times 10^{16}$                  | $1.0 \times 10^7$                                   | 3.8              | $7.7 \times 10^{-3}$        |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 715          | $8 \times 10^{16}$                  | $8.7 \times 10^6$                                   | 3.9              | $8.5 \times 10^{-3}$        |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 810          | $6 \times 10^{16}$                  | $8.6 \times 10^6$                                   | 3.7              | $4.2 \times 10^{-3}$        |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $2 \times 10^{-2}$   | 810          | $4 \times 10^{16}$                  | $1.1 \times 10^7$                                   | 3.6              | $7.7 \times 10^{-3}$        |

## 6.4.2 測定結果

表 6.3 に、アモルファス Si-Ge-B の製膜条件、酸化温度、抵抗率、絶縁破壊電界強度、1 MHz での比誘電率、および 100 kHz での誘電損失 ( $\tan \delta$ ) を一覧にして示す。

抵抗率は、絶縁破壊電界強度がいつれの酸化膜においても  $8 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上であるので、 $3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  の電界を印加した状態で測定したが、 $4 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  以上である。抵抗率および絶縁破壊電界強度におけるこれらの値は、単結晶シリコンを熱酸化して得られる良質の二酸化シリコンについての値<sup>(16)</sup> と同等もしくはそれらより高い。

高濃度に不純物を添加した多結晶シリコンは、酸化速度は単結晶シリコンより大きいものの、絶縁破壊電界強度は粒界に起因する酸化膜質の不均一性によって  $3 \sim 4 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  と低くなる。<sup>(17)</sup> Si-Ge-B 酸化膜において、上述のように高い絶縁破壊電界強度が得られるのは、出発材料であるアモルファス Si-Ge-B 膜が均質であることによっている。

比誘電率は 3.6~3.9 である。この値は、二酸化シリコンにおける値 ( $3.2 \sim 3.8$ <sup>(16)</sup>,  $3.5 \sim 4.0$ <sup>(18)</sup>) にほぼ等しい。

誘電損失  $\tan \delta$  は、二酸化シリコンにおける値 (石英ガラス:  $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ <sup>(18),(19)</sup>) より大きく、これと硼珪酸ガラスにおける値 (コーニング 7740:  $2.2 \times 10^{-2}$ <sup>(20)</sup>, コーニング 7070:  $2.4 \times 10^{-3}$ <sup>(20)</sup>) との間に位置する。

## 6.5 酸化膜のエッチング特性

### 6.5.1 実験方法

単結晶シリコン基板上に堆積させたアモルファス Si-Ge-B を 715℃あるいは 810℃で湿式酸化して得た酸化膜について検討した。酸化膜表面の一部にワックスを塗布した後、所定の温度に設定されたエッチング液内で所定の時間エッチングを行ない、ワックスに覆われていてエッチングされなかった部分とエッチングされた部分との段差を測定した。エッチング液は弗化水素水溶液 (HF49%) と弗化アンモニウム水溶液 ( $\text{NH}_4\text{F}$  40%) とを容積比 1 対 10 の割合で混合したものである。

### 6.5.2 測定結果

715℃で酸化して得た酸化膜と 810℃で酸化して得た酸化膜との間では、エッチング速度に測定誤差 (2%以内) を上回る差異は見られなかった。

図 6.10 にエッチング速度の温度依存性を示す。同図には、比較のため、単結晶シリコンを 1100℃ で熱酸化して得た二酸化シリコンについての結果も併せて示した。Si-Ge-B 酸化膜のエッチング速度は二酸化シリコンのそれの約 1/4 と小さく、また、エッチングの活性化エネルギーは Si-Ge-B 酸化膜の方が二酸化シリコンより少し大きい。

Si-Ge-B 酸化膜のエッチング速度が二酸化シリコンのそれより小さいことは、酸化工程とエッチング工程とを組合せることにより両酸化膜の膜厚比をより大きくすることができることを意味し、アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとにおける酸化速度の差を利用するよな素子製造技術に好都合である。これに関しては第 8 章で具体的に述べる。

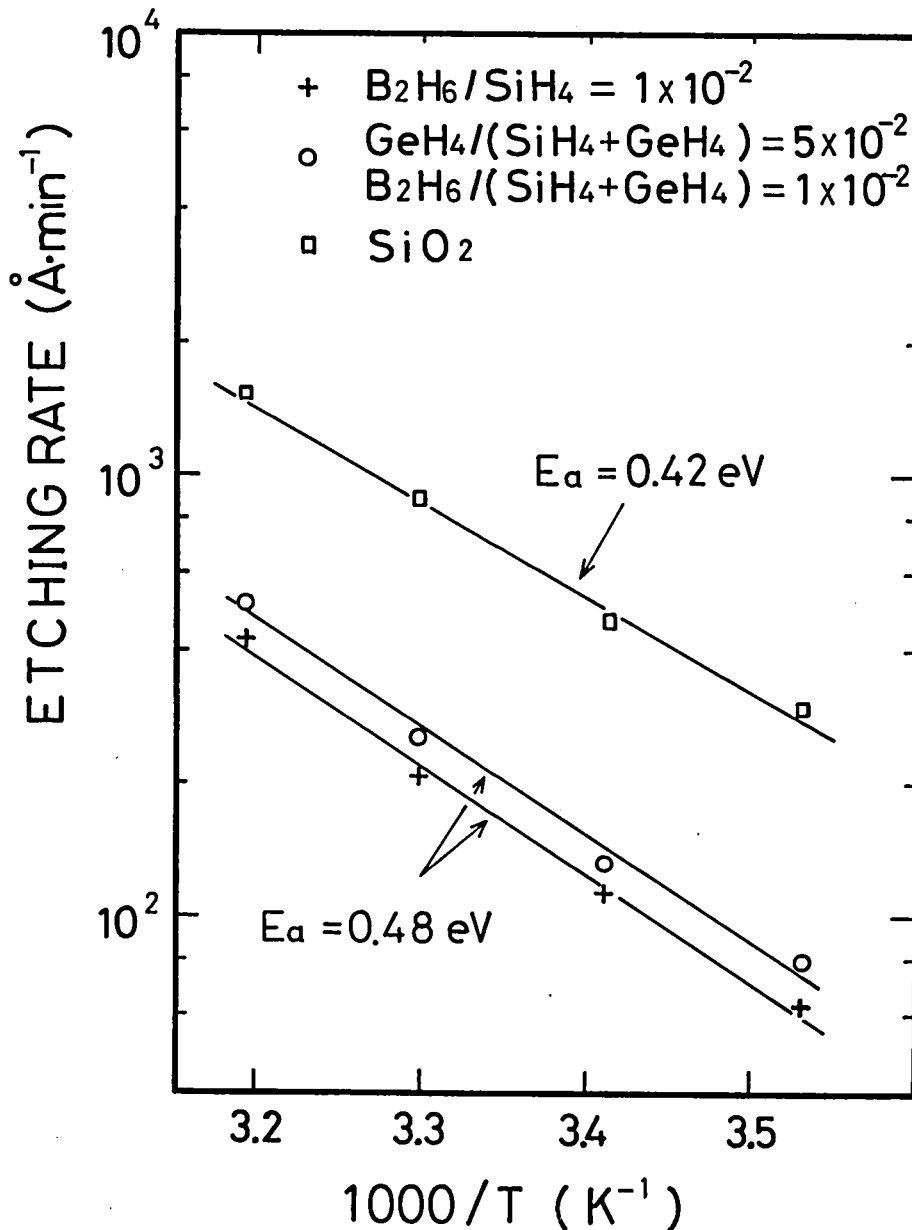


図 6.10 酸化膜のエッチング速度の温度依存性

エッチング液：HF (49%) 1 対 NH<sub>4</sub>F (40%) 10

## 6.6 ま と め

この章では、電子的挙動に当てていたこれまでの視点を変え、熱酸化過程においてアモルファス Si-Ge-B が示す化学的挙動、およびその結果として生じる酸化膜に着目した。

アモルファス Si-Ge-B はシリコン素子製作工程に用いられる酸やアルカリに対する耐性が強い反面、熱酸化においては著しい反応性を示すという特質が明らかになった。これは物性として興味深く、また、実用的にも重要な性質であって、すでに指摘した電気的性質における特徴とともに、この材料の有用性を一層高めている。

単結晶シリコン<sup>(4)</sup> や多結晶シリコン<sup>(21)</sup> においても、ドナ不純物やアクセプタ不純物を高濃度に添加すると、酸化速度が大きくなることが知られている。これらにおいては、界面酸化反応の律速段階を反映する 1 次速度定数の活性化エネルギー相互の間に大きな差異はない。Ho と Plummer は、<sup>(22)</sup> シリコン / 二酸化シリコン界面において酸素がシリコン・ネットワークに入り込む確率はシリコン・ネットワーク中の空孔濃度に比例すると考え、荷電状態にある空孔の濃度がイオン化したドナ不純物やアクセプタ不純物の濃度に応じて異なることを仮定して、界面酸化反応の不純物濃度依存性を説明した。

アモルファス Si-Ge-B の酸化においては、1 次速度定数の活性化エネルギーは単結晶シリコンあるいは多結晶シリコンにおけるそれよりかなり低い。アモルファス Si-Ge-B において見られる著しく速い酸化は、上述の単結晶シリコンや多結晶シリコンの酸化に対する不純物効果の延長線上にあるのではなく、従来提案されている増速酸化の機構とは全く異なった機構によっていることを、ここで強調しておこう。

本章の要点を以下に列記する。

(1) アモルファス Si-Ge-B の湿式酸化において、単結晶シリコンと比べると 10 倍以上の著しく大きい酸化速度が得られる。酸化速度はアモルファス Si-Ge-B 中のボロン組成比が大きく、ゲルマニウム組成比が小さいほど大きくなる。

(2) 酸化膜厚  $x$  と酸化時間  $t$  との関係は、

$$\frac{x^2}{B} + \frac{x}{B/A} = t$$

でよく記述できる。

(3) 1 次速度定数の活性化エネルギーは、単結晶シリコンの酸化の場合より低い。これに対し、アモルファス Si-Ge-B の原子ネットワークの中で Si-B 結合、Si-Ge 結合、

Ge-B結合の存在する比率が大きく、これらと水あるいは酸素との反応が律速段階になるというモデルを提案した。

(4) 特にゲルマニウムが存在する場合に見られる1次速度定数の活性化エネルギーの著しい低下については、ゲルマニウムが酸化時に揮発性の酸化物となって揮発することにより、これと結合していたシリコンあるいはボロンの結合手を未結合の状態にすると同時に酸素に対して原子ネットワーク中の歪エネルギーを大きく増加させることなくはいりこめるサイトを提供する、というモデルで説明した。

(5) (4)のモデルの妥当性は、赤外吸収およびオージェ電子分光によって、アモルファスSi-Ge-Bの酸化膜が実質的にシリコン、ボロン、酸素からなる硼珪酸ガラスであることを明らかにし、確認した。

(6) Si-Ge-B酸化膜の耐湿性について、赤外吸収特性の面から検討し、シリコン素子の製作に用いられるCVD-BSGに比べて、耐湿性に優れることを明らかにした。

(7) Si-Ge-B酸化膜の抵抗率、絶縁破壊電界強度は良質の二酸化シリコンと同等である。比誘電率も二酸化シリコンと同程度である。誘電損失は二酸化シリコンと硼珪酸ガラスの間である。

(8) 弗酸と弗化アンモニウム水溶液との混液によるSi-Ge-B酸化膜のエッチング速度は二酸化シリコンの約1/4である。



## 参 考 文 献

- (1) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 1771.
- (2) B.E. Deal and A.S. Grove: *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3770.
- (3) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (Cornell Univ. Press, New York, 1960) p. 85.
- (4) E.A. Irene and D.W. Dong: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1146.
- (5) B.H. Mahan: *University Chemistry* (Addison-Wesley, Reading, 1965) Chap. 13.
- (6) J.C. Phillips: *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1973) Chap. 2.
- (7) J.W. Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol V (Longmans, Green and Co., London, 1956) p. 14.
- (8) L.N. Dennis, K.M. Tressler and F.E. Hance: *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 2033.
- (9) R. B. Bernstein and D. Cubicciotti: *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4112.
- (10) K.N. Woods and R.H. Doremus: *Phys. Chem. Glasses* **12** (1971) 69.
- (11) W.W. Brandt, T. Ikeda and Z.A. Schelly: *Phys. Chem. Glasses* **12** (1971) 139.
- (12) W.G. Perkins and D.R. Begeal: *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1683.
- (13) A.S. Tenney and J. Wong: *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5516.
- (14) N. Neuroth: *Glastech. Ber.* **41** (1968) 243.
- (15) E.A. Taft: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1985.
- (16) R.M. Burger and R.P. Donovan ed.: *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, vol. 1 (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1967) p. 102.
- (17) R.B. Marcus, T.T. Sheng and P. Lin: *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1282.
- (18) 東京天文台編纂：理科年表（丸善，東京，1981）物 111.
- (19) 作花，境野，高橋 編集：ガラスハンドブック（朝倉書店，東京，1975）p. 97, p. 100.
- (20) 作花，境野，高橋 編集：ガラスハンドブック（朝倉書店，東京，1975）p. 100, p. 115.
- (21) H. Sunami: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 892.
- (22) C.P. Ho and J.D. Plummer: *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1516.

## 第7章 電力用整流ダイオードの電極への応用

### 7.1 緒言

この章の目的は二つある。第1の目的は、これまで種々の実験結果に基づいて提案したアモルファスSi-Ge-Bの電子構造について、これまでとは異なるアプローチによって、モデルの妥当性を一層明確にすることと新しい情報を引出すことである。すなわち、これまではアモルファスSi-Ge-Bそれ自体の電氣的、磁氣的あるいは光学的性質に着目してきたのであるが、ここではアモルファスSi-Ge-Bと単結晶シリコンとから構成される系を対象としてその電氣的性質を調べる。対象とする系の構造のひとつはアモルファスSi-Ge-Bが直接単結晶シリコンに接するダイオードであり、他のひとつは二酸化シリコンを介してアモルファスSi-Ge-Bと単結晶シリコンとが相対するMOS構造のダイオードである。これらのダイオード特性から、電子構造のパラメータのひとつであるフェルミ準位の位置、つまり仕事関数を導き出すことができる。

第2の目的は、上記の検討を基礎にして、アモルファスSi-Ge-Bを電極材料として応用することにより、高性能の電力用整流ダイオード、すなわち高速、低損失のp-n接合ダイオードおよび高速、高耐圧のショットキ障壁ダイオード (Schottky barrier diode:SBD) を実現することである。

### 7.2 アモルファスSi-Ge-Bの仕事関数

#### 7.2.1 アモルファスSi-Ge-Bと単結晶シリコンとの接触<sup>(1)</sup>

##### (1) 実験方法

抵抗率  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 、面方位 (111) の n 型単結晶シリコン上に抵抗率  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚み  $17 \mu\text{m}$  の n 型層をエピタキシャル成長させたウエハを基板として、図 7.1 に示す構造のダイオードを製作した。アモルファスSi-Ge-Bの製膜条件は、製膜温度  $500^\circ\text{C}$ 、ガス流量比  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 2 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  とした。この構造のダイオードでは、アモルファスSi-Ge-Bがショットキ電極として単結晶シリコンと接触しており、ダイオード特性はアモルファスSi-Ge-Bと単結晶シリコンとの界面の

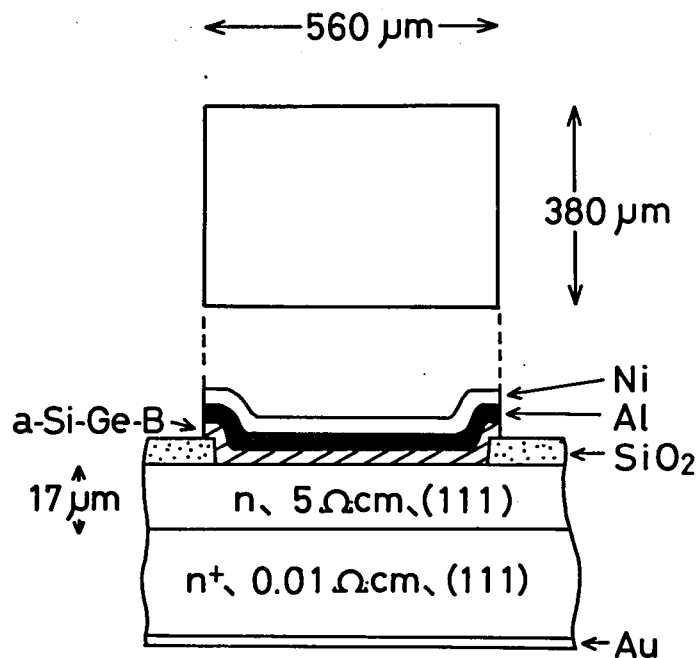


図 7.1 ダイオードの構造  
アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコン  
との接触部の面積は  $520 \times 340 \mu\text{m}^2$

性質で決定される。

ダイオードの製作手順は以下のとおりである。

- (i) 基板洗浄。
- (ii) 基板湿式酸化。  
1100°C, 60 分間, バブラ温度 90°C, 酸化膜厚 4500Å。
- (iii) フトリソグラフィによる酸化膜の窓開け。  
窓寸法  $520 \times 340 \mu\text{m}^2$ 。
- (iv) アモルファス Si-Ge-B 堆積。  
膜厚 1700Å。
- (v) アルミニウム, 引続いてニッケルを真空蒸着。  
アルミニウム膜厚 500Å, ニッケル膜厚 3000Å。
- (vi) フトリソグラフィによるニッケル/アルミニウム電極の形成。
- (vii) ニッケル/アルミニウム電極をマスクとしてアモルファス Si-Ge-B をプラズマ・エッチング。  
円筒型チャンバのプラズマ・エッチング装置による。

四弗化炭素 (CF<sub>4</sub>) と酸素との混合ガスを使用。

(viii) 基板裏面の酸化膜を除去。

(ix) 基板裏面に金を真空蒸着。

ダイオードの電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性はカーブ・トレーサで、容量-電圧 ( $C-V$ ) 特性はインピーダンス・アナライザ (横河ヒューレット・パッカート製 4192A) を用いて測定した。 $C-V$  特性測定の測定周波数は 1MHz である。測定はすべて室温で行なった。

### (2) 測定結果

整流型の  $I-V$  特性が得られた。逆バイアス、すなわち、単結晶シリコン基板裏面側の電極に対してアモルファス Si-Ge-B 電極側に負の電圧を印加する条件下での降伏電圧は約 150V であり、降伏形状はハード (hard) であった。

図 7.2 に  $C-V$  特性を示す。ここでは、電圧に対して  $C^{-2}$  を表示してある。 $C^{-2}$  と電圧との間には直線関係がある。直線の傾きは  $1.34 \times 10^{16} \text{ cm}^4 \cdot \text{F}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$  であり、この直線を  $C^{-2} = 0$  にまで外挿したときの順方向電圧は 0.555 V である。

### (3) 解析

アモルファス Si-Ge-B の製膜温度は 500°C であり、製膜後のダイオード製作工程で製膜温度より高い温度を必要とする工程はない。したがって、アモルファス Si-Ge-B から単結晶シリコンへボロンが拡散して単結晶シリコン中に p 型層が形成されることはないと考えられる。ダイオードの整流性も p-n 接合に起因するのではなくて、アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとの間にショットキ障壁が形成され、これに起因しているものと考えられる。このモデルの妥当性は、後に示す電力用整流ダイオードの諸特性がこのモデルによって矛盾なく説明できることから裏付けられる。

図 7.3 は熱平衡状態にあるショットキ障壁のバンド構造である。 $V_d$  は拡散電位であり、 $\phi_n, \phi_p$  はそれぞれ金属側から半導体側に向かうときの電子および正孔に対する障壁の高さである。空乏層近似の下で、ドナ不純物がすべてイオン化しているとする、電圧  $V$  が障壁に印加されているときの単位面積当りの障壁容量  $C$  は

$$C = \left\{ \frac{e \epsilon_{\text{Si}} N_D}{2(V_d - V - kT/e)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7.1)$$

で与えられる。<sup>(2)</sup>ただし、 $\epsilon_{\text{Si}}$  は単結晶シリコンの誘電率、 $N_D$  はドナ不純物濃度である。また、電圧  $V$  の符号は順方向のときに正とする。式 (7.1) より、 $C^{-2}$  と  $V$  との関係は式 (7.2) のように求まる。

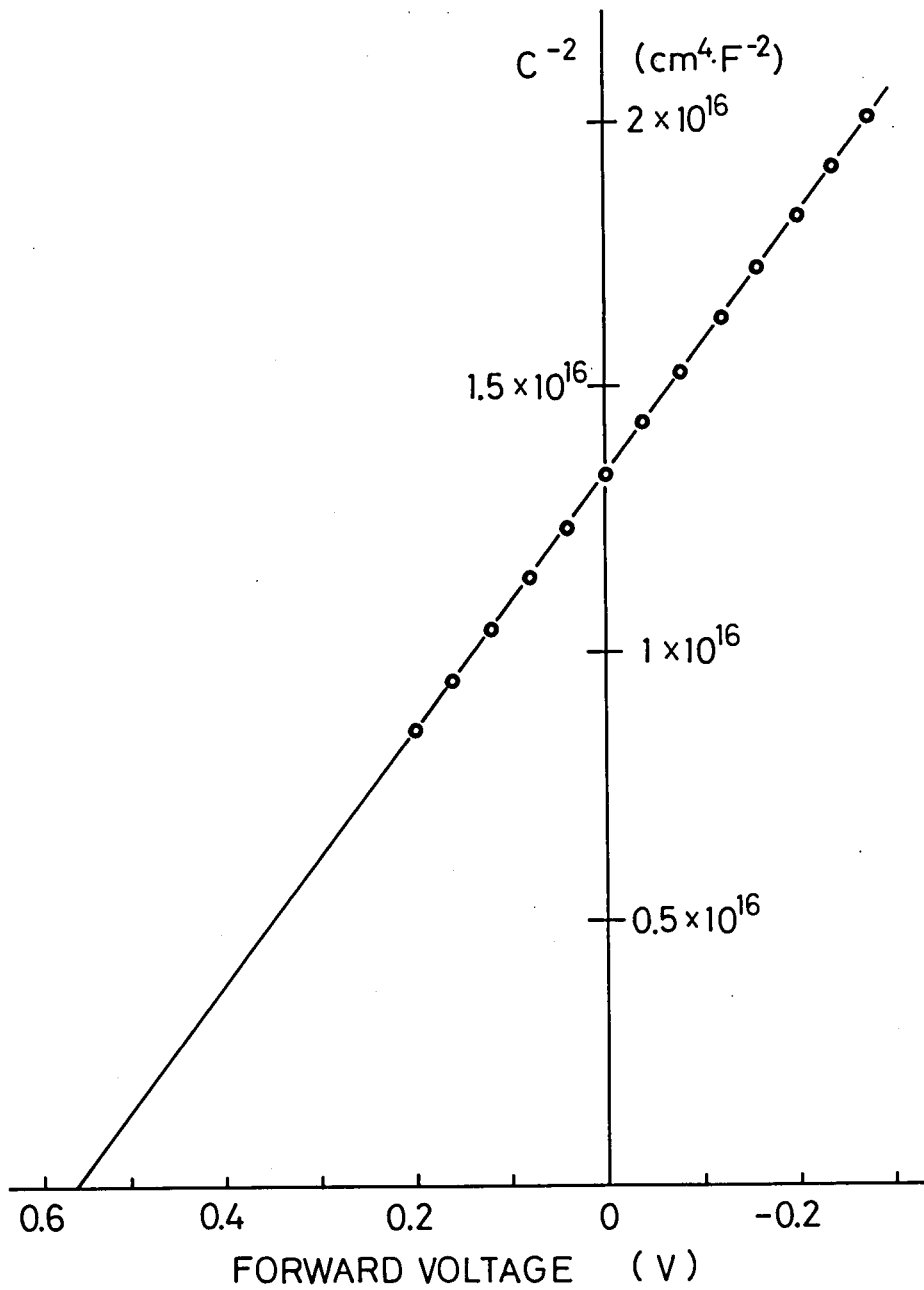


図 7.2  $C^{-2}$  と  $V$  との関係

$$C^{-2} = \frac{2}{e \epsilon_{\text{Si}} N_{\text{D}}} \left( V_d - V - \frac{kT}{e} \right) \quad (7.2)$$

図 7.2 に示した  $C^{-2}$  と  $V$  との間の直線関係は、正に、理論的に導かれた式 (7.2) の表わすところである。式 (7.2) を測定結果に適用してみる。(2) で述べたところから、 $T = 300 \text{ K}$  において

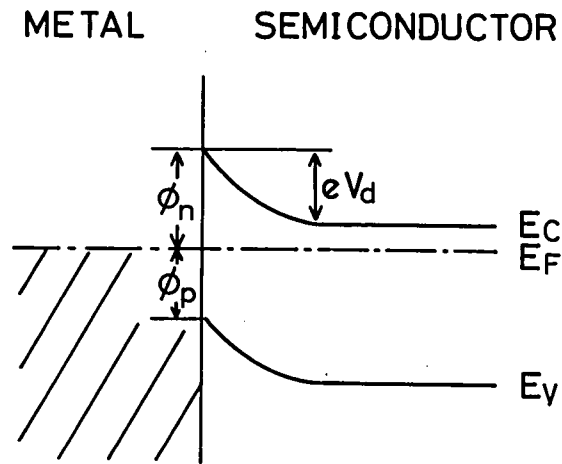


図 7.3 ショットキ障壁のエネルギー・バンド構造

$$\frac{2}{e \epsilon_{Si} N_D} = 1.34 \times 10^{16} [\text{cm}^4 \cdot \text{F}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}] \quad (7.3)$$

$$V_d = 0.555 + \frac{kT}{e} = 0.581 [\text{V}] \quad (7.4)$$

である。式 (7.3) から、 $\epsilon_{Si} = 11.8 \epsilon_0$  として  $N_D$  を求めると

$$N_D = 9.00 \times 10^{14} [\text{cm}^{-3}] \quad (7.5)$$

となる。この値は、単結晶シリコンの抵抗率  $4 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$  から Irvin<sup>(3)</sup> のデータに基づいて見積もられるドナ不純物濃度  $8.1 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  によく合っている。

ところで、300Kにおける単結晶シリコン中のフェルミ準位は、上で求めた  $N_D = 9.00 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  を

$$E_C - E_F = kT \ln(N_C / N_D) \quad (7.6)^{(4)}$$

に代入して計算すると、伝導帯の底 (電子のエネルギー  $E_C$ ) から  $0.265 \text{eV}$  低いところに位置することになる。ただし、 $N_C$  は伝導帯の有効状態密度で  $N_C = 2.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  である。

以上の結果から、アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとの間のショットキ障壁のバンド構造は図 7.4 のように表わせる。単結晶シリコンのエネルギー・ギャップは  $1.12 \text{eV}$  であるので、電子および正孔に対する障壁高さ  $\phi_n$  および  $\phi_p$  はそれぞれ

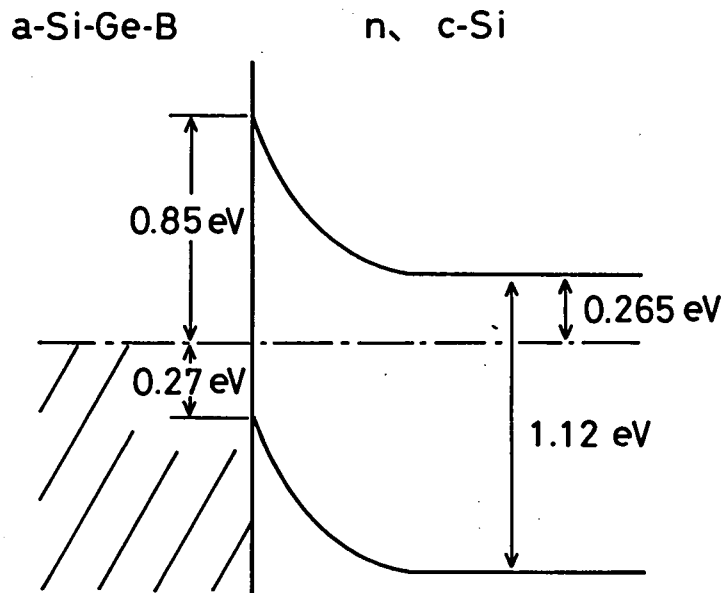


図 7.4 アモルファス Si-Ge-B と n 型単結晶シリコンとの接触部のエネルギー・バンド構造

アモルファス Si-Ge-B の製膜条件

500 °C

$$\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 2 \times 10^{-2}$$

$$\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$$

単結晶シリコン

n 型,  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ , (111)

$$\phi_n \simeq 0.85 \text{ [eV]}$$

$$\phi_p \simeq 0.27 \text{ [eV]}$$

となる。

さて、 $\phi$  を金属の仕事関数、 $\chi$  を半導体の電子親和力とすると、 $\phi_n$  は、理想的には  $\phi_n = \phi - \chi$  によって仕事関数と関係付けられるが、実際には界面状態の影響で  $\phi_n$  の  $\phi$  依存性はこれより弱くなる。n 型単結晶シリコンの場合には、次の実験式が得られている。

$$\phi_n = 0.27 \phi - 0.55 \text{ [eV]} \quad (7.7)^{(5)}$$

アモルファス Si-Ge-B と n 型単結晶シリコンとのショットキ障壁について求めた  $\phi_n = 0.85 \text{ eV}$  を式 (7.7) に代入すると、アモルファス Si-Ge-B の仕事関数として

$$\phi = 5.2 \text{ [eV]}$$

が得られる。

## 7.2.2 アモルファスSi-Ge-Bを用いるMOSダイオード<sup>(6)</sup>

### (1) 製作方法

面方位(100)のp型またはn型単結晶シリコンの表面を1100℃で乾式酸化した後、シリコン酸化膜上にアモルファスSi-Ge-B膜を500℃で堆積させた。シリコン酸化膜はアモルファスSi-Ge-Bの製膜条件の各について、600～1600Åの範囲内で厚さが異なる3種類のを準備した。アモルファスSi-Ge-Bの厚さは3000～4000Åである。次いで、厚さが約3000Åのアルミニウム膜を真空蒸着法によってアモルファスSi-Ge-B表面上に形成した。このアルミニウム膜をフォトリソグラフィによって直径1mmの円形電極に加工し、さらに、これをマスクとして前項(1)で述べたプラズマ・エッチング法によりアモルファスSi-Ge-B膜を加工した。単結晶シリコンの裏面には、p型の場合にはアルミニウムを、n型の場合にはアンチモン添加の金を真空蒸着した。以上の手順で製作したMOSダイオードの断面構造を図7.5に示す。

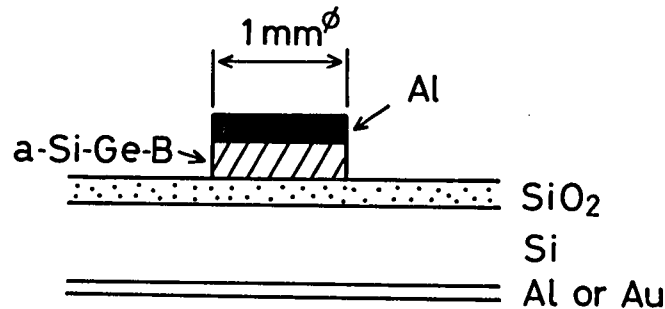


図 7.5 MOSダイオードの構造

### (2) 測定方法

MOSダイオードのC-V特性はLFインピーダンス・アナライザを用いて室温で測定した。測定周波数は1MHzである。

MOSダイオードのフラット・バンド電圧 $V_{FB}$ およびフラット・バンド状態での単位面積当りの容量 $C_{FB}$ はそれぞれ式(7.8)<sup>(7)</sup>および式(7.9)<sup>(8)</sup>で与えられる。

$$V_{FB} = \frac{1}{e} (\phi - \phi_{Si}) - \frac{1}{C_o} \left\{ Q_{SS} + \int_0^{x_0} \frac{x}{x_0} \rho(x) dx \right\} \quad (7.8)$$



$$C_{FB} = \frac{1}{\frac{1}{C_0} + \left(\frac{kT}{\epsilon_{Si} e^2 N}\right)^{1/2}} \quad (7.9)$$

ただし、

- $\phi_{Si}$  : 単結晶シリコンの仕事関数
- $C_0$  : 単位面積当りのシリコン酸化膜の容量
- $Q_{SS}$  : 単位面積当りのシリコン酸化膜/単結晶シリコン界面電荷
- $x_0$  : シリコン酸化膜の厚さ
- $\rho(x)$  : シリコン酸化膜中の空間電荷密度
- $N$  : 単結晶シリコン中の不純物濃度

である。

$V_{FB}$  は、測定される容量と式 (7.9) に従って計算される  $C_{FB}$  とが一致するときの印加電圧として決める。式 (7.9) を計算するためには単結晶シリコン中の不純物濃度  $N$  を知る必要があるが、これは  $C-V$  特性から

$$N = \frac{C^3}{e \epsilon_{Si}} \left(\frac{dC}{dV}\right)^{-1} \quad (7.10)^{(9)}$$

に従って算出することができる。

式(7.8)から分かるように、シリコン酸化膜の厚さ、したがって  $C_0$  が異なる MOS ダイオードについて  $V_{FB}$  を求め、 $V_{FB}$  と  $C_0^{-1}$  との関係を  $C_0^{-1} = 0$  にまで外挿すると  $(\phi - \phi_{Si})/e$  が得られる。シリコンの価電子帯の頂上は真空準位から 5.25 eV だけ低いところに位置するので、<sup>(10)</sup>  $\phi_{Si}$  は式 (7.10) から求まる  $N$  を

$$\phi_{Si} = \begin{cases} 5.25 - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_V}{N}\right) & [\text{eV}] \dots\dots \text{p型} \\ 4.13 + \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_C}{N}\right) & [\text{eV}] \dots\dots \text{n型} \end{cases} \quad (7.11)$$

に代入して算出され、結局、 $\phi$  が求められることになる。ここで、 $N_V$  は価電子帯の有効状態密度で  $1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。

(3) 測定結果

$V_{FB}$  と  $C_o^{-1}$  との関係を図 7.6 に示す。これらは、抵抗率が  $2 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$  の p 型単結晶シリコンを用いた場合の結果である。このように、通常、酸化を一定の酸化雰囲気で行なったときには式 (7.8) における ( ) の中の量は一定になり、 $V_{FB}$  と  $C_o^{-1}$  との間には直線関係が得られる。

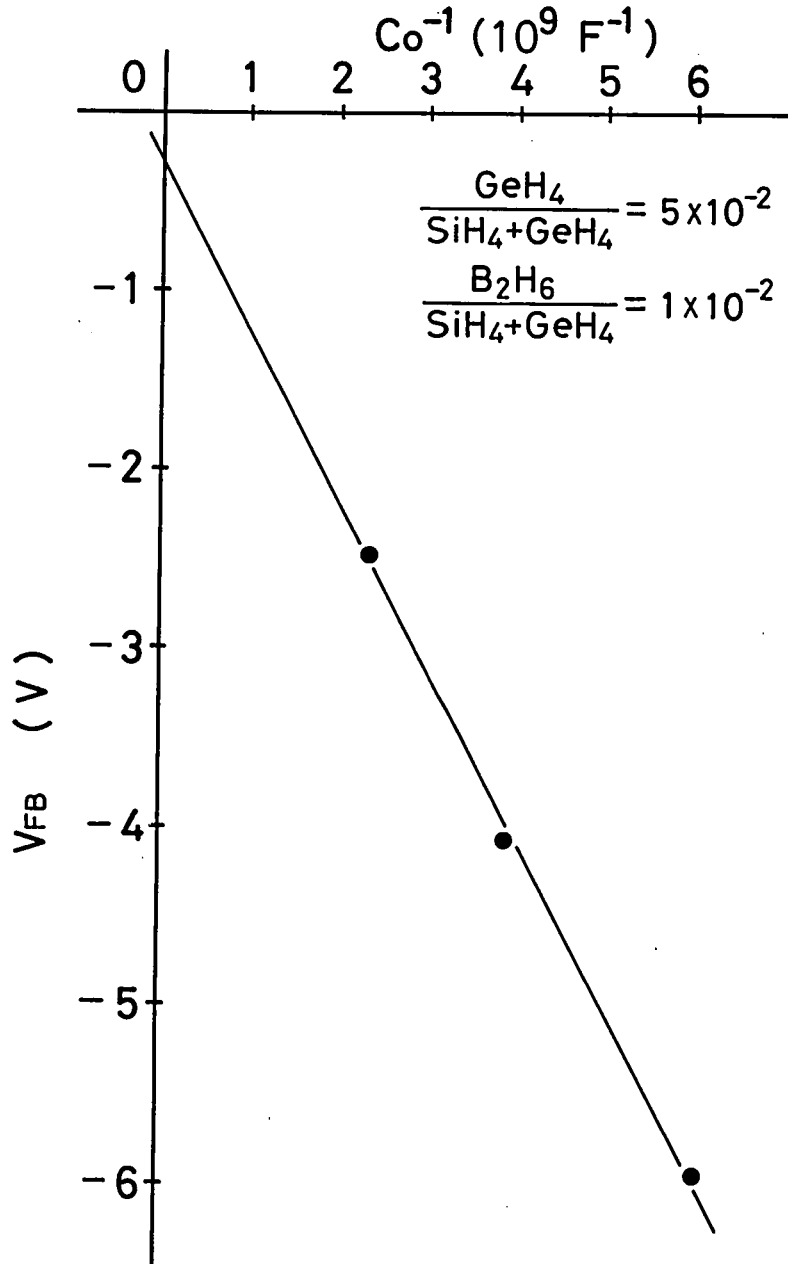


図 7.6  $V_{FB}$  と  $C_o^{-1}$  との関係

表 7.1 は種々のアモルファス Si-Ge-B の  $\phi$  をまとめたものである。アモルファス Si-Ge-B は、組成を変えることによって、実験の範囲内でも約 4.5 eV から約 5.3 eV に及ぶ広いエネルギー範囲にわたってその仕事関数を変化させることができる。仕事関数はアモルファス Si-Ge-B 中のボロン組成比が大きくなるほど増大し、ゲルマニウム組成比が大きくなるほど減少する。

表 7.1 MOS C-V 特性から求めたアモルファス Si-Ge-B の仕事関数

| 製 膜 条 件  |  | $\phi$<br>(eV) |
|--|--|----------------|
| $\frac{\text{GeH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$ | $\frac{\text{B}_2\text{H}_6}{\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4}$ |                |
| 0  | $1 \times 10^{-2}$   | 5.28           |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 4.77           |
| $1 \times 10^{-1}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 4.67           |
| $3 \times 10^{-1}$                                 | $1 \times 10^{-2}$   | 4.50           |
| $5 \times 10^{-2}$                                 | $2 \times 10^{-2}$   | 5.00           |

図 7.7 は、製膜時のガス流量比  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を  $1 \times 10^{-2}$  と一定にしておいて  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  を変化させたときに得られるアモルファス Si-Ge-B の  $\phi$  と  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  との関係である。この図には、p 型単結晶シリコンを用いた場合の結果、n 型単結晶シリコンを用いた場合の結果、さらに、前項においてショットキ障壁ダイオードの C-V 特性から見積もった値がまとめて示してある。どの方法で求めた  $\phi$  も概ね同じ曲線上にあり、測定法に問題はないことが確認できる。

### 7.2.3 考 察

この節では、アモルファス Si-Ge-B の電子構造が金属のそれに類似していることに着目し、アモルファス Si-Ge-B を電極材料として応用することを念頭に、実際にショットキ障壁ダイオードおよび MOS ダイオードを試作して主に C-V 測定により電極材料としての基礎的評価を行なった。

アモルファス Si-Ge-B の電極材料としての特徴は、広いエネルギー範囲にわたって仕事関数を変化させることができ、しかも、白金や金などの貴金属なみの高い仕事関数（白金：5.29 eV, 金：4.58 eV<sup>(11)</sup>）が得られることである。このように高い仕事関数を示す組成の

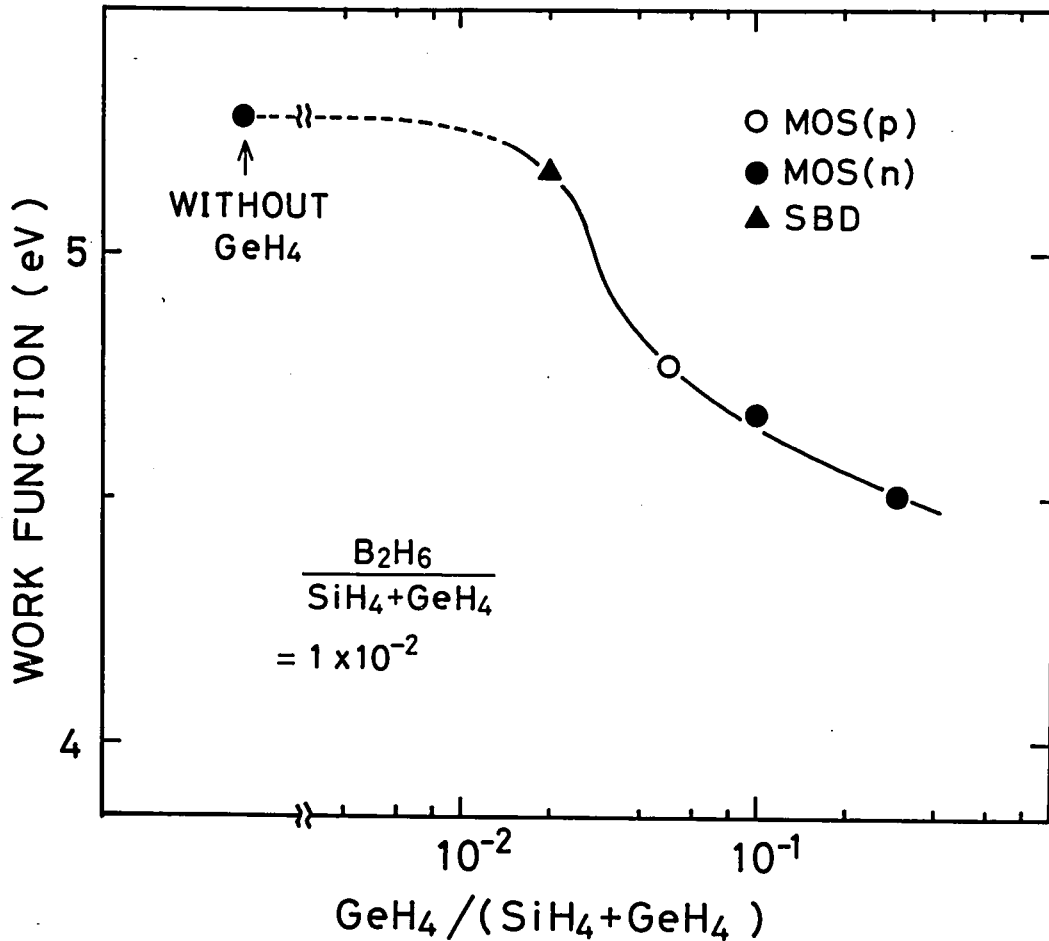


図 7.7 Si-Ge-B の仕事関数とガス流量比  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4)$  との関係

アモルファス Si-Ge-B は、貴金属と同様、酸やアルカリによってほとんど侵蝕されない。王水に対しても安定である。

アモルファス Si-Ge-B の仕事関数は表 7.1 から分かるように、膜中のボロン組成比が大きくなると増加し、ゲルマニウム組成比が大きくなると減少する傾向がある。仕事関数は固体中の電子を真空中の無限遠にまで取り出すに要するエネルギーであり、その固体を構成している原子が持っているそれ自身に電子を引きつける能力を反映する。この能力の目安は電気陰性度である。シリコン、ゲルマニウムおよびボロンの電気陰性度はそれぞれ 1.41, 1.35 および 2.00 であり<sup>(12)</sup>、上に述べたアモルファス Si-Ge-B の仕事関数と組成との関係はこの電気陰性度の大小関係から理解される。

### 7.3 電力用整流ダイオードの電極への応用<sup>(1)</sup>

#### 7.3.1 電力用整流ダイオードの動向

p-n 接合ダイオードおよびショットキ障壁ダイオードは電力分野たとえばスイッチング電源などの装置に広く使われているが、これら装置の用途が拡がり性能の向上に対する要求が高まるなかで、ダイオード自体に対してもその高性能化が強く望まれている。

この項では、まず、従来の p-n 接合ダイオードおよびショットキ障壁ダイオードのそれぞれに内在する問題について述べる。次いで、それらの問題を解決しダイオードの高性能化を達成するために提案されている電極構成を概説し、そのような電極構成がアモルファス Si-Ge-B を用いて実現できることを指摘する。

p-n 接合ダイオードはショットキ障壁ダイオードに比べると、順方向の立上がり電圧 (on-voltage) が高い。電力用素子としては、まず、低損失であることが重要で、p-n 接合ダイオードの順方向立上がり電圧をできるだけ低くすることが望ましい。図 7.8 は従来の p-n 接合ダイオードのエネルギー・バンド図である。通常、p 型領域と n 型領域のうち一方は、十分な逆方向降伏電圧を確保するために、抵抗率を数  $\Omega \cdot \text{cm}$  以上にするが (図 7.8 では p 型領域)、このような高抵抗率シリコンに接触抵抗の小さい良好なオーム性電極を直接形成することは難しいので、同じ伝導型の低抵抗率層 (図 7.8 では  $p^+$  層) をこの高抵抗率層と金属電極との間に介在させる。ところが低抵抗率層と高抵抗率層との境界には図 7.8 に示されているような電位障壁が形成される。このため、順バイアス下で  $n^+$  領域から p 領域に注入された電子の流れが妨げられ、これが順方向立上がり電圧を高くする一因となる。また、電位障壁がない場合と比べると、同じ順方向電流を流すときに p 領域に蓄積される過剰電子量が多くなるので、印加電圧の極性を反転させたときの過渡応答時間すなわち逆回復時間が長くなる。このように、従来の p-n 接合ダイオードには、順方向立上がり電圧が高く逆回復時間が長いという欠点があった。

Amemiya ら<sup>(13)</sup> は、万能電極 (universal contact: UC) と呼ばれる理想的オーム性電極を考案し、上記二つの問題を同時に解決した。万能電極はモザイク状に配列された  $p^+$  領域と  $n^+$  領域とから構成されるシリコン層であり、これを図 7.8 における  $p^+$  層の代わりに用いると、図 7.9 に示すように電子は何ら電位障壁による妨害を受けることなく  $n^+$  領域に流れ込むことができる。また、順方向電流を維持するために必要な正孔は  $p^+$  領域から供給される。万能電極を備えたこのような p-n 接合ダイオードは低損失ダイオード (low

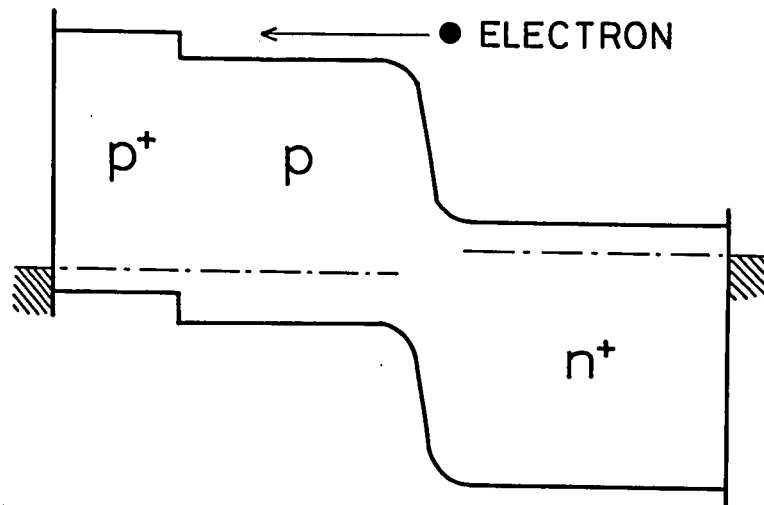


図 7.8 順方向動作時の従来型電力用 p-n 接合  
整流ダイオードのエネルギー・バンド構造

loss diode) という意味から LLD と呼ばれている。

一方、ショットキ障壁ダイオードには、順方向立上がり電圧が低いという長所がある反面、順方向動作時におけるシリコン中での電圧降下を抑えて低損失性を維持する必要からシリコンには低抵抗率のものが使用され、その結果、逆方向降伏電圧が低いという欠点がある。通常、ショットキ障壁ダイオードの逆方向降伏電圧は高々 50V である。<sup>(14)</sup> 従来ショットキ障壁ダイオードにおいては少数キャリアは動作速度を低下させるものと考えられ、これがダイオード電流に関与することを極力避けるような方針でダイオードの設計がなされてきた。しかし、実は、ショットキ障壁の高さを適当に選び金属から半導体に適量の少数キャリアが注入されるように設計すると、動作速度を低下させずむしろ高めながら、しかも逆方向降伏電圧を p-n 接合なみに高くすることができる、ということが雨宮ら<sup>(15)</sup>によって指摘された。彼らのコンピュータ・シミュレーションの結果によれば、半導体が n 型単結晶シリコンの場合には、正孔に対する障壁高さ  $\phi_p$  を  $0.2 \sim 0.35 \text{ eV}$  にすることが、そのための条件である。この条件は、例えば白金を用いると満足される。このようなショットキ接触は少数キャリアの介入を抑えた従来のショットキ接触と区別してバイポーラ・モード・ショットキ接触 (bipolar mode Schottky contact) と呼ばれる。また、図 7.9 に示した LLD の万能電極の代わりに、n 型単結晶シリコンに対してバイポーラ・モード・ショットキ接触を形成する金属を用いても、やはり、LLD 特性が得られることも明らかにされている。そのような低損失ダイオードは擬似 LLD と呼ばれる。

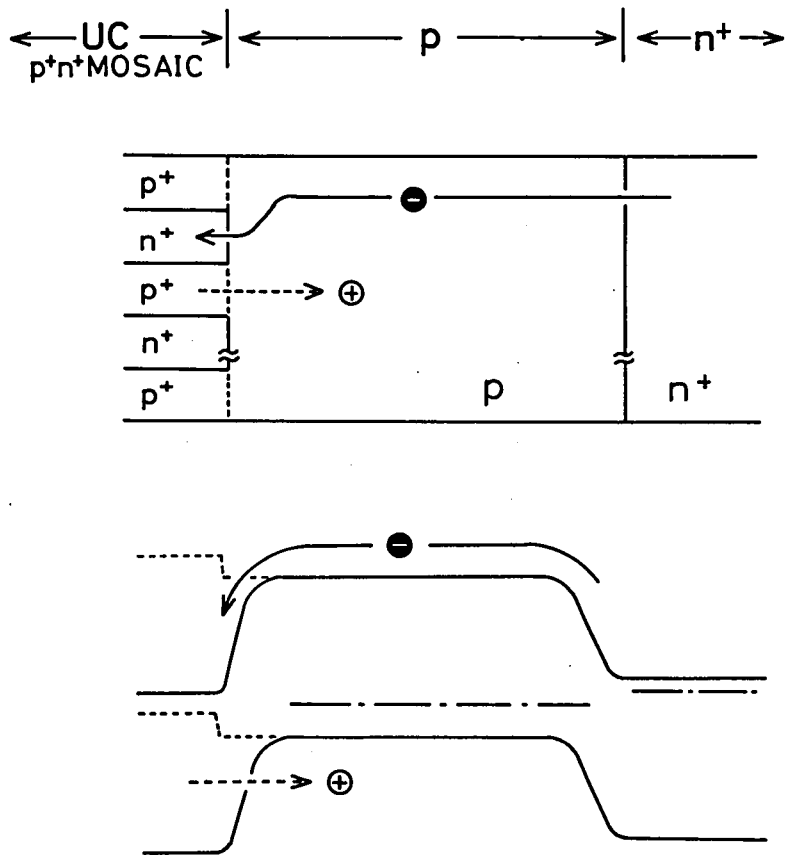


図 7.9 万能電極 (UC) を備えた低損失ダイオード (LLD) の構成とエネルギー・バンド構造

ところで、前節の検討の結果によれば、アモルファス Si-Ge-B の仕事関数は広いエネルギー範囲にわたって任意に設定でき、白金と同じ値の仕事関数も実現することができる。したがって、単結晶シリコンとの接触の性質に関して、アモルファス Si-Ge-B を金属として扱ってよいならば、アモルファス Si-Ge-B を電極として用いることにより、低損失、高速の擬似 LLD および高耐圧、高速のバイポーラ・モード・ショットキ障壁ダイオード (bipolar mode Schottky barrier diode: BSBD) が実現できるはずである。それを次項以下に示そう。

### 7.3.2 実験方法

#### (1) ダイオードの構造

アモルファス Si-Ge-B を電極として適用するダイオードの構造を図 7.10 (a) および (b) に示す。前者は従来の  $p^+ - p - n^+$  構造の p-n 接合ダイオードに替わるもので、 $p^+$  層を形

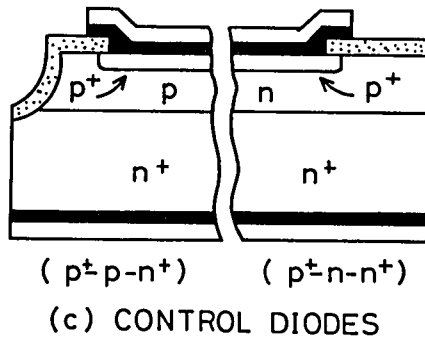
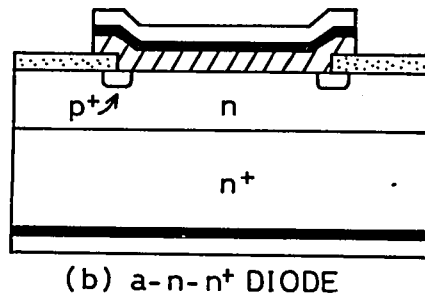
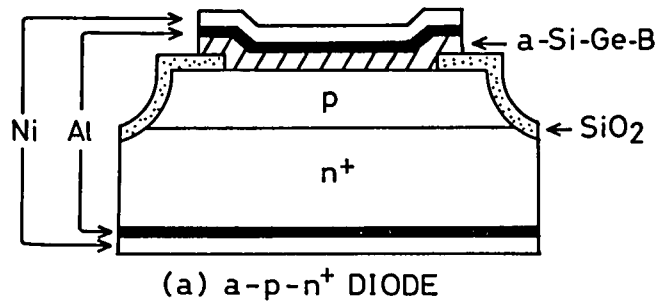


図 7.10 試作したダイオードの断面構造

- (a) アモルファス Si-Ge-B 電極を備えた p-n 接合ダイオード
- (b) アモルファス Si-Ge-B 電極を備えたショットキ障壁ダイオード
- (c) 従来型 p-n 接合ダイオード

成することなく直接 p 層にアモルファス Si-Ge-B 電極を設けたものである。以下、この構造のダイオードは a-p-n<sup>+</sup> ダイオードと表記する。一方、図 7.10 (b) の構造のダイオードは従来のショットキ障壁ダイオードに替わるもので、n-n<sup>+</sup> 構造の単結晶シリコンに直接アモルファス Si-Ge-B をショットキ電極として接触させ、アモルファス Si-Ge-B と単結晶シリコンとの界面で整流性を得るものである。これに対し、a-p-n<sup>+</sup> ダイオードが



示す整流性は単結晶シリコン中の p-n<sup>+</sup> 接合において得られるものであり、この点は従来の p<sup>+</sup>-p-n<sup>+</sup> 構造のダイオードと変わらない。アモルファス Si-Ge-B を用いるショットキ障壁ダイオードは、以後、a-n-n<sup>+</sup> ダイオードと表記する。

また、図 7.10 (c) に示したのは、a-p-n<sup>+</sup> ダイオードおよび a-n-n<sup>+</sup> ダイオードのアモルファス Si-Ge-B を p<sup>+</sup> 単結晶シリコン層で置き換えた、いわば従来構造の p-n 接合ダイオードであり、アモルファス Si-Ge-B を電極として用いることによってダイオード特性上に現われる効果を明確にするために試作したものである。

## (2) ダイオードの試作

表 7.2 に(1)で説明した a-p-n<sup>+</sup> ダイオードおよび a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの試作に供した単結晶シリコン・ウエハの規格がまとめてある。参照用に試作した p<sup>+</sup>-p-n<sup>+</sup> 構造および p<sup>+</sup>-n-n<sup>+</sup> 構造のダイオードには、それぞれ a-p-n<sup>+</sup> ダイオードおよび a-n-n<sup>+</sup> ダイオードと同規格のウエハを用いた。

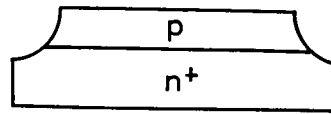
表 7.2 ダイオードに用いた単結晶シリコン・ウエハの規格

| ダイオード<br>ウエハ   | a-p-n <sup>+</sup> ダイオード | a-n-n <sup>+</sup> ダイオード |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| エピタキシャル<br>成長層 | p 型<br>15 Ω·cm<br>17 μm  | n 型<br>5 Ω·cm<br>17 μm   |
| 基板             | n 型<br>0.01 Ω·cm         | n 型<br>0.01 Ω·cm         |

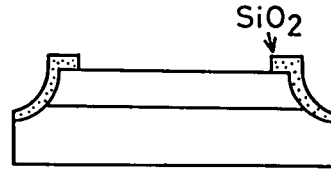
アモルファス Si-Ge-B の製膜条件は、すべての素子について、製膜温度 500℃、ガス流量比  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 2 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ 、膜厚 2000 Å とした。

図 7.11 に示したのは a-p-n<sup>+</sup> ダイオードの製作工程である。7.2.1 項(1)で述べた製作工程と基本的に同じである。a-p-n<sup>+</sup> ダイオードの場合には、ダイオード間の分離のために、最初にメサ・エッチング工程を加えた。また、a-n-n<sup>+</sup> ダイオードについては、ショットキ接触周辺部にガード・リングを形成するために、ボロン拡散工程を加えた。ボロン拡散層の表面ボロン濃度は  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、深さは 1 μm である。7.2.1 項(1)においては、裏面電

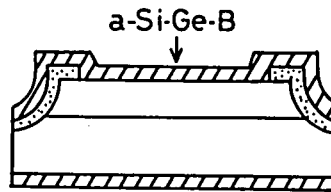
1. MESA ETCHING



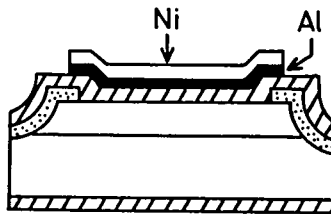
2. OXIDATION WINDOW DEFINING



3. a-Si-Ge-B DEPOSITION



4. Al & Ni DEPOSITION ELECTRODE DEFINING



5. a-Si-Ge-B ETCHING  
Al & Ni DEPOSITION  
(BACKSIDE)

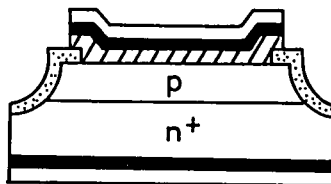


図 7.11 a-p-n<sup>+</sup>ダイオードの製作工程

極は金で形成したが、a-p-n<sup>+</sup>ダイオード、a-n-n<sup>+</sup>ダイオードともニッケル/アルミニウム2層電極とした。裏面電極形成後、単結晶シリコンと裏面電極との密着性を良くするために、水素雰囲気中で400℃、20分間の熱処理を行なった。ダイオードは個々に分割し、金属パッケージに封入した。接合（接触）面積はa-p-n<sup>+</sup>ダイオード、a-n-n<sup>+</sup>ダイオードとも5×5mm<sup>2</sup>である。

図 7.10 (c)に示した参照用の従来型ダイオードにおけるp<sup>+</sup>層はボロン拡散層で、表面濃度は5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>、深さは1μmである。

(3) 測定方法

ダイオードについてはI-V特性とスイッチング特性を測定した。スイッチング特性の

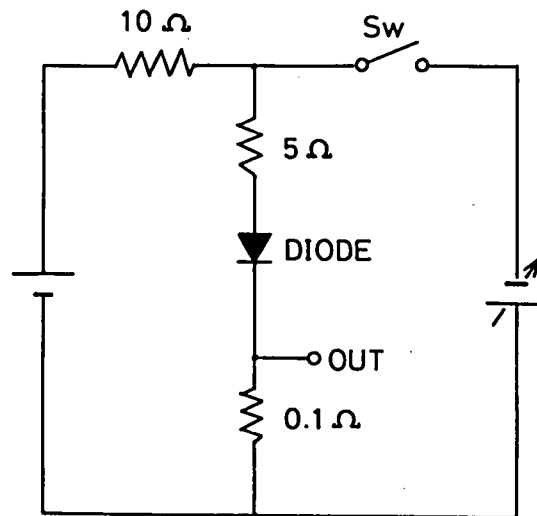


図 7.12 スイッチング特性の測定回路

測定系は図 7.12 のとおりで、最初スイッチを開にしてダイオードに  $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  の順方向電流を流しておき、次いでスイッチを閉に切替えてダイオードに逆バイアスを印加する。この過程におけるダイオード電流の変化をシンクロスコープで観測した。逆バイアス電圧は、逆方向過渡電流の最大値が順方向電流と同じ  $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  となるように設定した。バイアス電圧の極性が反転された時点から逆方向過渡電流の値が最大値の  $1/10$  になる時点までの時間を逆回復時間 (reverse recovery time) と定義する。

### 7.3.3 ダイオード特性

#### (1) a-p-n<sup>+</sup>ダイオード

図 7.13 に順方向  $I-V$  特性を示す。同図には、 $p^+-p-n^+$  構造の従来型 p-n 接合ダイオードの特性、および万能電極を備えた LLD の特性をも併せて示す。LLD に用いた単結晶シリコン基板は a-p-n<sup>+</sup>ダイオードに用いたものと同じ規格である。

a-p-n<sup>+</sup>ダイオードの順方向  $I-V$  特性は LLD のそれにほぼ一致しており、従来型 p-n 接合ダイオードと比べると同じ電圧に対して 10 倍程度高い電流密度が得られる。逆に、同じ電流密度を得るに必要な電圧は低くて済む。すなわち、アモルファス Si-Ge-B を電極として直接 p 層に接触させるだけで、LLD と同等の低損失動作が実現される。

a-p-n<sup>+</sup>ダイオードはスイッチング速度も LLD と同程度に高速である。図 7.14 は a-p-n<sup>+</sup>ダイオードと従来型 p-n 接合ダイオードのスイッチング特性である。従来型 p-n 接合

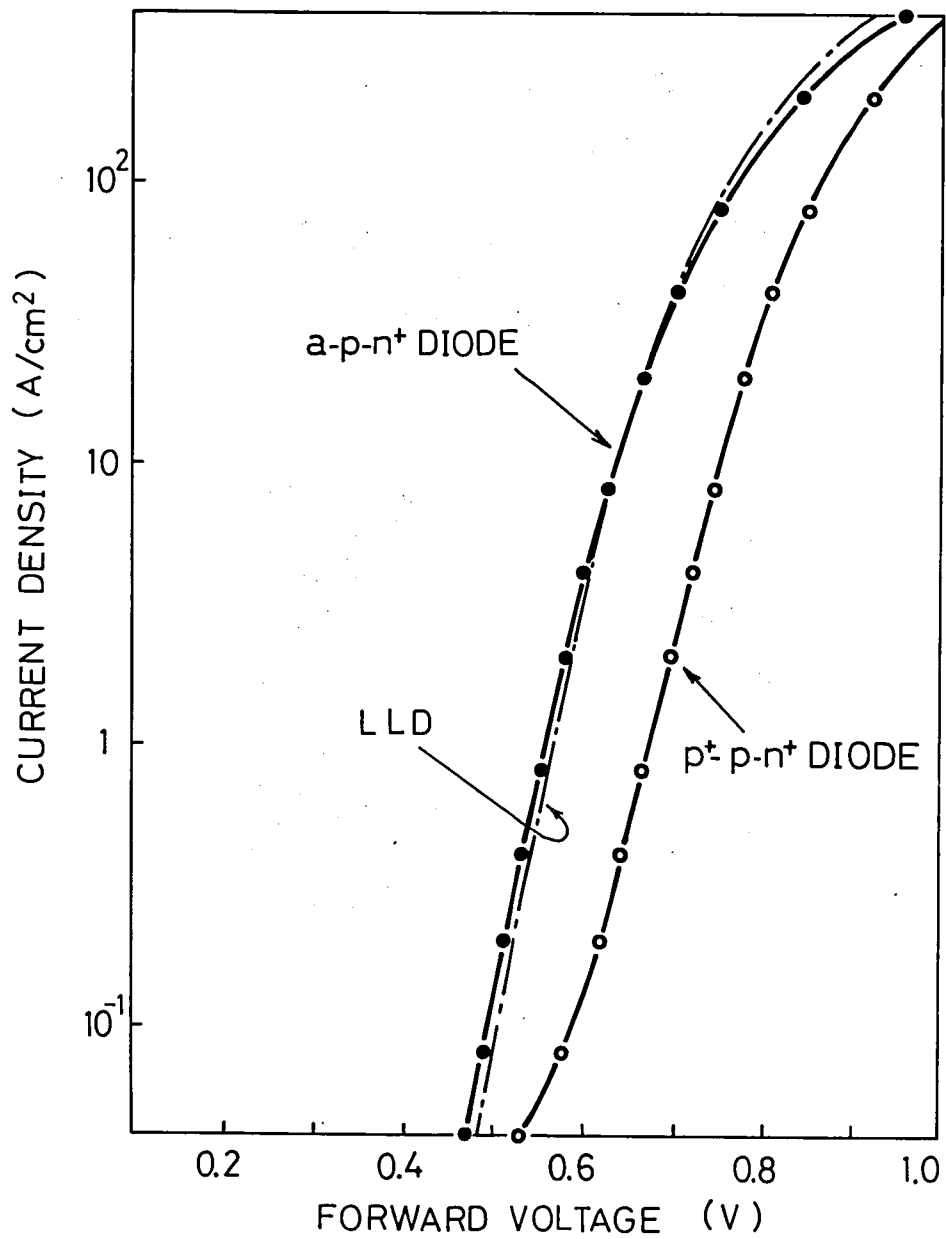
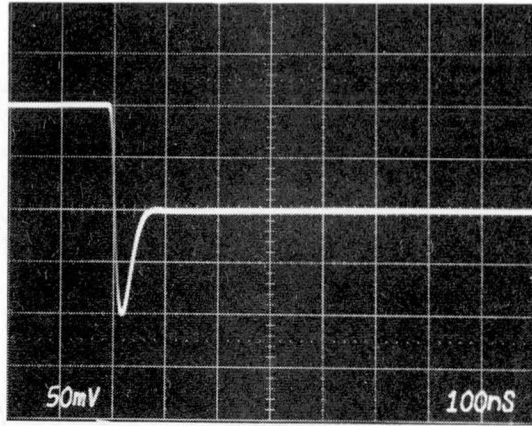


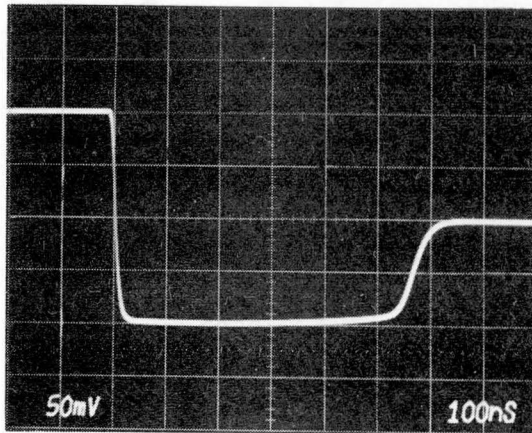
図 7.13 順方向  $I - V$  特性

ダイオードの逆回復時間が約 600 ns であるのに対し、a-p-n<sup>+</sup>ダイオードの逆回復時間はそれより一桁程度短く 60ns 以下である。

以上のように、アモルファス Si-Ge-B を p-n 接合ダイオードの電極とすることで、ダイオードの低損失化と高速化とが一挙に達成された。



(a)



(b)

図 7.14 スイッチング特性

- (a) a-p-n<sup>+</sup>ダイオード,  
 (b) 従来型 p-n 接合ダイオード (p<sup>+</sup>-p-n<sup>+</sup> 構造)  
 縦軸 : 0.5 A/div., 横軸 : 100 ns/div.

(2) a-n-n<sup>+</sup>ダイオード

a-n-n<sup>+</sup>ダイオードは従来のショットキ障壁ダイオードとは全く異なった, そして, p-n 接合ダイオードとも異なった, 特徴的な順方向  $I-V$  特性を示す。図 7.15 に a-n-n<sup>+</sup>ダイオードの順方向  $I-V$  特性を, p<sup>+</sup>-n-n<sup>+</sup>構造の p-n 接合ダイオードの特性ならびにショットキ障壁ダイオードの特性とともに示す。ショットキ障壁ダイオードは a-n-n<sup>+</sup>ダイオードと同じく n-n<sup>+</sup>構造の単結晶シリコン・ウエハ上に形成されているが, その n 層の抵抗率は a-n-n<sup>+</sup>ダイオードに用いたウエハのそれよりも低い。図 7.15 から明らかなように,

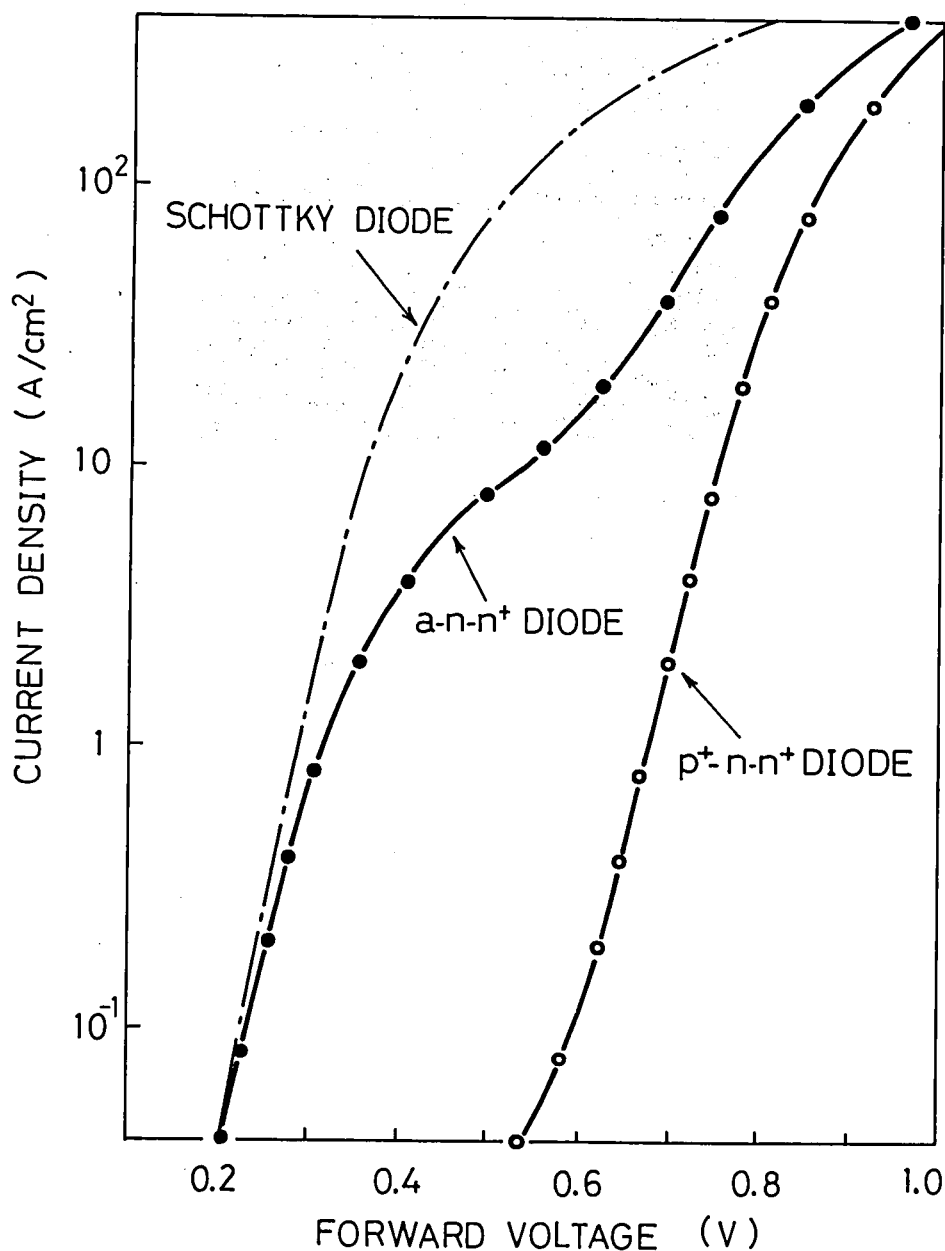


図 7.15 順方向  $I-V$  特性

a-n-n<sup>+</sup>ダイオードの順方向  $I-V$  特性は電圧が低いときにはショットキ障壁ダイオードのそれに近いが、電圧が高くなると電流が飽和する傾向を示してショットキ障壁ダイオードのそれから離れてゆく。電圧がさらに高くなると電流飽和の傾向が緩和されて、今度は次第に p-n 接合ダイオードの順方向  $I-V$  特性に近付いてゆく。

逆方向特性における降伏電圧は高いことが実用的見地から望ましいが、試作した a-n-n<sup>+</sup>ダイオードの降伏電圧は 150V であった。これは、従来のショットキ障壁ダイオードの降伏電圧が通常 50V 以下であるのに較べると、非常に高い値である。

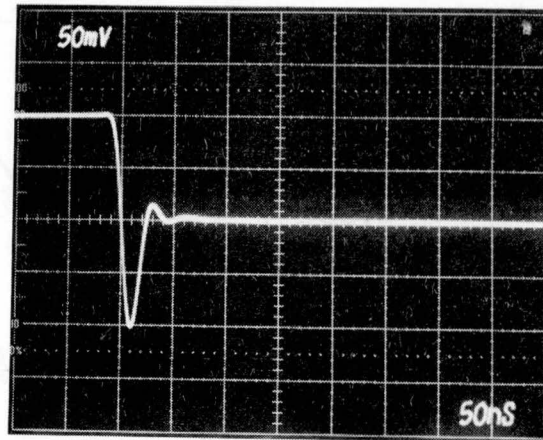


図 7.16 a-n-n<sup>+</sup> ダイオードのスイッチング特性  
縦軸：0.5A/div.，横軸：50ns/div.

図 7.16 は a-n-n<sup>+</sup> ダイオードのスイッチング特性である。逆回復時間は約 20 ns であり、従来のショットキ障壁ダイオード (40～50 ns) よりさらに高速である。

以上のように、アモルファス Si-Ge-B を電極とするショットキ障壁ダイオード、すなわち a-n-n<sup>+</sup> ダイオードは、従来のショットキ障壁ダイオードでは達成できなかった高い降伏電圧を実現し、さらに、より高速のスイッチング動作を可能とするのである。

#### 7.3.4 考 察

##### (1) ダイオード特性

金属-絶縁体転移でいう絶縁体状態のアモルファス Si-Ge-B における電気伝導機構は局在状態を介したキャリアのホッピングであり、いわゆる金属の電気伝導機構とは異なる。にもかかわらず、前節 7.2.1 項では、単結晶シリコンとの接触の性質はショットキ接触のそれとして解釈できること、つまり、単結晶半導体と接触しているアモルファス Si-Ge-B は単結晶半導体とのキャリアのやりとりに関して金属とみなしてよいことを示唆した。この考え方は、以下で述べるように、a-p-n<sup>+</sup> ダイオードおよび a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの特性が擬似 LLD および BSBD の理論をそのまま適用して理解できることから、その妥当性が支持される。

7.2 節の結果によれば、a-p-n<sup>+</sup> ダイオードおよび a-n-n<sup>+</sup> ダイオードに用いたアモルファス Si-Ge-B が単結晶シリコンに接触したとき、アモルファス Si-Ge-B から単結晶シリコンへ向かう電子、正孔に対しては、それぞれ  $\phi_n = 0.85\text{eV}$ 、 $\phi_p = 0.27\text{eV}$  なる電

位障壁が形成される。この実験結果をa-p-n<sup>+</sup>ダイオードおよびa-n-n<sup>+</sup>ダイオードにそのまま適用すると、それらのエネルギー・バンド構造はそれぞれ図7.17(a), (b)のように描ける。これらのエネルギー・バンド構造は、アモルファスSi-Ge-Bを金属とみなすと、それぞれ擬似LLDおよびBSBDのエネルギー・バンド構造に相当する。a-p-n<sup>+</sup>ダイオードおよびa-n-n<sup>+</sup>ダイオードの動作を、それぞれ擬似LLDおよびBSBDの動作理論<sup>(16)</sup>をもとに説明する。

a-p-n<sup>+</sup>ダイオードの場合、順方向バイアス下でn<sup>+</sup>層からp層に注入されてアモルファスSi-Ge-Bとp層との界面（アモルファスSi-Ge-B/p層界面）に到達した電子は、

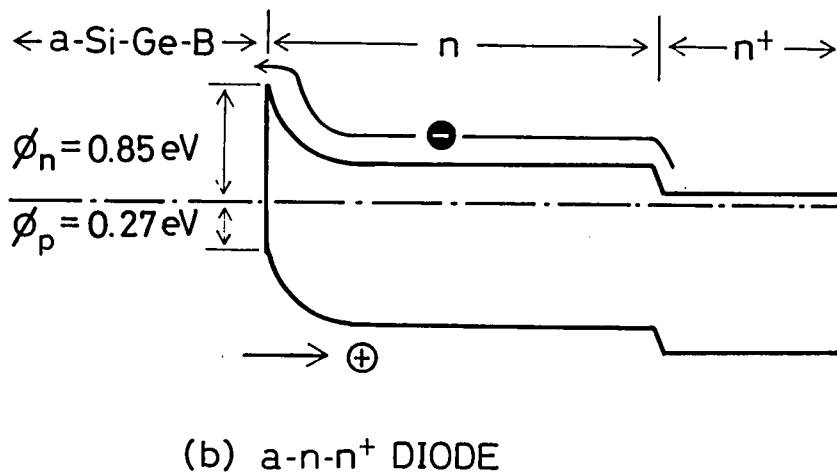
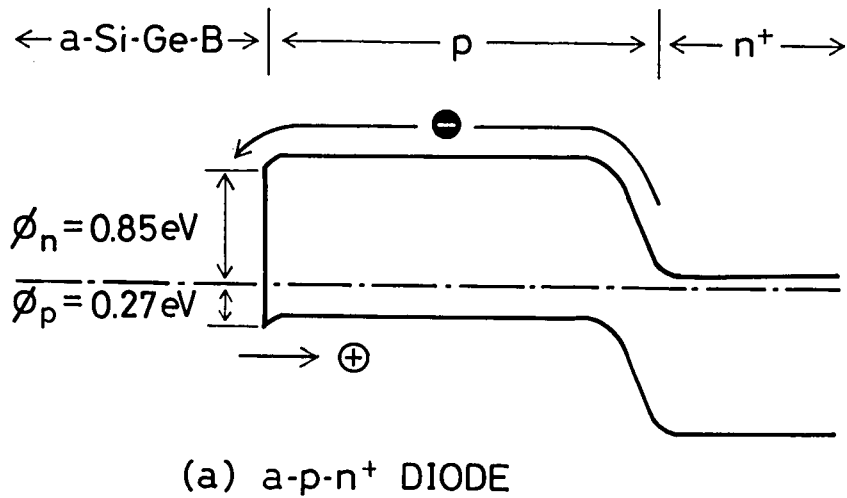


図7.17 アモルファスSi-Ge-B電極を備えた電力用整流ダイオードのエネルギー・バンド構造  
(a) a-p-n<sup>+</sup>ダイオード, (b) a-n-n<sup>+</sup>ダイオード



図 7.17 (a) から明らかなように、界面には電子に対する電位障壁が存在しないので、進行を妨げられることなくアモルファス Si-Ge-B 中に流入することができる。つまり、アモルファス Si-Ge-B は p 層側から流入してくる電子に対しては理想的オーム性接触を与えていることになる。したがって、p 層には拡散電子電流を維持するために必要な電子のみが蓄積されており、 $p^+-p-n^+$  構造の従来型 p-n 接合ダイオードにおけるような過剰の蓄積電子は存在しない。このことによって、a-p-n<sup>+</sup> ダイオードの低損失、高速動作が実現される。ところで、ダイオード電流を維持するには正孔がアモルファス Si-Ge-B から p 層側に注入されなければならないが、ダイオード電流の大部分が電子電流で占められているので、その量はわづかである。アモルファス Si-Ge-B 側から p 層を見ると、正孔にとっては 0.27 eV の電位障壁があるが、この障壁は従来用いられてるショットキ金属が作る障壁よりも低く、ダイオード電流に必要とされる量の正孔を注入するには問題とはならない。

次に a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの場合であるが、このダイオードの動作上の特徴は、順方向 I-V 特性が従来のショットキ障壁ダイオードの特性と p-n 接合ダイオードの特性との中間にあること、逆回復時間が従来のショットキ障壁ダイオードのそれよりさらに短いこと、そして、本来ショットキ障壁ダイオードであるにもかかわらず降伏電圧が p-n 接合ダイオードなみに高いことである。このような特徴的性質は以下のように解釈することができる。

a-n-n<sup>+</sup> ダイオードは、従来のショットキ障壁ダイオードと比較したとき、エネルギー・バンド構造に関しては  $\phi_p$  が低い点、また、構成に関しては高抵抗率の n 層が用いられている点に特色がある。本来多数キャリア素子であるショットキ障壁ダイオードにおいては、ダイオード電流への少数キャリアの介入は、先にも述べたとおり、高速動作を損うものとして極力避けられてきたのであるが、a-n-n<sup>+</sup> ダイオードでは  $\phi_p$  が低いために n 層への正孔注入すなわち少数キャリア注入が起こる。しかし、この n 層へ注入される正孔は、n 層内で伝導度変調を起こし、もともと高抵抗率であった n 層の抵抗率を著しく低下させる効果を持っている。つまり、n 層での電圧降下のために生ずる電流飽和を緩和する効果を持っているのである。図 7.15 に示した a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの順方向 I-V 特性は、いま述べたところにより、次のように理解することができる。順方向電流が少ない動作領域では n 層での電圧降下は無視できるので I-V 特性は従来のショットキ障壁ダイオードのそれとほぼ同じである。電流が増えると、本来 n 層の抵抗率が高いので最初電圧降下の影響が現われて電流は飽和する傾向を示すが、順方向バイアスの増加とともに上述の少数キャリア注入の効果が顕著になり、電圧増加に対する電流増加の割合は再び大きくなる。

逆回復時間がショットキ障壁ダイオードのそれよりさらに短いのは、高抵抗率のn層を用いることによる障壁容量低減の効果が、少数キャリア蓄積の効果よりも大きいためである。

高抵抗率のn層を用いるもう一つの利点は、測定結果に示したとおり、従来のショットキ障壁ダイオードでは達成できなかったような高い降伏電圧が実現できることである。

以上述べたとおり、a-p-n<sup>+</sup>ダイオードとa-n-n<sup>+</sup>ダイオードの動作特性は、バイポーラ・モード・ショットキ接触の理論で完全に説明され、単結晶シリコンとの接触における電気的性質に関してアモルファスSi-Ge-Bを金属として扱ってよいことが、この点からも確認された。

(2) アモルファスSi-Ge-B からn型単結晶シリコンへの正孔注入

バイポーラ・モード・ショットキ接触と通常のショットキ接触との間の、電気伝導の上で見た端的な違いは、前者では金属側から半導体側への少数キャリアの注入があり、後者ではそれがないことである。そして、この適量の少数キャリアの注入こそ、バイポーラ・モード・ショットキ接触が示す特徴的振舞の根源である。

ここで、順方向バイアス下のa-n-n<sup>+</sup>ダイオードにおいて、アモルファスSi-Ge-Bからn層に正孔が注入されていることを確かめよう。ただし、アモルファスSi-Ge-B/n層界面での正孔電流あるいは電子電流を直接測定することはできないので、次のような間接的実験で確かめる。

図7.18は実験に用いた素子の構造である。n-p<sup>+</sup>構造の単結晶シリコン基板上にアモルファスSi-Ge-Bを堆積させて電極の一つとし、n層、p<sup>+</sup>層にも電極を設けた3端子素子である。アモルファスSi-Ge-Bをエミッタ、n層をベース、p<sup>+</sup>層をコレクタとして働かせたときのトランジスタ特性から、この素子の構造におけるアモルファスSi-Ge-Bとn層との

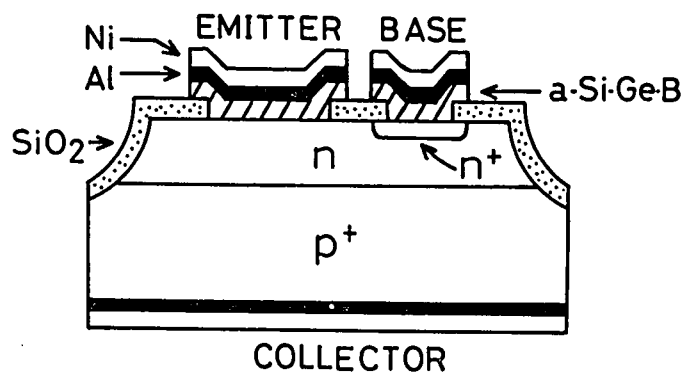


図 7.18 a-n-pトランジスタの構造

界面を流れる電子電流，正孔電流のそれぞれを求めることができる。以下，この素子を a-n-p トランジスタと呼ぶことにする。

a-n-p トランジスタのエミッターベース間に順方向電圧を印加し，ベースコレクタ間に逆方向電圧を印加するとき，ベースコレクタ間を流れる電流  $I_C$  は，エミッタからベースに注入される正孔電流  $I_p$  にほぼ等しい。ただし，ベースコレクタ接合の逆方向電流およびベース領域でのキャリア再結合はともに無視できるものとする。また，エミッターベース間を流れる電流  $I_E$  はこの  $I_p$  と電子電流  $I_n$  との和である。すなわち，

$$I_C \simeq I_p$$

$$I_E = I_p + I_n$$

であるので， $I_C$  と  $I_E$  とを測定すれば

$$I_n / I_p \simeq I_E / I_C - 1$$

によって，エミッターベース間を流れる電子電流と正孔電流との比を推定することができる。

a-n-p トランジスタの製作工程は a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの製作工程とほぼ同じであるが，ベースとなる n 型エピタキシャル単結晶シリコン層とベース電極との間に良好なオーム性接触を得るために，ベース電極下に n<sup>+</sup> 層を形成する磷拡散工程が加わる。使用した単結晶シリコン・ウェハの規格は，n 型エピタキシャル成長層が面方位 (111)，抵抗率 2Ω·cm，厚み 5μm であり，p 型基板が抵抗率 0.01Ω·cm である。アモルファス Si-Ge-B は組成が異なる数種類を a-n-p トランジスタに適用した。また，a-n-p トランジスタに用いたものと同じ組成のアモルファス Si-Ge-B を電極とする a-n-n<sup>+</sup> ダイオードをも作製した。これらの a-n-n<sup>+</sup> ダイオードに用いた単結晶シリコン・ウェハの規格は，これまで論じてきた a-n-n<sup>+</sup> ダイオードに用いたものと同じである。

図 7.19 は，a-n-p トランジスタのエミッタ/ベース界面での  $I_n / I_p$  と，a-n-p トランジスタと対になっている a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの逆回復時間との関係である。ここで注意を要するのは a-n-p トランジスタにおけるアモルファス Si-Ge-B/n 層界面を流れる電子電流と正孔電流との比  $I_n / I_p$  は a-n-n<sup>+</sup> ダイオードにおけるそれとは異なることである。a-n-p トランジスタにおいては n 層からアモルファス Si-Ge-B へ注入される電子電流は n 層の電子濃度に比例するが，a-n-n<sup>+</sup> ダイオードにおいては，n 層の厚みが少数キャリア拡散長に比べて十分薄いので，アモルファス Si-Ge-B へ注入される電子電流値を決めるのは n 層ではなくて n<sup>+</sup> 層の電子濃度である。a-n-n<sup>+</sup> ダイオードの n<sup>+</sup> 層の電子濃度は

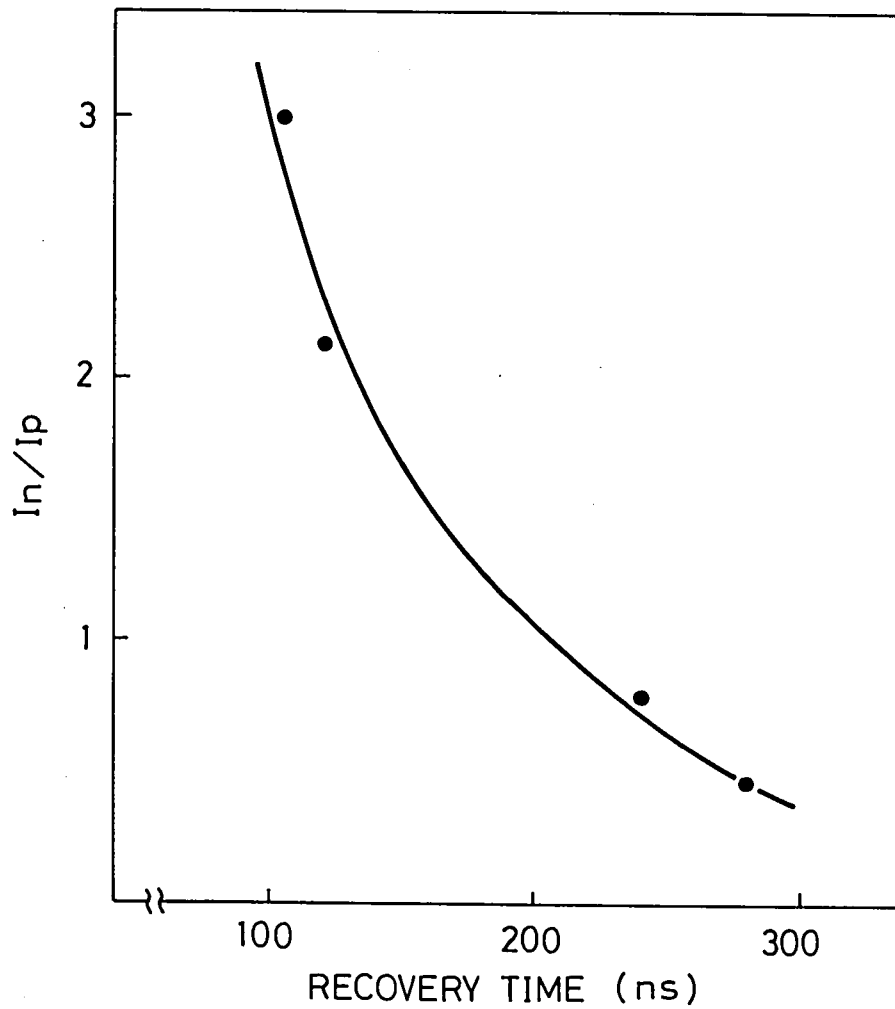


図 7.19 a-n-pトランジスタのエミッターベース接合における  $I_n/I_p$  と対応する a-n-n<sup>+</sup>ダイオードの逆回復時間との関係

a-n-pトランジスタのn層のその約 $10^3$ 倍であるので、いまの場合、a-n-n<sup>+</sup>ダイオードにおけるアモルファスSi-Ge-B/n層界面での  $I_n/I_p$  は a-n-pトランジスタから求められる  $I_n/I_p$  の約 $10^3$ 倍と見積られる。すなわち、a-n-n<sup>+</sup>ダイオードにおいては、アモルファスSi-Ge-B/n層界面を流れる電流のうち約99.9%が電子電流であり、残りの約0.1%が正孔電流である。正孔電流の比率が0.1%というのは、通常のショットキ接触と比べると少数キャリア注入がかなり多いことを意味しており、アモルファスSi-Ge-Bが単結晶シリコンとの間にバイポーラ・モード・ショットキ接触を形成していることの明確な証拠である。

ところで、 $a-n-n^+$ ダイオードの逆回復時間はアモルファスSi-Ge-Bの組成によって変わる。これは、組成によって $\phi_p$ が変化し、ダイオード電流に占める少数キャリア電流の比率が変化することに起因すると考える。実際、図7.19に見られるように、逆回復時間が長い $a-n-n^+$ ダイオードに対応する $a-n-p$ トランジスタにおける $I_n/I_p$ は小さくなっている。つまり、バイポーラ・モード・ショットキ接触においても、少数キャリア注入が過度におこるようになると、高抵抗率 $n$ 層がもたらす障壁容量低減の効果が、少数キャリアの蓄積量の増加によって打消され、逆回復時間が長くなるのである。

### (3) 局在電子状態の役割 — 水素プラズマ処理の影響 —

これまでの検討で明らかになったように、アモルファスSi-Ge-Bは単結晶半導体との接触において金属と同様の振舞を示す。これは、第3章、第4章での検討を通じて明らかにしたアモルファスSi-Ge-Bの電子構造を反映しているわけであるが、この電子構造を特徴付けているものは高密度の局在状態である。そこで、次に、アモルファスSi-Ge-B中の局在状態がダイオード特性の上で演じている役割について検討を加える。

アモルファスSi-Ge-Bにおける局在状態は、その大部分がアンダーソン局在に起因しているのであるが、一部は不對結合にも起因している。第3章で述べたESRの実験結果によると、アモルファスSi-Ge-Bは $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の密度の不對結合を含んでいる。従来、アモルファス・シリコンについては、これを水素プラズマ中で熱処理すると原子状水素がアモルファス・シリコン中に取込まれて不對結合を終端し、不對結合に起因する局在状態の密度が減少することが報告されている。<sup>(17)</sup>このことはアモルファスSi-Ge-Bを水素プラズマ中で熱処理する場合にもあてはまるだろう。以下に述べる実験は、 $a-p-n^+$ ダイオードを水素プラズマ中で熱処理し、熱処理前後のダイオード特性を比較して、局在状態密度とダイオード特性との関係を見ようとするものである。

図7.20に用いた実験系を示す。石英管の一端から水素が供給され、他の端から真空排気装置によって排気される。真空排気装置は、メカニカル・ブースタ・ポンプと油回転真空ポンプとから構成されている。石英管内の真空度は0.15 Torrとした。水素供給口付近に電極を設け、これに周波数13.56MHz、電力20Wの高周波電力を供給して水素プラズマを発生させた。水素プラズマ中に置かれた $a-p-n^+$ ダイオードの温度は最初340℃とし、2時間にわたる水素プラズマ処理中に、徐々に260℃まで下げた。<sup>(17)</sup>

図7.21に、水素プラズマ中で熱処理を施す前と施した後における $a-p-n^+$ ダイオードの順方向 $I-V$ 特性を示す。熱処理を施すと、順方向電流はより低い電圧から飽和しはじめ

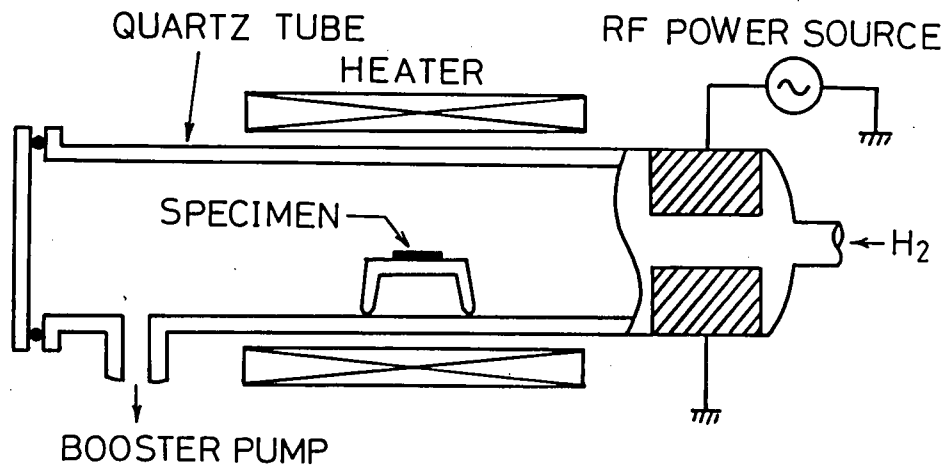


図 7.20 水素プラズマ処理用装置

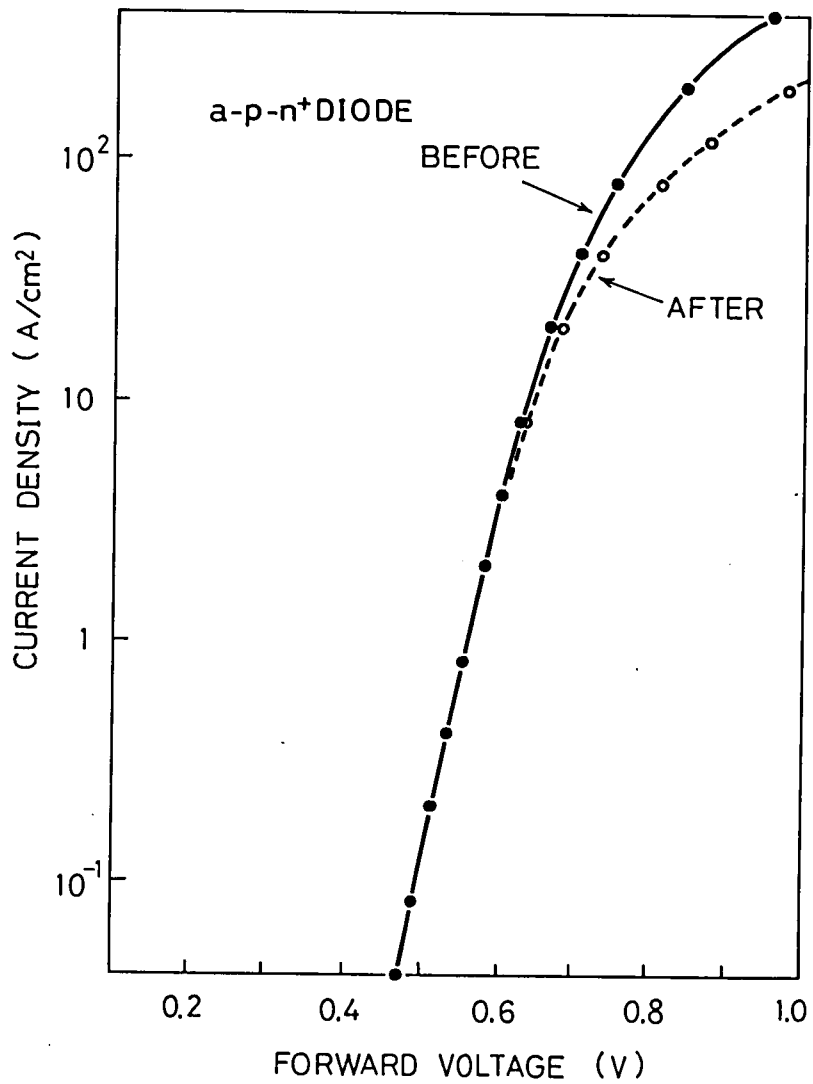


図 7.21 水素プラズマ処理前後の a-p-n<sup>+</sup> ダイオードの順方向  $I-V$  特性

るようになることがわかる。窒素中や単なる水素中で熱処理を行なったときには、熱処理温度が400℃であっても、図7.21に見られるようなI-V特性上の変化は生じなかった。つまり、I-V特性に現われた変化は単に加熱することによってもたらされたものではない。これは、水素プラズマ中に存在する原子状水素がアモルファスSi-Ge-B中に取り込まれて不対結合が終端される結果生じる電子構造の変化によってもたらされたものとする。

水素プラズマ中での熱処理によってアモルファスSi-Ge-B中の局在状態密度が変化することが、図7.22に示す実験結果から確認することができる。これは、水素プラズマ中での熱処理の前と後におけるアモルファスSi-Ge-Bの光学特性を示すものである。試料の形状は図中に記載したとおりである。アモルファスSi-Ge-Bの組成はa-p-n<sup>+</sup>ダイオードの電極に用いたものと同じであり、また、熱処理条件もa-p-n<sup>+</sup>ダイオードに対するものと全く同じである。図の縦軸は、反射率と透過率との和を示す。水素プラズマ中での熱処理を施した後は、この和は大きくなる。つまり、アモルファスSi-Ge-Bの光吸収係数は小さくなる。第4章で論じたように、図7.22に示されている光の波長領域では、光吸収は局在状態間の電子遷移に起因しているから、光吸収係数の減少は局在状態密度の減少を意味する。

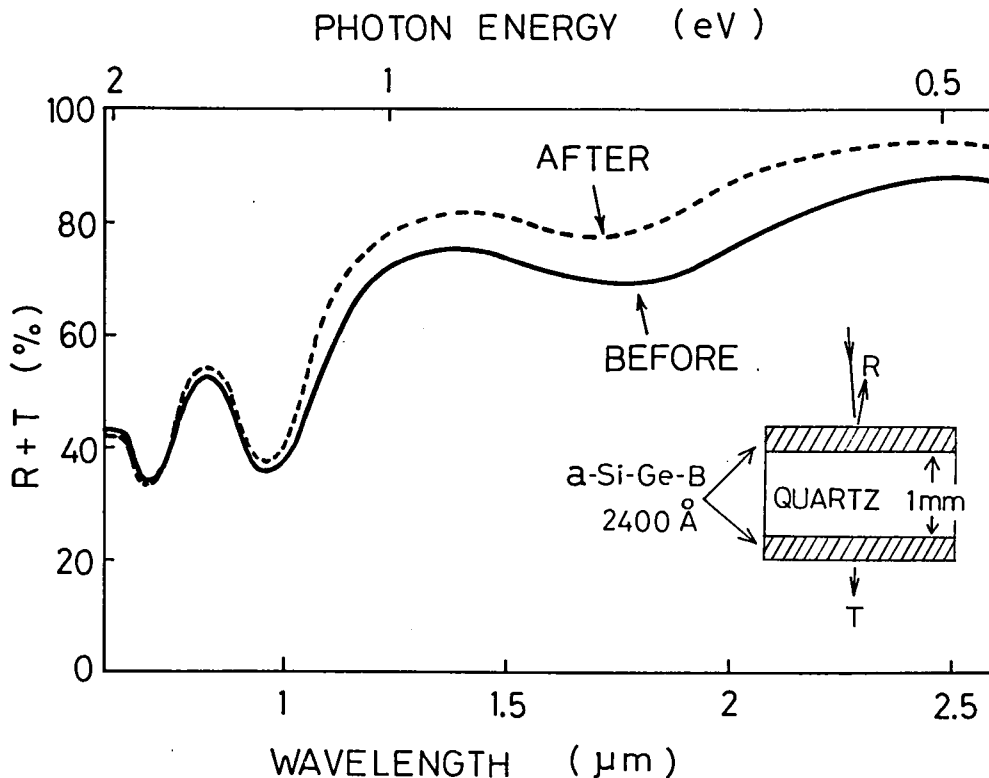


図7.22 水素プラズマ処理前後のアモルファスSi-Ge-Bの光学特性

以上によりアモルファスSi-Ge-Bの金属的性質を担っている局在状態とダイオード特性との間には相関があり、本節で述べてきた電極としての応用に関しては局在状態密度の高いことが望ましいことがわかる。

第1章でも述べたように、従来、シリコン系アモルファス材料の応用に関しては、局在状態は忌避すべきものとして扱われてきた。本節で示した応用は、このような局在状態を積極的に活用して素子特性を向上させた最初の例である。

#### 7.4 まとめ

この章では、アモルファスSi-Ge-Bと単結晶シリコンとから構成される系を対象にして、アモルファスSi-Ge-Bの電子構造を調べ、これによって明らかになった電子構造の特徴を活用して高速、低損失のp-n接合ダイオードおよび高速、高耐圧のショットキ障壁ダイオードが実現できることを示した。これまでのアモルファス・シリコンの研究は局在電子状態密度の低減を一つの指針としてなされてきたのであるが、高濃度の局在電子状態が応用上極めて有益であることを初めて明らかにし、アモルファス材料の応用分野を拡げたことの意義は大きい。

本章の要点を以下に列記する。

(1) ガス流量比を $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 2 \times 10^{-2}$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$ として500°Cで作製したアモルファスSi-Ge-Bはn型単結晶シリコンとの間にショットキ障壁を形成する。アモルファスSi-Ge-Bから単結晶シリコンを見たときの電子および正孔に対する障壁高さが、それぞれ、 $\phi_n = 0.85 \text{ eV}$ 、 $\phi_p = 0.27 \text{ eV}$ であることをC-V特性から導いた。これらの障壁高さから経験式に基づいて見積もられる仕事関数 $\phi$ は5.2 eVである。

(2) アモルファスSi-Ge-Bを電極とするMOSダイオードのC-V特性から、アモルファスSi-Ge-Bの組成と仕事関数との関係を求めた。実験範囲内で、仕事関数は組成によって約4.5 eVから白金なみの約5.3 eVにわたって変化する。仕事関数はアモルファスSi-Ge-B中のボロン組成比が大きくなると増加し、ゲルマニウム組成比が大きくなると減少する。この傾向はボロンの電気陰性度が2.00と大きく、ゲルマニウムのそれが1.35と小さいことから定性的に説明できる。

(3) 仕事関数が白金なみに高いアモルファスSi-Ge-Bは耐酸性、耐アルカリ性が著し



く高い。

(4) ガス流量比を  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 2 \times 10^{-2}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  として 500℃ で作製されるアモルファス Si-Ge-B を、従来の  $\text{p}^+ - \text{p} - \text{n}^+$  構造の電力用 p-n 接合ダイオードの  $\text{p}^+$  層の代わりに用いることにより、LLD と同等の高速、低損失動作を示す擬似 LLD が実現される。

(5) 上記アモルファス Si-Ge-B を抵抗率が数  $\Omega \cdot \text{cm}$  と比較的高抵抗率の n 型単結晶シリコンに直接接触させることにより、従来のショットキ障壁ダイオードより高速で、逆耐圧が p-n 接合ダイオードなみに高い電力用整流ダイオード、BSBD が実現される。

(6) アモルファス Si-Ge-B を電極とする p-n 接合ダイオードおよびショットキ障壁ダイオードの動作は、バイポーラ・モード・ショットキ障壁の理論に基づいて説明される。アモルファス Si-Ge-B が n 型単結晶シリコンに対してバイポーラ・モード・ショットキ障壁を形成することは実験的にも確認された。

(7) アモルファス Si-Ge-B は、その電気伝導機構はホッピングであるが、単結晶シリコンとの接触の性質に関しては通常 of 金属と同様の振舞を示す。アモルファス Si-Ge-B のこのような金属的挙動は高濃度の局在状態に起因している。

## 参 考 文 献

- (1) K. Murase, Y. Amemiya and Y. Mizushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 1559.
- (2) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) p. 248.
- (3) J. C. Irvin: *Bell Syst. Tech. J.* **61** (1962) 387.
- (4) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) p. 27.
- (5) A. M. Cowley and S. M. Sze: *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3212.
- (6) K. Murase, T. Tamama, M. Sakaue, T. Ogino, Y. Amemiya and Y. Mizushima: *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 1211.
- (7) A. S. Grove: *Physics and Technology of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1967) p. 281.
- (8) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981) p. 372.
- (9) W. van Gelder and E. H. Nicollian: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 138.
- (10) R. Williams: *Phys. Rev.* **140** (1965) A569.
- (11) H. B. Michaelson: *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 536.
- (12) J. C. Phillips: *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1973) Chap. 2, Table 2.5.
- (13) Y. Amemiya, T. Sugeta and Y. Mizushima: *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-29** (1982) 236.
- (14) R. A. Smith and J. M. Zias: *Proc. IEEE IAS Annual Meeting* (1976) 60.
- (15) 雨宮, 玉真, 水島: 昭和 57 年度電子通信学会総合全国大会論文集 p. 2-1, 235.
- (16) 雨宮, 玉真, 水島: 昭和 57 年度電子通信学会総合全国大会論文集 p. 2-48, 282.
- (17) J. I. Pankove, M. A. Lampert and M. L. Tarnng: *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 439.

## 第8章 微細電極構成への応用

### 8.1 緒言

この章では、アモルファス Si-Ge-B の特徴を活用することによって実現される微細電極構成を提案し、前章に引続いて、アモルファス材料の応用分野を拡げることを目指す。

現在、情報処理システムのハードウェアにおける中心的存在である集積回路は、その高性能化、低廉化を目指して、MOS系における比例縮小 (scaling down) 則に代表される微細化指向の指導原理にのっとり、素子寸法の微細化、素子の高密度集積化の一途をたどっている。この過程における律速段階は製造技術にある。これまで素子の微細化はパタン形成技術の高度化とパタン形成工程数を減らすための工程上の工夫とによって達成されてきている。パタン形成技術は光露光、電子ビーム露光、X線露光等の各種パタン描画技術やイオンを利用するリソグラフィ技術の開発および改良によって着実に進展してきており、また、最近ではシンクロトロン放射 (synchrotron orbital radiation : SOR) 光を利用する露光技術の実用化を目指す研究が活発に行なわれつつある。このような微細パタン形成技術の能力を最大限活かすためには、さらに、素子の構造およびその製造工程の組立に工夫が必要である。すなわち、一回のパタン形成工程で得られるパタンをもとにして、材料の様々な性質や各種製造技術の特徴を駆使しながら、上述のパタン形成技術そのものは用いることなく、複数回のパタン形成を行なり、いわゆる、自己整合 (self-align) 的パタン構成法によって素子の微細化は一層進められる。自己整合的パタン構成法は素子特性の再現性や素子の製造歩留まりを向上させる点でも有効である。

さて、二つの電極をできるだけ近付けて配置することによって素子特性の向上が図れることが多い。例えばプレーナ型トランジスタのベース電極をエミッタ電極に近接して設けることによってベース領域が縮小されると、ベース-コレクタ間容量が減少し、高周波領域でのトランジスタ特性が向上する。<sup>(1)</sup> 次節以下では、まず、アモルファス Si-Ge-B の熱酸化特性を利用して、二つの微細な電極を近接させて形成する自己整合的微細電極構成法について述べる。次に、アモルファス Si-Ge-B の段差被覆性 (step coverage) が良好であるという製膜法上の特徴を利用し、先に述べた種類のパタン描画技術の能力からの制限を受けることなくサブミクロン幅の電極を容易に形成する技術について述べる。

## 8.2 酸化特性を利用する微細電極構成法

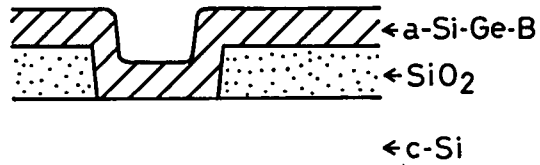
### 8.2.1 工 程<sup>(2),(3)</sup>

第6章で、アモルファスSi-Ge-Bが単結晶シリコンよりも10倍程度あるいはそれ以上速く酸化されることを示した。この節では、その性質を利用して、二つの電極が互いに近接して設けられた微細電極構造を実現する手法について説明する。

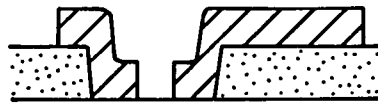
図8.1が微細電極構造の構成手順である。これは、8.2.2項で詳述するが、この手法を静電誘導型トランジスタ（static induction transistor：SIT）<sup>(4)</sup>に具体的に適用した場合である。まず、単結晶シリコン基板上に形成した酸化膜に窓開けを施した後、アモルファスSi-Ge-Bを堆積させる。次いで、アモルファスSi-Ge-Bを図8.1の2に示すような形状に加工する。アモルファスSi-Ge-Bは第7章で述べたとおり酸、アルカリに対する耐性が大きいので、通常、CF<sub>4</sub>やCCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等のガスを用いてプラズマ・エッチングによって加工する。プラズマ・エッチング法はエッチングに方向性を持たせうるので、微細パタン形成の観点からも好ましい。この後、熱酸化によってアモルファスSi-Ge-Bの表面層を酸化膜に変える。このとき、露出していた単結晶シリコン表面も酸化されるので、次に、これを除去する工程が必要となる。酸化されずに残っているSi-Ge-Bを電極のひとつとし、その表面を覆うSi-Ge-B酸化膜をSi-Ge-B電極と他の電極との間の層間絶縁膜、あるいはSi-Ge-B電極の保護膜として用いる素子構造においては、この酸化膜除去工程でSi-Ge-B酸化膜の膜厚が変化することは好ましくない。この点で、Si-Ge-B酸化膜が単結晶シリコン酸化膜と比べて10倍程度以上厚く形成されるという特徴に加えて、Si-Ge-B酸化膜は単結晶シリコン酸化膜より湿式エッチング速度が低いという6.5節で示した特徴が大変好都合である。この単結晶シリコン酸化膜除去工程によってSi-Ge-B電極に近接して設ける別の電極のコンタクト孔が形成されることになるが、これまでの説明からわかるように、このコンタクト孔はSi-Ge-B電極を加工するためのフォトリソグラフィ工程においてすでにSi-Ge-B電極に対して自己整合的に形成されており、これを形成するための特別なフォトリソグラフィ工程を必要としない。すなわち、電極形成とコンタクト孔形成とを別のフォトリソグラフィ工程で行なう場合にはパタンの合わせ精度からの制約が課せられ、電極間隙を小さくするのが難しいが、今の場合にはそのような制約がなくなるのでフォトリソグラフィの加工精度で決まる寸法にまで電極間隙を小さくすることが可能である。コンタクト孔を以上のようにして形成した後は第2番目の

電極，SITの例で言えばソース電極，を形成して図8.1の4のように素子を完成する。

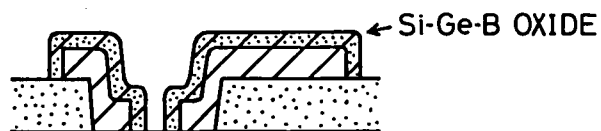
### 1. DEPOSITION



### 2. PATTERNING



### 3. OXIDATION



### 4. ELECTRODE FORMATION

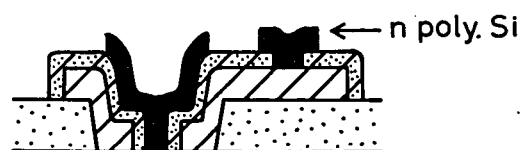


図8.1 アモルファスSi-Ge-Bの酸化特性を利用する微細電極構成法

ここに提案した電極構成法の特徴の第1は上述のとおりSi-Ge-B電極と他の電極のコンタクト孔とが自己整合的に形成できることであり，これは素子構造の上には微細電極構

造の実現として反映される。この構成法上の特徴の根底にあるのは酸化速度が著しく大きいというアモルファス Si-Ge-B の物性上の特徴であるが、これは一方で構成法に低温、短時間工程という特徴をも付与している。すなわち、次項で具体的に述べるが、電極間絶縁膜として十分な厚さの Si-Ge-B 酸化膜は 800℃ 程度あるいはそれ以下の温度においても 20～30 分程度の比較的短い時間で形成できる。このことの素子構造上への反映は、不純物層が単結晶シリコン基板中にほとんどは入りこんでいない、いわば 2 次元的な素子構造として現われる。

ここで、以上述べた電極構成法およびそれによって実現される素子には、酸化特性だけではなく単結晶シリコンと接触してショットキ障壁を形成する性質、あるいはボロンの拡散源となりうる性質、さらに抵抗率が低いという性質などアモルファス Si-Ge-B の物性上の種種の特徴が組合されて活用されていることを指摘しておこう。

電極材料そのものが素子間の配線の一部として用いることができると、素子の構造や製造工程が簡単になって好都合であることが多い。これには電極材料の抵抗率が低いことが必要条件である。もともとアモルファス Si-Ge-B は、第 3 章で示したように、シリコン系アモルファス材料の中では最も抵抗率が低いのであるが、上に述べた電極構成の過程で酸化のための熱処理を経ることによって、酸化されずに残る部分の抵抗率は図 8.2 に示すように更に低下する。これらの酸化後の抵抗率は、アルゴン等不活性ガス中で温度と時間の条件を酸化時と同じようにして熱処理を行なった後の抵抗率とほぼ同じである。

### 8.2.2 具体的素子への適用

この項では前項で示した微細電極構成法を SIT およびプラズマ結合素子 (plasma-coupled device : PCD)<sup>(5)</sup> に適用した場合について述べる。

#### (1) SIT

構造は図 8.1 に示したとおりである。SIT は、ゲート電極に印加する電圧で、ゲート電極下に拡がる空乏層を通して、ソース電極下の電位を上下させることにより、ソース電極とドレイン電極との間を流れる電流を制御する素子である。図 8.1 の SIT では、酸化されずに残る Si-Ge-B をゲート電極、 $n^+$  多結晶シリコンをソース電極とし、 $n$  オン  $n^+$  構造の単結晶シリコン基板の裏面をドレイン電極としている。ゲート電極下に p 型層を形成しなくても Si-Ge-B と n 型単結晶シリコンとの間にはショットキ障壁が形成されるので、ゲート機能が得られる。また、酸化熱処理中に Si-Ge-B から、単結晶シリコン中にボロン

が拡散してp型層が形成される可能性もあるが、この場合もゲート機能が得られる。単結晶シリコン中のボロンの拡散係数<sup>(6)</sup>をそのまま用いることには問題があるが、いま、それを用いて拡散深さを $6\sqrt{Dt}$ で見積もると<sup>(7)</sup>、拡散深さは約200Åとなる。p型層が形成されるとしても、極めて浅いものである。

試作したSITに用いた単結晶シリコン・ウエハの面方位は(111)で、n型エピタキソ

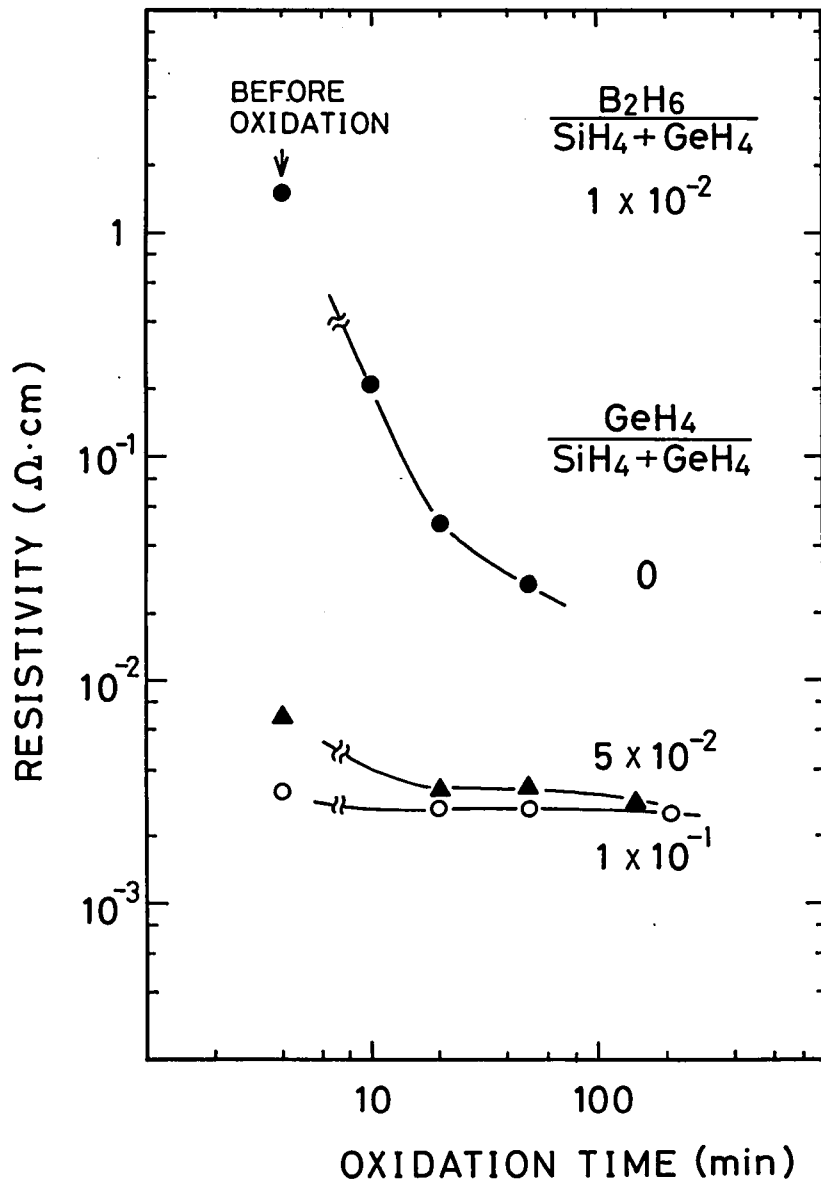


図 8.2 酸化膜の下に残る Si-Ge-B 膜の抵抗率と酸化時間との関係

酸化温度：810℃

ナル成長層の抵抗率と厚さはそれぞれ  $17 \sim 23 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $2 \mu\text{m}$  であり, その下地の  $n^+$  単結晶シリコンの抵抗率と厚さはそれぞれ  $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $250 \mu\text{m}$  である。アモルファス Si-Ge-B の製膜条件は, 製膜温度が  $500^\circ\text{C}$  で, ガス流量比が  $\text{GeH}_4 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 5 \times 10^{-2}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4) = 1 \times 10^{-2}$  である。膜厚は  $0.4 \mu\text{m}$  とした。これを  $810^\circ\text{C}$  で 20 分間, 湿式で酸化すると, 表面層が  $0.2 \mu\text{m}$  の酸化膜となり, その下に  $0.32 \mu\text{m}$  の Si-Ge-B 層が残る。酸化後の Si-Ge-B 層の抵抗率は約  $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  である。

図 8.3 に試作したノーマリ・オン型 SIT の静特性の一例を示す。ソース・コンタクト孔の幅は  $1.3 \mu\text{m}$  である。ノーマリ・オフ型の SIT においては, ゲート電極に順方向バイアス電圧を加えたときに, バイポーラ・トランジスタ動作が確認されている。

ところで, この SIT のソース電極とゲート電極とを絶縁している Si-Ge-B 酸化膜の安定性については第 6 章で赤外吸収特性を基に評価したが, ここでソース, ゲート間の逆方向  $I-V$  特性から評価してみる。逆方向電流は, もともとその値が小さく, 酸化膜の抵抗率の変化や酸化膜と単結晶シリコンとの界面の状態の変化に対して敏感であるので, 赤外吸収特性からでは検知できないような酸化膜の変質にも反応を示すだろう。図 8.4 に実験結果を示す。 $I-V$  特性は, SIT 製作直後,  $85^\circ\text{C}$  で相対湿度 85% の雰囲気中に 70 時間放置した後, および, その雰囲気中に 500 時間放置した後の 3 度にわたって測定した。図か

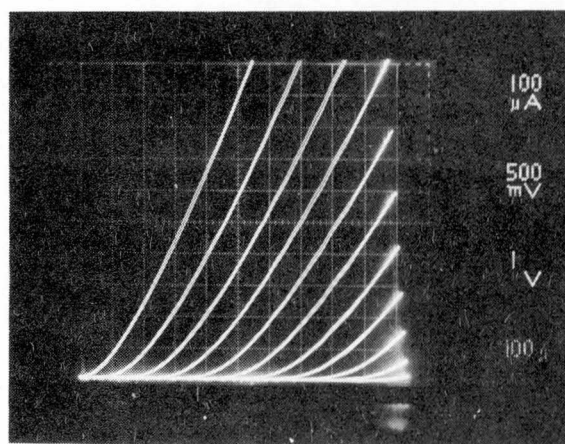


図 8.3 SIT のドレイン電流 - ドレイン電圧特性

縦軸:  $100 \mu\text{A}/\text{div}$ , 横軸:  $500 \text{mV}/\text{div}$

パラメータ: ゲート電圧  $1 \text{V}/\text{step}$ .



ら明らかのように、このような高温高湿下に長時間放置した後も、 $I-V$ 特性に劣化は見られず、Si-Ge-B酸化膜が耐湿性に優れていることがわかる。

(2) PCD

アモルファスSi-Ge-Bの酸化特性を利用する微細電極構成法の第2の適用例としてPCDを採り上げた。

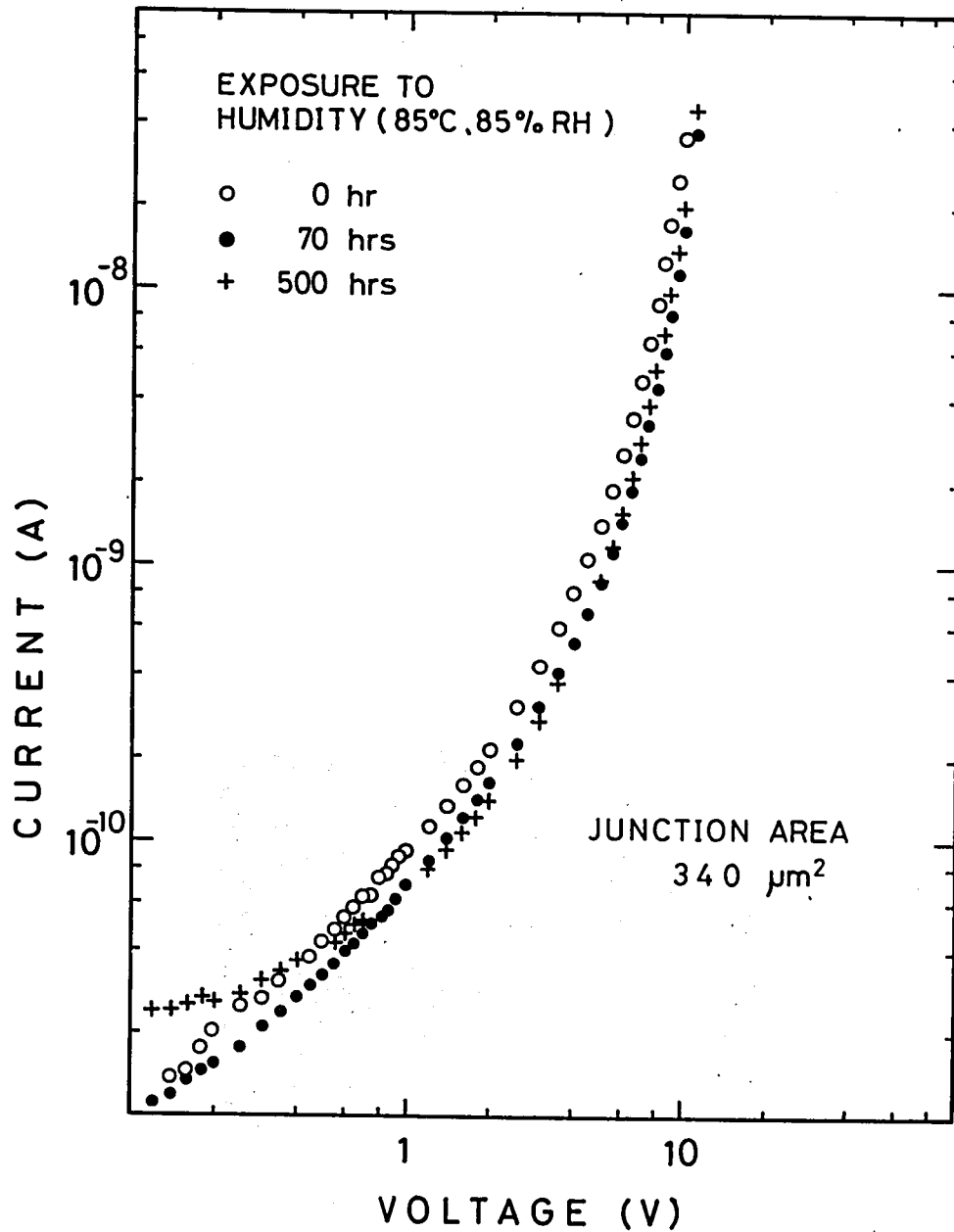


図 8.4 SITのソースゲート間逆方向電流電圧特性  
に及ぼす高温高湿雰囲気の影響

PCDは、電流制御型の負性抵抗素子であるコンダクタンス・トランジスタ、あるいは、これより更に鋭い負性抵抗特性を示す図 8.5 のような構造のフック付きコンダクタンス・トランジスタを同一半導体基板上に相互に分離することなく近接して多数個並べた集積型の機能素子で、オン状態にあるフック付きコンダクタンス・トランジスタのコレクタの周辺に発生するプラズマによって他のフック付きコンダクタンス・トランジスタの負性抵抗特性が変調される効果すなわちプラズマ結合効果を利用するものである。

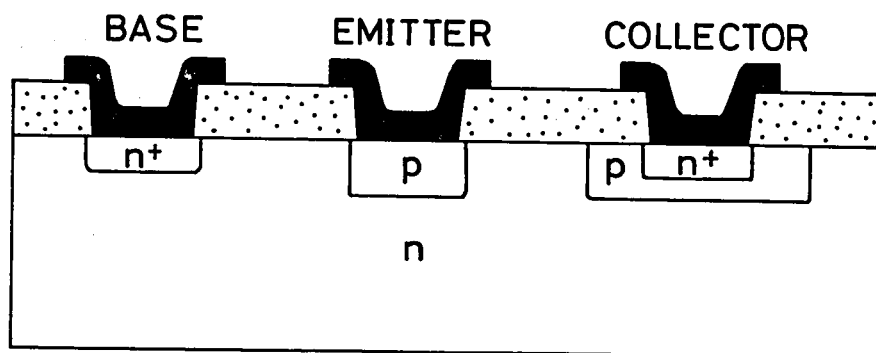


図 8.5 フック付きコンダクタンス・トランジスタの断面  
(p-n構造フックを持つ従来型 PCD の単位セルの断面)

図 8.6 に示したのは、この節で提案している微細電極構成法をコレクタ部の構成に適用して実現される新しい構造の PCD の断面である。この新型 PCD では、コレクタ電極を取囲む Si-Ge-B 電極の下に拡がる空乏層に、従来型 PCD において p 型フック層が受け持っていた機能を持たせる。この空乏層は、PCD に電圧が加えられていないときには、コレ

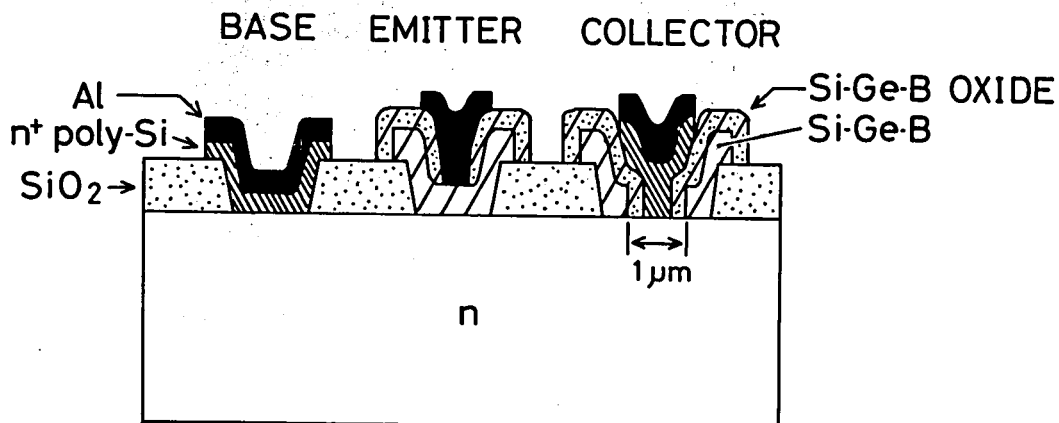


図 8.6 新型（空乏層制御型）PCD の単位セルの断面

クタの下で閉じているように設計する。従来型 PCD では、エミッタから注入される少数キャリア（基板が n 型ときには正孔）で p 型フック層を充電することによりエミッターコレクタ間をオン状態にするのであるが、新型 PCD ではこの少数キャリアを用いて空乏層の拡がりを制御し、コレクタの下で空乏層が閉じている状態から開いた状態にすることによりオン状態を得る。この動作原理に因んで新型 PCD を空乏層制御型 PCD とも称する。

新型 PCD ではコレクタ下で空乏層が閉じているようにするためにコレクタ部の電極構造を微細なものとする必要があるが、これはここで述べている電極構成法によれば容易である。図 8.7 には試作した新型 PCD におけるエミッターコレクタ間の負性抵抗特性を示す。コレクタ部の寸法は図 8.6 に示すとおりで、Si-Ge-B フック電極間隔は約  $1\mu\text{m}$  である。基板には、面方位が (111) で抵抗率が  $10\Omega\cdot\text{cm}$  の n 型シリコン・ウエハを用いた。アモルファス Si-Ge-B の製膜条件および酸化条件は SIT のところで述べたのと全く同じである。コレクタ電極部の微細化に伴って単位セル全体の縮小化も図られ、高密度集積化に適合するものとなる。なお、この新型 PCD においても、先に述べた SIT と同様、単結晶シリコン基板内には拡散層がほとんど形成されていない 2 次元構造になっていることを指摘しておく。このような構造にして、コレクタ・フックを微細化し、コレクタ周辺に蓄

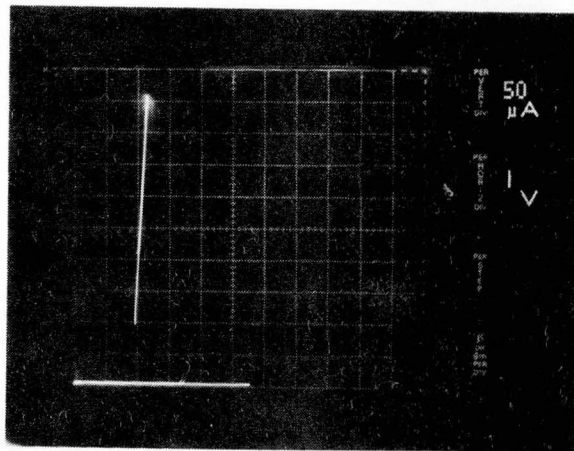


図 8.7 PCD のエミッタ電流 - エミッタ電圧特性

コレクタ接地

ベース - コレクタ間電圧 : 5 V

縦軸 :  $50\mu\text{A}/\text{div.}$ , 横軸 :  $1\text{V}/\text{div.}$

積される少数キャリアの量を抑えた結果、セル・ピッチが  $17.5\mu\text{m}$  の 16 ビット 3 相駆動シフト・レジスタにおいて、30 MHz 以上のクロック周波数での信号転送が可能となった<sup>(8)</sup>。従来型 PCD による最高転送周波数は約 3 MHz である。より簡易な方法で形成されたより単純な構造によって、一挙に 10 倍もの高速化が達成されたことになる。もともと PCD には、その構成法において容易、その構造において単純という特徴がある。本節で述べてきた微細電極構成法ならびにそれを適用して得られる新型 PCD は、そのような特徴を一層際立たせたものと言えよう。

本節の最後に、ここで示した微細電極構成法は SIT や PCD に限らず、種類の素子構造に対して適用でき、それらの構造の微細化、単純化によって新型 PCD で見られるような性能向上が期待できることを付言しておく。

### 8.3 段差被覆性を利用する微細電極構成法<sup>(2),(3)</sup>

前節で示したのは、主としてアモルファス Si-Ge-B の物性上の特質に根差した微細電極構成法であった。ここで、視点を変えて、アモルファス Si-Ge-B の製膜過程に着目してみると、LPCVD 法によっていることから、段差被覆性が良いという特徴があることに気付く。本節では、この特徴を方向性エッチングという手法によって活かし、サブミクロン幅の電極を極めて容易に形成する方法について述べる。

図 8.8 に示したのは、サブミクロン電極の形成手順である。まず、図 8.8 の 1 のように階段上の構造物を設け、次に、これを覆ってアモルファス Si-Ge-B を堆積させる。このとき、良好な段差被覆性によって、階段側面の傾きが急峻である場合にも、階段側面は一様にアモルファス Si-Ge-B で覆われる。この次に、反応性イオン・エッチングやイオン・ミーリング等のエッチングに方向性があるエッチング手法を用いて、図 8.8 の 3 に矢印で示した方向からアモルファス Si-Ge-B をその膜厚分だけエッチングすると、図 8.8 の 4 に示すように、階段側壁に付着しているアモルファス Si-Ge-B だけが残される。このようにして形成されるアモルファス Si-Ge-B 電極の幅は、階段側壁の傾斜が一定であれば、アモルファス Si-Ge-B の膜厚によって制御性よく決められる。

現在、シリコン MOS 集積回路や砒化ガリウム FET 集積回路の分野ではサブミクロン寸法のゲート長をもつ電界効果トランジスタを再現性良く作製する技術の確立をめざして種種研究がなされてきているが、従来、サブミクロン電極を実現する上で中心的な役割を果

してきたのは、パタン描画および転写技術とリソグラフィ技術である。実現可能な最小電極幅はこれらの技術の能力によって決められていた。上述のサブミクロン電極形成手法はそのような技術からの制約は一切受けず、しかも極めて簡便である。したがって再現性にも優れる。

図 8.9 に示したのは、図 8.8 の手順に従って作製したアモルファス Si-Ge-B 電極の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。幅約  $0.2\mu\text{m}$  で高さ約  $1\mu\text{m}$  の壁が長い距離にわたって均一に形成されていることがわかる。この例では、アモルファス Si-Ge-B のエッチングは、平行平板電極型式のプラズマ・エッチング装置により、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  と酸素との混合ガスを用いて行なった。

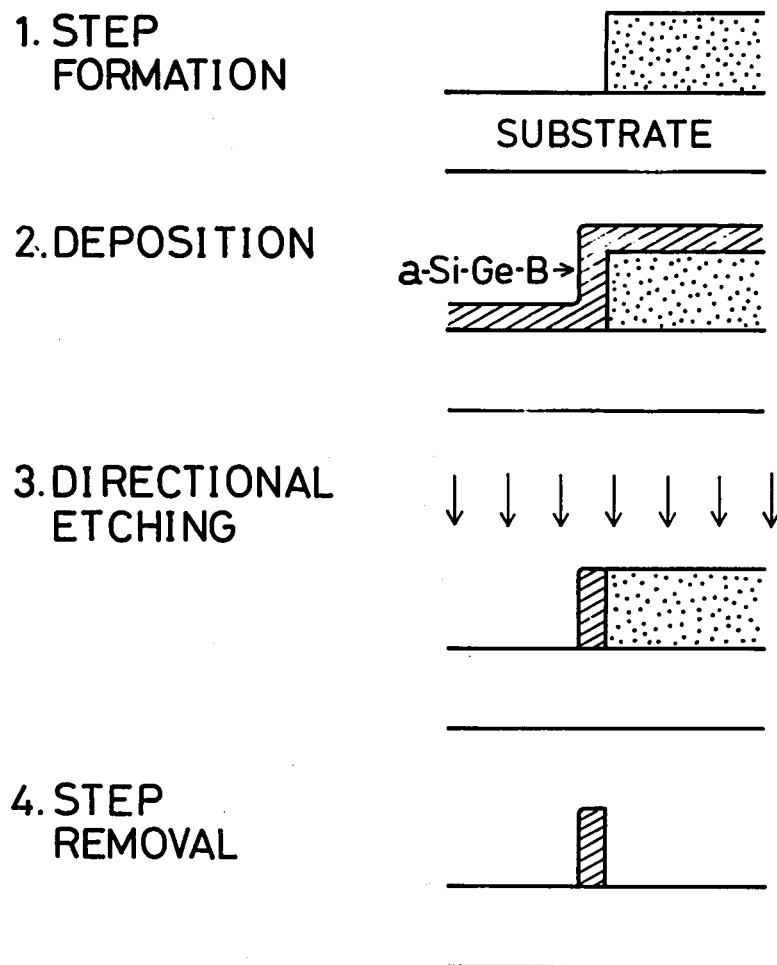


図 8.8 アモルファス Si-Ge-B の段差被覆性を利用する微細電極構成法

ところで、第7章で述べたように、アモルファス Si-Ge-B の仕事関数は組成を変えることによって広いエネルギー範囲にわたって変えることができる。アモルファス Si-Ge-B は、単に上述のような微細加工ができるだけでなく、MOSFET や MESFET の閾値制御の自由度を増すという点でも有用性が高い。

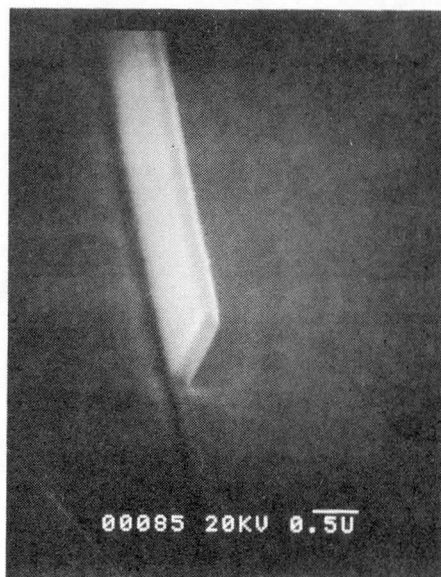


図 8.9 サブミクロン Si-Ge-B 電極の SEM 写真  
写真中の白い線分の長さが  $0.5\mu\text{m}$  に相当する。

#### 8.4 ま と め

アモルファス材料応用の新しい試みとして、アモルファス Si-Ge-B を、その物性上の特徴ならびに製法上の特徴を活用して、微細電極の構成に適用した。ここで示した二つの電極構成法には簡易であるという共通点がある。このことは素子製造の歩留まりと再現性を高めるうえで大変重要な要件で、殊に高密度高集積の超大規模集積回路の製造技術には備わっていることが強く望まれる事項である。提案した二つの微細電極構成法のうち、アモルファス Si-Ge-B の熱酸化特性を利用するものは、従来の同様の電極構造を実現する手法に比べてより低温で実施できるというもう一つの特徴を持っている。素子製造工程の低温化によって、半導体基板中に不純物層がほとんど形成されていない 2 次元構造素子の実現が可能になる。そのような簡単な素子構造で SIT 特性、バイポーラ・トランジスタ特性、PCD 特性が確認できたことの意義は大きい。

本章の要点を以下に列記する。

(1) アモルファス Si-Ge-B が単結晶シリコンに比べて 10 倍程度速く酸化されるという特徴および Si-Ge-B 酸化膜の湿式エッチング速度が二酸化シリコンのその約 1/4 であるという特徴を活用して、アモルファス Si-Ge-B の表面層が酸化されてできる酸化膜を電極間絶縁膜とし、酸化されずに残る Si-Ge-B 層を電極の一つとする自己整合的微小電極構成法を提案した。

(2) この構成法を微小 SIT の製作に適用して不純物層が単結晶シリコン基板内にほとんど形成されていない 2 次元構造を実現し、この構造で SIT 特性が得られることを明らかにした。

(3) この構成法の第 2 の適用例として PCD を選び、微小なフック構造を実現して従来型 PCD に比べて約 10 倍の最高転送速度を得た。

(4) 電極間絶縁膜として用いる Si-Ge-B 酸化膜が耐湿性に優れることを電氣的評価によっても明らかにした。

(5) アモルファス Si-Ge-B 膜の表面層を酸化したとき、酸化されずに残る部分の抵抗率は変化するが、この変化は不活性ガス中で温度と時間とを酸化時の条件と同じにして熱処理を行なったときの変化とほぼ同じである。

(6) アモルファス Si-Ge-B の良好な段差被覆性を利用し、方向性エッチング法を用いて、ボタン描画技術の能力に制約されずにサブミクロン寸法の電極を容易に構成する手法を提案した。

## 参 考 文 献

- (1) 酒井, 小林, 山本, 山内: 電気通信研究所研究実用化報告 **30** (1981) 1773.
- (2) 村瀬, 玉真, 坂上, 雨宮, 荻野, 水島: 昭和 58 年度電子通信学会総合全国大会講演論文集 (第 2 分冊) p. 417, S3-2.
- (3) K. Murase, T. Tamama, M. Sakaue, T. Ogino, Y. Amemiya and Y. Mizushima: *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 1211.
- (4) J. Nishizawa, T. Terasaki and J. Shibata: *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-22** (1975) 185.
- (5) T. Suzuki and Y. Mizushima: *Proc. 3rd Conf. on Solid State Devices*, Sppl. to *Jpn. J. Appl. Phys.* (1972) 40.
- (6) D. L. Kendall and D. B. DeVries: in *Semiconductor Silicon*, ed. by R. R. Haberecht and E. L. Kern (The Electrochem. Soc., New York, 1969) p. 358.
- (7) A. S. Grove: *Physics and Technology of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1967) p. 47, Fig. 3.9.
- (8) 坂上, 村瀬, 玉真, 水島: 昭和 58 年度電子通信学会総合全国大会講演論文集 (第 2 分冊) p. 191, 454.



## 第9章 結 論

アモルファスの世界は自由度の大きい世界である。非熱平衡状態であるが故に結晶の世界でのように種類の熱力学的律則に縛られることが少ない。本研究では、序論で多様性と表現したこのアモルファス物質の特質をよりどころとして、これまでとは異なったアプローチによって新規な物性を示すアモルファス材料を開発し、それを基にして新しい半導体素子を実現することを目指した。

アモルファス半導体と呼ばれるものはカルコゲン系と4配位系とに大別されるが、従来、後者においては、エネルギー・ギャップ中の局在準位密度を減少させ光導電特性を向上させるといふ、構造敏感性を追求する方針を基本にして水素化アモルファス・シリコンを中心に研究が進められてきている。本研究では多元化という新しい指導原理を4配位系アモルファス物質の研究に導入し、アモルファスSi-Ge-Bの発見により上に述べた試みに対する一つの回答を与えた。

本研究で得られた主要な結果を以下に記す。

(1) Si-Ge-B系薄膜はSiH<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を用いてLPCVD法により500℃で作製した。膜中の原子数比 $N_B/N_{Si}$ はガス流量比B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>の10倍以上であり、 $N_{Ge}/N_{Si}$ はGeH<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>の5倍程度である。本研究の対象とした膜はボロン組成比が10~80%、ゲルマニウム組成比が0~60%の範囲にあるものである。(第2章)

(2) シリコン、ゲルマニウムおよびボロンの堆積速度は、他のガスの分圧が一定のとき、それぞれSiH<sub>4</sub>分圧、GeH<sub>4</sub>分圧およびB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分圧に比例する。シリコンの堆積速度はSiH<sub>4</sub>分圧が一定であってもB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分圧が大きくなると増加する。GeH<sub>4</sub>によるこのような堆積増速効果は実験範囲内では見られなかった。(第2章)

(3) 4配位系アモルファス材料としては最高の導電率がSi-Ge-B系において得られた。Si-Ge-B系薄膜は、ゲルマニウム組成比が小さい場合にはアモルファス状態であるが、ゲルマニウム組成比が大きくなるとダイヤモンド構造の微結晶を含むようになる。アモルファス状態で約 $1\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、微結晶を含む状態で約 $2\times 10^3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の室温導電率が得られた。導電率はいずれの状態でもゲルマニウム組成比とともに大きくなる。(第3章)

(4) アモルファスSi-Ge-Bにおける種類のキャリア輸送現象、すなわち導電率の温

度依存性, 周波数依存性および熱電効果の温度依存性は広範囲ホッピング機構によって统一的に解釈できる。(第3章)

(5) アモルファス Si-Ge-B は4配位連続不規則ネットワークを構成しており, その電子構造はフェルミ準位が含まれる広いエネルギー範囲にわたってアンダーソン局在にもとづく局在電子状態が高濃度に存在しているというものである。(第3章)

(6) アモルファス Si-Ge-B の光吸収係数は光子・エネルギーが 0.5 eV と低い場合にも  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  以上と大きい。光吸収係数の光子・エネルギー依存性は(5)に記載の電子構造モデルに基づいて解釈できる。光吸収係数から見積もられる局在状態密度は  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  程度で, 導電率の温度依存性から広範囲ホッピング伝導理論に基づいて見積もられる値とよい一致を示す。(第4章)

(7) Si-Ge-B系において, 組成が変化すると, 金属-非金属転移が起こる。この金属-非金属転移は第2種アンダーソン転移である。(第5章)

(8) 金属状態でのキャリアは正孔である。(第5章)

(9) ゲルマニウム組成比が大きくなると Si-Ge-B系薄膜は結晶粒を含むようになるが, 室温導電率が約  $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  の膜において結晶粒の大きさ(粒径)は高々  $150 \text{ \AA}$  程度である。結晶粒の濃度と結晶粒径との間には概ね

$$(\text{結晶粒の濃度}) \propto (\text{結晶粒径})^{-3}$$

なる関係の成立つことがわかった。(第5章)

(10) アモルファス Si-Ge-B の湿式酸化速度は単結晶シリコンのそれに比べて著しく大きい。酸化速度はアモルファス Si-Ge-B 中のボロン組成比が大きくなると増加し, ゲルマニウム組成比が大きくなると減少する。単結晶シリコンの酸化速度より10倍以上大きい酸化速度を得ることが可能である。(第6章)

(11) アモルファス Si-Ge-B の酸化特性は, ボロンと水あるいは酸素との反応速度が大きいこと, 及び, ゲルマニウム酸化物が揮発性であることから説明される。(第6章)

(12) 本研究で対象とした Si-Ge-B 酸化膜は実質的に硼珪酸ガラスである。この酸化膜の耐湿性は良好で, 電気的性質は良質の二酸化シリコンと同等である。(第6章)

(13) Si-Ge-B系の仕事関数は組成を変えることによって約 4.5 eV から白金なみの約 5.3 eV へと広いエネルギー範囲にわたって変えることができる。(第7章)

(14) アモルファス Si-Ge-B は単結晶シリコンとの接触において金属とみなしてよい。(第7章)

(15) アモルファス Si-Ge-B を電極として用いることにより、従来の p-n 接合ダイオードより低損失でしかも逆回復速度が 10 倍以上大きい高性能 p-n 接合ダイオード（擬似 LLD）、あるいは、従来のショットキ障壁ダイオードより高速で逆耐圧が p-n 接合ダイオードなみのショットキ障壁ダイオード（BSBD）が実現できる。これらのダイオードの性能向上にはアモルファス Si-Ge-B 中の高濃度の局在電子状態が重要な役割を果しており、本研究において初めて、従来応用の観点からは忌避されてきた局在電子状態の有用性を示した。（第 7 章）

(16) アモルファス Si-Ge-B の酸化特性を利用する微細電極構成法を考案し、SIT および PCD の製造に適用して 2 次元構造 SIT および空乏層制御型 PCD を実現した。（第 8 章）

(17) アモルファス Si-Ge-B の良好な段差被覆性を利用する簡易なサブミクロン電極構成法を考案し、 $0.2\mu\text{m}$  程度の幅のアモルファス Si-Ge-B 電極も容易に精度よく形成できることを示した。（第 8 章）

## 謝 辞

本論文は、1980年3月から1983年1月にわたり武蔵野電気通信研究所水島特別研究室において水島宜彦特別研究室長（現浜松ホトニクス株式会社）の御指導の下に行なった研究の成果をまとめたものである。研究遂行ならびに本論文の執筆に当っては、終始、水島特別研究室長より懇切な御教示と御督励とを賜わった。

また、本論文をまとめるに当っては、京都大学工学部電子工学科の川端昭教授、電気工学科の佐々木昭夫教授、電気工学第二学科の松波弘之教授の御指導を仰ぎ、数多くの貴重な御教示、御助言を賜わった。

さらに、研究の遂行に当り、武田秋津元水島特別研究室調査役（現日本電子技術株式会社）、雨宮好仁調査役、玉真昭男調査員、坂上正裕調査員、荻野俊郎調査員を始め、元水島特別研究室の方方からは、絶えず適切な御助言あるいは様様な形での御援助を賜わり、また、有益な討論をしていただいた。

日本通信技術株式会社の井郷健夫電子部品開発部長、三島勝氏からは、実験を進めてゆく上で多大の御協力をいただいた。

ここに、以上の方方に対し、心から感謝の意を表する次第である。

# 本研究に関する発表

## 1. 論文

- (1) K. Murase, A. Takeda and Y. Mizushima: "Silicon-Germanium-Boron Ternary Amorphous Alloy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 561.
- (2) K. Murase, Y. Amemiya and Y. Mizushima: "Amorphous Silicon-Germanium-Boron Alloy Applied to Low-Loss and High-Speed Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) 1559.
- (3) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: "Thermal Oxidation of Amorphous Silicon-Germanium-Boron Alloy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 1771.

## 2. 国際会議

- (1) K. Murase, T. Ogino and Y. Mizushima: "Properties of Multicomponent Amorphous Silicon Forming a Tetrahedrally-Bonded Continuous Random Network", *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 549.
- (2) K. Murase, T. Tamama, M. Sakaue, T. Ogino, Y. Amemiya and Y. Mizushima: "Submicron Device Fabrication Techniques Utilizing Amorphous Silicon Alloys", *Proc. 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors*, held (1983) in Tokyo, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 1211.

## 3. レビュー

- (1) K. Murase, Y. Amemiya and Y. Mizushima: "Silicon-Germanium-Boron Ternary Amorphous Alloy and Its Application to Low-Loss and High-Speed Diodes", in *Amorphous Semiconductor, Technologies and Devices*, JARECT vol. 6, ed. by Y. Hamakawa (Ohm, Tokyo and North-Holland, Amsterdam, 1983) p. 274.

## 4. シンポジウム

- (1) 村瀬, 雨宮, 水島: 「アモルファス・シリコン電極」, 昭和56年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会 (アモルファス・シリコン材料の基礎と応用), 論文集 p. 498, S6-6.
- (2) 村瀬, 玉真, 坂上, 雨宮, 荻野, 水島: 「アモルファス薄膜を利用する微細加工技術」, 昭和58年度電子通信学会総合全国大会 (アモルファス半導体とその応用デバイス), 論文集 p. 2-417, S3-2.

## 5. セミナー

- (1) 村瀬, 水島: 「a-Siの不純物ドーピングによる低抵抗化」, 第7回アモルファス物質の物性と応用セミナー (応用物理学会応用電子物性分科会主催, 1981), テキストp. 32.

## 6. 学会講演

- (1) 村瀬, 雨宮, 水島: 「高導電率3元アモルファス半導体 (Si-Ge-B)」, 第42回応用物理学会学術講演会予稿集 (1981) 452, 8p-H-16.
- (2) 村瀬, 荻野, 水島: 「Si-Ge-B三元合金の熱酸化」, 第43回応用物理学会学術講演会予稿集 (1982) 295, 28a-V-10.
- (3) 村瀬, 荻野, 水島: 「Si-Ge-B三元合金におけるMetal-Insulator Transition」, 第43回応用物理学会学術講演会予稿集 (1982) 295, 28a-V-11.
- (4) 村瀬, 玉真, 坂上, 雨宮, 荻野, 水島: 「アモルファスSi-Ge-Bを用いる微細電極構成法(I)」, 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1983) 362, 4p-B-11.
- (5) 村瀬, 雨宮, 坂上, 玉真, 荻野, 水島: 「アモルファスSi-Ge-Bを用いる微細電極構成法(II)」, 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1983) 362, 4p-B-12.

## 7. 連名発表

- (1) 坂上, 玉真, 村瀬, 水島: 「PCDシフトレジスタにおける高速化の進歩」, 電子通信学会電子装置研究会資料, ED82-80 (1982) 35.
- (2) 荻野, 村瀬, 水島: 「Si-Ge-B三元合金の歪抵抗」, 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1983) 363, 4p-B-13.
- (3) 坂上, 村瀬, 玉真, 水島: 「新型PCDによる高速化」, 昭和58年度電子通信学会総合全国大会講演論文集 (分冊2) 2-191, 454.