

氏 名 小 山 浩
こ やま ひろし
 学 位 の 種 類 理 学 博 士
 学 位 記 番 号 論 理 博 第 688 号
 学 位 授 与 の 日 付 昭 和 55 年 5 月 23 日
 学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学 位 論 文 題 目 Cathodoluminescence study of SiO₂
 (カソードルミネッセンスによる SiO₂ の研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 中 井 祥 夫 教 授 浅 井 健 次 郎 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、半導体素子に使用される無定形溶融シリカガラス薄膜（以下 SiO₂ と呼ぶ）のカソードルミネッセンス（電子線励起発光）を初めて再現性よく観察し、その発光中心の性格を解明すると共に同定を試みたものである。

SiO₂ のカソードルミネッセンススペクトルは紫外部から可視部に到る領域で四つの発光帯から成っている。まず、4.27 eV にピークを持つ発光帯（A 帯）について、発光強度の電子線照射時間依存性ならびに試料依存性と、SiO₂ のオージェ電子スペクトルの変化を比較検討することにより、その原因となる発光中心は電子線照射により誘起される SiO₂ の欠陥と強い相関を有することを明らかにし、それが三価のシリコン（≡Si）の存在に関係することを指摘した。この結果は最近、他の研究者によって行われた一酸化炭素の還元反応ならびに電子スピン共鳴による 4.27 eV 帯に関する解析結果とも一致する。又、気相成長法により形成した SiO₂ に於て A 帯の強度が弱い事は、それに含まれる H や OH などの不純物が不対電子と反応しやすく、従って三価シリコンが増加しにくい事、および Si-O 結合の歪みが緩和されやすいという一般的事実とも矛盾しない。なお、上記の挙動は 2.21 eV にみられる C 帯においてもほぼ同様であることが認められた。

次に 1.91 eV にピークを持つ発光帯（D 帯）については、それが酸水素反応下で育成された SiO₂（Wet-grown oxide）において最も顕著に出現することにより、SiO₂ に含まれる OH-基との相関をもった発光中心に起因するものであると推定している。

発光中心の同定に関して、最も重要な結果が得られているのは 2.99 eV にピークをもつ B 帯である。定性的なふるまいに基づくかぎり B 帯の起源となる発光中心は SiO₂ 固有のものではなく、二次的に導入された不純物である事が予想された。そこで、半導体を構成する SiO₂ に混入する可能性のある数種の不純物イオンをイオン打込み法により SiO₂ に意識的に制御性よく導入して電子線励起発光スペクトルの変化を調べた。その結果、B 帯は炭素を打込んだ試料において極めて顕著に観察された。従って、B 帯が炭素に起因することはほぼ確実であるといえるが、このことに関してさらに定量的な裏付けを得るために、

B帯の原因となる発光中心の試料内に於ける分布に関する解析を試みている。まず、入射電子の固体内部でのエネルギー放出普遍曲線をガウス形の関数によって近似し、さらに電子の到達距離としては、イオンビーム散乱に関する理論式を電子に適用して導入されたいわゆる Kanaya の表式を用いる。そこで、B帯の原因となる発光中心はイオン打込みされた炭素に沿って分布すると仮定し、その上で予想されるB帯の強度の入射電子エネルギー依存性を求めた。この際、炭素の濃度分布は二次イオン質量分析法により実測し、さらに実験パラメーターとしては上述の定式化によって規定される条件にあわせたものが用いられている。その結果、予測されたB帯強度の入射電子エネルギー依存曲線と実測値はほぼ一致し、従ってB帯の発光中心が導入された炭素と同じ分布をとるとした仮定は正しく、B帯は SiO_2 に導入された炭素が発光中心となっていることが定量的にも確かめられている。

以上述べたように、これまで再現性のあるデータに基づく議論が殆ど行われていなかった SiO_2 の電子励起発光に関し、一部についてはその発光中心の同定に成功しており、この結果は一般の半導体電子素子における SiO_2 について電子線照射損傷の直接観察や不純物の定性的評価等に応用することが可能である。

論文審査の結果の要旨

二酸化硅素は材料としての豊富さのみならず半導体素子への利用という観点からも、その重要性を増している物質である。しかしながら、その基礎的物性については未だ未知の部分が多くて多い。一方、近年電子線を利用した物性評価は、基礎研究から応用開発にわたる広い分野で用いられ、成果をあげ始めた手法であり、申請論文の主題である二酸化硅素の電子線励起発光の研究もこの点に重要な意義が存在する。

二酸化硅素のうち半導体素子への利用という点で特に重要な無定形溶融シリカガラス薄膜（以下 SiO_2 と呼ぶ）の電子線励起発光は過去において詳しくとり上げられた例が殆んど存在しない。そこで申請者は性能のよい走査形電子顕微鏡を利用することにより、従来は困難視されていた再現性のあるデータを電子線励起発光について得ることが可能であるとの見通しのもとに発光中心の同定並びに解析を試みて充分の成果を得たのが主論文の結論である。

SiO_2 でみられる紫外～可視領域での四つの主な発光帯のうち、4.27 eV にピークをもつA帯および2.21 eV にピークをもつC帯の起因については、オージェ電子スペクトルとの比較検討をもとに、電子線照射等によって形成された trivalent silicon によると指摘されているが、この結果は Jones らにより出された全く別の角度からの実験結果ともよく一致している。

2.99 eV にピークをもつB帯は、申請論文によって初めて明確にとらえられた発光帯であるが、その起因については SiO_2 に対して自然にもしくは意識的に導入された炭素であることを発見しており、かつそのことを、試料に導入された炭素の濃度分布と同じ分布をB帯の発光中心がとるという事実の確認によって保証している。つまり、導入された炭素の濃度分布を発光中心の分布の原形と仮定し、さらに入射電子の固体内部でのエネルギー放出分布をガウス分布としてとらえ、各入射エネルギーで予想される電子線励起発光の強度を算出し、それから予測される分布値と実測された分布値とが良好に一致することで先の仮定が正しい事を明確に立証している。この手法は、広く電子線照射によって生じる各種の物理現象の定量

的把握にとっても極めて有効な方法であるといえることができる。

これらの結果は、今後の SiO_2 の電子構造の解析にも重要な方向づけを与えるものであり、又参考論文 6 に示されているように、 SiO_2 における電子線照射損傷あるいは不純物の場所による、ないしは時間による変動を直接に観察する等の具体的な事例にも適用しうるものであり、物性論的にはいうまでもなく、応用的見地からもその意義は大きい。

以上述べたごとく、主論文の内容は、各参考論文の内容とあわせ、申請者が電子線励起発光など電子-固体相互作用の分野で独創的な研究能力を持つことを示すものであり、同時にこれらの結果は固体物性の分野の発展に寄与するところが少なくない。従って本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。