

# アモルファスIV族半導体の 構造不均一と結晶化

奥川将行\*

## 1. はじめに

このたびは第30回日本金属学会奨励賞を頂戴しましたこと、関係各位に厚く御礼申し上げます。また、受賞に際して、今回執筆する機会をいただきましたので、大変恐縮ではございますが、私に取り組んでいる研究に関して紹介させていただければ幸いです。私は2019年3月に大阪府立大学にて博士学位を授与されたのちに、産総研・東北大 数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリーにて研究を行い、その後、2019年11月からは大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻にて研究を行っています。これまでに、アモルファスIV族半導体の局所原子配列と結晶化挙動の関係を研究してきました。また現在は、大阪大学工学研究科附属異方性カスタム設計・AM 研究開発センターを兼任して、3D積層造形における結晶化プロセスの解明にも取り組んでおります。本稿では、前者のアモルファスIV族半導体での結晶化研究に関して紹介させていただきたいと思います。

## 2. 研究の背景

フラットパネル用の薄膜トランジスタや薄膜太陽光電池などの薄膜デバイス用の半導体材料として、アモルファスSi(a-Si)とアモルファスGe(a-Ge)薄膜を結晶化させて作製される多結晶SiおよびGeの使用が期待され、一部では実用化されている。また、最近では、SiにGeを合金化させたSi-Ge合金がポストSi材料として注目されている。これら

のアモルファス薄膜を低温で結晶化させることができれば、ガラス基板や高分子などのフレキシブル基板上に製膜でき、その活用範囲が広がるため、結晶化プロセスに関する研究が盛んに行われてきた。それに対して著者は、結晶化前アモルファス構造中の局所原子配列の違いに着目して研究を進めてきた。ひとくちにアモルファスと言っても、単位構造が結晶とはほぼ同じでその構造単位の連なり方がわずかに乱れているものから、全く乱れた状態のものまでさまざまである。近年、Treacyらのグループは<sup>(1)(2)</sup>、a-SiおよびGe中の中距離範囲の構造に着目した一連の研究から、気相法によって作製したa-Siおよびa-Ge薄膜中に1-2nmのMROクラスターが存在することを見出し、MROクラスターをCRNモデルに埋め込んだパラ結晶モデルを提案している。このような構造不均一は結晶化挙動になんらかの影響を与えると予想されるが、実際に結晶化挙動にどのような影響があるのかを調べた研究はない。本研究では、アモルファスの構造不均一が結晶化挙動へ与える影響を明らかにすることを目的として、高周波スパッタリング装置を用いて作製したa-GeおよびアモルファスSi-Ge(a-SiGe)薄膜のアモルファスの構造と結晶化過程を透過電子顕微鏡(TEM)を用いて調査した。また、実験結果を解釈するために分子動力学(MD)シミュレーションによってアモルファス構造モデルを作り、原子配列を解析した。

研究の初期段階で、a-Ge薄膜の結晶化挙動が成膜からの経過時間、すなわち、室温時効によって変遷することを発見した。本稿では、その時効変化に関して述べるとともに、その現象にもとづいてa-SiGe合金の低温結晶化を目的とした研究に関して述べる。

\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；助教(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)  
Structural Inhomogeneity and Crystallization of Amorphous Thin Films of Group IV Semiconductors; Masayuki Okugawa\*(\*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)  
Keywords: amorphous Ge, amorphous Si-Ge alloy, sputtering, atomic arrangement, explosive crystallization, transmission electron microscopy, pair-distribution analysis  
2022年4月4日受理[doi:10.2320/materia.61.432]

### 3. 室温時効による a-Ge の結晶化挙動の変化

#### (1) a-Ge の構造と室温時効による変化<sup>(3)</sup>

スパッタリング法によって作製した成膜後室温で3日および7ヶ月時効させた a-Ge 試料の制限視野電子散乱パターンから求めた二体分布関数を図1に示す。二体分布関数では、室温時効によって Ge-Ge 結合に由来する 0.245 nm, 0.398 nm および 0.600 nm のピークの強度が低下した。これは a-Ge の構造が時効によってより不規則になることを示す。また、7ヶ月以上室温時効した試料の二体分布関数では 0.320 nm 付近に新たなピークが現れる。この原子間距離は、O や H, N などの不純物では説明できない。

時効に伴って生じるアモルファス構造の変化の性質を理解するために、古典的 MD シミュレーションも行って a-Ge 中の原子配列を考察した。MD モデルの解析から、図2に示すように、作製直後の a-Ge 薄膜(図2(a))には結晶性クラスターが多数含まれ、半年以上時効した薄膜(図2(b))には液体的な領域が形成されることが提案された。

Si や Ge のように四面体を固体の構造の単位としてもつ系では、低密度アモルファスから高密度アモルファスへ応力印加によって相転移することが実験的<sup>(4)(5)</sup>および理論的<sup>(6)(7)</sup>に明らかにされている。低密度アモルファスは、結晶 Si, Ge のように四面体構造ユニットによって構成されている。一方、高密度アモルファスは、液体 Si, Ge のように配位のよ

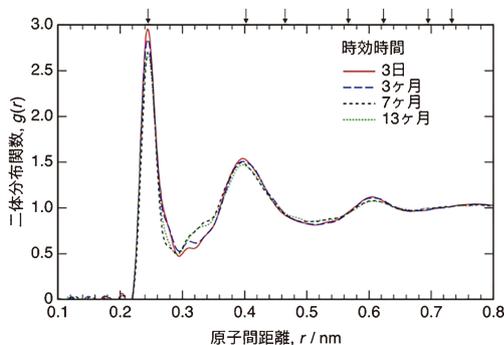


図1 成膜後室温で時効した a-Ge の電子散乱強度から計算した二体分布関数  $g(r)$ 。横軸上の矢印はダイヤモンド構造の Ge における原子間距離を示す。(オンラインカラー)

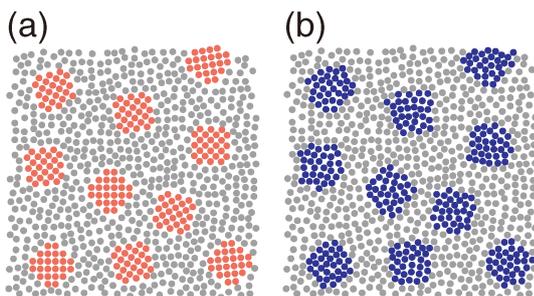


図2 室温時効によるアモルファス構造の変化の模式図。(オンラインカラー)

り多い  $\beta$ -Sn に類似する構造ユニットによって構成されている。Kōga ら<sup>(7)</sup>は、MD シミュレーションによって a-Ge に応力を印加し、二体分布関数を計算している。高密度アモルファスの二体分布関数は 0.25 nm 付近に第一ピークを、0.33 nm 付近に第2ピークを持つ。本研究で見られた二体分布関数の 0.32 nm 付近のピークは高密度アモルファスに由来し、室温で長時間時効したアモルファス薄膜は低密度アモルファスと高密度アモルファスの混合状態になっていると示唆される。

#### (2) 室温時効による a-Ge の結晶化メカニズムの変化<sup>(8)</sup>

このような室温時効でのアモルファス構造の違いによって、a-Ge の結晶化挙動が異なった。4日および6ヶ月時効した試料に対して1秒間および30秒間の電子線照射を行い結晶化した領域の明視野像を図3に示す。ビーム径は約1  $\mu\text{m}$  である。4日時効した試料に1秒間電子線照射を行うと、暗く見える 200 nm 程度の粗大結晶粒子が形成した(図3(a))。その周りには明るいコントラストのボイドネットワークが形成した。同じ試料中の別の領域に30秒間電子線照射を行ったところ、結晶化が爆発的に起こった(図3(b))。照射した領域の付近 10  $\mu\text{m}$  は薄膜が破れ、その周囲 50  $\mu\text{m}$  が結晶化した。図3(b1)は図3(b)の四角で囲った領域の拡大画像を示す。照射された領域の付近の領域「ゾーンA」では半径方向に結晶成長が起こった。一方、その周りの領域「ゾーンB」では、結晶が渦を巻くように形成した。暗いコントラストの領域は、ほぼ単一の結晶から構成されている。図3(b2)は典型的な結晶化組織を示す。結晶成長の方向に沿って、10–50 nm の高密度の球状ボイドが並んで形成した。その間の領域は、10 nm 程度のナノ結晶となった。6ヶ月時効した試料に1秒間と30秒間の電子線照射を行った場合(図3(c)と図3(d))には、どちらの条件でも 10 nm 程度のナノ結晶のみが形成し、均一な結晶化組織となった。

作製直後の a-Ge 薄膜で見られた特徴的な結晶化組織は、a-Si<sup>(9)</sup>および Ge<sup>(10)(11)</sup>薄膜中の爆発的結晶化した領域で観察されている。爆発結晶化では、界面の移動が 10 m s<sup>-1</sup> 程度の大きい速度でおこる。そのメカニズムとして、結晶の成長界面に液体領域が形成して、その液体中での速い原子移動によって引き起こされると考えられており、液相結晶化とも呼ばれている。作製直後の a-Ge 薄膜では、形成組織の類似から爆発結晶化が起こったことが示唆される。

スパッタリングによって作製した a-Ge の結晶化に関して得られた知見をまとめる。それぞれの状態における自由エネルギーと原子配列の模式図を図4と図5に示す。作製された直後の a-Ge 薄膜には、図5(a)に示すように MRO クラスターが含まれ、その自由エネルギーは最も高い(図4のA)。MRO クラスターのサイズは、表面エネルギーが最小値を持つ 1.4 nm 程度と推測される<sup>(12)</sup>。しかし、臨界サイズよりも大きいクラスターも少数ではあっても存在すると思われる。a-Ge 中の MRO クラスターの成長の臨界サイズは、MD シミュレーションの結果から 2 nm 程度と推定される<sup>(13)</sup>。こ

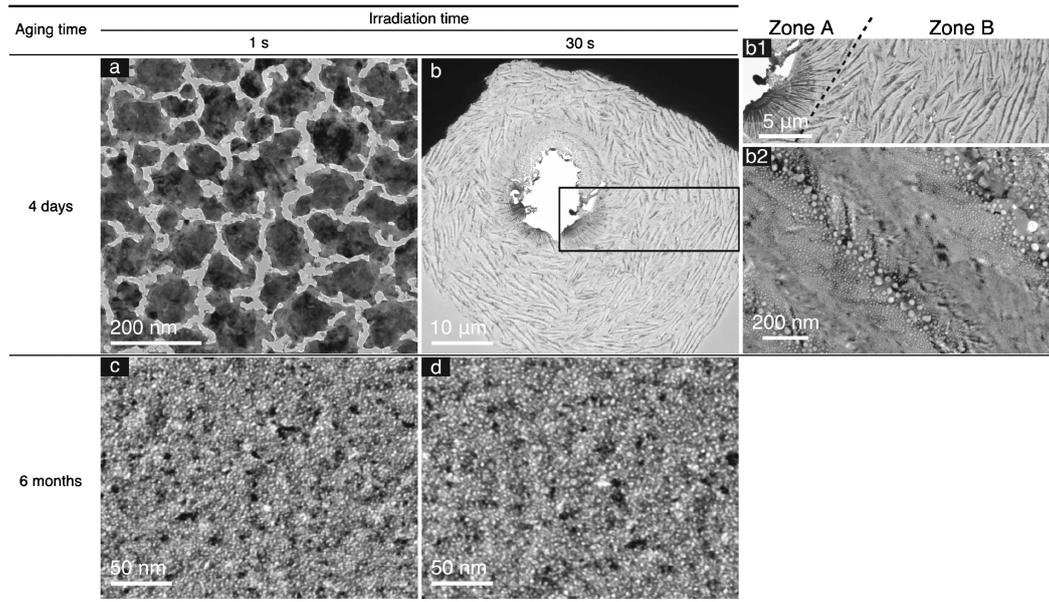


図3 室温で(a), (b) 4日および(c), (d) 6ヶ月時効した a-Ge 薄膜中の電子線照射により結晶化した領域の明視野像. 照射時間は(a), (c) 1 s および(b), (d) 30 s. (b)中の長方形で囲まれた領域の拡大図. (b2) (b1)ゾーン B 中の典型的な領域.

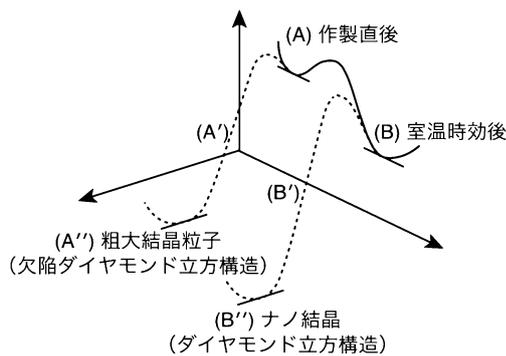


図4 スパッタリング法によって作製された a-Ge 薄膜の結晶化と各状態の自由エネルギー.

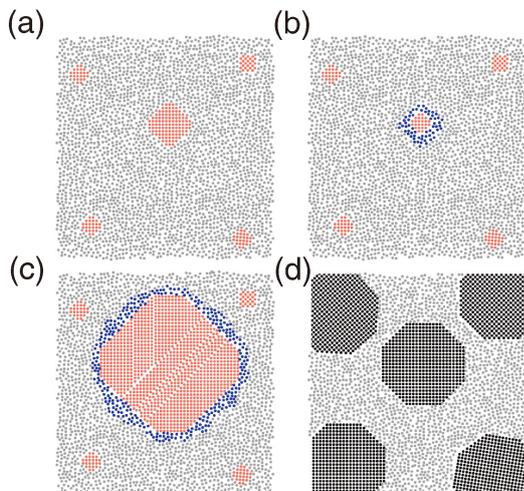


図5 図4のそれぞれの状態での原子配列の模式図. (a)アモルファス状態 A および(b)状態 B. (c)状態 A から状態 A'へ結晶化の際の中間状態 A'および(d)状態 B から状態 B'の中間状態 B'. (オンラインカラー)

のような大きな MRO クラスターはエネルギー的に不安定で、室温での時効によって小さくなり、クラスターと母相との界面には、界面にかかる残留圧縮応力のために、図 5(b)に示すような高密度アモルファス層が形成されるとすると、以下のような結晶化メカニズムが考えられる。作製直後のアモルファス A を結晶化させると、図 5(c)に示すように MRO クラスターのいくつかは結晶核として働き、高密度アモルファス界面を介した爆発的結晶化によって急速に成長する。結晶化速度が非常に速いため、MRO クラスターとアモルファス母相との界面には残留応力が存在し続けると考えられる。一方、室温での時効によってより安定となったアモルファス B を結晶化させると、臨界サイズよりも大きい MRO クラスターは存在しないため、図 5 に示すような通常の核生成および成長によって均一なナノ結晶組織が形成される。

今回は、室温時効における事例を取り上げたが、同様の結晶化挙動の変化は、結晶化温度以下での加熱<sup>(14)</sup>や結晶化しきいフラックス以下での電子線照射<sup>(15)</sup>によっても起こることを報告している。室温時効と同様に、結晶化温度以下での加熱および結晶化しきいフラックス以下での予備照射は、MRO クラスターのサイズと数を減少させると考えられる。

#### 4. a-Si-Ge 合金薄膜の結晶化<sup>(16)</sup>

a-Ge で得られた知見をもとに、ポスト Si 材料として注目されている Si-Ge 合金の低温結晶化を目的として研究を行った。a-Si<sub>x</sub>Ge<sub>100-x</sub> 合金薄膜は、Ge チップを置いた多結晶 Si ターゲットとしたスパッタリング法によって作製した。作製後 1 週間以内の a-Si-Ge 薄膜を等速加熱によって結晶化した後の明視野像を図 6 に示す。Si 濃度  $x=11$  の a-Si<sub>x</sub>Ge<sub>100-x</sub> を等速加熱すると、400°C で試料の一部が結晶化し、

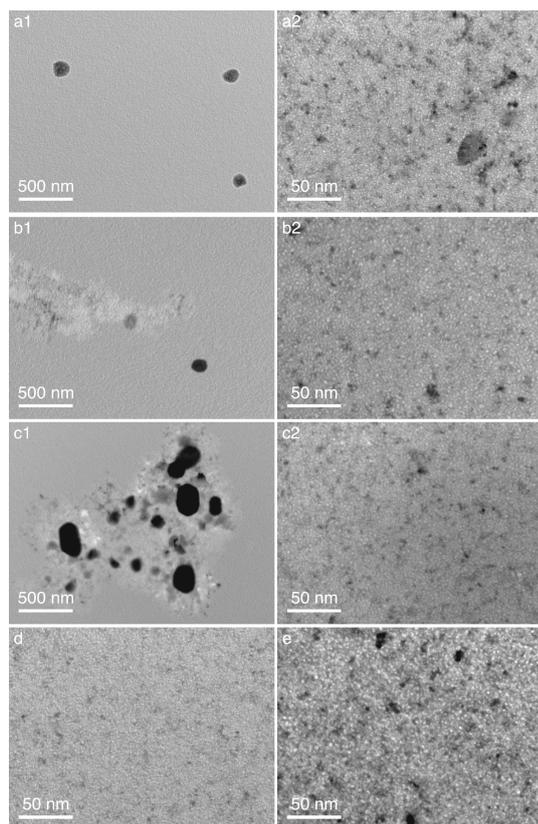


図6 a-Si-Ge合金薄膜を20 K min<sup>-1</sup>で等速加熱した時の結晶化組織. Si濃度 $x$ は(a1, a2)48, (b1, b2)33, (c1, c2)48, (d)80および(e)100.

暗いコントラストの200 nm程度の粗大結晶粒子が形成した(図6(a1)). さらに加熱を続けると, そのほかの領域も結晶化し, 10 nm程度のナノ結晶が均一に出現した図6(a2).  $x=48$ 以下では, 同様に粗大粒子(図6(b1), 図6(c1))とナノ結晶(図6(b2), 図6(c2))の混合組織となった.  $x=33, 48$ の試料の粗大結晶粒子の形成温度は450°Cと600°Cであり, ナノ結晶の形成温度は700°Cと750°Cであった. 一方, a-Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> および a-Si 薄膜では粗大粒子は生成せず, 750°Cで均一で微細なナノ結晶相のみが出現した(図6(d), 図6(e)). 20 K min<sup>-1</sup>の等速加熱によって粗大結晶粒子とナノ結晶が形成する温度を図7にまとめた. Si濃度が高くなるにつれてナノ多結晶組織が形成する温度は単調に上昇した. これに対して, 粗大粒子の形成温度は $x$ が11で最も低くなり, 400°Cとなる. a-Geの研究から, 粗大粒子は爆発結晶化の初期段階で形成される. アモルファスの構造不均一を利用して爆発結晶化を誘起することで, より低温での結晶化が可能であることが示された.

前述したように爆発結晶化では, アモルファス中のMROクラスターを結晶核として, 高密度アモルファスの中間相を介して粗大な結晶粒子が形成すると推測される. 組成による結晶化組織の違いおよび粗大結晶粒子とナノ結晶の間での組成の違いは, 高密度アモルファスの安定性から理解できる. 応力印加による低密度アモルファスから高密度アモルファス

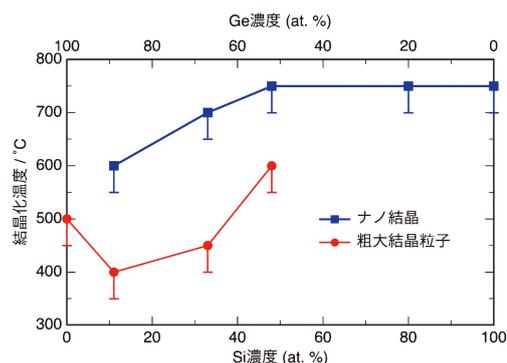


図7 20 K min<sup>-1</sup>の等速加熱によって粗大な結晶粒子とナノ結晶が形成する温度. (オンラインカラー)

への相転移に必要な圧力は, 室温においてSiでは約14 GPa<sup>(17)</sup>, Geでは約11 GPa<sup>(5)</sup>である. Geの方が相転移しやすく, Siと比べてGeの方が高密度アモルファスが安定であるとみなせる. Si濃度が高いと高密度アモルファスへ遷移しにくくなり, 粗大な結晶粒子の形成が抑制されてナノ結晶が支配的となったと推測される.

これまで研究を進めた中で, なぜSi濃度11at%で結晶化温度が極小値となるのかは従来の理論では説明できない. Si-Ge合金は全率固溶の状態図を持ち, 結晶化温度はSi濃度の増加に伴って単調に上昇するはずである. 実験と同様の気相法のシミュレーションによってアモルファスモデルを作製することができれば, アモルファス構造と結晶化の関係をより深く理解できると期待し, 研究を進めている.

## 5. おわりに

本稿では, アモルファスIV族半導体の結晶化を対象として著者がこれまでに行ってきた研究を紹介した. a-Si, a-Geおよびそれらの合金は古くから研究されているが, その構造がランダムであることに起因して明らかでない点が多い. その構造自体も明らかではなく, 近年では解析技術向上に伴って, 一度は否定されてきたパラ結晶モデルが受け入れられつつある. また最近では, 幾何学解析によるアモルファス構造解析も盛んに行われている<sup>(18)</sup>. 今後, 実験と計算, データ科学的手法を組み合わせた複合的手法によりさらなる研究の発展が期待される.

本稿の内容は, 著者が大阪府立大学在籍時に沼倉宏教授および仲村龍介准教授(現: 滋賀県立大学教授)のご指導を受けて遂行したものである. 先生方に心からの謝意を表す. また, 九州工業大学の石丸学教授ならびに早稲田大学の平田秋彦教授には本研究の遂行に関して, ご協力および貴重なご助言を頂いた. 紙面を借りて深く御礼申し上げる. また本研究の一部は, 科学研究費補助金(17J06339, 20K15049)の支援を受けて実施された. ここに記して謝意を表す.

## 文 献

- (1) M. M. J. Treacy, J. M. Gibson and P. Keblinski: *J. Non-Cryst. Solids*, **231**(1998), 99-110.
- (2) M. M. J. Treacy and K. B. Borisenko: *Science*, **335**(2012), 950-953.
- (3) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Watanabe, H. Yasuda and H. Numakura: *J. Appl. Phys.*, **119**(2016), 214309.
- (4) M. H. Bhat, V. Molinero, E. Soignard, V. C. Solomon, S. Sastry, J. L. Yarger and C. A. Angell: *Nature*, **448**(2007), 787-790.
- (5) O. I. Barkalov, V. G. Tissen, P. F. McMillan, M. Wilson, A. Sella and M. V. Nefedova: *Phys. Rev. B*, **82**(2010), 020507.
- (6) S. Sastry and C. A. Angell: *Nature Mater.*, **2**(2003), 739-743.
- (7) J. Kōga, F. Yonezawa, K. Nishio and T. Yamaguchi: *J. Non-Cryst. Solids*, **345-346**(2004), 742-745.
- (8) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, A. Heya, N. Matsuo and H. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**(2019), 45501.
- (9) U. Köster: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **48**(1978), 313-321.
- (10) T. Takamori, R. Messier and R. Roy: *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 201-203.
- (11) H. J. Leamy, W. L. Brown, G. K. Celler, G. Foti, G. H. Gilmer and J. C. C. Fan: *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 137-139.
- (12) Y. Saito: *J. Phys. Soc. Japan*, **53**(1984), 4230-4240.
- (13) J. Bording and J. Taftø: *Phys. Rev. B*, **62**(2000), 8098-8103.
- (14) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Numakura: *AIP Adv.*, **6**(2016), 125035.
- (15) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Numakura: *J. Appl. Phys.*, **120**(2016), 134308.
- (16) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, M. Ishimaru and H. Yasuda: *J. Appl. Phys.*, **128**(2020), 015303.
- (17) P. F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger and D. Machon: *Nature Mater.*, **4**(2005), 680-684.
- (18) Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escolar, K. Matsue and Y. Nishiura: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**(2016), 7035.



奥川将行

★★  
2019年3月 大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
2019年4月 産総研・東北大数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリ  
2019年11月- 現職  
専門分野：非平衡プロセスにおける結晶化  
◎気相堆積法や金属3D積層造形などの非平衡プロセスに注目して、形成される準安定な構造・組織を制御するプロセス設計の研究に従事。  
★★