

Title	非晶質シリコン及びゲルマニウム・ホイスカの成長についての実験的研究
Author(s)	巽, 勇吉
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32495
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	巽 勇 吉
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 7 7 3 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 12 月 19 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	非晶質シリコン及びゲルマニウム・ホイスカの成長についての 実験的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 齊 藤 晴 男 (副査) 教 授 国 富 信 彦 教 授 金 森 順 次 郎 教 授 大 塚 穎 三 助教授 平 田 光 児

論 文 内 容 の 要 旨

ホイスカの成長に関する研究は今までに数多く行われてきており、その成長機構等に関してもかなり明らかにされてきている。しかし、これらの研究はすべて単結晶ホイスカに関するものであり、非晶質構造をもつホイスカの成長については全く報告されていない。今回、金などの元素を少量蒸着した基板をシラン(SiH_4)又はゲルマン(GeH_4)ガスの雰囲気中で加熱すると、これら水素化物が熱分解し、適当な条件の下で非晶質のシリコン又はゲルマニウム・ホイスカが成長することがわかった。そこで、この非晶質ホイスカの成長を詳細に調べ成長機構を明らかにすることを目的として実験を行った。

まず、ホイスカ成長に有効な触媒元素について調べた結果、金が最も有効な触媒であり、基板のシリコン又はゲルマニウムと触媒元素との合金層が水素化物の分解に有効であることが確かめられた。

非晶質ホイスカは先端成長を行い、原料原子がホイスカ先端部に供給されて成長し、しかもガス圧依存性を調べた結果、単一原子の形で取り込まれていることがわかった。そこで気体分子運動論に従って、ホイスカ表面に衝突する分子のうち実際に取り込まれた割合を求め、さらに成長過程が単一の熱活性化過程を含むと仮定する。この方法で測定された成長速度が矛盾なく整理できた。成長速度を長さ、太さ及び清浄な基板上での薄膜成長について測定した結果、非晶質のシリコン及びゲルマニウム・ホイスカの長さ成長が同じ機構に従っていること、太さ成長と基板上での薄膜成長は同じ機構ではなく太さ成長の方が抑制されていること、そして長さ成長が触媒作用で促進されていることが明らかとなった。さらに、X線マイクロアナライザーを用いホイスカ成長に必要とされた元素、特に金が成長中のホイスカのどこに分布しているか調べたが検出感度内で認められなかった。ところが、酸素

原子の分布を調べた結果、側面に比べ先端部に少ないことがわかった。よって、少量の金原子が先端部表面に存在して酸化を防止しているものと考えられる。

以上の結果、WagnerとEllisにより提案されたホイスカ成長のモデル—VLS mechanism—を拡張したVLS-like mechanismに従って非晶質ホイスカが成長すると結論できた。

非晶質ホイスカの物理的性質のひとつとしてシリコン・ホイスカのヤング率測定を行ったが、ホイスカの太さに依存しない一定の値 $(6.2 \pm 2.5) \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ をもつことがわかった。この値はシリコン単結晶の値の半分程度であり、非晶質の方が結合力の弱いボンドを含んでいることが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

通常のホイスカが極めて欠陥の少ない単結晶であるのに比べて本研究では今まで例を見ない非晶質ホイスカの成長を取扱っている。ゲルマニウム、シリコン共に極めて純度の高い材料が得られ、しかも単一元素からなる物質を扱うという単純な背景で気相から固相を造るプロセスは基本的な物理学の立場から興味深い。非晶質半導体は応用面でも現在極めて興味深い物質と考えられている。

本研究では、アルゴン中で SiH_4 或は GeH_4 を熱分解させてホイスカを成長させている。まず、非晶質ホイスカの成長に必要な環境条件の解明が行なわれた。その結果シリコン或はゲルマニウムの基板の上に微量の金の存在が必要なが判明した。ホイスカの寸法は温度ガス圧等に依存するが、太さは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ で長さは最大で1 cm程度のものが得られた。X線及び電子線解析によりこのホイスカは非晶質と判定された。シリコンでは $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で非晶質ホイスカのみが成長するが、ゲルマニウムでは $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で非晶質、多結晶、単結晶の順に異なる構造のホイスカが成長した。光学系による成長途中の観察ならびに走査型電子顕微鏡の観察により、成長は先端で起こり、長さ太さ方向の成長は全く独立な活性化過程に支配されていることが判明した。定量的な解析結果として長さ太さ方向の成長に対してそれぞれシリコンでは 0.73eV と 2.1eV 、ゲルマニウムでは 0.60eV と 1.05eV の活性化エネルギーの値が求められた。

ホイスカの成長は先端に局在するごく微量の金の触媒作用が SiH_4 或は GeH_4 の分解を促進することによって進行すると解釈され、通常の薄膜成長に比べて長さ方向の成長が促進され、太さ方向が抑制されていてこれがホイスカ成長の原因となっている。

また、巽君は非晶質ホイスカの物性を知る第1歩としてヤング率の測定を行ない、単結晶の値の約 $\frac{1}{2}$ の $6.2 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ を得ている。これは構成原子相互間の結合が単結晶よりも平均的に弱いことを示している。

以上のように巽君の研究は単純な背景のもとで非晶質ホイスカの成長機構の研究を行ない、この分野で物理的に重要な知見を得たものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。