



Title	X線分析による半導体薄膜材料の評価
Author(s)	刈谷, 哲也
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39660
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 刈 谷 哲 也

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 2 5 8 8 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 8 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 X線分析による半導体薄膜材料の評価

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 浜 川 圭 弘

(副査)

教 授 蒲 生 健 次 教 授 奥 山 雅 則 教 授 岡 本 博 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体材料の研究・開発における試料の評価方法の一端の開発とその実施についてまとめたものである。ここでの試料評価の内容は化合物薄膜の化学的組成の分析と多結晶薄膜の集合組織の解析である。用いられた手段は、化学的組成においては蛍光 X 線分析および電子プローブ X 線マイクロ分析、集合組織解析においては X 線回折による極点図形観測である。

論文は大別して3つの部分よりなる。1つは蛍光 X 線分析に関するもので、Ge 基板の上に気相エピタキシャル成長法によって生成した GaP の化学量論組成に近い組成の Ga-P 系膜の蛍光 X 線分析装置による分析について述べている。ここでは、数値計算により検量線を作製し、それを用いて試料の分析を行った。その結果、数 μm 程度の厚さにおいて膜の組成と同時に膜の厚さが得られた。

第2の部分は電子プローブ X 線マイクロ分析に関するものである。最近特に太陽光発電用材料として注目されている I-III-VI₂ 型化合物の電子プローブ X 線マイクロアナライザ (EPMA) による分析について述べている。ここではまず CuInSe₂ の化学量論的組成周辺の組成をもつ Cu-In-Se 系薄膜の分析に関する問題を検討した。薄膜の非破壊的分析は難度が高く、通常用いられている分析手段では、数 μm 程度が定量分析可能な膜厚の下限であるとされている。ここでは簡単な数値計算により、CuInSe₂ の化学量論的組成において、電子線の加速電圧を小さくすることで、厚さ数100nmの試料まで対応できることを示している。その結果に基づき適正な加速電圧を選定して、厚さ1 μm 未満のものを含む、3つの製法による、Cu-In-Se 系薄膜試料の分析を行った。それぞれ研磨などの二次的処理をしていない試料において、作製条件の違いによる仕上がり組成の変化を明瞭に示すことができた。また、ヨウ素輸送法によって作製した CuGaSe₂-CuGaS₂ 系および CuGaS₂-CuInS₂ 系の分析を行った。その結果、これらの系がそれぞれ混晶系であることが確認できた。また、それぞれの原料の仕込み量と仕上がり量組成の相関を示すことができた。

最後の部分は極点図形に関するもので、多結晶薄膜の集合組織を解析するための X 線回折による極点図形の観測について述べている。ここでは、石英ガラスまたは (111) Si 基板上に CVD により成長させた多結晶 Si 薄膜とガラス基板上にスプレー法で成長させた多結晶 CdS を対象とした。Si 多結晶膜は、基板の温度により配向状態が著しく変わること、また、基板の温度が高い場合、結晶子において格子欠陥が生じることが示された。CdS では基板温度とドナーとして添加された Ga や In の量により、配向状態が変わることが述べられている。

論文審査の結果の要旨

近年、材料精製技術ならびに超高真空技術の進歩により、さまざまな薄膜製造技術が開発され、金属から半導体、さらには強誘電体にいたるあらゆる材料で、高品位な結晶薄膜の製造が可能となってきた。こうして出来た薄膜材料の物性評価は、これら固体薄膜の科学技術の進歩と応用技術の発展に重要である。しかしながら、従来のバルク結晶に対する評価手法をそのまま適用できない部分が多く、この技術の開発が望まれていた。本論文は薄膜状に堆積した材料の化学的組成分析と多結晶薄膜の集合組織の結晶解析について行った一連の研究をまとめたものである。

本論文では、まず化学的組成の分析について、例えば、Ge 基板の上に気相エピタキシャル成長法によって生成した GaP 系膜の蛍光 X 線分析を通して、基板材料と関係なく堆積薄膜の厚さと膜の組成を同時に測定できる手法を開発した。

また、CuInSe₂ の化学量論の組成周辺の組成をもつ Cu-In-Se 系薄膜の電子プローブ X 線マイクロアナライザ (EPMA) による分析可能な膜厚の下限を検討し、その結果に基づき行った厚さ 1 μm 未満のものを含む材料の解析に成功している。この結果に基づいて、CuGaSe₂-CuGaS₂ 系および CuGaS₂-CuInS₂ 系の分析を行った結果を検討して、いずれも試料の作製条件による組成の差違を明確に評価する新技術を確立した。

一方、多結晶薄膜の集合組織の解析については、研究例として、X 線回折によるガラス基板上的 Si および CdS の極点図形を観測し、製膜条件との関連を研究して、膜の成長の際の基板の温度などにより配向状態が著しく変わることを見出し、これを結晶学的に説明し、その成長機構を明らかにした。

以上の研究成果は、半導体薄膜材料の開発研究において、重要な手がかりを与えるものであり、工学博士の学位論文として価値のあるものと認める。