

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15049

研究課題名（和文）実験・計算の融合によるアモルファスSiGe合金の低温結晶化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Low-temperature crystallization mechanism of amorphous SiGe alloys

研究代表者

奥川 将行 (OKUGAWA, Masayuki)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70847160

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アモルファスSi-Ge合金での低温結晶化メカニズム解明のために、分子動力学気相堆積シミュレーションによってアモルファスSi-Ge合金薄膜モデルを作製し、加熱構造緩和を調べた。作製したアモルファスモデルの構造緩和挙動は堆積時のアモルファス構造に大きく依存することが示唆された。これまでに、実験において結晶化温度がSi濃度に対して非単調に変化することを見出している[Okugawa et al., J. Appl. Phys. (2020)]。このような特異な結晶化挙動は、堆積薄膜に形成される結晶性クラスターの安定性の組成に対する非単調な変化によって起こっていると理解される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファス薄膜の結晶化により作製される多結晶SiGe合金は、薄膜半導体材料として用いられている。アモルファスを低温で結晶化させることができれば活用範囲が広がるため、これまでに国内外の研究者が結晶化方法に工夫を凝らして低温での結晶化を試みてきた。この課題への新しい切り口として、研究代表者が明らかとしてきた結晶化前の原子配列の違いを利用して低温で結晶化させる知見が注目されている。本研究により、アモルファス中の結晶性クラスターを安定化させることが、より低温で結晶化させるために重要であることが示唆された。本知見を応用することで、さらに低い温度で結晶化するプロセスの創成が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the structural relaxation behavior of amorphous Si-Ge alloy thin film models prepared by molecular-dynamics vapor deposition simulations to reveal the low-temperature crystallization of amorphous Si-Ge alloys. We found that the structural relaxation behavior of the amorphous models strongly depends on the as-deposited amorphous structure, i.e., short and medium-range ordered atomic arrangements in the amorphous films. We found in the previous study [Okugawa et al., J. Appl. Phys. (2020)] that the crystallization temperature of experimentally prepared amorphous Si-Ge films changes non-monotonically with the Si concentration. The present study suggests that the abnormal crystallization behavior is caused by a non-monotonic change in the Si concentration of the stability of the crystalline clusters formed in the deposited amorphous Si-Ge alloy thin films.

研究分野：非平衡プロセスにおける結晶化

キーワード：アモルファスSi-Ge合金 結晶化 アモルファス構造解析 分子動力学シミュレーション 気相堆積法 構造緩和

1. 研究開始当初の背景

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に用いられる多結晶 Si, Ge および Si-Ge 合金薄膜はアモルファス薄膜の結晶化により作製される. この応用では, 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. 特にソーダガラスの軟化温度 550°C 以下で結晶化させることができるのと安価で製品化が可能になるため, この温度を一つの指標として研究が進められている. これまでに, レーザー照射結晶化, 熱プラズマジェットアニーリング, フラッシュランプアニーリング, 放射光 X 線照射結晶化や金属触媒誘起成長など, さまざまな結晶化プロセスに関する研究が盛んに行われてきた.

これに対して, 研究代表者ら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. アモルファス Si や Ge の構造は連続ランダムネットワーク (continuous random network, CRN) モデルによって記述できると考えられてきた. しかし, 近年では, 実験技術の発達に伴って, アモルファス Si, Ge 中に 1~2 nm 程度の中距離範囲秩序 (medium range order, MRO) の結晶性クラスターの存在が見出されており, CRN に結晶性クラスターが埋め込まれたパラ結晶モデルが提案されている. これまでに, スパッタリングにより作製したアモルファス Ge の構造と結晶化の関係を調べ, 同じ結晶化条件であっても結晶性クラスターを含むアモルファスでは 100 K 低い 500°C で結晶化することを明らかとした. スパッタリング法によって作製したアモルファス薄膜には, 結晶性クラスターが存在する. 一方, 室温で半年以上の時効または結晶化温度以下の加熱で構造緩和したアモルファスでは結晶性クラスターが消滅し, 過冷却液体状の領域が現れる. 結晶性クラスターが存在するアモルファスを等速加熱すると 500°C で結晶化し, 200 nm 程度の粗大粒子が形成した. 一方, 結晶性クラスターが消滅したアモルファスでは 600°C で結晶化し, ナノ結晶となる. アモルファス中の結晶性クラスターが結晶核として働くため, 低温で結晶化したと推測される. Ge で得られた知見を活かして, ポスト Si 材料として期待されるアモルファス Si-Ge 合金の低温結晶化も試み, スパッタリングによって作製した Si 濃度 11~48 at. % のアモルファス Si-Ge 合金を結晶化させると粗大粒子が形成し, この場合, つまり結晶性クラスターが結晶核として働く場合は, 150~250 K 低温で結晶化が起こった. 特に, Si が 11 at. % 含まれた Si-Ge 合金薄膜では Ge よりも 100 K 低い 400°C で結晶化が起こった.

これまで研究を進めた中で, なぜ Si 濃度 11 at. % 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. このような特異な結晶化挙動を再現するために, 分子動力学シミュレーションによって, 一般的にモデル作製が行われている液体急冷法によって結晶性クラスターを含むアモルファス Si-Ge 合金モデルを作製し, 構造緩和および結晶化を調べた. しかし, 実験での組成による結晶化の違いは再現できなかった. アモルファス固体は原子配列が基底状態または熱平衡状態の位置に落ち着くのを妨げるように作製される. したがって, アモルファス固体はすべてが緩和過程にある非平衡固体と考えられる. そして, その構造は作製方法その作製方法に大きく依存する. 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, Si 濃度に対して非単調な結晶化温度変化および低温結晶化メカニズムの解明へ繋がると期待される.

2. 研究の目的

本研究では, アモルファス Si-Ge 合金モデルを気相法によって作製し, 実験で見られる低温結晶化のメカニズムを明らかにすることを目的として研究を行なった.

3. 研究の方法

まずは, 原子散乱因子が大きく, 透過電子顕微鏡を用いた実験が行いやすい Ge を対象としてモデリングを行った. 気相法のシミュレートは, Au 薄膜や酸化物薄膜をモデリングした報告がある. これらの先行研究を参考にシミュレーションを行った. Ge 液体を $4 \times 10^{10} \text{ K s}^{-1}$ で急冷し作製したアモルファスモデルを切り出し, 薄膜堆積用の基板とした. 50,000 個の Ge 原子を射出し, 基板へ堆積させた. 射出エネルギーは 1 eV とした. 成膜速度の異なる条件で堆積させ, 成膜速度によって形成される薄膜構造および原子配列の違いを調べた. これらの構造の違いを実験でも調べ, シミュレーションモデルの妥当性を評価した. また, 組成の異なるアモルファス Si-Ge 合金モデルも作製し, 原子配列の組成による違いを調べ, 実験結果と比較した. また, これらの作製した気相法アモルファスモデルを加熱して構造変化挙動を調べた.

4. 研究成果

まず Ge を対象として, 気相シミュレーション手法の確立を行なった. 実験とシミュレーションで成膜速度の異なるアモルファス薄膜を作製し, これらを比較した. 実験で, 室温に保持した石英ガラス基板上に異なる成膜速度でアモルファス Ge 薄膜を堆積して作製すると, 成膜速度の

遅い方がその密度は小さい。直感的には、ゆっくりと堆積させる方が密な構造になると予想されるが、それとは反する。気相法シミュレーションでも同様に、異なる成膜速度で厚さ 10 nm 程度のアモルファス薄膜モデルを作製した。298 K に保持したダイヤモンド結晶基板上に堆積させると、成膜速度の遅い方がその密度は小さい。このシミュレーションモデルの傾向は、実験で得られた傾向と一致する。堆積中のアモルファスモデルの温度の解析から、高速で堆積させたアモルファスモデルでは、堆積中の温度上昇によって構造緩和が起こり、より緻密な薄膜構造となったことが示唆された。

堆積モデルの二体分布関数の第一近接ピーク強度は、成膜速度に対して極大値を持った。また、結晶性クラスターの数も、成膜速度によって異なり、極大値となる成膜速度が存在した。高成膜速度では、薄膜形成過程において温度が上昇し、堆積中に形成した結晶性クラスターが熔融したあとに超急冷されたと考えられる。一方、低成膜速度では、薄膜形成過程における上昇温度が低いため、堆積中に構造緩和されないまま薄膜が形成されたと考えられる。

組成の異なる Si-Ge 合金モデルも作製し、その組成に対する二体分布関数の違いを調べた。低い成膜速度で堆積させた、堆積プロセスを通して室温近傍で形成されたアモルファスモデルでは、Si 濃度が大きくなると、二体分布関数の第一近接ピーク強度は極小を持ち、減少したのちに増加した。これは、実験で観察された二体分布関数の Si 濃度に対する変化と同様であった。結晶性クラスターの数は、アモルファス Ge モデルと比べて、アモルファス Si-Ge 合金モデルの方が多し。一方、結晶性クラスターを最も多く含む成膜速度で作製したアモルファスモデルでは、その二体分布関数の第一近接ピーク強度は、Si 濃度が増加するにつれ、単調に増加した。一方、結晶性クラスターの数は、Ge に 10 at.%程度 Si が添加された Si-Ge 合金において、最も多くなった。Si-Ge 合金では、異なるボンド長の Si-Si, Si-Ge および Ge-Ge の原子対が存在することで、堆積中の原子のふるまいが Ge とは異なるため、形成されるアモルファス構造の成膜速度に対する挙動が異なることが示唆される。

作製したアモルファス Ge 気相堆積モデルの加熱保持し、保持中の構造変化を調べると、加熱による構造変化挙動は、モデル作製の際の成膜速度および保持温度によって異なった。低温で加熱保持した場合には、いずれの成膜速度のモデルにおいても主に第一結合の再配列が起こったが、モデル作製の際の成膜速度によって異なる初期アモルファス構造を反映して、加熱構造緩和後のアモルファス構造が異なった。一方、高温で加熱保持した場合には第一結合に加えて、第二結合以遠の再配列も見られた。この場合、初期のアモルファス構造の違いに関わらず、加熱構造緩和後のアモルファス構造は同様の構造となった。

合金組成および成膜速度の異なる条件で作製したアモルファス Si-Ge 合金薄膜モデルの加熱構造緩和シミュレーションも行ったところ、結晶性クラスターを最も多く含む成膜速度で作製したアモルファスモデルと堆積プロセスを通して室温近傍で形成されたアモルファスモデルを加熱し、その構造緩和挙動を調べた。どちらのモデルにおいても、主に第一結合の再配列が起こった。前述のように、低い成膜速度で堆積させたアモルファスモデルでは、Si 濃度が大きくなると、二体分布関数の第一近接ピーク強度は極小を持つ。一方、結晶性クラスターを最も多く含む成膜速度で作製したアモルファスモデルでは、その二体分布関数の第一近接ピーク強度は、Si 濃度が増加するにつれ、単調に増加した。これらのモデルを加熱しても二体分布関数解析から得られる平均構造の規則性の大小関係は変わらず、堆積ままのアモルファス構造を反映した構造緩和挙動が見られた。一方、結晶性クラスターの安定性は、アモルファス薄膜の組成によって大きく異なった。特に、Ge に 10 at.%程度 Si が添加された Si-Ge 合金では、他の合金組成と比べて、加熱構造緩和後も結晶性クラスターがより安定して存在することが示唆された。

前述のように、アモルファス薄膜の結晶化により作製される多結晶 Si-Ge 合金は、薄膜半導体材料として用いられている。アモルファスを低温で結晶化させることができれば活用範囲が広がるため、これまでに国内外の研究者が結晶化方法に工夫を凝らして低温での結晶化を試みてきた。この課題への新しい切り口として、研究代表者が明らかとしてきた結晶化前の原子配列の違いを利用して低温で結晶化させる知見が注目されている。本研究では、アモルファス Si-Ge 合金での低温結晶化メカニズム解明のために、実験と同じ気相法によるアモルファスモデルの作製を目的として研究を行なった。本研究により、アモルファス中の結晶性クラスターを安定化させることが、より低温で結晶化させるために重要であることが示唆された。本知見を応用することで、さらに低温でアモルファス Si-Ge 合金薄膜を結晶化するプロセスの創成が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 奥川将行	4. 巻 61
2. 論文標題 アモルファス 族半導体の構造不均一と結晶化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 までりあ	6. 最初と最後の頁 432 ~ 436
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.61.432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 奥川将行
2. 発表標題 非平衡プロセスにおける結晶成長
3. 学会等名 2021年度高温プロセス部会若手フォーラム第一回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥川将行
2. 発表標題 アモルファスIV族半導体の構造不均一と結晶化に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------