



電子
384

弾性応力下におけるアモルファスシリコンの
結晶化過程に関する研究

指導教官
西永 頌 教授

電子工学専攻
67130 木村 康男

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 評価方法	3
1.3.1 レーザラマン分光法	3
1.3.2 X線回折	4
第1章の参考文献	6
第2章 結晶化の理論	7
2.1 はじめに	7
2.2 核生成	8
2.3 核の成長	10
2.4 結晶化率	12
2.5 歪みが存在する場合の結晶化のモデル	13
第2章の参考文献	19
第3章 核生成に及ぼす界面からの歪みの効果	20
3.1 はじめに	20
3.2 実験の方法	20
3.2.1 試料の準備	20
3.2.2 光学系	21
3.2.3 溶融石英基板からのラマン散乱光の除去	21
3.2.4 結晶化率 χ の見積もり	31
3.3 結果と考察	33
3.4 まとめ	42
第3章の参考文献	43
第4章 低結晶化率時の結晶化速度に及ぼす歪みの効果	44
4.1 はじめに	44
4.2 実験の方法	44
4.2.1 試料の準備	44
4.2.2 電気炉の特性	45
4.2.3 poly-Si膜中の応力の見積もり	52
4.2.4 結晶化率 χ の見積もり	55
4.3 結果と考察	58

4.3.1	Si ₃ N ₄ 膜からの応力の見積もり	58
4.3.2	歪みと結晶化率との関係	63
4.3.3	弾性歪みによる結晶化遅延のモデルの検証	63
4.4	まとめ	74
	第4章の参考文献	75
第5章	弾性応力と結晶粒径の関係	76
5.1	はじめに	76
5.2	実験の方法	76
5.2.1	X線回折像の測定条件	76
5.3	結果と考察	80
5.4	まとめ	86
第6章	総括	87
	謝辞	90
	本研究に関する論文と発表	91
付録A	レーザラマン分光法の原理	93
A.1	はじめに	93
A.2	結晶のラマン散乱の基礎理論	94
A.2.1	結晶のラマン散乱	94
A.2.2	結晶のラマン散乱の選択律	97
A.3	ラマン分光法による応力と歪の評価	99
A.3.1	応力と歪の関係	99
A.3.2	1次光学フォノン振動数への応力の影響	102
	付録Aの参考文献	109
付録B	X線回折像と結晶粒径の関係	110
B.1	はじめに	110
B.2	微小結晶の回折	110
B.3	Laueの理論	113
B.4	純粋な回折関数の積分幅の求め方	117
	付録Bの参考文献	121

第1章

序論

1.1 はじめに

多結晶シリコン (poly-Si) は CPU (Central Processing Unit) やメモリなどの半導体素子の中で MOS トランジスタのゲート電極や抵抗、配線材料として頻繁に使われる非常に重要な材料の1つである。また、EPROM (Erasable Programable Read Only Memory) や EEPROM (Electrically EPROM)、フラッシュメモリの浮遊電極としても用いられている。さらに最近、液晶ディスプレイなどに欠かせない TFT (Thin Film Transistor) や薄膜太陽電池などの大面積基板として poly-Si 薄膜を利用しようとする研究が盛んに行われている。また、微結晶シリコンによる単一電子トランジスタの研究の盛んに行われており、1998年に 128Mbit の集積化に成功している [1]。

ディスプレイのようなヒューマンインターフェイスには、望ましい大きさというものがあ、比較的大きな面積を必要とする。しかし、そのような大面積のガラス板の上に無欠陥の半導体薄膜を堆積させることは非常に困難である。そのため、現在では、主にアモルファスシリコン (a-Si) が使われている。しかし、a-Si には低温プロセスには向いている反面、長期安定性に欠けるという問題がある [2, 3]。さらに、a-Si は移動度が小さいため、駆動用トランジスタに向かないなどの問題もある。その点、poly-Si は安定であり、移動度も a-Si よりも 1~2桁大きく、駆動用トランジスタに利用できる [4]。また、薄膜太陽電池ではこれまで a-Si:H が使われてきたが、光照射によって水素が抜けてしまうことによる特性の劣化が問題となっており、最近 a-Si と吸収係数が近い微結晶シリコン (結晶粒径が 50~100nm の多結晶シリコン) が注目を集めている。SOI (Semiconductor on Insulator) 基板の場合、確かに絶縁膜上のシリコン層は単結晶であることが望ましいが、絶縁膜上に単結晶半導体を成長させるのは非常に困難である。一方、poly-Si は既存の技術を利用して容易に得ることができ、ある限られた範囲においては、poly-Si をそのまま使ったトランジスタで十分

な性能が得られる場合もあり、高密度、高集積化などの利点を生かすことができる。

しかしながら、poly-Siは先述のように優れた特性を持っているが製膜温度が高いなど問題もある。また、抵抗材料としてpoly-Siを利用する場合その抵抗値の制御が重要であるが、poly-Siには結晶粒界が存在し、そこに燐などのドーパントが活性化せずに析出するため抵抗値が制御しにくいという問題がある。このように、デバイスの性能を向上させるためには結晶性の向上や粒径、配向性、さらには結晶粒の形の制御といったことが重要である。

poly-Siの作製法はCVD(Chemical Vapor Deposition)などいくつかあるが、それぞれ一長一短である。固相成長によるpoly-Si膜の利点として結晶粒径の均一性があげられる。しかしながらその大きさはレーザアニール法に比べると小さい。一方、レーザアニール法は膜の均一性と生産性に欠ける。LPCVD(Low Pressure CVD)やPECVD(Plasma Enhanced CVD)によるpoly-Si膜はこれらの製膜法の中間的な特性を持っている。

均一性は大面積基板を考えた場合、非常に重要な特性である。チャンネル層中の結晶粒界の量によってそのトランジスタの特性は大きく変化する。つまり、大粒径の多結晶粒上に偶然作成されたトランジスタは単結晶に近い特性が得られるであろうが、粒径の小さな場所に作成されたトランジスタからはチャンネル層に結晶粒界が存在し、単結晶に近い性能を期待できず、その結果、基板全体でのトランジスタ特性のばらつきが問題となる。また、単結晶膜ができない限り結晶粒を大きくしすぎてもチャンネル層に結晶粒界が存在するトランジスタとそうでないトランジスタが作成されることになり、トランジスタの特性のばらつきにつながる。そこで、本研究では均一性に最も優れたa-Siを熱処理し固相で結晶化させる固相成長法をとりあげる。

固相で結晶粒径や結晶性を制御するためには成長温度を変化させる方法が最も簡便な方法であるが、基板としてガラス基板を使用する場合はその成長温度は600°C以下にしなければならず、a-Siの結晶化が生じる温度は600°Cであることを考えると、温度によりpoly-Si膜の特性を制御する方法は応用範囲が狭いと考えられる。したがって、低温でpoly-Si膜の特性を制御する必要がある。固相成長におけるpoly-Si膜の粒径を制御する方法はPやAsといった不純物を添加することにより核生成頻度を減少させることにより結晶粒径を大きくする方法が報告されているが、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度の濃度を必要とし、このような膜中にはデバイスを作成することは一般的には不可能である。また、LPCVDなどで堆積したpoly-Si膜にSi⁺を打ち込むことにより、アモルファス化したa-Si膜を熱処理し固相成長させる方法である[5-8]。打ち込まれるイオンの量によって残るpoly-Siの数を調節できる。この残ったpoly-Siを核として固相成長するのである。この方法によって1 μm 程度の粒径のpoly-Si膜が得られるようになって

ている。しかしながら 600°C 前後の低温プロセスでは良質の poly-Si 膜が得られていない。

1.2 本研究の目的

一般的には結晶化は界面から始まると考えられているが [9]、清浄な a-Si 薄膜表面が得られている場合、表面から結晶化が始まるという報告もある [10-12]。さらに、水晶基板上の a-Si 膜は表面から結晶化が始まるという研究結果が 1997 年に報告されている [2]。これらの現象はこれまでの界面からの応力による歪みが結晶化とともに緩和することにより結晶化が促進するという考え方では説明できない。なぜなら、水晶基板は a-Si と水晶との熱膨張係数の大きな違いにより大きな応力を a-Si 膜が受けると考えられるからである。このように、結晶化が始まる場所を決定している要因が未だよくわかっていないのが現状である。

確かに、実際の素子には大きなストレスが蓄積されており、ガラス基板上に堆積した a-Si にはさらに大きな歪みが蓄積されていることが予想され、a-Si 膜中の歪みは結晶化が始まる場所を決定している要因の一つであると考えられるが、その応力の効果ということについてはほとんど研究されておらず全く解明されていない。また、poly-Si 膜の結晶粒径に及ぼす応力の効果も同様によくわかっていない。前節で述べたように 600°C での固相成長法において結晶粒径を制御できるパラメータは少なく a-Si 膜への応力を調整することによって結晶粒径を制御することができればパラメータが 1 つ増えることになる。

このように、a-Si 中の歪みが結晶化過程にどのような効果を及ぼすのかを解明することは非常に重要なことであり、本研究では応力下における a-Si の結晶化の機構を解明することが目的である。

1.3 評価方法

1.3.1 レーザラマン分光法

本研究では試料の結晶性や結晶化率、膜中に加わっている応力量をレーザラマン分光法によって評価した。ラマン散乱は物質に固有であるフォノンと光との相互作用であり、励起光の周波数とはフォノンの周波数だけずれた散乱光が発生する現象である (付録 A)。レーザラマン分光法は、励起光にレーザ光を使用して物質からのラマン散乱光を分光する評価方法である。フォノンは結晶振動の量子化されたものであるため、ラマン分光法は物質の結晶性に非常に敏感であり、結晶性の悪い試料からのラマンスペクトルは半値全幅が大きくなる。

また、励起光として可視光を使用できるのでX線回折とは異なり空間的な分解能があり、表面感度がよいのが特徴である。

さらに、応力による結晶の歪みを測定することができる。物質の実効的なばね定数を K 、2つの原子の換算質量を \bar{m} とすると、波数 $k = 0$ におけるフォノンの角周波数 ω は、

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\bar{m}}} \quad (1.1)$$

と表すことができ、フォノンの角周波数 ω_0 は、ばね定数 K の単調増加関数である。ばね定数 K は原子の位置エネルギーを U 、原子間の距離を x とすると、

$$K = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

のように定義される。つまり、ばね定数 K は原子の位置エネルギーの曲率を表しており、その曲率が大きいほどばね定数 K は大きくなる。原子の位置エネルギー U は、図 1.1 を示すように非対称な形をしている。原子間距離 x_0 (U が最小になる x) に対して対称になっておらず、互いに原子が近づくとその曲率は大きくなり、逆に原子が遠ざかると小さくなる。原子が互いに近づくとするのは物質に圧縮応力が加わっていることを示しており、逆に原子が遠ざかるとするのは引っ張り応力が加わっていることを示している。つまり、圧縮応力が物質に作用している場合、ばね定数は大きくなりフォノンの角周波数 ω も大きくなる。また、引っ張り応力が作用している場合には、ばね定数は小さくなり、フォノンの角周波数もまた小さくなる。したがって、ラマンシフトから物質中に作用している応力を見積もることができる。(A.3節)

1.3.2 X線回折

poly-Si膜の結晶粒径を見積もるときにX線回折を使用した。結晶粒径が小さくなるとX線回折の半値全幅は大きくなるという性質があり、結晶粒径 D 、積分幅 B との関係には次式の Scherrer の式が成立する。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1.3)$$

ただし、 θ は回折角、 λ はX線の波長、 K は定数で Scherrer 定数といわれている。

実際には積分幅 B は結晶粒径の効果だけでなく実験装置や条件などの影響が含まれているので真の積分幅 B を得るためには補正する必要がある。補正の仕方は第5章と付録Bで述べる。

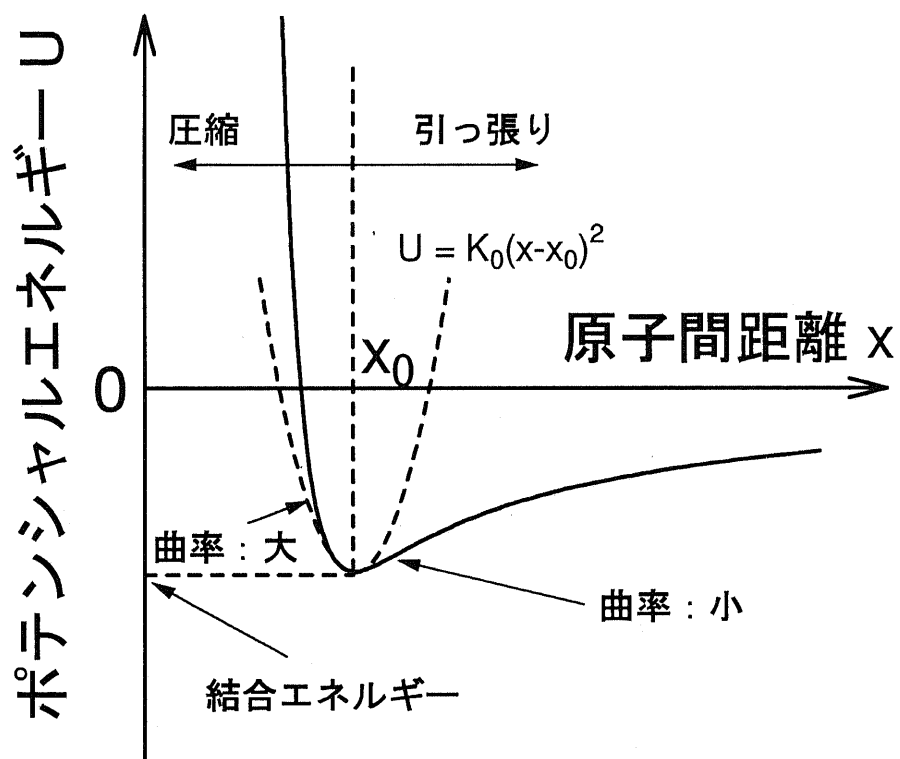


図 1.1 原子間のポテンシャルエネルギー図

第1章の参考文献

- [1] K. Yano, T. Ishii, T. Sano, T. Mine, F. Murai, T. Kure and K. Seki, IEEE International Solid-State Circuit Conference 344(1998).
- [2] 古川静次郎, 「SOI構造形成技術」(産業図書株式会社, S62.10.23).
- [3] 矢島章隆, 日経エレクトロニクス **494**, 127 (1990).
- [4] 小西 信武 田中武, 応用物理 **63**, (1994).
- [5] T. Ohshima, T. Noguchi and H. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L291 (1986).
- [6] R.B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys. **57**, 5169 (1985).
- [7] R. Reif and J.E. Knott, ELECTRONICS LETTER **17**, 586 (1981).
- [8] A. Bhattacharyya and K.N. Ritz, J. Electrochem. Soc. **131**, 2143 (1984).
- [9] M. Momiwa, M. Miyao, R. Tsuchiyama, M. Ichikawa, H. Sunami and T. Tokuyama, Appl. Phys. Lett. **47**, 113 (1985).
- [10] H. Watanabe, N. Aoto, S. Adachi and T. Kikkawa, J. Appl. Phys. **71**, No. 7, 3538 (1992).
- [11] H. Watanabe, T. Tatsumi, S. Ohnishi, H. Kitajima, I. Honma, T. Ikarashi and H. Ono, IEEE Trans. Electron Devices **42**, No. 7, 1247 (1995).
- [12] A. Sakai, H. Ono, K. Ishida, T. Niino and T. Tatsumi, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L941 (1991).
- [13] Y.-H. Song, S.-Y. Kang, K.I. Cho, J.H. Kim and J.Y. Lee, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **424**, 243 (1997).

第2章

結晶化の理論

2.1 はじめに

本研究で扱う結晶化とは a-Si から poly-Si への相変態であるが、核生成と核の成長が同時に進行することによって結晶化が進行すると考えられる。この章では核生成、核の成長、結晶化率の順で理論を説明し、そこへストレスが蓄積されているときの結晶化のモデルを提案し、結晶化率を与える式を導出する。

本章で扱う文字の定義

\dot{N} : 核生成頻度

r : poly-Si 粒子の半径

ΔF_r : 半径 r の poly-Si 粒子を形成する際のヘルムホルツの自由エネルギーの変化

σ : 界面エネルギー

ΔF_v : 単位体積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーの差

r^* : 臨界核半径

ΔF_r^* : 臨界核半径時の ΔF_r (核形成に対するエネルギーの障壁)

k_B : ボルツマン定数

T : 温度

F_a : a-Si 相から c-Si 相へ移動するときの活性化エネルギー

u : 結晶の線成長速度

$u_{a \rightarrow c}$: Si原子が a-Si相から c-Si相へ移動する速さ

$u_{c \rightarrow a}$: Si原子が c-Si相から a-Si相へ移動する速さ

u_0 : 比例定数

χ : 結晶化率

V_p : 結晶化した部分の体積

F_0 : 歪み考慮しない場合のヘルムホルツの自由エネルギー

ΔF_0 : 歪み考慮しない場合の a-Si と c-Si とのヘルムホルツの自由エネルギーの差 ($= \Delta F_0^{a-Si} - \Delta F_0^{c-Si}$)

E_{strain} : 歪みエネルギー

ΔE_{strain}^{ca} : c-Si と a-Si との歪みエネルギー差 ($= E_{strain}^{c-Si} - E_{strain}^{a-Si}$)

E : ヤング率

ν : ポアソン比

K : 2軸の場合の弾性係数

ε : 歪み量

2.2 核生成

a-Si と poly-Si との単位体積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーの差を ΔF_v 、界面エネルギーを σ とすると、半径 r の poly-Si 粒子を形成する際のヘルムホルツの自由エネルギーの変化 ΔF_r は、

$$\Delta F_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi \sigma r^2 \quad (2.1)$$

とかける。poly-Si の粒子の半径 r が小さいときには、界面エネルギーの項 $4\pi \sigma r^2$ が支配的となり、 ΔF_r は正值となる。このとき、小さな核が存在しても消滅してしまうことになる。一方、半径 r が大きいときには相変態にともなう自由エネルギーの変化による項 $-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v$ が支配的となり、 ΔF_r が負値となる。このときの半径の大きな粒子が核となり成長が始まる。したがって、図 2.1 に示す

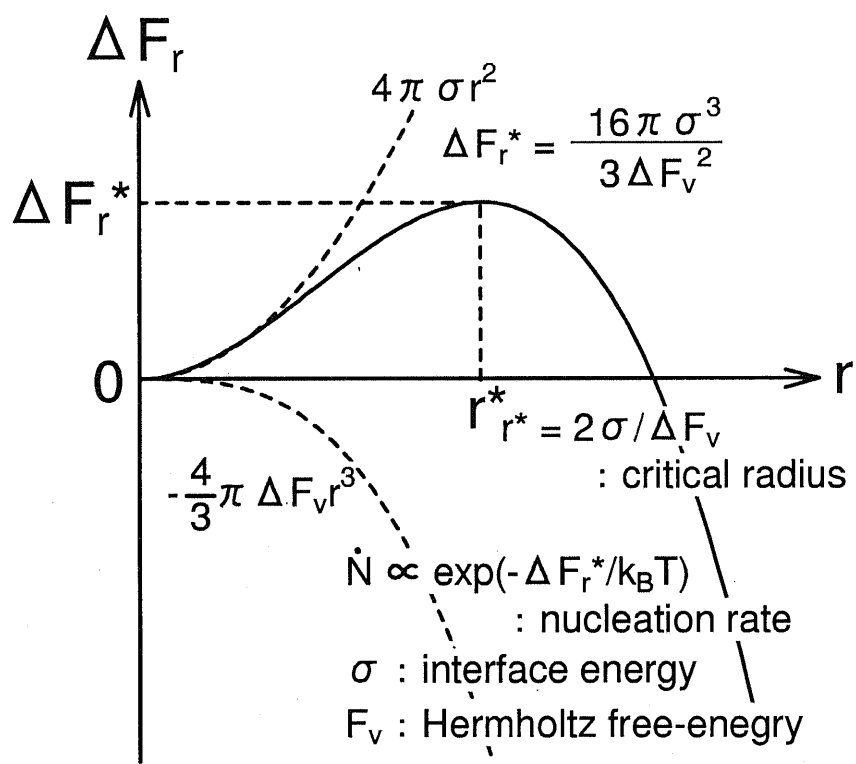


図 2.1 核形成における障壁エネルギー

ように、核形成に対してエネルギーの障壁 ΔF_r^* が生じ、臨界核半径 r^* よりも大きな粒子のみが成長できることになる。

エネルギーの障壁 ΔF_r^* は ΔF_r の最大値であるから、 $\frac{\partial \Delta F_r}{\partial r} = 0$ を解くことによって、

$$\Delta F_r^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta F_v^2} \quad (2.2)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta F_v} \quad (2.3)$$

が得られる。さらに、a-Si相から poly-Si相へ移動するときの活性化エネルギーを F_a 考慮すると、エネルギー障壁 ΔF_r^* 、温度 T 、ボルツマン定数 k_B をつかって、単位体積当たりの核ができる速さである核生成頻度 \dot{N} は次のように表すことができる。

$$\dot{N} \propto \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_r^*}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

この式から、相変態に伴う自由エネルギーの変化 ΔF_v が大きいほど核生成頻度は大きくなるのがわかる。

2.3 核の成長

結晶の線成長速度 u は、図2.2に示すように、a-Si相からc-Si相へ変態する速度 $u_{a \rightarrow c}$ と反対方向に変態する速さ $u_{c \rightarrow a}$ の差で表すことができる。それぞれの速度はa-Si相から poly-Si相へ変態するときの活性化エネルギーを F_a とすれば、

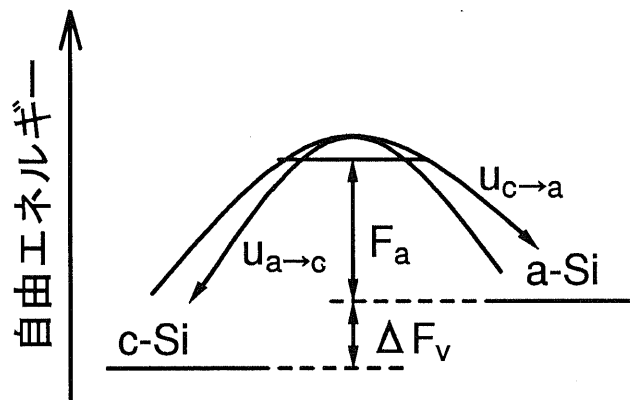
$$u_{a \rightarrow c} = u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

$$u_{c \rightarrow a} = u_0 \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_v}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

と表すことができる。したがって、線成長速度 $u = u_{a \rightarrow c} - u_{c \rightarrow a}$ は

$$\begin{aligned} u &= u_{a \rightarrow c} - u_{c \rightarrow a} \quad (2.7) \\ &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) - u_0 \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_v}{k_B T}\right) \\ &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_v}{k_B T}\right)\right\} \end{aligned}$$

で与えられ、核生成頻度の場合と同様に、自由エネルギーの差 ΔF_v が大きいほど結晶の線成長速度 u が大きくなる。逆に、 ΔF_v が小さいときには u は小さくなり、 $\Delta F_v = 0$ となったところで結晶成長は起こらないことがわかる。



$$\begin{aligned}
 & u_{a \rightarrow c} = u_0 \exp(-F_a / k_B T) \\
 -) & u_{c \rightarrow a} = u_0 \exp\{-(F_a + \Delta F_v) / k_B T\} \\
 \hline
 & u = u_0 \exp(-F_a / k_B T) \{1 - \exp(-\Delta F_v / k_B T)\}
 \end{aligned}$$

図 2.2 線成長速度

2.4 結晶化率

結晶化の速度は核生成頻度 \dot{N} と結晶の線成長速度 u によって決まる。ここで、結晶化率が十分小さく、互いの結晶粒は接触しないと仮定すると線成長速度 u は時間 t によらず一定である。結晶化開始からの時間を t とすれば、 τ ($\tau \leq t$) 秒後に核生成した poly-Si の体積 V_p は

$$V_p = gu^3(t - \tau)^3 \quad (2.8)$$

とあらわせる。ただし、線成長速度 u は等方的であると仮定し、 g は結晶粒の形状で決まる定数で球状の場合 $4\pi/3$ である。また、結晶化率が $\chi(\tau)$ であるときの核生成頻度は $\dot{N}(\tau)(1 - \chi(\tau))$ であるから、 $\tau \sim \tau + d\tau$ 間の結晶化率の変化 $d\chi$ は

$$d\chi = V_p \dot{N}(\tau)(1 - \chi)d\tau \quad (2.9)$$

である。したがって結晶化率 χ は、

$$\frac{d\chi}{1 - \chi} = V_p \dot{N}(\tau)d\tau$$

$$\chi = 1 - \exp\left(-\int_0^t g\dot{N}(\tau)u^3(t - \tau)^3 d\tau\right) \quad (2.10)$$

で与えられる。一般的には、

$$\chi = 1 - \exp(-Bt^k) \quad (2.11)$$

と表すことができ、この式を Johnson-Mehl の式という [1-4]。線成長速度は時間によらず一定であると仮定したが、実際には図 2.3 に示すように、結晶がほとんど成長せずに結晶粒が十分小さいときには結晶粒は自由に成長できるが、結晶化が進み結晶粒径が大きくなると互いに接触し自由には成長できなくなり、実効的な線成長速度は遅くなる。つまり、Johnson-Mehl の式は、熱処理時間が短く、結晶粒径が十分小さいときに成立する式である。

核のできる場所が決まっている場合、残存している核のできる場所の数は $\bar{N} \exp(-\nu t)$ で与えられる。ここで、 \bar{N} は相変態前の核生成できる場所の数、 ν はその場所での核生成頻度であり、時間には依存しないと仮定すると、全体での核生成頻度 \dot{N} は $\bar{N}\nu \exp(-\nu t)$ となる。 ν が非常に大きいと仮定すると、式(2.10)は

$$\chi = 1 - \exp(-g\bar{N}u^3 t^3) \quad (2.12)$$

となる [3, 5, 6]。

また、核生成頻度 \dot{N} が時間によらず一定であると仮定すると式(2.10)は積分が実行できて、

$$\chi = 1 - \exp\left(-\frac{g\dot{N}u^3}{4}t^4\right) \quad (2.13)$$

となる。a-Siから多結晶化させた場合、 $k = 3$ よりも $k = 4$ の方が実験と良い一致をすることが報告されており、本研究においては式(2.13)を結晶化率の式とする。また、 $\frac{g\dot{N}u^3}{4}$ は結晶化速度の指標となるものであり、この値が小さいときには結晶化速度は小さくなり、逆に、この値が大きいつきには結晶化速度も大きくなる。本研究における結晶化速度はこの正味の結晶化速度を意味する。

2.5 歪みが存在する場合の結晶化のモデル

歪みが存在する場合のヘルムホルツの自由エネルギーは無歪み時のヘルムホルツの自由エネルギー F_0 に歪みエネルギーを加えたものであるから、歪みが存在する場合のa-Siとc-Siのヘルムホルツの自由エネルギーの ΔF_v は

$$\begin{aligned} \Delta F_v &= F_v^{a-Si} - F_v^{c-Si} \\ &= (F_0^{a-Si} + E_{strain}^{a-Si}) - (F_0^{c-Si} + E_{strain}^{c-Si}) \\ &= (F_0^{a-Si} - F_0^{c-Si}) - (E_{strain}^{c-Si} - E_{strain}^{a-Si}) \\ &= \Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca} \end{aligned} \quad (2.14)$$

ただし、 $\Delta F_0^{ca} = F_0^{a-Si} - F_0^{c-Si}$ 、 $\Delta E_{strain}^{ca} = E_{strain}^{c-Si} - E_{strain}^{a-Si}$ である。

図2.4に示すように、a-Si相からc-Si相へSi原子が移動するときの活性化エネルギー F_a^{ac} は無歪みの場合と比べてa-Si中の弾性歪みエネルギー E_{strain}^{a-Si} だけ小さくなる。また、c-Si相からa-Si相へ原子が移動するときの活性化エネルギー F_a^{ca} は、 E_{strain}^{c-Si} だけ小さくなる。したがって、 $u_{a \rightarrow c}$ 、 $u_{c \rightarrow a}$ は、

$$u_{a \rightarrow c} = u_0 \exp\left(-\frac{F_a - E_{strain}^{a-Si}}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

$$u_{c \rightarrow a} = u_0 \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_0 - E_{strain}^{c-Si}}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

のように与えられ、線成長速度 u は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} u &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a - E_{strain}^{a-Si}}{k_B T}\right) - u_0 \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_0 - E_{strain}^{c-Si}}{k_B T}\right) \\ &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a - E_{strain}^{c-Si}}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca}}{k_B T}\right)\right\} \end{aligned}$$

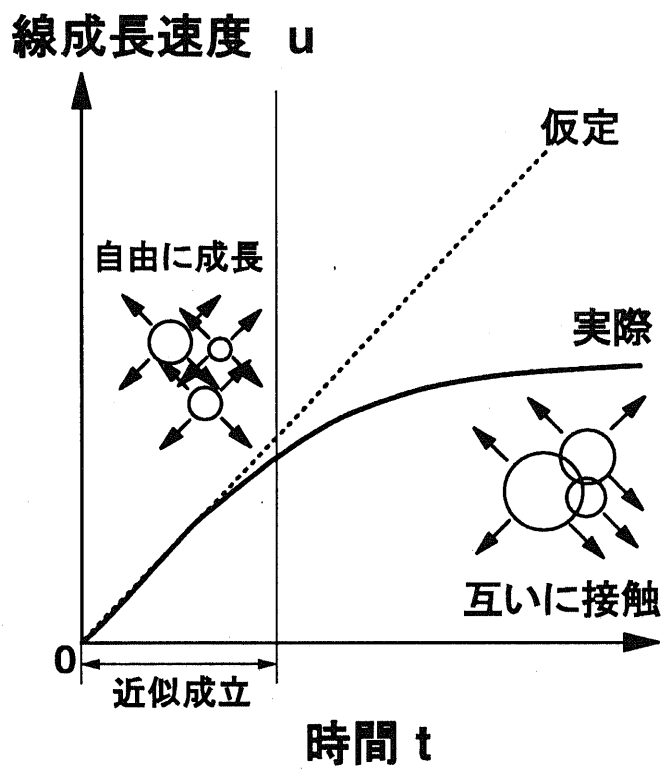
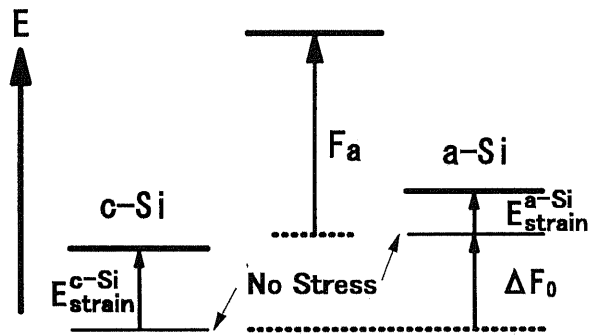


図 2.3 実際の線成長速度



$$\begin{aligned}
 u(a \rightarrow c) &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a - E_{\text{strain}}^{a\text{-Si}}}{k_B T}\right) \\
 +) \quad u(c \rightarrow a) &= -u_0 \exp\left(-\frac{F_a + \Delta F_0 - E_{\text{strain}}^{c\text{-Si}}}{k_B T}\right) \\
 \hline
 u &= u_0 \exp\left(-\frac{F_a - E_{\text{strain}}^{c\text{-Si}}}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_0 - \Delta E_{\text{strain}}^{ca}}{k_B T}\right)\right\} \\
 &\sim u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_0 - \Delta E_{\text{strain}}^{ca}}{k_B T}\right)\right\} \\
 &\quad (\Delta E_{\text{strain}}^{ca} = E_{\text{strain}}^{c\text{-Si}} - E_{\text{strain}}^{a\text{-Si}})
 \end{aligned}$$

図 2.4 弾性歪みエネルギーと線成長速度

$$\begin{aligned}
&\sim u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca}}{k_B T}\right)\right\} \\
&= u_0 \exp\left(-\frac{F_a}{k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_v}{k_B T}\right)\right\}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

ただし、 $E_{strain}^{c-Si} \ll F_a$ を使った。式(2.17)は無歪み時の線成長速度を表している式(2.8)と全く同じ形をしており、ヘルムホルツの自由エネルギーに歪みの効果を導入しただけの式となっていることがわかる。

また、核生成頻度においても、ヘルムホルツの自由エネルギーに歪みの効果を導入することによって与えられ、式(2.4)は、

$$\begin{aligned}
\dot{N} &\propto \exp\left(-\frac{\Delta F_r^*}{k_B T}\right) \\
&= \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca})^2 k_B T}\right)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

となる。よって、歪みが存在する場合の結晶化速度の指標である $\frac{g\dot{N}u^3}{4}$ は

$$\begin{aligned}
\frac{g\dot{N}u^3}{4} &\propto \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta F_v^2 k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_v}{k_B T}\right)\right\}^3 \\
&= \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca})^2 k_B T}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_0 - \Delta E_{strain}^{ca}}{k_B T}\right)\right\}^3
\end{aligned} \tag{2.19}$$

となる。したがって、 $\Delta E_{strain}^{ca} > 0$ のとき、結晶化速度が小さくなり、逆に、 $\Delta E_{strain}^{ca} < 0$ のとき大きくなるのがわかる。一般的には結晶化速度は歪みによって大きくなるといわれている。この場合、歪みは、結晶化の前後で蓄積されている歪みは緩和することによって $E_{strain}^{c-Si} = 0$ となり、その結果、 $\Delta E_{strain}^{ca} = -E_{strain}^{c-Si}$ となって結晶化速度が増加すると考えられている。しかし、結晶化の前後で歪みが緩和しない場合には、必ずしも $\Delta E_{strain}^{ca} < 0$ とはなる必要はなく、 $\Delta E_{strain}^{ca} > 0$ となって結晶化速度が減少することは十分に起こりうることに注意しなければならない。

単位体積あたりの弾性歪みエネルギー E_{strain} は E をヤング率、 ν をポアソン比、 ε を歪み量とし、それらが等方的であると仮定すると、

$$\begin{aligned}
E_{strain} &= \frac{1}{2} \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_x^2 + \frac{1}{2} \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_y^2 \\
&= \frac{E}{1-\nu} \varepsilon^2 \\
&= K \varepsilon^2
\end{aligned} \tag{2.20}$$

と表せる。ただし、2軸での弾性定数 $K = \frac{E}{1-\nu}$ であり、 $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y$ を使った。表 2.1 に示すように、a-Si の 2 軸での弾性係数 K は c-Si のそれのおよそ 60% である。つまり、結晶化の前後で歪みが緩和しないと仮定すると、結晶化率が十分小さいときには膜の歪みはほぼ一定であると考えられるので、c-Si と a-Si との弾性歪みエネルギーの差 ΔE_{strain}^{ca} は、

$$\begin{aligned} \Delta E_{strain}^{ca} &= K^{c-Si} \varepsilon^2 - K^{a-Si} \varepsilon^2 \\ &= \Delta K^{ca} \varepsilon^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

となり、弾性定数の差の分だけ c-Si 中の弾性歪みエネルギーは a-Si のそれよりも大きくなる。つまり、 $\Delta E_{strain}^{ca} > 0$ ということになり、結晶化速度は小さくなることが予想される。

これまでの歪みと結晶化過程についての議論の中で塑性歪みと弾性歪みとを分けて議論されたことはなく、相変態に伴って蓄積されている歪みが緩和しないというモデルは一般的ではなく、このモデルを検証する必要がある。そこで、このモデルの正当性については式 (2.19) で ε を変数、 ΔF_0 と σ をパラメータとして実験結果をフィッティングし、その結果とすでに報告されている ΔF_0 と σ を比較することによって行う。

表 2.1 a-Si と c-Si の弾性係数 [2, 8, 9]

物質	$E/(1 - \nu)$ [dyn/cm ²]
a-Si	6.2(H:0%) $\sim 10 \times 10^{11}$
c-Si(Si(100))	18.05×10^{11}

(Young Modulus, ν : Poisson ratio)

第2章の参考文献

- [1] M.A. Johnson and R.F. Mehl, Trans. AIME **90**, 416 (1939).
- [2] M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
- [3] M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
- [4] M. Avrami, J. Chem. Phys. **9**, 177 (1941).
- [5] R.B. Iverson, PhD thesis Massachusetts Institute of Technology (1987).
- [6] N. Yamauchi, J. Appl. Phys. **75**, No. 7, 3235 (1994).
- [7] "Properties of AMORPHOUS SILICON (second edition)", EMIS Datareviews Series No.1 (INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London and New York, 1989).
- [8] Y. Tatsumi, M. Shigi and M. Hirata, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 1465 (1978).
- [9] W.A. Brantley, J. Appl. Phys. **44**, 534 (1973).

第3章

核生成に及ぼす界面からの歪みの効果

3.1 はじめに

a-Si膜の結晶化の始まる場所についてはこれまで基板との界面から始まると考えられているが、清浄な a-Si 膜表面が得られている場合には表面から結晶化が始まるという報告もある。また、膜厚が厚い場合についてはほとんど研究されていない。ここでは熔融石英基板上の膜厚 $3\mu\text{m}$ の a-Si 膜について、a-Si 表面からと poly-Si/SiO₂ 界面からのラマンスペクトルを測定しそれを界面からの歪みという観点から比較した。

3.2 実験の方法

3.2.1 試料の準備

0.5mm の石英基板上に表 3.1 に示す条件で RF スパッタ装置により、およそ $3\mu\text{m}$ の a-Si を堆積した。その試料を図 3.1 に示す温度プロファイルを持つ電気炉で 1000, 750°C の熱処理を施し、それらの次章で述べる光学系を用いて poly-Si の表面と界面のラマンスペクトルを測定した。プローブ光 (488nm) の c-Si への侵入長 $\lambda_{488\text{nm}}^{c-Si}$ は 500nm 程度である [10]。ラマン散乱光の強度 I は、入射光の強度を I_0 、試料表面からの深さを z をすれば、

$$I = I_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_{488\text{nm}}^{c-Si}}\right) dz \quad (3.1)$$

$$= I_0 \frac{\lambda_{488\text{nm}}^{c-Si}}{2} \quad (3.2)$$

で与えられる。一方、表面からの深さ $3\lambda_{488nm}^{c-Si} \sim 1.5\mu\text{m}$ (a-Siの膜厚の1/2) までの強度 I' は、

$$\begin{aligned} I' &= \int_0^{3\lambda_{488nm}^{c-Si}} \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_{488nm}^{c-Si}}\right) dz \\ &= I(1 - e^{-6}) = 0.999999 I \\ &\sim I \end{aligned} \quad (3.3)$$

であるから、表面側と界面側とを完全に分離した測定になっているといえる。また、試料の断面をSEMで2次電子像を観察した。観察の際には、断面をSeccoエッチャント (HF(50%) : H₂O : K₂Cr₂O₇(s) = 50cc : 25cc : 1.1g) により a-Si を異方性エッチングした後、石英基板の帯電防止のために真空蒸着法によって約25nmのAuをコーティングした試料を使った。

RFスパッタ装置で堆積した a-Si には水素(H)が入っていないので、Hを含む a-Si 膜として、Si(100)にウェット酸化膜1 μm をつけ、その上にPECVDで3 μm の a-Si 膜を堆積した試料を用意した。製膜条件を表3.2に示す。それを650°Cで25時間熱処理した試料の顕微ラマン分光法でラマンスペクトルも測定した。ただし、界面側の poly-Si 膜の状態は酸化膜をリフトオフしたものを使った。リフトオフした試料はひび割れているので顕微ラマンによってひび割れていない部分を選んで測定した。

3.2.2 光学系

ラマンスペクトルの測定には表3.3に示す条件で行った。熔融石英基板 (SiO₂ 基板) からのラマン散乱は図3.2からもわかるように a-Si のラマンピークの位置 480cm⁻¹付近で非常に大きく、c-Si のラマンピークの位置 520cm⁻¹付近で大きく減少する。なお、3.2の試料は、熔融石英基板の裏に光学フォノンがなくラマン散乱が起こらないAlを真空蒸着したものを使った。図 a-Si のラマンスペクトルは半値全幅が非常に大きく、強度の小さいスペクトルである (図3.3)。このため、SiO₂基板からのラマン散乱が強すぎそのままでは poly-Si/SiO₂ 界面側から結晶化率が小さいときの poly-Si のラマンスペクトルを測定することはできない。そこで、図3.4に示すように試料と分光計との間に偏光子を入射光とは直角の向きに入れ、SiO₂基板からのラマン散乱光を poly-Si と強度と同程度まで除去した。

3.2.3 熔融石英基板からのラマン散乱光の除去

偏光子を入れたときのラマンスペクトルとさらにそのスペクトルから SiO₂ 基板のスペクトル (図3.2) を引き算したスペクトルを図3.5に示す。poly-Si+SiO₂

表 3.1 a-Si の製膜条件

ターゲット	Si	
RF パワー	入力	160 W
	反射	30 W
Ar 圧力	$2.2 \sim 2.4 \times 10^{-2}$ Torr	
温度	室温 (水冷)	
堆積速度	1 $\mu\text{m}/\text{h}$	
堆積時間	3 h	
膜厚	3 μm	

表 3.2 PECVD による a-Si の堆積条件

ガス	Ar	148 cpm
	SiH ₄	2 cpm
圧力	1 Torr	
プラズマパワー	入力	44 W
	反射	4 W
温度	350°C	
堆積速度	1 $\mu\text{m}/\text{h}$	
堆積時間	30 min.	
膜厚	0.5 μm	

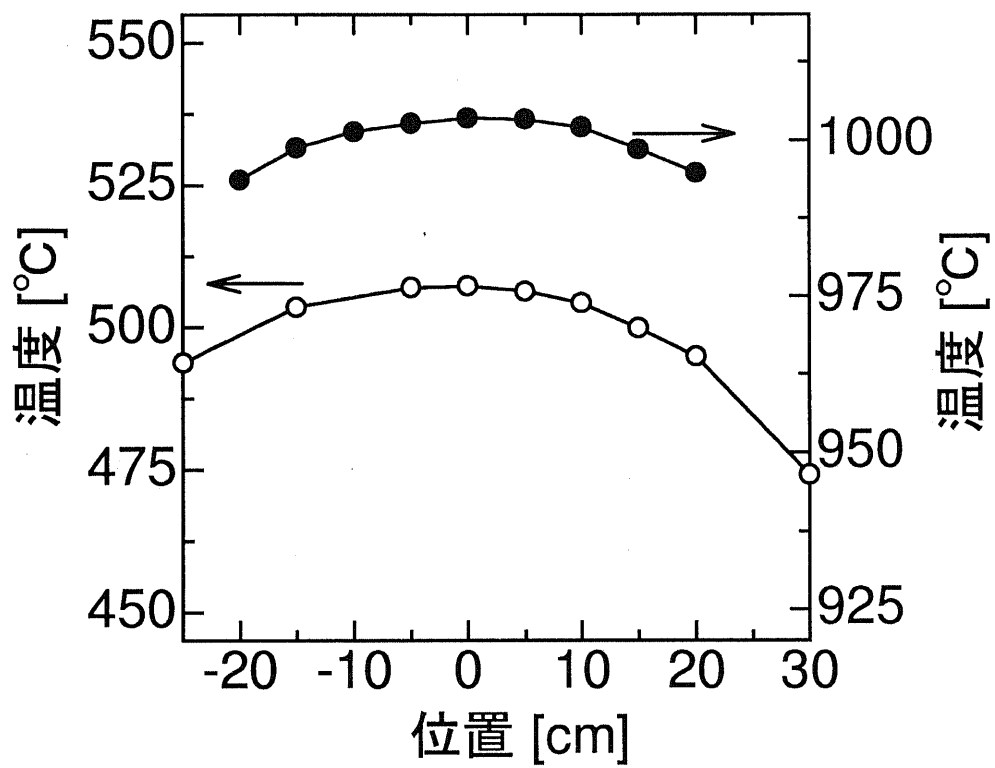


図 3.1 電気炉の温度プロファイル

表 3.3 分光器に関する測定条件

モノクロメータ	トリプル (JEOL JRS-400T)	
配置	疑似後方散乱配置	
スリット	入口	400 μm
	中間	960 μm
	出口	400 μm
スポット幅	400 μm	
積算時間	10 s	
測定点	4 point/ cm^{-1}	
偏光子	励起光の偏光に対して垂直	
レーザー	Ar ⁺ レーザー (Spectra-Physics stabilite 2017)	
励起光強度	100 mW	
励起光波長	488 nm	

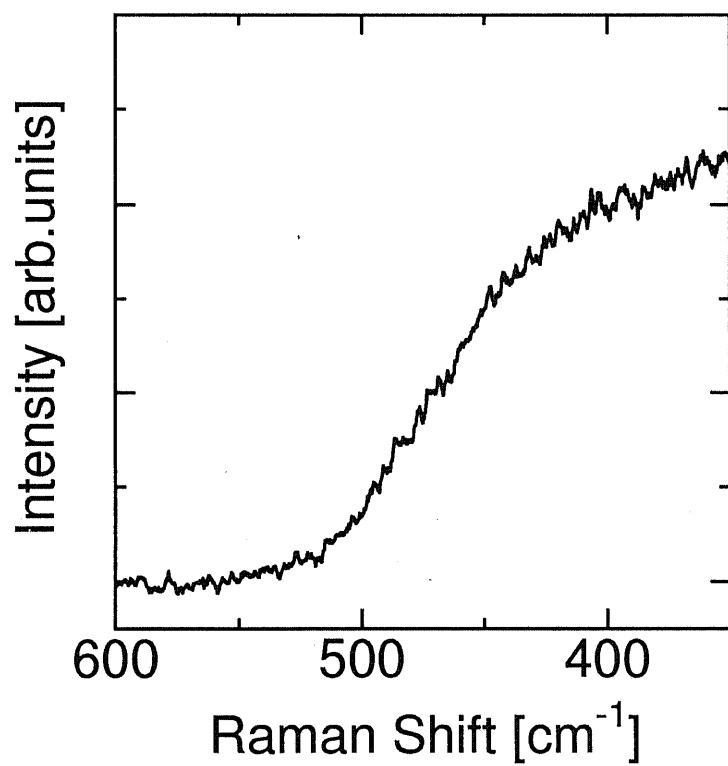


図 3.2 熔融石英基板のラマンスペクトル(偏光子垂直に挿入)

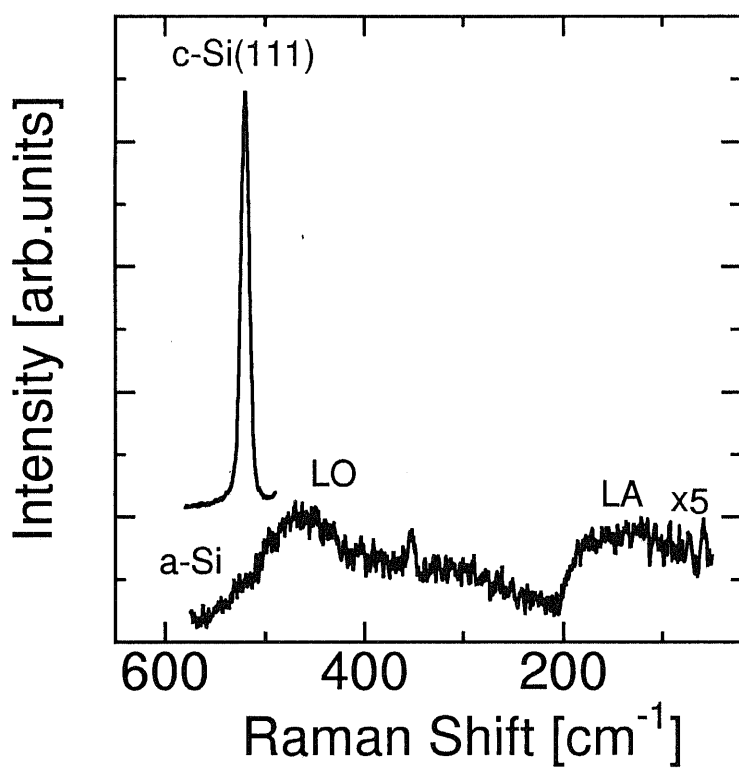


図 3.3 a-Si と c-Si のラマンスペクトル

基板から SiO_2 基板のスペクトルを引き去った poly-Si のスペクトルを見ると、低波数側にテールをひいている典型的な poly-Si のスペクトルの形をしており、界面側の poly-Si の測定ができていることがわかる。図 3.6 に示すように、a-Si と poly-Si ラマンスペクトルの偏光依存性が全く同じである。つまり、偏光子を入れても入れなくても得られるスペクトルの形は同じということであり、図 3.5 の poly-Si のスペクトルをそのまま界面側の poly-Si のスペクトルとしてよいということである。また、表面側からラマンスペクトルを測定する際も図 3.4 の光学系を使った。

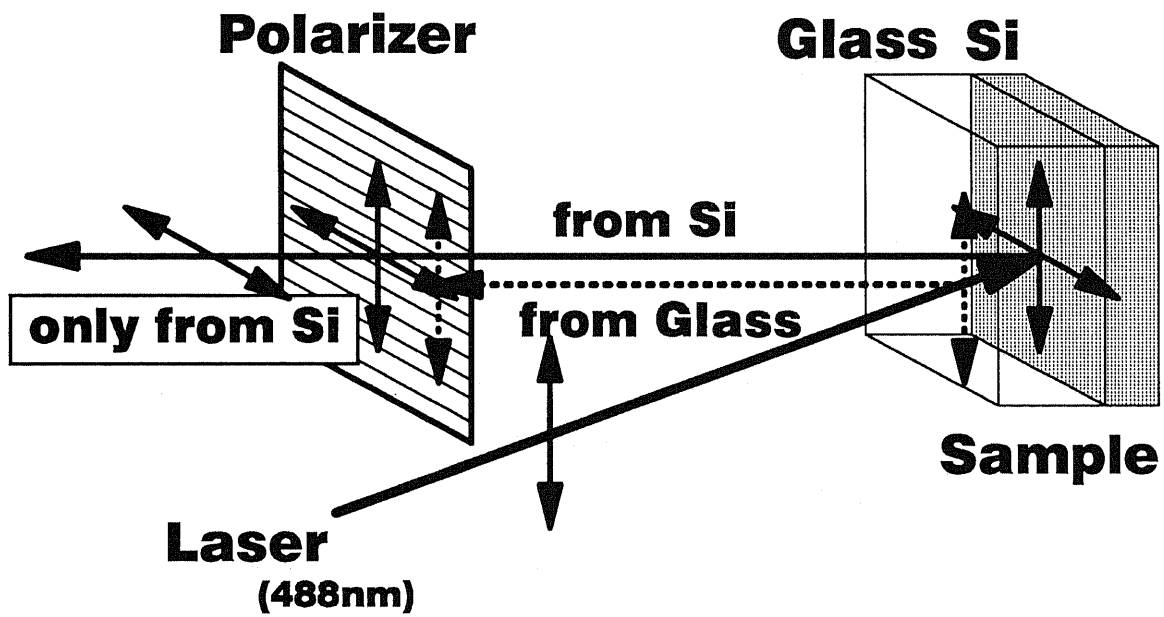


図 3.4 a-Si/SiO₂のラマンスペクトルを測定する際の光学系

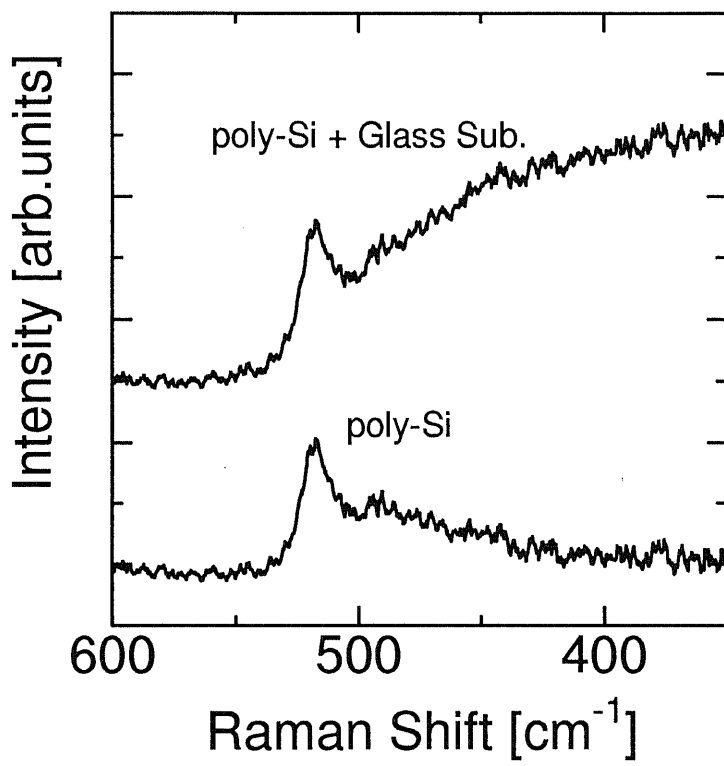


図 3.5 界面側の poly-Si のラマンスペクトル

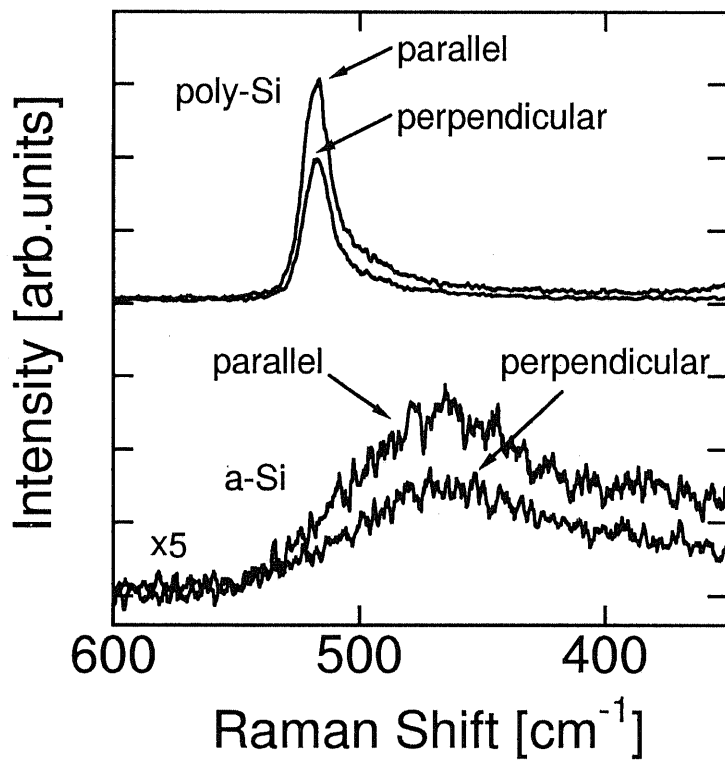


図 3.6 a-Si と poly-Si のラマンスペクトルの偏光依存性

3.2.4 結晶化率 χ の見積もり

poly-Siの表面側と界面側とでは、石英基板の表面で励起光や散乱光が反射するなどして界面側のスペクトルの強度は表面側と比べて小さくなる。したがって、強度に関係なく相対的な強度で議論しなければならない。

poly-Siのラマンスペクトルは図3.7に示すように低波数側にテールを引く形をしており、 520cm^{-1} 付近の鋭いピークはc-Siによるピークであり、低波数にテールを引いている部分は、 480cm^{-1} 付近の幅の広いa-Siによるピークであると考えられる(図3.3)。そこで、図3.7に示すように、poly-Siのラマンスペクトルを最小2乗法によりフィッティングし2つのピークに分割し、次式から結晶化率を見積もった。ただし、c-Siのピークは、Lorentz型、a-SiのピークはGauss型としてフィッティングを行った。

$$\chi = \frac{I_c}{I_c + \gamma I_a} \quad (3.4)$$

を使った。ただし、 I_c, I_a はそれぞれ、c-Siからのラマンピークの面積とa-Siからのラマンピークの面積である。また、 γ はc-Siとa-Siの散乱断面積の比であり、結晶化率や結晶粒径の大きさなどによって変化する量であるが、ここでは $\gamma = 1$ を使った。ここでは、結晶化率の絶対的な量は必要なく、相対的なものだけを考えているので $\gamma = 1$ としても十分である。

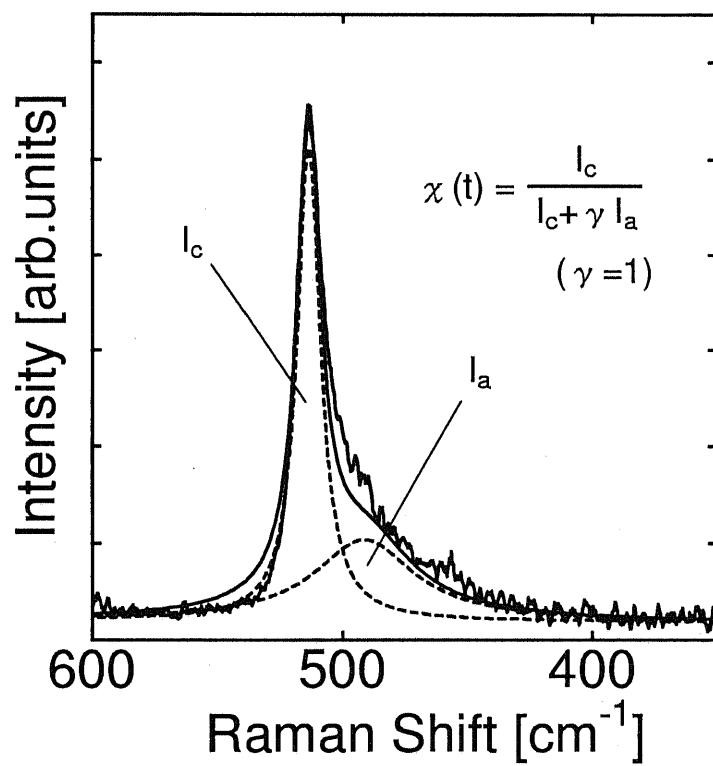


図 3.7 ラマンスペクトルからの見積もられる結晶化率の計算法

3.3 結果と考察

図3.8に表面と界面の熱処理時間と結晶化率との関係を示す。明らかに界面では表面よりも結晶化が遅れているということがわかる。また、熱処理温度1000°Cの表面や熱処理750°Cの表面と界面では結晶化率が0.8程度であるのに対し、熱処理温度1000°Cの場合の界面では0.5程度のところで飽和してしまっていることがわかる。次に、図3.9に熱処理時間と結晶シリコンのラマンピークのシフトとの関係を示す。低波数にシフトしているほど引っ張り応力が加わっているのであるが、明らかに界面では表面よりも強い応力を受けていることがわかる。すなわち、応力が加わっているほど結晶化が遅れるということがわかる。さらに、図3.10に750°C,20時間の熱処理をした試料の表面と界面のラマンスペクトルを示す。結晶シリコン(c-Si)を示す 520cm^{-1} 付近のラマンピークの半値全幅は結晶性が悪いほど大きくなるのであるが、図3.10にから、界面の方が表面よりも約 1cm^{-1} だけ大きいということがわかる。すなわち、結晶化率が同程度であっても、界面の結晶性は表面の結晶性と比べると悪いということである。ただし、ここで言っている結晶性には結晶粒径が小さいということも含んでおり、ラマンスペクトルからではこれらのことを分離することはできない。

図3.11に750°Cで熱処理したときの試料断面のSEM像を示す。これからも明らかに表面から結晶化が始まっている様子がわかり、ラマンスペクトルの測定の結果と一致する。また、750°C,20時間の熱処理をした試料の断面のSEM像からわかるように表面では結晶粒が見えているのに対し界面はSeccoエッチャントによって大きくエッチングされていることから、界面でのpoly-Siの結晶性は悪い、あるいは粒径が小さいということがわかる。これは界面でのラマンピークの半値全幅が表面よりも大きいという結果と一致する。さらに詳しくみると、poly-Si層はおおよそ3層に分かれており、中心付近の層はその他の層と比べて深くエッチングされていることがわかる。これは次のように考えられる(図3.12)。歪みの影響によってまず表面から結晶化が始まる。次に、 SiO_2 の界面による核の活性化エネルギーの低下によって界面からも結晶化が始まる。したがって、中心付近の結晶化がもっとも遅れた。

このような表面から結晶化が始まる現象は、図3.13に示すように、PECVDで堆積したa-Si膜についても明らかに生じている。また、この結果は溶融石英基板と水晶基板との差はあるが参考文献[2]の結果にも一致する。PECVDによるa-Siは SiH_4 ガスを原料としているため、その膜中には多量の水素を含んでいる。つまり、表面から結晶化が始まる現象は水素の影響はなく、堆積法にはあまり依存しないと考えられる。膜中の水素は 2100cm^{-1} 付近の Si-H_x の赤外吸収を測定することで確認できる。図3.14にPECVDで堆積したa-Siの赤外吸

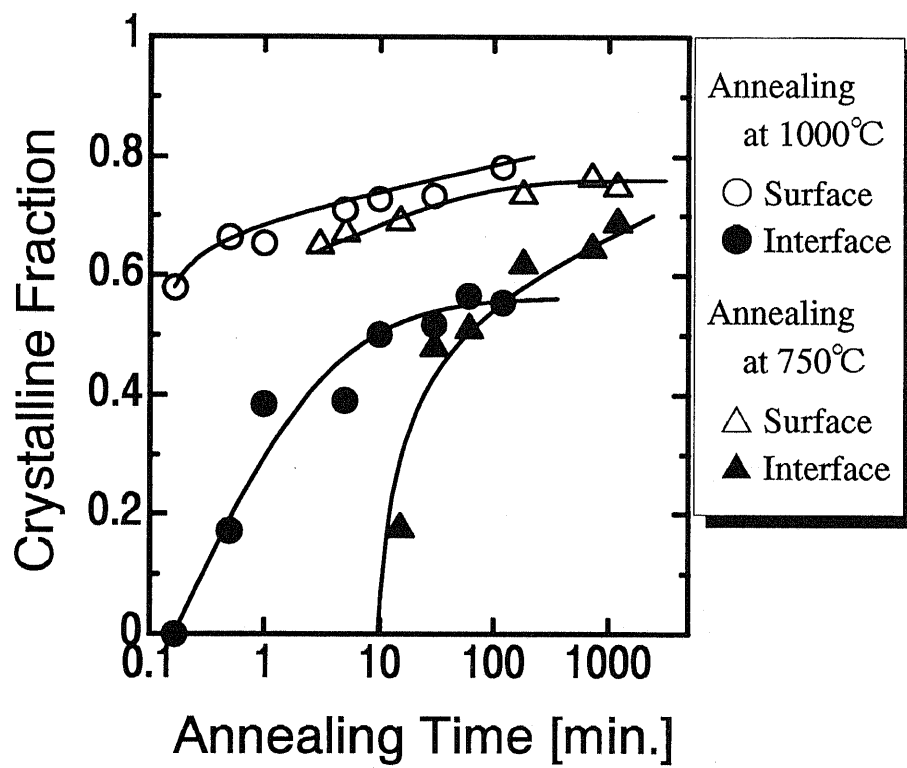


図 3.8 表面と界面とでの結晶化率の違い

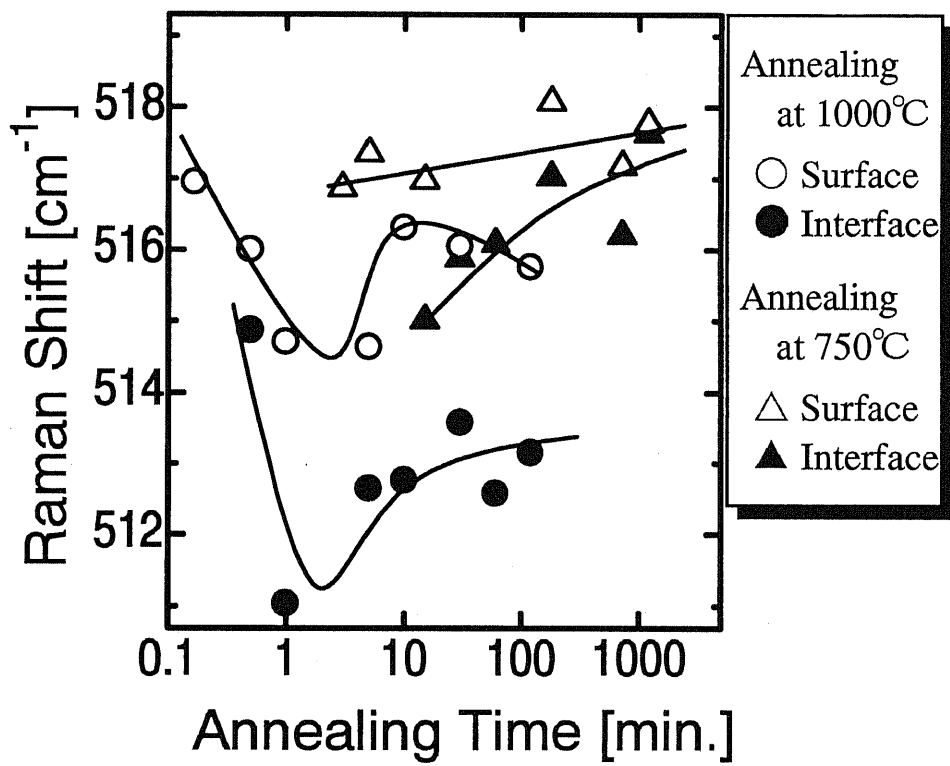


図 3.9 表面と界面とでのラマンシフトの違い

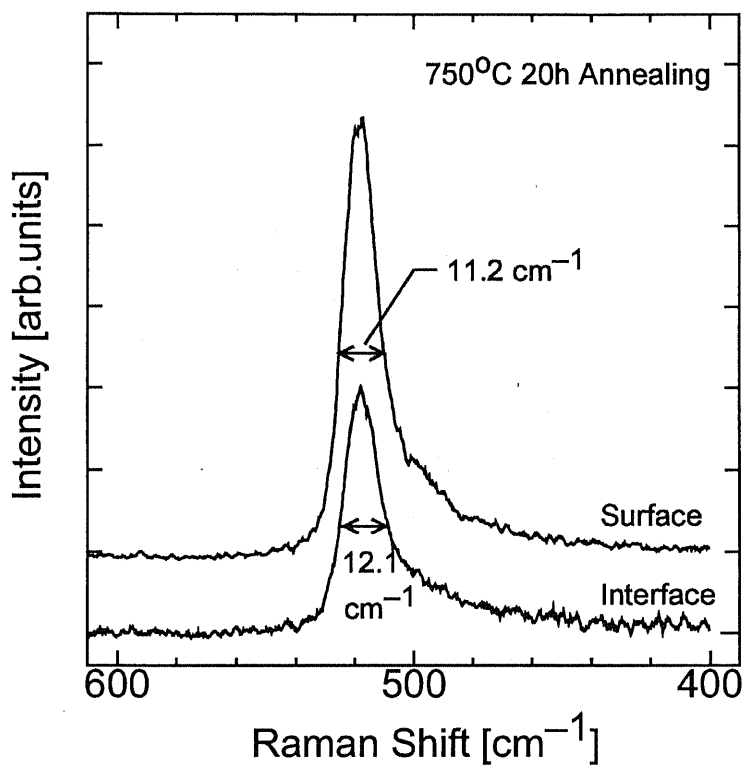
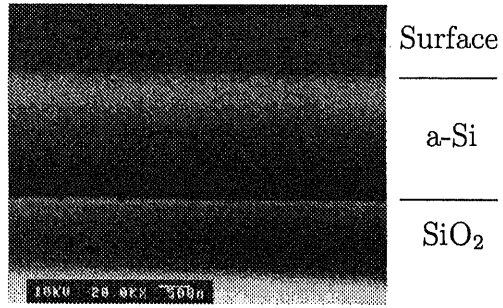
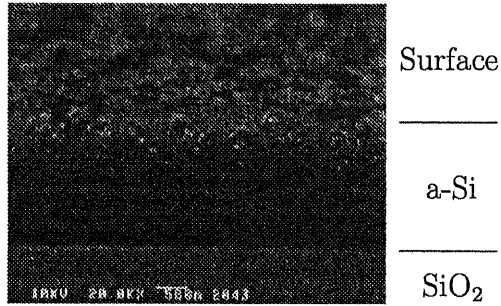


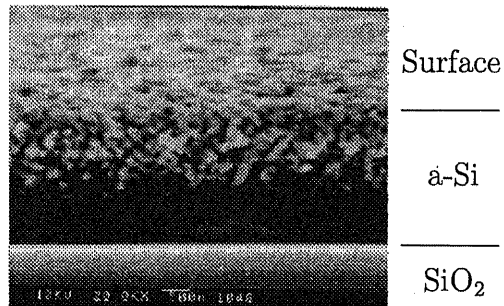
図 3.10 表面と界面とでの半値全幅の違い



(a)750°C 1min.



(b)750°C 2min.



(c)750°C 20h.

図 3.11 熱処理温度 750°C の poly-Si 層の断面 SEM 像

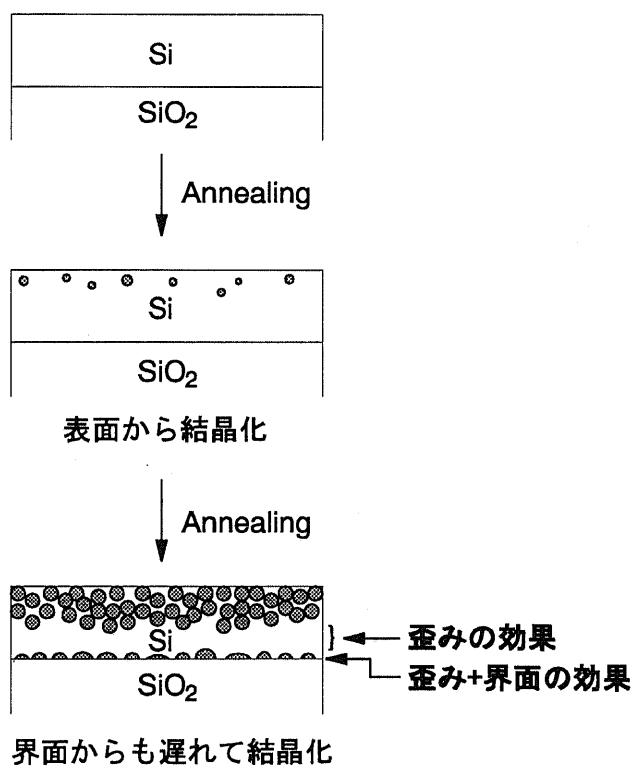


図 3.12 SEM 像を説明する結晶化のモデル

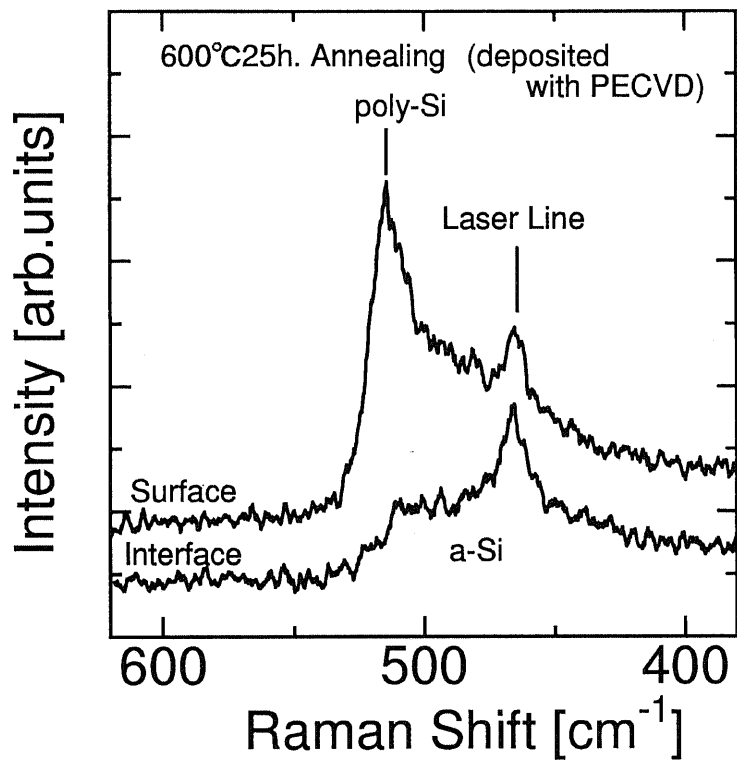


図 3.13 PECVDで堆積した a-Si を熱処理したときの表面と界面のラマンスペクトル

収スペクトルを示す。ただし、測定法はFT-IRによる反射法で、リファレンスとしてガラス上のAlの真空蒸着膜を使用した。

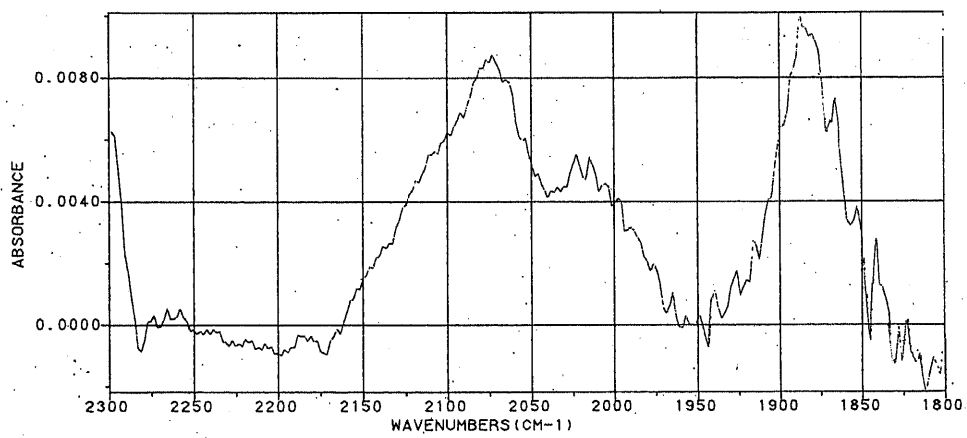


図 3.14 PECVD で堆積した a-Si の赤外吸収スペクトル

3.4 まとめ

レーザラマン分光法により、RFスパッタで堆積した a-Si を熱処理することによって作成した poly-Si の表面側と poly-Si/SiO₂ 界面側のラマンスペクトルを測定した。その結果、一般的に言われているのとは逆に表面側から結晶化が始まっていた。これは、SEM 像による観察によっても確かめられた。さらに、PECVD で堆積した a-Si から作成した poly-Si でも同様に表面側から結晶化が始まっており、界面で結晶化が遅れる現象は a-Si の堆積法には依存しないと考えられる。また、界面には非常に大きな歪みが蓄積されている。この歪みが結晶化を抑制したと考えられる。

第3章の参考文献

- [1] D.E. Aspnes and A.A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [2] Y.-H. Song, S.-Y. Kang, K.I. Cho, J.H. Kim and J.Y. Lee, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **424**, 243 (1997).

第4章

低結晶化率時の結晶化速度に及ぼす 歪みの効果

4.1 はじめに

第3章では歪みが a-Si の結晶化を遅らせることを定性的に示した。しかし、一般的には歪みは結晶化を促進するといわれている。したがって、さらに定量的に歪みと結晶化過程を扱い歪みが結晶化を遅らせるモデルを検証する必要がある。そこで、ここでは、歪みと結晶化率を定量的に扱い、歪み量 ε を変数、 ΔF_0 , σ をパラメータとして実験値を式(2.19)と(2.21)でフィッティングし、その結果得られたパラメータと文献値を比較することにより、第2章2.5節で示した歪みにより結晶化が遅延するモデルを検証する。

4.2 実験の方法

4.2.1 試料の準備

a-Si 膜に Si_3N_4 や SiO_2 キャップをつけて a-Si 膜に応力を加えた。また、歪み量はキャップの膜厚により調整した。応力測定用には表 4.1(a) に示す 2 種類を用意し、結晶化前の処理と同じ 500°C , 6h の熱処理を施した後、Si(100) 基板のラマンスペクトルを測定した。 500°C の熱処理は Si_3N_4 膜を安定化させる働きがある。図 4.1 に熱処理による Si_3N_4 膜を堆積させた Si(100) のラマンスペクトルの変化を示す。明らかに熱処理を加えない場合、Si のラマンスペクトルの強度が他の 2 つと比べて小さい。これは、熱処理の結果 Si_3N_4 の吸収係数が変化していることを示している。つまり、熱処理によって Si_3N_4 膜の膜質が変化することを示しており、熱処理を全く施していない試料を結晶化させる 750°C の熱

処理を施したときには、同時に Si_3N_4 膜の膜質まで変化してしまうということであり、このような Si_3N_4 膜の膜質の変化を抑制する必要がある。一方、 500°C 、6h の熱処理の後は 750°C 、4min. の熱処理を施してもほとんど強度が変わらない。 500°C の熱処理は結晶化が起こる温度 $\sim 600^\circ\text{C}$ よりも低いので 500°C 、6h の熱処理は a-Si の結晶化を起こすことなく Si_3N_4 を安定化できるということである。そこで、全ての試料は製膜後 500°C 、6h の熱処理を施すことにする。また、結晶化率の測定用の試料は、表 4.1(b) に示す 3 種類を用意した。これらの試料は、上述したように膜を安定化させるための 500°C 、6h の熱処理を施した後、 750°C で熱処理することにより結晶化させた。全ての膜は表 4.2 に示す条件で RF スパッタにより堆積した。このようなキャップをつけた試料を 500°C 、6h の熱処理を施した後、 750°C で a-Si 膜を結晶化させ、そのラマンスペクトルを測定し結晶化率を見積もった。結晶化率と時間の曲線から結晶化速度の指標である $\frac{gN_u^3}{4}$ を求め、これを式 (2.19) と (2.21) で歪み量を ε 変数、 ΔF_0 、 σ をパラメータとして最小 2 乗法によりフィッティングした。

4.2.2 電気炉の特性

本実験で熱処理に使用した電気炉は図 4.2 に示すように、熱伝対がガラス管内と炉の中心に備え付けてあり、直接ガラス管内の温度を測定している。図 4.3 に炉温度とガラス管内温度との関係を示す。炉温度よりもガラス管内温度はおよそ 100°C だけ高いことがわかる。試料をおいている位置を考えるとガラス管内温度が試料の温度と近いと考えられるので、今後、熱処理温度をいう場合はガラス管内の温度を指す。さらに、炉が動くようになっておりガラス管の中を完全に導入ガスによって置換してから熱処理ができるようになっている。 500°C で熱処理する際にはこの機能を利用してガラス管内を完全に Ar+H(6%) で置換してから熱処理を施した。ガラス管温度 500°C のときの温度プロファイルを図 4.4 示す。試料は $498\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲 25mm の中心に置いて熱処理を施した。結晶化させる温度 $^\circ\text{C}$ の熱処理の際には温度の立ち上がり時間が重要であるので、熱処理の際には図 4.5 に示すようにガラス管内温度を 770°C にセットし、ボート入れることでガラス管内を 1.5min. 以内に本来の熱処理の温度 750°C に下げ $750\pm 2^\circ\text{C}$ で温度を調節した。つまり、実際の試料の温度も 1.5min. 以内に 750°C になっていると考えられる。また、試料の挿入時は Ar+H(6%) の流量を $1.0\ell/\text{min.}$ に上げ挿入 2min. 後に本来の流量 $0.1\ell/\text{min.}$ に下げた。ガラス管の容量が 1ℓ であるので試料挿入 2min. で十分ガラス管内は Ar+H(6%) に置換されていると考えてよい。試料を置く位置も重要である。図 4.6 に 750°C のときの炉の温度プロファイルを示す。 $748\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲はおよそ 25mm あり、試料の幅が 3mm であるので十分この範囲に試料を素早く置くことが可能である。実際に

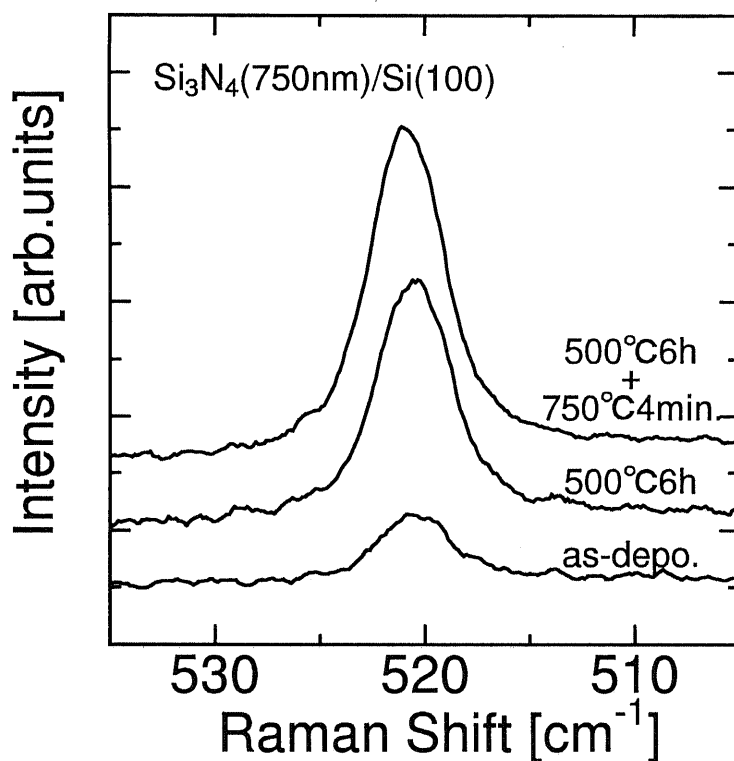


図 4.1 Si_3N_4 を堆積させたSi(100)の熱処理によるラマンスペクトルの変化

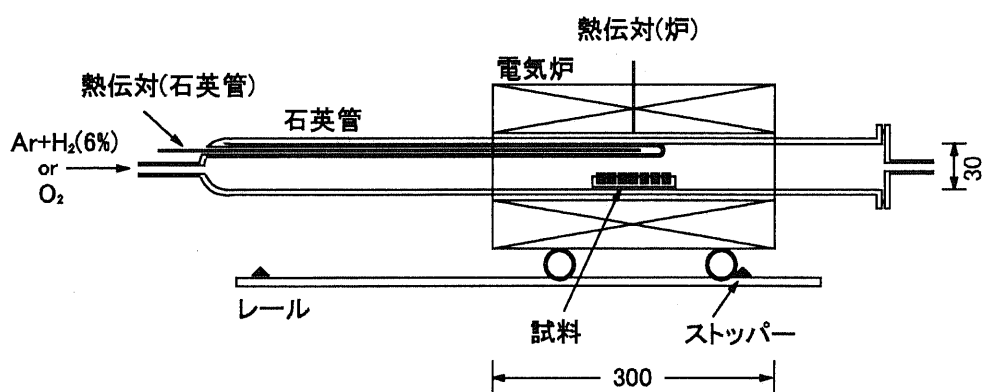


図 4.2 電気炉の構造

表 4.1 試料の構造

(a) 応力測定用

応力測定用	
1	Si ₃ N ₄ (50~1250nm)/Si(100)
2	SiO ₂ (50~500nm)/Si ₃ N ₄ (1000nm)/Si(100)

(b) 結晶化率測定用

結晶化率測定用	
1	Si ₃ N ₄ (50~1000nm)/a-Si(1.5μm)/Si ₃ N ₄ (50nm)/Si(100)
2	SiO ₂ (200~600nm)/Si ₃ N ₄ (750nm)/a-Si(1.5μm)/Si ₃ N ₄ (50nm)/Si(100)
3	SiO ₂ (200~600nm)/a-Si(1.5μm)/Si ₃ N ₄ (50nm)/Si(100)

表 4.2 a-Si, Si₃N₄, SiO₂膜の製膜条件

		a-Si	Si ₃ N ₄	SiO ₂
ターゲット		Si	Si ₃ N ₄	SiO ₂
RF パワー	入力	160 W	200 W	
	反射	30 W		
Ar 圧力		2.2 ~ 2.4 × 10 ⁻² Torr		
温度		室温 (水冷)		
堆積速度		1 μm/h	0.65 μm/h	0.33 μm/h
堆積時間		1.5 h	-	-
膜厚		1.5 μm	-	-

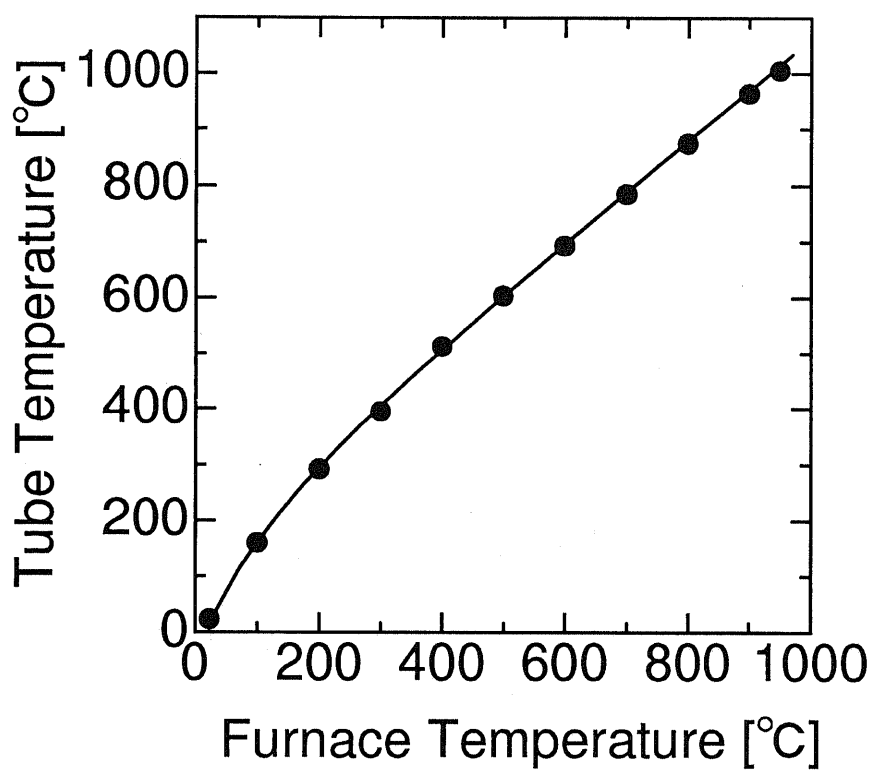


図 4.3 炉温度とガラス管内温度と関係

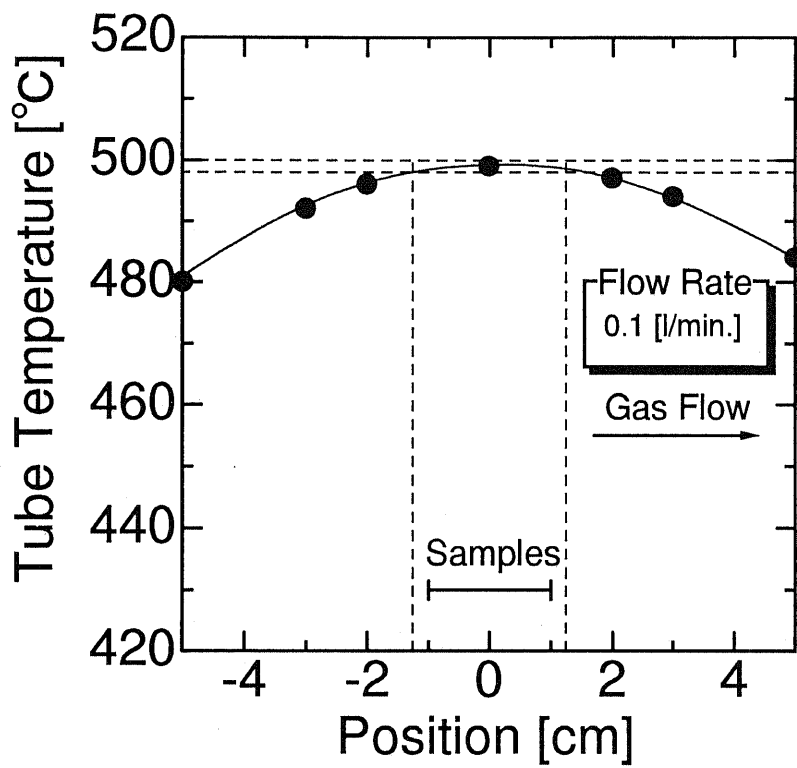


図 4.4 ガラス管内温度 500°C のときの電気炉の温度プロファイル

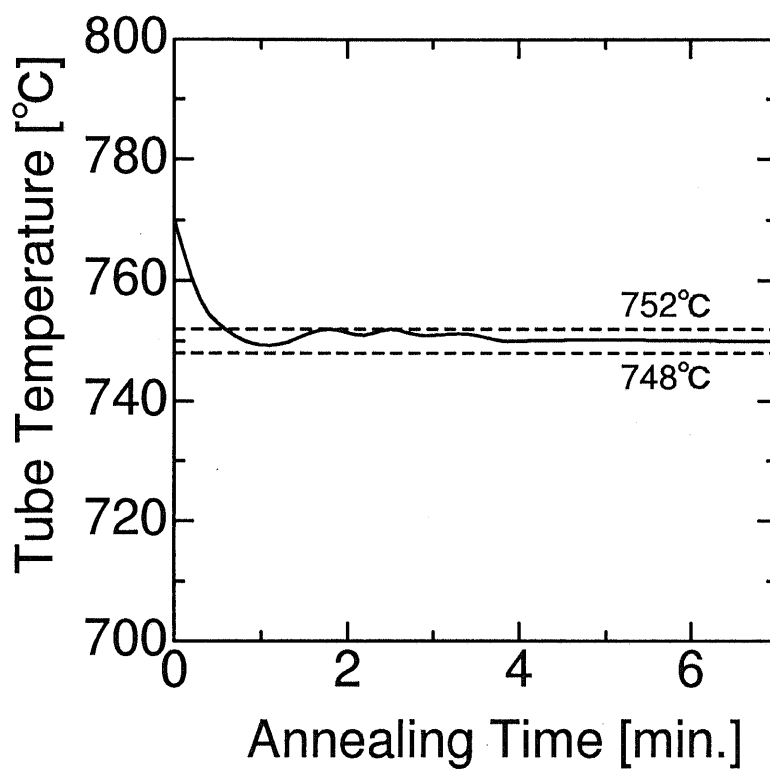


図 4.5 試料を挿入したときのガラス管内温度の変化

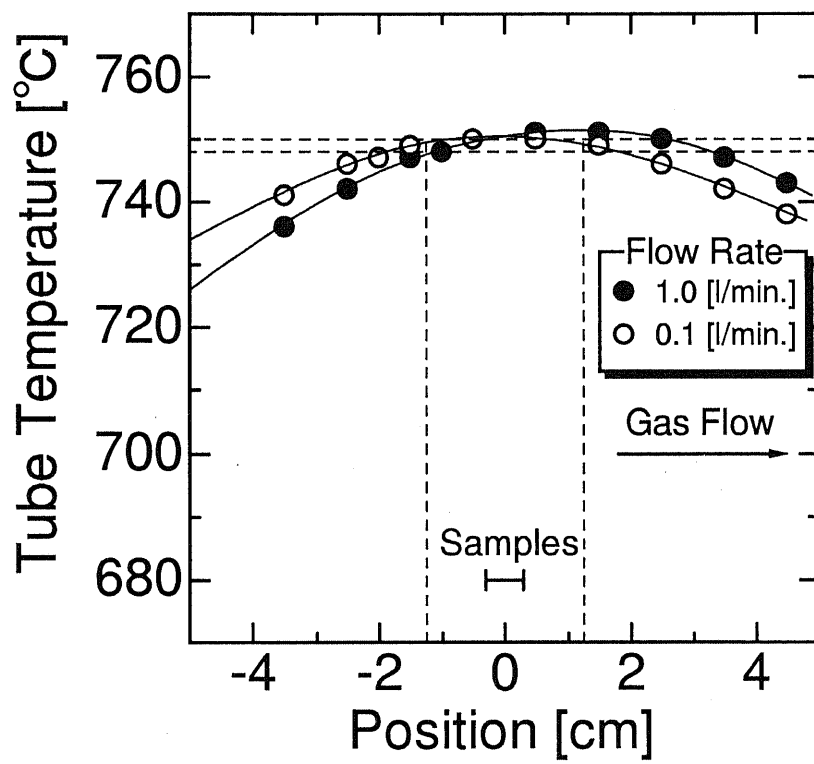


図 4.6 ガラス管内温度 750°C のときの電気炉の温度プロファイル

はほとんど25mmの中心に置くことができる。

4.2.3 poly-Si膜中の応力の見積もり

加えられている応力 τ の測定は式(A.53a)や(A.53b)からラマンシフトのずれから見積もることができるが、ラマンシフトは結晶粒径や面方位に依存するためpoly-Siのラマンスペクトルから応力を見積もることはできない。したがって、直接Si₃N₄を堆積したSi(100)基板に加わっている応力とpoly-Siに加わっている応力と等しいとして見積もった。Si(100)はLOフォノンのみ活性であるので、ラマンシフトのずれから応力を見積もる際には式(A.53a)を使った。

結晶化率が小さいときのpoly-Siへの励起光の侵入長はa-Siのそれに近い。a-Siの侵入長はc-Siに比べて1桁小さい。したがって、低結晶化率poly-Siとc-Siから測定されるラマンスペクトルに含まれる深さ方向の情報が異なるということになり、これを補正する必要がある。

c-Siからのラマンスペクトルの形をGauss型と近似する。まず、位置が $\Delta\omega$ だけ異なる2つのGauss型のスペクトルを重ねたときのスペクトル I の位置を求める。スペクトル I は

$$\begin{aligned} I &= I_0 \exp\left(-\frac{\omega^2}{\delta^2}\right) + I_1 \exp\left(-\frac{(\omega - \Delta\omega)^2}{\delta^2}\right) \\ &= I_1 \left\{ I' \exp\left(-\frac{\omega^2}{\delta^2}\right) + \exp\left(-\frac{(\omega - \Delta\omega)^2}{\delta^2}\right) \right\} \end{aligned} \quad (4.1)$$

となる。ただし、 $I' = I_0/I_1$ である。また、強度が $1/e$ となるときのスペクトルの幅を $\delta\omega$ とすると $\delta = \delta\omega/2$ である。位置は $\frac{dI}{d\omega} = 0$ となる ω である。

$$\begin{aligned} \frac{dI}{d\omega} &= -I_1 \left\{ 2\omega I' \exp\left(-\frac{\omega^2}{\delta^2}\right) + 2(\omega - \Delta\omega) \exp\left(-\frac{(\omega - \Delta\omega)^2}{\delta^2}\right) \right\} = 0 \\ I'\omega + (\omega - \Delta\omega) \exp\left(\frac{2\Delta\omega\omega - \Delta\omega^2}{\delta^2}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

今、ピークのずれ $\Delta\omega$ が半値半幅よりも十分小さいと仮定する。すなわち、 $\Delta\omega^2/\delta^2 \ll 1$ を仮定する。また、 $\Delta\omega > 0$ としても一般性を失わない。すると、解が存在する範囲である $0 < \omega < \Delta\omega$ 内で

$$\left| \frac{2\Delta\omega\omega - \Delta\omega^2}{\delta^2} \right| < \frac{\Delta\omega^2}{\delta^2} \ll 1 \quad (4.3)$$

であるから、式(4.2)は、

$$I'\omega + (\omega - \Delta\omega) \left(1 + \frac{2\Delta\omega\omega - \Delta\omega^2}{\delta^2} \right) = 0$$

$$\frac{\delta^2}{2\Delta\omega}\omega^2 + \left(1 + I' - \frac{3\Delta\omega^2}{\delta^2}\right)\omega - \Delta\omega\left(1 - \frac{\Delta\omega^2}{\delta^2}\right) = 0 \quad (4.4)$$

と近似できる。式(4.4)は2次方程式であるから解くことができ、 $\omega > 0$ の解は

$$\omega = \frac{-(1 + I') + \frac{3\Delta\omega^2}{\delta^2} + \sqrt{D}}{\frac{4\Delta\omega}{\delta^2}} \quad (4.5)$$

となる。ただし、

$$\sqrt{D} = (1 + I')\sqrt{1 + 2\left(\frac{4}{(1 + I')^2} - \frac{3}{1 + I'}\right)\frac{\Delta\omega^2}{\delta^2}} \quad (4.6)$$

である。ここで、

$$\left|2\left(\frac{4}{(1 + I')^2} - \frac{3}{1 + I'}\right)\frac{\Delta\omega^2}{\delta^2}\right| \ll 1 \quad (4.7)$$

が成立するとき、式(4.6)はさらに簡単にできて、

$$\sqrt{D} \sim (1 + I')\left\{1 + \left(\frac{4}{(1 + I')^2} - \frac{3}{1 + I'}\right)\frac{\Delta\omega^2}{\delta^2}\right\} \quad (4.8)$$

と近似できる。これを式(4.5)に代入することにより、

$$\omega = \frac{\Delta\omega}{1 + I'} = \frac{I_1\Delta\omega}{I_0 + I_1} \quad (4.9)$$

となる。ピークの位置が $\Delta\omega_0$ と $\Delta\omega_1$ である2つのスペクトルが重なり合った場合のピークの位置は、式(4.9)で $\omega \rightarrow \omega - \Delta\omega_0$, $\Delta\omega \rightarrow \Delta\omega_1 - \Delta\omega_0$ と置き換えることにより、

$$\omega = \frac{I_0\Delta\omega_0 + I_1\Delta\omega_1}{I_0 + I_1} \quad (4.10)$$

で与えられる。式(4.10)はちょうど強度でピークのずれを重み平均している形になっている。したがって、式(4.7)が成立するとき、強度が I_i 、ピーク位置が $\Delta\omega_i$ である複数個のスペクトルが重なり合ったスペクトルの位置は

$$\omega = \frac{\sum_i \Delta\omega_i I_i}{\sum_i I_i} \quad (4.11)$$

となる。

試料の深さ方向 z に応力のプロファイルがある場合、応力のプロファイルはラマンシフトのプロファイル $\Delta\omega(z)$ に置き換えられる。また、散乱断面積は一定であると考えられるので、励起光の侵入長を λ_p とすれば深さ z からのラマン散乱光の強度 $I(z)$ は、後方散乱配置での測定の場合、励起光の吸収と散乱光の吸収を考慮して

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{2}{\lambda_p} z\right) \quad (4.12)$$

で与えられる。したがって、式(4.7)が成立するような深さ方向に応力のプロファイルがあるときのラマンピークの位置 ω は式(4.11)の和を積分に変えて

$$\omega = \frac{\int_0^\infty I(z) \Delta\omega(z) dz}{\int_0^\infty I(z) dz} \quad (4.13)$$

で与えられる。ここで、ラマンシフトのプロファイル $\Delta\omega(z)$ が

$$\Delta\omega(z) = \omega_\infty + (\omega_s - \omega_\infty) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_s}\right) \quad (4.14)$$

で与えられるとき ($\omega_s = \Delta\omega(0)$, $\omega_\infty = \Delta\omega(\infty)$)、式(4.13)は

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{2}{\lambda_p} z\right) \left\{ \omega_\infty + (\omega_s - \omega_\infty) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_s}\right) \right\} dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{2}{\lambda_p} z\right) dz} \\ &= \omega_\infty + \frac{\omega_s - \omega_\infty}{1 + \frac{\lambda_p}{2\lambda_s}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

と計算できる。ここで、 ω_∞ は無歪み時の試料からのラマンシフトであるから、式(4.14)のような深さ方向に応力のプロファイルをもつ試料からのラマンスペクトルを測定したときのラマンシフトのずれ $\Delta\omega (= \omega - \omega_\infty)$ は

$$\Delta\omega = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_p}{2\lambda_s}} \Delta\omega_s \quad (4.16)$$

となる。ただし、 $\Delta\omega_s (= \omega_s - \omega_\infty)$ は表面のみからのラマン散乱のラマンシフトのずれである。また、式(4.7)の条件は

$$\left| 2 \left(\frac{4}{(1+I')^2} - \frac{3}{1+I'} \right) \frac{\Delta\omega_s^2}{\delta^2} \left(1 - I'^{-\frac{\lambda_p}{\lambda_s}} \right) \right| \ll 1 \quad (4.17)$$

となる。さらに、式(4.16)を応力に置き換えれば、

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_p}{2\lambda_s}} \tau_s$$

となる。低結晶化率時の poly-Si に加わっている応力 $\tau^{poly-Si}$ を c-Si のそれ τ^{c-Si} で書き下すと、 $\tau_s^{poly-Si} \sim \tau_s^{c-Si}$ と考えられるから、

$$\tau^{poly-Si} \sim \frac{1 + \frac{\lambda_p^{c-Si}}{2\lambda_s^{c-Si}}}{1 + \frac{\lambda_p^{poly-Si}}{2\lambda_s^{poly-Si}}} \tau^{c-Si} \quad (4.18)$$

となる。ここで、低結晶化率時の poly-Si の弾性定数は a-Si のそれと同程度考えられ、その値は c-Si と比べると小さいので(表 2.1)、 $\lambda_s^{poly-Si} > \lambda_s^{c-Si}$ である。

$$\frac{\lambda_p^{poly-Si}}{2\lambda_s^{poly-Si}} < \frac{\lambda_p^{poly-Si}}{2\lambda_s^{c-Si}} \ll 1 \quad (4.19)$$

が成立するとき、さらに式(4.18)は、

$$\tau^{poly-Si} \sim \left(1 + \frac{\lambda_p^{c-Si}}{2\lambda_s^{c-Si}}\right) \tau^{c-Si} \quad (4.20)$$

と近似できる。ここで、 λ_s^{c-Si} が未知量であるが、これは顕微ラマン分光法によりプロファイル $\Delta\omega(z)$ を測定することにより実験的に求めた。

4.2.4 結晶化率 χ の見積もり

結晶化率 χ は第3章3.2節と同様にラマンスペクトルを式(3.4)より見積もった。ただし、a-Si と c-Si の散乱断面積の比 $\gamma = 0.88$ を用いた。第3章では議論している結晶化率の範囲が広く、 γ は結晶化率とともに変化する量であるので γ の値を決めることができなかつたので $\gamma=1$ とした。また、第3章では定性的なことのみを議論していたのでこれで十分であった。しかしながら、本章では定量的に扱わなければならない。そこで $\gamma=0.88$ という値を用いた。この値は結晶化率が約0~20%で結晶粒径が十分小さいときに測定された値である[1]。図4.7に結晶化率22.4%の poly-Si 膜のラマンスペクトルを示す。結晶化率とともに γ の値が変化することから結晶化率が大きいときにはこの値を用いて求められた結晶化率は真の値からずれていることになるが、Johnson-Mehl の式(2.11)もまた結晶化率が小さいところでしか成り立たないのでこれで十分である。本実験では結晶化率が十分小さい範囲を扱う。

ラマンスペクトルの測定の際には Si_3N_4 や SiO_2 のキャップはフッ酸により除去してから測定した。光学系の条件は表4.3に示すとおりである。

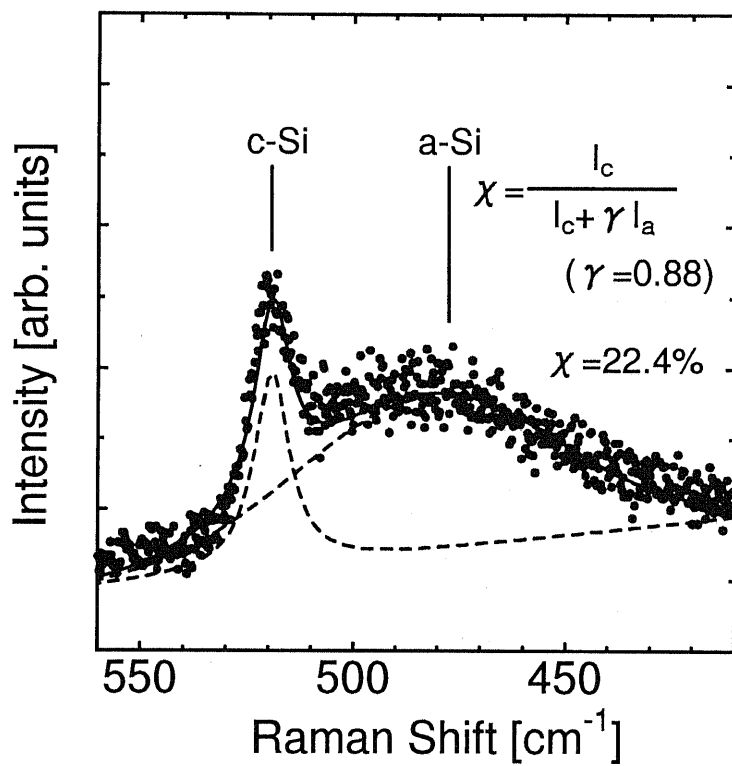


図 4.7 $\chi=22.4\%$ のときの poly-Si 膜のラマンスペクトル

表 4.3 分光器に関する測定条件

モノクロメータ	トリプル(JEOL JRS-400T)	
配置	疑似後方散乱配置	
スリット	入口	400 μm
	中間	960 μm
	出口	400 μm
スポット幅	400 μm	
積算時間	5 s	
測定点	4 point/ cm^{-1}	
偏光子	なし	
レーザー	Ar ⁺ レーザー (Spectra-Physics stabilite 2017)	
励起光強度	100 mW	
励起光波長	514.5 nm	

4.3 結果と考察

4.3.1 Si₃N₄膜からの応力の見積もり

図 4.8に Si₃N₄/Si(100) に 6 時間の熱処理を施した後の Si(100) 基板からのラマンピークのシフト量を示す。明らかに、Si₃N₄ キャップを堆積した試料のラマンシフト量は高波数側にシフトしていることがわかる。これは、Si₃N₄ 膜は Si(100) 基板に圧縮応力を加えていることを示している。また、500°C, 6h. の熱処理の後に 750°C, 4min. の熱処理を施しても、ラマンシフト量は 750°C の熱処理を施していないものとほぼ同じであることがわかる。これは、750°C の熱処理によって Si₃N₄/a-Si 界面での結合が壊れずに Si₃N₄ 膜が Si 基板にストレスを加えているためであると考えられる。また、図 4.9 に示すように、SiO₂/Si₃N₄/Si(100) の試料では SiO₂ 膜の膜厚の増加とともに応力が緩和されている様子が見られる。SiO₂ 膜は Si₃N₄ とは逆方向 (引っ張りの方向) に Si(100) 基板に応力を加える性質があり、これが SiO₂ 膜の下の Si₃N₄ 膜の圧縮応力を加える効果を打ち消していると考えられる。

Si 基板に加わっている応力を式 (A.53a) を使って見積もると、Si₃N₄ キャップ 1μm あたりの応力は約 $1.17 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ である。これは、熱膨張係数の違いによる応力であると仮定して、堆積法によってその値は様々であるが、表 4.4 の値を使ってバイメタルモデルから見積もられる応力とは 2 桁程度大きい。これは、SiO₂ 膜についても同様である。つまり、Si 基板に蓄積されている応力は、熱膨張係数の違いからくる応力ではなく、堆積時生成される膜中の Intrinsic なストレスによるものであると考えられる。実際に、このようなことは図 4.10 に示すように [7]、昇温や降温過程によらず Si₃N₄ 膜のストレスがほぼ一定であることがわかる。つまり、本実験で堆積されたストレスもこの Intrinsic なストレスによるものであると考えられる。

Si₃N₄ 膜からの poly-Si 膜中のストレスを得るためには Si₃N₄ 膜の膜厚 d , Si(100) のときの値 $1.17d \times 10^9 [\text{dyn/cm}^2]$ を補正する必要があるが、そのためには深さ方向の応力のプロファイルを知る必要がある。そこで、顕微ラマン分光法によって測定した深さ方向の応力 (ラマンシフト) のプロファイルを図 4.11 に示す。ただし、観察している断面というのは連続性を失った特殊な場所であるので絶対的な値にはあまり意味がないことに注意する必要がある。c-Si への励起光の侵入長 ($\sim 700 \text{ nm}$ [10]) の範囲内で大きく応力が大きく変化していることがわかる。これを、式 (4.14) でフィッティングし λ_p を求めると、 $\lambda_p = 300 \text{ nm}$ である。また、Gauss 型でラマンスペクトルをフィッティングすると図 4.12 に示すように、強度が $1/e$ のなるところの幅は 5.39 cm^{-1} であり、 $\delta = 2.7 \text{ cm}^{-1}$ となる。したがって、 $\Delta\omega_s = 1 \text{ cm}^{-1}$ とすると、 $\Delta\omega_s^2/\delta^2 = 0.14 \ll 1$ となり、式 (4.3)

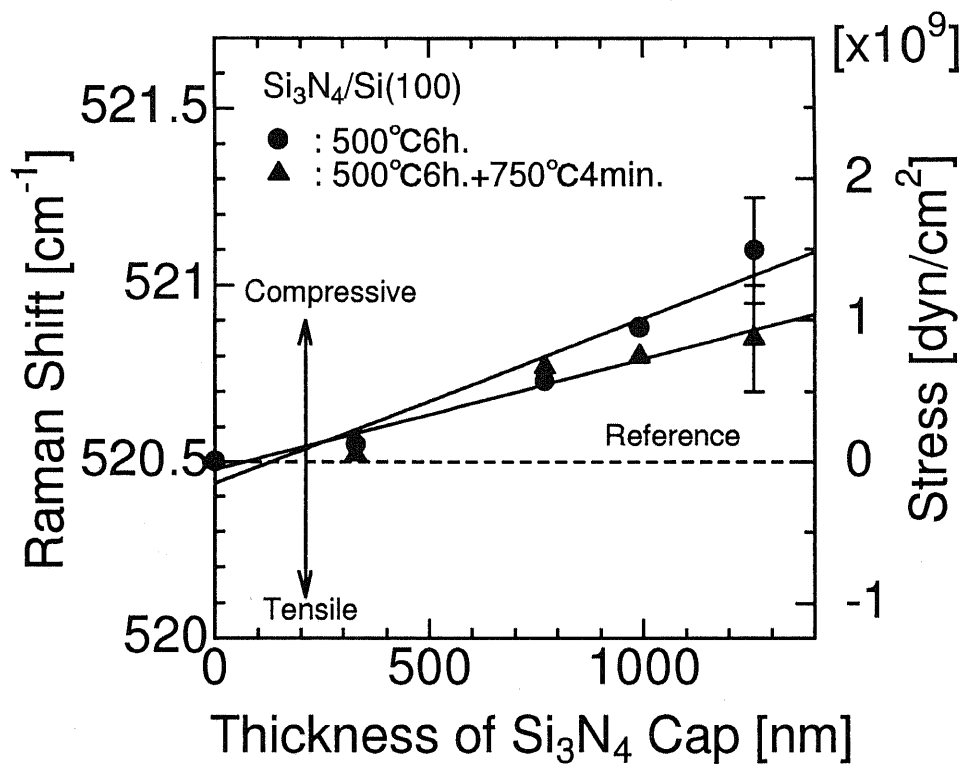


図 4.8 Si₃N₄膜からのSi基板への応力

表 4.4 a-Si,c-Si,Si₃N₄の熱膨張係数 [2-6]

物質	熱膨張係数 [1/K]
a-Si	1.5~4.0×10 ⁻⁶
c-Si	2.5×10 ⁻⁶
Si ₃ N ₄	3.6×10 ⁻⁶

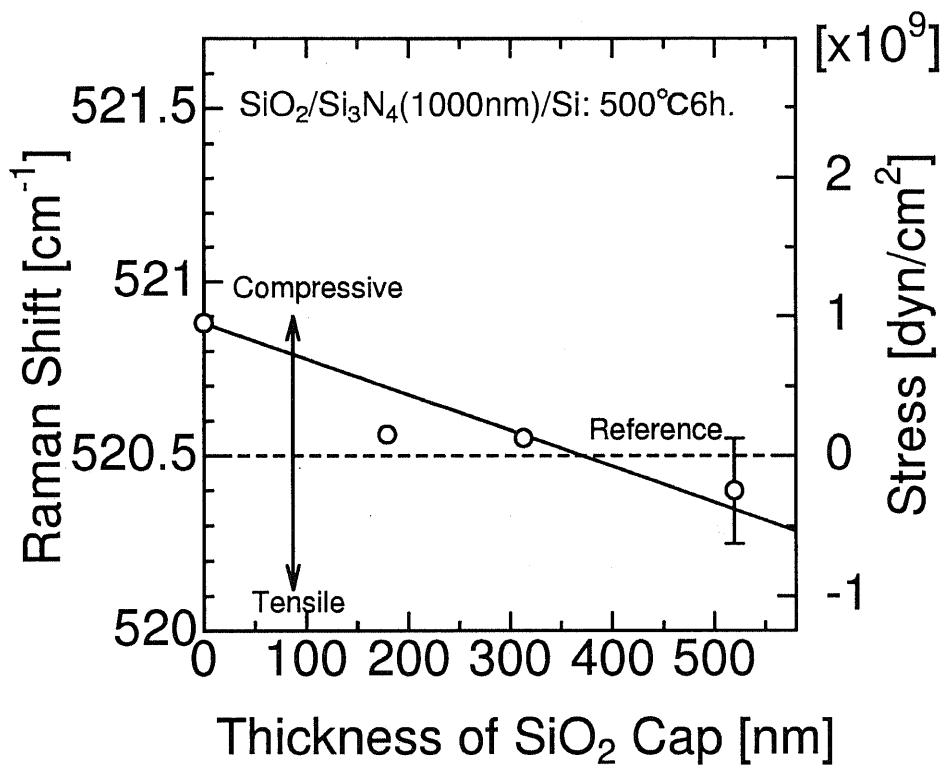
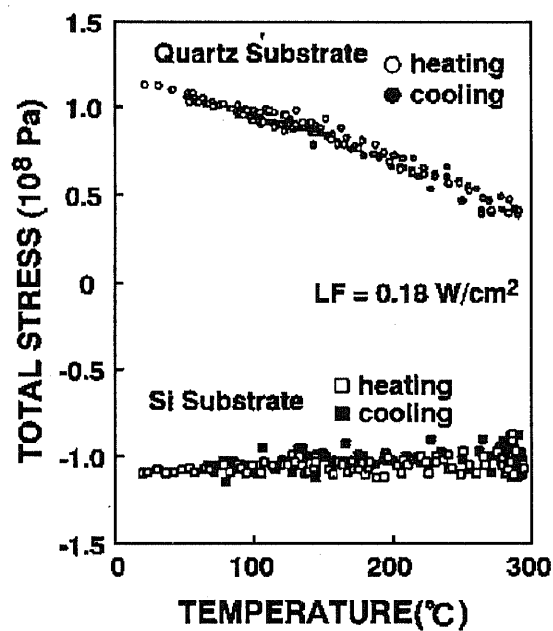


図 4.9 SiO₂膜からのSi基板への応力



Total stress as a function of the substrate temperature: \square , \circ , heating; \blacksquare , \bullet , cooling. The films were deposited on (100) Si and quartz at 0.18 W/cm^2 of low-frequency rf power.

図 4.10 Si_3N_4 膜中のストレスの熱履歴 [7]

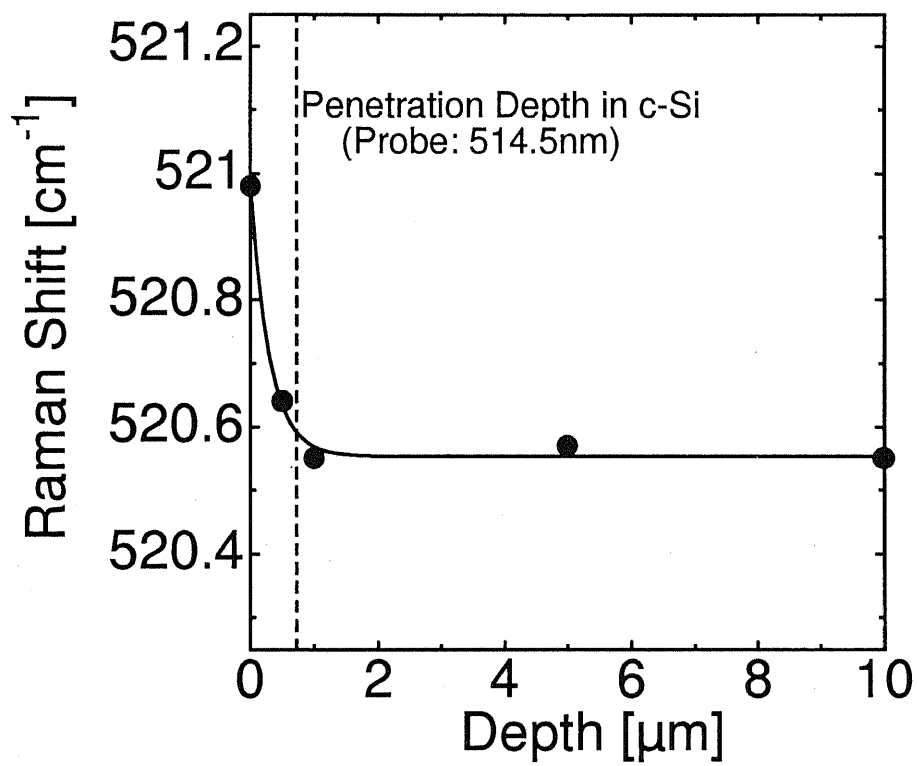


図 4.11 深さ方向の応力(ラマンシフト)のプロファイル

が成立している。また、この条件で式(4.17)の左辺をグラフにすると(図4.13)最大値が0.08よりも小さく、条件式(4.17)を満たしており、式(4.11), (4.13)の重み平均の近似を行うことができることを示している。実際に、図4.14に示すように、表面からのラマンスペクトル $I(\omega, z=0)$ と深さ z からのラマンスペクトル $I(\omega, z)$ が重なり合ったスペクトルの位置を近似をしていない方程式(4.2)から求めたものと式(4.9)の強度による重み平均から求めたものとを比較すると、それらの2つはよく一致していることがわかる。ただし、表面でのラマンシフトを 0cm^{-1} としている。さらに、前述のように低結晶化率時でのpoly-Siへの光の侵入長はa-Siのそれとほぼ同じで、c-Siのときのおよそ1桁小さく $\lambda_p^{\text{poly-Si}} \sim 70\text{nm}$ である。したがって、 $\lambda_p^{\text{poly-Si}}/2\lambda_s \sim 0.1$ であるから条件式(4.19)が成立する。

これらのことから、低結晶化率時において、ラマンスペクトルを観測している範囲でのpoly-Siが受けている応力 τ は式(4.20)を使うことができ、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$ のときの実験結果を代入して、

$$\tau = 2.54 d \times 10^9 [\text{dyn}/\text{cm}^2] \quad (4.21)$$

となる。ただし、 d は Si_3N_4 膜の膜厚である。式(4.21)により Si_3N_4 膜の膜厚 d からpoly-Si膜に加わっている応力 τ に変換できる。

4.3.2 歪みと結晶化率との関係

図4.15に Si_3N_4 キャップの膜厚が異なるときの熱処理時間に対する結晶化率の変化を示す。明らかに、 Si_3N_4 キャップの膜厚が厚いほど結晶化が遅れていることがわかる。キャップの膜厚の増加とともにこの引っ張り応力も増加することにより、結晶化が遅れたと考えられる。この結果は第3章の実験結果と一致する。また、図4.16に示すように、 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{a-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ を同様の熱処理で結晶化させたときには、 SiO_2 キャップの膜厚の増加とともに、 Si_3N_4 キャップによって抑制されていた結晶化速度が回復していることが明らかにわかる。つまり、 Si_3N_4 キャップによる結晶化速度抑制の効果は、体積中に生じるスパッタリングなどの効果ではなく、a-Si膜中に歪みが蓄積された歪みの効果であると考えられる。

4.3.3 弾性歪みによる結晶化遅延のモデルの検証

弾性歪みによる結晶化遅延のモデルの検証するためには、結晶化速度の指標である $\frac{gN_u^3}{4}$ を実験的に求める必要がある。図4.17にY軸を $\ln(1-\chi)$ 、X軸を t^4 としたグラフを示す。式(2.13)によれば、未結晶化率の対数 $\ln(1-\chi)$ は時

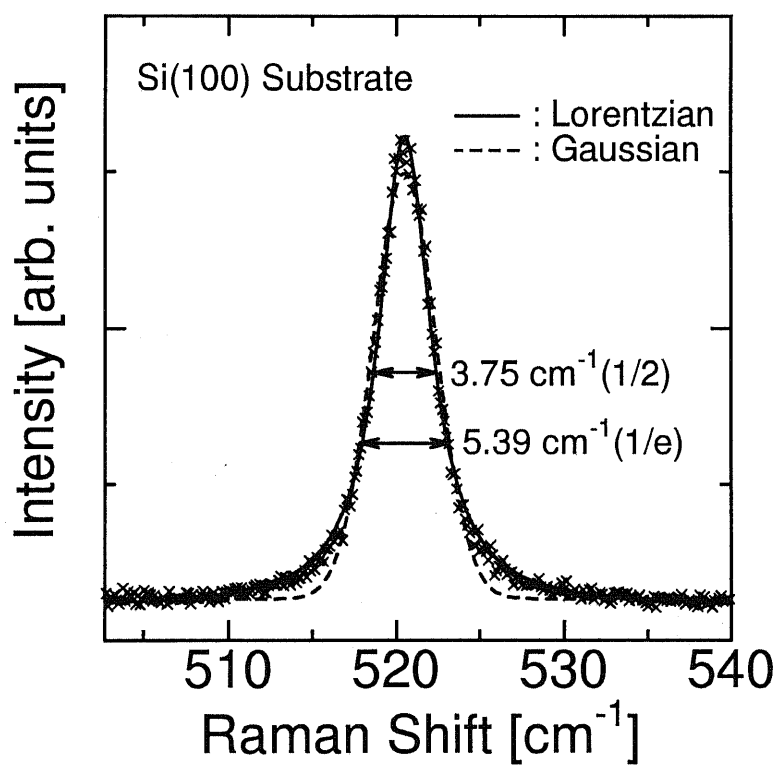


図 4.12 無歪み時のSiのラマンスペクトルの Gauss型によるフィッティング

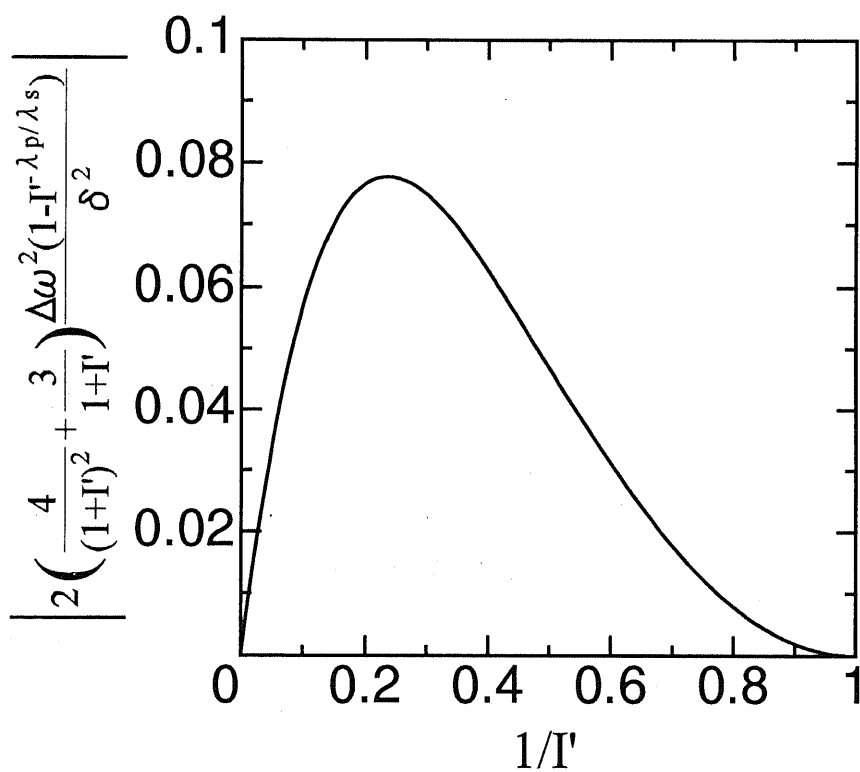


図 4.13 重み平均近似の条件式 $\left| 2 \left(\frac{4}{(1+\Gamma)^2} - \frac{3}{1+\Gamma} \right) \frac{\Delta\omega_s^2}{\delta^2} \left(1 - \Gamma^{-\frac{\lambda_p}{\lambda_s}} \right) \right| \ll 1$ の検証: 最大値が 0.08 よりも小さく、1 より十分小さく条件式を満たしていることがわかる。 ($\delta = 2.7\text{cm}^{-1}$, $\lambda_p = 700\text{nm}$ [10], $\lambda_s = 300\text{nm}$, $\Delta\omega_s = 1\text{cm}^{-1}$)

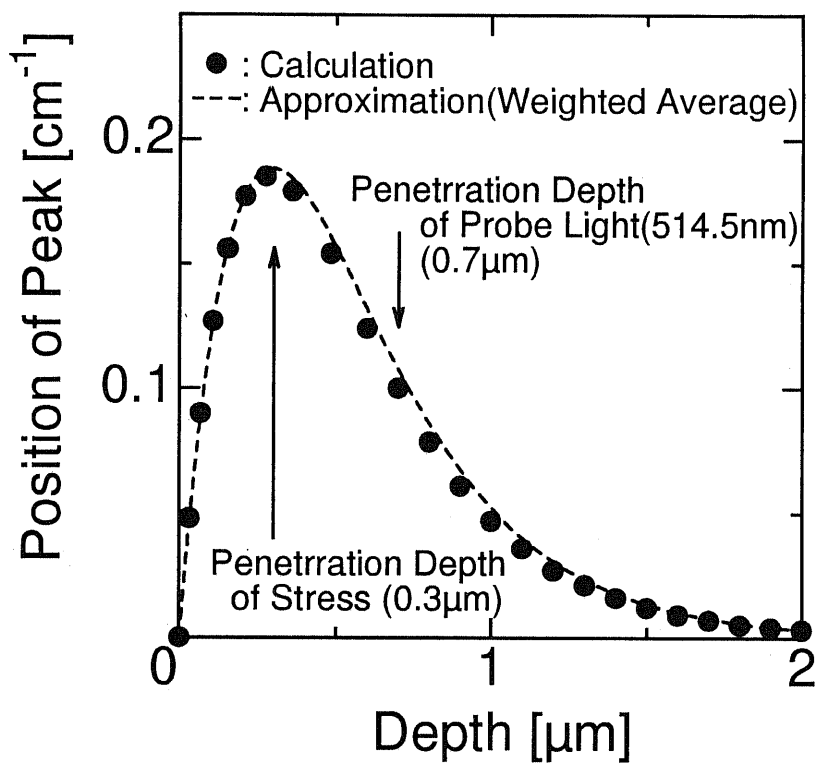


図 4.14 表面からのラマンスペクトル $I(\omega, z = 0)$ と深さ z からのラマンスペクトル $I(\omega, z)$ が重なり合ったスペクトルの位置。強度による重み平均近似による結果は近似していないものとよく一致していることがわかる。ただし、表面でのラマンシフトを 0cm^{-1} としている。 ($\delta = 2.7\text{cm}^{-1}$, $\lambda_p = 700\text{nm}$ [10], $\lambda_s = 300\text{nm}$, $\Delta\omega_s = 1\text{cm}^{-1}$)

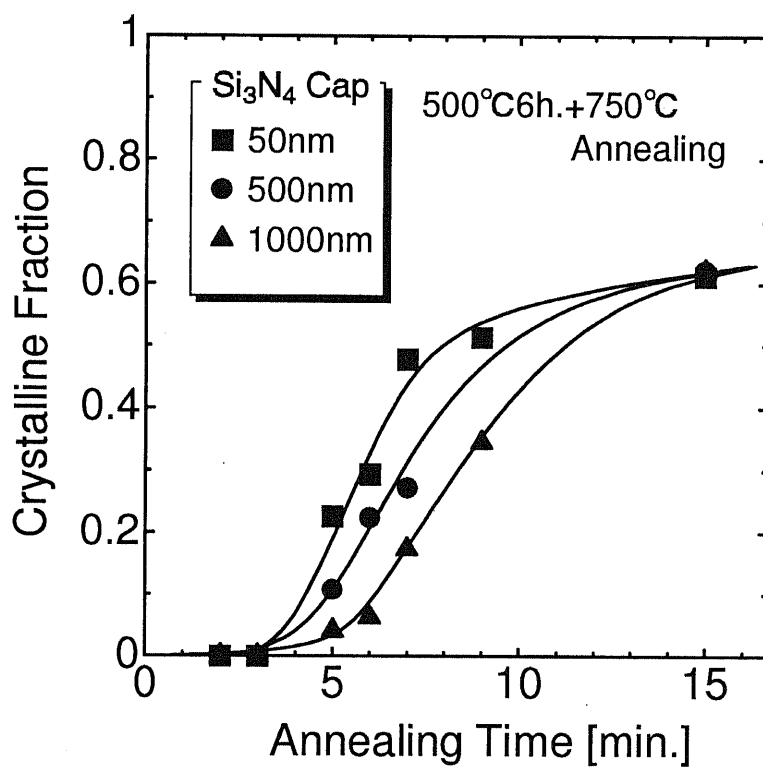


図 4.15 Si₃N₄キャップの膜厚が異なるときの結晶化率曲線の違い

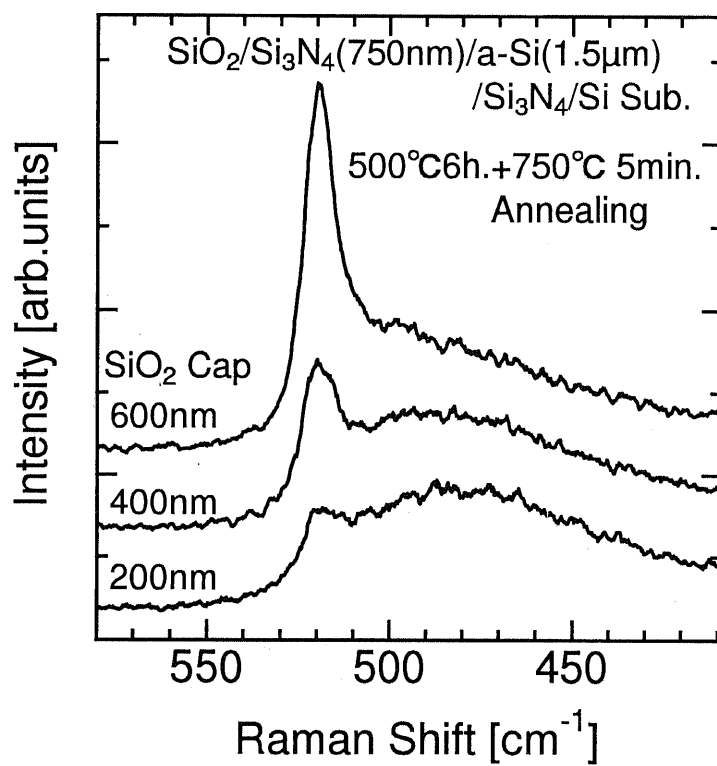


図 4.16 SiO₂/Si₃N₄/a-Si/Si₃N₄/Si の結晶化の様子

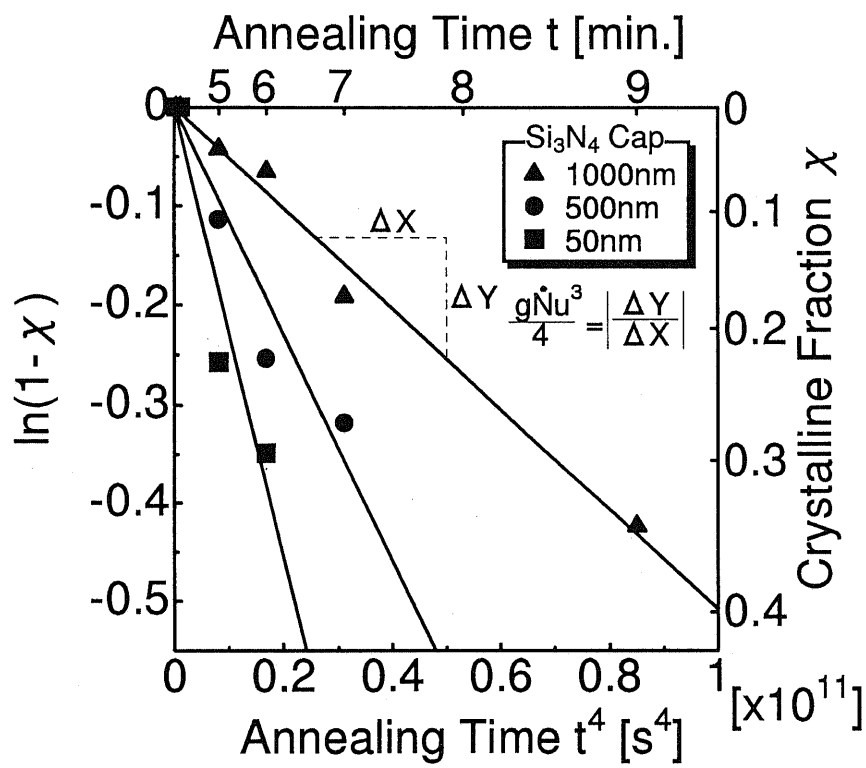


図 4.17 未結晶化率 $\ln(1-x)$ と時間 t^4 の関係

間の4乗 t^4 について直線にのるはずである。実際に本実験でもグラフ上の点がきれいに直線にのっている。すなわち、結晶化率が小さいときには式(2.12)がよく成り立っているということである。そして、そのグラフの傾きが $-\frac{g\bar{N}u^3}{4}$ を表している。しかしながら、図4.18に示すように結晶化率が大きいところでは式(2.13)はまったく成立していない。これは、散乱断面積 γ が結晶化率が大きいところでは0.88から大きくずれているということや、結晶粒が接触して実効的な線成長速度が遅くなっているためであると考えられる。次に、図4.19に Si_3N_4 キャップの膜厚と $\frac{g\bar{N}u^3}{4}$ の関係を示す。明らかに、 Si_3N_4 キャップの膜厚が厚くなるにつれて結晶化速度が小さくなっているのがわかる。つまり、 Si_3N_4 キャップの膜厚の増加による膜中のストレスは、結晶化を遅らせるということがわかる。

本実験で扱っている poly-Si 膜は低結晶化率のものを扱っているのでその2軸での弾性定数 $K^{\text{poly-Si}}$ は a-Si のそれ $K^{\text{a-Si}}$ で代用しても大きな誤差にはならないと考えられる。したがって、poly-Si 中の歪み量 ϵ は、式(4.21)での応力 τ を使って、

$$\epsilon = \frac{\tau}{K^{\text{a-Si}}} \quad (4.22)$$

で与えられ、 Si_3N_4 膜の膜厚 d から歪み量 ϵ へ変換できる。さらに、これを式(2.21)に代入することにより、結晶化にともなって歪みが緩和しないとしたときの弾性歪みエネルギーの差 $\Delta E_{\text{strain}}^{\text{ca}}$ が得られる。これらによって、式(2.19)において、未知量は無歪み時におけるヘルムホルツの自由エネルギー差 ΔF_0 と界面エネルギー σ のみとなる。 ΔF_0 と σ をパラメータし、式(4.22)から見積もった歪み量 ϵ を変数としてフィッティングを行った結果を図4.20に示す。また、表4.5にフィッティングの結果と文献値の比較を示す。 ΔF_0 の文献値としてc-Siとa-Siのエンタルピー差 ΔH_{ac} (結晶化にともなる潜熱)を示した。また、c-Siとa-Siの界面エネルギーの文献値として、直接界面エネルギーのデータを見つけれなかったので、Si(111)と液体シリコン(l-si)の表面エネルギーを示した。これらの表面エネルギーの差により、界面エネルギーのオーダーを比較することができる。界面エネルギー σ 、無歪み時のヘルムホルツの自由エネルギー差 ΔF_0 ともにより一致を示している。このことは、弾性歪みは塑性歪みと異なって結晶化にともなって緩和せず、結晶化を抑制するというモデルが妥当であることを示している。この結果は、一見、これまでの歪みが結晶化を促進するという研究結果と矛盾するようであるが、これまでの研究で扱われている歪みは塑性歪みであり、弾性歪みを取り扱った報告はない。つまり、塑性歪みは結晶化(相変態)にともなって歪みを緩和させ、その歪みエネルギーが結晶化を促進するが、弾性歪みは結晶化の際にも歪みは緩和せず、この弾性歪みエネルギーのために結晶化が遅れたと考えられる。

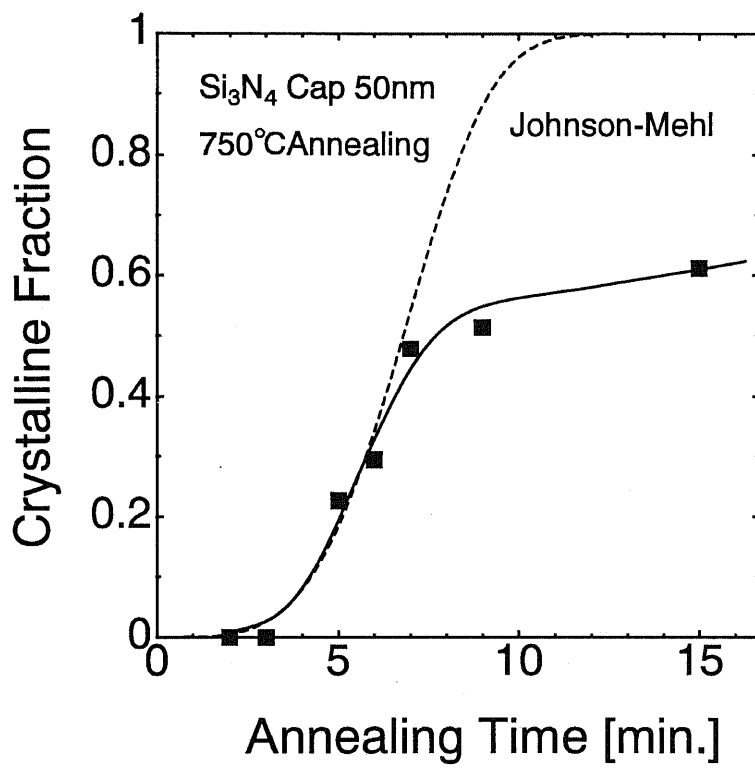


図 4.18 Johnson-Mehl の式と結晶化率

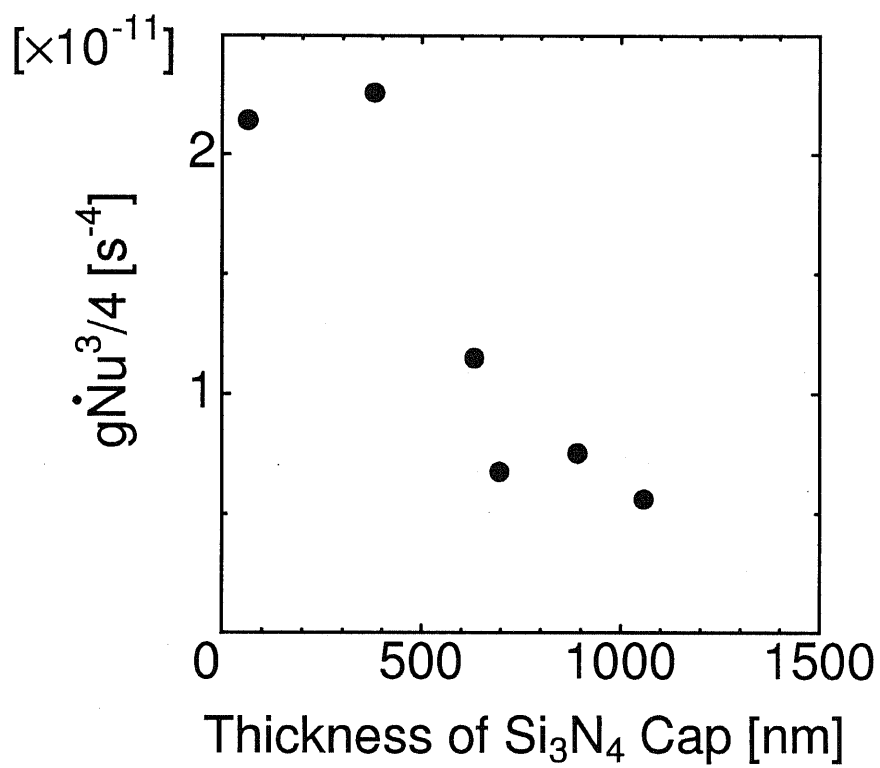


図 4.19 結晶化速度と Si₃N₄ キャップの膜厚との関係

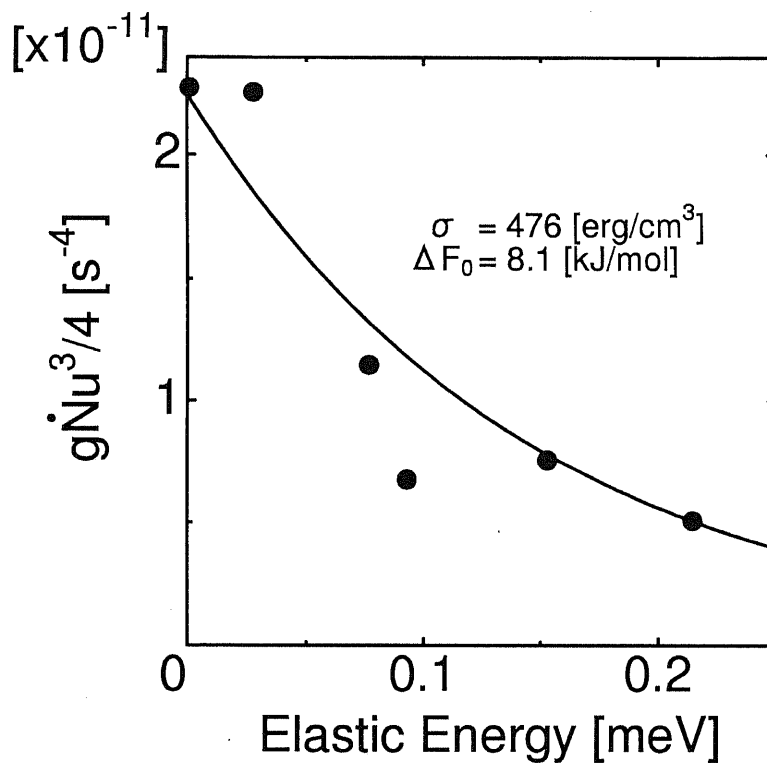


図 4.20 結晶化速度と弾性歪みエネルギーとの関係

表 4.5 フィッティングの結果と文献値との比較。

ΔF_0 の文献値としてc-Siとa-Siのエンタルピー差 ΔH_{ac} (結晶化にともなる潜熱)を示した。また、c-Siとa-Siの界面エネルギーの文献値として、Si(111)と液体シリコン(l-si)の表面エネルギーを示した。これらの表面エネルギーの差により、界面エネルギーのオーダーを比較することができる。

Parameter	This Work	Reference	
Interface Energy σ [erg/cm ²]	476	Si(111)	liquid Si
		1240 ^[9]	860 ^[9]
Difference of Free Energy ΔF_0 [kJ/mol]	8.1	9.9±1.2 ^[10] or 11.6±0.7 ^[11]	

4.4 まとめ

本章では結晶化速度に対する歪みの効果を定量的に取り扱った。その結果、a-Si膜中の弾性歪みは結晶化を抑制する働きがあることが明らかになった。また、この現象は、結晶化にともなって弾性歪みは緩和しないと考えることで説明できることを示した。さらに、そのモデルをもとに実験結果を無歪み時のヘルムホルツの自由エネルギー差 ΔF_0 と界面エネルギー σ をパラメータとしてフィッティングし、その結果求めた ΔF_0 と σ が文献値とよく一致することを示した。これは、上で述べたモデルが妥当であることを示している。

第4章の参考文献

- [1] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **40**, No. 6, 534 (1982).
- [2] "Properties of AMORPHOUS SILICON (second edition)", EMIS Datareviews Series No.1 (INSPEC, The institution of Electrical Engineers, London and New York, 1989).
- [3] Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56**, 314 (1984).
- [4] T. Tokuyama, Y. Fujii, Y. Sugita and S. Kishino, Jpn. J. Appl. Phys. **6**, 1252 (1967).
- [5] L. Maissel, J. Appl. Phys. **31**, 211 (1960).
- [6] M. Miyagi and N. Funakoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 289 (1981).
- [7] M. Maeda and K. Ikeda, J. Appl. Phys. **83**, No. 7, 3865 (1998).
- [8] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [9] Г. В. Самсонов, "СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ" (Москва «Металлургия», 1976).
- [10] M.C.C. Fan and H. Andersen, J. Appl. Phys. **52**, 4003 (1981).
- [11] E.P. Donovan, F. Spaepen and D. Turnbull, Appl. Phys. Lett. **42**, No. 8, 698 (1983).

第5章

弾性応力と結晶粒径の関係

5.1 はじめに

結晶粒径はpoly-Si膜の物性を決める重要なパラメータの1つである。そこで、本章では結晶粒径に及ぼす弾性応力の効果を議論する。結晶粒径はX線回折像の半値全幅より見積もった。また、poly-Siの断面のTEM像により、膜厚方向の結晶粒径の分布も観察した。

5.2 実験の方法

試料は第章と同じ試料 $\text{Si}_3\text{N}_4(50\sim 1000\text{nm})/\text{a-Si}(1.5\mu\text{m})/\text{Si}_3\text{N}_4(50\text{nm})/\text{Si}(100)$ を $500^\circ\text{C}, 6\text{h}+750^\circ\text{C}15\text{min.}$ の熱処理し、X線回折像を測定した。X線回折ピークの半値全幅はScherrerの式によれば結晶粒径が小さくなるほど大きくなる性質がある(付録B)。

5.2.1 X線回折像の測定条件

(1) X線管球の印加電圧と電流

X線スペクトルは連続した分布を持つ連続X線と線状のスペクトルである特性X線からなる。 $\theta-2\theta$ 法では特性X線を用いて測定され、連続X線はない方が好ましい。連続X線はX線管電圧が大きいほど大きいという特徴を持っている。また、特性X線の強度は実験的に次式で与えられる。

$$I \propto i(V - V_0)^n \quad (5.1)$$

I_{char}	: 特性X線の強度	V	: X線管電圧
V_0	: 励起電圧	i	: X線管電流
n	: 管電圧に関する定数		

ただし、 V が V_0 の2～3倍ならば $n \sim 0$, $V > 3V_0$ ならば $n \sim 1$ となる。特性X線の励起電圧の関係を表5.1に示す。本研究で用いたX線管球のターゲットCuの励起電圧 V_0 は8.86kVであるから、X線管電圧が30kV程度で $n \sim 1$ となつて、それ以上では特性X線がそれほど増加しなくなる。一方、連続X線の強度 I_{conti} は、 Z を原子番号としたとすると

$$I_{conti} \propto iV^2Z \quad (5.2)$$

のように表され、X線管電圧の2乗で大きくなる。したがって、特性X線と連続X線 I_{char}/I_{conti} の比を大きくするためには、X線管電圧は30kVに固定してX線管電流を増加させていく方がよい。そこで、本研究ではX線管電圧30kV、X線管電流30mAとした。

(2) ディフラクトメータ

ディフラクトメータはRIGAKUのRINT2100を使用した。発散スリット(DS)を 0.5° 、散乱スリット(SS)を 0.5° 、受光スリット(RS)を0.15mmとした。また、湾曲結晶モノクロメータを使用し K_β 線を除去した。ただし、モノクロ受光スリット(RS_M)を0.45mmとした。この条件で得られる粉末Siの(111)面からのX線回折ピークを図5.1に示す。ただし、実線で示した曲線はピークの形をGauss型としてフィッティングした結果であり、示してある半値幅は半値全幅ではなく積分幅を示してある。積分幅というのは、ピークの面積をピークの強度で割った値であり、付録Bに示すように、粒径を議論する場合には理論式が簡潔になるため半値全幅よりも積分幅で議論する方が一般的である。そこで、本実験でも積分幅を使って議論を進める。このピークの半値全幅が結晶粒径の影響の無いディフラクトメータと測定条件のみの影響を受けた積分幅ということになる。

(3) 真の積分幅の見積もり

先述のように実際のX線回折ピークの積分幅の広がりには結晶粒径以外にも測定条件や K_α, K_β の波長分離などに起因するもの b が含まれている。付録Bからもわかるように実測の積分幅 B_0 は一般的に B と b の単純な和とはなっていない。まず、 K_α と K_β の波長のずれ δ より図B.3(b)のJonesによる補正曲線から b/b_0 , B/B_0 を求め K_α と K_β の波長分離の補正を行い b/B を求める。 b_0 は図5.1

表 5.1 特性X線の波長と励起電圧

ターゲット		波長 [Å]			励起電圧 [kV]
物質	原子番号	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β}	
Cr	24	2.294	2.290	2.085	5.98
Fe	26	1.940	1.936	1.757	7.10
Co	27	1.793	1.789	1.621	7.71
Cu	29	1.544	1.541	1.392	8.86
Mo	42	0.7135	0.7093	0.6323	20.0
Ag	47	0.5638	0.5594	0.4970	25.5
W	74	0.2118	0.2090	0.1844	69.3

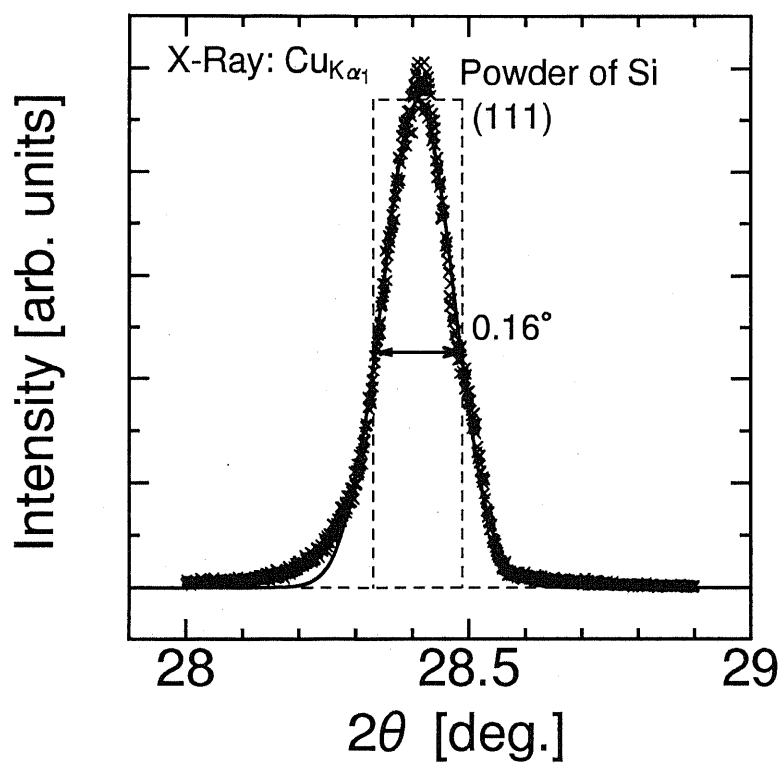


図 5.1 粉末Siの(111)面からの回折

などの粉末試料の積分幅を使う。その後、図 B.2 を用いて求めた b/B の値から β/B を求め光学系や測定条件による広がりを補正することにより真の積分幅 β が得られる。

5.3 結果と考察

図 5.2 に Si_3N_4 キャップの膜厚を変えたときの X 線回折像を示す。(111), (220), (311) 面のピークがある。それぞれの面の回折強度の比は Si 粉末試料のそれとほぼ同じであるので、特に配向性があるようには見えない。配向していないのは膜厚が $1.5\mu\text{m}$ と厚いためであると考えられる。また、 Si_3N_4 膜の膜厚と poly-Si 膜の配向性との間に相関が見られない。しかしながら、 Si_3N_4 キャップの膜厚の増加とともに半値全幅が大きくなっている様子がわかる。図 5.3 にピークを Gauss 型でフィッティングしたときの (111) 面と (220) 面の積分幅の変化を示す。ただし、この積分幅は前節で説明した方法で補正された値である。明らかに Si_3N_4 キャップの膜厚の増加とともに積分幅が増加している。この積分幅から Scherrer の式 (B.27) を使って結晶粒径を見積もると図 5.4 のようになる。明らかに、 Si_3N_4 膜の膜厚が大きくなるとともに結晶粒径が小さくなっていることがわかる。図 5.5 に Si_3N_4 キャップの膜厚が 100nm と 600nm のときの poly-Si 膜の断面 TEM 像、図 5.6 に表面付近と膜の中心付近の poly-Si 膜の断面 TEM 像を示す。ただし、これらの TEM 像は Si_3N_4 キャップを取り除いた後に観察されたものであり、実際には poly-Si の表面には保護用の Ti が蒸着されているが、便宜上その層を「 Si_3N_4 Cap」と表記している。黒く映っている部分が比較的粒径の大きな 20nm 程度の微結晶粒であり、白い数 nm 程度の粒径の小さな poly-Si に大きな poly-Si が膜の中心付近に浮いており、小さな粒径のものは Si_3N_4 キャップとの界面付近に集中していることがわかる。また、 Si_3N_4 の膜厚が大きいほど深くまで粒径の小さな poly-Si があることがわかる。つまり、比較的大きな結晶があるところはあまり Si_3N_4 キャップからの応力が及んでない範囲であり、そこでは大きな結晶が成長するが、応力の強い界面付近では大きな結晶はできず小さなものしかできないということである。図 5.4 の X 線回折によって見積もられた粒径は粒径の小さな poly-Si と大きな poly-Si の平均を示しており、 Si_3N_4 の膜厚が大きくなると小さい粒径の poly-Si の割合が増加していると考えられる。

表 4.5 の値を用いて臨界核半径 r^* の式 (2.3) を計算するとおよそ 2~3nm 程度であり、 Si_3N_4 キャップ近くの小さな粒径の結晶粒はほとんど成長していないと考えられる。さらに、図 5.6 を見てもわかるように、この小さな粒径の結晶粒は球状の形をしており、お互いにまだ接触していないこともわかる。これは途中で成長が止まってしまったことを意味している。一方、poly-Si 膜の中心付

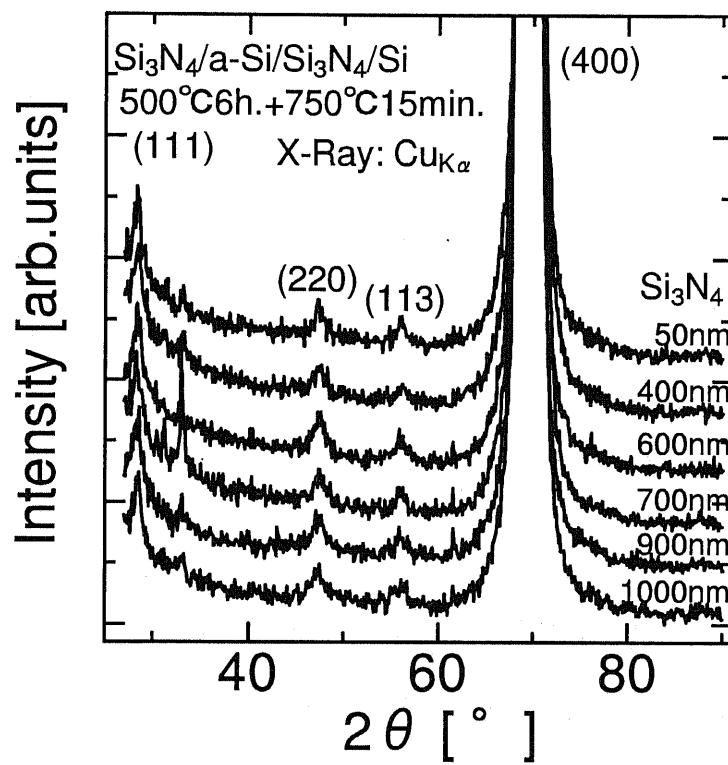


図 5.2 Si_3N_4 キャップの膜厚を変えたときの X 線回折像

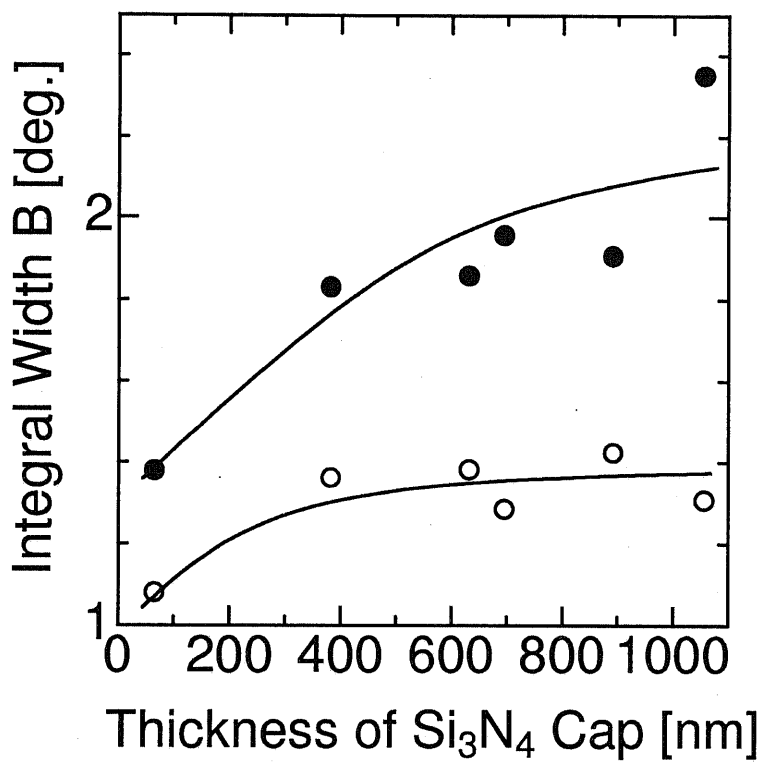


図 5.3 Si₃N₄ キャップの膜厚を変えたときの (111), (220) の X 線回折ピークの積分幅の変化

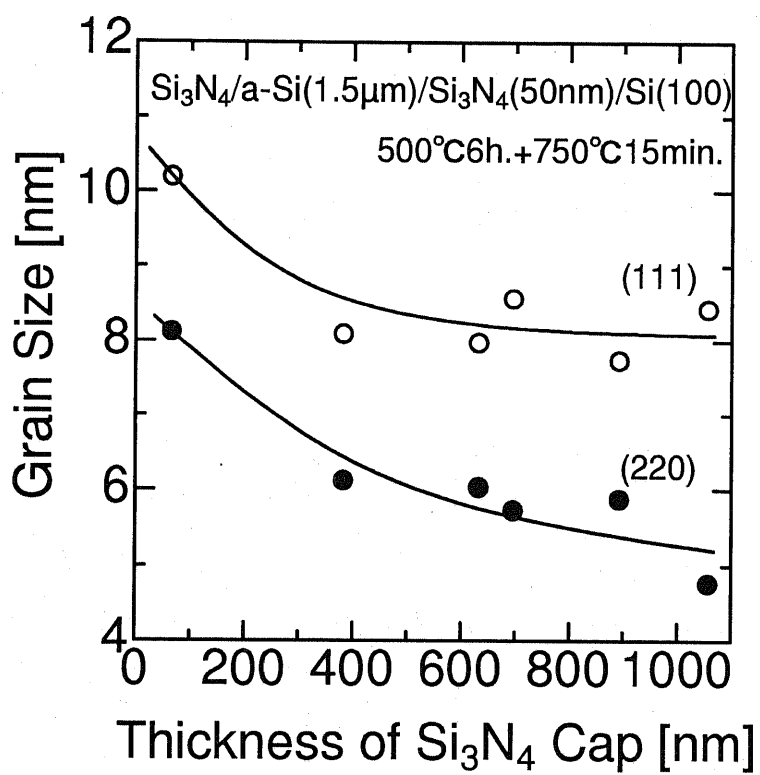
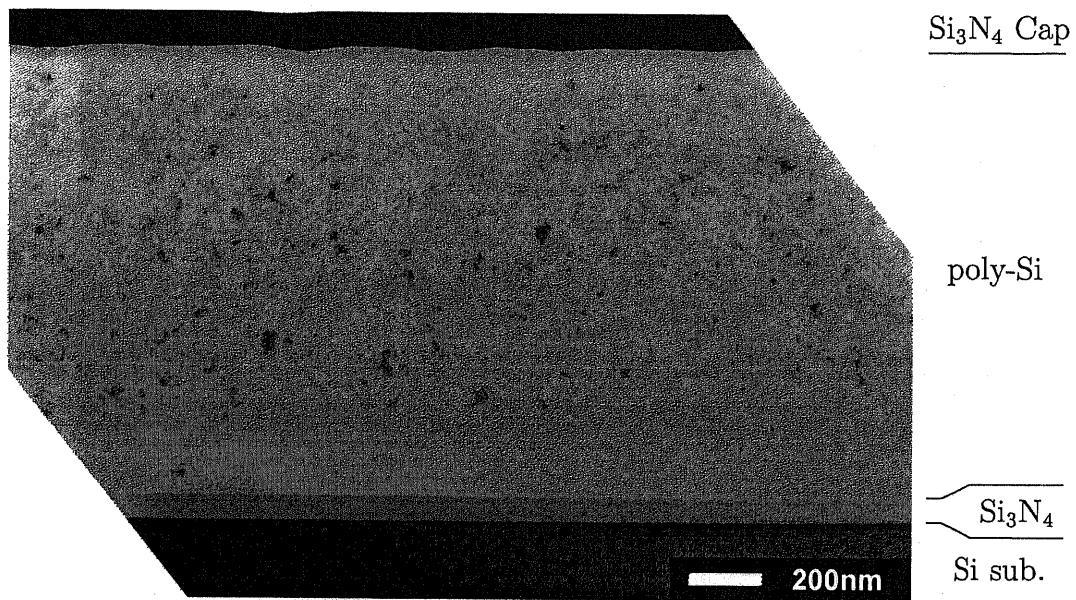
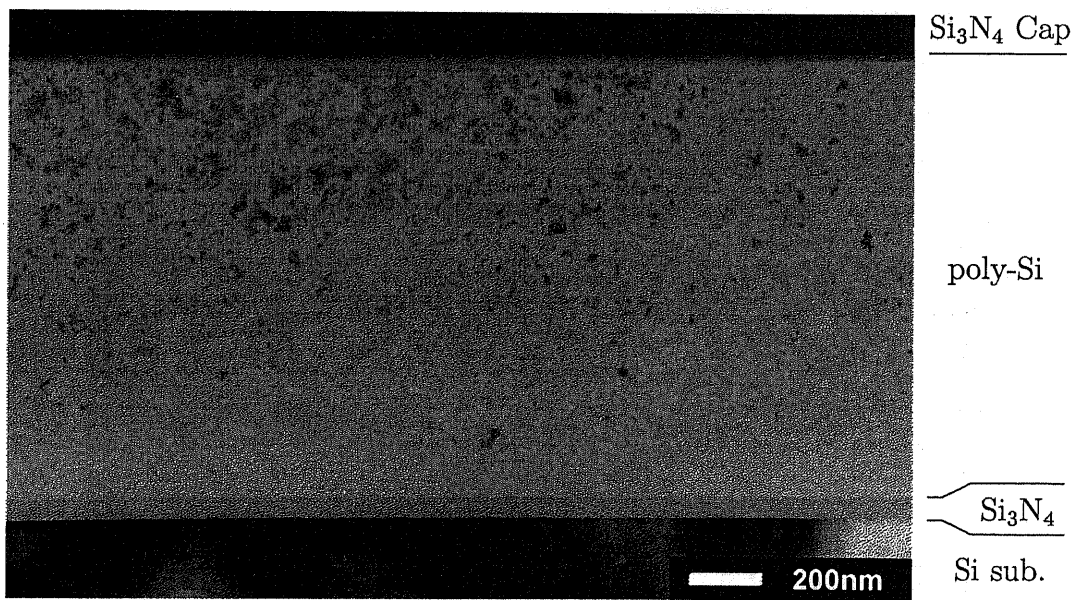


図 5.4 Si₃N₄キャップの膜厚を変えたときの結晶粒径の関係

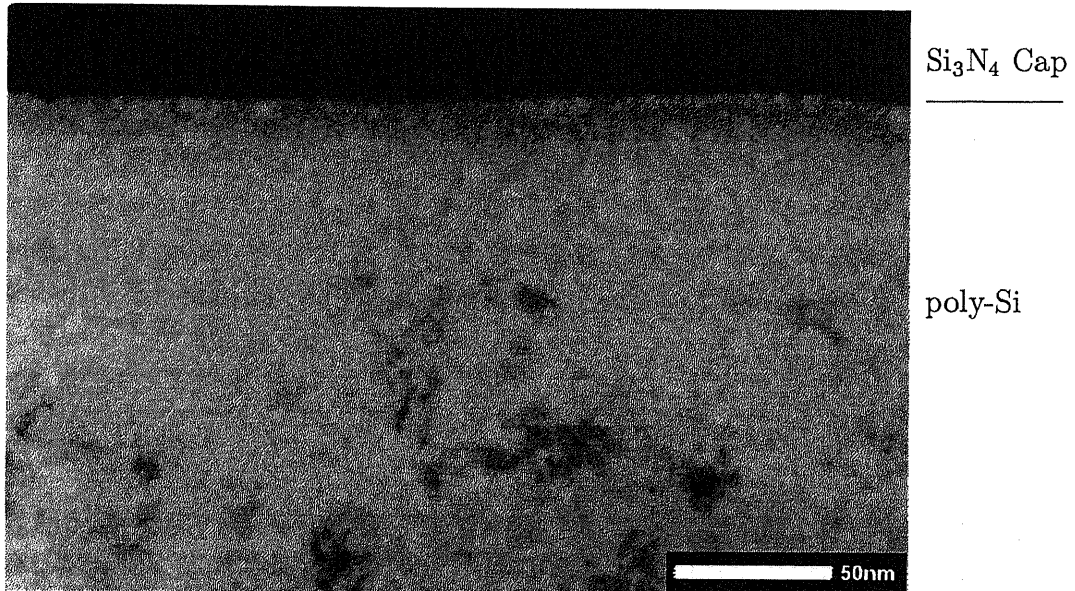


(a) Si_3N_4 キャップ: 1000nm

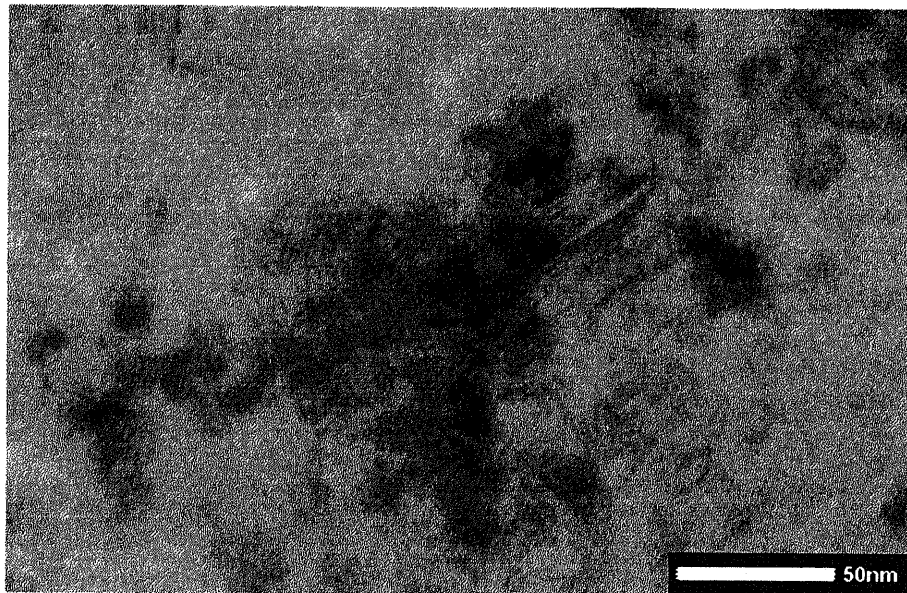


(b) Si_3N_4 キャップ: 600nm

図 5.5 Si_3N_4 キャップの膜厚が 1000nm と 600nm のときの poly-Si 膜の断面 TEM 像



(a) 表面 (Si₃N₄ キャップ 1000nm)



(b) 中心付近 (Si₃N₄ キャップ 600nm)

図 5.6 poly-Si 膜の表面付近と膜の中心付近の断面 TEM 像

近の大きな粒径の結晶粒はお互いに接触しているものが多い。つまり、 Si_3N_4 キャップから離れた応力の小さなところでは poly-Si は互いに接触するまで成長を続けるが、 Si_3N_4 キャップに近く応力の大きなところでは結晶化が途中で止まってしまうということである。

この現象は応力下では小さい粒径の方が大きい粒径のものよりも安定であるため生じると考えられるが、その理由として次のようなことが考えられる。もし、大きな歪みが生じているところで全体が弾性定数の大きな c-Si になってしまうとそれだけ歪みエネルギーが大きくなってしまう。そこで、粒界にある弾性定数の小さな a-Si が多くの歪みを受け持つことによって歪みエネルギーを小さくしていると考えられる。

5.4 まとめ

応力と poly-Si 膜の結晶粒径の関係を X 線回折ピークと断面 TEM 像を用いて議論した。強い応力が加わっている界面では大きな粒径はできないことがわかった。この現象は応力下では小さい粒径の方が大きい粒径のものよりも安定であり、粒界にある a-Si が応力の多くを吸収していると考えられる。しかし、結晶粒径を決定する結晶化過程の最終段階での詳細はわかっておらず今後の課題である。

第6章

総括

poly-Si 膜は TFT ディスプレイ や 太陽電池 など で 期待 されて いる 材料 である。 しか し なが ら、 低 温 プロセ ス で の 固 相 成 長 法 で 作 成 さ れ た poly-Si 膜 は そ の 結 晶 性 な ど に 問 題 を 抱 えて いる。 こ の よ う な 問 題 を 解 決 す る た め に は 結 晶 化 の 機 構 を 詳 し く 知 る 必 要 が あ る。 そ こ で、 本 研 究 で は 応 力 と い う 観 点 か ら a-Si か ら poly-Si へ の 結 晶 化 過 程 を 主 に レーザ ラマン 分 光 法 を 用 い て 研 究 し た。

結 晶 化 の 始 ま り は 核 の 発 生 である が、 核 の 発 生 し 始 め る 場 所 が を 決 定 す る 要 因 も よ く わ か っ て お ら ず、 a-Si 膜 と 基 板 と の 界 面 か ら 発 生 す る と い う 報 告 が 主 流 である が a-Si の 表 面 か ら と い う も の と 両 方 存 在 す る。

本 研 究 で は、 ま ず、 結 晶 化 が ど こ か ら 始 ま る の か、 表 面 側 か 界 面 側 か を は っ き り さ せ る た め に 溶 融 石 英 基 板 上 に 堆 積 し た $3\mu\text{m}$ の a-Si 膜 の 表 面 側 の poly-Si と 界 面 側 の そ れ か ら の ラ マ ン ス ペ ク ト ル を 測 定 し た。 そ の 結 果、 明 ら か に 表 面 か ら 結 晶 化 が 始 ま る こ と が わ か っ た。 こ れ は 石 英 基 板 か ら の 応 力 の 影 響 である と 考 え ら れ る。 つ ま り、 石 英 基 板 に 近 い 界 面 側 で は 表 面 側 よ り も 大 き な 応 力 が 石 英 基 板 か ら 加 わ っ て お り そ の 結 果 結 晶 化 が 遅 れ た と 考 え ら れ る。

a-Si 膜 中 の 歪 み が 結 晶 化 を 遅 ら せ る こ と を 説 明 す る た め に、 結 晶 化 に と も な っ て 歪 み が 緩 和 せ ず に 残 留 す る こ と に よ り 同 じ 歪 み 量 に お け る a-Si と c-Si と の 歪 み エ ネ ル ギ ー の 大 き さ の 違 い に よ り 結 晶 化 が 遅 れ る モ デ ル を 提 案 し た (第 2 章)。 こ の モ デ ル を 検 証 す る た め に a-Si 膜 上 に Si_3N_4 キ ャ ッ プ を 堆 積 し、 そ の 膜 厚 を 変 化 さ せ る こ と に よ り a-Si 膜 中 の 歪 み を 調 節 す る こ と に よ り、 a-Si 膜 中 の 歪 み 量 と 結 晶 化 の 速 度 と の 関 係 を 実 験 的 に 求 め た。 a-Si 中 の 歪 み 量 は Si_3N_4 キ ャ ッ プ を つ け た Si(100) 基 板 と 同 じ である と 仮 定 し て そ の ラ マ ン シ フ ト の ず れ か ら 見 積 も っ た。 実 験 結 果 と モ デ ル を フ ィ ッ テ ィ ン グ し た 結 果、 そ れ ら は よ い 一 致 を 示 し、 フ ィ ッ テ ィ ン グ パ ラ メ ー タ と し た a-Si と c-Si と の ヘルムホルツ の エ ネ ル ギ ー の 差 と a-Si と c-Si と の 界 面 エ ネ ル ギ ー は 文 献 値 と よ い 一 致 を 示 し た。 こ れ は 結 晶 化 に と も な っ て 歪 み が 緩 和 せ ず に 残 留 す る と い う モ デ ル を 正 当 性 を 示 し て いる。

一般的には膜中に蓄積されている歪みは結晶化にともなって緩和することにより結晶化を促進するといわれている。しかし、これまで行われてきた歪みと結晶化過程に関する研究では試料として金属が用いられ、数～十数%の塑性歪みが加えられている。しかしながら、本研究では0.3%以下の弾性歪みを問題にしており、弾性歪みという観点から結晶化過程を研究した例は、本研究以外には見あたらない。したがって、これまでの塑性歪みを扱っている研究と本研究とは分けて議論すべきであると考えられる。つまり、結晶化過程に与える歪みの効果を議論する場合、塑性歪みと弾性歪みとは分けて考える必要があるということである。

さらに、Scherrerの式を用いてX線回折ピークから結晶粒径を見積もり、a-Si中の歪み量と結晶粒径の関係を明らかにした。また、断面TEM像により結晶粒径の膜厚方向の分布を観察した。その結果、 Si_3N_4 キャップの膜厚が厚くなりa-Si膜中の歪みが大きくなるとともにX線回折ピークの積分幅が大きくなり結晶粒径が小さくなっていくことがわかった。TEMによるpoly-Si膜の断面写真を見てみると、a-Si膜に応力を加えている Si_3N_4 キャップに近い場所に小さな粒径の結晶粒が集中しておりpoly-Si膜の中心付近に比較的大きな結晶粒が成長していることがわかった。さらに、 Si_3N_4 キャップの膜厚が厚い方が小さな粒径ばかりの集まった層が厚くなっていることもわかった。この小さな結晶粒の半径は数nm程度であり、臨界半径程度しかなくほとんど成長していないと考えられる。つまり、 Si_3N_4 キャップからの応力が原因で結晶の成長が抑制されたことを示している。

この現象は応力下では小さい粒径の方が大きい粒径のものよりも安定であるため生じると考えられるが、その理由として次のようなことが考えられる。もし、大きな歪みが生じているところで全体が弾性定数の大きなc-Siになってしまうとそれだけ歪みエネルギーが大きくなってしまふ。そこで、粒界にある弾性定数の小さなa-Siが多くの歪みを受け持つことによって歪みエネルギーを小さくしていると考えられる。しかし、結晶粒径を決定する結晶化過程の最終段階での詳細はわかっておらず今後の課題である。

本研究では、レーザラマン分光法を用いてa-Siからpoly-Siへの結晶化過程における応力の効果を明らかにし、応力下においては結晶化が遅れることを見いだした。さらに、弾性歪みが結晶化を遅らせるモデルとして結晶化にともなって弾性歪みは緩和しないというモデルを提案した。実験結果をこのモデルでフィッティングした結果はよい一致を示しフィッティングパラメータも文献値とよく一致した。これは、これまで一般的に言われてきた歪みが結晶化を促進するというものと矛盾するかに思えるが、一般的に言われている歪みとは塑性歪みを指している。一方、本研究で議論した歪みとは弾性歪みであり、塑性

歪みとは性質が異なる。つまり、これまで一般的に言われてきた歪みが結晶化を促進するという現象と何ら矛盾することはなく、歪みと結晶化過程を考える場合、弾性歪みと塑性歪みとでは分けて考える必要があるということである。また、応力下では結晶粒径が小さくなることもわかった。粒界にある弾性定数の小さな a-Si が多くの歪みを受け持つことによって歪みエネルギーを小さくしていると考えられが、結晶粒径を決定する結晶化過程の詳細はわかっておらず今後の課題である。

謝辞

本研究は東京大学工学部電子工学科 西永 頌 教授と高知工科大学工学部電子・光システム工学科 河東田 隆 教授の下に行われたものである。博士課程2年の春に突然にお世話になることになったにもかかわらず、親身な指導をしていただいた西永教授に深く感謝いたします。高知工科大学へ移られてからも、終始にわたり変わらぬ指導をしていただいた河東田 隆 教授に深く感謝いたします。先生方からは研究の方向性や姿勢、さらには、研究成果の表現の仕方など多くのことを教わりました。東京大学工学部電子工学科 柴田 直 教授には指導教育でないにも関わらず研究に関して有意義な批判や議論をしていただき、多くのヒントをいただきました。深く感謝いたします。旧河東田研究室の岸 真人助手には試料の相談などの実験全般から、実験装置の改善や修理にいたるまで大変お世話になりました。さらには、実験結果の処理方法などの相談にもものっていただきました。その優れた工学的なセンスを学ぶことができ深く感謝いたします。日本電子株式会社電子光学営業本部販売促進部ループ主任研究員の鈴木 三喜男氏には、お忙しいところ断面TEM像を撮っていただきました。誠にありがとうございました。謹んで御礼申し上げます。中野研究室博士課程3年の加藤 正樹氏にはX線回折の測定には大変なご尽力いただきありがとうございました。前年修士課程を修了した萩原 周治 氏、長田 俊哉 氏には有意義な議論をしてもらい、研究の励ましとなりました。厚く感謝いたします。さらに、博士課程を修了された杉浦 政幸 氏、濱田 基嗣 氏、ハルン・ラッシド氏、修士課程を修了された馬場 聡 氏には大変お世話になりましたので厚く感謝いたします。

本研究に関する論文と発表

本研究に関する論文

1. Y.Kimura and T.Katoda, "Effect of strain on crystallization of amorphous silicon characterized by laser Raman spectroscopy", Proceeding of the Second International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Oct. (1996).
2. Yasuo Kimura, Masato Kishi and Takashi Katoda, "Effects of Elastic Stress Introduced by a Silicon Nitride Cap on Solid-phase Crystallization of Amorphous Silicon", J. Appl. Phys. 投稿済み.
3. Yasuo Kimura, Masato Kishi and Takashi Katoda, "The Model of Solid Phase Crystallization of Amorphous Silicon under Elastic Stress", J. Appl. Phys. 投稿済み.

本研究に関する発表

1. 木村康男, 河東田隆, 「レーザラマン分光法による多結晶シリコンの成長過程の評価」, 第56回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 28a-PD-18, (1995).
2. 木村康男, 河東田隆, 「熱処理温度による多結晶シリコンの結晶化過程の違い」, 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 26p-P-8, (1996).
3. 木村康男, 河東田隆, 「多結晶シリコンの膜における深さ方向の結晶性の違い」, 第57回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 8p-P-8, (1996).
4. Y.Kimura, T.Katoda, "Effect of strain on crystallization of amorphous silicon characterized by laser Raman spectroscopy", Second International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, P3-2, (1996).
5. 木村康男, 河東田隆, 「a-Si膜の結晶化過程に及ぼすSi₃N₄キャップの影響」, 第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2p-PB-13, (1997).
6. 木村康男, 河東田隆, 「Si₃N₄, SiO₂キャップによるpoly-Si膜の結晶化速度の制御」第45回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 28p-K-6 (1997).

7. 木村康男, 河東田隆, 「SiO₂キャップによる a-Si 膜結晶化の遅延」第 59 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 17p-ZL-13, (1998).
8. 木村康男, 河東田隆, 「poly-Si 膜の粒径に及ぼす応力の効果」第 46 回応用物理学関係連合講演会, (1999) 投稿済み.

付録 A

レーザラマン分光法の原理

A.1 はじめに

ある物質にある周波数を持った光を入射した場合、その散乱光の中にその物質固有の周波数だけ変化した成分が含まれることが、インドの科学者である C. V. Raman によって 1928 年に発見された [1]。この効果をラマン効果と呼び、これを応用して物質の評価を行う方法をラマン分光法という。ラマン分光法は当初化学の分野でその有効性が認められ、大いに発展した。しかしながら、それが半導体の評価にも有効であることが示されると、そのさまざまな利点ゆえに広く半導体の評価に応用されるようになった。現在我々も含めて、半導体の評価にラマン分光法を応用する際には光源としてレーザを用いるのが一般的である。これは半導体からのラマン散乱光が微弱であるため、高出力かつ高い単色性を持った光を得ることが可能なレーザを光源に用いることによって、散乱光の強度およびその波数精度を向上させることができるためである。このような方法を特にレーザラマン分光法と呼ぶこともあるが、本論文では特にことわらない限り、ラマン分光法と記述する。そしてこれまで述べてきたように、ラマン分光法はプローブとして光を用いているためにさまざまな利点が挙げられる。以下にそれらをいくつか挙げる。

- 室温、大気圧下での測定が可能である。
- 非破壊、非接触の測定が可能である。
- 入射光の光径を変化させることによって、空間分解測定が可能である。特に顕微鏡を用いた顕微ラマン分光装置を使用することによって、1 μm オーダーでの空間分解能が得られる。
- 励起光の波長を変化させることにより深さ方向のプロファイルをとることが可能である。

ここで最後に挙げた深さ方向プロファイルについてであるが、これは励起光の波長によって試料に侵入する深さが異なることによって測定が可能になる。

A.2 結晶のラマン散乱の基礎理論

A.2.1 結晶のラマン散乱

ラマン散乱についてはその古典論および量子論における理論から応用にいたるまで、さまざまに研究されておりそれらは数々の書籍 [2, 3] や解説記事 [4, 5] などで述べられている。ラマン散乱の詳しい理論などについてはそれらを参照して頂くことにして、ここでは古典論における結晶中でのラマン散乱の理論を簡単に説明する。

電磁気学において光は Maxwell 方程式の周期解として得られる電磁波として表される。したがって任意の電磁波は次の形の平面波の重ね合わせとして表すことができる。^{†1}

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A.2})$$

ここで \mathbf{E} と \mathbf{H} は観測時間 t において観測場所 \mathbf{r} に電磁波が作る電場と磁場を表し、 \mathbf{E}_0 と \mathbf{H}_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 ω は角周波数、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。波数ベクトル \mathbf{k} は平面波の進行方向を向いており、 \mathbf{k} と電場 \mathbf{E} および磁場 \mathbf{H} とはそれぞれがお互いに直交している。また、波数ベクトルの大きさ k は、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (\text{A.3})$$

で与えられる。ただし、このとき λ および ν はそれぞれ平面波の波長と周波数を表しており、 c は光速である。Maxwell 方程式から分かるように \mathbf{E} と \mathbf{H} とは互いに独立ではなく、式 (A.1) および式 (A.2) で表される電磁波は 2 つのベクトル \mathbf{k} と \mathbf{E}_0 を与えれば一意的に決定される。したがってここからは電場 \mathbf{E} のみを考慮することにする。またベクトル \mathbf{E}_0 を次式のように振幅 E_0 とベクトル \mathbf{e} の積で表す。

$$\mathbf{E}_0 = eE_0 \quad (\text{A.4})$$

ここでベクトル \mathbf{e} は偏光ベクトルと呼ばれる単位ベクトルである。

^{†1}厳密にいうとこれらの式は真空中における電磁波の式である。

結晶における光の散乱とはモード^{†2} $\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i$ の電磁波が結晶中の分子との相互作用によって異なるモード $\mathbf{k}_s, \mathbf{e}_s$ の電磁波に変換される過程である。いま、結晶に光が入射した際に、この励起光によって結晶中に励起された電場 \mathbf{E}_i は次のように表すことができる。

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{e}_i E_{i0} \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A.5})$$

結晶に電場がかかると結晶中の電子分布がごくわずかに変化するため、結晶内に双極子モーメントが誘起される。これを分極と呼ぶが、これは電場が十分に弱いときは電場に比例し、分極 \mathbf{P} は、

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_i \quad (\text{A.6})$$

と表すことができる。ここで \mathbf{P} および \mathbf{E}_i はともにベクトルであるので、 $\boldsymbol{\alpha}$ は 3 行 3 列の行列式となる。このとき $\boldsymbol{\alpha}$ は分極率テンソルと呼ばれ、次のように表される。

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

しかしながら、この電子分極率テンソル $\boldsymbol{\alpha}$ は一般には原子の瞬間的な位置に依存したものである。いま、原子の振動を基準振動^{†3} (normal vibration) で表すとき、基準振動による結晶内の μ 番目の原子の変位を基準座標 (normal coordinates) u_μ および適当な振幅 A_μ を用いて表すと、

$$u_\mu = A_\mu \exp[\pm i(\omega_\mu t - \mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A.8})$$

となり、 $\boldsymbol{\alpha}$ の各成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho, \sigma = x, y, z$) は u_μ によって次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (\text{A.9})$$

ここにおいて、 $\alpha_{\rho\sigma}^0$ は平衡位置における電子分極率テンソルの各成分の値を意味しており、 $\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0$ および $\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0$ は、

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_0 \quad (\text{A.10a})$$

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_{\mu'}} \right)_0 \quad (\text{A.10b})$$

^{†2}モードとは電磁気学における電磁波の種類のことをさす。

^{†3}これは、結晶内の原子の振動を質点と質点の間がバネでつながれた系 (原子鎖モデル) の連成振動であると考えると理解しやすい。また、これは“規準振動”と表記されたり、“振動”ではなく“モード”と表現されることもある。[6,7] 文献 [8] の言葉をかりると、基準振動とフォノンという 2 つの専門用語は完全に同等である。

で与えられる。ここで、 $()_0$ は原子の平衡位置における値を取ることを意味している。式 (A.9) を式 (A.6) に代入すると分極 P は、

$$P = \alpha^0 e_i E_{i0} \exp[i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})] + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 e_i A_{\mu} E_{i0} \exp[i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}\}] + \dots \quad (\text{A.11})$$

と表される。このとき散乱光による電場 E_s は分極 P によって引き起こされ、これを

$$E_s = e_s E_{s0} \exp[i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A.12})$$

のように表したとすると、式 (A.11) の各項から散乱光の周波数成分 (ω_s) および波数成分 (\mathbf{k}_s) の中に励起光の成分以外の周波数成分 ($\omega_{\mu}, \omega_{\mu'}, \dots$) および波数成分 ($\mathbf{k}_{\mu}, \mathbf{k}_{\mu'}, \dots$) が含まれていることがわかる。これをまとめると、以下のようになる。

$$(\text{第1項からの散乱光}) : \quad \omega_s = \omega_i, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \quad (\text{A.13a})$$

$$(\text{第2項からの散乱光}) : \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu} \quad (\text{A.13b})$$

$$(\text{第3項からの散乱光}) : \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu} \pm \mathbf{k}_{\mu'} \quad (\text{A.13c})$$

一般に塩化ナトリウム構造やダイヤモンド構造のように基本格子に 2 個の原子が含まれる構造を持つ結晶においては、フォノンが音響的 (acoustic) 分枝と光学的 (optical) 分枝に分散することが知られているが、^{†4} ここにおいて μ が音響フォノンに対応したものであれば、これをブリリユアン (Brillouin) 散乱と呼び、光学フォノンに対応したものであればラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱に対応する場合を考えると、式 (A.13a) はエネルギー変化のない 0 次の散乱でレイリー (Rayleigh) 散乱と呼ばれる。そして、式 (A.13b) は励起光に 1 個のフォノンが作用した散乱光を示しており、1 次ラマン散乱と呼ばれる。また、式 (A.13c) は 2 個のフォノンが関与した 2 次のラマン散乱を示している。同様に考えると、以下高次のラマン散乱が存在することが容易に理解できるであろう。いま、1 次のラマン散乱のうちで AM 変調におけるところの下側波帯、つまり低エネルギー側の周波数成分 ($\omega_i - \omega_{\mu}$) を持つ散乱光をストークス (Stokes) 光と呼び、逆に上側波帯、すなわち高エネルギー側の成分 ($\omega_i + \omega_{\mu}$) を持つ散乱光をアンチストークス (anti-Stokes) 光と呼ぶ。

^{†4}フォノンが分散する原理については、固体物理に関する書籍に詳しい解説があるので、それらを参照して頂きたい [8, 9]。また、フォノンには縦波 (longitudinal wave) および横波 (transverse wave) があるため、音響分枝、光学分枝ともに縦波と横波のフォノンが存在する。それらは、“縦光学 (longitudinal optical : LO) フォノン” のように呼ばれ、それぞれ LA, TA, LO, TO フォノンが存在する。

A.2.2 結晶のラマン散乱の選択律

1 次ラマン散乱の場合、式 (A.13b) における後者のような形でその波数ベクトルの関係が与えられる。これを書き直すと、

$$\mathbf{k}_\mu = \pm(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s) \quad (\text{A.14})$$

となるが、ここで \mathbf{k}_μ は、波数ベクトル \mathbf{k}_i の入射光と \mathbf{k}_s の散乱光のラマン散乱過程において許容される特定の波数ベクトルを表す。また、そのとき符号 + はストークス散乱、- はアンチストークス散乱に対応する。それら波数ベクトルの代表的な関係を図 A.1 に示す。この図からもわかるように、波数ベクトル \mathbf{k}_μ の大きさ k_μ は入射光および散乱光の波数ベクトルの方向に依存しており、ストークス散乱の場合その最大値は後方散乱のときで $k_i + k_s$ となり、反対に最小値は前方散乱のときで $k_i - k_s$ となる。したがって、

$$k_i - k_s \leq k_\mu \leq k_i + k_s \quad (\text{A.15})$$

となるのがわかる。ところで、固体物理学的に意味を持つ波数 k_μ の範囲は第 1 ブリリュアン・ゾーン内である。したがって、これを式で示すと、

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_\mu \leq \frac{\pi}{a} \quad (\text{A.16})$$

となる。ただし、ここにおいて a はその結晶の格子定数である。

ここからは、実際にこれらの値を求めてみることにしよう。本研究における測定条件などについても後ほど詳しく述べるが、本研究ではアルゴンイオン (Ar^+) レーザの 488 nm の波長を持つ光を用いて単結晶シリコンの 1 次ラマン散乱光 (ラマンシフトはおよそ 520.3 cm^{-1}) を観測している。いま、単結晶シリコンの格子定数 a は 5.430 \AA [9] なので、それにおける第 1 ブリリュアン・ゾーン内の波数 k_μ の取り得る範囲は、式 (A.16) より

$$-1.841\pi \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \leq k_\mu \leq 1.841\pi \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A.17})$$

となるのがわかる。また、波長 $\lambda = 488 \text{ nm}$ の光に対する屈折率 n が 4.320 であることより、^{†5} 式 (A.3) で表される関係式において屈折率 n を考慮にいと、 $k_i = 1.770\pi \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ および $k_s = 1.765\pi \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ となるのがわかる。したがって、式 (A.15) より得られる波数 k_μ の取り得る範囲はストークス散乱では、

$$5\pi \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \leq k_\mu \leq 3.535\pi \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A.18})$$

^{†5}厳密にいうと、これはエネルギー 2.5 eV (波長に直すと約 496 nm) の光に対する屈折率であるが、[10] ここでは大体の目安として用いている。

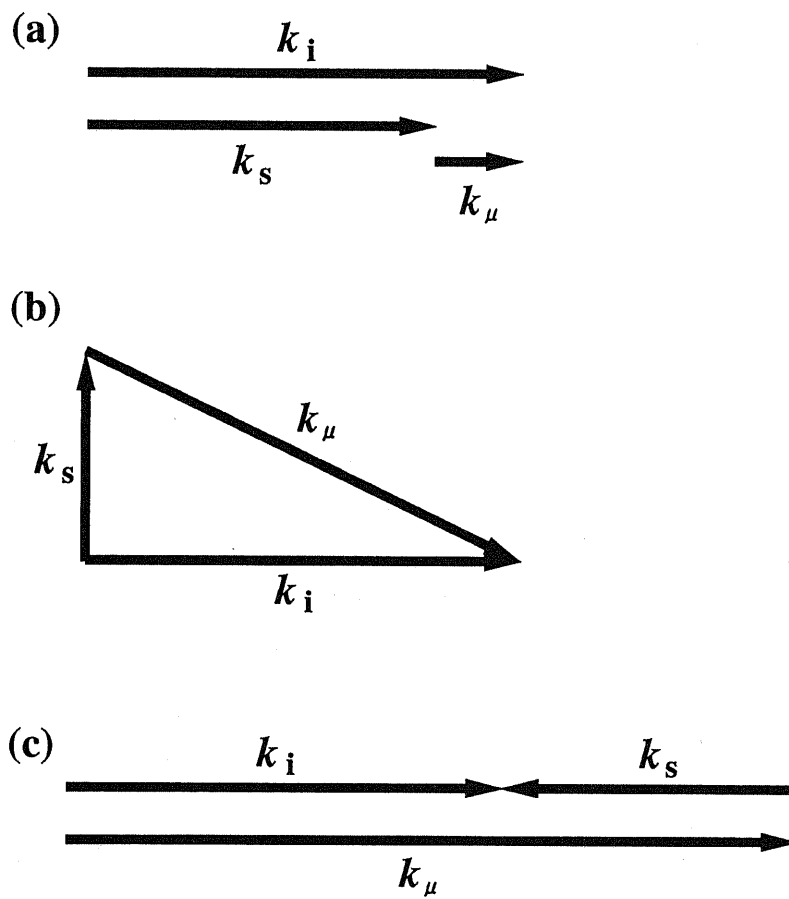


図 A.1 結晶のラマン散乱における代表的な波数ベクトル k の関係。それらは、それぞれ、(a)前方散乱, (b) 90° 散乱, (c)後方散乱と呼ばれる [3]

となる。これと式 (A.17) とを比較することにより、本研究のような可視レーザー光励起のラマン散乱においては、結晶中の μ 番目の原子におけるフォノンが持つことを許されている波数 k_μ は、その値が最大値をとる後方散乱配置の場合でさえも第 1 ブリリュアン・ゾーンに対して 2 桁程度も小さく、そのため k_μ の範囲は、第 1 ブリリュアン・ゾーン内の $k_\mu \sim 0$ 付近の微小な領域に限られるということが理解できる。つまり、 $k_\mu \sim 0$ の近傍で $\omega_\mu \sim 0$ である音響フォノンはラマン散乱には寄与せず、全ての Bravais 格子の位相が同じであるフォノンのモードがラマン活性である。したがって、Bravais 格子の対称性を表す因子群の規約表現はそれと同型の点群の規約表現と同等であるとみなすことができる。ダイヤモンド構造をなす Si の基準振動は F_{2g} モードである。結晶性が悪い場合や結晶粒径が小さい場合には $k_\mu \sim 0$ が成立しない場合があり、このときには上の選択律は破綻する。

A.3 ラマン分光法による応力と歪の評価

一般に歪は結晶に応力が作用したときに発生する。当然のことながら、応力は結晶に対し 3 次元的に作用する。後から述べるが、応力および歪は x, y, z 軸方向に対してそれぞれ垂直な方向にも成分を持つ 3 行 3 列の 2 階のテンソルで表される。ところが、ラマン散乱の周波数シフトは 1 次元的な量であり、得られる値は 1 つである。したがって、そこから得られる応力もしくは歪の量も 1 つでしかありえない。つまり、ここでは応力の 9 個の成分を 1 次元的な量で表すことができるように仮定を立てなければならない。そのためには、観察しようとしている系にどのような応力が加わっているかを妥当性を失うことなく考慮する必要がある。また、原子間のバネ定数は歪によって変化するが、結晶においては歪は応力によって加えられる。したがって、これらを正確に関係づけるためには、応力と歪の関係を明確にしておく必要があり、以下では応力と歪の関係およびラマン散乱光の周波数シフトから応力量および歪量を求める方法について簡単に説明する。

A.3.1 応力と歪の関係

ここではまず、ラマン散乱により結晶に加えられている応力および歪を求める際に重要になるそれらの関係について述べる [6, 11, 12]。

いま、 x, y, z 空間内に結晶を配置したとする。ただし、結晶は立方晶系、各軸はそれぞれ結晶の $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向とする。このとき、結晶における x 軸に垂直な面、つまり $(x00)$ 面に x, y, z 軸方向にかかる応力をそれぞれ $\tau_{xx}, \tau_{xy}, \tau_{xz}$ と定義する。また、同様に $\tau_{yx}, \tau_{yy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{zy}, \tau_{zz}$ を定義する。し

たがって、結晶全体に加えられている応力は、

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{yz} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.19})$$

で表され、これを応力テンソルと呼ぶ。このとき応力テンソルの対角要素である τ_{ll} ($l = x, y, z$) は主応力もしくは垂直応力 (normal stress) と呼ばれ各面の法線方向の力を表し、非対角要素 τ_{lm} ($l \neq m; l, m = x, y, z$) は各面内方向の力を表しており、ずれ応力あるいはせん断応力 (shearing stress) と呼ばれる。ここでは主応力とせん断応力を区別するために、主応力を

$$\sigma_l = \tau_{ll} \quad (\text{A.20})$$

と表す。また、せん断応力には、

$$\tau_{lm} = \tau_{ml} \quad (\text{A.21})$$

の関係があるために、^{†6} 応力テンソルは、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.22})$$

と表されることになり、独立な成分は6個であることがわかる。

次に歪について考える。いま、物体内の点 $A(x, y, z)$ が外力などにより変形して、点 $A'(X, Y, Z)$ に移動したとする。ただし、このとき

$$X = x + u(x, y, z), \quad Y = y + v(x, y, z), \quad Z = z + w(x, y, z) \quad (\text{A.23})$$

のように変位の x, y, z 軸方向成分を u, v, w で表す。すると、歪もテンソルで表され、

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & \frac{1}{2} \gamma_{xy} & \frac{1}{2} \gamma_{zx} \\ \frac{1}{2} \gamma_{xy} & \epsilon_y & \frac{1}{2} \gamma_{yz} \\ \frac{1}{2} \gamma_{zx} & \frac{1}{2} \gamma_{yz} & \epsilon_z \end{bmatrix} \quad (\text{A.24})$$

^{†6}この関係が成り立つことの証明は、文献[6]もしくは文献[11]を参照して頂きたい。

となる。これを歪テンソルと呼び、このとき対角要素 ε_l を主歪または垂直歪 (normal strain) といい、非対角要素 γ_{lm} ($l \neq m$) をせん断歪 (shearing strain) という。また、歪テンソルにおいても応力テンソルと同様に独立な成分は 6 個である。

応力および歪のテンソルについて定義したところで、それらの関係について考慮する。いま、応力と歪の間に一義的な関係が成り立つ場合、その物体を弾性体というが、弾性体内部の 1 点において応力と歪のそれぞれ独立な 6 個の値の間には歪が微小な場合には次のような線形関係が成り立つ。

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{A.25})$$

これは、式の形からも理解できるようにフックの法則 (Hooke's law) を表しており、一般化されたフックの法則といわれる。また、 c_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) は弾性スティフネス定数 (elastic stiffness constants) と呼ばれ、これもまた 36 個すべてが独立なわけではなく、

$$c_{ij} = c_{ji} \quad (\text{A.26})$$

の関係がある。^{†7} またダイヤモンド構造を持つ結晶のように x, y, z 軸まわりに $2\pi/4$ だけ回転させてもその対称性を失わないような 4 回対称性をもつ等方的な結晶に対しては、式 (A.25) は

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{A.27})$$

で表され、独立な弾性スティフネス定数は 3 個である。このとき等方的な結晶に対しては、

$$-c_{11} + c_{12} + 2c_{44} = 0 \quad (\text{A.28})$$

^{†7}この証明についても、文献[11]を参照して頂きたい。

が成り立つ。

これまでは、歪量から応力量を導き出す関係式であったが、逆に応力量から歪量を導き出す関係式は、弾性コンプライアンス定数 (elastic compliance constants) s_{ij} を用いて、

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{A.29})$$

で表される。これも等方的な結晶に対しては、次のように表される。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{A.30})$$

また、このとき弾性コンプライアンス定数は、

$$s_{11} = \frac{1}{E}, \quad s_{12} = -\frac{\nu}{E}, \quad s_{44} = \frac{2(1+\nu)}{E} \quad (\text{A.31})$$

で与えられる [11,13]。ただし、ここにおいて E はヤング率 (Young's modulus), ν はポアソン比 (Poisson's ratio) である。また、ここでは弾性スティフネス定数、弾性コンプライアンス定数は、ともに c_{ij}, s_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) のような 2 次のテンソル量として示されているが、本来は応力 τ_{kl} ($k, l = x, y, z$) と歪 γ_{mn} ($m, n = x, y, z$) の関係を表す c_{klmn}, s_{mnlk} といった 4 次のテンソル量であることに注意しなければならない。

A.3.2 1 次光学フォノン振動数への応力の影響

ここでは結晶に応力が印加された際に、ラマン散乱より得られる 1 次光学フォノンの振動数がどのように変化するかを文献 [14] に基づいて説明する。

これまで述べてきたような操作により、系に予想される応力の状態からその歪テンソルを導出することができた。そこで、シリコンなどのダイヤモンド

構造を持つ結晶中に歪が存在している場合の原子の運動方程式を求めると、波数ベクトル $\mathbf{k} = 0$ において、次のようになる [15]。

$$\begin{aligned} \bar{m}\ddot{u}_i &= - \sum_k K_{ik} u_k \\ &= - \left(K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} u_k \right) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$(i, k, l, m = x, y, z)$

ここにおいて、 \ddot{u}_i はユニットセル内の 2 つの原子の相対変位の i 成分であり、 \bar{m} は 2 つの原子の換算質量である。また、 η_{lm} は数学歪と呼ばれる歪であり、^{†8} 歪テンソルの持つ対称性より、次のような関係がある。

$$\eta_{lm} = \eta_{ml} \quad (\text{A.33})$$

また、これらと前出の歪の表現 (ε, γ) との関係は式 (A.33) の関係も考慮にいれて、

$$\begin{bmatrix} \eta_{xx} \\ \eta_{yy} \\ \eta_{zz} \\ \eta_{yz} \\ \eta_{zx} \\ \eta_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{zx} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (\text{A.34})$$

で与えられる。さらに式 (A.32) における K_{ik} は原子間を結合しているバネ定数であり、この式がバネ定数 K_{ik} を歪 η_{lm} で展開した際の 1 次の項まで書き表したものであることが理解できる。したがって、この式における $K_{ii}^{(0)}$ は歪がない場合の実効バネ定数を表しており、この結晶における無歪の場合のフォノンの振動数 (角周波数) を ω_0 [s^{-1}] とすると、^{†9}

$$K_{ii}^{(0)} = \bar{m}\omega_0^2 \quad (\text{A.35})$$

の関係式で表される。また、歪 η_{lm} によって変化するバネ定数の変化量は式 (A.33) の関係も考慮にいれて

$$\frac{\partial K_{ik}}{\partial \eta_{lm}} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \eta_{ml} \quad (\text{A.36})$$

^{†8}歪には数学歪と工学歪とがあり、これまで登場してきたものはすべて工学歪である。また、これらの相違は前者が後者の 1/2 倍ということのみであり、数学歪は歪テンソルの座標変換の際に用いられる。

^{†9}ここでいう ω_0 とは、式 (A.8) では ω_μ と示されているものである。

で表される。ここにおいて $K_{iklm}^{(1)}$ には、

$$K_{iklm}^{(1)} = K_{lmik}^{(1)} = K_{kilm}^{(1)} = K_{lmki}^{(1)} \quad (\text{A.37})$$

の関係が成立する。さらに、結晶の対称性により独立な変数が減少し、最終的には次のような3つの独立な成分に集約され、そのほかの成分は0である。

$$K_{1111}^{(1)} = K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = \bar{m}p \quad (\text{A.38a})$$

$$K_{1122}^{(1)} = K_{2233}^{(1)} = K_{3311}^{(1)} = \bar{m}q \quad (\text{A.38b})$$

$$K_{1212}^{(1)} = K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = \bar{m}r \quad (\text{A.38c})$$

ここで、 p, q, r は変形ポテンシャル定数 (deformation potential constants) と呼ばれるもので、歪によってどの程度バネ定数が変化するかを示すものである。つまり、歪によってどの程度フォノンの周波数が変化するかを示す値である。したがって、これらの関係式を式 (A.32) に代入し、その運動方程式を解くことによって、歪の加わった系におけるフォノンの周波数を求めることができる。いま、歪が加わった際の原子の変位はその角周波数を Ω とすると、式 (A.8) と同様に、

$$u_i = A_i \exp(\pm i\Omega t) \quad (\text{A.39})$$

と表される。ただし、ここにおいて前述のように $\mathbf{k} = 0$ である。したがって、これと式 (A.35) を式 (A.32) に代入すると、

$$-\bar{m}\Omega^2 u_i = -\left(\bar{m}\omega_0^2 u_i + \sum_{klm} K_{iklm}^{(1)} \eta_{lm} u_k \right) \quad (\text{A.40})$$

となり、式 (A.38) を考慮に入れると、この運動方程式は次の行列式を与える。

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + q(\eta_{yy} + \eta_{zz}) - \lambda & 2r\eta_{xy} & 2r\eta_{xz} \\ 2r\eta_{xy} & p\eta_{yy} + q(\eta_{zz} + \eta_{xx}) - \lambda & 2r\eta_{yz} \\ 2r\eta_{xz} & 2r\eta_{yz} & p\eta_{zz} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.41})$$

ただし、ここにおいて λ は

$$\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2 \quad (\text{A.42})$$

で定義されている。また、 Ω と ω_0 の差は非常に小さいので、式 (A.42) は

$$\begin{aligned} \lambda &= (\Omega + \omega_0)(\Omega - \omega_0) \\ &\simeq 2\omega_0(\Omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

と近似され、これを变形して次のように Ω を求めるのが一般的である。

$$\Omega \simeq \omega_0 + \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (\text{A.44})$$

前述したように、この Ω が歪が存在する際のフォノンの周波数であり、式 (A.41) の行列式の解が、歪が存在する場合の 1 次光学フォノンの振動数を与えることがわかる。

ここからは具体的に応力によってどの程度フォノンの周波数が増えるかを求めることにする。先にも述べたように、ラマン分光法で測定した結果として得られる値は一つである。したがってそこから決定され得る値も一つである。そのため、結晶に加えられている応力が軸によって異なっている系 ($\sigma_x \neq \sigma_y$ など) のそれぞれの応力値を求めるようなことは不可能である。しかしながら、それらの応力がそれぞれ同量の値を持つと仮定した場合 ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ など) は、それらを決定することが可能となる。具体的に応力量を決定することができる状態は、以下に示すような 3 通りのみである。

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \text{静水圧} & \text{二軸性応力} & \text{一軸性応力} \end{array}$$

たとえば、いま結晶表面に二軸性の応力が加わっているとすると、その応力テンソルの各成分は

$$\begin{cases} \sigma_y = \sigma_z = \sigma \\ \sigma_x = \tau_{yz} = \tau_{zx} = \tau_{xy} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.45})$$

で与えられる。ただし、応力が圧縮性の場合は $\sigma < 0$ 、伸張性の場合は $\sigma > 0$ の条件を満たす。また、このときの座標軸は前にも述べたように x, y, z 軸をそれぞれ $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$ 方向にとり、結晶表面を (100) 面にとる。これら応力テンソルの各成分を式 (A.30) を用いて歪テンソルの各成分に変換すると、それぞれ

$$\begin{cases} \varepsilon_x = 2s_{12}\sigma \\ \varepsilon_y = \varepsilon_z = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \gamma_{yz} = \gamma_{zx} = \gamma_{xy} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.46})$$

で与えられる。したがって式 (A.34) で表される歪テンソルの表現を用いると

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \eta_{yz} = \eta_{zx} = \eta_{xy} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.47})$$

と書き改められる。これを式 (A.41) に代入すると

$$\begin{vmatrix} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.48})$$

が得られ、さらに λ について解くと

$$\lambda = \begin{cases} p\eta_{xx} + 2q\eta_{yy} = 2ps_{12}\sigma + 2q(s_{11} + s_{12})\sigma & (\text{A.49a}) \\ p\eta_{yy} + q(\eta_{xx} + \eta_{yy}) = p(s_{11} + s_{12})\sigma + q(s_{11} + 3s_{12})\sigma & (\text{重解}) \quad (\text{A.49b}) \end{cases}$$

が得られる。したがって式 (A.44) より

$$\Omega = \begin{cases} \omega_0 + \frac{\sigma}{\omega_0} \{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})\} & (\text{A.50a}) \\ \omega_0 + \frac{\sigma}{2\omega_0} \{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})\} & (\text{重解}) \quad (\text{A.50b}) \end{cases}$$

が得られ、シリコンのように Γ 点でフォノンが 3 重に縮退しているような結晶に二軸性の応力を加えることにより、そのフォノンが分裂することが理解できる。また、応力が存在している場合と存在していない場合の光学フォノンの振動数の差を $\Delta\Omega (= \Omega - \omega_0)$ とすると、

$$\Delta\Omega = \begin{cases} \frac{\sigma}{\omega_0} \{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})\} & (\text{A.51a}) \\ \frac{\sigma}{2\omega_0} \{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})\} & (\text{重解}) \quad (\text{A.51b}) \end{cases}$$

の関係が成立することがわかる。さらにこれを変形することにより、応力量 σ は次のような関係式で与えられることになる。

$$\sigma = \begin{cases} \frac{\omega_0 \Delta\Omega}{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})} & (\text{A.52a}) \\ \frac{2\omega_0 \Delta\Omega}{p(s_{11} + s_{12}) + q(s_{11} + 3s_{12})} & (\text{重解}) \quad (\text{A.52b}) \end{cases}$$

ここで結晶表面を (100) 面としたことを鑑みると式 (A.48) における x 軸方向が LO フォノンに対応し、 y, z 軸方向が TO フォノンに対応することが理解できる。したがって、式 (A.49) ~ 式 (A.52) においては、独立解が LO フォノンに対応し、重解の方が TO フォノンに対応することがわかる。

さらに、式 (A.52) に実際の値を代入することにする。本研究ではシリコンの評価を行っているため、ここではシリコンについてその各定数を代入するこ

表 A.1 シリコンの弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数 [14]

弾性コンプライアンス定数	
[$\times 10^{-14}$ cm ² /dyne]	
s_{11}	76.8
s_{12}	-21.4
s_{44}	126.0

変形ポテンシャル定数	
[$\times 10^{28}$ s ⁻²]	
p	-1.2
q	-1.8
r	-0.63

とにするが、それらシリコンにおける弾性コンプライアンス定数および変形ポテンシャル定数を表 A.1 に示す [14]。また、応力の加えられていない場合のシリコンのフォノンの振動数 (波数) を $\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}] とすると、後述するように本研究で得られたそれは、およそ $\tilde{\nu}_0 = 520.5 \text{ cm}^{-1}$ であった。したがって、式 (A.52a) は、応力が加えられた場合のフォノンの振動数を $\tilde{\nu}$ 、それらの差を $\Delta\tilde{\nu} (= \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ としたとき、

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{(2\pi c \times \tilde{\nu}_0)(2\pi c \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{LO}})}{ps_{12} + q(s_{11} + s_{12})} \\ &= -2.49 \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{LO}} \quad [\times 10^9 \text{ dyne/cm}^2]\end{aligned}\quad (\text{A.53a})$$

で与えられる。ただし c は光速である。また、同様に考えると式 (A.52b) は

$$\sigma = -4.14 \times \Delta\tilde{\nu}_{\text{TO}} \quad [\times 10^9 \text{ dyne/cm}^2] \quad (\text{A.53b})$$

で与えられることがわかる。したがって、これらより結晶に圧縮方向の応力 (前述したように $\sigma < 0$) が加えられた場合には 1 次光学フォノンの振動数は高波数側へ変化し、逆に伸張性の応力 (同様に $\sigma > 0$) が加えられた場合には低波数側に変化することがわかる。直感的に考えると、圧縮性の応力が加えられたときには、原子間距離が縮まりその振動が拘束されることにより、振動に大きなエネルギーが必要になるために、エネルギーの大きい高周波数方向に変化し、逆に伸張性の応力が加わる場合には、周波数が低い方向に変化することが理解できる。また、このときの歪の大きさは式 (A.47) で与えられ、

$$\begin{cases} \eta_{xx} = 2s_{12}\sigma \\ \quad = -42.8 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (\text{A.54a})$$

$$\begin{cases} \eta_{yy} = \eta_{zz} = (s_{11} + s_{12})\sigma \\ \quad = 55.4 \times \sigma \quad [\times 10^{-12}\%] \end{cases} \quad (\text{A.54b})$$

と求められる。したがって、これより結晶の (100) 表面に $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向に応力を加えた場合、 $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ の両方向には応力と同じ向きの歪が生じ、表面と垂直の $\langle 100 \rangle$ 方向には応力の性質とは逆方向の歪が生ずることが理解できる。つまり、結晶表面に二軸性の伸張応力を加えた場合には表面と平行の両方向には伸張性の表面とは垂直の方向には圧縮性の歪が生じることになる。

付録 A の参考文献

- [1] C.V. Raman, *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928).
- [2] 河東田隆, 「レーザラマン分光法による半導体の評価」(東京大学出版会, 1988).
- [3] 濱口宏夫, 平川暁子, 「日本分光学会測定法シリーズ 17 『ラマン分光法』」(学会出版センター, 1988).
- [4] 河東田隆, 中村友二, “レーザラマン分光法による半導体の評価” *応用物理* **50**, 69 (1981).
- [5] 中島信一, 三石明善, “ラマン散乱分光による固体の評価” *応用物理* **53**, 558 (1984).
- [6] 寺沢徳雄, 「物理テキストシリーズ 7 『振動と波動』」(岩波書店, 1984).
- [7] G. Burns 著, 中村輝太郎, 澤田昭勝共訳, 「物性物理学のための群論入門」(培風館, 1983).
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics” (Saunders college, 1988).
- [9] C. Kittel 著, 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳, 「固体物理学入門 (第6版)」(丸善, 1988).
- [10] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [11] 小林繁夫, 近藤恭平, 「工学基礎講座 7 『弾性力学』」(培風館, 1987).
- [12] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics (7th edition)” (Wiley, 1996).
- [13] 水野正夫, 「材料力学大要」(養賢堂, 1968).
- [14] E. Anastassakis, A. Pinczuk and E. Burstein, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1970).
- [15] F. Cerderira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972).

付録 B

X線回折像と結晶粒径の関係

B.1 はじめに

X線回折法は結晶などの原子の配列に関する情報を得る分析方法である。結晶の面間隔 d , 回折角 θ , X線の波長 λ との間には

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{B.1})$$

の関係が成立する。また、X線回折ピークの半値全幅は結晶粒径の情報を含んでおり、本研究では半値全幅から poly-Si の粒径を見積もった。そこで、ここではX線回折ピークの半値全幅と結晶粒径との関係を説明する。

B.2 微小結晶の回折

基本結晶軸を \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (逆格子ベクトルは \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*) とする結晶を考える [1, 2]。面指数 (hkl) の回折ピークの積分幅 $B(hkl)$ を以下のように定義する。

$$B(hkl) = \frac{\int I_D(\chi) d\chi}{I_D(2\theta)} \quad (\text{B.2})$$

ただし、 $I_D(\chi)$ は Debye 環の半径方向の断面に沿った強度変化 (プロファイル), θ は回折条件を満たす入射角である (図 B.1 参照)。また、個々の結晶粒からの散乱強度を $I(\chi)$ は、単位格子の位置を $p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c}$ (p, q, r : 整数), 単位格子中の j 番目の原子の位置を $x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ ($0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$) とすれば、

$$\begin{aligned} I(\chi) &= I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R m c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \chi}{2} |F(\xi\eta\zeta)|^2 G(\xi\eta\zeta) \\ &= I'_0(\chi) |F(\xi\eta\zeta)|^2 G(\xi\eta\zeta) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

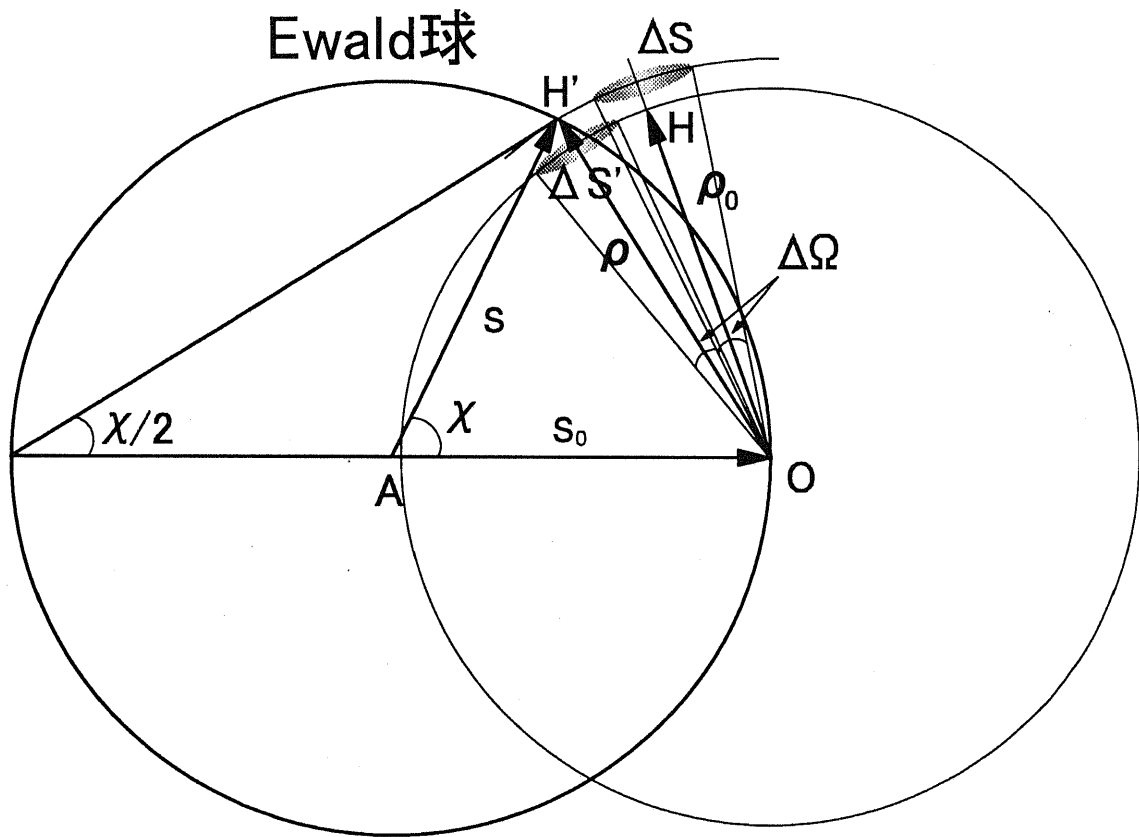


図 B.1 Ewald 球と回折条件

$$\begin{aligned}
F(\xi\eta\zeta) &= \sum_j f_j \exp \{2\pi i(x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)\} \\
&= \sum_j f_j \exp \{2\pi i(\xi x_j + \eta y_j + \zeta z_j)\} \quad (\text{B.4})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G(\xi\eta\zeta) &= \sum_{pqr} \exp \{2\pi i(p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)\} \\
&= \sum_{pqr} \exp \{2\pi i(p\xi + q\eta + r\zeta)\} \quad (\text{B.5})
\end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 F は構造因子、 G は回折関数、 I_0 は入射X線の強度、 R は散乱点から観測点までの距離である。また、 ξ, η, ζ は入射X線、反射X線の波数ベクトルをそれぞれ \mathbf{s}_0, \mathbf{s} としたとき、

$$\begin{cases} \xi = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a} \\ \eta = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{b} \\ \zeta = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{c} \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

である。図B.1に示すように、結晶の原点を O 、1つの結晶粒の(hkl)逆格子点を H 、逆格子点 H の近傍の点を H' とする。すなわち、

$$\begin{cases} \overrightarrow{OH} = h\mathbf{a}^* + kb^* + lc^* = \boldsymbol{\rho}_0 \\ \overrightarrow{OH'} = \xi\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \zeta\mathbf{c}^* = \boldsymbol{\rho} \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

である。ここで N_0 個全ての結晶を考えると、それらの逆格子点 H は、原点が O の半径 $|\rho_0|$ の球面上にある。したがって、 H' に対する全強度 $I'_D(\chi)$ は、全ての結晶の逆格子点 H で積分することによって与えられるから、

$$I'_D(\chi) = N_0 \int I(\chi) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (\text{B.8})$$

となる。ただし、 Ω は原点 O から見た立体角である。ここで、逆格子点 H がEwald球上の点 H' から離れると散乱強度 $I(\chi)$ は急激に0になるので点 H' の近傍 $\Delta S'$ 上($\Delta\Omega$ 内)で積分すればよい。さらに、これは、逆格子点 H を固定して原点 O 半径、 ρ の球面の H 近傍 ΔS 上の H' で積分することと近似的に等しい。したがって、式(B.8)は、

$$I'_D = N_0 \int_{\Delta S} I(\chi) \frac{dS}{4\pi\rho^2} \quad (\text{B.9})$$

となる。ここに式(B.4)を代入すれば、 ΔS で χ は一定であるから、

$$I'_D(\chi) = \frac{N_0 I'_0(\chi)}{4\pi\rho^2} \int_{\Delta S} |F(\xi\eta\zeta)|^2 G(\xi\eta\zeta) dS \quad (\text{B.10})$$

となる。 ΔS 内での $|F(\xi\eta\zeta)|^2$ の変化は回折関数 $G(\xi\eta\zeta)$ の著しい変化に比べてとても緩やかであるから $|F(\xi\eta\zeta)|^2$ を積分の外に出すことができる。また、 ΔS 内では ρ や $I'_0(\chi)$ はほとんど変化しないので、これらの値を $\chi = 2\theta$ の値で置き換えると、

$$\rho \sim \rho_0 = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{B.11})$$

であるから、

$$I'_D(\chi) = N_0 I'_0(2\theta) |F(hkl)|^2 \frac{\lambda^2}{16\pi R^2 \sin^2 \theta} \int_{\Delta S} G(\xi\eta\zeta) dS \quad (\text{B.12})$$

となる。観測しているDebye環のこの長さを $\Delta\ell$ とすれば、散乱角が $\chi + \Delta\chi$ 間に入る強度 $I_D(\chi)d\chi$ は、面積が $\Delta\ell R d\chi$ であるから、プロファイル $I_D(\chi)$ は、

$$I_D(\chi) = I'_D R \Delta\ell = N_0 I'_0(2\theta) |F(\xi\eta\zeta)|^2 \frac{\lambda^2 \Delta\ell}{16\pi R \sin^2 \theta} G_D(\chi) \quad (\text{B.13})$$

$$G_D(\chi) = \int_{\Delta S} G(\xi\eta\zeta) dS \quad (\text{B.14})$$

となる。これを式(B.2)に代入し約分すれば、

$$B(hkl) = \frac{\int G_D(\chi) d\chi}{G_D(2\theta)} \quad (\text{B.15})$$

となり、回折関数 $G(\xi\eta\zeta)$ のみを考えればよい。

B.3 Laueの理論

式(B.5)のexpの中身に整数を加えてもよいから、

$$G(\xi\eta\zeta) = \sum_{pqr} \exp [2\pi i \{p(\xi - h) + q(\eta - k) + r(\zeta - l)\}] \quad (\text{B.16})$$

としてよい。この回折関数 $G(\xi\eta\zeta)$ の近似関数としてGauss型の関数

$$G(\xi\eta\zeta) = L^2 M^2 N^2 \exp \left[-\pi \left\{ L^2 (\xi - h)^2 + m^2 (\eta - k)^2 + N^2 (\zeta - l)^2 \right\} \right] \quad (\text{B.17})$$

を用いると、 $G_D(\chi)$ は、

$$G_D(\chi) = L^2 M^2 N^2 \int_{\Delta S} \exp \left[-\pi \left\{ L^2 (\xi - h)^2 + m^2 (\eta - k)^2 + N^2 (\zeta - l)^2 \right\} \right] dS \quad (\text{B.18})$$

となる。ただし、 $G(\xi\eta\zeta)$ としてGauss型を用いたことで、結晶粒の形は結晶軸 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} に平行な平行六面体を仮定している。ここで、一般的には斜交している \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* の代わりに、式(B.19)示すような互いに直交する3軸 \mathbf{A}^* , \mathbf{B}^* , \mathbf{C}^* を使う。

$$\begin{cases} \mathbf{A}^* = \lambda_1 \mathbf{a}^* + \mu_1 \mathbf{b}^* + \nu_1 \mathbf{c}^* \\ \mathbf{B}^* = \lambda_2 \mathbf{a}^* + \mu_2 \mathbf{b}^* + \nu_2 \mathbf{c}^* \\ \mathbf{C}^* = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* = \boldsymbol{\rho}_0 \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

また、以下のように x, y, z を定義する。

$$\boldsymbol{\rho} = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^* = x \mathbf{A}^* + y \mathbf{B}^* + z \mathbf{C}^* \quad (\text{B.20})$$

ここで、 $\Delta S \sim A^* B^* dx dy$ であり、回折関数 $G(\xi\eta\zeta)$ は $(\xi\eta\zeta)$ が (hkl) から少し離れるとほとんど0になるので積分範囲を $(-\infty, \infty)$ としてよく、式(B.18)は、

$$\begin{aligned} G_D(\chi) &= A^* B^* \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi\eta\zeta) dx dy \\ &= \frac{\lambda}{4\pi\eta(hkl)} \exp \left\{ -\frac{(\sin \frac{\chi}{2} - \sin \theta)^2}{4\pi\eta^2(hkl)} \right\} \frac{LMN}{v} \\ &= G_D(2\theta) \exp \left\{ -\frac{(\sin \frac{\chi}{2} - \sin \theta)^2}{4\pi\eta^2(hkl)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

となる。ただし、 v は \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 単位格子の体積であり、

$$\eta(hkl) = \frac{\lambda}{4\pi\rho_0} \sqrt{\frac{(\mathbf{a}^* \cdot \boldsymbol{\rho}_0)^2}{L^2} + \frac{(\mathbf{b}^* \cdot \boldsymbol{\rho}_0)^2}{M^2} + \frac{(\mathbf{c}^* \cdot \boldsymbol{\rho}_0)^2}{N^2}} \quad (\text{B.22})$$

である。よって、式(B.21)を式(B.2)に代入することにより、積分幅 B は

$$B(hkl) = \int \exp \left\{ -\frac{(\sin \frac{\chi}{2} - \sin \theta)^2}{4\pi\eta^2(hkl)} \right\} d\chi \quad (\text{B.23})$$

となる。さらに、 $\chi = 2\theta + \Delta\chi$ とすると、

$$\sin \frac{\chi}{2} \sim \sin \theta + \cos \theta \cdot \frac{\Delta\chi}{2} \quad (\text{B.24})$$

であるから、 $G_D(\chi)$ は $\Delta\chi$ に対してGauss形になるので積分範囲は、 $(-\infty, \infty)$ としてよく、式(B.2)は

$$B(hkl) = \frac{4\pi\eta(hkl)}{\cos \theta} \quad (\text{B.25})$$

となる。特に、 $La = D$ の立方体の結晶の場合は、

$$\begin{aligned}\eta(hkl) &= \frac{\lambda}{4\pi D} \\ \therefore B(hkl) &= \frac{\lambda}{D \cos \theta}\end{aligned}\tag{B.26}$$

となる。一般的には、Scherrer 定数 K をつけて

$$B(hkl) = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}\tag{B.27}$$

のように表され、Scherrer の式として知られている。等軸系における Scherrer 定数を表 B.1 に示す。

表 B.1 等軸系における Scherrer 定数

面指数	立方体	正四面体	正八面体
100	1.00	1.39	1.10
110	1.06	0.98	1.04
111	1.15	1.20	1.14
210	1.07	1.24	1.11
211	1.15	1.13	1.11
221	1.14	1.16	1.12
310	1.07	1.32	1.11

B.4 純粋な回折関数の積分幅の求め方

観測された積分幅 B は、結晶粒径の大きさに関する積分幅 β と装置の影響による広がり b とで構成されていると考えられる。ここでは、実験条件にもとづく積分幅の増大を補正し、結晶粒径の大きさのみにもとづく純粋な回折関数の積分幅 (β) を求める方法について述べる [2]。

回折ピークの位置からのずれを x として、

$I(x)$: 実測回折強度曲線。この曲線の積分幅が B である。

$g(x)$: 装置や実験条件が理想的に行われてそれらの影響がない純粋な回折曲線で、この曲線の積分幅が目的の積分幅 β となる。

$f(x)$: 粒子が十分大きく $g(x)$ の影響が無視できるような標準試料を用いた測定によって得られた強度曲線で、装置や実験条件のみの影響を含んだものである。この曲線の積分幅が b である。

とすると、 $I(x)$ は、

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (\text{B.28})$$

で与えられる。ここで、 $f(x)$, $g(x)$ が、

$$\begin{cases} g(x) = g(0) \exp\left(-\frac{\pi}{\beta^2}x^2\right) \\ f(x) = f(0) \exp\left(-\frac{\pi}{b^2}x^2\right) \end{cases} \quad (\text{B.29})$$

のような Gauss 型で近似できる場合、式 (B.28) は積分を実行できて、

$$I(x) = g(0)f(0) \frac{\beta b}{\sqrt{\beta^2 + b^2}} \exp\left(-\frac{\pi}{\beta^2 + b^2}x^2\right) \quad (\text{B.30})$$

となる。一方、 $f(x)$, $g(x)$ が、

$$\begin{cases} g(x) = \frac{g(0)}{1 + \frac{\pi^2 x^2}{\beta^2}} \\ f(x) = \frac{f(0)}{1 + \frac{\pi^2 x^2}{b^2}} \end{cases} \quad (\text{B.31})$$

のような Lorentz 型 (Cauchy 型) で近似できる場合も式 (B.28) は積分を実行できて、

$$I(x) = \frac{g(0)f(0)\beta b}{\beta + b} \frac{1}{1 + \frac{\pi^2 x^2}{(\beta + B)^2}} \quad (\text{B.32})$$

となる。したがって、近似関数によって

$$\begin{cases} B^2 = \beta^2 + b^2 & f(x), g(x) : \text{Gauss型 (B.30から)} \\ B = \beta + b & f(x), g(x) : \text{Lorentz型 (B.32から)} \end{cases} \quad (\text{B.33})$$

のように実際に測定された積分幅 B 、粒径の大きさの影響による積分幅 β 、実験条件や測定装置の影響による積分幅 b の関係は異なっている。実際には、これらの間になっておりディフракトメータによる測定の場合には図B.2に示すような関係となる。 K_{α_1} , K_{α_2} の波長分離に対する補正では一般的には次の方法で行われる。

まず、図B.3(a)から回折角が χ のときの K_{α_1} , K_{α_2} のずれ δ を求める。次に、この δ を使って図B.3(b)によって b/b_0 , B/B_0 を求める。ただし、 B_0 は実測の幅であり、 B は補正した幅である。 b , b_0 についても同様である。ここで得られた b/B から図B.2を用いて純粋な回折関数の積分幅 β が求まる。

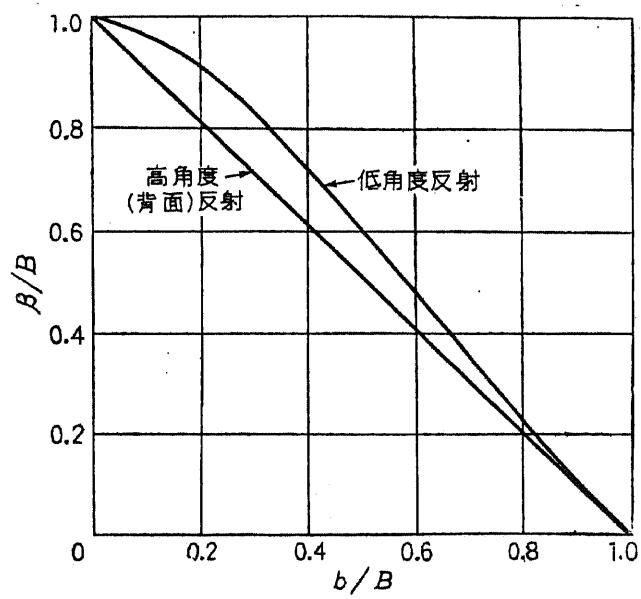
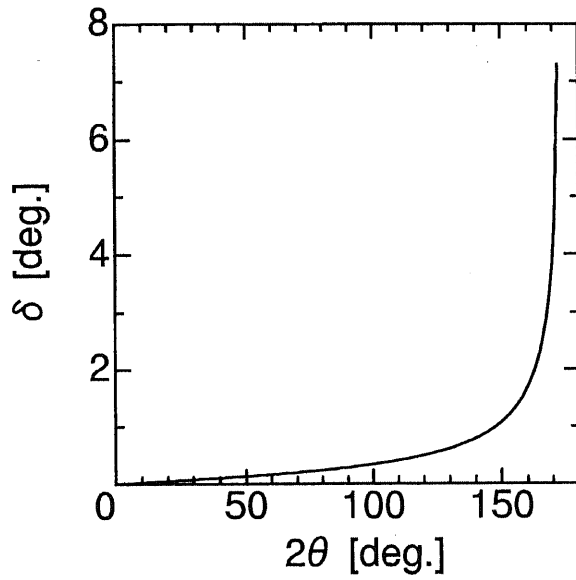
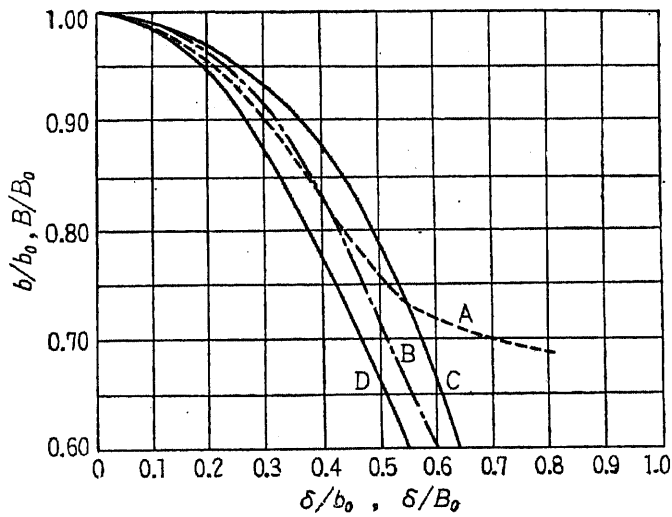


図 B.2 β/B と b/B との関係



(a) 様々な回折角 θ に対する K_{α_1} , K_{α_2} のずれ δ



(b) K_{α_1} , K_{α_2} の分離に対する補正曲線 [2]

A: Jones による補正曲線

B: Gauss 型近似による補正曲線

C: Cauchy 型近似による補正曲線

ただし、A は積分幅表示; B, C は半値全幅表示

図 B.3 K_{α_1} , K_{α_2} の分離に対する補正

付録 B の参考文献

- [1] 仁田 勇監修, 「X線結晶学 上 第2版」 (丸善株式会社, 1967).
- [2] 仁田 勇監修, 「X線結晶学 下 第2版」 (丸善株式会社, 1965).