

1997 No.12

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

シリコン結晶中の水素分子/
セラミックスの靱性向上に成功/

シリコン結晶中の水素分子

— ラマン散乱による直接検出に成功 —

水素は材料の基本的性質を左右する重要な添加物・不純物であり、特に半導体中の水素は、電子材料物性やデバイス特性に大きな影響を与えることが近年明らかになってきている。我々のグループは最近、筑波大学、無機材研および富士通との共同研究により、シリコン結晶中で水素が分子としても安定に存在することを、ラマン散乱測定により世界で初めて直接確認した。

水素は半導体プロセスの各段階で半導体ウェファーに取り込まれ、表面の未結合手の終端、深い準位の不純物

や結晶欠陥の不活性化に有用な効果を示す反面、浅い準位のドナーやアクセプターの不活性化という問題をも引き起こす。ところが半導体中の水素の状態、構造については不明な点が多く、特に半導体結晶中における水素分子の存在は理論計算から予測されていたものの、これを直接的に示す実験結果はこれまでになかった。我々のグループではマイクロ波を用いて生成した水素プラズマにシリコン結晶をさらすことにより、結晶中に水素を原子状で導入した。図1に基板温度400℃で3時間水素原子処

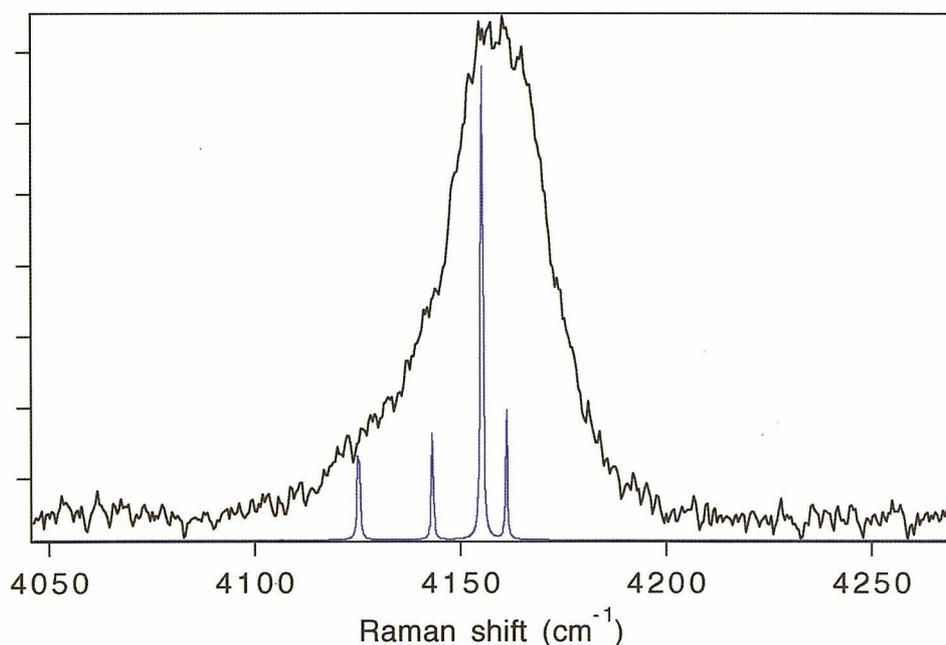


図1 水素原子処理シリコンのラマンスペクトル

理した後のシリコン結晶のラマンスペクトルを示す。原子処理後に 4160cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドは、シリコン結晶中に生成した水素分子の振動バンドと同定される。この振動バンドに特徴的なのは、その振動数が気相水素のラマンバンド（図1青線）とほぼ等しいのに対して、幅がはるかに広いことである。この他にも、 590cm^{-1} 付近には水素分子の回転と同定されるラマンバンドが、また 2100cm^{-1} 付近にはSi-H結合の伸縮に対応するラマンバンドがそれぞれ現れた。このことから、結晶中に導入された水素が、これまで知られていたようなSi-Hの形だけではなく、水素分子としても安定に存在することが確認された。

シリコン結晶中での水素分子の捕捉位置としては、これまでも理論計算からシリコン結晶中の正四面体中心（図2）が安定であると予想されてきたが、水素分子の振動数についてはほとんど計算されていなかった。シリコン中の H_2 分子の伸縮振動数を計算するために、我々はシリコンクラスター($\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$)中の H_2 のポテンシャル計算を第一原理量子化学計算により行った。その結果、水素分子はこのクラスター内でも正四面体中心で最も安定であり、電気的にほぼ中性で、いわば周囲のシリコン原子から孤立して浮かんでいるという描像が得られた。さらに、観

測された振動ラマンバンドの線幅の顕著な広がりについても、正四面体中心位置での水素分子の配向を考慮すると説明できることが示唆された。

我々の報告に引き続き、マックスプランク研究所のグループによって、水素プラズマにさらしたシリコンおよびGaAs結晶中の水素分子が、ラマン分光法を用いて検出された。シリコン結晶中の水素分子のラマンスペクトルは我々が報告したものとほぼ同じであるのに対して、GaAs結晶中の水素分子はこれに比べて 200cm^{-1} あまりも低波数に現れ、幅も 3cm^{-1} 程度とかなり小さい。また最近、インペリアルカレッジのグループは、酸素不純物を含むシリコン中の水素分子を赤外吸収で観測し、この場合の水素分子の振動数はシリコン中および気相と比べると約 400cm^{-1} 低波数に現れると報告した。これらの半導体中での位置に水素分子が捕捉されているかについては、実験的にも理論的にも、まだ議論の余地が残っている。我々のグループでは現在、シリコン結晶中での水素分子の捕捉位置や安定性、生成メカニズムを調べるために、微結晶・アモルファスシリコンとの比較、熱アニールなどの実験を行っている。また他の物質における水素分子の存在についても研究を進めているところである。

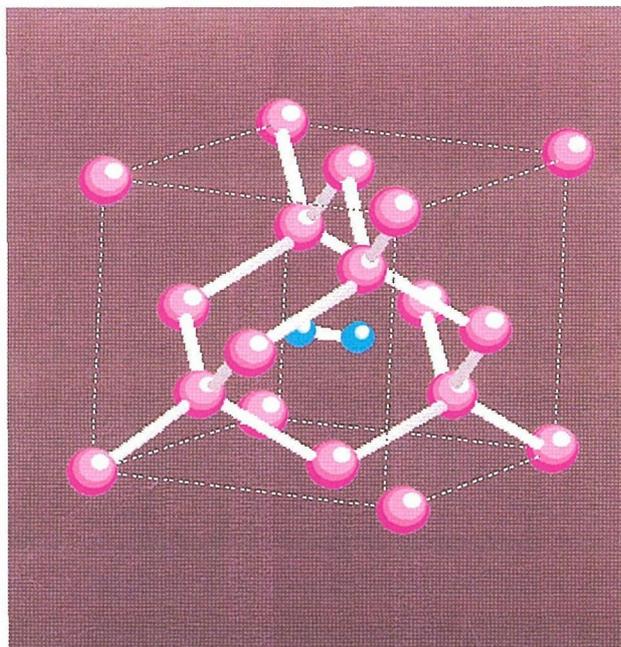


図2 シリコン結晶中の水素分子（モデル図）

強磁場を利用してセラミックスの靱性向上に成功

これまで、複相組織にすることによりセラミックスの靱性を向上させる試みが行われてきたが、高温ではしばしば母相と第2相が反応して両者の間に強度の高い界面を形成し、靱性が低下してしまう場合が多かった。当研究所ではこのほど米国ノースウェスタン大学Faber教授らのグループとの共同により、強磁場を利用してしかも複相にすることなく靱性に優れたセラミックスを作る新しい方法を開発することに成功した。この新しい方法では、磁氣的及び熱的異方性を持つ斜方晶の Fe_2TiO_5 粉末を用いる。この粉末をアクリルアミドのモノマーの溶液中に分散させて、交差結合剤や触媒・分散剤等を加え強磁場を印加すると、図1に模式的に示すように帯磁率の一番大きい結晶軸が磁場の方向に平行になるように回転する。今回は8.5Tの磁場を印加した。その後時間の経過とともに

モノマーは交差結合し、3次元のゲル網を形成し、ゲル化の際に粒子の配列は固着され、集合組織を形成する。このようにしてできたものを用いて、3層の積層組織を作った。すなわち、磁場を印加して集合組織を持つ層を、集合組織を持たないものの中に挟んで積層化した。この積層組織にあらかじめクラックを付け、それに垂直な方向に引張り、加重、クロスヘッドの変位及びクラックの開口変位を測定し、靱性を計算により求めた。図2は靱性をクラック長さの関数で示したものである。徐々に靱化して $8.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ のピーク値に達した。これは、磁場を印加せずに作製した試料の靱性値、 $1.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ や、磁場を印加したが積層しなかった試料の靱性値、 $4.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ よりはるかに高い値である。以上のように、強磁場印加により集合組織をもたせること、さらに積層構造にすることによりセラミックスの靱性を大きく向上させることができた。このような方法は、今後強磁場を利用したプロセスによる新材料開発に新しい道を開くものと期待される。

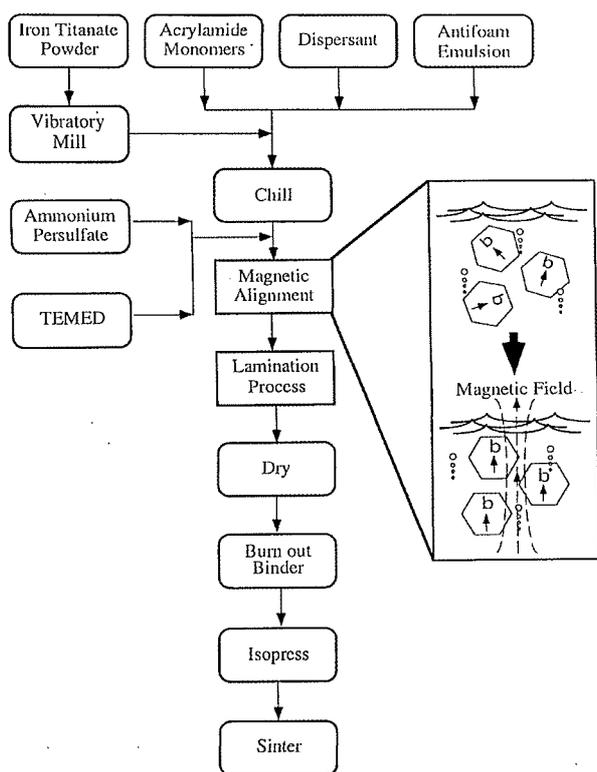


図1 模式図

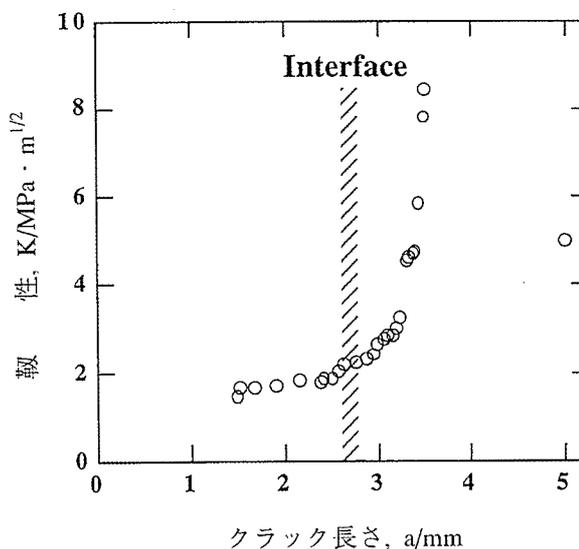


図2

◆受賞◆

科学技術庁長官賞

第2研究グループ 安藤 勉

放射線同位元素等の取扱いにおいて安全確保に多年にわたり尽力されその功績は極めて顕著であると認められ、平成9年11月7日に、上記の賞を受けた。

平成9年度金属材料研究所研究発表会

題目：金材研における高温超伝導研究の最近の進展

日時：平成10年2月12日（木）

10：00～ 特別講演会

13：00～ 研究発表会

場所：金属材料技術研究所第1会議室・講堂

参加費：無料

1997年金材技研ニュース主要題目一覧

○No. 1 (通巻458号)

新年のごあいさつ

Ti生体材料腐食原因の解明

Ti-Ni合金薄膜の新熱処理法

○No. 2 (通巻459号)

ナノスケール金属一次元伝導路

研究・事務統合型LANの運用

○No. 3 (通巻460号)

複合フェルミオン研究に強磁場利用

強磁場マグネット利用の新展開

超微細加工した磁性体の観察に成功

○No. 4 (通巻461号)

高温超伝導体で新現象発見

白金族金属基高融点超合金の開発

AFMによる水滴挙動の直接観察

Fe/MgF₂系ナノグラニューラー磁性体

○No. 5 (通巻462号)

高温超伝導磁束状態の研究

分子動力学法で見た結晶の変形

非晶質合金の生成シミュレーション

Ni基超合金の原子レベル解析

超合金中のパターン形成

○No. 6 (通巻463号)

マルチ型股関節シミュレータを開発

宇宙での接合技術確立に端緒を開く

格子変形過程の原子レベルでの解明

○No. 7 (通巻464号)

ナノメートルレベルの物質加工技術

超高真空電界放射型電子顕微鏡の開発

半導体の耐放射線特性の向上

同一方位をもつナノ結晶集合体

○No. 8 (通巻465号)

冷凍機冷却型超伝導マグネット

室温で大きなプロント伝導を示す物質

重い電子系化合物のメタ磁性転移

○No. 9 (通巻466号)

溶射皮膜の残留応力発生メカニズム

膜厚100Å以下のBi系超伝導超薄膜

超伝導特性をしめす新しいNb₃Al線材

○No. 10 (通巻467号)

次世代ニッケル基単結晶超合金の開発

ミリメートルサイズ単結晶の育成方法

次世代ナノデバイス創製の独自技術開発

○No. 11 (通巻468号)

ビスマス系高温超伝導超格子を合成

ジョセフソン・ボルテクスの計算機シミュレーション

○No. 12 (通巻469号)

シリコン結晶中の水素分子

セラミックスの靱性向上に成功

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第469号
編集兼発行人
問合せ先
印刷所

平成9年12月発行
細川 洋治
企画室普及係
前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-3