

氏名（本籍）	熊川征司（福島県）
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第99号
学位授与年月日	昭和42年3月1日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電気及通信工学専攻
学位論文題目	シリコン等のエピタキシャル成長に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 西沢潤一 教授 和田正信 教授 吉田重知 教授 高橋正

論文内容要旨

第1章 総論

最近の電子機器あるいは電子計算機などの電子工業の分野において超小型化した半導体ダイオード、トランジスタ等の半導体素子、あるいはこれらの素子を集合させて固体回路化したいわゆる半導体集積回路等が要求されている。このような観点から優れた特性のトランジスタやダイオード及び信頼性、再現性の高い各種の回路素子、集積回路を歩留り良く実現することが緊急な問題となつている。先ず優れた特性を実現するために従来は基板結晶よりも不純物を多くする方法として合金法、拡散法があるが、逆に不純物を減らす技術として蒸発法と補償法しかなく、エピタキシャル成長法によってはじめて可能となった。次いで信頼性、再現性、歩留りの点で優れた製

造法の一つとしても気相エピタキシャル成長法を挙げる事が出来る。この方法の特徴は基板結晶上に成長させた結晶層の厚さを結晶の成長温度、反応ガスの混合比、及び混合反応ガスの流量等によつて任意に制御出来ること、一回の成長過程で電導型の違った結晶層を幾重にも連続して成長させる事が出来ること、一様な厚さの広い面積の結晶層を確実かつ汚染することなく成長させること、従来の方法では実現出来なかつた不純物分布も得ることが出来ること等の点にある。エピタキシャル成長法が取りあげられる大きな原因は不純物の少い層も容易に出来る点にもあるが、一般に半導体素子あるいは半導体回路の製造技術を育成することが必要である。言いかえると選択成長法、完全結晶の育成、不純物分布の制御の技術を確立する必要がある。それ故、本論文はシリコン等のエピタキシャル成長に関する研究をまとめたものである。その重要な内容の一つは気相エピタキシャル成長における結晶成長に及ぼす光照射の効果を調べ、選択成長に使用可能と思われる新たな方法を見出したことである。第二は転位や積層欠陥を成長結晶層中にもたらす原因を追求し、この結果からこれらの原因を除去する方法を見つけ、転位や積層欠陥の増加しない成長結晶層を育成する方法を確立したことである。第三は拡散不純物の不純物分布を考案したことである。

第2章 エピタキシャル成長法の技術開発の歴史的背景と本技術の概要、並に不純物分布とその検討

エピタキシャル成長法が開発された歴史的背景について述べ、さらにその技術を概説している。又、エピタキシャル成長法に関係する不純物分布についても検討した。すなわち、エピタキシャル成長法によって結晶を成長させた時の不純物分布は、結晶が成長している時でも拡散が行なわれているため、単に結晶表面から不純物を拡散させた時の分布とは異なる。それ故、拡散方程式は結晶成長速度を V 、不純物濃度及び拡散係数を各々 C 、 D とすると $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = V \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t}$ と書くことが出来るので、境界条件を入れて解を求めた。 V 及び D は共に温度の関数であるから、結晶成長時に於る拡散の影響について調べると、低い温度で結晶を成長させた方がよいことがわかる。又、当然のことながら、含有不純物として、拡散係数の小さい金属を用いた方がよいこともわかつた。

第3章 単結晶シリコン基板のエッチング

結晶を成長させる場合、基板として用いる単結晶の表面が成長結晶層に非常に大きな影響を与えるので、種々のエッチングを行い表面観察を行なつた。 HF 、 HNO_3 、 CH_3COOH の混合液系

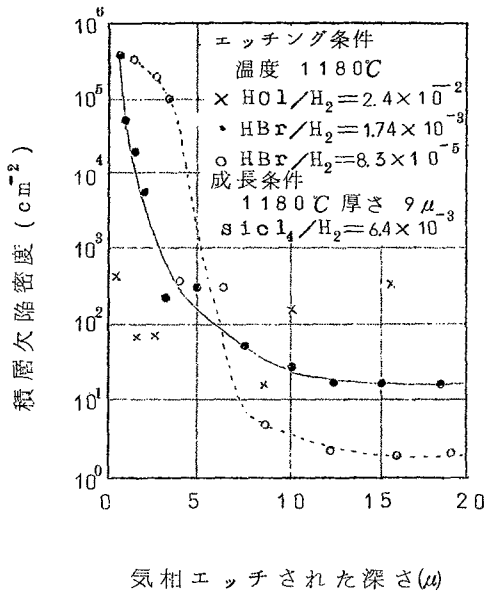
を用いた場合には、エッチピットの存在、あるいは面全体の凹凸の度合等から、 $2\text{HF}:4\text{HNO}_3$: $1\text{CH}_3\text{COOH}$ の混合液が最も良好であることがわかった。なお、この配合比のエッチ液をKCPと称したが、エッチ速度は室温に於て、約 $30\mu/\text{min}$ である。 NaOH 、 KOH 等のアルカリ溶液を用いた場合は、基板の表面処理液としては適さなかつた。以上のケミカルエッチ液の他に、 HCl 、 HBr 等のハロゲン化水素による気相エッチングも行い、これが優れた方法であることがわかった。すなわちKCP液による処理を行ってもレプリカ膜による電子顕微鏡観察を行うと 0.07μ 径のピットが無数に存在していることがわかるが、気相エッチングにより、これらの微小ピットが完全に消失することがわかつた。この時の電子線反射回折像も非常に明瞭である。

第4章 気相エピタキシャル成長法におけるシリコンの単結晶層の製作と結晶性の観察法

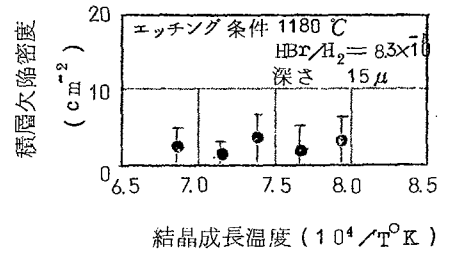
シリコンの気相エピタキシャル成長法を用いた時の単結晶の製作方法と、この方法によつて得られる結晶層の観察法について述べている。

第5章 転位や積層欠陥の増加しない成長結晶層

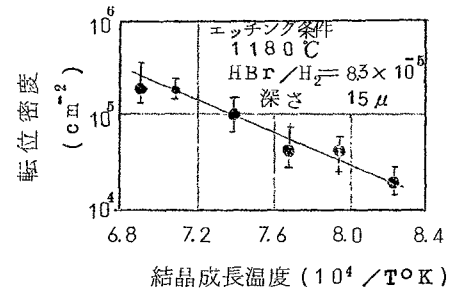
成長結晶層中の転位や積層欠陥は、成長結晶層を装置として用いた時に耐圧等を低下させ、電気的特性に影響を与える。それ故、まず最初に成長結晶層中に転位や積層欠陥を発生させる原因を追求し、次にこれらの結果を利用して、転位や積層欠陥の増加しない成長結晶層を得ることが出来た。転位や積層欠陥を発生させる原因について調べてみると、すなわち、水素中の不純ガス、結晶基板上的機械的損傷、基板中の転位、無機物及び有機物による結晶基板上的汚染、基板上からの金属の拡散、熱歪、外部応力等の影響が成長結晶層中の転位や積層欠陥と如何なる関係があるか調べてみると次のようなことがわかつた。積層欠陥を発生させる原因としては、反応ガス中の不純ガス、微小結晶粒、含有不純物金属の濃度が高い時、付着した異物質等であり、転位を発生させるのは基板中にすでに存在していた転位が成長結晶中まで連続すること、外部応力等が原因であることがわかつた。次に逆にこれらの原因をとり除くことを行った。先に述べたようにハロゲン化水素によつて気相エッチングを行った基板を用いると、積層欠陥密度は減少する。その結果を第1図に示す。 HBr を用いた場合には、エッチの深さを 12μ 以上にすると積層欠陥密度は $2\sim3\text{ヶ}/\text{cm}^2$ の値になった。混合比の違いによる積層欠陥密度の飽和値の相違は、基板表面のエッチ速度に関係したエッチのされ方に起因しているためと思われる。 HCl の場合には混合比の制御が困難であつたためにその傾向を知ることが出来なかつた。気相エッチングを行った場合に



第 1 図



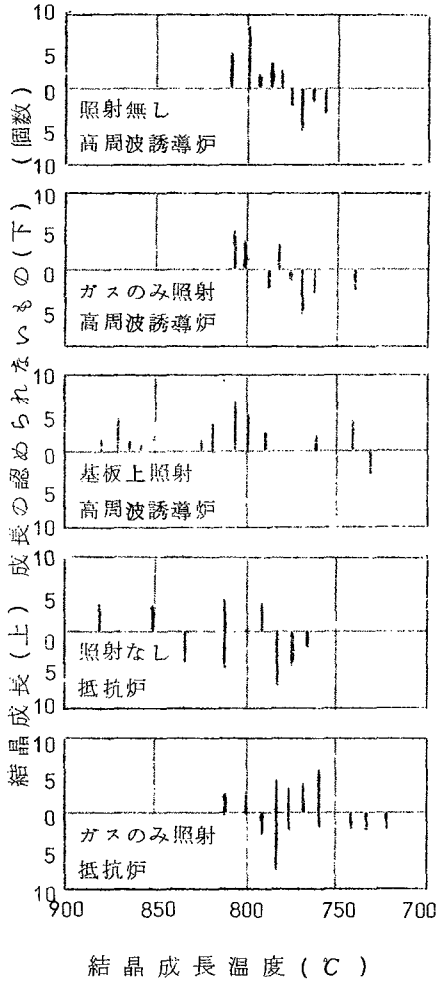
第 2 図



第 3 図

以上示したように積層欠陥は減少するが転位の減少は見られなかった。X線ラング写真による観察結果からも同じことが言える。結晶成長温度による違いを調べてみても積層欠陥の場合には第2図に示したように違いはほとんどないが転位の方は第3図に示したように $10^4 \sim 10^5 / \text{cm}^2$ 程度存在する。故に結晶成長温度による影響はないものと考えられる。結晶を成長させる場合に高周波誘導炉を用いているため、ベDESTALから基板に力が冷却過程で働くためと思われたので、全く同じ条件で電気抵抗炉を用いた。この結果、X線ラング写真でも観察されない程の成長結晶層を得ることが出来た。すなわち、高周波誘導炉の場合にはガス雰囲気は室温とほぼ同じであるために、基板とベDESTALの冷却速度が異なり、その結果、ベDESTALから基板に力が働き、転位を発生させるが電気抵抗炉の場合には雰囲気の温度が基板のそれと同一のため、力の作用は存在しないためであることがわかった。以上のようにして、積層欠陥や転位の増加しない結晶層を得ることが出来た。なお多重干渉法、位相差法等を用いて積層欠陥について調べた。積層欠陥の出来る方向は一定でかつ結晶面によつて、エッチ模様は異なってくる。例えば〔111〕面の場合には正三角形となる。仮性積層欠陥の場合でも、積層欠陥面の両側で高さが異なっているものも存在する。又、空孔のようなものを持つ積層欠陥も観察されているが未だこれについては結論が得られていない。

第6章 光照射法

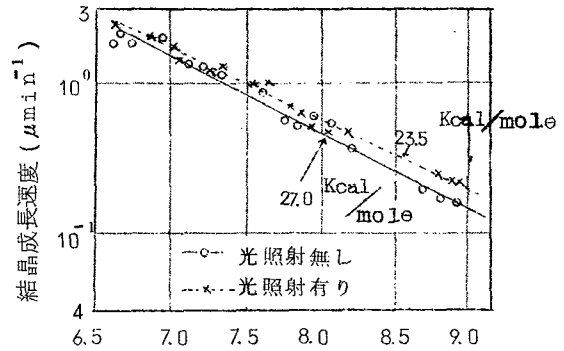


第4図

光照射のある場合と無い場合の活性化エネルギーを求めると、光照射を行うと 3.5 Kcal/mole ほど減少した。この結果は第5図に示したが、このことから照射光は結晶成長の反応エネルギーの一部として、活性化エネルギー等に利用されているものと考えられる。又光照射を行つて低温で結晶を成長させても結晶性は比較的良くかつ照射パターン通りに結晶が成長したものが約半数あつた。この方法は選択成長法に有望と思われる。

第7章 結 論

選択成長法、完全結晶の育成を確立し、不純物分布について検討した。



結晶成長温度 ($10^4/T^\circ\text{K}$)

第5図

固体同路化の発展にともない選択成長法の要求が高まっているが、現在酸化膜を用いる方法が一般的である。しかしこの方法には数多くの欠点が存在するため、これを克服しようとしたのがこの光照射法である。光照射用光源は超高圧水銀ランプを用いているが、最初に反応ガスによる光吸収を調べると赤外領域で吸収が存在することがわかる。第4図は種々の実験条件に於る結晶の限界成長温度を調べたもので、基板上に光照射を行つた時のみ、光照射の効果が存在した。このことは統計処理を行うと危険率15%以内で断言することが出来る。成長温度も他の場合より 40°C 位低くなる。結晶成長速度と温度の関係から、

審査結果の要旨

気相エピタキシャル法は今日の 10G H_2 に及ぶトランジスタや半導体集積回路の隆盛の基礎をなすものである。然し、重要問題である歩留りの向上のためには欠陥のない結晶を育成出来る様にする事が必要であり、現在の複雑な工程を改良するためには酸化膜などによらない選択成長を行い得る様にする事、高度の特性を実現するためには成長温度を低くする事が必要であり、猶改良すべき多くの点が含まれている。

本論文は7章よりなる。第1章は総論である。第2章ではエピタキシャル法の現状について考察を行い、本研究のとり上げられるに至つた過程をのべ、著者が独立に求めていた実現すべき不純物分布と成長温度との関係の解析結果についてのべている。

第3章では、基板結晶の良好な結晶面を露出させるための色々なエッチング法について比較を行い、混合比が2弗酸：4硝酸：1醋酸のエッチ液が良好である事と更に気相エッチの重疊によつて殆んど支障のない面が得られることを確めている。

第4章は単結晶を育成する方法と条件及び観察法についてのべている。第5章では転位や積層欠陥を発生する原因について実験を行い、基板結晶の表面処理と徐冷に注意する事によつて転位の増殖しない育成を行い得る事を示した。積層欠陥が殆んど表面処理の不良に基くことを確かめ、欠陥を電子顕微鏡・位相差顕微鏡・多重干渉顕微鏡によつて観察し、結晶面のずれについて新しい知見を加えている。

第6章では最も優れた技術となり得ると考えられる光反応法について初めて行つた実験と結果についてのべている。光反応が行えれば選択成長と成長温度を低下させる事が容易になるが、著者は先づ未反応気体の吸収スペクトルを測定し、次いで光照射条件を変えて実験を行い、結晶成長反応の大部分が気相自体ではなくシリコン表面に於いて一種の触媒作用によつて行われることを確めている。次いで基板結晶表面に光照射を行つて、危険率15%で選択成長の行われること、反応活性化エネルギーが 3.5Kcal/mole 減少する事、従つて単結晶育成温度が 740°C 程度まで低下できることを示している。

第7章は結論である。

以上、本論文は化学的エピタキシャル法について技術的検討改良を行うと共に、観察法としても新しく多重干渉法を導入して、結晶欠陥の原因を確めてほぼ完全な結晶の育成条件を得、光照射法が非常に有力な方法となり得る事を初めて示したもので、半導体工学及び半導体工業に寄与するところが少なくない。

よつて本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。