

氏名(本籍)	矢 木 邦 博 (新潟県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 4 6 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 3 月 2 4 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)電子工学専攻
学位論文題目	シリコン結晶に導入される格子歪の補償

(主査)

論文審査委員	教授 西沢 潤一 教授 和田 正信
	教授 吉田 重知 助教授 宮本 信雄

論 文 内 容 要 旨

第一章 緒 論

半導体デバイスの製作過程において導入される様々な欠陥が、電気的特性に悪影響を及ぼす事は以前から知られていた。

本研究の目的は導入される欠陥の生成因の一つが、シリコン原子と添加する不純物原子との大きさの喰違いに有る事を実証し、Ⅳ族添加の方法^{1,2)}を不純物拡散ならびに気相エピタキシャル成長に適用し、転位などの欠陥の導入のないデバイスを作製しようというものである。そして隣一錫および隣一アンチモンの組合せによる同時添加により、転位の導入がなく、試料の彎曲もない完全結晶のままのデバイスの製作に成功した。

第二章 不純物拡散により導入される格子歪の不純物原子半径の効果

共有四面体結合半径の違う燐 (P: 1.10 Å), 砒素 (As: 1.18 Å), アンチモン (Sb: 1.36 Å), 錫 (Sn: 1.40 Å) を不純物として選び, これらを不純物添加量の少ない Si 単結晶 (7.5 ~ 9.2 Ω·cm, ボロン添加) の (111) ウエハーに石英アンプル中で拡散し, その格子歪の発生を X線二結晶法の (111)^S, -(111)^R 回折を用いて測定した。その結晶 Si (1.17 Å) と原子半径の喰違いの小さい As 拡散では, 拡散層と基板の格子定数の違いはほとんどなく, Sb および Sn 拡散では拡散層の格子定数が基板のそれより大きくなるのがロッキングカーブからわかった。

P 拡散の場合には Sn 及び Sb 拡散とは逆に, 拡散層の格子定数は基板のそれより小さくなり表面濃度が 5×10^{20} atoms/cm³ 以上にになるとロッキングカーブに二つのピークがみられた。この二つのピークのうち高角度側のピークは拡散層から回折されたものである事が確認されたので, もととのピークからの角度のずれ $\Delta\theta$ から格子定数の変化 Δa を

$$\Delta a/a = -\cot \theta_B \cdot \Delta\theta$$

より求めた。ここで a は純粋な Si の格子定数 (5.43018 Å), θ_B は Bragg 角で CuK α_1 を用いた Si の (111) 回折では 14.22° である。

P 拡散による格子定数の変化を表面濃度に対してプロットし Fig. 1 に示した。

以上の結果から P 拡散の場合と Sn 及び Sb 拡散の場合とでは内部応力が Si 格子中で逆に作用していることが考えられる。もし Si と大きさの異なる不純物原子が Si 格子中で置換型位置に入っていると仮定すると, 内部応力の大きさは Si の共有四面体結合半径 R_{Si} と不純物原子のそれ R_{Sol} との比 R_{Sol}/R_{Si} , 即ち mis-fitting の度合と, 不純物濃度に依存する。β を solute lattice contraction coefficient とすると,

$$\beta = \frac{1}{3} [1 - (R_{Sol}/R_{Si})^3] N^{-1}$$

と表わせる。ここで N は Si の原子密度 (5×10^{22} atoms/cm³) である。格子歪 ϵ は不純物濃度 N_i に対して,

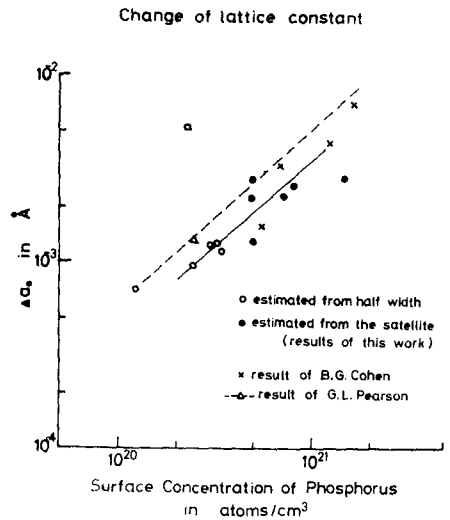


Fig. 1

$$\epsilon = \beta N i$$

となり、実験の結果はこのモデルに大体一致する。

P 拡散試料の不純物濃度分布を Fig. 2 に示す。図中 a と記したものは、1,200°C で 4 時間拡散した場合で、他は全て 1,200°C で 20 分拡散したものである。P の表面濃度が 5×10^{20} atoms/cm² 以下では、g の様に補誤差関数分布に大体一致するが、表面濃度がそれ以上になると e・f の様に表面近傍で分布の立上りがみられた。P の表面濃度を更に上げる為アンブル中の P の圧力を 100 mm Hg 以上にすると、b・c・d の様に表面近傍で分布が平坦になり表面濃度はむしろ下った。そしてこれらの試料の X 線ラング写真は、 $\langle 110 \rangle$ に走る転位線の一本一本が識別できぬ程に多量に導入され、格子歪が大きく発生した結果である事を示している。また X 線二結晶法の ロッキングカーブにおいても、二つのピークは現われず唯一の半値巾が 120 sec of arc もの幅広いバ

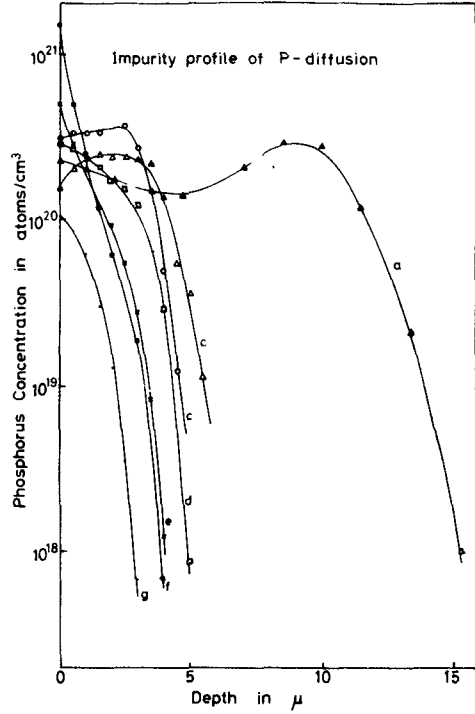


Fig. 2

パターンとなり結晶性が悪い事が解った。P のこの様な異常な拡散は表面濃度の上昇により多量の転位が発生し、その結果 P の拡散係数が大きくなった事、また本実験の P の濃度は四探針法により求めたもので、電気的に活性な濃度が得られるわけで、転位などに P が沈積した結果、表面近傍で図の様な平坦な分布になったという事などが考えられる。

As 拡散の試料を X 線二結晶法の (511), \bar{V} -(333)² 回折を用いて測定す

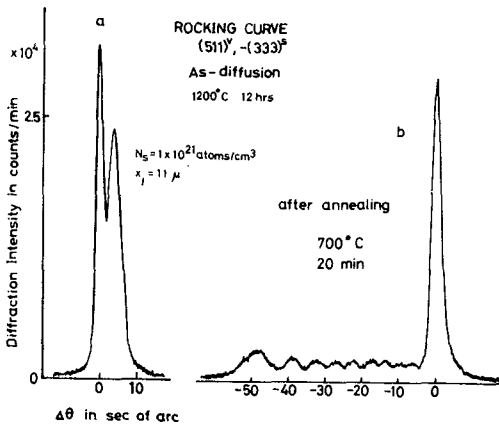


Fig. 3

ると、拡散温度（1,200℃）から急冷した試料は Fig. 3 の a の様に基板より $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 程格子定数が小さくなり、その試料を 700℃ で熱処理すると b の様に低角度側に幅広いパターンとなり、拡散層の格子定数が非常に大きくなっている事が推定される。この広がり方は熱処理時間を長くすると飽和する。これらの結果は As が置換型位置を占めていると断定できぬ事を意味していると考えられ、X線構造解析による研究に着手したが確認は今の処えられていない。

第三章 不純物拡散における格子歪の補償

上記の実験をもとに P-Sn の組合せで格子歪の補償を試みた。まず P-Sn 同時拡散法によっては Sn を添加した効果が認められなかったので、Sn を前以って 50~100 時間 1,200℃ で拡散し、その後 P を拡散するという二重拡散の方法をとった。Sn と P の二重拡散による試料と P のみ単独に拡散した場合とで格子歪の大きさを比較する為に、ロッキングカーブの半値巾を P の濃度に対してプロットし Fig. 4 に示した。

この図から解る様に Sn と P の二重拡散法により、P の表面濃度が $4 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以下において格子歪の補償が可能である。

Sn の固溶限界が $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であるので表面濃度をこの値に仮定すると、Sn 拡散により発生する内部応力の大きさは、原子の mis-fitting のモデルから P の濃度が $2 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ のとき発生する応力と大きさが一致し、符号は逆に本実験でえられた格子歪の補償効果と一致する。

Sb と P の組合せでも同様の補償効果が有ると考えられるが、Sn 程顕著な効果はみられなかった。これは Sb の 1,200℃ での固溶限界が $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ で Sn のそれと同程度で有り、一方 Sb の Si 中での mis-fitting の度合が Sn のそれよりも小さい為、予想されうる事である。

第四章 気相エピタキシャル成長における格子歪の補償

基板の厚さを 200μ 、形状を $5 \times 10 \text{ mm}$ の矩形とし、 SiCl_4 の水素還元法により As, Sb,

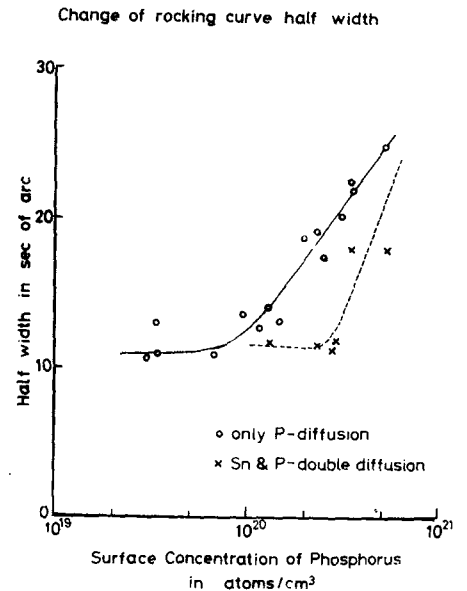


Fig. 4

Sn, Pなどを添加したSiを高抵抗Siの上に成長させた。試料の彎曲はX線ラングカメラを用いて透過X線回折法により求めた。P添加気相成長後の試料の彎曲をFig. 5に示す。P添加気相成長後の試料は成長層側が凹に彎曲し、その大きさは添加するPの濃度と成長層厚 t_f に依存する。曲率が 10×10^{-4} 以上になると成長層と基板の界面近傍に、 $\langle 110 \rangle$ に走るミスフィット転位が発生する事がX線ラング写真より確認された。この彎曲が成長層と基板の間の格子定数の喰違いにより生ずる事を確める為に、X線二結晶の

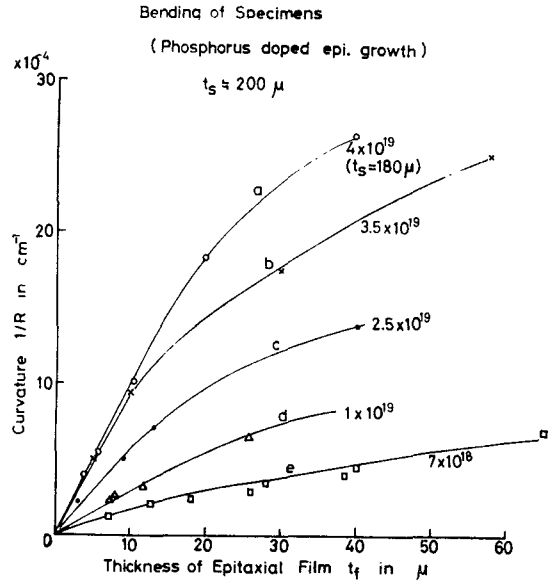


Fig. 5

(511)^v, -(333)^g回折を用いて測定した。添加するPの濃度に対する格子定数の変化の様子をFig. 6に示す。

次にSn添加気相成長試料ではP添加の場合と全く逆に、彎曲は成長層側が凸になり(Fig. 7)且つ成長層の格子定数は基板のSiより大きくなった。

以上の実験に基づきP-Sn同時添加気相成長による格子歪の補償の実験を行なった。試料の彎曲のなくなる様子をFig. 7に示す。ここでcはaとbの組合せ、fはdとeの組合せによるものである。cは未だ完全に補償が行なわれておらず彎曲が残っている。

Change of lattice constant

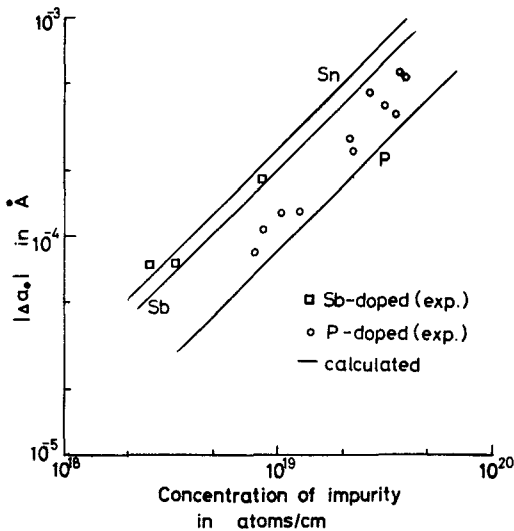


Fig. 6

またP-Sn同時添加試料の基板と成長層間の格子定数が一致する事を示すX線二結晶法によるロッキングカーブの一例をFig. 8に示す。ここで(a)はPの添加濃度が 4×10^{19} atoms/cm³の場合, (b)はSn添加の場合で濃度は 2×10^{19} atoms/cm³である。PとSnとをそれぞれ(a), (b)の濃度で同時添加した場合の試料のロッキングカーブが(c)である。P-Sn同時添加により成長層の格子定数を基板のそれと一致させる事ができた。P-Sn同時添加の方法により格子歪が完全に補償された試料では, PやSnを単独に添加した場合に導入されたミスフィット転位の導入はなく, 試料の彎曲もない完全結晶を成長させる事に成功した。現在迄に得られているSnの最高添加濃

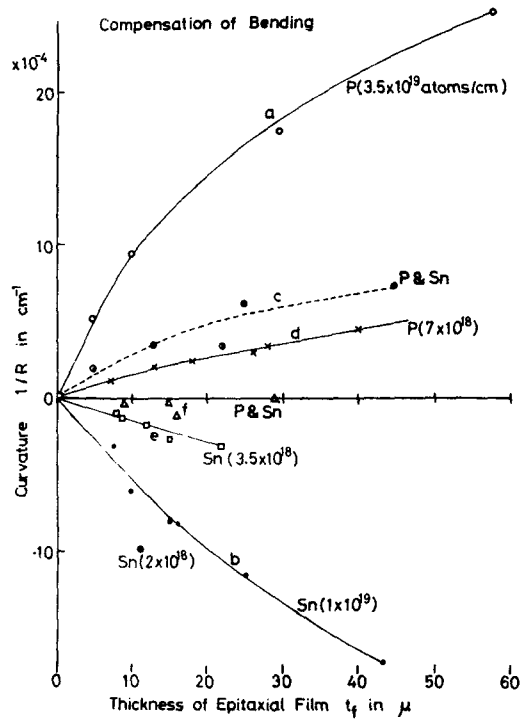


Fig. 7

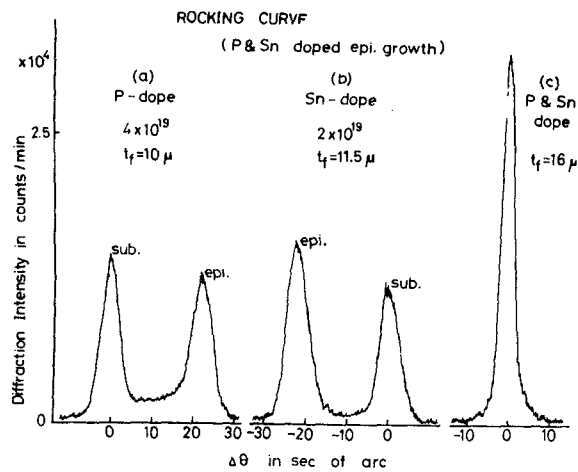


Fig. 8

度は 3×10^{19} atoms/cm³であるから, 濃度 8×10^{19} atoms/cm³のPの添加は完全結晶の成長が可能である。

Sb添加気相成長試料ではSn添加と同様の彎曲及び格子定数変化の現象がみられたが, 現在迄に得られたSbの最高添加濃度は約 9×10^{18} atoms/cm³で, Sn添加以上の効果は期待されないが, P-Sb同時添加により格子歪の補償, 緩和を行なう事は可能である。

As添加気相成長試料では濃度 4×10^{19} atoms/cm³ 迄では試料の彎曲もなく、格子定数の変化も観測されなかった。

第五章 結 論

Si結晶中に導入される格子歪の大きさが、Si原子と不純物原子の大きさの mismatching の度合と、不純物濃度に依存する事と不純物拡散の実験で実証した。As拡散においてはその後の熱処理により拡散層の格子定数が非常に大きくなる事が実験より推定され、AsのSi格子中での位置の占め方と関係が有ると考えられるが、今迄の結果だけで断定はできない。

不純物拡散においてSnを前以って拡散させておく事により、Pの濃度 4×10^{20} atoms/cm³ 以下では格子歪の補償が可能である事を示した。

次に気相エピタキシャル成長において、P-Sn同時添加の方法により、試料の彎曲もなく、ミスフィット転位の導入もない完全エピタキシャル成長に成功した。

最後に、本研究を行なうに当り終始、御指導を賜りました西沢潤一教授、宮本信雄助教授に心から感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 西沢潤一ら；東北大学電通談話会記録．21，No.4 101（1953）．
- 2)* 渡辺寧；特許公報．昭29-4885“半導体材料”

審 査 結 果 の 要 旨

シリコンは現在の半導体工業の主要材料であると共にシリコンについて得られた結果は適宜調整して他の半導体材料に適用することができるので基礎研究材料としての意味も大きい。最近完全結晶技術に対する評価が急速に昂って来たが、本来集積回路などを典型とする高信頼、高密度半導体装置に於いては完全結晶のまま半導体結晶成長や不純物添加などを行なうことは非常に重要であることは言うまでもない。

本研究はこの分野の開拓的研究であって、五章よりなる。第一章は本研究の企画された経緯と梗概である。第二章ではシリコン結晶に不純物を拡散したときに格子定数の変化があることと、拡散された不純物の密度分布の測定転位の発生の観測とから、シリコン原子に置換した不純物原子がシリコンのそれと異なった原子半径をもっているために、シリコン結晶全体の格子定数に変化が起り、また母材との間に応力を生じ、歪をおこす。その結果として転位の発生を伴って異常拡散を生ずると推論している。第三章は、前章の推論に基づき、原子半径の異なる他種の不活性原子や不純物原子を導入することにより見掛上の格子定数を補償した結果転位の発生や異常拡散を防止することができたことをのべたものである。転位が発生してから格子定数の補償を行っても効果はないが、事前に補償のための不純物原子を添加しておくこと、その時点で転位が発生しない限り、同時に加えたのと同等な効果があることを示している。

第四章では、前章までに得られた格子定数補償の考えかたを気相結晶成長法に適用した結果についてのべている。シリコンの気相成長時にシリコン原子より半径の小さい燐原子を気相反応によって添加すると格子定数が見掛上減少し、板状結晶は析出によって上向きに彎曲する。シリコン原子より半径の大きい錫原子を同様な方法で添加すると現象は全く逆におこり結晶基板ごと逆に彎曲することを確認し、両者の錫と燐とを適当な比率になるように添加すると格子定数は変化せず、彎曲も転位の発生も現われないことを示している。

第五章は結論である。

以上、本論文は半導体加工技術の基礎を追求して転位の発生機構を巨視的に明確にすると共に、従来全く不可能とされていた転位の発生しない半導体加工技術を完成するに至ったもので、半導体電子工学及び工業に資するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。