

氏名	みやもと のぶお 宮 本 信 雄
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 1 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 31 年 3 月 東北大学理学部天文地球物理学科第二卒業

学位論文題目 シリコン結晶における機械的歪と転位の伝搬に関する研究

論文審査委員 東北大学教授 西沢 潤一 東北大学教授 吉田 重知
東北大学教授 高橋 正

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序

本研究は、電気的特性のすぐれた整流器、トランジスタ等の半導体装置の製作には完全性の高い良質の単結晶が必要であるという考え方のもとに、現在工業的にもっとも有用な半導体材料であるシリコン単結晶について、結晶成長中の転位の伝搬および機械的歪のもとにおける転位伝搬の速度を測定し、結晶の無転位化の機構を明らかにし、さらに、半導体装置作成過程における不純物添加による格子歪および転位の発生機構を明らかにしようとしたものである。

すなわち、まず、結晶成長中に伝搬する転位の速度が結晶成長速度よりも遅くなるような成長条件を与えれば、結晶は無転位化し、完全性の高い結晶を得ることが出来ることを真空中における浮遊帯域法による実験で示すと共に、機械的歪を与えて転位伝搬の速度を求め、成長速度一定のもとにおける成長中の固液界面近傍の熱的歪を推定している。

一方、不純物拡散および気相成長法による不純物添加等の半導体装置作成過程における格子歪について、前者の場合には不純物として砒素原子をとりあげ、添加する不純物原子の共有結合半径がシリコン原子の共有結合半径に比して大きい小さいかには必ずしも依存せず、熱処理条件の違いにより格子歪の大小が変ることを示し、その原因を追求している。気相成長法による場合は、磷原子を添加し、磷を添加したことにより生ずる格子歪が薄片試料の中央部と端部において、その厚み方向でどのような格子歪分布をしているかを X 線二結晶法を用いて測定し、簡単な幾学

的計算より、格子定数の異なる二層構造の結晶の異方性格子歪について述べ、結晶の端部と中央部での格子歪の違いから、結晶転位の発生因を述べている。

第2章 浮遊帯域法によるシリコン単結晶における転位

真空中における高周波加熱浮遊帯域法においてシリコン単結晶を無転位化する方法として、成長方向が $\langle 111 \rangle$ の場合、成長結晶の直径が3 mm程度ならば、成長速度を10 mm/min以上にすれば可能であることを実験的に示したが、その理由を明らかにするために、まず、結晶成長中の転位伝搬の速度を求めた。成長速度を一定とし、成長結晶の直径を約3 mmとし、転位が伝搬する時間を変えて転位が伝搬した距離をX線トポグラフおよびエッチピット法より測定し、成長中の転位伝搬の速度Vdを求めた。さらに、成長方向の温度分布を、固液界面を基点として、予め校正された赤外線温度計により測定し、温度と転位伝搬速度との関係を得ることが出来た。

次に、結晶成長中に伝搬する転位の種類を、銅のデコレーションによる赤外線顕微鏡観察およびX線トポグラフによる観察より、調べた。その結果、多くの種類のものが観察されたが、特徴的なものとしては〔110〕方向の60°転位および90°転位と考えられる〔112〕方向の転位などであるが、多くはらせん型の成分をもつ複雑な転位である。前述の転位の伝搬の速度は、このような転位線のすべてを含んだものについて求めたものである。

以上の測定結果より、結晶が無転位化する時結晶の成長速度は転位伝搬の速度よりも早く、転位は成長途中でまげられるなどして結晶表面に終端するということが分かった。そして、8～10 mm/minの成長速度の範囲では、固液界面近傍の熱的歪の大きさもほとんど変化ないことが、結晶成長軸方向の温度分布から明らかにされた。この結論については第3章でものべている。

一方、直径の大きい結晶の無転位化の容易さからいえば、成長軸を正確な $\langle 111 \rangle$ 方向とするよりは、 $\langle 111 \rangle$ 方向より5～10度位 $\langle 112 \rangle$ 方向に傾けた方がよいことが分かった。これは成長核の形成を容易にせしめるステップ形成が促進させられるためと考えられる。それ故、 $\langle 001 \rangle$ 方向を成長軸とした方が無転位化が容易であることも実験的に確かめられている。しかし、成長方向と転位線の方向が一致する $\langle 110 \rangle$ 方向の場合は、無転位結晶を成長することはかなり困難である。

第3章 機械的圧力による転位の伝搬

本章では、第2章で得られた転位伝搬の速度と温度との関係より、転位が伝搬している結晶場の歪を推定するために、以下に述べる測定を行った。測定温度が1000～1200℃の比較的高温のもとで、結晶片に機械的に圧縮変形を与えて、発生した転位が一定の応力場において伝搬した距離をエッチピット分布より求め転位伝搬の速度を求めた。この時の分解せん断応力の範囲は150～400 g/mm²で、圧縮方向は $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向の場合である。転位伝搬の速度は、当然、温度と分解せん断応力に依存して変化するが、転位が介在する結晶場では、転位線のまわりの歪と加えた結晶歪との相互作用で転位の伝搬速度が決まると考えなければならない。そしてこれらの相互作用は熱律速過程のもとで行われるということを考慮すると、転位伝搬の速度Vdは、

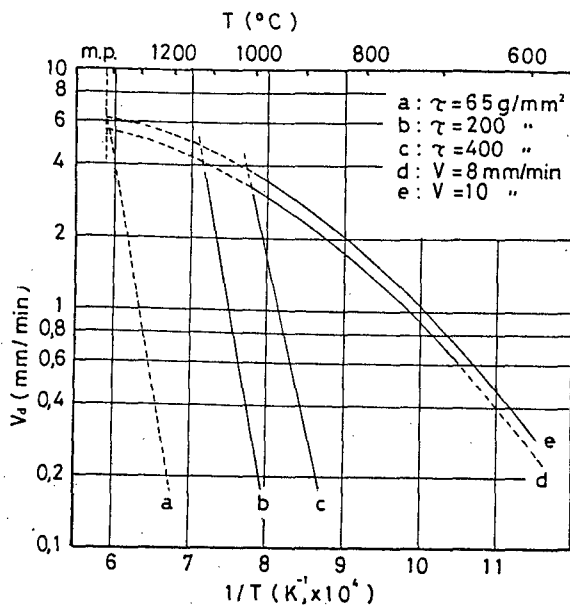
$V_d = V_0 \cdot \exp \left[-E(\tau) / kT \right]$ で表わされる。しかも、上記のせん断応力の範囲では、 $E(\tau) \sim E_K + \alpha \cdot \tau^{-1/2}$ で表わされることが分かった。ここで、 τ は分解せん断応力、 k はボルツマン定数、 V_0 、 α は実験定数、 E_K は転位のキングエネルギーに相当する活性化エネルギーである。この値は圧縮方向 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ の場合について、各々 2.3, 3.3 eV である。このとき観察される転位の種類は、ほとんどが $\langle 110 \rangle$ 方向の 60° 転位である。

以上の結果より得られる転位伝搬の速度式が、融点近傍まで適用し得ると仮定し、第2章で得られた結果と一緒に図上に表わすと、第1図の如くなる。転位の種類については、成長時における場合と機械的に圧縮した場合とは同じではないが、第1図から、第2章で求めた転位伝搬の速度の応力依存性を推定すると、融点近傍では τ が 65 g/mm^2 位になり、 $8 \sim 10 \text{ mm/min}$ の成長速度の範囲内では、結晶歪の大いさはほとんど変わらないことが分かる。この結果は第2章で結論した、固液界面近傍の熱的歪の大いさがほとんど変化しないということのうちづけるものである。

第4章 不純物拡散による転位

不純物拡散における転位あるいは格子歪の発生は、不純物原子として砒素をシリコン結晶中に添加した場合、これまで報告されて来た不純物原子とは異り、熱処理条件により大きく異なる。本章はこの格子歪について述べている。

砒素原子の共有結合半径は 1.18 \AA であると考えられているが、シリコン結晶中では 1.15 \AA 程度であることがX線二結晶法による格子歪の測定から求められた。この値はシリコン中での砒素の原子密度が $3.6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ の場合で、拡散直後急冷した試料について得られたものである。このような試料を拡散温度 1200°C よりも低い、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で再熱処理すると、格子歪の変化は一変し、砒素原子の共有結合半径がシリコンの共有結合半径 1.17 \AA よりも見掛上大きくなったように変化する。同時に電気伝導度比も、熱処理後の電気伝導率が減少するように変化することが分かった。このことは、砒素原子がシリコン格子点に置換するだけでなく、一部の砒素



第1図 転位伝搬の速度の温度依存性

a, b, cは $\langle 111 \rangle$ 圧縮のもとでの伝搬の速度

d, eは結晶成長時における転位伝搬の速度

Vは、成長速度で、m p. は融点を示す。

原子はシリコン格子を伸張せしめるように配位し、同時に電気伝導に寄与しない状態に変化することを示している。

一方、砒素添加の際に徐冷効果をうけた試料については逆に再熱処理の初期において、電気伝導率が増加するような場合もあるが、熱処理時間の経過と共に前述の再熱処理と同様に変化し、長時間の熱処理後は、安定な状態に移行することが分かった。この熱処理後の状態を明らかにするため、X線二結晶法により得られた砒素原子の共有結合半径 1.15 Å を用いて、体積変化より求められる結晶の伸縮係数を計算すると、電気的に不活性と考えた砒素-砒素クラスタ等の砒素の複合体がシリコン格子点に置換すると考えた場合、格子歪および電気伝導度比の変化をもっともよく説明するようになる。

第 5 章 不純物混入に伴う転位と結晶の彎曲

不純物添加により生ずる格子歪をより明らかにするために、共有結合半径がシリコンの 1.17 Å よりもかなり小さい 1.10 Å の磷原子を気相成長法により添加し、X線二結晶法により格子歪を測定した。試料は格子歪により転位が発生しないように、磷原子密度を 6×10^{19} atoms/cm³ 以下にし、基板結晶、堆積層の厚みを調製して作った。この磷原子を添加した堆積層と基板結晶からなる二層構造の結晶は堆積層側に凹に彎曲し、左右応力のバランスのとれた試料の中央部と左右非対称な歪をしていると考えられる端部では成長面内方向の格子歪がかなり異なる。本章では、主にこの薄片結晶の厚み方向の格子歪分布を推定し、転位の発生機構を探ってみた。

X線二結晶法による格子歪の測定から、試料の中央部では、堆積層の厚みが 2 ~ 3 μm 以上で、成長後急冷した試料ならば $\sim 10^{-6}$ Å 程度の誤差内で、格子定数は階段型分布をしていると仮定出来ることを示し、堆積層と基板結晶の境界附近での格子の伸縮は、3つの結晶方向の格子歪の測定と簡単な幾何学的な計算より、異方性歪をしていることを明らかにした。この時、ポアツソン比を計算するとほぼ妥当な値を示すことが分かった。しかし試料端部においては一致せず、左右の非対称伸縮が著しいものと考えられる。

この二層構造の結晶の伸縮は、等方的に伸縮した結晶の場合と比較してみると、成長面内方向では堆積層の格子定数が、基板結晶のそれと等しい位に伸張していて、厚さ方向の格子定数は等方的な縮小の場合よりさらに縮小していることが計算される。試料の端部においては、この厚さ方向の格子定数もさらに縮小していることが分かった。

以上のことは、結晶転位が結晶薄片の端部でより発生し易いことを示している。

審 査 結 果 の 要 旨

シリコンは現在電子工業の中核である集積回路の唯一の材料であり、特に低転位密度の高純度単結晶については近年その重要性に対する認識が非常に高まりつつある。

本論文は、早くから高純度で低転位密度単結晶の重要性に注目して、浮遊帯溶融法で低転位密度シリコン単結晶を作ることとを可能にするための基礎的研究を行ってきた結果を中心としてまとめたもので、本文6章、付録よりなる。

第1章は序文であり、本研究が行われるに至った経緯とその展開とを周囲の研究や技術の推移と関連づけながらのべたものである。

第2章より本論に入り、先ず浮遊帯溶融法により、細い種子結晶をとりつけて単結晶化を行ったとき、発生、伝搬する転位を銅デコレーション法によって観測した結果をのべ、種子結晶の方向や結晶の成長速度などについて論じている。これらに基づいて転位の伝搬速度より速い速度で結晶を成長させれば転位は結晶中に残らず、外部に出て行って低転位結晶が得られることを示している。これは、多くの文献に引用された結果で、周波数を適当に選べば予熱なしに直接高周波加熱が可能であることを示したことに共に、重要な成果と評価できる。

第3章では、転位の伝搬の機構を定量化するために、特定方向に切り出したシリコンを加熱しながら機械的圧力を加え、温度を下げて転位の密度分布を測定し、高温加熱時間の関数として密度分布のずれを求め転位の統計的伝搬速度を求める方法を提案して妥当な結果を得ている。

第4章では、不純物を添加すると実効原子半径の差異によって平均格子間隔が変化することをX線二結晶法を応用して定量的に検討し、その補償を可能にすると共に砒素の異常な振舞いを化合物の形成より形成している。

第5章では、前章までの結果を気相成長結晶に応用して、単なる不純物の添加では添加層の成長と共に基板結晶までそのことを定量的に測定し、歪が或る値をこえると遂に転位が導入されることを結論し、同時に補償法を適用して十分な効果があることを示している。

第6章は結論であり、付録は非汚染測定法として高周波を用いた抵抗とキャリヤ寿命の測定法の改良結果についてのべたものである。

以上要するに、本論文は低転位密度シリコン結晶を高純度状態で作ることとを可能にする機構を解明し、関連技術、測定手段を発展させた結果をのべたもので、固体電子工学に資するところが少なくない。

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。