

氏名	すえ おか こう じ 末 岡 浩 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3260 号
学位授与の日付	平 成 9 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	CZ-Si 単結晶中の酸化物析出と酸化誘起積層欠陥に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 万波通彦 教授 大谷隆一 教授 山口正治

論 文 内 容 の 要 旨

多くの工業用シリコン単結晶はチョクラルスキー法で成長させるため、融液保持用石英るつぼから溶け出した O 原子を $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度含有している。これら酸素は結晶成長後の冷却時と半導体素子製造工程における熱処理過程で析出し、酸化物析出物とそれに誘起された格子欠陥は製造工程の助けにも、また邪魔ともなる。本論文はこの酸化物析出について研究したもので以下の 7 章からなる。

第 1 章では、シリコン単結晶内での酸化物析出に関する研究の歴史と現状を述べ、本研究の位置づけを行っている。

第 2 章では低温 (900°C 以下) 熱処理により生じる酸化物の析出が板と多面体の 2 種類の形状をとる条件、形状の熱処理時間依存を透過電子顕微鏡、赤外吸収法により測定した。この結果をもとに酸化物析出に伴うシリコンの自由エネルギー変化を考察し各析出物形状の安定性を論じた。その結果、析出物周辺の歪エネルギーが界面エネルギーより優勢な状態のまま板状から多面体に変化することを示した。また、板状析出物の成長においては板の辺長と厚さが時間の $1/2$ 乗に比例する酸素拡散律速成長であることを示した。

第 3 章は低温熱処理に加えて 1100°C の熱処理により、析出物が板状から多面体に変化する過程と多面体析出物の成長過程を透過電子顕微鏡、赤外吸収法で研究したものである。この温度域では界面エネルギーが歪エネルギーより優勢であり、析出物は表面積の小さい形状に変化しようとし、板状から多面体に変化する。この板状析出物が大きいほど多面体になる時間がかかる。多面体析出物の成長は酸素拡散で律速されていることを明らかにした。また、この熱処理過程で結晶転位は板状析出物の段階で発生すると結論した。

第 4 章では成長結晶の冷却過程でできる酸化物析出物 (as-grown 析出物) の形状と大きさを透過電子顕微鏡と赤外トモグラフィ法で研究し、これらは多面体で辺長は 80 nm であることを明らかにしている。as-grown 析出物が成長する温度領域は 1000°C 以上、また、as-grown 析出物が直径 80 nm にまで成長する時間を推定した。

第 5 章ではシリコンを高温で保持した後急冷することにより $10^9/\text{cm}^3$ の密度の多面体析出物を作り、低温 (900°C 以下) の熱処理により多面体析出物の成長速度、周辺の歪を測定している。 900°C の熱処理では析出物は成長しないが、その周辺に歪が蓄積し、1 時間を越えると多数の転位が生じた。 700°C の熱処理では析出物、その周辺に全く変化がみられない。酸素を取り込むことによる析出物成長と周辺シリコンとの格子不整合 (ミスフィット) を用いて転位発生にともなう自由エネルギーの変化の計算から、転位を発生する臨界ミスフィットと析出物の大きさの関係を求めた。転位が発生する熱処理時間を模型から求め、それが実測と良く一致する結果が得られ、模型の正当性を証明した。 700°C では酸素拡散が遅く、析出物の成長は少なく、歪及び転位の発生も起こらないことを説明した。

第 6 章は 1100°C の熱酸化処理により発生する積層欠陥を研究したものである。析出物の大きさと積層欠陥密度の関係の関連を透過電子顕微鏡観察から求め、積層欠陥は 70 nm 以上の板状析出物によることを示した。積層欠陥発生条件を検討するため、板状、および多面体析出物について積層欠陥発生に伴う自由エネルギーの増減を計算し、析出物が酸素を取り込むことにより周辺シリコンとの格子ミスフィットの増加、したがって、周辺歪の増加が起こり、積層欠陥を発生する過程を

提案した。この結果、析出物が板状であれば歪が蓄積され積層欠陥を発生するが、多面体では積層欠陥発生条件を満たさないことを示した。この結果から、積層欠陥を抑制するには、板状析出物を多面体に変化させる高温前熱処理が有効であることを提唱した。

第7章は結論で、本論文を要約し、研究の将来の展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

シリコン単結晶は工業的に使われている材料の中で最も高純度でありながら、製造方法、製造者によって性質が異なることが知られている。その原因の一つは微量の不純物である。通常用いられるシリコン単結晶は石英のルツボ内の融液からチョクラスキー法で作られるため、 $10^{18} / \text{cm}^3$ 程度の酸素を含有し、その一部は直径 100 nm 以下の SiO_2 として析出している。半導体素子製造工程ではシリコン結晶を高温度に加熱せざるを得ないので、過飽和の状態に固溶している酸素原子は酸化物として析出する。固溶酸素は転位の動き、増殖を妨げシリコン板の塑性変形を抑制し、また、酸化物析出は金属不純物を固着し周辺のシリコンを清浄にするなど、電子素子製造に有利な点を持つが、析出物とそれにより作られる格子欠陥は結晶表面に作られた電子素子の性能を劣化させるため、酸化物析出の制御は工業的に重要である。シリコン単結晶における酸化物析出の研究をまとめたのが本論文である。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 成長結晶を 700°C 以上の温度で処理することにより生じる酸化物析出は、低温、短時間では Si の $\{100\}$ 面上に板状に、高温、長時間では Si $\{111\}$ 面および $\{100\}$ 面で囲まれた多面体となる。板状および多面体の析出物の高温度を保持することによる成長は、過飽和の酸素原子がシリコン内を拡散することにより支配されていることを示した。

2. 成長させたシリコン結晶を冷却する過程で生じる析出物 (as-grown 析出物) は直径 70 nm 程度の大きさで、 1000°C に冷却されるまでに形成されることを明らかにした。

3. 析出物から転位が発生する機構は、析出物に取り込まれる酸素原子による析出物と周辺シリコンの格子の不整合による格子歪であることを示した。

4. 酸化物析出物が積層欠陥の原因になることを示し、板状析出物がその原因であることを明らかにした。これにより積層欠陥を抑制する方法として、板状析出物を多面体析出物に変える高温度熱処理法を提案した。

以上、本論文はシリコン単結晶における酸化物析出の基礎過程を解明すると共に、その結果から、積層欠陥の発生を抑える方法を提案するなど、学問上、實際上、寄与する所が少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 9 年 6 月 4 日、論文内容とそれに関連した事項につき試問の結果、合格と認めた。