

氏名	岡田勝 おか だ まさる
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第673号
学位授与の日付	昭和49年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	シリコン素子の製造技術に関する化学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢 四郎 教授 神野 博 教授 功刀 雅長

### 論文内容の要旨

この論文は集積回路素子の製造技術において重要な役割を果しているシリコン素子について、化学的な観点から、シリコン中への不純物の導入によるPN接合の形成と二酸化ケイ素の拡散マスク作用を中心にとりあげ研究した結果をまとめたもので、緒論、二編、総括及び結語からなっている。

緒論では、シリコン素子の製造技術を高温物理化学を中心として、化学的視野から検討することにより、将来の発展への基礎とする本研究の目的をのべている。

第1編は半導体素子の構造上の核心であるPN接合をとりあげ、接合深さ、表面濃度、濃度分布などが所定の設計値を満足するための基礎について研究した結果を3章にまとめている。

まず、合金法を適用することを試みている。すなわち、PN接合材料としてアルミニウム箔、オーム接合材料として金-アンチモン合金箔及び銀-アンチモン-鉛箔を用い、これらの材料間の膨脹係数の差に基づく熱応力を吸収するために、モリブデン板を支持電極とし、高周波加熱方式により最適合金条件を決定している。その結果接合深さの測定値は相平衡からの計算値とほぼ一致することを認めている。これらの実験を通して、合金法は工程が比較的単純であり、接合が短時間にえられ、整流素子のような大容量のものには実用的であるが、接合の精度が悪く、合金層の不純物濃度分布が階段状で、任意の濃度分布をうることが原理的に不可能であり、素子の小型化には限度があるなどの問題点を指摘している。

つぎに、拡散法につき不純物元素の酸化物を高温で気化して使用する開管2ゾーン法について実験し、高温での不純物濃度の制御が困難なこと、拡散源による反応管の汚染などのために拡散層の再現性が悪くなること等に問題があるとしている。そしてこれらの問題を解決するために、不純物源として室温で液体状態の三臭化ホウ素、オキシン塩化リン、三塩化ヒ素を用いる開管1ゾーン法について拡散過程を検討している。その結果、不活性雰囲気中の拡散では、不純物源が分解して生成する塩素または臭素ガスによりシリコン表面が侵蝕されるが、これに適量の酸素ガスを混入することにより腐蝕を抑制できることを認めている。又、拡散の精度及び再現性は、ホウ素およびリンの場合、シリコン表面での不純物濃度が最大固溶

度のときに最もよく、低表面濃度を目的とするときは、プレデポジションドライブインの2段拡散が効果的であるとしている。

ついで、テトラエチルシリケートと不純物源との熱分解による化学気相成長法によりシリコン基板上に $\text{SiO}_2\text{-MxOy}$ 系薄膜を成長させ、それを拡散源とするdoped oxide法を詳細に検討し、不活性雰囲気中の拡散は、薄膜中の不純物濃度にもみ依存し、したがって2段拡散によらなくとも、1段拡散で任意の表面濃度と接合深さを有する拡散層が良好な精度と再現性をもってえられることを明らかにしている。

第2編は、シリコン酸化膜の拡散マスク作用をとりあげ、拡散技術に適合した酸化膜の設計の基礎を求めるところを目的として研究した結果を4章にわたってまとめたものである。

まず、シリコン酸化膜の生成法の中から、熱酸化法、陽極酸化法及び堆積法について、生成条件、成長速度、酸化膜の特性などを比較している。その結果、熱酸化反応は酸化種の拡散により支配され、数百～数千Åの膜厚をうるのに適すること、陽極酸化では非水溶液系の電解液を使用すれば比較的良質の酸化膜が得られ、化成電圧により膜厚(約2000Åが限度)が制御できること、堆積法(テトラエチルシリケートの熱分解)では700～800°Cで上記二法に比し速やかに膜厚の大きい良質の酸化膜が得られることを明らかにしている。

ついで、酸化膜の拡散マスク作用を、液体不純物源を用いて検討し、2境界拡散モデルを適用し、酸化膜中の不純物リン、ホウ素及びヒ素の見掛けの拡散係数を評価し、雰囲気中の不純物濃度とともに大きくなり、とくにホウ素の場合著しいことを見出している。

さらに、この現象の機構を基礎的に研究し、つぎのことを明らかにしている。すなわち、 $\text{SiO}_2\text{-MxOy}$ 系ではガラスが形成されることが赤外吸収スペクトルで認められ、 $\text{MxOy}$ 濃度が小さければ、酸化膜の不純物元素の拡散過程が律速で拡散マスクの作用を示すが、濃度が大きくなれば、酸化膜とdoped oxideとの間に固溶化反応が進行し、 $\text{SiO}_2$ バリアーを溶解させるため、拡散マスク作用が消失するものと説明している。

最後に以上両編をまとめて総括及び結語としている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はシリコン素子について、化学的、とくに高温物理化学的な視野からPN接合の形成と拡散マスク作用を中心にとりあげ、その製造技術の基礎とした研究をまとめたものである。

まず、半導体素子の構造の核心であるPN接合をとり上げた研究では、接合深さ、表面濃度、濃度分布などが所定の設計値を満足するための基礎を明らかにしているが、その主な結果をあげるとつぎのようである。

(1) 合金法では接合深さの測定値は相平衡からの計算値と一致する。この方法は工程が単純であり、接合が短時間にえられるので、大容量素子には実用的であるが、接合の精度が悪く、合金層の不純物濃度分布が階段状で、任意の分布を得難く、素子の小型化には限度がある。

(2) 不純物元素の酸化物を高温で気化して使用する開管2ゾーン法による拡散法は、不純物濃度の制御、拡散層の再現性などに問題がある。これらの解決には、不純物源として室温で液体状態の三臭化ホウ素、

オキシン塩化リン，三塩化ヒ素を用いる開管 1 ゾーン法がよく，分解ガスによる腐蝕も酸素混入により抑制できる。又，この場合低表面濃度を目的とするときは，プレデポジションドライプインの 2 段拡散が有効である。

(3) 化学的に  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  系薄膜を形成させ拡散源とする **doped oxide** 法では，不活性雰囲気中の拡散は，不純物濃度にも依存し，したがって，1 段拡散で十分に，任意の表面濃度と接合深さを有する拡散層が良好な精度と再現性をもってえられる。

ついでシリコン酸化膜の拡散マスク作用をとりあげ，拡散技術に適合した酸化膜の設計の基礎となるつぎのことを明らかにしている。

(1) シリコン酸化膜の形成について，熱酸化法では，反応速度は酸化種の拡散によって支配され，数百～数千Åの膜厚をうるのに適している。非水溶液系電解液を用いる陽極酸化法では，比較的良質の酸化膜が得られ，最大化成電圧により膜厚が制御できるが，膜厚は約 2000Å が限度である。堆積法では 700～800°C で上記二法に比し速やかに膜厚の大きい良質の酸化膜が得られる。

(2) **Doped oxide** 法の場合の拡散マスク作用については，酸化膜中の不純物リン，ホウ素及びヒ素の見掛けの拡散係数は，雰囲気中の不純物濃度とともに大きくなり，とくにホウ素の場合著しい。そしてこれらは **doped oxide** のガラス化過程の進行及び酸化膜との固溶化反応により説明される。

以上要するに本論文は，シリコン素子について，その製造技術に重要な PN 接合の形成と二酸化ケイ素の拡散マスク作用を中心に，主として高温物理化学的な立場から研究し，実用的に活用できる多くの基礎資料を得，さらに学問的に適切な説明をあたえたものである。学術上，工業上寄与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価値あるものと認める。