

学 位 請 求 論 文

論 文 題 目

L P E 法による高品質 S O I 層の
形成技術に関する研究

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

氏 名 鈴木喜之

学生証番号 77086

指導教官 西永 頌 教授

1989年12月22日提出

Growth of High Quality SOI layer by Liquid Phase Epitaxy

by Yoshiyuki SUZUKI

ABSTRACT

Up to now, many techniques for obtaining single crystal of Si on an oxide layer (SOI) have been studied. However, the crystal quality and controllability of thickness are not good in these methods at present. In order to overcome these problems, we employed an epitaxial lateral overgrowth by LPE. Since LPE is carried out almost in thermal equilibrium, this method has three advantages as follows: (1) LPE yields good crystal quality. (2) One can obtain a large ratio of lateral growth width to vertical growth thickness (ELO ratio) (3) Since the grown surface is covered with a facet, it yields a perfect mirror. In the case of Si LPE, one finds only the (111) facet, and thus, the substrate for ELO is limited to the (111) surface. Sn was used as a solvent, because it is electronically inactive in Si.

In chapter 1, backgrounds and aims of this study were described.

In chapter 2, basic characteristics of ELO were studied. The dependence of the ELO ratio on crystal orientation was investigated. It was found that the growth surface was flat. The lateral growth had a singularity when the line seed was aligned in just the $\langle 110 \rangle$ orientation. But it was almost constant and large ELO ratio was observed when the orientation was varied around the $\langle 112 \rangle$ orientation. The time dependence of

the growth was investigated, and it was found that both the lateral width and the vertical thickness were approximately proportional to $t^{1/2}$, and the volume of the growth was proportional to $t^{0.9}$. The supersaturation dependence of growth was investigated. It was found that the ELO ratio became larger and surface flatness was improved at lower supersaturation.

In Chapter 3, the growth mechanism of the epitaxial lateral overgrowth (ELO) was studied in relation with the step sources. Growth was carried out from circular and line seeds. It was found that for medium and large circular seeds, the growth occurred at steps supplied by screw dislocations and the misoriented substrate. On the other hand, 2D nucleation is a major source of the steps for small circular seeds at relatively high supersaturations. Growth from the line seeds was found to occur almost at steps supplied by the misoriented substrate, while sometimes the screw dislocation was introduced at the periphery of the ELO where 2D cellular structure was formed because of the morphological instability. It was found that to obtain good ELO with a line seed, it is important to keep the supersaturation as low as possible to prevent morphological instability. ELO ratio was improved to 75 and the step free facet was obtained at the optimum condition.

In Chapter 4, the techniques to control growth morphology were developed. ELO layer was grown from a ridge seed. Its thickness of the same height as that of the ridge was obtained.

Therefore, ELO thickness can be controllable by adjusting the height of the ridge. Since effective supersaturation became lower as the thickness became thinner because of the Gibbs-Thomson effect, higher supersaturation was needed to grow thinner layer. 0.23 μm thick layer was grown at the higher supersaturation and ELO thickness is shown to be controllable to the order of 100 nm. With this technique the ELO ratio was improved to 163. ELO was made on the nonflat (111) substrate. Since the grown surface became facet, the flatness is automatically excellent.

In Chapter 5, crystal quality of ELO layer was evaluated by Sirtl etching. Etch pits were observed in the region of 2D cellular structure boundary and in the end of the line seed. But they were completely excluded by the growth at the low supersaturation. The boundary between ELO layer and SiO_2 film was observed by TEM and it was found that the contact was made perfectly in atomic scale. These results showed that ELO by LPE yields SOI films with an extremely good crystal quality. Electronic characteristics were evaluated by I-V curve of p^+-n junction. The n value was 1.74 and the break down voltage was more than 100 V. These results indicate that the ELO layer has a good electronic quality.

In Chapter 6, conclusion of this thesis was given.

In summary, new technique has been developed for obtaining high quality SOI layer by using LPE lateral overgrowth.

本論文の要旨

現在、集積回路はサブミクロンルール領域での微細化が研究されており、集積度を向上させるために様々な努力が払われている。その方法の一つとして二次元的集積度の向上を目的としたリソグラフィ工程の改善が検討されている。もう一つの方法として、3次元的な集積化を行うことが試みられている。後者の目的を実現するためにはSi層間の電氣的絶縁を行う必要がある。Si基板上に形成した酸化膜上にSi単結晶膜を成長させるSOI技術が必要となる。しかし従来試みられてきた作製法では転位の存在をはじめとし、結晶軸の回転が生じる等良好な結晶性が得られないことが大きな問題となっていた。

本研究の目的はLPE法による酸化膜上でのSiの横方向成長をSOI技術に応用するため、まず第一に横方向成長の振舞を実験的に調べることに、次に大きな横方向成長を得るため、横方向成長の成長機構を明らかにすること、最後に横方向成長層の評価を行い応用の可能性を探ることである。

第1章は序論で、集積度向上のためのSOI構造作製法に関する研究の背景や実験に用いたLPE法の特徴と本研究の目的について述べた。

第2章では横方向成長の基本的振舞を調べるために、成長条件を変化させ(111)面上での成長量の変化につき調べた。成長量としては膜厚方向と横方向に注目して調べたが、この他に横方向成長量からシード幅を引いた値を膜厚方向の成長量にて規格化した値で定義される縦横比が重要なパラメータであり、これについても詳しく調べた。その結果次のことが明らかとなった。

1) ラインシードの方位依存性からは特徴ある2つの方向がある事がわかった。第1は $\langle 110 \rangle$ 方位で横方向成長端面がファセットで終端されるため縦横比は小さい。第2は $\langle 112 \rangle$ 方位で同端面が原子的に荒れた面となるため縦横比は大きく5から10の値が再現性よく得られた。従ってラインシードの方位は $\langle 112 \rangle$ 方位が適していることが分かった。

2) 成長量の時間依存性を体積変化に注目して調べたところ、溶媒中の拡散場が半円筒対称に近いことが分かった。

3) 過飽和度依存性の実験から過飽和度が高くなると横方向成長の中央部にへこみが現れ平坦性がそこなわれること、また横方向成長端面に形態不安定による二次元セル構造が形成され、同時に端面がファセットでおおわれることが示された。側面がファセットとなると縦横比が小さくなるので上面の平坦性改善とともに縦横比改善のためにも過飽和度は低い方がよいことが分かった。

4) 成長温度が700℃で他の成長条件が同じ場合には溶解度曲線の傾きが小さくなるため過飽和度が小さくなることと成長速度の異方性が強くなることから縦横比が20に改善されることが分かった。

第3章では縦横比の改善を計ることを目的とし、横方向成長の成長機構を明らかにする実験を行った結果を述べた。膜厚方向の成長機構を調べるため、円形シードを用いて(111)面上で成長を行った。微分干渉顕微鏡とSEMを用いて成長層の原子ステップおよび巨視的形態を観察した結果次のことが明かとなった。

1) 大きい円形シードでは成長量が多くかつらせん状のステップが観察される場合と、成長量が少なくステップが観測されない場合にわかれた。前者はらせん転位による成長が優先的に起こるためであること、後者は一方向において円形シードを越え酸化膜上に横方向成長することから基板のミスオリエンテーションにより導入されるステップによる成長であることが分かった。

2) 小さい円形シードでは必ず酸化膜上に横方向成長していることからこの場合は二次元核による成長として説明する事ができることが分かった。

以上の結果から横方向成長においては、縦方向の成長はらせん転位と基板のミスオリエンテーションおよび二次元核から供給されるステップにより成長する事がわかった。以上の結果を用いてラインシードからの横方向成長の最適化を行い次の結果を得た。

3) 膜厚方向の成長を抑制し大きな縦横比を得るにはラセン転位の存在確率を低くするためラインシードの長さを短くすること、および二次元核の発生や形態不安定の効果を抑制するため非常に過飽和度の低い状態で成長することが必要である。

4) ラセン転位の導入がなく、二次元核の発生が無いときには横方向成長層の表面はステップの無い完全なファセットとなり、縦横比が75と大幅に改善されることがわかった。

第4章では横方向成長の持つ様々な特徴を利用し、3次元ICを作製する際に必要となる形態制御技術について述べた。まずステップ源の無いファセット面上には成長は起こらない事を利用してリッジ型シードから横方向成長を行いその膜厚を制御する技術を開発した。次に横方向成長により凹凸基板面上に平坦な成長層を形成する技術の開発を行った結果について述べた。デバイス作製後の表面は電極、配線などで凹凸が生じるので、多層SOI構造を形成する場合凹凸面上に平坦な成長層を得る必要がある。本方法は成長表面がファセットとなるため、成長と同時に平坦化される効果が期待できる。最後に大面積のSOI層を得る方法として横方向成長層の結合を試みた。以上の実験から以下の結果を得た。

1) リッジ作製法としてRIE法とウェットエッチング法を比較したところ、前者では結晶欠陥の発生が多く、特にラセン転位が多数導入されるため膜厚制御が困難であることが分かった。後者の方法は比較的転位が入りにくく、リッジの作製に適している事がわかった。

2) ウェットエッチング法によりリッジを作製し、成長させたところリッジ高さと同じ膜厚の成長層を得ることが出来た。従って成長層の膜厚はリッジ高さにより決まり、リッジの高さを変化させることで膜厚の制御が可能であることを示した。

3) 横方向成長速度にリッジシードの高さ依存性のあることが分かった。この原因は膜厚が薄くなるにしたがい側面の曲率半径が小さくなり、Gibbs-Thomson効果により実質的過飽和度が小さくなるためであることがわかった。

4) 低いリッジシードを用い、大きな過飽和度で成長させた結果、成長層膜厚 $0.23 \mu\text{m}$ 、横方向成長量 $18.8 \mu\text{m}$ の横方向成長層を得、横縦比 163 を得ることが出来た。同時に 100 nm オーダーの膜厚制御が可能となり成長プロセスのみによる薄膜化が可能であることを示した。

5) 様々な凹凸を持つ基板上へ成長を行ったところ、成長層の上面は (111) ファセット面となるため、下地基板の形状の影響を受けずに平坦化されることがわかった。

6) 基板の凹凸が緩やかな場合には形状に沿って密着した成長層が得られたが基板の凹凸が急峻に変化する場合には、 Sn 溶媒の界面張力のため成長層の下部に空間を残した形で成長が行われることが分かった。

7) 急峻な凹凸部でも冷却速度を遅くすることにより $1 \mu\text{m}$ 程度の段差は空間を残さず埋められることが分かった。

8) 横方向成長層同士が結合する際、空間が発生することが分かった。この原因は側面の形態が丸みを帯びており、下部が空間として残るためである。しかし、成長速度を低く保つと空間を残さず結合することが分かった。

第5章では主として化学エッチング法により成長層の結晶性を調べた結果を述べた。次に成長層の電気的特性を調べるために、 $p-n$ 接合を形成し、電流電圧特性を調べた。この実験により次のことが明かとなった。

1) 成長条件により転位の発生が見られたが、主に次の二つの場合が観察された。第一は横方向成長端部に形成される2次元セル構造部であり、もう一つはラインシード端部において発生する場合である。しかしこの両者とも過飽和度を低減化することで完全に抑制することができた。この結果無転位の SOI 層を再現性良く形成できる事がわかった。

2) 成長層同士を結合した場合には格子定数差によると思われるミスフィットのため接合部には平均として $1/8 \mu\text{m}^{-1}$ 程度の間隔で転位が発生する事がわかった。

3) TEM 観察から、横方向成長層には結晶欠陥、不純物の析出等はほとんど観察されずエッチング結果と一致して良好な結晶性である事がわかった。成長層/酸化膜界面は原子的なオーダーで密着していることが分かっ

た。

4) p-n 接合の電流電圧特性から n 値は 1.74 であることが分かった。逆方向耐圧は 100 V であり、良好な特性であることが分かった。

第 6 章は LPE 法による SOI 層の形成技術について総括し本論文の結論を述べた。

以上、本論文では LPE 法による横方向成長に関し、その振舞いを詳細に調べ成長機構を明らかにすることにより結晶性の極めて優れた SOI 層の形成技術を開発した結果につき述べた。

LPE法による高品質SOI層の形成技術に関する研究

目次

第1章	序章	1
1.1	研究の背景	1
1.2	本研究の目的	4
	参考文献	5
第2章	横方向成長の概念と成長の基本特性	6
2.1	はじめに	6
2.2	実験方法	7
2.3	横方向成長のシード方位依存性	8
2.4	成長量の時間依存性	21
2.5	横方向成長の過飽和度依存性	25
2.6	横方向成長の成長温度依存性	33
2.7	結論	38
	参考文献	39
第3章	横方向成長のメカニズム	40
3.1	はじめに	40
3.2	膜厚方向の成長機構	41
3.3	短ラインシードを用いた成長	54
3.4	結論	68
	参考文献	69

第4章	横方向成長による膜厚制御技術	70
4.1	はじめに	70
4.2	リッジシードによる成長膜厚の制御	71
4.3	横方向成長による面内の平坦化	93
4.4	成長層の結合	105
4.5	結論	112
	参考文献	114
第5章	成長結晶の評価	115
5.1	はじめに	115
5.2	成長に伴う欠陥	116
5.2.1	通常の成長に伴う欠陥	116
5.2.2	リッジから成長したSOI層の結晶性	123
5.2.3	成長層の結合に伴う欠陥	123
5.3	転位密度低減効果	125
5.4	TEM観察	128
5.5	電気的特性	130
5.5.1	SOI層の比抵抗	130
5.5.2	p-n接合の電流電圧特性	130
5.6	結論	137
	参考文献	138
第6章	結論	140
付録A	一本実験に用いた成長法の説明	144
付録B	微分干渉顕微鏡の高さ方向の解像度	146
付録C	Sn溶媒中のSiの拡散係数	148
	本研究に関する論文	149
	本研究に関する口頭発表	149
	謝辞	151

第 1 章 序章

1. 1 研究の背景

最近、LSIの集積化は飛躍的に進んでおり、電子計算機などの大幅な小型化、計算速度の高速化をもたらしている。これは素子の微細化により単位面積当りの素子数が増え、同じ機能を小形、低価格で構成でき、そのうえ高速化が図れると言う恩恵の為である。現在の集積回路はサブミクロンレベルの領域で微細化が進められているが、更に集積度を向上させるために様々な努力が払われている。その方法の1つとしてリソグラフィ工程の改善が試みられている。即ち原理的な加工寸法を小さくするため、エキシマレーザー、イオンビーム、X線露光法などが研究されている。もう1つの方法として、従来の集積化が2次元的に行われてきたのに対し、3次元的な集積化を行うことが試みられている。この目的を実現するためSOI構造を作製する必要がある。本構造を用いれば寄生容量を低減出来ること、微細化してもMOSデバイスのキャリアの動きをゲート電圧で十分制御できること等、MOSデバイスの電気的特性を向上できること¹⁻¹⁾などが分かってきた。この様な特徴を持つSOI構造はSi層間の電気的絶縁を行うためSi基板とその上の酸化膜、更にその上に形成されるSi単結晶膜からなる。本論文では後者の集積度向上法であるSOI法につき、新しい方法を提案する。

SOI構造の形成法としてはラピッドサーマルアニーリング法(RTA)¹⁻²⁾、固相エピタキシャル成長法(SPE)¹⁻³⁾、CVD法¹⁻⁴⁾、酸素イオン注入法(SIMOX)¹⁻⁵⁾等が研究されている。しかし従来のこれらの方法では結晶性、膜厚の制御性などに問題点があった。例えば、RTA法ではSi膜の結晶軸が場所により回転し、電気的特性などの制御が困難になる。SPE法では結晶性の良いSi薄膜が2~3 μ m程度しか得られず、CVD法では大きい縦横比が得られない上、酸化膜上に多結晶が形成される事が報告されている。¹⁻⁶⁾ SIMOX法は他と比べ結晶性が比較的良く、再現性がよい、低温プロセスであること等SOIの目的に適合している点が多いため現在非常に研究が盛んである。

しかし転位密度が高く Si / SiO₂ 界面に於けるクラスター発生の問題があり実用にはまだ問題点がある。本研究ではこれらの欠点、特に結晶性の問題を克服するため、LPE法によりSOI構造を作製した。LPE法は熱平衡に近い成長法であるため、

- (1) 成長結晶の結晶性が非常に優れていること、
- (2) 成長結晶の異方性を利用した大きな横方向成長層が得られること、
- (3) 表面がファセットと成るため完全な鏡面が得られること

等の利点がある。Siの場合、ファセット成長は(111)面のみで可能であるので、基板はその面方位を持つものに限られる。ファセットを利用する原理を図2-2に示す。ファセット上での成長は二次元核(2D)とらせん転位による。これに対して原子的に荒れた面では拡散律速になるので過飽和度に比例した成長速度となる。この成長速度の差により横方向に大きく発達した成長層が得られる。もしらせん転位を排除できれば非常に低い過飽和度では横方向にのみ成長することが期待される。本方法はSiに限らず、化合物半導体にも適応できる。化合物半導体に於いては溶媒の混入の問題もなく、無転位の結晶性の優れたSOI層が得られている。¹⁻⁷⁾ またGaAs on Si構造においてもLPE法を用いた横方向成長において無転位のGaAs層が得られている。¹⁻⁸⁾

Bauser等¹⁻⁹⁾はIn溶媒を用いSiのLPEによる横方向成長を行った。シードを<110>方向に開けた場合、側面も(111)面となること、他の方向の場合には側面がなみうつこと、またTEM観察により横方向成長層に転位が認められない事を示した。しかしSOI構造を目的とした場合、溶媒にInを用いると溶媒がSi中に固溶限界近く取り込まれ低抵抗の成長層となること、また転位密度が低い場合にはTEMによる観察は転位の発生状況を調べるのには適切ではない。デバイス作製への応用を考慮すると、溶媒としてはSi中で電氣的に不活性な元素を用いることが望まれる。Baliga¹⁻¹⁰⁾はSnを溶媒に用いてSiの全面成長を行い、エピタキシャル層を詳細に調べた。電氣的特性については2種類評価している。p形基板にLPE法によりn形層を成長してp-n接合を形成した。I-V過渡特性から少数キャリアライ

フタイムを測定し、デバイス作製後のキャリアライフタイムがLPE成長層と通常の成長層では差がなく、両者とも20 μ sであった。また、再結合中心となるような準位が形成されないことをDLTS法により確認している。従って我々は溶媒としてSnが適当であると考えこれを用いた。また結晶性については低転位密度の時に有効であり成長層全面にわたって観察可能なSi rt lエッチングによりピット発生状況を評価した。

1. 2 本研究の目的

本研究の目的は第一に図 2-1 に示した横方向成長層量からシード幅を引いた値を膜厚で規格化した比で定義される縦横比を改善すること、第二に 3 次元 IC 作製のため必要な形態制御を行うこと、第三に結晶性の良好な SOI 層を形成することにある。第一の目的である縦横比の改善のため第 2 章で成長形態の基本的パラメーターに対する振舞いを調べ、第 3 章にて膜厚方向の成長機構を調べ横方向成長条件の最適化を行った。第二の目的である成長形態の制御のため第 4 章にて膜厚制御技術、自動平坦化技術、成長層結合技術について検討した。第三の目的のために結晶性を評価する必要がある。第 5 章では様々な条件で得られた成長層の結晶性を主にエッチングにて評価した。更に簡単に電気的特性を評価した。

参考文献

- 1) J. P. Colinge: IEEE, EDL-7, 244 (1986).
S. D. S. Malhi, H. W. Lam, R. F. Pinizzoto, A. H. Hamdi and P. D. MacDaniel: Tech. Dig. IEEE IEDM 109 (1982).
- 2) M. W. Geis, H. I. Smith, B-Y. Tsaur, J. C. C. Fan, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: J. Electrochem. Soc., 129, 2812 (1982).
- 3) E. Murakami, M. Moniwa, K. Kusukawa, M. Miyao, T. Warabisak and Y. Wada: Extended Abstracts of the 19th Conf. on Solid State Devices and Mater., Tokyo, 183 (1987).
- 4) N. Kasai, M. Kimura, N. Endo, A. Ishitani and H. Kitajima: Jpn. J. Appl. Phys., 26, 671 (1987).
- 5) H. W. Lam and P. F. Pinizzotto: J. Cryst. Growth, 63, 554 (1983).
- 6) D. D. Rathman, D. J. Silversmith and J. A. Burns: J. Electrochem. Soc. 129, 2303 (1982).
- 7) T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang: Jpn. J. Appl. Phys. 27 L964 (1988).
S. Zhang and T. Nishinaga: to be published in the J. Crstal Growth (Proc. of 9th International Conference on Crystal Growth) (1989)
- 8) Y. Ujiie and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L337 (1989).
- 9) E. Bauser, D. Kass, M. Warth and H. P. Strunk: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 54, 267 (1986).
- 10) B. J. Baliga: J. Electrochem. Soc., 129, 665 (1982)..

参考文献

- 1-1) J. P. Colinge: IEEE, EDL-7, 244 (1986).
S. D. S. Malhi, H. W. Lam, R. F. Pinizzoto, A. H. Hamdi
and P. D. MacDaniel: Tech. Dig. IEEE IEDM 109 (1982).
- 1-2) M. W. Geis, H. I. Smith, B-Y. Tsaur, J. C. C. Fan,
D. J. Silversmith and R. W. Mountain: J. Electrochem.
Soc., 129, 2812 (1982).
- 1-3) E. Murakami, M. Moniwa, K. Kusukawa, M. Miyao,
T. Warabisako and Y. Wada: Extended Abstracts of the 19th
Conf. on Solid State Devices and Mater., Tokyo, 183(1987).
- 1-4) N. Kasai, M. Kimura, N. Endo, A. Ishitani and H. Kitajima:
Jpn. J. Appl. Phys., 26, 671 (1987).
- 1-5) H. W. Lam and P. F. Pinizzotto: J. Cryst. Growth, 63, 554
(1983).
- 1-6) D. D. Rathman, D. J. Silversmith and J. A. Burns: J.
Electrochem. Soc. 129, 2303 (1982).
- 1-7) T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang: Jpn. J. Appl. Phys.
27 L964 (1988).
S. Zhang and T. Nishinaga: to be published in the J.
Crystal Growth (Proc. of 9th International Conference on
Crystal Growth) (1989)
- 1-8) Y. Ujiie and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L337
(1989).
- 1-9) E. Bauser, D. Kass, M. Warth and H. P. Strunk: Mater. Res.
Soc. Symp. Proc. 54, 267 (1986).
- 1-10) B. J. Baliga: J. Electrochem. Soc., 129, 665 (1982).

第 2 章 横方向成長の概念と 成長の基本特性

2.1 はじめに

S O I 構造を形成するためにはアモルファス状の酸化膜の上に単結晶を成長させる必要がある。本研究では L P E 法を用いラインシードから横方向成長させることにより酸化膜上に単結晶薄膜を形成する。図 2-1 に示した横方向成長の縦横比または横方向成長量を改善するためには成長形態の (1 1 1) 面上での基本的特性を知る必要がある。そのため本章に於いては成長に関する基本的パラメーターを変化させ成長形態を調べた。具体的には 2.3 ではシード方位依存性を検討した。表面がファセットで側面が原子的に荒れた面の時に縦横比が大きくなることが期待される。側面の形態がファセットになるときとならない時を比較し、効率よく横方向成長量または成長速度差が大きくなるシード方位について調べた。2.4 では時間依存性を検討し、縦方向、横方向の成長速度につき検討した。時間により成長条件が変化し両方向の成長速度差にどのような影響を与えるか、通常用いられている理論式が成立するかにつき調べた。2.5 では過飽和度を変化させ、成長形態の変化、横方向成長に適した過飽和度につき議論した。作製プロセスの観点からは過飽和度を大きくし高い成長速度で短時間で成長を行うことが望ましいが、縦横比の改善の点からは成長速度差の大きな条件で成長を行う必要がある。その最適な条件を調べた。2.6 では成長温度につき検討した。多層構造を作製する際には既に下層にデバイスが作製してあるため、不純物分布を変化させない温度で次層を成長する必要がある。そのような低温化により形態がどの様に変化するののかにつき検討した。

2.2 実験方法

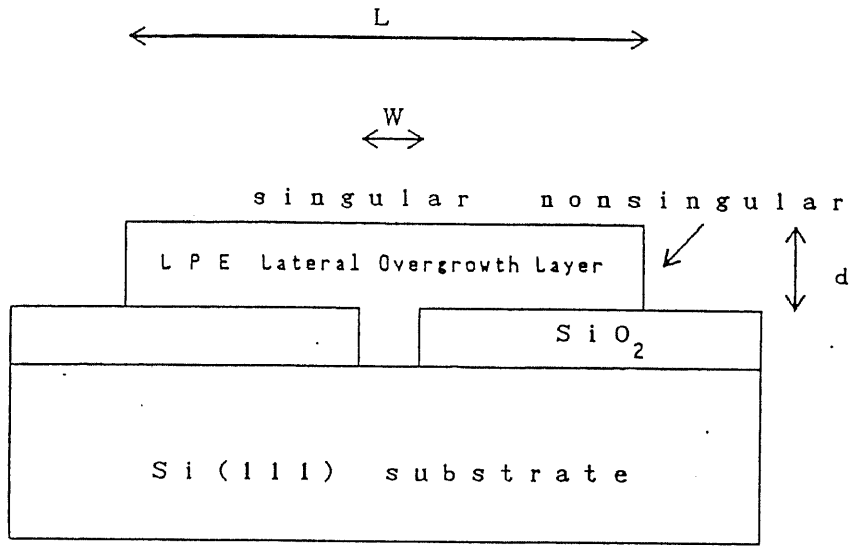
この節では本研究において共通な実験条件につき述べる。実験には Si (111) 基板を用い、 9.5×14.5 mm の長方形にスクライブする。この基板は有機洗浄後、金属エッチングのため、硫酸過酸化水素水、王水、硫酸と硝酸の混酸を用いて各々5分間浸した後純水にて5回以上洗浄した。この洗浄液の組成及び時間は参考文献2-1により決定した。基準は金属元素が表面に 10^{15} から 10^{16} cm⁻²の割合で存在したときに、洗浄後には洗浄前にあった量の5%以下になるように決めた。上記のエッチング液の組合せによりエッチングできる金属元素は銅、金、鉄、モリブデン、パラジウムである。エッチングによるダメージを Si r t l エッチングにて評価したところ 10 cm⁻²以下とスクライブ後、有機洗浄後と変化はなかった。その後、 1050 °Cにて8時間ドライ酸化を行い約 300 nmの Si O₂膜を形成する。更にフォトリソグラフィによりレジストを用いて窓幅 3 から 5 μmのエッチングマスクを形成し、緩衝フッ酸にて酸化膜をとりのぞき線状シードとする。成長前には酸化前と同様に有機洗浄、金属エッチングを行い、希薄緩衝フッ酸により洗浄過程で形成された酸化膜を取り除いた。成長は L P E 法によりスライドポートを用いた。本実験で用いた成長法はすべて付録 A にて説明してある。溶媒には同族元素である高純度 Sn (6N) を用いた。Sn は有機洗浄後、希塩酸 (塩酸: 水 = 1: 1) にてエッチングして酸化膜を除去した。その後純水にて洗浄しすばやく乾燥後、ロードした。ソースは Si (111) 基板を 5×5 mm程度にスクライブし基板と同様の洗浄、乾燥を行った後、溶媒上に浮かべた状態で用いた。Sn 中の Si の溶解度は文献²⁻²⁾と同じである事を確認した。成長温度は 900 °C、温度降下速度 (冷却速度) は 0.2 °C / min、初期過飽和度 1 °Cの条件下で成長を行った。成長系は成長管と予備室からなり、グラファイトポートを置く成長管は高純度水素を常に流し清浄雰囲気を保った。ロードロック方式を用いているため、成長管中に大気が混入することはない。成長形態を SEM と微分干渉顕微鏡を用いて観察した。付録 B に示したように本観察に用いた微分干渉顕微鏡では原子高さのステップが観察可能である。

2.3 横方向成長のシード方位依存性

横方向成長の基本的な概念を理解するために、成長後の試料の断面の模式図を図2-1に示す。図中に示すように本論文において頻繁に使われる縦横比は横方向成長量からシード幅を引いた値を膜厚で規格化した値とする。Si(111)基板上に酸化膜をつけ、一部に種部となるストライプを開ける。この上にLPE法によりエピタキシャル成長を行うと(111)面は特異面であるため成長速度は特に小さい。図2-2²⁻³⁾に、特異面上での成長速度と過飽和度の関係を示す。ファセット上で成長が進むためにはらせん転位または二次元核が必要となる。その様子を図2-3^{2-4, 5)}に示す。らせん転位は中心部において面にねじれが生じ、ファセット面がらせん階段状につながっている。従っていくら成長しても平面とならないためファセット上に一つらせん転位があるだけでその面は成長を続ける。らせん転位の過飽和度に対する関係式を2-1式に示す。²⁻⁴⁾二次元核は比較的過飽和度が低いと生じない。この核は単原子高さの円盤状で、過飽和度が大きくなるほどその円盤の面積が大きくなる。ある臨界面積以下の核はエネルギー的に不安定なため存在できないが、それ以上になると大きくなるにつれエネルギー的に安定化し成長に寄与する。このためある過飽和度以下では二次元核は発生しない。二次元核による成長は2-2式²⁻⁵⁾に示した形で成長速度が変化する。これらファセット表面上の成長に対し側面は非特異面であるため拡散律速となり成長速度が速い。そこで図2-2²⁻⁴⁾に示した成長速度-過飽和度曲線において低い過飽和度の領域で成長すれば、らせん転位があっても膜厚に対する横方向成長量および縦横比は大きくなり、らせん転位が無い場合には横方向のみ成長し非常に大きな縦横比が得られることが期待される。その結果、酸化膜上に横方向に大きく発達した成長層を得ることができる。

実験方法

主な実験手順は2.2節にて述べた通りであるが、この節に於いては成長形態のシード方位依存性を調べるため、2種類のシードを設けた。1



縦横比 $r = \frac{L - W}{d}$

図 2 - 1 S O I 構造

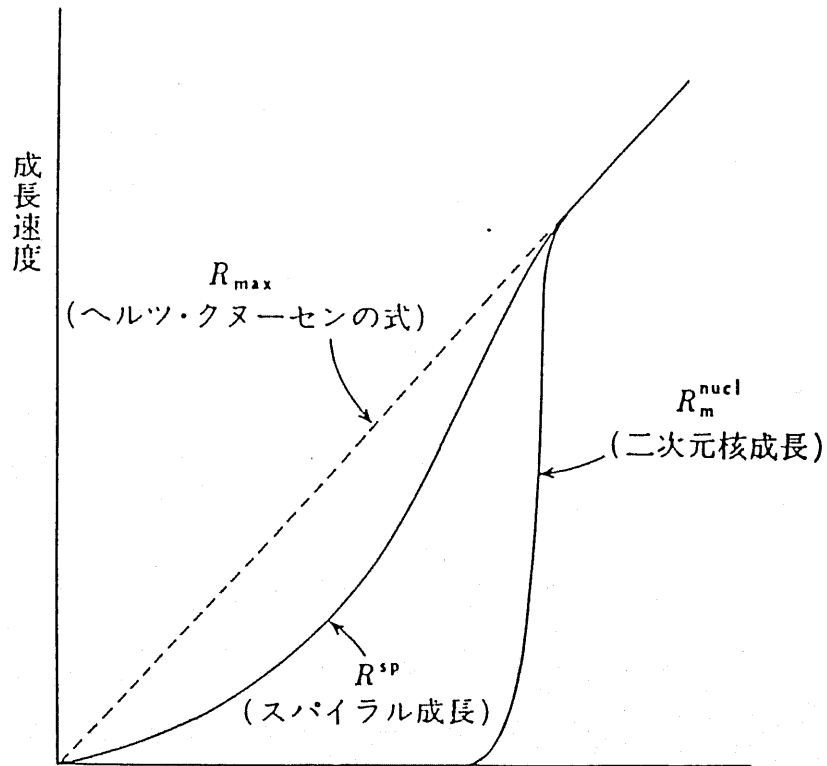
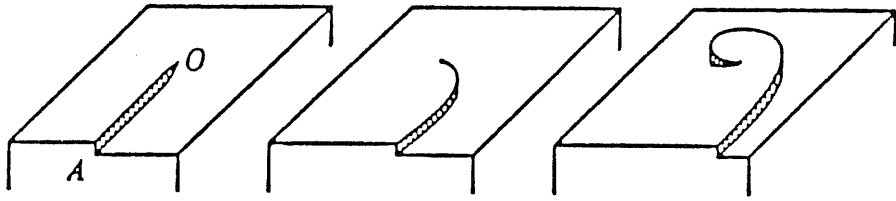
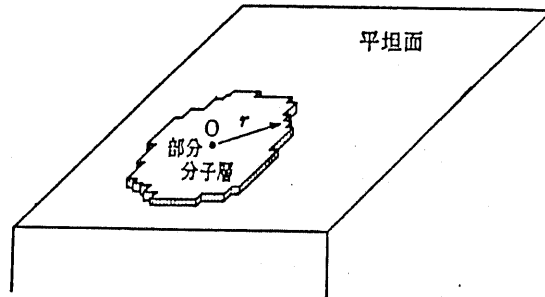


図 2 - 2 成長速度と過飽和度の関係²⁻³⁾



a) ファセット上のらせん転位²⁻⁵⁾



b) ファセット上の二次元核²⁻⁴⁾

図 2 - 3 ファセット上での成長機構

らせん転位はファセット面が転位の中心部でらせん階段状につながった欠陥である。絶対に平坦にはならないのでいつまでも成長を続ける。二次元核の形状は単原子高さを持つ円盤状で近似される事が多い。その面積がある値を越えると安定に存在できるようになるため成長に寄与するようになる。

$$R = a \cdot \nu \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \exp\left(-\frac{W}{k \cdot T}\right) \quad (2-1)$$

$$R = a \cdot S \cdot \nu \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\pi (\gamma / k T)^2}{\ln(1 + \sigma)}\right) \quad (2-2)$$

a = ファセット面間隔

W = 1 分子当りの蒸発エネルギー

S = 成長面の面積

ν = 振動数因子

N_0 = 単位面積当りの格子点数

γ = 1 格子点当りのステップ

σ = 過飽和度

エネルギー

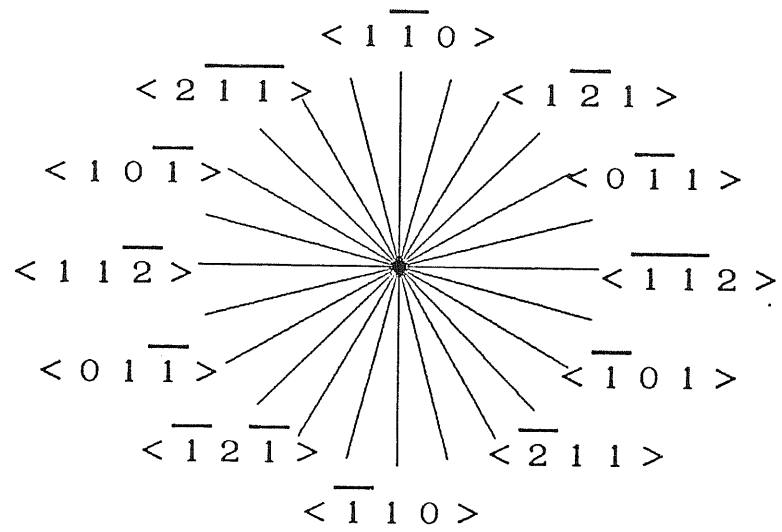
x_s = 表面拡散距離

$\sigma_1 = 10 \cdot \gamma \cdot a / (x_s \cdot k \cdot T)$

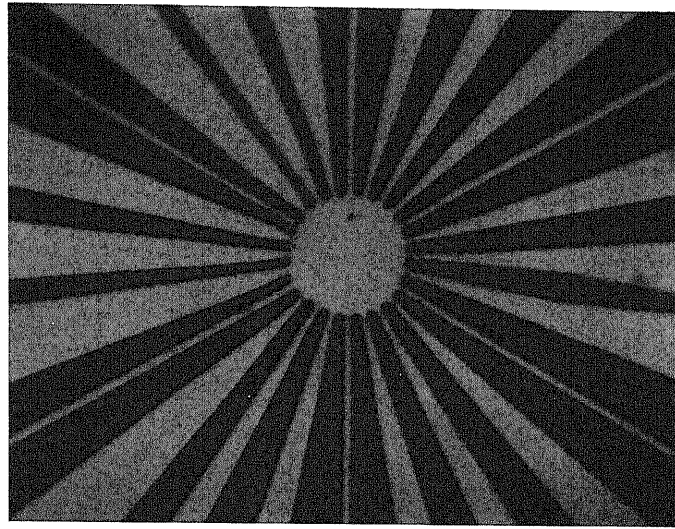
種類は全方位のマクロ的な特徴を観察するため 15° 毎にシードを開けた放射状のシード、もう 1 種類は角度依存性を詳しく調べるため、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 方向に対して 1° ずつ $\pm 4^\circ$ まで傾けたものである。

結果及び考察

まず、 (111) 面上での横方向成長層のマクロな方位依存性を調べるため、図 2-4 (a) に示したようにシードを 15° 毎に放射状に開けたパターンを用いて成長を行った。参考のため (111) 面上での方位を示す。結果を図 2-4 (b) に示す。シード方向が 60° 毎に横方向成長量が小さい方向がある。これ以外の方位では横方向に大きく成長している。この対応を (111) 面上での結晶方位と比較してみる。図 2-4 (a) にラインシードの結晶方位関係を示す。これから分かるように $\langle 110 \rangle$ の等価結晶方位が 60° ごとに繰り返している。ラインシードがこの方位の時、横方向成長量が少ないことが分かった。それ以外の方位ではあまり大きな方位依存性は見られなかった。しかし $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って側面が直線的になる傾向がある。これは側面が $(11$



a)



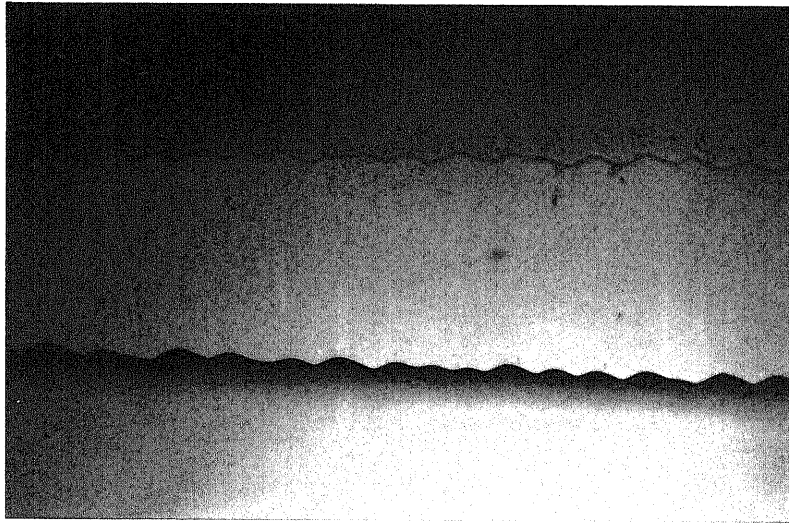
b) $\overline{\hspace{1cm}}$
20 μm

図 2 - 4 (111) 面上での結晶方位とシードの方位 (a) 及び横方向成長の方位依存性 (b)

1) 面で終端されるためであり、この傾向は $\langle 110 \rangle$ 方向に近いほど現れやすい。従って、シード方向は $\langle 110 \rangle$ 方向からずらしたほうが良いことがわかる。放射状ラインシードの場合、中心近傍では拡散場が重なり合っており、過飽和度が低下し横方向成長が抑えられてしまう。その影響を受けて中心部ほど成長量が小さいことが分かる。この状況ではラインシード本来の特性が分かりにくいので単独の成長形態を探るため、ラインシード間隔を離し、平行に配置し調べた。シード方位としては横方向成長量の少ない $\langle 110 \rangle$ 方位と成長量が多い $\langle 112 \rangle$ 方位に注目した。 $\langle 110 \rangle$ 方位は図2-4b)から分かるように2つの $\langle 112 \rangle$ 方位の中間に位置し 30° をなしている。 $\langle 112 \rangle$ 方位も同様である。従って $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 方位は 60° 毎に繰り返す形となっている。成長表面の様子を図2-5に示す。両者の場合とも成長表面は非常に平坦でファセットとなっていることが分かる。側面は $\langle 110 \rangle$ 方位の場合直線であり、 $\langle 112 \rangle$ 方位の場合波うっている。大きい横方向成長量が得られる傾向は $\langle 112 \rangle$ 方位付近で多少角度を変化させても変化はなかった。各々の場合の断面SEM写真を図2-6に示す。a)の $\langle 110 \rangle$ 方位の場合には側面は平坦な面で終端されている。上部のファセット面とのなす角度は 70.5° で面方位の関係から他の (111) 面であることが分かる。 (111) 面以外にはファセットは観察されなかった。表面とファセット面が交わる端部においては図2-6a)に示すように角ばっておらず、丸くなっている。この理由は4.2節にて述べるGibbs-Thomson効果のため角ばった部分の平衡濃度が平面より高くなるが、この部分において局部的に過飽和度が高くなることが出来ないことである。このためにラフ面の丸みを帯びた形態となったのである。側面がファセット面の場合には成長速度が遅くなるので大きな縦横比は得られない。そこでシード方位として $\langle 110 \rangle$ 方位は不適であることが分かる。しかし縦横比は1以上の成長層が得られた。この理由はファセットで終端されるまでは横方向の成長速度が大きいためである。この時間がかかる理由としては側面がはじめファセット面とは正確には平行ではなく若干傾いているためである。b)の \langle



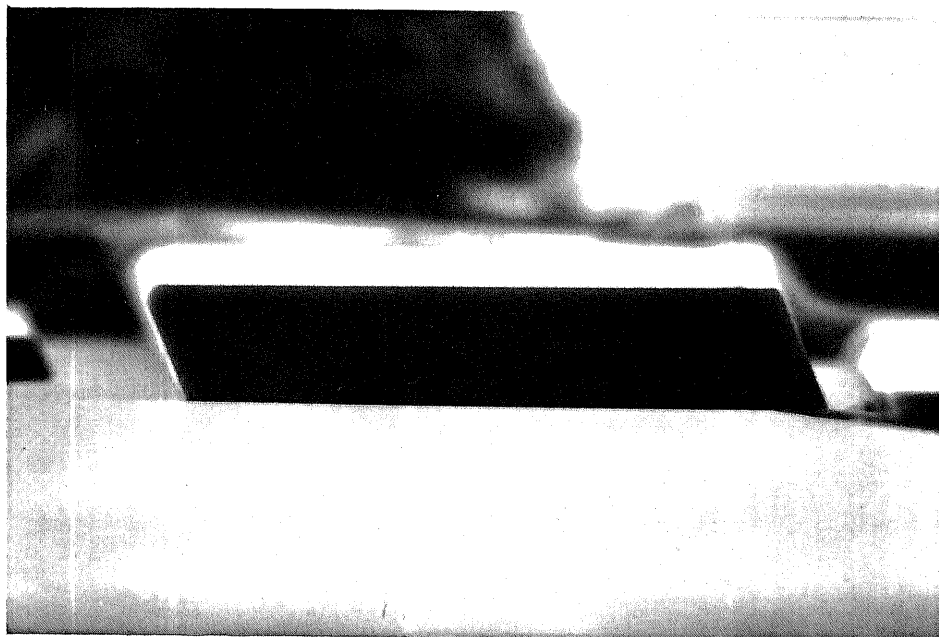
a) $\langle 110 \rangle$ 方位



b) $\langle 112 \rangle$ 方位

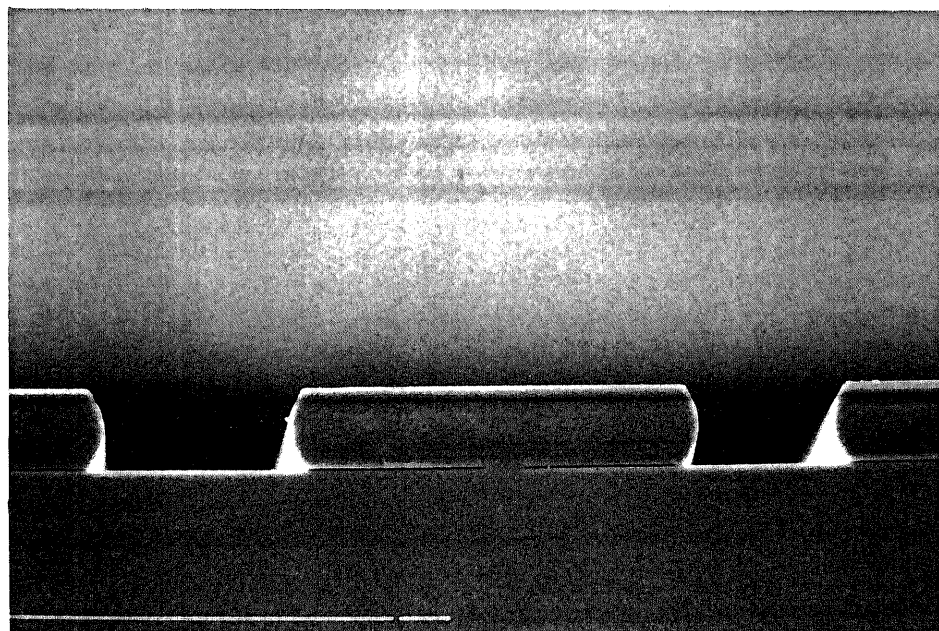
—
50 μ m

图 2 - 5 成長層表面



a) $\langle 110 \rangle$ 方位

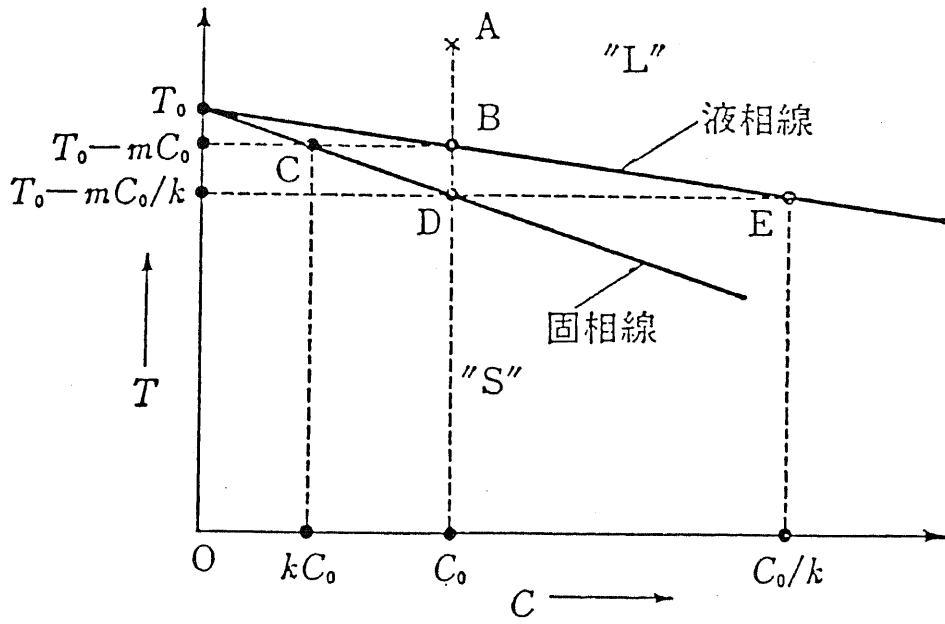
10 μm



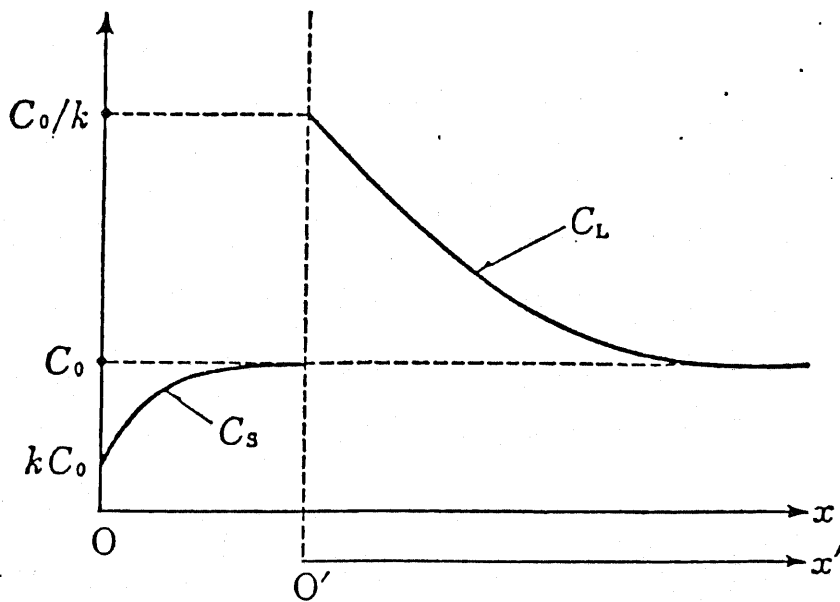
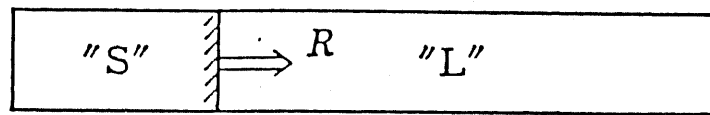
b) $\langle 112 \rangle$ 方位

20 μm

图 2-6 断面 SEM 写真



不純物元素を第2元素とする固液相平衡図

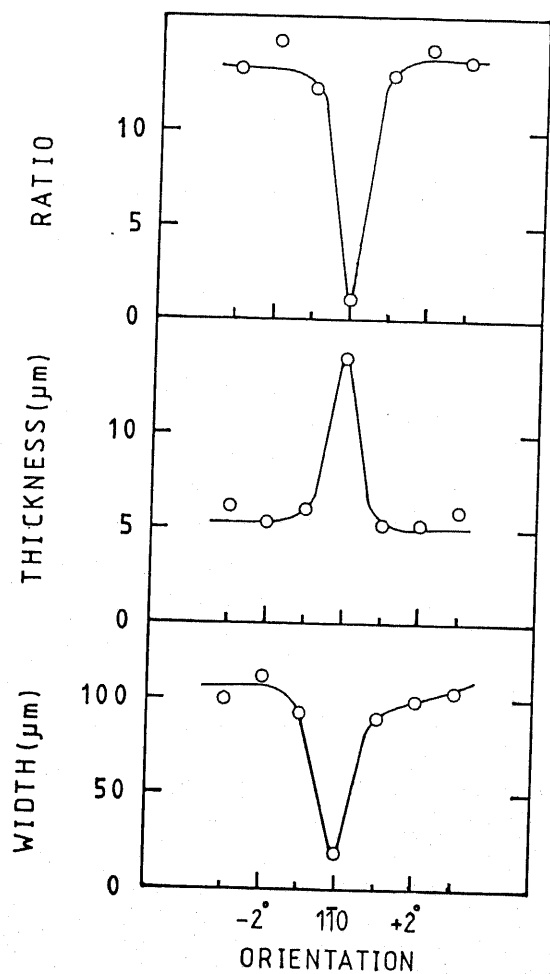


固液界面から排除される不純物元素の液相内における定常分布

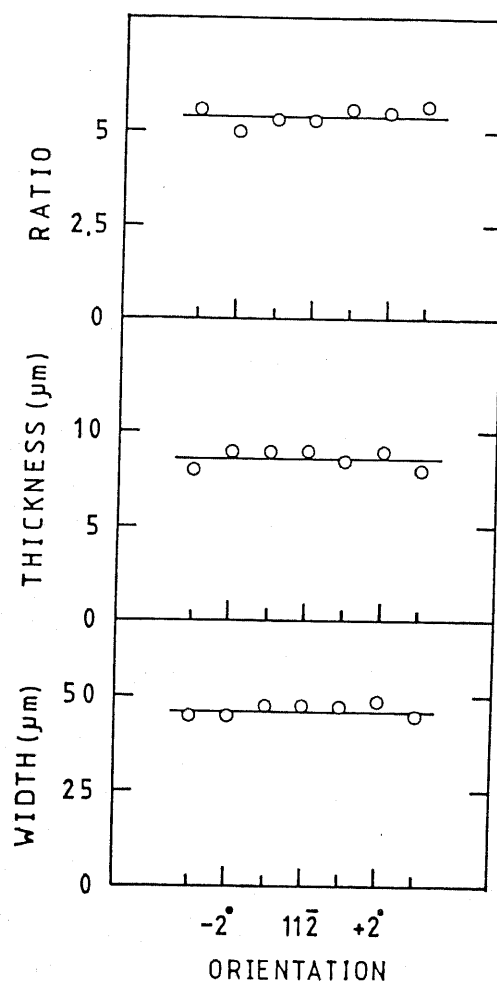
図 2 - 7 成長温度の溶解度 (不純物濃度) 依存性²⁻⁷⁾

1 1 2 > 方位の場合には側面は曲面となっており、非特異面である事を示している。この様な面は図 2-4 b) に示すように上からみると波状になっている。この波うちは形態不安定の影響を受けたものと思われる。形態不安定の効果は S e k e r k a により検討されている。²⁻⁷⁾ この波長 λ は成長条件により変化する。即ち過飽和度が大きくなると波長は短くなる。この現象は成長フロント付近の溶媒内の濃度むらのため発生する。即ち成長結晶と溶液の界面には成長している限り濃度勾配が生じる。しかし L P E 雰囲気の場合には潜熱の効果は小さく等温系であり、初期過飽和のついた状態では溶媒は全体が過冷却状態となっている。ある部分が成長が速まりより過飽和度の大きい溶媒に接すると、更に成長速度が局部的に上昇する。このとき成長に寄与し過飽和度の低くなった溶媒が横方向に吐き出される。過飽和度の低い溶媒が接する部分では成長速度が小さくなる。成長の遅れた部分は過飽和度の高い溶媒に触れる機会が無いので更に遅れ、突出した部分は更に高い過飽和度の溶媒に接するので成長速度が速くなりこの傾向は増大される。更に成長時に不純物の偏析が必ず起こり、突出した部分から不純物の吐き出された溶媒が横方向の成長の遅れた部分へ吐き出され不純物濃度が高くなる。不純物の多い溶媒は実質的過飽和度は低くなり、更に成長は遅くなる。(図 2-7²⁻⁸⁾) この結果成長の速いところと遅いところができ成長フロントに波模様が観測される。成長には過飽和度が必要であるためこの様な傾向は L P E 雰囲気では必ず存在する。この効果が大きくなると不純物の多いところでは成長結晶中の不純物濃度も増しセル構造などを作り欠陥が出来ることが知られている。²⁻⁹⁾ この効果に関する結晶性については 5.2 節にて論ずる。

更に方位依存性を詳しく調べるために < 1 1 0 >、< 1 1 2 > 方位近くの成長形態をシード方位を 1° ずつ $\pm 4^\circ$ まで変えて調べた。図 2-8 には横方向成長量と膜厚、縦横比の角度依存性を示す。< 1 1 0 > 方位周辺における横方向成長量は < 1 1 0 > j u s t の方位で急に小さくなっている。これは側面が図 2-6 a) の様に (1 1 1) 面で終端されてしまうためである。シード方位が j u s t 方位からわずかでも

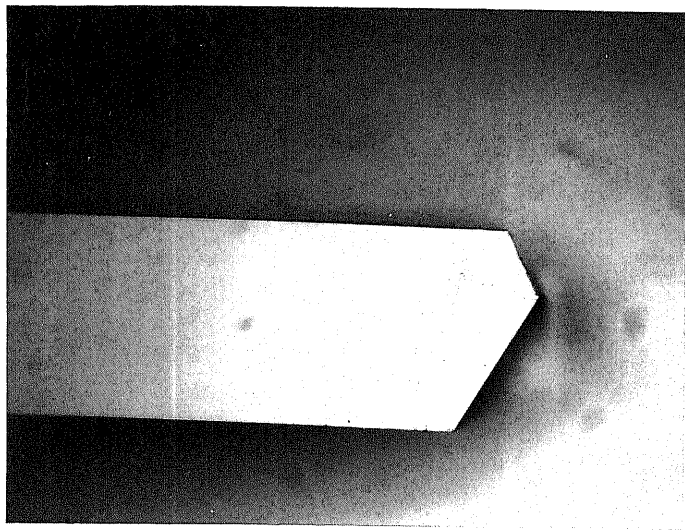


a) $\langle 110 \rangle$ 方位付近



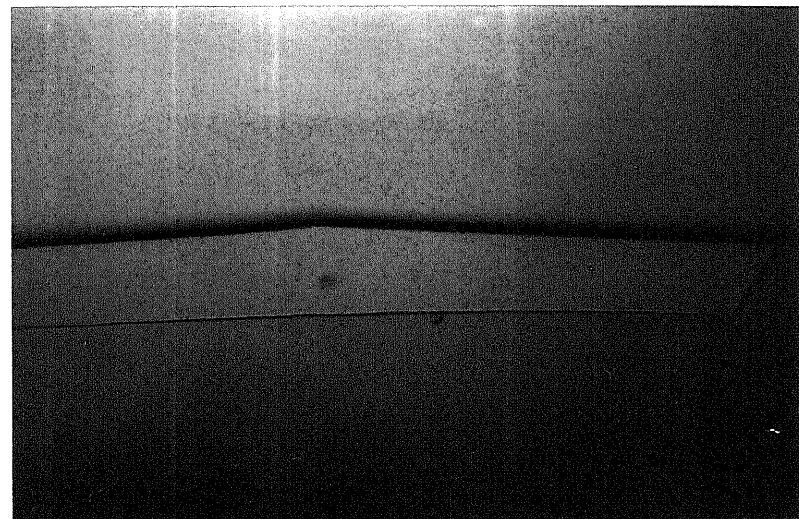
b) $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方位付近

図 2 - 8 各成長量の角度依存性



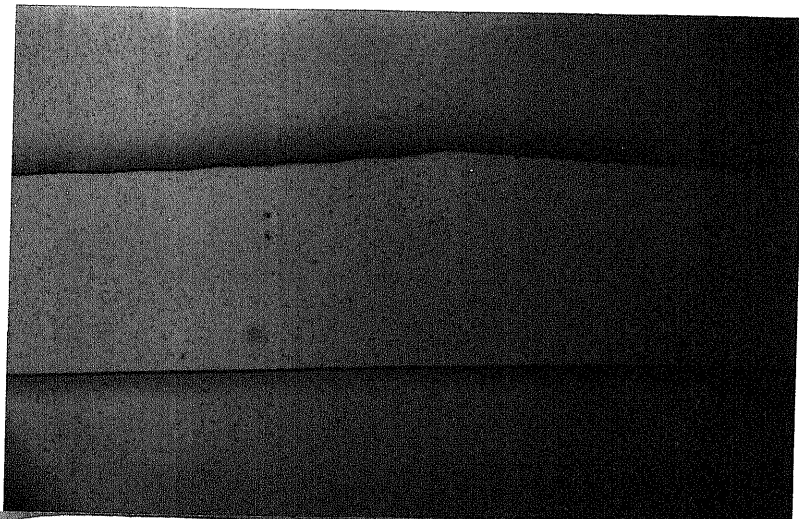
25 μ m

a) $\langle 110 \rangle$ just



50 μ m

b) $\langle 110 \rangle + 7^\circ$



25 μ m

c) b) の曲部の拡大写真

図 2 - 9 $\langle 110 \rangle$ 付近に於ける成長形態のシード方位依存性

($\sim 0.5^\circ$) ずれると側面は(111)面から傾いたステップ面となり、大きな横方向成長が得られる。この様子を図2-9に示す。 $\langle 110 \rangle$ justの時には図2-5a)に示すように両側面は(111)面に平行に囲まれるため成長量は少ない。しかし $1, 2^\circ$ 程度傾けるとラインシード端部からファセットに囲まれるため、端部では斜めにファセットで囲まれる。しかしほとんどの部分では側面は原子的に荒れた状態となっており、大きな横方向成長層が得られる。形態不安定による側面のファセットでの終端は $\langle 110 \rangle$ 方位に近いほど起こりやすい。

膜厚方向の成長速度はjust方位で急に大きくなっている。これは側面が特異面となるため成長が遅く、ここで局所的に過飽和度が高くなるためである。この結果他のシードに比べて膜厚方向の成長速度が大きくなり、膜厚が厚くなったものと思われる。結果として縦横比は $\langle 110 \rangle$ justで急に小さくなる。 $\langle 112 \rangle$ 方位付近の場合、 $\pm 4^\circ$ 程度の変化では側面はすべて非特異面なので、 $\langle 110 \rangle$ 方向でみられたような側面が(111)面で終端されるような効果は観測されなかった。逆に非特異面であることを示す形態不安定による側面の波うちが観測された。従って、シード方位による顕著な成長速度の差はなく、膜厚、横方向成長量とも一定で、縦横比も一定となった。縦横比は5から10程度の値が得られた。酸化膜上では成長温度 750°C 、2相スーパークーリング法により、溶媒を4グラム、初期過飽和度を 1°C 以上にしたときのみ3次元核が発生した。成長温度を 900°C にした場合には初期過飽和度を 5°C まで大きくしても酸化膜上に3次元核は発生しなかった。これ以上初期過飽和度を大きくすると溶媒中に3次元核が発生してしまった。この結果は SiO_2 と Si のぬれが悪いためと考えられる。一度飽和した溶媒を室温まで冷却した後成長に用いると、冷却時に溶媒中に発生した3次元核がシンクとなりシンク基板を用いなくても2相法となってしまう。この方法では発生する核の大きさ、数量が実験毎に異なるため再現性のよい成長結果が得られなかった。従って過飽和度の制御は2.5節及び3.3節にて述べる方法にて行った。

2.4 成長量の時間依存性

膜厚と横方向成長量の時間依存性を調べた。実験には1 mm間隔で平行にラインシードを配置したパターンを用いた。ラインシード方向は2.3節にて $\langle 211 \rangle$ 方向の場合に横方向成長量が大きくなることが分かったのでこの方向のみに限定した。成長時間による成長量変化は実験ごとに若干のばらつきが出るため、図2-10に示す様な方法で調べた。スライドボートを用いているため最初から t_1 秒まではa)の様に全面成長を行い、 t_1 秒成長時間が経過したところでスライダーをb)のように動かし成長する。順次c)、d)の様にスライダーを動かすと一番左側では t_1 秒だけ成長した結果が得られ、次に t_2 秒だけ成長した結果が得られる。以上のように同一基板内で溶媒を動かし、溶媒に接触している時間を変化させ実験を行った。成長終了後、光学顕微鏡にて横方向成長量を測定し、膜厚は断面をへきかいしSEMにて計測した。横方向成長量をSEMにて測定した場合、形態不安定に伴う波うちのため正確な値が求められない。従って光学顕微鏡を用いて波の凹凸の平均値を端部として横方向成長量を求めた。

実験結果を図2-11に示す。図中にはスーパークーリング法における膜厚の拡散律速状態での理論的な時間変化 $(2-10)$ を点線で示した。理論式は2-4式のように表される。

$$\text{成長速度} : R = C (\Delta T \cdot t^{1/2} + 1.5 \times r_c \cdot t^{3/2}) \quad (2-4)$$

C = 定数

ΔT = 初期過飽和度 ($^{\circ}\text{C}$)

t = 成長時間

r_c = 冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

スーパークーリング法を用いた全面成長の場合、成長の初期には、初期過飽和による拡散の効果が支配的であるのに対して、長時間後には一定の温度降下速度の影響が支配的となる。前者の場合、傾きは $1/2$ となり後者の場合傾きは $3/2$ となる。(2-4)式で与えられる理論式は一次元的な全面成長を想定し、拡散のみを考慮した式である。この状

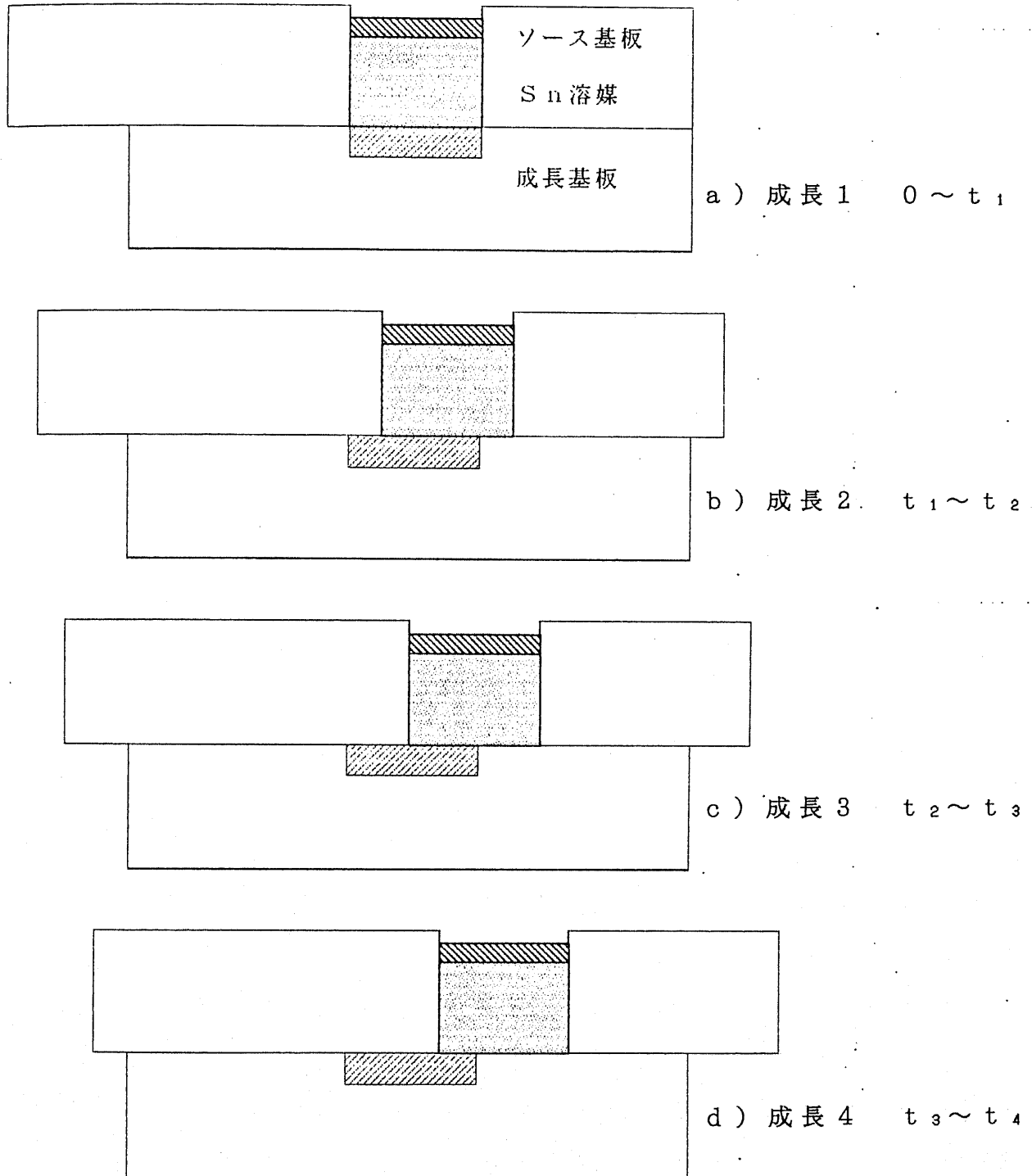


図 2 - 1 0 時間依存性を調べるための実験方法

スライドポートを順に移動させて成長するので最後の部分は t_4 の成長時間となる。

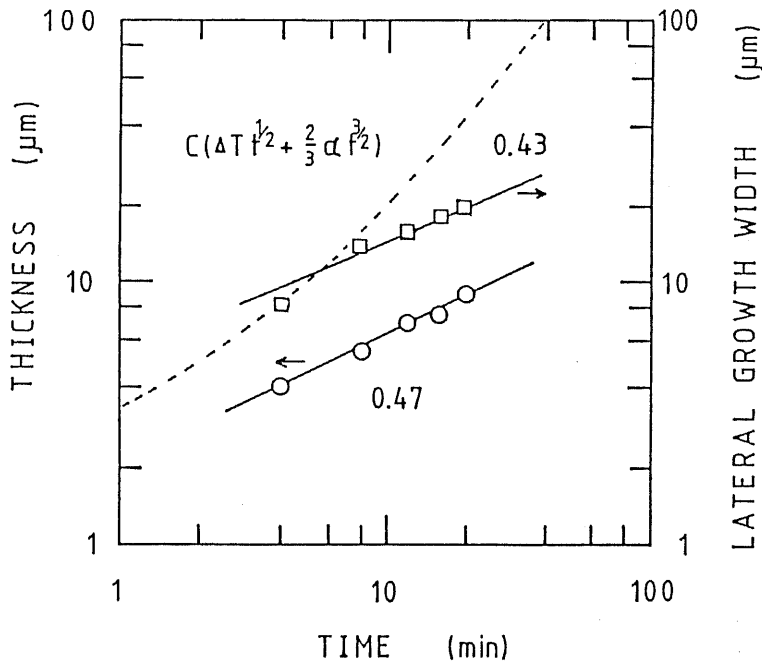


図 2 - 1 1 成長量の時間依存性

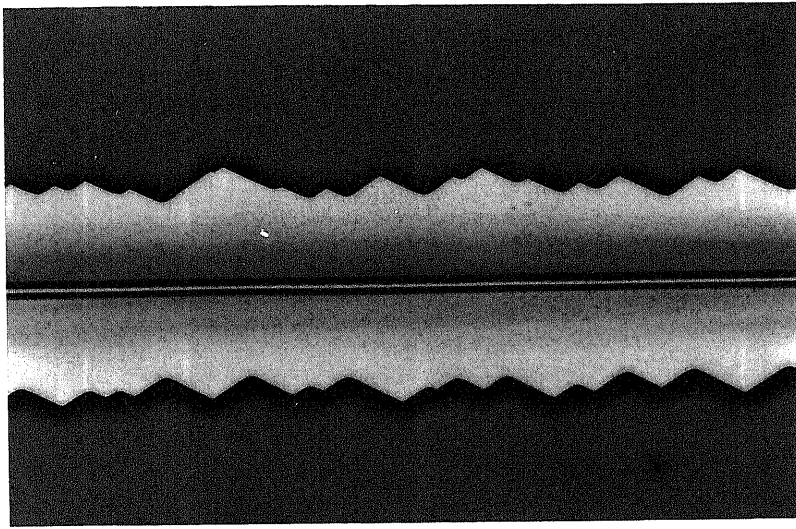
況が当てはまるのは側面が原子的に荒れた面の時だけである。従って横方向成長量は確かに $1/2$ 乗に比例している。(1 1 1) 面上での成長はカイネティクスに依存するため、この式は当てはまらないはずであるが $1/2$ に近い値となっている。図 2 - 2 を参照すると、カイネティクスの効果は過飽和度が高いところでは小さくなり過飽和度に比例した成長速度に近づくことが分かる。従って過飽和度が高い場合にはカイネティクスの効果が小さくなり、 $1/2$ 乗に比例した結果となったと説明できる。更に傾きが $1/2$ の値より小さい理由としては、成長条件が図 2 - 2 に於いて過飽和度に比例する領域へ完全に移り変わっておらず、カイネティクスの効果が残っているためと考えられる。従って成長速度はこの条件下においてもカイネティクスの効果が働いているファセット面上の方が遅いはずである。実験結果も成長速度は (1 1 1) 面上の方が遅くこの傾向は一致している。

更に理論式と実験結果を比べると、(2 - 4) 式において本条件下で

は初期過飽和度が支配的な条件から冷却による効果が支配的になる条件に移り変わる時間は成長開始後7.5分と計算される。従って成長時間が20分以上のところでは傾きは $3/2$ となるはずである。ところが実際には膜厚、横方向成長量とも20分まで傾きは約 $1/2$ のままであり、理論と実験は一致しない。理論式においては1次元の成長を考慮しているため(2-4)式の値はそのまま正味の成長体積に比例する。しかし実験結果の横方向、縦方向のみでは成長体積とはならないため正味体積の値に換算する必要がある。横方向と膜厚方向の成長速度を掛け合わせた量が正味の成長体積となり、20分以上 $t^{0.9}$ に比例することになる。まず20分以上傾きが一定となる理由として考えられること、即ち通常の成長と異なる点は、前に述べたように選択成長のため大部分は酸化膜に覆われており、成長面積が全面成長の場合の10%に満たないことである。すなわち選択成長のため大部分の酸化膜上では成長に寄与できないSiが残っており過飽和度が高くなっている。このため本来7.5分以後は冷却速度の効果が支配的になるはずであるのに、過飽和度が高く初期過飽和度の効果が支配的になっているものと考えられる。第2点の成長量が $t^{0.9}$ に比例する理由としては拡散場に注目すると先の成長量の理論式は1次元での拡散であるが、本構造の場合には二次元的であることである。すなわち半円柱の動径方向への成長として考える事ができる。この問題は円柱状の拡散場と同等である。円柱状の場合のステップクーリングに相当する場合をCrank²⁻¹¹⁾が計算し、単位時間当りの成長量を求めている。この値を数値的に積分すると、成長量は時間の $3/4$ 乗に比例することが分かった。この値は一次の方程式の場合と比較して、実験値に近い値となっている。必ずしも良い一致をしないのは成長形態の断面が菱形であるため円柱状の成長速度と若干異なるためである。面の成長速度の違いを考慮するとよりよい一致が得られると思われる。

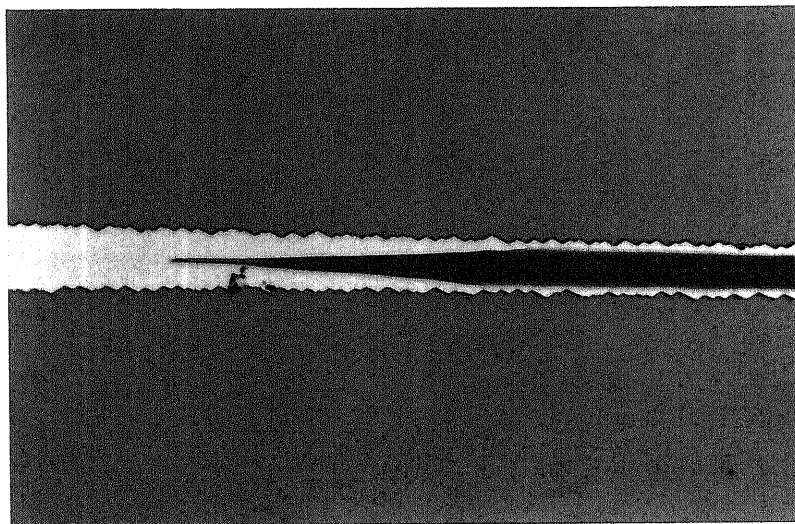
2.5 横方向成長の過飽和度依存性

図2-2に示したように過飽和度には、横方向と膜厚方向の成長速度の差を最大にする最適な値が存在するはずである。そこで過飽和度を变化させ縦横比の变化を調べた。ラインシード方位は $\langle 211 \rangle$ 方位とし、成長には2相スーパークーリング法を用いた。成長温度は900℃、温度降下速度は0.2及び1.4℃/minとした。初期過飽和度は1℃一定とした。スーパークーリング法の場合、過飽和度を大きくするには2通りの方法がある。一つは初期過飽和度を大きくする方法、もう一つは冷却速度を大きくする方法である。実験では初期過飽和度を2℃程度变化させても形態に大きな変化を生じなかつたので冷却速度を変化させて成長中の過飽和度を変化させた。冷却速度を大きくした場合には側面は形態不安定の影響を受け波うちを生じた。この波うちは図2-12に示すように成長中の過飽和度が大きいほど波長は短くなった。この側面の傾きが30°になると2.3節にて示したように側面はファセットである(111)面でおおわれ成長速度は非常に遅くなる。逆に膜厚方向の成長速度は大きくなるので縦横比は小さくなる。また成長層の中央部にへこみが観察され平坦性が悪くなる事が分かった。この理由はベルグ効果によるものと考えられる。ベルグ効果は成長しているファセットにおいてその中央部ほど過飽和度が低く、成長が遅れる効果である。このことを示す証拠が図2-13である。過飽和度の高いa)においては中央部に置けるステップの遅れは大きく、過飽和度が高くなるほど顕著となる。a)の場合ファセット上の横方向成長部と中央部の段差は約1μmであった。b)に示した低過飽和度ではこの効果は小さく遅れも小さい。従って通常の光学顕微鏡では凹部とは見受けられない。過飽和度が高い場合には側壁に近いところと中央部でのステップの成長速度差が大きくなり凹部として現れたことが分かる。即ち過飽和度が高い状態では成長速度が速いため過飽和度にむらが生じやすい。この効果も過飽和度を低くすることで抑制されたことが分かる。つまり成長速度が遅くなり拡散時間が長くなったため過飽和度のむらが均一化された結果である。また van der Hoek et al. により歪によるステップ速度の減少効果が報告



50 μ m

a) 冷却速度 $1.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時のステップのある部分の成長形態

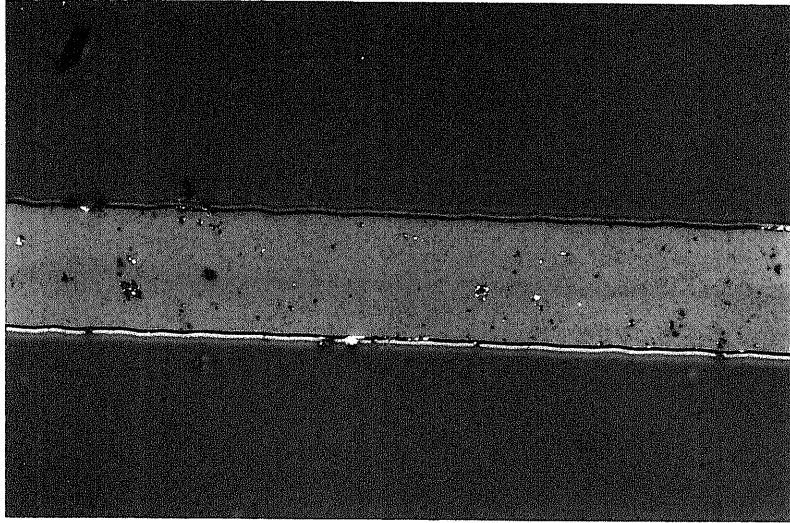


200 μ m

b) 冷却速度 $1.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時のステップバンチ部の成長形態

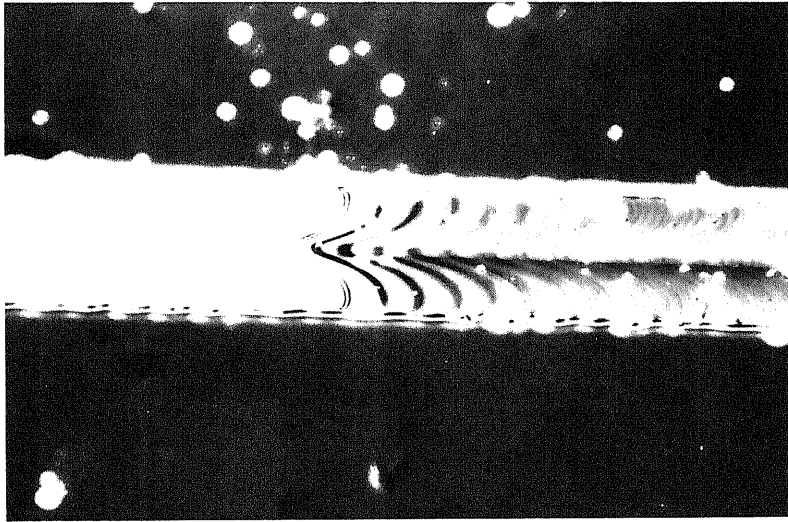
図 2 - 1 2 過飽和度による成長形態の変化

冷却速度が速いほど過飽和度が高くベルグ効果による過飽和度変化が顕著となる。 a)、 c) は各々の冷却速度に置けるステップのある部分の成長形態である。冷却速度が速い場合には中央部のへこみが大きいことが分かる。 b)、 d) は各々の冷却速度におけるステップバンチ部で、右側はステップのあるところ、左側はステップの無いファセット部である。この部分においては遅れたステップがバンチしているため外側に比べて中央部にどのくらい遅れているかが分かる。冷却速度が速く過飽和度の高い場合に大きな速度差があることが分かる。



50 μ m

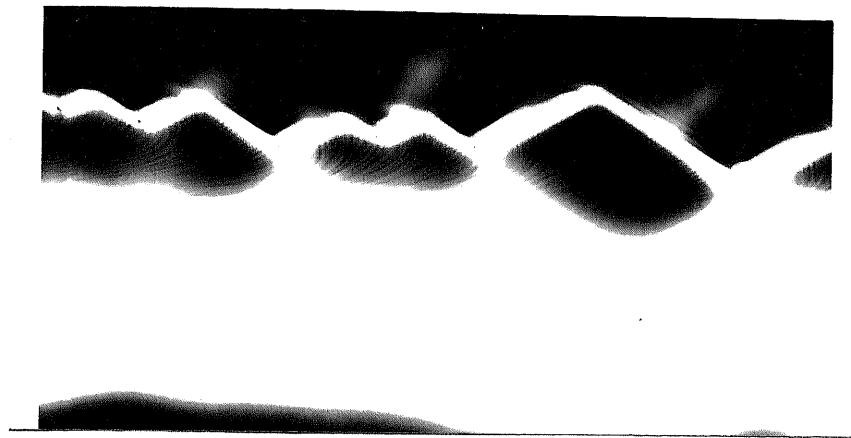
c) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時のステップがある部分の成長形態



50 μ m

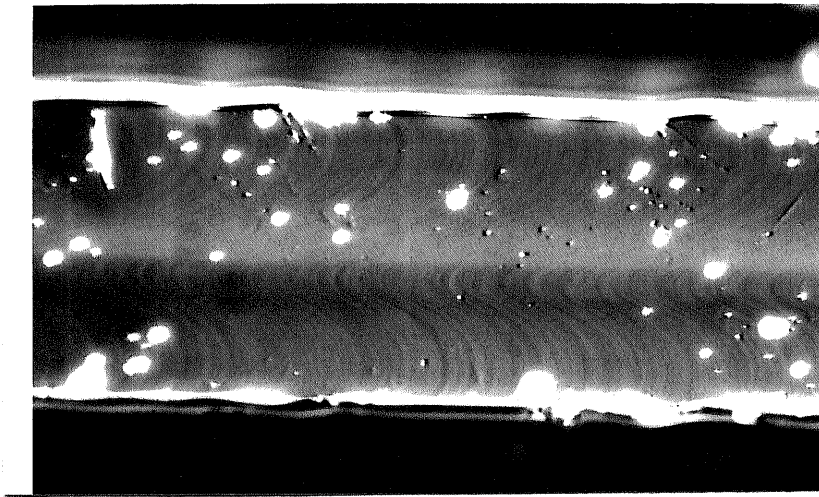
d) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時のステップバンチ部での成長形態

図 2 - 1 2



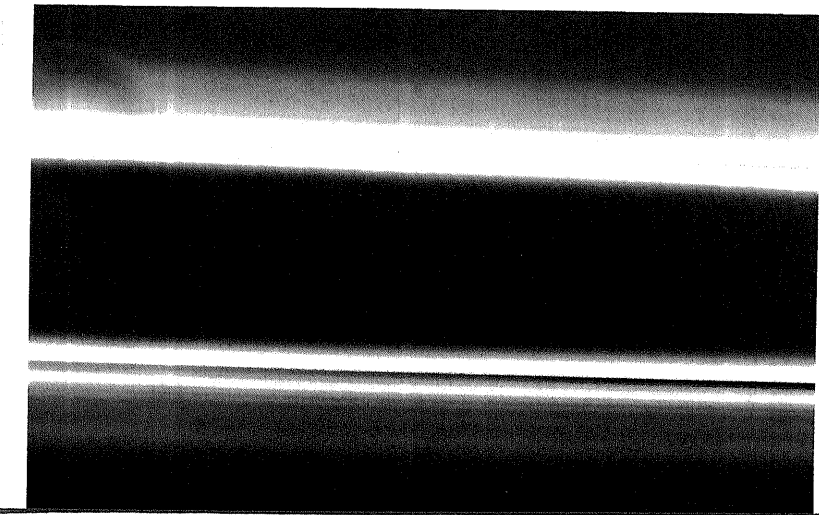
20 μ m

a) 冷却速度 1.4 $^{\circ}$ C / min



20 μ m

b) 冷却速度 0.2 $^{\circ}$ C / min



20 μ m

c) 冷却速度 0.2 $^{\circ}$ C / min

かつ低過飽和度

図 2 - 1 3 過飽和度によるステップ形状の変化

されている。²⁻¹²⁾彼らはらせん転位の歪の大きさとステップ成長速度との関係を理論的に検討し旋断ストレスに対してステップ速度が遅くなることを報告している。圧縮応力の時にどうなるかは詳細な検討を必要とする。この報告から少なくともストレスによりステップ速度に変化が与えられることは起こりうることでありと判断される。本構造の場合シード上部はSiO₂とシード部の熱膨張係数差により歪がかかり易い場所である。しかし、c)に示すように過飽和度を非常に低くした場合にはシード上部での遅れは観測されず、この効果があったとしても本実験条件では無視できるほど小さいことが分かる。尚全てのステップにおいて、両側面に近いところの速度が遅くなっている。これは両側面が荒れた面であるため、過飽和度が低くなりステップ速度が遅くなっているためである。次に過飽和度による縦横比の変化について検討した。最初に図2-14 a、b)に示すように成長基板内に成長原子の吸い込み場所(シンク)として全面成長層を設け、他の成長条件を統一し、面内過飽和度を変化させ成長を行った。過飽和度分布は2-14 c、d)の様になることが期待される。成長結果は図2-15 a、b)に示すように左側のシンクに近いところで横方向成長量が最大となり、その左右では小さくなった。膜厚は左から右へ向かって厚くなり右端において急に小さくなった。結果として縦横比の変化を調べたところ、横方向の成長量が最大の所で最大となった。この値は通常の過飽和度で成長した場合5~10であるのに比べて1.8と大きくなった。しかし右側の部分では平均して縦横比は5程度であった。1シンク基板の場合、右側の過飽和度の高いところほど中央にへこみができた。しかし2シンク基板や1シンク基板のシンクに近いところではこのへこみはなくなった。これらの結果から成長時の過飽和度を下げることにより縦横比と平坦性が共に改善されることが分かった。但しこの時点ではなぜ膜厚が右から左へ大きくなるのか、縦横比に最大値があるのかは不明であった。これは後の3章及び4.2節でのべる考察の結果以下の様に説明できる。3章で述べるように基板にはミスオリエンテーションがあり、このため基板にはミスオリエンテーションの方向にステップが並んでいる。LPEではファセットが

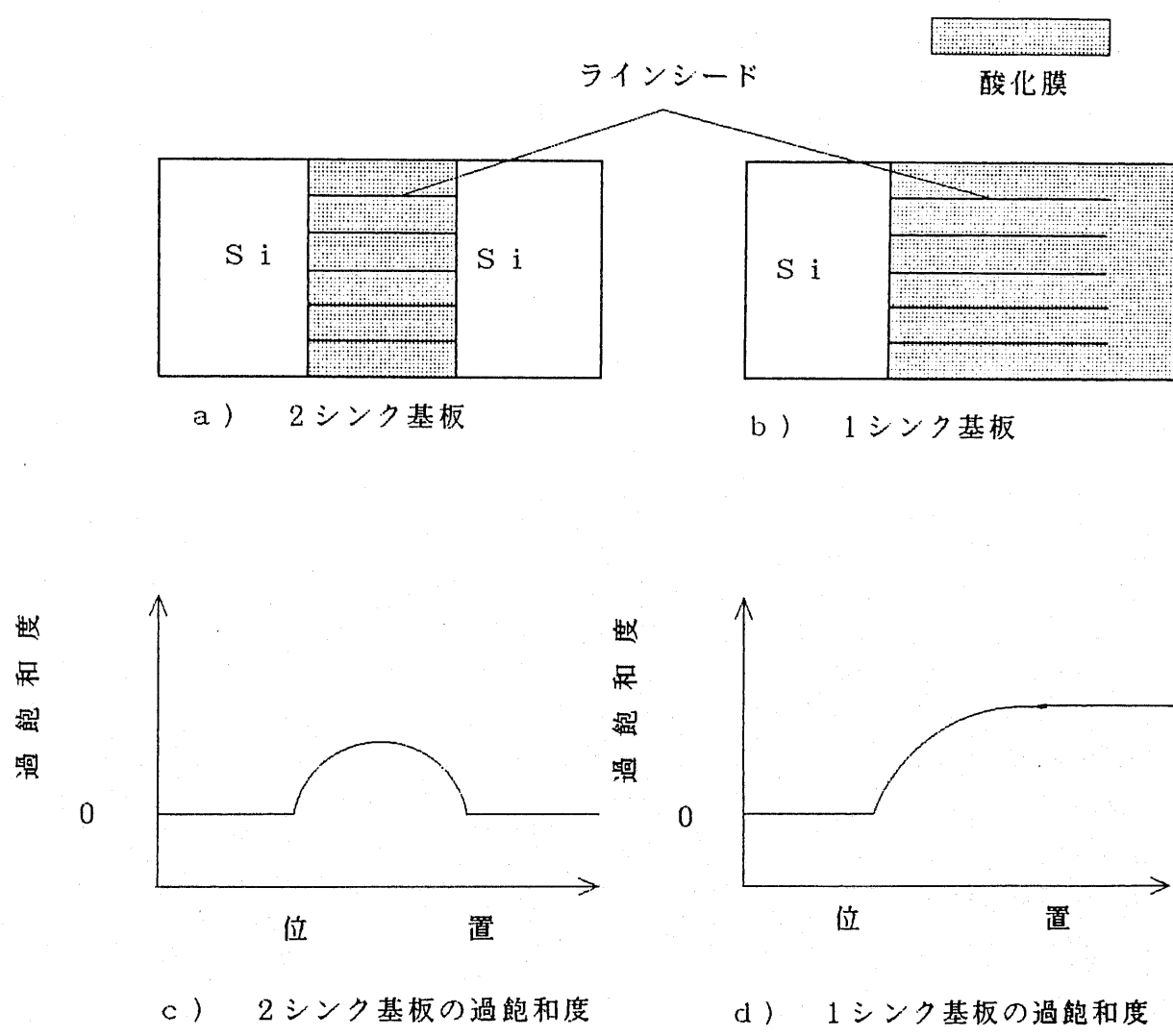
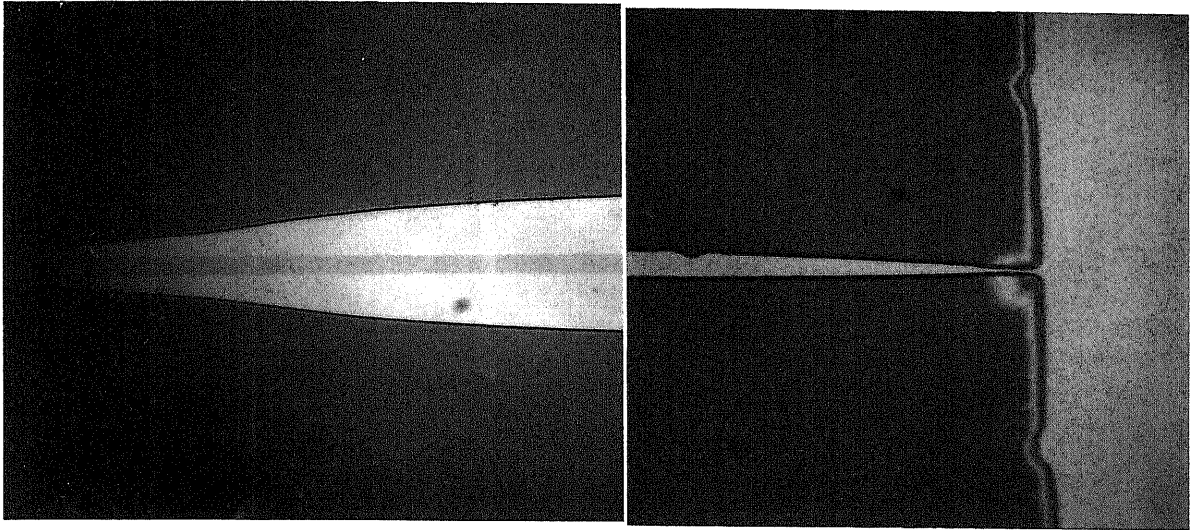


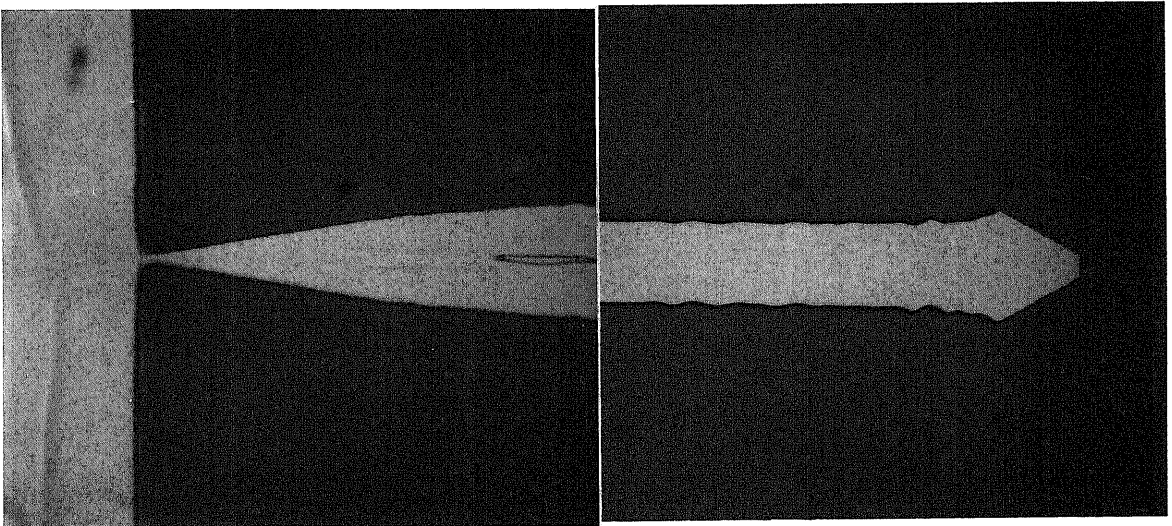
図 2 - 1 4 低過飽和度用基板とその予想される過飽和度分布



25 μm

50 μm

a) 2 シンク基板の成長形態



50 μm

50 μm

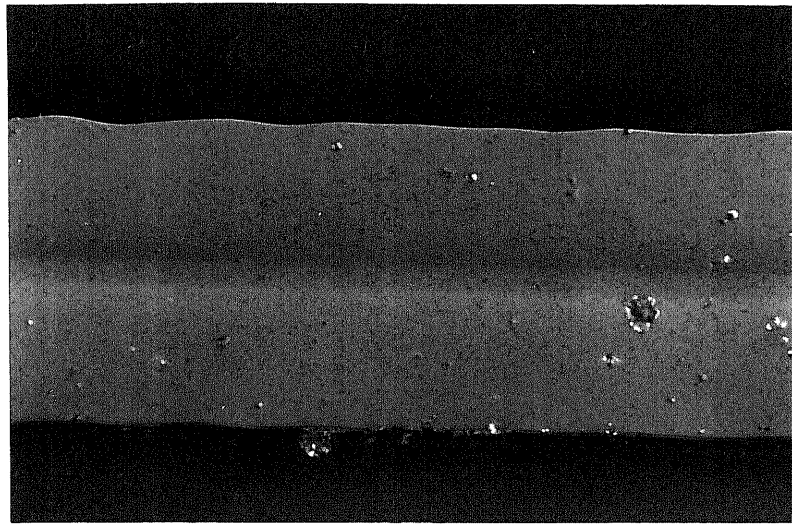
b) 1 シンク基板の成長形態

図 2 - 1 5 過飽和度の変化による成長形態の変化

出やすく、成長後の斜めの部分が本来の(111)面であるためにこの様な膜厚の差が出来たのである。更に横方向成長速度は膜厚が厚いほど横方向成長に必要なSiの量が多くなり遅くなる。従って左側にいくほど膜厚が薄いため横方向成長量は大きくなる。しかし膜厚が小さく成りすぎると4.2節で述べるようにGibbs-Thomson効果により実質的な過飽和度が小さくなる。このため膜厚が薄いほど横方向成長速度は小さくなる。この様な二つの効果により縦横比は最大値を持ったのである。

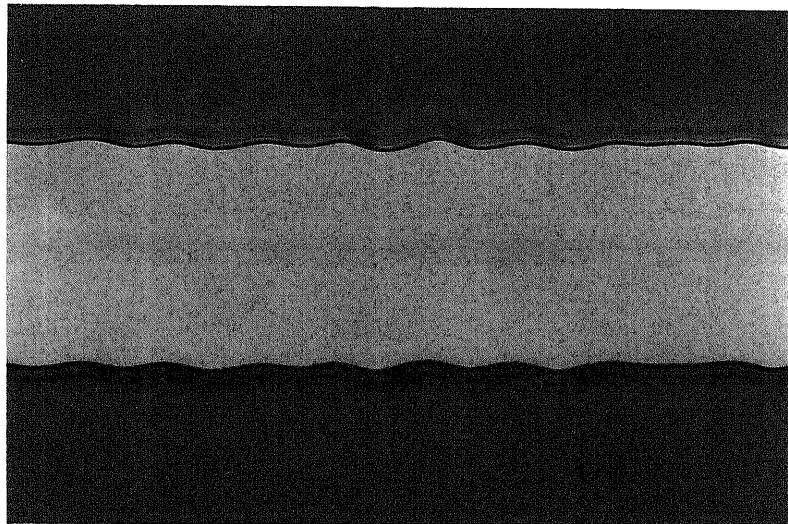
2.6 横方向成長の成長温度依存性

将来3次元ICを作製するためにはデバイス作製後に成長を行うため、不純物分布が変化しないように成長温度の低温化が望まれる。そこで成長温度を変化させ成長形態を調べた。図2-16に900、800、700℃において成長した試料の表面写真を示す。他の成長条件は初期過飽和度1.0℃、冷却速度0.2℃/min、成長時間20min一定とした。Sn中のSiの溶解度は温度が下がると共に小さくなる²⁻²⁾ので、事実上過飽和度は小さくなっている。これは2.5節にて述べた低過飽和度ほど縦横比が改善される傾向から考えて成長温度が低いほど、横方向成長に適した傾向を示すはずである。成長形態を数値的に比較した結果を表2-1に示す。900℃を基準に比較すると800℃においては溶解度が小さくなったため絶対成長量は少なくなったが、縦横比は逆に改善されている。これを溶解度の温度に対する変化率で比較すると表2-1の最右列のようになる。²⁻²⁾900℃と700℃では約2倍近く異なることが分かる。従って過飽和度も大きく見積ると2倍近く異なることが分かる。2.5節の過飽和度依存性の所で検討したように面内過飽和度を(111)面とほぼ平衡に近いような値にまで下げたときには縦横比は最大で20程度の値となった。700℃の場合にはラインシード上で一様に20程度の縦横比が得られており、一見過飽和度の低下が有効であるように思われる。しかしこの縦横比の改善が単に過飽和度の効果のみによるのかは疑問である。一般的には成長温度が低下すると面の成長速度の異方性が強くなる傾向がある。この結果(111)面の成長速度が低下し、縦横比が改善された可能性がある。このことを裏付けるように成長温度が700℃の場合過飽和度が小さくなったにもかかわらず、横方向が(111)面により終端されてしまった。これは成長温度の低下と共にエントロピーの効果が小さくなり、原子的に荒れた面が存在しにくくなったためと考えられる。即ち成長速度の面方位依存性が大きくなったことを示している。形態だけでなくステップ速度にも変化が現れた。図2-17には図2-16と同じサンプルの微分干渉顕微鏡写真を示す。この図において3章で示すように左側の部分は全てステップの無



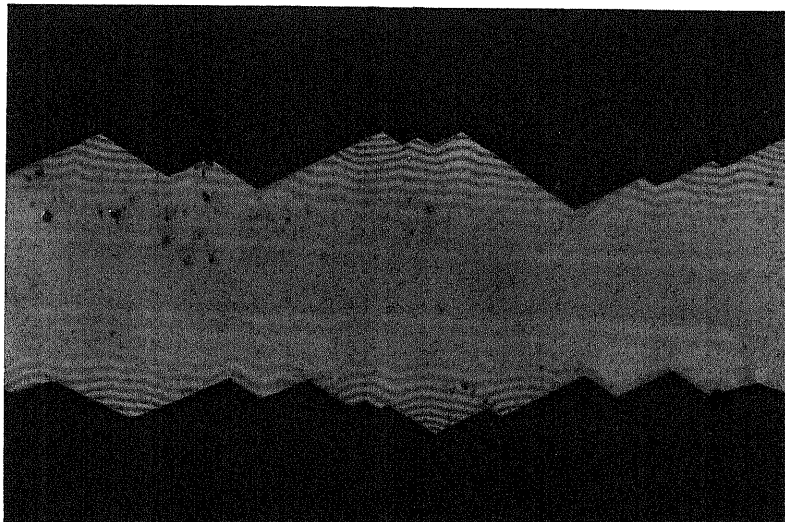
20 μ m

a) 900 °C



20 μ m

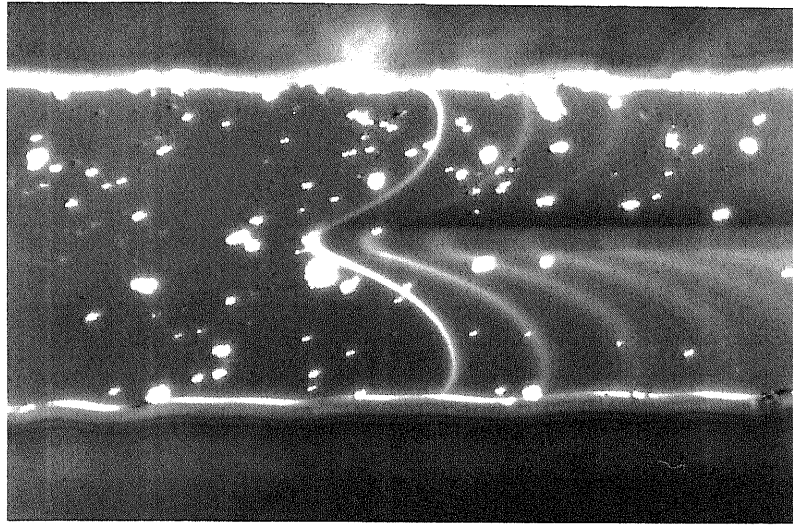
b) 800 °C



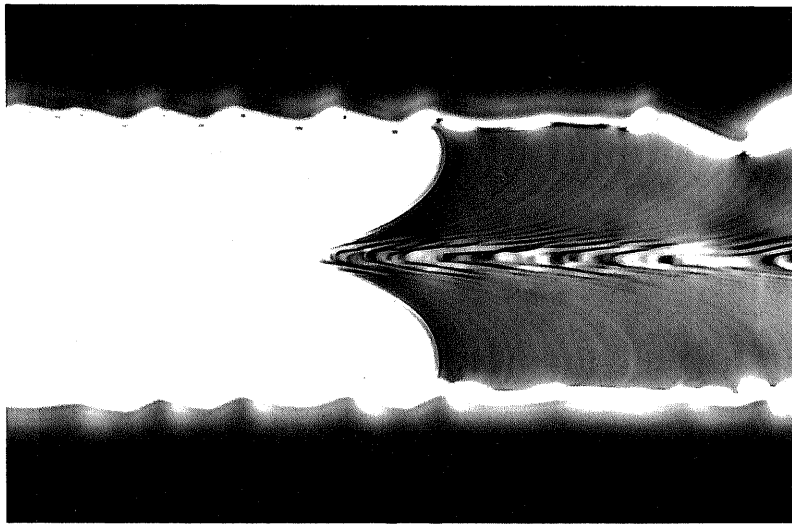
20 μ m

c) 700 °C

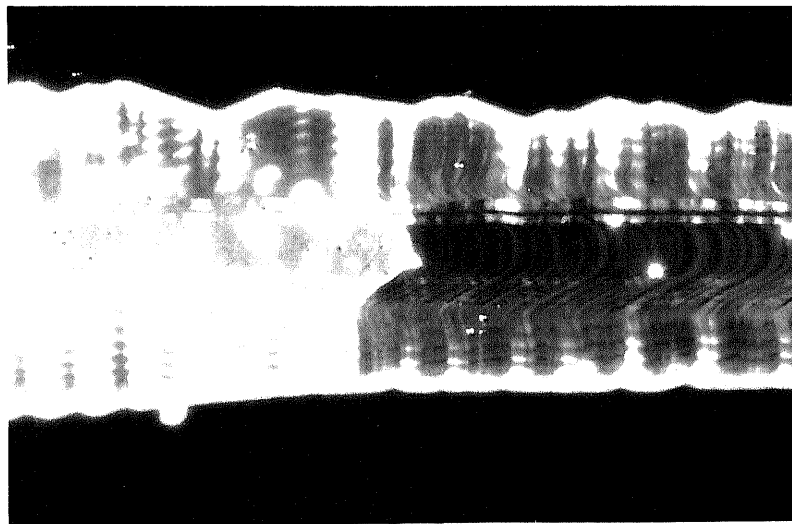
図 2 - 1 6 各温度における成長形態



20 μ m
a) 900 $^{\circ}$ C



20 μ m
b) 800 $^{\circ}$ C



20 μ m
c) 700 $^{\circ}$ C

図 2 - 1 7 各温度におけるステップの様子

い部分であり、右側はステップのある部分である。即ちステップの進行方向は全てのサンプルにおいて右側である。しかしその形は800℃以上と700℃では異なる。900℃と800℃では2.5節にて述べたようにベルグ効果により中央部のステップが外側に比べて遅れている。しかし700℃では逆にシード上のステップの方が速くまたSiO₂上ではステップ速度が一定となっている。明らかに900℃と700℃ではステップの動きを支配している機構が異なる。700℃に於ける振舞いの原因は不明である。第一に考えられる理由はステップエネルギーの異方性が強くなったことである。700℃におけるステップの方向はほとんど<110>方位に沿っており、(111)面が構成される方向と一致しエネルギー的に安定な方向となっている。しかし中央はベルグ効果により遅れるので中心部で遅れる方向になる法が自然である。ステップエネルギーの差が逆方向と結果で得られた方向でベルグ効果を打ち消すほど大きいとは考えにくいと思われる。第2の可能性として2.5節にて議論した van der Hoek 等による歪の効果が挙げられる。²⁻¹²⁾ 5.4節にて示すように横方向成長層と酸化膜間には結合が出来ているようであり、そのため熱膨張係数差により横方向成長層には歪がかかっている可能性がある。この応力はSiの熱膨張係数がSiO₂より大きいため引っ張り応力となっていると思われる。従ってステップ速度が遅くなる。しかしシード上はホモエピタキシャル成長層なので歪はなく通常の成長速度で成長していると考えられる。この仮説にも疑問は残る。例えばステップの形からSiO₂上の成長層上ではステップ速度が一様であるが、歪が成長層で一様に存在しうるかという問題である。いずれにしろ低温化により過飽和度だけでなく成長機構が変化していることは確実である。これらの結果から900℃と700℃では過飽和度の低下だけでなく低温化により成長速度の異方性が大きくなったことの両者が縦横比の改善原因と考えるのが妥当である。成長温度を更に下げ650℃にて成長したところ溶解度が小さすぎ、成長自体が再現性良く確認できなかった。これらの結果から本成長法の低温限界は現在までの方法では700℃付近であることが分かった。

表 2 - 1 成長形態の成長温度依存性

成長温度 ($^{\circ}\text{C}$)	横方向成長量 (μm)	膜厚 (μm)	縦横比	溶解度の勾配 ²⁻²⁾ ($\text{Si}/(\text{Sn}\cdot^{\circ}\text{C})$)
900	51	9	5.1	1.3×10^{-4}
800	44	5	7.8	8.5×10^{-5}
700	37	1.5	21	7.5×10^{-5}

2.7 結論

本章においては(1 1 1)面上での横方向成長に適した基礎的条件について検討した。ラインシードの方位としては典型的成長を示す2つの方向がある事が分かった。1つは $\langle 1 1 0 \rangle$ 方向で横方向もファセットで終端されるため縦横比は小さかった。もう一つは $\langle 1 1 2 \rangle$ 方向で横方向が原子的に荒れた面となるため縦横比は大きく5から10の値が再現性よく得られた。成長量の時間依存性からは原子的に荒れた面では拡散律速の理論式にほぼ一致し、ファセット上ではカイネティクスと拡散場の両者の効果が働いていることが分かった。体積変化からはその拡散場が半円柱状に近いことが分かった。過飽和度依存性からは低過飽和度ほどベルグ効果による中央部のへこみが小さくなり平坦性が改善されること及び、縦横比が改善されることが分かった。成長温度依存性からは800℃以上と700℃では成長様式が異なること、及び700℃では過飽和度が小さくなることと成長速度の異方性が強くなることから縦横比が20に改善されることが分かった。成長温度としては700℃が本方法の低温限界であった。しかし低温では成長速度が遅く非現実的なため以後の実験は900℃にて行った。

参考文献

- 2-1) W. Kern and D. A. Puotinen: RCA Review 31, 187 (1970).
D. R. Nichols: Solid State Technology, Dec (1979).
- 2-2) B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie and G. Bougnot:
J. Crystal Growth 37, 169 (1977).
- 2-3) 黒田登志雄: 結晶は生きている, サイエンス社 (1984)
- 2-4) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房 2章 (1976).
- 2-5) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房 1章 (1976).
- 2-6) A. A. Chernov: Modern Crystallography, Springer-Verlag
Chap. 3 (1984).
- 2-7) R. F. Sekerka: Chap. 15 Morphological Stability,
from "Crystal Growth: an introduction" ed. by P. Hartman,
North-Holland Publ. Co. (1973).
- 2-8) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房 6章 (1976).
- 2-9) 西永 頌、朴 康司: 日本結晶成長学会誌 Vol. 6, No. 3&4,
189 (1979).
- 2-10) J. J. Hsieh: "Handbook on Semiconductors", ed. by T. S.
Moss, Vol. 3, ed. by S. P. Keller, North-Holland Publ.
Comp., Chap. 6 (1980).
- 2-11) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", second ed.,
Clarendon press, Oxford (1975)87.
- 2-12) B. van der Hoek, J. P. van der Eerden, P. Bennema and
I. Sunagawa: J. Crystal Growth 58, 365(1982).

第 3 章 横方向成長のメカニズム

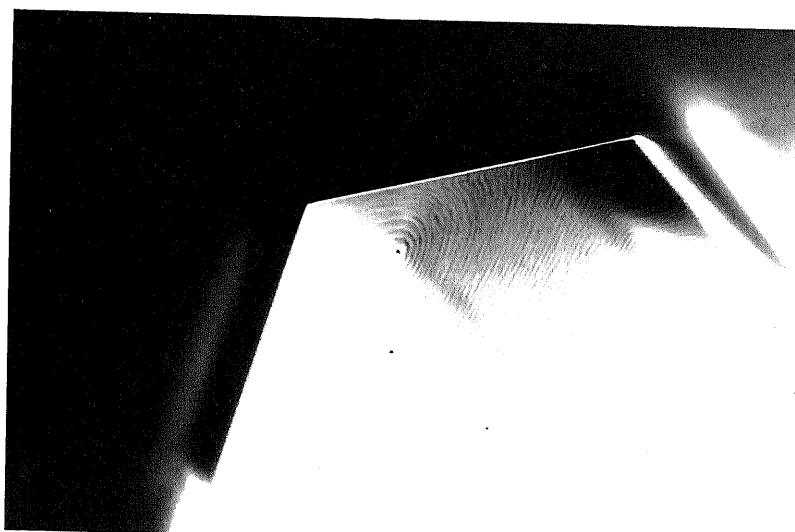
3.1 はじめに

2 章においては通常の成長法を用いて成長を行った。その結果縦横比は 900°C で 20 程度の値が得られた。本章においては横方向成長がどのような過程を経て進むのかを調べることを目的とした。そのためまず (111) 面上での成長機構を調べた。 (111) 面上での成長はらせん転位と二次元核により進む。図 2-2 に示したようにらせん転位が成長に寄与している場合には二次元核の場合に比べて縦横比が小さくなる。理想的な横方向成長はこれらの膜厚方向の成長に寄与するステップ源をなくし横方向のみ成長させることである。そこで 2.2 節では成長機構を調べ、その結果に基づき 2.3 節にて縦横比の改善方法につき検討した。

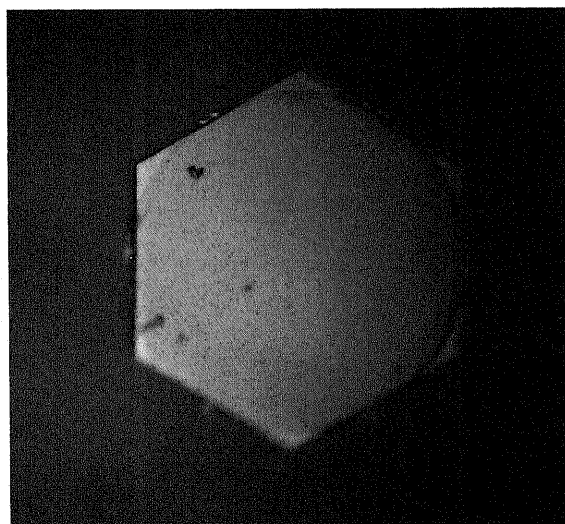
3.2 膜厚方向の成長機構

L P E 法による (111) 面ファセット上ではらせん転位と二次元核による成長が考えられる。これらの優先度を調べるために円形シードを用いて成長を行った。成長条件を統一するために同一基板内に大きさの異なる円形シードを設けた。成長条件を統一するためには溶媒の状況を把握する必要がある。実験に用いた溶媒の形状は高さ約 5 mm、幅 10 mm、長さ 15 mm の直方体である。溶媒内では対流が起こることが予想される。この対流がどのような形で生じているのかはその場観察をしないと分からない。溶媒内の多少温度の高い部分や Si 濃度の高い部分は密度が低いため上部に移動しようとするであろう。また溶媒と接している物質が SiO₂、Si からグラファイトと変化する部分では自由表面が生じるため界面張力が変化するため対流が起こりうる。助川らにより対流のシミュレーションがなされているが³⁻¹⁾実際の動きはバルク成長の場合³⁻²⁾と同様その場観察によらなければ実際の現象は分からないと思われる。溶媒内に対流があると過飽和度分布に影響を与えるはずであるが、その観察が難しいためここでは拡散のみを考慮して過飽和度変化の大ざっぱな見積りをしておく。この目安としては拡散距離 $\sqrt{(D \cdot t)}$ を用いる。円形シードを基板上にますめの交点上に配置する。この間隔を 1.5 mm とした。そこで最小間隔 1.5 mm が $2 \times \sqrt{(D \cdot t)}$ 以上となる様にする。ここで D は拡散係数、t は成長時間である。拡散係数は付録 C で述べたように $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。 $2 \times \sqrt{(D \cdot t)}$ が 1.5 mm となる条件は成長時間が 20 分以下となる。ほとんどの実験は 20 分とした。成長法は 2 相、单相スーパークーリング法及び单相ステップクーリング法を用いた。これらの成長法については付録 A で説明を行った。円形シードの大きさは直径 1、2、5、11、25、50、100 μm である。

2 相スーパークーリング法を用いた場合の成長結果を図 3-1、2 に示す。実験結果を調べてみると円形シードの大きさによらず非常に成長量の大きいところ (膜厚 5 ~ 15 μm) がある事が分かった。この部分を微分干渉顕微鏡により観察したところ、らせん状のステップが観測さ

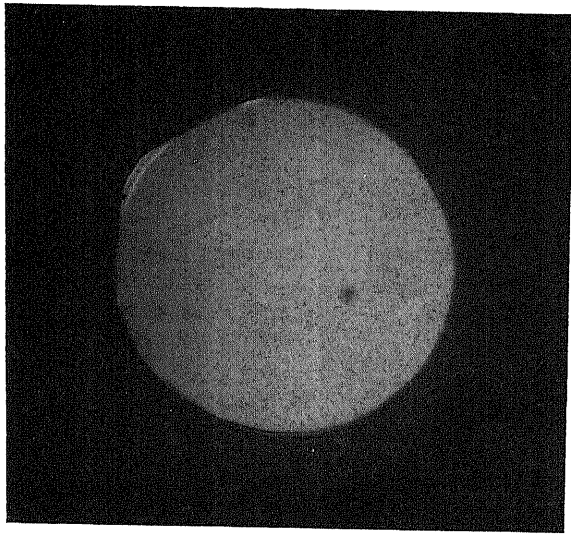


a) 微分干渉顕微鏡像 $20\ \mu\text{m}$

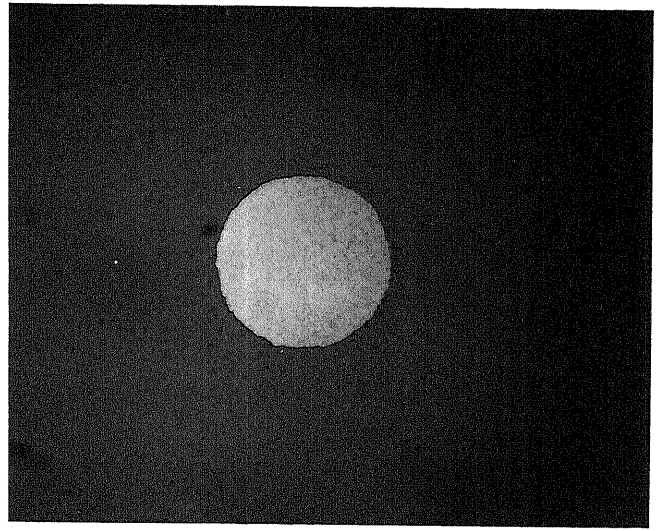


b) Sirtlエッチング後 $25\ \mu\text{m}$

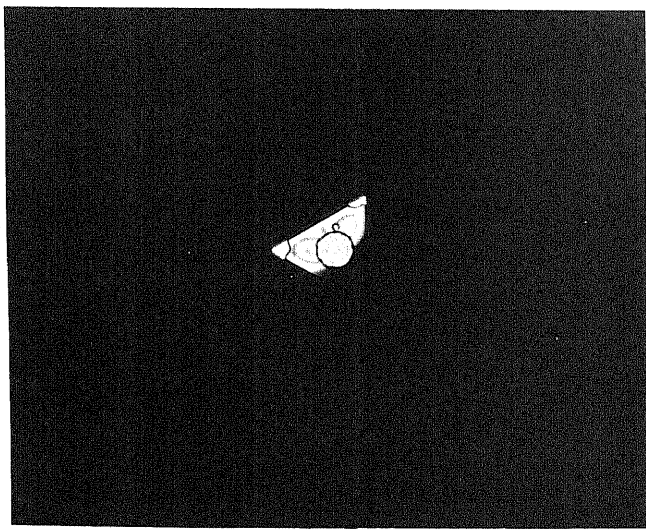
図 3 - 1 らせん転位による成長層表面



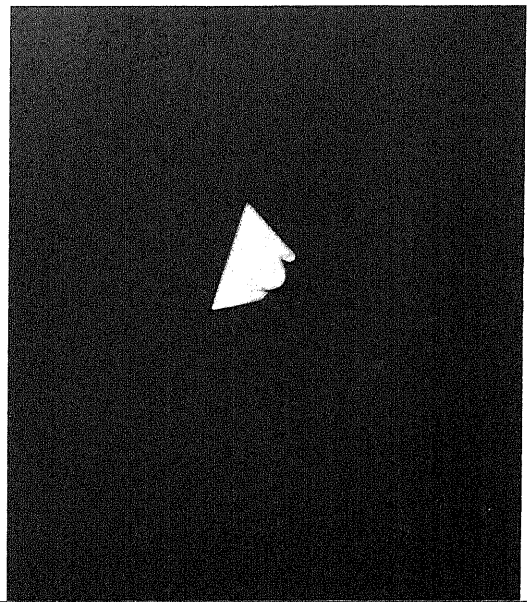
a) 直径 $100\ \mu\text{m}$ $25\ \mu\text{m}$



b) 直径 $50\ \mu\text{m}$ $25\ \mu\text{m}$



c) 直径 $10\ \mu\text{m}$ $20\ \mu\text{m}$



d) Sirtlエッチング後 $20\ \mu\text{m}$

図 3 - 2 成長形態のシード半径依存性

れた。更にこの様な部分をエッチングしたところ、ピットが観測された。これらの結果はらせん転位による成長が最も優先的に起こる事を示している。ここでらせん転位と記述したがGaAsなどのIII-V族半導体と異なる点は例外なく皆ステップが同心円状になっていることである。さらにこの様な部分をSirtlエッチすると図3-1b)に示すように必ず2つ以上のピットが観察された。これを説明するモデルは2つ提案されている。一つはFrank-Read(フランク-リード)転位³⁻³⁾と呼ばれるモデルでもう一つはBausser等により提案されたモデル³⁻⁴⁾である。Frank-Read源の場合は近接した2つの完全らせん転位がステップを供給している。このらせん転位の回転方向が逆向きであるため図3-3に示すように各々が作り出すステップはまん中で打ち消しあい外側にのみ広がり同心円状のステップを作る。実際にDASHによりデコレーション法を用いて図3-4に示すようにSi上にこの模様が観測されている。³⁻⁵⁾この場合のらせん転位のバーガスベクトルは単原子ステップ高さの整数倍となる。後者のBausser等による提案は完全刃状転位が2つの部分転位に分解し、単原子ステップ以下のステップをつくる。完全刃状転位はらせん成分を持たないが $\langle 112 \rangle$ 方位を持った部分転位に分解すると面に垂直成分をもつ。この部分にはファセット上よりも核発生しやすく、発生した核が広がって円形ステップの発生源となる。現在Si基板には転位はないがSiO₂とSi界面には微小転位ループが出来ることが知られている。このループが刃状転位の分割により発生しているのであればBausserらのモデルを否定出来ない。数少ない例であるが微分干渉顕微鏡を用いて図3-5に示すような形状が観測された。この形状は通常Frank-Read源とされるが、Bausserらの提案を否定する証拠にはならないと思われる。なぜなら両者の機構とも同じ様な形状が観測されうるからである。これらの同定の為には転位のバーガスベクトルを調べるか中心部の段差の高さを調べる以外には方法が無いように思われる。いずれの場合にも必ず2つの転位が関係しているはずであり、図3-1b)でペアのピットが観察された結果はどちらかの機構により成長している可能性が大きい

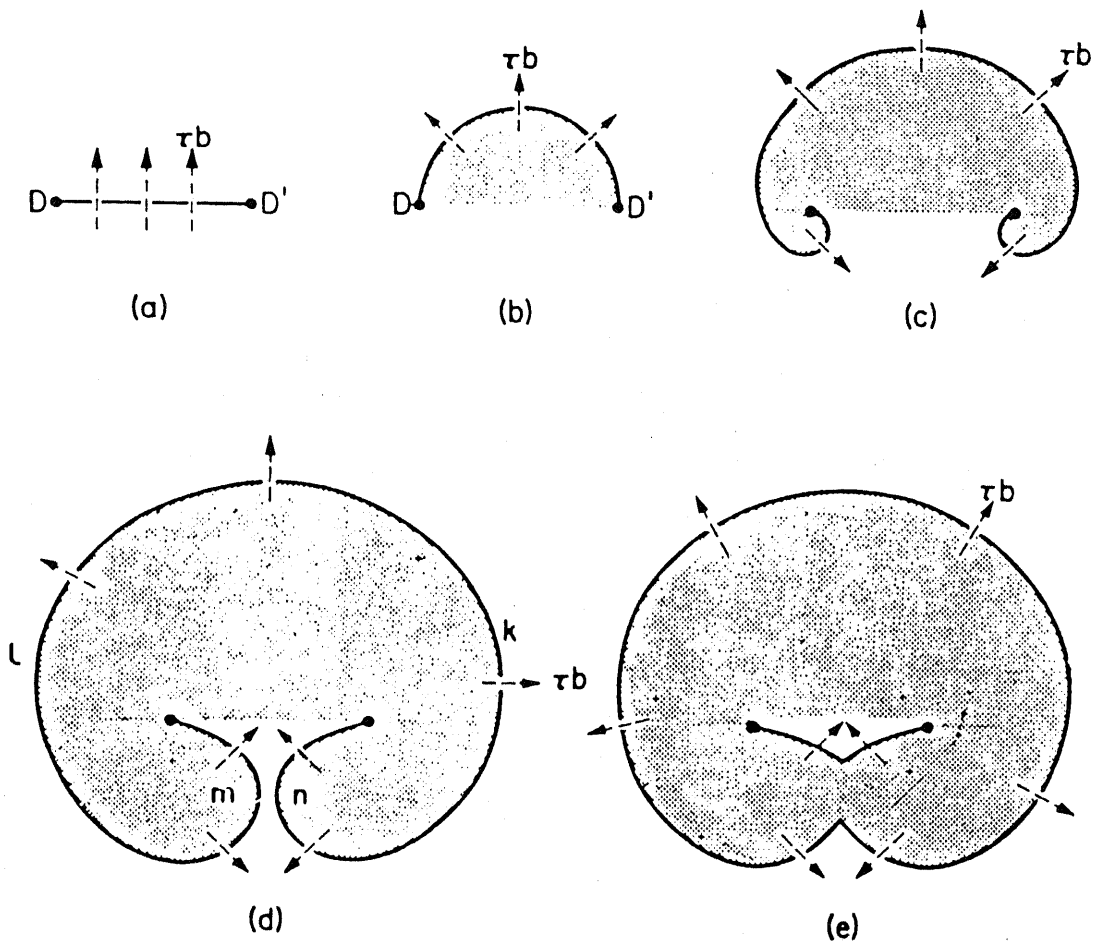


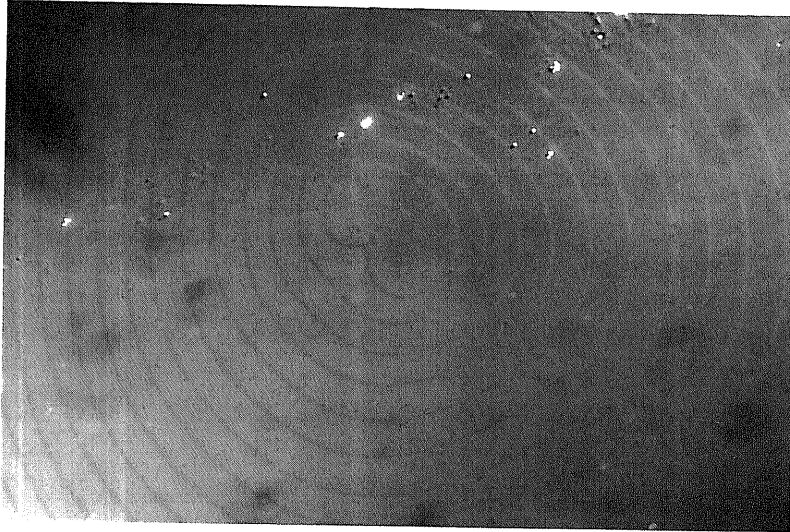
図 3 - 3 Frank - Read 源付近のステップの動き³⁻³⁾

D と D' がらせん転位であり、D の転位が左回りに成長し、D' の転位は右回りに成長する。実線は単原子ステップを表している。a)、b)、c)、d) の順に成長し、d) から e) に進むと、ステップ同士が打ち消し合い、外側は単独の円形ステップとなる。内側は新たに D - D' を結ぶ実線のように一層上の成長が始まる。



図 3 - 4 D a s h により 観 察 さ れ た S i 上 の ス テ ッ プ ³⁻⁵⁾
(デコレーション法)

図 3 - 3 にて示された機構と同じ様なステップが形成された例。融液成長法により作製した S i の表面を銅でデコレーションした時観察されたステップ。



—
20 μ m

図 3 - 5 Si (1 1 1) 面上の転位付近のステップ形状
(微分干渉顕微鏡像)

多くの場合円形ステップしか観測されないが、非常に希に観測されたステップ形状。Frank-Read源でも、Bauser等により提案されたモデルでも上のようなステップが観測されうる。成長温度は900℃である。

ことを示す。通常のらせん転位に加えて、これら逆回りの完全らせん転位ペアや刃状転位が分離した部分転位ペアを含めて本論分ではらせん転位と呼ぶ。転位が発見されなかった場合の成長は図3-2に示すようにシードの大きさにより異なった結果が得られた。直径100 μm 以上のシードでは一方向のみ酸化膜のエッジを越えて成長していた。この方向はどのシードにおいても同じであった。直径50 μm のシードでは酸化膜厚以上の成長は認められなかった。更に小さい直径25 μm 以下のシードでは成長膜厚は1 μm 以下であるが酸化膜を越えて、ほとんど全方位に成長していた。以上の結果は再現性良く確認された。この成長層を微分干渉顕微鏡を用いて観察しても成長時間が短い場合にはステップが観測されるが成長時間が十分長い場合には単原子ステップさえ観測されなかった。更にSirtlエッチングを行っても図3-2d)に示すようにピットは観測されなかった。このことはシード内で成長していることを示すと共にその成長が少なくとも転位を伴わずに進んでいることを示す。これらの結果は成長ステップが基板のミスオリエンテーションと二次元核により供給されるとして以下のように説明できる。

図3-6のO-bのように大きいシードの場合には基板のミスオリエンテーションにより基板上にステップがあるため一方向のみ酸化膜を越えて成長する。それ以下のシードではミスオリエンテーションにより成長するが、酸化膜を越えてシードの外には成長できない。従って成長時間が短い場合または過飽和度が低い場合には大きいシードでは基板上のステップがすべて成長する前に成長が終わることが予想される。この様子は図3-7に示す通りである。小さい50 μm 以下のシードではステップは観測されなかったにもかかわらず、100 μm シードでは中央部ほど成長が遅れているステップが観測されている。この遅れはベルグ効果による結果と思われる。ミスオリエンテーションは故意に導入されたのではないためその方向はバラつくはずである。実際100 μm シードにおいてSiO₂を乗り越えて成長した方向は成長の基板毎に異なった。このことはSiO₂を越えて成長した結果が装置内の温度分布などの変化に基づく成長のむらから生じた結果ではないことを示すものである。ま

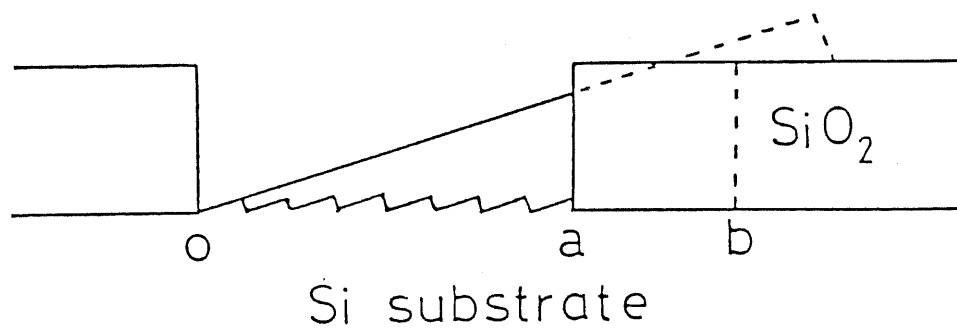
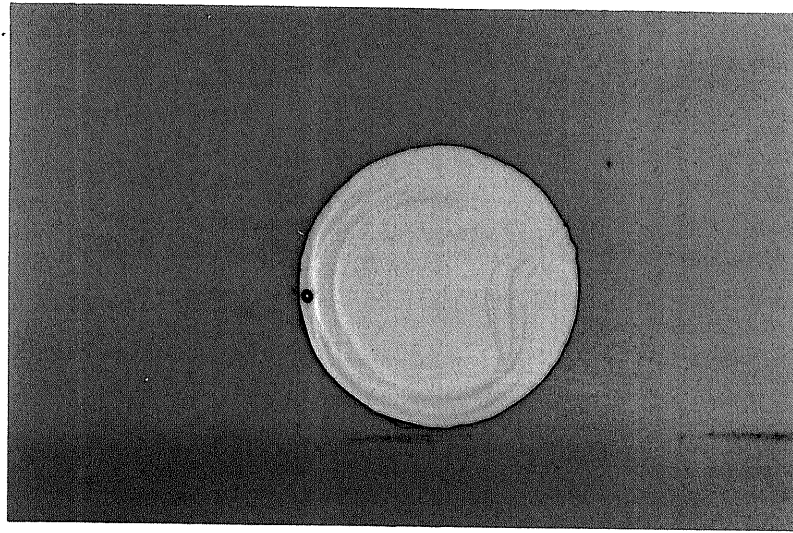


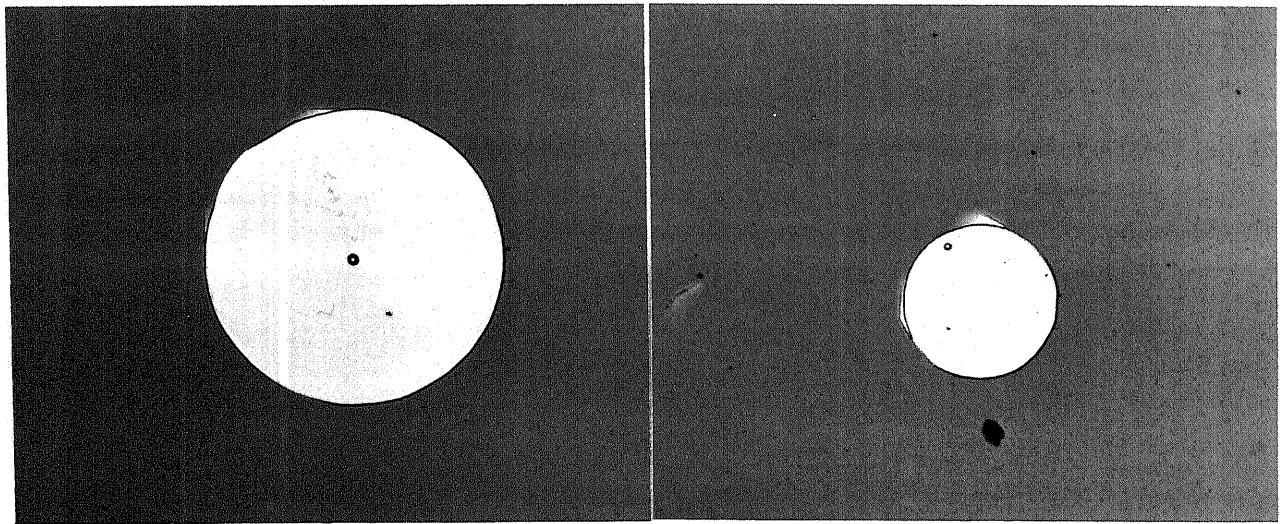
図 3 - 6 基板上のミスオリエンテーションの様子。

ウェハーを切り出すときにわずかでも (111) 面からずれると、ステップが生じてしまう。この基板を成長に用いると、円形シードの半径またはラインシードの長さが $o - b$ より長い場合には o 付近のステップにより酸化膜の高さを越えて成長できる。しかし $o - b$ より短い場合には酸化膜の所で成長が止まってしまい、酸化膜上に横方向成長出来ない。



50 μm

図 3 - 7 成長途中の直径 100 μm 円シード内のステップ

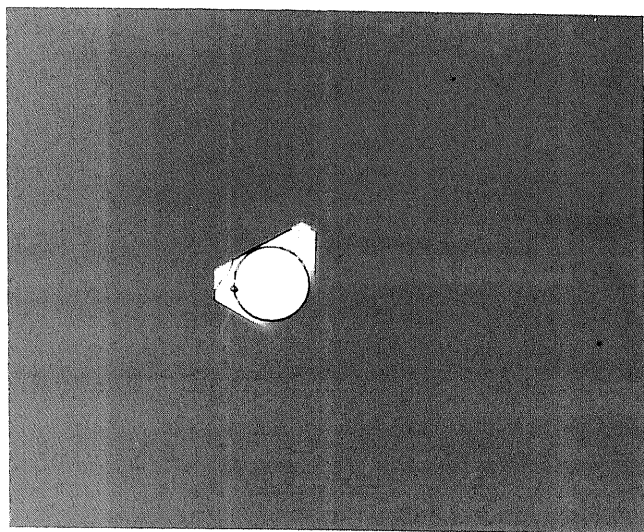


50 μm

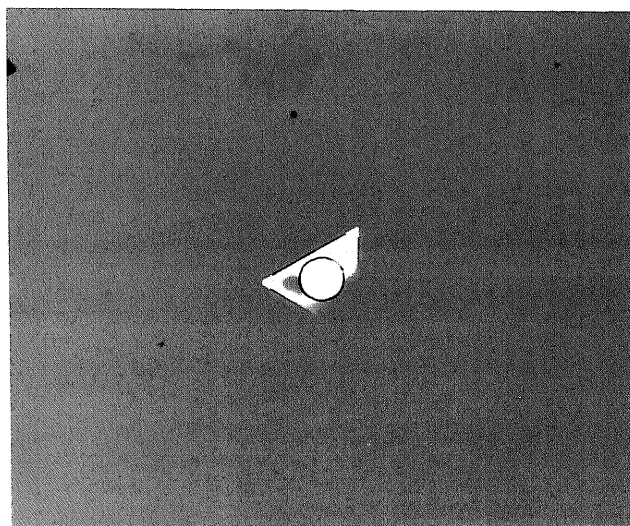
a) 直径 100 μm

b) 直径 50 μm

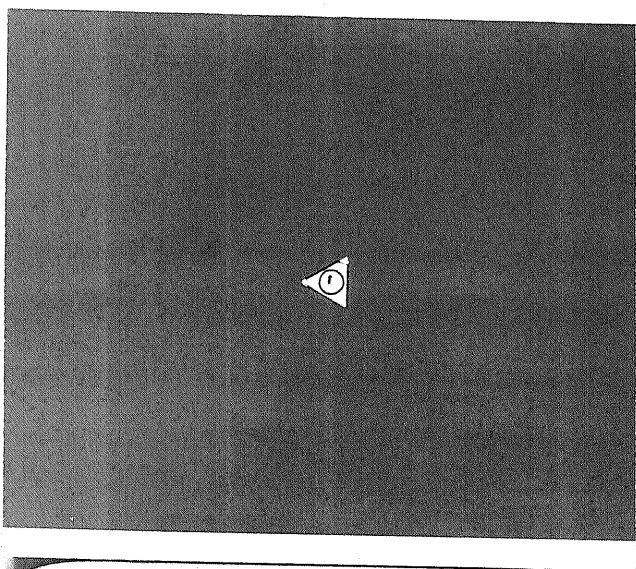
図 3 - 8 ステップクリーニング法で成長した場合の成長結果



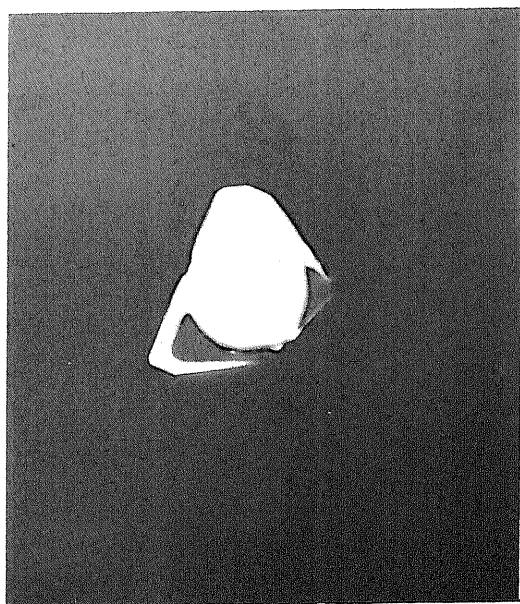
c) 直径 $25 \mu\text{m}$ $25 \mu\text{m}$



d) 直径 $11 \mu\text{m}$ $20 \mu\text{m}$



e) 直径 $5 \mu\text{m}$ $20 \mu\text{m}$



f) Sirtlエッチング後 $10 \mu\text{m}$

図 3 - 8 ステップクリーニング法で成長した場合の成長結果

た $50\ \mu\text{m}$ のシードにおいて 20 分成長した場合と 40 分成長した場合両者ともステップは観測されなかった。このことは $50\ \mu\text{m}$ のシードでは成長を中断したために酸化膜を越えなかったのではなく酸化膜が障害となって成長できなかったことを示している。この結果からミスオリエンテーションの角度を求めると $100\ \mu\text{m}$ の長さで $0.3\ \mu\text{m}$ の高さを持つことは角度にすると約 0.2° となる。 $50\ \mu\text{m}$ の長さで $0.3\ \mu\text{m}$ の高さを持つことは角度にすると 0.35° となる。 $50\ \mu\text{m}$ シードにおいては過飽和度の低い条件でいくら成長時間を長くしても横方向成長は確認できなかったので、ミスオリエンテーションの角度はこの値以下となる。従ってミスオリエンテーションの角度は 0.2° から 0.35° の範囲となる。長さ $1\ \text{cm}$ 及び $1\ \text{mm}$ のラインシードを用いると、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以内で均一であるためには 0.006° または 0.06° の精度でウェハーを切り出さなければならない。

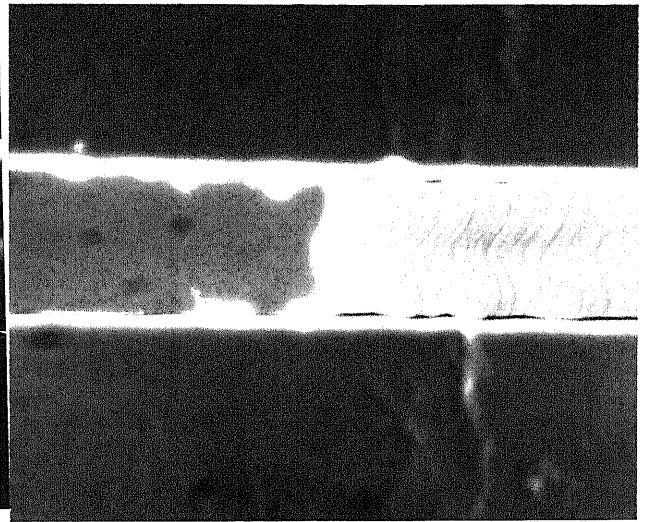
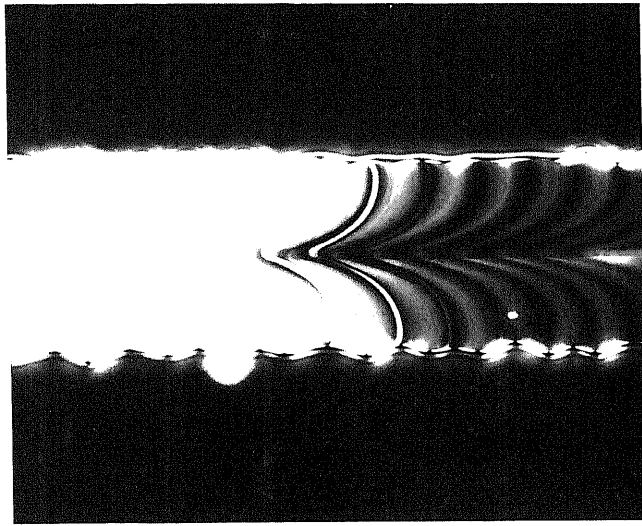
これらの説明により $100\ \mu\text{m}$ シードのみが SiO_2 を越えて成長し、 $50\ \mu\text{m}$ シードが SiO_2 を越えて成長しない理由は理解できる。しかしこれより小さいシードにおいて SiO_2 を越えて成長した結果はこれだけでは説明できない。他の成長機構が働いていると考えざるをえない。そこで二次元核の発生について検討する。今までの議論に基づくと小さい円形シード内ではシード内のステップが SiO_2 にぶつかるまでしか成長できないはずである。この成長に要する Si の量はシード半径の 3 乗に比例するので小さいシードほどこの量は少なくなる。従ってシードが小さいほどミスオリエンテーションによるステップの成長に消費される Si の量が少なくなり、シードの大きさが小さいほどそのシード付近の過飽和度が高くなる。この結果シードの大きさが小さい場合には二次元核が発生したものであると思われる。このことを裏付けるには過飽和度を変化させてその成長結果を比較すればよい。即ち成長時の過飽和度を大きくすれば $25\ \mu\text{m}$ より大きい円形シードにても二次元核が発生するはずであり、また過飽和度を低くすればより小さい円形シードでしか二次元核が発生しないはずである。実験としてはより過飽和度の高い单相ステップクーリング法と、図 2-14 a) に示したようなシンクを設けて過飽和

度を低くした 2 相スーパークーリング法の 2 通りを行った。単相ステップクーリング法の場合過冷却度は 1.9°C と 4.9°C の 2 通りを用いた。図 3-8 に過冷却度 1.9°C の結果を示した。両者の場合とも $50\ \mu\text{m}$ シードにおいても SiO_2 上に成長した。また過冷却度即ち過飽和度が高い方が成長層の膜厚が大きくなった。しかしいずれの場合も膜厚は $1\ \mu\text{m}$ 以下である。シンクを設けて 2 層スーパークーリング法で成長させ、過飽和度を低くした場合には、直径 $25\ \mu\text{m}$ 以下の小さいシードにおいては成長は認められなかった。これらの結果は二次元核による成長であることを示している。また過飽和度を高くして成長した場合には小さい半径のシード上に成長した表面では三角形の端ほど膜厚が厚くなっていた。これは以下のように説明できる。端部ではベルグ効果により過飽和度が高くなることは既に述べた通りであるが、過飽和度が高くなると 2.5 節にて述べたように過飽和度の変化が大きくなる。従って端部では過飽和度が高くても中心部では比較的 low、また二次元核の発生はらせん転位よりも過飽和度の変化に敏感なため外側のみで核発生したものと考えられる。微分干渉顕微鏡では外側の部分にステップがバンチしてできたものしか観測できず単原子ステップは確認できなかった。これは光学顕微鏡の横方向の解像度が低いためバンチ部のステップを識別できないためである。また二次元核発生により成長した部分を Si r t l エッチングしたところピットは観測されず転位に関係した成長ではないことが確認できた。

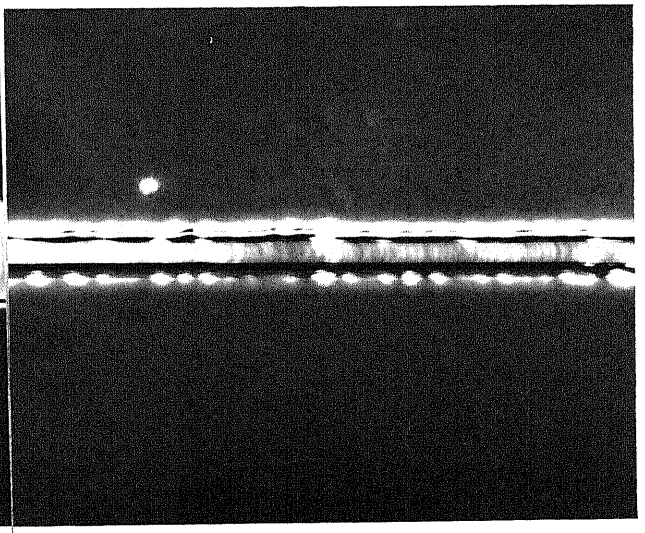
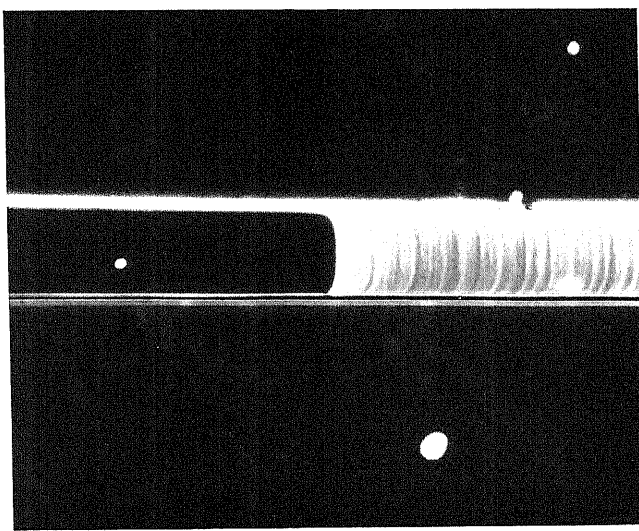
従って本成長条件では膜厚方向の成長はらせん転位と二次元核と基板のミスオリエンテーションによる事がわかった。

3.3 短ラインシードを用いた成長

我々の目的は横方向に良く発達した横方向成長層を得るのが目的なので、膜厚方向の成長を抑制しなければならない。そこでまずステップ源を無くす条件を検討した。3.2節で述べたようにシードの大きさにより二次元核が発生する。これを防ぐためには、溶媒中の過飽和度を低くするためシンクを設ける必要があった。3.2節では成長基板上に設けたが、成長基板全面に横方向成長層を形成したいので溶媒全体の過飽和度を低くしたい。まず溶媒の絶対量を減らすことで成長基板上の単位面積当りの析出Siの量を減らすことができる。次に本成長ではソース基板を溶媒上に浮かべて用いているが、成長中にはシンクとして働いている。そこでこのソース基板の拡散場と成長基板の拡散場が重なり合えば過飽和度を低くできるはずである。これらの事を総合すると、全面の過飽和度を低下させるには溶媒高さを低くしなければならない。そこで溶媒高さを2.5、1.65、0.9、0.45 mmと変化させ、他の成長条件は成長温度900℃、初期過飽和度1.0℃、冷却速度0.2℃/minとして成長を行った。成長時間は溶媒高さが2.5、1.65 mmの場合は60分、0.9 mmの場合は200分、0.45 mmの場合は300分を行った。結果を図3-9に示す。端部においては溶媒高さが高いほど側面にファセットが現れ、成長表面の平坦性が悪くなる。これは2.5節に述べたように過飽和度が高くなっているためである。また表面上のステップは溶媒高さ2.5 mmの時中央部で大きく遅れている。これが1.65 mmとなると遅れが小さくなり、0.9 mmでは中央部に遅れはなく、外側でのみ遅れが観測される。即ち十分過飽和度を低下させると、溶媒中に溶解しているSiが成長表面近傍において拡散する時間が十分あり、表面上の過飽和度分布が均一化するためと考えられる。更に溶媒高さを下げ0.45 mmにした時には2.5、1.65 mmの5倍の時間成長したにもかかわらず、横方向成長は観測されなかった。しかしシード部を微分干渉顕微鏡を用いて観察すると、ステップがあることが分かった。このステップは明らかに基板上に元々あったステップではない。溶媒と接触したためこの様にシード方向に垂直に並んでいるのである。比較のため

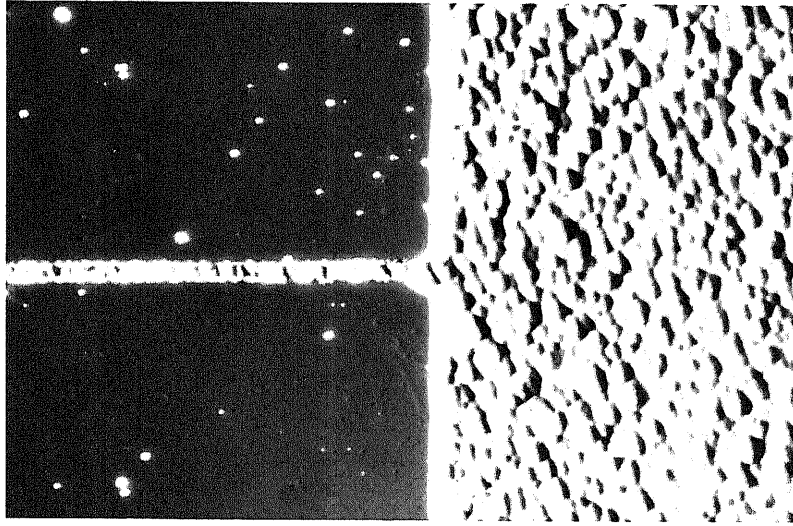


a) 溶媒高さ 2.5 mm $50 \mu\text{m}$ b) 溶媒高さ 1.65 mm $50 \mu\text{m}$

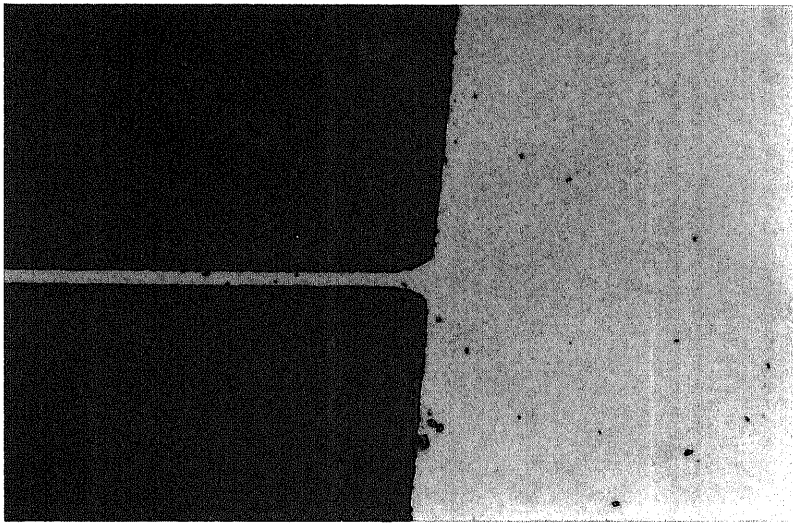


c) 溶媒高さ 0.9 mm $50 \mu\text{m}$ d) 溶媒高さ 0.45 mm $20 \mu\text{m}$

図 3-9 成長形態とステップ形状の溶媒高さ依存性



a) 微分干渉顕微鏡像

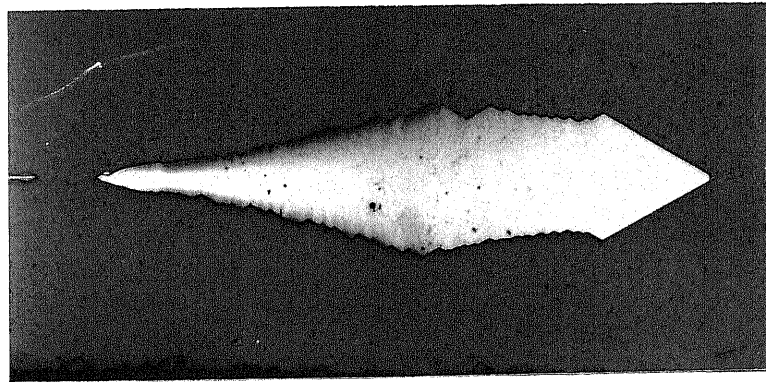


b) 通常の光学顕微鏡像

25 μ m

図 3 - 1 0 酸化膜除去後の基板の様子

酸化膜除去後の微分干渉顕微鏡像を図3-10a)に示す。先ほどの場合と比べ凹凸が見え荒れている様子が分かる。しかしこの荒れは微分干渉法を用いて初めて見えるものであり、通常の光学顕微鏡では図3-10b)の様に平坦にしか見えない。以上の成長形態の変化は2.5節で述べた過飽和度変化と矛盾せず溶媒高さを変化させることで過飽和度を制御できたことを示す。中央部での縦横比を比較すると、溶媒厚が2.5、1.65、0.9 mmと薄くなるにしたがい、5.1、8、4.7と1.65 mmの所で最大値を持っていた。この結果は溶媒厚が1.65 mm付近で最適値を持つことを示している。この実験では後述するようにソース基板はすべて(211)または(100)面を用い、溶媒上に浮かべて用いた。次にソース基板面方位に付いて検討した。前にも述べたようにソース基板は成長中シンクとして働く。そこでその面方位を変え、より過飽和度が低くなる条件を検討した。溶媒厚は1.6 mm前後で一定とし、他の成長条件は先ほどと同じにし、成長時間は60分一定とした。図3-11には後述の1 mmのラインシードを用いて成長した結果を示す。成長形態から分かるように(111)面を用いた場合には過飽和度が高いためa)に示すように側面がファセットで終端されてしまい、b)に示すようにらせん転位が成長層から発生していた。ところが(211)及び(100)面を用いた場合にはc)に示すように過飽和度は低く側面の波うちも先ほどより小さい。(100)と(211)面での差は認められなかった。(111)面とそれ以外の面で過飽和度に差が起る理由としては以下のように考えられる。(111)面は前述のようにLPE法を用いた場合には唯一のファセットである。このため成長速度が遅い。このことはシンクとしての能力が低いことを意味する。しかし(211)面や(100)面は原子的に荒れた面に相当するため面全体にキックがあり、全体がシンクとして働いており、その能力は高い。(100)面と(211)面とでは(111)面からの傾き角が異なるためにキック密度は異なるはずだが、現在用いている冷却速度では両者とも十分な能力を有するため差が認められなかったと考えられる。これらの結果から以後の成長は溶媒厚1.6 mm前後、ソース基板を(211)ま



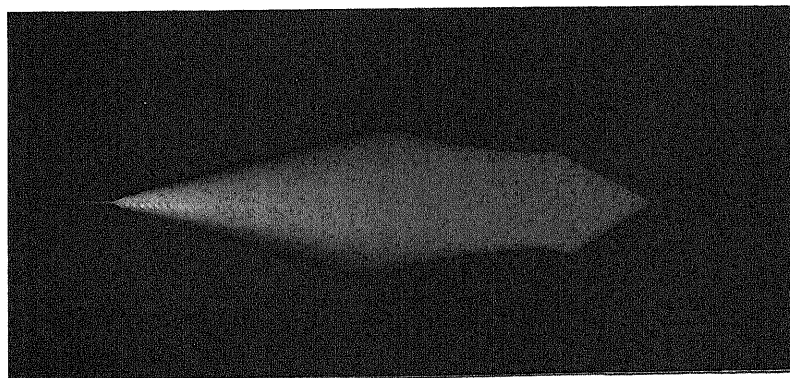
200 μm

a) (111) 面ソース基板を用いた結果



50 μm

b) a) の成長層でらせん転位が導入された部分



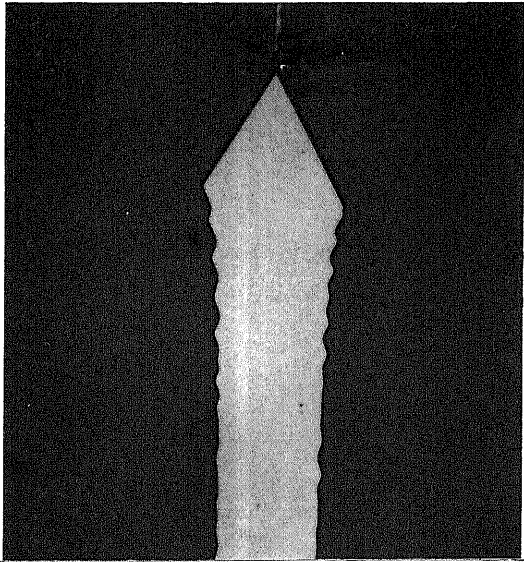
200 μm

c) (100) 面ソース基板を用いた結果

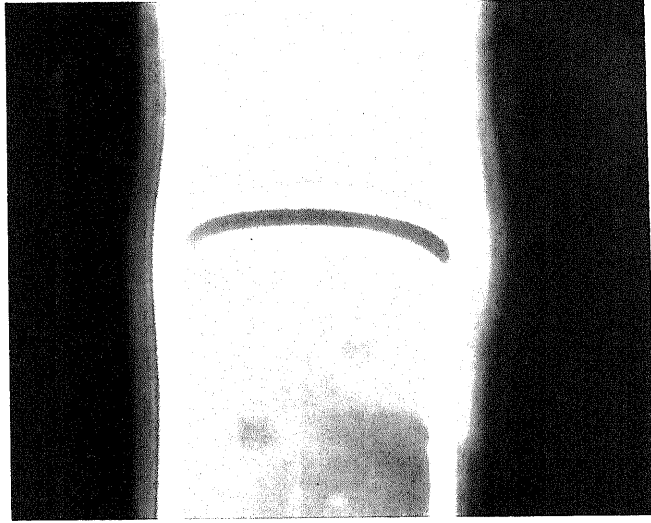
図 3 - 1 1 ソース面方位依存性

たは(100)面を用いて行った。

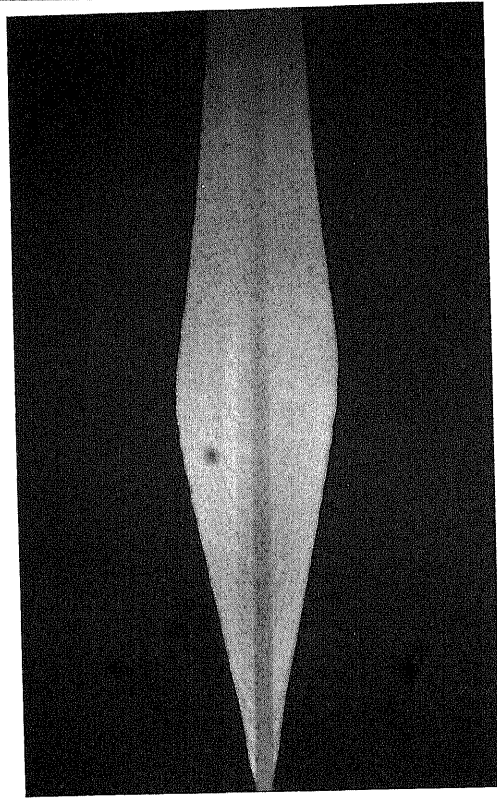
次に通常用いているラインシード上の成長形態からラインシードの最適化を計った。いままで用いてきた1センチ長のシード上に成長させると、共通して観察される傾向がある。図3-12に示すように必ずどちらか一方に膜厚が薄く、横方向に広がったところが形成される。図の場合は左側に相当する。図で右側にいくと横方向成長量は小さくなり膜厚は厚くなり、ステップがバンチしている所が見られる。過飽和度が低い場合には左側にステップは観測されず、右側にのみステップがみられる。この部分より右側では中央にくぼみが出来ている。右端に於いては表面は平坦となり側面はファセットで終端される。ラインシードに於いて横方向に大きく広がる方向はスライドポート内で任意の方向を示し成長系の影響を受けている傾向は観察されなかった。また2.5節に於いて述べなかったが、過飽和度を変化させても高い過飽和度の所で横方向成長量が最大を示す場合も観察された。これらの結果は円形シードを用いた3.2節の考察と考えあわせるとミスオリエンテーションの方向が異なるため生じると解釈できる。参考までに円形シードの実験より得られたミスオリエンテーションの角度 0.2° を用いて膜厚の変化を計算してみた。ラインシードの長さ1センチとして左端では膜厚0の時右端では $35\mu\text{m}$ も成長しなければならない。実際の右端での膜厚は10数 μm であり基板上的ステップは60分の成長でも左端から右端までは移動し終えてはいない。これらの結果から中央部に観察されたステップのバンチは基板からのステップが残っているためと考えられ、これより左側ではステップの無い完全なファセット、右側ではステップが残っている部分と考えられる。左端から図3-12に示すようなバンチする所までの距離及び膜厚は各々 2.9mm 、 $9\mu\text{m}$ となった。これは角度に直すと 0.2° となり円形シードの場合と一致する。このファセット部分に於いては横方向成長量が最大となるところで縦横比も最大となり、各々 $174\mu\text{m}$ 、 40 となった。この様な部分を成長基板上になるべく広く設ける必要がある。前述のように膜厚が厚くなるほど横方向成長速度が小さくなる。従って横方向成長量を大きくするためには基板上的ステップ数を制限す



50 μ m



2.0 μ m

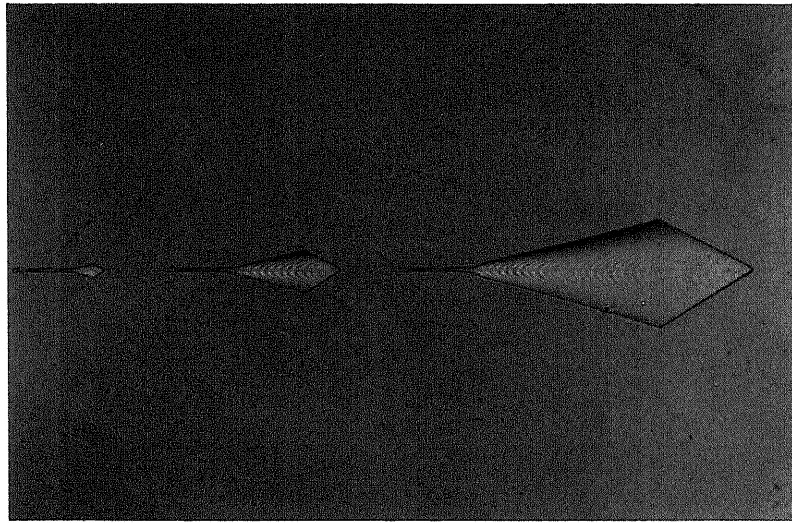


200 μ m

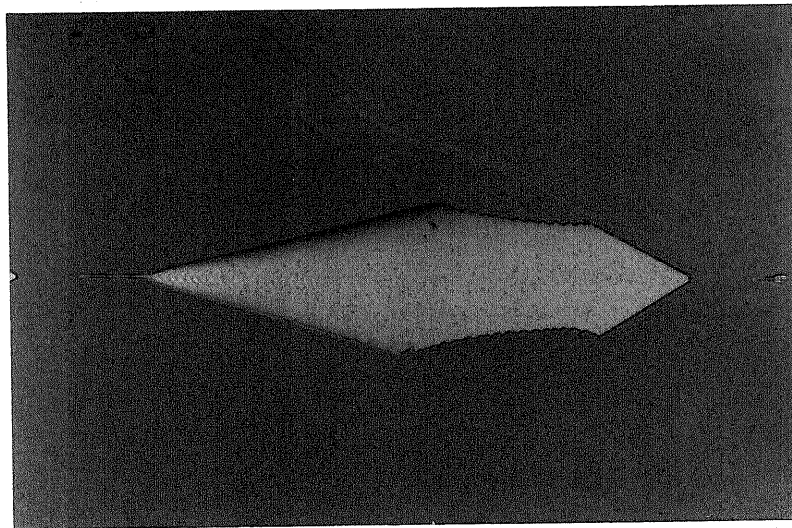
図 3-12 1センチ長ラインシードからの成長形態

る必要がある。この数が多いと図3-12のように膜厚方向の成長が続き横方向成長量が大きくなる。そこでミスオリエンテーション角度からステップ間隔を求めると 0.2° の時約 90 nm となる。ステップ高さは 0.31 nm である。右端に於ける成長膜厚を約 $4\text{ }\mu\text{ m}$ とすると 1 m 程度のシードが適していることが分かる。またラインシードの面積が大きくなるとらせん転位が存在する確率が高くなるため、シードを短くすることが望ましい。

以上の議論から以後の実験は 1.6 mm 前後の溶媒厚、 (100) または (211) 面のソース基板を用いて行った。成長中の過飽和度を低下させるのは5.2で述べる結晶欠陥を低減することも一つの理由である。ラインシードは幅を $5\text{ }\mu\text{ m}$ とし長さ依存性を検討するため 56 、 72 、 94 、 142 、 286 、 572 、 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ の7種類を用いた。この結果を図3-13に示す。 56 、 72 、 $94\text{ }\mu\text{ m}$ のシードでは横方向成長は確認できなかった。またこれ以上のシードでは左端から $120\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の所でのみ横方向成長相が確認できた。この無成長領域の長さ $120\text{ }\mu\text{ m}$ は同一基板内ではほぼ同じで、またラインシードの長さによらず一定であった。また成長時間を長くしても必ずこの程度の無成長領域が認められた。この結果は今までの考察の結果からミスオリエンテーションによる基板上のステップのみにより成長が進んでいることを示している。図3-6に示すようにミスオリエンテーションによる成長時には左部に於いて成長膜厚が酸化膜厚に達しない。このため横方向に成長出来ないことが分かる。無成長領域の長さ $120\text{ }\mu\text{ m}$ と酸化膜厚 $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ からミスオリエンテーションの角度は 0.14° となる。多少ちいさめであるがこれはミスオリエンテーション方向に必ずしもラインシードが向いていないことと、4.2節で述べるように低過飽和度では酸化膜厚以上成長していても横方向に成長できないこと、この二つの理由により無成長領域の長さが見かけ上大きくなったためと考えられる。無成長領域のシード部を微分干渉法により観察しても図3-9d)に示したようなステップは観察できず極めて平坦であった。この結果はシードの開口不十分であるとか他の原因ではなく完全なファセットになっていることを示し



a) 142、268、572 μm

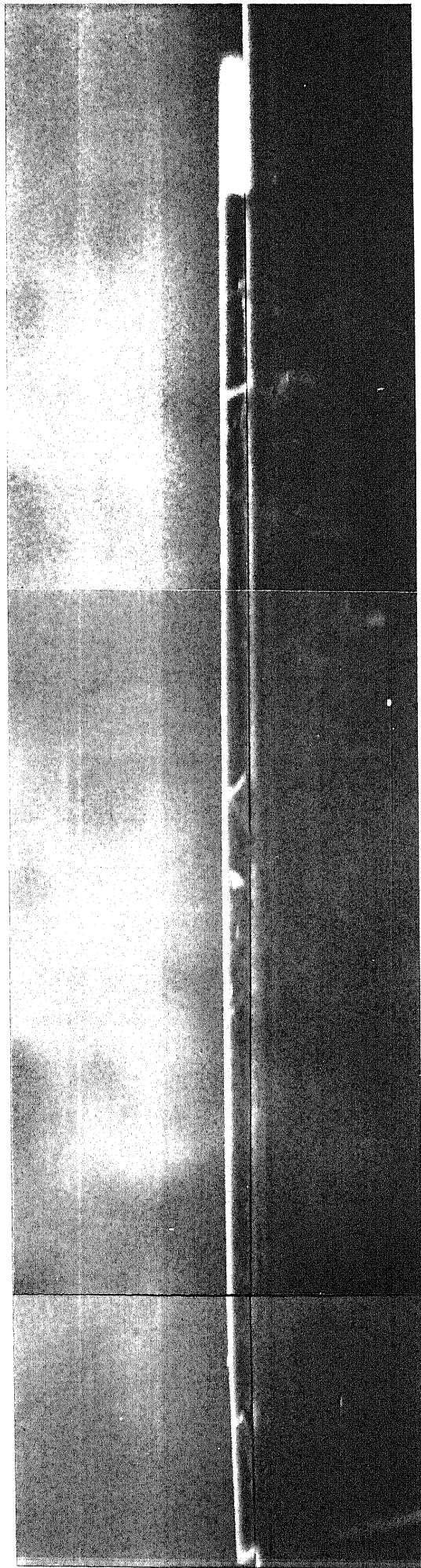


200 μm

b) 1000 μm

図 3 - 1 3 短ラインシードからの成長形態

ている。横方向成長層の膜厚は全てのシードにおいて横方向成長しないシードから成長している方向(A→B)へ大きくなっていった。右端における膜厚はシードの長さが長くなるほど厚くなる事も分かった。即ちシード長が286、572、1000 μm と長くなるに従い膜厚は各々1、3、5 μm となっていた。シードの長さを1mmにした場合の断面SEMを、図3-14に示す。横方向成長量214 μm 、膜厚4 μm 、縦横比50の成長層を得ることが出来た。この結果は再現性も確認された。試料表面を微分干渉顕微鏡で観察したところ、ほとんどの部分でステップは観察されなかったが、一部にはらせん転位が成長層に導入されていた。この原因は表面が完全なファセットとなったためにSiが消費されず、過飽和度が高くなった事である。この結果、側面に形態不安定による波うちが発生し、セル構造が形成された。この部分には転位が形成されやすくその一部がらせん転位となったと思われる。このような状況での表面写真を図3-15に示す。表面には微分干渉顕微鏡によりらせん状のステップが観測され、無成長シード長さが短くなっている事が分かった。これはらせん転位により膜厚方向の成長が可能になったため、ミスオリエンテーションによるステップのみでは酸化膜厚まで成長できなかったところでも横方向成長出来るようになったためと考えられる。この様にらせん転位が導入されると膜厚方向に成長するため、縦横比は低下する。らせん転位はセル構造の形成と共に導入されるので、セル構造の発生を抑える必要がある。それには過飽和度を低くすることが有効である。そこで過飽和度を更に低くするため冷却速度を1/2にした。この場合の成長結果を図3-16に示す。横方向の形態不安定によるセル構造は殆ど無くなっており、ファセットで囲まれたのではないことはその側面の方位から分かる。本試料の成長層表面上には単原子ステップすら全く観察されず、完全なファセット面が得られた。ラインシード長1mmの試料の断面SEM写真を図3-17に示す。膜厚3.2 μm 、横方向成長量245 μm 、縦横比75を得た。この値は横方向成長としては最大の値である。またこの結果から、無転位のファセットを使うことにより膜厚方向のみ成長を停止出来ることが分かった。



SIDE FACE OF ELO LAYER

ELO LAYER

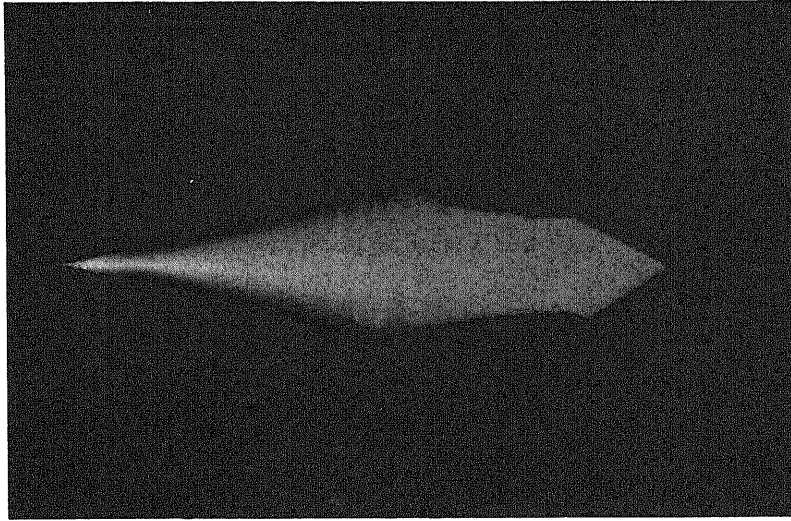
SiO₂ FILM

SEED OPENING

Si (111) SUBSTRATE

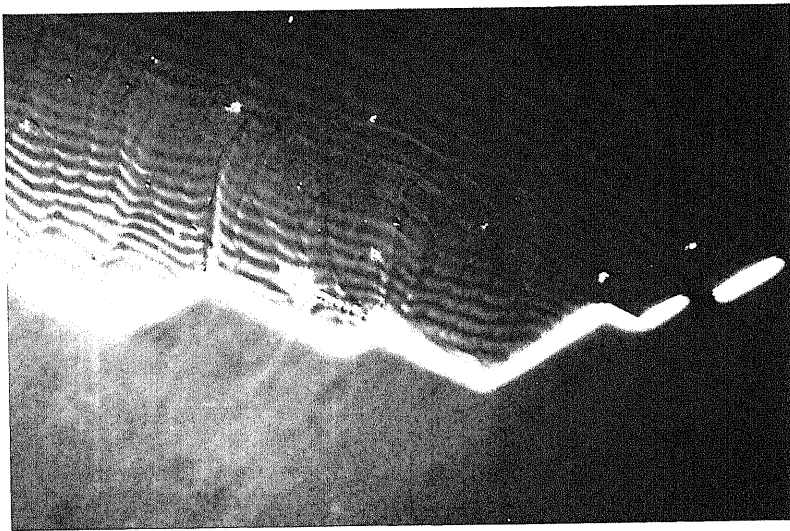
10 μm

図 3 - 1 4 低過飽和度で成長させた試料の断面 SEM 写真



200 μ m

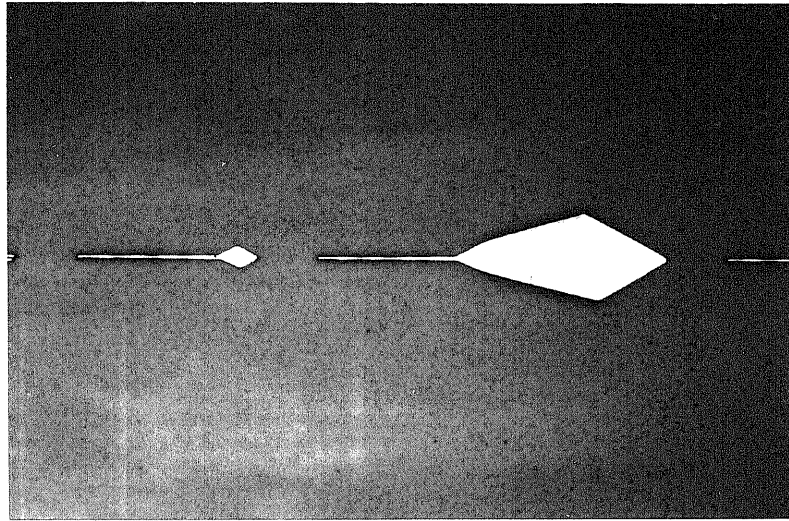
a) 表面写真



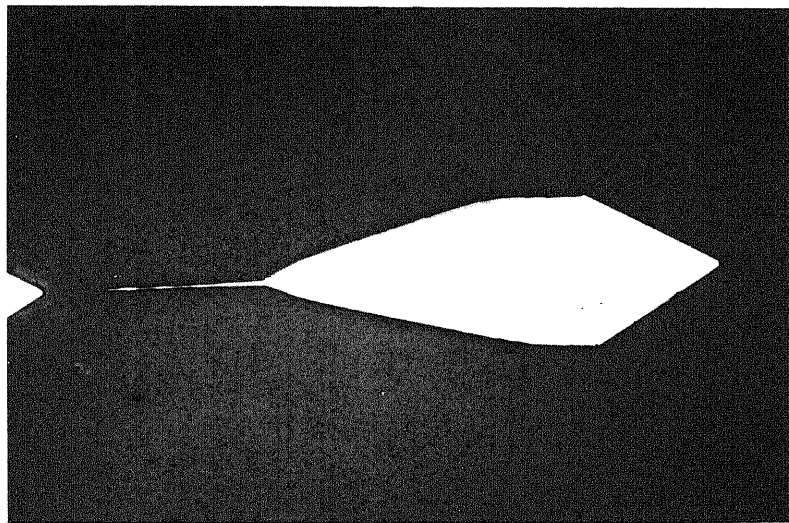
20 μ m

b) エッチング後

図3-15 成長中らせん転位が発生した試料



a) 268, 572 μm



200 μm

b) 1000 μm

図3-16 超低過飽和度にて成長させた試料

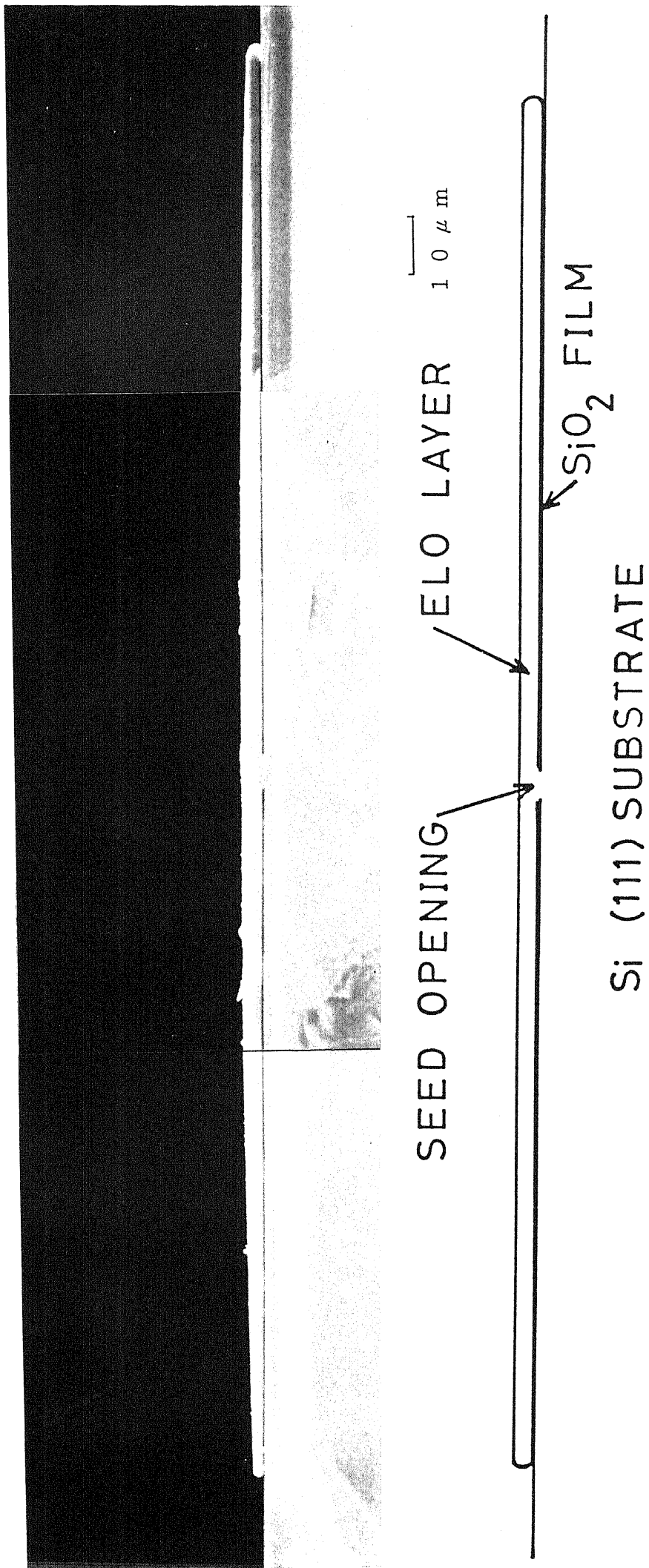


図 3 - 1 7 超低過飽和度にて成長させた試料の
断面 SEM 写真

3.4 結論

3.2 節では (1 1 1) 面上での成長機構を調べた。その結果、本成長環境においてはらせん転位、二次元核と基板のミスオリエンテーションのため存在するステップにより膜厚方向に成長することが分かった。3.3 節では膜厚方向のステップ源を抑制し、縦横比を改善することを試みた。縦横比を改善するためには膜厚方向に成長させないことが理想である。そこでらせん転位の存在確率を低くし、ミスオリエンテーションによるステップ数を制限するためラインシードの長さを短くした。また二次元核や形態不安定の効果を抑制するため非常に過飽和度の低い状態で成長した。その結果、表面は単原子ステップの全く無い完全なファセットとなり、縦横比が 7.5 に大幅に改善された。この値は横方向成長としては最大の値である。

参考文献

- 3-1) 木村雅和、田中昭、助川徳三：第50回応用物理学会学術講演会
(福岡) 講演予稿集 第1分冊, p. 311 30p-v-13
(1989秋期).
- 3-2) K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe and T. Hibiya:
Abstracts of The 9th International Conference on Crystal
Growth, Sendai Japan, p.200 (1989).
- 3-3) W. T. Read, Jr.: Dislocations in Crystals, McGraw-Hill
(1953).
- 3-4) E. Bauser and H. P. Strunk: Thin Solid Films 93, 185
(1982).
- 3-5) Dash: Dislocation and Mechanical Properties of Crystals,
Ed. by J. C. Fischer, W. G. Johnston, R. Thomson and
T. Vreeland, Jr., (An International Conference held at
Lake Placid, 6-8, Sep., 1956), John-Wiley p.57 (1957).

第 4 章 横方向成長による膜厚制御 技術及び平坦化技術

4.1 はじめに

従来 L P E 法を用いると膜厚の制御が難しく、特に薄膜の制御は再現性が悪かった。このため実際の工業生産には他の成長法、例えば C V D 法などが用いられてきた。しかしながら 3 章に示したようにファセット面を用いることにより膜厚方向の成長を停止できることがわかった。そこで 4.2 節では、より膜厚を積極的に制御するためリッジ型のシードより成長を行った。将来、多層 S O I 構造による 3 次元 I C を作製する場合に、凹凸を持った基板上に成長する必要が発生する。本方法では成長表面がファセットとなるために特別な平坦化行程なしに成長のみで図 4-1 に示すように表面が自動的に平坦化することが期待される。この効果により、下層の凹凸が次の層を構成する場合の妨げとならないので、理想的な多層構造が得られる。この技術に関し 4.3 節で述べる。同様に多層構造の作製にともない基板面内の各シードから成長した S O I 層同士を結合することが必要となるであろう。そこで 4.4 節ではこの結合法に付き検討した。

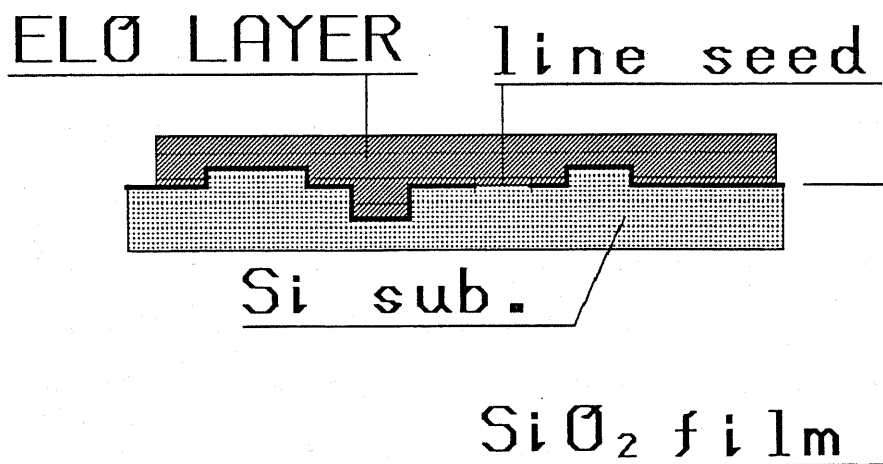


図 4-1 凹凸基板上における自動表面平坦化プロセス

成長面がファセットとなり成長と同時に自動的に表面が平坦化される。

4.2 リッジシードによる成長膜厚の制御

ファセット面上での膜厚方向の成長はらせん転位、基板のミスオリエンテーションと二次元核のいずれかによる。我々はこの中の基板のミスオリエンテーションのステップのみにより膜厚方向の成長を行い、ある膜厚にて膜厚方向のみ成長を停止できることを3章にて示した。この技術を利用すれば、従来LPE法では困難であった成長膜厚の制御が、無転位のリッジシードを用いることで可能となることが期待される。リッジシードは図4-2に示すようにSi(111)基板上にリッジ型にシードを設けその部分から成長を行う。リッジ上部は(111)面のファセットとなる。ファセット面が成長する時には、ファセット面上にらせん転位または二次元核によりステップが供給されなければならない。無転位のリッジシードを用いれば、らせん転位による成長は起こらず、過飽和度を低くすることで二次元核は発生しなくなる。従って、ステップ源がなくなり膜厚方向にはリッジシード高さ以上成長せず、原子的に荒れた面である横方向のみ成長することが期待される。即ち横方向成長層の膜厚がリッジシードの高さで決まるのである。この方法が実現すれば、成長条件を最適化することで従来困難であった膜厚の制御がLPE法に於いても可能となる。また現在薄膜SOIを形成する方法としてレーザーアニールなどのラピッドサーマルアニーリング法がよく用いられている。この方法ではキャッピングや、成長後のエッチングにより薄膜化している。またLPE法を用いる場合には数秒程度あるいは瞬間的に溶媒と基板を接触させる方法で薄膜の成長を行ってきた。しかし再現性が悪く平坦性も良好なものとは得られなかった。従ってその用途は結晶性の良好なものがどうしても必要な場合、例えばレーザーや発光ダイオードの作製などの作製に限られてきた。しかし先ほどのリッジシードを用いると成長時間によらず、一定の膜厚の成長層が得られる可能性がある。またキャッピングやエッチングなどを行わずに成長のみで薄膜SOI層を形成できるのではないかと考え成長を行った。

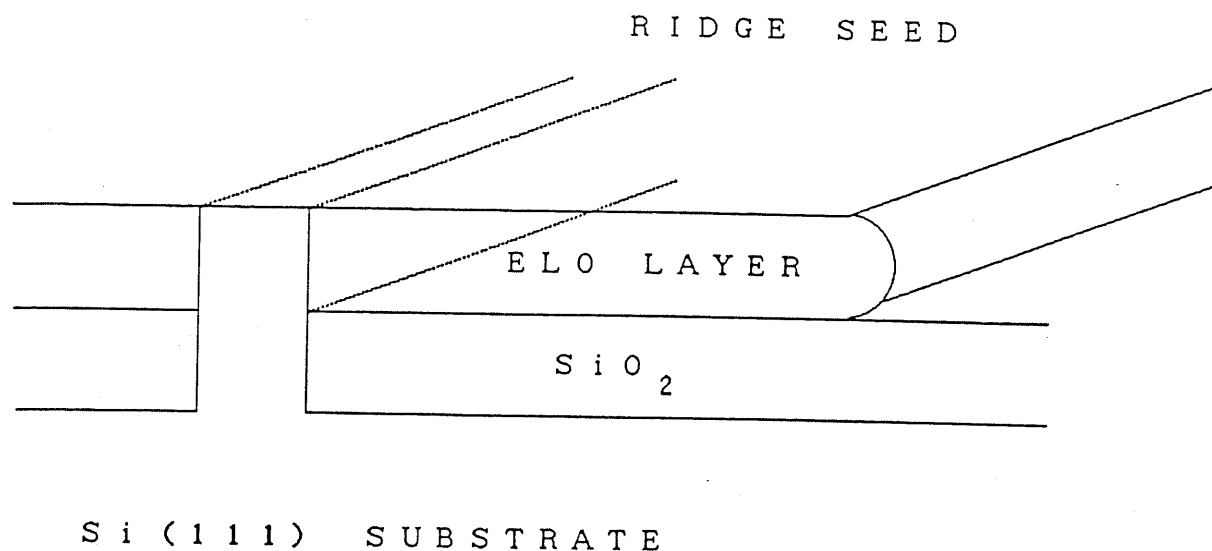


図4-2 リッジシードを用いた成長の模式図

リッジにらせん転位がない場合に、過飽和度が低い条件下で成長を行うとステップが供給されないため膜厚方向には成長できない。従ってリッジ高さと同じ膜厚の成長層が得られる。

実験方法

リッジの作製にはウェットエッチングとRIEを用いた。作製手順の概念図を図4-3に示す。ウェットエッチングの場合にはあらかじめSi(111)基板上的リッジシードを設ける部分にフォトレジストを形成し、エッチングマスクとする。フォトレジストは東京応化製OFPR-800(50cP)を5000rpmにて30秒の条件で塗布した。リッジの大きさは幅5 μ m高さ0.2-3 μ mで $\langle 211 \rangle$ 方向一定とした。エッチング液の組成は硝酸: 弗酸: 酢酸: 水=28:12:25:3 \cdot cm³である。このエッチング条件は以下の結果より決定した。表4-1に示すように酢酸、水の組成を変化させエッチング状況を調べた。エッチング液W1、W2

では Si 表面での反応が激しく多くの泡が発生しレジストが剝離してしまう。また局部的にエッチングが進みやすく平坦性が失われた。W6液ではエッチングが非常に遅く実用上不向きであった。結果としてレジストが剝離しにくく、エッチングが僅かながらすすむW5液を用いることにした。この液を用いてエッチング時間を変化させリッジの高さを変化させた。

RIEの場合にはエッチングガスとして Cl_2 、 SF_6 をもちいた。流量は各々 10、5 sccm でチャンバー内圧力は 40 mm Torr、電力 100 W (ギャップ 5 cm) でエッチングを行った。リッジ部のマスクには SiO_2 を用いた。このエッチング条件は以下のようにして決定した。

RIEに於いては様々なパラメータがあるため最適化が難しい。本実験では表 4-2 に示す条件で最適化を計った。パラメータとしては電力、 SF_6 流量、(Cl_2 との比) 及び真空度である。Si のエッチングレートを図 4-4 に示す。エッチングレートからみた最適条件は SF_6 の割合によらず電力 100 W、真空度 60 mm Torr である。RIE エッチング後の結晶性を Si rt1 エッチング後のエッチピット密度 (EP

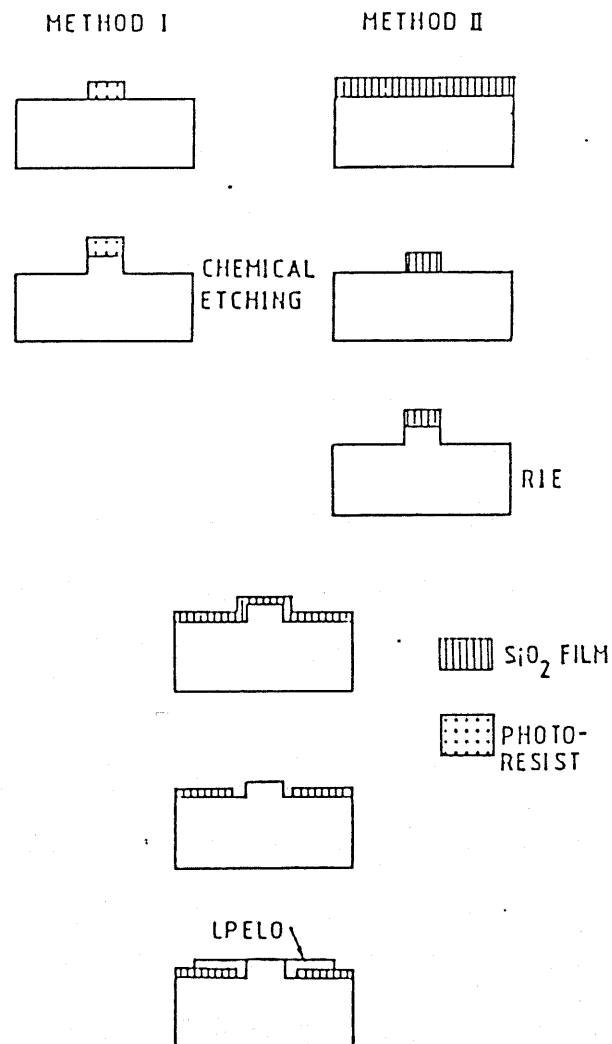


図 4-3 エッチングによるリッジの作製方法

表 4 - 1 ウェットエッチング条件

N o	硝酸 (cm ³)	弗酸 (cm ³)	酢酸 (cm ³)	水 (cm ³)
W 1	2 8	1 2	0	2 8
W 2	2 8	1 2	7	2 1
W 3	2 8	1 2	1 4	1 4
W 4	2 8	1 2	2 1	7
W 5	2 8	1 2	2 5	3
W 6	2 8	1 2	2 8	0

D) で評価した。評価試料は R I E によりエッチングしただけの試料とエッチング後更に酸化膜を形成した試料を用い、R I E 時にマスクとして用いた酸化膜の下の S i に付いても同様の評価を行った。エッチング後の酸化膜の形成は実際の横方向成長で行うプロセスなので成長直前の状態を知るために調べた。S i 表面自体は酸化後に E P D が 10^0 台から 10^3 台に増加する。酸化膜下の S i は酸化前には 10^6 から 10^7 であったが酸化後には 10^3 程度となる。酸化後の S i 及び酸化膜下の S i 両者の E P D が最低となるのは前述の R 4 の条件であり、S i のエッチングレートも比較的高いためこの条件を用いてエッチングを行った。その後ダメージ除去のためにウェットエッチングで 10 秒程度エッチングした。有機洗浄後、金属エッチングのため、硫酸過酸化水素水、王水、混酸にて洗浄する。その後、ドライ酸化にて 300 nm の酸化膜を形成する。更にフォトリソグラフィによりリッジシード部周辺の S i O₂ を幅 10

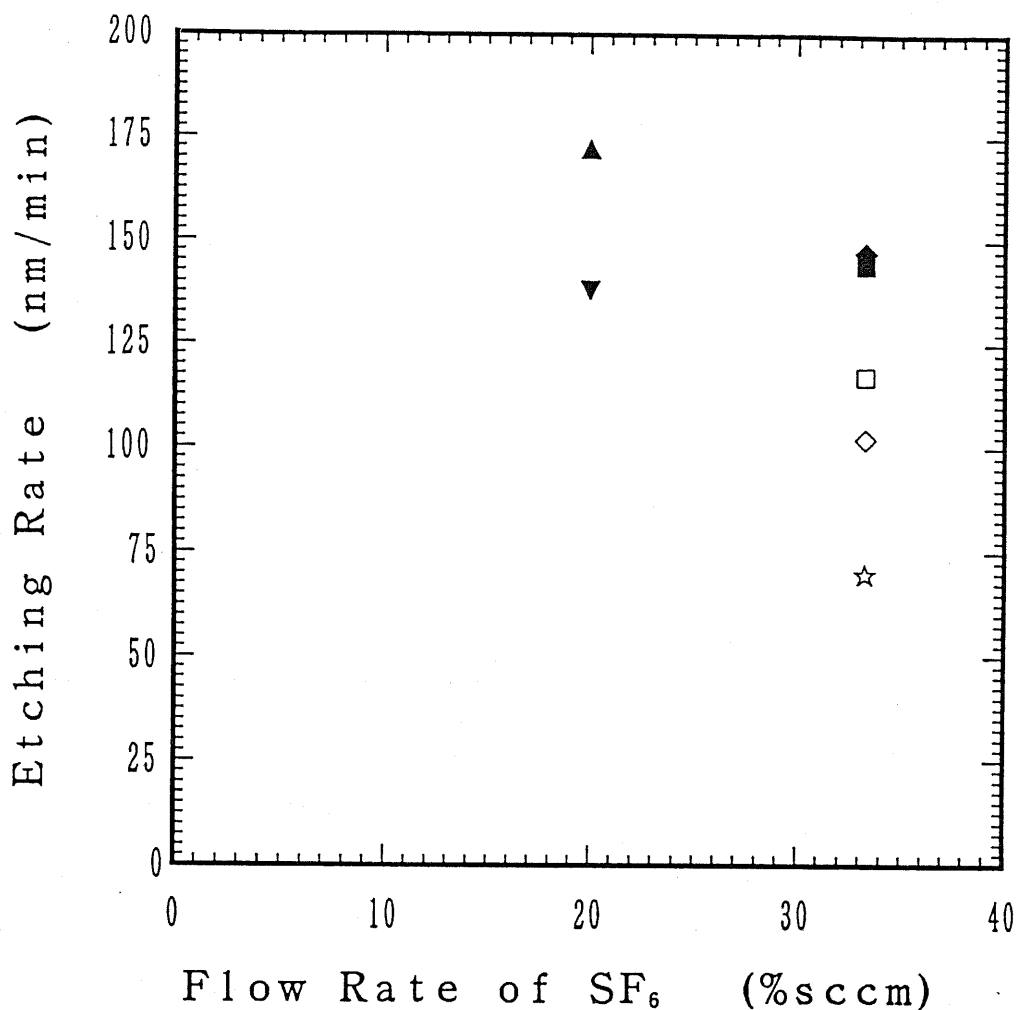


図 4 - 4 エッチング条件による Si のエッチングレート依存性

ガスの組成は Cl_2 と SF_6 。 SF_6 の流量は 2.5、 5 sccm で Cl_2 は 10 sccm 一定である。 エッチングマスクの酸化膜は全ての場合残っていた。

■	R 1	100 w、	60 m Torr、	SF_6	5 sccm
▲	R 2	100 w、	60 m Torr、	SF_6	2.5 sccm
◆	R 3	100 w、	40 m Torr、	SF_6	5 sccm
▼	R 4	100 w、	40 m Torr、	SF_6	2.5 sccm
□	R 5	60 w、	60 m Torr、	SF_6	5 sccm
◇	R 6	60 w、	40 m Torr、	SF_6	5 sccm
☆	R 7	30 w、	60 m Torr、	SF_6	5 sccm

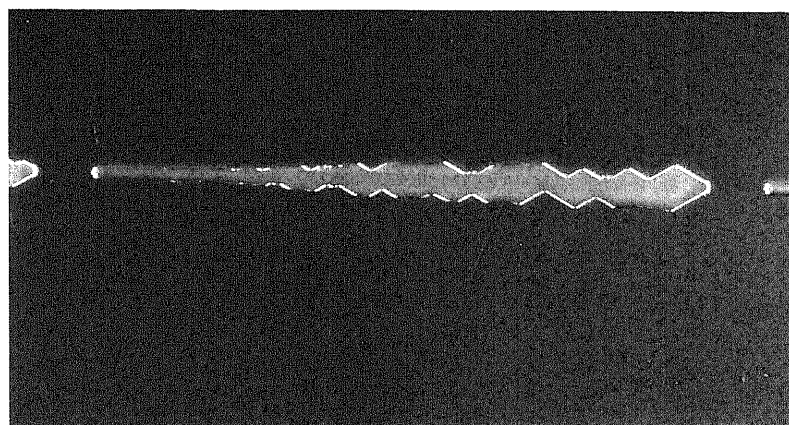
表 4 - 2 R I E エッチング条件によるエッチングピット密度 (E P D)
 の変化

(C l ₂ の流量 1 0 s c c m 一定、電極間距離 5 c m 一定)

N o	電力 (W)	真空度 mTorr	S F ₆ 流量 (s c c m)	Si の EPD (c m ²)		SiO ₂ 下 Si の EPD	
				酸化前	酸化後	酸化前	酸化後
R 1	1 0 0	6 0	5	0	5 × 10 ³	1 × 10 ⁷	1 × 10 ⁴
R 2	1 0 0	6 0	2 . 5	0	2 × 10 ⁴	2 × 10 ⁷	3 × 10 ³
R 3	1 0 0	4 0	5	8 × 10 ¹	2 × 10 ⁴	1 × 10 ⁷	1 × 10 ⁴
R 4	1 0 0	4 0	2 . 5	2 × 10 ²	9 × 10 ³	9 × 10 ⁶	7 × 10 ³
R 5	6 0	6 0	5	0	4 × 10 ⁴	3 × 10 ⁶	4 × 10 ³
R 6	6 0	4 0	5	0	3 × 10 ⁴	4 × 10 ⁶	7 × 10 ³
R 7	3 0	6 0	5	0	1 × 10 ⁴	5 × 10 ³	6 × 10 ³

から 1 5 μ m にわたり除去して、基板上に細い線状リッジシードを形成する。酸化膜の開口部は大きめにした。これは側壁部に酸化膜が残りやすく、図 4 - 5 に示すように酸化膜が除去されているところは横方向成長するが、一部はシード部が酸化膜に覆われ成長できないため、すぐに (1 1 1) 面にて終端されてしまうためである。従ってフォトリソによる開口の幅を大きくすることで側壁部の酸化膜が確実に除去できるように広い面積の酸化膜を除去した。リッジシード方位は < 2 1 1 > 一定とした。図 4 - 6 には R I E 法を用いて作製したリッジの断面 S E M を示

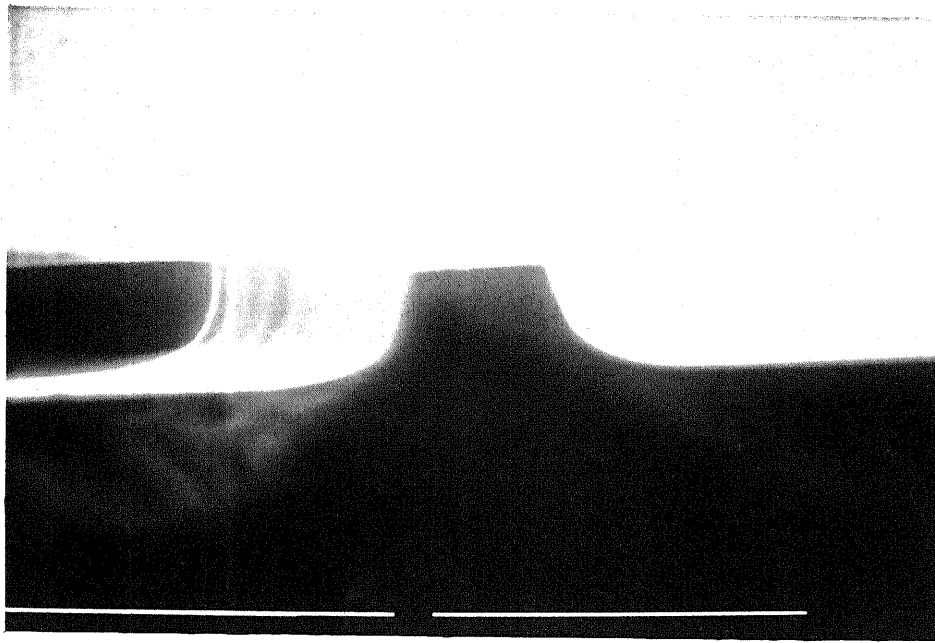
す。ウェットエッチング法を用いた場合には更になだらかなリッジが得られた。成長前には酸化前と同様に有機洗浄、金属エッチングを行い、希薄緩衝フッ酸により洗浄過程で形成された酸化膜を取り除いた。成長はLPE法によりスライドポートを用いて二相、単相スーパークーリング法を用いて行った。溶媒には高純度Sn(6N)を用いた。成長温度は900℃、温度降下速度は0.2~0.5℃/min、初期過冷却度1~2℃の条件下で実験を行った。



200 μm

図4-5 側壁部に酸化膜が残っているシードから成長した試料の表面写真

酸化膜が除去されているところから成長したところは横方向に成長するが、途切れ途切れにシードが開いているため、側面が(111)面のファセットで覆われやすく横方向成長量が小さくなっている様子が分かる。

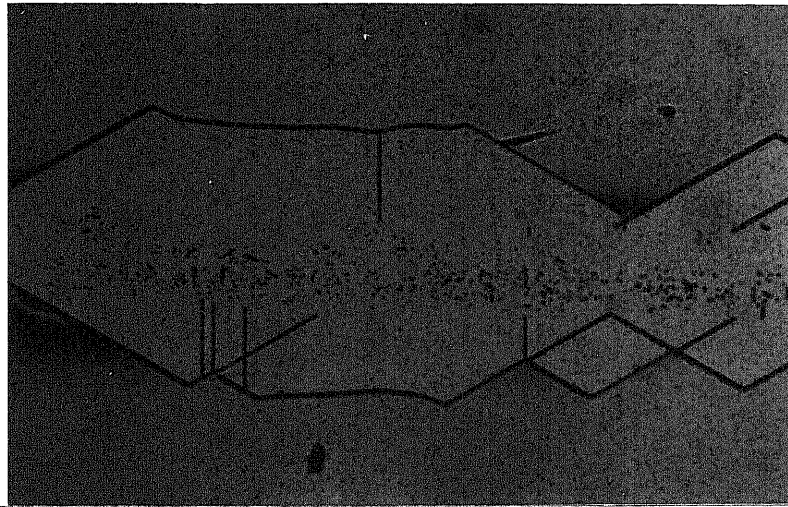


2 μ m

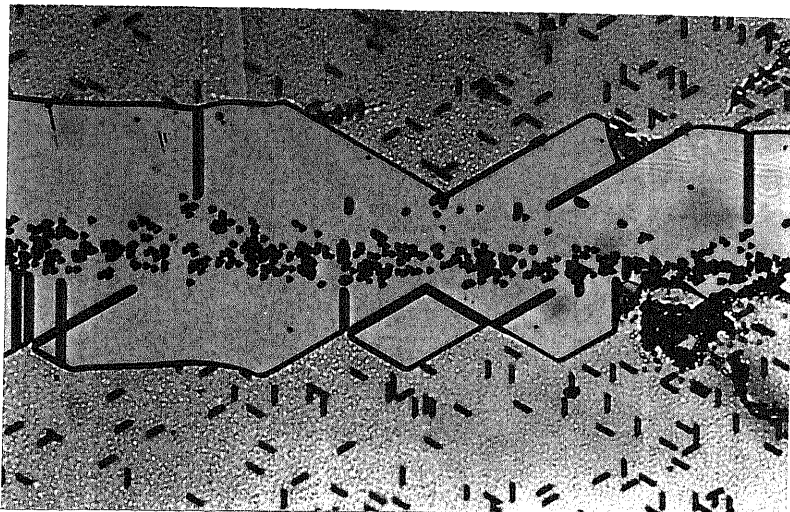
図4-6 RIEにより作製したリッジの断面SEM写真

実験結果及び考察

RIEで作製したリッジによる横方向成長層を60秒Sirtlエッチングした後の表面写真を図4-7a)に示す。中央部に帯状に多くのピットが観測される。これらのピット帯の下にリッジシードがある。積層欠陥も観察されるがすべてリッジシード上部より始まっておりその原因がRIEによるダメージであることは明かである。しかし横方向成長層にはピットは見あたらず、5.3節にて述べる転位密度低減効果があることがここでも示された。特に側面の形態を見ると緩やかに波うっており原子的に荒れた面のままである。3章および5.2節にて議論するようにセル構造は形成されておらず、成長条件は適していることが分かる。すなわち成長中に欠陥が導入されているわけではない。横方向成長のフロントが斜めに直線的となっているところはシードの酸化膜が除去されておらず、シード端部と同様にファセットで終端されたためであり、セル構造が原因ではない。エッチング時間を120秒にした場合にはエッチング液中の弗酸にて基板上の酸化膜が除去され基板のエッチングが始まっている。図4-7b)に示すように基板上にもRIEのダメージのため転位



a) 60 秒後



b) 120 秒後

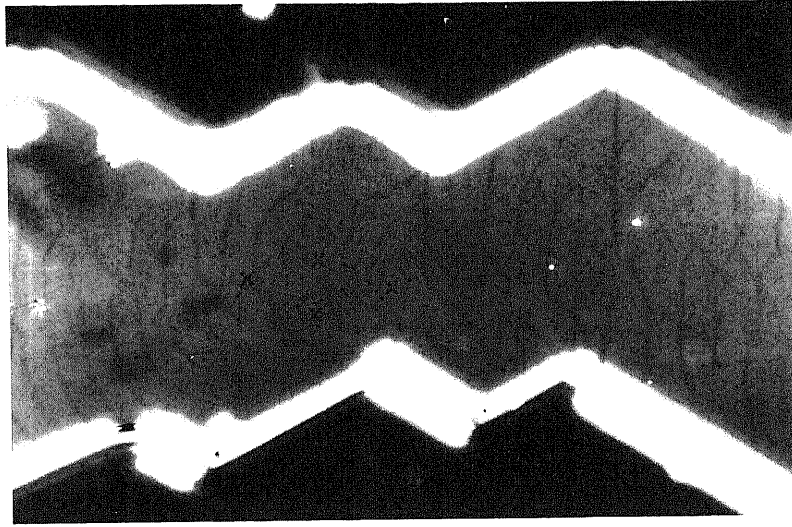
50 μ m

図4-7 RIEで形成したリッジから成長した場合の成長層をSirtlエッチングした表面

Sirtlエッチング液には弗酸が含まれているためSiのエッチングと共に基板上の酸化膜も除去される。60秒後には酸化膜はまだ残っているため成長層のみがエッチングされるが、120秒後には酸化膜がすべて除去され基板もエッチングされ始める。基板にはピットと共に積層欠陥も確認された。

及び積層欠陥が導入されていることが分かる。基板上に観察できるようにほとんどの積層欠陥が直線上に $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って形成されている。積層欠陥の両端は刃状成分を持った部分転位で終端されている。4-1)このためシード上にこの転位の片方だけが存在すると、図4-7 a)、b)のようにシード部から始まり、成長端部まで続く積層欠陥が形成されることが分かる。図4-8には成長後の表面を微分干渉顕微鏡法を用いて観察した結果を示す。写真中で×で示したところがらせん転位の中心である。その回りに新しいステップが広がっている様子が分かる。3.3節に示したようにらせん転位が一つあるだけで同一ラインシード上の成長層全面が成長可能となる。従ってこれだけらせん転位が導入されると膜厚の制御は困難となる。従ってRIE法は本法に不向きであることが分かった。

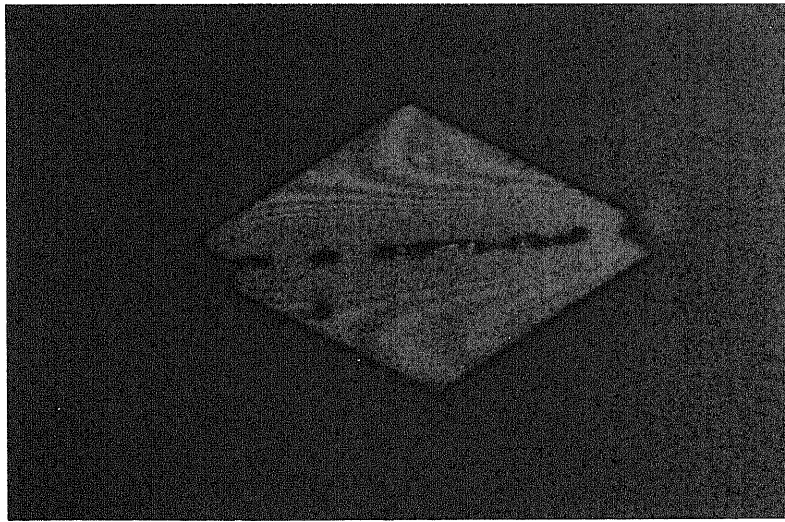
次にウェットエッチングで作製したリッジから成長した試料の表面写真を図4-9に示す。中央に並んでいる黒い島はリッジ上部に残った SiO_2 である。この膜が成長層上部に埋められず残っていることは横方向成長層の膜厚がリッジ高さと同じであることを示している。ラインシードは短いため側面は(111)面のファセットにより終端されている。微分干渉顕微鏡を用いても表面にステップは観測できず、ファセット上にステップの無い横方向成長層が得られたことがわかる。5.2節にて示すように本成長層及びリッジは無転位である。従って無転位のリッジを用いることで成長膜厚を制御できることが示された。但しラインシードのいくつかには図4-10に示すようならせん転位が1つのリッジにつき1つだけ発生しているものが認められた。リッジ上にそのコアがあり、成長層には形態不安定の様子が認められないことから、リッジ形成のためのエッチング時に導入されたものと思われる。このような転位を伴わないエッチング条件の確立が必要である。図4-11には $572\ \mu\text{m}$ 長のシードから成長した場合の結果を示す。a)の場合側面の酸化膜がシード全体で除去できかつらせん転位が導入されなかったため微分干渉法を用いてもステップは観測されず、完全なファセットが得られた。しかし、b)に示すように同様の形態のものでもd)に示すように微分干渉法により



20 μ m

図4-8 RIE法で作製したリッジを用いて成長した表面の微分干渉顕微鏡像

×印の所にらせん転位の中心があり、その回りにステップが広がっている様子が分かる。

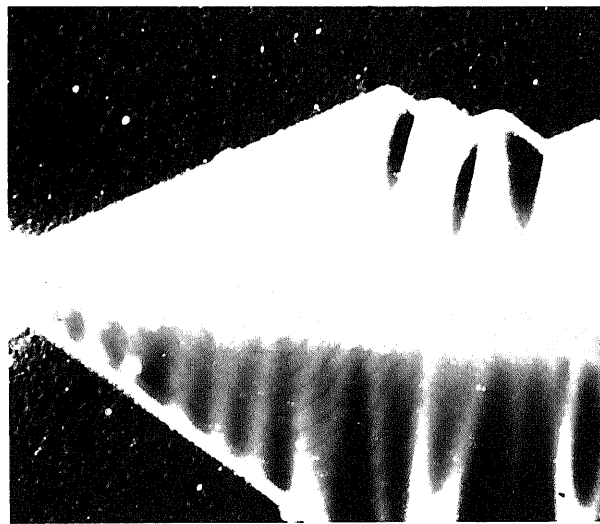


20 μ m

図4-9 ウェットエッチング法を用いて作製したリッジからの成長層
成長層上部にみられる黒い島はリッジ上に残された酸化膜である。これが成長層に埋め込まれていないことは、リッジ高さと同じ膜厚の横方向成長層が得られたことを示している。

ステップが観測されるものもあった。これは成長時間が短くかつ過飽和度が低いため似たような形態になったためと考えられる。a) の場合には左端で膜厚 $1 \mu\text{m}$ 、右端で $3 \mu\text{m}$ 程度となり、少なくともこの範囲ではリッジシードを用いて成長膜厚の制御が可能であることが示された。

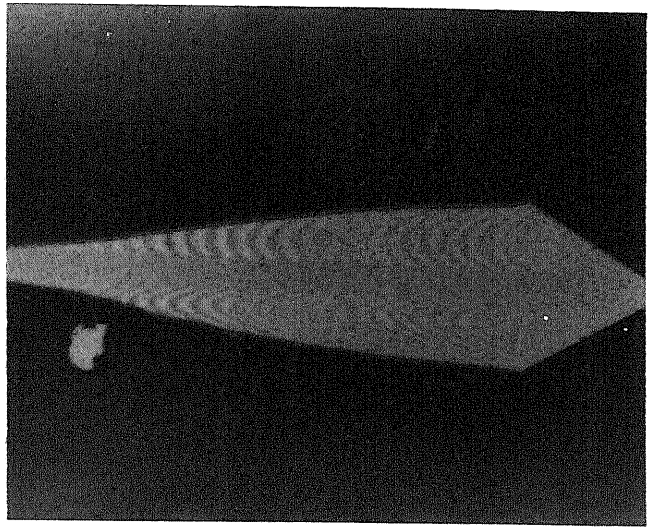
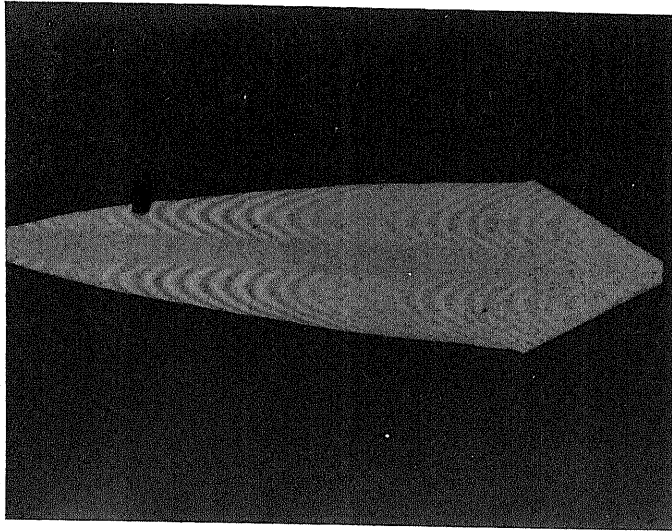
次に横方向成長量のリッジ高さ依存性を調べた。リッジ高さを低くすると成長形態が図 4-12 a) のようになることがわかった。この試料のリッジ高さは約 200 nm である。成長層の膜厚は右にいくほど厚くなり右端では $3 \mu\text{m}$ となった。リッジ上部が完全なファセットであればこのようなことは起こらないが、3章にて述べたように基板のミスオリエンテーションがあるためこのような膜厚の変化が生じる。この様子を図 4-13 に示す。溶媒が成長基板と接するとらせん転位もなく、過飽和度も低いため二次元核は発生せず膜厚方向の成長に寄与できるのはリッジ上に存在するミスオリエンテーションに伴うステップのみとなる。しか



50 μm

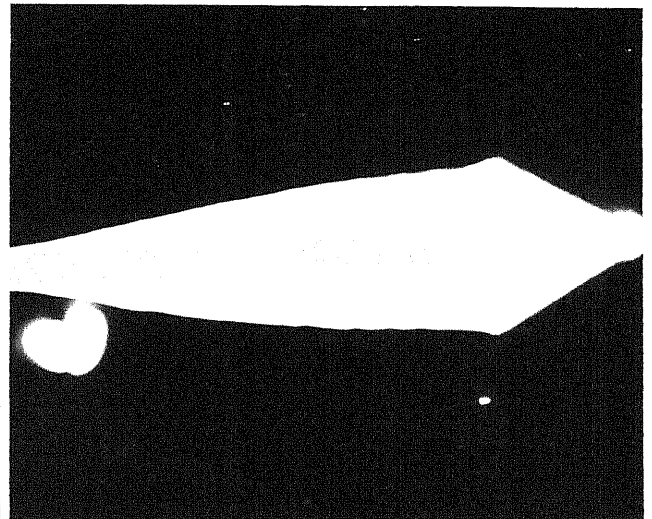
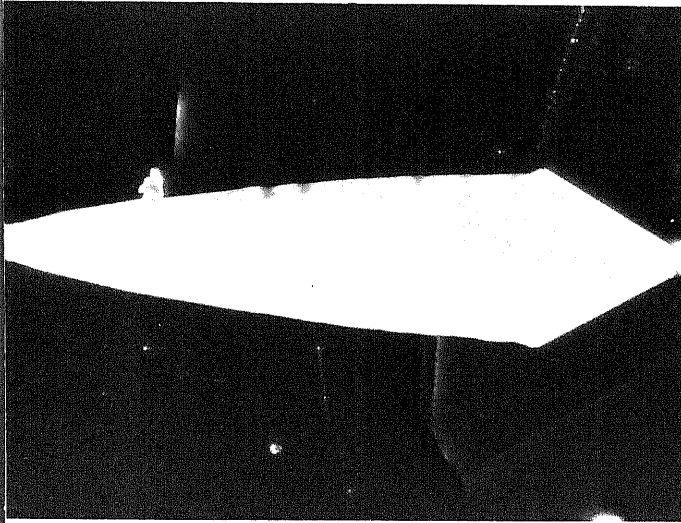
図 4-10 ウェットエッチング法を用いて作製したリッジから成長した場合に観察されたらせん転位

ウェットエッチング法を用いても R.I.E と比べて割合は少ないがらせん転位が発生していた。その割合は 1 つのシードに 1 つ程度であった。



a) ステップの無い試料の表面

b) ステップの確認された試料の表面



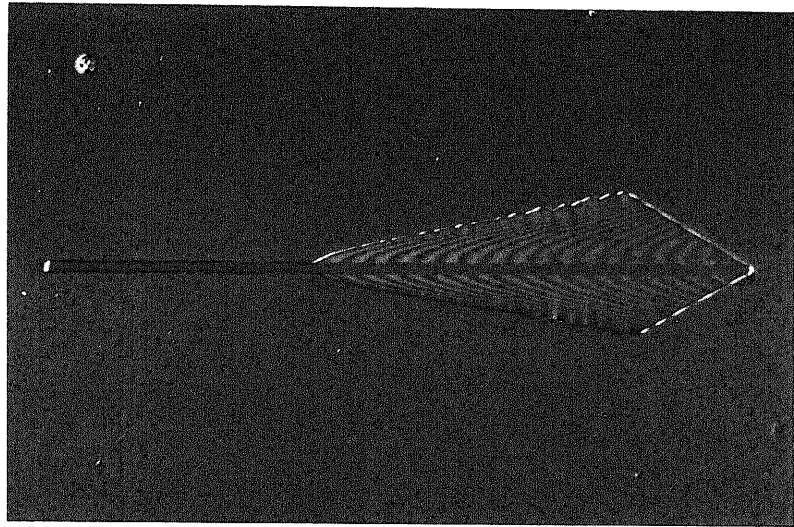
c) a)の微分干渉顕微鏡像

d) b)の微分干渉顕微鏡像

100 μm

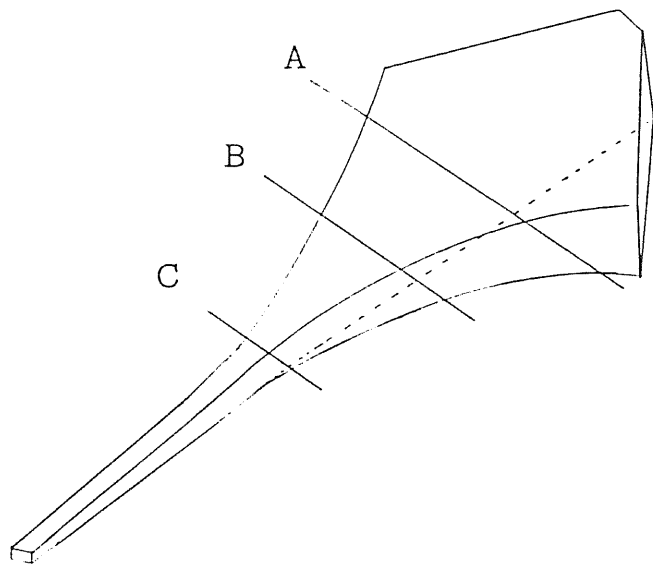
図4-11 572 μm長のリッジシードから成長した結果

a) の場合比較的長いシードを用いても転位が入らず膜厚の制御が可能であった。この場合にはc)に示すように微分干渉法を用いてもステップは観察されなかった。しかしb)に示すように同様の形態をしているにもかかわらず、ステップが観察される場合があった。過飽和度が低くかつ成長時間が短い場合には形態だけからはらせん転位が導入されているか否かは判定できないことが分かる。



200 μm

a) 成長層表面写真



b) 成長層の概念図（膜厚方向を拡大して示している。）

図4-12 高さ200nmのリッジからの成長

リッジシード部が形成されているにもかかわらず、左側では横方向成長が行われず、成長膜厚は右側にいくほど大きくなっていった。この様子は図4-13にもしめされている。また中央部から右側にかけては膜厚が大きくなるにしたがって、横方向成長速度が大きくなっている様子が分かる。右端はファセットにて側面が終端されている。

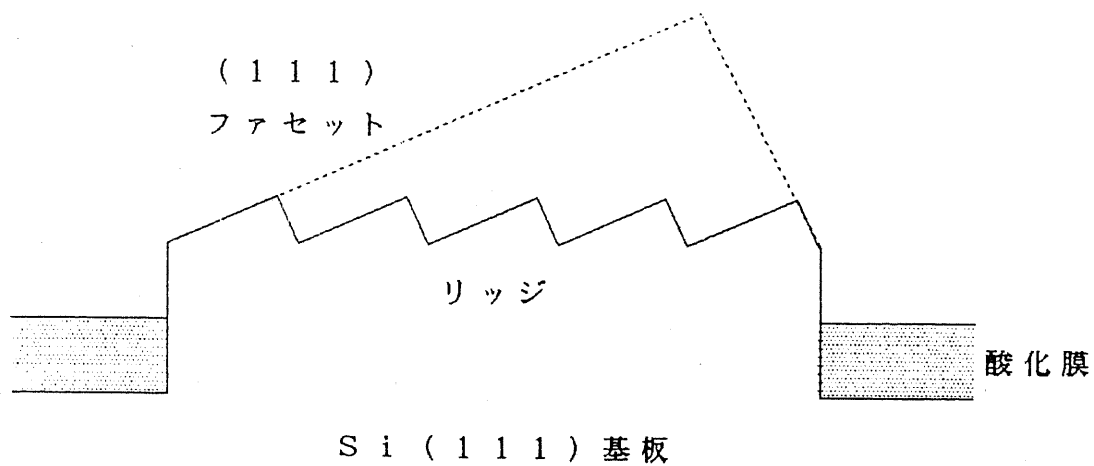


図 4 - 1 3 リッジ上に存在するステップの様子

基板のミスオリエンテーションのためリッジ上部にステップが残っている。らせん転位が存在せず過飽和度が低い
ためこのステップしか成長できず、成長すると表面も右端
側壁も完全なファセットになるためこの状態で膜厚方向の
成長は停止する。従って右側のみが膜厚が大きくなる。ミ
スオリエンテーションの方向はウェハー毎に異なる。

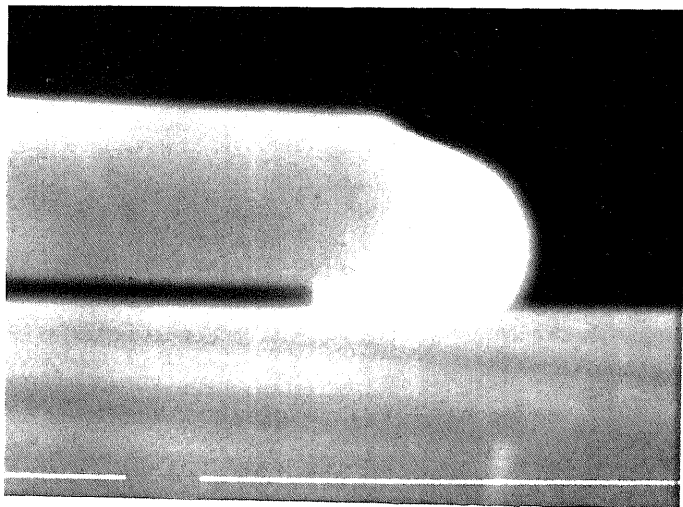
しこれらのステップが成長していくと膜厚方向と右端のリッジリード端
部ともファセット面となるためこれらのステップはファセットを形成し
成長できなくなる。この結果成長できるステップがなくなるため膜厚方
向の成長は停止し、写真に示すような膜厚の変化が現れた。しかしこれ
らの説明でも理解できない結果が二つ認められた。ひとつは左部分に於
いては図 4 - 1 3 に示すように酸化膜上にシードが出ているにもかかわらず横方向成長していないこと。もう一つは図の中央から右側ではファ
セットとは角度が違うにもかかわらず、横方向成長量が直線的に変化し
ていることである。このことから膜厚が大きくなるにしたがって横方向

成長量も大きくなっていることがわかる。右端に於いて側面が直線状に終端しているのは、そこがファセットとなっているためでありこの部分は理解できる。これらの2つの結果の原因を明らかにするため横方向成長層の断面形態を詳しく調べた。図4-14に断面SEM写真を示す。膜厚が大きい場合には側壁の原子的に荒れた面は大きい曲率半径を示す。この例では膜厚 $2.5\ \mu\text{m}$ の時、曲率半径 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。しかし膜厚が薄くなるにしたがって、曲率半径は小さくなり、膜厚 $1.7\ \mu\text{m}$ の時半径 $1.1\ \mu\text{m}$ 、膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ の時、半径 $0.3\ \mu\text{m}$ であった。この結果は曲率半径が小さくなると横方向に成長しにくくなることを示している。

2.3、2.5節にて述べたように、酸化膜上には過飽和度を大きくしないと核発生しない。また図4-15に示すように横方向成長層の断面形態はb)のようになっている。これらの結果はSiと酸化膜はぬれが悪いことを物語っている。ぬれがよい場合にはホモエピタキシャル成長の場合と同様a)のような成長形態になるはずである。このため膜厚が薄くなると曲率半径は小さく成らざるを得ない。a)のようにぬれが良ければ過飽和度が低くても、酸化膜界面のSiが成長し、c)のようになることで曲率半径は大きくなり成長出来るはずである。一般に成長形態を議論する際にはその表面自由エネルギーの異方性を考慮する必要がある。Gardeniers⁴⁻²⁾らは結晶表面の自由エネルギーは面方位により緩やかにまたは急峻に変化している様子を計算している。しかし本成長環境に於いては2.3節にて検討したようにラインシードを $\langle 110 \rangle$ 方向から 0.5° ずらしただけで原子的に荒れた面となり横方向に速く成長している。また形態不安定による波うち以外には面の変形は観測されなかった。このことは本成長環境に於いては(111)面の極近傍で表面自由エネルギーが急峻に変化している以外にはほぼ一定であると考えられる。もし一定でなければより安定な面が優先的に現れるはずだからである。従って本成長環境に於ける原子的に荒れた面の曲率半径は表面自由エネルギーの異方性を考慮していないGibbs-Thomson効果⁴⁻³⁾のみによって説明できる。

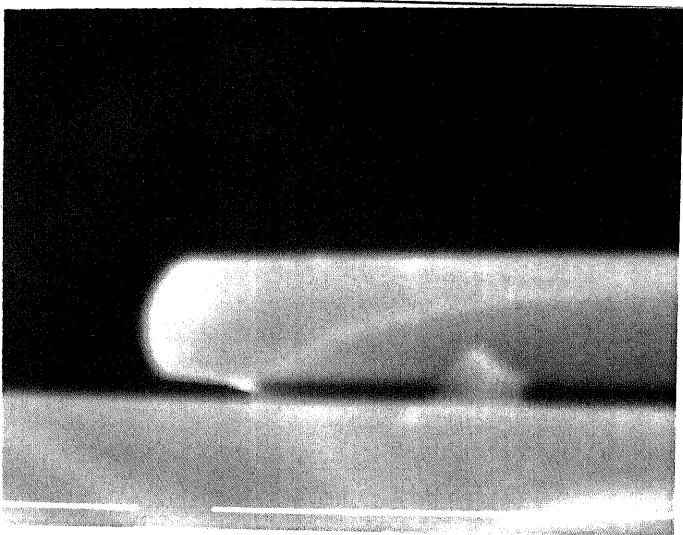
- a) d (膜厚) = $2.5 \mu\text{m}$ 、
 r (曲率半径) = $1.5 \mu\text{m}$ 、

—
 $1 \mu\text{m}$



- b) d (膜厚) = $1.7 \mu\text{m}$ 、
 r (曲率半径) = $1.1 \mu\text{m}$ 、

—
 $1 \mu\text{m}$



- c) d (膜厚) = $0.5 \mu\text{m}$ 、
 r (曲率半径) = $0.3 \mu\text{m}$

—
 $1 \mu\text{m}$

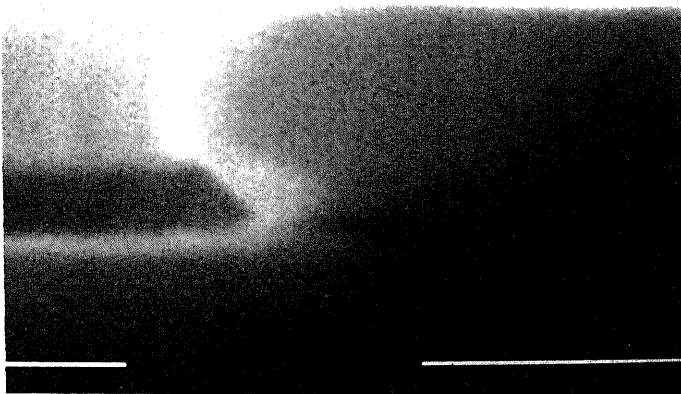
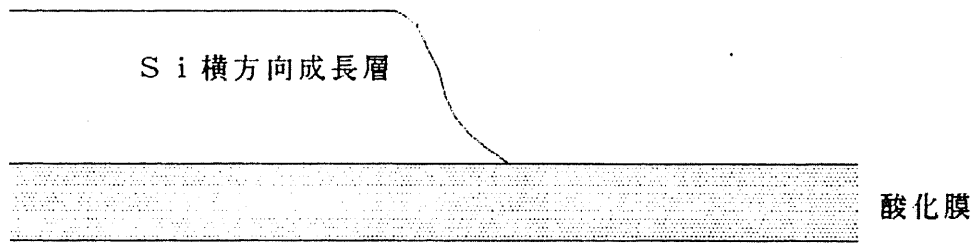
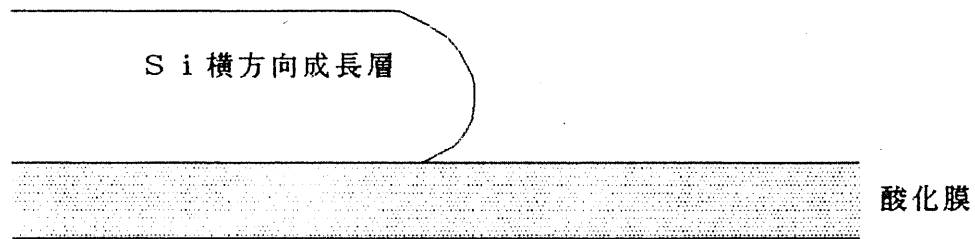


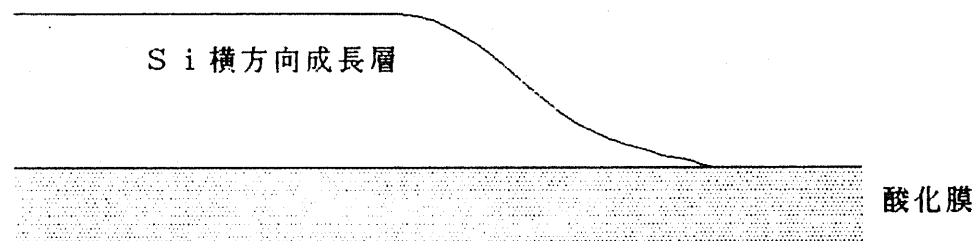
図 4 - 1 4 薄膜リッジシードから成長したSOI層の断面SEM写真
 成長膜厚が小さくなるに従って側面の曲率半径が小さく
 なっていることが分かる。



a) Si と酸化膜のぬれがよい場合の断面形態



b) Si と酸化膜のぬれが悪い場合の断面形態



c) Si と酸化膜のぬれが良く過飽和度が低い場合の断面形態

図 4 - 1 5 Si と酸化膜界面のぬれの度合により予想される成長形態の変化

Si と酸化膜がぬれがよい場合には a) に示すように界面付近がさきに成長するはずであり、過飽和度が低いときには c) のようになり曲率半径は大きくなりながらも横方向に成長するはずである。しかし結果は b) のようであったことから Si と酸化膜はぬれが悪いことが分かる。

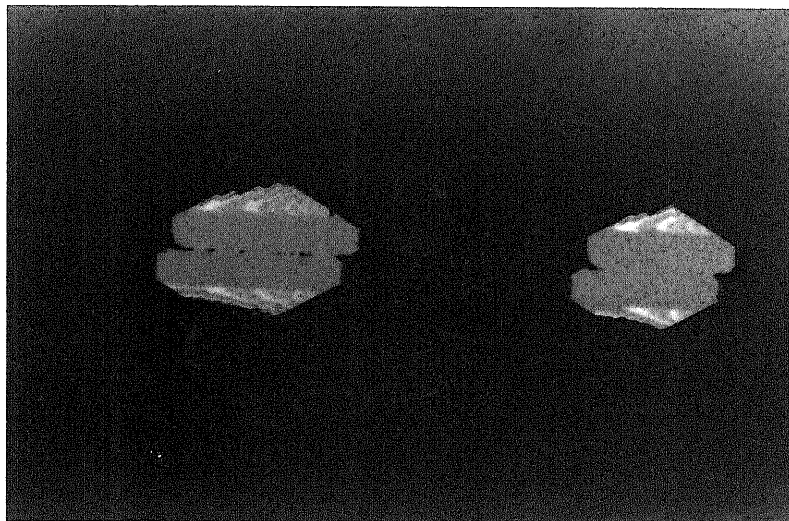
$$r_{cu} = \frac{\gamma \cdot a}{k \cdot T \cdot \ln(1 + \sigma)} \quad (4 \cdot 1)$$

r_{cu} : 曲率半径 γ : 1 格子点当りのステップエネルギー
 a : ファセット間隔 σ : 過飽和度

この効果により原子的に荒れた面の曲率半径が小さくなるほどその平衡濃度が高くなる。この効果により前述の2つの原因が明かとなる。横方向成長層の膜厚が薄くなるとその側面の曲率半径が小さくなり、平衡濃度が高くなる。従って成長端部の過飽和度が均一であっても実質的な過飽和度は膜厚の薄いところほど小さくなる。この結果膜厚が薄いほど横方向成長速度が小さくなり、図4-12において横方向成長量が左に行くにしたがって小さくなっているものと思われる。更にリッジシード高さの低いところでは余り小さい曲率半径をもつ薄膜は存在できないため横方向に成長できない。このために図4-12の左側の部分ではシードが酸化膜上に出ているにもかかわらず、横方向成長しないと理解できる。2.5節に示した結果に於いて、横方向成長量がある膜厚で最大値を持ち、それ以上膜厚が厚くなると横方向成長量は小さくなった。この結果は横方向に成長するのに必要とするSiの量が多くなることで説明できたが、同様に膜厚が小さくなるとやはり横方向成長量が小さくなるのはこのGibbs-Thomson効果のためと説明できる。この効果は2.2節で示した<110>方位に於いて側面がファセットで終端された場合にも確認された。側面と表面がファセットで終端されたが、上面と側面が交わる部分では急峻に変化しておらず、丸みを帯びている。ファセットにて終端され小さい曲率半径を持つ形態では局部的に平衡濃度が高くなりすぎ、原子的に荒れた面で大きな曲率半径を持つ方がエネルギー的に低いためにこの様な形態となったと考えられる。

次に薄膜化について検討した。薄い成長層を得る為には大きな過飽和

度が必要であることが分かった。しかし膜厚の厚いときには大きな過飽和度で成長すると3章で示したように形態不安定による波うちが激しくなりセル構造が形成される。その結果らせん転位が発生し、膜厚の制御が困難となる。従って膜厚により横方向成長条件が異なるが、最適な方法は各々の膜厚に対応する平衡濃度より僅かに高い過飽和度で成長することである。従って同一ラインシードにおいては、成長後の膜厚の場所による変化をなるべく小さくすることが必要である。基板上にはミスオリエンテーションがあるため長いラインシードを用いると必ず膜厚の大きくなる場所が出来る。そこで50 μm 程度の短いシードを用いることにより、リッジ上のミスオリエンテーションのため存在するステップ数を減らし膜厚変化を少なくすることを試みた。このシードに着目して過飽和度を変化させ成長を行った結果、初期過冷却度1.5 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却速度0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、単相スーパークーリング法により約200 nmの高さのリッジシードから成長した場合、図4-16に示すような横方向成長が確認された。その形態は側面がファセットで終端されている部分もあるが、原子的に荒れた面も存在する。この様な高い過飽和度で原子的に荒れた面が存在することは実質的な過飽和度が小さいため、形態不安定が起こりにくくなっていることを示している。この様な試料の断面SEMを図4-17に示す。側面の成長フロントを見ると、曲率半径が小さいながら、曲面となっており、原子的に荒れた面であることが分かる。片側での横方向成長量18.6 μm 、成長層の膜厚230 nm、片側での横縦比82を得た。本論分では両側の横方向成長量を横縦比として定義してきたので従来の定義に従うと163と横縦比が3章の結果の2倍以上改善された。またLPE法を用いても膜厚を100 nmオーダーまで制御できることが分かった。



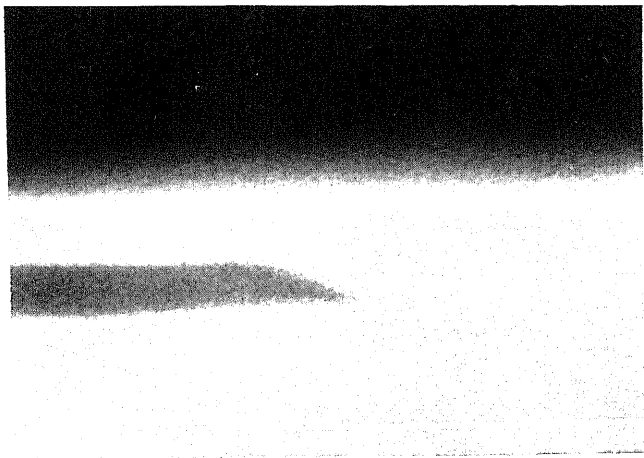
50 μ m

図4-16 高過飽和度での成長

成長温度900℃、初期過冷却度1.5℃、冷却速度0.5℃/min、単相スーパークーリング法で成長した結果。側面が部分的にはファセットに囲まれているところもあるが、原子的に荒れた面となっている所も見受けられる。同様な条件で膜厚の厚いものを成長した場合には必ずセル構造に起因する転位が導入される。成長時に転位が導入されないのはGibbs-Thomson効果により実質的な過飽和度が低下しているためである。

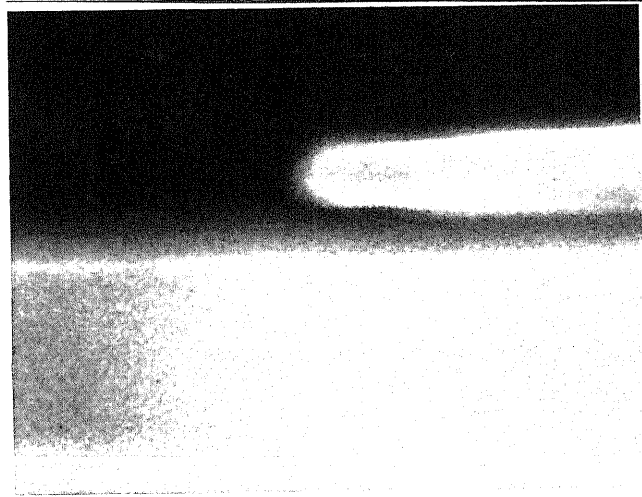
a) シード部付近

1 μ m



b) 成長フロント部分

1 μ m



c) 片側の全体像

2 μ m

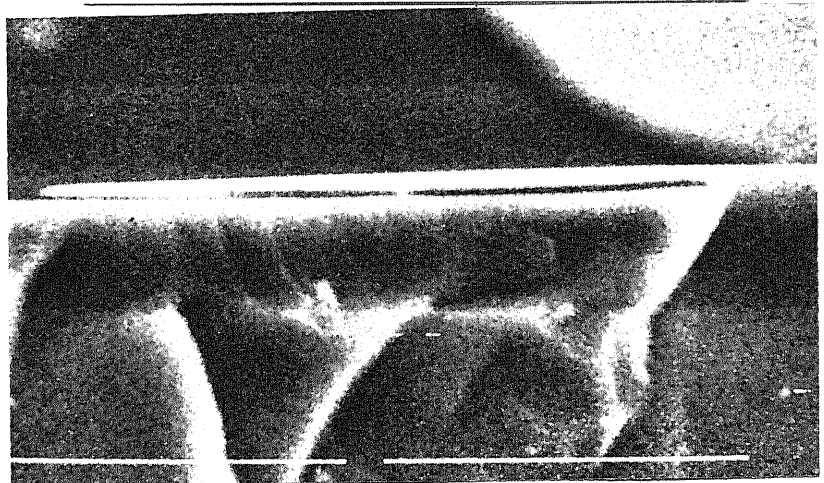


図4-17 図4-16の断面SEM写真

a) のシード部付近の写真より膜厚は $0.23 \mu\text{m}$ 、c) の写真より横方向成長量は $18.8 \mu\text{m}$ となった。結果として単純な比では 82、本論分の定義に従うと 163 となった。この様な高過飽和度に於いても b) 示すようにフロントは丸く原子的に荒れた面であった。

4.3 横方向成長による面内の平坦化

本方法では成長表面はファセット面である。一方横方向成長時の側面は原子的に荒れた面である。このような状態で成長を行うと、(111)成長表面はファセットとなるため平坦となり、側面は原子的に荒れた面であるため特定の異方性を示す事なく成長すると思われる。このため下地基板に凹凸があってもその影響は成長層表面には現れない。将来3次元IC等を作製する際には一つの面内にデバイスを多数形成するため配線などをする必要があり、基板側に凹凸が形成される。しかし本方法を用いれば特殊な平坦化行程を必要とせず、電極部等の凹凸があっても成長面自体が平坦な表面となることが期待される。

実験方法

○基板上の凹凸の作製

Si(111)基板上に凹凸を形成するにあたって、以下のような2通りの方法を用いた。

- ① マスクパターンを用いて選択的にウェットエッチングを行うことにより、基板に凹凸を設ける。(図4-18)
- ② 基板上にいちど横方向成長を行い、その成長層を凹凸として利用する。(図4-19)

このような2通りの方法で凹凸を形成する目的は、凹凸の端部における曲率半径が異なることにより、成長層の形状がどのように変わるかを確かめることにある。①の方法によると基板表面の凹凸はあまり急峻なものにはならず曲率半径30 μ m程度のなだらかな丘陵状の凹凸が形成される。また②の方法によると基板表面の凹凸は成長層の形状そのものとなり、上面が(111)面の台状の凸部が形成され、凸部の側面は①に比べ曲率半径1から3 μ m程度の急峻な形状が得られる。

凹凸形成後基板上に熱酸化法により酸化膜を約300nmつける(図4-20)。実際にはデバイス作成後の酸化膜は低温で形成できるCVD法が用いられる。これはデバイス作成後に温度をあげると急峻な不純物分布を作成したにもかかわらず、不純物が再拡散しデバイス特性が劣

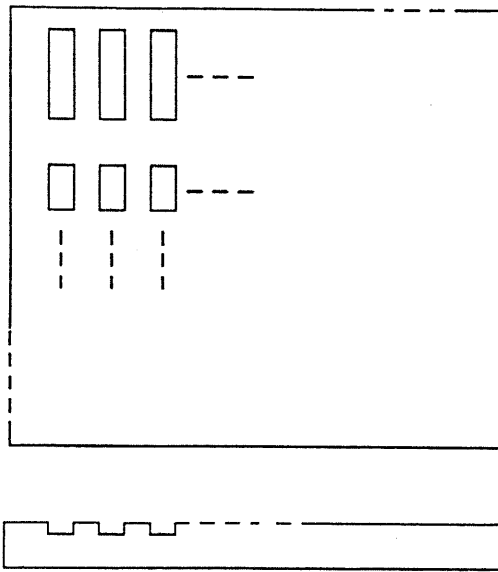


図 4 - 1 8 エッチングを用いた凹凸の形成

エッチング液及び作製方法は 4.2 で述べたリッジの作製方法と同じである。曲率半径 $50 \mu\text{m}$ 程度の曲面が得られる。

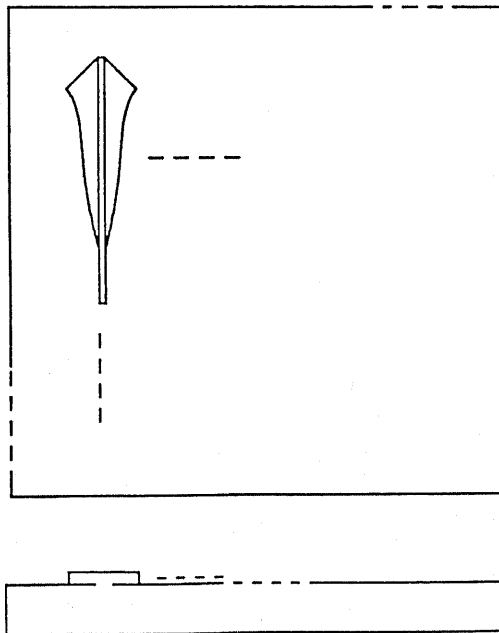


図 4 - 1 9 成長層による凹凸の形成

成長条件は 4.2 と同様である。成長層端部の曲率半径は $1 \mu\text{m}$ から $3 \mu\text{m}$ 程度で、その中心は成長層内部となる。

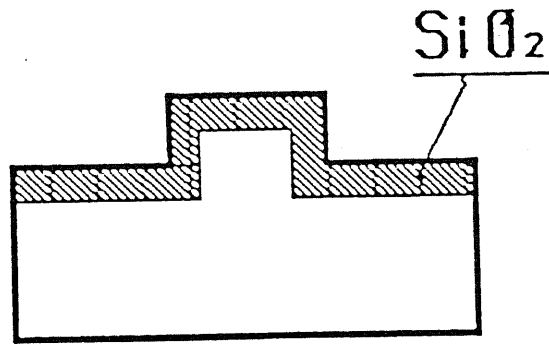


図 4 - 2 0 酸化工程

化ないしデバイス動作しなくなるためである。しかし現時点では熱酸化膜の方がより緻密な膜が得られるためこの方法を用いた。酸化膜のついた基板にフォトリソグラフィにより、種部として $\langle 112 \rangle$ 方向にラインシードを開ける。この時、凸部にシードを開けた基板と凹部にシードを開けた基板の2種類をつくる(図4-21)。横方向成長には2相スーパークーリング法を用い、他の成長条件は3章と同様である。

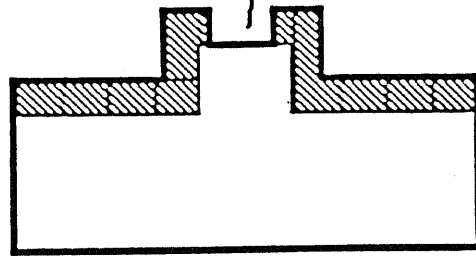
実験結果と考察

○なだらかな凹凸の上へ成長させた結果

凹部にラインシードを設けて、そこから横方向に成長させた試料の断面SEM写真を図4-22に示す。この結果から、成長は緩やかな基板斜面を覆いながら行われ、成長層表面は基板の形状の影響をまったく受けないうで平坦化されているようすがよくわかる。この場合、最小曲率半径は約 $30 \mu\text{m}$ であったことから少なくとも曲率半径 $30 \mu\text{m}$ 以上の凸部はボイドの形成無しに平坦化できることがわかった。

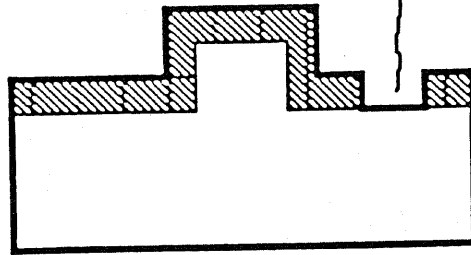
凸部にラインシードを設けて、そこから横方向に成長したものの断面SEM写真を図4-23に示す。凹部からの成長結果である図4-22と同様に基板の形状とは関係なく、成長層の表面が平坦化されていることが分かる。また成長層と基板の間にボイドは形成されていない。写真の右側における斜面の曲率半径は $60 \mu\text{m}$ 、左側では $100 \mu\text{m}$ 程度である。従って凸部から凹部を埋めるように成長させた場合には、曲率半径 60

line seed



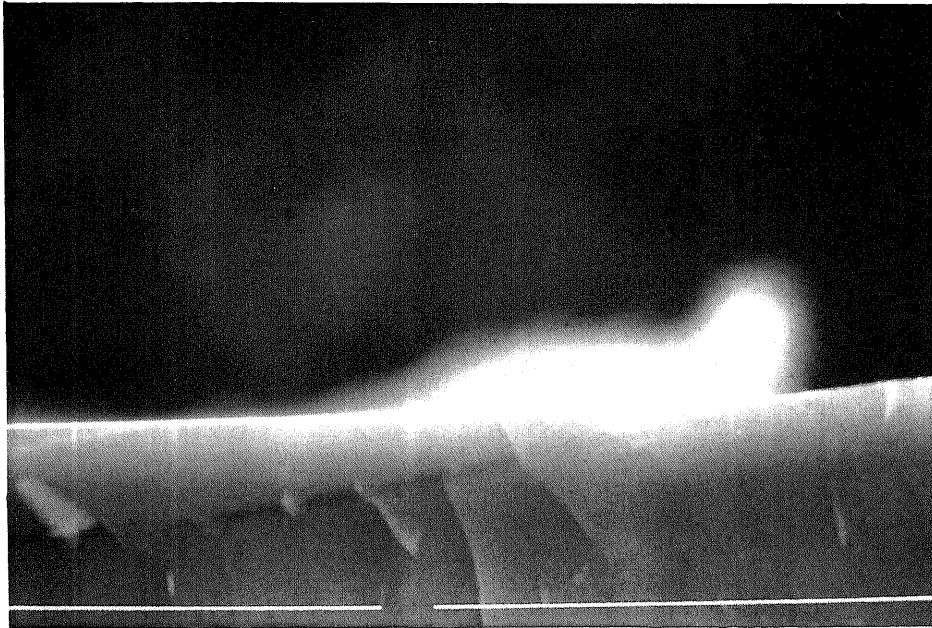
a) 凸部にシードを開ける場合

line seed

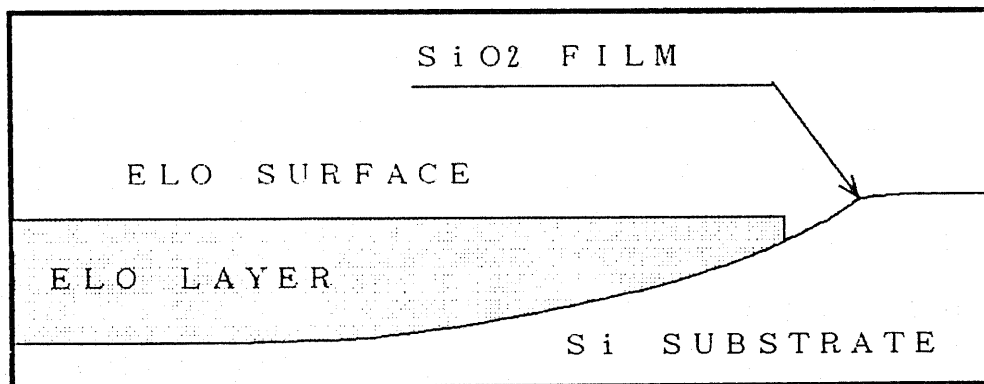


b) 凹部にシードを開ける場合

図 4 - 2 1 シードの作製工程



a) 断面SEM写真 中央部の白線の間隔が $1\ \mu\text{m}$ である $2\ \mu\text{m}$



b) 概念図

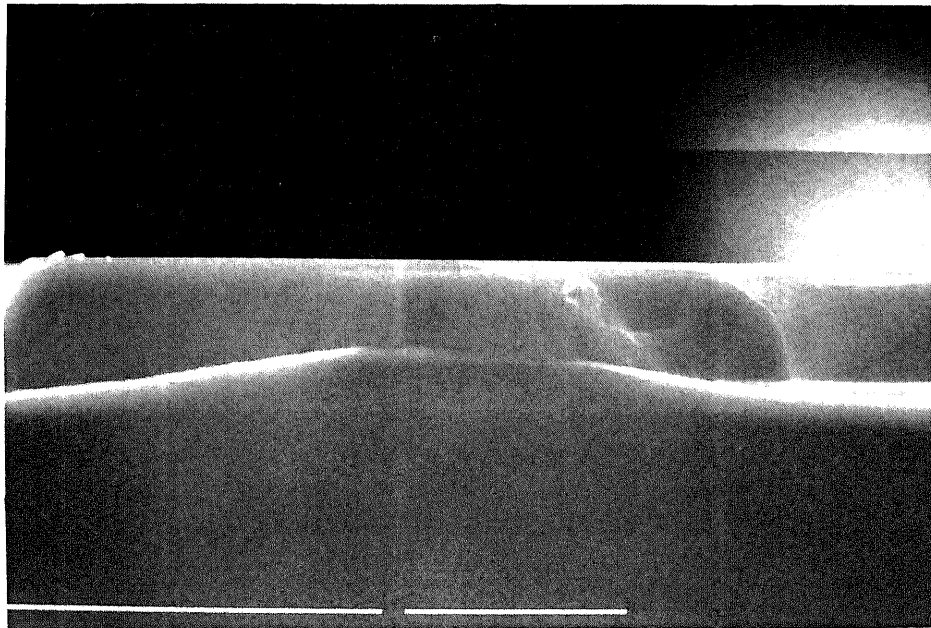
図4-22 凹部から緩やかな斜面上への成長の様子

滑らかな斜面上を覆いながらポイドを形成せず平坦化している様子が分かる。図の場合斜面の曲率半径は $30\ \mu\text{m}$ である。

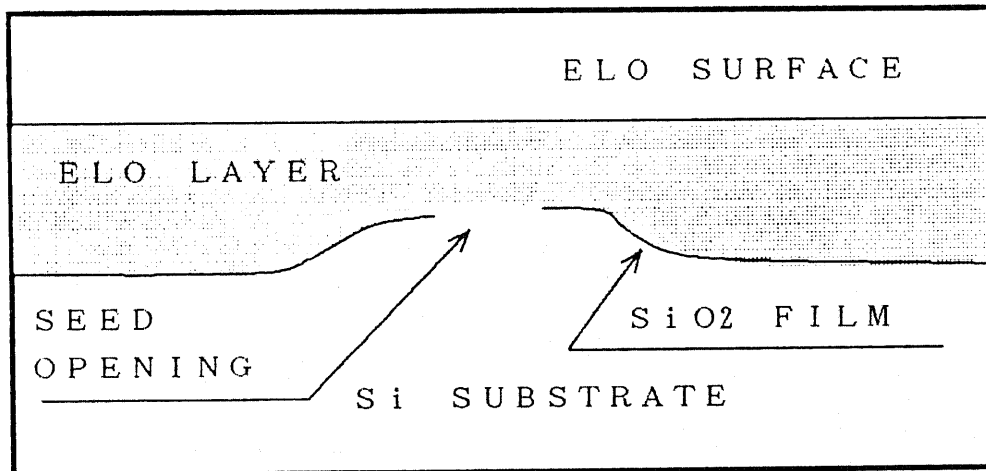
μm 以上の凹部はボイドの形成無しに平坦化できることがわかった。

○急峻な凹凸の上へ成長させた結果

凹部にラインシードを設けて、そこから横方向に成長させた試料の断面のSEM写真を図4-24に示す。この写真を見ると、凹部から成長の始まった成長層が凸部を形成している成長層を乗り越えて成長し、成長層の表面は、凸部の影響を受けずに平坦になっていることが分かる。しかしながら、エッチングによる滑らかな凹凸の場合と異なりこのように急峻な凹凸の場合、基板表面と、成長層の間に空間が残ってしまっている。この空間が残ってしまった部分を拡大した写真を図4-25に示す。成長層が基板の凸部に近づくとつれ、成長層の下よりの部分の成長が遅くなり、ついには凸部に達する前にその部分の成長が止まってしまい凸部より高い部分だけが成長を続けている。また空間の部分にSn溶媒が残っていなかったことから考えると成長層が段差に近づくとつれて、溶媒を押し出していき溶媒がなくなってしまった部分が成長できなかったのではないかと思われる。ここでなだらかな凹凸上への成長と異なる点は2つある。1つは凹凸が急峻になったこと、もう1つは曲部の中心がなだらかな場合には溶媒側にあるのに対し、急峻な場合には1段目の成長層側にあることである。溶媒と酸化膜のぬれが悪いことは2、3章にて議論してきたとおりであるから、曲率の中心が1段目の成長層側にある場合には溶媒の曲率半径はその段差の形状寸法で決まる。本条件で用いた段差は溶媒のぬれが悪い場合にはボイドの発生無しに埋めるのはむずかしいことがわかる。逆にこのような形状であっても段差が低ければボイドの発生無しに埋める可能性がある。図4-26には1段目の成長後その上部にシードを開けた場合であるが、2章で議論したベルグ効果による段差が生じている部分をボイドの発生無しに埋めていることがわかる。すなわち段差が低ければ界面張力の効果は小さくボイドは形成されないことがわかる。実際のデバイス作製においては、金属配線に必要な段差は高々 $1\mu\text{m}$ 程度だと思われさらに絶縁のため酸化膜の形成を行うので段差部の曲率半径は大きくなる。従って凹部から凸部への自動平坦



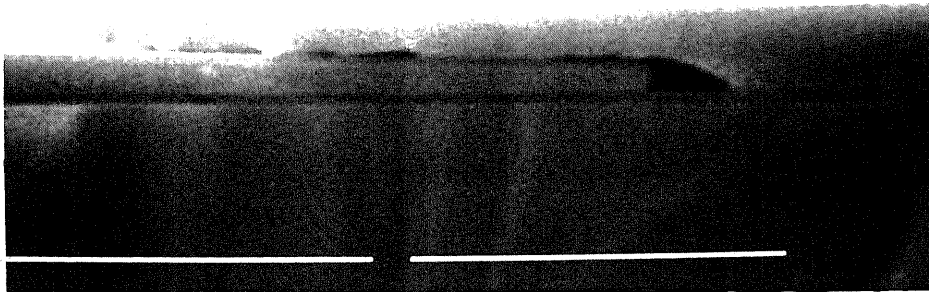
a) 断面SEM写真 中央部の白線の長さは $10\mu\text{m}$ である。 $5\mu\text{m}$



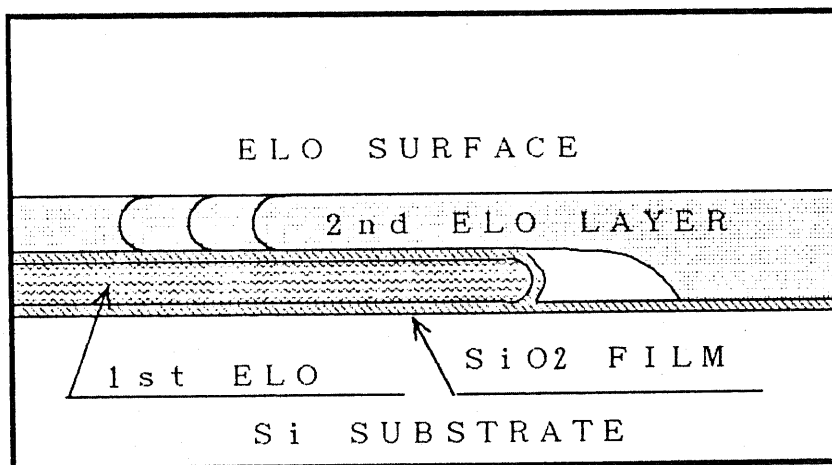
b) 概念図

図4-23 凸部から緩やかな斜面上への成長の様子

緩やかな斜面上をポイドを発生せずに平坦化している。
 斜面の曲率は右側では $60\mu\text{m}$ 、左側では $100\mu\text{m}$ 程度
 である。



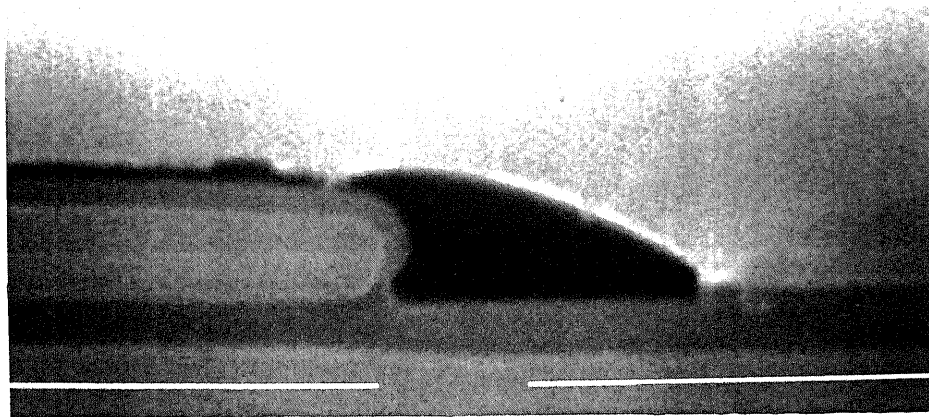
a) 断面SEM写真 中央の白線が $10\mu\text{m}$ である $2\mu\text{m}$



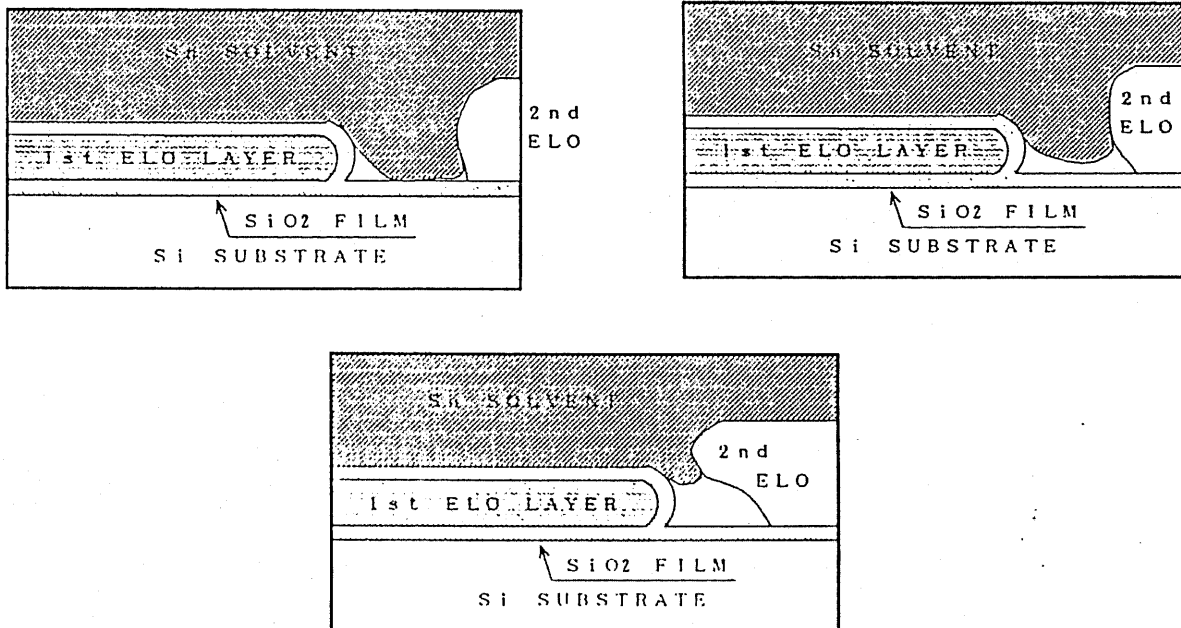
b) 成長の概念図

図4-24 凹部から凸部へ急峻に変化する面への成長の様子

基板上、段差部上部ともボイドはなく平坦化されている。成長層の曲率半径は $2\mu\text{m}$ で、その中心は成長層内部にある。しかし段差部にはボイドが形成された。



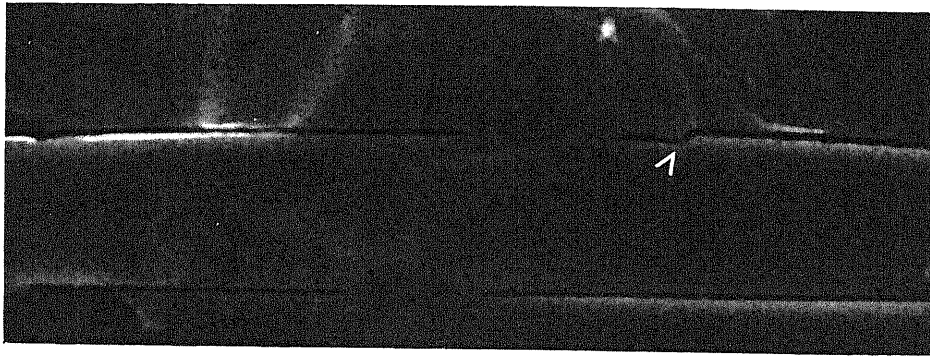
a) 断面SEM写真 中央の白線の間隔が1 μmである 1 μm



b) 段差部において成長にともない溶媒が掃き出される様子

図4-25 段差部に於ける成長の様子

図4-24の段差部の拡大図。ファセットが出ていないにもかかわらずボイドが形成されている。この様子は溶媒の表面張力のため段差部より溶媒が排除された結果として理解できる。



5 μ m

図 4 - 2 6 1 μ m 程度の段差を凹部から凸部へボイドの発生無しに埋めた例

1 段目を成長した際、2.5 節で述べたように過飽和度が高かったため中央部に段差が生じたところ。段差が低い場合にはボイドの形成無しに凹部から凸部を埋めている。

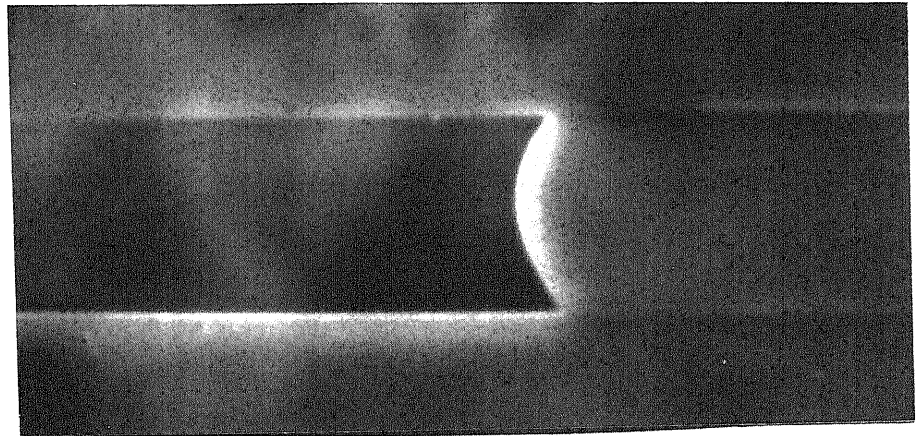
化は十分実用性があるものと思われる。

凸部にラインシードを設けてそこから横方向に成長した試料の断面 SEM 写真を図 4 - 2 7 に示す。この写真から分かるように、成長層の上面は確かに平坦化されているものの、下部は凸部から降りるようには成長せず基板との間に空間を残しながら成長してしまっている。成長層は凸部の上面を継続する形で成長してしまっている様子がよく分かる。この場合も空間部分に Sn 溶媒は残っておらず、成長が進むと同時に溶媒が押し出されているものと思われる。また成長層の下面は上面と同様 (111) 面のファセットとなっており、冷却速度を低くした場合には僅かながら下方に成長した。(図 4 - 2 8) この結果は横方向成長速度が縦方向に比べて速すぎるため下方にファセットが現れたためと考えられる。より過飽和度を低くし、冷却速度を低下させることでこのような段差はボイド無しに埋められるのではないかと考えている。この試料の場



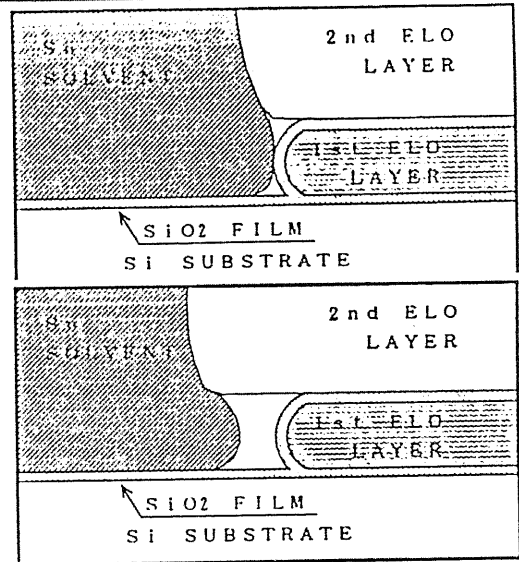
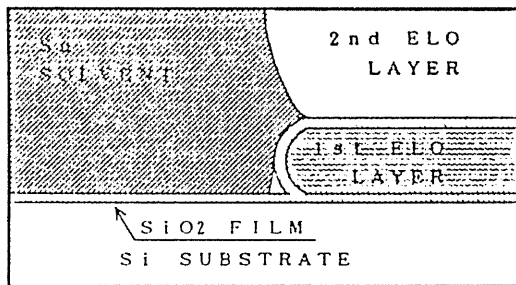
20 μm

a) 断面SEM写真 中央の白線が10 μmである



2 μm

b) 段差部の断面SEM写真

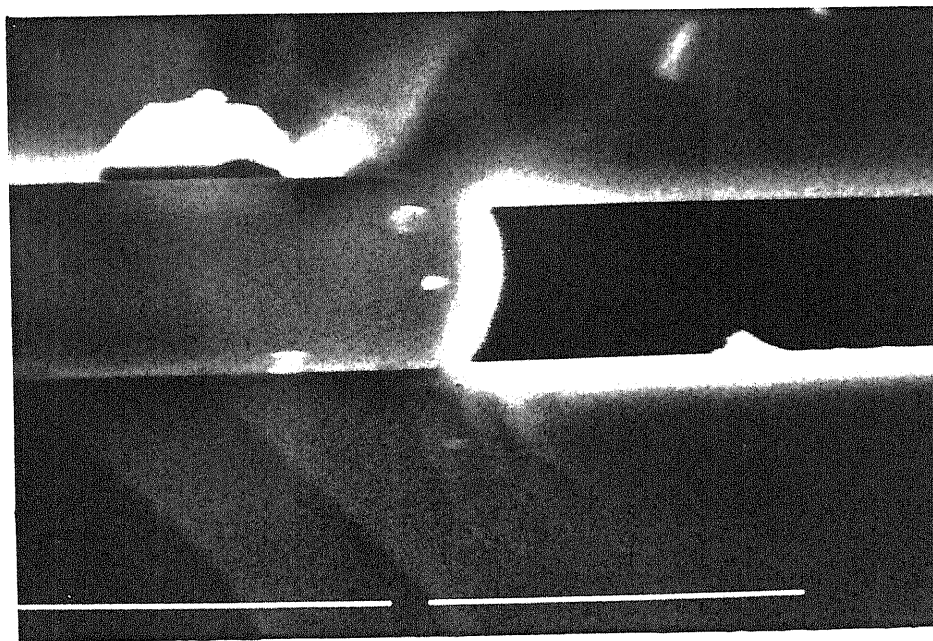


c) 概念図

図4-27 凸部から凹部へ急峻に変化する面への成長の様子

成長層の下に空間が発生していた。この部分に溶媒の残留はない。溶媒の残留していない様子は横方向成長と共に溶媒が排除されてしまったためと考えられる。

合、 $1\ \mu\text{m}$ 程度下方に成長している。先ほどもふれたように実際に生じる段差は高々 $1\ \mu\text{m}$ 程度と思われるので、本方法で凸部から凹部を埋めることも可能であると思われる。実際に生じるであろう $1\ \mu\text{m}$ 程度の段差の凹部からでも、凸部からでもボイドの形成無しに自動平坦化の可能性が示された。本技術を用いれば3次元構造が十分作製可能であると思われる。



2 μm

図4-28 低冷却速度での凹部から凸部への急峻な段差部に於ける成長結果

空間は残っているが下方に $1\ \mu\text{m}$ 程度成長している。横方向の成長速度が遅くなったことで膜厚方向の成長がある程度原子的に荒れた面のままで可能となったためと思われる。

4.4 成長層の結合

3次元ICを作製するためには大面積のSOI層を作製する必要性が生じる。そこでこの目的を実現する1つの方法として成長層同士を結合する方法を試みた。そこで成長層同士の結合状況を調べた。冷却速度 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、シード間隔 $18\mu\text{m}$ で40分成長した試料の断面SEM写真を図4-29に示す。成長層が結合したと思われる部分にボイドが形成されていた。中には溶媒は確認できなかった。なぜこのようなボイドが形成されるのか、そしてこのようなボイドをなくす条件を探るため、成長層同士が結合するまでの側面形態の変化を調べた。用いたシードパターンは、幅 $8\mu\text{m}$ 、間隔は 2.3 、 18 、 46 、 $100\mu\text{m}$ の4通りである。冷却速度は 0.05 、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。結果を図4-30に示す。冷却速度が速いほど成長膜厚が厚くなることが分かる。シード間隔が広い時には横方向に成長するが、間隔が狭くなると拡散場が重なりあい、過飽和度が下がるため横方向成長速度は低くなる。その側面形態を見ると膜厚が薄い場合には下部より上部まで $10\mu\text{m}$ 程度の同様の曲

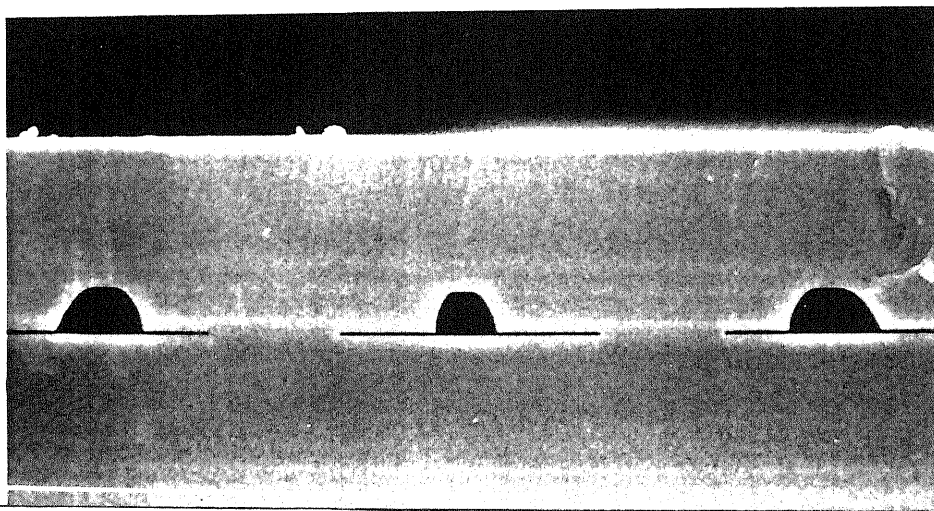


図4-29 成長層同士の結合部の断面SEM写真 10 μm

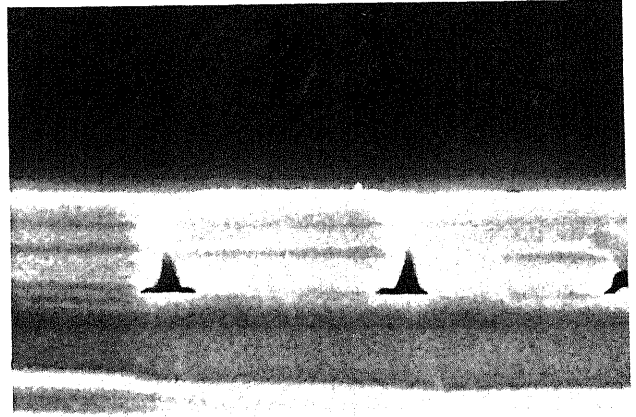
冷却速度 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、シード間隔 $18\mu\text{m}$ 、40分成長した試料の結合部。両シードの中央部の下部に確認されたボイド。溶媒のSnはほとんどの部分で確認出来なかった。

率半径を持ちファセット面との境界で $1 \mu\text{m}$ 程度の小さい曲率半径となっている。下部から上部にかけて同様な曲率半径を持つことは 4.3 節にて議論した原子的に荒れた面の過飽和度と曲率半径の関係から説明できる。即ちこの部分ではほとんど同じ過飽和度になっていることが分かる。上部における小さな曲率半径の原因は 2 つ考えられる。一つは過飽和度が高くなっていることである。過飽和度が高くなっている原因は、成長結晶の端部であるため即ちベルグ効果と、原子的に荒れた面とファセット面の遷移領域にあることの 2 つが考えられる。後者の場合、側面が荒れた面で過飽和度が低いのに対し、表面はファセット面で過飽和度が高くなっており、注目している部分は過飽和度に変化する遷移領域にあるため側面と比べて過飽和度が高くなっている。もう 1 つの曲率半径が小さくなる理由は表面自由エネルギーの異方性のためである。

次に以上の状況で成長層同士が結合するときの成長形態について考える。膜厚が薄い状態で結合する場合には結合の瞬間にも互いに Si を消費しあい過飽和度は低いので側面は曲率半径の大きいまま結合する。この場合には大きなボイドは形成されないことが分かる。しかし膜厚が厚くなると上部付近での曲率半径は下部付近に比べて小さくなる。このことは過飽和度が均一でなく、下方ほど過飽和度が低いことを示している。膜厚が厚い状態で成長層同士の間隔が狭くなると、溶媒中の Si は成長層表面付近に多く取り込まれる。更に成長すると 4.3 にて議論したように溶媒の界面張力のため狭い部分には存在できず溶媒がなくなってしまう。この状態で結合すると下部に大きなボイドが形成されることが予想される。これまでの議論より曲率半径が大きい状態かつ膜厚が薄いときに結合させるのがよいことが分かる。そこで成長条件による結合時の膜厚を調べた結果を図 4-31 に示す。シード間隔が狭いほど、また冷却速度が低いほど膜厚が小さいことが分かる。更に結合したときのボイドの大きさが成長条件によりどの様に変化するかを調べた。結果を図 4-32 に示す。ボイドの大きさはその高さで示してある。この結果から明らかのようにシード間隔が狭いほど、冷却速度が遅いほどボイドの大きさが小さくなることが分かる。従って、過飽和度が低いほどボイドの

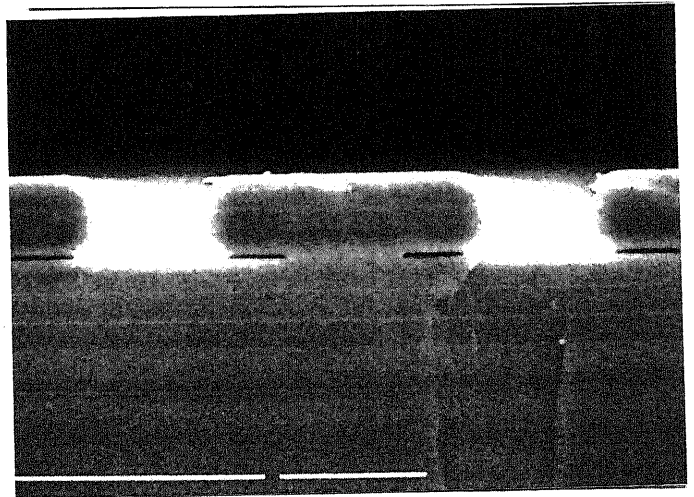
a) 冷却速度 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 40 分
成長した試料

—
 $5\text{ }\mu\text{m}$



b) 冷却速度 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $18\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 40 分
成長した試料

—
 $10\text{ }\mu\text{m}$



c) 冷却速度 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $46\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 40 分
成長した試料

—
 $10\text{ }\mu\text{m}$

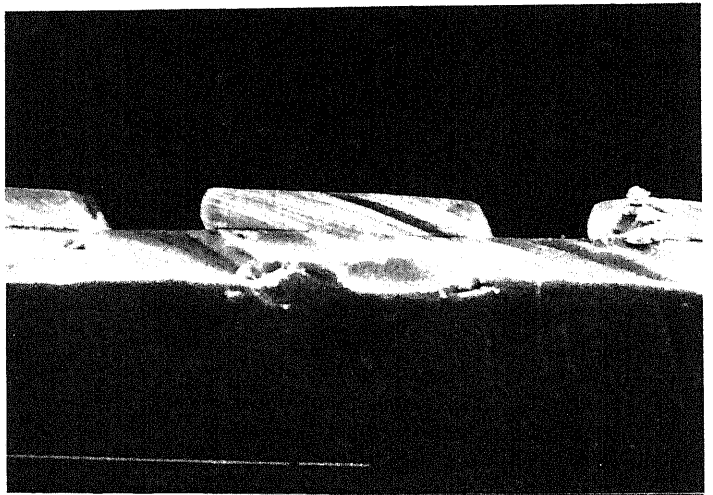
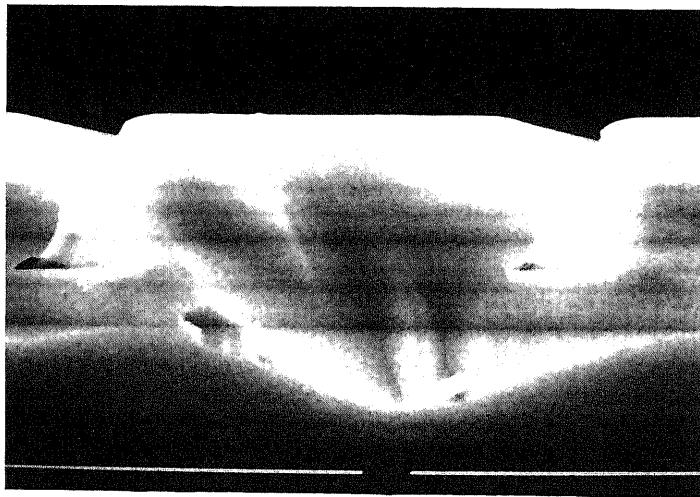


図 4-30 0.05 、 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で成長した場合の成長形態の
シード間隔依存性

冷却速度が速い場合には成長膜厚が大きい。

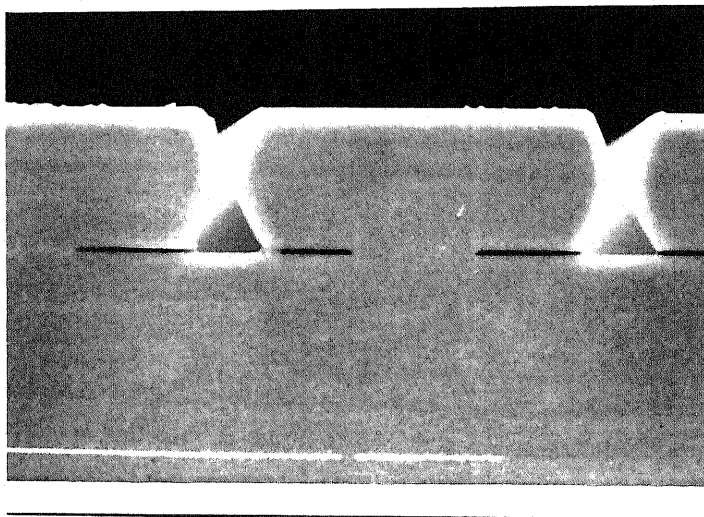
d) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 10
分成長した試料

—
 $2\text{ }\mu\text{m}$



e) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $18\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 30 分
成長した試料

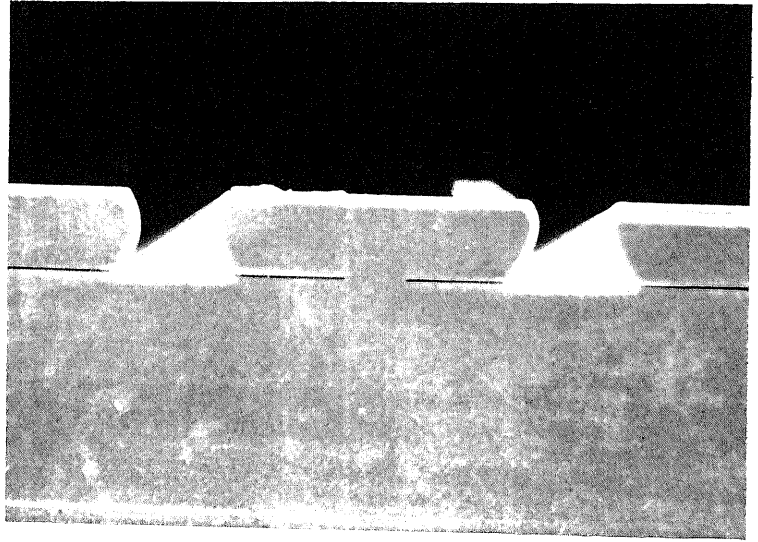
—
 $10\text{ }\mu\text{m}$



☒ 4 - 3 0

f) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $46\text{ }\mu\text{m}$ の条件で 30 分
成長した試料

┌───┐
 $10\text{ }\mu\text{m}$



g) 冷却速度 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、
シード間隔 $100\text{ }\mu\text{m}$ の条件で
 240 分成長した試料

┌───┐
 $20\text{ }\mu\text{m}$

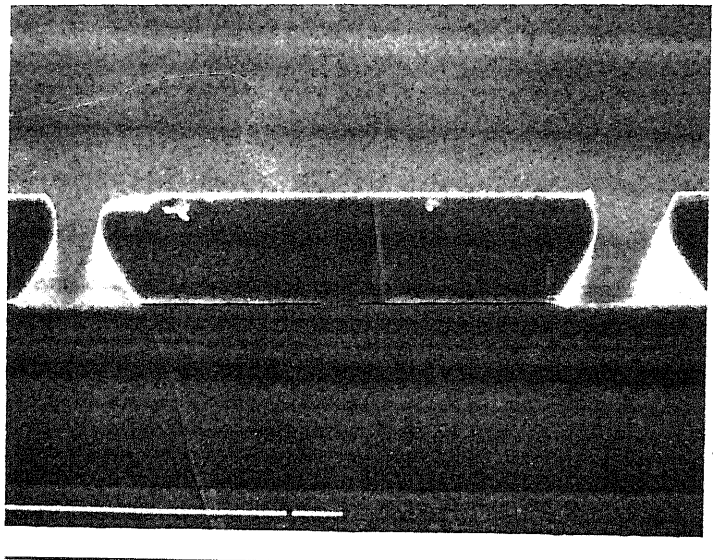


図 4 - 3 0

大きさが小さくなることがわかった。尚ここで示した結果はボイドの大きさの平均値であり、図4-33に示すように $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の成長条件ではボイドが形成されなかった場合も確認された。

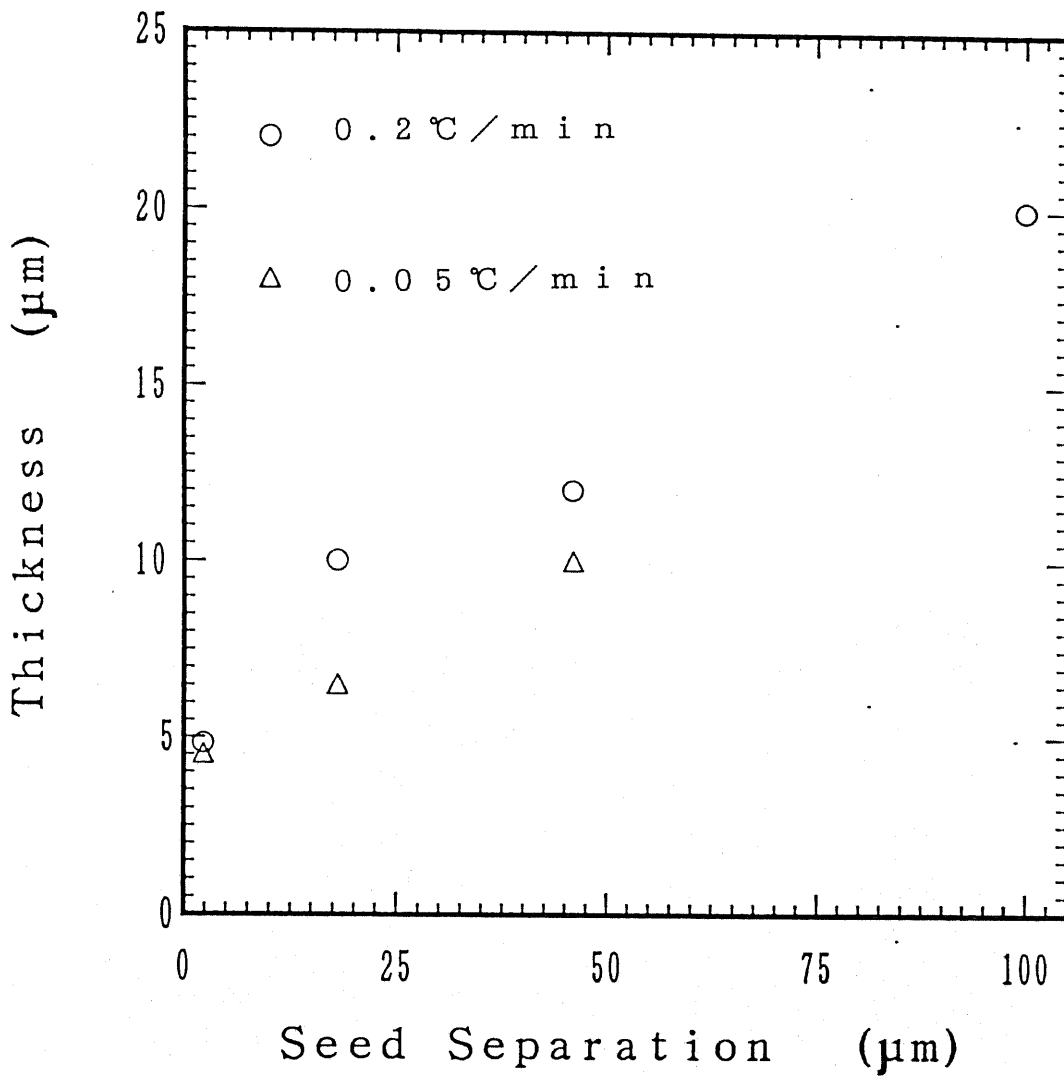


図4-31 成長層の結合時の膜厚と成長条件の関係

成長層が結合するときの膜厚は冷却速度が小さいほど、シード間隔が小さいほど薄いことが分かる。

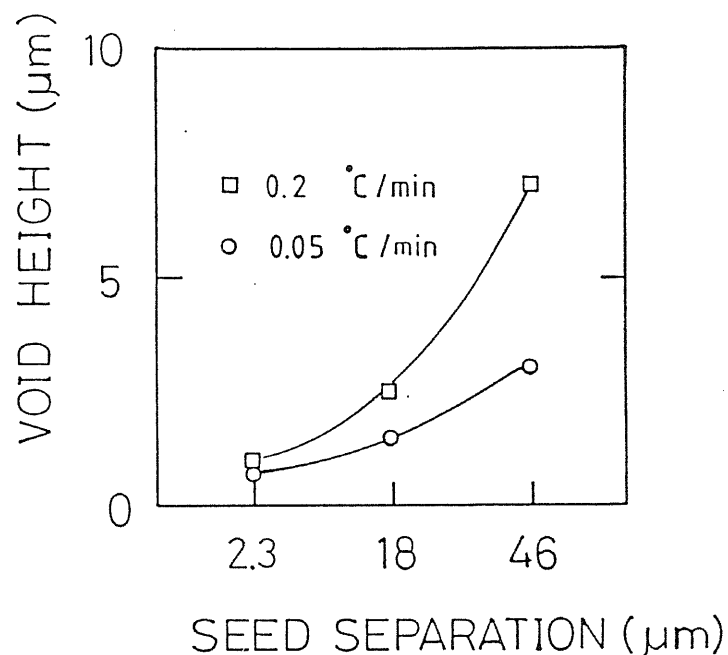


図 4 - 3 2 ボイド高さの冷却速度、シード間隔依存性

冷却速度が遅いほど、シード間隔が狭いほどボイドの大きさが小さいことが分かる。ここで示した高さは平均値であり、冷却速度 0.05 °C/min、シード間隔 2.3 μm の場合にはボイドが発生しなかった例もある。

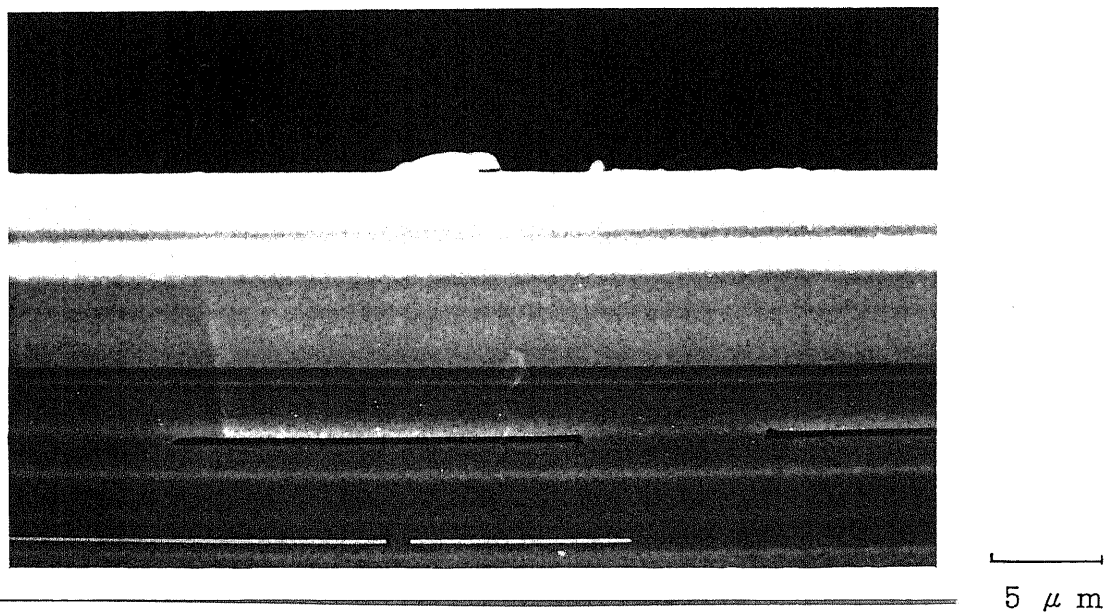


図 4 - 3 3 ボイドが発生しなかった試料の断面 SEM 写真

冷却速度 0.05 °C/min、シード間隔 2.3 μm の場合ボイドの大きさは小さく写真の場合のようにボイドが発生しなかった場合もあった。

4.5 結論

L P E 法による横方向成長層の膜厚を制御する方法としてリッジ形状のラインシードから成長する事を提案した。リッジ作製法としてはRIE法とウェットエッチング法を採用した。しかしRIE法では結晶欠陥の発生が多く、特にらせん転位が多数導入され膜厚を制御するためには不適であった。ウェットエッチングの場合には比較的転位は入りにくくリッジ高さと同じ膜厚の成長層を得ることが出来た。このことから成長層の膜厚はリッジ高さにより決まり、リッジの高さを変化させることで膜厚の制御が可能であることが示された。リッジシードの高さ依存性からは成長膜厚により横方向成長速度に違いがあることが認められた。この原因は膜厚が薄くなるにしたがい側面の曲率半径が小さくなり、Gibbs-Thomson効果により実質的過飽和度が小さくなるためであることがわかった。薄膜化を目指すためには大きな過飽和度と膜厚の均一化が必要であり、これを実現するため短いシードを用いかつ大きな過飽和度で成長させたところ、成長層膜厚230nm、横方向成長量18.8 μ m、単純な比は82、本論分の定義による横縦比163を得た。この横縦比は3.3節にて得られた値より2倍以上改善されている。同時に100nmオーダーの膜厚制御が可能となり成長のみによる薄膜化が可能であることがわかった。

次に多層SOI層の形成時、電極作製などのために下段上に凹凸がある場合この上への成長は一般に難しく平坦化工程が必要となる。この問題を解決するため、本方法の持つ成長層表面自動平坦化効果につき調べた。成長層の上面はファセットである(111)面となるため、基板の形状の影響を受けずに平坦化されるということが確認された。しかし基板の凹凸の端部が急峻な場合には、段差部に空間を残した形で成長してしまうという問題点が明らかになった。空間が残った場合はいずれも、その部分にSnが残っていないことから、成長が進む際にSn溶媒の界面張力の為狭い部分に残ることが出来ず、押し出されてしまうためと推定された。冷却速度を遅くすると1 μ mの段差は急峻であっても埋められた。実際のデバイス作製時に予想される段差の高さは高々1 μ mなの

で本技術を用いて3次元構造の作製が可能であることが分かった。

更に大面積のSOI層を得る方法として成長層の結合を試みた。横方向成長層同士が結合する際、ボイドが発生した。この原因は側面の形態がGibbs-Thomson効果により丸みを帯びているためであった。また結合時の膜厚が厚いとファセット表面近傍の側面が優先的に成長し、横方向成長が梁状の形となった。この結果大きなボイドが形成された。従ってボイドを小さくまたはなくするためには結合時の膜厚を小さくすると共に過飽和度を低くする必要があることが分かった。

参考文献

- 4-1) A. Seeger: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, Ed. by J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson and T. Vreeland, Jr., (An International Conference held at Lake Placid, 6-8 Sep, 1956), John Wiley, p.243 (1957).
- 4-2) J. G. E. Gardeniers, W. E. J. R. Maas, R. Z. C. Van Meerten and L. J. Giling: J. Crystal Growth 96, 832 (1989).
- 4-3) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房, 1章(1986).
- A.A.Chernov: Modern Crystallography III, Springer-Verlag, Chap. 1 (1984).

第 5 章 成長結晶の評価

5.1 はじめに

4章まで検討した結果、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚の縦横比は過飽和度の低い条件において大きく改善される結果が得られた。しかし実際にデバイスなどを作製する際には結晶性が特性の優劣に大きい影響を与える。従って得られた成長層の結晶性を評価する必要がある。レーザーアニール法を用いた場合、横方向成長にともない、結晶軸が回転してしまうことが報告されている。SUGAHARA 等によれば横方向に $500\ \mu\text{m}$ 成長する間に 45° 回転してしまった。⁵⁻¹⁾これほど回転角度が大きい場合にはピットの形から結晶軸が回転していることが分かる。この様な結晶軸の回転は多量の刃状転位が導入されている可能性を示す。また結晶粒界や積層欠陥が発生している場合がある。この様な欠陥上にデバイスを作製すると特性劣化の原因となるのでその密度を調べる必要がある。そこで欠陥密度の面内分布を調べるため Sirtl 液⁵⁻²⁾によるエッチングを行い、転位密度の評価を行った。通常(100)面に於いては Wright 液⁵⁻³⁾または Secco 液⁵⁻⁴⁾を用いてエッチングが行われるが、本研究に於いては(111)面を用いているため、Sirtl 液の方が適している。⁵⁻⁵⁾得られたエッチング結果と不純物の関係を調べるために SIMS 分析を簡単に行った。次にデバイス応用を考慮すると成長層と酸化膜界面の形態には非常に興味がある。その界面に空間が出来ているかいないかで界面単位密度が異なることが予想される。この状態を調べるため TEM により成長層と酸化膜界面を簡単に調べた。

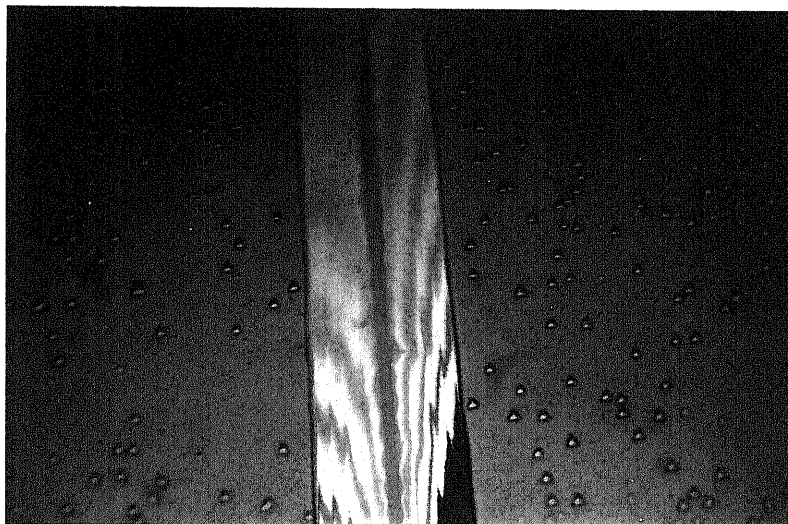
更に本 SOI 層を 3次元 IC 等に応用するためには電気的特性を調べる必要がある。そこで成長層を基板から絶縁するため、横方向成長層からブリッジ形を切り出し比抵抗を測定した。イオン注入法を用いて n 形成長層に p-n 接合を形成し、その電流電圧特性を評価した。

5.2 成長に伴う欠陥

本節ではいままで検討してきた試料の結晶性が過飽和度、成長温度等の成長条件によりどのように変化するかを調べた。最初に2、3章で議論した試料につき検討し、次に4章にて取り上げた応用例につき調べる。

5.2.1 通常の成長に伴う欠陥

2.2節にて示した条件下で即ち通常の成長法により成長させた試料をSirtl液にてエッチングした。大部分では図5-1に示すようにピットはほとんど発生しなかったが、部分的にはピットが観測されるところがあった。その発生状況には2種類あり、1つは二次元セル構造により形成される場合、もう1つはエピタキシャル層の端部に観測される場合である。前者の例として $\langle 112 \rangle$ 方位のラインシードから成長した場合を図5-2に示す。このピットはストライプが $\langle 110 \rangle$ 以外の方位に開けてあるときにのみ観測される。これらのピットは波うちの谷部分にストライプに垂直に並んで観測される。ストライプが $\langle 110 \rangle$ 以外の場合、側面が特異面ではないため、形態不安定の影響を受けやすく、側面が入り組んだ形となり、さらに摂動のなみの振幅が時間と共に増大され、二次元のセル構造を形成する。この様な成長の遅れた部分では突出した成長の進んでいる



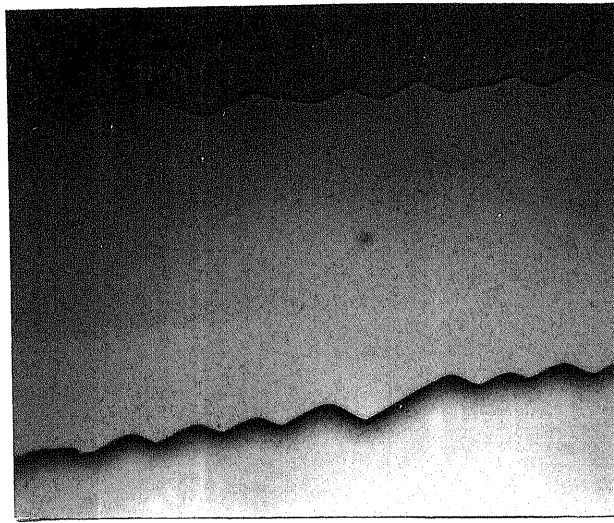
25 μ m

図5-1 900°Cにて成長した試料のエッチング結果

なみうちは余り見られず、転位のない成長層が得られた。

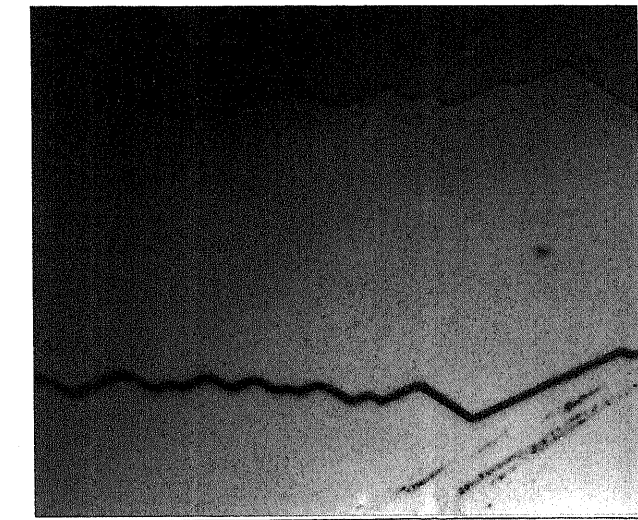
ところで S_i が消費されるため過飽和度の低い液と接触することとなり更に成長が遅れる。この様な部分では溶媒が取り込まれやすく、欠陥の原因となる。⁵⁻⁶⁾ また (111) 面上では図 2-3 に示したように、 60° 毎に (111) 面のでやすい $\langle 110 \rangle$ 方位がある。この 2 つの $\langle 110 \rangle$ 方位にはさまれた中央に $\langle 112 \rangle$ 方位がある。写真の例ではシードが $\langle 112 \rangle$ 方位に開けてある。従って波の振幅が大きくなると側面は (111) 面で終端される。この様なところでは過飽和度が高くなり、この部分及び谷の奥の部分では不純物を取り込まれやすい。これらの理由により谷部では転位が導入されやすい。谷の部分では通常のセル構造の場合、不純物を取り込まれているが、本構造の場合には溶媒の S_n が取り込まれていると思われる。形態不安定は低い過飽和度では振幅が小さくなるのでこの転位は冷却速度を抑制することにより低減できるものと思われる。これまでの結果に対しストライプを $\langle 110 \rangle$ 方位に沿って開けたときには側面が安定な (111) 面で囲まれるため形態不安定の影響は受けにくい。実際、 $\langle 110 \rangle$ 方位のシードから成長させた試料ではストライプに垂直に並んだピット列は観測されなかった。

もう 1 種類のピットはエピタキシャル層の端部に観察されるものである。このピットは図 5-3 に示すように $\langle 110 \rangle$ 方位に並んでいるため (111) 滑り面に転位が発生していると考えられる。端部は (111) 面で囲まれており、過飽和度も高い。この様な状況における (111) 面上ではステップの移動速度が速く、偏析現象が起こりにくい。その結果不純物の取り込みが起こりやすく、何等かの欠陥が導入されると思われる。これら 2 種類の欠陥は過飽和度が大きいために発生しているので、過飽和度を下げた状態で作製した試料で調べた。その結果、2.5 節にて述べた条件にまで過飽和度を低くしたところ、端部のピットは完全になくなった。しかし二次元セル構造に基づく欠陥は残った。二次元セル構造は形態不安定により発生する。形態不安定の効果を抑制するためには更に過飽和度を下げる必要がある。3.3 節で述べたように溶媒高さを低くし、ソースをシンクとして用いて過飽和度を小さくし、冷却速度を $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$ にしたときに二次元セル構造は完全に排除することが出来た。そしてこの試料をエ



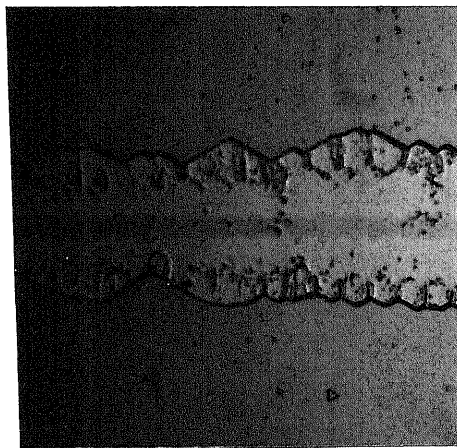
a) 成長時間が短い場合

50 μm



b) 成長時間が長い場合

50 μm



c) エッチング後

25 μm

図5-2 セル構造の形成過程とエッチング結果

形態不安定により波うちが大きくなりファセットにて終端される様子を a) と b) に示す。この様な部分をエッチングすると c) のようにシードに垂直に並んだピットが現れた。

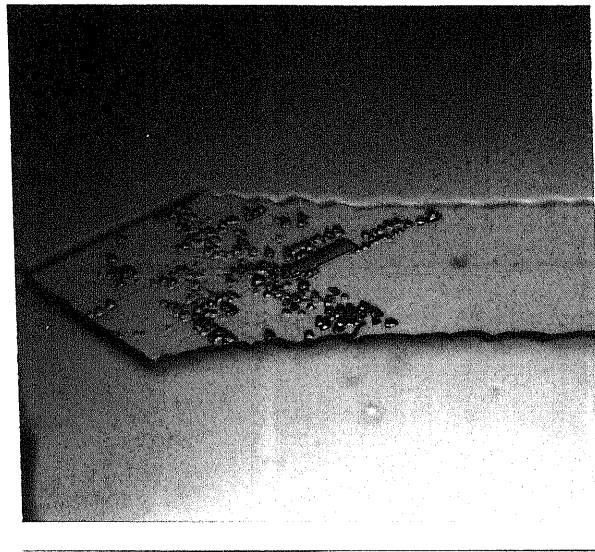
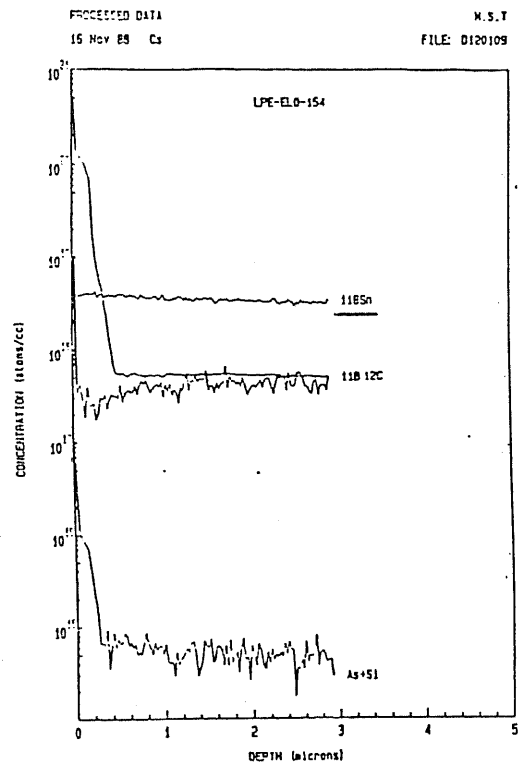
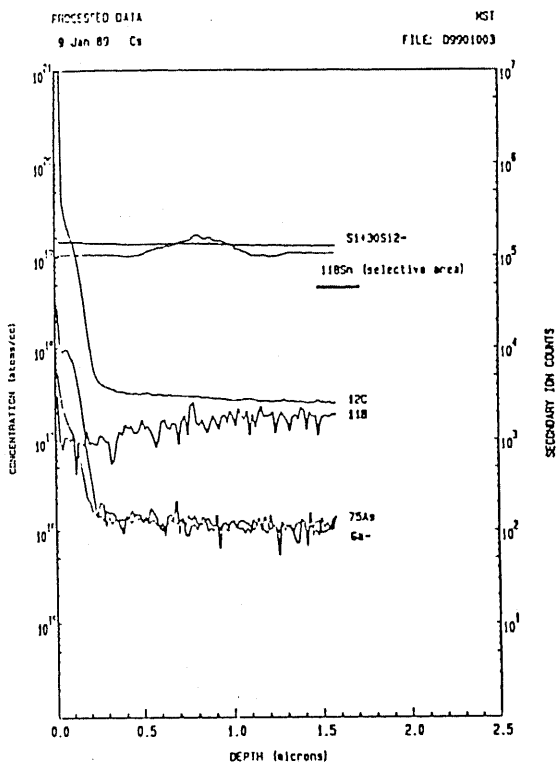


図5-3 端部におけるエッチング結果

25 μm

ラインシードを $\langle 112 \rangle$ 方位に沿って開けた場合の端部。
ピットが $\langle 110 \rangle$ 方位に沿って並んで観察される。

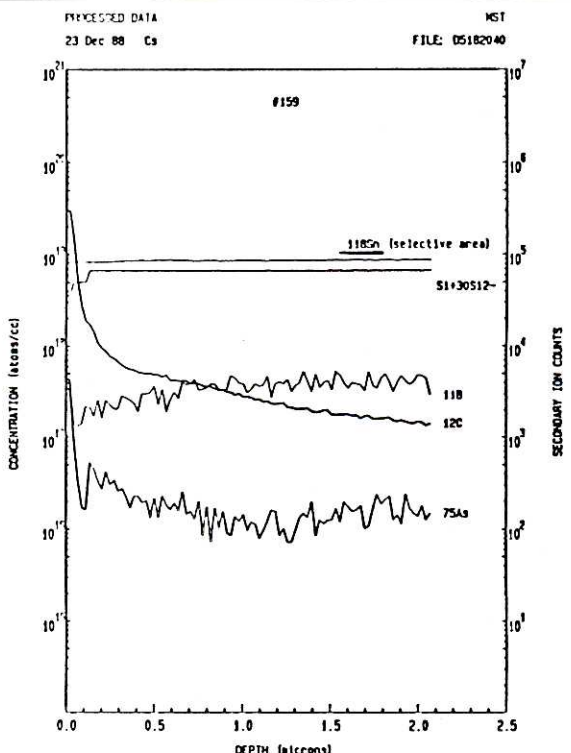
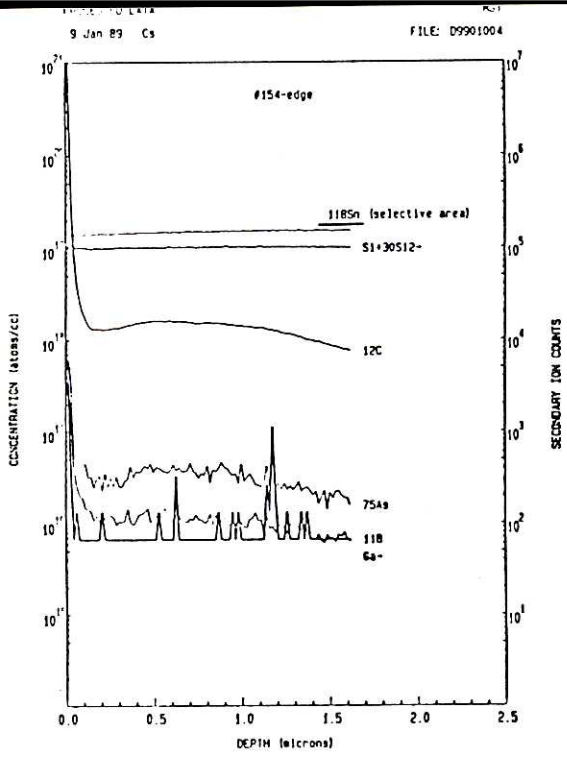
エッチングした結果から転位が全く無いことを確認した。欠陥の少ない結晶性のよい成長層を得るためにも過飽和度の低下が重要であることが分かる。これらのセル構造部、端部では不純物として Sn が多く取り込まれていると説明してきたが、本当に不純物として Sn が多く取り込まれているのかどうかを調べるためにSIMS分析を行った。平均として 10^{19}cm^{-3} 程度の Sn が取り込まれていることが分かった。通常の方法でセル構造部と端部及びそれ以外のところを調べた結果を図5-4にしめす。セル構造部でも端部でもない所と無転位成長層では Sn の量が少ないことが分かる。スパッタリング条件を統一するためにセル構造付近での Sn の面内分布を調べたがセル構造部で特に Sn が多くなっている傾向は見受けられなかった。またシード方位依存性を調べた。 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ の場合とも Sn の取り込み量に差はなかった。 Sn の Si に対する固溶度は 900°C でも 700°C でも大きく変化せず $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。⁵⁻⁷⁾本成長条件では固溶度より取り込み量が少ないことが分かる。本分析の場合、セル構造部、端部とも場所が狭いので通常の面をエッチングしていく場合と異なり、不純物濃度に対する分解能が低くなる。また面内分布は面内で得られたデー



a) 成長温度 900℃、セル構造部 b) 成長温度 900℃、セル構造、
端部でないところ

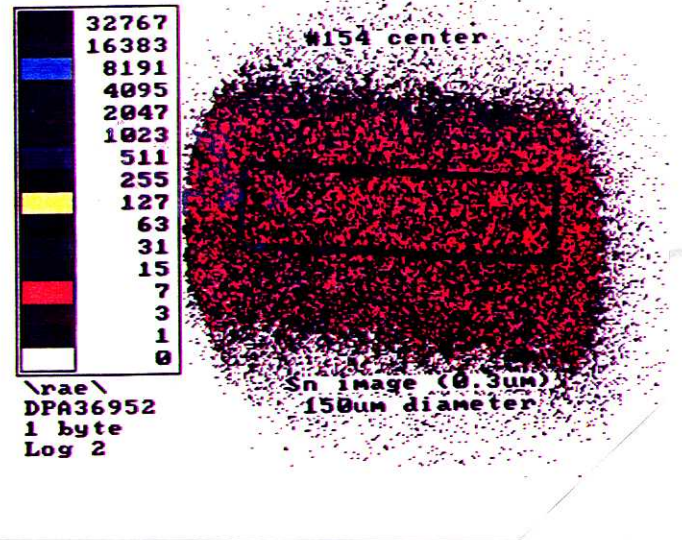
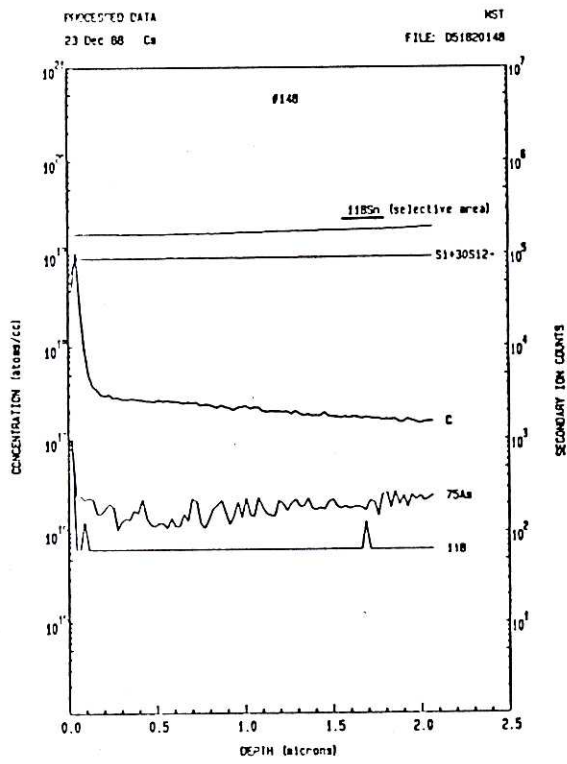
図 5 - 4 S I M S による組成分析結果

成長層に取り込まれた Sn の濃度は 10^{19}cm^{-3} 程度であった。セル構造部と端部に比べ転位の無いところ及び無転位成長層にて Sn 濃度が僅かながら低かった。面内分布を f) のように調べた場合には解像度が悪いためセル構造部付近での濃度差はみられなかった。本実験条件では面積の狭い範囲を調べたので精度的には 1桁程度の濃度差がないと検出できない。750℃の場合と 900℃の場合では差がなかった。



c) 成長温度 900 °C、端部

d) 成長温度 900 °C、
無転位成長層



e) 成長温度 750 °C、セル構造部

f) 成長温度 900 °C、セル構造部
付近の面内分布

図 5 - 4

タを非常にせまい場所ごとに積分することになりより感度が低くなる。本分析での分解能はせいぜい1桁程度差が出た場合に像としてみられるのでそれ以下の濃度差の場合には検知されない。従って面内分布を調べた結果にて濃度差が検知出来ないのは測定限界以下であった可能性が大きい。以上の結果よりSIMS分析により僅かながら転位の多い部分にSnが多く検出される傾向が確認され、Snが欠陥に取り込まれている可能性が大きいことが示された。

成長温度を変化した試料でエッチングを行った。成長温度以外の条件は2.2節にて述べた溶媒量4グラム、初期過飽和度1℃、冷却速度0.2℃/minである。900℃の場合には図5-1に示したようにセル構造、端部以外にはピットは認められなかった。800℃においても900℃の場合と同様な結果であった。700℃で成長した試料をエッチングした結果を図5-5に示した。2.6節にて述べたように結晶成長速度の異方性が強く、側面が凹凸状となり、二次元セル構造が成長温度が高い場合に比べて多く形成された。また表2-1に示したように溶解度の勾配は小さく実質的過飽和度が小さいにもかかわらず、転位密度が多くなった。これらの原因は溶液中の拡散係数が小さくなり不純物が局所的にたまりやすくなったこと、かつ偏析効果が小さくなったことが上げられる。700℃では同一条件では結晶性が劣化することが分かった。SIMSにて750℃にて成長した試料のSnの取り込み量を調べたが、900℃の場合と同じ様な値が得られた。従ってSnの取り込み量としては少なくとも1桁以上の差はないことが確認された。

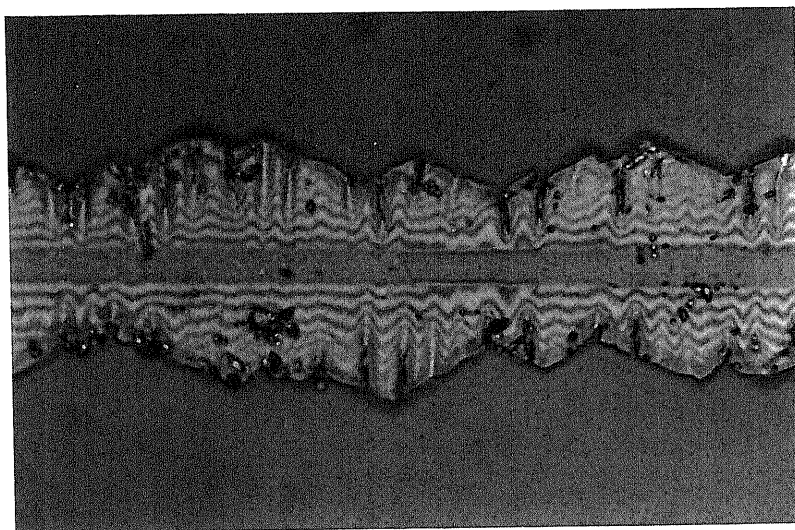


図5-5 700°Cにて成長した試料のエッチング結果

20 μm

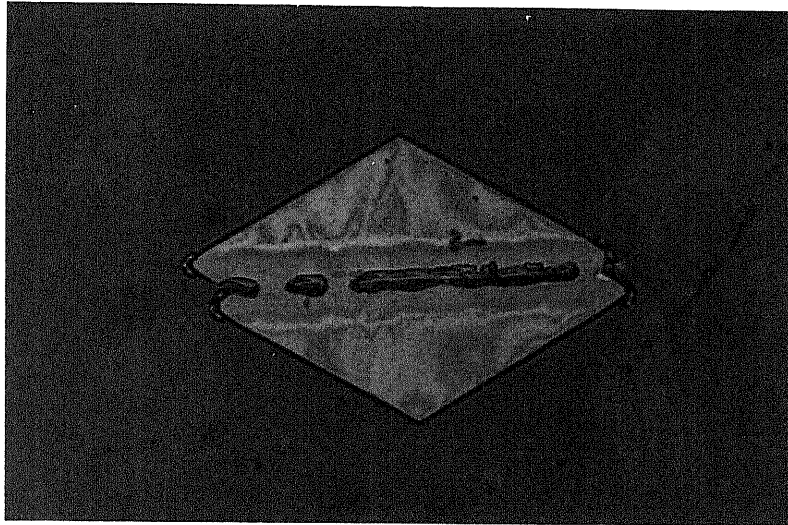
セル構造が900°Cの場合と比べ多く形成されており、場所によっては線状にエッチングされている。結果として転位密度も高くなっている。

5.2.2 リッジから成長したSOI層の結晶性

4.2節にて作製したリッジシードから成長した試料をエッチングした結果を図5-6に示す。図4-9に示した試料と同一の部分でSirtl液にてエッチングを行った。リッジ上、横方向成長層共にピットは見あたらず無転位の成長層が得られたことが分かる。

5.2.3 成長層の結合に伴う欠陥

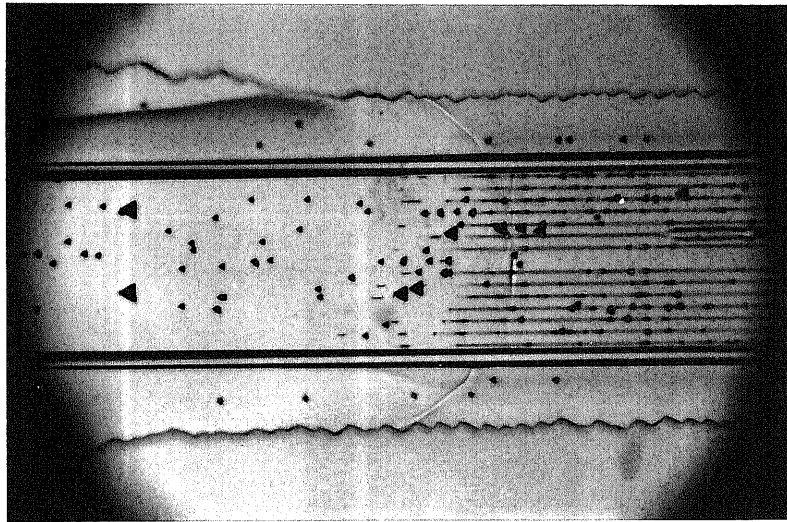
4.4節にて作製した試料をエッチングした所、接合部は見かけ上平坦で鏡面になっているものの結合部においてピットが観測された。この様子を図5-7に示す。この間隔は線密度で表すと $1/8 \mu\text{m}^{-1}$ であった。このような欠陥が発生する理由としては基板の格子定数と成長層のそれが異なることが挙げられる。5.2.1に示したように成長層には原子半径の大きいSnが 10^{19}cm^{-3} 程度取り込まれている。結果として格子定数は大きくなる。このため僅かながら格子不正が起こりこれを安定化するために転位が発生したと考えられる。



20 μ m

図5-6 リッジから成長した試料のエッチング結果

4.2節、図4-9と同一の試料をエッチングした結果。ピットはリッジ上、成長層共に見あらず無転位の成長層が得られた。



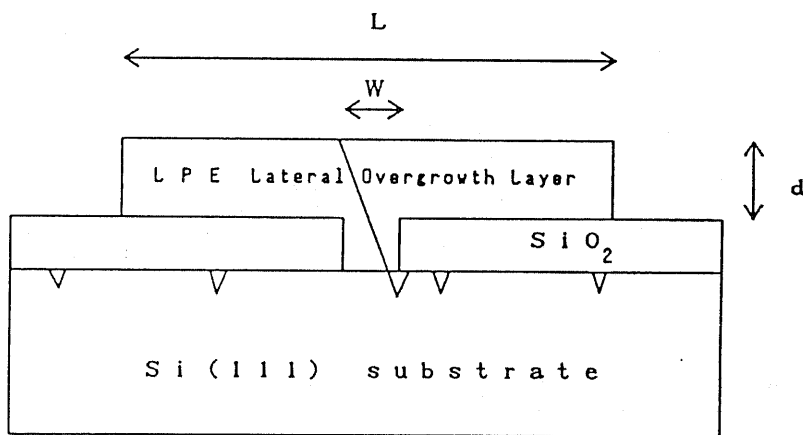
20 μ m

図5-7 結合部のエッチング結果

横方向成長層そのものにはピットはみられなかった。しかし接合部に転位が発生しており平均としてその密度は $1/8 \mu\text{m}^{-1}$ であった。

5.3 転位密度低減効果

本構造は図5-8に示すようにストライプを開けたところの結晶情報のみ伝わるので酸化膜上の横方向エピタキシャル層には下地基板の転位は伝わらない。この様に基板に転位があっても無転位のSOI層をエピタキシャル成長できるという利点がこの構造にはある。この事を確かめるために、横方向成長を行った試料をSirtl液でエッチングを行った。エッチング後の表面写真を図5-9に示す。a)は60秒間エッチングした試料である。基板側にはピットが発生しているにもかかわらず、エピタキシャル層にはピットは全く見あたらない。更にこの試料をエッチングすると図5-9b)に示すようにエピタキシャル層の下からピットが発生した。この事から横方向成長層は基板側の転位の影響を受けないこと、即ち転位密度低減効果があることがわかる。窓付近では酸化膜とSiの熱膨張係数差からストレスがかかり転位が入る可能性がある。しかしエッチング結果からはストライプに沿ったピットは殆ど観測されなかった。このことは少なくとも転位を発生するほどのストレスは発生していないことを示している。

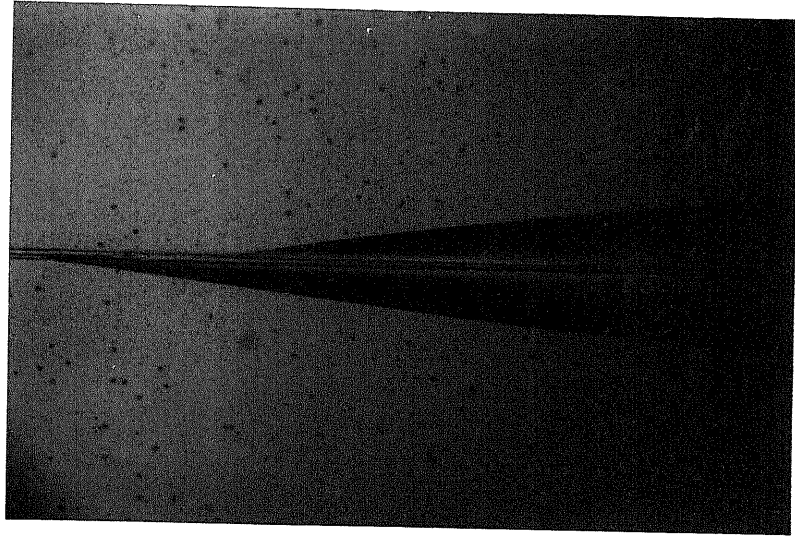


$$\text{ELO ratio} = \frac{L - W}{d}$$

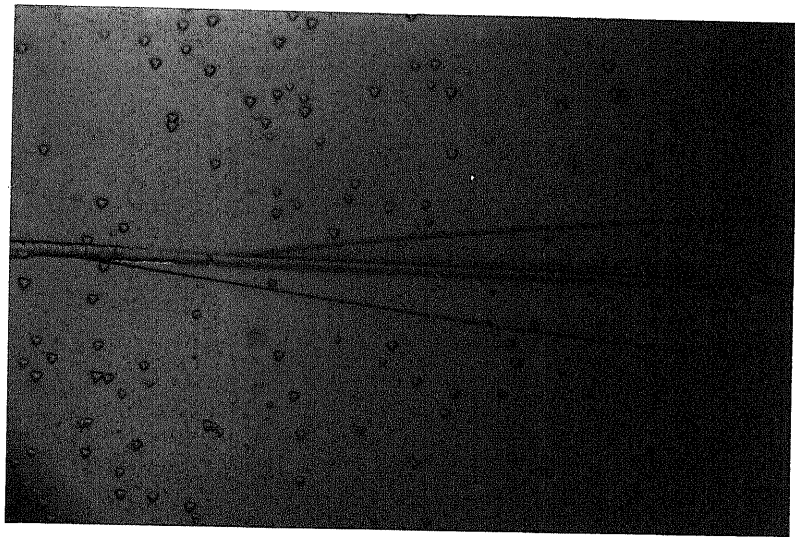
図5-8 SOI構造の転位密度低減効果

基板側の転位は酸化膜のため横方向成長層には伝わらず、転位密度の低減化が計れる。このためには本成長法のように成長中に転位が導入されないことが重要となる。

本効果が有効となるのは成長時に転位が入らないことが前提となる。CVD法、⁵⁻⁸⁾ S P E 法、⁵⁻⁹⁾ ラピッドサーマルアニーリング法⁵⁻¹⁰⁾では成長時に転位が入ってしまうため本効果は有効ではない。しかし本方法では縦横比が改善されると同時に無転位の成長層が得られるため本効果が非常に有効となる。Siでは基板自体の転位密度が非常に低いのでシードにおける転位が問題とはならないが、転位密度が高い基板では本構造を用いることで転位密度の低い成長層を得ることが出来る。また本構造を2段形成し、2段目のシードを1段目の無転位の横方向成長層に形成することで無転位の成長層が得られるはずである。



a) 60 秒後



b) 120 秒後

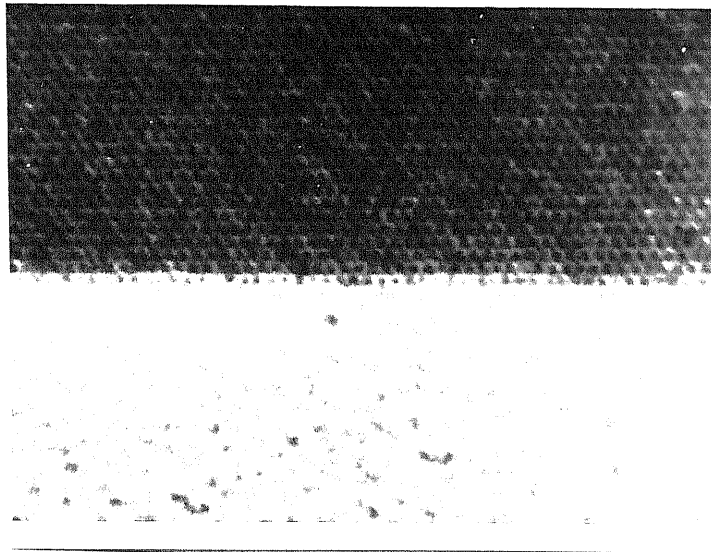
25 μ m

図5-9 転位密度低減効果の確認

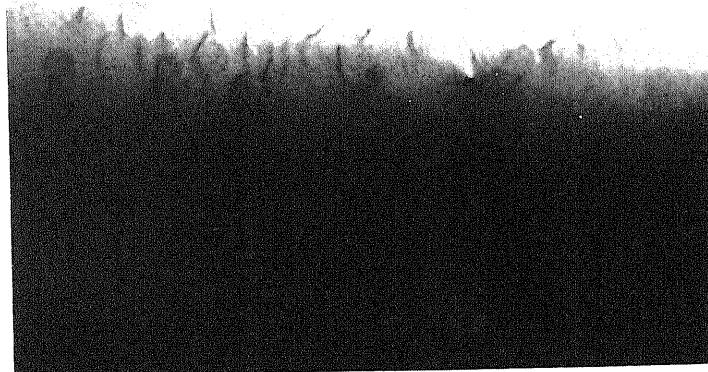
a) の場合には成長層とその周辺部の基板がエッチングされているが、基板上にピットがあるにもかかわらず、成長層には確認できない。従って成長層には転位が無いことが分かる。しかし b) のように長時間エッチングすると成長層がエッチングにより除かれ、その下から基板上的ピットが現れた。このことは基板上に転位があるにもかかわらず成長層には伝わらなかったことを示している。(転位密度低減効果)

5.4 TEM 観察

エッチングの結果を裏付けるため TEM 観察により成長層の欠陥状況を調べた。成長温度 900℃、800℃の場合とも大きな差はなく欠陥、析出は見あたらなかった。成長層/酸化膜界面の様子を図 5-10 に示す。この部分においても原子的なオーダーで近接しておりストレスを受けている様子や、Sn を取り込んでいる様子は見受けられなかった。これは成長温度が 900℃と酸化が可能な温度であるため成長層と酸化膜界面にて原子の移動がおき Si/SiO₂ 的な結合が起きているのではないかと考えている。唯一観察された欠陥としては、シード上部にループ状の転位が観察された。成長中に導入された欠陥か、基板から引き継がれた欠陥または拡張した結果であるかは不明である。他の試料ではほとんど観察できなかったことから例外的な結果と考えている。Sn が取り込まれていることから格子定数が大きくなっているにもかかわらず基板/成長層界面には転位が発生していないことから格子定数差は余り大きくないと推定される。



a) 酸化膜 / 成長層界面



b) 唯一観察されたシード上部の転位

図5-10 成長層のTEM写真

成長層 / 酸化膜界面は a) に示すように原子的に近接していた。他に欠陥、析出物はなく非常に結晶性の良いことを示している。b) では唯一観察された転位がループ状になっていた試料である。この転位がどのような過程で導入されたかは不明である。他には全く観測されていないことから例外的なものと考えられる。

5.5 電気的特性

5.5.1 SOI層の比抵抗

○実験方法

SOI層を成長温度900℃、初期過飽和度1.5℃、冷却速度0.2℃/min、成長時間180分の条件で成長した。ソース基板には比抵抗3~6Ωcmのn形ウェハーを用いた。他の成長条件は3章と同じである。このSOI層をブリッジ形部分を残してエッチングするため、4.2節にて述べたRIEを用いた方法で26分間エッチングした。成長層の膜厚により最適エッチング時間が異なる。本実験では膜厚の薄い場合に、4つの電極部が残った例が最適のケースであった。洗浄後、酸化膜をドライ酸化法にて約200nm形成した。フォトリソグラフィ技術を用いて、SOI層の電極部上の酸化膜にコンタクトホールを開口した。自然酸化膜を除去した後、Alを真空蒸着法により1μm程度形成した。異なる方向から2回斜めから蒸着し、段差部における配線切れを防いだ。再びフォトリソグラフィ技術で電極部、配線部、パッド部をのぞいて余分なAlをエッチングした。エッチングには体積比でリン酸：酢酸：硝酸=250：20：3からなる液を用い、50℃にて2分間行った。その後窒素雰囲気中で450℃にて30分間アニールを行った。

○結果

n形ソース基板の比抵抗が3~6Ωcmの場合に、20Ωcmの成長層が得られた。この比抵抗はバルクの場合から推定すると電子密度 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。

5.5.2 p-n接合の電流電圧特性

○実験方法

実験手順を図5-11に示す。実験に用いたSOI層は5.5.1にて述べた条件にて成長を行った。ソース基板には4~5.2Ωcmのn形ウェハーを用いた。従って比抵抗は5.5.1で得られた20Ωcm程度の値となっているはずである。その後CVD法にて酸化膜を形成し、p-n接合形成予定部の酸化膜をフォトリソグラフィ技術にて開口した。接合部の大

きさは直径 $5 \mu\text{m}$ の円形とした。この部分にホウ素を加速電圧 40 keV 、ドーズ $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件で注入し p^+ 層を形成した。窒素雰囲気中で 900°C にて 20 分間アニールを行った後、Al 配線を行った。裏面に AuSb にてオーミックコンタクトをとり、水素雰囲気中にて 450°C で 30 分間アニールを行った。その後電流電圧特性を測定した。

○結果及び考察

逆方向電流が $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 以上の素子を特性の悪いものとして分類すると、シード直上部に形成した場合には 5 素子中 3 個特性の悪い素子が形成されていた。横方向成長層上部に形成した場合には 4 個中 1 個しか特性の悪い素子が形成されなかった。この結果は再現性を確認する必要がある。しかし、シード部での Sirtl エッチングの速度が速いことと考えると、シード部にストレスがかかっているためと考えられる。特性の良好な結果の代表例を図 5-12 に示す逆方向電流は 10^{-11} A 以下、電流密度に換算すると $5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 以下であった。n 値は 1.74 となり経験式である 5-1 式で J_s は $9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ となった。

$$J_{\text{forward}} = J_s \times \text{EXP} (q \cdot V / n \cdot k \cdot T) \quad (5-1)$$

$$J_{\text{forward}} = (q \cdot D_p \cdot p / L_p) \text{EXP} (q \cdot V / k \cdot T) + (q \cdot W \cdot \sigma \cdot v_{\text{th}} \cdot N_t \cdot n_i / 2) \text{EXP} (q \cdot V / 2 \cdot k \cdot T) \quad (5-2)$$

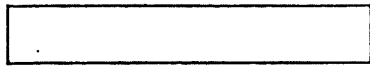
q: 素電化 D_p : ホールの拡散係数 p: ホール密度
 L_p : ホールの拡散長 V: 印化電圧 W: 空乏層幅 σ : 散乱断面積
 v_{th} : キャリアの熱速度 N_t : トラップ密度 n_i : 真性キャリア密度

5-2 式において Si のように n_i の小さい半導体では第 2 項が支配的となる。5-11) 従って本結果においても n 値が 2 に近い値となっており良好な結果が得られたと言える。n 値が 2 に近いため 5-2 式において後者の発生

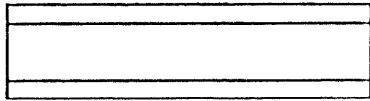
再結合効果が電流の流れる機構として支配的になっていると考えられる。従って5-2式の第2項の定数項が本条件では $9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ に等しいと近似でき、いくつかの未知定数の積は5-3式に示すようになる。

$$\sigma \cdot v_{th} \cdot N_t \cdot W = 7500 \text{ cm/s} \quad (5-3)$$

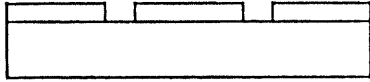
SOI層上に作製したp-n接合特性の報告例はほとんどないが、サファイア上のSi薄膜に作製した例が1件ある。⁵⁻¹²⁾ この場合のn値を求めると14から17となった。これらの値に比べ、われわれの値は理論式内に入っており、良好な特性である事がわかる。図5-13には逆方向の降伏特性を示す。耐圧が100V以上であった。キャリア密度 10^{14} cm^{-3} ではバルク上に作製したp-n接合の降伏電圧は階段接合の場合、傾斜接合の場合とも100V以上ある事から良好な結果である事を示している。⁵⁻¹³⁾ 以上のようにAlにてオーミックコンタクトが形成でき、降伏電圧も大きい事からp-n接合が形成されている事が確認された。従って成長層がn形である事も同時に示された。またSOS層に比べても良好な特性を持っている事がわかった。



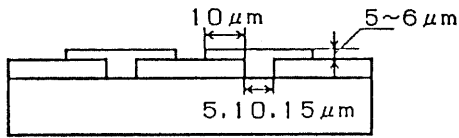
N⁻, P⁻ {111}, <110>, <211>
 9.5×14.5 mm
 t = 250 ± 50 μm
 ρ = 12 ~ 18 Ω · cm



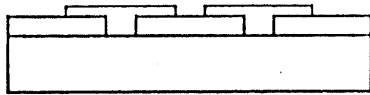
熱酸化
 酸化条件 雰囲気 : Dry O₂
 温度 : 1050°C
 酸化時間 : 8時間 (t = 5000 Å)



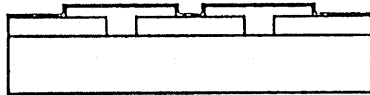
シード部開口 (ウエットエッチング), マスク①
 リソ [OFPR800]: 500rpm(5s) → 6500rpm(30s),
 t = 0.8 μm
 デベロップ [NMD3]: テッピングにより,
 現像1分 → 水洗
 ウェットエッチング [ハッファット・HF]: ~1000 Å/min



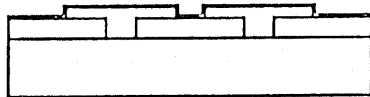
LPE成長
 成長条件
 温度: 900°C [750°C - 950°C]
 n: 0.015 ~ 0.03 Ω · cm
 フラックス: Sn (6N)



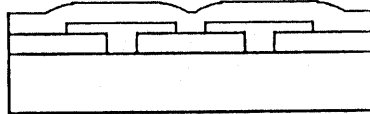
基板洗浄
 RCA (HC1) + 水洗



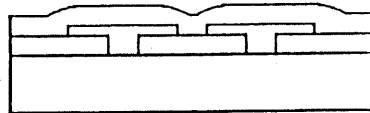
熱酸化
 酸化条件 雰囲気 : Dry O₂
 温度 : 950°C
 酸化時間 : 20分間 (t = 200 Å)



基板洗浄
 RCA [HC1] + 水洗(10min)

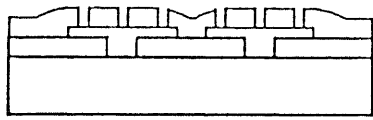


CVD SiO₂
 堆積条件 雰囲気 : SiH₄ + O₂ + N₂
 温度 : 350°C
 堆積時間 : 40分 (t = 5000 Å)

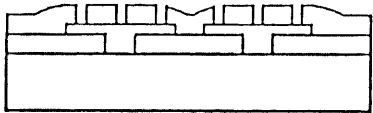


基板洗浄
 RCA [HC1] + 水洗(10min)

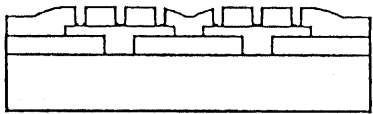
図 5 - 1 1 p - n 接合形成行程



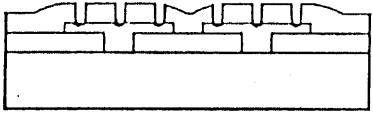
I/I 閉口 [MASUKU-LPE-B]
レジスト [マイカホジツト2400-31]
6500rpm(20sec)
密着露光 0.3sec
デベロッパ [マイカホジツトデベロッパ-]
デッピングにより, 現像1分→水洗
ウエットエッチング [バッファドHF]
5min



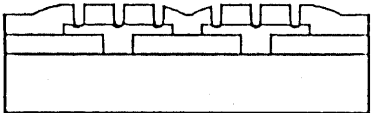
基板洗浄
RCA[HCl]+水洗(10min)



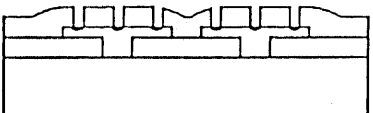
熱酸化
酸化条件 雰囲気 :Dry O₂
温度 :950℃
酸化時間:20分 (t=200Å)



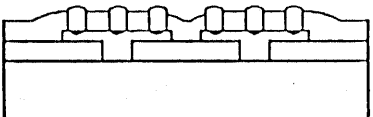
イオン注入 [東レ リサーチ]
I/I B (40KeV, 5×10¹⁵)



熱処理
雰囲気 N₂
温度 900℃
時間 20min

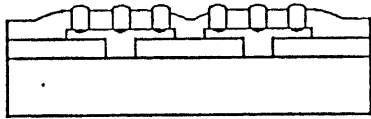


SiO₂ 膜エッチング
ウエットエッチング [バッファドHF]
~60sec

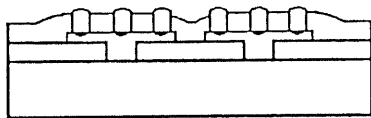


アルミ配線
Al蒸着 :5000Å

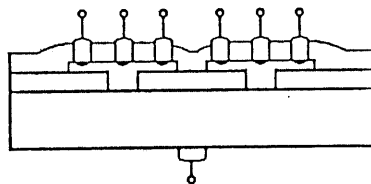
図5-11 p-n接合形成行程



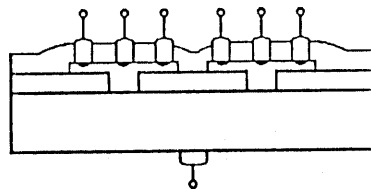
電極開口 [MASUKU-LPE-C]
 レジスト [マイカホゾット2400-31]
 6500 rpm (20sec)
 密着露光 0.7 sec
 テベロッパ [マイカホゾットデベロッパ-]
 テッピングにより, 現像1分→水洗
 ウェットエッチング
 $[H_3PO_4:HNO_3:CH_3COOH:H_2O=16:1:2:1]$
 65°C, ~5min



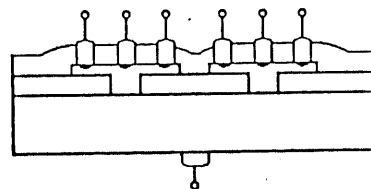
裏面SiO₂膜エッチング
 ウェットエッチング [バッファドHF]
 ~10sec



裏面電極 (AuSb1%)
 AuSb蒸着
 ~4000Å



熱処理
 雰囲気 : H₂
 温度 : 450°C
 時間 : 30min



ダイオード特性 (I-V) 測定

図 5 - 1 1 p - n 接合形成行程

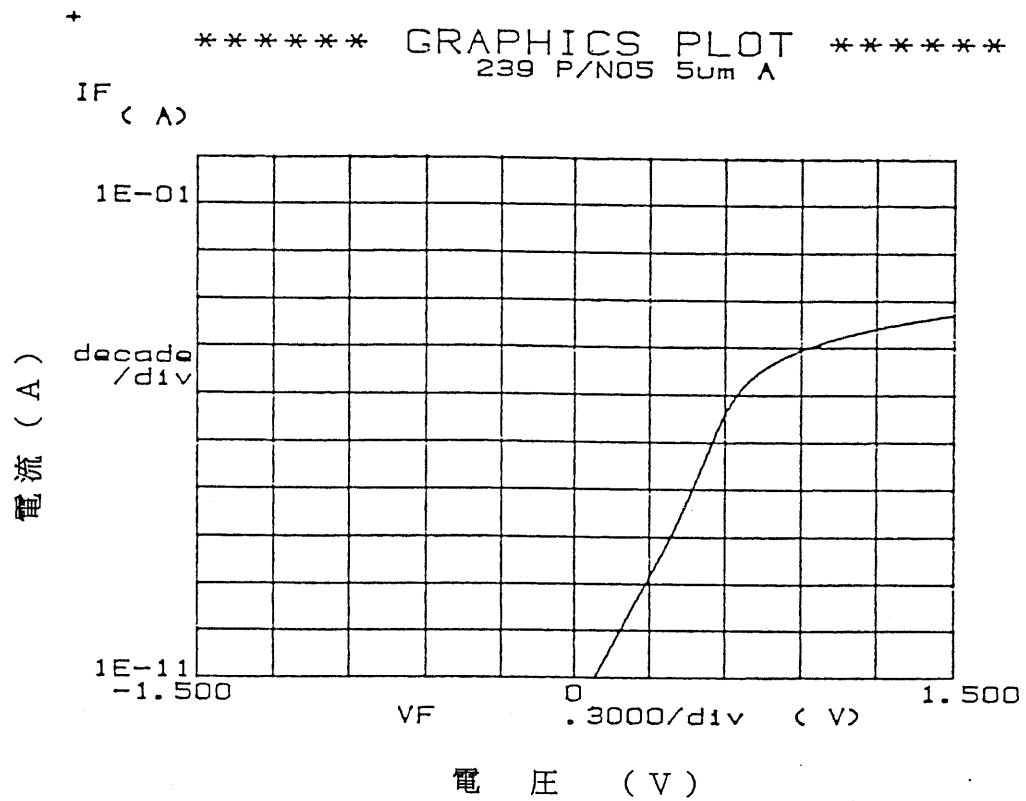


図 5 - 1 2 横方向成長層上に作製した p - n 接合の電流電圧特性

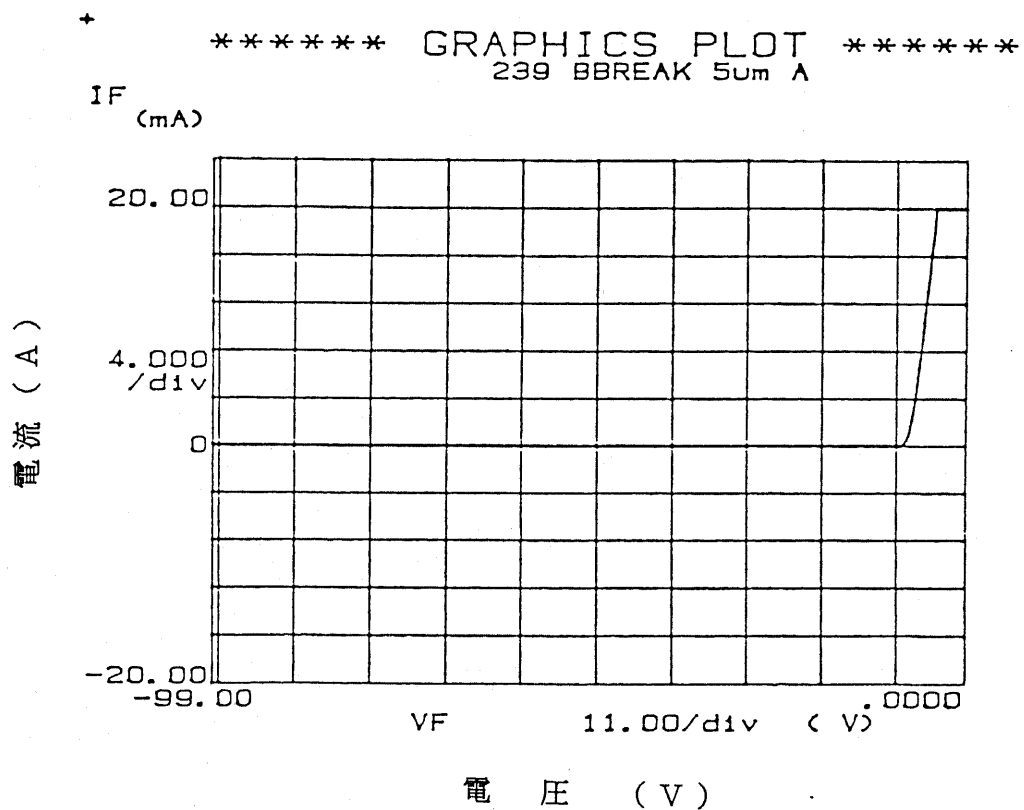


図 5 - 1 3 横方向成長層上に作製した p - n 接合の逆方向電圧電流特性

5.6 結論

成長層を S i r t l 液にてエッチングを行い転位密度で結晶性を評価したところ、成長に伴う2次元セル構造と、ラインシード端部において欠陥が発生していた。これらの欠陥は過飽和度を低減化することで完全に排除できた。この結果は縦横比の改善条件と一致しており、本成長法が S O I 層の作製に適していることを示している。リッジから成長した試料でもリッジに転位が無い場合には無転位の成長層が得られた。成長層同士を結合した場合には格子定数差によると思われるミスフィットのため平均として $1/8 \mu\text{m}^{-1}$ 程度の転位が結合部に沿って観察された。また成長中に全く転位の導入されない条件を確立したため本構造を用いることで、基板よりも転位密度を低減化することが出来ることが示された。TEM観察の場合にも結晶欠陥、析出は観察されず、成長層/酸化膜界面は原子的なオーダーで近接していることが分かった。

成長層の電気的特性を評価するために比抵抗を測定した。ソースに3~6 Ωcm のn形基板を用いたところ、20 Ωcm の成長層が得られた。この成長層は接合を形成した結果からn形である事がわかった。これらの結果から本成長法で蒸気圧の高いV族元素をドーピングできる事がわかった。この様な比抵抗を持つ成長層にイオン注入法にてp⁺層を形成し、p-n接合を形成した。電流電圧特性からn値が1.74である事、本条件では未知定数の積

$$\sigma \cdot v_{th} \cdot N_t \cdot W = 7500 \text{ cm/s}$$

σ :散乱断面積 v_{th} :キャリアの熱速度 N_t :トラップ密度 W :空乏層幅

である事がわかった。得られた電流電圧特性はSOS上の特性に比べて優れている事がわかった。

参考文献

- 5-1) K. Sugahara, S. Kusunoki, Y. Inoue, T. Nishimura and Y. Akasaka: Extended Abstracts of 18th international Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 565 (1986).
- 5-2) E. Sirtl and A. Adler: Z. Metalk 52, 529 (1961).
- 5-3) M. Wright Jenkins: J. Electrochem. Soc. 124, 757 (1977).
- 5-4) F. Secco d'Aragona: J. Electrochem. Soc. 119, 948 (1972).
- 5-5) P. L. Fejes, H. M. Liaw and F. Secco d'Aragona: IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology CHMT-6, 314 (1983).
- 5-6) 西永 頌、朴 康司: 日本結晶成長学会誌 Vol. 6, No.3&4, 189 (1979).
- 5-7) F. A. Trumbore: Bell Syst. Tech. J. 39, 205 (1960).
- 5-8) L. Jastrzebski, J. F. Corboy, J. T. McGinn and R. Pagliaro, Jr.: J. Electrochem. Soc. 130, 1571 (1983).
- 5-9) Y. Kunii, M. Tabe and K. Kajiyama: J. Appl. Phys. 54, 2847 (1983).
- E. Murakami, M. Moniwa, K. Kusukawa, M. Miyao, T. Warabisako and Y. Wada: Extended Abstracts of the 19th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 183 (1987).
- 5-10) M. J. J. Thennissen, H. Baumgart, J. Haisma, J. M. L. Mulder and W. P. M. Rutten: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1938 (1988).
- T. Hamasaki, T. Inoue, M. Yoshimi, T. Yoshii and H. Tango: J. Appl. Phys. 62, 126 (1987).
- S. Kakimoto, J. Kudo, M. Koba and K. Awane: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L899 (1987).

- 5-11) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition,
John Wiley & Sons, p.91 (1981).
- 5-12) S. Sugiura, T. Yoshida, Y. Kaneko, K. Shono and D. J. Dumin:
IEEE Trans. Electron Dev. ED-32, 2307 (1985). 特にfig.7を参考
にした。
- 5-13) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition,
John Wiley & Sons, p.101,104 (1981).

第 6 章 結 論

新しい S O I 構造の作製方法として、L P E 法を用いて横方向成長を行なった。メルトとして S i 中に取り込まれても電氣的に不活性な S n を用いた。S i 基板には L P E 雰囲気中で唯一のファセットである (1 1 1) 面を用い、この上に酸化膜を形成しシードを設け横方向成長を行った。本論文ではまず横方向成長のふるまいを調べるために、基本的成長条件を変化させ (1 1 1) 面上での成長形態について検討した。ラインシードの方位としては大きく分けて 2 つの方向があった。1 つは < 1 1 0 > 方位で横方向もファセットで終端されるため縦横比は小さかった。2 つめは < 1 1 2 > 方位で横方向の側面が原子的にラフとなるため縦横比は大きく 5 から 1 0 の値が再現性よく得られた。成長量の時間依存性を体積変化に注目して調べたところ、溶媒中の拡散場が半円柱状に近いことが分かった。過飽和度依存性からは低過飽和度ほどベルグ効果による中央部のへこみが小さくなり平坦性が改善されること及び、縦横比が改善されることが分かった。成長温度依存性からは 8 0 0 ° C 以上と 7 0 0 ° C では成長様式が異なることがわかった。また 7 0 0 ° C では過飽和度が小さくなることと成長速度の異方性が強くなることから縦横比が 2 0 に改善されることが分かった。成長温度としては 7 0 0 ° C が本方法の低温限界であった。

以上の検討結果から基本的なパラメータに対する横方向成長の挙動が分かった。次に横方向成長のメカニズムを調べるため (1 1 1) 面上での成長機構について検討した。円形シードを用いて成長した結果、円形シードの大きさによらず、数 μm 以上膜厚方向に成長し、らせん状のステップが必ず観測された。この結果は明らかにらせん転位による成長であり、一番優先的であることが分かった。らせん転位以外の成長結果はシードの大きさにより異なった。大きい円形シードでは一部のみ横方向成長し、中程度の大きさでは全く横方向成長しなかった。この結果は基板のミスオリエンテーションのために生じたステップによる成長として説明できた。小さいシードでは 1 μm 以下の膜厚の横方向成長層が全方

向に確認された。この結果は二次元核による成長として理解できた。以上の結果、本成長環境においてはラセン転位、二次元核と基板のミスオリエンテーションのため存在するステップにより膜厚方向に成長することが分かった。次にラインシードからの横方向成長条件を最適化するためにステップソースを抑制し、縦横比を改善することを試みた。縦横比を改善するためには膜厚方向に成長させないことが理想である。そこでラセン転位の存在確率を低くし、ミスオリエンテーションによるステップ数を制限するためラインシードの長さを短くした。また二次元核や形態不安定の効果を抑制するため非常に過飽和度の低い状態で成長したところ、無転位のSOI層が形成でき、表面はステップの無い完全なファセットとなった。この成長層の横方向成長量は $245\mu\text{m}$ となり縦横比は75と大幅に改善された。

これらの結果を用いて次に応用を試みた。まずステップの無いファセット面上には成長は起こらないことを利用して、成長膜厚の制御を試みた。LPE法による横方向成長をリッジシードより行うと、リッジの尾根部分はファセットとなるため膜厚方向にはリッジ高さ以上成長できない。このため成長層の膜厚がリッジ高さと同じになることが期待され、リッジ高さを調節することで横方向成長層の膜厚を制御できることが期待される。リッジ作製法としてはRIE法とウェットエッチング法を採用した。しかしRIE法を用いると結晶欠陥の発生が多く、特にらせん転位が多数導入されファセット上でも膜厚方向に成長してしまう。従って膜厚を制御するにはRIE法は不適であった。ウェットエッチングの場合には比較的転位は入りにくくリッジ高さと同じ膜厚の成長層を得ることが出来た。このことから成長層の膜厚はリッジ高さにより決まり、リッジの高さを変化させることで膜厚の制御が可能であることが示された。リッジシードの高さ依存性からは成長膜厚により横方向成長速度に違いがあることが認められた。この原因は膜厚が薄くなるにしたがい側面の曲率半径が小さくなり、Gibbs-Thomson効果により実質的過飽和度が小さくなるためであることがわかった。薄膜化を目指すためには大きな過飽和度と膜厚の均一化が必要であり、これを実現するため短いリッジ

シードを用いかつ大きな過飽和度で成長したところ、成長層膜厚 230 nm、横方向成長量 18.8 μ m、単純な比は 82、本論分の定義による横縦比 163 を得た。この横縦比は前に得られた値より 2 倍以上改善されており横方向成長では最大の値である。またこの結果から 100 nm オーダーの膜厚制御が可能となり成長のみによる薄膜化が可能であることがわかった。

次に多層 SOI 層の形成時に必要な凹凸面上への成長にともなう問題を解決するため、本方法の持つ平坦化効果につき調べた。様々な凹凸上へ成長を行ったところ、成長層の上面はファセットである (111) 面となるため、基板の形状の影響を受けずに平坦化されることが確認された。基板の凹凸が緩やかな場合にはなんの空間もなく平坦化された。しかし基板の凹凸の端部が急峻な場合には、段差部に空間を残した形で成長してしまうという問題点が明らかになった。空間が残った場合はいずれも、その部分に Sn が残っていないことから、成長が進む際に Sn メルトの界面張力の為狭い部分に入り込むことが出来ず、押し出されてしまうためと推定された。冷却速度を遅くすると 1 μ m の段差は急峻であっても埋められた。実際のデバイス作製時に予想される段差の高さは高々 1 μ m なので本技術を用いて 3 次元構造の作製が可能であることが分かった。

更に大面積の SOI 層を得る方法として成長層の結合を試みた。横方向成長層同士が結合する際、ボイドが発生した。この原因は側面の形態が Gibbs-Thomson 効果により丸みを帯びているためであった。また結合時の膜厚が厚いとファセット表面近傍の側面が優先的に成長し、横方向成長が梁状の形となった。この結果大きなボイドが形成された。従ってボイドを小さくまたはなくするためには結合時の膜厚を小さくすると共に過飽和度を低くする必要があることが分かった。

次に得られた結晶の結晶性を調べた。成長層を Sirtl 液にてエッチングを行い転位密度で結晶性を評価した。大部分の成長層で欠陥はなかったが、成長条件により 2 種類の特有な欠陥が発生していた。これらは成長に伴う 2 次元セル構造と、ラインシード端部において発生した転位である。これらの転位は過飽和度を低減化することで完全に排除でき

た。この結果は縦横比の改善条件と一致しており、本成長法がSOI層の作製に適していることを示している。リッジから成長した試料でもリッジに転位が無い場合には無転位の成長層が得られた。成長層同士を結合した場合には格子定数差によると思われるミスフィットのため平均として $1/8 \mu\text{m}^{-1}$ 程度の転位が結合部に沿って観察された。また成長中に全く転位の導入されない条件を確立したため本構造を用いることで、基板よりも転位密度を低くすることが出来ることが示された。さらにTEM観察を行ったところ、結晶欠陥、析出は観察されず、成長層/酸化膜界面は原子的なオーダーで近接していることが分かった。

電気的特性を調べるために、ブリッジ形に成長層を加工し比抵抗を測定した。ソース基板に比抵抗 $3 \sim 6 \Omega\text{cm}$ のn形基板を用いて成長したところ、比抵抗 $20 \Omega\text{cm}$ のn形成長層が得られた。この成長層にイオン注入法を用いてp⁺層を作製しp-n接合を形成した。I-V特性を調べたところ、n値は1.74となりバルク上に作成したものと同様な値であり、SOS基板上の素子より特性が非常に良好なことが分かった。降伏電圧は100V以上であり、基板上に作製した素子特性と矛盾せず、良好な特性が得られた。従って本成長層の電気的特性も良好であることがわかった。

以上の結果から本成長法は縦横比の改善と結晶性において非常に優れており高品質SOI層の作製に適していることが分かった。

付録 A

— 本実験に用いた成長法の説明 —

本論文において用いた成長法は、単相スーパークーリング法、2相スーパークーリング法及び単相ステップクーリング法の3つである。これらの成長法名は俗称であるので、この付録にてその意味を説明する。単相及び2相は溶媒に接している物質の中で成長基板以外の成長物質の結晶が存在するかどうかを示している。単相の場合には溶媒に接している物質の中で成長基板以外の固体結晶は存在しない。従って成長時に過飽和度が低くなる部分は成長基板部付近の溶媒である。これに対し、2相の場合には基板以外に固体結晶が存在する。本実験で用いた2相法はソース基板が溶媒表面上に浮いており、上部基板付近では過飽和度が低くなっている。この基板は成長前に溶媒を飽和させることと成長時に過飽和度を低くすることの2つの役目をしている。後者の過飽和度を低くする部分をシンクと呼ぶ。従って3.3章にて溶媒高さを変化させることで成長形態が異なったのは、成長基板にシンク部分が近づき過飽和度が低くなったためである。また2.3節にて述べた様に一度飽和した溶媒をある温度以下に下げると溶媒中に核発生する。この溶媒を再び使用するとシンクを用いなくても溶媒中の核がシンクとなり2相法となってしまう。スーパークーリング法とステップクーリング法では温度の時間に対する変化が異なる。この様子を図A-1に示す。スーパークーリング法の場合には飽和後冷却を開始した後一定の冷却速度で温度を降下し、所定の初期過飽和度がついた時点で成長基板と溶媒を接触させる。冷却速度は常に一定である。ステップクーリング法は飽和後、所定の過飽和度をつけた後温度は一定に保つ。本方法は単相で行えば溶媒の過飽和度は一定であるが、2相で行うと時間と共に過飽和度は小さくなる。

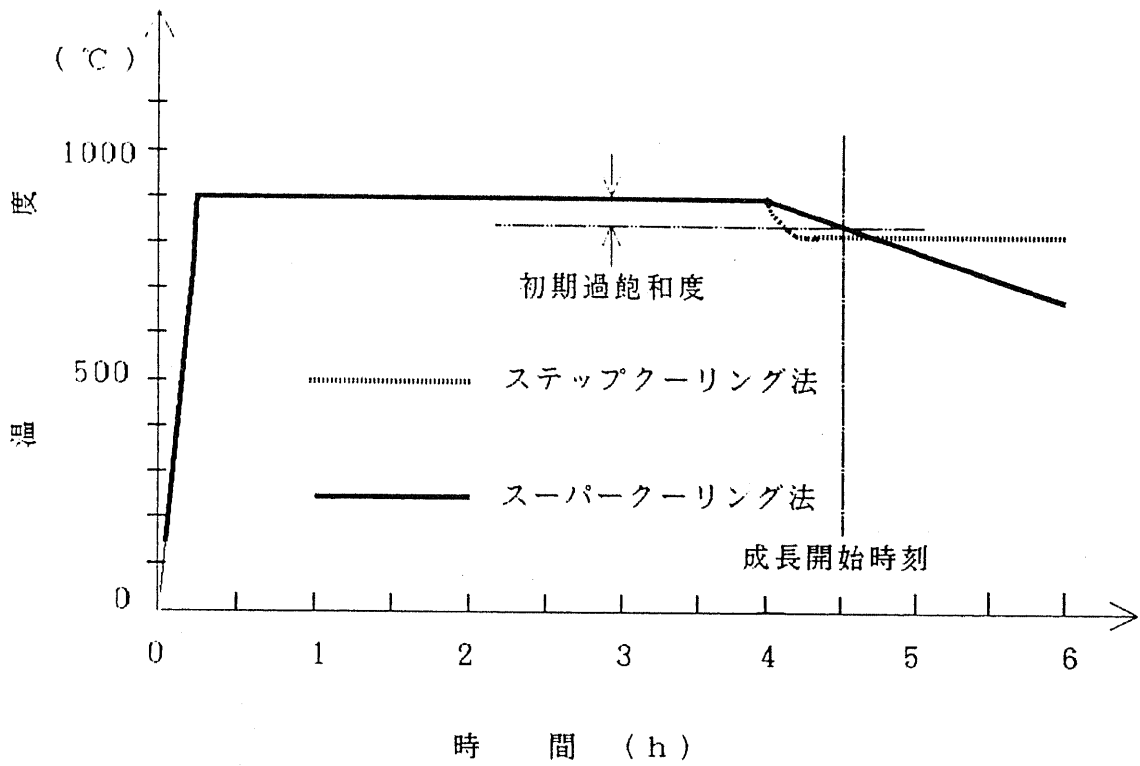


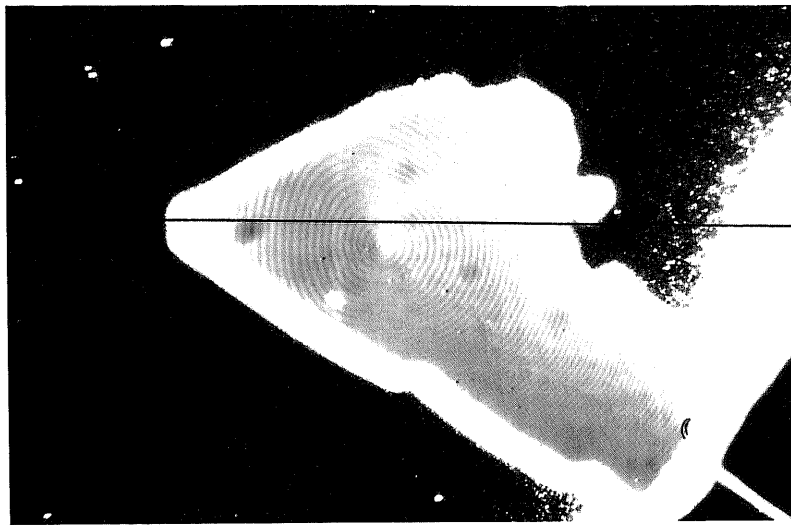
図 A - 1 温度の時間変化

本研究に用いた成長法を示した。単相ステップクーリング法では温度が一定になれば成長開始まで過飽和度は一定である。2相法は同じ成長法を用いれば単相法に比べて過飽和度は低い。

付録 B

— 微分干渉顕微鏡の高さ方向の解像度 —

本研究で用いた微分干渉顕微鏡はオリンパス製水銀ランプ照明のシステム顕微鏡ユニバーサルタイプBHT-313MUである。この微分干渉顕微鏡の高さ方向の解像度は以下のようにして決定した。まず基板上に全面成長した表面を微分干渉顕微鏡にて観察し、ステップ数を数える。この様子を図B-1に示す。この写真では周辺部がぼやけて見えないが周辺部にそれぞれ約1本ずつステップが観測されている。中央部がステップソースなので中央が一番高く、外側ほど低くなっている。従って本例では24本上り24本下っている。この成長層の図中の線にて示す部分を左から右に触針段差計を用いて高さのプロファイルを測定した。用いた段差計は日本真空技術(株)製のDEK TAK II Aである。本段差計の高さ方向解像度は0.5 nmである。測定結果を図B-2に示す。高さの変化は10.5 nmとなった。これを24で割ると微分干渉顕微鏡で観測された1ステップ当りの高さが得られ0.44 nmとなる。Si(111)面上でのステップ高さは0.31 nmなので少し高目である。しかし測定データにはノイズが重なっており、±1 nmの読み取り誤差がある。これに機械の測定誤差を加えると±1.5 nmの誤差となる。低めに見積りステップ高さを計算しなおすと0.38 nmとなりよい一致を示す。従って本微分干渉顕微鏡では原子ステップも観測されている。この様なステップは他の同様な微分干渉顕微鏡では全く観測できず、本システムで唯一観測された。更に画像処理装置を組み合わせることでより鮮明に観測できる。



100 μm

図 B - 1 全面成長した試料の表面を微分干渉顕微鏡で観察した結果

図中の線に沿って左から右へ高さを測定した。中央の部分がらせん転位の中心でそこから全方向に広がっている様子が分かる。

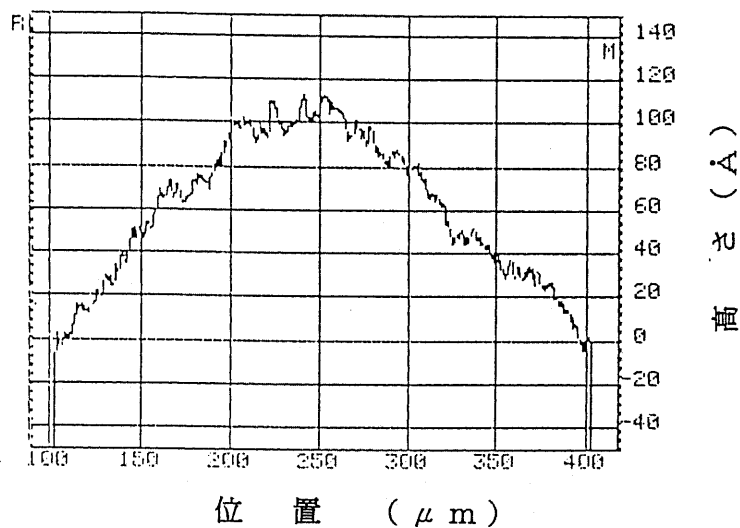


図 B - 2 触針段差計にて測定した図 B - 1 の線の部分の高さプロファイル

高低差は 10.5 nm となった。ノイズが重なっており読み取り誤差 $\pm 1 \text{ nm}$ 、機械の高さ方向の精度 0.5 nm で合計 $\pm 1.5 \text{ nm}$ の誤差を持っている。

付録 C

— S n 溶媒中の S i の拡散係数 —

S n 溶媒中の S i の拡散係数は B a l i g a により以下のように求められている。^{C-1)} 单相ステップクーリング法にて全面成長を行ったときに成長膜厚は時間の 1 / 2 乗に比例し、その傾きは C - 1.) 式で与えられる。

$$\text{傾き} = \frac{2 (C_s - C_e) \cdot D^{1/2}}{\rho \cdot \pi} \quad (C - 1)$$

C s : 飽和温度、C e : 成長時平衡濃度、D : 拡散係数、 ρ : S i 結晶の密度

B a l i g a は過飽和度 2 1 °C にして実験を行い、C - 1.) 式の傾きを $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{s}^{1/2}$ ともとめた。この結果から B a l i g a は拡散係数を $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ と求めた。しかし (C s - C e) の値が彼らの値と G i r a u l t の値^{C-2)} で差がある。我々は 2 章にて述べたように溶解度は G i r a u l t の値は我々の値がとほとんど同じであったため、本論文では溶解度などの計算はすべて G i r a u l t の値を参考に行っている。そこで拡散係数についても同様に計算し直す。まず G i r a u l t のデータを補間して 9 5 0 °C 付近での (C s - C e) を求めると $6.869 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{cm}^3$ となる。この値と S i の密度 $2.34 \text{ g} / \text{cm}^3$ を用いると拡散係数は $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ となる。本論文ではこの値を拡散係数として用いる。

参考文献

- C-1) B. J. Baliga: Epitaxial Silicon Technology, Ed. by
B. J. Baliga, Academic Press, Chap. 3 (1986).
C-2) B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie and G. Bougnot:
J. Crystal Growth 37, 169 (1977).

本研究に関する論文

P1) Y. Suzuki and T. Nishinaga:

"Epitaxial Lateral Overgrowth of Si by LPE with Sn Solution and Its Orientation Dependence",

Jpn. J. Appl. Phys. Vol.28, No.3, pp.440-445 (1989).

P2) Y. Suzuki, T. Nishinaga and T. Sanada:

"The Sources of Atomic Steps in Epitaxial Lateral Overgrowth of Si",

J. Crystal Growth (the Proceedings of the 9th International Conference on Crystal Growth)印刷中.

P3) Y. Suzuki and T. Nishinaga:

"LPE Lateral Overgrowth of Si from a Ridge Seed",

Jpn. J. Appl. Phys. に投稿予定.

本研究に関する口頭発表

01) 西永, 鈴木, 第48回秋期応用物理学会予稿集, 1, 205(1987).

02) 鈴木, 西永, 第35回春期応用物理学会予稿集, 1, 212(1988).

03) 鈴木, 西永, 電子情報通信学会技術研究報告(信学技報)Vol.88, No.162, SDM88-51(1988).

04) 鈴木, 西永, 日本結晶成長学会誌(結晶成長国内会議予稿集) Vol.15, No.1, 65(1988).

05) 鈴木, 西永, 第49回秋期応用物理学会予稿集, 1, 295(1988).

06) 鈴木, 西永, 第36回春期応用物理学会予稿集, 2, 640(1989).

07) 鈴木, 西永, 第50回秋期応用物理学会予稿集, 1, 192(1989).

08) 木下, 鈴木, 西永, 第50回秋期応用物理学会予稿集, 1, 192(1989).

09) Y. Suzuki and T. Nishinaga,

The 9th International conference on crystal growth, Sendai, August 1989.

010) Y. Suzuki and T. Nishinaga,

The Electrochemical Soc. 176th Meeting, Hollywood, Florida,
19, October, 1989.

011) 鈴木, 木下, 西永, 電子情報通信学会技術研究報告(信学技報)

Vol. 89, No. 279, SDM89-126(1989).

謝 辞

本研究を進めるにあたり日頃丁寧なご指導ご鞭撻をいただきました東京大学工学部 西永 頌 教授には深く感謝の意を表します。さらに親切なご指導をいただきました東京大学工学部 菅野卓雄 教授、東京大学生産技術研究所 生駒俊明 教授、榑 裕之 教授、東京大学先端科学技術研究センター 河東田隆 助教授、東京大学工学部 浅田邦博 助教授に感謝の意を表します。

日頃実験を行うにあたりご助言ご助力いただきました東京大学工学部 鷲山昌子 助手に感謝の意を表します。ご議論いただきました東京大学工学部 田中雅明 助手に感謝いたします。

本研究は高柳俊成氏を始め西永研究室諸先輩方の成果を引き継いだものでありここに謝意を表します。また互いに励ましあった張 随安氏及び実験の遂行にあたり協力頂いた国清辰也氏、真田教志氏、木下 聡氏をはじめとする西永研究室の方々に謝意を表します。さらに研究、その他の遂行にあたりご議論ご協力いただきました電気化学工業株式会社 氏家喜則氏をはじめとする研究生の方々に謝意を表します。

また、本研究の一部は信越半導体株式会社半導体研究所 阿部孝夫氏との共同研究により行われたもので、様々なご助言ご支援を頂きましたことをここに記し感謝の意を表します。

いろいろな実験におきましてご協力頂きました東京大学工学部 中野義昭 講師及び多田・中野研究室、菅野研究室の方々に感謝いたします。本成長層のラマン測定及び膜厚測定などでお世話になりました東京大学科学技術研究センター 河東田隆 助教授及びその研究室の方々に謝意を表します。

本研究で非常に有力であった微分干渉法によるステップ観察のご指導をいただきました東北大学理学部 砂川一郎 名誉教授、塚本勝男 助手及び研究室の方々に感謝いたします。また電気的特性評価と組成分析、TEM観察などにおいてご指導ご協力いただいた日本電気株式会社 石谷明彦 課長、小椋厚志氏、藤本祐希氏に感謝いたします。スライドボードをご提供頂きましたSIMS分析などでお世話になりました電気化学工業株式会社

武内治紀課長、寺崎隆一氏、野澤和己氏に感謝いたします。

本研究は文部省科学研究費（試験研究62850052）の助成により行われました。ここに記し感謝の意を表します。

陰ながらお励まし頂きました東京農工大学工学部 越田信義 教授、ご助言いただきました元東京農工大学工学部 木内雄二 教授（現 拓殖大学理工学部 教授）に感謝の意を表します。