

学位請求論文

子・338

フォトルミネッセンス法及び
赤外吸収法による
シリコン結晶中の微小欠陥に関する研究

指導教官 河東田 隆 助教授

電子工学専攻 濱田 基嗣

目次

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 シリコン結晶中の微小欠陥	4
1-2-1 シリコン単結晶の製法とその特徴	4
1-2-2 CZ シリコン結晶の点欠陥	6
1-2-3 酸素析出物	9
1-2-4 酸素析出物の発生機構	10
1-3 本研究の目的	14
1-4 本論文の構成	15
第1章の参考文献	16
第2章 本研究に用いた評価方法	18
2-1 はじめに	18
2-2 フーリエ変換赤外分光法	18
2-2-1 格子振動による赤外吸収	18
2-2-2 赤外吸収によるシリコン中の酸素の評価	20
2-2-3 フーリエ変換赤外分光器 (FT-IR) の構成	22
2-3 フーリエ変換ラマン分光器を用いたフォトルミネッセンス法	22
2-3-1 フォトルミネッセンス法	22
2-3-2 フーリエ変換ラマン分光器の構成	23
2-3-3 FT-Ramanを用いたPL法の利点	26
2-3-4 フォトルミネッセンス法によるシリコン中の微小欠陥の評価	26
2-3-5 微小欠陥を評価する上での課題	27
2-4 エッチング法	27
2-4-1 シリコンの微小欠陥に対するエッチャント	27
2-4-2 エッチングによる欠陥密度の測定	29
第2章の参考文献	29

第3章	500°C+650°Cの熱処理による酸素析出核の形成	31
3-1	はじめに	31
3-2	実験の方法	31
3-2-1	実験に用いた熱処理炉	31
3-2-2	実験に用いた試料	34
3-3	酸素析出核の形成	35
3-4	0.85eVのPL発光の熱処理に対する安定性	40
3-5	酸素析出物の形成	43
3-6	酸素析出核密度の算出	46
3-6-1	Hamの析出理論	46
3-6-2	析出核密度の計算に用いた諸定数	47
3-6-3	実験結果からの酸素析出核密度の算出	48
3-6-4	650°Cの熱処理時間が酸素析出核密度に与える効果	50
3-7	析出核形成に関わる酸素原子数の考察	52
3-8	第3章のまとめ	60
	第3章の参考文献	60

第4章	前熱処理による析出核形成の促進	61
4-1	はじめに	61
4-2	熱処理の方法	61
4-3	500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核	62
4-4	溶体化処理後の650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核	67
4-4-1	溶体化処理時間の効果	67
4-4-2	溶体化雰囲気の効果	70
4-5	前熱処理の違いによる酸素析出量の比較	73
4-5-1	前熱処理の効果の比較	76
4-5-2	エッチングによる酸素析出核密度の測定	79
4-6	第4章のまとめ	83
	第4章の参考文献	83

第5章 溶体化処理による析出核の再固溶	84
5-1 はじめに	84
5-2 熱処理後の酸素析出量の比較	84
5-3 長時間の溶体化処理による再固溶	86
5-4 3段階の熱処理による比較	88
5-5 再固溶の雰囲気の効果	93
5-6 第5章のまとめ	98
第5章の参考文献	98
第6章 酸素析出物からのPL発光	99
6-1 はじめに	99
6-2 深い準位の発光の励起光強度依存性	100
6-3 シリコン結晶中の欠陥の発光の励起光強度依存性	101
6-4 フォトルミネッセンス法による酸素析出物の評価	107
6-5 第6章のまとめ	114
第6章の参考文献	114
第7章 本研究の結論	115
本研究に関連した発表等	116
謝辞	119

第1章 序論

1-1 はじめに

シリコン結晶は、さまざまな半導体結晶の中でもっとも多く用いられ、またそれを用いた集積回路は最もプロセス技術の確立されたものである。しかし高度な集積化にともない個々のデバイス設計の最小寸法はますます小さくなっていく傾向にある。現在では多少鈍化傾向にあるものの、3年で4倍といわれる集積化の傾向により、10年後には0.1 μm のデザインルール時代に入っていく[1]。そのためには克服すべき困難な問題がさまざまに考えられるが、なかでもシリコン結晶そのものの欠陥が研究対象として注目を浴びている。

シリコン結晶はシリコンプロセスの出発材料であり、シリコンデバイスの性能を最も大きく左右する要因としてシリコン結晶を考えることは必然である。

例えばLSIにおいて多く用いられるMOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)のゲート長が短くなったときに短チャネル効果と呼ばれる現象が原因となって、しきい値電圧が不均一化することが知られている[2]。長チャネル特性を維持した状態での最小チャネル長 L_{min} を与える実験式として[3]、

$$L_{min}=0.4[r_j d(W_s+W_d)^2]^{1/3} \quad (1.1)$$

r_j :ソース、ドレインの接合深さ

d :ゲート酸化膜厚

W_s, W_d :1次元階段接合近似を用いた
ソース、ドレインの空乏層幅

が得られていて、短チャネル効果の抑制のためにはゲート酸化膜厚 d を小さくする必要がある。デバイスサイズは縮小化の傾向にあるにもかかわらず、電源電圧はあまり小さくできないため、印加電界という点では増加せざるを得ない。このようなとき生じる高電界下でシリコン酸化膜が絶縁破壊しないためには、プロセスがクリーンに保たれることと同時に基板Si結晶そのものが高品質であることが必要であると考えられている。

また近年携帯端末用として注目をされている不揮発性の記録媒体としてフラッシュメモリーがある。フラッシュメモリーの浮遊ゲートは高電圧での書き込みを繰り返すため、ゲート酸化膜の信頼性がデバイスの寿命を大きく左右する。その

意味でも酸化膜の絶縁耐圧は重要な問題である。

また、熱酸化膜の品質の問題とともに、接合のリーク電流と結晶欠陥の問題がある。現在、量産期にある 4M DRAM (Random Access Memory) を例にとって考えてみる。4M DRAM に必要な電荷保持時間は 4sec. とされる。キャパシタ容量を 30fF、信号電圧の変動を 0.1V とすると、1 セル当たりのリーク電流は 10^{-16} A レベルに抑えなければならない。このリーク電流とシリコン結晶中の欠陥は何らかの関係があると考えられ、今後さらなる集積化の際には大きな問題となると考えられる [4]。以上の問題点とその解決の方法を例を図に表すと図 1-1 のようになる。これらは今後高集積化の際に顕在化してくる結晶欠陥に起因するシリコンプロセスの問題点の中でも重要なものであるが、そのほかにも重金属不純物の問題や基板の強度の問題等、シリコン結晶に対する要求は高まるばかりである。

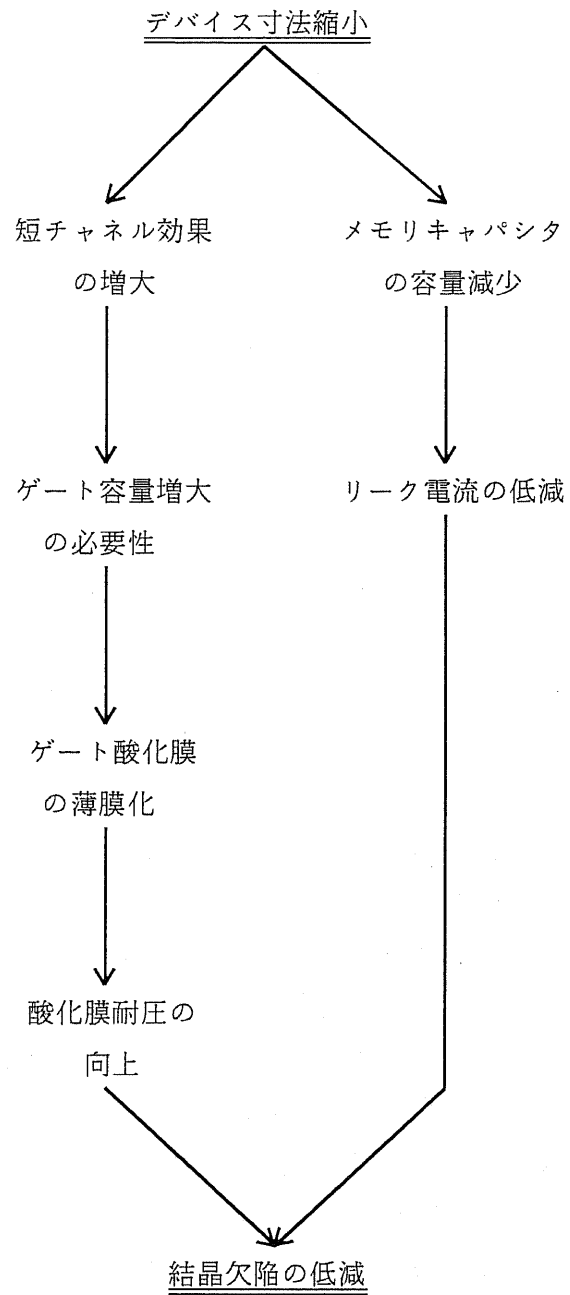


図1-1 デバイスサイズの縮小と結晶欠陥の低減の必要性

1-2 シリコン結晶中の微小欠陥

1-2-1 シリコン単結晶の製法とその特徴

前節で述べたように、シリコン結晶中の微小欠陥を制御することは、今後の集積回路技術の進歩のためには必要不可欠である。ここではシリコン結晶に生ずる微小欠陥とその性質について述べる。

シリコン単結晶の製法にはFZ(Floating Zone)法とCZ(Czochralski)法の2種類がある。FZ法は成長する結晶およびその原料が他の物質に触れることがないので、きわめて高純度の結晶を成長することが可能である。他にも成長方向の不純物分布が一定であることや自動化が容易であること、また熱容量が小さいので成長速度が速いという利点がある。

接触によってO、B、Al等に汚染されないことに加えて、重金属不純物は偏析係数が小さいので、成長によりさらに純化される。その結果、少数キャリアのライフタイムの値が大きく、かつ高抵抗率結晶が得られるので、高耐圧のディスクリートデバイス用の基板として用いられる。

FZ法によるシリコン結晶の欠点としては、酸素濃度が低いためプロセス中に転位が発生しやすいことや添加不純物の濃度むらが発生しやすいことがあるが、前者に対しては窒素添加を行い、後者に対しては中性子照射によって抵抗率の均一化を行って、実用化している。

しかしながら、CZ法にくらべて大口径化に不向きなこともあって、集積回路用には今日ではほとんど用いられないようになっている。

これに対してCZ法によるシリコン結晶の成長は、石英るつぼに多結晶シリコンをいれ、これをカーボンヒータで熱して融液にしその中に単結晶の種結晶を浸すと同時に引き上げて冷却することにより融液を単結晶化することで進められる。実際の作業では種結晶の回転、るつぼの回転などが加えられる。

図1-2に示すように、CZシリコンは成長に石英のるつぼとグラファイトのサセプタを用いるため、るつぼから融液への酸素の溶解と成長表面への炭素の混入は避けがたい。現在では炭素については混入をかなり抑えられるようになったが、CZシリコン結晶中の酸素濃度は成長温度における固溶限界とほぼ同じ程度であり $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

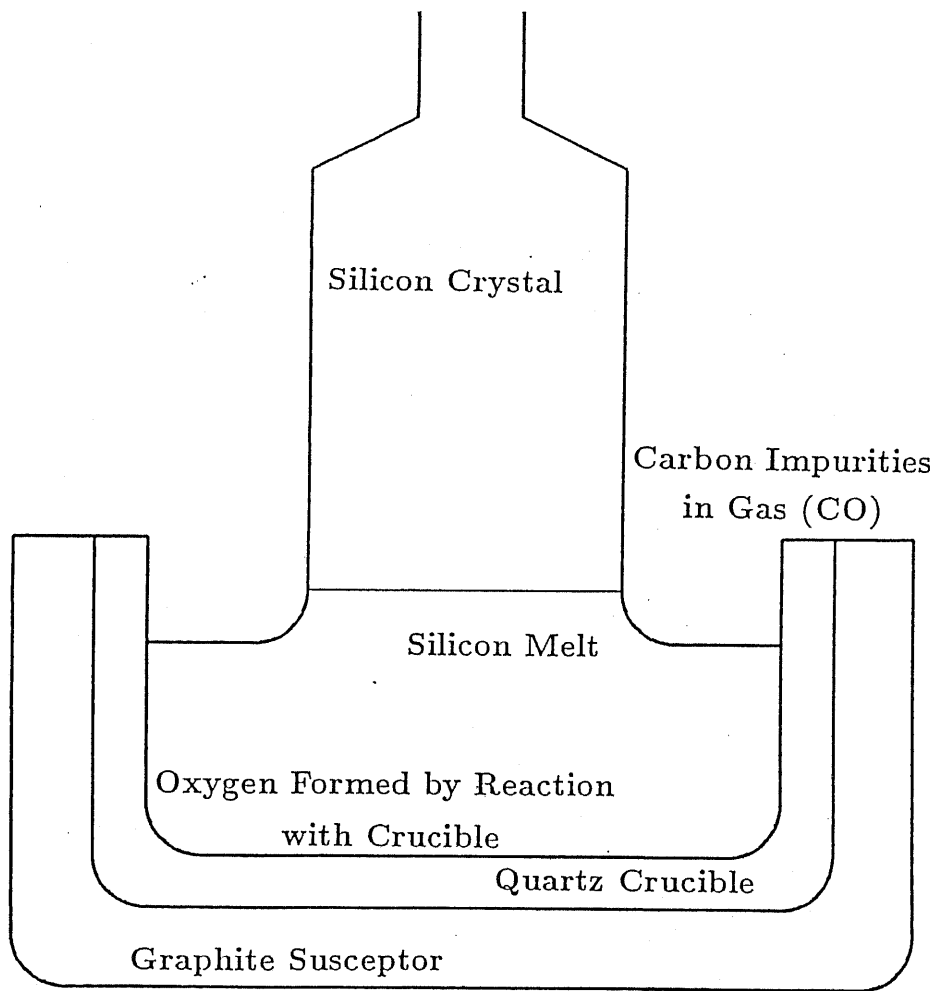
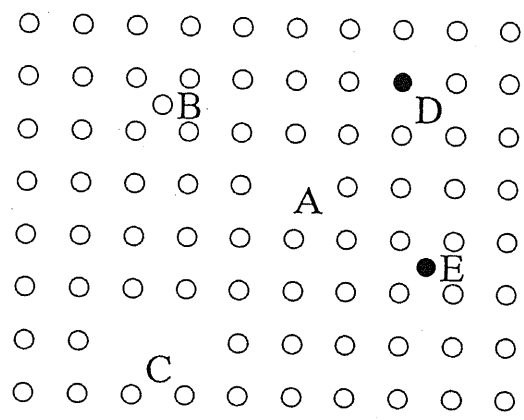


図1-2 CZ法における結晶育成装置の概略

1-2-2 CZ シリコン結晶の点欠陥

シリコン結晶は現在では無転位で成長できるようになっているのだが、結晶中の点欠陥の存在までも完全に消し去ることはできない。広い意味の点欠陥を図に表すと図1-3に挙げられるように母相となる結晶そのものによるものと不純物によるものがある。内因性欠陥である原子空孔あるいは自己格子間原子は熱平衡で存在するので、完全に消し去ることは不可能である。計算による原子空孔と自己格子間原子の熱平衡濃度の温度依存性を図1-4に示す[5]。CZ法により成長したシリコン結晶には、格子間酸素原子や格子位置炭素原子、その他の重金属不純物も数多く存在している。これらがシリコン中の点欠陥である。

金属などに比べて、半導体中の原子空孔や自己格子間原子の形成エネルギー、拡散の活性化エネルギー、濃度などは十分に調べられているとは言えない。これは半導体が構造敏感な物質であり、荷電状態が変化したり点欠陥の複合体ができやすく真の意味での点欠陥の評価が難しいことに原因があるように考えられる。



A: vacancy B: self-interstitial
 C: divacancy
 D: substitutional impurity
 E: interstitial impurity

図1-3 結晶中のさまざまな点欠陥

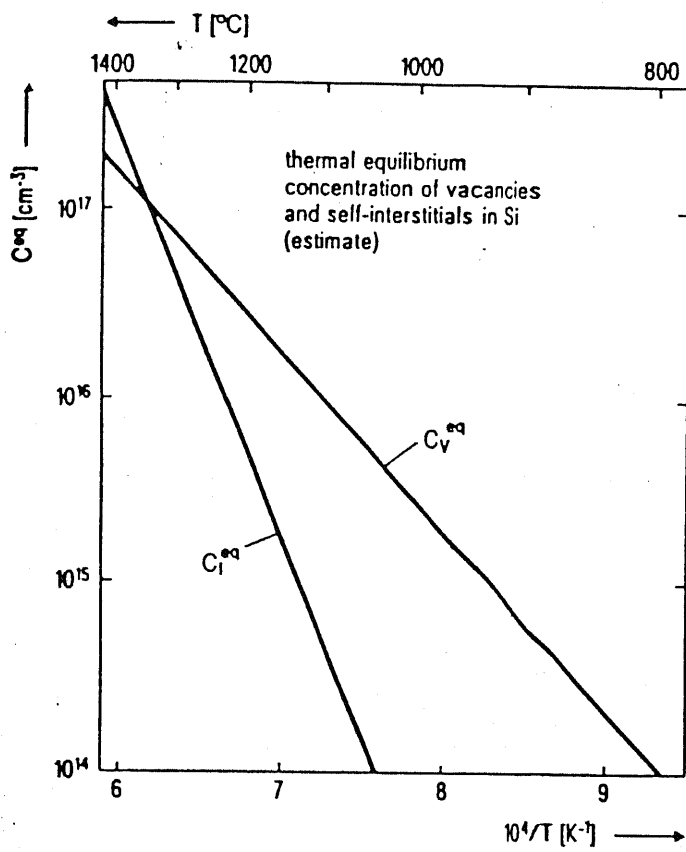


図 1 - 4 空孔および格子間原子濃度の温度依存性 (計算値)

1-2-3 酸素析出物

先に述べたように CZシリコンでは、 $10^{18}/\text{cm}^3$ オーダーの酸素原子が固溶酸素として、シリコン結晶中の格子間に存在する。この濃度は成長温度付近での固溶限界濃度であるので、それより低い温度となる室温あるいは集積回路作製プロセス時の熱処理温度では過飽和状態になっている。しかし、現在 FZ シリコンが集積回路用にはほとんど用いられず、CZ シリコンばかりなのはこの固溶酸素の賜物であるといっても過言ではない。以下にシリコン中の酸素原子の功罪について述べる。

酸素は格子間に存在するときには、転位を固着する効果があり、転位の動きやその増殖を抑制する働きをする。これは単に格子欠陥が発生しにくくすることを示すだけでなく欠陥の発生に基づくのであるが熱処理によるウエハの反りを抑制する。現在集積回路においては、フォトリソグラフィによる回路のパターニングの際に縮小投影露光法を用いているので、ウエハが反ることは光路長が回路のウエハ内での位置によって異なることになる。その結果、図1-5に示すようにある位置ではパターニングの解像度が保てても別のある位置では保てなくなってしまふ。それゆえ、ウエハが熱処理を受けても反らないということは微細加工精度の維持が重要な LSI プロセスでは重大な意味を持つ利点である。ウエハの反りに対する格子間酸素濃度の効果は図1-6に示すように、酸素濃度に依存して反りは減少している[6]。この結果は熱処理回数に依存していることがわかる。これは酸素が転位の増殖を抑制していることを示している。ここまで述べたことは、功罪でいえば功の方である。

逆にシリコン中に酸素があるが故に問題になることもある。CZ シリコンを450℃程度の低温で長時間熱処理すると、 SiO_2 などの形にはならないものの SiO_4 あるいは SiO_x が形成され電氣的に活性な準位を形成しドナーとして働くようになる。これはサーマルドナーと呼ばれ、ドーパントによって制御された結晶の抵抗率を変化させるために問題になる。現在市販のシリコンウエハに対しては 650℃ 15～20 分のドナーキラー処理が施されている。しかしこの処理があまり長くなるとニュードナーと呼ばれる別のドナーが発生したり、後の高温熱処理の際の酸素析出の核となる。

成長後の CZ シリコン結晶に熱処理を行うと過飽和状態にある固溶酸素が Si 原子と反応し Si マトリクス内に SiO_2 のかたちで析出する。固溶酸素が析出すると基板の強度が低下し、シリコンウエハのたわみの原因になるため問題となる。また析出物から生じた転位が再結合中心などとして素子特性を劣化させる。しかし酸素析出物は基板表面の重金属原子などの汚染を集める作用を持つため、IG

(Intrinsic Gettering) の担い手としてポジティブな側面も持っている。つまり熱処理によって生じる酸素析出物の制御が重要になってくる。酸素の析出プロセスは現在の製造工程で、発生、成長、収縮のすべてが利用されているので、これらの理解が必要である。

シリコン結晶中の酸素析出は理論的な解析の対象としてみても重要な特徴を持っている。単元素のほぼ完全な結晶中での母結晶元素を含む 2 元系の析出という単純な条件にあるため、他の複雑かつ不完全な物質に比べ解析がしやすい。またその反応によって生じるものも、数原子のクラスタはサーマルドナーとして電気的に検出可能であり、数百 nm の小さなものまで電子顕微鏡で観察可能であるという点も解析に適している。

1-2-4 酸素析出物の発生機構

シリコン中の酸素の析出は非常に単純な系の中での現象でありながら、多くの要因に影響されているため、その発生機構の解析は必ずしも十分であるとはいえない。析出の支配要因としては表 1-1 に挙げるものが考えられる [7]。析出物の密度は酸素濃度が異なれば当然のこと、同じであっても成長条件が異なれば試料によって大きく異なることが知られている。

このことから析出物の発生機構については多くの提案があり、大きく分けると不均一核形成と均一核形成の 2 つになる。不均一核形成は炭素原子あるいは重金属原子などの不純物を核としてそこに酸素が集まっていくとするものである [8] [9]。均一核発生は過飽和な酸素原子のなかで臨界半径を超える大きさを持つものが成長し酸素析出物になるとするものである [10]。

現在では低温で過飽和度が十分大きい温度領域では均一核発生的になり、過飽和度の小さい高温では不均一核発生的であるという考えが支配的である。

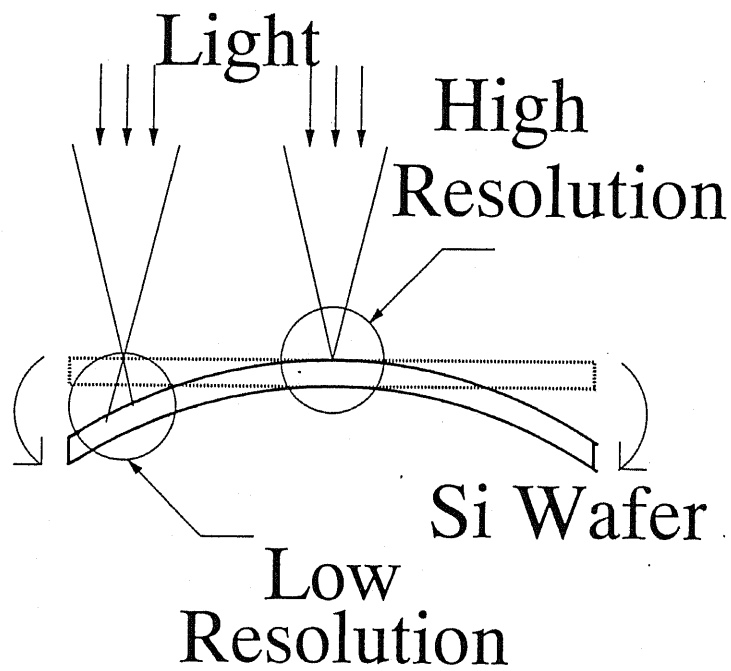


図 1-5 ウエハのそりのパターンニングへの影響

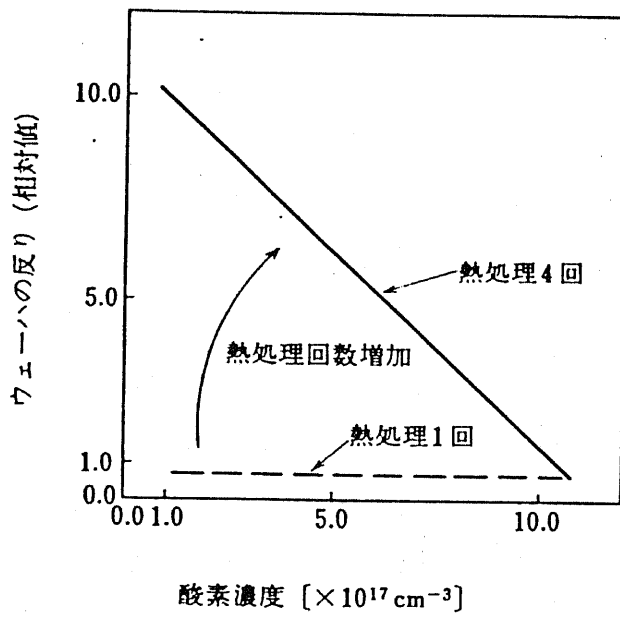


図1-6 ウェハのそりに対する固溶酸素の効果

表 1 - 1 シリコン結晶中の酸素析出の支配要因

-
1. Oxygen content *
 2. Annealing temperature and time *
 3. Thermal history of a specimen *
 4. Thermal donors *
 5. Carbon content
 6. Intrinsic point defects
 7. Dopant species and content
 8. Growth fluctuation
 9. Annealing ambient
 10. Strain
-

* Contribution to homogeneous nucleation.

1-3 本研究の目的

以上述べてきたこの分野の研究の問題点をまとめると、低濃度、微小な欠陥の評価が不十分であるといえる。酸素析出物はそのサイズが数nmのものまで透過型電子顕微鏡で観察されているが、酸素析出核と呼ばれる格子間酸素の集合体に関しては報告がない。酸素析出核は電氣的にも不活性であるため他の評価法からも情報が得られない。また酸素析出物の形成機構に関しても、核発生の初期段階やサイズや過飽和度の変化による形成相の変化などまだまだ不明な部分が多い。

このような背景の中で、本研究は酸素析出物の核形成と成長の機構の解明を目的として行った。シリコン結晶中の熱処理誘起欠陥の内でも酸素析出物は、イントリンジック・ゲッターリングの応用的側面と、デバイス活性領域での欠陥としての側面の両方から研究の要請がある。

本研究は特に650°Cでの熱処理に注目した。650°Cという温度は現在のプロセスではサーマルドナーの除去のためにデバイス作製以前に挿入されている熱処理の温度である。そこでプロセスの意図とは別に形成される酸素析出核の研究の加速実験的な側面がある。

また現在のプロセス全体の傾向として低温化の方向がある。従来の典型的な酸素析出物の形成プロセスは800°Cの熱処理による核形成とその後の1000°C付近での析出物の成長のための熱処理という2段階熱処理であるがこの温度を下げ、なおかつ短時間での析出物の形成を検討した。

以上のような電子工業的な目的とともに科学的な興味もある。シリコンは他の材料に比べれば極めて完全性が高く不純物の少ない物質であるため、その中で酸素析出は極めて理想に近い固相での結晶成長と捉えることができ結晶成長の分野での学問的関心も高い。

本研究ではフーリエラマン分光器とフーリエ変換赤外分光器を主な評価装置として用いた。中でもフーリエ変換ラマン分光器は近年開発された評価装置であり、シリコン結晶の評価に用いた例はない。そこでこのフーリエ変換ラマン分光器のシリコン結晶評価への応用を試み、その手法の確立も本研究の目的の1つである。

本研究では、固溶酸素が酸素析出核を形成し、酸素析出核が酸素析出物に成長するまでを対象としている。混乱を避けるため、ここで本論文中でのことばの定義を明確にし、その流れを図1-7に示す。

「固溶酸素」あるいは「格子間酸素」とはシリコン結晶の格子間に位置するものであり、赤外分光により 1106cm^{-1} に吸収ピークを持つものを指す。本論文中のグラフ等では $[O_i]$ と表しているものである。

「酸素析出核」あるいは「析出核」とは、固溶酸素がつくる集合体であるが、電子顕微鏡やエッチングでは検出されないものを指す。そのサイズは1nm程度以下のものである。

「酸素析出物」あるいは「析出物」とは、固溶酸素とシリコンが明らかに反応し、母相とは異なる形で存在するものを指す。酸素析出物は電子顕微鏡で観察可能であり、赤外分光でも固溶酸素とは異なる場所に吸収ピークを持つようになる。

後の章で「酸素析出核密度」と「酸素析出物密度」という2つの言葉を用いているが、厳密に区別すれば異なるものを示すが、析出物が成長する間に新たに析出核が発生しない場合には、析出核密度と析出物密度は等しくなるので、ほぼ同じ意味で用いている。

1 - 4 本論文の構成

本論文の構成は、第1章でシリコン結晶中の微小欠陥について述べ、第2章では本研究で用いた評価法について述べた。第3章から第6章では酸素析出物の形成について述べた。

第3章では酸素析出核の形成にともなって生じる0.85eV発光欠陥について詳細に述べた。第4章では酸素析出核の形成に対する前熱処理の効果について、析出量の時間変化から酸素析出核密度を求める方法を利用し検討した。第5章では酸素析出核形成後に高温の熱処理を行うことによって再固溶させ、前熱処理の影響を調べた。第6章では酸素析出物からのPL発光強度の析出物形成温度依存性について述べた。

最後に第7章で本論文全体の結論を述べた。

第1章の参考文献

- [1] SIA Semiconductor Technology 3 (1992)
- [2] H.S.Lee Solid State Electron. 16 1407 (1973)
- [3] 香山 晋 超高速 MOS デバイス 培風館 (1986)
- [4] 津屋 英樹、松井 純爾 応用物理 60 752 (1991)
- [5] T.Y.Tan and U.Gösele Appl. Phys. A 37 (1985) 1
- [6] 岸野 正剛 超 LSI 材料プロセスの基礎 (1987) オーム社
- [7] 井上 直久、和田 一実 日本結晶成長学会誌 13 (1986) 166
- [8] S.Kishino et al. Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 213
- [9] Y.Matsushita et al. Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L101
- [10] J.Osaka et al Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 288

シリコン中の酸素の状態

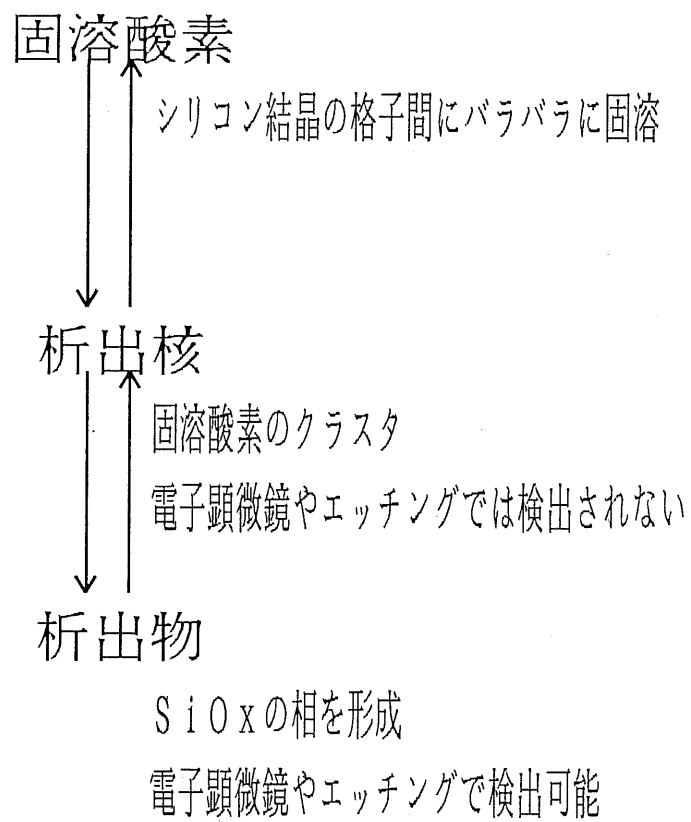


図1-7 本論文で扱う酸素の状態とことばの定義

第2章 本研究に用いた評価方法

2-1 はじめに

本章では、本研究に用いた各種評価方法について述べる。本研究ではシリコン中の酸素の状態の評価を主に行った。その際シリコン中の酸素濃度については赤外分光法を用い、酸素が集合体を形成した際に形成される準位の評価にはフォトルミネッセンス法を用いたがそれらの評価装置および評価原理について述べる。

本研究では、フーリエ変換ラマン分光器を用いてシリコンのフォトルミネッセンスの評価を行った。このような評価例は少ないが、シリコンのLSIプロセスの中で的高速かつ簡便な評価という意味では大変な優位性を有する。そこでこの評価法については特に詳しく述べる。

また酸素析出物の密度の評価にはエッチング法を用いたのでその方法についても述べる。

2-2 フーリエ変換赤外分光法

2-2-1 格子振動による赤外吸収

固体の格子振動のエネルギーは赤外線領域であることが多いので、結晶に白色な赤外線を入射し、その減衰の波長依存性をみることでその結晶の結合状態に関する情報が得られる。単一のフォノンによる吸収の場合、波数ベクトルの保存則つまり $k \sim 0$ の選択則によってブリルユアンゾーンの中心である Γ 点のごく近傍の光学フォノンのみが関与する。さらにシリコンのような等極性結晶では、単位格子内に同種の原子が2個存在し光学フォノンが存在するのだが一音子過程の遷移行列要素が0になって吸収はおこらない。

しかし実際にはシリコン結晶でも赤外吸収は観察される。これは双極子能率の高次項の影響であり、シリコンでは主に二音子過程である。二音子過程では $k \sim 0$ の選択則を2つのフォノンで満たせば良いので、 Γ 点以外のフォノンも吸収に寄与できるようになる。そこでX、L、W点の状態密度の高い点のフォノンが2つ足し合わさった吸収エネルギーのスペクトルが得られる。ダイヤモンド型およびせん垂鉛鉍型結晶の二音子許容遷移を表2-1に示す。

表 2 - 1 ダイヤモンド型およびせん亜鉛鉱型結晶の二音子許容遷移

表 7・1 ダイヤモンドおよびせん亜鉛鉱型結晶の二音子許容遷移

ダイヤモンド型*	せん 亜 鉛 鉱 型
TO(X)+L(X)	2 LO(Γ), LO(Γ)+TO(Γ), 2 TO(Γ)
TO(X)+TA(X)	2 TO(X), TO(X)+LO(X), TO(X)+LA(X), TO(X)+TA(X)
L(X)+TA(X)	LO(X)+LA(X), LO(X)+TA(X) LA(X)+TA(X)
(TO(L)+LO(L))	2 TA(X)
TO(L)+TA(L)	2 TO(L), TO(L)+LO(L), TO(L)+LA(L), TO(L)+TA(L)
LO(L)+LA(L)	2 LO(L), LO(L)+LA(L), LO(L)+TA(L)
LA(L)+TA(L)	2 LA(L), LA(L)+TA(L) 2 TA(L)
TO(W)+L(W)	TO ₁ (W)+LO(W), TO ₁ (W)+LA(W)
TO(W)+TA(W)	TO ₂ (W)+LO(W), TO ₂ (W)+LA(W)
L(W)+TA(W)	LO(W)+LA(W), LO(W)+TA ₁ (W), LO(W)+TA ₂ (W) LA(W)+TA ₁ (W), LA(W)+TA ₂ (W)

* ダイヤモンド型の X および W 点は LO と LA が縮退している所以他们の代わりに L(X) または L(W) と書いた。

2-2-2 赤外吸収によるシリコン中の酸素の評価

シリコンのように結晶そのものは一音子吸収を行わないものであってもその中に含まれる不純物は、結晶の並進対称性を失わせるのでギャップモードやローカルモードとして観測される。シリコン中の固溶酸素は格子間に存在し Si-Si 結合のほぼ中心に位置する。そして室温で 1106cm^{-1} に吸収スペクトルをもつ。

図 2-1 に FZ シリコンと CZ シリコンの赤外吸収スペクトルを示す。 1106cm^{-1} においてはシリコンの格子振動による吸収と固溶酸素による吸収が重なる。そこで酸素を多く含む CZ シリコンのスペクトルを酸素を含まない FZ シリコンのスペクトルで割ることでシリコンの格子振動の吸収係数を差し引き、固溶酸素のローカルモードの吸収係数 (α_{0i}) を求めている。具体的には厚さ $x(\text{cm})$ の試料があるとき、入射光の強度を I_i 、透過光の強度を I_t とするとき多重反射を無視すると、CZ シリコンでは

$$(I_t/I_i)_{\text{CZ}} = \exp\{-x \cdot (\alpha_L + \alpha_{0i})\} \quad (2.1)$$

となる。次に FZ シリコンでは

$$(I_t/I_i)_{\text{FZ}} = \exp\{-x \cdot (\alpha_L)\} \quad (2.2)$$

となる。それぞれの透過率は測定によって決定できるので、

$$\alpha_{0i} = -x \cdot \ln\{(I_t/I_i)_{\text{CZ}} / (I_t/I_i)_{\text{FZ}}\} \quad (2.3)$$

から格子間酸素による吸収係数 ($\alpha_{0i}\text{cm}^{-1}$) のみを求めることができる。この吸収係数から以下の関係式によって格子間酸素濃度 (0_i) は [1]、

$$[0_i] = \alpha_{0i} \times 3.14 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3 \quad (2.4)$$

で求められる。実際に測定した場合の測定誤差は 1~2% であるといわれている。しかしこの換算係数は測定機関により異なるものなので、シリコン中の固溶酸素濃度を示すとき使用した換算係数を添えるのが一般的になっている。

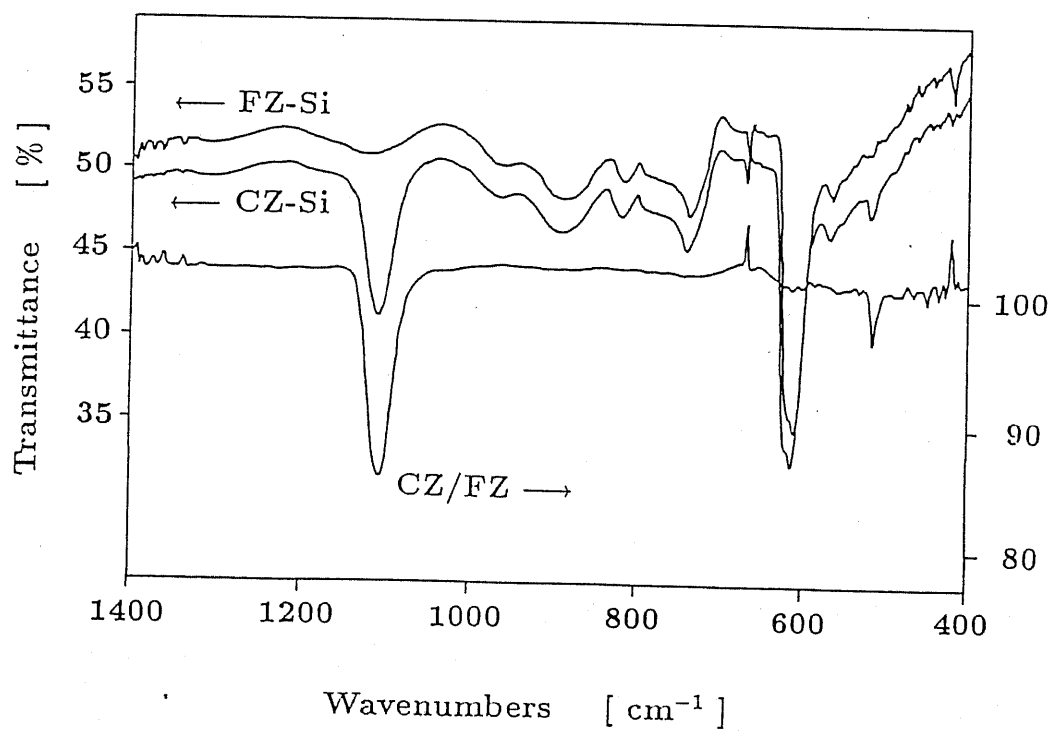


図2-1 FZシリコンおよびCZシリコンの赤外吸収スペクトル

2-2-3 フーリエ変換赤外分光器 (FT-IR) の構成

図2-2に本研究に用いたフーリエ変換赤外分光器 JIR-6500 (日本電子 (株) 製) の構成図を示す。FT-IR の基本構成は光源、マイケルソン干渉計、サンプル室、受光器、パソコンおよび 高速フーリエ変換 (FFT) 演算部である。

フーリエ変換分光器はマイケルソン干渉計によって得られる干渉稿をフーリエ変換することによりスペクトルを得るものである。波長分散型の分光器がグレーティングによって分光する際、入射スリットや出射スリットにより光束の大部分を遮るので光束の利用率が低いのに対して、フーリエ変換型の分光器はスリットを用いずほぼ全光束を利用できるので短時間に SN 比のよいスペクトルを得ることができる。このようなことが可能となったのはコンピュータのソフト、ハード面での進歩によるところが大きく、その意味では今後さらに高速な分光の可能性が期待できる。

シリコン中の酸素の評価には、 $400\text{cm}^{-1}\sim 1400\text{cm}^{-1}$ のスペクトルが得ることが必要なので、光源には空冷のセラミック光源、干渉計のビームスプリッタには Ge 蒸着 KBr 結晶を用いた。なおさらに低波数の測定にはビームスプリッタを CsI 結晶を用いることで 250cm^{-1} まで測定可能である。受光器には $200\text{cm}^{-1}\sim 10000\text{cm}^{-1}$ に感度をもつ、アラニンドープ DTGS 検知器を用いている。

2-3 フーリエ変換ラマン分光器を用いたフォトルミネッセンス法

2-3-1 フォトルミネッセンス法

フォトルミネッセンス (PL) とは物質に光を入射した際にそれとは別の波長の光を熱輻射強度以上に放出する現象をさす。その際放出される光子のエネルギーは物質に固有なものなので、ルミネッセンス光を分光しそのエネルギーを測定することで基礎的物性の評価を行うことができる。

半導体に禁制帯幅以上のエネルギーをもつ光を照射すると、結晶内には電子正孔対が生成される。この電子正孔対は、直接再結合したり結晶欠陥などに起因する再結合中心を介して再結合し、その際に光子を放出する。放出光のスペクトル中にはさまざまな結晶中の不純物や結晶欠陥の構造などについての情報が含まれている。また PL 法は 1 次の光学遷移をとらえる測定手法であるので結晶中の微量不純物や微小欠陥について他の方法にはない程高感度に測定することができる [2]。不純物準位のようにわずかなエネルギー差を検出しなければならないときには液体ヘリウム温度で測定するなど、測定対象に合わせて試料を冷却することが

必要である。

PL 法をシリコンに適用する場合、シリコンは間接遷移型半導体であり発光効率が悪い。またその発光エネルギーは禁制帯幅が 0K においても 1.17eV と赤外域にはいるため一般の PL 分光器に用いられるような光電子増倍管が利用できない。その結果、化合物半導体ほど PL 法は多く用いられていない。しかし最近になって受光器の性能の向上もあり、シリコン中の微小欠陥の評価に用いられるようになってきている。

2-3-2 フーリエ変換ラマン分光器の構成

フーリエ変換ラマン分光器 (FT-Raman) は FT-IR のセラミック光源のかわりに発振線 1.065.4nm の Nd:YAG レーザを用い、マイケルソン干渉計の前に図 2-3 に示すサンプル室を配したものである。また受光器は近赤外域のみを検出できればよいので、その領域に高い感度を持つ InGaAs アバランシェフォトダイオードを用いている。ラマン分光は通常アルゴンイオンレーザ等の高出力気体レーザを励起光に用いるのだが、そのような励起光を用いたときにルミネッセンス光がラマン光に重なる物質がある。その際励起光の波長を移動することにより、ラマン光とルミネッセンス光を分離する手段がとられる。

FT-Raman はもともとそのような目的で考えられたものであるが、シリコンに適用した場合には逆にルミネッセンス光が観測される。Nd:YAG レーザの励起エネルギーは 1.16eV でありシリコンの禁制帯幅は室温で 1.12eV であるのでレーザ光によって価電子帯頂上から伝導帯底への電子遷移を誘起することになる。励起光のエネルギーとルミネッセンス光のエネルギーが非常に近いのでラマン光とルミネッセンス光が重なってしまうのでラマン分光という意味では問題になるのであるが、本研究では FT-Raman を高感度 PL 分光器として用いることにした。

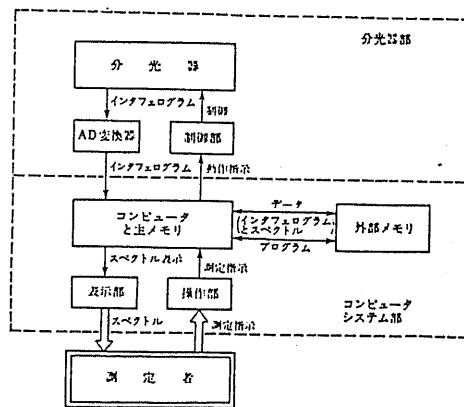
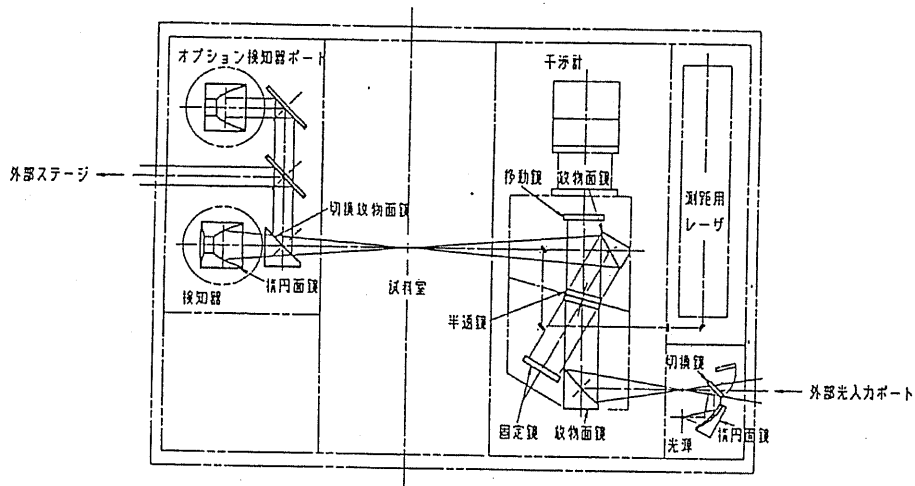


図 2 - 2 JIR-6500 の構成図

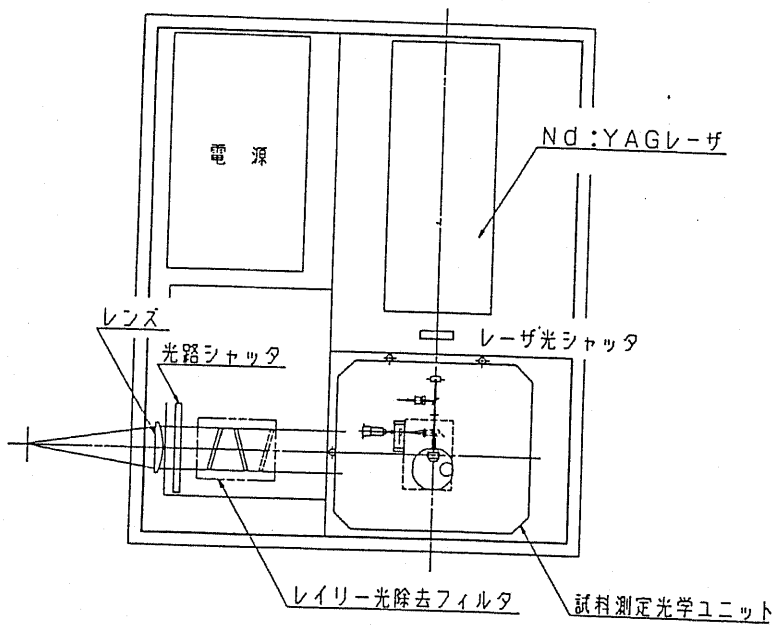
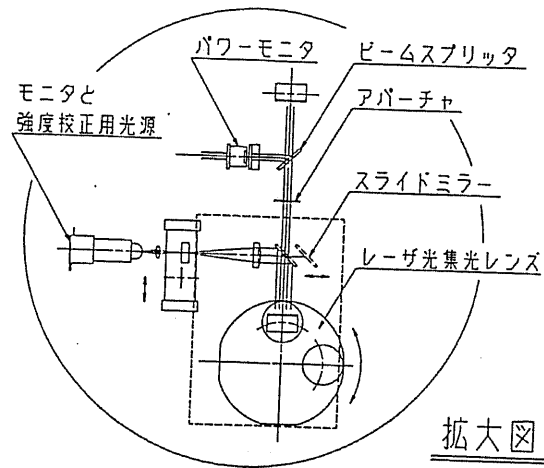


図 2 - 3 FT-Raman のサンプル室

2-3-3 FT-Ramanを用いたPL法の利点

上で述べたように FT-Raman 分光器は PL 光に比してきわめて微弱なラマン光の分光用のものであるので、PL 分光器として用いたときには低励起密度で試料にダメージを与えることなく評価できる。また FT-IR がそうであるように、FT-Raman も試料のセッティングは高さ調節等の必要がほとんどないので非常に簡便な測定装置と言える。さらに簡便なだけでなくそこから得られるスペクトルは、FT 分光器の採用により高速かつ高感度である。近年は電荷結合素子 (CCD: Charge Coupled Device) やイメージインテンシファイア付きのフォトダイオードアレイを利用したマルチチャンネルディテクタが開発され、グレーティングを使用した高速な分光器も存在するが、シリコンのフォトルミネッセンス領域である近赤外域では十分な感度がなく利用できない。またこの波長域でも最近では光電子増倍管が開発されているが、マルチチャンネル分光器の受光素子とはなり得ないので、それらすべてと比較しても、現段階では FT-Raman 分光器が最も優れているといえる。

以上のような利点に加えて、Nd:YAG レーザはシリコン中をキャリア密度もよるが 1mm 程度は侵入できるので、FT-Raman により得られる情報はほぼバルク全体の情報であると言える。通常固溶酸素濃度の測定には FT-IR の透過スペクトルを用いるので、その意味で 2 つの評価法による情報の比較が容易であるという利点がある。

2-3-4 フォトルミネッセンス法によるシリコン中の微小欠陥の評価

シリコン中の微小欠陥はそのサイズが微小であることとその密度が非常に低いことから、多くの評価手法では検出が困難である。そのためシリコン中の微小欠陥の評価手段として一般に用いられる評価方法は、電子顕微鏡による直接観察、電子線回折による格子歪の測定、エッチングによるピット形成後の光学顕微鏡観察、Cu デコレーション後の X 線トポグラフ像の観察、FT-IR による析出物のモードの観察、赤外線レーザによる散乱体の検出、PL 法による深い準位からの発光の観察などがある。

本研究では主として PL 法を使用しているが、PL 法は測定試料を特に前処理する必要のないこと、また測定時にも試料に与えるダメージが少ないことや 1 μ m 程度の空間分解能をもつこと、また発光エネルギーや発光強度によって欠陥種の同定ができることといった特徴を有している。

2-3-5 微小欠陥を評価する上での課題

PL法によって微小欠陥を評価する際に問題となるのが、微小欠陥からの発光強度の定量性である。励起光強度を一定にすれば良いといえばそれまでだが、一般に欠陥密度が大きいときにはシリコン結晶全体からの発光強度は低下し、欠陥準位からの発光強度も低下してしまう。

そこで何らかの方法で発光強度を規格化することが考えられる。本研究では室温でPL測定を行っているためバンド端発光と欠陥準位からの発光以外は観測されないので、バンド端の発光強度を用いて欠陥準位からの発光強度を規格化する方法をとった。規格化の方法は、測定対象とする準位によって異なるため注意を要する。詳しい議論は後の章において行う。

2-4 エッチング法

2-4-1 シリコンの微小欠陥に対するエッチャント

エッチングには鏡面エッチングと選択的エッチングの2つがある。鏡面エッチングは表面汚染層、表面ダメージ層の除去に用いられるものである。欠陥の観察には選択的エッチングが用いられる。欠陥検出のための代表的なエッチャントを表2-2に示す[3]。結晶中に欠陥が存在すると、その周りには特異な歪場、電気的な準位などが伴って存在するようになるのでエッチ速度が変化し欠陥の検出が可能になる。

シリコンの選択性エッチャントの多くはシリコンを酸化しそれを弗酸で溶かすというものなのだが、酸化剤としてCrを含んでいる。環境問題の要請からクロムレスエッチャントへの移行がめざされ[4]、弗硝酸酢酸系のSato液[5]などが考えられている。しかし検出感度はCr系程高くなく、また弗硝酸酢酸系のエッチャントはその組成比の微妙な差によって大きく性質が異なるので本研究ではSecco液[6]を使用した。

Secco液は通常超音波をかけながらエッチングを行い、エッチピットは卵型であるとされる。本研究ではSecco液により酸素析出物の検出を行っているが、その際には超音波をかけずにエッチングを行っている。また近年Secco液によってCZシリコンウエハに存在する空孔型欠陥の検出が可能であることが確認され[7]、そのピットはフローパターンと呼ばれている。本研究ではこの評価法はほとんど用いていないが、Secco液は幅広い用途に使用でき、検出感度も高いエッチャントであるといえる。

表 2-2 シリコンの欠陥検出のための代表的なエッチャント

基板結晶	溶液組成, 条件	面方位	文 献
Si	HF(48%) : Cr ₂ O ₃ (5 M)=1 : 1 7-15 min (Sirtl)	(111) (110)	Sirtl, et al. ⁷⁾
	HF : HNO ₃ : CH ₃ COOH =1 : 3 : 8-12 1-12 hrs (Dash)	(111) (110)	Dash ⁸⁾
	HF : K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.15 M)=2 : 1 (Secco) 超音波	(111)(110) (100)	Secco-d'Arrogon ⁹⁾
	HF : HNO ₃ =100 : 0.1-0.5 (光照射)	ステン pn 接合	Fuller, et al. ¹⁰⁾

2-4-2 エッチングによる欠陥密度の測定

エッチピット密度は面積密度でしか求められないのに対し、析出物密度は体積密度であるので、次のような方法でエッチピット密度を体積密度に換算することを考えた。

エッチングによって溶けた体積中に含まれていた析出物が最終的なエッチピットになるとすると、観測されたエッチピット密度が $N[\text{/cm}^2]$ でエッチング深さが $d[\text{cm}]$ であったとすると、析出核密度 $n[\text{/cm}^3]$ は、

$$n = N/d \quad (2.5)$$

で表されると考えられる。

そこでまず普通のシリコンウエハを用いてエッチング速度を求めた。図2-4にエッチング時間とエッチング深さの関係を示す。エッチング時に攪拌をすることしないのとでエッチング速度に違いが見られる。攪拌を行わないとサンプル表面に気泡が付着したままになり、表面にエッチングむらが生じるので攪拌をしながらエッチングを行うことにした。

この方法は一般的に用いられている方法のようであるが、あまりにエッチング深さが大きければ、その体積に含まれるすべての析出物がカウントされるというよりは最後にエッチングされた部分のみの寄与が反映されることになる。このような現象を避けるためには析出物の平均的な間隔と同じような大きさをエッチング深さとして取ればよいと考えられる。

第2章の参考文献

- [1] A. Baghdadi et al. J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2015
- [2] 田島道夫 応用物理 47 (1978) 376
- [3] W. C. Dash J. Appl. Phys. 27 (1956) 1193
- [4] 水間基一郎 1992年秋季応物予稿集 18p-M-3
- [5] S. Nomura et al. ECS Spring Meeting abstract (1990) 646
- [6] F. Secco and d'Arrangona J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948
- [7] 布施川泉 他 1991年春季応物予稿集 28p-ZL-1

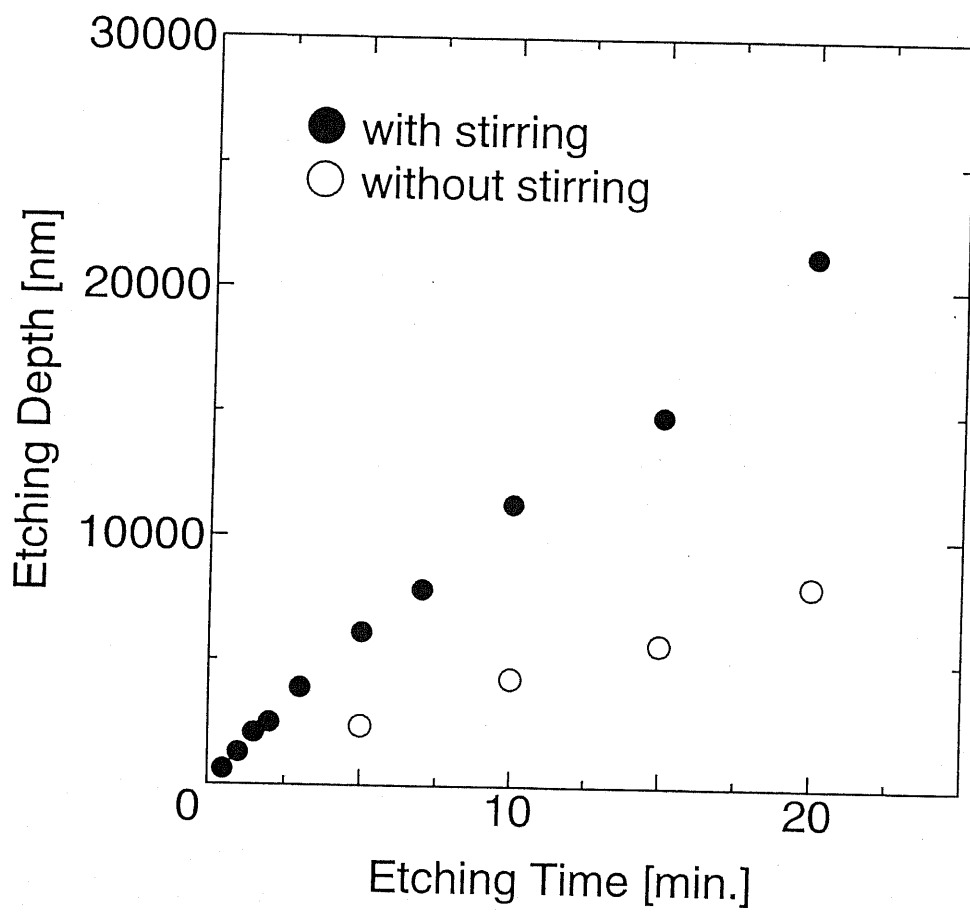


図 2 - 4 Secco液のエッチング速度

第3章 500°C+650°Cの熱処理による酸素析出核の形成

3-1 はじめに

集積回路用のウエハは成長後そのままの状態(as-grown)ではサーマルドナーと呼ばれる固溶酸素の集合体からなるドナーを含んでいる。そのままでは意図した抵抗率とは異なるウエハになるので、市販のウエハでは650°C15分程度のドナーキラー処理と呼ばれる熱処理を施してある。

650°Cの熱処理はサーマルドナーを消去する効果を有すると同時に酸素析出核を形成する作用を持つ。本章では650°Cの熱処理に先だて500°Cの熱処理を行うことによってサーマルドナーを形成し、650°Cの熱処理によってどのような酸素析出核が形成されるかを検討した。これは結晶成長後のドナーキラー処理によって形成される酸素析出核の評価を加速実験によって行うという意味がある。

それと同時にプロセス全体の低温化という目的もある。今後、電子回路の集積化が進むにつれてプロセス温度の低下に対する要請が高まっている。酸素析出物に関しては形成される温度が異なると密度や相が変化するため、ただひたすら低温化すれば良いというものではないが、低温短時間で酸素析出物を形成することができなおかつゲッターリング能が高ければそれに越したことはない。

3-2 実験の方法

3-2-1 実験に用いた熱処理炉

シリコンの酸化、拡散等の熱処理に用いる炉は、その清浄度、安定度等に高い性能が要求される。特に熱履歴を考えるような熱処理においては試料の挿入時の炉の不安定性なども短時間ではあるがその温度での熱処理に対応するので十分な注意を要する。表3-1に本実験に用いた熱処理炉の仕様を示す。また図3-1に実際に測定した炉の温度分布を示す。実験では長さ10cmの石英ボートに試料を7枚までたてて同時に熱処理できるが、そのときにはすべての試料が±3°Cには入っているものと考えている。熱処理の際には10秒程度かけてボートを挿入しているがその際は仕様からみても、実際に温度調節器の指示する温度からも、熱処理炉内の温度は安定していると考えている。なお本論文の中で行った実験は以降のものもすべてこの炉を用いて熱処理を行った。本研究では熱処理の際の雰囲気は表面からの酸素の外方拡散を抑えるため酸素雰囲気中で行った。特にことわりの

ない場合以降の熱処理においても同様である。

表 3 - 1 熱処理炉の仕様

炉内最高温度 1300℃

設定可能温度 低温モード 500℃～1000℃

高温モード 900℃～1400℃

温度復帰時間 炉内にシリコンロッド 100g 挿入したとき、
温度定格時の 1℃以内に復帰する時間が 5 分以内

炉内径 70 mmφ

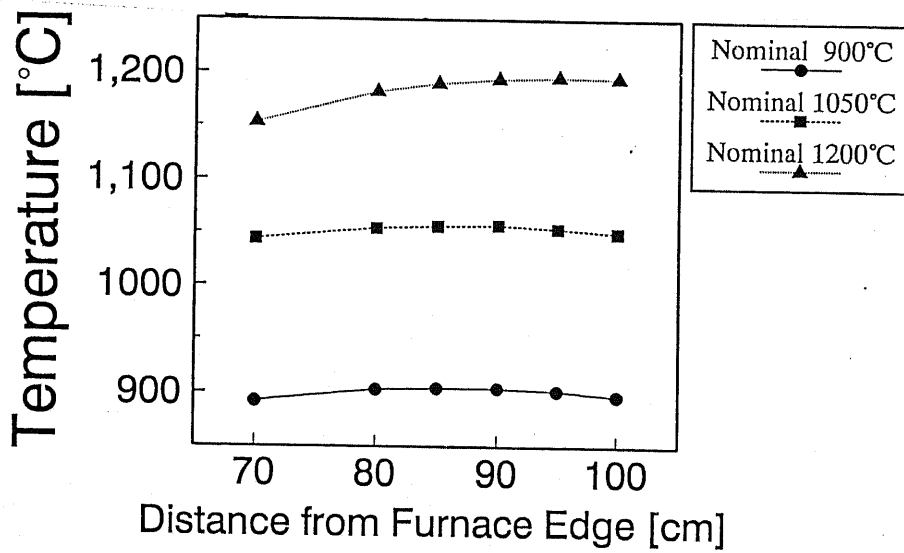
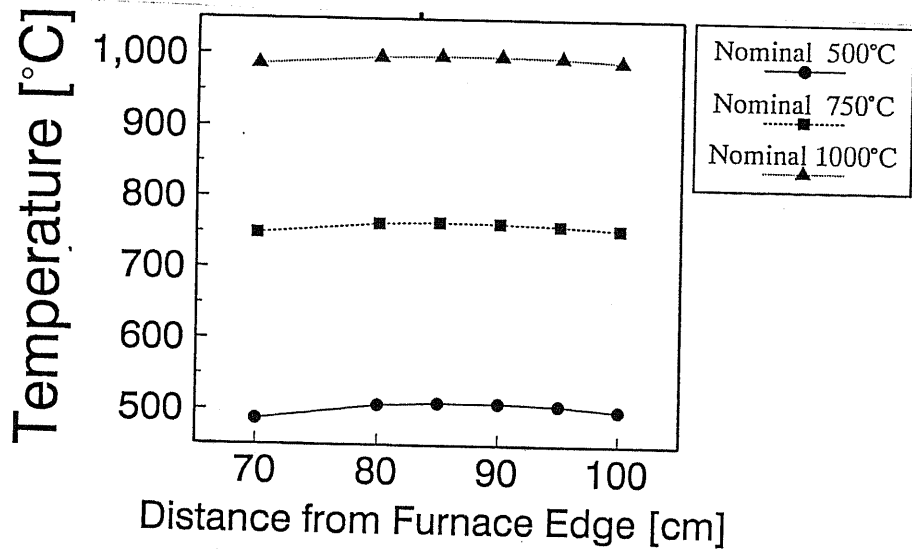


図3-1 本研究に用いた熱処理炉の温度プロファイル

3 - 2 - 2 実験に用いた試料

本研究に用いた試料の仕様を表3-2に示す。これは通常の集積回路用のウェハであり、無転位で成長されたものの同一インゴットから切り出されたものである。ドナーキラー処理は施していない成長後のそのままの状態、いわゆるas-grownの試料である。

表3-2 実験に用いた試料

Size	6 inches
Dopant	Boron
Resistivity	20 $\Omega \cdot \text{cm}$
Thickness	800 μm
Orientation	$\langle 100 \rangle$
Growth Rate	1.4mm/min.
Oxygen Conc.	12.0×10^{17} atoms/cm ³
Carbon Conc.	$< 2 \times 10^{15}$ atoms/cm ³

3-3 酸素析出核の形成

本研究の目的の1つに酸素析出核の評価がある。酸素析出物は電子顕微鏡などさまざまな方法で観察および評価がなされているが、酸素析出核に関してはそのような報告はない。修士課程の研究においても、通常用いられる750°Cでの熱処理による酸素析出核についてPL分光法を用いて評価したが、酸素析出核の形成に伴うような信号の検出はできなかった[1]。

しかしながら500°Cの熱処理では固溶酸素原子の集合体であるサーマルドナーの形成が極めて微量な時点から電気的特性の変化として観測できる。また室温PL分光によっても、いわゆるPライン発光[2]として酸素クラスターの形成が確認できる。その後さらに650°Cの熱処理を加えるとPライン発光は消え、やがて別の発光準位が形成される。この発光は通常、格子間シリコンクラスター発光と呼ばれている[3]。

図3-2 (a)はas-grownのシリコン、(b)は500°C5時間の熱処理後、(c)は500°C5時間+650°C5時間の熱処理後、(d)は500°C5時間+650°C25時間の熱処理後の室温PLスペクトルである。

シリコンは価電子帯最高点は Γ 点にあるが伝導帯最下点が Δ 点にあるため間接遷移型半導体である。しかしながらフォノンを介することによって発光性の再結合を行う。

図3-2 (a)に示すas-grownのシリコンからはバンド端の発光のみが観測される。1[eV]付近の鋭いピークはシリコンのフォノンによる1次のラマン散乱に起因するものである。

(b)では上記のほかに0.8[eV]付近のブロードな発光が観測される。これはサーマルドナー関連と言われるPライン発光である。0.8eVより低エネルギーでは発光強度がなくなっているが、これは検知器の感度がなくなるためであり、発光そのものはさらに低エネルギーにピークを持つものと考えている。500°Cの熱処理後にはいわゆるサーマルドナーが形成されるがドナーレベルとして有効に作用するサーマルドナーは伝導帯底に近いものであり、室温でのPL測定ではバンド端の発光と重なり観測できない[4][5]。しかしながら同時に生じる深い準位は室温でも分離が可能であり、Pライン欠陥として知られている。サーマルドナーはシリコン原子の周りに酸素原子が正四面体の頂点にくるように配置したものと一般的に考えられているが[6]、Pライン欠陥は炭素と酸素とシリコンの複合欠陥とする説もある[7]。

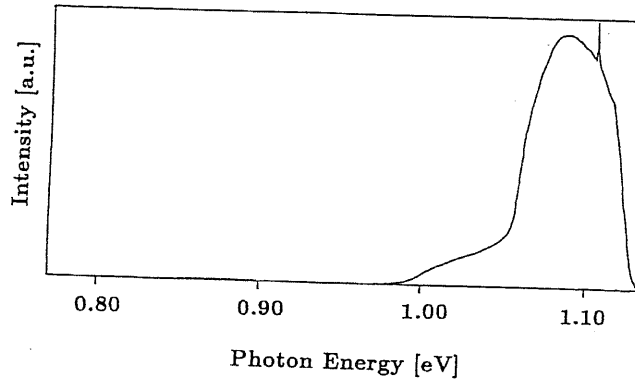
(c)ではPライン発光は消滅している。これはいわゆるドナーキラー処理に相当する。

(d)では0.85[eV]に新たなピークが出現している。この熱処理ではいわゆるニュードナーが形成されることが知られているがニュードナーそのものの正体は未解明である。この発光自体は酸素の集合体の形成に伴って放出された格子間シリコンの集合体による発光とされている[3]。

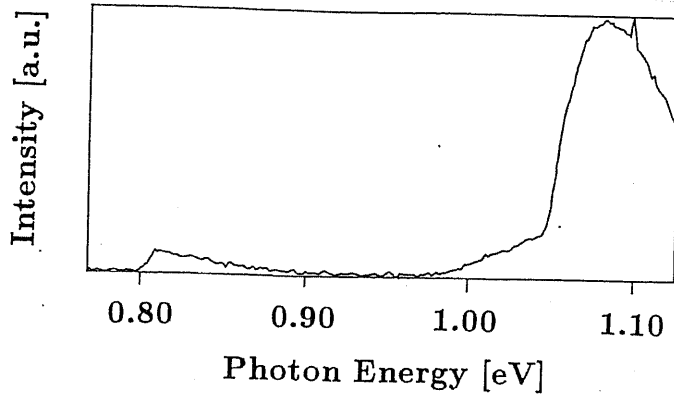
このように500°C+650°Cの熱処理においては酸素の集合体の形成の様子がPL法によって観測できる。この特徴を生かすことで酸素析出核の形成を評価することを目標とした。

先に述べたシリコンウエハに対して500°C5時間+650°C0~30時間の熱処理を加えて酸素析出核を形成した。0.85[eV]のPL発光強度をバンド端の発光強度で規格化したものをこの準位の発光強度とし、650°Cでの熱処理時間に対してプロットしたものが図3-3である。650°Cの熱処理時間が10時間を越えると急激に強度が増すことが分かる。ここで0.85[eV]の発光強度をバンド端発光強度で割ることによって規格化した。

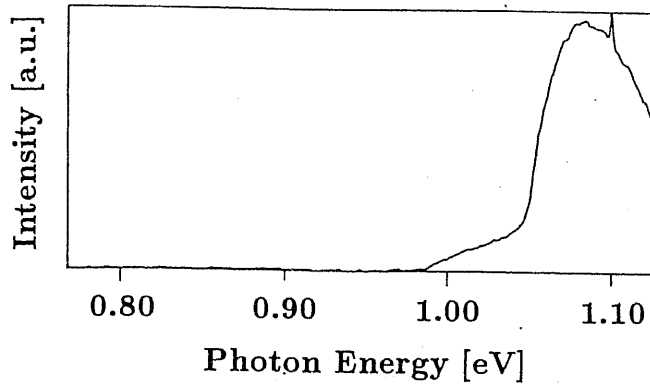
図3-3を見てわかることは発光がある時から突然現れるということである。650°Cの熱処理時の酸素の集合体の形成の度合いを調べるため、同じ試料についてFT-IRを用いて固溶酸素濃度の測定を行った。その結果を図3-4に示すが、固溶酸素濃度の変化は連続的であり、0.85[eV]の発光が観測され始めるところに急激な変化はないことが明らかになった。つまり酸素の集合体そのものが発光の原因でないことを示していると考えられる。



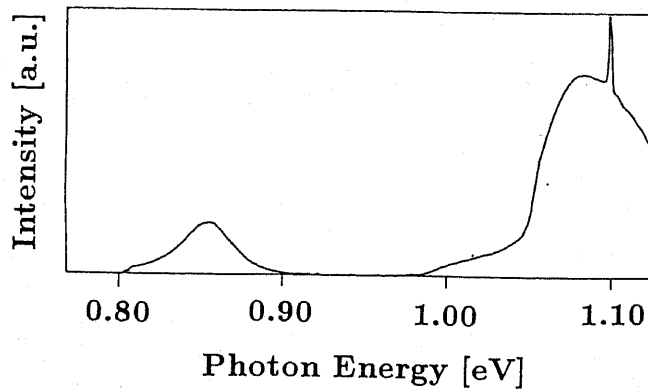
(a) as-grownのシリコン



(b) 500°C5時間の熱処理後



(c) 500°C5時間+650°C5時間の熱処理後



(d) 500°C5時間+650°C25時間の熱処理後

図3-2 熱処理したシリコンのPLスペクトル

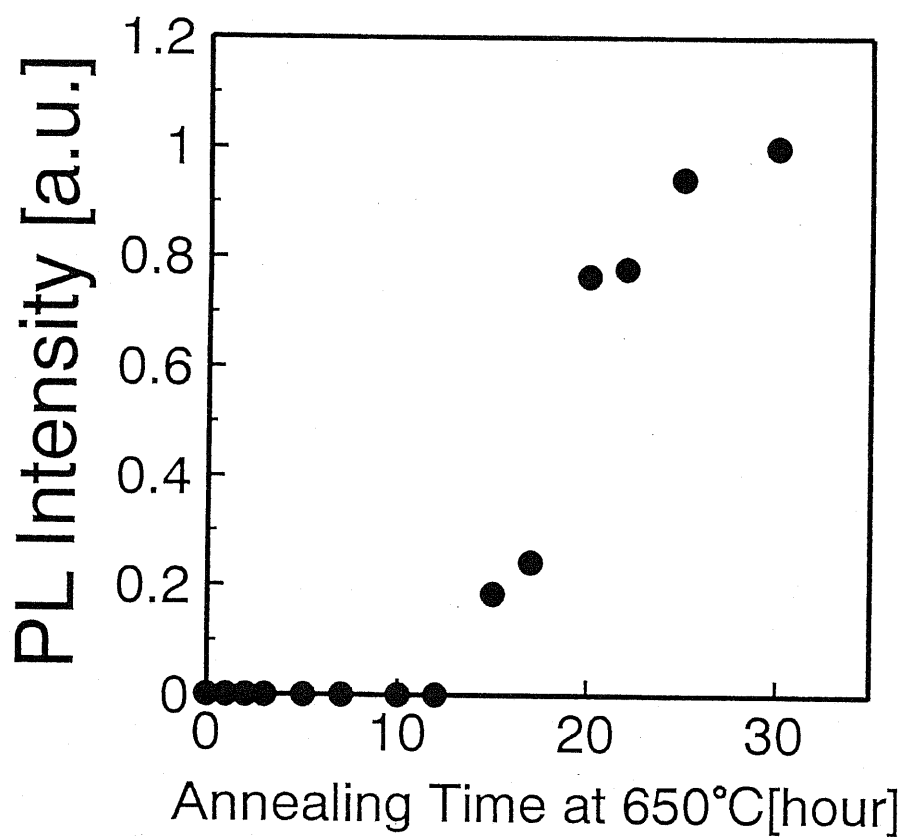


図 3 - 3 650°Cでの熱処理時間に対する0.85[eV]のPL発光強度

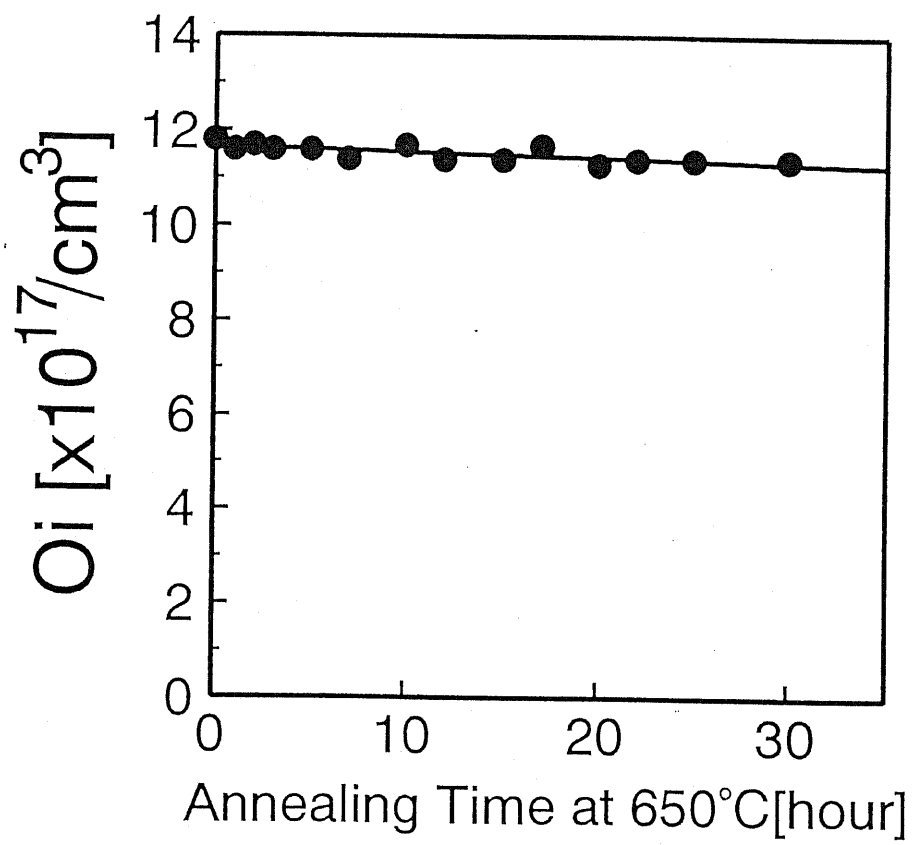


図3-4 650°Cの熱処理に対する固溶酸素濃度の変化

3-4 0.85eVのPL発光の熱処理に対する安定性

0.85[eV]の発光準位の起源となるものそのものが酸素析出の中心的な役割を果たすのならば、熱処理によって発光強度を変化させればそれに応じて酸素析出核密度も変化するはずである。そこで500°C5時間+650°C25時間の熱処理によって、格子間シリコンクラスタ発光を有する試料を作成し、これらにさらに熱処理を加えた。図3-5に600~1200°Cで1時間熱処理した後の0.85[eV]のPL発光強度を示す。これから0.85[eV]のPL発光はその形成温度である650°Cよりも高温では安定に存在し得ないことが分かる。

これらの試料にさらに1100°C25時間の熱処理を行い、固溶酸素濃度を測定した。その結果を図3-6に示すが、0.85[eV]の発光強度に関わらず析出が進行していることが明らかになった。つまり0.85[eV]のPL発光の起源そのものが酸素析出核となっているわけではないということになる。

それではなぜ0.85[eV]のPL発光が700°C以上で容易に消滅するかであるが、その原因としては以下に述べる酸素析出物の形成が関与していると考えられる。酸素析出物の周囲に存在する転位が格子間シリコンのシンクとなり、格子間シリコンの濃度が低下し発光強度も低下するものと考えられる。

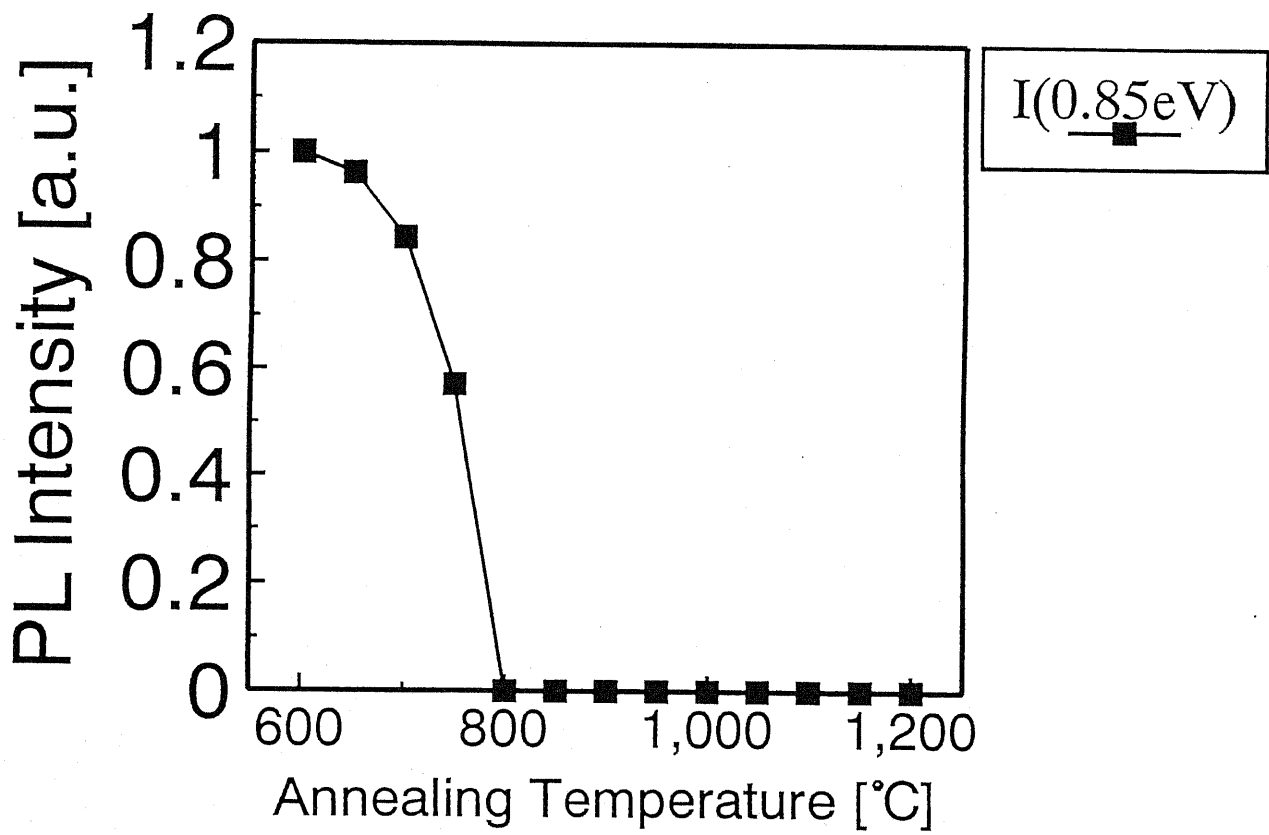


図3-5 600~1200°Cで1時間熱処理した後の0.85[eV]のPL発光強度

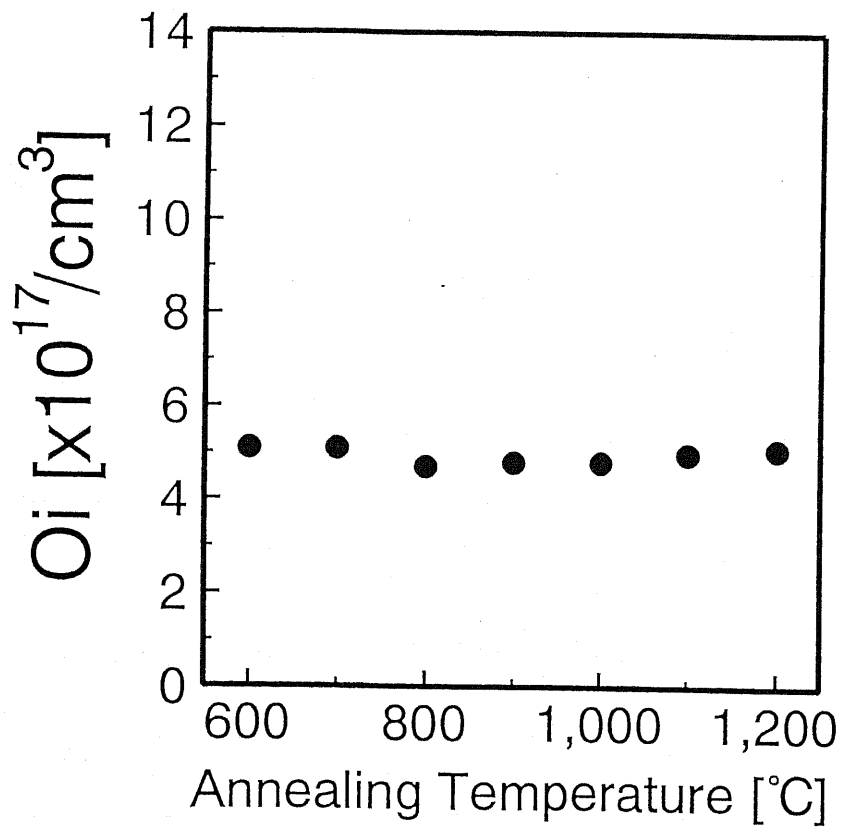


図3-6 600~1200°Cで1時間熱処理した後に1100°Cで25時間の熱処理をしたときの固溶酸素濃度

3-5 酸素析出物の形成

ここまで述べたように0.85[eV]の発光そのものが酸素析出核というわけではなく、酸素析出核の形成に伴って生じるものが0.85[eV]のPL発光であると考えられる。そこでまず500°C+650°Cの熱処理ではどのような酸素析出核が形成されているかを調べる必要がある。酸素析出核を評価する場合には、さらに熱処理を加え酸素析出物として顕在化する方法がとられる。本研究では後に加える熱処理の温度を変化させて酸素析出物を形成した。酸素析出核はすべてが同じ大きさではなく、サイズ分布を持つので、臨界半径を変化させ酸素析出物を形成することによって酸素析出量から酸素析出核のサイズ分布を推定することができる。

500°C5時間+650°C0~30時間の熱処理を加えて酸素析出核を形成した試料に対して800°Cから1200°Cで5時間の熱処理を加えた。そのときの650°Cの熱処理時間に対する固溶酸素濃度の変化を図3-7に示す。650°Cの熱処理時間が長くなるに従って酸素析出量が増加する、つまり酸素析出核の密度が高くなっているということが分かる。

つぎにこの酸素析出核の形成と0.85[eV]のPL発光の起源となる欠陥の形成の相関を考える。そこで0.85[eV]のPL発光強度に対して、800~1200°Cの熱処理後の固溶酸素濃度をプロットすると図3-8のようになる。低温の熱処理に対しては、PL発光強度が変化しても、酸素析出量はさほど変化しない。酸素析出量の発光強度依存性が最も顕著なのは1000°C以上であることが分かる。

田島らは0.85[eV]発光は酸素原子とシリコン原子が結合した際に放出された格子間シリコンの集合体であるとしている。格子間シリコンクラスタの発光が見られない段階でもサイズの小さい酸素析出核は形成されていることは800°Cでの酸素析出より明らかである。つまり酸素析出核がある大きさをこえたとき、発光準位を形成するということが分かる。そこで格子間シリコンクラスタの発光強度は臨界的な大きさをこえた酸素析出核の密度を反映すると考えることができる。この実験からは、発光強度の変化に対して酸素析出量の変化が大きくなるのは1000°C以上で酸素析出物を形成したときであるということがわかった。

そこで、酸素析出核の形成と発光準位の形成についてさらに深く考察するため、以下の実験を行った。

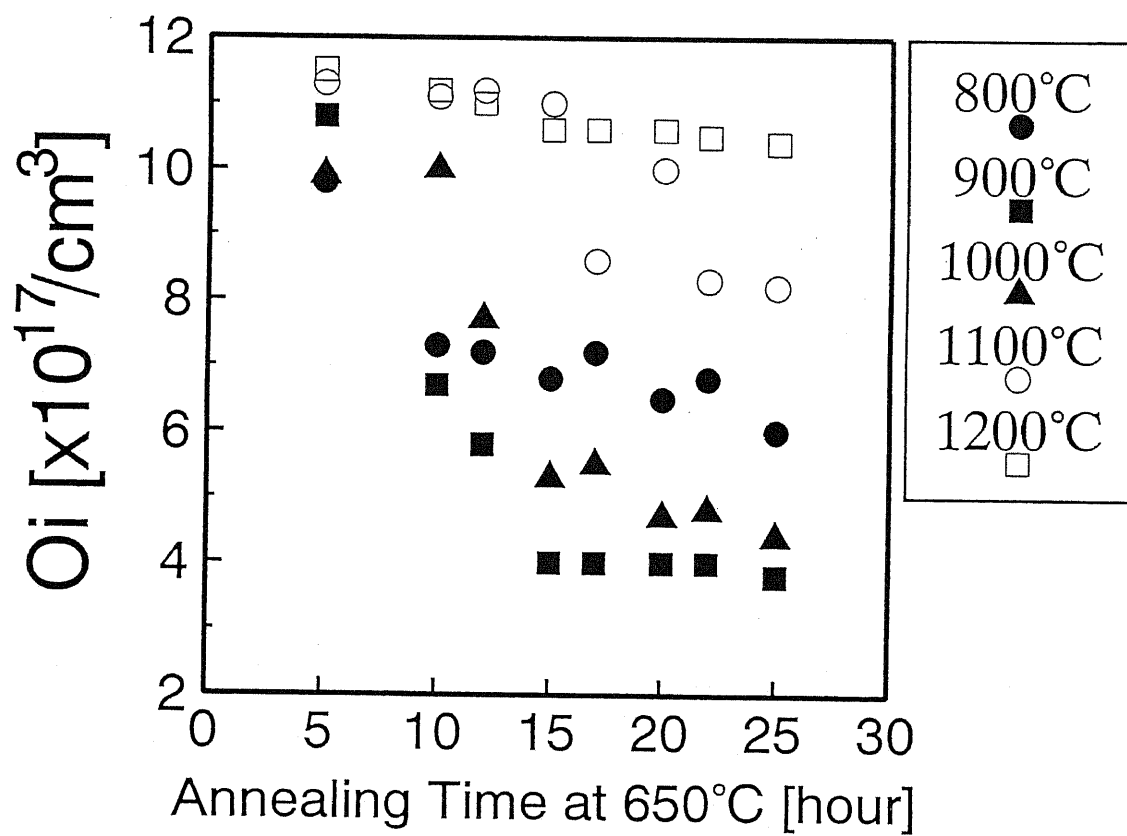


図3-7 650°Cの熱処理時間に対する固溶酸素濃度

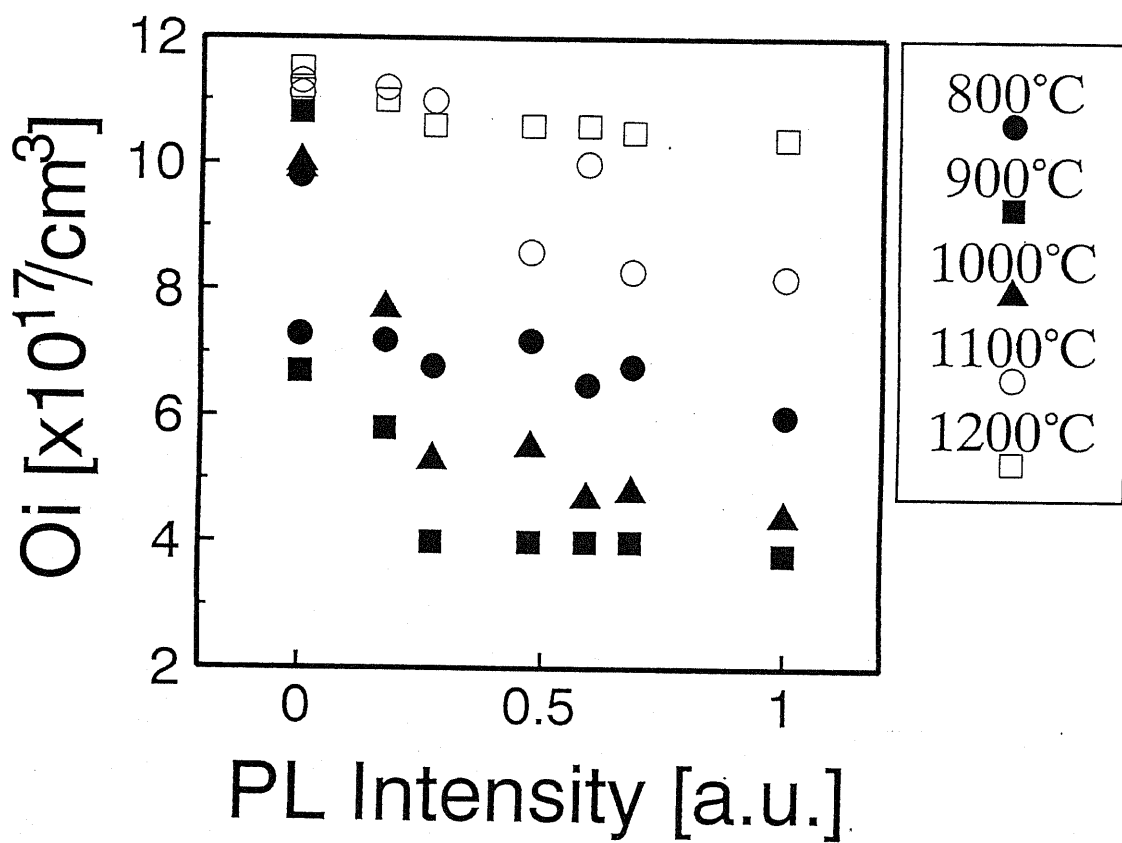


図 3 - 8 0.85[eV]のPL発光強度に対する熱処理後の固溶酸素濃度

3-6 酸素析出核密度の算出

これまで述べたように酸素析出核そのものを評価することは非常に困難である。そこで熱処理に対する固溶酸素濃度の変化量からの酸素析出核密度の評価が行われている。1つの酸素析出物の成長速度がわかれば、その析出核密度倍が酸素析出量になるという基本的な関係式を用いて酸素析出核密度を求めることができる。当然酸素析出物の成長速度を近似的に求めることになるため、析出核密度の妥当性を高めるためには、測定点を増やし仮定した成長モードで析出が進行しているかどうかを調べる必要がある。

3-6-1 Hamの析出理論

本研究ではHamの析出理論[8]を利用し酸素析出核密度を計算した。Hamの析出理論の詳細は原論文を参照されたい。Hamの析出理論では析出物の成長に関して以下の仮定をしている。

- 仮定1 析出物は酸素原子の拡散律速で成長する
- 仮定2 析出物は球状である
- 仮定3 析出物のサイズ、組成はすべて等しい
- 仮定4 析出物は十分小さい
- 仮定5 析出物は十分離れている

これらの仮定のうち、仮定1と仮定4と仮定5については酸素析出物では問題ないと考えられる。仮定3に関しては、多少のばらつきはあっても平均の効果で問題ないと考えた。仮定2は析出物の形成温度によって形状が変わるのだが、その形状による効果は小さいと考えた。

結果だけを示すと、

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\left(\frac{2D\rho_0 t}{r_s^2 \rho_c^3}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.1)$$

- ρ : 固溶酸素濃度の過飽和分
 ρ_0 : 初期酸素濃度の過飽和分
 ρ_c : 析出物中の酸素濃度
 D : シリコン結晶中の酸素原子の拡散定数
 r_s : 析出物間の平均距離 (析出物密度 $n = 3/4 \pi r_s^3$)

となる。

3-6-2 析出核密度の計算に用いた諸定数

Hamの析出理論から析出核密度を求めるためには、諸定数が必要である。ここではシリコン中の拡散定数の温度依存性、固溶酸素濃度の温度依存性、析出物中の酸素濃度が必要となる。これら3つの定数はそれぞれ以下の文献値を用いた。

シリコン結晶中の酸素の拡散定数[9]

$$D(T) = 0.07 \exp(-2.44 \text{eV}/k_B T) \text{ [cm}^2/\text{s]} \quad (3.2)$$

拡散定数についてはさまざまな値があるが、現在学会等で多く用いられているものを採用した。

固溶酸素濃度[10]

$$C_i^{\text{eq}} = 1.96 \times 10^{21} \exp(-1.03 \text{eV}/k_B T) \text{ [/cm}^3\text{]} \quad (3.3)$$

原論文ではFT-IRの換算係数を $2.45 \times 10^{16} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ を用いている。本研究では換算係数として $3.14 \times 10^{16} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ を用いているので、そのように計算しなおした。

析出物中の酸素濃度

酸素析出物中の酸素原子濃度は、酸素析出物1分子の体積とその組成がわかれば求められる。酸素析出物は一般には SiO_x と表記されることが多く、 x の値としては2より小さいとも言われているが、ここでは $x=2$ とした。また SiO_2 の1分子あたりの体積はシリコン1原子あたりの体積の2倍として、

$$\text{シリコン結晶中の} [\text{Si}] = 5.03 \times 10^{22} [\text{atom/cm}^3] \quad (3.4)$$

となるので、

$$\text{酸素析出物中の} [\text{O}] = 5.03 \times 10^{22} [\text{atom/cm}^3] \quad (3.5)$$

とした。

3-6-3 実験結果からの酸素析出核密度の算出

次に実験結果から酸素析出核密度をもとめる手順について述べる。例として500°C5時間+650°C25時間の熱処理によって酸素析出核を形成した後、800°Cで酸素析出物を形成した実験結果を挙げる。

図3-9がその実験結果であり、実験結果を式(3.1)を用いて最小二乗法によってフィッティングした曲線である。ここで注意すべきことは、フィッティングの際に熱処理時間が長くなり、大量に析出したところのデータを用いないことである。その理由は2つある。1つはもともと式(3.1)が析出量の少ない領域を記述する式であることである。もう1つは、FT-IRを用いて固溶酸素濃度を求める際に析出量が多いと析出物による吸収バンドが固溶酸素の吸収ピークに重なるためその誤差が無視できないためである[11]。以上の理由から析出後の固溶酸素濃度が $8 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ までのデータを用いてフィッティングを行った。

さてフィッティングによって求められるものは、

$$K = \frac{\rho_0^3}{\rho_c} \times \frac{2D}{r_s^2} \quad (3.6)$$

である。ここから r_s をもとめることができ、析出物密度 n に変換することができる。

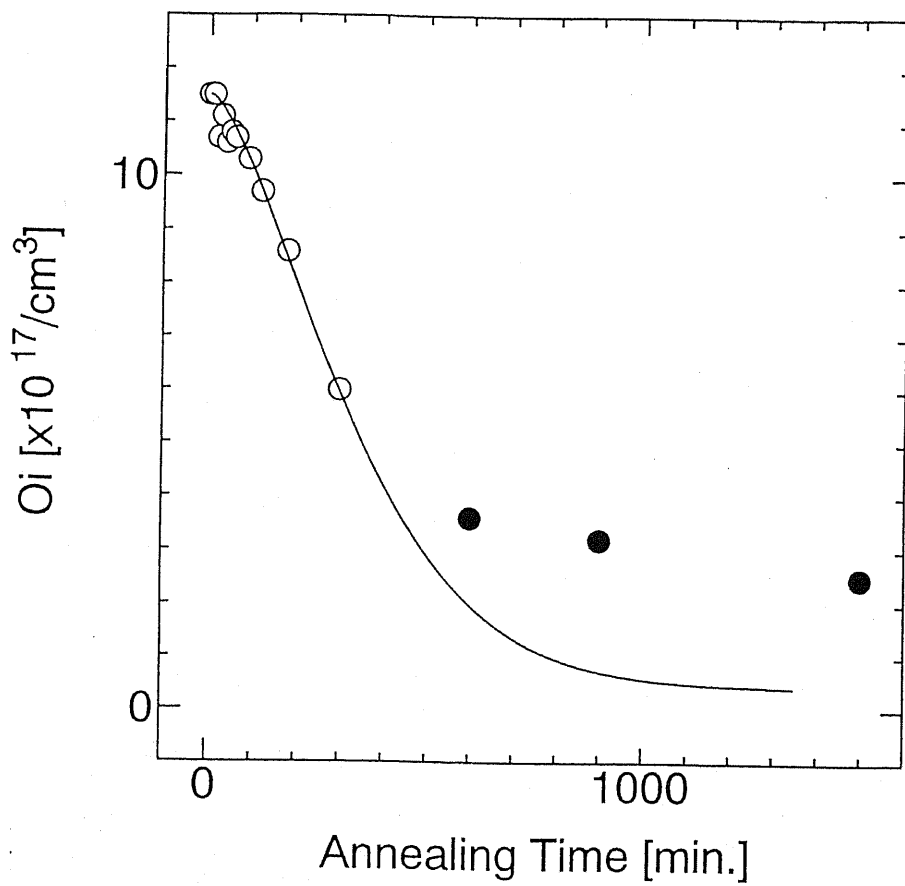


図 3 - 9 酸素析出の実験結果と理論曲線の対比

3-6-4 650°Cの熱処理時間が酸素析出核密度に与える効果

図3-3から、500°Cの熱処理が5時間である場合、650°Cの熱処理が13時間で0.85[eV]発光が観測され始めることがわかる。そこで、500°C5時間+650°C10、13、16、19、22、25時間の6種類の試料を形成し、それらに800°Cから1200°Cで熱処理を加えた。3-6-3で述べたように、酸素析出量が $1\sim 3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ となるようにそれぞれの熱処理時間を決定した。

図3-10に650°Cの熱処理時間に対する、酸素析出核密度を示す。横軸が650°Cの熱処理時間であるので、この傾きが核形成速度を表す。3-5では1000°C以上で有効となる酸素析出核の形成が0.85[eV]のPL発光準位の形成と関連が深いとしたが、ここでは発光の生じる15時間までと、発光の生じた15時間以上の傾きに注目した。800、900、1000°Cで有効な臨界核半径をもつ酸素析出核密度は15時間以上ではそれまでよりも傾きが小さくなり、頭打ちの傾向にあることが読み取れる。これに対して、1100、1200°Cで有効な酸素析出核密度は15時間以上でも酸素析出核密度を上昇させている。これらの結果から、0.85[eV]のPL発光強度と関連があるのは1100°C以上で有効となる酸素析出核であることがわかる。

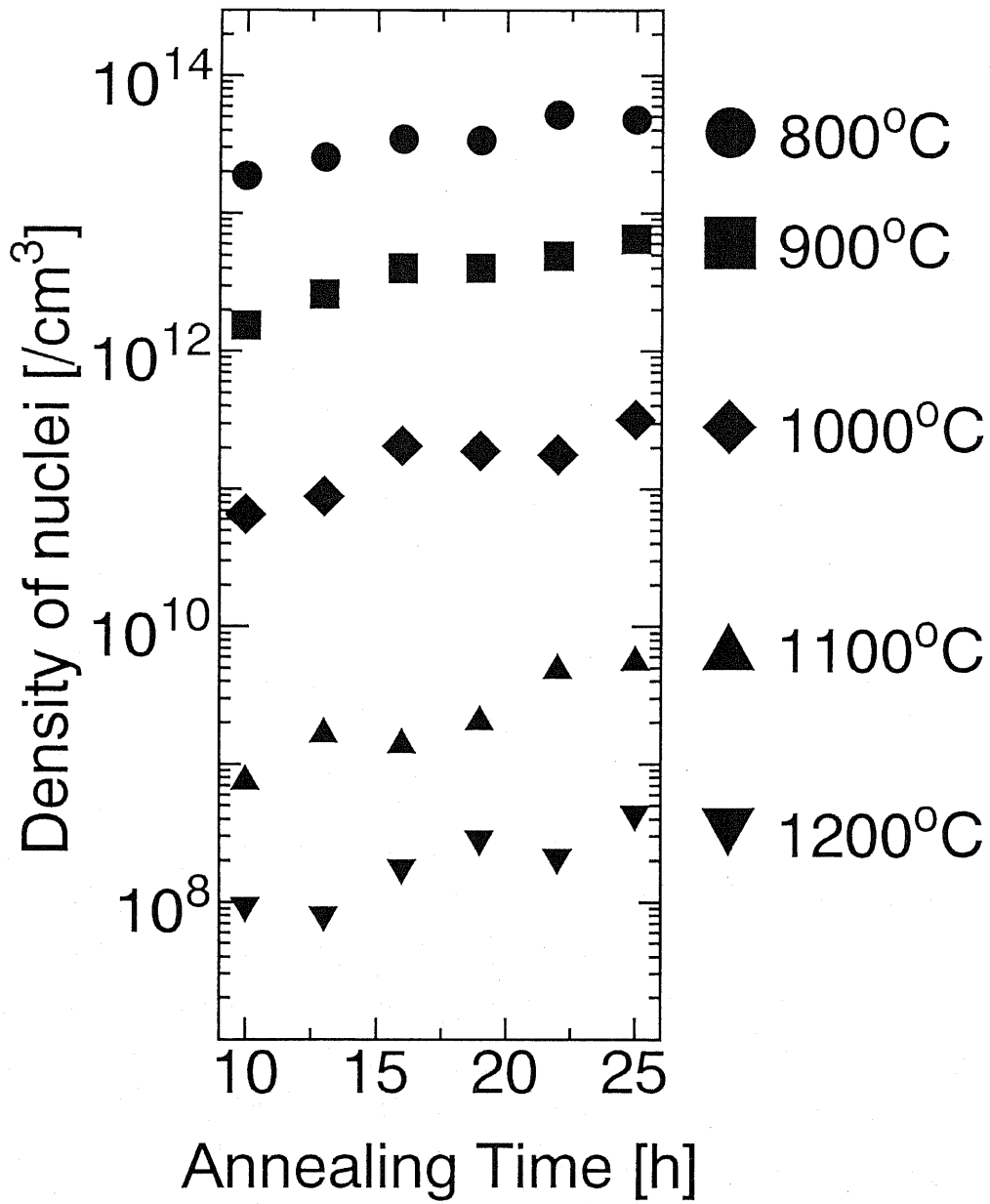


図3-10 650°Cの熱処理時間に対する酸素析出核密度

3-7 析出核形成に関わる酸素原子数の考察

ここでは、酸素析出核の形成に伴って消費される酸素原子の数に注目する。まず、酸素析出核の臨界核半径を求める。通常の均一核形成の理論から、臨界核半径(r_c)は、

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta g} \quad (3.7)$$

γ : 表面エネルギー 0.43 J/m^2 [12]

Δg : 単位体積あたりのGibbsの自由エネルギー

ここで、

$$\Delta g = -\Delta H \frac{T_e - T}{T_e} \quad (3.8)$$

ΔH : 溶解エンタルピー $6.67 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ [13]

T_e : 固溶酸素濃度が固溶限となる熱平衡温度

(3.3)式に試料の初期酸素濃度を代入することによって求められる

のように表される。これを温度の関数として表すと図3-11のようになる。ある温度での臨界核半径 $r_c(T)$ と核密度 $n(T)$ がわかれば酸素析出核全部の占めるの体積が $n(T) \cdot 4\pi r_c(T)^3 / 3$ としてわかる。そこで消費される酸素原子数は、単位体積あたりの酸素原子数が酸素析出物とほぼ等しいとし、(3.5)の値を用いて求めることができる。しかしながら、例えば800°Cでの核は、その中に900°Cの核を含むため、結晶中の全部の酸素析出核の体積を求めるためにはその点を考慮する必要があり、結晶全体の酸素析出核の体積は、

$$V = \{ n(1200^\circ\text{C})r_c(1200^\circ\text{C})^3 + (n(1100^\circ\text{C}) - n(1200^\circ\text{C}))r_c(1100^\circ\text{C})^3 + (n(1000^\circ\text{C}) - n(1100^\circ\text{C}))r_c(1000^\circ\text{C})^3 + (n(900^\circ\text{C}) - n(1000^\circ\text{C}))r_c(900^\circ\text{C})^3 + (n(800^\circ\text{C}) - n(900^\circ\text{C}))r_c(800^\circ\text{C})^3 \} \times 4\pi/3 \quad (3.9)$$

となる。

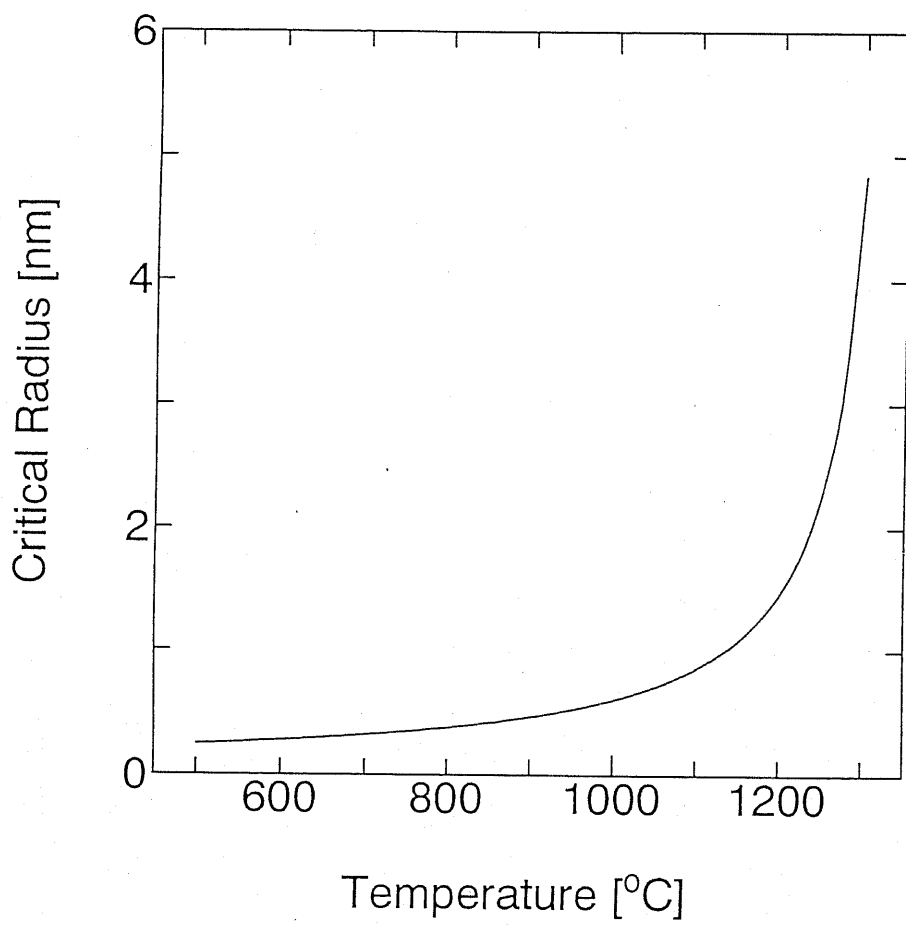


図3 - 1 1 臨界核半径の温度依存性

この方法を用いて前節の実験の結果得られた酸素析出核密度から酸素析出核で消費される酸素原子数をもとめると、図3-12に示すようになる。

しかしながら、ある大きさを越えた酸素析出核のみが0.85[eV]のPL発光に寄与するならば、全体積は問題ではない。図3-12では、ある臨界半径よりも大きくなった酸素析出核で消費された酸素原子の数を示してある。

ここで500°Cの熱処理時間を2.5時間および10時間とし、その後650°Cの熱処理を行った試料を作製した。それらの0.85[eV]PL発光強度を650°Cの熱処理時間に対して示したのが図3-13である。500°Cの熱処理時間が2.5時間のとき15時間、10時間のとき6時間の熱処理後から、0.85[eV]の発光が観測されることがわかる。

そこで発光が生じる熱処理条件に近い熱処理を行ったときの酸素析出核密度を求めた。500°C2.5時間+650°C12、15、18時間および500°C10時間+650°C3、6、9時間の6種類の試料の800、900、1000、1100、1200°Cで有効な酸素析出核密度をこれまでと同様にして求めた。500°C2.5時間の結果を図3-14に、500°C10時間の結果を図3-15に示す。この結果を利用し、500°C5時間の場合と同様に酸素析出核形成の際に消費される酸素原子の数を求めることができる。その結果を500°C5時間の結果と併せて、図3-16に示す。ここでは0.85[eV]のPL発光が観測され始める650°Cの熱処理時間を0として、そこから3時間前と3時間後を比較して示した。500°Cの熱処理時間の異なる3種類を比較すると、臨界半径の大きいものみの体積の和が近い値をとることがわかる。その結果をふまえると以下の様な発光準位の形成モデルが考えられる。

650°Cの熱処理によって500°Cの熱処理によって導入された析出核の核ともいべきものが成長する。徐々に成長しサイズが大きくなると発光準位を形成するようになる。酸素析出核そのものが発光の原因となっていることはこれまでの実験から考えにくいので、酸素析出核の形成にともなう何か他のものが発光の原因であるとす。発光が観測され始めるときの1100°C以上で臨界核半径をもつ酸素析出核の総体積が500°Cの熱処理時間に関わらずほぼ等しいことを考慮すると、650°Cの熱処理によって成長しサイズが大きくなった酸素析出核の原子の結合の状態が変化し、それに伴って放出された格子間シリコン原子が別の欠陥を形成するか、サイズの大きい酸素析出核のみの周りに生じた歪場によって欠陥を形成するかして発光準位となることが推測される。いずれにせよ1100°Cの臨界核半径である1nmという大きさの酸素析出核が発光準位の形成と大きな関連を持つことは間違いない。

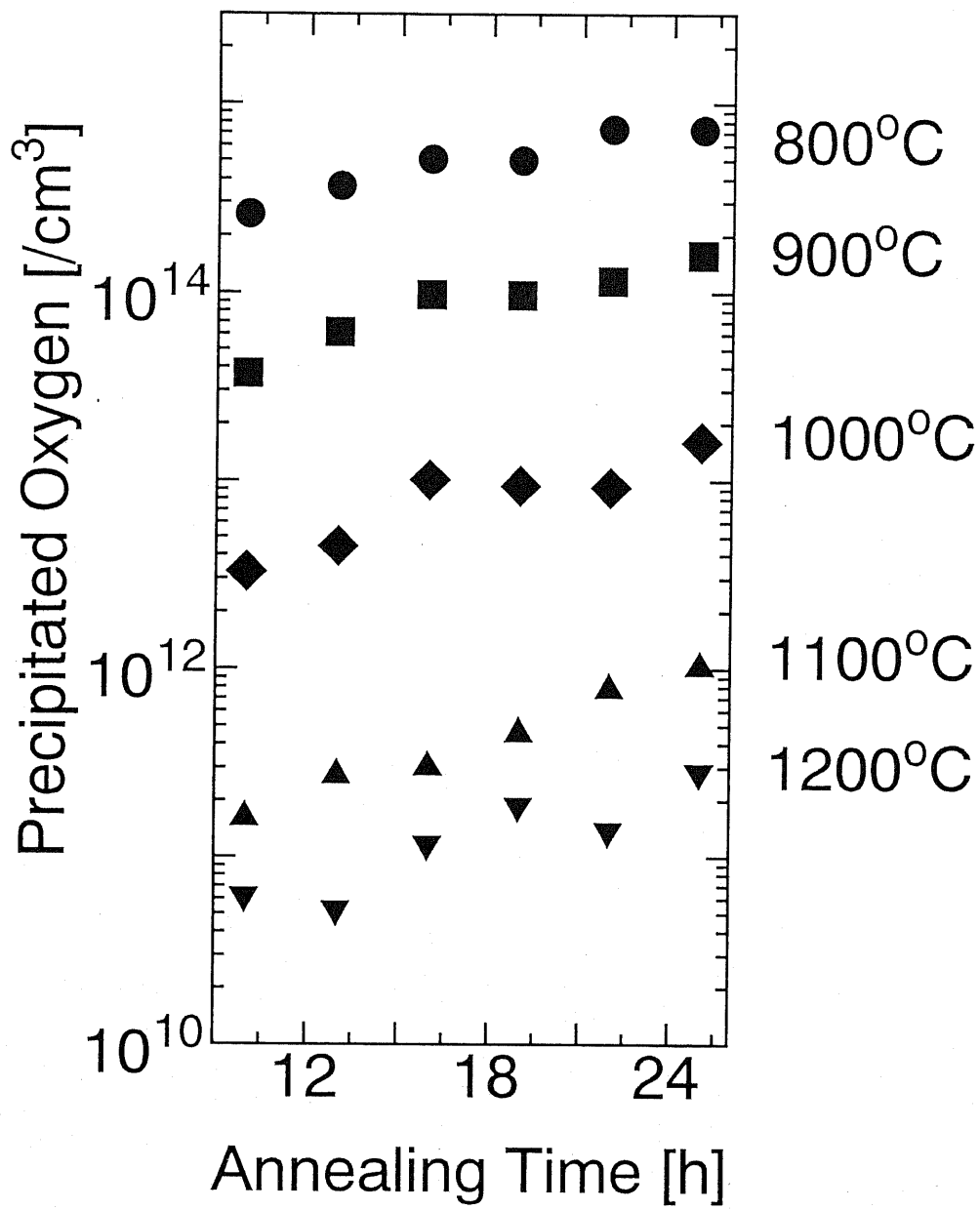


図3-12 酸素析出核形成に関する酸素原子数

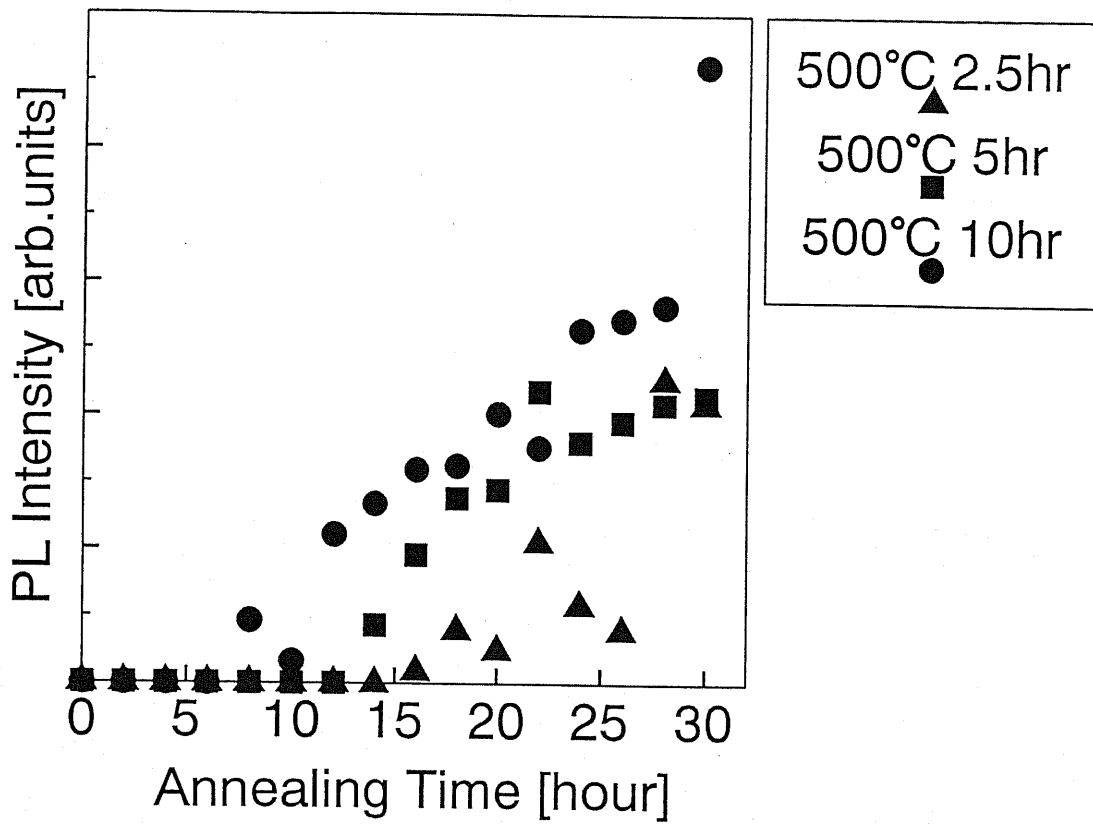


図 3 - 1 3 500°Cの熱処理時間を変化させたときの0.85[eV]PL発光強度

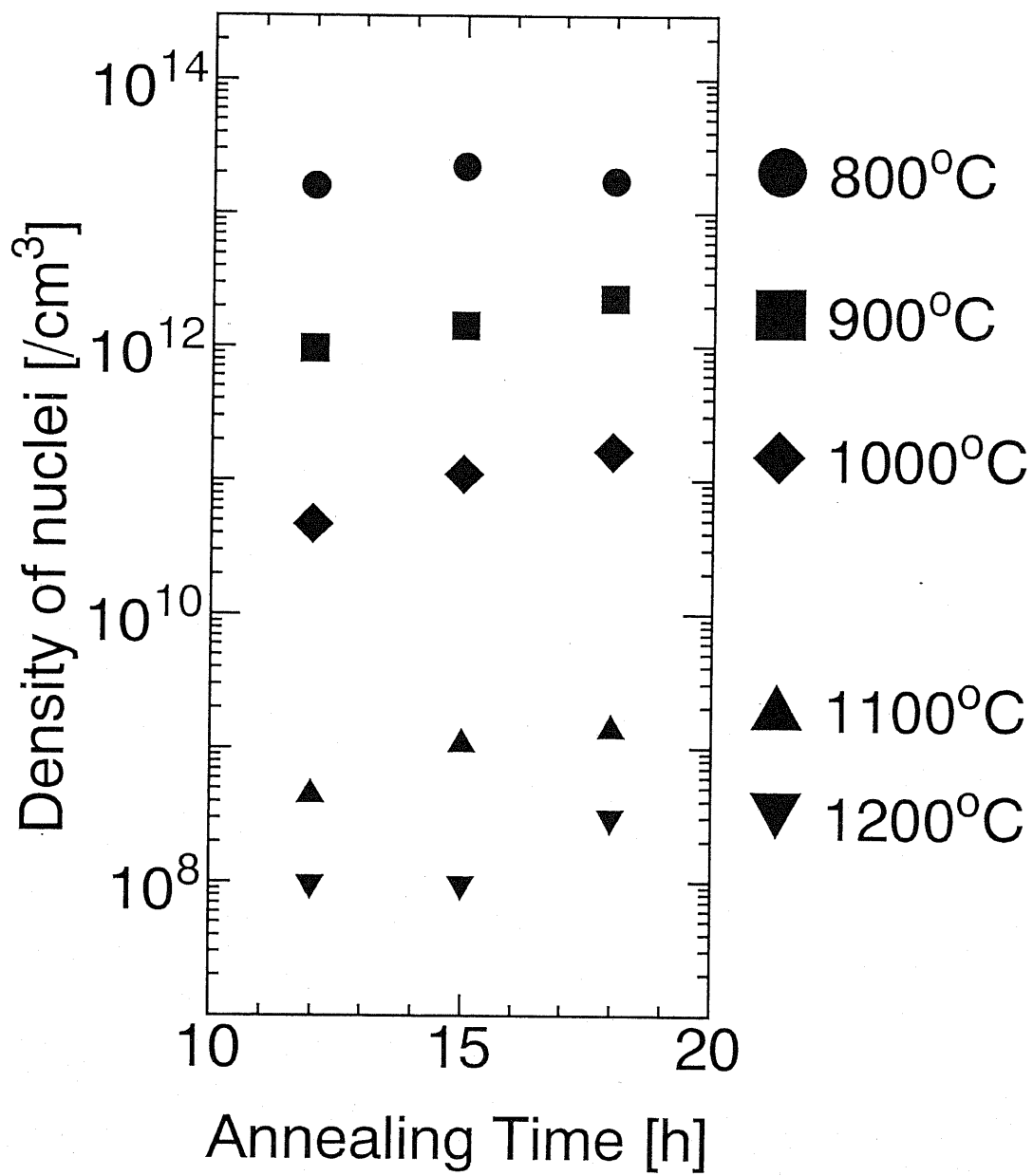


図3-14 500°Cの熱処理を2.5時間としたときの酸素析出核密度

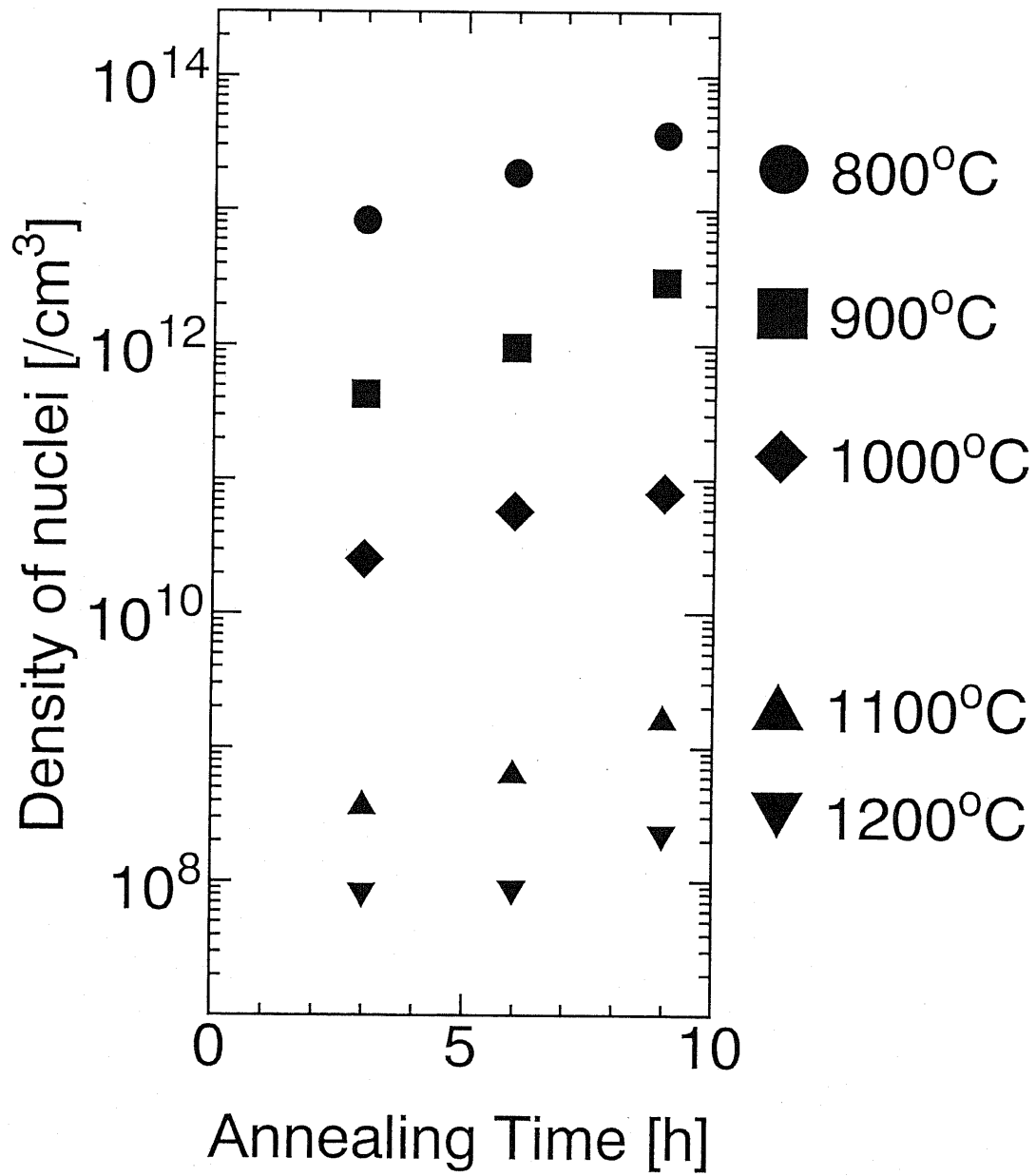


図3-15 500°Cの熱処理を10時間としたときの酸素析出核密度

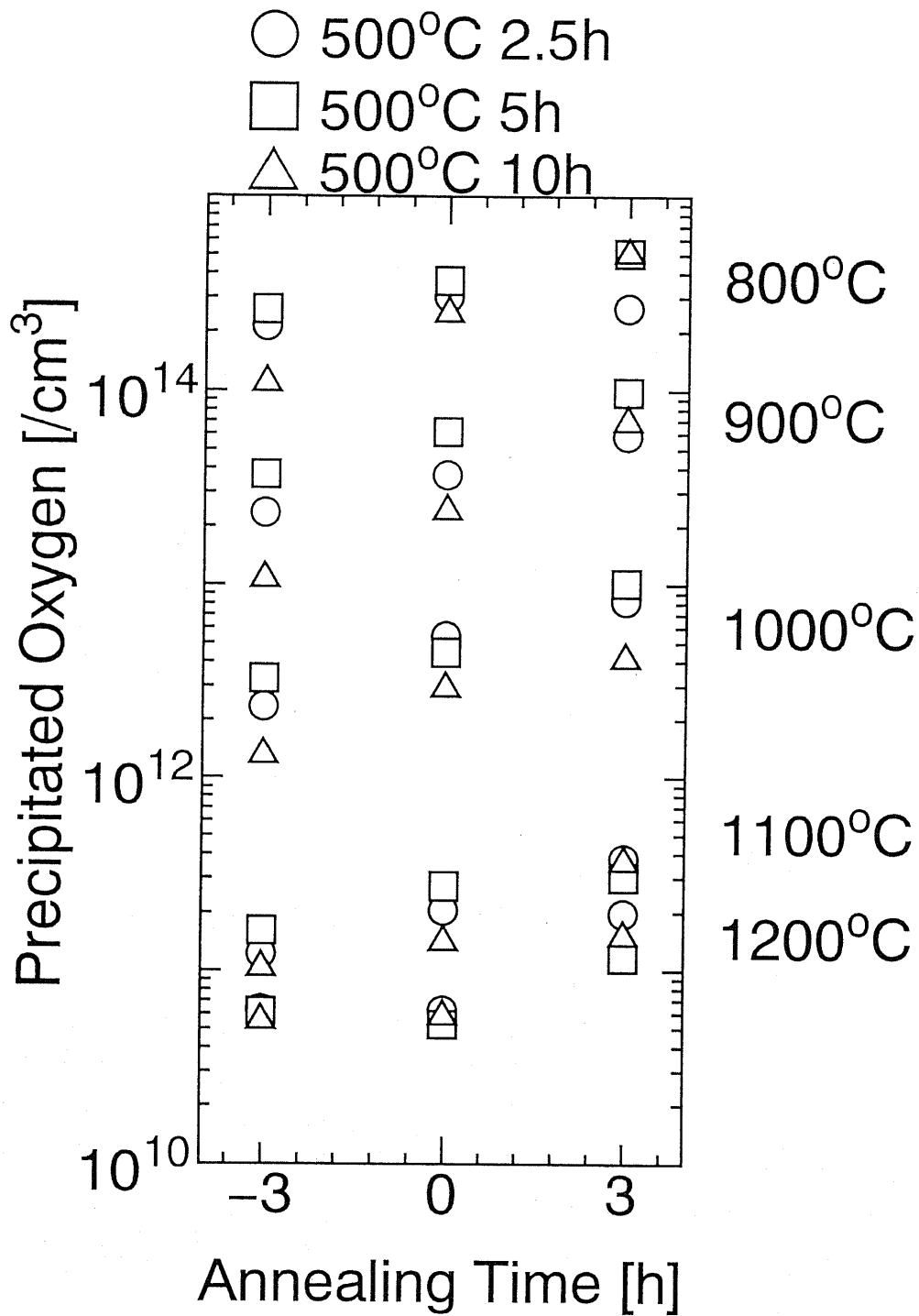


図3-16 500°Cの熱処理時間を変化させたときの酸素析出核形成に關与する酸素原子数

3-8 第3章のまとめ

本章では500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核について詳細に検討した。その結果0.85[eV]のPL発光準位の起源となる欠陥の形成は酸素析出核の形成と深い相関があり、特にその後の1100°C以上で臨界半径を越える大きさを持つような酸素析出核の形成がこの準位の形成と深い関わりを持つことを示した。

第3章の参考文献

- [1] 濱田 基嗣 東京大学修士論文 (1993)
- [2] M. Tajima et al. Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L586
- [3] M. Tajima et al. Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 270
- [4] M. Tajima et al. J. Appl. Phys. 51 (1980) 2247
- [5] H. Weman et al. Appl. Phys. Lett 47 (1985) 1110
- [6] U. Gosele et al. Appl. Physics A 28 (1982) 79
- [7] W. Kurner et al. Phys. Rev. B 39 (1989) 13327
- [8] F. S. Ham J. Phys. Chem. Solids 6 (1959) 335
- [9] J. C. Mikkelsen Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 336
- [10] R. A. Craven Semiconductor Silicon 1981 (Electrochemical Society, Pennington, NJ 1981) 254
- [11] 北川原豊 他 1992年秋季応物予稿集 17aZH-9
- [13] H. J. Hrostowski and R. H. Kaiser J. Phys. Chem. Solids 9 214 (1959)
- [12] N. Inoue, K. Wada and J. Osaka in Semiconductor Silicon 1981, edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981) p. 244

第4章 前熱処理による析出核形成の促進

4-1 はじめに

650°Cという温度は、ウエハのドナーキラー処理の温度として確立され、またその温度で酸素析出核が形成されることが知られている。酸素析出核からは、イントリンジック・ゲッターリングのため、高温で酸素析出物が形成されるが、その形成温度によって異なる相のものができると知られている[1]。また形成温度がおなじであっても、酸素析出核の形成温度の違いによっても異なる相の酸素析出物ができるという報告もある[2]。酸素析出物のゲッターリング能は析出形態に依存するため、析出物の形態を制御することは非常に重要である。

本研究では、さらに1段階前に目を向け、酸素析出核の形成温度は等しくし、さらにその前に異なる熱処理を行うことにより最終的な酸素析出物形成がどのように影響を受けるかを検討した。

4-2 熱処理の方法

650°Cの前に行う熱処理としては、500°Cの熱処理と1280°Cの熱処理を採用した。

500°Cの熱処理はサーマルドナー関連の欠陥を形成し、続けて650°Cの熱処理を行うことにより、ニュードナーと呼ばれる欠陥を形成するとともに、酸素析出核を形成する。

1280°Cの熱処理は別名溶体化処理と呼ばれる。1280°Cという温度はCZシリコンが含む酸素が過飽和から不飽和になる温度に相当し、酸素の集合体がもとの孤立して存在する固溶酸素に戻ることからこの名がある。一般にシリコン結晶はウエハになるまでにさまざまな熱履歴を受けるのでその熱履歴を溶体化処理によって消去することができる。

これまでの溶体化処理についての研究では、1280°Cの熱処理の後に700°C付近で熱処理を行うと酸素析出核の形成が促進されることが知られている[3]。しかしながら1280°Cで熱処理をただけでは酸素析出は促進されないため1280°Cの熱処理で形成されるもの自体は酸素の集合体あるいは空孔の複合体ではなく、その他の点欠陥つまり格子間シリコンの複合体であり、それが700°C付近の熱処理によって酸素の集合体に変換されて酸素析出核になるとしている。このように1280°Cで形成される酸素析出核の核ともいうべきものは、それ自体が酸素析出核にならないという意味で潜在核と呼ばれている。この潜在核の構成要素としては格子間シリ

コンとする説以外にも水素との関連を指摘する報告[4]や空孔と酸素の複合体とする報告もある[5]。

形成された酸素析出核の性質を調べるため、さらに800°Cから1200°Cで酸素析出核を形成するための熱処理を行った。

4-3 500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核

500°C5時間あるいは25時間+650°C25時間の熱処理の後に800°Cから1200°Cで10分から25時間の熱処理を加え酸素析出物を形成した。

図4-1に熱処理後の固溶酸素濃度を示す。図4-1(a)は500°Cの熱処理時間が5時間、(b)は500°Cの熱処理時間が25時間である。比較のため図4-2に500°Cの熱処理を加えていない試料の酸素析出熱処理後の固溶酸素濃度を示す。

これらを比較しやすいように800°Cから1200°Cの熱処理の時間を5時間に固定して示した結果が図4-3である。500°Cの熱処理が650°Cの熱処理に対して有効に作用し、500°Cの熱処理時間が長くなるほど、すべての温度で酸素析出量が多くなっている。つまり500°Cの熱処理によって導入された核を650°Cの熱処理によってさらに大きな酸素析出核に成長させていることがわかる。

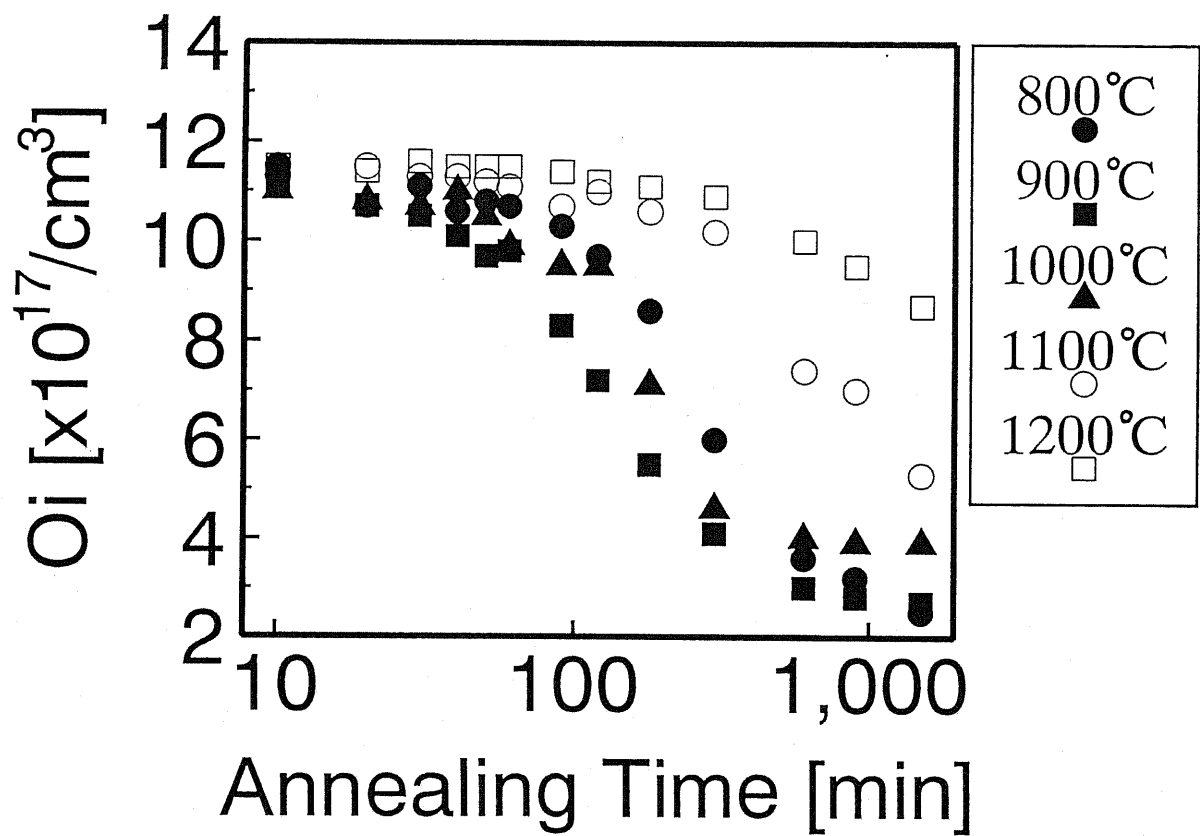


図4-1 酸素析出熱処理後の固溶酸素濃度

(a) 500°C5時間+650°C25時間

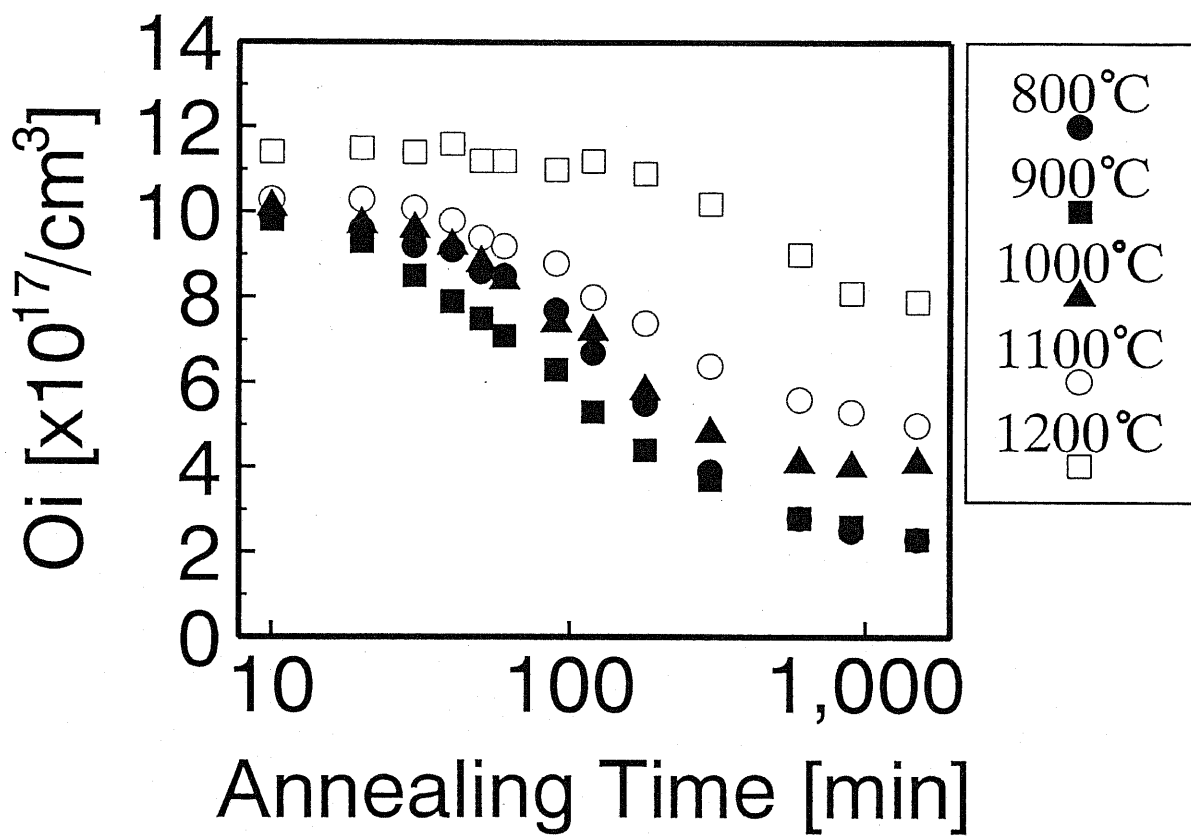


図4-1 酸素析出熱処理後の固溶酸素濃度

(b) 500°C 25時間 + 650°C 25時間

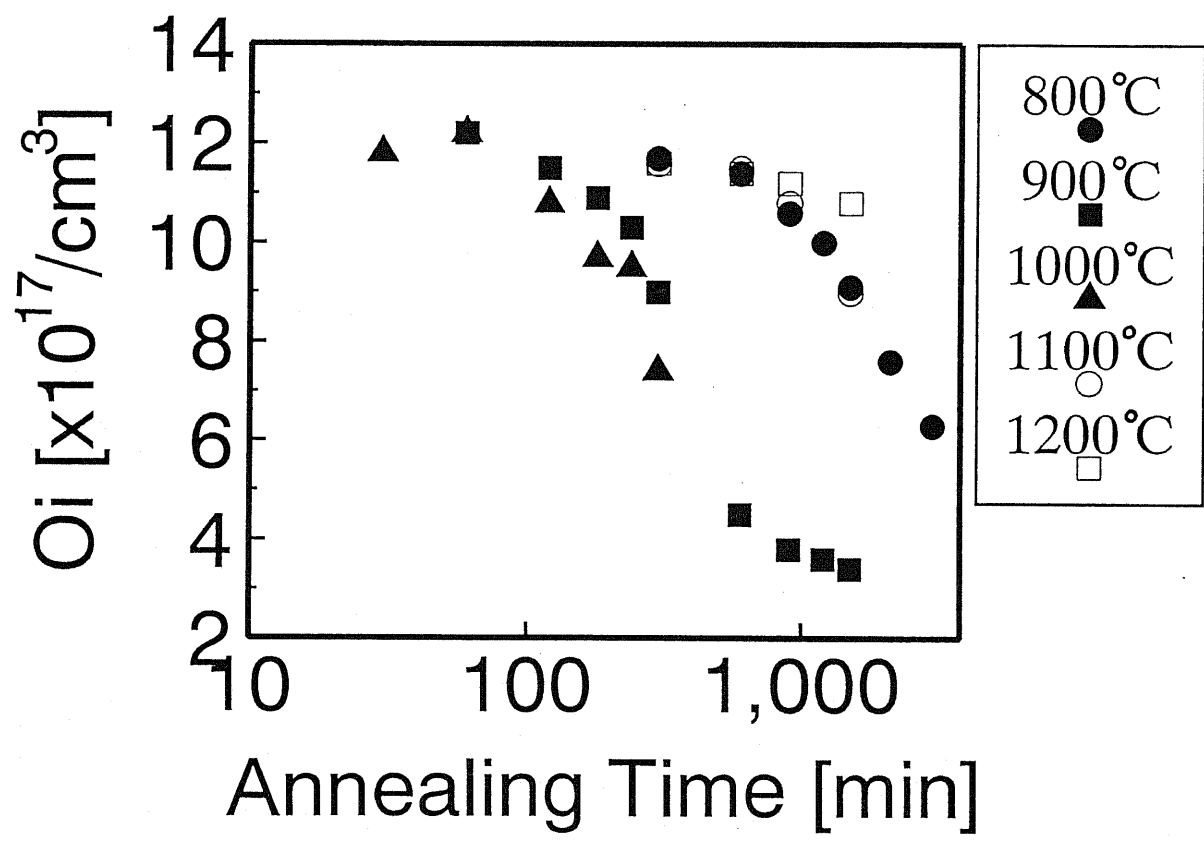


図4-2 650°C25時間の後に酸素析出熱処理を行った後の固溶酸素濃度

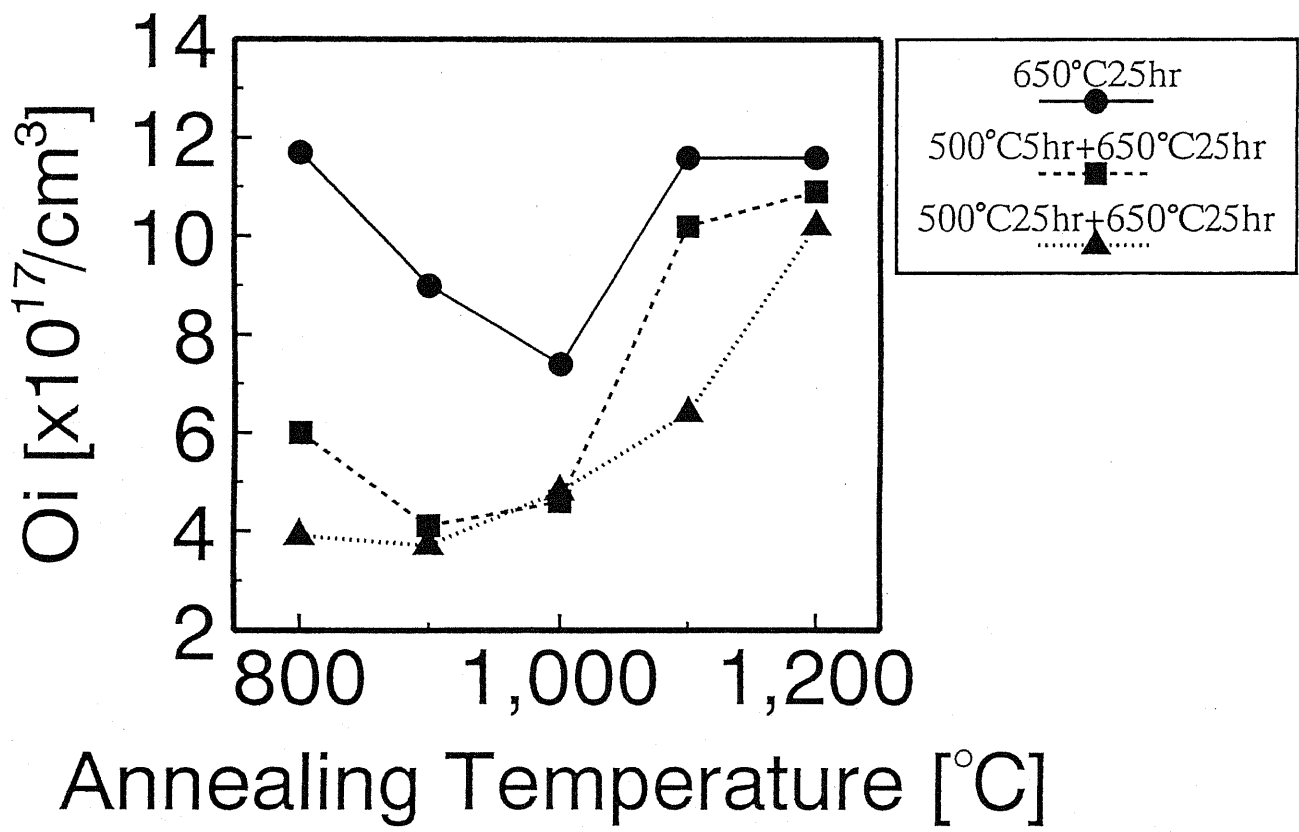


図 4 - 3 500°Cの前熱処理が酸素析出核形成に及ぼす影響

4-4 溶体化処理後の650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核

4-4-1 溶体化処理時間の効果

1280°C30分の熱処理をAr中で行った後650°C25時間の熱処理を行い、その後800°Cから1200°Cで酸素析出物形成のための熱処理を行った。そのときの固溶酸素濃度を図4-4に示す。図4-3と比較すると高温での酸素析出が促進されていることがわかる。

まず溶体化処理による酸素析出の促進が溶体化処理自体によるものなのか、高温からの降温過程の熱履歴によるものなのかを検証するため溶体化処理時間を変化させた。1280°C30分、90分+650°C25時間の熱処理後に800°Cから1200°Cで5時間の熱処理をした試料の固溶酸素濃度を図4-5に示す。参照用に溶体化処理をせず650°Cの熱処理のみを加えたものも示した。溶体化処理の時間が長くなるほど1100°C以上の熱処理後の酸素析出量が多い。このとき炉から取り出す速度はほぼ等しくしている。つまり冷却過程ではなく溶体化処理自体が酸素析出促進の原因であるといえる。

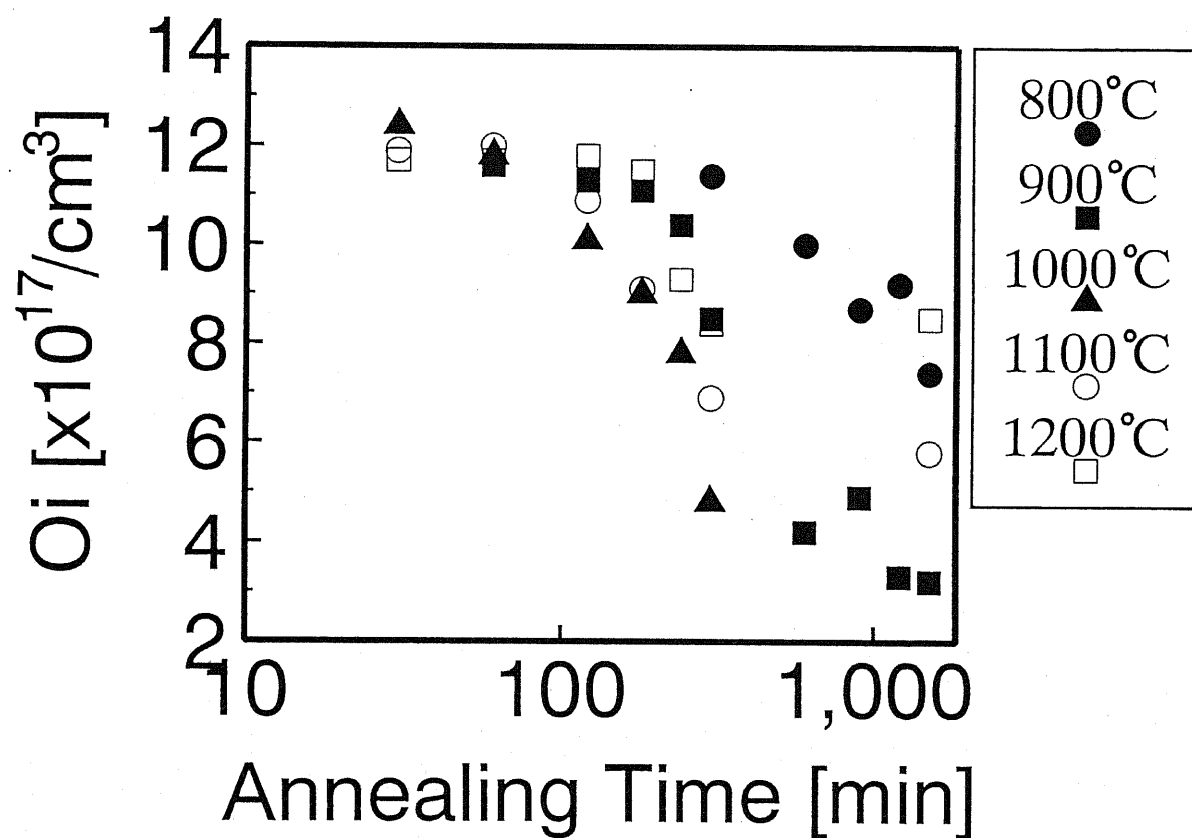


図4-4 1280°C30分+650°C25時間の後に酸素析出熱処理を行った後の
固溶酸素濃度

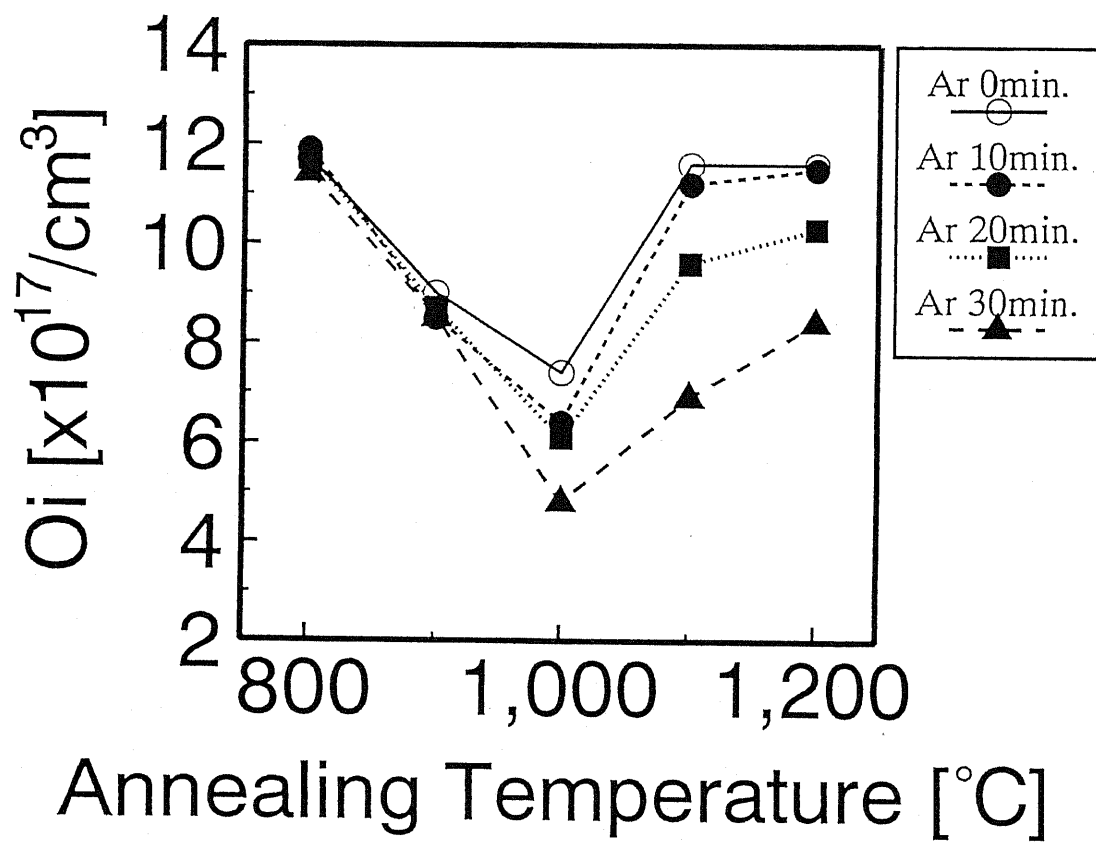


図 4 - 5 溶体化処理時間を変化させたときの酸素析出量の違い

4-4-2 溶体化雰囲気の効果

つぎに溶体化処理の際に形成される潜在核に関する知見を得るために溶体化の際の雰囲気をかえて熱処理を行った。具体的には溶体化の際の雰囲気を酸素とし、Ar中で熱処理を行った場合と比較した。1280°C5, 10, 30分間酸素雰囲気中で溶体化処理を行ったのち650°C25時間の熱処理を加え、最後に800°Cから1200°C5時間の熱処理を行った。

熱処理後の酸素析出量を溶体化時間をパラメータとして図4-6に示す。Ar雰囲気で熱処理を行った場合と同様に、溶体化時間が長くなるほど酸素析出量が多くなっていることがわかる。

つぎに雰囲気の影響を議論するため、Arと酸素雰囲気の両方の溶体化処理時間が30分のものについて800°Cから1200°C5時間の熱処理後の固溶酸素濃度を図4-7に示した。比較のため溶体化処理を行っていないものも示した。明らかにAr雰囲気の方が酸素雰囲気よりも1100°C以上での酸素析出量が多い。

潜在核が格子間シリコンのクラスタであるとするならば酸化雰囲気では酸化膜の形成の際に放出される格子間シリコンによって形成が促進されるはずである。逆に水素関連の複合体を考えると酸素によって形成が抑制されることは考えやすい。2つの説を唱えるグループはそれぞれ同様の実験を行い異なる結果を示している。本実験の結果は水素説を支持するものとなった。

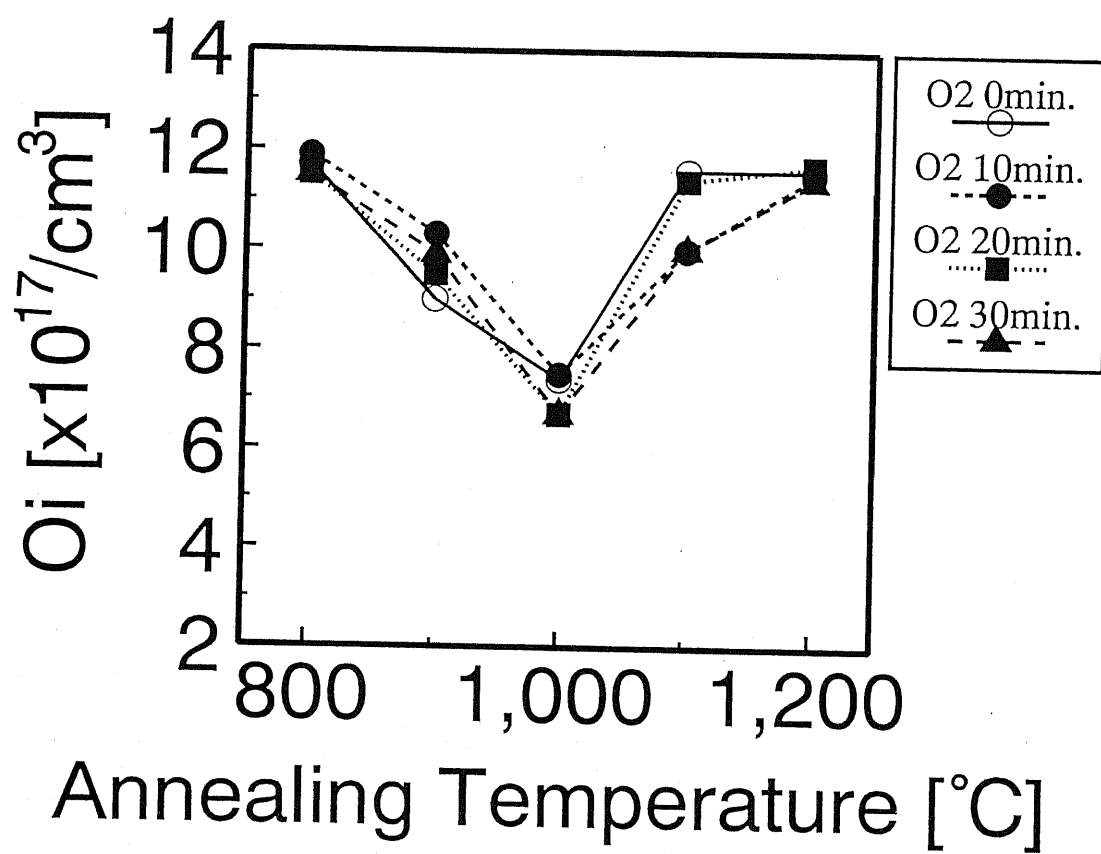


図 4 - 6 酸素雰囲気中の溶体化処理時間を変化させたときの酸素析出量の違い

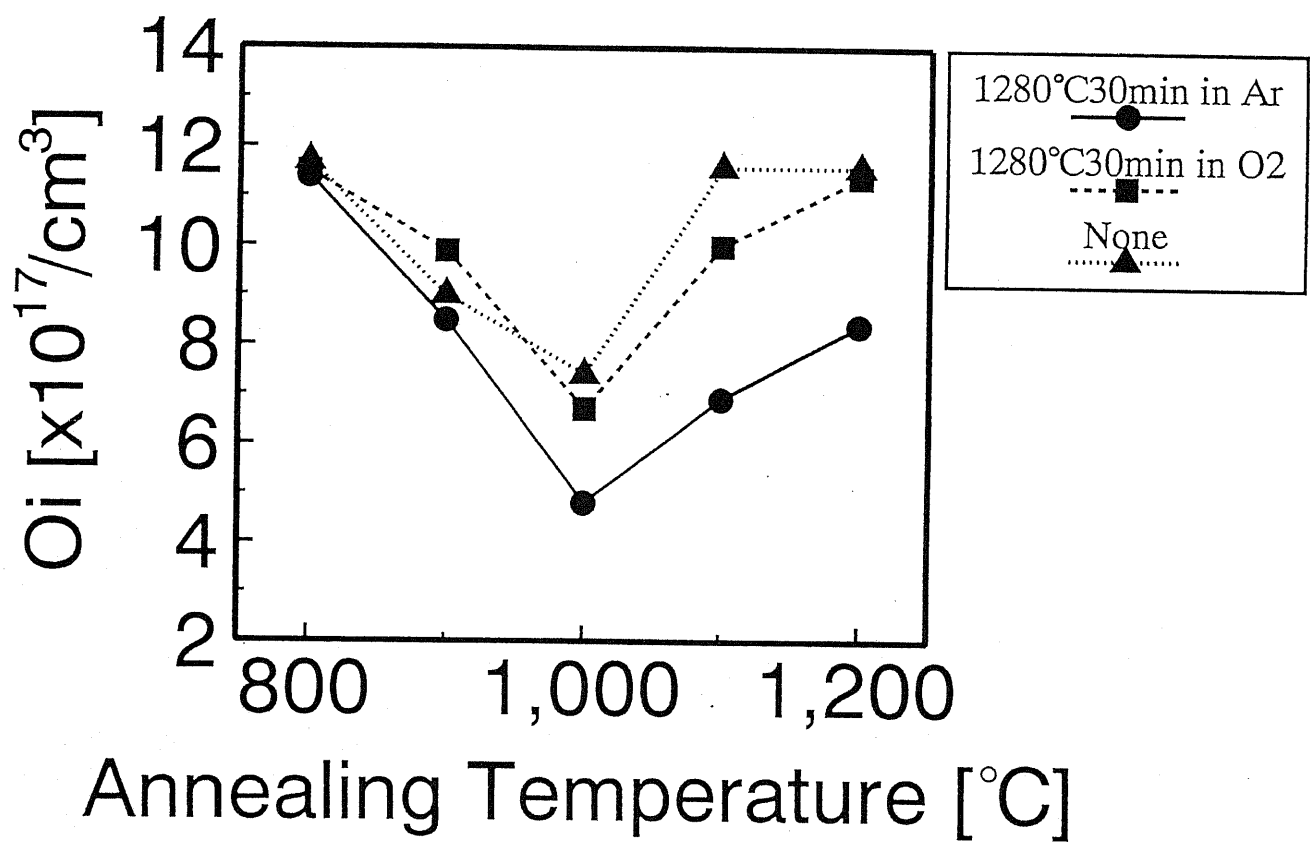


図4-7 溶体化処理雰囲気酸素析出核形成に及ぼす影響

4-5 前熱処理の違いによる酸素析出量の比較

ここまでは500°Cの前熱処理と1280°Cの前熱処理を別々に議論してきたがここからは両者の比較を行う。それぞれの熱処理によって酸素析出核を形成した後800°Cから1200°C5時間の熱処理を行ったのちの固溶酸素濃度を図4-8に示す。比較のため前熱処理を行っていないものも併せて示した。

500°Cの熱処理では800°Cから1200°Cの全温度で酸素析出が促進されているのに対して1280°Cの熱処理では1100°C以上の高温でしか酸素析出が促進されていない。酸素析出物形成の熱処理温度が高いほど、その際に成長できる析出核の臨界半径は大きくなる。つまり図4-8は横軸を析出核の半径として見ることができる。この結果をふまえて3種類の熱処理によって形成された酸素析出核のサイズ分布を模式的に表すと図4-9の様になっていると考えられる。このような分布を持つ理由としては前熱処理の際に形成される核の初期構造の違いが挙げられる。

上記の結果をさらに深く考察するため、次節では析出核密度の違いを定量的に議論する。

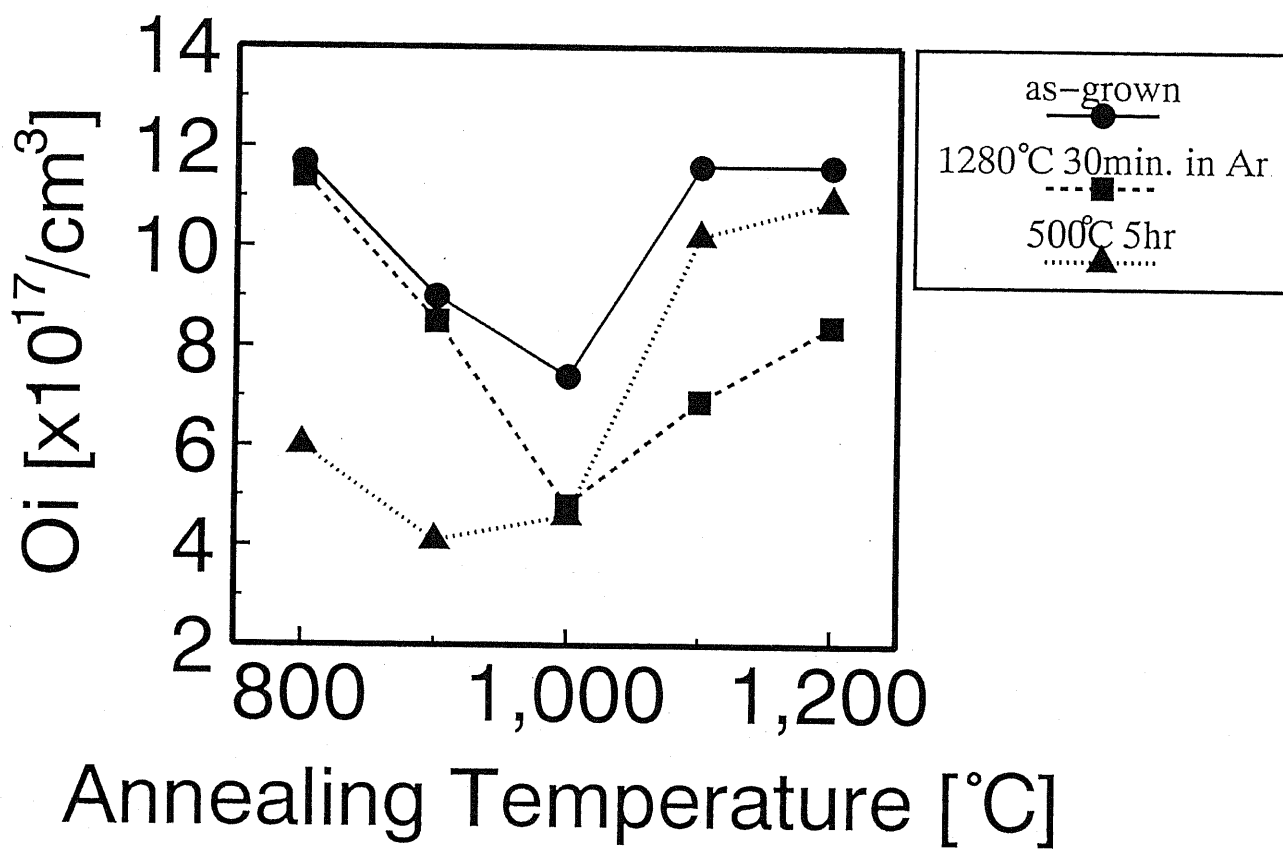


図 4 - 8 前熱処理が酸素析出核形成に及ぼす影響

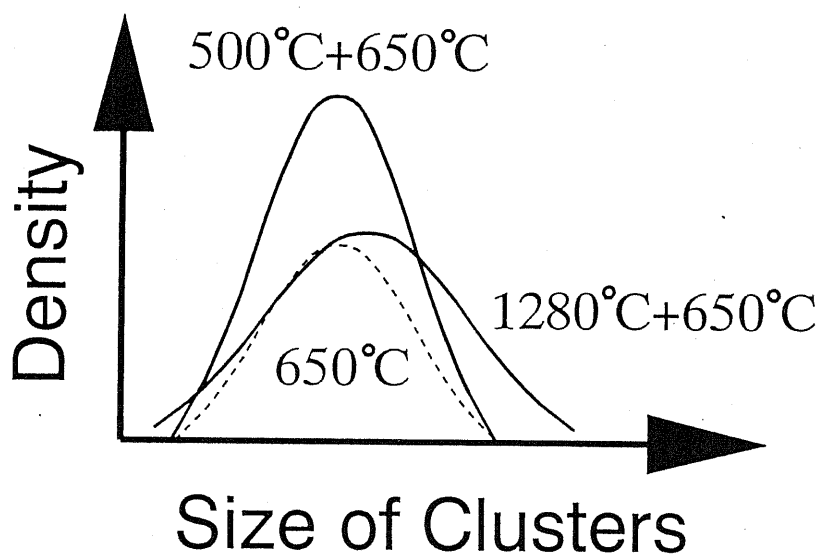


図4-9 形成された酸素析出核のサイズ分布の概略

4-5-1 前熱処理の効果の比較

第3章で述べた方法によって500°C5、25時間+650°C25時間、1280°C30分(Ar中)+650°C25時間、650°C25時間の熱処理によって酸素析出核を形成したのち、800°Cから1200°Cで酸素析出物を形成したときの酸素析出核密度を求めた。

図4-10に500°C0、5、25時間+650°C25時間によって形成される酸素析出核の密度を示す。500°Cの時間が長くなるにつれてほぼすべてのサイズの酸素析出核の形成が同様に促進されている。図4-11に500°C5時間+650°C25時間、1280°C30分(Ar中)+650°C25時間、650°C25時間の3種類の熱処理によって形成された酸素析出核の密度を示す。1280°Cの熱処理ではサイズの大きい酸素析出核の形成のみが促進されている。500°Cの前熱処理と1280°Cの前熱処理の効果の違いはそれぞれの熱処理によって導入されるものの違いであると考えられる。500°Cでは酸素の集合体が形成されるため650°Cの熱処理に対して均一核形成を促進するような効果をもたらしている。しかしながら1280°Cの熱処理で形成されるものは、酸素の集合体ではなく不均一核形成的な成長をもたらしている。つまり650°Cの熱処理のみで形成される酸素析出核に加えて不均一核から発生するサイズの大きな酸素析出核がプラスされていると解釈できる。

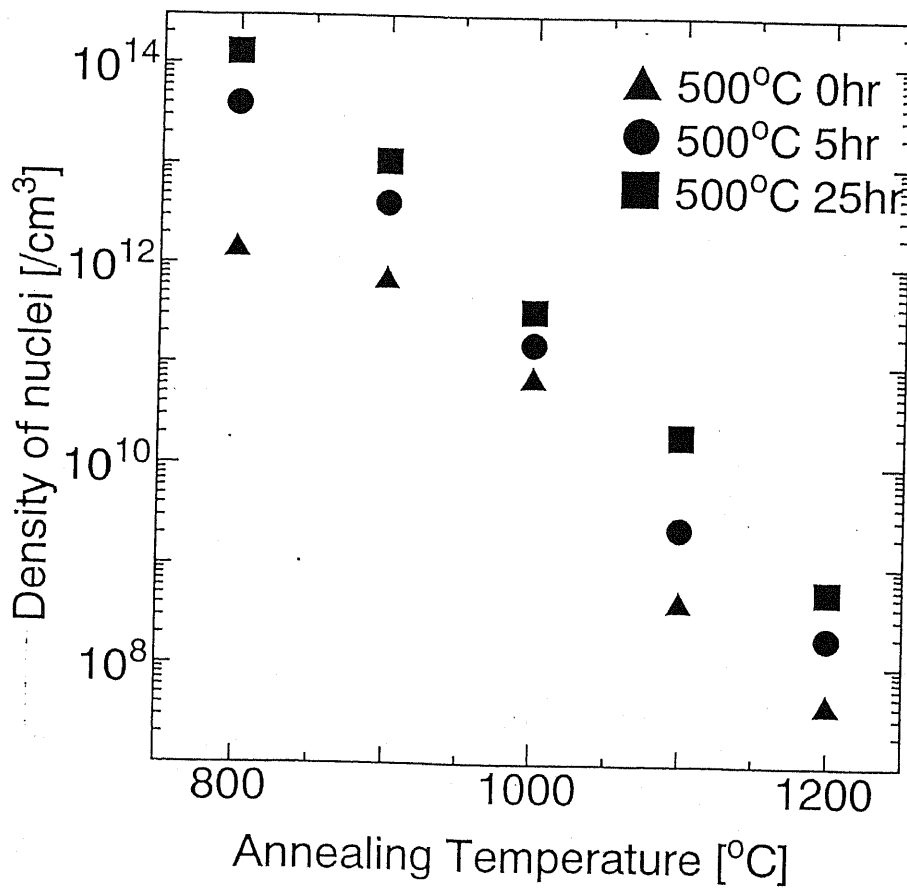


図4-10 500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核の密度

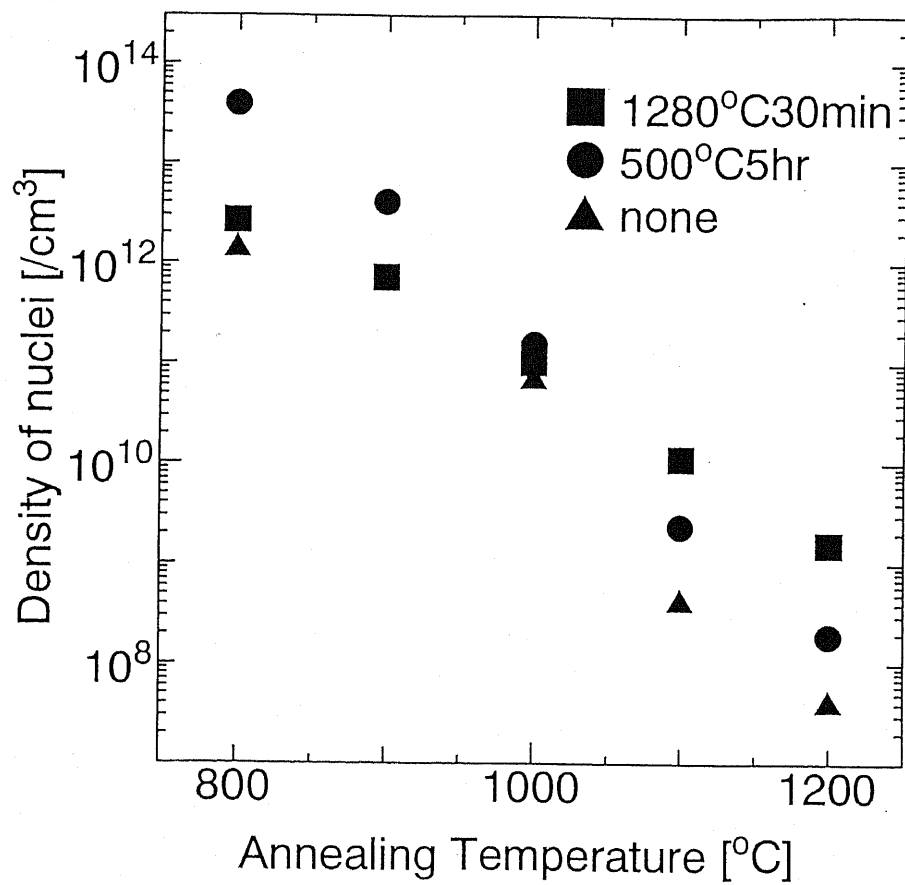


図4-1.1 前熱処理が酸素析出核形成に及ぼす影響
 - 酸素析出核密度の比較 -

4-5-2 エッチングによる酸素析出核密度の測定

酸素析出量から求めた酸素析出核密度とエッチングにより求めた酸素析出核密度を比較した。エッチングの方法は第2章で述べた通りである。ここでは500°C5、25時間+650°C25時間ののち1100°Cおよび1200°C25時間の熱処理によって酸素析出物を形成した試料についてエッチングを行った。そのエッチピット写真を図4-12に示す。またエッチングによって求められた酸素析出核密度を酸素析出量からもとめた析出核密度を併せて図4-13に示す。おおむね良い一致が得られているとよい。しかしながら図4-12を見てもわかるように、析出核密度があと1桁大きくとも、あと1桁小さくともエッチピットを正確に数えることは困難である。図4-14に500°C5時間+650°C25時間の熱処理による酸素析出物の平均間隔および平均サイズを示す。エッチングでは平均間隔および平均サイズが十分大きいときのみ正確な酸素析出核密度が求められるので本研究で行っているような幅広いサイズ分布を求めるような時にはさきに述べたような析出量から求める方法が有効である。

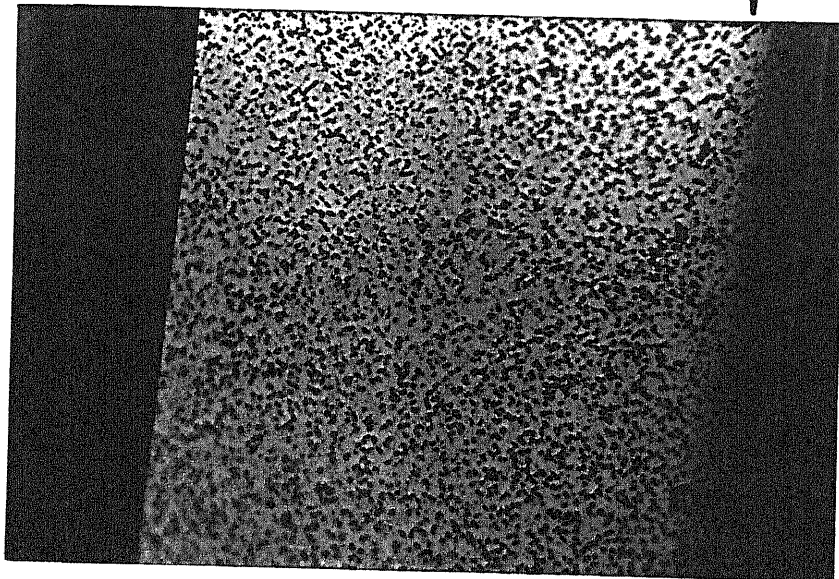


図4-12 Seccoエッチングによる酸素析出物のピット像

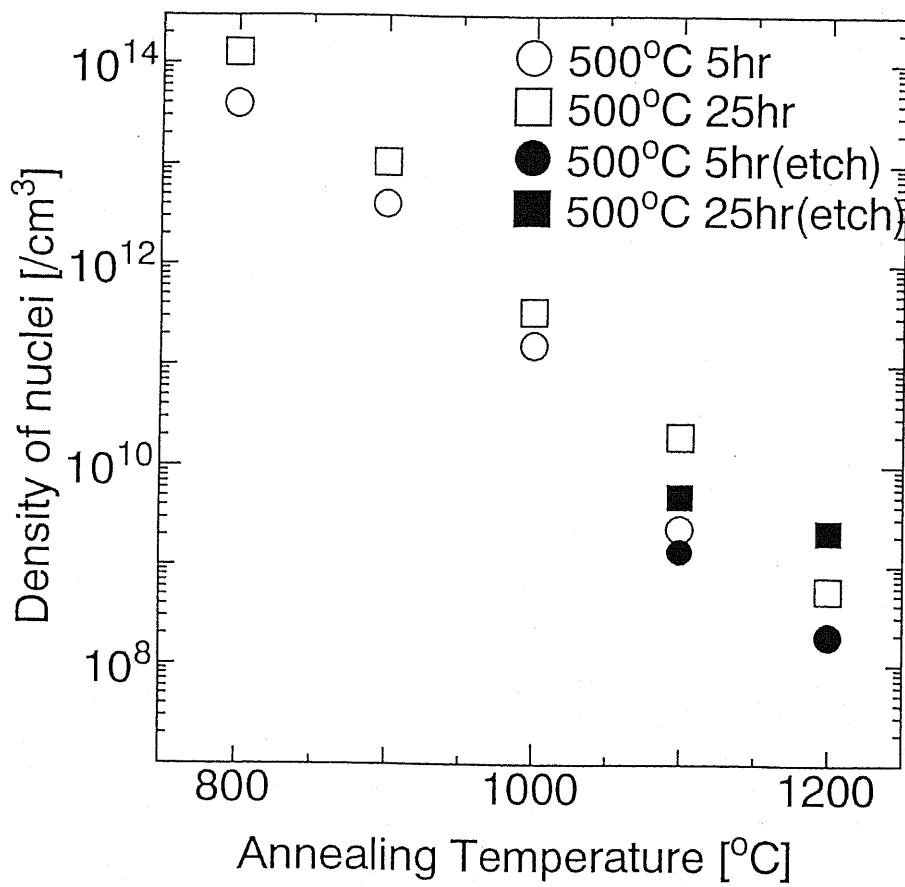


図4-13 算出された析出核密度とエッチピット密度の対比

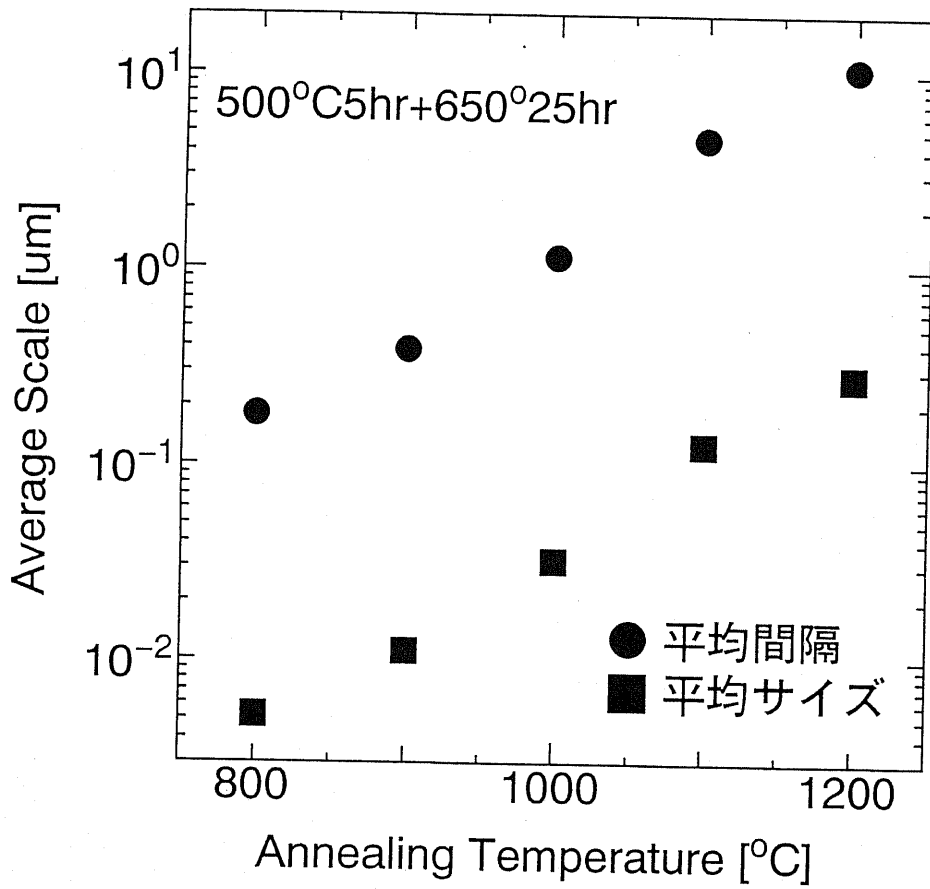


図4-14 500°C5時間+650°C25時間の熱処理によって形成される酸素析出物の平均間隔及び平均サイズ

4-6 第4章のまとめ

本章では650°Cの熱処理に対する前熱処理の効果を検討した。酸素析出量から酸素析出核密度を求める方法により、500°Cの熱処理は幅広いサイズの酸素析出核の形成を促進し、1280°Cの熱処理は1100°C以上で有効となるようなサイズの大きい酸素析出核の形成のみを促進することを明らかにした。

第4章の参考文献

- [1] P. Gaworzewski et al. Phys. Status. Sol. 85 (1984) 133
- [2] 池田直紀 他 1991年秋季応物予稿集 9aSY-31
- [3] 島貫康 他 電気学会電子材料研究会資料 EFM-87-11
- [4] 原明人 他 1992年春季応物予稿集 30p-ZD-5
- [5] 碓敦 他 1991年秋季応物予稿集 9a-SY-8

第5章 溶体化処理による析出核の再固溶

5-1 はじめに

前章において酸素析出核形成に対する前熱処理の影響を検討した。本章では形成された酸素析出核の性質の違いについてさらに詳しく述べる。

650°Cの熱処理によって形成された酸素析出核はさらに高温の熱処理を加えれば、その温度での臨界核半径に従って、あるものは成長し、またあるものは再固溶する。このとき熱処理温度を溶体化処理の温度にすれば臨界核半径が理想的には無限大に発散するためすべての析出核が再固溶する[1]。本章ではこの現象を利用して酸素析出核の状態の違いを考察した。

5-2 熱処理後の酸素析出量の比較

まず500°C25時間+650°C25時間、1280°C30分+650°C25時間の熱処理によって酸素析出核を形成した。それぞれを試料Aおよび試料Bと呼ぶことにする。つぎにそれぞれの熱処理の後に1280°C30分の溶体化処理をAr中で行い、その試料をそれぞれ試料AY、試料BYと呼ぶことにする。

これら4種類の試料に対して800°Cから1200°C5時間の熱処理を行った。熱処理後の固溶酸素濃度を図5-1に示す。溶体化処理を行った試料BYは析出が起きていないのに対して試料AYは1000°C以上の高温で析出が進んでいることがわかる。つまり試料B中の酸素析出核は溶体化処理によって再固溶したのに対して、試料A中の酸素析出核はサイズの大きいもののみが溶体化処理後も残存していることがわかる。

試料Aにおいてのみ、析出核が再固溶せずに残るのかという点について以下に考えられる理由を列挙する。

1. 試料Aで形成される析出核の方が大きく、再固溶に時間がかかる。
2. 周りの母相シリコン結晶が析出核を固溶しにくくしている。
3. 析出核そのものが固溶しにくい構造を形成している。

これら3通りの仮説を検証するため以下のような実験を行った。

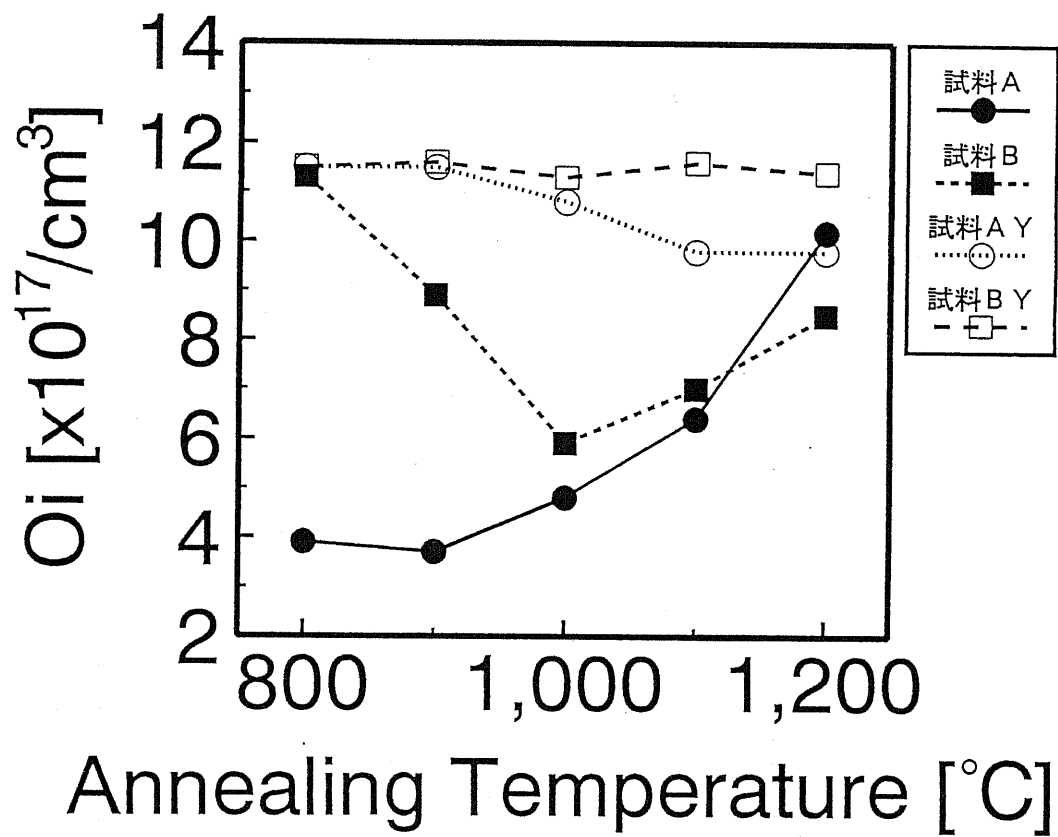


図 5 - 1 4種類の試料の熱処理後の固溶酸素濃度

5 - 3 長時間の溶体化処理による再固溶

仮説1が正しいのであれば、酸素析出核形成後の溶体化処理の時間を長くすれば再固溶が進むはずである。そこで試料Aに対する溶体化処理の時間を1時間とした試料を作製した。熱処理後の固溶酸素濃度を図5 - 2に示す。溶体化処理を行っていない試料及び溶体化処理時間が30分のものも併せて示した。この図から溶体化処理の時間が長くなっても析出核の再固溶は進んでいない。

これまでの実験で、酸素析出物を形成後再び高温で再固溶させると10分程度で再固溶は終了することがわかっている。酸素析出物でさえそうであるから、それよりも小さい酸素析出核であれば1時間という時間は再固溶にかかる時間としては十分長い時間であるといえる。

つまり試料Aで形成される析出核の方が大きく、再固溶に時間がかかるという仮説1は成り立たない。

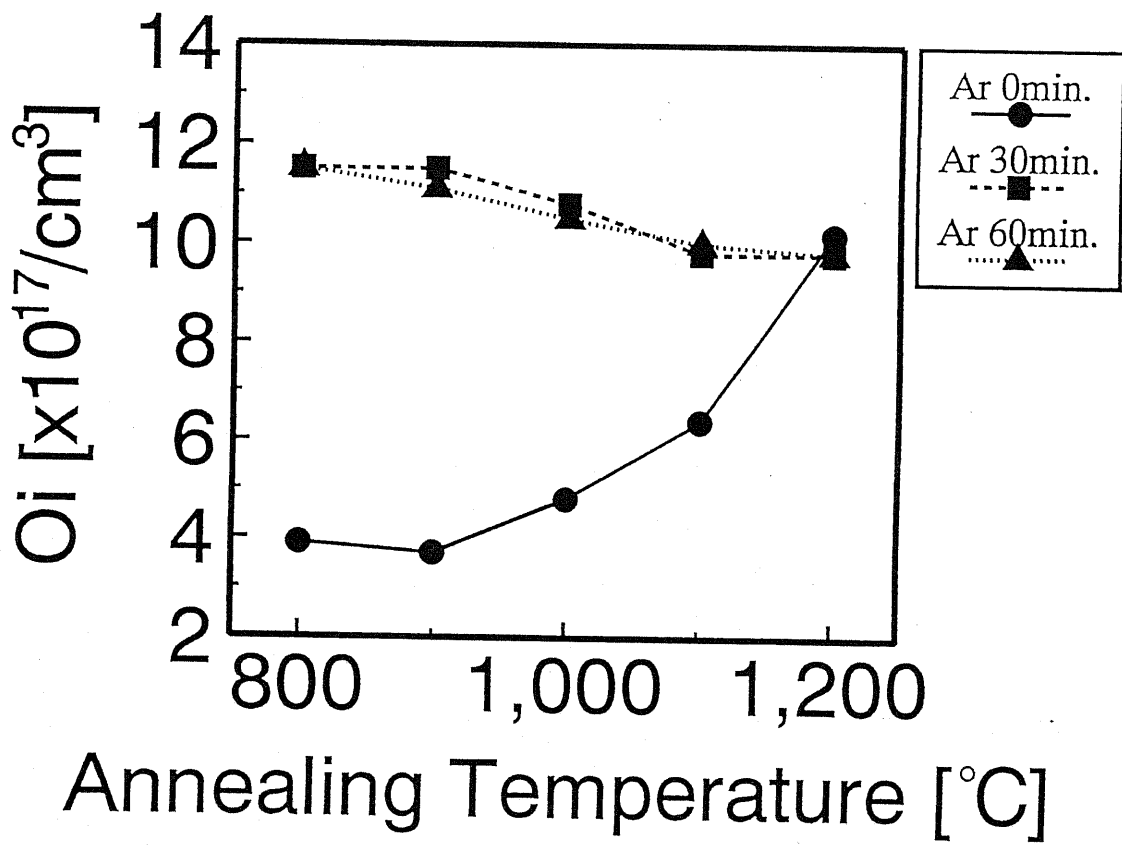


図5-2 再固溶のための熱処理時間を長くしたときの酸素析出量

5 - 4 3段階の熱処理による比較

次に仮説2の検証を行った。まず500°Cと1280°Cの熱処理の両方を行い、その後650°Cの熱処理を行って酸素析出核を形成した。500°Cの熱処理を先に行うものと1280°Cの熱処理を先に行うものの2通りを用意した。その後800°Cから1200°C5時間の熱処理を行い、固溶酸素濃度を測定した。図5-3(a)に500°Cの熱処理時間が5時間のもの、図5-3(b)に500°Cの熱処理時間が25時間のもの、の固溶酸素濃度を示す。500°Cの熱処理のみを行ったもの及び1280°Cの熱処理のみをおこなったものも併せて示した。これらの結果から1280°Cの熱処理の後に500°Cの熱処理を行えば、1280°C+650°Cで形成される酸素析出核と500°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核の両方が同時に形成できることがわかる。

そこでこの結果を利用し仮説2の検証を行う。仮説2では500°C+650°Cの熱処理後と1280°C+650°Cの熱処理後でシリコン結晶中の状態が異なること、例えば点欠陥濃度の違いなどが再固溶の振る舞いの違いとなっているとした。しかしながら1280°C+500°C+650°Cの熱処理後のシリコン結晶の状態は1280°C+650°Cで形成される核にも500°C+650°Cの熱処理で形成される核にも同じように影響を与えるはずである。そこで1280°C30分+500°C5時間+650°C25時間の熱処理後に1280°C30分の熱処理を加え、その後800°Cから1200°C5時間の熱処理後に固溶酸素濃度を測定した。その結果を500°C 5時間+650°C25時間+1280°C30分および1280°C30分+650°C25時間+1280°C30分の結果と併せて図5-4(a)に示した。また図5-4(b)は500°Cの熱処理が25時間の場合の比較である。この結果から2種類の酸素析出核が存在しても、500°C+650°Cの熱処理によって形成された酸素析出核のみが再固溶せずに残ることがわかる。周りの母相シリコン結晶が析出核を固溶しにくくしているという仮説2は成立しない。

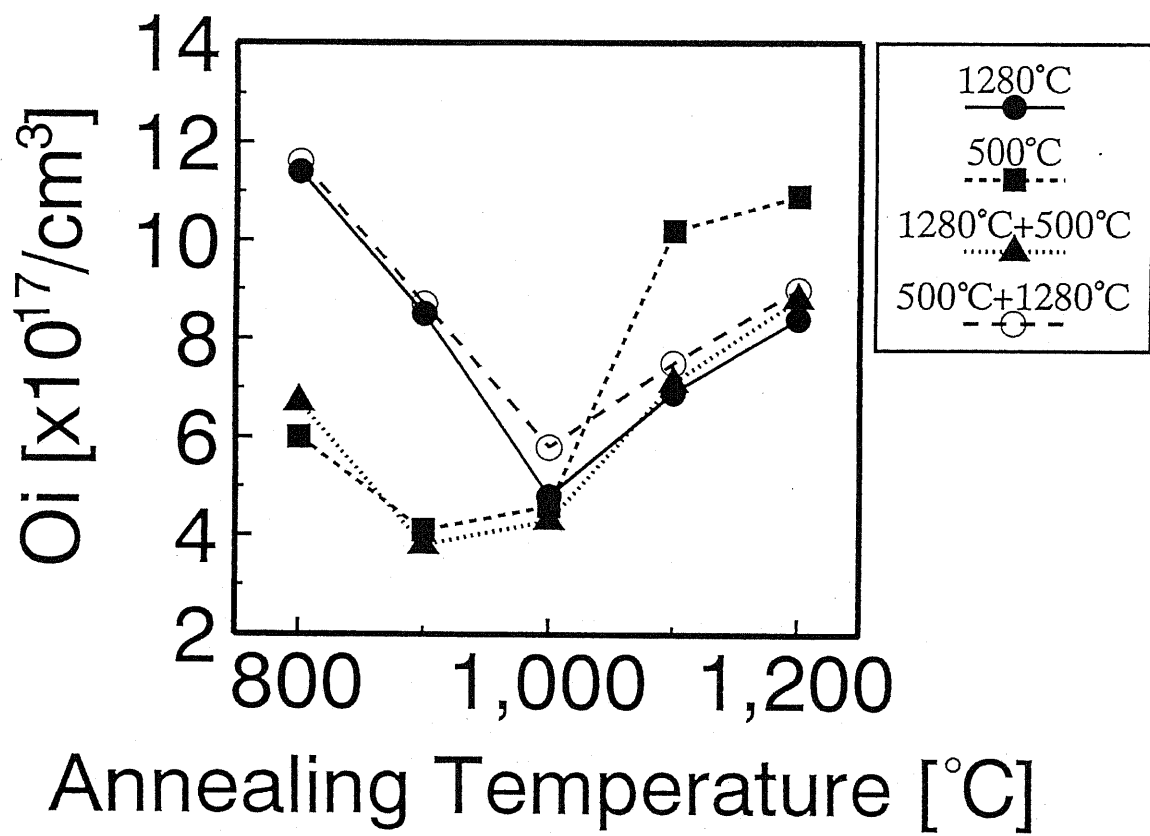


図5-3(a) 前熱処理を2つあわせて行ったときの酸素析出量

- 500°C5時間の場合 -

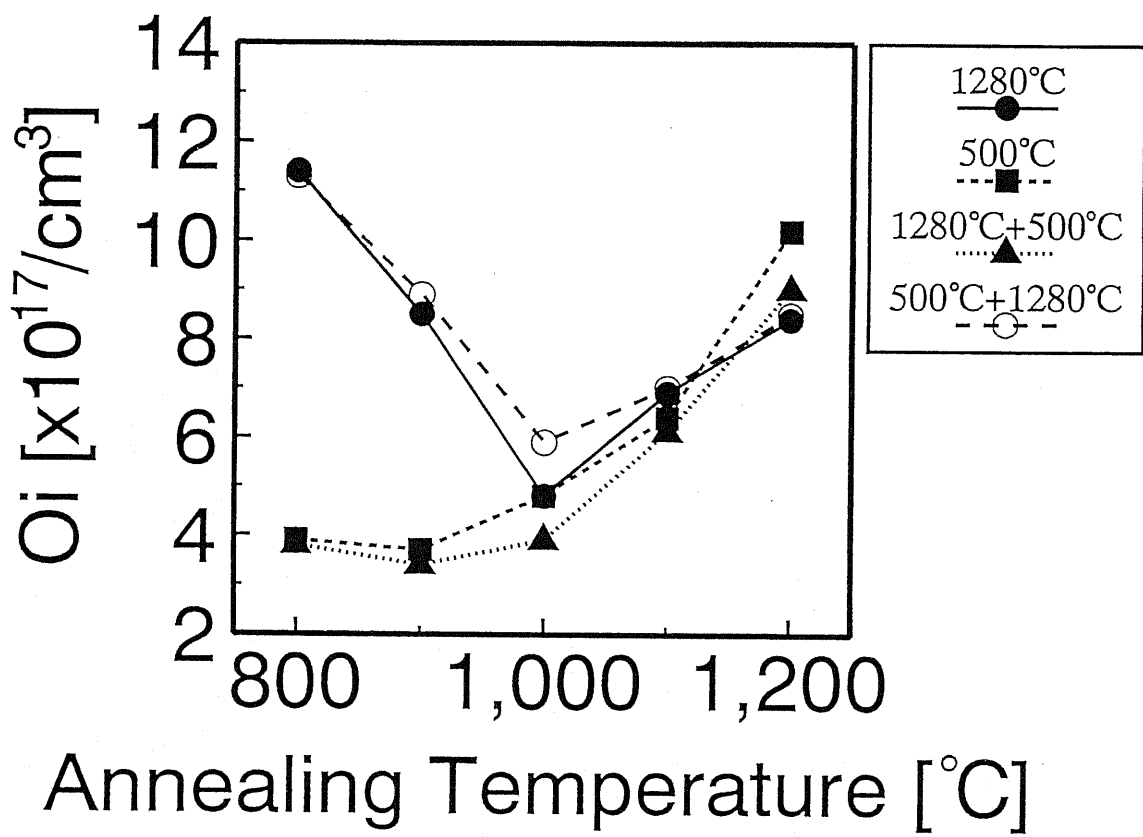


図5-3(b) 前熱処理を2つあわせて行ったときの酸素析出量
 - 500°C25時間の場合 -

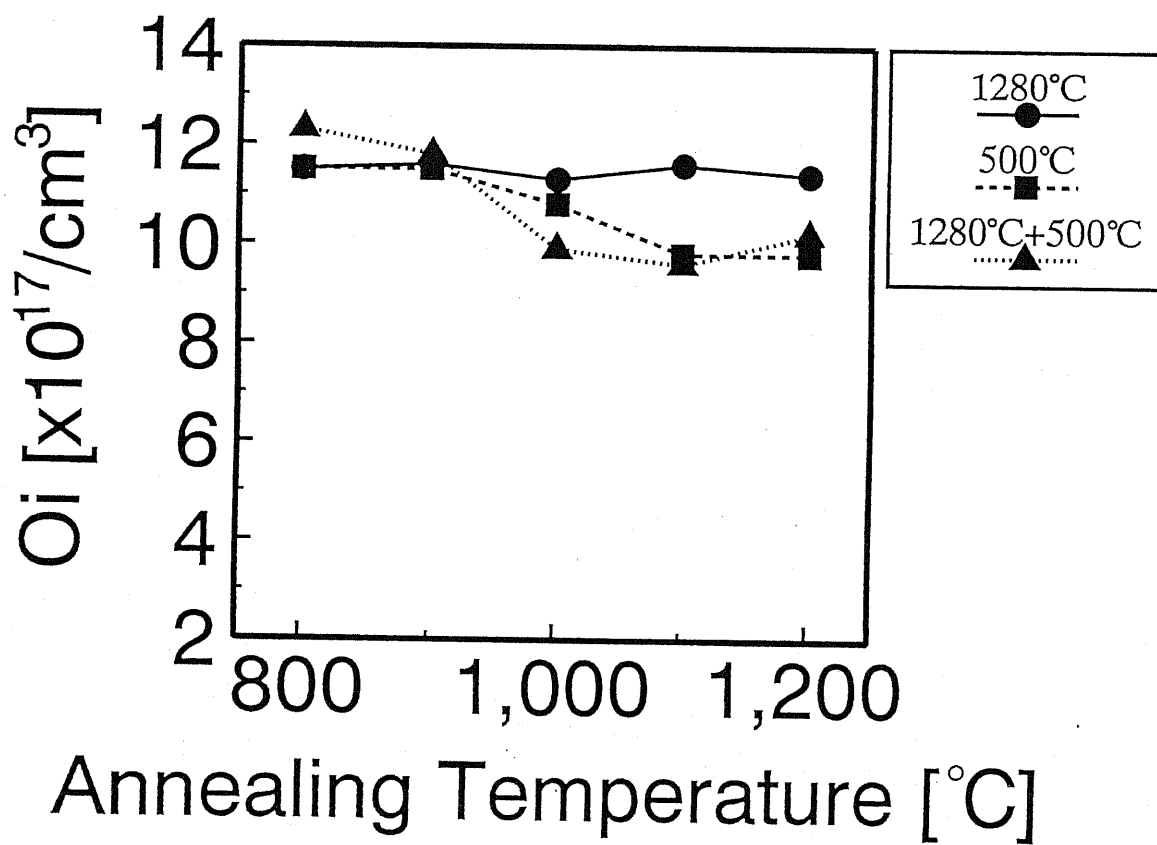


図5 - 4 (a) 前熱処理を2つあわせて行った後に再固溶のための熱処理を行った後、酸素析出熱処理を行った試料の酸素析出量
 - 500°C5時間の場合 -

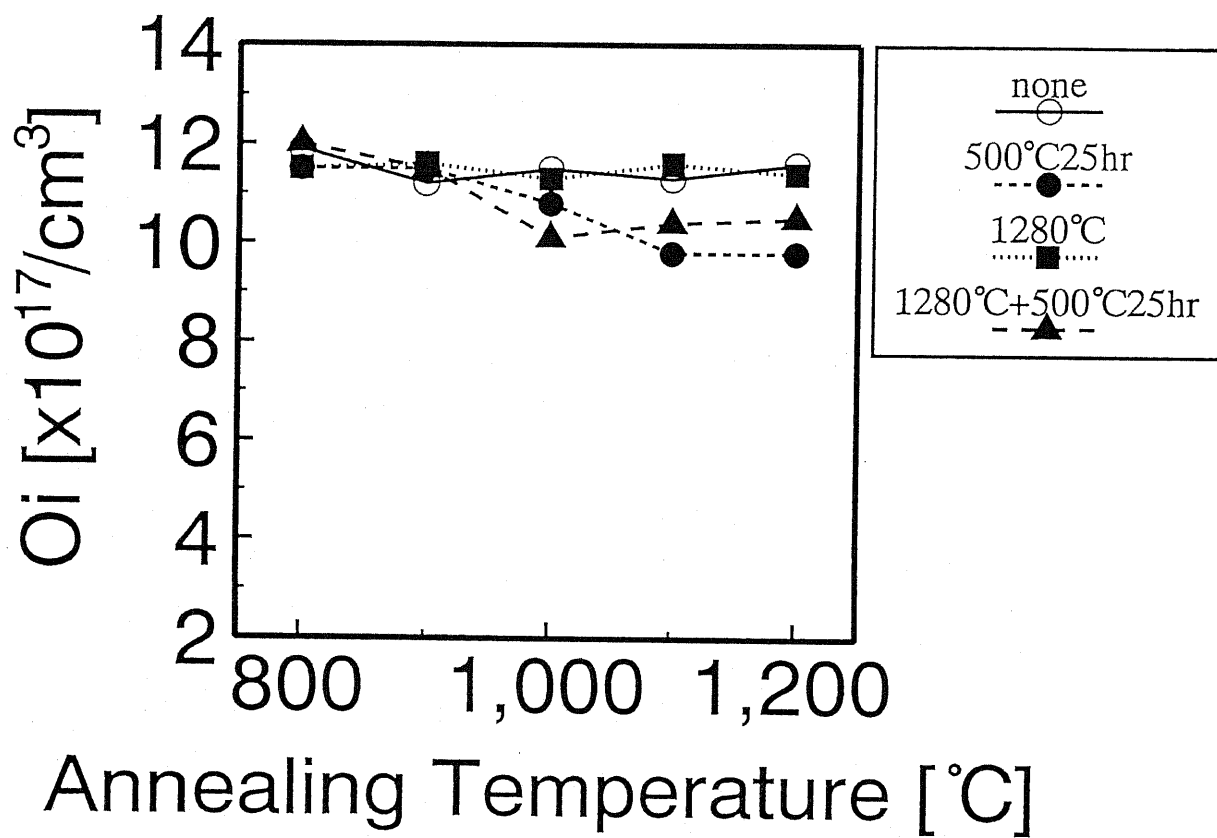


図5-4(b) 前熱処理を2つあわせて行った後に再固溶のための熱処理を行った後、酸素析出熱処理を行った試料の酸素析出量
 - 500°C25時間の場合 -

5-5 再固溶の雰囲気の効果

次に仮説3の検証を行った。再固溶の雰囲気を変化させることは母相の点欠陥濃度を変化させることになる。ここでは試料Aに対して酸素雰囲気中で再固溶のための熱処理を行った。酸素雰囲気中で熱処理を行うと、酸化膜とシリコン結晶の界面から格子間シリコン原子が注入され結晶内の格子間シリコン原子濃度が高まることが予想される。このような現象はシリコン結晶中のB(ホウ素)原子の酸化雰囲気中での増速拡散で検証されている[2]。

臨界核半径は結晶中の点欠陥濃度に依存し、自己格子間原子の濃度が高いほど大きくなる傾向にある[3]。つまり酸素雰囲気中で再固溶の熱処理を行うことはAr雰囲気では再固溶しないような酸素析出核をも再固溶することができることになる。

ここでは500°C5時間+650°C25時間の熱処理を行った試料と、500°C25時間+650°C25時間の熱処理を行った試料に酸素雰囲気中で1280°C30分の熱処理を行い、アルゴン雰囲気中で再固溶の熱処理を行った場合と比較した。図5-5(a)および図5-5(b)にそれらに対して800から1200°Cで5時間の熱処理を行った後の固溶酸素濃度を示す。比較のため再固溶のための熱処理を行っていないものもあわせて示した。

明らかに酸素雰囲気の方が酸素析出量が少ないことがわかる。酸素雰囲気では臨界核半径が増大し析出核密度が減少したと解釈できる。ここまでの議論はシリコン結晶中の酸素析出を均一核形成的な立場で進めてきたものであり、実験の結果がその予測と一致したことで500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核は結合の強い、つまりGibbsの自由エネルギー(Δg)大きい酸素析出核であるといつてよいと考えられる。

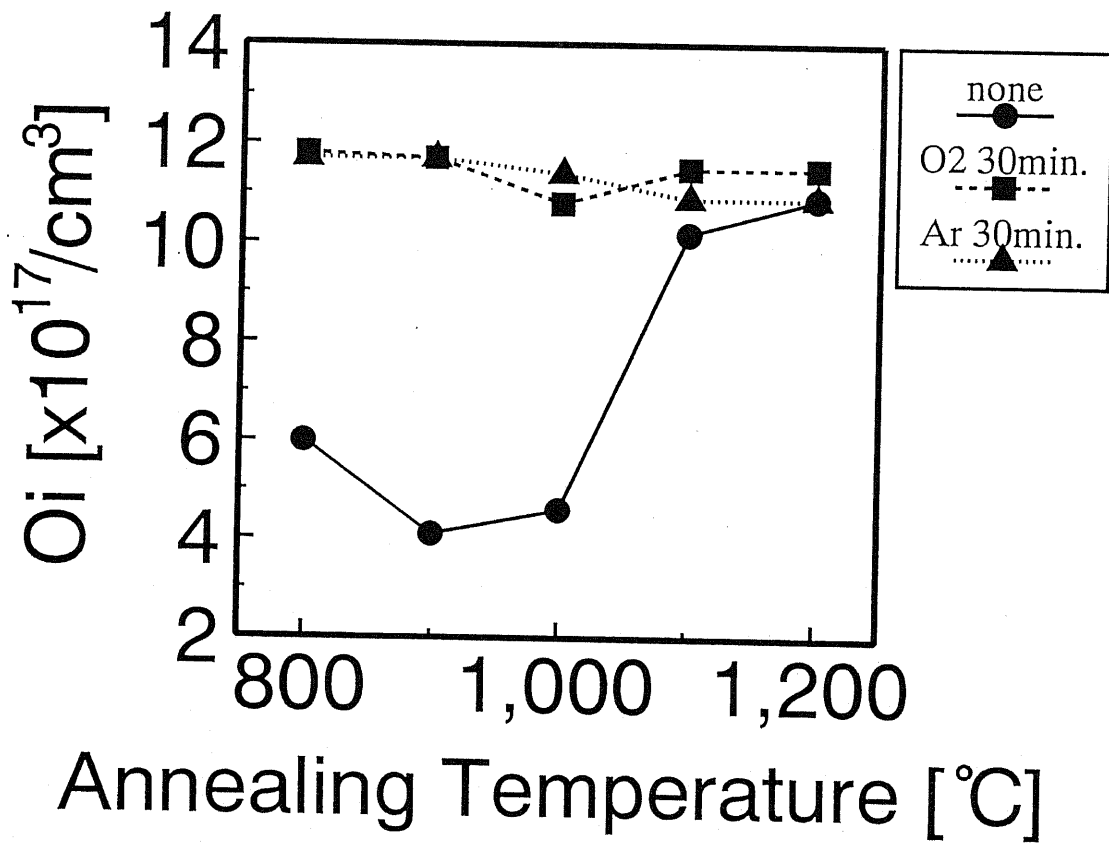


図5 - 5 (a) 溶体化雰囲気析出核の再固溶に及ぼす影響
 - 500°C5時間+650°C25時間の場合 -

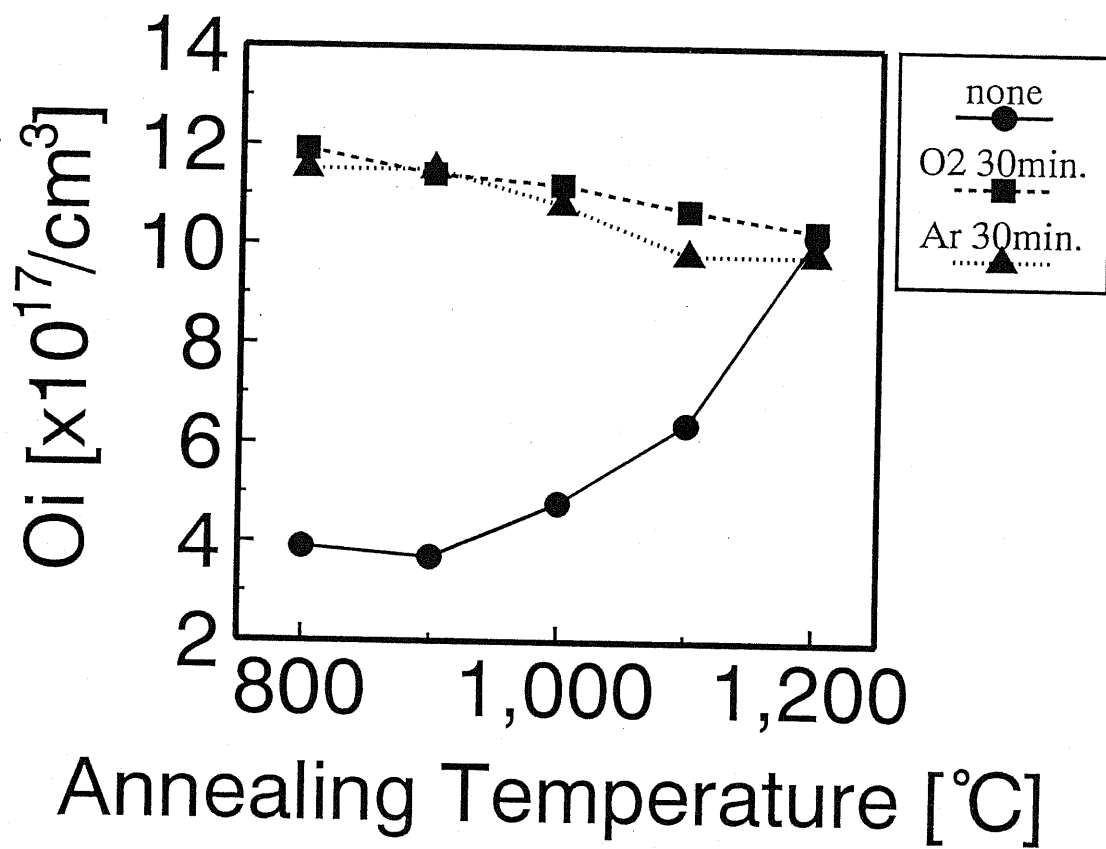


図5-5(b) 溶体化雰囲気析出核の再固溶に及ぼす影響
 - 500°C25時間+650°C25時間の場合 -

つぎにサイズの小さい酸素析出核の再固溶について検証した。酸素析出物形成のための熱処理の時間が5時間の場合、1000℃以下ではどの試料もほとんど析出が進行しないため析出核の再固溶に関する情報が得られていない。そこで酸素析出物形成のための熱処理温度を25時間として評価を行った。

行った熱処理は、

- (1). 650℃25時間
- (2). 500℃25時間+650℃25時間
- (3). 1280℃30分+650℃25時間
- (4). 1280℃30分+500℃25時間+650℃25時間

の4種類に、1280℃30分の熱処理を行った後、それぞれ800℃から1200℃25時間の熱処理を行った。熱処理後の固溶酸素濃度を図5-6に示す。高温での析出、つまりサイズの大きい酸素析出核は前節で述べた傾向が顕著にあらわれている。

しかしながら900℃以下の低温での析出に注目すると高温とは逆の傾向の興味深い結果となっている。900℃以下では、酸素析出核の形成後の溶体化処理を加えない場合は、500℃の前熱処理を加えた(2)と(4)の試料で析出量が多いのに対して、酸素析出核形成後の溶体化処理を加えたときには1280℃の前熱処理を加えた(3)と(4)の試料で析出核が多く残っていることを示す結果となっている。(3)と(4)の比較では、500℃の前熱処理を加えていない(3)の方が再固溶しないで残っている酸素析出核が多い。

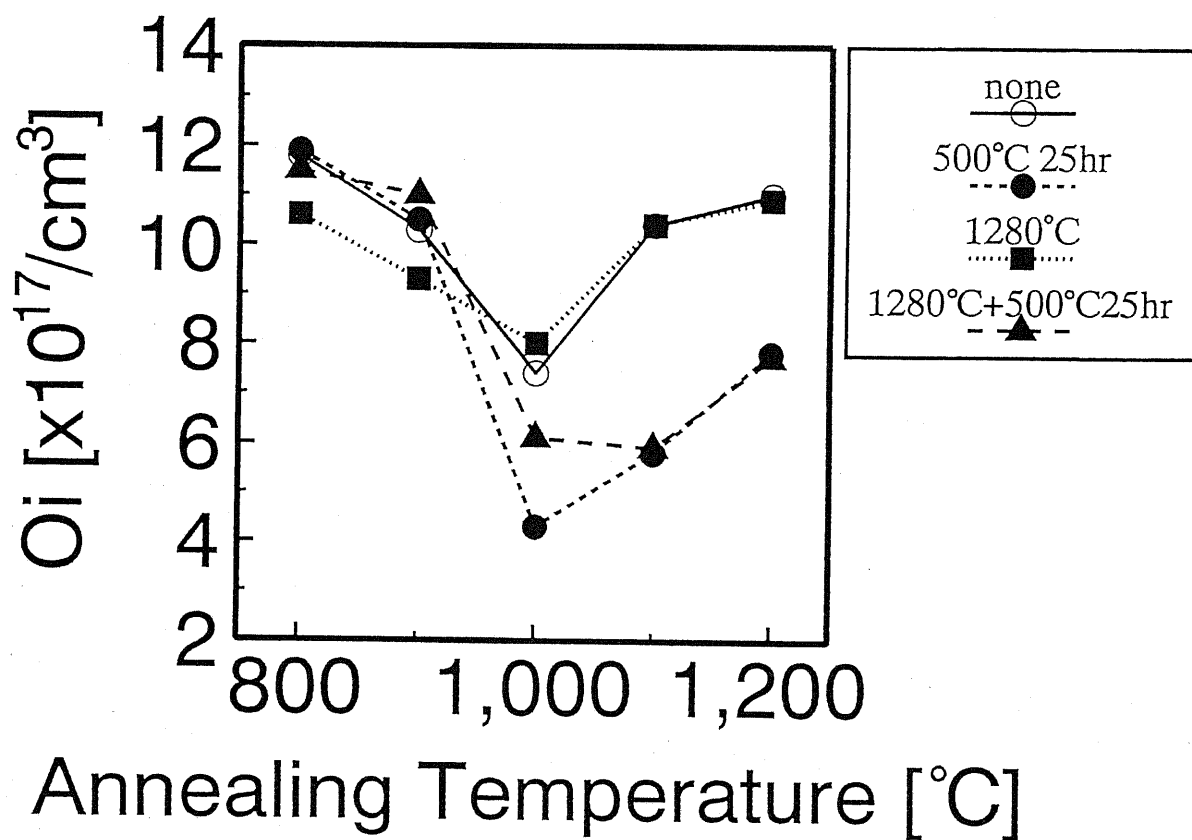


図5-6 再固溶のための溶体化処理後、25時間の熱処理を加えた後の固溶酸素濃度

5-6 第5章のまとめ

第5章では酸素析出核に溶体化処理を加えることで再固溶させ、異なる熱処理によって形成された酸素析出核の性質を調べた。

500°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核と1280°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核では、500°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核の方がサイズの大きい酸素析出核については再固溶しにくいことを明らかにし、同じ温度で形成された酸素析出核も前熱処理が異なるとき、異なる性質のものが形成されることを示した。またサイズの小さい酸素析出核については、逆に1280°C+650°Cで形成される酸素析出核の方が再固溶しにくいことが明らかになった。

これら2つの相異なる性質を統一的に解釈することはできておらず、さらに検討を要する。

第5章の参考文献

- [1] W. J. Taylor et al. Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2007
- [2] P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer Rev. Modern Phys. 61 (1989) 289
- [3] U. Gosele and T. Y. Tan Appl. Phys. A 28 (1982) 79

第6章 酸素析出物からのPL発光

6-1 はじめに

これまでの章では酸素析出物の形成までを検討してきたが、本章では形成された酸素析出物の評価を行う。酸素析出物は形成までの熱処理工程の違いによってさまざまな相のものが存在する。酸素析出物はその相の違いによって形状が異なり、周りのシリコン結晶に与える歪場も異なる。酸素析出物を重金属不純物のゲッターリングサイトとして考えるとき、析出物が伴う歪場は重要である。つまり酸素析出物の形成相の制御と評価が必要になる。

酸素析出物の形成相の評価法としては透過電子顕微鏡(TEM)による直接観察やFT-IRによる吸収スペクトルの測定がある[1][2]。しかしTEMによる観察はサンプルの準備が難しい上、数多くの析出物を観察しなければ結晶全体の評価にはならない。その点FT-IRは測定は簡便であり、スペクトルを見ることで得られる情報も多い。本研究ではそこにFT-Ramanによる室温フォトルミネッセンスの測定をつけ加えることを考えた。

フォトルミネッセンスによる酸素析出物の評価はすでにいくつかの報告がある[3][4]。シリコン結晶に酸素析出物が形成されるとDラインと呼ばれる深い準位の発光が観測される。このDライン発光は結晶中の転位と関係があると考えられている[5]。低温でPL測定を行うとD1、D2、D3、D4というように4つのピークが観測される。この深い準位の再結合過程については現在も議論が続いており、転位芯あるいはその近傍での不純物に関連する光学遷移とする説と[6]、転位そのものが再結合の原因であり、転位芯付近で光学遷移が起きるとする説[7]がある。

しかしながら低温測定ではそれぞれのピーク強度からその欠陥密度を議論することは非常に難しい。それは再結合のプロセスが複雑でありPL強度と欠陥密度の対応が取りにくいことによる。

室温PL測定では、4つの準位のうちもっともバンド端からみて深い準位であるD1ラインのみが観測され、低温に比べて再結合過程もシンプルであるため強度の議論がしやすい[8]。そこでFT-Ramanを用い室温でPL測定を行い、そのPLスペクトルに基づいて酸素析出物の評価を行った。

6-2 深い準位の発光の励起光強度依存性

第3章で述べたようにFT-Ramanを用いてPLスペクトルを測定し、その強度を議論するときにはスペクトルの励起光強度依存性が問題になる。室温フォトルミネッセンスではその再結合のメカニズムが比較的単純であるので以下のように議論することができる[9]。

まず欠陥密度 N_D は欠陥からの発光強度 I_D に比例し、キャリア寿命 τ に反比例するので、

$$N_D \sim I_D / \tau \quad (6.1)$$

の関係がある。このとき、キャリア寿命はバンド端発光強度 I_B を用いて以下の関係式で表される。

$$\tau \sim I_B^{-x} \quad (6.2)$$

$$x=0.5 \quad (\text{強励起状態})$$

$$x=1 \quad (\text{弱励起状態})$$

つまりバンド端発光強度の平方根で規格化できる場合と、バンド端発光強度そのもので規格化できる場合の2通りがある。

6-3 シリコン結晶中の欠陥の発光の励起光強度依存性

3種類の欠陥を生じたシリコンのPLスペクトルを図6-1に示す。(a)はPライン欠陥からのPLスペクトル、(b)は格子間シリコンに起因するとされる欠陥のからのPLスペクトル、(c)はDライン欠陥のPLスペクトルである。すべてバンド端発光が強く観測され、それとは別に見えるのがそれぞれの欠陥に起因する発光である。(a)と(c)は欠陥の発光のピークが受光器の感度のないエネルギー域にあるためスペクトルが切れている。そこでこれら2種類の欠陥の発光強度はそのピークではなく感度のあるエネルギーの1点に固定して求めた。

つぎにそれらのバンド端発光強度および欠陥からの発光強度の励起光強度依存性を図6-2に示す。欠陥の種類によって励起光強度依存性が異なることがわかる。いま注目しているDライン欠陥の生じたシリコン結晶ではバンド端発光強度が励起光強度のほぼ2乗に比例し、欠陥からの発光強度が励起光強度に比例している。Pライン欠陥も同様の傾向を示し、0.85eV発光のみが異なる挙動を示している。

これらの結果からPライン欠陥とDライン欠陥はバンド端発光強度の平方根で規格化すればよく、0.85eV発光はバンド端発光強度そのもので規格化するとよいとわかる。

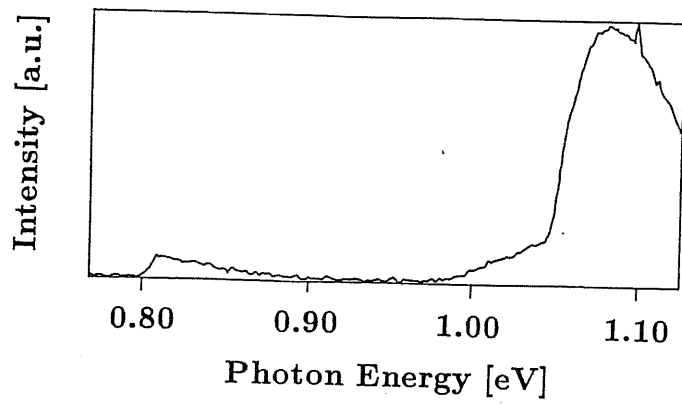


図 6 - 1 (a) プライン欠陥からのPLスペクトル

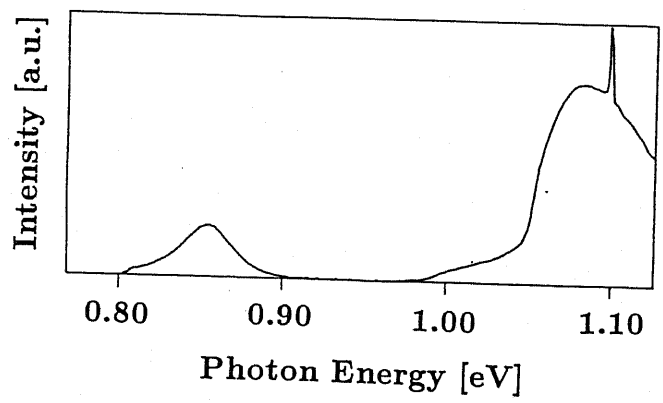


図 6 - 1 (b) 格子間シリコンに起因するとされる欠陥のからのPLスペクトル

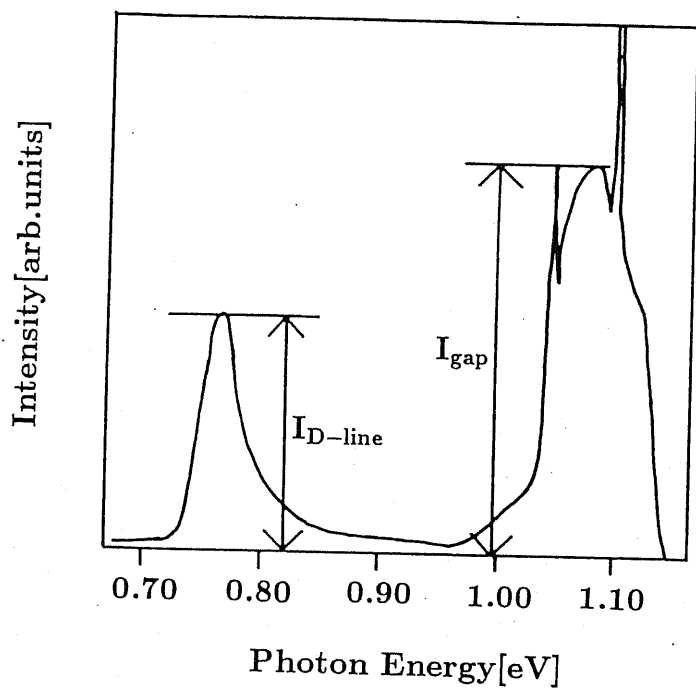


図6-1(c) Dライン欠陥のPLスペクトル

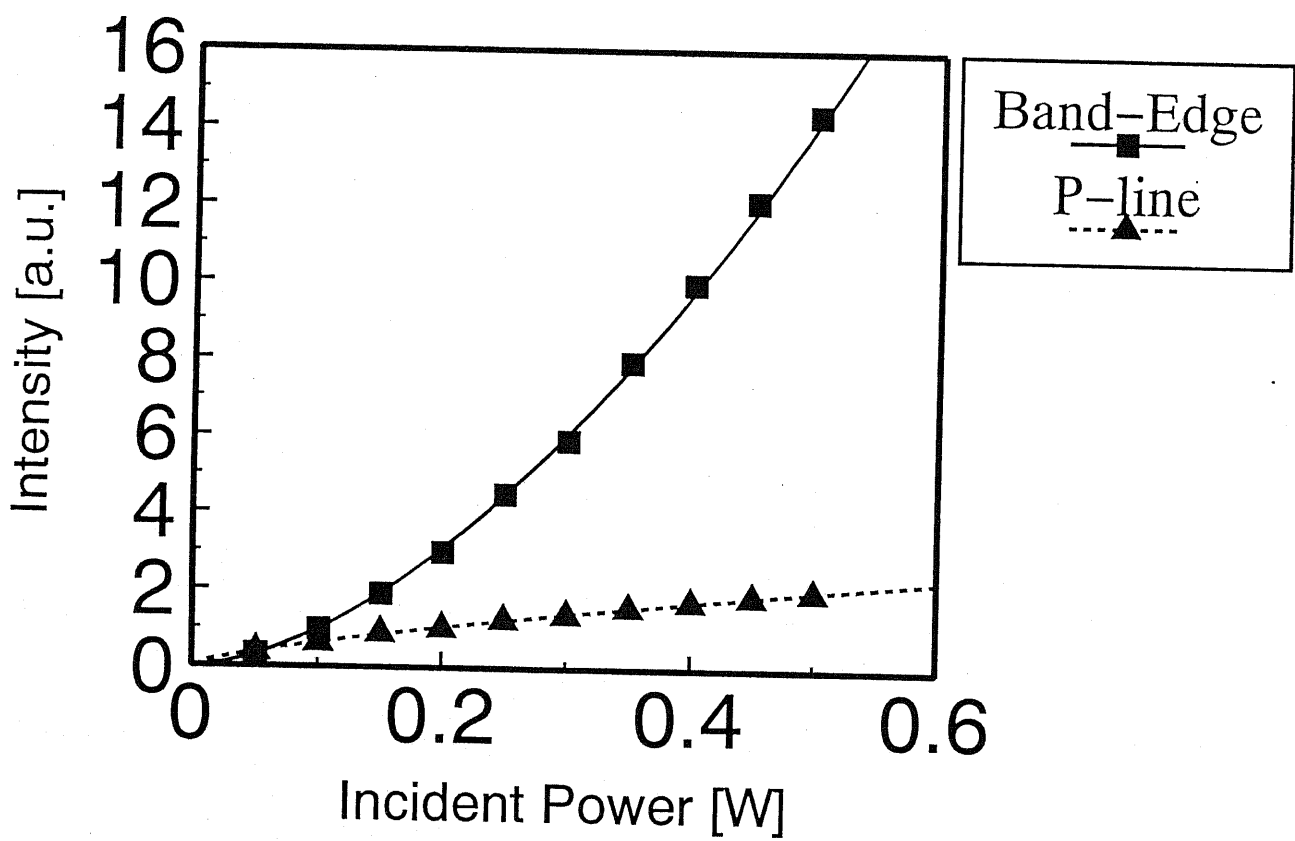


図6-2(a) Pライン欠陥からのPL強度の励起光強度依存性

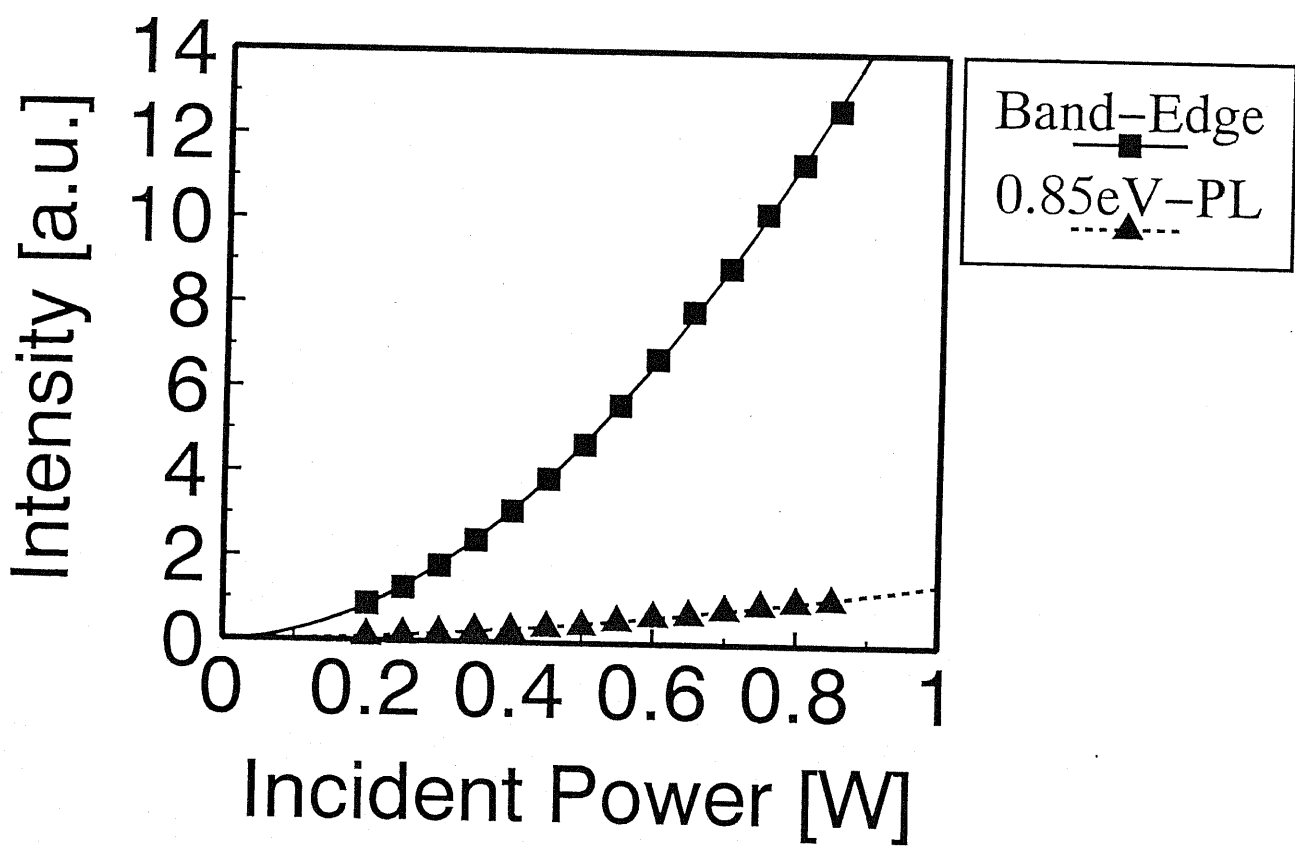


図6-2(b) 格子間シリコンに起因するとされる欠陥のからのPL強度の
励起光強度依存性

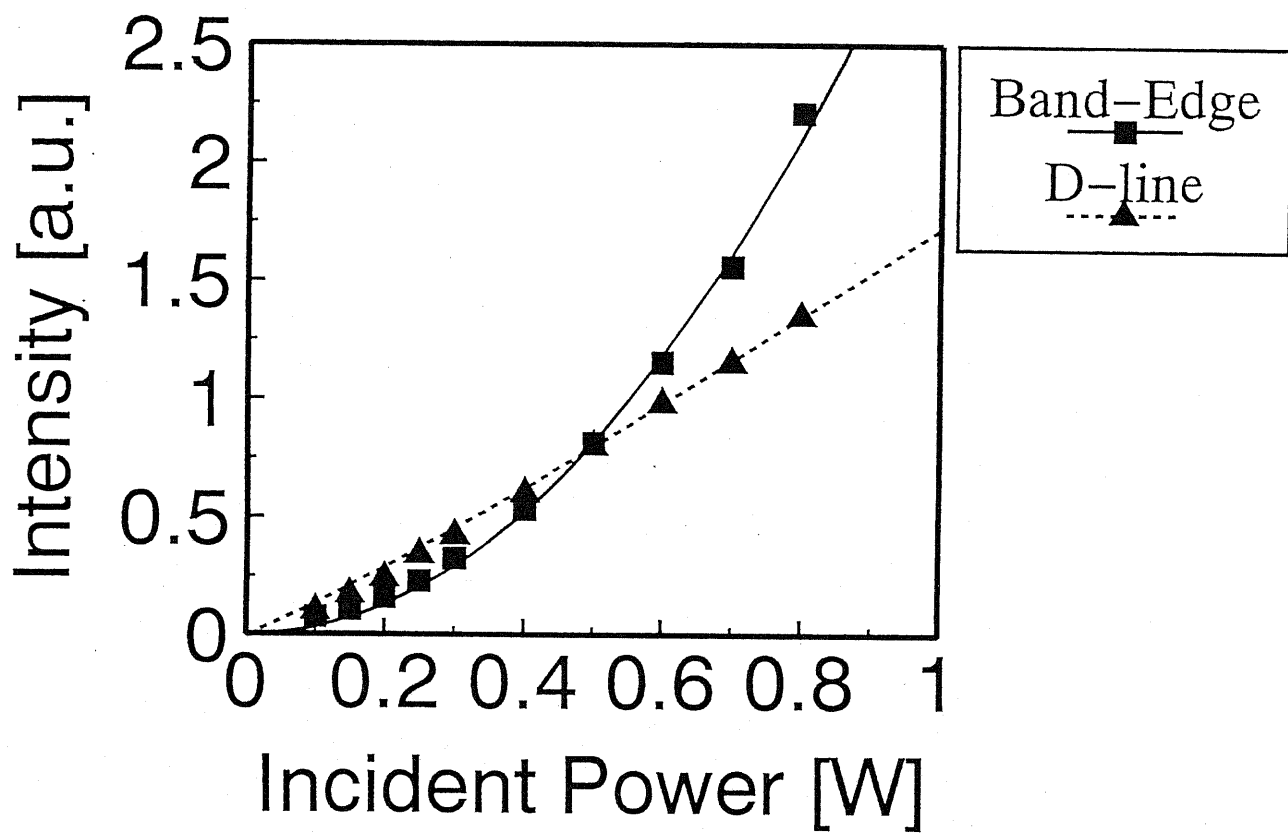


図 6 - 2 (c) Dライン欠陥のPL強度の励起光強度依存性

6-4 フォトルミネッセンス法による酸素析出物の評価

前節で述べた方法で酸素析出物からの発光強度を測定した。用いた試料は第4章で酸素析出核密度の測定を行った500°C5時間+650°C25時間の熱処理によって酸素析出核を形成した後、800°Cから1200°Cの熱処理を行って酸素析出物を形成した試料である。

図6-3に酸素析出物形成のための熱処理時間に対する、規格化後のDライン発光強度を示す。熱処理時間が長くなるにつれ発光強度が大きくなっていくことがわかる。つぎに図6-4にこの規格化発光強度を酸素析出量に対して示す。酸素析出量に対して発光強度が比例していることがわかる。またその直線の傾きは析出物の形成温度に依存している。

ここで最後の析出物形成温度を700°C、750°C、850°Cとした試料を作製した。熱処理後の固溶酸素濃度を図6-5に示す。また酸素析出量に対する析出物からの発光強度を図6-6に示す。これらからもPL発光強度が酸素析出量に比例していることがわかる。

そこでこれらの直線の傾きを求め、熱処理温度に対してプロットした。 $1 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ の析出量に対するPL発光強度の熱処理温度依存性を図6-7に示す。表6-1はこれまでに調べられている酸素析出物の形成温度とその性質を示すものであるが、形成温度が1100°C以上のとき発光は見られなくなる。さらに1000°C以下の場合については形成温度が低くなるほど発光強度が強くなっている。これらは第4章で述べたように析出核密度が大きく異なる。析出核密度と転位密度には正の相関があるため、析出物の形成温度が低くなるほど発光強度が強くなることは妥当な結果といえる。

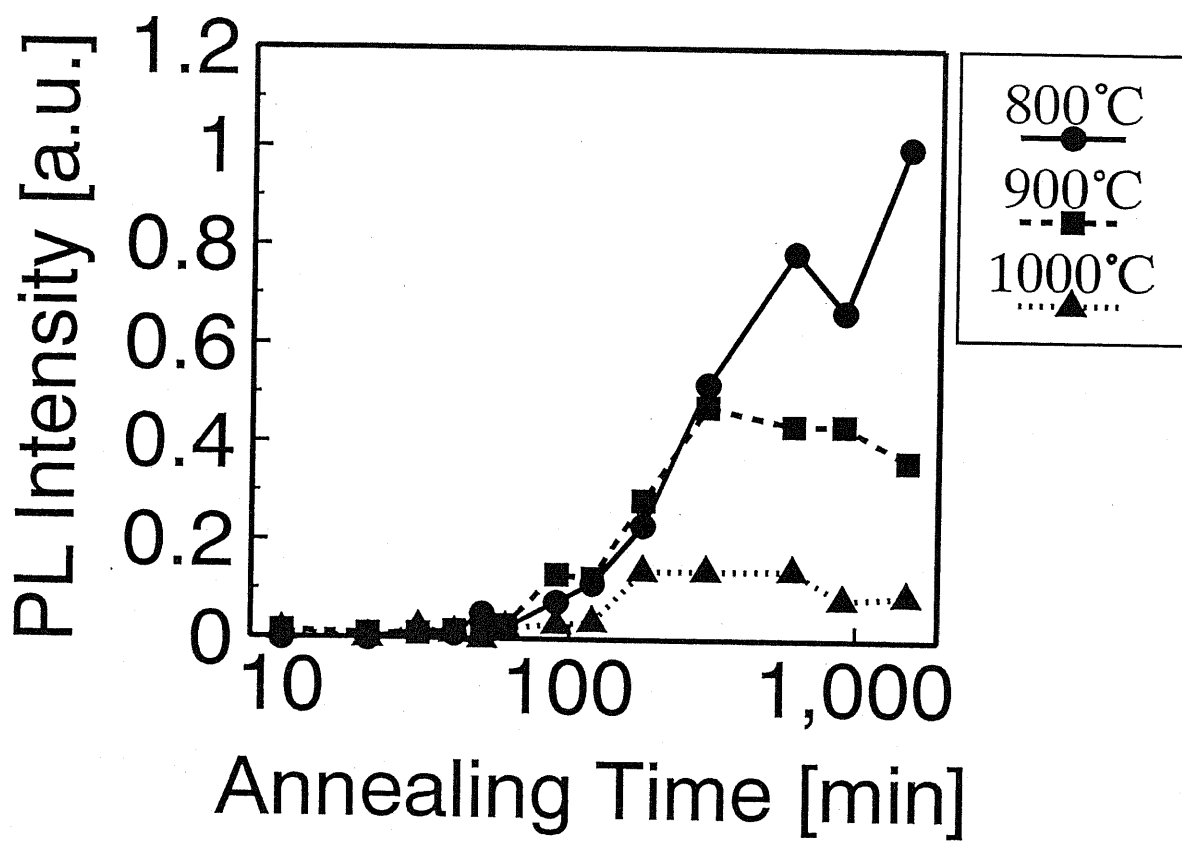


図6-3 熱処理時間に対する発光強度の変化

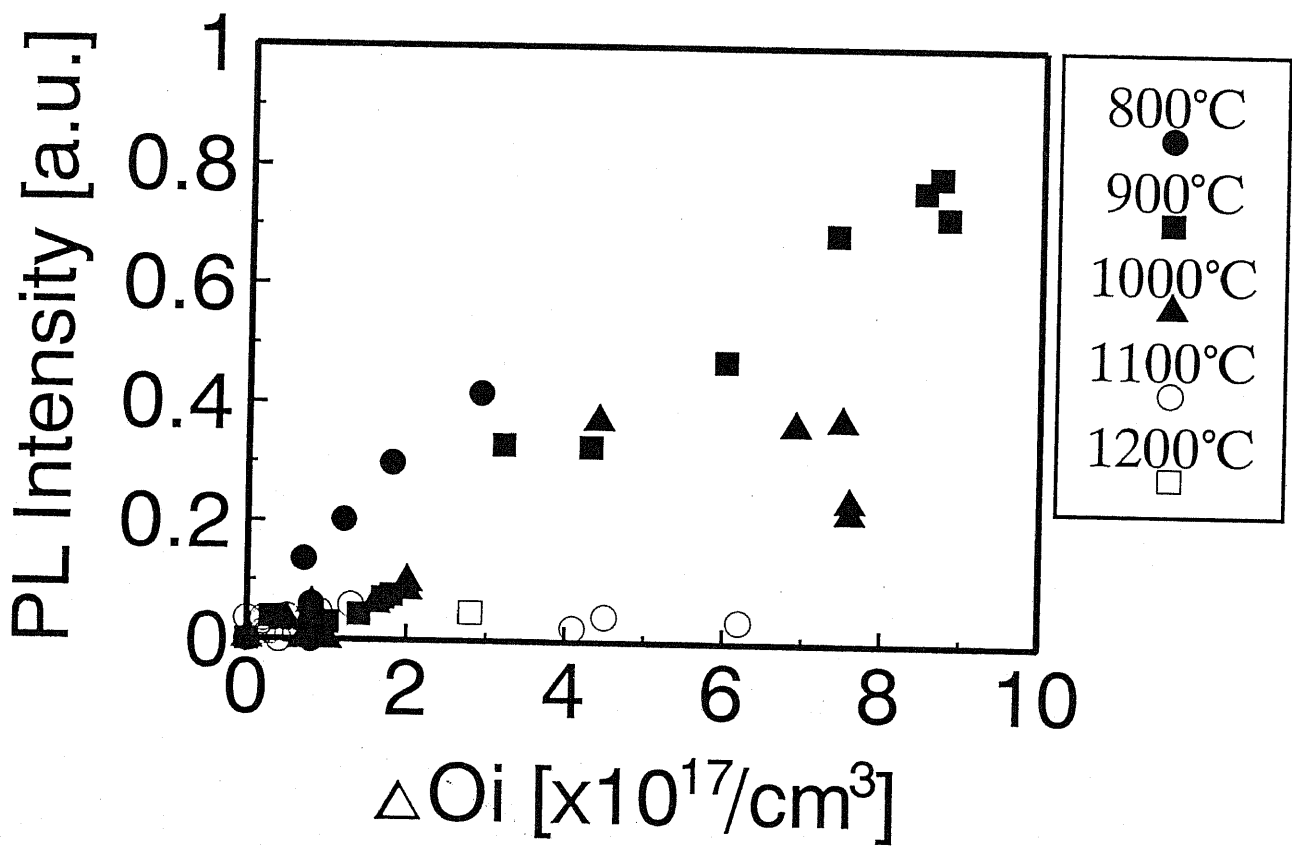


図6-4 酸素析出量に対する規格化した発光強度

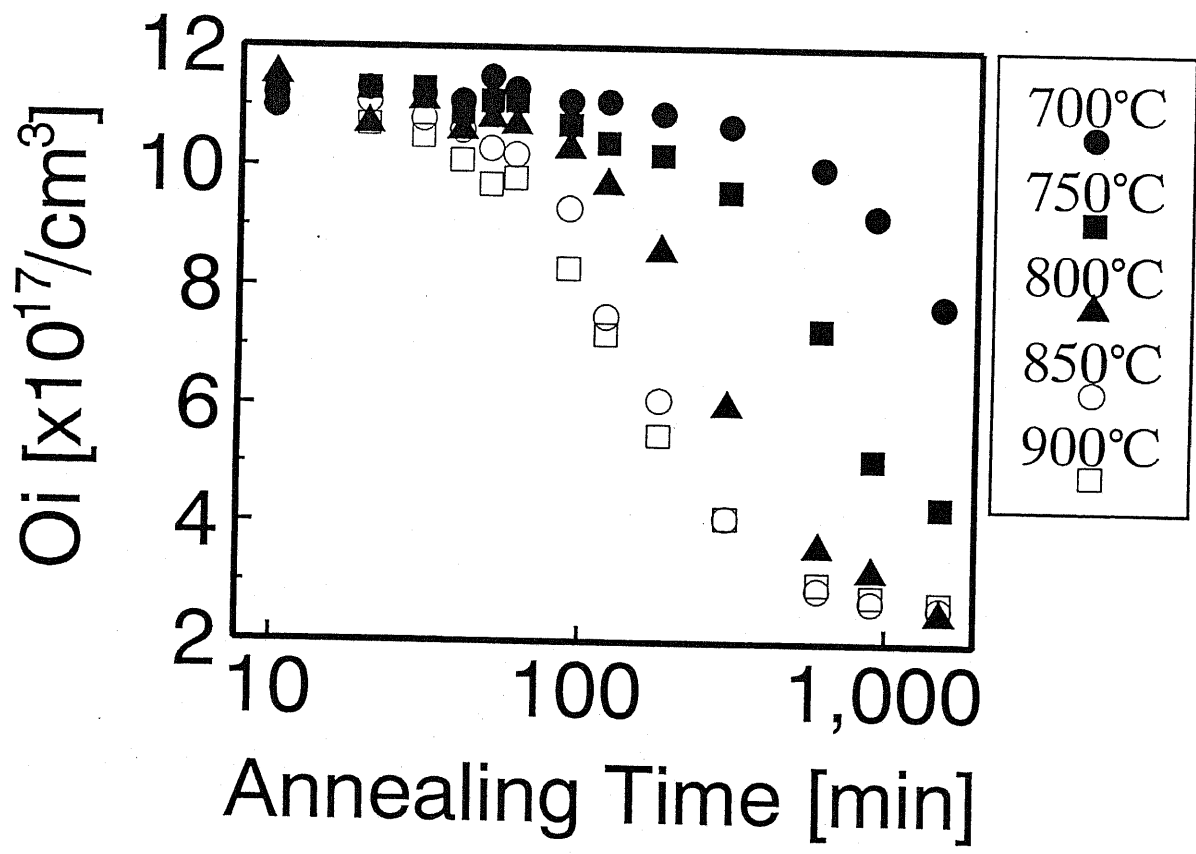


図6-5 低温で酸素析出物を形成したときの固溶酸素濃度

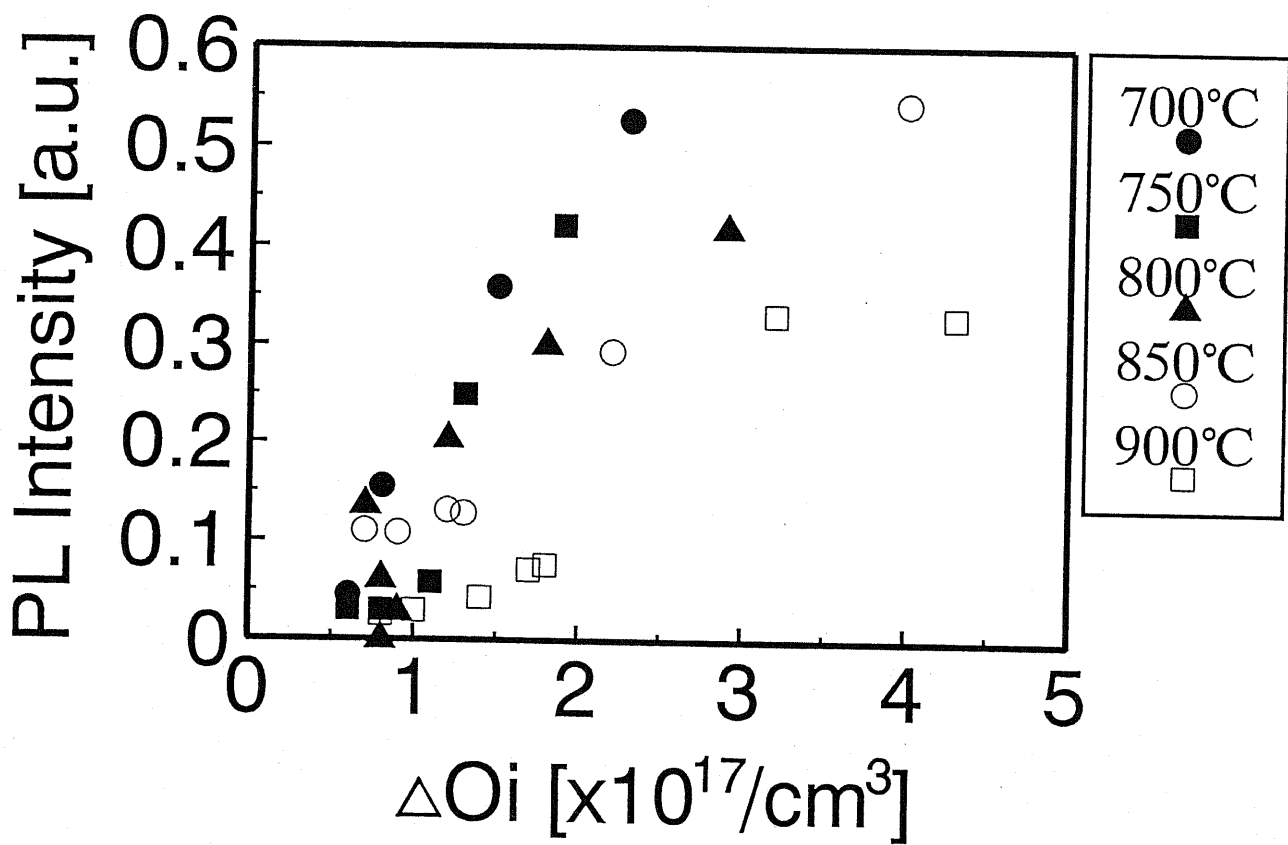


図6-6 低温で形成された酸素析出物からのPL発光強度

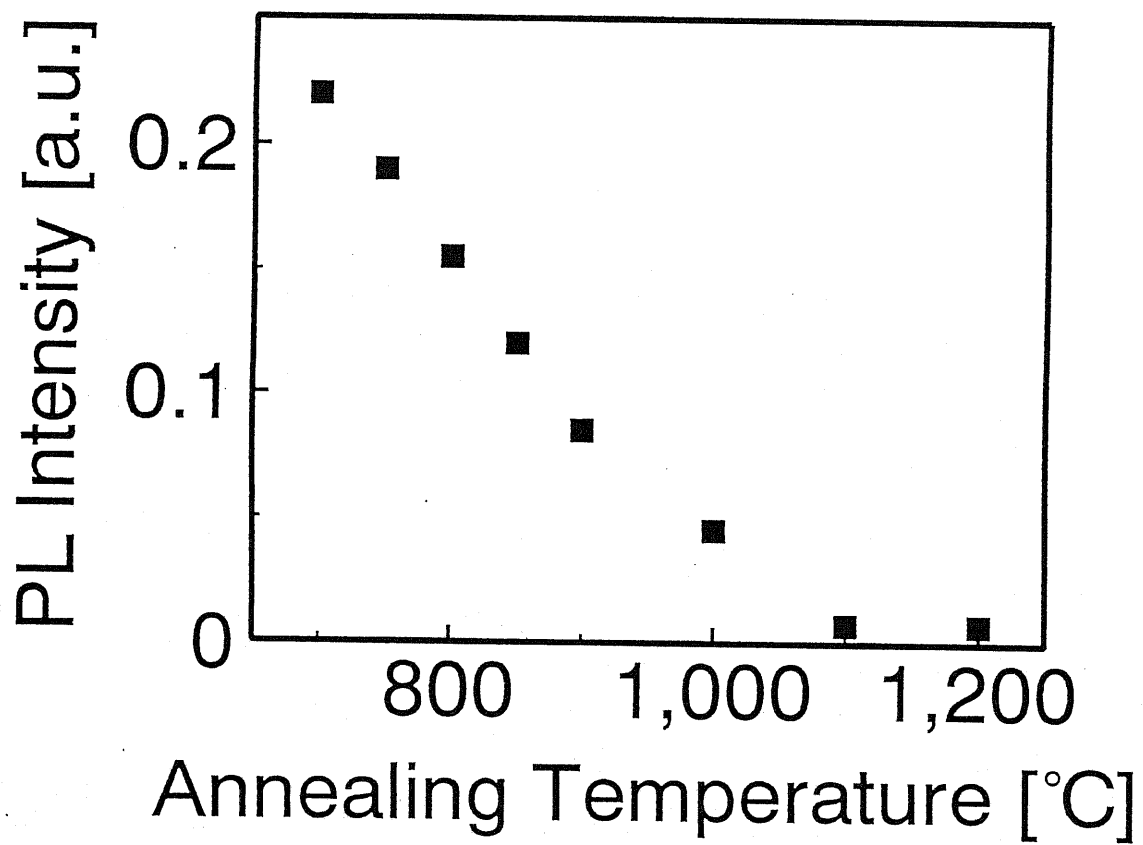


図6-7 析出物の形成温度に対する析出物の発光強度

表 6 - 1 これまでに知られている析出物の性質

Temperature	low(<1100°C)	high(>1100°C)
Crystallinity	crystalite	amorphous
IR absorption	1200cm ⁻¹	<1106cm ⁻¹
Morphology	plate-like	octahedral
PL property	radiative	nonradiative

6-5 第6章のまとめ

本章ではFT-Ramanを用いたPL分光を酸素析出物に応用した。

欠陥からのPL発光強度の励起光強度依存性の検討から、欠陥からのPL発光強度を欠陥密度を反映するものにするためには、Pライン欠陥とDライン欠陥はバンド端発光強度の平方根で規格化すればよく、0.85eV発光はバンド端発光強度そのもので規格化するとよいとわかる。

上の方法によりFT-Ramanを用いたPL分光において、酸素析出物からのPL発光強度の酸素析出量の相関を求め、規格化したPL発光強度が酸素析出量に比例することを示した。またその傾きが酸素析出物の形成温度に依存し、同量の固溶酸素が析出した場合、形成温度が低いほど酸素析出物からのPL発光強度が強いことを示した。

第6章の参考文献

- [1] P. Gawarzewski et al. Phys. Stat. Sol. (a) 85 (1984) 133
- [2] W. Bergholz et al. Phil. Mag. B 59 (1989) 499
- [3] M. Tajima et al. J. Appl. Phys. 51 (1980) 2247
- [4] W. Wijaranakula et al. Appl. Phys. Lett 56 (1990) 764
- [5] N. A. Drozdov et al. Soviet Phys. JETP Lett. 23 (1976) 597
- [6] V. Higgs et al. Mater. Sci. Forum 83/87 (1992) 1309
- [7] Yu. T. Revane et al. Springer Ser. Proc. Phys. 54 (1991) 28
- [8] H. Ch. Alt et al Semi-insulating III-V Materials, Tronto, 1990
Adam-Hilger, Philadelphia and New York (1990) 309
- [9] Y. Kitagawara et al. J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2277

第7章 本研究の結論

本論文ではCZシリコン中の固溶酸素の析出物の核形成及び成長についての研究を行った。本論文の結論は以下の通りである。

(1) 500°C+650°Cの熱処理によって形成される酸素析出核について、0.85[eV]のPL発光準位の起源となる欠陥の形成は酸素析出核の形成と深い相関があり、特にその後の1100°C以上で臨海半径を越える大きさを持つような酸素析出核の形成がこの準位の形成と深い関わりを持つ。

(2) 650°Cの熱処理に対する前熱処理の効果として、500°Cの熱処理は幅広いサイズの酸素析出核の形成を促進し、1280°Cの熱処理は1100°C以上で有効となるようなサイズの大きい酸素析出核の形成のみを促進する。

(3) 500°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核と1280°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核では、500°C+650°Cの熱処理で形成される酸素析出核の方がサイズの大きい酸素析出核については再固溶しにくい。しかしながら、サイズの小さい酸素析出核については、逆に1280°C+650°Cで形成される酸素析出核の方が再固溶しにくい。

(4) 同じ温度で形成された酸素析出核も前熱処理が異なるとき、異なる性質のものが形成される。

(5) 欠陥からのPL発光強度を欠陥密度を反映するものにするためには、Pライン欠陥とDライン欠陥はバンド端発光強度の平方根で規格化すればよく、0.85eV発光はバンド端発光強度そのもので規格化する必要がある。

(6) FT-Ramanを用いたPL分光において、酸素析出物からのPL発光強度をバンド端発光強度を用いて規格化したものが酸素析出量に比例する。

(7) 形成温度が低いほど同量の固溶酸素が析出した場合、形成温度が低いほど酸素析出物からのPL発光強度が強い。

本研究に関連した発表等

(1) 学会誌論文

"Characterization of Czochralski Silicon Wafers Grown at a Low Growth Rate by Photoluminescence Spectroscopy"

Mototsugu HAMADA and Takashi KATODA

: Japanese Journal of Applied Physics

Vol. 35 (1996) pp. 90-93

Part 1, No.1A, January 1996 (accepted for publication)

(2) 大会論文

濱田 基嗣、河東田 隆 「フーリエ変換型ラマン分光器を用いたCZ-Si結晶の評価」 第39回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 31a-ZD-1

(千葉、1992年3月31日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「ルミネッセンス光に基づくas-grown CZ-Siウエハの評価」 第53回応用物理学会学術講演会講演予稿集 18a-ZH-5

(大阪、1992年9月18日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「サーマルドナー及びニュードナーによる発光と酸素析出量の相関」 第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 31p-ZP-5

(東京、1993年3月31日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「格子間シリコンクラスタの発光強度と酸素析出量の相関」 第54回応用物理学会学術講演会講演予稿集 27aZR-10

(北海道、1993年9月27日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「格子間シリコンクラスタの熱的安定性と高速酸素析出現象」第54回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 27aZR-11
(北海道、1993年9月27日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「酸素析出物からのPL発光強度の酸素析出物形成温度依存性」第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 29aZD-3
(神奈川、1993年3月29日)

濱田 基嗣、須藤 信也、河東田 隆 「多結晶シリコンの結晶化における上部金属電極の効果」第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 28pZK-12
(神奈川、1994年3月28日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「650℃で形成される酸素析出核の前熱処理条件依存性」第55回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 20aMH-11
(愛知、1994年9月20日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「650℃で形成される酸素析出核の前熱処理条件依存性(Ⅱ)」第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 28aZW-11
(神奈川、1995年3月28日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「650℃で形成される酸素析出核の前熱処理条件依存性(Ⅲ)」第56回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 27aST-14
(石川、1994年9月20日)

(3) 研究会論文

濱田 基嗣、河東田 隆 「フーリエ変換ラマン分光器を用いたルミネッセンス光測定によるCZ-Si単結晶の評価」

電子情報通信学会技術研究報告 Vol.93 No.46 p31-38 ED93-27

(愛知、1993年5月21日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「PL分光法によるCZ-Si中の格子間シリコンクラスタの評価」

日本結晶成長学会バルク成長分科会第20回研究会資料 p6-10

(東京、1994年2月17日)

濱田 基嗣、河東田 隆 「フォトルミネッセンス法によるシリコン結晶中の微小欠陥の評価」

電気学会研究会資料 電子材料研究会 EFM-94-16

(東京、1994年10月17日)

謝辞

本研究は東京大学工学部電子工学科、河東田隆助教授の指導のもとに平成 5年 4月より平成7年12月まで、博士課程の研究として行われたものである。

河東田 隆 助教授には研究を進めるにあたり、有益な指導及び助言、多大な叱咤激励を賜ったこと、感謝いたします。

岸 真人 助手には研究での助言のみならず、研究室での装置器具の使用法から研究姿勢に至るまで、氏からから学び得たものは枚挙に暇がなく、氏あっての研究室であり、我が研究であることは疑問の余地のないところであります。ここであらためて感謝の意を表します。

研究室の先輩、後輩のかたがたにも大変お世話になりました。

花尻 達郎氏には理論的側面及び多分野な研究の最新の話題など、どうしても目先のことにとらわれがちな私の研究の幅を広げる意味でとてもお世話になりました。また私の研究に関しても既成概念にとらわれることなく意見を聞かせていただき大変参考になりました。

杉浦 政幸氏には菅野研究室での卒論時代からお世話になり、河東田研究室においても有益な討論を数多くしていただき、大変ありがとうございました。現在の私の研究における多くの技術は氏に卒論時代に教わったことが根底にあります。その意味で大変感謝しております。

武田 英樹氏にはおもに氏の専門である化合物半導体について多くのことを教えていただきと共に私の研究の相談にもものっていただきました。また研究室においても進んで仕事を引き受けて下さる氏のおかげでずいぶん楽をさせていただきました。大変ありがとうございました。

山口 大輔氏、木村 康男氏、馬場 聡氏、魚住 宜弘氏は、とかく単調になりがちな学生生活の中で刺激を与えられる存在でした。その意味でずいぶんと救われたと思います。ありがとうございました。

また卒論生として研究生活を共にした、高杉 親知氏、中村 洋介氏、大道 昭氏、真尾 晶二氏、海老名 裕仁氏、香西 昌平氏、杉山 和之氏にも研究を進める上で大変お世話になりました。

富永 有子さん、安田 順和さん、年吉（旧姓橋川）奈名さんにも大変お世話になりました。大変ありがとうございます。

同じ物性デバイス系の研究室である多田中野研究室、西永田中研究室、鳳藤島研究室のかたがたにもお世話になりました。特に西川 剛志氏には研究をすすめる

上で大変お世話になったのでここで感謝の意を表したいと思います。

本研究で用いた試料は信越半導体（株）のご好意により提供していただいたものです。山岸 浩利氏、飯野 栄一氏には私のわがままな要請に応え試料をお送りいただくとともに、大変有益な助言及び情報をご提供いただき感謝の気持ちでいっぱいです。

本研究中の FT-Raman の測定はすべて日本電子（株）において装置をお借りして行ったものです。村石 修一氏、川内 伸晃氏、山口（旧姓大坪）あさみ氏にはご多忙中、測定において大変お世話になると共に、有益な討論をしていただきました。大変ありがとうございました。

この博士課程3年間を含め、9年間の大学生活は長かったようでもあり、短かったようでもありますが、両親にとっては長かったことと思います。長い間私の研究生生活をささえてくれた両親に心から感謝します。