半導体用高純度シリコン ——多結晶から単結晶へ——

安 部 靖 彦*

第2の産業革命といわれる、エレクトロニクス・システムの発展は、半導体素子の発達に支えられている。その半導体素子は、ほとんどすべて、高純度シリコン単結晶が出発材料である。人間の知的活動を支援する、半導体素子の基礎物質が、地殻中で最も普遍的な元素であるというのは、まことに妙なる天の配剤というべきであろう。

1. ゲルマニウムからシリコンへ

(1) 半 導 体

半導体とは、常識的には電気抵抗率が金や銅等の良導体と、ガラスやマイカ等の絶縁物との中間の値を持っているものを指すが、ゲルマニウムやシリコン等のダイヤモンド型構造、あるいはガリウム・ヒ素のような閃亜鉛鉱型構造の単結晶において、量子力学的に、固体内電子のエネルギー帯構造モデルから導かれる性質である。従って先ず第1に、上記の構造の単結晶であることが必要で、そのためには非常に高純度であることを要求される。表1に主な半導体物質の性質を示す。

表1 Ge・Si・GaAs の性質。

種類	族	原子量	融点 (K)	禁止 帯幅 (eV)	誘電 率	移 動 度 (cm ² /V・s)	
						電子	正孔
Ge	Ⅳ	72.6	1213	0.65	15.7	3800	1800
Si	Ⅳ	28.1	1693	1.1	11.7	1300	500
GaAs	Ⅲ-Ⅴ	72.5	1513	1.3	—	5000	200

(2) ゲルマニウム - シリコンの比較

1948年に、Bell 電話研究所が、点接触型ゲルマニウム・トランジスタ(Tr)を発明し、半導体時代が始まっ

た。ゲルマニウムはシリコンと比べると、極めて希少な元素であるが、還元し易く、融点が低く、熔融金属の精製が容易であり、また荷電担体の移動度も高いことが、半導体としても先ず登場した大きな理由であった。しかし表2に見るように、p-n 接合型 Tr の発明を経て、ブレナー Tr が出現すると、半導体素子の基盤は、ゲルマニウムからシリコンへと急速に変って行った。これはシリコン単結晶の表面に形成される SiO₂ 膜が、p-n 接合の特性安定化をもたらし、写真食刻技術によって、微細加工と大量生産を可能にしたからである。またこの SiO₂ 膜は、MOS-Tr(Metal Oxide Semiconductor)という新しい半導体素子構造を出現させ、シリコン半導体素子の分野拡大を一層促進し、逆に強固な酸化膜を形成し得ないゲルマニウム半導体の退場を決定的にした。

(3) シリコンの時代

シリコンは酸素と結合して地殻の75%を占め、資源的な制約は全くない。この強固な酸化物は、先ず図1のアーク炉で炭素により還元される⁽¹⁾。98~99%と高い純度の珪石を原料とし、木炭等の高純度の還元剤を用いても、得られる金属シリコンは98~99%の純度で(表3)、半導体用にはさらに幾何もの高純度化が必要である。金属シリコンを微粉碎し、酸洗で純化する方法等も提案されたが⁽²⁾、半導体用には遠く及ばないものであった。金属シリコンを半導体用シリコンにまで純化するには、折角元素の形になったものを、再び液体または気体の中間化合物に化学変化させて、蒸留や吸着等の物理的な、あるいは附加化合物の生成等の化学的な精製により不純物を除去し、高純度還元工程により多結晶シリコンにすることが必要である。

* 信越半導体株式会社常務取締役

Pure Silicon for Semiconductor—From Polyto Improved Single Crystals; Yasuhiko Abe(Shin-Etsu Handotai Co. Ltd. Tokyo)

Keywords: semiconductor, silicon, single crystals, purification, crystal growth

1984年4月11日受理

† III族元素を添加した単結晶シリコンはp型半導体となり、V族元素を添加するとn型半導体となる。1つの結晶の中にp型とn型の半導体が接している所をp-n接合といい、整流作用に始まる半導体動作の基本構造である。

表 2 半導体素子の進歩.

年度	半 導 体 素 子	基 盤	
1948	(1) 点接触型・Tr	Ge	
1950	(2) 接合型・Tr	Ge	
1957	(3) 接合型・Tr	Si	
1958	(4) 集積回路・IC	Si	
1959	(5) プレナー型・Tr	Si	
1962	(6) MOS 型・Tr	Si	
1970	(7) LSI	Si

珪石やコークスの中に埋め込まれた炭素電極をもつアーク炉内の反応を示す

図 1 金属級シリコンの製造模式図.

2. 多結晶シリコン

(1) 各種多結晶シリコン製造法の競争

1949 年, Lyo らにより, 四塩化シリコンの亜鉛還元法

表 3 発光分光分析による金属級シリコンの純度.
(原子 ppm)

不純物	原料シリコン
Al	1570 ± 580
B	44 ± 13
Cr	137 ± 75
Fe	2070 ± 510
Mn	70 ± 20
Ni	27 ± 28
P	28 ± 6
Ti	163 ± 34
V	100 ± 47

が発表され, Du Pont 社による半導体用シリコン多結晶の工業的製造が始まった. しかし純度や生産性は満足できるものでなく, 表 4 に示す如く, 数多くの方法が提案され, 純粋性と生産性とを競い合った.

四塩化シリコンは, 製造費は安い, PCl_3 や AsCl_3 等の不純物の分離や, 水素 (H_2) による還元が難しい.

表 4 各種シリコン多結晶製造方式.

シリコン原料	還元剤	析出基体	企業名(研究, 操業年次)	特 長	欠 点
SiCl_4 + $2\text{Zn} = \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$	Zn	石英管壁	Du Pont 社 (1951-1962)	最初の半導体用多結晶シリコン	(1) 針状結晶で単結晶化にはもう一工程要 (2) Zn や SiO_2 よりの不純物混入多し
+ $2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$	H_2	タンタル・ワイヤー	Bell lab (1955)	高 純 度	生産性低し
		石 英	Eagle Picher 社 (1957-1961)	?	生産性低し
+ $2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HI}$	熱分解	タンタル	Foot Mineral 社 (1954)	SiI_4 は B, P の除去ができる	多量の沃度が必要 ↓ 生産コスト高い ↓ 再汚染の危険あり
	H_2	石 英	Sylvania 社 (1957)		
		シリコン	General Electric 社 (1960)		
+ $\text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$	H_2	石英管壁	Pechiney 社 (1951-1964)	中空円筒型	あまり高純度でない
		シリコン棒	Siemens 社 (1957→)	高純度, そのまま単結晶化工程に使える	
SiH_4 = $\text{Si} + 2\text{H}_2$	熱	石 英	S.T.C. 社	高 純 度	生産コスト高い
		タンタル→シリコン	小松電子 (1960→)		

モノシラン (SiH_4) は高純度化に有利で、還元も容易であるが、空気に触れると爆発性を示し、深冷に費用がかかり、また製造費が高いことが難点である。中間的なトリクロロシラン (HSiCl_3) は還元が楽で、蒸留による不純物の分離も容易である。このため最近では大部分の半導体シリコン多結晶は、トリクロロシランを中間原料としている。

還元剤は、Du Pont 法の亜鉛では、高純度化が難しいが、 H_2 は液化深冷分離、吸着、あるいはパラジウム膜拡散により高純度化が容易である。

析出基体は初期の石英管内壁上では、不純物の汚染が大きく、また析出状態が針状あるいは中空円筒状では、次の単結晶工程で直接使用できないが、シリコン芯棒を使う Siemens 法は、上記の難点を完全に解決するものである。

(2) Siemens 法

(i) トリクロロシランの合成：金属シリコンを粉末とし、塩化水素ガスによる流動層で、塩化水素 (HCl) と反応させる。表 5 の式 (2) により図 2 の装置を用いる。使用する HCl は有機物の含有量を極力少なくしなければならない。

(ii) トリクロロシランの精製：図 2 の泡鐘型トレーまたは充填塔形装置で精留すると、リン (P) 含有量が 0.45 ppt†、ホウ素 (B) 含有量が 0.13 ppb 程度の単結晶

表 5 基本反応式。

反 応 式	反応温度 (K)	反応装置	所要電力 (kWh/ kg·Si)
$\text{SiO} + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ (1)	~1673	アーク炉	14
$\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$ (2)	653~673	流動層炉	—
$4\text{HSiCl}_3 = \text{Si} + 3\text{SiCl}_4$ (3) $\text{HSiCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$ (4)	1173~ 1423	シーメンス炉	100~400

図 2 トリクロロシラン合成・精製装置。
流動炉 $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$ 。
精溜塔 第1塔 低沸分カット
第2塔 高沸分カット

シリコンを育成できるトリクロロシランを得ることができる。現在では表 6 に一例を示す化学処理を併用して、もう一桁純度の高いトリクロロシランが製造されている。

(iii) 多結晶シリコン生成反応：Siemens 法多結晶シリコン生成反応は、図 3 に示すように、石英鐘型容器内にシリコン細棒を組み立て、純水素で置換し、細棒に通電して 1323~1423 K (1050~1150°C) に保ちながら、 H_2 で希釈したトリクロロシランを供給する。高温のシリコン細棒の表面のみにシリコンの析出が起り、シリコン棒は次第に太くなる。底盤は下側を水冷した銀を使用している。この方法の特長は、多結晶の析出基体としてシリコンの細棒を、高温の他物体から離して使うことである。タンタル (Ta) リボンでは、Ta 金属自身からの不純物汚染があり、また単結晶化に当っては、Ta を取り除く工程を要し、さらに汚染の危険もある。シリコンの細棒を析出基体とすれば、太くなった多結晶棒はそのまま単結晶工程に移せる。ただシリコンは Ta 等の金属と違い、展性・延性等が全くなく、通常の冶金学的手段では、細棒や線にできない。Siemens 社では図 4 のように、シリコン多結晶棒の上端に、高周波誘導加熱で融体を作り、この融体から単結晶を作るのと同じ手法でシリコンの細棒を引き上げて析出基体とした。析出物は純粋なので、細棒作りと多結晶析出とを繰返せば、不純物濃度は $(d^2/D^2)^n$ の率で減少させることができる。

(3) 不純物の分析

(i) 伝導性不純物：半導体シリコン単結晶は、極く微量のⅢ族 (B, Al, Ga 等) あるいはⅤ族 (P, As, Sb 等) の不純物を添加して、所望の導電型と抵抗率を与える。Ⅲ族不純物は p 型半導体に、Ⅴ族は n 型半導体を与える。半導体の抵抗率制御を確実にするために原料多結晶は、Ⅲ族、Ⅴ族の不純物濃度をできるかぎり低くしなければならない。これは丁度、正確で美しい絵を描くためには、用紙は純白でなければならないのと同じである。

これらの微量不純物の分析は従来の化学分析の域を超えており、単結晶にして電気的な抵抗率の測定値から推定する⁽³⁾。しかしⅢ族とⅤ族の不純物が混在している時は、その濃度差が分かるだけで、両者を独立に分離して知ることはできない。これに対し、液体ヘリウム温度の単結晶試料に、レーザー光を照射し、そのフォトルミネッセンスをスペクトル分析すると、図 5 のように独立して、P, As, B, Al を分析することができる。しかも検出限界は ppt††前後という非常に高感度である⁽⁴⁾。

(ii) 重金属不純物：高純度シリコン中の微量重金属は、原子炉内で試料に中性子を照射し、放射される α 線

† part per billion (10^{-9}).

†† part per trillion (10^{-12}).

表 6 不純物除去法.

No.	原 理	対 象	除 去 物	内 容	特 許	所 属
1	吸 着	SiH ₄	B, P-Compd	結晶性ゼオライト	36-1774	UCC
2	有機物と Complex	SiH ₄	B	アンモニア, アミンと錯化合物	36-9416	UCC
3	〃	HSiCl ₃	B-Compd	アントラキノンまたはその誘導体含有の鉱酸で処理	37-1702	ゴールドウントミルベル(独)
4	〃	SiCl ₄	B	酸アミド(ベンズアミド, N-N-ジフェニルアミド等)	38-7305	工業技術院
5	無機物と Complex	HSiCl ₃ GeCl ₄	P-Compd	ハロゲン+Pb, Ti の四塩化物で沈殿	38-3653	ペシネーコンパニー(仏)
6	〃	HSiCl ₃ SiCl ₄	PCl ₃	オートクレーブ中, Cu 粉加熱	38-22262	工業技術院
7	〃	HSiCl ₄ SiCl ₄ GeCl ₄	B	アルカリまたはアルカリ土類金属のフッ化物(NaF)	42-27247	東海電極
8	有機物と Complex	HSiCl ₃ SiCl ₄	P	ハロゲン化ホウ素添加	39-12247	Siemens
9	〃	〃	P, B	Cl ₂ +AlCl ₃ 添加	42-14695	Western Electric Co. Inc.
10	〃	HSiCl ₃	PCl ₂	FeCl ₃ or MgBr ₂ +phNO ₂ 添加蒸留	46-22731	チ ョ ン
11	〃	〃	PCl ₃	PCl ₃ +SbCl ₃ →Complex ph ₃ CCl を加えて蒸留	46-22732	チ ョ ン
12	無機物と Complex	〃	P, As (5 価)	I ₂ を加えて蒸留	46-804	UCC
13	有機物と Complex	HSiCl ₃ SiCl ₄	P, B	ph ₃ N, phN(Me) ₂ 添加 P, B を高沸化	特開 49-74199	三菱金属
14	無機物と Complex	〃	P, As Compd	Cu or Ni 粉(100 mesh)充填 反応管中で精製, 723-873 K	53-23793	三菱金属
15	有機物と Complex	HSiCl ₄ HSiCl ₃ SiCl ₄	POCl ₄	ベンズアルデヒド誘導体添加	特開 57-34012	信越化学

のスペクトル分析により, 始めの原子の種類と濃度を知ることができる. 感度も 10~100 ppt と高い(図 6).

(4) Siemens 法の改善

(i) 電力使用量の改善: 本法は高純度の多結晶を得るには優れた方法であるが, 初期には電力消費量の極めて大きい反応であった(表 7). しかし反応自体の吸熱量は小さく, 所要のエネルギーの大部分は反応温度を維持するための輻射エネルギー損失である. 電力使用量の改善のために多くの提案が為され, エネルギー使用量が減少し, 1985 年の最先端の技術では表 7 のようになることが予想される. 次のような特許が出願されている.

(a) 多数本立てにして輻射エネルギーを相互利用する. Siemens 社(特公昭 43-22481).

(b) 水冷金属鐘にて輻射エネルギーを閉じ込める. 大

阪チタニウム(特公昭 39-28020) 100 kWh/kg·Si.

(c) 高圧反応にて単位時間当りの析出速度を増す. Wacker(USP 4,179,530) 50 kWh/kg·Si.

(d) 流動層反応で反応表面積を大きくし, 単位時間当りの析出量を増す. 信越化学(特公昭 35-18555). 30 kWh/kg·Si, 図 7.

(ii) トリクロロシラン利用率の向上: 反応器に送入されたトリクロロシランは, 巨視的には表 5 の(4)水素還元反応と, 熱分解反応(3)を併せた反応を起す. 送入されたトリクロロシランの $\frac{1}{3}$ がシリコンに, $\frac{1}{3}$ は未反応のまま, $\frac{1}{3}$ は四塩化シリコンとなって排出される. 最近では四塩化シリコンの再使用が考案され, 高圧(30 atm), 773 K(500°C)で銅触媒添加のシリコン粒子と反応させて 20-30% のトリクロロシランを得る U.C.C 社法と, 常圧で 1373 K(1100°C)に加熱し SiCl₄ から HSiCl₃ へ変

図3 高純度シリコンの析出(Simens 法).

不純物濃度減少

$$\frac{C_n}{C_0} = \left(\frac{d^2}{D^2} \right)^n$$

図4 芯細棒の引上げ.

化させ、0.05 秒以内に 573 K (300°C) に急冷し、37% の H_2SiCl_3 を得る Degussa 社法 (特開昭 48-95396) とがある。これらの方法を有効に実施すれば、塩素と水素はすべて循環使用でき、金属シリコンのみを補充すれば良い。かくして 1985 年には表 7 のように製造費の大幅な低減が期待できる。この表で直径、質量の発展や純度の向上を比較する時には、 $\frac{1}{4}$ 世紀の間の進歩が如何に大きいものであるかを知り得る。なお初期の多結晶シリコン製造の化学については、瓜生⁽⁵⁾の講義を参照されたい。

3. 単結晶シリコン

シリコンの単結晶は、図 8 に示すようにシリコン原子

不純物濃度

$B = 4.2 \times 10^{19} \text{ 原子} \cdot \text{m}^{-3}$ $|N_d - N_a| = 1.58 \times 10^{20}$
 $P = 2.1 \times 10^{20} \text{ 原子} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{原子} \cdot \text{m}^{-3}$
 $As = 1.0 \times 10^{19} \text{ 原子} \cdot \text{m}^{-3}$ $\rho = 2.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$
 検出限界 $\text{原子} \cdot \text{m}^{-3} (\text{原子 ppb})$

B	$5 \times 10^{16} (0.001)$
P	$1 \times 10^{16} (0.0002)$
Al	$1 \times 10^{17} (0.002)$
As	$1 \times 10^{17} (0.002)$

図5 フォト・ルミネッセンス・スペクトル.

図6 中性子放射化分析

(5.76 ks=2.6 R, 232.28 ks=2.7 d)

- ① 原子炉 ② 熱中性子
- ③ Ge-検出器 ④ 多重エネルギー分析器
- ⑤ その他の元素 ⑥ 放射性同位元素
- ⑦ 種々の放射性同位元素から出る夫々固有のエネルギーを持った多くの γ -線
- ⑧ 中性子放射変換ドーブされた Si-結晶

が 4 本の共有結合で結び合った整然たる立体配置である。微細な単結晶の無秩序な集合である、多結晶[†]を一度熔融体にして、種単結晶に倣って固化させると大きな単結晶を作ることができる。単結晶棒と多結晶棒との間に融体を作り、この融体を上方に移動させる Floating Zone (FZ) 法と、融体をルツボで保持し、この融体に種

[†] 析出速度を大きくすると多結晶状になる。

表7 多結晶シリコン生産の進歩.

項 目		1 9 6 0 年	(1985年)	倍率	改 善 手 段
純 度	P：濃 度	0.5 ppm	0.05 ppm	1/10	蒸留および附加化合物反応石英ペルジャーの低B化原料の低C化
	B：濃 度	0.2 ppm	0.02 ppm	1/10	
	C：濃 度	2-3 ppm	<0.1 ppm	1/20	
	金属不純物	—	~100 ppt		
形状質量	直径	20 mm	150 mm	×7.5	大型反応器 長尺芯棒
	長さ	350 mm	2000 mm	×5.7	
質量	質量	260 g/本	82 kg/本	×300	
	1年間当りの生産量	50~80 t	~5000 t	×100	
原単位・製造費	電力原単位	600 kWh/kg・Si	50 kWh/kg・Si	1/12	貴金属ペルジャー 高速反応 多数本立て
	電力料金	5 円/kWh	20 円/kWh	×4	
	電力費	3 円/g・Si	1 円/g・Si	1/3	
	T.S. 原単位	23 kg/kg・Si	20 kg/kg・Si		TS：HSiCl ₃ (1) 未反応 HSiCl ₃ の再利用 (2) 生成 SiCl ₄ の HSiCl ₃ への変換
	T.S. 単価	300 円/kg	200 円/kg	2/3	
製造費	T.S. 費円	7 円/kg・Si	4 円/g・Si	4/7	
	多結晶製造費 円/g	(3円+7円)×3 =30円	(1円+4円)×2 =10	1/3

図7 流動層反応(信越化学特公昭35-18555)。

図8 シリコンの結晶格子。

単結晶を浸し、徐々に上方に上げ、その下方に単結晶を作る、Czochralski(CZ)法とがある。

(1) FZ 法

図9の(a)は、Keck⁽⁶⁾が発明した時の形であるが、液体はシリコンの表面張力と電磁力とで支えられている。

図9 浮融帯法(FZ法)。

- (a) 外熱式 石英管の外側にある高周波コイルによって加熱する。熔融ゾーンの形状はKeckの想定した形に近い。
- (b) 内熱式 コイルの形状は重要で単結晶化率や操作性などが決まる。原料結晶直径は単結晶直径より大きくてもよい。

融体を保持するのが難しいので、Keckも直径は10~15 mmが限度であろうと予想したが、その後の技術の進歩で、(b)のような形で50 mmにまでなった。FZ法は融体がシリコン以外の物体と接触しないので、不純物の汚染がない。また高温部分が少ないので結晶が受ける熱処理も一定にできるという大きな利点がある。

(2) 転位、無転位化

シリコン結晶をSirtl液[†]でエッチングすると初期のFZ結晶では $(2\sim5) \times 10^8 \text{ m}^{-2}$ のエッチピット密度が通常であった。肉眼で見ると真白に見え、何と欠陥の多いものであるかと感ずるのであるが、シリコンの単結晶は

[†] HF(49%)1容+CrO₃(5 mol%)1容。

図 10 転位リネージュの除去，無転位結晶。

- (a) 有転位結晶，転位，リネージュ，双晶，直径 50 mm が限度。
 (b) 種付け，種絞り，無転位化，直径増大。
 (c) 無転位結晶，大直径単結晶ができる。

1 m³ 当り， 5×10^{28} 個の原子があることから計算すると，欠陥のあるのは 200 億個の格子点のうちたった 1 つだけである。図 10 の (a) は，X 線 Lang トポグラフであるが，転位は細くうねる線状に見える。さらに密集するとリネージュという強い欠陥となり，遂には単結晶が崩れることになる。このため転位のある結晶では 50 mm 程度の直径が上限であった。Dash⁽⁷⁾と Keller⁽⁸⁾は，種絞り無転位化法を発明した。(b) に示すように細い棒状に成長させて，転位をすべて外周に到着させて消失させ無転位結晶とした後，直径を大きくする。この技術によって，単結晶の直径は，図 11⁽⁹⁾ に示すように急速に増大し，いまや FZ 法で 125 mm，CZ 法で 150 mm の直径の単結晶も作ることができる。伝導性不純物の添加法を表 8 に示す。

(3) CZ 法

Czochralski⁽¹⁰⁾ が金属の単結晶を造った方法であるが，シリコンでは図 12⁽⁹⁾ に示す如く，黒鉛ルツボに支えられた石英ルツボ内に融液を保持する。FZ 法に比べ液の保持は容易で，大直径単結晶の成長に有利である。一方ルツボから酸素その他の不純物の溶け込みがあり，またあまりに高温部分が大きいので，成長した結晶が強烈かつ不均一な熱処理を受けるという欠点がある。

(4) エピタキシャル成長 (EP 法)

もう 1 つの単結晶の成長方法には，図 13 に示す，気相のシリコン中間化合物を水素で還元して，単結晶の基盤上に成長させる，エピタキシャル成長法がある。基盤内の伝導性不純物濃度を高くし，成長層のそれを階段的

図 11 国産 Si 単結晶の最大直径の推移。

に低くして，半導体素子製作に有用なウェーハ†とすることができる。最近その有効性が認められ，MOS-LSI 分野へも需要が広がっている。

(5) ウェーハ加工

LSI 用には，加工歪層の無い，平坦度の良い鏡面ウェーハが求められる。図 14 は 100 mm 径のウェーハの高低差を強調した立体図であるが，面内の凸凹は $1.9 \mu\text{m}$ という精密なものである。これを直径約 100 m の後楽園球場と比べると，グラウンド内の高低差が 1.9 mm 以内という，不可能に近い厳密さに相当するものである。

† 単結晶を薄く輪切りにしたものをいう。

表 8 不純物のドーピング法⁽⁵⁾.

	対象	元素	備 考
母合金ドーピング法	CZ	P, Sb, As, B	石英ルツボに原料多結晶シリコンを仕込む時に, 合金または金属の形で添加する.
芯ドーピング法	FZ	P, B	多結晶棒を製造する時に, あらかじめ不純物を含んだ芯棒を用いる.
ガスドーピング法	FZ	P, B	単結晶化する時に, 熔融シリコンに不純物を含むガスを接触させる.
中性子照射法	FZ	—	単結晶化した高抵抗シリコンを原子炉の中性子照射によって, シリコン (Si^{28}) 中に 3% 程度含まれている同位元素 (Si^{30}) を P に変換する. $(\text{Si}^{30} + \text{中性子}) \rightarrow (\text{Si}^{31} + \gamma \text{線})$ 半減期 94321 s ($\text{P}^{31} + \beta \text{線}$)

図 13 エピタクシアル反応.

図 14 鏡面ウェーハの平坦度.

図 12 引上げ法 (Czochralski CZ 法).

- (a) 高周波加熱法
 雰囲気アルゴンに水素を添加する場合があった。
 (b) 抵抗加熱法
 SiO 除去のためアルゴンガスを流すが常圧法と減圧法 ($10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}$) がある。

4. ま と め

日進月歩の LSI の進歩は、シリコン単結晶特性の進歩とともにある。この仕事に未来を見る我々の目標を高く掲げたい。

- (i) 純粋性の一層の追求：炭素、酸素、金属等のあら

ゆる不純物の純度向上は、半導体特性の革命的発展を、もたらすのではないか。

- (ii) 完全性の一層の追求：無転位結晶は結晶欠陥との限りなき闘いの始まりであった。

- (iii) 制御性の一層の追求：ドナー、アクセプター不純物の濃度制御（マクロ）や、ミクロな濃度分布の改善は、一段と重要さを増している。

文 献

- (1) L.D.Crossman and J.A.Baker : Semiconductor Silicon, (1977), 18.
- (2) T.N.Tucker : Electrochem. Tech., **4** (1966), 546.
- (3) J.C.Iruin: Bell System Tech. J., **41** (1962), 387.
- (4) M.Tajima, T.Masui, T.Abe and T.Iizuka : Semiconductor Silicon, (1981), 72.
- (5) 瓜生敏三：電気化学, **34** (1966), 298.
- (6) P.H.Keck and M.Golay: Phys.Rev., **89** (1953), 1297.
- (7) W.C.Dash : J. Appl. Phys., **29** (1958), 736.
- (8) W.Keller and G.Ziegler : Z.Naturforsch., **169** (1961), 219.
- (9) 阿部孝夫, 安部靖彦：応用物理, **51** (1982), 117.
- (10) J.Czochralski : Z.Phys.Chem., **92** (1917), 219.