



Title	VLS法ならびにその変形法によるシリコン結晶の成長
Author(s)	新谷, 光二; Atarashiya, Koji; 山本, 克郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 132, 161-171
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41996
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_161-172.pdf



VLS 法ならびにその変形法によるシリコン結晶の成長

新谷 光二* 山本 克郎** 長崎 隆吉*

(昭和 61 年 3 月 31 日受理)

Growth of Silicon Crystals by VLS-Method and its Modification

Koji ATARASHIYA, Katsuro YAMAMOTO and Ryukichi NAGASAKI

(Received March 31, 1986)

Abstract

The conditions in which platelike crystals of silicon are grown solely in the site of a liquid-forming agent on a silicon substrate were observed. Silicon crystals were grown by the hydrogen reduction of silicon tetrachloride at high temperature.

(1) When small amounts of silver were used for a liquid-forming agent, the liquid phase was divided into many droplets because the wettability of liquid silver-silicon alloy and solid silicon was low. Thus, the whiskers of silicon were grown by the VLS-mechanism.

(2) When large amounts of silver-silicon alloy were used for a liquid-forming agent, the liquid phase was aggregated into a large ball. Then, crystal growth fails to occur at the solid-liquid interface, but it occurs at the surface of liquid silver alloy.

(3) When aluminium foil was used for a liquid-forming agent which is referred to as reactive agent, the platelike crystals of silicon was grown at the solid-liquid interface. Aluminium agent was carried out by the vapor of aluminum trichloride.

For all cases mentioned above, the effects of temperature, time, partial pressure of silicon tetrachloride and a flow rate of hydrogen on growth of silicon crystals were discussed.

1. 緒 言

VLS (vapor-liquid-solid)法は R.S.Wagner と W.C.Ellis によって解明された機構^{1),2)}に基づく結晶成長法であり、これについては各種のウィスカーの成長に関連して多くの研究^{3)~10)}や解説^{11)~15)}がなされている。また、近年、この方法は V.I.Klykov らによってダイアタキシーに応用されている。¹⁶⁾ そもそも VLS 法はエージェント (日本訳は決定していない) による液滴の存在下で行われるところに特長があり、すなわち、エージェントの存在するところにのみ結晶成長が起きるので“希望するところに希望する形の結晶を成長させることができる”といわれて注目されているものである。¹⁵⁾ 一般の CVD 法や PVD 法などでは一定条件下の特定の個所だけに結晶を成長させることはほとんど不可能である。

本研究は Si 蒸着厚膜の破損部位を想定し、これの VLS 法による修復を模擬して、Si の気相からの結晶成長について実験したものである。VLS 法による小液滴からのウィスカーの成長ではそ

* 附属金属化学研究施設 高温化学部門

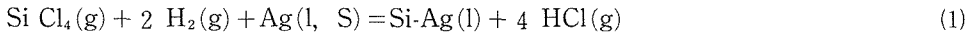
** 現東芝

のウィスカー直径はほぼ液滴の直径によって支配され、数 μm から数百 μm の範囲であるに比して、本研究では直径約 1 cm の液相浴を存在させて、その液相全面に板状結晶を成長させる実験を行った。前述のダイアタキシーは石英基板にセルの直径が 10 μm から 1 mm 程度のマイクロ・レリーフを形成させて、エージェントを蒸着後気相還元による Si の結晶をエピタキシャルに成長させる方法である。¹⁶⁾ 本研究はこのようなマイクロ・レリーフの形成工程を省いて一段で Si の板状結晶を希望する所のみ成長させようとする試みである。

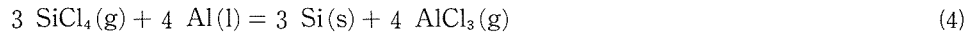
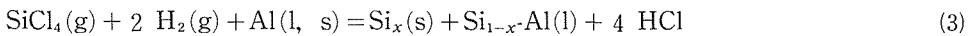
2. 実 験

2. 1 実験方法

本研究における Si の VLS 結晶成長法は SiCl_4 蒸気を H_2 ガスで還元し、生成 Si を一旦エージェントと Si からなる共融液相に溶解させ、Si の過飽和液相を経て、Si を固液界面に晶出させ成長させるものである。この間の反応は、もしエージェントとして Ag を用いるならば



のように示される。この反応に際して、温度、気相分圧、ガス流量および Ag-Si 液相の存在形態などが液相の Si の過飽和度に影響を及ぼして、種々の結晶形態を作ることになる。なおエージェントは主反応そのものには関与せず、反応ガス、生成ガスに対して不活性であること、Si と低融点の共融相を作り、過飽和 Si の液相からは純 Si のみが初晶として晶出するものであることが要求される。しかし、本研究ではエージェントとして、このような条件に適合しない物質を用いる VLS 変形法によるシリコンの結晶成長を試みた。これはエージェントとして Al を用いるもので反応(1)および反応(2)の全反応(3)と並行して、反応(4)が主反応として関与する。



反応(4)の置換反応を活用することにより、Al の存在する個所だけに Si を晶出させることは当然可能であり、この方法は反応初期段階では Si-Al 溶融相が存在することも確かであるので、VLS 変形法とみなしこの Al のような役割を果す物質を「活性エージェント」(reactive agent)と著者らが名付けることにした。

2. 2 実験装置

図 1 に示す実験装置を用いた。実験装置は還元用 H_2 ガスおよび反応系内残留ガスを排出させるための Ar ガスの導入部、 SiCl_4 蒸気の高圧を調整するために SiCl_4 溜めを低温に保持する冷凍恒温槽部、 SiCl_4 蒸気の H_2 ガス還元を行う反応電気炉部および排気系からなっている。

(i) 反応ガス H_2 ガスと Ar ガスは市販のボンベ入り高純度ガスを用いた。 SiCl_4 は市販の特級試薬を用い、HAAKE 社製冷凍恒温槽中のエチルアルコール浴中に SiCl_4 溜めを保持して

263~243 K に調温して分圧を管理した。この SiCl_4 溜めに H_2 ガスを吹き込み、 H_2 ガスをキャリアーとして反応管に SiCl_4 蒸気と H_2 の混合ガスを導入した。 H_2 、Ar ガスはモレキュラーシーブ 5 A を用いて乾燥純化したものを用い、反応ガスの流量は流量計で調整し、全圧は

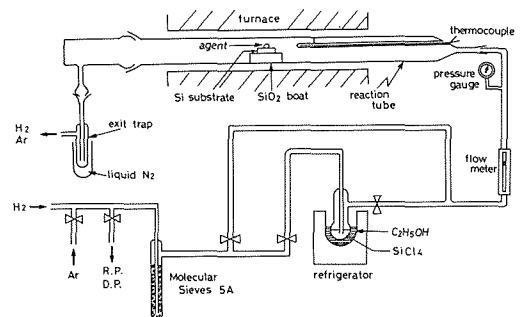


図 1 実験装置

表 1 実 験 条 件

反 応 温 度	1073~1253	K
反 応 時 間	0.12 ~ 7.2	ksec
SiCl ₄ 分 圧	1.6 ~ 6.1	kPa
全 圧	1.013×10 ²	kPa
H ₂ 流 速	1.7×10 ⁻⁵ ~2.0×10 ⁻⁵	m ³ sec ⁻¹
エージェント	Ag粉末, Ag蒸着膜, ドータイト塗布, Ag板, Ag-Si混合粉末, Ag-Si合金塊, Al粉末 (活性エージェント), Al薄膜 (活性エージェント)	

圧力計で測定した。

(ii) 反応炉と結晶成長基板 反応電気炉はシリコニット工業製炭化けい素発熱体による外熱式電気炉を用いた。反応管は透明石英管を用い、測温はPt-Pt・Rh熱電対によって行った。結晶成長基板にはSiの単結晶ウエハーおよび多結晶を用いた。粉末エージェントを用いる場合は単結晶ウエハーをそのまま使用したが、広い領域にエージェントによる液相を作ろうとすると流出してしまうので、この場合にはSi多結晶をふっ硝酸(HF:HNO₃=1:4)によってエッチングして、直径10mm深さ1mmの円形くぼみを作ったものを用いた。

(iii) 排気系 系内を真空にするためにはロータリー・ポンプとディフュージョン・ポンプを用いた。反応後の排ガスは液体窒素トラップを経て、液化、固化する物質を除去後、H₂ガスはガス・バーナーで燃焼させて排出した。

2. 3・実験条件

表1に示す条件で実験を行った。反応温度は低温では反応速度が遅く、高温ではエージェントの個所以外でもSiの晶出が起きるので、1073~1253Kを選んでこれらを解決した。反応時間は反応の経時変化を知るために120secのような短時間の実験を含んでいる。SiCl₄蒸気分圧とH₂流速はH.C.Theuererのデータを参照して決定した¹⁷⁾。全圧は装置の性能から大気圧以上に加圧することはできず、減圧下での反応はさらに制約されて不可能であった。従って総て大気圧下で実験を行った。

3. 結果および考察

3. 1 粉末エージェント

写真1は各種の粉末エージェントを用いた場合のSi結晶のSEM写真である。粉末エージェントを用いる限り、基板の上にエージェントを分散させても、凝集状態に置いてもSiの板状結晶は成長せず、Siウィスカーが成長した。このことはAg蒸着膜やドータイト塗布の場合でも同様であった。これはAg-Si液相、Si固相(基板)間の濡れ性が悪いことに起因しており、少量のAgではAg-Si液相が小粒状に分割されてしまうこと、粉末を凝集状態としてもAg-Si液相が生じた時これが一つの液相溶には合体し難いためである。成長ウィスカーの直径はほぼ数10μmであり、Ag-Si液相が同様の直径をもつ小粒状で存在していたことを示している。

(i) VLSウィスカーの成長 写真1-a, b, dはいずれもウィスカー先端部に半球状のAg-Si合金をもっていることが示されており、ウィスカー成長の機構がVLS法によっていることが明らかである。半球状先端がAg-Si合金になっていることは写真2の縦断面とそのEDX分析から裏付けられる。しかし、一方で写真1-aに示されるようにVLS機構によらないより細かい(数μm)ウィスカーが同時に成長することがある。これはAg-Si液相のSiの過飽和度が急

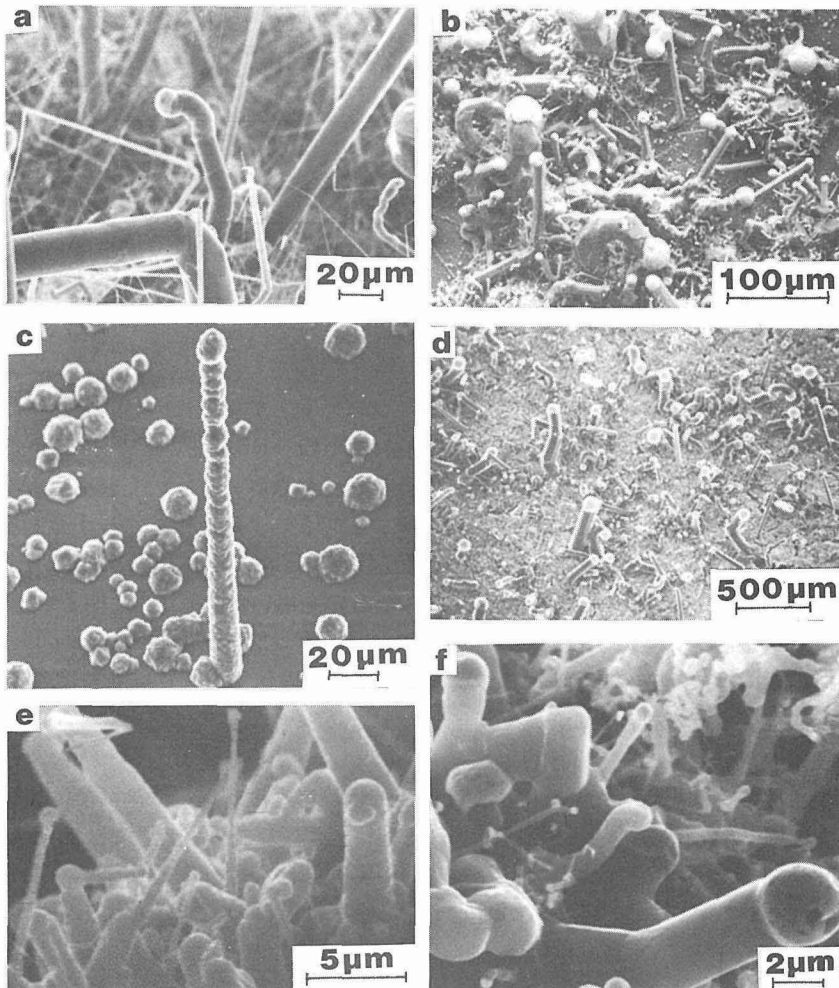


写真1 各種エージェン特により成長したウィスカーのSEM写真 (a : Ag 粉末, b : Ag-Si 混合粉末, c : Ag 蒸着膜, d : ドータイト塗布, e : Al 粉末, f : Ag-Si 合金)

に高くなった時に起きる現象と考えられる。また、写真1-cはウィスカー先端に半球状合金をもたない場合を示しており、ウィスカー側面が平滑性を欠いてVLS機構にはよらずに成長していると考えられる。このウィスカーは最初のAg-Si液滴が非常に小粒であったと考えられ、このような場合ウィスカー成長はVS(vapor-solid)機構となり側面成長の寄与もあるものと思われる。このウィスカーの成長速度はVLS機構に比して極めて遅い。因みに写真1-aは0.3 ksec, 写真1-cは3.3 ksecの反応によるものである。写真1-e, fには他のウィスカーよりも直径の細いウィスカーの成長が示されている。eはAl粉末をエージェン特とした場合、fはAg-Si合金をエージェン特とした場合であり、いずれも合金液相がSiの過飽和度を高め易いという理由から細いウィスカーを成長させたと考えられる。写真1-dは SiCl_4 蒸気分圧が高く、6.1 kPaの場合で、ウィスカーの直径が大であるばかりではなく、小粒状のSi結晶も同時に晶出している。総じて、 SiCl_4 蒸気分圧が低い場合はウィスカーが成長し、これが高い場合は板状結晶が

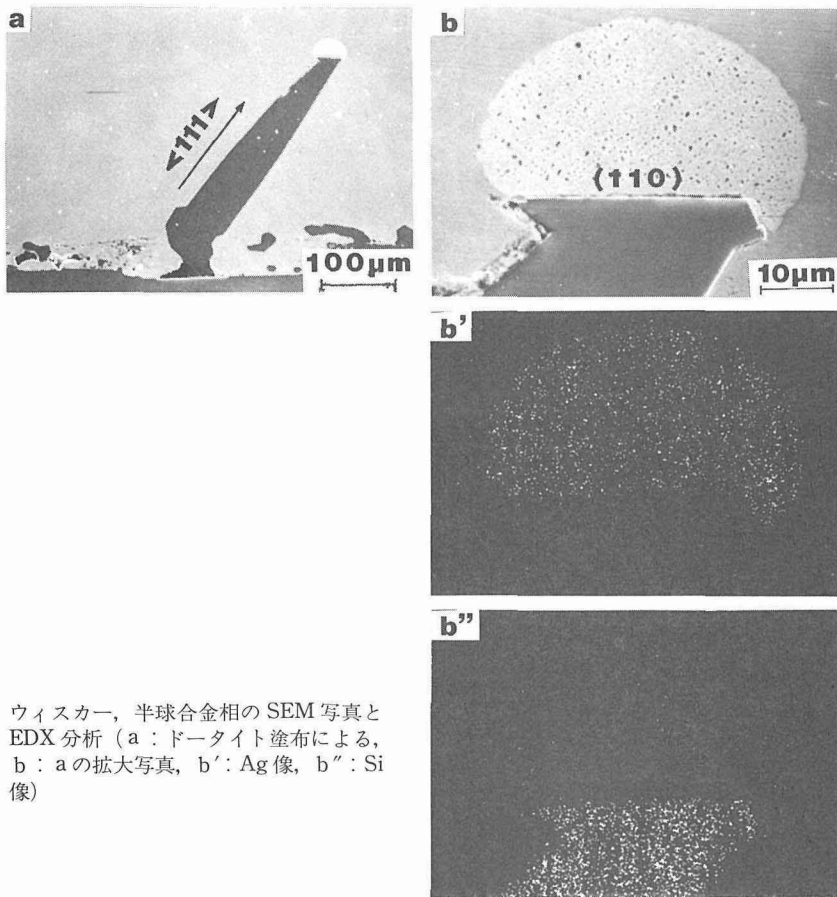


写真2 ウィスカー，半球合金相のSEM写真とEDX分析（a：ドータイト塗布による，b：aの拡大写真，b'：Ag像，b''：Si像）

成長した。

写真2は写真1-dと同一試料のウィスカー縦断面写真である。これは前述のように典型的なVLS機構のウィスカーを示しているが、基板から直接に最優先成長方位である $\langle 111 \rangle$ 方向の成長が起こったのではなく、基板表面に一旦塊状のSi結晶を成長させ、この結晶の (111) 面を基準として $\langle 111 \rangle$ 方向への成長が起こっている。しかし、成長ウィスカーとAg-Si液相界面とは (111) 面によって接していない。ウィスカーの成長方向とこの界面のなす角度を実測したところ約 55° となっており、これの余角 35° はダイヤモンド晶における (111) 面と (110) 面のなす角度 $35^\circ 16'$ と良く一致する。すなわち、この場合は (110) 面が成長しつつ、全体としては $\langle 111 \rangle$ 方向へ延びており、結晶の成長方向と成長面とが一致していない事例と考えられる。このような現象が写真1に見られるウィスカーの屈曲の原因でなかろうかと推察される。

(ii) 変形ウィスカーの成長 写真3はこの実験中に観察された各種の変形ウィスカーのSEM写真である。aとa'とは同一試料中に観察されたウィスカーであるが、aは結節をもつウィスカーであり、a'も細いウィスカーが球状結晶を連結していて、生成の機構は同一であると考えられる。すなわち、気相分圧の間欠的变化が原因でなかろうかと考えられる。cのウィスカーも側面の変形であり、基本的にはa、a'と同様の機構によって成長したと考えられるが何故このような形態となるのかは明らかではない。bはウィスカーの成長起点に特徴があり、dは太いウィスカーと共に直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の極めて細いウィスカーの成長があり、興味を引かれる。eはまた

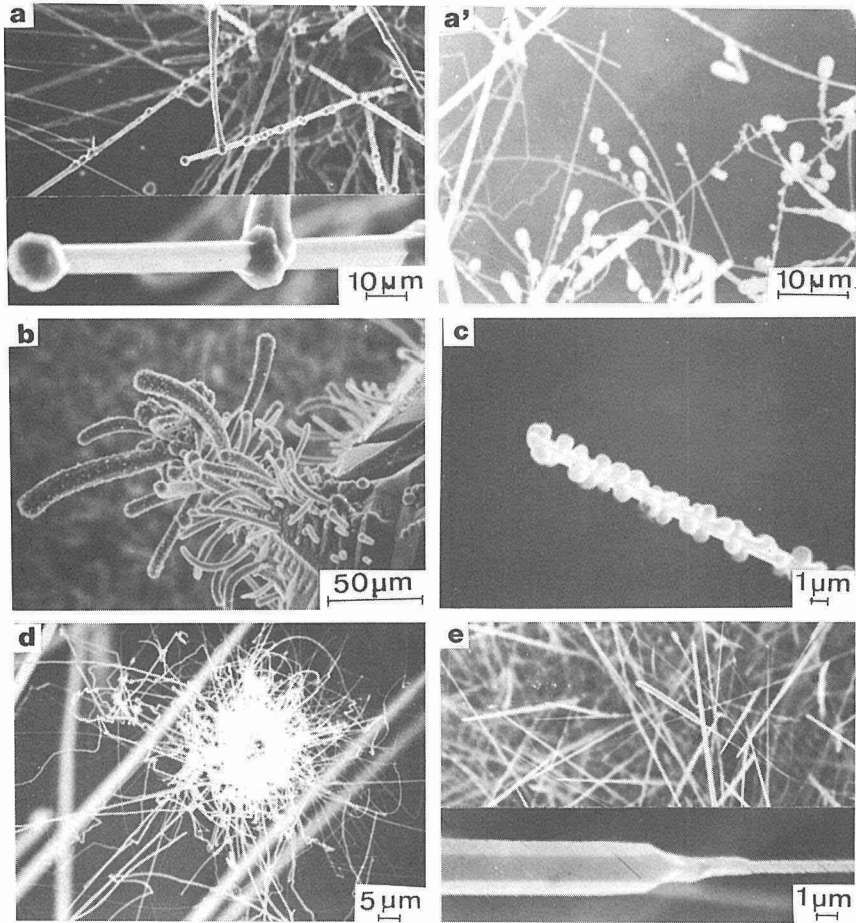


写真3 各種変形ウィスカーのSEM写真

細いウィスカーが密生状態となった場合であるが、良く観察したところ大部分のウィスカーが途中から太く結晶性の良いウィスカーに変化している。この場合も成長途中での気相分圧の変化が起因していることが考えられるが、この実験では装置のガス流路の閉塞から内圧が急に高くなったことが観察されている。

また、変形ウィスカーの一例として、太いウィスカーからの微細ウィスカーの二次成長があり、写真4にこれを示した。aの一部拡大写真がbであるが、このような微細ウィスカーの二次成長はある反応時間にすべてのウィスカーで起こったことがaから明らかであり、やはり気相分圧に大きく影響をうけていると考えられる。一般に、エージェント-Si液相を先端にもつウィスカーで、液相の過飽和度が急に増大した場合、液相の各所でSiの固相晶出が起り、これを起点とする微細ウィスカーの二次成長が起こると説明されている。¹⁵⁾

3. 2 板状エージェント

粉末エージェントでは板状結晶を得ることができなかったので、次いで板状のエージェントによる結晶成長の実験を行った。温度 1173 K 以上、 SiCl_4 蒸気分圧 6.1 kPa、 H_2 流量は $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ の一定条件とすると Si の板状結晶が安定的に成長した。

(i) Ag 板エージェント 写真5にエージェント表面の経時変化、Siの晶出の状態が示されて

いる。a では Ag-Si 液相はまだ Si が飽和に達しておらず、純 Ag 相が大きく広がっている。樹枝状の部分が Ag-Si 共融合金組成に近づいている。b ではこの共融合金部分が全面に拡大され、やがて c の 3.6 ksec 経過後には広い Si 結晶の晶出部分が観察される。d の 7.2 ksec 反応後では表面は完全に Si 板状結晶で覆われている。この Si 板状結晶はステップのある結晶であるがほぼエピタキシャルな成長をなしているように観察され、この成長機構はこの段階では VS 機構である。

以上の変化は写真 6 の縦断面写真によればさらに明瞭になり。a ではまだ表面に Si の結晶相は見当たらないが、b では不連続ながら各所に Si の結晶が見られるようになり、c ではこれが板状を呈しかなり広範囲に拡大し、d では Si 板状結晶が完全に全面を覆っている。このように Si の板状結晶は成長するが、この結晶は基板とエージェントによる液相との界面では成長せず、液相の表層部に成長することが判明した。すなわち、本条件では基板に接して板状結晶を成長させようとする研究目的には合致しない結果を与えるに止った。

(ii) Al 薄膜エージェント (活性エージェント) エージェントとして Ag の代りに Al の薄膜 (20 μm) を用いたところ、ほぼ目的にかなう板状結晶が基板に接して得られることが判った。写真 7、写真 8 はその実験結果である。写真 7 は表面構造を示しているが、いずれも密につまった微細粒子状の Ag-Si 合金相および Si 晶出相が見られる。EDX 分析によれば、a'、a'' に示されるように 0.5 ksec ではまだ Al 濃度が高く、Si の晶出は僅かである。しかしこれが 1.2 ksec の b'、b'' となると Si 濃度の方が高くなっている。c'、c'' の 3.6 ksec の場合では Si が大部分を占め、Al の残留濃度は非常に微量であることが判る。

このような晶出状態は写真 8 の断面構造と合せて考察すると明瞭となる。縦断面写真と EDX 分析の結果は Si 板状結晶の成長の経時変化を良く示している。すなわち、写真 8 の a、a'、a'' から明らかなように、Si の晶出は反応初期には Al-Si 液相を上下に貫通する形で起こっている。b 以下の長時間経過の晶出状態は厚さ方向の成長が徐々に厚くなるものの本来の成長は横方向へ拡大していく形となっている。

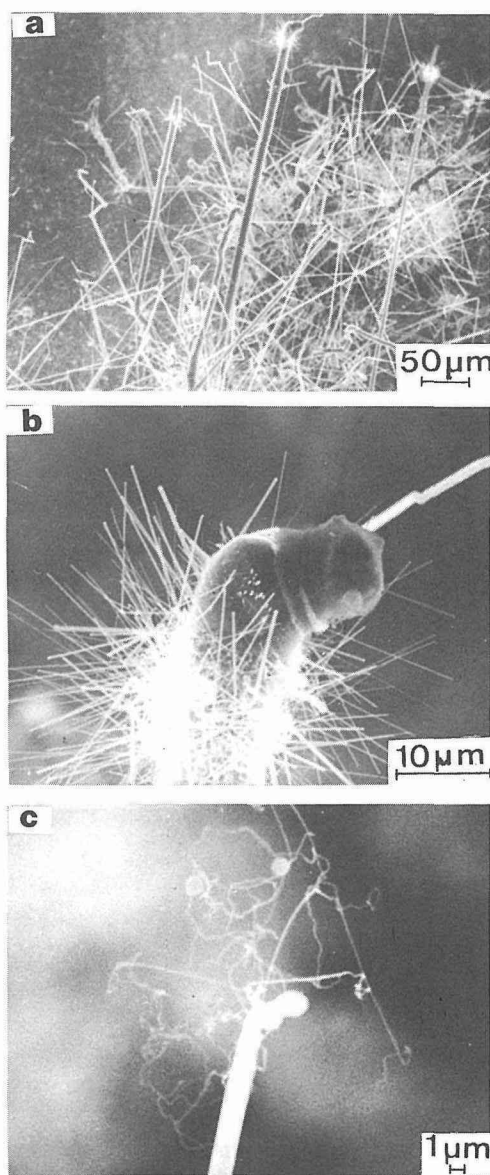


写真 4 太いウィスカーからの微細ウィスカーの二次成長の SEM 写真

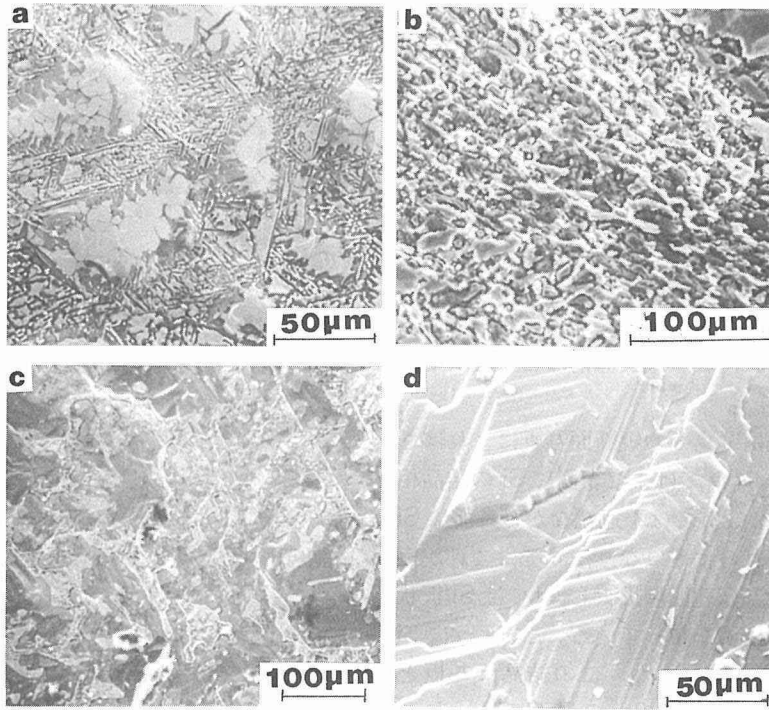


写真5 エージェント Ag 板表面に成長した Si 結晶の SEM 写真 (反応時間 a : 0.3 ks, b : 1.2 ks, c : 3.6 ks, d : 7.2 ks)

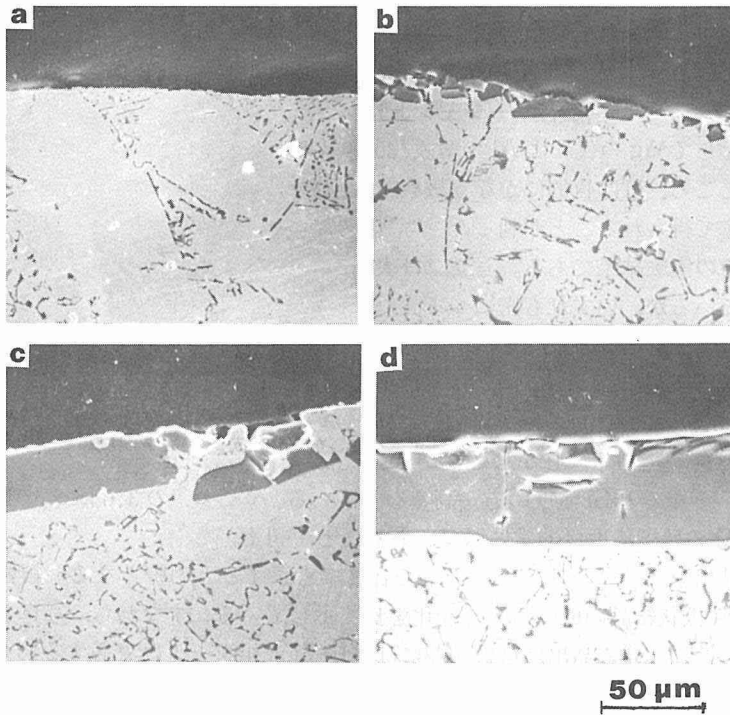


写真6 エージェント Ag 板により成長した Si 結晶の縦断面の SEM 写真 (反応時間 a : 0.3 ks, b : 1.2 ks, c : 3.6 ks, d : 7.2 ks)

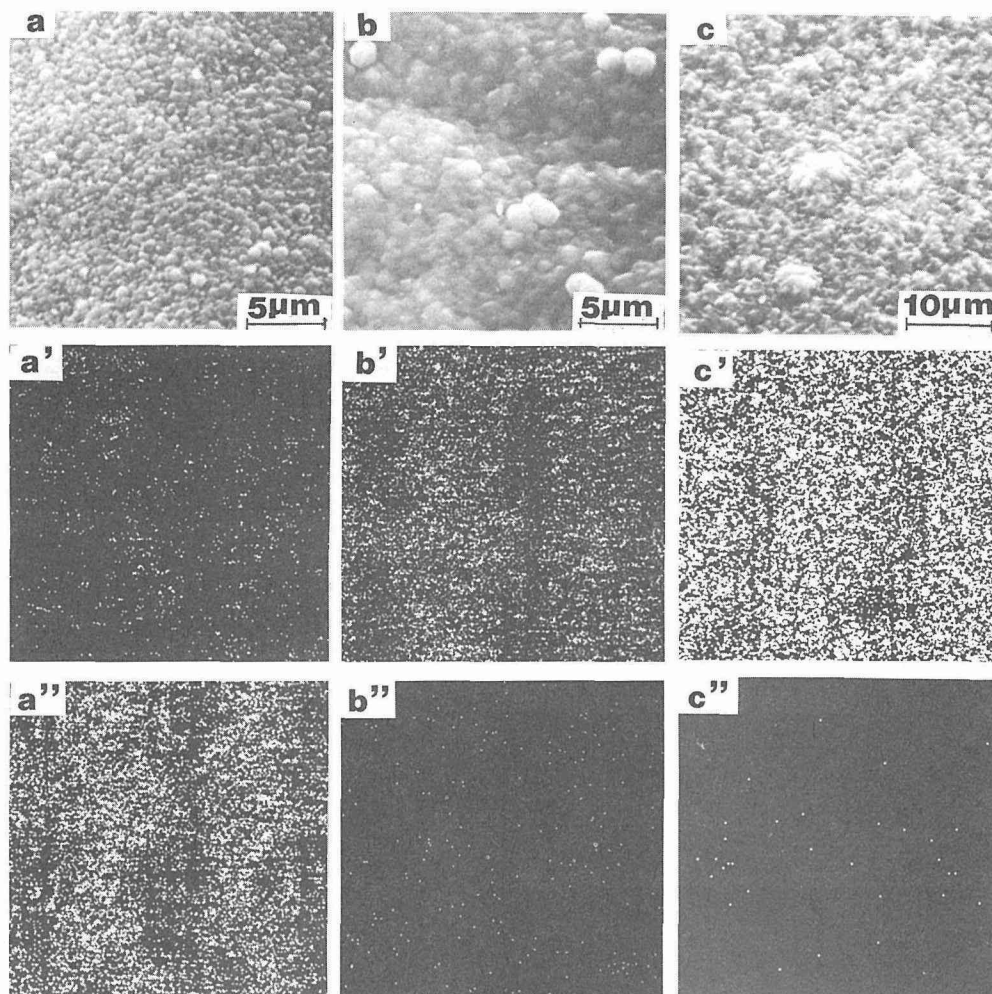


写真7 活性エージェント Al 薄膜表面に成長した Si 結晶の SEM 写真と EDX 分析 (反応時間 a : 0.12 ks, b : 1.2 ks, c : 3.6 ks, a', b', c' : Si 像, a'', b'', c'' : Al 像)

3. 3 板状結晶成長の機構

活性エージェントである Al 薄膜エージェントを用いることにより, 所期の目的である Si 基板の特定個所のみ Si の板状結晶を成長させることができた。

この成長の経時変化は次の如くに考えられる。最初数 $10 \mu\text{m}$ の深さの Al-Si 液相溶があり, 反応の極く初期短時間に Si の柱状結晶がとびとびに各所に成長し, この後は次第に Al-Si 液相をせばめる形で Si 結晶は横方向へ成長を続け, やがて Si 結晶が合体する形で全面に板状結晶を成長させる。この間反応は気相還元反応(3)と置換反応(4)とが並行していることは前述のとおりである。活性エージェントである Al は置換反応によって AlCl_3 として系外に排出される。基板の Si 結晶と成長した Si 結晶との密着性は写真 8 に示されるように良好であり, その境界に極く微量の残留 Al が観察されるが, ほぼ所期の目的である Si の板状結晶を成長させることができた。

Ag をエージェントとして用いる場合は V. I. Klykov らが用いているマイクロ・レリーフを活用する必要があると考えられる。¹⁶⁾ マイクロ・レリーフを用いないならば, Si 基板と濡れ性の良

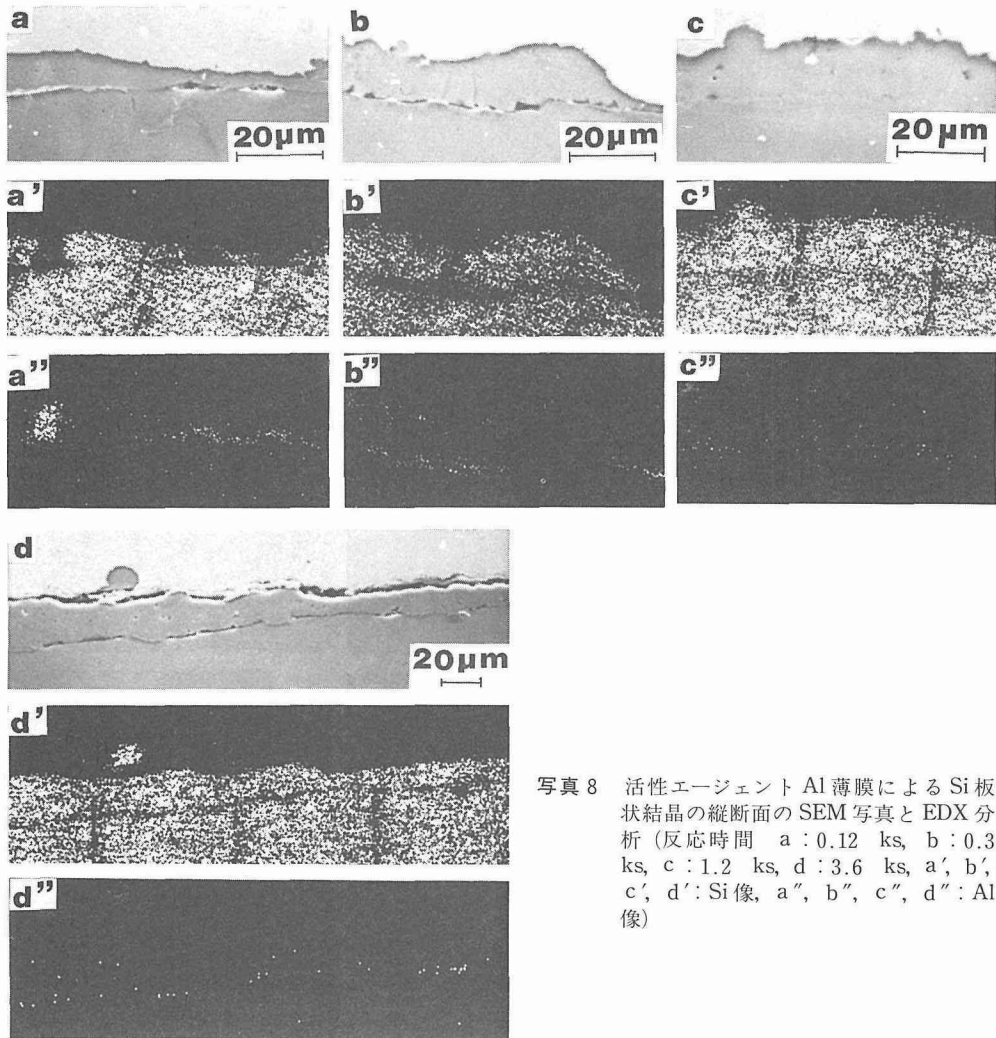


写真8 活性エージェント Al 薄膜による Si 板状結晶の縦断面の SEM 写真と EDX 分析 (反応時間 a : 0.12 ks, b : 0.3 ks, c : 1.2 ks, d : 3.6 ks, a', b', c', d' : Si 像, a'', b'', c'', d'' : Al 像)

いエージェント-Si 液相をつくるエージェントを見出すことが必要となる。この点, Al のような活性エージェントを用いるならば, この問題は解決されたことになる。

4. 結 論

本研究は基板上に Si と共融液相をつくるエージェントを置きその個所だけに Si の板状結晶が成長する条件を明らかにしたものである。Si の板状結晶は SiCl_4 蒸気の高温 H_2 還元によって得られる気相 Si ならびに Al と SiCl_4 の置換反応による固相 Si を成長させたものである。

- (1) 少量の Ag をエージェントとして用いると Si 基板と Ag-Si 液相との濡れ性が悪いので、液相が小粒に分割され、この小粒を起点として、またはこの小粒を先端にもつ形でウィスカーが成長し、板状結晶は得られない。
- (2) 多量の Ag または Ag-Si 合金をエージェントとして用いると、Ag-Si 液相は半球状の塊となり、Si の板状結晶は基板と液相との界面ではなく Ag-Si 液相の表面に成長する。
- (3) 活性エージェントである Al の薄膜を用いることにより、Si 基板上的 Al-Si 液相の存在す

る個所にのみ、基板に接して、Si 板状結晶を成長させることが可能となった。Al は AlCl_3 として系外に排出される。

参考文献

- 1) Wagner R.S. and Ellis W.C. : Appl. phys. Letters 4(1964) P. 89~90
- 2) Wagner R.S. and Ellis W.C. : Trans. Met. Soc. AIME 233(1965) P.1053~P.1064
- 3) Thornton P.R. et al : Phil. Mag. 14(1966) P.165~177
- 4) Greiner E.S. et al : J. Appl. Phys. 32(1961) P.2489~2491
- 5) Givargizov E.I. : J. Cryst. Growth 31(1975) P.20~30
- 6) Weyher J. : J. Cryst. Growth 43(1978) P.235~244, P.245~249
- 7) Hashiguchi R.R. : J. Cryst. Growth 52(1981) P.135~140
- 8) Nagano M. : J. Cryst. Growth 66(1984) P.377~379
- 9) Kinoshita K. : J. Cryst. Growth 65(1983) P.379~383
- 10) 加藤昭夫 : 電気化学 40 (1972) P.743~748
- 11) 山本美喜雄 他 : 日本物理学会誌 24 (1969) P.583~595
- 12) 古田 昇 : 材料科学 9 (1972) P. 2~10
- 13) 長倉繁麿 他 : 日本結晶学会誌 16 (1974) P.130~136
- 14) 大蔵明光 : 日本金属学会会報 19 (1980) P.509~516
- 15) 加藤昭夫 : 日本化学会編 化学総説 9 (1975) P.151~153
- 16) Klykov V.I. et al : J. Cryst. Growth 52(1981) P.687~691
- 17) Theuerer H.C. : J. Electrochem. Soc. 108(1961) P.649~653