

## 単結晶育成過程における応力と転位分布パターンの比較\*

岩城 敏博\*<sup>1</sup>, 小泉 邦雄\*<sup>1</sup>, 佐々木 基文\*<sup>1</sup>Comparison between Stress Distribution and Dislocation Pattern  
in Single Crystal during Growth

Toshihiro IWAKI, Kunio KOIZUMI and Motofumi SASAKI

The thermal stress during growth and the residual stress after growth in a Czochralski-grown crystal are calculated numerically for three kinds of growth conditions by using an isotropic thermoelastic model. The maximum stress which the crystal experiences is obtained from the thermal and residual stress histories. The cross-sectional patterns of the total of twelve resolved shear stresses and the resolved shear stress direction patterns are shown for the [100] and [111] grown crystals. It is found that the features resulted from the maximum stress distribution and the resolved shear stress direction patterns agree well qualitatively with the dislocation density and array patterns observed in GaAs and InP single crystals.

**Key Words:** Thermal Stress, Residual Stress, Czochralski Growth, Single Crystal, Dislocation, Stress History

## 1. ま え が き

GaAsに代表されるIII-V族化合物半導体は、シリコンより優れた電氣的・光学的特性を持っているため、新しい電子デバイスの基板材料として期待されている。しかし、III-V族化合物半導体基板のデバイス特性がウエハ内あるいはウエハ間で不均一であることが<sup>(1)</sup>、シリコンに比べて基板の量産性を著しく低くしている。この原因はIII-V族化合物半導体単結晶バルク中にみられる転位などの微小欠陥のためといわれている。特に転位は $10^4 \sim 10^5/\text{cm}^2$ の高密度であることが大きな課題となっている<sup>(2)</sup>。

単結晶バルクの育成法として、工業的には融液成長が主流である。融液成長における転位発生・増殖の機構の一つは熱応力による結晶構造上のすべりであると考えられ、単結晶バルクの育成過程において生ずる熱応力の理論解析や数値解析が多数行われている<sup>(3)~(16)</sup>。これらの研究の多くは、寸法の変化を伴わない固体に温度分布を与えて得られる便宜上の熱応力にすぎず、単結晶の長さの増加を考慮した研究<sup>(8)(11)</sup>は少ない。

一方、デバイス特性の不均一は転位に関連していることから<sup>(2)</sup>、ウエハ面の転位の観察や転位密度の実測が多数の研究者によってなされている<sup>(6)(9)(17)~(32)</sup>。これらの実験のほとんどは、単結晶の育成に及ぼす多数のマクロな条件・因子について、その一部をパラメータとして、その条件・因子と転位密度との関連を明らかにしており、熱応力を媒介として転位密度を考究したものはJordanら<sup>(6)</sup>、Duseauxら<sup>(9)</sup>の一連の研究にみられる程度である。しかし、これらの研究において、Jordanらは平面ひずみ状態を仮定し、Duseauxらは便宜上の熱応力を求めているにすぎない。

前述した実験結果<sup>(6)(9)(17)~(32)</sup>は、ウエハ面の転位密度には方向性や対称性があり、転位はある配列を示し、またこれらの方向性、対称性、配列は単結晶の育成方向によって異なることを示している。単結晶の長さが半無限長の場合<sup>(6)</sup>について、著者の一人は、単結晶に生ずる育成中の熱応力と育成後の残留応力をもとにして、転位密度およびその方向性、対称性と単結晶の育成方向との関連を明らかにした<sup>(33)</sup>。しかしながら、単結晶の長さが有限長の場合の育成方向と転位密度の関係、特に応力と転位の配列の関連ははまだ明らかでない。

本報では、前報の有限長の単結晶に生ずる育成中の

\* 原稿受付 平成3年12月9日。

\*<sup>1</sup> 正員、富山大学工学部 (〒930 富山市五福 3190)。

熱応力および育成後の残留応力<sup>(1)</sup>より、育成過程における最大応力の分布、分解せん断応力分布および分解せん断応力方向パターンを求め、実験で明らかにされている転位密度、および転位の方向性、対称性、配列と比較検討する。さらに育成条件がこれらの転位に関する特徴に及ぼす影響を定性的に明らかにする。

2. 単結晶育成モデル

前報<sup>(1)</sup>に用いた単結晶育成モデルを簡単に述べる。単結晶は両端が平面の円柱形状で、一定速度で成長する等方性弾性体とする。単結晶内の温度変化は準定常的であると考え、熱は融点  $T_m$  に保たれている固液界面より流入し、円柱表面および上端面より温度  $T_a$  の周囲ヘンリ冷却の式が適用できる熱伝達によって流出するとする。また物性値の温度による変化はなく、液体より固体へ相変化した層には応力は生じないと仮定する。

このように仮定すると単結晶内の応力はビオ数  $Bi = ah/\lambda$ 、ペクレ数  $Pe = av/x$ 、ポアソン比  $\nu$ 、および単結晶の長さ  $L = vt/a$  によって定まる。ここで  $a$ : 単結晶の半径、 $h$ : 熱伝達率、 $\lambda$ : 熱伝導率、 $v$ : 成長速度、 $x$ : 温度拡散率、 $t$ : 時間である。このとき温度は次式のように無次元表示でき、

$$T^* = \frac{T - T_a}{T_m - T_a} \dots\dots\dots (1)$$

また  $\alpha$  を熱膨張係数、 $E$  を縦弾性係数とすると応力は次式のように無次元表示できる、

$$\sigma_{ij}^* = \frac{1-\nu}{(T_m - T_a)\alpha E} \sigma_{ij}, (i, j = r, \theta, z) \dots\dots (2)$$

GaAs や InP の融点近傍の物性値は必ずしも十分に知られていないが、Jordan の文献<sup>(34)(35)</sup>を参考にし、ここでは  $\nu = 0.3$ 、単結晶の最終長さを  $L_f = 4$  とした。また多数の実験は  $a = 1 \sim 5$  cm,  $h = 4 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-2}$  W/(cm<sup>2</sup>·K),  $v = 7 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4}$  cm/s の範囲で行われていることから、育成条件として ( $Bi = 1, Pe = 0.01$ ), ( $Bi = 0.1, Pe = 0.01$ ) および ( $Bi = 1, Pe = 0.1$ ) の3種類を選んだ。

3. 最大応力の分布

育成過程における最大応力を求めるために、次式で表わされるミーゼスの応力で考察する。

$$\sigma^* = \left[ \frac{1}{2} \{ (\sigma_1^* - \sigma_2^*)^2 + (\sigma_2^* - \sigma_3^*)^2 + (\sigma_3^* - \sigma_1^*)^2 \} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

図1に  $Bi = 1, Pe = 0.01$  の場合の計算結果を示す。図1(a)から(j)の左半分は温度分布を示し、右半分は式(3)の応力を示し、大きい値となるところには網掛けを施した。また図1(a)から(i)は育成中の状態を示し、図1(j)は育成後に一定温度  $T^* = 0$  になったときの状態を示す。育成中においては固液界面近傍の外周に大きな応力が生ずる。この応力の大きさは  $L = 2.6$  [図1(g)の断面CC] のとき最大であるが、 $L = 2.0$  を越えるとほとんど同一の値である。一方、上端面中心の応力は  $L = 1.0$  [図1(d)の表面BB] のとき最大となり、上端面外周(肩部)の応力は  $L = 0.4$  [図1

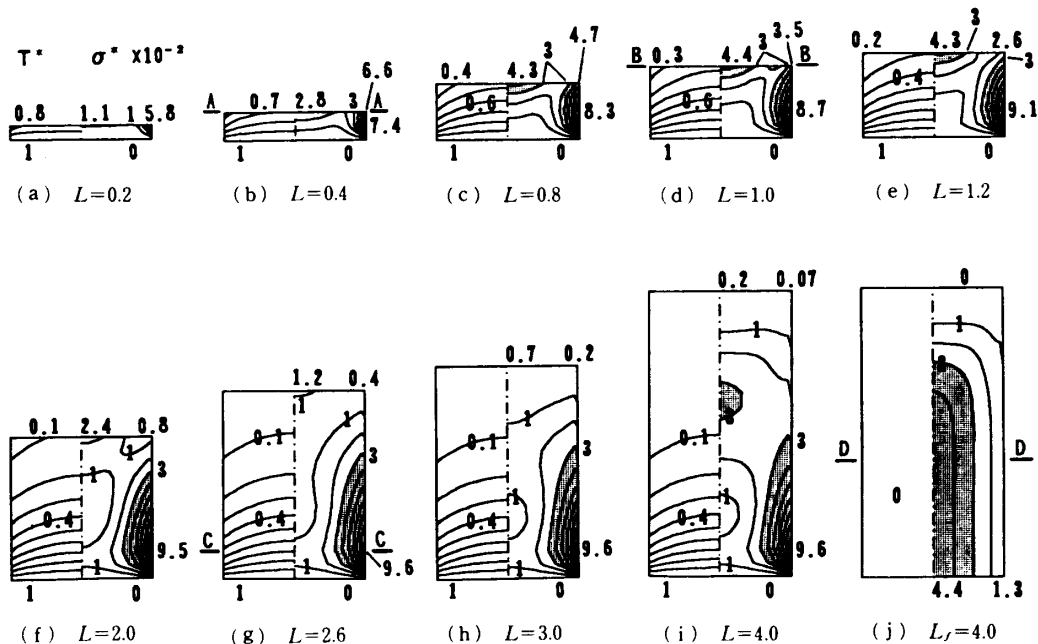


図1 育成中(a-i)および育成後(j)における温度および応力分布

表 1 最大応力および分解せん断応力方向パターンの特徴  
(文献中の図や記述に特徴が示されている場合を\*印で表す)

Authors	Single crystal	Features of the maximum stress				[100] grown crystal			[111] grown crystal	Ref.
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Jordan, A.S., et al.	GaAs	*				*		*		6
Jacob, G., et al.	GaAs	*	*	*	*	*		*	*	19
Chen, R.T., et al.	GaAs	*	*	*		*		*		21
Elliot, A.G., et al.	GaAs	*	*			*	*	*		24
Barrett, D.L., et al.	GaAs	*		*	*	*	*	*		25
Shimada, I., et al.	GaAs	*		*	*	*		*		27
Matsui, J., et al.	GaAs	*		*		*	*	*		28
Ono, H.	GaAs	*				*	*	*	*	32
Seki, Y., et al.	GaAs, InP	*							*	17
Tohno, S., et al.	InP	*							*	20
Fornari, R., et al.	GaAs	*							*	22
Müller, G., et al.	InP	*							*	23
Jordan, A.S., et al.	GaAs								*	26

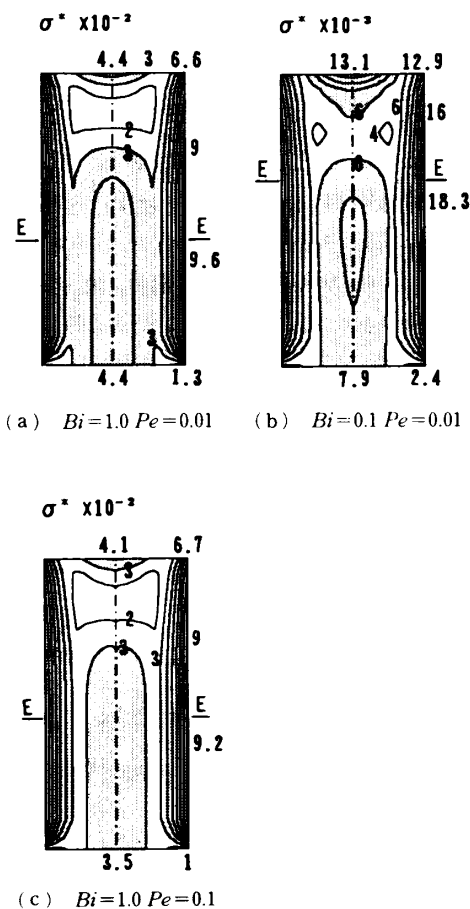


図 2 最大応力の分布

(b)の表面 AA]のとき最大である。育成後の残留応力は軸上 [図 1 (j)の断面 DD] で最大となり、単結晶の下部では軸方向の応力変化はほとんどない。

単結晶は図 1 (a)から (i)を経て (j)に到達する過程をたどる。単結晶内の各点が育成後も含めた育成過程で生ずる最大応力を得るには、図 1 (a)から (j)までの各図を上端面を同一位置にして重ね、その中から最大値を求めればよい。図 2 (a)はこのようにして得た結果で、図 1 と同様に大きい値となるところには網

掛けを施した。

単結晶内の応力が臨界応力 (降伏応力より小さい) を越えると、転位は発生・増殖する。すなわち転位は単結晶の弾性範囲内でも発生・増殖し、その密度は応力に依存する<sup>(36)(37)</sup>。このことから、図 2 (a)の最大応力の分布より転位密度に関して次のような定性的な特徴があると考えられる。

(1) 単結晶の下部では外周部で高転位密度、中心部で中転位密度、中心部と外周部の中間部で低転位密度になり、単結晶の横断面の直径方向にW形をした転位密度の分布形態になる。また、単結晶の上部では外周部に大きな応力が生じ、中心部に小さい応力が生じているので、直径方向にU形をした転位密度の分布形態になる。一方、育成過程で生ずる応力が小さいとき、あるいは臨界応力が大きいときは、外周部のみに高転位密度がみられ、内部はほとんど低転位密度あるいは無転位となり、単結晶の横断面の直径方向にU形の転位密度の分布形態になる。

(2) 種結晶に連なる上端面中心部に、転位が発生・増殖し、また種結晶から伝ばんしてくる転位は増殖される。

(3) 単結晶の外周部において、転位密度は上部では肩部から下方へ向かって増大し、一方、下部では一様である。

(4) 単結晶上部の中心部の応力は最小であるから、この部分では低転位密度あるいは無転位となることがある。

同様の方法で求めた  $Bi=0.1, Pe=0.01$  および  $Bi=1, Pe=0.1$  の場合を、それぞれ図 2 (b)および(c)に示す。前述した特徴はこれらの図においても認められる。すなわち育成条件を変化させても転位密度に関する特徴(1)~(4)は大きく変わらないものと考えられる。

Jacob ら<sup>(19)</sup> は、ノンドープの GaAs 単結晶を育成し、縦断面の X 線トポグラフ写真を撮影している。その写真で黒く見える高転位密度の部分は、図 2 の網掛け部分とほぼ同様の形状を示している。また、表 1 に \*印で示すように、前述した転位密度に関する定性的な特徴(1)~(4)は、GaAs 単結晶や InP 単結晶における多数の研究者の実験結果とも一致している。

これより、単結晶内の転位発生・増殖の主原因は育成過程で生じた応力であり、図 2 の最大応力の分布は縦断面の転位密度の特徴を示す一つのパラメータであるといえる。

#### 4. 分解せん断応力分布と分解せん断応力方向パターン

多くの実験結果はウエハ面に観察される転位には共通して次のような特徴があることを示している。(a) 転位密度には方向性あるいは対称性がある。(b) 転位

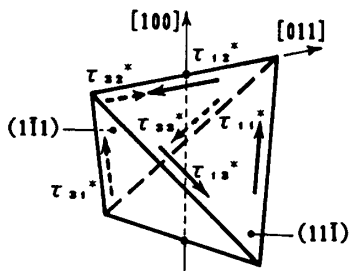


図 3 面心立方格子の分解せん断応力

はある並び方、すなわちある配列を示す。(c)これらの方向性、対称性、配列は育成方向によって異なる。前章の最大応力は軸対称であるので、この応力をパラメータとしてこれらの特徴を説明することはできない。ここでは式(2)で示される応力より分解せん断応力を求め、分解せん断応力の大きさと方向で考察する。GaAs や InP 単結晶は面心立方格子で、図 3 のようにすべり系は正四面体で表され、分解せん断応力は 12 である。

**4.1 分解せん断応力分布** ウエハ面の転位密度との関係を表すために、種々のパラメータが提案されているが<sup>(6)(9)(12)(14)(33)</sup>、ここでは定性的な比較を目的としているので、多重すべりを考慮して、次式で示す 12 の分解せん断応力の和を用いる<sup>(33)</sup>。

$$\tau^* = \sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^3 |\tau_{mn}^*| \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $m=1, 2, 3, 4$  はそれぞれすべり面  $(11\bar{1})(\bar{1}11)(1\bar{1}\bar{1})(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  を、 $n=1, 2, 3$  はすべり方向を示す。

単結晶を [100] 方向に育成する場合、図 1 に示した表面 AA、表面 BB、断面 CC および断面 DD における  $\tau^*$  は図 4 のようになる。例えば表面 BB の  $\tau^*$  の半径方向の分布は、いずれの結晶方位においても、中心部で最大となり、中心部と外周部の中間部では最小となっていて、図 1 (d) に示した表面 BB の  $\sigma^*$  の半径方向の分布と同一の形態である。このことは表面 AA および断面 CC、DD においても同様である。また、単結

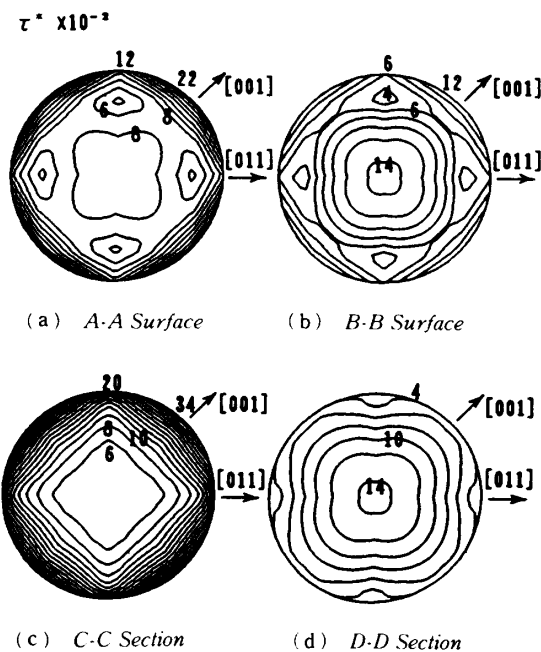


図 4 横断面における  $\tau^*$  の等高線図

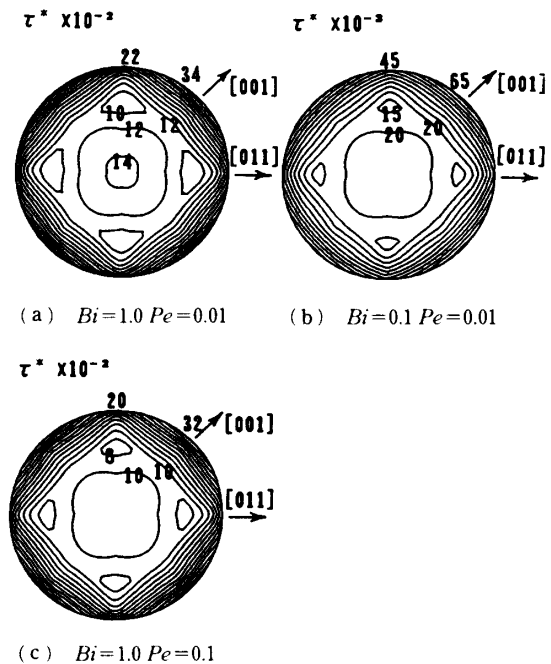


図 5 [100] 育成方向単結晶の  $\tau^*$  の等高線図

晶を [111] 方向に育成する場合も同様であった。すなわち、単結晶の縦断面における転位密度の分布形態を定性的に知るには、 $\tau^*$  と  $\sigma^*$  のいずれを用いてもよいことを示している。

育成過程において  $\sigma^*$  が最大値となる断面 (図 2 の断面 EE) での最大の  $\tau^*$  の分布を求める。すなわち、 $Bi=1, Pe=0.01$  の場合、 $\sigma^*$  の半径方向の分布状態を考慮して、図 4 (c) の断面 CC における育成中の  $\tau^*$  と、断面 CC における育成後の残留応力による  $\tau^*$  [図 4 (d) の断面 DD の  $\tau^*$  とほとんど同一である] の両図より、各点における大きいほうの  $\tau^*$  を選んで等高線を書き改めた。[100] 育成方向の結果を図 5 に示す。いずれの育成条件においても、 $\tau^*$  の分布は 4 回対称を示し、外周の [010] 縁の  $\tau^*$  の値は [011] 縁の 1.5 ~ 1.6 倍となり、方向性があることを示している。Blunt ら<sup>(18)</sup> は Cr ドープした GaAs 単結晶を [100] 方向に育成し、ウエハ面の転位密度を実測し、その等高線図を示している。この転位密度の等高線図は図 5 の等高線図とよい対応を示している。また図 5 の  $\tau^*$  の分布は、ウエハ縁の結晶方位にかかわらず直径方向にいわゆる W 形をし、前章で示した  $\sigma^*$  と同様の分布形態になっている。したがって転位密度に関して前章と同様の特徴 (1) を導くことができる。

図 6 は単結晶を [111] 方向に育成する場合の結果で、外周部では [100] 育成方向単結晶のような著しい方向性は認められない。この傾向は Brice<sup>(38)</sup> が GaAs

単結晶から得た転位密度の測定結果と定性的に一致する。

以上より、単結晶のウエハ面の転位密度の特徴は、12 の分解せん断応力の和の分布より知ることができると考えられる。

**4.2 分解せん断応力方向パターン** ウエハ面に観察される転位は密度とともに独特のパターンを示すことが知られている。ここでは Penning<sup>(39)</sup> の手法と分解せん断応力の大きさを考慮した分解せん断応力方向パターンを求め、転位配列パターンと比較する。例として図 3 に示す [100] 育成方向単結晶を考える。すべり面の一つである (111) 面に作用する分解せん断応力  $\tau_{12}^*$  が臨界せん断応力を越えるとすべりが生じ、転位が発生する。このすべり面上に転位線があれば、転位線は (111) 面を形成する 3 辺中の 2 辺を必ず横切るはずである。(111) 面の  $\tau_{12}^*$  についても同様に考えることができる。したがって四面体の上辺、すなわち育成方向に垂直に切断したウエハ表面を横切る転位線の数は

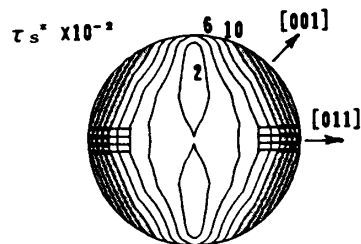


図 7 図 1 (g) 断面 CC における  $\tau_s^*$  の等高線図

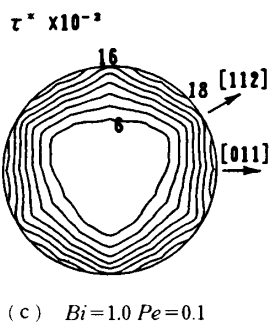
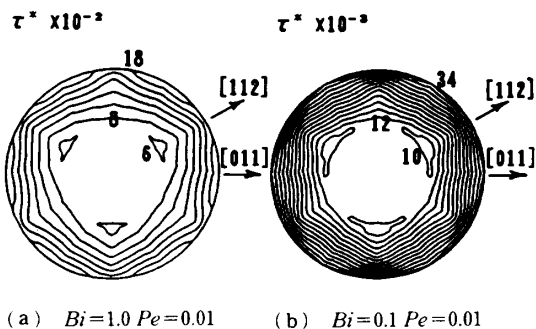


図 6 [111] 育成方向単結晶の  $\tau^*$  の等高線図

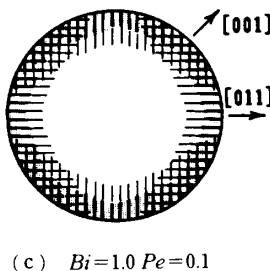
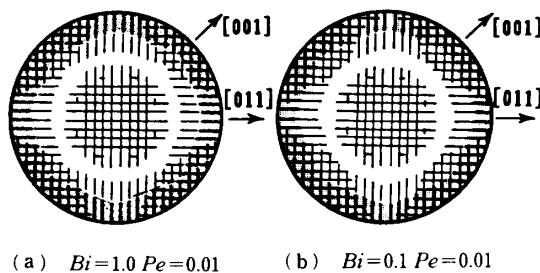


図 8 [100] 育成方向単結晶の分解せん断応力方向パターン

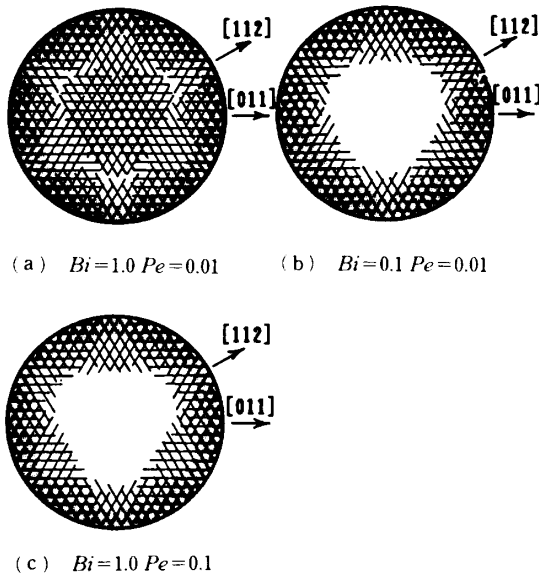


図9 [111]育成方向単結晶の分解せん断応力方向パターン

$$\tau_n^* = \sum_{n=1}^3 (|\tau_n^*| + |\tau_n^*|) \dots \dots \dots (5)$$

の大きさに依存すると考えられる。このとき、ウエハ面の転位は [011] 方向に並び、転位が多いときは線になって観察されると考えられる。図7は図1(g)の断面CCにおける  $\tau_n^*$  の等高線を示す。すべり面とウエハ面の交線を表す直線は [011] 方向にあるので、この方向に直線を引き、直線の太さと網掛けで  $\tau_n^*$  の大きさを表す。その後、 $\tau_n^*$  の等高線を消去すると、分解せん断応力の大きさを考慮した分解せん断応力方向パターンが得られる。

単結晶の育成過程において最大応力を生ずる断面(図2の断面EE)の分解せん断応力方向パターンは、図5を求めたときのように、育成中と育成後のパターンを重ねて求めた。その結果を図8に示す。この図より、いずれの育成条件においても、次の特徴を得ることができる。(5)分解せん断応力方向パターンは4回対称である。(6)外周の [001] 縁では [011] 縁より直線が多く交差している。(7)太い線は [001] 縁に多くある。(8)太い線の内側の端を結んだ曲線は八角形を形成し、その角は [011] と [001] 方向にある。これらの分解せん断応力方向パターンの特徴(5)~(8)は、表1に\*印で示すように、ウエハ面にみられる転位配列パターンの特徴と類似している。

図9は図8と同様の方法で求めた [111] 育成方向単結晶の場合である。この図より次の特徴を得ることができる。(9)二つの三角形を、一方を他方に対し60°回転して重ねたパターンであるが、両三角形のパターンは異なっている。すなわち6回対称より、むしろ3

回対称である。この分解せん断応力方向パターンの特徴(9)もまた、表1に\*印で示すように、ウエハ面にみられる転位配列パターンの特徴と類似している。

以上より、単結晶のウエハ面の転位の配列の特徴は、分解せん断応力方向パターンより知ることができると考えられる。また、このことはGaAsやInP単結晶バルク中にみられる転位の主要原因は育成過程で生ずる分解せん断応力であることを示している。

## 5. む す び

単結晶の成長を考慮したモデルを用いて、その育成過程における最大応力の分布、分解せん断応力分布および分解せん断応力方向パターンを求め、測定、観察されている転位密度分布、転位配列パターンと比較した。その結果、次のような結論が得られた。

- (1) 単結晶の育成過程において生ずる最大応力(ミーゼスの応力で表示される)の分布は縦断面の転位密度の特徴を示す。
- (2) 分解せん断応力の和の分布および分解せん断応力方向パターンは、それぞれ単結晶のウエハ面の転位密度および転位配列の特徴と一致する。
- (3) 単結晶の縦断面における転位密度の分布形態を定性的に知るには、ミーゼスの応力と分解せん断応力の和のいずれを用いてもよい。
- (4) 育成条件を変化させても転位密度に関する特徴は著しく変化しない。

## 文 献

- (1) 福田, 電子材料, (1985), 35.
- (2) 宮澤, 応用物理, 52-3(1983), 227.
- (3) Brice, J. C., *J. Crystal Growth*, 2(1968), 395.
- (4) Avdonin, N. A., ほか6名, *Soviet Physics-Doklady*, 16-9(1972), 772.
- (5) Zaleski, E. and Zmija, J., *Acta Physica Polonica*, A, 53(1978), 503.
- (6) Jordan, A. S., ほか2名, *The Bell System Tech. J.*, 59-4(1980), 593.
- (7) Jordan, A. S., ほか3名, *J. Appl. Phys.*, 52-5(1981), 3331.
- (8) Iwaki, T. and Kobayashi, N., *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, 48-4(1981), 866.
- (9) Duseaux, M., *J. Crystal Growth*, 61(1983), 576.
- (10) Szabó, G., *J. Crystal Growth*, 73(1985), 131.
- (11) Iwaki, T. and Kobayashi, N., *Int. J. Solids Struct.*, 22-3(1986), 307.
- (12) Motakef, S. and Witt, A. F., *J. Crystal Growth*, 80(1987), 37.
- (13) Lambropoulos, J. C., 文献(12)の245ページ.
- (14) Schvezov, C., ほか2名, *J. Crystal Growth*, 84(1987), 219.
- (15) Meduoye, G. O., ほか2名, *J. Crystal Growth*, 88(1988), 397.
- (16) 宮崎・ほか4名, 機論, 57-536, A(1991), 858.
- (17) Seki, Y., ほか2名, *J. Appl. Phys.*, 49-2(1978), 822.

- (18) Blunt, R. T., ほか 2 名, *IEEE Trans. MTT*, **30**(1982), 943.
- (19) Jacob, G., ほか 6 名, *J. Crystal Growth*, **57**(1982), 245.
- (20) Tohno, S., ほか 3 名, *J. Appl. Phys.*, **54**-2(1983), 666.
- (21) Chen, R. T. and Holmes, D. E., 文献(9)の111ページ.
- (22) Fornari, R., ほか 3 名, *J. Crystal Growth*, **63**(1983), 415.
- (23) Müller, G., ほか 2 名, *J. Crystal Growth*, **64**(1983), 40.
- (24) Elliot, A. G., ほか 5 名, *J. Crystal Growth*, **70**(1984), 169.
- (25) Barrett, D. L., ほか 4 名, 文献(24)の179ページ.
- (26) Jordan, A. S., ほか 2 名, 文献(24)の555ページ.
- (27) Shimada, T., ほか 3 名, *Japanese J. Appl. Phys.*, **23**-1(1984), L 23.
- (28) 松井・ほか 3 名, 日本結晶成長学会誌, **13**-2/3(1986), 39.
- (29) Giling, L. J., ほか 4 名, *J. Crystal Growth*, **79**(1986), 271.
- (30) Kitano, T., ほか 3 名, *Japanese J. Appl. Phys.*, **25**-7(1986), L 530.
- (31) Kitano, T., ほか 2 名, *Japanese J. Appl. Phys.*, **25**-9(1986), L 761.
- (32) Ono, H., *J. Crystal Growth*, **89**(1988), 209.
- (33) Iwaki, T. and Kobayashi, N., *J. Crystal Growth*, **82**(1987), 335.
- (34) Jordan, A. S., *J. Crystal Growth*, **49**(1980), 631.
- (35) Jordan, A. S., *J. Crystal Growth*, **71**(1985), 559.
- (36) Chaudhuri, A. R., ほか 2 名, *J. Appl. Phys.*, **33**-9(1962), 2736.
- (37) Mil'vidskii, M. G. and Bochkarev, E. P., *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 61.
- (38) Brice, J. C., *J. Crystal Growth*, **7**(1970), 9.
- (39) Penning, P., *Philips Res. Repts.*, **13**(1958), 79.