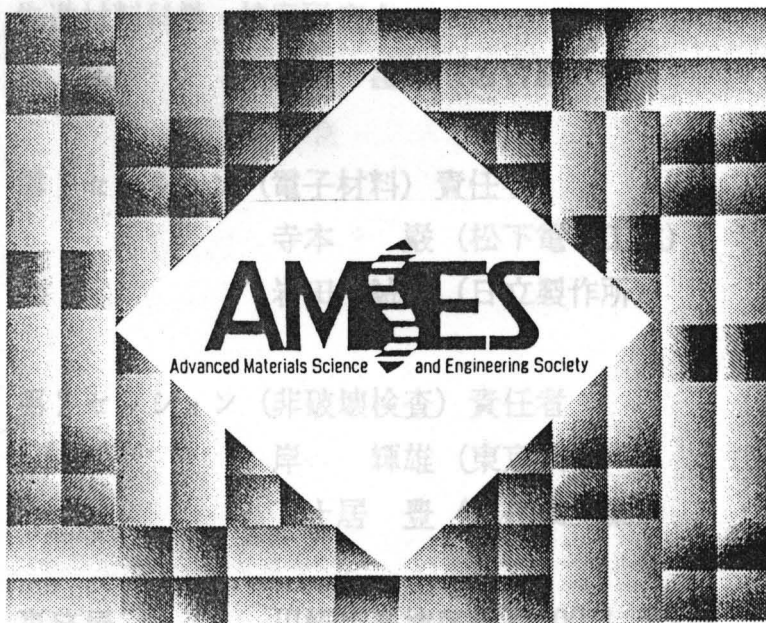


先進材料科学・技術研究会 (Advanced Materials Science and Engineering Society)

1989年7月14日 (金) 9:30~16:00 学術シンポジウム

新橋住友ビル 1F会議室 講演要旨集



1989. 7. 13-14 東京新宿

新橋住友ビル

Tel 044(811)2001 FAX 044(822)0103

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製するなどの行為は、
および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

先進材料科学・技術研究会
学術シンポジウム・プログラム

7月13日(木) 第1セッション(テーマ: 電子材料)

9:00

受付開始

先進材料科学・技術研究会
学術シンポジウム

9:30

9:40

10:20

日時 1989年 7月13日(木) 9:30~16:40
7月14日(金) 9:30~16:00

11:00

場所 新橋住友ビル 1F会議室

主催 先進材料科学・技術研究会

会長 堂山 昌男(名古屋大学)

第1セッション(電子材料)責任者

寺本 巖(松下電子工業)

岩田 誠一(日立製作所)

第2セッション(非破壊検査)責任者

岸 輝雄(東京大学)

下土居 豊(旭化成工業)

事務局

川崎市高津区坂戸100-1 〒213

株式会社ケイエスピー内(担当 縣)

TEL 044(811)2001 FAX 044(822)0033

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると著作権
および出版権侵害となることがありますのでご注意下さい。

先進材料科学・技術研究会
学術シンポジウム・プログラム

7月13日(木) 第1セッション(テーマ: 電子材料)

- 9:00 受付開始
- 9:30 開会
- 9:40 1 ULSI用シリコンウエハ結晶技術
三上 雅生(日本電気)
- 10:20 2 ULSI用配線材料
日野出憲治(日立製作所)
- 11:00 3 タングステンCVD技術
伊藤 仁(東芝)
- 昼 休 ————
- 13:00 4 最近のエレクトロニクス新素材
阿部 惇(松下電器産業)
- 13:40 5 太陽電池用シリコン
斎藤 忠(東京農工大学)
- 14:20 6 シリコンカーバイド(SiC)の単結晶製作と半導体応用
松波 弘之、吉本 昌広、兪 裕植、西野 弘師(京都大学)
- コーヒーブレイク ————
- 15:20 7 GaAs/AlGaAs結晶とデバイス応用
数村 勝、加納 剛太(松下電子工業)
- 16:00 8 ELディスプレイ材料
田中 省作、小林 洋志(鳥取大学)
- 16:40 閉会
- 16:50~ 懇談会

U L S I 用シリコンウエハ結晶技術

日本電気(株)超LSI開発本部 三上 雅生

半導体集積回路(IC)は4倍/3年の率で高集積化が進展している。高集積化の先導役を果たしているDRAM(Dynamic Random Access Memory)で見ると、4MDRAMがサンプル出荷され、名実共にULSIとなる16MDRAMの開発競争が進められている。このULSIを支える半導体材料がシリコン単結晶であることに変わりはない。

ULSIは最小線幅0.5 μ m以下に微細加工された異種材料の多層構造になっている。これを作製するプロセスでシリコンウエハは重金属等の各種汚染、最高1200°C程度に及ぶ昇降温サイクルによる熱応力、微細パターン端部の応力集中、イオン注入ダメージなど結晶欠陥を誘発する厳しい環境に置かれる。それに対して、トランジスタが形成される表面層5 μ m程度の素子活性領域とくにpn接合部分に結晶欠陥を発生させてはならない。シリコン単結晶はこのような厳しい条件に耐え得る唯一の半導体材料として高品質化が進められなければならない。

シリコン単結晶育成法にはCZ(Czochralski)法とFZ(Floating Zone)法がある。FZ結晶は高純度で結晶の完全性は良いが、LSI用としてはCZ結晶が用いられる。これは、CZ結晶にその製造過程で混入してくる酸素の効果による。それらは(1)ウエハ内部での酸素析出による汚染元素捕獲効果、いわゆるIG(Intrinsic Gettering)効果と(2)固溶酸素による機械強度の増大である。この二つの酸素効果によって汚染元素が素子領域から排除され、ウエハ反り、スリップ転位などの塑性変形に対して耐性があたえられる。その結果、リーク不良等のデバイス故障が著しく抑えられる。すなわち、CZ結晶中の酸素がULSIデバイスを支えると言える。したがって、本講演ではこのCZ結晶中の酸素の性質とその制御法、IGとそれを補完するEG(Extrinsic Gettering)について述べる。さらに、デバイスの高速化に重要になるシリコンエピタキシャル技術について概説する予定である。

1. はじめに

本格的にサブミクロン時代をむかえようとしているシリコンLSIにおいて、A α 配線も例にもれず1ミクロン以下の寸法(幅)となることを余儀なくされている。このような微細化のため配線材料は特に信頼度面で高い性能を要求されている。本報告ではシリコンLSIにおける配線材料の問題点、特に今後の微細化のネックとなりそうなA α 系配線について述べる。

2. A α 配線の課題

材料的に大きな変化も無く、ほとんど微細加工技術によって押し進められてきた配線の高集積化も、サブミクロン時代をむかえて急激に困難の度合いを高め、新たな技術の導入が待ち望まれている。A α 配線を高集積化するための最大の障害は大別すると、①層間接続配線の形成法、②微細A α 配線の信頼度確保の2点になるとと思われる。①は微細化によってアスペクト比(孔の深さ/孔径)の大きくなる接続孔内に配線を形成する技術であり、従来のスパッタ法では孔内に十分な厚さの膜が形成できない点に起因した問題点である。接続孔は配線劣化が顕著に現れる部分で、高性能化高信頼化のためにタングステンCVD法等の新技术導入が検討されている。②は配線の微細化自身によるもので材料上の検討が特に必要な問題である。エレクトロマイグレーション、およびストレスマイグレーションによる劣化が信頼度を低下させる主因であり、以下でこの2項目について説明する。

3. エレクトロマイグレーション

エレクトロマイグレーションは配線を通る高密度(0.1MA/cm²以上)の電流のために配線中の金属原子が電子流の方向に移動させられることで拡散現象である[1]。通電下の配線ではポイドと呼ばれるA α の欠損部が最初結晶粒界の三重点に発生し、電子流の向き(電流の逆の向き)に近い粒界に沿って成長していく。これはA α の拡散のうちでも結晶粒界を通じた拡散が支配的であることを示している。エレクトロマイグレーションの対策法としては、配線の①合金化、②結晶粒制御、③積層化が代表的なものである。①の合金化は拡散の抑制効果をねらったもので多くの添加元素が検討されてきたが[2]、実用化された添加元素はCuだけといってよい。これはA α 配線材料に必要な他の条件(低抵抗、耐蝕性、微細加工性等)との兼ね合いが難しいためである。

②はA α の結晶粒径や配向性を制御する方法であるが、積極的に検討されているとは言い難い。従来、数10~数ミクロンの範囲では配線幅が狭くなると断線までの寿命が短くなるのが実験的に示されていたが[3,4]、配線幅が1ミクロン程度まで微細化するに至って逆に長寿命化する現象が報告されている[5]。これは細いA α 配線では配線パターンを形成した後の熱処理等により結晶粒界が竹の節状に配置されたバンパー構造と呼ばれる状態になるためである。この状態では電子流の方向は粒界方向とほぼ直交し粒界方向の拡散を増速できない。また拡散経路である粒界も連続でなくなるためエレクトロマイグレーション耐性が増すものと考えられる。しかしこのバンパー構造は次に述べるストレスマイグレーションの耐性は低いとされており、配線として必ずしも理想的な構造とは言えない。

③は現段階で実用上の検討の主流となっているもので、遷移金属等と積層化することによってA α 層が部分的に劣化しても配線としては性能を維持できる構造にしたものであり、①の合金化効果も期待される[6]。

以上の材料検討に加えて特に実用面から配線寿命の予測精度の向上が求められている。材料性能の改善に比べ要求仕様の伸びが激しいため従来ほど余裕を持った設計ができなくなっているためである。また従来の検討の主流であった直流通電下での劣化以外に、パルスもしくは交流通電下での劣化の検討が急がれている。これは素子性能向上のためにピーク電流密度が1MA/cm²を超えるようなパルス(但しデューティは小さい)電流を流すようになってきたからである。これらは現在特に実験的研究が精力的に進められており[7]、エレクトロマイグレーションの機構をより詳しく理解するためにも役立つものと思われる。

4. ストレスマイグレーション

エレクトロマイグレーションはシリコン半導体素子製造の初期から指摘され、また長年にわたって検討され続けてきている問題であるが、ストレスマイグレーションと呼ばれる現象は、A α 配

線の問題としては数年前に初めて報告され[8-13]、急激に重要性を増してきた。エレクトロマイグレーションとともにサブミクロン配線の微細化限界を決定する最大要因といえる。これは配線に通電しなくても高温に保持するだけの加速試験で断線が起こる現象である。また断線部の形態はエレクトロマイグレーションと類似しておりA α の結晶粒界に沿ったポイドが形成され配線の断線を引き起こす。

配線が絶縁膜によって覆われている場合のみ断線が起きるため、A α 配線がそれを取り巻く絶縁膜やシリコン基板から受ける純機械的な応力が原因と考えられる。実際配線の平均応力の実測例が報告されており[14]、表面被覆絶縁膜がない場合、最大応力は100~200MPaで飽和するが、絶縁膜があるところの数倍の値に達する。この原因は基本的に熱応力であることが示されている[15]。断線率は0.6eV程度活性化エネルギーをもったアレニウス型の温度依存性を示し、エレクトロマイグレーションと同様にA α 結晶の粒界拡散もしくは表面拡散が支配的な現象であることを示唆している。以上現象論的な検討は進んでいるが、これからは応力値から配線寿命の予測ができるような、一歩踏み込んだ実験的、理論的検討段階に進むべきものと考えられる。

断線を防ぐには、原因となる応力を十分小さくするか、拡散による原子の移動を抑制すればよいことになる。応力低減に関し、絶縁膜の内部応力は膜形成条件の制御によりある程度減らせるが、熱応力はより本質的であり減少させるのは難しい。素子使用温度にできるだけ近い低温での絶縁膜形成技術が求められる。また絶縁膜としてA α よりも柔らかい材料を用いれば、A α 中に発生する応力は減少し断線率が減ることを確認している。A α 配線材料としては、Cuの少量添加による拡散の抑制が現在採用されている一般的な手法である。これらから盛んに検討されると思われるのが配線の積層化である。A α と積層する高融点材料ではA α と同じ機構の拡散による劣化は考える必要がない。実用上は、抵抗率や応力、A α やSiとの反応に関する検討が主要になるとと思われる。ただこの方法では前述したように、高信頼化のためにA α 以外の層を厚くすればするほど、実効的な配線の電気抵抗率が増加し、微細加工もより困難になる。より低抵抗率で高信頼度のCu配線等を形成する技術(U L S I配線として使いこなす技術)が待望される所以である。

5. 参考文献

- [1] H. B. Huntington: "Diffusion" American Society for Metals (1973), 155.
- [2] F. M. d'Heurle and P. S. Ho: "Thin Films - Interdiffusion and Reactions", Ed by J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, John Wiley & Sons (1978), 243.
- [3] J. R. Black: Proc. IEEE, 57(1969), 1587.
- [4] S. Vaidya, D. B. Fraser, and W. S. Lindenberger: J. Appl. Phys. 51(1980), 4475.
- [5] S. Vaidya, T. T. Sheng, and A. K. Sinha: Appl. Phys. Lett. 36 (1980), 464.
- [6] H. H. Hoang: Proc. 26th Reliability Phys. Symp. (1988), 173. (IEEE)
- [7] B. K. Liew, N. W. Cheung, and C. Hu: Proc. 27th Reliability Phys. Symp. (1989), 215. (IEEE)
- [8] J. Curry, G. Fitzgibbon, Y. Guan, R. Muallo and A. Thomas: Proc. 22nd Reliability Phys. Symp. (1984), 6. (IEEE)
- [9] J. Klema, R. Pyle, E. Domagne: ibid. 1. (IEEE)
- [10] T. Turner, K. Wendel: Proc. 23rd Reliability Phys. Symp. (1985), 142. (IEEE)
- [11] T. Yue, W. Funsten, R. Tayler: ibid, 126. (IEEE)
- [12] N. Owada, K. Hinode, M. Horiuchi, T. Nisida, K. Nakata, K. Mukai: Proc. 2nd Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. (1985), (IEEE) 173.
- [13] K. Hinode, N. Owada, T. Nishida, K. Mukai: J. Vac. Sci. Technol. B5(1987), 518.
- [14] 手崎宗、峯田貴、阿部豊、青木利一郎、奥村勝弥: 第34回応用物理学会連合講演会予稿集(1987), 513. 514.
- [15] K. Hinode, I. Asano, and Y. Homma: Proc. 5th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. (1988), 429.

タングステンCVD技術

(株)東芝 ULSI研究所

伊藤 仁、中田錬平、梶 成彦、岡野晴雄

素子を微細にして集積度をあげてきた超LSIの配線には、これまでにない量と質の信頼性が必要である。デザイン・ルールの縮小により、配線の幅は縮小されるが電氣的に接続する素子数は飛躍的に増大し、配線は細くて長くなる一方だからである。集積度を上げるための微細化は、主に横方向になされ、絶縁耐圧の維持と浮遊容量の増大の防止のため縦方向の縮小は大きくは進まない。そのため、配線を形成する接続孔は、開孔幅が小さくて深い穴になる。微細な接続孔に配線を形成する技術が重要になる。接続孔の大きなアスペクト比を解決する方法として、接続孔を導電性の材料で埋めて平坦にする技術が検討されている。本発表では、この技術の一つであるタングステン(W)の化学的気相成長法(Chemical Vapor Deposition、CVD)について述べる。

Wのハロゲン化物を原料ガスとしてCVDでW膜を基板表面に堆積する場合、原料ガスの流量を制御しながら、250~500℃、約1 Torr以下の圧力でWのハロゲン化物を還元すると、特定の材料の表面にのみW膜が堆積する。Wは、シリコン(Si)や金属表面に堆積し、シリコン酸化膜などの絶縁膜の上には堆積しない。これをタングステンの選択CVDと呼ぶ。選択性は、基板表面の材質が異なるとWのハロゲン化物の還元速度が著しく異なるため生じる。この性質を利用すると、接続孔を形成した基板に一回のCVD工程で接続孔にのみWを形成し、簡単なプロセスで基板表面を平坦にすることができる。

Wのハロゲン化物としては、通常、蒸気圧が高く操作の容易な六フッ化タングステン(WF₆)を用いる。WF₆の還元で生じるWの堆積には、二種類の堆積機構がある。一つは下地物質によるWF₆の還元反応でWが堆積する機構であり、もう一つは還元性ガスによるWF₆の還元反応でWが堆積する機構である。前者の例として下地がシリコン(Si)の場合を、後者の例として水素(H₂)およびシラン(SiH₄)の場合の堆積機構について各々説明する。

最近のエレクトロニクス新素材

松下電器産業（株）中央研究所 阿部 惇

1. はじめに

現在から将来にわたる主要産業を支えているエレクトロニクス技術の中核となっているのが材料・デバイス技術である。最近は原子層単位での材料設計ができるだけでなく固体表面の原子状態も観察することができるまでになった。

2. 薄膜化、積層化、複合化、傾斜機能化

エレクトロニクス用材料の全体の流れは、従来のバルク物性を利用する形から薄膜や積層状態の物性を利用する形に変わりつつある。

1. 超構造窒合金薄膜を用いることにより従来両立が不可能だった高飽和磁化と高熱安定性を実現した磁気ヘッド
 2. 黒色誘電体薄膜を用いて高コントラストを実現した薄膜ELディスプレイ
 3. LB法により作製するJ会合体の積層薄膜を用いた高密度多重記録媒体
 4. 金属蒸着テープやその保護膜としてのダイヤモンド状炭素の製造技術
- などの具体例を紹介しながらこれらの材料開発のコンセプトについて紹介する。

3. フィードバックループの大切さ

新素材開発にはニーズとシーズの融合、さらには材料、デバイス、システムそれぞれの間のフィードバックループが大切である。このような観点から見ると従来のバルク材料でもまだまだやることが多い。以下に2、3の事例を紹介する。

1. 超音波モータ用高機械強度セラミック材料の製造技術
2. 高パワーの伝送用の新規な赤外伝送用ファイバーの組成開発と製造技術
3. 低コストのMnAl磁石製造技術

4. おわりに

デバイスもシステム化時代に添うように個別デバイスから複合、多機能デバイスとなっており、今後さらに集積化、インテリジェンス化されていくものと考えられる。このため今後の材料開発では生物に学ぶことがますます重要になるであろう。とくに無中枢の植物は非常に興味深い研究対象である。

太陽電池用結晶シリコンの研究開発状況

著者 弘之、吉本 昌広、前 花樹、西村 宗彦（京都大学）

シリコンカーバイド（SiC）は、比較的に広いバンドギャップをもち、p-n 両極型構造が容易で電気的性質も優れていることから、サイリスタや MOSFET などの電力電子デバイスに広く用いられている。また SiC は同一の化学組成で異なる結晶構造をとり、数多くの結晶形（ポリタイプ）が存在する。その中で、立方晶である 3C-SiC および六角晶系ポリタイプの一つである 6H-SiC が特に頻りに得られる。3C-SiC はバンドギャップが 2.0 eV、電子移動度が 1000 cm²/Vs と大きいので高圧や放射線下で使用できる耐放射線材料として期待されている。一方、バンドギャップが 2.86 eV、電子移動度が 100 cm²/Vs 程度のものである 6H-SiC は、最近、化石燃料の大量消費による地球温暖化など地球環境破壊が大きな問題となってきた。この問題に対し、材料研究者の果たす役割は何なのであろうか？

平成元年 7 月 13 日
東京農工大 齊藤 忠

シリコンを用いた電子デバイスの実現に対する関心となっていた。近年、結晶成長技術の進歩により、その一つの解決方法として、クリーンな太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池を用いる太陽光発電システムが注目されている。ここでは、インゴット法による結晶型太陽電池用シリコン材料及び太陽電池デバイスの研究開発状況について紹介する。さらに発光素子や移動素子の応用例を紹介する。

SiC の単結晶インゴットの製作には昇温法を用いる。基板は Si 基板の上に VPE 法で成長した 3C-SiC であり、原料は SiC パウダーである。この方法では基板温度を電化ホドすることにより成長層のポリタイプを SiC に制御できる。成長速度は数 μm/h 程度であり、インゴット製法として昇温法は有望である。

目次

- 1. 序
 - 2. 結晶型シリコン太陽電池研究開発の現状
 - ・高効率化研究の現状
 - 3. 太陽電池特性と結晶品質の関係
 - ・結晶バルクの品質
 - ・表面でのキャリア再結合
 - 4. 太陽電池用結晶シリコンの研究開発
 - ・単結晶と多結晶
 - 5. 今後の研究開発動向
 - ・新 4 ケ年計画
- 以上の方法で成長した SiC は既に素子への応用が進められており、SiC の有用性が明らかになりつつある。LPE 法で製作した 6H-SiC による青色発光ダイオードは生産に入っており、0.02% の発光効率が得られている。さらに数倍程度の効率の向上により、青色発光ダイオードの適用できる範囲は飛躍的に広がるであろう。また、昇温法で成長した大面積 3C-SiC を用いて、normally-off 型の特性を示す MOSFET が試作されており、この材料の能動素子への応用の可能性は益々高まっている。

シリコンカーバイド (SiC) の単結晶製作と半導体応用

松波 弘之、吉本 昌広、兪 祐植、西野 弘師 (京都大学)

シリコンカーバイド (SiC) は、比較的広いバンドギャップをもち、p n 両伝導型の制御が容易で電氣的性質も優れていることから、ワイドギャップ半導体材料として注目されている。またSiCは同一の化学組成で異なる結晶構造を取るポリタイプ現象を示す物質で、数多くの結晶形 (ポリタイプ) が存在する。その中で、立方晶である3C-SiCおよび六方晶系ポリタイプの一つである6H-SiCが特に頻りに得られる。3C-SiCはバンドギャップが2.2eVで、電子移動度が $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ と大きいので高温や放射線下で使用できる耐環境素子用材料として期待されている。一方、バンドギャップが2.86eV、電子移動度が $460\text{cm}^2/\text{Vs}$ の6H-SiCは青色発光ダイオード用材料として研究されている。

長年、良質で電子デバイスの製作に十分な大面積の単結晶が得られなかったことがSiCを用いた電子デバイスの実現に対する妨げとなっていた。近年、結晶成長技術の進歩により良質で大面積の単結晶が製作可能となり、高温動作トランジスタや青色発光ダイオードの試作が行われるようになってきた。本発表では昇華法を用いた単結晶SiCインゴットの製作、液相エピタキシャル法 (LPE) および気相エピタキシャル法 (VPE) によるSiC単結晶の成長について最近の進展を中心に項目別に述べ、さらに発光素子や能動素子への応用例を紹介する。

SiCの単結晶インゴットの製作には昇華法を用いる。基板はSi基板上にVPE法で成長した3C-SiCであり、原料はSiCパウダーである。この方法では基板温度を変化させることにより成長層のポリタイプを3C-SiCまたは6H-SiCに制御できる。成長速度は数十 μm から数百 $\mu\text{m}/\text{h}$ と大きく、インゴット製法として昇華法は有望である。

他の半導体材料と同様にLPE法またはVPE法がSiCのエピタキシャル成長に用いられてきた。従来Cを大量に溶かし込む適当なメルトがなく、LPE法はあまり行われていなかったが、筆者らはディップ法による新しいLPE法を考案した。高純度黒鉛るつぼ内で熔融したSiにSiC基板をつける方法で、黒鉛るつぼがC源になっている。るつぼを高周波加熱し、Siが熔融してからSiC基板をつけ、結晶成長後に基板を引き上げる。1600°Cで2~5 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成長速度が得られる。undopedの成長層はn型を示し、原料のSiメルトにAlを添加することによりp型成長層が得られる。

VPE法はSiの場合とほとんど変わらず、原料ガスに SiH_4 やシリコン塩化物と炭化水素を用いて行う。基板は6H-SiCまたはSiである。従来、6H-SiC基板上に6H-SiCを気相成長する場合には1800°C以上の温度が必要とされていたが、数度のオフアングルを基板に導入することにより従来の報告よりも400°C低温の1400°Cで6H-SiCが成長できるステップ制御エピタキシャル成長を筆者らが見いだした。

VPE法においてSi基板を用いることにより、大面積の3C-SiCが得られる。成長温度は1330°Cである。SiCとSiとの間の20%の格子不整合を緩和するために、成長前に炭化水素のみを反応室に導入して昇温し、基板表面を炭化し、炭化バッファ層を形成している。さらに基板にオフアングルを導入すると成長層内のAntiphase Domainが無くなり、電氣的性質が向上する。

以上の方法で成長したSiCは既に素子への応用が進められており、SiCの有用性や可能性が明らかになりつつある。LPE法で製作した6H-SiCによる青色発光ダイオードは生産段階に入っており、0.02%の発光効率が得られている。さらに数倍程度の効率の向上によりこの青色発光ダイオードの適用できる範囲は飛躍的に広がるであろう。また、Si基板上に成長した大面積3C-SiCを用いて、normally off型の特徴を示すMOSFETが試作されており、この材料の能動素子への応用の可能性は益々高まっている。

GaAs/AlGaAs結晶とデバイス応用

数村勝、加納剛太

松下電子工業株式会社 電子総合研究所

GaAs/AlGaAsは高い電子移動度や直接遷移型バンド構造を有するなど、それぞれ単体材料として優れた特長を持つ。加えて、AlGaAsは混晶組成全域でGaAsと格子定数がほぼ一致するので良好なヘテロエピタキシャル成長結晶ができる。したがって、この両材料を組合せた系を用いれば、バンドギャップと屈折率の差を利用した優れた性能の電子デバイスを構成する可能であり、種々のデバイスが提案されてきた。

これらの材料的な利点からこの系はポストSi材料として期待を集め、数多くの研究資源が注入されてきて久しい。しかし、現状を直視すると発光素子など一部のデバイスを除き当初の期待にそぐわず依然半導体産業への寄与は小さいと言わざるをえない。これはGaAs/AlGaAsに限らず化合物半導体の多くがそれらが本来有している材料的な特長・優位性を帳消しにする材料的複雑さを持つことに起因する。結晶成長・不純物導入・電極形成などデバイス作製に必要なプロセスにおいて、従来のSi技術が踏襲できない困難さがある。

本発表では、GaAsデバイス技術がどのような材料的課題をかかえているかを明かにし、これらに対する最近の取り組みの成果について述べる。

イオンの $4f^8$ 内層遷移による、補色関係にある2つの発光を利用する。これまで、Pr³⁺ が知られていたが、最近 SrS:Pr³⁺,K が使われていることが見いだされ、輝度 500 cd/m^2 (1 kHz) と効率 0.2 lm/W が得られている。

SrS:Ce, K, Eu

イオンからの青緑色の発光の一部分を、非輻射エネルギー伝達により Eu²⁺ イオンへ移し、橙赤色を得る。Ce³⁺ と Eu²⁺ イオンの濃度比を制御することにより白色発光する。輝度 500 cd/m^2 (1 kHz) と効率 0.2 lm/W が得られている。

SrS:Ce/CaS:Eu SrS:Ce/SrS:Eu

色に発光する SrS:Ce 薄膜と、赤色あるいは橙赤色に発光する CaS:Eu あるいは Eu 薄膜を積層することにより白色ELEDを得る。

ELディスプレイ材料

鳥取大学 工学部 田中 省作、小林 洋志

最近の Electroluminescence (EL)ディスプレイ材料の研究の動向は、すでに市販されている ZnS:Mn を発光層とする黄橙色発光ELパネルの特性向上を目指した、新しい成膜技術の開発に関するものと、ELパネルのカラー化を目的とした材料開発の2つに、大別できるように思われる。従来、ZnS:Mn 発光層の成膜には、電子線蒸着法、スパッタ法、原子層エピタキシー (ALE) 法などが用いられてきた。最近、EL特性の改善を目的として、多元蒸着 (MSD) 法、MOCVD法、低圧CVD法などを用いて ZnS:Mn 発光層の成膜が試みられている。カラーEL材料に関しては、従来から知られていたEL材料の特性改善と新しいEL材料の研究開発が進められている。ZnS を発光層母体とし3価希土類イオンを発光中心に用いた材料については、緑色発光を示す ZnS:Tb 薄膜ELの特性改善が著しく実用化可能なレベルに到達しつつある。また、赤色発光をしめす ZnS:Sm 薄膜ELの特性改善も著しい。これまで、ZnS を発光層母体に用いたEL材料では、高輝度、高効率の青色発光を得るのが困難であったが、アリカリ土類金属硫化物をEL発光層に用いた SrS:Ce 薄膜が開発され、青色ELの輝度レベルが大幅に向上した。さらに、CaS:Eu 赤色EL、SrS:Ce, Eu 白色EL材料が見いだされ、その特性向上を目指した研究が盛んに行われている。本報告では、これらのEL材料の特徴と最近の研究結果について述べる。

(1) 黄橙色発光薄膜EL材料

ZnS:Mn 薄膜ELは実用化されている唯一のEL材料である。蒸着法で作製したパネルでは 2 lm/W 程度の効率を得られる。最近、MOCVD法などの適用が試みられ、効率が 4 - 5 lm/W 程まで向上した。

(2) 緑色発光薄膜EL材料

ZnS 母体に添加された Tb イオンは3価であり、 $4f^8$ 内殻遷移による緑色の発光を示す。スパッタ法を用いて成膜した ZnS:Tb薄膜EL輝度が大幅に向上した。最近 TbOF 発光中心が見いだされ、輝度 100 cd/m² (60 Hz)、効率 1 lm/W が報告されている。

(3) 赤色発光薄膜EL材料

(3-1) ZnS:Sm

Sm³⁺ イオンの $4f^5$ 内殻遷移により橙赤色を得られる。電荷補償剤として Cl を用いることにより色純度の改善が試みられている。

(3-2) CaS:Eu

Eu²⁺ イオンの $4f^6 5d - 4f^7$ 遷移による赤色発光を得られる。色純度が良いという特徴がある。

(4) 青色発光薄膜EL材料

SrS:Ce 薄膜ELが見いだされ、高輝度(500 cd/m², 1 kHz)の青緑色の発光 (Ce³⁺ イオンの $4f - 5d$ 遷移による) が得られるようになった。従来の ZnS:Tm に比較すると、輝度は2桁向上した。しかし、発光色が青緑色であり、改善が必要である。

(5) 白色発光薄膜EL材料

(5-1) ZnS:Pr, F SrS:Pr, K

Pr³⁺ イオンの $4f^2$ 内殻遷移による、補色関係にある2つの発光を利用する。これまで、ZnS:Pr, F が知られていたが、最近 SrS:Pr, K が優れていることが見いだされ、輝度 500 cd/m² (1 kHz) と効率 0.2 lm/W が得られている。

(5-2) SrS:Ce, K, Eu

Ce³⁺ イオンからの青緑色の発光の一部分を、非輻射エネルギー伝達により Eu²⁺ イオンへ移し、橙赤色を得る。Ce³⁺ と Eu²⁺ イオンの濃度比を制御することにより白色発光をえる。輝度 500 cd/m² (1 kHz) と効率 0.2 lm/W が得られている。

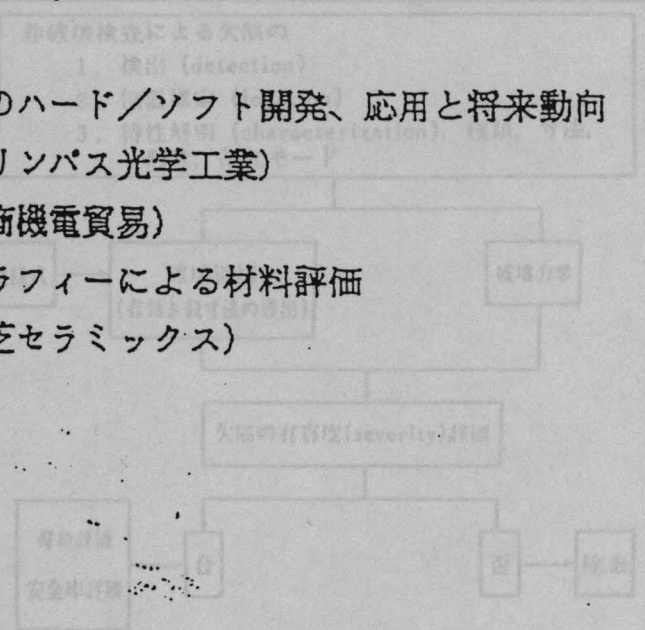
(5-3) SrS:Ce/CaS:Eu SrS:Ce/SrS:Eu

青緑色に発光する SrS:Ce 薄膜と、赤色あるいは橙赤色に発光する CaS:Eu あるいは SrS:Eu 薄膜を積層することにより白色ELを得る。

先進材料の非破壊評価

7月14日(金) 第2セッション テーマ: (非破壊検査)

- 9:30 開会
- 9:40 1 先進材料の非破壊評価
岸 輝雄、志波 光晴 (東京大学)
- 10:20 2 高分解能X-ray CT技術の新素材への適用
川島 捷宏 (新日本製鉄)
- 11:00 3 高周波超音波探傷とその応用
野中 寿夫 (日立建機)
- 昼 休 —————
- 13:00 4 定量AE技術の最近の進歩
榎 学 (東京大学)
- 13:40 5 セラミックスの接合応力計測と強度評価への応用
田中 啓介 (京都大学)
- コーヒーブレイク —————
- 14:40 6 超音波顕微鏡の最近のハード/ソフト開発、応用と将来動向
林 美明 (オリンパス光学工業)
中村栄一郎 (住商機電貿易)
- 15:20 7 赤外レーザートモグラフィによる材料評価
鹿島一日児 (東芝セラミックス)
- 16:00 閉会



先進材料の非破壊評価

東京大学先端科学技術研究センター
岸 輝雄、志波 光晴

1. 新素材の非破壊評価

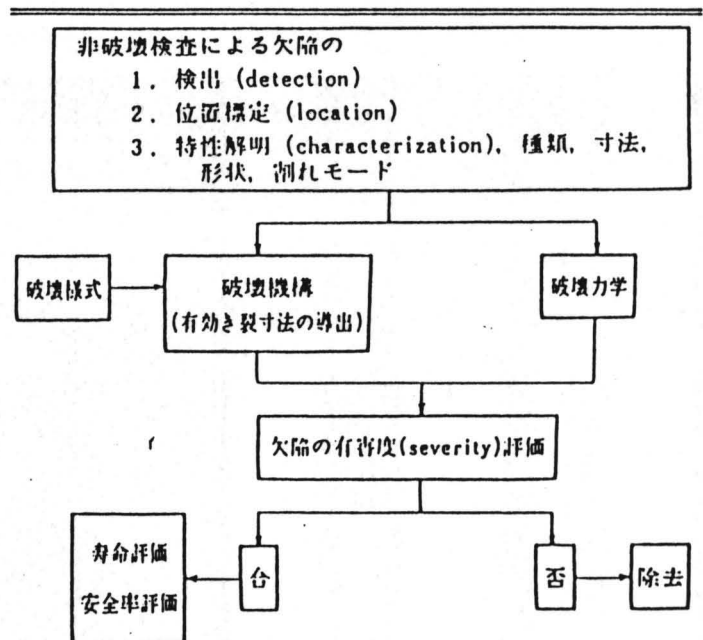
品質保証を対象にした非破壊評価の流れ図を表に示す。まず、①材料内の欠陥の有無を検出し、②その位置を明らかにし、③各欠陥の種類に分類、④個々の欠陥の大きさ、形状、⑤割れモードなどの特性を明らかにする必要がある。次に、⑥負荷、環境条件を考慮した破壊様式のもとでの破壊の機構を明確にし、破壊力学的取扱により欠陥の有害の度合を決定する。⑦その結果を用いて最終的に合否の判定、すなわち材料のスクリーニングを行い、さらに合格した材料については、⑧安全率や寿命評価などを行うのが非破壊評価法である。ここで、欠陥を検出する①～⑤までが非破壊試験、検査のカテゴリーであり、非破壊評価とは⑥～⑧の領域を含んだものである。したがって、この非破壊評価を適用するに当たっては、欠陥検出技術である非破壊検査技術の精度の向上とともに、(1)検出不能欠陥、(2)特定化できない欠陥の存在、(3)検出した欠陥寸法と破壊起源となった寸法の対応、(4)破壊モデル(微視欠陥の生成、成長、合体プロセス)の解明、(5) K_{Ic} 、 n 、 m 値の不確定要素(試験法による値のばらつき)などの問題を常に考慮しつつ進めなければならない。

2. 非破壊検査法の種類と特徴

セラミックスの非破壊検査に要求される技術は、ミクロンオーダーの欠陥検出能である。また、特に高価なセラミックスにおいては、各製造プロセス毎の検査法の確立が、グリーンの状態からの不良品除去を可能にし、製造工程の迅速化、コストダウンにとって大きな意味を持つ。しかしながら、数十 μm の欠陥の検出は、従来の手法ではその適用に問題が多く、新たな開発が進められている。

一方、複合材料の非破壊検査に要求される技術は、CFRP積層材では許容欠陥の大きさは、空洞率で約0.5%、層間剥離で約1mm程度とセラミックスに比べると大きい。しかし、従来の非破壊検査法を適用するに当たっては、(1)不均質異方性材料であること、(2)非磁性材料であること、(3)気泡、空洞、剥離などの欠陥に対して繊維や樹脂の弾性波、放射線、電磁波などの透過、反射における物性差が少ないこと、(4)樹脂中の繊維や充填材は欠陥との識別が難しいことなどがある。

表 非破壊評価法の流れ図



高分解能 X 線 CT 法の開発

新日鐵（株） エレクトロニクス研究所
 永田 泰昭、林 一雄
 山地 宏尚、川島 捷宏

ファインセラミクス、複合材料、電子部品などの微小欠陥の検出方法として高分解能な検出能力を持つ手法が求められている。そのために高分解能 X 線 CT 法を開発した。X 線源としてマイクロフォーカス X 線を使用し、ディテクターとして一次元配列の半導体 X 線検出器を使用した。

FRM の繊維配列、セラミクス中の微小欠陥、チップ型セラミクスコンデンサの積層電極板、等の高分解能な断面像が得られたが、これらの CT 撮影データならびに CT システム構成について報告する。

て著しく強度が低下するものがあり、微小な欠陥検出が要求される。また電子部品では、形状寸法が小さいことから、必然的に分解能の高い探傷技術が必要となっている。このため最近では、25~100MHz 範囲の高周波超音波を用いた探傷が一般化している。更に 100MHz から 2GHz に至る高周波帯域の周波数を使った超音波顕微鏡が材料の物理的特性を測定する装置として使われている。しかし超音波顕微鏡では、探触子の振動子の励起に一定時間持続するパルス波を使っているため、探傷装置として使う場合には、欠陥と他の信号とが干渉することが多く測定結果の解釈が複雑である。これに対して探傷

の目的は、この欠陥部をより詳しく検出することである。また、この欠陥部の評価、すなわち欠陥の大きさや形状の測定等についても必要である。本報告では、高分解能な X 線 CT 法を開発し、この欠陥部の検出、評価、測定等について報告する。また、この X 線 CT 法のシステム構成についても報告する。

高周波超音波探傷とその応用

日立建機（株） 技術研究所 野中寿夫

従来金属材料の欠陥検出等に超音波探傷技術が用いられてきたが、これ等には10MHz以下の比較的low周波の超音波が主として使われていた。しかし近年材料分野の発達により、電子部品に機能性材料が用いられ、構造部材や耐熱、耐摩耗材料としてセラミックスや複合材その他の先進材料が盛んに使われるようになってきた。これ等の材料は、重要な強度部品や機能部品として使われることが多く、高負荷に耐える機能が要求されたり、安定した性能保証が必要とされている。セラミックスのような高強度部材では、欠陥の存在によって著しく強度が低下するものがあり、微小な欠陥検出が要求される。また電子部品では、形状寸法が小さいことから、必然的に分解能の高い探傷技術が必要となっている。このため最近では、25～100MHz範囲の高周波超音波を用いた計測が一般化している。更に100MHzから2GHzに至る高周波領域の周波数を使った超音波顕微鏡が材料の弾性的特性を測定する装置として使われている。しかし超音波顕微鏡では、探触子の振動子の励起に一定時間持続するバースト波を使っているため、探傷装置として使う場合には、欠陥と他の信号とが干渉することが多く測定結果の解釈が複雑である。これに対して探傷では、単一のパルス波により振動子を励起するため、波の進行方向に近接する欠陥の分離が容易である。本報告ではこのパルス波を使った探傷技術を中心として、半導体パッケージ内部の剥離欠陥の検出、この剥離部に水が浸入した場合の評価、ダイアタッチの接合界面の測定等について述べる。また測定結果に及ぼす周波数の影響についても言及する。

1) 榎学, 岸輝雄, 木原諒二: 日本金属学会誌, 52 (1988), 406.

2) 榎学, 岸輝雄, 木原諒二, 小原嗣朗: 日本機械学会誌 (A編) 54-508 (1988).

定量A E技術の最近の進歩

東京大学先端科学技術研究センター 榎学, 岸輝雄

材料内の微小変形及び割れを起因とした応力波は Acoustic Emission (A E) として知られており, このA E技法は, 材料の変形, 破壊等の微小変化を動的かつ高感度に検出でき, 微視的破壊の動的側面を明らかにできるほとんど唯一の手段である. このA E源定量評価手法の研究が近年進められてきており, 著者らは, 材料内部の動的な微視破壊を検出し得る手段として, 新しい定量的なA E波形逆問題解析法の開発を行ない, これを用いて種々の材料の微視破壊及び破壊過程の定量的評価を行なっている¹⁾²⁾.

A E波形は微視割れによるモーメントテンソルと媒体のグリーン関数及び計測系の応答関数との時間に関するたたみ込み積分として表現される. よって, A E波形に対して逆たたみ込み積分を実行して解くことにより, 微視割れを特徴付けるモーメントテンソルが導出可能となる. そこで, A E信号及びA E源の定量化の試みが, 岸ら及びWadleyらにより始められ, 割れモードを仮定することによりA Eの1チャンネル計測から, 割れの大きさ及び生成時間を求めることが可能となった. これは, A E原波形解析法と呼ばれている. しかし, 2階の対称テンソルであるモーメントテンソルを求めるためには, 6チャンネル以上の計測が必要である. 著者らは, 試験片のもつ境界条件のグリーン関数を用い, 逆たたみ込み積分を実行するという, この逆問題に対する決定的な手法を開発した. まず, A E波形から微視破壊のモーメントテンソルを導出する際に, 是非とも必要となる, 有限媒体のグリーン関数を三次元差分法を用いて求める手法を開発し, その手法の有効性を確認するために, 無限板でのKnopoff, Paoの解析解との比較を行なった. その結果この手法の妥当性が示され, また解の精度及び収束条件が明らかになった. また, A E波形から微視破壊のモーメントテンソルを導出するA E波形逆問題解析法における計測系の問題点を明らかにし, 波形解析のための計測系として, 位置標定に有利な小型変換子, 新しく開発した低雑音型プリアンプ, 6チャンネルの高分解能高A/D変換速度のウェーブメモリ, 及び高速データ処理用のコンピュータが採用された. 波形処理法として, 縦波到達時刻の検出の自動化, 数値ラプラス変換を用いた逆たたみ込み積分が検討された. そして, まず三次元位置標定を行ない, さらに差分法を用いた媒体のグリーン関数を計算し, さらにシャープペンシル芯の圧折により較正した計測系の応答関数を用いて, 数値ラプラス変換による逆たたみ込み積分を実行するというモーメントテンソルの導出法が開発され, モーメントテンソルの6つの独立成分が決定され, 割れのモードや面の方向が求められた.

このように, A E波形逆問題解析法の確立が, A Eの一般化理論の考察, 差分法による有限媒体の動的グリーン関数の導出, A E波形計測系及び解析系の開発, モーメントテンソル導出法に関する検討によってなされた. さらにこの手法が, 種々の材料に適用され, それぞれの材料における微視破壊及び破壊過程が定量的に評価可能となり, このA E波形逆問題解析法の有効性が実証されている.

1) 榎学, 岸輝雄, 木原諄二: 日本金属学会誌, 52 (1988), 405.

2) 榎学, 岸輝雄, 木原諄二, 小原嗣朗: 日本機械学会誌 (A編) 54-508 (1988).

先進材料科学・技術研究会 7月14日(金) 講演5 要旨

セラミックスのX線応力計測と強度評価への応用

京都大学工学部 田中啓介

X線回折法による代表的なエンジニアリングセラミックスの非破壊応力計測法について概説する。セラミックスとしては、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素などのモノリシックなセラミックスの応力測定その他、ジルコニア・アルミナ複合セラミックス等の複合材における各相の巨視的および微視的応力の分離法についても述べる。

ついで、セラミックスの研削加工による表面下の残留応力分布および熱衝撃残留応力分布の特徴を明らかにするとともに、残留応力が曲げ強度に及ぼす影響を検討する。残留応力分布をもつセラミックスの内在欠陥からの破壊の発生を破壊力学をもとに定量的に予測する手法を述べる。

さらに、異種材料表面へのセラミックスのコーティングおよび異種材料の接合による残留応力測定へのX線法の応用について述べ、それをもとにした強度評価法を論ずる。

オリンパス光学工業株式会社 計測機器事業プロジェクト

林 美明

超音波顕微鏡は、数MHzから数MHzの超音波を音響レンズで集束して、試料の弾性的性質を μm オーダーで計測したり、2次元画像を得るものである。液体窒素超音波顕微鏡は高分解能を目的として、実現できる一つの方法である。通常、水をカプラとして高分解能を得るには、レンズのFナンバーやWDの制限があるため、カプラとして音速の遅い液体窒素を用いる。

超音波顕微鏡の分解能は、

$$d = 1.00 \cdot \lambda \cdot (f/D) \quad (1)$$

(d ; ビーム径、 λ ; 波長、 f ; 焦点距離、 D ; 開口径)

$$(\text{波長}) = (\text{音速}) / (\text{周波数}) \quad (2)$$

で与えられる。ここで、Fナンバー(f/D)は既に約0.7に達しており、周波数の2~3乗に比例してカプラに依る吸収が大きくなるため2GHzではWDを $20\mu\text{m}$ 以下としなければならない。一方、音速は周波数に依存しないカプラ固有の量である。音速の遅いカプラを用いれば、上記の制限を受けずに高分解能が得られる。水の音速は 1500m/sec であり、液体窒素の音速は 850m/s である。

他に、探傷モード用非球面レンズ、V(Z)曲線測定用シリンドリカルレンズ、3次元音響画像表示について述べる。

超音波顕微鏡の最近のハード／ソフト開発、応用と将来動向

赤外レーザトモグラフィ
による材料評価

住商機電貿易株式会社

中村 栄一郎

超音波顕微鏡は現在レーザ走査型 (Scanning Laser Acoustic Microscope; 通称SLAM) と機械走査型タイプ (Scanning Acoustic Microscope; 通称SAM) の2種類ある。SLAMは超音波を平面進行波状態で対象物の下側から照射、伝搬後最終的に発生する対象物の3次元情報を反映した表面音波を、レーザ光線 (センサ) により超音波映像を読み出す。一方SAMは超音波を音響レンズにより集束、対象物の表面および深さ方向の任意点における音響反射を再び同レンズにより集音、超音波映像 (Cモード) を形成する。両顕微鏡とも光の代わりに超音波を照明光源とする点は変わらないが、映像パターンは異なる。SAM映像は落射光学顕微鏡に、またSLAM映像は透過X線による手法と類似すると考えることができる。

本報告はSAMを中心とした将来の方向を、音響レンズの現状と新しい同レンズの開発状況、またマイクロアコースティックスペクトロメータ機能付加の必要性を、物質の内部摩擦計測の立場から周波数掃引との関連で、さらに音速計測手法であるV(Z)曲線の形成要素を別の角度から検討する。



図2. C2-S1ウェーハの1G処理によるBMD層とVZ層の形成。

赤外レーザトモグラフィー による材料評価

東芝セラミックス(株) 中央研究所 鹿島 一日見

結晶内部欠陥の観察装置として、光学顕微鏡・透過電子顕微鏡・X線トモグラフィー・選択化学エッチングなどと、目的に応じて様々な方法が用いられている。光散乱トモグラフィーもその一つで、その原理は、直線光を結晶表面より入射し、結晶内部欠陥体での散乱光を、歪みあるいは屈折率変動として、結晶側面より観察する方法である。このトモグラフィー法は、従来においては、光源を可視あるいは赤外レーザにより透明結晶（例えば、水晶）、GaAs結晶等の結晶成長欠陥の観察に用いられてきた。しかし、分解能などの問題点で、シリコン結晶の評価にはさほど用いられてこなかった。今回、様々な改良を行い、YAGレーザを用いた赤外トモグラフィー法による、シリコンウェーハの「BMD（酸素微小析出物）アナライザー」（図1）を開発した。その目的、装置及び適用例を紹介する。

16Mの時代を迎えるシリコンウェーハとしては、結晶特性で最も要求されることは、①デバイス電気活性層のウェーハ表面近傍の無欠陥層（DZ層）の形成（図2）、②デバイス熱プロセスにおける金属汚染に対するBMDによる内部ゲッタリング（IG）作用の強さである。従来、この評価については、一般的には、 Cr^{6+} 液を用いた選択化学エッチングによるエッチピット法である。しかしながら、 Cr^{6+} 廃液・不正確さ・長時間等と半導体評価法として、非常に問題であった。この赤外ト

モグラフィー法によるBMDアナライザーは、エッチングなしのウェーハのへき開状態で、高速度・高精度・高分解能・高省力・定量・簡便・正確にBMDを観察、計測できるようになった。また新たにBMDのサイズ情報も得ることができるようになった。本報告では、エッチング法との差異、及び、BMDの分布とサイズに対する電気特性の挙動についても述べる。

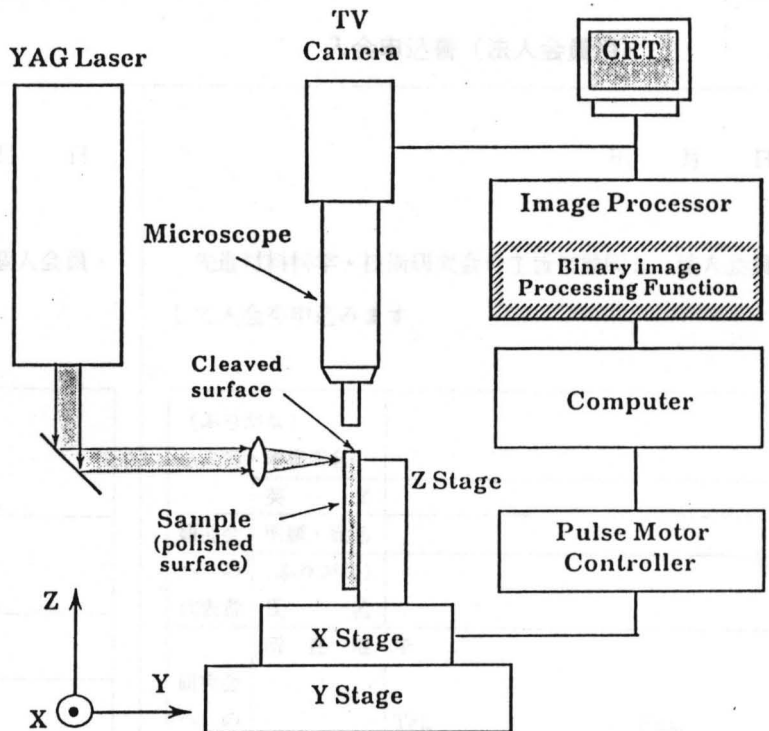


図1. 赤外レーザトモグラフィ装置のブロック図。

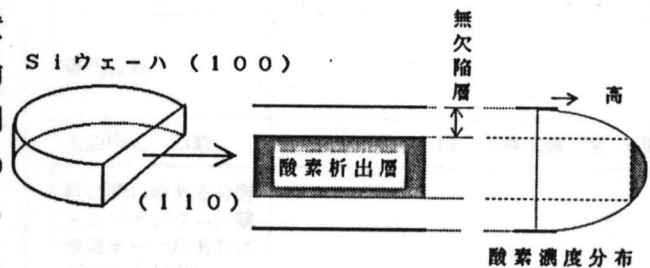


図2. CZ-SiウェーハのIG処理によるBMD層とDZ層の形成。

先進材料科学・技術研究会入会申込

(Advanced Materials Science and Engineering Society)

1. 会員の特典 会員の特典は次のとおりです。
- ・学術大会、研究会、講演会への割引価格での参加
 - ・研究、調査への参加
 - ・会誌への投稿、会誌の配布
 - ・学術大会等のプロシーディングの割引価格での配布

| | | | |
|-----|-----------------|----|----------|
| 年会費 | 個人会費 | 年額 | 10,000円 |
| | 学生会費 | " | 2,000円 |
| | 法人会員(事業所単位)1口 | " | 100,000円 |
| | 海外会員(OECD加盟国の者) | " | 10,000円 |
| | (上記以外の者) | " | 2,000円 |

振込先 安田信託銀行溝の口支店
普通預金 No.609680
先進材料科学・技術研究会

2. 会員の種別 法人会員/個人会員/学生会員により、別紙の入会申込書に所定の内容を御記入の上、下記事務局まで御送付ください。

4. 事務局(問合せ先)

213川崎市高津区板戸100-1
株式会社ケイエスピー気付
先進材料科学・技術研究会
(担当者 縣, 星野)
Tel.044(811)2001 Fax.044(822)0033

3. 初年度年会費 会費は次の通りです。下記銀行口座へお振込みください。なお、請求書が必要なときは事務局までお申し出下さい。

入会申込書(個人/学生会員用)

入会申込書(法人会員用)

年 月 日

年 月 日

先進材料科学・技術研究会の主旨に賛同し、個人会員・学生会員として入会を申込みます。

先進材料科学・技術研究会の主旨に賛同し、法人会員として入会を申込みます。

| | | |
|---|----------------------------|----------------------------|
| 所属機関 | 所在地 (Address) | 〒 Tel. _____ Fax. _____ |
| | (ふりがな) 名称 (Affiliation) | |
| | 職名等 (Title) | |
| 氏名 (Name) | | (ふりがな) |
| 住所 (Address) | 〒 Tel. _____ Fax. _____ | |
| 専門分野 (Specialty) | | |
| 学生会員の場合は 指導教授等の確認印 (修了見込) | (年 月 課程修了見込) | 印 |
| 特に関心のある分野 ・シンポジウム/講演会 テーマがあればご記入ください。 | | |

| | |
|---|--------------------------------|
| (ふりがな) 法人名・事業所名 | |
| 研究会への代表者 | 英 文 |
| 研究会への代表者 | 所属・職名 (ふりがな) 氏 名 |
| 研究会への事務連絡者 | 所在地 〒 Tel. _____ Fax. _____ |
| 研究会への事務連絡者 | 法人名 所属・職名 (ふりがな) 氏 名 |
| 専門分野 | |
| 入会申込 口数 | 口 (請求書 要/不要) |
| 特に関心のある分野 ・シンポジウム/講演会 テーマがあればご記入ください。 | |