

1. はじめに

微小な欠陥を含まない無欠陥シリコン結晶を育成するプロ セス開発は、半導体デバイスの微細化に伴い極めて重要な課 題である.ここでの欠陥は、凝固界面で結晶に取り込まれた 空孔や格子間シリコンが、結晶の冷却過程で凝集し形成され るボイドや転位クラスターをさす.空孔および格子間シリコ ンを一次欠陥と呼ぶのに対し、ボイドや転位クラスターを二 次欠陥と定義し、一般には結晶の成長速度 v を固液界面近傍 の温度勾配 G で割った v/G 値の大小で、二次欠陥の種類が 決定される⁽¹⁾.

図1に直径200mmのシリコン結晶を育成した時の二次 欠陥の種類と ν/G の関係を示す.同一の $Cz \notin(Czochralski)$ (炉)であればGは一定となるので、横軸は結晶の成長速度と 同じ指標となる. v/Gが大きい場合には、固液界面からの 空孔の供給量が格子間シリコンと比較し、相対的に多くな る. その結果、シリコン中に空孔が優勢的に取り込まれ、結 晶の冷却過程で過飽和の空孔が凝集し,ボイドや酸素析出の 核を形成する.一方, v/G が小さい場合には,格子間シリ コンが優勢状態となり、過飽和となった格子間シリコンが転 位クラスターを形成する. 空孔と格子間シリコンの供給が中 立する v/G を選択すると、二次欠陥を含まない結晶を育成 することができる. これが無欠陥結晶育成のコンセプトであ る. 厳密には完全に無欠陥となる v/Gは1点のみである が、空孔や格子間シリコンが熱平衡濃度に満たない場合には 凝集せずに残存することになるので、二次欠陥が形成しない 成長速度の範囲が存在する. そのため無欠陥結晶を育成する v/Gはある幅を持つことになる.これを我々は無欠陥結晶 のプロセスゾーンと呼んでいる. 今後,結晶の大口径が進展 していく中で、無欠陥結晶のプロセスゾーンはますます狭く なることが予測され、プロセスゾーンを拡大するアプローチ は Cz 結晶の歩留まり改善や高品質化へと繋がると考えられ る.以上のような背景で,我々は,空孔や格子間シリコンと



欠陥種を決定する指標, v/G / mm²/min・K
図1 シリコン中の二次欠陥と v/G との関係.

強い相互作用を有する水素に着目し, Cz シリコン単結晶を 育成する装置の中に水素ガスを導入することで,プロセスゾ ーンの拡大可否を検討した.

古くからシリコン中の水素の挙動は精力的に研究されてい る. 例えば高温で存在する点欠陥は容易に水素と複合体を形 成し、かつ熱的に安定して存在することが、水素雰囲気中で 焼鈍急冷させたシリコン片の赤外光吸収測定から示されてい る⁽²⁾⁽³⁾.この事実は複合体の形成により点欠陥の過飽和度を 下げることができれば、シリコン中の二次欠陥の形成を抑制 する可能性があることを示唆している.一方,水素を結晶育 成プロセス雰囲気中に供給することで品質への弊害が報告さ れている. T. H. Wang らは, 水素濃度 10 vol % 雰囲気中で FZ(Floating Zone)シリコン結晶を育成すると、転位クラス ターの形成が抑制されるが、結晶中に巨大な欠陥が形成する ことを報告している(4).水素起因の巨大欠陥が発生するメカ ニズムについては詳細な記述はない. また杉田らは水素濃度 40 vol%で育成した FZ シリコンの特定領域に水素起因の欠 陥が発生することを指摘している(5). このようにシリコン中 の水素は結晶の凝固過程で様々な振る舞いをすることが予測 されるため、水素添加による品質への弊害有無を調査した上 で、プロセスゾーンの拡大効果を検証する必要がある.

本報告は,まず水素添加による無欠陥結晶のプロセスゾーンの拡大効果を検証した結果について述べる.次に水素が

* 株式会社 SUMCO 評価·基盤技術部;1)担当課長 2)課長 3)技師長(〒849-4256 伊万里市山代町久原 1-52)

** 九州大学大学院工学研究院材料工学部門;1)社会人博士課程 2)教授

Keywords: *silicon, hydrogen, doping, defect, crave, COP, dislocation* 2014年5月21日受理[doi:10.2320/materia.53.454]

The Effects of Hydrogen Doping on Expansion of a Process Zone of Cz Silicon Single Crystals; Wataru Sugimura, Toshiaki Ono, Masataka Hourai, Kenji Higashida(*SUMCO Corporation, Imari. **Department of Materials and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Cz 結晶の品質に及ぼす影響について,水素起因の欠陥形成 有無について調査した結果を述べる.

なお本稿中では、空孔が優勢な領域で無欠陥結晶ができる 領域を Pv 領域(Vacancy-rich Pure silicon region),格子間 シリコンが優勢な領域で無欠陥結晶ができる領域を Pi 領域 (Interstitial-rich Pure silicon region)と区別して表記する.

2. 実験条件

Cz 炉の水素分圧を制御し, 直径 155 mm, 結晶長さ 800 mm, 酸素濃度 12×10¹⁷ atoms/cm³~15×10¹⁷ atoms/cm³ (2 mol/m³~2.5 mol/m³)[Old ASTM], 結晶軸<100>の n型 シリコン結晶を育成した.水素ガスは Cz 炉内へ供給する前 に,あらかじめアルゴンガスと混合させてから供給した.水 素分圧は 120 Pa から 320 Pa の範囲で制御し,複数の単結 晶を育成した.

水素添加による二次欠陥の形成挙動に与える影響を調査す るため、育成した結晶を成長軸方向にカットしてウェーハを 切り出し、900℃ 30 min の Cu 修飾処理後、XRT 法(X-ray Topography 法)で転位クラスターやボイドなどの欠陥分布 を評価した.ボイドの密度とサイズについては赤外線トモグ ラフ法により計測した.Grown-inの酸素析出核の形成挙動 については、1100℃ 30 min の酸素雰囲気熱処理により酸素 析出核を顕在化させて、同様に XRT 法で欠陥の分布を評価 した.

水素起因の欠陥評価は、原子間力顕微鏡(セイコー・イン スツルメンツ製 SPA360)、集束イオンビーム(セイコー・イ ンスツルメンツ製 SMI9800)、透過型電子顕微鏡(JEOL 製 JEM2010)を用いて、欠陥の実体を調査した。

実験結果と考察

(1) 水素添加によるプロセスゾーンの拡大効果

図2に水素分圧を制御して育成した結晶の二次欠陥の分布 を示す. 横軸は結晶長を示し, 左側が Cz 結晶のトップ側に 相当する.結晶の育成速度は,OSF(Oxidation-induced Stacking Fault)リングと呼ばれる Grow-in の酸素析出核の 集合体⁽⁶⁾が,結晶半径の半分の位置に形成されるように,成 長速度を一定に保持した.水素ガスは,狙いの成長速度に到 達後、十分に成長速度が安定している結晶長165 mmの位 置から供給を開始し、結晶長465mmの位置で水素ガスの 供給を停止した.水素ガスを供給している間は水素分圧を結 晶長 165 mm~265 mm の位置で 320 Pa, 265 mm~365 mm の位置で240 Pa,結晶長365 mm~465 mmの位置で120 Pa と, 3 段階に変化させた. 図 2 の矢印 A は転位クラスタ ーが完全に消滅する結晶位置(256 mm)を示し、矢印 B は転 位クラスターが出現する結晶位置(441 mm)を示している. 水素ガスの供給を開始した結晶位置と転位クラスターが完全 に消滅する結晶位置がずれる理由は、シリコン融液中で転位 クラスターの消滅に有効な水素濃度に到達するまでに時間差

があるからである. 位置ずれに相当する結晶長と成長速度か ら,水素分圧 320 Pa の条件で水素がシリコン融液中の飽和 濃度に到達するまで2時間以上の時間を要する. いずれに せよ水素ガスの供給により転位クラスターの形成が抑制され る. この現象は,水素がシリコン中の格子間シリコンと強く 相互作用することを示唆している.

次に水素分圧を240 Pa 一定に保持しながら,結晶の成長 速度を低速から高速へと徐々に速くして育成した結晶の二次 欠陥分布を図3に示す.比較のため,水素ガスを供給せずに 育成した結晶の欠陥分布を,並べて示す.水素の供給有無以 外はすべて同一の結晶育成条件である.水素分圧240 Pa で 制御した結晶は,転位クラスターの形成が抑制され,無欠陥 結晶を育成する速度領域の幅が拡大している.拡大した無欠 陥領域の幅に着目すると,結晶の中心から外周にかけて一様 に拡大している.この現象はシリコン融液を介して結晶中に



図2 シリコン中の二次欠陥分布. 水素分圧は320 Pa(165~265 mm),240 Pa(265 ~365 mm),120 Pa(365~465 mm).





取り込まれた水素と格子間シリコンとの相互作用が,欠陥抑 制の支配的要因であることを意味している.なぜならシリコ ン中の水素の拡散長は,Vanらが導出した実験式⁽⁷⁾から試 算すると,1200℃×1hの熱処理で拡散長は8mmであり, 凝固した後で結晶の外皮から導入されたのでは,結晶の中心 まで水素は到達しないからである.

次に水素と空孔との相互作用を調査するため,OSF リン グのXRT 像を比較した.水素供給の有無でOSF リングの 形成挙動に差異があれば,水素と空孔との相互作用が示唆さ れる.図4に結果を示す.水素分圧 240 Pa 下で育成した結 晶は,OSF リングの径が収縮し,またOSF リングの幅が狭 くなっている.この結果から,シリコン中の水素は格子間シ リコンのみならず,空孔とも相互作用していることが明らか となった.これら水素と点欠陥が二次欠陥を形成する前の高 温の温度域から相互作用しているという Cz の実験結果は, 水素とシリコンの複合体が高温のシリコン中で安定に存在し ているという末澤ら⁽³⁾の報告と一致する.

さらに水素がボイドの形成挙動に与える影響を精査するため,結晶長 630 mm 位置でのボイド密度とサイズ分布を比較した.結果を図5に示す.水素分圧 240 Pa 下で育成した結晶に含まれるトータルのボイド個数は,水素供給無しの結晶のボイド個数と比較し増加するが,ピークサイズは小サイズ側にシフトする.これら密度とサイズ分布の結果をもとに,ボイドに消費される空孔の数を試算すると,水素供給により空孔の数は2割減少することが明らかとなった.空孔



図 4 OSF リングの形成挙動の比較. (a) 水素分圧 240 Pa, (b) 水素供給無し.



と水素の複合体がボイド形成時の温度まで安定して存在し, 結果,ボイド形成に寄与する空孔の数が減ると考えることで 定性的には説明できる.

以上の結果を整理すると、シリコン中の水素はイントリン シックな欠陥である空孔および格子間シリコンと強く相互作 用する.水素と点欠陥の複合体が熱的に安定して存在するの であれば、二次欠陥の形成温度領域における点欠陥の過飽和 度が下がり、結果、欠陥形成が抑制される.このモデルが正 しいと仮定すると、点欠陥との結合に関与する水素の量が増 加すれば、二次欠陥の形成挙動がさらに変化するはずである.

そこで、Cz 炉内の水素分圧を 120 Pa, 240 Pa, 320 Pa お よび水素供給無しの4条件で結晶を育成し、成長軸方向の 二次欠陥分布の評価から、二次欠陥の形成挙動の水素分圧依 存性を調べた.プロセスゾーンの拡大効果を精査するため、 ボイドを含む速い成長速度から転位クラスターを含む遅い成 長速度へ結晶の成長速度を徐々に下げ、1本の結晶にすべて の二次欠陥を含むシリコン単結晶を育成した.なお水素を添 加する技術の Cz プロセスへの適用を視野に入れ、結晶面内 の温度勾配 G を最適化した Cz 炉を用いて、結晶を育成した.

図6に結晶中心位置における無欠陥結晶を育成する速度範囲と水素分圧との関係を示す.縦軸は結晶の成長速度を規格化した値であり,成長速度vを水素添加していない結晶の速度中立点である速度vcriで割った商を定義している.水素分圧の上昇とともに無欠陥領域は拡大し,かつ速度範囲は低速側にシフトしていく.特にPi領域が顕著に拡大することが水素添加技術の大きな特徴である.以上から,無欠陥結晶育成プロセスの課題であった狭いプロセスゾーンを,水素添加により拡大できることがシリコン中の二次欠陥分布の評価から明らかとなった.

(2) 水素添加による結晶品質への影響

次に、シリコン中の水素が結晶品質に与える影響について 調査した.二次欠陥および無欠陥領域を含むウェーハを用い て、欠陥のサイズ分布を調べた.結果を図7に示す.二次欠 陥分布とサイズ分布は、軸対称に表記している.水素分圧240 Paで育成した結晶のボイド領域には、シグナルサイズ1× 10⁻⁶を超える巨大な欠陥が形成されている.水素を添加し



図6 二次欠陥の速度範囲と水素分圧との関係. Pv;空孔優勢の無欠陥領域,Pi;格子間シリコ ン優勢の無欠陥領域.

ない結晶のボイド領域には巨大な欠陥は観察されないことか ら,水素添加起因の欠陥であると考えられる.一方,水素添 加により拡大した無欠陥領域においては、巨大な欠陥は形成 されていない.特に無欠陥結晶の速度領域が顕著に拡大した Pi 領域においても新たな欠陥は形成されないことを確認した.

ボイド領域に形成された欠陥の実体を解析するため、水素 分圧 240 Pa下でボイド領域を含む結晶から(100)ウェーハを 切り出し、ウェーハ表面にあらわれたボイド領域に存在する 巨大な欠陥を原子間力顕微鏡にて観察した. 欠陥の表面モル フォロジーを図8に示す. 欠陥の実体は片側に 0.5 µm 四方 の微小凹みを有する長さ20µmのライン状欠陥であり、ライ ンは〈100〉方向に伸展している. さらに欠陥の全体像を把握 するため、集束イオンビーム加工によりウェーハ断面方向に サンプルを切り出し, TEM(Transmission electron microscopy)観察をした. 観察した欠陥の TEM 像を図9に示す. 欠陥はナノレベルの極めて狭い空隙を有する割れ欠陥であ り、(111)に沿って割れている形態を有することを確認した.

次にボイド領域に存在する複数の割れ欠陥の中心部を集束 イオンビーム加工によりサンプルを切り出し、断面方向から TEM 観察した. 結果を図10に示す. 観察した欠陥は(100)に 平行に割れている欠陥であり,中心部にはボイドが存在して いる.割れ欠陥がボイドを起点として形成されたと仮定する ならば、無欠陥領域に割れ欠陥が発生しない理由が説明できる.

結晶に取り込まれた水素が結晶の冷却中に過飽和状態とな り、ボイド周囲の特定の結晶面に水素が凝集する. その後、 結晶育成中の熱応力により、水素の凝集面で脆性破壊が生じ たと推定され、詳細な欠陥形成メカニズムについては今後の 課題としたい.



各二次欠陥領域の欠陥サイズ. 図 7 (a) 水素分圧 240 Pa, (b) 水素供給無し.



Cz シリコンの凝固プロセス中に水素を添加することで、 無欠陥結晶を育成するプロセスゾーンを拡大することができ る.水素はシリコンの凝固過程で空孔および格子間シリコン と相互作用し,ボイドや転位クラスターの形成挙動に影響を 及ぼす.特に転位クラスターの形成を抑制し,格子間シリコ ン優勢側の無欠陥領域である Pi 領域の速度範囲を大きく拡 げることが、水素添加技術の最大の特徴である.一方、水素 添加によりボイド領域に巨大な欠陥が形成される. これら欠 陥の実体は割れ欠陥であり、欠陥の中心部にはボイドが存在 していることから、割れ欠陥はボイドを起点として形成した 三次欠陥であると考えられる.

文 献

- (1) V. V. Voronkov: J. Crystal Growth, 59(1982), 625-643.
- (2) 末澤正志; 1999年応用物理学会結晶工学分科会, 第110回研究 テキスト, 11-18.
- (3) M. Suezawa: J. Appl. Phys., 83(1998), 1958–1961.
- (4) T. H. Wang: J. Crystl. Growth, 109(1991), 155-161.
- (5) Y. Sugita: Japan. J. Appl. Phys., 4(1965), 962–972.
- (6) M. Hasebe: Japan. J. Appl. Phys., 28(1989), L1999.
- (7) A. Van. Wieringen: Physica XXII, (1956), 849-865.



同年 住友金属工業株式会社 入社 平成14年 三菱住友シリコン株式会社〈商号変更〉 平成17年 株式会社 SUMCO〈商号変更〉 平成24年 現職,同社の評価・基盤技術部に所属 平成25年 九州大学大学院工学府 社会人博士課程入 学 専門分野:材料工学 ◎Cz シリコン単結晶育成中の欠陥形成挙動に関する 開発に従事. *****



小野敏昭



宝来正隆

東田賢二



図 9

200nm

図 8 ボイド領域に発生する水素起因の欠陥像.



図10 水素起因の欠陥とボイド.