

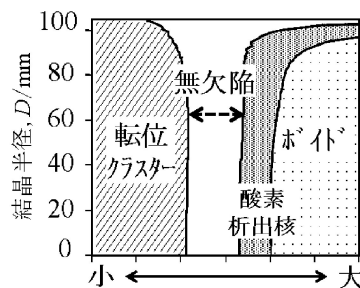
# Cz シリコン単結晶の凝固プロセス中に 水素を添加することで達成できる プロセスゾーンの拡大

杉村 渉<sup>1),1)</sup> 小野 敏昭<sup>2)</sup> 宝来 正隆<sup>3)</sup> 東田 賢二<sup>2)\*</sup>

## 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ポ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、ポ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<sup>(1)</sup>。

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  $v/G$  の関係を示す。同一のCz炉(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、ポ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的な  $v/G$  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、 $v/G / \text{mm}^2/\text{min} \cdot \text{K}$

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<sup>(2)(3)</sup>。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<sup>(4)</sup>。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<sup>(5)</sup>。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のが予測されるため、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

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)

Keywords: silicon, hydrogen, doping, defect, crave, COP, dislocation

2014年5月21日受理[doi:10.2320/materia.53.454]

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  $12 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> ~  $15 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> ( $2 \text{ mol/m}^3 \sim 2.5 \text{ mol/m}^3$ ) [Old ASTM], 結晶軸  $\langle 100 \rangle$  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°C 30 min の Cu 修飾処理後、XRT 法 (X-ray Topography 法) で転位クラスターやポイドなどの欠陥分布を評価した。ポイドの密度とサイズについては赤外線トモグラフィ法により計測した。Grown-in の酸素析出核の形成挙動については、1100°C 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。

## 3. 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 Grown-in の酸素析出核の集合体<sup>(6)</sup>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 465 mm 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

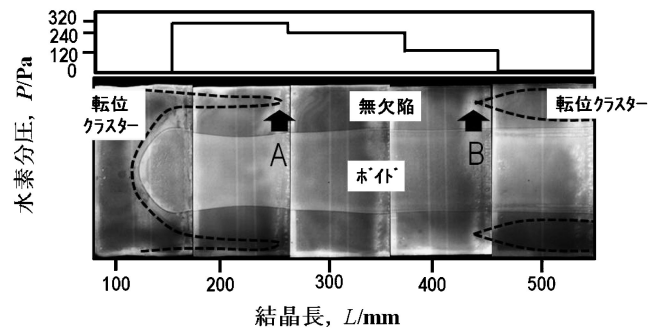


図 2 シリコン中の二次欠陥分布。水素分圧は 320 Pa (165~265 mm), 240 Pa (265~365 mm), 120 Pa (365~465 mm)。

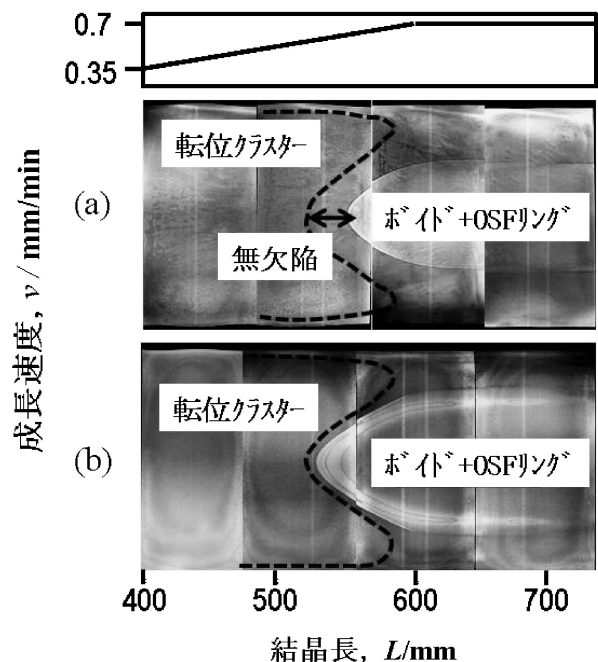


図 3 シリコン中の二次欠陥分布と成長速度の関係。(a) 水素分圧 240 Pa, (b) 水素供給無し。

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<sup>7)</sup>から試算すると、1200°C×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240Pa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<sup>3)</sup>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630mm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240Pa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

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のははずである。

そこで、Cz炉内の水素分圧を120Pa, 240Pa, 320Pa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 $v_{cn}$ 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240Paで育成した結晶のボイド領域には、シグナルサイズ $1 \times 10^{-6}$ を超える巨大な欠陥が形成されている。水素を添加し

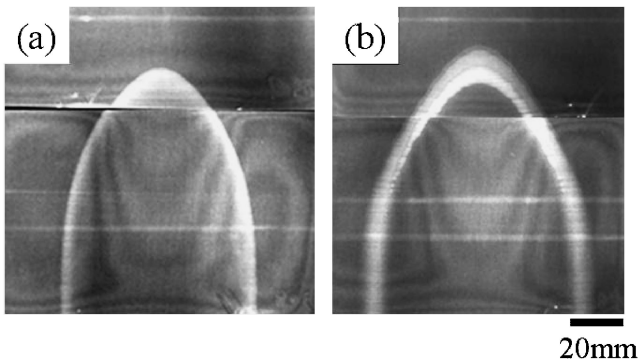


図4 OSFリングの形成挙動の比較。  
(a) 水素分圧240Pa, (b) 水素供給無し。

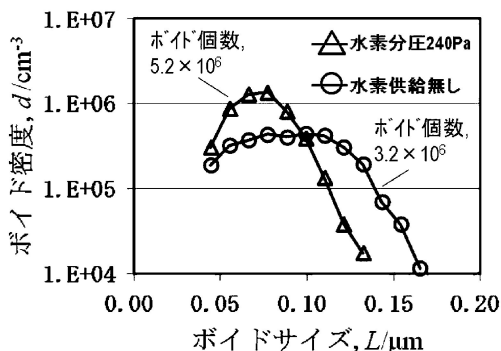


図5 ボイドの密度とサイズ分布。

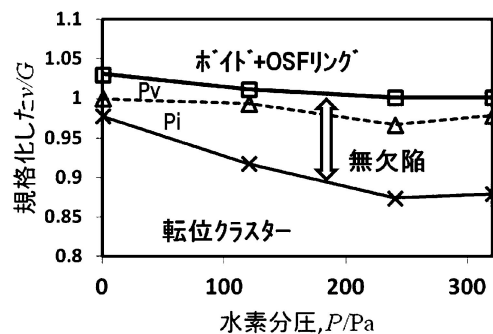


図6 二次欠陥の速度範囲と水素分圧との関係。  
P<sub>v</sub>; 空孔優勢の無欠陥領域, P<sub>i</sub>; 格子間シリコン優勢の無欠陥領域。

