

窒素添加によるシリコン結晶欠陥制御とArアニールウェーハ

Nitrogen Doping Grown-in Defects Engineering in Silicon Crystals and Argon-annealed Wafer

碓 敦^{*(1)}

Atsushi IKARI

横 田 秀 樹^{*(2)}

Hideki YOKOTA

加 藤 英 生^{*(2)}

Hideo KATO

立 川 昭 義^{*(1)}

Akiyoshi TACHIKAWA

高 橋 淳^{*(3)}

Jun TAKAHASHI

二 木 登 史 郎^{*(1)}

Toshiro FUTAGI

出 合 博 之^{*(1)}

Hiroyuki DEAI

井 上 宜 治^{*(3)}

Yoshiharu INOUE

太 田 泰 光^{*(1)}

Yasumitsu OHTA

石 坂 和 紀^{*(1)}

Kazunori ISHISAKA

中 居 克 彦^{*(1)}

Katsuhiko NAKAI

大 橋 渡^{*(4)}

Wataru OHASHI

抄 録

過去30年間に渡り、集積回路の微細化、高集積化に対応するシリコン結晶を開発、製造していく上でポイントとなってきたのはチョクラスキーシリコン結晶の結晶成長欠陥の性質、特に八面体ボイドと酸素析出物を制御する技術である。本論ではボイドと酸素析出物を同時に制御することができる窒素添加による欠陥制御技術について述べた。窒素添加により、ボイドの形態は変化し、三斜晶の板状になり大きさが減少する。同時に、結晶中に微細な酸素析出物が高密度で発生するようになる。この結晶を用いてアルゴン雰囲気中で熱処理を行うと、表面に電気的特性に優れた無欠陥層を持ち、バルクでは不純物のゲッタリング能が高い高密度の欠陥領域を持つ理想的なウェーハとなる。この技術を用いたウェーハは、表面の無欠陥性に同様に優れるエピタキシャルウェーハと比べて低価格で製造可能であり、今後低コストが要求される様々なデバイスの製造に幅広く用いられるものと思われる。

Abstract

Over the last 30-year in the history of increasing microscopic precision and high integration of integrated circuits, what was essential in the development and production of silicon crystals is the technology to control the characteristics of grown-in defects of Czochralski silicon crystals, especially octahedral voids and oxygen precipitates. This paper describes a defect engineering technology employing nitrogen doping capable of controlling both the voids and the oxygen precipitates. The nitrogen doping renders the voids to assume a tabular triclinic shape and to shrink in size and, at the same time, makes minute oxygen precipitates form in the crystals in high concentration. When heat-treated in an argon atmosphere, the crystals thus obtained will make ideal wafers having a defect-free surface layer showing excellent electric properties and a bulk with highly concentrated defects showing a high gettering capacity of impurities. This method produces the excellent wafers at a lower cost than epitaxial wafers having equally good defect-free surfaces and, hence, is expected to offer wide applicability to fabrication of varieties of devices for which low cost is essential.

1. 緒 言

過去30年間に渡り、シリコンウェーハにおける“欠陥制御”は、デバイスの弛まないデザインルールの微細化、高集積度化に対応した技術開発最前線のキーワードであり、またそれを通じてシリコンウェーハの材料科学基盤が培われてきたと言える。80年代は、“微細欠陥制御”、つまり“酸素析出物制御”¹⁾が開発され、90年代に至っては、“点欠陥制御”、つまり“ボイド”²⁾欠陥制御が不可避の焦点となった。

現在の先端デバイスのCz-Siウェーハに対しての要求特性は、酸化膜耐圧、接合リーク特性確保の為の実質的にボイドフリーの

ウェーハ表面および表層部の信頼性の高い欠陥制御、そしてプロセスの低温化に対応したより安定してかつ制御性の良い重金属ゲッタリングの為の酸素析出物制御が求められている。これに対してCZ結晶育成履歴制御、水素アニール、エビ層堆積などがこれまで欠陥制御手段として取り組まれてきている。

新日本製鐵では、新たな欠陥制御技術として窒素添加による方法を提案した^{3,4)}。窒素添加は点欠陥と微細欠陥、つまりボイドと酸素析出物を同時に、望ましい方向に制御する事を可能にする。この特長を利用して高品位のArアニールウェーハやエビウェーハへの適用を進めてきている。本報告では、窒素添加によるGrown-in欠陥制

^{*(1)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員
山口県光市島田3434 ☎743-8510 ☎(0833)72-5193

^{*(2)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 研究員

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員

^{*(1)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主幹研究員 Ph. D.

御およびArアニールを行った場合のウェーハ特性について紹介すると同時に、窒素の欠陥形成メカニズムへの影響について紹介する。

2. 窒素添加結晶中の結晶成長欠陥

窒素添加の効果は、FZ-Si結晶において、格子間原子起因型のA欠陥および原子空孔起因型のD欠陥が減少するという事^{5,6)}、また酸素が添加されたOFZ結晶においては窒素添加はCOPのサイズや個数が減少する事⁷⁾、そしてCz-Si結晶においては、フローパターン欠陥(FPD)の個数が減少する事が報告されている⁸⁾。一方、酸素析出については強力な析出促進効果が知られており⁹⁾、熱処理によるDZの形成は難しい¹⁰⁾と思われていた。

2.1 結晶及び欠陥評価方法

窒素の添加により、結晶成長欠陥がどのように変化するかを調べるために、6インチ及び8インチのP型Cz-Si(100)単結晶を作成した。比抵抗は8~12 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、酸素濃度は6~10 $\times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ (JEIDA)である。窒素濃度はSIMSで測定し、結晶中の平均濃度が0.5~3 $\times 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ のものを用いた。

結晶成長欠陥の評価法として90度散乱赤外トモグラフ(MO-4, 三井金属製)、Optical Precipitate Profiler(OPP, Bio-Rad社製)を用い、欠陥の密度・サイズ分布を調査した。また、TEM観察から結晶欠陥の形態、微視的構造、組成などを調査した。10⁷個/cm³以下の低密度の欠陥のTEM観察は、プリュースター照明LSTDス

キャナー(MO-5, 三井金属製)を用いてウェーハ表層近傍に存在する欠陥の位置を調べ、レーザーによりマーキングを行った後、FIBにて欠陥位置を切り出しTEMサンプルを作成した。

2.2 結晶成長欠陥の窒素濃度依存性

窒素濃度の異なるas-grown結晶の結晶成長欠陥をMO-4で測定した結果を図1に示す。窒素無添加結晶の場合では5 $\times 10^6/\text{cm}^3$ 程度の結晶成長欠陥が存在しており、従来の報告^{11,12)}からこれらは八面体のボイド欠陥であると考えられる。それに対して窒素濃度が3 $\times 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ の結晶では10⁹/cm³程度の密度の結晶成長欠陥が発生しており、欠陥像のコントラスト(散乱強度はサイズの6乗に比例)は窒素無添加結晶に比べて小さくなっている。窒素濃度が5 $\times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ の結晶の場合には、窒素無添加結晶と同等のコントラストの欠陥が存在しているが、コントラストの小さな欠陥も混在している。このことから窒素添加したCz-Si結晶には二種類の結晶成長欠陥が存在しており、窒素濃度によって存在する欠陥の種類が変化することがわかった。そこで、次にそれぞれの欠陥をTEMで調べた結果を示す。

2.3 結晶中Grown-in欠陥：酸素析出物

窒素濃度3 $\times 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ のas-grown結晶中に見られた結晶成長欠陥のTEM像を図2に示す。MO-4で観察される欠陥の密度は10⁹/cm³であり、通常の方法で平面TEMサンプルを作成することで容易に欠陥を見いだすことが可能であった。欠陥はサイズは

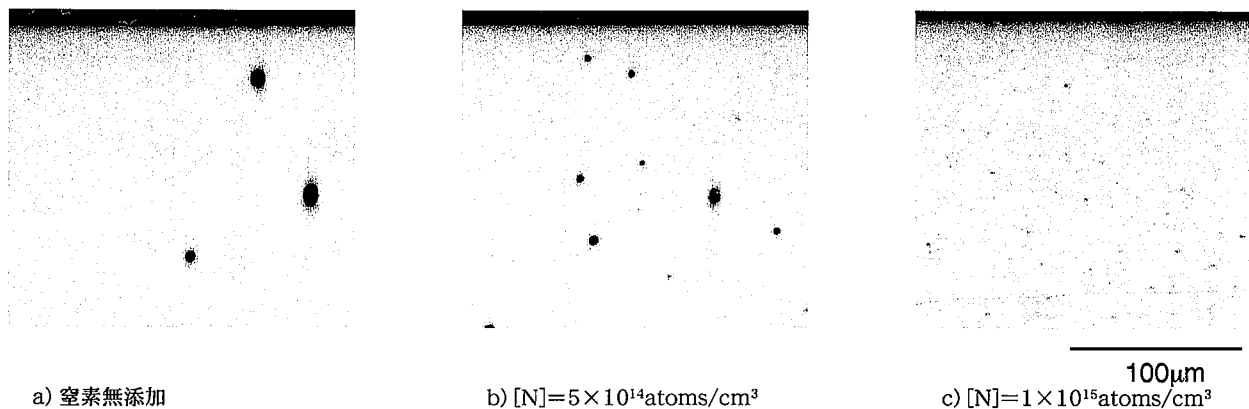


図1 赤外トモグラフ(MO-4)による結晶成長欠陥の観察

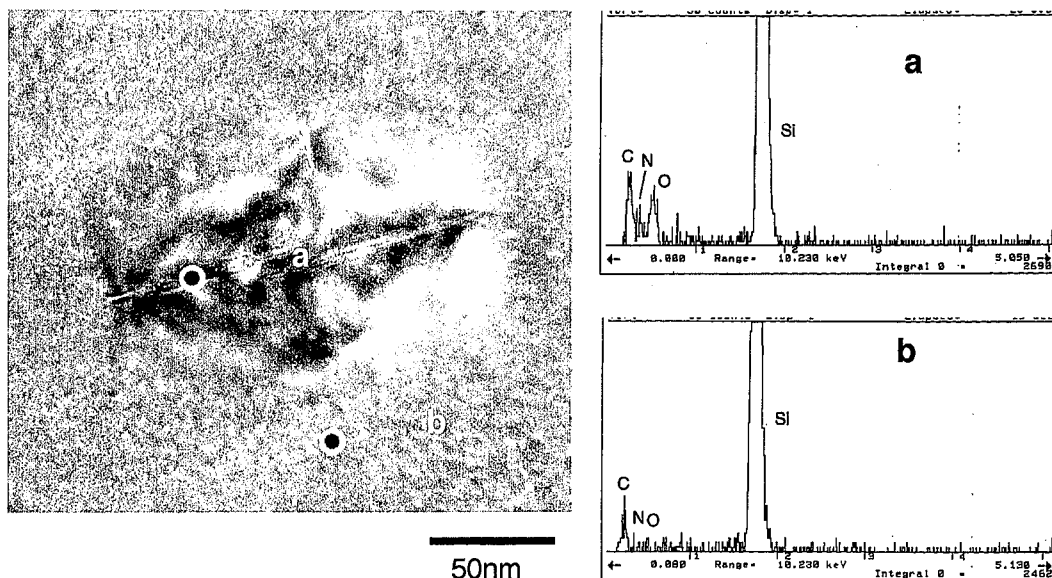


図2 $[N]=3 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ の結晶中の結晶成長欠陥のEDS分析

50nm程度であり、強い歪みコントラストを持つ。この窒素添加結晶中に見られた結晶成長欠陥をEDS分析した。欠陥が存在する位置を分析した点Aと、シリコン母相を分析した点Bとを比べると、点aでは点bに比べ窒素及び酸素が多く検出されている。このことから、この欠陥は窒素を含んだ酸素析出物であることがわかった。窒素添加量が同じでも育成条件のV/Gが低い場合では大きくなる(図3)。

欠陥は{100}面に乗った板のような形状をしており、窒素無添加結晶を1000℃以下で熱処理を行った際に形成される酸素析出物と似通った形状をしていることがわかる。しかし、熱処理で形成される板状酸素析出物はサイズが大きくなると四角形をした板状構造の内部にデンドライト状の構造を見せるのに対し、窒素添加結晶で見られた欠陥ではそのような構造は見られず、また形状も四角形から大きく変形している。

2.4 結晶中Grown-in欠陥：三斜晶ポイド欠陥

窒素濃度 6.5×10^{14} atoms/cm³のas-grown結晶中に見られた結晶成長欠陥のTEM像を図4に示す。欠陥の密度は 10^7 /cm³程度であり、MO-5を用いたマーキングによりTEMサンプルを作成した。図4を見ると図3と違って欠陥の周囲に歪み場が存在しない。また、欠陥位置をEDS分析した結果、酸素の存在は不明確であった。これらのことから、この欠陥はポイドであると考えられる⁸⁾。図4

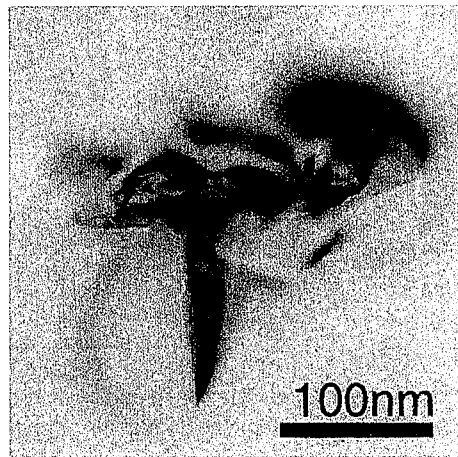


図3 $[N]=3 \times 10^{15}$ atoms/cm³, 低V/Gで育成した結晶中の結晶成長欠陥

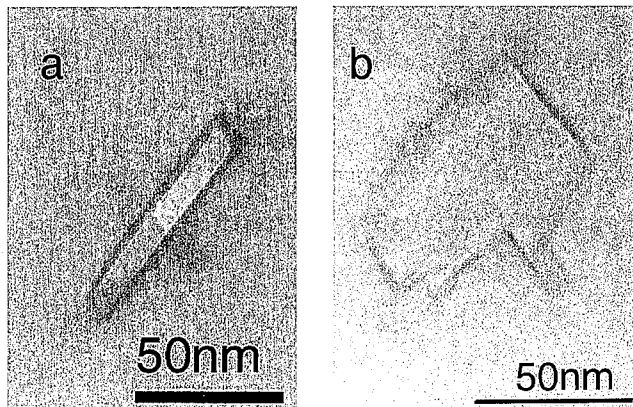


図4 a) 6.5×10^{14} atoms/cm³, 高V/Gで育成した結晶中の結晶成長欠陥(<100>方向から観察)
b) aの欠陥を水平垂直方向に15度ずつ傾けて観察

aのように<110>方向から見た欠陥は70nm×10nm程度の棒状であるが、試料を<110>方向から<1 $\bar{1}$ 0>方向、<001>方向にそれぞれ15度ずつ傾けて観察すると図4bのように板状に広がっていることがわかった。

この欠陥の辺の角度を測定し、サンプルの傾斜角を考慮して空間的な構造を求めた結果、この板状ポイドは図5に示すような{111}面で囲まれた三斜晶の平行六面体であることがわかった。これらの観察結果からポイド一個の平均体積を計算し、OPPで測定した欠陥密度をかけてポイド総体積(1cm³に含まれるポイドの体積の総和)を求めた結果、 $(2.2 \times 10^4 \text{nm}^3) \times (2 \times 10^7 / \text{cm}^3) = 4.4 \times 10^{11} \text{nm}^3 / \text{cm}^3$ となり、窒素無添加結晶でのポイド総体積($7.2 \times 10^{11} \text{nm}^3 / \text{cm}^3$)とほぼ同じオーダーであることがわかった。

このポイド欠陥の形状は低い窒素濃度 2.1×10^{13} atoms/cm³の場合には変容し、その形状は三斜晶の平行六面体というよりも、窒素無添加結晶で見られる八面体に近い形状になっている(図6)。欠陥は同様に歪み場を伴っておらず、ポイド欠陥であると考えられる。またポイドを囲む面はフラットな{111}面ではなく、全体として丸みを帯びた面に見える。この結晶のポイド総体積を求めると、 $(8.7 \times 10^4 \text{nm}^3) \times (9.2 \times 10^6 / \text{cm}^3) = 8.0 \times 10^{11} \text{nm}^3 / \text{cm}^3$ であり、上記の窒素添加結晶の総体積よりは大きく、窒素無添加結晶でのポイド総体積と同等であった。

2.5 Grown-in欠陥の窒素濃度・育成条件依存性

as-grownで存在する酸素析出物密度の窒素濃度依存性を調べる

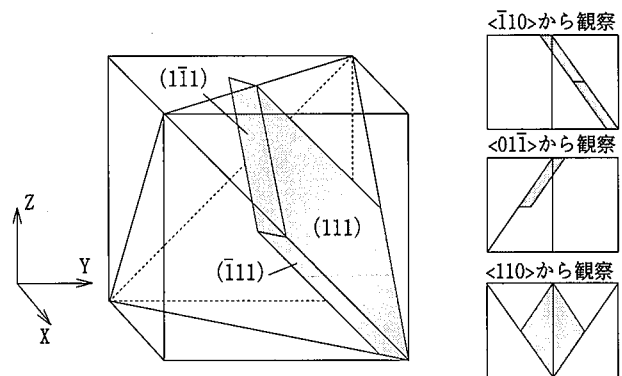


図5 三斜晶平行六面体

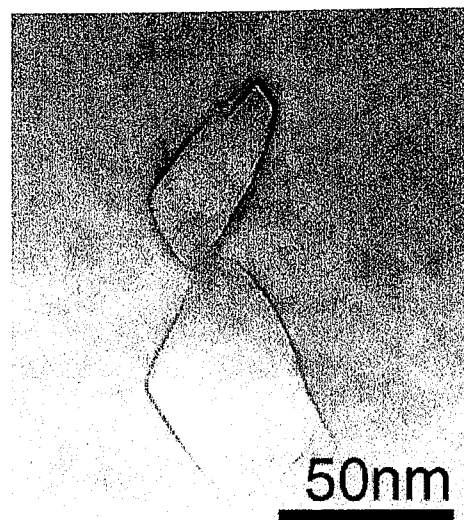


図6 $[N]=2.1 \times 10^{13}$ atoms/cm³, 高V/Gで育成した結晶中の結晶成長欠陥

為に窒素雰囲気中で1 000℃16時間の単段熱処理を施しMO-4で測定した結果を図7に示す。窒素無添加の場合には析出ししないのに対して、窒素添加の場合は添加量と共に析出物密度が増加する。この密度はたとえ800℃4時間と1 000℃16時間の二段熱処理をしても変化しない。また、窒素添加結晶の酸素析出は初期酸素濃度に対しての依存性が低く、広い初期酸素濃度域に対して一定の酸素析出を示す。

三斜晶ボイド欠陥密度とサイズの窒素濃度依存性を、OPPで測定した結果を図8、図9に示す。窒素濃度と共に体積密度もサイズも減少する。SC-1洗浄液による繰り返し洗浄後、表面異物計でボイドを測定する手法でもOPPと同様の密度変化が得られる。

窒素添加を行った結晶のウェーハ内の半径方向の欠陥分布

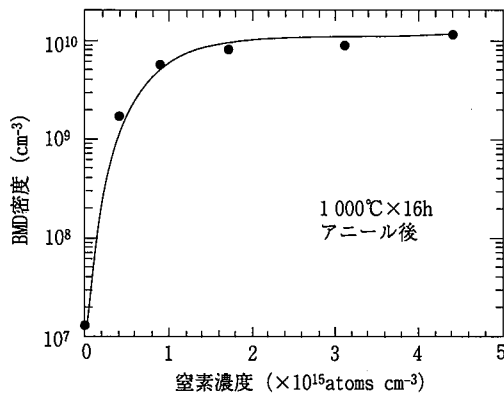


図7 窒素添加結晶の1 000℃16時間熱処理後の酸素析出物密度

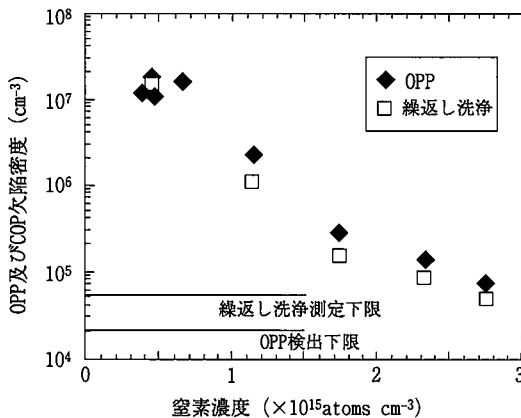


図8 窒素添加によるボイド密度の低減

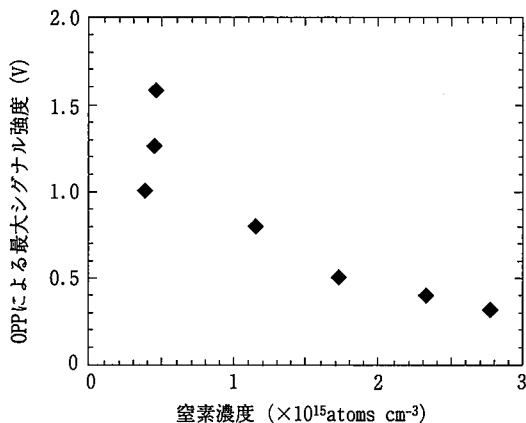


図9 窒素添加によるボイドサイズの低減

を、1 100℃4時間のOSF酸化後にX線トポグラフにより評価した。V/Gが大きい条件は、窒素無添加ではR-OSFが結晶の外側に存在する条件であるが、窒素添加をした場合には、OSF領域の幅が広がりかつボイド領域が縮小している。V/Gが小さくなるにつれて、OSF領域は結晶中心に向けて小さくなり、やがて外側に転位領域が出現する。転位領域とOSF領域の境界が明瞭であるのに対してボイド領域とOSF領域の境界は不明瞭である事に注意したい。窒素濃度とV/GによるGrown-in欠陥マップを図10に示す。

本実験でのTEM観察結果をこのマップで整理すると図11のようになる。V領域ではボイドが発生し、V/Gを一定にして窒素濃度を増加させていくと欠陥の形態は八面体から三斜晶の平行六面体に変化する。OSF領域では酸素析出物が観察され、V/Gを下げていくとサイズが大きくなる。このサイズが大きくなる理由はV/GのGが変化するためというよりは、この実験ではGを一定にしてVを変化させているため、結晶の冷却時間が長くなり、酸素析出物が成長する時間が長くなったためと考えるのが妥当であろう。

窒素無添加の結晶中ではas-grownの酸素析出物はリングOSFが発生する領域以外では確認されていない¹³⁾。窒素添加結晶では

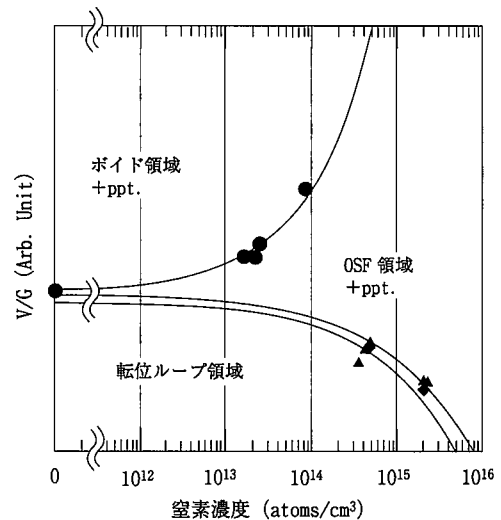


図10 窒素添加結晶の結晶成長欠陥の発生挙動

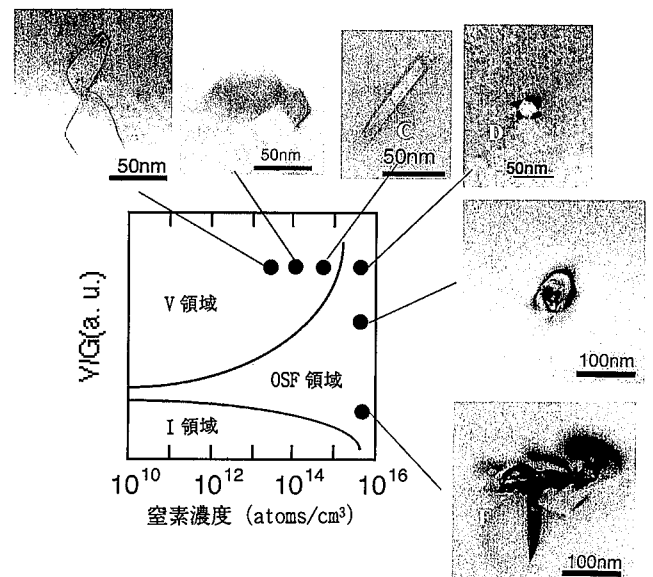


図11 TEM観察結果まとめ

as-grownの状態に既に酸素析出物が発生しており、これが上記のOSF領域を熱処理したときに発生する酸素析出物の核となっていると考えられる。一方、V領域では酸素析出物を確認することはできなかったが、熱処理を行うとOSF領域と同様に酸素析出物が発生することから、この領域でも何らかの酸素析出物がas-grown状態で発生していると考えられる。これを観察することができなかったのは、この領域ではOSF領域で見られたような酸素析出物のサイズがさらに小さくなり、歪み場も小さいためにTEMの観察では発見できなかったためと考えられる。

2.6 引上停止結晶による窒素添加結晶の結晶成長欠陥生成機構の解明

結晶成長中に引上速度をいったん停止し、その停止された結晶におけるそれぞれの保持温度でどのような欠陥が出るかを調べることによって、ちょうどスナップショットを見るような形で、結晶成長中にどのような欠陥がどのような温度で形成されるかを推定することができる。窒素無添加結晶ではこの方法によりボイドの形成・成長温度域が推定されている。この方法を用いて窒素添加結晶でのボイド形成温度域を調べた結果を図12、図13に示す。窒素の添加量の増加とともにボイド形成・成長温度域がより低温になっていることがわかる。また、この温度域より低温側には析出遅れ領域(熱処理した際に析出量が小さい領域)が存在するが、その析出領域の低温側の境界、即ち再び析出が起こり始める領域の温度は窒素の添加によりほぼ変化していないか若干増加していることがわかった。

窒素添加によりボイド欠陥が小さくなり、欠陥形成温度が低温化することは原子空孔の実効過飽和濃度が減少していると考えられ

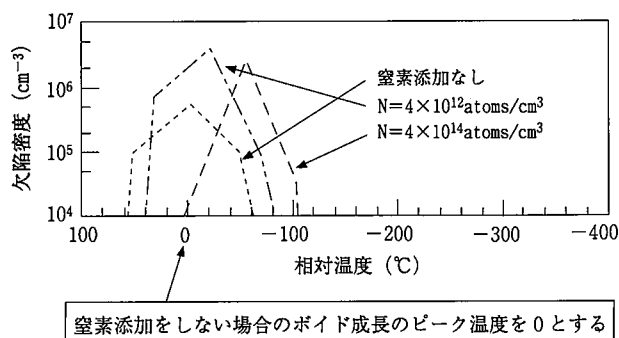


図12 窒素添加によるボイド成長温度の低下

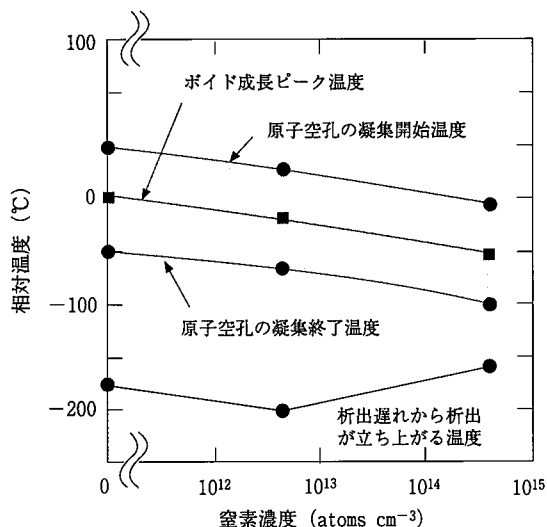


図13 停止結晶により調べた窒素添加結晶のボイド形成・成長温度

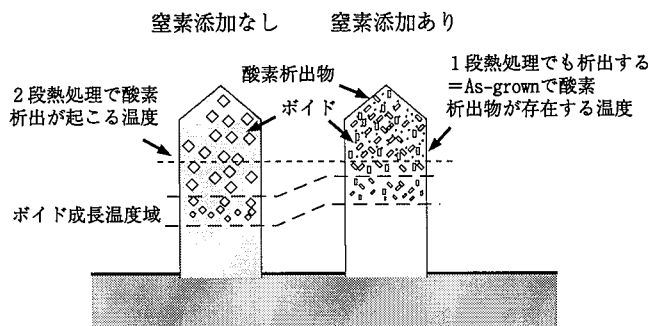


図14 欠陥生成メカニズム

る。固体反応¹⁴⁾を考えた場合、ボイド欠陥の核生成は、簡便には原子振動数、原子空孔移動の為の活性化エネルギーの指数、原子空孔総数、臨界核を作るための自由エネルギーの指数の積で表わされる。そこからのシナリオとしては、窒素が移動活性化エネルギーを変える、窒素が原子空孔の総数を減少させる、臨界核自由エネルギーを変えるの3つが考えられる。前二つのシナリオの場合、ボイド形成温度は低温側にシフトする。窒素添加結晶の累積ボイド体積は先述のように大きな変化は認められず、窒素の原子空孔総数に対する影響は小さいと考えられる。

一方、ボイド形成温度は窒素添加をすると低温側にシフトする¹⁵⁾。従って、窒素は原子空孔の易動度(バルク中拡散或いはボイド界面)を低下させていると考えるのが現在のところ妥当と思われる。結晶中の原子空孔数と窒素原子数は共に $10^{14} \sim 10^{15}/\text{cm}^3$ 程度である。第一原理計算の結果、窒素原子対が原子空孔対と結合する事が示されている¹⁶⁾。

我々は、窒素添加によるメカニズムを以下のように考える。窒素原子対は原子空孔対と相互作用し結晶中の易動度を低下させる。そして、原子空孔の実効過飽和度が低下し、ボイド核生成温度が低温側にシフトする。その結果、ボイド欠陥に変態出来なかった窒素原子対を伴った言わば凍結した原子空孔は、やがて 1000°C 以下(この析出温度は窒素添加によってほとんど変化していないか若干増加している)での高密度の酸素析出の核生成サイトとして働く。As-grownの酸素析出物のサイズが大きい場合にOSF領域となる(図14)。

3. 窒素添加結晶のArアニールによる欠陥の成長と消滅

通常のウェーハを水素雰囲気中でアニールする水素アニール¹⁷⁾は、エピタキシャル法に比べ低コストで表層部のボイド欠陥の消滅が行えるということに特徴があるが、水素アニールでは表面の無欠陥層厚みが約 $1\mu\text{m}$ と薄いという問題があった。水素アニールではその開発当初、どんな結晶でも欠陥を低減することができるという認識があったが、我々はアニールに用いる出発結晶自身を変えることにより無欠陥層をさらに深くすることはできないか、アニールに最適の結晶とは何かを詳しく検討し、先述の様に窒素を添加することにより結晶成長時に発生する欠陥を制御することができ、これにより深い無欠陥層を持ち、かつバルク内部でのゲッタリングのための高い酸素析出物密度を持つアニールウェーハが作れることを見いだした^{3, 18-22)}。

水素を使うことの利点の一つは表層の酸素濃度をほとんど0まで下げられると言われているが、同様の効果はアルゴンなどの不活性

ガス中でのアニールでも実現できると報告されている²³⁾、取り扱いの容易なアルゴン雰囲気アニールを行った。

3.1 熱処理によるgrown-in酸素析出物の成長

我々は窒素添加材には前章図1cのような高密度の酸素析出物が発生することを見出した。従って窒素添加結晶を熱処理した際の酸素析出は、既に結晶成長中に発生した酸素析出物が成長するだけであるので、挙動が単純になる。一方、窒素無添加結晶の酸素析出挙動は一般に複雑である。図15に窒素無添加結晶を等時間熱処理した際に発生する析出物密度の変化を示すが、熱処理温度によってその密度が大きく変化していることがわかる。実際の析出の際には析出が開始するまでに時間的な遅れが発生し、その間隔は熱処理温度によって変化するため、析出挙動はさらに複雑なものになる。

窒素添加結晶において同様な等時間熱処理を行い酸素析出物の密度をMO-4で測定した結果を図16に示す。熱処理温度、時間によらずほぼ一定の析出物密度が得られている。熱処理後の密度がas-grownの密度に比べて高くなっていたり、低温の熱処理で低い析出

物密度しか得られていないのは、MO-4の測定感度が十分でなく、as-grownや低温の熱処理ではサイズの小さな析出物を測定しきれていないためである。この結果から窒素添加結晶の析出挙動はas-grown状態から既に存在する析出物密度一定の簡単なモデルで表され得ることがわかる。

このような単純な酸素析出特性を利用して、アルゴンアニールにより表面に優れた無欠陥層を持ち、バルクでは高密度の酸素析出物ゲッターリング源をもつ理想的なウェーハを作成することが可能である。またこの高密度の酸素析出物が発生するという特性は、エピタキシャルウェーハのサブストレートに優れたゲッターリング特性を持たせるのに用いることができる。このエピタキシャルウェーハへの窒素添加結晶の適用については本特集号に別途報告する。

3.2 Arアニールによるgrown-inボイド欠陥の消滅と表層完全性の制御

窒素添加により、変容したボイド欠陥と酸素析出物のas-grown欠陥の特徴を利用して、高品位のウェーハ特性を得る為に高温Arア

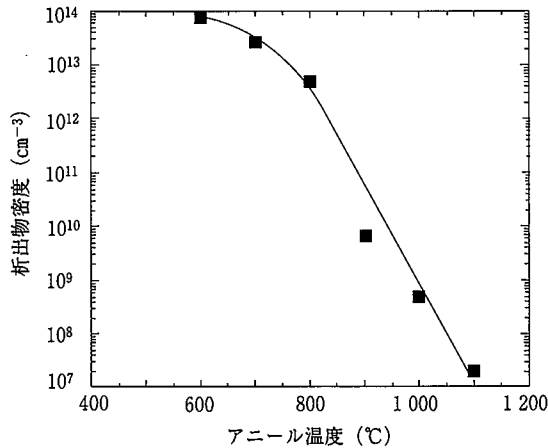


図15 窒素無添加結晶の128時間等温熱処理時の析出物密度

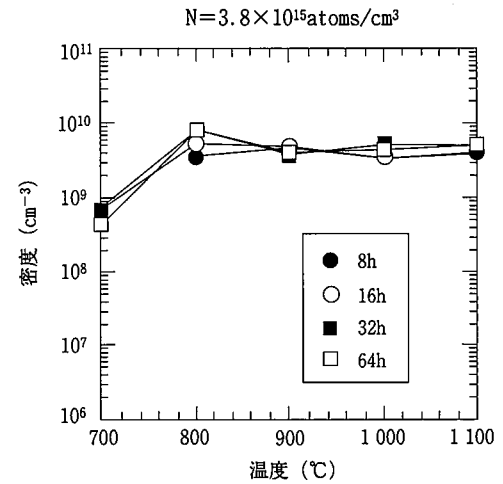


図16 $[N]=3.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の結晶の等温熱処理時の析出物密度変化

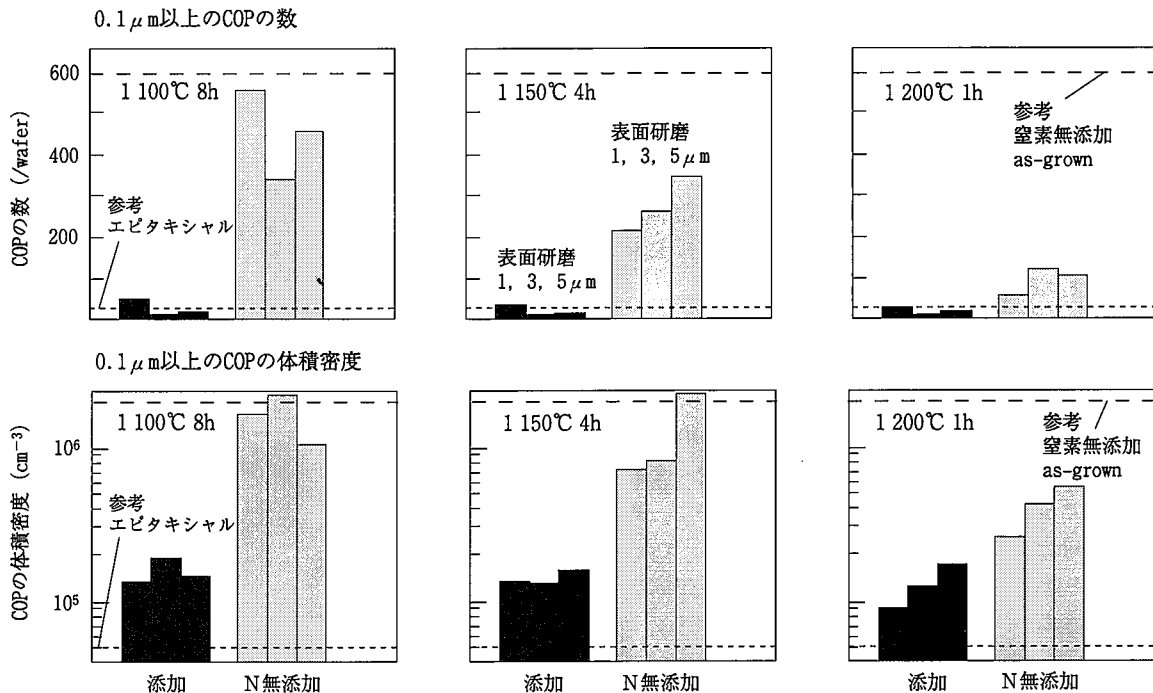


図17 窒素添加結晶の1150°C4時間アルゴンアニールを行ったウェーハの表面COP密度

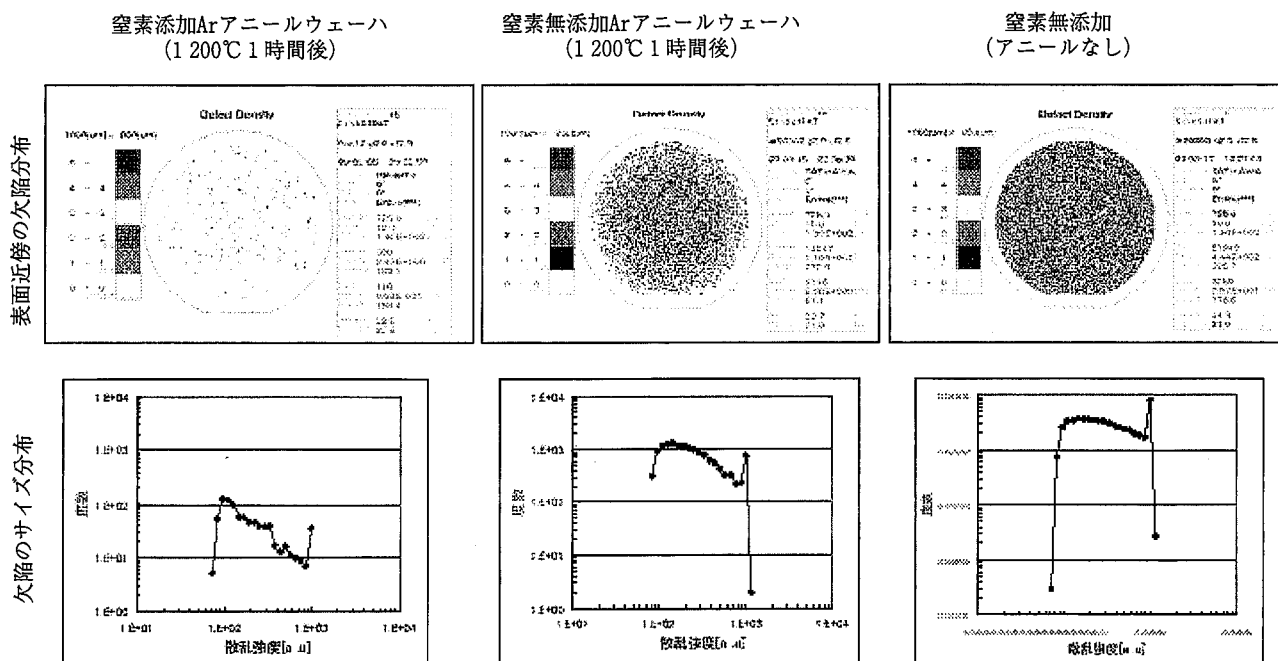


図18 MO-6による各種ウェーハの表面欠陥の比較

ニールを行った。高純度のAr雰囲気でのアニールを、1100℃、1150℃、1200℃で行い、アニール後のウェーハ表層のCOPを評価する為、表面を1, 3, 5μm研磨して10回のSC-1液による繰り返し洗浄を行い表面異物計で測定した、体積密度とウェーハ当たりの個数の結果を図17に示す。窒素添加したウェーハは、全ての水準で安定して良好なCOPの消滅挙動を示しており、例えば、アニール温度依存性は低く、1100℃から良好な欠陥消滅が起こる事が分かった。

一方、窒素無添加の通常ウェーハは、COP消滅はアニール温度および表層深さに強く依存している。窒素添加材において、さらにアニール条件の最適化を図れば検出限界以下の結果が得られる。また、このような窒素添加アルゴンアニールウェーハの良好な表面無欠陥性は、ウェーハ全面を走査できるLSTDスキャナーMO-6の測定結果(図18)を見ても一目瞭然である。

それぞれのアニール温度で処理したウェーハを、二段析出熱処理、CMOS熱処理を行った後にBMD密度を測定すると、窒素添加アニールウェーハのBMD密度は、無添加ウェーハに比べて一桁高く、どの処理においても $5 \times 10^9/\text{cm}^3$ 以上確保されていた。一方無添加ウェーハは高温アニールほど若干BMD密度が減少する傾向が見られた。窒素添加材の酸素析出物DZは、析出物密度が高いにもかかわらず各種熱処理後も安定して変わらなかった。

このウェーハの酸化膜耐圧を調べるために、TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)測定を行った。用いた電極の面積は20mm²、酸化膜厚は25nmである。判定電流1μA/cm²で8MV/cmの耐圧を示したものの割合を低Cモード、判定電流100mA/cm²で11MV/cmの耐圧を示したものの割合を高Cモードとして測定を行った。図19に示すように、窒素無添加結晶でもArアニールにより最表面の耐圧は大きく改善されている。しかしながら、1μm鏡面研磨後の耐圧を見ると窒素添加結晶の方がウェーハ表層内部までより深く欠陥が消滅していることがわかる。次に、より厳しい条件で比較するために、電極面積50mm²、酸化膜厚24.8nmでTDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)測定を行った。図20に示す結果のように、通常ウェーハが瞬時に破壊してしまうの

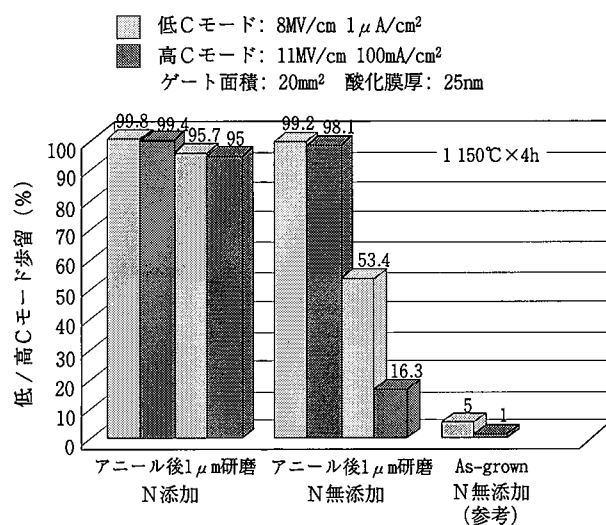


図19 窒素添加結晶の1150℃4時間アルゴンアニールを行ったウェーハのTZDB

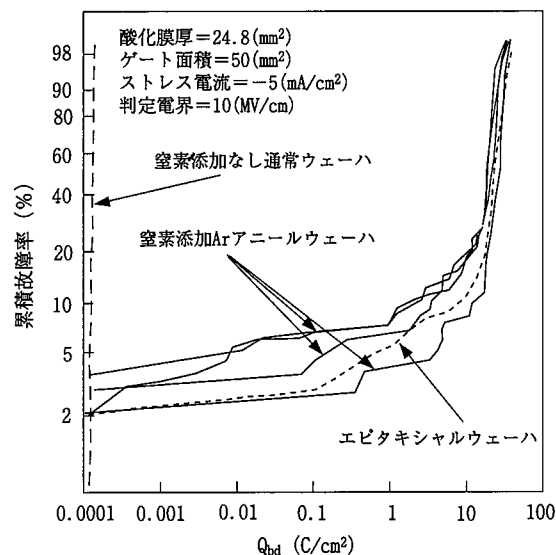


図20 窒素添加結晶の1200℃1時間アルゴンアニールを行ったウェーハのTDDB

に対して、窒素添加Arアニールウェーハは優れた特性を示している。

窒素添加ウェーハは、as-grown状態で高密度の酸素析出物が形成されボイド欠陥は微細化もしくは消滅している。これを非酸化性の高純度のAr雰囲気中でアニールする事により、酸素不飽和のウェーハ表層では欠陥が効率良く消滅し、過飽和の内部では欠陥が成長する。その結果、相反する制御因子である優れた電気特性の為の表層無欠陥性と、重金属ゲッタリングの為の内部高密度欠陥を安定して両立可能となった。

4. 結 言

我々が開発した窒素添加による欠陥制御技術は、結晶成長時の点欠陥の易動度を制御することにより、従来問題となっていたボイドの形成を抑制し、三斜晶の板状に変化させサイズを減少させることができる。また同時に、高密度の酸素析出物を結晶内に作成することが可能である。この結晶をArアニールすることにより、表面では電気的特性に優れた無欠陥層を持ち、かつバルクでは不純物のゲッタリング能が高い高密度の微細欠陥領域を持つという、相反した条件を満たす理想的なウェーハを作成することが可能となった。また、この欠陥制御技術はアニールウェーハだけではなく様々な応用が期待されており、既にエピタキシャルウェーハへのゲッタリング能の付加等に適用されている。今後、この窒素添加による欠陥制御技術が、コストと高集積化を同時に満足させねばならないこれからの半導体製造の分野において、水先案内人となり新たな不純物時代へのターニングポイントとなる事を期待している。

参考文献

- 1) Tan, T. Y.: Appl. Phys. Lett. 30, 175 (1977)
- 2) Ryuta, J. et al.: J. J. Appl. Phys. 29, L1947 (1990)
- 3) 大橋渡: 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集. 29a-ZB-1, 1999
- 4) 小林徳弘 ほか: 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集. 29a-ZB-8, 1999
- 5) Abe, T. et al.: VLSI Sci. and Tech. ECS, Pennington, 1985, p.543
- 6) Ammon, W. V. et al.: ECS proceedings. 98-1, Abst. No.512, 1998
- 7) Graf, D. et al.: ECS proceedings. 96-13, Abst. No.117, 1996
- 8) Yamagishi, H. et al.: Japan Society for the Promotion of Science, The 145 Committee, Symposium on Advance Science and Technology of Silicon Mater. Hawaii, 1991, p.83
- 9) Chiou, H. D. et al.: ECS Spring Mtg. Extended Abst. No.36, 1984
- 10) Shimura, F., Hockett, R. S.: Appl. Phys. Lett. 48, 224 (1986)
- 11) Itsumi, M. et al.: J. Appl. Phys. 78, 5984 (1995)
- 12) 米良朋洋 ほか: 応用物理. 66, 728 (1997)
- 13) 中居克彦 ほか: 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集. 29p-ZB-8, 1999
- 14) Becker, R.: Proc. Phys. Soc. 52, 71 (1940)
- 15) 飯田誠 ほか: 第60回応用物理学学会学術講演会予稿集. 3a-ZY-1, 1999
- 16) Sawada, H. et al.: Proc. of the Kazusa Academia Park Forum on the Science on Technology of Silicon Materials '99. 1999, p.105
- 17) Matsushita, Y. et al.: Proc. of 18th Conf. on Solid State Devices & Mater. Tokyo, p.529
- 18) 中居克彦 ほか: 日本結晶成長学会誌. 26, 250 (1999)
- 19) Ikari, A. et al.: Solid State Phenomena, 69-70, 161 (1999)
- 20) Ohashi, W.: Proc. of the Kazusa Academia Park Forum on the Science on Technology of Silicon Materials '99. 1999, p.80
- 21) 碓敦 ほか: 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集. 29a-ZB-2, 1999
- 22) 横田秀樹 ほか: 第46回応用物理学関係連合講演会予稿集. 29a-ZB-3, 1999
- 23) Yamada, N., Yamada-Kaneta, H.: Proc. of the Kazusa Academia Park Forum on the Science on Technology of Silicon Materials '97. p.468, 1997