

エピ基板酸素析出制御と高ゲッターリング能エピウェーハ

Control of Oxygen Precipitation of Epitaxial Wafer by Nitrogen Doping

中 居 克 彦^{*(1)}

Katsuhiko NAKAI

北 原 功 一^{*(1)}

Koichi KITAHARA

石 坂 和 紀^{*(1)}

Kazunori ISHISAKA

坂 本 光^{*(1)}

Hikaru SAKAMOTO

大 橋 渡^{*(2)}

Wataru OHASHI

抄 録

次世代の高集積デバイス用Si基板の一つであるエピウェーハは、表面に結晶欠陥がないという利点がある一方、汚染金属のゲッターリングサイトとなる酸素析出が発生しない問題があった。エピ基板に窒素を添加して酸素析出を促進することにより、重金属に対する高いゲッターリング能力を有するエピウェーハの開発に成功した。窒素添加CZ-Si結晶には結晶成長直後(as grown)の段階から窒素に起因した数十nmの酸素析出物が形成されており、これらがデバイスプロセス後に成長して重金属のゲッターリングサイトとなる。その密度は窒素濃度によってほぼ一義的に決まり、熱処理温度、時間に依存しないため、これまで用いられている窒素添加なしのCZ-Si結晶に比べて酸素析出が容易に制御できることがわかった。

Abstract

The epitaxial wafer is one of the silicon substrate materials for new generation high integration devices. While it has an advantage of being free from lattice defects on the surface, it has a problem of not having oxygen precipitates working as gettering sites of metallic impurities. By nitrogen doping of an epitaxial substrate to accelerate the oxygen precipitation, the authors successfully developed a new epitaxial wafer with a high gettering capacity of heavy metals. Nitrogen-induced oxygen precipitates, several tens of nanometers large, are formed in the nitrogen-doped CZ-Si crystals from as-grown stages and these precipitates grow to be the heavy metal gettering sites after device processes. It was clarified that their concentration was determined almost solely by the nitrogen concentration and independent from the temperature and time of the heat treatment, which fact made it easier to control the oxygen precipitation than with the conventional CZ-Si crystals without the nitrogen doping.

1. 緒 言

近年のデバイス高集積化、微細化に伴い、基板として用いられるCzochralski成長シリコン(CZ-Si)単結晶の完全性がより求められるようになってきた。特にCZ-Si単結晶製造時に導入されるgrown-in欠陥(ポイド欠陥: COP¹⁾、転位欠陥²⁾)がウェーハ表面に存在していた場合、デバイス歩留を低下させることから問題になってきた。grown-in欠陥のないウェーハを製造する次世代技術として、製造条件を特別に制御した無欠陥結晶³⁾、アニールウェーハ⁴⁾、エピタキシャルウェーハ(エピウェーハ)などの技術が提案されている。そのうち、エピウェーハは基板となるCZ-Siウェーハの表面に欠陥の存在しない完全結晶層をエピタキシャル成長させたものである(図1)。この手法はウェーハ表層の無欠陥性を実現できる反面、重金属のゲッターリング能力が低下するという問題点を抱えていた。

CZ-Si結晶中には過飽和の酸素が固溶しており、それらはデバイス製造工程の熱処理中に析出して酸素析出物を形成する(図1中A)。これらの酸素析出物が適度な密度でウェーハ中に存在する場

合、デバイス製造時に混入する重金属を吸収するゲッターリングサイト(IG: Intrinsic gettering)となる。しかし、通常のCZ-Siウェーハにエピ堆積を行った場合、エピタキシャル成長工程の高温熱処理(100℃以上)中に酸素析出の元となる酸素析出核が消滅してしまうため、その後のデバイスプロセス中に酸素析出が起こらなくなってしまう(図1中B)。

このようなエピウェーハのゲッターリング能力不足を解決する方法として、裏面に多結晶シリコン膜を堆積してそこに汚染金属を集めるEG(Extrinsic gettering)という手法がある。しかし、デバイス構造の変化に伴いプロセス熱処理が低温短時間化することから、混入した重金属が裏面まで拡散しなくなり、裏面のゲッターリングサイトが充分機能しなくなる。さらに今後の12インチウェーハに代表される高平坦度ウェーハでは両面ミラー化が必須になるため、多結晶シリコン膜を用いたEGは使えなくなる。一方、エピ基板自体のIG能力を高める方法として、エピ堆積前に適当なウェーハ熱処理(ブレアニール)を施し、エピ後の酸素析出を引き起こす酸素析出核を

^{*(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 主幹研究員 Ph. D.

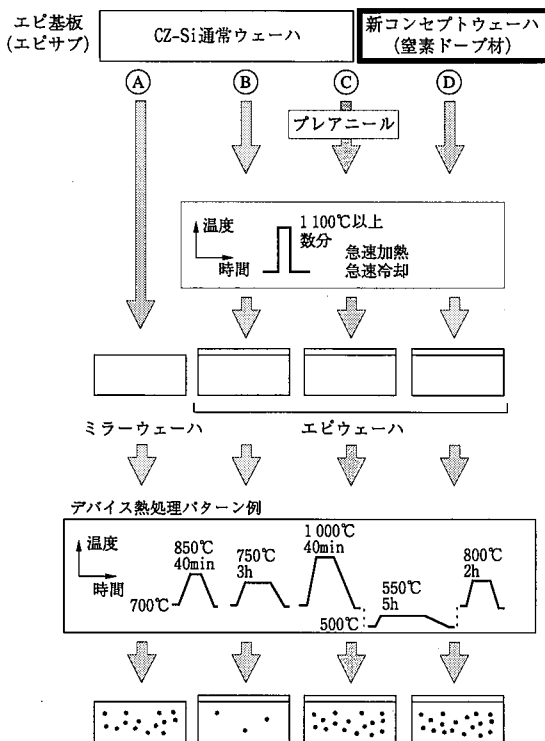


図1 エピウェーハの製造工程とデバイスプロセス後の酸素析出状況

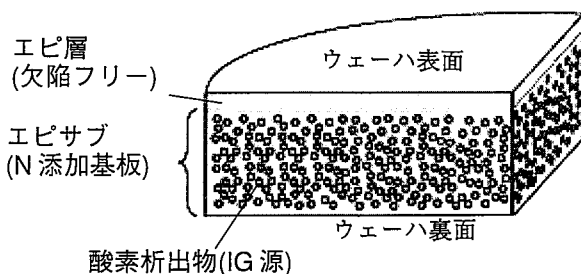


図2 窒素添加エピウェーハの模式図

確保する方法も検討されている⁵⁾(図1中C)。しかし、この方法ではウェーハ製造時の工程数が増加するため、ウェーハのコストアップに繋がる。

新日鐵グループは上記問題を解決するため、窒素添加したCZ-Siウェーハをエピ基板として用いることを検討し(図1中D)、ウェーハ製造のコストアップにつながる余分な工程を付加することなしに、高密度の酸素析出物を確保できる低コスト高IG能エピウェーハの開発に成功した(図2)。本稿では、著者らが開発した窒素添加基板を用いたエピウェーハ(窒素添加エピウェーハ)の析出特性と重金属に対するゲッタリング特性を紹介し、更に窒素添加結晶の析出機構について考察を加える。

2. 実験方法

著者らが用いた結晶は8インチ径のCZ-Siである。ドーパントとしてボロンを添加し、抵抗率として8~12Ωcmのいわゆるp⁻基板と0.010~0.015Ωcmのいわゆるp⁺基板を用意した。p⁻基板の酸素濃度は結晶からウェーハを切り出した後、赤外吸収(FTIR)を用いて1108cm⁻¹の吸収率から求めた。酸素濃度への換算係数は3.03×10¹⁷/cm³(日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数)を用

いた。p⁺基板の酸素濃度はIGF-IRを用いて測定した。p⁻基板、p⁺基板の酸素濃度範囲は6.5~10.0×10¹⁷atoms/cm³である。

ウェーハ中の窒素濃度は二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いて測定した。窒素濃度の範囲は0.5~3.8×10¹⁵atoms/cm³である。エピタキシャル層堆積は枚葉処理のエピ堆積装置を用いた。エピ堆積時の熱処理はランプ加熱による急速加熱で温度は1100℃以上、時間は5分程度である。p⁻基板にエピ堆積を行ったエピウェーハをp/p⁻(p on p minus)、p⁺基板にエピ堆積を行ったエピウェーハをp/p⁺(p on p plus)と呼ぶ。

エピウェーハの析出挙動を調査するため、低温+1000℃の二段析出熱処理を施した。一段目は600℃~900℃で4時間、二段目は1000℃で16時間であり、いずれも窒素雰囲気中で処理を行った。熱処理前後の酸素濃度減少量はFTIRで、熱処理後の酸素析出物密度は三井金属製赤外トモグラフ(MO-4)⁶⁾を用いて測定した。

エピウェーハのゲッタリング能力を調査するため、故意に金属汚染を施し、ライフタイム測定を行った。金属汚染はウェーハ表面にNiをスパインコート法で7×10¹²atoms/cm²塗布した。汚染後のライフタイム測定を行うため、エピウェーハ表面にAl-MOS電極を作成し、MOS-Ct法によりエピ層の発生ライフタイムを測定した。なお、Al-MOSを作成するプロセスにおいて、酸化膜形成時に1000℃30分の酸化熱処理を施しているが、表面に塗布されたNiはこの熱処理中にエピ基板中に拡散し、その後の冷却過程でゲッタリングサイトに吸収される。

また、エピウェーハの基板となるシリコンウェーハ自体の析出挙動を詳細に調査するため、700~1100℃、8~64時間の単段熱処理を施し、酸素濃度減少量及び析出物密度を調査した。

3. 窒素添加エピウェーハの析出特性

酸素濃度を変えた種々のp/p⁻エピウェーハ、p/p⁺エピウェーハの酸素析出挙動を図3に示す。熱処理条件は800℃4時間+1000℃16時間の二段熱処理である。横軸は熱処理前の酸素濃度を示し、縦軸は熱処理後の酸素析出物密度を示す。ここで示した窒素添加エピウェーハの窒素濃度は0.5~1.0×10¹⁴atoms/cm³の範囲である。p/p⁻エピウェーハ、p/p⁺エピウェーハ共に窒素添加がない場合、酸素析出物密度は10⁸/cm³以下であるのに対して、窒素添加エピウェーハは10⁹/cm³以上の酸素析出物密度が確保されている。この析出物密度は酸素濃度に依存せず、窒素濃度ではば一義的に決まっている。窒素添加がない場合のシリコンウェーハは800℃4時間+1000℃16時間の熱処理でも酸素析出が起こる。

この熱処理で発生する酸素析出物は、熱処理前に予め存在していたgrown-in酸素クラスター(結晶育成中に形成される)が核になっていると考えられている⁷⁾。エピ堆積後に酸素析出が起こらなくなるのは、エピ堆積の高温プロセス中にこの酸素析出核が消滅してしまうためと考えられる。それに対して窒素添加CZ-Si結晶の場合、grown-in酸素クラスターがエピ堆積工程で消滅しないことが予測される。

同一の結晶において、二段熱処理の条件を変えたときの基板の析出状態をMO-4で測定した結果を図4に示す。本図は図2に示したようなウェーハの断面図であり、黒い像は酸素析出物に相当する。結晶育成後(as grown)、及びエピ堆積直後(after epitaxial growth)の析出状態も同時に示す。これらの図から、熱処理条件によらず析出物は一定の密度で発生すること、及びそのような析出物

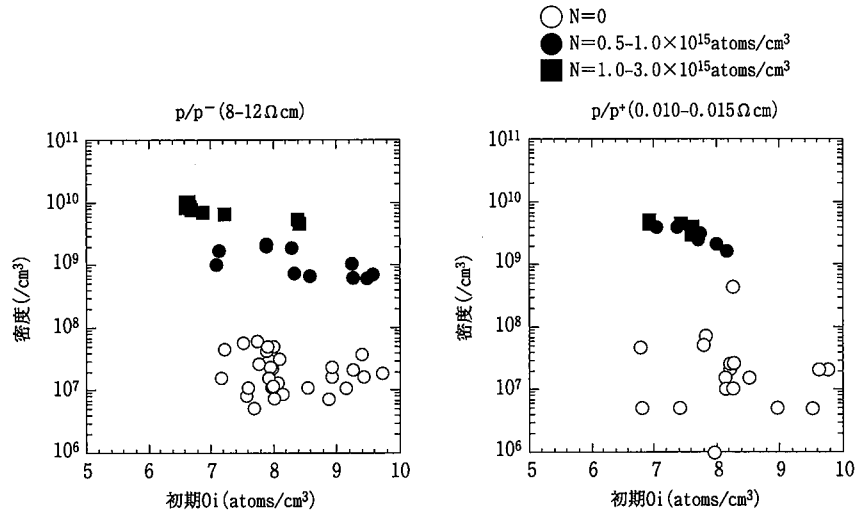
二段熱処理：800℃4h(N₂) + 1 000℃16h(N₂)

図3 窒素添加基板を用いたエピウェーハの析出評価熱処理(800℃4h+1 000℃16h)後の析出物密度

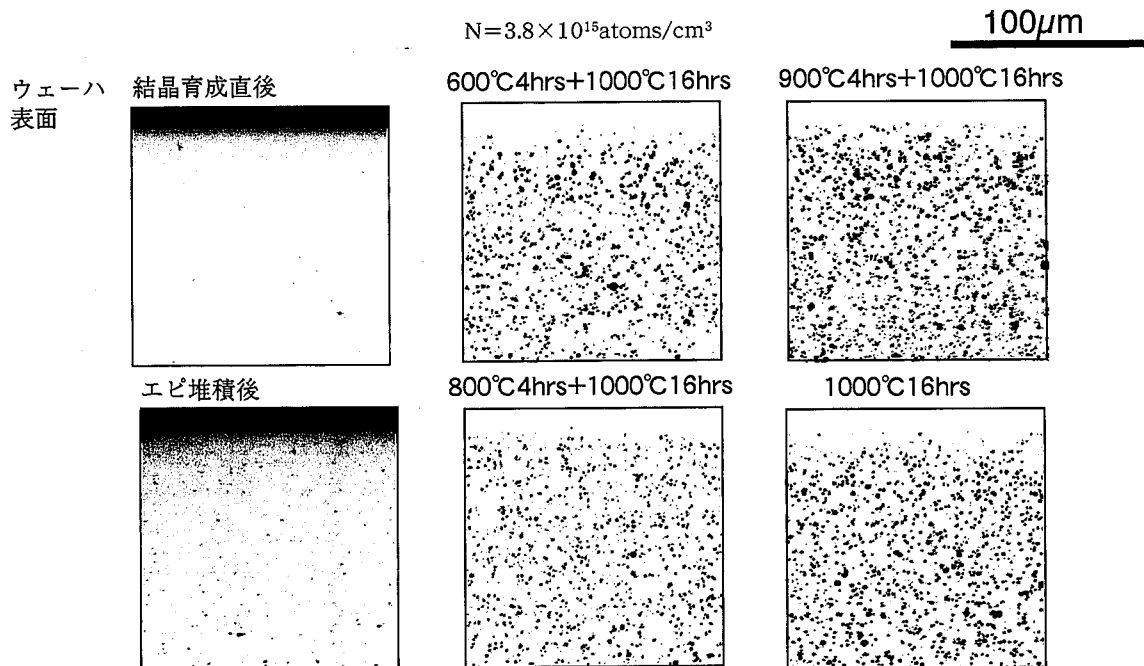
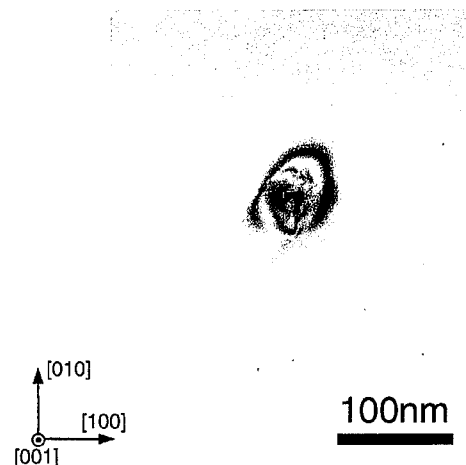


図4 赤外トモグラフ(MO-4)を用いて測定した窒素添加エピウェーハの析出評価熱処理前後の内部析出物状態

は結晶育成後、エピ堆積直後の状態で既に基板中に存在していることがわかる。窒素添加結晶の場合はエピ堆積中でも消滅しない酸素析出物が結晶育成後の段階で形成されており、それが窒素添加エピウェーハ特有の安定な析出(すなわちどのような熱処理条件でも一定密度の析出物ができる)を引き起こしていると解釈できる。

結晶育成直後の窒素添加結晶中に存在するgrown-in酸素析出物をTEM観察した結果を図5に示す。この析出物はサイズ50nm程度であり、特定の結晶方向に伸びていることと、周りに強い歪み場を持っているという特徴がある。シリコン中の酸素析出物は形成温度によって形態に特徴があり、1 100℃以上では{111}面に囲まれた八面体状、1 000℃以下では{100}面に乗った板状になり周囲に歪み場を伴うことが知られている⁸⁾。窒素添加結晶中に存在するgrown-in酸素析出物は後者に近いことから、1 000℃以下の低温で形成されたものであることが示唆される。

図5 窒素濃度 3.0×10^{15} atoms/cm³の結晶中に存在するgrown-in酸素析出物

元素分析の結果から酸素と窒素が存在することが確認されている。このことから、この析出物は窒素が核となって発生し、結晶育成中の冷却中に成長したものであると考えられる。なお、窒素を添加しないCZ-SiにおいてはTEMで見えるようなサイズの析出物は確認されていないことから、grown-in酸素析出物の形成は窒素添加結晶特有の現象であるといえる。

4. 窒素添加エビウエーハのゲッタリング挙動

窒素添加エビウエーハのNiに対するゲッタリング能力を評価した結果を図6に示す。比較のp/p⁻エビウエーハとして、窒素添加なしのエビウエーハ(酸素濃度 7.3×10^{17} atoms/cm³, 9.5×10^{17} atoms/cm³)とエビ堆積前に800℃4時間のプレアニールを施したエビウエーハ、及び多結晶シリコン膜を裏面に堆積したEGエビウエーハ(Poly Back Seal: PBS)を評価した。また比較のp/p⁺エビウエーハとして、窒素添加なしのエビウエーハ、及びエビ堆積前に800℃4時間のプレアニールを施したエビウエーハを同時に評価した。ライフタイムの値が長いほどNiがゲッタリングされており、エビ層におけるNi濃度が低下していることを示している。窒素添加p/p⁻エビウエーハはPBSと同等のゲッタリング能力を有しており、p/p⁺エ

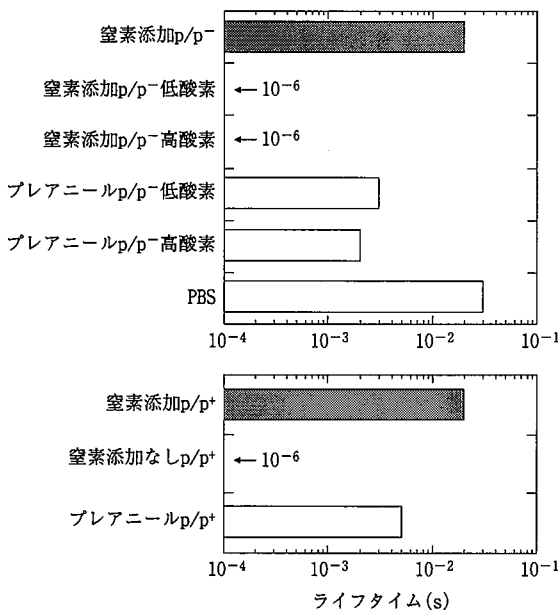


図6 窒素添加エビウエーハのニッケル汚染後のライフタイム

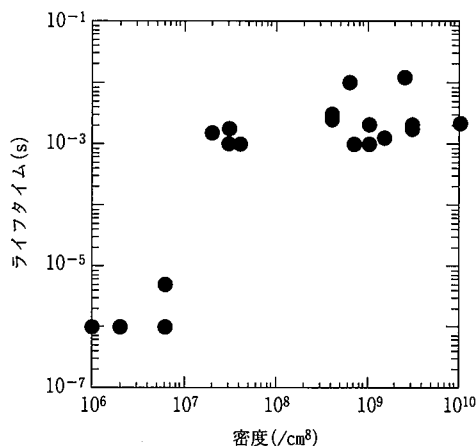


図7 基板析出物密度とライフタイムの関係

ビウエーハも他に比べてゲッタリング能力が高いことが分かる。

窒素添加あり及びなしのエビウエーハにおける析出物密度とライフタイムの関係を示したのが図7である。ライフタイムは基板析出物密度が 10^7 /cm³以上になると急激に上昇し、その後析出物密度が高くなるにつれてライフタイムが増加していき、ゲッタリング能力が安定していくことがわかる。なお、図7で窒素添加エビウエーハはプレアニールエビウエーハよりライフタイムが高く、良好なゲッタリング特性を示しているが、ゲッタリングサイトとなる析出物密度はプレアニールエビウエーハの 10^9 /cm³に対して 10^8 /cm³と一桁少ない。原因は未だ定かではないが、窒素添加結晶の酸素析出物は窒素無しの場合に比べて重金属を吸収する能力が高いため、少ない密度でも効果的にゲッタリングできると考えられる。

5. 窒素添加結晶の析出特性

窒素添加ウエーハを基板にしてエビを堆積した窒素添加エビウエーハの析出挙動についてこれまで述べてきた。本章ではより基本的な観点から、窒素添加結晶そのものの酸素析出挙動を調査し、窒素が酸素析出に与える影響を定量的に評価した。

評価熱処理は700~1100℃の一段熱処理であり、いずれも雰囲気は窒素である。時間は酸素析出が充分起こることを考慮して最大64時間まで行った。評価法は3章と同様である。

単段熱処理後の酸素濃度減少量を熱処理温度に対してプロットしたのが図8である。窒素添加なしの結晶の場合、酸素析出量は900℃で最大となるのに対して、窒素添加した結晶の場合は高温になるほど析出量が増加する。各熱処理温度における析出物密度を示したのが図9である。窒素添加なしの結晶の場合、析出物密度は温度によって変わり、800℃付近で最大となるのに対して、窒素添加結晶は700℃を除いて析出物密度が一定であることがわかる。窒素添加なしの結晶の場合、析出物密度が温度によって変化することから、等時熱処理においてある特定の温度で析出量が最大となるという比較的複雑な析出挙動を取る。それに対して、窒素添加結晶の場合は析出物密度が一定であることから、簡単な式で酸素析出の記述が可能である。

Johnson-Mehl式⁹⁾を用いて酸素析出の時間依存性を記述した結果を図10に示す。Johnson-Mehl式は下記に示す通りである。

$$\frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C_s} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

$C(t)$: 熱処理時間 t 後の酸素濃度

C_s : 酸素の固溶濃度¹⁰⁾($=9 \times 10^{22} \exp(-1.52/kT)$)

C_0 : 熱処理前の酸素濃度

$-\ln\{(C(t) - C_s)/(C_0 - C_s)\}$ と $\log t$ のプロットにおける傾きから n の値を求めると、窒素添加あり、なし両者の結晶とも、およそ3/2であることがわかった。すなわち、ここで示される酸素析出挙動は拡散律速によるものであることを意味している。窒素添加なしの通常結晶の場合、酸素析出は酸素の拡散律速であることが既に知られているが¹¹⁾、窒素添加結晶の場合もこれと同様であることがこの結果から導き出される。

窒素添加結晶の酸素析出が拡散律速であることを受けて、Hamの式¹²⁾で記述される酸素の拡散律速成長の式を実験結果に適用し、窒素添加あり、なしの結晶における析出物成長速度の比較を行った。Hamの式は以下に記述する通りである。

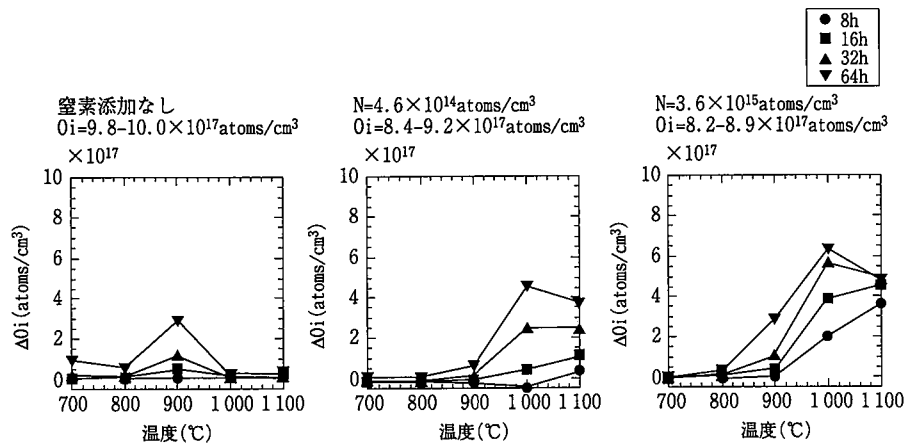


図8 窒素濃度の異なる結晶における単熱処理後の酸素濃度減少量(ΔOi)

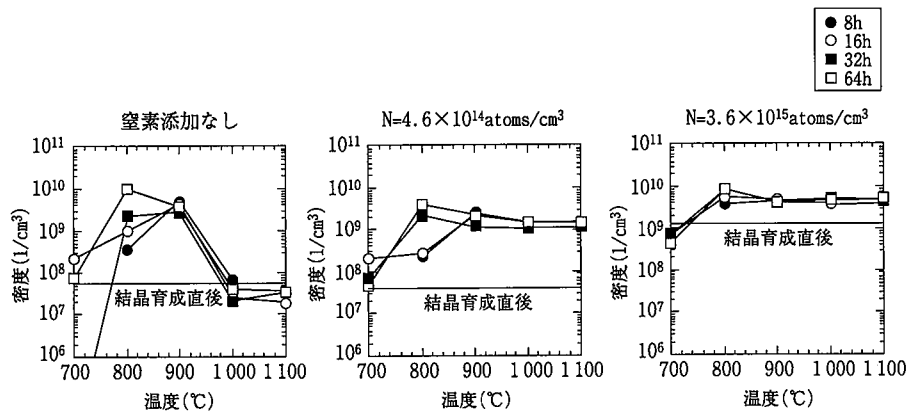


図9 窒素濃度の異なる結晶における熱処理前(as grown)及び単熱処理後の析出物密度

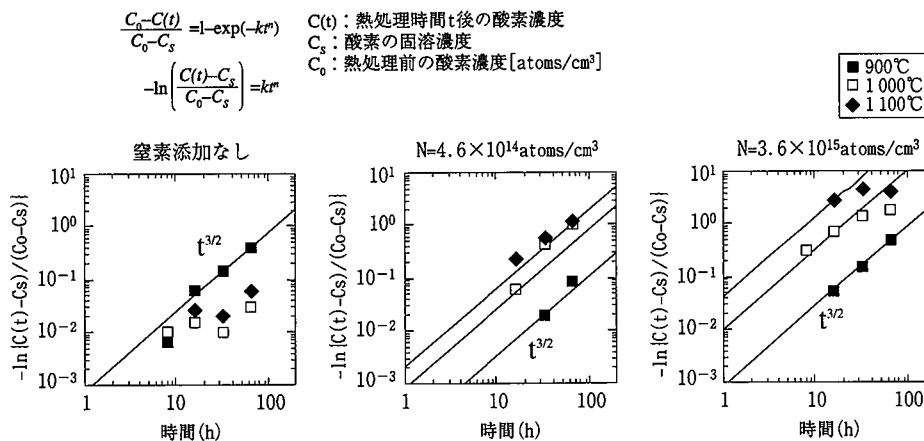


図10 Johnson-Mehl式で表記した酸素濃度減少の時間依存性

$$\frac{C(t) - C_s}{C_0 - C_s} = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{C_p^{1/3} \cdot r_e^2 \cdot C_0^{2/3}}{2D(C_0 - C_s)} \cdot \frac{4\pi r_e^3}{3} = \frac{1}{N} \quad (3)$$

$C(t)$: 熱処理時間 t 後の酸素濃度
 C_s : 酸素の固溶濃度(= $9 \times 10^{22} \exp(-1.52/kT)$)
 C_0 : 熱処理前の酸素濃度
 C_p : 析出物中の酸素濃度
 (SiO_2 と仮定して $7.6 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ を用いた)
 D : 酸素の拡散係数¹⁰⁾(= $0.13 \exp(-2.53/kT)$)

r_e : 等価球の半径(析出物間の距離の1/2)
 N : 析出物密度

熱処理温度900℃の場合の $(C(t) - C_s)/(C_0 - C_s)$ を t/τ に対してプロットした結果、図11に示すように窒素添加あり・なし結晶共に全て同じラインに乗ることがわかった。このことから、窒素添加は酸素析出を律速している酸素の拡散速度には何ら影響を与えていないことを示している。なお、実験値はHamの式で計算された析出カーブよりも析出が時間的に早くなっている。これはパラメーターとして用いた値(酸素の拡散定数、析出物中の酸素濃度)が実際にそぐわないか、もしくは測定した析出物密度が実際より異なることに

起因すると考えられる。窒素添加結晶の900~1100℃での析出挙動を図11と同様に記述した結果を図12に示す。少なくとも900~1100℃の範囲で窒素添加結晶の酸素析出は析出物密度一定の拡散律速成長であると言える。

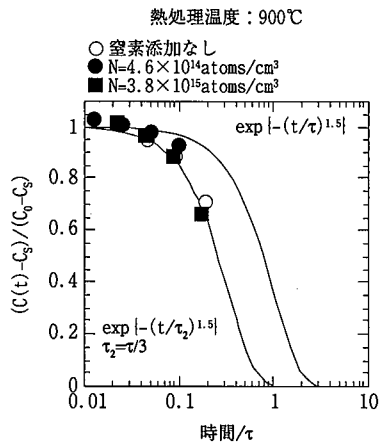


図11 900℃熱処理中の酸素濃度減少の時間依存性。横軸はHamの拡散律速成長式における t/τ

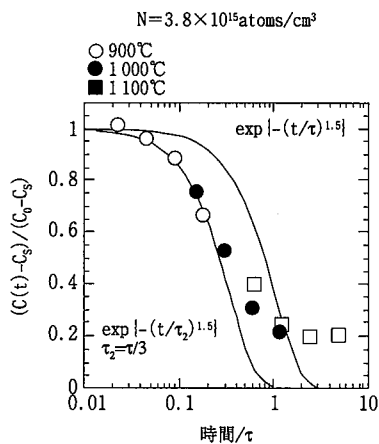


図12 窒素濃度 3.8×10^{15} atoms/cm³の結晶における900℃~1100℃熱処理中の酸素濃度減少の時間依存性。横軸はHamの拡散律速成長式における t/τ

6. 結 言

著者ら新日鐵グループは、IG能力に優れた次世代エビウエーハとして窒素添加基板を用いたエビウエーハ(窒素添加エビウエーハ)を開発した。このエビウエーハの特徴は、あらゆる熱処理において高密度の酸素析出物密度が確保できることにあり、通常の(窒素添加なし)ミラーウエーハに比べて重金属に対する高いゲッタリング能力を有する。基板となる窒素添加CZ-Si結晶の酸素析出物は、結晶育成後の段階で既に形成されているgrown-in酸素析出物が熱処理中に成長したものである。析出物の成長は密度が一定である酸素の拡散律速成長であり、析出物密度が温度によって変化する窒素添加のない通常CZ-Siの析出に比べて単純で制御性が良いといえる。

今後この窒素添加エビウエーハの技術は、0.13μm対応300mmエビウエーハの高品質化へ適応されることが期待される。

参考文献

- 1) Ryuta, J., Morita, E., Tanaka, T., Shimanuki, Y.: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1947 (1990)
- 2) Takeno, H., Ushio, S., Takenaka, T.: Mater. Res. Symp. Proc. 262, 51 (1992)
- 3) Hourai, M., Nishikawa, H., Tanaka, T., Umeno, S., Asayama, E., Nomachi, T., Kelly, G.: Electrochem. Soc. Proc. 98-1, 453 (1998)
- 4) Matsushita, Y. et al.: 18th Conf. on Solid State Devices & Mater. Tokyo, p.529
- 5) 竹野 博, 相原 健, 速水善範, 北川原豊: 第44回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 29a-L-2, 1997
- 6) Moriya, K.: J. Cryst. Growth. 94, 182-196 (1989)
- 7) Inoue, N., Osaka, J., Wada, K.: J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology. 129 (12), 2780 (1982)
- 8) Bourret, A.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 59, 223 (1986)
- 9) Burke, J.: The Kinetics of Phase Transformation in Metals. Pergamon Press, London, 1965
- 10) Mikkelesen, J. C. JR: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 59, 19 (1986)
- 11) Wada, K., Inoue, N.: Cryst. Growth. 49, 749-752 (1980)
- 12) Ham, F. S.: J. Phys. Chem. Solids. 6, 335-351 (1958)