

大口径シリコン結晶におけるリング状OSFの制御

Control of Ring OSF in Large Diameter Czochralski Silicon Crystals

玉 木 輝 幸^{*(1)}
Teruyuki TAMAKI

中 居 克 彦^{*(1)}
Katsuhiko NAKAI

太 田 國 照^{*(2)}
Kuniteru OTA

大 橋 渡^{*(3)}
Wataru OHASHI

抄 録

シリコン結晶では、ある結晶成長速度のときに、結晶中心部に原子空孔優勢領域が、結晶外周部に格子間原子優勢領域が存在し、そのほぼ境界にリング状OSFが発生する。シリコンウェーハの品質においてこのリング状OSFを制御することが重要であり、今後のシリコン結晶の大口径化やハイドロップ結晶基板を用いたエピタキシャルウェーハによる高品質化のために、その制御が課題となる。本報では、リング状OSFの決定機構を実験的に明らかにし、簡便な一次元モデルを二次元に拡張することで説明できることを示した。リング状OSFは、結晶成長速度と結晶成長方向温度勾配がある一定の比率となるときに発生する。また、ボロンハイドロップ結晶ではその比率がより大きくなると発生し、このことは原子空孔の易動度の減少等で説明できる。今後、これらの知見に基づいた品質設計により、結晶の大口径化と高品質化の両立が可能であると考えられる。

Abstract

There is a vacancy dominant region in the crystal center of the silicon crystals and an interstitial atom dominant region in the peripheral area when the crystal growth rate is within a certain range, and ring OSFs form near the boundary of the two. For obtaining good quality of the wafers it is important to control the ring OSFs, and this is one of the problems to overcome for the production of large diameter silicon crystals or the quality enhancement of epitaxial wafers using high-dope crystal substrates. This report experimentally clarifies the formation mechanisms of the ring OSFs and shows that the mechanisms can be described by expanding an easy one-dimension model to two dimensions. The ring OSFs appear when the crystal growth rate and the temperature gradient in the crystal growth direction are in a certain ratio to each other. Further, in the case of boron high dope crystals, the ring OSFs form when the ratio is comparatively high, which fact can be explained by factors such as the decrease in mobility of vacancies. It is expected that a quality design based on these findings will make the production of large diameter and high quality crystals possible.

1. 緒 言

シリコンデバイスの高集積化と微細化に伴い、シリコン結晶の大口径化と高品質化が要求されている。結晶の大口径化は、チップサイズの拡大によるデバイス製造コストの増大を抑えるためである。現在LSIに使用されているシリコンウェーハのほとんどが、Czochralski法で育成されたシリコン結晶(CZ-Si)であり、その大きさは直径200mmが主流であるが、2001年以降直径300mmの結晶でのデバイス製造に順次移行が変わっていきつつある。

CZ-Siには結晶育成時に導入されるgrown-in欠陥(ボイド欠陥¹⁾、転位クラスター欠陥²⁾)が存在し、これらの欠陥は結晶の固液界面での状態及び高温での熱履歴に大きく依存する。300mm結晶では、ウェーハ面内の特性が200mmまでと比べてより不均一になる傾向がある。これは、結晶径の増大に伴い結晶径方向で固液界面の状態及び高温での熱履歴が大きく異なるためである。

新日本製鐵では、シリコン結晶の大口径化やハイドロップ結晶基板

を用いたエピタキシャルウェーハによる高品質化の両立を目指し、欠陥の発現機構の解明とそれに基づく制御方法の開発を行っている。

2. リング状OSFと結晶成長条件の関係

通常のCZ-Siでは、ある結晶引上速度で結晶成長させたときに、as-grown欠陥であるボイド欠陥領域が結晶の中心部に、転位クラスター欠陥領域が結晶の外周部に存在する。また、1100℃で1hの酸化熱処理を行うと、リング状の酸化誘起積層欠陥(Ring OSF: Ring Oxidation induced Stacking Fault)がボイド欠陥領域と転位クラスター欠陥領域のほぼ境界に発生する³⁾。ボイド欠陥や転位クラスター欠陥はas-grown結晶に存在する欠陥であるが、リング状OSFは、結晶成長時に既に導入されているが顕在化しておらず、デバイス製造プロセスの過程で顕在化する欠陥である。結晶成長速度が遅い場合にはウェーハ全面が転位クラスター欠陥領域となり、速い場合にはウェーハ全面がボイド欠陥領域となる。中間の成

^{*(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 ☎743-0063 ☎(0833)72-5855

^{*(2)} 日鐵テクノロジーサーチ 技術主管

^{*(3)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主幹研究員 Ph.D.

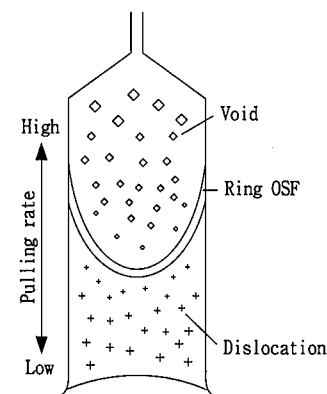


図1 結晶成長速度と欠陥分布

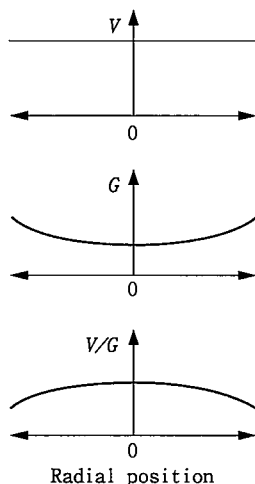


図2 結晶面内での結晶成長速度と結晶成長方向温度勾配

長速度の場合には、結晶の中心部にボイド欠陥が、外周部に転位クラスター欠陥が、そのほぼ境界にリング状OSFが存在し、成長速度が速いほどリング状OSFはウェーハの外周部に移行する(図1参照)⁴⁾。

結晶成長速度を V とし、結晶中心での結晶成長方向温度勾配を G_0 とした場合、この比 V/G_0 がある臨界値 $(V/G)_{crit}$ のとき、リング状OSFは結晶の中心に現れ、 V/G_0 が臨界値 $(V/G)_{crit}$ より大きくなるにつれてリング状OSF半径は大きくなる⁵⁾。これは、結晶成長方向温度勾配 G が結晶半径方向で異なるためであり、結晶の外周部ほど結晶成長方向温度勾配 G が大きいので、 V/G_0 を増加させることによってリング状OSF半径が拡大されると考えられる(図2参照)⁶⁾。

3. 大口径ハイドロップ結晶におけるリング状OSF

著者らは、リング状OSF半径と $V/G(r)$ の関係を、大口径300mm結晶を用いて調べた。ここで、 $G(r)$ は半径 r での結晶の成長方向温度勾配である。300mm結晶では、リング状OSFの制御が難しくなるが、一方で結晶成長方向温度勾配の結晶半径方向依存性を精度よく測定することができる。

300mmウェーハでは、grown-in欠陥の影響を受けにくいエピタキシャルウェーハが主流になると考えられている。エピタキシャルウェーハは、CZ-Siを加工したミラーウェーハ上にシリコンをエピタキシャル成長させたものであり、基板となるミラーウェーハにはP型のドーパントであるボロンを多く入れた P^+ 基板や P^{++} 基板を使用する。通常 P^+ 結晶の比抵抗は $10\sim 20\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 P^{++} 結晶の比抵抗

は $5\sim 10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ である。一方、ミラーウェーハとして用いられる P^- 結晶の比抵抗は数 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 程度である。ボロン濃度にすると、 P^- 結晶が $10^{14}\sim 10^{15}\text{atoms/cm}^3$ 程度、 P^+ 結晶が 10^{18}atoms/cm^3 程度となる。

ボロンは、CZ-Si結晶においてリング状OSF分布に影響を与えることが報告されている⁷⁾。ボロン濃度以外同じ条件で成長させたCZ-Siでは、ボロン濃度が大きいほどリング状OSFは結晶の中心に存在する。この現象は、結晶中の原子空孔の易動度の低下⁸⁾や結晶中の過飽和原子空孔濃度の低下⁹⁾により説明可能である。著者らは、grown-in欠陥に対するボロン添加の効果について、実験結果に基づいて定量的に評価した。

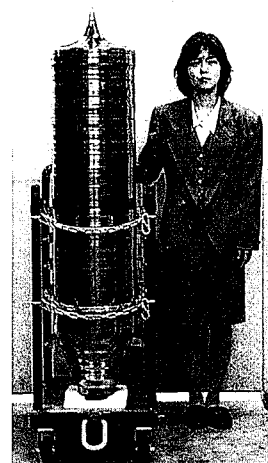
4. 実験方法と結果

4.1 結晶育成

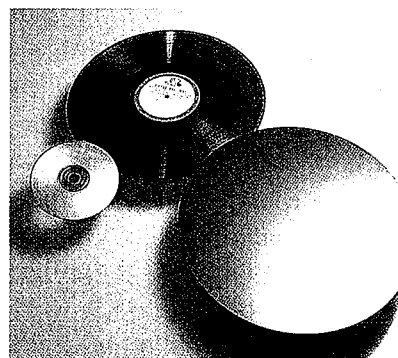
300mmシリコン結晶をCZ法により同一のホットゾーン(断熱構造)で成長させた。引上げた結晶は P^- 結晶と P^+ 結晶で、ボロン濃度は、 P^- 結晶が $5.6\sim 14.0\times 10^{14}\text{atoms/cm}^3$ 、 P^+ 結晶が $4.7\sim 10.4\times 10^{18}\text{atoms/cm}^3$ である。写真1は引上げた300mm結晶とそれを加工した300mmウェーハである。また、リング状OSFの位置を変化させるためにそれぞれの結晶において図1に示したように、成長速度を変えて引上げを行った。

4.2 結晶温度勾配の評価

結晶を引上げたホットゾーンについて、結晶を成長させながら結晶内部の温度を測定した。温度測定には、一度結晶成長させた300mmのCZ-Siを適度な長さに切断し、その結晶に熱電対を埋め



(a) 300mmシリコン単結晶



(b) 300mmシリコンウェーハ

写真1

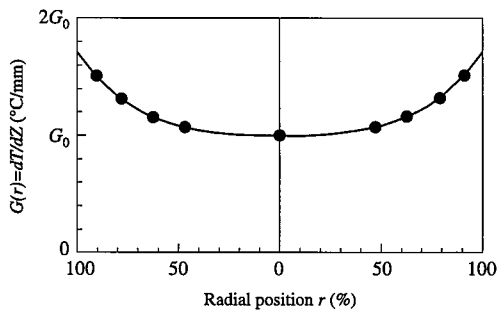


図3 300mm結晶育成における結晶半径位置に対する結晶成長方向温度勾配

込んだものを用いた。熱電対を埋め込んだ位置は、結晶の中心と中心から75mm, 100mm, 125mm, 145mmの5か所である。結晶温度測定から求めた結晶成長方向温度勾配の結晶径方向依存性を図3に示す。実線は、測定データを4次の多項式で近似したものである。使用したホットゾーンでは、結晶の中心と結晶の端で温度勾配が約1.7倍異なっている。

4.3 リング状OSF半径の評価

引上げた結晶をウェーハに加工した後、ウェット雰囲気 $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の酸化熱処理を行い、リング状OSFを発生させた。これをX線トポグラフで評価し、リング状OSF半径を求めた。写真2に300mmP⁺結晶のX線トポグラフ写真を示す。

成長速度を変えて引上げた結晶について、結晶成長速度 V と結晶中心での成長方向温度勾配 G_0 の比 V/G_0 に対するリング状OSF半径の関係を図4に示す。結晶中心での成長方向温度勾配 G_0 は一定値であるので、P⁻結晶、P⁺結晶とも、結晶成長速度 V の増大とともにリング状OSFが結晶の中心部から外周部へ移行していくことが分かる。

4.4 ボイド欠陥の評価

引上げた結晶をウェーハにミラー加工した後、as-grownの状態(熱処理を行わず)、OPP評価装置(Optical Precipitate Profiler)を用いて、ウェーハのボイド欠陥を測定した。OPPでは、ボイド欠

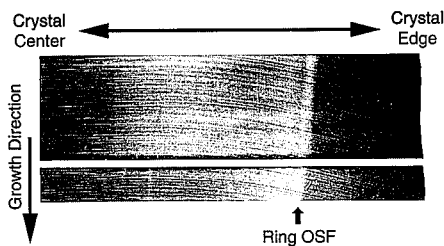


写真2 300mm P⁺結晶のX線トポグラフ写真

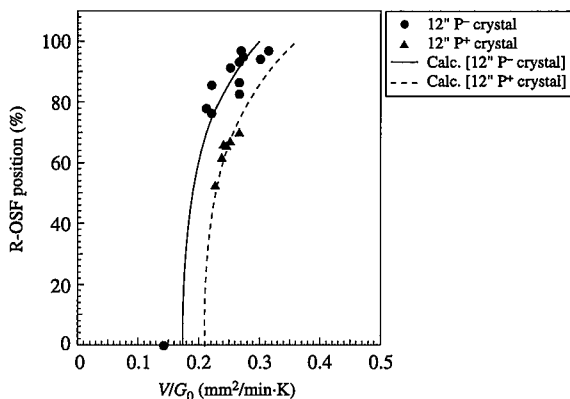
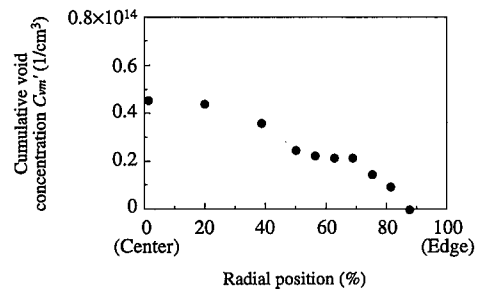
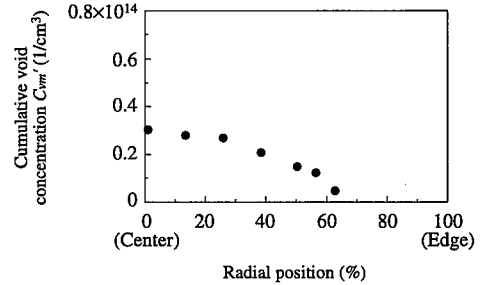


図4 300mm結晶での V/G_0 に対するリング状OSF半径



(a) P⁻結晶



(b) P⁺結晶

図5 300mm結晶の半径方向位置に対するボイド欠陥総体積濃度のサイズと密度を測定できるので、この結果からボイド欠陥の総体積濃度を計算することができる¹⁰⁾。

P⁻結晶とP⁺結晶について、OPPで評価したボイド欠陥総体積濃度の結果を図5に示す。いずれの場合も、ウェーハの中心部に近い程ボイド欠陥総体積濃度が增大していることが分かる。また、ボイド欠陥総体積濃度がゼロとなるあたりがほぼリング状OSF半径であり、ウェーハの外周部でボイド欠陥が観察されていない領域には転位クラスター欠陥が存在している。

5. 考察

5.1 リング状OSFと $V/G(r)$ の関係

図3に示したように結晶成長方向温度勾配は結晶面内で異なり、これはホットゾーンによって決まる。したがって、図4に示した V/G_0 に対するリング状OSF半径の関係は、ホットゾーンに依存しており、シリコンの物性だけで決まっているのではない。ホットゾーンに依存しないシリコンの固有の物性を考えるためには、結晶成長方向温度勾配の結晶径方向依存性を補正する必要がある。

図6に、300mmシリコン結晶での $V/G(r)$ に対するリング状OSF半径の関係を示す。P⁻結晶とP⁺結晶で、リング状OSFが中心に現れる臨界値 $(V/G)_{crit}$ は異なるが、それぞれの結晶で、結晶成長速度

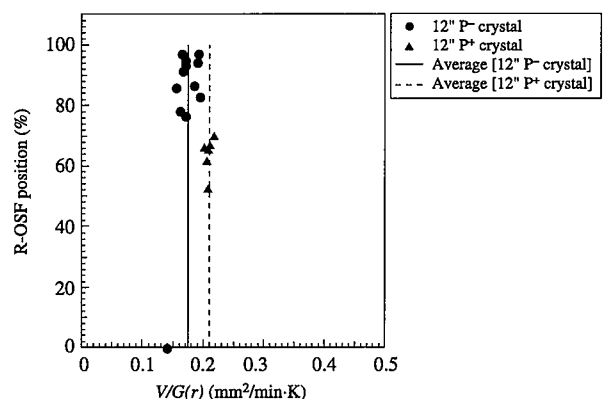


図6 300mm結晶での $V/G(r)$ に対するリング状OSF半径

V とリング状OSF半径 r での結晶成長方向温度勾配 $G(r)$ の比 $V/G(r)$ が臨界値 $(V/G)_{crit}$ と等しくなっているところで、リング状OSFが発生しているといえる。したがって、リング状OSF分布は $V/G(r)$ によって一義的に決まることを確認することができた。リング状OSFが発生する臨界値 $(V/G)_{crit}$ は、P⁻結晶では $0.17\text{mm}^2/\text{min}\cdot^\circ\text{C}$ 、P⁺結晶では $0.21\text{mm}^2/\text{min}\cdot^\circ\text{C}$ である。これらの値は、報告例によって多少の相違はあるが^{7,11)}、これは、結晶成長方向温度勾配の精度に問題があるためと考えられ、今後検討する必要がある。

また、図4に示した実線は、各結晶で求めた臨界値 $(V/G)_{crit}$ と $G(r)$ から計算した V/G_0 に対するリング状OSF半径であり、図6同様、測定データと良い一致を示している。

5.2 Grow-in欠陥に対するボロン添加の効果

リング状OSFの解析と同様、図5に示したポイド欠陥総体積濃度の面内分布はホットゾーンに依存しているため、ホットゾーンの影響を無くするためにポイド欠陥総体積濃度を $V/G(r)$ に対してプロットし直した(図7参照)。P⁻結晶、P⁺結晶とも、ポイド欠陥の総体積濃度がゼロとなる $V/G(r)$ は、 $(V/G)_{crit}$ とほぼ等しくなっている。

今までにgrown-in欠陥の形成モデルとして、Voronkovモデル¹²⁾やHabuモデル¹³⁾などいくつか提案されている^{14,15)}が、その中で簡便なVoronkovモデルを仮定して実験結果を考察する。

シリコン融液から結晶を成長させる場合、以下の二つを仮定する(図8参照)。

(1)融点温度での平衡濃度の原子空孔と格子間原子が、融液を固化す

る時に結晶に導入される。

(2)原子空孔と格子間原子は固液界面近傍数mmの範囲で対消滅する。

また、原子空孔と格子間原子は、結晶中の濃度勾配に比例して結晶中へ流入することになるので、原子空孔過剰の場合の原子空孔のフラックス J は、

$$J = \left(VC_v - D_v \frac{\partial C_v}{\partial z} \right) - \left(VC_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 V は結晶成長速度、 C_v は原子空孔濃度、 C_i は格子間原子濃度、 D_v は結晶中の原子空孔の易動度、 D_i は結晶中の格子間原子の易動度、 z は結晶成長方向位置である。また、 J がマイナスの場合は、格子間原子のフラックスと考えれば良い。

成長速度が大きい場合には原子空孔が優勢となりポイド欠陥が発生し、成長速度が小さい場合には格子間原子優勢となり転位クラスター欠陥が発生することから、初期に結晶に導入される原子空孔濃度 C_{v0} は格子間原子濃度 C_{i0} より大きく($C_{v0} > C_{i0}$)、 $D_v C_{v0}$ は $D_i C_{i0}$ より小さい($D_v C_{v0} < D_i C_{i0}$)としている。

また、固液界面近傍での結晶温度を結晶成長方向位置に対して線形で近似すると、原子空孔と格子間原子の平衡濃度 C_{ve} 、 C_{ie} は、各々の形成エネルギー E_v 、 E_i で表すことができる。

$$C_{ve} = C_{v0} e^{-\frac{E_v G z}{k T_0^2}}, C_{ie} = C_{i0} e^{-\frac{E_i G z}{k T_0^2}} \quad (2)$$

ここで、 T_0 は固液界面での結晶温度、 G は固液界面での結晶温度勾配である。したがって、原子空孔が凝集してポイド欠陥に相変態する原子空孔の臨界濃度 C_{vm} は、

$$C_{vm}(V/G(r)) = \frac{J}{V} = (C_{v0} - C_{i0}) \left(1 - \frac{(V/G)_{crit}}{V/G(r)} \right) \quad (3)$$

と近似できる¹⁶⁾。但し、式(3)は、結晶成長方向温度勾配 G が結晶面内で均一であるとした一次元のモデルを、結晶径方向依存性のある結晶成長方向温度勾配 $G(r)$ に置き換えた二次元のモデルに拡張したものである。

一方、OPPで測定したポイド欠陥総体積濃度は、 C_{vm} と室温での平衡原子空孔濃度 C_{veb} との差 $C_{vm}' = C_{vm} - C_{veb}$ であるが、今回の測定結果から $C_{vm}' \sim 10^{14} (1/\text{cm}^3)$ であり、一方 $C_{veb} \sim 10^{12} (1/\text{cm}^3)$ であるので¹⁷⁾、 $C_{vm} \approx C_{vm}' \gg C_{veb}$ となる。したがって、式(3)は

$$C_{vm}'(V/G(r)) = C_{vf} \cdot \left(1 - \frac{(V/G)_{crit}}{V/G(r)} \right) \quad (4)$$

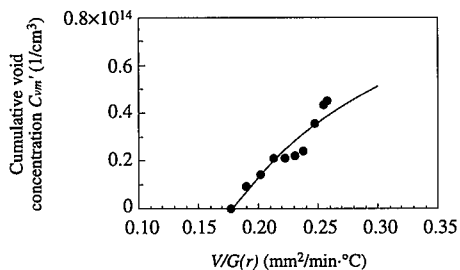
と更に近似できる。ここで、 $C_{vf} = C_{v0} - C_{i0}$ で、一次欠陥対消滅後の初期過剰原子空孔濃度である。

$V/G(r)$ に対するポイド欠陥総体積濃度を、式(4)で C_{vf} と $(V/G)_{crit}$ をパラメータにしてフィッティングした。その結果は図7の実線である。フィッティングで求められた初期過剰原子空孔濃度 C_{vf} は、P⁻結晶では $C_{vf} = 1.3 \times 10^{14} (1/\text{cm}^3)$ 、P⁺結晶では $C_{vf} = 1.8 \times 10^{14} (1/\text{cm}^3)$ である。図9にボロン濃度に対する初期過剰原子空孔濃度 C_{vf} を示す。図9より、初期過剰原子空孔濃度は、ボロン濃度が増大しても変化しない、あるいは僅かに増大すると見ることができる。

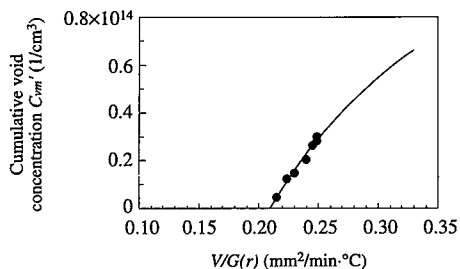
一方、リング状OSFが発生する V/G の臨界値 $(V/G)_{crit}$ は、

$$\left(\frac{V}{G} \right)_{crit} = \frac{E_i + E_v}{2k_0 T_0^2} \cdot \frac{D_i C_{i0} - D_v C_{v0}}{C_{v0} - C_{i0}} = \frac{E_i + E_v}{2k_0 T_0^2} \cdot \frac{D_i C_{i0} - D_v C_{v0}}{C_{vf}} \quad (5)$$

と表すことができる¹²⁾。ボロン濃度が増大したときに臨界値 $(V/G)_{crit}$



(a) P⁻結晶



(b) P⁺結晶

図7 300mm結晶の $V/G(r)$ に対するポイド欠陥総体積濃度

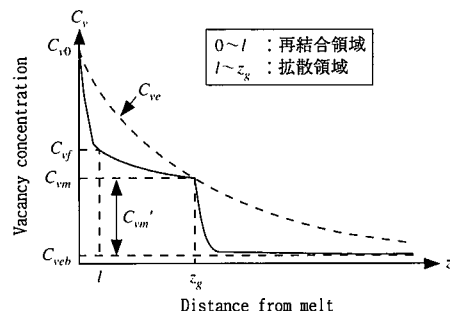


図8 Voronkovモデル(原子空孔過剰の場合)

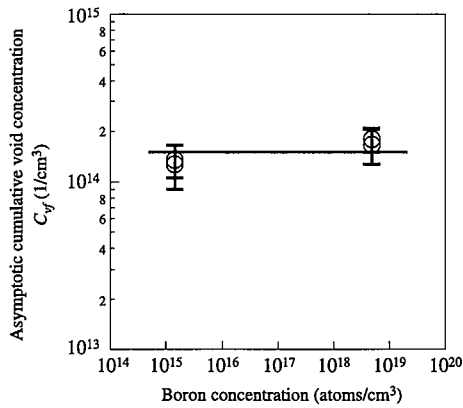


図9 ボロン濃度に対する初期過剰原子空孔濃度

G_{crit} が大きくなるためには、 T_0 及び E_v 、 E_i は変化しないとすれば、式(5)から以下の三つの場合が考えられる。

- (1) 原子空孔の易動度 D_v が減少するか、格子間原子の易動度 D_i が増大する
 - (2) $C_{vf} = C_{v0} - C_{i0}$ が減少する
 - (3) $C_{vf} = C_{v0} - C_{i0}$ は一定の条件のもとで、原子空孔と格子間原子の濃度 C_{v0} と C_{i0} が増大する
- (2)については実験結果と矛盾する。(3)については、ボロン原子のサイズ効果によりボロンを添加することで格子間原子が増大するという報告⁹⁾があるが、相反する欠陥種がその差を一定に保ちながら同時に増加することは考え難い。したがって、(1)が最も有力である。Susantoらは、ボロンが原子空孔または格子間原子とペアーをつくり、できたペアーの易動度が遅いことから、ボロン濃度の増大によりリング状OSF半径が結晶の内側に入ることを説明している⁸⁾。これは、上記(1)を支持するものである。

また、この実験結果から易動度の変化を見積もる。格子間原子の易動度 D_i は一定で、原子空孔の易動度 D_v のみが変化すると仮定すると、P⁺結晶の原子空孔の易動度 D_v^+ は、

$$\frac{D_v^+}{D_v} = \frac{(V/G)_{crit}^+}{(V/G)_{crit}} \left(1 - \frac{C_{i0} \cdot D_i}{C_{v0} \cdot D_v} \right) + \frac{C_{i0}}{C_{v0}} \cdot \frac{D_i}{D_v} \quad (6)$$

となる。但し、 $(V/G)_{crit}^+$ はP⁺結晶の臨界値 $(V/G)_{crit}$ である。ここで、

$$C_{v0}/C_{i0} = 1.07$$

$$D_v/D_i = 0.71$$

を用いると¹²⁾、易動度の減少は5～18%程度となる。この減少程度の差は、初期過剰原子空孔濃度 $C_{vf} = C_{v0} - C_{i0}$ を、ボロン濃度に依らず一定と見なすか、ボロン濃度の増加に伴って増大しているかを見なすかによる差である。この実験結果はOPPによる測定データであり、且つボイド欠陥総体積濃度の小さいところの測定データから初期過剰原子空孔濃度を推定しているために、両者の違いを議論できるだけの精度は無いと考えており、これは今後の検討課題である。

6. 結言

大口径300mm CZ-Si結晶を用いることによって、結晶中のリング状OSFは結晶成長速度 V と結晶成長方向温度勾配 $G(r)$ の比 $V/G(r)$ がある臨界値 $(V/G)_{crit}$ となるときに発生することを実験で確認した。このことは、P⁻結晶においてもP⁺結晶においても同様に成り立つが、ボロン濃度が高くなる程臨界値 $(V/G)_{crit}$ は大きくなる。リング状OSFを制御するためには結晶成長方向温度勾配の面内分布を制御することが重要であり、そのためには引上炉内のホットゾーンの設計技術が重要となる。

また、CZ-Si結晶中のボイド欠陥総体積濃度は、 $V/G(r)$ をパラメータとして整理でき、結晶中に導入された過剰原子空孔濃度 C_{vf} はP⁻結晶とP⁺結晶で同じオーダーであった。このことから、ボロン濃度の増大による臨界値 $(V/G)_{crit}$ の増大は、簡便なVoronkovモデルを仮定すると、原子空孔の実効的な易動度の減少等により説明できる。

今後、これらの知見に基づいた品質設計により、結晶の大口径化と高品質化の両立が可能であると考えられる。

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.: Mat. Res. Symp. Proc. 262, 51 (1992)
- 3) Hasebe, M., Takeoka, Y., Shinoyama, S., Naito, S.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1999 (1989)
- 4) Hourai, M., Nagashima, T., Kajita, E., Miki, S., Shigematsu, T., Okui, M.: J. Electrochem. Soc. 142, 3193 (1995)
- 5) Ammon, W.V., Dornberger, E., Oelkrug, H., Weidner, H.: J. Crystal Growth 151, 273 (1995)
- 6) Voronkov, V.V.: Report at JSPS Symposium, Tokyo, 1997-11-28
- 7) Dornberger, E., Ammon, W.V.: J. Electrochem. Soc. 143, 1636 (1996)
- 8) Hendi Susanto: Electrochemical Society Proceedings Vol.99-1, p.479-490
- 9) 菊池道真 ほか: 第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2a-S-10, Vol.1 1999, p.349
- 10) Nakai, K., Hasebe, M., Iwasaki, T., Tsumori, Y.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1, 1997, p.442
- 11) 中村浩三 ほか: 第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30a-YM-2, Vol.1, 2000, p.426
- 12) Voronkov, V.V.: J. Crystal Growth. 59, 625 (1982)
- 13) Habu, R., Tomiura, A., Harada, H.: Semicond. Silicon, ECS, Pennington N.J., 1994, p.635
- 14) Tan, T.Y., Goesele, U.: Appl. Phys. A37, 1 (1985)
- 15) Brown, R., Maroudas, D., Sinno, T.: J. Crystal Growth 137, 12 (1994)
- 16) Voronkov, V.V., Falster, R.: J. Crystal Growth. 194, 76 (1998)
- 17) Zulehner, W.: Springer Series in Mat. Sci. Vol 13, Semicond. Silicon, Ed. G. C. Harbeke, M. J. Schulz, 1989