

CZシリコンの微視的な成長速度変動とGrown-in欠陥分布

Micro-fluctuation of Growth Rate and Grown-in Defect Distribution in CZ-Si

福田 淳⁽¹⁾

Jun FUKUDA

田中正博⁽⁵⁾

Masahiro TANAKA

長谷部 政美⁽²⁾

Masami HASEBE

中居 克彦⁽⁵⁾

Katsuhiko NAKAI

岩崎 俊夫⁽³⁾

Toshio IWASAKI

北原 功一⁽⁵⁾

Koichi KITAHARA

原田 博文⁽⁴⁾

Hirofumi HARADA

抄 録

シリコンウェーハ中のGrown-in欠陥分布が“銀河”模様や“2重螺旋”模様となる特徴的なCZ結晶を水平磁場印加装置を用いて育成した。CZシリコン中のGrown-in欠陥形成と分布形成のメカニズムは、VoronkovのV/Gと呼ばれるパラメーターを用いて論じられ、微視的な欠陥分布を制御する手段として広く用いられている。このV/Gでは説明できない欠陥形成メカニズムを、特徴的な欠陥分布を持つ結晶を詳細に評価することで検討した。本論文は結晶凝固界面での微視的な温度変動と成長速度変動を起因とする不均一欠陥核発生サイトの形成を提案した。Voronkovのパラメーターだけでなく、この核発生サイトを制御することが新しい欠陥制御技術となり得る。

Abstract

Using a device to apply a horizontal magnetic field, the authors created CZ crystals having peculiar "galactic" or "double helix" distribution patterns of grown-in defects in the silicon wafers. The grown-in defect formation and distribution mechanisms have been examined using a parameter called V/G proposed by Voronkov and widely applied to the control of microscopic distribution of the defects. The authors evaluated the crystals having the peculiar defect distributions in detail to study the defect formation mechanisms not accounted for by the parameter V/G. This paper proposes formation of the generation sites of uneven defect nuclei utilizing microscopic fluctuations of temperature and growth rate at the crystal solidification boundary. Control of the nuclei generation sites besides the Voronkov's parameter may lead to a new defect control technique

1. 結 言

1990年以降、4MビットDRAM以上の高集積デバイスにおいて、結晶の高GOI特性(Gate Oxide Integrity: ゲート酸化膜の完全性)を得るため、シリコン結晶の点欠陥とGrown-in欠陥は多くの研究者の研究対象となっている¹⁻⁵⁾。Grown-in欠陥の同定はRyutaraによるCOP(Crystal Originated Pit)の発見⁶⁾から始まり、その後、欠陥の形成と分布のメカニズムを解明するために、様々な結晶育成条件が適用された。例えば、結晶の融液からの強制切り離しによる急冷、成長速度の変更、育成停止などである。またR-OSF(シリコンウェーハ中にリング状に形成される酸化誘起積層欠陥: Oxidation Induced Stacking Faults)とCZウェーハのGOI特性についても研究が進められた⁷⁻⁹⁾。

これらの実験結果に対して、マクロな欠陥分布を説明するために、結晶冷却中の点欠陥反応と欠陥分布形成モデルがPetroff¹⁰⁾、Voronkov¹¹⁾、またHabuら¹²⁾によって提案されている。これらのモデルは結晶成長中の点欠陥導入と移動について主張の違いがある

が、マクロな欠陥分布を決定する因子としてVoronkovのパラメーターV/G(Vは結晶成長速度、Gは凝固界面近傍の結晶温度勾配)が一般的に使われている。このV/Gの値によって、結晶内部は、空孔リッチな領域(COP領域)、ニュートラルな領域(空孔と格子間原子がバランスした領域)、格子間原子リッチな領域(転位ループ領域)に分類されることが明らかにされている。

一方、Grown-in欠陥のミクロな分布については、結晶成長の微視的な変動に起因するストライエーション分布(同心円縞状分布)に関して議論されてきた。FZの結晶には、AスワールやBスワールと呼ばれる格子間原子起因の欠陥が存在し¹³⁾、1970年Chikawaraによってそれらの核形成が提案された¹⁴⁾。彼らは結晶育成中に結晶が一部再溶解(リメルト)することで、融液ドロップレットが結晶中に形成され、これがA・Bスワール欠陥の核となると提案した。しかしながら、高速成長FZ結晶において広く知られているD欠陥(空孔型の欠陥)については、スワール状に分布しないことが示され¹⁵⁾、そのミクロな分布形成については明らかにされていない。

CZ結晶に関しては1970~1980年代、酸素析出の同心円状分布

*⁽¹⁾ ニッテツ電子 製造部 結晶技術チーム 主任
山口県光市大字島田3434 ☎743-0063 ☎0833-72-0862

*⁽²⁾ ニッテツ電子 製造部 結晶技術チーム チームリーダー Ph.D.

*⁽³⁾ ニッテツ電子 製造部 主任

*⁽⁴⁾ ニッテツ電子 製造部 担当部長 工学博士

*⁽⁵⁾ 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員

が確認され、これら酸素析出物の核形成モデル(均一核形成、不均一核形成)について議論されてきた¹⁶⁻¹⁹⁾。CZ結晶において、空孔型のGrown-in欠陥の存在が確認されたのは1990年代に入って、先に述べたCOP欠陥が発見されてからである²⁰⁾。COPは空孔型のポイド欠陥であり、基本的にはシリコン結晶の8枚の(111)面で囲まれた八面体欠陥である。通常は頂点が(100)面で切断されたものも多く見られるとともに、欠陥内壁は数nmの薄い酸化膜で覆われていることが明らかにされている^{21,22)}。

CZ結晶では、この空孔型欠陥であるCOPがストライエーション状に分布することが1991年にYamagishiら²³⁾、1993年にUmenoら²⁴⁾、1994年にNakajimaら²⁵⁾によって報告された。その分布については結晶育成過程でのドーパントあるいは酸素の変動、結晶冷却速度の変化に関連づけて議論されてきた²⁶⁻³⁰⁾。しかし、欠陥分布の形成原因について明確な結論には至っていない。特に巨視的な点欠陥分布と、結晶育成条件に依存するドーパントや酸素不純物の微視的な分布との関係は明らかになっていない。

著者らはHMCZ(Horizontal Magnetic field applied CZochralski: 水平磁場印加引上)を用いて、融液の流れと温度分布を制御することで、意図的に欠陥分布を作ること成功した。本報では、この意図的に欠陥分布を形成した結晶について、(1)融液温度分布と結晶凝固界面形状計測から微視的な成長速度変動を求め、また(2)欠陥分布とドーパントや酸素不純物分布の相関を調査し、これらの実験解析結果と計算機シミュレーション解析に基づき、Grown-in欠陥形成メカニズムのモデルを提案、議論する。

2. 意図的に欠陥分布を形成した結晶中のCOP分布

意図的に形成したCOP分布の例を図1に示す。(a)は“銀河”模様、(b)は“2重螺旋”模様である。COPはパーティクルカウンター(日立製 LS6000)で0.11 μm以上のサイズを計測した。このウェーハは水平磁場(HMCZ)を印加して育成したCZ結晶をスライスしたもので、磁場強度は0.3Tで、結晶回転は0.1rpmである。

3. 融液温度分布のCCD観察

シリコン結晶中の欠陥分布を3次元的に解析するために、まず結晶育成中の融液表面の温度分布を赤外線CCDカメラシステムで観察した。CCDカメラは引上げ炉上に設置して、擬似結晶として透明石英ガラスを融液表面に浮かべた。CCDビデオ画像を融液温度分布に変換した観察結果を図2(a)に示す。観察したときの実験条件は22"るつばで、るつば回転=4.0rpm、結晶回転=0 rpm、また磁場強度=0.3Tである。融液の低温分布は2回対象分布になっている(融液低温領域が水平磁場の方向に引き伸ばされたラグビーボール形状である)。

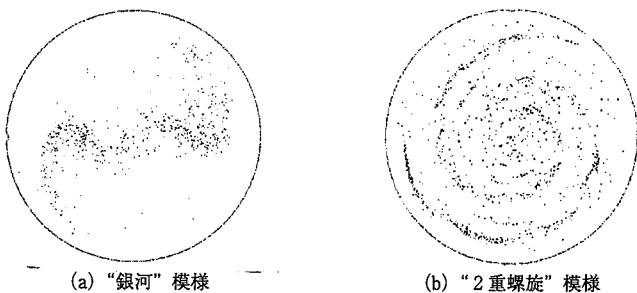


図1 COP分布

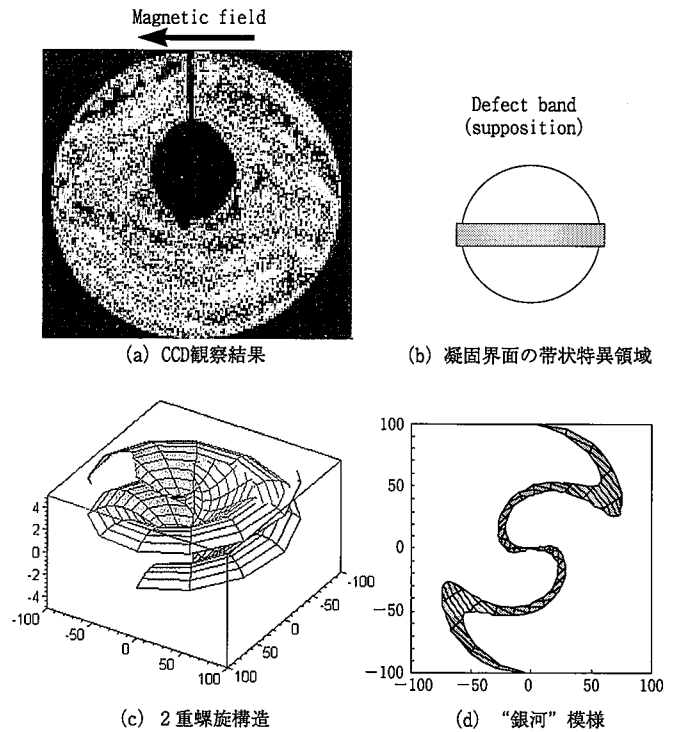


図2 CCD観察結果とCOP分布の幾何学的検討

更に詳しく見ると、この低温領域はるつば回転方向にある角度回った状態で固定されている。これは融液表面がるつば回転によって引きずられていることを示す。この融液状態(実験条件)で結晶を0.1rpmと非常にゆっくり回転させながら育成していくと、結晶凝固界面は固定された低温領域と高温領域を交互に感じるようになる。しかし、結晶回転が10rpm程度まで速くなってくると、結晶凝固界面は変化的な温度分布ではなく、平均的な温度を感じるようになる。これは結晶自身による融液攪拌効果の結果である。

3. 欠陥分布の幾何学的検討

上述の特殊な実験条件で引き上げた結晶がどのような欠陥分布になるかを検討した。まず、CCD観察した融液の温度分布にしたがって、固定された帯状の欠陥形成領域が水平磁場の方向に沿って存在すると仮定した(図2(b))。この帯状領域を回転させながら結晶成長方向に幾何学的に配置していくと図2(c)の2重螺旋構造になる。この構造を融液表面に水平な方向(成長軸に垂直方向)でスライスすると、図2(d)に示す“銀河”模様となる。凝固界面形状を変化させることでこの模様は変化する。“銀河”模様は界面形状をM字型にして幾何学計算したものであるが、界面形状を上凸型にするとスライス面で“2重螺旋”模様となる。このように結晶が成長する凝固界面に温度分布と相関した帯状領域を仮定することで、図1に示した特徴的な欠陥分布を幾何学的に再現することができる。このHMCZ特有の帯状領域が結晶に与える物理的な意味については、後述する欠陥分布評価の中で議論する。

4. 凝固界面形状計測による成長速度変化の導出

図3(a)に200mm径結晶の外観写真を示す。これは上述の実験条件(22"るつば、結晶回転=0.1rpm、るつば回転=1.0rpm、磁場強度=0.3T、引上げ速度=0.65mm/min)で引上げた結晶である。結晶表面は周期的な波形状をしており、図3(b)の模式図で示すよ

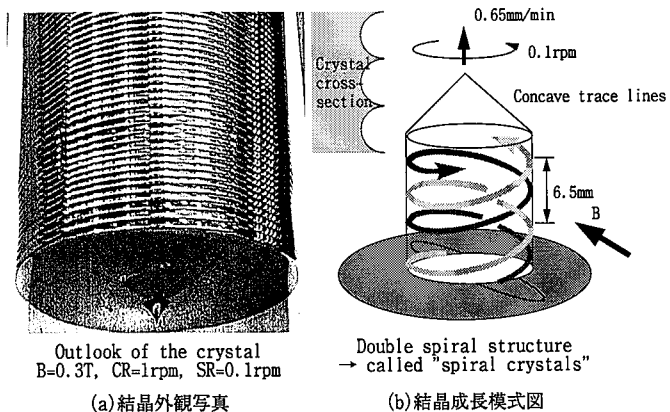


図3 “銀河”模様を持つ結晶(“螺旋結晶”)

うに二つの交わることのないラインが螺旋状に絡んだ2重螺旋構造になっている(本報では以後、この結晶を“螺旋結晶”と呼ぶ)。螺旋の間隔は6.5mmで結晶が1回転に成長する長さに相当する。側面の突出した部分は融液表面の2回対象分布の低温部分で育成され、逆に側面の凹んだ部分は融液の高温側で育成されている。

結晶成長速度の変動を調査するため、結晶凝固界面の3次元計測を行った。計測した結晶凝固界面は育成途中に融液から強制切り離しを行っている。図4(a)に凝固界面を下方からみた等高線を示す。結晶は真円ではなく、楕円形状である。界面高さの変化を周方向で走査すると、2回対象の融液温度分布に対応して、融液の低温領域では界面高さが高く、高温領域では界面高さが低くなっている。図4(b)にその結果を示す。高さ変化を引上げ速度から求めた時間で微分したのが図4(c)で、成長速度の変動となる。界面高さが小さくなる位置、つまり成長速度が遅くなる位置ではマイナス0.8mm/min

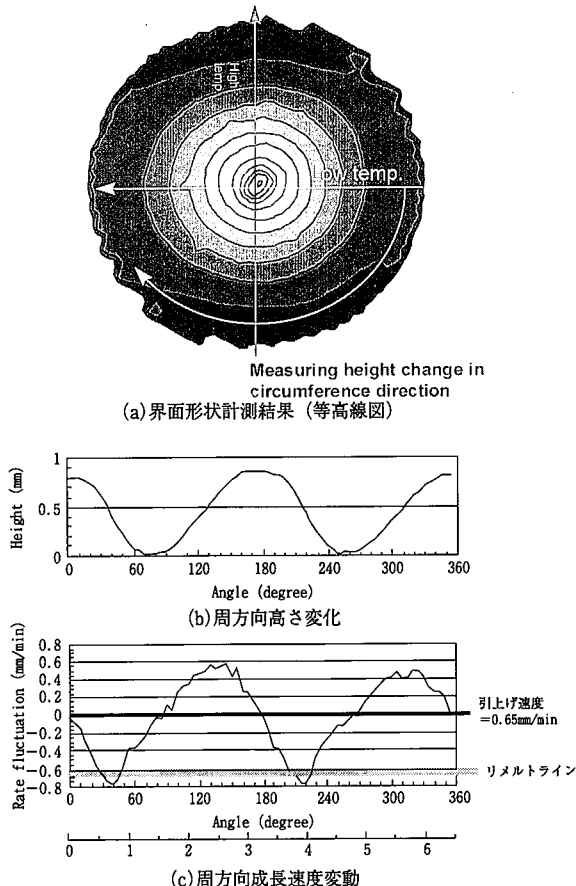


図4 凝固界面3次元計測結果

の変動を受けており、引上げ速度0.65mm/minよりも大きいことから、リメルトが起こっていることが分かる。

5. “螺旋結晶”の評価

“螺旋結晶”の評価は結晶成長軸に平行方向(縦切り断面)と、結晶成長軸に垂直方向(通常スライスウェーハ面)の2方向で行った。酸素濃度測定はマイクロFTIRを250μmステップで行い、比抵抗(ドーパント濃度)測定は広がり抵抗測定を50μmステップで行った。Grown-in欠陥は表面パーティクルカウンター(0.1μm以上のCOP)、無攪拌セコエッチ(FPD: Flow Pattern Defect及びSEPD: Secco Etch-Pit Defect)、赤外線レーザートモグラフ(LSTD: Laser Scattering Tomography Defect)、赤外レーザー干渉法(OPP: Optical Production Profiler)で調査した。LSTDは三井鉱山製のMO6を使用し、表面から5μmの深さまで0.08μmサイズの欠陥を確認することができる。OPP欠陥は0.08μm以上のサイズを評価可能でバルク中の5μm径の領域に焦点を合わせ計測することができる。

まず、比抵抗、酸素濃度とGrown-in欠陥の結晶成長軸方向分布を調査した。試験片は“螺旋結晶”を縦割りスライスして、結晶中心から外周側まで20mm毎に5分割した。中心がサンプルAで最エッジがサンプルEである。結晶成長方向の酸素、比抵抗分布、及びOPP欠陥の分布を図5、6に示す。結晶中心位置のサンプルAにおいて、酸素濃度は周期的な変動をしている。しかし比抵抗は非常に小さな変動をしている。酸素濃度分布、比抵抗分布とGrown-in欠陥分布の明確な相関はない。サンプルB、C、Dにおいては、酸素濃度、比抵抗が周期的な変動をしている。結晶の外周側にいくにしたがって、その周期的な変動が分かりやすくなっていく。しかし、必ずしも酸素濃度と比抵抗のピーク位置は一致せず、ずれが生じている。

なお、周期の間隔は約6.5mmで、ちょうど0.65mm/minで引き上げた結晶が10分間に成長した長さに相当する。すなわち結晶が1回転する時間である。これは2回対称の融液表面温度分布に起因して酸素濃度や比抵抗(ドーパント濃度)が変動していることを示す。これらのサンプル中のGrown-in欠陥は酸素濃度分布というより、むしろ比抵抗変動の谷の位置に分布している。最も外周側のサンプルEにおいては、比抵抗分布はサンプルB、C、Dと同様の周期で、かつ最も大きな変動量になっているが、酸素濃度の変動は小さい。

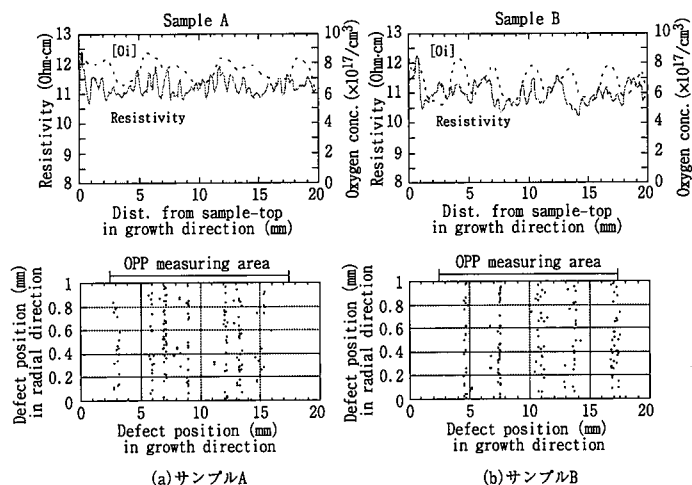


図5 結晶成長方向の酸素濃度、比抵抗、Grown-in欠陥の分布(その1)

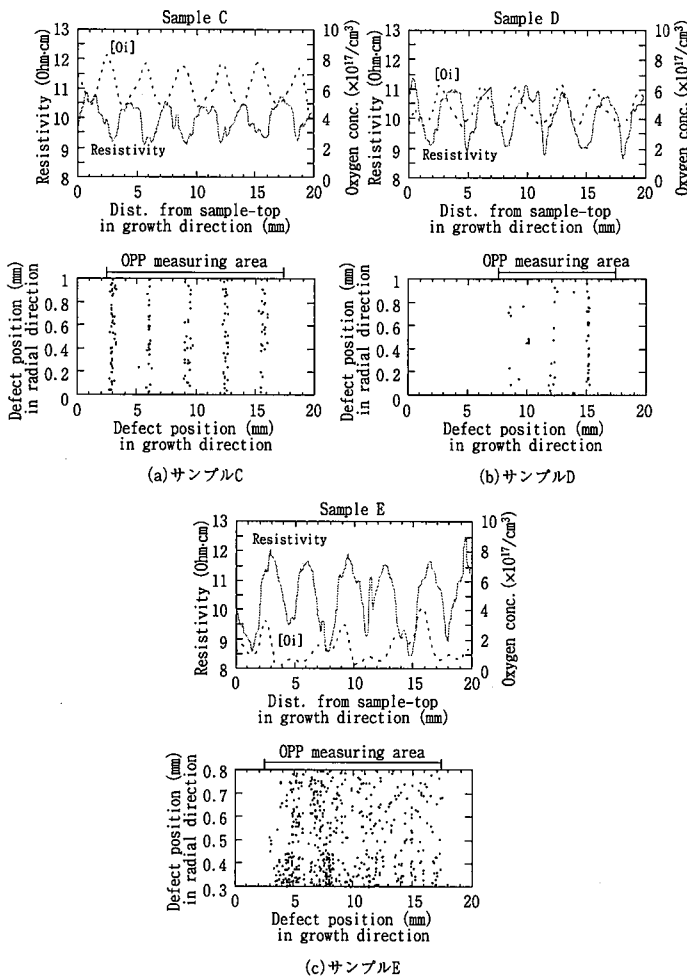


図6 結晶成長方向の酸素濃度, 比抵抗, Grown-in欠陥の分布(その2)

また, Grown-in欠陥は比抵抗の谷の位置に分布しているが, 結晶成長方向に欠陥分布幅が広がっているのが判別しにくくなっている。この分布の広がりには結晶エッジにおける急冷効果と推定している。すなわち, 結晶エッジは冷却が速いため欠陥の核成長が進まず, また低温でも核形成が進むために分布に広がりを生じたと考えられている。

比抵抗と酸素の挙動の差異は融液流れの影響と考えられる。酸素濃度分布は結晶成長速度や融液温度より, 融液流れや融液表面からのSiO₂ガスの蒸発に大きく左右される。HMCZの場合, るつば内の上下方向の融液流れが抑制され, 横方向の流れだけが生じることから深さ方向の攪拌は起こりにくい。融液表面の高温融液温度領域ではSiO₂として含有酸素が蒸発し, 結果として酸素濃度が低くなる。この領域で育成された結晶の酸素濃度は低くなる。このように酸素は温度変動より融液流れに大きく影響される。一方, ドーパント濃度については, ドーパントの融液からの蒸発が小さいことから, 主に融液温度変動あるいは成長速度変動によって決定される。この結果, 酸素とドーパント不純物の濃度分布は完全に一致しない。

以上の縦割試料の酸素濃度, 比抵抗, 欠陥分布の結果は以下のように整理される。すなわち結晶中心を除く位置では酸素濃度, 比抵抗ともに周期的な変動をするがその周期位相は異なる。また, 欠陥は比抵抗の谷の部分, つまりドーパント濃度が高くなる部分に分布している。

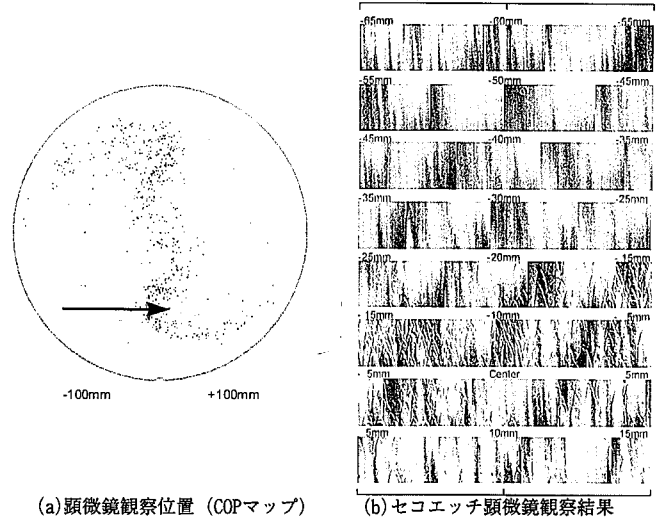
この抵抗の変化を用いて, BPS理論³¹⁾により成長速度変動を求めた。使用した数式³²⁾は以下の通りである。

$$\Delta C/C = (1 - k_0) * \Delta V * \delta / D$$

ここで, δ は拡散層厚みであり, $\delta = 1.6 * D^{1/3} * \omega^{-1/2} * \nu^{1/6}$ で与えられる。Dは拡散定数, ω は結晶回転, ν は動粘性係数, ΔV は成長速度変動, $\Delta C/C$ はドーパント濃度変動, そして k_0 は実効偏析係数である。サンプルEの比抵抗変動から計算した成長速度変動 ΔV は0.68mm/minである。この値は界面形状から求めた成長速度変動の値1.25mm/minより小さい。これは拡散層厚さを求める式が低速結晶回転においては当てはまらないためと推定している。ゆえに結晶界面形状から直接的に求めた値1.25mm/min(-0.8~+0.45mm/min)がより正確な成長速度変動と考える。

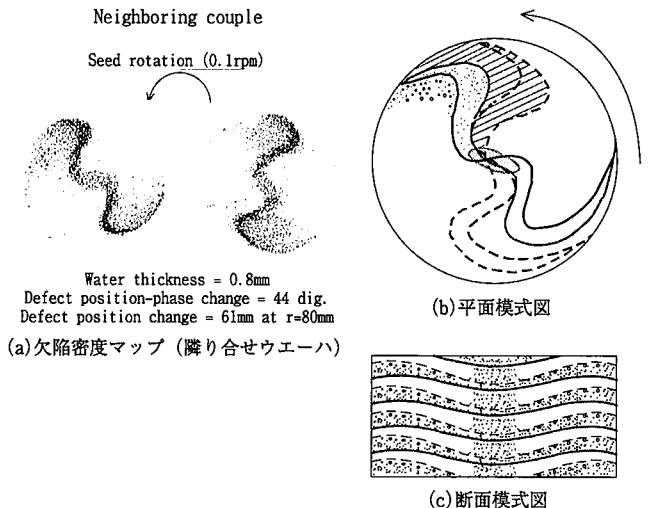
次に, “螺旋結晶”のGrown-in欠陥分布を無攪拌セコエッチングにより評価した。図7(b)にFPDとSEPDの観察結果を示す。エッチングはウェーハ全体で行っているが, 顕微鏡観察は, 図7(a)の矢印で示すようにCOPが無い領域から多い領域まで直線的に走査していった。観察開始位置と終了位置は, それぞれウェーハ中心から-65mmと+15mmの位置になる。FPDはCOP分布に対応しており, COPが集中しているところにFPDも確認された。その他の領域ではFPDもSEPDも観察されず, 転位ループ, 微小析出物などの欠陥も存在しない。つまり事実上完全無欠陥領域が形成されていることを示す。

LSTによる“螺旋結晶”の欠陥分布マップを図8(a)に示す。COP欠陥分布より広い分布の形になっているが, やはり“銀河”模様であ



(a)顕微鏡観察位置 (COPマップ) (b)セコエッチ顕微鏡観察結果

図7 セコエッチ結果



(a)欠陥密度マップ (隣り合せウェーハ)

図8 Grown-in欠陥分布

る。LSTが $0.08\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥サイズを表面から深さ方向 $5\ \mu\text{m}$ で調べられるのに対し、パーティクルカウンターはウェーハ表面に存在する $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥のみを検出している。したがって、COPよりLSTD分布が拡大される。なお、欠陥サイズもLSTで評価したが、欠陥密度が大きい領域では欠陥サイズが小さくなっており、逆に欠陥密度が小さいところでは欠陥サイズが大きくなっている。欠陥分布を周方向で走査すると、あるところで欠陥密度の急激な変動が見られる。これは成長速度、あるいは融液温度の急激な変化に対応していると考えられる。

図8(a)には結晶長手方向で隣り合う2枚のウェーハの欠陥密度分布結果を並べた。隣り合うウェーハは厚さにして 0.8mm の距離があり、結晶が成長していくにしたがって右側から左側に変化している。この観察結果から推測される結晶内欠陥分布を図8(b)に平面(ウェーハ)模式図と図8(c)に断面模式図で示す。欠陥はウェーハ厚さ方向では斜めに分布位置を変えていく。また、ある断面を切り出すと、断面模式図に示すように、欠陥の密集した領域と無欠陥領域になっている。結晶凝固界面が融液低温領域を通過する時にGrown-in欠陥が形成されはじめ、密度が大きくてサイズが小さい分布ができる。

その後、結晶が成長していき、結晶凝固界面が融液高温部を通過する時に欠陥形成は抑制され、欠陥密度が小さく、大きなサイズの分布となり、最後は欠陥が無い領域ができる。“螺旋結晶”においては、この欠陥形成パターンを結晶成長方向で繰り返していると言える。なお、結晶中心では常に大きな変動を受けていないため、特徴的な欠陥分布を持たないと考えている。欠陥形成メカニズムの詳細は後に説明する。なお、このような欠陥分布挙動は4節の幾何学的検討で予想された結果と全く同じである。

6. 実験結果のまとめ

以下に実験結果のまとめを示す。(1)Grown-in欠陥は比抵抗の変動によく一致する。欠陥は比抵抗の低い位置(ドーパント濃度の高い位置)に形成される。この現象はHMCZによる特徴的な融液温度分布による結晶成長速度変動によって引き起こされる。比抵抗の低くなる位置(ドーパント濃度の高くなる位置)は結晶成長速度の大きい領域で、一方、比抵抗の高くなる位置(ドーパント濃度の低くなる位置)は結晶成長速度の小くなる位置、あるいはリムルトが発生する領域で形成される。(2)欠陥とドーパント濃度分布が急激に変化する位置は結晶凝固界面が融液高温領域に到達した時に形成される。(3)酸素濃度もまた周期的な変動をするが、そのピーク位置は比抵抗の変動ピークと完全に一致しない。

7. 欠陥形成メカニズムについての考察

ドーパント不純物変動は結晶成長速度あるいは融液温度の変動によって起こる。結晶成長速度が大きいところでドーパント濃度は高い。一方、結晶成長速度が小さい、あるいはリムルトが発生するところでドーパント濃度は低くなる。そしてGrown-in欠陥はドーパント濃度の高い位置に形成される。したがって、Grown-in欠陥形成は成長速度変動、あるいは融液温度変動に連動すると言える。これらの変動に起因した欠陥分布形成について次の三つの形成モデルが考察される。

一つが、Voronkovのパラメーターである V/G (V は成長速度、 G は結晶凝固界面の温度勾配)であり、この V/G が変動しているモ

デル(Aモデルとする)。二つめは融液温度変動による均一核形成速度とGrown-in欠陥の成長の変動(Bモデルとする)。三つめは不均一欠陥核発生サイトの変動で、この核発生サイトは融液温度変動、成長速度変動、温度勾配(G)の変動、ドーパント濃度の変動、あるいはこれらの相互作用で形成すると考えられる(Cモデルとする)。

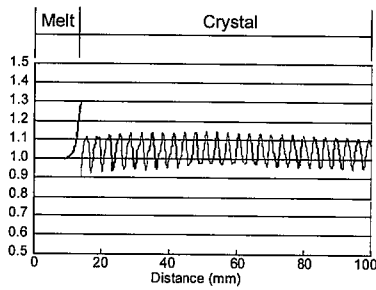
上記モデルを検討するにあたって、融液の温度変動が、成長速度変動、凝固界面の温度勾配変動、そして V/G に与える影響をシミュレーションした。計算は簡単な非定常結晶成長シミュレーションで、VAN Runらの計算³⁹⁾を参考にして、融液側の温度条件を変更させたために変動する凝固界面高さを、グリッドを切り直して移動させるムービンググリッド法を適用した。1次元座標の境界条件として、融液中のある固定点に温度変動を与え、凝固界面にステファン条件を与えた。融液中の固定点では $1\ 437^\circ\text{C}\pm 8^\circ\text{C}$ の温度変動を300秒の周期で与える。結晶引上げ速度は $0.65\text{mm}/\text{min}$ でこれは育成実験と同じ値である。雰囲気温度は実験データに基づき、 $1\ 350\sim 1\ 200^\circ\text{C}$ に設定している。計算結果を以下に説明する。

融液温度変動によって、結晶凝固界面は約 $\pm 3.5\text{mm}$ 移動する。結晶成長速度は $\pm 0.45\text{mm}/\text{min}$ の変動を受ける。結晶側の温度勾配変動は $\pm 0.025^\circ\text{C}/\text{min}$ で、融液側の温度勾配変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ となり、結晶側の温度勾配の変動は非常に小さい。Voronkovのパラメーターである V/G は $0.13\pm 0.09\text{mm}^2/^\circ\text{C}\cdot\text{min}$ である。 G が大きく変化しないので V/G は主として成長速度(V)の値で決まり、 V の変動に伴い変化する。次にこの計算結果をもとに、ドーパント不純物濃度と点欠陥濃度の変化をフィックの拡散式を使って検討した。ポロンのようなドーパントの拡散定数は $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ のオーダーで比較的小さいのに対し、空孔や格子間原子のような点欠陥は高速拡散種であり、拡散係数は $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ のオーダーの値が報告されている。

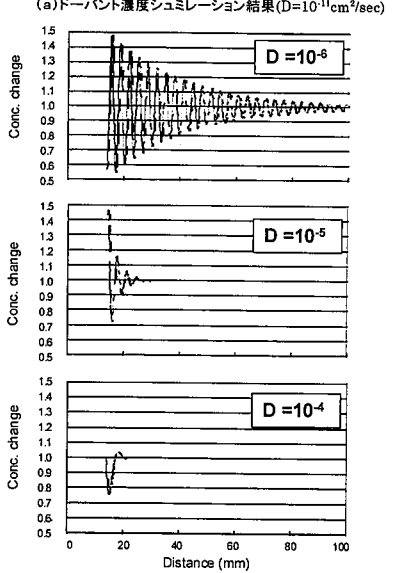
ドーパント不純物の場合の計算結果を図9(a)に示す。結晶凝固界面では融液温度変動、成長速度変動により、結晶に取りこまれるポロン濃度に変動が起こっている。ポロンの偏析係数が小さいために、凝固界面近傍の濃度変動は、結晶が成長していてもそのまま残留するようになる。一方、空孔や格子間原子のような点欠陥の計算結果を図9(b)に示す。凝固界面で点欠陥導入の変動が起こったとしても拡散定数が大きいため均一化される。図9(b)には3種類の拡散係数値で計算した結果を図示したが、 $D=10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ でも、凝固界面から結晶が成長していく 100mm の間に濃度変動は抑制され均一化されている。

計算結果を以下に要約する。融液温度変動によって、結晶成長速度変動、凝固界面近傍融液側の温度勾配変動、そして、Voronkovのパラメーターである V/G の変動が発生する(凝固界面近傍結晶側の温度勾配変動は結晶の熱伝導率が高いため小さい)。ドーパント濃度むらは結晶中にそのまま残るが、点欠陥濃度むらは結晶育成中に凝固界面から短距離の範囲で均一化する。

計算結果より、記述の欠陥形成モデルA、すなわちVoronkovパラメーターで欠陥分布を説明するモデルは除外される。なぜなら、成長速度(V)の変動により、 V/G の値は変動するが、点欠陥の拡散係数が大きいため 100mm 以内の結晶成長で点欠陥濃度の変動がなくなることが示されるからである。また、Grown-in欠陥すなわちポイド欠陥の核形成と成長は $1\ 150\sim 1\ 050^\circ\text{C}$ と狭い温度域で生じることが知られている。しかし本報で議論している欠陥分布が形成する温度域は凝固界面近傍であるため、より高温である。



Distribution of dopant concentration in growth axial direction



(a)ドーパント濃度シミュレーション結果(D=10⁻¹¹cm²/sec)
(b)点欠陥濃度の変動シミュレーション結果
(点欠陥の拡散係数は既報告値から10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶cm²/secに関して計算した)
図9 結晶中不純物濃度の変化

Grown-in欠陥の核形成と成長に関係する温度域までは、凝固界面の温度変動が影響を与えない。したがって、モデルB、すなわち融液温度変動による欠陥核形成と成長が変動するモデルも不相当である。欠陥形成モデルCは不均一な欠陥核発生サイトが凝固界面近傍で作られるモデルである。これが著者らの提案するモデルであり、概念図を図10に示す。

凝固界面が融液温度分布の低温領域を通過する時にこのサイトが作られ、一方、融液温度分布の低温領域から高温領域に移行した時、急激に凝固界面が過加熱あるいはリメルトされることで、このサイトが消滅する。このサイト形成要因として、融液温度変動、成長速度変動、ドーパント濃度変動による格子不整合が考えられる。この格子不整合(核発生サイト)は結晶成長速度が増大するところで増加する。点欠陥(空孔)は比較的高温域の結晶冷却中に拡散し、核発生サイトに捕獲され、このサイトに沿って再配列される。つまり、核発生サイトが存在する領域は欠陥集中領域となり、核発生サイトがない領域は無欠陥領域となる。“銀河”模様あるいは“2重螺旋”模様は凝固界面の帯状の特異領域(Grown-in欠陥核発生サイト)によって作られる。

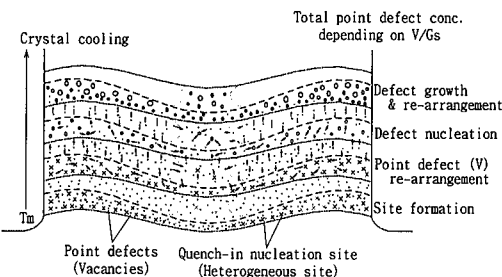


図10 欠陥形成メカニズムモデル(概念図)

“銀河”模様あるいは“2重螺旋”模様は凝固界面の帯状の特異領域(Grown-in欠陥核発生サイト)によって作られる。

磁場を印加しない通常のCZ法においては、Voronkovのパラメーターにより、巨視的な点欠陥の挙動をうまく説明できるが、本報で提案する不均一欠陥核発生サイトの存在についても考慮する必要がある。不均一欠陥核発生サイト、すなわち凝固界面で形成される格子不整合の同定が今後の課題である。

8. 結 言

水平磁場を適用したCZ法(HMCZ)において、結晶を非常にゆっくり回転させ育成することで、“銀河”模様あるいは“2重螺旋”模様の微小欠陥分布を意図的に形成することができる。このウェーハにはGrown-in欠陥が集中した領域もあるが、無欠陥の領域も存在する。欠陥分布はHMCZ特有である融液凝固界面の帯状の低温領域で形成される。

著者らは、結晶が凝固界面でこの低温領域を通過する際に不均一欠陥核発生サイトが作られると推測する。実際、Grown-in欠陥は比抵抗の変動に一致しており、酸素濃度分布とは相関がない。比抵抗の変化は成長速度変動によるもので、欠陥形成も同様の変動に依存している。成長速度変動は結晶凝固界面の融液温度変動の影響を直接受ける。したがって、凝固界面での不均一欠陥核発生サイトの形成は成長速度変動によるもので、高速成長、すなわち凝固界面が低温の融液領域を通過する時に増加し、低速成長あるいはリメルト、すなわち凝固界面が高温の融液領域を通過する時に減少、消滅する。現在VoronkovのパラメーターV/GがGrown-in欠陥の制御に幅広く適用されている。このV/Gだけではなく、本報で提案する不均一欠陥核発生サイトの制御もGrown-in欠陥制御技術に対して重要な因子となる。

参考文献

- 1) Abe,T. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 5, 458 (1966)
- 2) de Kock,A.J.R. et al.: J. Cryst. Growth. 22, 311 (1974)
- 3) de Kock,A.J.R. et al.: J. Cryst. Growth. 30, 279 (1975)
- 4) Abe,T. et al.: Physica. 116B, 139 (1983)
- 5) Harada,H. et al.: Semiconductor Silicon. 1986, p.76
- 6) Ryuta,J. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1947 (1990)
- 7) Hasebe,M. et al.: Proc. Int. Conf. Defect Control in Semiconductors. 1989, p.157
- 8) Yamauchi,T. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L439 (1992)
- 9) Shinoyama,S. et al.: OYOBU TURI. 60, 766 (1991)
- 10) Petroff,P.M. et al.: J. Cryst. Growth. 36, 4 (1976)
- 11) Voronkov,V.V.: J. Cryst. Growth. 59, 625 (1982)
- 12) Habu,R. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 1740 (1993)
- 13) de Kock,A.J.R.: Philips Res. Rept. Suppl. 1, 1 (1974)
- 14) Chikawa,J. et al.: Jpn. Appl. Phys. 18, Suppl. 18-1, p.163 (1979)
- 15) Roksnoer,P.J. et al.: J. Cryst. Growth. 53, 563 (1981)
- 16) Osaka,J. et al.: Appl.Phys. Lett. 36, 288 (1980)
- 17) Inoue,N. et al.: J. Electrochem. Soc. 129, 2780 (1982)
- 18) Kishuno,S. et al.: J. Appl. Phys. 21, 1 (1982)
- 19) Abe,T. et al.: J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth. 13, 122 (1986)
- 20) Park,J-G. et al.: Semiconductor Silicon. 1994, p.370
- 21) Itsumi,M. et al.: J. Appl Phys. 78, 5984 (1995)
- 22) Kato,M. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 35, 5597 (1996)
- 23) Yamagishi,H. et al.: Proc. Symp. on Adv. Sci. and Tech. of Silicon Materials, p.83
- 24) Umeno et al.: Jpn.J.Appl.Phys. 32, L699 (1993)
- 25) Nakajima et al.: Semiconductor Silicon. 1994, p.168
- 26) Takano,K. et al.: Abstracts of Fall Mtg. Jpn. Soc. Appl. Phys. 1994, 19p-ME-4
- 27) Kimura,M. et al.: Abstracts of Fall Mtg. Jpn. Soc. Appl. Phys.1997, 2p-N-8
- 28) Ishikawa,F. et al.: Abstracts of Fall Mtg. Jpn. Soc. Appl. Phys.1997, 2p-N-9
- 29) Iino,E. et al.: Abstracts of Fall Mtg. Jpn. Soc. Appl. Phys.1995, 27-ST-27
- 30) Ishikawa,F. et al.: Abstracts of Spring Mtg. Jpn. Soc. Appl. Phys.1998, 30a-YA-3
- 31) Burton,J.A. et al.: J. Chem. Phys. 21, 1987 (1953)
- 32) Murgai,A. et al.: J. Electrochem. Soc. 126, 2240 (1979)
- 33) Van Run,A.M.J.G.: J. Cryst. Growth. 54, 195 (1981)