チョクラルスキーシリコン結晶における八面体空洞の形成機構

棚橋 克人*・井上 直久**・溝川 悠介*

(受理1996年11月27日, 掲載決定1997年3月1日)

Formation of Polyhedral Cavities in Czochralski Silicon Crystal

Katsuto TANAHASHI*, Naohisa INOUE** and Yusuke MIZOKAWA*

*(College of Integrated Art and Science, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuencho, Sakai, Osaka 593)

**(Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University,
1-2, Gakuencho, Sakai, Osaka 593)

(Received November 27, 1996, Accepted March 1, 1997)

1. はじめに

LSI デバイスで用いられるシリコン基板はチョクラルスキー法 (CZ 法) で育成される。シリコン結晶は理想的な結晶にたとえられることが多いが、結晶成長過程で多くの結晶欠陥 (成長欠陥) が発生する。CZ-Si 結晶の育成は石英のつぼが使用されるため、約 $10^{18}/\text{cm}^3$ の酸素が不純物として取り込まれる。高温で取り込まれた酸素は結晶成長後室温に冷却される過程で、あるいはその後の熱処理行程で過飽和となり酸化物として析出する。この他にも SC-1 洗浄後パーティクルカウンターで検出される COP (Crystal Originated Particle) がある。またセコエッチング後光学顕微鏡で観察すると波状のパターンとして観測される FPD (Flow Pattern Defect) など数多くの報告がある。これらの欠陥がデバイスの活性領域に存在するとリーク電流増大や酸化膜耐圧劣化などデバイス特性劣化の原因となる。従って製造歩留まりを向上するには、欠陥の実体成因を解明し欠陥発生の防御法を確立することが課題である。最近になってようやく成長欠陥の直接観察が可能となり欠陥の実体が明らかにされつつある。その結果成長欠陥の形成にはシリコン結晶内に存在する真性点欠陥が大きく関与していることが明らかにされてきた。しかしながら依然として不明確な部分が多

い。また欠陥の形成機構については未だ統一的な見解は得られていない。そこで本稿ではまずこれまで明らかにされてきた成長欠陥を紹介する。さらに直接観察の結果、最近新たに発見された八面体空洞の形成機構について考察した結果を示す。

2. CZ-Si 結晶の成長欠陥

成長欠陥にみられる大きな特徴は、欠陥の発生が成長条件に依存することである。CZ 法で育成されたシリコン結晶をウェハー加工後、酸化熱処理を施すことによって酸化誘起積層欠陥 (OSF) が成長軸を中心としてリング状に現れる (OSF-ring)。OSF-ring はある成長速度で結晶の外表面から発生し、成長速度の減少に伴い内部へ移動しやがて消失する。TEM 観察により OSF は酸化物の周りに発生した侵入型の積層欠陥であることが明らかになった。阿部¹⁾は OSF の核が結晶成長中に発生した過剰な格子間シリコンで形成されるとしてその分布を説明している。一方土生²⁾らは、結晶成長中に過剰な格子間シリコンが凝集し OSF を形成すると考え、OSF のウェハー面内分布の成長速度依存性を説明している²⁾。土生²⁾らは現象論的拡散方程式を用いて結晶成長中の格子間シリコン、原子空孔の挙動を記述し、OSF-ring 形成領域が過剰格子間シリコン領域であることを報告している。ここで成長速度に依存した OSF-ring のウェハー面内分布を説明するためにはランダムウォークによる拡散では説明が付かない。したがって彼らは成長中にインゴ

* 大阪府立大学総合科学部 (〒593 大阪府堺市学園町 1-1)

** 大阪府立大学先端科学研究所 (〒593 大阪府堺市学園町 1-2)

Fig. 1 Radial distribution of grown-in defects in wafer.

ット内に発生する温度勾配に起因して化学ポテンシャルの不均一が生じ、点欠陥が低温の高濃度領域から固液界面へ坂道拡散 (uphill diffusion) することを提案している。ところが点欠陥の拡散係数、平衡濃度が未知なため定量評価には至っていない。以上は OSF が格子間シリコンに起因する欠陥であると考えた立場である。一方で小野ら³⁾は OSF は酸化物から核形成され、空孔は酸化物の析出を促進することから OSF の発生は空孔が支配するとしている。このように OSF の形成に関しては格子間シリコン説、空孔説と未だ議論の最中である。

また CZ-Si 結晶では融液から溶けこんだ酸素が結晶成長後に過飽和となり、シリコン酸化物として析出す

る。析出物の発生に関しては成長後の冷却中とその後の熱処理によるものとは区別して考える必要がある。井上⁴⁾は as-grown 結晶を約 1000°C で熱処理し TEM 観察を行った。その結果 as-grown 結晶には大きさが約数十 Å の微小析出物が約 $10^{10}/\text{cm}^3$ で発生していることを明らかにした。彼らは核形成速度が酸素濃度や熱処理時間に単調に依存することから、古典的核形成理論に従い均一核形成モデルで定量的に説明している。さらに和田ら⁵⁾は同様に TEM 観察により大きさが数千 Å の板状析出物が約 $10^6/\text{cm}^3$ で含まれていることを明らかにした。この析出物はウェハー外周部に多く分布している。彼らは結晶成長後の冷却過程の 1000~1250°C で不均一核形成していると説明した。不均一核形成のサイトは明らかではない。これまで述べた成長欠陥のウェハー面内分布を示すと Fig. 1 のようになる。

3. 八面体空洞の形成機構

赤外線トモグラフィは微小欠陥の観察の有効な手段である。これはシリコンマトリックスと微小欠陥で赤外線に対する屈折率が大きく異なるため高感度で測定できるからである。従来赤外散乱体は SIMS の結果と合わせて酸素析出物と考えられてきた。ところが最近になって赤外散乱体の TEM 直接観察が可能となった。EDS などの組成分析と合わせた結果、酸化物ではなく空洞であることが報告されている^{6,7)}。これまで報告をまとめると、観察された空洞は (111) 面を表面にした正八面体である。大きさは一辺が約数百 nm で密度が約 $10^6/\text{cm}^3$ で

Fig. 2 Distribution of grown-in defects in as-grown CZ-Si crystal.

Fig. 3 Formation mechanism of the octahedral cavity.

ある。先端が別の面で切り取られるなど複雑な形状をしている。また1個の単独で存在することは少なく、2個ないし3個の集合になっている。さらに表面が厚さ2, 3 nmの酸化膜で覆われている。このような八面体空洞の形成機構として、逸見らは結晶成長中に核形成が起こり SiO_2 が析出する。その後、空孔が凝集され空洞に発達するものと考えている⁹⁾。一方加藤らはベアで存在する理由を、1個の空洞の内壁酸化膜の一部が破れて新たにもう一つの空洞が発達していくと説明している⁶⁾。我々は八面体空洞の密度がOSF-ringおよびウエハー周辺の巨大析出物のそれに近いことから高温で不均一核形成しているものと考えた⁹⁾。Fig. 2は結晶成長中のインゴット内における成長欠陥の核形成の様子を示したものである。空洞の起源が巨大酸素析出物と同じならば、まず最初に不均一核に酸素が析出することが考えられる(Fig. 3(b))。その後析出物周辺に発生する圧縮歪が空孔を凝縮する(Fig. 3(c))。また土生らの結果によればウエハー内部では空孔が過飽和に存在し、かつ空孔の拡散係数が酸素のそれに比べ大きいことから空孔は多量に

凝縮できる。不均一核を中心に対称に成長すれば、空洞が2個の集合になる。正八面体になる理由は(111)面が表面エネルギーが最小であることから安定形状として説明可能である。また内壁の酸化膜の形成は、空洞の成長との共存は極めて困難が予想されるので空洞成長終了後に行われると考えている(Fig. 3(f))。以上のように考えることで、結晶成長時における空洞の形成の説明が可能になった。

4. おわりに

CZシリコン結晶については、これまで、成長欠陥の形成には真性点欠陥が関与していることが示唆されていた。空洞の存在が確認されたことは、その直接証拠になる。またこれまで明らかにされてきた巨大析出物と起源を同じく考え空孔の拡散、凝縮過程を考えることで、その形成機構の説明が可能になった。

またOSFの核として考えられる酸化物の析出は空孔により促進される。空洞の形成と合わせてCZシリコン結晶の成長欠陥の形成には空孔が大きく関与していると

考えることができる。

原稿作成に協力してくれた伊藤聡美さんに感謝する。

〔文 献〕

- 1) 阿部孝夫：応用物理 59 (1990) 272.
- 2) R. Habu and A. Tomiura: Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 1.
- 3) 小野直樹, 原田和浩, 喜田道夫：第57回応用物理学会学術講演会講演予稿集 10a-2H-11 P309.
- 4) N. Inoue, J. Osaka and K. Wada: J. Electrochemical Society, 129 (1982) 2780.
- 5) K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka and N. Inoue: J. Cryst. Growth 57 (1982) 535.
- 6) 加藤正弘, 池田泰弘, 北川原豊：第57回応用物理学会学術講演会講演予稿集 8a-ZG-5 P212.
- 7) 西川雅史, 芳野史郎, 志村誠一, 元浦久美, 彦根常夫：第57回応用物理学会学術講演会講演予稿集 8a-ZG-7 P213.
- 8) M. Itsumi, H. Akiya, T. Ueki, M. Tomita and M. Yamawaki: J. Appl. Phys., 78 (1995) 5984.
- 9) K. Tanahashi, N. Inoue and Y. Mizokawa: Proceedings of The 2nd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, The Japan Society for the Promotion of Science, (1996) P52.