

氏名	向山 裕次
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第154号
学位授与の日付	令和5年9月22日
学位論文の題目	Cz法Si単結晶成長技術に資する数値解析に関する研究
学位審査委員会	主査 末岡 浩治 副査 尾崎 公一 副査 野田 祐輔

学位論文内容の要旨

近年の急速な高度情報化社会において、トランジスタやメモリなどの半導体デバイスが多くの分野で利用されている。さらに、半導体デバイスは、将来の省エネ社会の実現のためにも期待されている。これらの半導体デバイスを支える基板材料は、シリコン(Si)単結晶から製造された高品質なウェーハである。

現在、Siウェーハの大部分はSi融液からの引き上げによる結晶成長、すなわちチョクラスキー法(Cz法)により製造されている。この際に固液界面から取り込まれるSi単結晶の点欠陥として、格子間Si原子(I)と原子空孔(V)の二種類が存在する。 V が多い場合には結晶の冷却に伴いボイドへと成長するが、このボイドは半導体デバイスの性能劣化をもたらすため、点欠陥の制御は重要な技術課題となっている。最近、結晶内の熱応力やB、Pなどのドーパントが点欠陥挙動に影響を与えることが明らかとなり、これらの影響を考慮した点欠陥制御が重要な課題となっている。また、Cz法によるSi単結晶成長中の高濃度ドーパント添加により、結晶内においてデバイスに悪影響を与える転位や粒界が発生することが報告されている。この主要因は、固液界面の組成的過冷却に起因する形態的不安定性である。

本論文では、不純物と熱応力が点欠陥挙動へ与える影響と高濃度ドーパント添加時の組成的過冷却形成に着目した数値解析に関する研究を行い、その成果をまとめている。各章の内容は次のとおりである。

第2章では、本研究に用いたCz法Si単結晶成長技術に関する数値解析の基礎的な内容について述べている。Cz法によるSi単結晶成長プロセスでは、熱、雰囲気ガスおよびSi融液の対流、ドーパントなどの不純物輸送、点欠陥輸送など様々な輸送現象が結晶成長に関与している。そこで、これらの輸送現象に関する数理モデル(支配方程式や境界条件)、数値解析の種類、解析手法および計算格子に関して述べている。最後に、Si単結晶とSi融液の物性についてまとめている。

第3章では、Cz法Si単結晶成長中における不純物と熱応力の影響を考慮した点欠陥挙動に関する数値解析モデルの詳細と、その解析結果を通して得られた研究成果を述べている。最初に、代表的なドーパント種 (B、P、Sb、Sn) や内因性の不純物 (O、C) の点欠陥挙動に与える影響に関して、2次元軸対称定常解析を用いて基礎的な検討を行っている。その結果、BとCを添加した場合は、Iの支配的な領域が拡大することを確認している。一方、P、SbおよびSnを添加した場合は、Vの濃度が顕著に増加することを明らかにしている。これらの結果について、固液界面での点欠陥の生成が不純物により影響を受けたことで説明している。また、2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス計算により各不純物の点欠陥挙動の引き上げ速度依存性に関して検討を行い、各ドーパント種と濃度が点欠陥濃度分布に与える影響を明らかにしている。さらに、熱応力が点欠陥挙動に与える影響の引き上げ速度依存性に関して、2次元軸対称定常解析を用いて検討を行っている。その結果、引き上げ速度の上昇とともに、固液界面中央での熱圧縮応力が大きくなり、結晶内におけるVの濃度が増加する解析結果を得ている。

第4章では、Cz法Si単結晶成長プロセスにおける結晶内熱応力、ドーパント濃度、結晶直径の過渡的な変化が点欠陥挙動に与える影響に関する数値解析と得られた研究成果を述べている。最初に、代表的なドーパント種であるBの濃度と熱応力の結晶引き上げ過程における過渡的な変化が、点欠陥挙動に与える影響に関して解析を行っている。その結果、偏析によって結晶に取り込まれたBの濃度と固液界面近傍の熱応力の時間変化が、結晶内の引き上げ方向の点欠陥濃度分布に対して有意に影響を与えることを明らかにしている。さらに、引き上げ過程における結晶直径の時間変化が、点欠陥挙動に与える影響に関して検討を行っている。その結果、結晶側面付近の固液界面近傍における温度勾配の時間変化が、点欠陥挙動に影響を与えることを明らかにしている。最後に、本研究の結果をもとに、ドーパント濃度や熱応力の時間変化による点欠陥挙動に与える影響を緩和する方法を提案している。

第5章では、本研究で構築した高濃度ドーパント添加時における組成的過冷却の形成に関する数値解析モデルと得られた研究成果について述べている。最初に、3次元非定常解析を用いてPの高濃度添加時における組成的過冷却分布の形成に関する基本的な検討を行っている。その結果、組成的過冷却の形成および分布に対して、固液界面近傍の融液中の温度勾配分布が大きく寄与することを明らかにしている。次に、組成的過冷却形成の引き上げ速度、ドーパント種、ドーパント濃度の依存性に関する系統的な解析を行い、本解析モデルの妥当性を従来の理論モデルを参考にして評価している。さらに、結晶回転速度や横磁場印加の組成的過冷却に与える影響に関する解析を通じて、組成的過冷却の形成を抑制する方法に関して検討を行っている。その結果、結晶回転速度が大きいほど、固液界面直下の温度勾配が大きくなるとともに平衡温度勾配が小さくなり、

組成的過冷却が抑制されることを確認している。また、横磁場印加により固液界面直下において非軸対称的な温度勾配分布が形成され、回転平均をとった場合に組成的過冷却が抑制される結果を得ている。最後に、本研究を通じて得られた知見をもとに、組成的過冷却を抑制する方法を提案している。

第 6 章では、小口径の高濃度 B 添加 Si 単結晶成長に関する実験結果と、組成的過冷却の解析モデルの評価について述べている。各引き上げ位置において実験的に観測されたセル成長と数値解析で予測された組成的過冷却の範囲の比較から、組成的過冷却の解析モデルが実現象を定量的に良く再現できることを確認している。さらに、結晶引き上げ過程における引き上げ速度や結晶長の変化が、成長方向の組成的過冷却の範囲に及ぼす影響についても検討を行っている。その結果から、引き上げに伴う結晶長や融液残量の変化が、固液界面近傍における融液中の温度勾配および組成的過冷却範囲に影響すると考察している。

第 7 章では、本研究の総括として、Cz 法 Si 結晶成長における不純物と熱応力の影響を考慮した点欠陥輸送解析モデルを構築するとともに、高濃度ドーパント添加時の組成的過冷却に関する数値解析モデルを構築したことを述べている。さらに、これらのモデルを用いた解析結果を通じて、点欠陥挙動や組成的過冷却形成の各種成長条件依存性を定量的に評価できたことを成果として述べている。最後に、本研究成果により、Cz 法による高品質かつ高歩留まりな Si 単結晶の製造が実現する期待を述べている。

主業績

No.1	
論文題目	Computer Simulation of Concentration Distribution of Intrinsic Point Defect Valid for All Pulling Conditions in Large-Diameter Czochralski Si Crystal Growth
著者名	K. Sueoka, <u>Y. Mukaiyama</u> , S. Maeda, M. Iizuka, V. M. Mamedov
発表誌名	ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (4), (2019) 228
No.2	
論文題目	Numerical analysis of effect of thermal stress depending on pulling rate on behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal grown by Czochralski method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V. M. Mamedov
発表誌名	J. Crystal Growth 531 (2020),125334
No.3	
論文題目	Unsteady numerical simulations considering effects of thermal stress and heavy doping on the behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal growing by Czochralski method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V. M. Mamedov
発表誌名	J. Crystal Growth 532 (2020) 125433
No.4	
論文題目	Numerical investigation of impact of crystal diameter fluctuations on intrinsic point defects distribution in Si crystal grown by Czochralski method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , K. Sueoka
発表誌名	J. Crystal Growth 595 (2022) 126814
No.5	
論文題目	Numerical analysis of constitutional supercooling in heavily doped silicon crystals grown using the Czochralski method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , V.V. Artemyev, K. Sueoka
発表誌名	J. Crystal Growth 597 (2022) 126844

No.6	
論文題目	Evaluation of numerical simulation of constitutional supercooling during heavily Boron-Doped silicon crystal growth using Cz method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , Y. Fukui, T. Taishi, Y. Noda, K. Sueoka
発表誌名	J. Crystal Growth 619 (2023) 127333

関連業績

No.1	
論文題目	Numerical Simulation Considering Effect of Thermal Stress and Heavy Doping for Behavior of Intrinsic Point Defects in Large-diameter Si Crystal Growing by Czochralski Method
著者名	<u>Y. Mukaiyama</u> , K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V. M. Mamedov
発表誌名	Proceeding of The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials, (2018), p.331-341
No.2	
論文題目	不純物と熱応力の効果を考慮した Cz 法によるシリコン単結晶成長における点欠陥挙動に関する数値解析
著者名	<u>向山裕次</u> , 末岡浩治
発表誌名	日本結晶成長学会誌 Vol. 49, No. 4 (2022), 49-4-02

論文審査結果の要旨

近年の急速な高度情報化社会において、トランジスタやメモリなどの半導体デバイスが多くの分野で利用されている。これらの半導体デバイスを支える基板材料は、シリコン(Si)単結晶から製造された高品質なウェーハである。現在、Si ウェーハの大部分はSi 融液からの引き上げによる結晶成長、すなわちチョクラルスキー法 (Cz 法) により製造されている。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスにおいて、ヒータ制御による Cz 炉内の温度変化や温度分布、結晶と坩堝回転による融液対流の発生、結晶化に伴うドーパントなどの不純物や点欠陥の導入など、さまざまな輸送現象が結晶成長に関与している。これらの輸送現象は Si 結晶の品質と成長安定性に大きな影響を与えることが知られており、その制御が重要となっている。

さらに最近になって、結晶内の熱応力や B、P などのドーパントが点欠陥挙動に影響を与えることが明らかとなり、これらの影響を考慮した点欠陥制御が重要な課題となっている。また、Cz 法による Si 単結晶成長中の高濃度ドーパント添加により、結晶内において転位や粒界が発生することが報告されている。この主要因は、固液界面の組成的過冷却に起因する形態的不安定性である。

これらの技術課題は、高品質かつ高歩留まりな Si ウェーハ製造にとって重要である。現状では、Cz 炉内の温度や流れ、不純物濃度、点欠陥濃度のリアルタイムの直接測定が困難であることから、計算機による数値解析が学術研究のみならず産業的にも活用されている。しかし、これらの課題解決に資する数値解析の研究は十分に行われていない。

以上の技術背景から、本論文では、不純物と熱応力が点欠陥挙動へ与える影響と高濃度ドーパント添加時の組成的過冷却の形成に着目した数値解析に関する研究を行っている。得られた主要な結果を以下に要約する。

1. Cz 法 Si 単結晶成長中における、不純物と熱応力の影響を考慮した点欠陥挙動に関する数値解析を行っている。B と C を添加した場合は、格子間 Si が支配的な領域が拡大し、P、Sb および Sn を添加した場合は、原子空孔が支配的な領域が拡大することを明らかにしている。さらに、引き上げ速度の上昇とともに、固液界面中央での熱圧縮応力が大きくなり、Si 結晶内における原子空孔の濃度が増加することを明らかにしている。
2. Cz 法 Si 単結晶成長中における、結晶内の熱応力、ドーパント濃度、結晶直径の過渡的な変化が点欠陥挙動に与える影響に関する数値解析を行っている。結晶側面付近の固液界面近傍における温度勾配の時間変化が、点欠陥挙動に影響を与えることなどを明らかにしている。
3. 高濃度ドーパント添加時における、組成的過冷却の形成に関する数値解析モデルを構築している。数値解析の結果、組成的過冷却の形成および分布に対して、固液界

面近傍の融液中の温度勾配分布が大きく寄与することを明らかにしている。さらに、小口径の高濃度 B 添加 Si 単結晶成長の実験を行い、実験的に観測されたセル成長と数値解析で予測された組成的過冷却の範囲の比較から、本解析モデルが実現象を定量的に良く再現できることを確認している。

以上の結果より、本論文の内容は、学術的、工学的価値が高いものと判断し、本学位論文審査委員会は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。