

氏 名	須藤 治生
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141号
学位授与の日付	令和3年3月24日
学位論文の題目	超高温急速熱処理が Si ウェーハ中の点欠陥と格子欠陥の挙動に与える影響
学位審査委員会	主査 末岡 浩治 副査 伊藤 信之 副査 穂苅 真樹 副査 福嶋 丈浩

学位論文内容の要旨

最先端のメモリやロジックに代表される半導体デバイスには、主として、直径 300 mm の Czochralski (CZ) 法で育成したシリコン (Si) ウェーハが使用されている。Si ウェーハの生産量は、月あたり約 600 万枚であり、年成長率 3%~5%で推移している。IoT、5G 時代には不可欠な半導体デバイスの発展に追隨して、今後も Si ウェーハの市場は成長すると予想されている。また、半導体デバイスの微細化と高性能化に伴って、Si ウェーハへの品質要求も高まっている。例えば、スマートフォンやデジタルカメラなどの撮像用デバイスである CMOS Image Sensor (CIS) では、フォトダイオード内に金属不純物や格子欠陥などの準位に起因した発生再結合中心が存在すると、それを介してキャリア対の発生再結合割合が増加し、暗電流と呼ばれる固定パターンノイズが生じる。CIS に悪影響を与える金属不純物の濃度は 10^6 cm^{-3} オーダーであり、一般的な化学分析法では検出困難なレベルの金属不純物が暗電流の発生原因になっている。このため、Si ウェーハの製造過程で混入する金属不純物の低減はもとより、フォトダイオードを形成する Si ウェーハ表層に金属不純物が拡散しないように、金属不純物を Si ウェーハ内部で捕獲するゲッターリング能力が必要となっている。

最近、高品質な Si ウェーハの新しい製造方法として、酸化性雰囲気下、1300°C 以上の超高温における急速熱処理 (Rapid Thermal Process : RTP) が開発された。本論文では、この技術を超高温 RTP と呼ぶことにする。この技術の特長は、CZ-Si ウェーハ中に存在するボイド欠陥の効果的な消滅と、酸素析出を誘発する原子空孔 (V) の残留を同時に達成できることである。これにより、Si ウェーハの表層は無欠陥化され、内部において金属不純物のゲッターリングサイトとなる酸素析出物 (Bulk Micro Defect :

BMD) を形成することが可能となる。さらに、工業的には、比較的安価で生産性が高い V 優勢型結晶を利用できるという利点がある。しかしながら、超高温 RTP 技術の研究は歴史が浅く、点欠陥と格子欠陥の消滅挙動について、十分な理解が得られていないのが実状である。

そこで、本論文では、超高温 RTP が点欠陥と格子欠陥の挙動に与える影響に注目し、(1) 格子間 Si (I) の過飽和度の定量化、(2) V 起因で形成される BMD の形態、(3) ボイド欠陥の消滅メカニズムについて研究を行った。各章の内容について、以下に説明する。

第 2 章では、酸化性雰囲気下、1300°C 以上の超高温 RTP における I の過飽和度を定量的に決定することを目的とし、RTP 実験と点欠陥の拡散シミュレーションを用いて、酸化がもたらす点欠陥反応に関する研究成果を述べている。RTP の加熱温度が一定であっても、酸素分圧を変化させると析出する BMD 密度 ($[BMD]$) が変化する。この理由は、酸化によって Si ウェーハ表面から導入される過剰な I の影響により、ウェーハ内に残留する V 濃度 (ΔC_V) が変化するためである。この点に着目して、 $[BMD]$ と ΔC_V の関係についての実験式を得た後、RTP の加熱温度と酸素分圧を様々に変化させた Si ウェーハの $[BMD]$ から ΔC_V を推定している。また、RTP 中は点欠陥の質量作用則が成立していると仮定して、 I の過飽和度を決定している。さらに、酸化がもたらす他の現象として、Oxidation Enhanced Diffusion (OED) (900°C ~ 1150°C) および Oxidation induced Stacking Faults (OSF) 成長 (1100°C ~ 1240°C) が知られているが、これらの報告データを解析することにより、酸化によって生じる Si 結晶中の点欠陥反応は、900°C から 1350°C の広い温度範囲において一貫性があることを明らかにしている。

第 3 章では、超高温 RTP ウェーハの残留 V の形態について、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) による分析と理論計算によって考察した研究成果を述べている。実験により、CZ-Si ウェーハ中の窒素 (N) ドープ量が多いほど RTP 後の $[BMD]$ が増大することと、RTP の加熱温度が高く、Si ウェーハ中の N ドープ量が多いほど空孔-酸素複合体 VO_4 に帰属する 985 cm^{-1} の赤外吸収強度が増大することを明らかにしている。さらに、第一原理計算による結合エネルギーの利得の観点から、 V 、 VO 複合体、 VN 複合体は VO_4 に変化し得ると推測している。これらの結果から、RTP の加熱保持中に平衡状態にある V 、 VO 複合体、 VN 複合体は、RTP の冷却過程において、安定形態である VO_4 に変化している可能性を指摘している。さらに、N ドープによって酸素析出が促進する理由として、 VN 複合体の生成によって残留する VO_4 の濃度が増大するためと結論している。

第 4 章では、超高温 RTP ウェーハに形成される BMD について、Transmission

Electron Microscope (TEM) を用いて形態を観察し、BMD の形成メカニズムについて考察した研究成果を述べている。第 2 章で得られた[BMD]と ΔC_V の関係を記述した実験式が、 ΔC_V が $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を超える高密度領域においても成立することを TEM による[BMD]評価によって実証している。さらに、 1350°C の RTP ウェーハにおいて、 780°C , 3 h + 1000°C , 16 h の析出熱処理後、板状と多面体の 2 種類の BMD が混在することを確認している。一般的な CZ-Si ウェーハの場合、 1000°C 以下の熱処理では板状 BMD が形成されるが、超高温 RTP ウェーハにおいては多面体が多く観察され、多面体 BMD の形成確率が RTP 後の ΔC_V に依存していることを明らかにしている。また、Si ウェーハの深さ方向において、深さ 100 ~ 150 μm 付近で BMD の成長が速いことを初めて見出している。これは、BMD の成長に伴って放出される I がウェーハの表面側およびバルク側へ拡散することによって、BMD の周囲に歪が生じ難いためと考察している。さらに、150 μm よりも深い領域では、BMD の成長が著しく抑制される実験結果を得ている。

第 5 章では、超高温 RTP による CZ-Si ウェーハのボイド欠陥消滅メカニズムについて研究した成果を述べている。酸素雰囲気下の RTP 実験において、加熱温度と保持時間の増加に応じて、パーティクル検査装置 Surfscan SP3 で検出されるサイズ 26 nm (公称値) 以上の Light Point Defect (LPD) 数の低下、すなわちボイド欠陥の消滅を観測している。従来、縦型拡散炉による 1200°C , 1 h 程度のアニール処理によるボイド消滅は、ボイドの内壁酸化膜が溶解した後に、 I がボイドを充填することで起こると考えられてきた。しかし、超高温 RTP の場合は従来のメカニズムでは実験事実を説明できないことから、新たに、ボイドの内壁酸化膜の溶解とボイドの収縮が同時に進行するメカニズムを提案している。このメカニズムにおいて、第 2 章で得られた I の過飽和度を用いて、Surfscan SP3 で検出される残留ボイド数を再現することに成功している。これらの結果から、超高温 RTP におけるボイド欠陥の消滅について、点欠陥濃度の観点から定量的に説明可能と述べている。

第 6 章では、本研究の成果を総括するとともに、今後の課題について言及している。

本研究によって、酸化性雰囲気下の超高温 RTP で生じる現象において、とくに点欠陥と格子欠陥の挙動を定量的に説明することができた。この成果により、今後、超高温 RTP 技術が半導体デバイス用の高品位な Si ウェーハの製造方法として広く使われる可能性を高めたと考える。

主業績

No.1	
論文題目	Point Defect Reaction in Silicon Wafers by Rapid Thermal Processing at More Than 1300℃ Using an Oxidation Ambient
著者名	H. Sudo, K. Nakamura, S. Maeda, H. Okamura, K. Izunome, and K. Sueoka
発表誌名	ECS J. Solid State Sci. Technol., 8 (2019) P35-P40

副業績

No.1	
論文題目	超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物の形態評価
著者名	須藤 治生, 中村 浩三, 前田 進, 岡村 秀幸, 末岡 浩治
発表誌名	(独) 日本学術振興会結晶加工と評価技術, 第 145 委員会, 第 159 回研究会 (2018) pp.23-27
No.2	
論文題目	
著者名	
発表誌名	

関連業績

No.1	
論文題目	迫りくる AI 時代に向けた半導体製造プロセスの今, 第 2 章 最近の半導体業界の動向に向けた半導体製造のポイント
著者名	須藤 治生, 永井 勇太, 泉妻 宏治
発表誌名	情報機構, (2019) pp.61-75
No.2	
論文題目	
著者名	
発表誌名	

論文審査結果の要旨

半導体デバイスの微細化と高性能化に伴って、基板となるシリコン (Si) ウェーハに対する品質要求が高まっている。例えば、スマートフォンなどの撮像用デバイスである Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) イメージセンサでは、フォトダイオード内に金属不純物などの準位に起因した発生・再結合の中心が存在すると、それを介してキャリアの発生・再結合の割合が増加し、暗電流と呼ばれる固定パターンノイズが生じる。このため、フォトダイオードを形成する Si ウェーハ表層に金属不純物が拡散しないように、金属不純物を Si ウェーハ内部で捕獲するゲッタリング能力が必要となっている。

最近、高品質な Si ウェーハの新しい製造方法として、酸化性雰囲気下で 1300°C 以上の超高温を用いた急速熱処理 (Rapid Thermal Process: RTP) が開発された。本論文では、この技術を超高温 RTP と呼ぶ。この技術の特長は、Si ウェーハ表層近傍に存在するボイド欠陥の効果的な消滅と、内部において金属不純物のゲッタリングサイトとなる酸素析出物 (Bulk Micro Defect: BMD) を誘発する原子空孔 (V) の残留を同時に達成できることである。これにより、Si ウェーハの表層は無欠陥化され、内部においてゲッタリングサイトとなる BMD を形成することができる。しかしながら、超高温 RTP 技術の研究は歴史が浅く、点欠陥と格子欠陥の消滅挙動について、十分な理解が得られていないのが現状である。

以上の技術背景から、本論文では、超高温 RTP が点欠陥と格子欠陥の挙動に与える影響に注目し、(1) 格子間 Si 原子 (I) の過飽和度の定量化、(2) V 起因で形成される BMD の形態、(3) ボイド欠陥の消滅メカニズムについて実験と数値シミュレーションを併用した研究を行っている。得られた主要な結果を以下に要約する。

1. 超高温 RTP 後に Si ウェーハ中に残留する V 濃度と BMD 密度の関係を与える実験式を導出し、 I の過飽和度を決定している。さらに、異なる温度領域における先行研究の結果を解析することにより、酸化によって生じる Si 結晶中の点欠陥反応は、900°C から 1350°C の広い温度範囲において一貫性があることを明らかにしている。
2. 1350°C の超高温 RTP ウェーハにおいて、1000°C 以下の酸素析出処理を施すと、通常の Si ウェーハとは異なり、板状と多面体の 2 種類の BMD が混在することを見出している。さらに、多面体 BMD の形成確率が RTP 後に残留する V 濃度に依存することを明らかにしている。
3. 超高温 RTP による Si ウェーハのボイド欠陥消滅メカニズムとして、新たに、ボイドの内壁酸化膜の溶解とボイドの収縮が同時に進行するメカニズムを提案している。さらに、このメカニズムを基に数値シミュレーションを行った結果、超高温 RTP 後に残留するボイドの個数を定量的に予測することに成功している。

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。