

博士学位論文

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

令和 3 年 3 月

須 藤 治 生

岡山県立大学大学院
情報系工学研究科

目次

第 1 章 序論

1. 1	本研究の背景.....	1
1. 1. 1	半導体デバイス用 Si ウェーハの製造方法.....	1
1. 1. 2	Si ウェーハ市場.....	4
1. 1. 3	先端の半導体デバイス用の Si ウェーハに要求される特性.....	5
1. 1. 4	CZ-Si ウェーハの酸素析出物 (BMD) とゲッタリング技術.....	7
1. 2	RTP による点欠陥制御技術.....	9
1. 2. 1	RTP 技術の歴史.....	9
1. 2. 2	酸化性雰囲気下の超高温 RTP 技術.....	11
1. 2. 3	超高温 RTP による酸素析出モデル.....	13
1. 2. 4	本研究に用いた RTP 装置の概略.....	15
1. 3	本論文の目的および構成.....	18

第 2 章 超高温 RTP による Si ウェーハ中の点欠陥反応に関する研究

2. 1	緒言.....	19
2. 2	実験方法.....	20
2. 2. 1	実験 1：アルゴン雰囲気下の RTP と点欠陥の 拡散シミュレーション.....	21
2. 2. 2	実験 2：酸化性雰囲気下の RTP と酸化膜の成長速度.....	22
2. 2. 3	赤外散乱 (IR) トモグラフィによる Si ウェーハ中の欠陥評価.....	24
2. 3.	実験結果.....	28
2. 3. 1	RTP ウェーハの析出 BMD 密度と残留空孔濃度の関係.....	28
2. 3. 2	酸化性雰囲気下の RTP による格子間 Si の過飽和度の推定.....	30
2. 4	OED、OSF 実験から導出した格子間 Si の過飽和度と $A(T)$	34

2.4.1	OED 実験で決定された格子間 Si の過飽和度と $A(T)$	35
2.4.2	OSF 実験で決定された格子間 Si の過飽和度と $A(T)$	35
2.4.3	3つの異なる実験 (RTP、OED、OSF) で決定された $A(T)$ の比較...	40
2.5	まとめ.....	41

第3章 超高温 RTP による窒素ドーピング CZ-Si ウェーハ中の空孔-酸素複合体の形成に関する研究

3.1	緒言.....	42
3.2	実験方法.....	44
3.3	実験結果.....	45
3.4	考察.....	48
3.4.1	窒素ドーピング CZ-Si ウェーハの RTP による空孔の残留モデル.....	48
3.4.2	VO 複合体、VN 複合体の結合エネルギーに関する第一原理計算....	49
3.5	まとめ.....	53

第4章 超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物 (BMD) の形態に関する研究

4.1	緒言.....	54
4.2	実験方法.....	55
4.2.1	超高温 RTP と析出熱処理条件.....	55
4.2.2	点欠陥の拡散シミュレーションモデルの改良.....	55
4.2.3	TEM による BMD 観察条件.....	56
4.3	実験結果.....	57
4.3.1	IR トモグラフィによる BMD 密度とサイズ評価結果.....	57
4.3.2	TEM による BMD 密度の評価結果.....	59
4.3.3	TEM による BMD 形態の観察結果.....	61

4.4	考察.....	63
4.4.1	一般的な CZ-Si ウェーハの BMD 形態.....	63
4.4.2	超高温 RTP ウェーハの BMD 形態.....	64
4.5	まとめ.....	67

第5章 超高温 RTP による CZ-Si ウェーハ中のボイド欠陥消滅に関する研究

5.1	緒言.....	68
5.2	RTP によるボイド消滅実験.....	71
5.3	ボイド消滅に関するシミュレーションモデル.....	73
5.3.1	ボイドに流入する点欠陥のフラックス.....	73
5.3.2	初期ボイドサイズ分布と、RTP 後の残留ボイドの検出条件.....	75
5.4	検討結果.....	77
5.5	まとめ.....	79

第6章 総括.....80

参考文献.....84

研究業績.....90

謝辞.....93

第1章 序論

本論文では、半導体デバイスに用いられるシリコン (Si) ウェーハの高品質化を目的として、1300°C 以上の超高温における急速熱処理 (Rapid Thermal Process (RTP)) を施した際の、Si ウェーハ内部における点欠陥と格子欠陥の挙動について研究した。本論文では、この技術を超高温 RTP と呼ぶことにする。第1章では、序論として、本研究の背景と、RTP による点欠陥の制御技術について、これまでの知見を述べる。さらに、本研究の主題である超高温 RTP 技術について説明したうえで、本論文の研究内容と構成を述べる。

1.1 本研究の背景

1.1.1 半導体デバイス用 Si ウェーハの製造方法

現在、Memory や Logic を代表とする半導体デバイスに用いられる単結晶 Si の製造には、主として Czochralski (CZ) 法が用いられている[1]。CZ 法とは、石英るつぼ内に多結晶 Si を充填し、熔融した後、単結晶シードを Si 融液に浸し、ゆっくりと引き上げる育成方法である。1970 年頃から CZ 法により製造された直径 (ϕ) 50 mm Si ウェーハが半導体デバイス用として使われ始め、現在では、 ϕ 300 mm Si ウェーハが主力製品となっている。

CZ 法で育成した単結晶 Si (以下、CZ-Si) は、図 1-1 に示すとおり、育成条件に依存して点欠陥挙動が影響を受け、結晶内部に形成される Grown-in 欠陥と呼ばれる欠陥の種類が変化する[2]。Grown-in 欠陥の種は、結晶の育成速度と固液界面近傍における結晶軸方向の温度勾配に依存し[3]、育成速度が大きい場合は原子空孔 (V) 優勢型の結晶となり、冷却中に V の凝集に起因したボイド欠陥と[4]、酸素析出核が形成される。逆に育成速度が小さい場合は、格子間 Si (I) 優勢型の結晶となり、I に起因した転位クラスターが形成される[4]。それらの境界には、Oxidation induced Stacking Faults (OSF) リン

グ領域と、ニュートラル領域が存在する。OSF リング領域は、高温で熱酸化すると積層欠陥が発生する領域である[5-8]。OSF は結晶育成時に形成されるサイズが大きい酸素析出核に起因する欠陥である。また、ニュートラル領域は V と I の濃度が同程度になる領域であり、**Grown-in** 欠陥の形成が極めて少ないという特長がある[9,10]。

現在の半導体デバイス用には、OSF リング領域を含む V 優勢型結晶、または、ニュートラル結晶が使われる。 V 優勢型結晶の場合、育成速度が大きいため生産性が高いが、半導体デバイスを形成するウェーハ表層の結晶品質を向上させる必要がある。そのため、縦型拡散炉によるアニール処理を施して **Grown-in** 欠陥を消滅させる[11-13]、あるいは、エピタキシャル法による高品位な単結晶 Si 膜の気相成長が行われている[14,15]。前者の Si ウェーハはアニールウェーハと呼ばれ、後者の Si ウェーハはエピタキシャルウェーハと呼ばれる。ニュートラル結晶には育成条件の精密な制御が要求されるが、表層の結晶性を改質する処理を必要としないため、製造コストが低いことが利点となる。このニュートラル結晶から製造された Si ウェーハは **Grown-in** 欠陥フリーウェーハと呼ばれる。

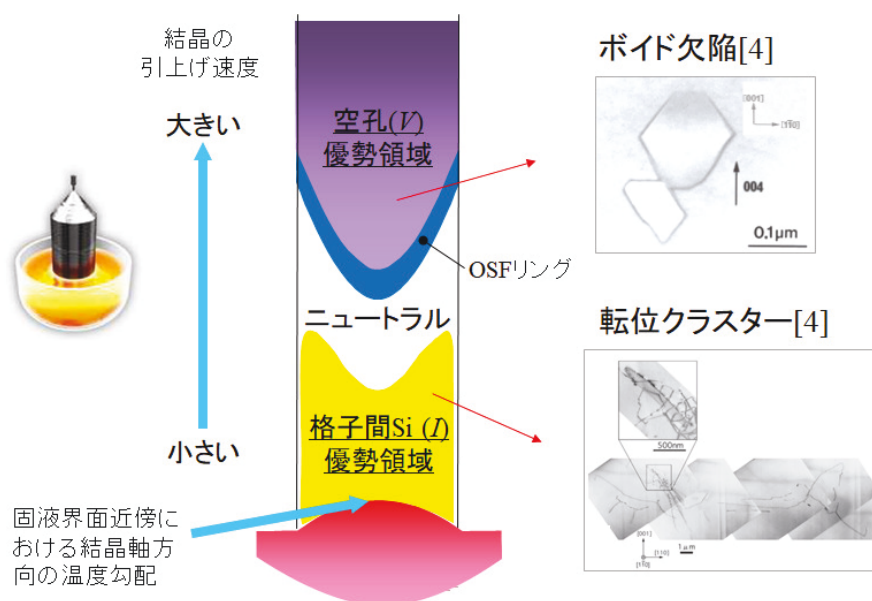


図 1-1 CZ 法により形成する **Grown-in** 欠陥の模式図[2]

図 1-2 に Si ウェーハの製造フローの概略を示す[16]。育成した CZ-Si インゴットの直径値は目標よりもやや大きいため、目標の直径値になるように外周研削し、ブロック単位に切断される。次に、スライシングして円盤状の基板とする。端面はベベリングにて面取りを行い、欠けやチッピングを防止する。その後、基板をラッピングして、スライシングで導入されたソーダ段差の除去と厚み修正を行う。ラッピングまでに基板の表裏面に導入された加工変質層は、化学エッチングによって除去される。そして、基板の表裏面および端面をポリッシングして鏡面に仕上げることで Si ウェーハが得られる。さらに、上述したように、Si ウェーハ表層の結晶品質を高めるため、必要に応じてアニール処理あるいはエピタキシャル成長が施される。最終的に、品質検査に合格した良品のみ、製品として梱包されて出荷される。なお、図 1-2 は Si ウェーハの基本的な製造フローを示したものであり、一つの工程を多段階で行ったり、工程の順番を入れ換えたりすることもある。

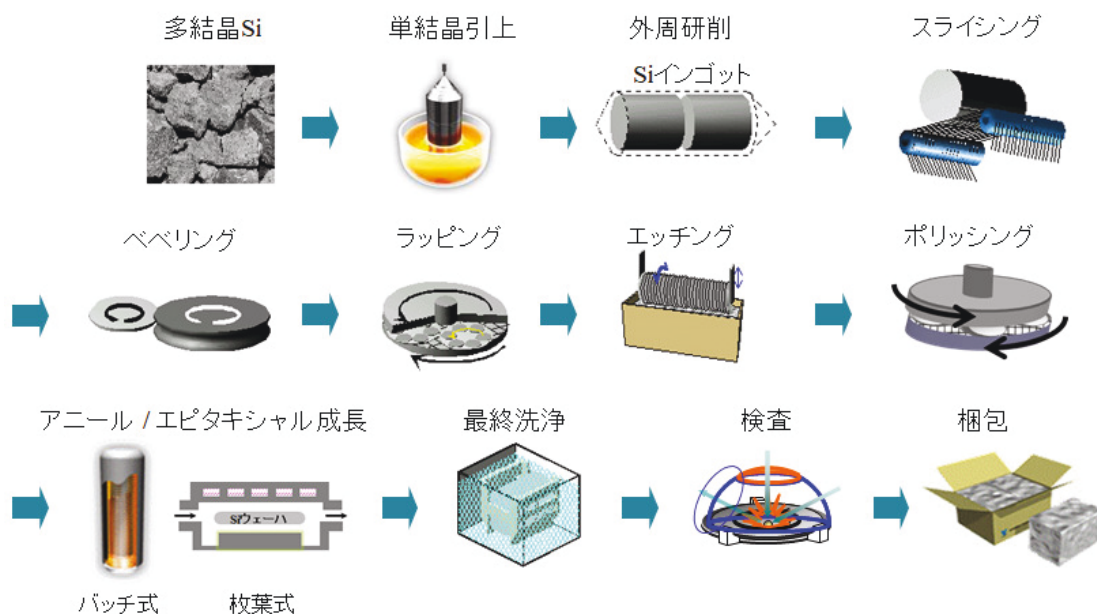


図 1-2 Si ウェーハの製造フローの概略[16]

1.1.2 Si ウェーハ市場

図 1-3 に、2007 年第 1 四半期 (1 Q) から 2019 年第 4 四半期 (4 Q) における $\phi 300$ mm Si ウェーハの月毎の出荷実績を示す[17]。Si ウェーハの出荷枚数は年率 3% ~ 5% で成長しており、2018 年 4 Q が 6,291 千枚/月で過去最大であった。Memory の在庫調整などの影響で一時的な変動はあるものの、IoT、5 G 時代では不可欠となる半導体デバイスの発展に追随するかたちで、Si ウェーハ市場は今後も成長し続けると予想されている。

Si ウェーハの種類は、エピタキシャルウェーハとポリッシュドウェーハに大別され、その比率は約 3 : 7 である。ポリッシュドウェーハとは、1.1.1 項で述べたニュートラル結晶から製造された Grown-in 欠陥フリーウェーハのことを主に指すが、アニールウェーハもポリッシュドウェーハに含まれている。装置メーカーや調査会社へのヒアリングを元に、半導体デバイスの種類毎に Si ウェーハの用途の内訳を推測したところ、Logic および CMOS Image Sensor (CIS) では主にエピタキシャルウェーハが使用され、Memory、Micro、および Analog では、主にポリッシュドウェーハが使用されていることが確認できた。この違いは、デバイスメーカーが、Si ウェーハ表層の品質を重視するか、コストを優先するかで生じている。

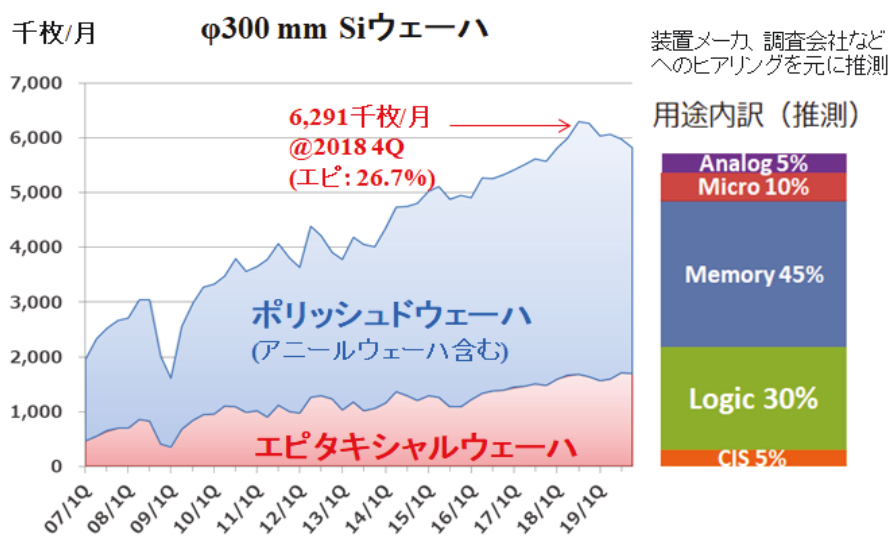


図 1-3 $\phi 300$ mm Si ウェーハの出荷実績[17]

1.1.3 先端の半導体デバイス用の Si ウェーハに要求される特性

近年、スマートフォンやデジタルカメラの性能は劇的に進化している。これらの撮像デバイスには CIS が使われており、ここでは CIS 用の Si ウェーハに要求される特性の一例について述べる。

図 1-4 に、埋め込みフォトダイオードの構造と、CIS で課題となる暗電流と呼ばれる固定パターンノイズの発生メカニズムを示す[18]。画素の主要構成要素は光を電子に変換するフォトダイオードと、そのダイオードの電位変化を検知するためのトランジスタである。図 1-4 (a) に示すように、フォトダイオードは界面準位の影響を受けないよう、近年では埋め込みフォトダイオード構造となっている。フォトダイオードは逆方向にバイアスされることで空乏層が形成され、深さ方向の電位分布は図 1-4 (b) に示すようになる。フォトダイオードに光が照射された時には、電子-正孔対が発生し、電子は空乏層内の電位の低い (+ 電位) 領域に集まり、正孔は空乏層外の p 型領域に放出される (図 1-4 (b) の光照射時)。逆に、光が照射されず、Si のバンドギャップ中にドーパント起因以外の準位がない理想的な場合は、フォトダイオードで発生再結合するキャリア対は熱励起したものに限られる。しかしながら、バンドギャップ中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 (トラップ準位 (E_t) と呼ぶ) が存在すると、その E_t を介してキャリア対の発生再結合割合が増加し、これが暗電流の原因となる (図 1-4 (b) の暗時)。とくに、光が無くても特定の画素が明るく見えるノイズは白傷と呼ばれる。

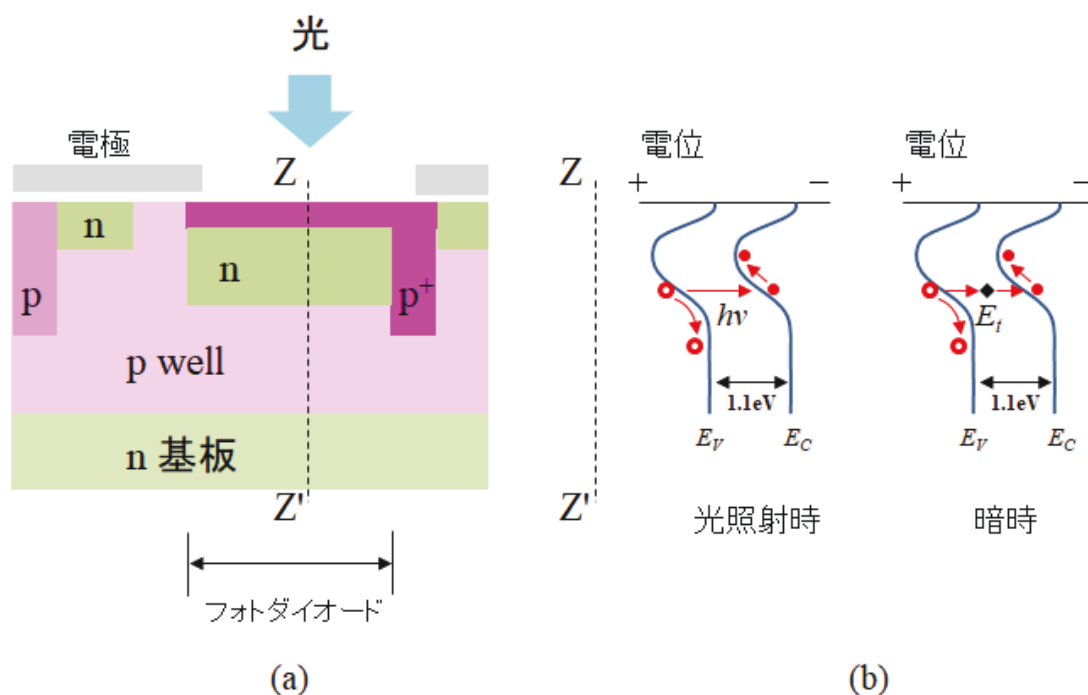
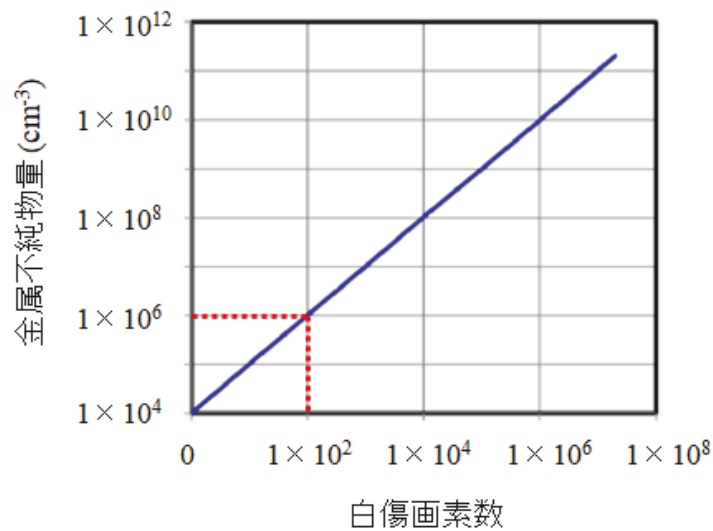


図 1-4 埋め込みフォトダイオードの構造と暗電流発生メカニズム[18]

金属不純物に対する敏感性が、フォトダイオードの空乏層の体積と 1 センサあたりの画素数に依存することを示す試算結果が報告されている[19]。最近のプロフェッショナルモデル一眼デジタルカメラを例にすると、図 1-5 に示すように、画素あたりの空乏層の体積を $5 \mu\text{m}^3$ とし、総画素数 2,000 万画素のうち 100 画素に金属不純物が 1 原子ずつ存在して特有の出力の白傷が生じるとすると、その金属不純物の Si 中の濃度は 10^6cm^{-3} に相当する[19]。この濃度レベルの金属不純物は、一般的に用いられる化学分析法では検出困難であるにもかかわらず、このような極微量の金属不純物もセンサ特性に影響を及ぼす。

以上のことから、Si ウェーハには金属不純物濃度の低減と表層の格子欠陥の低減が求められるとともに、金属不純物を特定サイトで捕獲するゲッタリング技術が必要とされ

ている。



空乏層体積 $5 \mu\text{m}^3$ 、画素数2,000万画素の場合

図 1-5 CIS フォトダイオード中の金属不純物量と白傷発生画素数の関係[19]

1.1.4 CZ-Si ウェーハの酸素析出物 (BMD) とゲッターリング技術

金属不純物のゲッターリング技術には、Extrinsic Gettering (EG) 法と、Intrinsic Gettering (IG) 法がある[20]。EG 法は、ウェーハの裏面に多結晶 Si 膜を堆積したり、機械的なダメージを付与して、ゲッターリングサイトを作り込む手法である。ただし、 $\phi 300 \text{ mm}$ Si ウェーハの場合はフラットネスの観点から表裏面を鏡面研磨するため、EG はあまり使われない。IG 法におけるゲッターリングサイトの代表は、Si ウェーハ中に形成される酸素析出物である。この酸素析出物は Bulk Micro Defect (BMD) と呼ばれる。

CZ-Si ウェーハに熱処理を付与すると、Grown-in の酸素析出核が Si ウェーハ中に固溶している酸素を吸収し、密度 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度の BMD が形成される。Si が SiO_2 になるとき、体積が約 2.21 倍になる。これによって、BMD は歪を伴うが、式(1-1)に示すように V を吸収するか、もしくは、 I を放出することによって歪緩和する。したがって、BMD 成長は、Si ウェーハ中の酸素濃度だけでは決まらず、周囲の点欠陥濃度の影響を

受ける[21]。



熱平衡を仮定すると、BMD の形態は界面エネルギーと歪エネルギーの和が最小となるように決まる[22]。その結果、BMD の形態は成長温度帯に依存することになる。

図 1-6 に、Transmission Electron Microscope (TEM) で観察された BMD 形態の例を示すが、1000°C 以下では板状、1100°C 以上では八面体となっている[23]。Si 結晶へのドーブ剤が高濃度であった場合など、点欠陥濃度に影響を与える因子があると、板状から八面体へと変化する温度帯が変わる[24,25]。

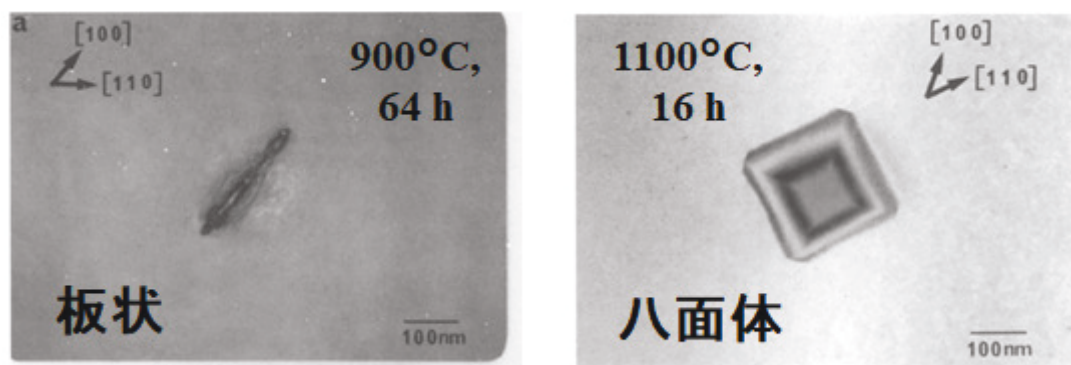


図 1-6 CZ-Si ウェーハ中に形成される BMD 形態[23]

BMD による金属不純物の IG 能は、1977 年に初めて報告された[26]。その後、表層は無欠陥 (Denuded Zone : DZ) 化され、かつ IG 能を有する Denuded Zone and Intrinsic Gettering Zone (DZ-IG) ウェーハとして実用化された[11]。それが現在のアニールウェーハである。

BMD による金属不純物のゲッタリングについて、Hoelzl ら[27]のニッケル (Ni) と銅 (Cu) のゲッタリング実験結果を Sueoka [28]が解析した結果を図 1-7 に示す。Ni と Cu のゲッタリングサイトへの析出が反応律速で進行し、そのゲッタリング効率 (ウェ

一ハ内部に捕獲された金属不純物の総量 / 初期汚染量) は BMD の表面積に依存することが明らかとされている[28]。BMD の総表面積を $4\pi NR^2 d_{\text{wafer}}$ (N : 密度、 R : 半径、 d_{wafer} : ウェーハの厚み) とすると、Ni、Cu とともに、およそ 1×10^{-3} を超えるとゲッターリング能が得られ始める。従って、ゲッターリング能を高めるためには、BMD の表面積を増やすことが必要である。その一方で、BMD はサイズが大きくなり過ぎると、それ自身が転位の発生源にもなる[29,30]。したがって、DZ-IG ウェーハの設計としては、微細な BMD を高密度に作り組むことが望ましいといえる。

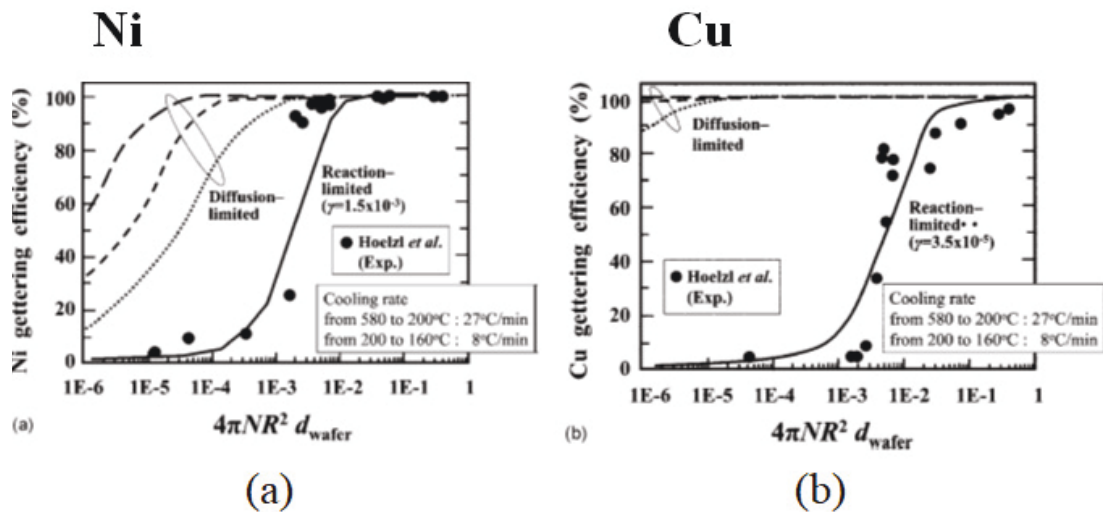


図 1-7 Ni と Cu のゲッターリング効率[28]

1.2 RTP による点欠陥制御技術

1.2.1 RTP の歴史

Si ウェーハに BMD を形成させる手段として、縦型拡散炉によるアニール処理以外に枚葉式の RTP が知られており、これまでに多くの研究報告がある[31-40]。RTP は、アニール処理とは違って Grown-in の酸素析出核を成長させるのではなく、急速熱処理にて Si ウェーハ内に V を注入し、急冷することによって高濃度の V を残留させる。これ

により、V 起因の酸素析出を誘発させる技術である。この RTP は、工業的には、IG 能
が得難い Grown-in 欠陥フリーウェーハに対して行われる。なお、RTP を施した Si ウェーハを RTP ウェーハと呼ぶ。

RTP ウェーハの酸素析出挙動は、RTP 条件に強く依存する。上記の研究報告のうち、
酸素析出に対する RTP の加熱温度と雰囲気の影響について、発表年順で表 1 に整理す
る。まず、1997 年に Falster ら[31,32]が初めて RTP 技術を発表した。Falster らの実験は、
RTP の加熱温度は 1100°C ~ 1250°C で、雰囲気は窒素である。Falster らはこの RTP 技術
を Magic DZ と名付け、現在、それは Si ウェーハの製品名 (MDZ™) にもなっている。
また、Falster らと同時期に同じ研究チームの Pagani ら[33]は、窒素雰囲気の方がアルゴ
ン雰囲気よりも RTP 後の酸素析出が促進することを報告した。その理由は、窒素の場
合、Si ウェーハ表面が熱窒化され、これによってアルゴンよりも多くの V を注入でき
るためである。続いて、Akatsuka ら[34]は、2001 年に加熱温度 1200°C ~ 1280°C におい
て、窒素、アルゴン、酸素の各雰囲気による実験結果を報告した。Akatsuka らの報告に
よると、窒素とアルゴンでは酸素析出は促進し、その影響は窒素 > アルゴンである。
この結果は、Pagani ら[33]の報告を再現している。一方、酸素の場合は、酸素析出が抑
制される。その理由は、酸素の場合、Si ウェーハ表面が酸化されて I の注入が起きるた
めに I 優勢となり、冷却後、V が残留しないためである。この報告の後、しばらく、酸
素雰囲気の場合は酸素析出が促進しないことが定説となっていた。ところが、Araki ら
[40]は、2013 年に RTP の加熱温度が 1300°C 以上の場合、酸素雰囲気であっても酸素析
出が誘発されることを見出した。さらに、この知見は Si ウェーハの新しい製造方法と
して利用できることも指摘した。次節において、この技術の詳細を述べる。なお、従来
の RTP と区別するため、本論文では、1300°C 以上の RTP を超高温 RTP と呼ぶ。

表 1-1 RTP の加熱温度および雰囲気と酸素析出の関係

筆頭報告者	発表年	RTP条件		酸素析出
		加熱温度	雰囲気	
Falster [31,32]	1997 2000	1100°C ~ 1250°C	窒素	促進
Pagani [33]	1997	1150°C ~ 1275°C	窒素、アルゴン	促進 窒素 > アルゴン
Akatsuka [34]	2001	1200°C ~ 1280°C	窒素、アルゴン 酸素	促進 窒素 > アルゴン 抑制
Araki [40]	2013	1250°C 1300°C ~ 1350°C	酸素 酸素	抑制 促進

1.2.2 酸化性雰囲気下の超高温 RTP 技術

これまでに、Araki ら[40-42]は酸化性雰囲気下の超高温 RTP 技術について発表している。図 1-8 は、超高温 RTP により、CZ-Si ウェーハ中の点欠陥と格子欠陥の挙動に与える影響をイメージした模式図である。この技術を用いると、V 優勢の CZ-Si ウェーハに存在する Grown-in 欠陥が僅か数十秒で消滅して表層が無欠陥化されるだけでなく、バルク部には高濃度の V を残留させることができる。そして、超高温 RTP 後に析出熱処理を付与すると、残留 V に起因する微細な BMD が形成され、DZ-IG 構造を有する Si ウェーハが得られる。この技術の新規性は、酸化性雰囲気下、1300°C 以上の RTP では、ボイド欠陥の効果的な消滅と、酸素析出を誘発する V の残留が同時に起きることを見出した点にある。さらに、工業的には、比較的安価で生産性が高い V 優勢型結晶を使用できる利点がある。

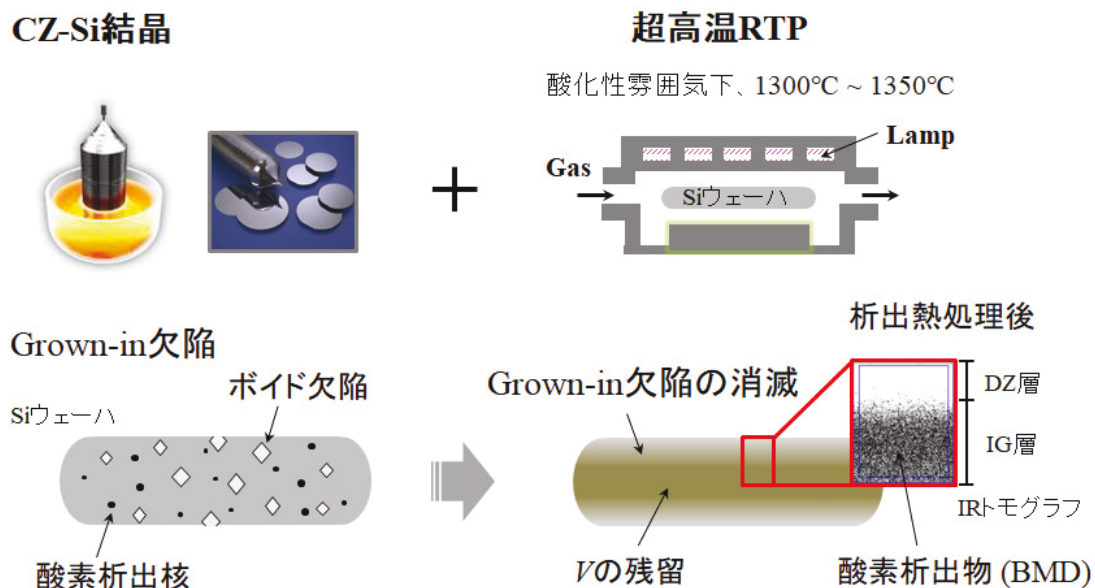


図 1-8 超高温 RTP が点欠陥と格子欠陥に与える影響の模式図

図 1-9 に、φ300 mm CZ-Si ウェーハにおける酸素析出の RTP 加熱温度依存性を示す [43]。Si ウェーハ中の酸素濃度は $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値)、窒素濃度は $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ である。RTP 条件は、酸素雰囲気、加熱温度での保持時間は 30 s、冷却速度は 120°C s^{-1} である。RTP 後の析出熱処理は、 780°C , 3 h + 1000°C , 16 h であり、赤外散乱 (IR) トモグラフィ (MO441, Raytex 社製) を用いて BMD の析出状態を評価した。これより、まず RTP の加熱温度が $1100^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ の場合、温度の上昇とともに BMD 密度が減少した。この結果は、CZ-Si 育成時に形成された Grown-in 酸素析出核が RTP によって消滅する挙動を観測していると考えられ、先行研究[34]の結果とも傾向が一致している。一方、RTP の加熱温度が $1300^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ の超高温になると、 1250°C までの傾向と大きく変わり、バルク部において BMD が高密度に析出した。これは、超高温 RTP で Si ウェーハ中に生じる点欠陥の挙動に関与した新たな酸素析出核の発生によるものと考えられる。これまで、酸素雰囲気下の RTP では、酸素析出は“抑制”されるという

ことが定説であったが、Araki らの報告により、1300°C 以上の超高温では、酸素雰囲気下であっても酸素析出が“促進”されることが明らかとなった。

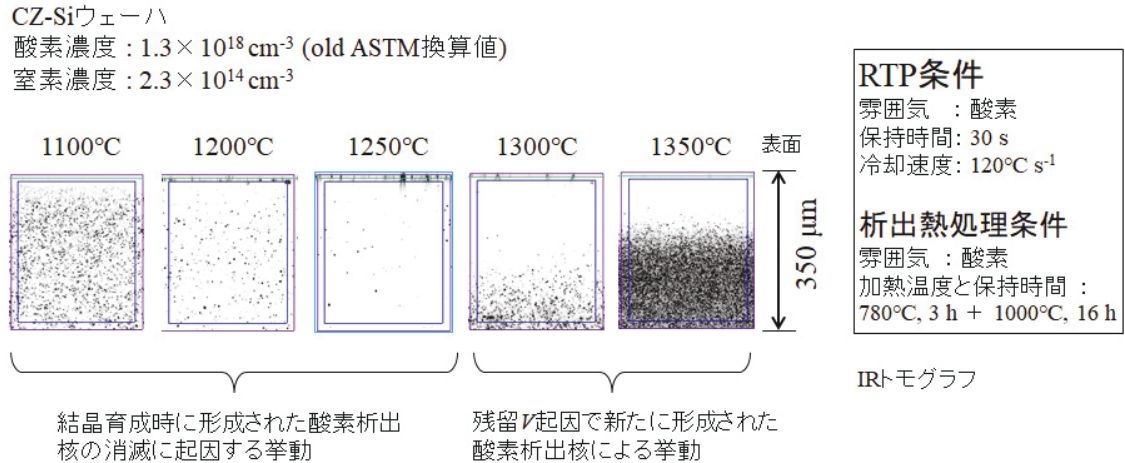


図 1-9 酸素析出の RTP 加熱温度依存性[43]

1.2.3 超高温 RTP による酸素析出モデル

超高温 RTP による Si ウェーハの酸素析出現象について、中村[44]は、Taniguchi ら[45]が提案した酸化における点欠陥反応モデルを用いて検討した。RTP の加熱温度と Si ウェーハ中の点欠陥濃度の関係について、中村[44]の検討結果を図 1-10 に示す。図中の C_I^{eq} と C_V^{eq} は、それぞれ I と、 V の熱平衡濃度を表し、 C_I と C_V は酸素雰囲気下の RTP の加熱保持終了時における I と V の濃度を表している。これら I と V の濃度のバランスは、点欠陥の質量作用則 ($C_I C_V = C_I^{eq} C_V^{eq}$) が定常的に成り立っていると仮定している[46]。酸化の場合、Si ウェーハの表面が酸化されると、 SiO_2 / Si 界面で引張応力が発生する。その応力を緩和するために界面において I が発生し、その一部が Si ウェーハ内部に拡散する[45]。これによって、 I が過飽和となる。その際、低温、かつ、Si 酸化膜の成長速度 (この影響は図示されていない) が大きいほど、 I の過飽和度 (熱平衡濃度に対

する余剰比率) が増える。RTP の冷却過程において、点欠陥は対消滅および外方拡散により濃度低下するが、低温域の RTP の場合、Si ウェーハ中に I が優勢に残る。この場合、析出熱処理を施しても新たな BMD は形成されない。しかし、RTP 温度が高くなると I の過飽和度が低下し、1300°C 付近で C_I と C_V が同程度になる。さらに、1300°C 以上では、 I は過飽和 ($C_I > C_I^{eq}$) であるが、濃度の絶対値としては V が優勢 ($C_V > C_I$) という極めて特長的な状態に変化する。この場合、析出熱処理を施すと V 起因で新たな BMD が形成される。このように、点欠陥挙動の解析によって、酸素雰囲気下の超高温 RTP で生じる現象が定性的に説明されている。

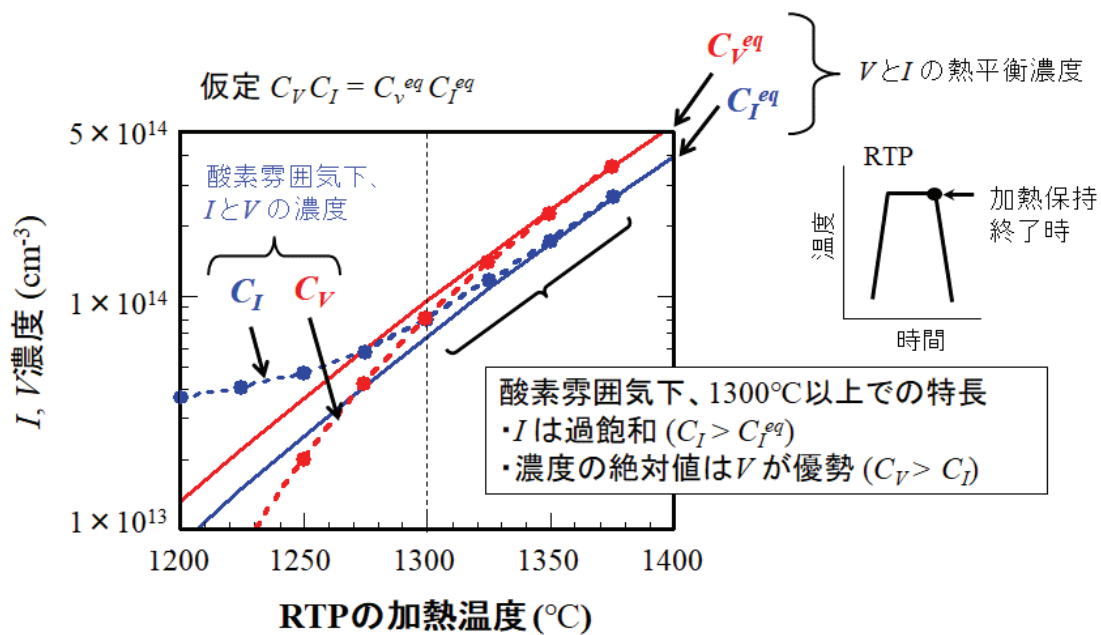


図 1-10 RTP の加熱温度と Si ウェーハ中の点欠陥濃度の関係[44]

1.2.4 本研究に用いた RTP 装置の概略

RTP は、半導体産業において、様々な用途に用いられている。例えば、ドーパントの活性化、イオン注入後のダメージ回復、酸化膜や窒化膜形成、メタルリフローなどであるが、前節で述べたように、Si ウェーハ中の格子欠陥の消滅や点欠陥の制御にも利用されている。RTP は文字どおり、Si ウェーハを急速熱処理するプロセスであり、縦型拡散炉によるバッチ式のアニール処理とは違って、ウェーハを一枚毎に数分で処理する。

図 1-11 に、本研究で用いた RTP 装置の断面概略図を示す。チャンバの筐体材質は、SUS316L が主体であるが、加熱される Si ウェーハ周辺は高純度石英ガラスで構成されている。チャンバ内に搬送されたウェーハは、一旦、リフトピンに受け渡される。その後、ウェーハは、サセプタ（図示していない）に載置され、マグネトローターで回転する。プロセスガスは、給気ラインから導入され、チャンバ内は所定の圧力にコントロールされる。そして、上部に配置されている約 400 本のタングステンハロゲンランプによって、Si ウェーハは加熱される。ウェーハの下部には、リフレクタープレートと、7 本のパイロメーターが配置されている。ウェーハ裏面から放射される赤外線放射量をパイロメーターがリアルタイムに計測し、ウェーハの温度が決定される。その際、狙いの温度に対する差異がランプ出力にフィードバックされ、温度補正が自動で行われる。リフレクタープレートの役割は、ウェーハ裏面から放射される赤外線を反射させてウェーハを効率よく加熱することである。

なお、本研究において用いた RTP 装置は、一般的に市販されている装置であるが、メーカーの標準仕様ではなく、高温仕様のパーツに変更することによって、1300℃以上の加熱処理を可能としている。

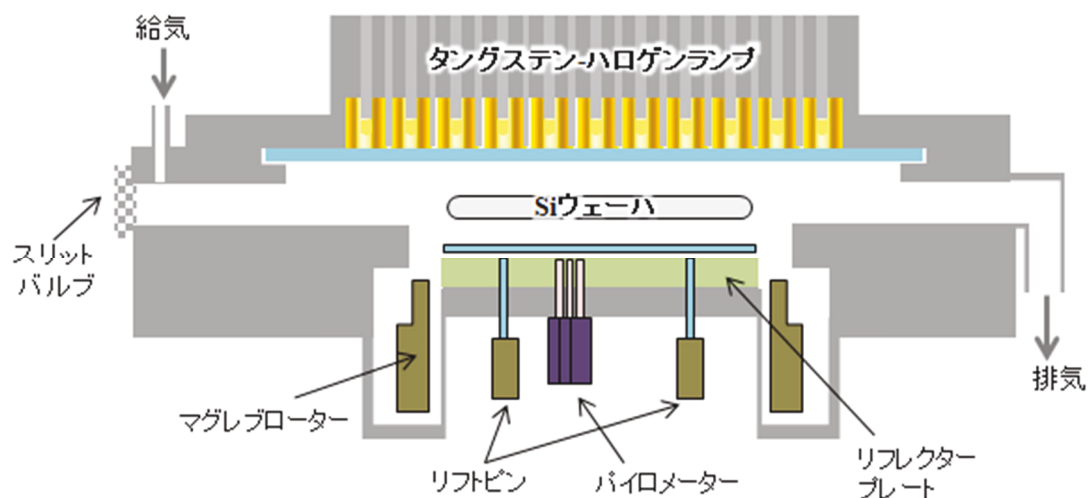


図 1-11 本研究に用いた RTP 装置の断面概略図

RTP では、Si ウェーハ面内の品質にばらつき無く、熱応力に起因した転位の発生を防止する必要がある。そのため、ウェーハの面内温度分布を均一に制御することが極めて重要となる。これを実現するには、ランプ出力の自動制御のみでは不十分であるため、ウェーハ表面に形成される膜厚などを参考にして、パイロメーターによる計測温度をオフセットする。例えば、酸素を導入しながら Si ウェーハを加熱すると、ウェーハ表面に酸化膜が形成される。酸化膜は、酸素の濃度が一定であれば、ウェーハの表面温度に依存する。このため、ウェーハ表面に形成される酸化膜厚分布を計測することによって、Si ウェーハの実際の面内温度情報を間接的に知ることができる。

図 1-12 に、1350°C の RTP 後における Si ウェーハの表面酸化膜厚を分光エリプソメータ (GES-5E, SOPRA 社製) で測定した結果を示す。温度オフセット調整前は、面内平均値に対して $\pm 2 \text{ \AA}$ の膜厚ばらつきがあるが、調整後は $\pm 1 \text{ \AA}$ のばらつきへ改善される。1350°C の場合、1°C の変化で膜厚は約 1 \AA 変化するため、ウェーハ面内の温度ばらつきは 1349°C ~ 1351°C と推定され、面内均一性の高い処理が実現できる。

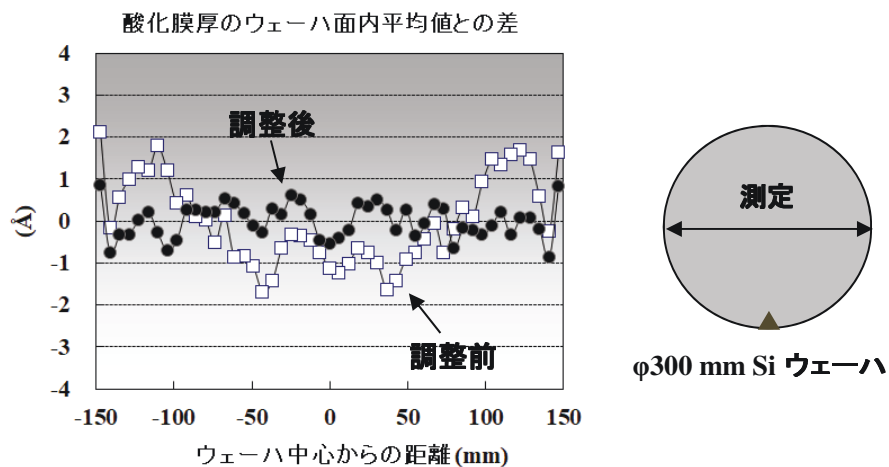


図 1-12 酸素雰囲気下、1350°Cの RTP 後の Si ウェーハ表面酸化膜厚分布
(温度オフセット調整前後の比較)

図 1-13 に、本論文に記載の実験で適用した基礎となる RTP 条件を示す。昇温速度は、 $75^{\circ}\text{C s}^{-1} \sim 25^{\circ}\text{C s}^{-1}$ の範囲で温度上昇につれて段階的に小さくした。加熱温度は最大 1350°C 、保持時間は最大 30 s、冷却速度は最大 $120^{\circ}\text{C s}^{-1}$ とした。

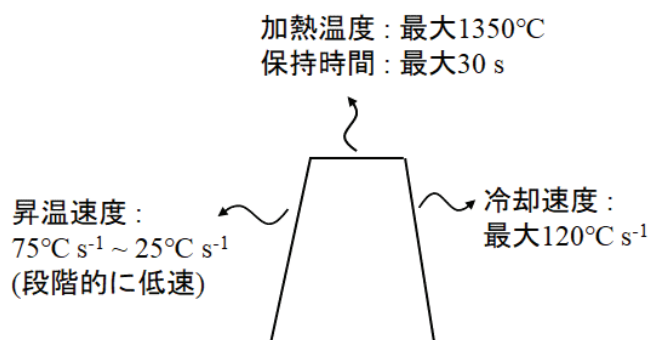


図 1-13 本論文に記載の実験で適用した基礎となる RTP 条件

1.3 本論文の目的および構成

超高温 RTP は、高品質な半導体用 Si ウェーハの製造方法として、今後、広く利用されると期待される。しかしながら、その研究の歴史は浅く、点欠陥挙動の定量的な議論や、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。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) 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。以下、各章の内容を整理する。

第 2 章では、加熱温度と酸素分圧を変化させた超高温 RTP ウェーハにおいて、バルク部に形成される BMD の密度を IR トモグラフで測定し、各 RTP で残留した V 濃度を定量的に推定する。さらに、その結果を用いて I の過飽和度を決定し、 I の過飽和度を酸化膜の成長速度と温度の関数で記述する。

第 3 章では、窒素ドーパの CZ-Si ウェーハを用いた超高温 RTP ウェーハにおいて、残留 V の形態を Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) で評価し、窒素ドーパによる酸素析出の促進メカニズムについて考察する。

第 4 章では、超高温 RTP ウェーハに形成される BMD の形態を TEM で観察し、残留 V 起因の BMD 形成メカニズムについて考察する。

第 5 章では、超高温 RTP で CZ-Si ウェーハ中のボイド欠陥が消滅する過程について、第 2 章で決定した I の過飽和度を用いて説明する。

第 6 章では、本論文の研究成果を総括する。

第2章 超高温 RTP による Si ウェーハ中の点欠陥反応に関する研究

2.1 緒言

第1章で述べたように、Araki ら[40-42]および Maeda ら[43]の報告によって、酸化性雰囲気下、1300°C以上の超高温 RTP が CZ-Si ウェーハの内部構造を DZ-IG とするために極めて効果的であることが示された。この技術を工業的に発展させるためには、酸化における Si ウェーハ中の点欠陥反応を定量的に明らかにする必要がある。

まず、酸化が誘発する現象について述べる。Si 結晶を酸化すると、格子間を移動するリンやボロンの拡散速度が増大することが知られている。この現象は Oxidation Enhanced Diffusion (OED) と呼ばれる[47,48]。また、酸化によって誘起される積層欠陥が第1章で説明した OSF である[5-8]。これらの現象は、表面酸化膜と Si の界面で発生する過剰な格子間 Si (I) の挙動に起因している。これらの現象に関する先行研究により、酸化における点欠陥反応の代表的なモデルが式(2-1)として報告されている[8,48]。

$$\frac{C_I - C_I^{eq}}{C_I^{eq}} = A(T) \left(\frac{dX_0}{dt} \right)^{0.4}. \quad \dots \quad (2-1)$$

ここで、 C_I は I の濃度、 C_I^{eq} は I の熱平衡濃度である。左辺の $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ は I の過飽和度を意味する。 $A(T)$ は温度 (T) に依存する定数で、 dX_0 / dt は Si 表面酸化膜の成長速度である。式(2-1)は、 I の過飽和度が酸化膜の成長速度の 0.4 乗に比例するというモデルに立脚している。

本研究では、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ため、BMD 析出実験と点欠陥の拡散シミュレーションを行った。さらに、得られた I の過飽和度を式(2-1)で記述し、RTP、OED、および OSF の3つの異なる実験から決定されるそれぞれの $A(T)$ を比較することで、酸化における点欠陥反応が温度に

依存せずに一貫性を持つかどうかを調査した。この研究手順を図 2-1 に示し、その詳細を次節で説明する。

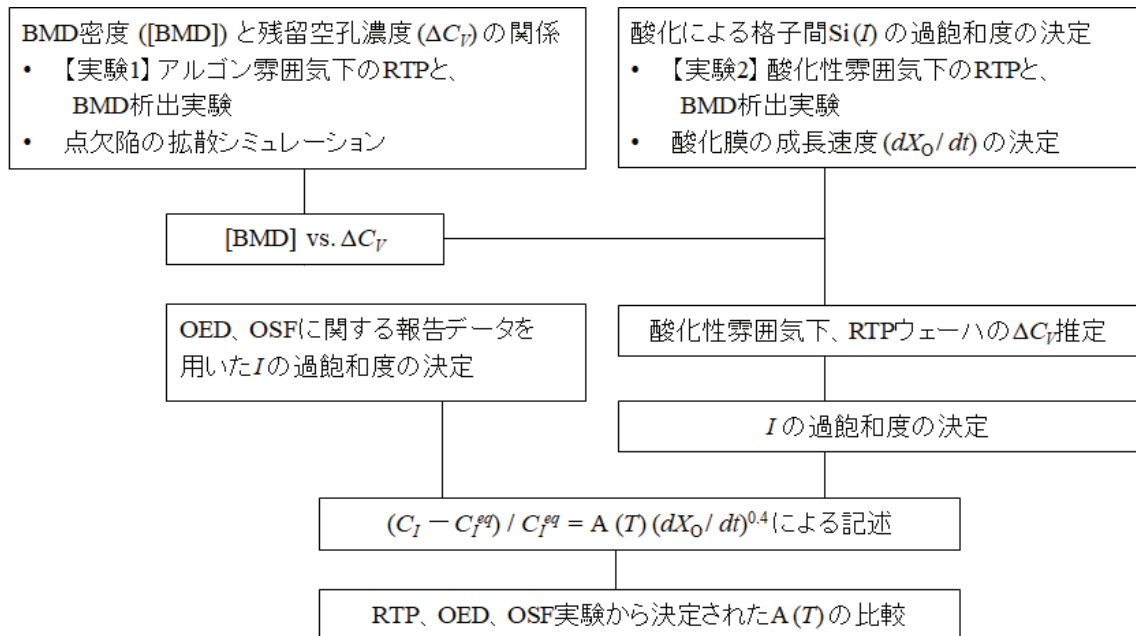


図 2-1 点欠陥反応の一貫性を調査する研究手順

2.2 実験方法

RTP ウェーハで析出する BMD 密度 ([BMD]) は、RTP 後に残留する原子空孔 (V) の濃度 (C_V) に依存するが、 C_V は RTP で発生する C_I によって変化する[32,34,38]。したがって、様々な加熱温度と酸素分圧条件下で RTP された Si ウェーハの[BMD]を評価することにより、各 RTP 条件に対応する C_V と C_I を決定することができる。本研究では、超高温 RTP における I の過飽和度を定量的に決定するため、2.2.1 項と、2.2.2 項に示す 2 つの RTP 実験を行った。なお、実験には、φ300 mm、結晶面方位(001)、ボロンドープの CZ-Si ウェーハを用いた。Si ウェーハ中のボロン濃度は $9.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度は $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値) である。

2.2.1 実験1：アルゴン雰囲気下の RTP と点欠陥の拡散シミュレーション

実験1の目的は、RTP ウェーハの[BMD]と、点欠陥の拡散シミュレーションにより推定した RTP 後の残留 C_V との関係を明らかにすることである。実験1の RTP 条件を表2-1に整理する。この実験のポイントは、RTP 中のウェーハ表面における点欠陥濃度を熱平衡濃度として扱うことができるように、不活性ガスであるアルゴンを使用したことである。この場合、酸化が起きないため、表面からの I の導入が無く、点欠陥濃度の推定が容易になる。さらに、2.2.3 項で述べるが、IR トモグラフによる[BMD]の検出範囲が $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であるため、[BMD]がこの範囲に収まるように RTP の加熱温度を 1250°C および 1275°C とし、冷却速度を $25^\circ\text{C s}^{-1} \sim 120^\circ\text{C s}^{-1}$ とした。BMD の析出熱処理は、市販の縦型熱処理炉を用い、酸素雰囲気下、 780°C , 3 h + 1000°C , 16 h (以下、2 step 熱処理) とした。2 step 熱処理は、ウェーハ中の[BMD]を評価するために用いられる一般的な熱処理条件である (例えば Ref. [38])。初段の 780°C , 3 h で BMD の核発生が促進され、後段の 1000°C , 16 h でそれが検出可能なサイズに成長するため、[BMD]をほぼ正確に評価することができる。

表 2-1 実験1の RTP 条件

加熱温度 ($^\circ\text{C}$)	保持時間 (s)	冷却速度 ($^\circ\text{C s}^{-1}$)	雰囲気
1250	15	25, 50, 120	アルゴン
1275	15	25, 120	アルゴン

次に、表 2-1 に対応する RTP 後の残留 C_V について、点欠陥の拡散シミュレーションにより推定した。考慮した拡散種は、 V 、 I 、および酸素 (O) である。 V と O の複合体である VO_2 および VO は、 V とは相互作用せず孤立していると仮定した[49]。アルゴンは不活性ガスなので、ウェーハ表面の境界条件として、 V と I は熱平衡濃度、 O は濃度 0 (ゼロ) とした。加えて、ウェーハ厚み方向の中央は対称境界とした。ウェーハ深さ

方向の C_V と C_I は、対消滅・対発生速度を考慮して式(2-2)で与えた。

$$\frac{\partial C_{V,I}}{\partial t} = D_{V,I} \frac{\partial^2 C_{V,I}}{\partial Z^2} - K_{VI} (C_V C_I - C_V^{eq} C_I^{eq}). \quad \dots (2-2)$$

ここで、 C_V^{eq} は V の熱平衡濃度である[50]。 D_V と D_I はそれぞれ V と I の拡散係数であり[50]、 Z は表面からの深さである。 K_{VI} は V と I の対消滅・発生における反応速度定数であり、式(2-3)で与えられる。

$$K_{VI} = 4\pi a_c (D_V + D_I) \exp\left(-\frac{\Delta G_{VI}}{k_B T}\right). \quad \dots (2-3)$$

ここで、 a_c は V と I の対消滅が起きる捕獲半径であり、 ΔG_{VI} は反応障壁、 k_B はボルツマン定数である。本シミュレーションでは、Kissinger ら[38]の報告にしたがって a_c を 0.543 nm とし、 ΔG_{VI} を 0 (ゼロ) とした。また、RTP 後の残留 C_V は、 VO_2 、および VO を考慮して推定した。 VO_2 および VO の濃度 (C_{VO_2} および C_{VO}) は式(2-4)と式(2-5)で与えられる[49]。

$$C_{VO_2} = \left(\frac{C_V}{C_V^{eq}}\right) \left(\frac{C_O^2}{\rho}\right) \exp\left(-\frac{0.39\text{eV}}{k_B T}\right), \quad \dots (2-4)$$

$$C_{VO} = (C_V C_{VO_2})^{1/2}. \quad \dots (2-5)$$

ここで、 C_O は酸素濃度で $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値) であり、シミュレーションでは $0.78 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (ASTM F121-89 換算値) に変換して用いた。 ρ は Si の密度 ($5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) である。 C_{VO_2} と C_{VO} は C_V にしたがって変化し、合計の空孔濃度 (C_{Vtotal}) は式(2-6)で計算できる。さらに、残留空孔濃度 (ΔC_V) は式(2-7)で計算できる。

$$C_{Vtotal} = C_V + C_{VO_2} + C_{VO}, \quad \dots (2-6)$$

$$\Delta C_V = C_{Vtotal} - C_I. \quad \dots (2-7)$$

点欠陥の外方拡散が影響しない深さ方向のウェーハ中央部において、 V と I は対消滅

により同じ濃度だけ低下する。詳細は後述するが、式(2-7)において得られる ΔC_V は、RTP の加熱保持終了時 (冷却過程直前) における C_{Vtotal} と C_I の差に等しくなる。

2.2.2 実験 2：酸化性雰囲気下の RTP と酸化膜の成長速度

実験 2 の目的は、酸化性雰囲気下、超高温 RTP における Si ウェーハ中の I の過飽和度を決定することである。実験 2 の RTP 条件を表 2-2 に整理する。加熱温度を 1275°C ~ 1350°C とし、酸素分圧をアルゴンによる希釈により、3% ~ 100% に調整した。冷却速度は RTP 条件とは無関係に 120°C s⁻¹ とした。そして、RTP 後に 2 step 熱処理を施し、実験 1 と同じ方法で[BMD]を評価した。

表 2-2 実験 2 の RTP 条件

加熱温度 (°C)	保持時間 (s)	冷却速度 (°C s ⁻¹)	酸素分圧 (%)
1275	30	120	10, 30
1300	30	120	3, 10, 20, 50
1325	15	120	10, 50, 100
1350	15	120	50, 100

さらに、酸素雰囲気下の RTP によってウェーハ表面に形成される酸化膜の成長速度 (dX_O / dt) を、式(2-8) ~ (2-10)に示す Deal-Grove モデルを使って決定した[51]。

$$\frac{dX_O}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_L} + \frac{2X_O}{K_P}}, \quad \dots \quad (2-8)$$

$$K_L = 629 P_{O_2}^{0.6} \exp\left(-\frac{0.54 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (\text{\AA s}^{-1}), \quad \dots \quad (2-9)$$

$$K_P = 1.01 \times 10^{11} P_{O_2}^{0.6} \exp\left(-\frac{2.35 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (\text{\AA}^2 \text{ s}^{-1}). \quad \dots \quad (2-10)$$

ここで、 X_O は酸化膜の厚さであり、 K_L は Linear rate constant、 K_P は parabolic rate constant、

P_{O_2} は RTP の酸素分圧である。酸化膜の成長速度は、加熱温度を $1150^{\circ}\text{C} \sim 1375^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧をアルゴン希釈により、 $2\% \sim 100\%$ としてウェーハを RTP し、 X_0 を分光エリプソメータ (GES-5E, SOPRA 社製) で測定した。そして、 K_L 、 K_p を式 (2-9) と (2-10) に決定した。

2.2.3 赤外散乱 (IR) トモグラフによる Si ウェーハ中の欠陥評価

本項では、本研究に用いた赤外散乱 (IR) トモグラフ法について説明する。Si ウェーハ中に存在する BMD やボイド欠陥を評価する主要な手法として、IR トモグラフ法が用いられている[52-54]。図 2-2 に、IR トモグラフ法の原理を示す。測定対象となる Si ウェーハを劈開し、表面から赤外線レーザーを入射して、ウェーハ内に存在する欠陥起因の散乱光を断面から検出する。この測定法は 90° 散乱法と呼ばれ、高感度で、かつ深さ方向の欠陥密度分布を得ることができる。Si の場合、通常、波長 $1.064\ \mu\text{m}$ の YAG レーザーを使い、レーザー径を $\phi 10\ \mu\text{m}$ 程度に集光してウェーハに入射する。基板抵抗が $5\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高濃度ドープウェーハ以外であれば、レーザーはウェーハの表面から深さ $300\ \mu\text{m}$ 以上透過する。

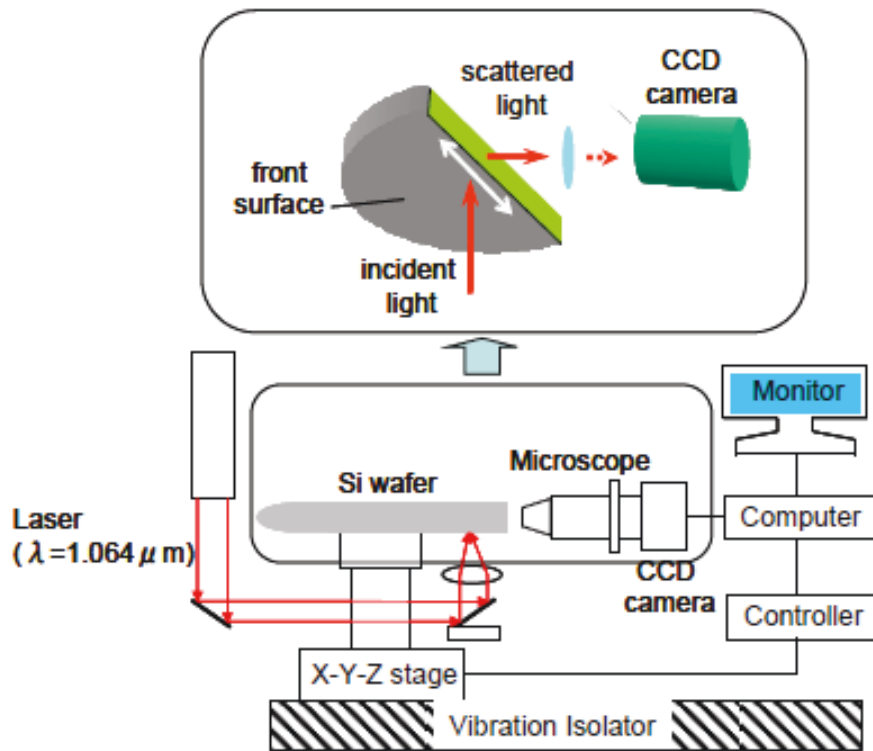


図 2-2 IR トモグラフィ法の原理

ウェーハ内に存在する欠陥の散乱光強度は、式(2-11)で表される[52]。

$$I_s \propto \left(\frac{1}{4\pi\lambda^2} \right)^2 \cdot [(\epsilon_d - \epsilon_{Si}) V_d]^2 \cdot I_0 \cdot \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-11)$$

ここで、 I_s は散乱光強度、 I_0 は入射光強度、 λ は波長、 ϵ_d は欠陥の誘電率、 ϵ_{Si} はSiの誘電率、 V_d は欠陥の体積である。欠陥とSiの誘電率の差で散乱光が得られるため、BMDやボイド欠陥は観察されるが、通常、転位や積層欠陥は観察されない。90°散乱法は、深さ方向の欠陥密度分布の評価には適しているが、ウェーハの表面近傍数 μm に関しては、入射光が劈開面のウェーハ端で散乱するため観察が困難である。90°散乱法以外に、全反射角入射法、および Brewster 角入射法があり、これらの方法は表面近傍の欠陥観察が可能である。本研究では、90°散乱法を用いて BMD やボイド欠陥を評価した。

IR トモグラフでは、欠陥密度の測定に加えて、個々の欠陥の散乱光強度から欠陥サイズを推定することができる。式(2-11)より、散乱光強度は欠陥体積 V_d の 2 乗に比例する。欠陥を半径 r の球体として仮定すると、 $V_d = 4\pi r^3/3$ 、すなわち、散乱光強度は半径 r の 6 乗に比例する。なお、欠陥サイズが波長 λ に対して十分小さい ($r < 0.1\lambda$) 場合、欠陥の形状が散乱光強度に与える影響は無視できるほど小さい[55]。式(2-11)を簡略化して欠陥サイズを D_d (nm) とした場合、式(2-11)は式(2-12)および(2-13)となる。

$$I_s = B' \cdot D_d^6, \quad \dots \quad (2-12)$$

$$D_d = B \cdot I_s^{1/6}. \quad \dots \quad (2-13)$$

式(2-13)より、換算係数 B を得れば、IR トモグラフ法で測定された散乱光強度から、個々の欠陥のサイズを推定することが可能となる。本研究においては、以下に説明する評価により決定した換算係数を適用した。

換算係数 B を決定するにあたり、1200°C, 1 h の熱処理を施した $\phi 300$ mm のアニールウェーハに対して IR トモグラフ (MO-441, Raytex 社製) を用いて BMD の散乱光強度を測定し、TEM を用いて BMD サイズを評価した。BMD サイズについて、Si 結晶中に含まれる酸素濃度 ($1.09 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1.31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値)) と、窒素濃度 ($2.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 3.22 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) を変化させることで、様々な水準のウェーハを用意した。図 2-3 に、IR トモグラフによる BMD 散乱像と、TEM による BMD の観察結果の代表例を示す。IR トモグラフ測定に用いた YAG レーザーは、レーザー出力が 100 mW であり、レーザー径が $\phi 10 \mu\text{m}$ である。図 2-3 (a) にウェーハ断面の BMD 散乱像を示すが、ここで黒い点が BMD である。各々の試料の散乱光強度は、表面から深さ $100 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 内に存在する BMD の散乱光強度の平均値とした。TEM による欠陥のサイズ評価は、IR トモグラフによる BMD 測定後の試料をイオンミリング法で薄厚化し、深さ $100 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ に存在する BMD を $\langle 110 \rangle$ 方向から観察することで行った。図 2-3 (b) に示すとおり、TEM で観察された BMD は正八面体に近い多面体をなしている。

この BMD のサイズ D_d を図 2-3 (c) に示すように定義した。

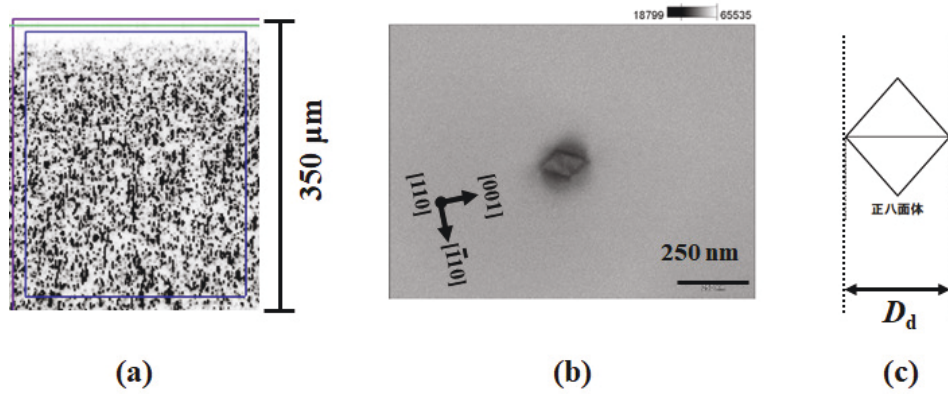


図 2-3 (a) IR トモグラフィで評価した BMD 散乱像、(b) TEM による BMD 観察像、(c) BMD サイズ D_d の定義

図 2-4 に、TEM で評価された欠陥サイズ D_d と、IR トモグラフィで評価された BMD の平均散乱光強度 I_s との関係を示す。この結果から、式(2-14)に示す相関式が得られた。

$$D_d = 15 \cdot I_s^{1/6}. \quad \dots (2-14)$$

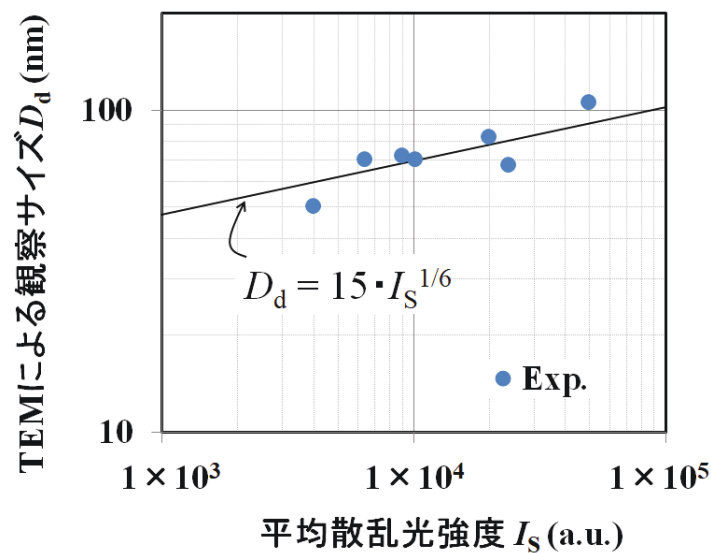


図 2-4 TEM で観察した BMD サイズ D_d と、IR トモグラフィで評価した平均散乱光強度 I_s との関係

本論文で扱う格子欠陥である BMD とボイドのサイズは、式(2-4)を用いて決定した。なお、ノイズによる誤検出を防ぐため、欠陥による散乱光強度の信頼性範囲を $300 \sim 67,000$ と決めている。したがって、サイズの下限値は 39 nm 、上限値は 95 nm である。また、欠陥密度は、 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ に近づくと密度は飽和し、測定値の信頼性が低下する。これは、個々の欠陥の散乱光が重なり合うためである。この理由から、IR トモグラフィで測定した欠陥密度の上限値を $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ と定めた。

2.3. 実験結果

2.3.1 RTP ウェーハの析出 BMD 密度と残留空孔濃度の関係

図 2-5 に、実験 1 で得られたアルゴン雰囲気下で RTP したウェーハの 2 step 熱処理後における深さ方向の[BMD]を示す。[BMD]は RTP 条件で明確な違いがあり、加熱温度が高く、冷却速度が大きいほど高密度であった。この傾向は、Akatsuka ら[34]の実験結果と一致しており、[BMD]は RTP 後の ΔC_V に依存していると考えられる。

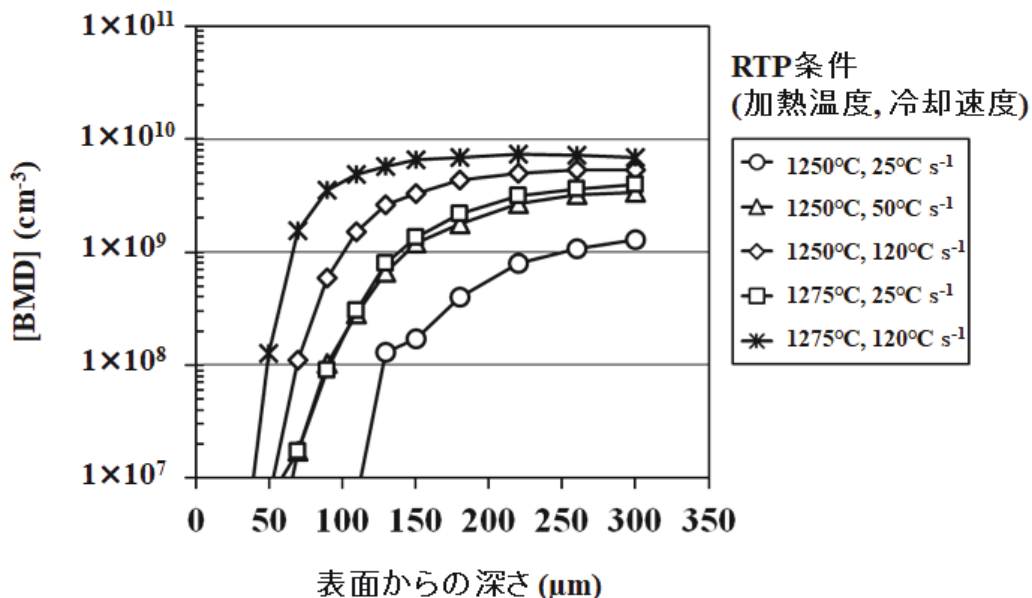


図 2-5 アルゴン雰囲気下で RTP したウェーハの 2 step 熱処理後における深さ方向の[BMD]

図 2-6 に、RTP 後における深さ方向の ΔC_V のシミュレーション結果を示す。アルゴン雰囲気下の RTP では、点欠陥濃度は熱平衡になっていると考えられる。このため、 C_V は C_I よりも高く V 優勢となる[44]。 ΔC_V がウェーハ表面に向かって濃度低下している理由は、RTP の冷却過程における点欠陥の外方拡散のためであるが、ウェーハ中央部 (例えば深さ 300 μm) ではその影響がほとんど及んでいないことがわかる。

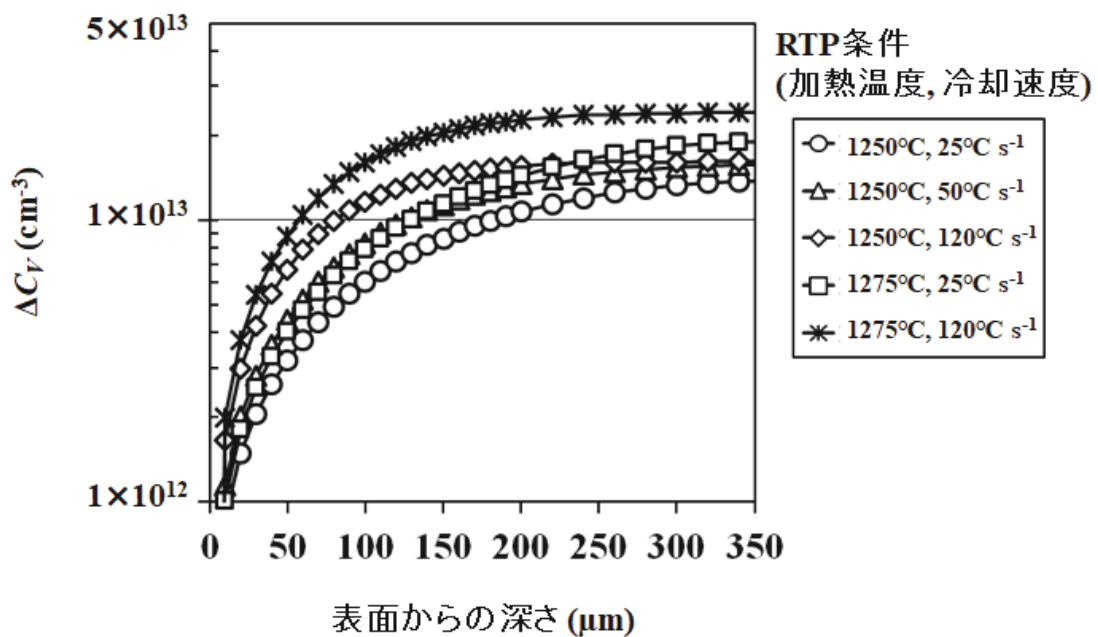


図 2-6 RTP 後における深さ方向の ΔC_V のシミュレーション結果

図 2-7 に、RTP ウェーハの[BMD]と、 ΔC_V の関係を示す。図 2-5 に示す深さ方向の[BMD]に対応する図 2-6 に示す ΔC_V のシミュレーション値を抽出して、両者の相関を評価した。その結果、[BMD]と ΔC_V の間には、式(2-15)で示す関係が認められた。

$$[\text{BMD}] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4. \quad \dots (2-15)$$

これより、[BMD]は ΔC_V の 4 乗に比例することになるが、類似の先行研究においても、[BMD]が ΔC_V の 3 ~ 4 乗に比例する報告がある[32,38]。

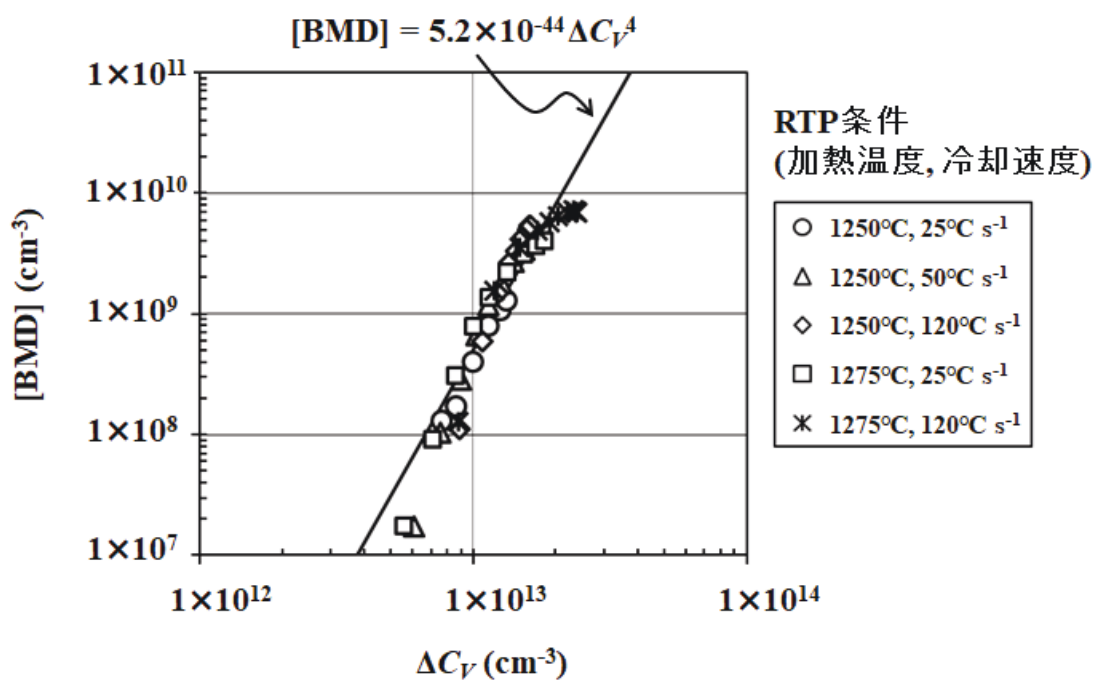


図 2-7 RTP ウェーハの[BMD]と ΔC_V の関係

2.3.2 酸化性雰囲気下の RTP による格子間 Si の過飽和度の推定

図 2-8 に、実験 2 で得られた酸化性雰囲気下で RTP したウェーハの 2 step 熱処理後における深さ方向の[BMD]を示す。RTP の加熱温度が低く、酸素分圧が高い条件で[BMD]は低くなり、1275°C, 30 s, 30%、1300°C, 30 s, 50%、および 1325°C, 15 s, 100%の 3 条件においては、BMD はほとんど検出されなかった。

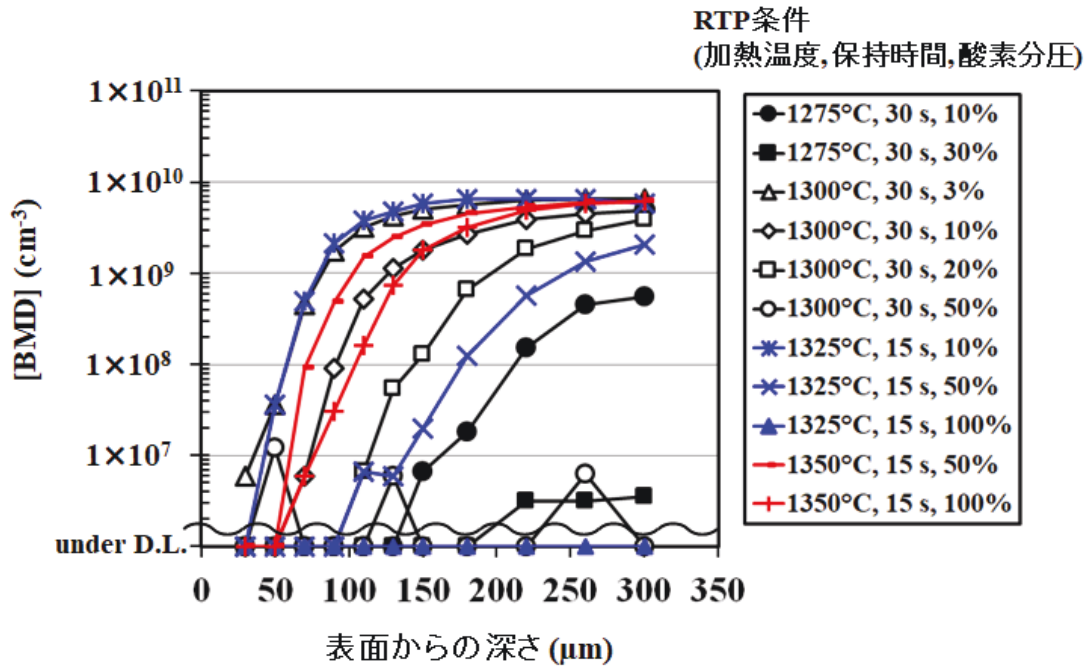


図 2-8 酸化性雰囲気下で RTP したウェーハの 2 step 熱処理後における深さ方向の[BMD]

図 2-9 に、図 2-8 のデータの深さ 300 μm における[BMD]の酸素分圧依存性を示す。代表的な実験プロットには、IR トモグラフィで測定したウェーハ断面の BMD 像を併せて示す。1275°C ~ 1325°C の範囲において、酸素分圧の増大とともに[BMD]が低下するのは、ウェーハ表面から導入される I の量が酸化膜の成長速度に依存して変化するためである。これに対し、1350°C の BMD 析出挙動は 1275°C ~ 1325°C のそれと全く異なり、酸素分圧が 100%でも 10^9 cm^{-3} オーダーの[BMD]が観測された。これは、中村[44]が報告しているように、酸化によって I は過飽和になるが、濃度の絶対値としては V の方が優勢であるためである。なお、右軸には ΔC_V を示しているが、各々の RTP 条件に対応する ΔC_V は式(2-15)を用いて推定できる。

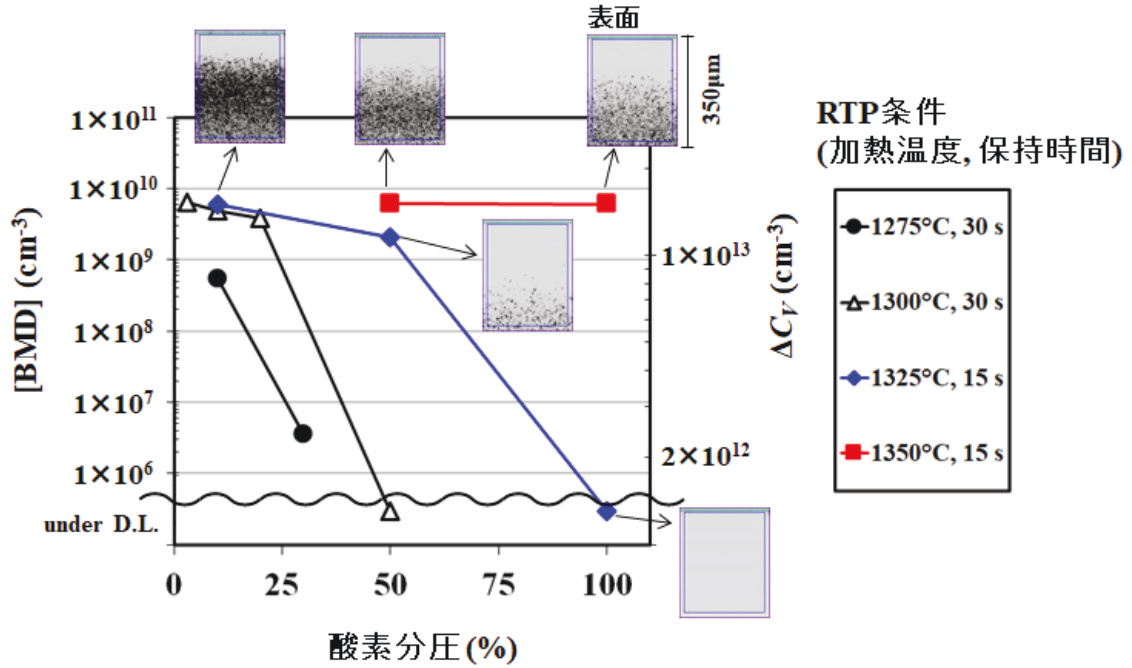


図 2-9 深さ 300 μm の[BMD]における RTP の酸素分圧依存性

次に、推定した ΔC_V から I の過飽和度を決定する手順について説明する。表面から 300 μm の深部においては、RTP の冷却過程で点欠陥の外方拡散の影響はほとんど及ばないため、 V と I は対消滅によって同じ濃度だけ低下する。したがって、図 2-10 に示すように、 ΔC_V は RTP の加熱保持終了時 (冷却過程直前) における $C_{V\text{total}}$ と C_I との差に等しい。また、式(2-16)に示す点欠陥の質量作用則が成立している[46]。

$$C_V^{eq} C_I^{eq} = C_V C_I. \quad \dots (2-16)$$

ここで C_V^{eq} と C_I^{eq} は V と I の熱平衡濃度であり、これらは報告値がある[50]。式(2-16)において、仮に C_I を決めると C_V は自動的に決まり、 C_{V02} と C_{V0} は式(2-4)と(2-5)から導出できるため $C_{V\text{total}}$ が決定できる。この手順にしたがって、試行錯誤で深さ 300 μm における ΔC_V に一致する C_I を決定する。そして、決定した各 RTP 条件の C_I を式(2-1)に適用することによって $A(T)$ を導出することができる。

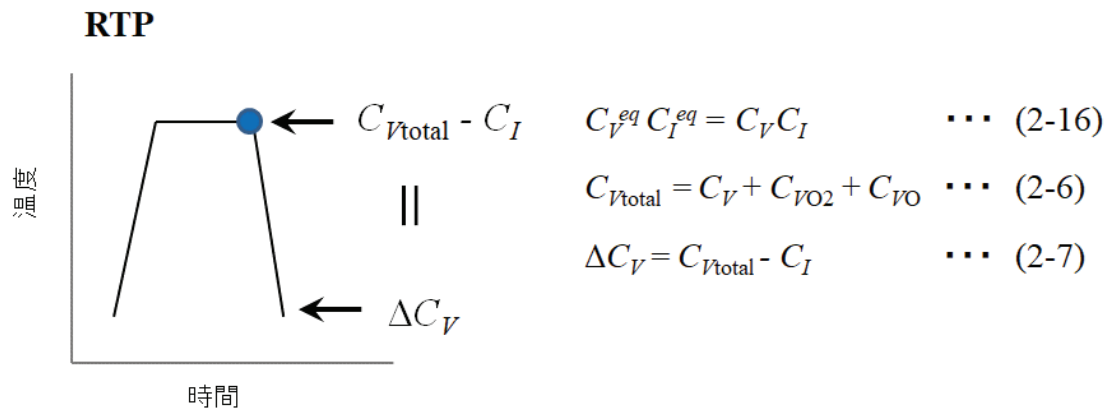


図 2-10 ΔC_V と RTP 加熱保持終了時における $C_{Vtotal} - C_I$ の関係

表 2-3 に、各 RTP 条件の dX_O/dt 、深さ 300 μm の[BMD]、 C_I/C_I^{eq} 、および $A(T)$ をまとめると、ここで、1275°C, 30 s, 30%、1300°C, 30 s, 50%、および 1325°C, 15 s, 100% の 3 条件に関しては、[BMD]が検出下限以下であるか、またはそれに近いほど低くて測定値の信頼性が乏しいため、点欠陥濃度の定量解析からデータを除外した。

表 2-3 各 RTP 条件における dX_O/dt 、[BMD]、 ΔC_V 、 C_I/C_I^{eq} 、および $A(T)$

加熱温度 (°C)	保持時間 (s)	酸素分圧 (%)	dX_O/dt ($\mu\text{m h}^{-1}$)	深さ300 μm の [BMD] ($\times 10^9 \text{ cm}^{-3}$)	ΔC_V ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)	C_I/C_I^{eq}	$A(T)$
1275	30	10	0.57	0.52	1.02	1.148	0.19
1300	30	3	0.37	6.47	1.88	1.111	0.16
1300	30	10	0.64	4.95	1.76	1.119	0.14
1300	30	20	0.85	3.86	1.65	1.126	0.13
1325	15	10	0.81	5.88	1.83	1.142	0.15
1325	15	50	1.66	2.10	1.42	1.160	0.13
1350	15	50	1.85	6.24	1.86	1.155	0.12
1350	15	100	2.46	6.18	1.86	1.156	0.11

図 2-11 に、RTP 実験における I の過飽和度 $((C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq})$ と、酸化膜の成長速度 (dX_O / dt) の関係を示す。 I の過飽和度は、酸化膜の成長速度が大きいほど増大するが、熱処理温度が高くなるにつれて低下する。その理由は、温度の上昇に伴い酸化膜の粘性が低下し、 I の導入量に影響を与える酸化膜と Si 界面での引張応力が緩和されるためと考えられる。

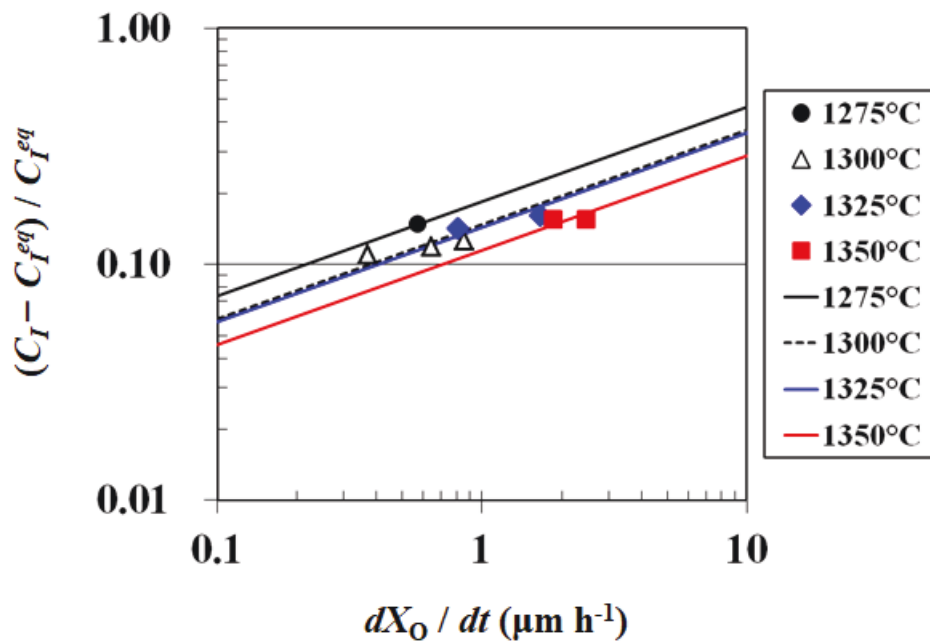


図 2-11 RTP 実験における $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ と dX_O / dt の関係

2.4 OED、OSF 実験から導出した格子間 Si の過飽和度と $A(T)$

前節までの研究結果を用いて酸化性雰囲気下の RTP による I の過飽和度を決定し、式(2-1)から $A(T)$ を導出した。ここで、点欠陥反応が温度に依存せず一貫性があるかどうかを明らかにするため、酸化によって誘発される OED、および OSF に関する過去の報告データを利用して、 I の過飽和度と $A(T)$ を導出し、RTP 実験で得られた $A(T)$ と比較した。

2.4.1 OED 実験で決定された格子間 Si の過飽和度と $A(T)$

Si 結晶中のリンやボロンの拡散速度は、酸化によって導入される過剰な I によって増大する。Dunham ら[47,48]は、Si 結晶の酸化領域 (D) と非酸化領域 (D_0) とで、リンの拡散定数をそれぞれ調査した。彼らは $D = (C_I / C_I^{eq}) D_0$ 、つまり、 $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq} = (D - D_0) / D_0$ とし、 I の過飽和度はリンの拡散速度の増加分であると仮定した。さらに、900°C、1000°C、および 1150°C の OED 実験データから、 I の過飽和度と酸化膜の成長速度との関係を図 2-12 に示すように報告した[48]。

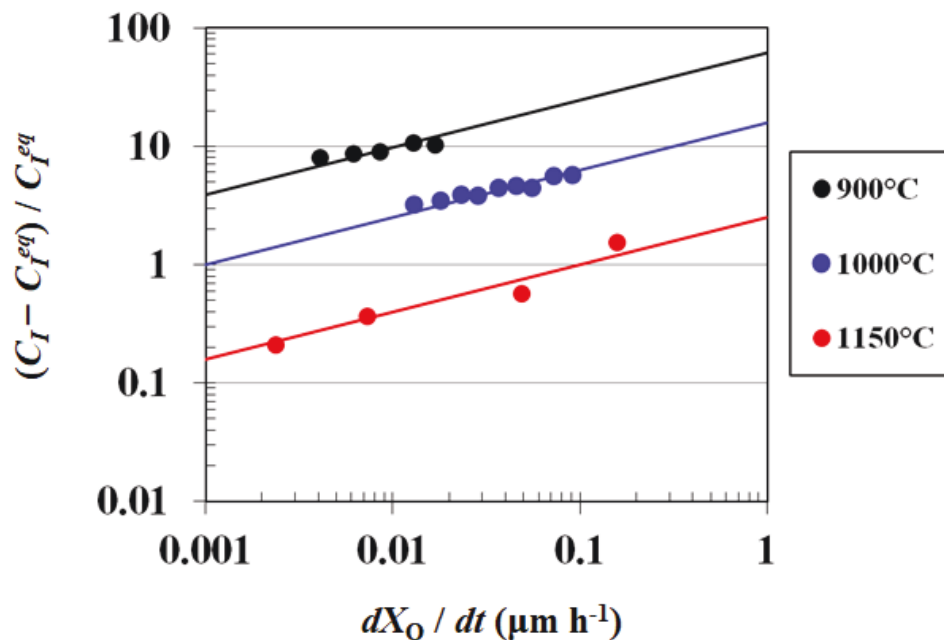


図 2-12 OED 実験における $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ と dX_O / dt の関係[48]

2.4.2 OSF 実験で決定された格子間 Si の過飽和度と $A(T)$

酸化によって導入される I が凝集することで OSF が形成される。Hu [6]、Murarka [7]、および Lin ら[8]は、酸化における OSF の成長挙動について調査した。Lin ら[8]は、図

2-13 に示すように酸素分圧 100%の酸化処理で形成される OSF の大きさと、酸化時間との関係について報告している。1050°C ~ 1150°C の場合、OSF は酸化時間の増加に伴って成長する。一方、1200°C ~ 1230°C の場合では、酸化時間に依存して OSF が成長から収縮に転ずる。この現象は *retro-growth* と呼ばれ、*I* の過飽和度が OSF 成長の臨界値以下の場合に起きる。

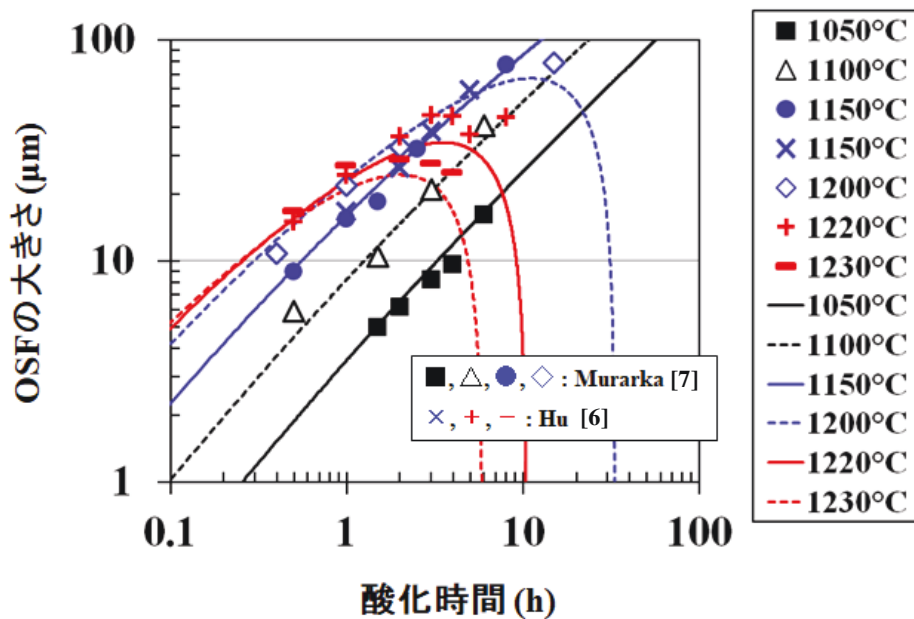


図 2-13 酸素分圧 100%の酸化処理で形成される OSF の大きさと酸化時間との関係[8]。 図中のラインは後述する式(2-21)から導出。

OSF の成長に関して、OSF の大きさが酸化温度と酸化時間に依存することは良く知られているが、それらのデータから *I* の過飽和度と酸化膜の成長速度の関係を示す報告は見当たらない。そこで、図 2-13 の報告データを利用して、*I* の過飽和度を導出することを試みた。Leroy [56]によると、OSF の成長速度は、式(2-17)で与えられる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\pi D_I}{N_o \ln\left(\frac{r_o}{b}\right)} (C_I - C_I^{cri}). \quad \dots \quad (2-17)$$

ここで、 R は OSF の半径、 N_o は(111)面での I の面密度 ($N_o = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)、 b は OSF を構成する転位のバーガースベクトルの大きさ (0.314 nm)、 r_o は転位の周囲の拡散影響半径である。 C_I^{cri} は OSF 成長に関する I の臨界濃度であり、 $C_I > C_I^{cri}$ のとき OSF は成長し、 $C_I < C_I^{cri}$ のとき OSF は収縮する。OSF の retro-growth は、 $C_I < C_I^{cri}$ に対応する。したがって、retro-growth は酸化温度が高く、時間が長いときに起きる。これは、酸化時間の増加に伴って酸化膜厚が増大すると、酸化膜の成長速度が低下するためである。式(2-17)の半径 R を直径 L に直して、 $S(T) = 4\pi / N_o \ln(r_o / b)$ 、 $\alpha_I = (C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ 、 $\alpha_I^{cri} = (C_I^{cri} - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ とすると式(2-18)が得られる。

$$\frac{dL}{dt} = S(T) D_I C_I^{eq} (\alpha_I - \alpha_I^{cri}) . \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-18)$$

$D_I C_I^{eq}$ は、式(2-19)のように報告されている[57]。

$$D_I C_I^{eq} = 1.49 \times 10^{26} \exp\left(-\frac{4.95 \text{ eV}}{k_B T}\right) (\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-1}) . \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-19)$$

これより、 $S(T)$ と α_I^{cri} が決まれば、 α_I を以下のように導出できる。Tan ら[58]は α_I^{cri} を式(2-20)のように報告している。

$$\alpha_I^{cri} = \frac{\gamma_{SF}}{k_B T} . \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-20)$$

ここで、 γ_{SF} は積層欠陥のエネルギーで 0.026 eV/atom である。式(2-18)は、式(2-1)と(2-20)を用いて式(2-21)に変換できる。

$$\frac{dL}{dt} = S(T) D_I C_I^{eq} \left(A(T) \left(\frac{dX_o}{dt} \right)^{0.4} - \frac{\gamma_{SF}}{k_B T} \right) . \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-21)$$

次に、Hu [6]、Murarka [7]、および Shiraki [59] の OSF 成長に関する報告データを使い、OSF の成長速度 (dL/dt) と、酸化膜の成長速度 (dX_o/dt) の 0.4 乗との関係を図 2-14 に整理した。ここで dX_o/dt は、Deal-Grove モデルを用いて決定している。

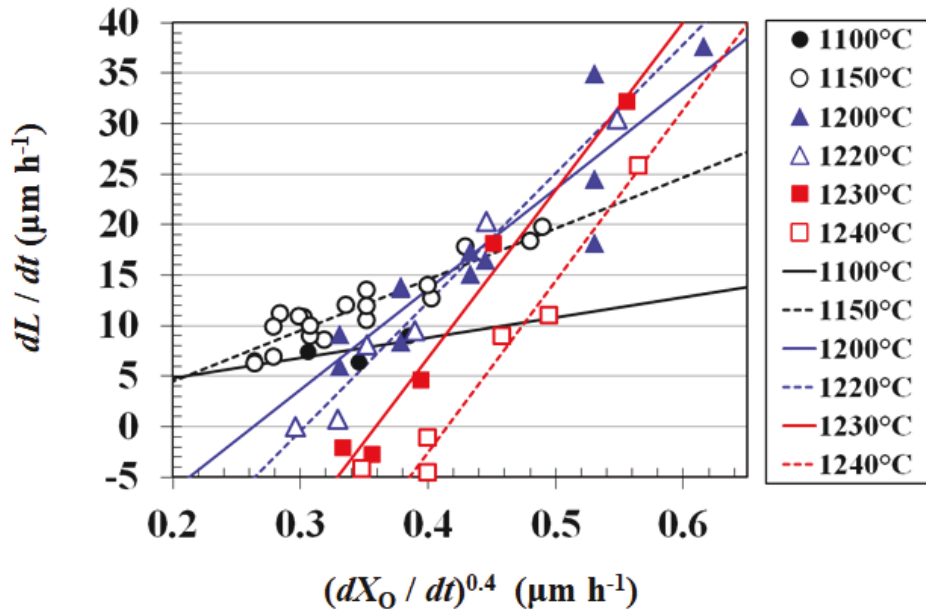


図 2-14 OSF の成長速度 (dL/dt) と、酸化膜の成長速度 (dX_o/dt) の 0.4 乗との関係

式(2-21)は $dL/dt = 0$ の場合に式(2-22)が成立し、図 2-14 より $dL/dt = 0$ に対応する $(dX_o/dt)^{0.4}$ の値がわかるため、 $A(T)$ を決定することができる。

$$A(T) \left(\frac{dX_o}{dt} \right)^{0.4} = \frac{\gamma_{SF}}{k_B T} . \quad \dots (2-22)$$

さらに、式(2-21)から各酸化温度の $S(T)$ を求め、アレニウスプロットにより式(2-23)の近似式を得た。

$$S(T) = 1.53 \times 10^{-13} \exp \left(-\frac{0.56 \text{ eV}}{k_B T} \right) \quad (\text{cm}^2) . \quad \dots (2-23)$$

このようにして得られた $S(T)$ を使って、式(2-18)から I の過飽和度 (α_i) を導出した。

図 2-15 に、OSF 実験データから得られた I の過飽和度と酸化膜の成長速度との関係を示す。なお、OED と OSF の実験データから決定された $A(T)$ を表 2-4 にまとめた。

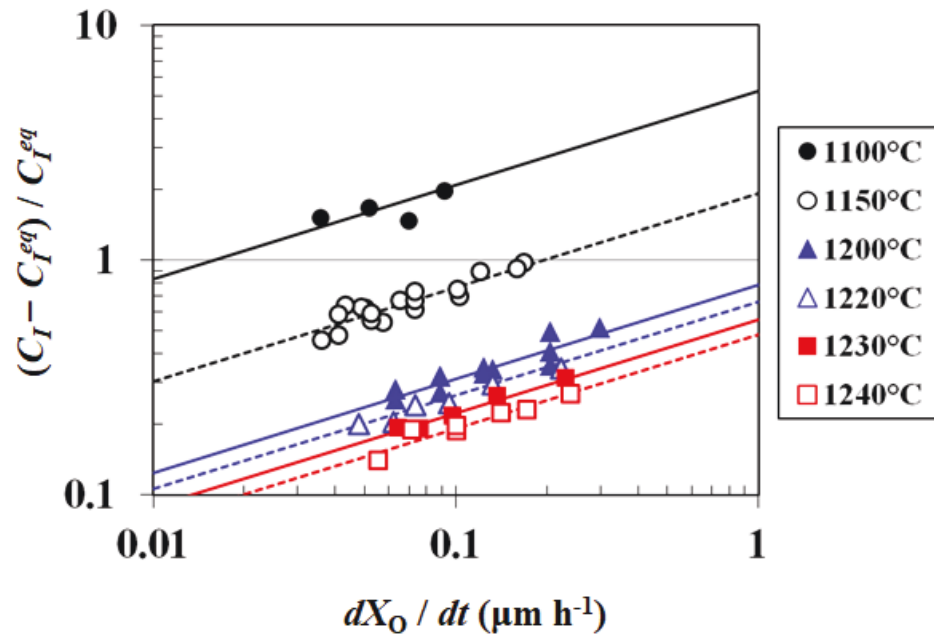


図 2-15 OSF 実験における $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$ と dX_O / dt の関係

表 2-4 OED、OSF 実験データから決定された $A(T)$

実験	酸化温度 (°C)	$A(T)$
OED	900	61.80
OED	1000	15.90
OED	1150	2.50
OSF	1100	5.23
OSF	1150	1.91
OSF	1200	0.78
OSF	1220	0.67
OSF	1230	0.56
OSF	1240	0.48

2.4.3 3つの異なる実験 (RTP、OED、OSF) で決定された $A(T)$ の比較

本研究では、RTP、OED、および OSF の 3 つの異なる実験において、 I の過飽和度と酸化膜の成長速度の関係を導出した。ここで、式(2-1)に示す点欠陥の反応式に一貫性があるかどうかを明らかにするため、3 つの異なる実験から決定された $A(T)$ を比較した。結果を図 2-16 に示す[60]。これより、各 $A(T)$ は概ね同一ライン上に載っていることがわかる。アレニウス型の式で $A(T)$ を近似すると、式(2-24)のように記述される。

$$A(T) = 1.84 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{2.51\text{eV}}{k_B T}\right) (\text{h } \mu\text{m}^{-1})^{0.4} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-24)$$

この結果は、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示唆する。

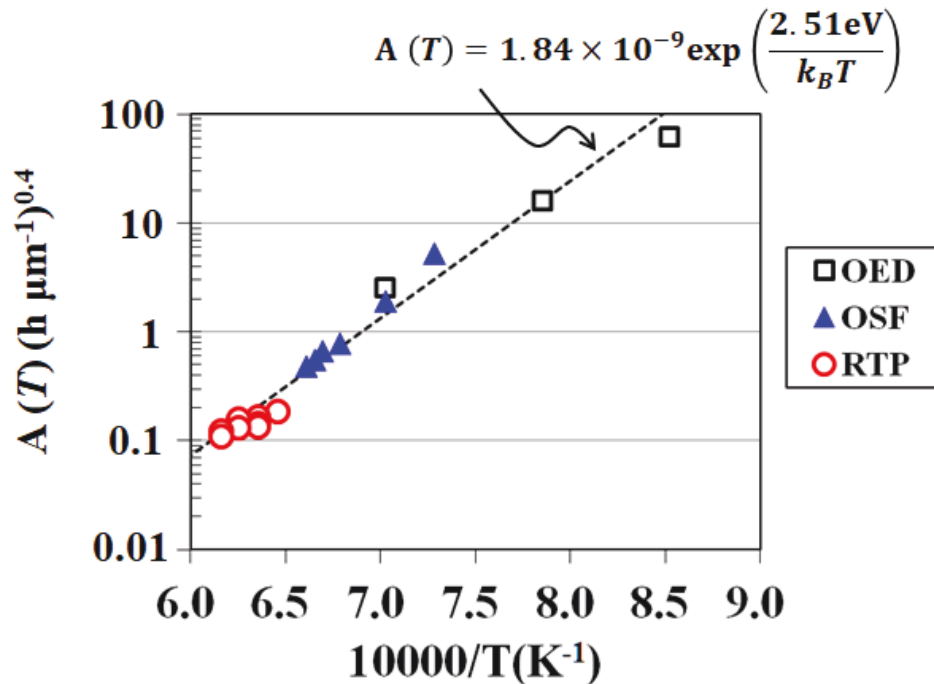


図 2-16 3つの異なる実験から決定された $A(T)$ の比較[60]

2.5 まとめ

本研究では、酸化性雰囲気下、1300°C 以上の超高温 RTP における Si 結晶中の点欠陥反応について、RTP ウェーハの BMD 析出実験、および点欠陥の拡散シミュレーションを用いて調査した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) RTP ウェーハの残留空孔濃度 (ΔC_V) と BMD 密度 ([BMD]) の関係を与える実験式として、 $[BMD] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4$ を得た。
- (2) 酸素分圧を 3% ~ 100% に変化させて RTP したウェーハの [BMD] から、上記関係式を使って ΔC_V を推定できた。また、点欠陥の質量作用則から、各酸素分圧条件下の RTP による格子間 Si (I) の過飽和度 $((C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq})$ を決定できた。さらに、OED (900°C ~ 1150°C)、および OSF 成長 (1100°C ~ 1240°C) に関する報告データを利用して、 I の過飽和度を決定できた。
- (3) RTP、OED、および OSF の 3 つの異なる実験から導出した I の過飽和度を式 $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq} = A(T) (dX_O / dt)^{0.4}$ で記述した結果、それぞれの $A(T)$ は酸化温度によらず一貫した傾向があることを明らかにした。さらに、その近似ラインとして $A(T) = 1.84 \times 10^{-9} \exp(2.51 \text{ eV} / k_B T) (\text{h } \mu\text{m}^{-1})^{0.4}$ を得た。

以上の結果から、酸素雰囲気下、1300°C 以上の超高温 RTP における I の過飽和度を決定できた。さらに、その定量値は、OED および OSF 成長を説明する I の過飽和度とも整合性があり、酸化による点欠陥反応は温度によらず一貫性があることを明らかにした。

第3章 超高温 RTP による窒素ドープ CZ-Si ウェーハ中の空孔-酸素複合体の形成に関する研究

3.1 緒言

第2章で述べたように、RTP ウェーハの酸素析出は、RTP によって Si ウェーハ中に残留する原子空孔 (V) の濃度の影響を受ける。しかし、Si ウェーハ中の V を直接観測することは困難であるため、V の残留形態は明らかになっていない。CZ-Si ウェーハを用いた RTP 後の V の残留形態は、V と酸素 (O) の複合体である VO_2 が支配的な形態であると考えられているが[38,61]、それを裏付ける証拠はない。これまでに、化学的な分析によって残留 V の形態を検出した事例として、 VO_4 [62,63]、および V (単空孔) [64,65] という報告がある。前者は、FTIR 法による結果であり、後者は、低温超音波法による結果である。ここでは、前者の報告例について述べる。

Akhmetov ら[62]は、RTP ウェーハの残留 V について FTIR で測定した結果、図 3-1 に示すように 985 cm^{-1} に VO_4 に帰属する赤外吸収が検出されることを報告した。RTP 条件は、酸化性雰囲気下 (酸素分圧は不明)、加熱温度 1250°C 、保持時間 30 s、冷却速度 70°C s^{-1} である。 985 cm^{-1} の赤外吸収強度 (以下、吸収強度と称す) は、サンプル#1 (光路長 0.7 mm) では 10^{-5} オーダーで、サンプル#2 (光路長 7.6 mm) およびサンプル#3 (光路長 6.4 mm) では 10^{-4} オーダーであり、光路長が大きいと吸収強度が増大している。なお、この報告では、 VO_2 (889 cm^{-1}) は検出されていない。

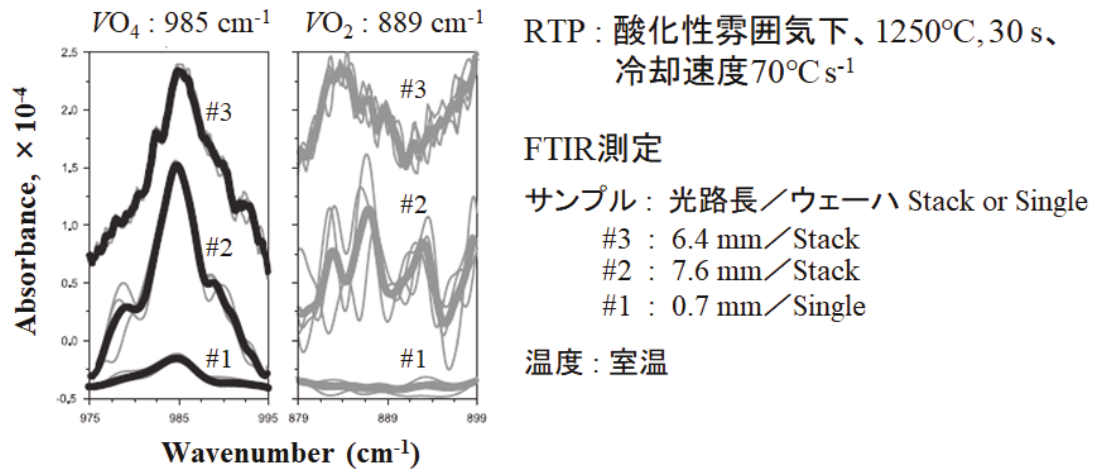


図 3-1 FTIR による RTP ウェーハ中の VO₄ 検出例[62]

さらに、Kot ら[63]は、RTP の加熱温度 (1250°C ~ 1400°C) が高いほど、VO₄ の吸収強度が増大することを報告した。この結果は、高温であるほど Si ウェーハ中に残留する VO₄ 濃度が高いことを意味し、これは、温度に依存する V と格子間 Si (I) の平衡状態から予想される残留 V 濃度の高低関係と矛盾していない。

ところで、本研究では図 3-2 に示すように、CZ-Si 結晶中にドーパされた窒素 (N) が超高温 RTP ウェーハの析出 BMD 密度 ([BMD]) に影響を与える結果を得ている。結晶の酸素濃度 ([O_i]) は、 $1.15 \times 10^{18} \sim 1.23 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値) である。RTP の加熱温度が 1300°C の場合、N ドープ無しでは BMD は析出しないが、N 濃度 ([N]) が高くなるにつれて [BMD] が増大し、[N] がおよそ $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上で [BMD] が 10^9 cm^{-3} オーダーに達した。RTP の加熱温度が 1350°C の場合は、N ノンドープでも [BMD] は 10^9 cm^{-3} オーダーとなり、1300°C と同様に [N] が高くなるにつれて [BMD] が増大した。1350°C で、[N] が $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の場合に限っては、[BMD] が低下しているように見える。この原因を第 4 章で述べるが、これは見かけ上、[BMD] が低下しているように見えるだけであり、検出下限サイズ以下の BMD が高密度に存在する。このように、CZ-Si 結晶中の N ドー

プ量に依存して、超高温 RTP ウェーハの[BMD]が増大することは明らかであるが、そのメカニズムについてはまだ不明である。

上述した Akhmetov ら[62]の研究結果から推測すると、Si ウェーハ中の N が VO 複合体の形成量を助長している可能性がある。そこで、Si ウェーハ中の[N]と、RTP 後の VO 複合体に帰属する吸収強度との関係について FTIR で分析し、さらに第一原理計算を用いて V の残留形態が VO_4 となる可能性について検討した。

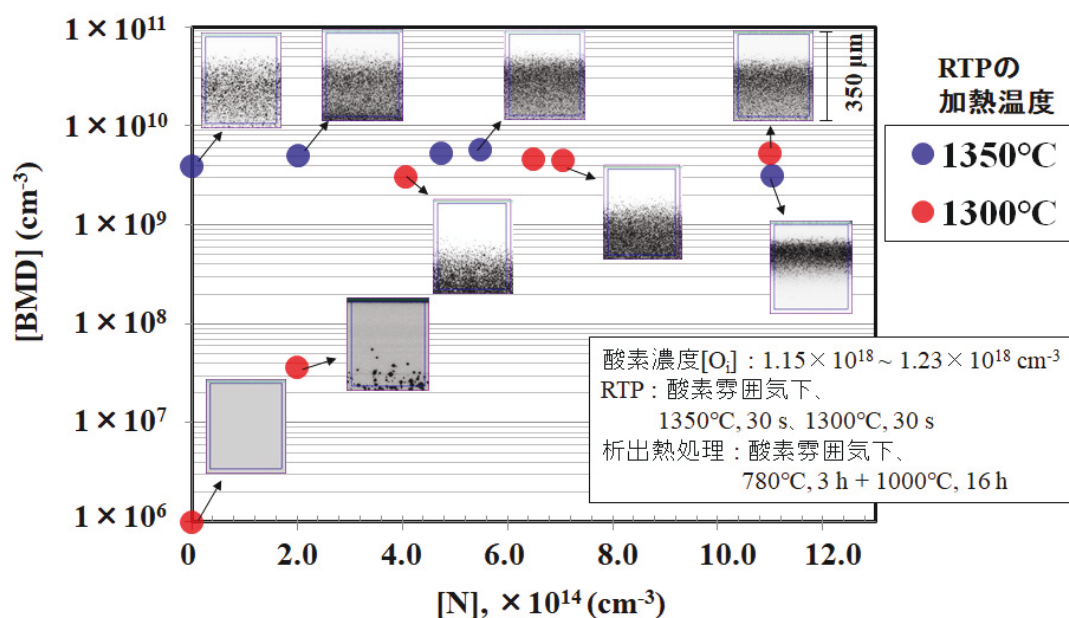


図 3-2 [BMD]に対する RTP の加熱温度と CZ-Si 結晶中の[N]依存性

3.2 実験方法

図 3-3 に実験フローチャートを示す。ボロン濃度が $6.6 \times 10^{14} \sim 11.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の 3 種類の $\phi 300 \text{ mm}$ CZ-Si ウェーハを用いた。 $[O_i]$ と $[N]$ は、それぞれ結晶 A : $[O_i] = 1.19 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $[N] = 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 結晶 B : $[O_i] = 1.14 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $[N] = 6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 結晶 C : $[O_i] = 1.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $[N] = 13.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であり、 $[O_i]$ の水準を極力一致させて $[N]$ の水準を

大きく変化させた。[O_i]は FTIR による実測値 (old ASTM 換算値) であり、[N]は偏析計算による推定値である。RTP 条件は、酸素雰囲気下 (酸素分圧 100%)、加熱温度 1300°C および 1350°C、保持時間 30 s、冷却速度 120°C s⁻¹とした。RTP 後、ウェーハの表面酸化膜を剥離し、FTIR を用いて VO 複合体の赤外吸収スペクトルを測定した。サンプルの厚さは 0.775 mm で、測定位置はウェーハの中心部である。FTIR (IFS-66v/s, Bruker 社製) の測定条件として温度を室温、赤外線を垂直入射、積算回数を 10,500 回、分解能を 8 cm⁻¹とした。再現性確認のため、同一条件での測定を 4 回繰り返した。なお、RTP を施していない同種の Si ウェーハを参照試料として測定を行い、RTP 有無の赤外吸収の差分スペクトルを解析した。

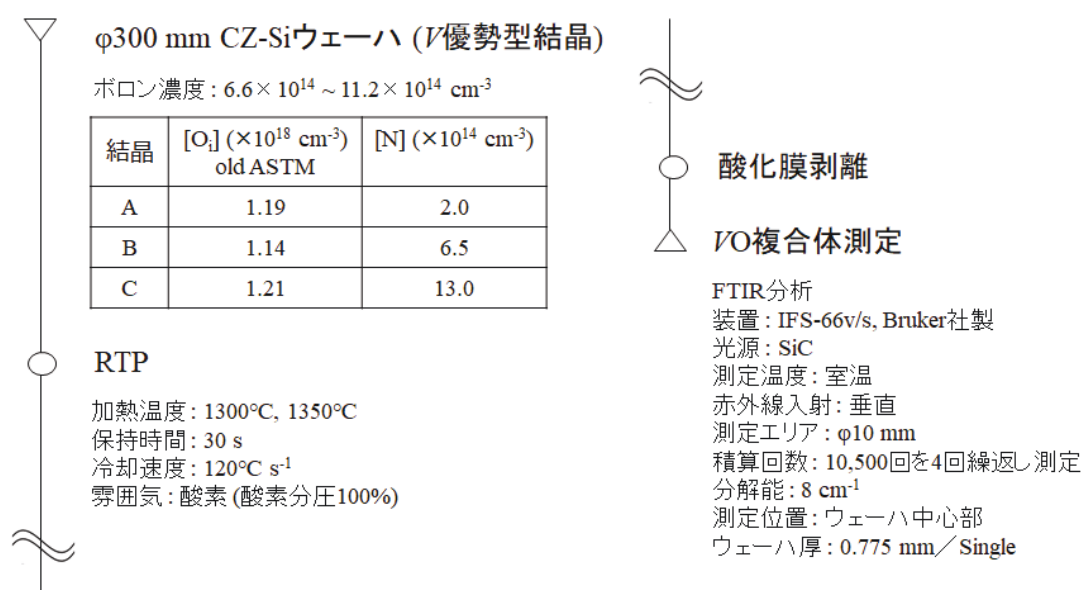


図 3-3 実験フローチャート

3.3 実験結果

図 3-4 に、FTIR で測定した RTP 有無における赤外吸収の差分スペクトルを示す。本分析においても先行研究[62]と同様に、985 cm⁻¹ 付近に VO₄ に帰属すると推測される吸

収が上向きのスペクトルとして確認された。一方、 VO_4 以外のVO複合体 ($\text{VO} : 820 \text{ cm}^{-1}$, $\text{VO}_2 : 889 \text{ cm}^{-1}$, $\text{VO}_3 : 905, 967 \text{ cm}^{-1}$, $\text{VO}_5 : 1037, 1051 \text{ cm}^{-1}$) [62]、およびVN複合体 ($\text{VN}_2 : 863, 940 \text{ cm}^{-1}$, $\text{V}_2\text{N}_2 : 909, 920 \text{ cm}^{-1}$) [66]については有意な吸収は観測されなかった。また、 766 cm^{-1} と 963 cm^{-1} に、格子間 N_2 に帰属すると推測される吸収が上向きのスペクトルとして確認されたが、これは、 N_2 とNO複合体の可逆変化によるものと考えられる[67]。

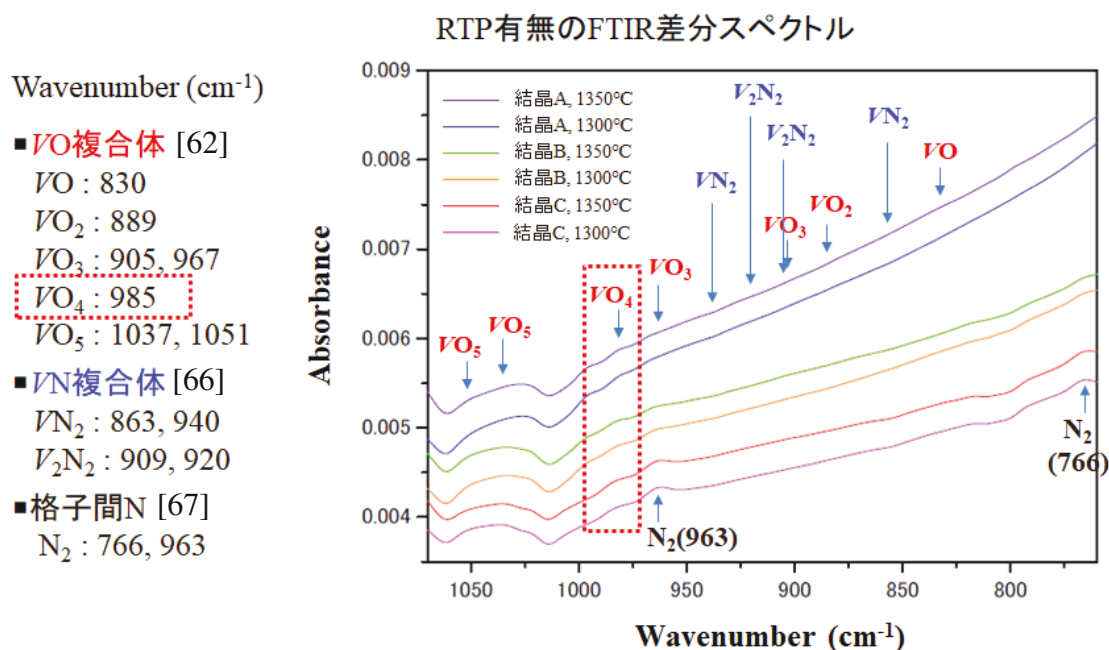


図 3-4 RTP 有無の FTIR 差分スペクトル

図 3-5 に、 VO_4 に帰属する 985 cm^{-1} 付近の差分スペクトルを拡大表示する。ウェーハ毎に 2 cm^{-1} 程度吸収ピーク位置が異なっているが、本分析における分解能が $8 \text{ cm}^{-1} (\pm 4 \text{ cm}^{-1})$ であることから、このピーク位置の違いは誤差の範囲内と考えられる。 VO_4 の吸収強度は $2.8 \times 10^{-5} \sim 4.3 \times 10^{-5}$ であり、サンプル間差が認められた。図 3-1 に示した、先行研究[62]の RTP ウェーハ (酸化性雰囲気下 (酸素分圧は不明)、加熱温度 1250°C 、保持時間 30 s、冷却速度 70°C s^{-1}) のサンプル#1 (光路長 0.7 mm) における VO_4 の吸収強度 2.5×10^{-5} と比較して、そのオーダーは等しく、吸収強度はやや大きかった。

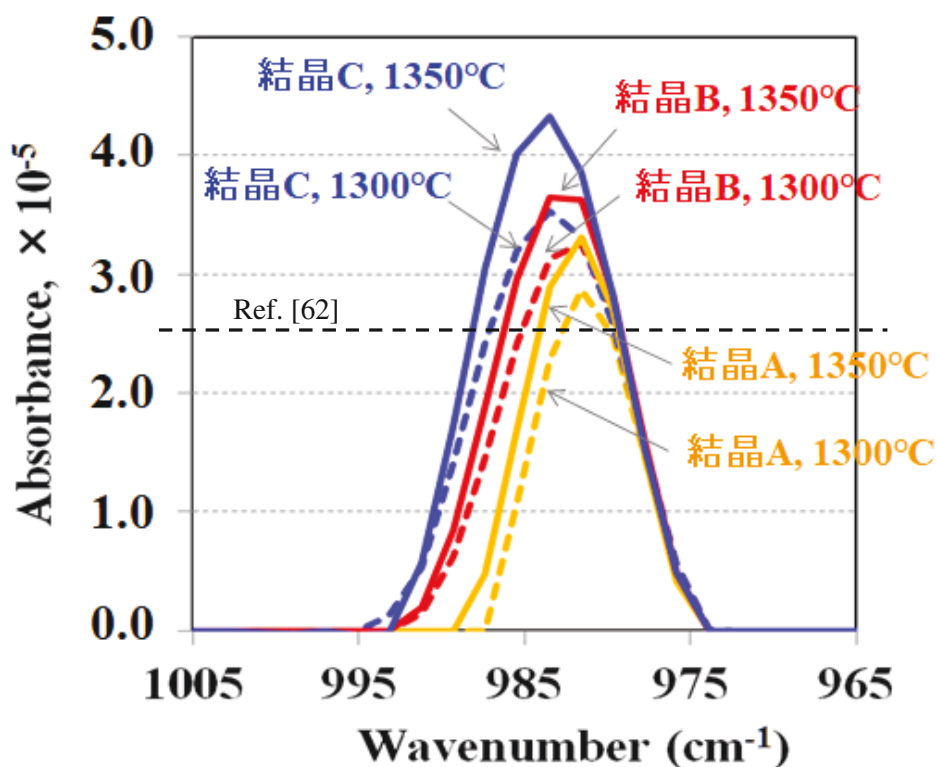


図 3-5 VO_4 に帰属する 985 cm^{-1} 付近の吸収強度

図 3-6 に、 VO_4 の吸収強度に対する Si ウェーハ中の [N] 依存性を示す[68]。縦軸の誤差範囲は、同一サンプルを 4 回繰り返し測定した際のばらつきを示しており、プロットは 4 回測定データの平均値である。RTP の加熱温度が高く、また、Si ウェーハ中の [N] が高いほど VO_4 の吸収強度が増大した。結晶 C の 1300°C における吸収強度が結晶 A の 1350°C における吸収強度に比べて同等、もしくはそれ以上であるが、[BMD] が VO_4 の吸収強度に依存していると仮定した場合、図 3-2 で示した [BMD] の大小関係と矛盾しない。このように、 VO_4 の吸収強度に対する N ドープの影響が RTP の加熱温度を 50°C 高める効果に匹敵することがわかる。

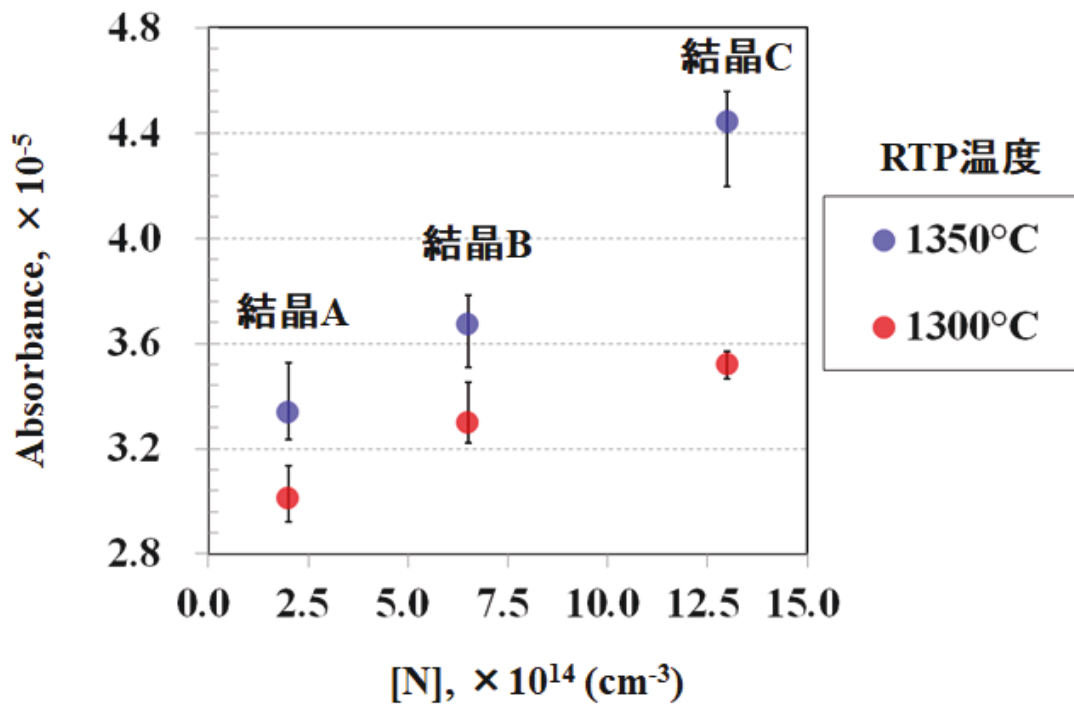


図 3-6 VO_4 に帰属する 985 cm^{-1} 付近の吸収強度に対する RTP 温度およびウェーハ中の $[\text{N}]$ 依存性[68]

3.4. 考察

3. 4. 1 窒素ドープ CZ-Si ウェーハの RTP による空孔の残留モデル

ここで、N ドープ CZ-Si ウェーハの RTP における V の残留モデルについて考察する。
まず、実験で確認された事実は以下のように整理できる。

- (1) RTP の加熱温度が高いほど、酸素析出は促進する。
- (2) Si ウェーハ中の N ドープ量が多いほど、RTP 後の酸素析出が促進する。
- (3) RTP の加熱温度が高く、N ドープ量が多いほど、RTP 後の VO_4 に帰属する吸収強度が増大する。

これらの事実から推測される V の残留モデルを図 3-7 に示す。RTP の加熱保持中において、 V と I は熱平衡状態であり、 V の方が高濃度である。その時、 V の形態は V (単空孔)、 VO 複合体、および VN 複合体から構成されていると推測した。N ドープ結晶の場合、 VN 複合体も存在して合計の V 濃度が増大するため、酸素析出が促進すると考えられる。一方、冷却過程において、 V (単空孔)、 VO 複合体、および VN 複合体は、平衡状態から安定な形態として VO_4 に変化していると推測した。

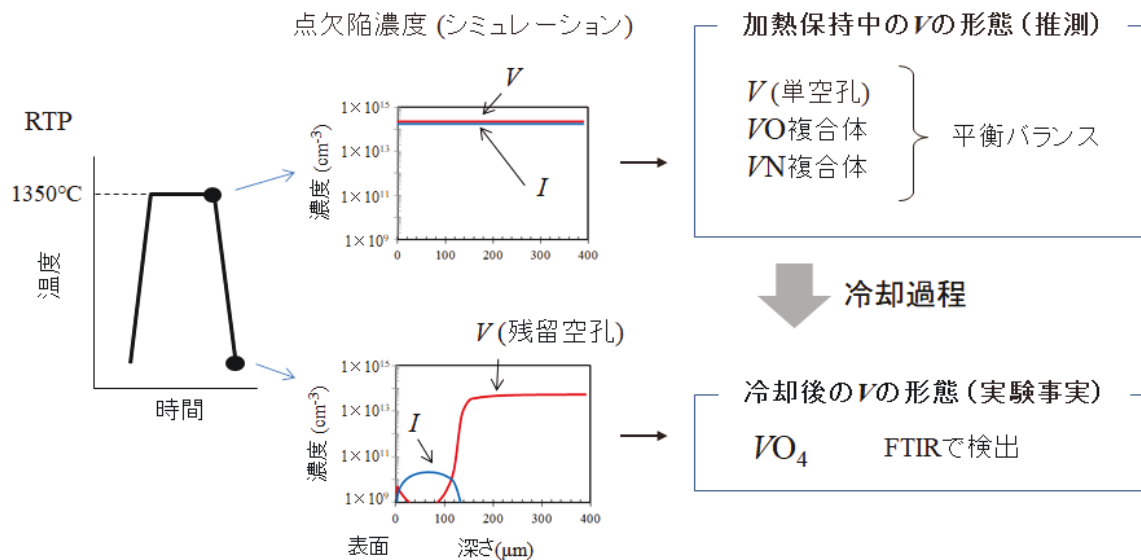


図 3-7 N ドープ CZ-Si ウェーハの RTP による V の残留モデル

3.4.2 VO 複合体、 VN 複合体の結合エネルギーに関する第一原理計算

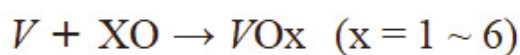
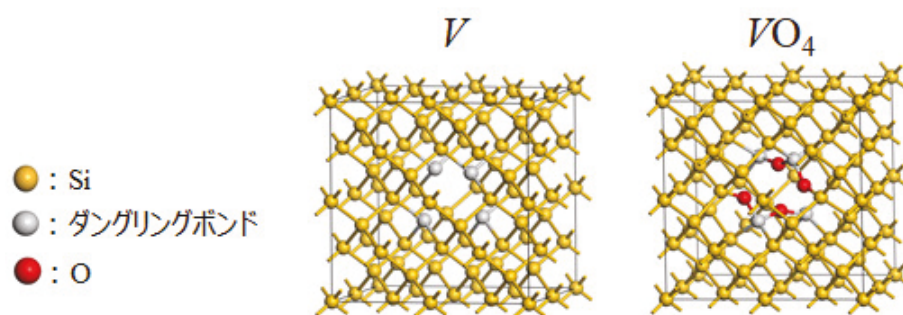
V (単空孔)、 VO 複合体、および VN 複合体の結合エネルギーを第一原理計算により求めることで、前項で示した V の残留モデルの妥当性を検討した。計算プログラムは CASTEP、計算セルは Si 64 原子モデルを用いた。モデルには三次元周期境界条件を課した。

はじめに、 V に O が結合して VO 複合体に変化する式(3-1)の反応を考える。



4つのダングリングボンドを有するVをモデル化し、V周辺にO原子を1個ずつ配置して構造最適化を行い、VとOの結合エネルギー (E_b) を求めた。図3-8に、VO複合体の E_b の計算結果を示す。 E_b (eV) は、VO:1.45、VO₂:2.99、VO₃:4.46、VO₄:5.91、VO₅:7.16、VO₆:8.37 となり、Oが増えるほど E_b が大きくなった。この結果は、先行研究[63]の計算結果と比較して、定量的にも概ね良い一致である。VはOと結合することによってエネルギー利得があるため、この反応は進行し易いと考えられる。ただし、エネルギー的にはVO₄で反応が停止する理由はない。したがって、実際にはVO₅、VO₆も形成されているが、これらがFTIRで検出できていない可能性が考えられる。

Kotら[63]の研究では、サンプルを重ねて赤外線の光路を1.15 cmと長くし、かつ6 Kの温度下で測定されたFTIRスペクトルにおいて、1096 cm⁻¹、および1099 cm⁻¹に吸収が確認されている。これらの吸収は、VO₅、VO₆に帰属する可能性があるが[69]、Kotらのデータでは、1096 cm⁻¹、および1099 cm⁻¹の吸収強度にRTPの加熱温度依存性が見られないため、VO₅、VO₆の存在は不明である。



$E_b(\text{eV})$	VO	VO_2	VO_3	VO_4	VO_5	VO_6
本研究	1.45	2.99	4.46	5.91	7.16	8.37
Ref. [62]	1.50	2.83	4.21	5.57	6.71	7.83

図 3-8 V と O の結合エネルギー E_b (eV)

次に、VN 複合体が VO_4 に変化する可能性について検討する。まず、VN 複合体に 4 つの O が結合して、 NVO_4 に変化する式(3-2)の反応を考える。



VN 複合体の N の位置は、最安定位置である格子間の[161] D-site [70]とした。次に、VN 複合体の近傍に 4 つの O を配置して構造最適化を行い、VN と 4O の E_b を求めた。その結果、 E_b は 5.40 eV となったことから、エネルギー利得によりこの反応は進行して NVO_4 になると考えられる。さらに、 NVO_4 から N と VO_4 に乖離する式(3-3)の反応を考える。



この計算では、[161] D-site の N と VO_4 をモデル化して構造最適化を行い、N と VO_4 の乖離エネルギー (乖離する際のエネルギー利得) を求めた。その結果、乖離エネルギー

は、 -0.93 eV となったため、エネルギー的には NVO_4 から N と VO_4 への乖離は起こらない。

図 3-9 に示すように、式(3-2)、(3-3)の検討は、 VN が中間体として NVO_4 を経由して、 VO_4 に変化すると仮定した計算であるが、エネルギーの収支は、式(3-4)のとおりである。



正確な反応経路は不明であるが、 4.47 eV のエネルギー利得があるため、冷却過程において VN は VO_4 に変化し得ると考えられる。

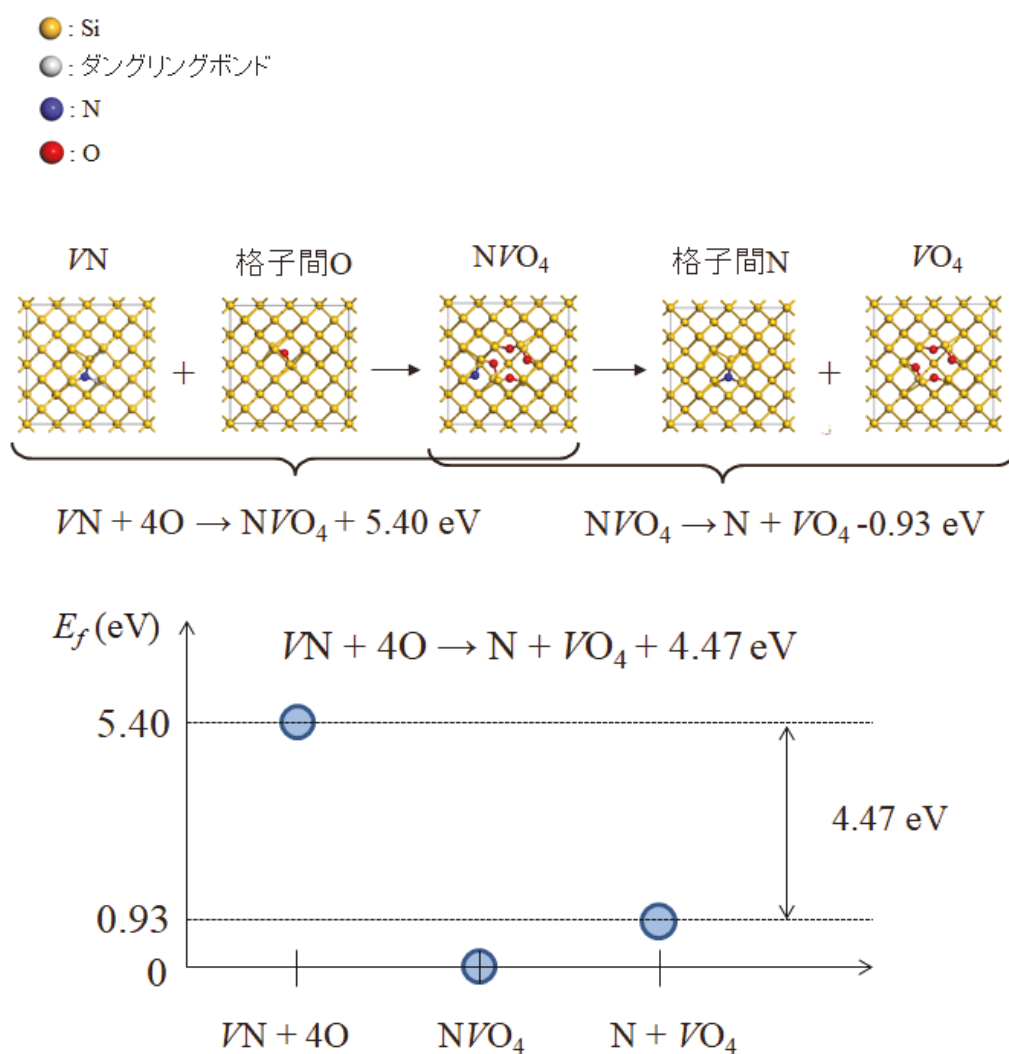


図 3-9 VN 複合体から VO_4 へ変化する可能性

3.5 まとめ

本章では、N ドープ CZ-Si ウェーハを用いた超高温 RTP において、ウェーハ中に残留する V の形態について調査した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) CZ-Si ウェーハ中の N ドープ量が多いほど、RTP 後の[BMD]が増大した。
- (2) RTP の加熱温度が高く、ウェーハ中の N ドープ量が多いほど、RTP 後、VO₄に帰属する 985 cm⁻¹ の吸収強度が増大した。
- (3) 第一原理計算により求めた結合エネルギーの観点から、V (単空孔)、VO 複合体、VN 複合体は VO₄に変化し得ると推測できた。

以上の結果から、RTP の加熱保持中に平衡状態にある V(単空孔)、VO 複合体、VN 複合体は、RTP の冷却過程において VO₄に変化している可能性が示唆された。

第4章 超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物 (BMD) の形態に関する研究

4.1 緒言

Si ウェーハ内部に形成される酸素析出物は Bulk Micro Defect (BMD) と称され、金属不純物のゲッターリングサイトとして機能する[26-28]。その反面、BMD はそれ自身が転位発生源にもなるため、ウェーハの強度に悪影響を与える場合がある[29,30]。したがって、ウェーハ設計においては、BMD の形成挙動を理解して制御することが必要である。

前章で述べたように、RTP では、ウェーハ内部に高濃度の原子空孔 (V) を残留させることが可能である。さらに、その残留形態は V と酸素 (O) の複合体 (VO_4) であると推測した。RTP ウェーハに析出熱処理を付与すると、 VO 複合体に起因した核発生が起こり、BMD が形成される。第2章の図2-7に示したように、BMD 密度 ($[BMD]$) と残留空孔濃度 (ΔC_V) には、式(2-15)、すなわち、 $[BMD] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4$ の関係がある。この関係は、 $[BMD]$ が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ から $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ の範囲において IR トモグラフによって確認された結果である。

$[BMD]$ が ΔC_V の4乗に比例することは、1つの BMD 核が4つの V から構成されていることを示唆する。なぜ4つの V が構成単位なのかは不明であるが、BMD 核発生温度における臨界サイズと関係する可能性がある[71]。もしそうならば、式(2-15)の関係は析出熱処理条件が同じであれば ΔC_V の値によらず成立すると推測するが、IR トモグラフによる $[BMD]$ の検出上限値が $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であるため、それよりも高密度領域において式(2-15)が成立するかは不明である。また、RTP による残留 V 起因で形成される BMD の形態については報告例が少ない[72,73]。

そこで、本研究では、1350°C の超高温 RTP で高濃度の V をウェーハ内部に残留させ、析出熱処理によって形成される BMD を TEM で観察した。そして、BMD の形態につい

て、ウェーハの深さ方向に調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 超高温 RTP と析出熱処理条件

結晶面方位が Si (001)で、ボロン濃度が $1.0 \times 10^{15} \sim 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素濃度が $1.12 \times 10^{18} \sim 1.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値)、窒素濃度が $3.98 \times 10^{14} \sim 6.98 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の $\phi 300 \text{ mm}$ CZ-Si ウェーハを用いた。RTP 条件は、アルゴン雰囲気 (Ar) あるいは酸素雰囲気 (O_2) 下、加熱温度 1350°C 、保持時間 30 s、冷却速度 120°C s^{-1} である。以降、本章における RTP 条件を 1350°C, Ar 、 1350°C, O_2 と呼ぶ。なお、 1350°C, Ar は最も高い C_V を残留できる実施可能な条件である。RTP 後、VO 複合体による BMD 核発生および成長のため、酸素雰囲気下、 $780^\circ\text{C, 3 h} + 1000^\circ\text{C, 16 h}$ の 2 step 熱処理を施した。

得られたサンプルについて、IR トモグラフにより深さ方向の[BMD]とサイズを評価した。さらに、同一サンプルを用いて、機械研磨とイオンミリング法にてサンプルを薄厚化して BMD の TEM 観察を行った。

4.2.2 点欠陥の拡散シミュレーションモデルの改良

第3章で述べたように、窒素 (N) は RTP ウェーハの[BMD]を増大させる効果がある。これは、VN 複合体の発生により RTP 後の ΔC_V が増大するためであると推測できた。そこで、点欠陥の拡散シミュレーションでは、点欠陥濃度に関わる拡散種として格子間 Si (I)、V、 VO_2 、VO、に加えて VN を考慮した。RTP 中の VN の濃度 (C_{VN}) は、熱平衡論から導出された Voronkov [49]の報告に従って式(4-1)で与えた。

$$C_{VN} = \left(\frac{C_V}{C_V^{eq}} \right) \left(\frac{C_N}{2\rho} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1.74\text{eV}}{k_B T} \right). \quad \dots (4-1)$$

ここで、 C_V は V 濃度、 C_V^{eq} は V の熱平衡濃度、 C_N は N 濃度である。 ρ は Si の密度 ($5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) で、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。これにより、RTP の加熱保

持終了時における合計の V 濃度 (C_{Vtotal}) は式(4-2)となり、 C_{VN} の寄与だけ式(4-3)に示す ΔC_V が増大する。

$$C_{Vtotal} = C_V + C_{VO_2} + C_{VO} + C_{VN} , \quad \cdot \cdot \cdot (4-2)$$

$$\Delta C_V = C_{Vtotal} - C_I . \quad \cdot \cdot \cdot (4-3)$$

また、酸化における I の過飽和度の温度依存性 $A(T)$ は、第 2 章の RTP 実験で得られた式(4-4)を用いた。

$$A(T) = 7.5 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{1.65\text{eV}}{k_B T}\right) (\text{h } \mu\text{m}^{-1})^{0.4} . \quad \cdot \cdot \cdot (4-4)$$

4.2.3 TEM による BMD 観察条件

表 4-1 に TEM による BMD 観察条件を示す。サンプル 1350°C, Ar については、観察深さを 50、90、150、および 300 μm とし、サンプル 1350°C, O_2 については、観察深さを 90、および 150 μm とした。TEM 観察は Si ウェーハの断面において、 $[110]$ 方向から電子線を入射して行った。なお、1350°C, O_2 の深さ 150 μm で検出された BMD については、同一の BMD を $[001]$ 方向からも観察した。これは、2 方向から観察することで、BMD の形態を正確に把握するためである。

表 4-1 TEM による BMD 観察条件

RTP条件	深さ (μm)	観察方向
1350°C, Ar	50、90、150、300	$[110]$ 方向から観察
1350°C, O_2	90、150	$[110]$ 方向から観察, 深さ 150 μm については $[001]$ 方向からも観察

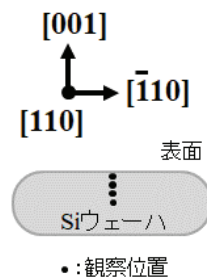


図 4-1 に、サンプル 1350°C, Ar の深さ 150 μm を代表例として、断面 TEM 観察試料の概要を示す。サンプルは機械研磨とイオンミリング法で薄厚化し、意図的に形成した電子線ダメージ痕を目印にして、狙いの深さにおける BMD を観察した。TEM の 1 視野サイズは縦 5.0 μm 、横 8.2 μm である。縦 4 視野、横 4 視野の計 12 視野 (20.0 $\mu\text{m} \times 24.6 \mu\text{m}$) を 1 つの観察領域として、イオンミリング加工の両サイドで合計 2 か所観察を行った。観察領域の試料厚さは、推定で 0.2 $\mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。

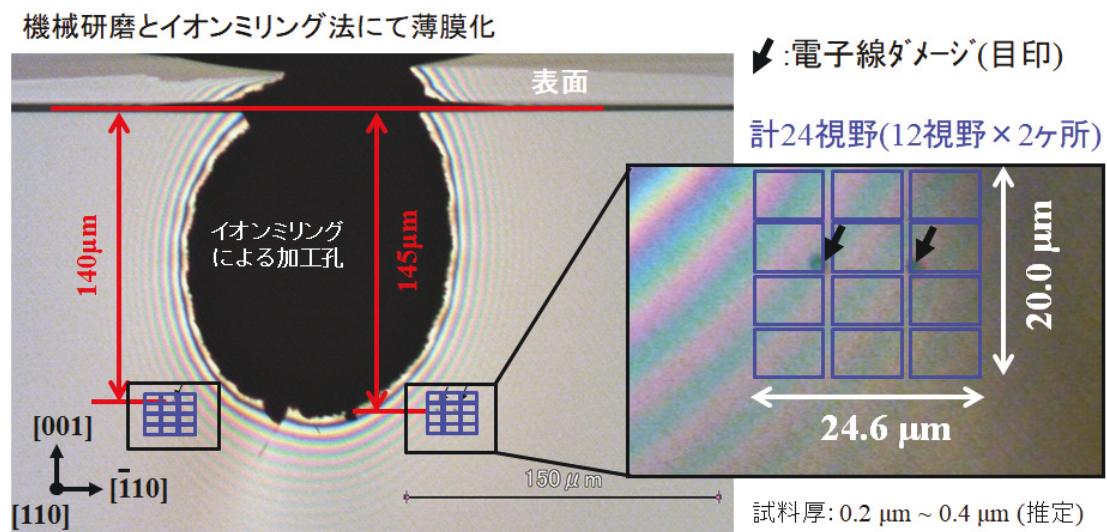


図 4-1 断面 TEM 観察試料の概要 (代表例
サンプル 1350°C, Ar、深さ 150 μm)

4.3 実験結果

4.3.1 IR トモグラフィによる BMD 密度とサイズ評価結果

図 4-2 に、IR トモグラフィによるウェーハ深さ方向の[BMD]の測定結果を示す。(a) は BMD 散乱像である。(b) は[BMD]で、プロットが実測値、実線がシミュレーションによる計算値である。実測では、1350°C, Ar、1350°C, O₂ ともに上限 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ に達しているが、1350°C, Ar の場合、深さ 250 $\mu\text{m} \sim 315 \mu\text{m}$ において、[BMD]が $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 程度まで

低下した。計算ではいずれも 10^{10} cm^{-3} を超えると予想されたが、[BMD]は 1350°C , Ar の方が 1350°C , O_2 よりも高い。(c) は散乱光強度から推定した BMD サイズであり、興味深いことに 1350°C , Ar の方が 1350°C , O_2 よりもサイズが小さい傾向がある。 1350°C , O_2 では、深さ $150 \mu\text{m}$ 付近においてサイズが最大となり、深部に向かってサイズが小さい傾向がある。 1350°C , Ar では、深さ $100 \mu\text{m}$ 付近においてサイズが最大となり、深部に向かってサイズが小さい傾向は 1350°C , O_2 と同じであるが、深さ $250 \mu\text{m} \sim 315 \mu\text{m}$ においては、検出下限サイズ (39 nm) 以下の BMD が存在すると予想される。このことが原因で、当該深さの[BMD]が見かけ上、低く評価されていると考えられる。

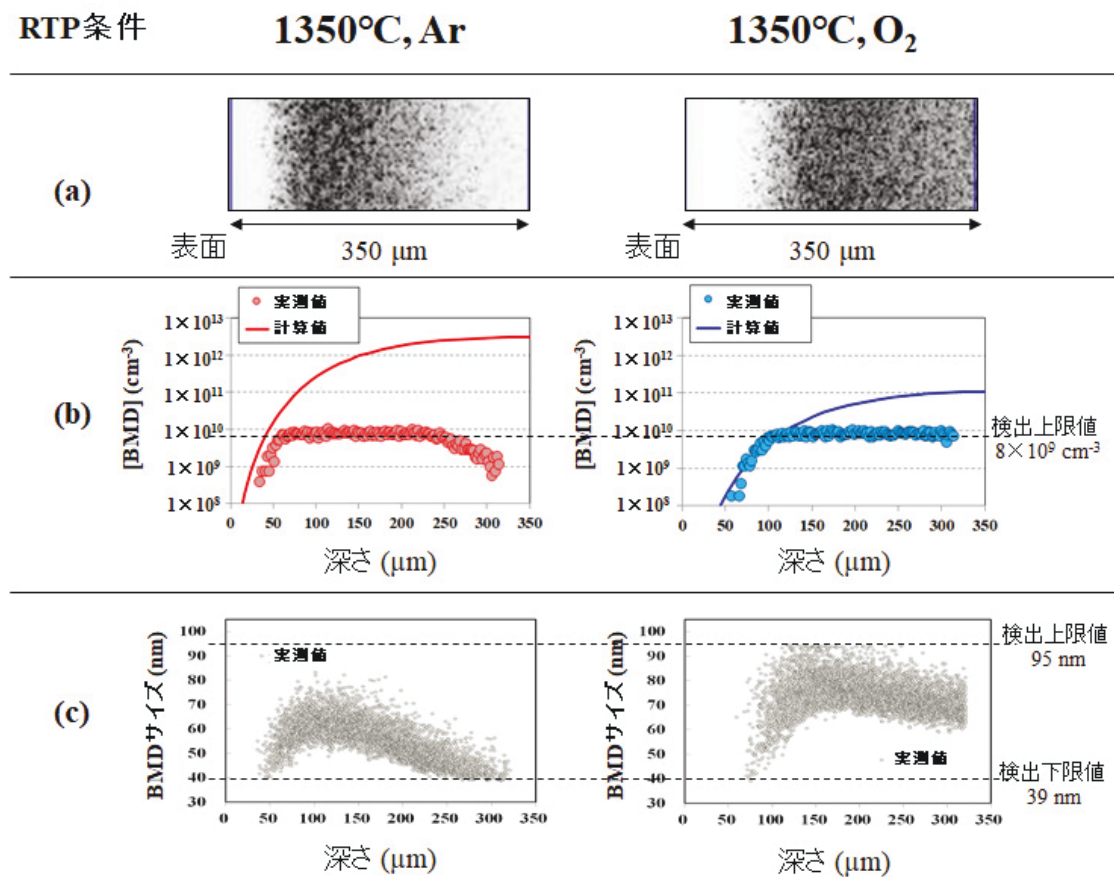


図 4-2 IR トモグラフィによる BMD 測定結果 (a) BMD 散乱像、
(b) [BMD]、(c) BMD サイズ

4.3.2 TEM による BMD 密度の評価結果

図 4-3 に、低倍率 ($\times 34,000$) での TEM 観察による、各深さの BMD のカウント結果を示す。加速電圧 300 kV の明視野像において観察された微小な析出物が BMD である、と判断してカウントした。その結果、表面から深いほど BMD の数は増加する傾向が確認され、さらに、同じ深さで比較すると 1350°C, Ar の方が 1350°C, O₂ よりも BMD カウントが多かった。

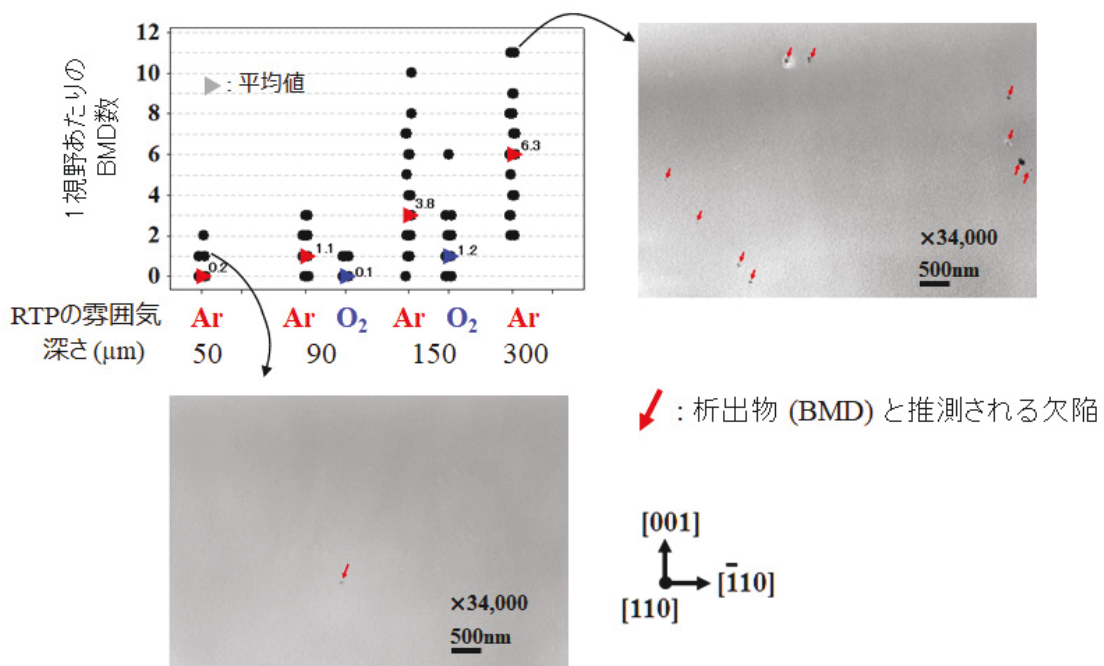


図 4-3 低倍率 ($\times 34,000$) TEM 観察による BMD カウント数

図 4-4 に、断面 TEM 観察でカウントした BMD 数を密度に換算してプロットした。縦軸の誤差は、TEM 観察試料の厚みが推定値であるため、それによる変動範囲を示している。TEM で評価された[BMD]は計算値に近く、バルク部においては 10^{10} cm^{-3} を超える高密度であることがわかった。また、1350°C, Ar について、IR トモグラフィでは深さ 250 μm ~ 315 μm において、[BMD]が $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 程度まで低下したが、TEM 観察において、密度は低下していないことが明らかとなった。

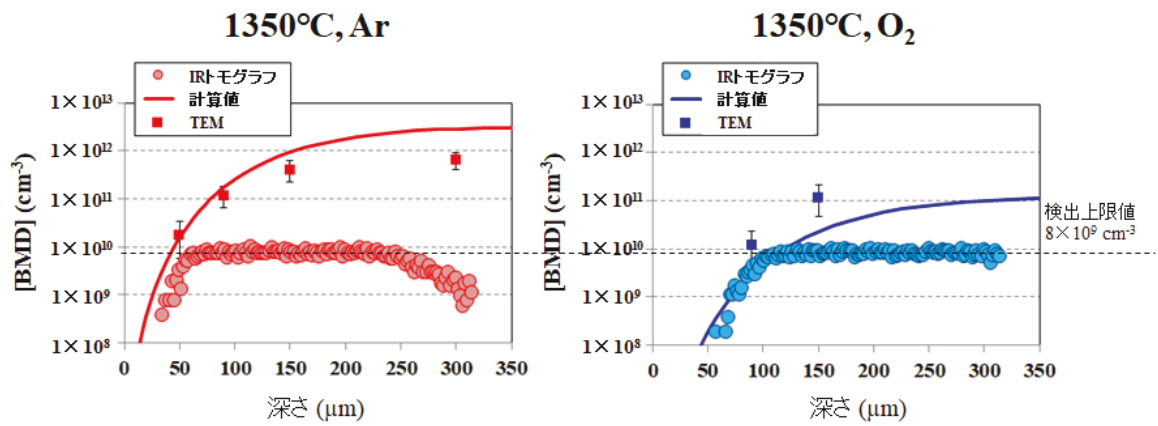


図 4-4 [BMD]の比較

図 4-5 に、[BMD]と ΔC_V の関係を示す。TEM による評価は、BMD 高密度側への式(2-15)の外挿関係を概ね再現したことから、式(2-15)は ΔC_V の値に依存しないことが実証された。

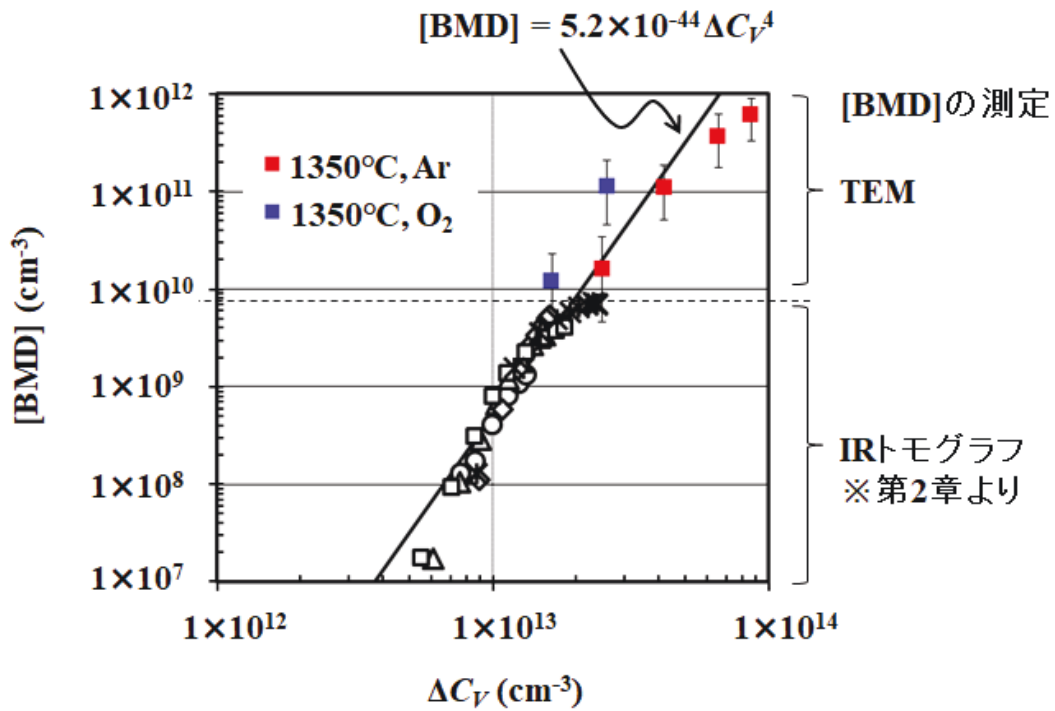


図 4-5 [BMD]と ΔC_V の関係

4.3.3 TEM による BMD 形態の観察結果

低倍率で検出した各深さの BMD をいくつかピックアップし、高倍率 ($\times 200,000$ 以上) においてその形態を観察した。ここで、多面体と板状の 2 種類と思われる BMD を検出したが、その評価の正当性を確認するために、同一の BMD に対して [110] と [001] の 2 方向から観察を行った。

図 4-6 に、サンプル 1350°C , O_2 の深さ $150\text{ }\mu\text{m}$ で検出された BMD を示す。まず、[110] 断面方向からの観察において、エッジの形、歪、転位の出方、および等厚干渉縞の有無から BMD 形態を判定した。図 4-6 (a) は多面体、(b) は板状と推測される。断面から見た (a) の特徴は、ひし形で、等厚干渉縞が水平方向に現れており、奥行き方向に SiO_2 の厚みが異なると推測される。[001] 平面方向からの観察では、BMD は四角形に見え、[110] と等価な 4 方向に歪の発生が認められる。この観察結果から、(a) の BMD 形態は多面体 (八面体に近い) と判断できる。一方、板状 BMD は、[110] 断面方向からの観察において、(001) 面に乗っている場合は板状と特定できるが、(010) 面に乗って立っている場合は、(b) に示すようにひし形に見えるため形態の判断が難しい。この場合、多面体と異なる特徴は、析出物の表面に歪が観測されることである。これはデンドライトと呼ばれる樹木状の析出物が板状 BMD の面に乗っていることに起因している[74]。また、周囲に転位を伴い易いことや、多面体よりも対角線上のサイズが大きいことが特徴である。(b) の [001] 平面方向からの観察によると、(a) のように四角形には見えず、(010) 面に乗った板状であることがわかる。このように、2 方向からの観察によって、BMD 形態を特定することができるが、[110] 断面方向のみでもある程度形態を推定することは可能であるため、他のサンプル水準については [110] 断面方向のみで観察した。

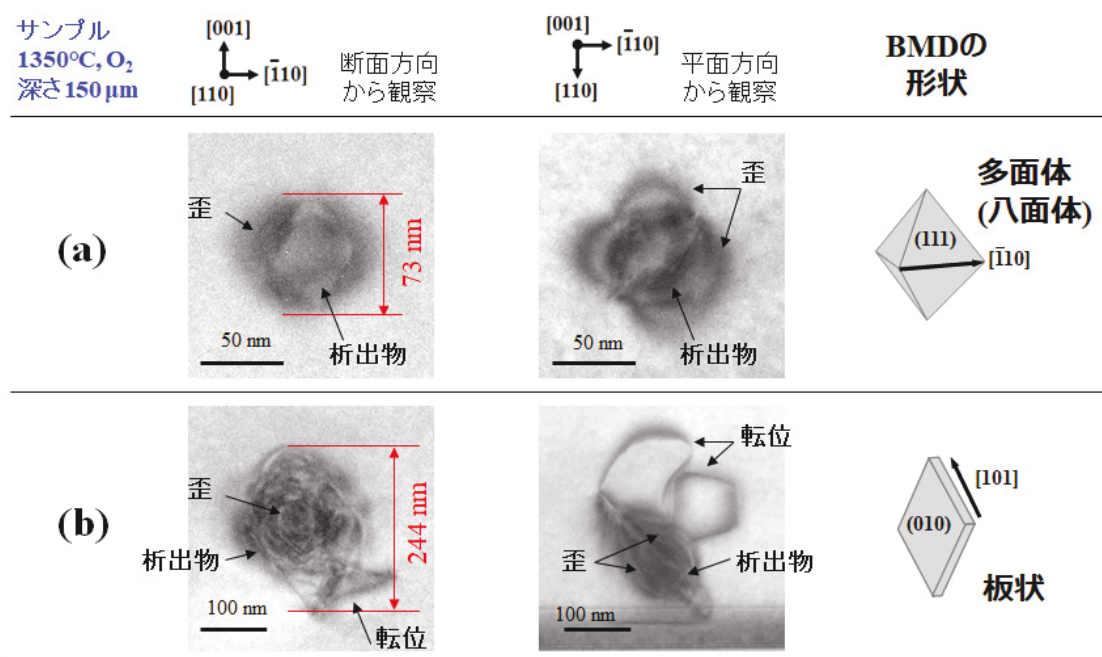


図 4-6 TEM 観察による BMD 形態の特定 (a) 多面体、(b) 板状

図 4-7 に、サンプル 1350°C, Ar と 1350°C, O₂ で検出された深さ方向の BMD 形態と体積を示す[75]。BMD 形態は、[001]断面方向からの推定であり、体積は板状あるいは多面体（八面体）とした場合の推定値である。板状のアスペクト比（厚さ/対角線長）は 0.02 と仮定した[76]。形態について、サンプル 1350°C, Ar と 1350°C, O₂ は、ともに板状と多面体 BMD が混在しており、表面から深いほど多面体 BMD が多く見つかった。1350°C, O₂ の深さ 90 μm においては、多面体であるが転位を伴っており、多面体から板状に変化する過程と見受けられる BMD が 1 個観察されたが、明確に多面体と推定された BMD は見つからなかった。BMD の体積については、1350°C, Ar では深さ 90 μm ~ 150 μm、1350°C, O₂ では深さ 150 μm で比較的大きい。これは、図 4-2 (c) で示した IR トモグラフでのサイズ評価結果と傾向が一致している。特徴として、1350°C, Ar の深さ 300 μm において、板状 BMD の体積は 150 μm と同等であるが、多面体 BMD の体積が著しく小さいことが挙げられる。

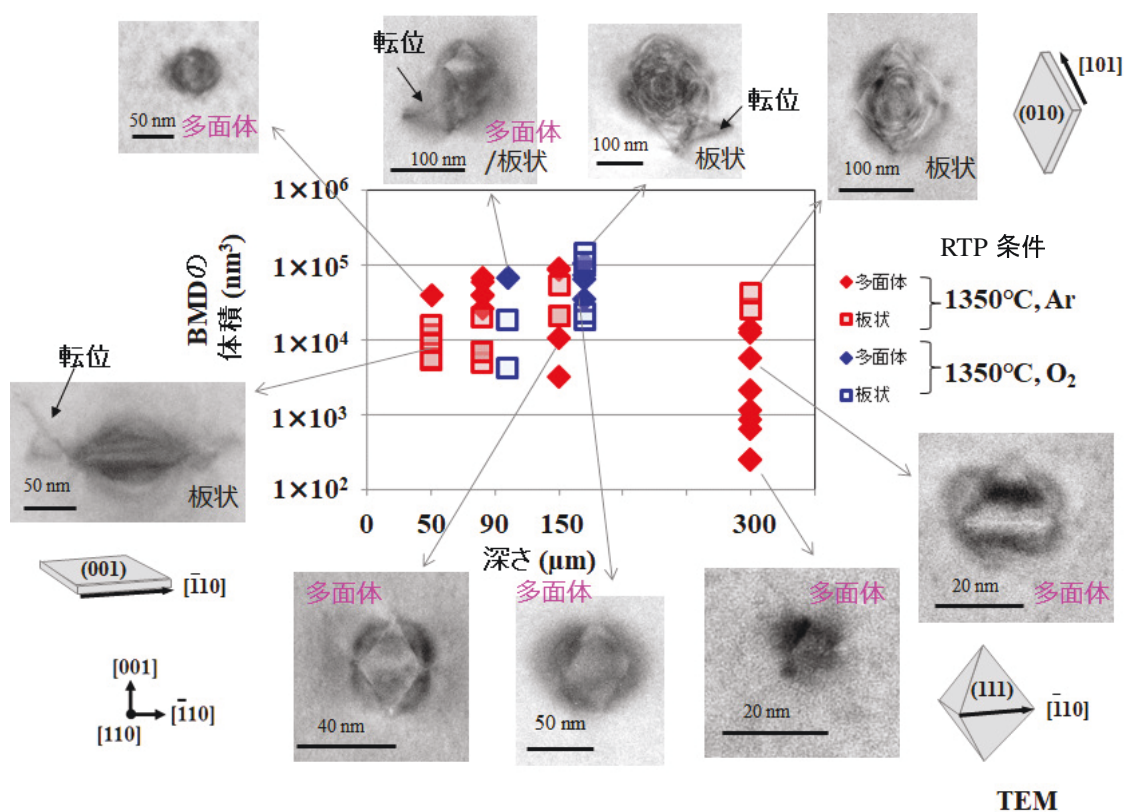


図 4-7 深さ方向の BMD 形態と体積[75]
(析出熱処理 : 酸素雰囲気下、780°C, 3 h + 1000°C, 16 h)



4.4 考察

4.4.1 一般的な CZ-Si ウェーハの BMD 形態

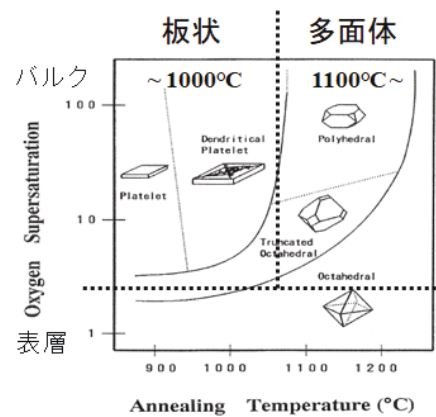
板状 BMD と八面体 BMD を同体積で比較すると、板状形態では歪エネルギーが低い
が、表面積が大きくなるため、界面エネルギーは大きい。一方、八面体の形態では、逆
に歪エネルギーが大きい、表面積が小さくなるため、界面エネルギーは小さい。図 4-
8 (a)に示すように、BMD は、その成長条件に応じて歪エネルギーと界面エネルギーの
和が最小となる形態をとりながら成長すると考えられている[22]。また、図 4-8 (b)に示
すように、一般的な CZ-Si ウェーハの場合、バルク部において、1000°C 以下では板状
BMD、1100°C 以上では多面体 BMD が形成されることが報告されている[74]。BMD は、
Si ウェーハ中に固溶している酸素(O) を吸収して成長するが、その際に式(1-1)で示した
反応が起こる。

BMD はその成長に伴って、 I を放出するが、 1000°C 以下では I の放出が起こりにくく、歪緩和が容易ではないため、歪エネルギーが低い板状の形態をとる。 1100°C 以上では、 I の拡散が速く歪緩和ができるため、界面エネルギーが低い多面体の形態をとる。しかし、表層においては、 I はウェーハの表面から放出されることで歪緩和ができるため、 1000°C 以下でも多面体 BMD が観測される[74]。

BMDは、歪エネルギーと界面エネルギーの和が最小となる形態で析出する

BMD形態		
歪エネルギー優勢の場合	板状 	ヤング率が最小の Si (100) 面に乗った板状
界面エネルギー優勢の場合	八面体 	表面積が最小の Si (111) 面に囲まれた八面体

(a)



(b)

図 4-8 BMD の析出形態 (a) 形態の決定因子、(b) CZ-Si ウェーハにおける BMD 形態の熱処理温度依存性[73]

なお、これまでに、ボロンをヘビードープした Si ウェーハに関しては、熱処理温度が 1000°C 以下でも多面体 BMD が観察されている[24,25]。それは、ボロンが I と結合することによって、BMD 周辺の歪が緩和されるためと考えられる。このように、BMD の形態は I の濃度に依存すると考えられる。

4.4.2 超高温 RTP ウェーハの BMD 形態

本実験においては、ボロンドープ ($1.0 \times 10^{15} \sim 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) の CZ-Si ウェーハで、析出熱処理の最大温度が 1000°C であっても多面体 BMD が観察された。その理由

は、1350°C の RTP によって高濃度の V が Si ウェーハ中に残留しており、析出熱処理が 1000°C であっても BMD の歪エネルギーが低くなるためである。その結果として、多面体 BMD が形成されたと推測できる。

Kot ら[72]の報告でも RTP ウェーハ(酸化性雰囲気下 (酸素分圧は不明)、加熱温度 1250°C) の 1000°C 析出熱処理において多面体 BMD が観察されているが、そのメカニズムはわかっていない。そこで、本研究において、図 4-7 に示した深さ方向の BMD 形態の TEM 観察結果から、多面体 BMD の形成確率と ΔC_V (計算値) の関係を整理した。図 4-9 に示すように、多面体 BMD の形成確率が ΔC_V に依存していることが明らかである。多面体 BMD が形成される ΔC_V の閾値は、この図から $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推測できた。

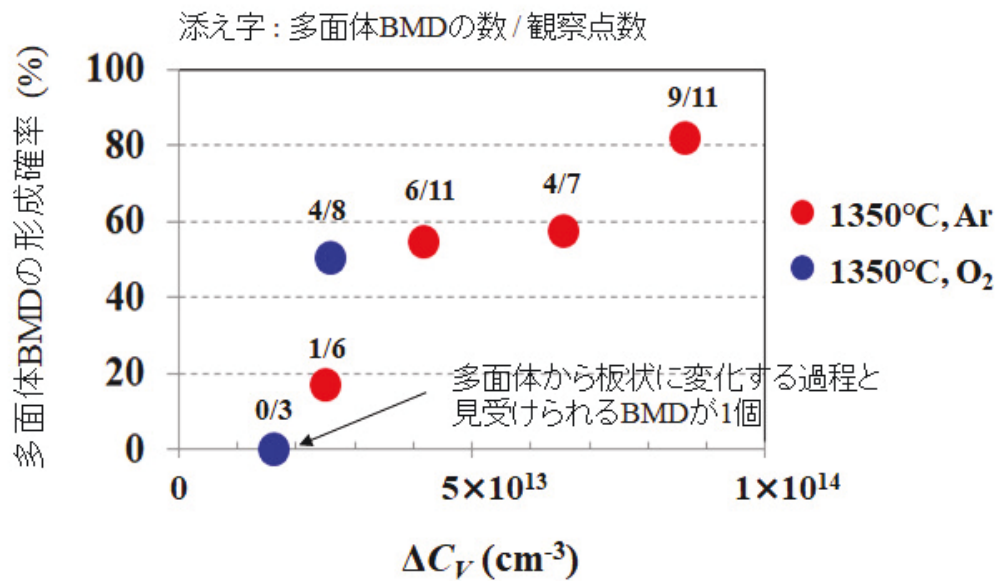


図 4-9 多面体 BMD の形成確率と ΔC_V の関係

図 4-10 に、本研究において推定された超高温 RTP ウェーハの BMD 形成挙動を模式的に示す。この挙動は以下の①～③のように整理できる。

- ① RTP 終了後、V は VO 複合体 (推定濃度 $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) として Si ウェーハ中に残留する。
- ② 析出熱処理の 780°C 時において、VO 複合体が凝集して BMD 核 (SiO_2) を形成する。その際、V 濃度が高い状況で発生した BMD は多面体となり、V 濃度が低下した状況 (推定 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以下) で発生した BMD は板状となる。
- ③ 析出熱処理の 1000°C 時において、BMD は O を吸収して成長するが、放出される I の拡散によって歪緩和しやすい深さ $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ では BMD 成長が速い。それより深い領域では、深さ $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ における BMD の成長に伴って放出された I の影響により、多面体 BMD の成長が著しく阻害される。

以上の BMD 形成挙動によって、超高温 RTP ウェーハにおける深さ方向の BMD 析出形態が決定されるものと結論した。

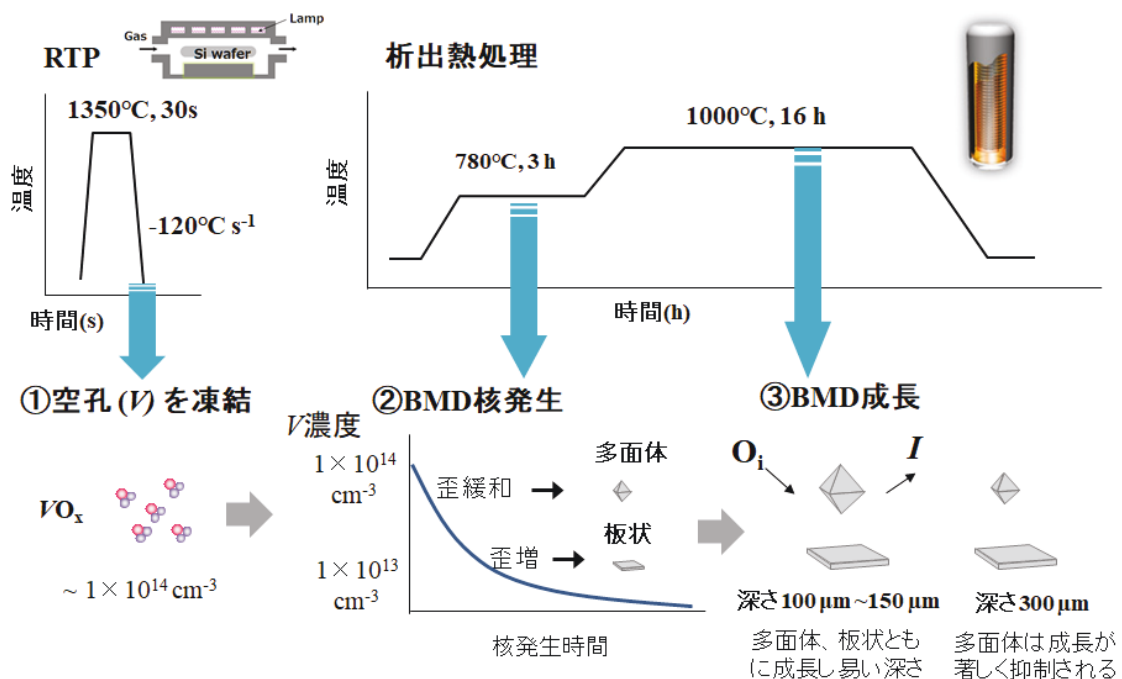


図 4-10 超高温 RTP ウェーハの BMD 形成挙動

4.5 まとめ

本章では、超高温 RTP ウェーハで形成される深さ方向の BMD 形態について研究した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) $[BMD] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4$ の関係は、 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確認した。
- (2) アルゴンおよび酸素雰囲気下、 1350°C の RTP ウェーハにおける 780°C , 3 h + 1000°C , 16 h 析出熱処理後のバルク部において、板状と多面体の2種類の BMD が混在することを確認した。
- (3) ΔC_V が高いほど BMD が多面体となる確率が高く、多面体 BMD が形成される ΔC_V の閾値は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推測できた。
- (4) BMD は深さ $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 付近で成長が速く、それよりも深い領域では多面体 BMD の成長が著しく抑制されることを確認した。

以上の結果から、超高温 RTP ウェーハにおける深さ方向の BMD 形態が、 ΔC_V の影響を強く受けることが明らかとなった。

第5章 超高温 RTP による CZ-Si ウェーハ中のボイド欠陥消滅に関する研究

5.1 緒言

CZ-Si 結晶の育成時に形成されるボイド欠陥 (以下、ボイドと称す) の消滅方法として、縦型拡散炉を用いた 1200°C、1 h 程度の水素あるいはアルゴンアニール処理が知られている[11-13]。アニール処理によるボイドの消滅メカニズムは次のように考えられている。まず、Si ウェーハ中の固溶酸素が外方拡散により濃度低下し、酸素が非飽和となった表層においてボイドの内壁酸化膜が溶解する。続いて、熱平衡濃度に上昇した格子間 Si (I) がボイドに流入することでボイドが収縮し消滅する[12]。

これまで、著者らは図 5-1 に示すように、1300°C 以上の超高温 RTP で CZ-Si ウェーハ中のボイドを僅か数十秒で消滅できることを示した[77]。図 5-1 は、パーティクル検査装置 (Surfscan SP3, KLA-Tencor 社製) を用いてウェーハの表面を検査した結果であるが、検出される Light Point Defect (LPD) の数で、ボイドの消滅効果を判断できる。1100°C ~ 1200°C ではボイドの分布にほとんど変化はないが、1300°C 以上でボイドの消滅が加速する。さらに、アルゴン雰囲気下の RTP (図中の Ar-RTP) に比べて、酸素雰囲気下の RTP (図中の O₂-RTP) の方が、ボイドの消滅効果が高くなる。酸素雰囲気下でボイドの消滅効果が高くなる理由は、Si ウェーハの表面酸化によって導入される I により、Si ウェーハ中で I が過飽和になるためと考えられる。しかし、僅か数十秒という短い時間でボイドが消滅するメカニズムについては、以下の考察からわかるように不明な点がある。

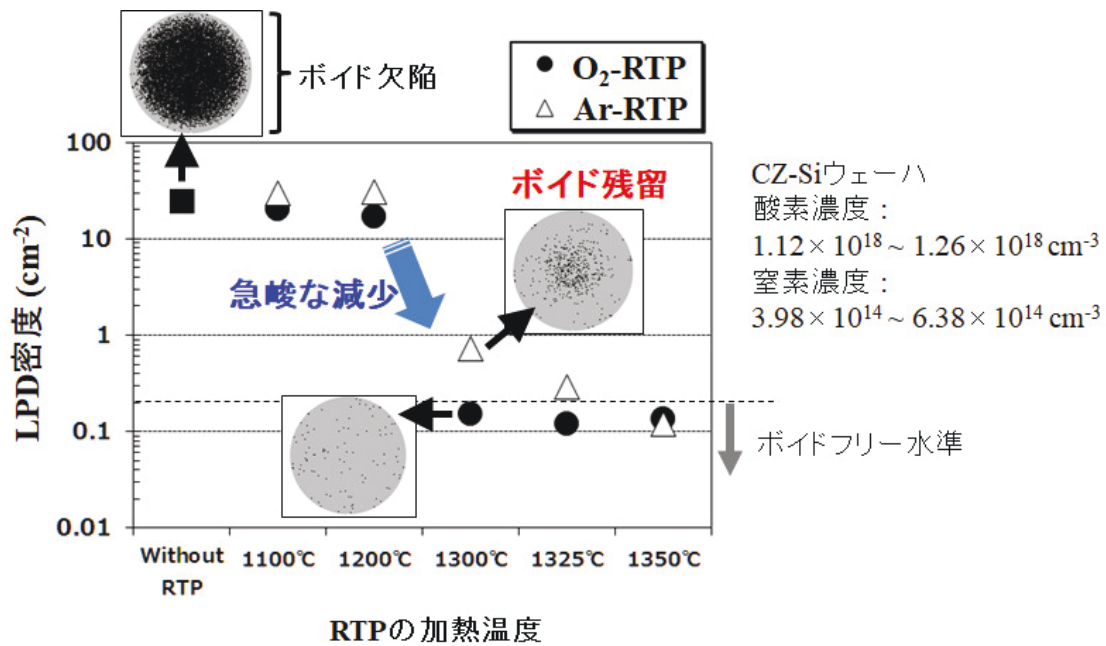


図 5-1 ボイド消滅に対する RTP の加熱温度と雰囲気依存性[77]

ボイドの内壁酸化膜の溶解速度 (dr/dt) を、式(5-1)および式(5-2)で説明する。

$$\frac{dr}{dt} = D_0 V_{\text{SiO}_2} \frac{C_0^{\text{intf}} - C_0}{r}, \quad \dots \quad (5-1)$$

$$C_0^{\text{intf}} = C_0^{\text{eq}} \exp \frac{2 V_{\text{SiO}_2} \sigma_{\text{in}}}{r k_B T}. \quad \dots \quad (5-2)$$

ここで、 r (cm) はボイドを同体積の球と仮定した場合の半径、 t (s) は時間、 D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) は酸素の拡散係数[78]、 V_{SiO_2} は SiO_2 の酸素原子 1 個あたりの体積 ($2.21 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$)、 C_0^{intf} (cm^{-3}) はボイド界面における酸素の平衡濃度、 C_0 (cm^{-3}) (JEITA 換算値) は固溶酸素濃度である。また、 C_0^{eq} (cm^{-3}) (JEITA 換算値) は Si と内壁酸化膜の界面における酸素の平衡濃度 (溶解度) [79]、 σ_{in} は Si と内壁酸化膜の界面における界面エネルギー (900 erg cm^{-2} と仮定)、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-2}$)、 T (K) は絶対温度である。

ボイドの内壁酸化膜の初期厚さを 2 nm と仮定し[80]、1300°C における内壁酸化膜の酸素の溶解度を $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値) とした場合[79]、内壁酸化膜を全溶解するために必要な時間を式(5-1)と(5-2)から導出すると図 5-2 のようになる。例えば、Si ウェーハ中の酸素濃度が $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値) で、ボイドサイズが 80 nm の場合、2 nm の内壁酸化膜を全て溶解するためには、約 105 s 必要となる。このことから、数十秒の RTP ではボイドの収縮・消滅はほとんど進行しないと予想されるが、図 5-1 の実験データでは、ボイドは収縮・消滅している。このように、超高温 RTP においては、1200°C 程度のアニール処理で説明できるボイドの消滅メカニズムとは異なった現象が起きている。

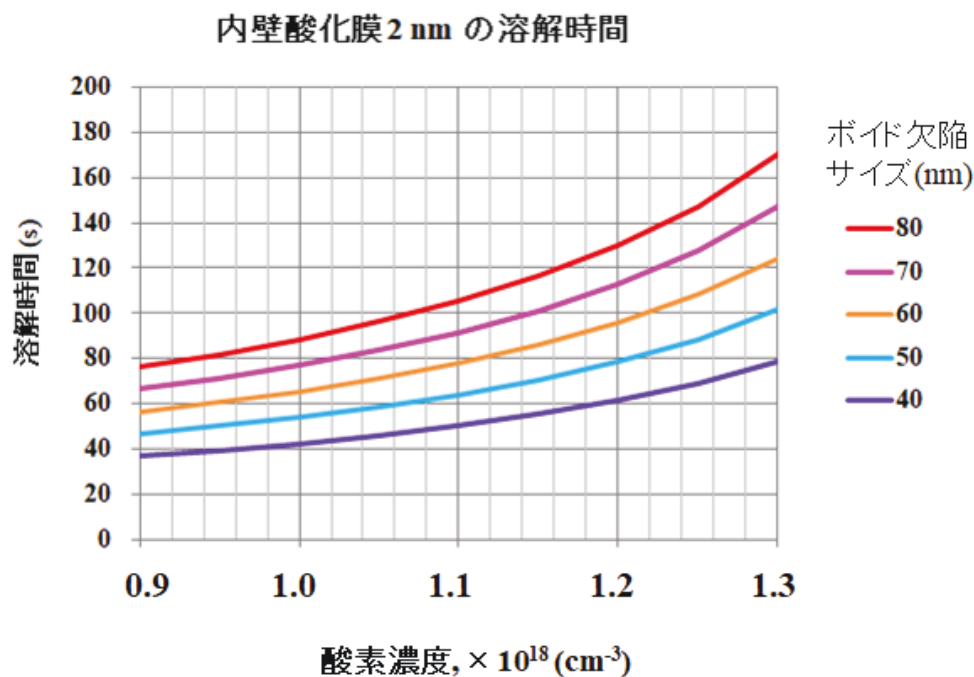


図 5-2 ボイド内壁酸化膜の溶解時間

他の消滅メカニズムとして、次の可能性がある。図 5-3 に Scanning Electron Microscope (SEM) 像で示すが、超高温 RTP では、ボイドの形態が変化することを確認している。(a) は、RTP 前の CZ-Si ウェーハの代表的なボイドである。窒素ドープ結晶

であるため、ボイドは(111)面に乗った板状となっている[4]。これに対して、(b) は、酸素雰囲気下、1350°C の RTP でボイドが消滅する途中段階を観察した結果であるが、その形態は表面積が最小となる球状に変化している。これは、高温においてボイドの内壁酸化膜の粘性が低下して流動的となり、自由表面に近い振る舞いをするためと考えられる。

以上の考察から、本章では、超高温 RTP によるボイド消滅において、内壁酸化膜の溶解とボイドの収縮が同時進行するものと仮定し、第 2 章において導出した I の過飽和度を用いてボイド消滅の定量的な説明を試みた。

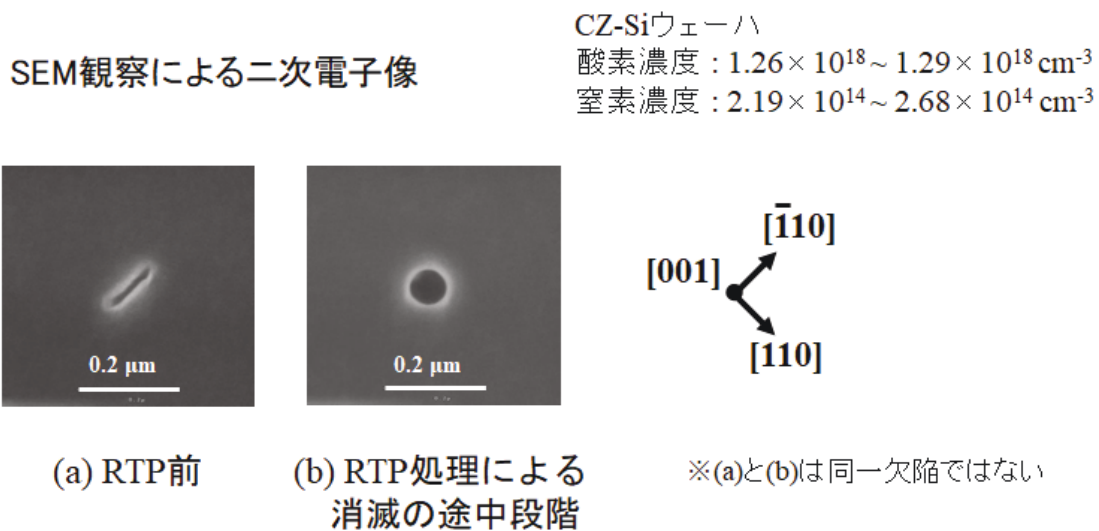


図 5-3 1350°C の RTP によるボイドの変形

5.2 RTP によるボイド消滅実験

結晶面方位が Si (001)で、酸素濃度が $1.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (old ASTM 換算値)、窒素濃度が $2.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の $\phi 300 \text{ mm}$ CZ-Si ウェーハを用いた。

RTP 条件は、表 5-1 に示すように酸素雰囲気下、加熱温度 1250°C、1300°C、および 1325°C、保持時間 10 s、20 s、および 30 s、冷却速度 120°C s^{-1} とした。酸化の場合、

表面付近は酸素が過飽和となり、ボイドが消滅し難い領域が存在するため、RTP 後に表層を 5 μm 研磨して除去した[77]。その後、Surfscan SP3 にて、Si ウェーハ表面に存在するサイズ 26 nm (公称値) 以上の LPD 数を測定した。

表 5-1 RTP 条件

加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (s)	冷却速度 ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	雰囲気
1250, 1300, 1325	10, 20, 30	120	酸素

V 優勢型の CZ-Si ウェーハのボイドは、ウェーハの中心部で密度が高く、サイズが大きい。このため、図 5-1 でも見受けられるように、RTP 後、ボイドはウェーハの中心部で残留し易い傾向がある。そこで、本 RTP 実験における LPD の測定値は、図 5-4 に示すようにウェーハ中心 $\phi 100\text{ mm}$ 領域内に存在する LPD 数とした。図 5-4 から、LPD 数が RTP の加熱温度と保持時間に依存して変化していることがわかる。LPD の実体はボイドが主体であるが、表面研磨の際に導入される欠陥が多少含まれていることに注意が必要である。

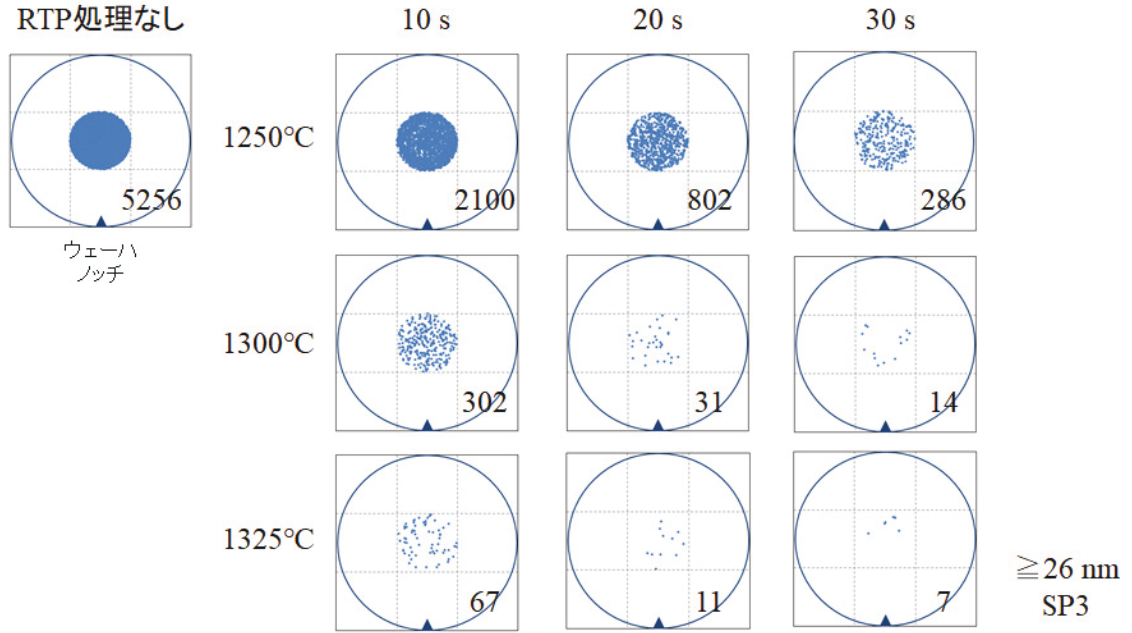


図 5-4 RTP ウェーハの φ100mm 領域内の検出 LPD 数

5.3 ボイド消滅に関するシミュレーションモデル

5.3.1 ボイドに流入する点欠陥のフラックス

RTP 中にボイドに流入する点欠陥のフラックス J (s^{-1}) を式(5-3) ~ (5-5)で求める。

$$J = \underbrace{4\pi r \left\{ D_I \left(C_I - C_I^{\text{intf}}(r) \right) - D_V \left(C_V - C_V^{\text{intf}}(r) \right) \right\}}_{\text{A 部[12]}} \times \underbrace{\frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon^3 \cos^{-1}(\varepsilon)}}_{\text{B 部[81]}}, \quad \dots \quad (5-3)$$

$$C_I^{\text{intf}}(r) = C_I^{\text{eq}} \exp \frac{-2 \Omega \sigma_{\text{void}}}{r k T}, \quad \dots \quad (5-4)$$

$$C_V^{\text{intf}}(r) = C_V^{\text{eq}} \exp \frac{2 \Omega \sigma_{\text{void}}}{r k T}. \quad \dots \quad (5-5)$$

ここで、 D_I と D_V ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) はそれぞれ I と V の拡散係数[50]、 C_I と C_V (cm^{-3}) はそれぞれ I と V の濃度、 C_I^{intf} と C_V^{intf} (cm^{-3}) はそれぞれ I と V のボイド界面における平衡濃

度、 C_I^{eq} と C_V^{eq} (cm^{-3}) はそれぞれ I と V の熱平衡濃度、 Ω は Si 原子の体積 ($2.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$)、 $\sigma_{\text{void}} (\text{erg cm}^{-2})$ は Si とボイドの界面における界面エネルギーである。式(5-3)の右辺 A 部は、ボイドを球体と仮定した場合の点欠陥のフラックスを表している[12]。 $C_I - C_I^{\text{intf}}(r)$ が大きく、 $C_V - C_V^{\text{intf}}(r)$ が小さいほど、ボイドの収縮が速く進行するが、 1000°C 以上における点欠陥の拡散定数は、 I の方が V より 1 桁大きいいため、 $C_I - C_I^{\text{intf}}(r)$ が実質的な支配因子となる。 C_I と C_V は、再掲する式(2-1)および式(2-16)を適用し、 I の過飽和度の温度依存性を示す $A(T)$ は、第 2 章の RTP 実験で得られ再掲する式(4-4)を用いた。

$$\frac{C_I - C_I^{eq}}{C_I^{eq}} = A(T) \left(\frac{dX_0}{dt} \right)^{0.4}, \quad \dots \quad (2-1)$$

$$C_V^{eq} C_I^{eq} = C_V C_I, \quad \dots \quad (2-16)$$

$$A(T) = 7.5 \times 10^{-7} \exp \left(\frac{1.65 \text{ eV}}{k_B T} \right) (\text{h } \mu\text{m}^{-1})^{0.4}. \quad \dots \quad (4-4)$$

また、式(5-3)の右辺 B 部は、窒素ドーパ CZ-Si 結晶におけるボイド形態の扁平効果を表しており、ボイドを回転楕円体として取り扱っている[81]。図 5-3 で、 1350°C ではボイドは消滅前に球体に変化している結果を示したが、形態の温度依存性と経時変化が現時点で不明であるため、シミュレーションモデルではボイドは常に回転楕円体であると仮定した。 ε はボイドを回転楕円体の短軸と長軸の軸比であり、例えば、濃度 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の窒素ドーパ CZ-Si 結晶のボイドは $\varepsilon = 0.06$ の報告がある[82]。図 5-5 に、フラックス J に対する回転楕円体の形態効果と軸比の関係を示すが、 $\varepsilon = 0.06$ の場合、球体に比べて 1.7 倍のフラックスとなる。

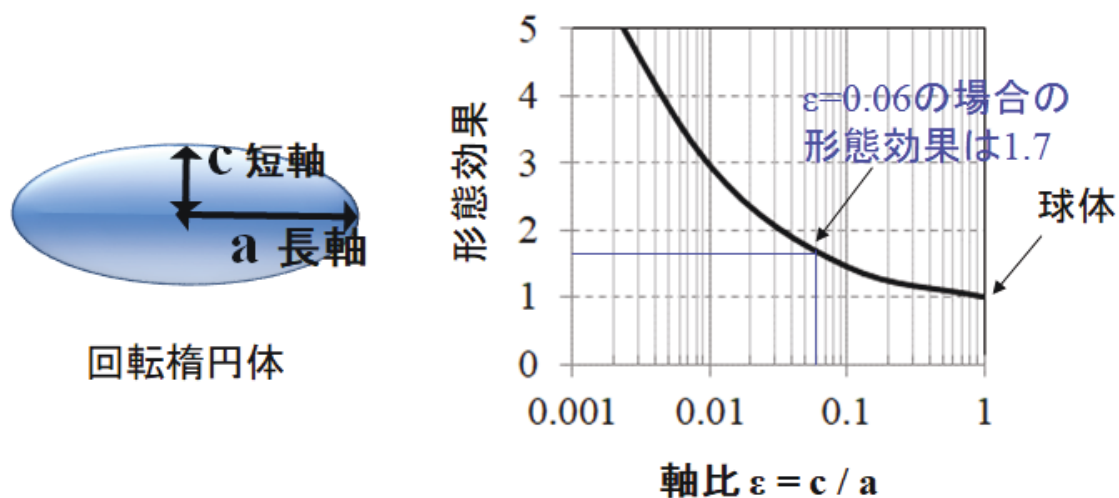


図 5-5 フラックス J に対する回転楕円体の形態効果と軸比の関係

5.3.2 初期ボイドサイズ分布と、RTP 後の残留ボイドの検出条件

ボイド消滅挙動のシミュレーション結果を実験結果と比較するため、シミュレーションモデルにおける初期ボイドサイズ分布と、RTP 後の残留ボイドの検出条件の設定について説明する。シミュレーションでは、初期ボイドサイズ分布を正規分布として扱った。さらに、図 5-6 に示すように初期ボイドサイズ分布を IR トモグラフにて測定し、実測値と一致するように、密度、平均サイズ、および標準偏差をフィッティングした値を用いた。

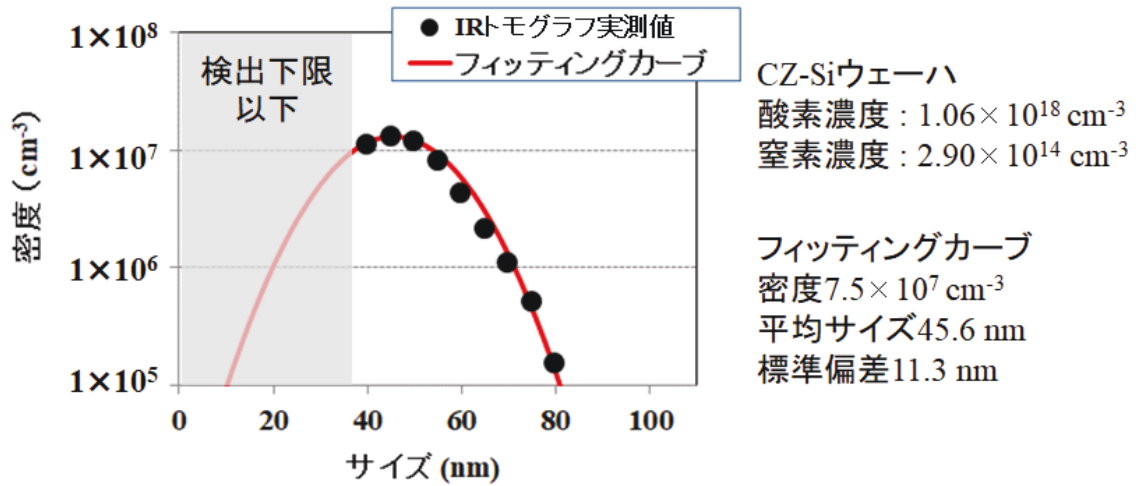


図 5-6 CZ-Si ウェーハの初期ボイドサイズ分布

次に、RTP 後のウェーハ表面における残留ボイドの検出条件について説明する。図 5-7 に示すように、回転楕円体と仮定したボイドを (111) 面に沿うように 54.7°傾けて水平に切った場合、切り口は必ず楕円となる。その開口面積 S_{void} は式(5-6)で求まる。

$$S_{\text{void}} = \pi \left\{ \left(c^2 - \left(\frac{H}{\cos 35.3^\circ} \right)^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right)^{1/2} \left(a^2 - \left(\frac{H}{\cos 35.3^\circ} \right)^2 \right)^{1/2} \right\} / \cos 35.3^\circ \quad \dots (5-6)$$

a と c はそれぞれ回転楕円体の長軸と短軸、 H は回転楕円体の中心から切り口までの距離である。Surfscan SP3 で検出される欠陥の実効的な検出下限サイズの直径を d_i (以下、実効 DL) とすると、円の面積は $\pi (d_i / 2)^2$ である。ここで、式(5-7)のように S_{void} が $\pi (d_i / 2)^2$ を超えている場合に残留ボイドとして検出されると定義した。

$$S_{\text{void}} > \pi \left(\frac{d_i}{2} \right)^2 \quad \dots (5-7)$$

ボイドの密度を D_b とすると、式(5-7)を満たす S のボイドの面密度 (D_s) は式(5-8)となる。

$$D_s = 2HD_b. \quad \dots (5-8)$$

なお、実効 DL は、保持時間 0 s (RTP なし) において、シミュレーションによるボイドの評価数が実験における RTP なしのボイドのカウント数とほぼ同数となる値とした。この点について検討した結果、実効 DL は 32 nm となった。

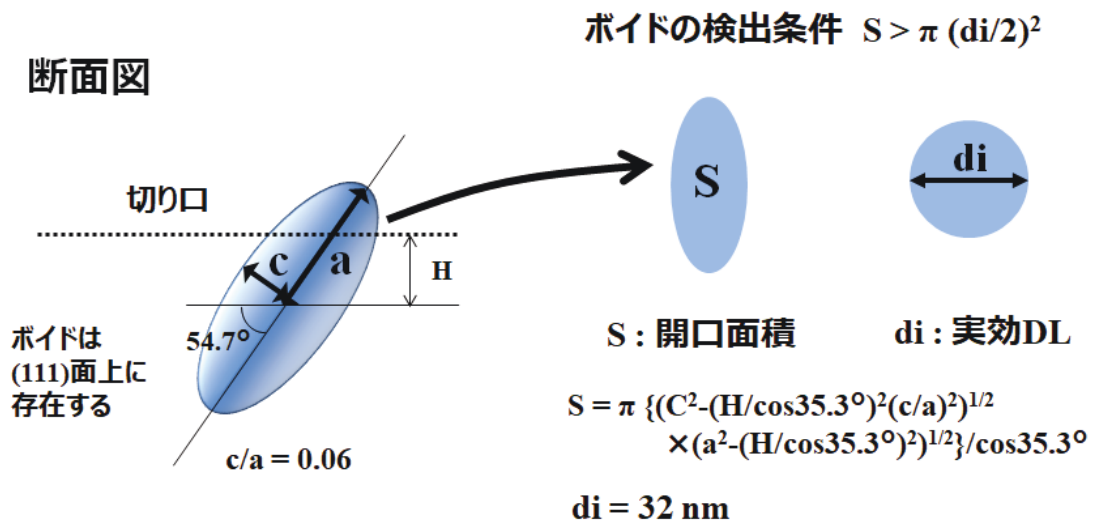


図 5-7 RTP 後、ウェーハ表面での残留ボイドの検出条件

5.4 検討結果

表 5-2 に、実験条件とボイド消滅シミュレーションの設定値を示す。シミュレーションにおけるボイドの軸比[82]、ボイドの内壁酸化膜厚[80]、および Si とボイドの界面における界面エネルギー[83]は、それぞれ文献値を適用している。なお、シミュレーションにおける時間ステップは 0.02 s とした。

表 5-2 実験条件とシミュレーション設定値

	項目	実験	シミュレーション
結 晶	Siウェーハサイズ (mm)	φ300	—
	結晶面方位	Si (100)	—
	酸素濃度 (cm ⁻³)	1.06×10 ¹⁸	1.06×10 ¹⁸
	窒素濃度 (cm ⁻³)	2.90×10 ¹⁴	—
	ボイドサイズ分布	図5-6参照	正規分布でフィッティング
	ボイドの密度 (cm ⁻³)	—	7.5×10 ⁷
	平均サイズ (nm)	—	45.6
	標準偏差 (nm)	—	11.3
	ボイドの軸比 [82]	—	0.06
	内壁酸化膜厚 (nm) [80]	—	2
	Siと内壁酸化膜の界面における 界面エネルギー (erg cm ⁻²)	—	900
	Siとボイドの界面における 界面エネルギー (erg cm ⁻²) [83]	—	1240
RTP	加熱温度 (°C)	1250, 1300, 1325	
	保持時間 (s)	10, 20, 30	
	冷却速度 (°C s ⁻¹)	120	
	雰囲気	酸素	
研磨量	おもて面研磨量 (μm)	5	5 (深さ位置)
検 出	SP3IによるLPD検出サイズ (nm)	≥ 26 (公称値)	—
	実効DL (nm)	—	32
	検出領域 (mm ²)	φ100 mm内	

図 5-8 に、実験結果とシミュレーション結果の比較を示す[84]。シミュレーション結果は、残留ボイド数の RTP の加熱温度依存性と保持時間依存性を良く再現した。1275°C では、30 s 後でも 200 個以上のボイドの残留が認められるが、1300°C および 1325°C では 30 s 以内にボイドは消滅する。1300°C および 1325°C 実験結果では、LPD 数が 10 ヶ近くになると RTP 条件によらず横ばいになる傾向があるが、これはボイド以外の欠陥が多少含まれるためである。

以上の検討結果により、第 2 章の RTP ウェーハの BMD 析出挙動から導出した I の過飽和度で、ボイド消滅を定量的に説明することができた。

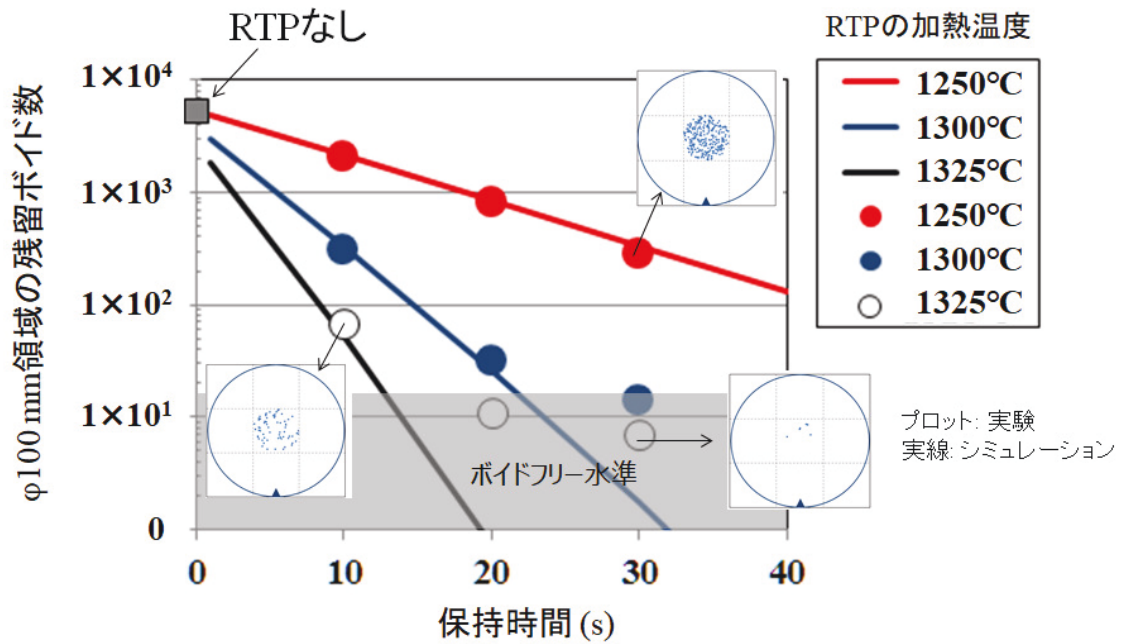


図 5-8 実験とシミュレーションの比較[84]

5.5 まとめ

本章では、超高温 RTP による CZ-Si ウェーハ中のボイド消滅に関して、実験とシミュレーションにより検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) 酸素雰囲気下、RTP の加熱温度と保持時間の増加に応じて、Surfscan SP3 で検出されるサイズ 26 nm (公称値) 以上の LPD 数が低下した。
- (2) 超高温 RTP では、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と仮定すると、第 2 章で得られた I の過飽和度で、Surfscan SP3 で検出される LPD 数を再現した。

以上の検討結果から、ボイドの消滅を発生する点欠陥濃度の観点から定量的に説明することが可能であると結論できた。

第 6 章 総括

本論文では、半導体デバイスに用いられる Si ウェーハの高品質化を目的として、酸化性雰囲気下、1300°C 以上の超高温 RTP を施した際の Si ウェーハ内部における点欠陥と格子欠陥の挙動について研究した。超高温 RTP 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することである。これにより、Si ウェーハの表層は無欠陥化され、バルク部において金属不純物のゲッタリングサイトとなる 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良い 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 の研究の歴史は浅く、点欠陥挙動の定量的な議論や、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。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。以下、各章の内容を総括する。

第 2 章では、酸素雰囲気下、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によって、酸化がもたらす点欠陥反応に関する研究を行った。成果として、まず、アルゴン雰囲気下の RTP ウェーハにおける BMD 密度 ([BMD]) の測定結果と、点欠陥の拡散シミュレーションで推定した RTP 後の残留 V 濃度 (ΔC_V) との比較から、実験式 $[BMD] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4$ を得た。次に、RTP の加熱温度と酸素分圧を様々に変化させた RTP ウェーハの [BMD] から、上記関係式を使って ΔC_V を推定し、各酸素分圧条件下の RTP における I の過飽和度 ($(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq}$) を決定した。さらに、酸化がもたらす現象として、OED (900°C ~ 1150°C)、および OSF 成長 (1100°C ~ 1240°C) に関する報告データを利用して、RTP 実験と同様に I の過飽和度を決定し、RTP、OED、および OSF の 3 つの異な

る実験から導出した I の過飽和度を点欠陥モデル式 $(C_I - C_I^{eq}) / C_I^{eq} = A(T) (dX_O / dt)^{0.4}$ で記述した。その結果、それぞれの $A(T)$ は、酸化温度によらず一貫性があることを明らかにするとともに、その近似ラインとして $A(T) = 1.84 \times 10^{-9} \exp(2.51 \text{ eV} / k_B T) (\text{h} \mu\text{m}^{-1})^{0.4}$ を得た。

第3章では、窒素 (N) ドープの CZ-Si ウェーハを用いた超高温 RTP ウェーハにおいて、残留 V の形態を FTIR で評価し、N ドープ結晶による酸素析出の促進メカニズムについて考察した。その結果、CZ-Si ウェーハ中の N ドープ量が多いほど、RTP 後の [BMD] が増大することを見出した。さらに、RTP の加熱温度が高く、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も確認した。また、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 (単空孔)、 VO 複合体、 VN 複合体は VO_4 に変化し得ると推測できた。これらの結果から、RTP の加熱保持中に平衡状態にある V (単空孔)、 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が示唆された。N ドープによって酸素析出が促進する理由は、 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た。

第4章では、超高温 RTP ウェーハに形成される BMD について、TEM を用いて深さ方向にその形態を観察し、さらに BMD の形成メカニズムについて考察した。まず、第2章で得られた実験式 $[\text{BMD}] = 5.2 \times 10^{-44} \Delta C_V^4$ の関係は、 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た。さらに、アルゴンもしくは酸素雰囲気下、 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 (八面体に近い) の2種類の BMD が混在することを見出した。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、RTP ウェーハにおいてはむしろ多面体が多く観察された。RTP

後の ΔC_V が高いほど BMD が多面体となる確率が高く、多面体 BMD が形成される ΔC_V の閾値は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度であると推定できた。また、BMD は深さ $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 付近で成長が速い。これは BMD の成長に伴って放出される I が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えられる。これによって、 $150 \mu\text{m}$ よりも深い領域では BMD の成長が著しく抑制されることが確認された。しかしながら、本研究において、成長が著しく抑制されたのは多面体 BMD のみであり、板状 BMD では成長の阻害影響は確認されなかった。この理由は現時点で不明である。

第 5 章では、酸素雰囲気下の超高温 RTP で CZ-Si ウェーハ中のボイドが消滅する過程について、第 2 章で決定した I の過飽和度を用いて説明した。酸素雰囲気下、RTP の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 LPD 数が低下することを見出した。これは、ボイドの消滅に起因する変化である。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 がボイドを埋めると考えられていた。しかし、超高温 RTP の場合は、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と仮定すると、第 2 章で得られた I の過飽和度で、Surfscan SP3 で検出される LPD 数 (残留ボイド数) が再現できた。これにより、超高温 RTP におけるボイドの消滅を定量的に説明することができた。

以上、本研究によって、酸素雰囲気下の超高温 RTP で生じる現象について、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、超高温 RTP 技術が、今後、半導体デバイス用 Si ウェーハの製造方法として工業的に広く使われる可能性が高くなったと考える。

今後の課題を述べる。まず、第 4 章で研究した板状 BMD と多面体 BMD の深さ方向

の形成・成長モデルの洗練が挙げられる。とくに **BMD** 形態が半導体デバイスの特性に与える影響については、今後の研究が必須である。**BMD** の体積が等しい場合、板状の方が多面体よりも表面積が大きいため、ゲッタリング効率の観点においては、板状 **BMD** の方が有利と考えられる。このため、超高温 **RTP** による残留空孔濃度水準の制御、または **BMD** 成長温度の調整により、板状 **BMD** を選択的に形成させるウェーハ設計が半導体デバイス性能への適性をさらに向上させる可能性がある。

また、本研究の範囲外ではあるが、半導体デバイスの特性に対する **Si** ウェーハ表層の酸素濃度の影響について研究を進め、超高温 **RTP** がもたらす表層酸素濃度の制御性について、その有利性を示したいと考える。

本研究で得られた知見が、今後の **Si** ウェーハの製造技術の発展と、半導体デバイスのさらなる進化の一助となれば幸いである。

参考文献

- [1] W. Zulehner and D. Huber, Czochralski-grown silicon (Springer, Heidelberg, 1982) p.1-143.
- [2] 末岡浩治, シリコン結晶技術ー成長・加工・欠陥制御・評価ー, 日本学術振興会
第 145 委員会 (編集), 福島企画印刷, (2015) p.245.
- [3] V. V. Voronkov, J. Cryst. Growth, **59** (1982) p.625.
- [4] 中居克彦, 東北大学博士論文, (2002) 第 3 章.
- [5] M. Hasebe, Y. Takeoka, S. Shinoyama, and S. Naito, Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L1999.
- [6] S. M. Hu, Appl. Phys. Lett., **27** (1975) p.165.
- [7] S. P. Murarka, J. Appl. Phys., **48** (1977) p.5020.
- [8] A. M. Lin, R. W. Dutton, D. A. Antoniadis, and W. A. Tiller,
J. Electrochem. Soc., **128** (5) (1981) p.1121.
- [9] M. Hourai, H. Nishikawa, T. Tanaka, S. Umeno, E. Asayama, T. Nomashi, and G. Kelly,
Semiconductor Silicon, Eds. H. R. Huff, U. Gösele, and H. Tsuya, (Electrochem. Soc.,
N. J., 1998), PV98-1, p.453.
- [10] 宝来正隆、西川英志、田中忠美、野町健、浅山栄一、梅野茂、日本結晶成長学会
誌、Vol. 25, No. 5, (1998) p.207.
- [11] Y. Matsushita, M. Wakatsuki, and Y. Saito, Ext. Abst. 18th Int. Conf. Sol. Stat. Dev. And
Mat. (Jpn. Soc. Appl. Phys., Tokyo, 1986) p.529.
- [12] K. Nakamura, T. Saishoji, and J. Tomioka, Appl. Phys. Lett., **70** (1997) p.3525.
- [13] 松下嘉明, 下井規弘, 田邊淳, 竹田隆二, 小林則夫, 日本結晶成長学会誌 Vol. 26,
No. 3, (1999) p.139.
- [14] F. C. Eversteijn, P. J. W. Severin, C. H. J. van den Brekel, and H. L. Peek,
J. Electrochem. Soc., **117** (7) (1970) p.925.
- [15] 河東田 隆, 半導体エピタキシー技術, 産業図書, (1982) p.1-4.

- [16] 坂本多可雄, 野澤義道, シリコン結晶技術ー成長・加工・欠陥制御・評価ー, 日本学術振興会第 145 委員会 (編集), 福島企画印刷, (2015) p.286.
- [17] SEMI, Si ウェーハの出荷実績 2007~2019 年.
- [18] 米本和也, 改訂 CCD/CMOS イメージセンサの基礎と応用, CQ 出版, (2018) p.89, p.186.
- [19] 佐藤信彦, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, (2017) 5p-A204-9.
- [20] 津屋英樹, 超 LSI プロセス制御工学, 丸善, (1995) p.192.
- [21] 末岡浩治, シリコン結晶技術ー成長・加工・欠陥制御・評価ー, 日本学術振興会第 145 委員会 (編集), 福島企画印刷, (2015) p.246.
- [22] W. A. Tiller, S. Hahn, and F. A. Ponce, J. Appl. Phys., **59** (1986) p.3255.
- [23] K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, and S. Kobayashi,
J. Electrochem. Soc., **141** (12) (1994) p.3588.
- [24] T. Ono, E. Asayama, H. Horie, M. Hourai, K. Sueoka, H. Tsuya and G. A. Rozgonyi,
J. Electrochem. Soc., **146** (6) (1999) p.2239.
- [25] K. Sueoka, M. Akatsuka, M. Yonemura, T. Ono, E. Asayama, and H. Katahama,
J. Electrochem. Soc., **147** (2) (2000) p.756.
- [26] T. Y. Tan, E. E. Gardner, and W. K. Tice, Appl. Phys. Lett., **30** (1977) p.175.
- [27] R. Hoelzl, M. Blietz, L. Fabry, and R. Schmolke, in Semiconductor Silicon/2002,
H. R. Huff, L. Fabry, and S. Kishino, Editors, PV 2002-2, p. 608.
- [28] K. Sueoka, J. Electrochem. Soc., **152** (10) (2005) G731.
- [29] K. Sueoka, M. Akatsuka, H. Katahama, and N. Adachi,
Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) p.7095.
- [30] T. Ono, W. Sugimura, T. Kihara, and M. Hourai, ECS Tran., **2** (2) (2006) p.109.
- [31] R. Falster, M. Pagani, D. Gambaro, M. Cornara, M. Olmo, G. Ferrero, P. Pichler, and
M. Jacob, Solid State Phenomena, Vols. **57-58** (1997) p.129.

- [32] R. Falster, V. V. Voronkov, and F. Quast, Phys. Stat. Sol., (b) **222** (2000) p.219.
- [33] M. Pagani, R. J. Falster, G. R. Fisher, G. C. Ferrero, and M. Olmo, Appl. Phys. Lett., **70** (12) 24 March (1997) p.1572.
- [34] M. Akatsuka, M. Okui, N. Morimoto, and K. Sueoka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **40** (2001) p.3055.
- [35] L. Lin, X. Ma, L. Zhong, and D. Yang, Semicond. Sci. Technol., **19** (2004) p.630.
- [36] X. Ma, L. Fu, D. Tian, and D. Yang, J. Appl. Phys., **98** (2005) 084502.
- [37] D. Yang, M. Li, C. Cui, X. Ma, and D. Que, Materials Science and Engineering, B **134** (2006) p.193.
- [38] G. Kissinger, J. Dabrowski, A. Sattler, C. Seuring, T. Müller, H. Richter, and W. von Ammon, J. Electrochem. Soc., **154** (6) (2007) H454.
- [39] G. Kissinger, D. Kot, J. Dabrowski, V. Akhmetov, A. Sattler, and W. von Ammon, ECS Trans., **16** (6) (2008) p.97.
- [40] K. Araki, S. Maeda, T. Senda, H. Sudo, H. Saito, and K. Izunome, ECS J. Solid State Sci. Technol., **2** (3) (2013) p.66.
- [41] K. Araki, S. Maeda, H. Sudo, T. Aoki, and K. Izunome, ECS Solid State Letters, **3** (9) (2014) p.114.
- [42] K. Araki, H. Sudo, and S. Maeda, ECS Solid State Letters, **4** (9) (2015) p.63.
- [43] S. Maeda, H. Sudo, H. Okamura, K. Nakamura, K. Sueoka, and K. Izunome, J. Appl. Phys., **123** (2018) 161591.
- [44] 中村浩三, シリコンテクノロジー, No. 190, (2016) p.28.
- [45] K. Taniguchi, Y. Shibata, and C. Hamaguchi, J. Appl. Phys., **65** (1989) p.2723.
- [46] 中村浩三, 東北大学博士論文, (2001) 第3章.
- [47] S. T. Dunham, and N. Jeng, Appl. Phys. Lett., **5** (1991) p.2016.
- [48] S. T. Dunham, J. Appl. Phys., **71** (1992) p.685.

- [49] V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (3) (2002) G167.
- [50] K. Nakamura, T. Saishoji, and J. Tomioka, in *Semiconductor Silicon*, H. R. Huff, L. Fabry, and S. Kishino Editors, PV2002-2, p. 554, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2002).
- [51] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36** (1963) p.3770.
- [52] 定光信介, シリコンの科学, (1996) p.735.
- [53] 守矢一男, 最新 シリコンデバイスと結晶技術, (2005) p.279.
- [54] 守矢一男, シリコン結晶技術ー成長・加工・欠陥制御・評価ー, 日本学術振興会 第 145 委員会 (編集), 福島企画印刷, (2015) p.437.
- [55] 守矢一男, 応用物理, 第 55 巻, 第 6 号 (1986) p.542.
- [56] B. Leroy, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) p.7996.
- [57] H. Bracht, E. E. Haller, and R. Clark-Phelps, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) p.393.
- [58] T. Y. Tan and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981) p.86.
- [59] H. Shiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (1976) p.1.
- [60] H. Sudo, K. Nakamura, S. Maeda, H. Okamura, K. Izunome, and K. Sueoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8** (1) (2019) p.35.
- [61] V. V. Voronkov and R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) p.5802.
- [62] V. Akhmetov, G. Kissinger, and W. von Ammon, *Physica, B*, **404** (2009) p.4572.
- [63] D. Kot, G. Kissinger, J. Dabrowski, and A. Sattler, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7** (12) (2018) p.707.
- [64] K. Okabe, M. Akatsu, S. Baba, K. Mitsumoto, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, T. Goto, H. Saito, K. Kashima, and Y. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82** (2013) 124604.
- [65] 金田寛, 根本祐一, 赤津光洋, 三本啓輔, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-D103-14 (2018).
- [66] I. Okubo, H. Harada, T. Mikayama, D. Funao, and N. Inoue, *Materials Science in*

- Semiconductor Processing, **5** (2003) p.397.
- [67] 井上直久, 応用物理, 第 72 巻, 第 5 号, (2003) p.550.
- [68] 須藤治生, 末岡浩治, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C212-6 (2019).
- [69] L. I. Murin, J. L. Lindström, B. G. Svensson, V. P. Markevich, A. R. Peaker, and C. A. Londos, Solid State Phenomena, **267** (2005) p.108.
- [70] 谷口元春, 末岡浩治, 宝来正隆, 第 80 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-PB4-2 (2019).
- [71] N. Inoue, J. Osaka, and K. Wada, J. Electrochem. Soc., **129** (12) (1982) p.2780.
- [72] D. Kot, G. Kissinger, M. A. Schubert and A. Sattler, ECS J. Solid State Sci. Technol., **3**, (2014) p.370.
- [73] G. Kissinger, D. Kot, A. Huber, R. Kretschmer, T. Müller, and A. Sattler, ECS J. Solid State Sci. Technol., **9**, (2020) 064002.
- [74] H. Fujimori, J. Electrochem. Soc., **144** (1997) p.3180.
- [75] 須藤治生, 中村浩三, 前田進, 岡村秀幸, 末岡浩治, 第 159 回研究会 結晶加工と評価技術 第 145 委員会, (2018) p.23.
- [76] K. Sueoka, M. Akatsuka, M. Okui, and H. Katahama, J. Electrochem. Soc., **150** (8) (2003) G469.
- [77] H. Sudo, K. Araki, T. Aoki, and S. Maeda, JSPS Si Symp. Proceedings, Nov. 21-25, Kona, Hawaii, USA (2016) p.15.
- [78] J. C. Mikkelsen, Jr., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **59**, (1996) p.19.
- [79] R. A. Craven, in Semiconductor Silicon 1981, edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler, and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981), p.254.
- [80] T. Ueki, M. Itsumi, and T. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **37**, (1998) 1667.
- [81] K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, and S. Kobayashi, J. Appl. Phys., **74** (9), 1 Nov. 1993.
- [82] K. Nakai, H. Yokota, J. Takahashi, A. Tachikawa, A. Ikari, and M. Tanaka, Forum on

Science and Technology of Silicon Materials 2001, Nov. 26-28, (2001) p.73.

[83] N. Cuendet, T. Halicioglu, and A. Tiller, Appl. Phys. Lett., **67** (8) (1995) p.1063.

[84] 須藤治生, 中村浩三, 前田進, 岡村秀幸, 末岡浩治, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-F201-9 (2017).

研究業績

1) 著書

- [1] 須藤治生, 永井勇太, 泉妻宏治, 「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」, 情報機構, (2019) p.61-75.

2) 学術論文

- [1] K. Araki, S. Maeda, T. Senda, H. Sudo, H. Saito, and K. Izunome, “Impact of Rapid Thermal Oxidation at Ultrahigh-Temperatures on Oxygen Precipitation Behavior in Czochralski-Silicon Crystals”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2 (3) (2013) p.66-70.
- [2] K. Araki, S. Maeda, H. Sudo, T. Aoki, and K. Izunome, “Impact of Rapid Thermal Oxidation at Ultrahigh-Temperatures on Oxygen Precipitation Behavior in Czochralski-Silicon Crystals II”, ECS Solid State Letters, 3 (9) (2014) p.114-115.
- [3] K. Araki, H. Sudo, and S. Maeda, “Impact of Rapid Thermal Oxidation at Ultrahigh-Temperatures on Oxygen Precipitation Behavior in Czochralski-Silicon Crystals III”, ECS Solid State Letters, 4 (9) (2015) p.63-65.
- [4] S. Maeda, H. Sudo, H. Okamura, K. Nakamura, K. Sueoka, and K. Izunome, “Control of grown-in defects and oxygen precipitates in silicon wafers with DZ-IG structure by ultrahigh-temperature rapid thermal oxidation”, J. Appl. Phys., 123 (2018) 161591.
- [5] H. Sudo, K. Nakamura, S. Maeda, H. Okamura, K. Izunome, and K. Sueoka, “Point Defect Reaction in Silicon Wafers by Rapid Thermal Processing at More Than 1300°C Using an Oxidation Ambient”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 8 (1) (2019) p.35-40.

3) プロシーディングス

- [1] H. Sudo, K. Araki, T. Aoki and S. Maeda, “Defects Control in Cz-Si Crystal by Ultrahigh-Temperature Rapid Thermal Processing”, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (JSPS Si Symposium), (2016) p.15-18.
- [2] 須藤治生, 中村浩三, 前田進, 岡村秀幸, 末岡浩治, 「超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物の形態評価」, 第 159 回研究会 結晶加工と評価技術 第 145 委員会, (2018) p.23-27.

4) 国内・国際会議発表

- [1] H. Sudo, K. Araki, T. Aoki and S. Maeda, “Defects Control in Cz-Si Crystal by Ultrahigh-Temperature Rapid Thermal Processing”, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (JSPS Si Symposium), (2016), Kona, Hawaii, USA.
- [2] 須藤治生, 中村浩三, 前田進, 岡村秀幸, 末岡浩治, 「超高温 RTP による Cz-Si ウェーハのボイド欠陥消滅挙動の検討」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-F201-9, (2017), パシフィコ横浜, (神奈川・日本).
- [3] 須藤治生, 青木竜彦, 前田進, 岡村秀幸, 中村浩三, 末岡浩治, 「超高温 RTP ウェーハの TEM による酸素析出物の形態評価」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-A204-3, (2017), 福岡国際会議場, (福岡・日本).
- [4] 須藤治生, 岡村秀幸, 前田進, 青木竜彦, 中村浩三, 末岡浩治, 「超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物の形成挙動」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-D103-6, (2017), 早稲田大学, (東京・日本).
- [5] 須藤治生, 中村浩三, 前田進, 岡村秀幸, 末岡浩治, 「超高温 RTP ウェーハにおける酸素析出物の形態評価」, 第 159 回研究会 結晶加工と評価技術 第 145 委員会, (2018),

明治大学, (東京・日本)

- [6] H. Sudo, K. Nakamura, S. Maeda, H. Okamura, K. Izunome, and K. Sueoka, “Point defect reaction in silicon wafers by rapid thermal processing at more than 1300°C using an ambient containing oxygen”, The 8th Forum on the Science and Technology of Silicon Materials, (2018), Okayama University, Japan.
- [7] 須藤治生, 前田進, 中村浩三, 末岡浩治, 「超高温 RTP による Si ウェーハの酸素析出制御」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-M111-6, (2019), 東京工業大学, (東京・日本).
- [8] 須藤治生, 末岡浩治, 「超高温 RTP による Si ウェーハ中の空孔-酸素複合体の形成」, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C212-6, (2019), 北海道大学, (北海道・日本).
- [9] H. Sudo, K. Nakamura, S. Maeda, H. Okamura, and K. Sueoka “Point defect reaction in silicon wafers by rapid thermal processing at more than 1300°C using an oxidation ambient”, The 18th Conference Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology, (2019), Zeuthen, Germany.

謝辞

本研究を進めるにあたり、常に暖かいご支援と懇切なご指導を賜りました岡山県立大学情報工学部 末岡浩治教授に心より感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なご助言、討論を賜りました岡山県立大学情報工学部 伊藤信之教授、穂苅真樹教授、福嶋丈浩准教授に心より感謝申し上げます。

本研究は、筆者が在籍するグローバルウェーハズ・ジャパン株式会社 技術部において行われたものであり、材料科学計算研究所と、グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社との共同研究にて遂行された内容を含むものであります。とくに、点欠陥シミュレーターの構築に多大なるご支援を賜りました岡山県立大学地域創造戦略センター 中村浩三客員教授に心より感謝申し上げます。また、本論文第3章の研究を進めるにあたり、岡山県立大学大学院情報系工学研究科 谷口元春氏に第一原理計算による研究支援を頂きました。心より感謝申し上げます。

博士後期課程進学之机を与えて頂いた、グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社 技術部 泉妻宏治技監、石川高志部長に深く感謝致します。また、本研究を遂行するにあたり、日ごろから終始激励およびご助言を頂いた、技術部基盤技術グループ 松村尚グループ長、前田進参事、青木竜彦参事、そして、Si ウェーハの熱処理および評価にご尽力頂いた岡村秀幸氏に心より感謝申し上げます。

最後に、私が博士後期課程に進学することに対して、理解と献身的な協力を頂きました両親および家族一同に感謝致します。