



技術解説

## シリコン結晶とその格子欠陥

梅 野 正 隆\*

## 1. はじめに

近年半導体工業の著しい発展には目を見はらされるものがあるが、その中心をになっているものは IC 及び LSI 産業である。この分野では汎用大型計算機やスーパーコンピュータ等計算機の大規模化、高速化の要請、並びにパソコンやマイクロプロセッサが全ゆる方面に用いられるようになり、素子の高集積化、高速化、低電力消費が競われている。IC や LSI の基板に用いられている結晶は殆んど 100% Si であるが、高速性及び低電力消費の点から GaAs, InP を基板とする IC の開発も進められている。所でこれらの基板結晶中には種々の格子欠陥が含まれており、デバイスの高性能化に対する大きな障害となっている。ここでは Si 結晶中の格子欠陥について、その性質やデバイス作製上の問題点に焦点をあてて解説する。

## 2. シリコン結晶の原子配列

Si は C や Ge と同じく 4 価の元素で、固体の状態では強い共有結合をしている。この結合では隣り合う 2 個の原子が 1 個ずつ電子を出しあい、1 個の原子は 4 個の原子と結合している。即ち、図 1 に示したように正四面体の中心にある原子が 4 つの頂点にある原子と結合している。非晶質シリコンではこの四面体が一つの単位となって、各々がランダムな方向に配列されているが、結晶状態では四面体の頂点に位置する原子は隣接する原子の作る正四面体の中心となるように配列する。図 2 に結晶構造の単位胞 (unit cell) 中の原子配列を示した。この原子配列はダイヤモンド型構造と呼ばれる。ユニ

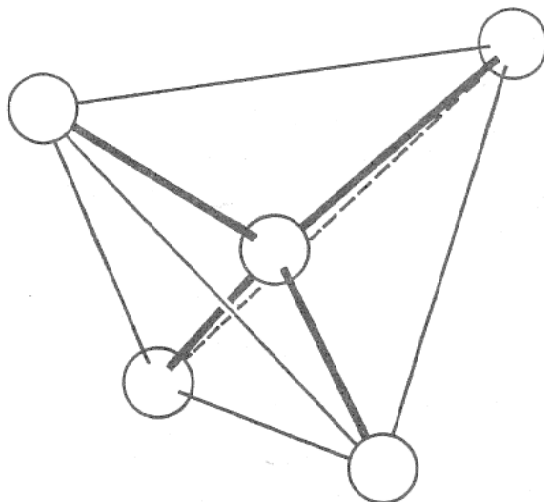


図1 Si 原子の正四面体配位

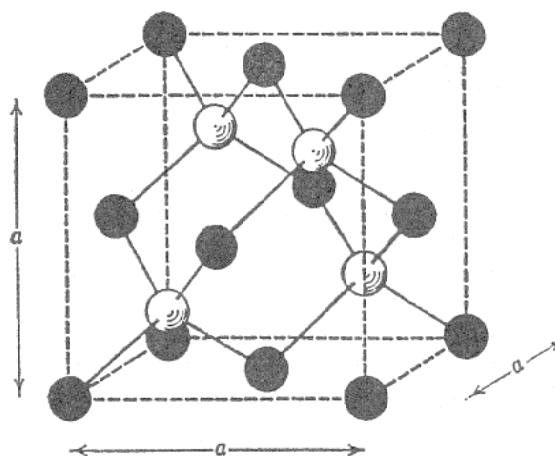


図2 ダイヤモンド型格子の単位胞

黒丸と白丸の位置がそれぞれ面心立方格子を形成する。(角野浩二著「結晶の塑性」丸善より)

ットセルは等軸晶系に属する面心立方格子で、各々の格子点に 2 個の Si 原子が対角線の長さの  $\frac{1}{4}$  だけ離れて配置されており、二つの面心立方格子が  $\frac{1}{4}[111]$  だけずれて組合さっていることになる。図で白、黒の原子はどちらも同じ Si 原子で白い原子はユニットセルの内部に含まれる原子を表している。GaAs や InP 等の

\*梅野正隆 (Masataka UMEMO), 大阪大学, 工学部, 精密工学, 川辺研究室, 助教授, 工博, 結晶工学

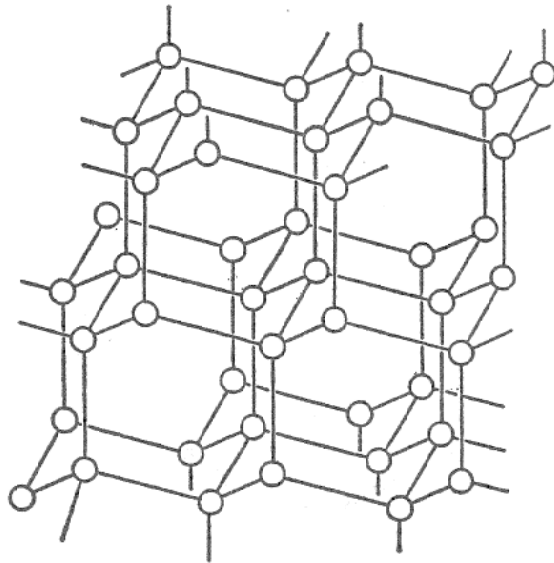


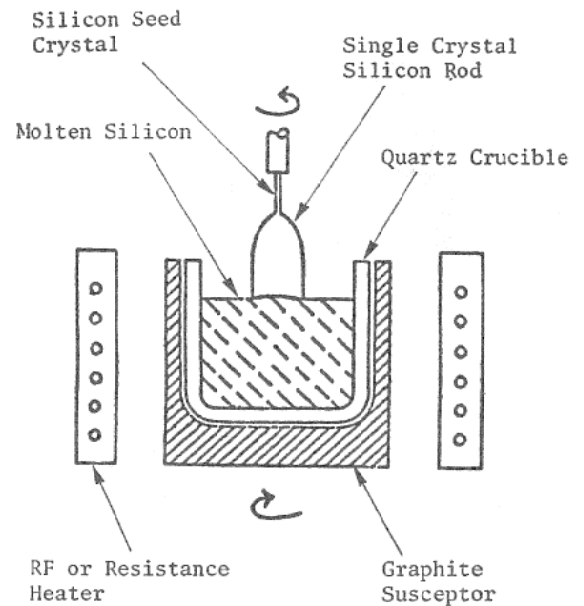
図3 ダイヤモンド型結晶の原子配列  
(角野浩二著「結晶の塑性」丸善より)

閃亜鉛鉱型の化合物半導体では白，黒の原子位置に別々の原子が配列される．面心立方格子の各格子点に原子が配列された構造は最密構造と云われ，原子を球と仮定した時に原子の空間を占める割合（稠密度）は0.74で最も隙間の少ない原子配列である．然し面心立方格子が二つ組合さったダイヤモンド構造の稠密度は0.34と小さく，隙間の多い原子配列になっている．この隙間が多くて強い共有結合をしていることがSi結晶の種々の特性を与え，後に述べるように酸素や重金属不純物に帰因する結晶欠陥の生成に大きな関わりを持っている．図3はSiの原子配列の鳥瞰図で，折れ曲った六角形の組合せとなっており，原子は各々の節の位置にあり，原子列の間には大きなチャンネルのあることが分る．

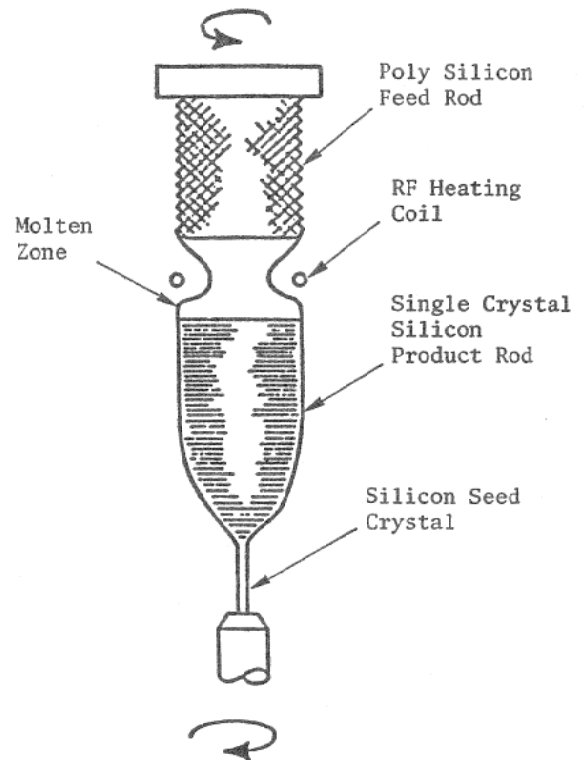
### 3. シリコン結晶の育成法

Si結晶の育成には幾つかの方法があるが，基板結晶の育成はチョクラルスキー法（Czochralski法）か帯融法（Floating zone法）のどちらかで作成される．これらは夫々CZ-Si結晶及びFZ-Si結晶と呼ばれ，何れも素材は高純度（99.9999999%以上）に精製された多結晶体である．

CZ法は図4(a)に原理図を示したように引上げ法の一つで，坩堝内の溶融Siに所望の結晶



(a) チョクラルスキー法



(b) フロートゾーン法

図4 シリコン結晶の育成法

(“Semiconductor Silicon 1977” eds. H.R. Huff and E. Sirtl, Electrochem. Soc., Princeton, 1977より)

方位を持った種結晶を接触させ，回転させながら引上げる．雰囲気は常圧又は減圧アルゴン雰囲気，融液内の温度勾配を少なくするために坩堝自体も種結晶と逆方向に回転される．坩堝

は  $\text{SiO}_2$  で作られるため、融液には坩堝から溶け込んだ酸素原子が含まれて結晶中には  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の濃度で取り込まれる。この酸素原子の混入を少なくするために、坩堝全体に強力な外部磁場（約3500ガウス）を掛けて融液の対流を押える方法も最近実用化されている（MCZ 法）。坩堝の加熱にはカーボンヒーターが用いられ、これからの炭素原子の混入も  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度ある。これら酸素及び炭素の濃度は電気的性質を決定するために混ぜる B や P 等のドーパント濃度より遥に高い。結晶中の酸素原子は格子間位置（interstitial）に入るため、その濃度は  $[\text{O}_i]$  で表され、炭素原子は Si 原子に置換（substitutional）して位置するので  $[\text{C}_s]$  で表される。これらの濃度は波長が  $9 \mu\text{m}$  及び  $16.5 \mu\text{m}$  の赤外線吸収係数を測定することにより求められる。CZ-Si に発生する種々の格子欠陥の多くは結晶が酸素及び炭素原子を多く含むことに帰因され、その発生形態や性質にはこれらの濃度と結晶育成過程の熱履歴が密接に関連しており、純度や結晶性の点では他の結晶に類を見ない程高いにも拘らず、非常に複雑な問題を含んでいることは後に述べる如くである。

**FZ 法** は図 4 (b) に原理図を示したように、多結晶シリコンを外部から高周波加熱により一部分を溶融し、溶融部を移動させることにより単結晶を成長させる。種結晶は CZ 法の場合と逆に下部に置かれ、回転させる。この方法では CZ 法のように酸素や炭素原子が溶け込むことがないので、素材の純度がそのまま保たれて高品質の結晶が得られる。

CZ, FZ 結晶の何れにも所定の電気的性質を与えるため、B や P をドーパントとしてあらかじめ少量添加される場合が多い。然し結晶成長の段階で固液界面では過冷却の状態が生じるため、均一に不純物元素を分布させることができず生長縞（Striation）が生じる。このため最近では高純度の FZ 結晶に原子炉からの中性子を照射し、約 3% 含まれている同位元素の  $^{30}\text{Si}$  を  $n-\gamma$  反応により  $^{31}\text{P}$  に変換させ、結晶全体を均一に n 型にする方法が実用化されており、このようにして得られる Si 結晶を NTD-Si（Neutron Transmutation Doped Silicon）と

呼んでいる。

育成された結晶の完全性の目安として、結晶がどの程度の転位を含んでいるかが問題とされる。微細な素子が集積される IC 用基板としては転位を極力避ける必要があり、現在工業的に製造されている Si 単結晶は完全に無転位化されている。このためには育成初期に熱ショックで導入される迂り転位を、結晶に一たん細くくびれをつけて成長させることにより結晶外に出し、育成結晶中に伝播増殖するのを防ぐ（necking と云う）と共に、育成中に熱歪みにより新たに転位が導入されないよう坩堝内の温度勾配や成長速度に注意が払われる。Si ではこのようにして結晶の無転位化が達成されているが、GaAs や InP 等の化合物半導体結晶では  $10^{4} \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  程度の転位があり今後の大きな課題となっている。

#### 4. シリコン結晶中の欠陥とその検出法

結晶が無転位化されたことにより Si 結晶の完全性が問題が無い程度に良くなったかと云うとそうではなく、新たに多くの微小欠陥の存在が問題となってきている。元々結晶中には格子間原子や空孔或いはそれらの複合体と云った点欠陥が必ず存在しているが、転位はそれらの吸収源（sink）として働いていた。転位線の近傍では点欠陥の密度が下っており、局所的に非常に結晶性の良い状態になっている。転位が無くなると点欠陥は結晶全体に高密度で分布することになり、全体が不安定な状態となっている。従ってデバイス作成の熱処理過程で点欠陥が凝集して種々の微小欠陥が生じる。それらの中にはスワール欠陥（swirl defects）と呼ばれる同心円或いは渦巻き状に欠陥が分布するものがある（図 5）。これは結晶成長時に過飽和に融け込んだ格子間 Si 原子が、冷却過程又はその後の熱処理過程に凝集して格子間型の微小な転位ループになったものと解釈されている。最近の結晶では as-grown 状態では殆んど検出されないが、熱処理により検出可能な大きさに成長する。

Si 結晶中の格子欠陥の検出には多くの場合次の三つの方法の何れかが用いられる。

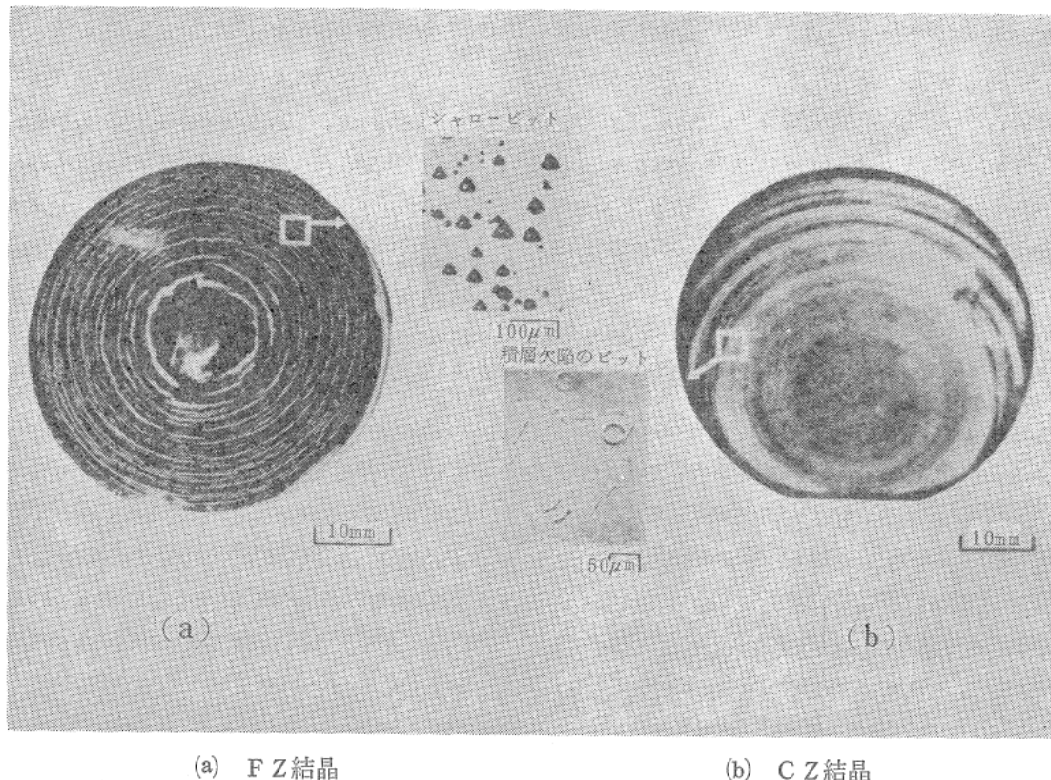


図5 Si 無転位結晶中のスワール欠陥（ジトルエッチングによるパターン，中央は拡大図）  
（阿部孝夫，安部靖彦，「半導体材料半世紀の進歩」応用物理51巻2号より）

#### i) エッチピット法

この方法は格子欠陥の近傍で化学ポテンシャルに変化があることを利用して，転位，積層欠陥，転位ループ，析出物等を検出するものである。まず試料表面を鏡面に研磨しておき，適当なエッチング液に浸すと欠陥に対応した蝕孔（エッチピット）や盛り（ヒロック）が現われる。観察には光学顕微鏡（主にノマルスキー微分干渉顕微鏡），走査電子顕微鏡（SEM）や場合によってはレプリカをとり電子顕微鏡を用いることもある。Si のエッチピット観察用には結晶面や観察目的により幾つかのものが用いられるが，Wright 液，Sirtl 液，Dash 液等が有名である。表1にそれらの化学組成を示した。図6は Wright 液によるエッチピットパターンの例で，積層欠陥が直線状に，その端部にフランク部分転位がピットとして，又析出物がヒロックとして現れている。エッチピット法は簡単で欠陥の分布がよく分ることから広く用いられている。検出できる微小欠陥の大きさは数100 Åが限界であり，またエッチピットから欠陥の種類や性質を知ることができないため，電

表1 シリコン結晶のエッチング液

| 種 類        | 組 成                                                                                                                                                                                |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dash エッチ   | HF 10cc, HNO <sub>3</sub> 30cc,<br>CH <sub>3</sub> COOH 120cc                                                                                                                      |
| Sirtl エッチ  | HF 100cc, CrO <sub>3</sub> 50g, H <sub>2</sub> O<br>100cc                                                                                                                          |
| Secco エッチ  | HF 100cc, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 水溶液<br>(0.15mol%) 50cc                                                                                                     |
| Wright エッチ | HF 60cc, HNO <sub>3</sub> 30cc,<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 水溶液 (5 mol%) 30cc,<br>Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 g, H <sub>2</sub> O 60cc,<br>CH <sub>3</sub> COOH 60cc |

子顕微鏡（TEM）により欠陥との対応づけをする必要がある。

#### ii) X線トポグラフィー（XRT）

これは格子欠陥による歪場の影響でX線の散乱強度や回折条件が局所的に変化することを利用して，欠陥の形状や分布を写真乾板上に1：1に記録する方法である。実用的にはラング法が最もよく使われ，感度の高い測定には結晶モノクロメータを用いた平面波トポグラフィーが

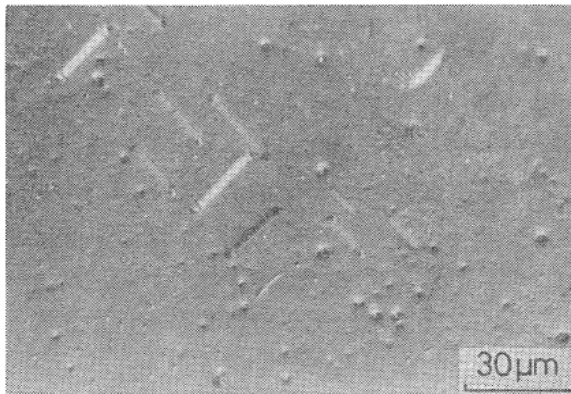


図6 ライト液による積層欠陥のエッチピット  
(CZ結晶, 1100°C 80時間アニール)

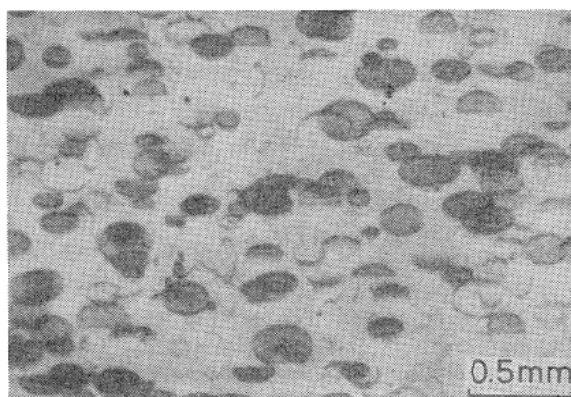


図7 積層欠陥のラングX線トポグラフ。回折ベクトルは  $(2, \bar{2}0)$  で図の上方向を向く  
(CZ-Si, 1100°C 60時間アニール)

用いられる。XRT の特徴は非破壊であることと比較的厚い試料 (Si では 1 mm 程度) でも内部の欠陥を検出できるので、基板用ウエハをそのまま検査できる。然し分解能は高々  $1 \mu\text{m}$  と低く、そのため転位密度は  $10^3 \text{cm}^{-2}$  程度以下でなければ個々の転位を分離して観察できない。図7にラング法による Si 中の積層欠陥の例を示す。内部が白くなっているものは完全転位ループに変換されたものである。XRT では回折条件を変えることにより像のコントラストが変化し、これを利用して欠陥の性質を判定することができる。

### iii) 透過電子顕微鏡 (TEM)

TEM は高倍率が得られ、直接欠陥の像を観察できるので最も有用な観察手段と云える。然し試料は電子線が透過できる程薄くなくてはならず、そのため厚さ数  $1000 \text{\AA}$  以下の薄膜試料を作る必要がある。試料が薄いので欠陥密度の少

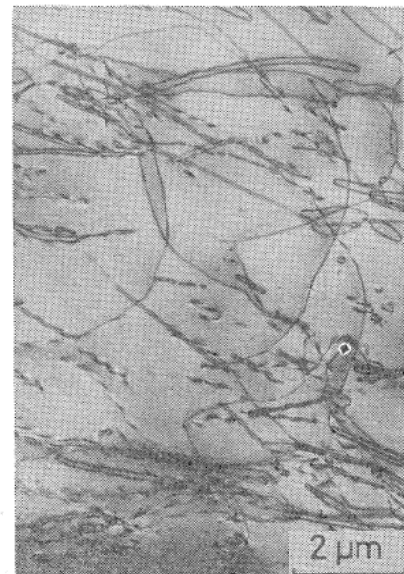


図8 FZ-Si 中の回り転位の超高圧電子顕微鏡  
(加速電圧 2,000KV) 写真

ない Si では、欠陥の観察に手数と時間の掛ることが多く、加速電圧の高い電子顕微鏡が威力を発揮している。図8に変形させた FZ-Si 中の回り転位を例として示す。これは 800°C で応力を負荷して降伏させ、その後応力を負荷したまま急冷したもので、ダイポールやループが多く見られる。TEM 像の解釈は電子線回折の理論から殆んど完成されており、個々の欠陥の種類と性質が決定される。

この他個々の欠陥の検出法としては SEM-EBIC 法や光散乱トモグラフィ法等もあるが省略する。

## 5. シリコン結晶中の転位

Si 結晶は初めに述べたように、二つの面心立方格子が組合さったダイヤモンド構造をしており、その回り面は  $\{111\}$  面である。 $\{111\}$  をその垂直方向の  $[1\bar{1}0]$  方向から見ると、図9のように  $\{111\}$  原子面は等間隔に配置しているのではなく、広い間隔と狭い間隔が交互に繰返している。転位線は  $\{111\}$  回り面上にあるので、面間隔の大きい部分にある (この型の転位はシャフルセット転位と呼ばれる) か、小さい部分にある (グライドセット転位) かが問題となる。図10(a), (b)に一般的な刃状転位とらせん転位のモデルを示した。刃状転位では結晶面が一枚余分に入るので、転位線の部分で結合に

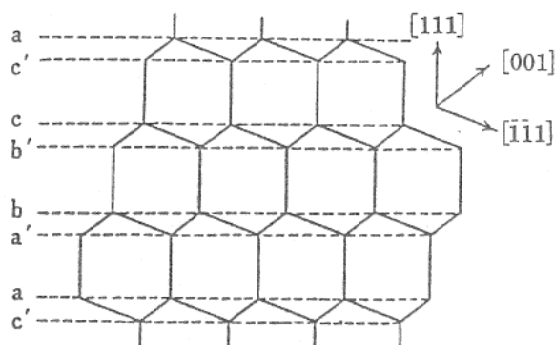


図9 シリコン結晶の(111)原子面の積み重なり。[110]方向から見た図。(角野浩二著「結晶の塑性」丸善より)

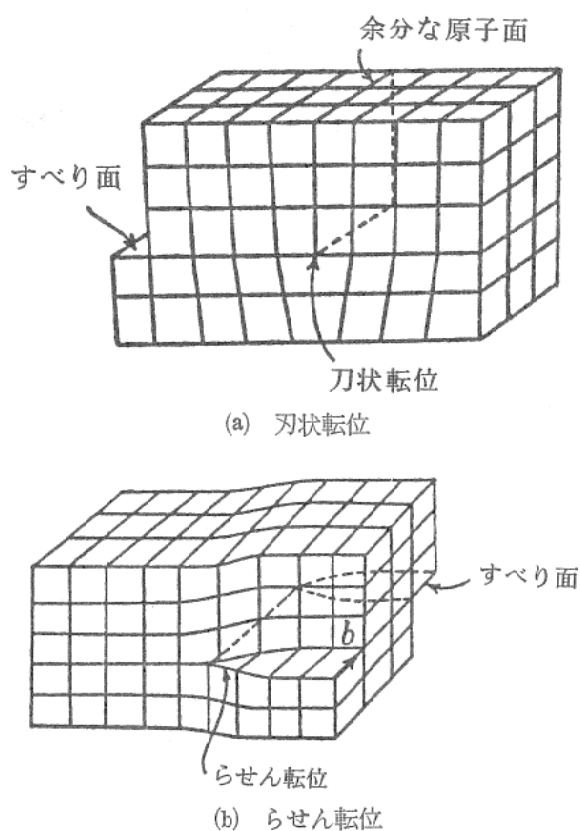


図10 転位のモデル図

(橋口隆吉, 近角聡信編「結晶格子欠陥」朝倉書店より)

与らないボンド (dangling bond) が生じる。Si 結晶の迂り転位は刃状転位ではなく、らせん転位と両者の中間の60°転位と呼ばれる転位であるが、60°転位でも刃状転位と同じように転位線の部分で原子配列が乱されるために dangling bond が生じる。図9及び3で広い面間隔は1本のボンドで結合されているが、狭い方は3本で結合されている。従ってこのどちらか

でボンドが切れるとすれば、直観的には広い方で切れると考えられ、シャフルセット転位がSiだ。結晶中に存在するとする考え方が支配的であつ然し最近の研究によるとそれとは逆にグライドセット転位のみが存在することが明らかにされている。グライドセット型の場合には、転位は部分転位によって拡張されており、高分解能 TEM によって転位が積層欠陥を挟んである巾を持つことが観察されている。

## 6. IC 基板に CZ-Si 結晶が用いられる理由

IC や LSI 用の基板結晶としては、デバイスの製造コストを下げるため大口径の無転位単結晶が用いられる。FZ 結晶は初期には大型の無転位結晶の育成が困難であり、無転位化が実現された後も Swirl 欠陥の存在が問題とされ、またドーパントの均一性にも問題があったので IC 用基板には用いられなかった。然し現在ではこれらの問題も解決され、CZ 結晶と同程度の大口径の結晶 (100~125mmφ) が FZ 法で育成されている。FZ 結晶は純度もよく、次節で問題とする熱処理誘起微小欠陥も生じない。然るに現在でも IC 基板には CZ-Si しか用いられないのは何故だろうか。それ理由は FZ-Si では結晶内に転位が発生すると、それが容易に移動し増殖し得ることによる。LSI の作成には熱酸化やアニール等の 800~1200°C 程度の熱処理工程が繰返されるが、その際ウエハには温度の不均一性からくる熱歪が加わり転位が導入される。発生した転位が移動し増殖するとウエハは塑性変形を起してそりが発生する。そりの度合いが大きい場合にはその後のリソグラフィ工程でマスク合せが不可能となり致命的な打撃となる。図11にその発生したウエハの例を示す。(a)は光学干渉パターンで湾曲している様子を示しており、(b)はウエハをエッチしたもので中央の白い部分に転位が発生している。

CZ-Si 結晶中で転位が動きにくく、増殖しにくい原因は、結晶中に含まれる酸素原子が転位を固着するからである。図12は CZ-及び FZ-Si 単結晶を圧縮試験した時の応力-歪線図である。何れも無転位結晶故、或る応力値になると

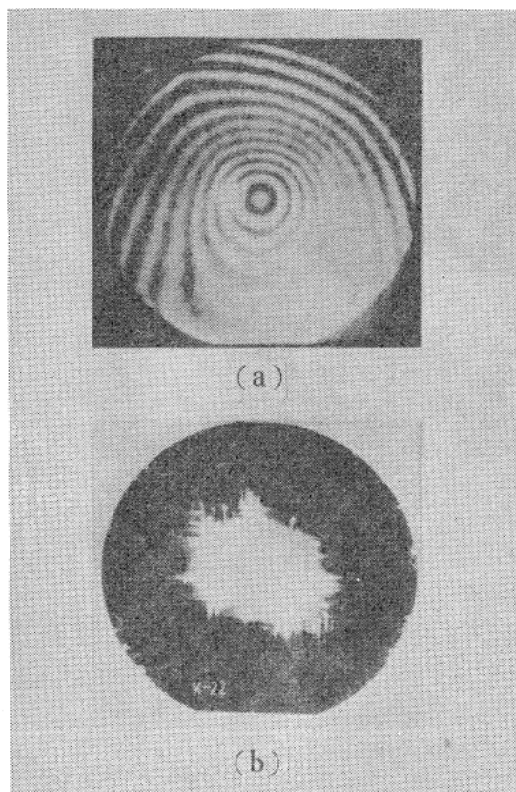


図11 転位の発生によるシリコンウェハのそり。  
(a) 光学干渉パターン, (b) ジルトルエッチ  
による転位分布。(井入正博, 古川章彦,  
「シリコンウェハのそり」応用物理46巻  
12号より)

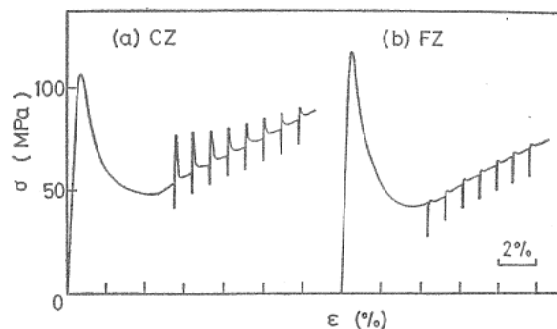


図12 as-received Si 結晶の応力-歪線図  
( $T=800^{\circ}\text{C}$ )

転位が発生して増殖し、転位密度が上って応力値が下る顕著な降伏現象が見られる。降伏応力は FZ の方が若干高いが殆んど同じと考えてよい。下降伏点を過ぎた所で変形を止め、応力緩和(約1分間)を数回行なった。CZ 結晶では応力緩和後に再降伏現象が見られる。これは変形中に動いていた転位が応力緩和中に固着され、再び応力を加えても動きにくくなっている

ためである。FZ 結晶ではこれに対し、変形速度を元に戻すとほぼ元の応力値で変形を始め、応力-歪曲線は滑かに継がっている。これは応力緩和の前後で転位が全く同じ状態であることを示している。このように CZ 結晶では固溶酸素原子が転位の運動の障害となり、FZ-Si に比べて熱処理時のウェハのそりを少なくしている。

## 7. CZ-Siの熱処理により発生する欠陥

CZ-Si は結晶成長時に約 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ の濃度の酸素を固溶する。この濃度はデバイス工程の熱処理温度では非常に過飽和となっているため( $800^{\circ}\text{C}$ での固溶限は約 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ )、酸素原子は熱処理中に析出し、それに伴う格子歪から種々の2次欠陥が発生する。以下その代表的なものについて述べる。

### i) 析出物

熱処理により発生する析出物は  $\text{SiO}_2$  であるが、その形態や種類は熱処理温度によって変わり、また同一温度でもその発生密度や大きさが著しく異っている。 $800^{\circ}\text{C}$ の熱処理では  $\text{SiO}_2$  はクリストバライトとして角板状に析出し、 $1100^{\circ}\text{C}$ では図13に示したように正八面体の析出物が生じ、その周辺には大きな歪場の存在が観察される。この歪場は、格子間の隙間にあった酸素原子が、 $\text{SiO}_2$  析出物中では Si—Si の間に

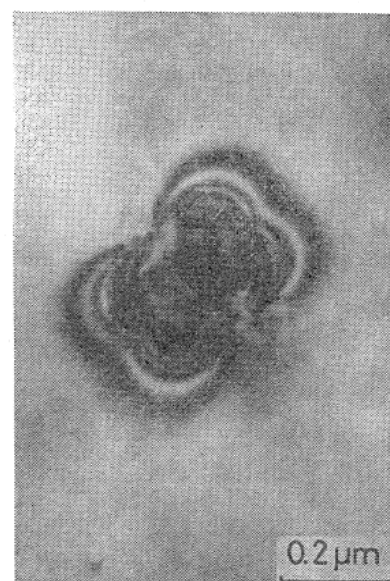


図13 正八面体状に成長した  $\text{SiO}_2$  析出物の  
TEM像。(1100°C, 40時間アニール)

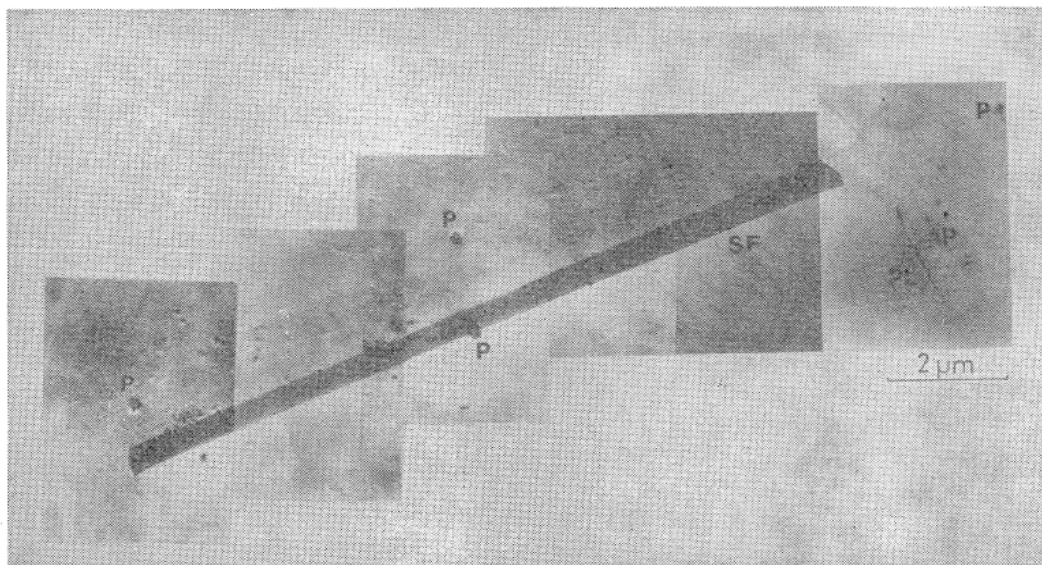


図14 バルクOSFの電子顕微鏡写真。(1100°C, 40時間アニール)

入ってくるため、同一 Si 原子数で比較すると体積が約 2 倍となるために生じた圧縮歪場である。この歪を緩和するため、析出物の成長と共に格子間 Si 原子が放出される。析出の核となるものについては議論が多く、十分に分っているわけではないが、炭素原子や結晶育成時に生じる酸素のクラスター或いは微小析出物と考えられる。一定の温度で析出物が成長するにはその核が或る大きさ以上でなければならず、このため同一結晶を熱処理する場合温度が低い程微小な析出物が高密度に析出する。結晶によっては  $[O_i]$  が高くても析出の進まないものがあるがこれはその温度での析出核が少ないからで、先に低温で熱処理して析出核を大きくし、次に高温の熱処理をすると析出物が成長する。このように結晶によって析出の様子が異なるのは、育成時から結晶が手元に入るまでの熱履歴が異なるためと考えられている。然し、2段階熱処理等により析出物の発生は或程度コントロールすることができ、後述の IG 技術につながっている。

#### ii) 積層欠陥

シリコンの表面を酸化させると酸化膜に接する界面附近に積層欠陥が生じることは20年程前から知られている。この積層欠陥は OSF と呼ばれ (Oxidation induced stacking fault の略)、結晶の研摩による加工歪みや表面の汚染、スワール等が核となり導入される。最近で

は研摩法の進歩、ゲッターリング、酸化雰囲気工夫、汚染を極力避ける等により OSF の発生を抑止できるようになっている。これに対し CZ-Si を真空中や不活性ガス中で熱処理すると、結晶内部に積層欠陥が発生しデバイス作成上の大きな問題となっている。これはバルク OSF とも呼ばれ、 $SiO_2$  析出物の成長と共に放出される格子間 Si 原子が局所的に過飽和となり、或る臨界の濃度を越えると積層欠陥として  $\{111\}$  面上に配列されてできるものである。バルク OSF も表面の OSF もその構造は共に  $\{111\}$  面が 1 枚余分に入った extrinsic 型で、その周囲を  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  のバーガースベクトルを持つフランク型の部分転位がとり囲んでいる。図14にバルク OSF の電子顕微鏡写真を示す。この写真からは全体の形は分らないが  $\langle 110 \rangle$  の辺で囲まれた六角形状や円形をしている場合が多い。中央に発生のもとになった析出物 P が見られる。バルク OSF は熱処理が進むと内部にショックレー型の部分転位を発生して反応し、完全転位ループに変換されることがある (unfaulting 反応)。これにより生じる完全転位ループも  $\{110\}$  原子面が一層挟った格子間型である。

#### iii) パンチアウトループ

$SiO_2$  析出物は周辺の歪場を緩和するために prismatic punching 機構により、格子間型の



図15 Prismatic punching loop の TEM 像。  
(80°C, 240h) + (1100°C, 4 h) の2段  
熱処理を施した。

完全転位ループ（プリズマティックループ）を放出することがある。図15は 800°C で角板状の析出物を発生させ、その後 1100°C で熱処理して析出物を成長させた時に発生した完全転位ループで、一列に等間隔に並んでいる。これらのループは板面に垂直方向の歪を緩和するために発生したループで、punch out されつつあるループが見られる。このようなループは外力が加わると迂り転位として働くため、ループを多く含んだ結晶は非常に塑性変形を起し易い。

#### iv) 酸素ドナー

CZ-Si 中の酸素原子は格子間位置では電氣的に中性である。また熱処理により  $\text{SiO}_2$  として析出した状態でも中性であるが、析出過程の或る段階で電氣的に活性な状態が形成される。この状態では結晶は n 型となっており、酸素がドナーとして働いている。酸素ドナーとしては 300~500°C で形成されるものが以前から知られていたが、最近になって 550~800°C の比較的高温で形成されるものも見つけられた。前者は結晶育成後の冷却過程でも発生するので、育成されたインゴットは 600°C 程度で数10分ドナーキラーと呼ばれる熱処理が施されるのが普通である。低温型ドナーは比抵抗の変化とドナー形成速度の初期  $[\text{O}_i]$  依存性から  $\text{SiO}_4$  モデルが提唱されているが、その形成機構や構造は明らか

にされていない。高温型酸素ドナーはその発見も比較的新しく不明な点が多いが、炭素原子が関与していること及び、低温型ドナーを核とするものと転位対を核として形成されるものの2種類あることが明らかにされている。

### 8. CZ-Si 結晶における酸素の析出

CZ-Si 結晶では一見無欠陥と見える結晶が熱処理を施すと幾つかの型の欠陥を発生する。現在の LSI 製造プロセスでは熱処理を繰返すことが不可欠で、その際格子欠陥の発生を如何に押えるかが問題となる。熱処理により発生する欠陥は酸素の析出物とそれに伴う2次欠陥であるから、酸素の析出について把握しておくことが大切である。酸素の析出機構に関しては均一核形成と不均一核形成の二つの議論があり、まだ結論は出ていないが、現象的には as-grown 結晶に存在する何らかの潜在欠陥が析出の核として働くようである。

図16は3種類の結晶を 800°C でアニールした時の  $[\text{O}_i]$  の変化を熱処理時間に対してプロットしたものである。何れの結晶も熱処理前は  $[\text{O}_i] \approx 9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  と同じであるが炭素濃度が異っており、 $[\text{C}_s]_{\text{RI}} \approx 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $[\text{C}_s]_{\text{E}} \approx 1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 、 $[\text{C}_s]_{\text{RII}} < 1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  である。図16の結果から炭素濃度の高いもの程析出し易いように見えるが、析出速度と  $[\text{C}_s]$  との間には一義的な関係はなく、 $[\text{C}_s]$  の大きい結晶でも析出の遅い結晶がある。炭素原子は Si に置換して入るが、結合半径が Si のそれより短いので炭素原子の周りで局所的に格子が収縮

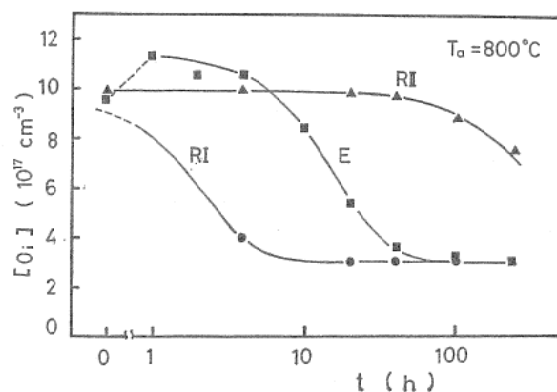


図16 800°C熱処理による CZ-Si の酸素濃度  
の変化

し、格子間酸素が集り易い状態にあり、酸素の析出核として働くものと考えられている。然し析出が進行するには核の大きさがある臨界の大きさ以上である必要があり、高炭素濃度でありながら析出の遅い結晶には結晶成長後の熱履歴により臨界半径以下の酸素クラスターが高密度に分布しているものと考えられる。図のRⅡのように析出の遅い結晶でも2段階熱処理（例えば800℃+1000℃）を行なうと容易に析出して大きな析出物が成長する。このように酸素の析出は前熱処理で析出核を作ってやることによりコントロールできる。このことは次節に述べるIG技術に欠かせないことである。

析出物の形態は、低温では板状が主で高温では正八面体や球に近くなる。また析出物の密度や大きさにより積層欠陥や完全転位ループ等の2次欠陥を伴う。このような析出の様相は、酸素の析出による自由エネルギーの変化を計算すれば或程度予測することができる。析出が生じると(1)酸素原子の位置の変化、(2)析出物の表面エネルギー、(3)析出物とマトリックスの体積不一致による弾性歪エネルギー、(4)格子間Siの放出による自由エネルギーの増加、等の要因により系全体の自由エネルギーに変化が生じる。この自由エネルギーの変化分 $\Delta G$ を、析出物を球と軸比が $\frac{1}{100}$ の薄い楕円体に仮定した場合について計算した結果を図17に示した。横軸は

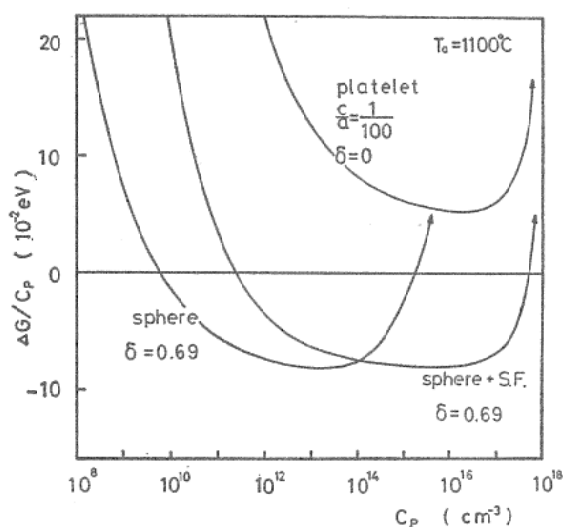


図17 1100℃における酸素の析出に伴う自由エネルギー $G$ の変化。(Cp: 析出酸素量,  $\delta$ : 格子間Si原子の放出割合)

析出した酸素の濃度である。これより1100℃では板状析出物は系のエネルギーを増すため成長せず、析出の初期は球状で、析出が進むにつれて球状析出物に積層欠陥が伴うことが予想され、実験結果と良い一致を示している。

## 9. 微小格子欠陥の利用

熱処理により発生する微小欠陥はデバイスの活性領域の表面附近（表面から数 $\mu\text{m}$ ）に発生すると、局所的な電気特性の劣化が生じるため非常に有害である。そのためウエハの表面を無欠陥にする努力が成されているが、その一つにゲッターリング (gettering) がある。ゲッターリングはプロセス中に微小欠陥発生核になると考えられる重金属汚染物質を表面から除去しようとするもので、幾つかの方法があるが代表的なのは裏面に機械的なダメージを与えて転位を導入し、その歪場に汚染物質をトラップするものである。然しこの方法もデバイス作成プロセスの全般に亘っては有効でない。そのため最近ウエハ内部に転位ループを伴った析出物を発生させ、そこに汚染物質をとじ込めるイントリンシックゲッターリング法 (IG法) が発達している。IG法では表面で酸素が析出しないように、表面の酸素濃度を析出が生じない程度まで熱処理により下げる。CZ-Siを1200℃程度で高温で熱処理すると、表面層では酸素原子が out diffusion により外に抜けて酸素濃度が下り、低酸素濃度の領域の深さは熱処理時間で決まる。次に800℃程度で析出核を成長させた後、1000℃でアニールするとウエハ内部に微小欠陥が高密度に発生し、表面附近は無欠陥の所謂 denuded zone が形成される。図18にIG処理を行なったウエハ断面のエッチピット写真を示す。DZで示した部分には欠陥が発生していないことが分る。このようなウエハでは、プロセス中に重金属元素が表面に付着しても内部に拡散して、微小欠陥の作る歪場にトラップされるため再び表面には現れない。IG技術はデバイスの微細化には不可欠と考えられるが、酸素の out diffusion 及び析出を利用するため、酸素濃度がどのインゴットでも均一であり、またウエハ全面に亘って一様であることが必要で、目下そのよう

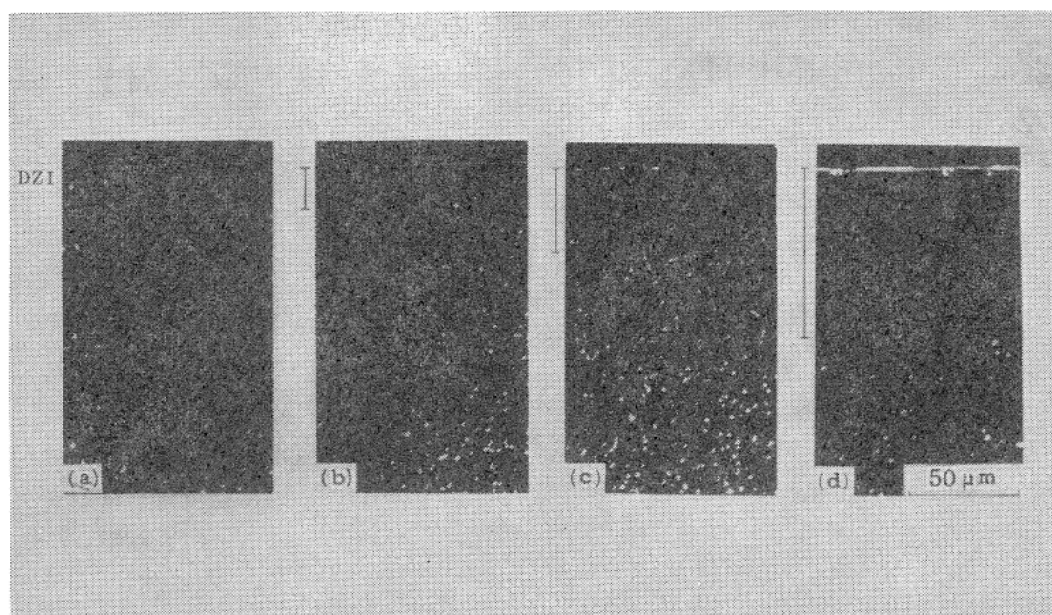


図18 IG熱処理ウェハの denuded zone の変化. 1200°C処理時間: (a)1 h, (b)4 h, (c)16 h, (d)32 h

な結晶育成技術の確立が望まれている。

### 10. ま と め

Si 結晶中の格子欠陥について、LSI 作製における問題を中心に述べた。LSI 基板には酸素を固溶した CZ-Si 結晶が用いられ、熱処理工程での酸素の振舞が重要である。酸素原子は熱処理工程で転位の運動や増殖の障害となってその発生を抑えると云う重要な役割を持つ一方、酸素ドナーを発生させて比抵抗を変化させ

たり、 $\text{SiO}_2$  析出物やその2次欠陥を生じてデバイス特性を劣化させる等の悪影響を与える。また酸素の析出をうまく利用することによりIG効果をウェハに持たせることができるが、IG処理により発生した微小欠陥は結晶の機械的強度を低下させると云うデメリットもある。このように CZ-Si 結晶中の酸素不純物は有益にも有害にも働き複雑な問題を与え、いかにその振舞をコントロールできるかが重要な問題である。