

シリコン結晶中の酸素の挙動



井上直久*・和田一実*

Oxygen in Silicon

Naohisa INOUE and Kazumi WADA

1. はじめに

LSI に用いられるシリコン単結晶は石英るつぼを用いて引上げ法 (CZ 法) で育成され、約 10^{18} atoms/cm³ の酸素が不純物として含まれている。シリコン中の酸素は LSI の特性と密接な関係がある。すなわち過飽和となつた酸素が大量に析出すると二次欠陥である転位を発生させ、ウェハの反りを引き起こし、また素子特性を劣化させる。一方析出物が素子領域となる基板表面以外の内部のみに形成されている場合には、LSI 製造工程での表面汚染を内部に吸収し製造歩留りを向上させる (イントリンシック・ゲッターリング)。また固溶酸素は、製造プロセス中に結晶中に発生した転位を固着しウェハの反りなどを防ぐ効果がある。このため酸素濃度や析出物の制御が重要であり、多くの研究がなされて¹⁾²⁾、最近では高精度の制御が可能となつている。本稿では結晶育成時の酸素の混入、熱処理による析出、酸素の利用について研究状況を概観する。なおシリコン材料技術全般についての解説³⁾が前にあるので合わせて読んでいただきたい。

2. 酸素の混入

引上げ法結晶のるつぼとしては、作りやすさ、純度、価格などの点から熔融石英が用いられる。シリコン融液は石英るつぼと反応し、酸素が融液にとけこみ結晶に混入する。通常シリコン結晶には $5 \sim 10 \times 10^{17}$ atoms/cm³ (10~20 ppma) の酸素が含まれている。

酸素濃度の決定要因として、るつぼの溶解、対流による融液の攪拌、融液表面からのシリコン酸化物の蒸発、固化時の酸素の偏析などが調べられている⁴⁾。るつぼの溶解速度は融液の温度と流速に依存する。Fig. 1 に示すように融液に溶けこんだ酸素(X)の99%(Y)は表面から蒸発し、結晶にとりこまれるのは1%前後(Z)

に過ぎない。そのため融液中の酸素濃度は一般に均一でなく、るつぼ(側面および底面)の近くでは高濃度、自由表面付近は低濃度である。蒸発速度は結晶とるつぼの直径比率、雰囲気圧力、蒸気圧の高いドーパント不純物などにも影響を受ける。最近では減圧(10 Torr 程度)中育成が主流で、従来の常圧中育成よりも酸素濃度は下がる傾向がある。融液中の酸素濃度分布は結晶やるつぼの回転による強制対流により均一化される。酸素の偏析係数は融液中の酸素濃度の測定精度や、結晶内濃度の不均一の問題があるため結論は出ていないが、最近 SIMS 測定により1に近いと報告されている⁵⁾。

はじめに述べたように、近年酸素濃度の高精度な制御が要求されるようになってきている。従来は濃度範囲が限定されしかも成長方向に単調に濃度が減少していたが、最近では結晶、るつぼ回転数を成長につれて変える方法により濃度の制御と均一化が行われている⁶⁾。また磁界により融液流を制御し酸素濃度を制御する方法が開発された⁷⁾。この方法は特に 10^{17} atoms/cm³ 程度の低酸素濃度結晶が育成できることから、撮像素子などで酸素に起因する欠陥を完全に防止したい場合や、電力素子などで酸

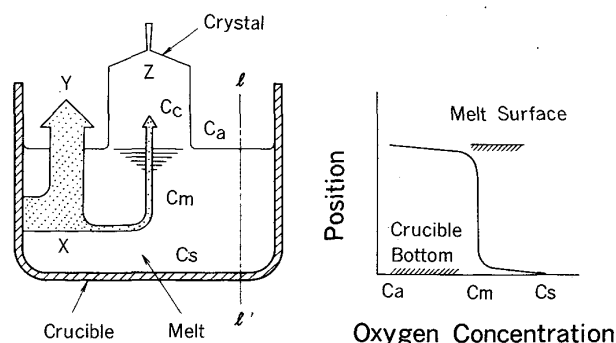


Fig. 1. Oxygen content distribution in a silicon melt⁴⁾.

昭和 61 年 10 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1986) (依頼解説)

* NTT 電気通信研究所主幹研究員 工博 (NTT Electrical Communications Laboratories, 3-1 Morinosato Wakamiya Atsugi 243-01)

Key words: silicon crystal; oxygen; LSI; CZ method; solubility; diffusion; precipitates; growth; nucleation; time-lag heat treatment; warpage; hardening; gettering.

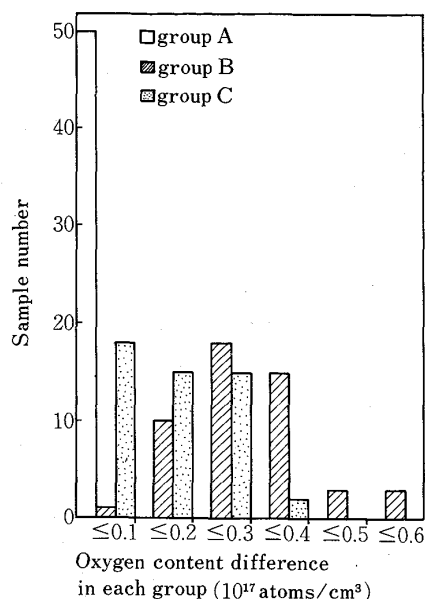


Fig. 2. Accuracy of the standard oxygen content samples⁸⁾.

素に起因する抵抗率の低下を防ぎたい場合に用いられている。

3. 酸素の状態と拡散

シリコン結晶中の酸素は固溶状態では格子間位置に入り最近接のシリコン原子と結合して Si-O-Si 構造をとる。その対称屈曲振動が波長約 $9\mu\text{m}$ (波長 1107 cm^{-1}) に赤外吸収ピークをもつので、酸素濃度は通常赤外吸収法により測定される。その精度は制御には十分でないが、最近濃度既知の標準試料が電子工業振興協会シリコン技術委員会により製作頒布された⁸⁾。これは放射化分析により濃度を求めた試料により赤外吸収係数を校正したもので、2機関での校正の結果は Fig. 2 に示すようにほとんどが $0.4 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ (代表的な $10^{18}\text{ atoms/cm}^3$ の濃度で 2%) 以内で一致している。なお溶解酸素の一部は酸素分子または格子点を置換して酸素の析出に寄与しているとの提案がある⁹⁾。

酸素の溶解度は HROSTOWSKI ら¹⁰⁾ の値 (Fig. 3 に示すように融点の 1420°C で約 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ で潜熱は 22 kcal/mol) が主に用いられている。

酸素の拡散係数はいろいろな方法で測定されているが、最近広い温度範囲の測定から $D = 0.17 \exp(-2.54\text{ eV}/kT)\text{ cm}^2/\text{s}$ がえられており、Fig. 4 に示すように従来の値との一致もよく信頼できるものと考えられる¹¹⁾。拡散は格子間機構すなわち隣接する格子間原子位置の間のジャンプによりおきると考えられている。なお 450°C 付近の低温においては拡散係数が異常な増大を示すことが知られている¹¹⁾。これは後述するサーマ

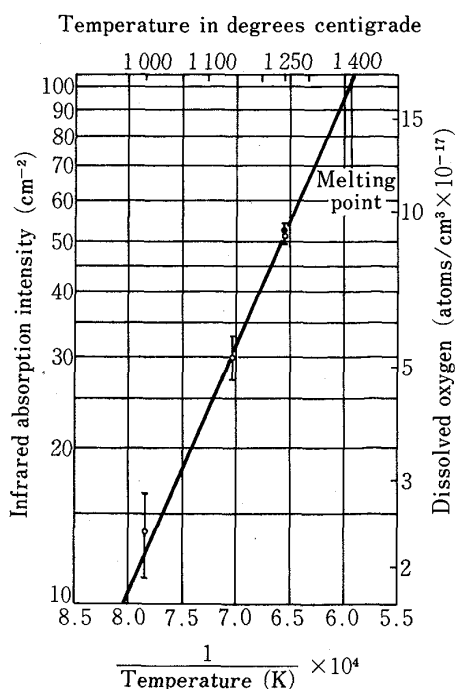


Fig. 3. Oxygen solubility¹⁰⁾.

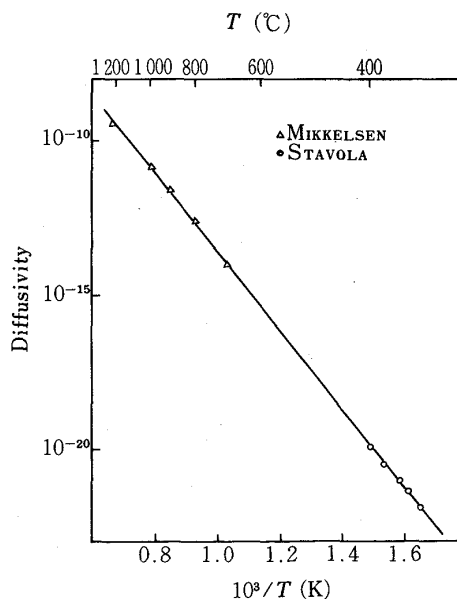


Fig. 4. Oxygen diffusion coefficient¹¹⁾.

ルドナの形成速度が通常の拡散定数から予想されるよりも桁違いに速いことと関係している可能性があるため注目されており、その機構として酸素と空格子の相互作用¹²⁾や、酸素分子の拡散¹³⁾が提案されている。

4. 酸素の析出

酸素の析出は、素子特性への影響および応用の点で最も重要であり、多くの研究が行われている。その詳細は別の報告¹⁴⁾¹⁵⁾により、ここでは概要を構造、成長、連続冷却・定温熱処理・急冷の各場合での発生を中心に述べる。

4.1 析出物の構造

シリコン中の酸素の析出物は最大約 $1\ \mu\text{m}$ でその組成はほぼ SiO_2 である。析出物の構造は電子顕微鏡の格子像または微小領域の電子線回折により調べられている。構造は発生温度に依存し、 900°C 以下の比較的低温で形成されたものは Photo. 1 (a) に示すように Si の $\{100\}$ 面を晶癖面とし、 $\langle 110 \rangle$ 方向を辺とする約 $1000\ \text{\AA}$ の正方形板状の結晶¹⁾で、ダイヤモンド格子型のクリストバライトまたはコーザイト (Coesite) であり、 1000°C 以上の高温で形成されたものは $\{111\}$ 面で囲まれたアモルファスの正八面体である¹⁶⁾。発生直後の微小な析出物は棒状と考えられている。

4.2 析出物の成長機構¹⁴⁾

析出物の成長に関する理解は、欠陥の応用にとって直接重要であるばかりでなく、析出物の発生を解析するために不可欠である。我々は、電子顕微鏡観察により正方形板状析出物の大きさの時間依存性を調べ、Fig. 5 に示すように大きさ $100\ \text{\AA} \sim 1\ \mu\text{m}$ の領域で、酸素の拡散

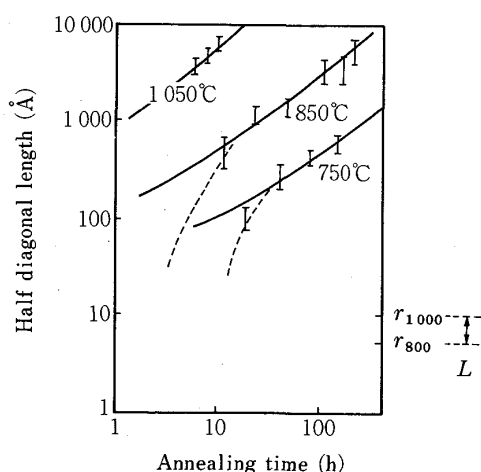


Fig. 5. The growth kinetics of the oxide precipitates. Lines are the calculations using reported oxygen diffusion coefficient.

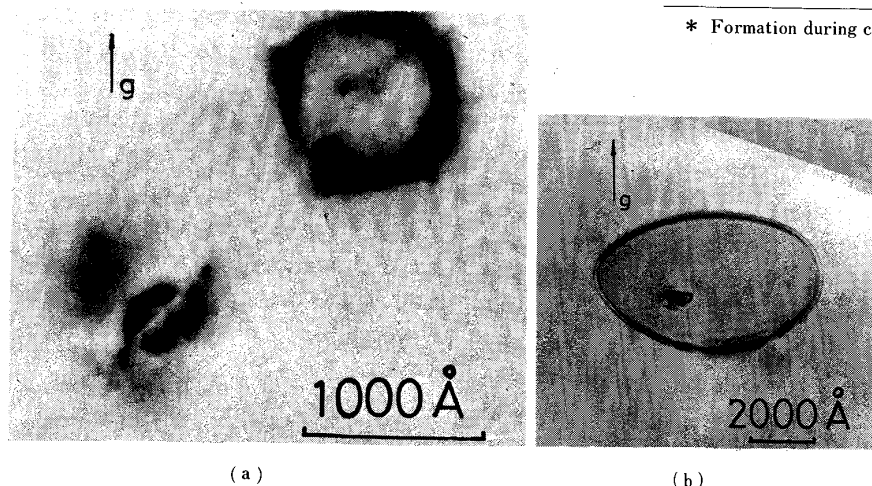


Photo. 1. Transmission electron micrographic images of platelet oxide precipitates (a) and interstitial type stacking fault (b).

に律速された二次元成長をしており、大きさ $100\ \text{\AA}$ 前後の小さいものでは成長の遅れが生ずることを示した。正八面体の析出物の成長も酸素の拡散に律速されている。棒状析出物の成長則はまだ分かっていない。

4.3 析出物の発生の支配要因

シリコン結晶中の酸素の析出は、単元素のほぼ完全な結晶中での母元素を含む二元系の析出という単純な現象であり、研究対象としても興味深い。しかし実際は非常に複雑で、酸素の析出に関与する要因を示すと Table 1 のようになる。このうちいくつかは主として成長のみに係わっているとみられる。析出物の発生機構については Table 2 のように多くの提案があるが、大別すれば均一核形成説¹⁷⁾と不均一核形成説¹⁸⁾である。なお、結晶育成後の連続冷却の時 (*印) と育成した結晶を一定温度で熱処理している時とは後述するようにメカニズムが異なる。我々は以下に述べるように定温熱処理における析出物の核形成速度を測定し、古典的核形成理論に

Table 1. Factors affecting the oxygen precipitation.

1. Oxygen content	*
2. Annealing temperature and time	*
3. Thermal history of a specimen	*
4. Thermal donors	*
5. Carbon content	
6. Intrinsic point defects	
7. Dopant species and content	
8. Growth fluctuation	
9. Annealing ambient	
10. Strain	

* Contribution to homogeneous nucleation

Table 2. Precipitate nucleation temperature and mechanism.

Temperature (°C)	Nucleation Mechanism	Reference
~ 1200	Heterogeneous	WADA *
1150	Heterogeneous	RAVI *
< 1150	Homogeneous	FREELAND
< 1050	Modified Homo.	HU
?	Heterogeneous	KISHINO *
~ 1000	Heterogeneous	de KOCK *
< 950	Homogeneous	INOUE
< 800	Homogeneous	de KOCK *
~ 450	Thermal donor	KAISER

* Formation during crystal growth

より解析して通常の低炭素濃度の結晶では均一核形成が支配的であることを明らかにした。

4.4 連続冷却における析出物の発生とサーマルドナの形成

高温で育成後室温に冷却された As-grown のシリコン結晶には 3 種の酸素クラスタが含まれている。一つは Fig. 6 に As-grown と示した大きさ約 1000 Å、密度約 $10^6/\text{cm}^3$ の析出物で、酸素が過飽和となつた約 1250°C よりも低い温度で不均一核形成したものである¹⁹⁾。この他に大きさ約 10 Å、密度約 $10^{10}/\text{cm}^3$ の微小な析出物がある²⁰⁾。この析出物は電子顕微鏡でも観察困難であるから、熱処理により電顕または化学エッチングで検出可能な大きさに成長させて密度を測定した。1000°C では析出物の臨界半径は約 10 Å だから As-grown 結晶中の大きさ 10 Å 以上の析出物が検出される。Fig. 6 の密度の熱処理温度依存性から連続的な大きさ分布をもっていることが明らかとなつた。

さらに As-grown 結晶中には約 $10^{16}/\text{cm}^3$ のドナが含まれている。これは結晶を 450°C 付近で熱処理したときに発生するサーマルドナと同じものである。サーマルドナは数原子の酸素からなるクラスタ (SiO_4 など) であることが知られている²¹⁾。

As-grown 結晶中の微小析出物とサーマルドナの成因を考える。古典的核形成理論²²⁾によれば、過飽和な酸素は Fig. 7 に示すように温度により決定される連続的な大きさ分布をもつクラスタを形成する。半径 r のエンブリオの密度 $N(r)$ は次式で与えられる。

$$N(r) = [O_i] \exp[-\Delta G(r)/kT] \dots\dots\dots (1)$$

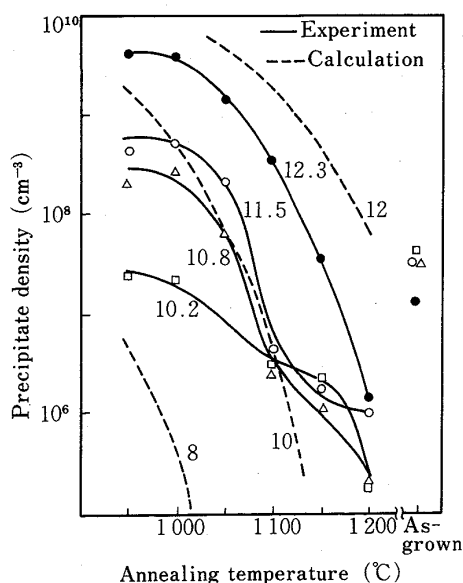


Fig. 6. Precipitate size distribution in as-grown crystal determined by the high temperature annealing²⁰⁾. Figures show the oxygen contents in unit of 10^{17} atoms/cm³.

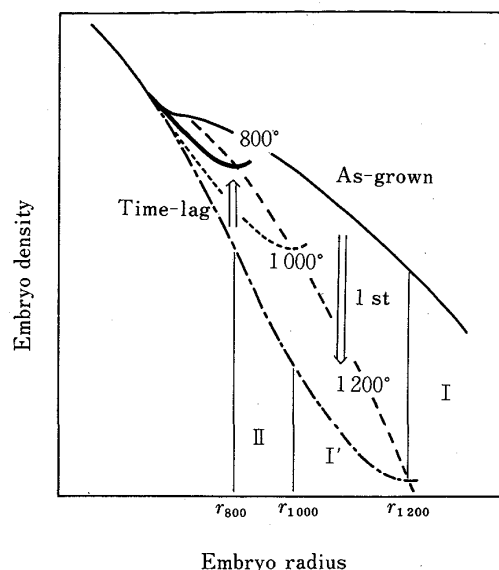


Fig. 7. Schematic diagram of the equilibrium embryo size distribution for a few temperatures and the precipitate size distribution in as-grown crystals.

$$\Delta G(r) = (4\pi/3)r^3\Delta G_v + 4\pi r^2\sigma \dots\dots\dots (2)$$

ここで $[O_i]$ は格子間酸素濃度、 $\Delta G(r)$ は半径 r のエンブリオの形成エネルギー、 ΔG_v は析出物と溶解酸素の自由エネルギーの差、 σ はシリコン格子と析出物の界面のエネルギーである。結晶育成の温度では酸素は不飽和であり析出も酸素原子のクラスタリングも進まないが、冷却につれて過飽和となりエンブリオ分布の形成が進むと考えられる。シリコン中のサーマルドナは Si と O のみからなるクラスタでエンブリオとしての性質をそなえ、しかも一種類ではなくいろいろな原子数をもつことが明らかにされている²³⁾。従つてシリコン結晶中には実際にエンブリオ分布ができ、その一部がサーマルドナとなつていて考えられる。さて、冷却とともに過飽和度が大きくなり臨界半径が小さくなるため、ある温度でのエンブリオは次の温度では大きさが変わらなくても臨界核となる。臨界核の一部には酸素原子が付着し核形成する。残りはさらに温度が下がるとともに臨界半径が小さくなるから「狭義の核形成」無しに安定な析出物となる。As-grown 結晶中の微小な析出物の大部分は後者によりできたものと考えられ、酸素以外の寄与はないから「広義の均一核形成」によりできている。この考え方によれば微小析出物の大きさ分布は Fig. 7 に破線で示した各温度における平衡エンブリオ分布の極小点（臨界核密度）の包絡線を各温度から室温までの冷却中の成長分だけ大きい方へずらした細い線となる。こうして Fig. 6 の破線で示したように実測値をよく説明できる。

4.5 定常状態における核形成

4.5.1 均一核形成¹⁴⁾

As-grown 結晶から切り出したウエハを 850°C 以下で熱処理し、表面を除いてから化学エッチングし顕微鏡で観察すると熱処理時間につれて析出物密度が増加し、核形成がおきていることがわかる。微小な析出物の数え落としを無くし発生と成長を分離するため低温-高温 (1000°C) の処理を行い、定常核形成速度を求めた結果を Fig. 8 に示す¹⁴⁾。核形成速度は 750°C および 850°C で酸素濃度が 1 割増えると約 1 桁大きくなる。また熱処理温度依存性は約 750°C で最大で、950°C 以上では 1/cm³・s 以下に相当し核形成が起きなくなってしまう。酸素の飽和温度は約 1250°C であるから核形成に必要な過冷却度は約 300°C である。一方古典的核形成理論では核形成速度 J は次式で与えられる。

$$J = Z \cdot N(r_c) \cdot \omega_c \quad (3)$$

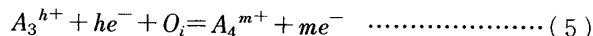
$$r_c = -2\sigma / \Delta G(r_c) \quad (4)$$

ここで Z は定常臨界核密度の平衡臨界核密度 $N(r_c)$ に対する比 (Zeldovich factor), ω_c は臨界核に対する酸素原子の付着頻度, r_c は臨界半径である。ここで σ および Z をフィッティング・パラメーターとして計算すると、Fig. 8 に曲線で示すように実験結果とよい一致が得られた。詳細は文献 1 と 14 に述べたので省略するが、これらの結果から熱処理における析出物の発生が As-grown 結晶中に形成されているエンブリオ分布からの均一核形成であることが立証された。

4.5.2 電子・正孔平衡 (サーマルドナの役割)²⁴⁾

すでにのべたように As-grown 結晶中や 450°C 付近の熱処理をうけた結晶にはサーマルドナという析出のエンブリオがふくまれている。ところが以下に述べるようにサーマルドナの発生には電子-正孔平衡反応が関与し²⁵⁾、従って均一核形成機構の解析にも古典的な熱力学的要因だけでなく、電子的な効果を考慮しなければならないことが分かった。

サーマルドナの平衡密度は酸素濃度の 3 乗に、また初期形成速度は 4 乗にほぼ比例することが知られており、これをもとに SiO₄ モデルが提案されている。一方ドナ密度は熱処理温度を変えると高温ほど低く、また、ドーパント不純物にも依存し、10¹⁶/cm³ 以上の n 形結晶では抑制され、p 形結晶では形成が促進される。ドナ密度のドーパント濃度依存性は、ドナの形成が熱力学的な単原子付着反応ばかりでなく電荷の発生消滅反応にも支配されていることを示唆している。これを考慮して質量作用の法則を拡張した解析を行い、支配的とみられる 4 原子ドナの密度を求めると、次式であらわされる。

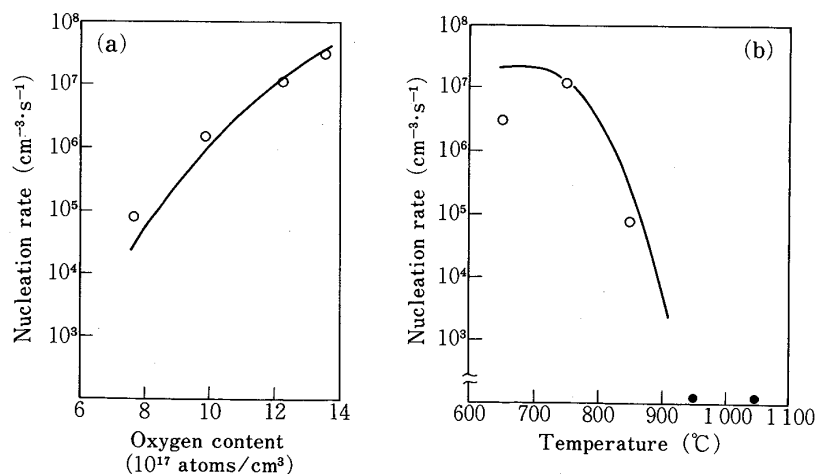


$$d[TD]/dt(0) = k_3[O_i]^4 n^{-m} = b D_i [O_i]^4 n^{-m} \quad (6)$$

$$[TD]_{eq} = (k_3/k_4) [O_i]^3 n^{-m} \quad (7)$$

ここで A_i^{l+} は酸素 i 原子で l 価のクラスタ, $[TD]$ はサーマルドナの密度, D_i は酸素の拡散係数, n は電子濃度, b および k_i は定数である。(6), (7) 式より酸素ドナ密度は試料の電子濃度に支配されることが予想される。ところで電子濃度は、真性温度領域では真性キャリア濃度 n_i であり、ドーパントを高濃度にふくむ場合には n 形では N_d (不純物ドナ原子濃度) p 形では n_i/N_a (N_a は不純物アクセプタ原子濃度) に等しい。従来から知られているサーマルドナの温度およびドーパント濃度に対する依存性を、このモデルでよく説明できることが確かめられた²⁵⁾。

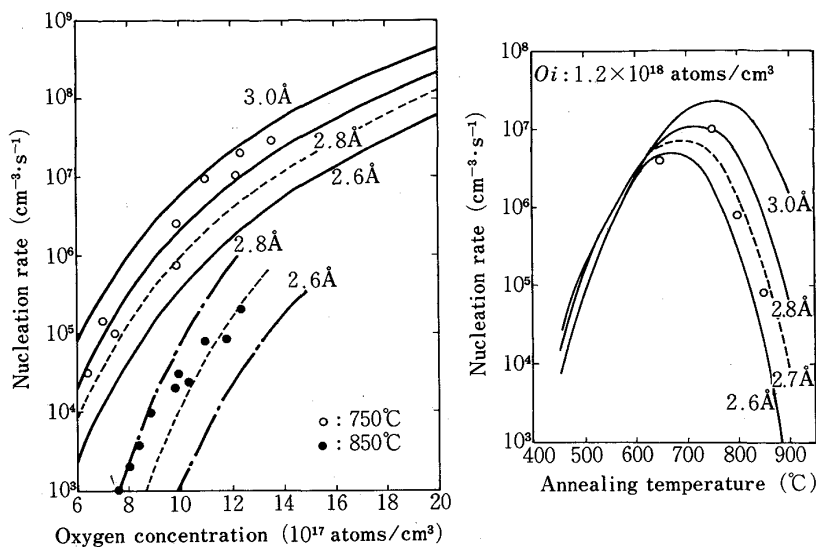
核形成のエンブリオの一部であるサーマルドナの密度が熱力学だけでなく、電気的な要因により決定されていれば、エンブリオ分布および核形成速度にもその影響を考えなければならない。具体的にはエンブリオ分布をあたえる式は古典的核形成理論のままで、 σ と Z の値をサーマルドナの半径におけるエンブリオの密度が観測されるサーマルドナの密度に等しくなるように決定した。こうして得られた核形成速度の計算値と実測値の比較を Fig. 9 に示す²⁴⁾。この場合フィッティング・パラメー



(a) Oxygen content dependence at 750°C

(b) Temperature dependence. Oxygen content = 1.2×10^{18} atoms/cm³

Fig. 8. Steady state nucleation rate of oxide precipitates with fit by the classical nucleation theory¹⁴⁾ $\sigma = 430$ eng/cm², $Z = 0.001$.



(a) Oxygen content dependence
(b) Temperature dependence.

Fig. 9. Steady state nucleation rate of oxide precipitates with fit by the classical nucleation theory combined with electron-hole equilibrium²⁴⁾. Best fit is obtained for thermal donor radius = 2.8 Å.

ターはサーマルドナの半径であるが、2.8 Å としたときよい一致が得られた。半径 2.8 Å の体積はシリコン結晶中の 4 個の格子点を占める体積にほぼ等しい。以上の結果から核形成にも電子・正孔平衡が関与していることが示唆される。

4.6 高温-低温熱処理における核形成の遅れ

イントリンシック・ゲッターリングにおいては、表面を無欠陥にするため高温で酸素を Out-diffusion させる必要がある。高温前熱処理 (1 270°C) を行くと、その後の低温熱処理 (1 000°C または 850°C) で赤外測定による析出量が全く増えないことが岸野ら¹⁵⁾ により報告され 800°C 付近で (均一) 核形成がおきないことの証拠と考えられていた。従つてこの現象について調べることは核形成機構を明らかにするために重要である。我々は高低熱処理を行った場合の低温での核形成速度を測定し、数十～数百時間で核形成が起きはじめることを見出した¹⁴⁾。

すなわち、As-grown 結晶を低温 (800°C) で熱処理すると Fig. 10 の破線で示すように短時間でも析出物密度は高くまた当初から増加がみられる。一方、1 200°C-800°C-1 000°C 3 段熱処理を行った場合、実線で示すように短時間では As-grown に比べ 2 桁以上低いが、数十～数百時間で急増し As-grown の場合に近づく。これは霧箱や過飽和溶液などで知られた「核形成の遅れ」と同じ現象であり 800°C で均一核形成がおきることの有力な証拠と考えられる。As-grown 結晶で得られる定常核形成速度 J_0 (約 $10^6/\text{cm}^3\cdot\text{s}$) を用いた計算値 $J = J_0 \exp(-\tau/t)$ ²²⁾ のフィッティングにより、潜伏期の長さ τ は約 100 h と見積もられた²⁶⁾。

高低熱処理による析出の遅れは、発生の遅れ (潜伏期) とみなすことも、発生はなく成長の遅れにすぎないという見方もある。実際これまでの霧箱や過飽和溶液の実

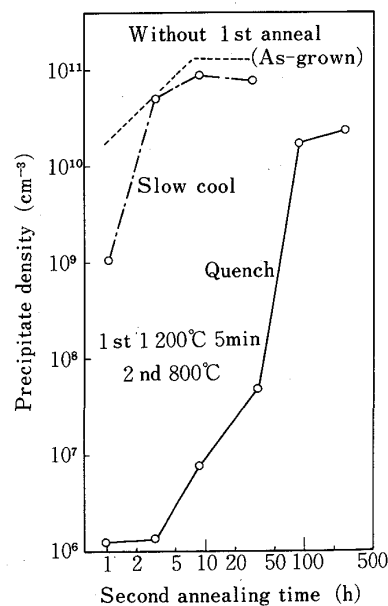


Fig. 10. The increase of the precipitate density during the annealing at 800°C¹⁴⁾. The preannealing conditions are shown in the figure.

験では巨視的に観察可能な大きさまでの成長時間が潜伏期に含まれていた。これに対して本実験では潜伏期として得られた約 100 h には 800°C での臨界半径以上の析出物が 1 000°C での臨界半径を越えるまで成長する時間 (Fig. 5 の L) が含まれている。100 Å 以上の析出物の成長の外挿によればこの時間は数時間以下であり 100 h 以上での密度の増加は成長ではなく発生のためであることは明らかである。

核形成の遅れは次のようにして生じると考えられる。As-grown 結晶中のエンブリオは、Fig. 7 の細い実線で示したように各温度における臨界核密度の包絡線にもと

づく大きさ分布をもつ。これを例えば 1200°C で熱処理すると r_{1200} (1200°C での臨界半径) 以上のもの (領域 I) は安定であり、それ以下のものは分解し 1200°C での大きさ分布 (鎖線) になる。これを次に 800°C で熱処理すると単原子付着反応により 800°C での分布 (太い実線) に回復するまでは核形成が観測されない。この核形成の遅れは均一核形成の場合に固有の現象であるから、この結果により 800°C での均一核形成の証拠が得られたことになる。

核形成の遅れが高温熱処理によるエンブリオの溶解であるとすれば、高温処理のあと徐冷すればエンブリオが回復するはずである。実際高温熱処理後約 500°C まで徐冷する (約 100°C/h , 結晶育成時の冷却速度に相当) と Fig. 10 の鎖線で示すように高密度の析出物が発生する¹⁴⁾。この方法により、イントリンシック・ゲッタリングに必要な高密度の析出物を導入することができる。

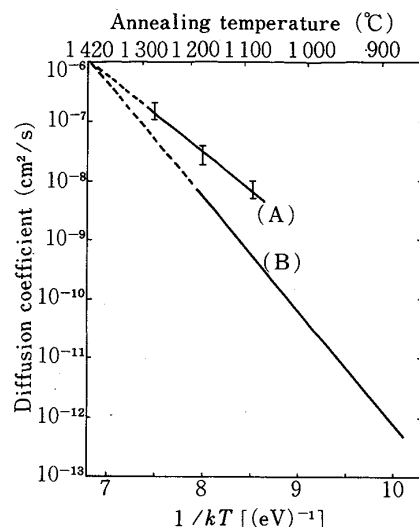
4.7 その他の要因

炭素は結晶育成時にグラファイトヒーターなどから酸化ガスガスの形をとって炉内に発生し融液にとりこまれ結晶に混入する。岸野ら¹⁵⁾は、析出酸素量と炭素濃度との相関を示唆する結果から、炭素による不均一核形成を主張した。最近の結晶では一般に炭素濃度は $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以下であり、このような低炭素濃度結晶では、酸素濃度依存性が支配的である。

酸素の析出に真性点欠陥 (空格子点, 格子間シリコン原子) が関与しているらしいことを示すいろいろな現象が知られている。たとえば de Kock ら²⁷⁾は B または Sb をドーブした結晶に 1000°C での熱処理により発生する欠陥密度を調べ、B では無添加と差がなく Sb では 1 桁以上低くなることを報告し、Sb ドープにより酸素析出の不均一核である格子間原子が減少したためと考えている。一方 Hu²⁸⁾は酸化雰囲気での熱処理では析出酸素量が少なくなることから、酸化による過剰格子間原子が析出核である空格子クラスタを消滅させたと考えた。このように真性点欠陥の役割について反対のモデルが提案される一つの原因はこれまで真性点欠陥を検出測定する良い方法がなかったことであるが、最近陽電子消滅法による空格子の評価が報告され始めている²⁹⁾。通常の結晶の通常の熱処理における析出に真性点欠陥が重要な役割を果たしているか否かは今後の課題である。

4.8 酸素の析出と真性点欠陥の発生・消滅³¹⁾

酸素の析出物のまわりには Photo. 1 (b) に示すように格子間型の積層欠陥ループが発生する。さらに、同体積のシリコンに比べ析出物の含むシリコン原子数は約 $1/2$ である。このため酸素の析出により格子間シリコンが発生すると考えられている³⁰⁾。ところが、析出に伴い発生する格子間型の積層欠陥の成長を析出物の場合と同様に電子顕微鏡で解析すると、積層欠陥の成長を担う点欠陥の拡散係数は、格子間シリコンと仮定した場合に



(A): Vacancy model (Activation energy = 2.9 eV) (B): Interstitial model (4.4 eV)

Fig. 11. Diffusion coefficients of intrinsic point defects responsible for the bulk stacking fault growth³¹⁾.

は Fig. 11 の (B) に示すように約 4.4 eV という異常に大きな移動の活性化エネルギーをもつことになった。一方空格子の拡散に律速されていると考えるとその活性化エネルギーは (A) に示すように 2.9 eV となり妥当である。従つて積層欠陥の成長は過飽和な格子間シリコン原子の拡散によりおきるのではなく、転位線からの空格子の放出によつておきている可能性がある。すなわち、多数の析出物の発生による歪みを緩和するため、空格子が消費され不飽和となる。積層欠陥がシリコン原子を吸収して成長すると空格子が発生し積層欠陥の周囲で高濃度となり周りへ拡散する。

4.9 析出物の収縮

一度低温熱処理により成長させた析出物は、過飽和度の低い高温では再融解のために収縮する。これは、格子間酸素による赤外吸収の増大および電子顕微鏡の観察により確かめられる¹⁴⁾。そしてイントリンシック・ゲッタリングにおける表面無欠陥層の形成に利用されている。

一方 750°C 短時間の熱処理を行うとその後の高温熱処理における析出が行わない場合より遅くなることが知られている³²⁾。その理由はまだよく分からないが、高温熱処理において微小な析出物が溶解している可能性が指摘されている³³⁾。すなわち定温熱処理による酸素の析出のために格子間シリコンが放出され臨界半径が大きくなるというモデルである。

5. 酸素の利用

従来、欠陥は素子の特性を劣化させるものとしてその

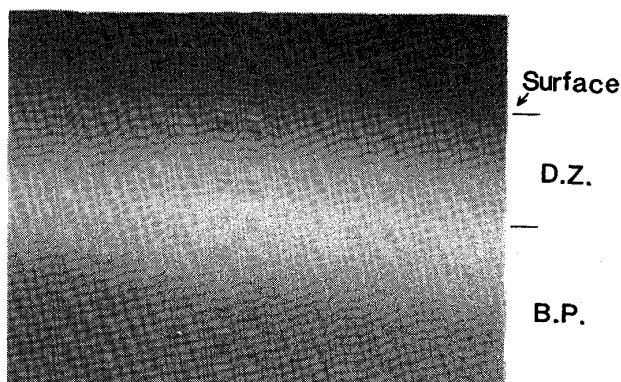
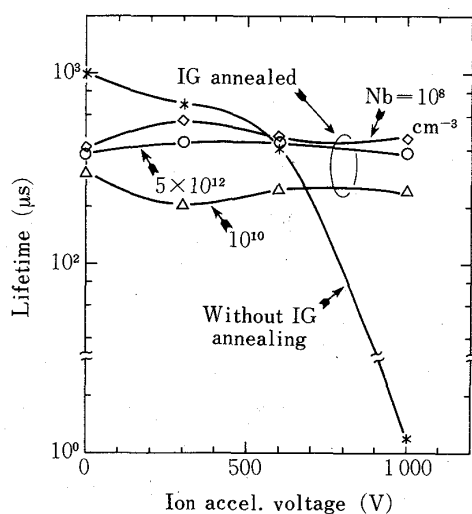
(a) Denuded zone 5 μm deep and bulk precipitates ($5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$)(b) Intrinsic gettering effect on radiation damage due to reactive ion etching³⁵⁾. Bulk precipitate densities are shown in the figure

Fig. 12. Intrinsic gettering by oxide precipitates.

抑制が目標であつた。しかし、最近では酸素にまつわる欠陥を利用するという観点 (Defect engineering) での研究も行われている。すなわちイントリンシック・ゲッターリングと固溶硬化である。

LSI 等の製造工程で、外部からの不純物混入により結晶や表面被膜が汚染され素子特性が劣化して歩留りが低下することは重大な問題である。この対策として古くからウエハ裏面の歪み等に汚染を吸収するゲッターリングが利用されてきた。TAN ら³⁴⁾ は、結晶内部の酸素析出物から発生する転位ループによる金属のゲッターリング効果を見出しイントリンシック・ゲッターリングと名づけた。この場合 Fig. 12 (a) に示すように表面の Denuded zone には酸素の Out-diffusion のため欠陥が形成されない。現在一部ではこの方法が実際の素子製造に用いられている。当初はもつぱら不純物汚染対策として考えられていたが、その後 (b) に示すドライエッチングにおけるイオン損傷の救済や、MOS 素子の薄いゲート酸化膜の耐圧向上などの効果も見出されている³⁵⁾。イ

ントリンシック・ゲッターリングの問題点はその制御性、再現性である。Denuded zone (表面無欠陥層) の形成機構について我々は酸素の析出速度にもとづく定量的なモデルを与え¹⁴⁾、広く利用されている³⁶⁾。ただしプロセスが清浄であればゲッターリングを行わなくても素子を作ることができる³⁷⁾。従つて将来の微細化素子にゲッターリングを取り入れるか否か、従来のエクストリンシック・ゲッターリングとイントリンシック・ゲッターリングのどちらかを用いるかは重要な問題である³⁸⁾。

素子製造プロセスにおいて、熱処理用電気炉へのウエハの出し入れ時に転位が発生しスリップが生じて素子特性の劣化をおこすことが従来から問題となつている。また近年素子の微細化につれて、スリップによるウエハの反りにより露光パターンに狂いを生ずるため、シリコン結晶の強度に対する関心が増している。酸素を含む引上げ法結晶が高純度の FZ 法結晶よりもスリップやウエハの反りが起きにくいことが知られており、引上げ結晶が LSI に全面的に使われるようになった理由のひとつである。この理由は酸素の固溶硬化によるものと考えられている³⁹⁾。ただし、析出酸素は降伏点を低下させ、ウエハの反りを引き起こす⁴⁰⁾。反りの原因としては酸素の析出の他に切断研磨による初期の反り、熱処理炉への出し入れ速度、結晶表面被膜の種類や厚さなどがからまり複雑である。

6. お わ り に

シリコン中の酸素の挙動は応用上の必要から現在最も注目されているテーマの一つであり、理解は進んでいる。すなわち通常の低炭素濃度結晶中の大部分の現象は均一核形成モデルで理解でき、析出物の成長則もえられた。最近までは主に欠陥を減らすのが目標であつたため以上の理解と酸素濃度や炭素濃度をへらすなどの方法で対処することができた。一方、近年イントリンシック・ゲッターリングや反りの抑制などで酸素の有用性が注目され、欠陥を利用するため制御するという目標が重要となつてきた。この面でも酸素の研究は最も進み析出物の密度と大きさが制御できる状況であり、イントリンシック・ゲッターリングにおける析出物の導入に広く利用されている。

しかし、欠陥利用のためには抑制の場合以上に欠陥の形成機構の理解が必要であり、まだ十分とは言えない。そこで今後理解がさらに深められなければならないが、そのためには真性点欠陥を含む欠陥の評価技術の進歩が必要である。

文 献

- 1) 井上直久, 大坂次郎, 和田一実: 応用物理, **48** (1979), p. 1126
- 2) J. R. PATEL: Semiconductor Silicon 1981 (1981), p. 189 [The Electrochemical Society, Princeton]

- 3) 白岩俊男: 鉄と銅, **71** (1985), p. 1866
- 4) K. HOSHIKAWA, H. HIRATA, N. NAKANISHI and K. IKUTA: 文献2), p. 101
- 5) 伊藤泰蔵, 牛尾 聡, 原田博文, 阿部孝夫: 応用物理学会 1984 年春予稿集 (1984), p. 416
- 6) G. FIEGL: Solid State Technology, **26** (1983) 8, p. 121
- 7) T. SUZUKI, N. IZAWA, Y. OKUBO and K. HOSHI: 文献2), p. 90
- 8) 水間基一郎, 新井敏弘, 井上直久, 田島道夫: 電子工業月報, **27** (1982) 2, p. 44
- 9) W. C. OMARA: Extended Abstracts, Electrochem. Soc. 1980 Spring Meeting (1980) 181
- 10) H. J. HROSTOWSKI and R. H. KAISER: J. Phys. Chem. Sol., **9** (1959), p. 214
- 11) M. STAVOLA, J. R. PATEL, L. C. KIMERING and P. E. FREELAND: Appl. Phys. Lett., **42** (1983), p. 73
- 12) A. C. OATES and R. C. NEWMAN: Appl. Phys. Lett., **49** (1986), p. 262
- 13) U. GOSELE and T. Y. TAN: Appl. Phys., **A28** (1982), p. 79
- 14) N. INOUE, K. WADA and J. OSAKA: 文献2), p. 282
- 15) S. KISHINO, Y. MATSUSHITA, M. KANAMORI and T. IZUKA: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982), p. 1
- 16) A. BOURRET, J. THIBAUT-DESSEAUX and D. N. SEIDMAN: J. Appl. Phys., **55** (1984), p. 825
- 17) P. E. FREELAND, K. A. JACKSON, C. W. LOWE and J. R. PATEL: Appl. Phys. Lett., **30** (1977), p. 31
- 18) K. V. RAVE: J. Electrochem. Soc., **121** (1974), p. 1090
- 19) K. WADA, H. NAKANISHI, H. TAKAOKA and N. INOUE: J. Crystal Growth, **57** (1982), p. 535
- 20) N. INOUE, J. OSAKA and K. WADA: J. Electrochem. Soc., **129** (1982), p. 2780
- 21) W. KAISER, H. L. FRISCH and H. REISS: Phys. Rev., **112** (1958), p. 1546
- 22) W. J. DUNNING: Nucleation, ed. by A. C. ZETTMAYER (1969), Chap. 1 [Marcel Dekker, Inc.]
- 23) P. PAJOT, H. COMPAIN, J. LERONILLE and B. CLERJAUD: Physica, **117 & 118B** (1983), p. 110
- 24) K. WADA and N. INOUE: Semiconductor Silicon 1986 (1986), p. 778 [The Electrochemical Society, Princeton]
- 25) K. WADA: Physical Review, **B-30** (1984), p. 5884
- 26) N. INOUE, K. WATANABE, K. WADA and J. OSAKA: to be published in J. Crystal Growth.
- 27) A. J. R. de KOCK and W. M. van de WIJGERT: Appl. Phys. Lett., **38** (1981), p. 888
- 28) S. M. HU: Appl. Phys. Lett., **36** (1980), p. 561
- 29) 石橋章司, 鈴木泰之, 堂山昌男, 阿部孝夫, 原田博文, 金 致洙, 金 英次: 応用物理学会 1986 年秋予稿集 (1986), p. 476
- 30) G. R. BOOKER and W. J. TUNSTALL: Phil. Mag., **13** (1966), p. 71
- 31) K. WADA and N. INOUE: J. Appl. Phys., **58** (1985), p. 1183
- 32) M. OGINO: Appl. Phys. Lett., **41** (1982), p. 847
- 33) T. Y. TAN and C. Y. KUNG: 文献24), p. 864
- 34) T. Y. TAN, E. E. GARDNER and W. K. TICE: Appl. Phys. Lett., **30** (1977), p. 175
- 35) K. IKUTA, S. NAKAJIMA and N. INOUE: Ext. Ab. 16th Conf. Sol. State Dev. (1984), p. 483
- 36) R. OEDER and P. WAGNER: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **14** (1983), p. 171 [Elsevier]
- 37) 井上直久, 活田健治, 干川圭吾: 応用物理, **50** (1981), p. 740
- 38) H. R. HUFF: Solid State Technology, **26** (1983) 8, p. 211
- 39) J. R. PATEL and A. R. CHAUDHURI: J. Appl. Phys., **33** (1962), p. 2233
- 40) K. G. MOERSCHELL, C. W. PEARCE and R. E. REUSSER: Semiconductor Silicon 1977 (1977), p. 170 [The Electrochemical Society, Princeton]