

チヨクラルスキー法によって育成された低酸素濃度・窒素ドーピングシリコン単結晶の欠陥形成挙動に関する研究

梶原, 薫

<https://hdl.handle.net/2324/6787644>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

チヨクラルスキー法によって育成された
低酸素濃度・窒素ドーピングシリコン単結晶の
欠陥形成挙動に関する研究

2023 年

梶原 薫

目次

第一章 序論

1. 1	パワー半導体を取り巻く社会情勢とシリコンウェーハに対する要求.....	1
1. 2	シリコンウェーハの製造方法.....	5
1. 3	IGBT用ウェーハへの要求品質に対する製造技術.....	11
1. 4	シリコン単結晶へ窒素をドーピングすることによる効果.....	20
1. 5	本研究の目的ならびに構成.....	23
	参考文献.....	25

第二章 窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶の As-grown 欠陥形成挙動の酸素濃度依存性

2. 1	背景.....	30
2. 2	実験.....	31
2. 3	結果.....	34
2. 4	考察.....	38
	点欠陥濃度シミュレーション.....	39
	熱力学的解析.....	42
2. 5	結論.....	45
	参考文献.....	46

第三章 窒素がドーピングされた低酸素濃度 Cz シリコン単結晶における酸素析出挙動

3. 1	背景.....	48
3. 2	実験.....	50
3. 3	結果.....	51
3. 4	考察.....	55
3. 5	結論.....	59
	参考文献.....	61

第四章 窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶への熱処理によって発生する窒素関連欠陥

の影響

4. 1 背景.....	63
4. 2 実験.....	64
4. 3 結果.....	67
4. 4 考察.....	72
欠陥形成モデル.....	72
IGBT 用ウェーハ材料としての可能性.....	75
4. 5 結論.....	76
参考文献.....	77

第五章 疑似 IGBT 製造プロセス熱処理後のウェーハ特性

5. 1 背景.....	80
IGBT デバイスプロセスの動向.....	81
5. 2 実験.....	83
熱処理条件の検討.....	83
評価プロセス.....	85
5. 3 結果.....	88
5. 4 考察.....	91
5. 5 結論.....	94
参考文献.....	95

第六章 総括

総括.....	97
---------	----

謝辞.....	100
---------	-----

第一章 序 論

1. 1 パワー半導体を取り巻く社会情勢とシリコンウェーハに対する要求

社会動向

持続可能な社会の実現に向けた環境保護への意識の高まりに伴って、二酸化炭素の排出量を削減することが求められている。それを実現するものとして太陽光や風力などの再生可能エネルギーの活用や、電力を効率よく使用するための省エネルギー家電製品の普及が進んでいる。またスマートグリッド(次世代送電網)は分散型発電の実現や電力消費量の節約によって二酸化炭素の排出量の削減に寄与する。これらの高度な電力社会を実現するためには直流・交流間の電力変換や電流の遮断・導通などを高精度かつ高速に制御する必要があり、電力を半導体チップ上で制御するパワー半導体に注目が集まっている [1-3]。図 1.1 に半導体材料別に整理された世界のパワーデバイスの市場規模の予測(金額ベース)を示す [4]。大部分を占めるシリコン(Si)をはじめとして、シリコンカーバイド(SiC)やガリウ

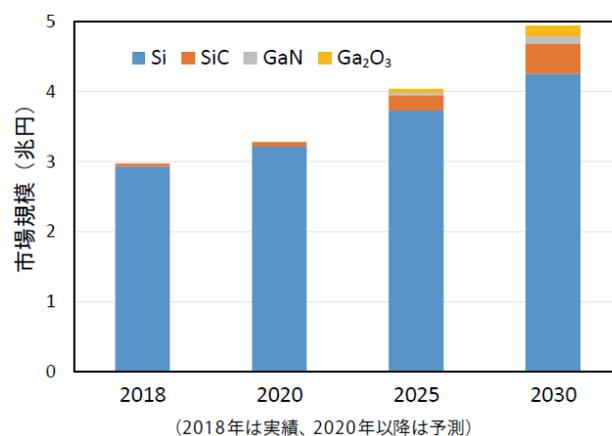


図 1.1 材料別パワー半導体市場規模の推移 [4].

ムナイトライド(GaN), 酸化ガリウム(Ga_2O_3)などのワイドギャップ半導体を材料にしたパワー半導体の市場規模は年々拡大し, 2030年には5兆円規模に達する見通しとなっている。

パワー半導体のなかでも, 特に電気・ハイブリッド自動車の動力制御に使用される600~1200Vクラスのシリコン製絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ(Insulated Gate Bipolar Transistor: IGBT)の重要性が増している。GaNやSiCなどのワイドギャップ半導体を用いたパワー半導体は動作速度やエネルギーロスなどのデバイス特性でIGBTのそれを凌駕する一方, ウェーハ材料の結晶品質, チップ・モジュールなどの製造技術, さらに材料の安定供給の面で課題があり [5], 最近ではそれぞれ適材適所で住み分けされて活用することが共通認識となってきている。したがって, 今後も引き続きIGBTは多くの分野で使用されていき, 同時にその市場規模も益々拡大していくと考えられる [3]。

IGBT用ウェーハに対する要求

IGBTはシリコンウェーハと呼ばれる薄い円盤状のシリコン単結晶材料をベースに形成される。IGBT用シリコンウェーハ材料に要求される結晶品質はAs-grown欠陥フリーと酸素析出物フリー, 抵抗率の面内均一性である [6]。(このことについてはIGBTのデバイス構造と関連付けて次項で述べる。) これまでは, これらの結晶品質を満たすものとして直径200mmのシリコンウェーハが使用されてきた。一方でIGBT市場の拡大・成熟に伴い, デバイス製造コストの低減や材料となるウェーハの増産ならびに安定供給が強く要求されるようになってきている。これらの要求に対し, 以下の理由からウェーハ直径を300mmへ大口径とすることメリットがある。i) IGBTと同じくシリコンウェーハを用いて製造されるシリコン集積回路は, これまでウェーハ直径を大口径化し1枚のウェーハあたりの取れ高を多くすることで低コスト化を実現してきた。IGBTもそれを辿ることによって同様に低コスト化を実現できると考えられる。ii) また, 世界に存在するシリコン単結晶育成炉の多くは直径300mmの単結晶の製造を念頭に設計されており, 炉数の多い直径300mmでの製造は安定供給の面から有利である。iii)さらには, 200mm結晶の製造は数十年前から継続して最適化され続けた技術であり, 生産性の向上は限界に近づいてきている。従って, 200mmのシリコンウェーハの製造数量は頭打ちの状態である。製造炉の母数を増やそうとも投資は300mmの製造炉に優先して投入されているのが現状である。以上3点のことから, 欧州のIGBTデバイスメーカーを中心に直径300mmのシリ

コンウェーハの活用が進行しており，日本のメーカーも追従を始めた [7-9]．従って，直径 300 mm の IGBT 用シリコンウェーハの製造技術の開発が急務である．

IGBT 用ウェーハ材料に要求される結晶品質

本項ではまず IGBT のデバイス構造を示し，そこから導き出される IGBT 用ウェーハに要求される結晶品質について述べる．図 1.2 にシリコン集積回路と IGBT の断面の概略図を示す．シリコン集積回路はウェーハ表面のごく表層(数 μm)に平面型もしくはフィンなど立体型の MOS (Metal on Semiconductor)構造が形成され，各デバイス間は表層に積み上げられた多層配線により接続されている．IGBT は表面にトレンチ型ゲートを有する MOS 構造が，裏面には p+コレクタ層と金属電極が形成されている．IGBT とシリコン集積回路の大きな違いの 1 つはキャリアが移動する領域であり，そのためウェーハに要求される品質が大きく異なる．IGBT ではキャリアはエミッター～コレクタ電極間，すなわちウェーハのバルクを移動する．一方でシリコン集積回路はソース～ドレイン電極間，すなわちウェーハの表層のみをキャリアが移動する．従って，IGBT のデバイス特性はウェーハ表層だけでなくバルクの結晶品質の影響も受ける．一方でウェーハの平坦度や清浄度などを左右するウェーハ加工技術は，300 mm に大口径化しても既にシリコン集積回路で数 nm オーダーのノードに対応できるよう技術開発が先行しており，これらの技術の展開によって大きな障害なく 300 mm に移行が可能である．したがって，IGBT 用ウェーハの直径 300 mm 化の主な課題は結晶製造技術にある．

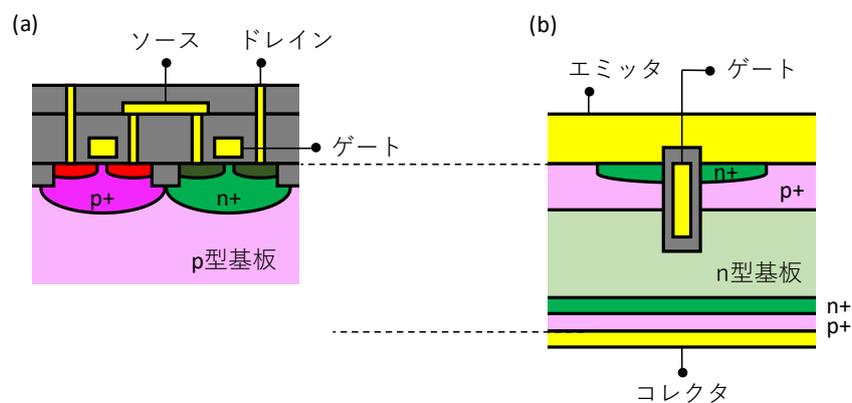


図 1.2 (a)シリコン集積回路と(b)IGBT のデバイス構造断面図．点線はシリコンウェーハが使用される部分を示す．

IGBT用ウェーハに要求される結晶品質を表 1.1 に示す。要求される主な品質は 3 つ存在し、i) As-grown 欠陥フリー、ii) 酸素析出物フリー、iii) ウェーハ面内の抵抗率の均一性である [6]。i) As-grown 欠陥はシリコンウェーハの元となるシリコン単結晶インゴットを育成したときに形成される欠陥で、本研究においてはボイドと転位クラスターと規定する¹。それぞれ、シリコン単結晶中の内因性点欠陥である空孔と格子間シリコンが一定以上の過飽和度となったときに凝集してできるものである [10, 11]。ボイドは IGBT のゲート酸化膜を局部的に薄肉化し、ゲート酸化膜やゲート～エミッター間の耐圧を劣化させる [12]。ii) 2 つ目の品質である酸素析出物フリーについて、シリコンウェーハは製法によってバルク中に過飽和の酸素原子を含む場合があり、デバイスプロセス中の熱処理によって過飽和の酸素原子が析出・成長し得る。これらは酸素析出物と呼ばれ、キャリアの再結合中心となりウェーハのライフタイムを低下させる [13]。ライフタイムの低下はオン抵抗の増大を引き起こす。さらにはエミッター～コレクタ間のキャリアパスを形成し、リーク電流を発生させる可能性がある。iii) ウェーハ面内の抵抗率の均一性も重要品質の 1 つであり、面内の抵抗率の変動が大きいとエミッター～コレクタ間の電流の遮断が損なわれる。そのためウェーハ面内のドーパント濃度の均一性に加え、デバイスプロセス中に発生するドナーにも注意を払う必要がある。デバイスプロセス中の熱処理によってウェーハ中の不純物が反応し、シリコンバンドギャップ内に浅いドナー準位を形成する場合がある。酸素に由来し 400～600 °C の熱処理によって発生するサーマルドナーや [14]、窒素と酸素が混在する場合に 600～1000 °C の熱処理を施すと生じる NO ドナーが挙げられる [15]。これら 3 つの要求品質を満たす直径 300 mm のシリコンウェーハの開発が必要である。

表 1.1 IGBT 用シリコンウェーハ材料の要求品質 [6].

要求品質	影響のある IGBT 特性
As-grown 欠陥フリー	ゲート酸化膜耐圧 ゲート～エミッター耐圧
酸素析出物フリー	ライフタイム、オン抵抗 エミッター～コレクタリーク電流
抵抗率面内均一性	コレクタ～エミッター耐圧

¹ 単結晶育成時に導入される欠陥は、OSF(Oxide Staking Fault)欠陥のように単結晶に熱処理を施すことで顕在化するものもあるが、As-grown 状態では観察されないことから As-grown 欠陥からは除外される。OSF 欠陥を含め、広く単結晶育成時に導入される欠陥は Grown-in 欠陥と呼ばれている。

1. 2 シリコンウェーハの製造方法

ウェーハ製造プロセスの概要

図 1.3 にシリコンウェーハの製造工程を示す。まず、半導体シリコン製造に適した高純度の多結晶シリコン原料から、後述する方法により製造するウェーハ直径より少し大きい円柱状のシリコン単結晶インゴットを育成する。その後、得られた単結晶インゴットの外周を研削しインゴットの直径を整えたのち、ワイヤーソーや内周刃を用いて厚さ 1 mm 程度の円盤状にスライスする。さらに所定の平坦度・清浄度になるまでウェーハを研磨・洗浄したあとパッキングされる。必要に応じて、研磨・洗浄後にウェーハ上に単結晶シリコン層をエピタキシャル成長させる場合もある。

シリコン単結晶インゴットの製造方法

今日シリコン単結晶インゴットの製造方法として工業的に採用されているものはチョクラスキー(Czochralski: Cz)法ないしフローティングゾーン(Floating zone: FZ)法の 2 種類である。以降、Cz 法(FZ 法)により育成したシリコン単結晶インゴットを Cz 結晶(FZ 結晶)、Cz 結晶(FZ 結晶)から製造したシリコンウェーハを Cz ウェーハ(FZ ウェーハ)と称する。流通しているシリコンウェーハのほとんどは Cz ウェーハであるが、パワー半導体に

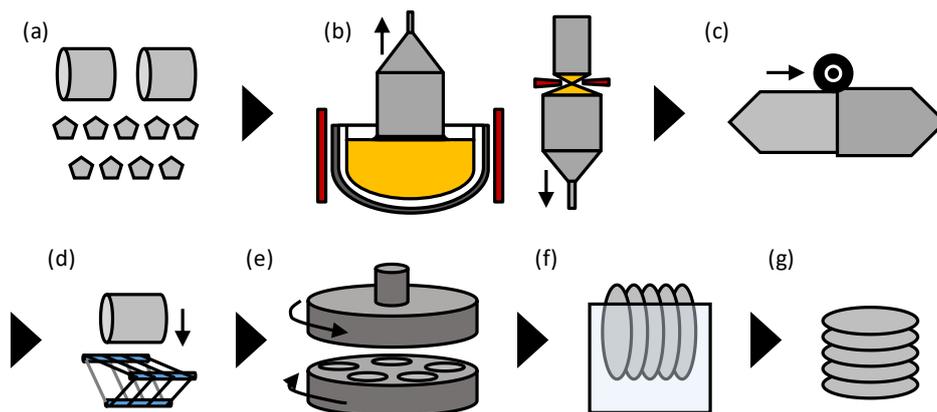


図 1.3 シリコンウェーハの製造工程。(a)高純度多結晶シリコン原料、(b)チョクラスキー法もしくはフローティングゾーン法による単結晶インゴット育成、(c)単結晶の外周研削、ブロックカット、(d)スライス、(e)機械研磨、(f)化学研磨・洗浄、必要に応じてさらにエピタキシャル成長(図示せず)、(g)パッキング。

は FZ ウェーハも広く使用されている。それぞれの製法の概要と育成された単結晶の特徴を以下に述べていく。

Cz 法による単結晶インゴット育成

Cz 法によるシリコン単結晶インゴットの育成装置(Cz 炉)を図 1.4 に示す。Cz 炉は、多結晶シリコン原料が充填され溶解～単結晶化が行われるメインチャンバー、育成された単結晶インゴットを格納・冷却するプルチャンバーによって構成される。メインチャンバー内には石英製のルツボとそれを納める黒鉛製のサセプタールツボを有し、これらのルツボを取り囲むように黒鉛製のヒーターが設置されている。シリコン融液の直上、成長後の単結晶インゴットを囲むように備え付けられた熱遮蔽部材や強制冷却機構の構造によって単結晶が室温に冷却されるまでの熱履歴がデザインされ、単結晶インゴット育成時に導入される As-grown 欠陥や酸素析出核などの結晶品質が制御される。種結晶ならびに下軸はそれぞれ独立して回転できるように設計されており、単結晶インゴットの安定製造や結晶品質の制御に利用される。単結晶インゴット育成工程を図 1.5 に示す。まず、石英製のルツボ内に多結晶シリコン原料が充填され、ヒーターを通电加熱することによりシリコン融液が形成される。単結晶として成長する核となる直径数 mm 程度の単結晶を着液後、ワイヤーならびにルツボを回転させながら上昇させることにより、シリコン融液が単結晶として種結晶の下方に伸長していく。単結晶インゴットの結晶方位は種結晶の方位によって決定され、現状では<100>方位が主流となっている。黒鉛ヒーターの出力を調整することにより目標となるインゴット直径まで増径後、その直径を維持しながら種結晶を上昇さ

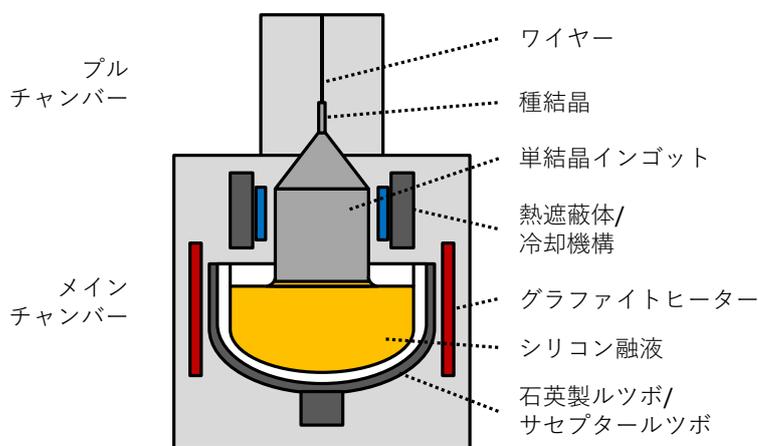


図 1.4 Cz 法によるシリコン単結晶インゴット育成装置。

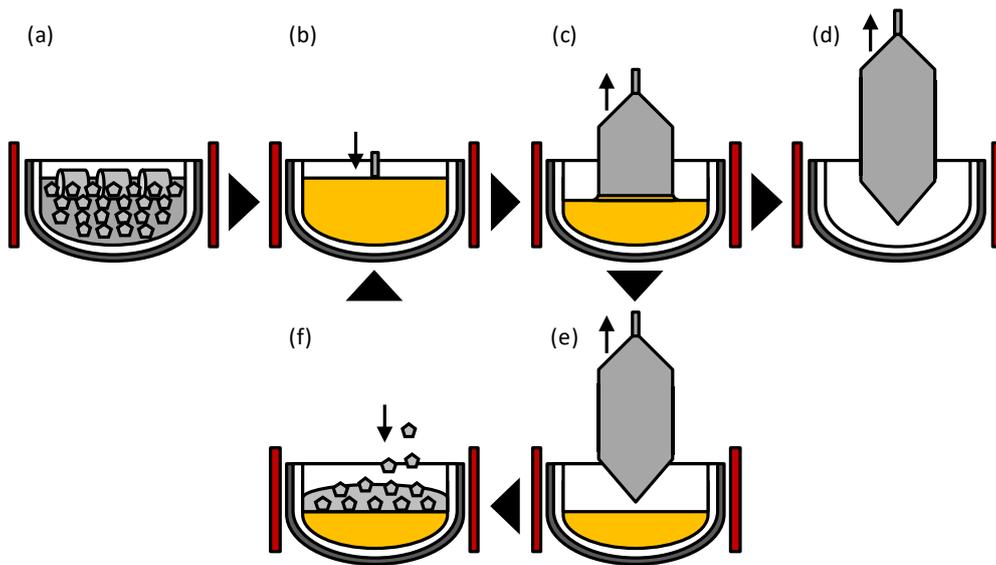


図 1.5 Cz 法によるシリコン単結晶インゴット育成工程。(a)石英ルツボにポリシリコン原料を充填する。(b)加熱してシリコン融液を形成し、種結晶を着液させる。(c)種結晶を上昇させることにより単結晶インゴットを育成する。(d)縮径してシリコン融液から単結晶インゴットを切り離す。マルチ引上げ法の場合は、(e)十分なシリコン融液を残した状態で単結晶インゴットを縮径して切り離す。(f)多結晶シリコン原料を補充したのち、(b)へ戻る。

せていく。目標となるインゴット長さまで育成したのち、徐々に減径させ最終的にシリコン融液から切り離す。Cz 法ではインゴットの大口径化が比較的容易であり、現状では最大 450 mm の直径を持つ単結晶インゴットを育成することが可能である [16, 17]。また、単結晶インゴット育成中に何らかのトラブルによって単結晶化が阻害(有転位化と呼ぶ)されてしまった場合、育成した部位をシリコン融液に浸漬して溶解することにより、単結晶インゴット育成をやり直すことができる。

単結晶品質の観点では、Cz 法ではシリコン融液を石英製のルツボで保持するために、石英ルツボから溶け出した酸素が融液を経由して単結晶インゴットに混入する。Cz 結晶中は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度の酸素不純物が含まれている。この場合、デバイスプロセス中の熱処理によってバルクに酸素析出物が顕在化する可能性がある。1.1 項で触れたように、バルクの酸素析出物はウェーハのごく表層のみキャリアが移動するシリコン集積回路用のウェーハでは金属不純物のゲッターリングサイトとして有利に働く一方、ウェーハのバルクをキャリアが移動する IGBT ではライフタイムキラーとして作用するため、IGBT 用の結晶中の酸素不純物は低濃度とすることが望ましい。また Cz 炉はヒーターを初めとして炉内部品の多くは高純度黒鉛で構成されており、結晶育成中に加熱されることによ

て一酸化炭素(CO)ガスが生成される [18, 19]. これらがシリコン融液に混入することにより, Cz 結晶中には通常 $10^{14}\sim 10^{16}$ atoms cm^{-3} 程度の炭素も含まれている. IGBT デバイスプロセスにはライフタイム制御やフィールドストップ層の形成のためにウェーハに電子線やプロトンを照射する場合があります [20], 炭素原子はこれらのプロセスによって電氣的に活性な点欠陥である炭素-酸素複合体(CiOi 欠陥)を形成することが知られている. そのため, 炭素濃度の制御は Cz 法による単結晶育成の課題の一つである [21-23]. 抵抗率制御のためのドーパントはシリコン融液に添加される. 添加されたドーパントは偏析によってインゴットの育成が進行するにつれて濃化するため, 抵抗率は成長方向に不均一な分布を持つ. 特に IGBT 用のウェーハのドーパントはリンが使用されており, 偏析係数が 0.35 と低く狙い通りの抵抗率を得られるのは育成したインゴットのごく一部のみという課題がある. そのため, 抵抗率の収率を改善するための様々な技術が開発されてきた. ここではマルチ引上げ法とカウンタードープ法を紹介する. マルチ引上げ法の場合を図 1.5 (e), (f)に示す. 通常単結晶インゴットを育成する場合は充填したシリコン融液全てを単結晶として凝固させるが, マルチ引上げ法の場合は十分な量のシリコン融液を残した状態で単結晶インゴットの育成を終了させる. その後, 減少したシリコン融液ならびにドーパントと同量の多結晶シリコン原料ならびにドーパントを投入して補充し, 単結晶インゴット育成開始前の状態に復元させたのちに再度単結晶インゴットの育成を行う技術である. この技術では偏析によって抵抗率が低下する単結晶インゴット後半の育成を省略し, 前半の育成を繰り返すことによって 1 サイクルあたりの抵抗収率を向上させることができる. 一方で端材となる目標直径に達するまでの増径, 縮径部位の数が増え, 投入した多結晶シリコン原料に対する端材の割合が増加すること, プロセス時間が長くなることにより石英ルツボの損傷が増大し, 単結晶インゴットの有転位化の確率が増加すること, さらには炉内部品から発生した CO ガスがシリコン融液に溶解し偏析によって濃縮されることにより, 育成する単結晶インゴットの本数が増えるに従って単結晶中の炭素濃度が増加するという課題がある. カウンタードープ法は, n 型の単結晶インゴット育成時に, p 型のドーパントをシリコン融液中に投入することにより単結晶インゴット成長方向の抵抗率分布を均一にする技術である. 単結晶インゴットの育成は通常アルゴン雰囲気下で行われるが, ここにジボランガスを追加で導入すると, その分圧に応じてシリコン融液にボロンが溶解する. 単結晶育成に伴う n 型ドーパントの偏析による濃化をキャンセルするようにジボランの分圧を制御すると, 全長にわたって抵抗率がほぼ一様な単結晶インゴットを得ることができる. 課題は一度シリコン融液に溶解したボロンは抽出することができないため, 有転位化

した場合に再溶解したとしても融液中のドーパントの比率が変化しており、再育成しても所望の抵抗率の単結晶インゴットが得られないことである。

FZ法による単結晶インゴット育成

FZ法によるシリコン単結晶インゴットの育成装置を図1.6に示す。原料となるシリコン棒が縦方向に保持され、その下方に加熱のための高周波コイル(水冷・銅製の単巻コイル)が設置されている。コイルの下方には単結晶インゴットを取り囲むようにリフレクターが設置されており、固液界面形状が制御される。育成された単結晶インゴットは増径部で機械的に、かつシリコン融液の表面張力によって保持される。単結晶インゴット育成工程を図1.7に示す。単結晶インゴット育成時には、まず黒鉛製のプレヒートリングをシリコン棒の下方に配置し、高周波コイルによってリングを誘電加熱する。原料であるシリコン棒の下端は円錐状に縮径するよう加工されている。加熱されたリングの輻射熱によってシリコン棒の下端が加熱され、局所的にシリコン融液が生じる。このシリコン融液は表面張力によって原料であるシリコン棒に付着している。ひとたびシリコン融液が生じるとコイルによる誘電加熱でシリコン融液を加熱できるようになる。その後、種結晶となる単結晶シリコンを下方から融液に接触させ、回転させながら下方に移動させることにより溶解されたシリコンを種結晶上に再凝固させる。単結晶の抵抗率を制御するためのドーパントはシリコン融液にガスを吹き付けることにより添加する。また、高周波コイルからの放電を抑制するために、窒素雰囲気中で単結晶インゴットを育成させることが一般的である。FZ法において窒素雰囲気での結晶育成は、1.4項で後述するように欠陥制御においても重要

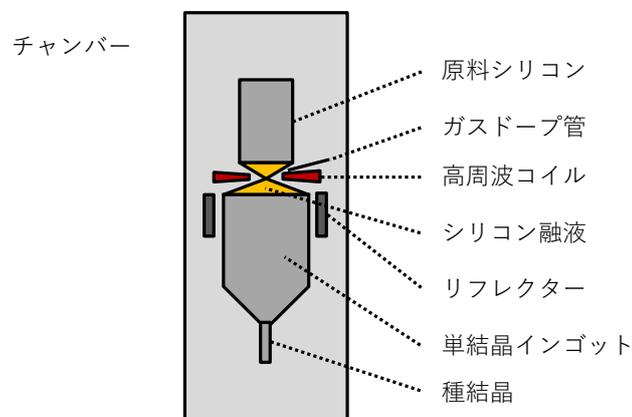


図1.6 FZ法によるシリコン単結晶インゴット育成装置。

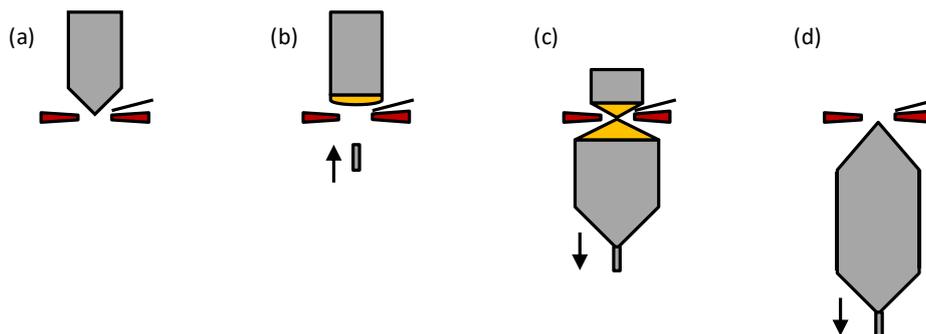


図 1.7 FZ 法によるシリコン単結晶インゴット育成工程。(a)原料シリコンを設置する。(b)プレヒートリングからの輻射熱によって始点となるシリコン融液を形成する。(c)種結晶を着液させ単結晶インゴットを育成する。(d)縮径して単結晶インゴットを切り離す。

な要素となる。単結晶インゴット育成中に有転位化した場合は、Cz 法のように再溶解できないため、一度単結晶育成を終了して再度一からやり直すことになる。

FZ 法によって育成した単結晶の特徴としては、シリコン融液は Cz 法のように何らかの容器に格納されておらず表面張力によって保持されるため、シリコン融液に意図しない不純物が混入せず、育成された結晶の純度が高いことが挙げられる [24]。さらに、ドーパントはガスによってシリコン融液に供給されることから、ガス条件を調整することによりシリコン融液に含まれるドーパントの濃度を一定に保つことができ、従って得られた単結晶インゴットの抵抗率は結晶成長方向に対して一様にすることができる。一方で Cz 法に比べ固液界面の制御が困難であり、ウェーハにスライスしたときに面内のドーパント濃度が変動するため抵抗率の均一性が悪いという特徴がある [8]。FZ 結晶でも抵抗率の面内均一性が高いウェーハを得るために、ガスドーピングではなく中性子照射 (Neutron Transmutation Doping: NTD) による抵抗率制御が行われる場合もある [25, 26]。NTD 法ではノンドーピングで単結晶インゴットを育成したのち規定の長さのブロックにカットされ、世界各地に点在する照射機関にて中性子照射が行われる。抵抗率は中性子照射のドーズ量によって制御される。近年、半導体業界に限らず照射需要の急増により、照射機関のキャパシティが問題になりつつある。

以上に述べた Cz 結晶ならびに FZ 結晶の特徴を表 1.2 にまとめている。

表 1.2 Cz 結晶ならびに FZ 結晶の特徴.

単結晶製法	最大直径	結晶中の不純物 [24]	生産性・安定供給能力
Cz 法	450 mm	酸素 10^{17} atoms cm^{-3} 炭素 10^{15} atoms cm^{-3}	高
FZ 法	200 mm	高純度 酸素 10^{16} atoms cm^{-3} 炭素 10^{15} atoms cm^{-3}	低

1. 3 IGBT 用ウェーハへの要求品質に対する製造技術

As-grown 欠陥フリー化技術

シリコン単結晶中の欠陥形成のあらまし

Cz 法によって育成されたシリコン単結晶の結晶育成途中の欠陥の挙動を図 1. 8(a)に示す。まず固液界面において内因性点欠陥である空孔と格子間シリコンがそれぞれ融点における熱平衡濃度だけ導入される。結晶育成が進行し単結晶化した部位が冷却されるにつれ

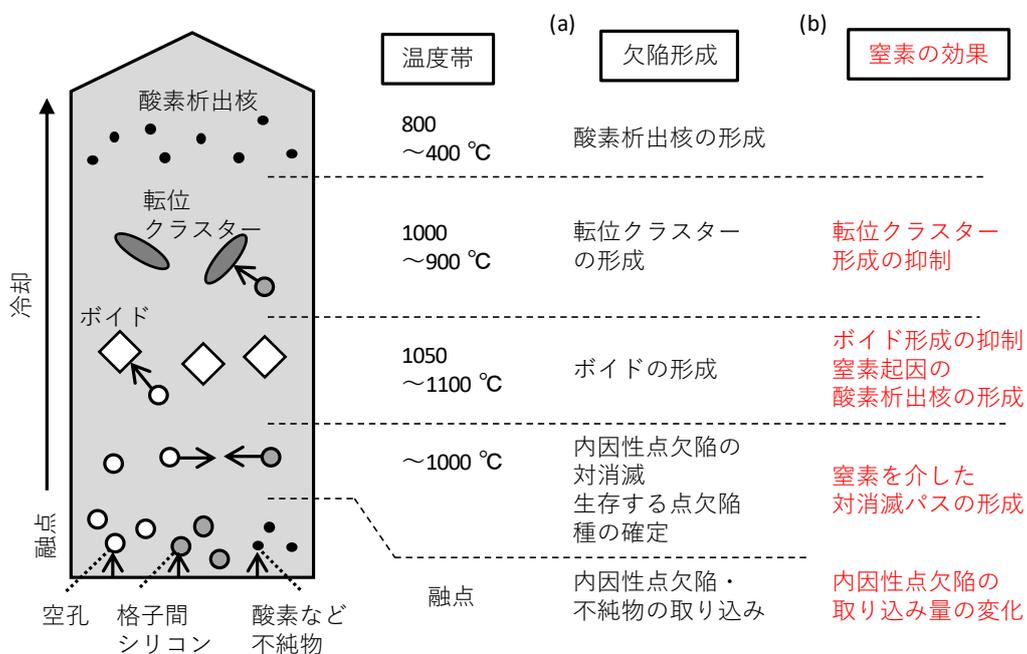


図 1.8 Cz 法によるシリコン単結晶育成中の各温度帯での欠陥形成挙動と窒素の効果。(a)窒素がドーブされない場合, (b)窒素がドーブされた場合.

これらの点欠陥の熱平衡濃度が低下し、過飽和となっていく。過飽和となった空孔と格子間シリコンはエネルギー障壁 1 eV 以下というごく低いエネルギー障壁で互いに反応して対消滅する。どちらかがその温度での熱平衡濃度になるまで対消滅が生じ、一方のみが生存することになる。もし対消滅後に空孔が生存し、さらにその過飽和度が高い場合には 1100 ~ 1050 °C の温度帯で凝集しポイドとして顕在化する [27]。一方で格子間シリコンが高い過飽和度で生存した場合は 1000 ~ 900 °C で凝集し転位クラスターが生じる。800 ~ 400 °C では過飽和となった酸素が凝集して酸素析出核を形成する。これら As-grown 欠陥や酸素析出核のサイズおよび密度はこれらの温度帯の滞在時間によって左右される。

対消滅後に生存する点欠陥種ならびにその密度に関して、V. V. Voronkov は単結晶インゴットの育成速度(種結晶の上昇速度) v と固液界面近傍の結晶成長方向の温度勾配 G の比である v/G によって整理されると提唱した [28]。このモデルは他の研究者によっても数々の実験によって裏付けられ、Cz 法や FZ 法など単結晶製法に依らず共通認識となっている。 v/G によって As-grown 欠陥形成挙動を整理したときの概念図を図 1.9 に示す。生存する点欠陥種が切り替わる v/G 値(臨界 v/G と呼ばれる)が存在し、単結晶育成時の v/G が臨界 v/G より高い場合は空孔が残存し、さらに v/G の値が増大するにつれて残存する空孔濃度も増加する。逆に単結晶育成時の v/G が臨界 v/G より低いと格子間シリコンが残存し、 v/G が低下するにつれて格子間シリコン濃度が増加していく。残存する空孔濃度が $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、格子間シリコン濃度が $2.129 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を超える場合にそれぞれ二次欠陥であるポイドもしくは転位クラスターが顕在化する [29]。単結晶育成時の v/G を二次欠陥が生じない閾値範囲内に制御しつつ結晶を育成すると、As-grown 欠陥を含まない単結晶が得られる。

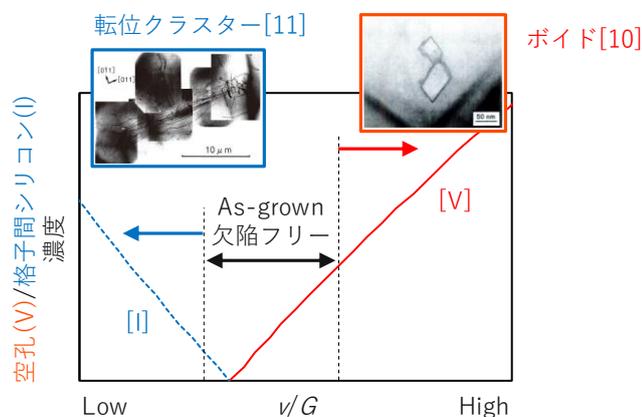


図 1.9 v/G によって整理された欠陥形成挙動.

v/G 制御による As-grown 欠陥フリー化技術

一方で結晶面内として考えると，ウェーハ全面で As-grown 欠陥フリーとするためには，結晶面内の任意の点において v/G を上述の As-grown 欠陥フリーとなる範囲内に収める必要がある．図 1.10 に結晶面内の G 分布と欠陥分布の v 依存性を示す． v は種結晶と接続されているワイヤーの引っ張り速度によって制御され，結晶面内で一定であるが， G は面内で分布を持つ．基本的に結晶外周は冷却されやすく，すなわち G が大きく v/G が小さくなる．逆に結晶中心は G が小さく v/G が大きくなる．その結果，結晶中心ではボイドが，外周では転位クラスターが発生しやすい．また固液界面形状も G 分布に大きく影響を与える．固液界面が上凸であれば G は大きくなり，下凸であれば G は小さくなる [30]．Cz 法においては，結晶面内の G 分布は結晶の育成条件や炉内構造(図 1.4 の熱遮蔽板や強制冷却機構)をデザインすることにより面内均一性を高めることが可能である．その結果，結晶全面において As-grown 欠陥フリーとなる育成速度の領域が生じる．M. Hourai らは G 分布を結晶面内均一とし，全面 As-grown 欠陥フリーとなる速度領域で単結晶を育成することにより，結晶全面で As-grown 欠陥フリーの単結晶を育成した [31]．現状，シリコン集積回路に使用されるシリコンウェーハの多くは G 分布が改善され，全面で As-grown 欠陥フリーとした結晶から製造されている．一方で，IGBT 用のシリコンウェーハには低酸素濃度であることも要求されるため，育成条件や炉内構造の設計は強く制

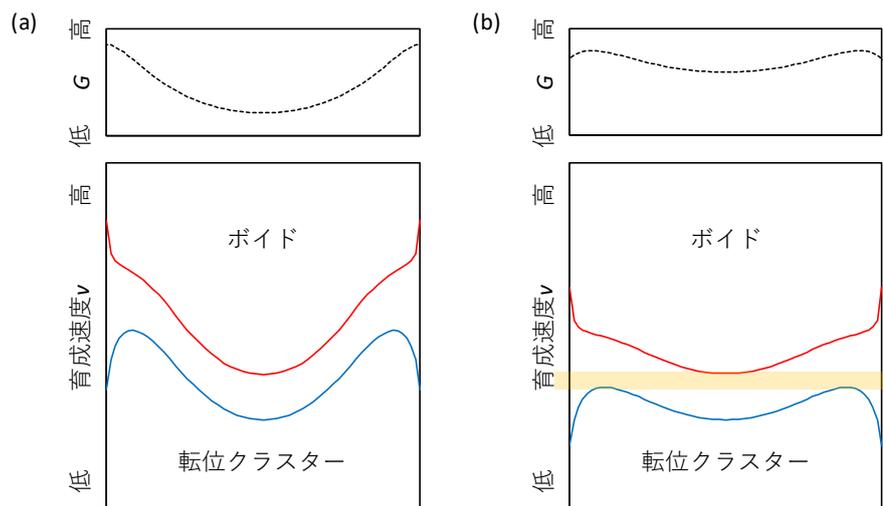


図 1.10 結晶面内 G 分布と結晶育成速度変化による欠陥分布の関係．(a) G が面内不均一の場合，(b) 面内均一の場合．オレンジ色の網掛け領域の v で単結晶を育成することで面内 As-grown フリーの結晶を得ることができる．

約される。従って、Cz 結晶において低酸素濃度かつ As-grown 欠陥フリーを両立させることは困難を極める。IGBT 用ウェーハのような極めて低酸素濃度が要求されるものについては、 v/G 制御に加え、さらなる As-grown 欠陥フリー技術が要求される。

酸素アニールによるボイド消去技術

単結晶中に含まれるボイドを消去する手段としてウェーハ加工後に酸素雰囲気アニールをする技術が知られており [32, 33]、直径 200 mm の IGBT 用 Cz ウェーハの製造に活用されている。ボイドが消去される流れを図 1.11 に示す。キーとなる物理現象は、i) 高温熱処理によるウェーハ中の酸素の溶解度の増大と、ii) ウェーハ表面の酸化によるバルクへの格子間シリコン注入である。Cz 結晶中のボイドは正四面体の空洞欠陥であるが、内壁には薄い酸化膜が形成されている。まず高温の熱処理によってウェーハ中の酸素の溶解度が高くなるとボイド内壁の酸化膜が母相の単結晶中に溶解する。一方で酸素雰囲気での高温熱処理により、ウェーハの表面では SiO_2 膜が形成される。酸化膜が形成される場合、結晶の体積は約 2 倍に膨張するため、ウェーハ表層からバルクへシリコン原子が放出され、格子間シリコンとして振る舞う。放出された格子間シリコンが内壁酸化膜を無くしたボイドを埋めることにより、最終的にボイドフリーとなる。ウェーハ表層においては酸化膜から一部酸素原子が溶け出すため酸素の過飽和度は高止まりし、ボイド内壁の酸化膜が溶解

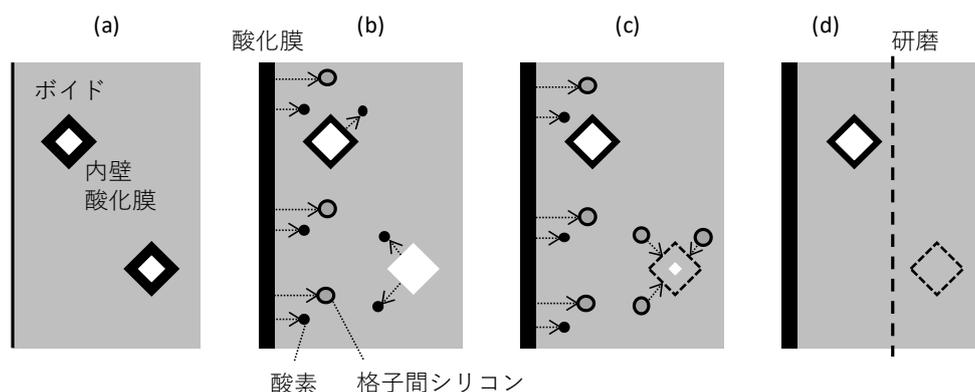


図 1.11 酸素アニールによるウェーハバルク中のボイド消去フロー。(a)As-grown の状態。ボイドの内壁には酸化膜が形成されている。(b)熱処理によりバルク中の酸素の熱平衡濃度が増加し、ボイドの内壁酸化膜が溶解する。表層は酸化膜から酸素が拡散するため酸素の過飽和度は下がらず、表層付近のボイドの内壁酸化膜は残存する。(c)内壁酸化膜フリーとなったボイドに格子間シリコンが流入する。(d)バルクのボイドが消失する。表層付近はボイドが残存する。

する余地が少ないためボイドが残存する。そのため、アニール後はウェーハの表層を数 μ m 研磨する必要がある。この酸素アニール工程はウェーハ製造プロセス中もしくはデバイスプロセス中を問わない。これまで 1200 V 以下の低耐圧の IGBT に対しては本技術を活用した Cz ウェーハが使用されてきた。しかしながら、ウェーハプロセスでこのような熱処理プロセスを導入した場合、ウェーハ製造にかかるコストが増大するため、IGBT 製造コスト低減という目的に反する。さらには、大口径ウェーハに高温の熱処理を施すことはウェーハ中心と外周の温度差が大きくなるため熱応力が増大し、その結果転位が導入される恐れもある [34]。従って、直径 300 mm の IGBT 用ウェーハ製造のためには As-grown 状態で As-grown 欠陥フリーとなる Cz 結晶を育成する必要がある。

シリコン単結晶中への窒素ドーピングによる As-grown 欠陥制御技術

シリコン単結晶の育成中に水素や窒素などの不純物を添加すると、結晶中の As-grown 欠陥や酸素析出核などの欠陥挙動が変化することが知られている [35]。特に FZ 結晶に窒素をドーピングすることによる As-grown 欠陥への影響は T. Abe によって報告され、その後多くの技術者・研究者によって結晶中の窒素の影響やそのモデルが精力的に調べられた [36-41]。窒素をドーピングすることによる効果を図 1.8 (b)に示し、図 1.12 に FZ 結晶を育成中に窒素ガスを吹き付けることによりシリコン融液にドーピングしたときの As-grown 欠陥挙動を示す。D 欠陥(ボイド)、A 欠陥(転位クラスター)ともに窒素をドーピングした時点から消失していることがわかる。窒素ドーピングは現在 FZ 法によるシリコン単結晶の育成に標準的に使用され、As-grown 欠陥フリーとなる FZ 結晶が製造されている。

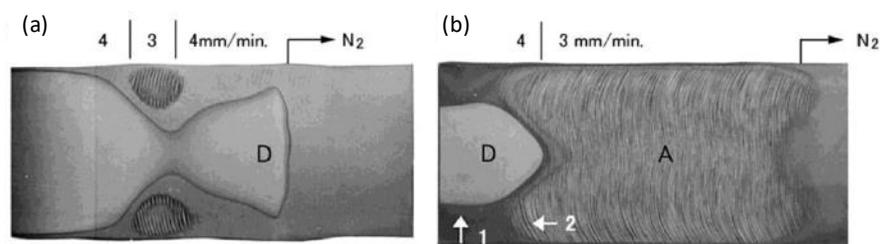


図 1.12 FZ 結晶に窒素をドーピングしたときの As-grown 欠陥挙動 [36]。図中の D は FZ 結晶における D 欠陥(ボイド)、A は A 欠陥(転位クラスター)を示す。(a)ボイドならびに(b)転位クラスターが抑制される様子。

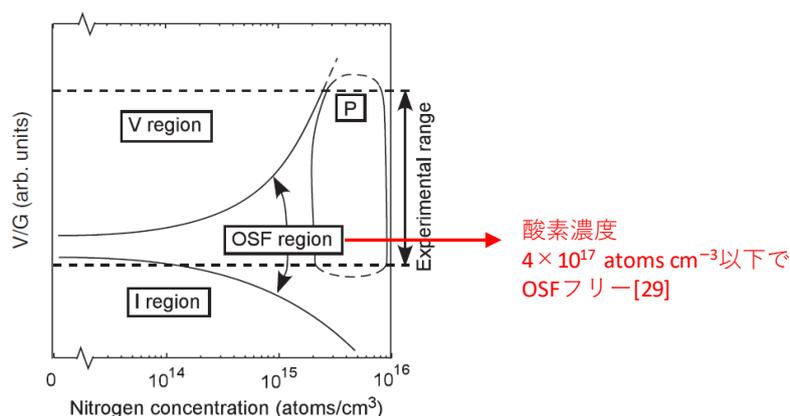


図 1.13 窒素がドーピングされた Cz 結晶の As-grown 欠陥と窒素濃度の関係 [39]. I region, V region はそれぞれ転位クラスター、ポイドが発生する領域を示す. OSF region は OSF 欠陥が生じる領域を示し、酸素濃度が $4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下では OSF 欠陥が生じず As-grown 欠陥フリーとなることが報告されている [41].

図 1.13 に Cz 結晶に窒素をドーピングした場合の窒素濃度と As-grown 欠陥が顕在化する v/G の関係を示す [39]. ドーピングする窒素濃度が高くなるにつれて、I region ならびに V region(それぞれ転位クラスターとポイドが検出される領域)が抑制されていることがわかる. 一方で、窒素をドーピングすることで As-grown 欠陥が抑制された領域は、OSF 欠陥が生じることが知られている. これは、Cz 結晶は FZ 結晶に対し非常に酸素濃度が高いため、単結晶を育成する過程で窒素に起因する巨大な酸素析出核が形成されるためである. このような巨大な酸素析出核はデバイスプロセス中の酸化熱処理によって格子間シリコンが注入された場合に格子間シリコンの凝集核として振る舞い、OSF を生じさせる. そのため、これまで窒素がドーピングされた Cz 結晶は主にエピタキシャルウェーハのサブウェーハに使用されており、ベアウェーハとして活用されることはまれであった. ところが M. Iida らによって、Cz 結晶中の酸素濃度を $4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ (JEIDA 規格)以下とすると OSF が生じなくなること、さらに、低酸素濃度化によって OSF 欠陥が生じなくなったことによりウェーハ全面で As-grown 欠陥フリーを実現できることが報告された [41]. しかしながら同時に、このような OSF が生じなくなる酸素濃度においても、熱処理を施した場合に高密度の酸素析出物が生じることも報告している. 従って、IGBT 用ウェーハに要求される、酸素析出物フリーとなる酸素濃度において結晶全面で As-grown 欠陥フリー化は未だ実現されていない.

酸素析出物フリー化技術

シリコン単結晶中の酸素析出モデル

シリコン単結晶育成～育成した単結晶に熱処理を施した時の酸素析出モデルを図 1.14 に示す。シリコン単結晶中に酸素が析出する何らかの核(構造欠陥や不純物など)が存在し、さらに酸素濃度が過飽和状態にあり、かつ酸素が析出することで熱力学的に安定になる場合に、核に対して酸素原子が析出する。熱力学的に安定になるか否かは、酸素析出による酸素の過飽和度の減少と、母相であるシリコン単結晶と析出物界面の面積の増加による界面エネルギー増加のバランスに依存する。これらは析出物の半径に依存し、析出による

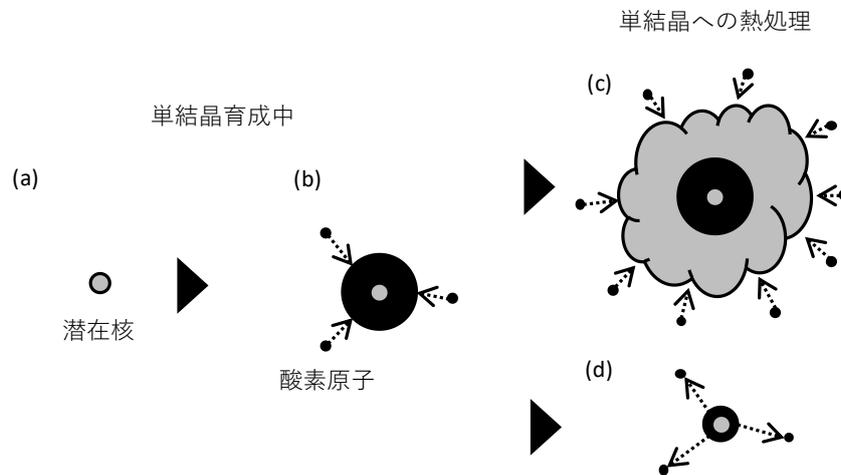


図 1.14 シリコン単結晶中の酸素析出のイメージ。(a)単結晶育成中に何らかの潜在核(embryo)が発生する。(b)潜在核を基礎に酸素原子が析出し、析出核(nuclei)へと成長する。(c)析出核を含む単結晶に熱処理を施すと、酸素原子が大量に析出し、酸素析出物(oxide precipitate)として顕在化する。(d)熱処理条件によっては、析出核は成長せず溶解する。

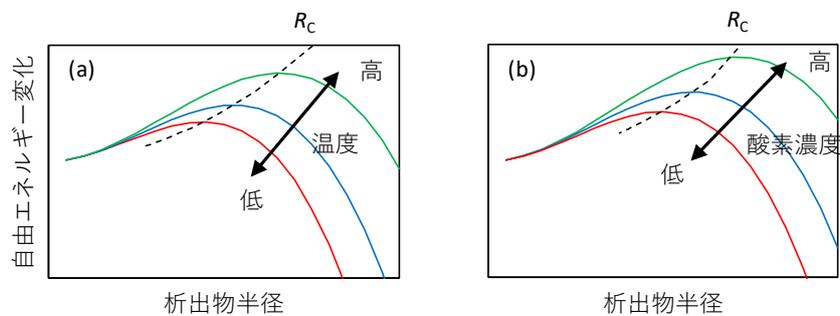


図 1.15 析出物半径と酸素析出によるエネルギー変化の関係。(a)温度と(b)酸素濃度依存性。

エネルギー変化の析出物半径依存性を図 1. 15 に示す。エネルギー変化は極大値を持ち、極大値における析出核半径を臨界半径(R_c)と呼び、次の式(1. 1)で表される [42].

$$R_c = \frac{\gamma V_p}{k_B T \ln(C_0/C_0^{eq})} \quad (1.1)$$

$$C_0^{eq} = 2 \times 10^{21} \exp\left(\frac{-1.03}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

ここで、 γ は母相であるシリコン単結晶と酸素析出物(SiO_2)の単位面積あたりの界面エネルギー、 V_p は酸素析出物中の酸素原子 1 個あたりの体積、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 C_0 と C_0^{eq} はそれぞれ酸素濃度と酸素の熱平衡濃度である [43]. 析出物の半径が R_c よりも小さいと界面エネルギーの増加が勝るため析出物は溶解していく。一方で R_c よりも大きいと酸素の過飽和度の低下によるエネルギー低下が勝り酸素析出が進行する。 R_c は温度や母相の酸素濃度に依存する。温度が低いほど、また酸素濃度が高いほど R_c は低下するため析出しやすくなる。Cz 結晶の場合は $10^{17} \sim 10^{18}$ atoms cm^{-3} の酸素原子を含んでおり、高温でも過飽和となっているため酸素析出は容易に起きる。IGBT 用ウェーハに要求される酸素析出物フリーの達成には、単結晶中の酸素濃度を下げることが求められる。

単結晶育成中の酸素析出核の形成挙動

図 1. 16 に潜在核を有する場合の単結晶インゴット育成中の酸素析出核の形成挙動のイメージを示す。単結晶の育成が進行し、徐々に冷却されるにつれて R_c も低下していく。 R_c

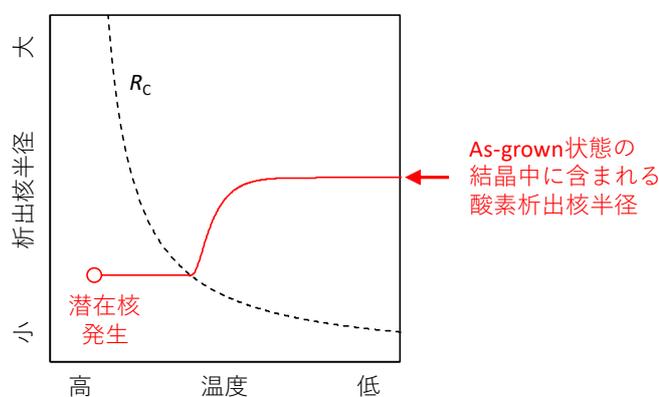


図 1. 16 単結晶育成中の潜在核の成長過程。横軸は結晶温度を示し、高温から低温に行くに従って単結晶として凝固してから室温まで冷却される様子を表す。

が潜在核の半径を下回った時点で潜在核への酸素の析出が開始する。温度が高いほど酸素原子の拡散速度が高いため、潜在核へ流入する酸素原子の数も多くなり酸素析出核の成長が顕著に起きる。逆に、冷却が進行すると酸素の拡散長が低下するため析出核の成長は鈍化する。酸素析出が顕著に起こるのは 1000~600 °Cの温度帯にあるときである。なお、たいていの(窒素など不純物がドーピングされていない)As-grown 状態の Cz 結晶中に含まれる酸素析出核は大きいものでも数 nm であり、そのままの状態では検出されず、またデバイス特性への影響もないと考えられている。酸素析出の影響が生じるのは、次項で述べるように、酸素析出核を有する As-grown 状態の単結晶に熱処理を施し、酸素析出核が析出物として顕在化したときである。

熱処理中の酸素析出物の成長挙動

酸素析出核を含む As-grown 状態の単結晶に熱処理を施したときの酸素析出物成長モデルを図 1.17 に示す [44]。As-grown 状態の単結晶中に含まれる酸素析出核の半径が、図 1.17 のように分布を持っているとする。このような析出核を持つ単結晶に臨界半径が R_c ならびに R_c^* となる熱処理を施した場合、それぞれの臨界半径より大きい酸素析出核のみが成長し、熱処理後に酸素析出物として顕在化する。したがって、熱処理後の酸素析出物が顕在化するか否かは、As-grown 状態の単結晶中に含まれる酸素析出核の半径分布と、施す熱処理温度が重要である。また、単結晶に施す熱処理においては、メインの熱処理温度ならびに時間に加え、熱処理炉への投入温度と、メインの熱処理温度への昇温速度が重要である。これは、炉に投入した段階で投入温度での析出核の成長・溶解が生じ、臨界半径が変動するためである。もし As-grown 状態の結晶中に含まれる酸素析出核の半径

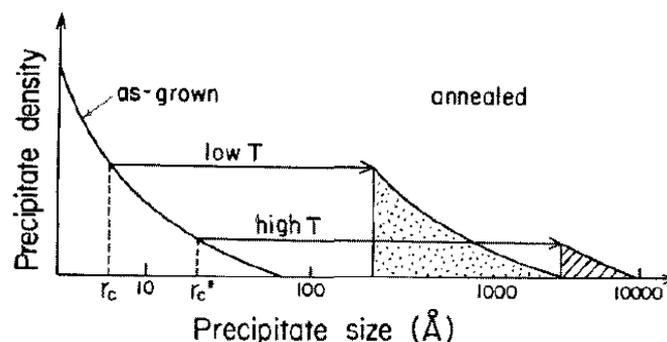


図 1.17 As-grown 状態の Cz 結晶中に含まれる酸素析出核のサイズ分布と、熱処理を施した場合の酸素析出物の成長・溶解挙動のイメージ図 [44].

がメインの熱処理温度における臨界半径よりも低い場合でも、投入温度を低くすることによって、投入からメインの熱処理温度への昇温過程で析出核が徐々に成長するため、メインの熱処理温度よりも低い臨界半径の酸素析出核も成長することができる。

1. 4 シリコン単結晶へ窒素をドーピングすることによる効果

As-grown 欠陥の抑制

前述のように、窒素をドーピングすることで As-grown 欠陥フリーとし、さらに酸素析出が生じないほど酸素濃度を低くした Cz 結晶は大口径 IGBT 用ウェーハ材料として活用できる可能性がある。本項では、シリコン単結晶インゴット育成時に窒素をドーピングしたときに生じる影響とそのモデルについて概説する。

シリコン単結晶インゴット育成中に窒素をドーピングすることにより As-grown 欠陥が抑制されるモデルとして、単結晶育成中のボイド形成温度帯(1100~1050 °C)において窒素がボイド形成の元となる空孔と複合体を形成し、空孔の過飽和度を [26]低下させるとということが提案されている [37, 38]。一方で、これらの反応は結晶育成中の比較的高温での現象であることや、また空孔ならびにドーピングされる窒素は極めて低濃度であること($10^{12}\sim 10^{14}$ cm⁻³)から検出が困難であり、複合体の形態については同定されていない。以下に K. Nakamura らによって提案されたモデルをベースに考えられている現象を記す [37]。窒素の存在は As-grown 欠陥の形成に対して、i) シリコン融液から単結晶として固化する際の単結晶中への内因性点欠陥の取り込みと、ii) 単結晶インゴット冷却中の As-grown 欠陥の形成(内因性点欠陥の凝集)の2つのフェーズにおいて影響を与える。

まず、i) 窒素による固液界面での内因性点欠陥の取り込みへの影響について記す。窒素に限らず、ホウ素や酸素、リンなどの不純物が存在すると、シリコン融液から単結晶へ固化する際に点欠陥の取り込みに影響を与えることが知られている [35]。K. Nakamura らは、窒素がドーピングされた Cz 結晶において OSF が発生しなくなる領域を臨界 v/G と見立て、窒素が臨界 v/G に与える影響を検証した。彼らは、臨界 v/G の変化量から増加した空孔量を見積もることにより、取り込まれた窒素原子の 10 %ほど空孔の取り込み量が増加することを報告している [37]。また、ボイドが発生する領域において、検出されたボイドの密度とサイズから単結晶中の総空孔数を計算することにより窒素ドーピングによる空孔増加量を見積もったところ、同じく窒素濃度の 10 %程度の空孔濃度が増加しているこ

とが確認された。FZ 結晶の場合、OSF が検出されないため臨界 v/G の変化は不明である。W. v. Ammon らは、窒素がドーピングされた FZ 結晶の As-grown 欠陥挙動を調べ、固液界面における空孔の取り込み量が窒素濃度の 12.5 % に相当するだけ増加すると主張しており、K. Nakamura らが報告した値 (10 %) とおおむね一致している。したがって、FZ 結晶においても同様に窒素濃度の 10~12.5 % に相当する空孔が窒素をドーピングすることにより余分に取り込まれていると推定される。M. Taniguchi らは第一原理計算によって窒素をドーピングすることにより空孔濃度が増加するモデルを検証した [45]。彼らは窒素原子がシリコン単結晶格子中に存在すると周囲の格子構造が変化し、それに伴って窒素原子周辺において空孔の形成エネルギーが変化することを示した。以上のことから、シリコン融液から単結晶として凝固する際に窒素が存在することにより窒素濃度の 10 % 程度空孔が多く取り込まれると考えられている。

次に窒素が影響を与えるのは、単結晶の冷却中、点欠陥が凝集し As-grown 欠陥が形成されるフェーズである。一般にポイドは 1100~1050 °C [46]、転位クラスターは 1000~900 °C で形成される。窒素はこれらの As-grown 欠陥の元となる空孔や格子間シリコンと反応することで、As-grown 欠陥の形成に影響を与える。第一原理計算により、窒素と空孔の複合体はエネルギー的に安定であり、容易に形成されることが予想されている [47-49]。これにより、ポイドを形成できるフリーな空孔の濃度が低下し、ポイドの発生が抑制されると考えられている。窒素と格子間シリコン間の反応については、未だ未解明なところが多い。K. Nakamura らは窒素が反応するのは空孔のみで、転位クラスター境界 v/G が低下する現象は固液界面での空孔の取り込み量の増加によるものと主張している [37]。一方 W. v. Ammon らは、窒素は格子間シリコンとも複合体を形成し $N_2V + I \rightleftharpoons N_2$ という新しい対消滅パスが生じることによって、転位クラスターの発生が抑制されていると解釈している [38]。一方で、Cz 結晶ならびに FZ 結晶への窒素をドーピングすることによる As-grown 欠陥形成挙動の違いから、窒素による As-grown 欠陥抑制効果は単結晶中の酸素の影響を受けること示唆されている [37]。具体的には、Cz 結晶において As-grown 欠陥を抑制するためには FZ 結晶に対して約 10 倍もの窒素濃度を要する。この現象に対して様々な研究者が研究成果を報告しているが、未だ認識は統一されていない。Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用する場合、単結晶中の酸素濃度は一般に広く製造されているシリコン集積回路用のもののそれ ($\sim 10^{18}$ atoms cm^{-3} 台) と比べ極めて低くする必要があると考えられるため、低酸素濃度の Cz 結晶中の窒素ドーピングによる As-grown 欠陥形成挙動を明確にする必要がある。

ポイドサイズの低下ならびに密度の増加

窒素がドーピングされた Cz 結晶においてポイドが発生するような v/G で育成した場合、ドーピングしない場合と比較してポイドのサイズが低下し密度が増加することが報告されている。この現象について、次の2つのモデルが提案されている。

V. V. Voronkov らは、窒素が空孔のキャッチとリリースを繰り返すことにより空孔の実効的な拡散速度が低下するため、ポイドサイズ低下と密度の増加が生じていると解釈している。K. Nakamura らは、ポイド界面での空孔吸収のエネルギー障壁が増加することによりポイド形成による空孔の消費速度が低下し、その結果ポイドのサイズ低下と密度増加が生じると主張している [37]。K. Nakamura らは窒素が空孔を捕縛することにより拡散速度が低下する場合、拡散係数の低下ではなく空孔濃度の低下によって表現されるべきと指摘した。その場合、ポイドの形成を数値計算したところポイドのサイズ低下と密度増加が表現できなかったこと、ポイドから窒素が検出されることがこのモデルの根拠である。

高温安定な酸素析出核の形成

シリコン単結晶への窒素添加技術はポイドの形成を抑制する一方で、結晶中の窒素に起因する高温安定な酸素析出核を形成することも知られている。特に、一般的な条件で育成した Cz シリコン単結晶は酸素濃度を $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度含むため、As-grown 状態で検出可能な巨大な酸素析出物が発生する。これにより、As-grown 欠陥フリーの領域に対して酸素雰囲気中で熱処理を施した場合には OSF 欠陥が生じる。M. Iida らは酸素濃度が $4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の窒素がドーピングされた Cz 結晶の OSF 欠陥と酸素析出挙動を報告した。彼らによれば、この領域の酸素濃度では OSF が発生せず As-grown 欠陥フリー領域となることを報告した [41]。一方で熱処理を施した場合は依然として 10^6 cm^{-3} 以上の酸素析出物が発生することも報告している。低酸素濃度化により OSF 核となる巨大な酸素析出物は抑制できながらも、酸素析出核となるごく微小な酸素析出物は依然として存在していることが推定される。IGBT 用ウェーハ材料として窒素がドーピングされた Cz 結晶を使用する場合、さらなる低酸素濃度とする ($4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下) とする必要がある。しかしながら、現状では酸素析出物フリーとするために要求される酸素濃度は明確でない。

1. 5 本研究の目的ならびに構成

以上のように、昨今の環境保護の観点から IGBT 用の直径 300 mm シリコンウェーハの要求が高まってきており、そのウェーハ材料として窒素がドーピングされた Cz 結晶を提案する。しかしながら、IGBT 用ウェーハに要求される酸素析出物フリーとなる酸素濃度での結晶面内 As-grown 欠陥フリーは実現されていない。また、窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果は単結晶中の酸素の影響を受けることが示唆されているが、そのモデルは定性的な説明に留まっている。さらには、窒素がドーピングされた Cz 結晶において酸素析出物フリーとなる酸素濃度は明らかになっていない。

そのような背景のもと、本研究では窒素がドーピングされた Cz 結晶の IGBT 用ウェーハ材料適用可能性を検証するために、低酸素濃度域の As-grown 欠陥ならびに酸素析出挙動をモデル化したうえで、IGBT 用ウェーハ材料に要求される As-grown 欠陥並びに酸素析出物フリーを満たす Cz ウェーハを実現することを目的とする。さらには実際にウェーハを製作し、IGBT プロセスを模した熱処理を施したときのウェーハ品質について調べ、結晶に要求される酸素濃度を明らかにすることを目的とする。

以下に第二章以降の構成について概説する。図 1.19 に本研究の構成を示す。

第二章「窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶の As-grown 欠陥形成挙動の酸素濃度依存性」では、窒素添加による As-grown 欠陥抑制効果の酸素濃度依存性を明らかにするために、さまざまな酸素・窒素濃度の Cz シリコン単結晶を育成し、それらの As-grown 欠陥形成挙動を整理したことについて述べる。さらに、育成条件からシリコン単結晶中に含まれる内因性点欠陥の濃度を計算し、さらに熱力学的な観点から結晶中の各種複合体の濃度を見積り、実験結果と照らし合わせることで窒素添加による As-grown 欠陥抑制効果が酸素濃度依存性を持つモデルについて検証する。

第三章「窒素がドーピングされた低酸素濃度 Cz シリコン単結晶における酸素析出挙動」では、窒素が添加された Cz 結晶の酸素析出挙動を、特に低酸素濃度のものに着目して評価した結果について述べる。加えて、IGBT 用シリコンウェーハに要求される結晶品質の 1 つである酸素析出物フリーとなる酸素濃度閾値を明確にする。さらに、過去に報告されている結晶成長中の潜在核の発生モデルをもとに単結晶中の酸素の拡散を数値計算することにより得られた結果の妥当性を検証する。

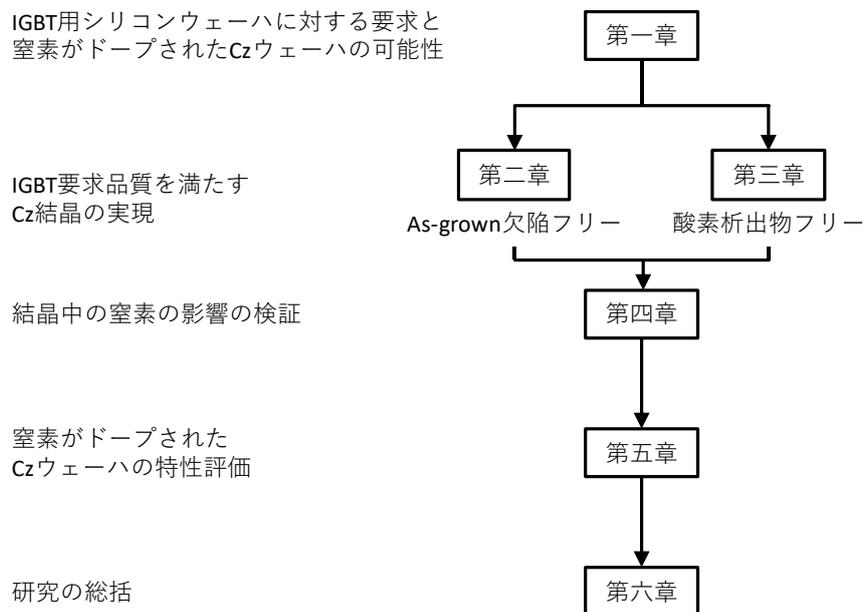


図 1.19 本研究の構成.

第四章「窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶への熱処理によって発生する窒素関連欠陥の影響」では、窒素が添加された Cz 結晶の As-grown 欠陥フリーの領域において、二次欠陥として顕在化しない窒素関連の複合体の影響を検証する。特に、窒素が豊富な FZ 結晶で顕在化する 500 °C の熱処理を施したあとに生じる窒素が関係していると思われる欠陥について、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) により欠陥挙動とそのモデルについて述べる。

第五章「疑似 IGBT 製造プロセス熱処理後のウェーハ特性」では、第二～四章における研究成果を活用して IGBT 用ウェーハに求められる品質を満たす窒素ドーピング Cz 結晶を育成し、実際にウェーハを製作する。要求品質を満たす窒素ドーピング Cz ウェーハが IGBT のプロセス熱処理後も要求品質を維持するための酸素濃度閾値を明らかにする。施す熱処理は従来の IGBT と将来的な IGBT 構造として期待されるスケールアップされた IGBT のプロセスを模した熱処理を検証したことについて述べる。

第六章「総括」では各章での研究成果を簡潔に示し、本研究を総括する。

参考文献

- [1] S. Nishizawa, "Next Generation Wafer Technology for Green Electronics Age," in Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater., Okayama, Japan, 2010, pp. 202–205.
- [2] 平本 俊郎, 大村 一郎, 「スケーリング IGBT が拓(ひら)くパワーエレクトロニクスの新しいパラダイム」, 応用物理, vol. 86, no. 11, pp. 956–961, Nov. 2017, doi: 10.11470/oubutsu.86.11_956.
- [3] N. Machida, "Si Wafer Technology for Power Devices: A Review and Future Directions," in Proc. 30th Int. Symp. Power Semicond. Devices ICs, Chicago, IL, USA, 2018, pp. 12–14, doi: 10.1109/ISPSD.2018.8393591.
- [4] 「国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 技術戦略研究センターレポート (TSC Foresight)」, vol. 103, pp. 10–12, 2021.
- [5] 山本 秀和, 「パワーエレクトロニクス産業の動向とパワーデバイス実装への要求」, エレクトロニクス実装学会誌, vol. 20, no. 7, pp. 442–448, Nov. 2017, doi: 10.5104/jiep.20.442.
- [6] M. Hourai, T. Nagashima, H. Nishikawa, W. Sugimura, T. Ono, S. Umeno, "Review and Comments for the Development of Point Defect-Controlled CZ-Si Crystals and Their Application to Future Power Devices," Phys. Status Solidi A, vol. 216, no. 10, May 2019, Art. no. 1800664, doi: 10.1002/pssa.201800664.
- [7] H. J. Schulze, H. Öfner, F. -J. Niedernostheide, J. G. Laven, H. P. Felsl, S. Voss, A. Schwagmann, M. Jelinek, N. Ganagona, A. Susiti, T. Wübber, W. Schustereder, A. Breymesser, M. Stadtmüller, A. Schulz, T. Kurz, F. Lülermann, "Use of 300 mm Magnetic Czochralski Wafers for the Fabrication of IGBTs," in Proc 28th Int. Symp. Power Semicond. Devices ICs, Prague, Czech, 2016, pp. 355–358, doi: 10.1109/ISPSD.2016.7520851.
- [8] H. J. Schulze, H. Öfner, F. J. Niedernostheide, F. Lükermann, A. Schulz, "Fabrication of Medium Power Insulated Gate Bipolar Transistors Using 300 mm Magnetic Czochralski Silicon Wafers," Phys. Status Solidi A, vol. 216, no. 17, Sep. 2019, Art. no. 1900235, doi: 10.1002/pssa.201900235.
- [9] 山本 秀和, 「パワーデバイス用 Si 結晶の過去、現在、未来」, PDEA セミナー資料, オンライン, 2021, pp. 8–15.
- [10] S. Sadamitsu, S. Umeno, Y. Koike, M. Hourai, S. Sumita, T. Shigematsu, "Dependence of the Grown-in Defect Distribution on Growth Rates in Czochralski Silicon," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 32, no. 9R, pp. 3675–3681, Sep. 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.3675.

- [11] M. Nishimura, Y. Yamaguchi, K. Nakamura, J. Jablonski, M. Watanabe, "THE ROLE OF OXYGEN IMPURITIES IN THE FORMATION OF GROWN-IN LASER SCATTERING TOMOGRAPHY DEFECTS IN SILICON SINGLE CRYSTALS," in HIGH PURITY SILICON V (Proc. Electrochem. Soc. Vo. 98-13), Boston, MA, USA, 1998, pp. 188–199.
- [12] D. Gräf, M. Suhren, U. Lambert, R. Schmolke, A. Ehlert, W. v. Ammon, P. Wagner, "CHARACTERIZATION OF CRYSTAL QUALITY BY DELINEATION OF COP AND THE IMPACT ON THE SILICON WAFER SURFACE," in HIGH PURITY SILICON IV (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 96-13), San Antonio, TX, USA, 1996, pp. 117–131.
- [13] M. Porrini, D. Gambaro, P. Geranzani, R. Falster, "INFLUENCE OF OXYGEN AND OXYGEN RELATED DEFECTS ON THE MINORITY CARRIER LIFETIME OF HIGH PURITY CZ AND MCZ SILICON," in HIGH PURITY SILICON IV (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 96-13), San Antonio, TX, USA, 1996, pp. 170–179.
- [14] J. R. Patel, "CURRENT PROBLEMS ON OXYGEN IN SILICON," in SEMICONDUCTOR SILICON 1981 (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 81-5), Minneapolis, MN, USA, 1981, pp. 189–207.
- [15] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, T. Abe, "Nitrogen-Oxygen Complexes as Shallow Donors in Silicon Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 10, pp. L859–L861, Oct. 1986, doi: 10.1143/JJAP.25.L859.
- [16] 田島 道夫, 干川 圭吾, 宝来 正隆, 鹿島 一日兒, 山本 秀和, 「シリコン結晶 その状況と将来展望」, *応用物理*, vol. 84, no. 5, pp. 444–451, May 2015, doi: 10.11470/oubutsu.84.5_444.
- [17] Z. Lu, S. Kimbel, "Growth of 450 mm diameter semiconductor grade silicon crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, pp. 193–195, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.122.
- [18] R. Lutz, O. Pätzold, I. Kupka, J. Ehrig, S. Würzner, M. Stelter, "The effect of graphite components and crucible coating on the behaviour of carbon and oxygen in multicrystalline silicon," *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, pp. 234–238, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.142.
- [19] X. Liu, B. Gao, K. Kakimoto, "Numerical investigation of carbon contamination during the melting process of Czochralski silicon crystal growth," *J. Cryst. Growth*, vol. 417, pp. 58–64, May 2015, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.040.
- [20] S. Kirnstoetter, M. Faccinelli, P. Hadley, M. Jelinek, W. Schustereder, J. G. Laven, H. J. Schulze, "H+ Implantation Profile Formation in m:Cz and FZ Silicon," in Proc. Int. Conf. Ion Implantation Technol., Portland, OR, USA, 2014, pp. 216–219, doi: 10.1109/IIT.2014.6940055.
- [21] Y. Nagai, K. Kashima, S. Nakagawa, M. Higasa, "Growth of Czochralski Silicon Crystals Having Ultralow Carbon Concentration," *Solid State Phenom.*, vol. 242, pp. 3–9, Oct. 2015, doi: www.scientific.net/SSP.242.3.

- [22] Y. Ishikawa, M. Tajima, H. Kiuchi, A. Ogura, Y. Miyamura, H. Harada, K. Kakimoto, "Determination of C concentration in P-doped n-type Czochralski-grown Si crystals by liquid N temperature photoluminescence after electron irradiation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 8, Jun. 2018, Art no. 08RB06, doi: 10.7567/JJAP.57.08RB06.
- [23] Y. Nagai, S. Nakagawa, H. Tsubota, H. Matsumura, "Crystal growth and evaluation of ultra-long carrier lifetime Czochralski silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 8, Jul. 2018, Art no. 08RB14, doi: 10.7567/JJAP.57.08RB14.
- [24] 中川 聡子, 「パワーデバイス用 MCZ-Si ウェーハ」, *応用物理*, vol. 84, no. 11, pp. 976–983, Nov. 2015, doi: 10.11470/oubutsu.84.11_976.
- [25] M. Tanenbaum, A. D. Mills, "Preparation of uniform Resistivity n-Type Silicon by Nuclear Transmutation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 2, pp. 171–176, Jan. 1961, doi: 10.1149/1.2428036.
- [26] 戸田 真人, 「3.照射ドーピング」, *Radioisotop.*, vol. 46, no. 9, pp. 681–687, Sep. 1997, doi: 10.3769/radioisotopes.46.681.
- [27] K. Nakamura, T. Saishoji, T. Kubota, T. Iida, Y. Shimanuki, T. Kotooka, J. Tomioka, "Formation process of grown-in defects in Czochralski grown silicon crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 180, no. 1, pp. 61–72, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(97)00206-6.
- [28] V. V. Voronkov, "THE MECHANISM OF SWIRL DEFECTS FORMATION IN SILICON," *J. Cryst. Growth*, vol. 59, no. 3, pp. 625–643, Oct. 1982, doi: 10.1016/0022-0248(82)90386-4.
- [29] 中村 浩三, 「シリコン単結晶における点欠陥濃度と欠陥形成挙動」, シリコンテクノロジー分科会, 2017.
- [30] 西澤 伸一, 宮村 佳児, 原田 博文, 「CZ-Si 成長における結晶中の温度場・温度勾配」, *日本結晶成長学会誌*, vol. 47, no. 2, Aug. 2020, Art. no. 47-2-03, doi: 10.19009/jjacg.47-2-03.
- [31] M. Hourai, H. Nishikawa, T. Tanaka, S. Umeno, E. Asayama, T. Nomachi, G. Kelly, "NATURE AND GENERATION OF GROWN-IN DEFECTS IN CZOCHRALSKI SILICON CRYSTALS," in *semiconductor silicon 1998 (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 98-1)*, San Diego, CA, USA, 1998, pp. 453–467.
- [32] H. -J. Schulze, B. O. Kolbesen, "INFLUENCE OF SILICON CRYSTAL DEFECTS AND CONTAMINATION ON THE ELECTRICAL BEHAVIOR OF POWER DEVICES," *Solid-State Electron.*, vol. 42, no. 12, pp. 2187–2197, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0038-1101(98)00215-9.
- [33] S. Umeno, Y. Yanase, M. Hourai, M. Sano, Y. Shida, H. Tsuya, "Dependence of Grown-in Defect Behavior on Oxygen Concentration in Czochralski Silicon Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10, pp. 5725–5730, Oct 1999, doi: 10.1143/jjap.38.5725.

- [34] R. Sato, K. Kakimoto, W. Saito, S. Nishizawa, "Dislocation Propagation in Si 300 mm Wafer during High Thermal Budget Process and Its Optimization," in Proc. 32th Int. Symp. Power Semicond. Devices ICs, online, 2020, pp. 494–497, doi: 10.1109/ISPSD46842.2020.9170035.
- [35] K. Nakamura, R. Suewaka, T. Saishoji, J. Tomioka, "The Effect of Impurities on the Grown-in Defects in CZ-Si Crystals, (B, C, N, O, Sb, As, P)," in Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater., Kanagawa, Japan, 2003, pp. 161–188.
- [36] T. Abe, "Generation and annihilation of point defects by doping impurities during FZ silicon crystal growth," J. Cryst. Growth, vol. 334, no. 1, pp. 4–15, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.017.
- [37] K. Nakamura, T. Saishoji, S. Togawa, J. Tomioka, "Influence of Nitrogen on the Point Defect Reaction in Silicon Crystal," in Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater., Kanagawa, Japan, 2001, pp. 109–137.
- [38] W. v. Ammon, R. Hölzl, J. Virbulis, E. Dornberger, R. Schmolke, D. Gräf, "The impact of nitrogen on the defect aggregation in silicon," J. Cryst. Growth, vol. 226, no. 1, pp. 19–30, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(01)01277-5.
- [39] K. Nakai, K. Kitahara, Y. Ohta, A. Ikari, M. Tanaka, "Crystal Defects in Epitaxial Layer on Nitrogen-doped Czochralski-grown Silicon Substrate (II)," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, no. 4A, pp. 1247–1253, Apr. 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.1247.
- [40] V. V. Voronkov, R. Falster, "The effect of nitrogen on void formation in Czochralski silicon crystals," J. Cryst. Growth, vol. 273, no. 3–4, pp. 412–423, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.036.
- [41] M. Iida, W. Kusaki, M. Tamatsuka, E. Iino, M. Kimura, S. Muraoka, "EFFECTS OF LIGHT ELEMENT IMPURITIES ON THE FORMATION OF GROWN-IN DEFECTS FREE REGION OF CZOCHRALSKI SILICON SINGLE CRYSTAL," in DEFECTS IN SILICON III (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 99-1), Seattle, WA, USA, 1999, pp. 499–510.
- [42] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, "Oxygen precipitation in silicon," Appl. Phys. Rev., vol. 77, no. 9, May 1995, pp. 4169–4244, doi: 10.1063/1.359479.
- [43] R. A. Craven, "OXYGEN PRECIPITATION IN CZOCHRALSKI SILICON," in SEMICONDUCTOR SILICON 1981 (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 81-5), Minneapolis, MN, USA, 1981, pp. 254–271.
- [44] 井上 直久, 大坂 次郎, 和田 一実, 「引上げ法シリコン中の酸素の析出機構」, 応用物理, vol. 48, no. 12, pp. 1126–1141, Dec. 1979, doi: 10.11470/oubutsu1932.48.1126.
- [45] M. Taniguchi, K. Sueoka, M. Hourai, "Density functional theory study on concentration of intrinsic point defects in growing N-doped Czochralski Si crystal," J. Cryst. Growth, vol. 571, Oct. 2021, Art. no. 126249, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126249.

- [46] K. Nakamura, T. Saishoji, T. Kubota, T. Iida, Y. Shimanuki, T. Kotooka, J. Tomioka, "Formation process of grown-in defects in Czochralski grown silicon crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 180, no. 1, pp. 61–71, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(97)00206-6.
- [47] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada, "Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 25, pp. 3718–3720, Jun. 2000, doi: 10.1063/1.126760.
- [48] A. Karoui, F. S. Karoui, G. A. Rozgonyi, M. Hourai, K. Sueoka, "Structure, Energies, and Thermal Stability of Nitrogen-Vacancy-Related Defects in Nitrogen Doped Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 12, pp. G771–G777, Dec. 2003, doi: 10.1149/1.1621418.
- [49] H. Sawada, K. Kawakami, "First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 3, pp. 1851–1858, Jul. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.1851.

第二章

窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶の As-grown 欠陥形成挙動の酸素濃度依存性

2. 1 背景

シリコン単結晶の育成中に窒素を添加することで As-grown 欠陥が抑制されるメカニズムを第一章に示した。一方で、窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果は単結晶中の酸素の影響を受けることが知られている。W.v.Ammon らは、FZ 結晶において窒素と同時に酸素を $4.1\sim 7.0 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした時の欠陥形成挙動を調べた [1]。その結果、As-grown 欠陥を抑制するに十分な窒素がドーピングされているにも関わらず、酸素がドーピングされた FZ 結晶はボイド欠陥が発生し、ウェーハ加工した時のゲート酸化膜耐圧も劣化することを示した。K. Nakamura らは窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果を FZ 結晶と Cz 結晶（酸素濃度 $10 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ ）の間で比較した [2]。図 2. 1 に窒

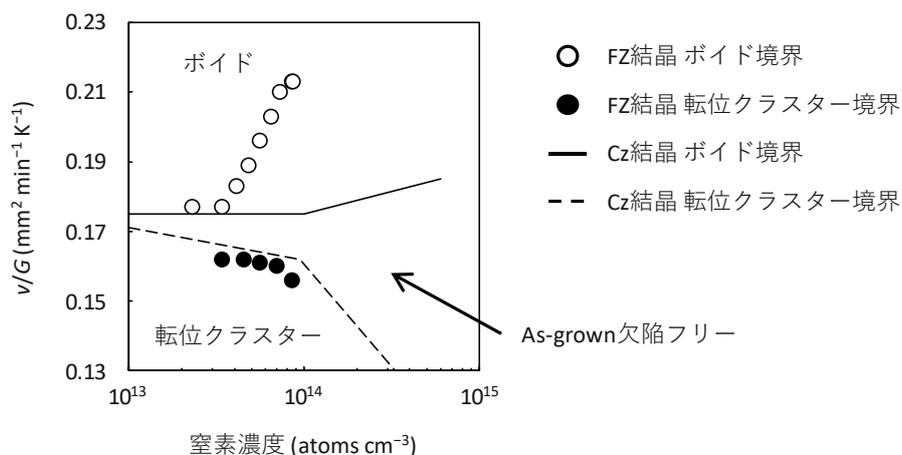


図 2. 1 窒素がドーピングされた FZ 結晶ならびに Cz 結晶（酸素濃度 $10 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ ）の As-grown 欠陥形成挙動の窒素濃度依存性 [2].

素がドーピングされた FZ 結晶ならびに Cz 結晶の As-grown 欠陥形成挙動の窒素濃度依存性を示す。FZ, Cz 結晶いずれも窒素濃度が高くなるにつれて As-grown 欠陥が抑制され、欠陥フリーとなる v/G 範囲が拡大している。一方で、FZ 結晶は窒素を 10^{13} atoms cm^{-3} 程度ドーピングしたところで大きく欠陥フリーとなる v/G 領域が拡大しているのに対し、Cz 結晶は窒素濃度 10^{14} atoms cm^{-3} 以上で欠陥フリーとなる v/G 範囲が拡大し始める。Cz 結晶において As-grown 欠陥抑制に作用する実効的な窒素濃度は FZ 結晶の約 1/10 となっていることが分かる。彼らの研究成果は、単結晶中の酸素の存在が窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果を阻害することを示唆している。しかしながら、IGBT 用 Cz ウェーハに要求される低酸素濃度帯 (4×10^{17} atoms cm^{-3} 以下)での窒素ドーピングの効果は明らかでなく、窒素ドーピング Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として活用するためには低酸素濃度帯における欠陥形成挙動を明確にする必要がある。

本章では、窒素がドーピングされた Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するために、低酸素濃度帯の窒素ドーピング Cz 結晶の As-grown 欠陥形成挙動を明確にすることを目的として、さまざまな酸素ならびに窒素濃度の Cz 結晶を育成し As-grown 欠陥形成挙動を調べた。また、単結晶中の酸素がどのように作用しているかのモデルの検証を行った。

2. 2 実 験

表 2.1 に示される直径 200 mm の窒素がドーピングされた Cz 結晶を育成した。このとき、引上げ速度 v を徐々に変化させながら育成した。これにより、単結晶インゴットの成長方向の位置によって v/G が変化するので、ボイドや転位クラスターが発生した位置から As-grown 欠陥が顕在化する v/G 閾値を知ることができる。単結晶育成方位は $\langle 110 \rangle$ とした。これは、後述のように赤外散乱トモグラフィ分光法による欠陥評価の際にサンプルをへき開してサンプル表面に垂直な面を得る必要があるが、結晶成長方向を万遍なく評価することに都合が良いためである。単結晶への窒素ドーピングは、化学気相成長させた窒化膜 (Si_3N_4) 付きのシリコンウェーハをポリシリコン原料と合わせて石英ルツボに充填することで行った。窒素はシリコン融液表面からの蒸発速度が極めて遅く単結晶育成プロセスにおいては蒸発による濃度変化は無視することができる。したがって単結晶インゴット中の窒素濃度分布は、投入したウェーハの Si_3N_4 膜厚を構成する窒素原子数と投入枚数からトータルの窒素原子数を計算し、シリコン融液と単結晶間の偏析係数 0.0007 を用いることにより推定した [3]。酸素濃度の制御には Cz 結晶育成における酸素制御の基本的なパラメータで

あるルツボ回転速度，結晶回転速度，シリコン融液への磁場印加などを調整することにより [4]， $1\sim 9\times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の広範囲にわたる酸素濃度水準を用意した。

表 2.1 育成した Cz 結晶水準. 酸素濃度は JEIDA 規格 [5].

水準名	酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms cm^{-3})	窒素濃度 ($\times 10^{14}$ atoms cm^{-3})
A	7~9	0.5~1.3
B	7~9	1.1~2.5
C	1~3	0.5~1.3
D	1~3	1.1~2.5
E	1~3	1.1~2.9

図 2.2 に示すように育成した Cz 結晶からバンドソーを用いて厚さ 1 mm 程度の評価用のサンプルを切り出した。酸素濃度は育成方向に垂直に切り出した丸型のサンプルを用いて，フーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)法によって評価した。変換係数は 3.03×10^{17} cm^{-1} (JEIDA 規格)を用いた [5]。なお，シリコン単結晶中の酸素原子は主に結晶格子間位置に存在することが知られており，FTIR による酸素濃度測定は格子間酸素に起因するピーク強度を読み取ることによって行われる。一方で As-grown 状態の Cz 結晶中にはサーマルドナーと呼ばれる酸素クラスターが形成されており [6]，格子間酸素に起因するピークはクラスター化している酸素は含まれない。そのため，

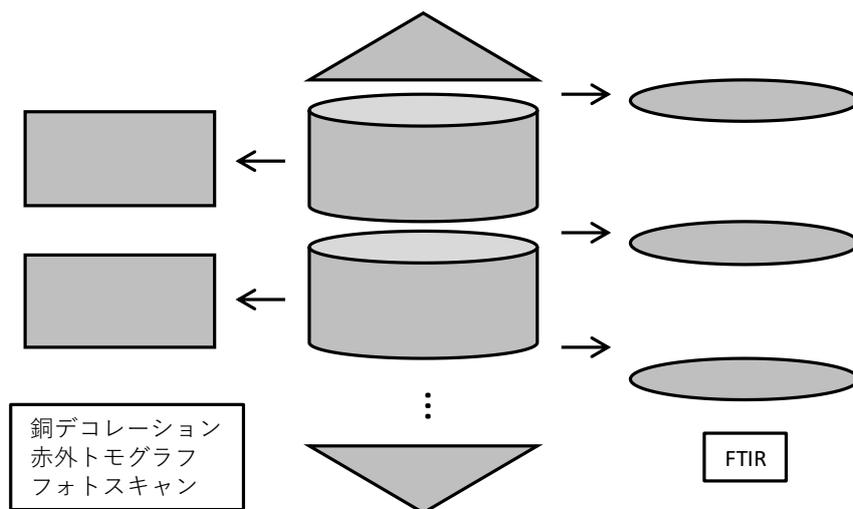


図 2.2 単結晶インゴットからの評価サンプル取得方法.

FTIR の評価の前にサンプルに 40 分間 650 °C の熱処理を施したあとに急冷することで単結晶母相中にサーマルドナー化している酸素原子を開放した。As-grown 欠陥の評価は、単結晶インゴットの中心を通り、結晶成長方向に(100)面に沿って切り出された短冊状のサンプルによって行った。ポイドは三井金属鉱業株式会社より提供されている評価装置 MO441 を用いて赤外トモグラフ法によって以下の手順により評価した。まず、短尺状のサンプルをフッ化水素酸(HF)と硝酸(HNO₃)の酸性混合液に浸漬して表面をエッチングしたあと、単結晶インゴットの中心に沿ってへき開して(100)面を露出させた。レーザーをサンプルのエッチング面に照射し、欠陥によってへき開面へ散乱される散乱光を検出した。得られた画像の視野範囲と欠陥数からポイド密度を算出した。転位クラスターはまずサンプルを銅硫酸(II)・三水和物(Cu(NO₃)₂・3H₂O)水溶液に浸漬した後に 5 分間 750 °C のドライイン熱処理を施して欠陥に銅を修飾させた。その後、フッ化水素酸(HF)と硝酸(HNO₃)の酸性混合液によって選択的にエッチングしたあとに集光灯下で目視により評価した。(以降、銅デコレーション評価と称する。)単結晶の育成速度 v は、単結晶インゴット育成時の種結晶引上げ速度をエンコーダで記録した値を用いた。温度勾配 G は、現状の伝熱計算はシリコン融液と単結晶の界面形状の再現性が悪いことから、以下の手順を採った。まず、STR 社より提供されている流動解析ソフトウェア CGSim を用いて結晶育成中の結晶表面の参照温度を求めた [7]。同時に、フォトスキャン装置によって短尺状のサンプルをスキャンし [8]、得られたストリーションをシリコン融液と単結晶の界面形状とした。その後、CGSim によって得られた単結晶表面の参照温度と固液界面形状ならびにシリコンの融点を境界条件として、結晶内部の温度を再計算した。そのようにして得られた結晶内部の温度分布から、結晶中心位置の垂直方向の固液界面から 1350 °C までの温度勾配を G とした。なお、固液界面形状は単結晶の育成速度の影響を受けることが知

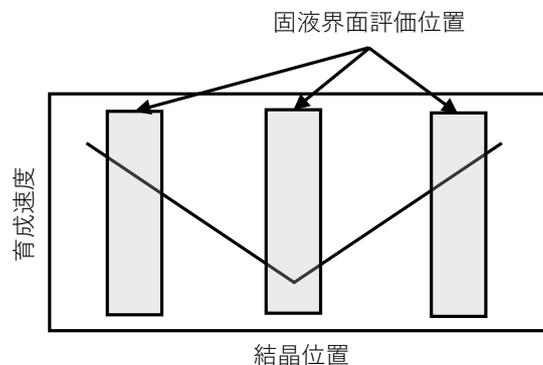


図 2.3 育成速度と固液界面形状評価位置.

られている [9]。本実験では As-grown 欠陥が発生する v/G 閾値を得る目的で育成速度を変化させているため、図 2.3 のように 3 か所で界面形状を取得してそれぞれ G を計算し、サンプル間の G の値は 1 次式で補完した。

2.3 結果

図 2.4~2.8 に水準 A~E の単結晶インゴット中心における v/G 、銅デコレーション評価によって得られた欠陥分布、ボイド密度を示す。ここで、横軸の固化率とは石英ルツボに充填されたシリコン融液の重量に対する単結晶化した重量の割合を意味する²。図 2.4~2.8(c) のプロットから伸びる下矢印は検出下限以下であることを示す。図 2.4~2.8 より、 v/G が低下するにつれて欠陥種がボイド、As-grown 欠陥フリー、転位クラスターの順に変化していることが分かる。転位クラスターは巨大な欠陥ではあるがごく低密度(10^5 cm^{-3} 以下)であるため、発生していたとしても赤外トモグラフ法では検出されていない。図 2.5 に示す結晶 B の場合、ボイドならびに転位クラスターが発生する v/G 閾値はそれぞれ図中の X ならびに Y の値となる。

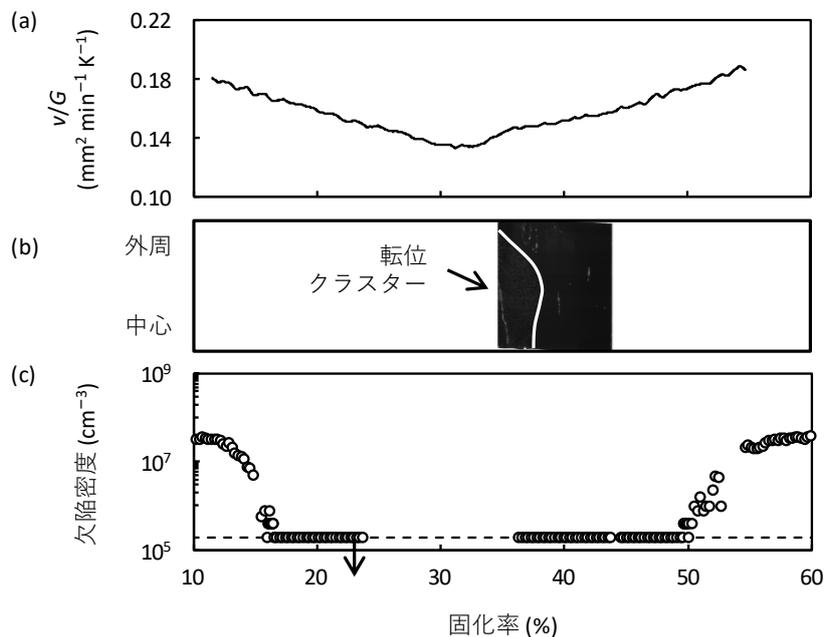


図 2.4 水準 A の (a) 結晶中心における v/G 、(b) 銅デコレーション評価によって得られた As-grown 欠陥分布、(c) 結晶中心のボイド密度。下向き矢印は検出下限以下であることを示す。

² 例えば 100 kg の多結晶シリコン原料が石英ルツボに充填され、単結晶の育成中に単結晶化した体積とシリコンの比重から求めた重量が 10 kg となった時点の結晶位置は固化率 10 % と表現される。

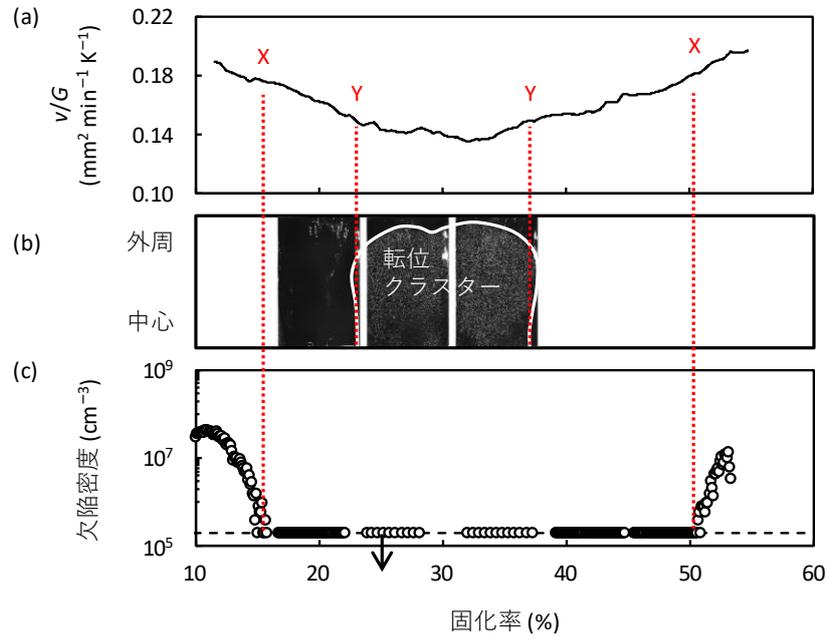


図 2.5 水準 B の(a)結晶中心における v/G , (b)銅デコレーション評価によって得られた As-grown 欠陥分布, (c)結晶中心のポイド密度. 下向きの矢印は検出下限以下であることを示す. X, Y はそれぞれポイドと転位クラスターが顕在化する v/G を示す.

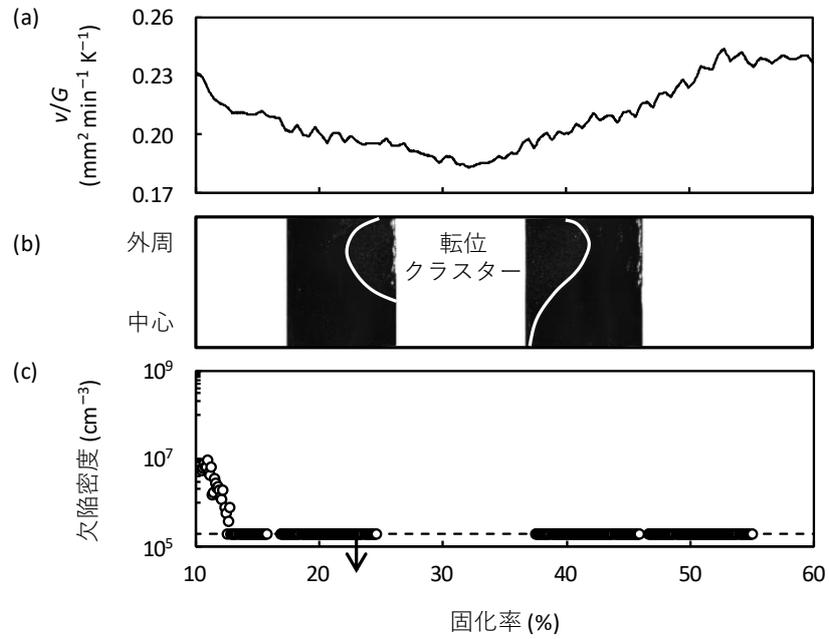


図 2.6 水準 C の(a)結晶中心における v/G , (b)銅デコレーション評価によって得られた As-grown 欠陥分布, (c)結晶中心のポイド密度. 下向きの矢印は検出下限以下であることを示す.

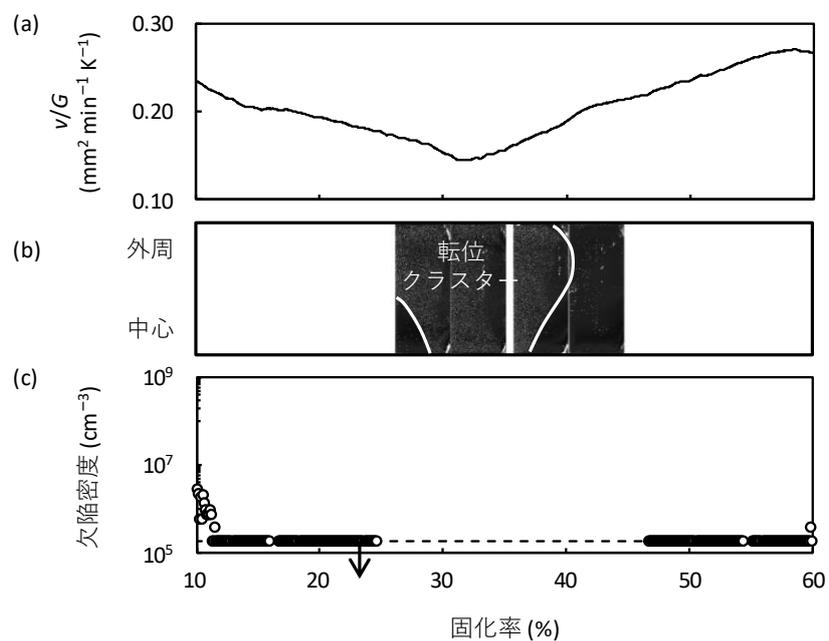


図 2.7 水準 D の (a) 結晶中心における v/G , (b) 銅デコレーション評価によって得られた As-grown 欠陥分布, (c) 結晶中心のポイド密度. 下向きの矢印は検出下限以下であることを示す.

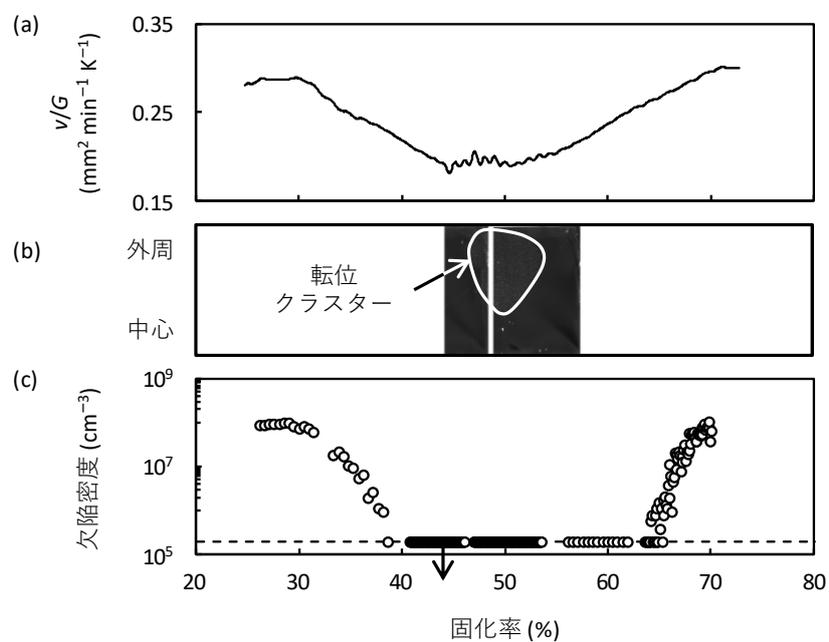


図 2.8 水準 E の (a) 結晶中心における v/G , (b) 銅デコレーション評価によって得られた As-grown 欠陥分布, (c) 結晶中心のポイド密度. 下向きの矢印は検出下限以下であることを示す.

図 2.9 に酸素濃度水準別(7~9 ならびに $1\sim 3\times 10^{17}$ atoms cm^{-3})の欠陥境界 v/G の窒素濃度依存性を示す。ひし形プロットはボイド境界, 丸プロットは転位クラスター境界を示す。どちらの酸素濃度水準も窒素濃度が高くなるにつれて As-grown 欠陥フリー領域が拡大しているが, K.Nakamura らによって報告された Cz ならびに FZ 結晶の挙動(図 2.1)と比較すると [2], 高酸素濃度水準は Cz 結晶の, 低酸素濃度水準は FZ 結晶の挙動とそれぞれ類似していることが分かる。図 2.10 に欠陥境界 v/G の酸素濃度依存性を示す。窒素濃度の違いは欠陥境界 v/G に影響を与えるため, 窒素濃度の影響を可能な限り排除し酸素濃度の影響のみを検証できるように窒素濃度が $1.0\sim 1.5\times 10^{14}$ atoms cm^{-3} のデータのみを抽出した。ひし形プロットはボイド境界, 丸プロットは転位クラスター境界を示す。酸素濃度が低下するにつれてボイドならびに転位クラスター境界 v/G が上昇していくが, 上昇率はボイド境界 v/G の方が大きく, その結果 As-grown 欠陥フリーとなる v/G 範囲が拡大していることが分かる。Cz 結晶を育成する上で v は単結晶を安定的に育成するために適当な範囲内で適宜調整されており, 従って育成された単結晶の v/G はある程度の幅を持つ。As-grown 欠陥フリーとなる v/G 範囲が拡大するという事は単結晶インゴット育成における v の調整幅が増大するという事であり, As-grown 欠陥フリーの単結晶インゴットを育成する上で工業的に有利である。

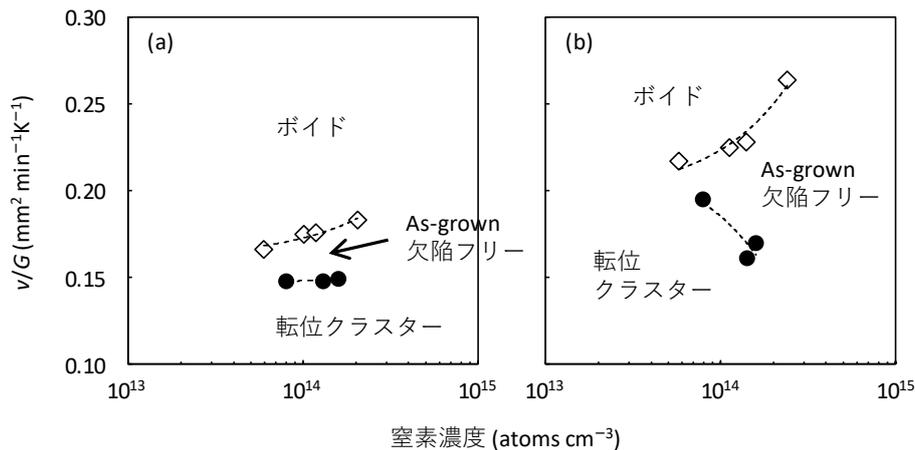


図 2.9 As-grown 欠陥が顕在化する v/G の窒素濃度依存性。ひし形プロットと丸プロットはそれぞれボイドと転位クラスターが顕在化する v/G 値を示す。(a)高酸素濃度($7\sim 9\times 10^{17}$ atoms cm^{-3}), (b)低酸素濃度($1\sim 3\times 10^{17}$ atoms cm^{-3})。

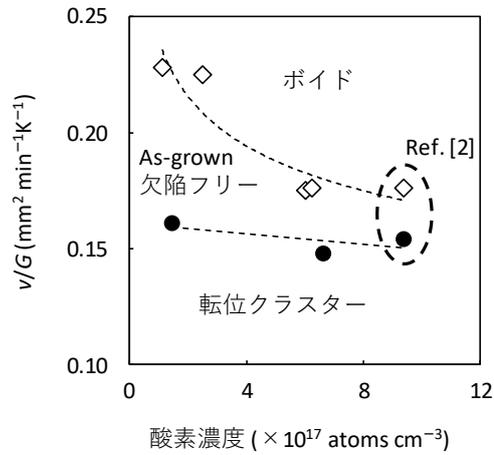


図 2.10 As-grown 欠陥が顕在化する v/G の酸素濃度依存性. ひし形プロットと丸プロットはそれぞれ As-grown 欠陥境界の v/G を示す. 図 2.9 に示すデータから窒素濃度 $1.0 \sim 1.5 \times 10^{14}$ atoms cm^{-3} のデータのみを抽出した.

2. 4 考 察

窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果が酸素濃度の影響を受けることについて、提案されているモデルを図 2.11 に示す [2]. それは以下のものである. 単結晶中の窒素は空孔と複合体(N-V 複合体)を形成し空孔の過飽和度を低下させるが、単結晶中に酸素も存

窒素無し, 酸素無し	窒素有り, 酸素無し	窒素有り, 酸素有り
<p>空孔Vが過飽和の場合、凝集してポイドが生じる.</p>	<p>窒素Nは空孔Vと複合体を形成し、空孔Vの過飽和度を減ずること、ポイドの形成が抑制される.</p>	<p>窒素Nは空孔Vならびに酸素Oと複合体を形成する. N-V複合体とN-O複合体の形成が競合し、N-V複合体を形成できる実効窒素濃度が低下する.</p>

図 2.11 単結晶中の酸素原子が窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果に影響を与えるモデル [2].

白、灰、黒色のボールはそれぞれ空孔、窒素、酸素原子を示す.

在した場合、同時に酸素とも複合体 (N-O 複合体) を形成する。酸素濃度が高くなるにつれて N-O 複合体が優勢となるため、N-V 複合体を形成できる実効的な窒素濃度が低下する。第一原理計算によって求められた N-O 複合体の形成エネルギーは N_2O で 0.98 eV, N_2O_2 で 0.91 eV であり [10], Cz 結晶中の酸素濃度が窒素よりも数桁高いことを考慮すると、N-V 複合体の形成と競合した結果 N-V 複合体の形成を抑制することは十分に考えられる。得られた実験結果が以上のモデルで説明が可能かを定量的に考察するために、点欠陥濃度シミュレーション技術ならびに熱力学的な視点から解析を行なった。

点欠陥濃度シミュレーション

点欠陥濃度シミュレーションは Cz 結晶の固化直後 (融点) から 1000 °C までの空孔と格子間シリコンの固液界面からの取り込み・拡散・移流・対消滅を数値計算することにより単結晶インゴットの任意の点での点欠陥濃度を求める技術で、Cz 結晶開発において炉内構造や単結晶育成条件の設計のために重要な技術である [11]。計算する温度帯が融点～1000 °C までであるのは、空孔と格子間シリコンの濃度のバランスがこの温度帯まででほぼ確定し、あとは空孔と格子間シリコンの濃度が高い方がその濃度差の分だけ残存するとして、発生する As-grown 欠陥の分布が予想可能なためである。

単結晶中の点欠陥濃度は次の式(2.1)～(2.5)で表される。

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\nabla J_V - v \left(\frac{\partial C_V}{\partial z} \right) - K_{VI} (C_V C_I - C_V^{eq} C_I^{eq}) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\nabla J_I - v \left(\frac{\partial C_I}{\partial z} \right) - K_{VI} (C_V C_I - C_V^{eq} C_I^{eq}) \quad (2.2)$$

$$J_V = -D_V \nabla C_V - \frac{D_V C_V Q_V}{k_B T^2} \nabla T \quad (2.3)$$

$$J_I = -D_I \nabla C_I - \frac{D_I C_I Q_I}{k_B T^2} \nabla T \quad (2.4)$$

$$K_{VI} = 4\pi a_c (D_V + D_I) \exp \left(-\frac{\Delta G_{IV}}{k_B T} \right) \quad (2.5)$$

ここで $C_{V,I}$ は点欠陥濃度, $C_{V,I}^{eq}$ は点欠陥の熱平衡濃度, $D_{V,I}$ は拡散係数, $J_{V,I}$ は点欠陥のフラックス, $K_{V,I}$ は対消滅の反応係数を示す。下付きの添字 V ならびに I は、添字が付いている物性値が空孔もしくは格子間シリコンのものであることを示す。v は結晶育成

速度, T は絶対温度, k_B はボルツマン定数を示す. ΔG_V は対消滅の障壁エネルギー, a_c は対消滅が生じる臨界距離(0.543 nm)を示す [12]. 式(2.1), (2.2)の第一～三項はそれぞれ点欠陥の拡散, 移流, 対消滅による濃度の変化を表現している.

本研究における点欠陥濃度シミュレーションの目的は As-grown 欠陥境界における点欠陥濃度と実験結果を対比させることなので, ボイドや転位クラスターなどの二次欠陥の形成による点欠陥の消費は考慮せず, 単体で存在する点欠陥だけでなく二次欠陥や複合体を構成するものを含めた総濃度を求める. 空孔と格子間シリコンそれぞれに対して 1000 °C までの濃度変化を式によって求め, 最終的な濃度は次の式(2.6)で求める.

$$\Delta C_V = (C_V - C_V^{eq}) - (C_I - C_I^{eq}) \quad (2.6)$$

ここで, ΔC_V は過飽和となっている空孔と格子間シリコンの相対濃度(以降, 相対空孔過飽和度と呼ぶ)である. 点欠陥濃度シミュレーションに用いる温度分布は, 本実験で G を求めるときと同様にして求める. すなわち, CGSim を用いて単結晶の表面の参照温度を求めたのち, この参照温度と実験によって得られた(もしくは予想される)界面形状を境界条件として結晶内の温度を再計算する.

As-grown 欠陥が発生する位置は, 過去の実験により点欠陥濃度シミュレーションによって求めた相対空孔過飽和度 ΔC_V が次の値となる位置となることが分かっている [11].

ボイド境界	: $8.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
転位クラスター境界	: $-2.129 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

これらの値は結晶の冷却過程によって変動する. ボイドや転位クラスターはそれぞれ 1100 ~ 1000 °C ならびに 1000 ~ 900 °C で形成されることから, それぞれの温度帯の冷却速度によって欠陥の成長が左右されるため, 同じ点欠陥濃度であっても育成後の結晶に含まれる欠陥のサイズが変動するためである. また, 臨界 v/G ならびに As-grown 欠陥境界 v/G が単結晶中の酸素濃度の影響を受けることが知られている. いずれの v/G 値も平行して変動していることから, 固液界面における点欠陥の取り込みに酸素が影響を与えていることを示唆する. しかしながら, 酸素濃度 $4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下の範囲においてそれぞれの v/G 値は不明である [13]. したがって, 本研究においては以下の i), ii) に示す方法でボイド境界 v/G における空孔濃度を求めた. なお, 物性値は Ref. [11] の値を使用した.

- i) 高酸素濃度ならびに低酸素濃度それぞれについて v/G と相対空孔過飽和度の関係を点欠陥濃度シミュレーションによって求める.
- ii) 相対空孔過飽和度が $-2.129 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ となる位置を転位クラスターが発生する位

置とし、 v/G を転位クラスターが発生する v/G で規格化する。

図 2.12 に i), ii)の方法で求められた転位クラスターが発生する v/G で規格化された v/G と相対空孔過飽和度 ΔC_V の関係のグラフを示す。図 2.13 に、実験によって得られたボイド境界の v/G を転位クラスターが発生する v/G で規格化し図 2.12 と対応させることによって求めた、ボイド境界における空孔濃度の酸素濃度依存性を示す。低酸素濃度となるほどボイド境界における空孔濃度が増加していることが分かる。窒素がドーピングされていない Cz 結晶におけるボイドが顕在化する空孔濃度 ($8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) をドット線で示している。

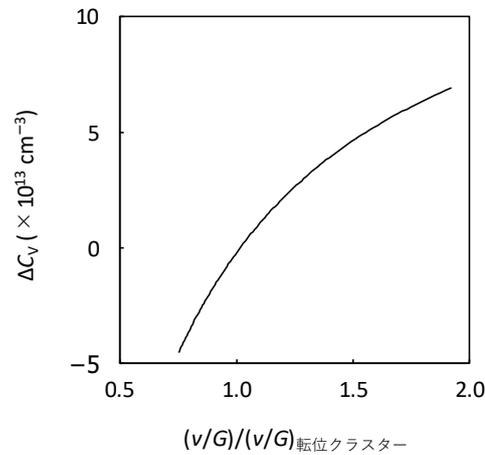


図 2.12 点欠陥濃度シミュレーションによって得られた v/G と相対空孔過飽和度の関係。

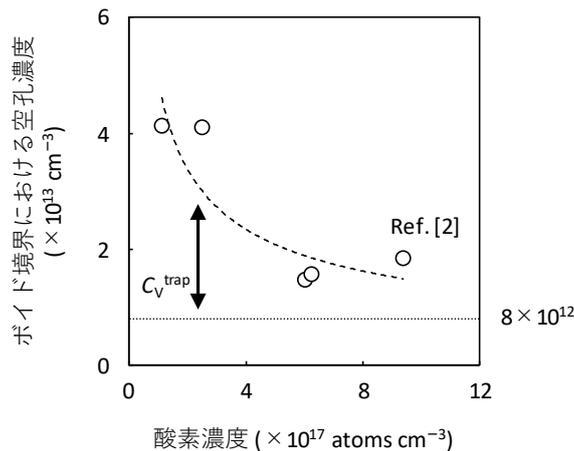


図 2.13 実験によって得られた欠陥境界 v/G (図 2. 10)と点欠陥濃度シミュレーションによって得られた v/G と相対空孔過飽和度(図 2. 12)を対比させることによって得られた、ボイド境界における空孔濃度の酸素濃度依存性。

この場合、ドット線と各ひし形プロットの差が、窒素によりトラップされている空孔濃度と解釈することができる。

熱力学的解析

得られた実験結果に対して、熱力学観点からの解析を行なった。ボイドが形成される高温帯(1100~1050 °C)における Cz 結晶内の N-V 複合体と N-O 複合体の形態は同定されていない。しかしながら、第一原理計算により、 N_2V_2 と N_2O_2 がエネルギー的に安定であることが知られている [10, 14–16]。そのため、熱力学的解析を行うにあたって以下の仮定を置いた。

- 結晶育成中では以下の反応が起きる。なお、 N_I は格子間窒素を示す。



- 反応(2. 7)~(2. 11)は平衡状態にある。反応 $A + B \rightleftharpoons AB$ において、それぞれの濃度について質量作用の法則から次の式(2. 12)が成り立つ。

$$C_{AB} = C_{AB}^{eq} \frac{C_A}{C_A^{eq}} \frac{C_B}{C_B^{eq}} \quad (2.12)$$

ここで、 C_X と C_X^{eq} は添え字の点欠陥 X の濃度と熱平衡濃度を示す。

- 窒素はその拡散速度の速さゆえ、ただちに平衡濃度に達する。すなわち、次の式(2. 13)が成り立つ。

$$C_{N_I} = C_{N_I}^{eq} \quad (2.13)$$

- 反応 $A + B \rightleftharpoons AB$ において、平衡濃度は次の式(2. 14)で表される [14]。

$$C_{AB}^{eq} = (C_A C_B)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}^{AB}}{2k_B}\right) \left(\frac{-\Delta E_f^{AB}}{2k_B T}\right) \quad (2.14)$$

ここで $\Delta S_{\text{ib}}^{\text{AB}}$ と ΔE_f^{AB} はそれぞれ物質 AB の振動エントロピーと形成エネルギーである。それぞれの反応式の形成エネルギーは次の式(2.15)で規定される。

$$\Delta E_f^{\text{AB}} = [E(\text{Si}_n\text{A}) + E(\text{Si}_n\text{B})] - [E(\text{Si}_n\text{AB}) + E(\text{Si}_n)] \quad (2.15)$$

ここで、 $E(\text{Si}_n)$ は n 個のシリコン原子からなる系のエネルギー、 $E(\text{Si}_n\text{X})$ は n 個のシリコン原子からなる系に点欠陥 X が含まれているときのエネルギーを示す。

- 単結晶中の総窒素原子数は固液界面で取り込まれた数が保存される。このとき、総窒素濃度について次の式(2.16)が成り立つ。

$$C_{\text{N}}^{\text{total}} = C_{\text{N}_1} + 2C_{\text{N}_2} + 2C_{\text{N}_2\text{V}} + 2C_{\text{N}_2\text{V}_2} + 2C_{\text{N}_2\text{O}} + 2C_{\text{N}_2\text{O}_2} \quad (2.16)$$

ここで $C_{\text{N}}^{\text{total}}$ は固液界面で取り込まれた総窒素濃度を示す。

以上の仮定により、単結晶中に含まれる各複合体の濃度に関する連立方程式を立てることができる。ここで、ポイドが形成される温度帯におけるポイド-As-grown 欠陥フリー境界における挙動を考えるため、温度 T はポイドが形成される温度 1100°C (1373 K)、空孔濃度 C_V はポイドが顕在化する空孔濃度 $8 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ とした。また、この考察で想定している反応式(2.7)~(2.11)の形成エネルギー(N_2 , N_2V , N_2O , N_2O_2 が形成される反応の形成エネルギー ΔE_f)はそれぞれ -4.1 , $+2.0$, -0.98 , -0.91 eV とした [10, 14]。なお、 N_2V_2 の場合のみ、後述する実験結果と合致するよう -3.0 eV と設定した。また、各反応式の振動エントロピー ΔS_{ib} は N_2V_2 を除いて明らかになっていない。そのため、すべての複合体に対して、唯一報告例のある N_2V_2 の振動エントロピー値 $5.2 k_B$ を与えた [14]。

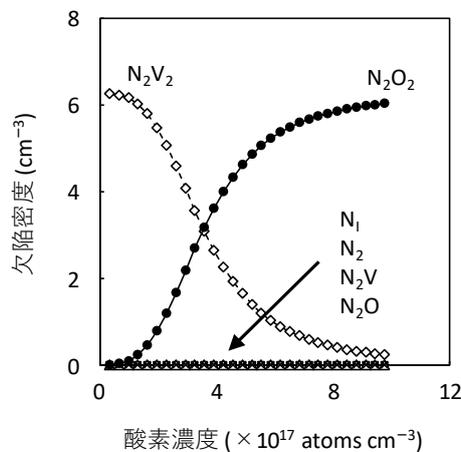


図 2.14 窒素がドーピングされた Cz 結晶中の各複合体濃度の酸素濃度依存性。

図 2. 14 に連立方程式を解くことによって得られる各複合体の濃度の酸素濃度依存性を示す。単結晶中の欠陥種は酸素濃度が高い場合は N_2O_2 が支配的であるのに対して、酸素濃度が低下するにつれて N_2V_2 の割合が増加していき、酸素濃度 $3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ で N_2V_2 と N_2O_2 の濃度が逆転し、それ以下の酸素濃度では N_2V_2 が支配的になることが分かる。図 2. 11 で示す酸素と窒素が混在する場合のモデルと対比させると、低酸素濃度になるほど空孔と結合する窒素が増加し、その結果 As-grown 欠陥を抑制する効果が増大するということが定量的に示すことができた。図 2. 15 に総窒素濃度 C_N^{total} に対する空孔と結合している窒素 C_V^{trap} の割合を示す。ひし形のプロットが実験結果と点欠陥シミュレーションより得られたデータで、図 2. 13 の各ボイド境界における窒素にトラップされている空孔濃度と、ボイド境界における窒素濃度の比である。各種ラインで示すのは熱力学解析によって得られた値であり、次の式(2. 17)によって定義される。

$$\frac{C_V + C_{NV} + 2C_{N_2V} + 2C_{N_2V_2}}{C_N^{\text{total}}} \quad (2.17)$$

N_2V_2 の形成エネルギーによって空孔と結合している窒素の割合は変化し、形成エネルギーが大きくなる(安定になる)ほど割合は増加する。実験結果と比較的よく一致するのは N_2V_2 の形成エネルギーが -3.0 eV のときである。これは、第一原理計算より求められる N_2V_2 の形成エネルギー (-5.69 eV : H. Sawada ら [15], -5.2 eV : A. Karoui ら [14], -4.07 eV :

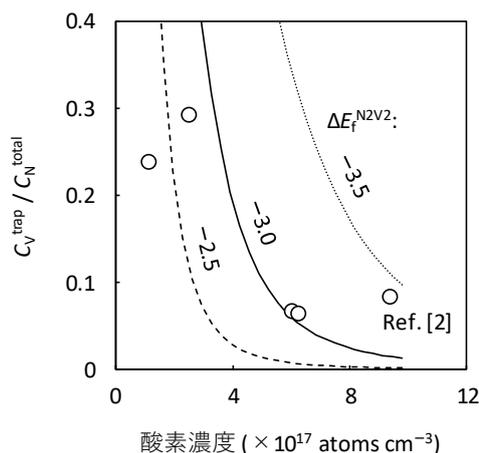


図 2. 15 総窒素濃度に対する空孔と結合している窒素原子数の割合。プロットは実験と点欠陥濃度シミュレーションから得られたデータ、各種ラインは N_2V_2 の形成エネルギーを $-3.5 \sim -2.5 \text{ eV}$ に振った場合に熱力学的考察によって得られたデータを示す。

H. Kageshima ら [16])より低い。これは、結晶中の点欠陥や複合体の反応はそれぞれの形成エネルギーだけでなく不純物が反応対象にたどり着くまでの拡散経路やエネルギーにも影響を考慮していないことや、第一原理計算により N-O-V 複合体もエネルギー的に安定であることが報告されているが、これの存在を考慮していないことによると考えられる。熱力学モデルで実験結果を表現するにはより複雑な反応系を考慮する必要がある。

2.5 結論

窒素をドーピングすることによる As-grown 欠陥抑制効果の酸素濃度依存性、特に低酸素濃度(4×10^{17} atoms cm^{-3} 以下)における欠陥形成挙動を明らかにするために様々な酸素、窒素濃度の Cz 結晶を育成し、As-grown 欠陥が発生する v/G 閾値を調べた。その結果、酸素濃度 $6 \sim 8 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の場合はこれまで報告された Cz 結晶の欠陥形成挙動と類似しているのに対し、酸素濃度 $1 \sim 3 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の場合は FZ 結晶のそれと類似していることが分かった。また、As-grown 欠陥フリーとなる v/G の範囲の酸素濃度依存性について整理し、低酸素濃度になるほど As-grown 欠陥フリーとなる v/G 範囲が拡大していることが確認された。これは、As-grown 欠陥フリーかつ低酸素濃度が要求される IGBT 用結晶のプロセスウィンドウが広く、窒素がドーピングされた低酸素濃度の Cz 結晶は IGBT 用ウェーハ材料として工業的にも好適であることを示す。実験結果と点欠陥シミュレーションを対比させることにより、窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶においてボイドが顕在化するときの相対空孔過飽和度は酸素が低下するにつれて増加していることが分かった。さらに、熱力学的な観点からの解析により窒素ドーピングによる As-grown 欠陥抑制効果の酸素濃度依存性のモデルを検証した。その結果、高酸素濃度の領域では窒素の形態は N_2O_2 が主要であるのに対して、酸素濃度が低下するにつれて N_2O_2 の密度が減少する一方 N_2V_2 の密度は増加していき、低酸素濃度の領域では窒素の形態は N_2V_2 が主要となる傾向が得られた。これは、低酸素濃度になるほど As-grown 欠陥フリーとなる v/G 領域が拡大するという実験結果、ならびにこれまで提案されているモデルと矛盾しない結果となった。

参考文献

- [1] W. v. Ammon, P. Dreier, W. Hensel, U. Lambert, L. Köster, "Influence of oxygen and nitrogen on point defect aggregation in silicon single crystals," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 36, no. 1–3, pp. 33–41, Jan. 1996, doi: 10.1016/0921-5107(95)01295-8.
- [2] K. Nakamura, T. Saishoji, S. Togawa, J. Tomioka, "Influence of Nitrogen on the Point Defect Reaction in Silicon Crystal," in *Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater.*, Kanagawa, Japan, 2001, pp. 109–137.
- [3] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, "Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 120, no. 7, pp. 975–979, Jul. 1973, doi: 10.1149/1.2403610.
- [4] T. Suzuki, N. Isawa, Y. Okubo, K. Hoshi, "CZ SILICON CRYSTALS GROWN IN A TRANSVERSE MAGNETIC FIELD," in *SEMICONDUCTOR SILICON 1981 (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 81-5)*, Minneapolis, MN, USA, 1981, pp. 90–100.
- [5] T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue, M. Watanabe, "Determination of Conversion Factor for Infrared Measurement of Oxygen in Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 1707–1713, Jul. 1985, doi: 10.1149/1.2114196.
- [6] J. R. Patel, "CURRENT PROBLEMS ON OXYGEN IN SILICON," in *SEMICONDUCTOR SILICON 1981 (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 81-5)*, Minneapolis, MN, USA, 1981, pp. 189–207.
- [7] V. V. KalaeV, I. Y. Evstratov, Y. N. Makarov, "Gas flow effect on global heat transport and melt convection in Czochralski silicon growth," *J. Cryst. Growth*, vol. 249, no. 1–2, pp. 87–99, Feb. 2003, doi: 10.1016/50022-0248(02)02109-7.
- [8] A. Mühlbauer, A. Muiznieks, J. Virbulis, A. Lüdge, H. Riemann, "Interface shape, heat transfer and fluid flow in the floating zone growth of large silicon crystals with the needle-eye technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 151, no. 1–2, pp. 66–79, May 1995, doi: 10.1016/0022-0248(95)00027-5.
- [9] 西澤 伸一, 宮村 佳児, 原田 博文, 「CZ-Si 成長における結晶中の温度場・温度勾配」, *日本結晶成長学会誌*, vol. 47, no. 2, Aug. 2020, Art. no. 47-2-03, doi: 10.19009/jjacg.47-2-03.
- [10] N. Fujita, R. Jones, S. Öberg, P. R. Briddon, "Nitrogen related shallow thermal donors in silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 5, Jul. 2007, Art no. 051914, doi: 10.1063/1.2767989.
- [11] R. Suewaka, K. Nakamura, "Effect of thermal stress on point defect behavior during single crystal Si growth," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 1, Jan. 2020, Art. no. 015502, doi: 10.7567/1347-4065/ab5b75.
- [12] T. Sinno, R. A. Brown, W. v. Ammon, E. Dornberger, "Point Defect Dynamics and the Oxidation-Induced Stacking-Fault Ring in Czochralski-Grown Silicon Crystals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 1, pp. 302–318, doi: 10.1149/1.1838251.

- [13] K. Nakamura, R. Suewaka, T. Saishoji, J. Tomioka, "The Effect of Impurities on the Grown-in Defects in CZ-Si Crystals, (B, C, N, O, Sb, As, P)," in Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater., Kanagawa, Japan, 2003, pp. 161–188.
- [14] A. Karoui, F. S. Karoui, G. A. Rozgonyi, M. Hourai, K. Sueoka, "Structure, Energetics, and Thermal Stability of Nitrogen-Vacancy-Related Defects in Nitrogen Doped Silicon," J. Electrochem. Soc., vol. 150, no. 12, pp. G771–G777, Dec. 2003, doi: 10.1149/1.1621418.
- [15] H. Sawada, K. Kawakami, "First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon," Phys. Rev. B, vol. 62, no. 3, pp. 1851–1858, Jul. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.1851.
- [16] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada, "Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si," Appl. Phys. Lett., vol. 76, no. 25, pp. 3718–3720, Jun. 2000, doi: 10.1063/1.126760.

第三章

窒素がドーピングされた低酸素濃度 Cz シリコン単結晶 における酸素析出挙動

3. 1 背景

Cz 結晶の育成中に窒素をドーピングすると As-grown 欠陥が抑制され、As-grown 欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウが拡大されるが、同時に酸素析出が促進されることが知られている [1-3]. ウェーハバルク中の酸素析出物は、集積回路などの横型デバイスでは金属不純物のゲッタリングサイトとして有利に働く一方、IGBT のような縦型デバイスではキャリアの再結合中心として振る舞うため少数キャリアライフタイムの低下を招く [4]. IGBT におけるライフタイムの低下はコレクタ-エミッタ間の電流リークやオン電圧の増大を引き起こすため、酸素析出物はフリーであることが望ましい [5]. 図 3.1 に窒素がドーピングされた Cz 結晶(酸素濃度 $6.5\sim 7.0\times 10^{17}$ atoms cm^{-3})に対して、熱処理炉への投入温度を $600\sim 1050$ °C の間で振って熱処理を施した時の酸素析出挙動を示す [6]. このような熱処理の場合、投入温度における臨界半径(酸素析出核が成長する最小半径)以上の酸素析出核が熱処理後に酸素析出物として顕在化する. 図 3.1 から分かるように、窒素濃度が高くなるにつれて高温安定な酸素析出核が 10^9 cm^{-3} 台の高密度に生じていることが分かる. 一方で、通常の Cz 結晶育成中 $600\sim 500$ °C で生じる酸素析出核については影響を与えないことが知られている [6]. 以上のことから、窒素をドーピングすることによる酸素析出促進効果は、単結晶育成中の冷却過程において、 1000 °C 以上で高温安定な窒素に起因する潜在核が新しく生じるためと考えられている. 図 3.2 に窒素を 1.0×10^{13} atoms cm^{-3} ドーピングされた Cz 結晶の As-grown 欠陥フリー領域に、熱処理を施したときに検出される酸素析出物密度の酸素濃度依存性を示す [7]. Cz 結晶中の酸素濃度が低下するにつれて析出物の密度は減少する一方、報告されているなかで最も酸素濃度が低い 4×10^{17} atoms

cm^{-3} においても依然として 10^6 cm^{-3} 程度の酸素析出物が生じていることが分かる。窒素がドーピングされた Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するためには、さらに低酸素濃度領域の析出挙動を調査し、酸素析出物が検出されなくなる酸素濃度閾値を明確にする必要がある。

本章では、窒素がドーピングされた Cz 結晶の IGBT 用ウェーハ材料としての利用可能性を検証することを目的として、酸素濃度が $1.3 \sim 5.9 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の窒素がドーピングされた Cz 結晶を育成し、析出評価熱処理後の酸素析出挙動を調べた。また得られた析出挙動に対して熱力学的な観点から考察を行い、低酸素濃度の Cz 結晶における析出モデルを提案する。

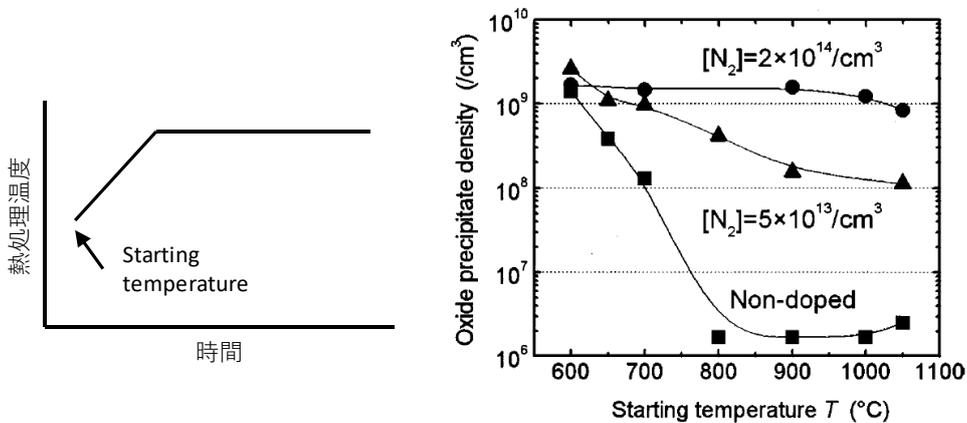


図 3.1 窒素がドーピングされた Cz 結晶の酸素析出挙動 [6]. 酸素濃度は $6.5 \sim 7.0 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$. 横軸は析出評価熱処理の投入温度を示し、投入後 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温して 4 時間熱処理が施された。

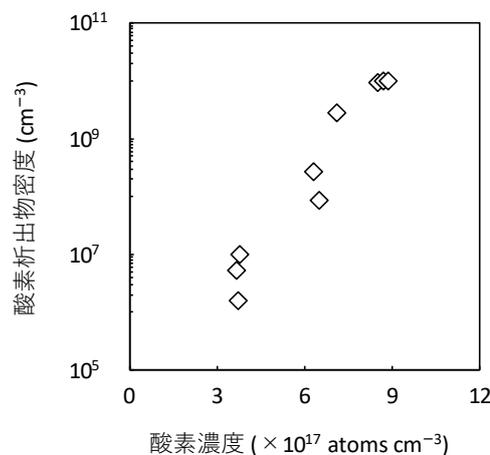


図 3.2 窒素がドーピングされた Cz 結晶の As-grown 欠陥フリー領域に熱処理を施した時の酸素析出物密度の酸素濃度依存性 [7].

3. 2 実 験

表 3.1 に示される直径 200 mm の<110>方位の Cz 結晶を， 育成速度 v を徐々に変化させながら育成した． これにより， さまざまな v/G ， すなわち空孔濃度における酸素析出挙動を知ることができる． 水準 A ならびに C は窒素ドーピング無し， 水準 B ならびに D は窒素がドーピングされている． 単結晶への窒素ドーピングは， 化学気相成長させた窒化膜(Si_3N_4)付きのシリコンウェーハを多結晶シリコン原料と合わせて石英ルツボに充填することで行った． 単結晶中に含まれる窒素濃度はドーピングした窒素原子の総量と， 単結晶とシリコン融液間の偏析係数 0.0007 によって推定した [8]． 酸素濃度の制御には Cz 結晶育成における酸素制御の基本的なパラメータであるルツボ回転速度， 結晶回転速度， シリコン融液への磁場印加などを調整することにより行った．

表 3.1 育成した Cz 結晶水準． 酸素濃度は JEIDA 規格 [9]．

結晶水準名	酸素濃度 ($\times 10^{17}$ atoms cm^{-3})	窒素濃度 (atoms cm^{-3})
A	4.6~5.9	窒素ドーピング無し
B	4.6~5.9	1×10^{14}
C	1.3~2.6	窒素ドーピング無し
D	1.3~2.6	1×10^{14}

図 3.3 に示すように育成した単結晶からバンドソーを用いて厚さ 1 mm 程度の評価用のサンプルを切り出した． 酸素濃度は育成方向に垂直に切り出した丸型のサンプルを用いて， サーマルドナーキラー熱処理(650 °Cで 40 分の熱処理後， 急冷)を施し， FTIR 法によって評価した． 変換係数は $3.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ (JEIDA 規格)を用いた [9]． また， As-grown 欠陥ならびに酸素析出物の評価は， 結晶成長方向に(100)面に沿って切り出された短冊状のサンプルによって行った． ボイドは三井金属鉱業株式会社より提供されている評価装置 MO441 を用いて赤外トモグラフィ法によって以下の手順により評価した． まず， 短尺状のサンプルをフッ化水素酸(HF)と硝酸(HNO_3)の酸性混合液に浸漬して表面をエッチングしたあと， 結晶中心に沿ってへき開して(100)面を露出させた． レーザーをサンプルのエッチング面に照射し， 欠陥によってへき開面へ散乱される散乱光を検出した． 得られた画像の視野範囲と欠陥数からボイド密度を算出した． 転位クラスターは銅デコレーション評価により行った． 酸素析出挙動の評価のため， 横たえた円柱状の石英菅の周囲に電熱ランプ

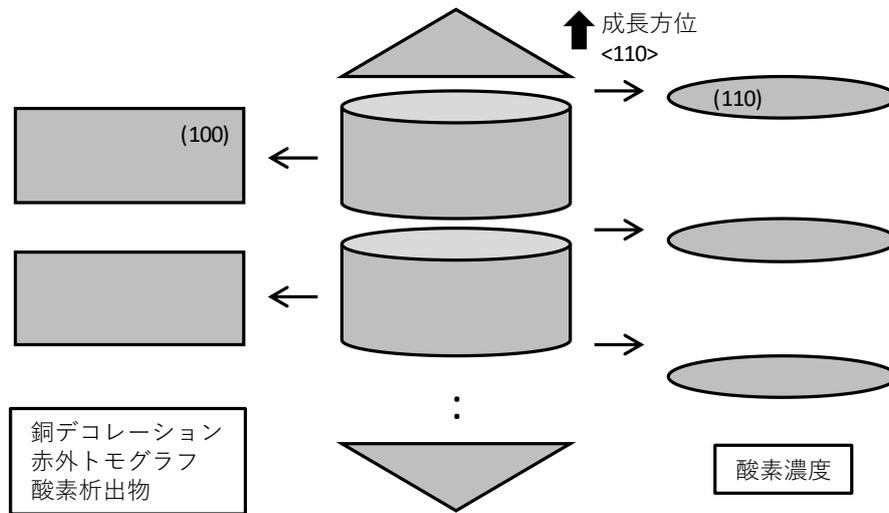


図 3.3 単結晶インゴットからの評価サンプル取得方法.

が設置された横型炉に、短尺状のサンプルを搭載した石英ボートを投入することにより析出評価熱処理を施した。あらかじめ $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱された石英管にサンプルが投入され、3 時間 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ で保持した後に、 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ のレートで $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、16 時間 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で保持した。その後、 $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ のレートで $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで降温したのちに石英管からサンプルを取り出し自然冷却させた。熱処理中は窒素ガスを常時石英管に流した。その後、赤外トモグラフィ法によってボイドと同じ手順により評価した。

3. 3 結 果

図 3.4 ならびに図 3.5 に結晶 A~D の育成速度(上段)、銅デコレーション評価によって得られた欠陥分布(中段)、赤外トモグラフィ法による As-grown 状態と析出評価熱処理後の欠陥密度(下段)を示す。欠陥密度グラフのひし形のプロットは As-grown 状態、丸プロットは熱処理後の欠陥密度を示す。点線は欠陥密度の検出下限値を示し、プロットから伸びる下向きの矢印は検出下限値以下であることを示す。いずれの水準も、育成速度が低下していく結晶前半では欠陥種がボイドから As-grown 欠陥フリー領域、転位クラスターと変化していき、逆に育成速度が上昇していく結晶後半では逆の挙動を示している。また、窒素をドーピングすることで As-grown 欠陥フリーとなる育成速度が拡大していることが確認された。

酸素析出について、本実験における熱処理条件(窒素雰囲気, 780 °C×3時間 + 1000 °C ×16 時間)ではボイドの生成・消滅は生じないので、酸素析出物の密度は図 3. 4(c)や 3. 5(c)における As-grown 状態と熱処理後の欠陥密度の差から得ることができる。酸素濃度 $4.6\sim 5.9\times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の窒素をドーピングしない場合(水準 A)は、ボイド領域で 10^7 cm^{-3} 程度、ボイド-As-grown 欠陥フリー境界付近のごく狭い領域で 10^8 cm^{-3} 程度の酸素析出物が検出された。さらに速度が低下した As-grown 欠陥フリー領域の大部分と転位クラスター領域では酸素析出物は生じなかった。同酸素濃度で窒素をドーピングした場合(水準 B)は、ボイド領域と As-grown 欠陥フリーの大部分の領域で 10^9 cm^{-3} 台の高密度な酸素析出物が検出された。これまでの文献で報告されていた通り [6], 窒素がドーピングされることにより酸素析出が促進されていることが分かる。酸素濃度 $1.3\sim 2.6\times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の窒素ドーピングをしない場合(水準 C)は、ボイド、As-grown 欠陥フリーならびに転位クラスター領域全てにおいて As-grown 状態と析出評価熱処理後の欠陥密度は等しく、酸素析出物が生じていないことが分かる。また窒素をドーピングした場合(水準 D)でも同様に、全ての領域で酸素析出物が生じていないことが分かった。

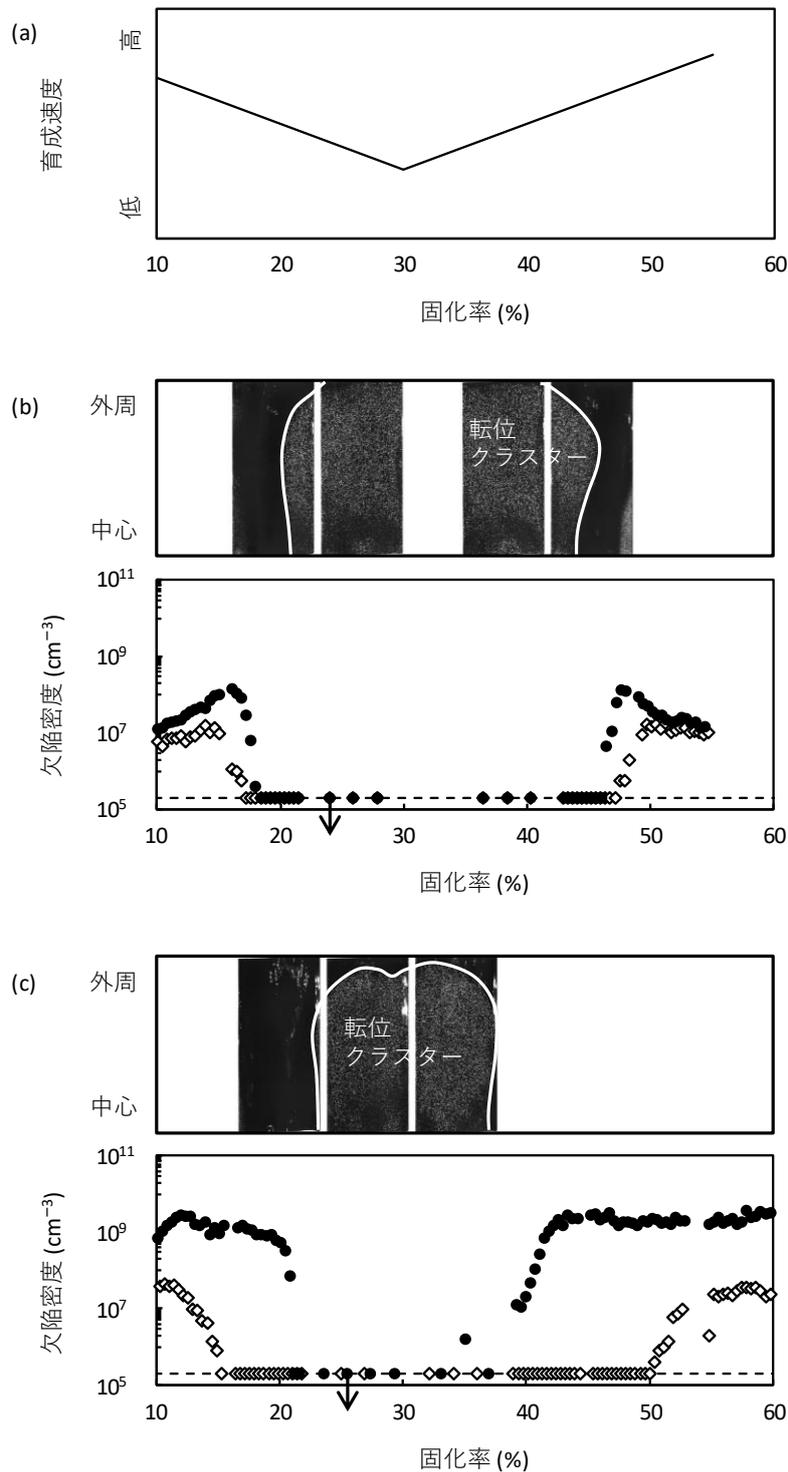


図 3.4 酸素濃度 $4.6 \sim 5.9 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の (a) Cz 結晶育成時の速度プロファイルと (b) 結晶 A ならびに (c) 結晶 B の銅デコレーション評価写真(上段)と As-grown と析出評価熱処理後の欠陥密度(下段). ひし形プロットは As-grown 欠陥フリー, 丸プロットは析出評価熱処理後の欠陥密度を示す. 点線は検出下限, プロットから伸びる下向き矢印は検出下限以下であることを示す.

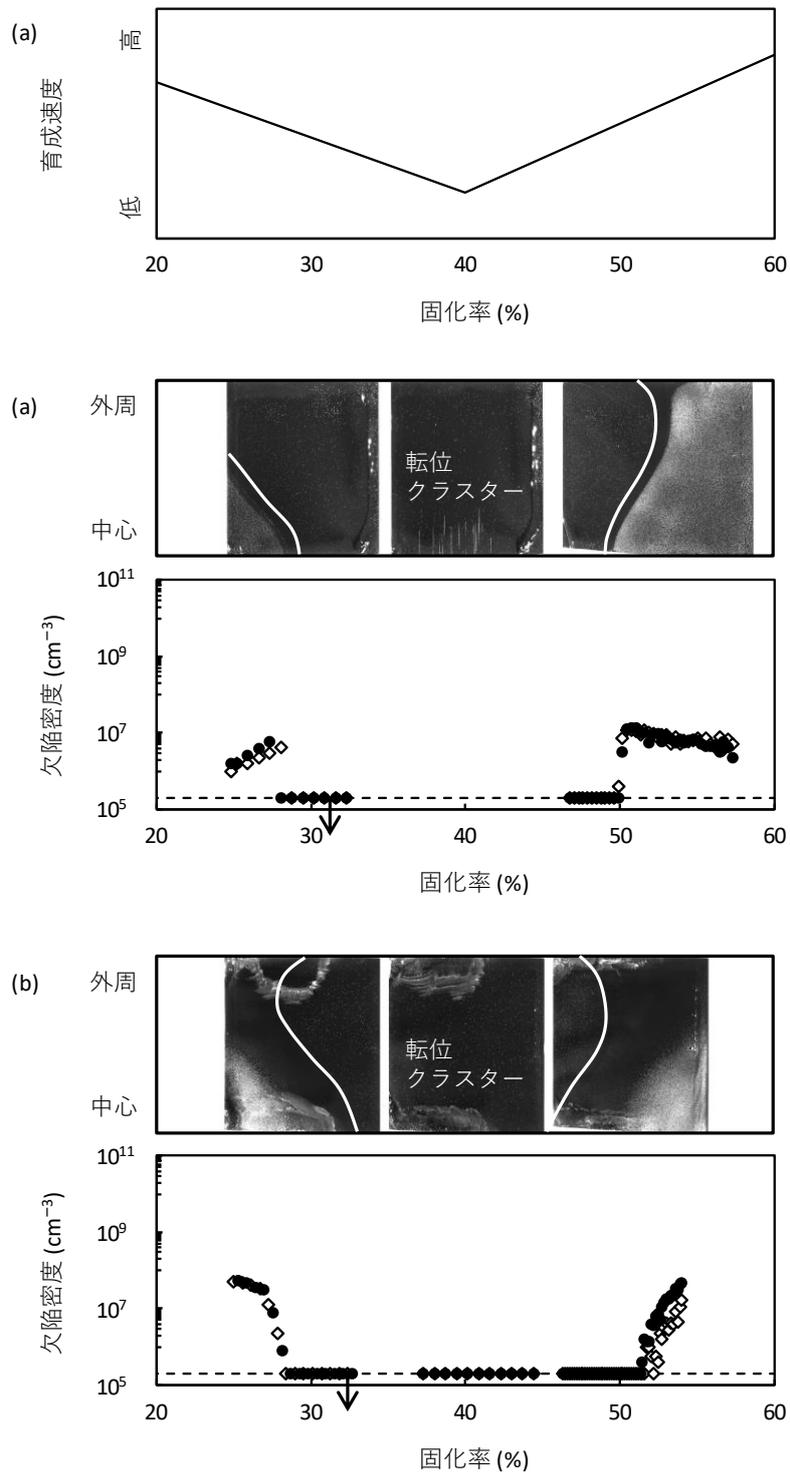


図 3.5 酸素濃度 $1.3 \sim 2.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の (a) Cz 結晶育成時の速度プロファイルと (b) 結晶 C ならびに (c) 結晶 D の銅デコレーション評価写真 (上段) と As-grown と析出評価熱処理後の欠陥密度 (下段)。ひし形プロットは As-grown 欠陥フリー、丸プロットは析出評価熱処理後の欠陥密度を示す。点線は検出下限、プロットから伸びる下向き矢印は検出下限以下であることを示す。

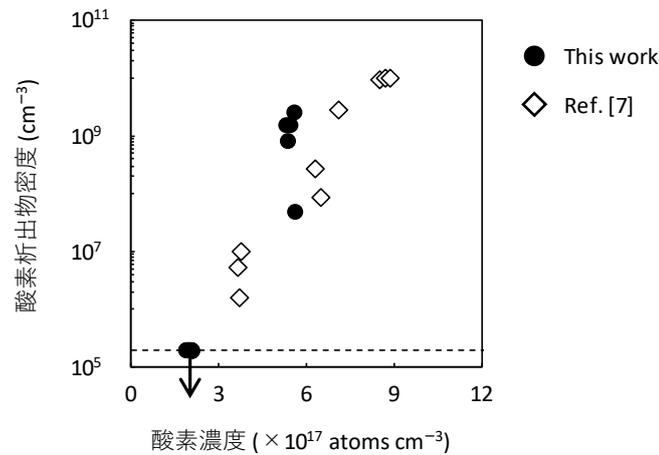


図 3.6 析出評価熱処理後の酸素析出物密度の酸素濃度依存性. 丸プロットが本研究で得られたデータ, ひし形プロットは Ref. [7]で報告されたデータ, 点線は検出下限を示す. 下向きの矢印は検出下限以下であることを示す.

図 3.6 に As-grown 欠陥フリー領域における析出評価熱処理後に検出される酸素析出物密度の酸素濃度依存性を示す. 丸プロットが今回の実験によって得られたデータであり, 合わせてひし形プロットで Ref. [7]で示されたデータを表している. 結晶中の酸素濃度が低下するほど酸素析出物の密度は徐々に低下していき, 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下になると酸素析出物の密度は検出下限(10^5 cm^{-3})以下となることが分かる. 第一章で述べたように IGBT 用シリコンウェーハ材料の観点では, 熱処理後においても酸素析出物フリーであることが要求されており, 酸素濃度が 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の窒素がドーピングされた Cz 結晶はこの要求品質を満たしていることが分かる.

3.4 考察

図 3.4 に示すように, 酸素濃度が $4.6 \sim 5.6 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の窒素がドーピングされない Cz 結晶において, ボイド-As-grown 欠陥フリー境界付近のごく狭い領域にわずかに酸素析出物が検出された. Cz 結晶の育成において, 酸素析出核が形成されるのは 1000 $^{\circ}\text{C}$ 付近と $700 \sim 400$ $^{\circ}\text{C}$ 付近の2つのステージがあることが知られている. このうち, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 付近で生じる酸素析出核はボイド形成後の残留空孔によって形成が促進されたものであり, 高温で発生したがゆえに単結晶の冷却過程で巨大に成長する. 通常の Cz 結晶の酸素濃度帯(約 10×10^{17} atoms cm^{-3})では酸化熱処理時に OSF 欠陥として顕在化するため OSF 核と

も呼ばれている。水準 A の結晶においては、低酸素濃度であることにより 800~400 °C の酸素析出核が成長し得なかった一方、1000 °C 付近で生じる巨大な酸素析出核は依然として熱処理によって成長し、ボイド-As-grown 欠陥フリー境界付近のごく狭い領域のみで検出される酸素析出物として顕在化したと考えられる。図 3.4 に示すように、窒素がドープされた場合はボイド領域と As-grown 欠陥フリーの領域の大部分で 10^9 cm^{-3} 台の高密度な酸素析出物が検出された。窒素を添加することにより形成が促進される酸素析出核は約 1000 °C で生じると考えられており、OSF 核と同程度のサイズであると推定される。従って、熱処理を施すことによって高密度の酸素析出物として顕在化したと推定される。

窒素がドープされた Cz 結晶の As-grown 欠陥フリー領域の酸素析出挙動について、熱処理後に酸素析出物が顕在化する酸素濃度閾値が $3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 付近であることが分かった。このことの意味を考察する。酸素析出核を含む結晶が任意の温度にあるときに、酸素析出核に酸素が析出するか否かは析出核の半径に依存することが知られており、半径が大きいほど析出しやすい。析出を開始する析出核の半径は臨界半径 R_C と呼ばれ、式(3.1)ならびに(3.2)で表される [10]。

$$R_C = \frac{\gamma V_P}{k_B T \ln(C_0/C_0^{\text{eq}})} \quad (3.1)$$

$$C_0^{\text{eq}} = 2 \times 10^{21} \exp\left(\frac{-1.03}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

ここで、 γ は SiO_2 と Si の単位面積あたりの界面エネルギー ($4.2 \times 10^{14} \text{ eV cm}^{-2}$) [11]、 V_P は SiO_2 分子 1 個あたりの体積 ($4.42 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$) [12]、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 C_0 は酸素濃度、 C_0^{eq} は酸素の熱平衡濃度を示す [13]。また、Cz 結晶中の酸素析出物の成長は、窒素ドープ有無に依らず酸素の拡散で律速されることが知られている [2]。その場合、析出物 1 個に流入する単位時間あたりの酸素原子のフラックス J は式(3.3)~(3.5)で与えられる。

$$J = 4\pi R D_0 (C_0 - C_0^{\text{int}}) \quad (3.3)$$

$$D_0 = 0.13 \exp\left(\frac{-2.53 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.4)$$

$$C_0^{\text{int}} = C_0^{\text{eq}} \exp\left(\frac{V_P \gamma}{R k_B T}\right) \quad (3.5)$$

ここで、 R は酸素析出物の半径、 D_0 は酸素の拡散係数 [14]、 C_0^{int} は酸素析出物表面における酸素の熱平衡濃度である。式(3.1)~(3.5)を用いることで単結晶育成中ならびに育

成後に熱処理を施した場合の酸素析出挙動をシミュレートすることができる。

図 3.7(a)に潜在核の半径を 0.8 nm と仮定して C_0 を振った場合、図 3.7(b)に C_0 を 8×10^{17} atoms cm^{-3} と固定して潜在核の半径を振った場合に式(3.1)~(3.5)を用いて計算した単結晶インゴット育成中の酸素析出核の成長挙動を示す。窒素に起因する潜在核は 1100 °C で発生するとし、図中の丸プロットで示されている。図中の点線は R_c を示し、潜在核のサイズが R_c を上回ったときに析出核が成長するとしている。また、単結晶として凝固してから室温まで冷却されるまでの熱履歴は V. V. Voronkov によって提案された式(3.6)で規定した [15].

$$T = \frac{T_{\text{mp}}^2}{T_{\text{mp}} + Gz} \quad (3.6)$$

ここで、 T_{mp} はシリコンの融点(1685 K)、 G は単結晶育成中の固液界面近傍の温度勾配で、今回の解析では 3 K mm^{-1} と設定した。 z は固液界面からの距離である。このような冷却カーブを持つ単結晶を速度 1.0 mm min^{-1} で育成した場合の酸素析出核の成長挙動を計算している。図 3.7 より、酸素濃度が高いほど、また潜在核の半径が大きいほど成長を開始する温度が上昇し、400 °C まで冷却されたときの酸素析出核半径が大きくなっていることが分かる。これは式(3.3)で示されるように高温ほど酸素の拡散速度が速く、より析出核の成長が促進されるためである。一方で 800 °C 以下になると酸素の拡散速度が低下するた

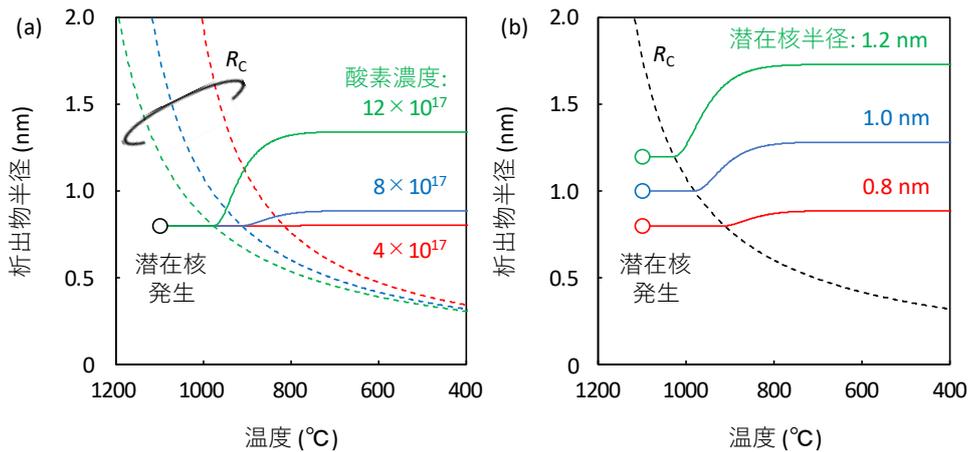


図 3.7 窒素がドーブされた Cz 結晶の冷却過程における酸素析出核成長挙動。潜在核は 1100 °C で発生するとし、(a)潜在核を 0.8 nm とした場合の酸素濃度依存性。酸素濃度の単位は atoms cm^{-3} 、(b)酸素濃度を 8×10^{17} atoms cm^{-3} とした場合の潜在核半径依存性。

め、潜在核はほとんど成長しない。

図 3.8 に式(3.1)~(3.6)によって計算された、室温まで冷却された Cz 結晶中の酸素析出核半径の酸素濃度依存性を示す。潜在核の半径は明らかになっていないため、0.6~1.2 nm の場合を計算した。合わせて、図中には点線で本実験の析出評価熱処理のサンプル投入温度 780 °C における R_c を同時に示している。図 3.8 で示したように、低酸素濃度になるほど、また潜在核の半径が小さくなるほど、As-grown 状態での酸素析出物の半径が小さくなっていることが分かる。一方で、780 °C の R_c は低酸素濃度になるほど大きくなっていることが分かる。ここで、図 3.6 から析出評価熱処理後に酸素析出物が検出されなくなる酸素濃度の閾値が 3×10^{17} atoms cm^{-3} であることから、酸素濃度 3×10^{17} atoms cm^{-3} で As-grown 状態の結晶中に含まれる酸素析出核半径と析出評価熱処理の投入温度 (780 °C) における R_c が交差しているはずである。図 3.8 より、そのような挙動を示すのは潜在核の半径が 0.8 nm の場合であるため、潜在核の半径は 0.8 nm と推定することができる。

図 3.9 に成長開始温度(実線、0.8 nm の潜在核が結晶冷却中において R_c を上回る時の温度)とそのときの析出物 1 個あたりに流入する酸素原子のフラックス J (点線)の酸素濃度依存性を示す。酸素析出核が成長を開始する温度は酸素濃度が低下するにつれて低下していく。酸素析出核が成長を開始する温度は酸素濃度が $6.5 \sim 7.2 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の場合に 800 °C 以上であることが報告されている [6]。図 3.9 に示される計算結果は報告されてい

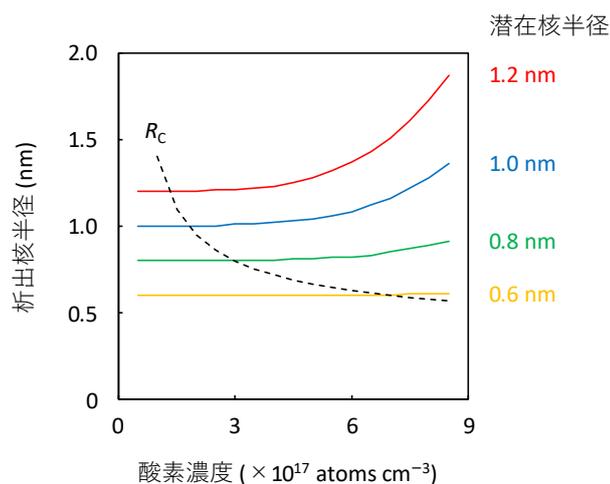


図 3.8 As-grown の Cz 結晶中に存在する酸素析出物半径(実線)と析出評価熱処理の 1step 目 780 °C の臨界半径(点線)の酸素濃度依存性.

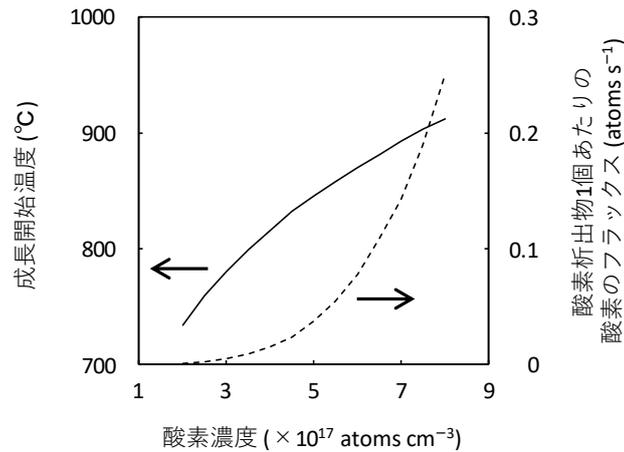


図 3.9 Cz 結晶の育成中に潜在核が成長を開始する温度(実線, 左縦軸)と成長を開始する温度における潜在核 1 個に流入する酸素原子のフラックス(点線, 右縦軸)の酸素濃度依存性. 潜在核の半径は 0.8 nm と仮定した.

る結果と矛盾しない. 今回の実験で酸素析出物が検出されなくなる酸素濃度 3×10^{17} atoms cm^{-3} の成長開始温度における J は高酸素濃度水準の $4.6 \sim 5.9 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} のそれに対して数桁小さい. これにより, 結晶育成中の酸素析出核の成長が抑制され, As-grown 状態で Cz 結晶中に含まれる酸素析出核の半径が析出評価熱処理の投入温度 780 °C における R_c に到達しなかったためと考えられる.

3. 5 結 論

窒素がドーピングされた Cz 結晶の As-grown 欠陥フリー領域における酸素濃度 $1.3 \sim 5.9 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} の範囲の酸素析出挙動を赤外トモグラフィ法によって調べた. 析出評価熱処理(780 °C \times 3 時間 + 1000 °C \times 16 時間)後の酸素析出物密度は酸素濃度 $4.6 \sim 5.9 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} では 10^9 cm^{-3} 台の高密度な酸素析出物が生じるが, その密度は酸素濃度が低下するほど低下していき, 酸素濃度 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下になると検出されなくなることが分かった. 酸素析出物が検出されなくなる酸素濃度の閾値が 3×10^{17} atoms cm^{-3} であることについて, 熱力学的観点からの考察として Cz 結晶育成中の酸素析出核の成長をシミュレートした. 低酸素濃度になると, 酸素の過飽和度が低下するため単結晶の固化～室温までの冷却中に潜在核が酸素析出核として成長に転じる成長開始温度が低下する. 低温では 1 つの酸素析出物あたりに流入する酸素のフラックスが減少するため, 単結晶の冷却過

程でほとんど成長しない。その結果、As-grown 状態でごく微小な酸素析出核としてしか存在し得ず、析出評価熱処理における投入温度の臨界半径に達しなかったためと考えられる。酸素析出物が検出されなくなる酸素濃度閾値が $3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ であることと析出評価熱処理における投入温度 $780 \text{ }^\circ\text{C}$ での臨界半径の対比から、単結晶育成中に生じる窒素起因の潜在核の半径は約 0.8 nm であると見積もられた。窒素がドーピングされた酸素濃度 $3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の Cz 結晶は、IGBT に要求される品質の 1 つである酸素析出物フリーを満たすため、次世代 IGBT 用ウェーハ材料の候補である。

参考文献

- [1] F. Shimura, R. S. Hockett, "Nitrogen effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 3, pp. 224–226, Jan. 1986, doi: 10.1063/1.96564.
- [2] K. Nakai, Y. Inoue, H. Yokota, A. Ikari, J. Takahashi, A. Tachikawa, K. Kitahara, Y. Ohta, W. Ohashi, "Oxygen precipitation in nitrogen-doped Czochralski-grown silicon crystals," *J. Appl. Phys.* vol. 89, no. 8, pp. 4301–4309, Apr. 2001, doi: 10.1063/1.1356425.
- [3] T. Ono, S. Umeno, T. Tanaka, E. Asayama, M. Hourai, "Behavior of Defects in nitrogen-doped CZ-Si crystals," in *Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater.*, Kanagawa, Japan, 2001, pp. 138.
- [4] D. Gräf, M. Suhren, U. Lambert, R. Schmolke, A. Ehlert, W. v. Ammon, P. Wagner, "CHARACTERIZATION OF CRYSTAL QUALITY BY DELINEATION OF COP AND THE IMPACT ON THE SILICON WAFER SURFACE," in *HIGH PURITY SILICON IV (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 96-13)*, San Antonio, TX, USA, 1996, pp. 117–131.
- [5] M. Hourai, T. Nagashima, H. Nishikawa, W. Sugimura, T. Ono, S. Umeno, "Review and Comments for the Development of Point Defect-Controlled CZ-Si Crystals and Their Application to Future Power Devices," *Phys. Status Solidi A*, vol. 216, no. 10, May 2019, Art. no. 1800664, doi: 10.1002/pssa.201800664.
- [6] K. Aihara, H. Takeno, Y. Hayamizu, T. Masui, "Enhanced nucleation of oxide precipitates during Czochralski silicon crystal growth with nitrogen doping," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 6, pp. 3705–3707, Sep. 2000, doi: 10.1063/1.1288157.
- [7] M. Iida, W. Kusaki, M. Tamatsuka, E. Iino, M. Kimura, S. Muraoka, "EFFECTS OF LIGHT ELEMENT IMPURITIES ON THE FORMATION OF GROWN-IN DEFECTS FREE REGION OF CZOCHRALSKI SILICON SINGLE CRYSTAL," in *DEFECTS IN SILICON III (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 99-1)*, Seattle, WA, USA, 1999, pp. 499–510.
- [8] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, "Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, no. 7, pp. 975–979, Jul. 1973, doi: 10.1149/1.2403610.
- [9] T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue, M. Watanabe, "Determination of Conversion Factor for Infrared Measurement of Oxygen in Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 1707–1713, Jul. 1985, doi: 10.1149/1.2114196.
- [10] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, "Oxygen precipitation in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 9, pp. 4169–4244, May 1995, doi: 10.1063/1.359479.

- [11] G. Kissinger, D. Kot, J. Dabrowski, V. Akhmetov, A. Sattler, W. v. Ammon, "Analysis of the Nucleation Kinetics of Oxide Precipitates in Czochralski Silicon," *ECS Trans.*, vol. 16, no. 6, pp. 97–108, Oct. 2008, doi: 10.1149/1.2980296.
- [12] K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, S. Kobayashi, "Morphology and growth process of thermally induced oxide precipitates in Czochralski silicon." *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 9, pp. 5437–5444, Nov. 1993, doi: 10.1063/1.354254.
- [13] R. A. Craven, "OXYGEN PRECIPITATION IN CZOCHRALSKI SILICON," in *SEMICONDUCTOR SILICON 1981* (Proc. Electrochem. Soc. Vol. 81-5), Minneapolis, MN, USA, 1981, pp. 254–271.
- [14] J. C. Mikkelsen Jr., "The Diffusivity and Solubility of Oxygen in Silicon," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 59, no. 1, Boston, MA, USA, 1985, pp. 19–30.
- [15] V. V. Voronkov, "THE MECHANISM OF SWIRL DEFECTS FORMATION IN SILICON," *J. Cryst. Growth*, vol. 59, no. 3, pp. 625–643, Oct. 1982, doi: 10.1016/0022-0248(82)90386-4.

第四章

窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶への 熱処理によって発生する窒素関連欠陥の影響

4. 1 背景

シリコン単結晶中の窒素は他の点欠陥や不純物と容易に反応し、複合体を形成する。例えば、窒素と空孔の複合体(N-V 複合体)はボイド形成温度帯(1100~1050 °C)で形成され単結晶中のフリーな空孔の濃度を減ずるため、ボイドの形成を抑制し As-grown 欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウを拡大する。これらの効果は第二章で詳細に述べた。一方で窒素関連の複合体については電氣的に活性であるものも報告されており、窒素がドーピングされたシリコン単結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するにあたり注意が必要である。例えば、窒素がドーピングされた Cz 結晶は熱処理によって抵抗率が変動することが知られており、それは窒素と酸素の複合体がドナーとして振る舞うため(NO ドナー)であることが分かっている [1,2]。NO ドナーの生成・消滅挙動は多数の報告があり、約 650 °C の熱処理によって生成し、900~1000 °C以上の熱処理によって消失することが知られている [3]。NO ドナーの消失現象については、再度の熱処理でも NO ドナーは再生成されないこと、またシリコン単結晶中の窒素原子の拡散速度は非常に早いことから、1000 °Cの熱処理中に窒素が外方拡散することによってバルクの窒素濃度自体が減少したためと考えられている。IGBT デバイス製造プロセスにおいては 1000 °C以上 10 時間以上に及ぶ高温長時間の熱処理が施されており、ウェーハ製造段階で NO ドナーを内包していたとしてもデバイスプロセス中にキラールされるか、外方拡散により窒素濃度自体が低下していることが予想される。一方、窒素雰囲気中で熱処理が施される場合は、ウェーハ表層の窒素濃度は熱処理温度における熱平衡濃度となるため、このような外方拡散が生じず注意が必要である。

近年、酸素を含まない FZ 結晶でも、窒素を豊富に含む(6×10^{14} atoms cm^{-3})場合に 500 °C の熱処理後を施すと何らかのキャリアトラップが生じ、少数キャリアライフタイムが低下することが報告されている [4-7]. また、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)によってもシリコンバンドギャップ内にトラップが生じることが確認されている. 一般に IGBT 製造プロセスにおいては表面の MOS 構造を製造したのち裏面のコレクタ構造が製造される. このとき、表面に形成されたアルミニウム電極を破損させないためにレーザーアニールによるウェーハ裏面のごく表層のみへの熱処理が施されるが、バルク部では 500 °C 程度の温度となっていると推定される [8]. FTIR との研究との対比によって、 N_2V_2 がこのライフタイム変動ならびにトラップ準位の原因であると考えられている [4, 9]. FZ 結晶中のこれらの欠陥の挙動はいくつかの報告例があるが、Cz 結晶中の挙動についてはこれまで報告されていない. 窒素がドーパされた Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するにあたり、500 °C の熱処理を施した場合の電気的特性を評価することは重要である.

本章では、窒素がドーパされた Cz 結晶の電気的特性を検証することを目的として、既に FZ 結晶で報告例のある 500 °C の熱処理を施した場合に生じるキャリアトラップ(以降、熱処理誘起欠陥)の挙動を評価する. 様々な窒素濃度の Cz 結晶を用意し、500 °C の熱処理を施したのちに DLTS によって熱処理誘起欠陥の発生挙動ならびに濃度を測定する. また、窒素がドーパされた Cz 結晶と FZ 結晶の電気的特性を比較するため、窒素濃度が $3.5 \sim 3.7 \times 10^{14}$ atoms cm^{-3} の Cz ならびに FZ 結晶を用意し、As-grown 状態と 500 °C の熱処理を施した状態の少数キャリアライフタイムを擬定常状態光伝導度測定法(quasi-steady-state photoconductance: QSSPC)を用いて評価する. さらに、これらの評価結果から、窒素がドーパされた Cz 結晶ならびに FZ 結晶中の熱処理誘起欠陥形成モデルを、キャリアトラップの起源と考えられている N_2V_2 に焦点を当てて推定する.

4. 2 実 験

直径 200 mm の窒素がドーパされた $\langle 100 \rangle$ 方位の Cz 結晶ならびに FZ 結晶を育成した. Cz 結晶の育成においては、引上げ速度 v は結晶全面で As-grown 欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウ内に収まるように制御された. 単結晶インゴットへの窒素ドーパは、化学気相成長させた窒化膜(Si_3N_4)付きのシリコンウェーハを多結晶シリコン原料と合わせて石英ルツボに充填することで行った. 様々な窒素濃度のサンプルを得るため、多結晶シ

リコン原料と共に充填される窒化膜ウェーハの数量を調整し、複数本の単結晶インゴットを育成した。 Cz 結晶中に含まれる窒素濃度はドーブした窒素原子の総量と、単結晶とシリコン融液間の偏析係数 0.0007 によって推定した [10]。酸素濃度は育成した結晶からバンドソーを用いて厚さ 1 mm 程度のサンプルを切り出したあと、サーマルドナーキラー熱処理(650 °Cで 40 分の熱処理後、急冷)を施し、FTIR 法によって評価した。変換係数は $3.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ (JEIDA 規格)を用いた [11]。その結果、いずれの水準も $2.4 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下であった。 FZ 結晶の育成においては、窒素雰囲気下で育成することにより単結晶中へ窒素をドーブし、As-grown 欠陥フリーを実現した [12]。 FZ 結晶に含まれる窒素濃度は二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)によって定量され、 $3.5 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ であった。これらの Cz ならびに FZ 結晶から表 4.1 に示す 8 水準のサンプルを用意した。水準 A と B はワイヤーソーによって結晶成長方向に(100)面に沿ってスライスしたのち、IGBT 用ウェーハ商用レベルの平坦度、清浄度となるまで研磨・洗浄した。残りの 6 水準はバンドソーによって結晶成長方向に垂直に(100)面に沿って厚さ 1 mm 程度でスライスしたのち、フッ化水素酸(HF)と硝酸(HNO₃)の酸性混合液でエッチングすることによってスライス時の加工ダメージや表面の汚染や凹凸が除去された。その後、サンプル B~E ならびに G に対しては熱処理誘起欠陥を発生させるため窒素雰囲気下で 30 分間 500 °Cの熱処理が施された。

表 4.1 サンプル水準。酸素濃度は JEIDA 規格 [11]。

水準名	単結晶 製法	酸素濃度 $\times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$	窒素濃度 $\times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$	熱処理	DLTS	ライフ タイム
A	Cz	2.4	1.5	無し	✓	-
B	Cz	2.4	1.5	500 °C×30 分	✓	-
C	Cz	2.0	2.7	500 °C×30 分	✓	-
D	Cz	2.2	3.7	500 °C×30 分	✓	-
E	Cz	2.0	5.0	500 °C×30 分	✓	✓
F	Cz	2.0	5.0	無し	-	✓
G	FZ	w/o	3.5	500 °C×30 分	-	✓
H	FZ	w/o	3.5	無し	-	✓

熱処理誘起欠陥の評価は SEMILAB 社より提供される DLTS 評価システム DLS-1000 を用いてサンプルの接合容量の過渡応答変化を解析することにより行った [13]. DLS-1000 は 1 MHz のキャパシタンスメーターを有する. DLTS 測定素子のショットキー接合はサンプル片上に金電極を蒸着することによって形成した. 一般に DLTS 測定においてはショットキー接合となる電極の面積が大きくなるほど低密度のトラップ準位の検出が可能になるが, 一方で DLTS 信号のホワイトノイズも増大する. 本実験ではホワイトノイズの 3σ 以上を測定精度と定めた上で, $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ のトラップ準位密度を検出するのに十分な金電極の面積を確保した. オーミック接触はサンプルの裏面にガリウムを塗布することによって得た.

容量 DLTS 法は DLTS 測定素子のショットキー接合容量における pF~fF オーダーの極めて微小な過渡応答変化を解析する評価技術であるため, 得られた DLTS 信号の SN 比を増幅させ物理的に意味のある信号を取り出すことが重要となる. 容量 DLTS 法においては得られた DLTS 信号に種々の重み関数を掛け合わせるにより接合容量の過渡応答変化の信号を取り出している. 使用する重み関数によってボックス・カー法, ロックイン積算法, ラプラス変換法などバリエーションがあり, 本実験で用いた DLS-1000 はロックイン積算法により DLTS 信号を取り出している. 図 4.1 にロックイン積算法を用いた容量 DLTS 法の概念図を示す [14]. この方法ではサンプルのショットキー接合電極に逆バイアス V_R を印加したあと, キャパシタンスメーターのレスポンスに応じて重み関数 0 とする時間 T_d のインターバルを設け, その後の測定時間 T_w (ロックイン時定数と呼ばれる) を 2 分割して重み関数 +1 と -1 を DLTS 信号に掛ける. そのようにして得られる容量 DLTS 信号 V_0 は式(4.1)で表される [14].

$$V_0 = -\frac{\Delta C}{T_w/\tau} \exp\left(-\frac{T_d}{\tau}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{T_w}{2\tau}\right)\right\}^2 \quad (4.1)$$

ここで, ΔC は逆電圧を印加することによる接合容量変化, T_w はロックイン時定数, τ はキャリアの放出時定数, T_d は重み関数 0 とするインターバル時間である. さらに, DLTS 信号 V_0 はトラップ濃度 N_T と相関があり, 式(4.2)で変換することができる [14].

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{N_T}{2N_S} \quad (4.2)$$

ここで, C は逆電圧化での平衡状態の接合容量, N_S はドーパント濃度である. 本実験においては, ロックイン時定数は 10~100 Hz の範囲で測定を行った. サンプルに印加する逆電圧ならびにパルス電圧は -6 ならびに -1 V (サンプル A~D), -2 ならびに 0 V (サンプ

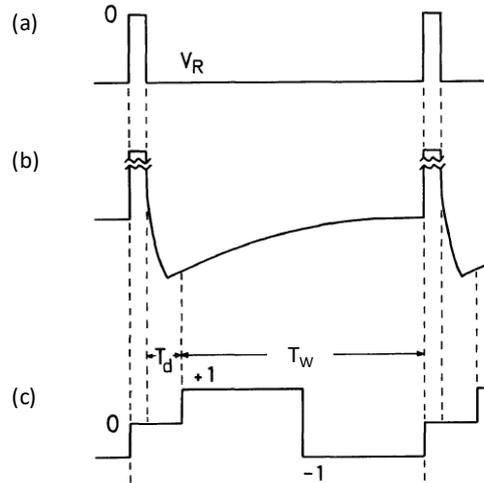


図 4.1 ロックイン積算法を用いた容量 DLTS 評価法 [14]. (a)サンプルに施す逆電圧 (V_R)とパルス電圧(この図では 0 V), (b)接合容量の過渡応答変化, (c)DLTS 信号に掛け合わされる重み関数. 横軸は時間を示す.

ル E)とした. これらの電圧を印加したときに見積もられる測定深さは 7 ならびに $15 \mu\text{m}$ (サンプル A~D), 2 ならびに $6 \mu\text{m}$ (サンプル E)であった. パルス電圧の印加時間は $50 \mu\text{s}$ とした.

As-grown 状態と熱処理を施したあとの Cz ならびに FZ 結晶の電気的特性を評価するために, QSSPC 法によってサンプル E~H の少数キャリアライフタイムを評価した. サンプルはフッ化水素酸(HF)洗浄後に超純水によってリンスされたのち, キンヒドロンのメタノール溶液($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 0.05 mol l^{-1})が入れられたプラスチック製の袋にパッキングすることによって表面のパッシベーションが施された. 測定には Sinton Instruments 社より提供されているライフタイム評価装置 WCT-120TS を用いた [15].

4.3 結果

図 4.2 に水準 D のサンプル片と金電極間のショットキー特性を示す. ここでは金電極側にプラスの電圧を印加している. ロックイン積算法で容量 DLTS 評価を行うにあたり十分なショットキー特性を示していることが分かる.

図 4.3 に水準 A と B(空素濃度 $1.5 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ のウェーハ加工後, As-received 状態ならびに $500 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理を施したサンプル)の DLTS 信号を示す. これらの DLTS 信号

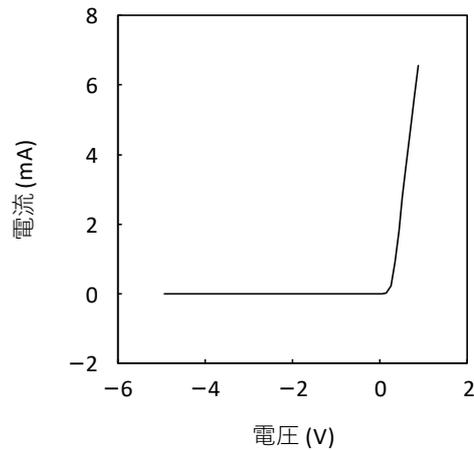


図 4.2 水準 D のサンプル片と金電極間のショットキー特性.

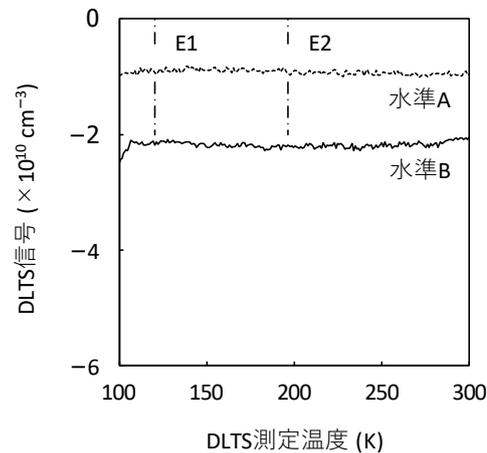


図 4.3 水準 A(ウェーハ加工後 As-received 状態)と B(熱処理後)の DLTS スペクトル. 窒素濃度は $1.5 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$. 1 点鎖線は水準 D ならびに E で検出されたトラップ準位 E1 ならびに E2 に起因するピークが検出される温度を示す.

はロックイン周波数 50 Hz で取得された. 点線が水準 A, 実線が水準 B を示し, それぞれの DLTS 信号は式(4.2)に従ってトラップ準位密度に変換されている. また各スペクトルは視認性を上げるために縦軸方向にシフトさせている. この場合, スペクトルのベースラインとピーク強度の差の絶対値がそのピークの起源であるトラップ準位密度となる. トラップ準位密度の検出下限はスペクトルのホワイトノイズの 3σ とし, 本実験では $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であった. 図中にはスペクトルの他に, 後述する水準 D ならびに E で検出されたトラップ E1(120 K)と E2(196 K)に起因するピークが表れる温度を 1 点鎖線で示している. 図 4.3 から分かるように, 水準 A と B いずれも E1 ならびに E2 に相当するピークは検出

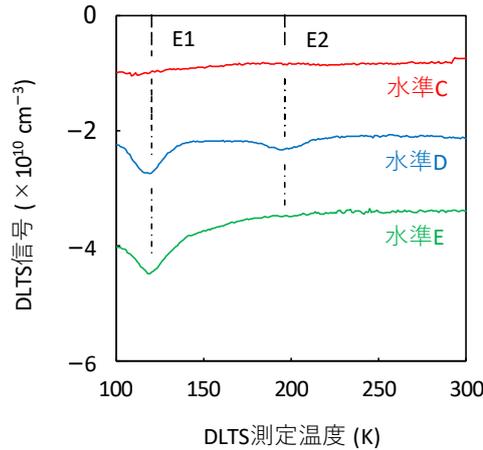


図 4.4 水準 C, D ならびに E の DLTS スペクトル. 窒素濃度は順に 2.7 , 3.7 ならびに 5.0×10^{14} atoms cm^{-3} . 1 点鎖線は水準 D ならびに E で検出されたトラップ準位 E1 ならびに E2 に起因するピークが検出される温度を示す.

されていない. 従って, サンプル中に含まれるトラップ準位密度は本実験における容量 DLTS 法の検出下限密度以下であることが分かる.

図 4.4 に水準 C~E(窒素濃度がそれぞれ 2.7 , 3.7 ならびに 5.0×10^{14} atoms cm^{-3} で 500 °Cの熱処理を施したサンプル)の DLTS 信号を示す. これらの DLTS 信号はロックイン周波数 50 Hz で取得された. 赤, 青, 緑線がそれぞれ水準 C, D, E のデータを示す. 窒素濃度 2.7×10^{14} atoms cm^{-3} では, 熱処理を施した後でも E1, E2 に起因するピークは検出されなかった. 一方で, 窒素濃度 3.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以上においては, E1 と E2 の少なくともどちらか一方のピークが検出された.

図 4.5 に各サンプルの DLTS 信号より算出した E1 と E2 のトラップ準位密度の比較を示す. FZ 結晶との比較のため, Ref. [4] よりピックアップした, 窒素濃度が 2×10^{14} atoms cm^{-3} 以下(N-lean)と 6×10^{14} atoms cm^{-3} (N-rich)に 500 °Cの熱処理を施したときの FZ 結晶のデータも示す. グラフ中の点線は DLTS 評価におけるトラップ準位密度の検出下限(本実験では 1×10^9 cm^{-3} , Ref. [4] では 5×10^{11} cm^{-3})を示し, 棒グラフから延びる下向きの矢印は検出下限以下であることを意味する. FZ 結晶では窒素濃度が 6×10^{14} atoms cm^{-3} の場合に 500 °Cの熱処理を施すとトラップ準位が E1, E2 とともに $10^{12} \sim 10^{13}$ cm^{-3} 台と高密度に発生するのに対して, Cz 結晶では窒素濃度が 2.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以下であれば熱処理後においてもトラップ準位密度は検出下限(1×10^9 cm^{-3})以下であり, 窒素濃度 3.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以上においても発生するトラップ準位密度は E1, E2 とともに $10^9 \sim$

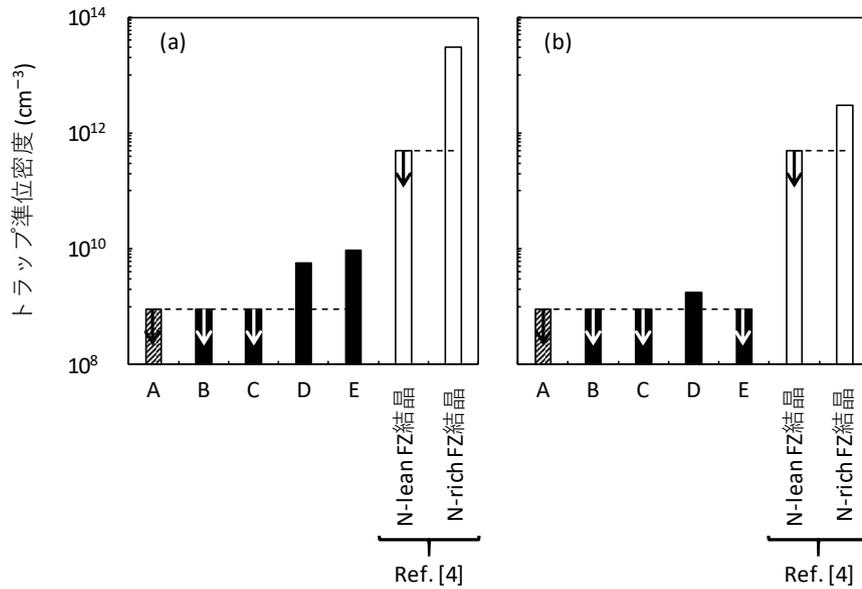


図 4.5 DLTS 信号より算出した(a)E1 と(b)E2 のトラップ準位密度。斜線は As-grown 状態の Cz 結晶，黒棒グラフは熱処理後の Cz 結晶，白棒グラフは Ref. [4] によって報告された熱処理後の FZ 結晶であり，N-lean と N-rich は窒素濃度がそれぞれ 2×10^{14} atoms cm^{-3} 以下と 6×10^{14} atoms cm^{-3} のデータを示す。横点線は DLTS によるトラップ準位密度の検出下限(本研究では 1×10^9 cm^{-3} ，Ref. [4] では 5×10^{11} cm^{-3})を示し，棒グラフから延びる下向き矢印は検出下限以下であることを示す。

10^{10} cm^{-3} 台と FZ 結晶と比較して非常に低濃度であることが分かる。

図 4.6 に水準 D で検出されたトラップ E1 と E2 に対するアレニウスプロット(縦軸 $\ln(e_n/T^2)$ ，横軸 $1000/T$ ，ここで e_n は電子の放出割合， T は測定温度)を示す。このアレニウスプロットからトラップ準位の活性化エネルギー ΔE (シリコンのエネルギーバンドにおける伝導帯 E_C からのエネルギー深さ)と実効捕獲断面積 σ_{app} を導出することができる。トラップ E1 と E2 の ΔE と σ_{app} はそれぞれ 0.18 eV と 1.2×10^{-16} cm^2 ，3.4 eV と 2.4×10^{-16} cm^2 であった。これらの ΔE を持つトラップ準位は Ref. [4] において窒素濃度が 6×10^{14} atoms cm^{-3} の FZ 結晶に同様の熱処理を施した場合に検出されている。また， σ_{app} も過去の文献において FZ 結晶に対して同様の実験を行った場合に検出されるトラップ準位と同程度($10^{16} \sim 10^{17}$ cm^2)であり [4-7]，本実験で用意した Cz 結晶においても FZ 結晶と同様のトラップが生じていると推定される。

図 4.7 に QSSPC 法によって得られた水準 E~H の少数キャリアライフタイムを示す。窒素濃度は水準 E ならびに F は 5.0×10^{14} atoms cm^{-3} ，水準 G ならびに H は 3.5×10^{14}

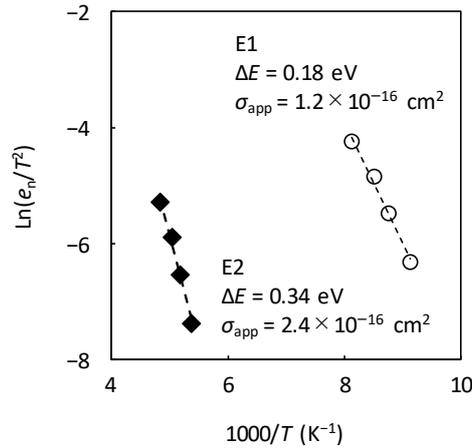


図 4.6 水準 D で検出されたトラップ E1(丸プロット)と E2(ひし形プロット)に対するアレニウスプロット. 導出された活性化エネルギー ΔE と実効捕獲断面積 σ_{app} をグラフ内に併記している.

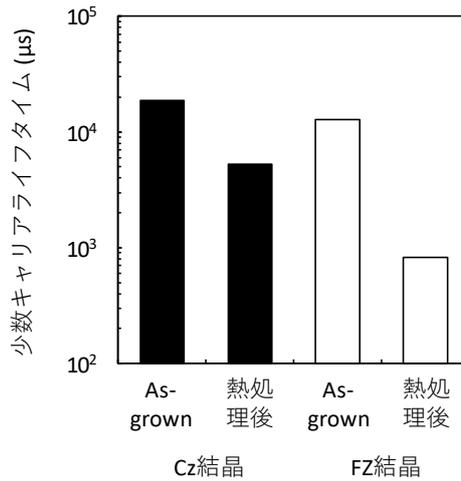


図 4.7 QSSPC 法によって得られた窒素がドーブされた Cz 結晶と FZ 結晶に熱処理を施した場合の少数キャリアライフタイムの変化. 左から, 窒素濃度 5.0×10^{14} atoms cm^{-3} の Cz 結晶の As-grown 状態(水準 F)と熱処理後(水準 E), 窒素濃度 3.5×10^{14} atoms cm^{-3} の FZ 結晶の As-grown 状態(水準 H)と熱処理後(水準 G)のデータを示す.

atoms cm^{-3} である. As-grown 状態では Cz, FZ 結晶どちらも 10000 μs を超える高いライフタイム値を示している. 一方で 500 °C の熱処理を施した場合は, Cz 結晶ではライフタイム値は低下するものの依然として 5000 μs 以上の高い値を保持しているのに対し, FZ 結晶の場合は大きく値を低下させ 1000 μs を下回っていることが分かる. この結果は,

前述の一連の DLTS 評価によって得られた、500 °Cの熱処理を施した場合に生じるトラップ準位密度は Cz 結晶では FZ 結晶に比べ極めて低濃度であるという結果と合致する。IGBT 用のウェーハ材料として使用するにあたり、Cz 結晶は FZ 結晶に比べ電気的特性において有利である可能性がある。

4. 4 考 察

欠陥形成モデル

図 4.5 に示すように、窒素がドーピングされた Cz 結晶に 500 °Cの熱処理を施した場合に、窒素を豊富に含む FZ 結晶と同様にバンドギャップ内の $E_C - 0.18$ eV と $E_C - 0.34$ eV の位置にトラップ準位が生じた。しかし、検出されるトラップ準位密度は FZ 結晶のそれに比べて極めて低密度であった。本項ではそのモデルについて議論する。

N. Grant らによって行われた DLTS 実験によって、500 °Cの熱処理によって生じる熱処理誘起欠陥の密度は結晶中の窒素濃度と空孔濃度に依存するため、その正体は窒素と空孔の複合体である可能性が示されている [4, 16]。N. Inoue らは窒素がドーピングされた FZ ならびに Cz 結晶に電子線を照射して結晶中に空孔を大量に導入し³、その後 200~800 °Cの熱処理を施したときに生じる欠陥を FTIR 法によって評価した [9, 17, 18]。彼らの実験において検出された窒素と空孔の複合体である N_2V_2 は、(N. Grant らや今回の実験とは電子線照射の有無の違いはあるとしても)DLTS 法によって検出されるトラップ準位と生成・消滅挙動が合致しており、熱処理誘起欠陥の有力な候補である [4, 18]。従って、本項では As-grown 状態と 500 °Cの熱処理を施した状態での FZ と Cz 結晶中の欠陥挙動を主に N_2V_2 に注目して議論する。As-grown 状態における空孔や窒素は低濃度($10^{12} \sim 10^{14}$ atoms cm^{-3} 程度)であるため、直接観察するのは困難である。従って、As-grown 状態の FZ ならびに Cz 結晶中に存在する点欠陥について以下の 2 つのケースを想定し、500 °Cの熱処理を施した場合の欠陥挙動のモデルを議論する。

³ シリコン単結晶中の空孔濃度は $10^{12} \sim 10^{14}$ cm^{-3} 程度で非常に低濃度であり、As-grown 状態で空孔に関連する欠陥を検出することは困難を伴う。単結晶中の空孔関連の欠陥を検出する技術として電子線照射がある。電子線を照射することで単結晶格子のシリコン原子が結晶格子からはじき出され、単結晶中に空孔と格子間シリコンが大量に導入されることによって、結晶中の自己点欠陥に起因する欠陥が協調される。照射する電子線のドーズ量によって導入する自己点欠陥の量を調整することができる。

(a)As-grown 状態の FZ 結晶中には微小な空孔のクラスター($V_{4\sim6}$)が, Cz 結晶中には VO_2 が存在すると仮定したモデル

図 4.8 にモデル(a)の概念図を示す. J. Mullins らは, As-grown 状態の窒素がドーパされた FZ 結晶中には微小な空孔のクラスター($V_{4\sim6}$)が存在し, 熱処理誘起欠陥の生成挙動に影響を与えていると主張している [4]. 彼らによれば, 第一原理計算によって求められた $V_{4\sim6}$ の形成エネルギーは約 2.5 eV であり [19], 500 °Cの熱処理で容易に分解され, 母相であるシリコン単結晶中にリリースされると考えられる. リリースされた空孔は窒素と反応して N_2V_2 を始めとする N-V 複合体を形成し, そのうち電氣的に活性なものは DLTS 法によって検出されるまでトラップ準位密度が増加する. 以上が J. Mullins らによって提案されているモデルである [4]. 彼らは Cz 結晶の場合には触れていないため, Cz 結晶中の挙動については本実験の結果から以下のモデルを新しく提案する. まず, Cz 結晶中には $10^{17}\sim 10^{18}$ atoms cm^{-3} 位の酸素原子が含まれているため, 空孔は As-grown 状態では VO_2 として存在していると認識されている [20]. VO_2 は Cz 結晶育成中の比較的高温帯(恐らくボイドが形成される約 1050~1100 °Cあたり)で生じると考えられているため [20], 500 °Cの熱処理を施したとしても VO_2 として安定的に存在し続けていると予想される. 従って, FZ 結晶と異なり母相であるシリコン単結晶中への空孔のリリースが発生せず, N-V 複合体の形成も抑制されるため, 形成される N_2V_2 は FZ 結晶と比較して低密度に留まったと推定する. なお, 第一原理計算によって得られる N_2V_2 の形成エネルギーは約 4~5 eV であり [21-23], 本モデルで As-grown 状態の FZ や Cz 結晶中に存在すると仮定している $V_{4\sim6}$ (2.5 eV)や VO_2 (2.7 eV)の形成エネルギーよりもはるかに高く [19, 24], より安定であると予想される. 従って, 形成エネルギーのみの観点では As-grown 状態において N_2V_2 が優勢に存在していると考えべきである. 一方で複合体の形成には形成エネルギーだけ

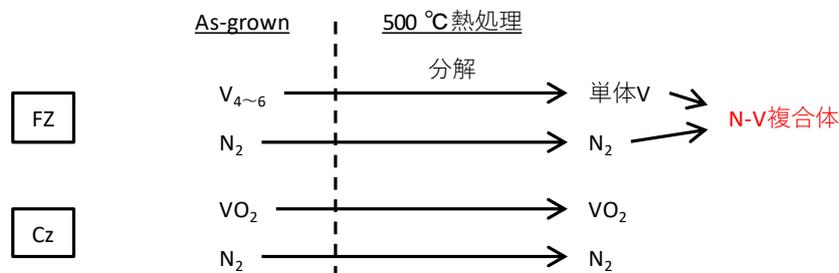


図 4.8 As-grown 状態の FZ 結晶中には微小な空孔のクラスター($V_{4\sim6}$)が, Cz 結晶中には VO_2 が存在すると仮定したモデルの欠陥挙動.

でなく、反応する点欠陥の拡散経路や拡散のエネルギー障壁も影響する [25]。現時点では N_2V_2 が形成されるときに窒素や空孔などの点欠陥の拡散メカニズムが不明なため、本モデルでは上述のように As-grown 状態で $V_{4\sim6}$ や VO_2 が存在すると仮定した。現に窒素がドーピングされた Cz 結晶に対して FTIR による解析を行った場合、 N_2V_2 は検出されず VO_2 が検出されている [9]。したがって、As-grown 状態の窒素がドーピングされた FZ や Cz 結晶中に $V_{4\sim6}$ や VO_2 が存在すると仮定することは妥当であると考えられる。

(b)As-grown 状態の FZ, Cz 結晶中ともに VO が存在すると仮定したモデル

図 4.9 にモデル(b)の概念図を示す。N. Inoue らは窒素がドーピングされた FZ ならびに Cz 結晶に電子線を照射し、さらに 200~800 °C の熱処理を施した時の点欠陥の挙動を FTIR 法によって調査した [9, 17, 18]。彼らの研究によれば、熱処理誘起欠陥の候補である N_2V_2 は FZ 結晶に 400~600 °C の熱処理を施した場合に検出されたが、Cz 結晶に同様の熱処理を施したときは FTIR 法における検出下限(約 10^{12} cm^{-3})以下であることが報告されている [9, 17, 18]。本研究によって得られた結果(図 4.6)と比較すると、トラップ準位密度は FZ 結晶に比べ Cz 結晶は極めて低濃度であり、N. Inoue らの報告と矛盾しない。N. Inoue らはこの現象に対して、電子線を照射した直後に FZ ならびに Cz 結晶ともに検出される点欠陥 VO の熱処理時の挙動の違いが N_2V_2 の形成に影響を与えていると主張している [9]。その根拠は以下のようなものである。彼らの実験において、電子線を照射した FZ 結晶に 400~600 °C の熱処理を施した場合は、VO に起因するピークが消失する一方、 N_2V_2 に起因するピークが新しく現れる。これは、FZ 結晶中の酸素濃度は極めて低く、熱処理を施すと VO が空孔と酸素に分解して母層であるシリコン単結晶にリリースされ、その後結晶中の窒素と反応して N_2V_2 を形成するためと考えられている [9]。一方で電子線を照射した Cz 結晶に 400~600 °C の熱処理を施した場合は、FZ 結晶と同じく VO に起因するピークは

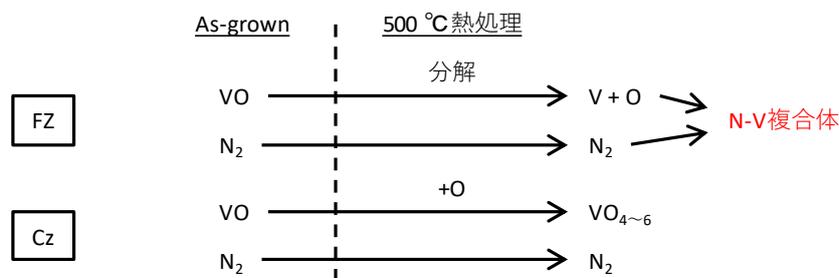


図 4.9 As-grown 状態の FZ, Cz 結晶中ともに VO が存在すると仮定したモデルの欠陥挙動。

消失するが、 N_2V_2 に起因するピークも検出されず、代わりに $VO_{2\sim4}$ に起因するピークが新しく生じる。これはFZ結晶と比較してCz結晶中には酸素が豊富に存在するため、VOは分解されず、拡散してきた酸素と反応して $VO_{2\sim4}$ に変化したためと考えられている [9]。以上がN. Inoueらが提案しているモデルである。本研究で窒素濃度 $3.7 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以上で検出されたトラップ準位E1ならびにE2の密度はN. InoueらによるFTIRの検出下限以下であるため、彼らのFTIRによる評価で検出されなかったと考えられる。

IGBT用ウェーハ材料としての可能性

窒素を豊富に含む場合は、FZならびにCz結晶とも $500 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理を施した時に熱処理誘起欠陥が生じるが、FZ結晶の場合は $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 台の高密度で発生するのに対し、Cz結晶の場合は $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 台とFZ結晶と比較して極めて低濃度であることが分かった。これは前項で述べたように、Cz結晶では $500 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度下ではN-V複合体よりもV-O複合体が優先的に形成されるためと推定される。一方で、例えばAセンターとして知られているVOのように、V-O複合体のなかにもシリコンバンドギャップ内の深い位置にトラップ準位を形成するものもある [26]。しかしながら、図4.7で示されるQSSPC法による少数キャリアライフタイム評価では、Cz結晶は熱処理後でも十分に高いライフタイム値を維持することが示された。V-O複合体のなかでも VO_2 は電気的に不活性であることが知られている。 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理を施したときにCz結晶中に存在するV-O複合体の主要な形態が VO_2 であることにより、DLTS法によってトラップ準位が検出されず、またライフタイム値も低下しなかったと推定される。さらに、本実験において窒素濃度が $2.7 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ のCz結晶に熱処理を施した際にトラップ準位が検出されなかったが、第二章での研究成果からCz結晶に添加する窒素濃度は $1 \sim 2 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度で十分なAs-grown欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウが得られることが分かっている。従って、窒素濃度が $2.7 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下の低酸素濃度Cz結晶は熱処理誘起欠陥の発生がなく、またAs-grown欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウが十分に広いため、大口径IGBT用シリコンウェーハの有望な材料である。評価技術に視点を移すと、本実験において電子線照射などの強制的な自己点欠陥の導入を施さず、比較的低温な $500 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理のみでN-V複合体と推定されるトラップ準位を検出できており、DLTS法は窒素がドーピングされたCz結晶中の欠陥挙動を調査するには有効な手段と考えられる。

4. 5 結 論

窒素がドーピングされた Cz 結晶に熱処理を施した際に生じる熱処理誘起欠陥の形成挙動を検証するために、様々な窒素濃度の Cz 結晶に対して 500 °C の熱処理を施したのちに容量 DLTS 法を用いてトラップ準位密度を評価した。その結果、窒素濃度が 2.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以下では熱処理後でもトラップは検出されず、 3.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以上では $E_c - 0.18$ eV と $E_c - 0.34$ eV の準位にトラップが検出された。これらは窒素を豊富に含む FZ 結晶に熱処理を施した場合に検出されたトラップ準位と活性化エネルギーや捕獲断面積が同等であり、FZ 結晶で発生するトラップ準位と同じものであることが示唆される。しかしながら、検出された準位密度は Ref. [4] で報告された FZ 結晶の $10^{12} \sim 10^{13}$ cm^{-3} に比べて $10^9 \sim 10^{10}$ cm^{-3} 台と極めて低密度であった。さらに、QSSPC 法による少数キャリアライフタイムの評価では FZ ならびに Cz 結晶共に 500 °C の熱処理後はライフタイム値が低下したが、FZ 結晶が 1000 μs 以下であったのに対し Cz 結晶では 5000 μs 以上の高いライフタイム値を維持していた。発生する熱処理誘起欠陥の密度が Cz 結晶では FZ 結晶に対して極めて低密度であり、ライフタイム値も高い値を維持していたことについて、先行研究で熱処理誘起欠陥の正体が N_2V_2 であると提案されていることから、 N_2V_2 の挙動に注目した 2 つのモデルを議論した。いずれのモデルでも FZ 結晶では熱処理によって As-grown 状態で存在する空孔関連の欠陥が分解することによりシリコン単結晶の母相へ空孔のリリースが生じ、結晶中の窒素と反応することによって N_2V_2 が高密度で発生する。一方、Cz 結晶では酸素が空孔や窒素と比較して極めて高密度に存在しているために V-O 複合体が優先して生じ、空孔のリリースが行われず N_2V_2 の形成が促進されなかったと想定している。本研究によって、窒素濃度が 2.7×10^{14} atoms cm^{-3} 以下の低酸素濃度 Cz 結晶は熱処理誘起欠陥の発生がなく、また As-grown 欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィンドウが十分に広いため、大口径 IGBT 用シリコンウェーハの有望な材料であると言える。

参考文献

- [1] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, T. Abe, "Nitrogen-Oxygen Complexes as Shallow Donors in Silicon Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 10, pp. L859–L861, Oct. 1986, doi: 10.1143/JJAP.25.L859.
- [2] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, T. Abe, "The Nature of Nitrogen-Oxygen Complexes in Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. 62–67, Jan. 1988, doi: 10.1143/JJAP.27.62.
- [3] D. Yang, R. Fan, L. Li, D. Que, K. Sumino, "Effect of nitrogen-oxygen complex on electrical properties of Czochralski silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 4, pp. 487–489, Jan. 1996, doi: 10.1063/1.116422.
- [4] J. Mullins, V. P. Markevich, M. Vaqueiro-Contreras, N. E. Grant, L. Jensen, J. Jarosław, J. D. Murphy, M. P. Halsall, A. R. Peaker, "Thermally activated defects in float zone silicon: Effect of nitrogen on the introduction of deep level state," *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 3, Jul. 2018, Art no. 035701, doi: 10.1063/1.5036718.
- [5] Y. Zhu, F. Rougieux, N. E. Grant, J. A. T. D. Guzman, J. D. Murphy, V. P. Markevich, G. Coletti, A. R. Peaker, Z. Hameiri, "Electrical Characterization of Thermally Activated Defects in n-Type Float-Zone Silicon," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–35, Jan. 2021, doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.3031382.
- [6] J. A. T. D. Guzman, V. P. Markevich, D. Hiller, I. D. Hawkins, M. P. Halsall, A. R. Peaker, "Passivation of thermally-induced defects with hydrogen in float-zone silicon," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 27, Jul. 2021, Art. no. 275105, doi: 10.1088/1361-6463/abf807.
- [7] L. Scheffler, A. Lei, S. Duun, B. Julsgaard, "On the nature of thermally activated defects in n-type FZ silicon grown in nitrogen atmosphere," *AIP Adv.*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, Art no. 035151, doi: 10.1063/5.0084944.
- [8] 清井 明, 中村 勝光, 「パワーデバイス用 Si のライフタイム制御工程で生じる点欠陥の評価」, パワーデバイス用シリコンおよび関連半導体材料に関する研究会講演概要集, 神奈川, 2018, pp. 27–38.
- [9] N. Inoue, H. Oyama, K. Watanabe, H. Seki, K. Yuichi, "Behavior of Nitrogen in Si Crystal during Irradiation and Post-annealing," in *AIP Conf. Proc. Vol. 1583*, Taipei, Taiwan, 2014, pp. 19–23, doi: 10.1063/1.4865596.
- [10] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, "Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, no. 7, pp. 975–979, Jul. 1973, doi: 10.1149/1.2403610.

- [11] T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue, M. Watanabe, "Determination of Conversion Factor for Infrared Measurement of Oxygen in Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 1707–1713, Jul. 1985, doi: 10.1149/1.2114196.
- [12] T. Abe, "Generation and annihilation of point defects by doping impurities during FZ silicon crystal growth," *J. Cryst. Growth*, vol. 334, no. 1, pp. 4–15, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.04.017.
- [13] A. O. Masada, T. Kadono, N. Mitsugi, K. Kurita, "Low-temperature annealing behavior of iron-related deep levels in n-type silicon wafers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2, Feb. 2016, Art no. 021301, doi: 10.7567/JJAP.55.021301.
- [14] Y. Tokuda, N. Shimizu, A. Usami, "Studies of Neutron-Produced Defects in Silicon by Deep-Level Transient Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 309–315, Feb. 1979, doi: 10.1143/JJAP.18.309.
- [15] L. E. Black, E. Kessels, "Dependence of Coil Sensitivity on Sample Thickness in Inductively Coupled Photoconductance Measurements," in *AIP Conf. Proc. Vol. 2147*, Leuven, Belgium, 2019, Art no. 020002, doi: 10.1063/1.5123807.
- [16] N. E. Grant, V. P. Markevich, J. Mullins, A. R. Peaker, F. Rougieux, D. Macdonald, "Thermal activation and deactivation of grown-in defects limiting the lifetime of float-zone silicon," *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 6, pp. 443–447, Jun. 2016, doi: 10.1002/pssr.201600080.
- [17] N. Inoue, T. Sugiyama, Y. Goto, K. Watanabe, H. Seki, Y. Kawamura, "Infrared defect dynamics - radiation induced complexes in silicon crystals grown by various techniques," *Phys. Status Solidi C*, vol. 13, no. 10–12, pp. 833–841, Dec. 2016, doi: 10.1002/pssc.201600067.
- [18] N. Inoue, Y. Kawamura, "Infrared defect dynamics - Nitrogen-vacancy complexes in float zone grown silicon introduced by electron irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 18, May 2018, Art no. 185701, doi: 10.1063/1.5011224.
- [19] D. V. Makhov, L. J. Lewis, "Stable Fourfold Configurations for Small Vacancy Clusters in Silicon from ab initio Calculations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 25, Jun. 2004, Art no. 255504, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.255504.
- [20] V. V. Voronkov, R. Falster, "Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, pp. G167–G174, Mar. 2002, doi: 10.1149/1.1435361.
- [21] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada, "Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 25, pp. 3718–3720, Jun. 2000, doi: 10.1063/1.126760.
- [22] H. Sawada, K. Kawakami, "First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 3, pp. 1851–1858, Jul. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.1851.

- [23] A. Karoui, F. S. Karoui, G. A. Rozgonyi, M. Hourai, K. Sueoka, "Structure, Energies, and Thermal Stability of Nitrogen-Vacancy-Related Defects in Nitrogen Doped Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 12, pp. G771–G777, Dec. 2003, doi: 10.1149/1.1621418.
- [24] R. A. Casali, H. Rücker, M. Methfessel, "Interaction of vacancies with interstitial oxygen in silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 913–915, Feb. 2001, doi: 10.1063/1.1347014.
- [25] A. Sada, Y. Noda, K. Sueoka, K. Kajiwara, M. Hourai, "First-Principles Calculation on N-V Complex Formation in Si Crystal Growth," in *Proc. Forum Sci. Technol. Silicon Mater.*, Okayama, Japan, 2022, Art no. P-3.
- [26] G. E. Jellison, Jr., "Transient capacitance studies of an electron trap at $E_C - E_T = 0.105$ eV in phosphorus-doped silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 8, pp. 5715–5719, Aug. 1982, doi: 10.1063/1.331459.

第五章

疑似 IGBT 製造プロセス熱処理後のウェーハ特性

5. 1 背景

第二～四章における研究において、IGBT に要求される結晶品質である As-grown 欠陥フリーかつ酸素析出物フリーが窒素ドープされた酸素濃度が 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の Cz 結晶で達成され、また結晶中に内包される窒素に起因する点欠陥の影響も FZ 結晶と比較して良好であることが確認された。しかしながら、IGBT を製造する際には様々な熱処理が施される。熱処理によって酸素析出物の顕在化やドナーの生成・消滅、ならびにウェーハバルク中の不純物の外方拡散あるいは雰囲気ガスからのバルクへの侵入など、ウェーハの特性が変化する。特にウェーハ特性に影響を与えるものを表 5.1 に示す。窒素がドープされた Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するにあたり、IGBT 製造プロセス後においても要求品質を満たしているかの検証が必要である。一方、IGBT 特性の改善のためのデバイス構造の変更(次項で述べる)や、材料となるシリコンウェーハの大口径化に伴い、プロセス熱処理条件が大きく変更される可能性もある。熱処理条件の変化により、ウェーハに要求される特性も変化することが予測される。

本章では IGBT 製造プロセスを模した熱処理を施したのちの窒素ドープ Cz ウェーハの酸素析出物、少数キャリアライフタイム、ゲート酸化膜耐圧を評価し、熱処理が施されない As-received 状態と比較しての変動、ならびに IGBT 用ウェーハとして要求される酸素濃度閾値を明確にすることを目的とする。施す熱処理は、現行のプロセスを想定したものと、次世代 IGBT 製造プロセスを想定したものを検討した。

表 5.1 ウェーハ特性に影響を与える温度の例.

温度 (°C)	ウェーハ内の変化	ウェーハ特性への影響
450~550 °C	サーマルドナー生成	抵抗率低下
600~700 °C	サーマルドナー消滅	抵抗率上昇
600~700 °C	NO ドナー生成	抵抗率低下
800~1000 °C	NO ドナー消滅	抵抗率上昇
800~1000 °C	酸素析出物成長	ライフタイム低下, ゲート酸化膜耐圧低下
> 1200 °C	酸素析出物溶解	ライフタイム上昇

IGBT デバイスプロセスの動向

シリコン製 IGBT のデバイス特性を凌駕する SiC や GaN 製パワーデバイスの台頭に対抗するため、デバイス特性を改善する次世代 IGBT 構造が提案されている。代表するものがスケーリング IGBT やマルチゲート IGBT である [1, 2, 3, 4, 5]。スケーリング IGBT は IGBT 独自のスケーリング則に則って各素子構造が設計されたデバイスであり、M. Tanaka と I. Omura らによって報告された [1, 2]。スケーリング IGBT 構造を図 5.1 ならびに表 5.1 に示す。このようなスケーリング則に則った構造にすることによって、MOSFET 部のキャリアの逆注入を抑制しつつ、IE 効果によってキャリア注入レベルを向上させることができる [6]。また、ゲート酸化膜の薄肉化によりゲートドライブ電圧も $1/k$ に低下するので、CMOS デバイスとコンパチブルに動作させることが可能となる。さらに各素子構造が縮小することにより、CMOS 製造プロセスに比べて高温、長時間であった IGBT 製

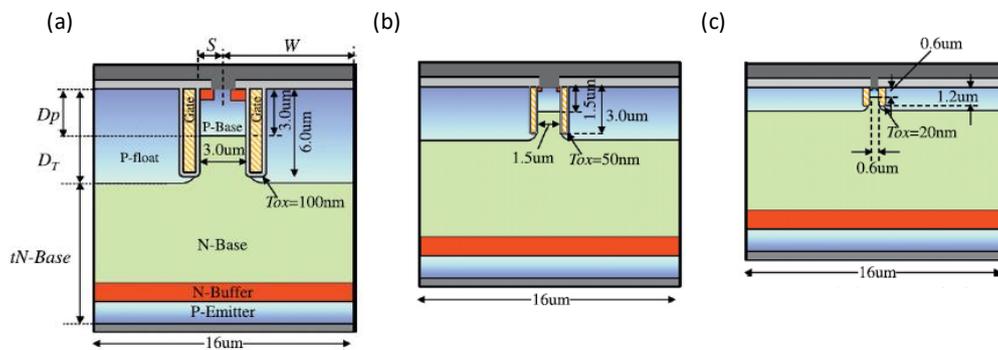


図 5.1 (a)従来($k=1$), (b) $k=2$ ならびに(c) $k=5$ のスケーリング IGBT の断面図 [1].

造プロセス熱処理を低温化ならびに短時間化することができ、製造ラインも CMOS と共有できることに加えて、製造スループットも向上する。スケーリング IGBT を製造するプロセス熱処理を表 5.2 に示す [5]。ガードリング構造は未だスケーリング IGBT 用にアレンジされておらず、従来の熱処理条件のままであるが、その他のプロセスにおいては熱処理時間を大きく短縮できている。

表 5.1 スケーリング係数 k によるスケーリング IGBT のパラメータ [2].

IGBT のパラメータ	$k=1$ (現行構造)	$k=3$	比
セルピッチ W (μm)	16	16	1
メサ幅 S (μm)	3	1	$1/k$
トレンチ深さ D_T (μm)	6	2	$1/k$
P ベース深さ D_P (μm)	3	1	$1/k$
ゲート酸化膜厚 t_{ox} (nm)	100	33	$1/k$
ゲートドライブ電圧 V_g (V)	15	5	$1/k$

表 5.2 従来ならびにスケーリング IGBT 製造プロセス [5]。ガードリング構造は未だスケーリング IGBT 用の構造が提案されていないため、現行の熱処理条件が適用されている。

Thermal process	$k=1$ (現行構造)	$k=3$
1st oxidation	1100 °C × 180 min	←
Guard ring	-	1100 °C × 1300 min
2nd oxidation	1050 °C	←
p-float	1100 °C × 1000 min	1100 °C × 20 min
Sacrificial oxidation for trench	1000 °C × 13 min	←
Gate oxidation	1000 °C × 47 min	1050 °C × 16 min
Poly oxidation	1000 °C × 20 min	←
p-base	1100 °C × 240 min	1050 °C × 50 min
Activation	950 °C × 10 min	←
Field stop / p-collector	1.8 J cm ⁻² (Laser anneal)	←

5. 2 実験

熱処理条件の検討

IGBT 製造プロセスを経た後のウェーハ品質を評価するには、実際に IGBT 製造プロセスと同様の熱処理を施したものを用意して評価することが最も確実な方法であるが、製造プロセスはデバイスメーカー各社の技術の根幹とも言えるものであり公開はされている情報はごく一部である。そのため、IGBT 製造プロセス熱処理そのものをウェーハに施して評価を行うことは現実的でない。従って、本項では IGBT 製造プロセス後のウェーハ品質を評価するための熱処理条件を、公開されている文献より検討する [5]。さらに、将来的な IGBT 製造プロセスも視野に入れた実験とするため、現行の IGBT 構造のみでなくスケーリング構造を持つ IGBT の製造プロセスを模した熱処理条件も含めて検討する。表から分かるように、IGBT デバイス製造プロセスにおいて 950~1100 °C に渡る様々な熱処理やレーザーアニールが施されるが、最も高熱負荷となるのはガードリングを形成するプロセスである。ガードリングは IGBT 素子を上方から見たときに図に示す IGBT 構造を多重に取り囲むように形成される p 型層であり、ホウ素をウェーハ表面に蒸着後、ウェーハ内部に拡散させるドライブイン熱処理を施すことで形成される。現行の構造ではウェーハ表層から 6 μm もの深さまでホウ素を拡散させる必要があり、1100 °C で 10~20 時間もの熱処理が必要となる。1100 °C もの高温の熱処理では各種不純物の外方拡散・ウェーハバルク部への侵入などが生じ、ウェーハ品質の変動が予想される。他にもウェーハ品質が変動するクリティカルな温度帯は存在するが、本実験では最も熱負荷が高くなるガードリング形成プロセスの熱処理に焦点を当てることとした。

現行の IGBT 構造におけるガードリングを形成する熱処理は例えば Ref. [5] に示される 1100 °C \times 1300 分である。一方、スケーリング構造ではガードリングのスケーリング IGBT に対する構造は実証されておらず [7]、従ってスケーリング IGBT のガードリング構造を形成する熱処理条件も確立されていない。そこで本実験では、ガードリングもトレンチゲートや p-ベース層と同様に $1/k$ にスケーリングされると仮定する。同時に、スケーリング IGBT の利点の 1 つであるデバイス製造プロセスの CMOS コンパチブル化のため、熱処理条件の低温度化が検討されている。現時点での目標温度は 1000 °C をターゲットに研究開発が行われており、将来的には熱処理温度は 1000 °C まで低温化されると仮定した。以上の仮定を元にホウ素の拡散の観点からスケーリング IGBT のガードリングを形

成する熱処理条件を見積もる。シリコン単結晶中におけるホウ素の拡散長 L は式(5.1)で表される [8].

$$L = \sqrt{t \cdot D_{\infty} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (5.1)$$

ここで、 t は熱処理を施す時間、 D_{∞} と E_a はそれぞれシリコン単結晶中におけるホウ素の拡散係数と拡散のための活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は熱処理の絶対温度である。図5.2にRef.[5]の現行($k=1$)のガードリング形成熱処理(1100 °Cで1300分)と式(5.1)から求められる拡散長を L_{conv} として、熱処理温度を変えたときに L_{conv} と同じ拡散長となるための熱処理時間を示す。さらにスケールングIGBT($k=3$)のガードリングを形成するための拡散長を $(1/k) \times L_{conv}$ と定めた時の熱処理の温度と時間の関係を示す。ひし形プロットがRef.[5]で行われている熱処理であり、現行構造で熱処理温度を変えた場合と同じ L_{conv} が得られる熱処理時間を四角プロットで、スケールング構造($k=3$)で $(1/k) \times L_{conv}$ が得られる熱処理時間を丸プロットで示している。熱処理を行う温度が低下するほど要する熱処理時間が指数関数的に増大していること、スケールング構造を採用することによって、1000 °Cにおいても従来と同等の熱処理時間(10~20 時間程度)で必要な拡散長を得られることが分かる。

図5.2から、将来的な $k=3$ のスケールングIGBTのガードリング形成プロセスは、10

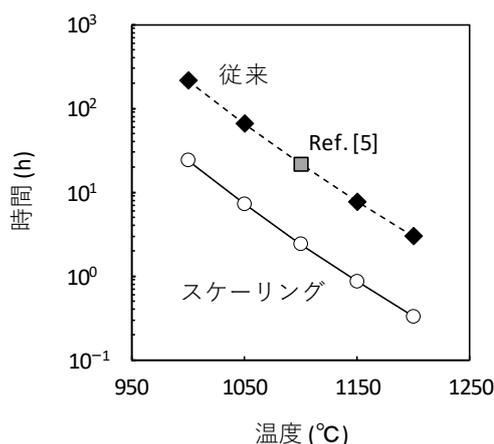


図5.2 現行ならびに $k=3$ のスケールング構造におけるガードリング工程の熱処理条件の見通し。四角プロットはRef.[5]で示される熱処理条件。ひし形プロットと丸プロットはそれぞれ現行構造とスケールング構造の場合を示す。スケールング構造におけるガードリング形成に必要なホウ素のウェーハ深さ方向の拡散長は、トレンチゲートやp-ベースと同様に $1/k$ にスケールングされると仮定した。

～20 時間の 1000 °Cの熱処理で行われると予想される。従って、本実験においてウェーハに施す熱処理は表 5.3 のように決定した。また、現行、将来プロセスいずれの場合も 780 °C×3 時間のプレアニーリングを施した。

表 5.3 本実験で定めた IGBT 製造プロセスを模した熱処理。

現行プロセスを想定した熱処理 (以下、高温熱処理)	780 °C×3 時間後、 1100 °C×15 時間
将来プロセスを想定した熱処理 (以下、低温熱処理)	780 °C×3 時間後、 1000 °C×15 時間

評価プロセス

直径 200 mm の n 型 250 Ωcm, <100>方位のシリコン単結晶インゴットを Cz 法により育成した。育成した単結晶インゴットを IGBT 用ウェーハと同様のウェーハ加工プロセスを経ることにより、商用レベルの平坦度ならびに清浄度をもつシリコンウェーハを作成した。作成したウェーハ水準を表 5.4 に示す。水準 A～C は単結晶育成時に窒素がドーピングされ、さらに v/G 制御されることによってウェーハ全面において As-grown 欠陥フリーとしている。単結晶への窒素ドーピングは、化学気相成長させた窒化膜(Si_3N_4)付きのシリコンウェーハをポリシリコン原料と合わせて石英ルツボに充填することで行った。ウェーハ中の窒素濃度は、ドーピングした窒素原子の総量と、単結晶とシリコン融液間の偏析係数 0.0007 によってインゴット内の窒素濃度分布を推定し [9]、ウェーハを切り出したインゴット内の位置から推定した。水準 D ならびに E は窒素が添加されず、ボイドが生じる v/G の範囲で育成した結晶から作成された。水準 D はインゴットをウェーハにスライスした後に酸素雰囲気高温アニールと表面研磨をすることによってボイドを消滅させた [10]。なお、この水準 D の製法によって作られたウェーハは現在直径 200 mm の低耐圧 IGBT 用として標準的に使用されているものである。水準 E はこのようなボイドを消滅させるための熱処理が施されず、ボイドを有した状態のまま作成されたウェーハである。それぞれの酸素濃度は育成した結晶からバンドソーを用いて厚さ 1 mm 程度のサンプルを切り出したあと、サーマルドナーキラー熱処理(650 °Cで 40 分の熱処理後、急冷)を施し、FTIR 法によって評価した。変換係数は $3.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ (JEIDA 規格)を用いた [11]。結晶欠陥の有無は銅デコレーション評価によって行われた。前項で示した熱処理は、あらかじめ

780 °Cに加熱された石英管にウェーハが投入され、 3 時間 780 °Cで保持した後に、 5 °C min⁻¹ のレートで 1100 もしくは 1000 °Cまで昇温し、 15 時間保持した。 その後、 2 °C min⁻¹ のレートで 900 °Cまで降温したのちに石英管からサンプルを取り出し自然冷却させた。 熱処理中は酸素(3 %)/窒素混合ガスを常時石英管に流した。

表 5.4 サンプル水準表。 酸素濃度は JEIDA 規格 [11].

水準名		As-grown 欠陥 フリー化手段	酸素濃度 × 10 ¹⁷ atoms cm ⁻³	窒素濃度 × 10 ¹⁴ atoms cm ⁻³	結晶 欠陥
A	高酸素濃度	窒素ドーピング	5.6	1.4	フリー
B	中酸素濃度	窒素ドーピング	3.3	1.4	フリー
C	低酸素濃度	窒素ドーピング	2.5	1.6	フリー
D	アニールウェーハ	酸素アニール	1.3	w/o	フリー
E	ポイドウェーハ	w/o	1.3	w/o	ポイド

評価項目ごとの評価フローを図 5.3 に示す。 表 5.4 に示されるいずれの水準も、 高温ならびに低温熱処理を施した状態と、 比較のための As-received 状態(ウェーハ加工プロセス後、 何の処理も施していない状態)のウェーハ品質が評価された。 酸素析出物は SEMILAB 社より提供されている結晶欠陥評価装置 LST-310A を用いて以下の手順により評価した。 まずフッ化水素酸(HF)と硝酸(HNO₃)の酸性混合液に浸漬して表面をエッチングしたあと、 ウェーハ中心を通るように二等分にへき開して(100)面を露出させた。 レーザーをウェーハの表面に照射し、 欠陥によってへき開面に散乱される散乱光を検出した。 得られた画像の視野範囲と欠陥数からポイド密度を算出した。 少数キャリアライフタイムは SEMILAB 社より提供されているライフタイム測定装置 WT-2000 を用いて以下の手順により評価した。 まず、 商用の IGBT 用ウェーハの裏面にはポリバックシールと呼ばれるポリシリコン膜が形成されている。 これはデバイス製造プロセス中にウェーハ中に侵入する不純物のゲッターとして働き、 IGBT 用ウェーハには広く使用されている。 また熱処理によってウェーハ表面には酸化膜が形成されている。 これらはライフタイム評価における表面ライフタイムを低下させるため、 本実験の目的であるウェーハ材料評価の観点ではこれらの影響は除外されるべきである。 そのため、 全ての評価水準において熱処理後にポリバックシールや酸化膜を除去する目的でウェーハの表裏面が再研磨され

た。その後、ウェーハをヨウ素のエタノール溶液で満たしたプラスチック製のフィルムに封入して表面のパッシベーション処理を行ったのち、ウェーハ全面のライフタイム値がマッピングされた。ゲート酸化膜耐圧の評価は、As-received 状態と熱処理後の状態で評価フローが異なる。As-received 状態での評価は、ウェーハを As-received のまま横型炉に投入し、酸素雰囲気中で熱処理を施すことにより厚さ 25 nm の酸化膜を形成した。その後、酸化膜上に面積 10 mm² の金電極を等間隔で蒸着して、ウェーハ 1 枚あたり 408 個の MOS 構造の評価素子を作成した。そして、それぞれの MOS 構造に対してウェーハ裏面側を接地させプローバーを用いて金電極に印加する電圧を徐々に強めていき、25 nm の酸化膜が破壊される電圧を評価した (Time zero dielectric breakdown: TZDB 評価) [12]。熱処理後のゲート酸化膜耐圧は、熱処理を施したのち、熱処理中に形成された意図しない酸化膜を除去するために再度ウェーハ表面の研磨を行った。その後、As-received 状態の評価と同様に 25 nm の酸化膜の形成ならびに 408 個の MOS 構造の素子を形成し、それぞれの素子に対して酸化膜の TZDB 特性評価がなされた。なお、再研磨は多少なりとも As-received 状態と比較してウェーハの表面状態に影響を及ぼす。As-received 状態と熱処理後の酸化膜耐圧特性を比較できるようにするために、再研磨がゲート酸化膜耐圧に与える影響を検証する必要がある。従って、リファレンスとして水準 C

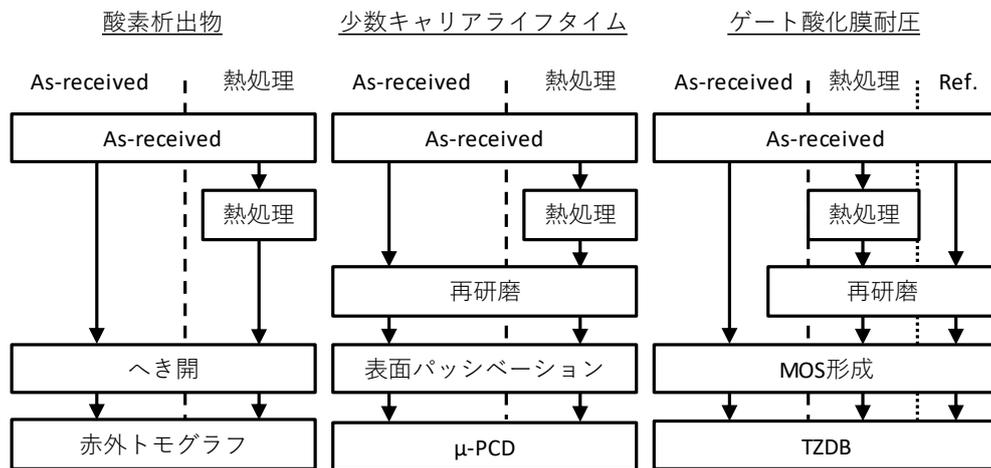


図 5.3 酸素析出物、少数キャリアライフタイム、ゲート酸化膜耐圧の評価フロー。全ての評価において、熱処理後だけでなく比較用として As-received 状態のウェーハ品質も評価された。ゲート酸化膜耐圧の評価は再研磨の影響を検証するため、Ref.として熱処理を施さずに再研磨をしたものも評価した。

の熱処理が施されていない状態のウェーハに対しても再研磨を行い、酸化膜の TZDB 特性を評価した。

5. 3 結 果

図 5. 4 に赤外トモグラフ法によって得られた、As-received, 高温ならびに低温熱処理を施したあとのウェーハ面内の欠陥密度分布を示す。丸, ひし形, 四角プロットはそれぞれ水準 A~C(酸素濃度 $5.6, 3.3, 2.5 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3})のデータを示す。点線は検出下限密度($3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$), プロットから伸びる下向き矢印は検出下限密度以下であることを示す。As-received 状態では全ての酸素濃度水準で欠陥は検出されなかった。熱処理後のウェーハで検出される欠陥は全て酸素析出物とみなすことができる。高温熱処理を施した場合には全ての酸素濃度の水準で酸素析出物は検出されなかった。一方で、低温熱処理を施した場合には酸素濃度 3.3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の水準では酸素析出物が検出されなかったが、酸素濃度 5.6×10^{17} atoms cm^{-3} の水準ではウェーハ全面に渡って酸素析出物が 10^9 cm^{-3} 台の非常に高密度に検出された。

図 5. 5 に μ -PCD 法によって得られた少数キャリアライフタイムのウェーハ面内分布と面内平均値を示す。丸, ひし形, 四角プロットはそれぞれ水準 A~C(酸素濃度 $5.6, 3.3, 2.5 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3})のデータを示す。一般に、ウェーハ面内の品質評価において結晶特

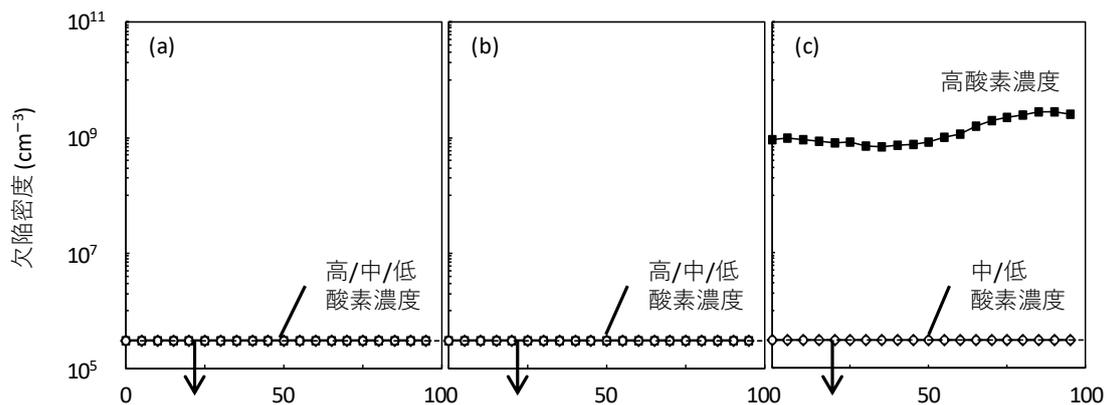


図 5.4 赤外トモグラフ法によって評価された、(a)As-received, (b)高温ならびに(c)低温熱処理を施したあとのウェーハ面内の欠陥分布。四角, ひし形, 丸プロットはそれぞれ水準 A~C(酸素濃度 $5.6, 3.3, 2.5 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3})のデータを示す。点線は検出下限値($3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$), プロットから伸びる下向き矢印は検出下限以下であることを示す。

性に起因するものは同心円状のパターンとして表れる。As-received 状態ではいずれのウェーハもそのような同心円状のパターンは無く、面内平均値でも $5000 \mu\text{s}$ 以上と十分に高いライフタイム値を示していることが分かる。高温熱処理を施した場合においても As-received と同様に全ての酸素濃度の水準で $5000 \mu\text{s}$ 以上の高いライフタイム値を示しているが、酸素濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の水準のみ As-received 状態に比べややライフタイムが低下している。低温熱処理を施した場合では酸素濃度 $3.3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下の水準では高いライフタイムを維持しているが、酸素濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の水準はウェーハ全面に渡ってライフタイムが低下し、面内平均値も $145 \mu\text{s}$ と大幅に低下しているこ

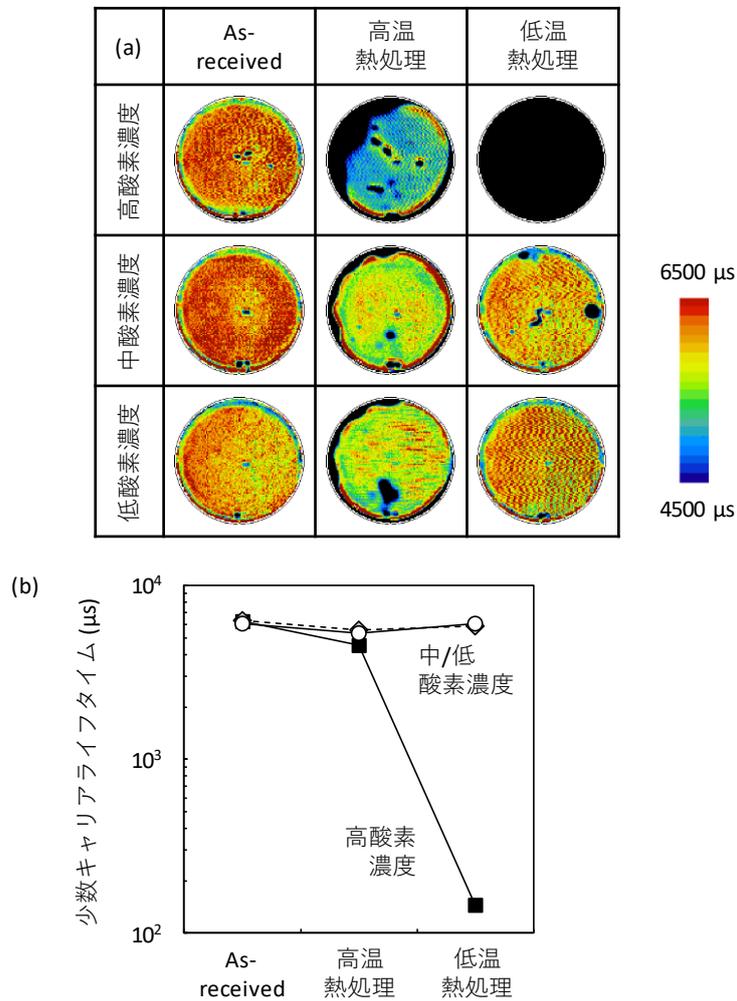


図 5.5 μ -PCD 法によって得られた少数キャリアライフタイムの(a)ウェーハ面内分布と(b)面内平均値。丸、ひし形、四角プロットはそれぞれ水準 A~C(酸素濃度 $5.6, 3.3, 2.5 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$) のデータを示す。

とが確認された。ウェーハ中の酸素析出物はキャリアの再結合中心となりライフタイムを低下させることが知られており、図で示された酸素析出物評価の結果(低温熱処理後に酸素濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の水準では高密度の酸素析出物が検出されたこと)と整合する。

図 5.6 に As-received 状態におけるゲート酸化膜の TZDB 特性のウェーハ面内分布と Cモード占有率を示す。耐圧が 0~1, 1~5, 5~8 ならびに 8 MV cm^2 以上のものがそれぞれ A, B+, B ならびに Cモードとラベルされている。水準 A~C(酸素濃度 $2.5 \sim 5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$)の窒素がドーピングされた Cz ウェーハ)ならびに水準 D(現在 IGBT 用のウェーハとして広く使用されているアニールウェーハ)はウェーハ全面において優れた酸化膜耐圧を示し、Cモード占有率も高い値を示している。一方で、窒素ドーピングや酸素アニールなどの As-grown 欠陥フリー化のプロセスを経していない水準 E はウェーハ中心で同心円状に酸化膜耐圧が劣化している部位が生じており、Cモード率も 82.3%と水準 A~D と比較して低い値を示した。

図 5.7 に再研磨の影響を検証するために行った、熱処理を施していない水準 C(酸素濃度 $2.5 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の窒素がドーピングされた Cz ウェーハ)の再研磨有無のゲート酸化膜の TZDB 特性の比較を示す。両者の酸化膜耐圧の差が再研磨による影響と見ることが出来る。Cモード占有率を見ると、再研磨を行ったウェーハは約 1%ほど Cモード占有率が劣化している。この約 1%の劣化は直径 200 mm の商用レベルと本実験でおこなった再研

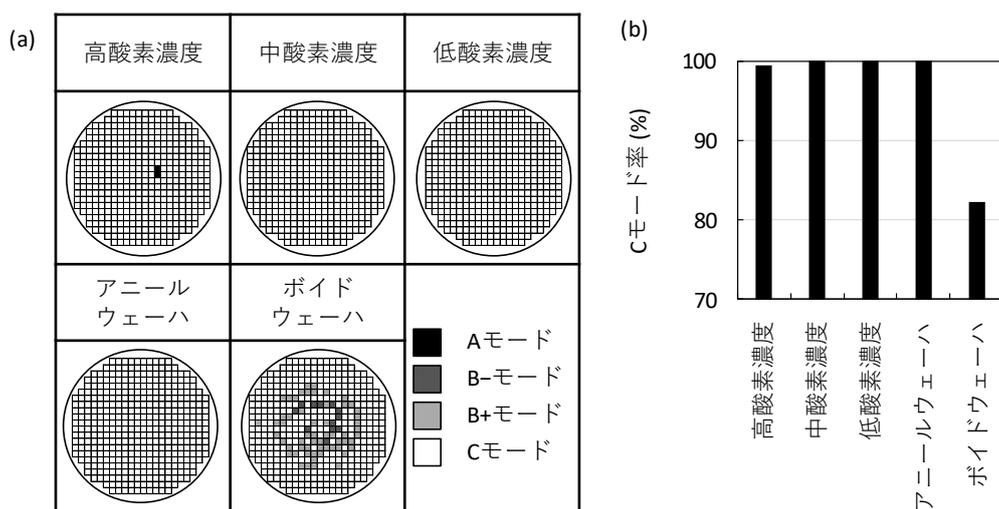


図 5.6 As-received 状態でのゲート酸化膜耐圧の(a)ウェーハ面内分布と(b)Cモード占有率。耐圧が 0~1, 1~5, 5~8 ならびに 8 MV cm^2 以上のものがそれぞれ A, B+, B ならびに Cモードとラベルされている。

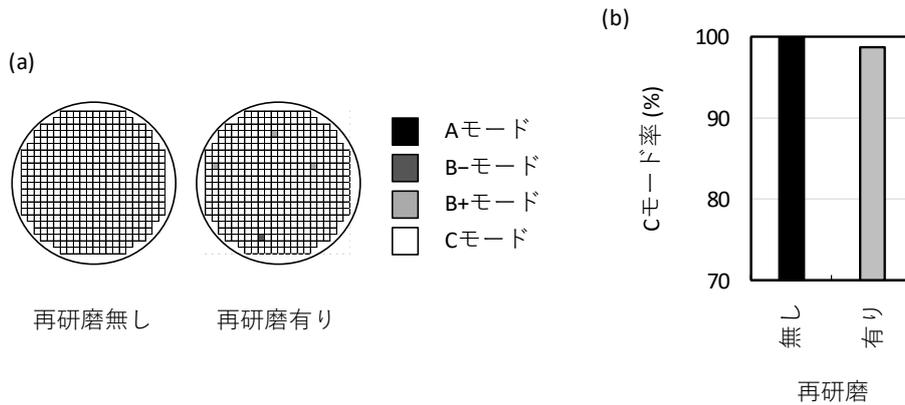


図 5.7 熱処理を施していない水準 C(酸素濃度 2.5×10^{17} atoms cm^{-3} の窒素がドーピングされた Cz ウェーハ)の再研磨有無のゲート酸化膜耐圧特性比較. (a)ウェーハ面内分布と(b)Cモード占有率. 耐圧が 0 ~1, 1~5, 5~8 ならびに 8 MV cm^2 以上のものがそれぞれ A, B+, B ならびに Cモードとラベルされている.

磨の研磨面のレベルの差を示している.

図 5.8 に熱処理後に再研磨を行った状態の酸化膜の TZDB 特性のウェーハ面内分布と Cモード専有率を示す. 図より, 同一ウェーハでも再研磨によって Cモード率にして約 1%の劣化が生じることが示されている. 従って, 図に示す As-received 状態の Cモード率と比較して, 約 1%の劣化であれば再研磨の影響であり, ウェーハ品質としては As-received 状態と同等の品質が得られていると考えられる. そのような視点で熱処理後の各熱処理・酸素濃度水準の TZDB 特性を見ると, いずれの水準においても As-received 状態と同等の耐圧を示し, 熱処理を施した場合でもゲート酸化膜耐圧の劣化は生じていないことが分かる.

5. 4 考 察

表に酸素析出, 少数キャリアライフタイム, ゲート酸化膜耐圧の観点から窒素がドーピングされた Cz ウェーハを現行ならびにスケーリング IGBT 用ウェーハとして使用するにあたり要求される酸素濃度の閾値を示している.

現行構造の IGBT 製造プロセスを想定した高温熱処理において, 酸素濃度 5.6×10^{17} atom cm^{-3} の水準では赤外トモグラフィ法による評価では酸素析出物が検出されなかったにも関わらず, わずかにライフタイムの低下が生じた. 酸素濃度 5.6×10^{17} atom cm^{-3} のウェーハ

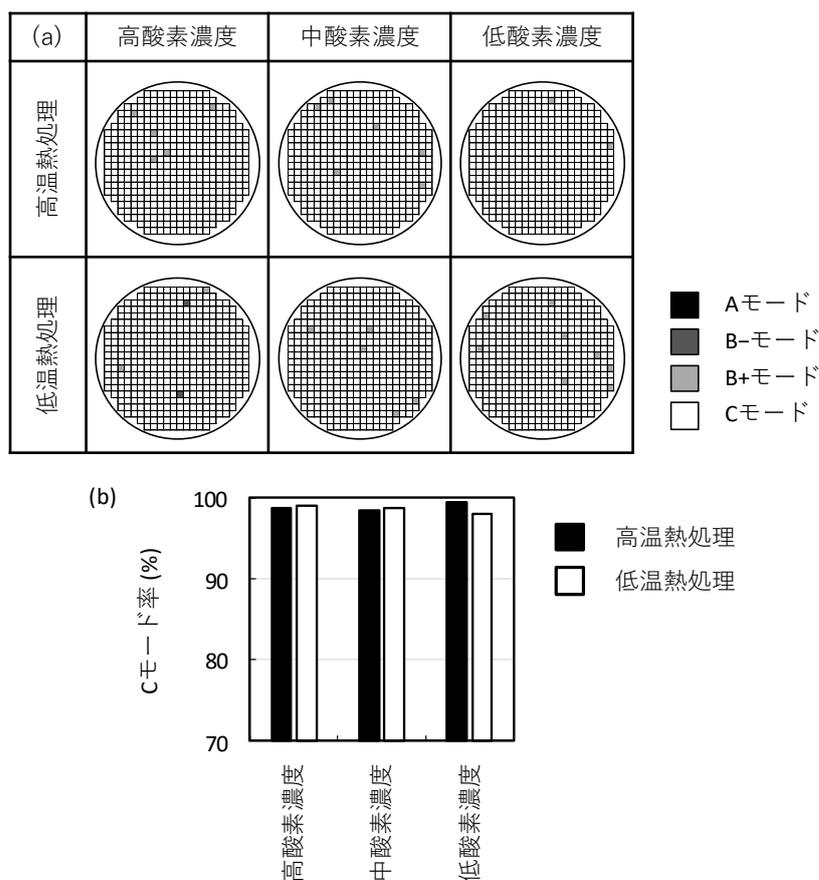


図 5.8 高温ならびに低温熱処理を施した後のゲート酸化膜の(a)ウェーハ面内分布と(b)Cモード占有率。Ref.は熱処理を施さずに再研磨された水準Cのウェーハ。耐圧が0~1, 1~5, 5~8ならびに8 MV cm²以上のものがそれぞれA, B+, BならびにCモードとラベルされている。

中に酸素析出核が存在した場合、1100 °C×15 時間も熱処理後に赤外トモグラフィ法で検出可能なサイズ以下に留まることは考えにくく、赤外トモグラフィ法による検出下限密度以下の酸素析出物が存在していると考えらるべきである。第一章で述べたシリコン単結晶中の酸素析出挙動モデルのように Cz 結晶中に存在する酸素析出核はサイズ分布を有しており、ごく少量(赤外トモグラフィ法における検出下限密度以下)の酸素析出核のみが高温熱処理における臨界半径(酸素析出核が成長できる半径)を上回ったためと推定される。低ライフタイムは IGBT のエミッターコレクタ間のリーク電流の発生やオン抵抗の増大を招くため、このようなウェーハは避けなければならない。従って、窒素がドーピングされた Cz ウェーハを現行の IGBT に使用するにあたり、酸素濃度は 3.3×10^{17} atoms cm⁻³ 以下とする必要がある。ゲート酸化膜耐圧は、本実験で評価したいずれの酸素濃度水準もこれまで IGBT 用

ウェーハとして使用されてきたアニールウェーハと同等の耐圧を示しており、ゲート酸化膜耐圧に関しては今回の実験の範囲の酸素濃度において影響は無いことが分かった。

$k = 3$ のスケーリング構造の IGBT 製造プロセスを想定した低温熱処理において、酸素濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ のウェーハで高密度の酸素析出物が検出され、同時にライフタイムの大幅な低下も確認された。対して前述の高温熱処理においてはこの酸素濃度でも酸素析出物は検出されなかった。先に述べたように、熱処理を施した際に析出核が酸素析出物として成長するのは、析出核の半径が熱処理における臨界半径以上のときである。臨界半径は温度が低下するに従って減少するため、低温熱処理においてのみ酸素析出が生じたと考えられる。将来的にスケーリング IGBT を製造するために熱処理条件が低温化された場合、利用可能なウェーハの酸素濃度閾値が低下する可能性があり、注意する必要がある。一方で、酸素濃度 $3.3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下のウェーハでは低温熱処理後も酸素析出物は検出されず、ライフタイムも高い値を維持しており、IGBT 用ウェーハとして必要な品質を保っていることが分かる。ゲート酸化膜耐圧に関して、酸素濃度 $5.6 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ の水準では高密度の酸素析出物が生じているにも関わらず、高いゲート酸化膜耐圧を示した。Y. Satoh らは、ウェーハ中の酸素析出物がゲート酸化膜耐圧の劣化をもたらすことを報告している [13]。これについては以下のように推定する。酸素析出核を含むウェーハに酸化雰囲気以外で高温の熱処理を施した場合、ウェーハのバルク部分では酸素析出物が成長する一方、表面付近では酸素析出物が存在しない領域が生じる場合がある。これは、熱処理中のウェーハ表面の酸素濃度は熱処理温度における熱平衡濃度となっており、ウェーハ中の酸素濃度がその熱平衡濃度よりも高い場合にウェーハ表面付近の酸素原子は外方拡散する。その結果、ウェーハ表層のみ酸素の過飽和度が減少し、酸素析出物の成長が行われなことに起因する。今回の実験で成膜したゲート酸化膜は 25 nm であり、この場合表層約 11 nm のウェーハが酸化膜となっている。低温熱処理における酸素の拡散長に対して酸化膜に変化するウェーハ厚みの方が薄く、また再研磨においても除去されずに残存したためゲート酸化膜の劣化が生じなかったと推定される。

本実験によって得られた結論として、窒素がドーパされた Cz ウェーハを IGBT 用ウェーハとして使用するにあたって要求される酸素濃度を表 5.5 に示す。従来構造ならびにスケーリング構造において、酸素濃度 $3.3 \times 10^{17} \text{ atoms cm}^{-3}$ 以下であれば酸素析出物、少数キャリアライフタイムならびにゲート酸化膜耐圧に関して問題なく使用可能であると言える。

表 5.5 窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶を従来構造ならびにスケーリング構造を持つ IGBT に使用するための酸素濃度閾値 (単位: $\times 10^{17}$ atoms cm^{-3}).

	判定基準	As-received	現行構造	スケーリング構造
酸素析出物	検出下限密度 以下	5.6	5.6	3.3
少数キャリア ライフタイム	5000 μs 以上	5.6	3.3	3.3
ゲート酸化膜 耐圧	アニール ウェーハ同等	5.6	5.6	5.6

5.5 結 論

窒素がドーピングされた Cz シリコン単結晶から製造されたウェーハを IGBT に使用するにあたり、従来ならびにスケーリング構造を持つ IGBT において要求される酸素濃度閾値を酸素析出、少数キャリアライフタイム、ゲート酸化膜耐圧の観点から明らかにした。

従来構造の IGBT 製造プロセスを想定した熱処理を施した場合では、酸素濃度 5.6×10^{17} atoms cm^{-3} のウェーハは赤外トモグラフィ法による評価で酸素析出物は検出されないものの、わずかなライフタイムの低下が見られた。これは赤外トモグラフィ法での検出下限密度以下の酸素析出物が熱処理後に生じているためと考えられる。一方で酸素濃度 3.3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の場合には酸素析出物も検出されずライフタイムも十分に高い値を示す。ゲート酸化膜耐圧は、いずれの酸素濃度においても劣化しないことが示された。

将来的な IGBT として、 $k=3$ のスケーリング構造を持つ IGBT の製造プロセスを想定した熱処理を施した場合では、酸素濃度 5.6×10^{17} atoms cm^{-3} で 10^9 cm^{-3} 台の高密度な酸素析出物が生じ、ライフタイムが大幅に低下した。酸素濃度 3.3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下のウェーハでは熱処理後においても酸素析出物は検出されず、ライフタイムも高い値を保持した。ゲート酸化膜耐圧はいずれの酸素濃度においても劣化しないことが示された。

以上のことから、酸素析出、少数キャリアライフタイムならびにゲート酸化膜耐圧の観点から、酸素濃度 3.3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の窒素がドーピングされた Cz シリコンウェーハは、従来ならびにスケーリング構造を持つ IGBT 用ウェーハ材料として好適であることが示された。

参考文献

- [1] M. Tanaka, I. Omura, "IGBT scaling principle toward CMOS compatible wafer processes," *Solid-State Electron.*, vol. 80, pp. 118–123, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.sse.2012.10.020.
- [2] 平本 俊郎, 大村 一郎, 「スケーリング IGBT が拓(ひら)くパワーエレクトロニクスの新しいパラダイム」, *応用物理*, vol. 86, no. 11, pp. 956–961, Nov. 2017, doi: 10.11470/oubutsu.86.11_956.
- [3] 更屋 拓哉, 平本 俊郎, 「新世代 Si-IGBT の開発～量産可能な両面ゲート IGBT の技術開発と性能向上への取り組み～」, *シリコンテクノロジー分科会第 238 回研究集会*, pp. 2–7, Aug. 2022.
- [4] 坂野 竜則, 「Si-IGBT のポテンシャルを伸ばすマルチゲート IGBT」, *シリコンテクノロジー分科会第 238 回研究集会*, pp. 8–12, Aug. 2022.
- [5] T. Saraya, K. Itou, T. Takakura, M. Fukui, S. Suzuki, K. Takeuchi, M. Tsukuda, Y. Numasawa, K. Satoh, T. Matsudai, W. Saito, K. Kakushima, T. Hoshii, K. Furukawa, M. Watanabe, N. Shigyo, K. Tsutsui, H. Iwai, A. Ogura, S. Nishizawa, I. Omura, T. Hiramoto, "Demonstration of 1200V Scaled IGBTs Driven by 5V Gate Voltage with Superiorly Low Switching Loss," in *Tech. Dig. Int. Electron. Devices Meeting*, San Francisco, CA, USA, 2018, Art no. 8614491, doi: 10.1109/IEDM.2018.8614491.
- [6] M. Kitagawa, I. Omura, S. Hasegawa, T. Inoue, A. Nakagawa, "A 4500 V Injection Enhanced Insulated Gate Bipolar Transistor (IEGT) Operating in a Mode Similar to a Thyristor," in *Tech. Dig. Int. Electron. Devices Meeting*, Washington, D.C., USA, 1993, pp. 679–682, doi: 10.1109/IEDM.1993.347221.
- [7] K. Seto, J. Takaishi, H. Imaki, M. Tanaka, M. Tsukuda, I. Omura, "Sub-micron Junction Termination for 1200V Class Devices toward CMOS Process Compatibility," in *Proc. 25th Int. Symp. Power Semicond. Devices ICs*, Ishikawa, Japan, 2013, pp. 281–284, doi: 10.1109/ISPSD.2013.6694441.
- [8] H. F. Wolf, "IMPURITIES IN SILICON," in *SILICON SEMICONDUCTOR DATA*, Oxford, UK: Oergamon Press Inc., 1969, pp. 133–210.
- [9] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, "Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, no. 7, pp. 975–979, Jul. 1973, doi: 10.1149/1.2403610.
- [10] S. Umeno, Y. Yanase, M. Hourai, M. Sano, Y. Shida, H. Tsuya, "Dependence of grown-in defect behavior on oxygen concentration in Czochralski silicon crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10, pp. 5725–5730, doi: 10.1143/jjap.38.5725.
- [11] T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue, M. Watanabe, "Determination of Conversion Factor for Infrared Measurement of Oxygen in Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 1707–1713, Jul. 1985, doi: 10.1149/1.2114196.

- [12] K. Yamabe , K. Taniguchi, "Time-Dependent Dielectric Breakdown of Thin Thermally Grown SiO₂ Films," vol. 32, no. 2, pp. 423–428, Feb. 1985, doi: 10.1109/T-ED.1985.21958.
- [13] Y. Satoh, T. Shiota, Y. Murakami, T. Shingyouji , H. Furuya, "Degradation of dielectric breakdown field of thermal SiO₂ films due to structural defects in Czochralski silicon substrates," J. Appl. Phys., vol. 79, no. 10, pp. 7944–7957, May 1996, doi: 10.1063/1.362344.

第六章

総括

本研究は、窒素がドーピングされた低酸素濃度の Cz シリコン単結晶の大口径 IGBT 用ウェーハ材料としての適用可能性を検証することを大目的として行われた。第二、三章は、IGBT 用ウェーハに要求される As-grown 欠陥フリーかつ酸素析出物フリーを満たす単結晶インゴットの育成技術を確認するために、窒素ドーピングによる As-grown 欠陥形成挙動ならびに酸素析出挙動の酸素濃度依存性を調べ、上記要求品質を満たす酸素濃度ならびに窒素濃度を明確にした。さらに欠陥形成モデルを検証し、大口径 IGBT 用ウェーハの製造技術の確立に寄与した。第四、五章は、窒素がドーピングされた Cz 結晶特性を評価するため、窒素に起因すると考えられている熱処理誘起欠陥の形成挙動、ならびに酸素析出、少数キャリアライフタイム、ゲート酸化膜耐圧特性の観点から結晶特性を評価し、これまで IGBT 用ウェーハとして使用されてきた FZ ウェーハならびに Cz アニールウェーハと同等の品質を示すことを確認した。以下に本研究の総括を記す。

窒素をドーピングすることによる As-grown 欠陥抑制効果の酸素濃度依存性

窒素がドーピングされた Cz 結晶中の As-grown 欠陥がフリーとなる v/G の範囲は、結晶中の酸素濃度が低下するにつれて拡大することを示した。さらに、点欠陥シミュレーションと実験結果の対比から、酸素濃度が低下するにつれてポイドが生じる時の相対空孔過飽和度が増大することを明らかにした。この現象について、熱力学的な観点から考察を行った。これまでの知見で、窒素をドーピングすることによる As-grown 欠陥抑制効果は、結晶中の窒素がポイドの元となる空孔と複合体を形成することによってポイドを形成できるフリーな空孔の濃度が減少するために生じることが知られている。加えて本研究により、以下の現象が起きていることが示唆された。まず高酸素濃度では窒素は酸素と優先的に結合し、窒素-酸素複合体が優勢となる。一方で低酸素濃度では窒素-空孔複合体が優勢となる。酸素濃度が低下するほど空孔と結合する窒素の割合が増加するため、酸素濃度が低下するほど As-grown 欠陥抑制効果が増大する。IGBT 用ウェーハのような低酸素濃度が要求されるものについて、酸素濃度が低下するほど As-grown 欠陥フリーとなる v/G のプロセスウィン

ドウが拡大するため、ウェーハ製造の観点から窒素ドープ Cz 結晶は IGBT 用材料として好適であることが示された。

窒素をドープすることによる酸素析出挙動の酸素濃度依存性

窒素がドープされた Cz 結晶に熱処理を施すと酸素析出が促進されることは知られているが、結晶中の酸素濃度を 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下にすることによって窒素がドープされていても酸素析出物が顕在化しなくなることを確認した。この現象について、熱力学的な観点から結晶育成中の潜在核の成長挙動をシミュレーションすることでモデルの提案を行った。そのモデルは以下のようである。低酸素濃度であれば潜在核が生じたとしても結晶育成中に酸素析出核として成長を開始する温度が低い。その温度帯においては酸素原子の拡散速度は極めて低く、As-grown 状態に内包する酸素析出核は小さいものとなっている。その結果、熱処理時に酸素析出物として成長可能な臨界半径に到達できず、熱処理を施したとしても顕在化しなかったと推定した。酸素濃度が 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下の窒素がドープされた Cz 結晶は大口徑 IGBT 用ウェーハ材料の要求品質の 1 つである酸素析出物フリーを満たすため、ウェーハ材料の有望な候補である。

窒素に起因する熱処理誘起欠陥挙動

窒素がドープされた Cz 結晶に $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理を施し、窒素-空孔の複合体に起因すると考えられている熱処理誘起欠陥の形成挙動を DLTS 法により評価した。窒素濃度が 2.5×10^{14} atoms cm^{-3} 以下では熱処理誘起欠陥は検出されなかった。窒素濃度が 3.5×10^{14} atoms cm^{-3} 以上では DLTS により深い準位が検出されたが、その濃度は $10^8 \sim 10^9$ cm^{-3} と文献で報告されている FZ 結晶のそれ ($10^{12} \sim 10^{13}$ cm^{-3}) と比較して極めて低い。また、熱処理後の Cz 結晶と FZ 結晶の少数キャリアライフタイムを QSSPC 法により評価した結果、Cz 結晶は熱処理後においても十分に高い値を示しているのに対し、FZ 結晶は大幅にライフタイム値が低下していることが示された。この現象を理解するために 2 つのモデルを提案した。いずれのモデルも、Cz 結晶は FZ 結晶と比較して高濃度 ($\sim 10^{17}$ cm^{-3}) の酸素原子を含むために、空孔と酸素の結合が優先されることで窒素と空孔の複合体の形成が阻害され、FZ 結晶と比較して熱処理誘起欠陥が低密度に留まることをベースとしている。Cz 結晶は FZ 結晶と比較して $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理を施したときに熱処理誘起欠陥の影響が軽微であるため、IGBT 用ウェーハ材料としてアドバンテージがあることが示された。

窒素がドープされた Cz ウェーハの熱処理後の特性

現行ならびに将来的な IGBT の開発傾向からウェーハに施される熱処理を推定し、現行ならびに将来的な IGBT プロセスを想定した熱処理後のウェーハ特性(酸素析出、少数キ

キャリアライフタイム, ゲート酸化膜耐圧)を評価した。いずれの熱処理の場合も, 酸素濃度が 3.3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下であれば酸素析出物は検出されず, ライフタイムも高い値を維持することが示された。ゲート酸化膜耐圧は酸素濃度 5.6×10^{17} atoms cm^{-3} 以下であれば十分な耐圧を示した。窒素がドーピングされた Cz 結晶を IGBT 用ウェーハ材料として使用するにあたっての酸素濃度閾値を明らかにした。

以上, 大口径 IGBT 用ウェーハ材料の候補として窒素がドーピングされた Cz 結晶を想定し, 要求される結晶仕様を確定した(酸素濃度: 3×10^{17} atoms cm^{-3} 以下, 窒素濃度: $1 \sim 2 \times 10^{14}$ atoms cm^{-3})。さらに, As-grown 欠陥ならびに酸素析出モデルと結晶特性について研究した。本研究の結果は, 大口径 IGBT 用ウェーハ材料としての窒素がドーピングされた低酸素濃度の Cz 結晶の良好な IGBT 適正を示すものであり, 世界的に望まれている大口径 IGBT 用ウェーハの実現に寄与するものである。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、主査をお引き受け下さり、論文の作成に懇切なご指導を賜りました九州大学応用力学研究所・西澤伸一教授に心より感謝致します。さらに、副査をお引き受け下さり、有益な助言を与えて下さった九州大学応用力学研究所・齋藤涉教授、東北大学未来科学技術共同研究センター・柿本浩一教授に感謝致します。

本研究は株式会社 SUMCO 技術本部において行われたもので、本論文を作成する機会を頂き、懇切にご指導とご激励を頂いた降屋久常勤顧問、池田直紀常務執行役員、浅山栄一部長、細井健彦部長、原田和浩担当部長、高瀬伸光担当部長、中村剛課長に厚くお礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり、長きに渡りご指導とご協力を頂きました宝来正隆シニア技術主幹、鳥越和尚課長に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、ご援助、ご協力を頂きました方々、すなわち単結晶育成実験ならびにその評価に関しては鈴木洋二課長補佐、伝導伝熱計算ならびに自己点欠陥濃度シミュレーションに関しては末若良太担当課長、ウェーハ評価ならびにデータの解釈に関しては佐俣秀一シニア技術主幹、三次伯知担当課長、江里口和隆課長補佐、府瀬川和宏氏に厚くお礼申し上げます。また、本研究を行うにあたりご協力を頂きました関係各位に心から感謝致します。

最後に、研究の支えとなってくれた妻と子供たちに感謝します。