

平成 30 年 9 月 11 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390055

研究課題名(和文) 急冷凍結法と低温超音波計測を用いたシリコン結晶の原子空孔形成エネルギー決定の研究

研究課題名(英文) Determination of formation energy of single vacancy in silicon by means of rapid quenching of high-temperature thermal equilibrium

研究代表者

金田 寛 (Kaneta, Hiroshi)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・特任教授

研究者番号：30418131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンウェーハに対して高温熱処理を施し、ウェーハ中の単原子空孔濃度が熱平衡濃度に達している状態を実現した。この高温熱平衡状態からウェーハを急冷凍結した。急冷ウェーハに対し、低温超音波計測の方法によって、低温における弾性定数C44のソフト化の振る舞いを計測した。計測されたソフト化のデータから単原子空孔濃度の絶対値を決定した。この値を用いて、単原子空孔の形成エネルギーの評価を試みた。得られた形成エネルギーの値は従来の常識的な値よりは小さめであったが、その不一致の理由を明確にすることができた。この点を改善すれば、本実験方法の延長線上で、単原子空孔の形成エネルギーを正確に決められる見通しが付いた。

研究成果の概要(英文)：The silicon wafers were annealed at high-temperatures, to successfully realize the thermal equilibrium of defects in the silicon wafers. The wafers were then quenched. The concentrations of the quenched-in vacancies were determined by means of the low-temperature ultrasonic measurement for the softening of the elastic constant C44. By applying our theory of low-temperature elastic softening to the measured softening, we determined the concentration of quenched-in vacancies. Using these values, we evaluated the formation energy of the vacancy. The obtained value for the formation energy was smaller than expected from the conventional knowledge. We however clarified the reason for the disagreement: imperfect quenching with insufficient cooling rate and neglect of the out-diffusion of the vacancies. We conclude that our experimental approach will allow us to derive the accurate value of the vacancy's formation energy, if these inappropriate procedures in the experiment will be corrected.

研究分野：半導体材料科学

キーワード：シリコン 原子空孔 形成エネルギー

1. 研究開始当初の背景

1990年頃までは、デバイス製造用の高品質シリコン結晶が原子空孔を含むという考えは、デバイス製造で遭遇する様々な問題を解釈するための仮説にすぎなかった。1994年に、高品質シリコン結晶が図1に示されたボイド欠陥を含むことが明らかになる。

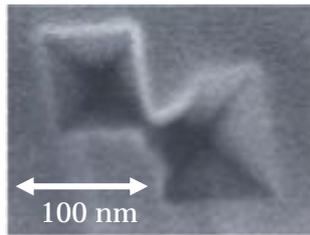


図1. シリコンウェーハ表面に露出したボイド欠陥。COPともよばれる。

ボイド欠陥は、結晶育成中に図2に示した単原子空孔が集合してできたものであるとの理解から、それまでに様々な結晶特性を説明するために仮説的に導入してきた単原子空孔の概念は現実存在する欠陥として広く認識されるに至った。

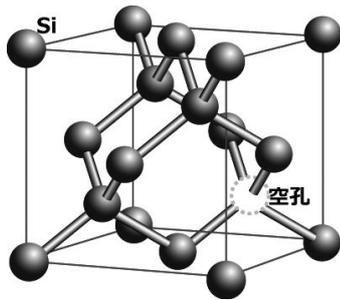


図2. シリコン結晶格子の原子空孔の模式図。

そして、我々の最近の研究によって、単原子空孔が図3に示した低温における弾性定数の減少(ソフト化)として観測されることがわかり([1])、単原子空孔の電子状態が解明され([2],[3])、単原子空孔濃度の絶対値測定が可能となった([4])。

微細化デバイスを主製品とする半導体産業の観点からは、デバイスの微細化スケールが20nmに到達するこの頃には、空洞欠陥(ボイド)より更にひと桁小さな原子空孔集合体が今後のデバイス開発にとって致命的な障害になると懸念され、世界の大手デバイスメーカーとウェーハメーカーでは、企業の存続をかけて原子空孔制御技術の確立に取り組んでいた。

特に、ウェーハのプロセス特性を制御する

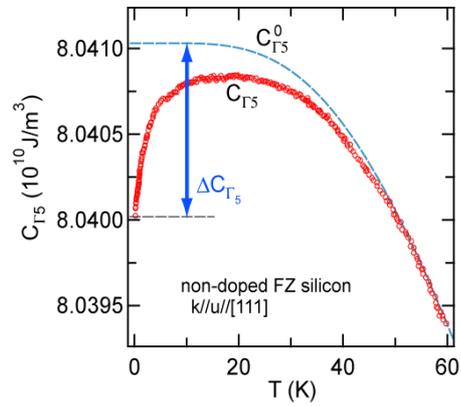


図3. 低温領域における弾性定数のソフト化。図中の原子空孔を含まないシリコン結晶の弾性定数 $C_{r^0}(T)$ と原子空孔を含む場合の弾性定数 $C_r(T)$ の低温における差をソフト化量と呼び、 $\Delta C_r(T)$ で表す

目的で意図的にドーピングする酸素、窒素、炭素などによる材料機能の発現が単原子空孔の存在(濃度)によって著しく影響されることが明らかとなり、原子空孔の評価と制御はデバイス製造にとって必須の技術となっていた。特に、最近の微細LSIデバイスやパワーデバイスの製造に用いられる高品質シリコンウェーハでは、高精度の原子空孔制御技術が求められている。

しかし、このような技術開発にとって最も基本的かつ重要となる熱平衡原子空孔濃度や単原子空孔の形成エネルギーといった物性量の信頼できる実験値が未だに得られていなかった。

高品質シリコン結晶の微量な原子空孔を直接的な物理計測によってとらえることが可能となったのは、本研究で採用する低温超音波計測法が世界初である。それ以前には、“デバイス製造用シリコン結晶の低濃度原子空孔”に対する実験データは少なく、数値自身も実験手法によって大きくばらついていた。中でも、デバイス製造技術にとって重要となる原子空孔の形成エネルギーや高温での熱平衡濃度を実験的に求めるという問題はほとんど未解決のまま残されていた。

シリコン結晶の原子空孔は、1970年代から80年代にかけて、主に米国において基礎研究の立場から、電子線を照射して高濃度に作りだした原子空孔などを含むシリコン結晶に対して、電子常磁性共鳴法やDLTS法などによって、その電子状態や原子構造(対称性)が明らかにされた。しかし、電子線照射されたシリコン結晶に含まれる原子空孔はおおよそ 10^{18} 個/cm³ という非常に高濃度であり、それより更に高濃度の複空孔や空孔、酸素複合体なども含まれている。そのため、このような実験から得られた知見は、半導体製造用の高純度シリコン結晶を対象とした欠陥制御技術の開発基盤にはなりえなかった。

2. 研究の目的

原子空孔の形成エネルギーを決定することが本研究の目的であるが、これを達成するまでの道のりにはいくつかの大きな課題があり、それぞれが、本研究目的達成のマイルストーンとなる。それらは次のように設定される。

【目的1】高純度アルゴンガス中で、1000-1350 の範囲の幾つかの温度についてランプ加熱を施すことによって、シリコンウェーハ中の単原子空孔濃度が熱平衡値に到達している状態を実現する。【目的2】その時点でランプ加熱を停止し、ウェーハを急冷することによって、各温度について平衡単原子空孔が凍結されたシリコンウェーハ試料を作成する。【目的3】これらのウェーハ試料に対して、低温超音波計測法を用いて弾性定数 C_{44} の温度変化（ソフト化）を 20-30 mK の低温まで計測し、その結果とソフト化の理論式との比較から熱平衡原子空孔の濃度を各温度について決定する。【目的4】各温度に対して得られた熱平衡原子空孔濃度をアレニウス則で整理することによって、原子空孔の形成エネルギーを決定する。

3. 研究の方法

研究方法の概要としては、以下のとおりとなる。

まず、本研究で必要とする高温熱平衡原子空孔の実現と急冷凍結の実施には、シリコンウェーハメーカー（グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社）が保有するランプ加熱・急冷装置を利用した。

結晶試料としては、高性能ランプ加熱・急冷装置が適用可能であるデバイス製造用の直径 300mm ウェーハを用いるため、ウェーハ表面の方位は<001>に限られ、厚さも 775 μm であるため、超音波測定としては、<001>方向に伝搬する 100 200 MHz の高周波超音波を用いる。横波超音波測定用の LiNbO_3 トランスデューサをウェーハ両面の対向位置に接着し、図 3 のような弾性定数 C_{44} の温度変化を測定した。

図 3 のような単原子空孔による弾性定数の温度変化（ソフト化）は、次の理論式で表せる。

$$C_r(T) = C_r^0 - [2/3 k_B (T - \theta)] g r^2 N \quad (1)$$

この式を実験データにフィットすることから、 C_r^0 、 θ 、 $g r^2 N$ の数値が求まる。ここで、添字 r はシリコン結晶点群 O_h の既約表現 (T_{2g} , E_g , A_{1g}) を表す。 $g r$ は単原子空孔に局在した電子軌道の四極子と歪の間の結合定数であり、 N が単原子空孔の濃度である。 k_B はボルツマン定数である。

上述のように理論式(1)を図 3 のようなソフト化のプロットにフィットすることによ

って $g r^2 N$ の数値までは求めることができる。更に、最新の我々の研究（参考文献[4]）によって、弾性定数 C_{T2g} ($=C_{44}$) については、 $g_{T2g} = (2.8 \pm 0.2) \times 10^5$ であることが実験的に求められている。この数値を使えば、弾性定数 $C_{44}(T)$ のソフト化を低温超音波法で測定し、そのデータに理論式(1)を当てはめて $g_{T2g}^2 N$ の数値を定めれば、単原子空孔濃度 N の値を実験的に決定することができる。

各温度について測定された熱平衡原子空孔濃度を図 4 のようにアレニウス則で整理することによって、原子空孔の形成エネルギーを決定する。

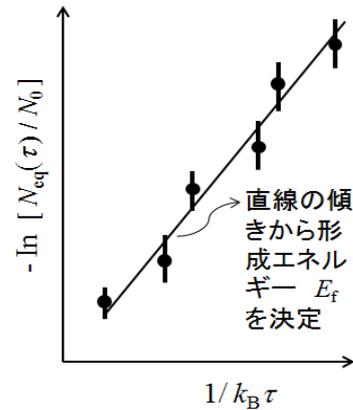


図 4. 低温ソフト化の実験プロットから原子空孔の形成エネルギーを求める解析方法の模式図。 k_B はボルツマン定数。縦軸の $N_{eq}(\tau)$ は、温度 τ における熱平衡単原子空孔濃度を表す。

4. 研究成果

ボロン添加で比抵抗が 10-20 Ωcm であり、酸素濃度が 10 ppm である直径 300mm のシリコンウェーハに、酸素雰囲気中で 30 秒間の高温熱処理を施し、そこから 120 /s の速度で急冷した。高温熱処理の温度は 1350 と 1200 の 2 種類とした。これらのウェーハについて観測された弾性定数 C_{44} のソフト化を図 5 と図 6 に示す。図には、理論曲線フィットと、その結果得られた単原子空孔濃度 N の数値を書いている。

1350 の場合の単原子空孔濃度 ($6.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) が 1200 の場合のそれ ($2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) より高いのは、これらの温度における熱平衡単原子空孔濃度の違いを捉えたものと考えられる。これら二つの温度における単原子空孔濃度の比、すなわち $N(1350) / N(1200)$ の値は約 2.5 である。仮に、単原子空孔の形成エネルギーが 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV であると仮定した場合についてこの比の値を理論的に算出すると、それぞれ、2.1, 4.3, 8.7, 18 となる。これらと上記の実験値 $N(1350) / N(1200) \cong 2.5$ を比較すると、単原子空孔の形成エネルギーは約 1 eV から 2 eV の間くらいと見積もられる。

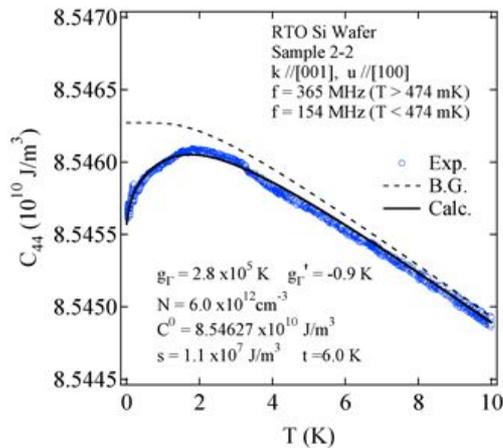


図 5. 高温熱処理温度が 1350 のウェーハで観測された弾性定数 C_{44} のソフト化(青プロット). 実線は理論曲線, 破線は空孔が無い場合のベースラインを示す.

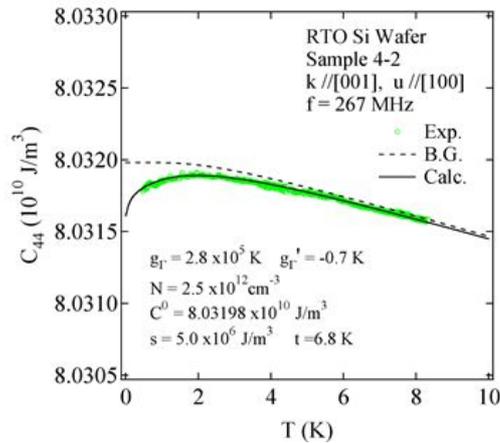


図 6. 高温熱処理温度が 1200 のウェーハで観測された弾性定数 C_{44} のソフト化(緑プロット). 実線は理論曲線, 破線は空孔が無い場合のベースラインを示す.

この値は, これまでに提唱されている多くの数値と比べて, 明らかに小さすぎる.

この不一致の原因としては主に二つの理由によると考えられる. 一つは, 1350 の熱処理から急冷する速度がまだ十分ではないことである. 1350 の熱平衡状態にあった単空孔が, 急冷の過程で, 複合体化(凝集)したり, あるいは他の不純物や欠陥と複合欠陥を作ったために熱平衡状態にあった単空孔の一部しか凍結できていないと考えられる. もう一つの理由は, 上記の 1350 処理のウェーハでは, 熱処理の最中に表層領域の単空孔が外部に抜け出ていってしまっている(外方拡散している)ために, 実効的な単空孔の体積濃度が低く評価されている(測定されている)ことが考えられる.

しかし, 上で求めた実験値 $N(1350)$ /

$N(1200) \cong 2.5$ は, 現実から乖離しているほどの値ではない.むしろ, 急冷速度の増大と表層領域の外方拡散の効果に対する補正を行うことによって, より正確な単空孔の形成エネルギーを求めることが可能であることを示唆している.

上記の事から, 単空孔の形成エネルギー決定のために本研究で採用した高温熱平衡状態の急冷凍結方法は方針としては適切であったと言える.

参考文献

- [1] T. Goto, H. Yamada-Kaneta, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 044602 (2006).
- [2] S. Baba, H. Yamada-Kaneta, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 094601 (2011).
- [3] S. Baba, Hiroshi Yamada-Kaneta, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 084604 (2012).
- [4] K. Okabe, Hiroshi Yamada-Kaneta, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 12604 (2013).

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)うち, 国際会議招待講演 1 件

1. 金田寛, 根本祐一, 赤津光洋, 三本啓輔, “急冷凍結したシリコンウェーハ中の高温熱平衡原子空孔の低温超音波法による濃度測定”, 2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 18p-D103-14.
2. Yuichi Nemoto, Mitsuhiro Akatsu, Keisuke Mitsumoto, Terutaka Goto, Hiroshi Yamada-Kaneta, Yuji Furumura, Hiroyuki Saito, Kazuhiro Kashima, Yoshihiko Saito, “Observation of vacancy orbital in silicon crystals using low-temperature ultrasonic measurements”, 29th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-29), Matsue, Japan, 31 July-4 August, 2017. (国際会議招待講演)
3. K. Mitsumoto, M. Akatsu, S. Baba, R. Takasu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Furumura, H. Saito, K. Kashima, Y. Saito, “Observation of Vacancy in Crystalline Silicon by Surface Acoustic Wave Measurement”, BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016, March 4-6, 2016, Singapore. (国際会議)
4. 木村駿生, 岡部和樹, 赤津光洋, 馬場正太郎, 三本啓輔, 根本祐一, 金田寛, 後藤輝孝, 斉藤広幸, 鹿島一日兒, 斉藤芳彦, “超音波計測によるボロン添加 CZ シ

リコンの原子空孔濃度の決定”,物理学会
新潟支部第44回例会 2015.12.05.

5.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 1 件)

名称：CZ 法による Si 単結晶インゴットの
製造方法
発明者：後藤輝孝，根本祐一，金田寛，宝来
正隆
権利者：国立大学法人新潟大学
種類：外国登録特許(ドイツ，英国，イタリア)
番号：EP 1997940
取得年月日：2015 年 8 月 19 日
国内外の別：外国(ドイツ，英国，イタリア)
PCT 出願番号：PCT/JP2007/054619

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金田 寛 (KANETA, Hiroshi)
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・
特任教授
研究者番号：30418131

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

根本 祐一 (NEMOTO, Yuichi)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号：10303174

連携研究者

後藤 輝孝 (GOTO, Terutaka)
新潟大学・フェロー
研究者番号：60134053

(4) 研究協力者

()