

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 31日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560012

研究課題名（和文）低温超音波計測によるシリコン結晶の原子空孔濃度絶対値測定の研究

研究課題名（英文）Determination of absolute value of vacancy concentration for silicon crystal using low-temperature ultrasonic measurement

研究代表者

金田 寛 (KANETA HIROSHI)

新潟大学超域学術院・教授

研究者番号：30418131

研究成果の概要（和文）：

現状の大学の実験室レベルの環境と設備においては、外部汚染を防止したうえでの熱処理によって熱平衡原子空孔を実現することや、熱処理後に十分な速度で熱平衡原子空孔を急冷凍結することは困難であるという結論に足した。そこで、十分な速度での試料急冷を実現するために、現状ブロック状試料の代わりに通常のデバイス製造用 300mm ウェーハから切り出された厚さの薄い試料でも超音波測定ができるような条件を見出した。それは、これまで測定していた $C_{L[111]}$ という弾性定数ではなく、 C_{11} という弾性定数を測定することによる。このように、試料として普通のデバイス製造用ウェーハが使えるようにできたことで、今後の実験においては、実験環境の清浄度や試料の加熱、速やかな冷却などが実現できる半導体製造用のプロセス装置(RTA 装置: Rapid Thermal Annealer) が使えるようになった。今後の実験、同じ方針(実験原理)を維持しつつも、半導体ウェーハメーカーと協力しながら、RTA 装置によって、熱平衡原子空孔を凍結させた試料を作成する事を計画している。

研究成果の概要（英文）：

Regarding the sample preparation in this study performed by the annealing furnace in the laboratory of university-level cleanness, we have found the following two problems: (1) The cleanness of the laboratory is totally inadequate in order to anneal well-cleaned samples in the contamination-free ambient. (2) The cooling (quenching) speed is insufficient to freeze the vacancies which are in thermal equilibrium in the annealing. We have found that the best way to resolve these problems is to prepare the samples by using the apparatuses and facilities in silicon wafer manufacturing company. The level of the cleanness of the apparatus and the clean room is far higher than that of those in the university. The quenching with sufficiently high speed can also be realized by the rapid thermal annealer (RTA) adopted in silicon wafer manufacturing. In this case however, we have to deal with the silicon wafers of surface orientation $\langle 001 \rangle$ and the thickness thinner than 0.8 mm, instead of the block-shaped samples we first considered for the experiment. In this case, we also have to totally change the regular condition of the ultrasonic measurement into a special one, where we measure the elastic constant C_{11} by using the longitudinal sound wave propagating along $\langle 001 \rangle$ direction through the very thin sample (wafer). We have shown that this method of measurement for the elastic softening is possible. Sample preparation using the RTA in silicon wafer manufacturer is now in progress.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000

2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：シリコン・原子空孔・絶対濃度・超音波

1. 研究開始当初の背景

デバイス製造用につくられた高純度シリコン結晶にごく微量含まれる孤立単原子空孔(原子空孔)は、シリコン結晶のデバイスプロセス特性を大きく左右するため重要視されてきたが、その濃度を物理的な手法で直接測定する方法はこれまでに見出されていない。シリコン結晶に対して超音波計測法によって観測される低温弾性ソフト化の大きさ ΔC は原子空孔の濃度[V]に比例することがわかっている。

2. 研究の目的

この比例定数 χ の値を定められれば、測定されたソフト化の大きさから原子空孔濃度の値を $[V]=\chi\Delta C$ として求める事ができる。この原子空孔の濃度の絶対値[V]をソフト化の大きさ ΔC を計ることによって求め方法を確立するのが本研究の目的である。

3. 研究の方法と結果

この実験を成功させるためには、できるだけ高い温度 T の熱平衡原子空孔を実現し、それを急冷凍結する必要がある。このために、本研究では一辺の長さが2-3mmの比較的小さなブロック状試料を採用した。熱処理には、炉内雰囲気(アルゴンガス)が外界から遮断されるような工夫が施された密閉式の横型電気炉を用いた。炉の加熱部に、高純度石英で作られた試料台とそれに載せられた試料が置かれて加熱され、それらを引き出し棒によって手で迅速に冷却ゾーンまで抜き出すという方法で急冷した。熱処理温度としては、1240℃、1160℃と1100の場合を試みた。

試料の熱処理実験を始めてすぐに、熱処理によって試料表面に酸化膜が成長してしまうことが判明した。電気炉自体の密閉性と高温部材の純度は他の環境(ユーティリティの整ったデバイスメーカーのクリーンルーム)で使った場合から検証できているので、ガスの純度が低いとか、電気炉のガス配管のつなぎ込みに原因があるものと断定した。これを大学の実験室という状況において解決するのは無理があるため、シリコン試料の石英アンブルにいて、状態純度アルゴンガス置換を

しながら封じ切るという方法をとった。それでも、高い温度の熱処理では数ナノメートルの膜厚の酸化膜が成長した。また、同時にモニター用として同じ状況で熱処理したシリコンウェーハが鉄で汚染されていることが判明した。これも、大学の実験室と言う開放型の環境で処理していることによる限界であると思われた。

急冷処理も、試料の引きだし速度を変えながら検証した。現状で可能な最大の引き出し速度と、それより幾分遅い引き出し速度について急冷状態をソフト化の大きさから調べた結果、最大の引き出し速度でも未だ原子空孔濃度は飽和しておらず(凍結しきれておらず)、冷却速度が不十分であることが分かった。これは、試料がブロック状であることと、試料台や試料引き出し棒の熱容量が大きいことのため、冷却ゾーンでの自然冷却が遅いためであると考えられる。

4. 結論と研究成果

結果として、現状の実験装置環境と熱処理条件では、外部汚染を防止したうえで熱処理し、それを急冷凍結することは困難であるという結論に達した。そこで、より本質的かつ合理的である試料急冷を実現するために、現状ブロック状試料から通常のデバイス製造用300mmウェーハから切り出した厚さの薄い試料でも超音波測定ができるような条件を見出した。それは、これまで測定していた $C_{L(111)}$ という弾性定数ではなく、 C_{11} という弾性定数を測定ができるようにしたことによる。このように、試料として普通のデバイス製造用ウェーハが使えるようにできたことで、高温加熱と速やかな冷却を実現できる半導体ウェーハ製造用のプロセス装置(RTA装置: Rapid Thermal Annealer)がフルに使えるようになった。今後の実験では、同じ方針(実験原理)を維持しつつも、半導体ウェーハメーカーと協力しながら、RTA装置によって、熱平衡原子空孔を凍結させた試料を作成する事を計画している。

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5件)

1. Baba, T. Goto, Y. Nagai, M. Mitsumoto, M. Akatsu, H. Watanabe, K. Mitsumoto, T. Ogawa, Y. Nemoto, and H. Yamada-Kaneta, "Quadrupole Effects of Vacancy Orbital in Boron-Doped Silicon", J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 094601. 査読有
 2. H. Ono and H. Yamada-Kaneta, "Second Harmonic Vibrational Mode of Substitutional Carbon in Cast-Grown Multicrystalline Silicon", Appl. Phys. Express 4 (2011) 051401. 査読有
 3. H. Yamada-Kaneta, S. Baba, Y. Nagai, M. Akatsu, K. Mitsumoto, T. Yanase, K. Okabe, Y. Ono, Y. Nemoto, T. Goto, "Practical method and physics of evaluation for vacancy concentration of silicon crystals by means of low-temperature elastic softening", ECS Transactions 33 (11) (2010) 63-72. 査読有
 4. 【招待講演】 H. Yamada-Kaneta, S. Baba, Y. Nagai, M. Akatsu, K. Mitsumoto, T. Yanase, K. Okabe, Y. Ono, Y. Nemoto, T. Goto, "Practical method and physics of evaluation for vacancy concentration of silicon crystals by means of low-temperature elastic softening", 218th ECS Fall Meeting October 10-15, 2010, Las Vegas, NV, USA.
 5. Ultrasonic Study of Vacancy in Single Crystal Silicon at Low Temperatures, M. Akatsu, T. Goto, H. Yamada-Kaneta, H. Watanabe, Y. Nemoto, K. Mitsumoto, S. Baba, Y. Nagai, S. Nakamura, J. Phys. Conf. Series 150 (2009) 042002 1-4. 査読有
- 〔学会発表〕(計8件)
1. 「ボロン添加シリコンの原子空孔軌道と横波弾性定数 C44 の異方的な磁場依存性」
馬場正太郎, 赤津光洋, 三本啓輔, 小松悟, 堀江邦彦, 根本祐一, 金田寛 A, 後藤輝孝
日本物理学会 2011 年秋季大会
2011 年 9 月 21 日(水)~24 日(土) 富山大学五福キャンパス
 2. 「第一原理分子動力学法によるシリコン原子空孔の電子状態解析」
小川貴史, 鶴田健二, 家富洋, 根本祐一, 金田寛, 後藤輝孝
第 24 回分子シミュレーション討論会 (2010/11/25, 福井県民ホール)
 3. 「低温超音波計測によるボロン添加シリコ

ン中の原子空孔観測」

- 小松悟, 馬場正太郎, 赤津光洋, 三本啓輔, 小川貴史, 根本祐一, 金田寛, 後藤輝孝
第 6 回シリコンフォーラム岡山会議
2010 年 11 月 14 日~11 月 17 日
4. 「Electric quadrupole effects of vacancy orbital in boron-doped silicon」
S. Baba, Y. Nagai, M. Akatsu, S. Komatsu, K. Mitsumoto, T. Ogawa, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, T. Goto
第 6 回シリコンフォーラム岡山会議
2010 年 11 月 14 日~11 月 17 日
 5. Practical evaluation of vacancy concentration in silicon crystals and wafers by ultrasonic measurements with organic P(VDF/TrFE) transducers
K. Okabe, K. Mitsumoto, T. Yanase, M. Akatsu, S. Baba, S. Komatsu, Y. Ono, Y. Nemoto, H. Y. Kaneta, T. Goto
第 6 回シリコンフォーラム岡山会議
2010 年 11 月 14 日~11 月 17 日
 6. Ab-initio evaluation of quadrupole moment associated with silicon mono-vacancy (シリコン単原子空孔における電気四極子の第一原理的評価)
Takafumi Ogawa, Kenji Tsuruta, Hiroshi Iyetomi, Yuichi Nemoto, Hiroshi Yamada-Kaneta, Terutaka Goto
第 6 回シリコンフォーラム岡山会議
2010 年 11 月 14 日~11 月 17 日
 7. 「DFT 計算によるシリコン単原子空孔の局在電子軌道の解析」
小川貴史, 鶴田健二, 家富洋, 根本祐一, 金田寛, 後藤輝孝
日本物理学会 秋季大会
2010 年 9 月 23 日~26 日大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
 8. 第 71 回応用物理学会学術講演会
「第一原理計算によるシリコン単原子空孔の局在電子状態」
小川貴史, 鶴田健二, 家富洋, 根本祐一, 金田寛, 後藤輝孝
(2010/9/16, 長崎大学文教キャンパス)
- 〔図書〕(計0件)
- 〔産業財産権〕
○出願状況 (計3件)
- 名称: シリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造し

たシリコンウェーハ

発明者：後藤輝孝、金田寛、根本祐一、赤津光洋

権利者：国立大学法人 新潟大学

種類：特許

番号：特願 2010-529866（日本）、PCT/JP2010/063967（PCT）、第 99129214（台湾）

出願年月日：平成 22 年 8 月 19 日（2010. 8. 19）（PCT）、平成 22 年 8 月 31 日（2010. 8. 31）（台湾）

国内外の別：日本、PTC、台湾

○取得状況（計 3 件）

名称：シリコンウェーハ中に存在する原子空孔の定量評価装置および方法

発明者：後藤輝孝、根本祐一、金田寛、宝未正隆

権利者：国立大学法人 新潟大学、株式会社 SUMCO

種類：特許

番号：米国出願 登録番号：8037761 韓国出願 登録番号：10-1048637

取得年月日：米国 平成 23 年 10 月 18 日（2011. 10. 18）、韓国 平成 23 年 7 月 6 日（2011. 7. 6）

国内外の別：国外

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、宝未正隆

権利者：国立大学法人 新潟大学、株式会社 SUMCO

種類：特許

番号：韓国出願 登録番号：10-1032593

取得年月日：韓国 平成 23 年 4 月 26 日（2011. 4. 26）

国内外の別：国外

〔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)

新潟大学・超域学術院・教授

研究者番号：30418131

(2) 連携研究者

後藤輝孝 (GOTO TERUTAKA)

新潟大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：60134053

(2) 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