

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：25301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390069

研究課題名(和文) 450 mm直径Si単結晶育成における点欠陥の精密制御に関する基礎研究

研究課題名(英文) Basic research for precise control of intrinsic point defects in 450 mm diameter silicon crystal growth

研究代表者

末岡 浩治 (Sueoka, Koji)

岡山県立大学・情報工学部・教授

研究者番号：30364095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：450 mm直径の無欠陥Si単結晶の実現に貢献することを目的として、これまで無視されていた熱応力が点欠陥に与える影響について第一原理計算を行った。点欠陥の形成エンタルピーと形成エントロピーを計算し、それらの結果から無欠陥条件に対応するVoronkovの臨界(v/G)値を推定したところ、現実の応力状態に近い平面圧縮応力を仮定した計算値は実験値と見事に一致し、20 MPa程度の熱圧縮応力により無欠陥Si結晶は原子空孔優勢に傾くことがわかった。さらに、450 mm直径の無欠陥Si結晶を達成する結晶育成条件を明示するとともに、熱応力効果を含む結晶成長シミュレータを開発する成果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to contribute the mass-production of 450 mm diameter defect-free Si crystals, the impact of thermal stresses on the intrinsic point defect behaviors was evaluated with first principles calculation. The accurate prediction of so-called Voronkov (v/G)crit with the calculated formation enthalpies and entropies of point defects showed that the calculated plane stress dependence is in excellent agreement with the published experimental values. The compressive thermal stresses around 20 MPa shift the Si crystal more vacancy-rich. Furthermore, the window for defect-free Si on the thermal stress was given. The computer simulator for intrinsic point defects and grown-in defects during Si crystal growth was developed.

研究分野：半導体結晶工学

キーワード：シリコン単結晶 点欠陥 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

集積回路用基板として、300 mm 直径の半導体 Si ウェーハが実用されている。2014 年頃から主要デバイスメーカーが 450 mm 直径の Si ウェーハの利用を開始する予定であり、日本の結晶メーカーも 450 mm ウェーハの製造技術開発に注力している。

大部分の Si ウェーハは Czochralski (CZ) 法により育成された単結晶インゴットから製造されている。300 mm 結晶では、この CZ 法による結晶育成中に原子空孔 (V) と格子間 Si 原子 (I) の濃度バランスを精密に制御することで、Grown-in 欠陥を含まない“無欠陥 Si ウェーハ”を製造することが可能となっている。この無欠陥 Si 結晶は、結晶育成速度 v と結晶軸方向温度勾配 G の比である (v/G) を、その臨界値である $(v/G)_0$ を中心として許容範囲内に収めることで実現できる。

さて、450 mm ウェーハを製造するためには、結晶の直径や重量の増加に伴う様々な技術開発が必要であると容易に予想できる。例えば CZ 法育成中に Si 結晶中に生じる熱応力は 30 MPa 程度にまで増加し、それが Si 結晶の品質に影響を与えると懸念されている。この背景を受け、研究代表者は等方的な熱応力下における点欠陥の形成・拡散エンタルピーを第一原理計算により求め、その結果を用いて臨界 $(v/G)_0$ 値を推定した (K. Sueoka et al., J. Appl. Phys. 111 (2012) 093529)。得られた結果は、30 MPa 程度の熱応力下において、臨界 $(v/G)_0$ 値が 30 % 程度変化するというものであった。この結果は、300 mm 結晶と同じ条件で育成した場合、圧縮熱応力下ではボイド欠陥が、引張り熱応力下では転位クラスターが発生する可能性を示している。

450 mm 直径の無欠陥 Si 結晶を実現するためには、熱応力が点欠陥の形成・拡散エンタルピーに与える影響を精度よく定量評価し、その結果を用いた点欠陥と Grown-in 欠陥の数値シミュレータを開発した上で、無欠陥 Si 結晶を製造可能な育成条件を提示することが必須である。以上の経緯から、今回、「450 mm 直径 Si 単結晶育成における点欠陥の精密制御に関する基礎研究」を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の(1)~(3)である。

- (1) 第一原理計算法を用い、熱応力が点欠陥の形成エンタルピーと拡散エンタルピーに与える影響について、定量的な評価を行う。
- (2) 熱応力の影響を考慮した、Si 単結晶育成における、点欠陥と Grown-in 欠陥の数値シミュレータを開発する。
- (3) 450 mm 直径の無欠陥 Si 単結晶育成を可能とする結晶育成条件を提示する。

3. 研究の方法

本研究では、育成中の Si 単結晶における固

液界面近傍における応力状態を、等方的応力、平面応力、1 軸性応力のいずれかで近似する。

平成 25~26 年度には、これらの熱応力状態が点欠陥の形成エンタルピーと拡散エンタルピーに与える影響について、密度汎関数法を基にした第一原理計算法を用いて定量的な評価を行う。使用ソフトウェアは CASTEP であり、擬ポテンシャル法と密度勾配近似法 (GGA) を採用している。さらに、第一原理により得られた点欠陥の形成・エンタルピーの値を用いることで、臨界 $(v/G)_0$ 値の応力依存性を算出し、450 mm 直径の無欠陥 Si 結晶育成を可能とする結晶育成条件を図示する。

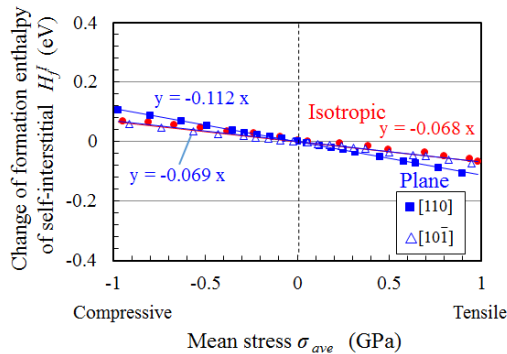
平成 26 年度後半以降は、熱応力の影響を考慮した Si 単結晶育成における点欠陥と Grown-in 欠陥の数値シミュレータを開発する。用いるシミュレータは STR-Japan 社製の CZ-Sim である。さらに、シミュレータの精度向上を目的とした検証実験も行う。実験はグローバルウェーハズ・ジャパン社において実施する。

4. 研究成果

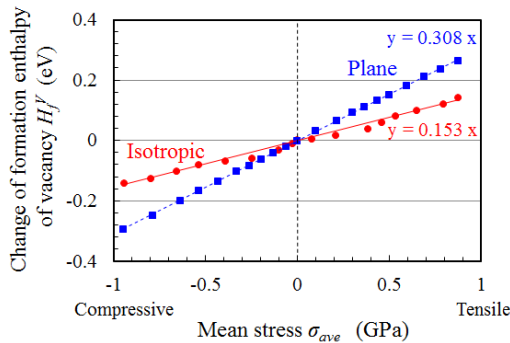
完全結晶モデルと点欠陥を含むモデルについて全エネルギー・応力・体積データを得ることにより、(1)点欠陥の形成エネルギー E_f 、(2)点欠陥の緩和体積 v_f 、(3)点欠陥の形成エンタルピー H_f の応力依存性を得た。(2)の緩和体積は点欠陥形成に伴う、完全結晶モデルからの体積変化である。なお、固液界面近傍における Si 結晶の熱応力は平面圧縮応力で近似できるが、比較のため等方性応力場に関する計算も行った。

ここで、熱平衡状態下における完全 Si 結晶中の原子空孔 (V) 形成を考える。完全 Si 結晶は内部に点欠陥の生成・消滅源を含まないため、V を形成するためには、1 個の Si 原子を内部から表面へ持って行かざるを得ない。この結果、完全 Si 結晶は表面において Si の原子体積に相当する体積が増加することになる。たとえば静水圧に対しては表面の体積増加が交互作用を持つ。一方、育成中の Si 単結晶では外部応力が熱圧縮応力と比較してはるかに小さいため、点欠陥は内部圧力下にあると近似できる。従って、熱圧縮応力 σ (= 内部圧力 P_{in}) における V の形成エンタルピーは、形成エネルギー E_f と $P_{in} \times v_f$ の和になる。

形成エンタルピーの変化量の平均応力依存性を図 1 に示す。これより、圧縮応力場で格子間 Si 原子 (I) の形成エンタルピーが増加し、V のそれは低下することがわかる。また、I の形成エンタルピーは応力の種類にほとんど依存しないが、V の形成エンタルピーは平面圧縮応力において等方性圧縮応力よりも低下することがわかる。なお、拡散エンタルピーに与える熱応力の影響は非常に小さく、無視できることがわかった。



(a) Self-interstitial



(b) Vacancy

Fig. 1 Dependence of formation enthalpy of I and V on mean stress σ_{ave} .

点欠陥の形成エネルギーを図1に示す形成エンタルピーで置き換え、さらに固液界面において取り込まれた点欠陥濃度と融点における熱平衡濃度をこの形成エンタルピーで再計算した値を使うことで、熱応力が臨界 $(v/G)_0$ 値に与える影響を評価した。

図2に臨界 $(v/G)_0$ 値の計算値ならびに最近測定された実験値を示す。これより、現実の応力状態に近い平面圧縮応力を仮定した計算値は実験値と見事に一致しており、20 MPa程度の熱圧縮応力により無欠陥Si結晶はV優勢に傾くことがわかる。この結果は、450 mm直径の無欠陥Si結晶育成において、熱応力の影響を考慮した点欠陥制御が必要であることを意味している。

図2にはHouraiらの実験により決められた無欠陥Si結晶育成の許容幅も示す。この図は、450 mm直径の無欠陥Si結晶を達成するための結晶育成条件を与える有益な指針となる。

さらに現実には、Si結晶中心付近を除いて固液界面の熱応力成分は r であり、 xy 平面において異方的な平面応力となっている。そこで、この異方的な平面応力が点欠陥の形成エンタルピーに与える影響についても検討した。図3に、異方的な平面応力および1軸応力が臨界 $(v/G)_0$ 値に与える影響を求めた結果を示す。これより、平均応力に換算した時に、臨界 $(v/G)_0$ 値の応力依存性は平

面応力が等方的であるか異方的であるかによらずほぼ等しいことがわかる。これがSi結晶径方向の様々な部位のデータが実験値に含まれるにもかかわらず、計算値との一致がよい理由と考えられる。なお、Si結晶外周部では成分のみの1軸応力に近い状況が予想されるが、1軸応力と平面応力とで臨界 $(v/G)_0$ 値の計算値はほとんど変わらないこともわかる。

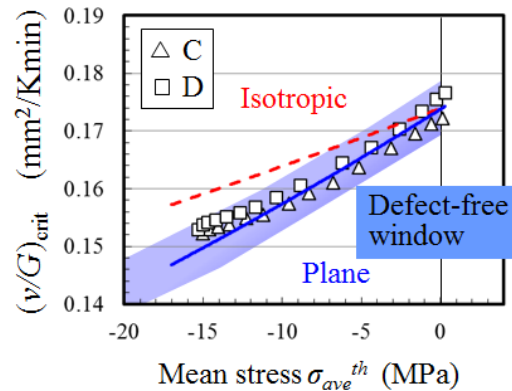
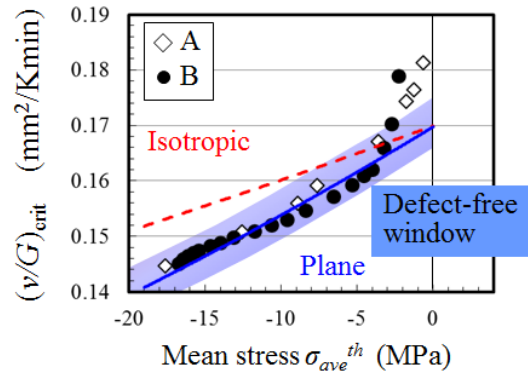


Fig. 2 Calculated (lines) and experimental ($v/G)_0$ data (symbols) as a function of compressive mean stress σ_{ave} . The windows for defect-free Si are also shown by gray bands.

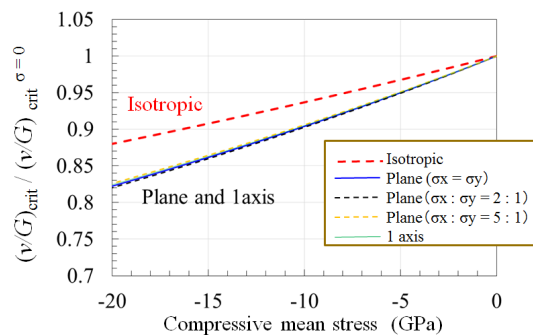


Fig. 3 Calculated $(v/G)_0$ data as a function of compressive mean stress σ_{ave} .

なお、図 1 の結果を組み込んだ Si 単結晶育成における点欠陥と Grown-in 欠陥の数値シミュレータの開発も完了した。実験結果との対応もよく、その結果をまとめた論文について投稿準備を進めている。

さて、450 mm の Si 結晶は CZ 法で育成するため、必ず格子間酸素を含んでいる。また、電気抵抗率制御のため、必ずドーパントを添加する。これらの不純物が点欠陥に与える影響を考慮したシミュレーション技術の開発が、450 mm Si 結晶で求められる精密な点欠陥制御に不可欠となる。そこで、当初計画には含まれていなかったが、ドーパントが点欠陥濃度に与える影響についても平成 26 年度途中から検討を行った。

例として、図 4 に V の形成エネルギーのドーパントからの距離依存性を示す。これより (1)p 型ドーパントにおいて、B の周囲では V の形成エネルギーが 0.1 ~ 0.3 eV 低下し、Ga の第一近接では V の形成エネルギーが約 1 eV 低下する、(2)中性ドーパントにおいて、Ge と C の周囲で V の形成エネルギーはほとんど変化しないが、Sn の第一近接では V の形成エネルギーが約 1.1 eV 低下する、(3)n 型ドーパントにおいて、第五近接まで V の形成エネルギーは低下し、かつ、第一近接においてその低下はドーパントサイズが大きいほど大きい、ことなどがわかる。

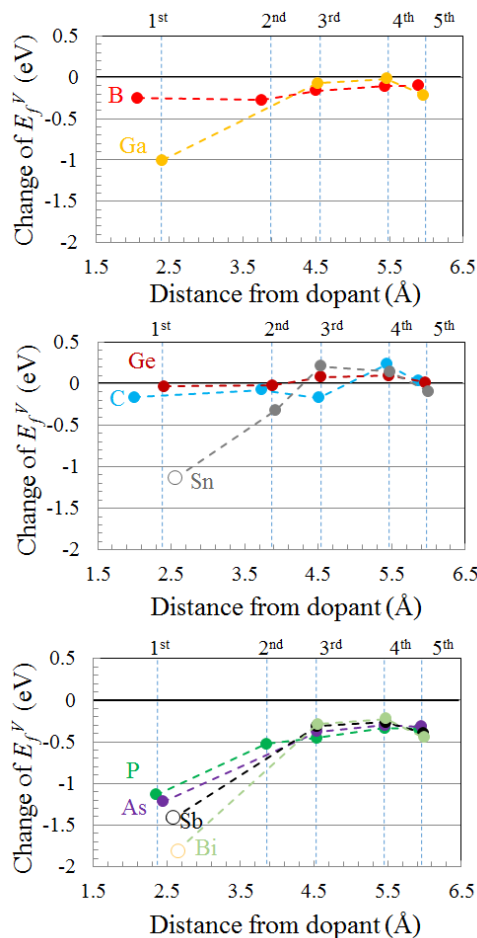


Fig. 4 Change of formation energy of V around dopant.

I についても同様の計算を行い、これらの計算結果から、高濃度ドーパント添加 Si 結晶の融点における点欠陥の熱平衡濃度を求めた。図 5 に融点における V の総量 C_V と I の総量 C_I の差のドーパント濃度依存性を示す。この計算結果を用い、先行研究における実験結果の説明を試みた。

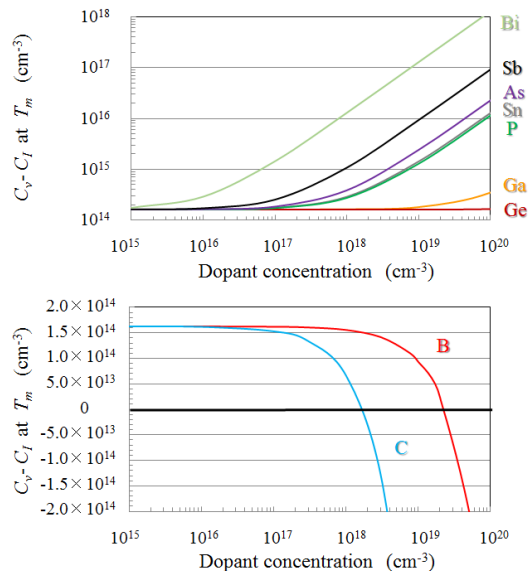


Fig. 5 Dependence of concentration difference of V and I at Si melting temperature on dopant concentration.

ここで詳細は述べないが、図 5 に示す本解析結果は、点欠陥挙動に影響を与えるドーパント濃度の定量的な説明に成功している。

最後に、CZ 法で育成した Si 単結晶中には、 $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の酸素が必ず取り込まれる。また、点欠陥制御を目的として、窒素や水素などを含有させる場合もある。これらの元素は点欠陥濃度に影響を与えるが、Si 結晶中において格子間位置に存在するために点欠陥との複合体構造が多岐にわたることなどに起因して定量的な解析は行われておらず、残された重要課題となっている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Piotr Spiewak, Jan Vanhellemont, Review: Properties of Intrinsic Point Defects in Si and Ge Assessed by Density Functional Theory, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 5, 2016, 3176 - 3195
DOI: 10.1149/2.0251604jss

末岡 浩治, シリコン単結晶育成中の点欠陥挙動に与える置換型ドーパントと熱

応力の効果, 表面科学, 37, 2016, 116
- 121

Jan Vanhellefont, Eiji Kamiyama, Kozo Nakamura, Koji Sueoka, Comment on "Investigations of Interstitial Generation near Growth Interface Depending on Crystal Pilling Rates during CZ Silicon Growth by Detaching from the Melt" by T. Abe et al [J. Crystal Growth 434 (2016) 128-137], Journal of Crystal Growth, 2016, accepted for Publication

Eiji Kamiyama, Ryo Matsutani, Ryo Suwa, Jan Vanhellefont, Koji Sueoka, The Hakoniwa Method, an Approach to Predict Material Properties Based on Statistical Thermodynamics and Ab Initio Calculations, Materials Science in Semiconductor Processing, 43, 2016, 209 - 213
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.023>

Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Koji Sueoka, Estimation of the Temperature Dependent Interaction between Uncharged Point Defects in Si, AIP Advances, 5, 2015, 017127 (10 pages)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4906565>

Eiji Kamiyama, Koji Sueoka, Jan Vanhellefont, An Atomistic Picture of the Diffusion of Two Vacancies Forming a Di-vacancy in Si, Physica Status Solidi B, 1-4, 2014
DOI: 10.1002/pssb.201400025.
Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Kozo Nakamura, Stress and Doping Impact on Intrinsic Point Defect Behavior in Growing Single Crystal Silicon, Physica Status Solidi B, 251, 2014, 2159 - 2168
DOI: 10.1002/pssb.201400022.

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Kozo Nakamura, Impact of Plane Thermal Stress near the Melt/Solid Interface on the v/G Criterion for Defect-Free Large Diameter Single Crystal Si Growth, ECS Solid State Letters, 3, 2014, P69 - P72
DOI: 10.1149/2.002406ssl

Jan Vanhellefont, Eiji Kamiyama, Koji Sueoka, Comment on "Experimental Study of the Impact of Stress on the Point Defect Incorporation during Silicon Growth" [ECS Solid State

Let., 3, N5 (2014)]", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3, 2014, X3 - X4
DOI: 10.1149/2.010404ss

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Density functional theory study on the impact of heavy doping on Si intrinsic point defect properties and implications for single crystal growth from a melt, Journal of Applied Physics, 114, 2013, 153510 (19 pages)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4825222>

Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Koji Sueoka, Koji Araki, Koji Izunome, Thermal stress induced void formation during 450mm defect free silicon crystal growth and implications for wafer inspection, Applied Physics Letters, 102, 2013, 082108 (4pages)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4793662>

Jan Vanhellefont, Eiji Kamiyama, Koji Sueoka, Silicon single crystal growth from a melt: On the impact of dopants on the v/G criterion, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2, 2013, 166 - 179
DOI: 10.1149/2.024304jss

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellefont, Theoretical study of the impact of stress on the behavior of intrinsic point defects in large-diameter defect-free Si crystals, Journal of Crystal Growth, 363, 2013, 97 - 104
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.014>

[学会発表](計17件)

Koji Sueoka, Application of DFT Calculation for the Development of High Quality Si and Ge Substrates: From Ultra Large Diameter Crystal Pulling to Metal Gettering, 14th International Symposium on High Purity and High Mobility Semiconductors in Honolulu, (2016) (invited)

Koji Sueoka, Kozo Nakamura, Jan Vanhellefont, Theoretical Study of the Impact of Stress and Interstitial Oxygen on the Behavior of Intrinsic Point Defects in Growing CZ-Si Crystals, International Workshop on Modeling in Crystal Growth (IWMCG-8) in Spa, (2015)

Koji Sueoka, Kozo Nakamura, Jan Vanhellemont, Theoretical study of the impact of stress and interstitial oxygen on the behavior of intrinsic point defects in growing CZ-Si crystals, 16th International Meeting of Gettering and Defect Engineering in Semiconductors in Bad Staffelstein, (2015)

Jan Vanhellemont, Eiji Kamiyama, Kozo Nakamura and Koji Sueoka, Control of Intrinsic Point Defects in Single Crystal Silicon and Germanium Growth from a Melt, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 in Hamamatsu, (2014) (invited)

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellemont, Kozo Nakamura, Stress and Doping Impact on Intrinsic Point Defect Behavior in Growing Single Crystal, 13th International Symposium on High Purity and High Mobility Semiconductors in Cancun, (2014) (invited)

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellemont, Kozo Nakamura, Stress and Doping Impact on Intrinsic Point Defect Behavior in Growing Single Crystal Silicon, The European Materials and Research Society Spring Meeting in Lille, (2014) (invited)

Koji Sueoka, Eiji Kamiyama, Jan Vanhellemont, Theoretical study of the impact of stress on the behavior of intrinsic point defects in large-diameter defect-free Si crystals, 15th International Meeting of Gettering and Defect Engineering in Semiconductors in Oxford, (2013)

末岡 浩治, CZシリコン結晶成長時の点欠陥発生に与える内部応力とドーパントの効果, 日本学術振興会第 145 委員会第 145 回研究会 (2015) (依頼講演)

末岡 浩治 他, 格子間酸素が育成中 Si 単結晶の点欠陥濃度に与える影響 (2), 2016 年春季第 63 回応用物理学関係連合講演会 (2016)

小林 弘治, 末岡 浩治, Si 単結晶中の点欠陥形成に与えるドーパントの影響に関する第一原理解析, 第 28 回計算力学講演会 (2015)

末岡 浩治 他, 固液界面近傍の熱応力が Si 単結晶の臨界 v/G 値に与える影響 (II), 2015 年春季第 62 回応用物理学関係連合講演会 (2015)

末岡 浩治, 半導体 Si 結晶育成中の点欠陥挙動に与える熱応力とドーパントの効果, シリコン材料・デバイス研究会 (SDM) (2014)

末岡 浩治 他, 固液界面近傍の熱応力が育成中 Si 単結晶の臨界 v/G 値に与える影響, 2014 年春季第 61 回応用物理学関係連合講演会 (2014)

神山 栄治, 末岡 浩治, 無欠陥条件 Si 結晶成長中の熱応力起因によるポイド形成, 2014 年春季第 61 回応用物理学関係連合講演会 (2014)

神山 栄治, 末岡 浩治, 無欠陥条件 Si 結晶成長中の熱応力起因ポイド形成と 450 mm ウェーハ検査, 2014 年春季第 61 回応用物理学関係連合講演会 (2014)

末岡 浩治, 育成中 Si 単結晶の点欠陥濃度に与える添加物の影響, 第 26 回計算力学講演会 (2013)

末岡 浩治 他, 格子間不純物が育成中 Si 単結晶の点欠陥濃度に与える影響, 2013 年秋季第 74 回応用物理学学会学術講演会 (2013)

[図書] (計 3 件)

Jan Vanhellemont, Kozo Nakamura, Eiji Kamiyama, Koji Sueoka, Defects and Impurities in Silicon Materials (分担執筆), Springer, 2015

末岡 浩治, シリコン結晶技術 - 成長・加工・欠陥制御・評価 - (分担執筆), 日本学術振興会第 145 委員会, 2015

Eiji Kamiyama, Koji Sueoka, Jan Vanhellemont, Silicon, Germanium, and Their Alloys: Growth, Defects, Impurities and Nanocrystals (分担執筆), CRS Press, 2014

[その他]

成果公開のホームページ
<http://www-apl.c.oka-pu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末岡 浩治 (SUEOKA, Koji)
岡山県立大学・情報工学部・教授
研究者番号: 30364095