

# ナノエリア解析システムによる Si エピタキシャル層の結晶性評価

大橋嘉公\*, 村上恭和\*, 池松陽一\*, 進藤大輔\*, 今井正人\*\*

## Evaluation of Crystallinity in the Si Epitaxial Layer by Nano-Area Characterization System

By Yoshimasa OHASHI\*, Yasukazu MURAKAMI\*, Yoichi IKEMATSU\*,  
Daisuke SHINDO\* and Masato IMAI\*\*

In order to evaluate the crystallinity of the Si epitaxial layer on a recently developed 400mm diameter wafer, detailed transmission electron microscopic observations were carried out, using specimens with the following growth conditions; growth temperature at 900°C, the H<sub>2</sub> gas flow rate of 80slm and the SiH<sub>4</sub> gas flow rate of 300sccm. V-shaped micro defects, which basically consisted of stacking faults and micro twins, were observed in the epitaxial layer. The morphology and distribution of the defects depended on the positions on the wafer, i.e. the distance from the wafer edge. Mechanisms of defect formation are briefly discussed.

(Received October 13, 2000)

**keywords:** transmission electron microscopy, Si wafer, epitaxial growth, lattice defect, electron diffraction

### 1. 緒言

半導体デバイスの高集積化が進むとともに、その生産コストの低減、適正化の為に、Si ウェーハの口径を大きくする必要がある。現在は主に 200mm ウェーハが用いられているが、近い将来には 300mm ウェーハが主流になるものと考えられている。Si ウェーハの大口径化の中で、単結晶育成時に結晶内に導入される微小欠陥 COP(Crystal Originated Particles)が問題となっていたが、この問題はウェーハ表面に Si エピタキシャル層を成膜することにより解決された。しかし、21 世紀を向え、更なる高度情報化社会を実現するためには、より高機能化、高集積化された半導体デバイスの開発が必要である。その要求に答えるためには、Si ウェーハの更なる大口径化が必要不可欠であり、現在 400mmSi ウェーハの開発が精力的に行われている。その中で、400mmSi エピタキシャルウェーハの新たな製造プロセスが開発された<sup>1,2)</sup>。これまでのエピタキシャル成長プロセスでは SiHCl<sub>3</sub> ガスを用い、プレアニールが 1175°C、成長温度が 1100°Cで行われていた。新たに開発されたプロセスでは、低温でも成長速度を維持できる SiH<sub>4</sub> ガスを用いることにより、プレアニール、エピタキシャル成長共に 1000°C以下で行えるようになった。このプロセスの低温化により、欠陥発生の抑制及びコストの低減が可能となった。しかし、このプロセスでは SiH<sub>4</sub> 濃度を上げエピタキシャル成長速度を速くすると欠陥が発生しやすくなるという問題があった。そこで本研究では、昨年本所に導入された 300kV 透過電子顕微鏡システム(以下、ナノエリア解析システム<sup>3)</sup>と呼ぶ)を用いて、Si エピタキシャルウェーハの結晶性を評価すると共に、エピタキシャル層に導入された結晶欠陥のキャラクタリゼーションを実施し、欠陥の発生原因について考察を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

本研究で用いた Si ウェーハのエピタキシャル層の成長条件は, 温度  $900^{\circ}\text{C}$ , 圧力  $80\text{Torr}$ ,  $\text{H}_2$  流量  $80\text{slm}$ ,  $\text{SiH}_4$  流量  $300\text{sccm}$ , 回転速度  $1\text{rpm}$  である<sup>1-2)</sup>. また, ウェーハの基板の厚さは  $852\mu\text{m}$ , エピタキシャル層の厚さは約  $1.5\sim 3\mu\text{m}$  である. この Si エピタキシャルウェーハのエッジ (エピタキシャル成長時のガス吹出口) から  $20\text{mm}$ ,  $160\text{mm}$ ,  $320\text{mm}$  の位置から, サイズ  $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$  の試料片を切り出し, これらの試料片から断面観察用試料をそれぞれ作製した. 具体的には, エピタキシャル層表面を接着剤で貼り合わせた試料にエメリー研磨, ディンプリング, イオンミリングを施してエピタキシャル層周辺部分を薄膜化した. 以後, ウェーハエッジからの距離が  $20\text{mm}$  の試料をサンプル 1,  $160\text{mm}$  の試料をサンプル 2,  $320\text{mm}$  の試料をサンプル 3 とする (Fig.1(a)). Fig.1 は 3 つの試料の表面状態を示す光学顕微鏡写真である. いずれの試料においても, 欠陥と考えられる黒い点が多数観察されていることが分かる. 黒い点の大きさはウェーハエッジからの距離が遠くなるにつれて大きくなっている. 一方, 黒い点の数はウェーハエッジからの距離が遠くなるにつれて少なくなっていることが分かった.

### 2.2 ナノエリア解析システム の特性評価と透過電子顕微鏡観察

エピタキシャル層の構造評価には, ナノエリア解析システム (JEM-3000F : 加速電圧  $300\text{kV}$ , 電界放出型電子銃搭載) を用いた. 実験を行うにあたり, 本システムが有する機能を最大限に発揮した高分解能観察を実施するためには, 高分解能像に影響を及ぼす収差について充分検討する必要がある. そこで, いくつかある収差の中で特に重要と考えられるコマ収差と 3 回非点収差について詳細な評価を行った. なお, 本システムの基本性能として, 点分解能  $0.165\text{nm}$ , 線分解能  $0.102\text{nm}$ , 最小プローブ径  $0.34\text{nm}$ , エネルギー分解能  $0.70\text{eV}$  という値がそれぞれ得られている. これらの点については文献 3) を参照されたい.

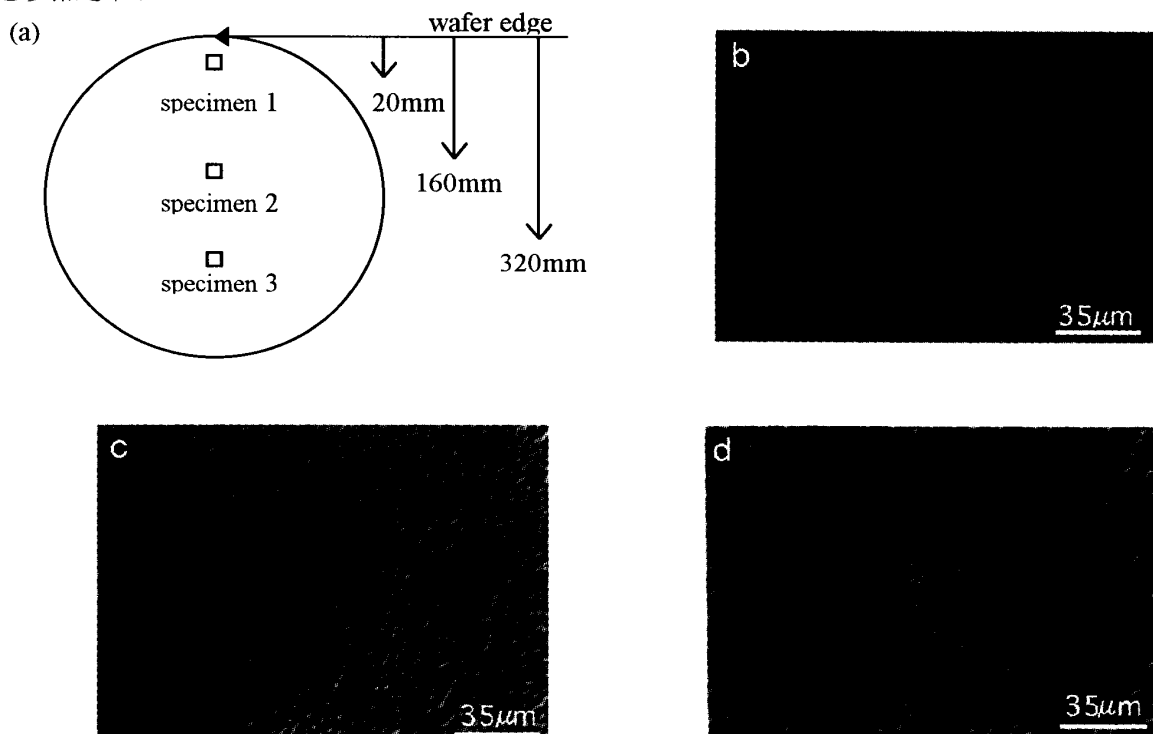


Fig.1 (a)Schematic illustration of a Si wafer indicating specimen positions. (b)-(d)Optical micrographs of surface of Si epitaxial layer. Each specimen was obtained from the positions (b)  $20\text{mm}$ , (c)  $160\text{mm}$ , and (d)  $320\text{mm}$ , apart from the wafer edge, respectively.

## 1) コマ収差

コマ収差<sup>4,5)</sup>は電子線が試料面に対して斜めに入射することによって発生するもので、これにより、同一フィルム内にフォーカスの微妙なズレが生じる。コマ収差の大きさは電子線の試料面に対する入射角で決まる。Fig.2(a)に示すように電子線が光軸に平行に入射されない場合(非平行照射)、光軸上では電子線は試料に対して垂直に入射するためコマ収差は発生しない。しかし、光軸外では電子線が試料に対して斜めに入射するためコマ収差が発生する。さらに、その入射角は試料面の場所により異なっており、コマ収差の大きさも場所によって異なる。この収差の存在は、アモルファス薄膜の高分解能像を撮影した同一フィルム内の異なる場所から得られるフーリエ変換パターンに違いが生じることからも確認される。本研究では、この収差を低減するため、収束角とビーム輝度の調整・最適化を行い、Fig.2(b)のように試料に対してビームを平行に入射する条件を決定した。

## 2) 3 回非点収差

3 回非点収差<sup>6)</sup>は高分解能像のコントラストを記述する伝達関数<sup>7)</sup>に次式で表される位相シフトをもたらす収差である。

$$2\pi(A_3/3)k^3\lambda^2(\theta - \theta_3) \quad (1)$$

ここで  $A_3$  は 3 回非点量、 $k$  は波数、 $\lambda$  は波長、 $\theta_3$  は 3 回非点の方向である<sup>3)</sup>。この収差は 3 回非点量が大きい場合、高分解能像に 3 回対称の歪みが生じる。この場合、特に高分解能像から結晶の対称性や空間群を考察する際に誤解を招く恐れがあり注意を要する。3 回非点量の測定は以下のような手順で行った。まず、コイルの X 軸方向を 0 として軸上及び方位角  $0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \pi, 5\pi/4, 3\pi/2, 7\pi/4$  方向にビームを  $5\text{mrad}$  傾斜させた位置でアモルファス薄膜の高分解能像を撮影した。これら 9 枚の高分解能像から得られるフーリエ変換パターンについてそれぞれ長軸及び短軸の長さを測定し、以下の式を用いて非線形最小二乗法により  $A_3, \theta_3$  を算出した。

$$Df(\theta) = Df_m + (1/2) A_s \cos 2(\theta - \theta_{as}) \quad (2)$$

$$Df_m = df - 2r^2 \quad (3)$$

$$(1/2) A_s \cos 2(\theta - \theta_{as}) = (1/2) (A_2 \cos 2(\theta - \theta_2) - 2r^2 \cos(\theta - \theta_r) - 4A_3 r \cos 2(\theta - (3\theta_3 - \theta_r)/2)) \quad (4)$$

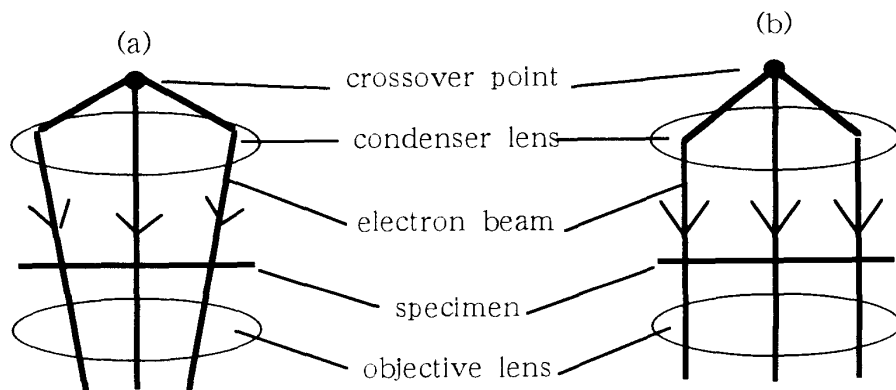


Fig.2 Schematic illustrations of optical axes of electron beam with (a) non-parallel and (b) parallel illumination conditions.

ここで,  $Df$  はデフォーカス量,  $Df_m$  は軸ズレがある場合の軸上でのデフォーカス量,  $A_s$  は見かけの2回非点量,  $\theta_{as}$  は見かけの2回非点の方向,  $r$  は真の軸からのビームの傾き,  $df$  は軸ズレが無い場合の軸上でのデフォーカス量,  $A_2$  は2回非点量,  $\theta_2$  は2回非点の方向,  $\theta_r$  は真の軸からのズレ方向である. 測定の結果, ナノエリア解析システムの3回非点量は  $0.28\mu$ , 3回非点の方向は  $72.4$  度という値を得た. このときの最大位相ズレは  $0.16\pi$  であり  $\pi/4$  より小さいことから<sup>8)</sup>, 高分解能像に対する3回非点量の影響は十分に小さいことを確認した.

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 明視野像及び暗視野像の観察

Fig.3 に Si エピタキシャルウェーハ表面付近の断面透過電子顕微鏡像を示す. Fig.3 中の透明な部分は接着層であり, その上下に Si エピタキシャルウェーハの表面が見える. エピタキシャル層と Si 基板との界面は観察されなかった. 断面観察の結果, いずれの試料もエピタキシャル層中に V 字状の欠陥が存在することが分かった(Fig.3 中の矢印). この欠陥の発生点からエピタキシャル層表面までの距離を測定したところ, サンプル1では約  $1.6\mu$ , サンプル2では約  $3.2\mu$ , サンプル3では約  $2.1\mu$  であった. 一方, 各試料に成膜したエピタキシャル層の厚さはサンプル1では  $1.6\mu$ , サンプル2では  $3.1\mu$ , サンプル3では  $2.3\mu$  である. 従って, 観察された V 字状の欠陥はエピタキシャル層と基板の界面付近から発生していることが分かった. 一方, Si エピタキシャルウェーハ表面に平行な方向の長さ  $10\mu\text{m}$  当たりの V 字状の欠陥の数を比較すると, サンプル1が最も多く, サンプル3が最も少なくなっていた(Table 1). これは, エピタキシャル層表面の光学顕微鏡写真で, 黒い点の数がサンプル1で最も多く, サンプル3で最も少なくなっていることと対応している.

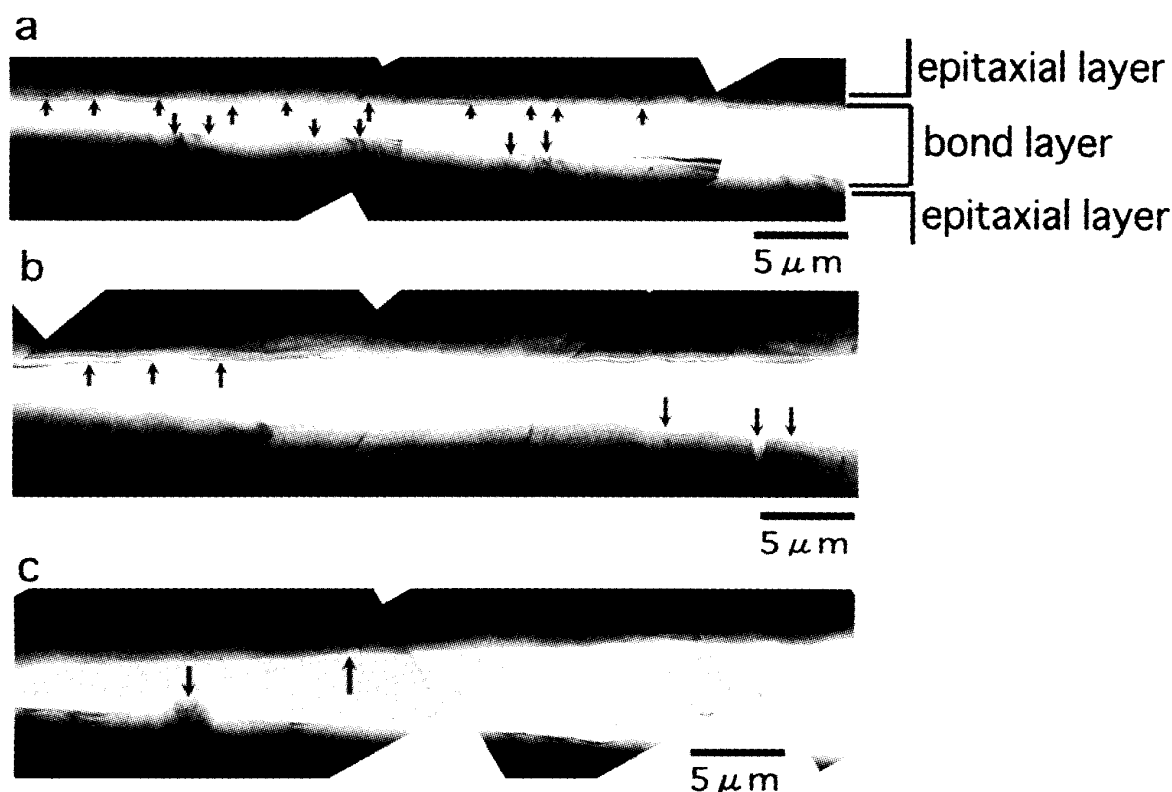


Fig.3 Bright-field images of Si epitaxial layers of (a) specimen 1, (b) specimen 2 and (c) specimen 3.

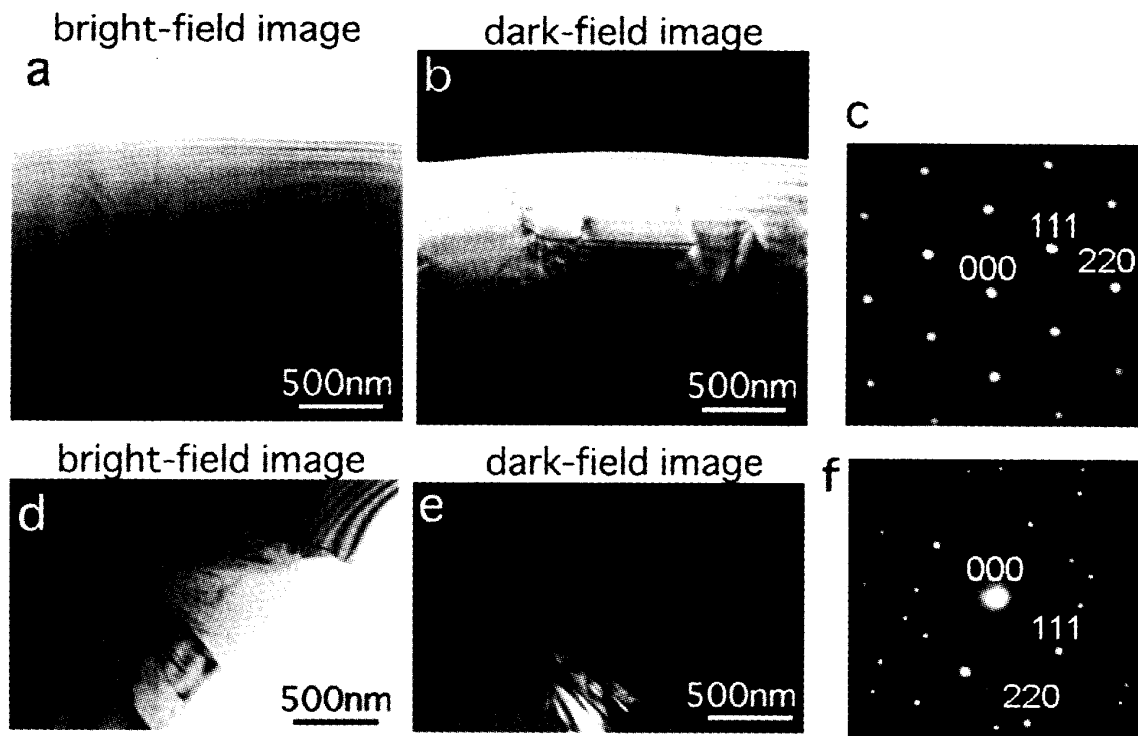
Fig.4 はサンプル 1 及びサンプル 3 の欠陥部をより高倍率で観察した明視野像及び暗視野像である。サンプル 1, 3 共に欠陥は V 字状になっている。しかし、その欠陥の内部を見ると、サンプル 1 では微小な欠陥はほとんど存在していないが、サンプル 3 では欠陥が多数存在している。さらに、回折パターンを見ると、サンプル 1(Fig.4(c))では典型的な単結晶のパターンを示しているのに対し、サンプル 3(Fig.4(f))では多結晶的なパターンを示している。従って、サンプル 3 ではサンプル 1 と比較して、V 字状の欠陥の内部に微小な欠陥が高密度に存在しており、その一部は多結晶化しているものと考えられる。Fig.1(d)の光学顕微鏡写真では大きな黒い点が所々に観察され、これらは単なる積層欠陥のコントラストとは明らかに異なるが、その実体は Fig.4(d)に示すような多結晶化した欠陥と考えられる。また、詳細な欠陥の同定については後述の高分解能像の解析から行うが、Fig.4 の明視野像、暗視野像からは、エピタキシャル層に転位や積層欠陥が存在することが分かる。

**Table 1** Number of V-shaped defects observed in the distance of  $10\mu\text{m}$  arrow the surface in electron micrographs in Fig.3.

specimen	number of V-shaped defects
1	10
2	3
3	1

### 3.2 高分解能電子顕微鏡像の観察

Fig.5 に V 字状の欠陥の発生位置近傍の高分解能電子顕微鏡像を示す (試料はサンプル 3)。欠陥の先端部には析出物や不純物などの存在を示すコントラストは見られず、これらが原因となって欠陥が発生していないことが分かる。また、欠陥部から得られるフーリエ変換パターンを見ると、指数付けされたマトリックスからのスポットに加えて、スポット間にストリークや衛星反射が見られる。このうち、ストリークは  $q_{111}$  方向に伸びており、(111)面上の積層欠陥の存在によるものと考えられる。一方、衛星反射はブラッグ反射を三等分する位置に存在しているが、幾何学的には  $q_{111}$  方向を軸にブラッグ反射を 180 度回転させた位置に存在することから、この衛星反射は(111)面に関する双晶に由来す

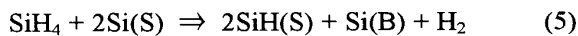


**Fig.4** Electron micrographs and corresponding selected area diffraction patterns of Si epitaxial layers in (a)-(c) specimen 1 and (d)-(f) specimen 3.

るものと考えられる. なお, 衛星反射の強度がブラッグ反射に対して弱いのは, 双晶部分のボリュームがマトリックスに対して少ないためと考えられる. 以上, 高分解能像の解析から, V字状の欠陥は主として(111)面に関する積層欠陥あるいは微小な双晶からなることが分かった.

### 3.3 欠陥の発生に関する考察

エピタキシャル成長時における Si エピタキシャルウェーハ表面での主な反応は以下の通りである<sup>9)</sup>.



ここで, (S)はエピタキシャル層表面に(B)はエピタキシャル層のバルクとして原子あるいは分子が存在することを示す. Fig.6 で示すように,  $\text{SiH}_4$  ガスはエピタキシャルウェーハ表面の Si(S)と反応して, SiH(S)と Si(B)と  $\text{H}_2$  を生成する. この時,  $\text{H}_2$  はガスとして放出され, Si はバルクとなり, SiH がエピタキシャル層表面に積み重なる. さらに, SiH(S) から H が脱離されて Si(S)となる. これらの反応が繰り返されてエピタキシャル成長が進行する. とここで, 緒言でも述べたように,  $\text{SiH}_4$  濃度を増やせば, エピタキシャル層の成長速度は増大するが, その反面, 結晶欠陥が多く導入されるということが分かっている. この現象は,  $\text{SiH}_4$  ガスの供給量が多くなると, H が完全に脱離される前に Si が積み重なり, その結果, 一部の H が結晶内部に取り残されるものとして推測できる. 実際に, このような H の存在は, エピタキシャル層における結晶欠陥の発生原因の一つであることが報告されている<sup>10)</sup>. 一方, 欠陥の存在形態がウェーハエッジからの距離により異なるという観察結果は, 欠陥の発生原因となる H の位置占有度に違いが生じているためと予想される. 化学反応の解析に広く用いられている反応計算プログラム CHEMKIN<sup>11)</sup> を使ったシミュレーションによれば, H の位置占有度は, エピタキシャル成長条件 (温度, 圧力,  $\text{SiH}_4$  濃度等) により変化することが実際に示されており, 上記の予想と対応した結果が得られている<sup>12)</sup>. したがって, エピタキシャル成長中に取り込まれた H が, エピタキシャル層中の結晶欠陥と関係しているという点が, 一つの可能性として示唆される.

## 4. 結言

本研究で得られた結果を以下に要約する.

(1) ナノエリア解析システムを用いた電子顕微鏡観察から, 400mmSi エピタキシャルウェーハのエピタキシャル層に存在する欠陥は基板とエピタキシャル層の界面付近から発生し, (111)面に沿って V 字状に存在することが分かった. さらに, ウェーハエッジからの距離により, 欠陥密度に違いがあることが分かった.

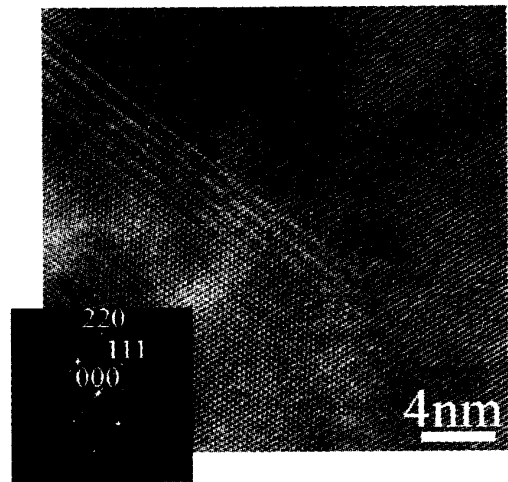


Fig.5 High-resolution image of tip of a V-shaped defect observed in specimen 3.

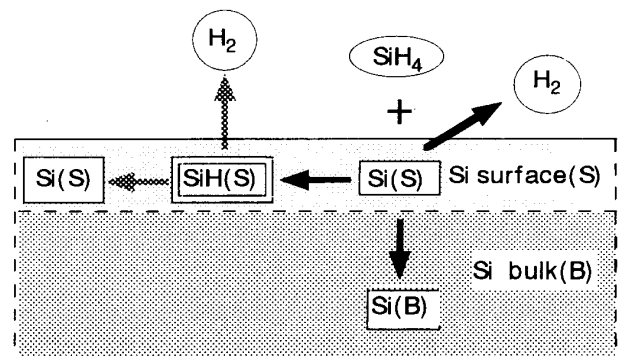


Fig.6 Schematic representation of chemical reactions on surface of epitaxial layer.

(2)V 字状の欠陥の発生位置近傍で高分解能観察を行ったが、欠陥の先端部には析出物や不純物の存在を示すコントラストは見られなかった。さらに、観察された V 字状の欠陥は(111)面に関する積層欠陥、微小な双晶あるいは転位であることが分かった。

(3)V 字状の欠陥の発生には、エピタキシャル成長時に成長表面から脱離する H(水素)が関与しているものと考えられた。

### 参考文献

- 1) Imai M.; Inoue K.; Mayusumi M.; S. Gima; Nakahara S.; J. Electrochem. Soc., 147, (2000), 1568.
- 2) K. Takada; H. Yamagishi; H. Minami; M. Imai; Electrochem. Soc. Proceedings, Vol. 98-1, (1998), 376.
- 3) 進藤大輔, 村上恭和, 池松陽一, 釜谷隆, 朴英吉, 素材工学研究所彙報 55, (1999), 99.
- 4) Zemlin F.; Weiss K.; Schiske P.; Kunath W.; Herrmann K.-H.; Ultramicroscopy 3, (1978), 49.
- 5) 工藤恵栄, 上原富美哉: 基礎光学 <光線光学・電磁光学>, 現代工学社, (1990).
- 6) Saxton W.O.; Chad G.; Kirkland A.I.; Proc. of 13th International Congress on Electron Microscopy, Paris(1994), 203.
- 7) 進藤大輔, 平賀賢二: 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版, (1996).
- 8) Born M.; Wolf E.; 草川徹, 横田英嗣訳: 光学の原理, 東海大学出版.
- 9) Ho P.; et al., J. Chem., 98, (1994), 10138.
- 10) Tao M.; Hunt L.P.; J. Electrochem. Soc., 144, (1997), 2221.
- 11) 米国のサンディア国立研究所で開発された, 化学反応の解析に関するプログラム.
- 12) Imai M.; et al., J. Electrochem. Soc., 投稿中.