

氏名	原田和浩
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 13 年 9 月 12 日
学位授与根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）金属工学専攻
学位論文題目	CZ(Czochralski)-シリコン単結晶中に形成される欠陥 —OSF 核及びその他の欠陥—の結晶成長時における挙動
指導教官	東北大学教授 井口 泰孝
論文審査委員	主査 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 一色 実

論文内容要旨

1 章 緒言

CZ 単結晶中に形成される COP（ポイド欠陥）や OSF 核は、デバイスに悪影響を与える。さらに、OSF は転位欠陥（格子間シリコン過剰）領域と COP（空孔過剰）領域を分離する欠陥として挙動が注目されてきた。そこで、OSF 核の形成挙動を中心に、結晶成長中に各種欠陥が形成される挙動を検討し、欠陥制御に役立てることを目的とした。本論文で特に注目した点を以下に示す。

1) リング状に形成される OSF 核に関して。

① OSF-ring 領域は、格子間シリコン過剰領域か空孔過剰領域か？（4 章）

② 核は、板状の酸素析出物か？（5 章）

2) OSF 核やその他の欠陥分布の決定機構。

① 融点近傍の結晶軸方向温度勾配が異なる場合、融点近傍で欠陥分布はどのように変化するか？（6 章）

② 酸素は引き上げ中の欠陥形成に影響するのか？（7 章）

本論文は 9 章構成である。1 章緒言では、本研究の目的の他にシリコン単結晶中の欠陥に関する概要説明を加えた。2 章は、本研究を行っていた時代(1991~1996 年)の主な研究との関わり、及び、過去の研究例を紹介する。3 章では、古くから懸念されていた金属不純物と OSF の関係を明らかにした。さらに、単結晶中の金属不純物濃度の推定と混入源の調査を行い、通常単結晶中の金属不純物レベルは、OSF が形成される濃度と比較して十分に低いことを示す。4 章では、結晶引き上げ中に引き上げ速度をゼロとした結晶（停止結晶）中の OSF-ring と LSTD(ポイド欠陥を含む Grown-in 欠陥)、酸素析出物の関係を調査し、それらの結晶成長時の挙動をモデル化する。さらに 5 章では、停止結晶中の OSF 発生領域に観察された欠陥（OSF 核の成長したものと考えている）を SIMS と TEM で調査した結果を報告する。6、7 章では、欠陥分布を決定する要因として、結晶の温度勾配や酸素濃度がどのように関係しているのかを調査した。この結果は、今後点欠陥シミュレーションのモデルづくりやパラメータのチューニングに使われる。6 章で、高温部（1200℃以上）の温度勾配と欠陥分布の関係を明らかにするために、温度勾配を変えた停止結晶の OSF-ring 分布・析出物分布を調査した。7 章で、酸素が欠陥形成に与える影響を明らかにするために、異なる酸素濃度の停止結晶を評価した。8 章は 4~7 章のまとめ、9 章に製造への応用例を示す。応用例は、結晶冷却中の温度分布を変えたときの OSF の低減例と Grown-in 欠陥の存在しない結晶（ピュアシリコン）に関して説明する。

2 章 過去の研究

シリコン中の欠陥は制御する必要があるため、多くの研究が行われている。2 章では主な研究を紹介する。結晶欠陥の形成挙動を推定するのに、停止結晶が用いられる。本研究は、他の研究と比較して以下に示す大きな特徴がある。

① OSF 核の挙動を調べるのが目的であるため、OSF-ring が形成される引き上げ条件で停止結晶を引き上げた。

② 停止時の引き上げ速度は 0mm/min（他の研究は、0.2mm/min 程度が主流）である。さらに、最大停止時間を 16 h（他の実験に比べて長時間）にすることにより、欠陥分布の変化を明確にすることができた。

このような特徴により、過去にはない結果を得ることができた。

3 章 結晶中の金属不純物レベルの推定と引き上げ中の不純物混入経路

結果を以下に示す。

1) 金属不純物と OSF の関係

・ N タイプ（リンドープ）結晶では、鉄濃度 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以上で OSF が発生した。

2) 元素別不純物混入源の推定結果

・ Al : 石英るつぼ、Fe : ①シリコン原料②石英るつぼ、Ni : シリコン原料。

3) Fe, Ni 濃度の最大値 (結晶ボトム部) の見積もり結果

・ $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 程度。

以上のように、通常の金属不純物レベルは、欠陥発生に影響を与えるほど大きくないと考えられる。

4章 停止結晶を用いた OSF 核形成モデル

図1に停止無し **Reference** 結晶と停止結晶 (1 h, 4 h) の酸素析出分布と OSF 分布を示す。

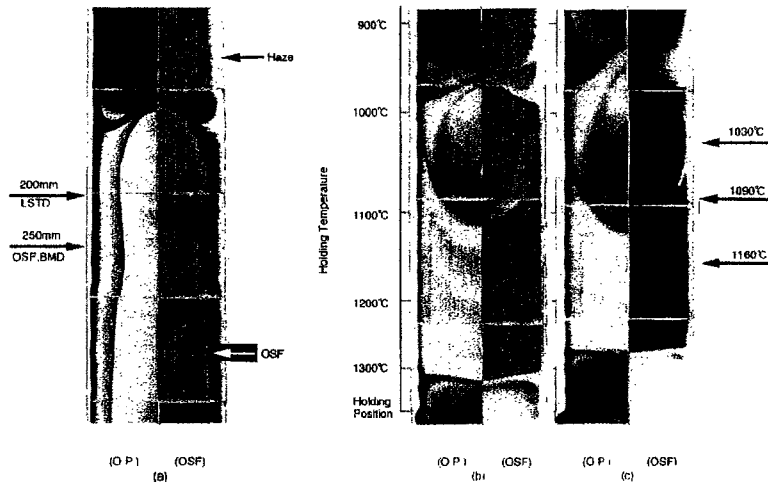


図1. 停止結晶の酸素析出物及び OSF 分布

さらに LSTD 分布を調査することにより、保持温度別に以下の結果が得られた。

- ◆ 1160°C : 全ての評価結果が、ほぼ Reference 結晶と同等。
- ◆ 1090°C : OSF-ring が消え、対応する領域に大きな LSTD が観察された。酸素析出物は、減少。
- ◆ 1030°C : OSF-ring が広がり、OSF-ring 中の欠陥が成長し $1 \times 10^8 / \text{cm}^3$ 程度の小さな LSTD として観察された。酸素析出物は、OSF-ring の結晶中心側領域と外側領域で減少した。

本研究より、OSF-ring 領域は LSTD (ポイド欠陥) が形成される領域であることがわかった。これは、OSF-ring 領域は、空孔過剰領域 (格子間シリコン過剰領域ではない) に形成されたことを示す。また、ポイド欠陥形成開始温度は 1110°C 程度、OSF 核形成開始温度は 1050°C 程度と推定できた。欠陥制御をするときの目安とする事ができる。

5章 OSF-ring 領域に存在する欠陥の解析

停止無し結晶及び 1 h ~ 16 h 停止結晶の OSF-ring 領域の欠陥を評価した結果、以下の結果が得られた。

- 1) SIMS 分析で得られた酸素集合体密度とセコエッチピット密度がほぼ一致。OSF-ring 領域には、 $10^7 \sim 10^8 \text{cm}^{-3}$ の酸素析出物が存在すると考えられる。
- 2) 4 h 停止結晶の OSF-ring 領域の欠陥は、TEM・EDX 分析により、中心に酸素集合体 (酸素析出物) をもつループ状転位であることがわかった (図2)。酸素集合体 (酸素析出物) は、約 100nm 程度の長さで直線上であった。

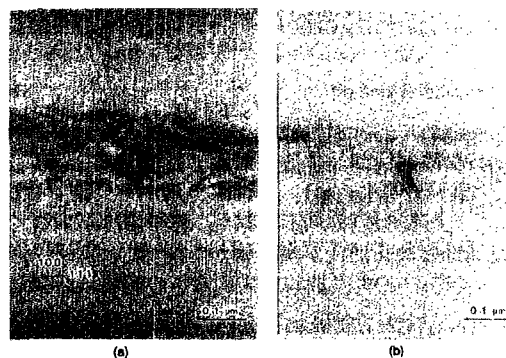


図2. OSF-ring 中の欠陥の TEM 写真 (b)は、(a)を7度傾けて撮影。

3) 保持温度 1060°C以下の領域で、OSF 密度は保持温度と共に減少し、N-OSF は増加する。以上より、OSF 核は約 100nm の酸素析出物（多面体ではない）であり、保持温度が長いと引き上げ中に転位を発生するため、熱処理後 OSF の発生が少ないと推定できる。

6章 結晶成長時高温部（1200°C以上）の欠陥分布—温度勾配の影響

結晶成長時の 1200°C以上の高温部で起こっている現象が点欠陥の拡散現象で説明すると理解しやすいことを明確にするために、停止結晶中の欠陥分布の時間変化を観察した。また、温度勾配 G の影響を明らかにするために、 G の異なる炉内構造において、停止時間と欠陥分布の関係を調査した。図 3 は、停止時間に対して、(a)停止位置から OSF-ring が閉じた位置までの距離と(b)OSF-ring が閉じた位置の保持時温度を示す。固液界面近傍（本研究では、約 28mm 程度）の高温部（およそ 1300°C以上）では、結晶軸方向の温度勾配が大きい条件(HZ-1)の方が（低温で保持されていたにもかかわらず）、欠陥分布の変化が大きい。

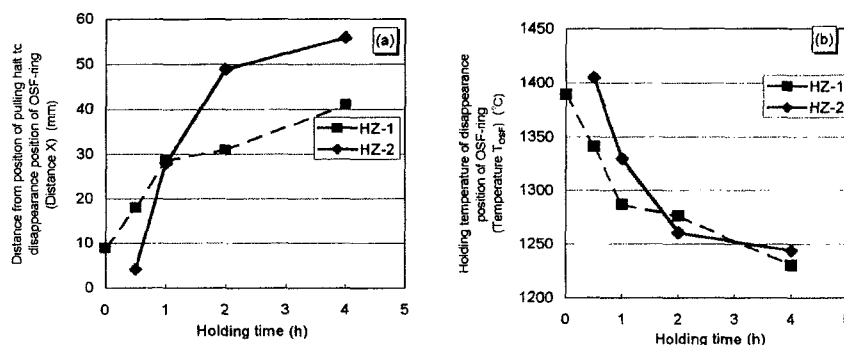


図 3. 温度勾配の異なる条件下(HZ1>HZ2)における、停止位置と OSF-ring が閉じる位置の距離(a)と OSF-ring が閉じた位置の保持温度(b)。

以上、界面近傍の温度勾配の制御が欠陥分布を制御するのに重要である。さらに、本研究の実験結果は、計算機による点欠陥シミュレーションの基礎データとして使用されている。

7章 欠陥形成に及ぼす酸素の影響

酸素濃度の異なる停止結晶を引き上げ、欠陥形成が開始する領域（1100°C付近）の欠陥分布を調査し、酸素がボイド欠陥の形成に与える影響を調査した。また、参考のため、欠陥形成開始温度の停止時間依存性も調査した。

停止結晶の酸素析出物分布から求めたボイド欠陥の形成開始点(A-point)温度と停止時間(a)、及び、酸素濃度(b)の

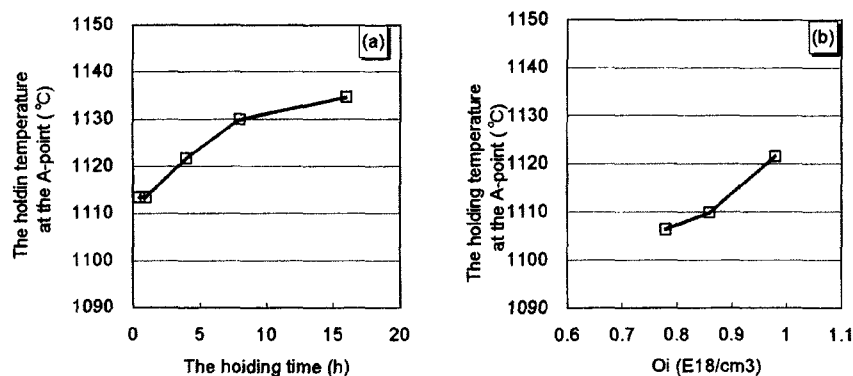


図 4. 欠陥開始点(A-point)温度の停止時間依存性(a)、及び、酸素濃度依存性(b)。

関係を図 4 に示した。酸素濃度(O_i)は欠陥形成開始位置における酸素濃度を示した。欠陥開始点温度は、停止時間が長くなると共に、高温側へシフトしている（図 4 (a)）。これは、ボイド欠陥の核形成が非平衡状態で起こるため時間に依存していることを示す。さらに、欠陥形成開始点温度は、酸素濃度が大きくなると共に高温側にシフトしており（図 4 (b)）、酸素濃度が大きい結晶ほど欠陥形成が高温側から開始していると考えられることができる。この結果は、ボイド欠陥の形成に酸素が関与するモデル（ボイドエンブリオへの酸素の吸着、酸素析出物がボイドの核等）を支持している。

8章 研究のまとめ

本研究結果に、他の研究者の主な結果を加えて、欠陥形成挙動を示した。

図5は、1. 高温での点欠陥の移動、2. ボイド欠陥、3. OSF核、4. 酸素析出核がシリコン単結晶成長時にどのような挙動をするかを概念的に示した。図5上部に添付したのは、ボイド欠陥、OSF核、酸素析出核が形成し始める温度、それぞれ、 T_A , T_B , T_C における空孔濃度を模式的に示した。以下に説明を加える。

◆ 高温領域：点欠陥分布の決定

主に、引き上げ速度と温度勾配により決定される。温度勾配が大きく影響するのは、固液界面近傍（本研究結果：～30mm、1300℃以上）である。界面近傍の点欠陥濃度は空孔濃度の方が格子間シリコンより大きく、拡散係数は

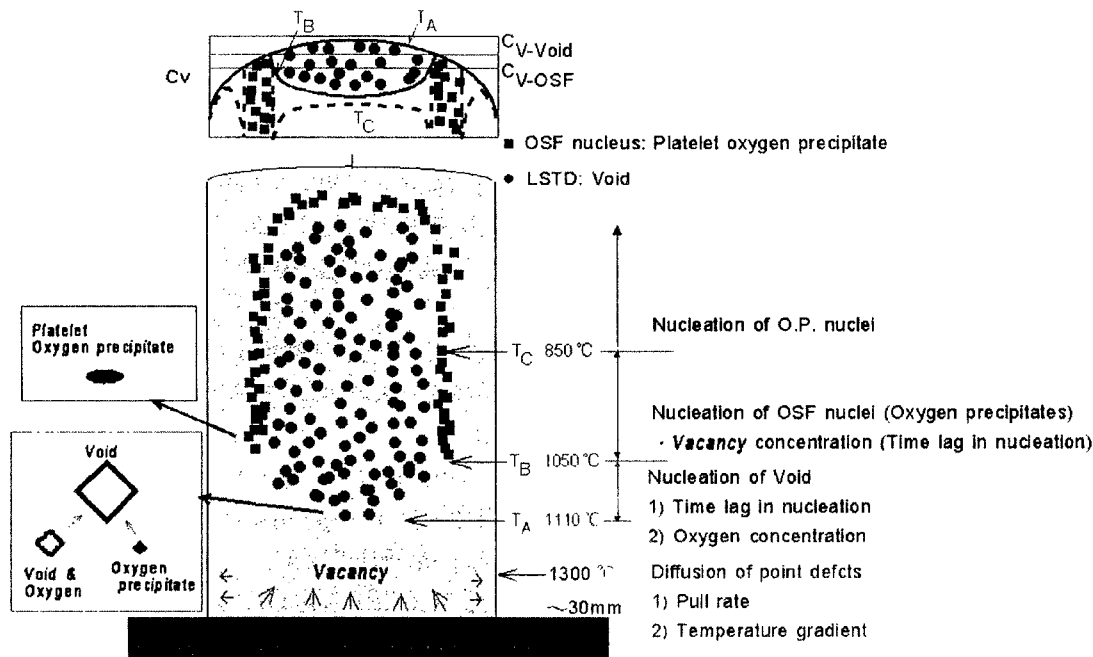


図5. 引き上げ中の欠陥形成挙動（概念図）

格子間シリコンが空孔より大きいと考えられている。図中では、界面近傍で、空孔過剰領域に格子間シリコンが入ってくる様子を示す。

◆ ボイド欠陥の形成

空孔の過飽和度が大きくなると、ボイド欠陥が形成される（温度 T_A ）。核形成は、非平衡で起こるために時間に依存する、つまり、引き上げ速度や冷却プロファイルに依存する。本研究結果よりボイド欠陥形成に酸素が影響すると考えられ、提案されているボイド形成モデルのうち酸素が関与する“酸素析出物が核”、“ボイドのエンブリオの内面に酸素が吸着し安定化する”等が妥当と考えられる。

一般に、温度 T_A において、結晶中心の空孔濃度が大きいと、ボイドは結晶中心部から形成が始まり、濃度の低い外周部へ広がっていく。ボイドが形成された領域では、ボイドの成長により空孔濃度が低下するため、温度 T_B では外周部の空孔濃度が高くなる。

◆ OSF核（板状酸素析出物）の形成

本研究結果より、OSF-ring領域も空孔過剰領域に形成される。ボイド形成時より温度・空孔濃度が低下すると、板状酸素析出物（OSF核）が形成される（温度 T_B 、空孔濃度 C_{V-Void} 以下の領域）。図5では、温度 T_B において外周部の空孔濃度が高い (C_{V-OSF} 以上)領域がリング状に存在するため、OSFの分布はリング状になる。OSF核（板状析出物）の形成も非平衡状態で起こるため、引き上げ速度や冷却プロファイルに依存する。

板状析出物やボイドの成長が進み、温度 T_C での残留空孔濃度は破線のようにになる。

◆ 酸素析出核の形成

温度が T_C に下がると、残留空孔濃度の高い領域に、板状析出物のサイズが小さくなるか、析出物の形態が板状から針状へ変化する等により、OSF核にならない微小欠陥（酸素析出核）が形成される。

9章 製造への展開

1) 1050℃以下の温度領域を短くすることにより OSFは低減されることを示した。

2) Grown-in 欠陥の存在しない結晶（ピュアシリコン）を紹介した。

このように、欠陥形成挙動を知ることにより、シリコン単結晶の製造における欠陥制御に役立てることができる。

（参考文献は、本論文を参照して下さい。）

論文審査結果の要旨

CZ シリコン単結晶中に形成される COP (ポイド欠陥) や OSF 核は、デバイスに悪影響を与える。さらに、OSF 発生領域は、転位欠陥 (格子間シリコン過剰) 領域と COP (空孔過剰) 領域を分離する欠陥として挙動が注目されている。そこで、本論文は OSF 核の形成挙動を中心に、結晶成長中に各種欠陥が形成される挙動を検討することにより、Grown-in 欠陥フリーの結晶成長を可能にすることを目的としたものであり、全編9章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の目的を述べるとともに、シリコン単結晶中の欠陥に関する概要説明を行っている。

第2章では過去の研究例を紹介するとともに、本研究と他の主な研究との関わりを述べている。

第3章では、古くから懸念されていた金属不純物と OSF の関係を明らかにしている。さらに、単結晶中の金属不純物濃度の推定と混入源の調査を行い、通常単結晶中の金属不純物レベルは、OSF が形成される濃度と比較して十分に低いことを示している。

第4章では、結晶引き上げ速度ゼロ、すなわち、停止結晶中の OSF-ring と LSTD (ポイド欠陥を含む Grown-in 欠陥)、酸素析出物の関係を調査し、OSF-ring 領域は、空孔過剰領域 (格子間シリコン過剰領域ではない) に形成されることを示している。また、ポイド欠陥形成開始温度は 1110°C 程度、OSF 核形成開始温度は 1050°C 程度と推定し、この結果により、欠陥制御をするときの温度の目安が決定可能であることを見出している。

第5章では、停止結晶中の OSF 発生領域に観察された欠陥 (OSF 核の成長したものと考えている) を SIMS と TEM で調査し、得られた結果から、OSF 核は約 100nm の酸素析出物 (多面体ではない) と推定している。

第6, 7章では、欠陥分布を決定する要因として、結晶の温度勾配や酸素濃度がどのように関係しているのかを調査し、この結果は、今後、点欠陥シミュレーションのモデルづくりやパラメータチューニングに利用可能であることを見出している。第6章では、高温部 (1200°C 以上) の温度勾配と欠陥分布の関係を明らかにするために、温度勾配を変えた停止結晶の OSF-ring 分布・析出物分布を調査し、固液界面近傍の温度勾配により、欠陥分布が大きく変わることを示しており、第7章では、酸素が欠陥形成に与える影響を明らかにするために、異なる酸素濃度の停止結晶を評価し、結果より、COP (ポイド欠陥) の形成に酸素が関与していると考察している。

第8章は4~7章のまとめである。

第9章では製造への応用例を示している。応用例は、結晶冷却中の温度分布を変えたときの OSF の低減例と Grown-in 欠陥の存在しない結晶 (ピュアシリコン) に関して説明している。

以上要するに本論文は OSF 核及びその他の欠陥が結晶成長中に形成される挙動を詳しく調査することにより、OSF-ring は空孔過剰領域に形成されること、OSF 核は酸素析出物と考えられること、欠陥分布には温度勾配の影響が大きいこと、ポイド欠陥形成に酸素が影響していることを明らかにしており、欠陥形成挙動をまとめるとともに、欠陥の制御に役立てることができたものであり、金属工学の発展に寄与するところがすくなくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。