

シリコン結晶基板の品質と点欠陥 (1) 4.5時代の70年

Quality of silicon substrate and point defects (1) 4.5 Eras in 70 years

東京農工大¹, [○]井上直久Tokyo Univ. Agriculture & Technol.¹, Osaka Pref. Univ.² [○]N. Inoue^{1,2}, E-mail: inouen@riast.osakafu-u.ac.jp

1950 年頃のシリコン結晶成長の始まりから 70 年を全体的経験から分析する。発展の外的要因は device とその特性と cost からの要求で 4.5 Eras に分けられ、主役は light impurity と point defect と stress、内的要因は主に TEM(精密測定とその場観察)、IR(精密測定)、(Defect) Control Theory と考える。また基礎研究が後に実用^(一)に開花した。

Transistor/IC Era(1:50-) 1950 年頃 Si Tr と単結晶の研究が始まった。欧米では 70 年代に Swirl (a)[de Kock73]に関し FZ 結晶の(点)欠陥(一)が I 型か V 型かが成長速度 V に依存すると議論された。筆者は 70 年頃に直径 1 インチの Xray in-situ topography [千川結晶71]に接した。一方我々は LSI 実現のため CZ 結晶高品質化のための「CZ 結晶の swirl の実体・原因・防止法」の実践的な課題に取組み、TEM(1)と IR(i)[Inoue78]と Thermodynamics(I)により解明し[井上:研実報 78, Inoue79]酸素・欠陥制御(A)のスワール仕様により 64kb DRAM を試作(α)した[井上 78]。

LSI Era (2:75-) 1975 年に我々は LSI 研究プロジェクトの一環として CZ 基板結晶の実現を開始した。デバイスプロセス中に発生し素子不良を起こす酸化誘起積層欠陥(OSF)(b)の低減のため、過飽和酸素(過冷却度 300°C以上)の析出(c)(by IR(ii))においてその応力(歪)(①)による格子間シリコン(二)の放出により発生することを TEM in-situ (2)と欠陥制御(B)により明らかにし[Wada79]、析出の発生と成長の挙動を定量的に明らかにし Classical Nucleation Theory(II)により現象論的に理解した[井上応用物理 79]。また酸素濃度制御(C)とウエハの spec.を「device に OSF-free」と決定して 256kb DRAM(β)を実現した[井上応用物理 81]。その後結晶成長では欠陥低減のため「V と固液界面の温度勾配 G の比が一定値では欠陥は発生せず、大きいと I・小さいと V 型欠陥が発生する」という Voronkov の Theory (III)[1981]に従った point defect control(D)が主流となった。また LSI 用としては重金属汚染を防ぐために酸素析出を制御して利用する gettering が必須となった。筆者らが酸素析出低減のため control(E)し定量的に解明したデータが、析出導入のための技術基盤としてあらゆる device に採入れられ実用(一)となった。OSF が無くなった後に高集積化したメモリに新たな欠陥が評価法に依り異なる欠陥として現れた。その議論を整理し統一的理解に役立てた[井上応用物理 97]。酸化物析出による lifetime reduction(Γ)[Miyagi82]を明らかにした。

IC chip Era(3:95-) LSI が携帯などあらゆる用途に IC chip として入った頃に、酸化膜欠陥(Δ)による特性不良の原因として V 型の Void(d)が TEM(3)により発見された[Itsumi95]。Void 欠陥の発生しない V/G を結晶全体で実現する、熱処理により消去するなど色々な制御技術(E)が実用化された。また V/I 型を問わず欠陥を低減できる N dope 技術(F)が主流となった。シリコンよりも大型と小型の不純物のドーピングによる点欠陥の V/I 型の違いと応力によるイメージが阿部により提案されていた。そこで我々は、不純物の周りの strain((stress)(②))とそれによる点欠陥の増加を Thermodynamics (IV)により明らかにした[KikuchiECS99]。通常の歪は external stress が原因の場合が考えられる。しかしこの場合は結晶表面は自由表面で外部から応力はないから internal stress(③)に対する検討が必要なることを示した。不純物ドーピングによる点欠陥の発生を最初は equilibrium の不純物の周りの stress について、次に結晶成長中の nonequilibrium, nonuniform な状態と thermal stress(④)について[Tanahashi96,99,01]、さらに anisotropic stress(⑤)の場合[Tanahashi01]について拡張し、stress at the interface(⑥)は大直径化により問題となるとの阿部の予言を補強した[井上成長 99]。窒素点欠陥相互作用や低減機構は不明で微量 dope のため研究法が無かった。そこで電子線照射を利用して点欠陥を導入し窒素点欠陥複合体を増強し、その IR(iii)を探索同定し熱処理挙動を検討した[次報]。これにより FZ 結晶の熱処理による lifetime reduction(E) [Grant'16]を説明できる。

IT Era (3.5th:2005-) silicon 結晶は年々大型化してきた。対する成長技術の代表は磁界印加による融液流の制御(G)である[HoshikawaECS81]。一方 Voronkov の V/G 境界が shift する問題が結晶中温度勾配などの Control(H)により明らかとなった[Nakamura'14]。Vanhellemont らは第一原理計算(V)により考察し大直径化により固液界面で結晶にかかる anisotropic stress(⑤)が原因と考えた[2011]。我々の応力に対する熱力学的考察を第一原理計算により発展させたことになる。不純物 dope の理解のための理論が、今日の育成技術に実用化された。この他の 3.5th 発展として酸素析出に V の [Kissinger]、不純物ドーピングに電子的寄与が追加検討されている。点欠陥の統一的理解[中村]も重要である。preferential dry etching による欠陥評価技術[中嶋 2000]も実用化された[井上応用物理 03]。

Infra/power Era (4:2005-) power device の効率を定めるライフタイムの制御のために電子線照射が基盤技術となっている。ハブリッド化実現のために粒子線照射により制御(I)して導入した炭素酸素複合体が用いられた[Sugiyama04]。我々は協力して IR(iv)により炭素酸素複合体の挙動の解明と炭素濃度の参照試料と測定法として実用化した[次次報]。CZ 結晶の炭素の混入機構とメルト中温度分布などの制御(J)による濃度の低減[金子]など多くの研究がある。