

■10 群 (集積回路) - 2 編 (集積回路製造技術)

2 章 シリコン結晶技術

(執筆者：梅田浩司) [2010 年 4 月 受領]

■概要■

シリコン半導体による大規模集積回路 (LSI) が産業として大きく発展した理由の一つは、高純度で無欠陥なシリコンバルク単結晶を、比較的安価に大口径で大量生産できる技術が確立されたことにある。実際には点欠陥などの微小欠陥をある量以下に制御しているわけであるが、巨視レベルでの完全性は直径 12 インチ (300 mm) にわたってウェーハごとに再現性よく保障され、その後の LSI 製造プロセス中の熱処理、プラズマ処理、研磨処理に耐え得る機械的強度も有している。近年では 450 mm 径のシリコンウェーハの産業応用も計画されている。

一方、かつてバイポーラ LSI 向けであった薄膜単結晶は、現在では広く MOS LSI にも用いられている。また、本章では実例にまで言及しないものの、あるウェーハ領域にのみ選択的に薄膜単結晶を形成する技術が、LSI 製造プロセスに適用されつつある。材料としてはシリコンのみならず、局所ストレスを誘起するシリコン-ゲルマニウムにはじまり、研究開発レベルでは高移動度チャネルとして III-V 族半導体なども検討されている。

【本章の構成】

本章では、まず結晶成長の基礎として、バルク単結晶と薄膜単結晶の成長過程をとりあげる。次に、シリコンのバルク単結晶成長技術を概観し、現在の商業生産に用いられている引き上げ法とフローティング法とを詳細に解説する。最後に、こうして成長させた結晶の評価技術として、光学的評価法、X 線回折法、結晶の欠陥評価法に関して述べる。

■10 群 - 2 編 - 2 章

2-1 結晶成長の基礎

(執筆者：冬木 隆) [2010年1月 受領]

「結晶成長とは、気相、液相あるいは固相にあるランダムな原子が、一定の周期構造をもつ固体へ相変換する過程」と定義することができる。バルク単結晶シリコンの成長においては、チョクラルスキー法やフロートゾーン法が一般的に用いられているが、薄膜単結晶シリコンの成長まで含めると、**図 2・1** にまとめられるような成長法が主として使用されている。チョクラルスキー法、フロートゾーン法は種結晶を核として大きなバルク単結晶を成長させるのに対し、他の手法はすべて単結晶シリコンを基板として同一結晶方位を有する薄膜単結晶を得る、いわゆる、エピタキシャル成長法であり、pn 接合や量子構造などデバイスに使用される単結晶薄層を製造するのに使用されている。

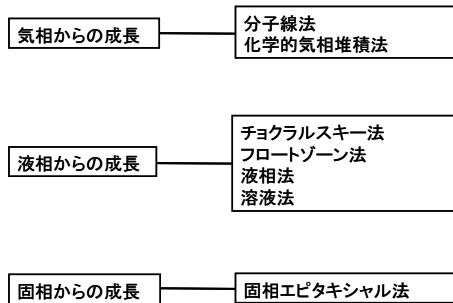


図 2・1 基本的なシリコン単結晶成長法

「結晶成長」とは、固体相のシリコンに気相や液相中にあるランダムなシリコン原子が結合し一定の周期をもつ構造へ変換していく過程である。その素過程は結晶成長の種となる固体相の様相で大きく二種に分別できる。既に一定の周期構造をもつ、ある大きさの種結晶が存在する場合、**図 2・2** に示すように、種結晶の成長界面は、幾何学的にある大きさを有する平面（ファセット）、平面の端部である段差（ステップ）、更に、ステップ同士が交差してできる原子的な凹凸部（キンク）などとなる。

固相と気相あるいは液相との界面では、「過冷却」あるいは「過飽和」により化学的ポテンシャルの差がエネルギー的な駆動力となり、気相あるいは液相中で自由に運動している原子が固体相にある原子と化学的に結合し結晶成長が進行する。ランダムな原子が取り込まれる速度は、キンク、ステップあるいはファセットの形状によって異なっており、基本的には多くの原子結合手が現れているキンク位置で最も早く取り込まれ、続いて、ステップ、ファセットの順で取り込まれやすいと考えられる。

したがって、種結晶と同一の周期構造を連続して成長させようとする、ある決まった成長界面の位置（特に、ステップ）に一定の速度でランダムに運動している原子が取り込まれていくように精密な温度制御と原子の供給（例えば、液相成長ではシリコン溶液の流れ）が必要となる。

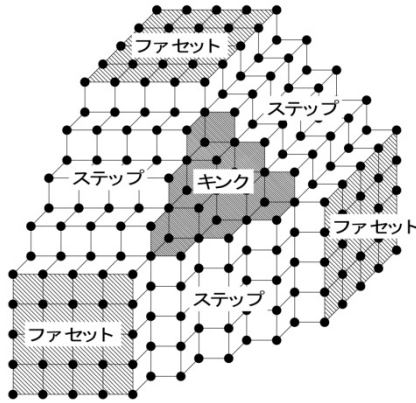


図 2・2 種結晶のモデル図

一方、シリコン基板を用いる結晶成長の場合は、成長表面を適切に処理することにより **図 2・3** に示すように、比較的幅広いファセットを有し、端部のステップがライン状に形成され、そのステップの一部に少数のキンクが存在する状況が得られる。この場合、ファセット面上ではシリコン原子はすぐに表面のシリコン原子とは結合せず、表面を移動（マイグレーションと呼ぶ）し、ステップあるいはキンクの位置で化学的に結合し結晶成長が進行する。原子は、キンク>ステップ>ファセットに順で取り込まれやすいので、結局、キンクの数が増えながらステップ端がファセットの表面を覆うように成長が進行するいわゆる「層成長」が起きる。ここで、重要なのはフリーな原子がファセット上をランダムに運動することである。ファセット上でランダムな原子が固体核を形成するとその発生した固体相を中心として界面の表面エネルギーが変化する。過冷却あるいは過飽和状態において、固体核が存在しない方が安定な場合はその核は消滅し、原子は表面と化学結合せず、ファセット上を移動する。しかし、発生した固体核が存在する方が安定な状態になった場合、その核は存在し続け、そこを起点に結晶成長が始まる。この現象を自然核発生と呼ぶ。自然核発生が起きると、ステップ端からの成長機構と競合することになり、成長層の結晶性に大きな影響を与える。自然核発生が起きる確率は、温度（すなわち、過飽和度や過冷却度）、ファセットの広さ（ステップ間隔）、ランダムに供給される原子の量（フラックス）などに依存しており、これらの制御は高品位エピタキシャル成長層の形成には重要である。

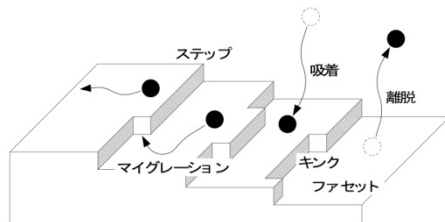


図 2・3 層成長過程のモデル

この二つの結晶成長過程は、基本的には図 2・1 のすべての成長法に当てはまる。チョクラルスキー法の場合は図 2・2 の成長モードが適用される。ステップからの一定速度での成長を維持するため、取込み速度を決定する温度と原子の流れを制御するための炉中の温度勾配、炉構造、そして結晶の引き上げと回転速度が精密に制御される。薄膜成長のためのエピタキシャル成長においては、図 2・3 の成長モードが適用される。大面積基板での成長で広く用いられている分子線法や化学的気相堆積法においては、ステップからの成長モードを優先させて誘起し高品位の薄膜を得るために、成長前のシリコン基板の表面処理が極めて重要となる。単原子レベルで構成される均等なステップ列を得るために、微小なオフ角を設けた結晶面が活用されている。化学的気相堆積法の場合、原料ガスとしては、ハライド系や有機金属系など多種の化学種が用いられる。それらは、気相中で熱分解し、シリコン原子を含む前駆体が基板表面に近づく。基板表面近傍では、キャリアガスの流速が遅くなるため滞留層が形成され、前駆体が滞留層内を拡散して基板表面に到達する。したがって、図 2・3 のモデルにおいて、ファセット上をランダムに移動する距離はその前駆体と基板表面の相互作用により大きく変化する。自然核発生を抑制しステップ端からの層成長を促進させるために、成長に寄与する前駆体の同定とそのダイナミクスを踏まえた成長条件の最適化が必要である。

■10 群 - 2 編 - 2 章

2-2 バルク結晶成長

(執筆者：原田博文) [2009 年 12 月 受領]

2-2-1 はじめに

結晶の育成法は、材料の性質（融点、蒸気圧、反応性）を生かして、様々な方法が考案されてきた（表 2・1）。

表 2・1 各種結晶成長法

I. 融液からの成長	
坩堝容器：	CZ (Czochralski) 法、ブリッジマン (Bridgman) 法
無坩堝：	FZ (Floating Zone) 法、ペDESTAL (Pedestal) 法、スカル (Skull) 法、 ベルヌーイ (Verneuil) 法
II. 溶液からの成長	
坩堝容器：	フラックス (Flux) 法、水熱 (Hydrothermal) 法、アモノサーマル (Amonothermal) 法
III. 気相からの成長	
反応容器：	気相反応 (Chemical Vapor Deposition) 法、昇華 (Sublimation) 法

CZ 法は、シリコンをはじめとして化合物半導体結晶、酸化物結晶などで広く用いられている。蒸発しやすい材料では、融液上に蒸発防止の酸化物を浮かべた LEC (Liquid Encapsulated CZ) 法が開発されている¹⁾。

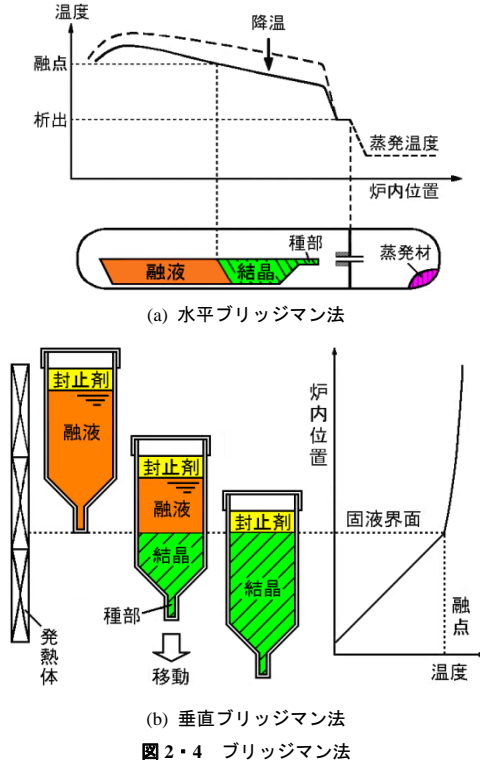
ブリッジマン法は、大きな結晶粒が手作りの装置で比較的簡便に得られることから、研究用の単結晶を入手する手段として、よく用いられてきた。この方法の特徴は、図 2・4 に示すように、成長開始端に種結晶を自然発生させるための狭い部屋をもつこと、発生した種結晶を大きな結晶粒に成長させるために溶融部を移動させて一方向凝固させることである。欠点は、坩堝を使用することによる不純物の混入や育成した結晶への転位の導入である。

これらの欠点のため、シリコン結晶では工業的に使用されていないが、Ge や GaAs、InP などでは広く用いられている¹⁾。この方法には、図 2・4 (a), (b) に示すように、水平ブリッジマン法と垂直ブリッジマン法があり、温度環境を制御して固液界面を移動させる方式と、固定した高温環境の中で容器を移動させる方式がある。また、蒸気圧の高い As や P の蒸発を抑えるため、炉内圧調整用の蒸発材を封入する場合や封止剤を浮かべる場合がある。工業生産では、特定の結晶方位を育成するために、所望方位の種結晶から成長させるような工夫がされている。

FZ (浮遊帯溶融) 法は、坩堝を使用しないため、高純度の結晶が得られる。半導体シリコン結晶の 5~10% が FZ 法で作られ、新幹線やハイブリッド車などの高耐圧の電力制御用素子に用いられている。残りの 90~95% は、CZ 法で作られ、MOS メモリや Flash メモリなどの低電圧素子に使用されている²⁾。高耐圧素子では、素子の全厚みで電圧に対応するため、高純度で無欠陥の結晶が必要とされる。

一方、CZ 法で作られた結晶には、石英坩堝 (SiO₂) からの不純物が混入する。一番多い不純物は、約 10¹⁸ atoms/cm³ の酸素で、結晶の冷却とともに過飽和となり酸素析出物 (SiO₂) を

形成する。MOS メモリなどは、表層サブミクロンの領域のみを使用するため、この領域の酸素析出物は電気特性を劣化させるが、内部の酸素析出物は、その周りの歪み場に有害な金属不純物を固着 (Gettering) するために有益である。また、酸素は転位の運動を防止する。このような酸素の利点が好まれて、CZ 法の結晶が広く使われている。



フラックス法は、高融点の結晶を比較的低温で育成するのに使用されている。原理は、高融点の結晶の原料を溶媒 (フラックス) に溶かし、溶媒を蒸発させたり、温度を下げて、溶媒中に過飽和状態を作り、結晶を析出させる方法である。溶媒に熱水を使う水熱合成法は、水晶の工業生産に使われている。アモノサーマル法は溶媒にアンモニアを使用する方法で、ZnO や GaN 結晶の育成が試みられている³⁾。

昇華法は、結晶育成に適した融液や溶液が得られにくい結晶の育成に使用されている。原料を高温で昇華させて低温部の種結晶に析出させる方法で、SiC の工業生産に使われている⁴⁾。

主な半導体結晶の特徴と工業生産に使われている結晶育成法について概観したが、以下の章では、シリコン結晶の CZ 法と FZ 法について説明する。

2-2-2 CZ 法 (Czochralski 引上法)

(1) 装置と育成法

石英坩堝で原料多結晶 Si を溶融し、所望の方位の種結晶を上から融液に接触させ、直径を約 3 mm 程度に細く絞ることで、種結晶に導入された転位を消滅させて無転位単結晶を育成することができる。この無転位化技術は、1958 年に Dash によって発見され⁵⁾、現在の大口径（大重量）の高速・大量生産を可能にした。

有転位単結晶は、転位での再結合によるキャリア寿命の低下がある。1970 年代まで、これを利用してスイッチング特性が要求されるパワートランジスタ用が作られていた。結晶中の転位は、結晶育成の冷却中に、結晶表面と内部の温度差で発生する熱応力（熱膨張の差）によって動き、転位が動けなくなる中温～低温域以下で残留歪となる。そのため、その後の結晶育成中に、結晶が破壊する場合も生じる。これを防止するために、結晶の成長速度を遅くしなければならないという制約があった。

図 2・5 に CZ 炉の歴史的な改善点を示す。左側半分が従来の引上炉で、右側半分が改善した引上炉である。石英坩堝から融液に溶出した酸素は、約 99% が融液表面から SiO として蒸発し、残りの約 1% が結晶に取り込まれる⁶⁾。蒸発した SiO が、炉の低温部に析出して融液に落下し、結晶成長界面に付着すると転位の発生源として働くために、Ar ガスによって SiO を炉外に排出する構造になっている。Ar ガスは炉頂部から流入し、矢印のように炉内を流れ、SiO を排出するが、排出能力の向上のためにバージチューブが考案された。結晶の大口径化（融液表面の増加）とともに、SiO の排出能力の向上と液面に落下した凝集物の排除のために、バージチューブは液面直上まで長くなっていった。その後、ヒータや融液表面からの輻射を遮断する漏斗状の輻射遮へい体が考案され⁷⁾、結晶の冷却と同時に SiO の凝集が大幅に改善された。

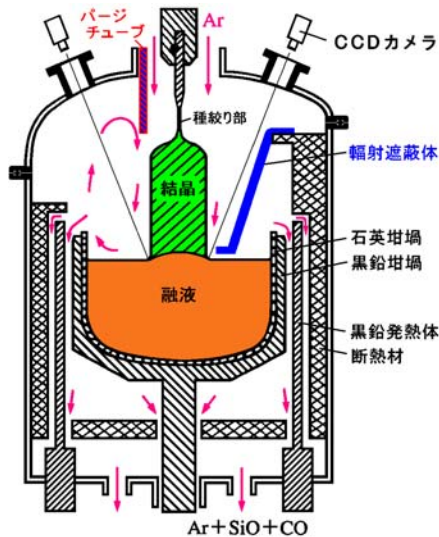


図 2・5 CZ 引上炉の模式図。左側半分は従来炉、右側半分は改善炉

(2) 育成欠陥 (Grown-In Defects)

シリコン結晶の点欠陥 (Point Defects) は、結晶格子間に存在する格子間原子 (Interstitial Atom) と結晶格子の原子が存在しない原子空孔 (Lattice Vacancy) の 2 種類を考える必要がある。これらの点欠陥は結晶化の際に導入され、結晶の冷却に伴って、各温度で決まる熱平衡濃度に近づいていく。点欠陥濃度は、その生成消滅の場所である結晶表面や固液界面では熱平衡濃度となっているが、点欠陥の移動速度よりも結晶の育成速度が速い場合、平衡濃度に達することができず、結晶内部は過飽和となる。過飽和な点欠陥は、ある過飽和度で凝集し 2 次欠陥を作る⁸⁾。

図 2・6 に育成欠陥と育成速度の関係を模式的に示す。高速育成速度では空孔型欠陥、低速育成速度では格子間型欠陥が支配的となる。点欠陥の熱平衡濃度は温度に依存するので、温度分布が異なる引上炉では、「育成速度/温度勾配」という規格化した因子で欠陥形成を議論することが必要となる⁹⁾ (図 2・6(b))。

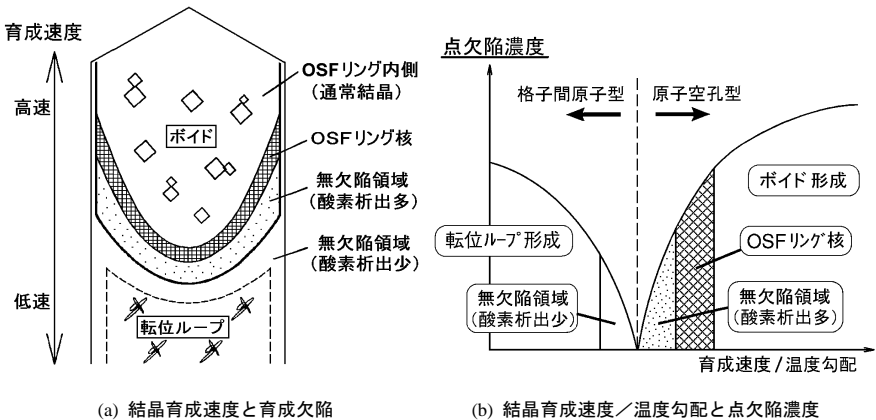


図 2・6 育成欠陥と育成速度の関係

(3) 今後の課題

結晶径の増加とともに融液量が増加し、熱対流による融液の温度変動が増大する。これを制御するために、最近では、磁場中での結晶育成 (MCZ) が始まっている。磁場による融液流れ制御は、温度変動の制御と同時に、石英坩堝からの酸素の溶出と輸送・蒸発を制御することにもなり、将来の 450 mmφ の結晶育成では、磁場中での結晶育成技術の最適化が重要な技術となる。

2-2-3 FZ 法 (Floating Zone 法: 浮遊帯域溶融法)

(1) 装置と育成法

図 2・7 に FZ 炉の模式図を示す。CZ 法との大きな差は、上下逆で、単結晶の上に融液が乗っていることである。多結晶原料棒の下端を溶融し、種を接触させて無転位化した絞り部を形成した後に、徐々に直径を大きくして、所定の直径とする。融液は、表面張力と電磁場の拘束力で結晶の上に保持されているが、多結晶の溶融量が多過ぎるとこぼれ落ち、単結晶

は有転位化する。

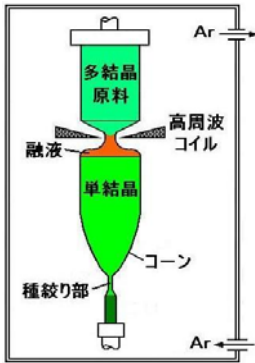


図 2・7 FZ 炉の模式図

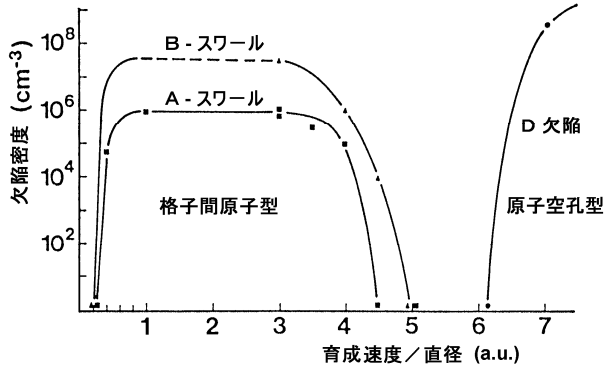


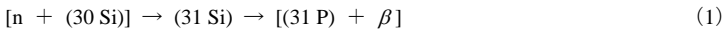
図 2・8 FZ 結晶の欠陥密度と育成速度（横軸は直径で変わる）

(2) 育成欠陥

図 2・8 に FZ 結晶の欠陥密度と育成速度の関係を示す。欠陥形成の臨界速度は、直径が大きいかほど小さくなる¹⁰⁾。これは CZ 結晶の図 2・6(b) とよく似ている。A-スワール (Swirl), B-スワールは、転位ループが渦巻 (Swirl) 状に分布していることから命名された¹¹⁾。D 欠陥は、小さなボイドであることがわかっている。図 2・6(b) との相違点は、OSF (Oxidation Induced Stacking Fault ring) 核となる酸素析出物が酸素の少ない FZ では見られないことである。

(3) FZ 結晶の欠点と対策 : NTD (Neutron Transmutation Doping) 法¹²⁾

融液が単結晶の上に乗っているために成長界面の不純物制御が不十分であること、高周波加熱のために融液の温度分布が回転軸対称でないことから、FZ 結晶は抵抗率の面内分布が ±10 % と悪い。半導体素子を作る際の面内分布は、通常、5 % 以下が求められる。その対策として、NTD 法が開発された。シリコン結晶には、質量数 30 の同位体 Si が均一に含まれているので、中性子を照射すると質量数 31 の Si が生成し、β 崩壊して質量数 31 の P が均一に生成する。反応式は以下のようになる。



元の不純物量の 10 倍程度の濃度を中性子変換で生成すると、不純物変動は 1/10 に改善される。

(4) 今後の課題

FZ 法の最大の課題は、クラックのない多結晶原料の確保である。多結晶にクラックが存在すると誘導電流や熱伝導に不連続を生じ、溶解量が変動して歩留りを低下させる。クラックのない多結晶の製造には、多結晶析出炉での冷却過程の細かな徐冷制御が必要で、このため製造コストが高くなる。高価な多結晶原料を安価な原料に代替させることが課題である。図 2・9 に粒状多結晶を使った試みを示す。

- 1…容器
- 2…保護ガス供給管路
- 3…排ガス管路
- 4…ドーピングガス供給管路
- 5…ハウジング
- 6…貯蔵容器
- 7…固体シリコン
- 8…ドア
- 10…傾斜供給管路
- 11…容器
- 13…開口部
- 15…誘導コイル
- 16…リング
- 17…高周波発生器
- 18…引張軸
- 19…種結晶
- 20…駆動装置
- 26…溶融キャップ

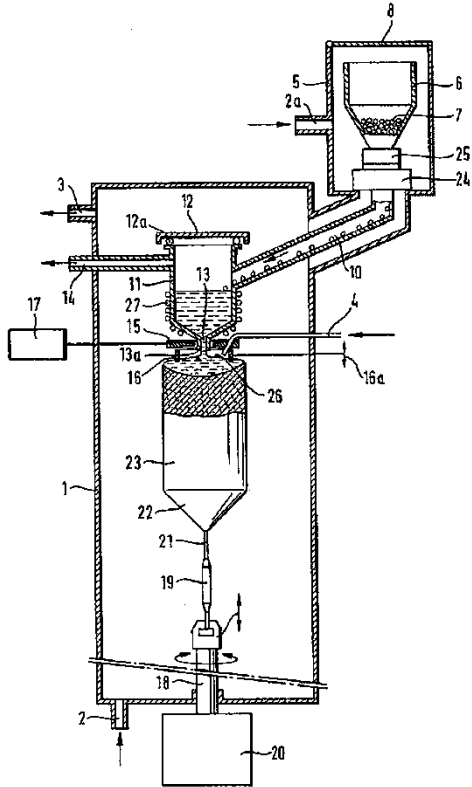


図 2・9 粒状多結晶原料を使用した FZ 法¹³⁾

(5) CZ 法と FZ 法の比較

CZ 法が最初に原料をすべて溶解するのに対して、FZ 法では、原料を少しずつ溶融しながら結晶育成するために、融液から結晶への不純物の偏析に違いが生じる。図 2・10 に p 型不純物と n 型不純物の偏析の違いを示す。

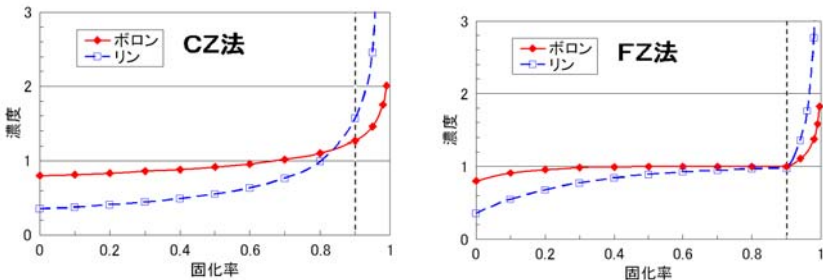


図 2・10 p 型不純物と n 型不純物の偏析の違い

多結晶原料の 90 % が固化したときの結晶と最初に固化した結晶の不純物濃度の比は、p 型ボロンの場合、CZ 法では $1.27/0.8 = 1.58$ 倍、FZ 法では $1.00/0.8 = 1.25$ 倍となる。n 型リンの場合、CZ 法では $1.56/0.35 = 4.5$ 倍、FZ 法では $0.97/0.35 = 2.8$ 倍となる。FZ 法の方が不純物濃縮の影響を受け難いことがわかる。半導体素子では、基板抵抗率が閾値電圧に影響を与えるために、基板の購入仕様の抵抗率範囲は、例えば、 $8 \sim 12 \Omega \text{ cm}$ (1.5 倍) となっている。したがって、n 型リンは、p 型硼素よりも製品歩留りが悪く、製造コストが高くなる。

表 2・2 に CZ 結晶と FZ 結晶の規格一覧を示す。FZ 結晶では、大口径の制御が難しく、製造可能な直径は 200 mm 以下となっている。しかしながら、FZ 結晶は、坩堝を使用しないために、高品質の結晶を作ることが可能である。

表 2・2 CZ 結晶と FZ 結晶の規格一覧表

品種	導電型	結晶方位	直径(mm)	抵抗率($\Omega \text{ cm}$)
CZ単結晶	n型	$\langle 100 \rangle$ & $\langle 111 \rangle$	50~300	0.001~50
CZ単結晶	p型	$\langle 100 \rangle$ & $\langle 111 \rangle$	50~300	0.001~100
FZ単結晶	n型 & p型	$\langle 100 \rangle$ & $\langle 111 \rangle$	50~200	0.01~5,000
NTD単結晶	n型	$\langle 100 \rangle$ & $\langle 111 \rangle$	50~200	30~600

■参考文献

- 1) 折戸文夫, “バルク単結晶の最新技術と応用開発,” 福田承生(監修), pp.19-30, シーエムシー出版, 2006.
- 2) 鹿島一日兒, *ibid.*, pp.11-18, シーエムシー出版, 2006.
- 3) 川端紳一郎, *ibid.*, pp.273-281, シーエムシー出版, 2006.
- 4) 大谷 昇, *ibid.*, pp.211-220, シーエムシー出版, 2006.
- 5) W. C. Dash, “Silicon crystals free of dislocations,” *J. Appl. Phys.*, 29, pp.736-737, 1958.
- 6) K. Hoshikawa, H. Hirata, H. Nakanishi, and K. Ikuta, “Control of oxygen concentration in CZ silicon growth,” *Semiconductor Silicon 1981*, ed. H. R. Huff, pp.101-112, Electrochem. Soc., Pennington, 1981.
- 7) W. Zulehner, 特許出願 昭 54-41161, 特許公開 昭 54-150378, 特許公告 昭 57-040119
- 8) T. Iwasaki, H. Harada, and H. Haga, “Influence of point defect concentration in growing CZ-Si on the formation temperature of the defects affecting gate oxide integrity,” *Materials Science Forum*, ICDS-18, vol.196-201, pp.1731-1735, 1995.
- 9) 原田博文, “最新シリコンデバイスと結晶技術,” 清水博文(編集), pp.151-165, リアライズ理工センター/リアライズ AT, 2005.
- 10) T. Abe, H. Harada, and J. Chikawa, “Swirl defects in float-zoned silicon crystals,” *Physica*, 116B, pp.139-147, 1983.
- 11) 河村 力, “Si 微小欠陥研究史,” *日本結晶成長学会誌*, vol.7, no.3&4, pp.161-196, 1980.
- 12) 伊藤辰夫, 戸田真人, “シリコンの中性子照射ドーピング,” *放射線と産業*, 64, pp.19-23, 1994.
- 13) E. Tomzig, W. Hensel, and R. Wolf, 特許出願 平 8-268775, 特許公開 平 9-142988