

p型Czochralski成長シリコンウエーハのDLTS評価

Deep-level transient spectroscopy studies of p-type Czochralski-grown silicon wafers

加藤勇夫^{††}、徳田 豊[†]

Isao KATO, Yutaka TOKUDA

Abstract Hole traps in boron doped p-type Czochralski-grown (100) silicon wafers have been studied by deep-level transient spectroscopy. Three hole traps of $E_V+0.10$ eV (H1), $E_V+0.42$ eV (H2) and $E_V+0.44$ eV (H3) are observed. Their concentration is in the range 10^{10} - 10^{13} cm^{-3} . Trap H2, H3 are annealed out in the temperature range 300°C - 350°C . Trap H1 is probably associated iron-boron complex, since its hole thermal emission data coincide with those of iron-boron complex. However, the origins of trap H2, H3 are still unknown.

1. はじめに

シリコンの集積回路は、微細化技術の進歩により、年々、高性能化、高集積化している。これに伴い、その基板として用いられている Czochralski (CZ) 成長シリコンウエーハは、より高い結晶性が求められている。

シリコン結晶中に存在する不純物や析出物などの結晶欠陥は、接合の漏れ電流の増大やMOSのゲート酸化膜の耐圧低下などデバイスの電気的特性に悪影響を及ぼす。こうした結晶欠陥は、現在も低減化の努力がなされている。しかし、デバイスの微細化の進歩は著しく、結晶欠陥がウエーハ中に微量存在するだけでさえも、デバイス特性に与える影響が無視出来なくなりつつある。したがって、今後、デバイスの歩留まりの維持向上をはかるためには、さらなる結晶欠陥の低減が重要な課題となっており、そのため、シリコンウエーハに存在する微少濃度欠陥の評価が重要になっている。

これまで、特に電気的特性の評価方法としては、少数キャリアライフタイム測定が非常に高感度であるという特長から広く用いられている。しかし、少数キャリアライフタイム測定は、複数のトラップが存在している場合、その弁別は容易ではない。

そこで、我々は微少濃度欠陥の評価手段として、スペクトロスコピックな性質を持っており、しかも、高感度な測定法であるDLTS (Deep-level transient spectroscopy) 法を用いて、これまでに市販のリンドープn型シリコンウエーハ中に存在する微少濃度欠陥の電気的評価を行い、その結果について報告を行ってきた。^{1), 2)} そして、今回、市販のボロンドープp型CZシリコンウエーハ中に存在するトラップの電気的特性の評価としてDLTS測定を行ったところ、3つの正孔トラップが観測された。本稿ではその結果について報告する。

2. 実験方法

本実験には、国内の主要なウエーハメーカー (3社) より入手した5種類のボロンをドーブしたp型 (100) CZシリコンウエーハを使用した。これ

† 愛知工業大学 電子工学科 (豊田市)

†† 大学院生

表2 各ウエーハでのトラップH1、H2、H3の濃度

試料	H1 [cm ⁻³]	H2 [cm ⁻³]	H3 [cm ⁻³]
A	6.0 x 10 ¹⁰	6.1 x 10 ¹²	8.2 x 10 ¹⁰
B	1.0 x 10 ¹¹	1.4 x 10 ¹²	2.7 x 10 ¹¹
C	5.2 x 10 ¹⁰	2.3 x 10 ¹²	—
D	—	—	—
E	2.5 x 10 ¹¹	—	—

ては、トラップは観測されなかった。さらに、A社のウエーハにだけトラップH2、H3が観測されるというウエーハメーカーの違いによる差がみられた。

次に、各ウエーハで得られたトラップH1、H2、H3の濃度についてまとめたものを表2に示す。トラップH1の濃度は、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であり、また、ウエーハメーカーにより違いはあまりみられなかった。トラップH2、H3はA社のウエーハだけに存在しており、また、その濃度 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) は、我々が以前に評価を行った市販のn型シリコンウエーハ中に存在しているトラップの濃度 (およそ 10^{10} cm^{-3} オーダ) と比較すると非常に高濃度である。

図2はこれら3つの正孔トラップの正孔の熱放出割合の温度依存性を示す。また、表3には正孔トラップのエネルギー準位及び正孔捕獲断面積を示す。ただし、ここでの正孔捕獲断面積は温度に依存しないと仮定して計算した値である。

また、比較のためこれらのトラップとこれまでに報告されている欠陥の中でこれらのエネルギー準位の近いものと熱放出割合の温度依存性を比較を行った。その結果、トラップH1は、ボロンドープp型シリコンにFeを故意にドープした時生じることがよく知られているFe-B複合体 ($E_v + 0.10 \text{ eV}$)^{3), 4)}、トラップH2、H3は、それぞれ Broterton ら⁵⁾ によって報告されているp型シリコンに、Au、Feを故意にドープした時に得られるAu-Fe複合体 ($E_v + 0.43 \text{ eV}$)、格子間Fe (Fe_i) ($E_v + 0.42 \text{ eV}$) と近いことがわかった。

トラップH2、H3は熱放出割合の温度依存性の比較からAu-Fe複合体、 Fe_i である可能性があるが、市販ウエーハに $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

もこれらのトラップが存在するとは一般的には考え難い。そこで、ショットキー電極作製プロセスのチェックを行った。

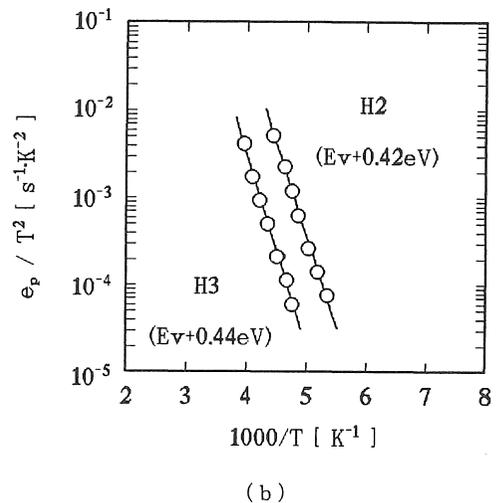
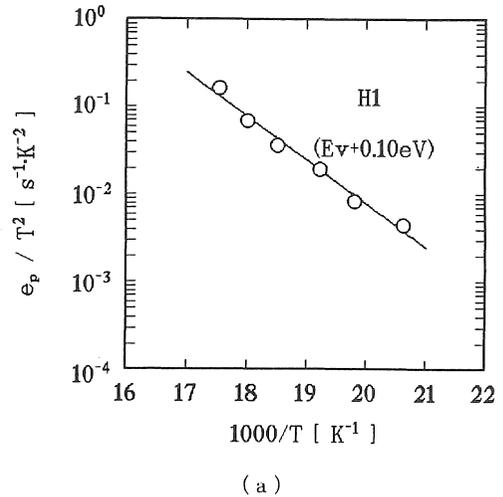


図2 各トラップの正孔の熱放出割合の温度依存性

表3 トラップH1、H2、H3のエネルギー準位及び正孔捕獲断面積

トラップ	エネルギー準位 [eV]	正孔捕獲断面積 [cm ²]
H1	$E_v + 0.10$	3.5×10^{-14}
H2	$E_v + 0.42$	1.3×10^{-14}
H3	$E_v + 0.44$	2.1×10^{-15}

表1 使用したp型CZシリコンウエーハの抵抗率及び格子間酸素濃度

試料	抵抗率 [Ωcm]	酸素濃度 $\times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$	メーカー
A	150 - 300	1.4	A社
B	10 - 20	1.2	A社
C	10 - 20	1.2	A社
D	6.0 - 8.0	1.2	B社
E	4.5 - 6.0	0.9	C社

らのウエーハの諸特性(抵抗率、格子間酸素濃度)を表1に示す。また、ここでは、都合上メーカー名をA社、B社、C社とする。

DLTS測定を行うため、ショットキーダイオードの作製を行った。その際、試料はウエーハから1cm角に切り出したものを使用した。ショットキー電極は、ウエーハ表面にMgを真空蒸着することにより形成した。また、Mgは酸化し易いため、Mgの酸化防止のためにMg蒸着後、続けてAuをMg上に重なるように蒸着を行った。オーミック電極にはGaを用いた。これら一連の試料の作製プロセスは、全て室温にて行った。

従来、オーミック電極の作製には、熱プロセスを必要としたが、今回、Gaを用いることで室温にて試料作製が可能となり、ウエーハメーカーより供給されたままのウエーハの評価が可能となった。

また、トラップの熱的特性を調べるための熱処理は、ショットキー作製前に100°Cから400°Cまでの温度範囲を5°C刻みで、30分間、窒素雰囲気中において行った。

DLTS法は、S/Nの良好な方形波重み関数を用いた方形波重み関数方式DLTS法を使用した。また、ダイオードの接合容量測定には、キャパシタンスメータ BOONTON 72B を使用した。また、DLTS測定は、極低温冷凍機 Iwatani CryoMini D105 を用いて、30Kから300Kまでの温度範囲を、掃引速度0.5K/minで温度掃引することで行った。

DLTS測定の場合は、捕獲側パルス幅が10ms、捕獲側パルスが0V、放出側パルスが-10V、 τ_{max} が19.1msである。

3. 実験結果及び検討

図1(a)には、ウエーハAの30Kから90Kまでの温度領域において観測されたDLTS信号を、また、図1(b)には、ウエーハAの90Kから300Kまでの温度領域において観測されたDLTS信号を示す。

ウエーハAでは、まず、図1(a)においては、H1($E_v + 0.10\text{eV}$)と名付けた1つの正孔トラップが、次に図1(b)においては、H2($E_v + 0.42\text{eV}$)、H3($E_v + 0.44\text{eV}$)と名付けた2つの正孔トラップが観測された。

図1に示したウエーハA以外のウエーハにおいても、ウエーハBとウエーハCでは、トラップH1、H2、H3が観測された。また、ウエーハEでは、トラップH1だけが観測され、また、ウエーハDでは、検出感度の $8 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ の範囲内におい

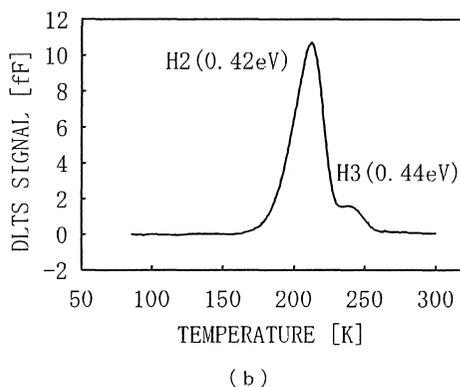
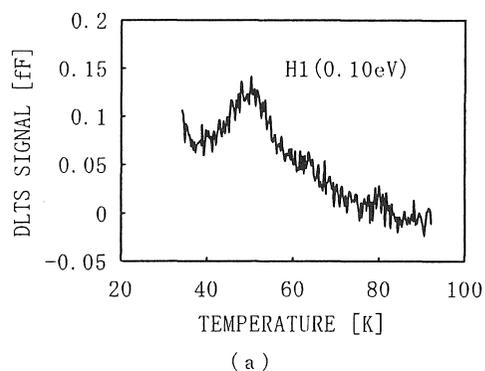


図1 ボロンドープp型CZシリコンウエーハ(ウエーハA)のDLTS信号($\tau_{\text{max}} = 19.1\text{ms}$)

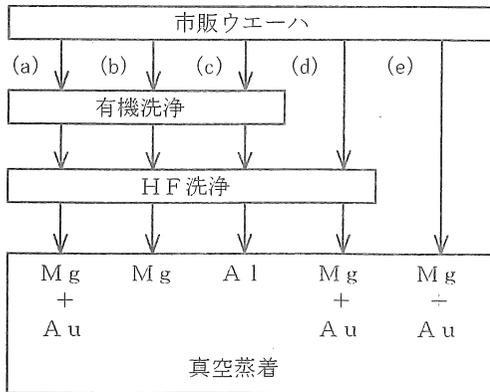


図3 プロセスチェックに用いた5種類のショットキー電極作製プロセス

プロセスのチェックに際しては、以下の3つの点に着目して行った。(1) Mgの酸化防止にMg上にAuを蒸着したこと、(2) Mg材料中にFeが含まれていること、(3) 蒸着前の洗浄プロセスである。

図3に、プロセスチェックのため行った5種類のショットキー電極作製プロセスを示す。(a)は通常のショットキー電極作製プロセスである。(b)ではAu蒸着の影響を調べるため、Mg上にAuを蒸着しない試料を作製し測定を行った。その結果、(b)でもトラップH2、H3が観測された。また、その濃度についても(a)の場合と差はみられなかった。したがって、Au蒸着の影響はないと考えられる。

また、使用した電極材料のMgには0.001wt%の鉄が含まれているため、(c)では電極材料をMgからAlに替えてショットキー電極を作製し測定を行った。その結果、この場合もトラップH2、H3が観測された。また、Feの固溶度からみてもFeの混入は考え難いので、蒸着時におけるMgからのFeの混入の可能性も否定される。

次に、洗浄プロセスのチェックを行うため、(d)では有機洗浄プロセスを抜いた。さらに、良好なショットキー作製できるか不安があったが、(e)では洗浄プロセスを全て抜いてショットキー電極を作製し測定を行った。その結果、(d)、(e)のいずれの場合でもトラップH2、H3が観測された。したがって、洗浄プロセスでの導入されたとも考え難い。これらのプロセスチェックの結果

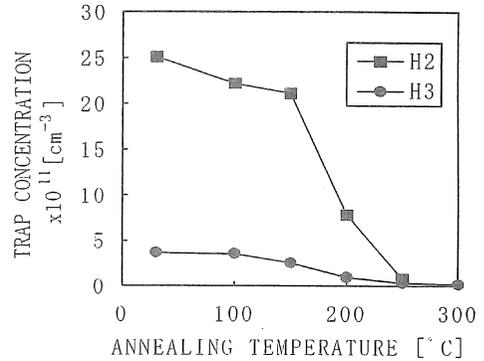


図4 30分等時間熱処理後のトラップH2、H3濃度の変化

から、トラップH2、H3がプロセスによって導入されたものでなく、ウエーハ中にもともと存在していると考えざるを得ない。

図3には、トラップH2、H3の30分の等時間熱処理後の濃度の変化を示す。トラップH2、H3ともに、300~350°Cでアニールアウトした。この結果は、Brothertonら⁵⁾が報告によるAu-Fe複合体、Fe_iの熱処理の結果との一致している。しかしながら、我々の試料では熱処理前にAuの信号が観測されておらず、また、トラップH1の消滅した後もAuの信号が観測されていない。さらに、一般には市販ウエーハにAu、Feが多量に存在しているとは考え難い。したがって、現在のところ、トラップH2、H3の起源については不明である。

また、これらのトラップがデバイス特性に与える影響に関しては、この熱処理の結果より、これらのトラップは300~350°C程度の比較的低温で消滅するため、高温(1000°C内外)の熱を伴うデバイスプロセス後では、これらのトラップそのものは存在しないので直接的影響はないと考えられるが、姿を変えている存在している可能性も考えられ、間接的に何らかの影響を及ぼす可能性もあると思われる。

4. まとめ

5種類の市販ポンドープp型CZシリコンウエーハのDLTS法による評価を行い、 $E_v + 0.$

1.0 eV、 $E_v + 0.42$ eV、 $E_v + 0.44$ eVに準位をもつ3つの正孔トラップを観測した。このうち、 $E_v + 0.10$ eVに準位をもつトラップは、4種類のウエーハで観測された。このトラップの起源は、正孔放出割合の温度依存性の比較からFe-B複合体である可能性がある。

また、 $E_v + 0.42$ eV、 $E_v + 0.44$ eVに準位をもつトラップは、あるメーカーの3種類のウエーハ全てで観測された。これらのトラップの起源は、今のところ不明である。

これらのトラップが与えるデバイスの特性への影響については、これらのトラップは300~350℃程度の熱処理で消滅するので、直接的にデバイス特性への影響はないと考えられるが、トラップが単に姿を変えているだけの可能性もあり、今後、更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) Y. Tokuda, I. Katoh, M. Katayama and T. Hattori : " Deep-level transient spectroscopy studies of Czochralski-grown n-type silicon ", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 324., 373-378, 1994.
- 2) Y. Tokuda, I. Katoh, H. Ohshima and T. Hattori : " Observation of hydrogen in commercial Czochralski-grown silicon wafers ", Semicond. Sci. Technol., 9, 1733-1735, (1994).
- 3) S. D. Brotherton, P. Bradley and A. Gill : " Iron and the iron-boron complex in silicon ", J. Appl. Phys., 57(6), 1941-1943, (1985).
- 4) D. Mathot : " Quenched-in defect removal through silicide formation by rapid thermal processing ", Appl. Phys. Lett., 58(2), 131-133, (1991).
- 5) S. D. Brotherton, P. Bradley, A. Gill and E. R. Weber : " Electrical observation of Au-Fe complex in silicon ", J. Appl. Phys., 55(4), 952-956, (1984).

(受理 平成7年3月20日)