

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

In-Diffusion Process of Iron-Related Defects in FZ- and CZ-Grown N-Type Silicon

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-02-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 秀司, 北川, 興 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001647

FZ および CZ 成長 n 形シリコンにおける 鉄関連欠陥の導入特性

田 中 秀 司 (電子工学科)
北 川 興 (電子工学科)

In-Diffusion Process of Iron-Related Defects in FZ- and CZ-Grown N-Type Silicon

Shuji TANAKA (Department of Electronics)

Hajime KITAGAWA (Department of Electronics)

Abstract

From deep level transient spectroscopy and Hall effect, it is shown that iron in Czochralski (CZ) n-type silicon can also be electrically ionized. In the in-diffusion process, the results suggest that the observed defects are intermediate states in iron-related complex formation process produced by a consecutive defect reaction. It is concluded that negatively charged and positively charged iron states coexist in CZ-grown n-type silicon as well as in floating zone (FZ)-grown n-type silicon.

Key word: *n-type Si, FZ Si, CZ Si, iron-related defects, in-diffusion*

1. 序

不純物半導体の電気的特性は、導入される不純物の種類や量で著しく変化するので、不純物や欠陥の制御がデバイスの性能とその生産性を支配する要因となる。プロセス中の汚染に対しては、特にデバイス製造装置やガス導入用のガス管などから3d遷移金属不純物の汚染は無視できない。シリコン中に重金属が導入されると、禁止帯中央付近にエネルギー準位が作られ、歩留りの低下や、デバイス活性領域の抵抗率の変化が生じるなど、デバイスの信頼性に致命的な影響を及ぼす要因となる場合が多い。特に鉄は、古くより注目され

よく研究されてきたものの一つであるが、いくつかの報告を除いて¹⁻⁴⁾、n形シリコン中の鉄はイオン化しないと信じられてきた。

我々は、過去数年間にわたってDLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)とホール効果の測定より、n形FZ(Floating Zone:浮遊帯法)シリコン中の鉄関連欠陥の電気的性質を調べてきた。その結果、鉄は一部イオン化し、3種類のアクセプター(Level A, B, X)と1種類のドナー(Level C)を形成することが明らかになった^{5,10)}。また、これら欠陥の熱的安定性を調べると、室温でも欠陥反応が進行し、それぞれのイオン化した欠陥が別の多くの形に移行し最終的に消滅することが分かった^{6,8)}。このような振舞いからLevel CとLevel Bを構成している欠陥は、格子間鉄原子と他の欠陥との複合体で、この複合体の凝集力

平成9年5月30日受付

には一部静電引力が含まれることなどを明らかにした。⁵⁻¹⁰⁾しかし、今のところ複合体の構造ははっきりしていない。

このように、今までの研究で、n形FZシリコン中の鉄は一部イオン化し、そのイオン化した欠陥が時間の経過とともに、欠陥反応によって他の欠陥に変化することが明らかとなり、鉄関連欠陥の性質がかなりはっきりしてきた。しかし、今日の半導体デバイス、例えばMOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 形のメモリIC (Integrated Circuit) やロジックIC、バイポーラICなどの基板となっているCZ (Czochralski) シリコン中の鉄に関しては、ほとんど研究されていない。したがって、FZシリコン中と同様にCZシリコン中でも鉄が電気的活性な欠陥を作るかどうかを知ることは重要であると考えられる。

本稿では、FZシリコン中铁関連欠陥の導入過程と、CZシリコン中铁の電気的性質を調べ、複合体の成因を検討したので報告する。

2. 実験方法

用いた基板シリコンは、リンを含むn形のFZとCZ、無転位結晶である。リンの含有量は、FZは $4 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 、CZは $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ で、CZシリコンに含まれる炭素濃度は約 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、酸素濃度は約 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で、FZに比べると酸素濃度は 10^3 倍程度高い。これらのシリコンウェハは $1.0 \times 1.5 \text{cm}$ の大きさのチップに切断し、研磨およびエッチング処理した。鉄の導入はシリコンチップ両面に鉄を真空蒸着し、窒素ガス、またはアルゴンガス雰囲気中で熱拡散することにより行った。導入温度 (T_D) は 1130°C から 1190°C 、導入時間 (t_D) は5分から240分間である。真空蒸着は純度99.998%の鉄線を用い、直接通電加熱の方法による。熱拡散後は、直ちに電気炉から取り出し液体窒素温度まで急冷したものを試料とした。鉄を導入した試料に対して、その導入と同じ熱処理条件で熱処理した鉄を含まない標準試料を作製し、実験データは、常にその標準試料のデータを基準にして解析した。この試料のチップはいくつかに分割され、それぞれはDLTS測定用のSBD (Schottky Barrier Diode) とホール係数測定用の試料に加工した。ホール係数は通常の直流法により、77Kから400Kの温度範囲で測定した。鉄関連欠陥の準位深さと濃度はDLTSの解析より求めた。SBDは金蒸着により形成し、また、オーム性電極

はアルミニウム蒸着によって形成した。

3. 実験結果

3.1 鉄関連欠陥濃度の導入時間依存性

n形FZシリコン中铁関連欠陥濃度の 1130°C 、 1160°C と 1190°C における導入時間依存性を図1に示す。Level Aはアクセプターであるため、低温でn形シリコン中の浅いドナーを補償し、試料の内部抵抗を増大させるので、正確なDLTS信号が得られず、濃度の正確な測定は困難になることが予測される。そのため、本研究ではDLTS信号が比較的高温で観測され、補償による抵抗率増加を起こさない、ドナーのLevel CとアクセプターのLevel Bだけに着目した。

両準位の導入過程とともに、導入初期では導入時間とともに濃度は増加してある最大値を示した後、それ以上の導入時間では逆に濃度は減少する。このような導入過程からは、これらの欠陥は単一の欠陥ではなく、鉄に関連した複合体であると推定できる。窒素は周期律表のV族に属するので、結晶中で置換位置にあればドナーとして働くことが考えられるので、雰囲気ガスに用いている窒素ガスの鉄関連欠陥への影響を調べた。導入温度 1160°C で測定した結果を図2に示す。図2では、窒素ガスとアルゴンガス雰囲気中で熱処理した効果を比較してある。図から明らかのように、両雰囲気における導入過程に差異は認められない。したがって、窒素ガスの影響はほとんどないと考えられ、鉄関連欠

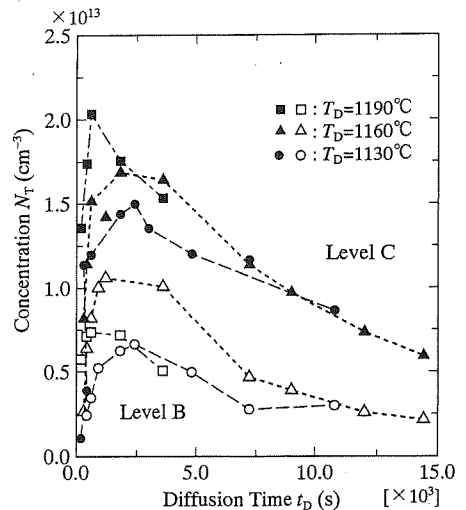


図1 n形FZシリコン中铁関連欠陥の導入過程。

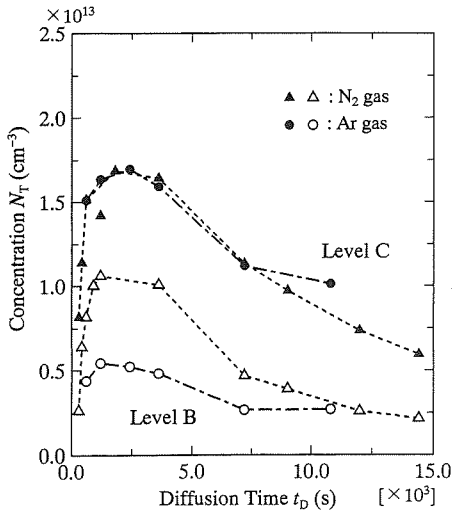


図2 窒素ガスとアルゴンガス雰囲気での導入過程の比較。導入温度は1160°C。

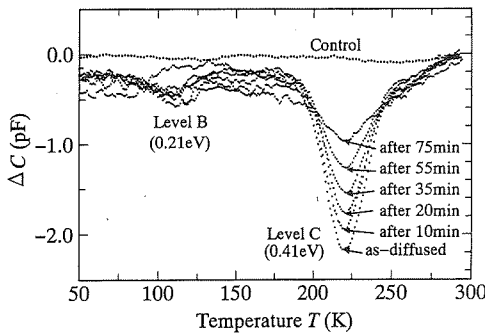


図3 鉄を導入した n 形 FZ シリコンの等温アニール。

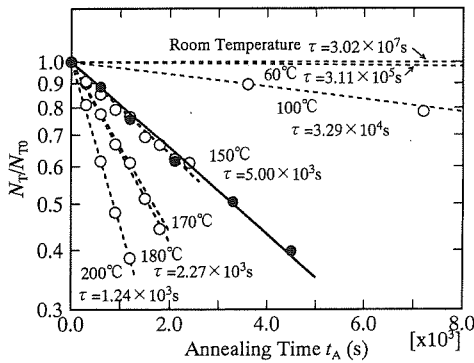


図4 等温アニールによる n 形 FZ シリコン中 Level C の濃度の時間依存性。

陥の主たる構成要素に窒素は関与していないと思われる。

3.2 鉄関連欠陥形成の再現性

Level C の濃度は室温から200°Cの等温アニールによって減少し最終的に零になり、欠陥は消滅するようである。いったん消滅した欠陥の導入過程を調べることにより欠陥形成の再現性を調べ、欠陥制御の可能性を検討した。

n 形 FZ シリコンに鉄を1160°Cで60分間熱拡散した試料と、それを150°Cで等温アニール処理したときの試料の DLTS シグナルを図3に示す。これらのシグナルから求められた Level C の欠陥濃度とアニール時間の関係を図4に示す。縦軸は、観測した準位濃度を初期濃度で規格化した値 N_T/N_{T0} を、横軸は、熱処理の累積時間 (t_A) を示す。本研究で得た結果は (●) で示し、先に我々が報告した結果⁶⁾を (○) で示す。Level C の濃度はアニール時間に対して指数関数的に減少し、電気的に不活性な別の状態へ移行している。本研究で得た Level C 濃度減少の時定数 τ は約 5×10^3 s である。この値は、我々が今までに報告した値⁶⁾ $\tau = 5.05 \times 10^3$ s とよく一致する。この試料の電極金属を除去し、鉄を再び蒸着して導入した試料の DLTS を図5に示す。導入温度 (T_R) は950°Cと1160°C、導入時間 (t_R) は15分から120分間である。鉄を950°Cで60分間、再導入した試料のシグナルに鉄関連欠陥は観測されなかった。このことは測定温度範囲で試料に含まれる鉄関連欠陥複合体の濃度が少ないか、または、鉄関連複合体を形成していないためであると思われる。一方、鉄を1160°Cで再導入した試料の DLTS にはそれぞれ Level A

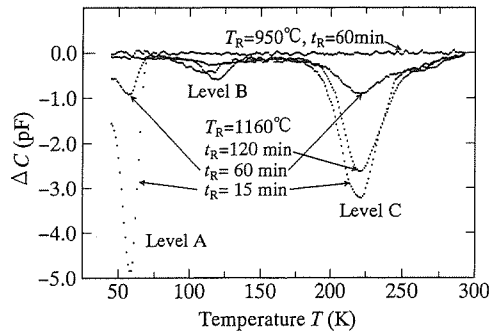


図5 Level C 濃度がアニールアウトしたシリコンに、鉄を再導入した試料における DLTS シグナルの導入時間による依存性。

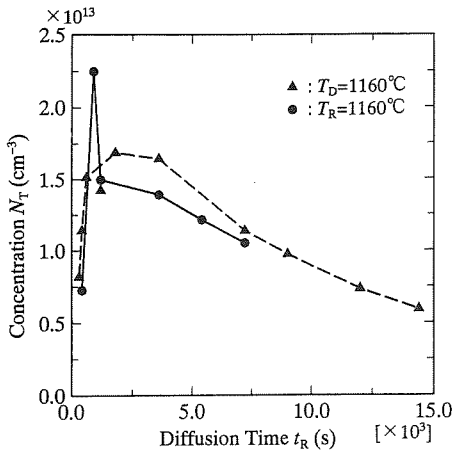


図 6 n 形 FZ シリコン中铁関連欠陥の導入過程.

(0.11eV), Level B (0.21eV), Level C (0.41eV) が再び観測された。

このように、いったん欠陥がアニールアウトした試料に鉄を再導入すると、同様な鉄関連欠陥が観測されることが確認された。DLTS より求めた導入時間に対する Level C 欠陥濃度をまとめて図 6 に示す。縦軸は Level C の濃度 $N_T(\text{cm}^{-3})$ を、横軸は $t_R(\text{s})$ を示す。この得られた結果は (●) で、3. 1 節で述べた導入過程に類似した傾向を示している。すなわち、鉄の再導入過程においても導入時間とともに濃度は増加して最大値を示し、それより長い時間では濃度が減少する。

このように n 形 FZ シリコンの鉄関連欠陥は、ある程度に、合成・解離の制御ができることが実験的に証明された。このことは、我々が観測してきた鉄に関係した複合体が、鉄原子の拡散導入によって形成されたことを示す。鉄原子は、ほとんど格子間鉄原子としてシリコン格子中を拡散するので¹¹⁾、格子間鉄原子が複合欠陥の組成となっていることを間接的に示唆していると考えられる。したがって、鉄に関係した複合欠陥に対して消滅→生成→消滅→生成→…、の繰り返しを実験的に可能であることを示した本研究の結果は重要な意味を持っている。

3. 3 n 形 CZ シリコン中铁関連欠陥

FZ シリコン中の酸素濃度が 10^{16}cm^{-3} 以下であるのに対して、CZ シリコンではその約 10^3 倍 (10^{19}cm^{-3} のオーダー) の溶存酸素を含む。その結果、CZ シリコンでは、熱処理過程で酸素が析出し、いわゆるサーマル

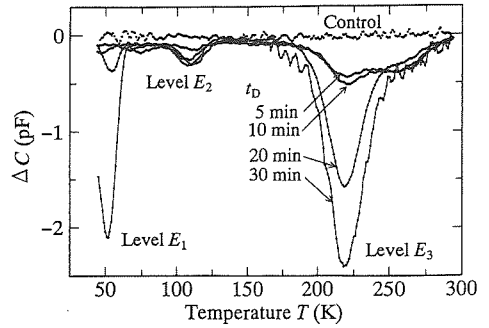


図 7 鉄を導入した n 形 CZ シリコンの DLTS シグナルの導入時間依存性.

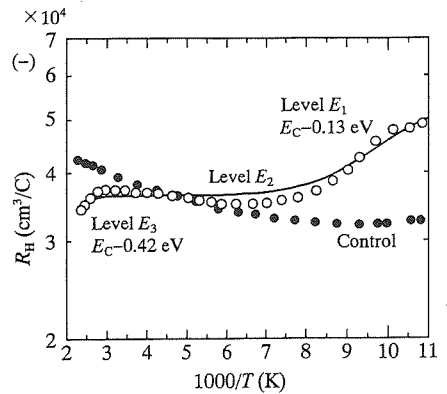


図 8 鉄を導入した n 形 CZ シリコンのホール係数の温度依存性、実線はホール係数の計算値を示す。

ドナーを形成したりして、酸素は複雑な欠陥として振舞うことが知られている。このために、CZ シリコン中の鉄のイオン化がそのような酸素欠陥によって影響されるかどうかを調べた。

図 7 に CZ シリコンに鉄を 1160°C で 5 分から 30 分間導入した試料と標準試料の DLTS シグナルを示す。シグナルには 3 種類の電子捕獲準位が観測され、標準試料と比べると、これらの欠陥準位は鉄に由来していると考えられる。図 8 に鉄を 30 分間導入した試料と同じチップより切り出したものとその標準試料のホール係数の温度依存性を示す。標準試料との比較から低い温度領域でホール係数は大きくなり電子濃度が減少しているの、Level E_1 と Level E_2 はアクセプター、高い温度領域では逆にホール係数は減少しているの Level E_3 はドナーであると考えられる。深い不純物に対する Shockley-Last の統計を用いて電気的中性条件を表し、DLTS 測定で得られた準位深さと濃度の値

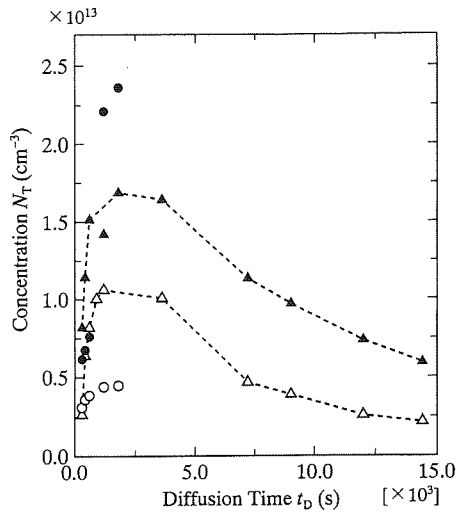


図9 n形 CZ シリコン中铁関連欠陥の導入過程, 導入温度は1160°C.

●: Level E₃ (CZ Silicon), ▲: Level C (FZ Silicon),
○: Level E₂ (CZ Silicon), △: Level B (FZ Silicon).

を可変パラメータにとって, ホール係数の温度依存性に適合するような準位深さと濃度を直接探索法で求めた。また, その電気的中性条件を満足するようなフェルミ準位を求めるのに二分法を用いた。このようにして求められたホール係数の最適値を図8に実線で示す。実験値と計算値はよく一致している。その結果, Level E₁, E₂はアクセプター, Level E₃はドナーであることが分かった。

図9にこれらの鉄関連欠陥の導入過程を示す。FZシリコンの導入過程と比べると導入初期の段階で導入時間とともに濃度は増加するが, これより長い導入時間では, これらの欠陥が他の欠陥に変形したためと考えられるが, 非常に複雑な解析困難な DLTS シグナルとなった。このように n 形 CZ シリコンに鉄を導入すると, 導入のある限られた初期の段階においてのみ欠陥を DLTS で観測できるが, FZ のような長い導入時間帯まで準位濃度を観測するのは困難なようである。短い導入時間帯 (本研究では1160°Cで30分より短い時間) だけで鉄に関係した欠陥が観測され, それ以上の時間帯で観測されないことが, 今まで, 多くの研究者が n 形 CZ シリコン中の鉄を電気的測定によって観測できなかった理由かもしれない。また, これらの欠陥濃度は E. Weber¹¹⁾が報告している格子間鉄原子の固溶度に比べると約10⁻³程度であり, FZ シリコンと同

じように導入した鉄原子全部がイオン化しているのではなく, ごく一部分がある形でイオン化していると考えられる。

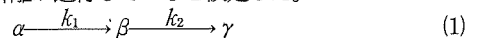
また, 図9から明らかなように, FZ および CZ シリコンにおける導入過程はよく似ている。したがって, これらの欠陥は酸素や炭素に起因した欠陥と無関係に形成されたものと考えられるが, 上に述べたように, これらの欠陥の解離の様子が, FZ と CZ で大きく異なっており, 酸素によって誘起された欠陥が鉄に関係した複合体の合成・解離に何らかの影響を与えていることは否定できない。

従来多くの研究者によって研究されてきたにもかかわらず, 観測された例がない CZ シリコン中の電気的活性な鉄関連欠陥を, DLTS とホール効果で観測できたことの意義は大きいと思われる。

4. 考 察

従来より n 形 FZ シリコン中铁関連欠陥の準位の特性, 欠陥の熱的安定性などと, 本研究での FZ シリコンと CZ シリコン中への鉄関連欠陥の導入過程から, 鉄関連欠陥が何によって構成されているのかを考察する。

まず, 室温のような低温での等温アニールでも鉄関連欠陥濃度は変化し欠陥の合成解離反応が進行していることから, これらの欠陥は単一の鉄原子とは考え難く, 複合体から形成していると考えられる。しかし, この複合体の具体的な構造までを決めることは電気的な測定からだけでは困難である。鉄関連欠陥の導入過程が示すように, 時間とともに Level C と Level B の濃度が最大値をとった後, 長い導入時間では時間とともに減少する。このような異常な導入の形態に対して, 我々は, 次の式で示すように, 鉄関連欠陥複合体の合成解離が進行していると仮定した。



すなわち, 電気的に不活性な反応物 α が何らかの形で電気的活性な β に変化し, さらに電気的に不活性な γ に次々に移行するという欠陥逐次反応のモデルを仮定した。ここで α から γ までの反応に対するそれぞれの速度定数を k_1 , k_2 とし, 可逆反応を考慮しない場合, それぞれの濃度を N_α , N_β , N_γ とすると速度方程式は

$$-\frac{dN_\alpha}{dt} = k_1 N_\alpha \quad (2)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = k_1 N_\alpha - k_2 N_\beta \quad (3)$$

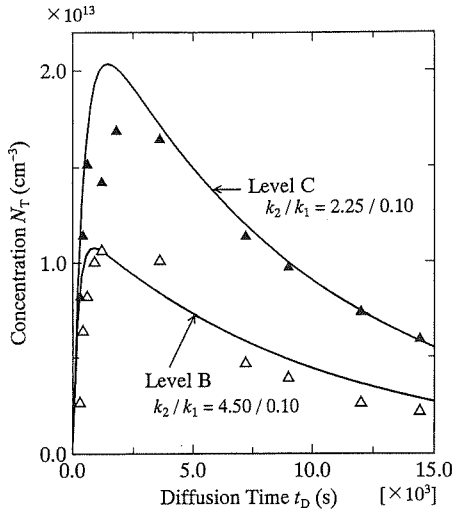


図10 n 形 FZ シリコンの導入過程。
実線は Level B, C の逐次反応(式(6))による計算値

$$\frac{dN_T}{dt} = k_2 N_\beta \quad (4)$$

となる。ここで(2)式の初期条件、 $t=0$ において $N_\alpha = N_{\alpha 0}$ 、とおくと次式が得られる。

$$N_\alpha = N_{\alpha 0} \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

一方、(3)、(4)、(5)式より得られる N_β 、 N_T の値は、

$$N_\beta = \frac{k_1 N_{\alpha 0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (6)$$

$$N_T = N_{\alpha 0} \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\} \quad (7)$$

である。

これらの濃度の時間変化は初期濃度と速度定数に強く依存するので初期濃度 $N_{\alpha 0}$ と反応速度定数 k_2/k_1 をフィッティングパラメータにとり、計算により得られた Level B と Level C 欠陥濃度の導入時間依存性を図10に実線で示す。この理論値は初期濃度 $N_{\alpha 0} = 5.3 \times 10^{14} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ で Level C は $k_2/k_1 = 2.25/0.10$ 、Level B は $k_2/k_1 = 4.50/0.10$ に、Level A は $k_2/k_1 = 1.10/0.10$ にセットした値である。それぞれの単位の α 、 β 、 γ の濃度の時間依存性を図11に示す。図から分かるように理論値は電気的活性 β の実験値をよく再現している。したがって、これらの欠陥は逐次反応の中間体に対応する可能性が高いと考えられる。これら欠陥準位の見積もられる初期濃度の総和 $N_{\alpha 0 \text{ Total}}$ は約 $2 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ であり、この値は E. Weber ら¹¹⁾が報告している格子間鉄の固溶度(1160°Cで $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)に近い値であ

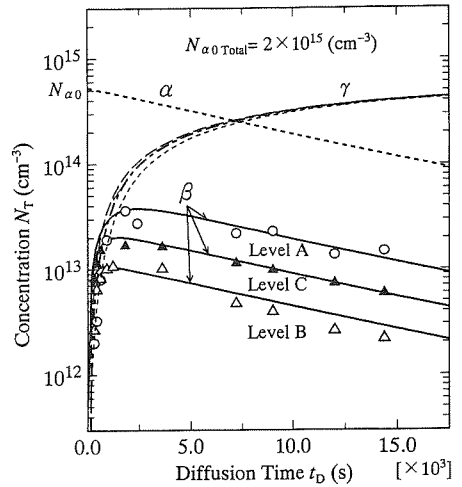


図11 鉄関連欠陥の逐次反応による反応物(式(5))、中間体(式(6))、生成物(式(7))濃度の計算値。

る。これは、本研究で観測された鉄関連欠陥が、格子間形鉄原子 Fe_i が関与している複合体であるとの根拠となるものである。したがって、我々の立てた欠陥逐次反応のモデルはある程度に FZ シリコン中への鉄関連欠陥の導入過程を表していると思われる。また、 β から γ への移行に関与する欠陥としては、2個の格子間鉄あるいは4個の格子間鉄の複合体などがいくつか集まった複合体であると推定できる。したがって、我々が観測しているイオン化した状態は格子間形鉄原子が析出する過程での中間体(例えば $\text{Fe}_i - \text{Fe}_i$ あるいは Fe_{i4} など)の可能性があるとと思われる。

5. 結 論

本研究で得られた結論は、次の通りである。

- (1) n 形 CZ シリコン中においても、n 形 FZ シリコン中と同様に鉄は一部イオン化する。正にイオン化した鉄関連欠陥と負にイオン化した鉄関連欠陥が共存する。
- (2) CZ および FZ シリコン中の電気的活性な鉄関連欠陥の導入はよく似ている。準位や濃度もよく一致するので、これらの欠陥は、酸素や炭素に起因する欠陥に関係しない欠陥構造をもっていると考えられる。
- (3) これらの欠陥を、格子間鉄原子の析出過程における逐次反応の中間体であると考えると、その導

入過程が説明できる。

- (4) 逐次反応の初期濃度は、格子間鉄原子の固溶度にほぼ一致する。

参 考 文 献

- (1) L. C. Kimerling and J. L. Benton: *Physica* **B116** (1983) 297.
- (2) K. Kakishita, K. Kawakami, S. Suzuki, E. Ohta and M. Sakata: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 3923.
- (3) K. Nakashima and M. Chijiwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 234.
- (4) L. C. Kimerling and J. L. Benton: *Appl. Phys.* **39** (1981) 410.
- (5) H. Kitagawa, L. C. Kimerling and S. Tanaka: *J. Electronic Materials* **21** (1992) 863.
- (6) H. Kitagawa, S. Tanaka and B. Ni: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1654.
- (7) 北川 興, 田中秀司: 福岡工業大学研究論集25巻 2号 (1993) 143.
- (8) 田中秀司, 北川 興: 福岡工業大学研究論集26巻 1号 (1993) 29.
- (9) 田中秀司, 北川 興: 福岡工業大学研究論集29巻 1号 (1996) 151.
- (10) S. Tanaka and H. Kitagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L721.
- (11) E. Weber and H. G. Rietze: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 1485.