

化学的気相成長法窒化膜による Si 結晶中の格子欠陥の研究

藤澤 通人¹⁾・福森 太一郎²⁾・明石 義人³⁾・黒木 正子⁴⁾

Investigation of Lattice Defects in Silicon Crystals Induced by Plasma Chemical Vapor Deposited Si₃N₄ Films

Michihito FUJISAWA, Taichiro FUKUMORI, Yoshito AKASHI and Masako KUROKI

Abstract

Dielectric silicon nitride (Si₃N₄) films is widely used materials for semiconductor device technology. Si₃N₄ films deposited by a plasma chemical vapor deposition (CVD) process are found to be under a high intrinsic tensile stress. In the present study, lattice defects such as precipitates, stacking faults and dislocations induced in the CZ-Si substrate surface with plasma CVD Si₃N₄ film were investigated by transmission-electron-microscope (TEM), scanning-electron microscope (SEM) and etching method.

Two kinds of samples, (a) silicon substrate with plasma CVD Si₃N₄ film and (b) bare silicon, were prepared as specimens. These wafers were subjected to single step isothermal annealing and two-step annealing. Lattice defects were intentionally created by first step annealing at temperatures ranging from 1000°C to 1200°C and two-step annealing at 650°C and 1050°C. Oxygen precipitates were observed in (a) and stacking faults were observed in (b). The effect of annealing temperature on defect formation was studied by means of preferential etching method. From diffraction contrast analysis by X-ray diffraction method, some characters of generated dislocations and line defects along the $\langle 100 \rangle$ direction are described.

Keywords:

Silicon, Silicon nitride film, TEM, Oxygen precipitation, SEM, Lattice strain

1. はじめに

現在、半導体デバイスは様々な機器に使用されている。その半導体デバイスの最も基本的かつ支配的な基盤材料は、シリコン(Si)である。現在、半導体デバイ

1) 工学研究科物質工学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助教授

3) 材料物理工学科教授

4) 材料物理工学科助手

ス製造に用いられる主要な Si の結晶基盤の直径は 150 ~ 200mm であり、Si 単結晶の大口径化はさらに進められ、既に直径 300mm の Si 単結晶も育成されており、半導体素子の基盤として用いられつつある。Si が最も基盤材料として支配的な理由として、化学的に極めて安定な酸化膜(SiO₂)がウエーハ上に簡単に形成されることを挙げることができる。Si 酸化膜は、化学的、電氣的、機械的特性に優れているために様々な分野に応用されているが、マイクロエレクトロニクスデ

パイスの高集積化、高機能化、高速性、そして信頼性の向上の点で、現在 Si 窒化膜が注目されている。Si 窒化膜は、 SiO_2 を極薄膜化した時に予想される数々の問題を克服できる可能性があり、更に新しい薄膜の導入に伴い新しい LSI 製造技術あるいは新しい素子が開発される可能性もある。Si ウェーハ上への Si 窒化膜生成プロセスは、化学的気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法による堆積と Si への直接熱窒化法による成長に大別できる。CVD 法には常圧熱 CVD 法、減圧熱 CVD 法、また Si 窒化膜の低温成長を目的とするプラズマ CVD 法、光 CVD 法などがある。そして、デバイスプロセスに投入される Si ウェーハは 400-1200°C のプロセス温度で処理される。しかし、Si 窒化膜の諸物性は作製条件に対する依存性が強く、Si 酸化膜と比べると技術的完成度および理解度が低いことは否めない。一方、窒化膜は酸化膜と異なり -10^9N/m^2 の非常に強い真性応力 (引っ張り応力) ¹⁾ を有するため、熱処理条件によっては Si 基盤に転位をはじめとする格子欠陥を誘起する。これらの格子欠陥は膜面に近い Si 表面層に形成されるため、その形態や分布密度などは種々の表面分析、観察装置を用いて調べることができる。

そこで本研究では、Plasma-CVD 法で作られた Si 窒化膜に覆われた Si 基盤を様々な条件で熱処理を施して誘起される格子欠陥を、エッチング法、透過型電子顕微鏡 (TEM)、光電子分光装置 (ESCA) および X 線トポグラフィを用いて熱処理条件の違いによる格子欠陥の現れ方、形状、密度などを観察し評価を行った。

2. 実験方法

試料には、酸素を約 $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 含んだ Si ウェーハ上に plasma-CVD 法によって厚さ 800nm の Si 窒化膜を堆積したウェーハと窒化膜を除去したウェーハの 2 種類を用いた。これらの試料を様々な条件で熱処理を施すことによって誘起される格子欠陥の評価を比較し実験を行った。SEM 観察では、一段階熱処理と二段階熱処理を施した試料表面と劈開面のピット密度

分布を調べるため、Wright 液で格子欠陥を顕在化させるエッチング法を用いて評価を行った。次に、これらの熱処理を施した Si 結晶内部の格子欠陥の形態を調べるため TEM 観察を行った。また窒化膜によって Si 表面上に生ずる格子欠陥の形態やコントラストの強弱を調べるため透過 X 線トポグラフィ撮影を行った。

3. 実験結果・考察

3.1 一段階熱処理による格子欠陥の解析

まず、本研究では表面上に堆積された窒化膜が様々な熱処理によって表面にどのような影響を与えるかを調べた。

図 1 は、SEM 表面観察結果を示す。(a) は熱処理を行っていない試料の表面 SEM 写真であり、(b), (c), (d) はそれぞれ、1000°C, 1100°C, 1200°C, 30 分間熱処理を行った試料表面 SEM 写真である。観察結果から、熱処理温度が高温になるにつれて、表面近くに生じる $\langle 110 \rangle$ 方向に交叉する転位網の他に、線状欠陥と粒状欠陥の数が多くなることが明らかになった。これらの欠陥は熱処理を施していない試料や窒化膜の付いていない CZ-Si を熱処理を施しても全く観察されない。これは窒化膜による影響のためだと考えられる。また、この表面上の線状欠陥は、直交する $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って線

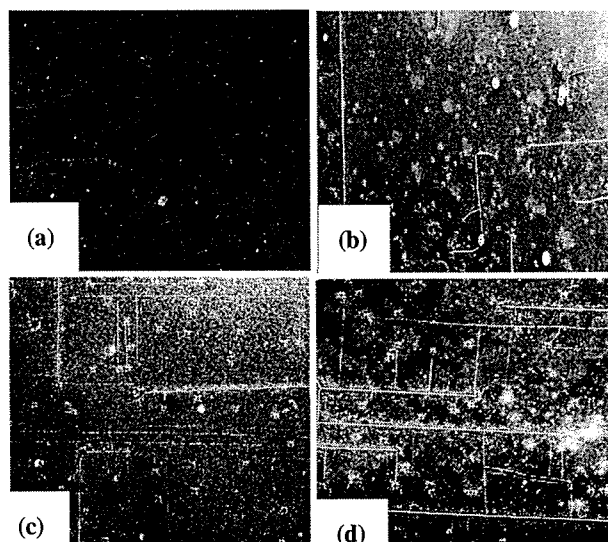


図 1 SEM 表面観察結果

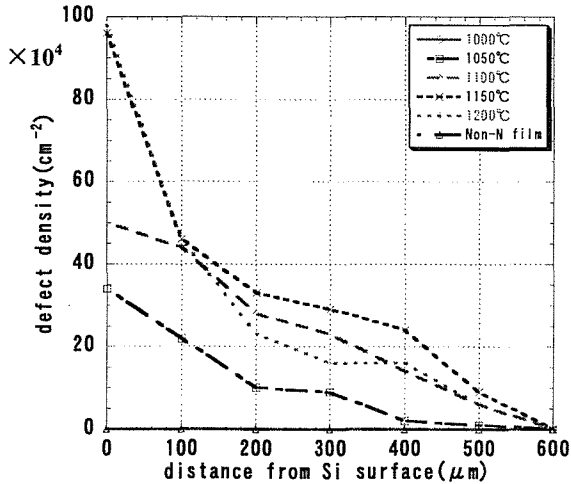
500 μm

(a) non-annealing

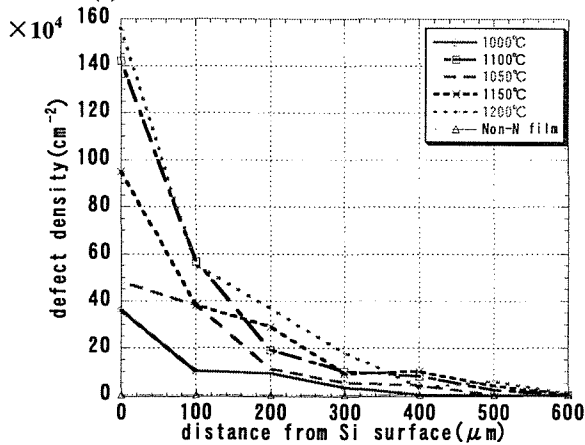
(b) 1000°C/0.5h

(c) 1100°C/0.5h

(d) 1200°C/0.5h



(a) 熱処理条件 0.5h での欠陥密度分布



(b) 熱処理条件 2.0h での欠陥密度分布

図2 熱処理による欠陥密度分布の変化

分や直線状に形成されている。通常、ダイヤモンド構造の結晶では滑り面は{111}、滑り方向は〈110〉となるため、転位線は〈110〉方向を向いている。しかし線状欠陥は〈100〉方向を向いており、窒化膜の圧縮応力により形成されたと考えられるが詳細は分かっていない。

次に表面で観察された線状欠陥が結晶内部へどのような影響を及ぼすかを調べた。図2(a),(b)はそれぞれ0.5h, 2.0hの一定時間の条件下で1000~1200℃の熱処理を施したSiウエーハ断面の欠陥密度分布を表している。この結果から選択エッチング法を用いたSEM観察による欠陥密度測定結果は窒化膜の有無で大きな違いが生じることがわかる。窒化膜のない状態で熱処理を施したSiウエーハでは熱処理温度や時間の変化に依存せず常に欠陥密度は 0cm^{-2} である。一方、窒化

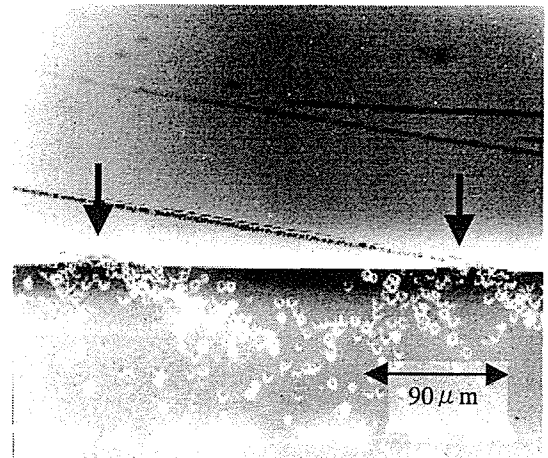


図3 SEMによる表面と劈開面観察

膜付Siでは、欠陥密度は、1000℃以下の低温で、ほぼ 0cm^{-2} であるが、1200℃では欠陥密度は多くなる。この欠陥密度変化と表面上の線状及び粒状欠陥の変化は同じ傾向となっており、表面上の欠陥の数が膜表面直下の欠陥密度に関係することは明らかである。これらから、欠陥の密度は熱処理時間、温度に左右されやすく、熱処理の温度や時間の増加に伴い多く形成されることが確認された。また窒化膜側の表面と無い裏面では明らかに欠陥密度に大きな差がある。これは熱処理を行うことで、窒化膜が欠陥に関するシンク役をするため集中したと考えられる。

図3は窒化膜側の表面と断面のSEM写真である。写真上部が表面であり、下部が劈開面である。写真から表面上に〈100〉方向に真っ直ぐに伸びた線状欠陥を確認でき、線状欠陥の直下に欠陥が集中することが

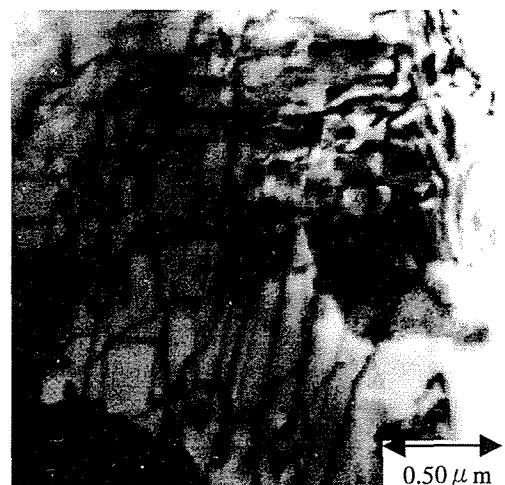


図4 熱処理条件 1150℃/0.5h でのTEM明視野像

わかる(矢印)。つまり図2で示されている表面付近への欠陥密度集中は、表面上の線状欠陥に関係することは明らかである。またSi窒化膜直下のSi結晶は圧縮応力を緩和するため、窒化膜直下には空孔過飽和が存在する事が知られており²⁾、このことがピットの集中と関係すると考えられる。

続いて、SEMで観察された表面上の線状欠陥と劈開面のピットの詳細な特性を調べるためSi結晶内部の微小欠陥についてTEMを用いて解析を行った。図4はAr雰囲気中1150°C/0.5hの条件で熱処理を施したTEM明視野像である。このような転位の集合した転位網がSEMで用いた窒化膜付Siでいくつか観察され、この転位網が二つの〈110〉方向に伸びていることを回折像から確認することができた。今回観察された転位網は窒化膜の付いていないSi結晶では全く観察されず、この転位網は窒化膜の応力の影響によって発生するものと考えられる。

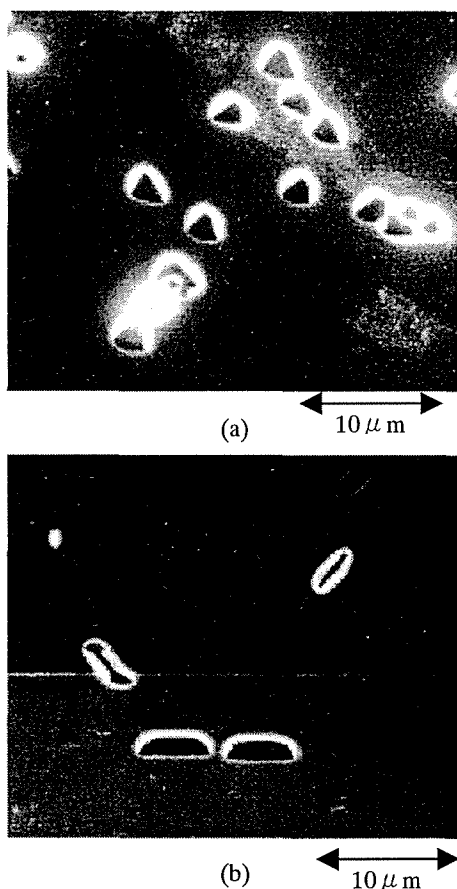


図5 二段階熱処理後のSEM写真
(a) 窒化膜付Si (b) 窒化膜除去Si

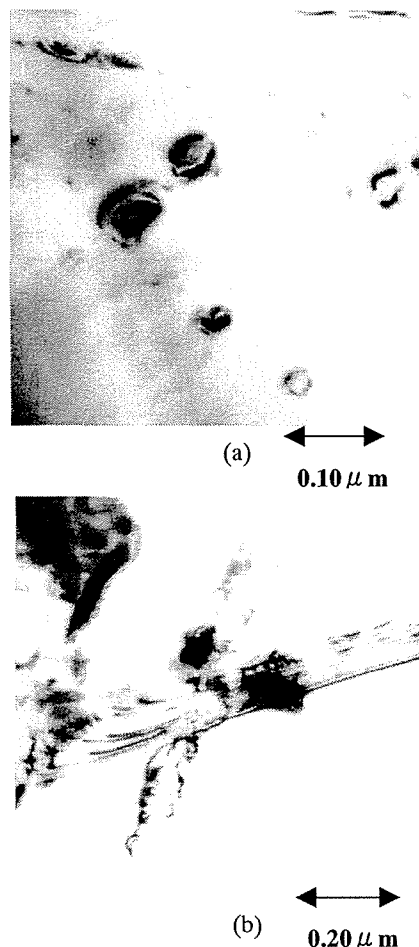


図6 二段階熱処理後のSEM観察写真
(a) 窒化膜付Si (b) 窒化膜除去Si

3.2 二段階熱処理による格子欠陥の比較

図5(a),(b)は、それぞれ窒化膜付Siウエーハと窒化膜を除去したSiウエーハをAr雰囲気中で、650°C/168h+1050°C/2hの二段階熱処理を施した試料断面のSEMによるエッチピット像である。ここでは650°C/168hで析出核を形成した後で1050°C/2hで析出させる二段階熱処理を施すことでそれぞれに存在する欠陥形状に違いが生じるかを調べた。写真から分かるように欠陥形状に違いがあることを確認した。図5(a)は析出物によるピット像であり、図5(b)は積層欠陥型のピット像である。CZ-Si結晶を二段階熱処理することにより、過剰な格子間Si原子によるエクストリンシク型の積層欠陥が生じたことを示している。これらの写真の比較からも窒化膜の有無によって欠陥の形成の仕方が異なってくるのが分かる。一般にSi窒化膜直下には空孔過飽和が存在する事が知られている。こ

れらと図3から、図5の場合では、過剰な格子間Si原子は窒化膜直下に存在する空孔過飽和になっている方へ引き寄せられ、窒化膜直下の領域が格子間Siまたは酸素析出物に対してシンクのような働きをしたということが考えられる。

続いて、ピットの形状に違いが見られた二種類の試料結晶内部の欠陥の特性を調べるため、TEMを用いて観察を行った。

図6(a), (b)は、それぞれ窒化膜Siウエーハと窒化膜除去SiウエーハをAr雰囲気中で650°C/168h+1050°C/2hの二段階熱処理を施した試料のTEM写真である。図6(a)では、形状と歪みの状態から球状をした析出物と思われる欠陥が観察され、図6(b)からは、積層欠陥であると思われる格子欠陥がいくつか観察された。

3.3 X線トポグラフィーによる解析

結晶内部及び結晶表面の転位や析出物を含む格子欠陥は、X線回折トポグラフィーによってその形態や

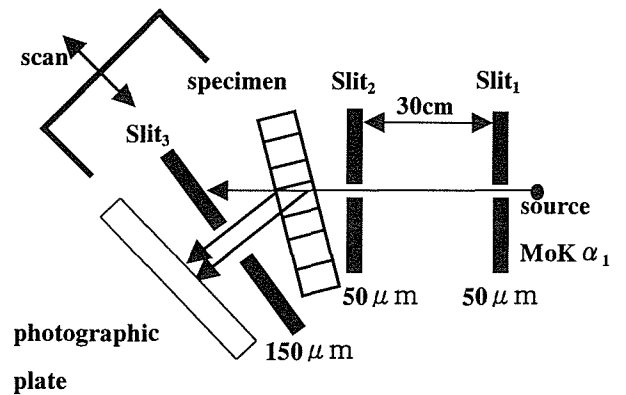


図7 Lang法の配置図

分布を明瞭に観察することができる。図7はLang法の配置図である。X線源は、MoK α₁(λ=0.07093nm), 見かけ焦点は0.4×0.8mm², 管電圧, 管電流は、それぞれ40kV, 15mAである。原子核乾板は富士原子核乾板G-7D, 50 μmを用いた。

図8は窒化膜付ウエーハを、Ar雰囲気中1050°C/0.5hの熱処理を施した試料を、回折面を変えて撮影した透過トポグラフである。このような窒化膜の付いたウエー

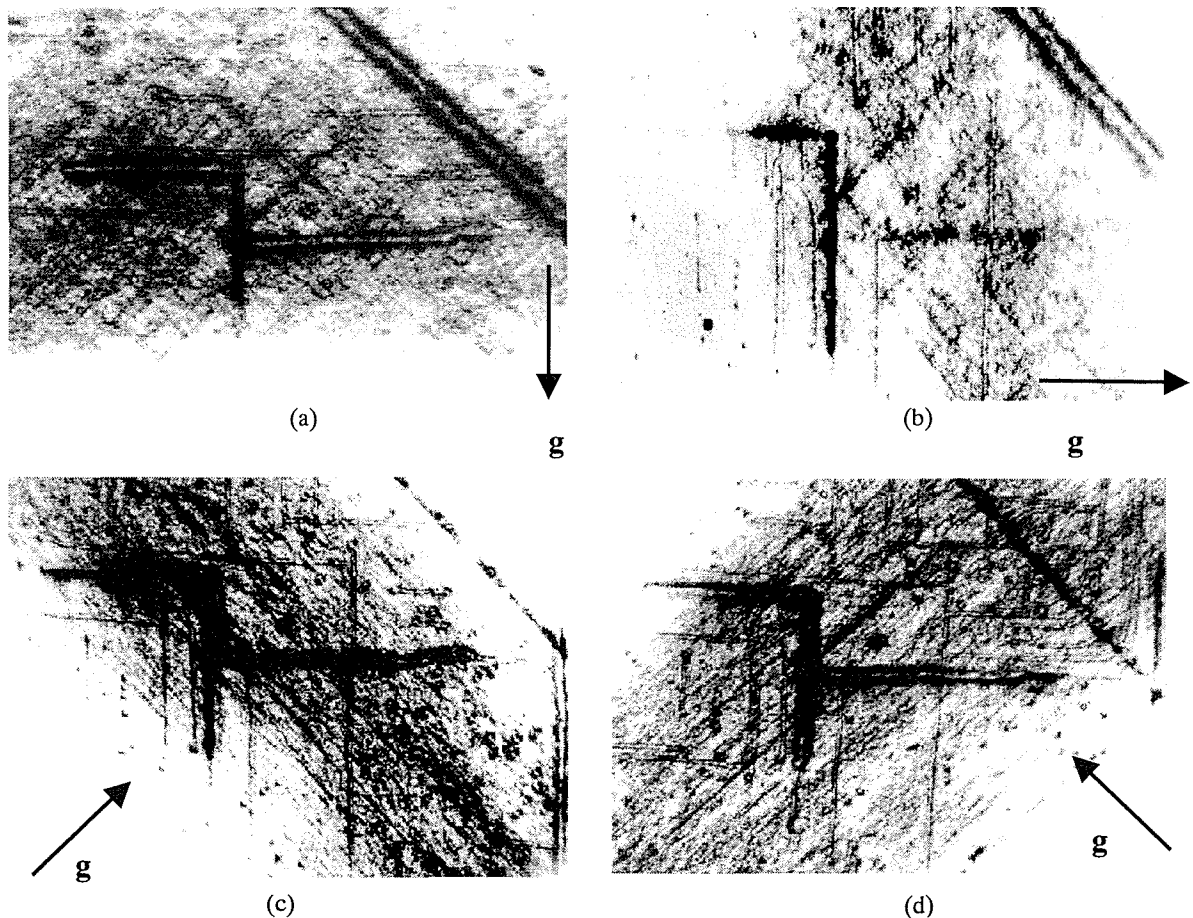


図8 熱処理条件 1050°C/0.5hでの様々なX線トポグラフ (×30)

(a) 040 反射 (b) 004 反射 (c) 022 反射 (d) 022 反射

一八では、膜面に接するSiウエーハ表面は強い圧縮応力を受けているために、膜面側の方へSi結晶は凹面上に湾曲しており、ブラッグ条件を満たす領域は狭く、せいぜい2mm程度の範囲しか撮影はできない。図8(a), (b), (c)および(d)は、それぞれ040, 004, 022, および $0\bar{2}2$ 反射で撮影したトポグラフである。図9にはトポグラフ中に現れる転位線や線状欠陥、点状欠陥の様子が模式的に描かれ、 $\langle 110 \rangle$ 方向に直交している転位線には、A, B, また、 $\langle 100 \rangle$ 方向に直交している線状欠陥には、a, bの符号が付けてある。(a)では、転位線A, Bの他に線状欠陥bは明確なコントラストで現れているが、線状欠陥aはコントラストが弱く消失している。040反射と直交している004反射の(b)では、転位線A, Bと線状欠陥aのコントラストは現れているが、線状欠陥bは弱いコントラストのみを示す。(c)および(d)では、それぞれ回折ベクトル \mathbf{g} に垂直方向の転位線は強いコントラストで現れているが、平行方向の転位線は弱いコントラストのみを示し、線状欠陥はa, b共に強いコントラストを示している。これらの結果より、転位線A, Bは、ボロン拡散で生じるミスフィット転位⁴⁾と同様に、窒化膜堆積後の熱処理で生じた 60° 転位であると考えられる。一方、線状欠陥a, bは上に述べたコントラストの比較により、滑り面は $\{110\}$ で、滑り方向の変位ベクトルは $\langle 110 \rangle$ 方向にあると考えられるが、 $\langle 100 \rangle$ 方向に生じる欠陥の原因と構造の解明は、現在検討中である。

4 まとめ

本実験では、窒化膜厚約800nmの窒化膜付Siと窒化膜除去Siを熱処理することにより、Si結晶に対する窒化膜の影響を調べた。この窒化膜により結晶表面に大きな引っ張り応力が働き、Si結晶全体は反っていることがX線トポグラフィによって分かった。この応力を緩和するため、窒化膜直下のSi結晶中には、窒化膜の強い真性応力のために一定温度以上の熱処理によって、転位や線状欠陥、粒状欠陥等が観察された。これらをまとめると次のようになる。

(1) $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の熱処理によって、エッチング法

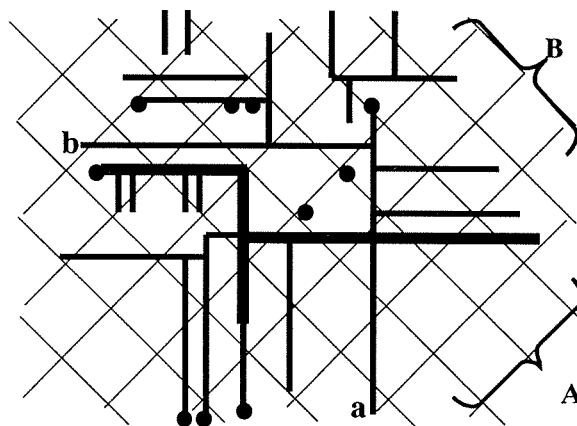


図9 模式図

による欠陥密度分布は、窒化膜の有無によって大きな違いがあり、膜付きの熱処理では膜直下の欠陥密度は最も大きく、表面からの距離と共に小さくなる分布を示した。この密度分布は、熱処理温度が高いほど大きくなる傾向を示した。

(2) ウエーハ表面と劈開面のエッチング法による観察から、線状欠陥の下部では欠陥密度が集中して分布していることが分かり、応力集中による不純物析出現象が生じていることが明らかになった。

(3) 析出核生成、析出物成長を促進するための二段階熱処理では、窒化膜のある場合には、析出物によると思われるピットが多数観察され、また、窒化膜のない基盤結晶の熱処理では、通常見られる積層欠陥のピットが観察され、このことはTEM観察でも裏付けられた。

(4) X線トポグラフィによるコントラスト実験では、 $\langle 110 \rangle$ 方向の 60° 転位の他に粒子状欠陥および $\langle 100 \rangle$ 方向にある線状欠陥が多数観察された。この線状欠陥は $\langle 110 \rangle$ 方向の変位ベクトルを持っていると考えられる。

参考文献

- 1) 志村忠夫：半導体Si結晶工学, p201, 丸善, 1993
- 2) S.T.Ahn H.W.Kennel, J.D.Plummer and A.Tiller : J.Appl.Phys. **64**, (1988) 4914.
- 3) G.H.Schwuttke and H.J.Quisser : J.A.P.**35**, 1962, 1540.
- 4) T. Ito, *S. Hijiya, T. Nozaki, H. Arakawa, M. Shinoda, and Y. Fukukawa: J.Electrochem.Soc.**125**, 1978 448.