

Oral presentation | 15 Crystal Engineering : 15.7 Crystal characterization, impurities and crystal defects

📅 Tue. Sep 17, 2024 1:00 PM - 3:30 PM JST | Tue. Sep 17, 2024 4:00 AM - 6:30 AM UTC 🏢 B2 (Exhibition Hall B)

## [17p-B2-1~9] 15.7 Crystal characterization, impurities and crystal defects

Ayumi Hirano(Tohoku Univ.), Kazuhisa Torigoe(SUMCO)

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[17p-B2-1]

Dislocation behavior in heavily Boron-doped <110> oriented CZ-Si single crystals

○Hisashi Matsumura<sup>1,2</sup>, Shingo Narimatsu<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>1</sup>, Yuki Fukui<sup>2</sup>, Toshinori Taishi<sup>2</sup>  
(1.GlobalWafers Japan Co., Ltd., 2.Shinshu Univ.)

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[17p-B2-2]

Dislocation behavior due to thermal shock in [110]-oriented CZ-Si single crystal growth

○Rintaro To<sup>1</sup>, Hiroki Tsukada<sup>1</sup>, Takeshi Hoshikawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>2</sup>, Hisashi Matsumura<sup>2</sup>, Toshinori Taishi<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ., 2.GlobalWafers Japan Co., Ltd.)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[17p-B2-3]

Numerical analysis on the distribution of stresses below the seeding interface in CZ-Si crystal growth

○(M1C)Hiroki Tsukada<sup>1</sup>, Rintaro To<sup>1</sup>, Takeshi Hoshikawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>2</sup>, Hisashi Matsumura<sup>1,2</sup>, Toshinori Taishi<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ., 2.GlobalWafers Japan Co., Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[17p-B2-4]

Modification of Residual Vacancies in RTP Wafers

○Haruo Sudo<sup>1</sup>, Hiroya Iwashiro<sup>1,2</sup>, Ken Hayakawa<sup>1</sup> (1.GWJ, 2.Okayama Pref. Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[17p-B2-5]

Theoretical Study on Sturucture of BMD Nuclei (VO<sub>x</sub>) in RTP Wafers

○Hiroya Iwashiro<sup>1,2</sup>, Haruo Sudo<sup>1</sup>, Ken Hayakawa<sup>1</sup>, Eiji Kamiyama<sup>1</sup>, Koji Sueoka<sup>3</sup>  
(1.GlobalWafers Japan Co.,Ltd., 2.Graduate school of Okayama Pref. Univ., 3.Okayama Pref. Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[17p-B2-6]

Cristobalite phase inside thermally-oxidized films on Si wafers

○Eiji Kamiyama<sup>1,2</sup>, Koji Sueoka<sup>2</sup> (1.Globalwafers Japan Co. Ltd, 2.Okayama Pref. Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[17p-B2-7]

Quality of silicon substrate and point defects: 2nd generation

(12) Nonuniformity of isotopes and intrinsic point defects

○Naohisa Inoue<sup>1</sup>, Shuichi Kawamata<sup>1</sup>, Shuichi Okuda<sup>1</sup> (1.Osaka Metropolitan Univ. Radiation Research center)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[17p-B2-8]

High sensitivity infrared absorption spectroscopy and infrared defect dynamics of silicon crystal/

2-nd generation (25) Single interstitial nitrogen, Ni

○Naohisa Inoue<sup>1</sup>, Shuichi Kawamata<sup>1</sup>, Shuichi Okuda<sup>1</sup> (1.Osaka Metropolitan Univ. Radiation Research center)

---

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[17p-B2-9]

Measurement of carbon concentration in silicon crystal/ 2-nd generation

(28) Solution of middle and inner phonon band problems in infrared absorption (1)

○Naohisa Inoue<sup>1</sup>, Shuichi Okuda<sup>1</sup>, Shuichi Kawamata<sup>1</sup> (1.Osaka Metropolitan Univ. Radiation Research center)

---

## 高濃度 B 添加<110>方位 CZ-Si 単結晶の転位挙動の観察

### Dislocation behavior in heavily Boron-doped <110> oriented CZ-Si single crystals

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社<sup>1</sup>, 信大工<sup>2</sup>

○松村 尚<sup>1,2</sup>, 成松 真吾<sup>1</sup>, 斉藤 広幸<sup>1</sup>, 福井 勇希<sup>2</sup>, 太子 敏則<sup>2</sup>

GlobalWafers Japan Co., Ltd.<sup>1</sup>, Shinshu Univ.<sup>2</sup>

Hisashi Matsumura<sup>1,2</sup>, Shingo Narimatsu<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>1</sup>, Yuki Fukui<sup>2</sup>, Toshinori Taishi<sup>2</sup>

E-mail : Hisashi\_Matsumura@sas-globalwafers.co.jp

**【背景】** Nanosheet 構造の先端 Logic デバイスでは、正孔の移動度の観点から面方位(110)のシリコンウェーハが注目されている[1]。前報告では、B 濃度  $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> の<110>方位結晶を育成し、結晶育成方向と平行に伝播する{111}すべり面転位がネック部終端まで残留しやすく、無転位化には種結晶の方位を<110>から傾けることが有効であることを報告した[2]。<100>結晶では高濃度 B 添加による転位の挙動が詳しく研究されており[3]、本報告では<110>結晶においても高濃度 B 添加による転位の挙動を把握することを目的とした。

**【実験方法】** 直径 120mm×高さ 100mm の石英ルツボに 11N の多結晶シリコン原料 1kg と金属ボロンを充填し、炉内を Ar 雰囲気、圧力を 30torr としてから加熱して融液を形成した。初期融液中の B 濃度は  $1.5 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> とし、<100>、<110>方位のノンドープの種結晶(7×7mm 断面)を用いて結晶を育成した。育成した結晶のサイズは、ネック径 3~4mm、ネック長 50mm、直胴部径 60mm、直胴長 90mm とした。育成した結晶は、育成軸方向に{110}面に沿って板状に切断し、砥粒によるラッピング、フッ硝酸でエッチングし、約 0.7mm 厚さのサンプルを作製した。得られた試料を X 線トポグラフ(Rigaku XRTmicron)により、透過法、(220)および(400)回折で評価し、転位の挙動を観察した。

**【結果と考察】** Fig.1 は育成した結晶のネック部の X 線トポグラフ像である。<100><110>両結晶共に種結晶の着液界面近傍に種結晶と育成結晶の間の格子定数差によるミスフィット転位が高密度で発生していた。<100>結晶では固液界面に垂直に伸長する転位線が観察されたが、ネック終端部では無転位化した。これらの転位は、すべり系に従って発生した 2 本のミスフィット転位が交差することで発生する、Lomer-Cottrell の不動転位と考えられている[3]。一方、<110>結晶では育成方向に真っすぐに伸長する{111}すべり面転位がネック終端まで残留した。<100>結晶では、すべり系に従わない転位が結晶外周に向かって移動しているのに対して、<110>結晶では、すべり系に存在する転位を形成しやすいため育成方向に真っすぐに伸び、他の{111}すべり面転位には変化しない様子が確認された。これは、侵入型不純物原子の B が転位周辺の不安定な応力場を緩和するコットレル雰囲気結晶成長が進み、{111}すべり面転位の径方向への移動が抑制されたためと考えられた。

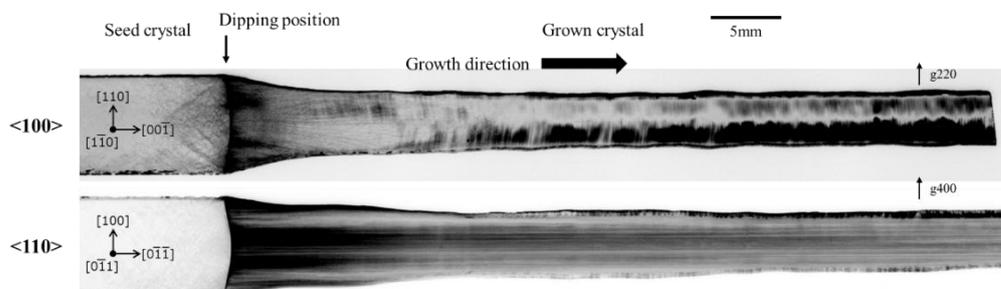


Fig. 1. X-ray topographic images of neck portions for <100> and <110> Si crystal growth

[1] D. Namiuchi et al., Materials Science in Semiconductor Processing 113 (2020) 105052.

[2] 松村ら 2024 年春応物 24p-12F-3

[3] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth 275 (2005) e2147-e2153.

## [110]方位での CZ-Si 単結晶育成における種子づけ時の熱ショック転位挙動の検討

Dislocation behavior due to thermal shock in [110]-oriented CZ-Si single crystal growth

信大工<sup>1</sup>, グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社<sup>2</sup>

○藤倫太郎<sup>1</sup>, 塚田大喜<sup>1</sup>, 干川岳志<sup>1</sup>, 斉藤広幸<sup>2</sup>, 松村尚<sup>1,2</sup>, 太子敏則<sup>1</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, GlobalWafers Japan Co., Ltd.<sup>2</sup>

Rintaro To<sup>1</sup>, Hiroki Tukada<sup>1</sup>, Takeshi Hoshikawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>2</sup>, Hisashi Matsumura<sup>1,2</sup>, Toshinori Taishi<sup>1</sup>

E-mail : 22w2069b@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

**【背景】**これまで LSI デバイスには主に (100) のシリコンウェハーに使用されているが、今後、正孔の移動度の観点から (110) のシリコンウェハーの使用が期待されている[1]。CZ 法による [100] シリコン単結晶育成において、融液表面への種子づけの際に生じる熱ショック転位は種結晶に高濃度の B を添加することで抑制される[2]が、[110] 結晶育成ではすべり面である {111} が成長方向に平行であるため、成長結晶中の転位挙動が懸念される。本報告では、B を添加した [110] 種結晶での種子づけ時の熱ショック転位の挙動を検討した。

**【実験方法】**直径 120mm、高さ 100mm の石英るつぼに多結晶シリコン原料 1kg を充填し、無添加および B 濃度  $5 \times 10^{18}$ 、 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  断面の無転位 [110] 種結晶を用いて結晶育成を行った。その際、成長結晶中の B 濃度は種結晶の B 濃度と一致させた。育成した結晶から成長方向に平行に厚さ約 1.3 mm のウェハを切り出し、HF : HNO<sub>3</sub> = 1:4 の混合液で非選択エッチングし、得られた試料中の転位を X 線トポグラフィにより分析、評価した。

**【結果と考察】** Fig. 1 は、B 濃度 (a)  $1 \times 10^{15}$ 、(b)  $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  の種結晶を用いて育成した結晶の種子づけ界面近傍の X 線トポグラフである。ともに種結晶中に熱ショック転位が観察され、種子づけ界面を介して成長結晶側に伝播しているが、種結晶中の B 濃度が高い (b) において、熱ショック転位の密度が減少し転位発生が抑制されていることがわかった。(b) では種子づけ界面上には成長面に対し 35° の方向に熱ショック転位がわずかに発生しているが、成長結晶中ではその転位が成長方向に平行な {111} に沿って伝播していることが観察された。

[1] 斎藤 真澄、小林 茂樹 東芝レビュー 63 (2008) L54-57.

[2] T. Taishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39(2000) L191-194.他

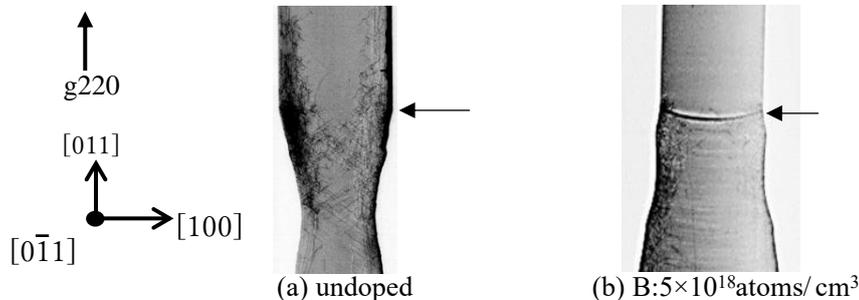


Fig.1. X-ray topographic images near the seeding interface grown using [110] seeds.

(An arrow indicates the seeding interface between the seed and the grown crystal.)

## CZ-Si 単結晶育成における種子づけ界面直下の形状と応力分布解析

Numerical analysis on the distribution of stresses below the seeding interface in CZ-Si crystal growth



信大工<sup>1</sup>, グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社<sup>2</sup>

○(M1C)塚田 大喜<sup>1</sup>, 藤 倫太郎<sup>1</sup>, 干川 岳志<sup>1</sup>, 斎藤 広幸<sup>2</sup>, 松村 尚<sup>1,2</sup>, 太子 敏則<sup>1</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, GlobalWafers Japan Co., Ltd.<sup>2</sup>

°(M1C)Hiroki Tsukada<sup>1</sup>, Rintaro To<sup>1</sup>, Takeshi Hoshikawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Saito<sup>2</sup>,

Hisashi Matsumura<sup>1,2</sup>, Toshinori Taishi<sup>1</sup>

E-mail: 24w2019c@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

**【背景】**近年、実用化が進められている CFET などの先端 Logic デバイスにおいて、移動度の観点から既存の面方位(100)の基板材料に置き換わる面方位(110)のシリコンウエハが注目されている[1]。[100]シリコン結晶の育成において高濃度 B 添加種結晶の使用により熱ショック転位が抑制されるが、種子づけ界面直下の形状により種結晶の外側に成長した結晶中に転位が発生することが報告されている[2]。本研究では、実際に育成した[100]、[110]シリコン結晶中の転位挙動を踏まえて Si 単結晶育成の数値解析を行い、様々な結晶形状による応力分布の変化について検討する。

**【実験方法】**バルク結晶育成に特化した解析ソフトウェア CGSim を用いて、CZ 法における種子づけ界面直下の成長結晶中の応力について解析を行った。現在使用している育成炉のモデルを構築し、融液量 1kg、直径 120mm の石英るつぼ、種結晶は  $7 \times 7 \text{mm}^2$  断面、長さ 70mm として、育成時に熱電対より得られた温度データや結晶形状を考慮した結晶育成の数値解析を実施した。

**【結果と考察】** Fig.1 に結晶形状が種結晶と(a)同じ形状、(b)太い形状で構築したモデルでの温度分布(左側)及び応力分布(右側)の数値解析の結果を示す。(b)の太い形状では(a)とは異なり、界面直下の成長結晶側にも大きな応力が生じていることがわかる。この分布の違いは結晶の形状変化による温度分布や融液内対流の変化によるものと考えられる。Fig. 2 は B 濃度  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の[110]種結晶を用いて育成した結晶の種子づけ界面近傍の X 線トポグラフィである。界面直下の種結晶よりも太くなった部分から成長方向に平行に転位が発生しており、Fig.1(b)の結果と対応している。

[1] 斎藤真澄, 小林茂樹, 東芝レビュー 63 (2008) 54-57.

[2] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth 258 (2003) 58-64.

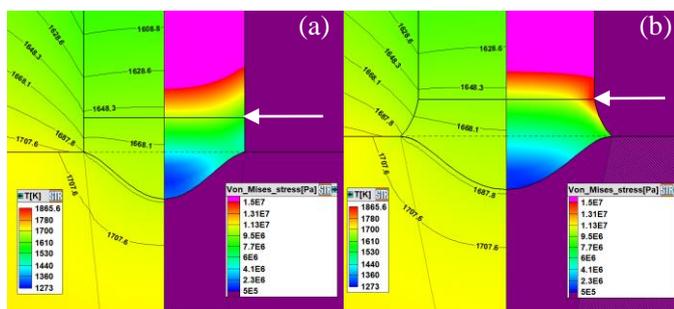


Fig. 1. Numerical calculated results of temperature distribution (left) and stress distribution (right) near the seed interface during CZ-Si crystal growth. (a) Same diameter, (b) Larger diameter than the seed (arrow indicates seed interface).

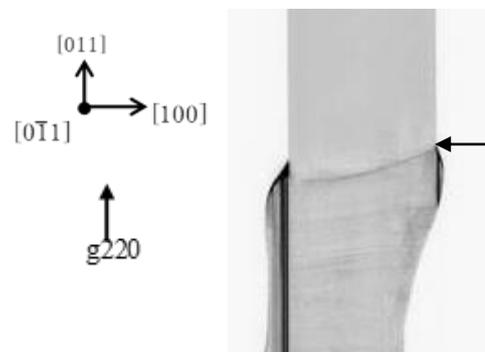


Fig. 2. An X-ray topographic image near the seeding interface of a Si crystal using a B-doped Si seed with a B concentration of  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

## RTP ウェーハにおける残留空孔の形態に関する研究

## Modification of Residual Vacancies in RTP Wafers

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社<sup>1</sup>, 岡山県大院情報系工<sup>2</sup>○須藤 治生<sup>1</sup>, 岩城 浩也<sup>1,2</sup>, 早川 兼<sup>1</sup>GlobalWafers Japan Co., Ltd.<sup>1</sup>, Graduate School of Computer Science and Systems Engineering,  
Okayama Prefectural Univ.<sup>2</sup>,○Haruo Sudo<sup>1</sup>, Hiroya Iwashiro<sup>1,2</sup> and Ken Hayakawa<sup>1</sup>

E-mail: Haruo\_Sudo@sas-globalwafers.co.jp

## 【緒言】

酸化性雰囲気下、1300°C 以上の Rapid Thermal Process (RTP) は、Czochralski (CZ)-Si ウェーハ中の Grown-in 欠陥を効果的に消去し、且つ、バルク部において酸素析出を促進させることができる[1]。酸素析出が促進する理由は、RTPによってSiウェーハ中に高濃度の原子空孔（以下、空孔）が残留するためであり、酸素析出物の密度は、残留空孔濃度のおよそ4乗に比例することがわかっている[2]。しかしながら、残留空孔を直接観察することは困難であるため、その残留形態は未だ明らかになっていない。残留空孔の形態を調査し、酸素析出物へと変化するメカニズムを明らかにすることは、Siウェーハの更なる高品質化のために重要である。本大会では、RTPで空孔を高濃度に残留させたSiウェーハについて、電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance: ESR) にてバルク部の Si ダングリングボンド密度の変化を調査した結果について報告する。

## 【実験】

直径 300 mm、P 型 (ボロンドープ)、結晶面方位 (001) の鏡面研磨された Si ウェーハを用いた。酸素濃度は、 $1.3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  (old ASTM)、窒素濃度は、 $2.2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  である。熱処理は、A: 1350°C RTP にて高濃度の空孔を残留させた条件、B: 1350°C RTP 後に再び低温の RTP を行って残留空孔を極力消滅させた条件、C: 1350°C RTP 後に 1000°C、70 min の酸素析出熱処理を施した条件である。ESR 測定は、ウェーハ表面の Si ダングリングボンド ( $P_b$  センター) の影響を極力排除するため、フッ硝酸で表層をエッチングした。その後、外部磁場を基板面に垂直に印可し 10K にて測定した。

## 【結果】

全サンプルともに、 $g=2.006$  付近にバルク中における Si ダングリングボンドに起因する ESR 信号が観測された。図 1 に、熱処理なしのサンプルの Si ダングリングボンド密度を 1 とした場合の相対密度を示す。高濃度の空孔を残留させた条件 A では Si ダングリングボンド密度が増大し、再び空孔を消滅させた条件 B では Si ダングリングボンド密度は低下した。この結果から、残留空孔周辺には Si ダングリングボンドが存在していると考えられた。RTP 後に酸素析出熱処理を施した条件 C は Si ダングリングボンド密度が最も高く、これは酸素析出物 ( $\text{SiO}_2$ ) と Si 結晶の界面に存在する Si ダングリングボンド ( $P_b$  センター) を観測していると考えられた。

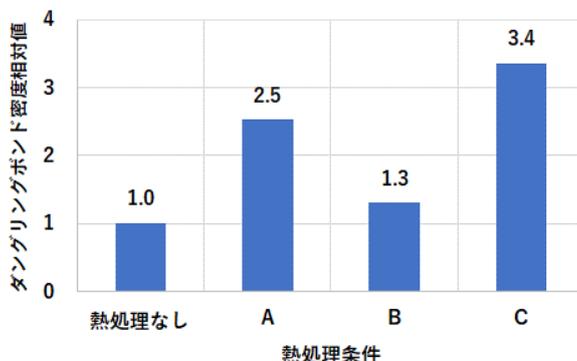


Fig. 1 Relative comparison of Si dangling bond density

## 参考文献

- [1] K. Araki, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 2 (3), 66 (2013).  
[2] H. Sudo, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (1), 35 (2019).

## RTP ウェーハの BMD 析出核 ( $VO_x$ ) 構造に関する理論的研究

### Theoretical Study on Structure of BMD Nuclei ( $VO_x$ ) in RTP Wafers

グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社<sup>1</sup>, 岡山県大院情報系工<sup>2</sup>, 岡山県大情報工<sup>3</sup>

○岩城 浩也<sup>1,2</sup>, 須藤 治生<sup>1</sup>, 早川 兼<sup>1</sup>, 神山 栄治<sup>1</sup>, 末岡 浩治<sup>3</sup>

GlobalWafers Japan Co., Ltd.<sup>1</sup>, Graduate school of Computer Science and systems Engineering,  
Okayama Prefectural Univ.<sup>2</sup>, Okayama Prefectural Univ.<sup>3</sup>

○Hiroya Iwashiro<sup>1,2</sup>, Haruo Sudo<sup>1</sup>, Ken Hayakawa<sup>1</sup>, Eiji Kamiyama<sup>1</sup>, and Koji Sueoka<sup>3</sup>

E-mail : Hiroya\_Iwashiro@sas-globalwafers.co.jp

シリコン (Si) ウェーハへ侵入した金属不純物のゲッターリングサイトとして機能することが知られる Bulk Micro-defect (BMD) の形成手法の 1 つに Rapid Thermal Process (RTP) がある。RTP によって生成された高濃度の原子空孔 (V) は酸素 (O) と空孔-酸素複合体 ( $VO_x$ ) を形成し、BMD の析出核形成に寄与すると考えられる[1]。RTP ウェーハの  $VO_x$  形態は、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) による分析で少なくとも  $VO_4$  の存在が検出されている[2]。また、BMD 密度と V 濃度には相関がある事が判明しており、BMD 密度は V 濃度の 4 乗に比例する[3]。これより、BMD 析出核の形態は  $4VO_4$  と推定される。 $VO_4$  の安定構造は先行研究より提案されているが[4]、 $4VO_4$  の具体的な安定構造を提案した先行研究はない。そこで、本研究では、第一原理計算を用いて、 $VO_4$  が 4 個集まる際の結合エネルギー ( $E_b$ ) を算出し、 $4VO_4$  の安定構造を探索した。

計算モデルは、Si 原子 512 個からなる立方体モデルを用意した。この Si モデルに  $VO_4$  を 4 個配置するが、無作為に配置した場合、計算を行うモデル数が非常に多くなる。そこで、本研究では、2 回対称性を有する V 配置、3 回対称性を有する V 配置、2 回対称性と 3 回対称性両方を有する V 配置の 3 種類を考慮する。これらの V 配置へ、O を 16 個配置し  $4VO_4$  構造を作成した。作成した  $4VO_4$  モデルの全エネルギーを第一原理計算より求め、 $VO_4$  が 4 個集まる  $E_b$  を算出した。

計算の結果、3 回対称性を有する V 配置より、2 回対称性を有する V 配置の方が  $E_b$  は大きくなる結果となった。3 回対称性を有する V 配置は、2 回対称性を有する V 配置に比べ、V 同士の距離が離れている。そのため、 $VO_4$  同士が強く結びつくことができず、エネルギー的に不安定になったと考えられる。また、2 回対称性を有する V 配置の中でも、図 1 に示す  $4VO_4$  構造の  $E_b$  が最も高くなり、3.6 eV を示した。これは、 $VO_4$  が 4 個集まる事でエネルギー利得がある事を示しており、RTP で導入された  $VO_4$  が BMD へ成長する過程で  $4VO_4$  の形態となる可能性は十分にある。

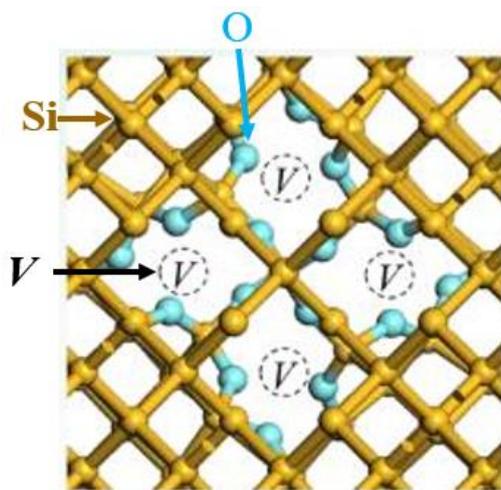


Fig. 1. The Most stable structure of  $4VO_4$ .

[1] R. Falster, V. V. Voronkov, F. Quast, *physica status solidi (b)*, Volume 222, Issue 1, pp. 219-244.

[2] V. Akhmetov, G. Kissinger, and W. von Ammon, *Physica B*, 404 (2009) p.4572.

[3] Haruo Sudo, et al., *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8(1)P35-40(2019)

[4] G. Kissinger, et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 158(4) H343-H346(2011)

## Si ウェーハの表面熱酸化膜中の Cristobalite 相

## Cristobalite phase inside thermally-oxidized films on Si wafers

<sup>1</sup>グローバルウェーハズ・ジャパン(株), <sup>2</sup>岡山県立大情報工 <sup>○</sup>神山栄治 <sup>1,2</sup>, 末岡浩治 <sup>2</sup><sup>1</sup> GlobalWafers Japan Co., Ltd., <sup>2</sup> Okayama Pref. Univ., <sup>○</sup> E. Kamiyama<sup>1,2</sup>, K. Sueoka<sup>2</sup>

E-mail: ejkamiyama@aol.com

当グループではこれまで、Si 結晶を酸化して得られる SiO<sub>2</sub> 膜の原子構造について、Si 結晶の酸化に際して格子間 Si の放出を伴わずに Si 結晶の構造を引き継いだ  $\beta$ -Cristobalite (Ideal) (C) と格子間 Si 放出により生成する  $\alpha$ -Quartz (Q) の「合金」のモデルを提唱してきた [1, 2]. このモデルにおいて、第一原理計算から得られる膜のエネルギーから、熱平衡を仮定することで、大半が Q となるものの、一定量の C も残存することを示した [2]. 実際の酸化においては、格子間 Si の放出がランダムに起こるものと考えられることから、上述のモデルの C と Q の配列も無秩序に発生し、結果として得られる膜がアモルファスになると推定していた.

ところで、Si 表面を熱酸化した SiO<sub>2</sub> 膜/Si 界面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果は、1980 年代から報告されている。しかし、SiO<sub>2</sub> 膜の結晶構造については、決定的な結果が得られていなかった。ところが、TEM 観察で用いる電子線により試料に入るダメージを極力避けることで、SiO<sub>2</sub> 膜/Si 界面で、格子間 Si の放出を行わない  $\beta$ -Cristobalite /Si 基板構造である Pseudo-

Cristobalite モデルが 2012 年に提案された [3]. 本報告では、この Pseudo-Cristobalite モデルを第一原理計算により調査し、まず、この構造の出現可能性について考察する [4].

図 1(a)に提案された Pseudo-Cristobalite モデルを示す。これを初期構造として作成したモデルの  $\beta$ -Cristobalite 構造は、第一原理計算による構造最適化の途中から構造が崩れ、(b)のような構造となって計算が終了した。この(b)の構造では、酸素 1 原子あたり、1.7 eV もエネルギーが低く安定であった。すなわち、(a)構造が極めて不安定であったことになるが、それでも実際に TEM で観察されたことは興味深い。

また、構造最適化で得られた図 1(b)の SiO<sub>2</sub> の結晶構造は、1970 年代から知られる  $\beta$ -Cristobalite の別の構造(Another)である [5]. Si 基板との整合性を調べるため、SiO<sub>2</sub> 1 分子当たりのエネルギーの格子定数依存性を計算したものが図 2 である。この結果から、Another Structure は、Quartz に次いで、Si との整合性 (緑線が Si の格子定数を示す) の良いことが分かった。

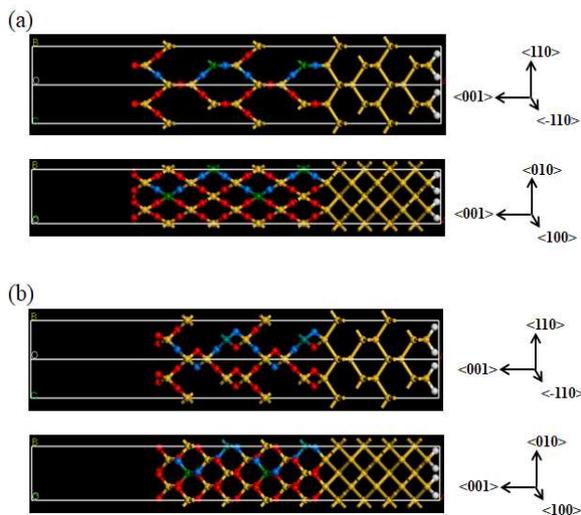


図 1 (a) Pseudo-Cristobalite モデル(Ideal), (b)構造緩和後のモデル(Another の  $\beta$ -Cristobalite), [4]

## 参考文献

[1] 神山他 2023 年春応物 15a-D511-7. [2] 神山他 2023 年秋応物 19a-B201-5; E. Kamiyama and K. Sueoka, *J. Appl. Phys.* **134**, 115301 (2023). [3] K. Kimoto, et. al, *AIP Adv.* **2**, 042144 (2012). [4] E. Kamiyama and K. Sueoka, submitted to *AIP Adv.* [5] A. F. Wright and A. J. Leadbetter, *Philos. Mag.* **31**, 1391 (1975).

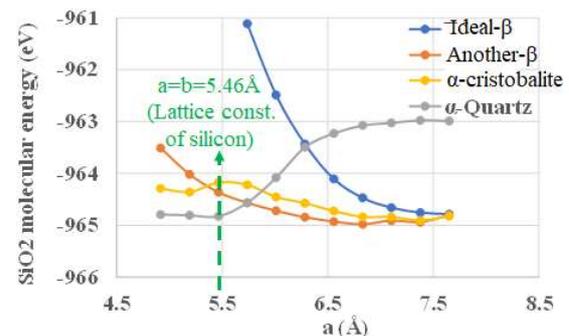


図 2 各種 SiO<sub>2</sub> の Si との整合性 [4]

## Quality of silicon substrate and point defects: 2nd generation

## (12) Nonuniformity of isotopes and intrinsic point defects

Radiation Research Center, Osaka Metropolitan Univ.<sup>1</sup> °N. Inoue<sup>1</sup>, S. Kawamata<sup>1</sup> and S. Okuda<sup>1</sup>

## シリコン結晶基板の品質と点欠陥 第二世代 (12) 同位体と真正点欠陥の不均一

大阪公立大放射線研究センター<sup>1</sup> °井上直久<sup>1</sup>, 川又修一<sup>1</sup>, 奥田修一<sup>1</sup>, E-mail: [inouen@omu.ac.jp](mailto:inouen@omu.ac.jp)

In 2019, isotope enriched Si sphere replaced the kilogram prototype [1]. In addition to the brain and neural network in the LSI period and the heart and blood network in the power device period [2], Si became the base of science and social life. Improvement of quality and understanding of Si crystal is necessary. Carbon impurity, reducing the lattice parameter, is the largest source of error [3]. We analyzed the measured 1-D map of lattice parameter (LP) [4] by the segregation kinetics and found the practically carbon-free ( $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ) region and estimated the ideal LP is  $1.8 \times 10^{-8}$  larger than the measured minima [5]. There are two possible nonuniformities left, of isotopes and point defects [6]. We examine them here.

**Isotopes** There has been no examination on the isotope nonuniformity in Si. Previously, we have re-examined the segregation of elements in Si by Trumbore [7]. It was found that the distribution coefficient and solid solubility have the linear relationship in log-log plot. Si and Ge have nearly equal characteristics (Fig. 1 [8]). Lattice parameter of isotope-enriched crystal was reported to be larger in  $3 \times 10^{-5}$  per mass [9]. Assuming that atomic radius of isotope has the same tendency, the change of distribution coefficient is estimated to be equal to that. Hydrogen and oxygen isotope “fractionation factors between ice and water,”  $\alpha(D)i-w$  and  $\alpha(18O)i-w$ , were reported to be close to 1, 1.0028 and 1.0206, respectively [10]. Fig. 2 shows the log-log plot of segregation coefficient vs. mass ratio. Assuming that it has the linear relationship, those of  $^{30}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Si}$  are estimated by extrapolated to be about 1.0005 and 1.0001, close to 1.

**Intrinsic point defects** We estimated the LP change by point defects assuming the concentration of  $10^{14}/\text{cm}^3$  to be  $-2 \times 10^{-9}$  and  $+8 \times 10^{-10}$ , respectively for vacancies and interstitials [6]. It is difficult to define the point defect concentration in liquid Si. Thus, we consider the change of equilibrium concentration under growth at different interface temperatures, higher under lower growth rate at higher temperature. Formation energy of point defect is about 4 eV [11]. Two degrees temperature change was calculated to result in the concentration change of about 3%. We must consider the diffusion at high temperature. The diffusion coefficient near melting point is known to be  $10^{-4}\text{--}5\text{cm}^2/\text{s}$ , so that nonuniformity is considered to be homogenized [12]. We thank Dr. Voronkov, Profs. H. Hashizume of Tokyo Tech, M. Ando of KEK and J. Yoshimura of Yamanashi U. for discussion.

[1] International System of Units, 19-th ed. [2] Inoue, JSAP 2019S, 16p-M111-9 [3] Windish PSS A, 118, 379 (1990) [4] Waseda, IEEE Trans. Instrum. Meas. 66, 1304 (2017) [5] Inoue, JSAP 2023A, 19p-BZ01-5 [6] Inoue, JSAP 2022A, 20p-C206-8 [7] Trumbore, Bell Syst. Technical J. 1960, 205 [8] Inoue, Electrochem. Soc. Proc. 2002-20, 127 [9] Wille, Phys. Rev. Lett. 89, 285901 (2002) [10] Suzuoki, Mass Spectroscopy, 21, 229 (1973) [11] Nakamura, SSP, 82-84, 25 (2002) [12] Fukuda, Nippon Steel Technical Report, 83, 54 (2001).

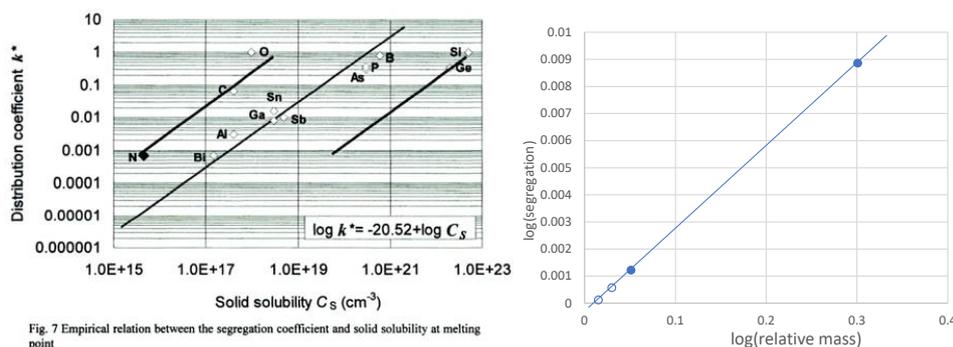


Fig. 7 Empirical relation between the segregation coefficient and solid solubility at melting point

# High sensitivity infrared absorption spectroscopy and infrared defect dynamics of silicon crystal/ 2-nd generation (25) Single interstitial nitrogen, Ni

## シリコン結晶の高感度赤外吸収と赤外欠陥動力学/第二世代 (25) 格子間窒素単量体, Ni

Radiation Research Center, Osaka Metropolitan Univ.<sup>1</sup> °N. Inoue<sup>1</sup>, S. Kawamata<sup>1</sup> and S. Okuda<sup>1</sup>

大阪公立大学放射線研究センター<sup>1</sup>, °井上直久<sup>1</sup>,川又修一<sup>1</sup>,奥田修一<sup>1</sup>

E-mail: [inouen@omu.ac.jp](mailto:inouen@omu.ac.jp)

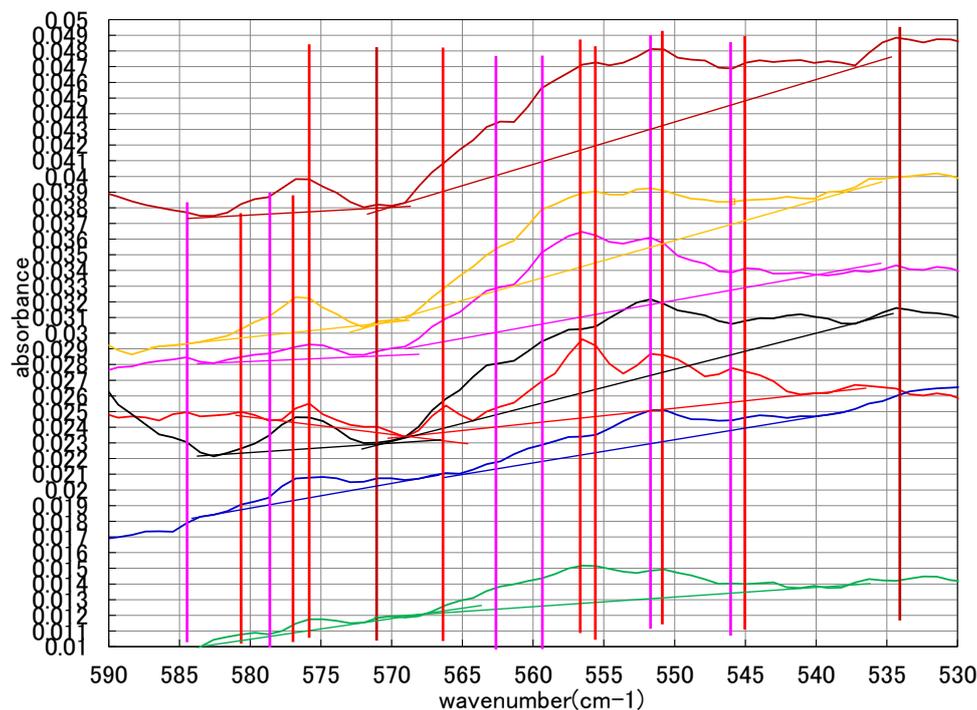
Nitrogen in Si has been thought to mainly form NiNi pair (Si-N-Si-N rectangle), and N concentration was measured by its infrared absorption [1, 2]. On the other hand, various IR absorption bands were observed either in implanted [3] or as-grown Si [4]. We examined them further, assigned, and constructed the database [5]. Among them we found high amount of Ni both in CZ and FZ as-grown Si [6]. By annealing, it forms NiOi chain in CZ Si whereas it forms VNs in FZ Si [7]. This suggests the V-rich character of the FZ samples.

Recently, it has been reported that the deep level in annealed NFZ Si degrade the lifetime of power device [8]. The deep level formation was found in 1985 and thought to be due to VVNN [9]. We attributed it, however, to VNs from Ni [7]. Therefore, we examined Ni in old CZ crystals, those used in the round-robin measurement around 2000 [10] here.

Absorption bands at 551 and 556 cm<sup>-1</sup> were observed also. In addition, absorption at 575 cm<sup>-1</sup> was found. We examined if the old crystals were I-rich. Previously we thought O2i in as-grown CZ Si might suggest I-rich character of the crystal [11]. O2i absorption is located at 1012 and 1062 cm<sup>-1</sup> [12]. We found the ONO, double pair absorption at 855 cm<sup>-1</sup>[13, 14, 15]. Alt confirmed 1064 cm<sup>-1</sup> absorption later [16]. It was observed that the 1604 cm<sup>-1</sup> absorption accompanies 1062 cm<sup>-1</sup> absorption in the old crystals, suggesting the I-rich character.

In summary, it is important to measure Ni concentration in as-grown Si, and examine I-rich character from O2i absorption. We thank Prof. Londos of Athens Univ. for discussion.

[1] Abe, Electrochem. Soc. PV 81-5, 54 (1981) [2] Jones, Phys. Rev. Lett. 72, 1882 (1994) [3] Stein, Appl. Phys. Lett. 47, 1339 (1985). [4] Wagner, Appl. Phys. A46, 73 (1988) [5] Inoue, JSAP 2022S, 26p-E104-10 [6] Inoue, JSAP2020S, 15p-D411-4 [7] Inoue, JSAP2023A, 19p-B201-6 [8] Kajiwara, JJAP, 62 07550 (2023) [9] Abe, MRS Proc. 59, 537 (1985) [10] Inoue, Solid State Phenomena, 95-96, 489-494 (2004) [11] Inoue, JSAP 2012A, 11a-F3-8 [12] Murin, Phys. Rev. Lett. 80, 93 (1998) [13] Inoue, Solid State Phenomena. 108-109, 609 (2005) [14] Inoue, Physica B, 376-377, 101 (2006) [15] Fujita, Physica B, 401-402, 159 (2007) [16] Alt, J. Appl. Phys. 106, 103511 (2009).



## Measurement of carbon concentration in silicon crystal/ 2-nd generation

## (28) Solution of middle and inner phonon band problems in infrared absorption (1)

°Radiation Research Center, Osaka Metropolitan U.<sup>1</sup>, °N. Inoue<sup>1</sup>, S. Okuda<sup>1</sup>, S. Kawamata<sup>1</sup>

シリコン結晶中の低濃度炭素の測定/第二世代 (28) 赤外吸収の middle, inner phonon band 対策 (1)

大阪公立大放射線研究センター<sup>1</sup>, °井上直久<sup>1</sup>, 奥田修一<sup>1</sup>, 川又修一<sup>1</sup>E-mail: [inouen@omu.ac.jp](mailto:inouen@omu.ac.jp)

## Low temperature IR, base of science and society

In 2019, the isotope-enriched silicon sphere replaced the kilogram prototype [1]. About  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  carbon is included in it [2], changing lattice parameter, affects the accuracy of kilogram unit. **Measurement of carbon concentration in Si became the base of science and society** which is performed by **low T infrared absorption (IR) according to the ASTM Standard** [3]. **Low temperature IR measurement** is widely used in leading Si suppliers since '70s [4-8].

## 1-st Generation IR for LSI period

In 1975 LSI (DRAM) research projects started. We began IR study and established two basic procedures: (1) 560-640  $\text{cm}^{-1}$  baseline and (2) 0.8x10<sup>17</sup>/ $\text{cm}^2$  calibration factor [9] Unknown carbon concentration in the reference and the calibration factor were determined statistically assuming the result of CPAA was correct. All results of the round-robin measurement were used without checking the performance of the individual instrument. Our proposal was included in the ASTM Standard revision in 1990 [10] in which the instrumental detection limit was assumed to be  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ . It turned into the existing SEMI Standard. It was confirmed that carbon does not affect the defects in Si below  $10^{16}/\text{cm}^3$  [11]. Carbon did not take attention in the LSI period.

**2-nd generation IR for power device period** Around 2005, power device in the hybrid car took attention. It utilizes the radiation-induced CO pair [12]. We have developed the **2-nd generation IR for the "power device period"** since 2005 when we measured  $10^{14}/\text{cm}^3$  at RT [13]. There are three key techniques, (1) **preparation of carbon-free reference sample** established in 2008 [14], (2) **way to estimate the instrumental detection limit** shown in 2021 [15], and (3) **solution of the interfering fractional phonon band problem** established in 2016 [16]. The basic part was transferred to world's leading Si suppliers through the round robin measurement using samples with C down to  $10^{14}/\text{cm}^3$  [17].

There are three kinds of phonon bands (1) outer at 575 and 625  $\text{cm}^{-1}$ , (2) middle at 612  $\text{cm}^{-1}$  and (3) inner phonon bands at 600 and 608  $\text{cm}^{-1}$ , located at the inflection points of the phonon absorption band [16]. The outer phonon bands are distinct at concentration above  $10^{15}/\text{cm}^3$ , but are well separated from the carbon band. Drawing the baseline within the outer phonon bands between 590 and 618  $\text{cm}^{-1}$  solves the problem [16]. We call it the middle baseline and call the conventional 560-640  $\text{cm}^{-1}$  as the long baseline. Middle phonon band becomes comparable to the carbon band of around  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  concentration. Both bands overlap at the intermediate region. Fortunately, the middle phonon band is nearly 0 at the carbon peak, and does not affect the carbon peak height. The middle baseline is the solution also. Measurement of  $2-3 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  was established by this procedure.

Inner phonon bands are comparable and too close to the carbon band at C concentration around  $10^{14}/\text{cm}^3$  at RT. We have developed the solution as will be described in detail in the next time. Short baseline between 600 and 610  $\text{cm}^{-1}$  works well at RT. (3) **Low temperature IR measurement** is widely used in leading Si suppliers since '70s. We found its new advantage, separation of the inner phonon bands from the carbon band due to sharpening at liq. N temperature. Measurement of  $10^{13}/\text{cm}^3$  was demonstrated [18]. **Calibration for liq. N temp is necessary.** (4) **Measurement of poly-Si** down to  $10^{14}/\text{cm}^3$  was also established [8]. We thank Hemlock Semiconductor Operations LLC (USA) for collaboration in sample preparation and low T measurement and Prof. Kolbesen for discussion.

[1] International System of Units 9-th ed [2] Andreas, 48, S1-13 (2011) [3] Zakel, Metrologia, 48, S14 (2011) [4] Endo, Anal. Chem. 44, 2258 (Komatsu, 1972) [5] Kolbesen, SSE, 25, 759 (1982). [6] Huang, JECS, 138, 576 (Hemlock, 1991) [7] Porrini, SSP, 108-109, 591 (MEMC, Wacker, 2005) [8] Inoue, ECS Trans. 86-10, 105 (2018). [9] Inoue, ASTM STP960, 365 (1987) [10] ASTM F-1391, SEMI MF-1391 [11] Hoshikawa, JJAP 20(S1) 241 1981 [12] Sugiyama, 17 Int. Symp. Power Sem. Devs & ICs, 243 2004 [13] Inoue, SSP, 108-109, 609 [14] Inoue, JSAP 2008S, 29p-X-15 [15] Inoue, JSAP 2021A, 10p-N203-9 [16] Inoue, PSS C, 13, 842 [17] Watanabe, JSAP 2016S, 20a-H113-8 [18] Inoue, JSAP 2024S, 24p-12F-7.

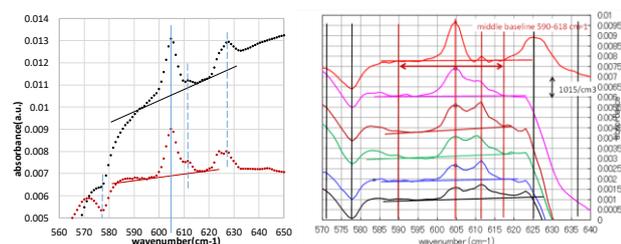


Fig. 1 Outer phonon bands at 575 and 625  $\text{cm}^{-1}$  and middle baseline. Fig. 2 Middle phonon band at 612  $\text{cm}^{-1}$  and middle baseline.