

前回の復習: シリコン材料の利点:

- ・バンドギャップの大きさ(1.12eV)が適切である。
- ・絶縁膜である酸化膜(SiO₂:ガラス)が容易に作れる。
- ・不純物ドーピングでn型やp型半導体が簡単に作れる。
- ・高純度(11N: 99.99999999%)にできる。
- ・無欠陥の大きな単結晶が作れる。
- ・資源(珪石:SiO₂)が無尽蔵にある。



地殻成分比率

成分	%
SiO ₂	55.2
Al ₂ O ₃	15.3
CaO	8.8
FeO	5.8
MgO	5.2
Na ₂ O	2.9
Fe ₂ O ₃	2.8
K ₂ O	1.9
TiO ₂	1.6

こんなにシリカは沢山あるんだ。

前回の復習: シリコンの精製

材料の珪石(SiO₂)を炭素源と一緒に還元炉で2000℃以上に加熱して金属シリコン(MG-Si,98%)にする。次に、金属シリコンを砕いて塩酸と混合し、三塩化シラン(SiHCl₃)にする。この三塩化シランを蒸留して(11Nまで)純度を高める。

次に、高純度三塩化シランを熱分解しながら、水素で還元し、高純度多結晶シリコン(EG-Si)をつくる。この過程ではCVD反応炉に1100℃に加熱したシリコン心棒を立てて置き、200~300時間おくと直径150~200mmの多結晶シリコン棒ができる。



前回の復習:

単結晶Siの作製方法にはCZ法(Czochralski:引き上げ法)とFZ法(Floating Zone:融液浮遊法)の2種類がある。

CZ法: 多結晶Siを石英ルツボに入れて加熱し、Si融液にする。この融液に上から種結晶を接触させて、ゆっくり引き上げると、単結晶Siが成長する。



FZ法: 種単結晶の上に垂直に立てた多結晶Si棒の一部を高周波で局部的に加熱して溶かし、この熔融層を種単結晶から上部に少しずつ移動させることで結晶全体を単結晶化する。

FZ法では石英ルツボを使用しないので高純度・高抵抗率のSi単結晶が得られる。



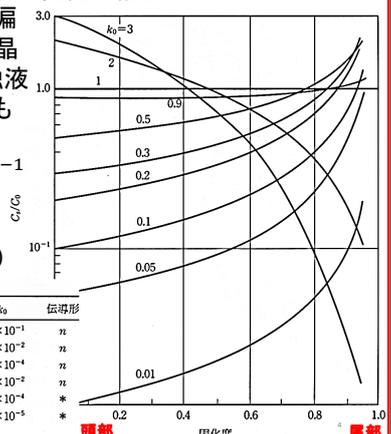
前回の復習: CZ法での不純物の偏析

多くの不純物では平衡偏析係数 $k_0 < 1$ なので、結晶内の不純物濃度 C_s は融液内の不純物濃度 C_0 よりも低くなる。

$$C_s = k_0 C_0 \left(\frac{M_0 - M}{M} \right)^{k_0 - 1} \quad (5.1)$$

表 1 Si 中の不純物の偏析係数

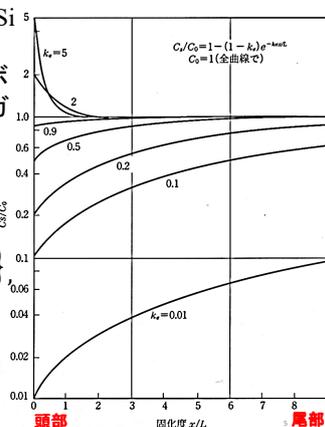
不純物	k_0	伝導形	不純物	k_0	伝導形
B	8×10^{-1}	p	As	3.0×10^{-1}	n
Al	2×10^{-3}	p	Sb	2.3×10^{-2}	n
Ga	8×10^{-3}	p	Te	2.0×10^{-4}	n
In	4×10^{-4}	p	Li	1.0×10^{-2}	n
O	1.25	n	Cu	4.0×10^{-4}	*
C	7×10^{-2}	n	Au	2.5×10^{-5}	*
P	0.35	n			



前回の復習: FZ法での不純物添加

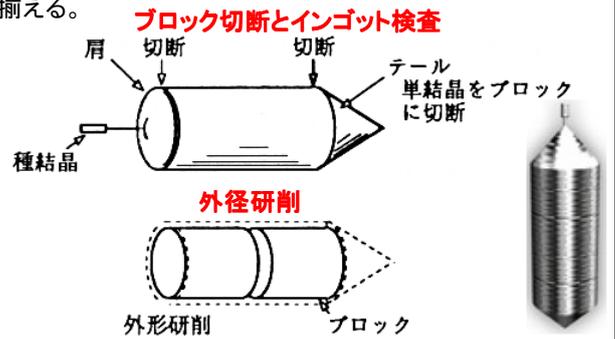
既に不純物を含んだ多結晶Si棒を使う方法(世代法)と、成長炉内のアルゴンガスにジボラン(B₂H₆)やホスピン(PH₃)ガスを混ぜて、ホウ素やリンを結晶中に取り込ませる方法(ガスドーピング法)がある。世代法での不純物濃度分布は、 $C_s = C_0 \left\{ 1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{L}} \right\}$ (5.3)となる。

また、FZ法を繰り返し適用することによって不純物濃度を減らすこともできる。



ウェハー加工工程:

まず始めに、抵抗率が仕様に合わないインゴットの頭部と尾部をダイヤモンド鋸で切断する。その後、一定の長さのブロックに切り分け、外周をダイヤモンド砥石で研削して直径を揃える。



オリエンテーションフラット(OF): X線回折法で結晶方位を測定し、決められた方位にOFを加工する。OFは自動プロセスでのマスク合わせ等の工程で位置の基準に使用される。200mm以上の大口径ウェハはOFの代わりにノッチが付いている。

インゴット
オリエンテーションフラット
OF加工 (またはノッチ)

180°
一次フラット
二次フラット
<011>
[100] n-形

90°
一次フラット
二次フラット
[100] p-形

ウェハ切断(スライジング): 結晶ブロックをカーボン台に固定して、X線回折法で結晶方位を合わせてダイヤモンド鋸でウェハに切り出す。一度に200枚切断できるワイヤーソーもある。

Si cylinder
Inside hole saw
Wire moving direction
Silicon ingot
Wire guides
Feed reel
Take-up reel

機械研磨(ラッピング): スライス時に出来たウェハ表面の加工歪層を除去し、またウェハの厚さのばらつきを減らすため、 Al_2O_3 やSiCの砥粒(粒径10 μm 程度)により両面を粗く研磨する。

面取り(ベベリング): 搬送や位置合わせなどの取り扱い時に割れたり欠けたりしない様に、また汚れが付着しない様に、ウェハの端面をダイヤモンド砥石で面取りする。

化学研磨(エッチング): ラッピング工程で残った加工歪層を薬品洗浄により除去し、同時にウェハの表面に付着したゴミも取り除く。エッチング液は、フッ酸(HF)と硝酸(HNO_3)を薄めた酸性のもと、水酸化カリウム(KOH)と水酸化ナトリウム(NaOH)を薄めたアルカリ性のものがある。

(裏面加工歪層の付与): 特殊な加工工程で、一般的ではない。ウェハの裏面に、数 μm の SiO_2 粒子をサンドブラストして意図的に加工歪層をつくり、後のプロセスでの高温熱処理中に表面を汚染する重金属(Cu, Ni)を歪に吸収させ、デバイスの劣化を防ぐ。重金属は、高温で結晶中を容易に移動して結晶歪に捕獲される。1 μm 程度が多結晶Si層をCVDでつける方法(PBS: Polyback Seal)もある。

(参考) サンドブラスト装置: 圧縮空気で研磨剤をウェハ表面(裏面)に吹き付け傷を付ける。

Compressed air
Abrasive
Compressed air
エアブロー
プラスト加工
株式会社 不二製作所
テーブルが回転
ワーク着脱

酸素ドナー消去: CZ法で作られたウェハは、酸素不純物が 10^{18} 個/cm³程度含まれている。この酸素不純物はドナーとなりデバイスの電気特性を変化させるので、窒素やアルゴンガス中で1000 $^{\circ}C$ 程度にウェハを加熱して酸素を結晶外に追い出し、ウェハ表面に酸素濃度が低い(1/10程度)無欠陥層をつくる。

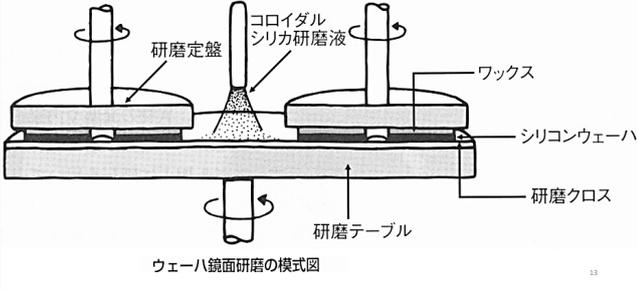
275
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0

225 $^{\circ}C$, 0.5% HCl, 95.5% O₂
1150 $^{\circ}C$, 1% HCl, 99% O₂

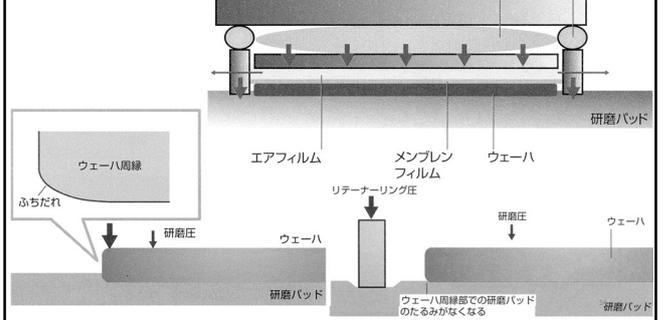
ウエハ表面
無欠陥層
ゲッターリング
デバイス接合バルク
積層欠陥
補えられた不純物

大気酸素濃度(μm)
時間(h)

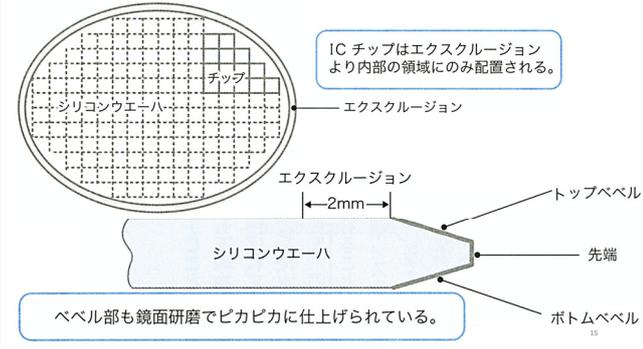
化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)
(ポリッシング): ウェハー表面を極微細な砥粒で研磨し、高平坦でキズや不純物の無い鏡面にする。この研磨工程ではウェハーと研磨布の間にコロイダルシリカが含まれるアルカリ性研磨液を流し込み、化学的研磨と機械的研磨を同時に行なう。



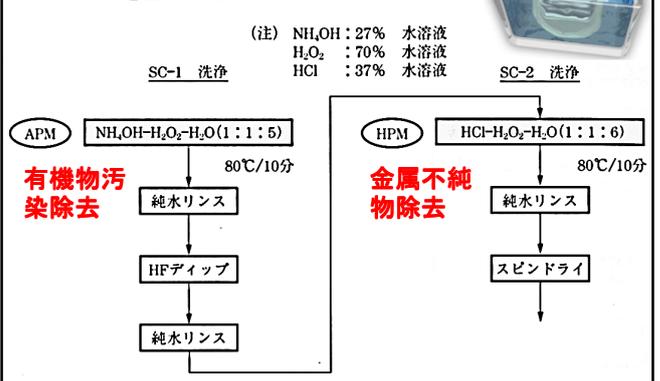
CMPヘッド: 研磨パッドは柔らかいので、空気圧(エアバッグ)やポリウレタン膜(エアフィルム)を使ってウェハー表面に均等に圧力をかける。また、リテーナーリングで周縁部のふちだれを防ぐ。



エクスクルージョン領域: ウェハー端のベベル部から2mm程のエクスクルージョン部分では、フォトレジストが均等に塗れない、搬送時に薄膜が剥離しやすい等の理由から、ICチップはそれよりも内側に作られる。

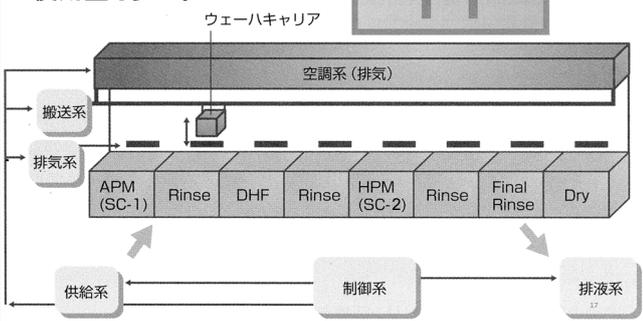


ウェハー洗浄(クリーニング): 超音波洗浄や高圧水の吹付で微粒子を除去した後、「RCA洗浄」という化学的洗浄法を行う。



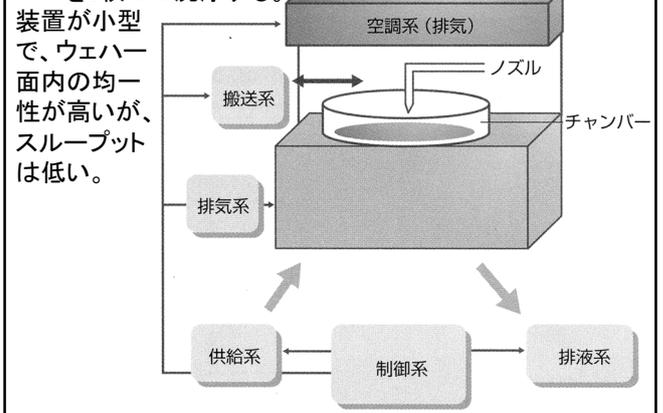
バッチ式ウェハー洗浄装置:

25~50枚程度のウェハーをウェハーキャリアに入れて、一括で洗浄する。装置が大型で、薬液の使用量も多い。

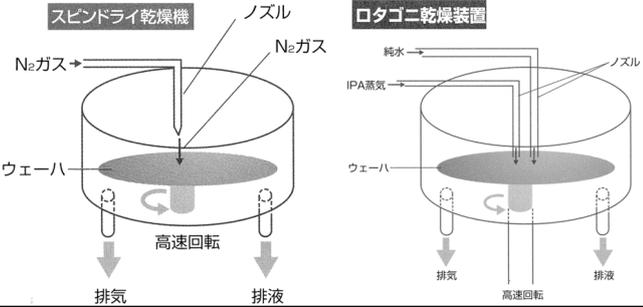


枚葉式ウェハー洗浄装置: ノズルから薬液を噴射してウェハーを1枚ずつ洗浄する。

装置が小型で、ウェハー面内の均一性が高いが、スループットは低い。



ウェハー乾燥装置: 水跡が残らない様に、ウェハーを高速回転させて水分を除去する。ロタゴニ装置では、水よりも表面張力が小さいイソプロパノール(IPA)を吹き付ける。それにより、液面が水に引っ張られウェハー表面に水跡が残り難くなる。さらに、異物も液面の方向へ移動して除去される。

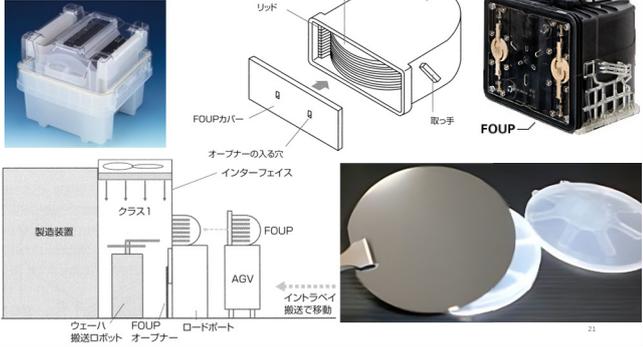


検査:

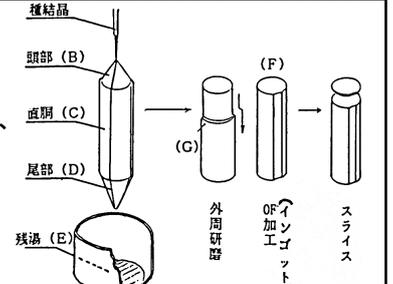
特性*	CZ	FZ	要求特性 (ULSI)
比抵抗 (P) n形 (ohm-cm)	1-50	1-300 以上	5-50 以上
比抵抗 (Sb) n形 (ohm-cm)	0.005-10	—	0.001-0.02
比抵抗 (B) n形 (ohm-cm)	0.005-50	1-300	5-50 以上
比抵抗変化 (%)	5-10	20	<1
少数キャリア寿命 (μs)	30-300	50-500	300-1000
O (ppma)	5-25	不検出	均一で制御
C (ppma)	1-5	0.1-1	<0.1
転位 (per cm ²)	≤500	≤500	≤1
直径 (mm)	200 まで	100 まで	300 まで
切断そり (μm)	≤25	≤25	<5
切断厚不均一 (μm)	≤15	≤15	<5
表面平滑度 (μm)	≤5	≤5	<1
重金属不純物 (ppba)	≤1	≤0.01	<0.001

* ppma, 10⁻⁶; ppba, 10⁻⁹

梱包: ウェハーはポリプロピレン製の容器等に梱包される。外気に晒されずに自動でウェハーを製造装置に出し入れできるFOUP(Front Opening Unified Pod)という国際規格のウェハー用格納ポッドもある。



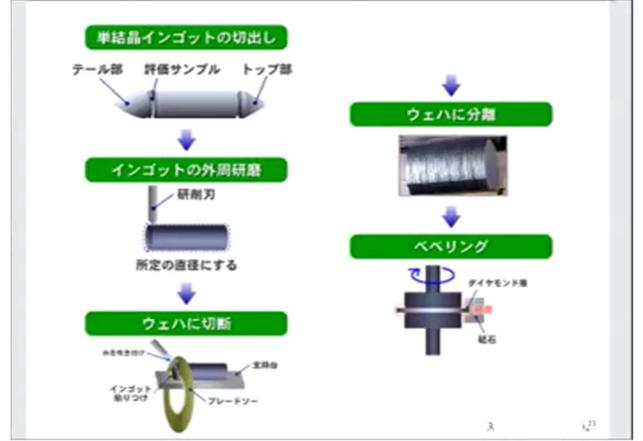
精製された高純度Si原料のうちSiウェハーになるのは25%程度である。残りは残湯、頭部・尾部、加工代等で消費される。例えば、625μm厚さのウェハーをつくるのに、約1200μm厚のスライス片が必要になる。



スライス	ラップ、エッチ、ポリッシュ	その他検査、OF面取り	ウェハー
270-350 μm	120-240 μm	100 μm	625 μm (直径150 mm)

← 加工代, その他 →

Siウェハー製造のまとめとSOI基板:

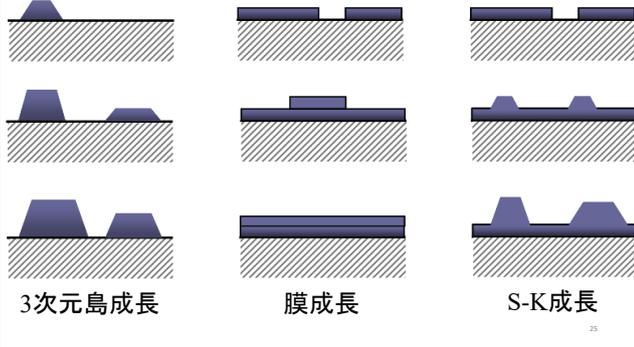


前工程と薄膜形成:

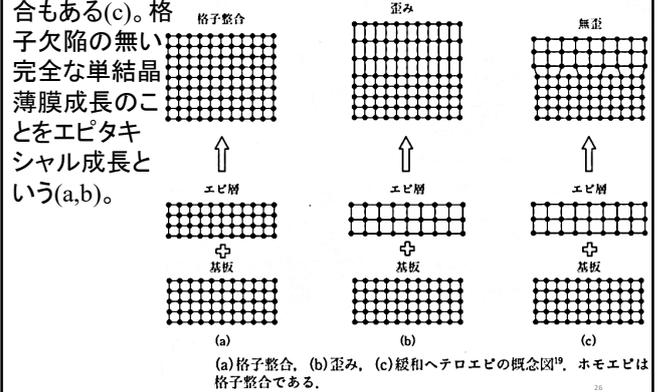
Siウェハー上に前工程で電子回路を作り込む。



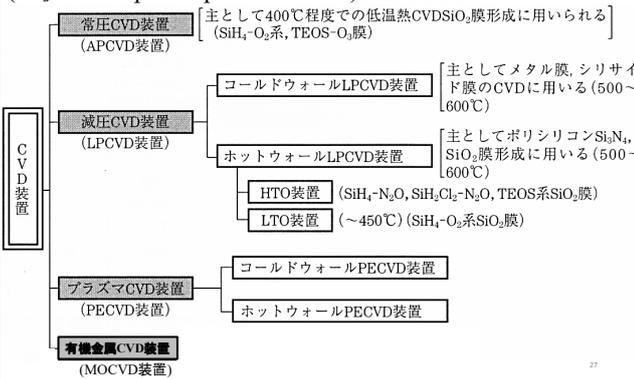
薄膜結晶成長様式: 基板や成長条件(温度、成長速度、原料供給方法)によって、単結晶薄膜だけではなくアモルファスや多結晶膜もできる。さらに、下図の様に膜成長にならない場合もある。



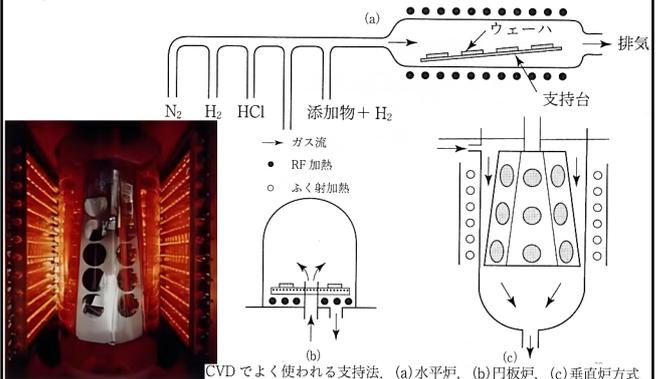
エピタキシャル成長: 下地と格子整合していない単結晶薄膜を成長させる場合には、界面に格子欠陥が入ってしまう場合もある(c)。格子欠陥の無い完全な単結晶薄膜成長のことをエピタキシャル成長という(a,b)。



薄膜成長技術: 大きく分けると、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)系と物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD)系がある。



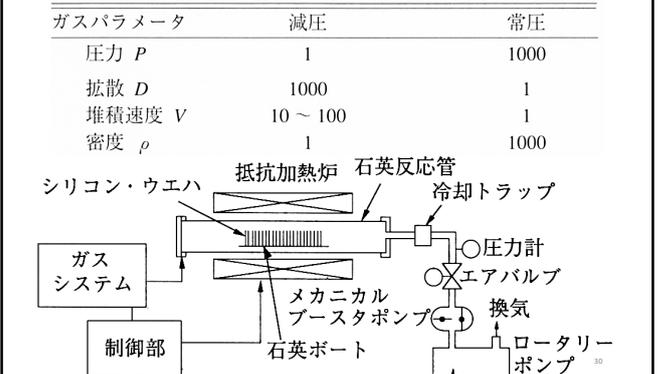
化学気相成長法(CVD): 石英の反応管内でウェハを加熱し、キャリアガス(H₂)で薄めた原料ガスを導入することで、基板上に薄膜を成膜する方法である。



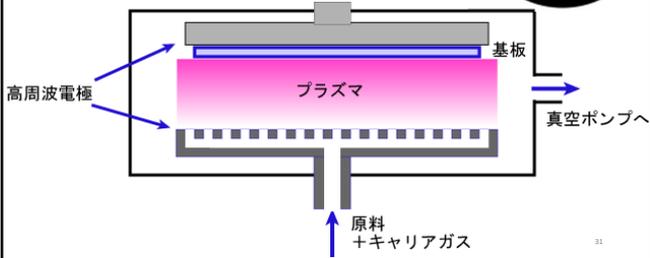
(参考) CVDでの各種薄膜の成膜条件

堆積膜	反応ガス	堆積温度[°C]
SiO ₂	SiH ₄ +CO ₂ +H ₂	850~950
	SiCl ₂ H ₂ +N ₂ O	850~900
	SiH ₄ +N ₂ O	750~850
	SiH ₄ +NO	650~750
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	650~750
	SiH ₄ +O ₂	400~450
Si ₃ N ₄	SiH ₄ +NH ₃	700~900
	SiCl ₂ H ₂ +NH ₃	650~750
プラズマ Si ₃ N ₄	SiH ₄ +NH ₃	200~350
プラズマ SiO ₂	SiH ₄ +N ₂ O	200~350
多結晶 Si	SiH ₄	575~650

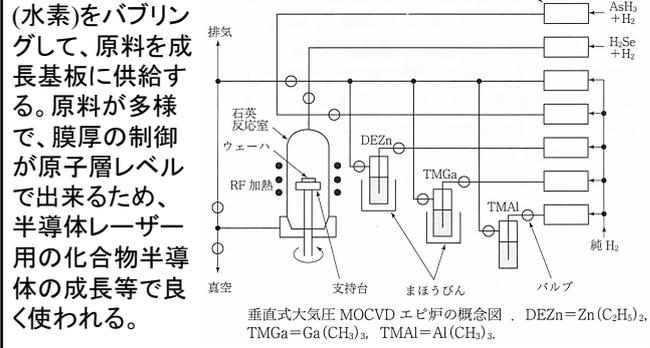
減圧CVD (low-pressure CVD: LP-CVD)法: CVD法で反応管内を真空ポンプで引いて減圧すると、分子の平均自由行程が伸びて、より均質な薄膜を成膜することが出来る。



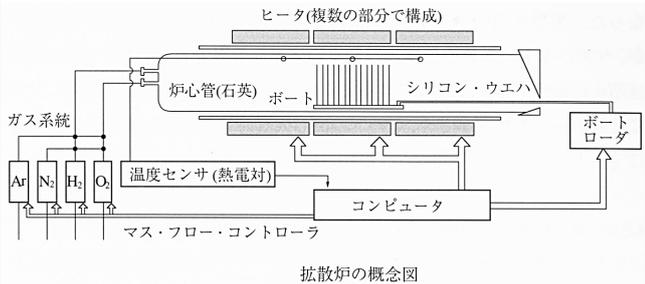
プラズマCVD (Plasma Enhanced CVD: PE-CVD): 反応炉内に高周波電圧を印加することで原料ガスをプラズマ化させる。基板温度が400°C以下の低温でも成膜することができる。ダイヤモンド単結晶膜や緻密な多結晶Si薄膜等の成膜で使用される。



有機金属CVD (Metal-Organic CVD: MO-CVD): MOVPE (Metal-organic vapour phase epitaxy) ともいう。原料に、蒸気圧の高い有機金属化合物(液体)を用いる。原料液中にキャリアガス

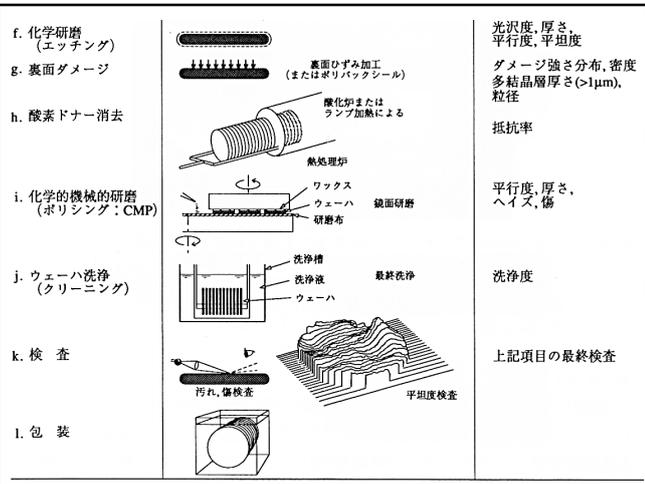


次回の予告: 物理気相成長法(PVD)と絶縁膜の形成法
熱酸化法: 900~1200°Cに加熱したSiウェーハに、酸素(ドライ酸化)もしくは酸素+水蒸気(ウェット酸化)を~1l/分の流量で供給して表面に酸化膜を成膜する。
CVD法: CVD法で成膜した酸化膜は、低温で堆積できるので、マスク、保護膜、配線間絶縁膜等に使われる。

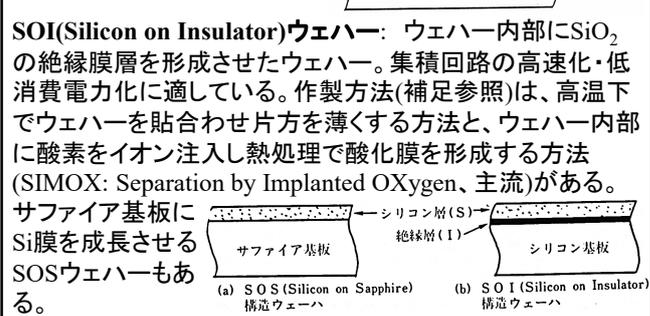


(補足)ウェーハ加工工程のまとめ:

加工工程	作業内容	重要項目
a. ブロック切断とインゴット検査	種結晶、テール単結晶をブロックに切断	抵抗率, 結晶欠陥など
b. 外形研磨とオリエンテーションフラット(OF)加工	外形研磨、ブロック、OF加工(またはノッチ)	結晶方位, 寸法精度
c. ウェーハ切断(スライシング)	プレード、インゴット	反り, 表面状態, 厚さ, チップ, かけ
d. 機械研磨(ラッピング)	砥粒、カーボン、ラップ盤、ウェーハ、キャリア、ラップ盤	厚さ, 平行度, クラック, 傷
e. 面取り(ベベリング)	ウェーハ、砥石、真空チャック	形状, 寸法



(補足) 特殊なウェーハ:
エピタキシャルウェーハ: 通常のウェーハにシリコン単結晶層をエピタキシャル結晶成長(後述)で数μm程度成長させ、加工による欠陥がより少ない表面を形成させたウェーハ。

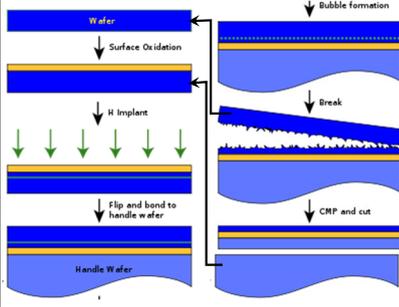


(補足) SOIウェハー製造方法

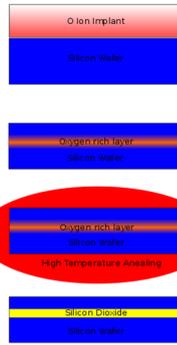
使用例

AMD: FX、A シリーズCPU、
IBM: Power シリーズCPU等

貼り合わせ法

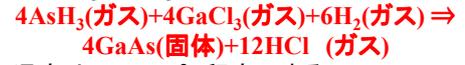


SIMOX法

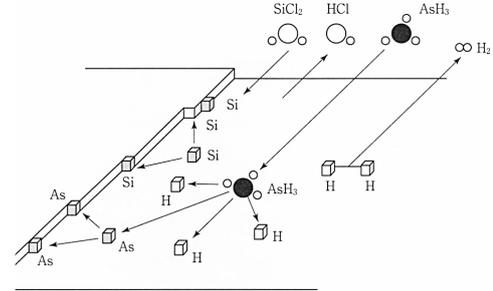


38

(補足) CVDでGaAs成膜をする場合の原料ガスは、三塩化ガリウムGaCl₃とAsH₃である。反応式は、



で、基板温度は650~850°C程度にする。



エビ成長と As 添加の概念説明図

39