

光電子分光法によるSiO₂/Si界面準位欠陥の消滅に伴う歪み状態変化の解析

鈴木 陽洋¹, 高橋 和敏², 奥山 亮輔¹, 小林 弘治¹, 廣瀬 諒¹, 柘田 亜由美¹, 門野 武¹,
古賀 祥泰¹, 栗田 一成¹

¹株式会社SUMCO, ²佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

1. はじめに

CMOS イメージセンサ (CIS) の需要の拡大に伴い、CIS の製品性能向上に対する市場からの要求が高まっている。CIS の製品性能向上には、製品性能の指標である暗電流を極限まで低減することが必須要件である。暗電流の発生源の1つとして、フォトダイオード表層における SiO₂/Si 界面準位 (Si ダングリングボンド (=R₀センター) 起因の欠陥準位) が挙げられる。R₀センター密度の低減には、水素雰囲気加熱による R₀センターの水素終端処理が有効である。一方で、CIS における金属配線と層間絶縁膜の多層構造化が進むにつれ、外部からの水素供給が不十分になる懸念がある。このような技術課題を受け、弊社は、最先端 CIS に向けた炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハ^[1]を開発している。本 Si ウェーハは、エピタキシャル Si 層直下の Si 基板中に高濃度の水素を含む Si ウェーハであり、実際の CIS における R₀センター由来の暗電流を低減できる^[1]。従い、本 Si ウェーハを用いた CIS の製造工程において、フォトダイオード表層への水素の効率的な供給が期待できる。

また、CIS の暗電流を制御する上で、R₀センターの発生及び消滅のメカニズムの把握が重要である。近年の先行研究で、Si の初期酸化速度が R₀センターの発生速度に律速され、かつそれが SiO₂/Si 界面近傍の Si 原子配列における酸化誘起歪みの挙動と連動することが明らかになった^[2]。一方で、R₀センターの水素終端における、SiO₂/Si 界面の歪みとの相関性は包括的に解明されていない。

本研究では、高分解能光電子分光測定によって、R₀センターの消滅における SiO₂/Si 界面の歪みの挙動を詳細に調べた^[3]。なお、評価用試料として、炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハを模したプロトン (H⁺) 注入 Si 基板を用いて SiO₂/Si 構造を作製した。

2. 実験方法

2-1 試料作製方法

図1は、H⁺注入 SiO₂/Si 構造の断面図である。試料の作製手順は下記の通りである。p 型 Si(001)基板の RCA 洗浄を行った後、600°C で熱酸化し、膜厚が 1.2 nm の SiO₂ 膜を形成した。最後に、H⁺を酸化膜越しに Si 基板に注入した。H⁺のドーズ量は 1×10¹⁶ atoms/cm²、加速エネルギーは 100 keV とした。一部の試料は、超高真空中にて、300~500°C で 30 分間加熱し、Si 基板中から水素を外方拡散させた。

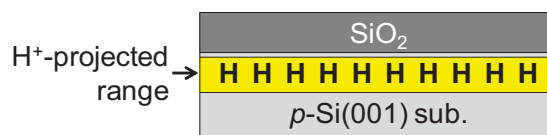


図1 試料断面図。

Modified from Suzuki et al.^[3] © The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All rights reserved.

2-2 評価方法

加熱前後における水素濃度の深さ分布を二次イオン質量分析法 (SIMS) によって、R₀センター密度を電子スピン共鳴法 (ESR) によって評価した。また、SiO₂/Si(001)界面における歪み状態を光電子分光法によって評価した。光電子分光測定は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL13 (佐賀大学ビームライン) にて実施した。励起光には、350 eV のシンクロトロン放射光を用い、脱出角は 90° とした。

3. 結果及び考察

初めに、様々な温度で加熱した試料に対して ESR 測定を行い、R₀センター密度を評価した (図2)。その結果、加熱温度の上昇に伴い、R₀センター密度が減少することがわかった。よって、Si 基板中から外方拡散した水素、もしくは SiO₂/Si(001)界面における熱応

力によって R_b センターが終端されたと推測される。

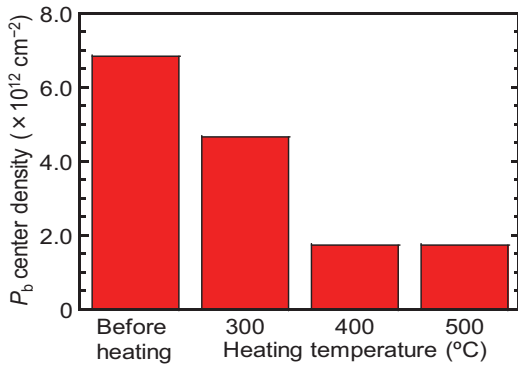


図2 加熱前及び様々な温度で加熱した試料における R_b センター密度。

Modified from Suzuki et al.^[3] © The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All rights reserved.

次に、加熱による水素の拡散挙動を詳しく調べるため、SIMS 測定を実施した (図3)。なお、SIMS 測定は SiO_2 層のエッチング後に行ったため、深さが 0 の位置は Si 基板表面 (化学処理前の $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面) に相当する。いずれの試料においても、Si 基板表面において外乱による水素濃度のパイルアップが観られたため、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面における水素濃度の大小関係は、表面に向かって増加する直前の $0.1 \mu\text{m}$ の深さにおける大小関係と同じと仮定する。図3から、加熱温度の上昇に伴い、H 原子のピーク濃度が減少していることがわかる。また、 300°C 及び 400°C での加熱によって $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面近傍の水素濃度が増加した。このことは、加熱により外方拡散した H 原子の多くが $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面における R_b センターに吸着したことを示唆している。一方で、 500°C での加熱によ

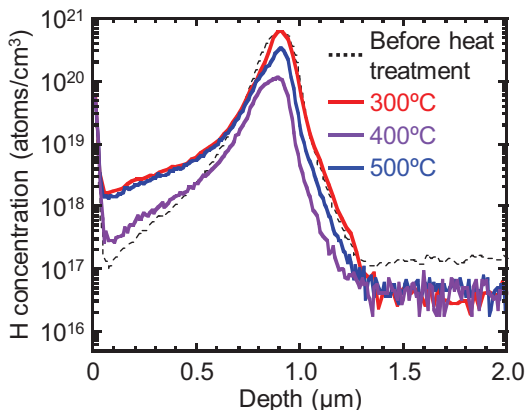


図3 加熱前及び様々な温度で加熱した試料における水素の SIMS プロファイル。

Modified from Suzuki et al.^[3] © The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All rights reserved.

て、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面近傍の水素濃度が、加熱前の濃度に近い値まで減少した。これは、一旦 R_b センターに吸着した H 原子の多くが、高温加熱によって再脱離したことを示唆している^[4]。

更に、光電子分光測定により、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面における酸化誘起歪みの挙動を調べた。図4(a)及び(b)、(c)は、加熱前及び 300°C 、 500°C で加熱した試料の Si 2p スペクトルである。Si 2p スペクトルは、Si 基板バルク由来の Si-Si 結合のピーク及び酸化物ピーク、歪んだ (バルクと結合距離が異なる) Si-Si 結合のピークに分離した。ここで、圧縮歪み Si-Si 結合を Si^a 、伸張歪みを Si^b と表記する。光電子分光測定の結果、 300°C での加熱によって Si^a 及び Si^b ピーク強度が減少したのに対し、 500°C での加熱によって Si^a 及び Si^b ピーク強度が増加することがわかった。つまり、 300°C では SiO_2/Si 界面において歪緩和が起こったのに対し、 500°C では歪みが蓄積されたと考えられる。

ここで、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面における R_b センター密度と歪みの挙動の関連性について議論する。図5は、各試料における R_b センター密度を、歪み Si 原子密度 (単位: ML) に対してプロットしたグラフである。各プロットの下に各加熱温度を記載した。また、歪み Si 原子密度は Si^a 及び Si^b ピーク強度の和から算出した^[2]。

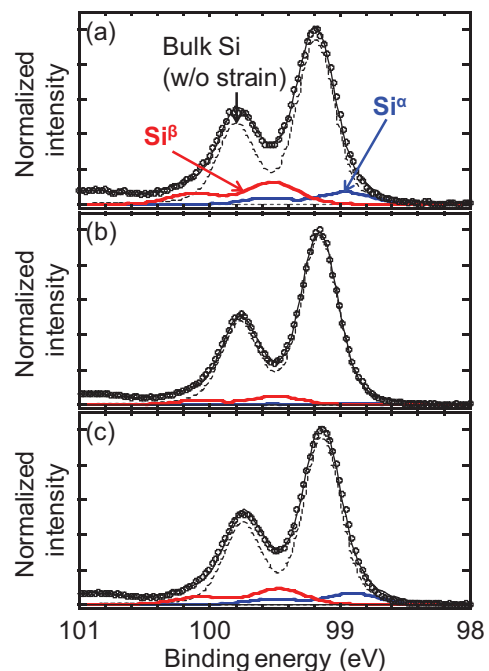


図4 (a)加熱前及び(b) 300°C 、(c) 500°C で加熱した試料の Si 2p スペクトル。

Modified from Suzuki et al.^[3] © The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All rights reserved.

400°C 及び 500°C で加熱した場合は、 P_b センター密度の減少と同時に歪み Si 原子密度が増大した。Stesmans らの先行研究によれば、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面における伸張歪みが増大するほど、 P_b センター密度が減少する⁶⁾。このことから考えると、400°C 及び 500°C での加熱による P_b センター密度減少の支配的要因は、熱膨張による $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面の歪みの蓄積であると考えられる。一方で、300°C で加熱した場合は、 P_b センター密度の減少と同時に歪み Si 原子密度も減少した。この傾向は、400°C 及び 500°C 加熱の場合と逆であり、 P_b センター終端の際に、何らかの要因で歪みの蓄積が抑えられていると考えられる。先の SIMS 分析結果によれば、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面における水素濃度が、300°C での加熱時において最も高い。よって、300°C においては、水素が P_b センターを終端すると同時に、 SiO_2/Si 界面の歪みを緩和している可能性がある。水素による歪緩和については、 $\text{Si}(111)$ 基板への原子状水素の照射によって最表面の歪み Si 原子密度が減少する事例⁶⁾が報告されている。このことから、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面においても水素が歪みを緩和している可能性があると考えられる。つまり、 P_b センターの水素終端は界面における歪みエネルギーの増加を抑える効果を有し、熱応力による終端と比べて構造的に安定であることが示唆される。

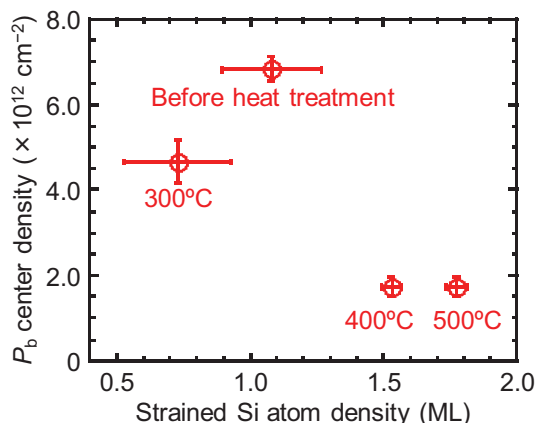


図5 H⁺注入 SiO_2/Si 構造における P_b センター密度の歪み Si 原子密度に対する依存性。

Modified from Suzuki et al.^[3] © The Electrochemical Society. Reproduced with permission. All rights reserved.

4. まとめ

H⁺注入 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 構造の ESR 測定及び光電子分

光測定により、 P_b センターと界面の歪みの挙動の関連性を調査した。本研究の結果から、水素が P_b センターを終端すると同時に、 SiO_2/Si 界面の歪みエネルギーの蓄積を抑える可能性が示唆された。

謝辞

光電子分光実験にあたり多大なご支援を頂いた、佐賀大学シンクロトン光応用研究センターの高橋 和敏教授に深く感謝致します。また、日頃の研究開発活動にご理解とご支援を頂いている、代表取締役社長兼 COO の降屋 久博士、池田 直紀常務執行役員に感謝致します。

参考文献

- [1] K. Kurita et al., “Proximity Gettering Design of Hydrocarbon–Molecular–Ion–Implanted Silicon Wafers Using Dark Current Spectroscopy for CMOS Image Sensors”, *Sensors* **19**, 2073 (2019).
- [2] S. Ogawa et al., “Relation Between Oxidation Rate and Oxidation-Induced Strain at $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ Interfaces during Thermal Oxidation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110128 (2013).
- [3] A. Suzuki et al., “Photoemission Spectroscopy Study on Hydrogen Termination Effect on SiO_2/Si Structure Fabricated using H⁺-Implanted Si Substrate”, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 127505 (2020).
- [4] P. J. Caplan et al., “ESR centers, interface states, and oxide fixed charge in thermally oxidized silicon wafers”, *J. Appl. Phys.* **50**, 5847 (1979).
- [5] A. Stesmans et al., “Influence of *in situ* applied stress during thermal oxidation of (111) Si on P_b interface defects”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3038 (2003).
- [6] C. J. Karlsson et al., “Hydrogen chemisorption on $\text{Si}(111)7\times7$ studied with surface-sensitive core-level spectroscopy and angle-resolved photoemission”, *Phys. Rev. B* **41**, 1521 (1990).