

高分解能光電子分光を用いた SiO₂/Si 界面準位欠陥の生成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, 門野武¹, 小林弘治¹, 廣瀬諒¹, 梶田亜由美¹, 古賀祥泰¹, 栗田一成¹

1: 株式会社 SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部

2: 佐賀大学シンクロトン光応用研究センター

【背景】CMOS イメージセンサの更なる高性能化に向けて取り組むべき技術課題の 1 つに、素子分離領域及び転送トランジスタにおける SiO₂/Si 界面準位欠陥より生じる暗電流の低減がある。界面準位起因の暗電流の低減のため、我々は炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハを開発している[1]。これまでに、炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハの内部から水素が熱処理によって拡散することを明らかにしてきた。更に、従来のフォーミングガス雰囲気熱処理と同様に、Si ウェーハ内部から拡散した水素も SiO₂/Si 界面準位欠陥密度及び界面準位起因の暗電流を低減できることが明らかになった[2]。また、SiO₂/Si 界面の構造については、多くの研究グループが光電子分光によって解析を実施してきたが、界面ダングリングボンド(P_bセンター)の水素終端に伴う界面構造変化については、現在に至るまで詳細に解明されていない。そこで今回、炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハを模したプロトン(H⁺)注入 Si 基板を用い、P_bセンターの生成消滅に伴う界面構造変化を佐賀大学ビームラインでの高分解能光電子分光により評価し、P_bセンターの水素終端に伴う界面構造変化について考察した。

【実験方法】化学洗浄を施した p 型 Si(001)を 600°C で熱酸化し、膜厚が 1 nm 程度の SiO₂膜を形成した。その後、H⁺を SiO₂/Si 試料に注入した。ドーズ量は 1×10¹⁶ atoms/cm², 加速電圧は 100 kV とした。更にその後、高真空中で、300°C で 30 分間熱処理し、水素を外方拡散させた。H⁺注入前及び H⁺注入直後(熱処理前)、300°C 熱処理後(水素拡散後)の試料における P_bセンター密度を、電子スピン共鳴測定により評価した。また、光電子分光測定を佐賀大学ビームラインにて実施した。励起光のエネルギーは 350 eV, 脱出角は 90°であった。

【実験結果及び考察】H⁺注入前及び H⁺注入直後、300°C 熱処理後の SiO₂/Si 試料における P_bセンター密度を評価した結果、SiO₂/Si 試料への H⁺注入により P_bセンター密度が増加し、水素拡散によって P_bセンター密度が減少することが判った (*not shown*)。図 1 に、H⁺注入前及び H⁺注入直後、300°C 熱処理後の SiO₂/Si 試料における Si 2p スペクトルを示す。光電子分光測定の結果、H⁺注入に伴う P_bセンター密度の増加によって、伸張歪 Si ピーク及び圧縮歪 Si ピークの強度が増加した。逆に、水素によって P_bセンター密度が減少すると同時に、伸張歪及び圧縮歪 Si ピークの強度が減少することが明らかになった。これらの結果から、P_bセンター密度と Si 2p スペクトルにおける歪 Si ピークの強度の間に相関性があることが判る。更に、水素が SiO₂/Si 界面準位欠陥密度を低減するのみならず、界面における局所歪みを緩和する役割を果たすことを示唆している[3]。

【参考文献】[1] K. Kurita *et al.*, *Sensors* **19**, 2073 (2019). [2] 奥山亮輔他, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A202-6 (2020). [3] A. Suzuki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **167**,

127505 (2020).

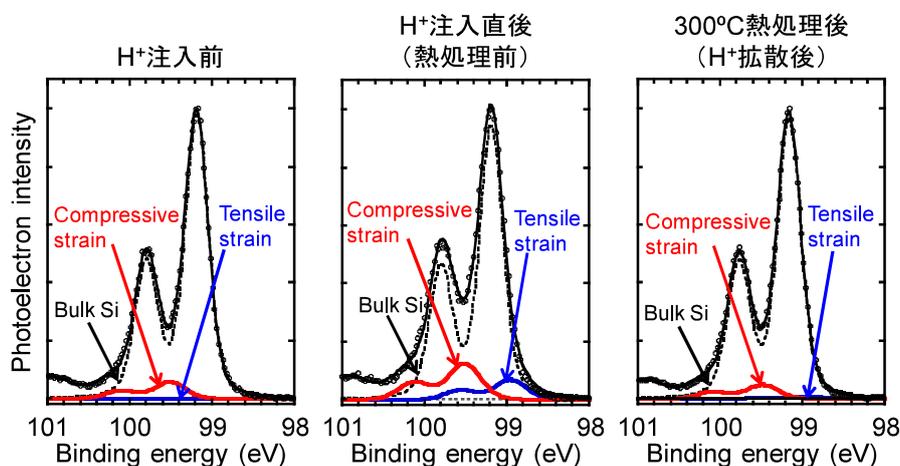


図 1 H⁺注入前及び H⁺注入直後(熱処理前)、300°C 熱処理後(水素拡散後)の SiO₂/Si 試料における Si 2p スペクトル。

高分解能光電子分光を用いたSiO₂/Si界面準位欠陥の生成消滅に伴う歪み状態変化の解析

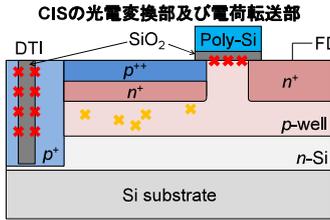
鈴木陽洋¹, 高橋和敏², 奥山亮輔¹, 門野武¹, 小林弘治¹, 廣瀬諒¹, 梶田亜由美¹, 古賀祥泰¹, 栗田一成¹

¹株式会社SUMCO 技術本部 評価・基盤技術部

²佐賀大学シンクロtron光応用研究センター

研究背景

CMOSイメージセンサ(CIS)における技術課題: 画素起因の暗電流の低減



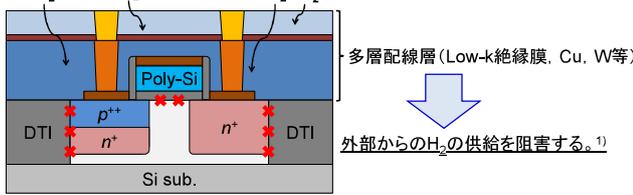
FD: 浮遊拡散アンプ
DTI: 素子分離領域

暗電流の発生要因

- 重金属起因の欠陥
- SiO₂/Si界面準位欠陥

界面準位密度(D_{it})低減技術: フォーミングガス(水素(H₂)と窒素(N₂)の混合気体)雰囲気熱処理

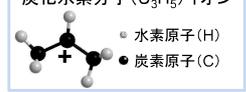
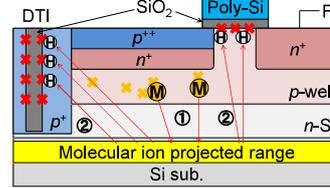
フォーミングガス雰囲気熱処理(FGA)の模式図



FGAのみに依らないD_{it}低減技術が必要である。

新規技術: 分子イオン注入Siウェーハを用いたSiウェーハ内部からの水素供給

CIS with 分子イオン注入エピタキシャルSiウェーハ



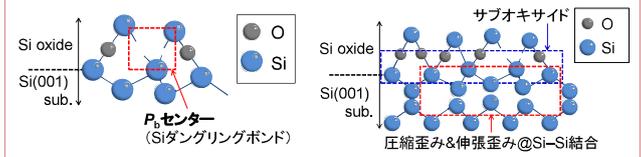
① CISによる重金属ゲッタリング
② 水素による界面準位欠陥(P_bセンター)の不活性化

Siウェーハ内部から拡散する水素によるD_{it}低減²⁾

界面準位起因の暗電流の低減³⁾

SiO₂/Si界面構造に関する先行研究

電子スピン共鳴 → P_bセンター密度 光電子分光 → 酸化状態, 歪み状態



✓ P_bセンターの生成/消滅と界面における酸化/歪み状態の変化の相互関係は、未だ解明されていない。→ 高分解能光電子分光による解析を試みた。⁴⁾

目的

SiO₂/Si界面におけるダングリングボンドの生成及び消滅が酸化または歪み状態に及ぼす影響の調査。

ダングリングボンドの水素終端がSiO₂/Si界面構造に及ぼす影響の考察。

実験方法

基板: p-Si(001)
(抵抗率: 1~10 Ω·cm)

熱酸化

温度: 600°C
酸化膜厚: 1.2 nm

プロトン(H⁺)注入

ドーズ量: 1.0 × 10¹⁶ atoms/cm²
加速電圧: 80 kV

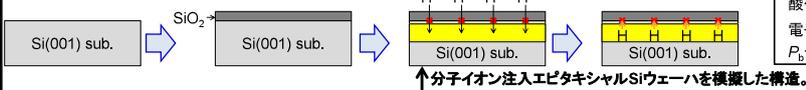
水素拡散熱処理

温度: 300~500°C
時間: 30分

雰囲気: 高真空 (~10⁻⁶ Pa)

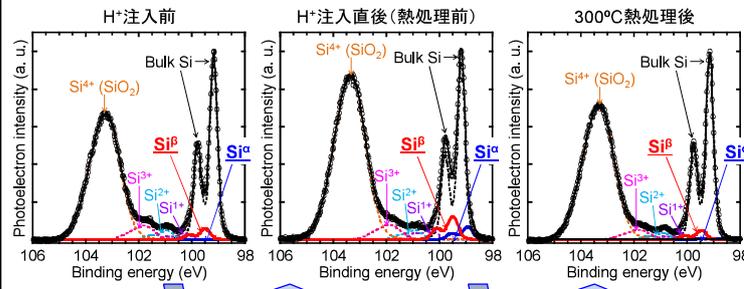
評価

高分解能光電子分光
@SAGA-LS BL13:
酸化状態, 歪み状態の評価
電子スピン共鳴(ESR):
P_bセンター密度測定



実験結果

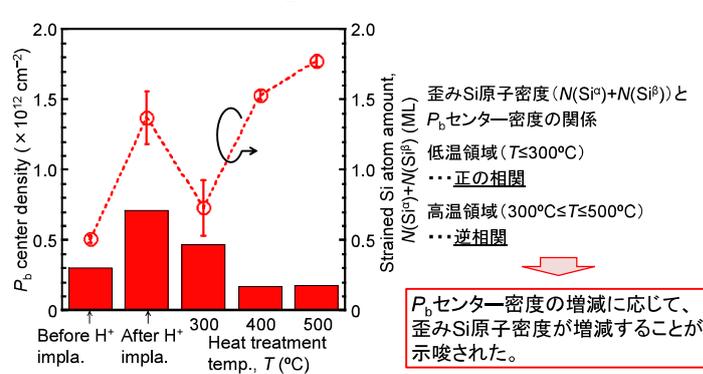
□ 光電子分光測定結果 (励起エネルギー: 350 eV 脱出角: 90° エlement: Si 2p)



P_bセンター密度増加 → Si⁰, Si¹⁺ピーク強度増加
P_bセンター密度減少 → Si⁰, Si¹⁺ピーク強度減少

※各ピーク成分表記... Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺: サブオキサイド Si⁰: 圧縮歪み Si¹⁺: 伸張歪み

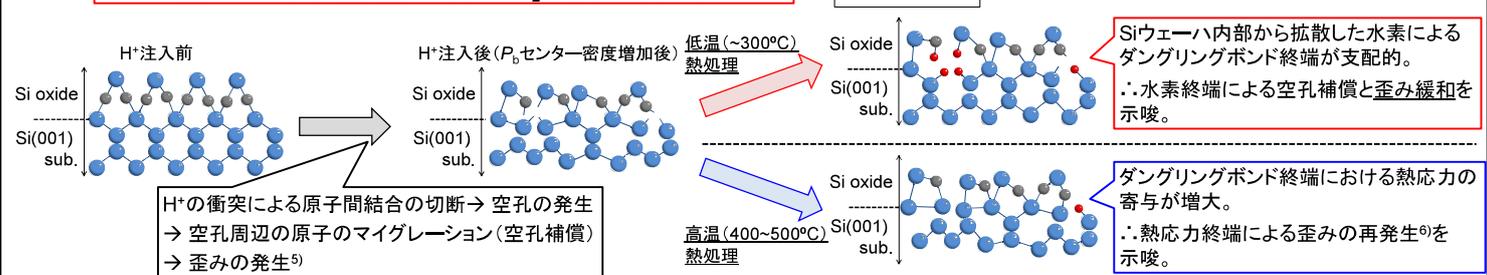
□ 実験結果まとめ (P_bセンター密度と歪みSi原子密度の関係)



P_bセンター密度の増減に応じて、歪みSi原子密度が増減することが示唆された。

考察

H⁺注入前及びH⁺注入直後, 熱処理後のSiO₂/Si界面の模式的イメージ



結論

- SiO₂/Si界面におけるP_bセンターの生成消滅に伴い、Si 2pスペクトルにおける歪みSiピークの強度が増減する。
- 水素が、SiO₂/Si界面のダングリングボンドを終端するのみならず、界面近傍のSi-Si結合の歪みを低減できることが示唆された。

BL13での高分解能光電子分光測定は、SiO₂/Si界面準位欠陥の生成消滅のメカニズムの解析に有用である。

参考文献

- 1) J. L. Regolini et al., Microelectron. Reliab. 47, 739 (2007).
- 2) 奥山亮輔他, 第67回応用物理学学会春季学術講演会, 12a-A202-6 (2020).
- 3) T. Yamaguchi, Proc. the 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals of JSPS, pp. 20-24 (2017).
- 4) A. Suzuki et al., J. Electrochem. Soc. 167, 127505 (2020).
- 5) A. Stirling et al., Phys. Rev. Lett. 85, 2773 (2000).
- 6) A. Stesmans, Phys. Rev. B 48, 2418 (1993).

