

|         |  |
|---------|--|
| 氏名      | 梶田 亜由美                                 |
| 授与した学位  | 博士                                     |
| 専攻分野の名称 | 工学                                     |
| 学位授与番号  | 博甲第130号                                |
| 学位授与の日付 | 平成31年3月22日                             |
| 学位論文の題目 | 高感度CMOSイメージセンサ用Siウェーハのゲッターリング特性に関する研究  |
| 学位審査委員会 | 主査 末岡 浩治 副査 伊藤 信之 副査 有本 和民<br>副査 福田 忠生 |

## 学位論文内容の要旨

固体イメージセンサは、デジタルカメラや携帯電話の普及に牽引され、現在では放送・車載・監視・医療用途など、搭載範囲を様々な分野に拡大させている。これは、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサと比較して消費電力が低く、微細化や処理回路の集積化が可能な CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサの低雑音化技術の発展によるところが大きい。低雑音化は、埋め込みフォトダイオードを有する4トランジスタ画素技術や読み出し回路技術により達成されてきた。しかし、イメージセンサの市場拡大に伴い高感度・高画質化への要求は継続しており、画素構造の変更や回路技術のみでは達成できない暗電流雑音の低減が、重要な技術課題となっている。

暗電流雑音の発生要因の1つに、デバイス製造工程でn型シリコン(Si)ウェーハ内部に混入した重金属不純物がある。この重金属不純物によりフォトダイオードの空間電荷層中に形成された深いエネルギー準位が、暗電流の発生要因となる。しかしながら、n型Siウェーハにおける重金属不純物の挙動に関しては不明な点が多い。そのため、n型エピタキシャルSiウェーハ中の重金属不純物の挙動について研究し、それが暗電流の発生要因となるメカニズムを理解することが有益である。

重金属不純物をSiウェーハ表面近傍のデバイス領域から除去する手法としてゲッターリング技術が開発され、今日まで多くの手法が実用化されてきた。最近、炭化水素分子イオンをSiウェーハに注入する新しい近接ゲッターリング技術が開発され、それを施したSiウェーハの量産適用が開始されている。分子イオン注入はモノマーイオン注入と比較して質量が大きいイオンを注入するため、低エネルギー注入が可能である。そのため、フォトダイオード領域の極めて直下にゲッターリングシンクを形成でき、暗電流低減の実現が期待できる。しかし、分子イオン注入技術を付与したSiウェーハのゲッターリング特性、さらにゲッターリングシンクの実体を含めたゲッターリングのメカニズムについては明らかとなっていない。

以上の技術背景から本論文は、CMOS イメージセンサの製造工程で不可避免的に混入する重金属不純物に起因した暗電流の低減を目的として、n 型エピタキシャル Si ウェーハ中で重金属不純物が形成する深いエネルギー準位とその熱的挙動、さらに重金属不純物の除去を目的とした分子イオン注入 Si ウェーハの有用性とその制御機構に関してまとめたものであり、全 6 章からなる。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は序論であり、固体イメージセンサの技術開発の動向とそれに伴う雑音の影響について解説し、現在の CMOS イメージセンサの技術課題を踏まえて、本研究に着手した目的および本論文の構成を述べている。

第 2 章では、本研究での評価項目となる深いエネルギー準位、不純物の深さ方向分布、結晶欠陥の各々を実験的に評価する際に使用した評価技術の測定原理とサンプル作製方法について述べている。また、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法について、本研究で使用した n 型エピタキシャル Si ウェーハの測定素子が DLTS 信号に与える影響、具体的には逆方向バイアス印加時のリーク電流と裏面のコンタクト抵抗の影響について考察を行い、本研究で使用した測定素子がこれらの影響を除去した素子であることを述べている。

第 3 章では、CMOS イメージセンサの製造工程で不可避免的に混入する代表的な重金属不純物である Fe に注目して、n 型エピタキシャル Si ウェーハ中で Fe が形成する深いエネルギー準位の性質と、室温およびデバイスの動作温度近傍の熱処理に対する深いエネルギー準位の安定性を DLTS により調査した結果を述べている。その結果、n 型 Si ウェーハ中の Fe は、 $E_c - 0.35$  eV,  $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eV の 3 つの深いエネルギー準位を形成することを明らかにしている。ここで、 $E_c$  は伝導帯底のエネルギー準位である。さらに、熱処理に対する安定性の結果から、これらの準位を形成する欠陥の構造として、 $E_c - 0.35$  eV は格子位置に配位した Fe であり、 $E_c - 0.41$  eV および  $E_c - 0.48$  eV は格子間位置に配位した Fe を含む複合体であると推測している。

第 4 章では、分子イオン注入 Si ウェーハの、重金属に対するゲッターリング特性を調査した結果を述べている。分子イオン注入により形成されたゲッターリングシンクは重金属不純物を捕獲して、重金属不純物に起因した暗電流の低減に有効であることを実証している。さらに、Fe のゲッターリング能力について、高酸素濃度層である CZ (Czochralski)-Si と比較して低酸素濃度層への分子イオン注入が、ゲッターリング能力を向上させることを明らかにしている。

第 5 章では、CZ-Si と低酸素濃度層への分子イオン注入により形成される欠陥の実体

を, APT (Atom Probe Tomography) 法より調査した結果を述べている. その結果, CZ-Si への分子イオン注入により形成される欠陥の多くは, 酸素を含む炭素と格子間 Si の集合体であるのに対して, 低酸素濃度層の場合, 酸素を含まない炭素と格子間 Si の集合体であることを明らかにしている. 分子イオン注入領域における Fe のゲッターリング機構は, 炭素と格子間 Si の集合体との反応によって誘発される偏析型のモデルであり, 欠陥内部に存在する酸素はこの反応を抑制する働きがあると推測している.

第 6 章では, 本研究の成果を総括するとともに, 今後の課題にも言及している.

主業績

|      |  |
|------|--|
| No.1 |  |
| 論文題目 | Low-temperature annealing behavior of iron-related deep levels in n-type silicon wafers  |
| 著者名  | Ayumi Onaka-Masada, Takeshi Kadono, Noritomo Mitsugi, Kazunari Kurita  |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys., 55, 021301 (2016)   |
| No.2 |  |
| 論文題目 | Effect of low oxygen concentration layer on iron gettering capability of carbon cluster ion implanted Si wafer for CMOS image sensors  |
| 著者名  | Ayumi Onaka-Masada, Toshiro Nakai, Ryosuke Okuyama, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Kazunari Kurita, and Koji Sueoka   |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys., 57, 021304 (2018)   |
| No.3 |  |
| 論文題目 | Gettering mechanism in hydrocarbon molecular ion implanted epitaxial silicon wafers revealed by three dimensional atom imaging   |
| 著者名  | Ayumi Onaka-Masada, Ryosuke Okuyama, Toshiro Nakai, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, Koji Kobayashi, Ryo Hirose, Takeshi Kadono, Yoshihiro Koga, Masanori Shinohara, Koji Sueoka, and Kazunari Kurita |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys., 57, 091302 (2018)   |
| No.4 |  |
| 論文題目 | Gettering Sinks for Metallic Impurities Formed by Carbon Cluster Ion Implantation in Epitaxial Silicon Wafers for CMOS Image Sensor  |
| 著者名  | Ayumi Onaka-Masada, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Koji Sueoka, and Kazunari Kurita  |
| 発表誌名 | IEEE J. Electron Devices Society, 6, 1205 (2018)   |

副業績

|      |   |
|------|---|
| No.1 |   |
| 論文題目 | Room-temperature bonding of epitaxial layer to carbon-cluster-ion-implanted silicon wafers for CMOS image sensors                           |
| 著者名  | Yoshihiro Koga, Takeshi Kadono, Satoshi Shigematsu, Ryo Hirose, Ayumi Onaka-Masada, Ryouyusuke Okuyama, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys. 57, 061302 (2018)   |
| No.2 |   |
| 論文題目 | Diffusion kinetic of hydrogen in CH <sub>3</sub> O-molecular-ion-implanted silicon wafer for CMOS image sensors                             |
| 著者名  | Ryosuke Okuyama, Ayumi Onaka-Masada, Satoshi Shigematsu, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita    |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys. 57, 081302 (2018)   |
| No.3 |   |
| 論文題目 | Proximity gettering of silicon wafers using CH <sub>3</sub> O multi-element molecular-ion-implantation technique                            |
| 著者名  | Ryo Hirose, Takeshi Kadono, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Ayumi Onaka-Masada, Hidehiko Okuda, Yoshihiro Koga, and Kazunari Kurita    |
| 発表誌名 | Jpn. J. Appl. Phys. 57, 096503 (2018)   |

## 論文審査結果の要旨

CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)イメージセンサは、デジタルカメラや携帯電話の普及に牽引され、現在では放送・車載・医療用途など、搭載範囲を様々な分野に拡大させている。イメージセンサの市場拡大に伴い高感度・高画質化への要求は継続しており、画素構造の変更や回路技術のみでは達成できない暗電流雑音の低減が、重要な技術課題となっている。暗電流雑音の発生要因の1つに、デバイス製造工程でn型エピタキシャルシリコン(Si)ウェーハ内部に混入したFe等の重金属不純物がある。この挙動に関して不明な点が多いことから、n型エピタキシャルSiウェーハ中の重金属不純物の挙動について研究し、暗電流の発生メカニズムを理解することが求められている。

また、CMOSイメージセンサはSiウェーハ表面近傍において製造されるが、この領域から重金属不純物を除去するゲッターリング技術についても検討が続いている。最近、申請者らの研究グループにより、炭化水素分子イオンをSiウェーハに注入する新しい近接ゲッターリング技術が開発された。本技術では、フォトダイオード領域の極めて直下にゲッターリングシンクを形成でき、暗電流低減の実現が期待できる。しかし、分子イオン注入技術を付与したSiウェーハのゲッターリング特性、さらにゲッターリングシンクの実体を含めたゲッターリングのメカニズムについては明らかとなっていない。

以上の技術背景から本論文では、(1) n型エピタキシャルSiウェーハ中で重金属不純物が形成する深いエネルギー準位とその熱的挙動、(2)分子イオン注入Siウェーハの重金属に対するゲッターリング特性、(3)分子イオン注入領域におけるゲッターリング機構、を明らかにすることを目的とした実験と考察を行っている。得られた結果を以下に要約する。

1. n型Siウェーハ中のFeは、 $E_c - 0.35$  eV,  $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eVの3つの深いエネルギー準位を形成する。ここで、 $E_c$ は伝導帯底のエネルギー準位である。さらに、熱処理に対する安定性の結果から、これらの準位を形成する欠陥の構造として、 $E_c - 0.35$  eVは格子位置に配位したFeであり、 $E_c - 0.41$  eVおよび $E_c - 0.48$  eVは格子間位置に配位したFeを含む複合体であると推測した。
2. 分子イオン注入により形成されたゲッターリングシンクは重金属不純物を捕獲して、重金属不純物に起因した暗電流の低減に有効であることを実証した。さらに、Feのゲッターリング能力について、高酸素濃度Si層と比較して低酸素濃度Si層への分子イオン注入が、ゲッターリング能力を向上させることを明らかにした。
3. 分子イオン注入により高酸素濃度Si層に形成される欠陥の多くは、重金属不純物との結合エネルギーが低い酸素を含む炭素と格子間Siの集合体であるのに対して、低酸素濃度Si層の場合、重金属不純物との結合エネルギーが高い炭素と格子間Siの

集合体であることを実験から明らかにした.

以上の結果より, 本論文の内容は, 学術的, 工学的価値が高いものと判断し, 本学位論文審査委員会は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める.