

博士論文

高感度CMOSイメージセンサ用Siウェーハの  
ゲッタリング特性に関する研究

平成31年3月

梶田 亜由美

岡山県立大学大学院 情報系工学研究科

# 目次

## 第1章 序論

1.1 本研究の背景.....	1
1.2 ゲッターリング技術とその課題.....	7
1.3 分子イオン注入による近接ゲッターリング技術.....	9
1.4 本論文の目的と構成.....	13

## 第2章 Si ウェーハ中の重金属不純物および結晶欠陥の評価方法

2.1 緒言.....	15
2.2 過渡容量測定法 (DLTS)の原理と測定方法.....	16
2.2.1 測定素子の問題点.....	20
2.2.1.1 測定感度に影響を与える因子.....	20
2.2.1.2 測定精度に影響を与える因子.....	21
2.2.2 測定素子の作製方法.....	25
2.3 二次イオン質量分析法 (SIMS) の原理と測定方法.....	26
2.4 カソードルミネッセンス法 (CL) の原理と測定方法.....	28
2.5 アトムプローブ分析法 (APT) の原理測定方法.....	29
2.6 まとめ.....	31

## 第3章 n型 Si ウェーハ中の重金属不純物の低温熱処理挙動

3.1 緒言.....	32
3.2 実験方法.....	33
3.2.1 測定試料の作製方法.....	33
3.2.2 DLTS 測定条件.....	34
3.3 実験結果と考察.....	35
3.3.1 Fe が形成する深いエネルギー準位の決定.....	35
3.3.2 Fe が形成する深いエネルギー準位の室温における安定性と 低温熱処理挙動.....	39
3.4 まとめ.....	46

第4章 分子イオン注入 Si ウェーハ製品の重金属に対するゲッタリング特性	
4.1 緒言.....	47
4.2 C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> 分子イオン注入 Si ウェーハの重金属不純物に対するゲッタリング	48
4.2.1 実験方法.....	49
4.2.2 実験結果と考察.....	51
4.2.2.1 Fe, Niに対するゲッタリング能力.....	51
4.2.2.2 重金属不純物と CMOS イメージセンサの暗時出力電圧特性の 関係.....	57
4.3 低酸素濃度層への C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> 分子イオン注入における Fe のゲッタリング	60
4.3.1 実験方法.....	63
4.3.2 実験結果と考察.....	65
4.3.2.1 Fe のゲッタリング能力における低酸素濃度層への注入効果.....	65
4.3.2.1.1 DLTS による評価.....	65
4.3.2.1.2 SIMS による評価.....	68
4.3.2.2 エピタキシャル層への注入により形成された注入欠陥と ゲッタリング能力の関係.....	72
4.4 まとめ.....	80
5章 分子イオン注入 Si ウェーハ製品のゲッタリング機構	
5.1 緒言.....	82
5.2 実験方法.....	83
5.2.1 TCAD シミュレーション.....	83
5.2.2 試料の作製と測定方法.....	85
5.3 実験結果と考察.....	87
5.3.1 高ドーズ量分子イオン注入の Fe のゲッタリング.....	87
5.3.2 高ドーズ量注入により形成される注入欠陥.....	89
5.3.2.1 TCAD シミュレーションによる欠陥種の同定.....	89
5.3.2.2 TEM による注入欠陥の形態.....	91
5.3.2.3 原子レベルでの注入欠陥の形態.....	96

5.3.3 注入欠陥中の酸素の分布とゲッターリング能力の関係.....	103
5.4 まとめ.....	107
第6章 結論.....	109
参考文献.....	113
研究業績.....	124
謝辞.....	129

# 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の背景

1966 年の Schuster ら[1]による固体撮像素子（固体イメージセンサ）の提案から約 50 年、半導体電子産業の進展と相俟って発展してきた固体イメージセンサは、現在では我々の生活において欠かせない半導体素子となっている。近年、普及率が急速に加速したスマートフォン、タブレットなどの携帯型ユビキタス端末には、2000 万画素を超える高画素数を有する固体イメージセンサが搭載されるようになり、高画質な映像を携帯電話で簡単に得られるようになった。また、ソーシャルネットワークなどを介して映像は簡単に送信・転送できるようになり、瞬時に多くの人と高画質な映像を共有できるようになった。これまでの固体イメージセンサは、スマートフォンや放送用カメラなど、人が楽しむ用途で使用されることが主であった。しかしながら、現在、セキュリティ、車載、医療など、人を守る目的で使用される用途が増加してきており、ますますその適用範囲・市場を拡大させている。

固体イメージセンサ（イメージセンサと呼ぶ）の代表的な方式には、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサと、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサがある。CCD イメージセンサは、1970 年に米国のベル研究所の W. S. Boyle と G. E. Smith[2]により提案され、この功績により彼らが 2009 年にノーベル物理学賞を受賞したことも記憶に新しい[3]。この提案以降、現在までに埋め込みチャンネル構造による低雑音化[4]やスミアと呼ばれる CCD 特有の画像欠陥の低減[5]など、様々な改良がなされてきた。CCD イメージセンサの最大の特長は、信号電荷の読み出し方式にある。フォトダイオード (Photo Diode: PD) で発生した電荷をバケツリレー方式で転送して、電荷をほとんど失うことなく読み出し可能なため、低雑音化が可能であり高画質な画像を得ることができる。この高画質特性のために CCD イメージセンサは長年、放

送用カメラや高画質カメラなどのハイエンド市場を中心に、イメージセンサの主流として使われてきた。

一方 CMOS イメージセンサは、1967 年に G. P. Weckler[6]により発表された MOS 型イメージセンサが原型となっている。CMOS LSI 製造工程を用いたイメージセンサの発表は 1990 年代になってからであり、1993 年に E. R. Fossum[7]が発表した、画素内に増幅機能を持たせたアクティブピクセル方式の CMOS イメージセンサが、現在主流となっている CMOS イメージセンサの発端である。標準 CMOS 製造工程により作製される CMOS イメージセンサは、さまざまな機能を同一シリコン (Si) 基板上に集積する SoC (System on a Chip) 化を実現できる。特に、AD 変換器 (Analog to Digital Converter) などの信号処理回路が組み込み可能となるため、小型化が求められる携帯電話への搭載には、CMOS イメージセンサが非常に有利である。この SoC 化の実現が、現在 CMOS イメージセンサが様々な電子デバイスに搭載され、イメージセンサの主軸となっている主な理由である。また、信号の読み出しには低い電圧で動作する MOS トランジスタが使われるために、駆動に高い電圧が必要な CCD に比べて低消費電力である。しかしながら、画素に配置した増幅器のばらつきによる CMOS イメージセンサ特有の雑音の発生や、PD で発生する暗電流雑音の影響が大きく、CCD に対して画質の点で劣勢であった。

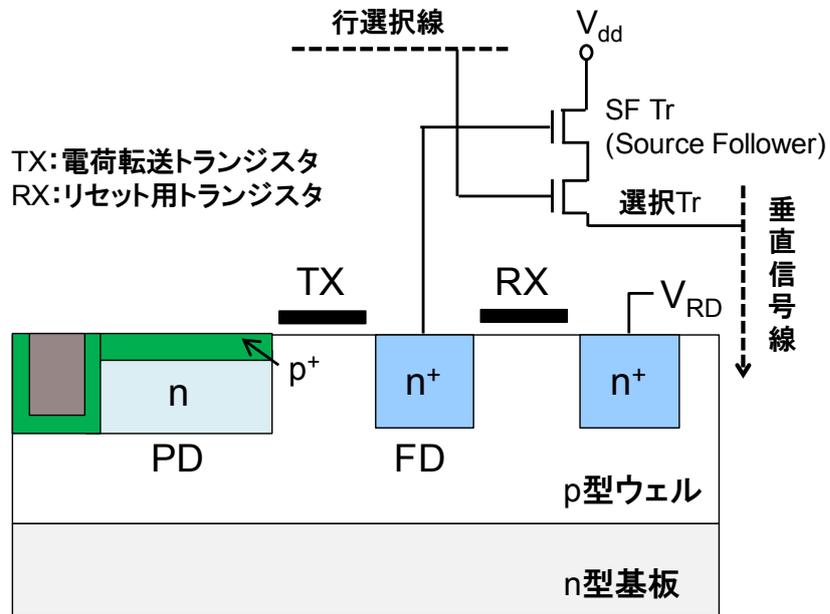
表 1.1 に CMOS イメージセンサで発生する雑音を示す。イメージセンサの雑音には、画素全体で画質が低下するランダム雑音と、画面の中で特定の画素でのみ見られる固定パターン雑音に分けられる。この中で、画素内の増幅器のばらつきによって生じる固定パターン雑音と画素のリセット雑音、画素内の増幅器の MOS トランジスタより発生する  $1/f$  雑音は、相関二重サンプリング (Correlated Double Sampling: CDS) 回路[8,9]により除去できる。この回路では、信号電荷がある時とない時の出力電圧の差分をとることで、双方に乗ずる雑音をリセットして雑音を除去もしくは低減している。さらに、初期の CMOS イメージセンサにおいて大きな課題であった PD 表面の界面準位に起因した暗

表 1.1 CMOS イメージセンサの雑音項目と要因

	ランダム雑音	固定パターン雑音
PD	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆光ショット雑音 信号電子数に依存: 不可避</li> <li>◆暗電流ショット雑音 暗電流電子数に依存 界面準位・不純物準位に起因</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆暗電流雑音 PD表面の界面準位, 素子分離領域の界面準位, 不純物準位に起因</li> </ul>
増幅回路	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆リセット雑音(kTC雑音) 電荷-電圧変換の際に発生</li> <li>◆フリッカ雑音(1/f雑音) バースト雑音(RTS雑音) MOSTランジスタの界面準位に起因</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆増幅器のばらつき MOSTランジスタの閾値のばらつき に起因</li> </ul>

電流雑音は、表面に高濃度の  $p^+$ 層を設ける埋め込みフォトダイオード構造[9]の採択により低減を実現している。また、埋込みPDの採用は、その構造面から1画素に4つのトランジスタ (Tr) を有する4Tr画素構成が可能である[10]。E. R. Fossumが発表した3Tr画素と比較して、光電変換部と電荷転送部を完全に分けた浮遊拡散層 (Floating Diffusion: FD) を設けることで、信号電荷の完全転送が可能となり、残像特性も低減され高画質化が達成できる。このように現在一般的に使用されている CMOS イメージセンサは、図 1.1 にその素子構造を示すように、画素が4Trで構成され、かつ雑音除去回路を有するものである。この図から、現在、高感度 CMOS イメージセンサ用に使用されている Si ウェーハの主流が n 型基板であることがわかる。n 型基板の使用では、ウェル形成が不要な p 型エピタキシャル層をそのまま使用する場合と比較して、p 型ウェル形成により、抵抗の変動を抑えた安定な PD の空乏層の形成が可能となる。また、電荷が隣の画素に拡散することで起こる混色の影響も低減することもでき[11]、n 型基板の

(a)



(b)

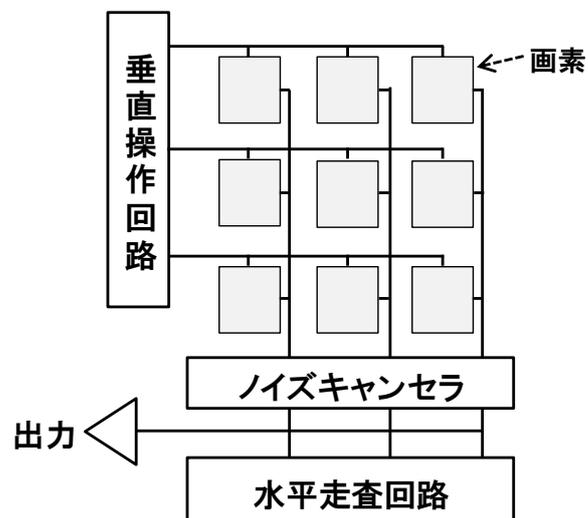


図 1.1 CMOS イメージセンサの基本構造 (a)4Tr 画素の素子構造断面図, (b)回路構成

使用により高感度イメージセンサの製造が可能となる。

4Tr 画素技術や回路技術により CCD イメージセンサに匹敵する高画質画像が得られるようになった CMOS イメージセンサであるが、それ故に現在顕著となっている雑音として、バースト (Random Telegraph Signal: RTS) 雑音および暗電流雑音がある。RTS 雑音は、CMOS イメージセンサ特有の雑音であり、MOS トランジスタのチャネル領域に存在する捕獲中心に、ランダムにキャリアが捕獲・放出されることが原因であると考えられている[12,13]。この RTS 雑音は、MOS トランジスタのサイズに反比例して増大するため、画素の縮小化が進めばこの雑音の影響はさらに増大する。この問題解決のために、CDS 回路を発展させた信号と雑音を複数回サンプリングして雑音の低減を図る回路[14]などが開発されており、現在も雑音レベルの低下に向けた回路の工夫がなされている[15,16]。

一方で暗電流雑音は、雑音抑制回路では抑制できないため、これらの発生要因の除去が指摘されている。現在顕在化している暗電流雑音は、素子分離領域の界面準位[11,17]やデバイスの製造工程において Si ウェーハに侵入した重金属不純物により PD の空乏層中に形成された深いエネルギー準位[18-23]が主要な発生要因である。この暗電流雑音の発生は、Si 禁制帯中に形成されたエネルギー準位を介した電荷の発生に起因している。また、禁制帯中のエネルギー準位を介した電荷の生成再結合を示した SRH (Shockley-Read-Hall) モデルにより、電荷の発生はエネルギー準位の活性化エネルギーと捕獲断面積、さらに温度に強く依存する。

CMOS イメージセンサは画素の素子分離の手法として、CMOS LSI で用いられる STI (Shallow Trench Isolation) 分離、または素子の微細化による混色を抑制するために DTI (Deep Trench Isolation) と呼ばれる深いトレンチを有する素子分離[24]が主に用いられている。これら素子分離の場合、分離に SiO<sub>2</sub> が用いられるため、Si と SiO<sub>2</sub> の界面で界面準位が形成される。界面準位は、水素ガスを用いたシンター処理によるダングリング

ボンドの不活性処理などの対策がとられている[25]が、今日の CMOS イメージセンサの素子構造は複雑化、多層化が進んでおり、従来のシンター処理では水素が素子分離領域まで十分に拡散しないことが問題となっている[26,27].

また、CMOS イメージセンサの製造工程にはイオン注入など重金属不純物が Si ウェーハに混入する機会が多く、製造工程において  $10^{10} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ほどの重金属不純物の汚染がある。CMOS イメージセンサの製品性能向上のためには、デバイス製造工程において Si ウェーハに侵入した重金属不純物の暗電流雑音への影響を理解し、この要因となる重金属不純物を適切に除去する必要がある。高感度イメージセンサに用いられる Si ウェーハには、上述したように、n 型のエピタキシャル Si ウェーハが多く用いられている。しかしながら、高感度イメージセンサに用いられる n 型 Si ウェーハ中の重金属不純物の挙動に関して、これまで詳細な研究はなされていない。そのため、n 型エピタキシャル Si ウェーハ中に侵入した重金属不純物の深いエネルギー準位の形成の有無、さらにその熱的挙動を把握し、暗電流の発生要因となるメカニズムを理解することが重要な技術課題となっている。

重金属不純物汚染による暗電流雑音の低減は、イメージセンサ開発当初から継続している課題である。当然のことながら、重金属不純物による汚染を厳重に管理した製造工程の実現を目指しているが、重金属不純物の汚染を完全に回避することは極めて困難である。そのため、PD が形成されるデバイスの活性層である Si ウェーハの表面近傍領域の高品位化の達成には、デバイスの活性層から重金属不純物を除去する、強いゲッタリング能力を保持した Si ウェーハが要求される。

以上、CMOS イメージセンサの雑音特性は、画素の素子構造などイメージセンサの製造方法によって決定されることを示したが、これらは基板である Si ウェーハの特性が基本にある。本論文では、暗電流雑音の発生要因の 1 つとなっている重金属不純物の低減に着目し、n 型エピタキシャル Si ウェーハ中での重金属不純物の挙動の理解と、さら

に重金属不純物のデバイス活性層からの除去を実現するために必要不可欠なゲッタリング技術に焦点を当て、Si ウェーハの高品位化に向けた検討を実施した。

## 1.2 ゲッタリング技術とその課題

イメージセンサに用いられる Si ウェーハ基板への要求は、高いゲッタリング能力とデバイス活性層であるウェーハ表面の完全性であり、これは現在においても継続している。本節では、イメージセンサの高画質化を目的として、Si ウェーハに適用されてきたゲッタリング技術とその課題について述べる。図 1.2 にゲッタリング技術の進展を模式図で示す。

イメージセンサ用の Si ウェーハに初めて適用されたゲッタリング技術は、ウェーハの裏面に高濃度のリン (P) を拡散させて高濃度のミスフィット転位を導入する方法である[28]。このような外部からウェーハにゲッタリング効果を付与する手法は、外部ゲッタリング (External Gettering: EG) と呼ばれる。エピタキシャル層の完全性が不十分であった時代において、この EG 法の適用によりイメージセンサの画像欠陥の大幅な低減が達成された[29]。しかしながら、ウェーハの裏面にゲッタリングシンクを形成する EG 法では、拡散の遅い重金属不純物に対して十分なゲッタリング効果が得られない問題があった。

さらに、ゲッタリング技術としてウェーハの内部にゲッタリング効果を付与させる内部ゲッタリング (Internal Gettering: IG) と呼ばれる手法は、デバイスプロセスとの整合性がよいため、イメージセンサのみならず、その他の半導体デバイスの工程においても広く一般的に使用されてきた[30-35]。Czochralski (CZ) 法により育成された Si 結晶中には、結晶育成中に石英ルツボから溶け込んだ酸素 (O) が多量に取り込まれている。Si ウェーハ内部で過飽和となった酸素が熱処理工程を通して凝集して酸素析出物を形成し、これがゲッタリングシンクとなる。さらに、3 段階の熱処理を施した IG 法では、

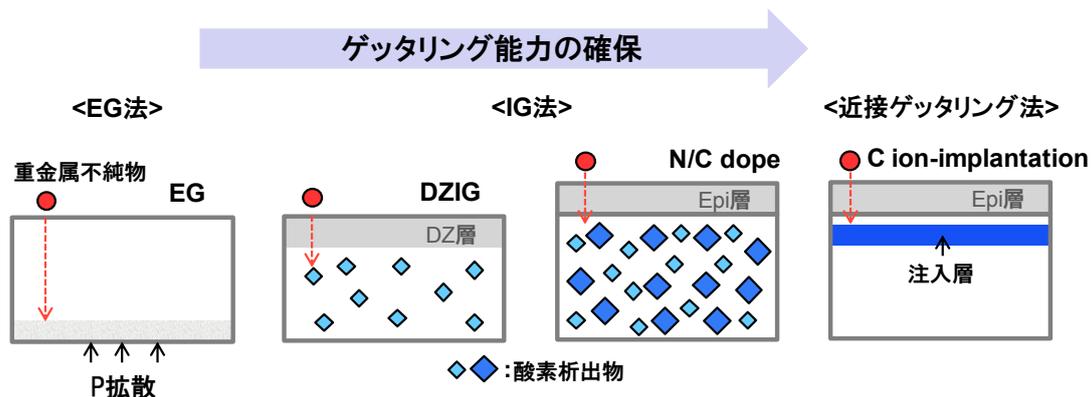


図 1.2 ゲッタリング技術の進展

1 段階目の高温での熱処理によってウェーハ表層部の酸素が外方拡散して、ウェーハ表層部に無欠陥層 (Denuded Zone: DZ) が形成される[36]. この DZIG ウェーハは、デバイス活性層での高品位化が実現でき、さらに EG 法と比較してゲッタリングシンクをデバイス活性層の近傍に形成できる点で優位である. しかしながら、イメージセンサの高集積化・微細化により進行する製造工程の低温・短時間化によるゲッタリング能力確保のために、窒素 (N) や炭素 (C) 添加により酸素析出を促進させたエピタキシャル Si ウェーハが主流となっている[37,38]. エピタキシャル Si ウェーハは、点欠陥や酸素などの不純物を含まないため、CZ 基板により形成された DZ 層と比較して完全な DZ 層である. このように、ウェーハ表面の高品位化およびゲッタリング効果を付与できる IG 法であるが、酸素析出物がゲッタリングシンクとなるためには、その密度とサイズがある条件を満たす必要がある[34,35]. CMOS イメージセンサの製造工程の低温・短時間化は、デバイス熱処理工程を利用した酸素析出物の成長の実現を阻害し、さらに重金属不純物の拡散が抑制されるために、IG 法では十分なゲッタリング特性が得られなくなっている. さらに、近年のチップパッケージの小型・薄膜・積層化などの進展により、チップ単体の薄膜化が進んでいる. 薄膜化は IG 層の減少に繋がり、これによりゲッタリ

ング能力が低下することも IG 法の課題である。

したがって、現在の CMOS イメージセンサ製造工程においては、PD 直下にゲッターリングシンクを形成する近接ゲッターリング技術が付与されて、かつ表層の高品位性を兼ね備えた Si ウェーハが求められている。このような Si ウェーハとして、ウェーハ表面から高エネルギーのモノマーC をイオン注入してゲッターリングシンクを形成したエピタキシャル Si ウェーハがある[39-41]。イオン注入により形成されたゲッターリングシンクは、PD 形成層の極近傍に施されるため、現在の CMOS イメージセンサ製造工程においても有効なゲッターリング技術である。さらに、ゲッターリングシンクが Si 基板中に離散的に存在する IG と比較して、PD 直下に均一にゲッターリングシンクを形成できることもイオン注入法の利点である[42,43]。その一方で、高エネルギーでのモノマーC のイオン注入は、ウェーハ表面に注入欠陥が形成されることから、デバイス活性層であるエピタキシャル層の高品位化のためには回復熱処理が必須であり、ウェーハ製造コストの増加が課題として挙げられる。

最近、著者らのグループは、イオン注入後の回復熱処理を必要とせずにエピタキシャル成長が可能であり、さらにモノマーイオン注入と比較してより PD 直下にゲッターリングシンクを形成可能な新しい近接ゲッターリング技術を開発した[44-47]。さらに、この技術を施した Si ウェーハの量産適用が開始されている。

### 1.3 分子イオン注入による近接ゲッターリング技術

本節では、イオン注入後の回復熱処理を必要としない新しい近接ゲッターリング技術について述べる。シクロヘキサンなど炭化水素化合物の原料ガスを電子衝撃法によりイオン化すると、炭化水素分子イオンがフラグメントイオンとして生成される。新しい近接ゲッターリング技術は、この炭化水素分子イオンを低エネルギーで加速して Si ウェーハの表面に注入し、その後エピタキシャル成長させることを特徴としている。図 1.4 に分

子イオン注入の概念図と分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハの製造方法を示す。この分子イオン注入技術は、1988 年に京都大学の山田ら[48-50]により、ガスクラスターイオンビームの発生技術が確立されたことから始まっている。ガスクラスターイオンビームは、原子や分子の集合体であるクラスターから形成されるイオンビームである。ここで、近接ゲッターリング技術で使用する炭化水素化合物のイオン化により得られるフラグメントイオンは、クラスターとも考えることができるが、塊を形成していない分子イオンであるため、本研究においてはこの技術を分子イオン注入と呼ぶことにする。山田らにより報告されたクラスターイオン注入の特長は、モノマーイオンを同じエネルギーで注入する場合と比較して、クラスターを構成する個々の原子にエネルギーが分配されるために低エネルギーでの注入が可能であり、注入のダメージは表面近傍に限られることである[48-50]。分子イオンの状態で注入を行う場合においてもモノマーイオンと比較して大きな質量のイオンを注入するために、Si 結晶の格子に与えるダメージが低減されて回復熱処理なしにエピタキシャル成長が可能となる。図 1.5 に、 $C_3H_5$  の炭化水素分子イオンおよびモノマー C イオンをドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の条件で注入後にエピタキシャル成長したサンプルの、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) 測定による C の深さ方向分布を示す。同一の注入条件の場合、モノマー C イオン注入と比較して分子イオン注入では、エピタキシャル層の極めて直下に急峻な C のピークが形成されている。これは、分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハはモノマー C イオン注入エピタキシャル Si ウェーハと比較して、ゲッターリングシンクをデバイス活性層の極近接に有していることを意味している。この結果は、注入ダメージが表面近傍に形成されるクラスターイオンの基板への衝突現象をよく反映している。

このように、PD 領域の極めて直下にゲッターリングシンクを形成可能な分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハは、重金属不純物に対する高いゲッターリング能力を発揮し、さらに暗電流雑音低減の実現が期待できる。しかし、炭化水素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, さらには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.

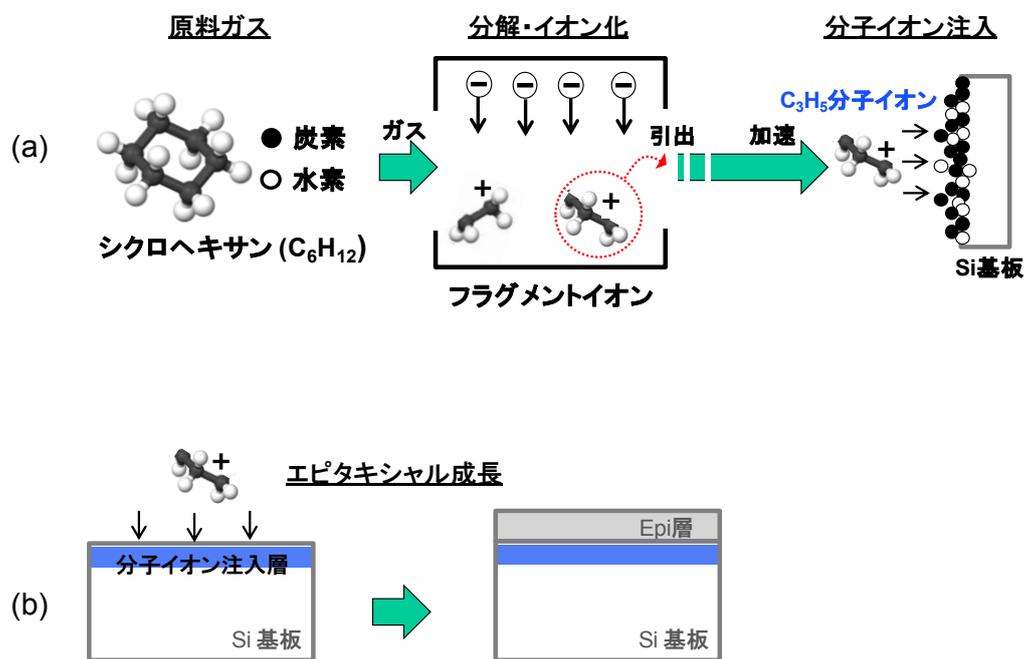


図 1.4 (a)炭化水素分子イオン注入の概念図, (b)炭化水素分子イオン注入エピタキシャル Si ウェーハの製造方法

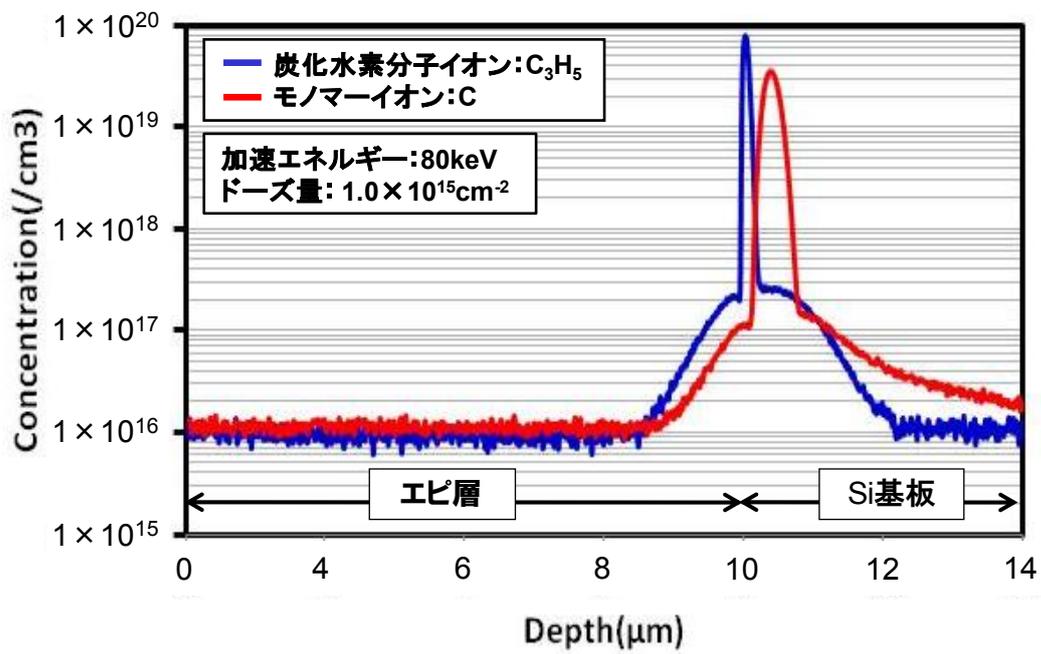


図 1.5 炭化水素分子イオン注入およびモノマーC イオン注入エピタキシャル Si ウェーハの C の SIMS による深さ方向濃度分布 [44]

## 1.4 本論文の目的と構成

上述した背景から, CMOS イメージセンサの製造工程で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する Si ウェーハの高品位化の要求への対応として, 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の把握, さらに重金属不純物の除去を目的とした炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの有用性とその制御機構を明確にすることを本研究の目的とした.

本論文は, 高感度 CMOS イメージセンサ用 Si ウェーハの重金属不純物の挙動およびゲッタリング特性についての成果をまとめたものであり, 図 1.6 に示すように 6 章で構成されている.

第 1 章では, 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意義を明確にした.

第 2 章では, Si ウェーハ中の重金属不純物および結晶欠陥の状態を調査するために本研究で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る. 特に, 過渡容量分光 (Deep Level Transient Spectroscopy: DLTS) 法について, 本研究で使用した測定素子が DLTS スペクトルに与える影響, 具体的にはリーク電流および直列抵抗の影響について考察を行い, 素子構造の最適化について論ずる.

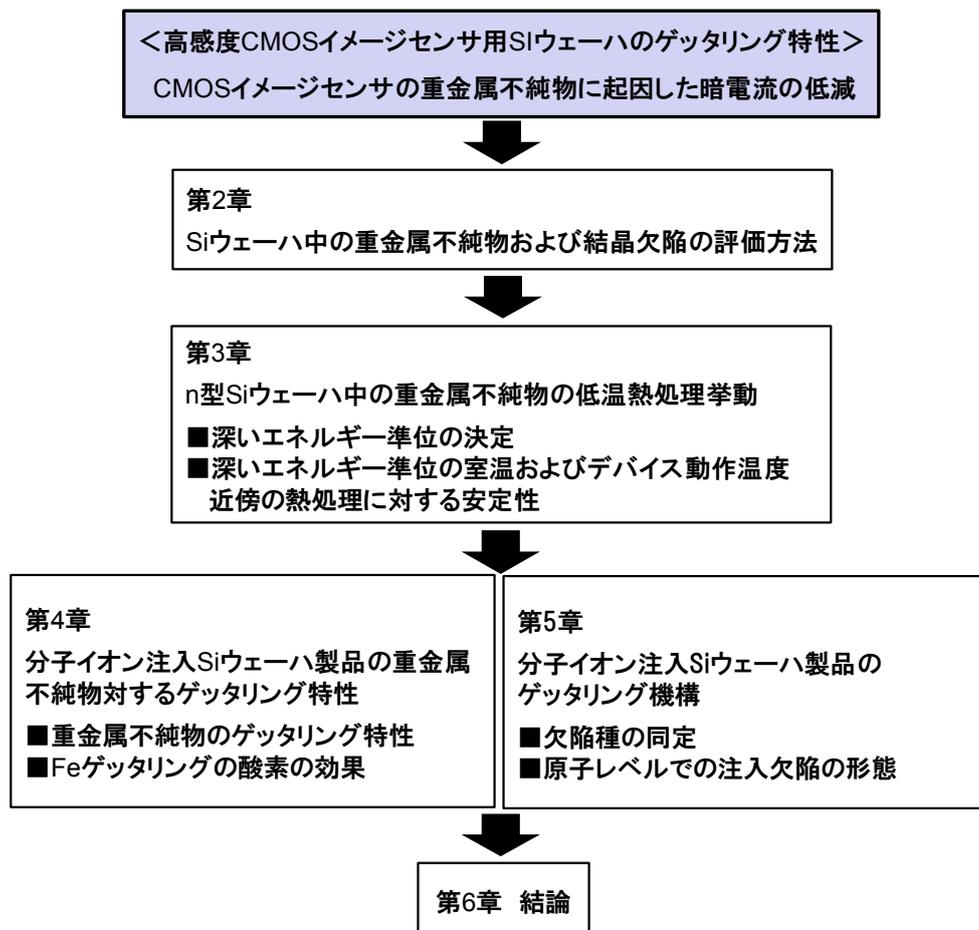
第 3 章では, CMOS イメージセンサの製造工程で混入する代表的な重金属不純物である Fe に着目して, n 型エピタキシャル Si ウェーハ中で Fe が形成する深いエネルギー準位の性質と, 室温およびデバイス動作温度近傍での熱処理に対する深いエネルギー準位の安定性を DLTS により調査した結果について述べる.

第 4 章では, 炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの, 重金属不純物に対するゲッタリング特性を調査した結果を述べ, このウェーハが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述べる。さらに、高酸素濃度層である CZ (Czochralski)-Si と低酸素濃度層への分子イオン注入が、Fe のゲッターリング能力に与える影響について調査し、Fe のゲッターリングシンクと酸素の関係について調査した結果を述べる。

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) 法により調査した結果を述べ、分子イオン注入領域における重金属不純物のゲッターリング機構のモデルを提案する。

第 6 章では、本研究の成果を総括するとともに、今後の課題を述べる。



## 第2章 Si ウェーハ中の重金属不純物および結晶欠陥の 評価方法

### 2.1 緒言

Si ウェーハにおいてドーパントとして用いられているボロン (B) やP は, Si 禁制帯中に非常に浅いエネルギー準位を形成し, 室温で大部分がイオン化している. 一方, Si ウェーハ中の重金属不純物は, Si 禁制帯中に深いエネルギー準位を形成する. 一般に深いエネルギー準位とは, その定義は明確ではないが, Si 禁制帯の両端から数  $kT$  (ボルツマン定数  $k$  と温度  $T$  の積) 以上中央側に形成されるエネルギー準位を指している. この深い準位はキャリアの再結合中心・発生中心として働き, デバイス特性・信頼性に大きな影響を与える[51-54]. CMOS イメージセンサにおいては, 画像欠陥を引き起こす暗電流の発生要因となるため, 本論文では n 型 Si ウェーハ中における重金属不純物の深いエネルギー準位の形成挙動について注目している. さらに, この深いエネルギー準位の形成を抑制するためにはゲッタリング技術が必須であり, このゲッタリング技術として分子イオン注入技術に着目していることを第1章で述べた. イオン注入により形成されるゲッタリングシンクは, 注入元素や結晶欠陥であると考えられている[23,42,43,55,56]. したがって, Si ウェーハ中に形成される深いエネルギー準位とその要因である重金属不純物, 注入元素, 結晶欠陥は本研究において重要な評価項目である.

深いエネルギー準位を簡便に, かつ高感度に測定できる評価手法として DLTS 法がある. DLTS 法は, 深いエネルギー準位の性質, すなわち捕獲断面積や活性化エネルギー, さらにその濃度も直接的に求めることができる. そのため, ゲッタリング評価など, デバイスの活性層に形成される電氣的に活性な欠陥の評価にも広く用いられている. しかしながら, 測定に使用する素子が信号強度の低下や擬似信号の発生をもたらし, DLTS

測定の感度や精度に影響を与える場合があることも知られている[57-61].

本章では、本研究で用いた DLTS 測定, SIMS 測定, CL 測定, L-APT 測定の原理について述べる. とくに DLTS 法においては、本研究で使用した n 型 Si ウェーハの測定素子が測定感度や精度に与える影響と、素子の作製方法についても述べる.

## 2.2 過渡容量分光法 (DLTS) の原理と測定方法

### 2.2.1 原理

n 型 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、Fe のゲッターリング特性を調べるために DLTS 測定を行った. DLTS 法は、1974 年に米国のベル研究所の Lang[62]により考案され、検出感度が高く、比較的簡単に不純物の同定・定量が可能のために、Si 中の不純物に対する情報を得る手段として広く用いられている. 図 2.1 に示す本研究で用いた n 型ショットキー接合を例に、DLTS 測定の基本となる空乏層容量の過渡応答について以下に説明する.

ショットキー接合部にパルスバイアス ( $V_p$ ) を印加すると、図 2.1 (a) のように、後に空乏領域となるフェルミ準位 ( $E_F$ ) より深い位置に存在するエネルギー準位は電子で満たされている. この状態から逆方向にバイアス ( $V_p$ ) を印加すると空乏層は拡がり、準位に捕獲されていた電子は熱的に励起されて伝導帯へ放出され、最終的に図 2.1(c)に示す定常状態に戻る. この際、空乏層中のエネルギー準位は電子の放出に伴い徐々にイオン化され、空乏層中の空間電荷はドナー密度とイオン化した深いエネルギー準位の密度 ( $N_t$ ) の和となる. すなわち、逆方向バイアス印加直後 ( $t = 0$ ) の容量  $C_0$  と、定常状態 ( $t = \infty$ ) の容量  $C_\infty$  は式(2.1)で与えられる.

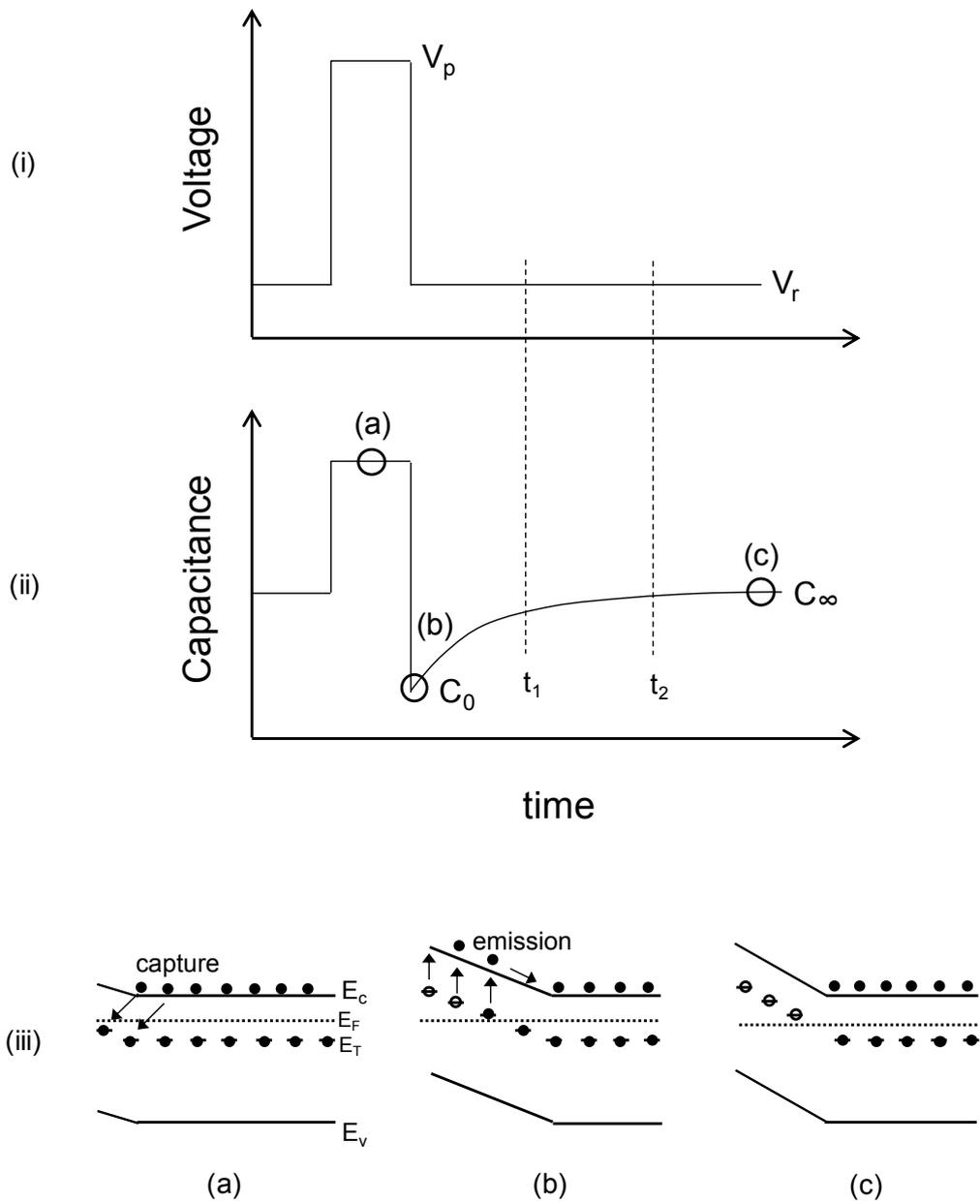


図 2.1 深いエネルギー準位からの電子放出による空乏層容量の過渡応答  
 (a)パルスバイアス印加時, (b)逆方向バイアス印加時, (c)定常状態の電子放出挙動

$$C_0 = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s\varepsilon_0 N_D}{2(V_{bi} + V_r)}}, \quad C_\infty = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s\varepsilon_0(N_D + N_t)}{2(V_{bi} + V_r)}} \quad (2.1)$$

さらに、電子の放出に伴い増加するイオン化した深いエネルギー準位密度は、電子を放出する時定数を $\tau$ として式(2.2)で与えられ、逆方向バイアスを印加した後の空乏層容量の過渡的变化は、式(2.3)で与えられる。

$$N_t(t) = N_t \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} C(t) &= \sqrt{\frac{q\varepsilon_s\varepsilon_0(N_D + N_t(t))}{2(V_{bi} + V_r)}} \\ &= C_\infty - (C_\infty - C_0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、 $N_D$ はドーパント濃度、 $\varepsilon_s$ はSiの比誘電率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率、 $V_{bi}$ はビルトインポテンシャルである。

すなわち、電子放出によりイオン化した深いエネルギー準位密度の時間経過に伴う増加の結果として、空乏層容量が過渡応答を示すことになる。また、この際の時定数は、エネルギー準位からの電子の放出時定数で表される。したがって、n型ショットキー接合を用いた場合の深いエネルギー準位の測定は、電子の放出過程の情報を測定している。

深いエネルギー準位と伝導帯、価電子帯とのキャリアのやりとりは、SRH統計と呼ばれる①電子の捕獲、②電子の放出、③正孔の捕獲、④正孔の放出の4つの素過程で説明される[63,64]。このモデルから、深いエネルギー準位からの電子の放出割合は、その準位の捕獲断面積( $\sigma_n$ )と放出に必要な活性化エネルギー( $E_c - E_t$ )で決定され、式(2.4)で与えられる。

$$e_n = \frac{v_n \sigma_n N_c}{g} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (2.4)$$

ここで $N_c$ は伝導帯の実効状態密度、 $v_n$ は電子の熱速度、 $g$ は準位の縮退度、 $k$ はボルツマン定数である。エネルギー準位の縮退度を1と仮定し、捕獲断面積に温度依存性がない場合、 $v_n \propto T^{\frac{1}{2}}$ 、 $N_c \propto T^{\frac{3}{2}}$ であることから、放出割合の温度依存性は、

$$e_n = KT^2 \sigma_n \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (2.5)$$

と表せる[62-65]。ここで $K$ は、捕獲断面積を含む温度に依存しない定数である。これより電子の放出割合は、温度に強く依存することがわかる。2つ以上の温度に対応する $e_n$ が分かれば、式(2.4)から $\ln(e_n/T^2)$ と $1/T$ に対するアレニウスプロットにより直線が得られ、この直線の傾きから深いエネルギー準位の活性化エネルギーを、 $y$ 切片から準位の捕獲断面積を求めることができる。

DLTS法では、この $e_n$ すなわち時定数 $\tau$ の温度依存性の測定を式(2.3)で示した空乏層容量の変化と温度掃引により行っている。空乏層容量の過渡応答の検出には様々な手法が用いられている[62,66,67]。Langらが提案したDLTS法はBoxcar方式を採用しており、図2.1で示すように、逆方向バイアス印加後に所定の時間を経過した後の時刻 $t_1$ と $t_2$ の容量差 $C_{t1} - C_{t2}$ を温度に対してプロットする。低温では時定数が大きく、高温になるほど小さいため、各温度での容量差はある温度で最大値を持つ。深いエネルギー準位が存在する際の空乏層容量変化は、式(2.3)で示せることから、DLTS信号 $S(T)$ は式(2.6)で定義される。

$$S(T) = C_{t1} - C_{t2} = -(C_\infty - C_0) \left[ \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \right] \quad (2.6)$$

このDLTS信号が最大となる温度での容量変化の時定数 $\tau_{max}$ が $t_1$ と $t_2$ の関数として示されることから、 $t_1$ と $t_2$ の設定値を変えてDLTS信号を測定することで、式(2.5)で示すアレニウスプロットから深いエネルギー準位の情報を求めることができる。

本研究で使用したSemilab社製のDLTS装置(DLS-1000)は、容量の過渡応答の検出

としてロックインアンプ方式を用いている．この方式では，容量の過渡応答の前半と後半のそれぞれの積分値の差を DLTS 信号としている[65,66]．そのためこの方式は，2 点の容量のみを測定する Boxcar 方式と比較して雑音除去能力が高く，S/N 比が極めて高いという特長を持つ．

## 2.2.1 測定素子の問題点

### 2.2.1.1 測定感度に影響を与える因子

DLTS 法では，ショットキー接合，pn 接合，MOS キャパシタを用いて深いエネルギー準位の評価が行われる．本研究では，ショットキーダイオードにより測定を行った．ショットキーダイオードの特性，すなわち①リーク電流と②直列抵抗は，DLTS 測定感度に影響を与える．リーク電流が存在する場合，リーク電流によるキャリアの影響で容量の過渡的变化が小さくなり，DLTS 信号の強度が減衰する[60,63]．さらに，直列抵抗 $R_s$ の存在も DLTS 信号強度を減衰させる[57-59,61]．ここで $R_s$ は，基板および裏面のオーミックコンタクト抵抗を意味する．一般的に DLTS 測定は，空乏層容量を容量計により測定している．容量計を通して測定される容量変化を $\Delta C_p$ ，実際のショットキー接合の容量変化を $\Delta C_s$ とすると，これらの関係は式(2.7)で与えられる[57]．

$$\frac{\Delta C_p}{\Delta C_s} = \frac{1 - Q^2}{(1 + Q^2)^2} \quad (2.7)$$

ここで， $Q = 2\pi f R_s C_s$ である．また， $f$ は容量計の周波数である． $\Delta C_p$ は DLTS 信号強度に対応することから， $R_s$ 値が大きくなると DLTS 信号の減衰に繋がり，感度が低下することがわかる．

したがって，DLTS 測定には，逆方向バイアスを印加した際のリーク電流が少なく，基板および裏面のコンタクト抵抗が小さいショットキーダイオードを用いる必要がある．本研究において DLTS 測定のために使用した Si 基板の抵抗率は約 10～30  $\Omega\text{cm}$  であ

る。この程度の基板抵抗では、式(2.7)で示す $\Delta C_p/\Delta C_s$ 値は1に近づくため、DLTS測定にほとんど影響しない。すなわち、DLTSの測定感度を損なわないためには、ショットキー電極およびオーミック電極を形成する金属の選定が重要となる。

### 2.2.1.2 測定精度に影響を与える因子

理想的なオーミックコンタクトが形成された場合、そのコンタクト抵抗は無視できると考えられる。一方でn型Siの場合、オーミックコンタクトとなるような仕事関数を持つ金属の選定は難しい。これは、選定した金属によって裏面にも容量成分が存在するためであり、裏面の容量成分の存在はDLTS測定において無視できなくなる[57,61]。この場合のショットキーダイオードの等価回路は、図2.2のようにCR直列回路として書くことができる。ショットキー接合容量にかかる電圧は、時間経過とともに定常状態へ変化する過渡現象が確認される。簡略化のために基板の抵抗は無視できるとすると、この電圧の過渡的变化は式(2.8)で与えられる[61]。

$$V_j(t) = \frac{R_j}{R_j + R_b} V + V \left[ \frac{C_b}{C_j + C_b} - \frac{R_j}{R_p + R_b} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.8)$$

ここで、 $\tau$ は次式で示される。

$$\tau = \frac{R_j R_b}{R_j + R_b} (C_j + C_b) \quad (2.9)$$

電圧の過渡応答に対する $\tau$ は、裏面の接合容量およびコンタクト抵抗に依存することがわかる。したがって、裏面に接合容量が存在し、コンタクト抵抗が高い場合には $\tau$ が長くなり、これはショットキー接合容量もそれに応じて過渡応答を示すことを意味する。

DLTS法は、容量の過渡応答を検出していることをすでに述べた。したがって、裏面のオーミックコンタクトの特性に依存して、深いエネルギー準位に起因した容量変化がない場合でも裏面コンタクト特性に起因した容量変化が加わるため、DLTS信号には擬

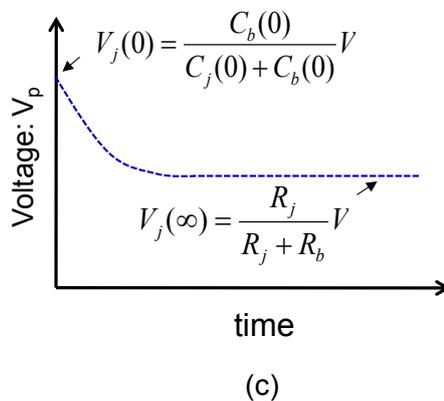
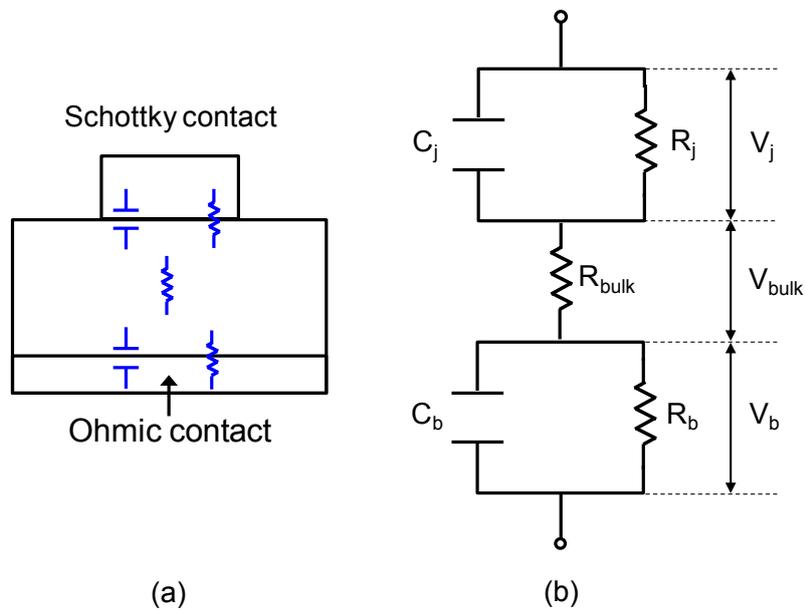


図 2.2 (a) ショットキーダイオードの構造, (b)裏面コンタクトの影響が無視できない場合の等価回路, (c)ショットキー接合部にかかる電圧の過渡応答

似の信号が観察されると考えられる。また、DLTS 擬似信号は、ショットキー接合容量および抵抗、裏面の接合容量および抵抗の全ての関係が寄与して発生するものと考えられる。

図 2.3 (a) に、裏面に異なる金属で電極を形成した際の、Ti を汚染させたウェーハの順方向の I-V 測定より算出した直列抵抗( $R_b$ )の温度特性を示す。また、図 2.3 (b) にそれらの DLTS 測定の結果を示す。ここで直列抵抗は、I-V 測定から算出した抵抗値から基板抵抗の温度特性を差し引いた値である。順方向の I-V 測定より算出される直列抵抗は、ショットキー接合の順方向抵抗、基板抵抗、裏面コンタクト抵抗の和として表される。このうち、ショットキー接合の順方向抵抗は、算出される直列抵抗に対して非常に小さい。したがって、算出した直列抵抗は、裏面コンタクト抵抗の寄与が大きいと考えることができる。Ohmic electrode 1 の直列抵抗は温度の低下とともに上昇しているのに対し、Ohmic electrode 2 の場合、温度変化は確認されず低い値を示している。すなわち Ohmic electrode 1 は、低温になるにつれて裏面のコンタクト抵抗が増大していることが示唆される。この直列抵抗の温度特性から、式(2.7)で示したショットキー接合容量にかかる電圧の過渡的変化の時定数は、低温ほど大きく高温ほど小さくなるため、この直列抵抗に起因した過渡応答が DLTS 信号に反映されると考えられる。Ohmic electrode 1 の DLTS 信号は 160 K の温度領域においてブロードな信号が検出されているのに対し、Ohmic electrode 2 では Ti に起因する深いエネルギー準位[68,69]の信号のみが検出されている。したがって Ohmic electrode 1 の DLTS 測定結果は、深いエネルギー準位に起因した過渡応答とは異なる応答が重なって検出されている可能性が高い。Ohmic electrode 1 では、多数キャリアトラップの応答で観測される[67]負の DLTS 信号が観測されている。これは、ショットキー接合容量の過渡応答が増加する方向に変化する、すなわち接合にかかる電圧の変化は減少する方向に変化した結果であると考えられる。裏面に容量が存在しない場合、等価回路はショットキー接合容量と直列抵抗で構成された、一般的な

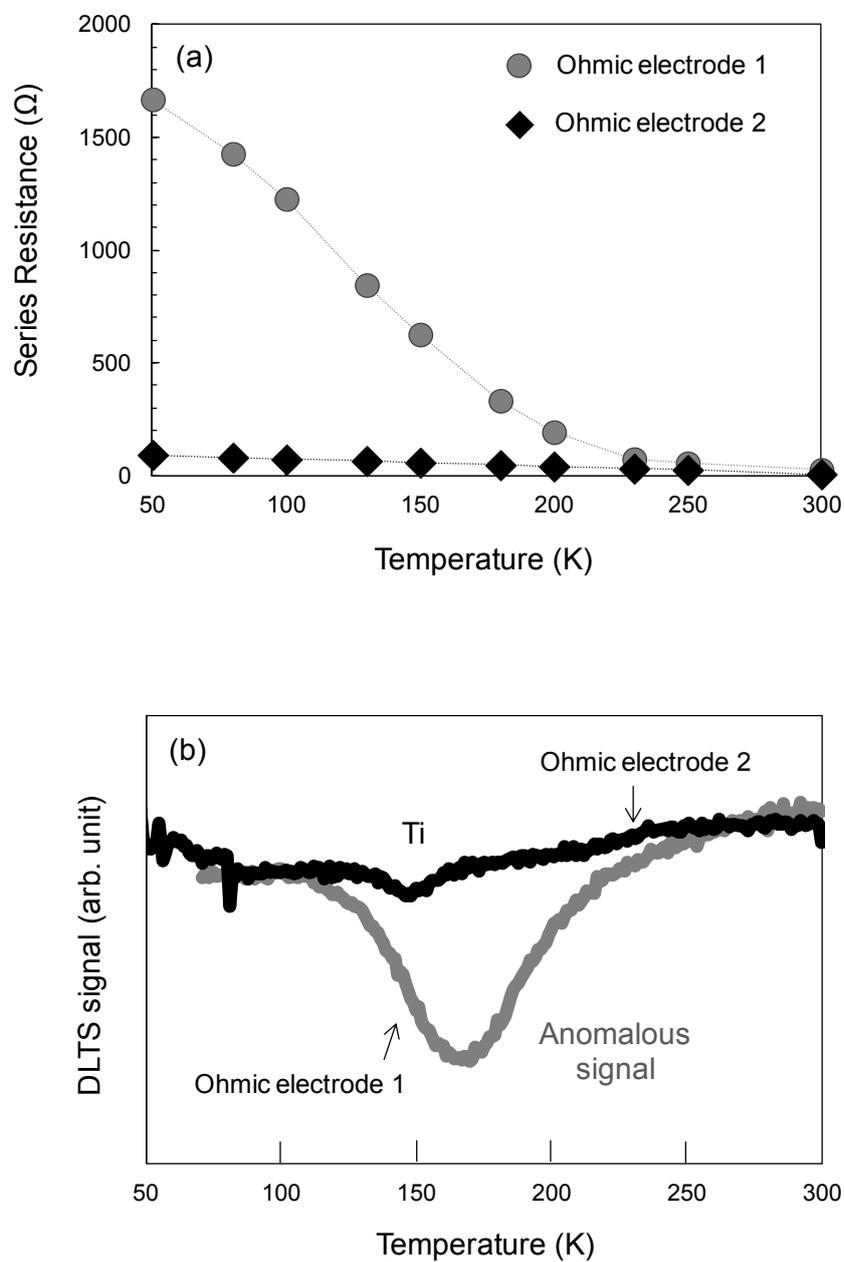


図 2.3 裏面に異なる金属でオーミック電極を形成した際の(a)I-V 測定より算出した直列抵抗の温度特性, (b) Ti を汚染させたウェーハの DLTS 信号

RC 直列回路で示される。この場合、ショットキー接合にかかる電圧は過渡応答を示すが、その変化は時間とともに増加することが知られており、検出される信号は、少数キャリアトラップの応答で観察される正の DLTS 信号であると考えられる。したがって、負の DLTS 擬似信号の検出は、裏面の容量成分の存在を示唆している。これらの結果から裏面コンタクトの特性は DLTS 測定における信号解析の精度に大きく影響することが示された。

以上の結果から、裏面オーミック電極作製における金属の選定は、測定領域である極低温でも低いコンタクト抵抗が得られる必要があり、DLTS 測定感度および精度の両方の観点において重要な因子となる。

### 2.2.2 測定素子の作製方法

良好な DLTS 測定を可能とするショットキーダイオードとして、本研究で使用した測定素子の作製方法について述べる。Si ウェーハから試料を切り出し、0.5% HF 水溶液に浸漬して表面の酸化膜を除去した。さらに、純水で洗浄後、窒素ブローにより試料を乾燥させた。その後、ショットキー電極に Au を蒸着により形成し、裏面オーミック電極に溶融した Ga を塗布することで、ショットキーダイオードを作製した。

## 2.3 二次イオン質量分析法 (SIMS) の原理と測定方法

分子イオン注入元素の深さ方向分布と、分子イオン注入領域の重金属不純物の深さ方向分布を調べるために、SIMS 測定を行った。SIMS 法は、酸素 ( $O, O_2$ ) やセシウム (Cs) などの一次イオンを試料表面に照射し、その際に試料表面から放出される二次イオンを高感度な質量分析計によって質量電荷比 ( $m/z, m$ : 質量数,  $z$ : 電荷) に分離して検出することで、試料に含まれる元素の同定・定量を行う方法である[70-72]。一次イオンの選択については、正の二次イオンとして放出されやすい元素、例えば金属の測定には酸素イオン ( $O, O_2^+$ ) を、負の二次イオンになりやすい元素の測定には  $Cs^+$  イオンを用いる[70,73,74]。図 2.6 に SIMS 分析装置の基本構成の模式図を示す。SIMS 分析は、これらモノマーイオンを数 keV の加速エネルギーで試料表面に照射して構成元素を放出させる、すなわちスパッタリングを伴う分析であるため、試料の深さ方向分布を測定することができる。

試料の深さ方向分布の測定を目的とした SIMS は、ダイナミック SIMS と呼ばれ、質量分析の手法が異なる二重収束型と四重極型の 2 種類の質量分析計を備えた、磁場型 SIMS と四重極型 SIMS に分類される[70]。磁場型 SIMS は方向収束を目的とした電場と速度収束を目的とした磁場の組み合わせにより、 $m/z$  の大きさにより軌道半径が異なることを利用した質量分離の手法である。これら 2 重の補正を行うことにより高い質量分解能測定を実現している。一方四重極型 SIMS は、4 本の円柱状電極 (四重極) より構成されており、それぞれの対向電極に直流電圧と高周波交流電圧を与えることで高周波電場を形成し、 $m/z$  の大きさにより通過できる高周波電場の違いを利用した分離手法である。この手法は、磁場型ほどの質量分解能は得られず、例えば  $^{56}Fe^+$  と  $^{28}Si_2^+$  の分離が不可能である[70,74]。その一方で二次イオンの加速電圧が低いために一次イオンの照射エネルギーを下げることができ、磁場型と比較して表面近傍や、高い深さ方向分解能での深さ分析が可能である。

本研究では、C, O, Fe, Ni の深さ方向分布を測定した。C, O の測定は一次イオンとして Cs<sup>+</sup>イオンを、Fe, Ni の測定には O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを用いて測定を行った。また、4 章で示すエピタキシャル成長後の各元素の分析、および 5 章で示す Fe に関しては高い質量分解能の観点から、磁場型 SIMS により測定を行った。5 章で示す、エピタキシャル層を成長させていないサンプルの C, O の測定については、深さ分解能の観点から四重極 SIMS により測定を行った。

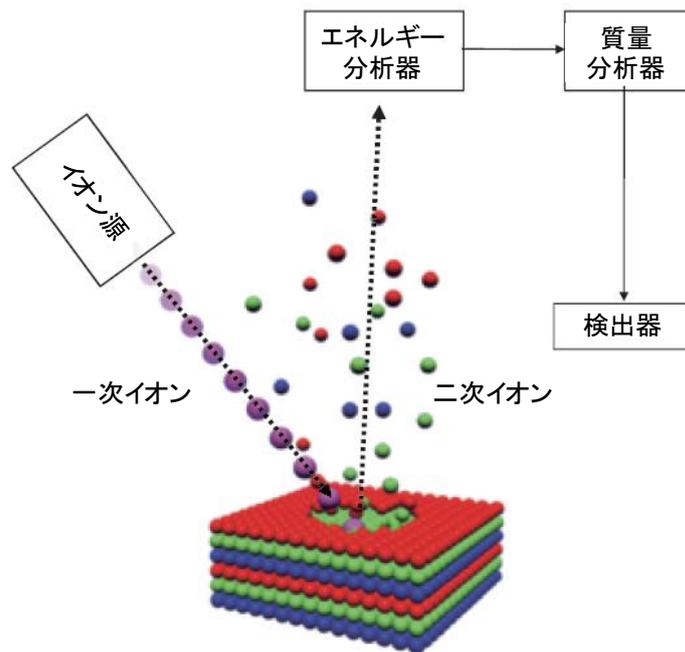


図 2.6 一次イオン照射によるスパッタリング現象の模式図[71]

## 2.4 カソードルミネッセンス法 (CL) の原理と測定方法

分子イオン注入により形成された結晶欠陥を調べるために、カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 測定を行った。結晶欠陥の形状観察には、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) が一般的に用いられている。しかしながら、イオン注入により形成されるゲッターリングシンクの中には、TEM の分解能では観察できない、あるいは有意差が確認できない微小欠陥が存在する[75-77]。これらの微小欠陥を高感度に測定する手法の 1 つとして CL 法がある。CL 法は、励起法として電子線を利用し、生成された電子-正孔対が消滅する際に放出される光を検出する手法である[78]。結晶欠陥に対して、価電子帯と伝導帯のバンド間遷移発光から欠陥の存在が確認可能であり、不純物や欠陥に起因するエネルギー準位を介した発光から欠陥種の同定を、さらにその強度から欠陥量の相対比較に関する情報を得ることができる。例えば Si 中の欠陥に対して、転位が存在する場合には 1220 ~ 1600 nm 付近に D 線 [79,80] と呼ばれる発光が、格子間 Si の集合体が存在する場合には 1218 nm 付近に W 線 [81-83] と呼ばれる発光が観測されることが知られている。さらに CL 法は、電子線源として走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を用いており、顕微鏡法としての側面も持ち合わせているため、SEM による高精度な分析位置決定が可能である。図 2.7 に CL 測定装置の構成の一例を示す。

また、ルミネッセンスの発光効率は、温度上昇に伴う無輻射遷移の確率の上昇により、サンプルの温度上昇とともに減少することが知られている[78]。したがって、CL 測定は一般的に冷却を伴う。Si の測定においては、50 K 以下の温度が必要である。

本研究では、ウェーハのへき開断面より CL 測定を行い、分子イオン注入層の欠陥を測定した。

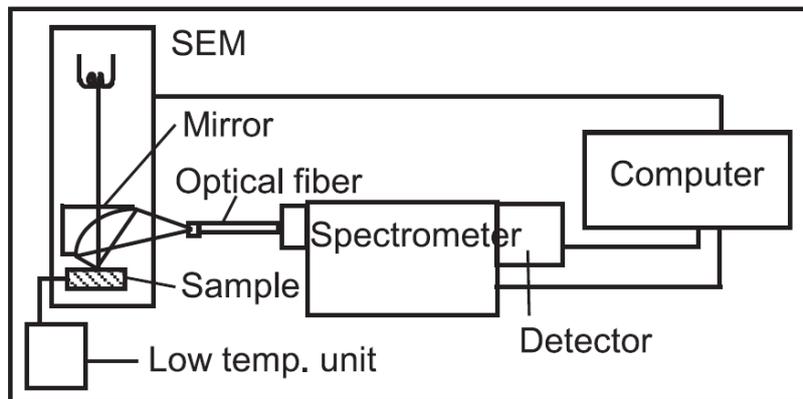


図 2.7 CL 測定装置の基本構成の一例[75]

## 2.5 レーザー補助三次元アトムプローブ法 (L-APT) の原理と測定方法

分子イオン注入欠陥を構成する元素分布を原子レベルで調べるために、L-APT (Laser-assisted Atom Probe Tomography) 測定を行った。3次元アトムプローブ (Three Dimensional Atoms Probe: 3DAP) 法は、サンプル内部の実空間元素分布を原子レベルの空間分解能で取得する質量分析法であり、鉄鋼材料などの組成分析に広く用いられている[84-87]。これらの測定では、電界蒸発と呼ばれる高電界下において原子が表面からイオン化して脱離する現象を利用している。先端の曲率半径を 10 ~ 100 nm 程度[88,89]に加工した針状サンプルに定常電圧とパルス電圧を重ねて印加し、サンプル先端から脱離したイオンを位置敏感検出器で検出して元素の3次元分布を構築する。元素の同定は、 $m/z$  を検出器に到達するまでの時間を計測して算出する、飛行時間 (Time of flight) 型の質量分析により可能にする。

従来の 3DAP 法は電圧パルスによって電界蒸発を行うため、観察対象は金属材料や高ドーパ Si などの導電性材料に限られていた。また、サンプル先端の大きな電界応力の

ためにサンプルが破壊され、金属材料でも転位などの欠陥が存在するサンプルは分析が困難とされてきた[89]. 3DAP におけるこれらの課題を解決する手法として、レーザーパルスにより電界蒸発を補助する L-APT が開発され、近年、半導体や絶縁体材料の分析が盛んに実施されている[90-92].

L-APT の分析原理は、レーザーにより電界蒸発を補助する以外は 3DAP と同じである。図 2.8 に L-APT 装置の基本構成を示す。レーザー補助による電界蒸発機構は未解明な部分が多いが、レーザーによる熱的支援が支配的であると考えられている[93,94]. また、使用するレーザー波長により空間分解能および質量分解能が変化することが報告されており[95,96], 短波長側のレーザーを用いることでこれらの特性が向上する。これは、電界蒸発が熱的支援により起こっているために、少ないエネルギーでイオン化でき、その結果として余分な熱を与えないためである。本研究では、波長 325 nm の紫外光レーザーを用いて測定を行った。

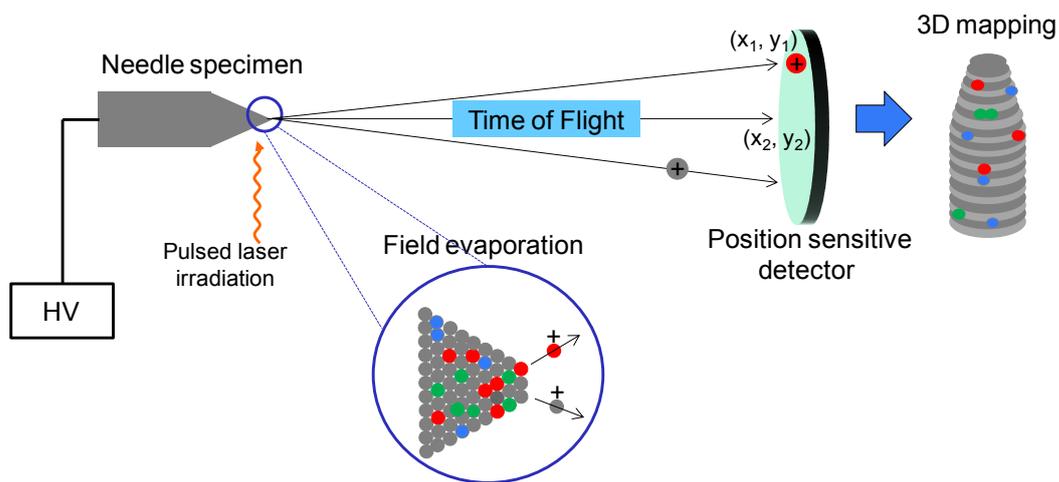


図 2.8 L-APT 装置の基本構成の一例

## 2.6 まとめ

第2章では、本研究において使用した Si 中の不純物および欠陥を高感度に測定可能な DLTS, SIMS, CL, L-APT について、測定原理と測定方法を整理して述べた。とくに DLTS 法においては、本研究で使用した n 型エピタキシャル Si ウェーハを測定する際に観測される、感度の低下や擬似の信号の発生を抑制した測定素子に関する検討も行った。DLTS 法に関する検討により得られた知見は以下のとおりである。

- (1) ショットキー電極の裏面のオーミック特性は、DLTS 信号の感度と擬似の信号発生の両方に影響する因子である。
- (2) DLTS の測定領域である、室温から極低温における直列抵抗の値を低減することが、DLTS の擬似信号の発生抑制に繋がる。直列抵抗値の低減には、極低温でも低いコンタクト抵抗を示す裏面オーミック電極材料の選定が重要である。

## 第3章 n型 Si ウェーハ中の重金属不純物の低温熱処理挙動

### 3.1 緒言

重金属不純物は、ドライエッチング工程やイオン注入工程など、CMOS イメージセンサの製造工程において容易にデバイス活性層に混入する。第1章で述べたように、CMOS イメージセンサの特性劣化をもたらす暗電流雑音の発生要因の1つが、デバイス活性層であるPD中に混入した重金属不純物により形成された深いエネルギー準位である。PDで発生した電荷は、同画素中に配置される増幅器により増幅されて出力される。深いエネルギー準位を介して発生した電荷も増幅器により強調されて出力されるために、大きな画像欠陥を引き起こす。この欠陥が白傷あるいは white spot と呼ばれる固定パターン雑音である。他のデバイスでは問題とならなかった低濃度での重金属不純物起因の深いエネルギー準位も、イメージセンサにおいては重大な問題となっている。また、深いエネルギー準位を介した暗電流の発生が、温度の上昇とともに増大することも第1章で述べた。現在 CMOS イメージセンサの搭載環境は多岐に亘っており、特に高温での環境下における暗電流の増大が懸念されている[29,97]。したがって、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を把握すること、さらに、デバイス動作温度近傍におけるその熱的挙動について知見を得ることは、CMOS イメージセンサの製品性能を向上させるために極めて重要である。

デバイスの製造工程において、Fe は主要な汚染金属として知られている。Si ウェーハ中の Fe は、pn 接合リークの不良や酸化膜耐圧の信頼性低下など、デバイス特性の劣化をもたらす有害な金属不純物として、古くから注目されていた[51-53,98,99]。B をドープした p 型 Si ウェーハの場合、室温において Fe は Fe-B ペアとして存在し、 $E_v + 0.1$  eV に深いエネルギー準位を形成する[53,100-110]。Fe-B ペアは約 200 °C の熱処理、または光照射によって完全に解離して、Fe は格子間位置に移動することが確認されている

[51,82,111]. 格子間位置の Fe は,  $E_v+0.4\text{eV}$  に深いエネルギー準位を形成する. しかしながら n 型 Si ウェーハの場合, Fe に起因する深いエネルギー準位はほとんど, あるいは全く検出されないと報告されてきた[112-114]. これは p 型 Si ウェーハに対して n 型 Si ウェーハ中における Fe の電氣的な活性化率が, 極めて低いことを意味する. また, DLTS 法により Fe の深いエネルギー準位が検出された報告例はあるが, その値は収束していない[115-120]. 従来 Fe の汚染方法は, Fe 薄膜の蒸着, イオン注入, 塩化鉄水溶液への浸漬で行われてきた. これらの汚染方法は, Si ウェーハ内部への多量の Fe の取り込みが可能のために, 電氣的活性化率の低い欠陥を DLTS 測定により検出するために有効な汚染方法である. しかしながら, 想定しない不純物もウェーハ中に同時に混入されるために, Fe のみに起因した深いエネルギー準位の検出が困難である. 第 1 章において, 高感度イメージセンサに用いられる Si ウェーハには, n 型のエピタキシャル Si ウェーハが多く使われていることを述べた. このように, n 型ウェーハの, 特にイメージセンサに用いられる n 型エピタキシャル Si ウェーハ中の Fe に起因した深いエネルギー準位に関して, その形成メカニズムは十分に理解されていない.

以上の背景から, 本章では, まず原子吸光分析の際に用いられる不純物の少ない Fe の標準液により Fe の汚染を行い, Fe 以外の不純物の Si ウェーハ内部への取り込みを抑制した. この手法を用いて, n 型 Si 中での Fe 起因の深いエネルギー準位を DLTS 法により調査した結果を述べる. さらに, 室温およびデバイスの動作温度近傍である  $200\text{ }^\circ\text{C}$  における, Fe 起因の深いエネルギー準位の低温熱処理挙動を調査した結果についても述べる.

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 測定試料の作製方法

実験に用いた試料は, ドーパントに P を用いた n 型 CZ-Si 結晶に, ドーパントに P を

用い、抵抗率 30  $\Omega\text{cm}$ 、厚み 10  $\mu\text{m}$  のエピタキシャル層を成長させた、n 型のエピタキシャル Si ウェーハである。これらのウェーハを、まず 0.5% HF 水溶液に浸漬して表面の酸化膜を除去した。さらに SC1 ( $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ) 洗浄を施した後、Fe の汚染溶液をスピコート法により約  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の濃度でウェーハ表面を汚染した。使用した汚染溶液は、Fe 標準液 (1000 ppm) を  $\text{HNO}_3$  によって一定濃度に希釈して調整したものである。その後、1050 $^\circ\text{C}$  の窒素雰囲気中で 2 時間の拡散熱処理を行った。

### 3.2.2 DLTS 測定条件

深いエネルギー準位の測定は、ショットキーダイオードを用いて、Semilab 社、DLS-1000 の DLTS 装置により行った。ショットキー接合の電極作製は、真空蒸着した Au 薄膜により作製した。さらにオーミック電極は、裏面に Ga を塗布することにより作製した。DLTS 測定は、逆方向バイアス 2 V、パルスバイアス 0 V で行った。DLTS による測定深さは試料表面から約 5  $\mu\text{m}$  であり、エピタキシャル層中の欠陥を検出した。本章で示す DLTS 信号は、測定周波数 25 Hz で行ったものであり、40 ~ 300 K の温度範囲を掃引して測定を行った。

低温熱処理は、室温から 200  $^\circ\text{C}$  の温度範囲で行い、ホットプレートを用いて 5 分から 250 日の等温熱処理を行った。等温熱処理による深いエネルギー準位の挙動は、熱処理前後で DLTS 測定を行い、検出された深いエネルギー準位の濃度の差により評価した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 Fe が形成する深いエネルギー準位の決定

n型エピタキシャルウェーハに、Feを1050℃で2h拡散させた後のDLTS信号を図3.1に示す。DLTS信号から得られたアレニウスプロットを図3.2に示し、アレニウスプロットから得られた各準位の活性化エネルギー ( $E_c$ ), 捕獲断面積 ( $\sigma_n$ ) を表3.1に示す。Feを拡散したn型エピタキシャルウェーハには、深いエネルギー準位に起因する3つのDLTS信号が観測され、各々をA, B, Cとラベルした。DLTS信号の解析からこれらの深いエネルギー準位は、それぞれ  $E_c - 0.35$  eV,  $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eVの活性化エネルギーを持つことがわかった。これらDLTS信号は、Feを拡散させたウェーハのみで検出された。

図3.3に本実験結果と既報告の実験結果のアレニウスプロットによる比較を、さらに表3.2にその活性化エネルギーと捕獲断面積を示す。Nakashima and Chijiwa [115], Kakishita ら[116], Tanaka ら[117-120]は、検出された深いエネルギー準位の起源は、いずれも格子間位置のFeに起因した複合体もしくはクラスターであると報告している。本実験で得られた準位B ( $E_c - 0.41$  eV) は、Tanaka らの報告した深いエネルギー準位  $E_c - 0.41$  eV と、準位C ( $E_c - 0.48$  eV) はKakishita らの報告した深いエネルギー準位  $E_c - 0.48$  eV と値が一致した。また、図3.3のアレニウスプロットからこれらの準位B, Cは、Tanaka ら, Kakishita らが報告する準位と同一直線上にあるため、同一の欠陥である可能性が高い。すなわち、準位B, Cは格子間位置のFeに起因した準位である可能性が示唆された。

一方、準位A ( $E_c - 0.35$  eV) はNakashima and Chijiwa, Kakishita らが報告した深いエネルギー準位  $E_c - 0.36$  eV と近い値であった。しかしながら、図3.3に示すアレニウスプロットから、準位Aは過去の報告と同一直線上に存在していないことがわかる。このことから、準位AはNakashima and Chijiwa, Kakishita らが報告した欠陥とは別の欠

陥に由来している可能性が高い。

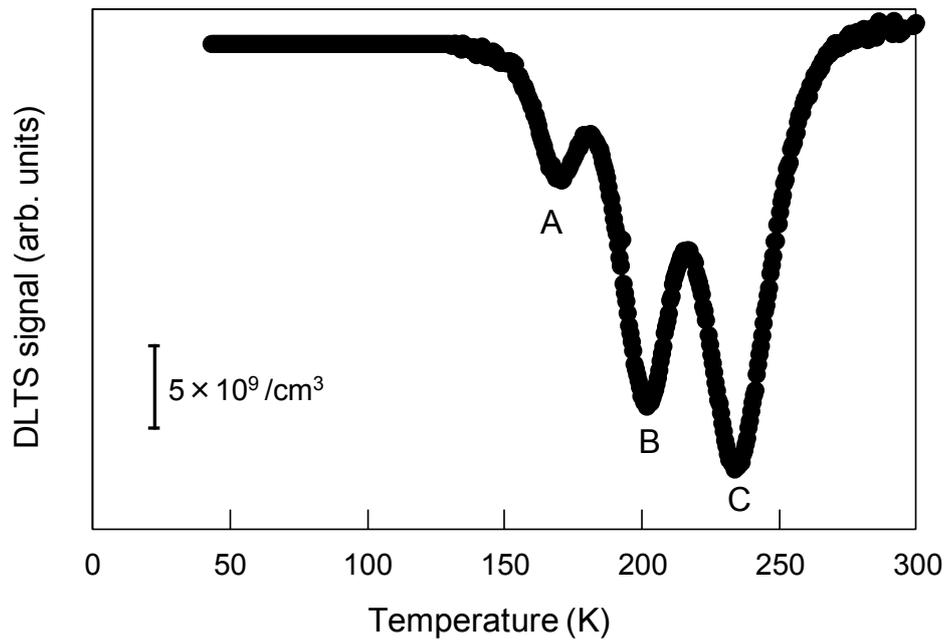


図 3.1 Fe を  $1050^\circ\text{C}$  で 2 時間拡散させた n 型エピタキシャルウェーハの DLTS 信号

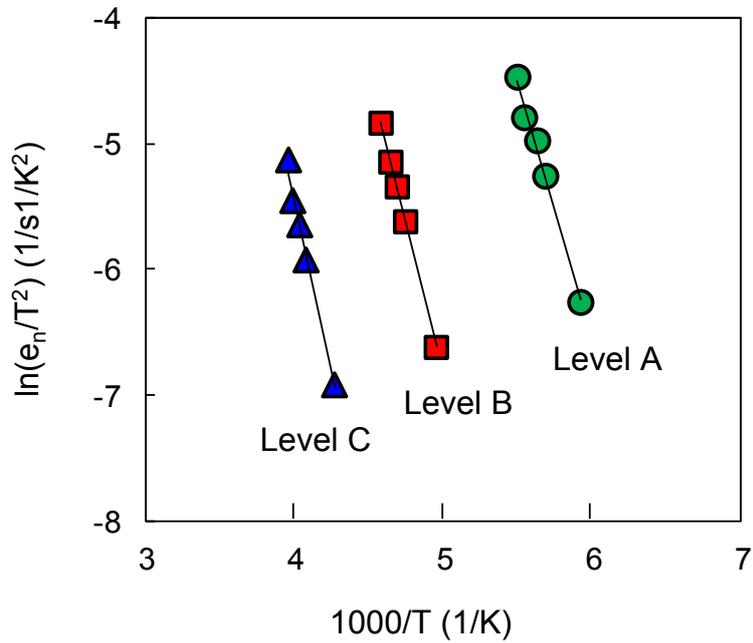


図 3.2 Fe を 1050°C で 2 時間拡散させた n 型エピタキシャルウェーハの DLTS 信号から得られたアレニウスプロット

表 3.1 n 型エピタキシャルウェーハに Fe を拡散させた際に検出された準位の活性化エネルギー ( $E_c$ ) と捕獲断面積 ( $\sigma_n$ )

Level	$E_c$ (eV)	$\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> )
A	$E_c - 0.35$	$2.21 \times 10^{-14}$
B	$E_c - 0.41$	$8.85 \times 10^{-15}$
C	$E_c - 0.48$	$5.93 \times 10^{-15}$

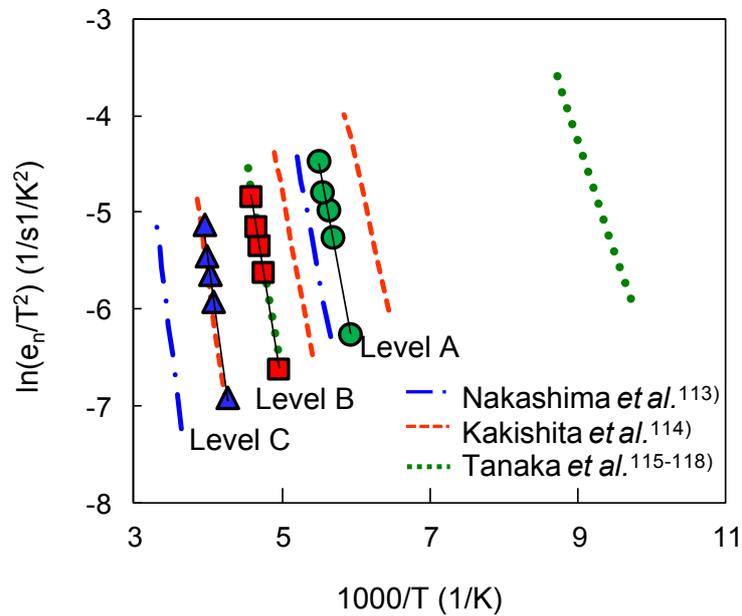


図 3.3 Fe を 1050℃ で 2 時間拡散させた n 型エピタキシャルウェーハより得られたアレニウスプロットと n 型 Si ウェーハ中に Fe を拡散させた既報告の実験結果のアレニウスプロットの比較

表 3.2 既報告の実験結果の n 型 Si ウェーハ中の Fe に起因する深いエネルギー準位の活性化エネルギー ( $E_c$ ) と捕獲断面積 ( $\sigma_n$ )

Investigators	$E_c$ (eV)	$\sigma_n$ (cm <sup>2</sup> )	Origin
Nakashima and Chijiwa <sup>113)</sup>	$E_c - 0.36$	$1 \times 10^{-14}$	cluster of Fe <sub>i</sub>
	$E_c - 0.56$	$4 \times 10^{-15}$	iron cluster
Kakishita <i>et al.</i> <sup>114)</sup>	$E_c - 0.29$	$2 \times 10^{-15}$	iron-related complexes
	$E_c - 0.36$	$3 \times 10^{-15}$	
	$E_c - 0.48$	$5 \times 10^{-15}$	
Tanaka <i>et al.</i> <sup>115-118)</sup>	$E_c - 0.12$	-	Fe <sub>i</sub> complex (Fe <sub>i</sub> -Fe <sub>i</sub> , Fe <sub>i4</sub> )
	$E_c - 0.21$	-	
	$E_c - 0.41$	-	

### 3.3.2 Fe が形成する深いエネルギー準位の室温における安定性と低温熱処理挙動

図 3.4 に、室温における準位 A, B, C の濃度の 250 日までの放置時間依存性を示す。また、この図には、200°C で熱処理を施した際の、各準位の濃度の変化も示す。これより、準位 A, C は、250 日経過した後も濃度に顕著な変化は見られず、室温において安定に存在していることがわかる。一方準位 B は、放置時間が経過するにつれて濃度が減少している。さらに 200 °C の等温熱処理を施した場合、準位 B, C は DLTS の検出感度以下まで濃度の減少が確認されたが、準位 A は DLTS 信号の変化が見られず、熱処理後も安定に存在することがわかった。これらの結果から、Fe の低温における熱処理挙動は、熱的に安定な準位（準位 A）と不安定な準位（準位 B, C）の 2 形態に分類することができる。この 2 形態の準位の熱的挙動の違いは、Si 中における Fe の配位の違いに起因していると推察する。熱処理後も安定に存在している準位 A は格子位置に配位した Fe の可能性が考えられる。一方、熱的に不安定な準位 B, C の挙動は、B ドープした p 型 Si 中の Fe-B ペアの熱処理挙動と類似しており、他の欠陥と複合体を形成した格子間位置の Fe の可能性が考えられる。

Kakishita ら[116]は、Fe の拡散熱処理を施し、さらに室温で 30 日放置した後、 $E_c-0.29$  eV,  $E_c-0.36$  eV,  $E_c-0.48$  eV の 3 つの深いエネルギー準位が検出されることを報告している。この 3 つの深いエネルギー準位は、準位の生成、解離挙動が見られることから Fe の複合体に起因していると結論されている。彼らが報告した深いエネルギー準位  $E_c-0.36$  eV は、室温で濃度が増大し、80°C で 30 min の熱処理を施すことにより濃度が減少した。これら熱処理挙動は、図 3.4 に示す準位 A の挙動とは異なる。すなわち、準位 A は Kakishita らが報告した  $E_c-0.36$  eV と近い値の活性化エネルギーを持つが、その熱処理挙動の違いから、異なる欠陥に由来した準位であると結論できる。準位 A は、p 型 Si ウェーハ中において容易に解離が進む、Fe とアクセプタペアのような格子間位置の

Fe の複合体に起因した準位ではないと考える。一方  $E_c - 0.48 \text{ eV}$  の深いエネルギー準位に対して Kakishita らは、室温では濃度の変化が見られず、熱処理により濃度が減少することを報告している。この熱処理挙動は、図 3.4 に示す準位 C の挙動とよく一致している。

ここで、本実験で得られた室温における安定性と、低温熱処理挙動の既報告との比較結果に基づいて、深いエネルギー準位 A, B, C の Fe の配位について次の 2 つの可能性を考察する。

- (1) 熱的に安定な深いエネルギー準位 A : 格子位置に配位した Fe ( $\text{Fe}_s$ )
- (2) 熱的に不安定な深いエネルギー準位 B, C : 格子間位置に配位した Fe ( $\text{Fe}_i$ )

Estreicher ら[121]は、 $\text{Fe}_s$  は Si の禁制帯の中央より伝導帯側に深いエネルギー準位を形成して、アクセプタとして存在することを第一原理計算により示している。さらに Sueoka ら[122]は、空孔 (Vacancy:  $V$ ) を介して格子位置に配位した  $\text{Fe}_s$  と n 型ドーパントである P, As, Sb の結合エネルギーが高いことを報告している。つまり、 $V$  を介して格子位置に配位すると、 $\text{Fe}_s$  は Si 中で安定な状態となり、熱的にも安定であると言える。窒素雰囲気中の熱処理において、 $V$  が Si/SiN 界面から注入されることは広く知られている[123]。本実験では Fe の拡散を窒素雰囲気下で行った。すなわち、Fe の拡散熱処理中においてウェーハ表面からの  $V$  の注入が起こり得る。Fe の格子位置への配位は、式(3.1) の反応で示される。



この反応のモデルを図 3.5 に示す。以上より、熱的に安定な深いエネルギー準位 A の起源は、 $\text{Fe}_s$ 、あるいは  $\text{Fe}_s$  と P の複合体 ( $\text{Fe}_s\text{-P}$ ) であると考えられる。

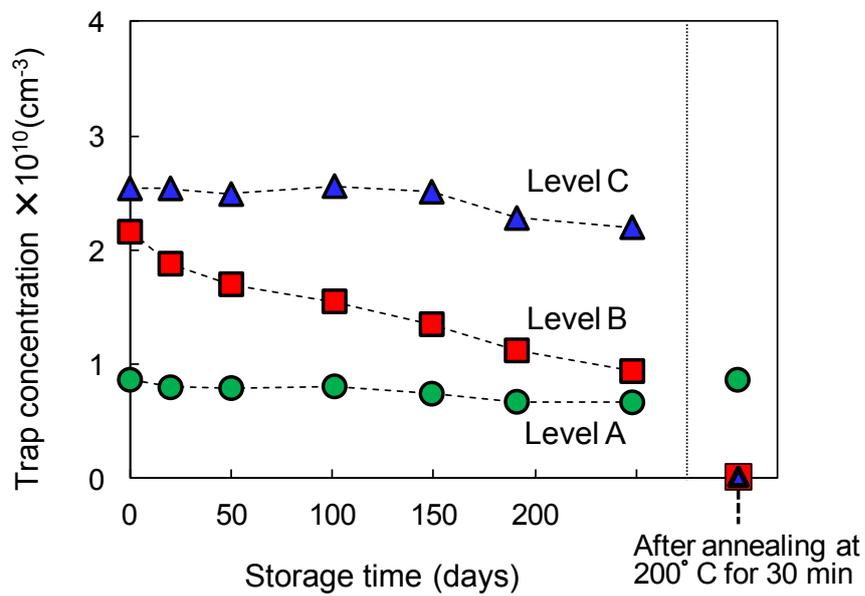


図 3.4 準位 A, B, C の濃度の室温放置時間依存性と 200°C で 30 min 熱処理した後の濃度変化

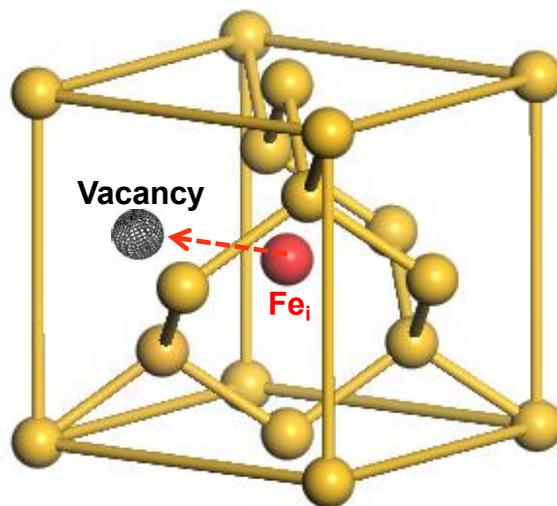


図 3.5 準位 A ( $E_c - 0.35 \text{ eV}$ ) の Fe の配位モデル ( $\text{Fe}_i$  は  $V$  を介して格  $\text{Fe}_s$  に配位)

つぎに、(2) 熱的に不安定な準位 B, C が  $Fe_i$  によって構成されている可能性を考察する。準位 B, C が Fe と他の欠陥との複合体で構成された準位と仮定すると、図 3.4 で見られた準位 B, C の濃度減少は複合欠陥からの Fe の解離を示していることが考えられる。そこで、室温から 200°C までの温度範囲における等温熱処理実験の結果を反応速度論に基づいて考察した。電氣的に活性な欠陥濃度がある温度において時間とともに指数関数的な減少を示した場合、この反応は 1 次反応過程として近似される。すなわち、ある熱処理時間に対する欠陥濃度 ( $N_t$ ) の依存性は、熱処理前の欠陥濃度を  $N_{t0}$ 、時定数を  $\tau$  として式 (3.2) で記述できる。

$$N_t = N_{t0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.2)$$

さらに、時定数  $\tau$  の温度依存性から反応の活性化エネルギーを算出することで、それは式 (3.3) で示される。

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp\left(-\frac{E}{kT_A}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 $E$  は活性化エネルギー、 $\nu$  は頻度因子、 $k$  はボルツマン定数、 $T_A$  は熱処理温度である。図 3.6 に準位 B, C の熱処理温度の時間依存性から算出した  $\tau$  の温度依存性を示す。これより、得られた  $\tau$  は、

$$1/\tau_{Level B} = 4.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{0.62 \text{ eV}}{kT_A}\right) (s^{-1}) \quad (3.4)$$

$$1/\tau_{Level C} = 5.2 \times 10^5 \exp\left(-\frac{0.68 \text{ eV}}{kT_A}\right) (s^{-1}) \quad (3.5)$$

となった。この結果から、準位 B の濃度減少反応に対する活性化エネルギーは 0.62 eV、準位 C のそれは 0.68 eV と求められた。この値は、B ドープした p 型 Si ウェーハ中での  $Fe_i$  の移動エネルギーである  $0.65 \pm 0.05 \text{ eV}$  [102,108,109] とよく一致する。したがって、準位 B, C は  $Fe_i$  が関与した複合体である可能性が高い。複合体の起源は、例えばドナー

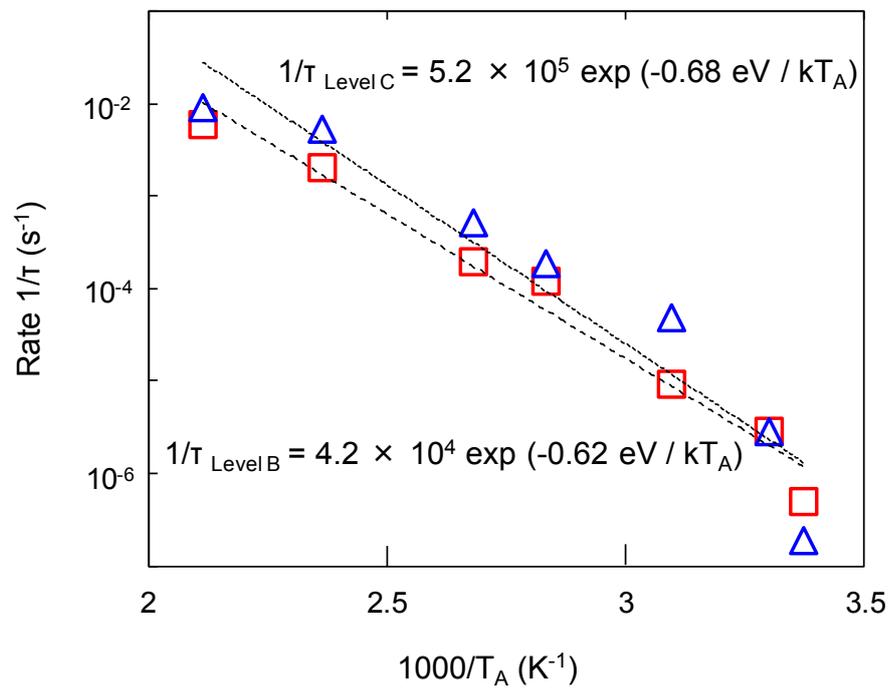


図 3.6 準位 B, C の等温熱処理における濃度減少の時定数の

との複合体  $Fe_i$ -P が考えられる。また Van Kooten ら[124]は、電子常磁性共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance: EPR) の観測結果から、Si 中で  $Fe_i$  が  $Fe_i$ - $Fe_i$  ペアや  $(Fe_i)_4$  クラスターを形成することを報告している。このことから、準位 B, C は  $Fe_i$ - $Fe_i$  ペアのような  $Fe_i$  のクラスターに起因した深いエネルギー準位である可能性も考えられる。

Si 結晶における代表的な格子間位置に、Tetrahedral ( $T_d$ )-site, Hexagonal ( $H_{ex}$ )-site がある。  $H_{ex}$ -site は、ある  $T_d$ -site と隣接する  $T_d$ -site の中間点に位置する。  $T_d$ -site と  $H_{ex}$ -site の関係を図 3.7 に示す。これらの格子間位置の中で、  $Fe_i$  の最安定位置は、図 3.8 に示す  $T_d$  位置であることが報告されている[122]。すなわち、室温で安定な準位 C は、  $T_d$ -site に配位した  $Fe_i$  の複合体に起因している可能性が高い。一方、準位 B は、室温での挙動から、  $H_{ex}$ -site などの準安定な位置に配位した  $Fe_i$  の複合体に起因すると考えられる。なお、本実験は窒素雰囲気下で Fe の拡散を実施したため、ウェーハ内部に窒素が取り込まれることも考えられる。したがって準位 B, C は、格子間位置の  $Fe_i$  と窒素の複合体に起因した深いエネルギー準位である可能性も否定できない。

現時点において、準位 B の室温における濃度減少の挙動が、  $Fe_i$  の格子間位置の配位の違いのみに起因しているのかは不明である。本実験では、ショットキー接合を用いて DLTS 測定を行っているため、DLTS 測定から得られる情報は、Si の禁制帯の中央より伝導帯側に形成される深いエネルギー準位にトラップされた、多数キャリアの過渡応答のみである。したがって、準位 B の室温での変化は、準位 B を構成している  $Fe_i$  の形態変化に伴う、Si の禁制帯の中央より下側、つまり価電子帯側への新たな準位形成を示している可能性が考えられる。形態の変化として、Fe シリサイドの形成が考えられる。以上より、準位 B の室温における特異な挙動の解明は、少数キャリアの情報も含めた議論が必要と考える。

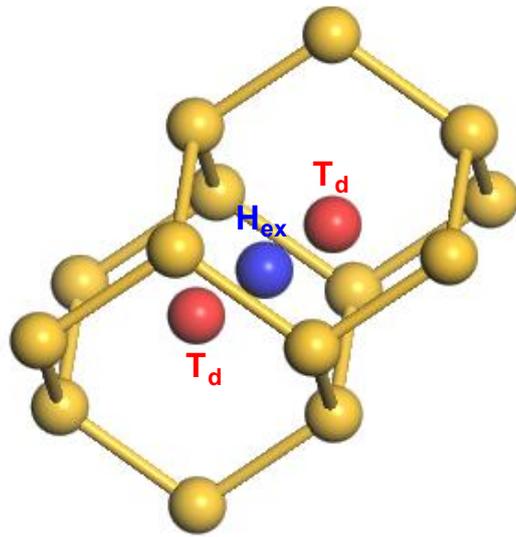


図 3.7  $T_d$  および  $H_{ex}$ -site の位置関係

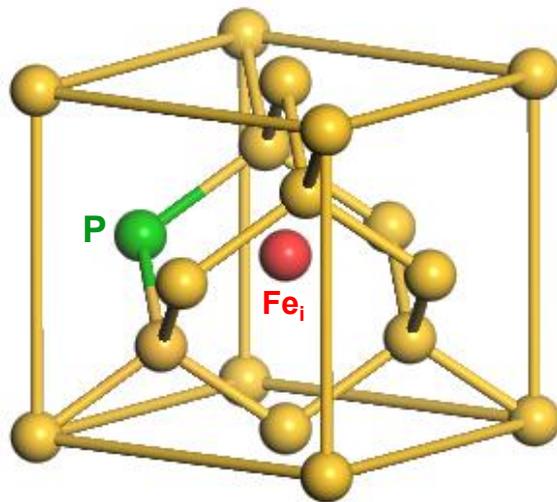


図 3.8  $T_d$  格子間位置に配位する Fe のモデル

### 3.4 まとめ

第3章では、高感度イメージセンサに用いられる n 型エピタキシャル Si ウェーハ中において Fe が形成する深いエネルギー準位の把握と、室温およびデバイスの動作温度近傍である 200°C における深いエネルギー準位の低温熱処理挙動について DLTS を用いて研究した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 原子吸光分析の際に用いられる不純物の少ない標準液を用いて n 型 Si ウェーハに Fe を拡散させた場合、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した。
- (2) 室温放置後、さらに 200°C の熱処理後も安定な Fe の深いエネルギー準位 ( $E_c - 0.35$  eV) の存在を初めて確認した。また、 $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eV の深いエネルギー準位の熱処理後の挙動は、既報告と非常に良い一致を示した。
- (3) 室温および 200°C における熱処理挙動から、3 つの深いエネルギー準位を 2 形態に分類できた。
- (4) 熱処理挙動の結果から、熱的に安定な深いエネルギー準位 ( $E_c - 0.35$  eV) は格子位置に配位した Fe であり、熱的に不安定な深いエネルギー準位 ( $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eV) は、p 型 Si 中における Fe とアクセプタペアのような格子間 Fe により構成される複合体であると考えられる。

## 第 4 章 分子イオン注入 Si ウェーハ製品の重金属に対する ゲッターリング特性

### 4.1 緒言

Si 禁制帯中に形成された深いエネルギー準位は、キャリアの発生中心として働く。そのため、深いエネルギー準位を介して発生したキャリアが暗電流を生じ、白傷あるいは white spot と呼ばれる大きな画素欠陥を引き起こすことを第 3 章で述べた。高感度イメージセンサの製造のためには、Si ウェーハに混入する重金属不純物を可能な限り低減した製造工程の実現が必須要件となる。しかしながら、CMOS 製造工程にはイオン注入工程など重金属混入の機会が多いため、製造工程における重金属汚染を完全に無くすことは極めて困難であることを第 1 章で述べた。さらに、n 型 Si ウェーハを用いた CMOS イメージセンサの場合、p 型ウェーハを使用する場合と比較して、p-well 形成のためのイオン注入の工程数が増加するため、重金属が Si ウェーハ内部に混入する機会も増加する。したがって、高感度 CMOS イメージセンサの製造実現のためには、製造工程のクリーン化技術とともに、重金属不純物をデバイス領域から除去する、または制御するゲッターリング技術の開発が極めて重要となる。

重金属不純物によるデバイス特性の劣化は、イメージセンサに限らずデバイス性能において継続的に改善すべき技術課題となっている。この技術課題を克服するために、第 1 章で述べたように、例えば、ウェーハ裏面に導入した歪みを利用するエクストリンシックゲッターリング (Extrinsic Gettering: EG) 法から始まり、今日までに多くのゲッターリング技術が考案され、研究がなされてきた[28-43]。しかしながら、CMOS イメージセンサ製造の熱処理工程の低温・短時間化に伴い、重金属不純物をゲッターリングシンクまで拡散させることが困難になりつつある。本章では、最近、筆者らのグループによって開

発された，炭化水素分子イオン注入による新規近接ゲッタリング技術を適用した Si ウェーハの，重金属不純物に対するゲッタリング特性について述べる．4.2 節では，分子イオン注入 Si ウェーハの，重金属不純物に対するゲッタリング効果を調査した結果を述べる．さらに，分子イオン注入技術を適用した CMOS イメージセンサの出力電圧特性を調査した結果から，本技術が金属不純物に起因して発生する暗電流の低減に対して，有効なゲッタリング技術であることを述べる．4.3 節では，分子イオン注入領域で重金属不純物と共存している酸素と重金属不純物のゲッタリング能力の関係を調査した．低酸素濃度層への分子イオン注入が重金属不純物のゲッタリング能力に与える影響を調査した結果を述べるとともに，重金属不純物のゲッタリングシークの起源についても議論する．

## 4.2 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>分子イオン注入 Si ウェーハの重金属不純物に対するゲッタリング

本節では，分子イオン注入による近接ゲッタリング技術の，CMOS イメージセンサへの適用の有用性について議論する．まず，デバイス製造工程における典型的な汚染金属である Fe と Ni に対する CMOS デバイス製造を模擬した熱処理後の，C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>分子イオン注入 Si ウェーハのゲッタリング特性について調査した結果を述べる．さらに，C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>分子イオン注入 Si ウェーハを用いて 4Tr 画素の CMOS イメージセンサを作製し，暗時に FD 層から出力される電圧 ( $V_{dark}$ ) に重金属不純物を与える影響を調査した結果を述べる．

#### 4.2.1 実験方法

ドーパントに P を用いた酸素濃度  $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の n 型 CZ-Si 結晶に, 加速電圧 80 keV, ドーズ量  $1 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  までの条件で  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入した. その後, ドーパントに P を用い, 抵抗率  $10 \text{ } \Omega\text{cm}$ , 厚み  $4 \text{ } \mu\text{m}$  のエピタキシャル層を成長させた. これらのウェーハを, まず 0.5% HF 水溶液に浸漬して表面の酸化膜を除去した. さらに SC1 洗浄を施した後, スピンコート法によりウェーハ表面を Fe または Ni で汚染した. 汚染濃度は約  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  である. その後, 図 4.1 に示す 5 ステップからなる熱処理を実施して, Fe と Ni をウェーハ内部に拡散させた. この熱処理条件は, CMOS デバイス製造の熱処理を模擬したものである.

熱処理後の C, Fe, Ni については, CAMECA 社, IMS7f の SIMS を用いて, ウェーハ表面からの深さ方向の濃度分布を測定した. さらに,  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入により形成された欠陥を TEM により観察した. TEM 観察は, CMOS デバイス製造を模擬した熱処理後の試料を用いて行った.

暗時出力電圧特性の調査には, ドーパントに B を用いた p 型 CZ-Si 結晶に, ドーパントに B を用いた抵抗率  $30 \text{ } \Omega\text{cm}$ , 厚み  $4 \text{ } \mu\text{m}$  のエピタキシャル層を成長させたウェーハを用いた. 基板として用いた CZ 結晶は, 加速電圧 80 keV, ドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入したものである. このウェーハを用いて  $4\text{T} \cdot \text{r}$  構造の CMOS イメージセンサを作製し, PD の開口部から Fe, Ni, Cu, Co をスピンコート法により汚染した後,  $600 \text{ } ^\circ\text{C}$  で 30 分間の拡散熱処理を行った. 図 4.2 に本実験で用いた  $4\text{Tr}$  構造の CMOS イメージセンサの模式図を示す. 重金属不純物が CMOS イメージセンサの暗時出力電圧特性に与える影響は, 暗時に PD で発生した電荷を転送トランジスタ (TX) で転送し, ソースフォロアを通して読み出される FD の電圧変化  $V_{\text{dark}}$  を評価の指標とした.

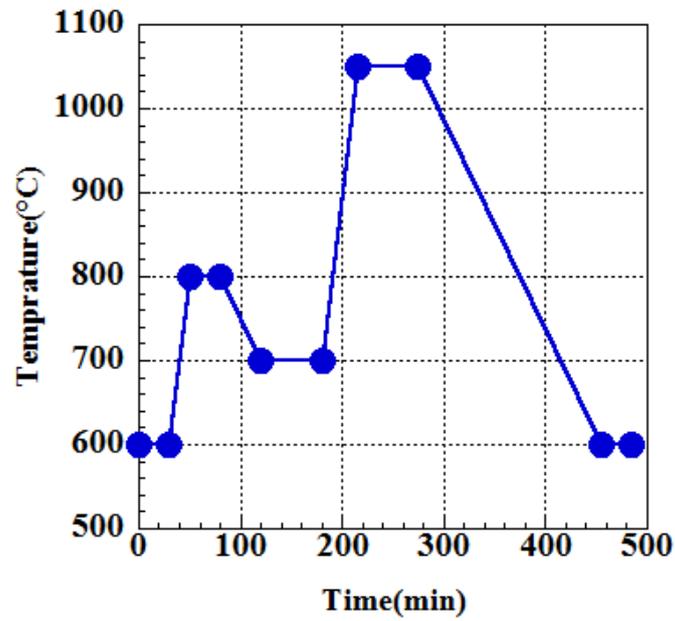


図 4.1 CMOS イメージセンサ製造工程を模擬した熱処理条件

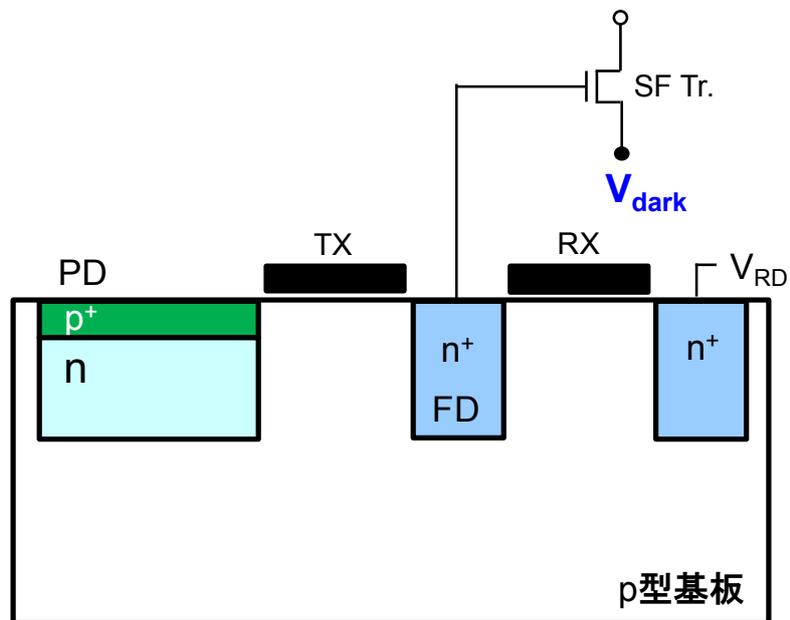


図 4.2 本実験で用いた 4Tr 構造の CMOS イメージセンサの模式図

## 4.2.2 実験結果と考察

### 4.2.2.1 Fe, Ni に対するゲッターリング能力

図 4.3 に、ドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入したエピタキシャル Si ウェーハに、デバイス製造を模擬した熱処理を施した後の C, Fe, Ni の SIMS による深さ方向分布の測定結果を示す。これより、エピタキシャル層直下に、高濃度な C の注入領域が形成されていることがわかる。さらに、この C ピークを反映するように、Fe, Ni が C の注入領域にゲッターリングされている。注入領域にゲッターリングされている Fe と Ni 量はそれぞれ約  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、これらの濃度は最終熱処理温度 (600 C) における Si 結晶中の Fe, Ni の固溶度である  $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  [106] と  $1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [52] を超えている。さらに、図 4.4 に  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入領域にゲッターリングされた Fe と Ni 濃度の注入 C ドーズ量依存性を示す。ここで、ゲッターリングされた Fe と Ni 濃度は、SIMS プロファイルにおける重金属の積分値である。これより、ドーズ量の増加にともない、注入領域にゲッターリングされる Fe と Ni の濃度がいずれも増加していることがわかる。

Wong ら[125]は、加速エネルギー 100 keV、ドーズ量  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の条件でモノマー C イオンを注入したウェーハに対して、注入領域にゲッターリングされる重金属不純物量が、C ドーズ量の増加とともに線形的に増加することを報告している。この重金属不純物に対するゲッターリング特性は、図 4.4 で示す Fe, Ni のゲッターリング挙動とよく一致している。さらに彼らは、窒素や酸素を注入した場合と比較して C イオン注入ウェーハは、重金属不純物に対して高いゲッターリング能力を示すことから、C イオン注入により形成された欠陥は、重金属不純物に対する効果的なゲッターリングシンクであると提案している。このことから、 $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入により形成された欠陥も、重金属不純物に対して強力なゲッターリングシンクであると考えられる。

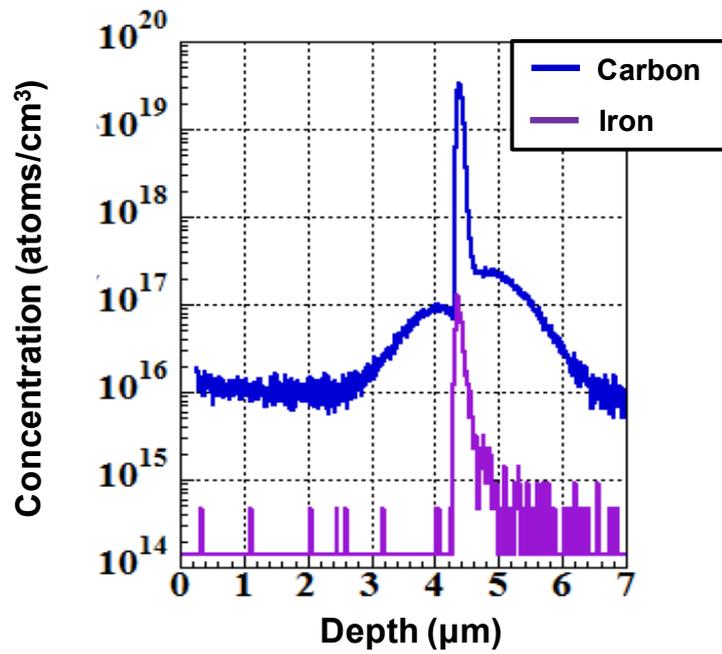
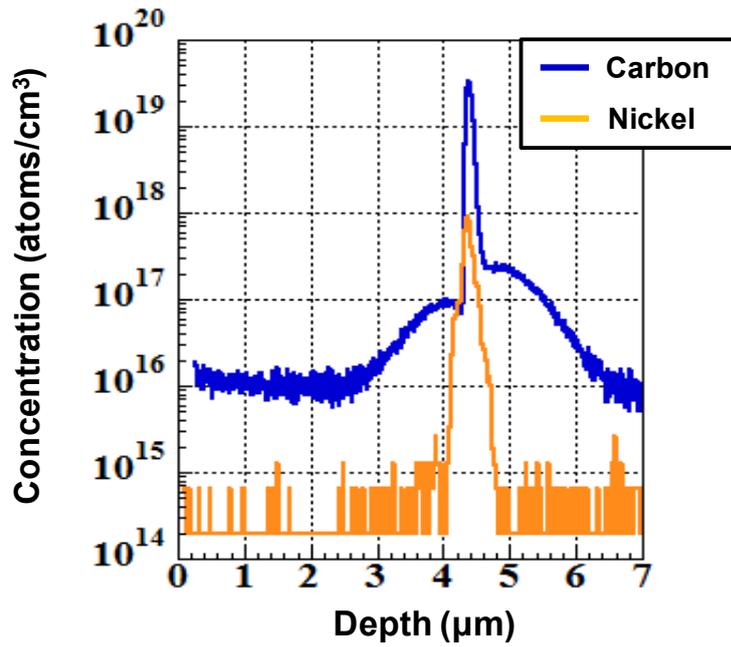


図 4.3 デバイス模擬熱処理後の C, Fe, Ni の SIMS による深さ方向濃度分布  
 $C_3H_5$  分子イオンをドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

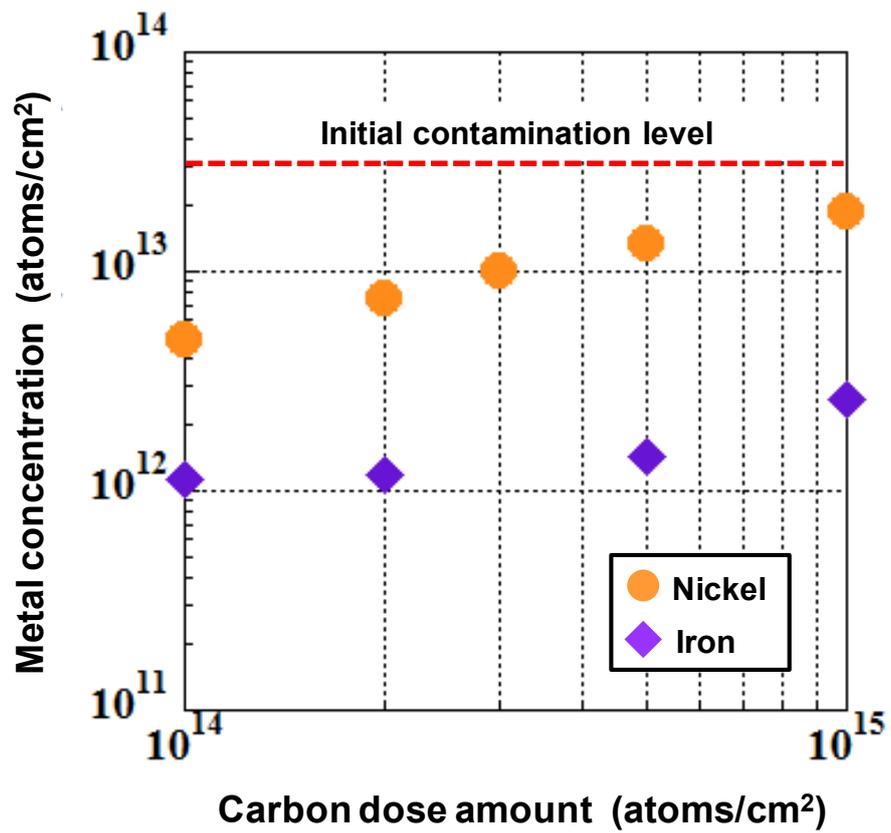
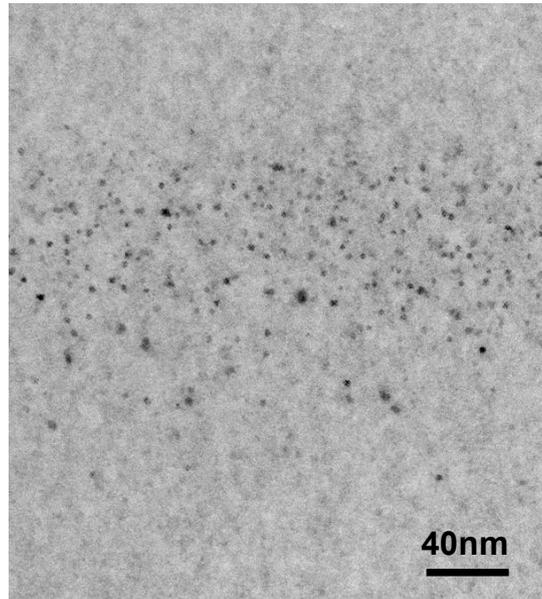


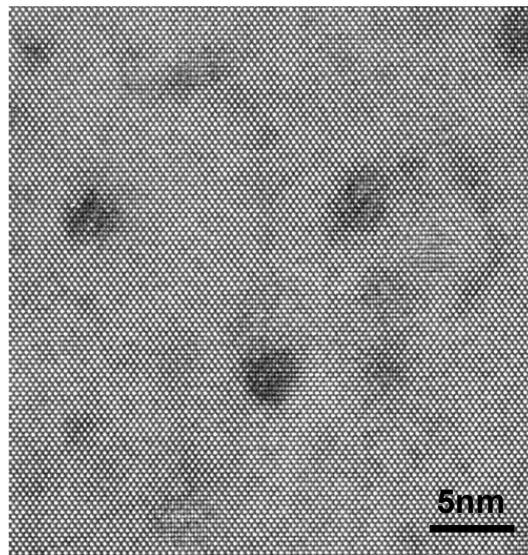
図 4.4 SIMS 分析より得られた Fe, Ni のゲッターリング量の C ドーズ量依存

図 4.5 に、 $C_3H_5$  分子イオン注入 Si エピタキシャルウェーハに、デバイス製造を模擬した熱処理を施した後の断面 TEM 観察像を示す。このサンプルは、ドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の条件で作製したものである。 $C_3H_5$  分子イオン注入の場合、注入領域であるエピタキシャル層直下に、約 5 nm サイズの欠陥が観察できる。しかし、高エネルギーイオン注入の場合に観察される、転位などの拡張欠陥は確認できない。また、図 4.6 に示すように、これら注入欠陥の密度は C ドーズ量の増加に伴い増加している。このことから、 $C_3H_5$  分子イオン注入領域への Fe, Ni のゲッターリングは、注入により形成された欠陥と Fe, Ni との相互作用に起因していると推察される。

重金属不純物のゲッターリングシンクによる捕獲現象の違いから、ゲッターリングメカニズムは緩和型と偏析型の 2 つのタイプに分類される。緩和型ゲッターリング[32,33,56,126]は、コットレル効果で説明される。これは、転位などの拡張欠陥がもたらす歪み場に不純物が集まることで、不純物が析出物を形成して固着される現象である。この機構では、不純物は過飽和であることが要求される。一方偏析型ゲッターリング[127-133]は、Si 結晶中の不純物の局所的な固溶度の増加で説明される。固溶度の増加は、 $p/p^+$  エピタキシャルウェーハに代表される、金属不純物とゲッターリングシンクとの電気的な相互作用などにより起こる。この機構は、不純物の固溶度差で決定されるため、過飽和状態は要求されない。このことは、偏析型が緩和型を凌ぐ優位性があることを示す。 $C_3H_5$  分子イオン注入の場合、図 4.5 の TEM 観察結果が示すように、拡張欠陥の存在は確認できていない。したがって、 $C_3H_5$  分子イオン注入領域での重金属不純物のゲッターリングは、拡張欠陥の存在により起こる緩和型ではなく、偏析型の機構で起こっている可能性が高いといえる。注入領域に形成された 5 nm サイズの欠陥が、重金属不純物の局所的な固溶度の増加をもたらしたものと考える。重金属不純物の局所的な固溶度の増加が、SIMS で観測される C の急峻なピーク位置と一致することから、断面 TEM 観察で観察された 5 nm サイズの欠陥は、C に起因した注入欠陥であると推察される。



(a)



(b)

図 4.5 デバイス模擬熱処理後のエピタキシャルウェーハの (a)断面 TEM 観察像,  
および (b)断面高分解能 TEM 像  
 $C_3H_5$ 分子イオンをドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

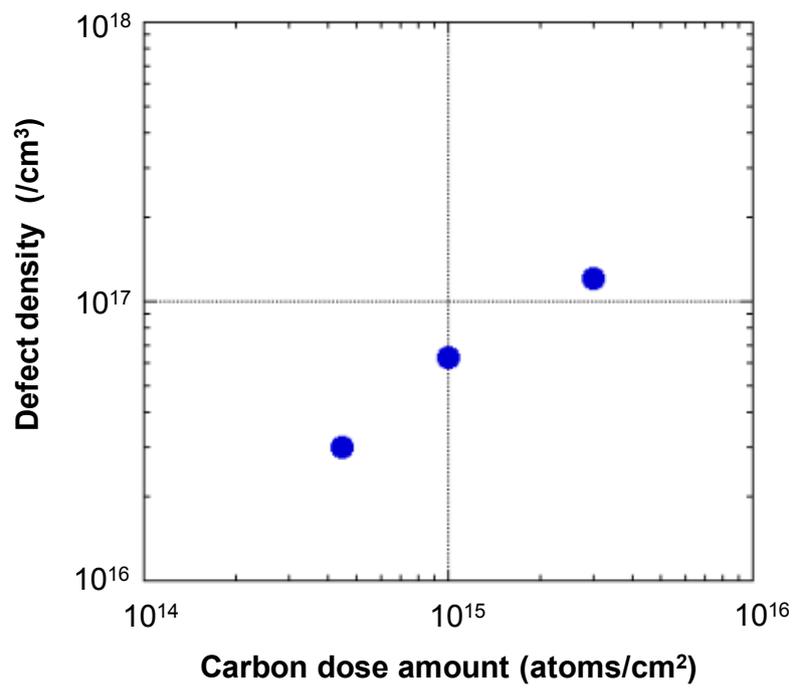


図 4.6 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>分子イオン注入欠陥密度と C ドーズ量の関係

#### 4.2.2.2 重金属不純物と CMOS イメージセンサの暗時出力電圧特性の関係

図 4.7 に試作した CMOS イメージセンサの暗時出力電圧 ( $V_{dark}$ ) の Ni 汚染濃度依存性を示す。ここで、図 4.7 で示したソースフォロアを通して読み出される  $V_{dark}$  は、PD で発生した信号電荷量を  $Q_s$ 、FD の寄生容量を  $C_{FD}$  として、式(4.1)で示される。

$$V_{dark} = \frac{Q_s}{C_{FD}} = \frac{qN_s}{C_{FD}} \quad (4.1)$$

ここで、 $q$  は素電荷、 $N_s$  は信号電荷数である。これより、PD にキャリアの発生中心となる深いエネルギー準位が存在しない場合、出力電圧  $V_{dark}$  は PD で発生した信号電荷数に相当する値で出力され、一定値になる。さらに、暗時での評価の場合、PD で光電変換される電荷数は僅かである。一方、PD に重金属不純物による深いエネルギー準位が形成された場合、これはキャリアの発生中心となる。そのため、 $V_{dark}$  は PD で光電変換されるキャリアに、深いエネルギー準位からのキャリアの発生が加わるため、重金属不純物による深いエネルギー準位が存在しない場合と比較して、その出力値は増加する。

さて、図 4.7 に示す  $C_3H_5$  分子イオン注入技術を適用していない場合の  $V_{dark}$  は、Ni 汚染濃度の増加とともに増加している。一方、 $C_3H_5$  分子イオン注入技術を適用したウェーハの場合、 $V_{dark}$  は Ni 汚染濃度に依存することなく一定である。これは、 $C_3H_5$  分子イオン注入により形成されたゲッタリングシンクに Ni が捕獲された結果、PD での Ni に起因した深いエネルギー準位の形成が抑制されたためと考えられる。

図 4.8 に  $V_{dark}$  の汚染した金属不純物種の依存性を示す。 $C_3H_5$  分子イオン注入技術を適用して試作した CMOS イメージセンサの  $V_{dark}$  は、汚染した金属不純物の種類に依存することなく、一定であることがわかる。これらの結果は、 $C_3H_5$  分子イオン注入により形成されたゲッタリングシンクは、いずれの重金属不純物に対しても高いゲッタリング能力を持つ技術であり、重金属不純物に起因した暗電流の低減に極めて効果的な技術であることを示している。

Yamaguchi [134]は、4Tr 構造の CMOS イメージセンサを試作した際の暗電流値の比較から、CMOS イメージセンサの暗時の画素特性に対するゲッターリング技術の効果を報告している。図 4.9 は、従来からのゲッターリング技術である IG と、分子イオン注入による近接ゲッターリング技術を適用したイメージセンサの画素毎の暗電流を測定し、暗電流の温度特性から Fe および Ni 起因と同定された暗電流に対して、ある出力以上の値を示した画素を white spots としてカウントしたものである。ゲッターリング層を付与していないものに対して、IG および分子イオン注入技術を適用することで white spots が低減している。さらに、IG に対して分子イオン注入技術の適用により約 10% の white spots の低減が示されている。これは、製造工程で混入した Fe および Ni に起因した white spots の低減に対しても、分子イオン注入技術が効果的であることを示している。

以上より、 $C_3H_5$  分子イオン注入による近接ゲッターリング技術は、製造工程で混入が懸念される重金属不純物を効果的にゲッターリングして、暗電流の発生を低減できることから、CMOS イメージセンサに対して有用な技術であると結論した。

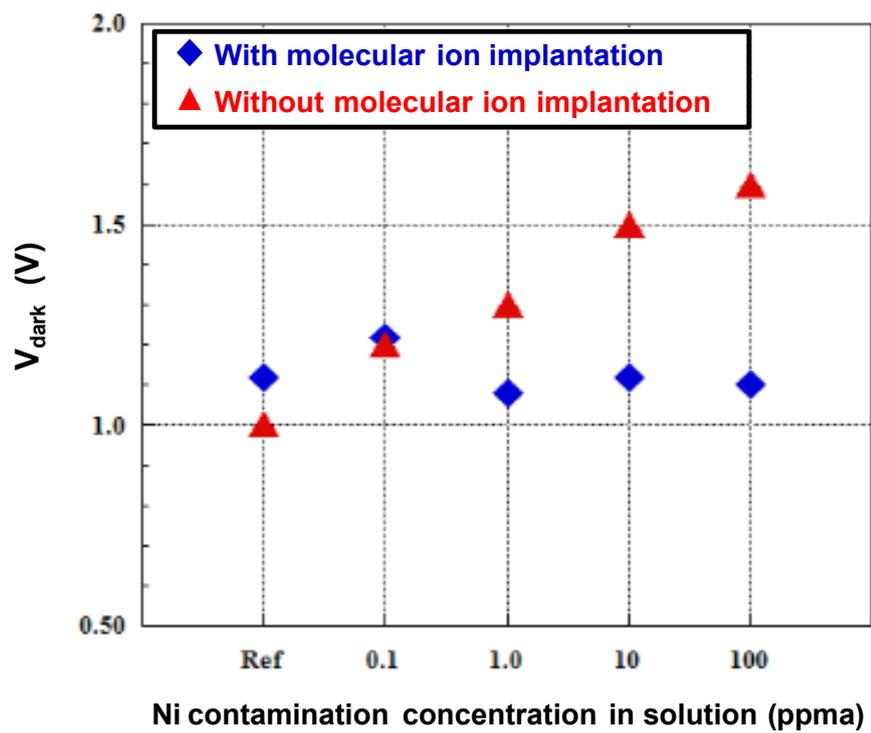


図 4.7 ソースフォロアから読み出される  $V_{dark}$  の Ni 汚染濃度依存性

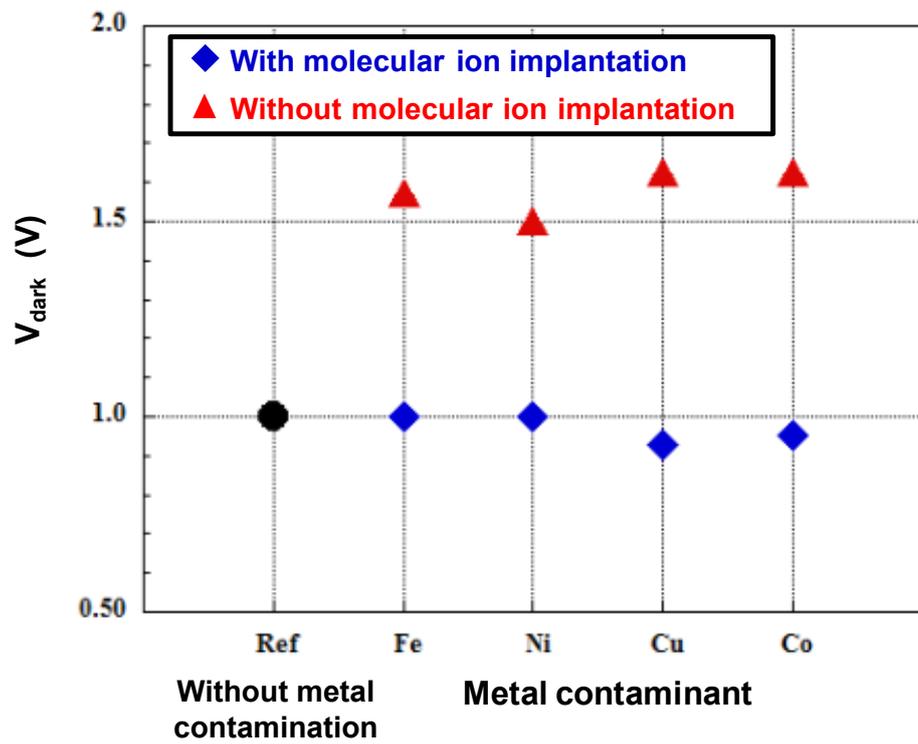


図 4.8 ソースフォロアから読み出される  $V_{dark}$  の汚染金属種依存性

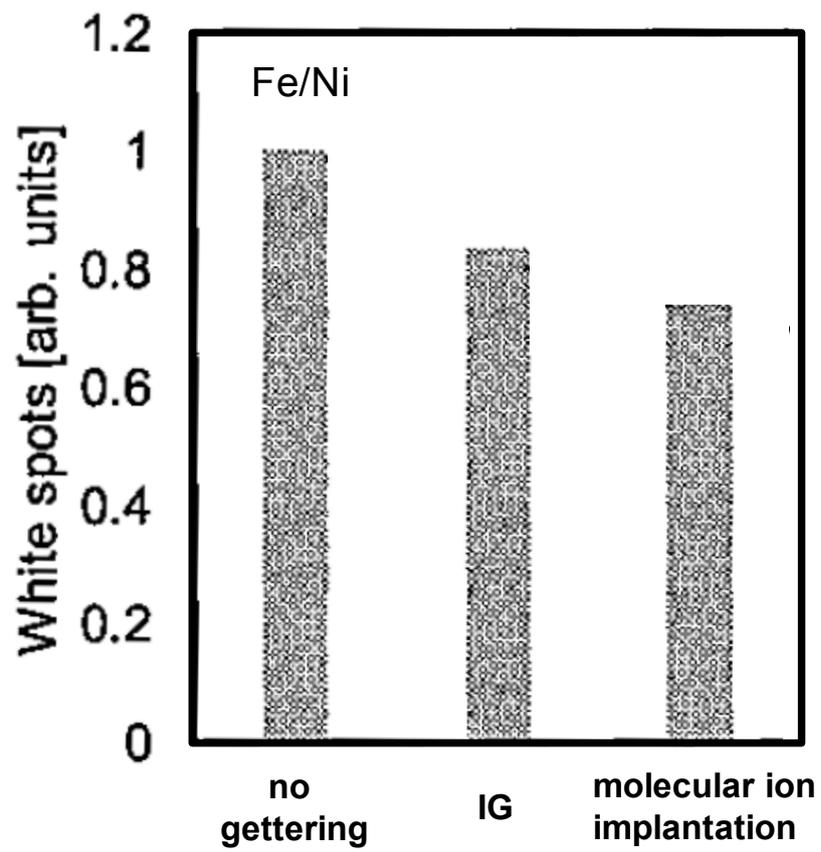


図 4.9 4Tr 構造 CMOS イメージセンサの Fe および Ni 起因の white spots の 相対カウント[134]

### 4.3 低酸素濃度層への $C_3H_5$ 分子イオン注入における Fe のゲッターリング

4.2 節において、 $C_3H_5$  分子イオン注入 Si ウェーハは、Fe や Ni などの重金属不純物に対して高いゲッターリング能力を有することを示した。また、これら重金属不純物のゲッターリングは、 $C_3H_5$  分子イオン注入により形成された欠陥を介した、偏析型のゲッターリング機構で起こる可能性を推測した。しかしながら、 $C_3H_5$  分子イオン注入により形成された欠陥の詳細は不明である。

これまでに、モノマーイオン注入 Si ウェーハの重金属不純物のゲッターリング能力に対する酸素の効果について、いくつかの報告例がある。Wong ら[55,125]は、モノマーCイオンを注入したウェーハに対して、酸素の同時注入によって重金属不純物のゲッターリング能力が低下することを報告している。さらに Koveshnikov and Rozgonyi [75]は、エピタキシャル層への Si イオン注入によって観測される Fe のゲッターリング能力に関する実験結果から、ゲッターリング能力は注入ドーズ量と注入領域の酸素濃度に強く依存することを報告している。これらの報告は、酸素が重金属不純物のゲッターリング能力や、注入欠陥の形成に影響を与えている可能性を示唆している。

$C_3H_5$  分子イオン注入 Si ウェーハにおいて、重金属不純物のみならず熱処理によって基板から拡散する酸素も、 $C_3H_5$  分子イオン注入領域でゲッターリングされることがわかっている[44-47]。しかしながら、 $C_3H_5$  分子イオンの注入領域にゲッターリングされている酸素の濃度が、重金属不純物のゲッターリング能力や、注入欠陥の形成に与える影響については報告がない。注入領域にゲッターリングされている酸素濃度、さらには注入層の酸素濃度の違いが重金属不純物に与える影響の把握は、 $C_3H_5$  分子イオン注入 Si ウェーハによって形成されるゲッターリングシンクの起源の解明に有用である。

本節では、 $C_3H_5$  分子イオン注入を行った CZ-Si 基板と  $C_3H_5$  分子イオン注入を行ったエピタキシャル層とで、Fe のゲッターリング能力を比較した結果を述べる。ここで、エ

ピタキシャル層は、CZ-Si 基板に比べて酸素濃度が極めて低い。これらの注入層の酸素濃度の違いによる Fe のゲッターリング能力の違いから、 $C_3H_5$  分子イオン注入領域に形成されるゲッターリングシンクの起源について議論する。

#### 4.3.1 実験方法

図 4.10 に、本実験で使用したウェーハの断面図と、解析手法を示す。この実験では、ドーパントに P を用いた n 型 CZ-Si ウェーハおよびエピタキシャル Si ウェーハ (Epi-Si) を用いた。CZ-Si の酸素濃度は  $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Epi-Si は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下である。これらウェーハに、加速電圧 80 keV、ドーズ量  $1 \times 10^{14}$ 、 $2 \times 10^{14}$ 、 $5 \times 10^{14}$ 、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $C_3H_5$  分子イオンを注入した。その後、ドーパントに P を用い、抵抗率  $30 \Omega\text{cm}$ 、厚み  $8 \mu\text{m}$  のエピタキシャル層を成長させた。これらウェーハを、まず 0.5% HF 水溶液に浸漬して表面の酸化膜を除去した。さらに SC1 洗浄を施した後、スピコート法により約  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の濃度でウェーハ表面を Fe で汚染した。その後、1050 C の窒素雰囲気中で 2 時間の拡散熱処理を行った。

熱処理後に  $C_3H_5$  分子イオン注入領域にゲッターリングされた Fe について、CAMECA 社、IMS7f の SIMS を用いてウェーハ表面からの深さ方向の濃度分布を測定した。注入領域にゲッターリングされずにエピタキシャル層に残留している Fe の濃度は、Semilab 社、DLS-1000 の DLTS を用いて評価した。ショットキー接合は、真空蒸着した Au 薄膜により形成し、オーミック接合は、裏面に Ga を塗布することで形成した。DLTS による測定深さは、ウェーハ表面から約  $7 \mu\text{m}$  である。エピタキシャル層に残留している Fe の濃度は、3 章で得られた、Fe が形成する深いエネルギー準位  $E_c - 0.35 \text{ eV}$ 、 $E_c - 0.41 \text{ eV}$ 、 $E_c - 0.48 \text{ eV}$  の濃度の合計とした。

さらに、1050 C で 2 時間の熱処理後の  $C_3H_5$  分子イオン注入により形成された欠陥について、TEM により観察した。また、エピタキシャル成長前後の  $C_3H_5$  分子イオン注入

により形成された欠陥を，CL を用いて分析した．CL 測定は，電子線加速電圧 15 kV，  
試料温度 37 K で行った．注入領域の CL 信号は，断面から測定した結果である．

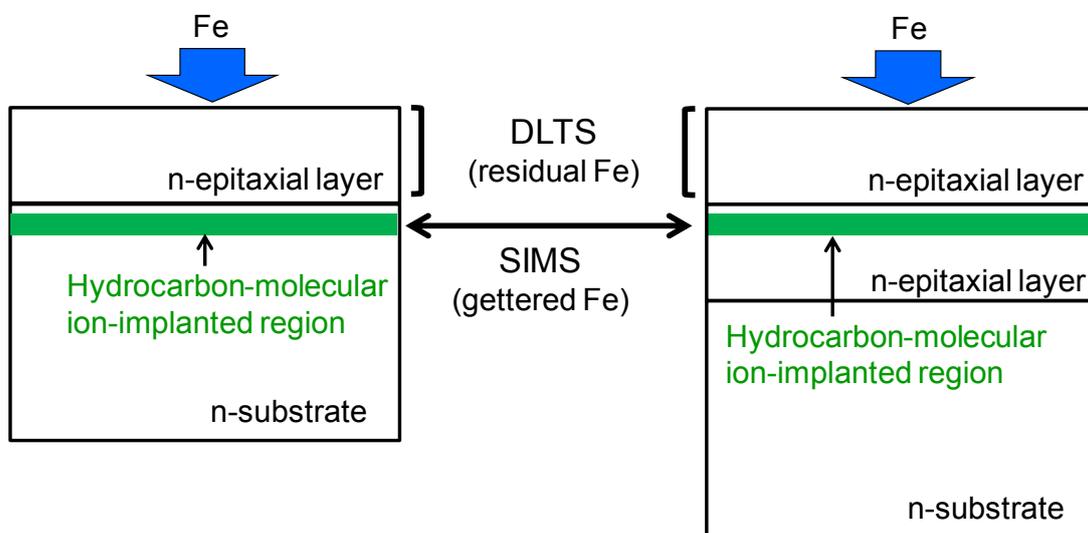


図 4.10  $C_3H_5$ 分子イオン注入 CZ-Si, Epi-Si ウェーハの Fe のゲッタリング能力評価  
に関する実験方法

## 4.3.2 実験結果と考察

### 4.3.2.1 Fe のゲッタリング能力における低酸素濃度層への注入効果

#### 4.3.2.1.1 DLTS による評価

ドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入した CZ-Si および Epi-Si と、注入していない n 型エピタキシャル Si ウェーハに、Fe を 1050 C で 2 時間拡散させた後の DLTS 信号を図 4.11 に示す。  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入していないサンプルでは、第 3 章で示した 3 つの Fe に起因する DLTS 信号が検出された。一方、  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入したウェーハでは、注入する基板の酸素濃度に関係なく、 CZ-Si と Epi-Si ともに Fe に起因した DLTS 信号は検出されていない。これは、  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入により形成されたゲッタリングシンクに Fe が捕獲された結果、エピタキシャル層に残留する Fe が DLTS の検出下限値以下まで低減したためと考えられる。したがって、  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入した CZ-Si と Epi-Si は、いずれも Fe に対する十分なゲッタリング能力を保持することが確認できた。

つぎに図 4.12 に、 CZ-Si と Epi-Si ウェーハに対するエピタキシャル層に残留する Fe 濃度の C ドーズ量依存性を示す。  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の低いドーズ量で注入した場合でも、初期の汚染量と比較して、エピタキシャル層に残留する Fe 濃度がわずかに低減していることがわかる。また、 CZ-Si と Epi-Si ともに、 C ドーズ量の増加にともなう Fe 濃度の減少が確認できる。しかしながら、 Epi-Si と CZ-Si の結果を比較すると、 Epi-Si はエピタキシャル層に残留する Fe 濃度が少なく、さらに  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の C ドーズ量で注入した場合に Fe 濃度は DLTS の検出下限値以下にまで減少している。この結果は、低酸素濃度層である Epi-Si への注入は、 CZ-Si への注入と比較して Fe に対して高いゲッタリング能力を保持する可能性を示唆している。

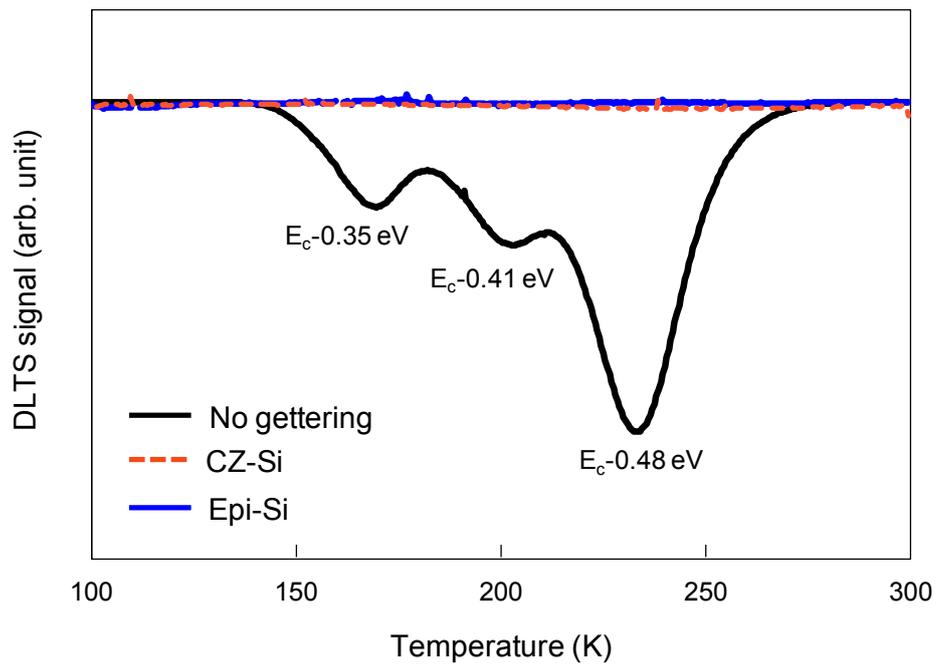


図 4.11  $C_3H_5$ 分子イオン注入 CZ-Si と Epi-Si, および注入をしていない n 型エピタキシャル Si ウェーハに Fe を拡散させた後の DLTS 信号 (  $1000^{\circ}C$  で 2 時間の拡散熱処理を施した )

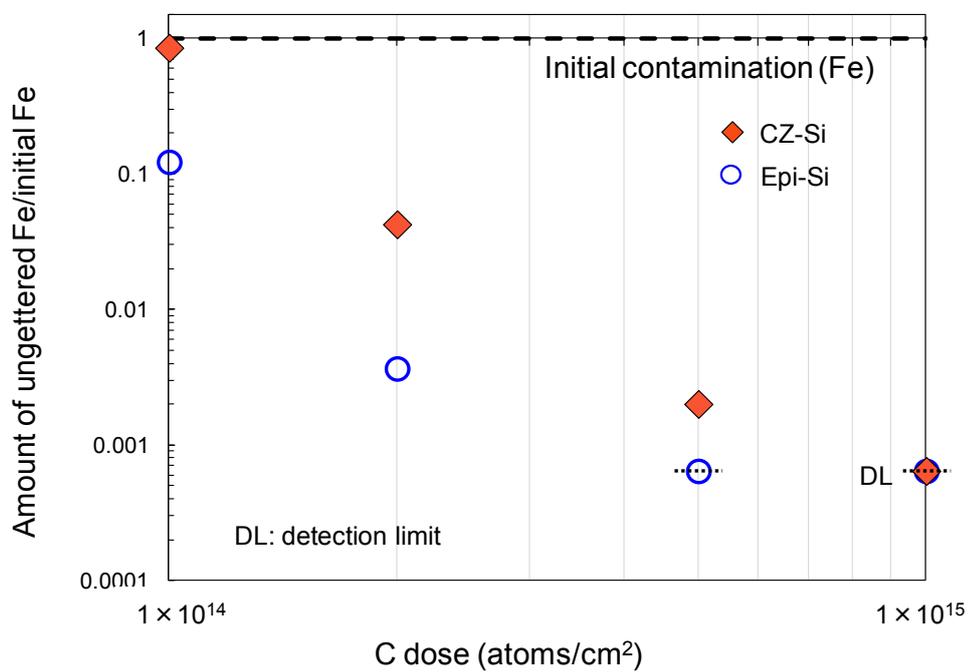


図 4.12 DLTS 測定より得られたエピタキシャル層に残留する Fe 濃度の C ドーズ量依存

#### 4.3.2.1.2 SIMS による評価

図 4.13 に、ドーズ量  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の条件で作製した  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入 CZ-Si および Epi-Si に、1050 C で 2 時間の熱処理を施した後の C, O, Fe の SIMS による深さ方向分布の測定結果を示す。C の濃度分布は CZ-Si と Epi-Si で一致しており、この C がピークを持つ  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンの注入領域に、O と Fe がゲッタリングされている。さらに、図 4.13 (c) で示すように Epi-Si では、CZ-Si と比較してより多くの Fe が注入領域にゲッタリングされていることがわかる。図 4.12 に示すエピタキシャル層に残留する Fe の DLTS 測定では、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量条件の場合、CZ-Si と Epi-Si はどちらも Fe 濃度が DLTS 測定の検出下限値以下に減少しているために、CZ-Si と Epi-Si のゲッタリング能力の差異は確認できなかった。しかしながら、図 4.14 に示す SIMS 分析結果から、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量条件でも Epi-Si 注入における Fe のゲッタリング量の増加が確認できることがわかった。ここで、図 4.13 と 4.14 に示す SIMS 分析結果から、CZ-Si と Epi-Si では注入領域にゲッタリングされている酸素濃度も異なっていることがわかる。その値は、各ドーズ量ともに Epi-Si の方が低い。この結果から、注入領域にゲッタリングされる酸素濃度が低いことが、Fe のゲッタリングサイト数を増加させている可能性が考えられる。

図 4.15 に、CZ-Si と Epi-Si の SIMS 分析から得られた Fe のピーク濃度と C ドーズ量との関係を示す。CZ-Si と Epi-Si の両方のサンプルで、C ドーズ量の増加とともに、注入領域にゲッタリングされる Fe の量が増加している。さらに、Epi-Si 注入における Fe のゲッタリング量の増加は、いずれのドーズ量条件でも観測されており、その量は CZ-Si と比較して約 2 倍多い。この SIMS 分析から得られた Epi-Si における Fe のゲッタリング量の増加は、図 4.12 で示す DLTS の結果とよく一致する。以上の結果から、Epi-Si のような低酸素濃度層への注入は、Fe のゲッタリング能力を著しく増加させることが確認できた。

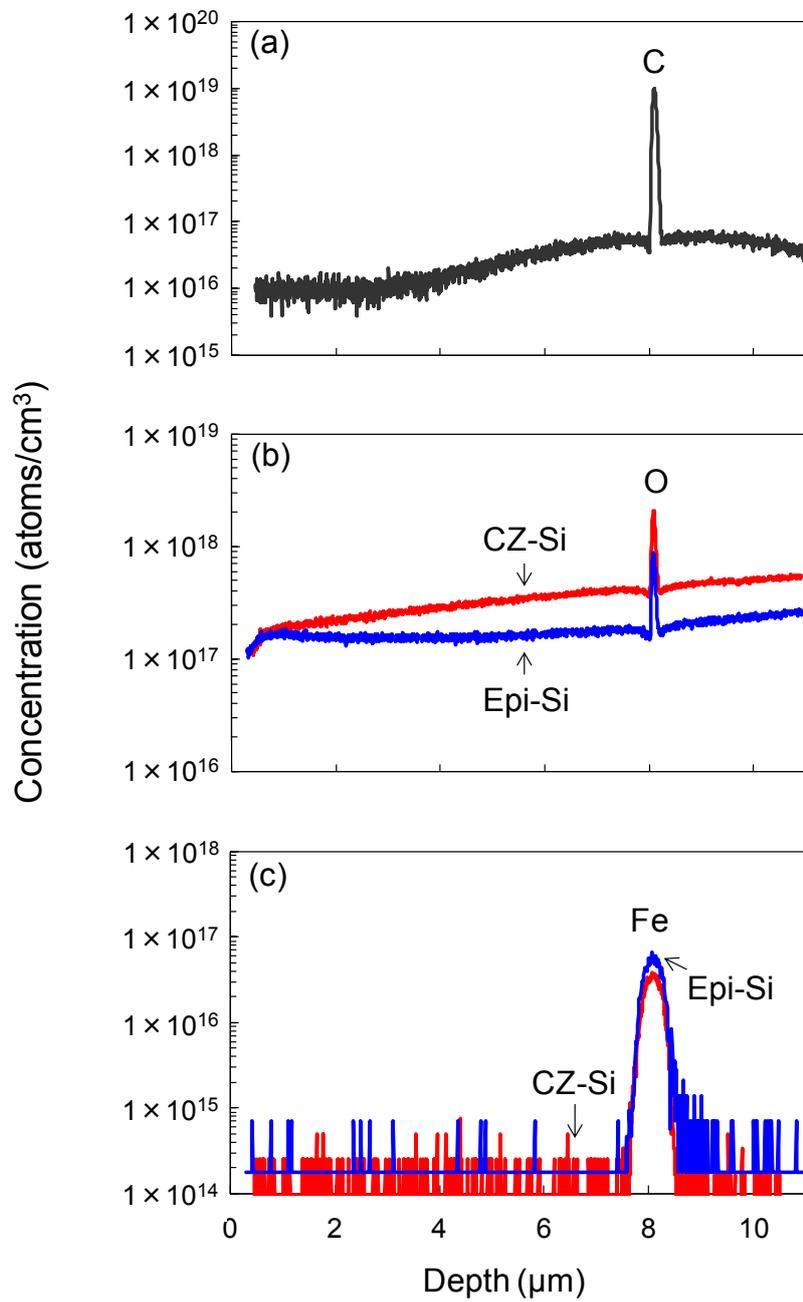


図 4.13  $C_3H_5$  分子イオンを注入した CZ-Si および Epi-Si の C で 2 時間の熱処理を施した後の C, O, Fe の SIMS による深さ方向濃度分布  
 $C_3H_5$  分子イオンをドーズ量  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

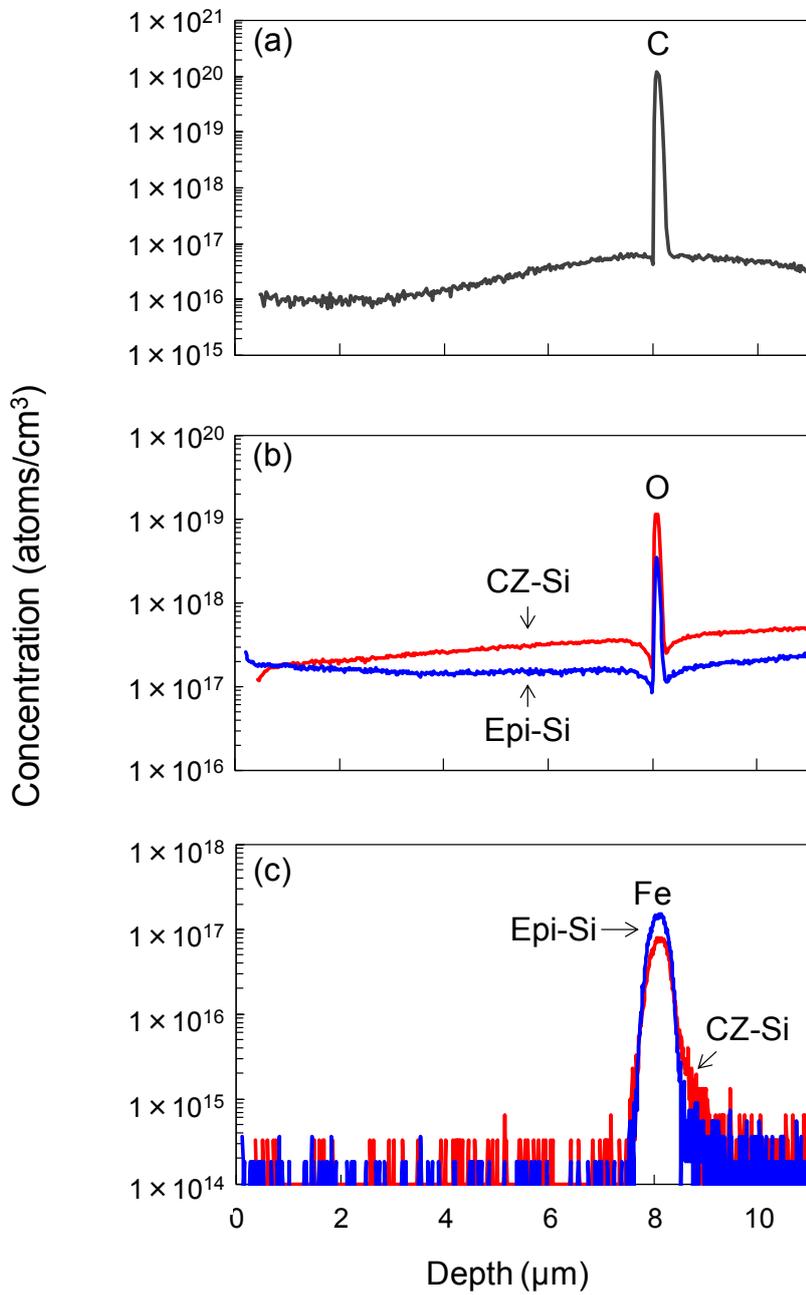


図 4.14  $C_3H_5$  分子イオンを注入した CZ-Si および Epi-Si の C で 2 時間の熱処理を施した後の C, O, Fe の SIMS による深さ方向濃度分布

$C_3H_5$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

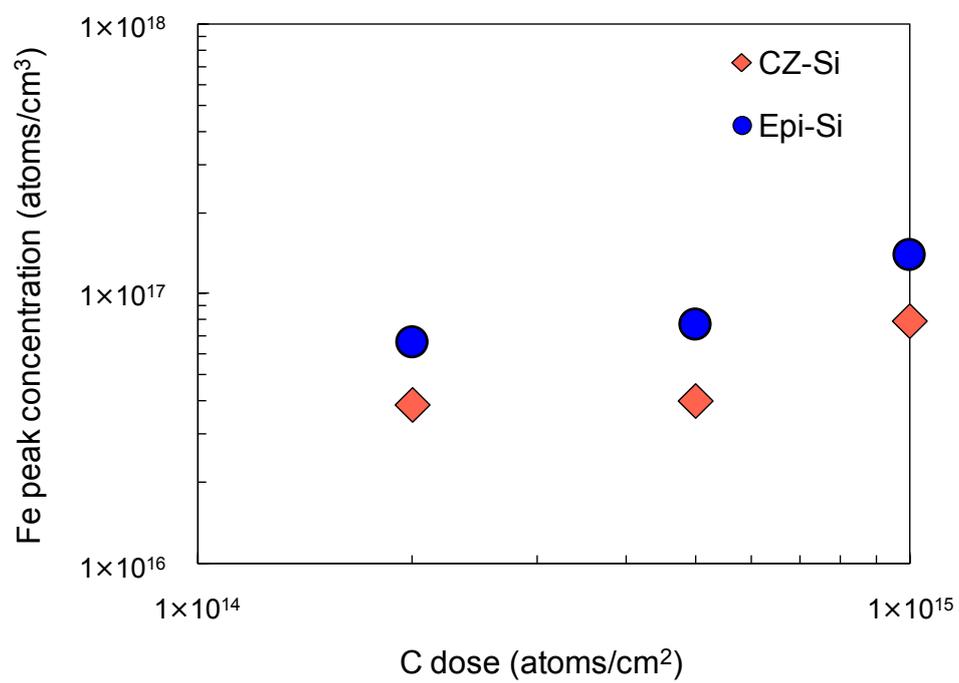


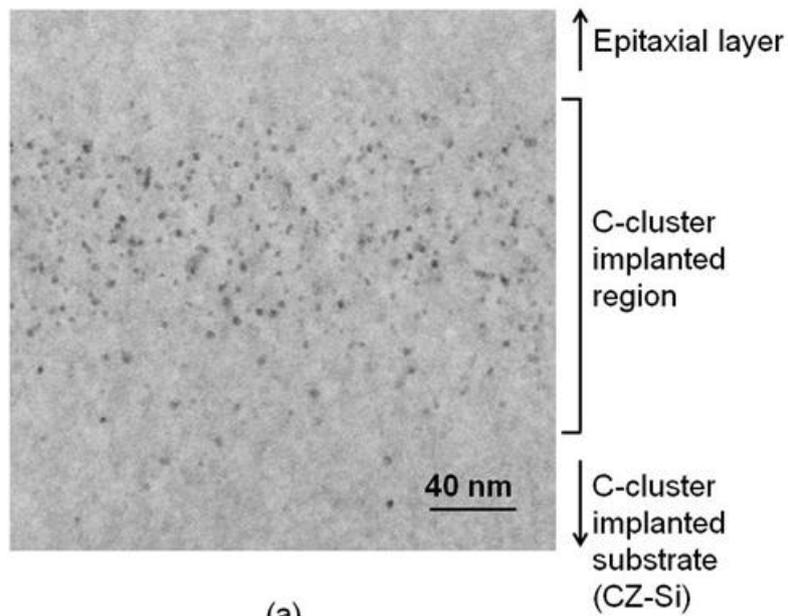
図 4.15 CZ-Si と Epi-Si の SIMS 分析より得られた Fe ピーク濃度の C ドーズ量依存

#### 4.3.2.2 エピタキシャル層への注入により形成された注入欠陥とゲッターリング能力の関係

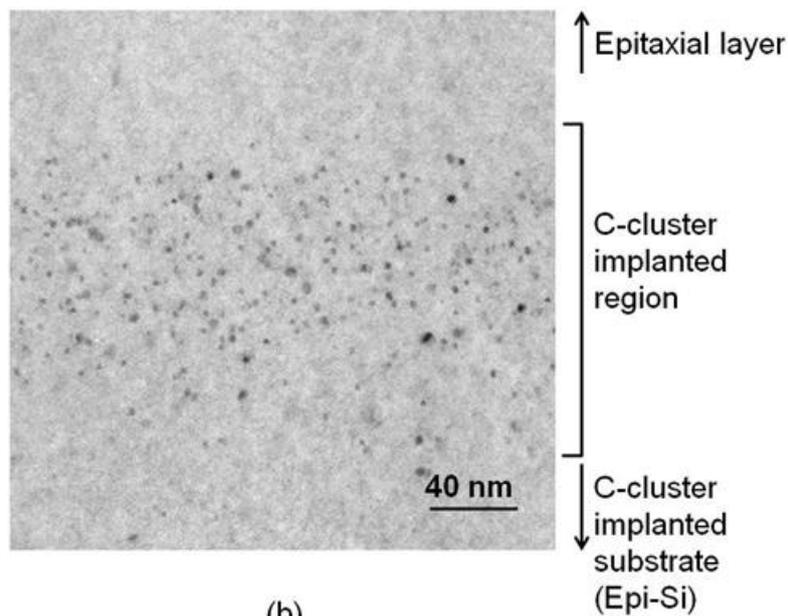
Koveshnikov and Rozgonyi [75]は、加速電圧 2.3 MeV で Si イオンをエピタキシャル層へ注入した場合に、注入領域において原子空孔  $V$  に起因した欠陥と転位の 2 種類の欠陥の形成を報告している。Fe のゲッターリングは 2 種類の欠陥で確認されており、 $V$  に起因した欠陥を介したゲッターリングは偏析型の機構で起こり、転位を介したゲッターリングは緩和型の機構で起こるモデルが提案されている。彼らはエピタキシャル層への注入によって観測された Fe のゲッターリング量の増加を、 $V$  に起因した欠陥と Fe の相互作用で説明している。一方、Epi-Si へ  $C_3H_5$  分子イオンを注入した場合、図 4.13 および 4.14 で示すように、SIMS 分析からは Fe の 2 種類の欠陥へのゲッターリングを示す 2 つのピークの存在は確認されなかった。さらに、加速電圧 2.3 MeV で Si イオンを注入する場合と比較して、 $C_3H_5$  分子イオン注入によって生成するダメージの量は少ない[46]。したがって、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の向上は、Koveshnikov and Rozgonyi が提案する  $V$  に起因した欠陥とは異なる欠陥に起因している可能性が示唆される。そこで、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の向上に対して、以下に示す 2 つのタイプに分類されるゲッターリングメカニズムの可能性を考えることで、Fe のゲッターリング能力の向上に寄与している欠陥の起源を考察した。

- (1) 転位などの拡張欠陥との相互作用（緩和型ゲッターリング）
- (2) 点欠陥との相互作用（偏析型ゲッターリング）

はじめに、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による拡張欠陥の形成について考察する。図 4.16 に  $C_3H_5$  分子イオン注入してエピタキシャル層を成長させた後、1050 C で 2 時間の熱処理を施した CZ-Si と Epi-Si の TEM 観察結果を示す。このサンプルは、ドーズ量



(a)



(b)

図 4.16  $C_3H_5$  分子イオン注入エピタキシャルウェーハに  $C$  で 2 時間の熱処理を施した (a) CZ-Si と (b) Epi-Si の TEM 観察結果  
 $C_3H_5$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

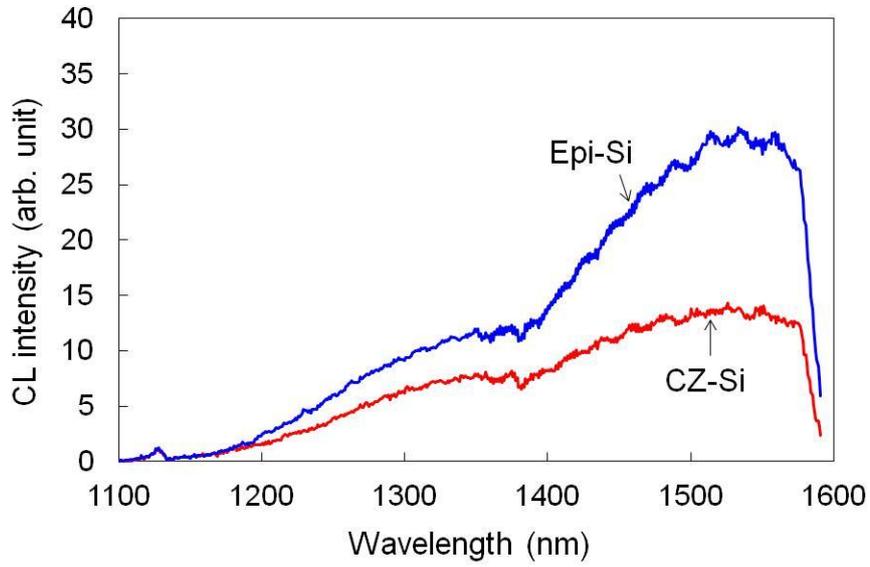
$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の条件で作製したものである。CZ-Si で観察された欠陥の形態は、図 4.5 で示す欠陥の形態と類似している。さらに、この CZ-Si で観察された欠陥と Epi-Si で観察された欠陥の形態も類似している。これらの欠陥密度は CZ-Si で約  $1.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、Epi-Si で約  $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であり、欠陥密度の観点ではゲッターリング能力の向上に寄与する明確な差異は確認できない。さらに、図 4.16 (b) の TEM 観察結果からは、Epi-Si へ  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入した場合においても、拡張欠陥の存在は確認できなかった。

図 4.12 および図 4.15 は、CZ-Si と Epi-Si の両方で注入領域にゲッターリングされる Fe 量は、C ドーズ量の増加にともなう線形的な増加を示している。4.2 節で CZ-Si への  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入の場合、重金属不純物のゲッターリングは偏析型の機構で起こる可能性を推測した。Epi-Si における Fe のゲッターリング能力の向上が、例えば TEM の分解能では観察できない微小な欠陥を介した緩和型の機構で起こっている場合、Epi-Si での C ドーズ量に対する Fe のゲッターリング能力は、ゲッターリング機構の違いから CZ-Si と異なる挙動を示すと考える。MeV の高加速電圧のイオン注入によって導入される転位などの拡張欠陥は、注入により生成した過剰な格子間 Si ( $I$ ) の凝集によって形成されたと考えられている[135,136]。つまり、注入による拡張欠陥の形成は、注入ドーズ量と強く関係している。さらに、拡張欠陥の密度および形態は、注入イオン種や熱処理の条件、基板の酸素濃度にも影響を受ける。Benton ら[131]は、MeV の高加速電圧の B イオン注入により拡張欠陥が導入され、B ドーズ量の増加とともに Fe のゲッターリング量が増加することを報告している。しかしながら、彼らが報告した Fe のゲッターリング挙動は、ドーズ量にともなう線形的な増加は確認されておらず、図 4.15 で示した Epi-Si の Fe のゲッターリング挙動とは一致しない。さらに、基板中の酸素と拡張欠陥との強い相互作用から欠陥は解離せずに固着されるために、酸素濃度の低い FZ-Si と比較した場合、CZ-Si 中の拡張欠陥の方が密度は高いことが確認されている[137]。すなわち、 $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオン注入により拡張欠陥が形成されていたとすれば、その密度は Epi-Si より CZ-Si の方が

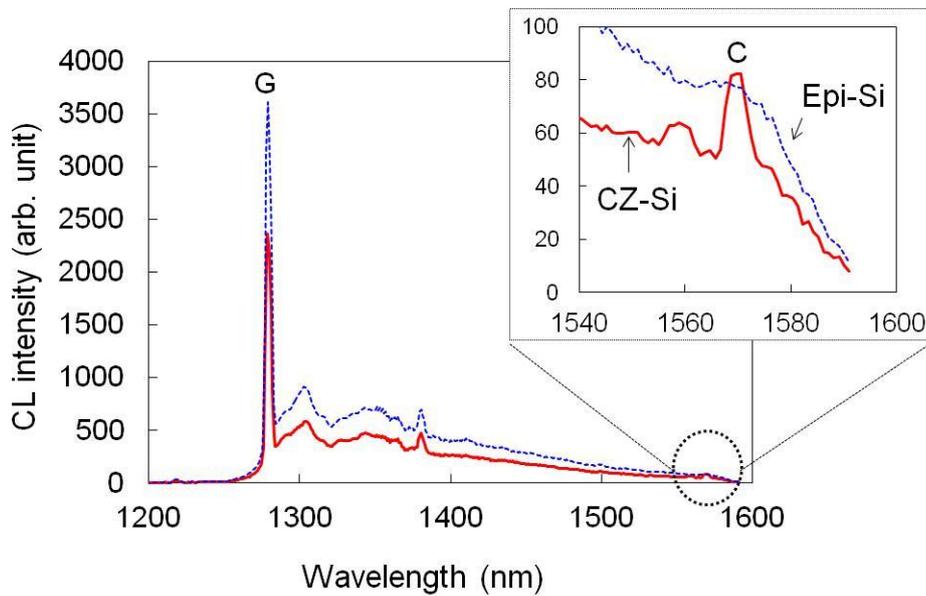
高いことが推察される。以上のことから、Epi-Si における Fe のゲッターリング能力の増加は、転位などの拡張欠陥との相互作用によって起こる緩和型のゲッターリング機構では説明できない。

つぎに、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の向上が、偏析型のゲッターリング機構で起こっている可能性を考察する。CZ-Si と Epi-Si の注入領域にゲッターリングされている Fe 量は、図 4.15 で示すように、いずれのドーズ量でも  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を超えており、最終熱処理温度である 1050 C における Si 結晶中の固溶度である  $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [52] を超える Fe が注入領域に局在している。本実験で用いた Fe の表面汚染濃度の場合、熱処理後に Si バルク中に存在する Fe 濃度は約  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  である。この値は、1050 C における Si 結晶中の固溶度より低く、すなわち Fe のゲッターリングが未飽和状態でも進行したことを示唆している。さらに、図 4.12 および図 4.15 から、CZ-Si と Epi-Si の両方で注入領域にゲッターリングされている Fe 量が、C ドーズ量の増加にともなう線形的な増加を示すことを前述した。この結果は、Epi-Si における Fe のゲッターリング能力の向上が、CZ-Si と同じ機構で起こったことを示唆している。以上より、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入によって観測される Fe のゲッターリングも、偏析型の機構で起こったと推察した。さらに、Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入によって偏析型のゲッターリング機構をもたらした欠陥の起源について、CL 分析により考察した。

図 4.17 に  $C_3H_5$  分子イオンを注入した CZ-Si と Epi-Si のエピタキシャル成長後、および注入後の CL 分析結果を示す。図 4.16 (a) に示すように、エピタキシャル成長後に、2 つのブロードな発光が波長 1345 nm 付近と 1550 nm 付近に確認された。Epi-Si における 2 つのブロードな発光の強度は、CZ-Si と比較して大きいことがわかる。この発光の帰属は明確ではないが、Si 禁制帯中にさまざまなエネルギー準位を持つ、点欠陥の複合体に由来すると考えられている[138,139]。したがって、CZ-Si に比べて Epi-Si は、エピタキシャル成長後も多くの点欠陥の複合体が残留していることが推察される。つまり、



(a)



(b)

図 4.17  $C_3H_5$ 分子イオンを注入した CZ-Si と Epi-Si の, (a) エピタキシャル成長後, (b) 注入後の CL 信号  
 $C_3H_5$ 分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入によって生じる残留欠陥量の差が, Fe のゲッターリング能力の向上に繋がっているものと考えられる.

図 4.17 (b)に示すように,  $C_3H_5$  分子イオン注入後の CZ-Si の CL 信号からは, C, G 線の 2 種類の発光線が確認された. 一方, Epi-Si では G 線のみが観測されており, その強度は CZ-Si に比べて大きいことがわかる. G 線は波長 1280 nm で観測される置換位置の炭素 ( $C_s$ ) と  $I$  との複合欠陥 ( $C_s-I-C_s$ ) [140], C 線は波長 1570 nm で観測される格子間位置の炭素 ( $C_i$ ) と格子間位置の酸素 ( $O_i$ ) の複合欠陥 ( $C_i-O_i$ ) [141] に由来すると推定されている. Pinacho ら[142]は, Si 結晶中に多量に取り込まれた C は,  $C_s-I-C_s$  複合欠陥を前駆体として, 熱処理を通して  $CI$  クラスタを形成することを報告している. すなわち, エピタキシャル成長後の CL 信号で確認されたブロードな発光は,  $C_s-I-C_s$  複合欠陥を前駆体として成長した,  $CI$  クラスタに起因している可能性が高い. 注入後の  $C_s-I-C_s$  複合欠陥の相対的な形成量が多い Epi-Si では, CZ-Si に比べて多くの  $CI$  クラスタが  $C_3H_5$  分子イオンの注入領域に形成されていることが示唆される. したがって, Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の向上は,  $CI$  クラスタのよ様な点欠陥の複合体との相互作用が支配的な反応となって観測された結果であると推察する. CL 分析結果から考えられる Fe のゲッターリングのモデルを図 4.18 に示す.

ここで, 図 4.13 および図 4.14 に示す Fe の SIMS 深さ方向分布に着目する. CZ-Si と Epi-Si の両方で, Fe の深さ方向分布は C や酸素のそれに対して幅広い分布をもつことがわかる. Fe のゲッターリングのシンクの起源が  $CI$  クラスタのみであると仮定した場合, SIMS で得られる Fe の深さ方向分布は C のそれと同期することが考えられる.  $C_3H_5$  分子イオンの注入領域において, 注入された C の一部分は  $C_s$  として存在すると考えられる.  $C_s$  の原子半径は  $0.76 \text{ \AA}$  であり, Si の原子半径  $1.17 \text{ \AA}$  に比べて小さいために格子歪みが発生し, 重金属がこの歪みを緩和させて進行する緩和型のゲッターリングが起こることが提案されている[23]. なお, 第一原理計算によると, 単独の  $C_s$  による格子歪みは

金属不純物の析出核形成エネルギーをほとんど低下させないことが報告されている [143]. したがって,  $C_3H_5$  分子イオンの注入領域周辺で観測される, 幅広い分布を持つ Fe のゲッターリングにおいては,  $C_s$  を起因とする緩和型のゲッターリングが進行している可能性が考えられるが, そのメカニズムに関してはさらなる研究が必要と考える.

さらに,  $C_3H_5$  分子イオン注入では, 注入領域での  $V$  の生成も起こり得る. Shirasawa ら [144] が報告した第一原理計算の結果は,  $V$  と  $O$  の複合欠陥 ( $VO$ ) における酸素数の増加とともに,  $VO$  欠陥の Fe のゲッターリング能力が低下することを示している. そのため, Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の増加に,  $V$  クラスターなど,  $V$  に起因した欠陥も寄与している可能性が高い.

以上から, Epi-Si への  $C_3H_5$  分子イオン注入による Fe のゲッターリング能力の増加は,  $CI$  クラスターや  $V$  クラスターの点欠陥の複合体との相互作用により起こる, 偏析型のゲッターリング機構で進行すると結論する. Epi-Si に代表される低酸素濃度層への  $C_3H_5$  分子イオン注入は,  $CI$  クラスターや  $V$  クラスターの欠陥量, つまり Fe のゲッターリングシンク数の増加に繋がると考える.



## 4.4 まとめ

第4章では、高感度 CMOS イメージセンサへの適用が期待される炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの、重金属不純物に対するゲッタリング特性を調査した。分子イオン注入技術を適用した場合の重金属不純物のゲッタリング効果、および CMOS イメージセンサの暗電流の低減効果の検討を行うと同時に、低酸素濃度層への分子イオン注入が重金属不純物のゲッタリング能力に与える影響に関して検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) デバイス製造を模擬した熱処理後に、固溶度を超える Fe, Ni が C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域にゲッタリングされることを確認した。また、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域には、5 nm サイズの欠陥が観測された。C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域での Fe, Ni のゲッタリングは、5 nm サイズの欠陥が Fe, Ni の局所的な固溶度の増加をもたらす、偏析型のゲッタリング機構で起こると考えられる。
- (2) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入技術を適用して試作した CMOS イメージセンサの  $V_{dark}$  は、重金属不純物の濃度および汚染種に依存することなく、一定値を示すことを確認した。この結果から、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入により形成されたゲッタリングシンクは、重金属不純物に対して高いゲッタリング能力を持ち、重金属不純物に起因した暗電流の低減に効果的であることを示した。
- (3) Epi-Si のような低酸素濃度層への C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入は、高 O 濃度層への注入と比較して、Fe のゲッタリング能力を向上させる。
- (4) 注入ドーズ量  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の範囲において、Epi-Si の C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域にゲッタリングされる Fe 量は、CZ-Si と比較して約 2 倍多かった。
- (5) Epi-Si における C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域には、拡張欠陥の形成は確認できなかった。Epi-Si の C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子イオン注入領域にゲッタリングされる Fe 濃度の増加は、Fe

と点欠陥との相互作用によって進行する偏析型のゲッタリング機構によることがわかった。

- (6) エピタキシャル成長後に  $C_3H_5$  分子イオン注入領域に残留している欠陥量は, CZ-Si と比較して Epi-Si の方が多いことが CL 測定より明らかとなった。CZ-Si と Epi-Si の欠陥量の差が Fe のゲッタリング能力の差に寄与すること, およびエピタキシャル成長後に残留する欠陥は, CI クラスタや V クラスタの点欠陥の複合体であると考えられる。

## 第5章 分子イオン注入 Si ウェーハ製品のゲッタリング機構

### 5.1 緒言

偏析型ゲッタリングの代表例は、 $p/p^+$ エピタキシャルウェーハのゲッタリングであり、その機構は、高濃度に B が添加された  $p^+$ 層に Fe が偏析する現象として知られている [129-133]。このゲッタリングシンクは B 原子であり、Fe と B の電気的な相互作用により、 $p^+$ 層において Fe の実質的な固溶度が増加する。さて、分子イオン注入領域での重金属不純物のゲッタリングが、5 nm サイズの C に起因した注入欠陥を介した偏析型のゲッタリング機構で起こることを第4章で示した。分子イオン注入領域の Fe のゲッタリングシンクが C に起因した注入欠陥である場合、注入領域にゲッタリングされる Fe 濃度は、この注入欠陥の密度に依存すると考えられる。しかしながら、第4章で示したように、低酸素濃度層である Epi-Si への分子イオン注入は、CZ-Si への注入の場合と比較して Fe のゲッタリング能力の向上は確認されたものの、注入領域に形成される 5 nm サイズの注入欠陥の密度は、Epi-Si と CZ-Si の間で顕著な差が見られなかった。このことから、Epi-Si への分子イオン注入によってもたらされる Fe のゲッタリング能力の向上は、分子イオン注入によって形成される CI クラスタや V クラスタを介して起こると考察した。

Okuyama ら [145] は、この 5 nm サイズの注入欠陥が、CI クラスタの集合体であると報告している。仮に Epi-Si への分子イオン注入によって形成された注入欠陥がこの欠陥と同一であった場合、Epi-Si への注入が CI クラスタ数の増加に繋がると予想される。しかしながら、分子イオン注入層の酸素が注入欠陥の形態に与える影響について報告例はない。さらに、イオン注入によって形成された V クラスタは、ゲッタリングシンクになると考えられている [56,146]。また、V クラスタが核となり成長したボイド (Void) 欠陥のゲッタリング効果はよく知られており、これは H や He イオンの高ドーズ量注入

( $> 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) により形成される[147-150]. しかしながら, 分子イオン注入層における  $V$  欠陥の形成, すなわち  $V$  クラスター, さらにボイド欠陥の形成機構については不明である. したがって, Epi-Si への分子イオン注入により形成されるゲッタリングシンクの起源を解明することは, 重金属不純物に起因する暗電流の発生を一層低減した CMOS イメージセンサの製造において極めて重要である.

本章では, 分子イオン注入領域に形成される欠陥種を TCAD (Technology Computer-Aided Design) シミュレーションにより同定し, さらに, CZ-Si と Epi-Si への分子イオン注入で形成される欠陥形態の原子レベルでの違いに着目して, Epi-Si の分子イオン注入領域での Fe のゲッタリング機構を明らかにすることを目的とした. 欠陥形態の観察には, 欠陥を構成する物質の空間分布を得ることができる L-APT を用いた. L-APT 分析には先端の半径が 10~100 nm 程度の針状に加工した試料を用いる必要があることを第 2 章で述べた. そのために, 1 つの針状試料で検出できる注入欠陥の数は限られる. そこで, 分子イオン注入で形成される欠陥の形態を理解するために, 分子イオンを  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量で注入して, 形成される欠陥数を増加させた. 本章では, CZ-Si と Epi-Si への  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量分子イオン注入におけるゲッタリング特性の結果を述べた後, 高ドーズ量分子イオン注入領域で形成されるゲッタリングシンクの起源について述べる. さらに, L-APT により観察される CZ-Si と Epi-Si の注入欠陥の形態の違いから, 分子イオン注入 Si ウェーハ製品の重金属不純物のゲッタリング機構について議論する.

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 TCAD シミュレーション

分子イオンを注入した Si ウェーハの熱処理後に形成される欠陥を解析するために,

Synopsys 社, TCAD Sentaurus Process を用いた.  $CI$  クラスターの形成は, Ref.142 の結果を基に TCAD Sentaurus Process に組み込まれている計算モデル[151]を使用した. このモデルでは, 格子間位置に存在する  $n$  個の原子 (格子間炭素  $C_i$  あるいは  $I$ ) を持つ,  $m$  個の置換  $C$  からなるクラスターを  $C_mI_n$  クラスターと表記する.  $C_mI_n$  クラスターの形成反応は,  $C_i$ ,  $V$ ,  $I$  の捕獲および放出により説明され, 式(5.1)~(5.3)の反応で示される.



TCAD Sentaurus Process に組み込まれている  $C_mI_n$  クラスターの成長は,  $C_3I_3$  までのクラスターである. さらに,  $V$  欠陥の形成に関して, クラスターとボイド欠陥の双方の形成を確認するために, Full, 2Moment モデル[151]と呼ばれる 2 種類の計算モデルを使用した. これら計算モデルは, Ref.152 と Ref.153 の計算結果を基に較正されている. Full モデルとは,  $n = 2 \sim 8$  までの小さい  $V_n$  クラスターの形成を計算したモデルである. この  $V_n$  クラスターはボイド欠陥の前駆体として働き, 形成は式(5.4)と(5.5)の反応で示される.



2Moment モデルはボイド欠陥の形成を計算したモデルであり, 式(5.4)と(5.5)の  $V_2$  までの形成・解離反応を計算し, それより大きいサイズ ( $n > 2$ ) の  $V_n$  クラスターをボイド欠陥と定義している. TCAD シミュレーションは, 加速電圧 80 keV, ドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $C_3H_6$  分子イオンを注入し, 1100 C で 30 分間の熱処理を施した場合を想定した.

## 5.2.2 試料の作製と測定方法

図 5.1 に、本実験の試料作製のフローと解析手法を示す。この実験では、ドーパントに P を用いた n 型 CZ-Si ウェーハおよびエピタキシャル Si ウェーハ (Epi-Si) を用いた。CZ-Si と Epi-Si の酸素濃度はそれぞれ  $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下である。これらのウェーハに、加速電圧 80 keV、ドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオンを注入した。その後、1100 C の窒素雰囲気中で 30 分間の熱処理を行った。これらのウェーハの裏面側から、加速電圧 180 keV、ドーズ量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の条件で  $^{56}\text{Fe}$  イオンを注入して、1050 C の窒素雰囲気中で 2 時間の拡散熱処理を行った。

$\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入領域にゲッターリングされた Fe について CAMECA 社、IMS7f の SIMS を用いてウェーハ表面からの深さ方向の濃度分布を測定した。さらに、1100 C で 2 時間の熱処理後の  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入により形成された欠陥について、TEM 観察を行った。

1100 C で 2 時間の熱処理後の  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入領域の C と O の分布について、AMETEK 社、LEAP 4000XSi の L-APT を用いて測定した。L-APT 測定のために使用した針状の試料の SEM (Scanning Electron Microscope) 像を図 5.2 に示す。試料の加工は収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置を用いて行い、 $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオンの注入領域を含む針状の試料を作製した。また、FIB 加工での損傷を保護するために、試料表面に Ni の保護膜を形成した。本実験では、波長 325 nm のレーザーを用い、レーザーパワー 20 pJ、試料温度 70 K で分析を行った。分析データの解析には、CAMECA 社、IVAS (Integrated Visualization and Analysis Software) を用いた。

1100 C で 2 時間の熱処理後の  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入領域に存在する C の結合状態を、FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 装置を用いて評価した。参照試料には、1100 C で 2 時間の熱処理を行った、 $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオンを注入していない n 型 CZ-Si ウェーハおよび Epi-Si ウェーハを使用した。FTIR 測定は、積算回数 400 回、分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$

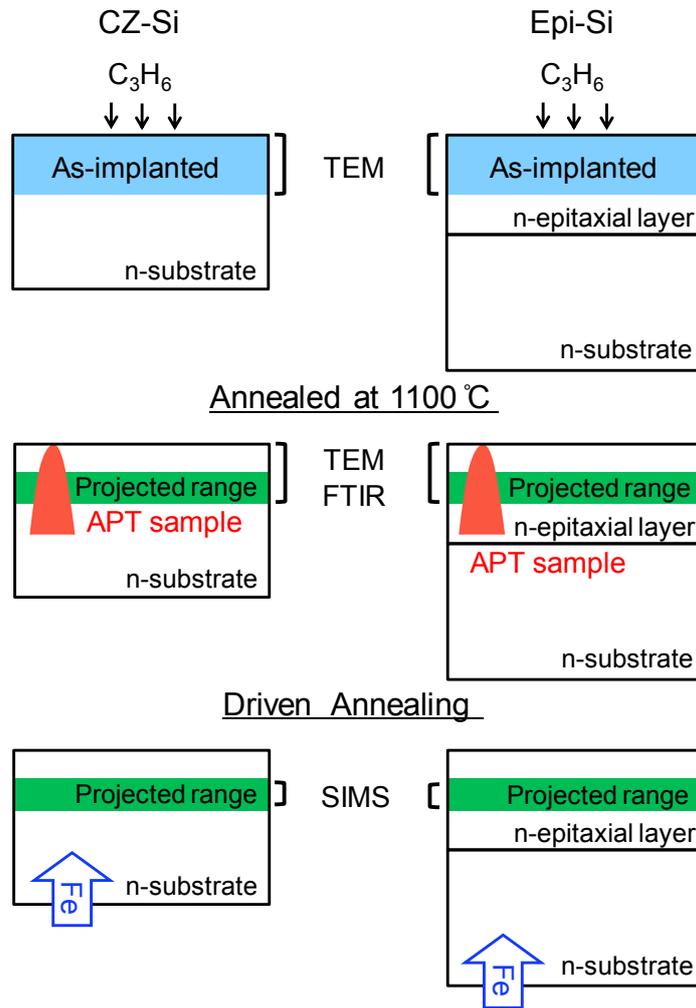


図 5.1 試料作製フローと解析手法

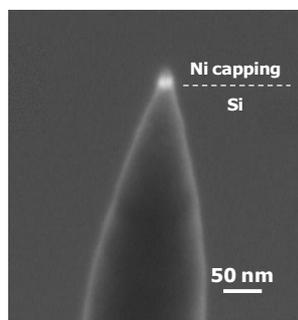


図 5.2 L-APT 分析に用いた針状試料の SEM 像

で、室温で行った。

## 5.3 実験結果と考察

### 5.3.1 高ドーズ量分子イオン注入の Fe のゲッターリング特性

図 5.3 に、 $C_3H_6$  分子イオン注入 CZ-Si および Epi-Si に 1100 C で 30 分の結晶回復熱処理後、1050 C で 2 時間の熱処理を施した後の C, O, Fe の SIMS による深さ方向分布の測定結果を示す。図 5.3 (a) で示すように、C の濃度分布は CZ-Si と Epi-Si で一致している。さらに、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量条件では、C は表層から約 60 と 90 nm の深さに 2 つのピークを持つことが確認された。O と Fe は、この C のピークを反映するように  $C_3H_6$  分子イオンの注入領域にゲッターリングされている。第 4 章で示した注入ドーズ量  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の範囲の結果と比較して、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量条件では CZ-Si と Epi-Si で注入領域にゲッターリングされた酸素濃度に差異がないにもかかわらず、Epi-Si でゲッターリングされた Fe 濃度の増加が確認された。この結果は、本章で確認された Epi-Si への分子イオン注入における Fe のゲッターリング能力の向上が重金属不純物と O のゲッターリングシンクの競合によるものではなく、CZ-Si と Epi-Si のゲッターリングシンクとなる欠陥の形態の違いに起因した可能性が高い。しかしながら、この Epi-Si での Fe 濃度の増加は、 $C_3H_6$  分子イオンの注入領域全体ではなく、後方のピークである約 90 nm 深さの C ピーク領域でのみ観測された。この領域にゲッターリングされている Fe 濃度は CZ-Si で  $5.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、Epi-Si で  $7.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であり、Epi-Si は CZ-Si と比較して約 1.3 倍の Fe が注入領域にゲッターリングされている。

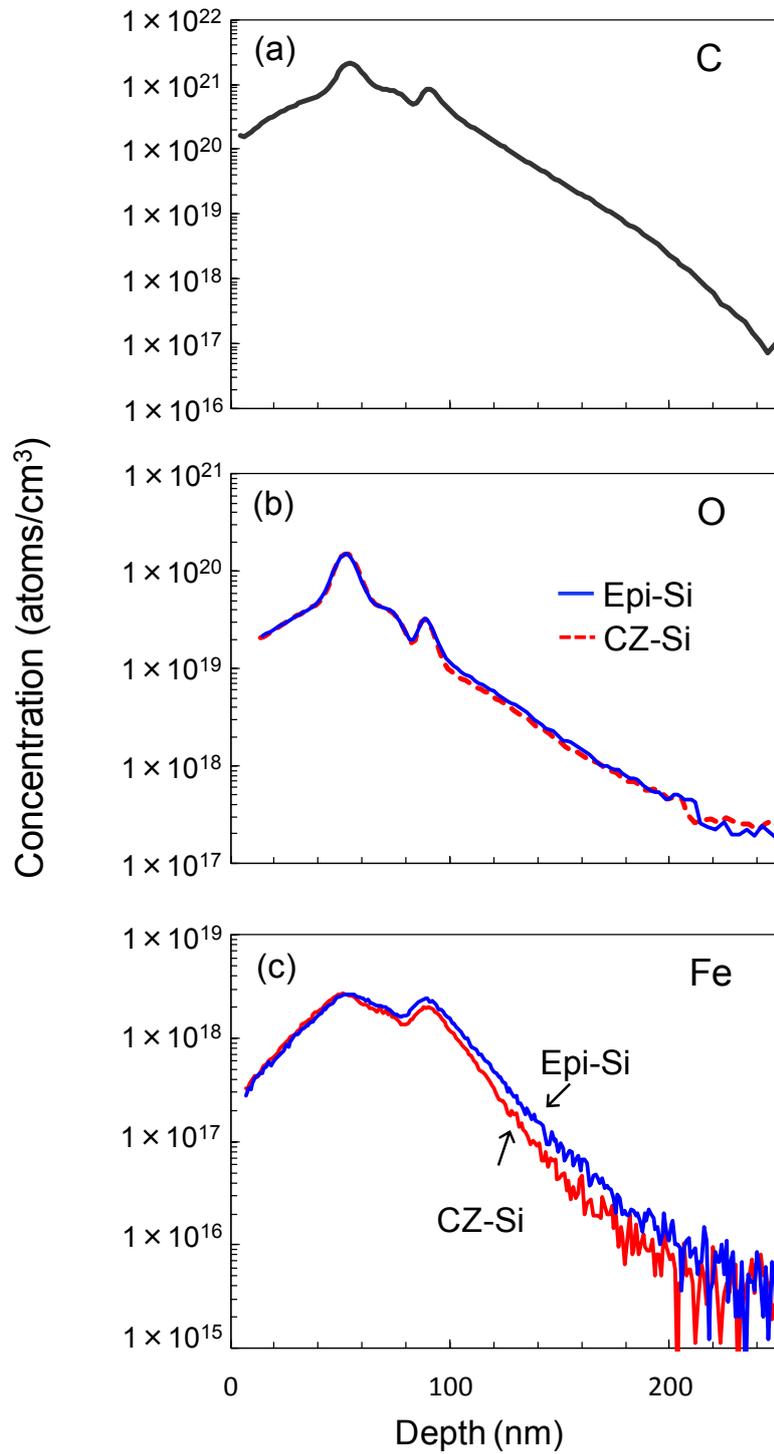


図 5.3  $C_3H_6$ 分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入した CZ-Si および Epi-Si の C で 2 時間の熱処理を施した後の C, O, Fe の SIMS による深さ方向濃度分布

## 5.3.2 高ドーズ量注入により形成される注入欠陥

### 5.3.2.1 TCAD シミュレーションによる欠陥種の同定

図 5.4 に  $C_3H_6$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入後, 1100 C で 30 分の熱処理を施した C の SIMS による深さ方向分布と TCAD シミュレーションの結果を示す. また, 2 種類の  $V$  クラスターモデルにより計算した  $V$  の深さ方向分布も図 5.4 に示す. ここで  $V_{\text{total}}$  は, Full モデルにより計算された  $V_2 \sim V_8$  の濃度, および 2Moment モデルにより計算された  $V_2 \sim \text{Void}$  の濃度の合計である. また, この TCAD シミュレーションでは, 注入領域の酸素濃度は考慮していない.

得られた C の深さ方向濃度分布は, SIMS の濃度分布と完全に一致しているわけではないが, 深さ 60, 90 nm 付近にピークを持つことから, 定性的な傾向は一致していることがわかる. また, この C の空間分布は  $CI$  クラスターにより構成されており, 特に  $C_3I_3$  クラスターが主要な構成クラスターであることがわかる. この結果は,  $C_3H_5$  分子イオンをドーズ量  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  で注入した, 低ドーズ量での TCAD 計算結果とよく一致する [154]. さらに,  $CI$  クラスター濃度の深さ方向分布と, 図 5.3 で示す SIMS 測定による Fe 濃度の深さ方向分布はよく一致していることが分かる.

一方, 特に  $V_6$  は安定なクラスターであることが報告されているが [153,155,156],  $C_3H_6$  分子イオンの注入領域で形成されるボイド欠陥濃度は約  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $V$  クラスター濃度は約  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  であり,  $CI$  クラスターと比較すると少ない. これは, 1100 C という高温の熱処理のために,  $V$  クラスターの形成よりも  $V$  の拡散が支配的となったためと考えられる. さらに, 式(5.3)で示した  $C_mI_n$  クラスター形成における  $V$  の寄与も,  $V$  クラスターの形成を抑制すると考えられる. TCAD シミュレーションにより得られた  $C_3H_6$  分子イオン注入領域での  $V$  クラスターの分布は一様であり, 図 5.3 で示す Fe のゲッターリングが確認された深さ 60 と 90 nm のいずれの領域においてもボイド欠陥と  $V$  クラスターの局在化は確認できない. これら  $V$  欠陥が Fe のゲッターリングシンクとなる場合, 局

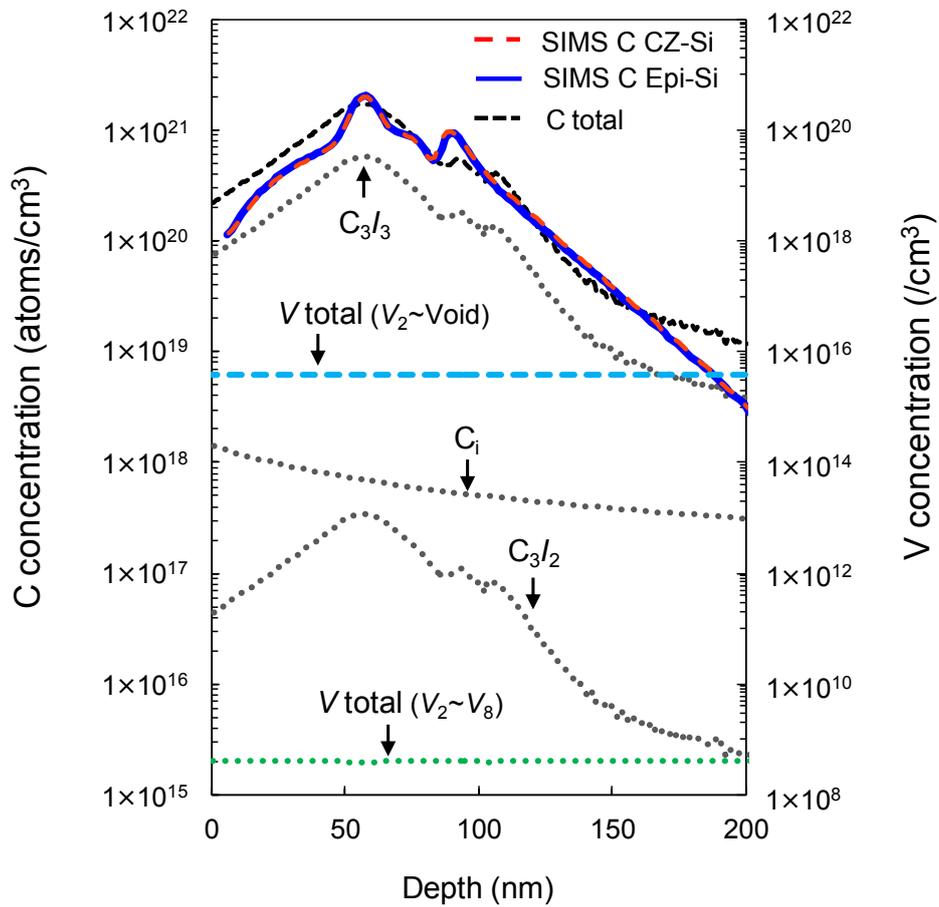


図 5.4 TCADシミュレーションより算出した $C_3H_6$ 分子イオンをドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ で注入後に 11 Cで30分の熱処理を施したCとVの深さ濃度分布  
 黒点線はTCADシミュレーション結果を、赤点線および青線はSIMS分析結果を示す

在化した  $V$  欠陥の形成が Fe の固溶度を増加させると考えられる[56,146]. したがって,  $C_3H_6$  分子イオン注入領域では, CZ-Si と Epi-Si のいずれも  $V$  欠陥は Fe の支配的なゲッターリングシンクではないと推察できる.

以上述べた TCAD シミュレーションの結果から,  $C_3H_6$  分子イオンの注入領域では  $C_3I_3$  クラスターのような  $CI$  クラスターが形成され, この注入領域で局在化している  $CI$  クラスターが Fe のゲッターリングシンクになると考えられる. しかしながら,  $C_3I_3$  クラスターのような  $CI$  クラスターは, CZ-Si と Epi-Si で Fe のゲッターリング能力差が確認された深さ 90 nm 付近のみならず, 深さ 60 nm 付近にも形成されている. これら深さ領域における Fe のゲッターリング機構の違いを明らかにするために, 次に, 分子イオン注入領域に形成された欠陥の TEM 観察結果を示す.

### 5.3.2.2 TEM による注入欠陥の形態

図 5.5 に,  $C_3H_6$  分子イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量で注入した CZ-Si と Epi-Si, および 1100 C で 30 分の熱処理を施した後の CZ-Si と Epi-Si の TEM 観察結果を示す. まず, 両方のサンプルで注入領域に 20~35 nm サイズで形成される八面体構造のボイド欠陥が観察されていないことがわかる. 熱処理後の TEM 結果からは, 深さ 90 nm 付近に約 5 nm サイズの欠陥と, 深さ 60 nm 付近に拡張欠陥の 2 種類の欠陥が観察された. この 5 nm の欠陥については, 第 4 章で述べた C に起因すると推察した注入欠陥と類似している. 5 nm サイズの欠陥の分布は, 図 5.3 (c) に示す CZ-Si と Epi-Si の Fe のゲッターリング能力の差が確認された領域とよく一致する. このことから, Epi-Si で観察された Fe のゲッターリング能力の向上には, 5 nm サイズの欠陥が寄与している可能性が高く, この欠陥は, 上述の TCAD シミュレーションより得られた  $CI$  クラスターの集合体であると考えられる. しかしながら,  $C_3H_6$  分子イオンを  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量で注入した際

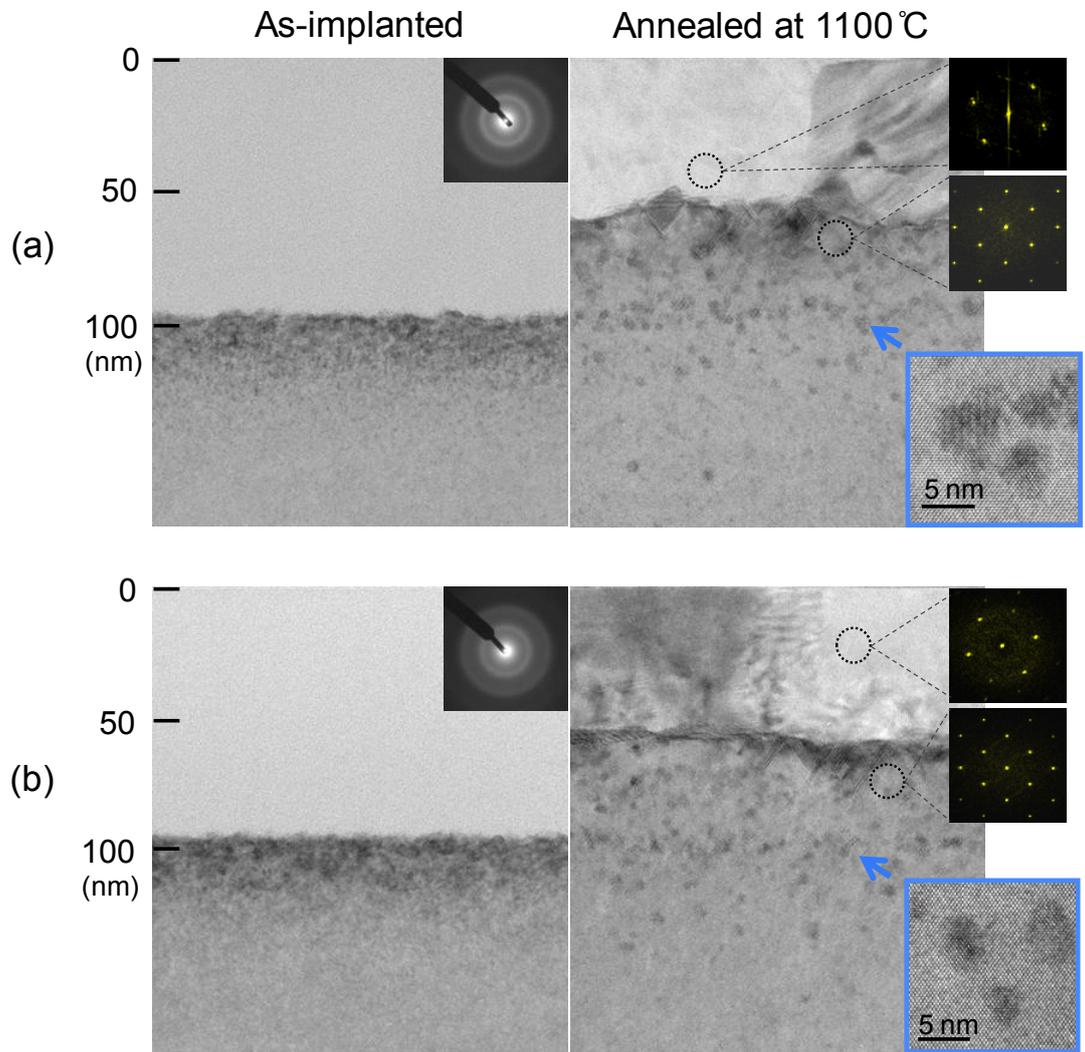


図 5.5 注入後、および  $1100^{\circ}\text{C}$  で 30 分の熱処理を施した後の (a) CZ-Si, (b) Epi-Si 断面 TEM 像  
 $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入したウェーハ

の 5 nm サイズの欠陥密度は、CZ-Si で  $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Epi-Si で  $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と測定され、高ドーズ量での注入の場合においても欠陥密度に明確な差異は確認できない。

一方、深さ 60 nm 付近に観察された拡張欠陥は、双晶および積層欠陥と同定された。このような拡張欠陥は、結晶方位に依存した成長速度の違いから、アモルファス層の固相エピタキシャル (Solid Phase Epitaxial: SPE) 成長の際にしばしば観察される[157-159]。図 5.5 に示す注入後の TEM 観察結果から、CZ-Si と Epi-Si でアモルファス層が深さ 90 nm 付近まで形成されていることがわかる。さらに、その後の熱処理によって深さ 60 ~ 90 nm のアモルファス層が単結晶化され、深さ 60 nm から表面まで多結晶層が形成されている。図 5.6 に示すように、Si ウェーハに  $1 \times 10^{15}$  あるいは  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量で  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオンを注入した TCAD シミュレーションの結果から、深さ 60 nm の領域でダメージ量が最大値を持つことが示された。ここでダメージ量とは、注入により形成された  $I$  と  $V$  を示す。注入ドーズ量が  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の場合、ダメージ量は Si の原子密度である  $5 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$  で飽和していることが確認できる。しかしながら、注入ドーズ量が  $1 \times 10^{15}$  あるいは  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の結果から、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の場合においてもダメージ量は深さ 60 nm の領域で最大値を持つことが予測できる。過剰な  $I$  や  $V$  の存在は、C の偏析を促進するため[160,161]、図 5.3 (a) の SIMS 測定結果が示す C の 60 nm 領域への局在化は、 $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入により導入された高いダメージ領域に C が偏析した結果であると考えられる。このことは、図 5.4 で示す TCAD シミュレーションで、深さ 60 nm の領域に高濃度の CI クラスタが形成された結果からも示される。Si の原子半径が 1.17 Å であるのに対して C の原子半径は 0.76 Å と小さいために、C の偏析はその領域に引張りの局所歪みを発生させる。この引張り歪みが、CI クラスタの形成、さらには双晶および積層欠陥の形成とその後の多結晶層の成長により緩和されたものとする。さらに、高濃度の C の存在は、SPE 成長速度を低下させることが報告されてい

る[162]. したがって、図 5.4 の TEM 観察結果により示される多結晶層の形成から、アモルファス層の再結晶化に C が影響したことが示唆される。

以上の考察から、深さ 60 nm の領域に局在化する Fe は、アモルファス層の再結晶化により誘起される歪み場と CI クラスターの両方の影響を受けるものと考えられる。既報告において、Fe は部分転位に容易に析出することが示されている[163]. したがって、深さ 60 nm の領域では、アモルファス層の再結晶化が C の偏析より影響を受け、その結果として誘起される歪み場による緩和ゲッターリングが Fe に対して優勢な機構であると推察される。

ここで、約 2  $\mu\text{m}$  の厚みを持つ多結晶層は、ゲッターリングシンクになることが知られている[164,165]. したがって、熱処理後の CZ-Si と Epi-Si の表層に多結晶層の形成が確認されたことから、深さ 60 nm の領域にゲッターリングされた Fe は、多結晶層にゲッターリングされた Fe の可能性も考えられる。しかしながら、 $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入後の熱処理によって形成された多結晶層の厚みは 60 nm と薄く、この多結晶層がゲッターリングシンクとして働くためには厚みが不十分である。また、多結晶層がゲッターリングシンクとして機能したと仮定すると、Fe のゲッターリングは多結晶層の厚みの範囲で一様に分布するはずである。

以上の考察により、深さ 60 nm と 90 nm の領域で観測された Fe のゲッターリングは、C が起因していると考えられるが、各領域における Fe のゲッターリング機構は異なる。低酸素濃度層である Epi-Si への  $\text{C}_3\text{H}_6$  分子イオン注入によって観測された Fe のゲッターリング能力の向上は、5 nm サイズの欠陥、すなわち CI クラスターの集合体のゲッターリング能力の差に起因することが明らかとなった。

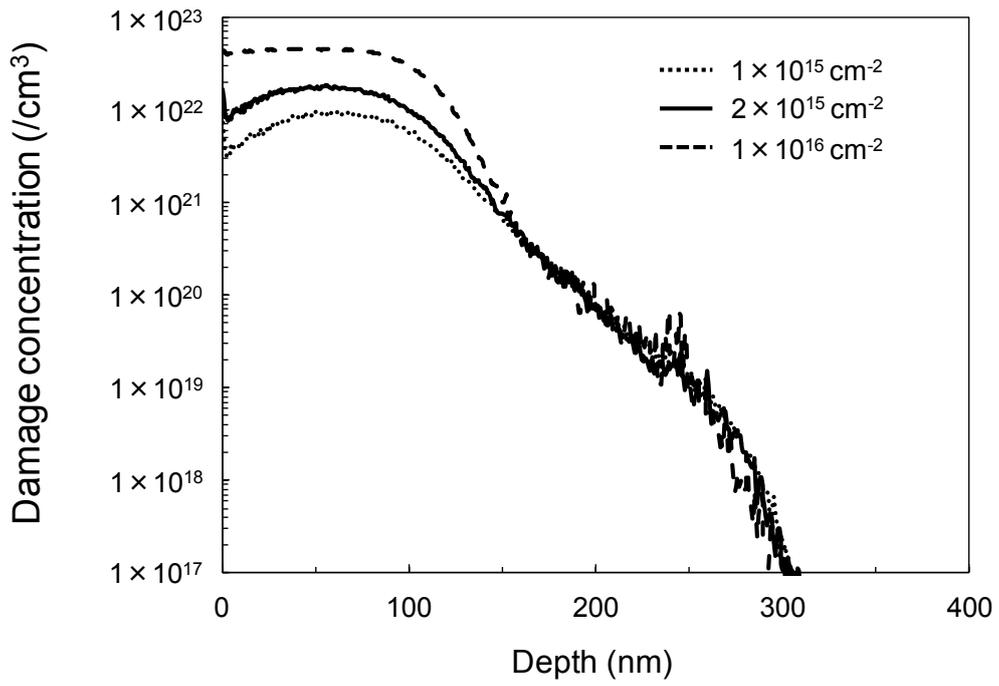


図 5.6 TCAD シミュレーションより算出したドーズ量  $1 \times 10^{15}$ ,  $2 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  の条件で  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子イオンを注入した際のダメージ量の深さ方向分布

### 5.3.2.3 原子レベルでの注入欠陥の形態

図 5.7 に、 $C_3H_6$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入後、1100 C で 30 分の熱処理を施した CZ-Si と Epi-Si の注入領域の 3 次元 C 原子マップを示す。このマップから、CZ-Si と Epi-Si の両方のサンプルで、5.3.2.2 目で示した  $C_3H_6$  分子イオン注入によるダメージが最大となる深さ 60 nm 付近に、C が高密度に偏析していることがわかる。また C の原子マップとその断面図から、深さ 60 nm 付近において C の双晶や積層欠陥への偏析は確認できず、C は大きな集合体を形成している。このことから、図 5.5 に示す TEM 観察で確認された双晶と積層欠陥は、注入ダメージが高い領域に高密度の C が偏析した結果として形成されたものといえる。さらに、深さ 90 nm 付近の C 原子マップの断面図からは、CZ-Si と Epi-Si で C は 5 nm サイズの集合体を形成しており、両者で集合体の形態が類似している。CZ-Si で形成されるこの集合体は、TEM 観察で確認される注入欠陥と同一であると考えられている[47]。さらに、図 5.8 に示す図 5.7 の C の原子マップから算出した深さ方向濃度分布から、C のこのプロファイルは離散的であるが、SIMS の C プロファイルとよい一致を示すことがわかる。5.3.2.1 目の TCAD シミュレーション結果から、注入領域の C は CI クラスターの集合体により形成されていることを示した。したがって、深さ 90 nm 付近に観察される 5 nm サイズの C の集合体は、CZ-Si と Epi-Si の両者で  $C_3I_3$  のような CI クラスターの集合体であることが推察できる。5.3.2.2 目で、Fe のゲッターリング能力の向上は、CI クラスターの集合体のゲッターリング能力の差に起因すると推察した。しかしながら、CZ-Si と Epi-Si で Fe のゲッターリング能力差が確認されている 80 ~ 200 nm 領域の C の集合体の数密度は、それぞれ  $1.1 \times 10^{17}$ 、 $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、高い空間分解能を有する APT 分析を用いた場合でも CZ-Si と Epi-Si で形成される欠陥密度に明確な差異は確認されない。この値は、5.3.2.2 目で示した TEM 観察結果より算出した 5 nm サイズの欠陥の密度とよく一致している。そこで、CI クラ

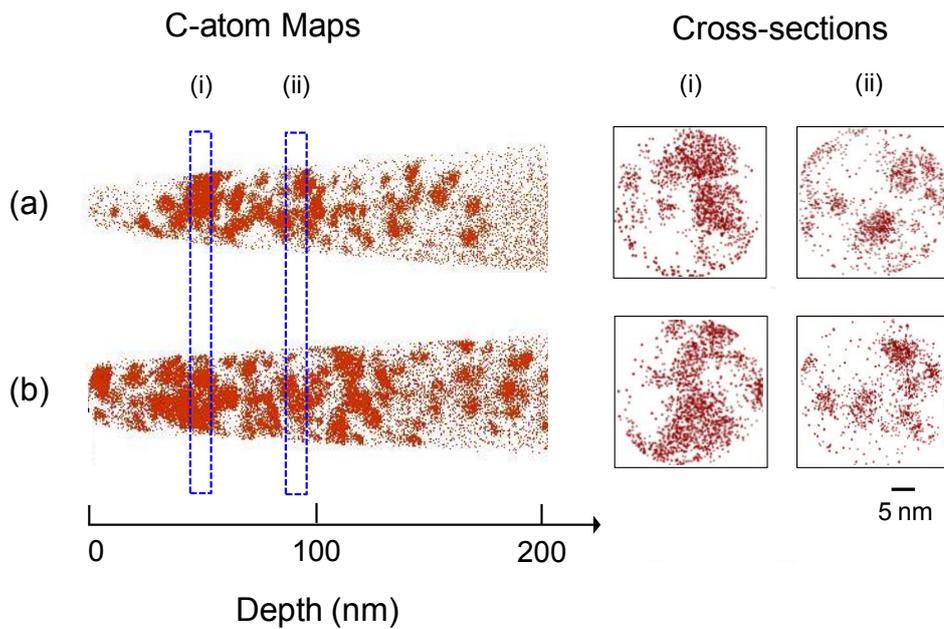


図 5.7 L-APT による(a) CZ-Si, (b) Epi-Si の 3 次元 C 原子マップ  
 右図は青色で示す領域の C の分布の断面図  
 $C_3H_6$  分子イオンをドーズ量  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入後に 1100 °C で 30 分の熱処理を施したウェーハ

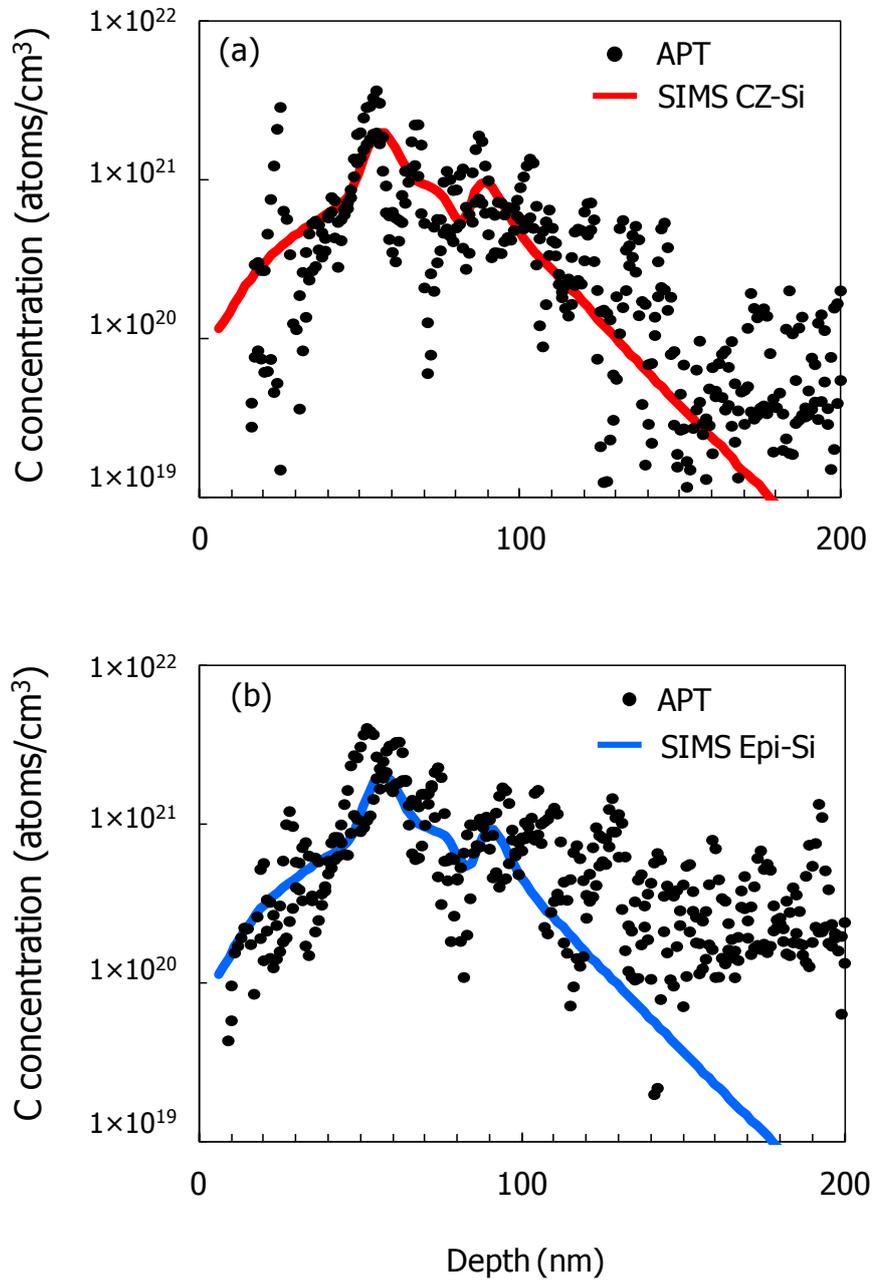


図 5.8 L-APT の 3 次元 C 原子マップより得られた C の深さ方向濃度分布  
(a) CZ-Si, (b) Epi-Si

スターの形成と酸素の関係を明らかとするため、5 nm サイズの欠陥における C と O の分布を調査した。

図 5.9 に 3 次元マップの深さ 80 ~ 100 nm 領域から抽出した CZ-Si と Epi-Si の、C 10 at%、O 0.6 at% の等濃度面を示す。等濃度面は APT における可視化の代表的な手法であり [88,166]、C 10 at%、O 0.6 at% の等濃度面とは、10 at% の C と 0.6 at% の O を含む曲面を意味する。まず O 原子分布に着目すると、図 5.9 (a) のような欠陥の内部に取り込まれた O と、図 5.9 (b) のような欠陥に偏析している O の存在が確認された。Epi-Si は注入領域中の酸素濃度が低いことから、図 5.9 (b) の O の分布は、熱処理により Si 基板中から拡散して集合体に偏析した酸素である可能性が高い。

次に C 原子に着目すると、O を含有する欠陥と含有しない欠陥の 2 形態に分類することができる。さらに、図 5.10 に示す欠陥中の C と O の深さ方向濃度プロファイルから、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子イオン注入により形成された欠陥は、いずれも中心で C 濃度が高い C の集合体であるものの、C 濃度が高い領域での O の分布が異なることが示された。上述の結果から、O を含有する C の集合体は CI クラスターに O を含んだ欠陥であり、O を含有しない C の集合体は、CI クラスターのみで形成された欠陥である可能性が高い。以上の結果から、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子イオン注入により形成された欠陥は、TEM 観察では同一の欠陥とみなされるが、欠陥中の組成に着目すると、2 形態に分類できることが示された。

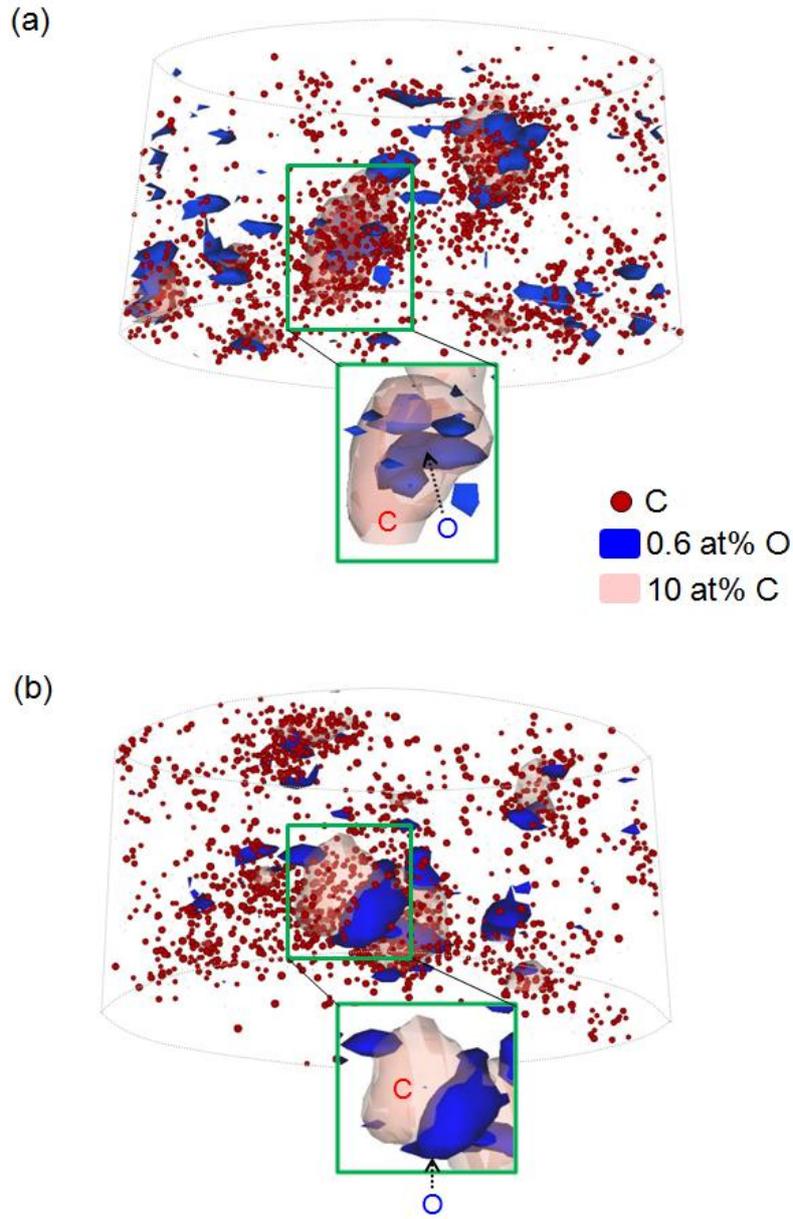


図 5.9 深さ 80-100 nm における(a) CZ-Si, (b) Epi-Si の C 10 at%, O 0.6 at% の等濃度面

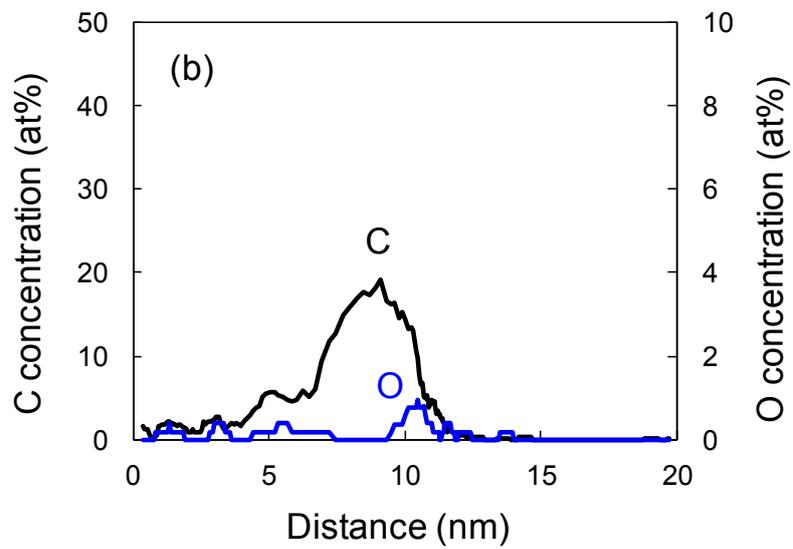
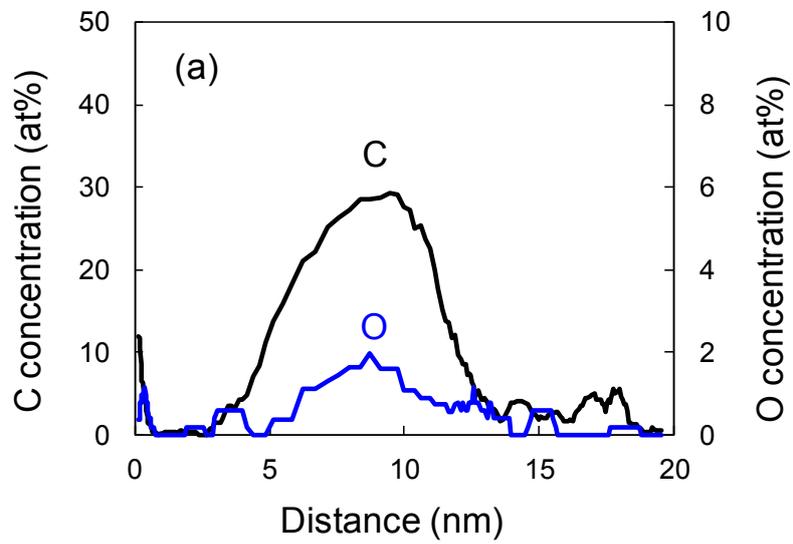


図 5.10 (a) CZ-Si, (b) Epi-Si の欠陥中の C と O の組成プロファイル

図 5.11 に、Fe のゲッターリング能力差が確認された 80 ~ 200 nm 領域に形成される、CZ-Si と Epi-Si における 2 種類の欠陥の存在比率を示す。これより、CZ-Si で形成される欠陥の多くは O を含有した集合体であるのに対して、Epi-Si では O を含有しない集合体の形成量が多いことがわかる。すなわち、この結果は、Epi-Si では CI クラスタのみで形成される欠陥の存在比率が高いことを示す。以上の結果から、CZ-Si と Epi-Si では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子イオン注入により形成される欠陥の形態が異なることが示された。この欠陥の存在比率の違いが、Fe のゲッターリング能力に影響を与えているものと推察する。

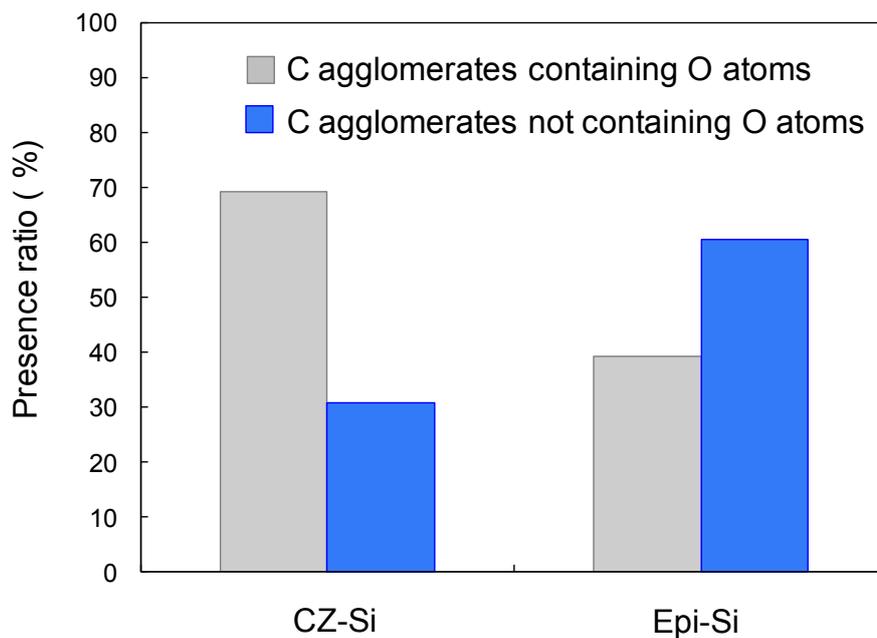


図 5.11 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分子イオンを注入した CZ-Si と Epi-Si に形成された C の集合体の内部に O を含む、また含まない欠陥の存在比

### 5.3.3 注入欠陥中の酸素原子の分布とゲッターリング能力の関係

ここまで得られた結果を基に、CZ-Si と Epi-Si への  $C_3H_6$  分子イオン注入により形成される欠陥形態の違いと、Fe のゲッターリング能力の関係について考察する。

すでに述べたように、Si 結晶中での C の偏析は、周囲に大きな引張り歪みをもたらす。そのため、安定な C の集合体または析出物の形成には、I もしくは O を吸収することによる歪み場の緩和が必要であると考えられている[142,160,167]。また、 $C_iO_i$  のような C と O の複合欠陥が核となり、C と O が共存した集合体を形成することが示されている[168-170]。CZ-Si は Epi-Si と比較して、2 桁以上高い酸素が注入領域に存在する。そのため、第 4 章で、CL 結果から CZ-Si へ分子イオン注入した場合のみ、注入領域に  $C_iO_i$  複合欠陥が形成されることを示した。さらに、既報告での示唆のように C の集合体の形成が応力場の緩和により起こっている場合、CZ-Si での C の集合体は、I と O の取り込みにより形成される。この中には、C と O が共存した集合体が含まれている可能性が考えられる。すなわち、CZ-Si の場合、注入された C のすべてが CI クラスターの形成に寄与せず、ある割合の C は CO 複合欠陥など、酸素との相互作用に寄与することが示唆される。

一方 Epi-Si の場合、注入領域に含まれる酸素濃度が低いため、C の集合体の形成は I による緩和が支配的である可能性が高い。図 5.11 に示すように、Epi-Si では O を含まない欠陥の方が多く形成されている。このことは、Epi-Si において注入された C の多くは、 $C_3I_3$  クラスターのような CI クラスターの形成に寄与したと考えることができる。以上のことから、 $C_3H_6$  分子イオン注入により形成される欠陥に含まれる CI クラスターの形成量は、C が集合体を形成する際に取り込まれる酸素の量に依存することが示唆される。上述した C 集合体の形成モデルを評価するために、 $C_3H_6$  分子イオン注入領域に形成される結合種を FT-IR で評価した結果を示す。図 5.12 は、CZ-Si と Epi-Si の IR 吸収スペクトルの測定結果である。これより、両者で  $824\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークが観測されて

いる。この吸収ピークは、Si-C 結合の伸縮振動に由来すると考えられている[170,171]。この結果は、5.3.2.1 目の TCAD シミュレーションの結果と、さらに C 集合体が I の取り込みにより起こるとされる既報告[142,160,167]とよく一致する。また、CZ-Si と Epi-Si の Si-C 結合の IR 吸収スペクトルを比較すると、Epi-Si の方が、吸収ピークが若干高いことがわかる。CZ-Si と Epi-Si の吸光度は、それぞれ 0.012 ( $\pm 2\%$ )と 0.015 ( $\pm 3\%$ )であり、Epi-Si の Si-C の吸収ピークは CZ-Si の約 1.3 倍高い。表 5.1 に CZ-Si と Epi-Si における Si-C 吸収ピークの吸光度と注入領域にゲッタリングされた Fe 濃度のドーズ量ごとでの変化をまとめた。表において、Fe のゲッタリング量は、分子イオン注入領域でゲッタリングされた Fe の SIMS プロファイルにおける積分値を示したものである。表 5.1 より、 $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の低ドーズ量分子イオン注入の場合においても、CZ-Si と Epi-Si で Si-C 結合の吸光度の差異が確認できる。さらに、CZ-Si と Epi-Si における各ドーズ量における Si-C 結合の吸光度の比は、Fe のゲッタリング能力の比とよく一致している。以上の結果から、分子イオンを注入した Epi-Si における Fe のゲッタリング能力の向上は、注入領域に形成される CI クラスターの形成量の増加で説明できる。

第一原理計算の結果から、 $\text{C}_3\text{I}_3$  クラスターのような CI クラスターは、Fe に対する効果的なゲッタリングシンクであることが報告されている[173]。この結果は、CI クラスターが Fe と強い電氣的相互作用を有することを示唆している。したがって、 $\text{C}_3\text{I}_3$  のような CI クラスターの集合体により形成された欠陥は、Fe に対して有効に作用するゲッタリングシンクになり得ると考えられる。一方、酸素と結合した C は、Fe のゲッタリングシンクとしては作用しない[144]。さらに、酸素は欠陥に存在するダングリングボンドを不活性化するため、ゲッタリング能力を低下させることも報告されている[174]。このことから、図 5.9 (a) のような欠陥の内部に存在する O は、CI クラスターの集合体により形成された欠陥と Fe の電氣的な相互作用を抑制すると考える。図 5.12 にこのゲッタリング反応のモデルを示す。

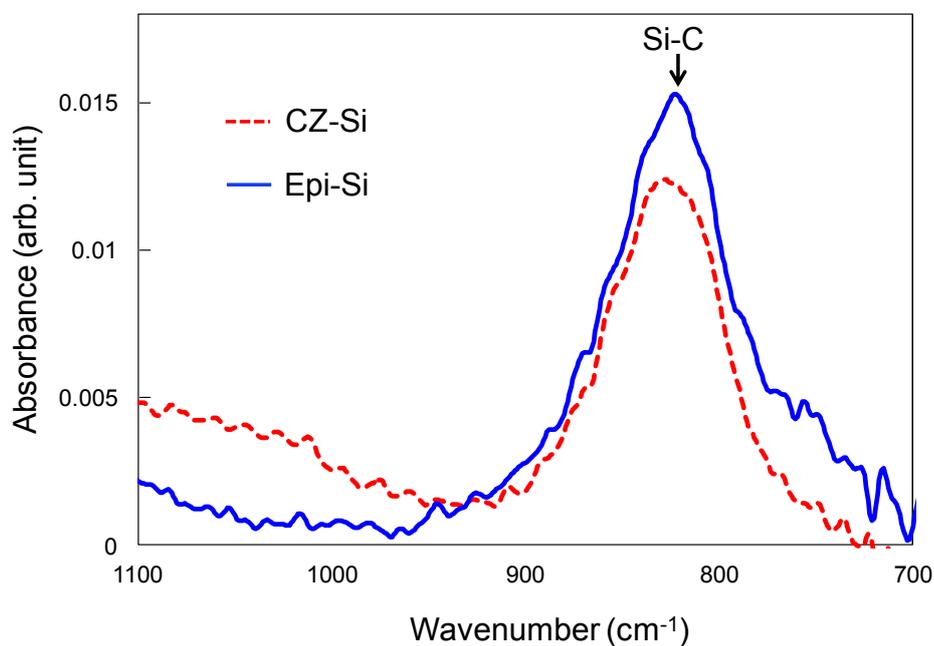


図 5.12  $C_3H_6$ 分子イオン注入 CZ-Si と Epi-Si の IR 吸収スペクトル

表 5.1 波数  $824\text{ cm}^{-1}$  の Si-C 吸光度と Fe のゲッターリング量のドーズ量依存性

Implanted substrate	Dose ( $\text{cm}^{-2}$ )	Absorbance	Amount of gettered Fe ( $\text{cm}^{-3}$ )
CZ-Si	$10^{15}$	0.001 ( $\pm 3\%$ )	$3.3 \times 10^{12}$
Epi-Si	$10^{15}$	0.002 ( $\pm 2\%$ )	$6.0 \times 10^{12}$
CZ-Si	$10^{16}$	0.012 ( $\pm 2\%$ )	$1.6 \times 10^{13}$
Epi-Si	$10^{16}$	0.015 ( $\pm 3\%$ )	$1.8 \times 10^{13}$

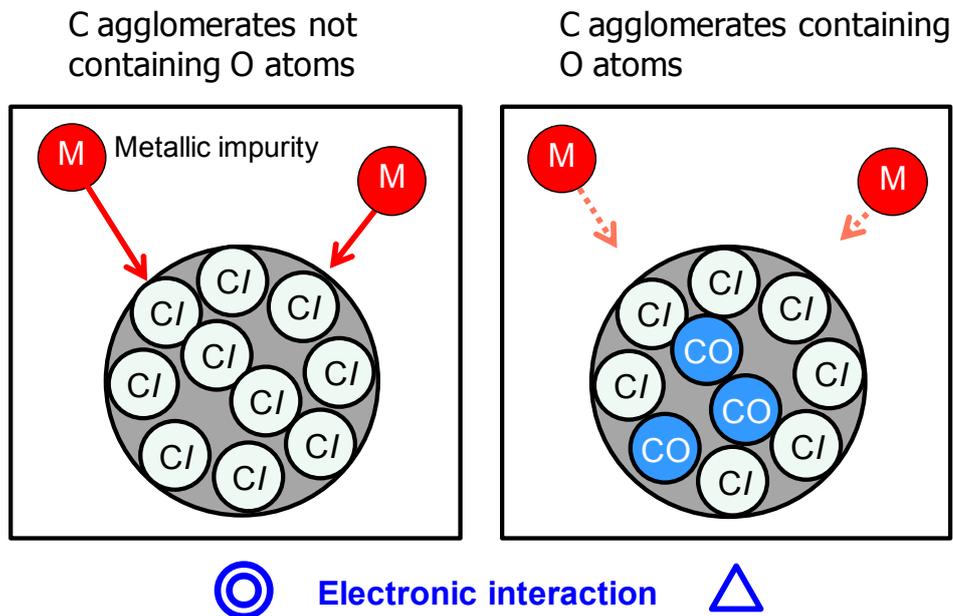


図 5.13 分子イオン注入により形成される C 集合体の重金属不純物のゲッタリング反応のモデル

以上のことから、分子イオン注入領域における Fe のゲッタリングの駆動力は、CI クラスタにより形成された欠陥の電気的な相互作用であると結論する。さらに、この欠陥は、Fe など重金属不純物だけでなく、Si 基板中より拡散する酸素に対しても有効に作用するゲッタリングシンクであることが示唆される。上記の結果から、分子イオン注入により形成される 5 nm サイズの欠陥に含まれる酸素の制御が、CMOS イメージセンサの今後のさらなる暗電流の低減に寄与することが期待できる。

第 4 章で得られた Fe のゲッタリング能力に対する酸素の影響、さらには本章で示した L-APT による欠陥形態の分析結果を基に、分子イオンを注入した Epi-Si における Fe のゲッタリング機構のモデルを考察した。しかしながら、これらのモデルの妥当性を検証するためには、L-APT による Fe のゲッタリング挙動の直接的な観察、またゲッタリングシンクへの重金属不純物の偏析現象を詳細に解析することが必要であると考えられる。

## 5.4 まとめ

第 5 章では、高ドーズ量分子イオン注入による重金属不純物のゲッタリング特性と、形成される欠陥形態の、注入層の酸素濃度の影響について調査し、分子イオン注入 Si ウェーハ製品の重金属不純物のゲッタリング機構に関して検討を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 注入ドーズ量  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量条件における Fe のゲッタリングは、アモルファス層の再結晶化の界面と 5 nm サイズの欠陥の、2 形態の欠陥を介して起こることがわかった。
- (2) アモルファス層の再結晶化の界面にゲッタリングされる Fe 濃度は、高酸素濃度層への注入である CZ-Si と低酸素濃度層への注入である Epi-Si の場合で同じであるのに対し、5 nm サイズの欠陥では、Epi-Si での Fe のゲッタリング量が CZ-Si の約 1.3 倍多かった。注入層の酸素濃度の違いによるゲッタリング能力の違いは、5 nm サイズの欠陥でのゲッタリング能力の差に起因する。
- (3) TCAD シミュレーションおよび L-APT 分析の結果から、分子イオン注入により形成される 5 nm サイズの欠陥は、 $\text{C}_3\text{I}_3$  のような CI クラスターの集合体により形成されていることが示された。
- (4) 分子イオン注入により形成される 5 nm サイズの欠陥は、APT 分析による欠陥の O の分布の違いにより、2 形態に分類できた。CZ-Si では欠陥内部に O を含む欠陥の存在量が多いのに対して、Epi-Si では欠陥内部に O を含まない欠陥が多く存在することがわかった。
- (5) CZ-Si と Epi-Si での欠陥内部の酸素分布の違いは、欠陥を構成する CI クラスターの形成量の差をもたらす可能性が示された。
- (6) 分子イオン注入 Si ウェーハにおける Fe のゲッタリングは、CI クラスターにより形成される 5 nm サイズの欠陥と Fe との電気的な相互作用により起こるモデルを提

案した. 欠陥中に存在する酸素は, 欠陥がもつ電気的な作用を抑制する働きがある  
と考える.

## 第6章 結論

本論文は、CMOS イメージセンサの製造工程で Si ウェーハ中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、高感度 CMOS イメージセンサに使用される 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炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの有用性とその制御機構に関する研究成果をまとめたものである。以下において本研究を総括する。

第2章では、第3章から第5章で行った実験とその結果の考察のために使用した、Si 中の不純物および欠陥を高感度に測定可能な DLTS, SIMS, CL, L-APT の各々の評価技術の原理と測定方法について述べた。特に、DLTS 法について、本研究で使用した n 型エピタキシャル Si ウェーハを測定する際に観測される、信号強度の低下や擬似信号の発生要因の特定と、これらを抑制する測定素子の作製方法について検討を行った。その結果、DLTS の測定素子であるショットキーダイオードの裏面オーミック特性が、DLTS 信号の強度低下と擬似の信号発生の両方に影響する因子であり、測定温度領域である室温から極低温における直列抵抗の値を低減することが、これらの発生抑制に繋がることがわかった。直列抵抗値の低減には、極低温でもオーム性が損なわれない裏面オーミック電極材料の選定が重要となることがわかった。

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 に着目して、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である 200 C での熱処理に対する深いエネルギー準位の安定性について DLTS を用いて研究した。エピタキシャル

Si ウェーハへの Fe の汚染は, 原子吸光分析の際に用いられる不純物の少ない Fe の標準液を用いて行い, Fe 以外の不純物の Si ウェーハ内部への取り込みを抑制した. その結果, Fe を拡散させた n 型エピタキシャル Si ウェーハには,  $E_c - 0.35$  eV,  $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eV の 3 つの深いエネルギー準位が存在することを明らかにした. 室温放置後のみならず, 200 C の熱処理後も安定な Fe の深いエネルギー準位 ( $E_c - 0.35$  eV) の存在を初めて確認した. また,  $E_c - 0.41$  eV,  $E_c - 0.48$  eV の深いエネルギー準位の熱処理後の挙動は, 既報告と非常に良い一致を示した. これらの熱処理に対する安定性の結果から準位を形成する欠陥の構造を考察した. その結果,  $E_c - 0.35$  eV は格子位置に配位した Fe 原子であり,  $E_c - 0.41$  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定した.

第 4 章では, 炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの, 重金属不純物に対するゲッターリング特性を調査した結果を述べた. その結果, 炭化水素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により, デバイス製造を想定した熱処理後においても固溶度を超える Fe, Ni をゲッターリングできることを確認した. さらに, 炭化水素分子イオン注入技術を適用して試作した CMOS イメージセンサのソースフォロワを通して読み出される電圧は, 重金属不純物の濃度および汚染種に依存せずに一定値を示すことを確認した. この結果は, 重金属不純物に起因した暗電流の発生を抑制できたことを示しており, 高感度 CMOS イメージセンサの製造に向けた新規のゲッターリング技術である炭化水素分子イオン注入技術の有用性を示した. 最後に, 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-Si と比較して低酸素濃度層である Epi-Si への炭化水素分子イオン注入が, ゲッターリング能力を向上させることを明らかにした. エピタキシャル成長後に炭化水素分子イオン注入領域に残留している欠陥量が CZ-Si に対して Epi-Si で多いことを明らかにし, この欠陥量の差が Fe のゲッターリング能力の差に寄与していると推定した.

第 5 章では、TCAD シミュレーションと L-APT の分析結果との比較から、CZ-Si と Epi-Si への炭化水素分子イオン注入により形成される、Fe のゲッターリング能力の差に寄与する欠陥の実体を調査した結果を述べた。欠陥の実体を調査するために、 $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズ量で CZ-Si と Epi-Si へ炭化水素分子イオン注入を行った。最初に高ドーズ量条件における重金属不純物のゲッターリング特性を調査した。その結果、Fe のゲッターリングは、アモルファス層の再結晶化の界面と 5 nm サイズの欠陥の 2 形態の欠陥を介して起こり、CZ-Si と Epi-Si への分子イオン注入により観測されるゲッターリング能力の違いは、5 nm サイズの欠陥によるゲッターリング能力の差に起因することを明らかにした。つぎに、TCAD シミュレーションと L-APT 分析の結果から、5 nm サイズの欠陥の実体は、 $\text{C}_3\text{I}_3$  のような CI クラスターの集合体であること、および、CZ-Si で形成される欠陥の多くは、内部に O を含む CI クラスターの集合体であるのに対して、Epi-Si の場合、内部に O を含まない CI クラスターの集合体であることを明らかにした。炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハにおける Fe のゲッターリング機構は、CI クラスター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 O は、欠陥がもつ重金属不純物との相互作用を抑制する働きがあると推定した。

以上の結果を総括すると、(1) n 型エピタキシャル Si ウェーハ中に拡散した Fe が Si の禁制帯中に深いエネルギー準位を形成するために暗電流雑音の発生要因となること、(2) 炭化水素分子イオン注入による近接ゲッターリング技術の適用により、この重金属不純物に起因した暗電流雑音の発生を抑制できることを明らかにしたこと、(3) 炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハのゲッターリング特性は、注入領域の酸素濃度に強く依存することを明らかにし、ゲッターリングは CI クラスターの集合体との電氣的な相互作用により起こる偏析型のモデルで説明できたことが本研究の成果となる。なお、CI クラスターの集合体に含まれる酸素の制御が、重金属不純物のゲッターリング能力を決定する鍵

となる。

最後に、高感度 CMOS イメージセンサ用 Si ウェーハを製造する上での、本論文に係る今後の課題を2つ挙げる。

1. 本研究では、炭化水素分子イオン注入領域に存在する酸素の影響に着目して、ゲッタリングシンクの実体を提案した。しかしながら、炭化水素分子イオン注入領域には水素も同時に捕獲されている[44-47]ため、ゲッタリングには水素と重金属不純物の相互作用も関与していると考えられる。現段階において、環境起因により混入した水素との区別ができず、L-APT 分析では水素の分布データは得られない。したがって、今後の炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハの製品設計のためには、例えば水素の注入ドーズ量に対する重金属不純物のゲッタリング能力の関係を調査するなど、水素の寄与も含めた解析が必要である。
2. CMOS イメージセンサにおける暗電流雑音の発生は、重金属不純物以外に素子分離領域などに発生している界面準位欠陥も要因となる。炭化水素分子イオン注入 Si ウェーハは、注入領域からの水素の拡散による界面準位欠陥の不活性化が期待されている[175]が、その効果の確認までは至っていない。この効果の確認も今後の課題である。

本論文の成果が、今後の高感度 CMOS イメージセンサ開発の更なる発展の一助となることを祈願する。

## 参考文献

- [1] M. A. Schuster and G. Strull, IEEE Trans. Electron Devices **13**, 906 (1966).
- [2] W. S. Boyle and G. E. Smith, Bell Syst. Tech. J. **49**, 587 (1970).
- [3] <http://www.nobelprize.org/>
- [4] R. H. Walden, R. H. krambech, R. J. Strain, J. Mckenna, N. L. Schryer, and G. E. Smith, Bell Syst. Tech. J., **51**, 1635 (1972).
- [5] Y. Ishihara, E. Oda, H. Tanigawa, N. Teranishi, E. Takeuchi, I. Akiyama, K. Arai, M. Nishimura, and T. Kamata, IEEE, ISSCC Digest of Technical Papers, 168 (1982).
- [6] G. P. Weckler, IEEE, J, Solid-State Circuits **SC-2**, 65 (1967).
- [7] E. R. Fossum, Proc. SPIE, **1900**, 2 (1993).
- [8] M. H. White, D. R. Lampe, F. C. Blaha, and I. A. Mack, IEEE, J, Solid-State Circuits **SC-9**, 1 (1974).
- [9] 寺西信一, 河野明啓, 織田英嗣, 新井浩一, 石原保雄, テレビジョン学会 **45** (1981).
- [10] 黒田隆男, 映像情報メディア学会 **68**, 216 (2014).
- [11] 相澤清晴, 浜本隆之 : CMOS イメージセンサ (コロナ社, 2012)
- [12] 三村秀典, 原和彦, 川人祥二, 青木徹, 廣本宣久 : ナノビジョンサイエンス (コロナ社, 2009)
- [13] A. Asenov, R. Balasubramaniam, A. R. Brown, and J. H. Davies, IEEE Trans. Electron Devices **50** (2003) 839.
- [14] 志礼拓磨, 徐成昊, 伊藤真也, 川人祥二, テレビジョン学会 **32**, 37 (2008).
- [15] S. Kawahito and N. Kawai, in Proc. international Image Sensors Workshop, 226 (2007).
- [16] 高橋秀和, 映像情報メディア学会誌 **62**, 303 (2008).
- [17] H. I. Kwon, I. M. Kang, B.-G. Park, J. D. Lee, and S. S. Park, IEEE Trans. Electron

Devices **51**, 178 (2004).

- [18] G. Vincent, A. Chantre, and D. Bois, *J. Appl. Phys.* **50**, 5484 (1979).
- [19] W. C. McColgin, J. P. Lavine, and C. V. Stancampiano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **442**, 187 (1997).
- [20] N. Krause, H. Soltau, D. Hauff, J. Kemmer, D. Stötter, L. Strüder, and J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **439**, 228 (2000).
- [21] N. V. Loukianova, H. O. Folkerts, J. P. V. Maas, D. W. E. Verbugt, A. J. Mierop, W. Hoekstra, E. Roks, and A. J. P. Theuwissen, *IEEE Trans. Electron Devices* **50**, 77 (2003).
- [22] F. Domengie, J. L. Refolion, and D. Bauza, *J. Electron. Mater.* **39**, 625 (2010).
- [23] F. Russo, G. Moccia, G. Nardone, R. Alfonsetti, G. Polsinelli, A. D'Angelo, A. Patacchiola, M. Liverani, P. Pianezza, T. Lippa, M. Carlini, M.L. Polignano, I. Mica, E. Cazzini, M. Ceresoli, and D. Codegoni, *Solid-State Electron.* **91**, 91 (2014).
- [24] 須川成利, 大竹浩, 池辺将之, 佐藤俊明, 小林昌弘, 黒田理人, 浜本隆之, 小室孝, 徳田崇, 山下誉行, 綱井史郎, 廣瀬裕, 赤井大輔, 山本洋夫, *映像情報メディア学会* **70**, 622 (2016).
- [25] M. L. Reed and J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.* **63**, 5776 (1988).
- [26] D. Benoit, J. Regolini, and P. Morin, *Microelectronic Engineering* **84**, 2169 (2007).
- [27] J-P Carrère, S. Place, J-P Oddou, D. Beuoit, and F. Roy, *IEEE Reliability Physics Symp. Proc.* 3C.1.1 (2014).
- [28] G. A. Rozgonyi, P. M. Petroff and M. H. Read, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1725 (1975).
- [29] 越智成之 : *イメージセンサの技術と実用化戦略* (東京電機大学出版局, 2013)
- [30] T. Y. Tan, E. E. Garner and W. K. Tice, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 175 (1977).
- [31] M. Hourai, K. Murakami, T. Shigematsu, N. Fujino, and T. Shiraiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 2413 (1989).
- [32] D. Gilles, E. R. Weber, and S. Hahn, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 196 (1990).

- [33] M. Aoki, A. Hara, and A. Ohsawa, *J. Appl. Phys.* **72**, 895 (1992).
- [34] H. Hiesimair, A. A. Istratov, S. A. McHugo, C. Flink, and E. R. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 4259 (1998).
- [35] K. Sueoka, S. Sadamitsu, Y. Koike, T. Kihara, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3074 (2000).
- [36] R. J. Falster, R. G. Fisher, and F. Ferreo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 809 (1991).
- [37] 株式会社 SUMCO: 固体撮像素子用半導体基板およびその製造方法, 特許 4650493, 2010-12-24.
- [38] 中居克彦: 最新シリコンデバイスと結晶技術, 清水博文 (編集) (REALIZE, 2005)
- [39] ソニー株式会社: 半導体基板、固体撮像素子及びこれらの製造方法, 特開平 06-338507.
- [40] ソニー株式会社: 固体撮像素子の製造方法、及び半導体基板の製造方法, 特許 4613886, 2010-10-29.
- [41] 信越半導体株式会社: エピタキシャルウェーハの製造方法およびエピタキシャルウェーハ, 特開 2008-294245.
- [42] T. Kuroi, Y. Kawasaki, S. Komori, K. Fukumoto, M. Inuishi, K. Tsukamoto, H. Shinyashiki, and T. Shingyoji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 303 (1993).
- [43] W. Skorupa, R. Kögler, K. Schmalz, P. Gaworzewski, G. Morgenstern, and H. Syhre, *Nucl. Inst. and methods, Phys. Rev. B* **74**, 70 (1993).
- [44] 栗田一成, *応用物理* **84**, 628 (2015).
- [45] 栗田一成, 門野武, 奥山亮輔, 廣瀬諒, 梶田亜由美, 奥田秀彦, 古賀祥泰, *表面科学* **37**, 104 (2016).
- [46] K. Kurita, T. Kadono, R. Okuyama, R. Hirose, A. Onaka-Masada, Y. Koga, and H. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 049201 (2017).
- [47] K. Kurita, T. Kadono, R. Okuyama, S. Shigematsu, R. Hirose, A. Onaka-Masada, Y. Koga, and H. Okuda, *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1700216 (2017).

- [48] 山田公：クラスターイオンビーム基礎と応用（日刊工業新聞社，2006）
- [49] 山田公，松尾二郎，応用物理 **66**, 559 (1997).
- [50] 松尾二郎，瀬木利夫，青木学聡，表面科学 **31**, 564 (2010).
- [51] L. C. Kimerling, J. L. Benton, and J. J. Rubin, *Inst. Phys. Conf. Ser. A* **59**, 217 (1981).
- [52] E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **30**, 1 (1983).
- [53] K. Graff: *Metal Impurities in Silicon-Devices Fabrication* (Springer, Heidelberg, 1994).
- [54] A. A. Istratov, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **66**, 123 (1998).
- [55] H. Wong, N. W. Cheung, P. K. Chu, J. Liu, and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1023 (1988).
- [56] R. A. Brown, O. Kononchuk, G. A. Rozgonyi, S. Koveshnikov, A. P. Knights, P. J. Simpson, and F. González, *J. Appl. Phys.* **84**, 2459 (1998).
- [57] A. Broniatowski, *J. Appl. Phys.* **54**, 2907 (1998).
- [58] I. Thurzo and F. Dubecký, *Phys. Status Solidi A*, **89**, 693 (1985).
- [59] E. Simoen and C. Claeys, G. Huylebroeck, and P. Clauws, *Solid State Phenom.* **19-20**, 493 (1991).
- [60] K. Dmowski, *J. Appl. Phys.* **74**, 3936 (1998).
- [61] J. Lauwaert, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, and H. Vrielinck, *J. Appl. Phys.* **109**, 063721 (2011).
- [62] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [63] D. K. Schroder: *Semiconductor material and device characterization* (John Wiley & Sons, 1990).
- [64] 生駒俊明，長谷川文夫：半導体材料の欠陥評価技術（サイエンスフォーラム，1985）
- [65] Deep Level Transient Spectroscopy User's Manual, Vol. 1, Semilab Ltd., Budapest, Hungary.

- [66] G. L. Miller, J. V. Ramirez, and D. A. H. Robinson, *J. Appl. Phys.* **46**, 2638 (2008).
- [67] 宇佐美晶, 徳田豊 : 半導体デバイス工程評価技術, (REALIZE, 1990)
- [68] S. Kuge and H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2659 (1991).
- [69] A. C. Wang and C. T. Sah, *J. Appl. Phys.* **56**, 1021 (1984).
- [70] 日本表面科学会編 : 二次イオン質量分析法 (丸善, 1999)
- [71] 片岡祐治, *応用物理* **79**, 321 (2010).
- [72] 松尾二郎, *応用物理* **79**, 326 (2010).
- [73] 工藤正博, *zairyo-to-kankyo* **42**, 312 (1993).
- [74] 大見忠弘, 新田雄久 : シリコンの科学 (REALIZE, 1996)
- [75] S. V. Koveshnikov and G. A. Rozgonyi, *J. Appl. Phys.* **84**, 3078 (1998).
- [76] R. Kögler, A. Peeva, W. Anwand, P. Werner, A. B. Danilin, and W. Skorupa, *Solid State Phenom.* **69-70**, 235 (1999).
- [77] D. Danilov, O. Vyvenko, N. Sobolev, and A. Loshachenko, *Phys. Status Solidi C*, **14**, 1700114 (2017).
- [78] 杉江隆一, *表面科学* **37**, 122 (2016).
- [79] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K. H. Küsgers, and H. Alexander, *Appl. Phys. A* **36**, 1 (1985).
- [80] E. Ö. Sveinbjörnsson and J. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2686 (1996).
- [81] C. G. Kirkpatrick, J. R. Noonan, and B. G. Streetman, *Radiation Effects* **30**, 97 (1976).
- [82] G. Davies, *Physics Reports* **176**, 83 (1989).
- [83] M. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1347 (1998).
- [84] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz, and A. Menand, *Science* **286**, 2317 (1999).
- [85] M. K. Miller, B. D. Wirth, and G. R. Odette, *Mater. Sci. Eng. A* **353**, 133 (2003).
- [86] A. Etienne, B. Radiguet, P. Pareige, J.-P. Massoud, and C. Pokor, *J. Nucl. Mater.* **382**, 64

(2008).

- [87] T. Toyama, Y. Nozawa, W. V. Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. A. Mazouzi, and S. V. Dyck, *J. Nucl. Mater.* **418**, 62 (2011).
- [88] M. K. Miller and R. G. Forbes, *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe* (Springer, 2014).
- [89] 宝野和博, 応用物理 **79**, 317 (2010).
- [90] K. Thompson, P. L. Flaitz, P. Ronsheim, D. J. Larson, and T. F. Kelly, *Science* **317**, 1370 (2007).
- [91] S. Duguay, T. Philippe, F. Cristiano, and D. Blavette, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 242104 (2010).
- [92] K. Hoummada, D. Mangelinck, B. Gault, and M. Cabié, *Scr. Mater.* **64**, 378 (2011).
- [93] A. Cerezo and G. D. W. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 154103 (2006).
- [94] A. Vella, B. Mazumder, G. Da. Costa, and B. Deconihout, *J. Appl. Phys.* **110**, 044521 (2011).
- [95] 大久保忠勝, Y. Chen, 小塚雅也, 宝野和博, まてりあ **50**, 397 (2011).
- [96] M. Morita, M. Karasawa, T. Asaka, and M. Owari, *J. Surf. Anal.* **20**, 177 (2014).
- [97] 溝渕孝一, 足立理, 山下友和, 岡村誠一郎, 押久保弘道, 赤羽奈々, 須川成利, 映像情報メディア学会誌 **62**, 368 (2008).
- [98] M. Miyazaki, S. Miyazaki, T. Kitamura, T. Aoki, Y. Nakashima, M. Hourai, and T. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 409 (1995).
- [99] J. Wong-Leung, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, D. C. Jacobson, M. Poate, and J. S. Williams, *J. Appl. Phys.* **83**, 580 (1998).
- [100] K. Graff and H. Pieper, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 669 (1981).
- [101] K. Graff and H. Pieper, in *Semiconductor Silicon 1981*, ed. H. R. Huff, J. Kriegler, and Y. Takeishi (Electrochem. Society, Pennington, NJ, 1981) p. 331.

- [102] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Physica B* **116**, 297 (1983).
- [103] S. D. Brotherton, P. Bradley, and A. Gill, *J. Appl. Phys.* **57**, 1941 (1985).
- [104] E. R. Weber, *MRS Proc.* **36**, 3 (1985).
- [105] K. Graff, in *Semiconductor Silicon 1986*, ed. H. R. Huff, T. Abe, and B. Kolbesen (Electrochem. Society, Pennington, NJ, 1986) p. 751.
- [106] A. A. Istratov, H. Hieslmair, and E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **69**, 13 (1999).
- [107] A. A. Istratov, H. Hieslmair, and E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **70**, 489 (2000).
- [108] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, *J. Appl. Phys.* **73**, 2803 (1993).
- [109] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, *Phys. Rev. B* **49**, 16983 (1994).
- [110] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, *Mater. Sci. Forum* **196-201**, 1351 (1995).
- [111] G. Zoth and W. Bergholz, *J. Appl. Phys.* **67**, 6764 (1990).
- [112] C. Schmidt, *Appl. Phys.* **17**, 137 (1978).
- [113] H. Lefèvre and M. Schulz, *Appl. Phys.* **18**, 35 (1979).
- [114] G. A. Adegboyega, A. Poggi and E. Susi, *Phys. Status Solidi A* **118**, 491 (1990).
- [115] K. Nakashima and M. Chijiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 234 (1986).
- [116] K. Kakishita, K. Kawakami, S. Suzuki, E. Ohta, and M. Sakata, *J. Appl. Phys.* **65**, 3923 (1989).
- [117] H. Kitagawa, L. C. Kimerling, and S. Tanaka, *J. Electron. Mater.* **21**, 863 (1992).
- [118] H. Kitagawa, S. Tanaka, and B. Ni, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1645 (1993).
- [119] S. Tanaka and H. Kitagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L721 (1995).
- [120] S. Tanaka and H. Kitagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4656 (1998).
- [121] S.K. Estreicher, M. Sanati, and N. Gonzalez Szwacki, *Phys. Rev. B* **77**, 125214-1 (2008).
- [122] K. Sueoka, K. Kamimura, and S. Shiba, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, 3 (2009).
- [123] R. Falster, *Proc. Forum on the Science and Technology of Silicon Materials*, 2001, p. 241.

- [124] J. J. van Kooten, E. G. Sieverts and C. A. J. Ammerlaan, *Solid state commun.* **64**, 1489 (1987).
- [125] H. Wong, N. W. Cheung, and P. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 889 (1988).
- [126] O. Kononchuk, R. A. Brown, Z. Radzimski, G. A. Rozgonyi, and F. Gonzalez, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4203 (1996).
- [127] L. Baldi, G. F. Cerofolini, G. Ferla, and G. Frigerio, *Phys. Status Solidi* **48**, 523 (1978).
- [128] J. S. Kang and D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.* **65**, 2974 (1989).
- [129] D. Gilles, W. Schröter, and W. Bergholz, *Phys. Rev.* **B41**, 5770 (1990).
- [130] M. Aoki, T. Itakura, and N. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2709 (1995).
- [131] J. L. Benton, P. A. Stolk, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, J. Y. Cheng, N. T. Ha, T. E. Haynes, and S. M. Myers, *J. Appl. Phys.* **80**, 3275 (1996).
- [132] S. A. McHugo, R. J. McDonald, A. R. Smith, D. L. Hurley, and E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1424 (1998).
- [133] S. Tobe, Y. Hayamizu, and Y. Kitagawara, *J. Appl. Phys.* **84**, 1279 (1998).
- [134] 山口 直, 独立行政法人 日本学術振興会 結晶加工と評価技術第 145 委員会 第 153 回研究会資料, 20 (2017).
- [135] M. Tamura, T. Ando, and K. Ohyu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **59-60**, 572 (1991).
- [136] J. W. Corbett, J. Karins, and T. Y. Tan, *Nucl. Instrum. Methods* **182-183**, 457 (1981).
- [137] M. Tamura and T. Suzuki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **39**, 318 (1989).
- [138] P. K. Giri, *Physica B* **340-342**, 734 (2003).
- [139] P. K. Giri, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 638 (2005).
- [140] K. P. O'Donnell, K. M. Lee, and G. D. Watkins, *Physica B + C*, **116**, 258 (1983).
- [141] J. M. Trombetta and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1103 (1987).

- [142] R. Pinacho, P. Castrillo, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J. Barbolla, H. J. Gossmann, G. H. Gilmer, and J. L. Benton, *J. Appl. Phys.* **92**, 1582 (2002).
- [143] S. Shirasawa, K. Sueoka, T. Yamaguchi, and K. Maekawa, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4**, P351 (2015).
- [144] S. Shirasawa, K. Sueoka, T. Yamaguchi, and K. Maekawa, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **44**, 13 (2016).
- [145] R. Okuyama, A. Masada, S. Shigematsu, T. Kadono, R. Hirose, Y. Koga, H. Okuda, and K. Kurita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 011301 (2018).
- [146] R. Krause-Rehberg, F. Börner, F. Redmann, J. Gebauer, R. Kögler, R. Klemann, W. Skorupa, W. Egger, and G. Kögel, *W. Triftshäuser, Physica B* **308-310**, 442 (2001).
- [147] B. Mohadjeri, J. S. Williams, and J. Wong-Leung, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1889 (1995).
- [148] J. Wong-Leung, C. E. Ascheron, m. Petravic, R. G. Elliman, and J. S. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1231 (1995)
- [149] S. M. Myers and D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **79**, 1337 (1996).
- [150] I. H. Kim, J. S. Park, T. H. Shim, and J. G. Park, *IEEE Trans. Electron Devices* **64**, 2345 (2017).
- [151] Synopsys Sentaurus Process User's Manual, Release, J.-2014.09, Synopsys Inc., Zurich, Switzerland, 2014.
- [152] M. Prasad and T. Shino, *Phys. Rev. B* **68**, 045206 (2003).
- [153] IST Project 027152 ATOMICS, Public final report (2009).
- [154] R. Okuyama, S. Shigematsu, R. Hirose, A. Masada, T. Kadono, Y. Koga, H. Okuda, and K. Kurita, *Phys. Status Solidi C* **14**, 1700036 (2017).
- [155] D. J. Chadi and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **38**, 1523 (1988).
- [156] J. L. Hastings, S. K. Estreicher, and P. A. Fedders, *Phys. Rev. B* **56**, 10215 (1997).

- [157] J. Narayan, *J. Appl. Phys.* **53**, 8607 (1982).
- [158] T. Sands, J. Washburn, R. Gronsky, W. Maszara, D. K. Sadana, and G. A. Rozgonyi, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 982 (1984).
- [159] C. W. Nieh, and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **62**, 4421 (1987).
- [160] W. J. Taylor, T. Y. Tan, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3336 (1993).
- [161] R. F. Scholz, P. Werner, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 392 (1999).
- [162] S. Chevacharoenkul, J. R. Ilzhoefer, D. Feijóo, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1434 (1991).
- [163] B. Shen, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng, T. Sekiguchi, and K. Sumino, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 214 (1996).
- [164] W. T. Stacy, M. C. Arst, K. N. Ritz, J. G. de Groot and M. H. Norcott, defects in Silicon, edited by W. M. Bullis and L. C. Kimberling, 423 (1983).
- [165] D. E. Hill, defects in Silicon, edited by W. M. Bullis and L. C. Kimberling, 433 (1983).
- [166] K. E. Yoon, R. D. Noebe, O. C. Hellman, D. N. Seidman, *Surf. Interface Anal.* **36**, 594 (2004).
- [167] S. Isomae, T. Ishiba, T. Ando, and M. Tamura, *J. Appl. Phys.* **74**, 3815 (1993).
- [168] F. Shimura and R. S. Hockett, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 794 (1985).
- [169] Q. Sun, K. H. Yao, J. Lagowski, and C. Gatos, *J. Appl. Phys.* **67**, 4313 (1990).
- [170] F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **59**, 3251 (1986).
- [171] A. R. Bean and R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1211 (1971).
- [172] R. A. Shepherd and W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **82**, 4788 (1985).
- [173] Y. Jin and S. T. Dunham, *ECS Trans.*, **64**, 211 (2014).
- [174] J. W. Medernach, T. A. Hill, S. M. Myers, and T. J. Headley, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 725 (1996).
- [175] R. Okuyama, A. Masada, T. Kadono, R. Hirose, Y. Koga, H. Okuda, and K. Kurita, *Jpn. J.*

Appl. Phys. **56**, 025601 (2017).

## 研究業績

### ●原著論文

- [1] **Ayumi Onaka-Masada**, Takeshi Kadono, Noritomo Mitsugi, Kazunari Kurita, “Low-temperature annealing behavior of iron-related deep levels in n-type silicon wafers”, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 021301 (2016), 4 pages.
- [2] Kazunari Kurita, Takeshi Kadono, Ryosuke Okuyama, Ryo Hirose, **Ayumi Onaka-Masada**, Yoshihiro Koga, and Hidehiko Okuda, “Proximity gettering of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> carbon cluster ion-implanted silicon wafers for CMOS image sensors: Gettering effects of transition metal, oxygen, and hydrogen impurities”, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 121301 (2016), 7 pages.
- [3] Ryosuke Okuyama, **Ayumi Masada**, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Trapping and diffusion behavior of hydrogen in carbon-cluster ion-implantation projected range in Czochralski silicon wafers”, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 025601 (2017), 6 pages.
- [4] Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Ryo Hirose, **Ayumi Masada**, Takeshi Kadono, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Trapping and diffusion behavior of hydrogen simulated with TCAD in projection range of carbon-cluster implanted silicon epitaxial wafers for CMOS image sensors”, Phys. Status Solidi C **14**, 1700036 (2017), 5 pages.
- [5] Kazunari Kurita, Takeshi Kadono, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Ryo Hirose, **Ayumi Onaka-Masada**, Yoshihiro Koga, and Hidehiko Okuda, “Proximity gettering technology for advanced CMOS image sensors using carbon cluster ion-implantation technique”, Phys. Status Solidi A **214**, 1700216 (2017), 10 pages.
- [6] Ryosuke Okuyama, **Ayumi Masada**, Satoshi Shigematsu, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Defect engineering on dose and size in carbon cluster implanted silicon wafers”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 011301 (2018), 6 pages.

- [7] **Ayumi Onaka-Masada**, Toshiro Nakai, Ryosuke Okuyama, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Kazunari Kurita, and Koji Sueoka, “Effect of low-oxygen-concentration layer on iron gettering capability of carbon-cluster ion-implanted Si wafer for CMOS image sensors”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 021304 (2018), 6 pages.
- [8] Yoshihiro Koga, Takeshi Kadono, Satoshi Shigematsu, Ryo Hirose, **Ayumi Onaka-Masada**, Ryosuke Okuyama, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Room-temperature bonding of epitaxial layer to carbon-cluster-ion-implanted silicon wafers for CMOS image sensors”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 061302 (2018), 9 pages.
- [9] Ryosuke Okuyama, **Ayumi Onaka-Masada**, Satoshi Shigematsu, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Diffusion kinetic of hydrogen in CH<sub>3</sub>O-molecular-ion-implanted silicon wafer for CMOS image sensors”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 081302 (2018), 8 pages.
- [10] Ryo Hirose, Takeshi Kadono, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, **Ayumi Onaka-Masada**, Hidehiko Okuda, Yoshihiro Koga, and Kazunari Kurita, “Proximity gettering of silicon wafers using CH<sub>3</sub>O multi-element molecular-ion-implantation technique”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 096503 (2018), 7 pages.
- [11] **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, “Gettering mechanism in hydrocarbon-molecular-ion-implanted epitaxial silicon wafers revealed by three-dimensional atom imaging”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 091302 (2018), 7 pages.
- [12] **Ayumi Onaka-Masada**, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Koji Sueoka, and Kazunari Kurita, “Gettering Sinks for Metallic Impurities Formed by Carbon-cluster Ion Implantation in Epitaxial Silicon Wafers for CMOS Image Sensor”, IEEE J. Electron Devices Society, **6**, 1205, (2018), 7 pages.

- [13] Kazunari Kurita, Yoshihiro Koga, Ryouyusuke Okuyama, Takeshi Kadono, Satoshi Shigematsu, **Ayumi Onaka-Masada**, Ryo Hirose, and Hidehiko Okuda, “Proximity Gettering Design of Hydrocarbon Molecular Ion Implanted Silicon Wafers Using Direct Bonding Technique for Advanced CMOS Image Sensors: A Review”, ECS Trans. **86**, 77 (2018), 17 pages.

●国際会議論文

- [1] Kazunari Kurita, Takeshi Kadono, Ryouyusuke Okuyama, Ryo Hirose, **Ayumi Onaka-Masada**, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, and Yoshihiro Koga, “Proximity Gettering Technology for CMOS Image Sensors Using a Carbon Cluster Ion Implantation”, in proc. JSPS Si Symposium (Kona, Hawaii, USA), 19 (2016), 4 pages.
- [2] **Ayumi Onaka-Masada**, Takeshi Kadono, Noritomo Mitsugi, and Kazunari Kurita, “Low-temperature Annealing Behavior of Iron-related Deep Levels in n-type Silicon Wafers”, in proc. JSPS Si Symposium (Kona, Hawaii, USA), 103 (2016), 4 pages.
- [3] Kazunari Kurita, Takeshi Kadono, Ryouyusuke Okuyama, **Ayumi Masada**, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, and Hidehiko Okuda, “Proximity Gettering Technology for Advanced CMOS Image Sensors Using Carbon Cluster Ion Implantation Techniques”, in proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (Toyama, Japan), 105 (2017), 2 pages.
- [4] Takeshi Kadono, Ryouyusuke Okuyama, **Ayumi Masada**, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Impact of Hydrogen Annealing Behavior of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> Carbon Cluster Ion Implanted Projection Range using Microwave heat treatment”, in proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (Toyama, Japan), 61 (2017), 2 pages.
- [5] **Ayumi Onaka-Masada**, Ryouyusuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Koji Sueoka, and Kazunari Kurita, “Gettering Mechanism in carbon-cluster-ion-implanted epitaxial silicon wafers using atom

- probe tomography”, in proc. IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (Toyama, Japan), 166 (2018), 3 pages.
- [6] Ryosuke Okuyama, **Ayumi Onaka-Masada**, Koji Kobayashi, Satoshi Shigematsu, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Diffusion behavior of hydrogen in molecular ion implanted silicon epitaxial wafers for advanced CMOS image sensor”, in proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018 (Okayama, Japan), 187 (2018), 14 pages.
- [7] Ryo Hirose, Ryosuke Okuyama, Takeshi Kadono, **Ayumi Masada**, Koji Kobayashi, Satoshi Shigematsu, Yoshihiro Koga, and Kazunari Kurita, “Development of CH<sub>3</sub>O molecular ion implanted silicon epitaxial wafer for CMOS image sensor”, in proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018 (Okayama, Japan), 236 (2018), 6 pages.
- [8] Koji Kobayashi, Ryosuke Okuyama, Takeshi Kadono, **Ayumi Onaka-Masada**, Ryo Hirose, Satoshi Shigematsu, Akihiro Suzuki, Yoshihiro Koga, and Kazunari Kurita, “High-dose hydrocarbon-molecular-ion-implanted epitaxial silicon wafer using flash lamp annealing”, in proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018 (Okayama, Japan), 242 (2018), 6 pages.
- [9] Satoshi Shigematsu, Ryosuke Okuyama, Koji Kobayashi, Akihiro Suzuki, Ryo Hirose, **Ayumi Onaka-Masada**, Takeshi Kadono, Yoshihiro Koga, Hidehiko Okuda, and Kazunari Kurita, “Segregation behavior of impurities around CH<sub>3</sub>O molecular ion implantation-related defects”, in proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018 (Okayama, Japan), 342 (2018), 5 pages.
- [10] **Ayumi Onaka-Masada**, Ryosuke Okuyama, Satoshi Shigematsu, Hidehiko Okuda, Takeshi Kadono, Ryo Hirose, Yoshihiro Koga, Koji Sueoka, and Kazunari Kurita, “Impurity gettering mechanism in hydrocarbon-molecular-ion implanted epitaxial silicon wafers for CMOS image sensor”, in proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018 (Okayama, Japan), 347 (2018), 5 pages.

## ●解説論文

- [1] 栗田一成, 門野武, 奥山亮輔, 廣瀬諒, 梶田亜由美, 奥田秀彦, 古賀祥泰, “ク  
ラスタールイオン注入による CMOS センサのゲッタリング技術”, 表面科学 37,  
104 (2016), 6 pages.

## ●受賞歴

公益社団法人 日本表面科学会 平成 29 年度 技術賞 受賞

第 8 回 シリコン材料の科学と技術フォーラム 2018 Young Researcher Poster Award  
受賞

## 謝辞

本研究にあたり，また本論文をまとめるにあたり，常に懇切なご指導とご鞭撻を賜りました岡山県立大学情報工学部 末岡浩治 教授に心より感謝申し上げます。

また，本論文をまとめるにあたり，有益なるご助言とご指導を賜りました岡山県立大学情報工学部 伊藤信之 教授，有本和民 教授，福田忠生 准教授に心より感謝申し上げます。

本研究は，筆者が在職する株式会社 SUMCO 評価・基盤技術部において行われたものです。本研究の遂行にあたり，終始懇切なるご指導および激励を賜り，また研究の機会を与えていただいた株式会社 SUMCO 代表取締役 社長兼 COO 降屋 久 博士，執行役員 技術本部副本部長 池田直紀 氏，さらに上司として直接終始懇切なるご指導と多大なるご支援を賜りました評価・基盤技術部 担当部長 栗田一成 博士に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり，ご指導およびご配慮を賜りました株式会社 SUMCO 評価・基盤技術部 担当部長 山本一弘 氏，企画開発課 担当課長 三次伯知 氏に心より感謝申し上げます。また，同評価・基盤技術部 評価試験課 課長補佐 仲井敏郎 氏には，実験，測定などの様々な実務遂行に加え，公私ともに大変お世話になり，心より感謝申し上げます。

さらに，研究活動を共にし，終始有益な議論と協力をいただいた株式会社 SUMCO 評価・基盤技術部 製品基盤技術課 担当課長 古賀祥泰 氏，課長補佐 奥田秀彦 氏（現同社ウェーハ技術部），課長補佐 奥山亮輔 氏，課長補佐 門野 武 氏，廣瀬 諒 氏，重松理史 氏，小林弘治 氏，鈴木陽洋 博士に心より感謝申し上げます。

最後に，大学院に在籍することへの理解と常に暖かく見守り応援してくれた両家の両親と夫 拓真に心より感謝いたします。