

氏名	永倉大樹
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第148号
学位授与の日付	令和4年3月24日
学位論文の題目	CMOS イメージセンサ内部の金属不純物の挙動に関する理論的研究
学位審査委員会	主査 末岡 浩治 副査 伊藤 信之 副査 福田 忠生

## 学位論文内容の要旨

半導体は“産業のコメ”と呼ばれており、身の周りにあふれている。身近な家電製品やスマートフォンから、工業用機械に至るまで半導体製品は幅広く使用されており、我々の生活には欠かせないものとなっている。半導体製品はその機能から、ロジック、メモリー、パワー、撮像素子などに分類されており、その市場は年々拡大している。

半導体製品の1つである Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) イメージセンサは撮像素子に分類され、他の半導体製品と同様にその市場を拡大している。CMOS イメージセンサの発売当初はデジタルスチルカメラ等の、いわゆる Audio Visual (AV) 向けが主流であったが、スマートフォンの高性能化に伴い、その市場は縮小している。一方で、スマートフォンはインカメラの導入や、メインカメラの多眼化によって市場を拡大している。また、自動車への搭載や、工場自動化への参入も進んでいる。このように、CMOS イメージセンサは今後も拡大が望める市場である。

さて、CMOS イメージセンサは金属汚染に対して極めて敏感なデバイスである。CMOS イメージセンサに混入した金属不純物は、深いエネルギー準位を形成する。この深い準位を介して、価電子は禁制帯を超えて伝導帯へ励起される。この伝導電子は暗時においても電気信号に変換され、白傷もしくは暗電流という欠陥として顕在化し、CMOS イメージセンサの画質を低下させる。そのため、金属不純物をデバイス領域から取り除くゲッタリングは、CMOS イメージセンサの画質向上のために必要不可欠な技術となっている。

金属不純物のゲッタリング効率をさらに向上させる目的で先行研究が精力的に行われてきたが、現在、次の3つの主要課題(i)、(ii)、(iii)が残されている。(i) CMOS イメージセンサのデバイス領域内において、金属原子が安定に存在する領域に関する知見がない。(ii) Si ウェーハ表面近傍における金属原子について、安定性の面方位依存性に関する知見がない。(iii) 酸素析出物の界面は金属原子のゲッタリングサイトとなるが、そ

のメカニズムが解明されていない。

以上の技術背景を踏まえ、本研究では、(1)デバイス領域における金属原子の安定性、(2)Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性、(3)酸素析出物の界面構造と界面近傍における金属原子の安定性の3つのテーマを取り上げ、第一原理計算を用いて CMOS イメージセンサの画質を向上させるための理論的研究を行った。各章の内容について、以下に説明する。

第2章では、本研究で使用した密度汎関数法に基づく第一原理計算法について概説している。また、計算パラメータの設定について詳細な予備計算を行うことで、高精度かつ高効率な計算を実現するための技術を述べている。さらに、第3章以降で使用する計算条件を説明している。

第3章では、デバイス領域における金属原子の安定性について研究した結果を述べている。とくに CMOS イメージセンサにおいて p 型と n 型のドーパントが混在する領域に着目し、ドーパントが複数種存在する時の安定配置、ドーパント複合体近傍における金属不純物の結合エネルギー、およびドーパント複合体近傍における金属不純物の拡散障壁に関する第一原理計算を行っている。

この混在領域において、B と P または B と As はそれぞれ複合体を形成することを示している。また、ドーパントが複合体を形成した時、金属との結合エネルギーは B 単体と金属の結合エネルギーに及ばないことを見出している。さらに、ドーパント複合体近傍における金属不純物の拡散障壁は、B 単体近傍におけるそれより低いことから、この混在領域は、p 型ドーパントのみが存在する領域よりも金属不純物を容易に取り除くことが可能と結論している。

最後に、これらの結果から、CMOS イメージセンサの画質を向上させるための、デバイス設計に関する方法を2つ提案している。

第4章では、Si ウェーハ表面近傍における金属不純物の安定性について研究した結果を述べている。とくに最近の CMOS イメージセンサが複雑な表面構造を有することに着目し、様々な面方位を持つ Si ウェーハの表面近傍における金属不純物の形成エネルギー、および Si 表面に形成された酸化膜が金属不純物に与える影響について、第一原理計算を行っている。

金属不純物は Si (110)表面 > Si (111)表面 > Si (100)表面の順に安定となることから、Si (110)表面や Si (111)表面を含む複雑な構造で形成される最近の CMOS イメージセンサでは、金属原子のゲッターリングがより困難になる課題を提起している。また、金属不純物は Si 表面に形成された酸化膜中で不安定となることから、金属原子は表面が酸化された Si ウェーハの内部へ取り込まれないことを指摘している。

最後に、これらの結果から、CMOS イメージセンサの画質を向上させるための、製造プロセスに関する方法を3つ提案している。

第5章では、酸素析出物の界面構造および界面近傍における金属不純物の安定性につ

いて研究した結果を述べている。析出物の界面における金属不純物のゲッタリングに着目し、析出物の界面近傍における酸素(O)原子の結合エネルギー、析出物近傍における原子空孔(V)の形成エネルギー、析出物の界面と金属不純物との結合エネルギーについて第一原理計算を行っている。

析出物界面における O 原子の挙動が Si バルク中と異なる結果や、析出物の界面には  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) の遷移層が存在するという先行研究を支持する結果を得ている。また、析出物界面では、Si バルク中と比べて V が形成されやすいことを見出している。さらに、この V が Cu に対して効果的なゲッタリングサイトとなるのに対し、界面で形成されたダングリングボンドが Ni に対して効果的なゲッタリングサイトとなることを示している。この結果は、Cu と Ni のゲッタリングメカニズムが異なることを示唆している。

第 6 章では、第 3 章～5 章の結果を総括している。さらにその総括を踏まえ、複雑な構造を有する最近の CMOS イメージセンサ内のデバイス領域、ウェーハ表面、およびゲッタリングサイトとなる酸素析出物界面における金属原子の安定性を比較している。具体例として Cu 原子を取り上げ、CMOS イメージセンサ内で Cu 原子は Si (110) 表面において最安定となることを示している。すなわち、Si (110) 表面を酸化せずに使用する場合、酸素析出物によるゲッタリングは不十分となる。そのため、CMOS イメージセンサの構造が複雑化し、Si (110) 面が露出する場合は、即座に表面を酸化させることが望ましいと提案している。さらに、今後の課題について言及している。

本研究によって、CMOS イメージセンサのデバイス領域内外における金属不純物の安定性を定量的に示すことができた。この成果は、CMOS イメージセンサを含む半導体製品の更なる進化に貢献するものと期待する。

## 主業績

No.1	
論文題目	Density Functional Theory Study on Dependence of Stability of Fe, Cu, and Ni Atoms on Surface Orientation of Si Crystal
著者名	<u>H. Nagakura</u> , K. Sueoka, and N. Nonoda
発表誌名	ECS J. Solid State Sci. Technol., 10 (2021) 094002
No.2	
論文題目	Density Functional Theory Study on Anisotropic Arrangement of Interstitial Oxygen Atoms at (001) Interface of Oxide Precipitates in Si Crystal
著者名	<u>H. Nagakura</u> , K. Sueoka, and E. Kamiyama
発表誌名	ECS J. Solid State Sci. Technol., 10 (2021) 123003

## 副業績

No.1	
論文題目	Preferential Growth Mode of Large-Sized Vacancy Clusters in Silicon: A Neural-Network Potential and First-Principles Study
著者名	T. Ushiro, T. Yokoi, Y. Noda, E. Kamiyama, M. Ohbitsu, <u>H. Nagakura</u> , K. Sueoka, and K. Matsunaga
発表誌名	J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 26869

## 論文審査結果の要旨

半導体製品の1つである Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS)イメージセンサは撮像素子に分類され、スマートフォンへのインカメラの導入やメインカメラの多眼化によって市場を拡大している。さらに、自動車への搭載や、工場自動化への参入も進んでおり、CMOS イメージセンサは今後も拡大が望める市場となっている。

さて、CMOS イメージセンサは金属汚染に対して極めて敏感なデバイスである。CMOS イメージセンサに混入した金属不純物は、深いエネルギー準位を形成する。この深い準位を介して、価電子は禁制帯を超えて伝導帯へ励起される。この伝導電子は暗時においても電気信号に変換され、白傷もしくは暗電流という欠陥として顕在化し、CMOS イメージセンサの画質を低下させる。そのため、金属不純物をデバイス領域から取り除くゲッターリングは、CMOS イメージセンサの画質向上のために必要不可欠な技術となっている。

これまで、金属不純物のゲッターリング効率を向上させる目的で先行研究が精力的に行われてきたが、現在、次の3つの主要課題(i)、(ii)、(iii)が残されている。(i) CMOS イメージセンサのデバイス領域内において、金属原子が安定に存在する領域に関する知見がない。(ii) CMOS イメージセンサの製造領域となる Si ウェーハ表面近傍において、金属原子の安定性の面方位依存性に関する知見がない。(iii) Si ウェーハ内部の酸素析出物は金属原子のゲッターリングサイトとなるが、そのメカニズムが解明されていない。

以上の技術背景を踏まえ、本研究では、(1)デバイス領域における金属原子の安定性、(2)Si ウェーハ表面近傍における金属原子の安定性、(3)酸素析出物の界面構造と界面近傍における金属原子の安定性の3つのテーマを取り上げ、第一原理計算を用いて CMOS イメージセンサの画質を向上させるための理論的研究を行っている。得られた主要な結果を以下に要約する。

1. CMOS イメージセンサにおいて、p型ドーパントとn型ドーパントが混在する領域に着目し、この混在領域ではBとPまたはBとAsはそれぞれ複合体を形成することを示している。また、この混在領域はそれ以外の領域と比較して、金属不純物を容易に取り除くことが可能と結論している。
2. 金属不純物はSi(110)表面 > Si(111)表面 > Si(100)表面の順に安定となることから、Si(110)表面やSi(111)表面を含む複雑な構造で形成される最近のCMOSイメージセンサでは、金属原子のゲッターリングがより困難になる課題を提起している。また、金属不純物は表面が酸化されたSiウェーハの内部へ取り込まれないことを指摘している。
3. 酸素析出物の界面においてO原子の挙動がSiバルク中と異なる結果や、界面にはSiO<sub>x</sub> (x < 2)の遷移層が存在することを示唆する結果を得ている。さらに、析出物界面におけるCuとNiのゲッターリングメカニズムの解明に成功している。
4. 本研究の結果を踏まえ、CMOS イメージセンサの画質を向上させるための、デバイス

設計とデバイス製造プロセスの改善提案を行っている。

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