

多結晶シリコン薄膜抵抗に対する外部環境の影響に関する研究

2002年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

中林 正和

多結晶シリコン薄膜抵抗に対する外部環境の影響に関する研究

論文要旨

本研究は、外部環境すなわちウェーハプロセス工程中の影響や使用環境による影響（機械的応力、光、放射線、加速試験）が、多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性にどう影響を与えるかを研究し、バラツキが少なく、信頼性の高い多結晶シリコン薄膜抵抗を使用した集積回路の指針とするものである。以下、論文の概要を説明する。

第1章では研究背景と論文の概要、および得られた結論の要点について述べた。

第2章では、多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性へのウェーハプロセス中での水素の影響について調べた。これより、P-SiN 中の水素が拡散して、結晶粒界面層内のシリコンダングリングボンドを終端し、キャリアのトラップ密度を下げ、そのことにより抵抗値が低下する。多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極が P-SiN 中の水素の拡散を妨害し、電極面積の増大と共に抵抗値は約 10% 増大する。また、多結晶シリコン薄膜抵抗下の酸化膜厚により 3% の抵抗値の差が生じる。多結晶シリコン薄膜抵抗を LSI に適用する場合は、水素の拡散を考慮したパターンレイアウトが必要であることを示した。

第3章では、電気特性への機械的応力の影響について調べた。この結果、ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、引張り応力で増加することが判った。3.5GPa の引張応力で 3% 抵抗値が増加する。また、リンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、機械的応力で変化しないことが判った。

これは伝導メカニズムがリンとボロンでは異なり、ボロンを注入した場合には、熱電子電界放出 (thermionic-field-emission) と熱電子放出 (thermionic-emission) 伝導を基本としているが、リンを注入した場合にはリン原子が結晶粒界付近に偏析しているため、欠陥と関係した界面準位を粒界面から移動させる。これにより、粒界面の影響を減少させていることを示した。

第4章では、多結晶シリコン薄膜抵抗へ光を照射したときの影響について調べた。これより、リンをドーブした多結晶シリコン薄膜は光を当てると抵抗が増加する。つまり、負の光伝導現象を示す。リンを注入した多結晶シリコンで P-SiN を堆積した試料においてのみ、負の光伝導が観察された。リンの注入量依存性があり、これは P-SiN

を堆積した試料だけに起こることから、リン-水素対に対する浅いドナー準位が負の光伝導に寄与しており、多重電荷センタが伝導帯下 12.3meV 付近に存在すると考えられる。ボロン及び砒素の場合にはこの現象は見られないことを示した。

第5章では、放射線を照射したときの影響について調べた。この結果から、多結晶シリコン薄膜抵抗も拡散抵抗と同じように、放射線を照射することにより抵抗値は増大する。多結晶シリコン薄膜が有限なグレインバルク抵抗とそれに直列に繋がった障壁抵抗からなるモデルを適用することにより、N型ショットキダイオードと同じような障壁高さの照射量依存性が観察された。このことから、放射線照射損傷に関してはグレインバルク抵抗と直列に繋がった障壁抵抗で説明できることを示した。

第6章では、多結晶シリコン薄膜抵抗の劣化メカニズムについて調べた。これより、ボロンイオンを注入した多結晶薄膜抵抗の抵抗値が、高温連続バイアス試験で時間と共に増大し4~5%で飽和することと、高温保存試験で不安定な抵抗値の振る舞いを示す。この劣化現象は第3章で示した、多結晶シリコン薄膜への引張り応力により説明することが出来ることを示した。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめた。

多結晶シリコン薄膜抵抗に対する外部環境の影響に関する研究

目次

第1章 序論

1-1	本研究の背景	1
1-2	論文の目的と結論	2
1-3	多結晶シリコン薄膜の成膜方法	3
1-4	本論文の概要	6

第2章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への水素の影響

2-1	緒言	10
2-2	実験方法	11
2-3	結果	14
2-4	考察	20
2-5	まとめ	33

第3章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への機械的応力の影響

3-1	緒言	34
3-2	実験方法	36
3-3	結果および考察	43
3-4	まとめ	49

第4章 多結晶シリコン薄膜抵抗への光の影響

4-1	緒言	50
4-2	負の光伝導とは	51
4-3	実験方法	53
4-4	結果および考察	56
4-5	まとめ	60

第5章 多結晶シリコン薄膜抵抗の放射線の影響

5-1	緒言	61
5-2	実験方法	63
5-3	結果および考察	70
5-4	まとめ	80

第6章 多結晶シリコン薄膜抵抗の信頼性

6-1	緒言	81
6-2	実験方法	82
6-3	結果	85
6-4	考察	87
6-5	まとめ	98

第7章 総括

	参考文献	101
	謝辞	105
	発表論文	106

第1章 序論

1-1 本研究の背景

多結晶シリコン薄膜は、粒界によって結合された単結晶シリコン粒塊の集合体で構成されている。粒界は隣どうしの結晶の異なる配向の間で遷移領域を示す、乱れた原子の層からなる。その特異な特徴ゆえに、太陽電池や集積回路¹⁾、液晶表示装置そして最近ではマイクロマシン²⁾への応用がますます増加している。そして、ここ10年間ではより重要な役割を成してきている。その多目的な集積回路での応用には、シリコンゲート材料、パッシベーションや分離層、粒界に添加物が多く入り、見かけ上の濃度が固溶限度を越える性質を利用してバイポーラトランジスタの拡散源、中および高抵抗、保護ダイオードそしてSRAM(Static Random Access Memory)セルにおける薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor :TFT) である。

最近の携帯電話に代表されるモバイル機器への応用に対し、シリコンをベースにしたマイクロ波及びミリ波技術は大変興味を持たれている。バイポーラプロセス技術やCMOSプロセス技術(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor)またはBiCMOSプロセス技術(Bipolar- Metal-Oxide-Semiconductor)の高周波機能を、サブミクロンまたはそれ以下の領域までに素子構造を微細化することにより、実現することができる。しかしながら、能動部品に加えて高抵抗や容量そしてインダクタンスのような受動部品を同じLSI (Large Scaled Integrated)回路に集積化する必要がある。通常抵抗はシリコン基板へのイオン注入または不純物の拡散によって作成される。代替品として、シリコン基板上の酸化膜上に多結晶シリコン薄膜を堆積し、イオン注入するものがある。これは拡散抵抗に比べ2つの大きな長所を持っている。1つは、積層構造になることにより、より高い集積化が実現できる。もう1つは多結晶シリコン薄膜が酸化膜によってシリコン基板と分離されているため、抵抗の寄生容量を小さくすることができる。すなわち、多結晶シリコン薄膜抵抗は高周波回路機能の改善を提供できる。こういった応用に対してシート抵抗 $1.5k\Omega$ の多結晶シリコン薄膜高抵抗を使用することにより、抵抗を小さくでき集積度を向上させることができる。

1-2 論文の目的と結論

本論文の目的は、多結晶シリコン薄膜抵抗を使用した集積回路の開発・量産に当たって、外部環境すなわちウェーハプロセス工程中の影響や使用環境による影響（機械的応力、光、放射線、加速試験）が、多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性にどう影響を与えるかを研究し、そのメカニズムを明確にすることにある。そして加えて、多結晶シリコン薄膜抵抗の使用に対しての設計上の留意点を明確にすることと、量産に対し高歩留、信頼性を確保できるプロセスを提供することである。

論文の結論として、多結晶シリコン薄膜は水素によりダングリングボンドが終端されることによりその抵抗値が変化するため、この多結晶シリコン薄膜の下の酸化膜の厚みや、この薄膜の上に設置する配線には注意が必要であることを指摘した。

ボロンドープの多結晶シリコン薄膜の抵抗値には応力依存性があるが、これは結晶粒界面構造の差によるものと推測される。ボロンのこの性質は作成された素子の信頼性にも影響をおよぼす。これに対し、砒素、リンドープの多結晶シリコン薄膜の抵抗は応力、信頼性に対しても安定である。従って、量産する場合にはドープ材料として砒素やリンを使用すれば、より信頼性が高く、電気特性のバラツキが少ない微細化された製品を実現することができる。

1-3 多結晶シリコン薄膜の成膜方法

通常多結晶シリコン薄膜は、減圧化学的気相成長 (Low Pressured Chemical Vapor Deposition :LPCVD) により図 1-1 に示される減圧炉³⁾で 600°Cから 650°Cの堆積温度でシラン SiH₄の熱分解によって堆積される。^{4),5)} 堆積温度が 600°C以下でアモルファス、600°C以上では多結晶となる。化学的反応は



で表される。多結晶シリコンの粒径は堆積温度に依存し、また熱処理によっても増加する。600°Cから 700°Cでは 50~100nm であり、{110}あるいは {100} 方向を持っている。一般に粒径は堆積速度が大きいほど、小さくなる。また、膜厚の増加によっても大きくなる。一般に多結晶シリコンの堆積条件には 2つの減圧プロセスがある。1つは 100%シランを圧力 25~130Pa (0.2~1.0Torr) で堆積する方法。もう 1つは、全圧力は同じで窒素と混合させて 20~30%のシランガスとして使う方法である。両方の堆積条件での膜厚の面内均一性は 5%以下であり、堆積速度は 100~200 Å/分である。

試料は図 1-2 に示すようなプロセスフローで作成した。最初に、950°Cで H₂/O₂のウェット酸化により 1000nm の熱酸化膜を堆積し、250nm または 400nm の厚さの多結晶シリコン薄膜を、620°Cの堆積温度で、窒素ガスにより薄めた 25%シランガスを使用し、75Pa の圧力で熱酸化膜上に形成した後、リンまたはボロンを 50keV で多結晶シリコン薄膜にイオン注入した。この後ドーパントの活性化のため 1000°Cの N₂ 雰囲気中で 20 分間アニールを実施した。ボロンおよびリン注入量とシート抵抗値の関係を図 1-3 に示す。リン注入品の方が抵抗が高いのは、膜厚が薄いためである。アニール後の平均粒塊サイズは 100nm である。抵抗のパターンを通常の写真製版およびドライエッチングプロセスにより形成した。抵抗パターンの幅、長さはそれぞれ 6 μm と 60 μm である。シリコン酸化膜を 420°Cで LPCVD により、多結晶シリコン薄膜上に 600 nm 堆積し、950°Cの N₂ 雰囲気中で 30 分間焼き締めした。最後に 750nm の プラズマシリコン窒化膜 (plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon-nitride :P-SiN)をプラズマ CVD で堆積した。

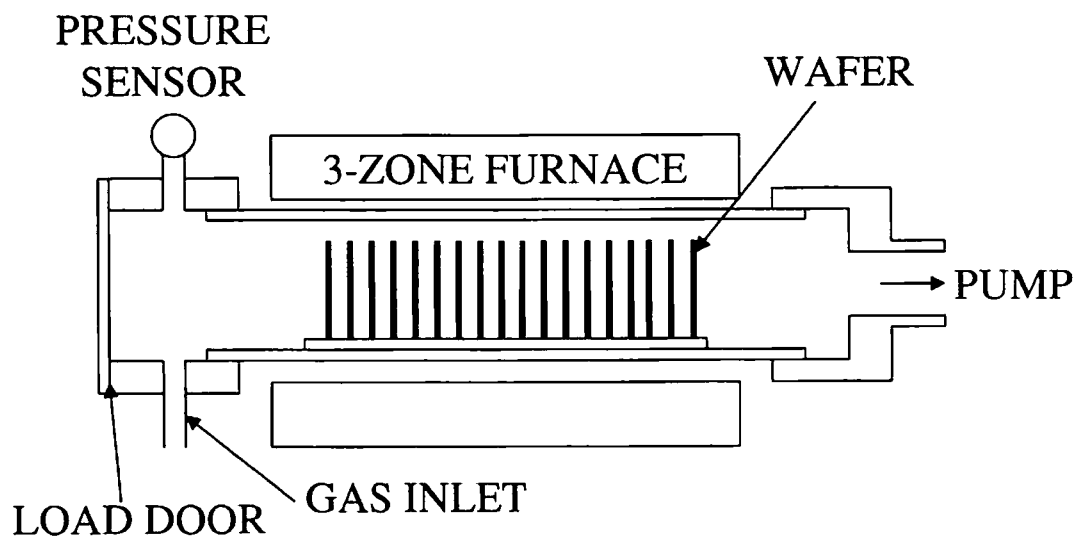


図 1 - 1 ホットウォール型減圧化学的気相成長炉の模式図。

● Wafer preparation	P-type (100) epi-wafer, 125mm
● Oxidation	1000nm
● Poly-Si deposition	by LPCVD at 620° C, 75Pa
● Implantation	50keV, Boron or Phosphorus
● Annealing	1000° C 20min. In N ₂
● Photolithography	
● Dry etching	
● SiO ₂ deposition	600nm by LPCVD at 420° C
● Sintering	950° C 30min. In N ₂
● Photolithography & Contact etching	
● Metallization	by Sputtering
● Photolithography & Metallization etching	
● Silicon nitride (P-SiN) deposition	750 nm at 300° C
● H ₂ treatment	at 400° C for 30 minutes

図 1 - 2 多結晶シリコン薄膜の製造フロー。

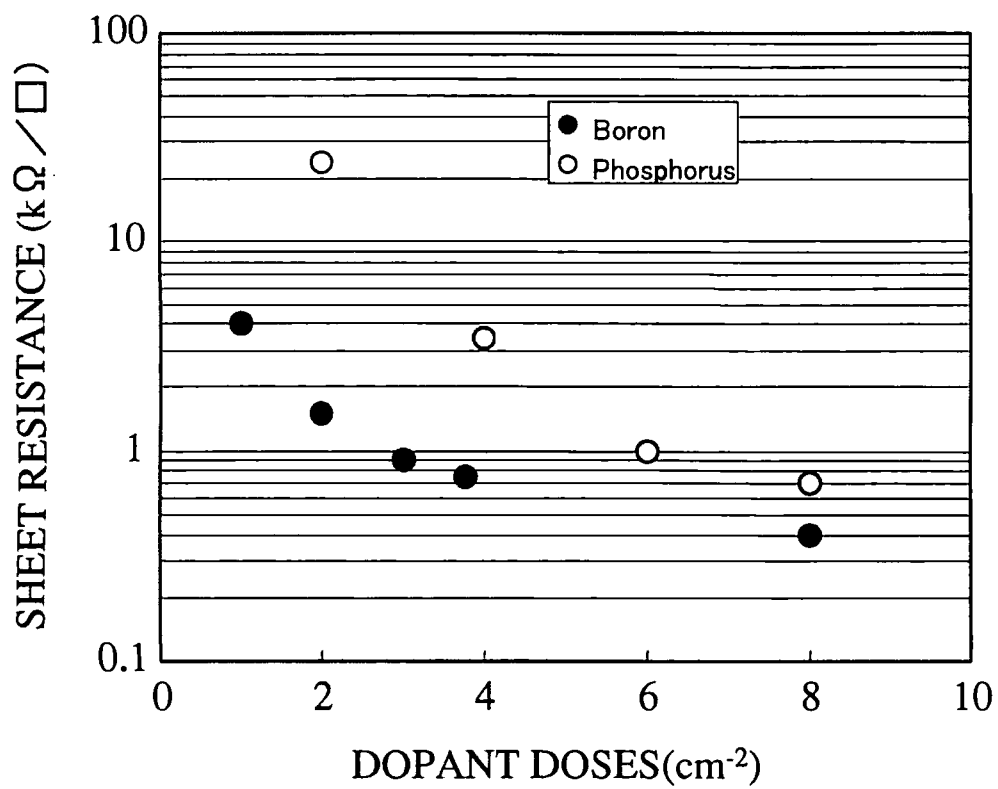


図1-3 シート抵抗値のボロン、リン注入量依存性。

1-4 本論文の概要

外部環境すなわちウェーハプロセス工程中の影響や使用環境による影響（機械的応力、光、放射線、加速試験）が、多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性にどう影響を与えるかを研究し、多結晶シリコン薄膜は水素によりダングリングボンドが終端されることによりその抵抗値が変化する。この多結晶シリコン薄膜の下の酸化膜の厚みや、この薄膜の上に設置する配線には注意が必要であることを指摘した。

ボロンドープの多結晶シリコン薄膜の抵抗値には応力依存性があるが、これは結晶粒界面構造の差によるものと推測される。ボロンのこの性質は作成された素子の信頼性にも影響をおよぼす。これに対し、砒素、リンドープの多結晶シリコン薄膜の抵抗は応力、信頼性に対しても安定である。

本論文の内容として第1章では、研究背景と論文の概要、および得られた結論の要点について述べる。第2章では、多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性へのウェーハプロセス中での水素の影響について述べ、第3章では、電気特性への機械的応力の影響について述べる。第4章では、多結晶シリコン薄膜抵抗へ光を照射したときの影響について述べ、第5章では、放射線を照射したときの影響について述べる。第6章では、多結晶シリコン薄膜抵抗の劣化メカニズムについて述べ、最後に第7章で本研究の統括について述べる。

以下、各章毎の概要を述べる。

第2章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への水素の影響

多結晶シリコン薄膜の抵抗値への水素の影響を評価するため、プロセス要因としてP-SiNの堆積と水素処理温度、時間の効果を実験により確かめた。抵抗値の変化における水素の影響は、水素処理のみやP-SiNの堆積だけでは小さい。しかし、P-SiN中の水素の拡散が主な効果を発揮する。この水素の拡散による抵抗変化は多結晶シリコン薄膜抵抗の構造により影響を受けている。すなわち、多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極がP-SiN中の水素の多結晶シリコン薄膜抵抗への拡散するのを妨害し、電極面積の増大と共に抵抗値は約10%増大する。また、多結晶シリコン薄膜抵抗下の酸化膜により3%の抵抗値の差が生じる。

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値変化のメカニズムが、キャリアトラッピングモデルにおけるトラップ密度の変化であることを確認した。トラップ密度の減少は、多結晶シリコン薄膜の粒界でのダングリングボンドと水素の結合により生じていることを説明した。それゆえに、水素により抵抗値が変化したサンプルの水素量の測定を

ERDA (elastic recoil detection analysis)手法により実施した。その結果として、多結晶シリコン薄膜の表面により多く水素が存在し、多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値変化と水素量の差は良く一致した。さらに、多結晶シリコン薄膜抵抗を LSI に適用する場合は、水素の拡散を考慮したパターン設計が必要である。

第3章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への機械的応力の影響

半導体プロセスにおける熱膨張係数の異なる材料による積層構造で発生する機械的応力や、パッケージングされたシリコンデバイスにおいては、ダイボンディングに使われる樹脂とシリコンチップ、またはリードフレームとの間の熱膨張係数の差により機械的応力が発生する。また、封止樹脂の機能劣化によりシリコンチップは圧縮応力を受ける。^{6,7)}このため、ボロンとリンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の機械的応力依存性を凸型、凹型に曲げられたウェーハステージを使用して研究した。ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、引張り応力で増加することが判った。また、リンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、機械的応力で変化しないことが判った。

ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗率 ρ は粒界での熱電子電界放出(thermionic-field-emission)と熱電子放出(thermionic -emission)伝導を基本としている。この伝導方程式から機械的応力誘起障壁幅の変化は、ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の、機械的応力による抵抗変化を説明できる。この機械的応力による障壁幅の最大変化量は 0.004nm と推測される。

抵抗値における機械的応力の異なる影響は、ドーパント種の異なる偏析現象と関係しており、ダングリングボンドへのドーパント原子の偏析は、欠陥と関係した界面準位を移動させる。すなわち、障壁高さやトラップされた電荷密度の両方を下げる。これにより、粒界の抵抗率の寄与は減少する。粒界でのリン原子の存在が粒界の影響を減少させることにより、増加した障壁幅の効果を打消していると結論できる。これは熱電子電界放出がリン注入多結晶シリコン薄膜抵抗に適用できないことを意味している。

第4章 多結晶シリコン薄膜抵抗への光の影響

リンをドーブした多結晶シリコン薄膜は光を当てると抵抗が増加する。つまり、負の光伝導現象を示す。リンを注入した多結晶シリコンで P-SiN を堆積した試料においてのみ、負の光伝導が観察された。この現象を多結晶シリコン薄膜で報告するのは、最初である。バンドギャップエネルギーよりも小さい光エネルギー条件の下で成し遂げら

れた。この現象は常温で観察され、リンの注入量依存性があり（キャリア密度）、P-SiN 中の水素と関係している。

光が照射されて生じた正孔がリン-水素対の錯体(H·P)⁰と反応し、(H·P)⁺を生成する。(H·P)⁺の存在により正電荷が増加し粒界での空乏層が広がり、その結果として再結合電流が増加する。したがって、負の光伝導が観察される。(H·P)錯体により粒界に形成された浅いドナー準位が負の光伝導に寄与しており、多重電荷センタが伝導帯下 12.3meV 付近に存在すると考えられる。ボロン及び砒素の場合にはこの現象は見られない。

第5章 多結晶シリコン薄膜抵抗の放射線の影響

宇宙空間での半導体デバイスの適応においては、放射線による半導体デバイスの劣化現象や耐放射線性を考慮することが重要となる。

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は放射線照射により増加し、照射量の増加と共にさらに抵抗値は増加する。また、 α 線による損傷係数は陽子線の場合と比較し1桁、電子線と比較し3桁大きい。この放射線源による劣化の差は、欠陥形成の核衝突確率の差や、質量の差によるものである。多結晶シリコン薄膜抵抗の損傷係数はベース抵抗の2.5分の1である。これは、多結晶シリコン薄膜抵抗はベース抵抗よりも耐放射線性が、優れていることを表している。この拡散抵抗との差は、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加することにより、ショットキ限界からバーディーン限界へと変化する。障壁高さが低下する。粒界での障壁高さが小さくなるため抵抗値の増大が遅れることによる。

α 線照射によって生じる障壁高さは、 10^{11}cm^{-2} 照射により増加しているが 10^{12}cm^{-2} 照射すると低下し 10^{13}cm^{-2} 以上の照射では変化していない。このことから、 10^{11}cm^{-2} 照射では、トラッピング理論から H_2 で終端していたダングリングボンドが照射により破断し、同時に粒塊バルク領域でのキャリア密度が低下するために障壁高さが増大し抵抗値が増大する。さらに照射しても障壁高さが増大していないのは、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって高くなる。これにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化する。障壁高さが低下する。さらに照射量が増加すると欠陥のアニール効果により、界面準位が一定となり障壁高さが一定の値となる。また、抵抗値が増加しているのは照射により粒塊バルクの欠陥が増大し電子の移動度が低下するため、粒塊バルク抵抗 r_c の寄与が大きくなる。

第6章では多結晶シリコン薄膜抵抗の信頼性について述べる。

ボロンイオンを注入した多結晶薄膜抵抗の抵抗値が、高温連続バイアス試験で時間と共に増大し4~5%で飽和することと、高温保存試験で不安定な抵抗値の振る舞いをすることを報告し、これらのメカニズムについて追求する。

この劣化現象は多結晶シリコン薄膜への引張り応力により説明することが出来る。高温動作試験では、引張り応力が時間と共に増加し、その結果として抵抗値が増加する。一方、高温保存試験では、抵抗値が時間と共に増加したり、減少したり高温動作試験で見られた時間の関数としての傾向が見られなく不安定である。この現象は機械的応力の緩和によるものと考えられる。

ボロン注入試料とリン注入試料での差は、リンが多結晶シリコン粒界に偏析し、ボロン注入の場合にはイオンが多結晶シリコン粒塊に分布し留まる⁸⁾ことである。ダンダリングボンドに隣接した多結晶シリコンの粒界でのリン原子の偏析は5価の結合配置を認める。⁹⁾ また、リン原子は簡単にイオン化しない。しかしながら、ダンダリングボンドへの不純物原子の偏析は、欠陥と関係した界面準位を移動させる。すなわち、障壁の高さとトラップされた電荷密度の両方を下げる。これにより、粒界の抵抗率の寄与は減少する。すなわち、粒界でのリン原子の存在が、粒界の影響を減少させることにより、機械的応力つまり引張り応力により増加した障壁幅の効果を打ち消している。

第7章 統括

本研究で得られた成果をまとめるとともに、製品化する場合の注意すべき点についてもまとめた。

第2章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への水素の影響

2-1 緒言

半導体集積回路の高集積化・高機能化・高性能化・低消費電力化の要求は、微細加工技術や多層金属配線技術等により実現されてきている。集積回路での積層化を実現する1つの方法として、集積回路チップ内に多結晶シリコン薄膜層を抵抗として活性領域上に積層することが試みられている。通常、減圧化学的気相成長 (low-pressure chemical vapor deposition :LPCVD) や常圧 CVD、プラズマ CVD 等の手法により堆積された多結晶シリコン薄膜は粒界に多くのダングリングボンドを有している。これらのボンドはキャリアのトラップとして作用し、抵抗の電気特性に大きく影響を与える。

これらのダングリングボンドを不活性にする1つの方法は、これらのボンドを安定化させる Si-H 構造を形成するために多結晶シリコン薄膜に水素を導入することである。最近のシリコンウェーハプロセスにおいては、プラズマシリコン窒化膜 (plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon-nitride :P-SiN)を最終保護膜として使用している。こういったプラズマ中で発生した水素が多結晶薄膜抵抗の抵抗値に大きく影響を与えることや、^{10,11)} そして P-SiN で保護された多結晶シリコン薄膜の 400℃ から 700℃の間での抵抗値のアニール温度依存性が報告されている。¹²⁾ また、多結晶シリコン薄膜への水素の拡散過程の影響も報告されている。¹³⁾

本章では最初に抵抗体として使用する場合の多結晶シリコン薄膜の抵抗値の P-SiN 堆積後の水素処理時間と処理温度の依存性を示し、その多結晶シリコン薄膜の抵抗値の集積回路上のパターン依存性を報告する。そして薄膜内に拡散した水素がキャリアのトラップ密度を減少させることを明らかにし、水素の多結晶シリコン薄膜への吸収が抵抗値の変化を生じさせていることを ERDA(elastic recoil detection analysis)で確認したことを報告する。その結果、P-SiN 中の水素が拡散して、結晶粒界面層内のシリコンダングリングボンドを終端し、キャリアのトラップ密度を下げ、そのことにより抵抗値が低下すること、多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極が P-SiN 中の水素の拡散を妨害し、電極面積の増大と共に抵抗値は約 10%増大すること、また、多結晶シリコン薄膜抵抗下の酸化膜厚により 3%の抵抗値の差が生じることを報告する。

2-2 実験方法

水素処理やP-SiN 堆積が多結晶シリコン薄膜抵抗にどのような影響を与えるかを調査するため、図2-1に示すようなプロセスフローに従い試料を作成した。250nmの厚さの多結晶シリコン薄膜を620°CでLPCVDにより熱酸化膜上に形成した後、リンを50keVで多結晶シリコン薄膜にイオン注入した。このときの注入量は $5.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。この後注入したイオンの活性化のため1000°CのN₂雰囲気中で20分間アニールを実施した。シリコン酸化膜を420°CでLPCVDにより、多結晶シリコン薄膜上に600nm堆積し、950°CのN₂雰囲気中で30分間焼き締めした。最後に750nmのP-SiNをプラズマCVDで堆積した。その後、380°Cから450°Cの温度範囲でH₂雰囲気での熱処理を実施した。この実験でのパラメータはP-SiNの堆積とH₂処理の時間と温度である。P-SiNとLPCVD酸化膜を除去した後、多結晶シリコン薄膜の抵抗率を4端子法で測定した。

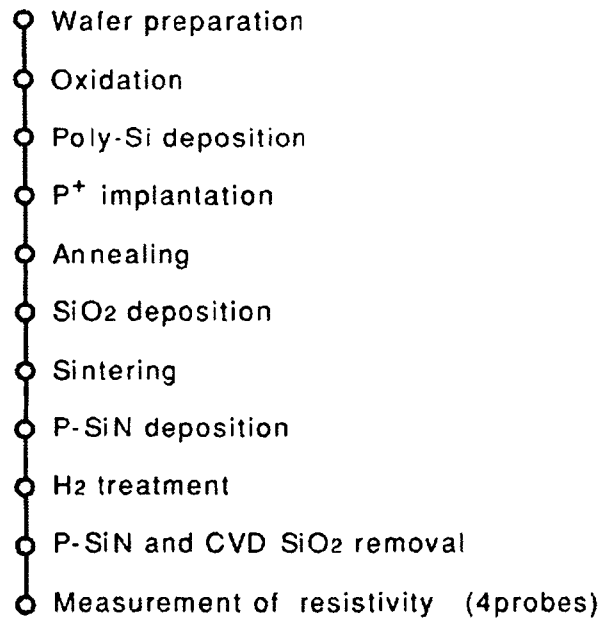


図2-1 プロセスフロー。

水素の拡散の影響を評価するため、多結晶シリコン薄膜抵抗上に電極配線を形成した試料を用意した。上記と同様に多結晶シリコン堆積後、薄膜状抵抗体を通常の写真製版およびドライエッチングプロセスにより形成した。抵抗薄膜の幅、長さはそれぞれ6 μm と60 μm である。シリコン酸化膜を420°CでLPCVDにより、600nm堆積し、

950°Cの N₂ 雰囲気中で 30 分間焼き締めした。その後、多結晶シリコン薄膜と電極とを付けるために、写真製版後酸化膜をリアクティブイオンエッチング (RIE) によりエッチングした。次に Al-Si 合金を (1wt% : Si) スパッタリングにより 650nm 堆積した。電極パターンを写真製版および RIE 技術により形成した。最後に、750nm の P-SiN をプラズマ CVD で堆積した後、400°C、30 分で H₂ 雰囲気での熱処理を実施した。図 2-2 に使用した電極パターン図を示す。ここで、多結晶シリコン薄膜上の電極が 1 本で多結晶シリコン薄膜抵抗体の面積の 23% をカバーし (図 2-2 の AL1)、2 本で 45% をカバーし (図 2-2 の AL2)、大面積電極を使用した場合、多結晶シリコン薄膜抵抗体の面積の 78% が覆われる (ALALL)。そしてカバーしていないもの (AL0) の 4 種類の抵抗体を準備した。それぞれの試料の抵抗値を 10μA の定電流で、半導体パラメータシステム (HP4062B) を使用して測定した。

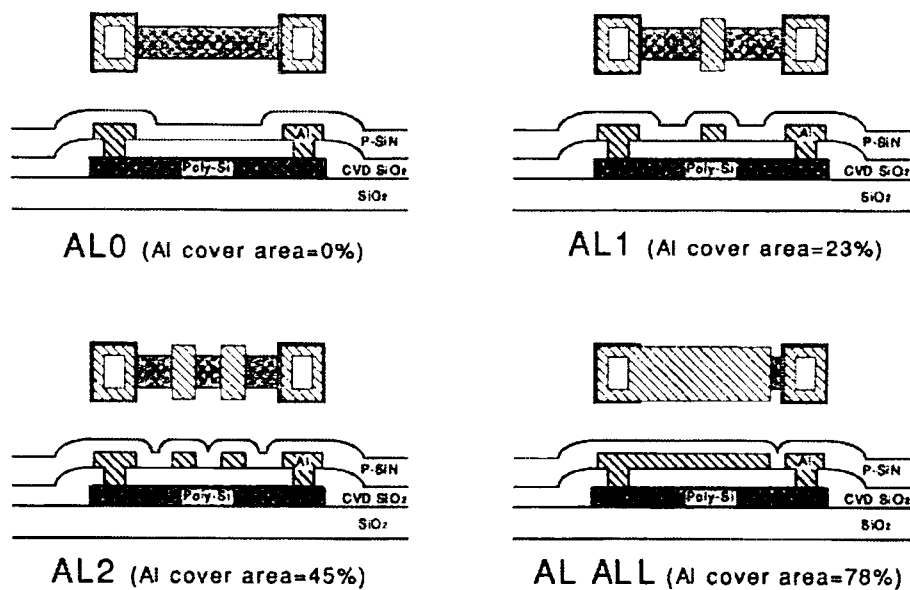


図 2-2 多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極パターンの影響を調べるために使用したパターン図及び断面図。

次に多結晶シリコン薄膜抵抗の裏面からの水素の拡散の影響を調べるため、図2-3に示すように多結晶シリコン薄膜抵抗を1000nmの分離酸化膜(Field SiO₂)上と100nmの熱酸化膜上に形成した。試料の形成方法は電極パターン依存性と同様である。

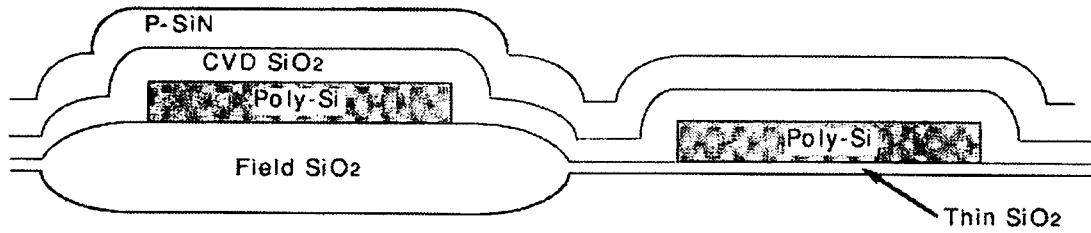


図2-3 多結晶シリコン薄膜抵抗の裏面からの水素の拡散の影響を調べるための評価素子の構造断面図。

2-2 結果

水素処理温度、処理時間の関数として多結晶シリコン薄膜の抵抗値の変化をそれぞれの試料に対して図 2-4 に示す。ここで、縦軸は多結晶シリコン薄膜のシート抵抗値、横軸は水素処理時間を表している。この図から、P-SiN を堆積していない試料に対して、380℃での水素処理は全く多結晶シリコン薄膜の抵抗値には影響を与えていない。しかし、400℃、450℃での熱処理によりその抵抗値はわずかとはいえ $50 \Omega/\square$ から $170 \Omega/\square$ だけ減少している。 (Ω/\square) はシート抵抗の実用単位) 一方、P-SiN を堆積した試料では水素処理によって著しく抵抗値が減少している。水素処理温度が 425℃以上の場合には、15 分で急激に抵抗値は半分以下に減少し水素処理時間の依存性が見られない。しかしながら、400℃では抵抗値は時間と共に緩やかに減少し 30 分で安定する。また、380℃で水素処理した場合は抵抗値は 400℃の試料と同様に 15 分までは減少し、30 分後には反対に増加し、60 分後は再び減少している。さらに、水素処理をして無い場合 P-SiN の堆積だけでは抵抗値には大きな影響は与えない。すなわち、抵抗値の変化の原因は水素処理によるものではなく、P-SiN の堆積後の水素処理は P-SiN 中の水素の拡散を高めると考えられる。

P-SiN の水素の拡散は水素濃度自身に比例する。¹⁴⁾したがって、水素拡散は次式で表される。

$$-\frac{dC}{dt} = vC \quad (2-1)$$

ここで、 C は水素濃度、 t は熱処理時間そして v は速度定数である。水素濃度の熱処理時間依存は、(2-1)式を積分して次式のようにになる。

$$C = C_0 \exp(-vt) \quad (2-2)$$

ここで、 C_0 は P-SiN 中の初期の水素濃度である。また、熱処理による抵抗の変化を水素拡散として考えると次式のように表すことが出来る。

$$R(t) = R(0) - A(1 - \exp(-vt)) \quad (2-3)$$

ここで、 $R(0)$ は熱処理前の抵抗値、 A は定数である。 t は熱処理時間そして v は速度定数である。速度定数 v を最適化して図 2-4 に実線で示す。最適化した v の温度依存性を図 2-5 に示す。この図から活性化エネルギーを求めると、 1.18eV となり Newman ら¹⁵⁾が報告している 250°C から 500°C での水素の拡散定数の活性化エネルギー 1.2eV と近い値となっている。このことから、熱処理により P-SiN 中の水素が拡散し抵抗が変化しているものと考えられる。

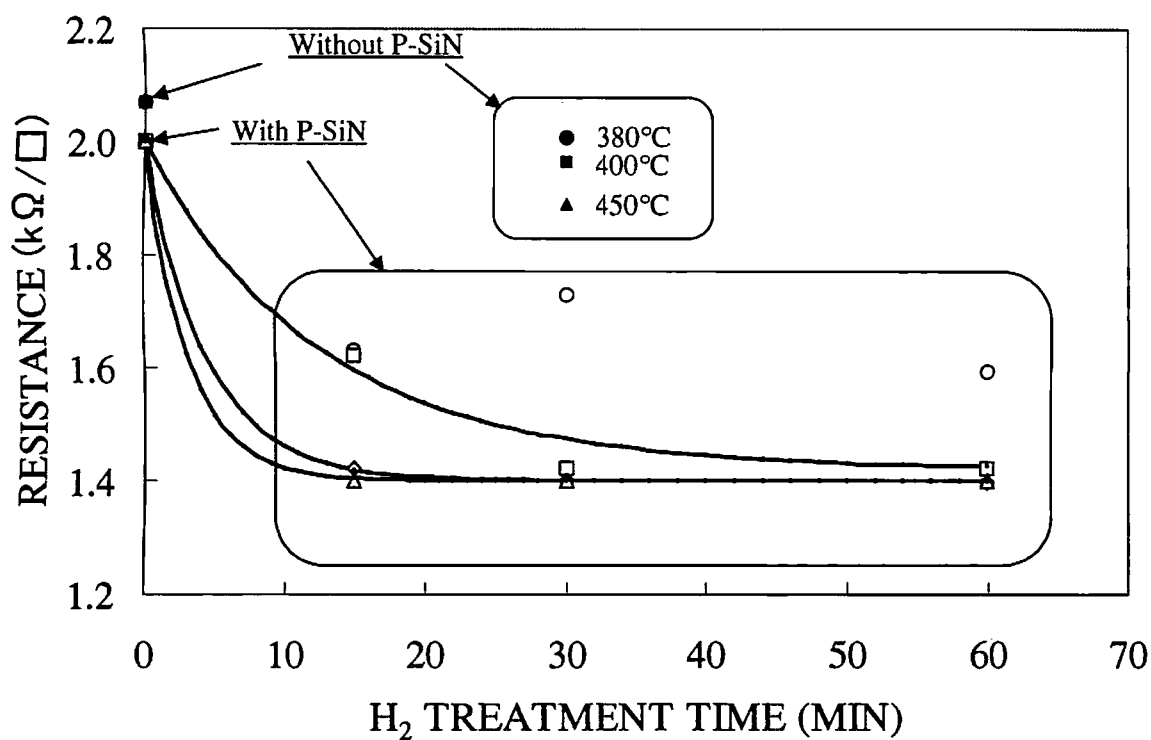


図 2-4 多結晶シリコン薄膜の抵抗値に対する水素処理時間と P-SiN の影響。

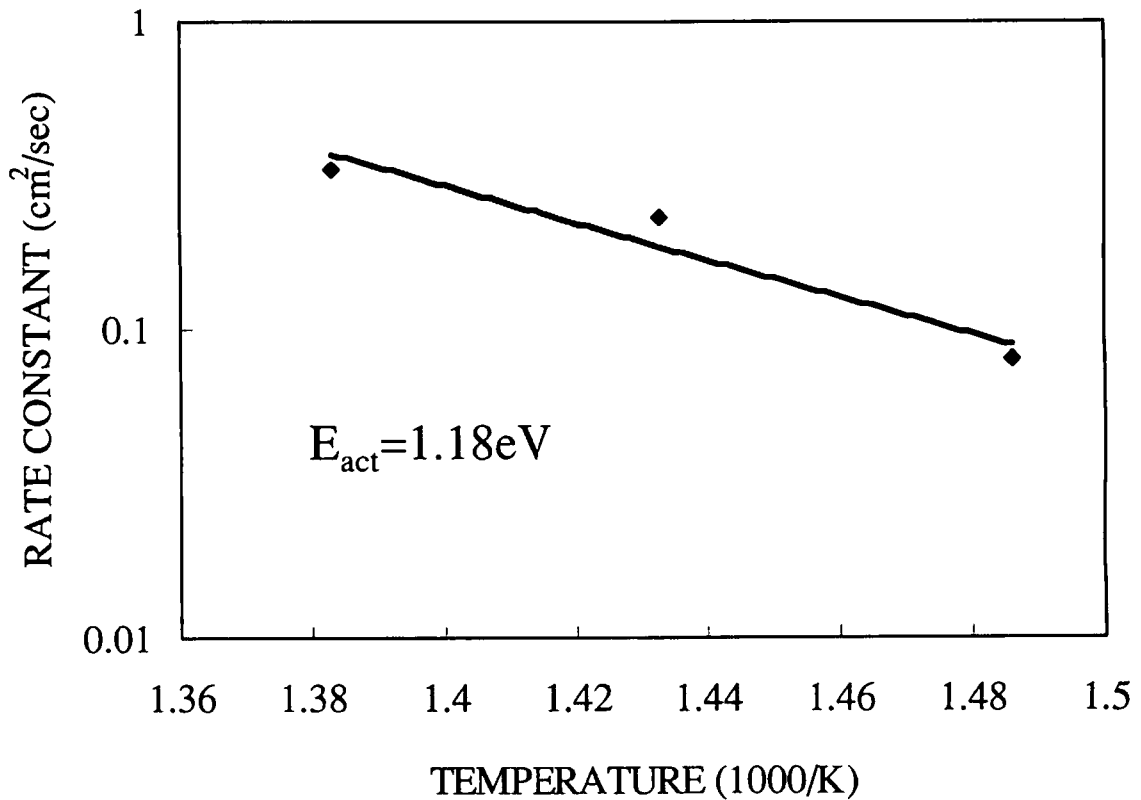


図 2-5 速度定数の温度依存性。

次に多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極配置の影響を見るために、AL0 試料の抵抗値の平均値を基準に、抵抗値の変化分の割合(%)をヒストグラムで図 2-6 (a), (b), (c) に示す。この図で X は平均値、 δ は標準偏差を表している。そして、図 2-7 には電極によるカバー領域と抵抗値の変化の割合(%) との間の関係を示す。図 2-7 は明らかに抵抗値が電極面積が増大するに従い増加していることを示している。また、電極が P-SiN から多結晶シリコン薄膜への P-SiN 中の水素の拡散を妨害していることも示している。この図で実線はパターン ALL の電極面積を変化させた時の抵抗変化を、横方向の水素の拡散を考慮して計算したものである。パターン AL1 と AL2 では電極両端からの横方向拡散があるため、抵抗の変化量が小さくなっている。これらことから、アルミ電極は多結晶シリコン薄膜への P-SiN 中の水素の拡散に対し障壁として働くと考えられる。

図 2-8 (a), (b) には分離酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値と薄い

酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値をそれぞれヒストグラムで示す。分離酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値 (1.447 k Ω / \square) と薄い酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値 (1.490 k Ω / \square) では、平均値で約 3% だけ分離酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の方が低いことが判る。この 3% の差は P-SiN 中の水素が拡散により、多結晶シリコン薄膜の側壁領域から分離酸化膜を通り、多結晶シリコン薄膜の裏面側に到達することで説明できる。そのため、抵抗値が減少する。一方、薄い酸化膜上の多結晶シリコン薄膜抵抗では、水素はシリコン基板に対しては拡散しにくく、水素は多結晶シリコン薄膜抵抗の裏面に到達できない。これらの結果から、多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の減少は主に P-SiN の水素が多結晶シリコン薄膜抵抗の表面に拡散することに因ると言える。また、水素は酸化膜を通して多結晶シリコン薄膜の裏面側にも拡散する。

多結晶シリコン薄膜抵抗の減少の量は酸化膜の厚さに依存する。この抵抗値の差は 3% と小さいが、実際の LSI においては十分不良の要因となる。

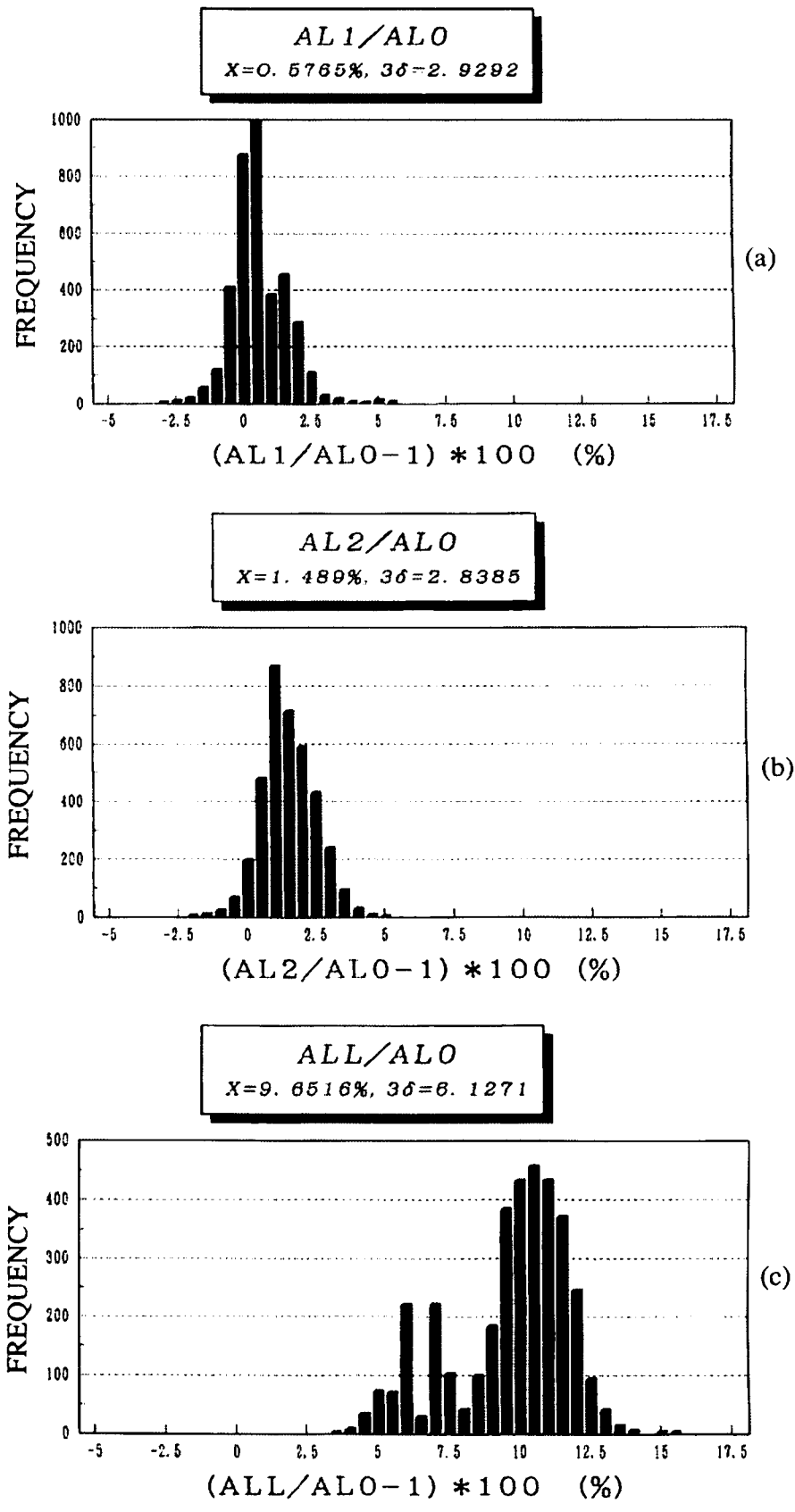


図 2-6 多結晶シリコン薄膜抵抗上の電極パターンの影響。

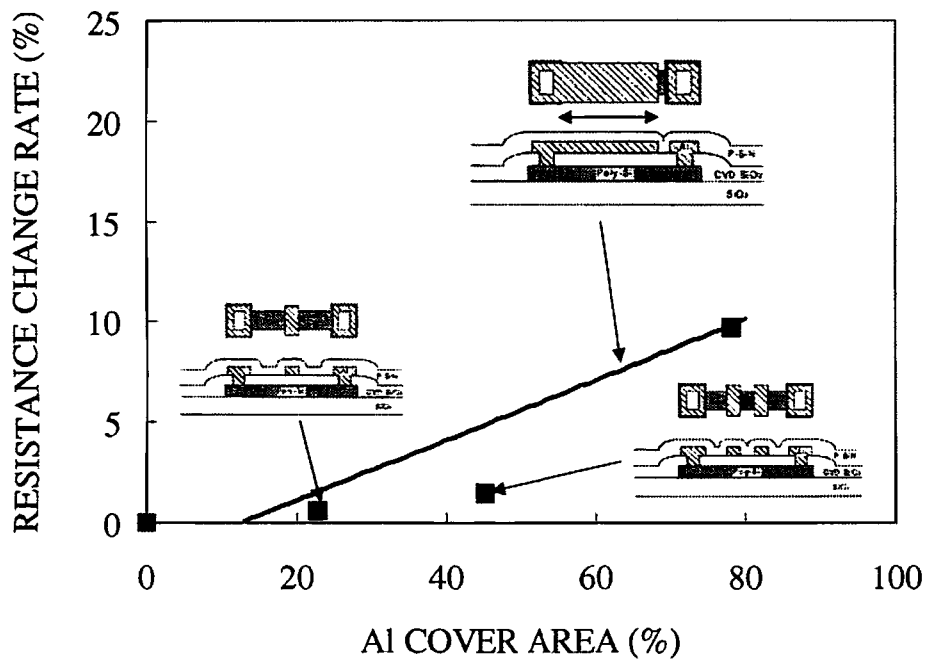


図 2-7 電極パターンカバー領域の面積比とAL0を基準としたときの抵抗の値変化との関係。

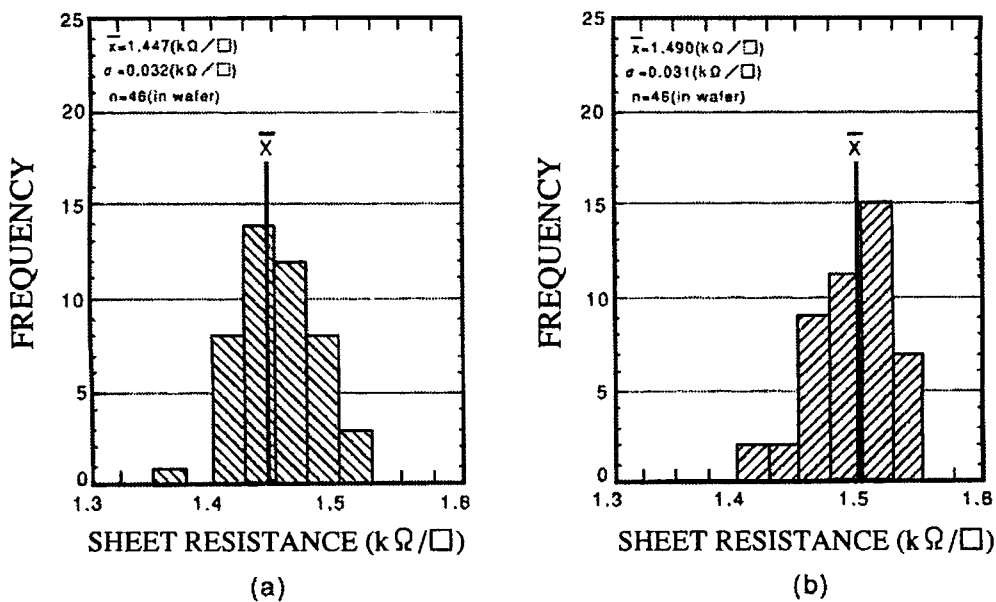


図 2-8 多結晶シリコン薄膜抵抗下の酸化膜厚の影響。

- (a) 分離酸化膜上の多結晶シリコン薄膜の抵抗値のヒストグラム、
- (b) 薄い酸化膜上の多結晶シリコン薄膜の抵抗値のヒストグラム。

2-4 考察

2-4-1 トラップ密度

多結晶シリコン薄膜の粒界でのシリコンダングリングボンドを水素が満たしていることを立証するために、キャリアトラッピングモデルを使用した。このモデルでは、シリコンダングリングボンドを水素で終端させるとトラップ密度が下がりその結果として、抵抗値が減少することになる。多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗率 ρ はキャリアトラッピングモデルでは次式のように表される。¹⁶⁾

$$\rho \propto \frac{1}{NL} \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) \quad (2-4)$$

$$N_T = \frac{(8\epsilon N E_{\text{act}})^{1/2}}{q} \quad (2-5)$$

ここで、

N: doping concentration

L: crystal grain diameter

ϵ : dielectric constant

N_T : trap density

E_{act} : activation energy

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の温度依存性を測定することによって(2-4)式を使って求めた活性化エネルギーを使って(2-5)式よりトラップ密度を計算することができる。図2-9はリンイオン、ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜のP-SiNを堆積して水素処理を施した場合とP-SiNを堆積しない場合の導電率の温度依存性を示す。この図での傾き(活性化エネルギー)はP-SiNと水素処理(400°C、30分)に依存して異なっている。これらの活性化エネルギーから求めたトラップ密度をP-SiNを堆積した試料を表2-1に、P-SiNを堆積しない試料を表2-2に示す。これらの表から、リンイオン注入品ではP-SiNと水素処理をすることによりトラップ密度が $4.68 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ から $3.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ へと減少していることが判る。又、同様にボロンイオン注入品でも $1.49 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ から $1.38 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ へと減少している。これらの結果はP-SiN中の水素はトラップ密度を減少させることを示している。

P-SiN 堆積後の水素処理の間に、多結晶シリコン薄膜内の粒界で生じている構造変化を図 2-10 に模式的に示す。粒界では、シリコンの 4 つの価電子の 1 つが未結合ダングリングボンド) である。P-SiN 堆積後の水素処理の間に、P-SiN から拡散した水素がこれまでキャリアトラップとして働いていたダングリングボンドと結合する。その結果トラップの数が減少し、多結晶シリコン薄膜の抵抗値は減少する。

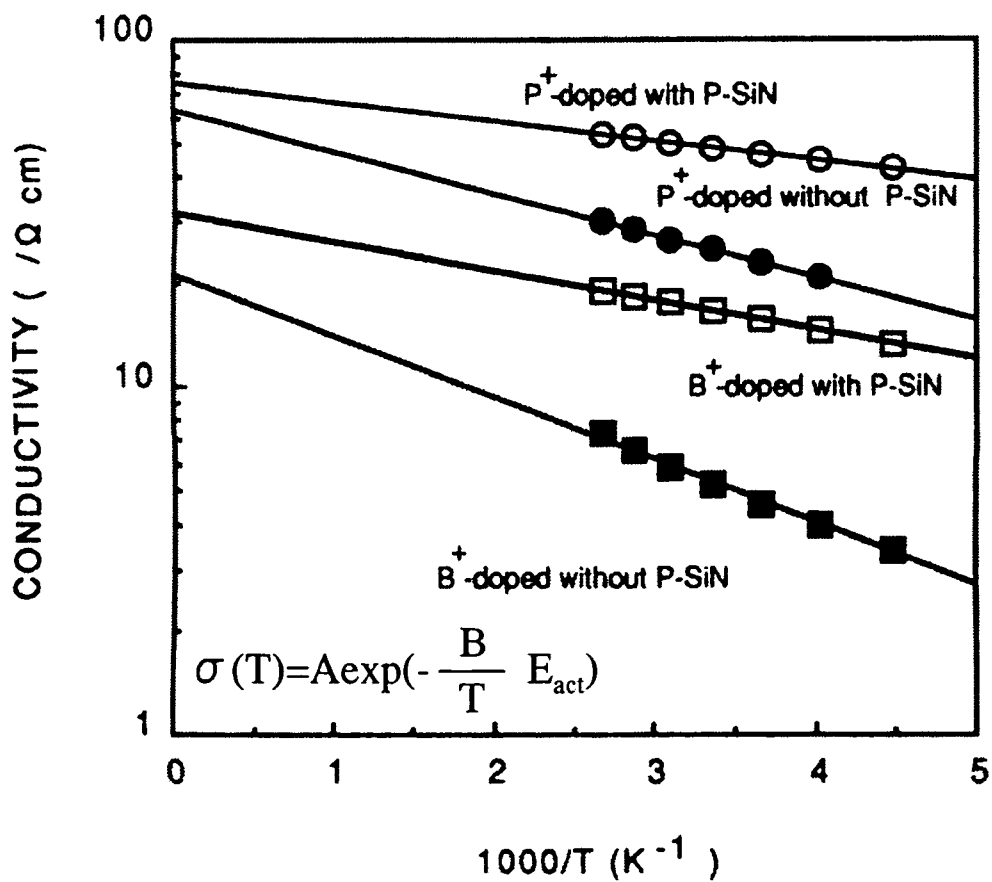


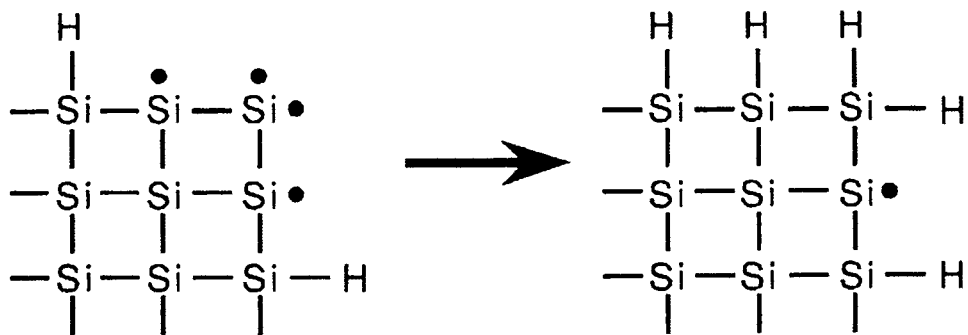
図 2-9 多結晶シリコン薄膜抵抗の導電率の温度依存性。

表 2 - 1 P-SiN を堆積させた薄膜抵抗体のトラップ密度

Doped ion	Film thickness	Doping concentration: N	Activation energy: E_{act}	Trap density: N_T
Phosphorus	250nm	$4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	4.8meV	$3.20 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
Boron	400nm	$5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	7.2meV	$1.38 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

表 2 - 2 P-SiN 堆積させていない薄膜抵抗体のトラップ密度

Doped ion	Film thickness	Doping concentration: N	Activation energy: E_{act}	Trap density: N_T
Phosphorus	250nm	$4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	10.3meV	$4.68 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
Boron	400nm	$5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	15.3meV	$1.49 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$



(水素処理前の結合状態)

(水素処理後の結合状態)

(a)

(b)

図 2 - 1 0 水素処理による多結晶シリコン粒界での構造変化の模式図。

(a) 水素処理前、(b) 水素処理後の結合状態。

2-4-2 水素の測定

水素が多結晶シリコン薄膜に吸収されていることを確認するため、多結晶シリコン薄膜中の水素量を以下の4つの方法により測定した。

- a) 2次イオン質量分析法：SIMS (secondary ion mass spectroscopy)
- b) 昇温脱離分析法：TDS (temperature increase desorption spectroscopy)
- c) フーリエ変換赤外分光分析法：FT-IR (fourier transform-infrared spectroscopy)
- d) 弾性反跳粒子検出法：ERDA (elastic recoil detection analysis)

a) 2次イオン質量分析法 (SIMS)

真空中で数 keV～十数 keV のエネルギーのイオン(一次イオン)をビーム状にして照射することにより、イオンとの衝突によって試料表面層の原子が飛び出す。この現象をスパッタリングと呼ぶ。スパッタリングによって出てくる原子の中には、正や負のイオン(二次イオン)が含まれており、この二次イオンを質量ごとに分離して検出する方法が、2次イオン質量分析法である。これによって、表面付近の元素の種類と濃度を算出すると同時に、スパッタリング現象により、深さ方向の元素の分布測定も可能である。図2-11にSIMSの概略図を示す。イオン源としてはCsを使用した。装置としてはCAMECA:IMS-3Fを使用しイオン源としてはCsを使用した。SIMS分析装置の真空チャンバ内の残留ガスの大部分が、真空ポンプの性能の関係から水素であること、^{17),18),19),20)} 質量分析装置の軽元素での感度不足などで、必要とする分析感度が得られなかった。

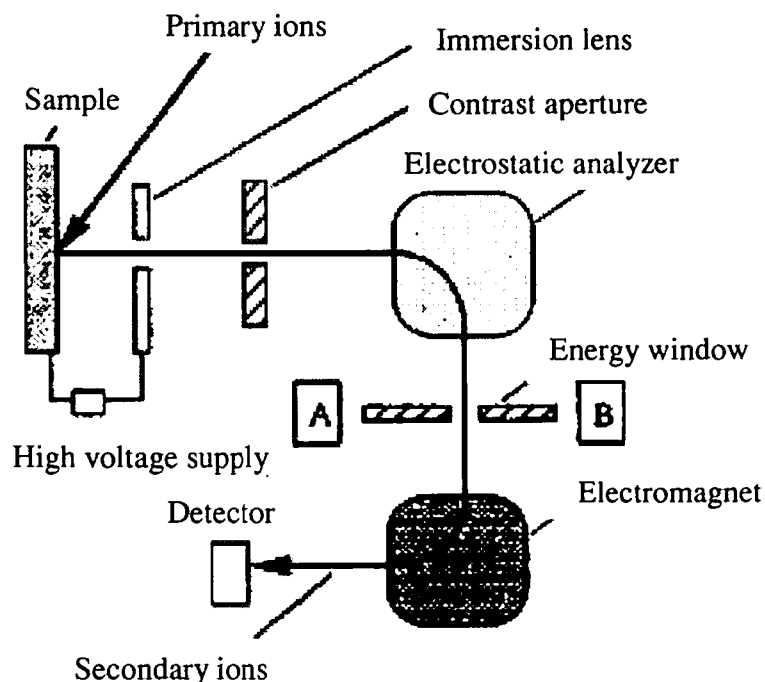


図 2 - 1 1 2 次イオン質量分析装置概略図。¹⁹⁾

b) 昇温脱離分析法 : TDS

表面に吸着した原子や分子は、温度を上げるにともなって結合の弱いものから順次脱離する。昇温脱離分析 (TDS) は一般的には真空中で一定速度で加熱した時に試料から脱離する成分を 4 重極質量分析器で検出する方法である。装置の構成を図 2 - 1 2 に示す。また、分析装置として電子科学 (株) 製 EMD-WA1000S (図 2 - 1 3) を使用したが P-SiN 堆積後水素処理をした場合と P-SiN 堆積しなかった場合との差は明確に区別することが出来なかった。

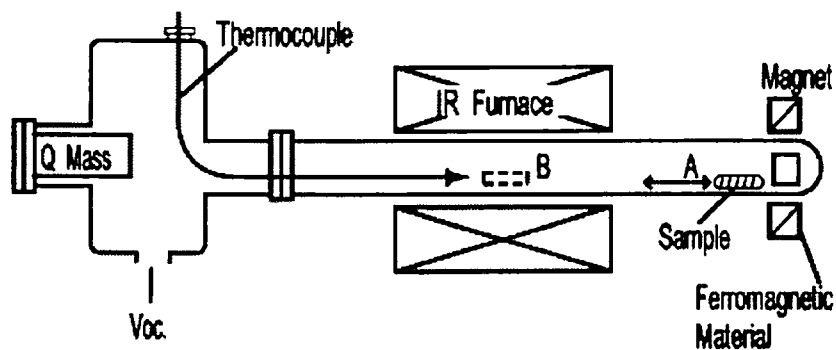


図 2 - 1 2 昇温脱離分析装置の構成。

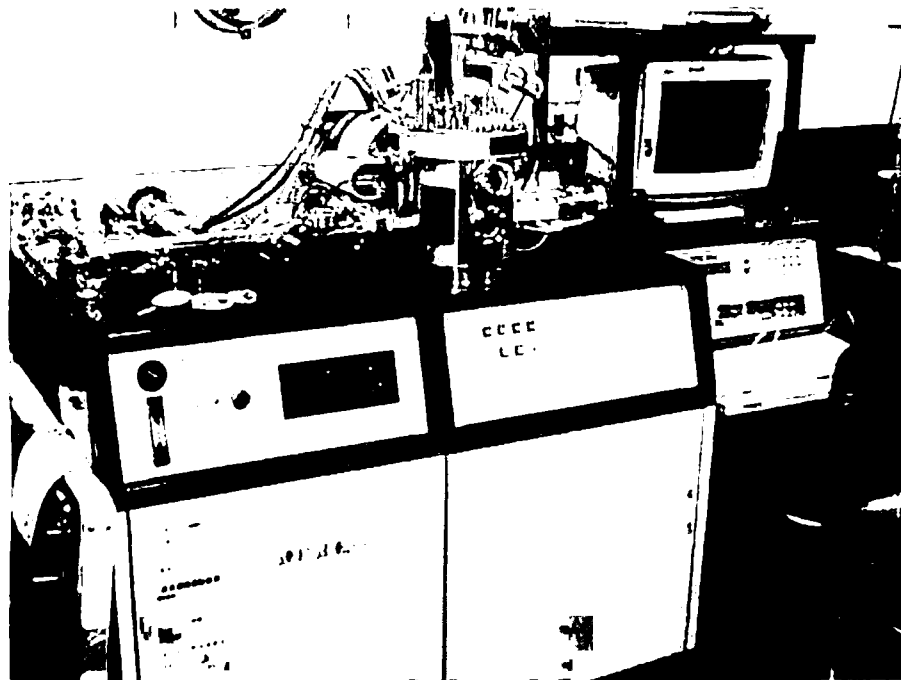


图 2-13 异温脱離分析装置外觀。

c) フーリエ変換赤外分光分析法：FT-IR

赤外線(infrared ; IR、波長 2.5-25mm)を物質に照射すると、物質を構成している分子の振動・回転運動が起こるが、その現象は、特定の波長領域での赤外線の吸収として捉えることができる。物質(化合物)は決まった元素の種類とその結合で成り立っており、その結合状態(原子団)を赤外線吸収として測定することにより、物質同定することができる。

分子中の原子または原子団は絶えずその位置や距離を変え運動している。(図2-14) その運動は主に振動と回転であり、分子の組成によって特有な振動数(固有振動, 基準振動)を持っている。この振動周期と同じ振動数の赤外光を照射したとき、それぞれの原子, 原子団はそのエネルギーを吸収し励起状態になる。吸収された振動周期測定することにより原子, 原子団の固有振動数を知ることができ、これを横軸に波数(または波長), 縦軸に透過率(または吸光度)で表示したものが赤外スペクトルとなる。

FT-IR は、光源部、干渉計、試料部、検出部、データ処理部の構成になっている。

(図2-15) 光源部より出た光は干渉計に入り干渉波(インターフェログラム)となり試料を通過する。その際 試料を構成する分子中の原子または原子団の振動エネルギーに対応した固有の振動数の光が吸収される。検出器で得られた信号は、コンピュータによってフーリエ変換され、試料固有の赤外スペクトルが得られる。

本測定では多結晶シリコン中の Si-H の定量として測定する。使用した装置はバイオ・ラッド製 FTS-60A/896 (図2-16) である。Si-H の吸収としては検出できたが、P-SiN+水素処理有り無しでの差は明確に区別することが出来なかった。

Stretching vibration



Deformation vibration

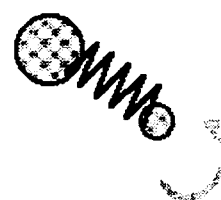


図2-14 原子団の振動モデル。

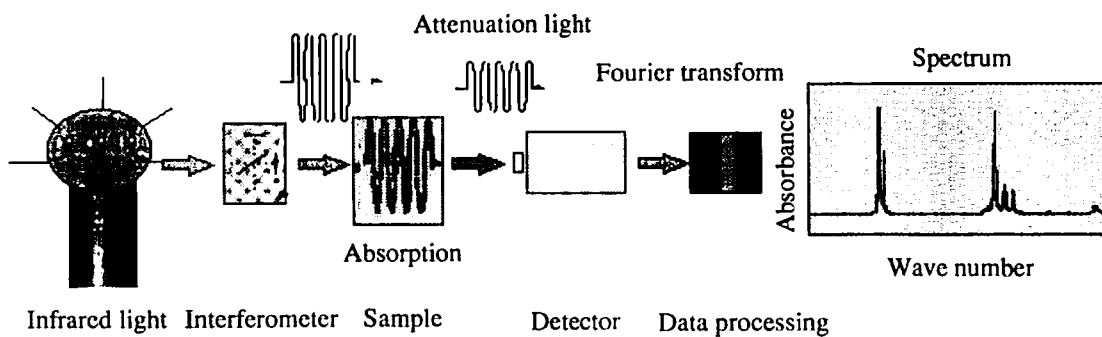


図 2 - 1 5 FT-IR 装置構成。

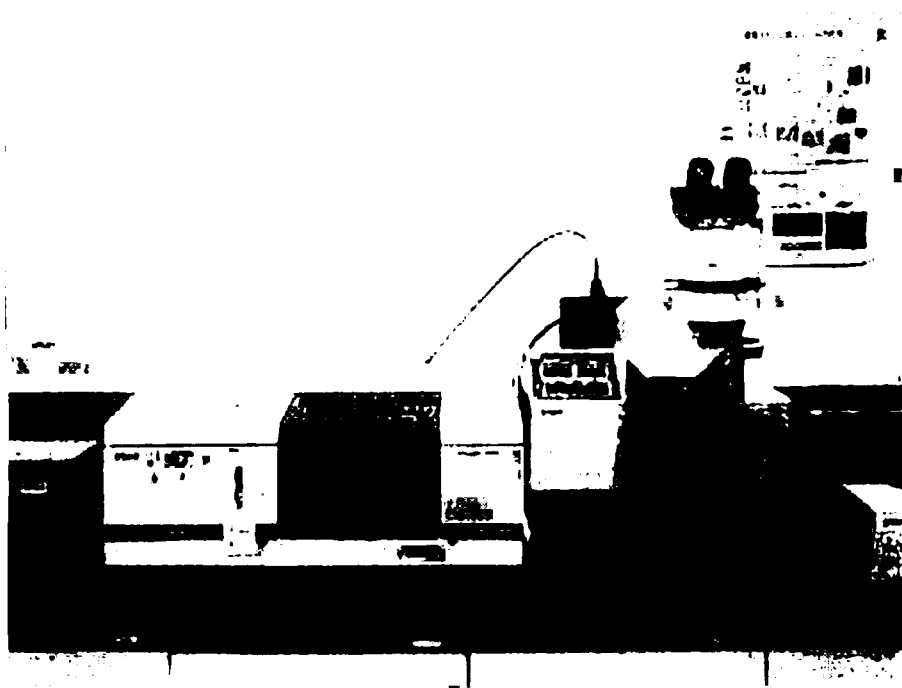


図 2 - 1 6 FT-IR 外観図。

SIMS、TDS、FT-IR は水素に対する感度が低いため、P-SiN+水素処理有り無しでの試料に水素濃度差が見出せなかった。このためコンパクトマイクロイオンビームアナライジングシステムを使用した。この手法は一般的な手法では実現できない水素量の定量的な解析を提供してくれる。

d) 弾性反跳粒子検出法：ERDA

弾性反跳粒子検出を使った水素測定の測定方法を図 2-17 に示す。²¹⁾ 試料表面を傾け、イオンビームを浅く入射すると、入射イオンより軽い元素が前方に弾き出される現象が生じる。この前方に反跳された粒子のエネルギースペクトルから、その中に含まれる各元素の量とその元素のエネルギー分布を調べる方法が弾性反跳粒子検出 (ERDA) 法である。ヘリウムイオンを入射することにより水素イオンの検出に利用でき、両イオンの衝突が弾性散乱であることから、試料表面で反跳される粒子のエネルギー E_H は次式で求められる。

$$E_H = K_H \cdot E_0 \quad (2-6)$$

$$K_H = \frac{4M_1 M_H}{(M_1 + M_H)^2} \cdot \cos^2 \phi \quad (2-7)$$

ここで、 M_H は反跳粒子の質量で、 ϕ は入射イオンビームの方向と反跳粒子とがなす角度である ($\phi = \alpha + \beta$)。

一方、表面から ΔX_H だけ深いところで反跳される場合は、同様に入射粒子も反跳粒子も、それぞれ ΔX_H に応じたエネルギーを失うため、その分のエネルギーシフトが生じることにより深さ方向での元素の分布がわかる。

使用した装置外観を図 2-18 に、装置仕様を表 2-3 に示す。また、図 2-19 にビームラインの鳥瞰図を示す。加速器内にあるイオン源で発生させた水素またはヘリウムイオンは加速器の加速管で最大 990kV の加速を受け、対物スリットで数 mm ～ 数十 μ m にビームを調整する。E × B 型質量分離器は電場と磁場が直行し、電荷と質量の比 (e/m) が適当な値であるイオンのみを直進させることで、必要なイオンだけを直進させる。必要でないイオンはマススリットで除去され、直進した必要なイオンビームが 2 連の磁気レンズで水平 1/14.7 × 垂直 1/3.6 に縮小投影され、試料表面で 1 μ m まで収束される。

測定では試料に入射角 α でヘリウムイオンを照射され、弾性衝突により弾き出された水素原子は角度 β で試料から放出される。角度 α 、 β は検出効率を最大にするため最適化されている。ここでは $\alpha = \beta = 10^\circ$ とした。入射したヘリウムイオンは試料内部でエネルギーを失い、弾性衝突した水素原子は試料そしてフィルタのマイラフィルムを通過する。この ERDA 技術を使うことによって、多結晶シリコン薄膜中の水素密

度の深さ方向分布を得ることができる。

ERDA の測定に際して 2 個の試料を準備した。1 個は P-SiN 堆積なし、したがって水素処理もしていない試料。もう一個は P-SiN 堆積後水素処理を実行した試料である。これらの試料から得られた ERDA スペクトラムをそれぞれ図 2-20、図 2-21 に示す。これらの結果は多結晶シリコン薄膜の表面により多くの水素が存在していることを示している。ERDA スペクトラムからピークの領域で計算した検出出力は、P-SiN 堆積を堆積した後に 450°C で 60 分間水素処理をした場合には 607 カウントであった。堆積後水素処理をしなかった場合には 462 カウントとなった。これらは水素がそれぞれ 1.7at.% と 1.3at.% だけ存在していたことを示す。これは P-SiN 堆積後の上記水素処理では 30% の水素量が増大したことになる。この 30% の水素の増大は図 2-5 に示す抵抗値では、その 30% の減少に対応している。すなわち、シート抵抗は $2.02 \text{ k } \Omega / \square$ から $1.40 \text{ k } \Omega / \square$ への減少したことになる。

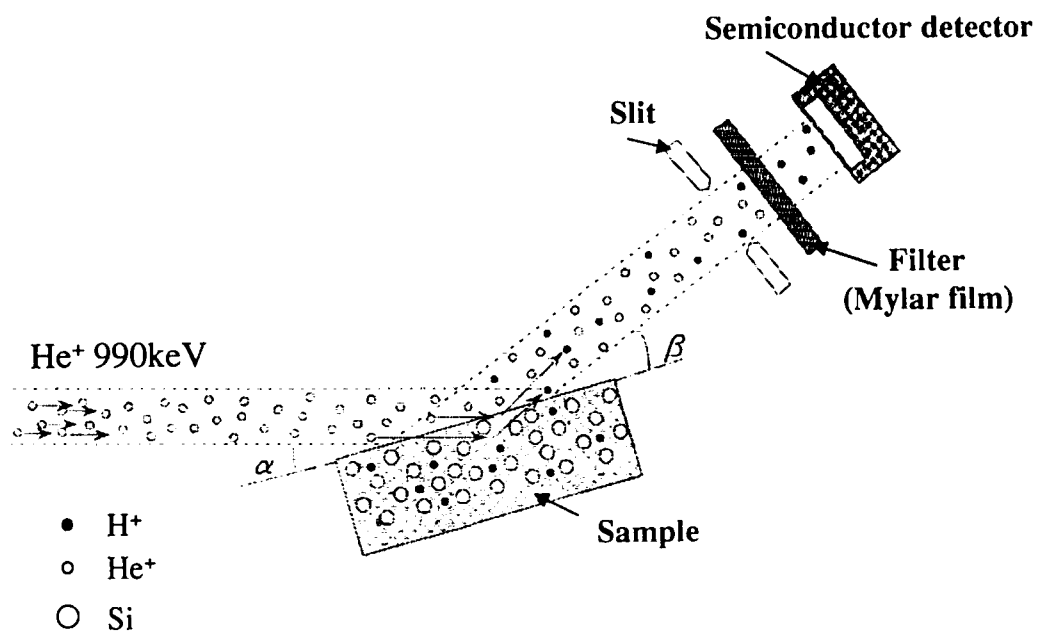


図 2 - 1 7 ERDA 測定装置の原理図。²¹⁾

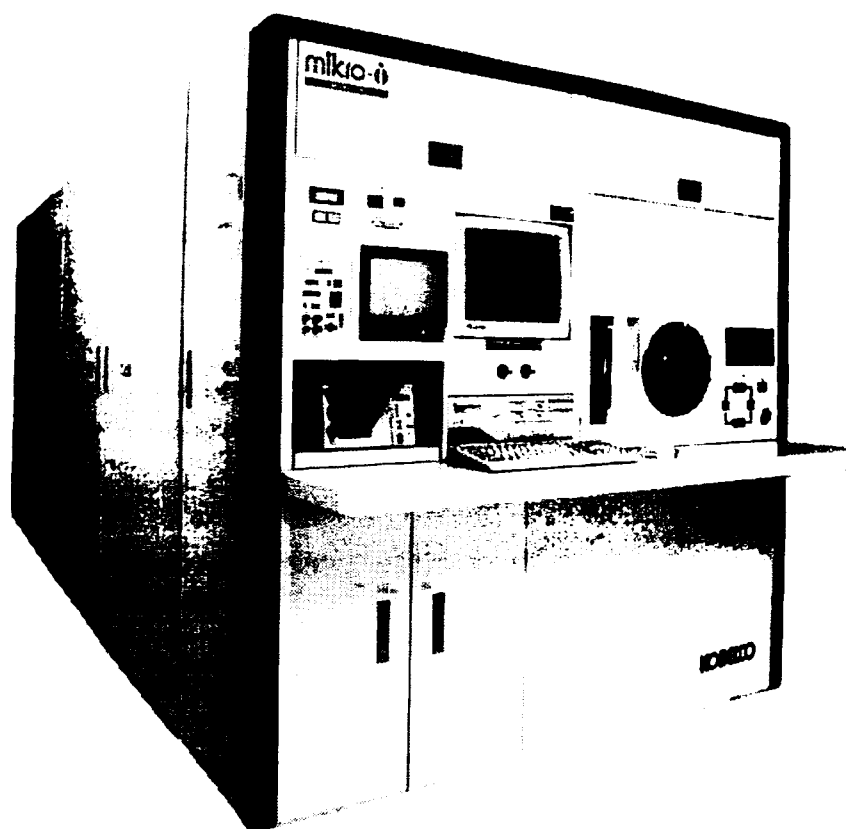


図 2 - 1 8 弾性反跳粒子検出装置外観。²¹⁾

表 2 - 3 弾性反跳粒子検出装置仕様²¹⁾

Accelerator	HV Generator	Disk Type
	Maximum Voltage	990kV
	HV Stability	$\pm 600V$
	Ion Source	PIG with Conic Anode
Beam Characteristic	Ions	H ⁺ He ⁺ , He ²⁺
	Demagnification Factor	14.7 (Horizontal) 3.6 (Vertical)
	Minimum Probe Size	1 μ m
Beam Optics	Focussing/Collimating Lenses	Doublet of Quadrupoles
	Mass Separation	E \times B Type Filter

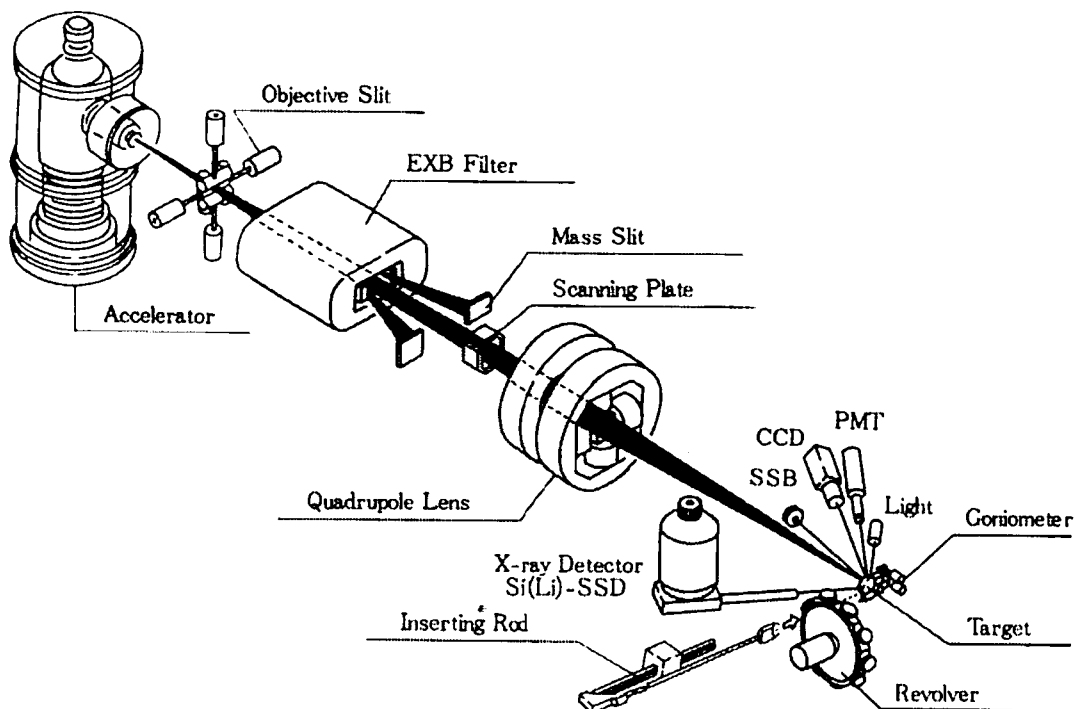


図 2 - 1 9 ビームライン鳥瞰図。²¹⁾

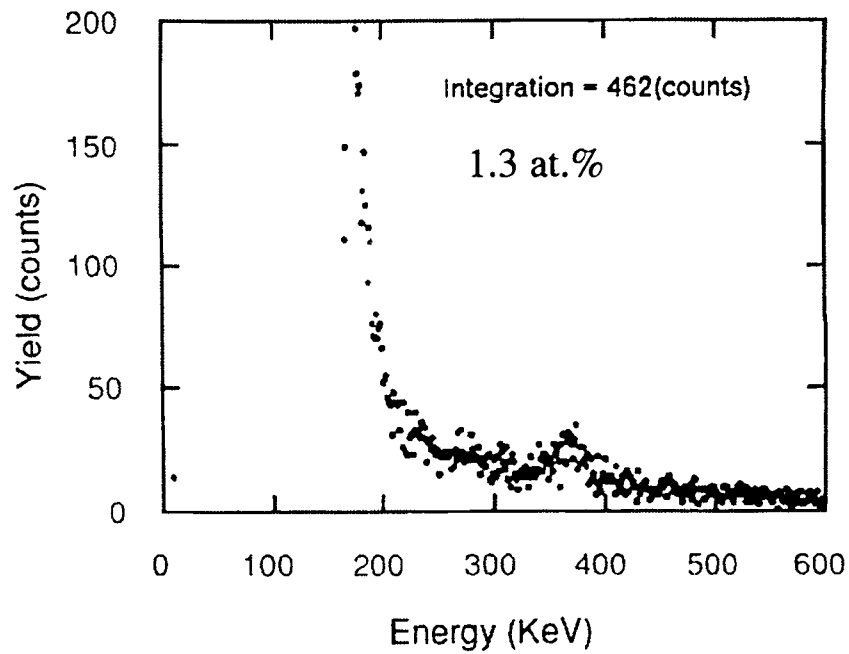


図 2-20 P-SiN 堆積無し水素処理無しの多結晶シリコン薄膜の水素の ERDA スペクトラム。

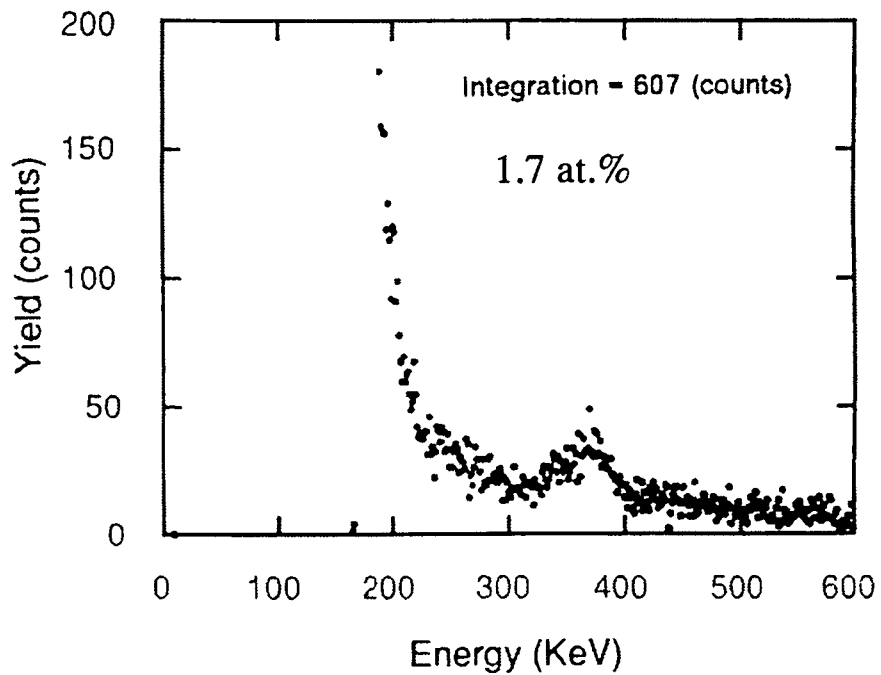


図 2-21 P-SiN 堆積後水素処理 450°C、60 分の多結晶シリコン薄膜の水素の ERDA スペクトラム。

2-5 まとめ

多結晶シリコン薄膜の抵抗値に対する水素の影響を評価するため、プロセス要因として P-SiN の堆積と水素処理の温度と時間による影響を明らかにするための実験を行った。抵抗値の変化における水素の影響は、水素処理や P-SiN の堆積による影響より大きい。しかし、この抵抗値の変化は P-SiN 中の水素の拡散の影響によって起こる。この水素の拡散による多結晶シリコン薄膜の抵抗変化はそのシリコン薄膜の環境構造により影響を受けている。すなわち、多結晶シリコン薄膜上の電極が P-SiN 中の水素の多結晶シリコン薄膜内部への水素の拡散を妨害し、電極面積を広く取ると抵抗値は約 10% まで増大する。また、多結晶シリコン薄膜抵抗の基板が分離酸化膜であるか薄い酸化膜 (100nm) であるかにより 3% の抵抗値の差が生じる。

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値変化のメカニズムが、キャリアトラッピングモデルにおけるトラップ密度の変化であることを確認した。トラップ密度の減少は、多結晶シリコン薄膜の粒界でダングリングボンドと水素が結合することにより生じていることを確認した。それゆえに、水素拡散により抵抗値が変化した試料内部に残留している水素量を ERDA 手法により測定した。その結果として、多結晶シリコン薄膜の表面により多く水素が存在し、多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値変化と残留している水素量の差は良く一致した。それ故、多結晶シリコン薄膜抵抗を LSI に適用する場合は、水素の拡散を考慮したパターン配置が必要である。

第3章 多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への機械的応力の影響

3-1 緒言

最近の携帯電話に代表されるモバイル機器への応用に対し、シリコンをベースにしたマイクロ波及びミリ波技術は大変興味を持たれている。バイポーラプロセス技術や CMOS プロセス技術 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) または BiCMOS プロセス技術 (Bipolar-Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) におけるデバイスサイズを、サブミクロンまたはそれ以下の領域までに小型・精密化することにより、その高周波機能をマイクロ波又はミリ波の領域まで上昇させることができる。しかしながら、能動部品に加えて高抵抗や容量そしてインダクタンスのような受動部品も同じ LSI (Large Scaled Integrated) 回路に集積化する必要がある。通常抵抗はシリコン基板へのイオン注入または不純物の拡散によって作成される。代替品として、シリコン基板上の酸化膜上に多結晶シリコン薄膜を堆積し、イオン注入するものがある。これは拡散抵抗に比べ2つの大きな長所を持っている。1つは、積層構造とすることによりより高い集積化が実現できる。もう1つは多結晶シリコン薄膜が酸化膜によってシリコン基板と分離されているため、抵抗の寄生容量を小さくすることができる。すなわち、多結晶シリコン薄膜抵抗を使うことにより高周波回路機能を改善することができる。一般的には多結晶シリコン薄膜は太陽電池材料や MOS LSI におけるゲート電極材料そしてスタティック・ランダム・アクセスメモリ (SRAM) における高抵抗負荷に使用されている。

こういった中で大きな関心の1つは、半導体プロセスにおける熱膨張係数の異なる材料による積層構造で発生する機械的応力や、パッケージされた際に受ける機械的応力によりシリコンデバイスの特性がどのような影響を受けるか、ということである。機械的応力はダイボンディングに使われるプラスチックレジンとシリコンチップ、またはリードフレームとの間の熱膨張係数の差により発生する機械的応力である。また、プラスチックレジンの機能劣化によりシリコンチップは圧縮応力を受ける。^{6),7)} この問題はチップサイズが大きくなるほど、そしてデバイスの微細化が進むほど大きくなる。その結果として、応力誘起のバンドギャップの減少により、PN接合の漏れ電流やバイポーラトランジスタのベース電流は、指数関数的に増加する。²²⁾ 圧縮応力も保護膜の亀裂の成長を大きくし、²³⁾ アルミ配線の変形をももたらす。²⁴⁾ アルミ配線自身は引張り応力を持っており、ストレスマイグレーションの発生を増加させる。それゆえに、LSI中の配線の信頼性を低下させる。²⁵⁾

本章では、ボロンイオンまたはリンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の機械的ストレス依存性を、シリコンウェーハを曲げることにより、応力を印加することによって評価した。その結果、ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、引張り応力で増加し、また、リンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、機械的応力で変化しないことを報告する。

これは伝導メカニズムがリンとボロンでは異なり、ボロンを注入した場合には、熱電子電界放出(thermionic-field-emission)と熱電子放出(thermionic -emission)伝導を基本としているが、リンを注入した場合にはリン原子が結晶粒界付近に偏析しているため、欠陥と関係した粒界準位を粒界面から移動させる。これにより、粒界面の影響を減少させていることを明らかにする。

3-1 実験方法

多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への機械的応力の影響について調べるために、電極パターンを持つ試料を作成した。²⁶⁾ この評価ではボロン注入とリン注入の2種類の試料に付いて測定した。ボロン注入とリン注入試料の多結晶シリコンの膜厚はそれぞれ400nmと250nmである。125mmの熱酸化したシリコンウェーハ上に、620°Cにおいて減圧化学的気相成長法(LPCVD)によって多結晶シリコンを堆積した。ボロンとリンをそれぞれ $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $5.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の量を50keVの初期エネルギーで多結晶シリコンに注入した。その後、1000°Cの窒素雰囲気中で20分間1、注入した原子を活性化させるためにアニールを行った。平均粒塊サイズは100nmである。抵抗のパターンを作成するため通常の写真製版及びエッチングプロセスを使用した。パターンサイズを図3-1に示す。また図3-2に多結晶シリコン薄膜の断面TEM像を示す。これから柱状の形態になっていることが判る。

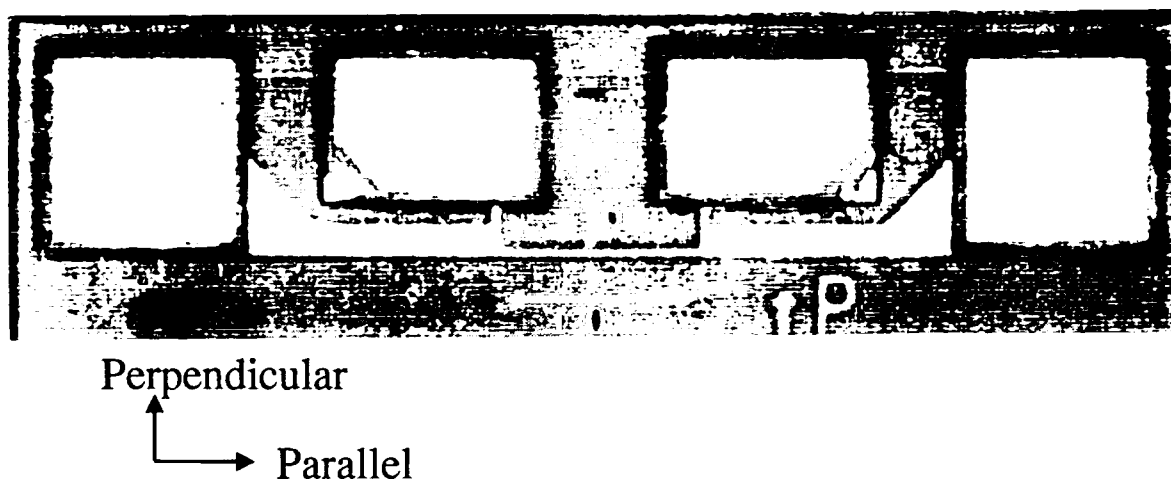


図3-1 機械的ストレスの影響評価に使用した多結晶シリコン薄膜抵抗のパターン図。

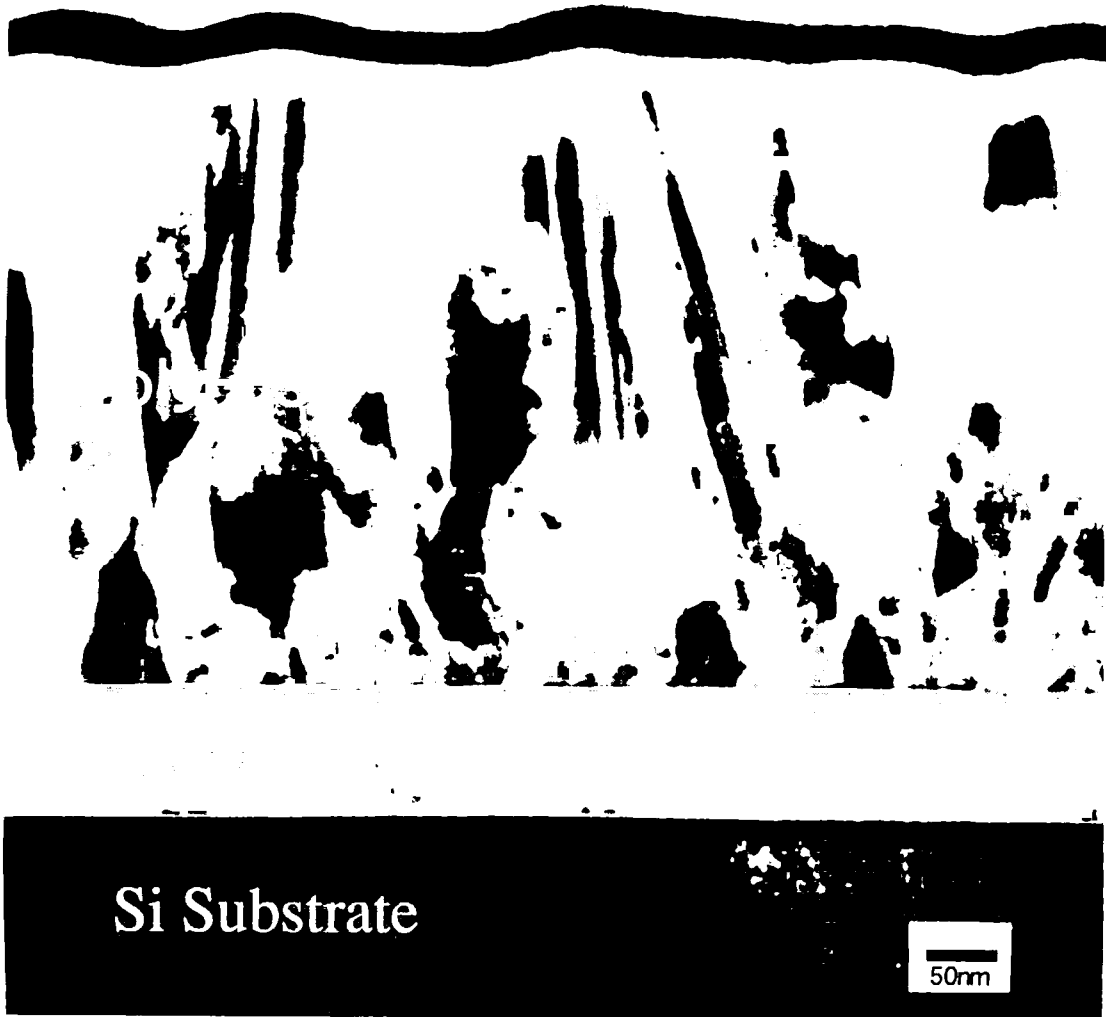


図 3-2 多結晶シリコン薄膜の断面 TEM 像。

デバイスに応力を印加する方法としては、測定試料をウェーハから矩形状のチップに切り出し、図 3-4 に示すような 4 点曲げの方法²⁷⁾や、図 3-5 に示すようにチップの一方を保持して曲げる方法²⁸⁾が、ホットキャリアの応力依存性の評価の際に使用されている。本実験ではウェーハ自体を曲げることによって、応力を印加する方法を採用した。つまり真鍮製の凸及び凹形状のウェーハステージを使用してウェーハの下の空洞を真空に引いてウェーハを曲げることによって、多結晶シリコン薄膜へ機械的応力を与えた。ウェーハステージの断面模式図を図 3-6 に示す。また実際使用したウェーハステージの外観を図 3-7 に示す。図 3-6 に示すように、ウェーハステージの端と真中の高さ差と中央部分が凸か凹によって曲げの量つまりストレスの大きさは決まる。今回の評価では凸及び凹形状のウェーハステージに対して、 d の値が 0.1、0.5 そして 1.0mm である場合について測定した。実験は単軸方向の曲げに対してのみ

行い、ストレスの方向が抵抗膜の長手方向に平行または垂直になるように、ウェーハを配置した。凸の形状のウェーハステージは多結晶シリコン薄膜に引張り応力を与え、凹の形状のウェーハステージは圧縮応力を与える。ウェーハ面上での応力は等方的と考えられるので、曲率半径とストニーの式を使って応力 σ の値が得られる。²⁹⁾すなわち、

$$\sigma = \frac{E_s D_s^2}{6D_f(1-\nu_s)} \frac{1}{R} \frac{1+3t+5et}{1+t+4et} \quad (3-1)$$

$$\text{但し } t = \frac{D_f}{D_s}, \quad e = \frac{\frac{E_f}{1-\nu_f}}{\frac{E_s}{1-\nu_s}}$$

となる。ここで、 D_f は多結晶シリコン薄膜の厚み、 D_s はシリコン基板の厚みで、 E_f は多結晶シリコン薄膜のヤング率、 E_s はシリコン基板のヤング率、 ν_f は多結晶シリコン薄膜のポアソン比そして ν_s はシリコン基板のポアソン比である。そして R はウェーハステージの曲率半径である。ここで、 $t \ll 1$ 、 $e t \ll 1$ の関係があるため、(3-1) 式は次式のようにになる。

$$\sigma = \frac{E_s D_s^2}{6D_f(1-\nu_s)} \frac{1}{R} \quad (3-2)$$

シリコン基板については、 $E_s/(1-\nu_s) = 1.805 \times 10^{11} \text{ Pa}$ である。

図 3-8 に曲げたウェーハの d と R の関係を模式的に示す。これらの関係は角度を度数で表すと以下のようにになる。

$$(L/2)\sin(\theta/4)=d \quad (3-3)$$

$$(\pi\theta/360)R=L/2 \quad (3-4)$$

従って、dの値により、多結晶シリコン薄膜の応力条件を表すことができる。応力を与えた状態で端子に針当てを行い、抵抗値を測定する。測定には半導体パラメータアナライザシステム（HP4062F）を使用して、4端子測定法で抵抗値を測定した。測定電流は10μAを流し電圧を測定した。半導体パラメータアナライザシステムの外観を図3-9に示す。測定時にはスキヤナは使用せず。マニピレータで針当てした。

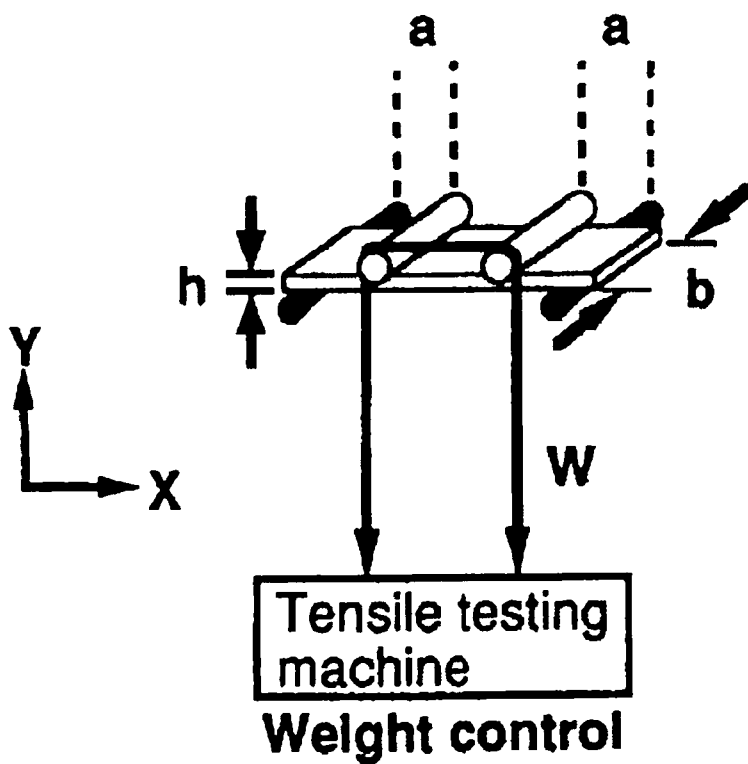


図3-4 4点曲げでの応力印加方法。²⁷⁾

ここで応力 σ は $\sigma = \frac{6a}{bh^2} W$ である。

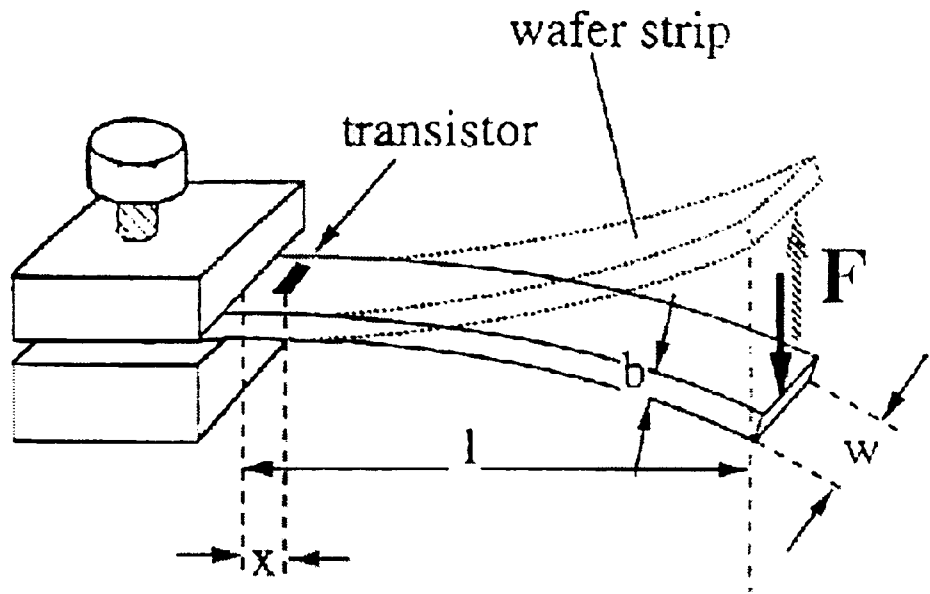


図3-5 1点保持での応力印加方法。²⁸⁾

機械的応力の1軸成分は $\sigma(x) = \frac{6F \cdot l}{w \cdot b^2} \left[\left(1 - \frac{1}{15}u^2\right) - \frac{x}{l} \right]$ で与えられる。

ここで $u = \frac{12Fl^2}{Ywb^3}$ で Y はシリコンの弾性率。

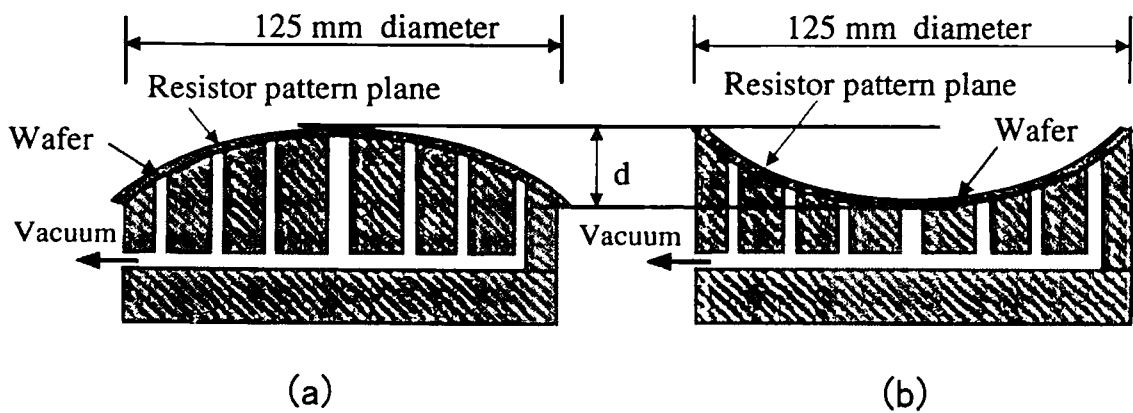


図3-6 ウェーハステージの断面模式図 (a) 凸形状ウェーハステージで引張り応力を与える。(b) 凹形状ステージで圧縮応力を与える。d が曲げ量を表している。



図 3-7 真鑄製ウェーハステージの外観。

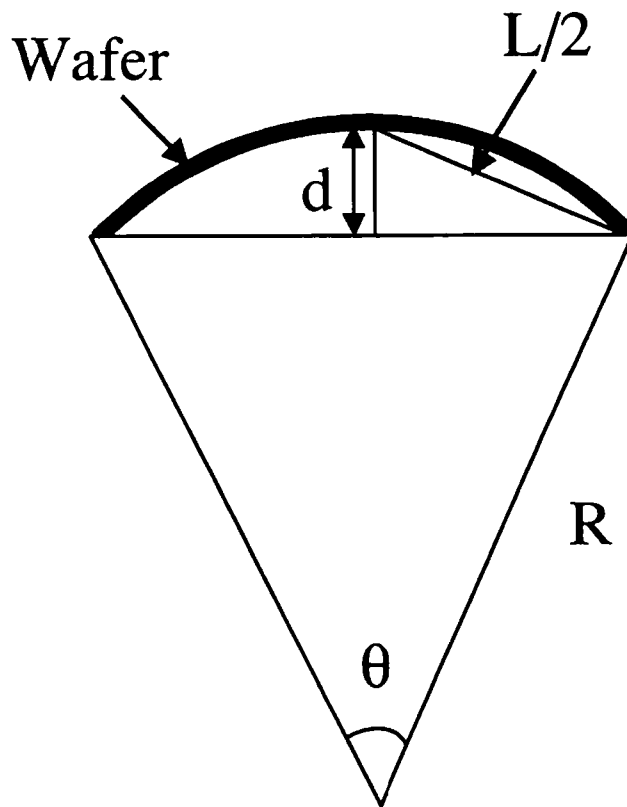


図 3-8 曲げられたウェーハに対する、 d と R の関係。
 R は曲率半径、 d がウェーハの曲げ量、 θ は仰角、 L は近似的にウェーハ直径で表される。角度を度数で表すと幾何学的に $(L/2)\sin(\theta/4)=d$ 、 $(\pi\theta/360)R=L/2$ の関係が成り立つ。

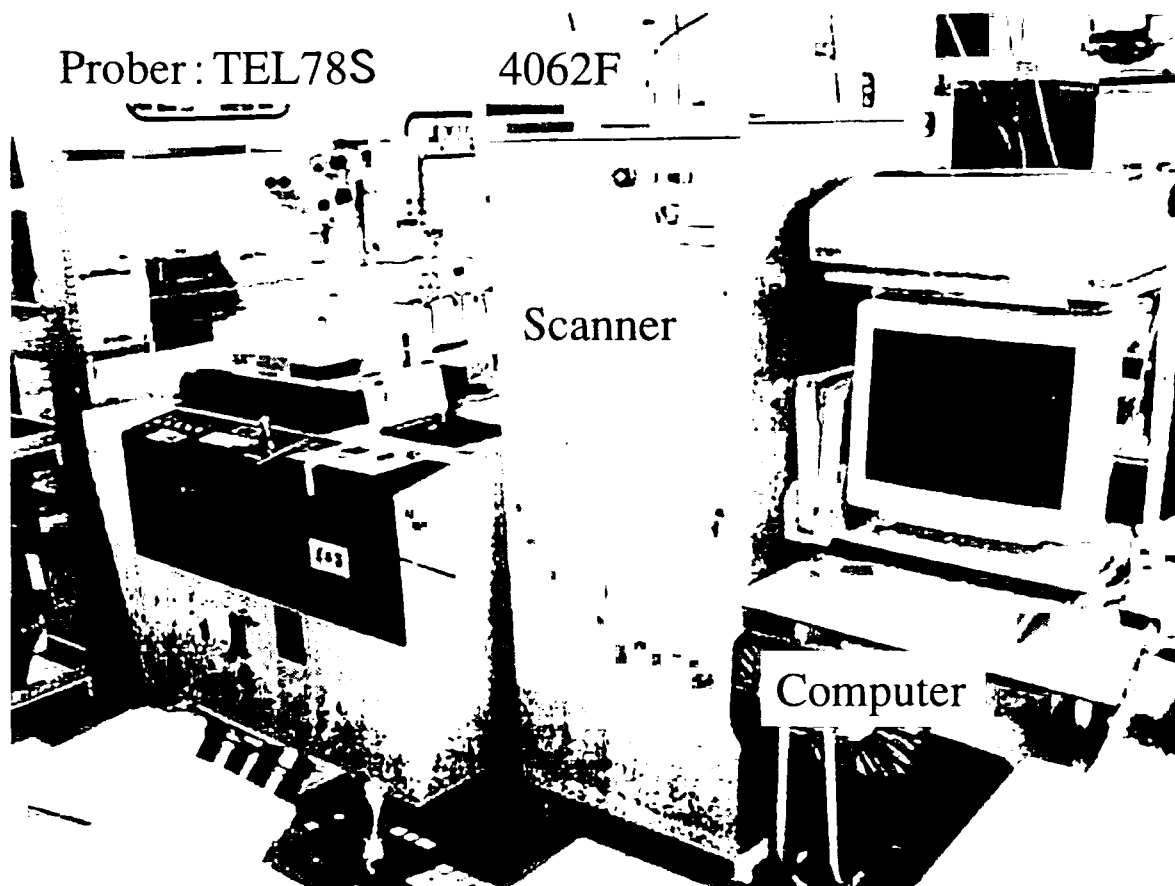


図 3 - 9 半導体パラメータアナライザシステムの外観。

3-3 結果および考察

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値と曲げ量 d との関係を図 3-10 に示す。また、(3-2)式を使って図 3-10 を機械的応力値と多結晶シリコン薄膜抵抗の関係に書き直したものを図 3-11 に示す。リン注入された多結晶シリコン薄膜の膜厚が、ボロン注入試料の場合よりも薄いため、リン注入された多結晶薄膜の方が、同じ曲げ量 d でも機械的応力が大きい。ボロン注入試料において、この図は明らかに抵抗膜の長手方向に対して平行及び垂直にかかる引張り応力によって、抵抗値が変化していることを示している。しかし圧縮応力に対しては、抵抗値の増加は無い、しかしわずかな減少は見られる。一方、リン注入試料の場合は機械的応力による抵抗値の変化は見られない。ボロン注入品は抵抗パターンの長さ方向に平行な引張り応力 (3.5GPa) で、最大 1.24 k Ω 増加し、垂直方向の応力に対しては 0.96 k Ω 増加している。

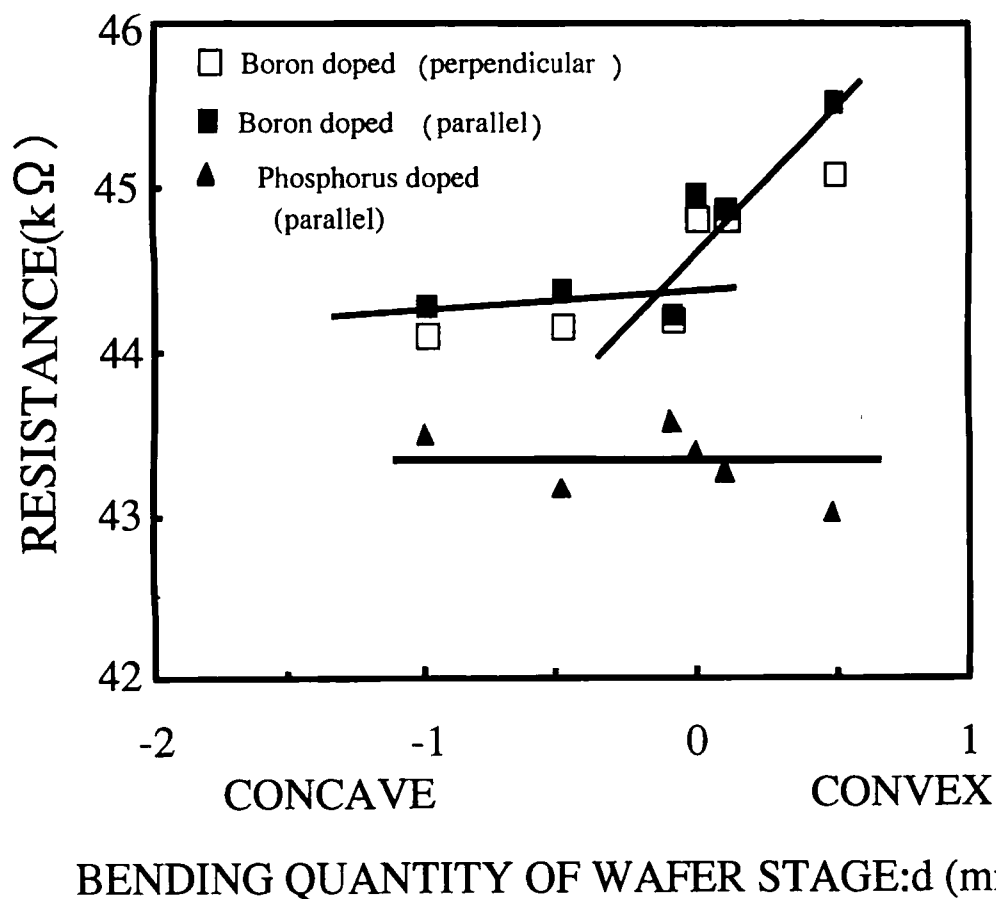


図 3-10 多結晶シリコン薄膜抵抗のウェーハステージ曲げ量との関係。

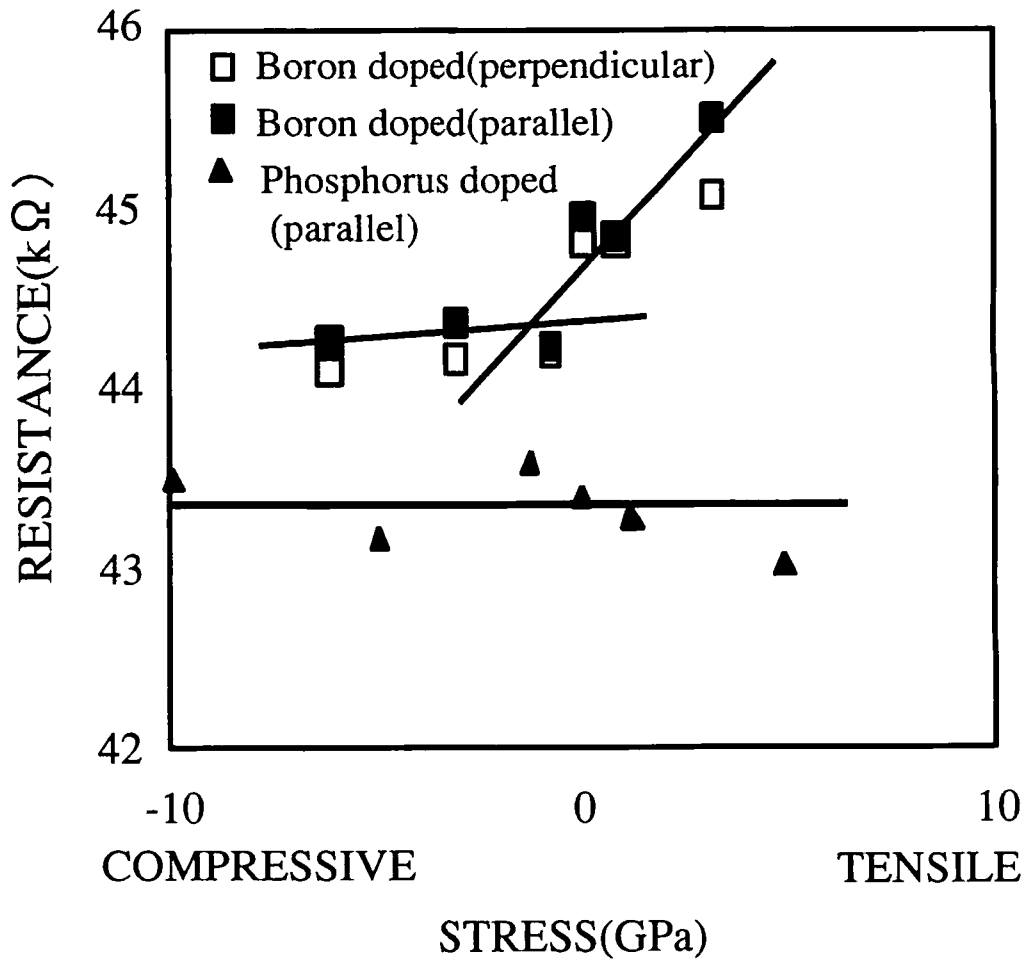


図3-11 多結晶シリコン薄膜抵抗の機械的応力の関係。

これらの現象を説明するため、多結晶シリコンの伝導理論を考える。多結晶シリコンの抵抗率 ρ は主に粒界での熱電子電界放出(thermionic-field-emission)と熱電子放出(thermionic-emission)伝導によって決定される。図3-12にポテンシャルエネルギーの模式図³⁰⁾を示す。すると ρ は(3-5)式³⁰⁾によって与えられる。

$$\rho = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{Lq\rho(0)} \left(\frac{1}{TFE + TFES + TE} \right) + \rho_c \left(1 - \frac{2W}{L} - \frac{\delta}{L} \right) \quad (3-5)$$

ここで、TFE は空間電荷ポテンシャルを介した熱電子電界放出の量、TFES はポテンシャル散乱による粒界での熱電子電界放出量そして TE は熱電子放出量を表している。また W は空乏層の幅、 δ は散乱障壁の幅、L は粒塊の大きさ、 ρ_c は単結晶のシリコンの抵抗率である。さらに $\rho(0)$ は粒塊の真中でのキャリア密度、q は素電荷、 m^* は有

効質量、 k はボルツマン定数で T は絶対温度である。

全成分 (TFE+TFES+TE) は次の式で見積もることが出来る。³⁰⁾

$$\begin{aligned} \text{TOTAL} &\equiv \text{TFE} + \text{TFES} + \text{TE} \\ &\equiv \exp(-\chi^{1/\eta} \delta^{1/\lambda}) \exp(-qV_B/nkT) \end{aligned} \quad (3-6)$$

ここで、 η はポテンシャルの最小値からエネルギーの高い方向に測定したポテンシャルエネルギーで $\eta \geq 1$ の関係がある。 λ はキャリアの平均自由行程で $\lambda \geq 1$ の関係がある。両方とも温度とイオン注入量の関数である。 V_B と χ はそれぞれ空間電荷ポテンシャルの障壁高さ と 散乱障壁の高さである。 χ と δ の単位はそれぞれエレクトロンボルトとオングストロームを使用する。(3-5)、(3-6)式から、多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗率が、散乱障壁幅 δ の増加すなわち引張り応力により増加することが導かれる。また、圧縮応力では抵抗率は減少する。これはボロン注入試料の振る舞いと一致している。次に、機械的応力による散乱障壁幅 δ の変化を見積もる。 W と δ ($\approx 2-3\text{nm}$)³⁰⁾ は (図 3-2 から粒塊サイズ $L \approx 100\text{nm}$) 粒塊サイズよりも小さいため、(3-5)式の最終項を無視すると、(3-5)式は次のように与えられる。

$$\rho \equiv \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{Lq\rho(0)} \left(\frac{1}{\text{TFE} + \text{TFES} + \text{TE}} \right) + \rho_c \quad (3-7)$$

Card と Rhoderick³¹⁾ は $\eta=2$ と $\lambda=1$ の場合を基本に MOS トンネルダイオードの界面効果の研究を行った。それによると、(3-6)式は次式のようになる。

$$\text{TOTAL} \cong \exp(-\chi^{1/2}\delta) \exp(-qV_B/nkT) \quad (3-8)$$

室温で多数キャリアはアクセプタやドナーのイオン化により効率よく供給される。機械的応力の変化によりイオン化率はあまり大きくは変化しないので、多数キャリアの密度は応力に対して一定である。またトラップの数も機械的応力により影響を受けない。⁷⁾ それゆえに、機械的応力は主に障壁幅に影響を与え、 $p(0)$ 、 V_B 、 n_i (真性キャリア密度)、 χ に対する機械的応力による影響を無視できると仮定すると、抵抗率の変化は(3-7)、(3-8)式から次式のように導かれる。

$$dp = p \chi^{1/2} d\delta \quad (3-9)$$

(3-9)式により抵抗率の変化 (図 3-11) から、障壁幅 δ の機械的応力誘起の変化量を導き出すことが出来る。凸型のウェーハステージを使った場合、曲げ量 $d=0.5\text{mm}$ のとき、直径 125mm のウェーハは $5.2\ \mu\text{m}$ 伸びる。それゆえに、ウェーハ上の $120\ \mu\text{m}$ 長の多結晶シリコン薄膜抵抗パターンは 5nm 伸びることになる。多結晶シリコンの粒塊サイズが 100nm で障壁幅 δ が 3nm と仮定すると、多結晶シリコン薄膜抵抗体内での粒塊数は 1165 個となる。機械的応力により多結晶シリコンの粒塊は伸びないと仮定すると、障壁幅 δ は 0.004nm だけ変化することになる。この変位を使うことによつて、図 3-11 と(3-9)式から散乱障壁の高さ χ を得ることが出来る。すなわち、 χ は 0.16eV となる。また、図 3-11 と(3-9)式から図 3-13 に示すように、機械的応力と障壁幅の変化量との関係が得られる。両方のストレス方向において、応力が薄膜の長手方向に作用した場合もこれに垂直方向に作用した場合も、多結晶シリコンの引張り応力に対する障壁幅の変化量は、引張り応力の増加と共に増加する傾向を、この図は示している。しかし、圧縮応力に対しては障壁幅の変化は約 1GPa で飽和している。機械的応力が薄膜の長手方向に対して平行な場合も垂直な場合も、 1GPa 以下のとき圧縮応力での障壁幅の変化は引張り応力による場合よりも大きい。

一方、リン注入の多結晶シリコン薄膜抵抗が機械的応力により変化しない。定性的には粒界への不純物の偏析現象を考慮することにより理解することができる。リン注入試料とボロン注入試料との差は、ボロンが多結晶シリコンの粒塊内に分布するのに対し、リンは多結晶シリコン粒界に偏析することによる。⁸⁾ 図 3-14 に構造的な差

を模式図で示す。ダングリングボンドに隣接した多結晶シリコンの粒界でのリン原子の偏析は5価の結合配置を認める。⁹⁾ また、リン原子は簡単にイオン化しない。しかしながら、ダングリングボンドへの不純物原子の偏析は、欠陥と関係した界面準位を粒界面から移動させる可能性が高い。すなわち、ダングリングボンドが終端させられることにより障壁高さやトラップされた電荷密度の両方を小さくする。これにより、粒界の抵抗率への寄与は減少する。すなわち、粒界でのリン原子の存在が粒界の影響を減少させることにより、増加した障壁幅の効果を帳消しにしている。したがって、これは熱電子電界放出の効果がリン注入多結晶シリコン薄膜抵抗に適用できないことと、(3-4)式に従わないことを意味している。

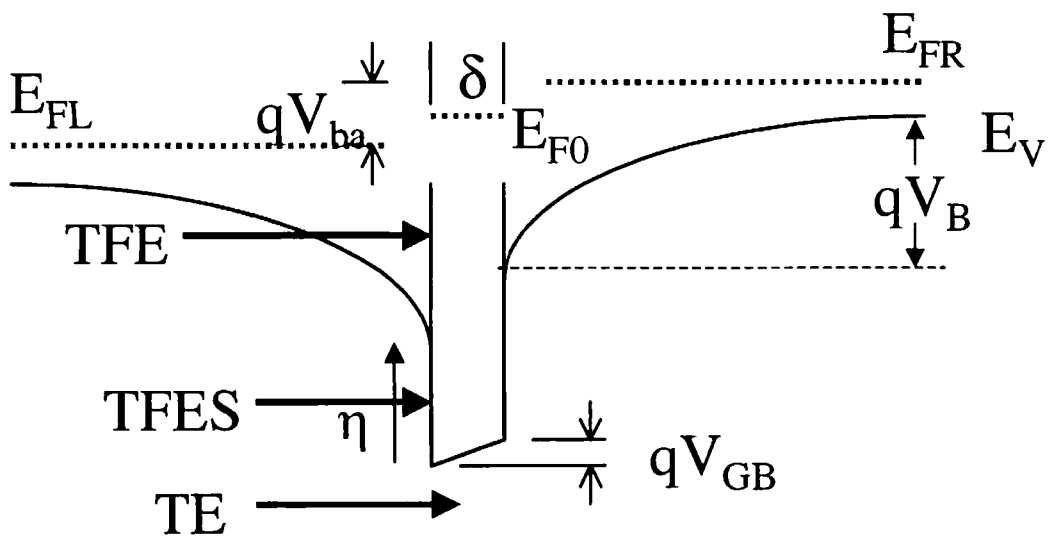


図3-12 P型多結晶シリコン粒塊のバイアス条件下でのポテンシャルエネルギー図。³⁰⁾ 障壁に対するキャリアの伝導メカニズムを示している。 E_{FL} 、 E_{FR} は粒界の左(L)、右(R)のフェルミレベル。 V_{ba} 、 V_{GB} は空間電荷領域と粒界での電圧。 E_{F0} は0バイアス時のフェルミレベル。 E_V は価電子帯。 W は空乏層幅。

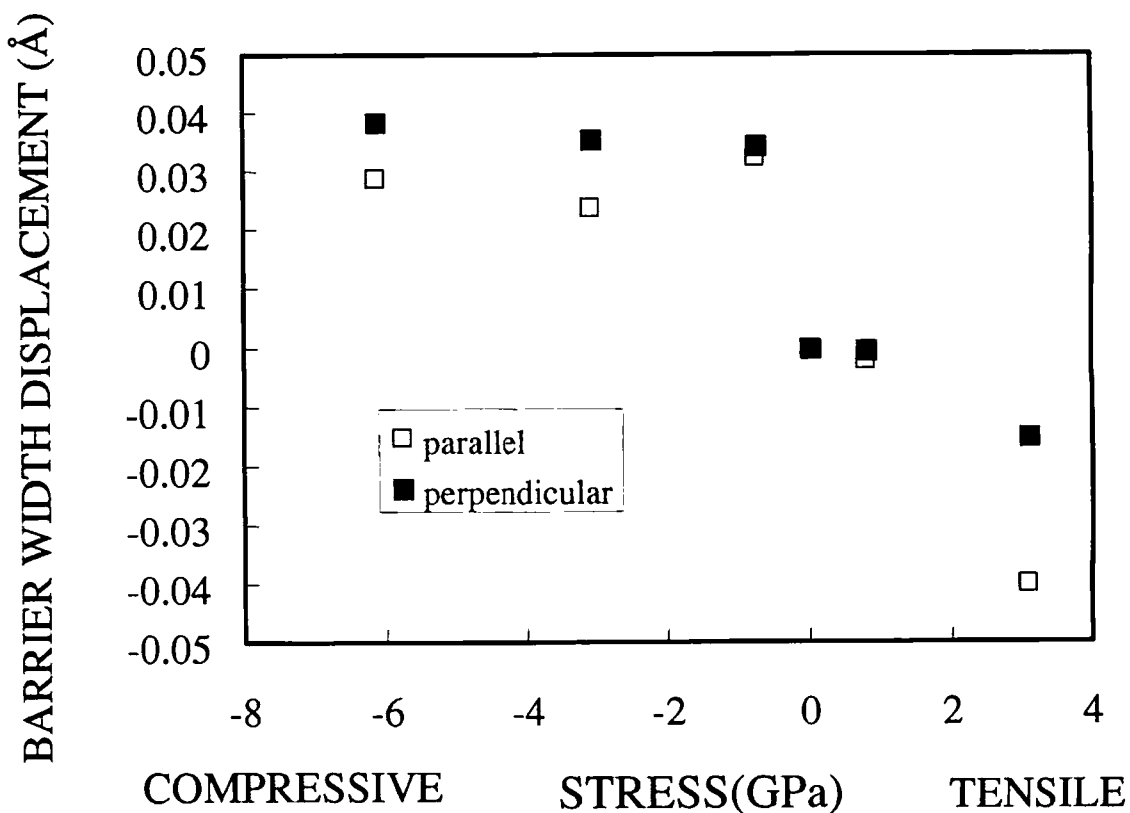


図3-13 ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の障壁幅の変化量と機械的応力の関係。

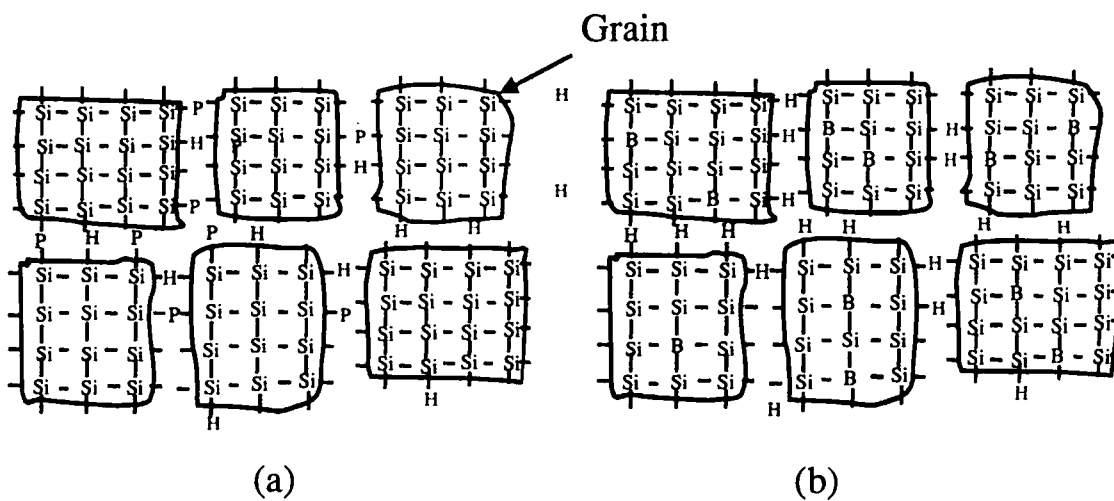


図3-14 多結晶シリコン薄膜の構造図の模式図。

- (a) リン注入試料の構造、粒界にリンが析出
- (b) ボロン注入試料の構造、ボロンは粒塊内に分布。

3-4 まとめ

ボロンとリンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の機械的応力依存性を凸型、凹型に曲げられたウェーハステージを使用して考察した。ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、引張り応力で増加する。3.5GPaの引張り応力で3%抵抗値が増加する。また、リンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は、機械的応力で変化しないことが判った。

ボロンイオンを注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗率 ρ は粒界での熱電子電界放出(thermionic-field-emission)と熱電子放出(thermionic -emission)伝導特性によって決まる。この伝導方式から機械的応力誘起障壁幅の変化によって、ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の機械的応力による抵抗変化を説明することができる。この機械的応力による障壁幅の最大変化量は0.004nmと推測される。

注入原子の違いによる抵抗値に対する機械的応力の影響の違いは、注入原子の偏析現象と関係している。リンを注入した多結晶シリコン薄膜の抵抗が機械的応力によって変化しないということは、粒界でのリン原子の存在が粒界の影響を減少させることにより、機械的応力により増加した障壁幅の効果を帳消しにしていると結論できる。これは熱電子電界放出がリン注入多結晶シリコン薄膜の場合には抵抗を決定する主な要因にはなっていない。

ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗は機械的応力に対する感度が高いので、集積回路にこのボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗を適用するにあたっては、信頼性上の問題要因として考慮する必要がある。

第4章 多結晶シリコン薄膜抵抗への光の影響

4-1 緒言

通常光を半導体等の材料に照射すると、光を当てない状態での導電率（暗導電率）よりも導電率は増加する。これは正の光伝導（Positive Photoconductivity）と呼ばれ、逆に光を照射したときに暗導電率よりも導電率が低下する現象は、負の光伝導（Negative Photoconductivity）と呼ばれている。これまで GaAs 関連のデバイスにおいて負の光伝導の報告がなされている。半絶縁性 GaAs 基板に作成した接合型電界効果トランジスタにおいて、光照射により発生した電荷が空いたトラップに捕獲され、これによるキャリアの散乱のため移動度が低下することが報告されている。³²⁾ 近年、衛星通信、携帯電話などの送受信装置に良く使用されている高電子移動度トランジスタ（HEMT : high electron mobility transistor）においても、DX センタが少ない試料で観察されることが報告されている。³³⁾ また、シリコン系ではシリコン単結晶に金やタングステンを注入したものでも観察されている。^{34),35)} 金注入のシリコンではスピン依存性の負の光伝導が見出されており、³⁶⁾ Kurosu ³⁷⁾らは金注入シリコンにおいて過渡的な負の光伝導を報告している。

本章では多結晶シリコン薄膜における負の光伝導の実験結果を報告し、それがリン注入試料にのみに生じることを示す。また、この現象がドーパントのリンとプラズマシリコン窒化膜（plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon-nitride : P-SiN）中の水素と関連していることを明らかにする。

4-2 負の光伝導(Negative Photoconductivity)とは³⁸⁾

光を半導体等の材料に照射すると、光を当てない状態での導電率（暗導電率）よりも導電率は増加する。これを正の光伝導と呼び、逆に光を照射したときに暗導電率よりも導電率が低下する現象を負の光伝導と呼ぶ。負の光伝導は光伝導の光学的消光（optical quenching）とは区別される。光学的消光は主照射による2次的な照射の吸収の結果として光伝導が減少することを言う。

この負の光伝導は1877年から1955年にかけて散発的に報告されている。材料としてはSe, Sb_2S_3 , MoS_2 , Ag_2S , AgBr, AgCl, Cu_2O , CdS, ZnO等が有る。Borshchevskiiは結晶中の欠陥や不純物による効果を提案し、これらの不完全性は光照射下での体積分極を増加させ、すなわち、見かけ上の導電率を下げる。Miselyukは Ag_2S に1~2% PbSを加えたときにのみ負の光伝導の現象が現れることを見出した。そして、光の照射が自由電子の捕獲や保持できる有効な準位をもたらすと結論づけている。山田、岡はAgBrで暗導電率は負イオンの動きによるものと、光照射の効果が Ag^+ イオンを引き付ける負に帯電した核の生成によるものとして議論した。すなわち、もし、 Ag^+ イオンの導電率の減少が自由電子での導電率の増加よりも大きければ、負の光伝導現象が生じる。BorissovはZnOで光照射による熱的にイオン化した過剰なZn原子と衝突することが出来るエキシトンが生成されることを指摘している。このとき価電子帯からZn原子に対応した準位に電子を引き上げる、すなわち暗導電率を下げるために自由電子と再結合を可能にする自由正孔となると議論した。

以上のような種々の提案に対しさらに正確な方程式がStöckmannによって与えられた。もし少数キャリアが光学的にある準位から開放されれば、これらの少数キャリアが多数キャリアと即座に再結合することにより、負の光伝導が生じる。そのモデルを図4-1に示す。負の光伝導が生じるには

- (1) 準位IIからの熱的な電子の放出は準位Iでの電子、正孔の再結合よりも遅くなければならない。
- (2) 正孔は準位IIで電子と直接再結合してはならない。
- (3) 準位IIはフェルミ準位よりも上になくなくてはならない。
- (4) 多数キャリアに対して準位IIの衝突断面積は準位Iの衝突断面積よりも小さくなければならない。
- (5) 少数キャリアに対し準位Iの密度と衝突断面積は小さすぎてはいけない。

これらの条件は負の光伝導をめったに観測されない理由を説明している。

実際に、負の光伝導発生の条件は結晶中に単一または二重荷電が存在する準位によって、ほとんど叶えられる。図4-1に示すようにN型の半導体材料では、準位IIが二重荷電に対応していれば必要条件(1)と(4)は自動的に満たされる。

負の光伝導が生じるもう1つの可能な条件はフェルミ準位より上に多重の電荷準位が存在することである。正の光伝導の感度の方はフェルミ準位以下にある同様な多重の電荷準位に関係している。

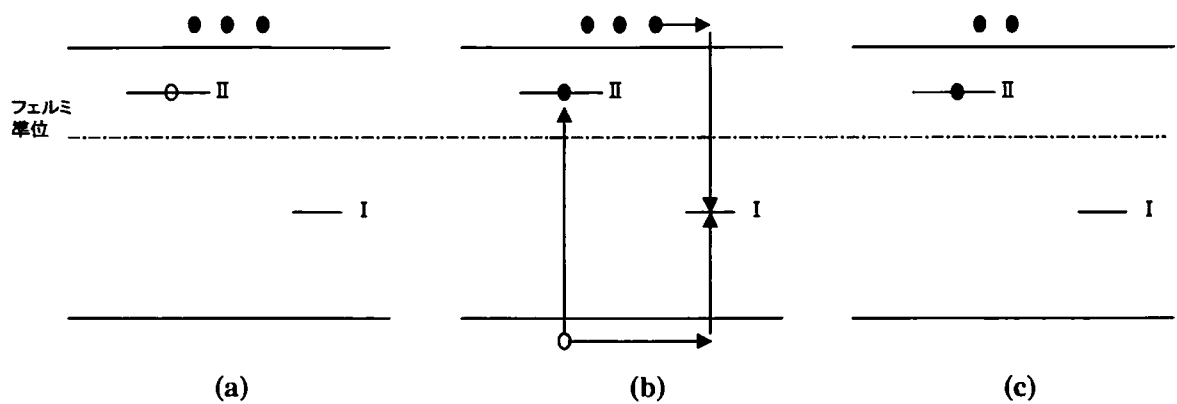


図4-1 Stöckmannによる負の光伝導でのキャリア捕獲を示すエネルギー準位の模式図。³⁸⁾

4-3 実験方法

多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への光の影響について調べるために、電極パターンを持つ試料を作成した。²⁶⁾ この評価ではリン注入の試料を使用した。多結晶シリコンの膜厚は 250nm である。125mm の熱酸化したシリコンウェーハ上に、620°C で減圧化学的気相成長 (LPCVD) 法により多結晶シリコンを堆積した。 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ から $1.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の量のリンを初期エネルギー 50keV で多結晶シリコンに注入した。その後、1000°C の窒素雰囲気中で 20 分間注入した原子を活性化させるためにアニールを実施した。平均粒径は 100nm である。抵抗のパターンを通常の写真製版およびドライエッチングプロセスにより形成した。抵抗パターンの幅、長さはそれぞれ $6 \mu\text{m}$ と $60 \mu\text{m}$ である。シリコン酸化膜を 420°C で LPCVD により、600nm 堆積し、950°C の N_2 雰囲気中で 30 分間焼き締めした。その後、多結晶シリコン薄膜に電極をつけるために、写真製版後酸化膜をリアクティブイオンエッチング (RIE) によりエッチングした。次に Al-Si 合金を (1wt% : Si) スパッタリングにより 650nm 堆積した。電極パターンを写真製版および RIE 技術により形成した。最後に、750nm の P-SiN をプラズマ CVD で堆積した後、400°C、30 分で H_2 雰囲気での熱処理を実施した。プロセスフローを図 4-2 に、断面構造及びパターン写真を図 4-3 に示す。

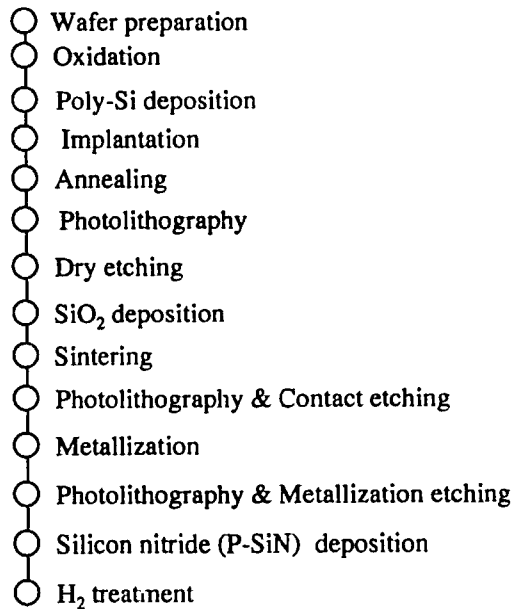


図 4-2 プロセスフロー。

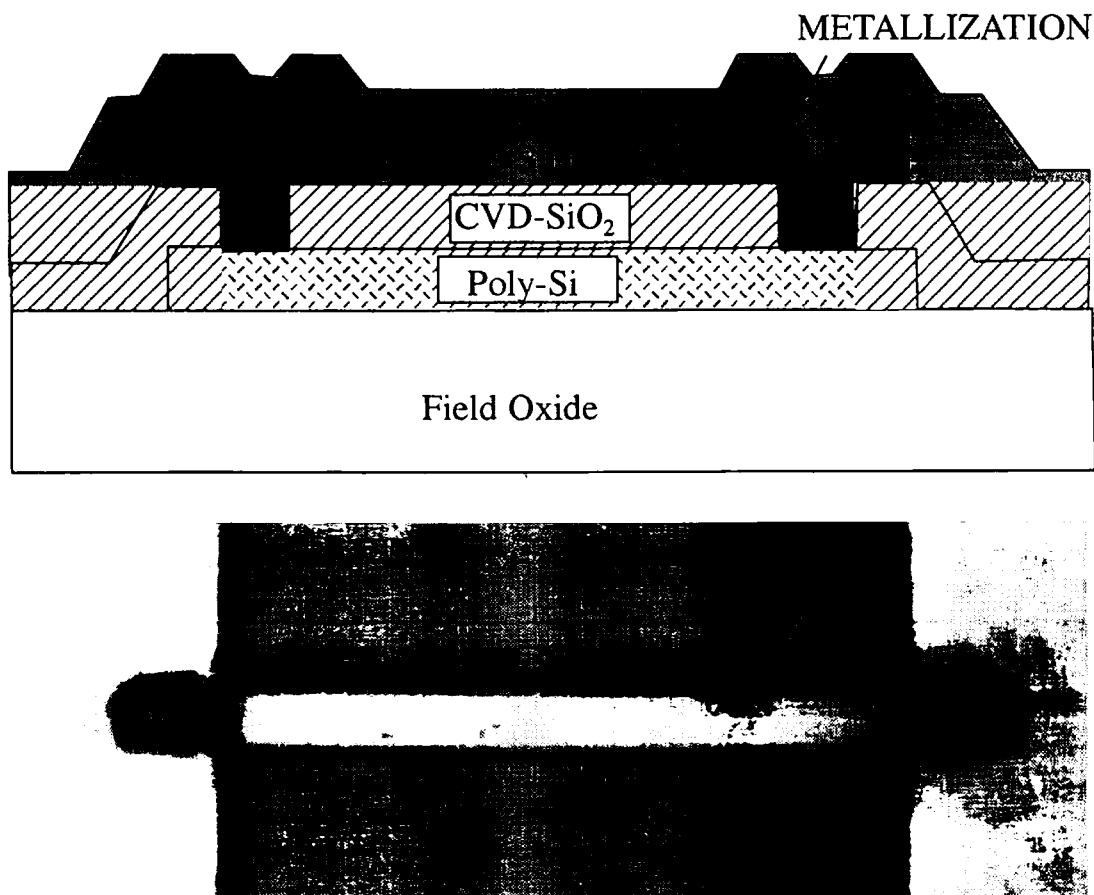


図 4-3 試料の断面構造とパターン写真。

本実験におけるパラメータは P-SiN 膜の堆積の有無、光電流測定時の印加電圧そしてリンの注入量である。パルス発生器 (1930A) を電源とした波長が $1.31 \mu\text{m}$ の発光ダイオード (LED) により、光パルス幅 3.2msec の光を多結晶シリコン薄膜抵抗に常温で照射した。励起された光電流を反転電流増幅器 (Keithley 470) を使用して増幅し、その信号をデジタルスペクトロアナライザ (TR9405) のオシロスコープモードにて観察した。測定系の構成を模式図で図 4-4 に示す。図 4-5 (a) はリンの注入量が $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ で、印加電圧が 10V そして P-SiN が堆積されている多結晶シリコン薄膜抵抗の電流応答を示している。図 4-5 (b) は砒素を $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ だけ注入した多結晶シリコン薄膜抵抗で、印加電圧が 8V そして P-SiN が堆積されている試料の電流応答を示している。明らかに図 4-5 (a) は負の光伝導を示している。一方図 4-5 (b) は通常の正の光伝導を示している。

LED: Wave length 1.31 μm

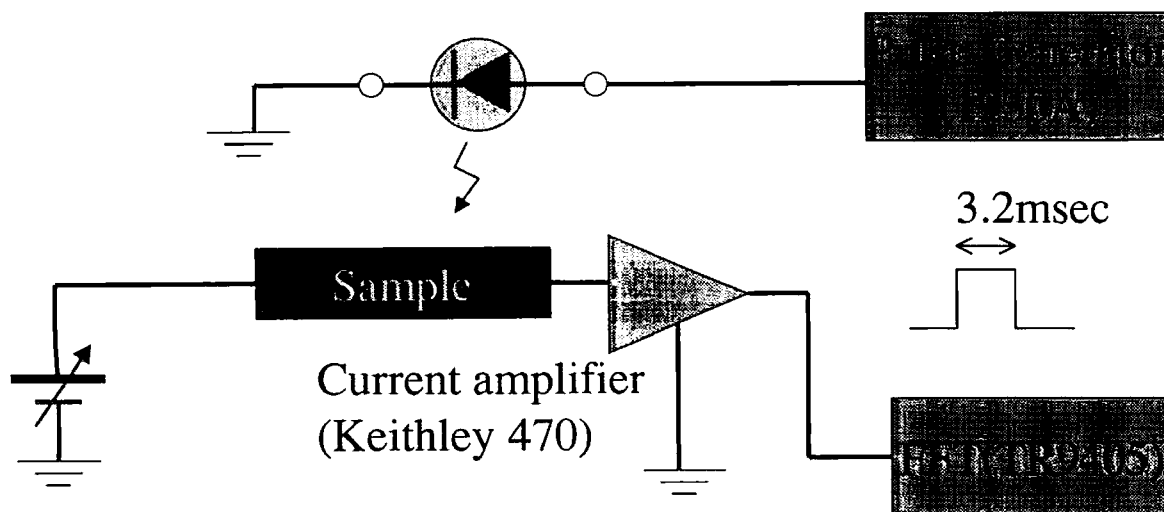


図 4 - 4 測定系の構成図

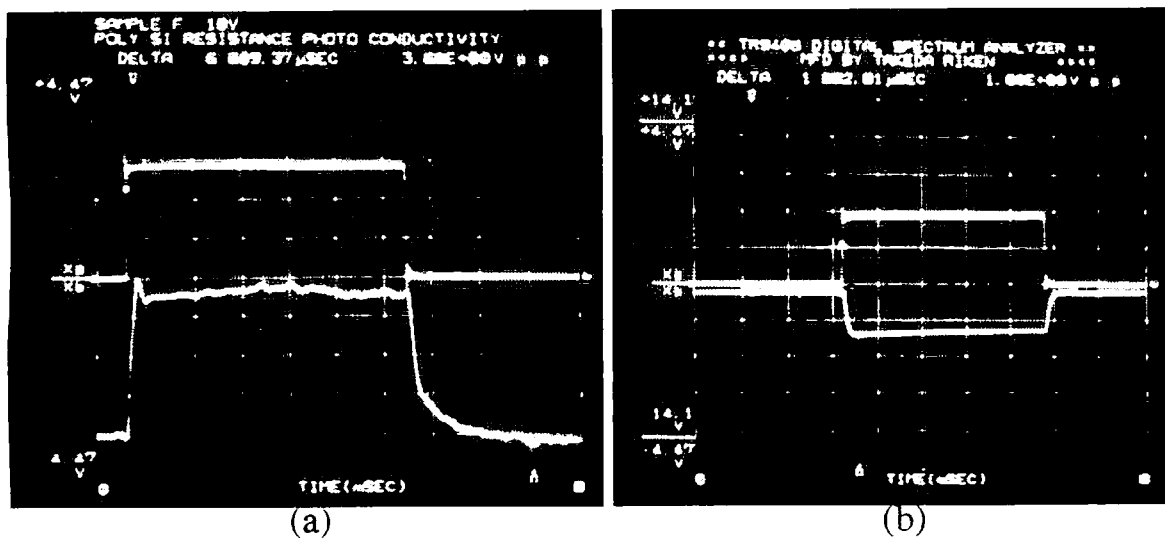


図 4 - 5 (a) リンの注入量が $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で、印加電圧が 10V である場合の P-SiN が堆積されている多結晶シリコン薄膜抵抗の電流応答。上の波形が光パルス、下の波形が光電流。反転増幅器を使用しているため、写真では上方向が電流減少方向となる。(b) P-SiN が堆積されて砒素が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入された多結晶シリコン薄膜の電流応答、印加電圧は 8V。

4-4 結果及び考察

P-SiN の堆積の有る場合と、無い場合での負の光伝導の印加電圧依存性を図 4-6 に示す。ここで、試料の注入量は $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。図から明らかなように、P-SiN の堆積が有る場合は、無い場合よりも負の光伝導による光電流が 1 桁大きかった。

図 4-7 に励起光強度依存性の比較のために赤外 LED、赤色 LED と緑色 LED の場合の P-SiN 有りでの、負の光伝導による光電流の励起強度依存性を LED への印加電圧で示す。これから赤外 LED による場合の方が光電流が大きく、励起光強度依存性も小さいことがわかる。

図 4-8 に P-SiN 堆積されている多結晶シリコン薄膜抵抗にリンが $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ だけ注入された場合の印加電圧が 4V の時の光応答を示す。また、図 4-9 にリンの注入量と光電流の関係を示す。この図から、リンの注入量が $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のとき負の光伝導が最大になることが判る。注入量が $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ で P-SiN を堆積した試料の抵抗率の温度依存性から決定される活性化エネルギーと図 4-9 の結果から、4-2 章で説明したように伝導帯の下約 12.3meV に、多重電荷センタが存在していると考えられる。一方、注入量が $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ で P-SiN を堆積しない試料の抵抗率の温度依存性から決定される活性化エネルギーは 10.3meV であるが、負の光伝導効果は小さい。このように P-SiN の堆積が有る場合と、無い場合での活性化エネルギーの差は小さいが、負の光伝導現象には大きく影響する。

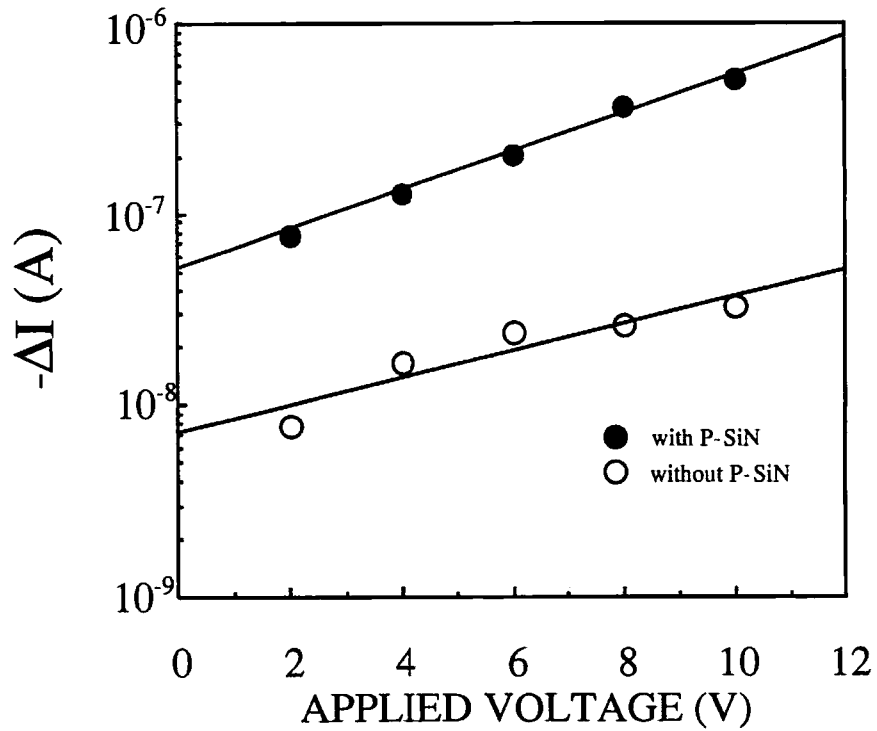


図4-6 P-SiN 堆積有り (黒丸) と P-SiN 堆積無し (白丸) の多結晶シリコン薄膜抵抗の印加電圧と光電流との関係。ここで、リンの注入量は $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。

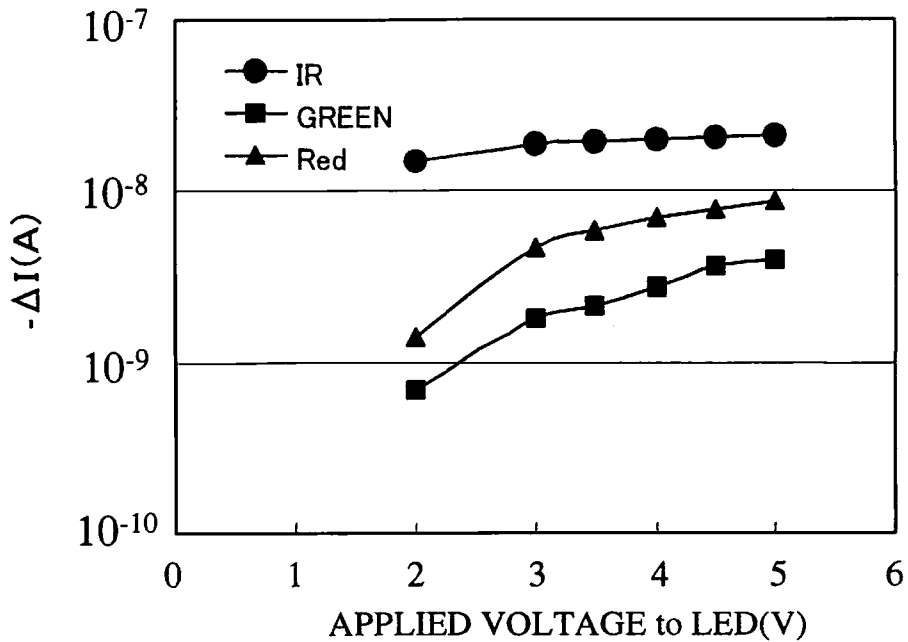


図4-7 励起光源が異なる場合の多結晶シリコン薄膜抵抗の励起光強度と光電流との関係。ここで、リンの注入量は $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ で多結晶シリコン薄膜抵抗への印加電圧は 10V である。

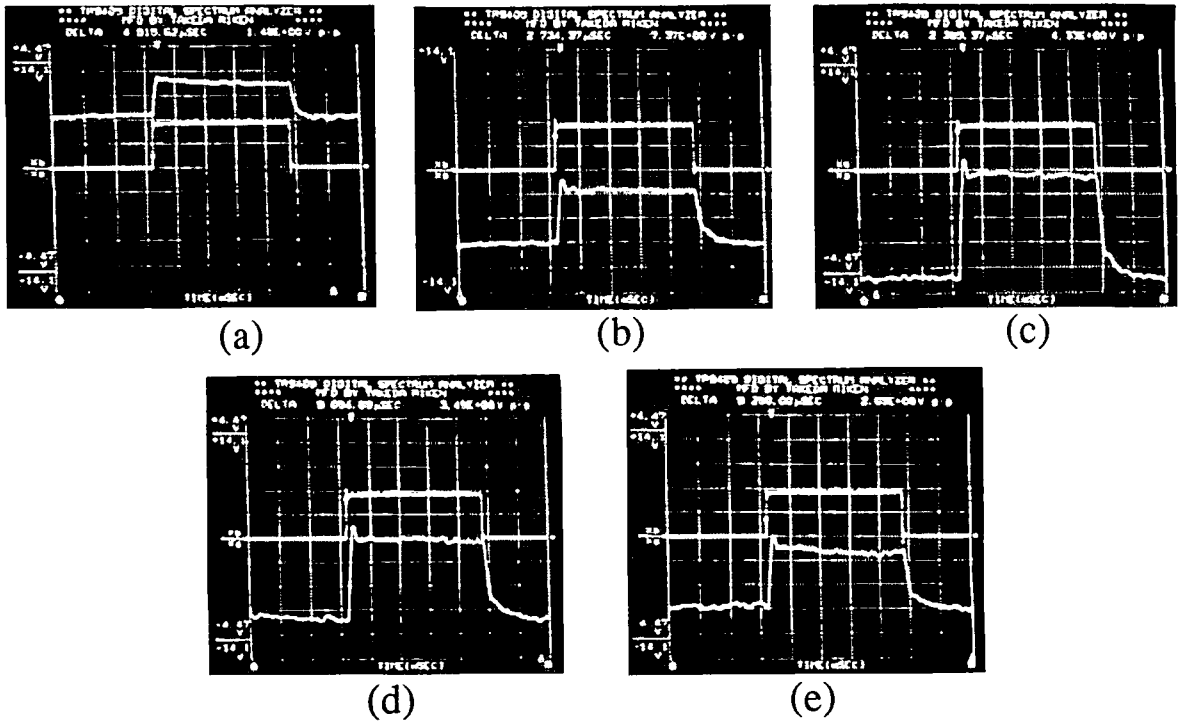


図4-8 リンの注入量が (a) $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、(b) $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、(c) $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、(d) $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、(e) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で、P-SiN が堆積されている多結晶シリコン薄膜抵抗の印加電圧が 10V の場合の電流応答。上の波形が光パルス、下の波形が光電流を示している。反転増幅器を使用しているため、写真では上方向が電流減少方向となる。

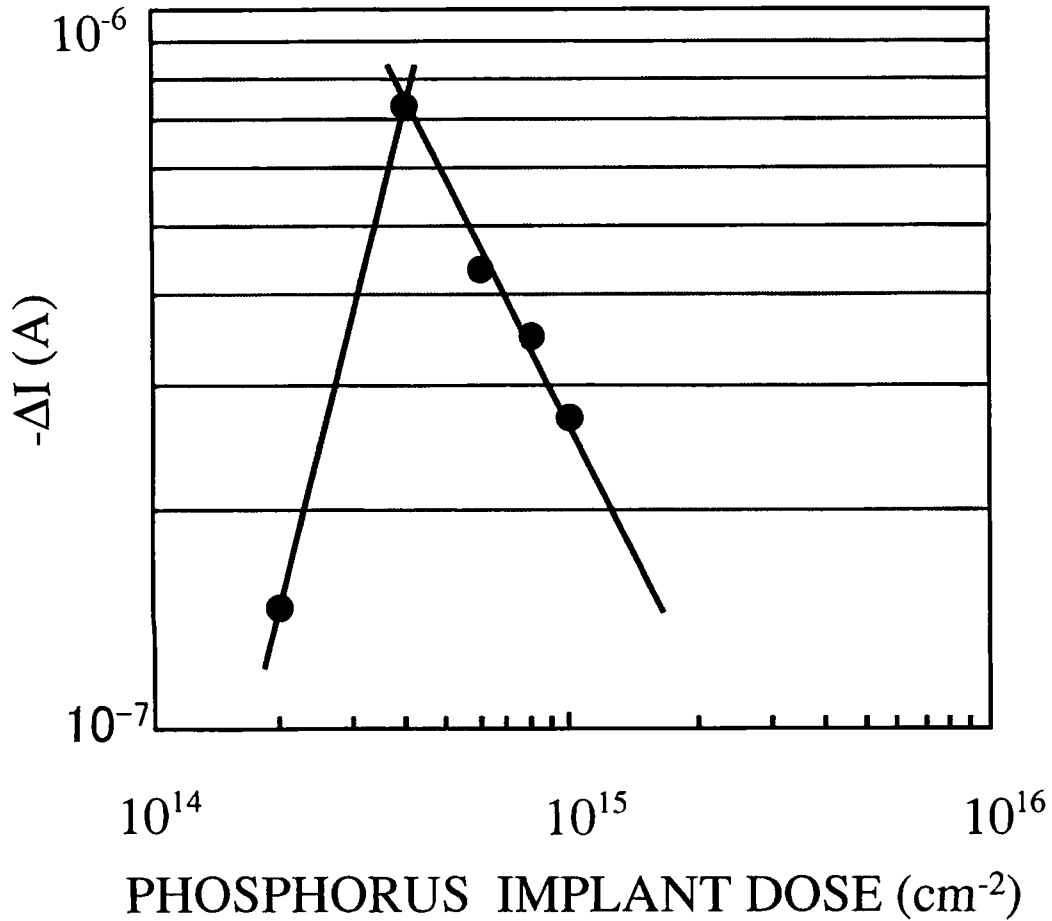


図4-9 印加電圧4Vにおけるリンの注入量と光電流の関係。リンの注入量が $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のとき負の光伝導が最大になる。

上記の結果から、多結晶シリコン薄膜における負の光伝導は、P-SiNを堆積したリン注入されたものに対してのみ顕著に起こることが解った。それゆえに、Seagerら³⁹⁾により報告されているように、中性のリンと水素の錯体が負の光伝導に関係していると考えられる。すなわち、光が照射されて生じた正孔がリン-水素対の錯体 $(\text{H} \cdot \text{P})^0$ と反応し、 $(\text{H} \cdot \text{P})^+$ を生成する。 $(\text{H} \cdot \text{P})^+$ の存在により正電荷が増加し粒界での空乏層が広がり、その結果として再結合電流が増加して、負の光伝導が観察される。

4-5 まとめ

リンを注入した多結晶シリコンで P-SiN を堆積した試料においてのみ、負の光伝導が観察された。この最初の観察は、禁制帯エネルギー幅よりも小さい光エネルギー条件の下で成し遂げられた。この現象は常温で観察され、リンの注入量（キャリア密度）依存性があり、P-SiN 中の水素と関係している。

光が照射されて生じた正孔はリン-水素対の錯体 $(H \cdot P)^0$ と反応し、 $(H \cdot P)^+$ を生成する。 $(H \cdot P)^+$ の存在により正電荷が増加し粒界での空乏層が広がり、その結果として再結合電流が増加し、したがって、負の光伝導現象が発生する。 $(H \cdot P)$ 錯体に対する浅いドナー準位が負の光伝導に寄与しており、多重電荷センタが伝導帯下 12.3meV 付近に存在すると考えられる。また、ボロン及び砒素を注入した場合にはこの現象は見られない。

第5章 多結晶シリコン薄膜抵抗の放射線の影響

5-1 緒言

将来の情報技術 (IT) では、各種デバイスの小型・軽量・高集積・高信頼性・低コストだけではなく、高速性・省エネルギーあるいはシステム LSI 的な発想を含めた形での技術開発が要求されている。デジタル性能向上による携帯電話の多機能化や、インターネット時代の推進役として拍車のかかった IT 化に向けたパソコンの高性能化、モバイル化、更には情報通信網がブロードバンド化するなど高度化したインターネットが国・地域・言語・人種・性別・年齢などを超越して、全世界共通のインフラストラクチャとなり、インターネット社会の世界が実現しようとする時、半導体デバイスはより高度な IT 社会の提供に向けて、超高集積、超大容量、超高速、超低消費電力、超小型へと急速に進歩し続けている。こういう状況下では、デジタル衛星放送や気象衛星も IT 社会において大きな意味を持っている。宇宙空間での半導体デバイスの使用にあたっては、放射線による半導体デバイスの劣化現象や耐放射線性を考慮することが重要となる。これらの要求を基本として、放射線環境下で動作できる半導体デバイスの開発がいよいよ必要になって来ている。

一方、高集積回路に要求される高密度化は微細化技術や回路設計技術の進歩による使用素子の数の削減そして電気伝導層の積層化等の技術により果たすことができる。こういった積層構造を得るために、多結晶シリコン薄膜が能動素子上に作られる抵抗素子として、アナログ集積回路または混合信号集積回路に採用されている。通常、多結晶シリコン薄膜は減圧化学的気相成長法で堆積され、その内部の粒界には非常に多くのダングリングボンドを持ち、それらはキャリアのトラップ要素として作用する。そしてこのことは薄膜の抵抗の電気的特性に大きな影響を与える。

本章では放射線による多結晶シリコン薄膜抵抗の劣化を調べるため、20MeV の α 線照射、20MeV 陽子線照射と 1MeV の電子線照射を実施した。また、構造や材料の比較のため拡散 (ベース) 抵抗の放射線損傷も調べた。その結果、多結晶シリコン薄膜抵抗も拡散抵抗と同じように、放射線を照射することにより抵抗値は増大する。また、 α 線による損傷係数は陽子線と比較し 1 桁、電子線と比較して 3 桁大きい。多結晶シリコン薄膜抵抗の損傷係数は、拡散抵抗の 2.5 分の 1 である。また、多結晶シリコン薄膜が有限な粒塊バルク抵抗とそれに直列に繋がった障壁抵抗からなるモデルを適用することにより、N 型ショットキーダイオードと同じような障壁高さの照射量依存性が観察された。これにより、拡散抵抗との差を説明できる。すなわち、粒界

での界面準位が電子エネルギー損失によって増加することにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化し、障壁高さが低下する。粒界での障壁の高さが低くなるため抵抗値の増大のかなりの部分が打ち消されることによる。

α 線照射では 10^{11} cm^{-2} の照射量により障壁高さは高くなっているが 10^{12} cm^{-2} で低下し 10^{13} cm^{-2} では変化していない。これは、 10^{11} cm^{-2} 照射では、トラッピング理論から H_2 で終端していたダングリングボンドが照射により破断し、同時に粒塊バルク領域でのキャリア密度が低下するために障壁高さが増大し抵抗値が増大する。さらに照射しても障壁高さが増大しないのは、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加するためである。これにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化し、障壁高さが低下する。さらに照射量が増加すると欠陥のアニール効果により、界面準位が一定となり障壁高さが一定の値となる。それにもかかわらず抵抗値が増加しているのは照射による粒塊バルクの欠陥が増大し電子の移動度が低下し、粒塊バルク抵抗の寄与が大きくなるためである。

5-2 実験方法

この実験ではリン注入の試料を使用した。多結晶シリコンの膜厚は 250nm である。125mm の熱酸化したシリコンウェーハ上に、620°C で減圧化学的気相成長 (LPCVD) にて多結晶シリコンを堆積した。50keV で加速されたリンイオンを $5.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ だけ多結晶シリコンに注入した。その後、注入した原子を活性化させるために 1000°C の窒素雰囲気中で 20 分間アニールを実施した。平均粒径は 100nm である。抵抗体は通常の写真製版およびドライエッチングプロセスにより形成した。抵抗体の幅、長さはそれぞれ 6 μm と 60 μm である。シリコン酸化膜を 420°C で LPCVD により、600nm 堆積し、950°C の N_2 雰囲気中で 30 分間焼き締めした。その後、多結晶シリコン薄膜に電極を付けるために、写真製版後酸化膜をリアクティブイオンエッチング (RIE) によりエッチングした。バリアメタルとして TiN をスパッタリングにより 65nm 堆積し、次に Al-Si 合金を (1wt% : Si) スパッタリングにより 650nm 堆積した。電極パターンを写真製版および RIE 技術により形成した。最後に、750nm の P-SiN をプラズマ CVD で堆積した後、400°C、30 分で H_2 雰囲気での熱処理を実施した。²⁶⁾ 以上のウェーハプロセスフローを図 5-1 に示す。比較のため拡散深さが 1 μm のボロン注入の拡散抵抗も作成した。図 5-2 (a)、(b) に多結晶シリコン薄膜抵抗、拡散抵抗の断面構造図をそれぞれ示す。

- Wafer preparation
- Oxidation
- Poly-Si deposition
- Implantation
- Annealing
- Photolithography
- Dry etching
- SiO₂ deposition
- Sintering
- Photolithography & Contact etching
- Metallization
- Photolithography & Metallization etching
- Silicon nitride (P-SiN) deposition
- H₂ treatment

図 5-1 プロセスフロー。

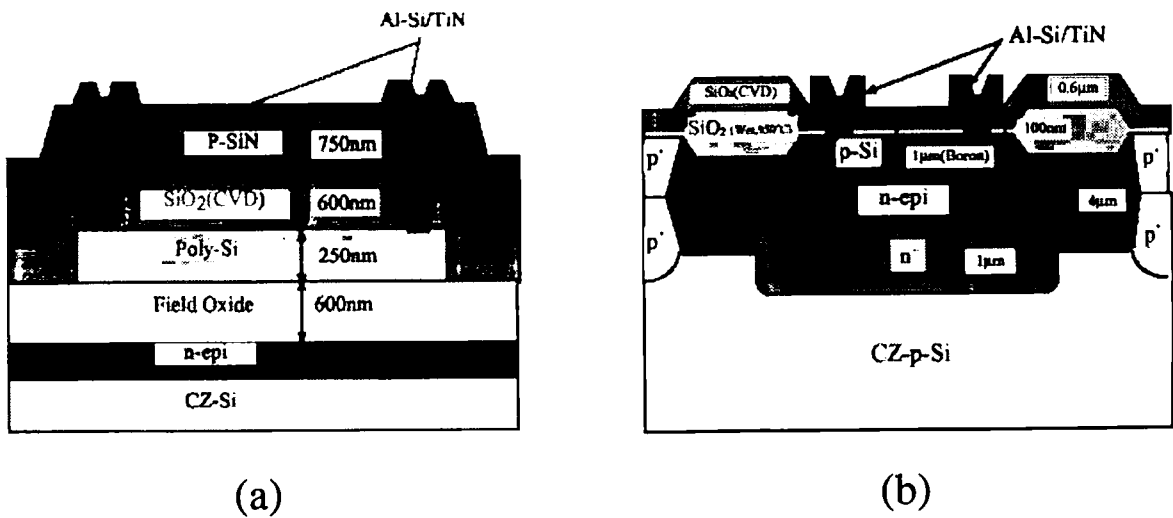


図 5-2 試料の断面構造。(a) 多結晶シリコン薄膜抵抗 (b) 拡散抵抗。

20MeV α 線の照射には日本原子力研究所・高崎研究所 AVF サイクロトロン(TIARA)を使用した。照射時の温度は室温である。 α 線の照射量は $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ である。試料に対する照射角度は 90 度で、バイアスは印加していない。加えて、1MeV の電子線と 20MeV の陽子線の照射には日本原子力研究所・高崎研究所のダイナミトロン線形加速器と AVF サイクロトロン(TIARA)をそれぞれを使用した。電子線の照射量は $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 、陽子線照射量は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ である。

ここで AVF サイクロトロン、ダイナミトロン線形加速器について簡単に説明する。

a) AVF サイクロトロン⁴⁰⁾

図 5-3 に AVF サイクロトロンの外観を示す。サイクロトロンに入射したイオンは、図 5-4 に示すインフレクター電極で水平方向に曲げられ、電磁石で作られた強い電磁場による力を受けながら、高周波電圧が印加された扇型のディー電極とダミーディー電極との間に生じる電場で、繰返し加速を受け、外側に向って渦巻状の軌道を描く。イオンの速度が光速に近づくと、その質量が大きくなるので、一定の加速周波数のもとでは、ある速度以上には加速できなくなり、AVF 型サイクロトロンでは、回転半径に沿って磁場強度を高めることによって、イオンの速度とともに増加する質量効果を補正する。このため、一定の加速周波数のもとで高エネルギーまで加速することが出来る。また、ビームを垂直方向に収束させるために、回転方向の磁場分布に周期的な強弱を与えている。

所定のエネルギーまで加速されたイオンは、デフレクター電極で回転軌道から外部に引き出され、高真空に保たれたビームラインの中を通り、各照射室に導かれる。照射均一面積は垂直水平共に最大 $100 \times 100 \text{mm}$ でパルス幅は数 nsec、パルス間隔 0.001-1mS である。表 5-1 に諸元を示す。

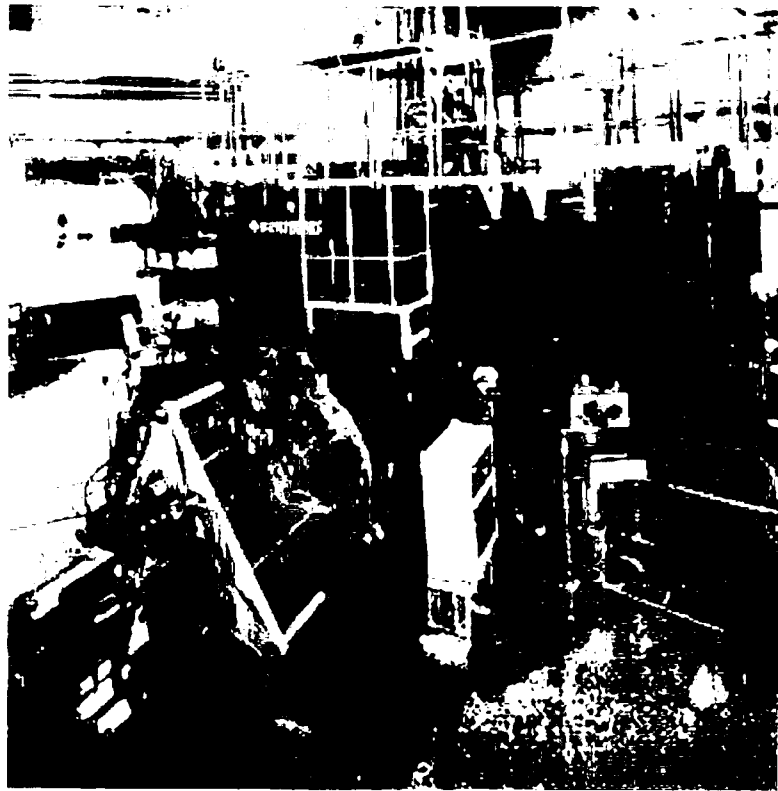


図 5 - 3 AVFサイクロトロン外観。⁴⁰⁾

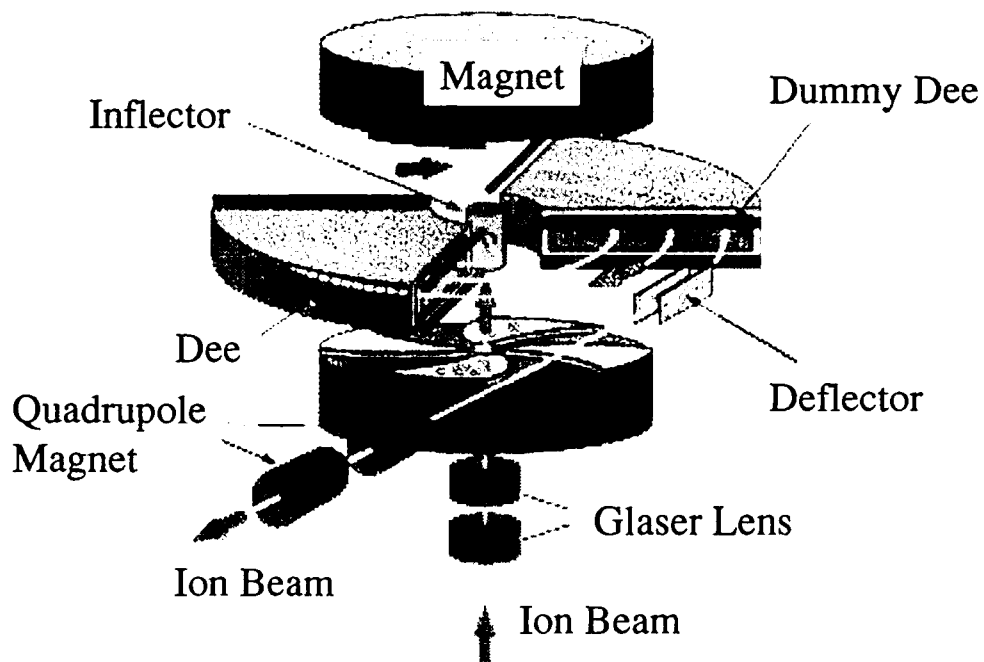


図 5 - 4 AVFサイクロトロンの模式図。⁴⁰⁾

表5-1 AVFサイクロトロン諸元⁴⁰⁾

K値	110
引き出し半径	92.3cm
セクター数	4
ディー電極数	2
ディー角度	86
最大ディー電圧	60kV
RF周波数	11-22MHz
共振周波数可変方式	ムービングショート式
加速ハーモニクス数	1,2,3
加速可能粒子 M/Q (M:質量数、 Q:荷電数)	1-6.5
イオン源設置方式	外部イオン源方式
軽イオン源	マルチカスプ型
重イオン源	ECR型
入射方式	外部垂直入射
インフレクター	スパイラル型
外部ビーム	輸送系
主ビームコース	8本
副ビームコース	6本 (4本は垂直ビームコース)

b) 電子加速器 (ダイナミトロン)⁴¹⁾

Radiation Dynamics 社製 2号電子加速器・ダイナミトロン (DynamIToron) の主な性能を表5-2に示す。表に示すダイナミトロンのビーム電流やビーム走査特性は、電子加速器として標準的な性能である。しかし、加速電圧が1MVにおいても安定に照射できることが、本加速器の最大の特徴である。加速器の構成図を図5-5に示す。本加速器における加速電圧の発生には、多段整流昇圧回路の並列給電方式が、採用されている。これは、整流器とコンデンサを組み合わせ、直流電圧を発生させるものである。この加速電圧発生部が、電子加速器の心臓部である。ダイナミトロンは、この加速電圧発生部の他に、主圧力容器、発信器盤、ビームスキニング装置、真空排気装置および主制御盤などから構成されている。

表 5 - 2 電子加速器の性能⁴¹⁾

項目	条件
加速電圧	1.0~3.0MV(連続可変)
ビーム電流	0~25mA(連続可変)
安定度	加速電圧安定度: $\pm 60KV$
	ビーム電流安定度: 0.1~2.5mAでは $\pm 25 \mu A$
	0.2~25mAでは $\pm 250 \mu A$ 以内
ビーム走査	走査幅: 最大60cm
	均一度: ビーム窓下15cmにおいて $\pm 5\%$ 以下
	走査周波数: 200Hz

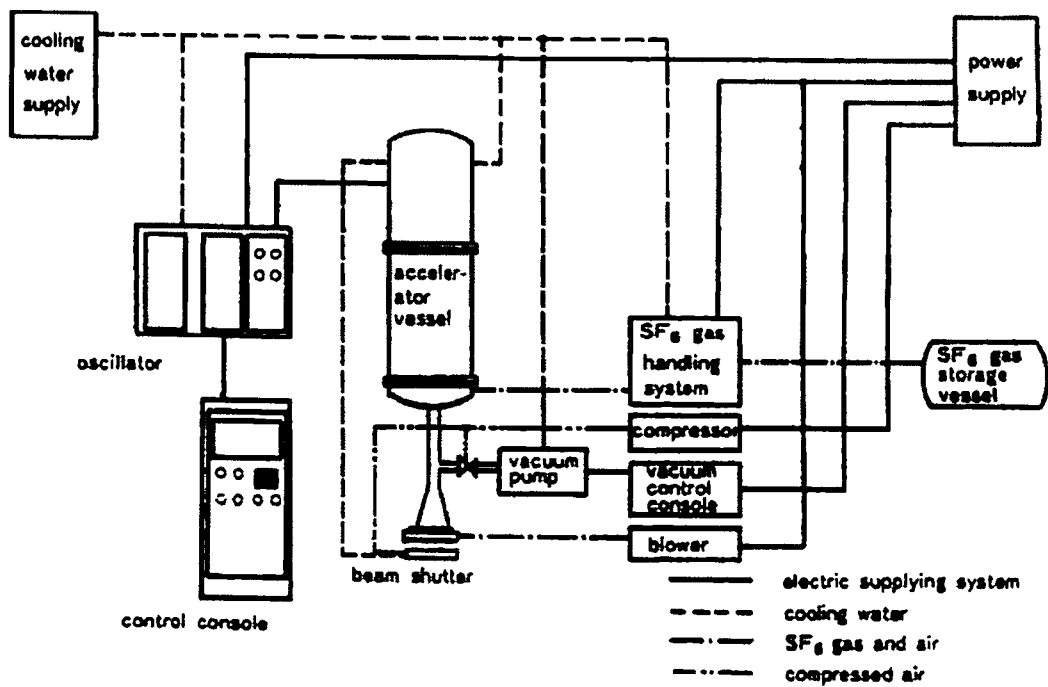


図 5 - 5 加速器の構成図。⁴¹⁾

試料の抵抗値を常温での電圧電流特性から照射前後で計算した。多結晶シリコン薄膜抵抗、拡散抵抗の抵抗値はそれぞれ 13.5kΩ と 16.0kΩ である。多結晶シリコン薄膜の粒界でのシリコンダングリングボンドに対応したトラップ密度 (N_T) を計算するために、キャリアトラッピングモデルを採用した。多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗率 ρ はキャリアトラッピングモデルでは次式のように表される。¹⁶⁾

$$\rho \propto \frac{1}{NL} \exp\left(\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (5-1)$$

$$N_T = \frac{(8\epsilon N E_{act})^{1/2}}{q} \quad (5-2)$$

ここで、

N: doping concentration

L: crystal grain diameter

ϵ : dielectric constant

N_T : trap density

E_{act} : activation energy

である。(5-2)式と多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の温度依存性を測定することによって(5-1)、(5-2)式を使って求めた活性化エネルギー (E_{act}) を使ってトラップ密度を計算することができる。活性化エネルギー (E_{act}) を見積もるため、10℃から 60℃での電圧電流特性の温度依存性を 10℃ステップで測定した。照射前の多結晶シリコン薄膜抵抗のトラップ密度 (N_T) は $4.48 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ となる。

5-3 結果及び考察

図5-6 (a), (b) に異なる照射量の 20MeV の α 線、陽子線照射後の多結晶シリコン薄膜抵抗のそれぞれの電圧電流特性を示す。図5-7 (a), (b) に異なる照射量の 20MeV の α 線、陽子線照射後の拡散抵抗のそれぞれの電圧電流特性を示す。これらの図から、照射量が増える程電流が減少していることがわかる。図5-8 (a), (b) は α 線と陽子線のそれぞれの照射による多結晶シリコン薄膜抵抗と拡散抵抗の照射量との関係を示している。

拡散抵抗の抵抗値の劣化は多結晶シリコンの場合よりも大きくなった。同様な劣化は 1MeV の電子線照射でも観測された。

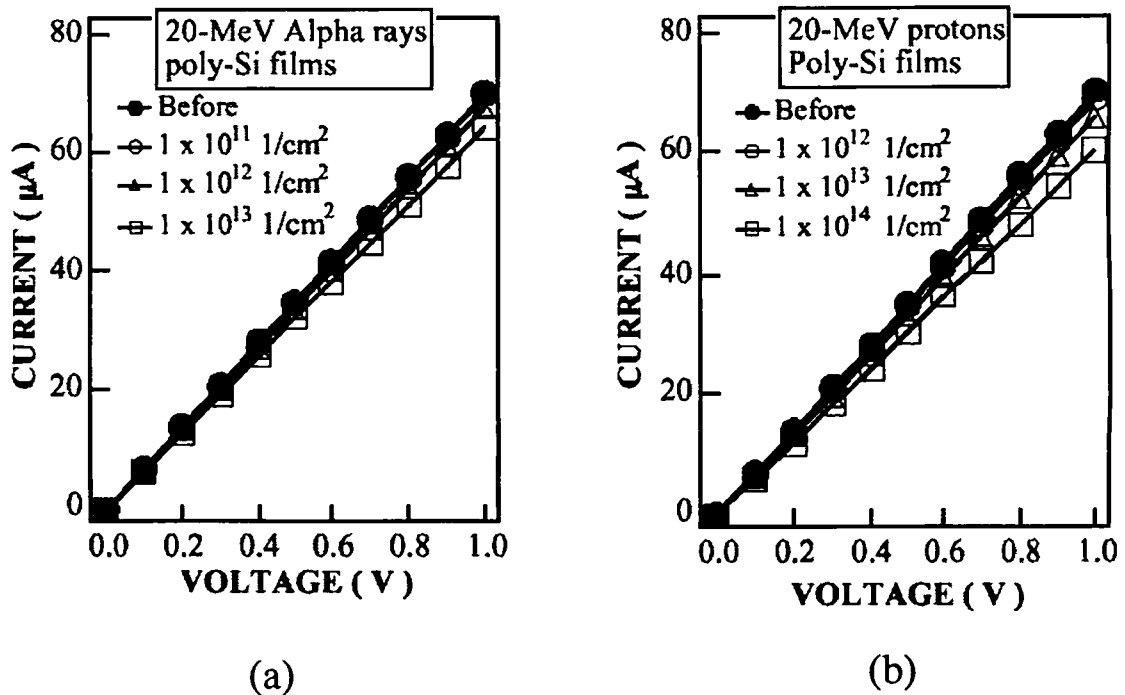
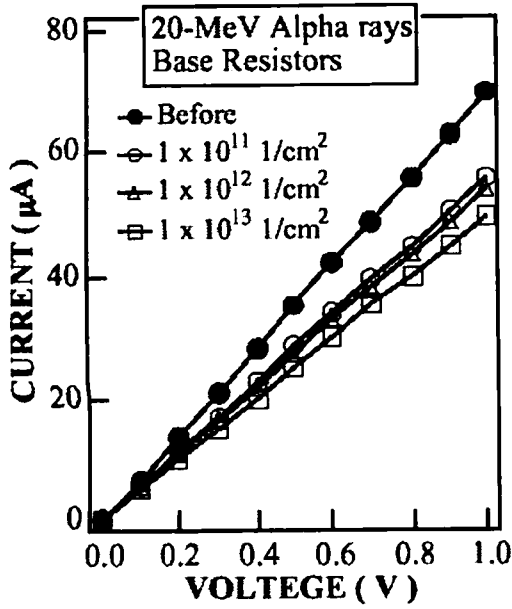
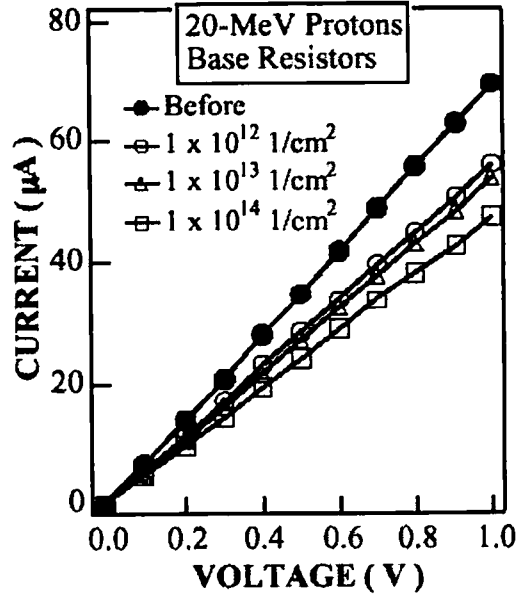


図5-6 異なる照射量での照射後の多結晶シリコン薄膜抵抗の電圧電流特性。(a) 20MeV α 線照射、(b) 20MeV 陽子線照射。



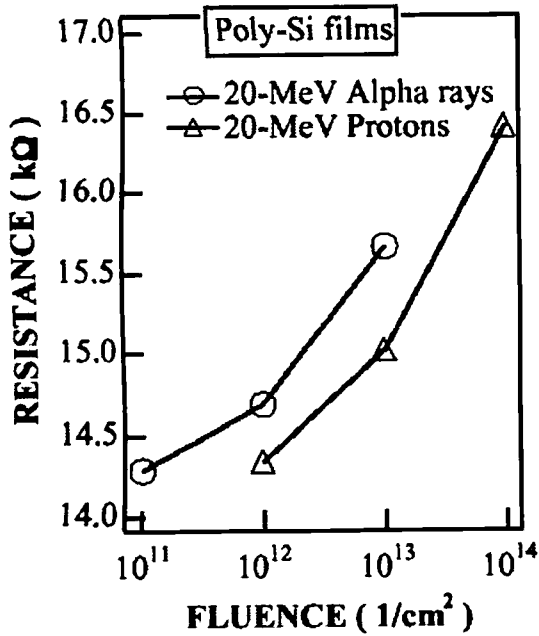
(a)



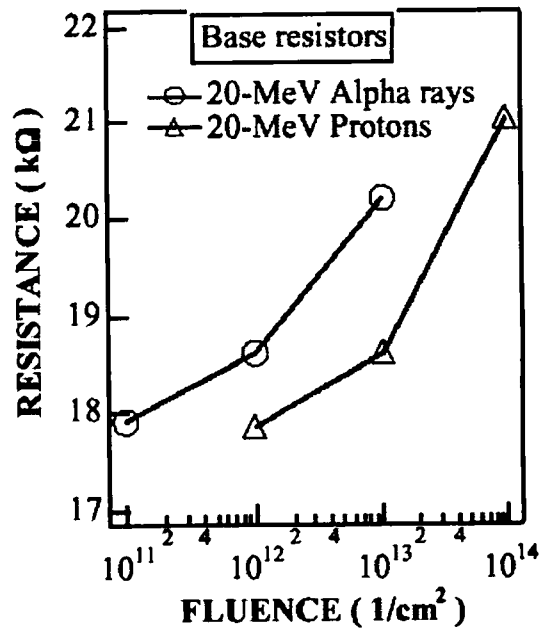
(b)

図 5 - 7 拡散抵抗の異なる照射量の照射後の電圧電流特性。

(a) 20MeV α 線照射、(b) 20MeV 陽子線照射。



(a)



(b)

図 5 - 8 20MeV の α と陽子線の照射量と抵抗値の関係。

(a) 多結晶シリコン薄膜抵抗、(b) 拡散抵抗。

異なる照射粒子に対する照射損傷を比較するために抵抗値の損傷係数 (K_R) を次式を使って定義する。⁴²⁾

$$R(\Phi) = R(0) + K_R F \quad (5-3)$$

ここで、 $R(0)$ と $R(\Phi)$ はそれぞれ照射前後の抵抗値を表している。 Φ は照射束である。20MeVの α 線、20MeVの陽子線そして1MeVの電子線に対する多結晶シリコン薄膜の損傷係数はそれぞれ 2.76×10^{-9} 、 3.10×10^{-10} 、 $8.01 \times 10^{-12} \Omega \text{cm}^2 / \text{particle}$ となる。この結果から、 α 線の損傷係数は陽子線照射よりも1桁、電子線照射よりも3桁大きい事がわかる。こういった機能劣化の照射線源依存性は、格子欠陥生成に対する質量の差や核衝突確率の差とみられている。⁴³⁾ 一方、20MeVの α 線、20MeVの陽子線照射された拡散抵抗の損傷係数は、それぞれ 7.27×10^{-9} 、 $7.08 \times 10^{-10} \Omega \text{cm}^2 / \text{particle}$ となる。これらの結果を表5-3にまとめて示す。

表5-3 多結晶シリコン薄膜抵抗と拡散抵抗の損傷係数

Radiation species	Damage Coefficient, K_R ($\Omega \text{cm}^2 / \text{particles}$)	
	Poly-Si resistors	Base resistors
20-MeV Alpha rays	2.76×10^{-9}	7.27×10^{-9}
20-MeV Protons	3.10×10^{-10}	7.08×10^{-10}
1-MeV Electrons	8.01×10^{-12}	-

表5-3から、同じ照射粒子において拡散抵抗の損傷係数は多結晶シリコン薄膜抵抗の損傷係数よりも2.5倍大きい。これは多結晶シリコン薄膜抵抗が拡散抵抗よりもより耐放射線性が優れていることを意味している。これは接合や酸化膜の厚さの差による影響が大きい。

図5-9は照射前と、異なる照射量の20MeVの α 線を照射した後の多結晶シリコン薄膜の抵抗値の温度依存性を示している。この図から、抵抗値と温度との間には測定した温度範囲において、直線関係がある事、また、その直線の傾きには照射量依存性がないことが判る。同様な傾向は20MeVの陽子線照射および1MeVの電子線照射でも見られる。(5-1)、(5-2)式を使用して多結晶シリコン薄膜の粒界でのダングリングボンド密度に対応したトラップ密度を、これらの結果から計算することが出来る。

図5-10は20MeVの α 線、陽子線と1MeVの電子線照射における照射量の関数としてのトラップ密度の照射量依存性の典型的な結果を示す。この図から、 α 線照射および電子線照射でのトラップ密度が陽子線照射よりも大きい事が判る。また、照射依存性は見られない。また、 α 線を $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 照射した場合、トラップ密度は $4.48 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ から $5.02 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ と12%増加しているが、抵抗値は5.3%しか増加していない。多結晶シリコン薄膜の放射線による劣化は、トラッピング理論だけでは説明することは出来ない。

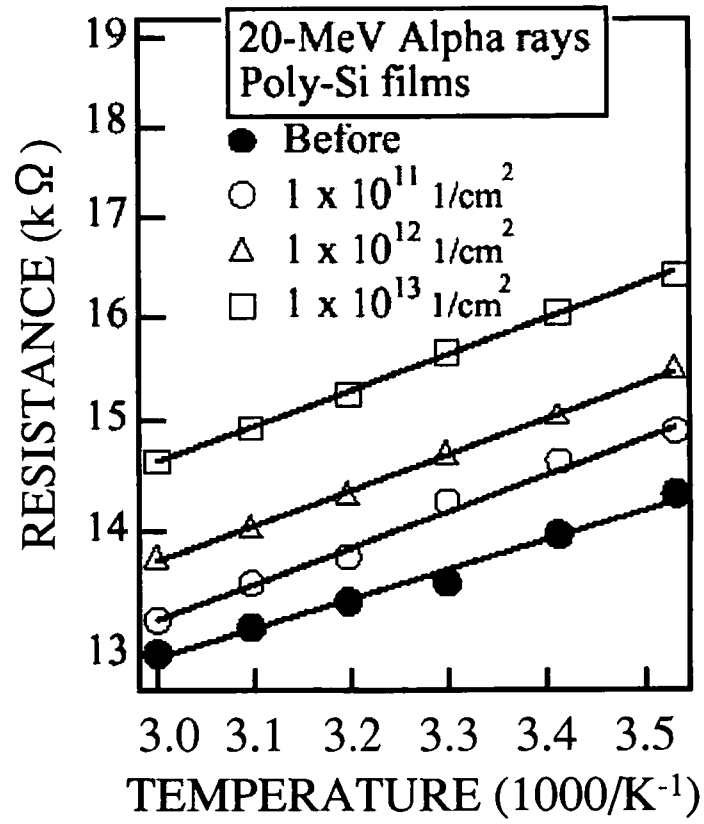


図5-9 20MeVの α 線照射前後の多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の温度依存性。

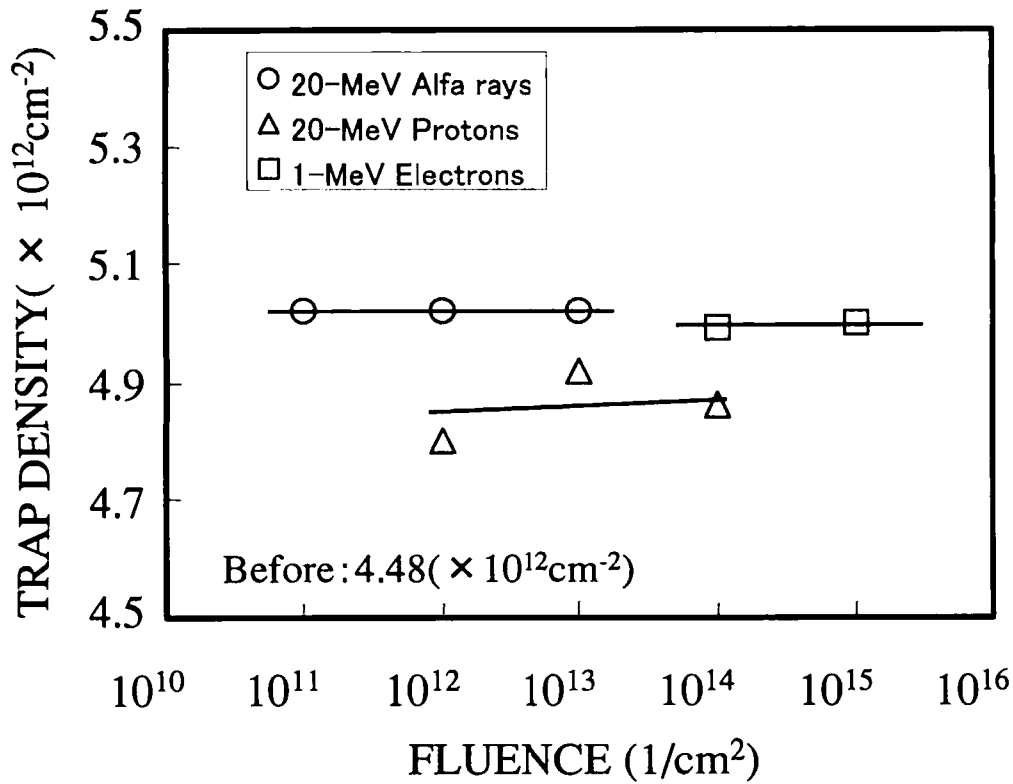


図5-10 20MeVの α 線と陽子線、1MeVの電子線照射量とトラップ密度との関係。

ここで、図5-11に示すように⁴⁴⁾不均一な障壁高さを持つエネルギー帯図を考える。多結晶シリコン薄膜は有限な粒塊バルク抵抗 r_c とそれに直列に繋がった大きな障壁抵抗 r_{SCR} からなっていると仮定する。ここで低い障壁高さの抵抗は無視することができる。

ショットキーバリアダイオードの電流輸送メカニズムを基本に、エネルギー $q\phi_B$ の対称な放物線の障壁を越えて流れる電流は一般に次式で表される。⁴⁴⁾

$$I_g = I_{SCR} = 2qA_g n(d) \left(\frac{v_r v_d}{v_r + v_d} \right) \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT} \right) \sinh\left(\frac{qV_{SCR}}{2kT} \right) \quad (5-3)$$

ここで、 A_g は粒塊の断面積で平均粒塊サイズの2乗で近似される。空乏層幅の片側を d 、擬似中性領域での電子密度を $n(d)$ 、再結合速度 v_r は $(kT/2\pi m^*)^{1/2}$ で与えられる。そして、拡散速度 v_d は近似的に μE_{max} に等しい。ここで、 E_{max} は界面近くでの最大電

界である。\$V_{SCR}\$ は空乏層領域にかかる印加電圧である。\$V_d\$ はバイアス条件依存性が弱いと仮定することにより、(5-3)式を使って \$r_{SCR}\$ を見積もることができる。

$$r_{SCR} = \frac{dV_{SCR}}{dI_{SCR}} = \frac{KT}{q^2} \frac{1}{A_g n(d)} \left(\frac{v_r + v_d}{v_r v_d} \right) \exp\left(\frac{q\phi_B}{kT}\right) \frac{1}{\cosh(qV_{SCR}/2kT)} \quad (5-4)$$

多結晶シリコン薄膜においては、一般的に小さな粒塊印加電圧では粒塊バルク抵抗 \$r_c\$ は次のような関係を見出すことが出来る。

$$r_c = \rho_c \frac{b}{A_C} \quad (5-5)$$

ここで、\$b\$ は中性粒塊バルク領域の実際の長さで \$(a-2d)\$ に等しい。\$a\$ は平均粒塊サイズで、\$\rho_c\$ はバルクに関係した抵抗率そして \$A_C\$ は中性領域の断面積で \$(a-2d)^2\$ で与えられる。それゆえ次のように書き換えられる。

$$r_c = \frac{1}{qn(d)\mu_B(a-2d)} \quad (5-6)$$

ここで、\$\mu_B\$ は中性バルク領域での電子の移動度である。

(5-3)式を使って、電流の温度依存性から障壁の高さを見積もることが出来る。図5-12に照射前と \$\alpha\$ 線照射後の電流の温度依存性を示す。また、図5-12での傾きから障壁高さを求めると、図5-13のようになる。この図から、\$10^{11} \text{ cm}^{-2}\$ 照射により障壁高さは増加しているが \$10^{12} \text{ cm}^{-2}\$ で低下し \$10^{13} \text{ cm}^{-2}\$ では変化していないことがわかる。

一般に、n型シリコンショットキーダイオードが低エネルギーイオン照射を受けた場合核エネルギー損失が主となり、ショットキー障壁高さは低下し、p型シリコンショットキー・ダイオードでは反対に増加する。^{45),46),47),48)} 高エネルギー (10~100MeV) のイオン照射の場合は、非弾性衝突による電子エネルギー損失メカニズムが核エネルギー損失よりも2~3桁大きい。高エネルギーイオンは界面での欠陥センタを生成する。⁴⁹⁾

このことから、 10^{11}cm^{-2} 照射では、トラッピング理論から H_2 で終端していたダングリングボンドが照射により破断し、同時に粒塊内領域でのキャリア密度が低下するために障壁高さが増大し抵抗値が増大する。さらに照射しても障壁高さが増大していないのは、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加する。これにより、ショットキー限界からバーディーン限界⁴⁹⁾へと変化し、障壁高さが低下する。さらに照射量が増加すると欠陥のアニール効果により、界面準位が一定となり障壁高さが一定の値となる。⁴⁹⁾ また、抵抗値が増加しているのは(5-6)式で示される粒塊自体の抵抗 r_c の寄与が、照射により粒塊バルクの欠陥が増大し、電子の移動度が低下するため増大したためと考えられる。拡散抵抗に対する放射線照射損傷との差は、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加することにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化し、粒界での障壁高さが低下したため抵抗値の増大が遅れたことによると考えられる。

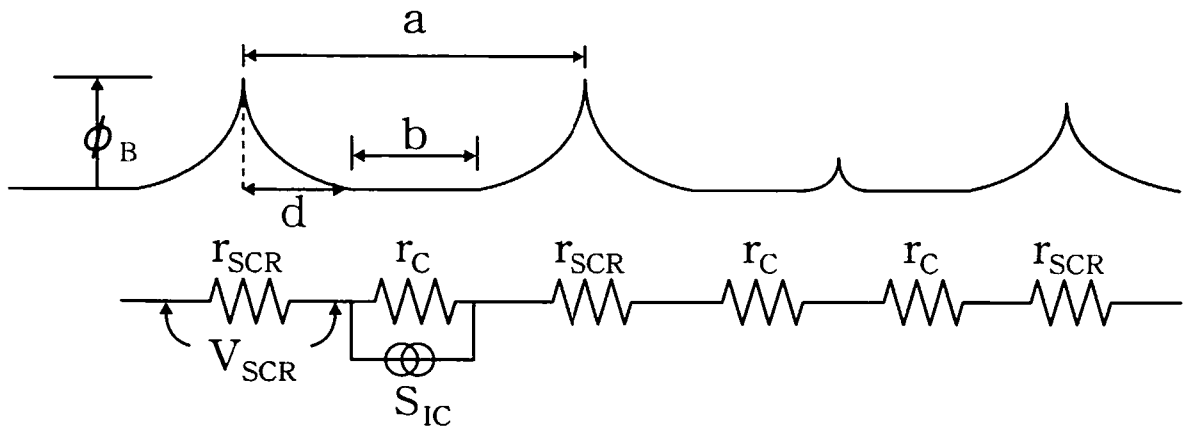


図5-11 不均一な障壁高さを持つn型多結晶シリコンのバンド図とこれに対応した抵抗回路。⁴⁴⁾

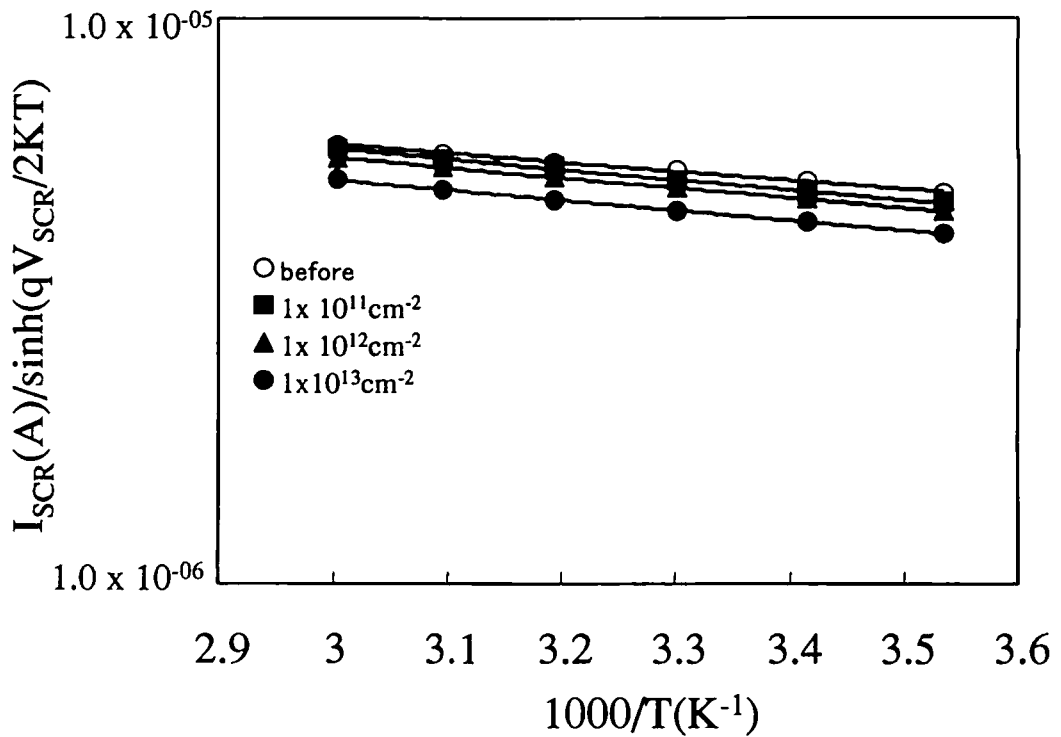


図5-12 α 線照射前後での電流の温度依存性。

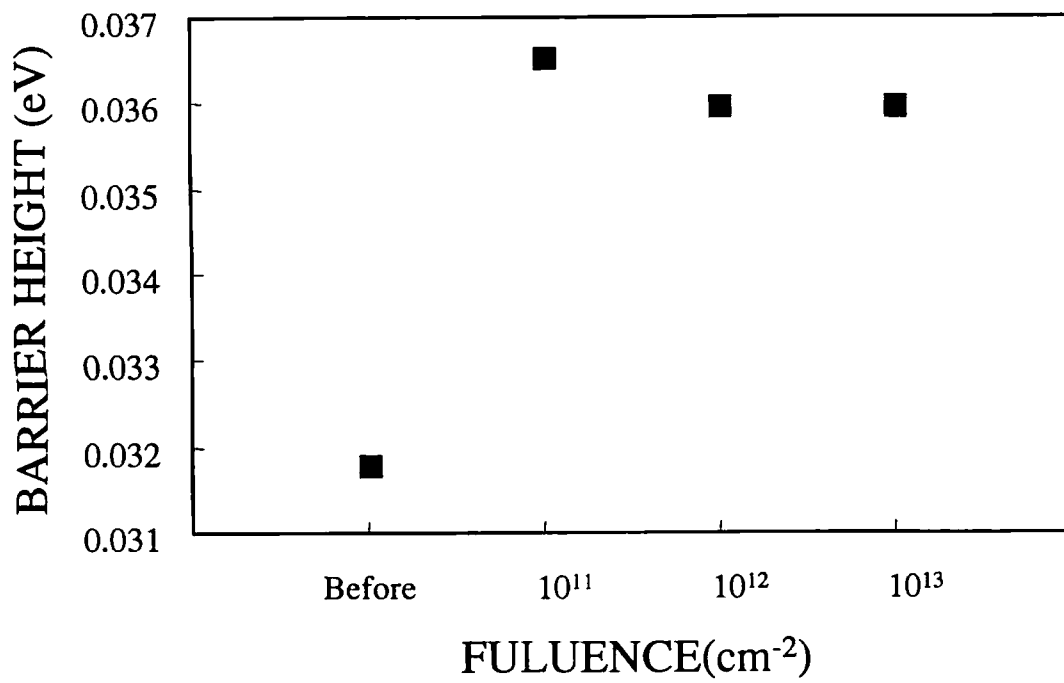


図5-13 α 線照射前後の障壁高さの変化。10¹¹cm⁻²照射により障壁高さは増加しているが10¹²cm⁻²で低下し10¹³cm⁻²では変化していない。

5-4 まとめ

多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値は放射線照射により増加し、照射量の増加と共にさらに抵抗は増加する。また、 α 線による損傷係数は陽子線と比較し1桁、電子線と比較して3桁大きい。この放射線源による劣化の差は、欠陥形成の核衝突確率の差や質量の差によるものである。多結晶シリコン薄膜抵抗の損傷係数は、拡散抵抗の2.5分の1である。これは、多結晶シリコン薄膜抵抗は拡散抵抗よりも耐放射線性は優れていることを表している。拡散抵抗に対する照射損傷係数との差は、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加することにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化し、障壁高さが低下して、抵抗値の増大が遅れることによる。

α 線照射では 10^{11}cm^{-2} 照射により障壁高さは増加しているが 10^{12}cm^{-2} で低下し 10^{13}cm^{-2} では変化していない。これは、 10^{11}cm^{-2} 照射では、トラッピング理論から H_2 で終端していたダングリングボンドが照射により破断し、同時に粒塊バルク領域でのキャリア密度が低下するために障壁高さが増大し抵抗値が増大する。さらに照射しても障壁高さが増大していないのは、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加したことによる。界面準位の増大がショットキー限界からバーディーン限界⁴⁹⁾へと変化し、障壁高さが低下する。さらに照射量が増加すると欠陥のアニール効果により、界面準位が一定となり障壁高さも一定の値となる。また、抵抗値が増加しているのは照射により粒塊内の欠陥が増大し、電子の移動度が低下するため、粒塊自体の抵抗 r_c の寄与が大きくなるためである。

第6章 多結晶シリコン薄膜抵抗の信頼性

6-1 緒言

アナログ集積回路や混成信号(mixed signal)集積回路の高密度化に伴い、通常に使われている拡散抵抗(ベース抵抗や P^+ 、 N^+ ソース・ドレイン抵抗)は多結晶シリコン薄膜抵抗に置き換えられてきている。これは多結晶シリコン薄膜抵抗が、酸化膜上に形成することが出来るためである。すなわち、拡散抵抗よりも集積回路チップ内に占める割合をより小さく出来るためである。多結晶シリコン薄膜抵抗の一般的な応用として太陽電池材料や金属-酸化膜-半導体(Metal-Oxide-Semiconductor: MOS)集積回路でのゲート材料、集積回路での高抵抗負荷、そしてSRAM(Static Random Access Memory)セルや液晶表示装置における薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor :TFT)などに使用されている。しかしながら、それらの電気伝導メカニズムはまだ明確にはなっていない。拡散抵抗は自由キャリアのドリフトによる伝導メカニズムであるが、多結晶シリコン薄膜抵抗の伝導メカニズムは、粒界に存在する準位によるトラップを含んだ粒界モデルを基本にしたものや¹⁶⁾、熱イオン放出モデル(Thermionic emission)⁵⁰⁾を基本にしたものがある。また一方、熱的や電氣的ストレスに対する多結晶シリコン薄膜抵抗の信頼性を考えると、2, 3の報告しかなくされていない。例えば、秋森らは多結晶シリコン薄膜抵抗の高温連続バイアス試験での劣化はコンタクトでのトラップ増大によるものと報告している⁵¹⁾、また、Rdebergらは多結晶シリコン薄膜抵抗の粒界でのダングリングボンドに終端している水素が離脱するため、高温連続バイアス試験で抵抗が上昇していると報告^{52),53),54)}している。

本章ではボロンイオンを注入した多結晶薄膜抵抗の抵抗値が、高温連続バイアス試験で時間と共に増大することと高温保存試験で不安定な抵抗値の振る舞いをすることを報告する。そしてこの劣化メカニズムは、水素や電極との接触抵抗の変化によるものではなく、P-SiNの圧縮応力とボロンが注入されたことによって多結晶シリコン内部に生じた引張応力の作用により、第3章で示した機械的応力特性によって抵抗値が増大したためであることを明らかにする。

6-2 実験方法

125mm の熱酸化したシリコンウェーハ上に、620℃で減圧化学的気相成長 (LPCVD) にて多結晶シリコンを 400nm 堆積した。その後シート抵抗 $1.5 \text{ k } \Omega / \square$ の抵抗値を得るため、ボロンを $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ だけ初期エネルギー 50keV で多結晶シリコンに注入した。その後、1000℃の窒素雰囲気中で 20 分間注入した原子を活性化させるためにアニールを実施した。平均粒径サイズは 100nm である。薄膜状抵抗体を通常の写真製版およびドライエッチングプロセスにより形成した。抵抗薄膜の幅、長さはそれぞれ $6 \mu\text{m}$ と $60 \mu\text{m}$ である。シリコン酸化膜を 420℃で LPCVD により、600nm 堆積し、950℃の N_2 雰囲気中で 30 分間焼き締めした。その後、多結晶シリコン薄膜と電極とを付けるために、写真製版後酸化膜をリアクティブイオンエッチング (RIE) によりエッチングした。バリアメタルとして TiN をスパッタリングにより 65nm 堆積し、次に Al-Si 合金を (1wt% : Si) スパッタリングにより 650nm 堆積した。電極パターンを写真製版および RIE 技術により形成した。最後に、750nm の P-SiN をプラズマ CVD で堆積した後、400℃、30 分で H_2 雰囲気での熱処理を実施した。²⁶⁾ 図 6-1 に多結晶シリコン薄膜抵抗の断面構造図 (a) と表面状態 (b) をそれぞれ示す。

ウェーハを切断しチップを 600mil 幅の 24 ピンセラミックパッケージ (図 6-2 参照) にアセンブリした。信頼性評価項目として高温動作試験 ($T_a=150^\circ\text{C}$ 、負荷電流 = 1mA) と高温保存試験 ($T_a=175^\circ\text{C}$) を実施した。試料数はそれぞれ 20 個である。高温動作試験時は図 6-3 に示すように、保護抵抗として $1 \text{ k } \Omega$ の抵抗を個々の試料に直列に挿入し、16V の直流電圧を印加した。抵抗値の測定は、ストレスを与えた時間毎に常温で、半導体パラメータアナライザシステム (HP4062B) を使用して実施した。抵抗測定時における多結晶シリコン薄膜抵抗の温度上昇を押さえるため、測定電流を $10 \mu\text{A}$ で電圧を測定した。このときの抵抗値の測定精度は $15 \text{ k } \Omega$ に対して 0.25% である。

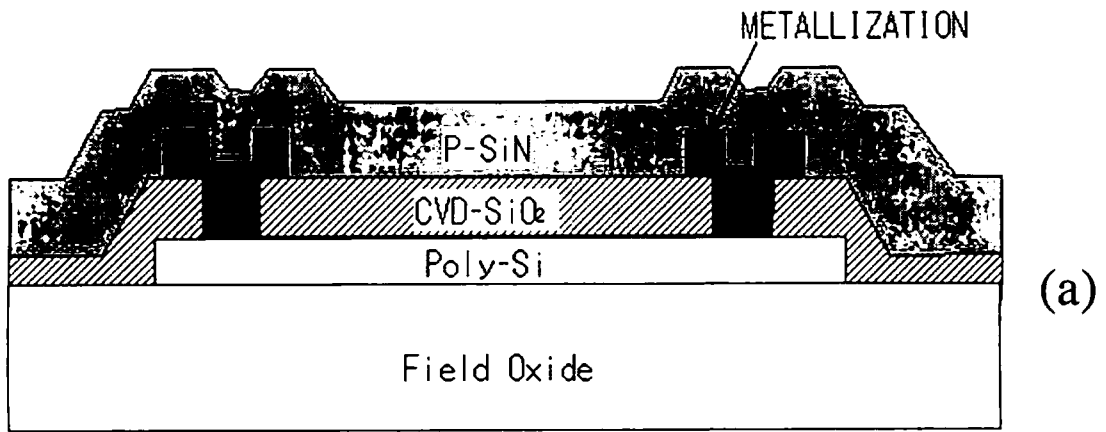


図 6 - 1 多結晶シリコン薄膜抵抗の (a) 断面構造と (b) 表面形状。

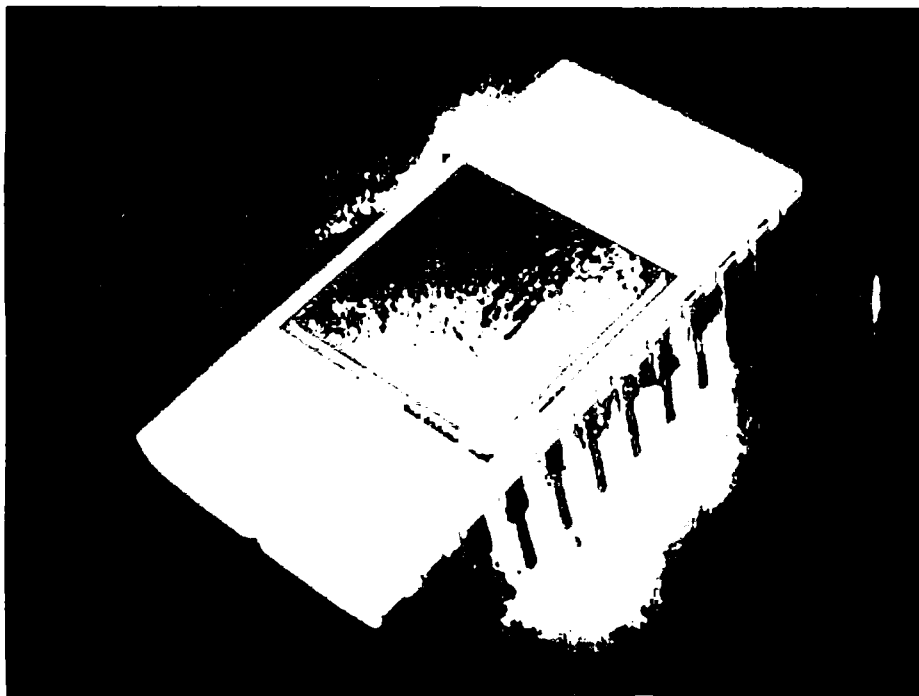


図 6 - 2 600mil セラミックパッケージ外観。

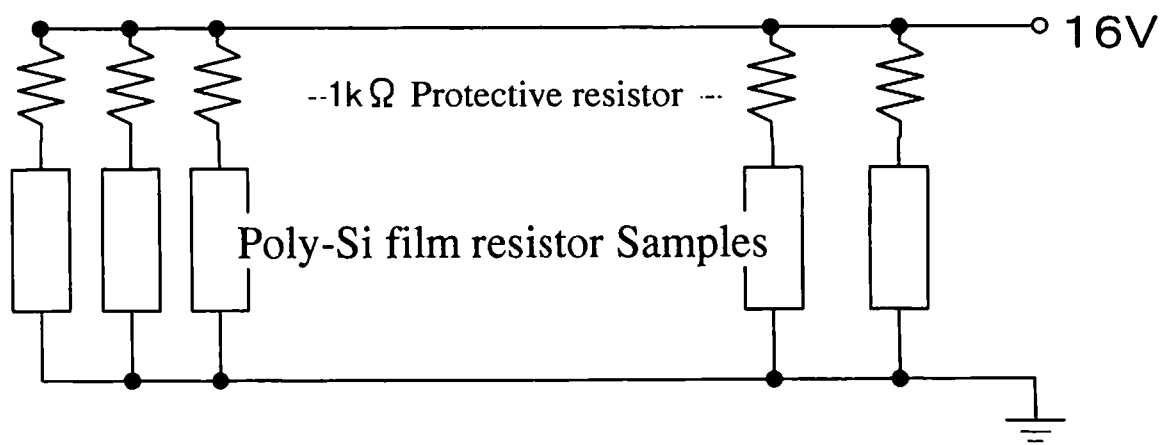


図 6 - 3 高温連続動作試験時の回路。

6-3 結果

図6-4に試料20個の高温連続動作試験での、抵抗値の変化率の平均値を時間の関数として示す。この図から740時間までは抵抗値が増加しているが、1000時間では飽和しているように見える。このときの変化率は4%以上あり、15kΩの抵抗が15.6kΩに増加したことになる。アナログ回路では出力変動等の点で致命的な不良品となる可能性が高い。

図6-5には試料20個を175℃で高温保存した場合抵抗値の変化率の平均値を時間の関数として示す。高温連続動作試験とは違って、不規則な変化をしていることが判る。最初の96時間では抵抗値は1%弱低下し、240時間では6.5%程度抵抗値が増大している。500時間では96時間と同じように抵抗値は1%弱にまで再度低下し、740時間では2%抵抗が増加する。最後1000時間では96時間と同じように抵抗値は1%弱にまで再度低下する。時間が経つにつれて変動幅が小さくなってきている。

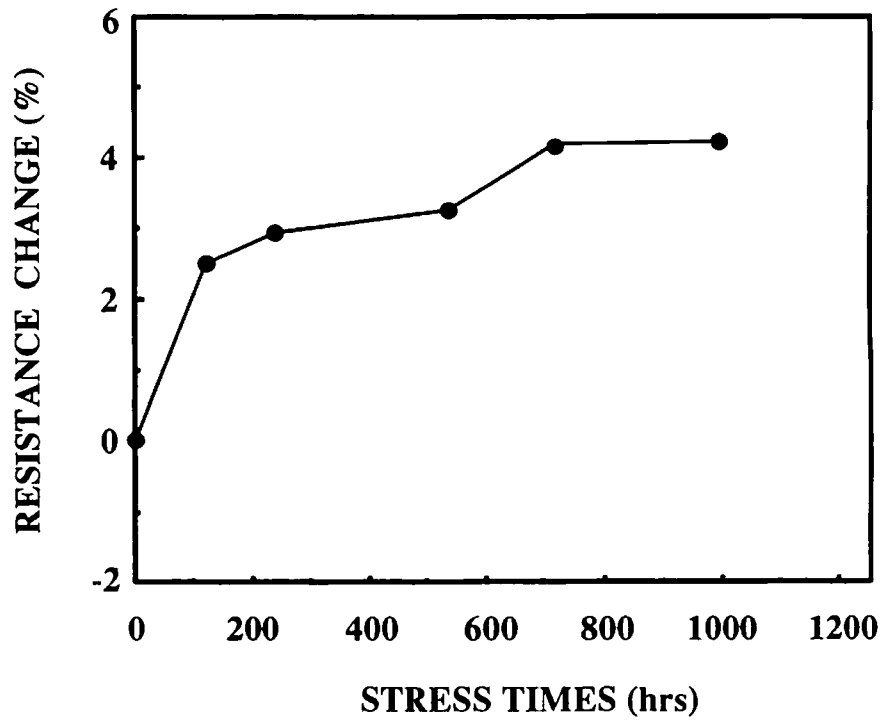


図6-4 高温連続動作 ($T_a=150^{\circ}\text{C}$) での多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の経時変化。

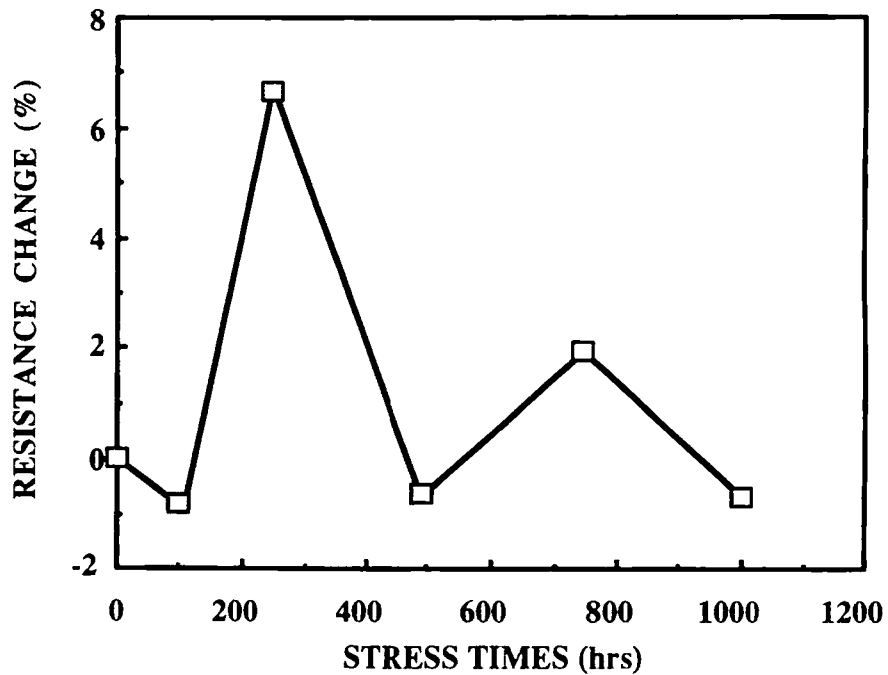


図6-5 高温保存 ($T_a=175^{\circ}\text{C}$) での多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の経時変化。

6-4 考察

ボロン注入の多結晶シリコン薄膜抵抗の経時変化の考えられる要因を、図6-6に示す。1. 接触抵抗の劣化、2. P-SiN 中の水素の影響、3. 多結晶シリコン薄膜上の酸化膜の影響、4. イオン種の影響が考えられる。これら一つ一つについて検証する。

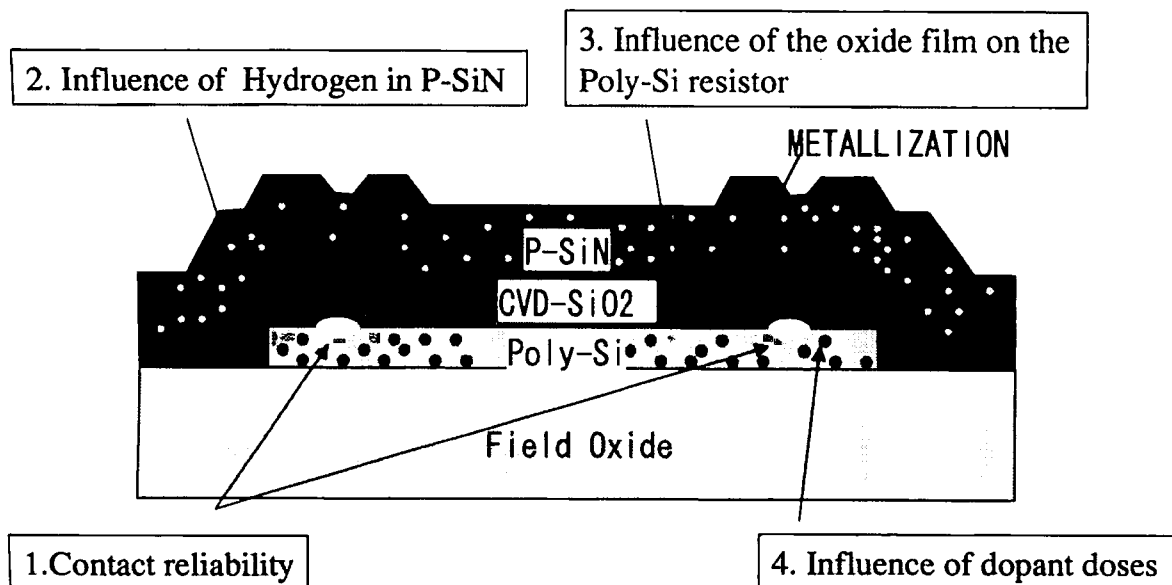


図6-6 ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の経時変化の要因。

6-4-1 コンタクトの信頼性

コンタクトの信頼性を最初に検証する理由は、多結晶シリコンと PtSi、TiN そして Al/Si 配線構造との間で、接触領域でトラップされたキャリアの数の増加により、接触抵抗が増加することが報告されている⁵¹⁾からである。このため、接触面積が $3.5\mu\text{m} \times 3.5\mu\text{m}$ のケルビン(Kelvin)パターンで高温連続動作試験 ($T_a=150^\circ\text{C}$) を実施した。図6-7 (a) に接触抵抗を測定するためのケルビンパターンを、(b) に測定回路の断面模式図を示す。ケルビンパターンとは配線から多結晶シリコン薄膜へと電流を流し、逆パターンの電圧も同時に測定することにより、配線および多結晶シリコン薄膜の抵抗を打ち消して接触抵抗のみを測定する方法である。このときのコンタクト抵抗は 210Ω である。同時に $6\mu\text{m}$ 幅の多結晶シリコン薄膜抵抗も高温連続動作試験を実施するため、600mil の 24 ピンセラミックパッケージにアセンブリした。6-2 と同様に 1mA の負荷電流を両試料に印加した。ケルビンパターンには保護抵抗として、 $15\text{k}\Omega$

の抵抗を直列に繋いだ。平均値をだすために使用した試料数は10個である。

接触抵抗と多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の変化率の平均値の経時変化を、図6-8に示す。この図では多結晶シリコン薄膜抵抗の経時変化と接触抵抗の経時変化は良く一致しているように見えるが、接触抵抗の値は多結晶シリコン薄膜抵抗の値の2桁小さい値である。すなわち、接触抵抗の変化は 5Ω 程度、多結晶シリコン薄膜抵抗の変化は 600Ω 程度となる。このため、接触抵抗の変化が多結晶シリコン薄膜抵抗の経時変化の直接要因ではないと考えられる。

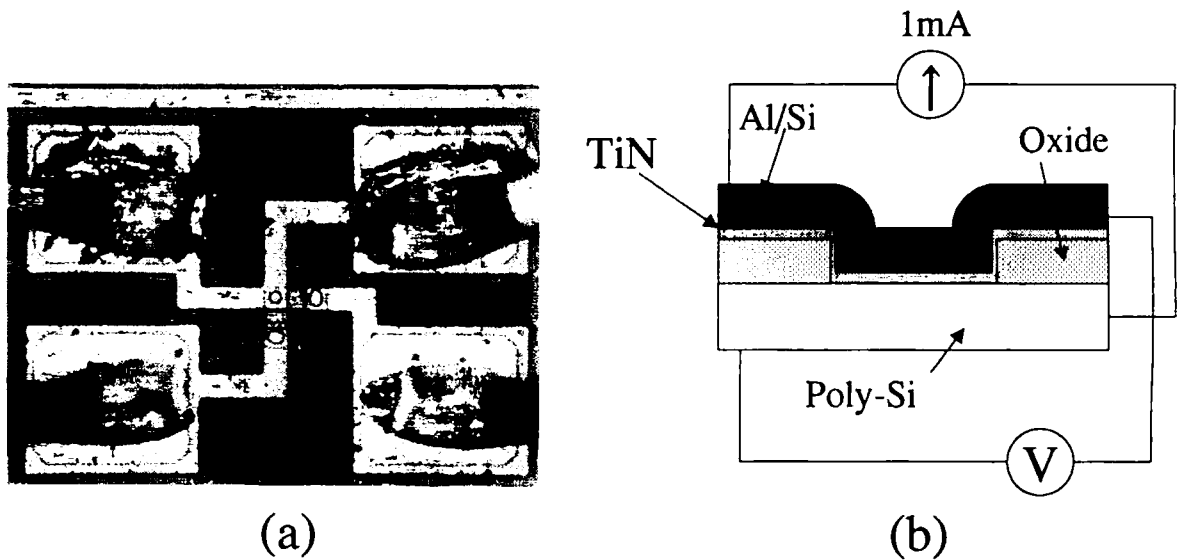


図6-7 接触抵抗測定用 (a)ケルビンパターンと (b)測定素子の断面模式図。配線から多結晶シリコン薄膜へと測定電流を流し、逆パターンの電圧も同時に測定することにより、配線および多結晶シリコン薄膜の抵抗を打ち消して接触抵抗のみを測定する。

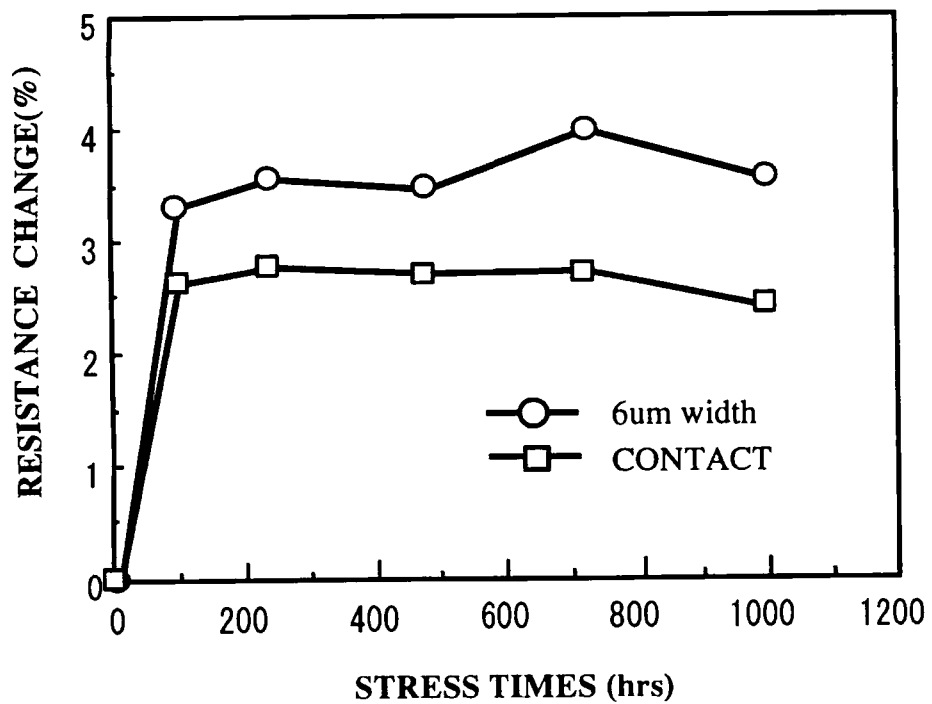


図6-8 コンタクト抵抗と多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の高温連続動作試験 (Ta=150°C) での経時変化。

6-4-2 P-SiN 中の水素の影響

P-SiN 中に含まれる水素は多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値に影響を与えることが報告されている。²⁶⁾また、Rdberg らは信頼性試験において、水素が抜けることにより抵抗値が増加することを報告している。^{52),53),54)}これら水素の抵抗値に対する信頼性への影響を調べるため、高温動作試験を P-SiN 堆積されている試料と堆積されていない試料で実施した。試験条件は 6-2 節における場合と同じ方法である。

図 6-9 に抵抗値の変化率の平均値の経時変化を示す。P-SiN が堆積されている試料では図 6-4 と同じように、時間と共に抵抗が増加しているが、P-SiN が堆積されていない試料では抵抗値が減少している。両方の変化率は同じような値となっている。これらの結果から、P-SiN 中の水素と時間的な抵抗値の変化とは直接関係がないと考えられる。ここでは P-SiN が堆積されていないと、高温連続動作では抵抗値が減少する方向に行くことが見出された。

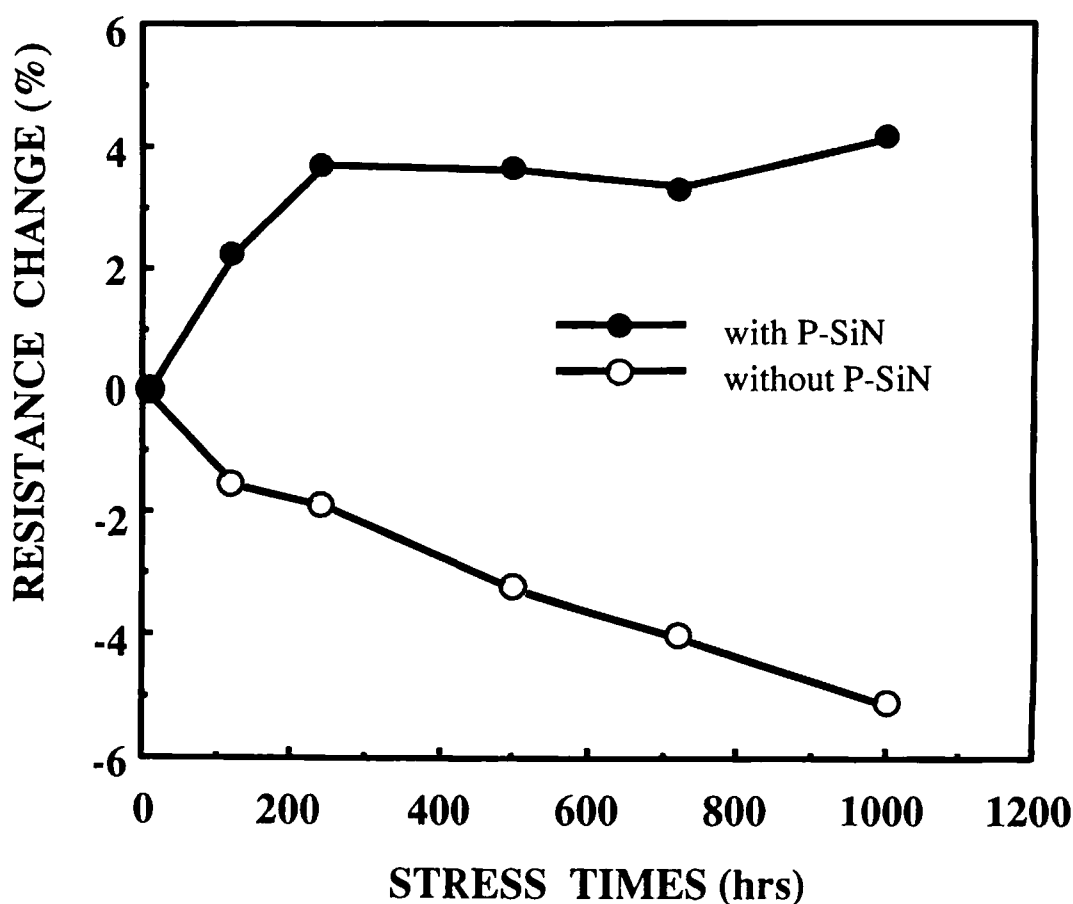


図 6-9 P-SiN を堆積した試料と堆積していない試料での高温動作試験 (Ta=150°C) での抵抗値の経時変化。

6-4-3 多結晶シリコン上の酸化膜の影響

多結晶シリコン上の酸化膜の影響を評価するため、酸化膜の形成温度を替えて評価した。ここでは、2種類の酸化膜堆積条件を選択した。1つは低温酸化膜(Low-Temperature-Oxide: LTO)で堆積温度は430°Cで、雰囲気ガスとしては40Paの SiH_4+O_2 を使用した。もう一方は高温酸化膜(High-Temperature-Oxide: HTO)で堆積温度は840°Cで、雰囲気ガスとしては53.3Paの $\text{SiH}_4+\text{N}_2\text{O}$ を使用した。

これら酸化膜の信頼性への影響を調査するため、高温動作試験をLTO、HTOをそれぞれ堆積した試料で実施した。試験条件は6-2節での条件と同じ方法である。

図6-10に抵抗値変化率の平均値の経時変化を示す。LTO、HTOの堆積にかかわらず、抵抗値は時間と共に変化しているのが判る。しかし、HTOを堆積した試料の変化率は4%であるが、LTOを堆積した試料では3%程度と変化率が小さく、多結晶シリコン薄膜上の酸化膜の違いにより、多結晶シリコン薄膜の抵抗に対する影響は異なっている。酸化膜の形成方法による酸化膜の違いとしては、HTO膜はLTO膜に比較してエッチングレイトが小さいことから、より緻密な膜となっており内部に閉じ込められている応力は大きくなる傾向である。この内部応力による多結晶シリコン薄膜への応力の差が経時変化の差として現れている可能性も考えられる。

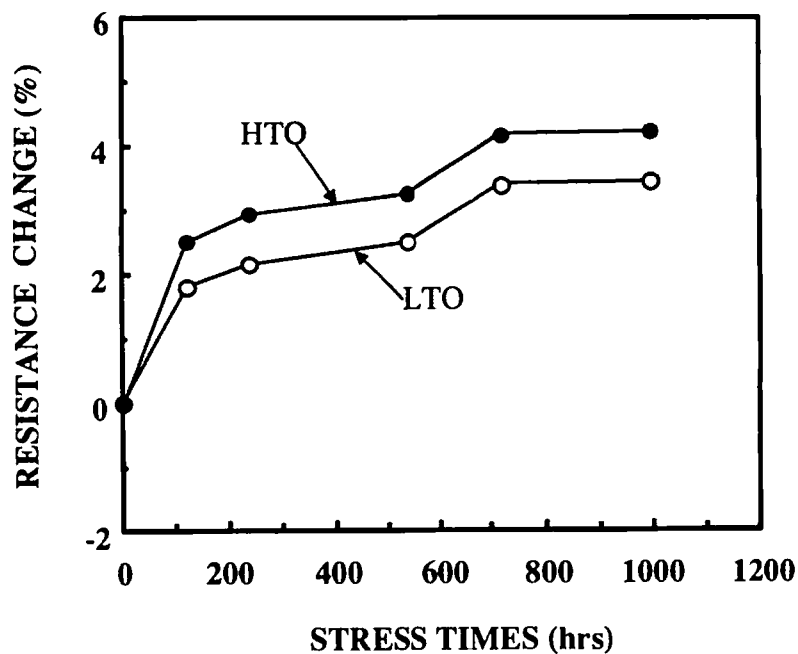


図6-10 多結晶シリコン薄膜上の酸化膜による、高温動作試験 ($T_a=150^\circ\text{C}$) での経時変化の差。

6-4-4 イオン注入種、注入量の影響

注入原子の影響や、注入量の影響をみるために、表 6-1 に示すようにイオン種としてはボロン、リンの 2 種類。加速電圧は 50keV で注入量は $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ と $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の 2 種類で合計 4 種類の試料を作成した。リン注入試料の多結晶シリコンの膜厚は 250nm である。6-2 節の場合と同様に高温連続動作試験を各 10 個の試料に対して実施し、その結果を平均した。

これらの試料の試験結果を抵抗値の平均変化率で図 6-11 に示す。この図から判るようにボロンを $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 注入した試料は、1000 時間で 4% 強変化し一番抵抗値の変化が大きい事がわかる。同じボロン注入でも $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ だけ注入した試料では、1000 時間で 2% 弱と $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 注入した試料の半分の変化率となっている。また、リン $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 注入試料の抵抗値の変化率は 1000 時間で 2% 弱となったが、この場合には抵抗値が 163 k Ω と高いため測定の安定性に問題があった可能性が否定できない。 $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 注入では 1% 程度と非常に安定である。

ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の経時変化は、接触抵抗の変化や P-SiN 中の水素そして多結晶シリコン薄膜上の酸化膜つまり LTO を堆積した試料と HTO を堆積した試料では経時変化の差は認められるが、経時変化の直接原因とは考えにくく、ボロン原子特有のものであると考えられる。注入イオンをボロンではなくリンに変更することにより、信頼性を改善できることがわかる。

表 6 - 1 試料仕様

Sample No.	Doped Ion(50keV) cm ⁻²	Oxide	Sheet Resistance
1	B ⁺ 2x10 ¹⁴	HTO	1.473k Ω /□
2	B ⁺ 6x10 ¹⁴	HTO	399.2 Ω /□
3	P ⁺ 2x10 ¹⁴	HTO	16.31k Ω /□
4	P ⁺ 6x10 ¹⁴	HTO	1.109k Ω /□

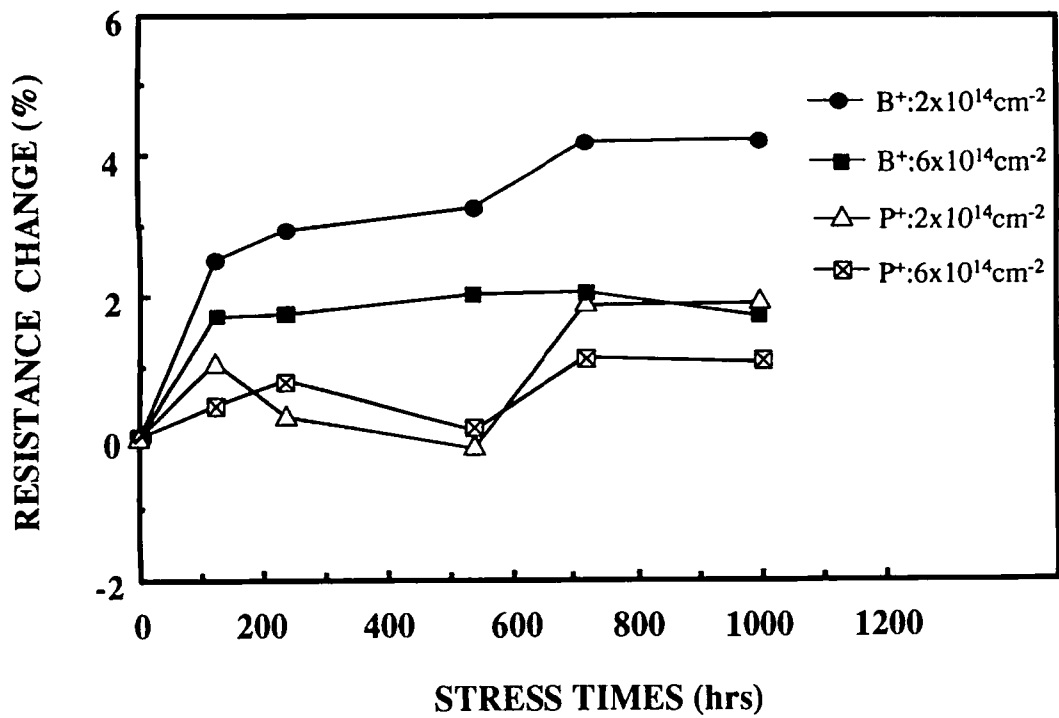


図 6 - 1 1 注入原子および注入量を変えたときの、多結晶シリコン薄膜抵抗の抵抗値の経時変化。

6-4-5 劣化モデル（電荷粒界モデル：Charged grain boundary model）

ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の経時変化の原因を探るため、電荷粒界モデル⁵⁰⁾を使用して、どの様に構造的な変化が生じているのかを検証する。電荷粒界モデルでは導電率 $\sigma(T)$ は次式で表される。

$$\sigma(T) = (e/k)A^*aT \exp(-\beta(\zeta + \varphi)) \quad (6-1)$$

ここで、 A^* は有効リチャードソン定数、 a は平均粒塊サイズ、 β は e/kT である。また、 $\sigma(T)$ は温度依存性は次式で表すことが出来る。

$$\sigma(T) = \sigma(\infty) \exp(-E_{act}/kT) \quad (6-2)$$

ここで、 E_{act} は導電率 σ のアレニウスプロットにおける活性化エネルギーで、(6-2)式を使って多結晶シリコン薄膜抵抗の導電率の温度依存性から決定することが出来る。

$E_{act}(T)$ は(6-1)、(6-2)式を使って次式のように表される。

$$E_{act}(T) = e(\zeta(T) + \varphi(T)) - kT \ln(eA^*aT/k\sigma(\infty)) \quad (6-3)$$

図6-12の熱イオン放出モデルのバンド図から、粒界でのフェルミ準位 $E_F(T)$ は次式で表される。

$$E_F(T) = e\zeta(T) + e\varphi(T) \quad (6-4)$$

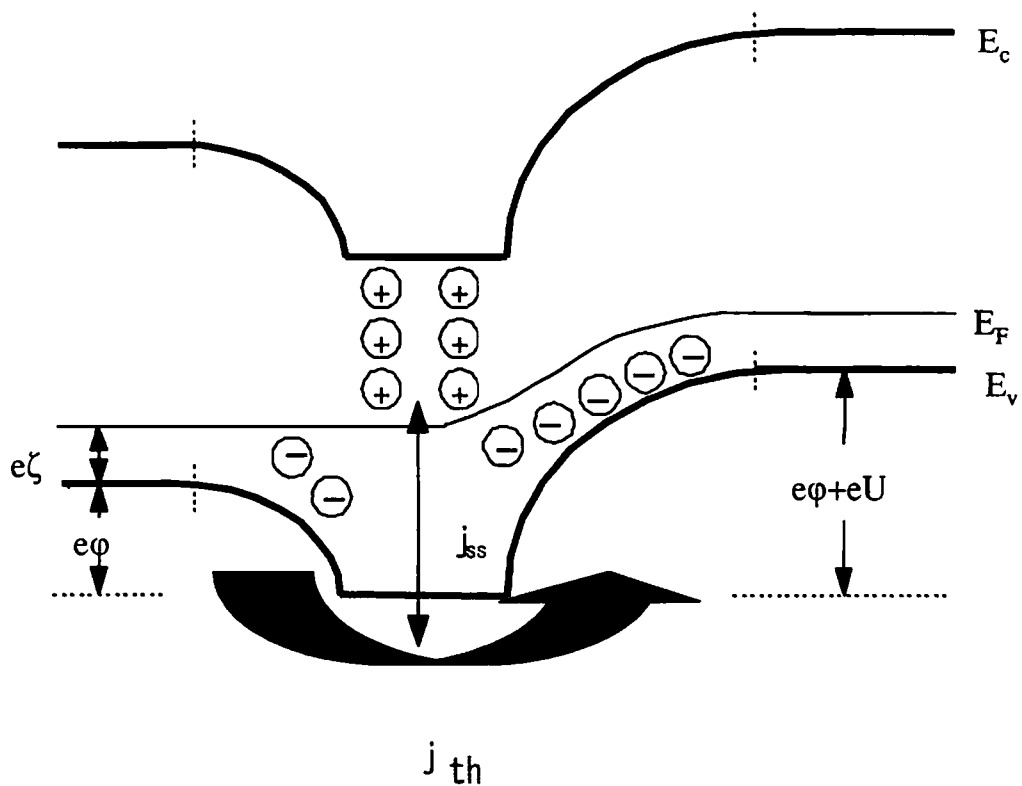
従って、

$$E_{act}(T) = E_F(T) - kT \ln(eA^*aT/k\sigma(\infty)) \quad (6-5)$$

となり、 $T=0$ での粒界のフェルミ準位 $E_F(0)$ は $T=0$ での活性化エネルギー $E_{act}(0)$ に等しくなる。高温動作試験前後の $E_{act}(T)$ を決定するため、導電率の温度依存性を高温動作試験前と試験開始 1000 時間後で測定した。図6-13に高温動作試験前後の活性化エネルギーの温度依存性を示す。この図から、高温動作試験による活性化エネルギーの変

化や温度依存性には高温動作試験の前後で変化は無いことが判る。また、 $T=0$ でのフェルミ準位も高温動作試験前後で変化は無く $E_{act}(0)=16.5\text{meV}$ である。したがって、多結晶シリコン薄膜の構造としては高温動作により変化しないと判断できる。さらに、図6-14に示すように、高温動作試験前後での導電率の温度依存性も等しいことから、キャリアトラッピング理論¹⁶⁾によれば粒界でのトラップ密度は変化していないことになる。このときのトラップ密度 N_T は $2.07 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ である。

図6-5に示したように、高温保存では薄膜抵抗の不安定な変化が観測されているので、多結晶シリコン薄膜抵抗への機械的応力の影響を検討する。



$$j_{th} = A^* T^2 \exp(-\beta(\phi + \zeta)) (1 - \exp(-\beta U))$$

図6-12 熱イオン放出モデルのバンド図。

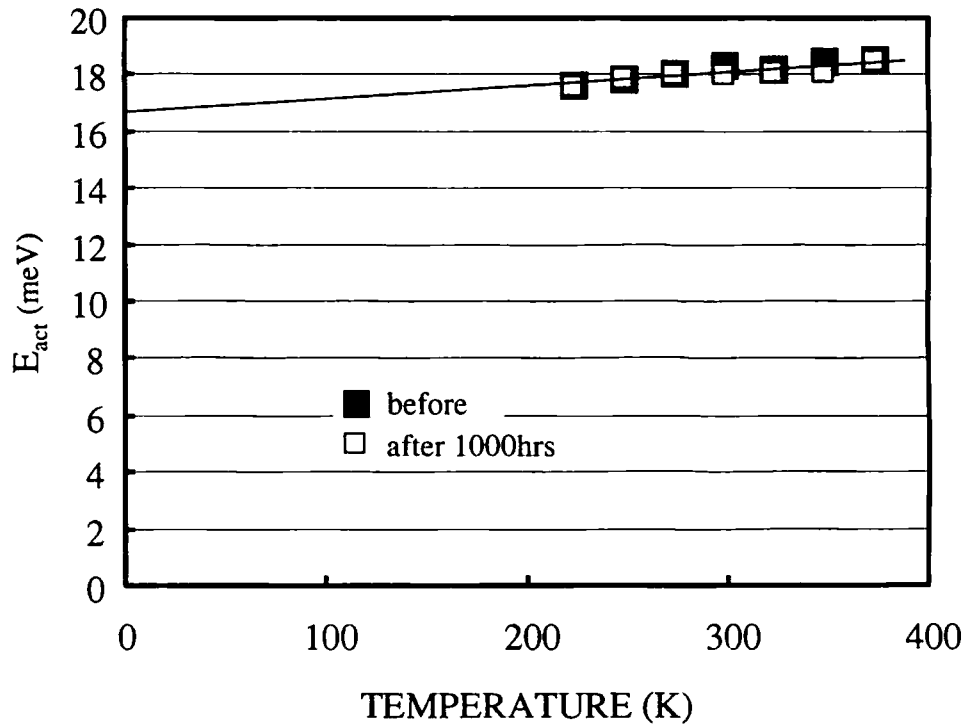


図6-13 高温動作試験前と1000時間後の活性化エネルギーの温度依存性。

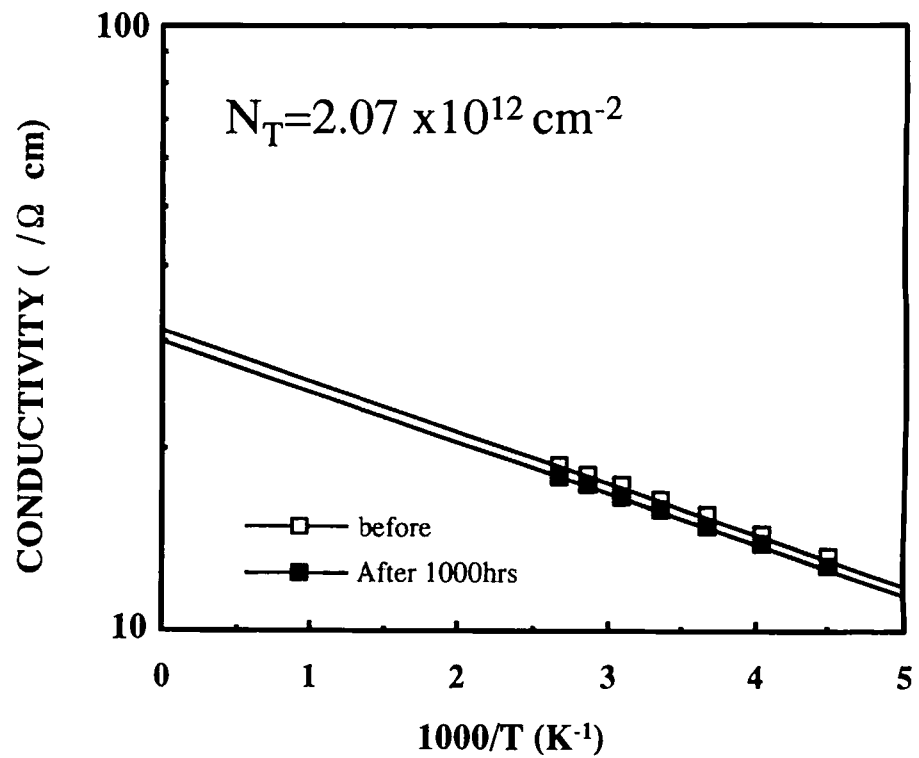


図6-14 高温動作試験前と1000時間後の導電率の温度依存性。温度依存性に変化が無いことからトラップ密度に変化は無い。

6-4-6 機械的応力の影響

第3章に示したように、ボロン ($2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$) とリン ($5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$) を注入した多結晶シリコン薄膜抵抗の機械的応力依存性を、シリコンウェーハの曲げ量を制御することにより、多結晶シリコン薄膜に圧縮および引張り応力を与え調査した。⁵⁵⁾ 図3-11に機械的応力の関数として、多結晶シリコン薄膜の抵抗値の変化を示す。この結果から、ボロン注入試料は明らかに引張り応力により、抵抗値が増大していることが判る。また、応力の方向も薄膜抵抗体の長手方向に垂直の場合も、平行の場合も共に同じ程度変化している。しかし圧縮応力では抵抗の変化は見られない。リン注入試料においては、機械的応力の影響は観測されなかった。この図からボロン注入試料において、高温動作試験での抵抗値の4%の増加は、多結晶シリコン薄膜抵抗に3.4GPaの引張り応力が印加されたことに対応している。この大きな引張り応力は、約0.5GPaの圧縮応力を持つP-SiNとボロン原子とシリコン原子の結合半径の違い（シリコン：1.17Å、ボロン：0.88Å）⁵⁶⁾により生じた引張り応力を受けたボロン注入多結晶シリコン薄膜との相互作用によって生じたものと考えられる。また、高温動作試験において、注入量により抵抗値変化量が異なるのは(3-6)式のキャリアの平均自由行程 λ が、イオン注入量の関数で注入量が増加すると大きくなる。つまりキャリア濃度が増加すると、トンネル効果による電流が支配的になる。⁵⁷⁾ このため、散乱障壁幅 δ の寄与が小さくなるため応力による影響が減少し、高温動作試験での抵抗値変化量に差が出るものと考えられる。

6-5 まとめ

ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の信頼性について検討し、この劣化メカニズムについて考察した。この劣化現象は多結晶シリコン薄膜の抵抗への引張り応力の影響を考慮することにより説明することが出来る。高温動作試験では、引張り応力が時間と共に増加し、その結果として抵抗値が増加する。一方、高温保存試験では、抵抗値が時間と共に増加したり減少したりして、高温動作試験で見られた時間の単調関数としての傾向が見られなく不安定である。この現象は試料内にランダムに分布している機械的応力の緩和過程によるものと考えられる。

ボロン注入試料とリン注入試料での外部応力の抵抗値に対する影響の差は、注入されたリンが多結晶シリコン粒界に偏析し、ボロンは多結晶シリコンの粒塊内に分布し留まる⁸⁾ためであると考えられる。ダングリングボンドに隣接した多結晶シリコンの粒界でのリン原子の偏析は5価の結合配置を認める。⁹⁾ また、リン原子は簡単にはイオン化しない。しかしながら、ダングリングボンドへの5価の不純物原子の偏析は、欠陥と関係した界面準位を移動させ、障壁高さやトラップされた電荷密度の両方を下げる。これにより、粒界の抵抗率の寄与は減少する。すなわち、粒界でのリン原子の存在が粒界の影響を減少させることにより、機械的応力つまり引張り応力や圧縮応力により変化した障壁幅の効果を打ち消している。ボロン注入多結晶シリコン薄膜抵抗の代わりに、同じシート抵抗値 ($1.5\text{k}\Omega/\square$) を持つリン注入多結晶シリコン薄膜抵抗は $5 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ の注入量により実現することができ、信頼性も向上する。

第7章 総括

携帯情報端末に代表されるモバイル機器への応用に対し、多結晶シリコン薄膜抵抗は高周波機能を改善し、高集積化の手段として、高密度化、積層化を実現するために構造的にも非常に有利である。しかし、実際に製品に適用した場合、歩留りが悪く、電気特性のバラツキが大きくなる等の問題が発生し、抵抗層としての外部環境に対する信頼性も劣るということが判明した。そこで以下の5項目について検討し、それぞれ下記の様な研究成果を得た。

□多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への水素の影響。

P-SiN 中の水素が多結晶シリコン薄膜内を拡散して、結晶粒界面層内のシリコンダングリングボンドを終端し、キャリアのトラップ密度を下げ、そのことにより抵抗値が低下する。また、多結晶シリコン薄膜下の酸化膜の厚み、多結晶シリコン薄膜上のアルミ配線の面積の影響を受ける。これが低歩留り、バラツキの要因であった。

□多結晶シリコン薄膜抵抗の電気特性への機械的応力の影響。

ボロンを注入した多結晶シリコン薄膜は引張り応力により抵抗値が増大することが判明した。しかし、リンを注入した多結晶シリコン薄膜の電気特性は機械的応力によらず抵抗値は変化しない。これは伝導メカニズムがリンとボロンでは異なり、ボロンを注入した場合の伝導機構は熱電子電界放出(thermionic-field-emission)と熱電子放出(thermionic -emission)による伝導機構によって成り立っているために抵抗値に対する応力の影響が発生する。一方、リンを注入した場合にはリンが結晶粒界面付近に偏析しているため、ダングリングボンドへの注入原子の偏析が、欠陥と関係した界面準位を移動させ、障壁高さやトラップされた電荷密度の両方を下げる。これにより、粒界の抵抗率への寄与は減少する。粒界でのリン原子の存在が粒界の影響を減少させることにより、増加した障壁幅の効果を打ち消しているためにリンを注入した薄膜抵抗は機械的応力の影響を受けないと結論できる。これは熱電子電界放出がリン注入多結晶シリコン薄膜抵抗には適用できないことを意味している。

□多結晶シリコン薄膜抵抗への光の影響。

リンを注入した多結晶シリコン薄膜は光を当てると抵抗が増加する。つまり、負の光伝導現象を示し、これは P-SiN を堆積した試料だけに起こることから、リン-水素対によって多数のドナー準位が粒界に形成されたことによる。この浅いドナー準位が負の光伝導に寄与しており、多重電荷センタが伝導帯の下 12.3meV 付近にリン注入により発生すると考えられる。ボロン及び砒素注入の場合にはこの現象は見られない。

□多結晶シリコン薄膜抵抗の放射線の影響。

多結晶シリコン薄膜抵抗も拡散抵抗と同じように、放射線を照射することにより抵抗値は増大する。また、 α 線による損傷係数はプロトンと比較し1桁、電子線と比較して3桁大きい。

α 線照射では 10^{11}cm^{-2} 照射により障壁高さは増加しているが 10^{12}cm^{-2} の照射では低下し 10^{13}cm^{-2} 照射では変化していない。これは、 10^{11}cm^{-2} 照射では、トラッピング理論から H_2 で終端していたダングリングボンドが照射により破断し、同時に粒塊内の領域のキャリア密度が低下するために障壁高さが増大して抵抗値が増大したものと考えることが出来る。さらに照射しても障壁高さが増大していないのは、粒界での界面準位が電子エネルギー損失によって増加することにより、ショットキー限界からバーディーン限界へと変化し、障壁高さが低下したためである。さらに照射量が増加すると欠陥のアニール効果により、界面準位が一定となり障壁高さが一定の値となる。また、抵抗値が増加しているのは照射により粒塊自体の抵抗の寄与が大きくなるためである。

□多結晶シリコン薄膜抵抗の劣化メカニズム。

ボロンイオンを注入した多結晶薄膜抵抗の抵抗値が、高温連続バイアス試験で時間と共に増大し4~5%増加した後飽和することと、高温保存試験で不安定な抵抗値の振る舞いをするのがわかった。これは水素や電極との接触抵抗の変化によるものではなく、P-SiNの圧縮応力とボロンが注入されたことによって多結晶シリコン内部に生じた引張応力の作用により、第3章で示した機械的応力の影響によって抵抗値が増大したためであると考えることが出来る。

このように多結晶シリコン薄膜は水素によりダングリングボンドが終端されることによりその抵抗値が変化するため、この多結晶シリコン薄膜の下の酸化膜の厚みや、この薄膜の上に設置する配線には注意が必要である。これらはデザインマニュアルに明記する必要がある。

ボロン注入の多結晶シリコン薄膜の抵抗値には応力依存性があるが、これは結晶粒界面構造の差によるものと推測される。ボロンのこの性質は作成された素子の信頼性にも影響をおよぼす。これに対し、砒素、リン注入の多結晶シリコン薄膜の抵抗は応力、信頼性に対しても安定である。従って、量産する場合には注入材料として砒素やリンを使用した方が、より信頼性が高く、電気特性のバラツキが少ない微細化された製品を実現することができるということが明らかになった。

参考文献

- 1) L.L.Kazmerski, ed. *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices* (Academic Press, New York, 1980) Chapter 6.
- 2) S.D.Senturia, *Microsystem Design* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000) Chapter 1.
- 3) S.M.Sze, *VLSI TECHNOLOGY* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1983) p.99.
- 4) 伊藤、石川、中村, VLSI の薄膜技術 (丸善株式会社、東京、1983) p.78-80.
- 5) 徳山、橋本、VLSI 製造技術 (日経 BP 社、東京、1989) p.150-152.
- 6) J.J.Wortman, J.R.Hauser and R.M.Burger, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2122.
- 7) H.Mikoshiba, *Solid-State Electron.* 24 (1981) 221.
- 8) M.M.Mandurah, K.C.Saraswat and C.R.Helms, *J. Appl. Phys.* 51 (1980), 5755.
- 9) C.Y.Wong, C.R.M.Governor, P.E.Batson and D.A.Smith, *J. Appl. Phys.* 57 (1985), 438.
- 10) C.H.Seager, and D.S.Ginley, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 337.
- 11) D.S.Ginley and R.P.Hellmer, *J. Electrochemical. Soc.* 134 (1987) 2078.
- 12) Y.Saito, N. Kaneshima, R.Takeda and H.Kuwano, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 1117.
- 13) W.B.Jackson, N.M.Johnson, C.C.Tasi, I.W.Wu, A.Chiang and D.Smith, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1992) 1670.
- 14) M.Maeda and M.Itsumi, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5243.
- 15) R.C.Newman, J.H.Tucker, A.R. Brown and S.A.McQuaid, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3061.
- 16) J. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- 17) C.W.Magee and E.M.Botnick, *J.Vac.Sci.Technol.* 19 (1981) 47.
- 18) K.Wittmaack, *Nucl.Instrum.Methods Phys.Res.* 218 (1983) 327.

- 19) J.Kobayashi, M.Nakajima and K.Ishida, *J.Vac.Sci.Technol.*6 (1988) 86.
- 20) M.Meuris, W.Vandervorst and Borghs, *J.Vac.Sci.Technol.*7 (1989) 1663.
- 21) 福山博文 他 : R & D神戸製鋼技法,.41, No.1 (1994) 99.
- 22) K.Miyamoto, O.Nakagawa, J.Mitsuhashi, and H.Matsumoto, *Int. Rel. Phys. Symp.*24 (1986) 51.
- 23) H.Inayoshi, K.Nishi, S.Okikawa, and Y.Wakashima, *Int. Rel. Phys. Symp.*19 (1981) 113.
- 24) M.Isagawa, Y.Iwasaki, and T.Sutoh, *Int. Rel. Phys. Symp.*18 (1980) 171.
- 25) J.Curry, G.Fitzgibbon, Y.Guan, R.Muollo, G.Nelson, and A.Thomas, *Int. Rel. Phys. Symp.*22 (1984) 6.
- 26) M.Nakabayashi, M.Ikegami and T.Daikoku, *Jpn. J. Appl. Phys.*32 (1993) 3734.
- 27) 濱田明美、武田英次 : 電子情報通信学会 技術研究報告 シリコン材料・デバイス SDM92-32 (1992) 45.
- 28) R.Degraeve, I.D.Wolf, G.Groeseneken and H.E.Maes, *Int. Rel. Phys. Symp.*32 (1994) 29.
- 29) 馬来、応用物理、57 (1988) 1856.
- 30) N.C.-C. Lu, L.Gerzberg, C.Y. Lu and J.D.Meindl, *IEEE Trans. Electron Devices*, 30 (1983) 137.
- 31) H. C.Card, and E.H.Rhoderick, *J.Phys. D: Appl.Phys.* 4 (1971) 1589.
- 32) H. H.Wieder and C.M.Hanson, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1986) 3911.
- 33) C. S.Chang, H.R.Fetterman, D.Ni, E.Sovero, B.Mathur and W.J.Ho, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 2233.
- 34) Y.A.Bykovskii, K.N.Vinogradov, V.V.Zuev and Y.P.Kozyrev, *Sov. Phys. Semicond.* 3 (1970) 933.
- 35) Y.A.Bykovskii, V.V.Zuev, A.D.Kiryukhin and V.T.Timoshin, *Sov. Phys. Semicond.* 8

(1974) 571.

36) N.T.Bagraev, V.A.Mashkov and D.S. Poloskin, *Solid.State.Comm.*55 (1985) 791.

37) T.Kurosu, H.Yasuda, Y.Akiba, M.Iida, and I.Y.Choe, *Appl. Phys. A* 43 (1987) 205.

38) R.H.Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, New York, 1960) p.404-406.

39) C.H.Seager and R.A.Anderson, *Appl.Phys.Lett.*63 (1993) 1531.

40) 須永、水橋、四本、田中、田村 : JAERI-M 82-142 (1982).

41) 大山英典, “S i トランジスタの電子線照射損傷とその回復機構に関する研究”,
豊橋技術科学大学博士学位論文, 1(1992).

42) H.Ohyama, E.Simoen, S.Kuroda, C.Claeys, Y.Takami, T.Hakata and H.Sunaga,
IEEE Trans.Nucl.Sci. 45 (1998) 2861.

43) H.Ohyama, K.Yajima, E.Simoen, T.Katoh, C.Claeys, Y.Takami, K.Kobayashi,
M.Yoneoka, M.Nakabayashi, T.Hakata and H.Takizawa, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000)
2546.

44) M.Y.Luo and G.Bosman, *IEEE Trans, Electron Devices*, 37 (1990) 768.

45) A.S.Yapsir, P.Hadizad and T.M.Lu, *Appl.Phys.Lett.* 50 (1987) 1530.

46) S.J.Fonash, S.Ashok and R.Singh, *Appl.Phys.Lett.* 39 (1981) 423.

47) N.Dharamrasu, S.Arulkumaran, R.R.Sumathi, P.Jayavel, J.Kumar, P.Magudapathy and
K.G.M.Nair, *Nucl.Instrum.Meth. B* 140 (1998) 119.

48) S.A.Goodman, F.D.Auret and W.E.Meyer, *Nucl.Instrum.Meth. B* 90 (1994) 387.

49) R.Singh, S.K.Arora and D.Kanjilal, *Materials Science in Semiconductor Processing* 4
(2001) 425.

- 50) G.Harbeke, "Polycrystalline Semiconductors-Physical Properties and Applications", (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p.76-94.
- 51) H.Akimori, N.Owada, T.Taneoka and H.Uda, Int. Rel. Phys. Symp.28 (1990) 276.
- 52) M.Rdberg, U.Smith, A.Söderbörg and H.Hansson, Solid State Phenom. 51-52 (1996) 561.
- 53) M.Rdberg and U.Smith, in Proc. Mat. Res. Symp. 472 (1997) 457.
- 54) M.Rdberg and U.Smith, IEEE Trans.Electron Devices 47 (2000) 417
- 55) M.Nakabayashi, H.Ohyama, E.Simoen, M.Ikegami, C.Claeys, K.Kobayashi, M.Yoneoka, Y.Takami, H.Sunaga and H.Takizawa, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 609 (2000) A29.3.1.
- 56) K.G.Mcquhae and A.S.Brown, Solid State Electron. 15 (1972) 259.
- 57) S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.", (Wiley, New York, 1981) p.263-265.

謝 辞

本研究は熊本大学大学院自然科学研究科博士課程において、システム情報科学専攻、エネルギーシステム講座、宮原邦幸教授、藤吉孝則助教授のご指導のもとに行ったものである。ここに、両先生の熱心なご指導に対し、深く感謝いたします。

本論文を作成するにあたり、有益な御指示を頂きました熊本大学・蛭原健治教授、井上高宏教授、久保田弘教授に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、御便宜ならびに有益な御教示を頂いた熊本電波工業高等専門学校・大山英典教授に厚く御礼申し上げます。

また、多結晶シリコン薄膜試料作成に協力いただいた、三菱電機株式会社パワーデバイス事業統括部熊本パワーデバイス製造部技術課、池上雅明氏、システムLSI事業統括部福岡システムLSI製造部ウェハ技術第1課、森昌孝氏に深く感謝いたします。

試料への放射線照射において有益な御討論を頂きました立教大学原子力研究所・高見保清教授、並びに日本原子力研究所高崎研究所放射線高度利用センター照射施設管理課・須永博美課長代理に深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたりご理解と激励をくださいました。三菱電機株式会社パワーデバイス事業統括部、塚本克博統括部長並びに熊本パワーデバイス製造部、平野寛部長に、ここにあらためて深く感謝の意を表します。

発表論文

1. Influence of hydrogen on electrical characteristics of Poly-Si resistor.
M. Nakabayashi, M. Ikegami and T. Daikoku.
Japanese Journal Applied Physics, Vol.32, Part 1(1993) pp.3734-3738.
2. Detection of defects in irradiation silicon oxide by X-ray photo-electron spectrum difference.
M. Nakabayashi, and T. Yamaguchi.
Japanese Journal Applied Physics, Vol.33, Part 2(1994) pp.L697-L698.
3. Radiation-induced lattice defects in InGaAsP laser diodes and their effects on device performance.
H. Ohyama, E. Simoen, C. Claeys, T. Hakata, T. Kudou, M. Yoneoka, K. Kobayashi,
M. Nakabayashi, Y. Takami, and H. Sunaga.
Physica B, Vol.273-274(1999) pp.1031-1033.
4. Impact of induced lattice defects on performance degradation of AlGaAs/GaAs p-HEMTs.
T. Hakata, H. Ohyama, S. Kuroda, E. Simoen, C. Claeys, T. Kudou, K. Kobayashi,
M. Nakabayashi, M. Yoneoka, Y. Takami, H. Sunaga, and K. Miyahara.
Physica B, Vol.273-274(1999) pp.1034-1036.
5. Impact of neutron irradiation on optical performance of InGaAsP laser diodes.
H. Ohyama, E. Simoen, C. Claeys, H. Sunaga, M. Yoneoka,, M. Nakabayashi, K. Kobayashi,
and T. Kudou.
Thin Solid Films, Vol.364(2000) pp.259-263.
6. Impact of 20-MeV α -ray irradiation on the V-band performance of AlGaAs pseudomorphic HEMTs.
H. Ohyama, K. Yajima, E. Simoen, T. Katoh, C. Claeys, Y. Takami, K. Kobayashi, M. Yoneoka,,
M. Nakabayashi, T. Hakata, and H. Takizawa.
IEEE Trans.Nucl.Sci., Vol.47(2000) pp.2546-2550.
7. Degradation and recovery of AlGaAs/GaAs p-HEMT irradiated by high-energy particle.
H. Ohyama, E. Simoen , S. Kuroda, C. Claeys, Y. Takami, T. Hakata, K. Kobayashi, M. Nakabayashi, and H. Sunaga.
Microelectronics Reliability Vol.41(2001) pp.79-85.
8. Radiation induced lattice defects in n-MOSFETs and their effects on device performance.
K. Kobayashi, H. Ohyama, M. Nakabayashi, E. Simoen, C. Claeys, Y. Takami, M. Yoneoka, K.
Hayama, and S. Kohiki.
Solid State Phenomena, Vol.78-79(2001) pp.205-210.
9. Negative photoconductivity in polycrystalline silicon films doped with phosphorus.
M. Nakabayashi, H. Ohyama, E. Simoen, M. Ikegami, C. Claeys, K. Kobayashi, M. Yoneoka,
Y. Takami, H. Sunaga, H. Takizawa and K. Miyahara.
Solid State Phenomena, Vol.78-79(2001) pp.225-230.

10. Effects of lattice defects on degradation of flash memory cell.
K. Kobayashi, H. Ohyama, M. Nakabayashi, E. Simoen, C. Claeys, K. Kudou, M. Yoneoka, K. Hayama, and S. Kohiki.
Solid State Phenomena, Vol.78-79(2001) pp.231-236.
11. Reliability of polycrystalline silicon thin film resistors.
M. Nakabayashi, H. Ohyama, E. Simoen, M. Ikegami, C. Claeys, K. Kobayashi, M. Yoneoka, and K. Miyahara.
Microelectronics Reliability, Vol.41(2001) pp.1341-1346.
12. Mechanical stress of the electrical performance of polycrystalline-silicon resistors.
M. Nakabayashi, H. Ohyama, E. Simoen, M. Ikegami, C. Claeys, K. Kobayashi, M. Yoneoka and K. Miyahara.
Journal of Materials Research, Vol.16(2001) pp.2579-2582.
13. Radiation damage in npn Si transistors due to high-temperature gamma ray and 1-MeV electron irradiation.
H. Ohyama, T. Hirao, E. Simoen, C. Claeys, M. Nakabayashi and S. Onoda.
Solid State Phenomena, Vol.82-84(2002) p.465-470.
14. Impact of high-energy particle irradiation on polycrystalline silicon films.
M. Nakabayashi, H. Ohyama, E. Simoen, C. Claeys, K. Tanaka, K. Kobayashi, and K. Miyahara.
Solid State Phenomena, Vol.82-84(2002) pp.471-476.
15. Effect of mechanical stress of the electrical performance of polycrystalline-silicon resistors.
M. Nakabayashi, H. Ohyama*, E. Simoen, M. Ikegami, C. Claeys, K. Kobayashi, M. Yoneoka, and K. Miyahara.
Journal Thin Solid Films 掲載決定

使用記号一覧表

A^* :有効リチャードソン定数	6-4-5
a :平均粒塊サイズ	5-3
A_g :粒塊断面積	5-3
b :粒塊領域の長さ	5-3
D_f :薄膜の厚み	3-1
D_s :シリコン基板の厚み	3-1
d :空乏層幅の片側	5-3
E_{act} :活性化エネルギー	2-4,5-2,6-4-5
E_c :伝導帯の底のエネルギー	3-3
E_f :薄膜のヤング率	3-1
E_{FL} :粒界の左側のフェルミレベル	3-3
E_{F0} :0バイアス時のフェルミレベル	3-3
E_{FR} :粒界の右側のフェルミレベル	3-3
E_{max} :粒界近傍での最大電界	5-3
E_s :シリコン基板のヤング率	3-1
E_v :価電子帯の頂上のエネルギー	3-3
I_g :障壁を越えて流れる電流	5-3
I_{SCR} :障壁を越えて流れる電流	5-3
K_R :損傷係数	5-3
k :ボルツマン定数	2-4,5-2,6-4-5
L :粒塊サイズ	2-4,5-2
m^* :有効質量	3-3
N :不純物密度	2-4,5-2,6-4-5
N_T :粒界でのトラップ密度	2-4,5-2,6-4-5
$n(d)$:空乏層端での電子密度	5-3
n_i :真性キャリア密度	3-3
$p(0)$:粒塊でのキャリア密度	3-3
q :素電荷	2-4,5-2,6-4-5
R :曲率半径	3-1
$R(0)$:照射前の抵抗値	5-3
$R(\Phi)$:照射後の抵抗値	5-3
r_{SCR} :粒界での障壁での抵抗値	5-3
r_c :粒塊バルク抵抗値	5-3
T :絶対温度	2-4,5-2,5-3,6-4-5
U :印加電圧	6-4-5
V_B :空間電荷ポテンシャルの障壁高さ	3-3

V_{ba} : 空間電荷領域での電圧	3-3
V_{GB} : 粒界での電圧	3-3
V_{SCR} : 空乏層領域にかかる電圧	5-3
v : 水素の速度定数	2-2
v_d : 電子の拡散速度	5-3
v_r : 電子の再結合速度	5-3
W : 空乏層幅	3-3
Φ : 照射束	5-3
β : e/kT	6-4-5
δ : 散乱障壁幅	3-3
ζ : 価電子帯からフェルミレベルまでのエネルギー差	6-4-5
η : ポテンシャルの最大値からエネルギーの低い方向に測定したエネルギー	3-3
λ : キャリアの平均自由行程	3-3
μ_B : バルク領域での電子の移動度	5-3
v_f : 多結晶シリコンのポアソン比	3-1
v_s : シリコン基板のポアソン比	3-1
ρ : 多結晶シリコン薄膜の比抵抗	2-4,5-2,6-4-5
ρ_c : 粒塊比抵抗	3-3,5-3
σ : 多結晶シリコン薄膜の導電率	6-4-5
φ : P型多結晶シリコンでの価電子帯からの障壁高さ	6-4-5
χ : 粒界での散乱障壁高さ	3-3