

Si 表面層 H⁺イオン注入ダメージのパルス光導電振幅(PPCA)による評価

黒川昌毅¹・荻田陽一郎²・加藤健夫³・近藤英之³

¹ 大学院工学研究科電気工学専攻

² 電気電子工学科

³ 三菱マテリアル(株) シリコン研究センター

Pulse Photoconductivity Amplitude (PPCA) Characterization of Silicon Subsurface Damage Induced by H⁺ Implantation

Masaki KUROKAWA¹⁾, Yoh-Ichiro OGITA²⁾, Takeo KATOH³⁾, Hideyuki KOND³⁾

Abstract

H⁺ ion implanted damage in a subsurface of Si wafers and its depth profile has been characterized by pulse photoconductivity amplitude (PPCA) measured with blue-laser photoexcitation and microwave reflection. PPCA signals decreased with increasing of implantation dose of H⁺ as well as decrease of photoconductivity amplitude (PCA) measured by UV photoexcitation / millimeter wave detection. PPCA well reflected the damage profile as well as PCA signs and haze signals simultaneously obtained by a light scattering method.

Keywords: Si wafer, PPCA signal, Subsurface characterization, H⁺ ion implantation, Haze,

1. まえがき

ULSI デバイスの微細化・高集積化にともなうゲート酸化膜の薄膜化により、表面層中の COP (Crystal Originated Particle)、重金属汚染、表面ラフネス、ケミカル・メカニカルポリッシングによる研磨ダメージがデバイスのゲート酸化膜耐性 (GOI: Gate Oxide Integrity) を劣化させるという問題が生じてきている^{1~7)}。また、デバイスの低価格化に向けてウェーハ口径の拡大が要求され、将来的には 16 インチの Si ウェーハが使用されようとしている。このため大口径化していくウェーハを効率よく使用し、歩留まりを向上させるために、シリコンウェーハ表面層の結晶性を正確に測定評価することが非常に重要になってきている。表面層を評価するので、非接触・非破壊測定評価が強く要求される。

我が研究室では、これまでに、表面および表面層の非接触・非破壊測定評価法として、UV/ミリ波を用いた光導電振幅 (PCA: Photoconductivity amplitude) 法と光導電減衰 (PCD: Photoconductivity decay) 法を提案し、それらによりエピタキシャルシリコンウェーハのエピタキシャル層^{8~9)}、通常のシリコンウェーハの表面、表面層を非接触非破壊で測定評価してきた^{2~7,10~16)}。しかし、この 2 つの方法では Fig. 1 に示すようにキャリア励起光パルスの幅が 1 ns と短いために、光導電変化が小さく、測定される光導電振幅(PCA)も小さい。また、長いライフタイムの光導電振幅の影響が小さく、その測定感度が鈍くなると考えられる。そこで、光導電率が飽和す

る程度に、十分長いパルス幅で励起すれば、光導電変化を大きくでき、長いライフタイムの影響も大きく、測定感度も向上できる²²⁾。表面層を評価するのであるから表面層にキャリアが集中する短波長励起を用いる必要がある。また表面層を評価するために、非接触が望ましく、マイクロ波で光導電変化を検出することを用いた。そこで、青色レーザを励起光に用いて、マイクロ波でパルス光導電振幅 (PPCA: Pulse photoconductivity amplitude) を検出する新しい測定評価法を提案してきた。^{3, 17~24)}

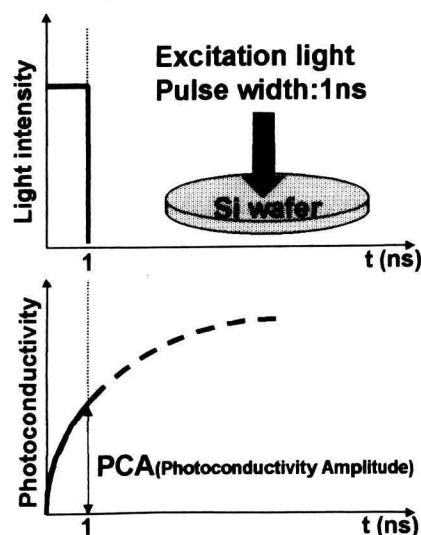


Fig. 1 Photoconductivity transient with short photoexcitation.

我々はこれまでに、シリコンウェーハのケミカル・メカニカルポリッシングにおける、表面層のダメージについて青色レーザー・パルス光導電振幅法による PPCA を用いて、研磨時間、研磨圧力を変えたときのダメージ評価を試みてきた^{3,17-22)}。しかし、それが本当に表面層を評価しているかを確認した事例はなかった。そこで今回は、PPCA がサブミクロンの表面層を測定評価していることを確認することと、ダメージの深さ方向分布を評価することを目的とした。その評価用試料としてまず、シリコンウェーハに H_2^+ イオンを注入した試料、 H^+ イオンを注入後斜め研磨し、ダメージの内部分布を作った試料を用意した。

これまでに、UV/ミリ波 PCD 法による PCA¹³⁻¹⁶⁾、光散乱トポグラフィ法による haze¹³⁾ で水素イオン注入表面層ダメージが評価できることが示されてきた。そこで水素イオン注入した試料を青色レーザー・パルス光導電振幅法による PPCA を用いて測定評価し、PCA、haze の測定結果と比較検討する。

2. 測定原理および測定方法

2.1 測定原理

Fig. 2 のようにシリコンウェーハに波長の短い (λ : 488nm) 励起光パルス (パルス幅: 10ms) を照射し、シリコンウェーハ表面層にキャリアを励起する。光導電率はキャリアの発生再結合により変化し、パルス幅が長ければ定常状態時の振幅値になる。その時の振幅をパルス光導電振幅 (PPCA) と呼ぶことにする。その PPCA をマイクロ波の反射波で検出する。その振幅値は表面層のライフタイムに比例し、表面再結合速度に大きく依存することから、表面層を評価できる²²⁾。

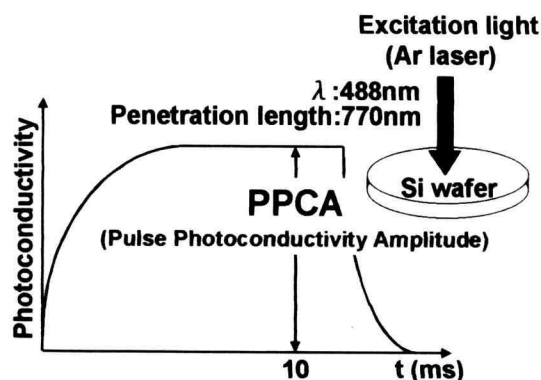


Fig. 2 PPCA signal with long photoexcitation.

2.2 測定方法

Fig. 3 に測定系を示す。励起光として、波長 488nm、浸透長約 770nm の Ar レーザ (Spectra-Physics Model 256) を用いた。スポットサイズは約 $\phi 3.0\text{mm}$ 、出力は 300mW とした。長い励起光パルス幅を得るために、50Hz のメカニカルチョップを用いて、パルス幅 10ms の光パルスが発生し、そのパルス光をシリコンウェーハサンプルに照射し、その光導電率変化の PPCA 信号を 10GHz マイクロ波反射プローブで検出した。その反射波を増幅器で 10 倍に増幅し、

デジタルオシロスコープで PPCA 信号として観測した。

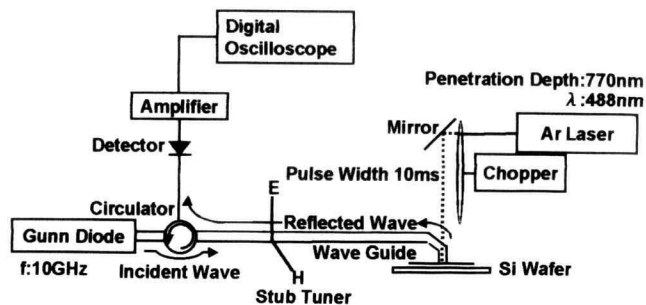


Fig. 3 Blue-laser/microwave pulse photoconductivity amplitude measurement system.

3. 測定試料の作成および測定

抵抗率 $10\ \Omega\text{cm}$ 、P 形、面方位(100)、酸化膜厚 400nm のシリコンウェーハに H_2^+ イオンを注入エネルギー 120keV 一定で注入量を $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 、 $7 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ と変化させて注入した試料を A 試料。注入量 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 一定で、注入エネルギーを 0、90、100 keV、と変化させて注入した試料を B 試料。注入エネルギーを 0、120keV、と変化させて注入した試料を C 試料として Table.1 から Table.3 に示す。

Table 1 A sample of the implantation quantity change.

試料名	Ha-0	Ha-5	Ha-7
H_2^+ イオン注入量(cm^{-2})	0	5×10^{16}	7×10^{16}
注入エネルギー(keV)	120	120	120
酸化膜厚(nm)	400		

Table 2 B sample of the implantation volume change.

試料名	Hb-0	Hb-90	Hb-100
H_2^+ イオン注入量(cm^{-2})	0	5×10^{16}	
注入エネルギー(keV)	0	90	100
酸化膜厚(nm)	400		

Table 3 C sample of the implantation volume change.

試料名	Hc-0	Hc-120
H_2^+ イオン注入量(cm^{-2})	0	5×10^{16}
注入エネルギー(keV)	0	120
酸化膜厚(nm)	400	

H_2^+ イオン注入エネルギーに対する、 H_2^+ イオンのプロファイルシミュレーション結果は Table 3 のようになり、ここでのピーク深さは酸化膜-Si 界面からの深さを表している。

Table 4 Simulation result of the H_2^+ ion implantation profile.

注入エネルギー (keV)	ピーク深さ (nm)
90	178
100	224
120	282

試料 D として、抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ 、P 形、面方位(100) のシリコンウェーハに、注入エネルギー 70keV 、注入量 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ で H^+ イオンを注入した。この試料の H^+ イオンピークの SIMS による測定結果は Fig.4 に示すように、 315.6nm であった。

水素イオンの様に軽くて小さいイオンを注入するとダメージ領域は水素イオンが最後に留まる点の近くに発生する。つまり、欠陥濃度のピークも同じ深さに存在することになる。

欠陥層までの深さに変化をつけるために、試料 D の表面に斜め研磨をおこなった。研磨後に、RCA 洗浄をおこない、研磨加工表面層を除去した。その試料を 15mm 角に切りだし、測定試料とした。そのモデル図を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の 1~8 の番号は試料のウェーハ中の位置および名称である。1、7、8 ではダメージ層は除去されている状態であり、2、6 はダメージ層が表面に出ている状態、3、4、5 はダメージ層が表面下に隠れて存在している状態を示している。

上記で作製した試料 A~D について、青色レーザ・パルス光導電振幅法を用いて PPCA 信号を測定した。さらに、別法の UV/ミリ波 PCD 法でも同一試料に対して PCA の測定をした。また、試料 D については比較のために、光散乱トポグラフィ法 (KLA-Tencor SP1) で haze を測定した。

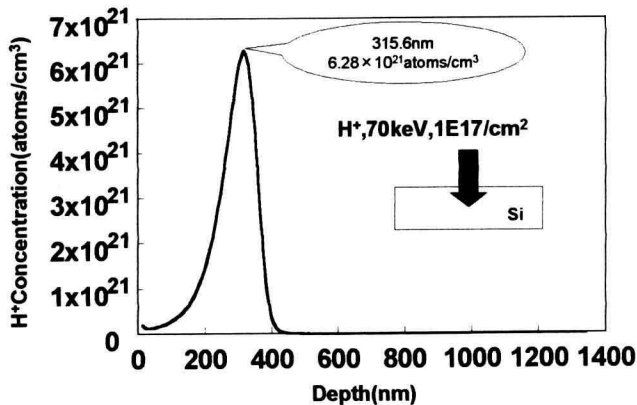
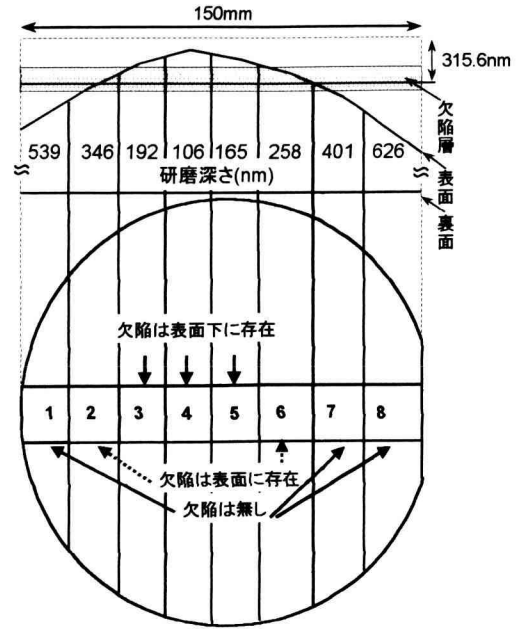
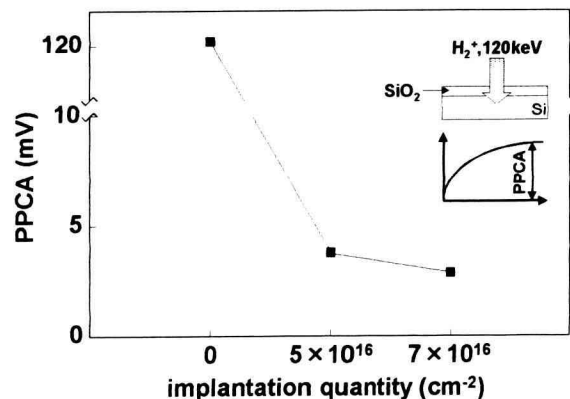
Fig. 4 H^+ ion profile measured by SIMS.

Fig. 5 Diagonal polishing model.

4. 実験結果と検討

4.1 PPCA の H_2^+ イオン注入欠陥の注入量依存性

H_2^+ イオンを注入エネルギー 120keV 一定で注入量を $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 、 $7 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ と変化させて注入した試料 A の PPCA 信号の測定結果を Fig.6 に示す。注入量の増加にともない、PPCA の値が減少しているのがわかる。また、別法の UV/ミリ波 PCD 法の測定結果を Fig.7 に示す。PCA も PPCA と同様に注入量の増加にともない PCA の値が減少していることから、 H_2^+ イオン注入エネルギーの増加により、表面層により大きな欠陥が生じていると言え、PPCA は H_2^+ イオン注入により、深さ 282nm 付近に生じた表面層の欠陥を良く反映していると言える。

Fig. 6 Relationship between PCA and H_2^+ implantation quantity (sample A)

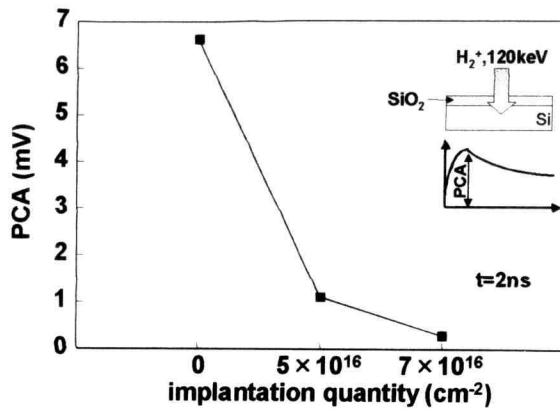


Fig. 7 Relationship between PCA and H_2^+ implantation quantity.(sample A)

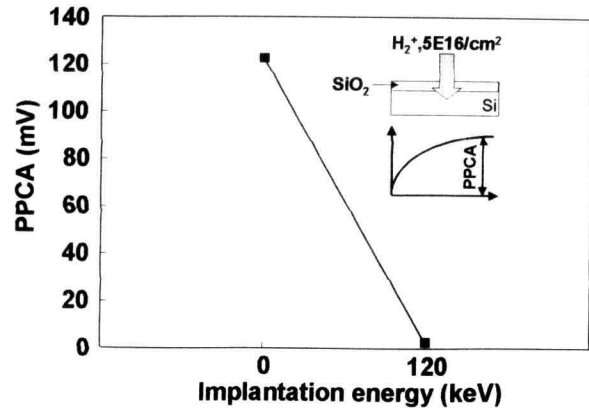


Fig. 9 Relationship between PPCA and H_2^+ implantation energy.(sample C)

4.2 PPCA の H_2^+ イオン注入欠陥の注入エネルギー依存性

注入量 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 一定で、注入エネルギーを変化させた試料 B、C に対する PPCA 信号の測定結果を Fig. 8、9 に示す。この図から、注入エネルギーが増加することにより、PPCA の値が減少しているのがわかる。つまり、注入量が一定であっても注入エネルギーが大きくなれば欠陥領域が広がり、また、表面層により大きな欠陥が生じているためと考えられる。ここで、試料 B、C でリファレンス試料が異なるが同様のプロセスで作製された Si ウェーハであるため、結晶の状態は同じであると考えられるので、Fig. 10 に、注入量 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 一定で注入エネルギーを 90、100、120keV と変化させた全ての試料について、各々のリファレンスの PPCA 信号で規格化した結果を示す。ここでも注入エネルギーが増加することにより、PPCA の値が減少しているのがわかる。

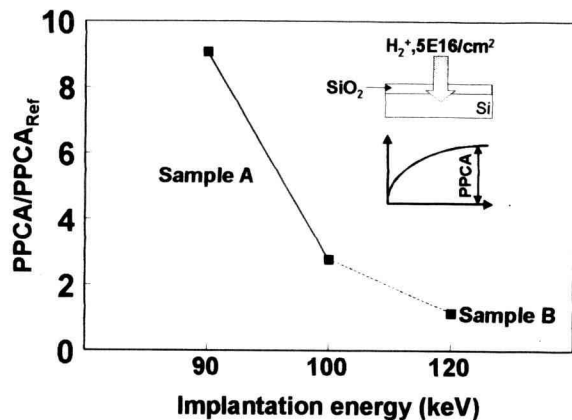


Fig. 10 Implantation energy dependence of PPCA normalized in the reference.

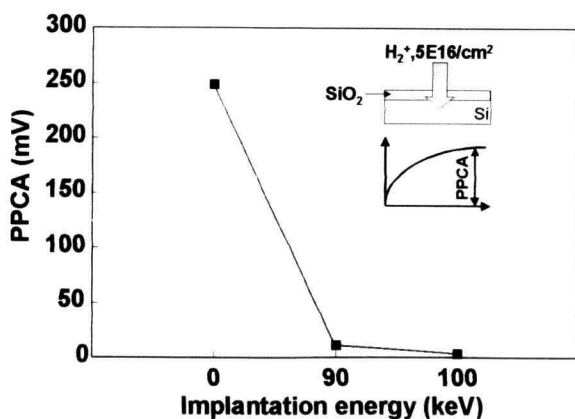


Fig. 8 Relationship between PPCA and H_2^+ implantation energy.(sample B)

ここで別法の UV/ミリ波 PCD 法による、PCA 信号の測定結果として、各々のリファレンスの PCA 信号で規格化した結果を Fig. 11 に示す。この図では、注入エネルギー 120keV でイオン注入した試料の信号が 100keV のものより大きくなっているのが分かり PPCA の結果とは異なっている。これは、Table.4 にも示したように、注入エネルギーが増加すると、 H_2^+ イオンのピーク深さが増し、欠陥領域はより深い場所に生じる。これに対し、PCA ではキャリアが励起光照射後、短い時間領域では欠陥のピークのある場所まで十分拡散しないため、注入エネルギーの高い場合の欠陥層までキャリアが到達できず、注入エネルギー 120keV でイオン注入した試料の信号が 100keV のものより大きくなった¹⁵⁾。これに対して PPCA は励起光パルス幅が長く、波長も PCA に比べやや長いので、やや深い位置に存在する欠陥層の情報もよく反映した結果になったと考えられる。

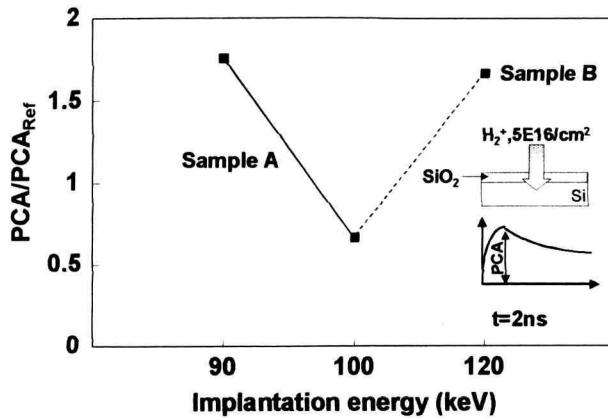


Fig. 11 Implantation energy dependence of PCA normalized in the reference.

4.3 PPCA の H⁺ イオン注入欠陥の深さ方向依存性

Fig. 12 に測定した PPCA 信号のうち代表例としてポジション 7 について示す。Fig. 13 に各ポジションに対する PPCA の関係を示し、Fig. 14 に各ポジションに対する PCA の関係を示す。ここで、ポジション 1、7、8 ではダメージ層が完全に除去されてしまっているため欠陥のない試料を測定しているのと同じ状態であるので、PPCA、PCA 信号の強度は非常に強いものになっている。

また、ポジション 2、6 では欠陥部分が完全に表面に出ており、ポジション 3、4、5 では、表面下に欠陥層が存在しているために、PPCA、PCA 信号の強度は非常に小さいものとなった。また、Fig. 13、Fig. 14 は共によく一致したカーブであることが分かる。このことから、PPCA は H⁺ イオンを注入による欠陥をよく反映していることが分かる。

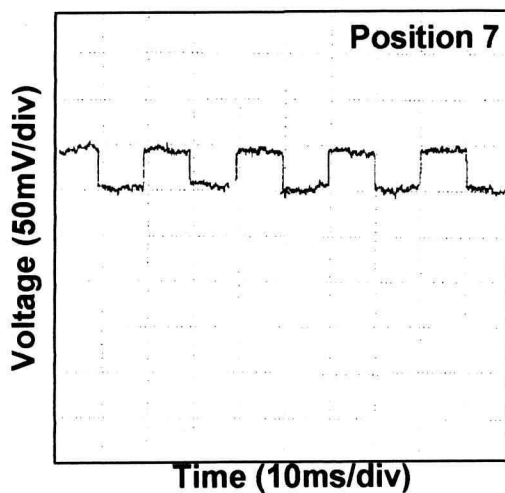


Fig. 12 One example of PPCA signals measured for the Si wafer position 7.

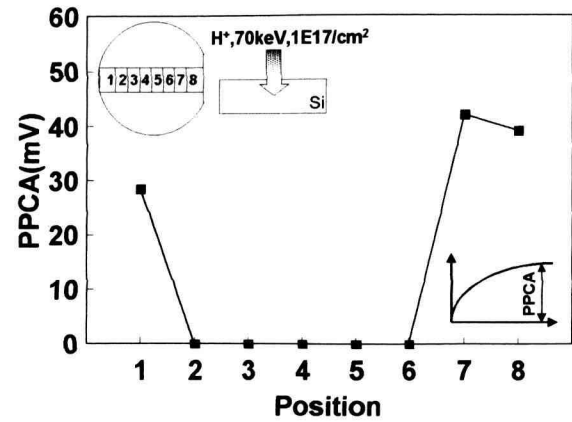


Fig. 13 Relationship between PPCA signals and each position in Si wafer.

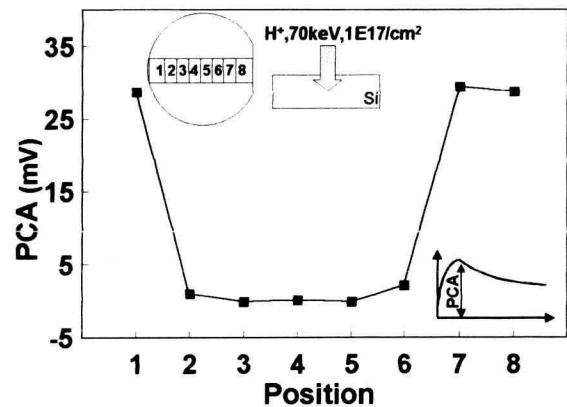


Fig. 14 Relationship between PCA signals and each position in Si wafer.

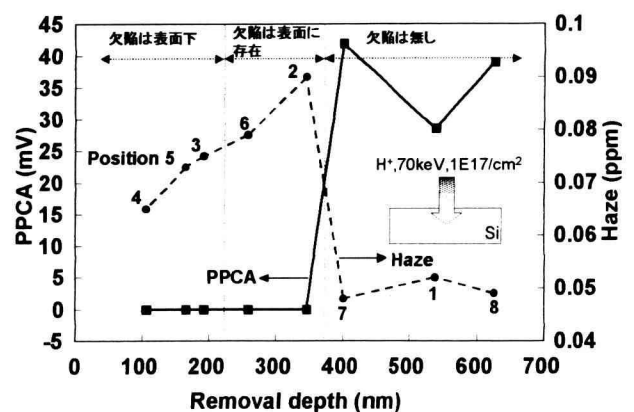


Fig. 15 The relationship between PPCA and haze for removal depth.

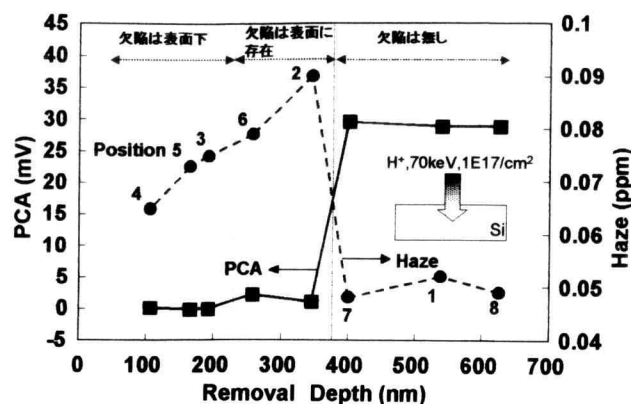


Fig. 16 The relationship between PCA and haze for removal depth.

Fig. 15、Fig. 16 に研磨量に対する PPCA、PCA、haze の関係を示す。ポジション 6、2 から 7、1、8 への PPCA、PCA、haze の急峻な変化は表面層に欠陥が存在する、しないに対応しており、PPCA、PCA、haze は欠陥をよく反映しているのが分かる。しかし、欠陥が表面及び、表面下に存在しているポジション 2～6 の部分では haze の値は欠陥層と表面の距離が減少するにつれて増加しているが PPCA、PCA はほぼ一定の値を示し haze とは異なる傾向を示した。これは注入量が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ と多いために欠陥が大きくなったためと、PPCA、PCA は感度が高いためと考えられる。さらに、PPCA ではポジション 1 がポジション 7、8 に比べ信号が減少している。PCA では信号強度が一定であること、ウェーハの端の部分であることから、やや深い場所に欠陥のようなものがあるのではと考えられる。

5. あとがき

青色レーザー・パルス光導電振幅法による PPCA を用いて H_2^+ イオンを注入エネルギー一定で、注入量を変化させて注入した試料、注入量一定で、注入エネルギーを変化させて注入した試料と、 H^+ イオン注入後斜め研磨した Si ウェーハ表面層欠陥の測定評価を行った。その結果をまとめると次のようになる。

- 1) PPCA 信号の値は深さ 282nm での H_2^+ イオン注入量の増加にともない別法の UV/ミリ波 PCD 法による PCA の結果と同様に減少することがわかった。
- 2) PPCA 信号の値は H_2^+ イオン注入エネルギーの増加 (90～120keV) にともない減少することがわかった。
- 3) H_2^+ イオン注入エネルギーの増加 (100～120keV) に対して、PPCA は PCA 信号の値の関係とは異なる関係を示した。これは PPCA と PCA では測定時間領域と励起光の波長が異なるためであると考えられる。
- 4) H^+ イオン注入による欠陥に対して、各ポジションでの PPCA 信号の値の関係は別法の UV/ミリ波 PCD 法

による PCA 信号の値の関係と同じ特性を示した。

- 5) ポジション 6、2 から 7、1、8 への PPCA、PCA、haze の急峻な変化は表面層に欠陥が存在する、しないに対応している。このことから PPCA、PCA、haze は H^+ イオン注入による表面層欠陥を敏感に反映していることが分かった。
- 6) 欠陥が表面、表面下に存在する場所では PPCA と PCA は haze と異なりほぼ一定の値となった。これは、 H^+ イオン注入による欠陥が大きいためと、PPCA と PCA は感度が高いためであると考えられる。
- 7) Ar レーザ励起パルス光導電振幅信号 (PPCA) を用いて、水素イオン注入によるサブミクロンの表面層の欠陥をよく検出でき、表面層を評価できることが確認できた。

謝辞

UV/ミリ波 PCD 法により、PCA の測定をしていただいた本学大学院生の小林謙一氏 (現、トソー株式会社) に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Y. Udo, M. Nagura, S. Samata, and H. Kubota, The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si-Si O_2 Interface-3, **96-1**, pp. 379-387, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1996)
- 2) Y. Ogita, Y. Hosoda, M. Miyazaki, MRS, Vol.477, pp. 209-214, (1997)
- 3) Y. Ogita, H. Sinohara, T. Sawanobori, and M. Kurokawa, SPIE, Vol.3509, pp. 65-73, (1998)
- 4) 大王、小林、願念、荻田、第 59 回秋季応物予稿集、**17p-ZF-5**, P. 670, (1998)
- 5) Y. Ogita, K. Kobayashi, H. Daio, "PCA Characterization of Residual Subsurface Damage After Silicon Wafer Mirror Polishing and Its Removal.", Mat. Res. Soc. (1999)
- 6) Y. Ogita, M. Nakano, H. Masumura, MRS, **378**, pp. 591-596, (1995)
- 7) Y. Ogita, M. Nakano, H. Masumura, Defects in Semiconductors 18, **196-201** pp. 1813-1816, (1995)
- 8) Y. Ogita, Y. Hosoda, M. Miyazaki, Proc. of Science and Technology of Semiconductor Surface Preparation, ed. by G. S. Higashi, M. Hirose, S. Raghavan, Verhaverbeke, MRS, (1997),
- 9) Y. Ogita, Institute of Physics, Semicond. Sci. Technol., **7**, No. 1, pp. A175-179, (1992)
- 10) Y. Ogita, The Electrochemical Society, Vol. **91-1**, pp. 692, (1991)
- 11) Y. Ogita, K. Yakushiji, N. Tate, Semiconductor

Silicon/1994, The Electrochemical Society, **94**, pp. 1083-1092, (1994)

- 12) 篠原、荻田、UV/mm 波光導電振幅法によるシリコンウェーハ研磨時表面/表面層の評価、神奈川工科大学研究報告、**B-22**、(1997)
- 13) 加藤、近藤、高石、富永、荻田、小林、願念、第 59 回秋季応物予稿集、**17a-ZD-7**, P. 690、(1998)
- 14) 小林、篠原、港、荻田、加藤、近藤、第 45 回春季応物予稿集、**29a-H-6**, P. 795、(1998)
- 15) 小林、荻田、近藤、加藤、水素イオン注入 Si ウェーハ表面層の PCA による評価、神奈川工科大学研究報告、**B-23**、(1999)
- 16) 小林、願念、荻田、近藤、加藤、平成 10 年度神奈川県産学公交流研究発表会、**A1**, P.6、(1998)
- 17) 澤登、荻田、第 58 回秋季応物予稿集、**3a-F-8**, p. 784、(1997)
- 18) 澤登、荻田、青色レーザ/マイクロ波光導電変化を用いたシリコンウェーハ表面層の評価、神奈川工科大学研究報告、**B-22**、(1998)
- 19) 澤登、黒川、荻田、第 45 回春季応物予稿集、**29a-H-4**, P. 795、(1998)
- 20) 黒川、佐藤、高橋、荻田、第 59 回秋季応物予稿集、**18a-ZF-4**, P.675、(1998)
- 21) 黒川、荻田、平成 10 年度神奈川県産学公交流研究発表会、**A3**,P.8、(1998)
- 22) 黒川、荻田、鏡面研磨 Si ウェーハ表面層のパルス光導電振幅による評価、神奈川工科大学研究報告、**B-23**、(1999)
- 23) 黒川、荻田、加藤、近藤、第 60 回秋季応物予稿集、**3a-P6-11**, P.650、(1999)
- 24) 黒川、荻田、加藤、近藤、平成 11 年度神奈川県産学公交流研究発表会、(1999)