



Title	多結晶Si/単結晶Si界面における自然酸化膜の球状化現象
Author(s)	大貫, 惣明; 木村, 道哉; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 162, 127-135
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42325
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_127-136.pdf



多結晶 Si/単結晶 Si 界面における自然酸化膜の球状化現象

大貫 惣明* 木村 道哉** 高橋平七郎*
木村 幸治*** 熊丸 邦明***

(平成 4 年 9 月 18 日受理)

Balling-up Phenomena of Native Oxide Film on Poly-Si/Single-crystal-Si Interface

Somei OHNUKI, Michiya KIMURA, Heishichiro TAKAHASHI
Koji KIMURA and Kuniaki KUMAMARU

(Received September 18, 1992)

Abstract

Annealing behavior of native oxide and crystal growth in poly-Si/SiO₂/substrate-Si were investigated by means of high resolution electron microscopy. The grain growth and crystal orientation between poly- and substrate-Si were affected by the doped impurities. By the doping of either of As or B, the grain growth and the balling-up of the oxide were enhanced, and an Epitaxial relation was predominate. However, by the doping of both of As and B, the grain growth was predominate, but the Epitaxial relation and the balling-up were suppressed. From these results the reliability was discussed on the glass reflow model, and the importance of the impurity segregation and the lattice mismatch around the interface was emphasized.

1. ま え が き

多結晶 Si を電極とするバイポーラトランジスタのエミッタ部のマイクロ構造は、多結晶 Si/SiO₂/単結晶 Si の 3 層から成る¹⁾。これは多結晶 Si を堆積する以前に、Si 基板の表面が自然酸化するためである。堆積直後の SiO₂ は通常数原子層の厚さの連続的な膜状構造であり、そのままではエミッタ抵抗は非常に高い。このため、アニールにより SiO₂ を球状化している。すなわち、十分なアニールを行うと、層状の SiO₂ は不連続な球状粒子へと変化し²⁾、基板と多結晶 Si が接触し、結果として電気抵抗は減少する。

SiO₂ 膜の球状化には、高温のアニールが必要であるが、アニールが進みすぎて、接触部分から多結晶 Si がエピタキシャルに成長すると、不純物の拡散制御に悪影響を及ぼす¹⁾。また、ベース幅を浅くするためにプロセスの低温化が望まれている。すなわち、実用的に良好な特性のデバイ

* 金属化学研究施設 金属物理部門

** 大学院生

*** (株)東芝

スを製作するには、アニール温度と時間を制御する必要がある。しかし、最適条件を得るためには、この球状化の機構について基本的な理解が必要である。

現在酸化物の球状化現象は主としてガラスリフロー (glass reflow) モデルにより説明されてきた^{3,4)}。これはガラス質が不純物を多量に含んだ場合、比較的低温で流動化が始まるガラスリフロー現象に基づく。すなわち、流動化した SiO₂ は多結晶 Si/単結晶 Si 間の歪によって凝集し、結果として球状化するというモデルである。現在までに As, P, B などの不純物と球状化の関連が検討されている。しかし、このガラスフローのモデルに対して、原子的・微視的な観点からの組織的な検証はなく、また考慮すべき他の機構、例えば固体内拡散、界面歪などに対する十分な検討もなされておらず、このモデルが球状化現象全体を矛盾なく説明できるかどうかは不明である。

本研究では、SiO₂ の球状化現象を原子レベルの変化として理解することを最終的な目的とし、高分解能電子顕微鏡により微視的構造変化を検討した。特に種々の不純物を添加した場合、多結晶 Si/SiO₂/単結晶 Si の界面のアニールによる構造及び形態の変化から、球状化に対するガラスリフローモデルの妥当性を検討した。

2. 実験方法

(100)面の Si 単結晶ウェハーに、多結晶 Si を低圧 CVD で 2500 Å の膜厚まで堆積し、その後、不純物をイオン注入し、試料とした。本研究では NPN バイポーラトランジスタを想定したため、不純物は B (アクセプタ) と As (ドナー) である。球状化の機構の検討のため、不純物を添加しないもの、B あるいは As の一方を添加したものも試料とした。更に、実用デバイスに近い試料として B の As 両者を添加したものを加え、計 4 種類を実験に供した。イオンは B⁺ を 35keV で $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、As⁺ を 50keV で $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ の条件で注入した。その後、赤外線ランプで急速アニール (Rapid thermal annealing: RTA) を行った。アニール法として RTA を採用したのは、不純物拡散を抑制すると同時に SiO₂ 膜を効果的に破壊できる処理法として広く用いられているためである。温度は 1000°C~1100°C、時間は 10~30sec の範囲であった。アニール後、接着、切断およびイオンシニングを行い観察用薄膜とし、200keV 透過電子顕微鏡を用いて <100> 方向から試料断面方向の観察した。多結晶粒の成長は球状化と深く関連するため、比較的低倍率の明視野像から粒成長の観察を行った。また、SiO₂ の微細構造および基板界面の変化を観察のため、高倍率の多波格子像の観察を行った。

3. 観察結果

3.1 多結晶 Si の成長

アニール前の多結晶 Si 層の組織を Fig. 1 に示す。個々の Si 結晶は <100> 方向に伸びており、基板に対してエピタキシャルな方位関係はまれであった。これは積層法で作成した多結晶膜の典型的な構造であり、<100> 方向を回転軸にした結晶の集合体である。<110> 方向の平均粒径は約 600 Å であった。また、多結晶 Si の内部及び基板との界面には歪コントラストが観察された。As を注入した 2 種の試料では、表面から約 1200 Å の深さまで非晶質化していた。これは As イオンによる損傷の深さ分布とほぼ一致し、多量に導入される照射欠陥により形成されたものと判断された。他の試料と比較すると、多結晶部分の粒径は小さく、歪コントラストも複雑であり、他結晶層内の歪はより大きい。

1100°C で 30sec アニールしたマクロ組織を Fig. 2 に示す。いずれの試料でも結晶粒は成長したが、成長の度合や組織の状態はそれぞれ異なった。無添加の試料では (fig. 2(a))、多結晶と基板のコ

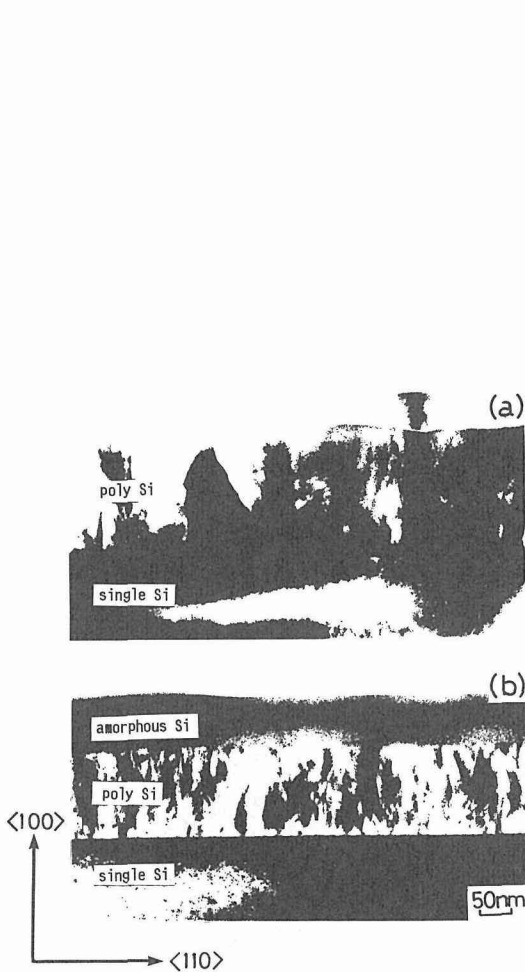


Fig. 1 Macro-structures as-deposited condition in no doped (a) and As doped (b) specimens.

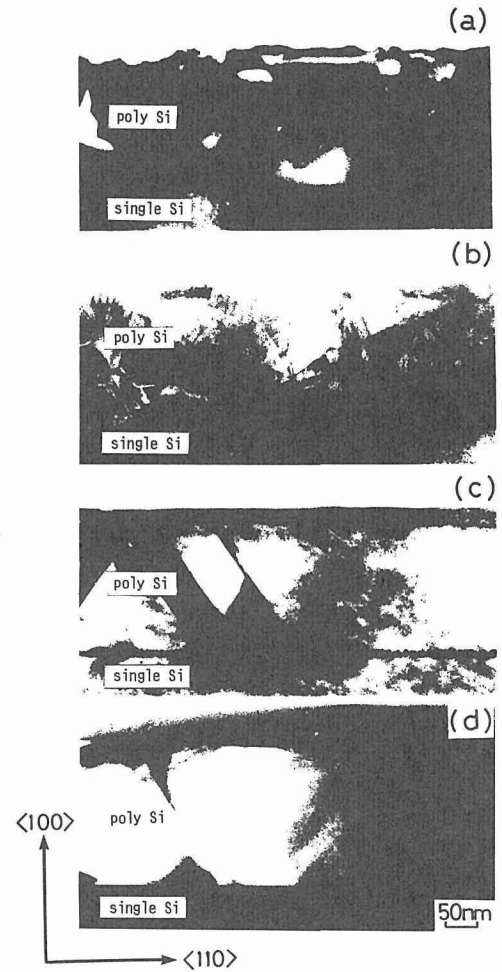


Fig. 2 Macro-structures in no doped (a), B doped (b), As doped (c) and As/B doped (d) specimens after annealing at 1100 C for 30 sec.

ントラストが一致する場合が多く、結晶粒は基板に対してエピタキシャルに成長する傾向がある。さらに、基板との界面から $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた双晶などの面欠陥が多数存在した。また、歪コントラストは消失した。B のみを注入した試料では (Fig. 2(b)), より複雑な多結晶組織で、基板とコントラストの一致した結晶粒は基板との界面付近に限られた。これは、再結晶化は緩やかであり、エピタキシャル成長は基板界面から徐々に進行することを示している。

As のみを注入した場合には (Fig. 2(c)), 粗大化した多結晶の大部分は基板と同じコントラストであり、顕著なエピタキシャル成長を示している。ほとんどの結晶粒界は前述の $\langle 111 \rangle$ 方向の面欠陥とほぼ一致しており、歪コントラストは消失していた。これに対し、B と As の両者を注入した場合 (fig. 2(d)), 多結晶粒は粗大化するものの、エピタキシャル成長は顕著ではない。歪コントラスト及び欠陥はわずかに存在した。

Table. 1 にアニール後の多結晶粒の $\langle 110 \rangle$ 方向の平均粒径を示す。結晶の成長に方向および位置依存性があるためデータの任意性は大きい。As を含んだ試料では結晶粒の粗大化が顕著であるが、エピタキシャル関係の程度は低い。従って、結晶粒の粗大化は内部歪が大きい場合に顕著であり、一方、基板に対するエピタキシャルな方位関係は、界面の状態、特に後述する酸化物のアニール挙動と関連することが示唆された。

Table. 1 Mean diameter along to $\langle 110 \rangle$ of poly-crystal Si before and after annealing at 1100 C for 30 sec.

	as-depo.	no doped	B doped	As doped	B+As doped
d (Å)	600	2100	1100	3800	2400

3.2 酸化物の微細構造

アニール前の As および B を含む試料について、多結晶 Si/SiO₂/単結晶 Si の界面近傍の典型的な多波格子像を Fig. 3 に示す。SiO₂ は非晶質特有のランダムなコントラストを示し、厚さが約10 Å の平坦で連続的な層状構造である。基板の原子配列は内部では大きな乱れがないが、SiO₂ との界面付近では乱れており、強い歪コントラストもみられる。多結晶層では一方向の格子縞が短範囲で見られ、界面付近では100-200 Å のほぼランダムな結晶粒となっている。従って、このような微細結晶のランダムな配列が界面近傍の歪をもたらししていると推測された。なお、酸化物の厚さおよび界面の状態は他の試料でもほぼ同様であった。

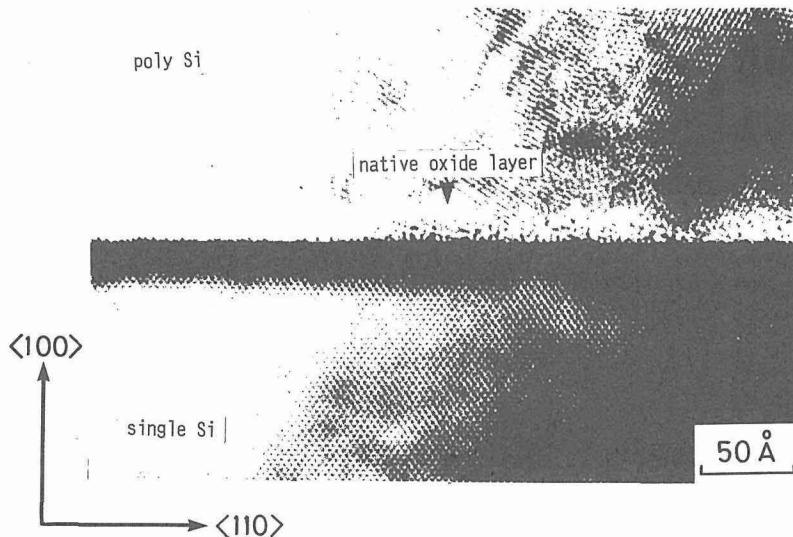


Fig. 3 Structural images at poly-Si/SiO₂/single-Si interface before annealing.

アニールした各試料について、酸化物/基板界面近傍の格子像を Fig. 4 に示す。無注入及び B 注入の場合 (Fig. 4(a), (b)), SiO₂ は球状化 (ball up) しており、その直径は約50 Å であった。格子縞は基板から多結晶層に連続しており、明確な界面は存在せず、エピタキシャル関係を示した。また、界面近傍の歪コントラストは消失していた。希に面欠陥が多結晶層の $\langle 111 \rangle$ 方向に存在した。As のみを注入した場合 (Fig. 4(c)), 酸化物の球状化は顕著であった。

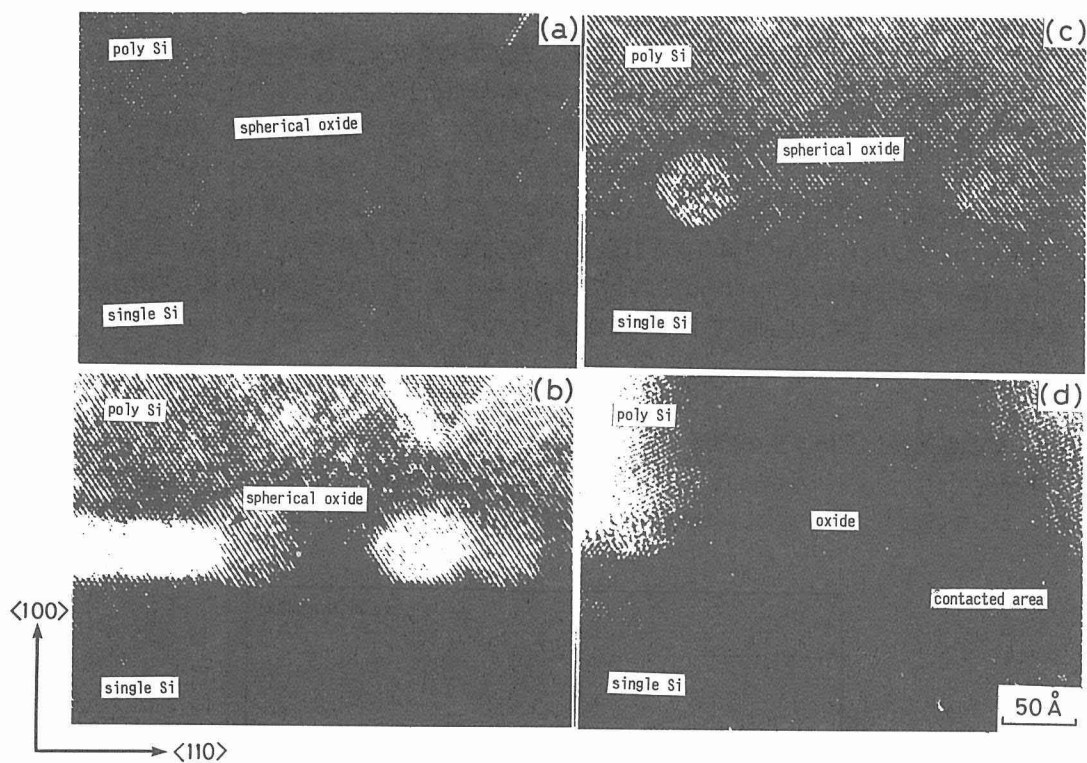


Fig. 4 Structural images at poly-Si/SiO₂/single-Si interfaces in no doped (a), B doped (b), As doped (c) and As/B doped (d) specimens after annealing at 1100 C for 30 sec.

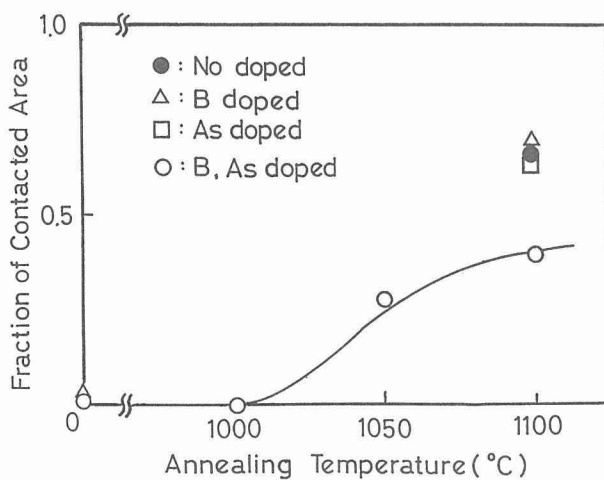


Fig. 5 Fraction of contacted area as a function of annealing temperatures.

一方、B と As の両者を注入した場合 (Fig. 4(d)), 明確な球状化は認められなかった。SiO₂ は 10-20 Å 厚さの層状であるが、矢印で示すごとく、一部に不連続な部分が存在した。この部分では

基板と多結晶 Si が接触していたが、両者は必ずしもエピタキシャルな関係ではない。接触部分の基板側の界面には 1 原子程度の変位が観察され、残留歪の存在が示唆される。このように、B と As の両者を含んだ場合には、球状化は阻害される事が明かとなった。

電気抵抗特性に直接関連のある基板と多結晶層の接触率を格子像から測定し、Fig. 5 に示す。この接触率は、界面の全長に対する接触領域の長さの割合である。無注入あるいは単元素注入の試料の接触率は約 70% で同程度である。これらの試料での球状化は 1000°C 以下のアニールでも確認されている。一方、B と As の両者を含む場合には、接触率は約 40% であり、明かに抑制されている。この試料の接触率の増加は 1050°C 以上で認められる。このように接触率からも、B と As の両者が存在すると、球状化が抑制されることが示された。

4. 考 察

4.1 結晶粒成長に及ぼす歪の効果

本研究では、いずれの試料でもアニールによる結晶成長が認められたが、その程度は試料の種類によって異なった。一般に、多結晶の結晶成長は不純物や内部歪によって大きく影響される⁵⁾。

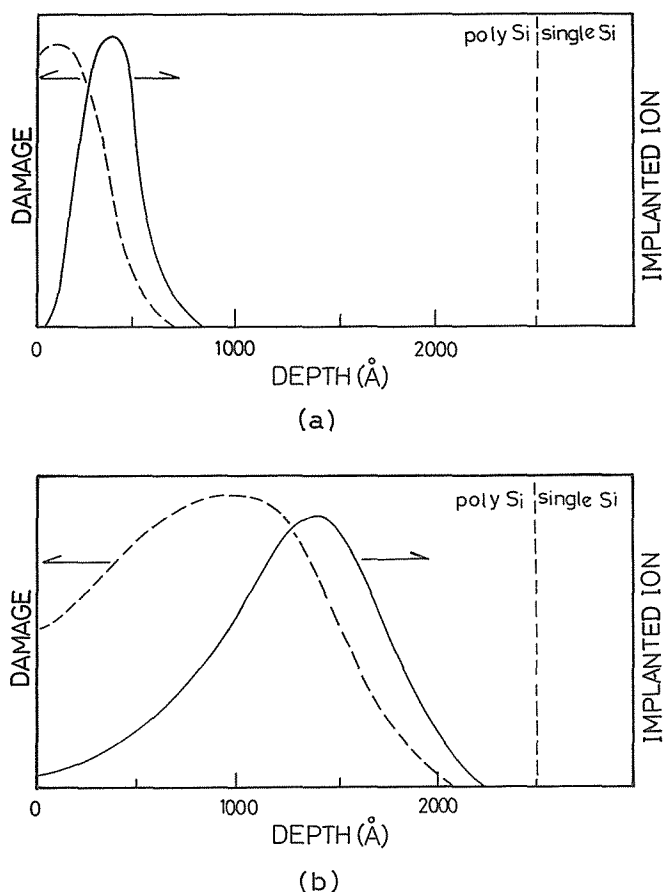


Fig. 6 Calculated depth distribution of implanted ion (solid) and produced defects (dotted). (a) : As and (b) : B

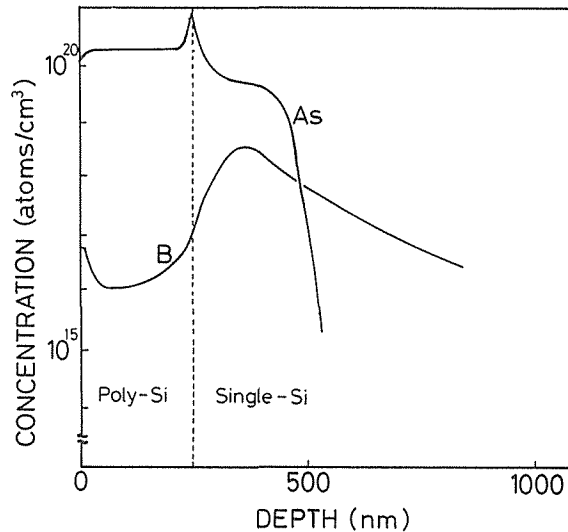


Fig. 7 Typical depth distribution of As and B after annealing.

本研究では無注入試料でも結晶成長が認められたことから、特に内部歪が重要な因子と推察した。観察された内部歪は、多結晶の積層時あるいは冷却時に生じる微結晶内の歪、酸化層と基板の界面の歪、イオン注入時の照射欠陥による歪である。このうち積層時の結晶内歪と界面歪はほぼ一定と仮定されるため、照射欠陥による歪の増加が結晶成長の重要な因子となろう。

As 及び B のイオン注入時に形成される照射欠陥の濃度と注入元素の濃度の深さ分布の計算結果を Fig. 6 示す。B を含む場合は注入量が少ないため、生ずる内部歪は少なく、重元素の As は注入量も多いため、多量の照射欠陥が形成され内部歪は多い。これは、Fig. 1 (b) に示すごとく、As 注入試料のみに非晶質層が形成されたことから明かである。この計算結果では、両元素とも照射欠陥の深さは 2500 Å 以下であり、多結晶層内に含まれている。一般に、結晶成長の駆動力は歪量によって影響を受け⁶⁾、歪量が多いほど成長は促進される。本研究の多結晶層内の結晶成長は As を注入した試料で最も顕著であることから、主として多結晶層内の歪量が結晶成長に影響を与えていると判断される。基板と多結晶の方位関係は結晶粒成長の程度に必ずしも関連がないことが本研究で確かめられた。即ち、酸化物の球状化が容易に起こる場合には、基板側からの成長は早い段階で起こり、エピタキシャル関係が優先的になる。

4.2 不純物の偏析

半導体特性を左右する As, B, P などの不純物は粒界、界面、異相界面等に偏析することが知られている⁶⁾。Fig. 7 に As と B を含む試料のアニール後の不純物の深さ分布を示す。As と B は注入量が異なるため、濃度に違いがあるが、As が多結晶と基板の界面近傍に偏析していることが明かである。不純物拡散のデータによると、As に比べて B の拡散は早いいため、より深くまで拡散することが理解される。ただし、本研究の場合は単なる熱的な拡散のみならず、照射欠陥による不純物の捕獲も考慮する必要がある。本研究では偏析元素が酸化物中に含まれるのか、界面に存

在するのかは明確に出来なかったが、分析電子顕微鏡による他の研究の結果では⁹⁾、球状化した酸化物で As 濃度の増加が報告されている。いずれにしても偏析した不純物は、酸化物や界面のアニール挙動に対して大きく影響すると推察される。

4.3 ガラスリフローモデルの妥当性

酸化物の球状化に及ぼす不純物の効果を説明するモデルとして、ガラスリフロー (glass reflow) モデルが一般に用いられて来た^{3,4)}。酸化物の球状化のためには、酸化膜中の Si-O の結合の組み替えが必要であり、これが非晶質のガラス転移に相当する。核磁気共鳴等の結果から、不純物は酸化物中の結合を変化させ、この転移温度を減少させる事が知られている³⁾。即ち、多結晶 Si と基板の界面に存在する自然酸化膜の中に高濃度の不純物 (As, P) が固溶することにより、酸化膜の転移温度が下がり、かつ界面に発生する応力により酸化物が移動して球状化する。従って、酸化膜のアニール挙動は、酸化膜の厚さ、不純物の種類、量、等に依存する。

本研究における酸化物の球状化の難易と不純物の関係は、B と As を単独で注入した場合には、典型的な球状化及びエピタキシャル成長が起こり、不純物の偏析も顕著のため、上記のモデルで説明が可能である。しかし、B と As の両者を注入した場合には球状化が明かに抑制されたり、無注入試料の場合に球状化が観察されることは、上記のモデルのみでは説明できない。即ち、初期の内部歪が大きく、As の偏析があるにもかかわらず、球状化は遅れている。これは、酸化物中への不純物の濃縮が球状化現象の要因に必ずしもなっていないことを意味する。

このモデル以外に考慮すべきいくつかの事項がある。(a) As と B の複合偏析による転移温度の変化：単独の不純物では球状化が現れ、かつ無注入の場合でも球状化することから、複合偏析の効果が有り得る。しかし、転移温度が上昇するような結果は現在まで得られていない。(b) 照射点欠陥の拡散に及ぼす効果：高濃度の照射欠陥は一般に拡散を促進し、結晶成長、界面再配列に影響を及ぼすことが知られている。また、点欠陥の移動・拡散は不純物と相互作用することにより遅れる場合が多い。本研究での元素の共有結合半径は $As > Si > B$ の順のため、弾性的には不純物と点欠陥との相互作用は考慮され得る。As と B の複合注入では、アニール後も回復が遅れる傾向を示していることより、点欠陥の移動が遅れる可能性がある。しかし、As, B あるいは点欠陥との相互作用の詳細についてはいまだ明かではなく、今後の課題であろう。(c) 不純物による界面応力の安定化：As や B の不純物は粒界、異相界面、あるいは照射面欠陥等に集まることが知られている。As と B の複合注入の場合、酸化物の界面や、基板と多結晶の界面で結晶不整が認められる。即ち、As と B が複合することにより、基板／多結晶界面、酸化物界面の不對結合が安定化し、界面応力が緩和される可能性がある。この場合、結晶不整を含んでいても、応力は小さいため、酸化物は球状化に至らないと推察される。

このように、ガラスリフローモデルのみから酸化物や界面の挙動を説明するのは難しく、界面近傍の不純物濃度あるいは格子不整等に注目した検討が必要であろう。

5. ま と め

単結晶 Si と多結晶 Si の間に存在する自然酸化膜 (SiO_2) のアニールによる球状化および多結晶 Si の結晶粒成長について、透過電子顕微鏡による観察の結果、次のような事項が明かとなった。

- (1) 多結晶 Si のアニールによる結晶粒の成長挙動と基板 Si に対する方位関係は注入元素および条件によって異なる。無注入および単元素の注入の場合、結晶粒は成長し、基板に対する方位関係はエピタキシャルであった。一方、複合注入の場合、結晶粒の成長は大きい、エピタ

キシャルな方位関係は顕著ではない。結晶粒の成長挙動は注入による歪、格子欠陥、基板界面との歪などと関連し、内部歪の大きいほど促進される。

- (2) 酸化膜はアニールによって球状化するが、その程度は注入元素によって異なる。即ち、無注入および B 注入の場合は、典型的な球状化が起き、As のみの注入の場合には球状化は促進される傾向を示す。しかし、As と B の両者を注入した場合、球状化は抑制され、酸化膜は不連続となる。
- (3) 電気抵抗特性と関連する基板と多結晶の接触の程度は接触率として表され、As と B の両者の注入により減少した。
- (4) SIMS の測定から、多結晶／酸化物／基板の界面領域に As が偏析する事が示された。
- (5) ガラスフローモデルに従うと、不純物の偏析はガラス化温度を低下させ、球状化を促進する。本研究の結果では、偏在が顕著な As のみの場合は球状化が生ずるが、As と B の両者を含む場合は抑制される。これらの結果から、酸化物の球状化や界面の挙動を一般的に説明するためには、界面近傍の不純物濃度あるいは格子不整等に着目した検討の必要が明かとなった。

参 考 文 献

- 1) G. L. Patton, J. C. Bravman and J. D. Plummer: IEEE Trans. Elec. Dev., ED33 (1986) 1754.
- 2) A. A. Albu-Yaron, J. C. Barry and G. R. Booker: Phil. Mag. A, 63 (1991) 423.
- 3) K. Kobayashi: Glass Tech. vol. 29 (1988) p. 253.
- 4) 前田健夫, 東田正義, 新津陽一郎, 百瀬 啓, 松永準一, 前口賢二: SDM89, (1989) P. 21.
- 5) J. G. Byrne: 回復および再結晶, (丸善, 小原嗣朗訳, 1968) .
- 6) L. E. Murr: Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, (Addison, London, 1975).