シリコン薄膜の結晶化応力に及ぼす
リン(P)ドーピングの影響の検討*三浦英生^{*1}, 西村朝雄^{*1}Effect of Phosphorus-Doping on Crystallization-Induced Stress
of Silicon Thin Films

Hideo MIURA and Asao NISHIMURA

The effect of phosphorus-doping on crystallization-induced stress of silicon thin films is discussed experimentally. Amorphous silicon thin films are deposited on thermally oxidized silicon substrates using chemical vapor deposition. Phosphorus is doped to the film during film deposition. The initial residual stress of the phosphorus doped films is constant at -200 MPa, regardless of dopant concentration. The internal stress of the films changes to tensile stress of 800 MPa during crystallization due to film shrinkage. Although the magnitude of the stress change is independent of the dopant constant, crystallization temperature of the film decreases with increase of the dopant concentration. The doped phosphorus at the film/substrate interface affects the crystallization process, i. e., structure and crystallinity of the film, of the silicon thin films. The substrate material also affects the crystallinity and crystallization-induced stress of the film.

Key Words: Experimental Stress Analysis, Residual Stress, Thin Film, Amorphous Silicon, Crystallization

1. 緒 言

半導体製品に代表される薄膜応用製品においては、構造の複雑化・三次元化が進むとともに、薄膜加工技術の微細化、高精度化が進展しているため、単位面積当たりの応力集中場の増加や、使用材料数の増加による熱応力発生に伴い、構造内部の応力が急増する傾向にある。このため、製品開発段階において、応力起因の不良が多発する場合がある。具体的な不良事例としては、薄膜の割れやはがれ、あるいは単結晶基板内における転位、積層欠陥等の結晶欠陥などの機械的不良、あるいは半導体製品そのものの電気特性不良などが挙げられる。したがって、薄膜の内部応力に起因したさまざまな不良発生を防止するための低応力設計という概念を、構造設計、材料設計あるいは成膜プロセス設計技術開発に取り込むことが、重要な課題となっている^{(1)~(5)}。

薄膜材料における応力発生メカニズムを議論する場合には、熱応力のみでは不十分であり、薄膜の堆積過程で発生する真性応力の定量的な把握が非常に重要と

なることが明らかとなっている⁽⁵⁾。この真性応力とは、薄膜が熱力学的に非平衡状態で堆積されることに起因して発生するもので、応力値は膜の堆積方法あるいは堆積条件に大きく依存して変動する。現段階では、薄膜の形成過程を原子レベルで解析的に追跡することが困難であることから、発生応力を予測することができない。このため、堆積条件を変化させて応力測定を行い、実験データベースを構築して対応しているのが実状である⁽⁶⁾。

薄膜の内部応力発生メカニズムとしては、さらに相変態時の体積変動を考慮する必要がある。代表例としては、シリコン薄膜をアモルファス状態で堆積し、熱処理によって多結晶シリコン薄膜を形成する場合がある⁽⁷⁾⁽⁸⁾。前報⁽⁹⁾で報告したように、この結晶化反応過程において約 0.6% の体積収縮が発生し、膜が下地基板に拘束(接着)されている場合には、内部応力が最大で約 1000 MPaも変動する。この応力変動、すなわち結晶化反応は、 600°C 以上の高温で発生する。高温領域では単結晶シリコン基板の強度も急激に低下するため、このような応力発生は基板内部の転位等の結晶欠陥発生の重要な原因となる場合がある。

シリコン薄膜は半導体材料であることから、電氣的に活性化させることを目的に、ホウ素(B)やリン(P)

* 原稿受付 平成6年10月17日。

^{*1} 正員, (株)日立製作所機械研究所 (〒300 土浦市神立町502)。

等の元素が不純物として添加される。この不純物の添加は、アモルファスシリコン薄膜の堆積時に同時に行われる場合があり、添加された不純物がシリコンの結晶化反応に影響を与える場合には、内部応力状態も変化する可能性がある。そこで、本報では、リン(P)を添加したアモルファスシリコン薄膜の結晶化反応時に発生する応力変動を測定し、シリコン薄膜の内部応力変動に及ぼすPの影響を検討したので、その概要について報告する。

2. 実験方法

アモルファスシリコン薄膜の結晶化反応時に発生する内部応力変動は、薄膜を堆積した基板(シリコンウエハ)の反り変形観察を行うことで測定した。

アモルファスシリコン薄膜の堆積は、化学気相蒸着法(CVD法)を使用し、ジシラン(Si_2H_6)ガスをを用いて525°Cで行った。膜堆積用基板には、表面を約0.1 μm 酸化した単結晶シリコンウエハ(直径約10cm、厚さ約0.55mm)を使用し、膜厚では約550nmまで堆積した。この薄膜を堆積した基板から長さ30mm、幅5mmの試験片を切り出し、その長手方向の残留反り変形を測定する(図1参照)ことで薄膜の内部応力 σ_f を次式を使用して決定した。

$$\sigma_f = 4E_s(t_s)^2\delta / \{3(1-\nu_s)t_fL^2\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで E_s , ν_s は基板のヤング率とポアソン比, t_s , t_f は基板と薄膜の厚さ, L は測定長, δ が反り変形量である。本報においては、試験片の長手方向が基板(単結晶シリコン)の<110>結晶軸方向と平行になるように設定したので、ヤング率およびポアソン比はそれぞれ170GPa, 0.07を使用した。試験片の反り変形測定は、赤外線加熱炉内に試験片を放置し、石英ガラス窓を通して走査形レーザ顕微鏡を使用して行った。本顕微鏡は共焦点光学系で構成されているため、試験片表面におけるレーザ光の焦点位置の変化を記憶することで、試験片の表面形状を精度良く測定することができる。本報では、光源として波長488nmのアルゴンレーザ

図1 薄膜内部応力測定方法

を使用することで、0.1 μm の空間分解能で変形測定を行った。各数値を式(1)に代入すると、応力測定の分解能として約15MPaが得られる。試験片の加熱はアルゴンガス雰囲気で行い、表面の酸化を防止した。

なお、式(1)を使用して内部応力を決定する場合には、薄膜の厚さ方向には応力分布が発生していないことを仮定している。また、本方法から測定できるのは、あくまで薄膜の残留応力であることから、試験片の加熱に伴う熱応力に起因した試験片の反り変形が無視できない場合には、熱応力の分離が不可欠となる。本報においては、熱応力による反り変形量は、測定分解能以下であることを確認したので、本報で述べるシリコン薄膜の内部応力は膜堆積時の真性応力と、結晶化反応時に発生する応力、および高温におけるシリコンの粘弾性あるいは塑性に基づく応力緩和挙動で決定されていると考えている。

3. シリコン薄膜の内部応力変化

アモルファスシリコン薄膜の堆積時に添加するPの量を、0, $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, および $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の3仕様とした試験片の内部応力の熱処理温度依存性測定例を図2に示す。Pが添加されていないシリコン薄膜(アモルファス状態)においては、膜堆積後には約200MPaの圧縮応力が発生している。結晶化反応は約630°Cから開始し、膜の体積収縮に起因して膜内部には引張応力が発生する。この応力変動は約1000MPaにも達することから、膜内部応力は約800MPaの引張応力に反転する。結晶化反応は約650°Cで完了する。熱処理温度をさらに上昇させると、膜の内部応力は緩和されていく。これは、シリコンの粘弾性あるいは塑性挙動⁽⁵⁾に基づくものと考えられる。

アモルファスシリコン薄膜にPを添加しても、膜堆積直後の応力状態(約200MPaの圧縮応力状態)には、

図2 シリコン薄膜内部応力の熱処理温度依存性

ほとんど変化は認められない。各膜を加熱していくと、Pの添加量の多い膜ほど低温側から結晶化反応が始まることが明らかとなった。Pの添加量が、 $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の膜では約580°Cから、Pの添加量が $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の膜では約610°Cから、それぞれ結晶化反応が始まった。この結晶化反応の進行に伴い、各膜においてやはり体積収縮が発生し、内部応力は約1000 MPa変動し、約800 MPaの引張応力状態に反転した。体積収縮量、すなわち応力変動量にはPの添加量依存性は特に認められなかった。なお、700°C以上に加熱した場合には、P添加の影響が認められ、P添加量が多い膜ほど応力緩和が促進されることが明らかとなった。本結果から、添加されたPがシリコンの粘弾性あるいは塑性挙動に影響を与えているものと考えられるため、本メカニズムについては今後の検討課題としたい。

シリコンの高温強度は600°C以上で急激に低下することが明らかになっている⁽⁵⁾ため、シリコン薄膜の結晶化反応温度および反応時の応力変動量の把握は、単結晶基板内の結晶欠陥発生を防止するという観点からは非常に重要となる。そこで、P添加による結晶化温度の低下の原因について次に検討した。

4. 結晶化反応に及ぼすPの影響

アモルファスシリコン薄膜の結晶化反応の進行過程は、実験に使用したレーザ顕微鏡でin-situ観察することが可能である⁽⁷⁾。ただし、観察分解能は約0.1 μm のため、反応初期の結晶核の成長観察は困難である。そこで、反応を途中で停止させた試料を作製し透過形電子顕微鏡を使用して反応の進行過程の詳細観察を行った。

図3 結晶化反応初期のシリコン薄膜断面構造観察例
(透過電子顕微鏡像と電子線回折像)

反応初期の薄膜断面の結晶構造観察例を図3に示す。図はPを添加していない試料の観察例である。アモルファスシリコン薄膜の結晶化反応は下地の酸化膜との界面近傍から開始していることがわかる。図中には結晶化した領域とアモルファス状態の領域から得られた電子線回折像も示している。結晶化している領域からは、単結晶であることを示すスポット像が得られている。このような酸化膜界面からの結晶成長は、Pを添加した試料においても確認され、すべての試料において結晶化反応は下地界面から開始していることが確認された。

しかし、成長した結晶粒の形状はP添加の有無により大きく異なることが平面構造観察結果から明らかになった。観察例を図4(a)、(b)に示す。図(a)はPを添加していない試料で観察された結晶粒の平面構造例である。Pを添加しない場合には、すべての結晶粒は図のような円形状を呈していることが明らかとなった。本結晶粒は単結晶であり、表面がシリコンの(311)結晶面を向いて成長していることも電子線回折結果から明らかとなっている。

一方、Pを添加した試料において成長した結晶粒は、図(b)に示したような“ヒトデ”形形状を呈していた。

(a) リン添加なし

(b) リン添加あり

図4 成長結晶の平面構造観察例

この結晶粒は実は単結晶ではなく、多結晶であることがやはり電子線回折結果から明らかになっている。本結晶の各“手”は、表面がシリコンの(111)結晶軸方向に向いて成長している単結晶であるが、各“手”の長手方向の結晶成長方位が異なるため、結果的に多結晶状態となっている。さらに、本“ヒトデ”形結晶においては、中央付近のP濃度が膜全体の平均濃度よりも30~50%も高くなっていることがエネルギー分散形X線分析結果から明らかとなっている。したがって、Pが添加されたアモルファスシリコン薄膜においては、結晶化反応初期にPが高濃度に偏析した“核”が形成され、この“核”形成がシリコンの結晶化反応を加速して反応開始温度が低下するものと考えられる。

先に述べたように、結晶化反応は下地酸化膜界面近傍から開始する。また、Pを添加した試料においては、Pの偏析がシリコンの結晶化反応を加速する可能性がある。以上のことを考慮すると、Pを添加した試料においても、下地酸化膜界面近傍にPが存在しない場合には、シリコンの結晶化反応は加速されない、すなわち結晶化反応の開始温度は低下しない可能性がある。

この推測を確認するため次の実験を行った。アモルファスシリコン薄膜にPを添加する場合に、下地の酸化膜界面から約5 nmの厚さの領域にはPを添加しない層をまず形成し、その上の薄膜層にP添加を行った試料を作製した。Pの平均濃度は一定となるようにP添加量は制御した。平均P濃度が $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の試料について内部応力の熱処理温度依存性を測定した結果を図5に示す。図中には、参考のためPの無添加層を設けていない試料(図2に示した試料)の測定結果も示している。酸化膜との下地界面近傍にPを添加しない層を設けても、アモルファス膜全体の初期内部応力

(約200 MPaの圧縮応力)には変化は認められない。しかし、熱処理温度を上昇させていくと、Pの無添加層を設けなかった試料では約580°Cから結晶化反応が開始したのに対し、無添加層を設けた試料では約620°Cまで加熱しないと結晶化反応は開始しなかった。この温度は、Pを全く添加しなかったアモルファスシリコン薄膜の結晶化反応開始温度(630°C, 図2参照)とほぼ同じ温度である。さらに、無添加層を設けた試料では、結晶化反応過程で発生する応力変動量が約1200 MPaまで増加することが明らかとなった。これは、結晶化反応後の平均結晶粒が無添加層を設けない試料では約2 μm であったのに対して、無添加層を設けた試料では約5 μm まで成長していたためである。平均結晶粒径の粗大化は、応力の緩和層の働きを持つと考えられる結晶粒界の占積率を減少させるため、応力増加を引き起こしているものと考えている。本試料では結晶化反応時の体積収縮率も前者が約0.6%であったのに対して、約0.7%まで増加している。結晶化反応初期に結晶核が発生するのは下地界面であることから、無添加層ではPの偏析が生じないために、無添加層がない場合と比較して核の発生密度は減少するものと考えられる。Pを添加した多結晶シリコン膜においては、再結晶反応時に、結晶粒の粗大化が生じることは知られていることから⁽¹⁰⁾、核の発生密度の減少とP添加による結晶粒粗大化の効果で、結晶粒径が大きくなったものと考えられる。無添加層を設けない試料では、Pの偏析に起因して核の発生密度が増加するため結果的に結晶粒径がさほど大きくならないものと考えられる。

さらに、無添加層を設けた試料においては、成長した結晶の形状は、“ヒトデ”形ではなく、Pを全く添加しなかった試料で観察された円形であった。この結晶形状の変化は、当然膜表面の結晶配向性にも変化を及ぼしている。結晶化反応終了後の各試料表面のX線回折測定結果を図6(a), (b)に示す。無添加層を設けなかった試料[図(a)]では、先に述べたように膜表面にはシリコンの(111)結晶面が成長しているのに対し、無添加層を設けた試料では(311)結晶面が成長している状況が明確に現れている。本結晶面はPを全く添加しなかった試料において観察された結晶面である。

以上の測定結果から、アモルファスシリコン薄膜にPを添加した場合には、下地酸化膜近傍にPが存在すると、シリコンの結晶化反応を加速(低温化)することが明らかとなった。添加するPの濃度が一定でも、下地界面近傍のP濃度が変化すると、結晶化反応開始温

図5 シリコン薄膜内部応力に及ぼす界面リン濃度の影響

度が約 40°C、結晶化反応時の膜内部応力変動量が約 20% (200 MPa) も変化してしまう。この結果は半導体製品の内部応力制御(低減)を行うという観点からは非常に重要な知見である。P を添加したアモルファスシリコン薄膜を結晶化させる場合には、膜堆積時に下地界面近傍の P 濃度を確実に制御することが膜質を安定させるという観点からは非常に重要である。

以上、アモルファスシリコン薄膜に P を添加して結晶化させる場合には、下地の界面近傍の P 濃度制御が重要であることを明らかにしたが、下地の材質が変化した場合に同じことが言えるか否かを最後に検討した。これまでは下地としてシリコンの熱酸化膜を使用してきたが、直接単結晶シリコン上に P を添加したアモルファスシリコン薄膜を堆積し、内部応力の熱処理温度依存性を検討した。なお、単結晶基板の結晶面方位は(100)であり、アモルファスシリコン薄膜には P を $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 添加し、無添加層は設けなかった。

測定結果を図 7 に示す。図中には、参考のため酸化膜上に膜を堆積した場合の測定結果も示している。単結晶基板上に膜を直接堆積した場合でもアモルファス膜の初期内部応力(約 200 MPa の圧縮応力)には変化は認められない。しかし、結晶化反応の開始温度は酸化膜上の約 580°C から約 610°C まで上昇することが明らかとなった。さらに、結晶化反応時の内部応力変動量は約 1400 MPa と、酸化膜上と比較して 40% も増加している。これは、成長する平均結晶粒径が約 7 μm

と酸化膜上と比較して約 3 倍も大きくなっているためである。成長粒の形状は図 8 に示したように矩形に近い円状になっており、各粒はシリコンの(111)結晶面が表面に向いて成長した単結晶であった。この結晶の成長状態は、結晶形状は P の無添加層を設けた試料とほぼ同様であるが、結晶成長方向は P の無添加層を設けない試料と同様であった。なお、薄膜の結晶成長方位が(111)面であることから、単結晶シリコン基板[(100)面]からのエピタキシャル成長は生じていないことも確認された。シリコン薄膜をシリコン基板上に直接堆積した場合には、酸化膜上に堆積した場合とは異なり、基板界面において化学ポテンシャルには急激な変化は存在しないものと考えられる。このため、酸化膜上と比較して基板界面においても結晶核が形成されにくい環境となる。さらに、基板と堆積膜が同一材料であることから、添加された P は基板側にも容易に拡散することができるため、界面近傍に偏析することは考えにくい。したがって、核の発生密度がいちだんと減少するため、結晶粒径の粗大化が進むものと考えられる。

このようにアモルファスシリコン薄膜に P を添加し

(a) 無添加層なし

(b) 無添加層あり

図 6 結晶化後シリコン薄膜の X 線回折測定例

図 7 シリコン薄膜内部応力に及ぼす下地材質の影響

図 8 Si 基板上に堆積したシリコン薄膜の結晶成長過程観察例

た場合には、膜の結晶化反応および結晶化反応時の膜内部応力の変動量は、膜を堆積する下地材質あるいは下地との界面近傍のP濃度で大きく変化することが明らかになった。半導体製品開発においては、使用する薄膜の膜質、および内部応力制御は、製品の信頼性向上を図る上で非常に重要であることから、今後さらに応力発生メカニズム解明を通して応力制御方法を確立していく必要がある。

5. 結 言

半導体製品開発に使用する、P(リン)を添加したアモルファスシリコン薄膜の内部応力の熱処理温度依存性について実験的に検討し、以下の知見を得た。

(1) アモルファス薄膜の初期内部応力は、Pの添加量によらずほぼ一定(約200 MPaの圧縮応力)である。

(2) 下地がシリコンの酸化膜の場合には、Pの添加量が増加するほど結晶化反応の開始温度は単調に減少する。無添加の場合には約630°Cであったが、Pを $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ まで添加すると約580°Cまで低下する。これは、界面近傍のPが偏析してシリコンの結晶化反応に影響を及ぼすためである。

(3) 結晶化反応時の内部応力変動量はPの添加量

によらず約1000 MPa(引張応力)一定である。ただし、下地界面近傍にPの無添加層が存在する場合には20%程度増加する。

(4) 結晶化反応時の応力変動量は下地材質が変化しても変動する。下地が単結晶シリコン基板の場合は酸化膜の場合と比較すると応力変動量は約40%も増加する。これは、結晶成長メカニズムが変化し、成長する結晶の平均粒径が約3倍も増加し、膜の体積収縮率が大きくなるためである。

文 献

- (1) 斉藤・ほか7名, 機論, 57-541, A (1991), 115.
- (2) 斉藤・ほか4名, 機論, 55-515, A (1989), 1652.
- (3) 三浦・ほか3名, 機論, 58-550, A (1992), 902.
- (4) 三浦・ほか3名, 機論, 59-561, A (1993), 1213.
- (5) 三浦・ほか5名, 機論, 60-576, A (1994), 1807.
- (6) Ohta, H., ほか4名, *Proc. of Asian Pacific Conference on Fracture and Strength '93*, (1993), 735, Tsuchiura, Japan.
- (7) Murarka, S. P. and Retajczyk, T. F., *J. Appl. Phys.*, 54 (1983), 2069.
- (8) Adamczewska, J. and Budzynski, T., *Thin Solid Films*, 113 (1984), 271.
- (9) 三浦・ほか3名, 機論, 58-554, A (1992), 1960.
- (10) Falckenberg, R., ほか3名, *Proc. of Fall 1979 Electrochem. Soc. Meeting*, (1979), 1429, Lon Angeles.