

シリコンナノスケール極浅接合における活性化した不純物元素の光電子分光による検出

Detection of activated impurities in nano-scale ultra-shallow junctions formed on Si surfaces by photoelectron spectroscopy

筒井 一生^a、野平 博司^b、加藤 有香子^c、室 隆桂之^c、木下 豊彦^c、服部 健雄^a、岩井 洋^a
 Kazuo Tsutsui^a, Hiroshi Nohira^b, Yukako Kato^c, Takayuki Muro^c, Toyohiko Kinoshita^c,
 Takeo Hattori^a, and Hiroshi Iwai^a

^a東京工業大学、^b東京都市大学、^c高輝度光科学研究センター

^aTokyo Institute of Technology, ^bTokyo City University, ^cJASRI

Si トランジスタの極微細化に必須の極浅 pn 接合形成技術を開発するために、Si 結晶中の電氣的に活性化された As の化学結合状態を調べている。今回、最低濃度が 10^{18}cm^{-3} 位の As の化学結合状態を高感度で検出するために軟 X 線光電子分光を行い、As の化学結合状態が 3 種類の結合エネルギーを有することを明らかにするとともに、それらの濃度の決定に成功した。これらの As 濃度とホール効果測定による電子濃度との対比から、我々が既に明らかにした Si 中の B の場合と異なり、電氣的に活性化 As が単一の化学結合状態にはないことがわかった。

We studied chemical bonding states and electrical activation of As impurity in crystalline Si in order to develop shallow junction technology for advanced Si transistors having ultra small dimensions. As atoms having three different binding energies were successfully detected for minimum concentration in the order of 10^{18}cm^{-3} by using soft X-ray excited photoelectron spectroscopy. From comparison of concentration of these As atoms with electron concentration evaluated by Hall effect measurements, it was found that electrically activated As cannot be correlated with single chemical bonding state as in the case of B atoms.

キーワード：シリコン、不純物、活性化、極浅接合、軟 X 線光電子分光

はじめに：半導体集積回路の高性能化にはシリコン (Si) 結晶の表面から 10nm 程度以内の極浅領域に高濃度の不純物をドーピングして形成した極浅 pn 接合を極微細化トランジスタの構成要素にすることが必要である。しかし、Si 中に導入した高濃度の不純物は電氣的に活性化される比率 (活性化率) が低く、良好な特性を有する極浅接合の形成が困難である。その原因は、Si 中の不純物原子の全てが結晶の格子位置に入らず、かなりの割合の不純物原子がクラスター化することにあると考えられているが、その構造はまだ充分明らかにされていない。

このような背景のもと、我々は軟 X 線光電子分光とホール効果測定を組み合わせ、不純物元素の化学結合状態と電氣的活性化との関係を調べてきた。まず、Si 中でアクセプタ不純物となるホウ素 (B) について調べた結果、極浅領域にドーピングした高濃度の B には 3 種類の異なる化学結合状態が存在し、そのうちの 1 種類が活性化した B であり、残りの 2 種類がクラスター化した B に対応するものであることを明らかにした[1]。そこで、もうひとつ重要な Si 中のドナー不純物である砒素

(As) について同様の手法で検討を開始した。その結果、極浅領域にドーピングした高濃度の As の場合は、B の場合とは異なり、化学結合状態と電氣的活性化との間に明確な対応関係が観測されない結果となった。

その原因の解明をめざして、今回、As 濃度を低くして活性化率を高めた場合も含めて、As の広い濃度範囲で系統的なデータを得ることを目的として実験を行った。

実験方法： Si ウエハにイオン注入法で As をドーピングし、 1000°C 30 分の活性化アニールをした。このとき、ドーズと注入エネルギーを変えた多重注入により、As 濃度が極浅領域で高くなることなく、 $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で深さ 100nm 以上にわたって一定となる試料を作製した。

As の濃度が低い場合の検出感度を高めるために、光イオン化断面積が大きくなる低フロンエネルギーの軟 X 線で励起する軟 X 線光電子分光法を用いた。BL27SU においてフロンフラックスが極大となるフロンエネルギー 500eV の軟 X 線ビームを試料面に対して約 15° で斜入射させて検出される光電子

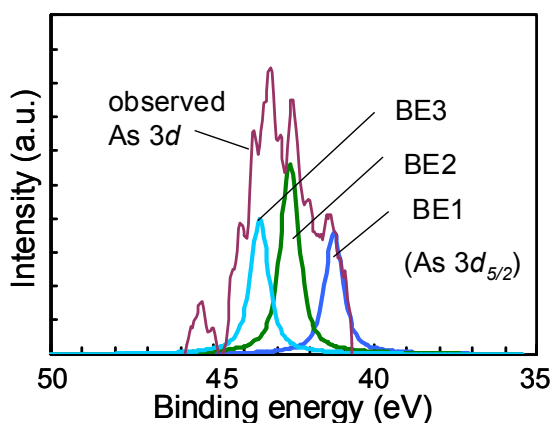


Fig.1 As 3d spectrum obtained for the sample with As concentration of $2.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

フラックスの増大を図った。測定系は、BL27SU に設置されている光電子エネルギー分光システムを利用した。

また、これらの試料に対し、SIMS 法による不純物濃度測定およびホール効果測定によるキャリア濃度測定も実施した。

実験結果と考察： Fig.1 に As 濃度が $2.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料からの As 3d スペクトルとそのスペクトル分離結果を示す。バックグラウンド差し引き後の"observed As 3d"スペクトルから As $3d_{5/2}$ スペクトルのみを抽出し、それを BE1、BE2 および BE3 の 3 つの結合エネルギーを有するスペクトルに分離した。これら 3 種類のスペクトルは、極浅高濃度ドープ試料で観測されていたものに一致する。

次に、それぞれの結合エネルギーを有する As の濃度、全 As 濃度 ("All As") およびキャリア (電子) 濃度を、All As 濃度を横軸にとってプロットしたものを Fig.2 に示す。ここでは、極浅高濃度ドープ試料とステップエッチングを組み合わせた評価 (B ドープの評価で用いたのと同様の手法[1]) 結果を合わせて示す。BE1 と BE2 は "All As" の変化にほぼ比例した変化を示すのに対し、BE3 は、"All As" の濃度に無関係にほぼ一定の低い値を示す。さらに、高濃度領域では、キャリア濃度と一致する濃度を有する化学結合状態の As は存在しない。この状況は B ドープの場合と大きく異なる。

各結合エネルギーを有する As スペクトルの由来を探るために、それらの濃度をキャリア濃度とともに "All As" 濃度で規格化してプロットし直したものを Fig.3 に示す。濃度が高くなるに従い、BE1 が相対的に増加し BE2 は減少する。また、全領域にわたって、BE1 あるいは BE2 単独の濃度はいずれもキャリア濃度より低く、かつ、BE1 と BE2 を加えたものはキャリア濃度を超える。このことは、BE1 と BE2 いずれもがそれぞれ部分的にキャリアを供給している、換言すれば部分的に活性化していることを示唆している。

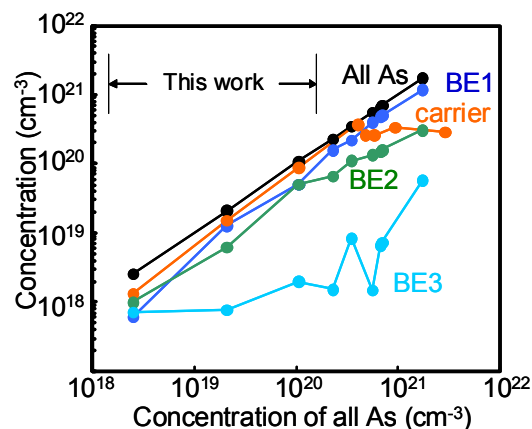


Fig.2 Concentration of all kinds of As atoms ("All As"), As atoms having binding energies of BE1, BE2 and BE3 and carriers as a function of "All As" concentration.

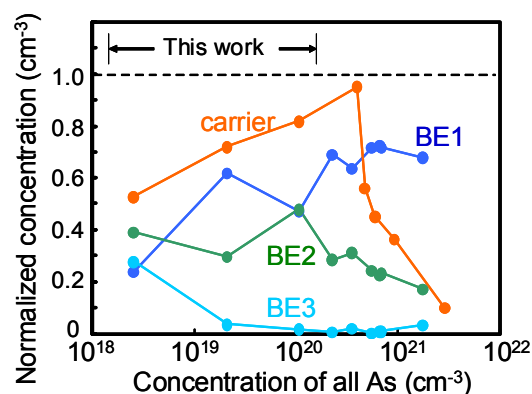


Fig.3 Concentrations of As atoms having binding energies of BE1, BE2 and BE3 and carriers normalized by the "All As" concentration.

まとめと今後の展望： 軟 X 線励起で検出感度を高めた光電子分光により、低濃度の As の化学結合状態の観測に成功した。広い濃度範囲で観測される 3 種類の結合エネルギーを有する As スペクトルは、いずれも活性化した As と一対一の対応関係はない。これは、同一の結合エネルギーで観測される As に複数の構造が混在している可能性を示唆している。今後、これらの結果に、新たな構造評価手法と、第一原理計算などによる理論的予測を組み合わせ、As の結合形態の詳細を明らかにすることを目指す。なお、極低温において、キャリアのフリーズアウトの光電子分光による検出を試みたが、期待した結果は得られなかった。これは今後、改めて検討したい。

参考文献

[1] K. Tsutsui et al., JAP, **104**, 093709 (2008).