

シリコンナノスケール極浅接合における不純物活性化過程の 光電子分光による研究

Photoelectron spectroscopy study on activation process of impurities in nano-scale ultra-shallow junctions formed on Si surface

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 結晶中にドーパされた B や As の不純物元素の電気的活性化と化学結合状態の関係を調べている。今回、新たにエピタキシャル成長でドーパされた B を観測し、従来法で極浅ドーパされた場合と同様の 3 つの化学結合状態が観測されたとともに、クラスター化した B からのキャリア放出の可能性を示唆する結果も得られた。また、As ドープで二つの化学結合状態の存在比が活性化温度に依存することを見出した。

We studied chemical bonding states and electrical activation of B and As impurities in crystalline Si in order to develop shallow junction technology for advanced Si transistors having ultra small dimensions. It was found the photoelectron spectra arising from B doped epitaxial Si layers that B 1s spectra having three different binding energies existed, which agrees with previously observed B 1s spectra arising from shallow junctions formed by conventional process, and exhibits a possibility of electrical activation of B clusters. For the doped As, intensity ratios of photoelectron peaks with different binding energies were observed to depend on the annealing temperature.

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： トランジスタの微細化による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 以内の極く浅い領域に高濃度の不純物をドーパして形成した極浅 pn 接合の形成が必須である。しかし、Si 中に添加した高濃度の不純物は電気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、不純物原子の全てが結晶の格子位置に入らず、かなりの割合で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、アクセプタ不純物となるホウ素 (B) およびドナー不純物となるヒ素 (As) の化学結合状態と電気的活性化との関係を調べてきた。まず、プラズマドーピング法でドーパした B について、活性化した B とそれとは化学結合エネルギーの異なる二種類のクラスター化した B の存在

を明らかにした[1]。一方、イオン注入法でドーパした As においては、化学結合状態と電気的活性化との間に明確な対応関係が観測されていない。これらのことから、不純物の活性化やクラスター化は、不純物元素の種類のみならずそのドーピングプロセスにも大きく依存することが予想され、これらの包括的な研究が必要である。

今回は、低温エピタキシャル成長層に *in situ* ドープされた B およびイオン注入後の活性化アニール温度を広範囲に変化させた場合の As について詳細に検討した。

実験方法： B ドープ試料は、気相成長法によりエピタキシャル成長した Si 層に B₂H₆ ガスを用いて B を *in situ* ドーピングしたもので、B 濃度をおよそ $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ までにわたる 4 種類である[2]。また、As ドープ試料は、Si 基板に As を 20keV と 120keV の二重注入で $3.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 注入し、その後 650~1100°C で 30 分間の活性化アニールを行

ったものである。これは、As ドープによる極浅接合形成に比べると低温長時間アニール条件に対応し、アニール後の As 濃度は 10^{19}cm^{-3} 台で As の固溶限より低い。

測定では、濃度が低い不純物元素の検出感度を高めるために、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 10° で斜入射させて検出される光電子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。

結果と考察： B 濃度の異なるエピタキシャル層の B $1s$ スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。いずれも 3 つの化学結合エネルギー

(BEL, BEM, BEH) を有するピークにより構成されており、我々がすでにプラズマドーピング法でドーピングした B の場合と同様の結果となっている。また、B 濃度が低い場合には BEL が支配的であるが、B 濃度の上昇とともに BEM および BEH が相対的に増大する傾向が見られる。これも BEL が電氣的に活性化された B に対応するピークであるという従来の知見と一致する。しかし、最も濃度の低いものでは B はほぼ完全に活性化されていると考えられるが、BEL だけではなく BEM の結合エネルギーを有する B の存在も無視できない。これより、BEM に対応するクラスター化した B もキャリアを放出している可能性がある。プラズマドーピングに高温短時間活性化アニールを組み合わせたプロセスと、今回の低温エピタキシャル成長時の *in situ* ドーピングでは、B が Si 結晶中に取り込まれる過程に大きな違いがある可能性

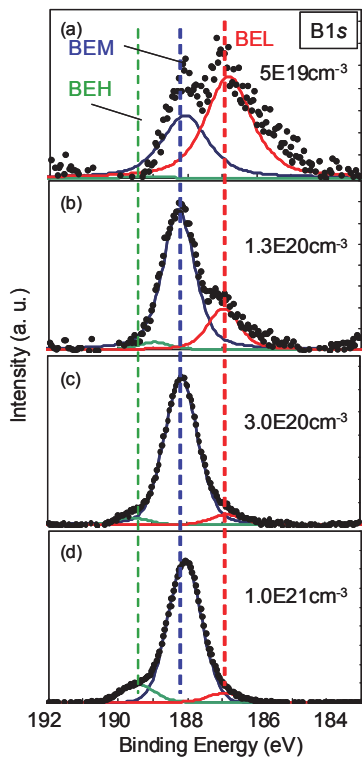


Fig.1 B $1s$ spectra for epitaxial layers. B concentrations are (a) $5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, (b) $1.3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, (c) $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, and (d) $1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$.

が高いために、クラスター化した B のキャリア生成機構に違いが生じることが推測される。

As ドープ試料の As $3d$ スペクトルの測定結果を Fig.2 に示す。2 つの化学結合エネルギー (BE1, BE2) を有するピークが、主として観測された。電氣的活性化率が低下する 650°C において BE1 のスペクトル強度に比べて BE2 のスペクトル強度が相対的に減少する傾向が認められた。これは、前回 2008B1846 課題において明らかにした As 濃度が高くなり活性化率が下がると BE2 のスペクトル強度が相対的に減少するという結果と定性的に合致する。しかし、今回の温度範囲では As の化学結合状態に顕著な違いが無いことがわかった。

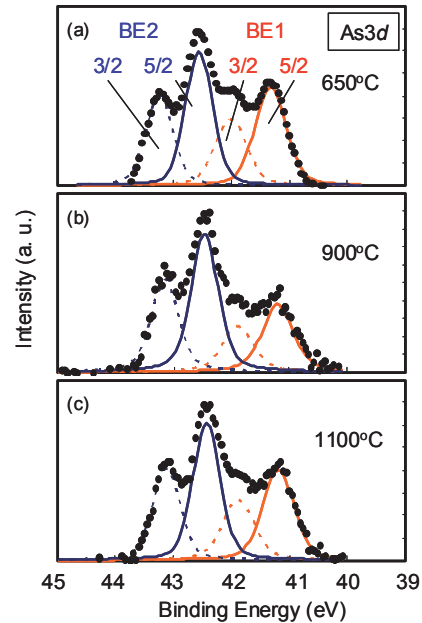


Fig.2 As $3d$ spectra for As doped layers after annealing at different temperatures; (a) 650°C , (b) 900°C , and (c) 1100°C .

まとめと今後の展望： B ドープでは、ドーピングのプロセスに依存してクラスター化した B の電氣的活性化の状況が変化する可能性が初めて明らかとなった。また、As ドープでは、従来の実験結果もクラスター化した As からのキャリアの放出を示唆していたが、その温度依存性の一端を明らかにできた。

今後、電氣的特性との対応関係を詳細に明らかにすることによって、クラスター化した不純物活性化とプロセス条件との関係を明らかにしたい。

謝辞 B ドープ試料を提供して下さいました東北大学室田淳一教授に感謝いたします。

参考文献

[1] K. Tsutsui *et al.*, JAP, **104**, 093709 (2008).
 [2] J. Murota *et al.*, JJAP, **45**(9A), 6767 (2006).