

2011B1722

BL27SU

軟 X 線光電子分光による Si 中にドーピングされた不純物の  
クラスター化の熱処理条件および濃度依存性  
**Study of Clustering of Impurities Doped in Si Crystals  
Depending on Annealing Conditions and Concentration  
by Using Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy**

筒井 一生<sup>a</sup>, 宮田 陽平<sup>a</sup>, 金原 潤<sup>a</sup>, 野平 博司<sup>b</sup>, 服部 健雄<sup>a</sup>, 岩井 洋<sup>a</sup>,  
室 隆桂之<sup>c</sup>, 木下 豊彦<sup>c</sup>

Kazuo Tsutsui<sup>a</sup>, Yohei Miyata<sup>a</sup>, Jun Kanehara<sup>a</sup>, Hiroshi Nohira<sup>b</sup>, Takeo Hattori<sup>a</sup>, Hiroshi Iwai<sup>a</sup>,  
Takayuki Muro<sup>c</sup> and Toyohiko Kinoshita<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>東京都市大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Tokyo City University, <sup>c</sup>JASRI

Si 中にドーピングされた B および As の化学結合状態を軟 X 線光電子分光で観測し、電気的活性/不活性との対応づけ、構造の異なる不純物クラスターの存在を推測し、これらの濃度を求めた。B ドーピングについては、二種類のクラスター形成の濃度比のドーピングおよび熱処理条件の依存性から、クラスター形成過程についてモデルを提案した。As ドーピングについては、電気的に活性な As 原子およびクラスター化した As を検出し、それらの濃度プロファイルを明らかにした。

キーワード： 軟 X 線光電子分光、ナノデバイス、Si、不純物、クラスター

#### 背景と研究目的：

集積回路に使われるシリコン(Si)の極微細トランジスタでは、Si 結晶表面の浅い領域にホウ素(B)やヒ素(As)などの不純物を電気的に活性化状態で高濃度にドーピングしてできるだけ低抵抗の領域を形成することが要求されている。しかし、一般的に電気的に活性化する不純物の濃度には上限がある。これは、過剰な不純物原子が電気的に活性化する半導体結晶の格子サイトに入らず、不純物原子同士が集まるクラスター化を起し不活性化してしまうことが原因と考えられている。より高濃度の不純物ドーピングを実現するには、このクラスター化を制御するプロセス技術が必要である。しかし、活性化熱処理の際に起こる不純物のクラスター化の基本的なメカニズムやそのモチベーションについては未解明の部分が多い。半導体プロセスの微細化追求の開発の中で、この重要でありながらその解決が困難である技術課題を克服するためには、このクラスター形成のメカニズムの解明に立ち戻った基礎研究の推進が必須であると考えられる。

そもそも、不純物のクラスター化を直接観測することが大変難しい。その第一歩として、我々はこれまで、軟 X 線光電子分光と、試料の表面をサブ nm ステップで段階的にエッチングする手法を組合せ、Si 中の B に対して、B 1s の光電子スペクトルのケミカルシフトから活性な B と二種類の異なる構造を持つクラスターと推測される B を分離観測し、それぞれの濃度の深さ方向プロファイルを測定することに成功している<sup>[1]</sup>。さらに陽電子消滅法を用いてこれらのクラスターの構造を推測する知見も得た<sup>[2]</sup>。

本研究課題では、この成果を元に、クラスターが形成される過程の熱処理温度、およびクラスター化の初期状態における不純物濃度の二つの条件を変えた場合のクラスター化を観測し、その過程について知見を得ることを目的とした。ナノレベルの微細化を追求するデバイスプロセス技術では、不純物の熱拡散の抑制も重要な要求であり、これと不純物の高い活性化率への要求を両立させるために、より高温で高速(短時間)の熱処理技術が開発されてきている。この領域でクラスターの形成過程を直接捉えるには高い時間分解能を有した観測が必要になるが、それは光電子分光ではかなり困難である。そこで、まずはクラスター形成の進行を時間軸の代わりに温度軸で捉える、すなわちクラスター形成の進みにくい低温から通常プロセスの高温になってゆく中でその状態変化を追跡することにした。

また、Si 中でアクセプタとなる B とともにドナーとなる As も重要な不純物元素である。前課

題で As に対する予備実験を行い、B と同様な手法で活性化とクラスター化を調べられる見通しを得ていた。本課題では、As ドープした試料に広範囲の深さのエッチングを行い、As の化学結合状態の分離の精度を高めるとともに、電気的活性/不活性との対応づけを明らかにすることを旨とした。

#### 実験：

Si(100)基板表面に、プラズマドーピング法で B あるいは As をドーピングし、活性化のための熱処理を続けて行った。この際、不純物のドーズ、および熱処理の温度および方法を変化させた。このうち、B ドープ試料に対しては、熱処理の方法は、比較的低温で 10 分間の電気炉(furnace)による熱処理と、赤外線ランプによる高温短時間(約 1 秒のオーダー)の spike-RTA(rapid thermal annealing)法を用いた。Spike-RTA 法は、極微細トランジスタの高温短時間熱処理プロセス技術として現在広く使われている方法である。As ドープ試料では、spike-RTA 法のみを用いた。熱処理はいずれも窒素雰囲気で行った。

これらのドーピングされた基板を、常温でオゾン雰囲気中での表面酸化と形成された酸化膜をフッ酸でエッチング除去する工程を繰り返すステップエッチング法により、表面から種々の深さまでエッチングし、測定用試料を作製した。個々の測定試料は、最後に希フッ酸処理で表面酸化層を除去し表面を水素終端した状態で直ちにイソプロピルアルコールに浸漬し、これを空気層が残らないよう容器に密閉してビームラインの実験場まで運搬した。ここで用いたイソプロピルアルコールは三昼夜ほど窒素ガスバブリングにより酸素の脱気処理を行ったものである。測定時には、試料を取り出し、大気中は通過するが直ちに測定チャンバーに導入し真空引きを行った。その後、真空中では特に熱処理などの表面処理は行わず、光電子分光測定を実施した。以上の方法により、測定時の Si 2p スペクトルから見積もられる表面の自然酸化膜の厚さは 0.5 nm 程度以下であり、測定には大きな影響を与えないことを確かめた。

試料は、BL27SU の分光システムを利用し、光電子の収率を上げるため試料表面から 10°の小角の斜入射条件で光電子分光スペクトルを取得した。入射フォトンエネルギーは 500 eV である。光源およびアナライザーのそれぞれのエネルギー分解能から測定オーバーオールエネルギー分解能は、0.22 eV である。また、光電子取り出し角 (TOA) は、55°で行った。このときの、Si 中の B 1s および As 3d の光電子の平均自由行程から算出した検出深さ (probing depth) はそれぞれ 0.87 nm および 1.13 nm である。

#### 結果および考察：

##### (1) B のクラスター形成の過程

B のドーズが  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の低ドーズおよび  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の高ドーズの二種類の基板に対して、活性化のための熱処理を行わない as-doped 試料、500°C および 750°C の電気炉アニールを行った試料、975°C ~ 1075°C の spike-RTA 処理を加えた試料を準備した。これらのうち、両ドーズ条件の as-doped および最も高温の spike-RTA 後の試料の B の深さ方向濃度プロファイルを二次イオン質量分析 (SIMS) 法で評価した結果を Fig.1 に示す。as-doped では表面から 10 nm 以内の極浅領域に B は局在しており、spike-RTA 後には B は 20 nm 以上の深さまで拡散するとともにそのプロファイル形状も変化している。

それぞれの試料に対し、熱処理条件毎に観測された B 1s のスペクトルを Fig.2 にまとめて示す。なお、ここでは全ての試料は、表面から約 1 nm の浅いエッチングをしてあり、Fig.1 からわかるように表面近傍の高濃度の領域を測定している。まず、熱処理後の試料においては、結合エネルギーが、187.1 eV、188.3 eV、189.6 eV の位置にそれぞれ BEL, BEM, BEH とラベル付けた三つのピークが認められる。これらのピークは、これまでの我々の研究から、BEL が電気的に活性化 B のピーク、BEM と BEH はいずれも電気的に不活性化 B のピークであり、結合エネルギーの違いはそれぞれ構造の異なる B のクラスターが形成された状態と推測されている<sup>[1]</sup>。一方、as-doped のピークも類似であるが、熱処理後で BEL に相当する最も低い結合エネルギーに大きなピークが現れている。熱処理前には電気的に活性化 B は殆ど存在しないことが別途電気的特性の評価からわかっているため、このピークは結合エネルギーが近いものの、電気的に活性化 B では無いと考えられるため、ラベルとしては BEL2 と異なる表記にしてある。また、全ての試料に共通で、結合エネルギーが 191 ~ 193 eV 付近の B は試料の表面の自然酸化膜中に取り込まれた酸化した B であることも確かめられている。この酸化された B についてはここでは特に議論せず、Si 中に存在する B の状態について各条件の依存性を見てゆく。

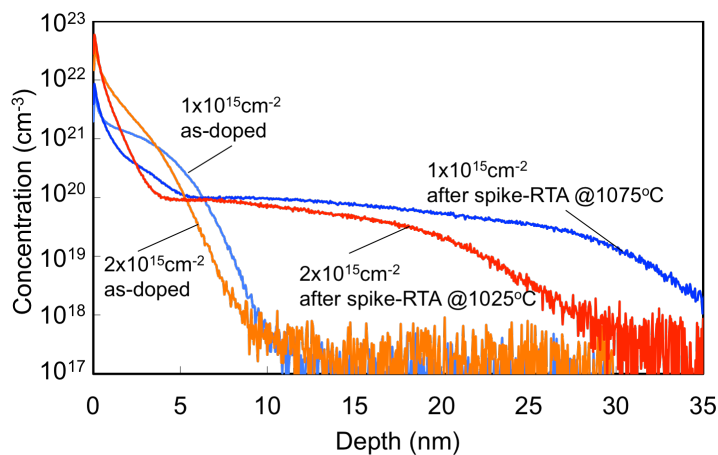


Fig.1 B の深さ方向濃度プロファイル。高ドーズ ( $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ) および低ドーズ ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ) においてそれぞれ熱処理前(as-doped)および spike-RTA 後。

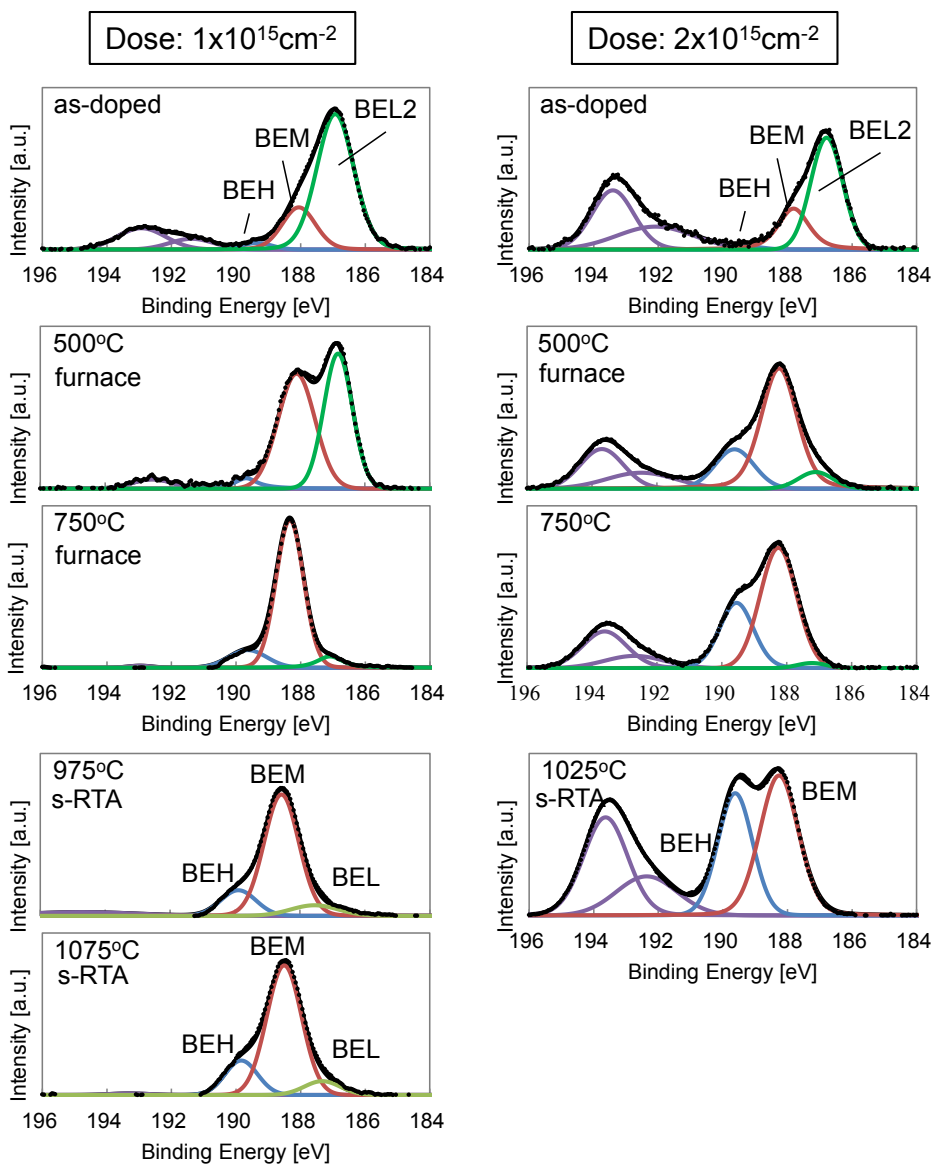


Fig.2 ドーズおよびアニール条件に依存した B 1s スペクトル。

熱処理温度依存性を見ると、as-doped 状態から電気炉による熱処理の温度を上げてゆく (Fig.2 では上方から下方へ) に従い、as-doped で支配的であった BEL2 の成分が減少し、相対的に BEM および BEH の成分が増加してゆくことがわかる。この結果は、BEL2 の状態であった B が BEM や BEH の状態をもつクラスター構造を形成してゆくことを示している。そして、二種類のクラスター構造の比較では、ドーズが同じ試料では温度が高い方が BEM に対し BEH の相対強度が大きくなる傾向が認められた。この傾向は、spike-RTA の場合でも同様である。

次に、ドーズの違いによる比較 (Fig.2 では左右の比較) をする。as-doped 状態では三つの結合エネルギーを持つ B の成分比率は殆ど同じであるのに対し、熱処理後には顕著なドーズ依存性が現れ、高ドーズ試料では同一温度において相対的に BEM に対し BEH の占める割合が大きくなった。spike-RTA の試料では両ドーズで同一温度のデータは無いが、高ドーズの 1025°C は低ドーズの 975°C と 1075°C の二つの温度の間にあることを考慮してスペクトルを比較すると同じことが言える。ところで、ドーズは単位面積あたりに注入される B 原子の数であるので、注入エネルギーが同一であれば、高いドーズはすなわち Si 中での B 濃度が高いことになる。しかし、このドーズ依存性を単純に濃度依存性とは考えられない。それは、Fig.1 で示されているように表面に浅く高濃度に注入された B は熱処理の過程で奥深くに拡散しながら表面付近の濃度は下がってゆく。Fig.2 で観測しているのはこの拡散後の状態である。クラスター形成のモチベーションを考えると、熱処理前の濃度と熱処理により拡散を起こした後の濃度は分けて考える必要がある。

そこで、1025°C で spike-RTA 後の高ドーズ試料と 1075°C で spike-RTA 後の低ドーズ試料の二種類について、表面からのエッチングの深さを変えた測定試料を作製し、同様の B 1s スペクトルを測定して比較検討した。いずれの試料もエッチングが深くなるとその表面の B 濃度は低下する。従ってこの方法により、同一基板内で広範囲に変化した濃度での状態を観測することができる。Fig.3 に、各試料の表面で観測された全種類の B の総濃度 (All Boron Concentration と表記) に対する BEM および BEH の相対濃度をプロットした図を示す。ここで、横軸の B 濃度は、光電子分光で得られた B 1s のスペクトル強度と同時に測定された Si 2p のスペクトル強度から算出するが、種々の誤差が含まれるので、Fig.1 に示した SIMS による B 濃度の深さ方向プロファイルと比較し、一定の補正係数をかける校正を行っている。補正の詳細は、後述の As の測定結果 (Fig.7) でも述べる。この横軸の B 濃度は熱処理で拡散した後の濃度である。この結果は、特に BEH のピークに対応する B の相対濃度は横軸の熱処理後の濃度では一意に決まらないことを示している。むしろ、ドーズの違いに依存して BEH の相対濃度が変わる傾向が顕著である。

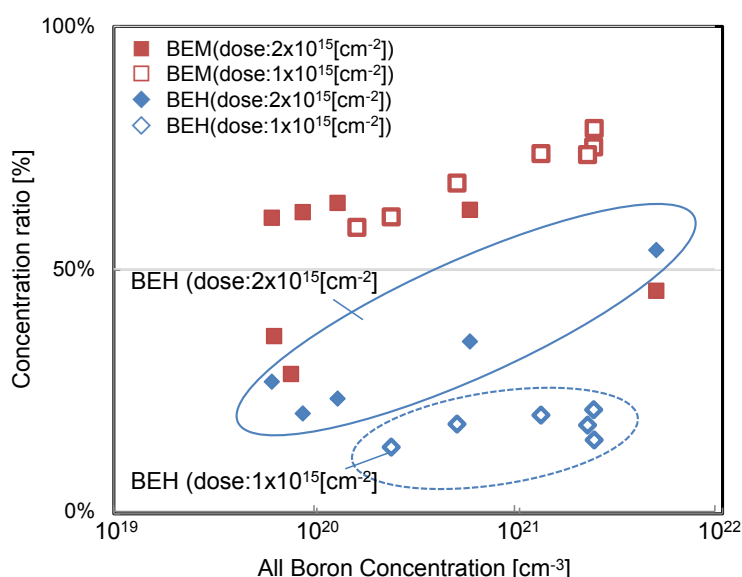


Fig.3 BEM と BEH に対応する B の相対濃度と熱処理後の全 B 濃度との関係。

以上より、クラスター形成過程においては、温度が高いほど、また、ドーズが高いほど BEH に対応した B クラスターの形成が促進されることが明らかになった。このことから、クラスター形成過程について、次のようなモデルを考えることができる。まず、高温では B 原子はより長い拡散距離を持ち、一方、高ドーズでは熱処理前の B 濃度は高くなるので、これらの条件下で形成

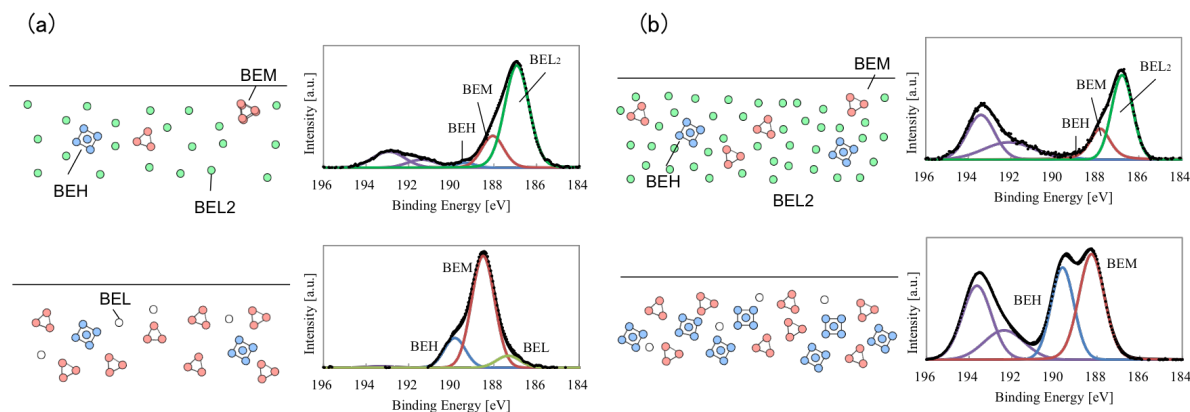


Fig.4 熱処理により B クラスタが形成される際のドーズ（初期の B 濃度）に依存するクラスタ形成の相対濃度の違いのモデル。(a)：低ドーズ、(b)：高ドーズの状況。図中の B 1s スペクトルは Fig.2 に既出の as-doped および最も高温の熱処理後のもの。

率の高くなる BEH のクラスタはより多くの B 原子が集合したサイズの大きなクラスタと推測される。Fig.4 に、低ドーズと高ドーズのそれぞれに対して熱処理前後の状況を模式的に示す。熱処理前では B 原子は単独でランダムに存在しているものが多い。これは BEL2 に対応する状態と考えられる。これらに熱処理を加えると、B 原子の移動と凝集によるクラスタ形成が起こるが、ドーズの高い場合は初期濃度が高いので、サイズの大きなクラスタがより形成されやすい。さらに、この図には示していないが、熱処理温度が高い場合には B 原子の移動性は高まるので BEH のクラスタ形成はより促進されることになる。

(2) Si 中にドーパされた As の化学結合状態と電気的活性/不活性との対応

Si(100)基板に As をプラズマドーピング法で  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ドープした後、 $1025^\circ\text{C}$  の spike-RTA で活性化した試料を測定した。BL27SU のシステムを用いて、光子エネルギー 500 eV で As 3d のスペクトルを測定した。As 3d は、前課題の予備実験で、光電子強度は必ずしも強く無いがスペクトル幅が狭い点でケミカルシフトの計測には有利であることを確かめていたことから、今回これを選択した。これらの試料はいずれも B ドープ試料の場合と同様のステップエッチング法で種々の深さにエッチングして深さ方向プロファイルを求めた。また、合わせて、エッチング深さごとに別途ホール効果測定を行い、各試料のシートキャリア濃度（伝導電子濃度）を測定した。

Fig.5 に、もとの表面から 1.1 nm の浅い領域および 16.3 nm の深い領域における As 3d スペクトルの観測例を示す。なお、ここで、もとの表面からの観測深さはステップエッチングの深さに光電子の脱出深さの約 1/4 に相当する 0.3 nm を加えた値とした。また、As  $3d_{5/2}$  と As  $3d_{3/2}$  は、その積分強度比が 1.5:1.0、両者の結合エネルギー差が 0.69 eV であることを固定し、この条件のもとに観測された As 3d スペクトルのピーク分離を行った。その結果、Fig.5 に示すようにいずれも

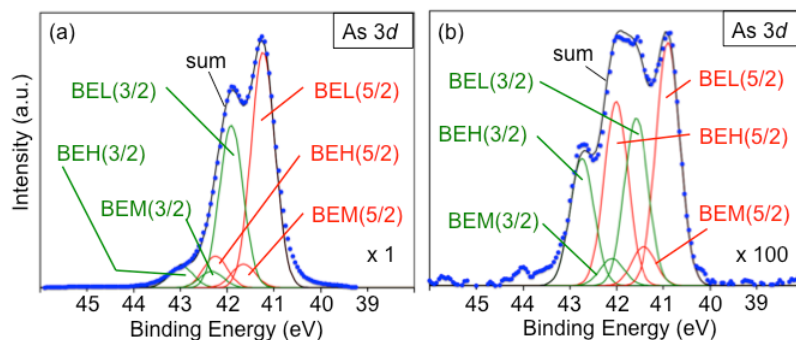


Fig.5 As ドープ試料の深さの異なるエッチング後の表面で観測された As 3d スペクトル（バックグラウンド除去後）とそのピーク分離のフィッティング。As  $3d_{5/2}$  成分を赤、As  $3d_{3/2}$  成分を緑で表示。もとの表面からの観測領域の深さは、(a) 1.1 nm、(b) 16.3 nm。

三種類の異なる結合エネルギーをもつ  $As\ 3d_{5/2}$  および  $As\ 3d_{3/2}$  のセット、すなわち全 6 ピークに分離できた。ここでも、B の場合と同様に結合エネルギーの低い方から順に BEL, BEM, BEH のラベルを付けている。なお、酸化した As の結合エネルギーは 44 eV 以上の領域なので、ここでは Si 中の酸化されていない As のみを観測していることになる。

Fig.6 に、エッチング深さの異なる六種類の試料について、同様のピーク分離を行い、その結果得られた  $As\ 3d_{5/2}$  のみのピーク成分を抜き出して示した。BEL(41.0 eV), BEM(41.4 eV), BEH(42.1 eV) の 3 ピークが異なる三種類の As の化学結合状態に対応している。

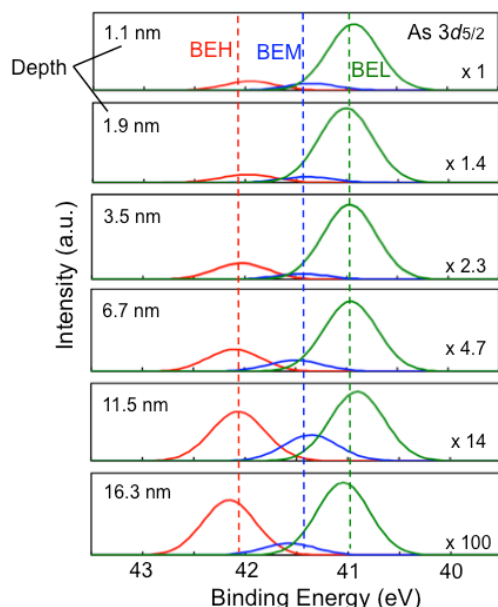


Fig.6 異なるエッチング深さの試料における  $As\ 3d_{5/2}$  のピーク成分。結合エネルギーの異なる (BEH, BEM, BEH) 三種類の As の化学結合状態が存在し、それぞれの状態に対応する As 濃度が異なる深さ方向分布を持っている。

これらの  $As\ 3d_{5/2}$  ピーク成分に対して積分強度をとり、同時に測定した Si 2p スペクトルの積分強度を基準にして As 濃度を算出した。Fig.7 に、これらのピークに対応した As 成分の濃度をエッチング深さに対応したもとの表面からの深さの関数としてプロットした深さ方向プロファイルを示す。ここには、全ての種類の As の濃度の合計の総濃度 (All As と表記) および SIMS 法で別途測定した As 濃度プロファイルも重ねて示してある。Fig.3 の B の濃度評価でも述べたように、ここでも光電子スペクトルから算出した All As 濃度を SIMS の測定濃度に合わせ込む調整をした。

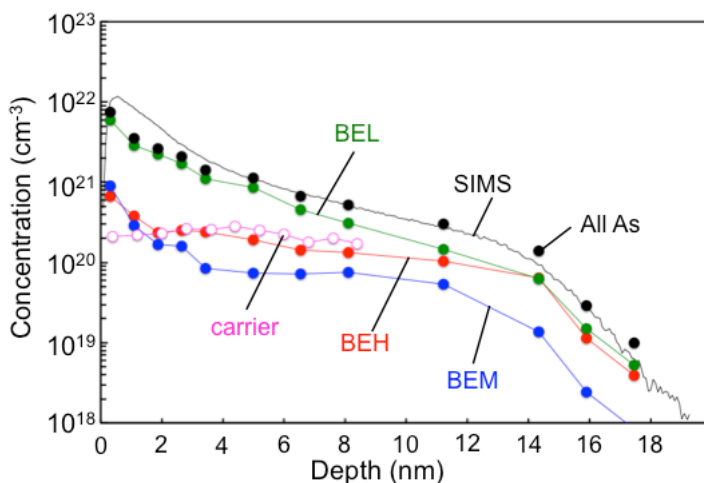


Fig.7 異なる化学結合状態の As の濃度およびそれらを合わせた As の総濃度 (All As) の深さ方向プロファイル。SIMS で計測した As 濃度プロファイルおよびホール測定で求めたキャリア (伝導電子) 濃度のプロファイルも重ねて示す。

すなわち、Fig.7 で、光電子スペクトルから求めた All As 濃度と SIMS による As 濃度のそれぞれのプロファイルが同じ高さ（濃度）になる補正係数を決めた。このとき、全深さ領域で完全に合わせることはできなかったため、およそ 5~10 nm の深さ領域で両者を合わせた。これは、ごく表面近くでは SIMS の測定精度が低化すること、また深い領域では As 濃度が低くなることによる光電子スペクトル強度の誤差が大きくなることを考慮して決めたものである。

さらに Fig.7 上には、ホール効果測定から得られたキャリア濃度の深さ方向プロファイルを重ねてプロットした。その結果、BEH に対応する As 濃度プロファイルとキャリア濃度プロファイルが良い一致を示した。これより、異なる化学結合状態の As のうち、BEH に対応する As が電気的に活性な As であり、BEM および BEL はそれぞれ構造の異なる As クラスターに対応すると推測された。その特徴を B の場合と比較すると、B の場合では二種類のクラスターは同じオーダーの濃度で観測されることが多く、大小関係が逆転することもあるのに対し、As の場合、ここに示すように、広い領域に渡って BEM の成分は BEL の成分の 10%程度かそれ以下と顕著に低いことがわかった。このような違いの原因はまだ不明であるが、クラスター形成過程において不純物に依存した形成機構の違いがある可能性を示唆している。

#### まとめと今後の課題：

Si 中にドーピングされた B のクラスター化に関し、これまで二種類の異なる構造のクラスターの存在が観測されてきたが、本課題において、活性化熱処理の条件、および熱処理前の B の濃度に依存してそれらの形成の濃度比が変化する現象を明らかにした。この結果を基に、クラスター形成過程のひとつとして、高温および高濃度でよりサイズの大きなクラスターの形成が促進されるというひとつのモデルを議論した。

また、Si 中の As に関しても、B の場合と同様の手法を用いて、電気的に活性な As、および二種類の異なる構造のクラスターと推測される状態の As を検出し、その深さ方向プロファイルを明らかにすることができた。

今後の課題として、今回議論したモデルはまだ単純で推測の部分が多く、特定のパラメータ依存性に絞った詳細な実験により裏付けを取ってゆく必要がある。そしてそれを通して、クラスター化を抑制する活性化プロセスの可能性を探索しなければいけない。Si 中の B で先行している本研究を As など他の不純物系にも展開することが、学術的理解の深化にも工業技術上の貢献にも有用であると考えられる。また、最近、光電子ホログラフィーの手法を用いて、クラスターの三次元的構造をより直接把握する試みを始めている。これらを合わせて、さらに知見を進めることを目指している。

#### 参考文献

- [1] K. Tsutsui *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **104**, 093709 (2008).
- [2] A. Uedono *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 051301 (2010).

©JASRI

---

(Received: February 3, 2015; Early edition: September 25, 2015; Accepted: December 11, 2015;  
Published: January 25, 2016)