

令和元年6月19日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105014

研究課題名(和文)半導体中不純物の3D構造制御と低損失・高効率デバイスの開発

研究課題名(英文)Control of 3D atomic structures of impurities doped in semiconductors and its application to low-loss high efficient devices

研究代表者

筒井 一生(Tsutsui, Kazuo)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：60188589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 64,400,000円

研究成果の概要(和文)：半導体デバイスの高性能化には不純物ドーピング、表面・界面の電子状態の制御が普遍的課題である。これらの制御には、電気的特性を支配する部分の原子レベルの構造を把握することが必要である。本研究では、光電子ホログラフィー法を用いて、Si中の砒素(As)の電氣的に活性な状態と不活性化するクラスター構造などの三次元原子配列構造や、SiC半導体では絶縁膜界面への添加原子の構造を明らかにすることに成功した。また、硫化モリブデン(MoS₂)層状物質半導体の特異な電子状態を明らかにし、デバイス化にも発展させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光電子ホログラフィー法の感度とエネルギー分解能の向上により、半導体デバイス技術に重要なドーブされた不純物の構造解析に成功した。これは、分析技術として実証的に新しい領域を開拓したとともに、その結果として社会的に非常に重要な産業技術である半導体デバイスの製造技術の進化に貢献し得ることを示した。この点で、学術的意義と社会的意義はいずれも大きい。今や社会の基盤技術であるSi集積回路、省エネルギー社会を生み出す広バンドギャップ半導体による光デバイスやパワーデバイス、ヒューマンインターフェースの新境地が期待される層状半導体のそれぞれで材料技術の展開に新しい可能性を示唆する成果である。

研究成果の概要(英文)： Controls of impurity doping, electronic states of interfaces and surfaces are always significant problems for development of high performance semiconductor devices. Observation of atomic scale structures of particular sites governing their electrical properties is significant. In this project, photoelectron holography was employed as a main analytical method, and it was applied to silicon (Si), wide band gap semiconductors and layered material semiconductors. 3D structures of arsenic (As) doped in Si, electrically active substitutional As atoms and electrically inactive clustered As atoms, and additive atoms incorporated at the interface of SiC and dielectric film were successfully evaluated. Particular electronic states of MoS₂ films were also revealed.

Improvement of both sensitivity and energy resolution in the photoelectron holography technique realized analyses of impurity doped in semiconductors. New contributions to development of semiconductor technologies are expected.

研究分野：半導体工学

キーワード：半導体 不純物ドーピング 界面制御 光電子ホログラフィー

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの特性は、不純物や表面・界面の性質に極めて敏感であり、これらは活性サイトの典型と言える。不純物ドーピングは、半導体の導電率と接合部の特性を広範囲に変える技術であり、デバイスの特性と性能を支配する基本的な重要技術である。また、半導体と絶縁膜の界面の電子状態はしばしばデバイスの正否に関わる重要課題である。しかしこれまで、これらはマクロな観点からの最適化で開発が進められてきたところが多く、真に原子レベルのミクロな構造に立ち戻った研究は進んでいなかった。技術の高度化とともに、現象の基礎まで立ち戻った研究は益々重要になってきている。

集積回路用のシリコン(Si)デバイスでは、高濃度ドーピング時に電気的な活性化率が低下する問題がある。しかし、このメカニズムは充分理解されておらず、技術的指針も明確でなかった。また、窒化物系や炭化シリコン(SiC)、さらにはカルコゲナイド層状物質などの新材料でも、デバイス特性の支配要因が同様の活性サイトにあり、この解明が望まれていた。

一方、計測評価技術の動向が重要であった。既に多くの実績があった光電子ホログラフィー法を半導体中のドーパントの解析に用いるには、その濃度が低い問題と、共存する同じ元素の異なる状況を分離観測する課題があった。これに対応できる高感度と高エネルギー分解能を兼ね備えた新しい分析装置の環境が整ってきていたのが重要な意味を持っていた。

2. 研究の目的

光電子ホログラフィー法を主とした本領域での評価分析手法を活用し、この重要かつ未開拓の分野に新たなブレークスルーをもたらすことを目指した。対象とした半導体材料は Si、窒化物半導体 (InGaN 系)、SiC、硫化モリブデン(MoS₂)の層状物質まで幅広くとり、それぞれのデバイス技術で重要な領域にフォーカスした。そして、本研究計画としては、以下の3段階の課題を目標として設定し、研究を進めた。

【課題1】半導体デバイス中の活性サイトの検出実証

各種半導体にドーパされた不純物の電気的活性/不活性の識別検出とその原子配列構造の明確化、SiCの絶縁膜界面特性の添加原子による界面制御とその構造の明確化、MoS₂等の層状物質中の活性サイトの探索を目的とした。

【課題2】活性サイトの原子レベル描出およびそのデバイス特性との関係明確化

検出した活性サイトに対して、理論計算と「3D活性サイト」評価技術を複合的に用いてその描像を原子レベルで明らかにし、その活性サイトの構造と出現する材料・デバイス特性との因果関係を明らかにする。

【課題3】新プロセス技術の創出とデバイス化実証

活性サイトの構造と機能をプロセスで制御し、活性不純物濃度の上限増大など、従来特性の限界打破を目指す。最終的にデバイス試作を通してその真価と実用性を実証する。

3. 研究の方法

光電子ホログラフィー測定の実施では、手法班 A02 の光電子ホログラフィーグループとの強い連携のもと、SPRING-8 の BL25SU に設置されている DA30 分析システムを主に利用し、実験データの解析からは理論班 A03 の像再生理論グループ、第一原理・電子状態理論グループと共同で進めた。

【課題1】では、光電子ホログラフィー法、蛍光 X 線ホログラフィー法および角度分解光電子分光によりターゲットとした活性サイトの複数の構造の存在を検出し、構造解析の基礎データを得た。また、ホール効果測定により、対象試料のキャリア濃度と移動度を評価した。

【課題2】では、【課題1】で検出した活性サイトについて、理論計算とシミュレーションを組み合わせることで、ドーパントの 3D 原子配列構造を決定し、バンド分散から活性化ドーパント濃度を評価するなど電気的活性化との対応を調べた。

【課題3】では、ドーパントの活性化プロセスに依存した構造変化を調べ、理論計算も組み合わせ、特性向上の指針を探った。また、MoS₂では、薄膜の特性向上(無ドーパ時のキャリア濃度の低減)をトランジスタ動作で実証した。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を【課題1】から【課題3】までの段階ごとに述べる。

【課題1】半導体デバイス中の活性サイトの検出実証

(1) Si にドーパされた As の異なる状態を識別検出し光電子ホログラムを取得

実験試料は、Si(100)ウエハに As を 3keV、 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ でイオン注入し、1000 の Spike RTA(Rapid Thermal Annealing)法で活性化の後、更に活性化率を高めるために 1050 で1分間の熱処理を加えたものである。この試料の表面から 36nm エッチングした面で光電子ホログラフィーの計測を行った。これらのプロセス条件は、As の濃度、化学シフトで分離されるピーク成分の大きさのバランスなどを計測の精度も考慮しながら最適化を図ったものである。

その結果、図 1(a)に示す As3d 内殻スペクトルを得た。結合エネルギーの高い方から BEH, BEM, BEL とラベル付けしたように、As は 3 種類の異なる化学結合状態で存在することが判明した。そして、これらのピーク毎に光電子ホログラムを取得できた(図 1(b)~(d))。構造の違いが示唆

される明瞭なホログラムが得られ、半導体中の不純物に対する光電子ホログラフィーに初めて成功した。

合わせて、この観測面近傍でホール効果測定によりキャリア（電子）濃度の深さ方向分布を測定し、電気的な活性化率から、BEH あるいは BEM のいずれかが活性な As であることを推測した。

(2) スパッタ成膜 MoS₂ 薄膜中の活性サイトの検出

デバイス化に向けたスパッタ法で成膜した MoS₂ 薄膜の電子状態を光電子分光により調べ、スペクトル中に現れる微細構造の解析を行った。図 2 に光電子スペクトルのエネルギーを部分的に区切ったもののフーリエ変換結果を示す。ここに現れる微細構造は周期をもち、それは高束縛エネルギーになるほど短くなる。ここには Mo 酸化物の存在が影響していることも明らかになった。この系について理論班 A03 の渡邊グループと連携して理論解析を進めた結果、MoS₂ 価電子帯とフォノンモードの非常に強い相互作用が示唆された。

(3) SiC の MOS 構造界面の活性サイトの検出

次世代のパワーデバイスとして研究が進められている SiC の MOS トランジスタにおける SiC/SiO₂ 界面に導入される N 原子の配置構造を光電子ホログラフィーで明らかにした。これは、電気的特性との議論と合わせて【課題 2】で詳細を述べる。

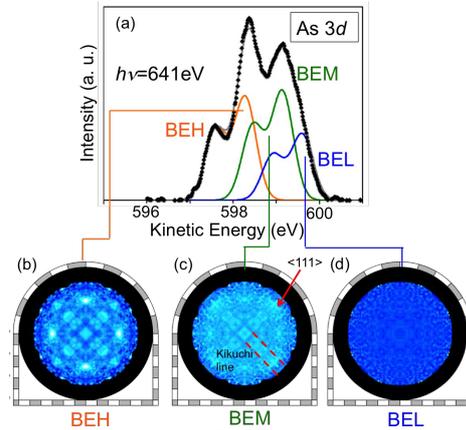


図 1 (a) As3d 光電子スペクトル、および分離されたピーク (b)BEH, (c)BEM, (d)BEL から得たホログラム。

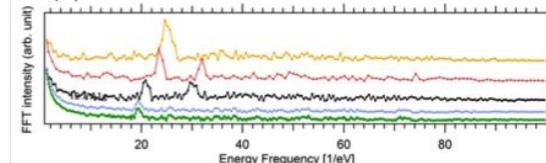


図 2 MoS₂ 薄膜の光電子スペクトルのフーリエ変換。

【課題 2】活性サイトの原子レベル描出およびそのデバイス特性との関係明確化

(1) Si 中 As の 3D 原子配列構造の解明と電気的活性化との関連明確化

図 1(b)(c) に示す光電子ホログラムから原子配列構造を再生した (図 3)。まず、BEH のホログラムから As が Si 結晶の格子位置を占有している構造が明らかになった。同時に、再生像の特徴から As の周りの第 1 近接 Si の揺らぎの存在も示唆された。次に、BEM の As の構造について検討を進めた。BEM のホログラムからも、As が Si の格子位置を置換していることがわかったが、原子配列再生像からは第 2 近接原子が相互に大きくゆらいでいる状況が明らかになり、

格子置換 As によるクラスター形成が示唆された。しかし、ホログラフィー解析のみではそのいずれの構造であるかを決定するのは困難であった。そこで、第 1 原理計算により、候補となる As クラスター構造の結合エネルギーを計算し、実験で得られた光電子分光の化学シフトと合わせることで、BEM の As が As_nV(n=2~4) 型とよばれる Si 空孔のまわ

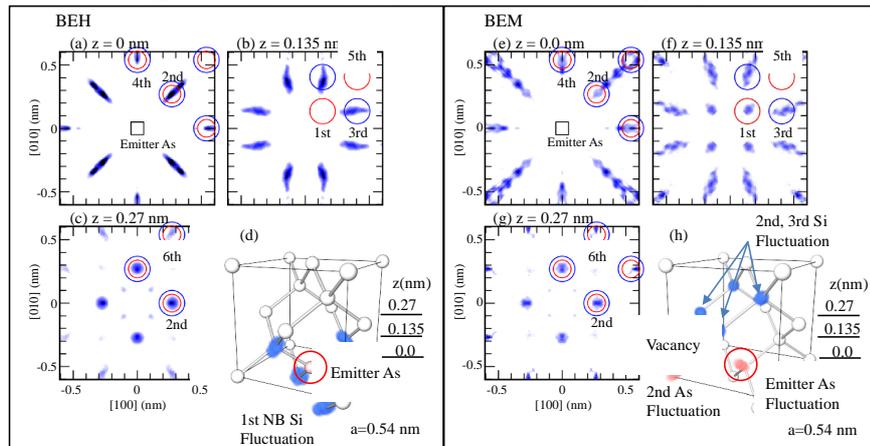


図 3 再構成された原子配列。(a)~(c) BEH における各 z での断面および (d) BEH における 3D 配列イメージ。(e)~(h) BEM における同様の図。

りに格子置換 As が 2~4 原子集合した構造の As クラスターであると結論した。最後に、BEL の As については、ホログラムに明瞭なパターンが現れないことから、As の周りの Si 格子がアモルファス状になっている状況を推察した [論文リスト 3]。

(2) サブバンド準位計測による MOS 反転層中の活性ドーパント濃度の定量評価

As がイオン注入された Si(001) 基板を、超高真空中で 1075 (高温)、及び 900 (低温) でフラッシュアニールした。これらの試料の表面近傍に形成された p 型反転層中のサブバンド分散を角度分解光電子分光で測定した結果を図 4(a), (b) に示す。基底サブバンドと第一励起サブバンドのエネルギー間隔はそれぞれ 0.28eV, 0.39eV であった。ここから、準位間隔の大きい低温アニール試料では反転層幅が狭く活性ドーパント濃度が高いことがわかる。実際に準位間隔を再現する反転層を計算した結果が図 4 (c), (d) である。両試料とも反転層は表面から 5nm 程度の領域に形成されていることがわかる。この反転層形状から活性ドーパント濃度を求めると高温アニール試料で $1 \sim 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、低温アニール試料で $3 \sim 5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。SIMS で得られた全 (活性 + 不活性) As 濃度は表面から 5nm の領域において高温アニール試料で $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、

低温アニール試料で $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度であった。これより表面近傍におけるドーパント活性化率は 10% 程度であることが判明した。ホール効果測定では評価が困難な表面の極浅領域で活性ドーパント濃度の定量評価が可能な手法を開発し、(1)の構造解析の定量的裏付けに有用であった。

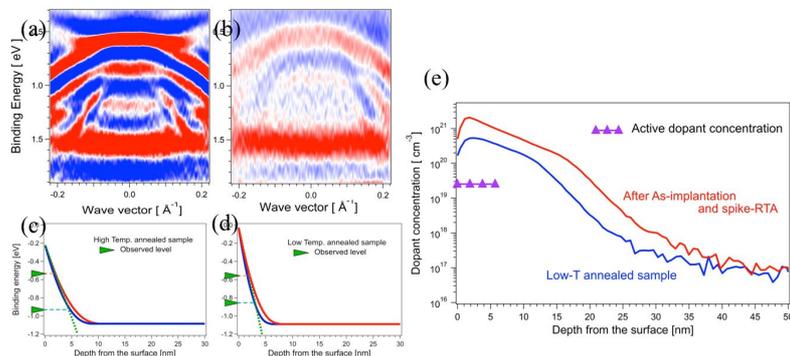


図 4 (a)高温及び(b)低温アニール試料でのホールサブバンド分散の測定結果。(c)(d) サブバンド準位間隔から求められた反転層形状。(e) 全ドーパント濃度と活性ドーパント濃度の比較。

(3) 非平衡度の高い活性化プロセスでの Si 中 As の構造変化

活性化の熱処理をミリ秒

程度の超短時間で行うフラッシュランブアニール (FLA) 法を用いて As を活性化した状態を観測解析した。この方法では高い活性化率が得られることが知られているが、実験結果から不活性な As が上記(1)の長時間熱処理の場合とは異なる構造のクラスターを形成することが示唆された。また、FLA 後に低温熱処理を加えると、活性化率が顕著に下がり、このとき不活性化する As は特定のクラスター構造を形成することがわかった。

(4) SiO₂/SiC 界面における N 原子配置の解析

SiC は Si の物性的限界を超えた高破壊耐量化、低損失化を実現できる次世代パワー半導体デバイス材料として注目されている。SiC MOS トランジスタの心臓部である SiO₂/SiC 界面に導入されている窒素(N)は、界面欠陥を低減するが、その効果には面方位依存性がある。トレンチ構造を用いる低抵抗 MOS においては N 導入効果の面方位依存性の制御が課題であり、SiC 界面のエンジニアリングを本質的な原子レベルの観点から理解するためには、導入した N の局所構造とその面方位依存性に関する情報が重要となる。本研究では光電子回折法を用いて、トレンチ構造でチャネルが形成される SiC(1-100)面における窒素の原子配置を明らかにした。

界面窒素における N 1s 光電子回折パターンを実験で取得した。一方、SiC(1-100)面における種々の結合サイトに窒素が置換した時の光電子回折パターンをシミュレーションで求めた。そして、実験で得たパターンを、シミュレーションによる複数ケースの合成パターンに Fitting 解析することで N 原子が図 5 に示す配置であり、SiC(0001)面と SiC(000-1)面のハイブリッド構造となることが明らかとなった[論文リスト 1]。これにより、窒化による MOS 界面の改善プロセスの最適化に対して重要な知見を得ることができた。

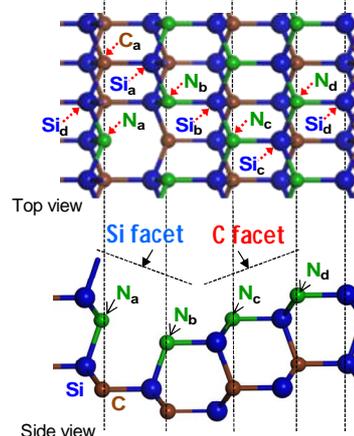


図 5 4H-SiC (m 面) 表面における N 原子周りの局所原子配置モデル。

(5) InGaN 中の In 中距離局所構造の解析

光デバイスに広く使われている InGaN では、In と Ga のイオン半径の差により、In の局所的凝集などデバイス特性に影響する構造が生じやすいと考えられているが、その構造の評価には難しさがあった。本研究では、中距離秩序構造を捉えやすい蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、In の局所構造を解析した。その結果、In の近い周辺では Ga と In は想定される格子サイトを占有しているが、離れるに従い位置の揺らぎが現れ、さらに数 nm 毎に準安定な構造が生じていることが示唆された。従来の評価方法ではわかりにくかった構造を検出することができた。

【課題 3】新プロセス技術の創出とデバイス化実証

(1) 共ドーブ法によるドーパント高濃度活性化プロセスの提案

Si 中 As の構造解析のための理論計算を通して、As と同時に B が共ドーブされると BEM に対応する As クラスター中の空孔に B が入り安定化するとともに不活性な As が活性化する可能性が示唆された。その実験検証は今後進めるが、構造解析から新プロセスの提案が期待される。

(2) スパッタ法成膜 MoS₂ 薄膜による MOS トランジスタ

Exfoliation や CVD 法よりも原子レベルでの量産性と制御性が高いと考えられるスパッタ法を用いた MoS₂ 薄膜の高品質化には S 欠損の構造解明とその制御が重要であった。この課題に対し、角度分解光電子分光の評価をフィードバックしながら、下地 SiO₂ 平坦化や S 欠損を補償する種々の熱処理プロセスを開発し、 10^{14}cm^{-3} のキャリア濃度、 $300 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の Hall 効果移動度を実現した。そして、デバイス化ではバックゲー

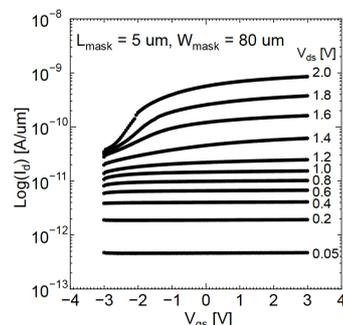


図 6 トップゲート MoS₂ n チャンネル FET の動作。

ト nMISFET 構造においてノーマリーオフの傾向を示すサブスレッショルド特性を得た上でトップゲート MoS₂ nMISFET の動作を実証した(図6)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 22件)

1. D. Mori, Y. Fujita, T. Hirose, K. Murata, H. Tsuchida and F. Matsui, "Atomic characterization of nano-facet nitridation at SiC (1-100) surface", 査読有, Applied Physics Letters, vol.112, 131603, (2018). DOI: 10.1063/1.5020098
2. K. Matsuura, J. Shimizu, M. Toyama, T. Ohashi, I. Muneta, S. Ishihara, K. Kakushima, K. Tsutsui, A. Ogura, H. Wakabayashi, "Sputter-Deposited-MoS₂ nMISFETs with Top-Gate and Al₂O₃ Passivation Under Low Thermal Budget for Large Area Integration", 査読有, Journal of Electron Device Society, vol.6, p.1251, (2018). DOI: 10.1109/JEDS.2018.2883133
3. K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui and T. Kinoshita, "Individual Atomic Imaging of Multiple Dopant Sites in As-Doped Si Using Spectro-Photoelectron Holography", 査読有, Nano Letters, vol.17, p.7533, (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03467
4. S. N. Takeda, A. Kuwako, M. Nishide, H. Daimon, "Disentangling hole subbands dispersion in Si(111): In- and out-of-plane effective masses and anisotropy", 査読有, Physical Review vol.93, 125418 (2016). DOI:10.1103/PhysRevB.93.125418

[学会発表](計 84件)

1. K. Tsutsui, T. Matsushita, T. Muro, Y. Morikawa, K. Natori, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui and T. Kinoshita, "Atomic Sites of Dopants in Si Visualized by Spectro-Photoelectron Holography", 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September, 9-13, (2018).
2. D. Mori, Y. Fujita, T. Hirose, Y. Terao, A. Saito, F. Matsui, "Local structure of nitrogen passivating SiO₂/SiC(1-100) interface" The International Conference on Silicon, Carbide and Related Materials (ICSCRM 2017), Washington, D.C., September, (2017).
3. 比嘉友大、武田さくら、江波戸達也、米田允俊、藤中秋輔、森田一帆、森本夏輝、Ang Kevin、Tan Xin、大門寛、筒井一生、「表面近傍の活性ドーパント濃度の熱処理依存性」、第78回応用物理学会秋期学術講演会、福岡、9月5日～8日、(2017).

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：若林 整
ローマ字氏名：Hitoshi Wakabayashi
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：工学院
職名：教授
研究者番号(8桁)：80700153

研究分担者氏名：角嶋 邦之
ローマ字氏名：Kuniyuki Kakushima
所属研究機関名：東京工業大学
部局名：工学院
職名：准教授
研究者番号(8桁)：50401568

研究分担者氏名：武田 さくら
ローマ字氏名：Sakura N. Takeda
所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学
部局名：先端科学技術研究科
職名：助教
研究者番号(8桁)：30314537

(2)研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 信太郎
ローマ字氏名：Shintaro Sato

研究協力者氏名：森 大輔
ローマ字氏名：Daisuke Mori

研究協力者氏名：星井 拓也
ローマ字氏名： Takuya Hoshii

研究協力者氏名：岩井 洋
ローマ字氏名： Hiroshi Iwai

研究協力者氏名：川村 朋晃
ローマ字氏名： Tomoaki Kawamura

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。