

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560413

研究課題名(和文)炭素共注入によるシリコン中の拡散深さ制御

研究課題名(英文)Diffusion control in silicon by co-implanted carbon

研究代表者

植松 真司(Uematsu, Masashi)

慶應義塾大学・理工学研究科・特任教授

研究者番号：60393758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン安定同位体を用いて、シリコン中のシリコン原子の動きを直接観測することで、共注入した炭素が、どのようにドーパント拡散を抑制しているかを調べた。結晶シリコン中では、炭素イオン注入によってシリコン格子間原子が過剰になっているにも関わらず、炭素共注入により不動態化したホウ素が増加するために、ホウ素拡散が抑制されることを明らかにした。一方、ゲルマニウム注入により試料をアモルファス化した場合には、炭素原子がシリコン格子位置を占め、シリコン格子間原子を捕獲するために、不純物拡散が抑制されていることを示した。この結果から、炭素共注入におけるドーパント拡散抑制のモデルを構築することができた。

研究成果の概要(英文)： Diffusion of self-atoms and co-implanted carbon (C) and boron (B) in silicon (Si) has been simultaneously observed using Si isotope heterostructures to directly observe the behavior of Si self-interstitials (I's) in Si. The experimental results showed that Si self-diffusion was enhanced, that is, the I is more severely supersaturated, nevertheless B diffusion is retarded due to the increase of the amount of immobile B by the presence of C. On the other hand, when the sample is preamorphized by ion implantation, C atoms become substitutional to trap excess I, and therefore, dopant diffusion is retarded. These results lead to a simulation model to correctly predict the retardation of dopant diffusion by co-implanted C.

研究分野：電子材料物性

キーワード：シリコン 不純物 拡散 ホウ素 炭素 イオン注入 安定同位体 シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

シリコンデバイスの微小化が急激に進み、素子サイズがナノ領域に突入した現在、デバイス中のドーパント拡散制御がますます重要となっている。デバイス中のドーパントは、イオン注入によってシリコン基板に導入されることがほとんどで、イオン注入による損傷を回復するためにアニールを行う必要がある。その際、そのイオン注入損傷に由来する欠陥（主にシリコン格子間原子）が過飽和に発生するためにドーパント拡散を促進してしまう。この現象は、シリコン格子間原子がクラスター化することなどに起因して拡散促進が時間依存性を持つために「過渡的増速拡散」と呼ばれている。この過渡的増速拡散によって、ドーパント分布の制御が困難となることから、シリコンプロセス上の大きな問題となってきた。

その過渡的増速拡散を抑制する方法として、シリコンへの炭素原子の添加が最近注目されている。イオン注入で炭素原子を添加する方法は、MBE エピ成長による添加と比べて、従来のプロセスをそのまま用いることができるために極めて有望な方法である。実際のプロセスにおいては、ドーパントもイオン注入によってシリコンに導入されるので、「炭素共注入」と呼ばれている。

この炭素原子による拡散抑制は、格子位置に入った炭素原子が、ホウ素拡散の担い手であるシリコン格子間原子を捕獲するためであると解釈されている。しかし、イオン注入によって導入した炭素原子の挙動やその炭素原子がどのように過渡的増速拡散を抑制しているのかは明らかにはなっていない。例えば、イオン注入によって炭素原子を添加することは、それ自身からの過剰なシリコン格子間原子を大量に導入することになり、むしろホウ素拡散を増速させてしまうとも考えられる。しかし、現実には炭素原子を共注入することによって、イオン注入によるホウ素の拡散は抑制されている。また、ドーパントであるホウ素の拡散は多く調べられてきたが、その際に炭素がどのくらい拡散しているのか（それとも拡散していないのか）についてきちんと調べた例はなかった。

2. 研究の目的

シリコン安定同位体を用いて、直接シリコン格子間原子の挙動を観測することにより、共注入した炭素がドーパント拡散を抑制する機構を調べることが目的とする。これまでの研究では、ホウ素拡散をシリコン格子間原子のモニターとして用い、その挙動を直接観測してはいない。拡散抑制機構の解明には、シリコン中のシリコン原子の動きを直接観測し、シリコン格子間原子の挙動を詳細に調べることができるシリコン安定同位体の利用が極めて有力な方法である。直接シリコン格子間原子の拡散を観測し、共注入した炭素の挙動との相関から、炭素がシリコン格子間

原子に及ぼす影響を定量的に明らかにする。その定量的な情報から、ホウ素拡散を抑制するために最適な共注入炭素の条件を明らかにする。さらに、これらの結果から、炭素共注入におけるドーパント拡散抑制のモデルを確立し、精密なシミュレーション構築に資する。

3. 研究の方法

安定同位体シリコン (^{28}Si) と天然シリコン ($^{\text{nat}}\text{Si}$) による $^{28}\text{Si}(10\text{nm})/^{\text{nat}}\text{Si}(10\text{nm})$ 周期構造(シリコン同位体超格子)を固体 MBE を用いて結晶成長する。天然シリコンには 3.1% の ^{30}Si が含まれており、一方、 ^{28}Si 中の ^{30}Si は 0.1% 以下であるので、 ^{30}Si を観測することによってシリコンの動きを調べることができる。

この結晶シリコン超格子試料に炭素とホウ素をイオン注入する。炭素イオン注入はエネルギー 9 keV、ドーズ量 2×10^{14} および $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、ホウ素は 7 keV、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の条件で行う。この試料を 800 ~ 1000 でアニールし、 ^{30}Si 、炭素、ホウ素の拡散プロファイル SIMS (二次イオン質量分析法) を用いて評価する。シリコン超格子に炭素のみイオン注入した試料も同時にアニールし、炭素の影響を純粹に取りだした結果も調べる。また、参照用として、シリコン超格子試料にホウ素のみイオン注入した試料も用意する。

さらに、プリアモルファス化したシリコンにおけるイオン注入炭素原子の影響も調べる。シリコン超格子試料に対してゲルマニウムを 150 keV、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、表面から約 200nm の深さまでプリアモルファス化する。その後、結晶シリコン試料の場合と同様に、炭素イオン注入とアニールを行う。

これらの実験で得られた拡散プロファイルをシミュレーションを用いて解析する。シミュレーションについては、実験結果から物理的な考察により得られる拡散反応式を組み入れた拡散方程式(連立偏微分方程式)を解く。その数値解を実験結果と定量的に比較することから物理的な機構を明らかにする。これまで我々が行ってきたシリコン格子間原子とホウ素拡散シミュレーションに新たに炭素についてのモデルを組み込み、 ^{30}Si 、炭素、ホウ素の実験プロファイルのフィッティングを行う。市販のソフトを用いるのとは異なり、新たにモデルを組み込むことが自由にできる。

4. 研究成果

(1) 結晶シリコンでの共注入炭素の影響

図 1 に 900 で 30 分のアニールを行った試料の ^{30}Si 、炭素、ホウ素の SIMS による濃度プロファイルを示す。炭素のドーズ量は、(b) 2×10^{14} 、および、(c) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で、参照用として、ホウ素のみイオン注入した結果が (a) である。なお、共注入によるシリコン超格

子周期構造に乱れは観測されなかった。また、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により、共注入後も試料は結晶性を保持していることを確認した。

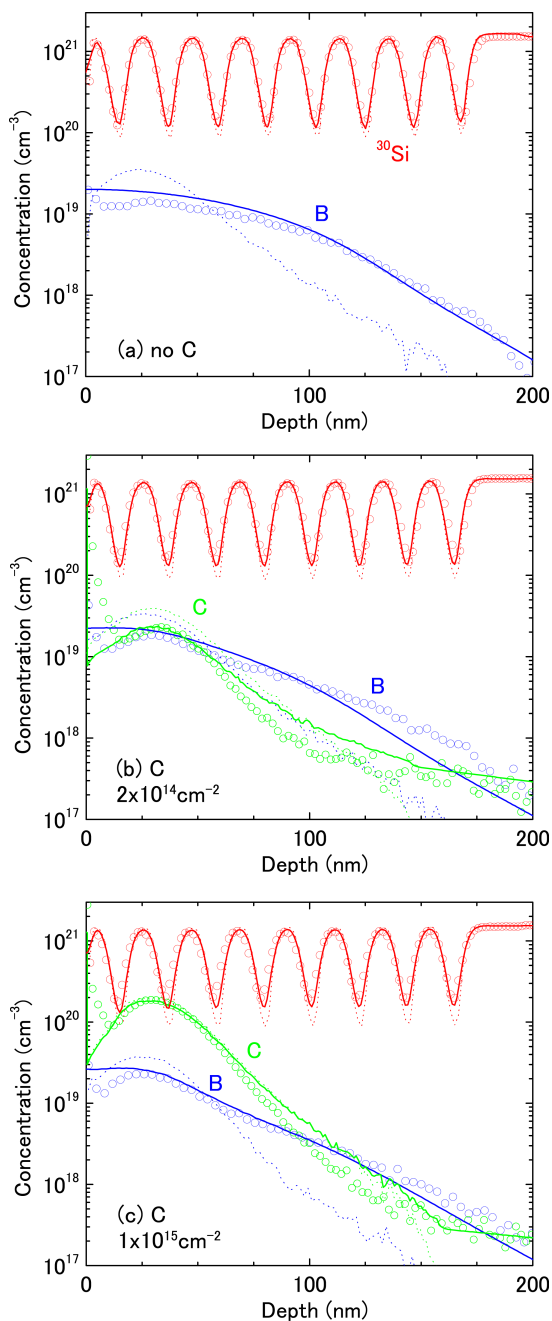


図 1 900、30 分のアニールを行ったシリコン同位体超格子試料の ^{30}Si 、炭素、ホウ素の SIMS 濃度プロファイル。ホウ素のドーズ量は $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で一定。点線はアニール前、丸印がアニール後の SIMS プロファイル、実線はシミュレーション結果である。

図 1 の結果から、炭素を共注入した場合には、炭素のドーズ量が多いほどホウ素の拡散が抑制されていることが分かる。一方、 ^{30}Si のプロファイルからは、シリコンの拡散は炭素のドーズ量が多いほど逆に促進されていることが明らかとなり、炭素共注入によってシリコン格子間原子の濃度が増加している

ことが分かった。これは、シリコン格子間原子を介して起こるホウ素拡散から推測される結果とは逆であり、シリコン同位体を用いることによって初めて明らかとなった成果である。

ホウ素の濃度プロファイルから、高濃度ホウ素領域における不働態化したホウ素原子が、炭素共注入によって増加していることが分かる。このホウ素の不働態化は、ホウ素原子とイオン注入による過剰シリコン格子間原子が凝集して生成した BI クラスターによるものであり、ホウ素は電気的に不活性となる。SIMS 測定の他に電気的に活性なホウ素原子濃度を評価できる拡がり抵抗測定も行い、炭素のドーズ量が多いほど、ホウ素原子の活性化率の低いことが分かった。これらの結果から、炭素共注入においてホウ素拡散が抑制されるのは、炭素原子がシリコン格子間原子を捕獲するためではなく、炭素の影響によって不働態である BI クラスターの解離が遅くなり、拡散する活性化ホウ素原子が減少するためであることを明らかにした。

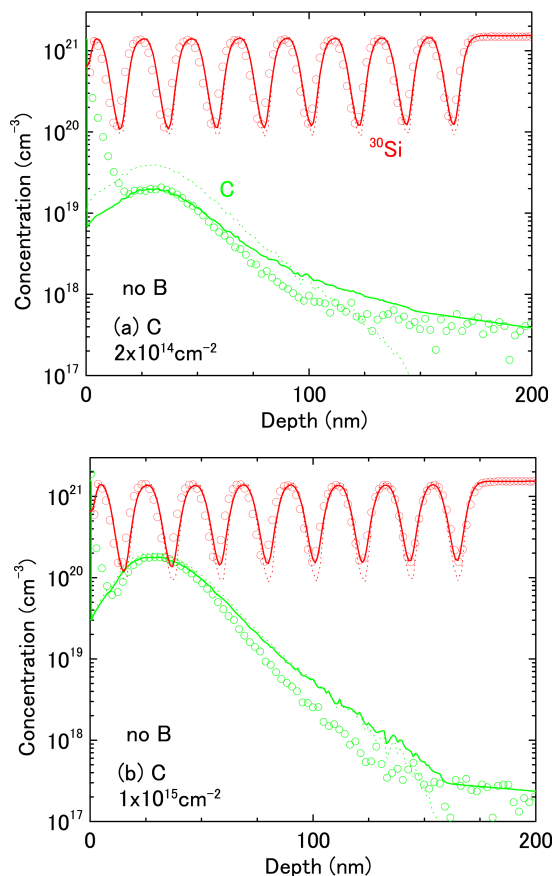


図 2 炭素注入のみ行った場合の ^{30}Si と炭素の SIMS 濃度プロファイル。点線はアニール前、丸印がアニール後の SIMS プロファイル、実線はシミュレーション結果である。

図 2 に炭素のみでホウ素を注入しない場合の ^{30}Si と炭素の濃度プロファイルを示す。炭素のみを注入した場合にも、炭素注入ドーズが多いほど、シリコン拡散が促進されている。

このことから、炭素注入によってシリコン格子間原子の濃度が増加していることが明らかとなった。また、炭素の拡散はほとんど観測されなかったことから、CI クラスタとなって不動態化しており、この CI クラスタの解離によって、シリコン格子間原子濃度が増加することも分かった。

さらに、上記の炭素共注入の拡散モデルをこれまで我々が確立した拡散シミュレーションに組み込み、実験で得られた拡散プロファイルのフィッティングを行った。図 1 と図 2 の実線に示すように、良好なフィッティングを得ることができ、提案したモデルの正しさを実証した。

(2) プリアモルファス化シリコンの場合

上述したように、結晶シリコンにおける炭素共注入では、従来言われてきた炭素原子によるシリコン格子間原子の捕獲ではなく、BI クラスタの解離が遅くなること、ホウ素拡散抑制の機構であることを明らかにした。炭素原子は、シリコン格子位置を占める場合には、シリコン格子間原子を捕獲する。しかし、イオン注入した場合には、注入誘起の過剰なシリコン格子間原子と CI クラスタを形成してしまうために、炭素原子がシリコン格子位置を占めることができず、シリコン格子間原子を捕獲できなくなってしまう。むしろ、この CI クラスタの解離によって、シリコン格子間原子濃度が増加し、シリコン拡散を促進させている。

このことから、イオン注入した炭素原子が、シリコン格子間原子を有効に捕獲するには、炭素原子がシリコン格子位置を占めるようにすればよいと分かった。その方法として、ゲルマニウムなどの重い原子を高ドーズで注入してシリコンを予めアモルファス化（プリアモルファス化）した領域に、炭素注入を行う実験を行った。プリアモルファス化したシリコン領域は、アニールによって再結晶化し、その際、注入によって誘起された過剰なシリコン格子間原子はほとんど消滅してしまう。そのため、注入された炭素原子は、CI クラスタ化することなく、シリコン格子位置を占めると考えた。

MBE 成長による $^{28}\text{Si}(20\text{nm})/\text{natSi}(20\text{nm})$ 同位体超格子にゲルマニウムイオンを高ドーズで注入し、試料をプリアモルファス化した。TEM 測定により、イオン注入で表面付近がアモルファス化され、表面から約 175 nm の位置にアモルファス/結晶界面が観察された。この際、同位体周期構造の ^{30}Si 濃度プロファイルが崩れるが、このプロファイルをアニールの初期プロファイルとした。このプリアモルファス化した超格子試料に炭素イオンを (1) と同じ条件で注入し (比較のために炭素注入なしの試料も用意した) 950 でアニールを行った。このアニールによって、プリアモルファス化領域が再結晶化し、アモルファス/結晶界面の結晶側 (深さ 175 nm ~

225 nm の領域) に end-of-range (EOR) 欠陥と呼ばれる転位が生じていることが TEM によって観察された。

図 3 に炭素注入なしの場合の ^{30}Si 濃度プロファイルを示す。ゲルマニウム注入がない場合にはシリコン拡散は僅少であり、ゲルマニウム注入によって生成した $\{311\}$ シリコンクラスタ、および、EOR 欠陥からのシリコン格子間原子による過渡的増速拡散が見えている。深さ約 200nm (5 番目の周期) に観察される更に速い拡散は、別の解析から EOR 欠陥に由来する引張り歪によるシリコン増速拡散であると結論した。図 4 に、炭素注入 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を行った場合の ^{30}Si 濃度プロファイルを示す。比較のために図 3 の炭素注入がない場合の ^{30}Si 濃度プロファイルと同じグラフ上に重ねてプロットした。

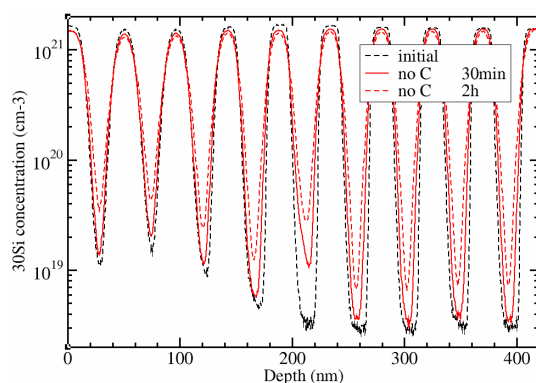


図 3 シリコン同位体超格子試料をプリアモルファス化し、950 でアニールした場合の ^{30}Si 濃度 SIMS プロファイル。炭素注入なし。黒い点線はアニール前のプロファイル。

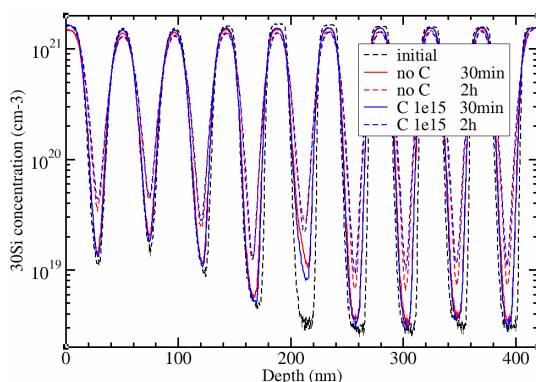


図 4 シリコン同位体超格子試料をプリアモルファス化し、炭素注入 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、950 アニールした場合の ^{30}Si 濃度 SIMS プロファイル。比較のために図 3 の炭素注入がない場合のプロファイルも重ねてプロットした。

この SIMS プロファイルから、30 分アニールでは、炭素注入を行った方がシリコン拡散が抑制されていることが分かる。この傾向は炭素注入 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合でも同様に見られたが、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の方が抑制効果が大きかった。この結果から、プリアモルファス化

の場合には、注入炭素原子は CI クラスタ化することなく、シリコン格子位置を占め、シリコン格子間原子を有効に捕獲することが分かった。しかし、2 時間アニールでは、逆に炭素注入を行った方がシリコン拡散が速かった。これは、アニール時間が長くなると、炭素原子に捕獲されていたシリコン格子間原子が解放されるためと予想される。したがって、アニールは、ドーパント活性化や注入損傷回復に必要な最小限に留めることが望ましい。なお、炭素ドーズが $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の場合には、炭素によるシリコン格子間原子の捕獲が充分に行われるために、炭素自体の拡散も遅く、初期濃度をほぼ維持している。これに対して、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ では、炭素が過飽和シリコン格子間原子により拡散し、濃度が低くなるために、増速拡散の抑制が充分ではない。このことから、増速拡散抑制には、高ドーズ炭素注入が必要であると分かった。

(3) まとめ

シリコン安定同位体を用いて、シリコン原子の動きを直接観測することで、共注入炭素によるドーパント増速拡散抑制機構を調べた。結晶シリコン中では、炭素注入によるシリコン格子間原子の過飽和にも関わらず、炭素の存在によりホウ素が不動態化するために、ホウ素拡散が抑制される。ほとんどの炭素原子はシリコン格子位置を占めておらず、過剰なシリコン格子間原子を有効に捕獲していない。そのため、ホウ素以外のドーパント拡散に対しては、むしろ増速してしまう可能性もある。これに対して、プリアモルファス化した場合には、炭素原子がシリコン格子位置を占め、シリコン格子間原子を捕獲するために、不純物拡散が抑制される。炭素共注入はプリアモルファス化シリコンに対してより有効であり、かつ、炭素ドーズが高いこと、および、アニール時間を適切に短くすることが重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

M. Uematsu, K. Matsubara, and K. M. Itoh, "Simultaneous observation of the diffusion of self-atoms and co-implanted boron and carbon in silicon investigated by isotope heterostructures", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 071302.1-5 (2014) 査読有.

DOI: 10.7567/JJAP.53.071302

Y. Shimizu, H. Takamizawa, Y. Kawamura, M. Uematsu, T. Toyama, K. Inoue, E. E. Haller, K. M. Itoh, and Y. Nagai, "Atomic-scale characterization of germanium isotopic multilayers by atom probe tomography", *J. Appl. Phys.* 113, 0261016.1-3 (2013) 査読有.
DOI: 10.1063/1.4773675

[学会発表](計 10 件)

秋山亨, 4H-SiC/SiO₂ 界面における酸化反応過程に関する理論的検討, 第 62 回応用物理学春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日 ~ 14 日, 東海大学 (神奈川県平塚市).

伊藤綾子, SiC 表面における酸化初期での反応過程に関する理論的検討, 第 62 回応用物理学春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日 ~ 14 日, 東海大学 (神奈川県平塚市).

A. Ito, "Theoretical Investigations for Initial Oxidation Processes on SiC Surfaces", 7th International Symposium on Surface Science, 2014 年 11 月 2 日 ~ 6 日, くにびきメッセ (島根県松江市).

T. Isoda, "Strain-enhanced diffusion originated from end-of-range defects", 7th Forum on the Science and Technology of Silicon Materials, 2014 年 10 月 19 日 ~ 22 日, 浜松アクロシティ (静岡県浜松市).

磯田大河, Si 同位体周期構造を用いた end-of-range 欠陥に起因する歪みによる Si 自己拡散増速の観測, 第 75 回応用物理学秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日 ~ 20 日, 北海道大学 (北海道札幌市).

Y. Shimizu, "Interfacial Analysis of Arsenic Ion-Implanted Germanium Isotopic Multilayer Structures Studied by Atom Probe Tomography", *Atom Probe Tomography & Microscopy 2014*, 2014 年 8 月 31 日 ~ 9 月 4 日, シュトゥットガルト (ドイツ).

T. Isoda, "Observation of Si self-diffusion enhanced by the strain originated from end-of-range defects using isotope multilayers", *International Conference on Diffusion in Materials 2014*, 2014 年 8 月 17 日 ~ 22 日, ミュンスター (ドイツ).

A. Ito, "Initial reaction processes on SiC surfaces during thermal oxidation: A first-principles study", 56th Electronic Materials Conference, 2014 年 6 月 25 日 ~ 27 日, サンタバーバラ (アメリカ).

M. Uematsu, "Defect Studies for the Development of Nano-scale Silicon Diffusion Simulators", 3rd Annual World Congress of Science and Technology, 2013 年 9 月 26 日 ~ 28 日, 西安 (中国).

秋山亨, SiC 熱酸化過程での SiO₂ 膜におけるカーボンオキサイド拡散機構の理論的検討, 第 60 回応用物理学春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日 ~ 30 日, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植松 真司 (UEMATSU MASASHI)

慶應義塾大学・理工学研究科・特任教授
研究者番号: 60393758