

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760246

研究課題名(和文) 3次元アトムプローブによる半導体中に共注入した異種不純物間の相互作用の解明と制御

研究課題名(英文) Interaction of coimplanted heterogeneous dopants in semiconductor materials investigated using three-dimensional atom probe

研究代表者

清水 康雄 (SHIMIZU, Yasuo)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40581963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：微細化が進む半導体デバイス開発において、異種不純物間の相互作用を利用した極浅接合形成法が注目されている。本研究では、シリコン基板中に共注入した炭素とホウ素に着目し、熱処理によって形成される炭素-ホウ素複合クラスターを3次元アトムプローブ法で直接観察し、拡がり抵抗測定で得られる深さ方向の電気的特性と照らし合わせた。その結果、共注入した炭素がホウ素の拡散を抑制する一方で、ホウ素の電気的不活性化に寄与することを明らかにした。本研究で用いた3次元アトムプローブ法による像は、深さスケールの任意性があるため、原子層単位で平坦に製膜された同位体超構造を適用することで、深さ方向の元素分布の高精度化を図った。

研究成果の概要(英文)：Coimplantation of heterogeneous dopants into semiconductors for shallow junction formation has recently been attracting much attention for realizing continuous shrinkage of large-scale integration. In this study, the behavior of coimplanted carbon and boron atoms in silicon substrates is investigated. The carbon-boron coclusters formed by annealing were directly observed by three-dimensional atom probe. In combination with carrier concentration profiles obtained by spreading resistance measurements, it is found that the carbon coimplantation leads to the decrease of boron electrical activation, whereas boron diffusion is suppressed by the presence of carbon atoms. For calibrating the three-dimensional reconstructed images obtained by the atom probe, isotopic multilayer samples fabricated via atomic-layer deposition were employed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：電子・電気材料 ナノ材料 3次元アトムプローブ 複合クラスター 同位体

1. 研究開始当初の背景

高集積化・微細化を目指した半導体デバイス開発において、電気的に活性な不純物をナノスケールの精度で空間的に配置する技術が要請される。特に、不純物イオン注入とその後の熱処理が極浅領域の接合形成の鍵を握るため、高精度に原子位置を観察することは極めて重要な課題である。さらに、活性化（電気的特性）と、イオン注入時に導入される欠陥との対応を理解することも次世代半導体デバイスの提案には不可欠であるが、国内・国外を通じてこれまでの実験では十分に理解されていなかった。不純物原子を極浅領域に留める有力な方法として、異種原子の共注入法が注目されている。例えば、シリコン中のホウ素の拡がりや炭素の共注入によって抑制できることが分かっていた。これまでの解釈では、共注入した炭素原子がホウ素拡散源となる格子間シリコン原子を捕獲するためとされているが、最新の3次元アトムプローブ（以下、3D-AP）法を用いた予備的な実験で、これらの原子1個1個を直接観察することによって、炭素-ホウ素間の相関を明らかにし、これがホウ素の挙動を正確に理解する上で重要な鍵になることが分かってきた。

2. 研究の目的

本研究では、異種原子の共注入による不純物位置制御を目指し、それに影響を与える異種原子で形成される超微小複合クラスターを3D-AP法と同位体による超構造を組み合わせることで従来にない高精度で観察し、これらの不純物間の相互作用を解明し制御することを目的とする。さらに、電気的特性と対応させて複合クラスター位置における活性化への寄与を明らかにし、活性不純物位置制御の重要な知見に繋がる指導原理を得ようとする。

また、3D-AP評価において得られる3次元像は、深さ方向のスケールに任意性があるという特有の課題が残っていたが、原子層単位で平坦に製膜された同位体超構造試料が絶対的な深さ指標のものさしに利用でき、サブナノメートルの精度で不純物の実空間分布の取得が初めて可能となる着想があった。本研究では、シリコン（以下、Si）及びゲルマニウム（以下、Ge）の同位体超構造試料の設計及び3D-AP測定条件の最適化を実施し、深さ方向の元素分布の高精度化を図ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 共注入実験

本研究では、Si中の炭素-ホウ素の組み合わせに着目し、3D-AP法による不純物複合クラスターの実空間分布評価と、拡がり抵抗測定（以下、SR）法による深さ方向の電気的特性評価と結びつけた新しい実験体系（図1参照）を確立し、炭素凝集位置・密度とホウ素の電気的活性の相関を調べた。具体的な手順として、Si基板にホウ素イオン注入後、炭素

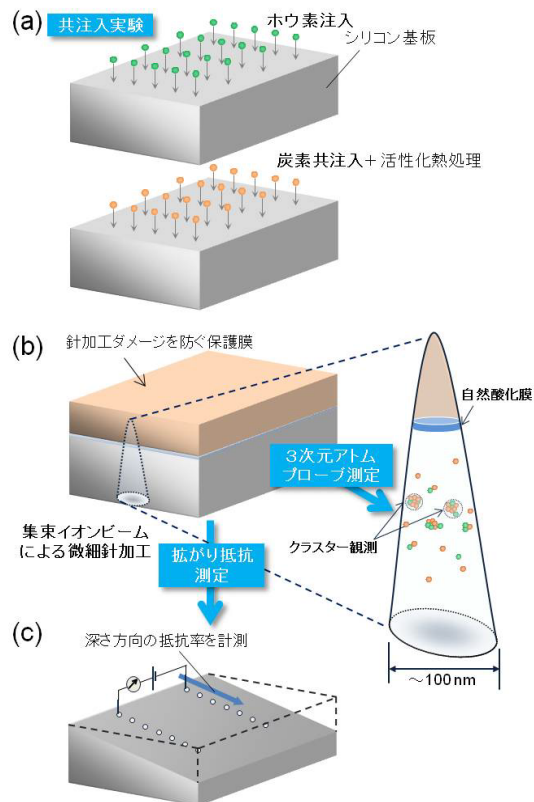


図1：(a) Si基板への不純物（ホウ素・炭素）の共注入実験手順。(b) 3D-AP法によるクラスター観察及び(c) 電気的特性評価を組み合わせた実験体系の概念図。

イオン注入した試料としていない試料を用意し、半導体デバイス作製工程と同等の条件で熱処理を実施した。これらの試料に対して、3D-AP法とSR法を適用し、それぞれの手法により、炭素とホウ素の3次元アトムマップ及び深さ方向のキャリア濃度分布を得て比較し、炭素共注入の効果を検証した。一般に用いられる二次イオン質量分析（SIMS）法による深さ濃度分布評価も実施した。本研究に関しては、ルネサスエレクトロニクス株式会社より試料提供を受けて実施した。

(2) 同位体を用いた実験

3D-AP法で得られる3次元像の精度向上のため、Si・Ge各々の同位体超構造試料を作製し、3D-AP法を適用し、3次元再構築の最適化を図った。天然Siには3種類(^{28}Si :92.2%、 ^{29}Si :4.7%、 ^{30}Si :3.1%)、天然Ge（以下、 $^{\text{nat}}\text{Ge}$ ）には5種類(^{70}Ge :20.5%、 ^{72}Ge :27.4%、 ^{73}Ge :7.8%、 ^{74}Ge :36.5%、 ^{76}Ge :7.8%)の安定同位体が存在する。Geを例に挙げると、固体分子線エピタキシー法を用いて、Ge基板上に $^{\text{nat}}\text{Ge}$ 緩衝層を形成後、高純度で同位体分離した ^{70}Ge と $^{\text{nat}}\text{Ge}$ を8nm間隔で交互に積層した試料を作製した。同位体を用いた実験に関しては、慶應義塾大学理工学部物理情報工学科の伊藤公平研究室の協力を得て、設計・作製を実施した。

4. 研究成果

(1) 炭素共注入がホウ素活性に与える影響

図2 (a) に熱処理後の炭素とホウ素の3次元アトムマップを示す。ここでは、深さ約10 nm及び40 nm付近で炭素が著しく濃化し、ホウ素も僅かに濃化していることが分かった。図2 (b) にSIMS法による炭素・ホウ素の深さ方向の濃度分布を示す。炭素共注入により、ホウ素拡散の抑制効果を確認した。さらにSR測定結果(図2 (c))を照らし合わせると、炭素注入していない試料と比べ、炭素共注入によってキャリア濃度が減少している傾向が見られた。ここでは、3D-AP法で得られたアトムマップをもとに、炭素クラスターに捉えられたホウ素が不活性化するモデルで説明できた。

このように、炭素共注入でホウ素拡散を抑制できる一方で、キャリア濃度の低下を招くという知見を得た。今後は、共注入条件を最適化することにより、ホウ素の拡散分布抑制と電気的活性化の低下を防ぐ方法を見出すことが重要である。

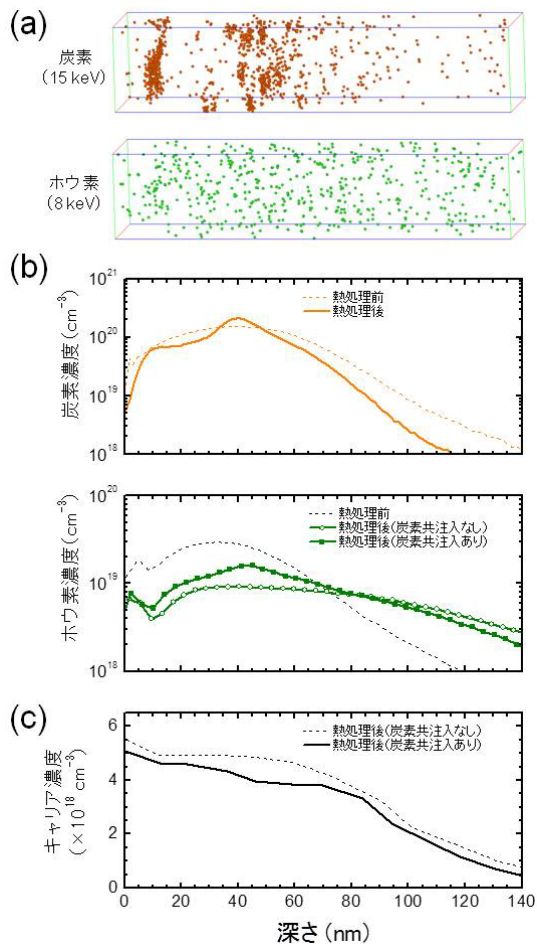


図2 : (a) 共注入した試料(熱処理後)の炭素とホウ素の3次元アトムマップ(30×30×140 nm³)。 (b) 熱処理前後における炭素共注入あり/なし試料のSIMS法による深さ濃度分布。 (c) 炭素共注入あり/なし試料の深さ方向キャリア濃度分布。

(2) 同位体超構造の3D-AP評価

図3 (a) に本研究で設計したGe同位体超構造の模式図、図3 (b) に3D-AP法で得られた3次元アトムマップ(⁷⁰Ge、⁶⁹Ga、¹²C)を示す。このアトムマップより、3D-AP用の試料準備時のGa損傷が同位体界面まで達していない様子や、^{nat}Ge緩衝層/^{nat}Ge基板界面に存在する炭素分布を確認できる。図3 (c) に、SIMS法と3D-AP法による深さ方向濃度分布の比較を示す。3D-AP法では、SIMS特有の分析中のノックオン効果やミキシング効果がな

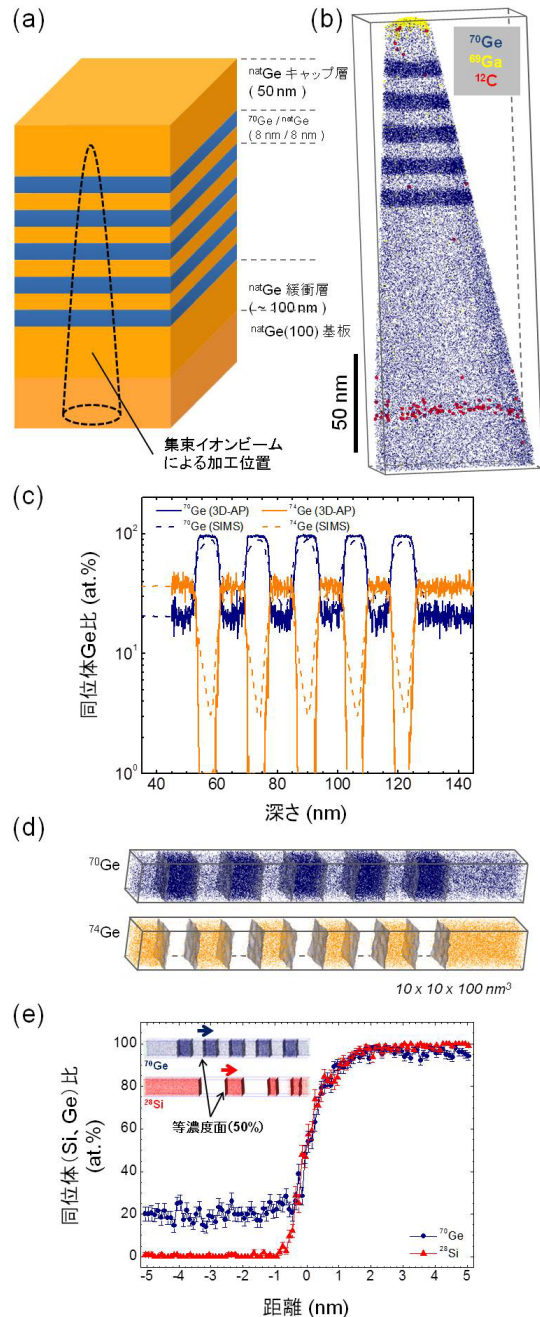


図3 : (a) Ge同位体超構造の模式図とAPT用針状試料の位置関係。 (b) ⁷⁰Geの3次元アトムマップ。 (c) SIMS法と3D-AP法による深さ方向濃度分布の比較。 (d) ⁷⁰Geと⁷⁴Ge(^{nat}Ge層に対応)の3次元アトムマップと⁷⁰Geの等濃度面(50%)。 (e) SiとGeの場合の同位体界面の急峻性の比較。

く、SIMS法に比べて急峻な深さ分布を得られることを確認できる。図3(d)には、体積 $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$ における ^{70}Ge と ^{74}Ge (^{nat}Ge 層に対応)の3次元分布と同時に、 ^{70}Ge の等濃度面(50%)も示す。これらの界面に着目することによって、同位体層界面の平坦性を3次元的に調べることができる。本測定データの解析からは、 $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の面内領域における積層界面($^{70}\text{Ge}/^{nat}\text{Ge}$)の平均粗さが0.1 nm程度であることが分かった。これらの界面に着目することで同位体層界面の平坦性を調べることができた。また、Siの場合と比較(図3(e)参照)すると、Geにおいても同等な空間分解能で3D-AP法を適用できることを示せた。今後は、Siデバイスと同様にGeデバイスに対しても同等の空間分解能で3D-AP法を適用でき、次世代デバイス評価に貢献できるものと期待できる。

このように同位体超構造を用いて、SiとGeにおける3D-AP法の適用条件を最適化し、これらの材料中の3次元アトムマップの高精度化を図ることができた。

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8件)

① Y. Shimizu, H. Takamizawa, K. Inoue, F. Yano, Y. Nagai, L. Lamagna, G. Mazzeo, M. Perego, and E. Prati, Behavior of phosphorous and contaminants from monolayer doping combined with a conventional spike annealing method, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 6, Issue 2 (2014), pp. 706-710

DOI: 10.1039/C3NR03605G

② 清水康雄、井上耕治、高見澤悠、矢野史子、永井康介、3次元アトムプローブによる半導体ナノ構造の元素分布解析、*日本真空学会機関誌 真空 [解説]*、査読有、第56巻、第9号(2013)、pp. 340-347

DOI: 10.3131/jvsj2.56.340

③ 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, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 113, Issue 2 (2013), 026101

DOI: 10.1063/1.4773675

[学会発表] (計19件)

① 清水康雄、高見澤悠、井上耕治、矢野史子、永井康介、L. Lamagna, G. Mazzeo, M. Perego, E. Prati、3次元アトムプローブ法を用いた分子ドーピング形成によるシリコン表面上のリンと不純物原子の挙動評価、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3

月19日、青山学院大学相模原キャンパス

② Y. Shimizu, H. Takamizawa, K. Inoue, F. Yano, and Y. Nagai, Elemental distribution analysis in semiconductor-based MOS devices with atom probe tomography, JSAP-MRS Joint Symposia for 2013 JSAP Autumn Meeting, September 17, 2013, Doshisha University (Kyoto) [Invited]

③ Y. Shimizu, H. Takamizawa, K. Inoue, F. Yano, and Y. Nagai, Dopant analysis of semiconductor devices with atom probe tomography, 14th International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions at Seikei University, April 25, 2013, Tokyo [Invited]

④ 清水康雄、高見澤悠、矢野史子、井上耕治、永井康介、シリコン中に共注入した炭素がホウ素活性化に与える影響、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月27日、神奈川工科大学

⑤ Y. Shimizu, H. Takamizawa, Y. Kawamura, M. Uematsu, K. M. Itoh, E. E. Haller, T. Toyama, and Y. Nagai, Atom probe tomography of germanium isotopic multilayer structures, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, November 26, 2012, Boston, USA

[図書] (計1件)

①朝山匡一郎、伊藤寛征、井上耕治、植田和弘、上殿明良、表和彦、小林慶規、齋藤正裕、笹川薫、清水康雄、末包高史、高野明雄、張利、永井康介、中村誠、福嶋球琳男、藤田高弥、藤村聖史、星野英樹、松下光英、山田隆、行嶋史郎、丸善出版、「日本分析化学会編、試料分析講座 半導体・電子材料分析」、2013、pp. 71-92 (第6章 3次元アトムプローブ (APT) 担当) (全328ページ) ISBN-13: 978-4621087008

[その他]

ホームページ等

<http://wani.imr.tohoku.ac.jp/yshimizu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 康雄 (SHIMIZU, YASUO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 40581963