

高分解能硬 X 線光電子分光(HX-PES)評価による極浅ボロンの
セルフレギュレーションプラズマドーピング (SRPD) サンプルと
非 SRPD サンプルの化学結合状態の違いの評価

**The difference of chemical binding states between ultra-shallow
self-regulatory plasma doped (SRPD) boron samples and non-SRPD boron
samples studied by Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES)**

金 成国、中本 圭一、北岡 太郎、岡下 勝巳、佐々木 雄一朗、水野 文二
C. G. Jin, K. Nakamoto, T. Kitaoka, K. Okashita, Y. Sasaki, B. Mizuno

株式会社 ユー・ジェー・ティー・ラボ
Ultimate Junction Technologies Inc.

プラズマドーピング時間が長いボロンの SRPD サンプルとプラズマドーピング時間が短い非 SRPD サンプルの spikeRTA (Rapid Thermal Annealing)前後の化学結合状態を調べた。ボロンの SRPD サンプルは低結合エネルギー領域においてボロンの非 SRPD サンプルより強い非対称性を示した。spikeRTA 後、ボロンの SRPD サンプルはボロンの非 SRPD サンプルより高い不純物活性化と同程度の良い結晶回復性を示した。

キーワード： プラズマドーピング、硬 X 線光電子分光、化学結合

背景と研究目的：

CMOS トラジスタの微細化の進展により、ソース・ドレインエクステンション部に低抵抗の極浅接合が要求される[1]。プラズマドーピングは高いスループットを持っているので、半導体産業 45nm テクノロジーノード以後の極浅ジャンクションの作成において、低エネルギーイオン注入の代替の最有力候補として視されてきた[2-3]。我々はプラズマドーピング時間を制御することで不純物ドーズと面内均一性を自己制御出来る Self-Regulatory Plasma Doping (SRPD)という新しいプラズマドーピング方法を開発し、過去 10 年に渡ってプラズマ法を量産処理に適用する上で最大の難点とされていた直径 300mm のシリコンウェハに均一（面内均一性 1.5%）にボロンを極浅（10nm 以下）ドーピングする技術開発に成功した [4]。通常のプロベの電気測定では、プラズマドーピング時間が長い SRPD サンプルはプラズマドーピング時間が短い非 SRPD サンプルより低いシート抵抗を示しましたが、何故 SRPD サンプルが非 SRPD サンプルより高活性化特性を示したかに関しての基礎的原因はまだ究明されて無い。

SPring-8 の高分解能硬 X 線光電子分光(HX-PES)装置[5]は励起 X 線のエネルギーが 6 keV~10 keV と非常に高いため、Si 1s スペクトルの検出深さが約 10nm となって丁度我々の作製する極浅ジャンクション領域の Si の結合状態を見ることが出来る。HX-PES 測定は従来の XPS では検出できない深さ領域をカバーすることができ、シリコン中にドーパされたボロンの化学的状態を明確に把握できることがこれまでの実験で分かってきた[6]。N 型 Si 基板に不純物ボロンをドーパし、熱処理によって活性化するとキャリアが発生し、その結果フェルミ準位がバンドギャップ内でシフトする。この時 Si 1s の結合エネルギーもフェルミ準位のシフトに従って変化する。従って、Si 1s の結合エネルギーのシフトを測定することで結合状態とキャリア密度を評価することが出来る。また、Si 1s のスペクトルの形状（半値幅、対称性等）も不純物の導入方法、アニールの方法によって異なる。このことから、Si 1s の結合エネルギーの変化とスペクトル形状の変化を測定することで、極浅プラズマ・ドーピングと高速熱処理プロセスがシリコンの化学結合状態をどのように変化させるかを評価することが出来る。

本研究では、ボロンの SRPD サンプルが非 SRPD サンプルより優れた電気特性を示した原因を究明すると共に均一性が高い SRPD と均一性が低い非 SRPD サンプルの化学結合状態の違いを究明するために、SRPD サンプルと非 SRPD サンプルの spikeRTA 前後の硬 X 線光電子分光 Si 1s ス

ペクトルを評価し、異なる PD プロセス (SRPD と非 SRPD) とアニールプロセスが化学結合状態に与える影響を調べた。

実験：

N 型 12 インチシリコンウェハー (10 Ωcm) をプラズマドーピングチャンバーに入れ、He で希釈された B₂H₆ プラズマでボロンをドーピングした。非 SRPD サンプルはプラズマドーピング時間が短く (15 秒)、SRPD サンプルはプラズマドーピング時間が長い (60 秒)。比較のため、ボロンの低エネルギーイオン注入 (ボロンイオンの加速電圧：200V) のサンプルも用意した。プラズマドーピング層とイオン注入層のアモルファス化層の厚さと光吸収係数はエリプソメータで評価した。表 1 にサンプル条件を示す。実験に用いる光電子分光装置は既に SPring-8 で開発が進められている硬 X 線光電子分光装置を利用した。ビームライン BL46XU の 2 結晶分光器のあとにチャンネルカット後置分光器を挿入して 7938.7 eV の励起 X 線を得る。Take-off angle (TOA)80° で Si 1s スペクトルを測定した。

結果および考察：

図 1 に n 型基板 n-Si サンプル、spikeRTA 前後の B-II サンプルと B-SRPD サンプルの Si 1s スペクトルの比較を示す。図 1 (a)から、n 型-Si 基板と比べて B-SRPD サンプルの結合エネルギーは約 0.3 eV 低い。PD による結合エネルギーの変動の起因は、PD により生ずる欠陥がキャリアトラップを誘起しキャリア濃度を変化させたためである。B-SRPD サンプルと intrinsic Si のフェルミ準位が共に n-Si 基板 (10 Ωcm)より 0.3 eV 低いので、B-SRPD サンプルの電子濃度は欠陥誘起キャリアトラップにより intrinsic Si レベルまで下がっているのが分かる。B-II サンプルの結合エネルギーは B-SRPD サンプルより約 0.25eV 低い。これは B-II サンプルのホール密度が B-SRPD サンプルより高いことを示す。イオン注入は PD プロセスよりドーザレートが低いいため、格子欠陥によるキャリアトラップが少なく、高いホール密度につながった。spikeRTA 後、B-SRPD-sRTA サンプルと B-II-sRTA サンプルの結合エネルギーの差は小さく、B-SRPD-sRTA サンプルの結合エネルギーは B-SRPD サンプルより約 0.45 eV 低くなった。Si のバンドギャップの半値が 0.55 eV であることを考えると、spikeRTA 後の B-SRPD-sRTA サンプルと B-II-sRTA サンプルの高いホール密度を示唆している。図 1 (b)に Si 1s スペクトルの形状の比較を示す。n 型基板と比べて、B-II サンプルは半値幅が若干増え、低結合エネルギー領域に非対称性が出てないのに対して、B-SRPD サンプルは B-II サンプルより半値幅が広くなり、低結合エネルギー領域に強い非対称性が出た。ボロンの PD やイオン注入によるピークの広がり、ボロンの導入によるアモルファス化効果により、結晶の周期性が壊され結合長と結合角が変化したためである。イオン注入は PD プロセスよりドーザレートが低いいため、格子欠陥によるアモルファス層が浅く、スペクトルのピークの広がりが小さい。低結合エネルギー領域の非対称性は Si と他の元素との結合に由来すると考えられる。B-II サンプルは低結合エネルギー領域に非対称性が出てないので、シリコンに対してアクセプターである不純物ボロンだけをイオン注入し Si-B が結合しても低結合エネルギー領域の非対称性に寄与しないことを示す。ボロンのプラズマドーピングではボロンのほか水素と He が co-doping されるが、He は化学的に非常に不活性であることを考えると、He-Si 結合は考えられない。B-SRPD サンプルの低結合エネルギー領域の強い非対称性は、co-doping された水素と Si の結合に由来すると考えられる。Si-H 結合エネルギーの公表データは無いが、Si-H 結合に由来する非対称性が低結合エネルギー側に現れた事は、Si-H の結合エネルギーが Si-Si 結合エネルギーより小さい事を示唆している。

図 2 に B-SRPD サンプル、B-非 SRPD1 サンプルと B-非 SRPD2 サンプルの spikeRTA 前後の Si 1s スペクトルを示す。図 2(a)から、ドーピング時間が短い B-非 SRPD 1 と B-非 SRPD2 サンプルの結合エネルギーはドーピング時間が長い B-SRPD サンプルと同程度である。B-非 SRPD 1 と B-非 SRPD2 サンプルの電子濃度は、B-SRPD サンプルと同じ程度の intrinsic Si レベルであることを示す。spikeRTA 後、B-SRPD-sRTA サンプルの結合エネルギーは B-非 SRPD1-sRTA と B-非 SRPD2-sRTA サンプルより若干低く、spikeRTA 後ボロンの SRPD サンプルが非 SRPD サンプルよりホール密度が高いことを示唆している。B-非 SRPD2-sRTA サンプルのドーザは B-SRPD サンプルより高いことを考えれば、B-非 SRPD2-sRTA サンプルより B-SRPD-sRTA サンプルが高い不純物活性化を示したことが分かる。なお、図 2 (b)に示すように、同じ PD 時間 15 秒のサンプル B-非 SRPD1 と B-非 SRPD2 を比較すると、B ドーズが高い B-非 SRPD2 サンプルの低エネルギー側

の非対称性が強い。これは、B-非 SRPD2 サンプルの水素ドーズが B-非 SRPD1 サンプルより高いと予測され、B-非 SRPD2 サンプルの Si-H 結合密度が B-非 SRPD1 サンプルより高いため、B-非 SRPD2 サンプルの方が低エネルギー側の非対称性が強くなったと考えられる。しかし、B ドーズが高いサンプル B-非 SRPD2 (PD 時間 15 秒) と B ドーズが低い B-SRPD (PD 時間 60 秒) を比較した場合、H ドーズは B-非 SRPD2 が高いと予測されるにもかかわらず、非対称性は B-SRPD の方が強い。非対称性には H ドーズの影響のほか、アモルファス化の影響も考えられる。エリプソで PD サンプルのアモルファス層の厚さとアモルファス化の具合を示す光吸収係数を評価した結果を図 3 に示す。PD 時間が長い (60 秒) B-SRPD サンプルのアモルファス層の厚さと光吸収係数は共に PD 時間が短い (15 秒) B-非 SRPD2 サンプルより大きいため、B-SRPD サンプルの方がアモルファス化によるシリコンのダングリングボンドの数が多く、シリコンのダングリングボンドに H が付いて形成される Si-H の結合密度が高く、Si-Si 結合の低結合エネルギー側の強い非対称性につながったと考えられる。なお、spikeRTA 後ボロンの SRPD サンプルと非 SRPD サンプルの Si 1s スペクトルの半値幅は共にほぼ n-Si 結晶基板のレベルに戻り、ピークの非対称性も消えた。これらの結果から spikeRTA 後のボロンの PD サンプルは非常に良い結晶回復性を示している。

今後の課題：

プラズマドーピング時間が長い SRPD サンプルとプラズマドーピング時間が短い非 SRPD サンプルを作製し、spikeRTA 前後の化学結合状態を SPring-8 の HX-PES を用いて評価した。B-SRPD サンプルは低結合エネルギー領域において B-非 SRPD サンプルより強い非対称性を示した。B-SRPD サンプルは B-非 SRPD サンプルより PD 時間が長いので、アモルファス層の厚さと光吸収係数が大きくなり、アモルファス化によるシリコンのダングリングボンドの数が多く、Si-H の結合密度が高く、Si-Si 結合の低結合エネルギー側の強い非対称性につながったと考えられる。spikeRTA 後、B-SRPD サンプルは B-非 SRPD サンプルより高い不純物活性化と同程度の良い結晶回復性を示し、SRPD サンプルが非 SRPD サンプルより高い電気特性を示した原因を化学結合状態の違いにより説明出来た。

謝辞：

放射光実験は、(財)高輝度光科学研究センターが実施する重点産業利用課題として SPring-8 の BL46XU で実施しました (課題 No. 2009B1833)。

参考文献：

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition available from <http://www.itrs.net>
- [2] B. Mizuno, I. Nakayama, N. Aoi, M. Kubota, and T. Komeda, Appl. Phys. Lett. 53, 2059 (1988).
- [3] Y. Sasaki, C. G. Jin, K. Okashita, H. Tamura, H. Ito, B. Mizuno, H. Sauddin, R. Higaki, T. Satoh, K. Majima, Y. Fukagawa, K. Takagi, I. Aiba, S. Ohmi, K. Tsutsui, and H. Iwai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 237, 41 (2005).
- [4] Y. Sasaki, H. Ito, K. Okashita, H. Tamura, C. G. Jin, B. Mizuno, T. Okumura, I. Aiba, Y. Fukagawa, H. Sauddin, K. Tsutsui and H. Iwai, American Institute of Physics, CP866, Ion Implantation Technology (2006) 524.
- [5] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1005.
- [6] C. G. Jin, Y. Sasaki, K. Okashita, H. Tamura, H. Ito, B. Mizuno, T. Okumura, M. Kobata, J. J. Kim, E. Ikenaga and K. Kobayashi, International Workshop on Junction Technology (2006) 116.

表 1. サンプル条件表

Sample No.	Substrate	Doping Process	spikeRTA	Impurity	PD Time (s)	Impurity Dose (cm ⁻²)	Rs (ohm/sq.)	a-Si Thick. (nm)	
n-Si	n-type Si (10 Ωcm)	-	-	-	-	-	-	-	
B-SRPD	n-type Si (10 Ωcm)	Plasma Doping_A	-	Boron	60	1.0E+15	-	8.4	
B-nonSRPD1			-		15	4.8E+14	-	5.1	
B-SRPD-sRTA			○		60	1.0E+15	819	-	
B-nonSRPD1-sRTA			○		15	4.8E+14	1457	-	
B-nonSRPD2		Plasma Doping_B	-		15	1.5E+15	-	5.8	
B-nonSRPD2-sRTA			○		15	1.5E+15	862	-	
B-II		Ion Implantation	-		-	-	1.0E+15	-	2.0
B-II-sRTA			○		-	-	1.0E+15	799	-

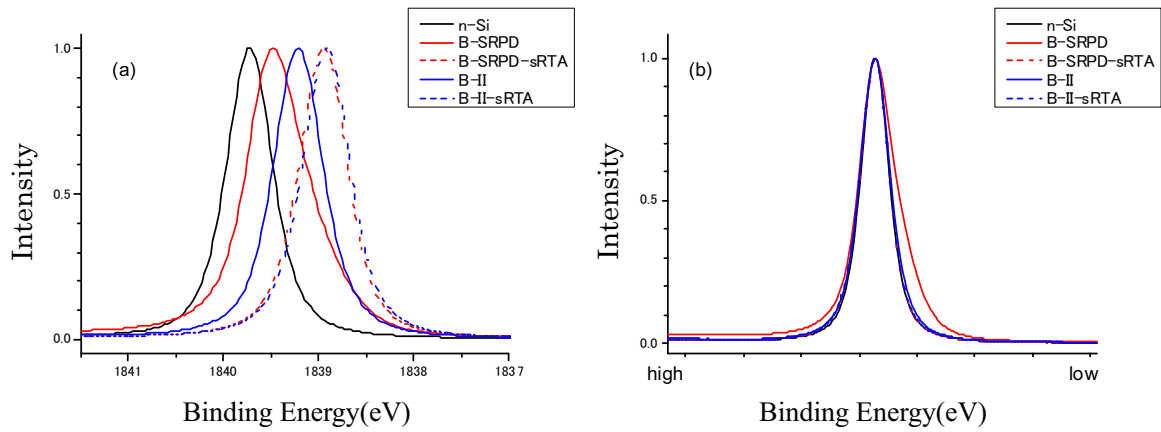


図1. ボロンのSRPDサンプルとイオン注入サンプルのspikeRTA前後のSi 1sスペクトル: (a) ピーク強度で規格化 ; (b) ピーク強度で規格化後ピーク位置オフセット。

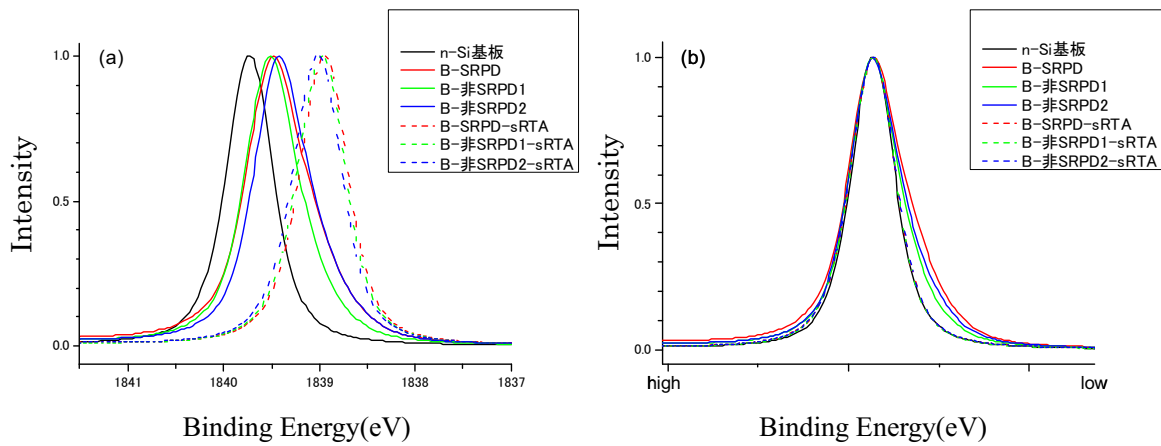


図2. ボロンのSRPDサンプルと非SRPDサンプルのspikeRTA前後のSi 1sスペクトル: (a) ピーク強度で規格化 ; (b) ピーク強度で規格化後ピーク位置オフセット。

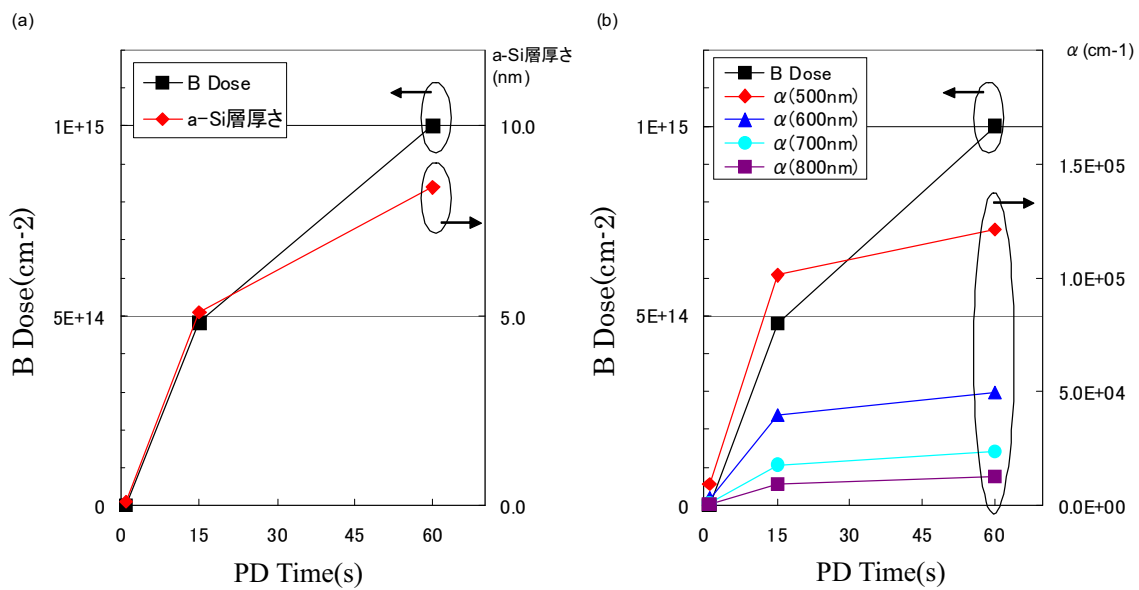


図3. (a) B ドーズと a-Si 層厚さの PD 時間依存性、(b) B ドーズと光吸収係数 α (波長 500, 600, 700, 800 nm) の PD 時間依存性。