



## 極浅イオン注入 Si 層の紫外ラマン観察

### UV-Raman observation of Si surface layer with very shallow ion-implantation

播 磨 弘

Hiroshi Harima

<sup>a</sup> 京都工芸繊維大学工学科学研究科

**要 旨** Si系電子デバイスの高集積化に伴い、表層 10 nm 桁の深さでの接合技術が重要となってきた。本稿では極浅イオン注入に伴う損傷と熱処理による結晶性回復過程のラマン散乱評価の試みを紹介する。Si では励起波長が可視域と紫外域の場合で大きく光侵入長が異なり、例えば波長 266 nm の深紫外光励起では 5 nm 程度までの表層評価ができる。これには断面 TEM 解析を相補的に用いることでさらに精細な評価が可能となる。

**キーワード**：ナノ表層、紫外ラマン、シリコン、イオン注入、熱処理

#### 1. はじめに

電子顕微鏡の分野では、原子を当たり前のように“直視”できる世界が開けつつあると聞く。そのような時代にラマン散乱で材料の“ナノメートル表層の物性”を観察できるからと言っても何も特別なインパクトは無さそうであるが、電子顕微鏡のアシストを得ながらうまく顕微ラマン散乱手法を用いれば、特別な試料準備なしで非破壊・非接触、簡便に半導体ナノ表層のこんな評価ができるという例をお示ししたい。

原子のミクロな構造をみるのが電子顕微鏡の得意仕事とすると、ラマン散乱から得られる構造情報はかなり大ざっぱなものだが、それでも一方で、化学反応や電子・正孔の振舞い、格子振動やスピンの集団運動、電場や磁場の影響など別種の多岐にわたる材料情報をもたらす。ラマン評価の世界でも“それなりに”ナノ表層評価の需要がいま急拡大している。

#### 2. Si ウエハの極浅イオン注入とラマン散乱光侵入長

半導体集積回路の微細化が進み、チップを構成するトランジスタなどの要素素子の配線寸法が 100 nm を切った昨今では、Si 半導体プロセスでウエハの表層 10 nm 程度の領域に、うまく半導体間の接合や、半導体と絶縁層や電極金属間の接

合を作り込んでいく高度な技術が求められる。例えば p 型 Si 層の形成では、III 族不純物である B をウエハ表層に薄くイオン注入し、その後熱処理して結晶性回復させる行程が通常用いられる。この際、低加速エネルギーで極浅のイオン注入を行うのはもちろん、不純物がウエハ深部に熱拡散しないように短時間の熱処理が必要となる。本稿ではそのような極薄イオン注入域の紫外ラマン評価<sup>1)</sup>を紹介する。

イオン注入の手順はおよそ次の通りである：チャネリング現象を避けて極浅の B イオン注入を行うため、まず Ge を 5 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  イオン注入して Si 基板表層を事前アモルファス化してから B または  $\text{BF}_2$  イオンをそれぞれ 1 keV, 3 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  イオン注入する。図 1 は 2 次イオン質量分析 (SIMS) で調べた B と Ge の深さ分布で、実線は注入直後、また破線と点線 (80%, 100% フラッシュ) は注入後に光出力 0.4 MJ, 0.5 MJ のフラッシュランプで急速加熱処理したあとに対応する。注入直後では B, Ge の注入深さはそれぞれ 6 nm, 8 nm 程度、また B 濃度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上の注入域幅は 20 nm 程度である。細かく見ると Ge で表層 1–2 nm で分布が少し突出して、Si 自然酸化層付近で蓄積していることがわかる。B は熱処理によって少しウエハ深部に熱拡散しているが、Ge ではそれはほとんど無い。

ここでラマン測定のプロープ光の侵入深さ  $\delta$  について述べる。入射レーザー光が試料に入っていく時と散乱光が試料から出て行く時の両方で光吸収が生じるため、簡単な計算からわかるようにレーザー波長での Si の光吸収係数を  $\alpha$  として、図 2 に示すように、顕微ラマン測定 (後方散乱配置) では観察される信号の 6–7 割は試料表面から深さ  $\delta = 1/(2\alpha)$  までの領域から生じる。そこで本稿ではこれを顕微ラマン測定で

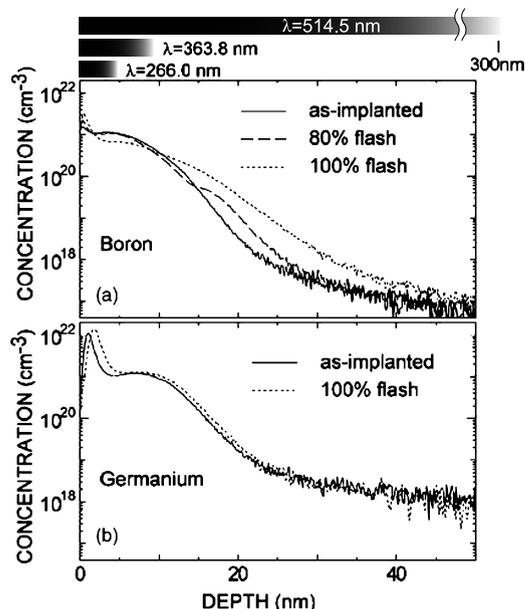


図 1 (a) B および (b) Ge イオンの注入直後と熱処理後における SIMS 深さ分析。図上部の帯はラマン測定に用いる励起レーザー波長ごとの Si ウエハのプロープ深さを示す。

<sup>a</sup> 〒 606-8585 京都市左京区松ヶ崎  
TEL: 075-724-7421; FAX: 075-724-7421  
E-mail: harima@kit.ac.jp  
2008 年 2 月 18 日受付

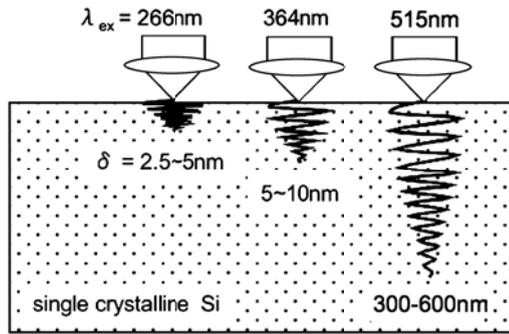


図2 後方ラマン散乱配置で観察するときのSi結晶へのプローブレーザー光の侵入長。励起波長514.5, 363.8, 266.0 nmの順に、深さ $\delta=300, 5, 2.5$  nmの表層から信号の6-7割が、また $2\delta=600, 10, 5$  nmの表層から信号の9割程度が生じる。

のプローブ光侵入深さ $\delta$ と呼ぶことにする。今回用いたレーザー波長514.5, 363.8, 266.0 nmでは結晶Siでの吸収係数は順に $\alpha=1.5 \times 10^4, 1.0 \times 10^6, 2.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度だから、 $\delta=300, 5, 2.5$  nm程度となる。ちなみにさらにこの2倍の深さ、つまり表面から $2\delta=1/\alpha$  (順に600, 10, 5 nm) までの表層に範囲を広げるとラマン散乱信号の約9割がここから生じる。図1の上部に横帯で示したのはこの侵入深さ $\delta$ の比較である。

### 3. Siウエハの極浅イオン注入層結晶回復過程の評価

図3a, b, cはそれぞれB注入の直後, 80%, 100%フラッシュ熱処理後の試料断面TEM像, また図4はそれぞれの拡大図である。TEM試料作成に先立って試料最表面のマーカー用にAu膜が蒸着してある。厚さ2 nm程度の自然酸化層より下では、イオン注入直後には厚さ14 nm程度の

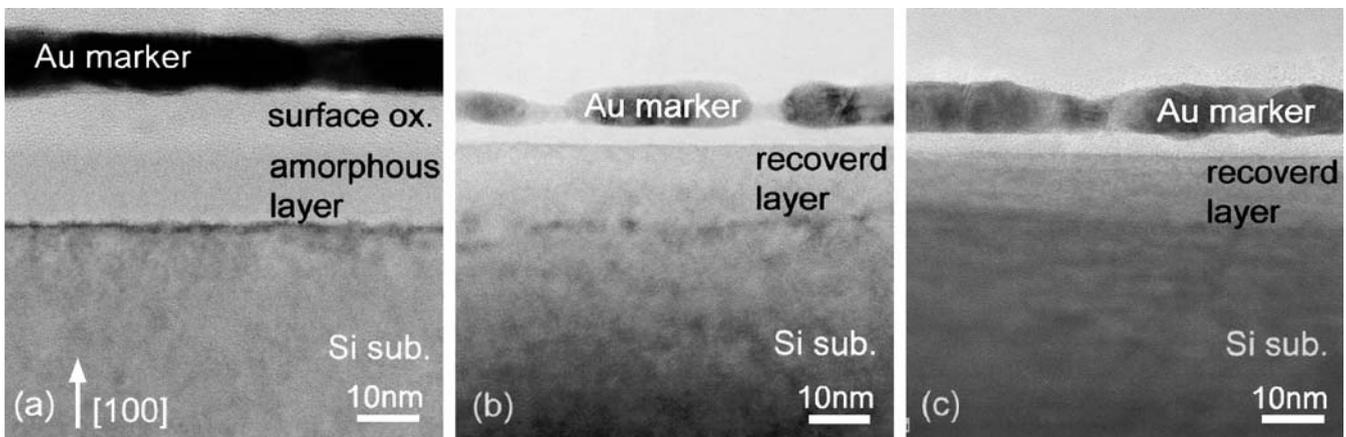


図3 Bイオン注入直後 (a) と, 80%フラッシュ (b), 100%フラッシュ (c) 熱処理後試料の断面TEM像。

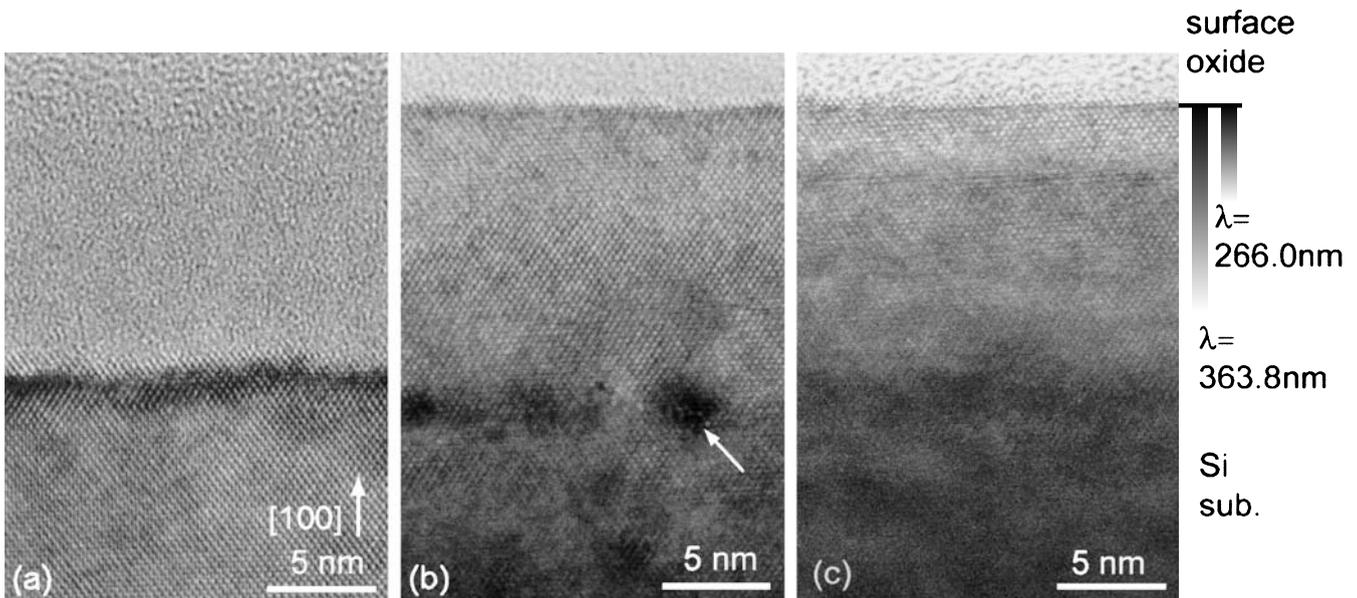


図4 Bイオン注入直後 (a) と, 80%フラッシュ (b), 100%フラッシュ (c) 熱処理後試料の断面TEM像 (図2の拡大図)。右端の帯はラマン散乱プローブ光の侵入長を示す。

アモルファス層が現れるが、この層は熱処理後には格子縞模様が見られる事から分かるように結晶性回復している。注意深く観察すると、この結晶性回復した領域と下地のSi層の境界付近にフラッシュランプ熱処理パワーによる違いが現れている。つまり、図4bの白矢印で示したように、80%フラッシュランプ熱処理後では周りとは異質の粒界が境界面付近にいくつも集中して分布している。図1aで80%熱処理の場合、表面から16nm付近でBが少し偏在している事を示す肩のような構造が現れているが、この位置がちょうど粒界の位置と対応することから、粒界の起源として濃いBを含む結晶性の悪いSi領域を示すと解釈される。

Bイオン注入後、100%フラッシュランプ熱処理を施した試料のラマンスペクトルを図5に示す。3種の励起波長514.5、363.8、266.0nmでのスペクトル以外に、参照用に514.5nmにて測定したSi単結晶ウエハのスペクトルを一番下に示す。良質なSi単結晶は $520.3\text{ cm}^{-1}$ の周波数位置に半値全幅(FWHM)  $3\text{ cm}^{-1}$ 前後のきれいなローレンツ型形状のフォノン信号ピークを呈する。図5を見るとまず、266.0nm励起では $510\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観察される。図4cの試料断面TEM像とその右側のレーザー侵入長 $\delta$ を比較して分かるように、自然酸化層 $\text{SiO}_2$ 層下の $\delta=2.5\text{ nm}$ あるいはさらにその2倍の $\delta=5\text{ nm}$ までの表層を考えても、イオン損傷/再結晶化領域のみがプローブされることは明らかで、この層が結晶欠陥を多く含むSi層から成ることを示している。同じようなスペクトルは数nm程度の粒径のSiナノ結晶でもよく観察される<sup>2)</sup>。TEM像の格子縞から予想されがちな良好な結晶性とは少し異なる印象を与える点は注意しておく必要がある。結晶の主要な乱れ原因として図1で見るとSi表層数nmの領域に注入された $10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 台のBと、 $10^{21}\text{--}10^{22}\text{ cm}^{-3}$ 台Geがある。母体格子のSi密度は $5\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ だからBで2%、Geで2-20%程度の不純物が含まれることになる。熱処理後の $510\text{ cm}^{-1}$ のブロードなピークをSi-Ge系混晶のSi-Si結合モードと見なす解釈もできそ

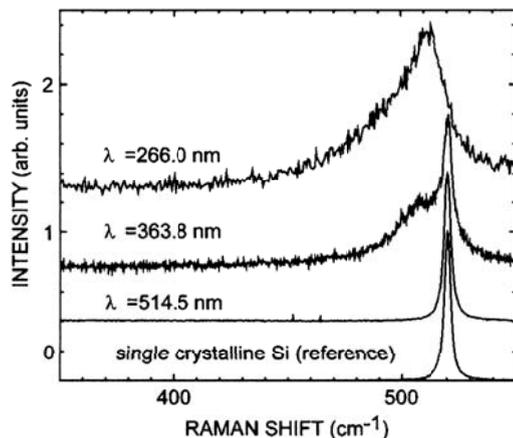


図5 Bイオン注入後、100%フラッシュランプ熱処理後試料のラマンスペクトル。

うな気がするが<sup>3)</sup>、もしそうなら $400\text{ cm}^{-1}$ 付近に同時に観察されるべきSi-Ge結合モードが全く観察されないことから混晶の扱いは適当でない。次に363.8nm励起の場合、266.0nm励起の場合と同じく $510\text{ cm}^{-1}$ 付近の信号以外に、 $520.3\text{ cm}^{-1}$ の強い基板単結晶信号が重なって観察される。この場合の光侵入長は $\delta=5\text{ nm}$ (長めに見積もれば10nm)だから、一見ラマンスペクトルの $520.3\text{ cm}^{-1}$ の基板単結晶信号は強すぎるような印象を受けるが、これはSi単結晶の相対的に強いラマン散乱効率に由来している。つまりわずかながら基板Si層に達した励起レーザー光が比較的強い基板Si信号を与えている。最後に514.5nm励起の場合、 $\delta=300\text{ nm}$ と損傷層厚に比べてずっと大きく、信号の大半は基板Si信号で支配されるから、参照のバルク単結晶と全く変わらないようなスペクトルを与える。

図6は励起波長266.0nm(a)、363.8nm(b)にてイオン注入直後と熱処理後の試料のラマンスペクトルを比較した結果である。まず266.0nm励起の場合( $\delta=2.5\text{ nm}$ )、図3aから分かるようにプローブされる領域は熱処理前では完全にアモルファス化しているので、 $480\text{ cm}^{-1}$ にピークをもつ極めてブロードな典型的なアモルファスSiの信号を与える。またアモルファスから欠陥を多く含むdefectiveなSiに結晶性向上した熱処理後では前述の $510\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを持つブロードなフォノン信号を与える。一方、363.8nm励起の場合( $\delta=5\text{ nm}$ )、イオン注入直後ならアモルファス層が主にプローブされるはずだが、図6bのas-implanted試料のスペクトルを見て分かるように一見、基板単結晶の信号しか観測できてないような印象を受ける。しかし、図7に示すようにこのスペクトルを拡大して詳しく見てみると、アモルファス層の信号が下地の単結晶信号に比べてずっと弱いながら、

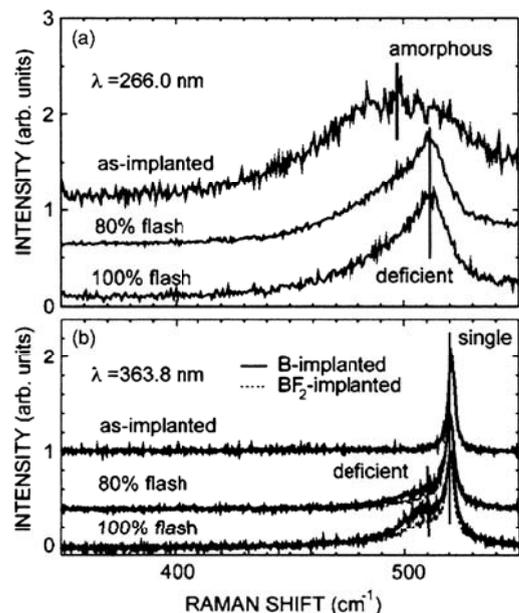


図6 Bイオン注入直後とフラッシュランプ熱処理後のラマンスペクトルの比較。励起波長266.0nm(a)と363.8nm(b)。

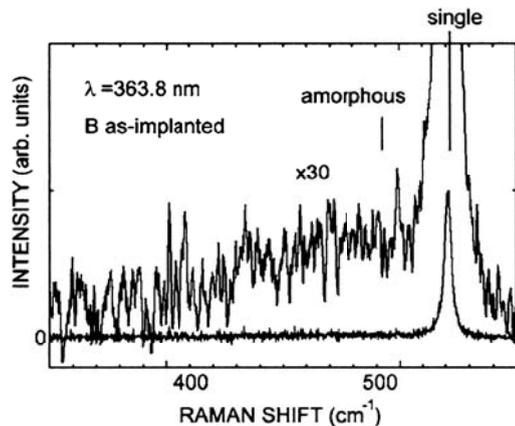


図7 励起波長 363.8 nm で測定した B イオン注入直後試料のラマンスペクトルと、参照用の Si 単結晶スペクトル。(図 6b の as-implanted 試料スペクトルの拡大図。)

ちゃんと現れている。たとえ基板 Si 層に達するプローブレーザー光は微弱であってもそこから散乱される信号の散乱効率にはアモルファス層よりずっと高いから単結晶層の信号がずっと強く見えるわけで、このように著しく異なるラマン散乱効率をもつ複数の成分から成るときは、その散乱効率の違いをよく知った上でないと成分比に対する定量的な議論はできないことに注意する必要がある。また、363.8 nm 励起で調べた 100% フラッシュランプ熱処理試料のスペクトル (図 6b の一番下) は、すでに図 5 で示したように、再結晶化した Si 領域の信号と下地の単結晶信号とから成る。これを 80% フラッシュランプ熱処理試料 (図 6b の 2 つ目のスペクトル) と比べると、再結晶化 Si 領域の信号がやや弱いのは、そこが defective なためで、多く含まれる不純物や結晶欠陥に由来している。

#### 4. まとめ

Si を基盤とする電子デバイスの高集積化に伴い、表層 10 nm 桁の深さでの接合技術が求められるようになった。本稿では極浅イオン注入に伴う損傷とフラッシュランプ熱処理による結晶性回復過程のラマン散乱評価の試みを紹介した。Si では、ラマン散乱励起波長が可視域 (レーザー光侵入長は数 100 nm) のとき、紫外域 (波長 200–400 nm, 侵入長 10 nm 以下) にあるときで大きく光侵入長が異なることに留意する必要がある。例えば表層深さ 10 nm 程度以内の事を正しく知りたい場合、波長 266 nm の深紫域励起は絶大な効果を発揮する。また複数の励起レーザー波長を用いることによって、ある物理量の深さ分布を知ることでもできる。同様の手法は別に Si に限らず、種々の評価対象について広く用いる事が可能である。言うまでもないが、本稿のように電子顕微鏡による直接確認は随所で必要不可欠であり、著者の意図は両者の補完関係の重要さにある。

#### 謝 辞

本稿を紹介する機会を与えて下さった顕微鏡学会に深謝したい。また本稿で紹介した仕事は、W.S. Yoo 氏 (WaferMasters Inc.), 一色俊之氏, 吉本昌広氏 (以上, 京都工芸繊維大学) からのグループとの共同研究である。記して各位のご協力に感謝したい。

#### 文 献

- 1) Yoshimoto, M., Nishigaki, H., Harima, H., Isshiki, T., Kang, K. and Yoo, W.S.: *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G697–702 (2006)
- 2) Iqbal, Z. and Veprek, S.: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15**, 377–392 (1982)
- 3) Renucci, J.B., Renucci, M.A. and Cardona, M.: *Solid State Commun.*, **9**, 1651–1654 (1971)