

# シリコン結晶中ドーパント原子・クラスタの検出

## Detection of Individual Dopant Atoms and Clusters in the Doped Silicon Crystal

大島 義文<sup>a</sup>, 金 秀 鉉<sup>b</sup>  
Yoshifumi Oshima and Suhyun Kim

<sup>a</sup>大阪大学超高压電子顕微鏡センター

<sup>b</sup>東京工業大学大学院理工学研究科

**要 旨** シリコン結晶中にドーパント・クラスタが生成し、電子物性に影響を与えることが指摘されている。このクラスタを解明するには、原子レベルの3次元観察が必要である。近年、取差補正電子顕微鏡の開発により無取差の大収束角をもつ電子線プローブが実現し、空間分解能の向上だけでなく、深さ分解能の向上が期待されている。R005を用いて、6員環内のお互いに向かい合った原子位置にドーパントが入ったクラスタ構造を観察した。

**キーワード** : 走査型透過電子顕微鏡, 高角環状暗視野法, シリコン, ドーパント, クラスタ

### 1. 緒 言

近年、電子機器の小型化や軽量化が急速に進み、半導体デバイスの素子サイズは、研究開発レベルにおいてゲート幅 20 nm にせまっております。それに応じて基板のキャリア濃度を上げることが求められている<sup>1)</sup>。しかし、ドーパント濃度がある臨界値より高いと、キャリア濃度が下がることが報告されている<sup>2)</sup>。この理由として、2個以上のドーパントから成るクラスタが形成され、ドナー電子がこのクラスタにトラップされるためキャリア濃度が減少することが報告されている<sup>3,4)</sup>。

ドーパントクラスタに関して、理論計算が精力的に行われている。2つ以上のドーパントが空孔を介して結合したクラスタ (図 1(a))<sup>5)</sup>、2つのドーパントが結合したクラスタ (図 1(b))<sup>2)</sup>、空孔と格子間原子と2つのドーパントが結合したクラスタ (図 1(c))<sup>6)</sup> の3タイプが提案されている。さらに、シリコン6員環のお互いに向かい合った2つサイトにドーパントが入った構造 (FDP)<sup>7)</sup> や隣り合うサイトにドーパントが入った構造 (ダイマー)<sup>6)</sup> なども提案されている。しかしながら、どのようなクラスタが生成するのかは明らかにされていない。

### 2. 高角環状暗視野法によるドーパント可視化

ドーパントを可視化する手法として、走査型透過電子顕微鏡による高角環状暗視野 (HAADF) 法がある。走査型透過電子顕微鏡とは、円錐状に収束した電子線プローブを薄膜化した試料上で走査させながら各走査点における散乱電子を検出する装置である。各走査点でカウントされた電子数に応じた強度の2次元マップを得ることができ、検出する散乱電子の角度範囲を変えることによって様々な情報が抽出できる。HAADF像は、主にフォノンを励起するような熱散漫散乱 (TDS) によって高角に散乱された電子を検出することで、原子番号  $Z$  に依存したコントラストが得られる<sup>8)</sup>。コントラストは、多くの報告で  $Z$  の2乗に比例している<sup>9~12)</sup>。

収束した電子線プローブがちょうど入射方向に沿った原子カラムを伝播すると仮定すると、HAADF像のカラム強度は、カラム内の原子数 ( $n$ )、1原子あたりの検出角方向に散乱される電子の散乱断面積 ( $\sigma_{Si}$ )、入射電子数 ( $I_0$ ) の積に比例し、

$$I_{Si} \propto n\sigma_{Si}I_0$$

となる。一方、アンチモンやヒ素などのドーパント原子が1個カラム内にある場合、そのカラム強度は、ドーパント原子1個あたりの検出角方向に散乱される電子の散乱断面積を  $\sigma_{doped}$  とすると、

$$I_{doped} \propto \{(n-1)\sigma_{Si} + \sigma_{doped}\}I_0$$

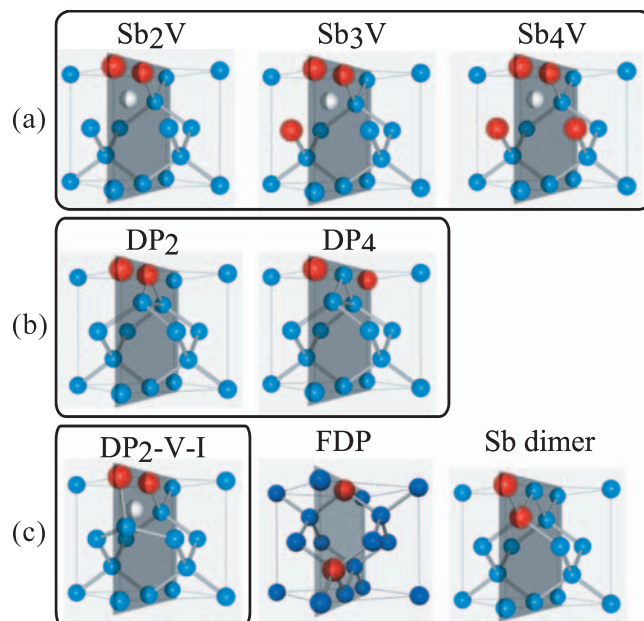


図 1 提案されているヒ素およびアンチモンクラスタの構造モデル (a) 2つ以上のドーパントが空孔と結合したクラスタ ( $Sb_2V$ ,  $Sb_3V$  and  $Sb_4V$ ) (b) 2つのドーパントが結合したクラスタ ( $DP_2$  and  $DP_4$ ) (c) 空孔と格子間原子と2つのドーパントが結合したクラスタ ( $DP_2-V-I$ )。また、右側は、シリコン6員環のお互いに向かい合った2つサイトにドーパントが入ったクラスタ (FDP) と隣り合うサイトにドーパントが入ったクラスタ (ダイマー) である。

<sup>a</sup> 〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 7-1

E-mail: oshima@uhvem.osaka-u.ac.jp

2010年8月9日受付

となる。ドーパント原子が重い場合、試料が薄くなるにつれ ( $n$  が小さくなると)、 $I_{\text{doped}}/I_{\text{Si}}$  の比率が大きくなり、ドーパントが入ったカラムをより明瞭に観察することができる。

Yamazaki らは、およそ 2% 程度のヒ素原子がドーパされたシリコン結晶を [110] 方位から観察し、ヒ素ドーパントが入ったカラムを識別した<sup>13)</sup>。また、Voyle らは、およそ 2% 程度のアンチモン原子がドーパされたシリコン結晶を [110] 方位から観察し、1.5 nm および 2.3 nm という極めて薄いサンプルからアンチモンドーパントが入ったカラムを同定した<sup>14)</sup>。しかし、ドーパント原子の 3 次元的位置を特定できないことから、クラスター構造を直接明らかにしていない。

近年、Haidar らが球面収差の補正装置を開発して以来<sup>15,16)</sup>、収差補正電子顕微鏡の開発が活発に行われている。国内では、高柳プロジェクトが非対称収差補正装置を搭載した加速電圧 300 kV の電子顕微鏡 R005 を開発し<sup>17)</sup>、ゲルマニウム (114) 観察で 47 pm 離れた 2 つの原子カラムを分離した像の撮影に成功している<sup>18)</sup>。R005 は、無収差の収束角 30 mrad の電子線を得ており、従来の収差補正装置が無い場合に得られる 10 mrad 程度に比べ大きい収束角を実現している。このような大きな収束角をもつ電子線は、空間分解能の向上のみならず、深さ分解能の向上も指摘されている<sup>19~21)</sup>。このことは、収束角が大きい場合、空間分解能が向上するとともに焦点深度が浅くなるため、焦点近傍の物体 (原子) に依存したコントラストになるという説明で理解できる。

本研究では、R005 を用いて、シリコン結晶中のドーパント原子やクラスターを可視化することを目的とした。そのため、ドーパント濃度が比較的高い試料 (ヒ素、アンチモンそれぞれドーパント濃度約  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) について、出来る限り薄い試料を作製するとともに、入射した収束電子がカラムに沿って伝播する効果 (チャンネルング効果) を抑えるため [001] 方位から観察することを試みた。シリコン結晶の場合、{111} 反射を強く励起する方位から電子線を入射した場合、透過波と {111} 反射波間の動力的回折効果によってカラムに沿った電子のチャンネルが形成される。[001] 方位を選んだ理由は、{111} 反射を励起しない低指数の方位であるからである。得られたカラム強度よりドーパント原子のカラム内における位置を確率的に求め、生成しているクラスター構造に関する知見を得た。

### 3. 実験条件

ヒ素をドーパしたシリコン (001) ウエハは、30 keV でヒ素イオンを打ち込んだ後、1300 K で約 10 秒間の急速アニールによって得た。また、アンチモンをドーパしたシリコン (001) ウエハは、30 keV でアンチモンイオンを打ち込んだ後、1000 K で約 30 秒分間アニールすることによって得た。2 次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy) により、ウエハ表面から深さ約 10–30 nm の領域において、ドーパント濃度がいずれも  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることを見積もった。いずれも観察用試料は、ウエハ裏面から機械的に研磨した後、

表面にある酸化膜を除去するため、両面からイオンミリングによって薄膜化して得た。観察では、エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy) で計測して厚さ約 10 nm 程度の領域で行った。

観察には、非対称収差補正装置を搭載した加速電圧 300 kV の電子顕微鏡 R005 を用いた。電子線プローブは、収束角を 30 mrad とし、30 pA の電流に調整した。観察は、1 ピクセル当たりの滞留時間を 38 マイクロ秒とすることで、各ピクセルに 7130 個の電子が照射している条件で行った。環状検出器について、ヒ素 (アンチモン) ドーパントの場合、60–160 mrad (39–104 mrad) に散乱する電子を検出した。ただし、検出器に入った電子は光に変換し、光電子増倍管を通して画像強度として表示・記録されるため、画像調整のコントラストとブライツネス値を一定にした。また、検出器に入る電子数と画像強度は、広い範囲で線形の関係にあることが確認できたため、画像強度から検出した散乱電子数を求めた。この散乱電子数を入射した電子数で規格化することで、シミュレーションとの定量的な比較を行った。39–104 mrad の角度は、60–160 mrad に比べ検出する電子数が増加するため、信号ノイズ比は改善されていた。

### 4. カラム強度の定量計測

シリコン結晶を [001] 方位から観察した場合、各原子カラムがお互いに離れているため、各カラムの強度は 2 次元ガウス関数とバックグラウンドの和で近似した。図 2 (a) は、ドーパントのない領域 (ドーパント濃度  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以下) から得られた HAADF 像である。カラム強度はほぼ一様である。そこで最も強度が高いところを中心とした各原子カラムの領域において (図 2 (c) 左図)、2 次元ガウス関数

$$I = I_p \exp(-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2) \exp(-(y - y_0)^2 / 2\sigma^2) + I_{bg}$$

をフィットさせ (図 2 (c) 右図)、ピーク強度  $I_p$ 、バックグラウンド強度  $I_{bg}$ 、標準偏差  $\sigma$  (等方的な分布と仮定している) を求めた。フィッティングでは、あらかじめ X, Y 方向に沿って平均的な強度プロファイルを求めることで、 $(x_0, y_0)$ 、 $I_p$ 、 $I_{bg}$ 、 $\sigma$  の暫定値を求め、これらの値を参考に、非線形フィッティングでは標準的に使われるレーベンバーグ・マルカート法<sup>22)</sup> を用いて精度の高いフィッティングを行うことから正確な値を求められるように工夫した。

図 2 (b) は、ドーパントを含んでいない領域から得られたおよそ 3000 カラムの強度ヒストグラムである。ヒストグラムは、全カラム強度の平均値を中心とした標準偏差 0.1 のガウス分布になっている。一方、カラムの中心ピクセルで検出した電子数は 80–120 であったことから、統計ノイズが 10% 程度あることになる。つまり、ガウス分布の標準偏差は、この統計ノイズによるものと理解できた。

図 2 (d) は、ヒ素ドーパント領域から得られた HAADF 像である。平均的な明るさよりも明るいカラムがランダムに分布している。このような明るいカラムは、ドーパント領域に

再現よく観察された。図 2 (e) は、ドーパント領域から得られたおよそ 3000 カラムの強度ヒストグラムである。このヒストグラムは、ドーパントのないカラムによる標準偏差 0.1 のガウス分布と、ドーパントが入ったカラムによる相対強度 1.2–1.8 に広がった分布に分けることができた。この明るいカラムの分布は、ドーパントのあるカラムに対応しており、その標準偏差が 0.1 より大きくなる。このことは、ドーパントが入ったカラムの強度が一定値ではないことを意味する。この理由として、カラム内のドーパント位置によってカラム強度が変化することを考えた。

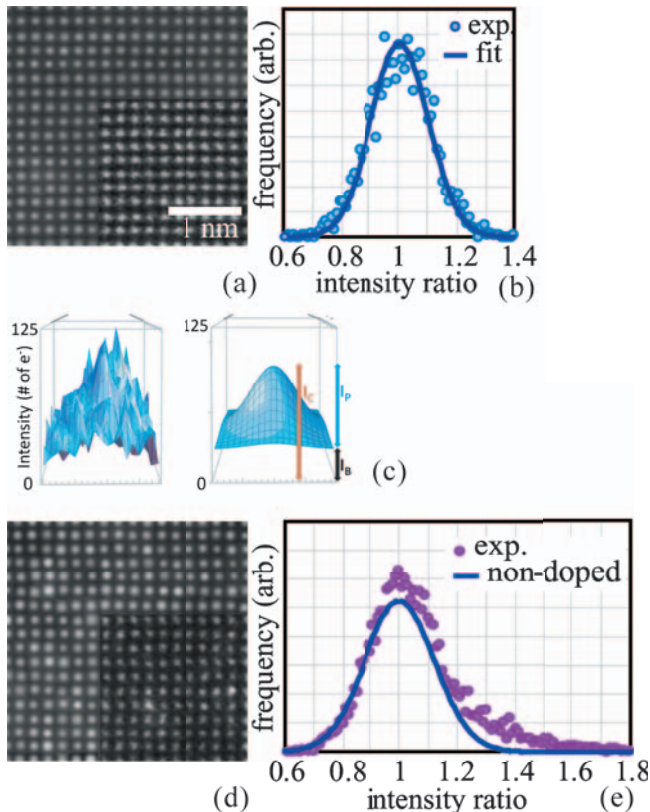


図 2 (a) ドープされていない試料を [001] 方位から観察した典型的な HAADF 像である。この像は、オリジナル像に対し 2 次元ガウス関数をフィッティングして得たプロセス像である。右下に挿入した像は、オリジナル像である（見やすくするため、オリジナル像のコントラストを強調している）。(b) ドープされていない試料から得たおよそ 3000 カラムについて、平均カラム強度に対するカラム強度比を示したヒストグラムである。横軸は、強度比を 0.01 単位で示している。ヒストグラムは、偏差 0.1 のガウス関数でフィッティングできる。(c) (左側) オリジナル像におけるカラム強度を示した鳥瞰図である。(右側) フィッティングした 2 次元ガウス関数を示した鳥瞰図である。(d) ヒ素をドーパした試料を [001] 方位から観察した HAADF 像にガウス関数をフィッティングして得たプロセス像である。右下に、オリジナル像を挿入した。(e) ヒ素をドーパした試料から得たおよそ 3000 カラムについて、平均カラム強度に対するカラム強度比を示したヒストグラムである。ヒストグラムには、ドーパされていないカラムから得られるガウス分布に加え、ドーパされたカラムから得られる帯状の分布が強度比 1.2 以上に見られる。

## 5. ヒ素ドーパント・クラスター

図 3 (a) は、ヒ素ドーパント領域から得られた HAADF 像である<sup>7)</sup>。図 3 (b) は、電子線プローブの焦点を変えた時のヒ素原子が入ったカラムの強度変化をマルチスライス法による計算シミュレーションから求めたものである<sup>23)</sup>。試料厚さは、10.3 nm (カラムに 19 個のシリコン原子) とした。ヒ素原子は、このカラムの中央 (表面から 10 原子目) にあるシリコン原子と置換している。図 3 (b) にあるように、カラム強度比 ( $=I_{\text{doped}}/I_{\text{Si}}$ ) は、焦点がヒ素原子にある時に最大値 1.4 となり、焦点がヒ素原子より 2 原子上から 3 原子下の範囲にある時 (図 3 (b) において 2 から -3 の範囲) に 1.3–1.4 になる。つまり、焦点位置がヒ素ドーパント原子位置に対し 3 原子と下 2 原子の範囲内にあれば (2.7 nm 範囲) ヒ素原子を識別できる。この範囲以外では、カラム強度比は、急激に下がり 1 近くになる。このような焦点の変化に依存したカラム強度比の変化は、ヒ素原子が表面 (入射面) 近傍にある場合も出射面近傍にある場合もほぼ同じような結果になった。

図 3 (c) は、図 3 (a) の HAADF 像において強度 1.3 以上のカラム (25 個) を赤色で示している。統計ノイズを考慮すると、プローブ焦点を中心とした 5 層内 (幅 2.7 nm) にヒ

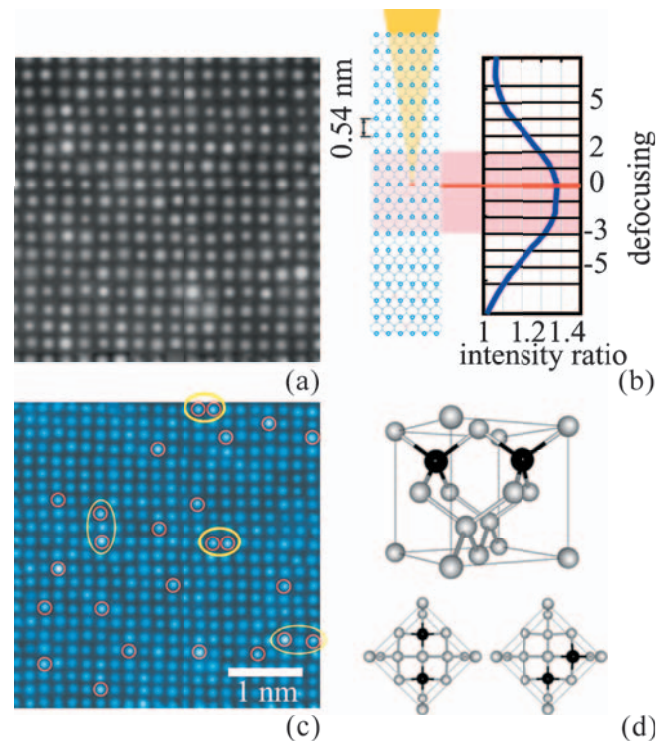


図 3 (a) ヒ素をドーパした試料を [001] 方位から観察した HAADF 像である。(b) カラムの中央にヒ素原子を置いた場合のプローブ焦点ずれ量 (デフォーカス量) に対するカラム強度比 ( $=I_{\text{doped}}/I_{\text{Si}}$ ) 変化を示す。(c) HAADF 像 (a) と同一視野において、強度比 1.3 以上のカラム (25 個) を赤い円で示す。黄色い楕円は、ドーパント・クラスターに対応するパターンを示す。(d)  $DP_2$  クラスターの構造モデルとこのクラスターを [001] 方位から観察した場合に得られる 2 つのパターンを模式的に示す。

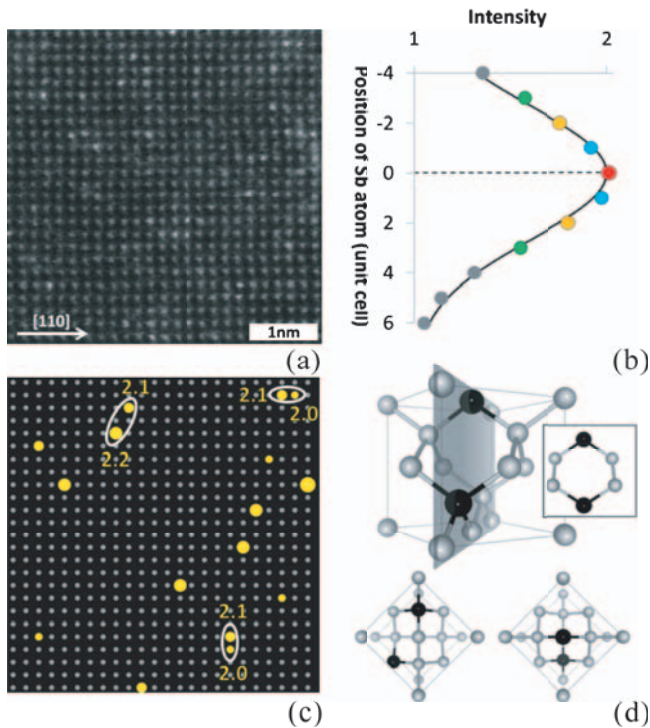


図4 (a) アンチモンをドーピングした試料を [001] 方位から観察した HAADF 像である。(b) プローブ焦点位置を固定した場合のカラム内のヒ素原子位置に対するカラム強度比 ( $= I_{\text{doped}} / I_{\text{Si}}$ ) 変化を示す。(c) HAADF 像 (a) と同一視野において、強度比 2.0 以上のカラム (16 個) を大きい丸で示す。白い楕円は、ドーパント・クラスターに対応するパターンを示す。(d) FDP クラスターの構造モデルとこのクラスターを [001] 方位から観察した場合に得られる 2 つのパターンを模式的に示す。

素原子がある確率は 70% 程度である。つまり、これらのカラムには、同じ深さ位置にヒ素原子が存在する確率が高い。図 3 (c) において、黄色い楕円で示したような特徴的なパターンがあることがわかる。これらのパターンは、図 3 (d) や図 4 (d) に示すように  $DP_2$  と FDP クラスターを  $\langle 001 \rangle$  方向から観察したパターンに対応している。したがって、黄色い楕円で示したパターンは、もし 2 つのカラム内でヒ素原子が同じ高さであれば、図 3 (d) や図 4 (d) に示したクラスター構造が生成していることを意味する。このようなパターンを多く確認できたことから、 $DP_2$  と FDP クラスターが生成している可能性が高いことがわかった。

## 6. アンチモンドーパント・クラスター

ヒ素同様、アンチモンがドーピングされたシリコン結晶も観察した<sup>24)</sup>。ヒ素とアンチモンでは原子半径が異なることから、同じクラスターが形成しない可能性がある。図 4 (a) は、アンチモンドーパント領域から得られた HAADF 像である。図 4 (b) は、電子線プローブの焦点を固定し、アンチモン原子が入ったカラム位置を変えていった時のカラム強度変化を表している。カラム強度比 ( $= I_{\text{doped}} / I_{\text{Si}}$ ) は、プローブ焦点と同じ深さにアンチモン原子があると最大値 2.0 となり、アンチ

チモン原子が焦点位置より 1 層ずつずれるとともに 1.9, 1.8, 1.5 と減少した。統計ノイズを考慮すると、アンチモン原子がプローブ焦点を中心とした 3 層内にある確率は 84% であり、プローブ焦点にあった層にある確率は 30% であった。図 4 (c) は、図 4 (a) の HAADF 像において強度 2.0 以上のカラム (16 個) を黄色で示している。この図には、白い楕円で示したような特徴的なパターンを見出せる。図 4 (d) に FDP クラスターのモデルと 2 つの異なる  $\langle 001 \rangle$  方位から見たときのアンチモン原子が入ったカラムのパターンを模式的に示す。白い楕円で示したパターンは、カラム強度より約 30% の確率で FDP クラスターであることがわかった。FDP クラスターの存在は、理論計算では指摘されていないため、この結果は、シリコン結晶内のドーパントクラスターを理解する上で重要な知見であったと言える。

## 7. 結 言

非対称収差補正装置を搭載した加速電圧 300 kV の電子顕微鏡 R005 を用いてヒ素やアンチモン原子がドーピングされたシリコン結晶を [001] 方位から高角環状暗視野 (HAADF) 観察した。ドーパントが入ったカラムの強度は、カラム内のドーパント位置によっても変化することがわかった。ただし、観察したカラム強度は統計ノイズによる強度揺らぎがあるため、カラム内のドーパント位置を確率的にしかわからない。ヒ素の場合、プローブ焦点を中心とした 5 層以内にヒ素原子があることを同定した。また、アンチモンの場合、アンチモン原子がプローブ焦点を中心とした 3 層以内にある確率は 84% になった。いずれのドーパントでも、これまでに報告されていない FDP クラスターが生成している可能性を得た。

本研究は、橋本豊氏、高柳邦夫教授、谷城康眞博士 (以上、東京工業大学大学院理工学研究科)、朝山匡一郎博士、橋川直人博士 (以上、ルネサス (株))、近藤行人博士、金山俊克博士、澤田英敬博士 (以上、日本電子 (株)) との共同研究によって行われた。また、本研究は、科学技術振興機構 CREST プロジェクトの助成を受けて実施された。

## 文 献

- 1) Gossmann, H.-J., Rafferty, C.S. and Keys, P.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **610**, B1.2.1 (2000)
- 2) Chadi, D.J., Citrin, P.H., Adler, D.L., Marcus, M.A. and Gossmann, H.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4834 (1997)
- 3) Larsen, A.N., Pedersen, F.T. and Weyer, G.: *J. Appl. Phys.*, **59**, 1908 (1986)
- 4) Radamson, H.H., Sardela, M.R., Hultman, L. and Hansson, G.V.: *J. Appl. Phys.*, **76**, 763 (1994)
- 5) Pandey, K.C., Erbil, A., Cargill, G.S. and Boehme, R.F.: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1282 (1988)
- 6) Voyles, P.M., Chadi, D.J., Citrin, P.H., Muller, D.A., Grazul, J.L., Northrup, P.A. and Gossmann, H.-J.L.: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 125505 (2003)
- 7) Oshima, Y., Hashimoto, Y., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *Phys. Rev.*, **B81**, 035317 (2010)

- 8) Browning, N.D., Chisholm, M.F. and Pennycook, S.J.: *Nature*, **366**, 143 (1993)
- 9) Pennycook, S.J.: *Nature*, **335**, 565 (1988)
- 10) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Ultramicroscopy*, **37**, 14 (1991)
- 11) Nellist, P.D. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **78**, 111 (1999)
- 12) Rafferty, B., Nellist, P.D. and Pennycook, S.J.: *J. Electron Micro.*, **50**, 227 (2001)
- 13) Yamazaki, T., Watanabe, K., Kikuchi, Y., Kawasaki, M., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Phys. Rev.*, **B61**, 13833 (2000)
- 14) Voyles, P.M., Muller, D.A., Grazul, J.L., Citrin, P.H. and Gossman, H.-J.L.: *Nature (London)*, **416**, 826 (2002)
- 15) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 768 (1998)
- 16) Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicroscopy*, **78**, 1–11 (1999)
- 17) Sawada, H., et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L568 (2007)
- 18) Sawada, H.: *J. Electron Micro.*, **58**, 357 (2009)
- 19) Cosgriff, E.C. and Nellist, P.D.: *Ultramicroscopy*, **107**, 626 (2006)
- 20) Borisevich, A.Y., Lupini, A.R., Travaglini, S. and Pennycook, S.J.: *J. Electron Microscopy*, **55**, 7 (2006)
- 21) Borisevich, A.Y., Lupini, A.R. and Pennycook, S.J.: *Proc. Natl. Acada. Sci. USA*, **103**, 3044 (2006)
- 22) Marquardt, D.W.: *SIAM J. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963)
- 23) Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, **90**, 71 (2002)
- 24) Kim, S., et al.: *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 081301 (2010)