慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	フッ素共注入によるシリコン中の過渡的増速拡散抑制
Sub Title	Reduction of transient enhanced diffusion in Si by F co-implantation
Author	植松, 真司(Uematsu, Masashi)
Publisher	
Publication year	2020
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2019.)
JaLC DOI	
Abstract	プリアモルファス化を行ったシリコン同位体試料に対して、フッ素とホウ素をイオン共注入し、拡散実験を行った。その結果、従来独立して考えられてきたフッ素・空孔クラスターからの空孔放出とフッ素・ホウ素間の直接的相互作用の両方がホウ素拡散抑制に寄与していることを明らかにした。また、アニール時間依存性の実験から、フッ素・空孔クラスターが、オストワルト成により時間とともに解離速度が遅くなっていることが分かった。さらに、独自に確立した拡散シミュレーションを用いて、フッ素・空孔クラスターについて2種類のクラスターを考慮するモデルを構築し、フッ素の存在によるホウ素拡散抑制を統一的に予測できるようになった。 Silicon (Si) self-diffusion and co-implanted boron (B) and fluorine (F) diffusion were simultaneously observed in pre-amorphized Si. Si self-diffusion was enhanced by F implantation, while B diffusion was reduced. This result suggests that the reduction of B diffusion by the presence of F is attributed to the I undersaturation induced by F-vacancy (V) clusters. In addition, a presence of direct interaction between F and B was also suggested. Moreover, the time dependence of F profiles indicates Ostwald ripening of FV clusters. We develop a diffusion model that takes into account FV clusters to emit V, B-F direct interaction, and two types of FV clusters for Ostwald ripening. The diffusion simulation based on this model can predict the reduced B diffusion by F in a wide range of experimental conditions.
Notes	研究種目：基盤研究 (C) (一般) 研究期間：2017 ~ 2019 課題番号：17K06397 研究分野：電子材料物性
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_17K06397seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ５ 月　 ４ 日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ０６３９７

研究課題名（和文）フッ素共注入によるシリコン中の過渡的増速拡散抑制

研究課題名（英文）Reduction of transient enhanced diffusion in Si by F co-implantation

研究代表者
植松　真司（Uematsu, Masashi）

慶應義塾大学・理工学研究科（矢上）・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）　　3,700,000円

研究成果の概要（和文）：プリアモルファス化を行ったシリコン同位体試料に対して、フッ素とホウ素をイオン共注入し、拡散実験を行った。その結果、従来独立して考えられてきたフッ素・空孔クラスターからの空孔放出とフッ素・ホウ素間の直接的相互作用の両方がホウ素拡散抑制に寄与していることを明らかにした。また、アニール時間依存性の実験から、フッ素・空孔クラスターが、オストワルト成により時間とともに解離速度が遅くなっていることが分かった。さらに、独自に確立した拡散シミュレーションを用いて、フッ素・空孔クラスターについて2種類のクラスターを考慮するモデルを構築し、フッ素の存在によるホウ素拡散抑制を統一的に予測できるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
微細化が進むシリコン半導体プロセスで、極浅接合形成における拡散制御は極めて重要な課題である。ホウ素ドーピングに広く用いられるイオン注入では、フッ素の存在がイオン注入誘起損傷によって生じるホウ素の過渡的増速拡散を抑制することが知られている。しかし、その抑制機構の詳細は明らかではなかった。本研究成果により、フッ素によるホウ素抑制機構が明らかとなり、拡散を統一的に予測するシミュレーションが可能となった。

研究成果の概要（英文）：Silicon (Si) self-diffusion and co-implanted boron (B) and fluorine (F) diffusion were simultaneously observed in pre-amorphized Si. Si self-diffusion was enhanced by F implantation, while B diffusion was reduced. This result suggests that the reduction of B diffusion by the presence of F is attributed to the I undersaturation induced by F-vacancy (V) clusters. In addition, a presence of direct interaction between F and B was also suggested. Moreover, the time dependence of F profiles indicates Ostwald ripening of FV clusters. We develop a diffusion model that takes into account FV clusters to emit V, B-F direct interaction, and two types of FV clusters for Ostwald ripening. The diffusion simulation based on this model can predict the reduced B diffusion by F in a wide range of experimental conditions.

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　フッ素　イオン注入　同位体　シミュレーション

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

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が、シリコンプロセス上の大きな問題となってきた。

その中で、p 型不純物として重要なホウ素（B）過渡的増速拡散を抑制する方法として、シリコン（Si）へのフッ素（F）原子の添加が最近注目されている。イオン注入で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。B ドーピングに広く用いられる BF_2 イオン注入では、ドーパントもイオン注入によって Si に導入されるので、「F 共注入」と呼ばれている。

この F 原子による拡散抑制については、F が Si 結晶中の空孔欠陥（V）とクラスターを形成することで V の放出を引き起こし、B の Si 格子間原子（I）を介したキックアウト拡散が抑制される[1]、及び、F と B の直接相互作用による B の不動態化[2]の２つの説が唱えられてきた。しかし、どちらの機構が支配的か、および、各々の機構の詳細は不明で、F による B 拡散抑制を予測するシミュレーションは未だ構築されていなかった。

２．研究の目的

Si 安定同位体を用いて、直接 Si 格子間原子と空孔の挙動を観測することにより、共注入した F が B 拡散を抑制する機構を調べることを目的とする。これまでの研究では、B 拡散を Si 格子間原子のモニターとして用いるに留まり、空孔も含めた点欠陥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、Si 中の Si 原子の動きを直接観測し、Si 格子間原子と空孔の挙動を詳細に調べることができる Si 安定同位体の利用が極めて有力な方法である。直接 Si 格子間原子、および、空孔の拡散を観測し、共注入した F の挙動との相関から、F が Si 点欠陥に及ぼす影響を定量的に明らかにする。また、F 拡散プロファイルの時間変化から F の挙動を明らかにし、共注入した B と F の挙動の同時観測から B と F の相互作用に関する知見を得る。さらに、これらの結果から、F による B 拡散抑制のモデルを確立し、F 共注入における B 拡散の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 Si（^{28}Si）と天然 Si（^{nat}Si）による ^{28}Si(28nm)/^{nat}Si(17nm)周期構造（Si 同位体超格子）を固体 MBE を用いて結晶成長した[3]。天然 Si 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 Si 中の点欠陥の動きを調べることができる。

まず、Si 超格子試料に対してゲルマニウム（Ge）を 150 keV, 2×10^{15} 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した。その後、F と B のイオン注入を F はエネルギー25 keV, ドーズ量 1×10^{15} cm^{-2}、B は 15 keV, 1×10^{14} cm^{-2} の条件で行った（F+B 試料）。これらの注入エネルギーは、F と B がプリアモルファス化領域にあり、かつ、両者のピークがほぼ同じになるよう設定した。この試料を 800℃～950℃でアニールし、^{30}Si、F、B の拡散プロファイルを SIMS（二次イオン質量分析法）を用いて評価した。Si 超格子に F のみイオン注入した試料（F only）も同時にアニールし、B の影響を受けずに F の影響のみを純粋に取りだした結果も調べた。また、参照用として、Si 超格子試料に B のみイオン注入した試料（B only）、何も注入しない試料（control）も用意した。

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した。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）を解いた。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した。これまで我々が行ってきた Si 格子間原子と B 拡散シミュレーションに新たに F についてのモデルを組み込み、^{30}Si、F、B の実験プロファイルのフィッティングを行った。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）F の Si 自己拡散と B 拡散に及ぼす影響

図 1 に F+B 試料におけるアニール前の ^{30}Si, Ge, F, B の SIMS 濃度プロファイルを示す。図には Ge イオン注入前の ^{30}Si プロファイルも示した。Ge イオン注入による結晶格子乱れのため、表面近くの ^{30}Si プロファイルが変調している。

図 2(a)に 950℃で 30 分のアニールを行った F+B, F only, B only 試料の F と B の SIMS 濃度プロファイルを示す。F+B と B only 試料における B プロファイルの比較から、F の存在による B 拡散抑制が明確に見て取れる。図 2(b)には、同じ条件で同時にアニールを行った F only 試料での ^{30}Si プロファイルを示した。F 注入を行っていない control 試料での ^{30}Si プロファイル（図には非表示）との比較から、F が高濃度で存在する表面近くの領域において、Si 自己拡散が促進

されていることが分かった。一方、表面から 175～225 nm に生成している End of Range（EOR）欠陥よりも深い領域では、Si 自己拡散の促進は観測されなかった。Si 原子は Si 格子間原子（I）と空孔（V）を介し、B 原子は I を介して拡散することから、上述した Si 自己拡散の促進と B 拡散抑制は、F の存在による V 濃度上昇を示している。また、図 2(a)において、F プロファイルが示す特異的な形状と時間変化は、F 関連クラスターの生成を示唆している。F による V 濃度上昇と F 関連クラスター生成から、イオン注入 F はアニール後に F_3V といった FV クラスターになっていると考えられる。したがって、生成した FV クラスターがアニール時に解離する際に V を放出することで Si 自己拡散が促進され、一方その V が I 濃度を減少させることで B 拡散が抑制されると予測することができる。

図 2(a)においてもう一つの特徴的なことは、F+B 試料での F ピーク濃度が F only 試料よりも約 3 倍高いことである。このことは、900℃で 30 分のアニールを行った結果を示した図 3 においても観測される。すなわち、B の存在によって FV クラスターの解離は遅くなっている。さらに、図 3 において F+B 試料での B ピーク付近がほぼ不働態化している。この B が不働態化した領域では F 濃度が高い。これらの実験事実は、B と F の直接的な相互作用があることを示している。したがって、B 拡散プロファイルにおいて、B ピーク付近では BF 相互作用が、B テール領域では FV クラスター解離による I 濃度減少が、B 拡散を抑制していると考えられる。すなわち、これまで唱えられてきた FV クラスターからの V 放出と BF 相互作用の両方が、F の存在による B 拡散抑制に寄与していることが明らかとなった。

（２）FV クラスターのモデリング

図 4 に 800℃で 30 分と 2 時間のアニールを行った F only 試料における F 濃度プロファイルを示す。F プロファイルの特徴として、F のドーズロスと特異的な形状・時間変化が挙げられる。F のドーズロスは、F の速い拡散と表面からの蒸発によるものである。一方、Si 内部に残った F のプロファイルは、通常の濃度勾配による拡がりとは全く異なり、あたかも浸食されたように尖った形をほぼ保ったまま濃度が減少している。このことは前述した FV クラスターの挙動によって説明することができる。

さらに図 4 の F プロファイルでは、最初の 30 分間では F 濃度の減少が著しいが、次の 2 時間までの 1 時間半での減少は小さく、明らかにアニール時間依存性があることが分かる。その他のアニール温度においても同様の挙動が観測された。したがって、FV クラスターは時間とともに安定になる、すなわち、解離速度定数が小さくなっていると推測される。第一原理計算では、FV クラスターの主な安定構造は F_3V と F_6V_2 で、後者の方がより安定であるという結果が得られている[4]。このことから、本実験で観測された FV クラスターが時間とともに安定になることは、アニール初期に生成した F_3V が時間とともに F_6V_2 へと変化していくことで説明できる。

これらの結果から、イオン注入 F の挙動として以下のモデルを考えた。(i) アニール初期のアモルファス化層の再結晶化において、F 格子間原子（F_i）から F_3V が生成する。(ii) その F_3V が解離して、その際に F_i と V が放出される（脱離する）。(iii) もしくは、2 つの F_3V から F_6V_2 が生成する。(iv) F_6V_2 が解離して F_i と V が

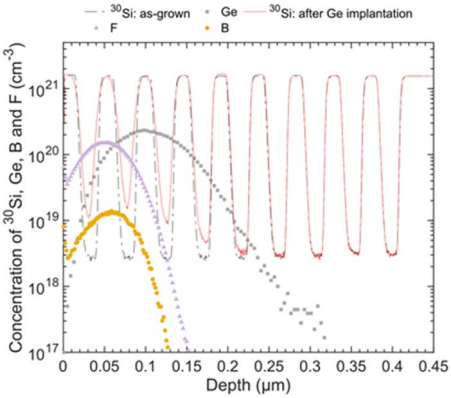

図 1　F+B 試料におけるアニール前の ^{30}Si, Ge, F, B の SIMS 濃度プロファイル。図には Ge イオン注入前の ^{30}Si プロファイルも示した。

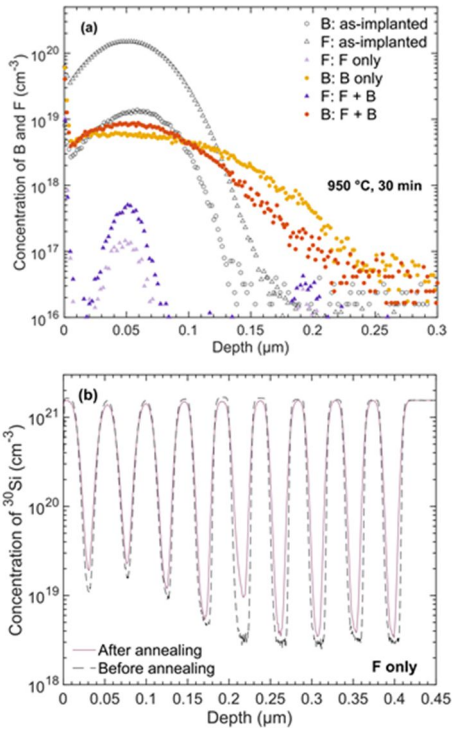

図 2　950℃で 30 分のアニールを行った(a) F+B, F only, B only 試料の F と B の濃度プロファイル、(b) F only 試料の ^{30}Si の濃度プロファイル。

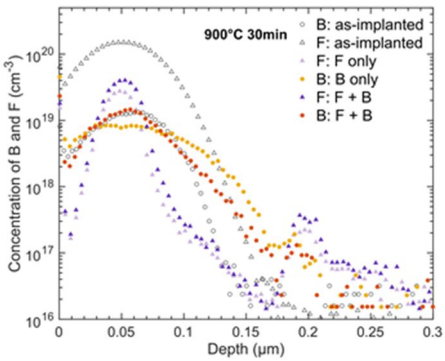

図 3　900℃で 30 分のアニールを行った F+B, F only, B only 試料の F と B の濃度プロファイル。

放出される。これらのプロセスを反応項として取り入れた F_i, I, V, F_3V, F_6V_2 の拡散反応方程式を解くことにより、実験で得られた F プロファイルのフィッティングを行った。F プロファイルがあたかも浸食されたように尖った形をほぼ保ったまま減少していくことを再現するために、FV クラスターの解離速度定数にファクター $C_X^{FF}/(C_X + C_X^{FF})$ を掛けた。ここで、X は F_3V と F_6V_2、C_X はその濃度、C_X^{FF} はそれ以上の濃度で解離速度定数が濃度に比例して減少する臨界濃度である。図 4 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、提案したモデルが正しいことを実証した。また、図 4 にはシミュレーションから得られた V の濃度プロファイルも示した。F プロファイルのピーク付近で V 濃度が増えており、そのために I 濃度が減少し、B 拡散が抑制されることになる。さらに、この F の影響による V 濃度増加を考慮した Si 自己拡散のシミュレーションも行い、図 2(b)の ^{30}Si プロファイルについても良好なフィッティングを得ることができ、本研究の FV クラスターモデルの正しさをさらに確認した。

（３）F による B 拡散抑制シミュレーション

前節で述べたシミュレーションに B 拡散を入れ、プロファイルの予測を行った。B 拡散抑制機構として、前々節で述べた FV クラスターからの V 放出（FVcl）と BF 相互作用（B-F）の両方を考慮した。FV クラスターからの V 放出は前節のシミュレーションに既に入っており、BF 相互作用を新たにモデル化した。BF 相互作用には、高濃度 F 領域での B の不働態化と B の存在による FV クラスターの解離の遅延化の 2 つがある。前者は B 拡散係数にファクター $C_X^{FB}/(C_X + C_X^{FB})$ を掛けることで、後者は FV クラスターの解離速度定数に $C_B^{BF}/(C_B + C_B^{BF})$ を掛けることでモデルを導入した。ここで、C_B は B 濃度、C_X^{FB} は B 拡散係数が X 濃度に比例して減少する際の臨界濃度、C_B^{BF} は FV クラスターの解離速度定数が B 濃度に比例して減少する際の臨界濃度である。図 5 に示したように、様々なアニール条件における B と F のプロファイルのフィッティングを統一的に行うことができた。図には、F-B を考慮しない場合に F 濃度を過小評価してしまうこと、F-B を考慮しない、F-B も FVcl も考慮しない場合に B 拡散を過大評価してしまうことも示した。

（４）まとめ

Si 安定同位体を用いて、Si 原子の動きを直接観測することで、共注入 F による B 拡散抑制機構を調べた。FV クラスターからの V 放出と BF 相互作用の両方が、B 拡散抑制に寄与していることを明らかにした。このモデルを導入したシミュレーションを行い、F の存在による B 拡散抑制が統一的に予測可能となった。

＜引用文献＞

[1] G. Impellizzeri, J. H. R. dos Santos, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, and A. Carnera, Appl. Phys. Lett. **84**, 1862 (2004).
[2] A. Mokhberi, R. Kasnavi, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, Appl. Phys. Lett. **80**, 3530 (2002).
[3] T. Isoda, M. Uematsu, and K. M. Itoh, J. Appl. Phys. **118**, 115706 (2015).
[4] M. Diebel and S. T. Dunham, Phys. Rev. Lett. **93**, 245901 (2004).

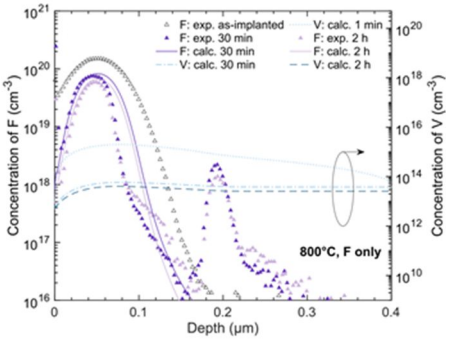

図 4　800℃で 30 分と 2 時間のアニールを行った F only 試料の F の SIMS 濃度プロファイル（シンボル）。実線は F 濃度、破線は V 濃度のシミュレーション結果である。

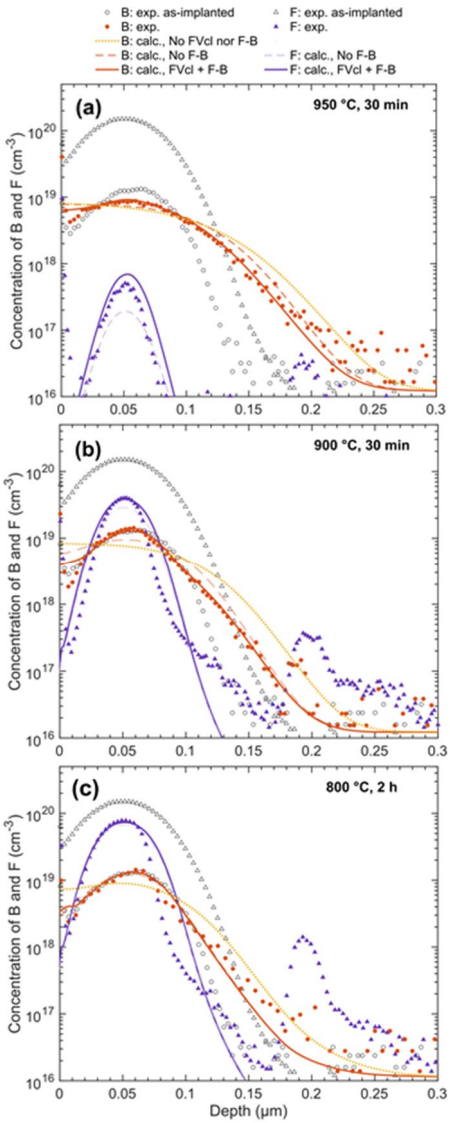

図 5　(a) 950℃, 30 分、(b) 900℃, 30 分、(c) 800℃, 2 時間のアニールを行った B+F 試料の B と F の SIMS 濃度プロファイル（シンボル）。実線は B と F 濃度のシミュレーション結果。FVcl や B-F を考慮しない場合の計算結果も示した。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計3件（うち招待講演　0件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 Ryotaro Kiga, Masashi Uematsu, Kohei M. Itoh
２．発表標題 Simultaneous observation of the diffusion of self-atoms and co-implanted boron and fluorine in pre-amorphized silicon investigated by isotope heterostructures
３．学会等名 29th International Conference on Defects in Semiconductors（国際学会）
４．発表年 2017年

１．発表者名 木我 亮太郎, 植松 真司, 伊藤 公平
２．発表標題 シリコン同位体周期構造を用いた共注入フッ素・ホウ素と自己拡散の同時観測
３．学会等名 2017年秋応用物理学会
４．発表年 2017年

１．発表者名 木我 亮太郎, 植松 真司, 伊藤 公平
２．発表標題 プリアモルファス化Si中のフッ素のホウ素拡散抑制
３．学会等名 2019年秋応用物理学会
４．発表年 2019年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考