



Tokyo Tech



JASRI



OSAKA UNIVERSITY



平成29年12月21日

報道機関各位

東京工業大学
(公財)高輝度光科学研究センター
大阪大学
名古屋工業大学
奈良先端科学技術大学院大学

半導体中の添加原子と周辺の3次元配列を観察

— 光電子ホログラフィーを用いた半導体素子評価技術を開発 —

【要点】

- これまでにない高倍率、高分解能を実現する光電子ホログラフィー法を開発
- シリコン中に添加したヒ素原子が3種類の原子配列構造を取ることを確認
- 添加原子の配列構造と電気的狀態の關係性を明確化できることから半導体プロセス開発等に貢献

【概要】

東京工業大学の筒井一生教授ら、および公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の松下智裕主席研究員、木下豊彦主席研究員、室隆桂之主幹研究員、大阪大学の森川良忠教授、名古屋工業大学の林好一教授、奈良先端科学技術大学院大学の松井文彦准教授の研究グループは、シリコン (Si) 結晶に添加した、ヒ素 (As) 原子周辺の3次元原子配列構造の観察に成功した。これは、結晶中の添加元素を選択的に10億倍まで拡大・観察できる、光電子ホログラフィー法および解析理論の開発による世界初の成果である。

Si中のAsは、単独で結晶格子位置を置換し電気的に活性な構造、Si空孔周りにAs原子が複数集まり電気的に不活性な構造、As周りのSiがランダムに配置する電気的に不活性な構造の3種類の構造を持つ。今回、これらの濃度比も明らかにした。この観察手法は、多くの半導体製造技術で課題となる添加元素の活性化率を高めるプロセスの技術開発などに役立つと考えられる。

なお、この光電子ホログラフィー実験は、大型放射光施設 **SPRING-8**^(注1) の軟X線固体分光ビームライン (BL25SU) で実施された。

本研究成果は、2017年11月17日付けの米国の科学誌「Nano Letters」に掲載された。

●研究成果

近年大きく進展してきた光電子ホログラフィー技術（図1 およびその説明キャプション参照）を用いて、これまで直接観察が困難だった半導体結晶中に添加した元素の3次元的な原子配列構造を明らかにした（図2）。実験は、半導体シリコン（Si）中のヒ素（As）を対象とし、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン（BL25SU）で行った。試料は、Si 集積回路チップ用の Si ウエハ表面にイオン注入法で As を打ち込み、熱処理によって電氣的に**活性化**^(注2)させて作製した。

試料の Si 結晶中に、As が異なる3種類の化学結合状態で混在することは、既に放射光を用いた光電子分光法で定量的に見出されていた。今回、これら3種類の異なる状態の原子配列構造を光電子ホログラフィー法で初めて明らかにした。解析から得られた構造は、(1) As 原子が単独で Si 結晶の格子位置を占める格子置換構造、(2) Si の空孔の周りに格子置換 As 原子が2~4個一定距離で配列したクラスター構造、(3) As 原子周りの Si の結晶格子がランダム化する混合体の構造があることがわかった。

また、電氣的特性について(1)では As が半導体中に電子を放出する電氣的に活性な状態、(2)と(3)では As は電氣的に不活性な状態になっていることを確認した。

この構造解析の成功には、SPring-8 のビームライン（BL25SU）を用いた高感度かつ高エネルギー分解能の角度分解光電子分光システムと、より高度なデータ解析法の開発が重要な役割を果たした。半導体に添加された元素は、濃度が高くとも数パーセント（%）オーダーであり、原子配列構造に依存する化学結合エネルギーの差（化学シフト）が0.1エレクトロンボルト（eV）オーダーと微小なためである。3種類の原子配列構造は、光電子ホログラフィーの構造解析に第一原理計算によるシミュレーションを組合せて決定した。この過程で、As 原子を取り囲む Si 原子との結合方向の歪みや、As 原子周辺の局所的に大きな格子振動の存在も明らかになり、他の評価計測法では検出困難な新しい情報も得られた。

●背景

半導体は様々な元素を添加することで、p型 n型という電氣的に異なる性質が生じ、その抵抗率を大幅に変えることができる。添加した元素は、半導体中の電氣伝導を担う電子（n型）や正孔（p型）を作り出すのに必要である。半導体デバイスの高性能化のためには、電子や正孔の濃度をできるだけ高めることが求められている。しかし、全ての添加元素が活性化して電子や正孔を作ることはなく、半導体に添加する元素の濃度を高くしても限界がある。この限界を引き上げるのが多くの半導体にとって重要なプロセス技術の開発だ。これまで添加元素の構造を原子レベルで精密に捉える評価手法が無かったことから、半導体に添加された原子の配列構造や挙動を直接把握しながら制御する技術の開発が求められていた。

過剰な高濃度の添加元素が半導体の結晶内でどのように存在しているかについては、これまで理論計算で様々なクラスター構造を形成して不活性化していることがわかっている。また、イオン散乱法や電子顕微鏡法でこれらの存在を部分的に、あるいは間接的に検出した報告はあるが、まだ直接的な観測手法はなかった。

●研究の経緯

研究グループが用いた光電子ホログラフィーは、2005年にJASRIの松下主席研究員によってその解析理論が考案され、3次元的な原子配列を観察できる10億倍の倍率を持った顕微鏡を実現したものである。さらに今回はSPring-8のビームライン(BL25SU)に導入された高感度かつ高エネルギー分解能の角度分解光電子分光システムによって、添加元素の化学結合状態の違いを微小なエネルギーの差で識別できるようになった。この基礎的な技術を背景に、東工大の筒井教授らのグループがAsを添加したSi結晶の試料を作製、阪大の森川教授による第一原理計算も組み合わせて系統的な解析を行った結果、今回の成果が得られた。

●今後の展開

Si中のAsの原子配列構造と電気的活性化状態が“見える”ようになったことから、様々なプロセス条件で、この構造がどのように変化するかその挙動を観察しながら、不活性構造を抑制して活性な構造の濃度を上げるプロセスの研究が可能になる。この手法は、他の添加元素、さらには最近非常に重要度が高くなっている炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、ダイヤモンドなどの広バンドギャップ半導体にも拡張でき、新材料のデバイス化技術の開発にも貢献できると考えられる。また、Si技術の周辺でもデバイスの極微細化にともなってその構造の一部にシリコンゲルマニウム(SiGe)が導入されているが、SiGe中では添加元素の活性化率が低減する等の新たな課題が出て来ており、これらの分野でも今回の技術が用いられることが期待される。

今回の研究は、進化した光電子ホログラフィー法が、半導体のプロセス技術開発の新たな手法になる可能性を示している。

本研究は、平成26年度に採択された、科学研究費補助金新学術領域研究(研究領域提案型)「3D活性サイト科学」(領域代表:奈良先端科学技術大学院大学 大門寛教授)での分野融合的な連携研究の成果である。

● 参考図

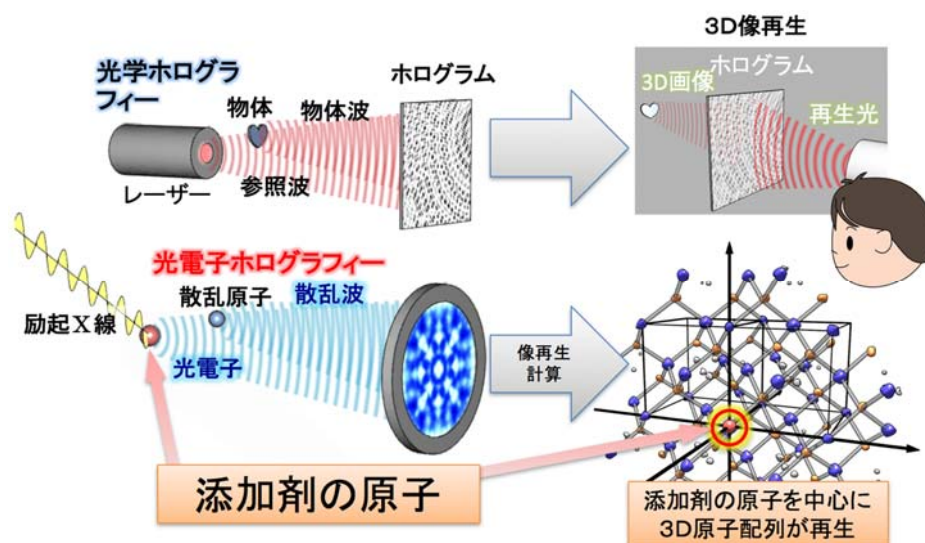


図 1) 光電子ホログラフィー

光のホログラフィーの場合、レーザーを物体に当てて物体波を作り出し、物体に当たっていない光と干渉させることで、ホログラムを作り出す。ホログラムに再生光をあてると、物体を3次元的に見ることができる。光電子ホログラフィーの場合も同様で、X線を試料に当てると、添加した原子から光電子が飛び出してくる。これは周囲の原子によって散乱されて散乱波を形成し、散乱されていない波と干渉してホログラムになる。このホログラムから計算によって添加剤の原子周囲の構造が3次元的に得られる。

As ドープ シリコン

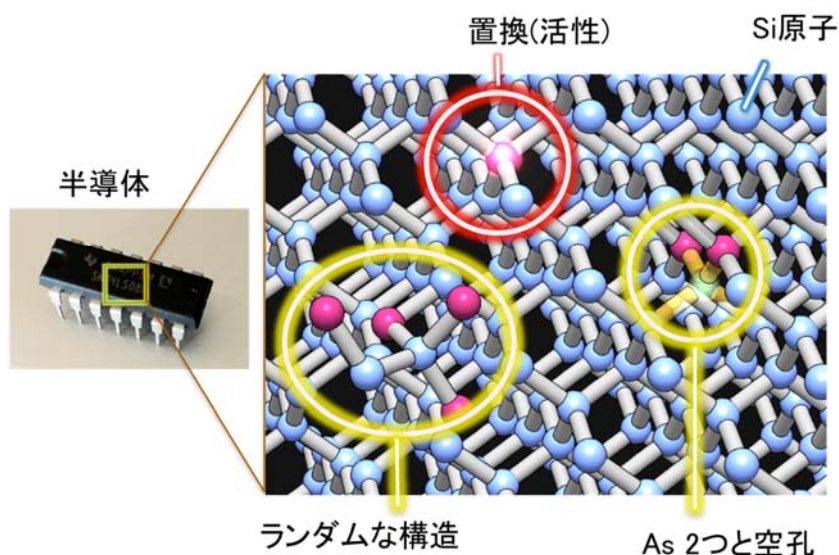


図 2) 再生されたシリコン(Si)の3次元的な原子像の模式図

Siの位置に置換した構造(置換)、As原子2つと空孔、ランダムな構造の3種類が観測された。Asが置換構造をとった場合は伝導電子を放出する電氣的に活性な状態となる。

●本研究は、以下の助成、支援を受けて実施された。

- ・科学研究費補助金新学術領域研究（研究領域提案型）「3D 活性サイト科学」（領域代表：奈良先端科学技術大学院大学 大門寛教授）の計画研究課題として、
「半導体中不純物の 3D 構造制御と低損失・高効率デバイスの開発」（研究代表 筒井一生）
「データ取得と 3D 原子イメージ再生アルゴリズムの研究」（研究代表 松下智裕）
「顕微光電子ホログラフィーによる活性サイトの時間分解 3D 原子イメージング」（研究代表 木下豊彦）
「第一原理シミュレーションによる活性サイト構造・機能の解明とデザイン」（研究代表 森川良忠）
「蛍光 X 線・中性子線ホログラフィーによるドーパ原子 3D イメージング」（研究代表 林好一）
- ・文部科学省、光・量子融合連携研究開発プログラム「光・量子科学研究拠点形成に向けた基盤技術開発」（研究代表者：東京大学物性研究所 辛埴教授）の再委託業務課題として、
「時間分解・マイクロビームラインの建設」（業務主任者：高輝度光科学研究センター 木下豊彦）

【用語説明】

（注 1） 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転と利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

（注 2） 活性化

半導体中に特定の元素を添加することで、その原子から電子あるいは正孔（電子が抜けた後の孔のこと）が放出されて、半導体中の電気伝導を担うようになる。添加した元素が電子や正孔を放出できる状態にあるものを電氣的に活性化した状態という。一方、電子や正孔を放出できない状態は電氣的に不活性な状態になる。デバイスへの応用という面では、活性化元素の濃度を上げ、不活性化元素の濃度は下げるのが基本となる。

【論文情報】

題名 : Individual Atomic Imaging of Multiple Dopant Sites in As-doped Si Using Spectro-photoelectron Holography

著者 : Kazuo Tsutsui, Tomohiro Matsushita, Kotaro Natori, Takayuki Muro, Yoshitada Morikawa, Takuya Hoshii, Kuniyuki Kakushima, Hitoshi Wakabayashi, Kouichi Hayashi, Fumihiko Matsui, and Toyohiko Kinoshita

掲載誌 : Nano Letters, vol.17, pp.7533-7538, (2017).

DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03467