

As⁺イオン注入したゲルマニウム層の化学分析

小野 貴寛[†]、大田 晃生[†]、村上 秀樹[†]、東 清一郎[†]、宮崎 誠一[‡]

[†] 広島大学 大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

[‡] 名古屋大学 大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

あらまし 高濃度 As⁺イオン注入した Ge(100)での As の活性化に対する知見を得るために、加速電圧 10keV、ドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ でイオン注入後、熱処理に伴う化学構造変化や As 活性化状況を系統的に調べた。イオン注入により、p 型 Ge(100)基板の表層深さ約 19nm が非晶質化すると共に、アクセプター型欠陥準位が生成されることが明らかになった。熱処理による基板側から再結晶化と伴って、As の活性化が進行し、一部の As は非晶質/結晶回復層の界面近傍に偏析することが分かった。硬 X 線光電子分光により、Ge 中の As の化学結合状態を評価した結果、500°C の熱処理後では、活性化した成分に相当する As¹⁺と不活性化成分に相当する As⁰⁺の結合状態が存在し、As¹⁺の成分比から算出した活性化率は~4%で、ホール効果測定結果とほぼ一致することが分かった。この結果は、Si の場合と同様に、クラスター形成による活性化率の低下を示している。

キーワード Ge、イオン注入、不純物活性化、化学結合状態、硬 X 線光電子分光法

Chemical Analysis of As⁺-implanted Ge(100)

Takahiro Ono[†], Akio Ohta[†], Hideki Murakami[†], Seiichiro Higashi[†], and Seiichi Miyazaki[‡]

[†] Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University,
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8530, Japan

[‡] Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

Abstract As⁺ ions were implanted into p-type Ge(100) at a dose of $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ and acceleration voltage of 10 keV, and an impact of activation annealing temperature on the chemical structure has been investigated systematically. After ion implantation, a formation of 19 nm-thick amorphous Ge including acceptor-like defects was observed. During activation annealing in N₂ ambience, re-crystallization of amorphous Ge layer and activation of implanted As⁺ ions were promoted from the substrate side. Hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) analyses of 500 °C annealed sample show the presence of two chemical states of As ions originating from activated As (As¹⁺) and inactivated As (As⁰⁺). From the spectral deconvolution, activation ratio of implanted As ions was crudely estimated to be ~4%, which was almost consistent with the electrical properties.

Keywords Ge, Ion Implantation, Dopant Activation, Chemical Bonding Features, Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)

1. はじめに

Geチャネルn-MISFETの実用化のためには、低抵抗ソースドレインの形成技術の確立が必要不可欠である。PやAsなどのn型不純物では、Bなどのp型不純物に比べて、活性化に高温が必要であり、低抵抗極浅接合の形成が困難となっている。

特に、Geへ高濃度のAsイオンを注入した場合において、500°Cの熱処理を行っても、キャリア濃度は $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で飽和することが報告されている[1,2]。また、Siへの高濃度Asイオン注入に関する研究において、Asクラスターの形成が活性化率低下の主要因であると考えられている[3,4]。不純物の高効率活性化には、このような高濃度不純物導

入領域における化学結合状態に関する理解とその知見に基づいた活性化手法を開発する必要がある。

これまでに、光電子分光法を用いることで、内殻光電子信号の結合エネルギー位置から半導体の表面近傍のフェルミ準位が決定できることが分かっている [5,6]。さらに、高濃度不純物注入層では、表面ポテンシャルの変化と同時に不純物の化学結合状態の評価が可能である。高濃度Asイオン注入されたSiのAs3dスペクトル分析により、活性化したAs¹⁺成分と不活性化状態のAs⁰⁺信号を明確に識別でき、Si中でのAsの不活性化の起源を議論した[3,7]。

本研究では、Ge中でのAsの化学結合・活性化状態に関する知見を得るために、光電子分光法を活用して、p型Ge(100)に高濃度As⁺イオン注入し、活性化熱処理に伴う化学構造や化学結合状態、表面ポテンシャル変化を系統的に評価した。

2. 実験方法

p-Ge(100)基板(比抵抗:18-35Ω·cm, E_F=4.39eV)を化学溶液洗浄により表面酸化膜除去後、加速電圧10keV、ドーズ量1x10¹⁵cm⁻²でAs⁺イオンを注入した。この条件でのAsの不純物プロファイルをシミュレーション[8]により計算した結果、プロジェクションレンジは~8nmであった。イオン注入後、一部の試料は、窒素雰囲気中で400および500°Cの活性化熱処理を4分間行った。

作成した試料は、硬X線光電子分光分析(Hard X-ray Photo-Emission Spectroscopy : HAXPES, hv=7939eV)を用いてAs⁺イオン注入したGe層の化学結合状態およびポテンシャルを非破壊・高感度に評価した。ラマン散乱分光法と分光エリプソメトリ(SE)を用いて、結晶性回復および非晶質化層の厚さを定量評価した。また、二次イオン質量分析法(SIMS)によりAsの深さ方向プロファイルを測定した。

3. 結果および考察

As⁺イオン注入したp型Ge(100)表面の活性化熱処理に伴う結晶性の変化をラマン散乱分光法により評価した。図1には、Ar雰囲気中で波長441.6nmのHe-Cdレーザ光で励起し、直角散乱配置において測定した活性化熱処理前後の試料のラマン散乱スペクトルを示す。図中には、イオン注入前の単結晶Ge(100)のラマン散乱スペクトル

も比較として示す。イオン注入直後は非晶質Ge(a-Ge)特有のブロードなTOフォノン信号(~275cm⁻¹)が観測され、イオン注入によりGe表層が非晶質化していることが分かる。活性化熱処理温度の上昇に伴い、非晶質(a-Ge)成分は減少し、結晶(c-Ge)成分に相当するTOフォノン信号(~300cm⁻¹)が増大する。500°Cの熱処理では、単結晶Ge(100)と同等の半値幅(7.4cm⁻¹)を示すことから、ほぼ完全に再結晶化していることが分かる。

次に、As⁺イオン注入前後および活性化熱処理前後におけるp型Ge(100)表面の化学結合状態および表面ポテンシャル変化をHAXPESにより評価した。図2および図3には、それぞれ光電子脱出角度30°で測定したGe2p_{3/2}スペクトルとAs⁺イオン注入層に相当するGe2p_{3/2}信号の結合エネルギー位置を活性化熱処理温度に対してまとめた結果を示す。As⁺イオン注入することで、Ge基板成分の低結合エネルギー側へのピークシフト(0.39eV)が観測される(図2(a))。光電子分光分析では、フェルミ準位を基準として結合エネルギーを測定していることを考慮すると、観測されたエネルギーシフトは、実効的なフェルミ準位の価電子帯側へのシフトに相当する。図3に示すように、n型ドーパントであるAsを注入したにも関わらずフェルミ準位が価電子帯側へ移動したのは、イオン注入によりアクセプター型欠陥が生成されたと考えられる。また、単結晶Geの価電子帯上端位置を越えて大きくエネルギーがシフトしているのは、フェルミ準位の変化だけでなく非晶質化によるバンドギャップの増大に起因すると考えられる。同様に、図2(b)に示す活性化熱処理前

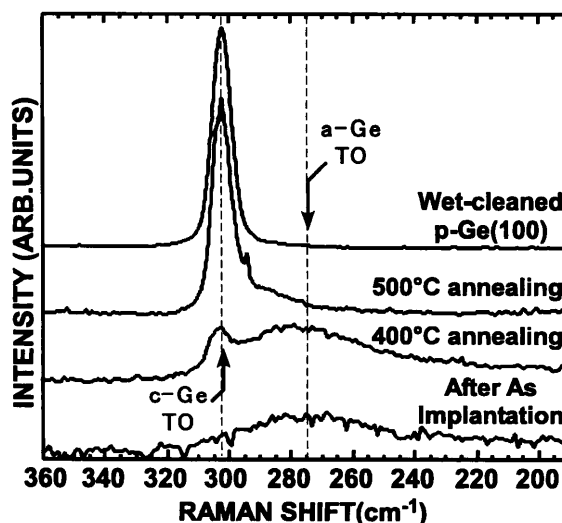


図1 As⁺イオン注入したp型Ge(100)表面の活性化熱処理前後のラマン散乱スペクトル

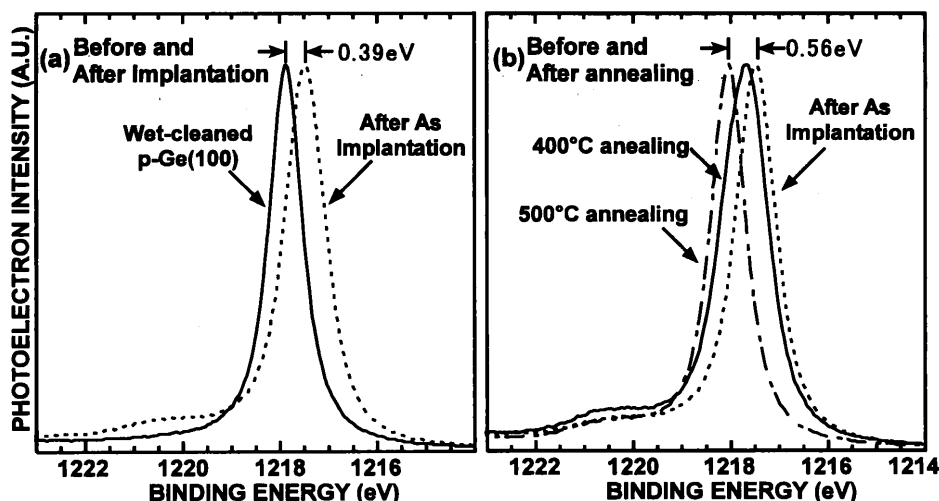


図2 p型 Ge(100)表面の(a)As⁺イオン注入前後および(b)活性化熱処理前後の Ge2p_{3/2} スペクトル 各スペクトルは光電子脱出角度 30° で測定し、光電子強度は Ge 基板および As イオン注入した Ge 層に相当する Ge-Ge 結合成分で規格化している。

後の試料の Ge2p_{3/2} スペクトルに注目すると、活性化熱処理温度の上昇に伴い、Ge 基板成分が徐々に高結合エネルギー側へシフトする。500°C の熱処理した試料のフェルミ準位は、ミッドギャップより伝導帯側に 0.10eV のエネルギー位置に相当し、イオン注入した As の活性化とアクセプター型欠陥の低減が示唆される。

また、図 2 に示す Ge2p_{3/2} 信号の半値幅に注目すると、イオン注入直後では、非晶質化に起因する半値幅の増大(~0.83eV→~1.00eV)が認められる。また、500°C の熱処理では単結晶 Ge(100)と同等の半値幅であり、ラマン散乱分析と同様に結晶性の回復が示唆される。一方、400°C 熱処理後では、一部再結晶化が進展するにも関わらず、非晶質状態の半値幅よりも増大するため(~1.15eV)、内部ポテンシャルが深さ方向に対して分布している可能性が考えられる。そこで、深さ方向のポテンシャル分布に関する知見を得るため、活性化熱処理した試料の Ge2p_{3/2} スペクトルの光電子脱出角度依存性を調べた(図 4)。500°C 熱処理後では、Ge2p_{3/2} 信号のピーク位置は一定であるのに対して、400°C 熱処理後では、光電子脱出角度 80° の測定に比べ表面敏感な 30° の測定では、低結合エネルギー側へのピーク位置の変化が観測される。この変化は、基板側からの再結晶化において、As が活性化した n⁺型 Ge 層の上層、表面近傍には十分な結晶回復に至っていないアクセプター型欠陥を含んだ p 型領域が残留している結果と解釈できる。同様に、非晶質層と単結晶の 2 層モデ

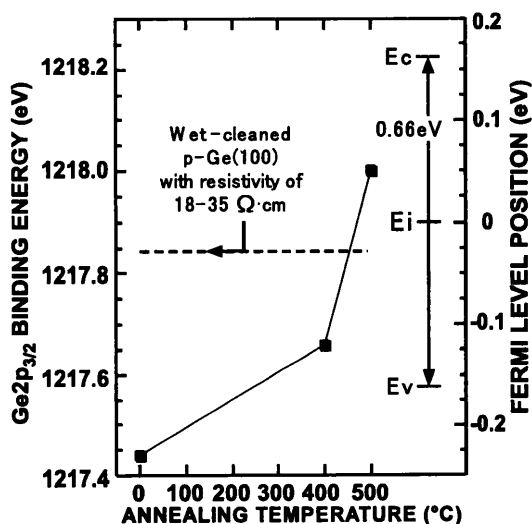


図3 Ge2p_{3/2} 信号の結合エネルギー位置の活性化熱処理温度依存性 化学溶液洗浄した p-Ge(100)基板(比抵抗:18-35Ω·cm, E_F=4.39eV)の実測した Ge2p 信号を基準にして、フェルミ準位を決定した。

ルを仮定した SE 分析においても(図 5)、イオン注入直後では~19nm の非晶質層が存在し、活性化熱処理により基板側から徐々に再結晶化が進行していることを確認した。

SIMS により測定した活性化熱処理前後の As の深さ方向プロファイルを図 6 に示す。活性化熱処理温度の上昇に伴い、表面付近での As 濃度の上昇が確認できる。これは、分光エリプソメトリの結果から得られた図 5 のモデルで示すように、Ge

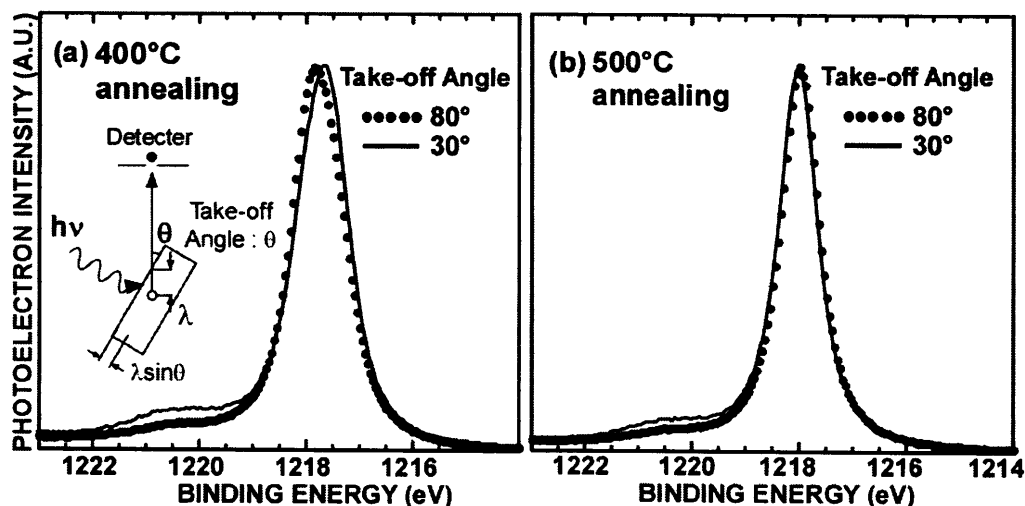


図 4 (a)400°C および(b)500°C 熱処理した試料における Ge2p_{3/2} スペクトルの光電子脱出角度依存性

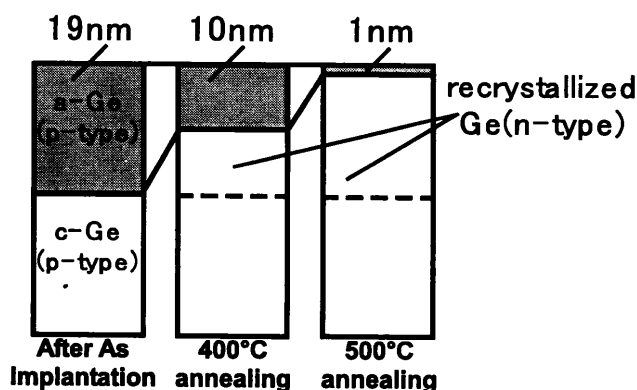


図 5 分光エリプソメトリにより定量した活性化熱処理前後の試料の非晶質層膜厚

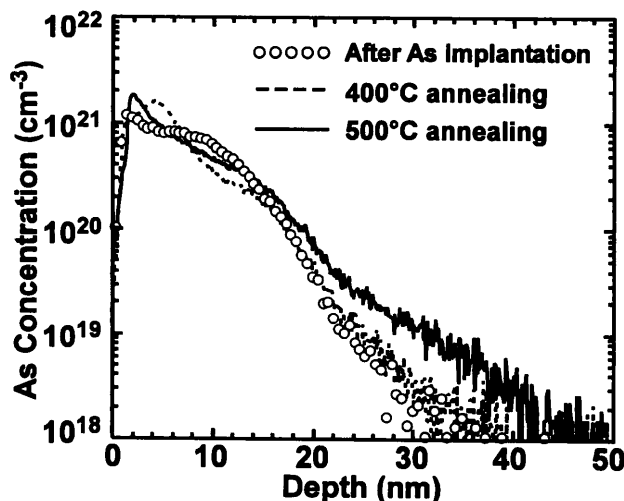


図 6 SIMS により測定した活性化熱処理前後における As の深さ方向プロファイル

の基板側からの結晶性回復の進展に伴って、As が非晶質/結晶界面で偏析したためと解釈できる。SIMS より得られた接合深さを考慮して、500°C 熱処理した試料のホール効果測定結果より、キャリア密度は $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と見積もられ、その活性化率は文献[1]に示す結果と同様に 1.4%程度と、イオン注入した大部分の As が不活性化状態にあることが分かる。

そこで、注入された As の化学結合状態を HAXPES により調べた。図 7 には、活性化熱処理前後の試料の As2p_{3/2} スペクトルを示す。活性化熱処理温度の上昇に伴い、半値幅が減少し、高結合エネルギー側の信号の増大が確認される。イオン注入直後と 400°C 熱処理後においては、残留非晶質起因の半値幅の広がり、ポテンシャル分布等

の要因が存在するため、各成分に分離することが困難である。そこで、結晶性がほぼ回復している 500°C 熱処理後に注目すると、非対称なピークが観測され、2 つのピークを用いることで誤差 8% 程度でフィッティングが可能であった(図 8)。これらのピークは、As および Ge の電気陰性度を考慮すると、高結合エネルギー側の信号は Ge と置換した活性化した As に相当する As¹⁺であり、それよりも 0.7eV 低結合エネルギー側の信号は As クラスタなどの不活性化 As に相当する As⁰⁺と考えられる。これらの積分強度比から活性化率 (As¹⁺/(As¹⁺+As⁰⁺)) を算出すると、およそ 4% であり、ホール効果より見積もった結果ともほぼ一致する。

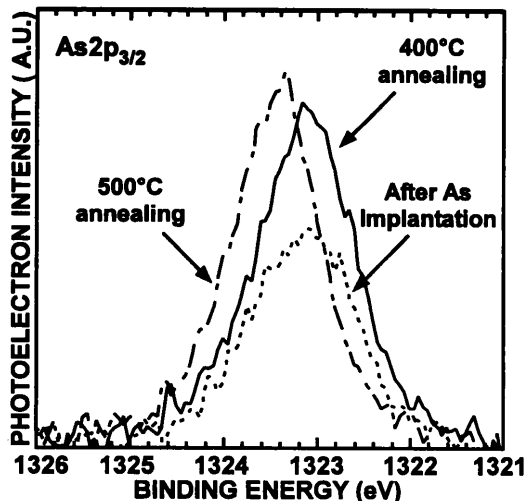


図7 As⁺イオン注入した p 型 Ge(100) の活性化熱処理前後に測定した As_{2p_{3/2}} スペクトル 各スペクトルは光電子脱出角度 30° で測定した。

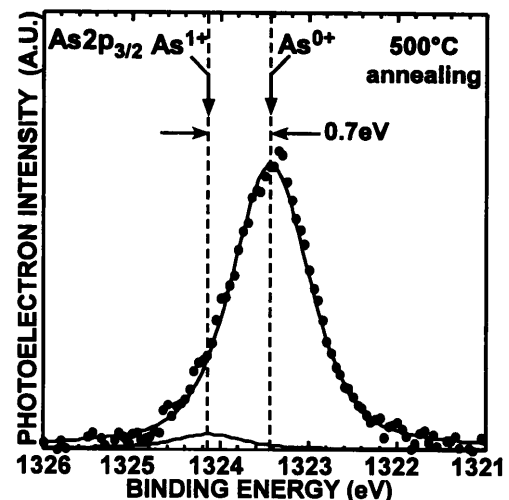


図8 500°C 熱処理後の p 型 Ge(100) 表面の As_{2p_{3/2}} スペクトルの波形分離結果

4. 結論

化学溶液洗浄した p 型 Ge(100) に高濃度 As⁺イオン注入 ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 10keV) を行い、活性化熱処理前後における化学構造・結合状態を評価した。As⁺イオン注入により表面 19nm 程度の領域が非晶質化し、それに伴いアクセプター型欠陥準位の生成が示唆された。活性化熱処理により、Ge 基板側から再結晶化が進行し、一部の固溶しきれない As は非晶質/結晶界面に偏析する。500°C の活性化熱処理後、Ge 中の As の多くは不活性化状態にあり、HAXPES の結果に基づいて算出した活性化率は、電気的な測定結果ともほぼ一致した。

5. 謝辞

本研究の一部は、広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所で行われた。また、SPring-8 での HAXPES 測定は「次世代 MIS トランジスタ実現に向けた材料プロセスインテグレーション (課題番号 2011B0026, 2012A0026)」の支援で行われ、御協力・御指導頂いた孫珍永博士、陰地宏博士、崔芸涛博士 (JASRI) に深謝致します。

6. 参考文献

- [1] C. O. Chui, L. Kulig, J. Moran, and W. Tsai, "Germanium n-type shallow junction activation dependences," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 091909-1-3, Aug. 2005.
- [2] M. Koike, Y. Kamata, T. Ino, D. Hagishima, K. Tatsumura, M. Koyama, and A. Nishiyama,

"Diffusion and activation of n-type dopants in germanium," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 023523-1-5, Jul. 2008.

[3] W. M. Lau and X. Feng, "A study of the annealing of heavily arsenic-doped silicon using x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 8, pp. 3821-3825, Apr. 1990.

[4] Y. Takamura, A. Vailionis, A. F. Marshall, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, "Dopant deactivation in heavily Sb doped Si(001): A high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy study," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5503-5507, Mar. 2002.

[5] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, "Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 12, pp. 7014-7018, Dec. 1983.

[6] S. Miyazaki, J. Schafer, J. Ristein, and L. Ley, "Surface Fermi level position of hydrogen passivated Si(111) surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 1247-1249, Feb. 1996.

[7] S. Miyazaki, M. Ichioka, M. Hirose, M. Taniguchi, H. Namatame, A. Kimura and H. Sato, "Photoemission Study of Ultra Shallow Junctions Formed on Si(100) by Arsenic Ion Implantation", *Ext. Abst. of 2001 Int. Conf. on Rapid Thermal Processing for Future Semiconductor Devices* pp. 7-8, Mie, Japan, Nov. 2001.

[8] J. P. Biersack and L. Haggmark, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets," vol. 174, pp. 257-269, Feb. 1980.