

氏 名 (本籍)	むら た こう いち 村 田 晃 一 (神奈川県)
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 6420 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	シリコン結晶への界面ナノ構造を利用した不純物ドーピング法
主 査	筑波大学教授 工学博士 三 木 一 司
副 査	筑波大学教授 工学博士 山 部 紀久夫
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 隆 史
副 査	東京大学教授 博士 (工学) 深 津 晋

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文では、次世代半導体プロセスで不可欠となる重元素不純物ドーピング技術及び二元素不純物共ドーピング技術に関する研究を行った。

重元素不純物ドーピング技術及び二元素不純物共ドーピング技術が必要とされる背景は、大規模集積回路 (LSI) を構成する MOS トランジスタの微細化が物理的限界に近く、量産されている 3 次元構造の MOS トランジスタ (Tri-gate, FinFET) のゲート長が既に 22 nm に達している事にある。この微細化の極限化は、消費電力を増大させており、エネルギー需要の観点から問題視されている。そこで、超低消費電力の次世代情報処理デバイスとして、これまでの電荷輸送ベースからスピンを利用したスピントロニクスデバイスへの移行が期待されている。又、この様な極限化の問題にも関わらず、量子情報処理技術の高速化への要求は止まる傾向が無い。この問題解決にもスピントロニクスデバイス実現の要請がある。

スピントロニクスデバイスは、大まかにスピン流を利用するデバイス (スピン FET やスピン MOSFET 等) と、局在スピンを利用する量子情報処理装置の 2 つの流れに分けられる。前者はスピン注入と検出を効率良く行うための強磁性電極の開発が要求され、後者は局在準位の形成と局在スピン間相互作用の制御が必要となる。強磁性電極、局在準位の形成と局在スピン間相互作用の制御は、シリコン結晶中への不純物ドーピング技術を拡張する事によって実現できる。強磁性電極の形成には、スピン源となる Mn、Fe、Co 等の磁性不純物と、キャリア源となる P、B 等の非磁性不純物の、両者の共ドーピングが必要である。また、局在電子スピンを用いた量子情報処理装置では、熱擾乱の観点から高温動作に向けてエネルギー的に深いドーパント準位が有利であり、Bi が最も好ましい。更に 10 nm 程度の距離でサンドイッチ状態に隣接配置した Er 等の局在電子状態を励起させてスピン間相互作用 (エンタングル状態) を介在させる提案がされている。問題はこれらの構造を実現するために必要となる重元素ドーピングと二元素不純物共ドーピング技術は未だ開発されていないことである。これは、シリコン MOS トランジスタの微細化が、スケールリング則に沿って、n 型、p 型の高濃度ドーピング層形成を要求し、高濃度化に有利な原子半径の小さな P、B 等の軽元素に特化して、Si 結晶中への不純物ドーピング技術が発展してきたためである。

本論文では、上記問題の解決手法として、Si 結晶中にドーパント源として界面ナノ構造を埋め込むプロセ

スト、高温瞬時レーザアニールプロセスの、複合プロセスからなる不純物ドーピング法を提案し実証に成功した。Si (001) 表面上に形成する Bi 原子細線をナノ構造ドーパント源として選択し、現実利用可能な元素としては最も大きな原子半径を持つ重元素 Bi をシリコン結晶中へドーピングすることに成功した。さらに、ビスマス原子細線中のビスマス原子の一部を他元素に置換するプロセスを追加する事により、Bi と他元素の共ドーピング技術へ展開できる。二元素共ドーピング技術は、Er を置換元素に選択する事で、Bi と Er の共ドーピング実証に成功した。二つのプロセスの詳細は以下の通りである。

#### (1) 分子線エピタキシー法を用いた界面ナノ構造の埋め込みプロセス

Si (001) 表面に自己組織化的に形成する Bi 原子細線は Si エピタキシャル層中に 1/400 原子層程度であるが埋め込める事が分かっている。同じ Bi は (2 × n) 超構造を低い基板温度で形成する事が知られており、この構造は表面偏析が著しく Si エピタキシャル層中には残留しない。この Bi の二つの構造に注目する事で Bi 原子細線をドーパント源としてシリコン結晶中に完全に埋め込む事や、部分的に表面偏析させてドーパント源の残留量を低くすることもできる。技術的には、シリコンエピタキシャル層の二つの成長条件、基板温度と Bi (2 × n) サーファクタント層の被覆率により制御できる。さらに、Bi の大きな原子半径に注目すると、原子半径の小さな元素を Bi 原子細線構造上に堆積させることにより、細線構造の格子エネルギー低減の為に、より原子半径の小さな他元素の置換が可能と推測し実証した。Bi 原子細線上に Er を堆積すると、Bi 原子細線構造中の Bi と Er との元素置換が起こり、この Bi と Er の混晶細線を二元素共ドーピング源として利用できる。Bi と Er の比率は、Er の堆積被覆率とシリコンエピタキシャル成長時の基板温度の二つのパラメータによって制御できる事も示した。

これらは、Bi 原子細線が Bi (2 × n) 構造に比べて壊れにくい構造であり、構造破壊に必要なエネルギー障壁が大きいことを利用している。拡散エネルギーも 4.64eV と大きいことが報告されており、構造破壊を行って、Si 結晶格子位置に置換できればドーパントを埋め込んだ位置にほぼ固定化した状態で活性化できる。この概念を不十分であるがモデル化も行った。

Bi 原子細線の Bi 周辺の局所構造は未だに分かっていない。Si 結晶中に埋め込まれた Bi 原子細線構造中の Bi 原子周辺の局所構造解明を目的に、放射光施設スプリング 8 施設 BL37XU を用いて X 線吸収微細構造解析を試みた。Bi-Si 間の結合距離の知見を得ることに成功している。

#### (2) レーザアニール法を用いた不純物活性化プロセス

特異な Bi 原子細線構造を利用して Si 結晶中に埋め込まれた Bi は、作製直後の試料中では不活性である。赤外線急速加熱炉 (RTA) を用いた活性化アニールでは、1200 °C 10 sec のアニールで活性化できたが急峻な不純物分布を維持できない事も分かった。急峻な分布を維持したまま Bi を活性化するために瞬時レーザアニール法を導入した。この手法では加熱はレーザ照射時間のマイクロ秒程度で、冷却は数十ミリ秒程度と推測され、アニール時間は冷却によって律速されている。拡散係数とアニール時間の積から判断して Bi 原子は殆ど動けない事から非熱平衡的なアニールと考えられる。利点としては、瞬時レーザアニール中は、シリサイド形成の抑制、固溶限界を超えた高濃度ドーピング、ドーピングプロファイルの急峻性の維持が挙げられる。導入したレーザアニール法を用いて Si 結晶中の Bi の活性化を試行した結果、Si バンドギャップ中に Bi ドナーバンドが形成することをフォトルミネッセンス測定により示し、固溶濃度を越える濃度で Bi を原子層ドーピングする事に成功している。

一方で非熱平衡アニールの欠点も明らかになった。フォトルミネッセンススペクトルには欠陥由来のブロードバンドが検出されている。顕著なピークとして捉えられたのは、基板表面の炭素汚染に由来すると考えられる G-center で、この構造が見つかった事で瞬時レーザアニールの冷却が 200°C 以下に (速度は未だに不明であるが) 高速で達している事も明らかになった。欠陥バンド及び G-center は熱平衡と考えられる炉アニール手法により 400°C 程度の低温アニールで除去可能であることが分かった。つまり、Si 結晶中に導入し

たナノ構造ドーパント源を活性化するためには、非熱平衡的な瞬時レーザアニールと熱平衡的な低温炉アニールを組み合わせたハイブリッドアニール法が有効であり、この手法を編み出した事になる。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、Si 結晶中にドーパント源として界面ナノ構造を埋め込むプロセスと、高温瞬時レーザアニールプロセスの、複合プロセスからなる不純物ドーピング法を提案し実証している。これまで、STM や AFM 等のプローブ技術を用いた実空間観察により、Si 結晶を含む多くの半導体表面上への不純物元素の吸着に伴う表面ナノ構造が示されてきた。しかし、主な研究対象はドーピング法に利用されている不純物元素の吸着の初期過程の解明であり、または表面に形成するナノ構造特有の電子状態を利用した物理現象の理解が目的である。これに対して、プローブ技術を用いた実空間観察により見出された表面ナノ構造を Si 結晶に埋め込むことでドーパント源として応用した点が特筆される。

本論文では、ナノ構造ドーパント源の特徴を良く理解し、その特性を良く利用している。一つは、同じ Bi の表面構造との組み合わせにより Bi 原子細線をドーパント源としてシリコン結晶中に完全に埋め込む事に成功している点、もう一点は Bi の大きな原子半径に注目して、元素置換技術へと発展させて二元素共ドーピング技術に発展させた事である。更に非熱平衡的なレーザアニールと熱平衡的な低温炉アニールを概念的に上手く組み合わせてハイブリッドアニール法を編み出した点も素晴らしい。

以上の点で本論文は高い価値を持つと評価する。

平成 25 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。