

電子線照射した Si_{0.75}Ge_{0.25}/Si ダイオードのラマン分光法によるひずみ解析

中島 敏之^{1,2)}・米岡 将士³⁾・角田 功⁴⁾・高倉 健一郎⁴⁾・大山 英典⁵⁾
中庸行⁶⁾・Eddy. Simoen⁷⁾・Cor. Claeys^{8,9)}・吉野 賢二¹⁰⁾

Stress Analysis of the Electron Irradiated Si_{0.75}Ge_{0.25}/Si Diode by Raman Spectroscopy

Toshiyuki NAKASHIMA, Masashi YONEOKA, Isao TSUNODA, Kenichiro TAKAKURA,
Hidenori OHYAMA, Nobuyuki NAKA, Eddy SIMOEN, Cor CLAEYS and Kenji YOSHINO

Abstract

We have investigated the stress behavior in electron irradiated B-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} / Si-substrate hetero-junctions by using Raman spectroscopy. For a high fluence ($\sim 1 \times 10^{18}$ e/cm²), the Raman peak of the Si-Si bond at the boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} layer have a tendency to move toward the high wave number side. The tendency increases with increasing electron fluence. This could be explained by the local compressive stress variations in the Si_{0.75}Ge_{0.25} layer during irradiation with varying fluence, due to the difference in the generation probability of the knock-on atoms for Si, Ge and B.

Keywords: Raman spectroscopy, Electron, Radiation damage, Strained Si, Hetero structures

1. はじめに

微細化に伴う高集積化、新構造や新材料の開発によるデバイス性能の向上に向けた取り組みは世界各地でなされており、高性能化、多機能化された半導体デバイスは多分野へ利用されている。近年では高エネルギー加速器や原子炉内部、人工衛星などの過酷な放射線環境下での利用も半導体デバイスにおける重要な用途のひとつである。常に放射線に曝されるような環境下においては放射線の影響による電気的特性劣化やデバイスの破壊が起こることが知られており、材料や構造に応じて劣化する¹⁾。そのため、過酷な放射線環境下

向けのデバイス開発では放射線による劣化も評価対象として重要である¹⁾。

一方で、集積回路構成の中心となっている Si を材料とした CMOS デバイスにおいては、スケールリング則に沿った微細化による性能向上に物理的な限界が近づいている。そこで、新しい構造や材料を利用したデバイスの開発が進んでおり²⁾、その中で注目されている手法の一つにひずみ Si をチャネルに用いたデバイスがある。これは、SiGe や SiN をストレッサーとして外部から Si チャネル部にひずみによる応力を印加したデバイスであり、印加された応力により移動度が向上することが知られている³⁻⁶⁾。ゲートサイズの微細化を行わずとも性能向上が図れると共に、従来の Si MOSFET の拡散工程を応用して実用化できる事から、今後の主要技術の一つとして研究、実用化が進められている。

半導体材料への放射線照射による欠陥導入については、Si や Ge、SiGe 基板を用いたデバイスによる研究報告が多数なされている^{7, 8)}。一方、Si pMOSFET チャネル部へひずみを導入する目的でソース、ドレイン部にストレッサーとして用いられる SiGe/Si ヘテロ接合ダイオードや、そのストレッサーにより導入されたチャネル内部の圧縮ひずみが放射線照射により受ける影響の報告はほとんどない。そこで、本報告ではラマン分光法を用いて加速エネルギー 2 MeV の電子線が照

- 1) 農学工学総合研究科大学院生
- 2) 中央電子工業株式会社 製品技術 Gr
- 3) 熊本高等専門学校 技術センター職員
- 4) 熊本高等専門学校 情報通信エレクトロニクス工学科准教授
- 5) 元熊本高等専門学校 情報通信エレクトロニクス工学科教授
- 6) 株式会社堀場製作所 科学 半導体開発部
- 7) imec senior researcher
- 8) imec Director advanced semiconductor technologies
- 9) KULeuven Professor
- 10) 電子物理工学科准教授

射された $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ / Si ヘテロ接合ダイオードのひずみの振舞いについて評価を行った結果を報告する。

2. 実験

2.1 対象サンプル

実験には imec にて 300 mm の n 型 CZ Si ウェハ上に作製されたダイオードを用いた。まず、n-well を形成し、デバイス領域を Shallow Trench Isolation (STI) で分離する。HF-dip により自然酸化膜を除去した後、減圧した H_2 雰囲気中で $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、2 分間の熱処理を行った。その後、ASM Epsilon 3200 reactor を用いた 選択エピタキシャル成長法 (SEG) にて $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度のホウ素を添加した $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ エピタキシャル層を形成した。エピタキシャル層形成後には不純物の添加及びアニールは実施していない。図 1(a)、(b) はそれぞれ対象サンプルの断面図および俯瞰画像である。本評価においては、 3×3 から $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ までのサイズのダイオードを用いて実験を行った。

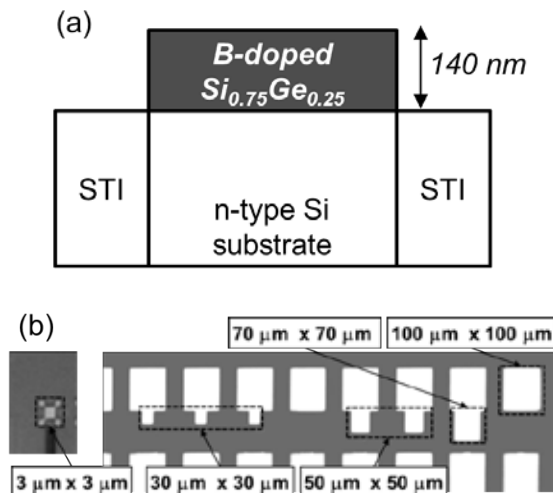


図 1. Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ /Si ヘテロ接合ダイオードの(a)断面図及び(b)俯瞰画像。



図 2. 電子線 2 号加速器の照射台外観。

2.2 放射線照射条件

照射する放射線種は電子線を使用した。電子線は日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所の電子線 2 号加速器を用い、照射用の台(図 2)の上に置いたサンプルにゲート直上から垂直に照射した。電子線の照射条件は表 1 のとおりである。

表 1. 電子線照射条件

照射装置	高崎量子応用研究所 電子線 2 号加速器
加速エネルギー	2 MeV
照射温度	室温
照射時バイアス	無バイアス
照射線束量	$4.68 \times 10^9 \text{ e/cm}^2\text{s}$
照射量	$1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$

2.3 ラマン分光測定

電子線照射前後での Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ / Si ヘテロ接合ダイオード内部のひずみの振舞いを調査する為に、HORIBA ジョバンイボン社製の顕微レーザーラマン分光装置 LabRAM HR-800 を用いてラマン分光測定を行った。励起源には波長 488 nm の Ar イオンレーザーを 0.5 mW で用いており、Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層内への侵入深さは 150~200 nm 程度である。よって、厚さ 140 nm の boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層内全域及び基板の Si の解析が可能である。

3. 実験結果及び考察

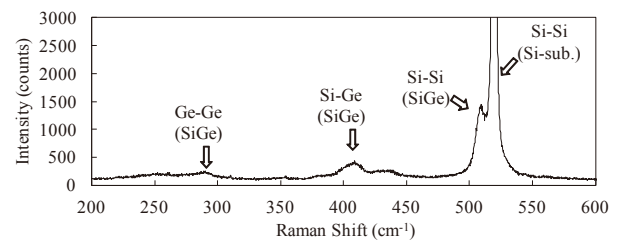


図 3. 電子線照射前の Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ /Si ヘテロ接合ダイオードのラマンスペクトル

図 3 に電子線照射前における boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ / Si ヘテロ接合ダイオードのラマンスペクトルを示す。スペクトルより Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層内の Si-Si 結合 (510 cm^{-1})、Si-Ge 結合 (409 cm^{-1})、Ge-Ge 結合 (290 cm^{-1}) および Si 基板内の Si-Si 結合 (520 cm^{-1}) のそれぞれの TO フォノン由来のピークが明瞭に観察された。それらのピークの内、 510 cm^{-1} 付近の Si-Si 結合のピーク位置 (ω_{Si}) と 409 cm^{-1} 付近の Si-Ge 結合のピーク位置 (ω_{SG}) および Ge の添加量 (x) を用いることで、式(1)、(2)より

Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} 層の結晶格子のひずみ率(Σ)を算出することが出来る^{7,9,10}。

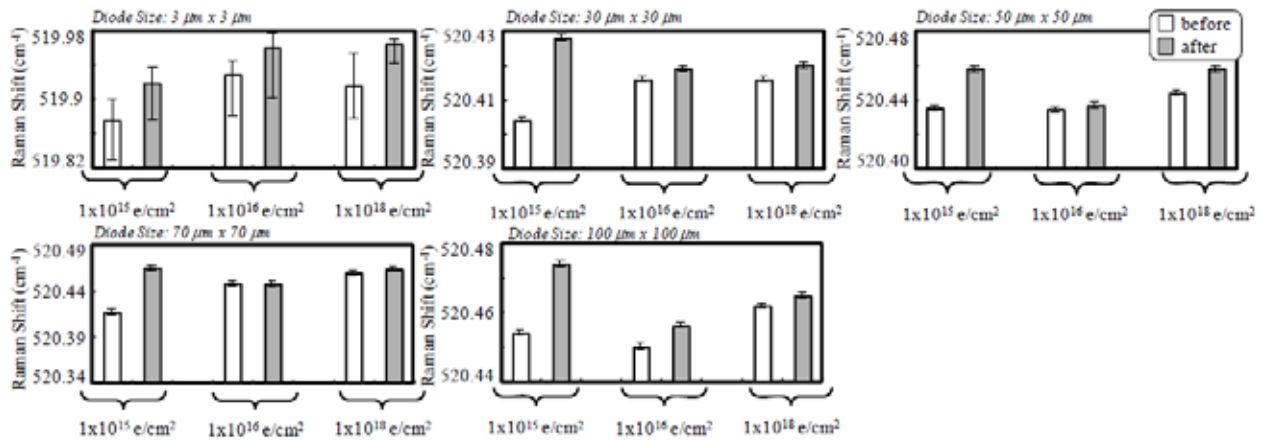
$$\omega_{Si} = 520.2 - 62x + 34\Sigma \quad (1)$$

$$\omega_{SG} = 400.5 + 14.2x + 24\Sigma \quad (2)$$

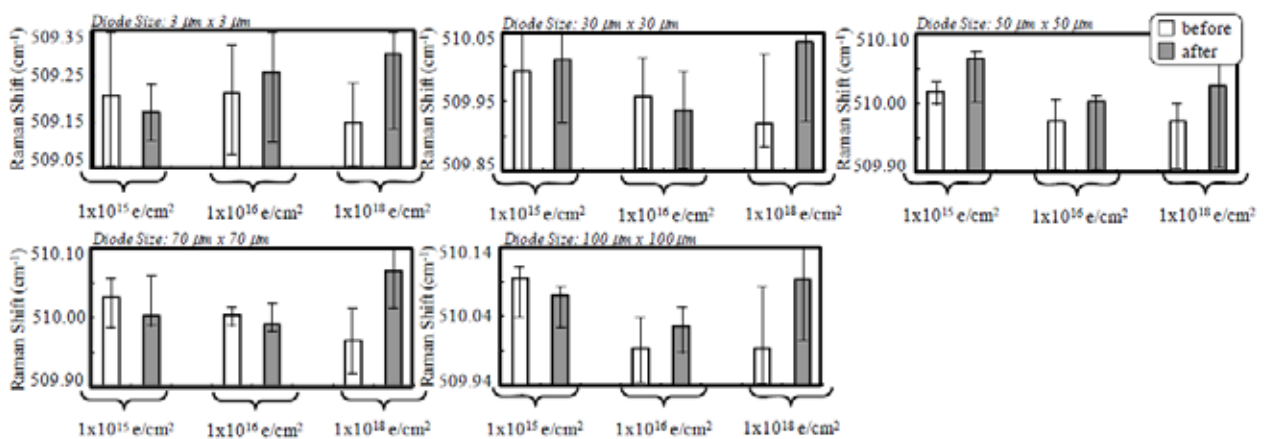
ひずみ率(Σ)は 100%で完全なひずみ状態、0%で完全なひずみ緩和状態を示す。本評価に用いたサンプルのラマン分光測定結果より算出した電子線照射前のひずみ率は 60%であり、Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} 層に Si 基板をストレッサーとした完全なひずみ状態ではない圧縮ひずみが導入されていることが確認できた。

次に電子線照射によるラマンスペクトルのピーク位置のシフトについて述べる。図 4(a), (b)に各ダイオードサイズでの、電子線照射前後における 520 cm⁻¹ 付

近の Si-Si 結合ピーク位置 (Si 基板内) および 510 cm⁻¹ 付近の Si-Si 結合ピーク位置 (Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} 層内) を照射量毎に示す。図 4(a)において、Si 基板内の Si-Si 結合ピーク位置のシフト量は全ての照射量、ダイオードサイズにおいて 0.04 cm⁻¹ 程度と小さい。この測定結果からは電子線照射量及びダイオードサイズと電子線照射による Si 基板内の Si-Si 結合ピークシフトとの明瞭な関係性は見られない。一方、図 4(b)で示す Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25} 層内の Si-Si 結合ピーク位置のシフトに着目すると、1e10¹⁵ e/cm² および 1e10¹⁶ e/cm² の照射量の結果においては、全てのダイオードサイズにおいて共通するようなシフトは観察されない。しかし、1 x 10¹⁸ e/cm² の照射後の結果においては、全てのダイオードサイズのサンプルにおいてピークが高波数側にシフトする傾向が観察された。



(a) Si Substrate



(b) Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25}

図 4. 電子線照射前後における Si 基板(a)および Boron-doped Si_{0.75}Ge_{0.25}/Si 層(b)での Si-Si 結合ピークの変化

電子線照射によるピークシフトの振舞いを定量的に評価する為に Stress Factor を以下の様に定義する。

$$\text{Stress Factor} = \frac{(\Sigma_{\text{after}} - \Sigma_{\text{before}})}{\Sigma_{\text{before}}} \quad (3)$$

Σ_{before} 及び Σ_{after} はそれぞれ電子線照射前後での Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層のひずみ率を表す。式(3)の様に定義した場合、Stress Factor の値の正方向への増加は Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層へ印加される圧縮ひずみの増加を示し、負方向への増加は引っ張りひずみの増加を示す。算出した Stress Factor の値の電子線照射量依存性をダイオードサイズ毎に図5に示す。電子線照射量が増加するにつれて Stress Factor の値が正方向へシフトしており、圧縮ひずみの発生を示唆する結果が得られた。

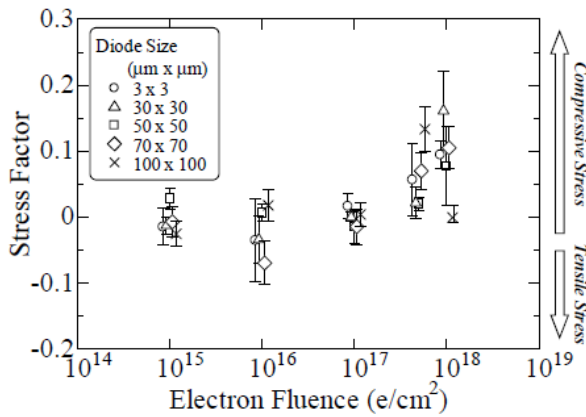


図5. Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}/\text{Si}$ ヘテロ接合ダイオードの Stress Factor の電子線照射量依存性

電子線照射による Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層での圧縮ひずみの発生について想定されるメカニズムを図6に示す。前述したとおり、電子線照射前の Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層でのひずみ率は60%であり、Si基板からの完全な圧縮ひずみが導入された状態ではなかった。これは不純物としてドーピングされたB原子の原子半径が0.081nmとSi (0.117 nm)やGe (0.122 nm)と比較して小さく、B原子付近で局所的に圧縮ひずみが相殺された影響である¹¹⁾。また本報告では放射線種としてB原子やSi原子、Ge原子と比較して質量が4ケタ小さい電子を選択している。この場合、B原子は原子質量の違いによりSi原子やGe原子と比較して置換位置から格子間位置へのノックオンが容易に起こる。するとB原子に相殺されていた圧縮ひずみが再び現れると考えられる。この現象の発生確率は電子線照射量の増加に伴い増加すると想定され、図4で示した電子線照射量増加に伴う圧縮ひずみの増加傾向と一致する。また、電子線照射によるB原子の格子間位置へのノックオンについては、その影響がダイオード順方向電流やキャリア密度の減少として観察され、照射量の増加に伴いそれらの減少量も増加するという研究結果が報告されており¹²⁾、本研究の考察と一致する。

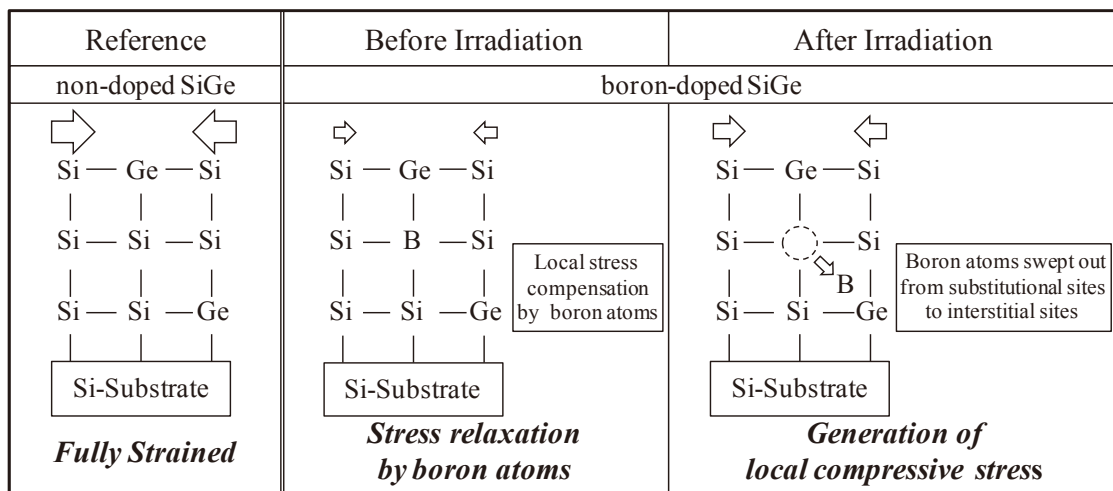


図6. 電子線照射による Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}/\text{Si}$ ヘテロ接合ダイオードでの圧縮ひずみ発生メカニズム

4. 結論

本研究では、2MeV の電子線を室温で照射した事による Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}/\text{Si}$ ヘテロ接合ダイオードでのひずみの振舞いをラマン分光法にて評価した。ラマン分光測定の結果より、高い電子線照射量($\sim 1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$)において、Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層の Si-Si 結合のラマンピークが高波数側にシフトする傾向が観察された。またこの傾向は電子線照射量の増加と共に顕著になっていた。これは電子線照射量に応じて Boron-doped $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 層に局所的な圧縮ひずみが発生した事を示唆しており、Si 原子や Ge 原子と B 原子の電子線によるノックオン確率の違いにより発生したと考えられる。

参考文献

- 1) C. Claeys and E. Simoen: "Radiation effects in advanced semiconductor materials and devices", Springer Verlag, New York, 2002.
- 2) ITRS 2009 Edition (JEITA 訳), pp.67-77.
- 3) M. Kodera, T. Iguchi, N. Tsuchiya, M. Tamura, S. Kakinuma, N. Naka and S. Kashiwagi: "Nanoscale Stress Field Evaluation with Shallow Trench Isolation Structure Assessed by Cathodoluminescence Spectroscopy, Raman Spectroscopy, and Finite Element Method Analyses", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 2506-2510, 2008.
- 4) M. B. Gonzalez, E. Simoen, N. Naka, Y. Okuno, G. Eneman, A. Hikavy, P. Verheyen, R. Loo, C. Claeys, V. Machkaoutsan, P. Tomasini, S.G. Thomas, J.P. Lu, R. Wise: "Stress analysis of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ embedded source/drain junctions", Mat. Sci. in Semi. Proc., Vol. 11, pp. 285-290, 2008.
- 5) K. Rim, J. Welsch, S. Takagi, J.L. Hoyt, and J.F. Gibbons: "Enhanced hole mobilities in surface-channel strained-Si p-MOSFETs", IEEE IEDM Tech. Dig., pp.517-520, 1995.
- 6) C. K. Maiti, L. K. Bera, S. S. Dey, D. K. Nayak, and N. B. Chakrabarti: "Hole mobility enhancement in strained-Si p-MOSFETs under high vertical field", Solid-State Electronics., Vol. 41, pp.1863-1869, 1997.
- 7) J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol and J. O. Chu: "Measurements of alloy composition and strain in thin $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers", J. Appl. Phys., Vol.75, pp. 8098-8108, 1994.
- 8) H. Ohyama, J. Vanhellefont, Y. Takami, K. Hayama, H. Sunaga, J. Poortmans, M. Caymax and P. Clauws: "Germanium content dependence of radiation damage in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ diodes", IEEE Trans. On Nucl. And Sci, Vol. 41, pp.2437-2442, 1994.
- 9) J. Olivares, P. Martin, A. Rodriguez, J. Sangrador, J. Jimenez and T. Rodriguez: "Raman spectroscopy study of amorphous SiGe films deposited by low pressure chemical vapor deposition and polycrystalline SiGe films obtained by solid-phase crystallization", Thin Solid Films, Vol. 358, pp.56-61, 2000.
- 10) M. Tanaka, I. Tsunoda, T. Sadoh, T. Enokida, M. Ninomiya, M. Nakamae and M. Miyao: "Thickness-dependent stress-relaxation in thin SGOI structures and its improvement", Thin Solid Films, Vol. 508, pp.247-250, 2006.
- 11) S. Chopra, M. C. Ozturk, V. Misra, K. Mcguire and L. E. Mcneil: "Analysis of boron strain compensation in silicon-germanium alloys by Raman spectroscopy", Appl. Phys Lett., Vol. 88, 202114, 2006.
- 12) H. Ohyama, T. Nagano, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, Midorikawa, S. Kuboyama, M. B. Gonzalez, E. Simoen and C. Claeys: "Effects of electron and proton irradiation on embedded SiGe source/drain diodes", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 11, pp.310-313, 2008.