

高ドーズ水素イオン注入シリコンの物性とそのSOI製作への応用

Properties of Hydrogen-Implanted Silicon with High Doses and Its Application to Fabricate SOI Wafers

徳田豊¹⁾・高木誠²⁾・岩田博之³⁾・大島久純⁴⁾・伊藤明⁵⁾

Yutaka Tokuda, Makoto Takagi, Hiroyuki Iwata, Hisatugu Ohshima, Akira Ito

Abstract Evolutions of hydrogen-implantation-induced defects in silicon with doses have been studied with various kinds of measurement techniques pertinent to the doses applied. In the low dose range (10^{10} cm⁻²), the DLTS measurements indicate the change of the defect concentration by below-band-gap light illumination. In the middle range (10^{15} cm⁻²), carrier concentration and hydrogen depth profile measurements reveal the growth of hydrogen-related shallow donors by annealing at around 300 – 500°C. In the high doses range (10^{17} cm⁻²), TEM observation shows the formation of four kinds of defects, that is, point-like defects, <100> platelets, <111> platelets and dislocation-like loops. It is found that the defect structures change into larger defect complexes probably containing hydrogen atoms with doses. These results are useful to fabricate the SOI wafers by hydrogen implantation.

1. はじめに

シリコンへの水素イオン注入が、そのデバイス作成への広範囲な応用の可能性により、注目を集めてきている。その応用はイオン注入量により低ドーズ側から、局所的ライフタイム制御¹⁾、イオン注入燐の活性化²⁾、イオン注入欠陥の低減化³⁾、また最近ではSOIウエーハの作成⁴⁾と多岐にわたっている。特にSOIウエーハ作成では、 10^{17} cm⁻²という高ドーズのイオン注入量が用いられるので、応用のみならず、物性的な観点からも興味深いものである。

本研究では、上記のような広範囲にわたるドーズ量

による欠陥の進展機構を調べることを目的としている。水素イオン注入量を 10^{10} から 10^{17} cm⁻²まで変え、欠陥量・構造に最適な方法を適用することにより、水素イオン注入の評価を行った。2. では低ドーズ(10^{10} cm⁻²)の領域をDLTS法で評価した結果を示す。2. では中ドーズ(10^{15} cm⁻²)の領域をキャリア濃度分布、水素深さ分布から調べた結果を述べる。3. では高ドーズ(10^{17} cm⁻²)の領域をTEM観察した結果について報告する。

2. DLTSによる導入欠陥の観察

2.1 はじめに

低ドーズの水素イオン注入では、空孔型の欠陥であるA中心(空孔—酸素対)、複空孔、E中心(空孔—燐対)が、n型シリコンにおいて電子トラップとして観測される³⁾⁴⁾⁵⁾。それに加えて二つの水素関連欠陥が導入されることが報告されている。しかしながら、水素関連欠陥の同定に関しては考え方に相違がある。Svenssonらは⁴⁾、これらはA中心と水素および複空孔

¹⁾愛知工業大学電子工学科(豊田市)

²⁾愛知工業大学機械工学科(豊田市)

³⁾愛知工業大学総合技術研究所(豊田市)

⁴⁾デンソー(日進市)

⁵⁾鈴鹿工業高等専門学校(鈴鹿市)

と水素の複合体と考えている。一方 Palmeshoferらは水素—空孔対の可能性を報告している⁵⁾。

ここでは、低ドーズの水素イオン注入されたn型シリコンに導入される電子トラップに観測される光照射効果について示す。また、光照射によるトラップ濃度の変化を通して、水素関連欠陥の同定について議論する。

2.2 実験方法

用いたウエーハは、抵抗率1—2オーム・cmの磷ドーパn型(100)CZシリコンである。水素イオン注入の注入エネルギーは170keVで、注入量は 2×10^{10} cm⁻²である。ショットキー電極は金の真空蒸着により作成した。オーミック電極は裏面にインジウム—ガリウムを塗る込むことにより得ている。トラップ評価はこれらダイオードに対してDeep-Level Transient Spectroscopy(DLTS)測定することにより行った⁶⁾。インジウム—ガリウムを除去後、エネルギーが禁制帯以下の光を試料裏面より照射させた。禁制帯以下の光は、1.25Wのタングステンランプからの光を、フィルターとしてのシリコン結晶を通過させることにより得ている。光照射温度は室温であり、3900分までの照射を行った。

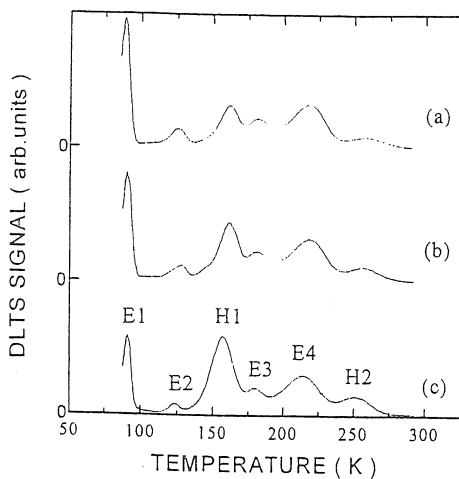


図2.1 水素イオン注入後のDLTS信号。(a) 光照射無し、(b) 光照射1380分、(c) 光照射3900分

2.3 実験結果および検討

図2.1は、水素イオン注入後のDLTS信号である。(a)は光照射無し、(b)は光照射1380分後、(c)は光照射3900分後の信号である。トラップE1はA中心、トラップE2は荷電状態—2の複空孔に対応する。トラップE4の信号はE中心と荷電状態—1の複空孔の信号から構成されている。トラップE3は電子線照射後にも観測されることがあるが、まだ同定されていない。トラップH1($E_c - 0.32$ eV)とトラップH2($E_c - 0.49$ eV)は既に報告されている水素関連欠陥である。

トラップE3を除き、各トラップ濃度が光照射により変化していることがわかる。空孔関連欠陥であるA中心、複空孔は光照射により減少しているが、水素関連欠陥H1、H2は増加を示している。トラップE4はわずかに減少している。

図2.2に、A中心(E1)、複空孔(E2)、E中心(E4—E2)と水素関連トラップH1、H2の濃度の光照射による変化を示した。A中心と複空孔は光照射時間3900分でその変化が飽和を示している。E中心は光照射とともに増加している。また、増加を示すE中心、H1、H2も3900分で飽和を示している。しかしながら6つのトラップ濃度の総和はほぼ一定であることがわかった。この結果は各トラップ濃度の増加と減少の間の密接な関係を示唆している。

図2.3に、光照射前のトラップ濃度からの光照射に

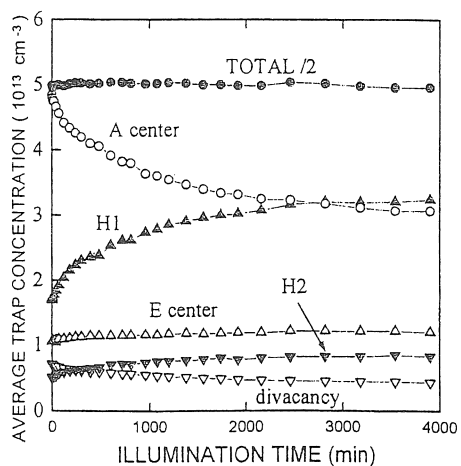


図2.2 光照射時間対トラップ濃度

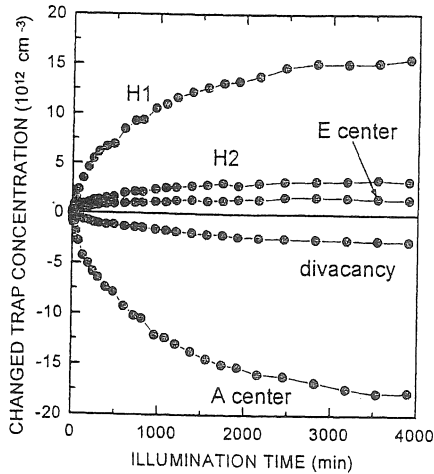


図2. 3 光照射によるトラップ濃度変化量

よる濃度変化量を光照射時間に対して示した。その変化過程は1次オーダの反応で表されることがわかった。反応時定数は各トラップともほぼ同じで、約850分であった。さらに、A中心の減少量はH1の増加量と、また複空孔の減少量はH2の増加量とほぼ一致していることがわかる。

以上の結果は空孔関連欠陥であるA中心と複空孔は光照射とともに減少し、それに対して水素関連欠陥であるH1、H2は増加することを示している。空孔—燐複合体E中心もまたA中心、複空孔同様光照射で減少すべきと考えられる。従って、E中心の光照射による増加は、E中心、荷電状態 -1 の複空孔に近いエネルギー準位をもった水素関連欠陥の増加によるものと考えられる。

図2. 4に、光照射前と照射時間2000分の時の、全トラップ濃度の深さ分布を示した。各トラップ濃度の変化はあるものの、濃度だけではなくその分布にもほとんど変化がないことがわかった。

これらの結果は、H1はA中心—水素複合体、H2は複空孔—水素複合体である可能性を示している。光照射中に、水素原子はイオン注入誘起欠陥と水素複合体から解離されたと考えられる。光照射中の水素の複合体からの解離は、再結合促進欠陥反応あるいは複合体の荷電状態変化により起きる欠陥の不安定化により生じると考えられるが、検討が必要である。

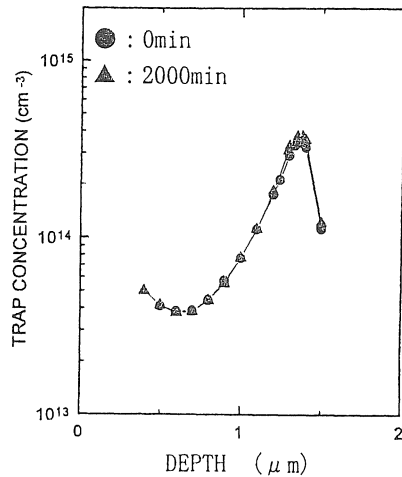


図2. 4 光照射前と光照射2000分時の全トラップ濃度の深さ分布

2. 4 まとめ

水素イオン注入n型シリコンにおいて、光照射による空孔関連欠陥の減少と水素関連欠陥の増加が観測された。水素関連欠陥H1はA中心—水素複合体、H2は複空孔—水素複合体であることが示唆された。

3. 浅いドナーの生成

3. 1 はじめに

水素は、シリコン中で最も重要な軽元素の一つである。水素の挙動、特に、浅いアクセプタとドナーの不活性化について、熱心な研究がなされている⁸⁾⁹⁾。さらに、水素が、いわゆる水素に関連した浅いドナーをシリコン中で形成することが報告されている。

水素に関連した浅いドナーの形成については、水素イオン注入^{2)10)–12)}、水素雰囲気中で成長したシリコンの中性子変換ドーピング¹²⁾¹⁴⁾、1000°C水素雰囲気中で熱処理により水素を添加したシリコンへの電子線照射¹⁵⁾¹⁶⁾と中性子変換ドーピング後に水素プラズマ処理を行った場合¹⁷⁾などのいくつかの報告がある。これらの場合で、同じ種類のドナーが形成されているかどうかは、明らかではないが、水素に関連した浅いドナーの形成温度は、300°Cから500°Cの温度範囲である。しかしながら、四つの場合について、試料中に格子欠陥が存在するといった共通の特徴がある。

一方、チョクラルスキー(CZ)成長したシリコンに水素プラズマ中で470°Cの熱処理を行うと、浅い酸素サーマル・ドナー(STDs)が発生し、それらは、部分的に水素で不活性化された酸素サーマル・ドナー(TDs)であるということが報告されている¹⁹⁾。

本章では、100keVで水素イオン注入を行ったn形シリコンを100°Cから800°Cの温度範囲での熱処理による、浅いドナーの形成について調べる。キャリアの深さ方向分布は、水素原子の分布と比較する。これらの結果を、イオン注入による格子欠陥と関連づけ議論する。

3.2 実験手順

本研究で用いた試料は、リン添加 n形 面方位(100) CZ成長シリコンで、抵抗率は1Ωcmから2Ωcmの間のものである。100keVで水素イオンをシリコンウエーハへドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ だけ室温で打ち込んだ。ドーズレートは、 $2.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ である。熱処理は、窒素雰囲気中で100°Cから800°Cの間で行った。

容量-電圧(C-V)特性を測定するために、ショットキー接触を真空中で金を蒸着する事で作成した。容量測定は、Boonton社製72B容量計(測定周波数1MHz)を用いて行った。本研究のように、高い密度の欠陥を含む試料のC-V測定からキャリア深さ分布を求める場合には、注意が必要である¹⁹⁾。深い準位の放出速度が測定周波数1MHzと電圧掃引速度に追従するのに充分大きいとき、C-V測定は見かけ上のキャリア深さ分布を与える。本研究において、キャリアの深さ分布を測定する際にできるだけ深い準位の影響を避けるために、C-V測定は90Kで行った。事実、イオン注入後の試料などでは、室温のC-V測定から求めたキャリアの深さ分布は室温での測定から求めたものと異なる。幸いにも、水素に関連したドナーが形成される熱処理温度では、深い欠陥密度の浅いドナー密度に対する比が減少しているため、測定温度に関わりなくキャリアの深さ分布は互いに一致する。そのような試料ではC-V測定温度を30Kまで下げ、キャリアの深さ分布が30Kから300Kの測定温度範囲でほぼ同じであることを確認した。さらに、この結果は、既に報告されているように水素関連ドナーが実際に浅いドナーであることを示している。

方形波重み関数を用いた深い準位の過渡分光法(DLTS)⁶⁾⁷⁾の予備的な測定を、作成したショットキーダイオード中の深い準位を観測するために行った。上

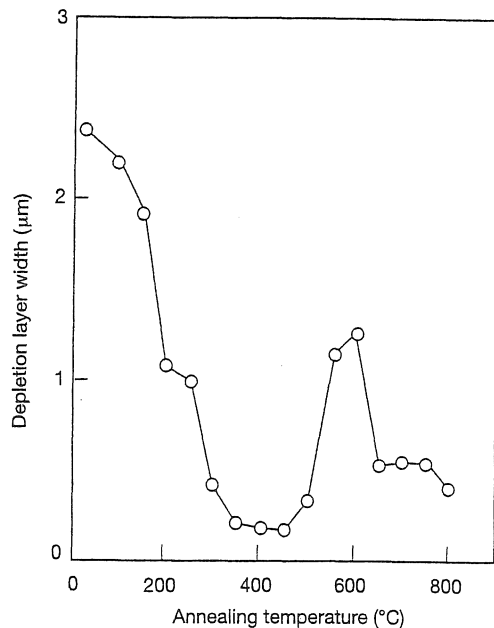


図3. 1ゼロバイアス時の空乏層幅の熱処理による変化。測定温度は90Kである。

に述べたように、大きなDLTS信号が観測されたとき、キャリアの深さ分布は測定温度に依存することがわかっている¹⁹⁾。DLTSの測定結果は、別の機会に述べる予定である。本論文では、キャリア密度の増加が水素に関連した浅いドナーであり、サーマルドナーの形成によるものでないことを明らかにするために、400°C熱処理後の試料のDLTS波形を示す。

二次イオン質量分光(SIMS)分析を、水素イオンの深さ分布を調べるために、Cameca社製IMS-4Fイオン・マイクロアナライザで14.5keVのCsイオンビームを用いて行った。水素の深さ分布を、90KでのC-V測定から求めたキャリアの深さ分布と比較した。

3.3 実験結果と議論

3.3.1 キャリアの深さ分布

図3.1は、水素イオン注入された試料の熱処理温度に対する90Kでのゼロ・バイアス時の空乏層幅の、変化の様子を示している。水素イオン注入を行う前の空乏層幅は、約0.5μmである。イオン注入後、空乏層は

2.4 μm まで増加している。このことは、アクセプタ形の欠陥が非常に多く導入されたことを示している。

ゼロ・バイアス時の空乏層幅は、100°Cから250°Cの温度範囲の熱処理でイオン注入前の値まで回復し、300°Cから450°Cの熱処理ではより小さくなっている。100°Cから250°Cの範囲でのゼロ・バイアス時の空乏層幅の減少は、水素に関連した浅いドナーの生成が生じる温度は250°C付近であると報告がなされている^{2)10)–14)}ので、水素によるイオン注入により導入されたアクセプタ形欠陥の不活性化が原因であると考えられる。ゼロ・バイアス時のより小さな空乏層幅は、300°Cから500°Cの範囲でリンドナー密度以上のドナーの存在を示している。そして、水素関連の浅いドナーの形成温度と矛盾していない。水素によるアクセプタ形の欠陥の不活性化と水素に関連した浅いドナーの成長の両方が200°Cから250°Cの温度範囲で生じていると思われる。

500°Cから600°Cの温度範囲の熱処理において、ゼロ・バイアス時の空乏層幅は熱処理温度と共に増加

している。これは、水素に関連した浅いドナーの消滅に対応し、550°Cから600°Cの範囲の熱処理でイオン注入前の値を超えている。このことは、水素イオン注入により導入されたダメージが600°C以下の熱処理ではまだ存在していることを示している。ゼロ・バイアス時の空乏層幅650°Cから800°Cの範囲の熱処理温度でイオン注入前の値にほぼ近い値になっている。このことは、イオン注入ダメージのアニールを示している。

イオン注入前の試料に対して、キャリアの深さ分布は平坦で、その値は、 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ である。水素イオン注入後300,350,400,450,500,550°Cの、熱処理後のキャリアの深さ分布は、図3.2に示してある。キャリア密度の増加が300°Cの熱処理で観測され、そのピークは、後で図3.3に示すようなSIMS分析から明らかになったこの実験でイオン打ち込みされた水素イオンの投影飛程(Rp)0.86 μm 付近である。このことは、以前に報告されているように^{2)10)–12)}、水素に関連した浅いドナーが成長していることを示している。キャリア密度の増加は、Rpより浅い領域で見られることがわかる。

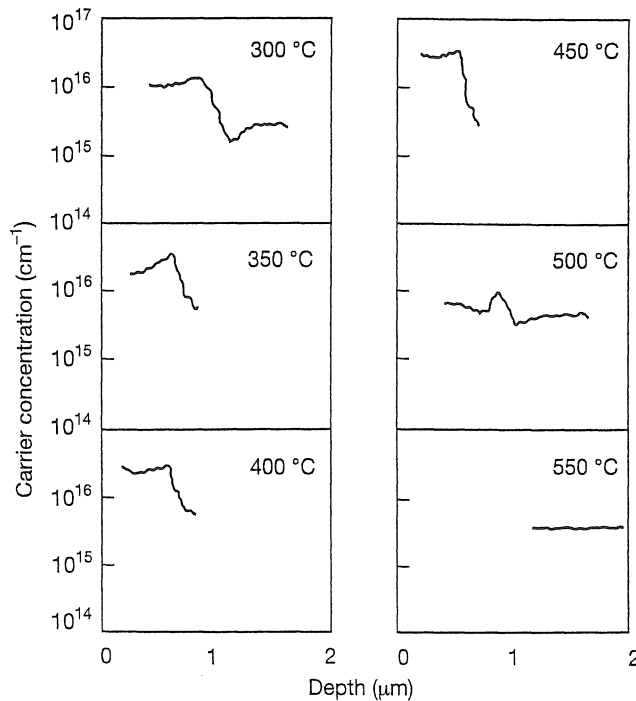


図3.2 熱処理温度300、350、400、450、500、550°Cでのキャリア濃度の深さ分布

より浅い領域でのキャリア密度の増加は、350,400,450°Cの熱処理でより顕著である。一方、Rp付近ではキャリア密度が減少している。このことは、この熱処理温度で別の種類の浅いドナーの成長が生じていることを示唆している。

以降、二種類の浅いドナーを、HS1とHS2とそれぞれ呼ぶことにする。HS1ドナーは、以前報告されている水素に関連した浅いドナーであり、それは、300°C付近で形成され350°C付近の熱処理温度で消失し始めると報告されている^{2)10)–12)}。HS2ドナーは、350°Cから450°Cの温度範囲の熱処理で、表面付近で成長するドナーに対応する。しかしながら、何種類かの水素に関連した浅いドナーがこの熱処理温度範囲付近で形成されると報告されているけれども^{12)14)–17)}、HS2ドナーが水素に関連しているかどうかは明らかで

ない。この点については、SIMS分析の結果と関連づけ議論をする。

二種類の浅いドナーの間には、その成長温度の違いの他に、密度分布の違いがある。図3.2に示すように、HS2ドナーが成長している領域のキャリア密度の深さ分布は、Rp付近に密度のピークを持つHS1ドナーに比べ、平坦である。

HS2ドナーのアニールは、450°C以上の熱処理で生じる。500°Cの熱処理では、HS2ドナーの顕著な現象が観測され、Rp付近の深さにピークを持つキャリア密度の深さ分布が、より深い領域に現れる。この深さ分布は、三つ目の浅いドナーの形成によるものかも知れない。550°Cの熱処理温度では、先に述べたように1.1 μmより深い領域が測定でき、キャリア密度はイオン注入前と同じ密度で平坦である。

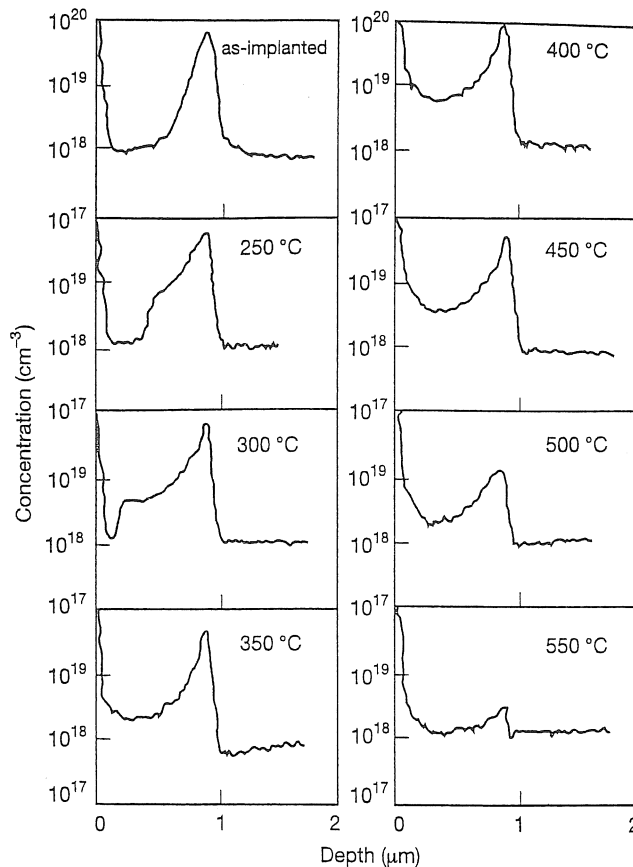


図3.3 注入後及び熱処理温度250、300、350、400、450、500、550°Cで水素原子の深さ分布

3. 3. 2 水素の深さ分布

図3.3は、イオン注入後とその後に250°C、300°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°Cの熱処理を行った試料の水素の深さ分布を示している。200°Cまでの熱処理では、水素の深さ分布に顕著な変化は観測されない。表面へ向けての拡散は、250°Cから明らかに観測され始め、350°Cの熱処理まで観測されている。

水素の深さ分布が、350°C、400°C、450°Cの熱処理温度でほとんど同じであることは、注目すべきことである。Rpよりわずかに浅い領域には、水素のイオン注入により導入された高密度の欠陥がある¹⁶⁾。350°Cから450°Cの温度範囲での熱処理で水素の深さ分布が顕著な変化を示さないことは、水素は250°Cの熱処理で表面へ向けて拡散をし始めるので、水素原子をイオン注入で導入された欠陥が捕らえることで拡散を抑えたためであると考えられる。この現象が、水素原子とイオン注入により導入された欠陥との複合欠陥を生じる。その欠陥は、350°Cから450°Cの温度範囲の熱処理ではアニールされず安定に存在する。

500°Cの熱処理では、水素の外方拡散が再び始まり、イオン注入された領域からはっきりわかる量の水素が減少している。550°Cの熱処理では、わずかな量の水素が残っている。750°C以上の温度の熱処理では、水素密度は本実験で用いたSIMSの検出感度(約 10^{18}cm^{-3})以下である。

3. 3. 3 キャリアの深さ分布と水素の分布との比較

既に3.1で述べたように、HS1ドナーはその成長温度を考慮すると、既に報告されている水素に関連した浅いドナーである^{2)10)–12)}。HS1ドナーの深さ分布は、図3.2、図3.3に示したような水素の深さ分布と矛盾しない。HS1ドナーは比較的低温で成長し、水素原子とイオン注入で導入された欠陥との間の短い距離の間の相互作用を通して形成されるようである。このことが、HS1ドナーをRpの周りの狭い範囲だけに閉じ込めている。

HS2ドナーは、HS1ドナーに比べてより高い熱処理温度で形成される。HS2ドナーの成長領域は、表面側へ広がっている。HS2ドナーが観測される熱処理温度範囲は、図3.2と図3.3で示したように、より低温で水素の拡散が始まっているにもかかわらず水素の深さ分布が顕著な変化を示さない温度範囲により一致を示している。図3.2で示したように、イオン注入で導入された欠陥は、拡散している水素原子をとらえると思わ

れる。このことは、350°Cから450°Cの熱処理温度範囲で安定な複合欠陥の形成を生じる。この水素原子とイオン注入により導入された欠陥を含む複合欠陥は、HS2に対応している。つまり、HS2ドナーは、水素に関連した浅いドナーと仮に同定する。HS2ドナーは、500°Cの熱処理で消滅し始める。その時、水素は図3.3に示すように、再び外方拡散をし始める。このことは、水素原子は複合欠陥から解放され、表面へ向けて拡散することを示す。これは、HS2が水素に関連した浅いドナーであるといった考えを、再び支持する。

キャリアと水素密度の熱処理に対する挙動は、350°Cから450°Cの間の熱処理温度において表面付近では一致しているけれども、Rp付近での深さ分布に違いがある。多量の水素がまだ残っているにもかかわらず、HS1ドナーがアニールされた後Rp付近において、HS2ドナーの生成は観測されない。水素深さ分布が変化していないことを考慮すると、よく似た熱処理挙動を示す少なくとも2種類の水素原子とイオン注入により導入された欠陥を含む複合欠陥があるかもしれない。一つはドナーとして働き、残りのものは電気的に不活性であると思われる。実験結果は、ドナーとして働く複合欠陥、つまり、HS2の表面付近での生成を示している。このことは、電気的な活性度は複合欠陥の中の水素原子と欠陥の数で決定される可能性を示しているようである。水素原子の数について、このことは、図3.2と図3.3で示したように、水素密度はHS2ドナーやHS1ドナーよりもまた2桁か3桁大きいという事実によって支持されるかもしれない。ほとんどの水素原子は水素に関連した浅いドナーの形成に関与しないけれども、水素原子の一部は欠陥との複合欠陥に電気的な活性度を与えるために必要なかもしれない。

酸素サーマルドナー(TDs)は、HS2ドナーが形成される熱処理温度範囲で形成されることがよく知られている²⁰⁾。HS2ドナーがTDsに対応していないかという疑問がまだ残っている。さらに、TDsの生成は水素原子によって促進されるという報告がある²¹⁾。DLTS測定を、この点を明らかにするために行った。図3.4は、水素イオン注入後400°Cの熱処理を行った試料の特定数9.6msでのDLTS測定波形である。DLTS測定は、HS2ドナーが観測された $0.2\mu\text{m}$ から $0.7\mu\text{m}$ の深さ領域で行った。この実験に用いたDLTS特定数では、TDsに対応するDLTS信号のピークは60K付近に観測されるはずである²²⁾。幅の広いDLTS信号が60K付

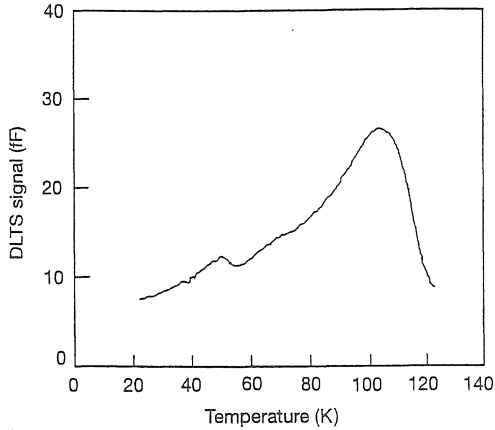


図3.4 400°C熱処理後のDLTS信号

近で観測されており、その信号強度は小さい。102Kに観測されるDLTS信号でさえバックグラウンドの浅いドナー密度に比べてたつた 2×10^{-3} の比しかないことは注目すべき点です。TDsのキャリア密度深さ分布への寄与は無視できることが結論づけられます。しかしながら、HS2ドナーが水素を含んだ浅い酸素サーマルドナー(STDs)に対応している可能性がある¹²⁾。STDsのエネルギー準位は非常に低いので、HS2とSTDsとの関係を明らかにするためには、DLTS以外の実験を行わなければならない。

いくつかの研究者は、熱処理温度に依存して、いくつかの種類の水素に関連した浅いドナーが導入されると主張している¹²⁾¹⁴⁾¹⁷⁾。Markevichらは、遠赤外吸収測定を用いて、電子線照射したCZ Siに水素を飽和させた試料で、水素に関連した浅いドナーの変化を調べた¹⁵⁾¹⁶⁾。彼らは、水素に関連したD1,D2,D3と名付けた三種類の浅いドナーの導入を報告しており、それらは生成と消滅の温度がそれぞれ、250°Cから425°C、350°Cから600°C、425°Cから600°Cである。D1とD2が観測された熱処理温度は、HS1とHS2が観測された温度にそれぞれよい対応をしている。3.1で示したように、500度の熱処理でRp付近に三つ目の浅いドナーがある。Rp付近の領域にはかなり高い濃度の水素が残っているので、このドナー(HS3)もまた水素に関連している可能性はある。観測されたHS3のアニール温度は、D3で観測された温度範囲内である。この

ことは、HS3ドナーがD3と名付けられた水素に関連した浅いドナーに対応していることを示す。

D2,D2,D3は、フローティング(FZ)成長シリコン中で観測される水素、酸素、空孔を含む複合欠陥であると報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。その報告では、水素に関連した浅いドナーは観測されていない。しかしながら、水素に関連した浅いドナーの成長が、水素をイオン注入したFZとエピタキシャル・シリコン¹⁰⁾¹²⁾、中性子変換注入されたFZシリコンに水素が含まれた試料で観測されている¹²⁾¹⁴⁾¹⁷⁾。水素を導入方法の違いによって、水素に関連した浅いドナーの複合欠陥の構造に何らかの違いがあるのかもしれない。本実験の水素をイオン注入したシリコン中で観測された水素に関連した浅いドナーは、水素を添加した電子線照射シリコンで観測されたものと対応するところで示されているが、水素に関連した浅いドナーのより詳細な理解を得るために、さらなる研究が必要である。

3. 4 まとめ

水素イオン注入されたn形シリコン中の浅いドナーの生成について、製作したショットキーダイオードのC-V測定とSIMS分析を通して調べた。キャリアと水素の深さ分布の間で比較を行った。

二種類の浅いドナー(HS1ドナー,HS2ドナー)の成長と消滅が、それぞれ300°Cと400°C付近で観測された。HS1ドナーは、水素に関連していることが示された。表面付近のキャリアと水素の熱処理に対する挙動から、HS2ドナーも水素に関連したドナーと仮に同定した。ここに示した水素をイオン注入したn形シリコンのアニール温度の範囲と、既に報告されている電子線照射され水素で飽和されたn形シリコンのものとの間で、類似が見られた。

4. TEMによる欠陥観察

4. 1 はじめに

浮遊容量の減少、絶縁物分離による完全素子分離等の特徴を持つSOIウエハの形成法には、酸素イオン注入法、張り合わせ法など数種の技術が開発されているが、電気特性、省資源等の観点から望ましくないなど問題点があった。

これらの問題を克服しうる技術として水素イオン注入を用いる手法が1995年に提案された^{23,24)}。この手法の最大のポイントはアニール時に高ドーズ水素イオン

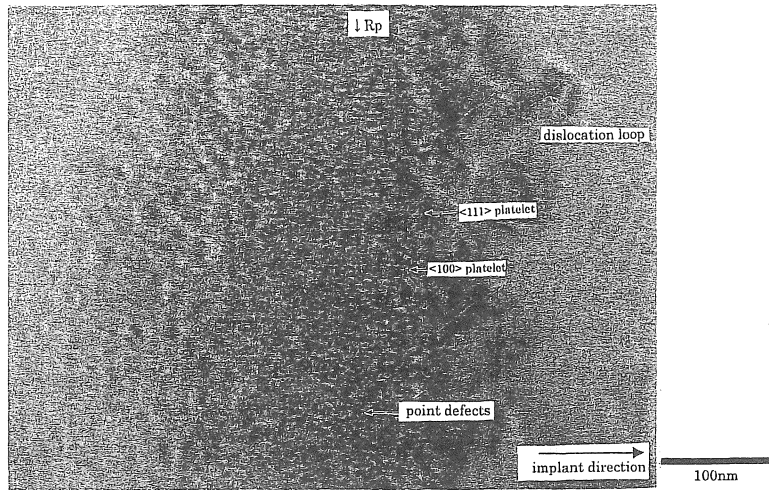


図4. 1XTEMによる観察した結晶欠陥(ドーズ: 1.0×10^{17})

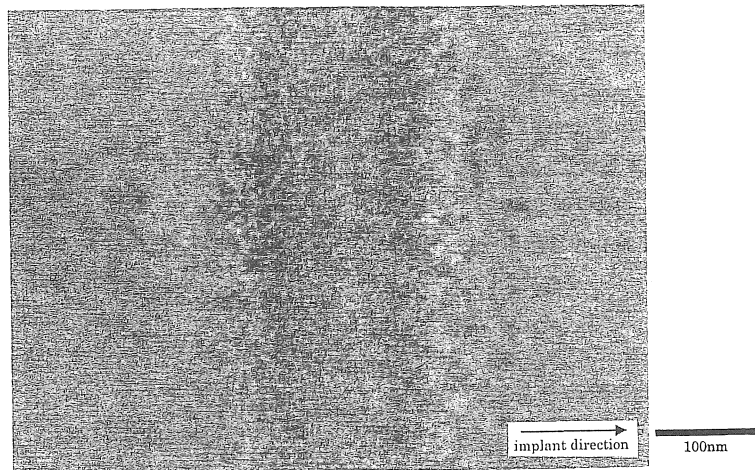


図4. 2 XTEM像(ドーズ量: 8.0×10^{16})

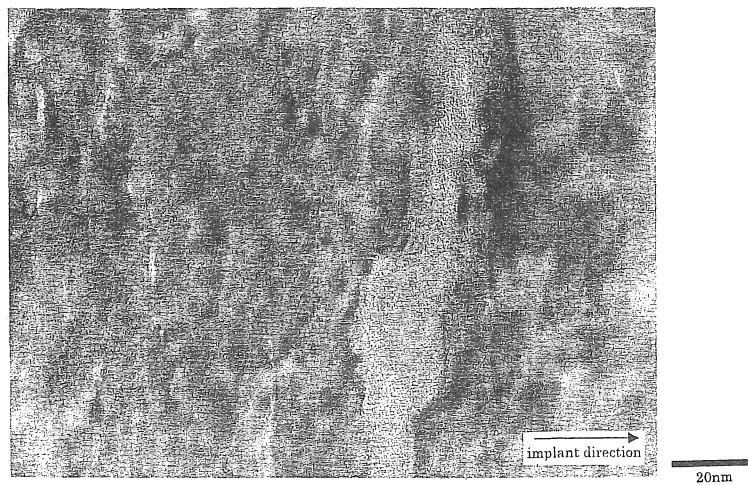


図4. 3 475°C加熱後のXTEM像

注入層において膜厚均一に剥離現象が発現することである。本手法は現在産業応用の面で急速に開発が開始され、作成プロセスおよび作成後の損傷程度など、実用化への開発研究は盛んである。しかし本手法に用いられる技術には未解明の基礎的物理現象が多く残されている。たとえば、水素イオンがある注入量以上注入された層が加熱等の条件によって剥離を起こすことは既知であるが、そのメカニズムは明らかになっていない。またイオン注入により生ずる結晶欠陥の様子が注入量により大きく異なること、温度による欠陥の変化など興味深く未解明な現象が多く存在する。

ここではこの剥離のメカニズムを解明するため行なった実験結果の中から、剥離発現前後の結晶欠陥が持つ各種物理特性の変化について述べる。

4. 2 実験方法

試料としてシリコン単結晶基板に水素イオンを $8.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{17}$ atoms/cm²注入を行ったものを使用した。表面層剥離のメカニズムを解明するために、加熱前および加熱後(350°C~475°C)の試料を準備した。分析手法として透過型電子顕微鏡を用いた断面観察(XTEM)を行なった。また結晶欠陥を原子レベルで観察する高分解能観察も行った。これによりイオン注入における欠陥種類・分布・量・方向を分析、クラックの発現を観察した。XTEMと並行し、2次イオン質量分析(SIMS)を行ない断面における水素分布状態の分析を行なった。シリコンと水素の結合状態の分析にはフーリエ変換遠赤外線分光器(FTIR)を用いた。

4. 3 結果及び検討

図4. 1にイオン注入量 1.0×10^{17} atoms/cm²による欠陥層のXTEM観察結果を示す。この欠陥層の深さは飛程距離の計算値(R_p)と一致する。欠陥層近辺に存在する結晶欠陥は大きく以下の4種に分類することができる:(1)R_p近傍に表面と平行して存在する<100>プレートレット、(2)R_p部とそのやや深部域に分布する<111>プレートレット、(3)R_p近傍とその浅い領域にかけて広く分布する点型欠陥(4)R_pの深部に点在する転位ループ状欠陥。図4. 2に注入量を 8.0×10^{16} atoms/cm²へ減少させた試料の観察結果を示す。それぞれの欠陥の数は大きく減少し、特に深い領域に存在する転位ループ状大型欠陥は消滅した。つぎに 8.0×10^{16} atoms/cm²注入された試料を375°Cおよび

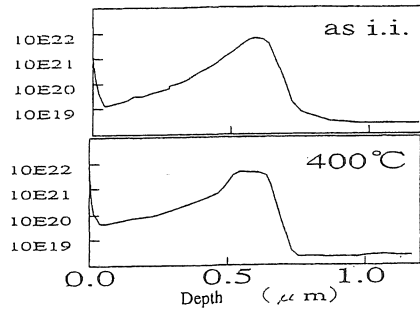


図4. 4 SIMSによる水素密度分布

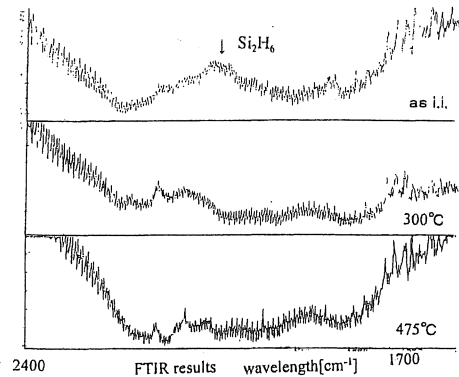


図4. 5 FTIRによるSi-H結合状態

475°Cに加熱後観察を行なった。375°C加熱後、R_pに位置する<100>プレートレットは膨張しクラックへと変化した。そして図4. 3に示すように475°C加熱の後<111>プレートレットは消滅した。

SIMSを用いて断面方向の水素濃度分布の測定を行った。水素密度の高い領域の深さは、結晶欠陥の多い領域と一致している。図4. 4に示すイオン注入直後の水素密度分布と400°C加熱後の水素密度分布を比較すると、加熱により水素密度のピーク値は減少するがピーク付近の高密度領域は表面方向に向かって広がっている。イオン注入直後、300°C加熱後そして475°C加熱後のFTIR分析結果を図4. 5に示す。2070[cm⁻¹]付近での値の大きさはSi₂-H₆結合の大きさをあらわす。加熱によりこの結合が減少していく様子は<111>プレートレットの減少の様子と一致する。このことから<111>プレートレットはSi₂H₆結合を含んでいることがわかる。

4. 4 まとめ

XTEMにより4種の欠陥(転位ループ型, 点欠陥型, $\langle 100 \rangle$ プレートレット, $\langle 111 \rangle$ プレートレット)が観察された。そのうち転位ループ型欠陥はドーズ量を 8×10^{16} に減らすことにより消滅した。加熱により $\langle 111 \rangle$ プレートレットは消滅した。SIMS結果から結晶欠陥が存在する領域と水素濃度が高い領域が一致することがわかった。FTIRの結果から $\langle 111 \rangle$ プレートレットの存在と Si_2H_6 結合を関連づけることができた。

参考文献

- 1) A. Mogro-Camepero, R.P. Love, M. F. Chang and R. F. Dyer ; IEEE Trans. Electron Devices 33, 1661 (1986)
- 2) Y. Tokuda, Y. Hasebe, A. Ito, H. Iwata, A. Usami, A. Tereshima, H. Ohshima and T. Hattori ; Semicond. Sci. Technol. 11, 1053(1997)
- 3) A. Ito and Y. Tokuda ; J. Appl. Phys. 82, 1053 (1997)
- 4) B.G. Svensson, A. Hallen and B.U.R. Sundqvist ; Materials Science Engineering B4, 285(1989)
- 5) L. Palmetshofer and J. Reisinger ; J. Appl. Phys. 72, 2163(1992)
- 6) D.V. Lang ; J. Appl. Phys. 46, 3023 (1974)
- 7) Y. Tokuda, N. Shimizu and A. Usami ; Japan. J. Appl. Phys. 18, pp.309-15 (1979)
- 8) J.I.Pankove and N.M.Johnson ; Semiconductor and Semimetals, vol. 34, 1991 (New York: Academic)
- 9) J.Pearnton, W.Corbett and M.Stavola ; Hydrogen in Crystalline Semiconductors, 1992 (Berlin: Springer)
- 10) Y.Zohta, Y.Ohmura and M.Kanazawa ; Japan. J. Appl. Phys. 10, 532, (1971)
- 11) Y.V.Gorelkinskii and Nevynnyi ; Nucl. Instrum. Methods, 209/210, 677, (1983)
- 12) E.Ntsoenzok, P.Desgardin, M.Saillard, J.Vernois and J.F.Barbot ; J.Appl. Phys. 79, 8274, (1996)
- 13) L.Chuengang, L.Yaoxin, S.Chengtai and Y.Janhua ; in Proceedings of the 4th International Conference on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors, edited by Larrabe R D (Plenum, New York) p.193, (1983)
- 14) W.Zhengyuan and L.Lanying ; in Proceedings of the 4th International Conference on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors, edited by Larrabe R D (Plenum, New York) p.311, 193
- 15) V.P.Markevich, M.Suezawa, K.Sumino and L.I. Murin ; J.Appl.Phys., 76, 7347, (1984)
- 16) H.Hatakeyama, M.Suezawa, V.P.Markevich and K.Sumino ; in Proceedings of the Materials Science Forum Vols, edited by Suezawa M and Katayama-Yoshida H (Trans Tech Publications, Switzerland) p.939, (1995)
- 17) J.Hartung and J.Weber ; Phys. Rev. B 48, 14161, (1993)
- 18) R.C.Newman, J.H.Tucker, Semaltianos, E.C.Lightowers, T.Gregorkiewicz, I.S.Zevenbergen and Ammerlaan ; Phys. Rev. B 54, R6803, (1996)
- 19) L.C.Kimerling ; J. Appl. Phys. 45, 1839, (1974)
- 19) C.S.Fuller and R.A.Logan ; J. Appl. Phys. 28, 1546, (1958)
- 21) R.C.Newman, J.H.Tucker, A.R.Brown and S.A.McQuaid ; J. Appl. Phys., 70, 3061, (1991)
- 22) Y.Tokuda, N.Kobayashi, A.Usami, Y.Inoue and M.Imura ; J. Appl. Phys. 66, 3651, (1989)
- 23) M. Bruel, Electronics letters ; 6th July, vol.1.31 (1995) 1201
- 24) M. Bruel, Nucl. Inst.and Meth ; B108 (1996) 313

(受理 平成11年3月20日)