

低温水素イオン注入により導入されたシリコン結晶欠陥の特性分析 Defects in Crystalline Silicon Induced by Low Temperature H⁺ Implantation

岩田 博之^{††}, 徳田 豊[†], 高木 誠^{††}, 井村 徹^{††}
H. Iwata^{††}, Y. Tokuda[†], M. Takagi^{††} and T. Imura^{††}

Abstract: In low dose hydrogen implanted sample, meta-stable defects induced by hydrogen implanted have not been observed in silicon implanted at room temperature. We first observed it in n-type silicon which implanted at 109K. One of the meta-stable defects (EM1) was investigated in detail. Consequently, the energy level E_c and electron capture cross section were decided to 0.29eV and $4.7 \times 10^{-15} \text{cm}^2$, respectively. EM1 was appeared in the condition of minus bias and 240-280K, then it was vanished in the condition of 0V bias and 190-250K. In high dose implanted sample, the exfoliated surface induced by furnace annealing was observed. The quantity of defect is proportional to the concentration of dopant, and it is interesting to note that p++ and p type had a sharp peak in the depth profile, but n type had a broad peak and a second peak in a shallow region. The number of exfoliation was proportional to the dopant concentration. The total exfoliated area (ratio of area). The other hand, the average area of exfoliation was biggest in n type silicon and was in smallest in p++ type. It seems that the average area was not affected by dopant, while it was affected by the depth of exfoliation.

1. 緒言

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⁾、イオン注入層の活性化²⁾、イオン注入欠陥の低減化³⁾、また最近ではSOIウエーハの作製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。

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。この種の従来研究の多くは、室温で水素イオンを注入することにより行われている。室温では空孔、格子間シリコンまた水素原子とも拡散係数が十分高く、室温注入後に観測される現象は、それらの相互作用が起きた後の結果である。本研究では水素イオン注入を低温 $\sim 100\text{K}$ で行うことにより特に空孔の拡散係数を抑え、その後の室温までの欠陥の集合過程、またその時の、水素の関与を調べることを目的としている。さらにイオン注入温度が形成される欠陥種に与える影響についても検討を加える。欠陥の評価は、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)法および透過型電子顕微鏡を用いた高分解能断面観察(XTEM)を用いた。

2. DLTS法による評価

[†] 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

[†] 愛知工業大学 工学部 電子工学科 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 機械工学科 (豊田市)

2.1 実験方法

抵抗率 $1-2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、n型(100)CZウエーハを用いた。水素イオン注入は、低温109Kで行った。注入エネルギーは80keV、注入量は $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ である。注入後、試料温度を室温まで上昇させた。

水素イオン注入試料に金を真空蒸着して、ショットキダイオードを作成し、DLTS法によりトラップの評価を行った。測定温度範囲は80Kより室温である。本報告では、時定数19.1msで測定したDLTS信号を示す。バイアス電圧は、キャリア埋め込み時0V、放出時4Vである。このバイアス条件は、水素イオン注入欠陥全体をDLTS測定観測領域に含めるように決定させている。

2.2 実験結果および検討

図1に、109K水素イオン注入後のDLTS測定信号を示す。図1(a)は、室温で10分間、0V印加後そのままの状態ですべて80Kまで冷却し、測定したDLTS信号である。図1(a)のDLTS信号は、すでに報告されている室温水素イオン注入後に観測されるものと同じである⁵⁾。図に示したように、3つの空孔型欠陥—A中心(酸素—空孔複合体)、複空孔、E中心(リン—空孔複合体)—と2つの水素関連欠陥H1、H2が生成されていることがわかる。図1(b)は、室温で10分間、逆バイアス10V印加後そのままの状態ですべて80Kまで冷却し、測定したDLTS信号である。図1(a)と大きく異なっている点があることがわかる。その相違は、以下の4点にまとめられる。DLTS信号の低温側から、(1)150Kに、新たなピークが現れる、(2)240Kに、新たなピークが現れる、(3)H2ピークが消滅する、(4)280Kに、新たなピークが現れる。図1(a)、(b)は繰り返し観測される。すなわち、0V印加後冷却して測定すると図1(a)、逆バイアス印加後冷却して測定すれば図1(B)が、可逆的に繰り返し出現する。このような両安定性欠陥の導入は、室温水素イオン注入では、報告されていない。109Kという、低

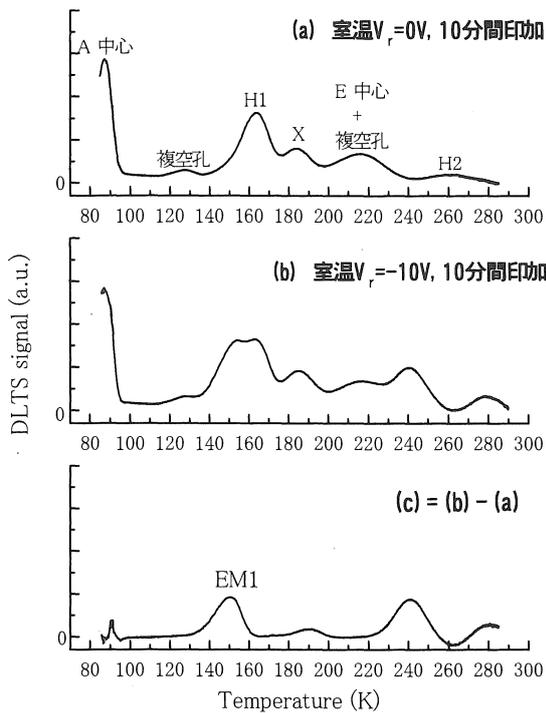


Fig.1 DLTS Signal of 109K H implanted

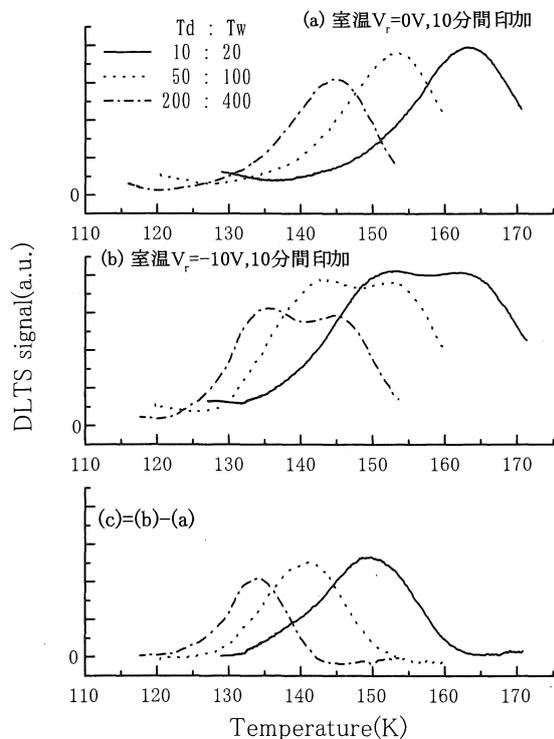


Fig.2 Arrhenius Measurement

高温での注入が両安定性欠陥を導入したものと考えられ、低温水素イオン注入の大きな特徴と言える。

より図1(a)、(b)間の差を明確にするために、図1(a)、(b)のDLTS信号の差を図1(c)に示す。図1(c)では、逆バイアス印加・冷却で出現するトラップは正の信号として、消滅する

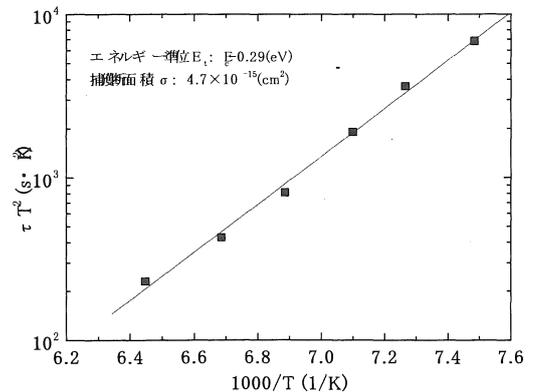


Fig.3 EM1 Arrhenius Plot

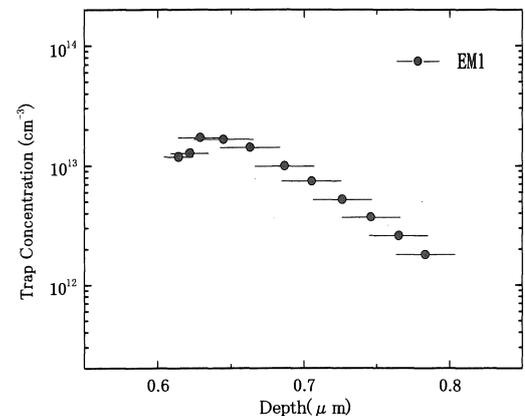


Fig.4 EM1 Concentration Profile

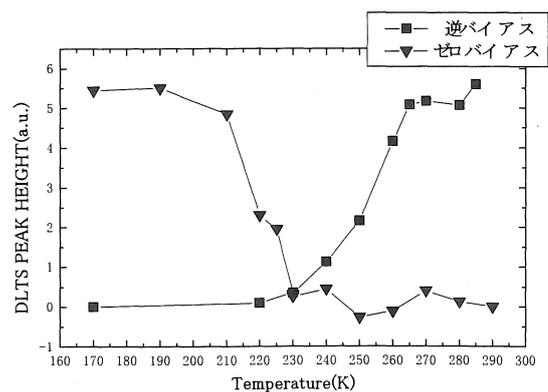


Fig.5 EM1 Transition Process

信号は負の信号として表される。逆バイアス印加・冷却で出現する150Kピーク(EM1)について、エネルギー準位の測定を行った。

両安定性欠陥EM1のトラップ準位を決定するために、2つのバイアス印加・冷却条件に対して、6つの時定数でDLTS測定を行った。図2に3つの時定数で測定した結果を示す。図2(a)は、0V印加・冷却後のDLTS信号である。ピークとして観測されているトラップはH2である。図2(b)は、10V逆バイアス印加・冷却後の信号である。EM1とH1の両トラップからの信号の和が得られる。図2(a)と図2(b)の差をとると、H

1からの信号が除去できて、EM1のピーク温度が正確に測定できる。図2(c)に、このようにして得られたEM1のみからの信号を示す。図3に、EM1に対する τT^2 のアレニウスプロットを示す。これから、EM1のトラップ準位は $E_c - 0.29\text{eV}$ 、電子捕獲断面積は $4.7 \times 10^{-15}\text{cm}^2$ と求まった。

図4に、EM1濃度深さ分布を示す。濃度分布は、DLTSの測定バイアス条件を変えて行ったが、EM1のアレニウスプロットを求めたのと同様、H1の信号を除去してEM1のピーク高さを求めた。0.65 μm 付近でピーク濃度 $1.8 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ を持つ分布を示していることがわかる。これは水素注入エネルギー80keVの $R_p = 0.73\mu\text{m}$ に対応しており、EM1が注入により導入されたことを明白に示している。

次に、両安定性欠陥EM1の変換過程を調べるために、等時間(20分)熱処理を行った。出現過程を評価する手順は以下のとおりである。まず室温で0V、10分処理を行い、EM1を完全に消滅させる。その後0V印加のまま等時間熱処理を行う温度Tまで冷却する。そして温度Tで逆バイアス10Vを20分間印加する。次に温度を130Kまで冷却し、DLTS測定を130Kと180Kの間で行い、EM1の信号を測定する。EM1の消去を調べるには、出現過程を調べるときの0Vのところを逆バイアス10Vに、また逆バイアス10Vのところを0Vに置きかえれば良い。いずれもEM1の信号評価はH1信号を差し引いて行っている。図5に得られたEM1の変換過程の結果を示す。EM1の出現は250K付近の逆バイアス印加で起きていることがわかる。また、その消滅は、220K付近0V印加で生じている。

先に述べた様に、水素イオン注入による両安定性欠陥の導入は報告されていない。これは、ほとんどの実験は、室温水素イオン注入で行われているためだと考えられる。室温で水素イオン注入を行った試料に対して、再度両安定性欠陥が導入されていないか測定を行った。その結果、109K注入同様H2トラップの消去が観測された。また、信号強度は極めて小さいもののEM1等の逆バイアス印加・冷却で出現するトラップも観測された。このように両安定性欠陥の導入には注入温度依存性があると考えられる。109Kという低温で、EM1等の両安定性欠陥が、効率良く生成されている。

このような低温注入後に室温まで温度上昇させた場合と室温注入の差が生じる原因について、考察してみる。低温注入後室温に温度上昇させた場合、欠陥の進展が注入中および温度上昇に進行する。それに対し室温での注入では、欠陥の進展が注入中に生じる。注目点としては注入中の電子-正孔対の発生である。これが導入欠陥の荷電状態を変え、欠陥の不安定性を増加させ、新たな欠陥形成に影響する可能性がある。低温注入中では、熱エネルギー不足のため荷電状態の効果はないと予想される。また、室温までの温度上昇中では、電子-正孔対は存在しない。従って、注入により導入された両安定性欠陥は、室温になっても残留していたと考えられる。一方、室温注入では両安定性欠陥の荷電状態が発生した電子-正孔対の影響を受け、室温で不安定となり、室温注入ではほとんど消滅したものと考えられる。しかしながら、両安定性欠陥の注入温度依存性を詳細に調べるなど、さらに検討する必要がある。

2.3 DLTS法による評価のまとめ

n型シリコンへの109K水素イオン注入により、室温注入では見出されていなかった両安定性欠陥が複数導入することがわかった。その中の1つの両安定性欠陥(EM1)について、詳細に調べた。その結果、EM1のエネルギー準位は $E_c - 0.29\text{eV}$ 、電子捕獲断面積は $4.7 \times 10^{-15}\text{cm}^2$ と求まった。EM

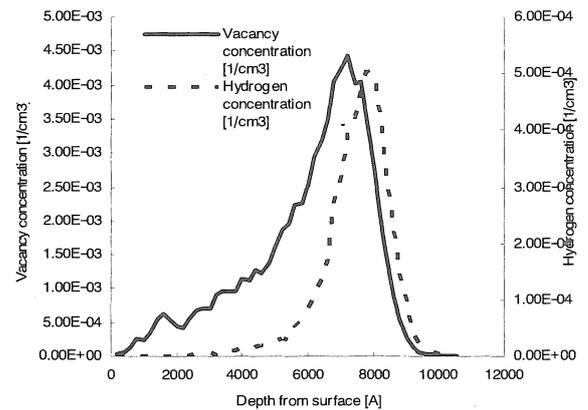


Fig.6 Hydrogen and vacancy Concentration Profile Obtained from TRIM Code

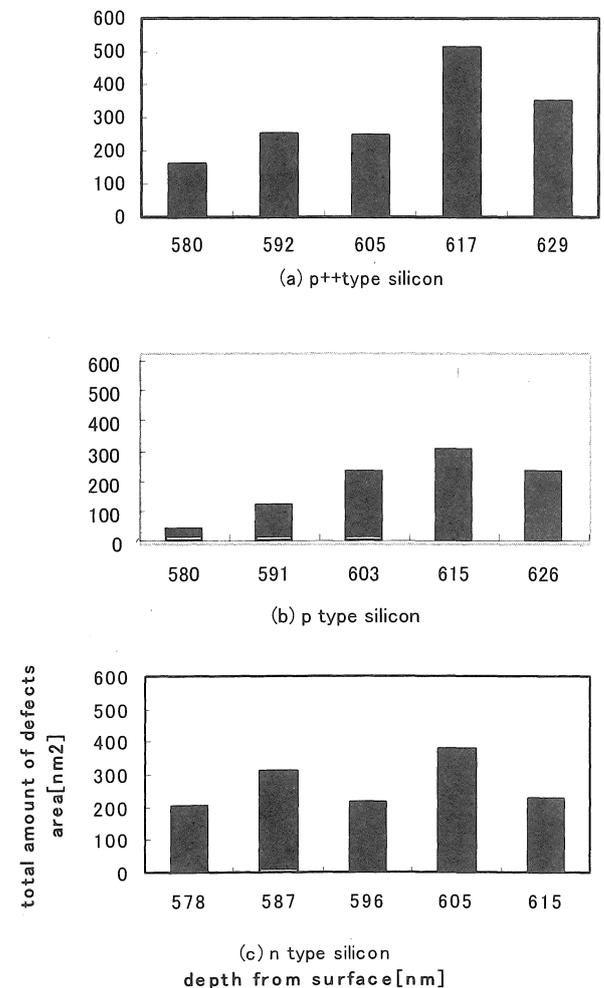


Fig.7 Platelet profiles and its difference obtained by dopant concentration

1は、240—280Kの逆バイアス印加により出現し、190—250Kの0V印加により消滅する。このような水素イオン注入による両安定性欠陥導入の報告は、本報告がはじめてである。

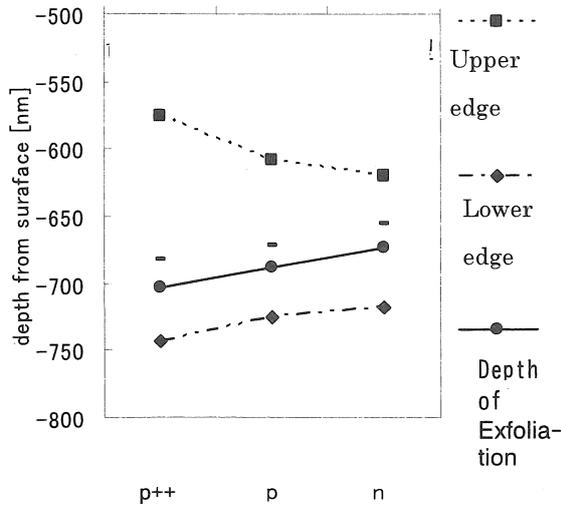


Fig.8 The Depth of Exfoliation and damage layer

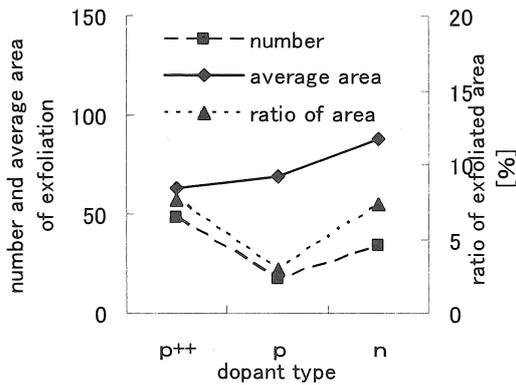


Fig.9 Surface Condition of exfoliated Silicon

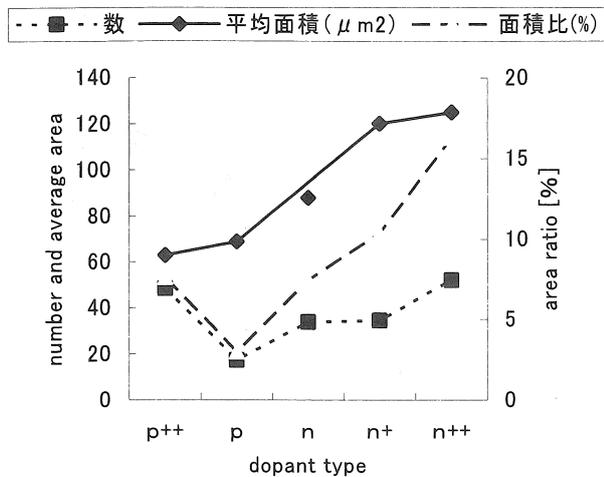
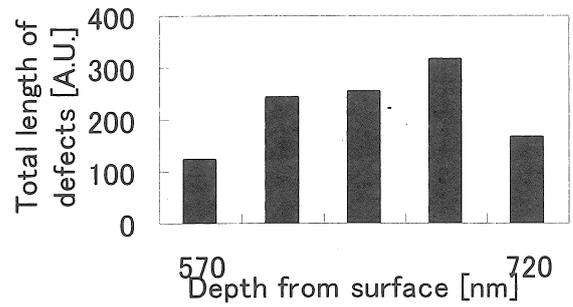
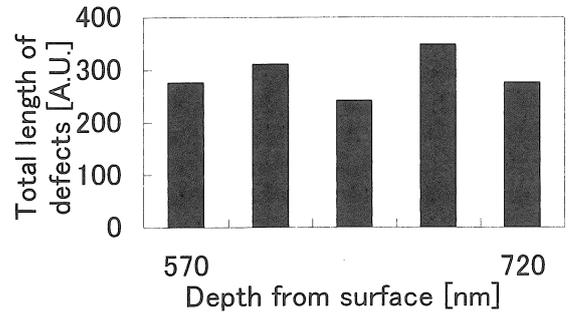


Fig.10 Surface Condition Changing by dopant type



(a) Room Temperature Implantation (p-Si)



(b) Low Temperature Implantation

Fig.11 Total Amount of Defects

今後の課題として、両安定性欠陥導入の温度依存性、また両安定性欠陥が水素特有な現象であるかを調べるために他のイオン種の注入が挙げられる。さらに、低温高注入時の両安定性欠陥の進展についても興味あるところである。

3. XTEMによる評価

3.1 実験方法

p型とn型それぞれに抵抗率の異なる3種の(100)CZウエーハを準備した。水素イオン注入は、低温(107~123K)、中低温(213K)、室温、高温(373~423K)の4条件で行った。注入エネルギーは80keV、注入量は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。注入後、試料温度を室温まで上昇させ、切断・研磨等の過程を経て試料とする。なお、低温で注入を行った試料は、液体窒素ステージを用いてイオンミリングを行うなど、室温以上に温度が上昇しないよう留意している。

アニーリングによる表面プリスタおよびフレーキングの形成の有無を確認するため、切断したイオン注入試料を窒素雰囲気中で電気炉加熱し走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察を行った。

イオン注入により導入される欠陥の種類・分布の分析のため透過型電子顕微鏡を用いてイオン注入により生じた欠陥層を断面観察した(XTEM)。また加熱時の動的変化を観察するため顕微鏡内加熱その場観察を行った。

3.2 実験結果および考察

注入エネルギー80keVの時、XTEMにより深さ約0.7 μm 厚さ約0.1 μm の結晶欠陥層が観察される。これはTRIMコードによるシミュレーションにおける水素濃度と欠陥分布のピークが

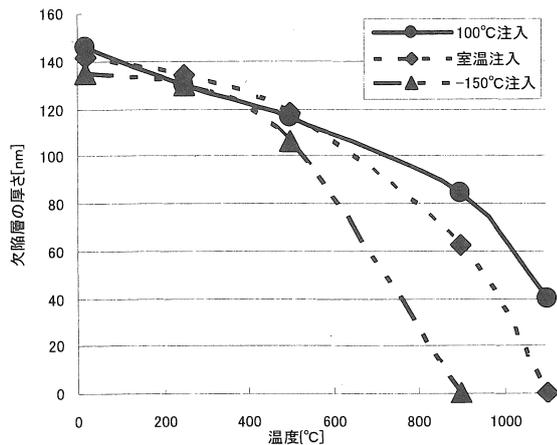


Fig. 12 Anneal Effect in thickness of damage layer

オーバーラップする領域(図6参照)がXTEMによる欠陥層の厚さに一致する。

欠陥層内に存在する欠陥の種類・サイズ・濃度・方位・分布について高分解能観察を行った。図7は(100)、(111)プレートレット状欠陥の深さ方向分布の不純物依存性である。p++型(ボロン高ドーブ)とp型(ボロンドープ)を比較すると欠陥量はドーブ量に関連を持つことがわかる。欠陥量ピークの深さは水素濃度ピーク位置(R_p)である欠陥層厚さの2/3程度の深さに位置する。一方n型(リンドーブ)はp型と比較すると、欠陥層全体での欠陥量は少ない(欠陥層厚さが薄い)が欠陥のピーク域は厚く、浅い側にも小さなピークを形成している。この浅い側のピーク位置は図6の欠陥濃度ピーク位置に相当すると考えられる。これらp型とn型の違いはB-H対とP-H複合体の生成効率の違いなどドーブ種により形成される欠陥種の違いが関与していると考えられる。

これらのシリコンを窒素雰囲気中でアニール処理すると表面にプリスタあるいはフレーキング(表面剥離)が形成される。XTEMにより求めた欠陥層の上端と下端の深さとフレーキングの発生深さをAFMを用いて測定した結果が図8である。P++型とp型では欠陥層の上端から1/3程度の深さでフレーキングが発生している。表面のフレーキングの発生頻度、平均面積および面積比をSEM観察から求めたのが図9である。フレーキングの平均サイズはp++型で最小、n型で最大であった。これは剥離発生深さに反比例する結果である。すなわち(011)のへき開面を主体に剥離が進行するならば、深いフレーキングほど面積が大きくなると考えるのが自然であるが、ここでは深いフレーキングほど小さい面積となった。おそらくp++型等では欠陥量が豊富ゆえ大面積の剥離を起すに十分な強度がシリコン結晶になかったと考えられる。発生頻度は剥離深さにおける欠陥量に比例するようである。図10は高リンドーブのn+型と高アンチモンドープのn++型を追加したものである。フレーキングの発生はドーブ量に比例することがわかる。またアンチモンの場合フレーキング発現が特に増加しているのはドーブされた原子サイズの違い等特別な理由が存在する可能性がある。

低温注入(液体窒素温度:123K、p型シリコン)にて注入を行った試料では十分なドーブ量がありながらもアニール後ブ

リスタ等の現象が発生しない例があった。室温注入と低温注入のそれぞれについて、SIMSによる水素濃度分布に顕著な差は見出せなかった。また、XTEMによる欠陥層の深さ・厚さについても大きな違いは見られなかった。しかし欠陥層の高分解能観察を行ったところ図11のように室温では R_p 近傍に欠陥量のピークを持つが低温注入では欠陥量のピークの形状はなだらかで浅い領域にも多くの欠陥量が発生している。この傾向は前述のp型とn型の違いと似ている。p型とn型のアニール後の様子を比較するとp型はn型に比べ低温あるいは短時間のアニールによりフレーキングが形成される傾向がある。これはn型および低温注入では欠陥量ピークがなだらかで浅い位置にも欠陥量が多く、剥離に十分なガス圧が得られにくい。一方p型、室温注入では R_p 近傍に欠陥が集中しているので、アニール時に水素ガスは R_p 近傍で局所的に高い圧力を持ち容易に剥離を発現すると考えられる。

123K、室温そして373Kの3種の試料について電顕内その場加熱観察を用いて欠陥層がアニールにより変化する様子を観察した。図12に示すとおり3種の欠陥層の幅は700K程度まで加熱により一様に減少していく。その後123Kで注入されたものは急激に欠陥層のコントラストを失い1000K程度で視認できなくなった。室温注入と373Kで注入されたものは共に1000K程度で急激にコントラストを失い、室温注入は1400K程度で視認できなくなった。373Kは1400Kにおいてもわずかに欠陥層を残していた。注入温度と欠陥層の消滅温度には関連があることがわかった。この違いは注入時に形成される欠陥種の違いによるものと考えられる。

3.3 XTEMによる評価のまとめ

ドーブ量および注入エネルギーが同一な条件で、シリコンのドーピング種および注入温度を変化させ結晶欠陥層の欠陥分布の違いをXTEMにより詳細に調べた。その結果、欠陥量はドーピング量に比例することがわかった。またp型はn型に比べ欠陥分布に濃度が高く急峻なピークを持つ、n型の欠陥濃度ピークは広く浅い傾向にある。同様の傾向が注入温度を変えた場合にも現れる。低温での水素イオン注入により形成された欠陥層は欠陥濃度が広く浅い傾向が見られた。この違いがあり位置にも小さいピークを持つ。欠陥濃度が広く浅い試料では、アニール後に表面に発生するプリスタやフレーキングの頻度が少ない傾向が現れた。また、これらの試料の剥離深さは浅いことが示された。注入温度の違いはアニールによる結晶欠陥の回復温度に影響を与えることがわかった。

4. 参考文献

- 1) A. Mongro-Campero, R. P. Love, M. F. Chang and R. F. Dyer, IEEE Trans Electron Devices 33, 1667 (1986)
- 2) Y. Tokuda, Y. Hasebe, A. Ito, H. Iwata, A. Terashima, H. Ohshima and T. Hattori, Semicond. Sci. Technol. 11, 1821 (1996)
- 3) A. Ito and Y. Tokuda, J. Appl. Phys. V82, 1053 (1997)
- 4) M. Bruel, Electron. Lett. 31, 1201 (1995)
- 5) Y. Tokuda, H. Shimada and A. Ito, J. Appl. Phys. 86, 5630 (1999)

(受理 平成 15 年 4 月 30 日)