高濃度 Ar⁺ イオン注入による“新しい” ESR 中心について

大泊 巖*, 池田 正博*, 大野 幸助*, 伊藤 糾次*

(昭和50年 6 月19日受理)

On the New ESR Center Observed in Heavily Ar⁺ Implanted Si

Iwao OHDOMARI, Masahiro IKEDA, Kohsuke OHNO, and Tadatsugu ITOH

(School of Science and Engineering, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo)

(Received June 19, 1975)

ESR measurements have been used to monitor radiation damage in ion-implanted silicon. When the Ar implantation dose is more than about 10 times the critical one for amorphization, both an amorphous center with $g = 2.0055$ and another new ESR center with $g = 2.0029$ can be observed. An investigation of heavily argon implanted layers in silicon was characteristically carried out using ESR and ESCA, and was structurally studied using transmission electron microscopy. It is found that the new ESR center in heavily implanted layers is due to amorphous SiC.

1. はじめに

従来、損傷の発生量を低く抑えるために比較的 low 注入量の分野への応用が主であったイオン注入法が、パイポーラトランジスタなどの高注入量を必要とする分野へ、近年盛んに応用されるようになってきた。これにともない、大量のイオン衝撃による半導体結晶中の大規模損傷の実体および熱処理によるその回復過程を明らかにする必要性が生じ始めている。このような状況の下で我々は、従来単に“非晶質領域が形成された”という表現でのみ片付けられてきた高濃度イオン注入による損傷領域について、より詳しい実験および検討を行なうことを意図した。このため、臨界注入量を少し上回る程度のイオン注入による“普通の”非晶質領域、および臨界注入量を1桁ないし2桁上回る高濃度注入による“過度の”非晶質領域を形成し、注入直後の状態および熱処理による回復過程の異同を明らかにする仕事に着手した。本論文は、この研究の過程で観測された“見慣れない”ESR(電子スピン共鳴)中心に関する報告である。Ar⁺イオンを高濃度に注入したSi非晶質領域について、我々は2種類のESR中心を観測した。1つは $g = 2.0055$ 、ローレンツ型の従来非晶質中心と呼ばれるシグナルであり¹⁾、

他の1つは $g = 2.0029$ 、ローレンツ型の新しいシグナルである。 10^{17} ions/cm²のAr⁺イオンを150 keVでSi基板に注入すると $g = 2.0029$ の新しいESR中心が形成されるという報告が、Chuらによってもなされている²⁾。我々は初め、この新しい中心が“過度の”非晶質領域における新しい構造的欠陥に基づくものであると期待したが、その後TED, ESCAなどによる測定を通じて、結局真空装置内の炭素と基板のSi原子の化合による非晶質SiCの形成が新しいESR中心の原因であることをつきとめた。真空装置内での炭素汚染の問題自身は、電頭内の試料の汚染³⁻⁶⁾などを含めてすでに周知の事柄であり、ここで改めて取り上げる必要はないが、問題は、電子線、イオンなどのエネルギー線照射によって、Siの標準的な化学エッチング液には不溶な被膜が形成されてしまうことで、今後、特にoil-freeでない真空排気系を用いて高濃度イオン注入を行なう場合には問題になる可能性がある。

2. 実験方法

実験に用いたSi基板は、p-type, $>4000 \Omega\text{-cm}$ の(111)基板である。イオン注入はTable 1に示すような条件で行なった。イオン注入時の基板温度は室温、真空度は 10^{-6} Torrであった。Table 1に示した3段階の注入エ

* 早稲田大学理工学部(東京都新宿区西大久保4-170)

Table 1 Implantation conditions of the specimens prepared.

Specimen	Ar ⁺ dose and implantation energy
(a)	$7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ (90 keV) + $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ (45 keV) + $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ (20 keV)
(b)	$7 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (90 keV) + $4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (45 keV) + $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (20 keV)
(c)	$7 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ (90 keV) + $4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ (45 keV) + $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ (20 keV)

エネルギーは、1000Å 以上の均一な非晶質層が形成されるように、LSS 理論に基づいて決定された。注入方位はチャネリング効果を小さくするために、基板の〈111〉軸方向から約 7° 傾けられた。

ESR の測定は、X-band, 100 kHz 変調のスペクトロメータを用いて、液体窒素温度で行なった。スピン密度は DPPH 標準試料の信号強度と比較して求められ、 g 値は MgO 中の Mn^{2+} を用いて決定された。

イオン注入により損傷を受けた領域を構造的に調べるため、透過電子線回折を用いた。観察用の試料は、Ar⁺ イオン注入および真空中での熱処理の後、HF-HNO₃ (3:1) の化学エッチング液を用いて、基板の裏面からエッチングを行なって作製された。

3. 実験結果

Ar⁺ イオン注入後の試料の一般的な特徴は次のようである。すなわち、高濃度のイオン注入によって、Si ウエハの表面は注入量の増加とともに非晶質状態に特有な“milky”な色から黒褐色に変化する。しかし、イオン注入されていない周囲の試料表面には変化が見られない。黒褐色化した試料においては、200～2600 nm の光に対する反射率が、すべての波長領域にわたって減少する。また、試料表面の黒褐色部分は、反射電子線回折によって非晶質であることが確かめられた。特に注入量が高い場合 (Table 1) の試料(c) には、黒褐色化した表面層は Si の標準的な化学エッチング液に不溶で、ときに Si 基板から剝離することがある。同様の結果は、Si 基板を Ar のグロー放電中で衝撃する場合にも報告されている⁷⁾。

イオン注入後の試料について、77 K で測定した ESR スペクトルを Fig. 1 に示す。試料(a) 場合には、常に等方性のローレンツ型のスペクトルが得られ、線幅 ΔH は 5 gauss 程度、 g 値は 2.0055 である。全スピン密度は 10^{20} spins/cm³ 程度である。注入量がより高い試料(b), (c) の場合には、スペクトルは図のように非対称になる。これら非対称波形の構成要素を明らかにするために、電子計算機によって最小 2 乗法を用いた重畳波形の分離処理が行なわれ、非対称波形は二つの理論曲線に分離された。分離処理にあたって、まず二つの理論曲線は共にローレンツ型であると仮定し、ピーク値、磁場、線幅の三つのパラメータについて、適当な初期値を与えた。つい

Fig. 1 Actual traces of the ESR spectra observed in argon-implanted silicon at dose levels of 10^{14} , 10^{15} and 10^{16} Ar⁺/cm².

で、それらの値が定常値に収束するまで繰返し計算を実行し、二つの理論曲線を得た。Fig. 2 に試料(c) の場合の計算処理結果の例を示してある。分離された二つの理論曲線のうち一つは、いわゆる従来の Si の非晶質中心であり、スペクトル(a)と同じものである。他の一つは、線幅 $\Delta H \sim 3.5$ gauss, $g = 2.0029$ の新しい ESR 中心である。このシグナルは非晶質 SiG に関して報告されている $g = 2.003 \pm 0.001$, 線幅 $\Delta H = 6$ gauss によく似ている⁸⁾。スピン密度は試料(b), (c) について、それぞれ $\sim 7 \times 10^{19}$, $\sim 2 \times 10^{20}$ spins/cm³ であった。

Fig. 3 に分離した 2 種類の ESR 中心のスピン密度の熱処理温度依存性を示す。Si の非晶質中心は、従来から数多く報告されているように、熱処理温度の上昇にとも

Fig. 2 Resolution of composite curve by the least squares method (specimen (c) in Table 1).

なって減少する。一方、新しい ESR 中心のスピン密度もまた熱処理温度の上昇とともに徐々に減少していく。

Fig. 4 (a) に、Si 基板表面上に形成された黒褐色被膜を真空中で1000℃、30分間熱処理した後の透過電子線回折パターンを示す。図の4本の同心円のリングパターンから算出した原子面間隔は、Table 2 に示してあるように、 α -SiC の原子面間隔によく一致した (ASTM カード: 22-1319)。 α -SiC の他の原子面に対応するリングは、4本のリングに比較して回折強度が弱いので、図に明らかに表われていない。Fig. 4 (b) は、(a)のパターンが α -SiC によるものであることを更に確認するために、SiC の薄膜を Si 基板上に真空蒸着によって形成し、700℃、30分の熱処理を施した試料について観察した電子線回折パターンである。熱処理温度が低いためにリングが若干 diffuse しているが、図(a)と直径の等しい4本の同心円のリングが得られる。これらの結果から、高濃度の Ar^+ イオン注入によって Si 基板表面に形成される非晶質の黒褐色被膜は、真空中での熱処理によって多結晶の α -SiC になることが結論される。

Fig. 5 に、分離処理された2種類の ESR 中心密度の深さ分布を示す。分布を測定するにあたり、試料の表面層は化学エッチング液に不溶であるので、 Ar^+ イオンのスパッタエッチングにより表面層を除去した。なお、スパッタエッチングによって、付加的な ESR 中心が生じないこと、および熱処理効果もないことをあらかじめ確

Fig. 3 Dependence on annealing temperature of strength of ESR spectrum for argon-implanted silicon at dose levels of $10^{16}/\text{cm}^2$ (specimen (c) in Table 1).

Table 2. Identification of polycrystalline α -SiC obtained by heavily argon-implantation into Si after 1000°C 30 min annealing (specimen (c) in Table 1).

α -SiC (22-1319)			SiC by IMPL.	SiC by DEPO.
d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	d (Å)
2.63	70	102, 104+ 0021, 107	2.66	~2.6
2.53	100		2.51	
2.47	20			
2.40	20			
2.35	10			
2.23	10			
2.17	10			
2.01	30			
1.66	10			
1.62	10			
1.54	80	1028, 110 0135+	1.54	~1.5
1.51	20			
1.442	30			
1.407	20			
1.337	10			
1.331	70		1.33	
1.293	10			

認した。削除された深さは干渉顕微鏡を用いて測定した。エッチングの進行と共に、新しい ESR 中心は linear

に減少し、1500Å 程度の深さで消失するのに対し、Si の非晶質中心は一定値を維持する。このことから、新しい ESR 中心は試料表面から 1500Å 程度の深さにわたって均一に分布しており、一方、非晶質 Si 層は黒褐色表面層より深い部分に存在していることがわかる。従って、黒褐色表面層は、熱処理によって多結晶 SiC になることも考え合わせて、Si 基板表面に吸着した C 原子あるいは Ar⁺イオン注入中に基板表面に飛来した C 原子が原因で発生すると考えることができる。

ここで問題となるのは、Ar⁺イオン注入をした Si 基板表面の炭素原子および SiC の量と、Ar⁺イオン注入量との関係である。ESCA によって測定した 1s 状態の炭素原子の量および ESR によって測定した新しい ESR 中心密度の Ar⁺注入量に対する依存性を Fig. 6 に示す。1s 状態の炭素および新しい ESR 中心の密度は、共におおむね log (注入量) に比例して増加する。

4. 結果の検討

Fig. 5 に示したように、試料(c)の新しい ESR 中心は表面から 1500Å の領域にわたって均一に分布している。電子計算機による重畳波形の分離処理によって、この中心の g 値は 2.0029 ± 0.0005 、線幅は ~ 3.5 gauss であることが明らかになった。すでに引用したように、150keV で 10^{17} ions/cm² の Ar⁺イオン注入によって形成される $g = 2.0029$ の新しい ESR スペクトルも 295K で 2.8

Fig. 4 Transmission electron diffraction micrographs: (a) heavily argon-implanted silicon at dose levels of 10^{16} Ar⁺/cm² after 1000°C 30 min annealing (specimen (c) in Table 1); (b) vacuum evaporated SiC film after 700°C 30 min annealing.

Fig. 5 Spin density profiles in heavily implanted silicon at dose levels of 10^{16} Ar^+/cm^2 (specimen (c) in Table 1).

Fig. 6 $\text{C}(1s)/\text{Si}(1s)$ ratio obtained by ESCA and relative spin density of amorphous SiC in as-implanted silicon as a function of argon dose levels.

gauss の線幅を有しており²⁾、我々の得た結果と良く一致している。これらのシグナルは、すでに報告されている非晶質 SiC の ESR スペクトルによく似ている^{8,9)}。すなわち、rf スパッタリング法によって作成した非晶質 SiC に関連する Brodsky と Title の報告によると⁸⁾、観測されたスペクトルは等方性のローレンツ型曲線であり、 g

$= 2.003 \pm 0.001$ 、線幅 6 gauss であった。

Brodsky らの報告の内容を手がかりにして、 Ar^+ イオン注入直後に得られる黒褐色被膜が非晶質 SiC であることを我々は結論しようとしているが、黒褐色被膜が非晶質の SiC ではなくて、単なる炭素による汚染であり、多結晶の α -SiC の形成は注入後の熱処理の過程で起ると考えることも不可能ではない。因みに Miller と Haneman は、Si, Ge, GaAs, InAs を超高真空中でへき開し、数 100°C で熱処理を施した試料表面からの ESR スペクトルを観測し、得られた $g = 2.0028$ なるシグナルが試料表面の炭素による汚染に起因することを報告している¹⁰⁾。しかしながら、彼らの報告にある試料表面の carbon ring structure による ESR シグナルは数 100°C 以上の熱処理によってかえって増加するのに対して、我々の得た新しい ESR 中心の密度は熱処理温度の上昇にともなって減少する。また真空中に長く放置し、Miller らの結果からもわかるように、当然多量の炭素を吸着しているはずの Si 基板を熱処理しても、新しい ESR 中心は観測されない。これらの事実から、非晶質の SiC は Ar^+ イオン注入の直後にすでに形成されていて、熱処理は非晶質 SiC を多結晶の α -SiC に結晶化させる役割りを果たすと考えるのが妥当である。この考えに従えば、注入直後に観測されるシグナルは非晶質 SiC 中の不対電子によるものであり、熱処理によるシグナル強度の低下は、SiC の結晶化にともなう不対電子の減少ということに帰せられる。

高濃度の Ar^+ イオンを注入した Si 基板表面の部分の様相は、注入されたその周囲の注入されていない領域と明らかに異なっており、黒褐色化した非晶質 SiC は Ar^+ イオンが注入された部分にのみ形成される。注入されていない領域は試料をイオン注入装置に装填し、注入後に取り出す間に変化しない。このことは試料を長時間真空装置内に放置するだけでは、SiC が決して試料表面に形成されないことを意味している。すなわち、SiC の形成のためには、加速されたエネルギー粒子の照射が必要であることがわかる。これに類似した現象は電子顕微鏡中の試料において見られ、試料が電子線照射を受けると炭素の汚染が生じることが報告されている³²⁻⁶⁾。

SiC が Ar^+ イオン注入の過程で形成される機構についてはまだ明らかでないが、Fig. 6 に示したように、Si 基板表面の炭素の量および SiC の量がおおむね $\log$ (注入量) 依存性をもっていることから、残留ガス中の炭素原子が Ar^+ イオンビームとの相互作用注によって Si 基板表面に飛来し、更に引き続き Ar^+ イオン照射が、たとえば電離などを介して、Si 原子との化合を促進するものと考えられる。炭素原子は、真空装置内の拡散ポンプの

油, 真空グリース, ガasket などによる炭化水素系の残留ガスから由来したものであろう。

このような oil-free でない真空系でのエネルギー粒子の高濃度照射による SiC 形成は, SiC が Si 化学エッチング液には不溶であることから, 半導体素子製作工程上の障害になると考えられるが, 反面, 黒褐色の被膜が大気中での熱処理によって除去されたという報告もあるので¹¹⁾, 高濃度イオン注入に続いて, 酸化雰囲気中での熱処理を行えば問題はないかもしれない。

5. 結 論

高濃度の Ar⁺ イオンを Si 基板にイオン注入した試料について, ESR, TED, ESCA の測定を行ない, 次のような結果を得た。

- 1) Ar⁺ イオンを注入した領域は, “milky” 色から黒褐色に変化する。
- 2) 高濃度の Ar⁺ イオン注入によって黒褐色化した Si 表面層は, Si の化学エッチング液に不溶であり, 熱処理によって多結晶の α -SiC に変化する。
- 3) Ar⁺ イオン注入直後の試料についての ESR の測定では, $g = 2.0055$ の従来の Si 非晶質中心に加えて, $g = 2.0029$ の非晶質 SiC も観測される。
- 4) 非晶質 SiC 中心の線幅は ~ 3.5 gauss で, スピン密度は注入量の増加にともなって増加する。例えば, 注入レベルが 10^{15} , $10^{16}/\text{cm}^2$ の試料のスピン密度はそれぞれ $\sim 7 \times 10^{19}$, $\sim 2 \times 10^{20}$ spins/cm³ である。
- 5) 非晶質状態から α -SiC への結晶化にともなって不対電子が減少する。
- 6) 非晶質 SiC は, 真空中に放置するだけでは形成されず, Ar⁺ イオンなどのエネルギー粒子線の衝撃が

必要であるが, その形成機構は不明で, 今後更に詳しい研究が必要である。

6. 謝 辞

本研究において, 試料の作成に御協力下さった法政大学の稲田太郎先生, 及び ESCA の測定をして下さった茨城通研の長井一敏氏, 山口真史氏に厚く感謝致します。なお本研究の一部は, 河上記念財団工学研究助成金によるものである。

〔文 献〕

- 1) B. L. Crowder, R. S. Title, M. H. Brodsky, and G. D. Pettit: Appl. Phys. Lett. **16** (1970) 205.
 - 2) K. C. Chu, W. R. Hurren, E. Hale, and J. Reigle: J. appl. Phys. **44** (1973) 4243.
 - 3) J. Hillier: J. appl. Phys. **19** (1948) 226.
 - 4) H. König: Z. Phys. **129** (1951) 483.
 - 5) H. König and G. Helwig: Z. Phys. **129** (1951) 491.
 - 6) A. E. Ennos: Brit. J. appl. Phys. **4** (1953) 101.
 - 7) 長井, 山口, 安田: 鉄鋼基礎共同研究会団体質量分析部会シンポジウム資料 (1974) p. 99.
 - 8) M. H. Brodsky and R. S. Title: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 581.
 - 9) G. K. Walters and T. L. Estle: J. appl. Phys. **32** (1961) 1854.
 - 10) D. J. Miller and D. Haneman: Surface Sci. **19** (1970) 45.
 - 11) 山口, 長井, 山本, 平山: 第 22 回応物学会講演予稿 (1975) p. 261.
- 注) 気体原子あるいは分子とイオンビームとの相互作用としては, ノックオン, 荷電変換, 準分子 (quasi-molecule) の形成などが考えられるが, この分野に関する研究は現在まだ充分には行なわれていないので, 相互作用の実体を結論することはできない。