高エネルギー電子ビームによる相互拡散*

武田 道彦**・増田 晴穂**・安田匡一郎**
種村 誠太**・山田 寿一***・和田 隆夫***

(受付1988年12月1日, 掲載決定1989年2月4日)

Interdiffusion by High-Energy Electron Beam Irradiation

Michihiko TAKEDA**, Haruho MASUDA**, Kyoichiro YASUDA**,
Seita TANEMURA**, Toshikazu YAMADA*** and Takao WADA***

** (Government Industrial Research Institute, Nagoya, Kita-ku, Nagoya)

*** (Department of Electrical and Computer Engineering,
Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

(Received December 1, 1988, Accepted February 4, 1989)

1. はじめに

イオンインプラントーションは半導体中への不純物ドーピング技術として、半導体工業における不可欠のプロセス技術のひとつである。これを発展させたリコイルインプラントーションも報告されている¹⁾。さらに最近、これらの技術の拡張として高エネルギーイオンを注入し、イオンビームミキシングによる表面改質の研究が盛んになっている²⁾。

一方、和田の提案による高エネルギー電子ビームを用いたドーピング法は³⁻⁴⁾、既に報告したように表面拡散、U字型拡散や混晶の固相エピタキシャル成長など⁵⁻⁹⁾高エネルギー電子ビーム特有の照射効果を示し、応用的興味とともに物性的にも興味ある問題を提供している。本論文ではSi基板上にGeおよびCuを真空蒸着し、その上から高エネルギーパルス電子ビームを照射したときの増速相互拡散について述べる。

2. 実験方法

本実験で用いた試料は、Fig. 1(a)に示すように鏡面仕上げしたSi (<111>, $\rho=25-50\ \Omega\text{cm}$, p-type (B doped), $0.35\times 5\times 5\ \text{mm}^3$) 基板の上にGe (厚さ $t=3000\ \text{\AA}$) お

よびCu ($t=820\ \text{\AA}$) を真空蒸着した (以下Ge/SiおよびCu/Siと記す) ものである。試料を厚さ $10\ \mu\text{m}$ のAlフォイルで三重に包んで、ステンレス鋼製の電子線照射容器¹⁰⁾に取り付け、温度 $T=(40-60)^\circ\text{C}$ に制御された循環蒸留水中において電子ビーム照射した (Fig. 1(b))。照射は、12 MeV 電子ライナックを用いて行われ、エネルギー7 MeV、照射量はGe/SiおよびCu/Siに対して総フルエンス $\phi=(3-5)\times 10^{18}\ \text{electrons cm}^{-2}$ である。またビームパルス幅 $3.5\ \mu\text{sec}$ および繰り返し周波数200 Hzの運転条件で行った。相互拡散のプロファイルはバンデグラフ型加速器からの1.8 MeV He イオンによるラザフォード後方散乱 (RBS) スペクトルの測定を、また特定化合物の同定にはX線回折を用いて測定した。なお、照射した試料のアニールは行っていない。

3. 実験結果および検討

3.1 Ge/Si

Fig. 2にGe/Siの照射前と照射後のRBSスペクトルの比較を示す (一は照射前、一は照射後。照射前のスペクトルのSi部分は僅かにチャネリングを起こしている)。照射後の試料では多量のGeがSi基板中へ分布するとともに、SiはGe蒸着膜の表面にまで達し、膜中では一様な分布をしている。このスペクトルはSi基板中へGe原子が、Ge蒸着膜中へSi原子が相互に拡散していることを明瞭に示すものである。Fig. 3(a)および(b)

* 昭和63年11月10日 第29回真空に関する連合講演会で講演 (10Bp-2)

** 名古屋工業技術試験所 (名古屋北区平手町1-1)

*** 名古屋工業大学電気情報工学科 (名古屋市昭和区御器所町)

Fig. 1 (a) Schematic diagram of interdiffusion by electron-beam irradiation. (b) Schematic diagram of electron bombardment at 40–60°C used a LINAC.

Fig. 2 Rutherford backscattering spectra with a random beam for Ge/Si sample before and after irradiation.

は、Si 基板中の Ge 原子および Ge 蒸着膜中の Si 原子の深さ方向の濃度プロファイルを示す。ここで深さは Si 基板中の Ge の成分で変化する入射イオンのエネルギー損失を考慮して Fig. 2 のスペクトルから計算された。この深さ方向プロファイルから界面付近の Ge および Si の組成は 0.14 および 0.86 と算出された。どちらのプロファイルもガウス分布に従っており、拡散係数は一定であり、計算の結果 Si 中の Ge に対して $8.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$

Fig. 3 (a) Depth profile of Ge atoms in a Si substrate. (b) Depth profile of Si atoms in a Ge film.

sec^{-1} , Ge 中の Si に対して $7.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ が得られた。照射した試料の X 線回折を測定した結果、Si(111) ピークの他に $2\theta = 28.1^\circ$ に新たな回折ピークが現れた (Fig. 4)。この新しい回折ピークは $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ のアロイの形成を示すものである。ピークの半値幅が Si 基板のそれよりも大きい、これは $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ の組成値が一定でなく、連続的に変化しているためであると考えられる。Ge と Si は全固溶体であるので組成比は Vegard 則を用いて格子定数から近似することができる。しかし、基板とアロイの格子定数が異なる場合はこれらの間に格子不整合が起こる。基板上に不整合層がエピタキシャル成長するとき、その層は四角形に歪む。つまり格子定数は界面に対して垂直方向に伸縮する。この歪みの効

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the sample of electron-beam epitaxy Ge/Si.

Fig. 5 Rutherford backscattering spectra with a random beam for Cu/Si samples before and after irradiation.

果を考慮して¹¹⁾近似したアロイ Ge の組成は $x=0.16$ が得られ、従って $\text{Ge}_{0.16}\text{Si}_{0.84}$ となり、RBS スペクトルの結果と良い一致を示している。転移の発生を伴わない GeSi の臨界膜厚は $\text{Ge}_{0.16}\text{Si}_{0.84}$ の場合約 $5000 \text{ \AA}$ ¹²⁾であり、RBS 測定の結果はこの値よりも小さいことを示している。

3.2 Cu/Si

Fig. 5 は Cu/Si の場合の照射前と照射後の RBS スペクトルを示す。Ge/Si の場合と同じように Si 基板の中に Cu が、Cu 蒸着膜中に Si が拡散分布しており、Cu

(a)

(b)

Fig. 6 (a) Depth profile of Cu atoms in a Si substrate. (b) Depth profile of Si atoms in a Cu film.

膜中には Si が一様に分布している。このスペクトルの Cu 膜中における Cu と Si の濃度比から Cu_3Si のシリサイドが形成されていると推定されるが、X 線回折による確認はなされていない。Fig. 5 から深さ方向のプロファイルを計算し直したものを Fig. 6(a) および (b) に示す。(a) は Si 基板中の Cu、(b) は Cu 膜中の Si のプロファイルを示す。いずれも Ge/Si と異なり、指数関数

的に減少するプロファイルである。Ge/Si と濃度分布が異なるのは拡散する原子の濃度の高低によるものと思われる。濃度が低いと指数関数分布¹⁰⁾，高いとガウス分布を示す。このプロファイルから拡散係数を Boltzmann-俣野の解析を用いて計算すると， $D(c) \sim 10^{-15} - 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ となる。Fig. 7 は Cu/Si の照射後のランダム状態およびアライン状態について測定したもので，He イオンの水平入射角度を 0° および 5° に傾けた場合のスペクトルである。Cu の蒸着膜が存在するので完全ではないが，Si 基板のチャネリングの効果が明白に現れている。このことは拡散した Cu の濃度が界面付近で約 10^{22} cm^{-3} もあり，なんらのアニーリングを施さないにもかかわらず，基板の結晶はチャネリング効果を示すようにアモルファス層を形成しないで，結晶性を保持していることを示すものである。イオンビームミキシングと比較して，電子ビームドーピング法の特徴である。

Ge/Si および Cu/Si における相互拡散は，イオンビームによるミキシングと対応して，電子ビームミキシング (EBM) と言えるものである。

3.3 拡散機構

Si, Ge および Cu に対する 7 MeV 電子の外挿飛程は 15.5, 6.8 mm および 4.0 mm であり，今回実験に用いた試料の厚さはそれらの飛程と比較して十分に薄い。したがって，電子照射によるフレンケル対の生成は試料中では均一である。7 MeV 電子が Si に入射したときの欠陥生成率は約 8 cm^{-1} であり， $\phi = 5 \times 10^{18} \text{ electrons cm}^{-2}$ のとき，約 $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の原子をリコイルすることになる¹³⁾。電子-正孔対の生成は，ビーム電流が $45 \mu\text{A cm}^{-2}$ のとき約 $3 \times 10^{20} \text{ ehp} \cdot \text{s cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ となる。また，電子ビームの照射中は，電子，正孔，フォノン，リコイル原子および不純物イオンの間で様々の反応を起こすであろう。著者らは Ge シート/Si 基板について U 字型拡散を測定した⁵⁾。この U 字型拡散はキックアウト機構で説明することができる¹⁴⁾。電子ビームによる拡散では，Si 基板中の Ge または Cu の格子間位置 i および置換位置 s の相互の変換は主としてキックアウト機構によって抑制される。キックアウト機構は次の反応式で表され，

ここで， I は Si の自己格子位置である。 I が非常に多く生成されることによって，キックアウト機構が支配的に働く。基板の表面近傍の s の濃度は U 字型拡散プロファイルで表され，基板中央よりも高くなっており，表面は I のシンクとして働く。

4. ま と め

Si $\langle 111 \rangle$ 基板上に Ge ($t=3000 \text{ \AA}$) および Cu ($t=820$

Fig. 7 Random (fine line) and $\langle 111 \rangle$ aligned (thick line) backscattering spectra for Cu/Si.

$\text{\AA}$) を真空蒸着した試料に，7 MeV パルス電子ビームを $40-60^\circ\text{C}$ の流水中で $(3-5) \times 10^{18} \text{ electrons cm}^{-2}$ 照射した。照射によって誘起起こされた Ge/Si および Cu/Si との増速相互拡散のプロファイルが RBS で測定された。Ge/Si はガウス分布，Cu/Si は指数関数分布を示した。また Ge/Si は $\text{Ge}_{0.16}\text{Si}_{0.84}$ のアロイの生成が X 線回折によって確認され，RBS 測定の結果と良い一致が見られた。

【文 献】

- 1) A. Grob, J. J. Grob, N. Mesli, D. Salles and P. Siffert: Proc. of 2nd Int. Conf. on Ion Beam Mod. of Materials (North-Holland Publishing Co. 1980, A-9).
- 2) 岩木正哉: 金属表面技術, **39** (1988) 2.
- 3) T. Wada: Nucl. Instrum. Methods **182/183** (1981) 131.
- 4) T. Wada: Proc. 3rd Int. Conf. Neutron-Transmutation Doped Si, (Plenum Press, New York and London), (1981), p. 62.
- 5) T. Wada and H. Hada: Phys. Rev. **B30** (1984) 3384.
- 6) 武田, 干, 和田: 真空, **31** (1988) 441.
- 7) T. Wada and Y. Maeda: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 2130.
- 8) T. Wada and Y. Maeda: Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 60.
- 9) T. Wada and Y. Maeda: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1596.
- 10) 武田, 和田, 増田, 種村, 安田: 真空, **30** (1987) 335.
- 11) J. Hornstra and W. J. Bartels: J. Crystal Growth, **44** (1978) 518.
- 12) R. People and J. C. Bean: Appl. Phys. Lett., **47** (1985) 322.
- 13) J. H. Chan, J. Appl. Phys., **30** (1956) 1310.
- 14) U. Gösele and F. Morehead: Appl. Phys. Lett., **38** (1981) 151.