高温高ドーズ MeV イオン注入による SiC 埋め込み層の形成

茶谷原昭義*・木内 正人*・木野村 淳*・奎野 由明*

堀野 裕治*・藤井 兼栄*

(受付1993年7月2日, 掲載1993年9月24日)

Formation of Buried SiC by High-Dose MeV Ion Implantation at High Temperature
 Akiyoshi CHAYAHARA, Masato KIUCHI, Atsushi KINOMURA, Yoshiaki MOKUNO,
 Yuji HORINO and Kanenaga FUJII

(Osaka National Research Institute, AIST 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka)

(Received July 2, 1993, Accepted September 24, 1993)

A buried layer of crystalline SiC in a silicon wafer is synthesized by 1.5 MeV C⁺ implantation with a dose of 1.5×10^{18} ions/cm² at a high temperature of 880°C. The infrared absorption spectra of this sample shows formation of the SiC crystal, and its crystal structure is found to be of the 3C type (β -SiC) from the X-ray diffraction pattern. The rocking curve shows that crystallographic orientation of the SiC buried layer is aligned with the lattice of the Si substrate.

1. はじめに

MeV イオン注入を用いた材料表層改質は極表面への機能性付加のみでなく、 μm オーダーの深さにわたって改質できることを特徴とする。あるエネルギー以上のイオンではエネルギーの増加とともにスパッタ率が減少するので、イオン注入に伴うスパッタリングによる表面のエッチングは少なくなる。したがって、多量にイオン注入しても、表面は後退せず、注入飛程近傍から化合物が埋め込み層として一種の固相成長する。例えば、シリコンに炭素イオンを照射した場合のスパッタ率の計算値¹⁾では、40 keV では0.5であるのに対して、1.5 MeV では 6×10^{-3} と、MeV 領域ではスパッタ率が非常に小さいことがわかる。また、ターゲット原子との衝突が表層で少なくなるので、高エネルギー注入を使うと表層の結晶性を保って埋め込み層を形成することができる。

よく知られたイオン注入によって形成される埋め込み層に、シリコン基板中の埋め込み酸化層がある。これは

融点近くに保ったシリコン基板に酸素イオン注入することにより、SiO₂ 層を形成する技術である。この場合、酸素が比較的動きやすいため、化学量論比のアモルファス SiO₂ 層が形成される。

本報告では、シリコンに炭素イオン MeV 注入することによって、炭化珪素から成る埋め込み層の形成について述べる。

2. イオン注入による SiC 合成

数 keV から 200 keV 以下の炭素イオンをシリコンに注入することによって SiC を形成する試みは、Borders らによって行われて以来、数グループによって報告されている²⁻¹⁶⁾。高温に保ったシリコンへの注入は Edelman らにより報告されたが、最近、Martin らは 860°C のシリコンに注入することによって形成される SiC 結晶粒子は基板のシリコン結晶とエピタキシャル関係にあると報告しており興味深い。

我々はシリコンに MeV 炭素イオンを室温で注入して炭化珪素を形成する場合、表面側のシリコン層は結晶性を保っていることを示した¹⁶⁾。本報告では MeV 注入に

* 大阪工業技術研究所 (〒563 池田市緑丘 1-8-31)

Fig. 1 The arrangement of the target, secondary electron suppressor and beam mask.

より完全に埋め込んだ SiC 層の特性について、室温注入した後アニール処理した場合と、高温で注入して形成した場合を比較して示す。

3. 実験方法

イオン注入はタンデム型加速器 NT-1500 (日新ハイボルテージ製) を用いて、基板表面に対してイオンの入射角 90° 、真空度 10^{-4} Pa 以下で行った。ターゲットのシリコン基板の加熱はそれ自体に直接通電することによって行った (Fig. 1)。その試料温度は赤外放射温度計を用いて計測し、注入中一定に保った。また、室温で注入する場合は、イオン照射に伴う昇温を避けるため、試料は Al 製の水冷ホルダー上に銀ペーストを用いて接着した。Table 1 に注入条件をまとめて示す。室温注入した試料は窒素雰囲気中でアニールした。以下では 880°C で注入した試料を高温注入試料と称する。

作製した試料は赤外吸収スペクトル、X 線回折、ラザフォード後方散乱法 (RBS) およびチャネリングの測定により評価した。赤外吸収は FT-IR 60SX (Nicolet), X 線回折は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて RAD-C (リガク) によって測定した。RBS はエネルギー 0.75 MeV のプロトンプローブを用いて、散乱角 165° で測定した。

4. 結果および考察

4.1 赤外吸収スペクトル

Fig. 2 に赤外吸収スペクトルを示す。リファレンスとして試料中の未注入部分を用いた。室温注入したものは 700 cm^{-1} にブロードな吸収を示す。これはアモルファス SiC 中の Si-C 伸縮振動による吸収と考えられる²⁾。

Table 1 Conditions of MeV implantation

implanted ion	
species	C^+
energy	1.5 MeV
current	$10-30\text{ }\mu\text{A}$
dose	$1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$
target	
material	Si (100) 3.7° off
implanted area	$1.0 \times 1.5\text{ cm}^2$
temperature	R.T. and 880°C
annealing (only for the sample implanted at R.T.)	
temperature	900°C (1 hr) and 1000°C (9 hr)

Fig. 2 Infrared absorption spectra of SiC synthesized by MeV implantation.

吸収ピークはアニールによって高波数側へシフトし、約 800 cm^{-1} に落ち着く。この波数シフトの様子は低エネルギーイオン照射によって合成された SiC と同様である。高温注入の場合、最初から 800 cm^{-1} に吸収を示す。これら 800 cm^{-1} 付近の吸収はバルク SiC 結晶の TO フォノンによる吸収に対応する¹⁷⁻¹⁹⁾。したがって、アニールまたは高温注入によって SiC 結晶が形成されいると考えられる。高温注入試料の 1100 cm^{-1} 付近のピークは未注入のリファレンス部分が酸化したためだと思われる。比較のため、Fig. 3 に種々の形態の SiC が示す赤外吸収スペクトルを文献より引用して示す¹⁸⁻²¹⁾。(a)、(b)のシリコン核をもったものおよび中空の SiC 微粒子、(c)のシリコン中のグラニューラ状 SiC、さらに (d)の SiC

Fig. 3 Various infrared absorption spectra of SiC.
 (a) Solid particles in Ref. 20.
 (b) Silicon core and/or hollow particles in Ref. 20.
 (c) Granular SiC in Si matrix in Ref. 21.
 (d) 3C-SiC films in Ref. 19.

薄膜のスペクトルと Fig. 2 を比較すると、(d) に近いことから、形成された SiC は層状になっていると推測される。

4.2 RBS

注入された炭素の深さ分布を調べるため RBS 測定を行った。Fig. 4 に示すランダムスペクトルから炭素分布を求めることができるが、プロトンビームを用いているため炭素との共鳴散乱の影響を受け、クーロン散乱を仮定した計算値より実際の炭素ピークは大きく見えている。そのため、組成はシリコンスペクトルの窪み (0.45 MeV 付近) から求めた。室温注入試料の Fig. 4(b) から求めた深さ方向組成分布を Fig. 5 に示す。注入された炭素は最大濃度 66%，半値幅 $0.41\ \mu\text{m}$ で分布しており、埋め込み層が形成されていることがわかる。Fig. 4(c), (d) のランダムスペクトルを見るとアニールした試料および高温注入試料ともに同様の埋め込み層が形成されることがわかる。高温注入の場合、Fig. 4(d) から計算される炭素の最大濃度および半値幅は 46%， $0.55\ \mu\text{m}$ であった。

高エネルギーイオン注入の特徴として、イオンが通過した表面層での結晶損傷が少ないことが挙げられる。この効果によって室温注入した場合でも Fig. 4(d) のよう

Fig. 4 RBS (open circle) and channeling spectra (solid circle) using 0.75 MeV proton beam under the configuration of 165-degree scattering.

Fig. 5 Depth profile of elements in the C⁺-implanted Si estimated from Fig. 5(a).

に表面近くのシリコン層ではチャネリングが起こっており結晶性が保たれている。イオン注入の計算機シミュレーションとして、一般に用いられているモンテカルロ法

Fig. 6 Computer simulation of implantation using TRIM88 code²²⁾.

による TRIM88 コード²²⁾を使って、シリコン炭素イオン注入した場合の炭素分布、空孔分布および電子励起によるエネルギー付与分布を求めた結果を Fig. 6 に示す。炭素分布 Fig. 6(a) は RBS から求めた Fig. 5 とほぼ等しい深さ分布を示す。Fig. 6(b) に示すように空孔は表面に近づくほど生成密度が小さく、欠陥が生じにくいことを示している。このため、Fig. 4(b) のチャネリングスペクトルのようにシリコン表層での結晶性が保たれると説明できる。Fig. 6(c) に示す電子励起に費やされるエネルギーが表面側に多く分布しているの、これによる一種のアニール効果も影響として考えられるが、現段階では不明である。

室温注入した試料アニールすると Fig. 4(c) のようにシリコン表層でのチャネリング領域が深さ方向に広がっていることから、固相エпитキシャル成長が起きている。前述のように赤外吸収からアニールによって SiC が結晶化していることを示したが、Fig. 4(c) ではエピタキシャル成長はシリコン表層で止まっているように見えるので、SiC 埋め込み層はエピタキシャルには結晶化せず、任意方位の多結晶になっている。これに対して、高温注入の Fig. 4(d) では、Fig. 4(c) に比べて、チャネリングが SiC 層まで及んでおり、次に示す X 線回折の結果と合わせて、ある SiC 結晶方位がシリコン基板のそれとそろっていることを示している。

Fig. 4(d) の表面付近でのチャネリングによる散乱収

Fig. 7 X-ray diffraction spectra:
(a) implanted at room temperature,
(b) annealed at 1000°C after R. T. implantation,
(c) implanted at 880°C.

Fig. 8 Rocking curve of (a) Si(200) and (b) 3C-SiC of the sample implanted at 880°C.

率の減少量が少ないので、埋め込み SiC 層より表面側のシリコン表層に欠陥が多く存在していることがわかる。これは高温注入中の欠陥回復過程が、注入後のアニールによるものとは異なることを示している。高温注入によるシリコン表層中の欠陥増大の原因として、イオンの進行方向に影響された結晶化現象が考えられるが、今後の検討課題としたい。

4.3 X線回折

X線回折スペクトルを Fig. 7(a)~(c)に示す。室温注入した場合は、Fig. 7(a)のように幅広い回折ピークを示し、赤外吸収スペクトルから予想されたようにアモルファス構造の SiC が形成されていることがわかる。アニール後は Fig. 7(b)のように種々の SiC 多形からの回折が見られるとともに、シリコン基板自体の(220), (311)面からの回折も見られ、多結晶として再結晶化したシリコンの存在を示している。Fig. 7(c)に示す高温注入した場合は、3C-SiC (200)の回折ピークが際だっていることから、シリコン基板(100)面と平行に SiC (100)面が成長していると考えられる。この SiC (200)ピークの半値幅から歪みなどを考慮せずに単純に Scherrer の式から粒径を求めると 6 nm であった。

SiC (100)配向の程度は Fig. 8 のロックングカーブによって確かめられる。Fig. 8(a)はシリコン基板からの(200)禁制反射を示したものであり、(100)面が基板表面に平行する場合に現れる位置 $\theta = 33/2^\circ$ から 3.7° だけ、つまりオフ角だけシフトしている。Fig. 8(b)の SiC (200)からの回折も同様のシフトを示していることから、基板 Si (100)//SiC (100)の関係にある。また、Fig. 8(b)の

ピークの広がりには SiC 粒子の結晶方位のばらつきを示している。このばらつきが、RBS のチャネリングが SiC 層ではっきり見られない原因である。X線回折については Martin らの 200 keV 以下の炭素注入によって合成された SiC とほぼ同様の結果を示している。

5. ま と め

MeV 炭素イオン注入を高温に保ったシリコン基板に対して行い、形成した SiC 埋め込み層構造を評価し、結果を室温注入と比較して示した。1.5 MeV の炭素注入によって、シリコン基板中に表面から $1.9 \mu\text{m}$ の深さに最大炭素濃度をもつ SiC 層が形成される。この時、シリコン表層は室温注入でも結晶性を保っている。SiC 層は 200 keV 以下の注入により作成されたものと同様な振舞いを示す。つまり、SiC 層は多結晶から成るが、室温注入後アニールして作成したものが任意の結晶方位を持つのに対して、880°C の高温注入ではばらつきはあるが基板の結晶方位を保っていることがわかった。

今後、SiC 埋め込み層の結晶化に対してのさらに高温領域での基板温度および注入電流依存性について実験していく予定である。

【文 献】

- 1) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: "Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monoatomic solids" Report IPPJ-AM-32, Inst. Plasma Physics, Magoya Univ. (1983).
- 2) J. A. Borders, S. T. Picraux and W. Beezhold: Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 509.
- 3) F. L. Edelman, O. N. Kuznetsov, L. V. Lezheiko and E. V. Lubopytova: Radiation Effects **29** (1976) 13.
- 4) P. Durupt, B. Canut, J. P. Gauthier, J. A. Roger and J. Pivot: Mater. Res. Bull. **15** (1980) 1557.
- 5) P. Durupt, B. Canut, J. A. Roger, J. Pivot and J. P. Gauthier: Thin Solid Films, **90** (1982) 353.
- 6) K. J. Reeson, P. L. F. Hemment, J. Stoemenos, J. Davia and G. E. Celler: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 2242.
- 7) P. Martin, B. Daudin, M. Dupuy, A. Ermolieff, M. Olivier, A. M. Papon and G. Rolland: J. Appl. Phys. **67** (1990) 2908.
- 8) T. Kimura, S. Kagiya and S. Yugo: Thin Solid Films **81** (1981) 319.
- 9) T. Kimura, Y. Tatebe, A. Kawamura, S. Yugo and Y. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1712.
- 10) T. Kimura, S. Kagiya and S. Yugo: Thin Solid Films **94** (1982) 191.
- 11) T. Kimura, S. Yugo, S. Kagiya and Y. Machi: Thin Solid Films **122** (1984) 165.
- 12) T. Kimura, H. Yamaguchi, L. Ji-Kui, S. Yugo, S. Kagiya and Y. Adachi: Thin Solid Films **157** (1988)

- 117.
- 13) K. Miyata, M. Yoshida, H. Tsuji, J. Ishikawa and T. Takagi: Proc. 10th Symp. Ion Source and Ion-Assisted Technology (ISIAT'86) Tokyo, (The Research Group of Ion Engineering, Kyoto, 1986) p. 597.
- 14) W. Rothmund and C. R. Fritzsche: J. Electrochem. Soc. **121** (1974) 586.
- 15) M. Deguchi, A. Yoshida, M. Kitagawa and T. Hirao: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 343.
- 16) A. Chayahara, M. Kiuchi, Y. Horino, K. Fujii and M. Satou: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 139.
- 17) C. J. Mogab: J. Electrochem. Soc. **120** (1973) 932.
- 18) W. G. Spitzer, D. Kleinman and D. Walsh: Phys. Rev. **113** (1959) 127.
- 19) W. G. Spitzer, D. A. Kleinman and C. J. Frosch: Phys. Rev. **113** (1959) 133.
- 20) L. Chen, T. Goto and T. Hirai: J. Matter Sci. **25** (1990) 4273.
- 21) B. Abeles and J. I. Gittleman: Appl. Opt. **15** (1976) 2328.
- 22) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: "*The stopping and range of ions in solids*" ed. by J. F. Ziegler (Pergamon Press, New York, 1985).