半導体中格子欠陥と陽電子消滅

藤 浪 真 紀*

(受理2002年4月15日, 掲載決定2002年5月11日)

Positron Annihilation Spectroscopy in Defects of Semiconductors

Masanori FUJINAMI

Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8561

(Received April 15, 2002, Accepted May 11, 2002)

電子の反粒子である陽電子は, 固体中の格子欠陥の高感度プローブとして幅広く利用されている. 陽電子寿命測定を中心とした陽電子消滅法により, 空孔型欠陥のサイズや濃度を決定し, その挙動を追跡可能である. また, 表面や界面といった局所領域の測定や欠陥の化学状態の評価も近年盛んに行われている. 本解説では, 陽電子と欠陥との相互作用, 半導体中の欠陥研究への応用, 陽電子ビームによる半導体表面層欠陥研究への応用について述べる.

1. 陽電子と格子欠陥

陽電子が結晶中に入射されると, 1 ps 以内に熱化し, ポテンシャルとして安定な格子間 (Bloch 状態) を拡散する. その後, 反粒子である陽電子は電子と対消滅し, 多くの場合 511 keV の γ 線を反平行方向に 2 本発生する. その自由消滅による平均寿命は, Si では 218 ps, Fe では 110 ps と物質固有である. ここで固体中に原子空孔が存在する場合, 陽電子が感じるポテンシャルは周囲の原子核から最も離れた空孔サイトが最も低くなり, そこに捕獲されることになる. 捕獲過程には, 陽電子が拡散して捕獲される過程とその束縛状態へ遷移する過程がある (トラッピングモデル)¹⁾. それらの過程から陽電子を空孔に捕獲束縛する速度定数が決まり, 空孔 1 個あたりの陽電子捕獲率 (比捕獲率, μ) は欠陥種によって異

なるが 10^{14} s^{-1} 程度の値となる^{2,3)}. さらに, 半導体では空孔が負に帯電している場合があり, そこではクーロン引力も働き比捕獲率は 10^{15} s^{-1} と高くなる. 陽電子の空孔への比捕獲率から空孔の検出下限は, 10^{-7} (原子数比) となり, 10^{-3} 以上になると飽和してしまう.

陽電子が空孔に捕獲され消滅する場合と, Bloch 状態で消滅した場合を区別するにはどうしたらよいか. 第一の方法が陽電子寿命測定である. カプトン膜で封入した ^{22}Na 線源を試料ではさむ. ^{22}Na の線源から陽電子が放出される際に発生する 1.28 MeV の γ 線をスタート信号 (陽電子発生) として, 試料中で消滅した際に発生する 511 keV の γ 線をストップ信号 (陽電子消滅) として, その時間差を測定し, 陽電子寿命値を求める. 消滅する確率は陽電子と電子の波動関数の重なり積分で決まることから, 電子の存在確率の低い空孔では陽電子の寿命は長くなる. 陽電子寿命は欠陥サイズ依存性があり, その関係を Fig. 1 に示した^{4,5)}. 陽電子寿命スペクトルにおいて, 自由消滅と欠陥での寿命およびそれらの強度比を求め, 陽電子の捕獲率, k , を導出する. そして, 欠陥濃度, C_v , は以下の式で与えられる.

$$k = \mu C_v$$

このように, 陽電子寿命測定から各サイズの欠陥濃度を求めることができる.

消滅 γ 線のエネルギーや方向を測定することによって欠陥情報が得られる. 消滅する際に陽電子は熱化しているが, 電子は運動量を持っており, 運動量保存則から γ 線を放出する際に 180° から微小角度ずれるか, エネル

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科 (〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5)

Fig. 1 Positron lifetime dependence on the number of vacancies.

ギーが511 keVからずれ、それは電子の運動量を反映する。前者を角相関法とよび後者をドップラー拡がり法とよぶ。空孔では、運動量の小さい自由電子の存在確率が増加するため、対消滅 γ 線の角度分布やスペクトルにおいて中心付近の相対面積強度が大きくなる。ドップラー拡がり法では、対消滅 γ 線のエネルギースペクトルを測定し、その拡がり程度をSパラメーター（全スペクトル面積に対する中心2 keV程度の面積比）という指標で表わす。S値が大きいと欠陥サイズの増大や濃度の増加を示し、欠陥の半定量分析が可能となる。

近年、対消滅 γ 線スペクトルを高精度に測定して、欠陥の化学状態分析に応用する試みがなされている。結晶内では空孔単独でサイズや濃度が変化することはまれであり、不純物と結合したり、特定のサイトの元素と置換したりすることから、その化学状態を調べることは非常に重要である。空孔の周りの元素種が異なれば、その運動量分布も異なるはずである。その同定のためには、結合形式や構造に影響を受ける伝導電子ではなく、内殻電子の運動量分布を測定することが必要である。内殻電子は広い運動量分布をもち、また陽電子との消滅確率が低いことから、高エネルギー領域を高S/B比で測定することが求められる。そこで、2つの半導体検出器によって消滅した際に発生する γ 線が反平行方向に2本同時に発生した場合のみ計数する同時計数ドップラー拡がり（Coincidence Doppler broadening, CDB）法が開発された^{6,7)}。それにより、従来と比較して3桁ほどS/B比が向上し、バルクと欠陥のスペクトルの比から、空孔に結合した元素種の同定が試みられている。

Fig. 2 The average positron lifetime, τ_{ave} , the defect-related positron lifetime, τ_2 , and the corresponding intensity, I_2 , as a function of annealing temperature for electron-irradiated (2 MeV, 4 K, 10^{18} cm^{-2}) Cz-Si.

2. 陽電子消滅法の半導体欠陥研究への応用

陽電子寿命測定を中心にSi^{8,9)}, Ge^{10,11)}, GaAs^{12,13)}, GaN¹⁴⁾, GaP¹⁵⁾, InP^{16,17)}など多くの研究例がある¹⁸⁾。ここでは、電子線照射したSiについて紹介する。

2.1 電子線照射したSiの陽電子寿命測定

不純物酸素を 10^{18} cm^{-3} 含有するCz(Czochralski)-Si単結晶に電子線照射(2 MeV, 4 K, 10^{18} cm^{-2})することにより欠陥を導入し、各温度でアニール後90 Kで陽電子寿命測定を行った¹⁹⁾。陽電子の平均寿命(τ_{ave})、欠陥に捕獲された陽電子の寿命(τ_2)、その強度(I_2)をFig. 2に示した。電子線照射によって平均寿命は218 psから260 psまで増加し、170 Kと270 Kアニールで大きな変化が認められ、670 Kでバルク値に戻った。また、欠陥で消滅した陽電子の寿命は室温まで282 psで一定であるが、400 K付近で310 psに変化している。282 psという寿命値は理論的にも単空孔(V)のそれと一致しており、低温での電子線照射により単空孔が生成している。170 Kでの変化は、その単空孔が拡散し、不純物や他の空孔と相互作用を開始したことを示している。次に270

K での変化は、酸素濃度が一桁以上少ない帯溶融育成 Si ではみられないことから、酸素関与欠陥のアニールと帰属される。室温以上での 310 ps の成分は複空孔 (V_2) の寄与によるものであり、それは 650 K で回復することが明瞭に示されている。以上、寿命値とその強度割合から、欠陥サイズや回復温度についての情報が得られた。

2.2 電子線照射した Si の CDB 測定

欠陥の回復過程などは、添加元素の種類・濃度が大きく影響することはわかっているが、寿命測定ではそれぞれどのような化学状態にあるかは決定できない。CDB 法は高運動量成分を高精度に測定することから、欠陥化学状態についての情報を与えることが期待される。

Cz-Si に電子線照射 (3 MeV, 室温, 10^{18} cm^{-2}) し、測定温度を変化させ、CDB スペクトルを取得した²⁰⁾。その結果を Fig. 3 に示した。横軸は 511 keV を中心としてそのエネルギー差が 0 から 1 keV の領域の規格化面積比 (S), 縦軸は 2~2.75 keV の領域の規格化面積比 (W) であり、バルク Si の値を 1 としている。S の増大は空孔のサイズや量の増加を示し、W の変化は空孔に結合した不純物状態の変化を示すことになる。第一原理計算による解析から、Si 中の空孔-酸素複合体では、W 値が酸素原子の割合により変化することが報告されている²¹⁾。照射後室温から 80 K までの変化は、W は変化せず S のみ増加することから V_2 への陽電子の捕獲率の上昇によるものと帰属される。次に 80 K から 10 K では、S は低下し W は増加している。ここでの寿命値は 265 ps と単空孔のそれに近いことから複空孔-酸素 (V_2O) への陽電子の捕獲割合が増加していると考察された。次に、照射後 573 K で V_2 をアニールし低温で測定すると、S は変化せず W のみが増加し、寿命値は 270~300 ps と V_2 のそれに近い値となった。照射後 V_2 は 673 K でアニールされても V_2O や V_3O として残存していることが明らかになった。以上、寿命値に変化がない場合でも欠陥の化学状態は変化しており、それを CDB スペクトルにより初めて分離・検出することが可能となった。

3. 陽電子ビームを用いた半導体表面層の欠陥研究

^{22}Na のような放射性同位元素から発生する陽電子のエネルギーは白色であり、例えば試料が Si の場合、数十 μm 程度まで陽電子は注入され、得られる情報は平均的なものとなる。一方で半導体デバイスに代表されるように、その活性領域は表面から 1 μm 以下であり、その局所領域での欠陥評価が重要となる。そのために陽電子を低速単色ビーム化して欠陥解析することが実現されて

Fig. 3 S-W plot for electron-irradiated (3 MeV, RT, 10^{18} cm^{-2}) Cz-Si.

いる。陽電子のビーム化については成書を参照されたい²²⁾。測定法としては、S パラメータの陽電子エネルギー依存性を求めることが一般的であるが、CDB スペクトルの測定も行われている。また、高強度陽電子パルスビームを用いて寿命測定も可能である²³⁾。ここでは、自己イオンを注入した Si および酸素イオンを注入した Si の欠陥挙動を解析した例を述べる。

3.1 自己イオンを注入した Si

固体に注入された高エネルギーのイオンは、格子原子との衝突をなだれ現象的に繰り返し、一イオン当たり数百以上の空孔および格子間原子を生成する。ここでは自己イオンを注入した Si を試料として、陽電子により空孔挙動を観察し、ラザフォード後方散乱法 (RBS) により格子間原子を測定した²⁴⁾。基板の単結晶 Si(100) に、Si イオンを $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 100 keV でイオン注入した。この注入量では注入領域は非晶質となる。その後試料を窒素中で各温度 20 分間等時焼鈍した。Fig. 4(a) に S パラメータの陽電子エネルギー依存性 (以下 S-E カーブと略) を示した。また、Fig. 4(b) は RBS における一次イオンの散乱強度測定結果であり、参照として無処理の Si で入射 He^+ を結晶方位に合わせた場合 (aligned) とずらした場合 (ランダム) のデータも示した。RBS の結果では、イオン注入により注入領域での散乱強度がランダム配向の強度まで上昇しており、非晶質相の形成を示している。500°C アニールまで変化はないが、600°C で急激に散乱強度は無処理 (aligned) の値まで低下し、(100) 単結晶にエピタキシャル成長したことがわかる。

Fig. 4(a) には無処理の Si の S-E カーブを示した。表

Fig. 4 (a) S parameter-positron incident energy (S-E) curves and (b) RBS/channeling spectra for silicon-implanted (100 keV , $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) silicon after various annealing steps.

面の影響でSが低エネルギー側でやや上昇するが、このカーブが基準となる。イオン注入によってSパラメーターは増大し、空孔型欠陥の導入が示され、陽電子エネルギー 2.5 keV （イオン注入分布のピーク値に相当）での寿命値は、 303 ps となり複空孔のそれと一致していた。ここで生成した欠陥分布をS-Eカーブから求めると²⁵⁾、**Fig. 5**のようになり注入領域よりも倍程度の深さまで欠陥が導入されていることがわかった。これは欠陥の拡散や理論におけるノックオン効果の過小評価によると思われる。600°CアニールではSパラメーターの値は元に戻らず、逆に増加し、その増加は800°Cまで続く。S-Eカーブが無処理の値に戻るのには900°Cのアニールが必要であった。この500~800°Cの温度領域では、460 ps前後の寿命成分強度が増加しており、 V_{10} といった空孔集合体の生成が進行していることになる。

ここで600°CアニールでのRBSと陽電子の結果は不一致のように思われるが、以下のように解釈される。RBSでは格子間原子を観察しているため、単結晶化し格子に

Fig. 5 Depth profile of the defects derived from the S-E curve of Fig. 4(a). The implanted Si profile was calculated by TRIM code.

原子が戻れば、無処理のSiと区別はつかない。一方、陽電子では空孔そのものを観察しているため、単結晶化しても空孔あるいはその集合体が残存していれば、それらを検出する。従って、本実験から600°Cアニールでは、結晶化はしても内部に多くの空孔集合体を内包し、さらに高温まで空孔集合体の成長が続くことがわかる。以上、本結果はRBSと陽電子により、格子間原子と空孔の挙動を独立して計測することに成功した例である。

3.2 酸素イオンを注入したSi

OイオンをSiにイオン注入することにより不純物Oと空孔との相互作用について研究した例を述べる。Si(100)単結晶にOイオンを $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、180 keVでイオン注入し、その後窒素中で20分間等時焼鈍した。S-Eカーブを**Fig. 6**に示す²⁶⁾。イオン注入により、自己イオン注入と同様に大きなS値が得られ、寿命値も298 psと複空孔のそれと一致した。600°CアニールでS-Eカーブは奇妙な変化をする。陽電子エネルギーが2 keV以下では大きなS値のままであるが、それ以上のエネルギーで急激にS値は減少し、Siバルク値と同程度となる。一方、寿命値は330 psとなり V_4 と同程度の空孔サイズを有していた。800°CでS値はバルク値の90%程度に低下するが、寿命値は依然として322 psと長いままであった。陽電子とSiの電子との消滅のみでは、このS値の低下を説明することはできず、陽電子が他の原子の電子と消滅している可能性を検討する必要がある。そこ

Fig. 6 S parameter-positron incident energy (S-E) curves for oxygen-implanted (180 keV , $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) silicon after various annealing steps.

で、陽電子エネルギー 5.0 keV でCDBスペクトルを測定した。無処理のSiとの比をとり、その結果をFig. 7に示した²⁷⁾。複空孔のCDBスペクトルは、自己イオンを注入したSiのものである。注入した試料では、複空孔と比べてほとんど違いはなく、この状態では複合欠陥の生成は観測されていない。500°Cで、2 keV以上の領域に構造が認められ始め、600°Cでその構造は明瞭になった。先述したようにこの構造はOの内殻電子による寄与と帰属される。800°Cでその面積強度は増大し、空孔に捕獲された陽電子がSiばかりでなくOの電子と対消滅していることを示唆している。

以上の結果から、本試料において生成した欠陥の挙動を考察する。注入直後の試料では、寿命値およびCDBから V_2 の値と一致しており、 V_2 が主生成物となる。温度上昇とともに、酸素および空孔が拡散・相互作用し、600°Cでは空孔4個分の空間とOの寄与から V_6O_2 といった構造が、800°Cでは空孔4個分は変わらずOの寄与が増加することから $V_{10}O_6$ の構造に変化したと考察される。Si中の酸素関与欠陥は、SOI (Silicon on insulator) ウェハにおいても電子顕微鏡では観察できない程度の微小欠陥を陽電子で検出できており、プロセスの最適化などに資することが期待される^{28,29)}。

以上、陽電子ビームを用いた半導体表面層の研究は、化合物半導体にも広く適用されている。また半導体ではないが、 SiO_2 絶縁体の構造欠陥評価³⁰⁾や層間絶縁膜としての低誘電率物質の空隙分布測定³¹⁾などにも利用されている。

Fig. 7 Ratio curves of coincidence Doppler broadening spectra for oxygen-implanted (180 keV , $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) silicon after various annealing steps.

4. 結 語

Siを中心として半導体中の格子欠陥研究の陽電子プローブによるアプローチについて紹介した。陽電子の欠陥探索能という特徴をいかして、寿命測定から欠陥のサイズや濃度、S-Eカーブから深さ方向分布、CDBスペクトルから化学状態分析が可能となる。半導体の欠陥観察手法として、電子スピン共鳴法、フォトルミネッセンス、電子顕微鏡、電気的特性測定などがあるが、陽電子は捕獲サイトに関して選択性があり、その選択性と研究興味対象が合致した場合、非常に有効な直接的観察手法となる。また、欠陥の化学状態といった新たな情報も考察可能となったことは大きな進歩である。本解説では半導体に試料を限定したため触れなかったが、Fe-Cu系金属において、寿命測定とCDBによりCu修飾した空孔集合体³²⁾ばかりではなく、Feマトリックス中の微小bcc Cu析出核の検出にも成功したことが報告されている³³⁾。理論計算とのタイアップによりこれら欠陥化学状態の解析の進展が強く求められる。さらに $10^8 \text{ e}^+/\text{s}$ 台の陽電子強度をもつ低速陽電子ビームが実現されてくれば、観察領域のマイクロ化やより精度の高い測定が可能となり、学問分野のみならず欠陥制御が重要なプロセスが多い産業分野での利用も盛んになることが期待される。

【文 献】

- 1) P. Hautojärvi: *Positrons in solid*, (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 2) M. J. Puska, C. Corbel and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 9980.
- 3) M. J. Puska and R. M. Nieminen: *Rev. Mod. Phys.*, **66** (1994) 841.

- 4) M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13** (1983) 333.
- 5) M. J. Puska and C. Corbel: Phys. Rev. B, **38** (1988) 9874.
- 6) P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen and K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 2097.
- 7) K. Saarinen, J. Nissilä, H. Kauppinen, M. Hakala, M. J. Puska, P. Hautojärvi and C. Corbel: Phys. Rev. Lett., **82** (1999) 1883.
- 8) M. Saito and A. Oshiyama: Phys. Rev. B, **53** (1996) 7810.
- 9) P. Machester, S. Dannefaer and D. Kerr: Phys. Rev. B, **40** (1989) 11764.
- 10) C. Corbel, P. Moser and M. Stucky: Ann. Chim. Fr., **10** (1985) 733.
- 11) M. J. Puska: *Positron Annihilation*, (L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, and D. Segers), (World Scientific, Singapore, 1989) p. 101
- 12) R. Krause, K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Polity, G. Gärtner and C. Corbel: Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 3329.
- 13) G. Dlubek and R. Krause: phys. stat. sol. (a), **102** (1987) 443.
- 14) K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J. M. Baranowski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszemolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory and S. Porowski: Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 3030.
- 15) S. Dannefaer and D. Kerr: Phys. Rev. B, **50** (1994) 14096.
- 16) A. Polity and T. Engelbrecht: Phys. Rev. B, **55** (1997) 10480.
- 17) A. P. Seitsonen, R. Virkkunen, M. J. Puska and R. M. Nieminen: Phys. Rev. B, **49** (1994) 5253.
- 18) R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner: *Positron Annihilation in Semiconductor*, (Springer, Berlin, 1999) .
- 19) A. Polity, F. Borner, S. Huth, S. Eichler and R. Krause-Rehberg: Phys. Rev. B, **58** (1998) 10363.
- 20) 中村健嗣, 永井康介, 唐 政, 長谷川雅幸: 第38 回理工学における同位元素・放射線研究発表会要旨集, 東京, 2001, p. 78.
- 21) Z. Tang, T. Nonaka, Y. Nagai and M. Hasegawa: Mater. Sci. Forum, **363-365** (2001) 67.
- 22) P. Coleman: *Positron Beam*, (World Scientific, Singapore, 2000) .
- 23) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L532.
- 24) M. Fujinami, A. Tsuge and K. Tanaka: J. Appl. Phys., **79** (1996) 9017.
- 25) M. Fujinami and N. B. Chilton: J. Appl. Phys., **73** (1993) 3242.
- 26) M. Fujinami: Phys. Rev. B, **53** (1996) 13047.
- 27) M. Fujinami, T. Sawada, and T. Akahane: Mater. Sci. Forum, **363-365** (2001) 52.
- 28) A. Uedono, S. Tanigawa, A. Ogura, H. Ono, R. Suzuki, T. Ohdaira and T. Mikado: J. Appl. Phys., **87** (2000) 1659.
- 29) A. C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut, P. E. Mijnenarends and M. Fujinami: J. Appl. Phys., **90** (2001) 1179.
- 30) S. Dannefaer, T. Bretagnon and D. Craigen: J. Appl. Phys., **86** (1999) 190.
- 31) R. Suzuki: Private communication.
- 32) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu: Phys. Rev. B, **63** (2001) 134110.
- 33) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel. K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano: Phys. Rev. B, **61** (2000) 6574.