

低エネルギーNイオン注入Siのアニール効果と表面格子歪の評価

長友 秀樹¹⁾・福森 太一郎²⁾・黒木 正子³⁾・明石 義人⁴⁾・二神 光次⁵⁾**Surfaces Lattice Distortions in Silicon Implanted with Low-Energy Nitrogen Ions after Annealing**Hideki NAGATOMO, Taichiro FUKUMORI, Masako KUROKI, Yoshito AKASHI
and Koji FUTAGAMI

Abstract

Czochralski-grown Si(100) wafers with a stripe of oxide film are implanted by N^+ accelerated at 8keV and at 1.5keV to the dose of $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Lattice distortions produced by the implantation are observed by the X-ray reflection topography under simultaneously stimulated total reflection. The contrast caused by the lattice expansions is observed in the implanted region of as-implanted specimen. This contrast is disappeared after the annealing at 700°C and the other contrast is appeared at the edge of the implanted region. This new contrast is identified to be caused by the increase in lattice spacing from the systematic topographs taken around the Bragg reflection. It is confirmed that the increase in lattice spacing can be recovered after the 90min annealing at 700°C .

Keywords:

Oxide film, Nitrogen, Implantation, X-ray topography, Lattice distortion, Annealing

1. はじめに

シリコン結晶への窒素注入により、薄いゲート酸化被膜(2~3nm)の形成が可能になることが知られている。

¹⁾これは、窒素注入により、酸化速度が遅くなるためであることは分かっているが、詳しいメカニズムは解明されていない。また、窒素はシリコン中ではアニール処理の間に表面に向かって外方拡散し、Si/SiO₂界面に堆積して窒素の層を形成する。²⁾また、窒素注入によりホウ素拡散の抑制や、同じ酸化処理によって膜厚の異なる

酸化膜の作製が可能となることが知られている。

研究ではX線回折法を用いているが、これは単結晶の完全性の評価、あるいは格子欠陥の研究のために有力な手段であり、結晶の完全性の度合いや格子欠陥の種類などに応じていろいろな方法が用いられている。³⁾今回の研究では、X線の全反射臨界角近傍での同時回折法を利用し、シリコン結晶中へのX線の侵入深さは数nmから百数十nmと極めて浅くなるため、バルクからのバックグラウンドの影響を減らし、結晶表面下の極めて浅い領域の観察を行うことができる。通常、全反射との同時回折による研究は、特別な波長のX線を必要とすることから、波長が自由に選べる放射光を用いて行われ、たいていの封入管からの特性X線と回折面の組み合わせで全反射との同時回折を起こすことは大変困難であった。しかしながら、一定のオフ角(2.6°程

1) 物質工学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助教授

3) 材料物理工学科助手

4) 材料物理工学科教授

5) 九州産業大学工学部教授

度)が導入されたエピタキシャル成長用(100)シリコンであれば, $\text{CuK}\alpha_1$ 線による 311 非対称反射を用いることによってこの条件を満たすことがわかり, これを用いて実験を行った。

2. 実験手順

実験に用いた試料は, ボロンをドーブした, p-type CZ-Si ウェハを用いた。この時, ウェハの選別として, 鏡面加工された(100)表面と(100)格子面との間に一定の加工上の角度差があるものを選んだ。これは, 極端な非対称回折によってX線の全反射現象との同時回折を用いて結晶表面下の極めて浅い領域をX線トポグラフィによる観察を可能とする。また, この全反射との同時回折を起こす条件を満たすウェハを図.1に示す。

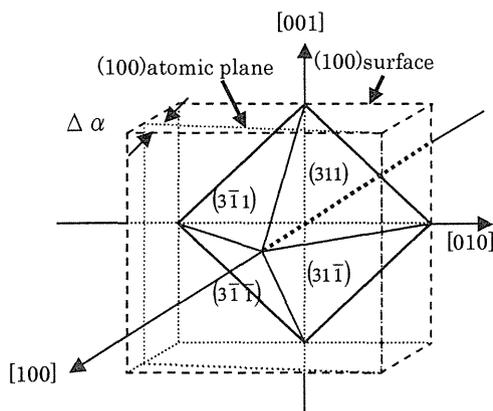


図.1 エピタキシャル成長用 Si ウェハ($\Delta\alpha=2.6^\circ$ 程度)

このウェハを用いて, 中央に厚さ 6.7nm 程度の酸化膜をつけた $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の Si 表面に, 直径 3mmφ の穴のあいた Al のマスクをつけ試料表面に垂直に窒素イオンの注入を行った。この時, 加速電圧を 8keV と 3keV で, それぞれドーズ量は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でシリコンに注入し二つの試料を作製した。注入直後の状態で撮影を行い, その後, アニール処理を管状電気炉を用いて 700°C の窒素雰囲気中で試料の等温アニールを行った。熱処理時間は 30 分刻みで行うものとする。また, アニール処理終了後は, 表面に形成された薄い酸化膜を 1% の稀釈フッ酸で除去してからトポグラフ撮影を行い, 注入領域の境界部分と 700°C の等温アニール処理後の注入量域内の回復過程の観察を行った。トポグラフィによる撮影は通

常, 透過もしくは反射を用いることに応じ区別して名前が付けられている。透過を用いる場合ラング (Lang) 法と呼ばれ, 反射を用いる場合, ベルク-バレット (Berg-Barrett) 法と呼ばれる。今回の研究ではこの反射型による方法を採用し, 二結晶法を用いた全反射角近傍の回折を用いている。(図.2) ベルク-バレット法では, 一般に蛍光X線が大量に放出されるため, バックグラウンドの影響を強く受けてしまう。しかし, 今回用いた二結晶法の 311 非対称 (+, -) 平行配置を用い, 更に X 線の全反射臨界角近傍での全反射との同時回折を利用すれば, シリコン結晶中への回折 X 線の侵入深さが数 nm から百数十 nm と極めて浅くなり, バルクからのバックグラウンドの影響を減らし, 結晶表面下の極めて浅い領域の明瞭な像の観察を行うことができる。

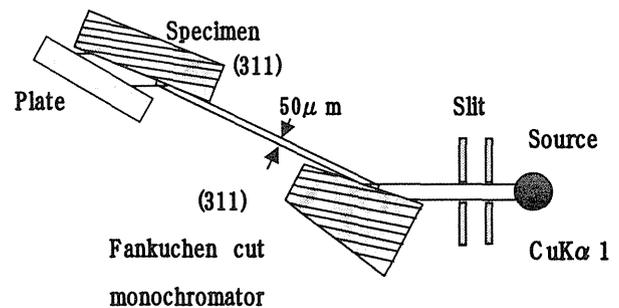


図.2 二結晶法 311 非対称 (+, -) 平行配置

これを用いて, シリコン表面近傍への超低エネルギー窒素イオン注入によって発生した注入領域の境界部分の格子歪と等温アニール処理による回復過程を定量的に観察・評価を行った。

3. 結果

まず, 3keV の場合について報告する。今回用いた試料の視射角は 0.2° で, このときの X 線の侵入深さが表面から 7nm 程度付近であるので, 図.3⁹⁾から注入された窒素イオンのほとんどを観察することができる。また, 図.4⁹⁾から 3keV では 700°C のアニールによってイオン注入領域の面間隔の膨張が時間と共に小さくなっているのがわかる。そして, この注入条件だと試料の注入領域は 60 分のアニール処理で完全に結晶性が回復するこ

とがわかる。このことをトポグラフを用いて

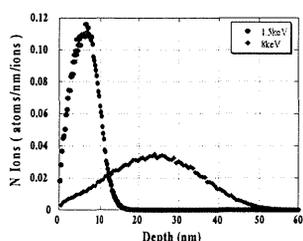


図 3. 窒素イオンの飛程

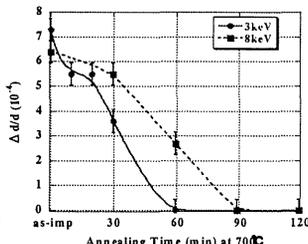


図 4. 面間隔の変化

観察・評価して行く。図.5 は注入直後のトポグラフである。それぞれロッキング・カーブ半値幅 36"としたときの (a) 低角側 -60", (b) 高角側 +18"で撮影したもの

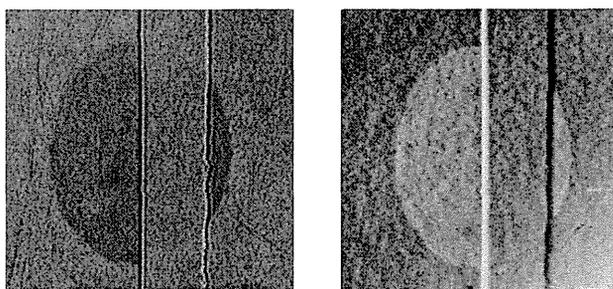


図.5 (a)

(b)

で、それぞれこの角度位置で回折強度が最大となっている。写真中央の楕円形の部分が窒素イオンが注入された領域で、酸化膜が付着していた部分はこの帯状のように撮影されている。一連のトポグラフにおいて低角側では注入領域がX線の回折条件を満たし、黒く写り、回折強度が大きくなる高角側ではX線回折条件を満たさず注入領域が白く抜けているのが分かる。このことから、窒素イオンが注入された領域は、注入窒素原子および反跳シリコン原子等によって、面間隔の膨張が起こっていることがわかる。また、酸化膜内の膨張が原因で、格子面の傾きが生じ、もともと酸化膜は弾性歪みであるため、酸化膜の両端側でのコントラストの逆転が低角側と高角側で起こっているのが観察される。そして、酸化膜内に窒素イオンが吸収されたこと、また本実験が低エネルギーの窒素イオン注入であるため、反跳原子となった酸素原子がシリコン結晶中まで入り込まなかったことが原因で、酸化膜部分では注入領域との像コントラストの違いによってイオン注入による

損傷が小さいことが分かる。さらにこの後、フッ酸処理を行い、酸化膜を除去すると、非注入領域の格子面の傾きは消えたが、注入領域の格子面の傾きは消えずに残ってしまった。本来なら酸化膜は弾性歪みであるためこの作業においても元の形状に戻るはずである。このことについて定量的に観察測定を行うためにアニール処理を行いさらに詳しく調べてみた。図.6 がその時のトポグラフである。(c)が低角側-40"で at 700°C for 30min in N₂, (d)は低角側-18"で at 700°C for 60min in N₂である。アニールによって窒素イオンが外方拡散し⁶⁾、イオン注入によって生じた欠陥がアニールによって回復した結果、面間隔の膨張がちいさくなっているため、30分、60分と見ていくと注入領域と非注入領域の差がなくなってきているのが分かる。図.4 のグラフから 3keV では60分のアニールで結晶性が回復されるようになっていたが、60分後のトポグラフでは窒素が注入された領域は結晶性が進み完全結晶に近づいていっているのが分かる。また、酸化膜で覆っている部分が、損傷が小さいためより早く回復しているのが分かる。また、酸化膜上に窒素イオンを注入することによって生じた点欠陥が、アニールによって集合し格子欠陥などの集合組織となっているため、若干ではあるが、注入領域と酸化膜の境界部分のコントラストの違いからこの部分に格子歪みが残っているのが分かる。

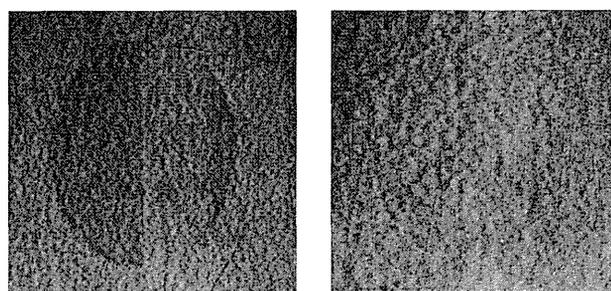


図.6 (c)

(d)

以上のことから、3keV では 60 分のアニール処理を行うことによってイオン注入領域の格子定数が未注入領域と同程度まで回復することが分かる。続いて 8keV の報告に移る。図.3 より 8keV の試料では視射角は 0.25°で、このときのX線の侵入深さが表面から 130nm 程度付近であるから、注入された窒素イオンの影響をすべて観

察することができる。また、この面間隔の変化量のグラフから 8keV では 700°C のアニールによって 3keV 同様、イオン注入領域の面間隔の膨張が時間と共に小さくなっており、またこの注入条件だと試料の注入領域は 90 分のアニール処理で完全に結晶性が回復することが分かる。図.7 は 90min アニール処理をおこなった場合のトポグラフである。それまでの観察経過は 3keV と同様なので省略する。

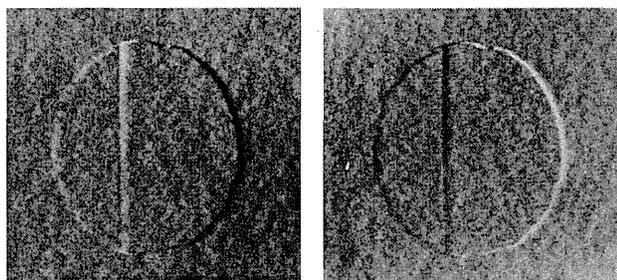


図.7 (e)

(f)

(e)が低角側 -18° で at 700°C for 90min in N_2 , (f)は高角側 $+18^{\circ}$ で at 700°C for 90min in N_2 である。図.4のグラフから、8keV では 90 分の熱処理で膨張した格子面間隔が回復するとされている。写真から見て分かるように、注入領域と未注入領域の X 線の回折強度がほとんど変わらず結晶性が回復しているのが分かる。しかし、注入領域の境界部分、さらには酸化膜端の部分に歪みが生じているのが分かる。8keV では 3keV の場合よりその歪みがはっきり観察される。注入領域の境界部分はアニールによって窒素が外方拡散し、境界部分の縁に集まることわかっており、それに伴う面間隔の膨張と収縮が歪みを形成している。この構造は境界部域の内側と外側でコントラストの逆転を生み、二重の歪み像となっている。ただ、写真は酸化膜が覆った状態であるため両端で比較することは難しくなっている。さらに、酸化膜の影響で、両端のコントラストが逆転しているように見え、格子面の傾きによって引き起こされた歪みのように観察される。これは、酸化膜によって損傷が小さい分、回折強度の微妙な違いからこのような形で観察されたと考えられる。このような格子歪（塑性歪）は、アニール処理によって形成され、デバイスプ

ロセスの電気的特性に何らかの影響を及ぼすと考えられる。

4. まとめ

注入直後の状態では、両加速電圧とも窒素イオンが注入された領域は、注入窒素原子及び生成欠陥等によって注入領域で格子の膨張を起こしていることがわかった。これらはアニール処理によって徐々に回復していくことが確認できた。用いた注入条件では、3keV は 60min で、8keV は 90min でアニール処理によりイオン注入領域の格子定数が未注入領域の格子定数と同程度まで回復することがわかった。酸化膜付き試料では、酸化膜端と注入領域の境界に塑性歪みと思われる点欠陥や格子欠陥等の集合組織と考えられる格子歪を形成することがわかった。これは、 SiO_2 膜を形成して Si にイオン注入をすると、Si に直接イオン注入した場合より SiO_2 中の O が反跳注入されるため高密度の転位がアニール中に発生するためではないかと考えられる。表面または、界面に酸素が存在する時のアニールでは Si- SiO_2 界面に多量の格子間シリコン原子が生じ、これが核となって転位や積層欠陥が発生しやすくなることが知られている。

本実験で用いた X 線トポグラフィは結晶表面近傍の微小格子歪の直接観察や定量的測定に非常に有効な手段であるということが示された。

参考文献

- 1) K.Futagami, T.Fukumori, N.Tsukuda, and K.Kuroki : Jpn.J.Appl.Phys.**44**(2005) No.8.
- 2) T.Fukumori , K.Futagami and K.Kuroki : Jpn. J. Appl. Phys.**43**(2004) 8331.
- 3) 高良和武・松下 正 : 日本結晶成長学会誌 Vol.4 No.1&7 (1977).
- 4) 高良和武・菊田惺志「X線回折技術」東京大学出版会 1979.
- 5) 黒木清博 「窒素イオン注入シリコン結晶の表面格子歪の研究」宮崎大学修士論文 (2005) .

- 6) L.S.Adam, M.E.Low, K.S.Jones, O.Dokumaci, C.S.Murthy
and S.Hegde: J.Appl.Phys. **87**(2000)2282.