

窒素イオン注入 Si 及び Si 酸化膜端に生じる格子欠陥の観察と評価

木原 幸太郎¹⁾・黒木 正子²⁾・福森 太一郎³⁾・明石 義人⁴⁾・二神 光次⁵⁾

TEM Observation of Lattice Defects in Si Generated by the Nitrogen Ion Implantation and by the Oxide Film

Koutarou KIHARA, Masako KUROKI, Taichiro FUKUMORI,
Yoshito AKASHI and Koji FUTAGAMI

Abstract

The damage generated by nitrogen ion implantation into silicon wafer was recovered by heat treatment, and research of seeing the recovery process was done. Lattice defects at the edges of the nitrogen ion implanted region and of oxide film were observed by TEM(Transmission Electron Microscope) after the heat-treatment. At the edge of the implanted region segregations, may be nitrides, were observed, while at the edge of the oxide film dislocations concentrated along a line were observed. The number of dislocations observed at the film edge were decreased with annealing temperature, and only a few dislocations were observed in the specimen annealed at 550°C.

Key words :

Nitrogen ion implantation, Silicon, Oxide film, TEM, Dislocations

1. はじめに

シリコン基板に窒素イオンを注入する方法はシリコン酸化膜の成長を抑制する効果¹⁾のために MOS ゲート酸化膜の作製に応用されている。我々の研究室ではシリコンに窒素イオンを注入することにより生じる損傷を熱処理で回復させ、その回復過程を見るという研究を行ってきた。

窒素イオン注入シリコンウエハーを熱処理すると注入領域と非注入領域の見分けは付かないぐらいに回復することが分かっている。しかし、熱処理によって注入境界に新たな歪が残ることが X 線トポグラフィによる観察で確認された。²⁾

また、薄い酸化膜の付いたシリコンウエハーを熱処理すると酸化膜端では弾性変形が生じると思われていた。しかし、極めて浅い領域が観察可能な X 線トポグラフィによる観察ではむしろ膜端に塑性歪が生じていることが確認された。³⁾ 本研究では熱処理によって窒素イオン注入境界と酸化膜端に生じる歪の状況を透過電子顕微鏡と走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて観察を行った。

1) 物質工学専攻大学院生
2) 材料物理工学科助手
3) 材料物理工学科助教授
4) 材料物理工学科教授
5) 九州産業大学工学部教授

2. 実験手順

シリコンウエハーに低エネルギーの加速電圧 8keV, 3keV でドーズ量が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件で窒素イオンを注入し、試料とした。N₂雰囲気中で 700°C で 90 分間熱処理を行い、注入境界(図 1 参照)にできる歪を TEM で観察した。一方、酸化膜付き試料はシリコンウエハーを O₂ 雰囲気中、800°C で 2 分間熱処理を行い、膜厚約 6.7nm の酸化膜(膜厚は XPS での depth profile にて測定)を作製し準備した。その後酸化膜は図 2 のように一部を残し、1%の希釈 HF でエッチングした。この試料を窒素雰囲気中で熱処理時間を 90 分間と固定し、800°C ~ 500°C まで 50°C 刻みで熱処理を行い、膜端に生じる塑性歪を調べた。

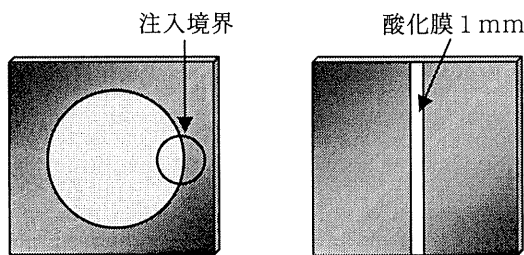


図 1 窒素イオン注入試料 図 2 酸化膜の付いた試料

3. 観察結果

3.1 窒素イオン注入境界(8keV)

8keV の試料の注入境界付近では、図 3 のように 10,000 倍程度の倍率で黒い点のように見える不純物がコロニー状になって析出していた。また、この析出物は狭い領域で密集し、数多く観察された。このコロニー状の析出物以外にも $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びる線状の欠陥もいくつか観察された。

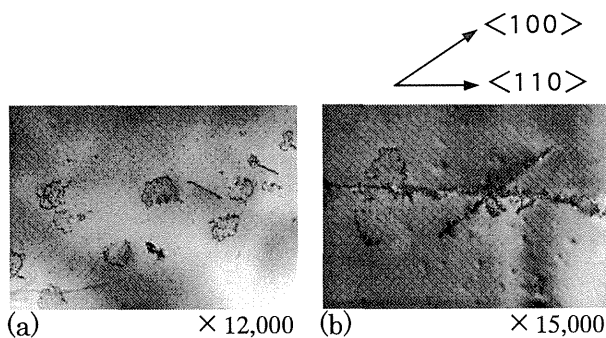


図 3 窒素イオン注入 (8keV) 境界に生じる欠陥

高倍率での観察結果については図 4 に示す。

図 4 (a) はコロニーの一部の拡大図である。(b) は (a) の四角で囲った部分をさらに光学的に拡大し、50 万倍に伸ばした写真である。黒い点のように観察されていた析出物が (b) ではおよそ 50nm の大きさで平板の形状で観察された。析出物がモアレ縞を伴っているため結晶性の物質である事がわかる。これらの析出物の形成は、窒素イオン注入領域と非注入領域との境界部分に大きな格子歪みが存在して、そこに速い拡散係数を持つ窒素原子が集合して、生じた為であると思われる。

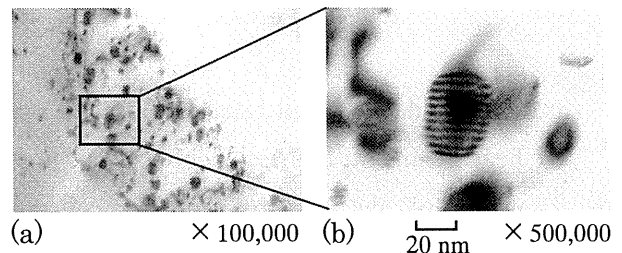


図 4 高倍率での観察結果

3.2 窒素イオン注入境界(3keV)

3keV の試料はトポグラフの観察結果からイオン注入による損傷が小さく、短時間での熱回復の効果がみられ、注入境界に欠陥を生じないことが分かっている。しかし、TEM による観察では 8keV と同様と思われる不純物の析出が、いくつか観察された。観察されたものの中には図 5 (b) のように $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びる線状の欠陥に吸い寄せられるようにしてコロニーが析出しているものもあった。全体的に見て 3keV の試料は 8keV の試料と比べコロニーの規模も小さく、観察される数が少ないことがわかった。

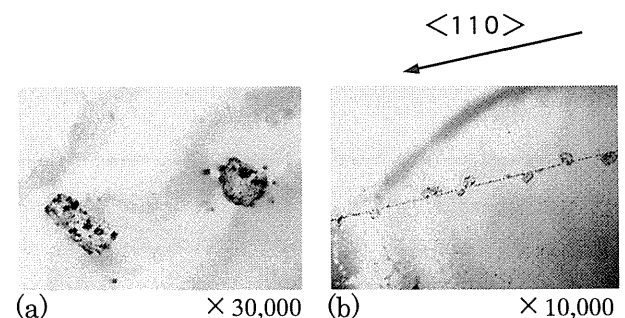


図 5 窒素イオン注入 (3keV) 境界に生じる欠陥

3.3 酸化膜端に生じる塑性歪のTEM観察

また、薄い酸化膜の付いたシリコンウエハーを熱処理しても酸化膜端では弾性変形が起こっていると今まで思われていたが、極めて浅い領域が観察可能な X 線トポグラフィによるこれまでの観察では膜端で塑性歪が生じていることが確認された。本研究では熱処理によって酸化膜端に生じる塑性歪についても熱処理時間を 90 分で一定とし、800℃～500℃まで 50℃刻みの温度で熱処理を行い、電子顕微鏡観察を行った。

熱処理温度 800℃での酸化膜端に生じる塑性歪の観察結果を図 6 に示す。(a)と(b)は同じ場所を試料の傾斜により、異なる回折スポットを用いて撮った写真である。(a)は(220)反射、(b)は(400)反射である。(a)で見えていた線状のものが(b)ではこのようにコントラストがうすく、もしくは消えていること、形状などから転位であることが確認できる。つまり X 線トポグラフィで観察された歪コントラストは酸化膜端に生じているこれらの転位によって生じていることがわかった。

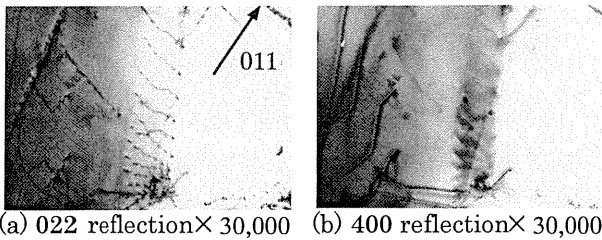


図6 800℃-90分観察結果

同様の転位は熱処理 600℃まではある程度転位を観察することができた。550℃という低温の熱処理では転位密度が下がり観察することが大変困難であった。しかし、わずかながらではあるが、図 7 のような転位をいくつか観察することができた。X線トポグラフィによる観察では 500℃の低温の熱処理条件でも歪は観察されたが、TEM では転位を観察することはできなかった。

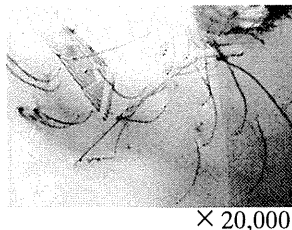


図7 550℃-90分観察結果

3.4 SEMによる酸化膜端に生じる塑性歪の観察

先ほどの TEM による観察結果から分かるように、熱処理によって酸化膜端では塑性歪の原因である転位が観察された。そのため、さらに詳しく調べるために酸化膜端断面を SEM を用いて調べた。SEM 試料は 800℃～700℃で熱処理し、酸化膜を HF で処理した後、酸化膜端断面が観察できるように劈開した。次に Wright 液でおよそ 1 分間エッチングをし、試料を顕在化させ、観察を行った。図 8(a)～(d)は 800℃で 90 分間熱処理した試料の酸化膜端断面の観察結果で、(b)は(a)を、(d)は(c)を拡大し、それぞれ示している。シリコン基板が歪んでいる様子がうかがえる。また、転位が Wright 液により顕在化されて出来たエッチピットと思われるものも見受けられた。(b)、(d)を見るとシリコンのすべり面である 111 面上にずれが生じている事が分かる。また、(a)、(c)を見ると分かるように、このように歪んでいる場所は全体を通して 2 箇所しか観察されなかった。

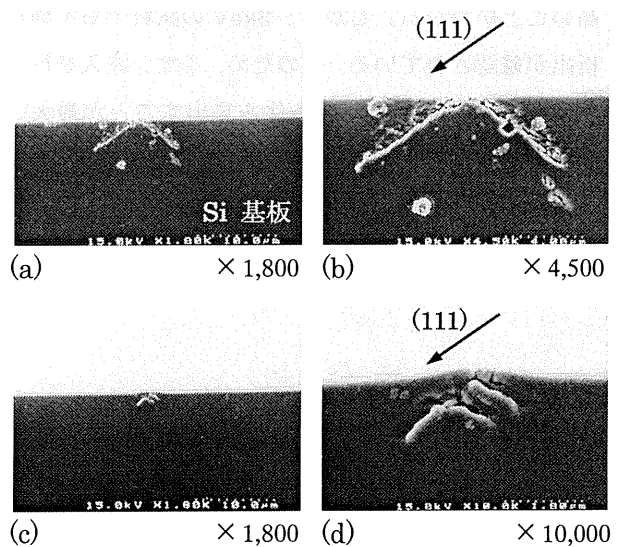


図8 800℃-90分観察結果

先ほどよりも熱処理時間が半分になった試料の観察結果、熱処理温度が 50℃低くなった試料の観察結果をそれぞれ図 9、図 10 に示す。図 9 では 800℃-90 分の試料に比べ熱処理時間が短いためシリコン基板が浅い領域までしか歪んでいないことがわかる。また、図 10 では熱処理温度が 50℃低くなるため、歪が小さくなり、熱処理による塑性変形の効果が非常

に小さいことがわかる。また、750℃-45分、700℃以下の試料では歪さえも観察することはできなかった。

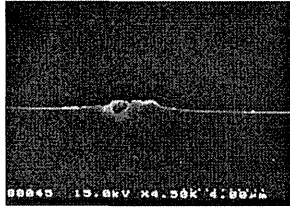


図9 ×4,500

80℃ - 45分観察結果

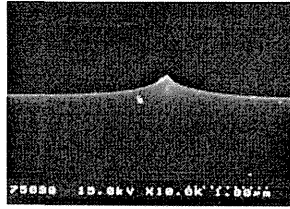


図10 ×10,000

750℃ - 90分観察結果

4. まとめ

4.1 窒素イオン注入シリコンについて

窒素イオン注入境界に生じる歪の原因は転位ではなく析出物であることがわかった。また、窒素イオンを注入するときの加速電圧が3keVのほうが8keVの試料よりも不純物の析出が少ないため、結晶性が高く実用性が高いことがわかる。しかし、3keVの試料でも不純物の析出が確認されている。そのため、イオン注入を行っても析出物が生じない注入条件を見出すことが最大の課題である。

4.2 酸化膜端に生じる格子欠陥について

酸化膜端に生じていた弾性歪は熱処理をすると酸化膜の強い応力により塑性変形し、転位を生じることがわかった。また、550℃という低温の熱処理でも酸化膜端には転位が観察された。

SEMによる観察から分かるように酸化膜端に生じる歪は(111)面上にある欠陥によるものであることがわかった。

参考文献

- 1) D. Skariatos, C. Tsamis and D. Tsoukalas : J. Appl. Phys. **93**, 1832 (2003).
- 2) 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）.
- 3) 麻生貴之「X線トポグラフィによるSi結晶表面下の格子歪の解析」：宮崎大学修士論文（2006）.