

ラマン散乱を用いて SiC の物性をどのように評価するか (連載 その4)

中島信一 大阪大学 名誉教授

三谷武志 産業技術総合研究所

4. イオン注入層の欠陥をどのようにして評価するか

4.1 はじめに

イオン注入は表面層の改質、不純物のドーピングなどに、さまざまな分野で用いられています。イオンを物質中に注入しますと、高速イオンと母体原子が衝突する結果多量の欠陥が生成され、また原子の変位や局所的な歪みが起こり、結晶は大きな損傷(damage)を受けます。通常、注入後に熱処理やレーザーアニールなどによって損傷を減らし、結晶性を回復することが行われています。このイオン注入層の損傷や、熱処理後の結晶性の回復を調べる一つの手法としてラマン散乱が用いられています。

このイオン注入による損傷層の厚さ(projected range)はイオン注入の際の加速電圧、注入イオン種によって異なりますが、サブミクロンから数ミクロンの厚さの領域にあります。極紫外(DUV)光の侵入長が短いことを利用すると、極紫外ラマン分光法で SiC 表面の薄い加工層の定量的な評価ができるようになります。イオン注入層における残留欠陥は表層上に作製するデバイス特性に大きな影響を及ぼします。従ってこの表層の結晶性の評価が非常に大切であることは言うまでもありません。このシリーズでは磷イオン注入による数百ナノメートル厚の注入層を、ラマン散乱を用いて行った評価結果[1]について紹介します。

ラマン散乱測定に用いた試料は 4H-SiC に磷イオンを注入し、結晶性を回復するため、1200–1700°Cで熱アニールしたものです。注入層の厚さは 300 nm で、ドーパントの分布がボックス型になるよう多重イオン注入を施してあります。注入層だけからの信号を得るため 244nm の極紫外(DUV)レーザーを励起光とする顕微ラマン装置[1]を使用しました。

4.2 イオン注入で発生した結晶欠陥のドーズ依存性

図1に 500°Cで磷イオン注入を行った後 1700 °Cで1~4.5 分間熱アニールを行った試料の DUV ラマンスペクトルを示します。ドーズ量が増加すると FLA、FTO ラマンバンドの幅が広がり、ピーク強度が弱くなっていくことが分かります。このことはドーズ量が増すにつれ、欠陥が増えることを示しています。それに対して LO バンドは低ドーズ(図 1(a), $3.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)の場合比較的シャープですが $3.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (図1(b))のドーズ量では非対称でブロードになり、高波数側にシフトし、LOPC(LO フォノン-プラズモン結合)モードを形成するのが分かります。またドーズ量が $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と増加すると

LOPC バンドは強度がかなり小さくなります。この結果は隣(ドナー)のドーズ量が増えていくと自由キャリアの数が増加し、LOPCモードが形成されるので、このモードのスペクトルが観測されたと考えられます。さらにドーズ量が増加すると高密度の欠陥(電子捕獲準位)が導入されるため、自由キャリアが欠陥近傍の深い準位に捕獲されるようになります。その結果キャリア濃度が減少する領域が現れます。また高濃度注入によって結晶のアモルファス化が起こるのでラマンバンドの強度は低下します。後で述べるようにドーパントの分布は通常は均一でなく、キャリア濃度が低い領域と高い領域が混在するようになると考えられます。

4.3 イオン注入による損傷のラマン評価

イオン注入による損傷が増加するとラマンバンドはブロードになりその強度は減少します。損傷の度合いはラマンバンドの幅および次式(1)で与えられる規格化強度 I_n を用いる事によって評価されます[2,3]。

$$I_n = \frac{I_c - I_i}{I_c} = 1 - \frac{I_i}{I_c} \quad (1)$$

ここで I_i は損傷部所のラマン強度で、 I_c は無注入部所のラマン強度です。無注入の領域では $I_n=0$ で、損傷が激しくてアモルファスになった領域では $I_n=1$ になります。図2に Au^{+2} 、 Si^{+2} 、 Be^{+2} を注入したSiでドーズ量を変えたとき、Siバンドの規格化強度が変化の様子を示します[4]。この図で分かるようにドーズ量が増加すると、 I_n は1に近づき、ドーズ量が小さい場合0に近づくことが分かります。極性半導体のLOバンドでは不純物注入によるLOPCモードの形成があるため、ここで述べた損傷評価法がそのまま使えないことに注意して下さい。ラマンイメージング手法を用いて、注入、非注入領域のラマン強度を同時に測れば I_n の値がより精密に計測できます。

4.4 熱アニールによる結晶性の回復と電気活性化率の向上

SiC結晶では自由キャリア濃度をドーズ量に変えることによって制御できますが、キャリア濃度は注入後に熱アニールする事によっても変わります。私達は隣を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 注入した試料を用いて1200、1400、1600、1700°Cで数分間熱アニールし、LOPCバンドのピーク振動数の変化を調べました。その結果、図3に示すようにキャリア濃度はアニール温度の増加と共に増加することが見出されました[1]。しかしピーク振動数から推定されたキャリア濃度はドーズ量の約半分、電気活性化率が50%にしか達していない事が分かりました。これまでにイオン注入したSiCをアニールしたとき、どのような温度であれば結晶性がほぼ完全に回復し、電気活性化率が100%に近くなるかと言う問題に対し回答は得られていません。2200~2300°Cのアニール温度が必要であるという意見もありますが、今後に残された課題です。注入後熱アニールした試料のLO(LOPC)、FLAモードの振動数は注入したまま(as Impl.)の試料の振動数に比べると高くなっています。イオン注入によってSiC注入層に歪みが導入されたためと思

われます。アニール温度が 1400°C の場合には FLA、LO バンドの振動数はイオン注入していない (virgin) 試料に比べると低波数側にシフトしています。このことはイオン注入によって引張歪みが発生したためと考えられます。この歪みは 1400°C 以上のアニールによって解消されます[1]。

4.5 室温注入と高温注入 (hot implantation)

イオン注入の際の試料温度は注入層の性質に大きな影響を及ぼします。このことを DUV ラマン分光装置を用いて調べました。リンイオンを高温 (500°C) と室温で 4H-SiC に $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度まで注入し、その後 1200~1700°C 領域の幾つかの温度でアニールして、結晶性を回復させました。この高温注入と室温注入試料のラマンスペクトルの比較を図 4 に示します。室温注入の場合、アニール前には注入層からのラマンバンドは全く観測されず、注入層がアモルファス化していることを物語っています。また室温注入の場合には、775–785 cm^{-1} の領域に観測される FTO バンドは高温注入の場合に比べるとブロードで、FTO (E_2) と TO (A_1) バンドが分離していません。また 1700°C アニールの後では TO 領域のバンドは非対称になっていて、図 4 で見られるようにこの領域は FTO (E_2)、TO (A_1) バンドに加えて 795 cm^{-1} に肩を持つバンドが重畳しています。このショルダーバンドは振動数から判断して 3C-SiC の TO バンドと推定されます。このことは室温注入した 4H-SiC は熱アニールの過程で、一部の領域が多量の欠陥を含む 3C-SiC に転換 (convert) したことを示唆しています。イオン注入後アニールした試料を数多く調べましたが、このような 4H-SiC から 3C-SiC へのポリタイプ転換が見られたのは室温注入の場合だけでした。熱アニールまでを含めたイオン注入プロセスを考えた場合、結晶性の回復に関しては室温注入に比べ高温注入の方が適していることが分かります。

4.6 高濃度のリン注入 SiC におけるリンの析出

$4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度のリンを 4H-SiC に注入したとき、リンが析出することが見られました。図 5 はドーズ量が $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合で 1700 °C でアニールした後のラマンスペクトルです。振動数が 250–600 cm^{-1} の領域に微細構造を持つラマンバンドが観測されますが、これは水貝らによって観測された黒リンのスペクトル[4]に類似しているため、黒リンの析出物と判断されました。リンの SiC 中の固溶限界 (solubility limit) は Negoro ら[5]によって $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、また Tanaka ら[6]によって $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と報告されています。私達はリンのドーズ量が $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えたときに黒リンのスペクトルが見られる、即ちリンの析出が起こることを見出しました。この結果は固溶限界が $\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ だとする報告と一致しています。私達はドーズ量が $N = 1.0 \times 10^{20}$ 、 3.3×10^{19} 、 $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の SiC を調べましたがリン析出物のスペクトルは見つかりませんでした。

5.7 SiC における注入イオン濃度の不均一分布

半導体にイオン注入したとき、打ち込まれたイオンは一般には不均一な分布をします。図 6 に注

入後 1700°C で熱アニールした 4H-SiC の FLA モードのピーク振動数、半値幅及び n-LOPC モードのピーク振動数に対するラマンイメージを示します[7]。n-LOPC とは、キャリア濃度が低下している場合に現れる裸の LO モードに相当します。このラマンイメージ測定は 244 nm の DUV 光を励起光として用いました。この図からドーパント濃度、歪み、欠陥に不均一な空間分布があり、ドーパント量が増すとこの不均一性の度合いは強くなる事がわかります。

ラマン散乱分光はイオン注入 SiC の特性を調べるのに有力な手段です。今後この分野の研究が広がることを期待しています。

文献

- [1] S. Nakashima, T. Mitani, J. Senzaki, H. Okumura and T. Yamamoto, J. Appl. Phys. 97, 123407 (2005).
- [2] J. F. Morhange, R. Beserman, and M. Balkanski, phys. stat. sol. (a) 23, 383 (1974).
- [3] K. Mizoguchi, S. Nakashima, A. Fujii, A. Mitsuishi, H. Morimoto, H. Onoda, and T. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 903 (1987).
- [4] S. Sugai, T. Ueda, and K. Murase, J. Phys. Soc. Jpn. 50, 3356 (1981).
- [5] Y. Negoro, K. Katsumoto, T. Kumoto, H. Matsunami, J. Appl. Phys. 96, 224 (2004).
- [6] Y. Tanaka, H. Tanoue, K. Arai, Mater. Sci. Forum 389-393, 799 (2002).
- [7] 中島信一、三谷武志、奥村元、分光研究 55, 295 (2006).

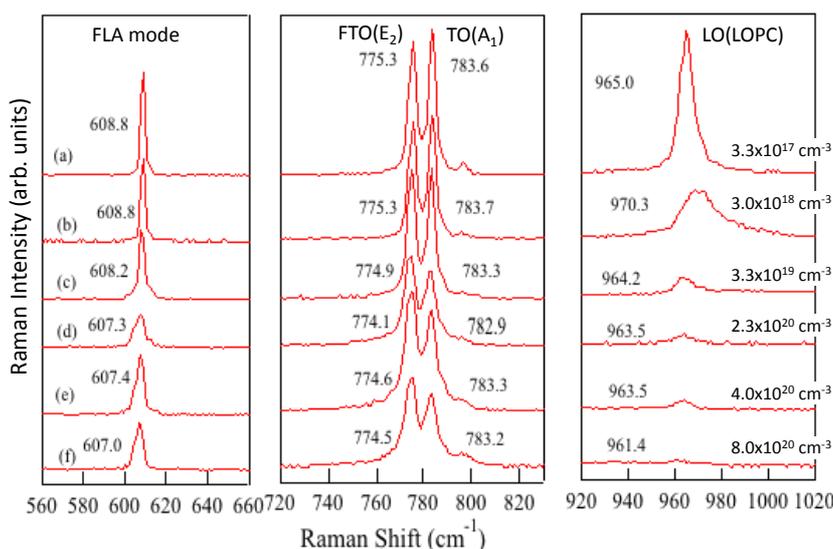


図1 様々な濃度のイオン注入を行った後、1700°Cで熱アニールを行った4H-SiCのDUVラマンスペクトル。注入量は(a) $3.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (b) $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (c) $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (d) $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, (e) $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, (f) $8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

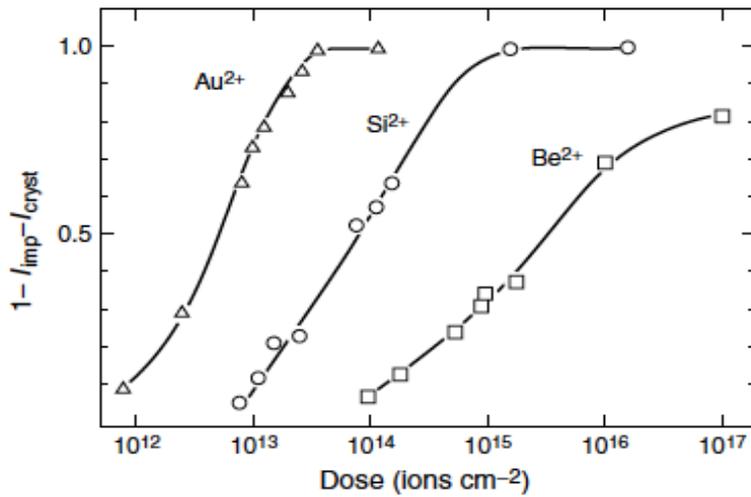


Figure 6. Normalized Raman band intensity of Si against the dosage of Au, Si and Be ions. The implantation energy was 200 keV.⁵²

図2 Au、Si、Beイオンを注入したシリコンに対して、規格化ラマン強度をドーズ量の関数としてプロットした図[4]。イオンの加速電圧は200KeV。

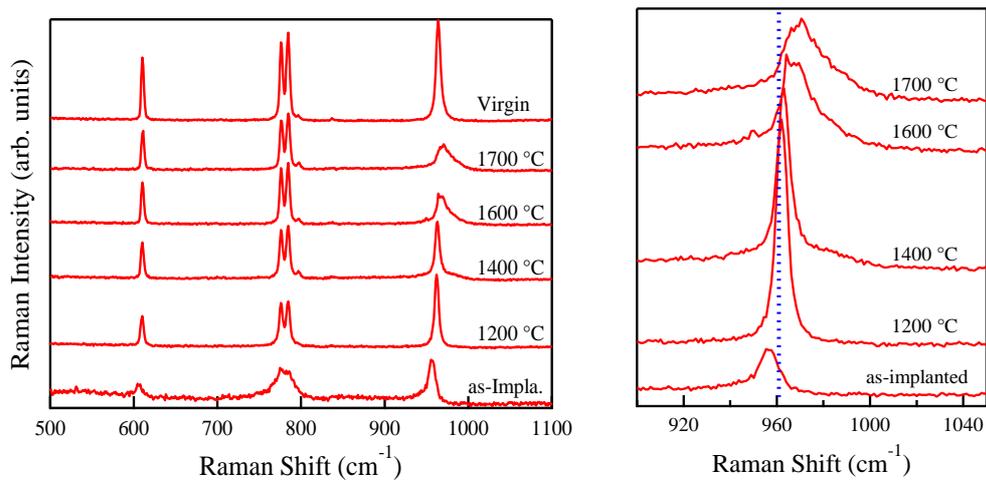


図3 イオン注入後異なる温度で熱アニールした4H-SiCのDUVラマンスペクトル。(a)全体のラマンスペクトル、(b)LOPCバンドの拡大図。

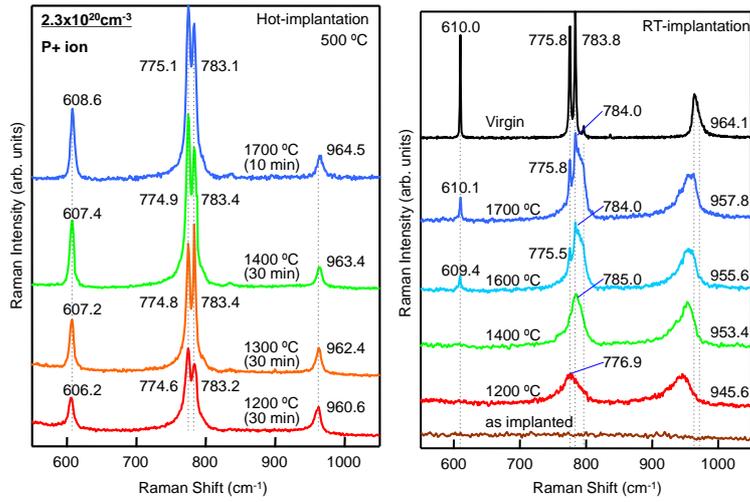


図4 高温(500°C)と室温で注入した後熱アニールした4H-SiCのDUVラマンスペクトルの比較。

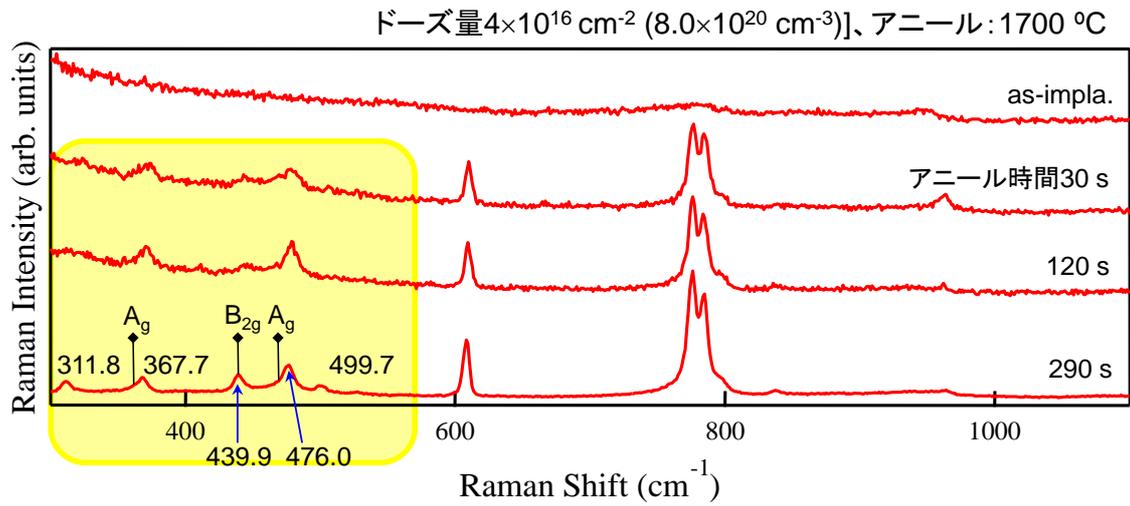


図5 高濃度P注入試料のDUVラマンスペクトル。

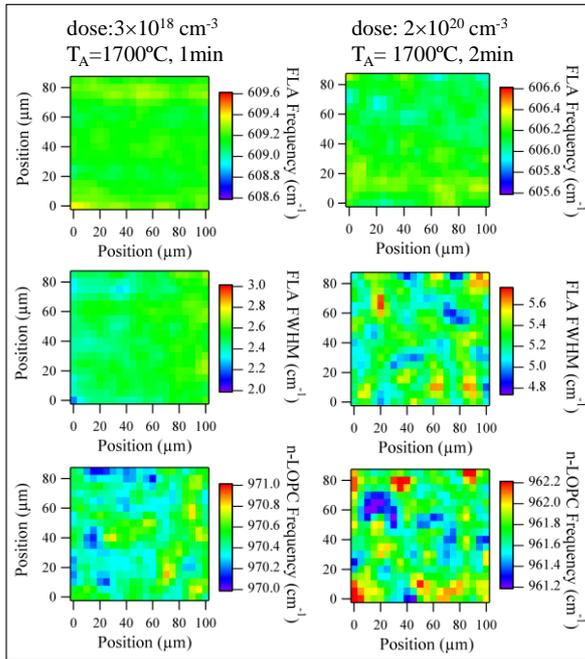


図6 イオン注入後 1700°C で熱処理した 4H-SiC のラマンマッピング測定結果[7]。上段:FLA モードの振動数、中段:FLA モードの半値幅、下段:n-LOPC モードの振動数の分布を示す。