



Title	後方散乱法によるイオン注入原子の格子位置に関する研究
Author(s)	高井, 幹夫
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24557
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

後方散乱法による

イオン注入原子の格子位置に関する研究

昭和51年 2月

高井 幹夫

後方散乱法による イオン注入原子の格子位置に関する研究

内 容 梗 概

本論文は、筆者が大阪大学大学院基礎工学研究科物理系電気工学分野専攻博士課程在学中、難波研究室で行なった「後方散乱法によるイオン注入原子の格子位置に関する研究」の成果をまとめたものであり、本文6章と謝辞とにより構成されている。

オ1章 序 論

本章では、高エネルギー荷電粒子のチャネリング効果と後方散乱の応用研究を中心としてイオン注入の歴史的发展を顧み、半導体へのイオン注入に関する研究対象の概略について述べ、本研究の位置づけを行なう。さらに、化合物半導体であるガリウム砒素中の注入原子の格子位置に関する研究の重要性について述べ、本研究の目的を明確にする。

オ2章 高エネルギーヘリウムイオンの後方散乱法とチャネリング効果

本章では、オ3章・オ4章の実験結果を解析および理解するうえで必要な、後方散乱法の原理とチャネリング効果の理論を概説する。とくに、後方散乱法の特徴である定量性とチャネリング効果により決定できる格子位置に関して詳述する。

オ3章 試料作成および実験装置

本章では、まず、イオン注入装置とこれによる試料作成の過程を述べる。つぎに、本研究の中心である後方散乱装置について述べる。とくに、あらたに大阪大学理学部原子核共同研究施設に設置した後方散乱装置について詳述する。

第4章 イオン注入による格子欠陥

イオン注入法により不純物原子を半導体結晶中に添加すると、注入層には多量の格子欠陥が生じるが、注入原子の格子位置を決定するためには、注入層が結晶性を保っていることが必要である。この観点より、本章では、イオン注入によりガリウム砒素結晶中に生じる格子欠陥量をチャネリング効果と後方散乱法により定量的に測定した結果について述べる。

とくに、室温注入時には、注入層は $\sim 10^{14}$ ions/cm²の注入量でアモルファスとなること、注入イオン1個に対して室温では ~ 1900 個の変位原子が生じること、室温注入により生じた格子欠陥は、注入後の800°Cの焼鈍によっても消滅しないこと、注入時に生じる格子欠陥量は注入温度に大きく依存し、欠陥量を少なくする臨界注入温度が100°C $\sim$ 200°Cの間に存在すること、200°C以上の高温注入により生じる格子欠陥は、室温注入による欠陥よりも深い位置に生じること等について詳述する。また、ガリウム砒素基板表面の組成変化についても言及する。

第5章 注入原子の格子位置

イオン注入により添加した不純物原子は、熱拡散などの熱平衡過程により添加した原子の占める位置とは異なった位置を占める可能性がある。また、イオン注入法を不純物添加法として用いるためには、注入した不純物原子の占める位置を詳しく知る必要がある。以上の観点より、本章では、ガリウム砒素に注入したテルルとカドミウムの格子位置をヘリウムイオンのチャネリング効果と後方散乱法を用いて定量的に測定した結果について述べる。

とくに、注入原子の格子位置は注入温度に大きく依存し、室温で注入したテルル・カドミウムは、800°Cの焼鈍後も正規の置換位置を占めず、置換位置より0.3Å $\sim$ 0.8Å程度変位した位置を占めること、高濃度イオン注入の場合でも注入原子が置換位置を占める臨界注入

温度が $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の間にあり、 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ で高温注入すれば、注入しただけの状態で $\sim 80\%$ 以上のテルル、カドミウムが置換位置を占めること等について詳述し、高温注入が有効であることと結論する。また、オ4章で示した格子欠陥の特性と格子位置との関連についても言及する。

オ6章 結 論

オ5章までの研究成果を総括し、本研究の結論を述べる。

目 次

オ1章	序 論	1
	参考文献	
オ2章	高エネルギーヘリウムイオンの後方散乱法 とチャネリング効果	8
オ2.1節	後方散乱法	
2.1.1	原子の同定と定量性	9
2.1.2	深さ方向の定量性	12
オ2.2節	チャネリング効果	
2.2.1	チャネリングの臨界角と最小散乱量	18
2.2.2	結晶格子の対称性と格子位置	24
	参考文献	
オ3章	試料作成および実験装置	29
オ3.1節	イオン注入による試料作成	29
オ3.2節	後方散乱装置	32
オ3.3節	波高分析系とエネルギー分解能	37
	参考文献	
オ4章	イオン注入による格子欠陥	45
オ4.1節	緒 言	

オ4・2節 実験方法	46
オ4・3節 実験結果 および考察	50
4.3.1 室温注入による格子欠陥の生成	50
4.3.2 格子欠陥量の注入温度依存性	54
4.3.3 格子欠陥の等時間焼鈍特性	62
4.3.4 基板表面組成変化	67
オ4・4節 結 言	70
参考文献	
オ5章 注入原子の格子位置	75
オ5・1節 緒 言	
オ5・2節 格子位置占有率の注入温度依存性	
5.2.1 実験方法	77
5.2.2 実験結果 および考察	
5.2.2.1 室温注入と等時間焼鈍特性	79
5.2.2.2 高温注入の効果	83
5.2.2.3 二重注入の効果	88
5.2.3 結 言	93
オ5・3節 原子列よりの変位	94

5.3.1 実験方法 94

5.3.2 実験結果および考察 96

5.3.2.1 室温注入した原子の変位

5.3.2.2 高温注入の効果 99

5.3.3 結 言 105

参考文献

第6章 結 論 109

謝 辞

第1章 序 論

加速されたイオンと固体標的との相互作用に関する研究の歴史は古く、1910年代の Rutherford によるアルファ粒子の散乱に関する研究から始まった。¹⁾ また、イオンの固体標的内でのエネルギー損失に関する研究は、1940年代に Bohr により始められたが、²⁾ 非晶質標的内でのイオンのエネルギー損失と飛程に関する正確な記述は、1963年頃に Lindhard 達によりほじめて成し遂げられた。³⁾

いっぽう、結晶構成原子の配列方向にイオンビームが入射したときにかかる異常透過現象をチャネリングと呼ぶが、この概念は、1912年頃、ドイツの Stark により提唱されたが、⁴⁾ 実際に確められたのは、1960年代に入ってからである。

このように、イオンと固体の相互作用に関しては、古くから研究がなされているが、その応用がなされるようになったのは、原子核物理の分野以外では、ごく最近のことである。

イオン注入法は、原子や分子をイオン化し、数keVから数100 keVに加速して固体内部に注入するというイオンビームの応用技術の一つであり、シリコンのMOS ICやバイポーラトランジスタの高周波特性向上などに成果を上げ、現在では、重要な半導体製造技術の一つとして定着している。^{5,6)} この方法のあまな特長としては、

- 1) 不純物の添加量、深さ分布と注入量、注入エネルギーにより電気的にきわめて正確に制御できること。
 - 2) 熱平衡条件に支配されないため、不純物と半導体の組合わせが自由にできること。
 - 3) マスク材料の化学的性質に関係なく、マスクを通して不純物を添加できること。
 - 4) 熱処理温度が熱拡散法などと比べて低いこと。
- などがある。^{5,6)}

半導体へのイオン注入の基礎研究としては、^{7~14)}

- 1) 注入イオンの過程に関する研究
 - 2) 注入原子の格子位置に関する研究
 - 3) 注入層の格子欠陥に関する研究
 - 4) 注入層の電気的および光学的特性に関する研究
- などがある。本論文では、2)と3)を中心として行なった結果について報告する。

1967年に、Davies¹⁵⁾は、ヘリウムイオンのチャネリング効果と併用した後方散乱法による直接的測定手段により、シリコン中のⅡ族、Ⅴ族の不純物原子の格子位置とイオン注入により発生する格子欠陥量とをばいめて明らかにした。¹⁶⁾ さらに、後方散乱法によるシリコン中の注入不純物原子と格子欠陥に関する勢力的な研究により、^{16~19)} 注入層の電気特性との関連が明らかとなり、現在では、シリコンへのイオン注入がほぼ実用の域に入っている。⁵⁾

ガリウム砒素に関するイオン注入の研究は、1967年頃より注入層の電気特性を中心として行なわれてきた。^{20~42)} 例えば、HunspergerやMarshによるⅡ族原子の注入、²¹⁾ Sansbury²²⁾、Foyt²³⁾、Eisen²⁴⁾によるⅤ族原子の注入などの報告があるが、いまだに注入効果に関する明確な結論は得られていない。この理由としては、化合物半導体特有のことではあるが、その構成原子の種類が複数であるため注入により発生する格子欠陥や注入不純物原子の挙動が複雑であること、化学量論的組成変化があることなどが考えられる。^{25~34)}

本論文は、ヘリウムイオンの後方散乱法により検出でき、ガリウム砒素中でトナー、アクセプターとして働くテルルとカドミウムをガリウム砒素にイオン注入し、テルルとカドミウムの格子位置とイオン注入により発生した格子欠陥を後方散乱法により定量的に測定し、以下に述べる2点を目的としている。

イオン注入法では、非熱平衡過程で不純物を添加するため、注入不純物原子は多数の格子欠陥を作るだけでなく、熱処理後においてさえ熱拡散法の場合とは異なった格子位置を占める可能性がある。従って、第1の目的は、格子位置占有率の注入温度依存性と熱

焼鈍特性を調べることにより、注入原子の挙動を明らかにし、高濃度でもテリル、カドミウムが置換位置を占める条件を明らかにすることである。

第2の目的は、イオン注入により発生した格子欠陥の数と発生条件を定量的に明らかにし、格子欠陥の注入温度依存性、焼鈍特性を調べることにより、最終的に欠陥量を少なくできる条件を見出すことである。

本研究では、1~2 MeV のヘリウムイオンの後方散乱法を用いて、注入不純物原子の格子位置を $0.1 \text{ \AA}$ の精度で調べることにより、これまでガリウム砒素の注入層に関して行なわれてきた電氣的測定、光学的測定、X線や電子線による測定などでは得られなかった新しい知見を明らかにすることと目的としている。

以下、本文の内容を各章毎に略述する。

第2章では、本研究の中心である後方散乱法の原理とチャネリング効果の理論について概説し、後方散乱法の特長である定量的性、チャネリング効果を特徴づける臨界角および最小散乱量について述べ、この方法により決定できる格子位置について言及する。

第3章では、イオン注入による試料作成法とイオン注入装置の構成、特徴、および後方散乱測定装置の構成について述べ、本研究で利用した後方散乱測定装置の構成、特長、エネルギー分解能などについて言及する。

第4章では、室温注入による格子欠陥の生成、格子欠陥の注入温度依存性、焼鈍特性および基板表面組成変化などにつぎ次の諸点を明らかにする。室温注入時には、注入層は $\sim 10^{14} / \text{cm}^2$ の注入量でアモルファスとなること、注入イオン1個に対して約1900個の変位原子が生じること、室温注入により生じた格子欠陥は注入後の 800°C の焼鈍を行なっても消滅しないこと、注入時に生じる格子欠陥量は注入温度に大きく依存すること、欠陥量を少なくする臨界注入温度が $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の間に存在すること、 200°C 以上の高温注入により生じる格子欠陥は室温注入による欠陥よりも深い位置にできること、 500°C 以上の高温注入では基板表面に生じる欠陥が増えること等である。

第5章では、格子位置占有率の注入温度依存性、熱焼鈍特性、二重注入の効果、注入原子の原子列よりの変位に対する高温注入の効果などについての研究結果を述べ、素子製作技術として高温注入法が有効であることを結論する。

第6章では、第5章までに得られた結果を総括し、本研究の結論を述べる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、種々の御指導、御協力をいただいた方々への心からの感謝の意を述べる。

参 考 文 献

- 1) E. Rutherford: Phil. Mag. 21 (1911) 669
- 2) N. Bohr: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 18 (1948) No.8
- 3) J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Shjøtt: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33 (1963) No.14
- 4) J. Stark: Physik Zeits 13 (1912) 973
- 5) 難波 渡進 編著:「イオン注入技術」(工業調査会, 1975)
- 6) J.W. Mayer, L. Eriksson, and J.A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors (Academic Press, New York, 1970)
- 7) R.S. Ohl: Bell Syst. Tech. J. 31 (1952) 104
- 8) J.A. Davies, J.Friesen, and J.D. McIntyre: Canad. J. Chem. 38 (1960) 1526
- 9) J.A. Davies, F. Brown, and M. McCargo: Canad. J. Phys. 41 (1963) 829
- 10) G.R. Piercy, F. Brown, J.A. Davies, and M. McCargo: Phys. Rev. Letters 10 (1963) 399
- 11) R.S. Nelson and M.W. Thompson: Phil. Mag. 8 (1963) 1677
- 12) H.O. Lutz and R. Sizmann: Phys. Letters 5 (1963) 113
- 13) M.J. Robinson and O.S. Oen: Phys. Rev. 132 (1963) 2385
- 14) J. Lindhard: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34 (1965) No.14
- 15) J.A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, and J.W. Mayer: Canad. J. Phys. 45 (1967) 4053
- 16) J.W. Mayer, L. Eriksson, S.T. Picraux, and J.A. Davies: Canad. J. Phys. 46 (1968) 663
- 17) L. Eriksson, J.A. Davies, N.G.E. Johansson, and J.W. Mayer: J. Appl. Phys. 40 (1969) 842
- 18) J.C. North and W.M. Gibson: Rad. Effects 6 (1970) 199

- 19) W.M. Gibson, F.W. Martin, R. Stensgaard, F.P. Jensen, N.I. Meyer, G. Golster, A. Johansen, and J.S. Olsen: Can. J. Phys. 46 (1968) 675
- 20) J.W. Mayer, O.J. Marsh, R. Mankarious, and R. Bower: J. Appl. Phys. 38 (1967) 1975
- 21) R.G. Hunsperger and O.J. Marsh: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 488; Metall. Trans. 1 (1970) 603; European Conf. on Ion-Implantation (Gordon Breach, England, 1970) p.247
- 22) J.D. Sansbury and J.F. Gibbons: Appl. Phys. Letters 14 (1969) 311; European Conf. on Ion Implantation (Gordon Breach, England, 1970) p.253
- 23) A.G. Foyt, J.P. Donnelly, and W.T. Lindley: Appl. Phys. Letters 14 (1969) 372
- 24) F.H. Eisen, J.S. Harris, B. Welch, R.D. Pashley, D. Sigurd, and J.W. Mayer: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, ed. B.L. Crowder (Plenum, New York, 1973) p.631
- 25) R. Heckingbottom and T. Ambridge: Rad. Effects 17 (1973) 31
- 26) C.Y. Lou and G.A. Somorja: J. Chem. Phys. 55 (1971) 4554
- 27) J. Gyulai, J.W. Mayer, and I.V. Mitchell: Appl. Phys. Letters 17 (1970) 332
- 28) J.S. Harris and F.H. Eisen: European Conf. on Ion Implantation (Gordon Breach, England, 1970) p.439
- 29) J.E. Westmoreland, O.J. Marsh, and R.G. Hunsperger: Rad. Effects 5 (1970) 245
- 30) G. Carter, W.A. Grant, J.D. Haskell, and G.A. Stephens: European Conf. on Ion Implantation (Gordon Breach, England, 1970) p.261
- 31) J.L. Whitton and G.R. Bellavance: Rad. Effects 9 (1971) 127
- 32) W.H. Weisenberger, S.T. Picraux, and F.L. Vook: Rad. Effects 9 (1971) 121

- 33) F.L. Vook and S.T. Picraux: Ion Implantation in Semiconductors, ed. I. Ruge and J. Graul (Springer Verlag, Berlin, 1971) p.141
- 34) A. Guivarch, P.N. Favenne, and G.P. Pelous: Radiation Damage and Defects in Solids, (The Institute of Physics, London, 1973) p.429
- 35) K. Gamo, M. Takai, K. Masuda, and S. Namba: Proc. 4th Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1972) J. Japan. Soc. Appl. Phys. 42 (1973) Suppl., p.130
- 36) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1926; Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1935
- 37) K. Gamo, M. Takai, M.S. Lin, K. Masuda, and S. Namba: Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba (Plenum, New York, 1975) p.35
- 38) R. Bicknell, P.L.F. Hemment, E.C. Bell, and J.E. Tansey: Phys. Stat. Solid: (a) 12 (1972) K9
- 39) J.S. Harris, F.H. Eisen, B. Welch, J.D. Haskell, R.D. Pashley, and J.W. Mayer: Appl. Phys. Letters 21 (1972) 601
- 40) G. Illic, G.T. Ewan, and J.L. Whitton: Rad. Effects 18, (1973) 47
- 41) T.G. Finstad, S.I. Andersen, and T. Olsen: Phys. Stat. Solidi (a) 25 (1974) 515
- 42) E.C. Bell, A.E. Glaccum, P.L.F. Hemment, and B.J. Sealy: Rad. Effects 22 (1974) 253

第 2 章

高エネルギーヘリウムイオンの後方散乱法と チャネリング効果

第2.1節 後方散乱法

MeV程度の高エネルギーに加速されたヘリウムイオンを固体に照射すると、ヘリウムイオンの一部は、固体構成原子と衝突して散乱を受ける。このとき、散乱角が 90° 以上の場合を後方散乱と呼び、この後方散乱粒子のエネルギー分析を行なうことにより、標的原子の種類および固体表面からの深さ分布を知ることが出来る¹⁾。この方法は、後方散乱法と呼ばれ、過去20年来実験原子核物理の分野で分析手法の一手段として用いられてまた確立された方法であるが、半導体表面層の研究手段として使用されるに至ったのは、最近数年来的のことである²⁾。この原因の一つとしては、散乱粒子の検出器として測定に長時間を必要とする電磁型分析器に代わって、非常に短時間で測定できる半導体検出器が用いられるようになったことが考えられる³⁾。この後方散乱法によれば、後に述べるチャネリング効果と組み合わせることにより、

- (1) 不純物原子の種類(同定)
- (2) 不純物原子の量および結晶表面からの深さ分布
- (3) 不純物原子の結晶格子中での位置の量的情報(格子位置占有率)
- (4) 結晶基板中の格子欠陥の量および深さ分布

などを直接的に、しかも、非破壊的に知ることが出来る¹⁾。ここでは、後方散乱法の特徴である定量性と中心としてその原理について述べる。⁴⁻⁶⁾

2.1.1 原子の同定と定量性

MeV程度に加速されたヘリウムイオンの散乱は、標的原子核とヘリウムイオンの原子核との間のクーロン反発力によるものであり、その過程は、Rutherford散乱の理論により記述される。すなわち、入射イオンの標的原子核への最近接距離が近似的に核半径の和

$$\sim 1.2 (A_1^{1/3} + A_2^{1/3}) \text{ fermi}^* \quad (2.1)$$

A_1 : 入射イオンの質量数

A_2 : 標的原子の質量数

よりも大きいとまで、核力および粒子のスピンの影響は考えなくともよく、入射イオンおよび標的核の大きさを無視して、それぞれ質量 m , M , 電荷 $Z_1 e$, $Z_2 e$ の点電荷とみなせる⁴⁾。さらに、1~2 MeV程度のヘリウムイオンに対しては、非相対論的取り扱いができる⁷⁾。

いま、入射イオンのエネルギーを E_0 , 入射イオンおよび標的原子の質量をそれぞれ m , M , 実験室系の散乱角を θ とすれば、固体表面で1回の弾性衝突をし、 θ の角度で散乱される粒子のエネルギー E は、

$$E = K \cdot E_0 \quad (2.2)$$

で与えられる⁴⁾。ここで K は、エネルギー保存則と運動量保存則により決まる運動力学因子であり、

$$K = \left[\frac{m \cdot \cos \theta + \sqrt{M^2 - (m \cdot \sin \theta)^2}}{m + M} \right]^2 \quad (2.3)$$

で表わせる⁴⁾。例えば、入射イオンをヘリウムイオン($^4\text{He}^+$)とし、散乱角を 150° とすれば、ガリウム (Ga), 砒素 (As), カドミウム (Cd), テルル (Te) に対して K の値は、それぞれ、0.8069, 0.8191, 0.8755, 0.8895 となり M が大き

* 1 fermi = $10^{-5} \text{ \AA}$

1 程度に近づくことがわかる。また、(2.2), (2.3)式より、散乱粒子のエネルギー分析を行なうことにより、固体表面の原子の同定が可能であることがわかる。固体内部の場合については 2.1.2 で述べる。

いま、入射イオンの総量を Q 、単位深さの標的原子濃度を $N dx$ 、検出器の立体角を Ω とすれば、検出粒子数 H は、

$$H = Q \cdot \sigma \cdot \Omega \cdot N dx \quad (2.4)$$

で与えられる。⁶⁾ ここで σ は Rutherford の微分断面積で散乱確率を表わす。標的原子の反跳を考慮した実験室系の微分断面積は、入射イオンおよび標的原子の原子番号、質量をそれぞれ z_1, z_2, m, M 、素電荷を e とすれば、

$$\sigma = \left(\frac{e^2 z_1 z_2}{2 E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \sqrt{1 - [(m/M) \sin \theta]^2} \right\}^2}{\sqrt{1 - [(m/M) \sin \theta]^2}} \quad (2.5)$$

で与えられる。^{4,5,8)} ここで、

$$\left(\frac{e^2}{2 E_0} \right)^2 = 5.184 \times 10^{-27} \left(\frac{1}{E_0 (\text{MeV})} \right)^2$$

$$10^{-24} \text{ cm}^2 = 1 \text{ barn}$$

であるから、

$$\sigma = 5.184 \times 10^{-3} \left(\frac{z_1 z_2}{E_0 (\text{MeV})} \right)^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \sqrt{1 - [(m/M) \sin \theta]^2} \right\}^2}{\sqrt{1 - [(m/M) \sin \theta]^2}} \quad (\text{barns}) \quad (2.6)$$

となる。表2-1に代表的な原子の微分散乱断面積の計算値を示す。(2.4), (2.6)式より、散乱粒子の数 H と計数することにより標的原子の濃度 N を知ることができる。

	Z_2	M	$E_0 \text{ (MeV)}$		
			0.8	1.5	1.8
N	7	14.01	.3926	.1117	.07757
O	8	16.00	.5317	.1512	.1050
Si	14	28.09	1.758	.5003	.3475
Ga	31	69.72	8.888	2.528	1.755
As	33	74.92	10.08	2.867	1.990
Gd	48	112.4	21.38	6.082	4.224
Te	52	127.6	25.10	7.142	4.960
Ta	73	181.0	49.52	14.09	9.782
Au	79	197.0	58.00	16.50	11.46

$Z_1 = 2, \quad M = 4, \quad \theta = 150^\circ, \quad \sigma \text{ (barns)}$

表2-1 微分散乱断面積の計算値

2.1.2 深さ方向の定量性

2.1.1.7では、固体表面で散乱した粒子のエネルギー分析を行なうことにより表面の原子の同定および定量ができることについて述べたが、ここでは固体内部での散乱、つまり深さ方向の情報について述べる。

いま、固体表面より X の深さの所で弾性衝突し、散乱角 θ で散乱される粒子について考える。(図2-1) 入射粒子の速度が標的原子核のまわりの電子の軌道運動の速度以上の場合には^{*}、入射粒子は核外電子を励起してエネルギーを失って進む^{9,10)}。これを非弾性散乱と呼ぶが、入射粒子の質量に対して電子の質量が非常に小さいため、粒子の進行方向はほとんど変化せず、エネルギーだけ失う¹⁰⁾。図2-1で、 X まで進んだ粒子のエネルギーを E_1 とすれば、

$$E_1 = E_0 - \int_0^X \frac{dE}{dx} dt \quad (2.7)$$

である¹⁾。ここで、 $\frac{dE}{dx}$ は阻止能と呼ばれ入射粒子が単位距離を進む間に失うエネルギーを表す^{**}。 X で弾性衝突し、 θ の角度で散乱した粒子のエネルギーは、

$$E = KE_1 - \int_0^{X/\cos\theta} \frac{dE}{dx} dt \quad (2.8)$$

となる¹⁾。

*例えば、Bohrモデルによれば、核外電子の最大軌道運動速度は、原子番号を Z とすれば、

$$v = Ze^2/\hbar \sim 2 \times 10^8 Z \text{ (cm/s)}$$

であり、MeV程度のヘリウムイオンの速度より小さい。

**阻止断面積 ϵ を用いるときには、⁴⁻⁶⁾原子濃度を N とし、

$$\frac{dE}{dx} = N \cdot \epsilon$$

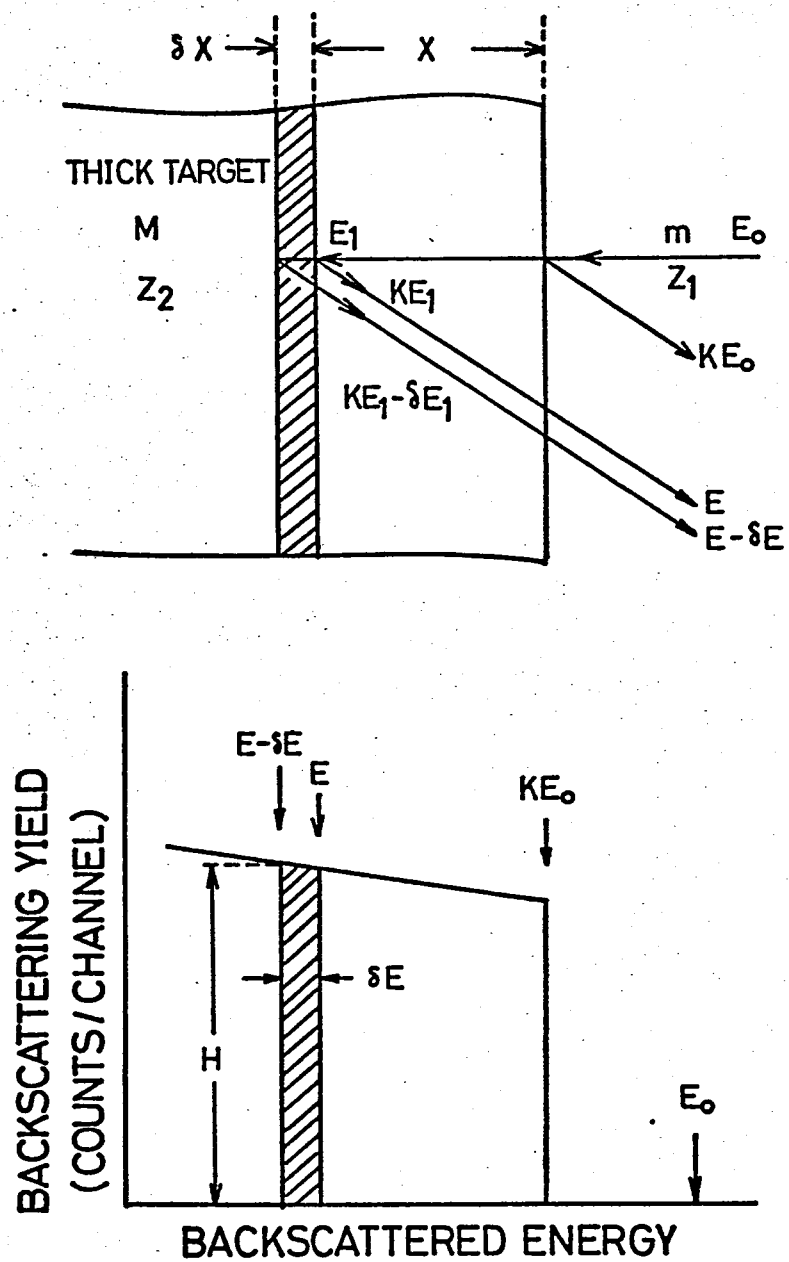


圖 2-1 後方散亂原理圖

張が急激に変化しないと仮定すれば,¹²⁾

$$E = K(E_0 - X \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E'}) - \frac{X}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E''} \quad (2.9)$$

$$E_0 \leq E' \leq E_1, \quad KE_1 \leq E'' \leq E$$

となる。ここで、

$$E' = E_0, \quad E'' = KE_1$$

と近似して、

$$E = KE_0 - X \left[K \left. \frac{dE}{dX} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dX} \right|_{KE_1} \right] \quad (2.10)$$

$$= KE_0 - X [S] \quad (2.11)$$

を得る。⁶⁾ [S] は、後方散乱のエネルギー損失因子または[S]因子と呼ばれ、固体表面より約500Åまでは一定として取扱える。¹¹⁾ 例えば、カリウム砒素中の[S]因子の値を表2-2に示す。

(2.11) で

$$\Delta E = KE_0 - E$$

とかけば、

$$X = \Delta E / [S] \quad (2.12)$$

となり後方散乱粒子のエネルギー差より深さの情報が得られることがわかる。⁶⁾ 深さXの所からの後方散乱粒子検出数は、(2.4), (2.12) 式より、

$$H = Q \cdot \sigma \cdot \Omega \cdot N \cdot \delta X = Q \sigma \Omega N \frac{\delta E}{[S]} \quad (2.13)$$

となる。^{4,5)}

(counts/channel)

ここで、 δE は多重波高分析器の1チャンネルあたりのエネルギー設定値である。Xが厚いときには、 σ に反跳補正を行なうと、

$$\sigma(E) = \sigma(E_0) (E_0/E)^2 \quad (2.14)$$

とする。⁵⁾

表 2-2 [S] 因子計算値 ($^4\text{He}^+$ on GaAs)

E_0	0.8	1.5	1.8	(MeV)
[S]	71.2	68.1	65.5	(eV/Å)
[S]*	62.3	59.8	57.6	(eV/Å)

* チャネリング入射時の [S] 因子*

$$[S]^* = K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^* + \frac{1}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}$$

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^* = 0.7 \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$$

とする。 ($\theta = 150^\circ$), $\frac{dE}{dx}^{(2)}$

次にイオン注入原子の定量について考える。後方散乱法により検出できる半導体中の不純物は、(2.2) (2.3) 式よりわかるように半導体構成原子の質量より重い原子に限られる**

いま、後方散乱スペクトル (図 2-2) 中の不純物ピークの面積を A_{imp} 、半導体基板のスペクトルの高さ H (counts/ch.) とすれば、

$$A_{\text{imp}} = Q \Omega \sigma_{\text{imp}} N_{\text{imp}} \quad (2.15)$$

$$H_{\text{host}} = Q \Omega \sigma_{\text{host}} N_{\text{host}} \frac{\delta E}{[S]_{\text{host}}} \quad (2.16)$$

** 原子核反応、原子核共鳴、特性 X 線励起を用いることによりこれ以外の原子についても検出できる。^{3,13)}

ゆえに,

$$\frac{A_{\text{imp}}}{H_{\text{host}}} = \frac{\sigma_{\text{imp}}}{\sigma_{\text{host}}} \cdot \frac{N_{\text{imp}}}{N_{\text{host}}} \cdot \frac{[S]_{\text{host}}}{\delta E} \quad (2.17)$$

となり, 不純物原子の濃度 $N_{\text{imp}} (/cm^2)$ は,

$$N_{\text{imp}} = \frac{A_{\text{imp}}}{H_{\text{host}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{host}}}{\sigma_{\text{imp}}} \cdot N_{\text{host}} \cdot \frac{\delta E}{[S]_{\text{host}}} \quad (2.18)$$

(atoms/cm²)

と求まる*.

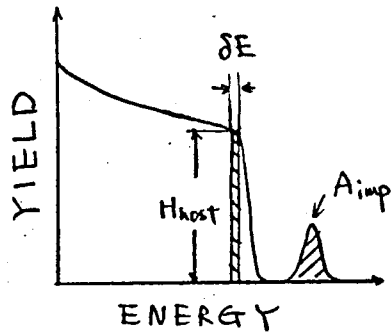


図 2-2 後方散乱スペクトル

ここで, 標的原子の質量が大きいとまには,

$$\frac{\sigma_{\text{host}}}{\sigma_{\text{imp}}} \sim \left(\frac{Z_h}{Z_i} \right)^2 \quad (2.19)$$

の近似が成る,

(2.18) 式でわかるように, 実験中の Ω , Ω の正確な校正をしなくとも基板原子濃度と微分断面積を

用いることにより不純物原子の定量が成る*.

次に, 化合物の組成決定法について考える。

いま, 化合物の構成原子をそれぞれ A, B とすると, (2.15) 式より

$$A_A = \Omega \Omega \sigma_A N_A, \quad A_B = \Omega \Omega \sigma_B N_B$$

となる。これより組成比は,

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (2.20)$$

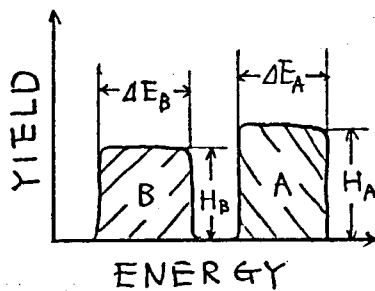
*このとき, 不純物原子の濃度は $[S]_{\text{host}}$ に大きな影響を与えない程度 ($\leq 10^{-1}$ atomic fraction) に限る。

と求まる³⁾。 — 予, (2.13) 式より,

$$H_A = Q \sigma_A \Omega N_A \frac{\delta E}{[S]_{AB}^A} \quad (2.21)$$

$$H_B = Q \sigma_B \Omega N_B \frac{\delta E}{[S]_{AB}^B} \quad (2.22)$$

となる。(図2-3参照) また, 化合物の厚さを t とする⁴⁾,



$$\Delta E_A = [S]_{AB}^A \cdot t \quad (2.23)$$

$$\Delta E_B = [S]_{AB}^B \cdot t$$

となるから, 組成比は,

図2-3 化合物の後方散乱スペクトル

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} \quad (2.24)$$

と求まる³⁾。 — 予, 2元化合物の $[S]$ 因子は,

$$[S]_{AB}^A = K_A \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^{AB} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K_A E_0}^{AB} \quad (2.25)$$

$$[S]_{AB}^B = K_B \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}^{AB} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K_B E_0}^{AB} \quad (2.26)$$

である。^{*}

(2.20) 式および (2.24) 式で示されるように, 2元化合物の組成は, 後方散乱スペクトルより直接求めることができる。

* 2元化合物の阻止能は, Bragg-Kleeman's rule を用いて次のように求める。^(4.15)

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{AB}^{AB} = N \epsilon = N_A \epsilon_A + N_B \epsilon_B \quad (2.27)$$

第2.2節 チャネリング効果

MeV 程度に加速されたヘリウムイオンなどの高速荷電粒子が結晶構成原子の整列方向に入射する際にかかる異常侵入をチャネリング効果と呼ぶが、この効果は結晶軸方向などの原子の整列方向*では、そうでない場合**に比べて入射荷電粒子の受けるエネルギー損失が小さいために起きると考えられる。¹⁰⁾ この効果は、後述散乱、原子核反応、特性X線励起などの結晶構成原子の核と近接相互作用を起こす過程においては、収率の大幅な減少として観測される。¹⁰⁾ この効果を用いることにより、不純物原子の結晶中における位置、結晶中の格子欠陥量、nuclear life timeなどを定量的に測定できる。¹⁶⁾

ここでは、チャネリング効果を特徴づける重要なパラメーターである臨界角と最小散乱量について概説し、チャネリング効果により決定される不純物原子の格子位置について述べる。

2.2.1 チャネリングの臨界角と最小散乱量

MeV 程度に加速されたヘリウムイオンの de Broglie 波長は、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \approx \frac{1.4 \times 10^{-4}}{\sqrt{E(\text{MeV})}} (\text{\AA}) \quad (2.28)$$

程度となり結晶の格子間隔に比べて充分短かいため、回折現象を除外して、原子ポテンシャル中の粒子運動としてチャネリングを取り扱うことができる。¹⁰⁾

チャネリングしているイオンは、格子列構成原子によりなだらかで散乱を受けて偏向しながら進むが、Lindhard理論では、この偏向を原子列の平均ポテンシャルとイオンとの相互作用として取り扱っている。すなわち、彼は、個々の原子ポテンシャル障壁をイオンと

*チャネリング方向と呼ぶ。¹⁰⁾

ランダム方向(無秩序方向)と呼ぶ。¹⁰⁾

原子列からの距離 r とに依存するポテンシャル障壁 $U(r)$ の連続ポテンシャル V と考え、ポテンシャルとして Thomas Fermi 型を用いた。つまり、イオンと原子との距離を R とし、

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \varphi_0(R/a) \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \varphi_0 &: \text{Fermi 関数}^{10)} \\ a &= 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad * \end{aligned}$$

として、平均ポテンシャルは原子間隔 d で平均した

$$U(r) = \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{\infty} V(\sqrt{r^2 + z^2}) dz \quad (2.30)$$

となる。ここで、チャネル方向 z とする。 (2.29), (2.30) 式より、

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \ln \left[\left(\frac{ca}{r} \right)^2 + 1 \right], \quad c = \sqrt{3} \quad (2.31)$$

となる。これを standard potential と呼ぶが、これは r の値により次のように近似できる。

$$U(r) = \begin{cases} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \left(\frac{ca}{r} \right)^2 & (r > ca) \end{cases} \quad (2.32)$$

$$\begin{cases} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \left(\frac{\pi a}{2r} \right)^2 & (r \simeq a) \end{cases} \quad (2.33)$$

$$\begin{cases} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \ln \left(\frac{ca}{r} \right)^2 & (r < a) \end{cases} \quad (2.34)$$

以上のチャネリングに対する Lindhard の連続近似の条件は、イオンの原子列近傍での散乱が原子列を構成する多数の原子によるものなるが満たされる。つまり、衝突時間 Δt での衝突距離が原子間隔 d より大きいことが必要である。原子列への最近接距離を r_m 、速度 v のチャネリングイオン軌跡が原子列となす角を ϕ とすれば、

$$\Delta t \, v \cos \phi = \frac{r_m}{v \sin \phi} \, v \cos \phi$$

* a_0 : Bohr 半径 (0.529 Å) a : Thomas-Fermi の遮蔽距離

$$= r_m \frac{1}{\tan \psi}$$

$$\simeq \frac{r_m}{\psi} > d \quad (2.35)$$

となる。一オ、最近接距離 r_m は、チャネリングイオンの垂直方向のエネルギー $E_{\perp}$ が原子列ポテンシャルと等しくなったときである。すなわち、

$$E_{\perp} = U(r_m) \quad (2.36)$$

よって、

$$E_{\perp} = \frac{1}{2} m v_{\perp}^2 = \frac{1}{2} m (v \sin \psi)^2$$

$$= E \sin^2 \psi \simeq E \psi^2 \quad (2.37)$$

となるため、(2.36) 式は、

$$E \psi^2 = U(r_m) \quad (2.38)$$

となる。ゆえにチャネリングの条件は、

i) 高エネルギー - $E > E' = 2Z_1 Z_2 e^2 d / a^2$ なら、 $r < a$ で
(2.34), (2.35), (2.38) 式より

$$\psi < \psi_1 = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a E}}, \quad \psi_1 \leq \frac{a}{d} \quad (2.39)$$

ii) 低エネルギー - $E < E'$ なら、 $r > ca$ で (2.32),
(2.35), (2.38) 式より、

$$\psi < \psi_2 = \sqrt{\frac{ca}{d\sqrt{2}}} \psi_1, \quad \psi_1 > \frac{a}{d} \quad (2.40)$$

iii) 低エネルギー - $r \simeq a$ なら、(2.33), (2.35), (2.38)
式より

$$\psi < \psi_3 = \left(\frac{\pi a}{4d} \psi_1^2 \right)^{1/3} \quad (2.41)$$

となる。

* $v_{\perp}$ は、チャネル方向に対して垂直な速度成分

ゆえに、チャネリングの臨界角 ψ_c は i), ii), iii) の各領域に対して、

$$\psi_c = \alpha \psi_1 = \alpha \sqrt{\frac{2 z_1 z_2 e^2}{d E}}, \quad (\psi \leq \frac{a}{d}) \quad (2.42)$$

$$\psi_c = \alpha \psi_2 = \alpha \sqrt{\frac{ca}{d\sqrt{2}}} \psi_1, \quad (\psi > \frac{a}{d}) \quad (2.43)$$

$$\psi_c = \alpha \psi_3 = \alpha \left(\frac{\pi a}{4d} \psi_1^2 \right)^{1/3} \quad (2.44)$$

と定まる。ただし、 α は結晶の格子振動による因子で、1~2 の常数である。^(17,18)

以上の理論は軸チャネリングに関するものであり、結晶面に関してチャネリング効果が起こるがこゝでは取り扱わない。^{*}

MeV 程度に加速されたヘリウムイオンのチャネリングは、領域 i) にあたり、臨界角の実験値は、理論式 (2.42) とよく一致することが示されている。⁽¹⁸⁾ 例えば、ガリウム砒素での 1~2 MeV ヘリウムイオンの臨界角は、 $\sim 1^\circ$ 程度である。ここで重要なことは、(2.39) 式の状態が満たされているときには、(2.31) 式の連続ポテンシャルが適用されるため、チャネリングイオンは結晶格子列に対して遮蔽距離 a 以内に接近できることである。^{**} これより、チャネリングイオンに関しては、衝突係数が a より小さい後方散乱、原子核反応、原子核共鳴、特性 X 線励起などでは、衝突が起こらないために大幅な収率の減少が生じることがわかる。⁽¹⁰⁾

図 2-4 にその一例として、後方散乱スペクトルに現れたチャネリング効果を示す。図 2-4 は、ガリウム砒素単結晶からの後方散乱スペクトルで、横軸が散乱粒子エネルギー、縦軸が散乱量を表わす。入射イオン方向がランダムなときと比べて、軸方向のときの

* 面チャネリングといる。⁽¹⁰⁾

** $z_1 = 2$, $z_2 = 32$ (^4He on GaAs) のとき $a = 0.14 \text{ \AA}$

散乱量がチャネリング効果により大幅に減っていることがわかる。この様に、チャネリング効果を用いることにより、格子点より δ 以上変位した結晶基板原子や不純物原子を格子点に存在する原子と区別することができ(格子位置測定)¹⁰⁾。また、(2.31)、(2.32)式よりチャネリングの臨界角を測定することにより、原子の格子点からの変位量 y_m を決定することができ¹¹⁾。

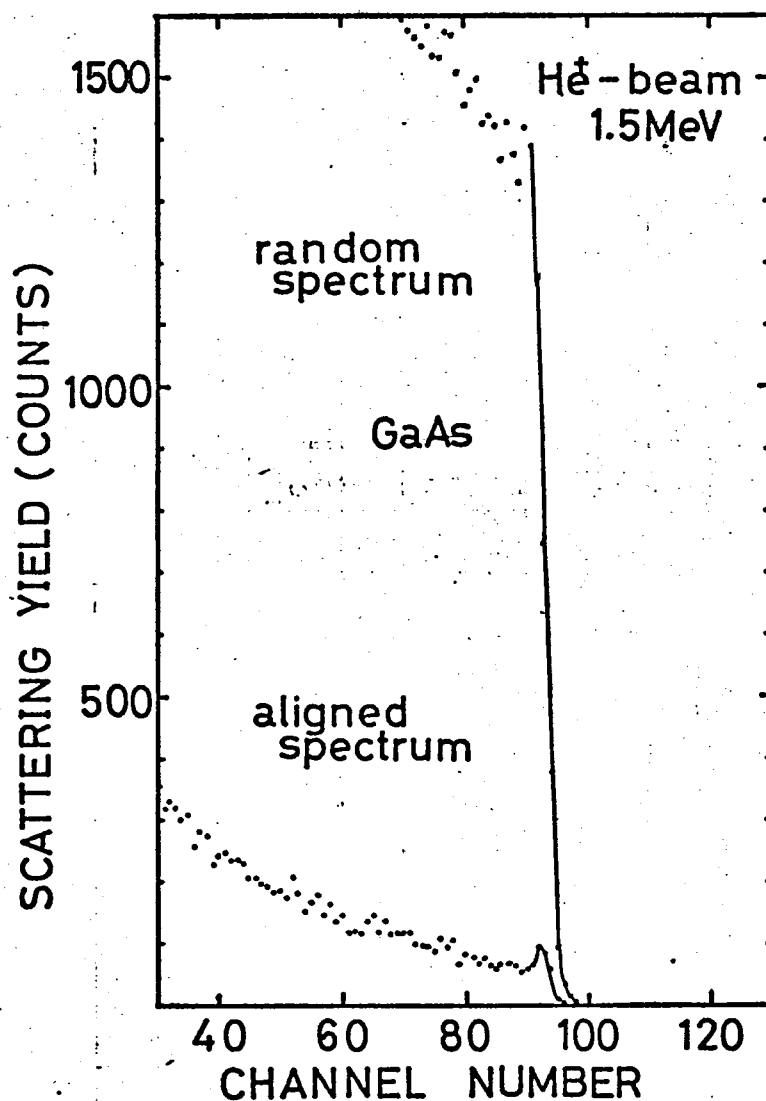


図2-4 ガリウム砒素単結晶の後方散乱スペクトル(チャネリング効果を示す一例)

結晶の表面近傍での最小散乱量 χ_m は、チャネリング方向に入射したイオンの後方散乱量 H_c とランダム方向の散乱量 H_r の比で、

$$\chi_m = H_c / H_r \quad (2.45)$$

と表わされ、チャネリング現象を特徴づける重要なパラメーターである。¹⁰⁾ χ_m は、 r_m より小さいか等しい衝突係数の粒子すべてが散乱に寄与するとして推定することが出来る。¹⁰⁾ ゆえに軸チャネリングに対して、

$$\chi_m = N \cdot d \cdot \pi r_m^2 \quad (2.46)$$

と表わせる。ここで、 N 、 d はそれぞれ、単位体積中の原子の数、軸方向の原子間隔であるから、 Nd は表面原子密度を表わすことになる。Lindhard は、 r_m に寄与するものとして、格子の熱振動振幅 u と遮蔽半径 a を考え、

$$\chi_m = \pi (u_L^2 + a^2) Nd \quad (2.47)$$

と表わした。¹⁰⁾ ただし、 $u_L^2 = (2/3) u^2$ (2.48)

χ_m の測定値は、(2.47) より計算した値より増大し、これが結晶表面層の酸化膜等の汚れによるものであることが報告されている。²⁾ また、(2.47) 式より、結晶構成原子が格子点より a 以上変位したときには、 χ_m 値が増大することがわかる。¹⁰⁾ これより、 χ_m 値を測定することにより試料の結晶性を評価できることがわかる。¹⁰⁾

2.2.2 結晶格子の対称性と格子位置

2.2.1 でチャネリング効果を特徴づける重要なパラメーターである $\chi_{1/2}$ と χ_m を Lindhard 理論に従って導入したが、ここではチャネリング効果と結晶格子の対称性より決定できる不純物原子の格子位置について述べる。

2.2.1 でチャネリングイオンが遮蔽距離 ρ 以内に格子列に接近できな^りことを示した。これより衝突係数が ρ より小さい後方散乱などの過程では、 ρ 以内に存在する原子核の割合だけ散乱量の減少としてチャネリング効果が現われる。¹⁰⁾ この原理により、格子列中に存在する原子と格子列外の原子とを区別できるが、不純物原子に関して同じことが成立する。このように、1軸だけのチャネリング効果の測定では、格子列に沿って並ぶ不純物原子の割合しかわからな^りが、異なる2軸以上のチャネリング効果の測定により不純物原子の占める格子位置を区別できることを次に示す。^{*1)}

図2-5にダイヤモンド型格子またはせん並鉛鉱型格子の(110)面の原子配列図を示す。

この図において、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向に入射したイオンは、置換位置の不純物原子による後方散乱を受けな^り。また、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 軸方向に入射したイオンは置換位置とテトラヘドラル格子間位置の不純物原子による後方散乱を受けな^り。ランダム方向に入射したイオンは、不純物原子の占める位置に関係なく一様に後方散乱を受ける。(表2-3) これより、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ または $\langle 100 \rangle$ 軸方向にチャネリングしたイオンの後方散乱量のランダム方向からの減少率を測定することにより、不純物原子の格子位置占有率を決定できる。^{**}

*格子位置とは、置換位置、テトラヘドラル格子間位置をいう。

結晶構造の対称性より、各軸方向に等価な方向について同じように後方散乱量が減少すると考える。例えば、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向について対称な他の5軸が存在するが、不純物原子が置換位置を占めるなら、同じ割合の減少率を示すと考えられる。^{11,13)}

不純物原子からの後方散乱量を Y とすれば、置換位置を占める不純物原子の割合は、

$$S = \frac{\frac{Y_{\langle R \rangle} - Y_{\langle 110 \rangle}}{Y_{\langle R \rangle}}}{1 - X_m} = \frac{1 - Y_{\langle 110 \rangle} / Y_{\langle R \rangle}}{1 - X_m} \quad (2.49)$$

と表わせる。²⁰⁾ ただし、 $\langle R \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ はイオンの入射方向を示し、それぞれ、ランダム方向、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向である。また、 $(1 - X_m)$ は入射イオン中のチャネリングイオンの割合を表わし、この項をディチャネリングの補正項^{*}という。²⁰⁾ (2.49)式において、 $Y_{\langle 110 \rangle}$ を $Y_{\langle 111 \rangle}$ または $Y_{\langle 100 \rangle}$ とすれば、置換位置と格子間位置を占める不純物原子の割合が求まる。

このように、置換位置などの定まった位置に対しては、チャネリング効果を用いて容易に占有率を求めることができる。また、特殊な格子間位置に対しては、チャネリングビーム束の非一様性^{19, 21-25)}による効果^{**}を用いて決定できることが報告されている。

* ディチャネリングとは、チャネリングイオンがチャネルより飛び出してランダム方向へ進む現象をいう。¹⁰⁾

** flux peaking 効果という。¹¹⁾

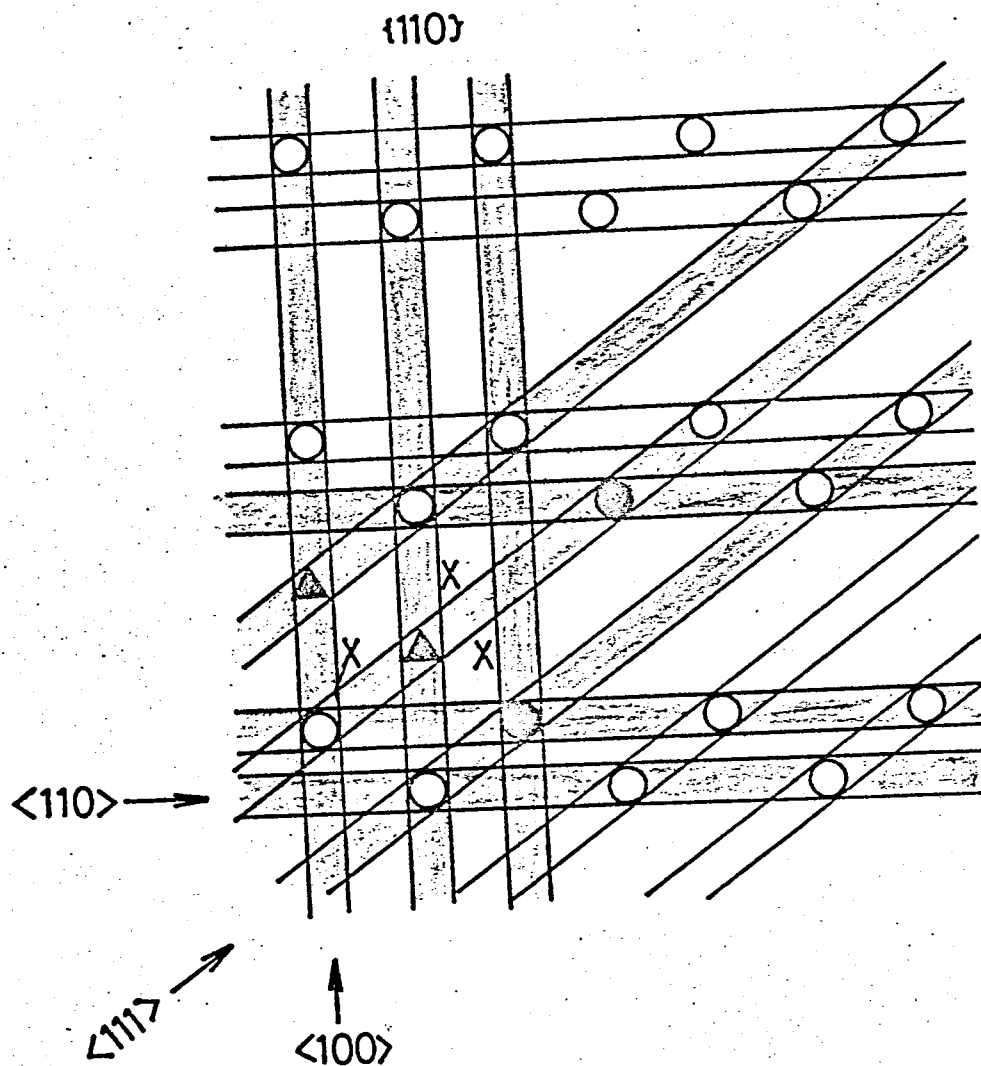


図2-5 ダイヤモンド型またはせん炭鉛金広型結晶の原子配列図

ATTENUATION				Location
	110	100	111	
●	yes	yes	yes	substitutional
▲	no	yes	yes	interstitial
x	no	no	no	off lattice

表2-3 散乱量減少と不純物原子位置の関係 (yes は 散乱量減少を示す)

参考文献

- 1) J.A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, and J.W. Mayer: Canad. J. Phys. 45 (1967) 4053
- 2) E. Bøgh: Canad. J. Phys. 46 (1968) 653
- 3) W.K. Chu, J.W. Mayer, M-A. Nicolet, T.M. Buck, G. Amsel, F. Eisen: Thin Solid Films 17 (1973) 1
- 4) J.F. Ziegler and J.E.E. Baglin: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2031
- 5) W.K. Chu and J.F. Ziegler: J. Appl. Phys. 46 (1975) 2768
- 6) O. Meyer, J. Gyulai and J.W. Mayer: Surface Science 22 (1970) 263
- 7) 影山 誠三郎:「原子核物理」 Chapt.5
- 8) E. Segre: Nuclei and Particles (Benjamin, New York, 1964)
- 9) J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Shjøtt: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, No.14 (1963)
- 10) J. Lindhard: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34, No. 14 (1965)
- 11) O. Linker, O. Meyer and M. Gettings: Thin Solid Films, 19 (1973) 177
- 12) W.K. Lin, H.G. Olson, and D. Powers: J. Appl. Phys. 44 (1973) 3631
- 13) J.W. Mayer, L. Eriksson, and J.A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors (1970, Academic Press, New York)
- 14) J.E.E. Baglin and J.F. Ziegler: J. Appl. Phys. 45 (1974) 1413
- 15) O. Meyer, G. Linker and B. Kraeft: Thin Solid Films 19 (1973) 217
- 16) D.V. Morgan: Channeling, theory, observation and applications (John Wiley & Sons, London, 1973)

- 17) J.U. Andersen: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 36, No.7 (1967)
- 18) S.T. Picraux, J.A. Davies, L. Eriksson, N.G.E. Johansson, and J.W. Mayer: Phys. Rev. 180 (1969) 873
- 19) J.U. Andersen, O. Andreasen, J.A. Davies, and E. Uggerhøj: Rd. Effects 7 (1971) 25
- 20) L.C. Feldman and D.E. Murnick: Phys. Rev. B 5 (1972) 1
- 21) B. Domeij, G. Fladda, and N.G.E. Johansson: Rad. Effects 7 (1971) 425
- 22) J.U. Andersen, L.C. Feldman and E. Laesgaard: Rad. Effects 12 (1972) 219
- 23) R.B. Alexander, P.T. Callaghan, and J.M. Poate: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, ed. B.L. Crowder (Plenum Press, New York, 1973) p.477
- 24) L.C. Feldman, E.N. Kaufmann, J.M. Poate, and W.M. Augustyniak, ibid., p.491
- 25) R.B. Alexander, P.T. Callaghan, and J.M. Poate: Phys. Rev. B 9 (1974) 3022

第 3 章

試料作成および実験装置

本章では、まず本研究で用いた半導体材料であるガリウム砒素単結晶について述べ、次に、イオン注入装置とイオン注入による試料作成について述べる。さらに、本研究の中心である後方散乱装置の特徴について述べ、実際に使用した2機の後方散乱装置を例にあげて説明する。特に新たに大阪大学理学部原子核共同研究施設に設置した後方散乱装置について詳述する。

第3.1節 イオン注入による試料作成

本研究に使用したガリウム砒素単結晶は、ポート成長法により作られた市販のもので、(100)または(111)結晶面を持ち、未添加型で、キャリア濃度は $10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度で、 $4000 \sim 5000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の移動度を持つ。

ガリウム砒素表面の研磨は、ブローム・メタール混合溶液(0.1~10% $\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$)を用いて化学的・機械的に行ない、研磨後の表面洗浄には、メタール、トリクレン等による約20分間の煮沸洗浄と交互に行なった。^{1,2)} 研磨後のガリウム砒素表面の結晶性および化学量論的組成比は、ヘリウムイオンのチャネリング効果により測定、確認した。²⁻⁵⁾

イオン注入には、大阪大学基礎工学部に設置されているKRH100型100keVイオン注入装置(大阪光音電気製)と通産省電子技術総合研究所に設置されている300keVイオン注入装置(DANFYSIK製 9045型)を用いた。図3-1に、注入装置の例として、KRH型100keV注入装置の構成図を示す。本装置は、イオン源、加速部、質量分析磁場、静電集束部、静電偏向部、および試料室より成る。イオン源は、Nielsen型⁶⁾で、加速部は、引き出し加速部と後段加速部より成り、最大加速電圧は、100kVである。排気系は、液体窒素トラップ付の油拡散ポ

ポンプを2台と、試料室には、イオンポンプを用い、注入時の真空度は、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torrである。注入用試料台は、注入イオンのチャネリング効果*を小さくするためビーム軸より $8^\circ - 10^\circ$ 程度傾けてある。また、注入用試料台の温度は、室温より 700°C 程度まで制御できる。

本研究では、注入する不純物原子として、ガリウム砒素中でそれぞれアクセプター、ドナーとして働き、ヘリウムイオンの後方散乱法で検出可能な、カドミウム(Cd^{48})、テルル(Te^{52})を用いた。これらの元素は、蒸気圧が比較的低い**ため、図3-1に用いているイオン源で容易にイオン化できる。注入の加速電圧は、最大安定加速電圧である 70 kV とした。このとき、テルル、カドミウムのガリウム砒素中での射影射程 R_p は、表面より $\sim 220\text{ \AA}$ 程度となる*。

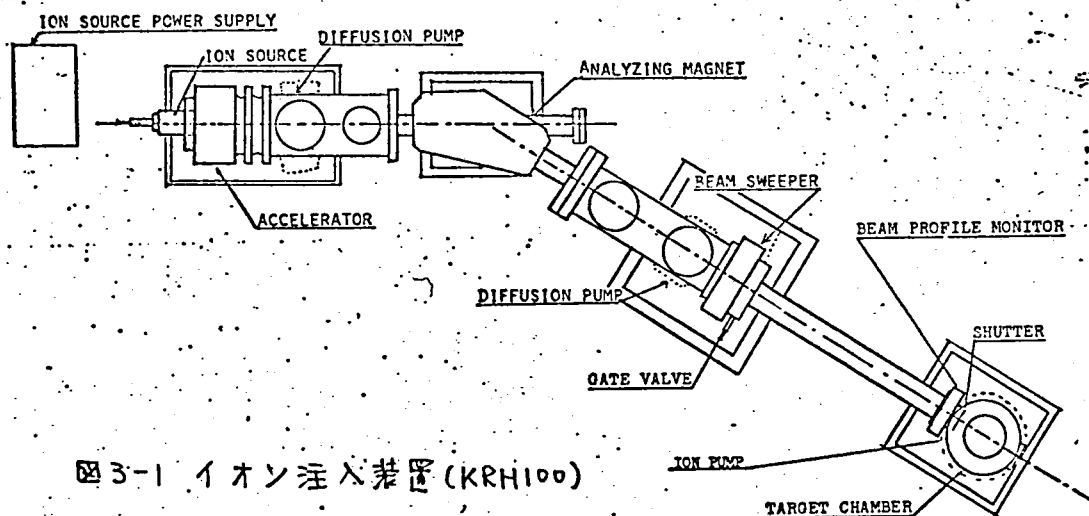


図3-1 イオン注入装置(KRH100)

*ガリウム砒素における 70 keV のテルル、カドミウムのチャネリング臨界角は、(243)式より、 4.8° 程度である。
 ** 10^{-5} Torrの真空で、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の蒸気圧温度である。

また、試料表面上でのビームの均一性を得るため静電偏向電圧 600~700 V, 偏向周波数 5 KHz (X 軸), 100 Hz (Y 軸) ののこぎり波を用いてイオンビームを走査し、試料面上で $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 程度の面積とした。注入中のイオン電流密度は、テルル、カドミウムで $0.2 \sim 0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とし、注入量は、イオン電流の積分値*および後方散乱スペクトルより決定した。例えば、イオン電流密度を $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に保って注入すれば、約 9 分で $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ のテルルまたはカドミウムを注入できる。これは、イオン分布を Gaussian と仮定すれば、約 $4.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の濃度になる。

注入後の等時間焼鈍は、パラジウムリークにより純化した水素雰囲気中で 20 分間行なった。水素流量は、一定に保った。焼鈍中の温度偏差を $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度におさえ、目標温度到達時間、および焼鈍後の冷却時間を一定とした。試料は、高純度石英ボートに入れた。600°C 以上の焼鈍では、試料表面における基板原子の熱分解を防ぐためシリコン酸化膜 (SiO_2) を保護膜として用いた。シリコン酸化膜は、電子ビーム蒸着法により、 $\sim 10^{-5}$ Torr 程度の真空中で試料基板を 300°C に保ってつけた。蒸着中の膜厚は、水晶振動子膜厚計を用いて観測し、2000~3000 Å とした。また、蒸着膜の膜厚と組成は、後方散乱法により調べた**。

焼鈍後の保護膜は、 $\sim 50\%$ フッ化水素液により除去した。

$$* \text{ 注入量} = \frac{(\text{電流密度}) \times (\text{時間})}{1.6 \times 10^{-19}}$$

**第 4 章 4.3.4 参照

第3.2節 後方散乱装置

本節では、後方散乱装置の構成と特徴について、本研究で利用した2機の後方散乱装置を例に挙げて説明する。後方散乱装置は、元素をイオン化し、加速して固体表面に照射するという点においては、第3.1節で述べたイオン注入装置と原理的に同じであるが、使用するイオンがプロトン、ヘリウムイオンなどの軽いイオンに限られており、加速エネルギーが0.5~2 MeVと高いこと、イオンビームのエネルギー均一性が特に良いことなどが大きく異なっている。このため、イオン加速器としては、エネルギー精度の高い、バンテグラーフ型加速器が多く用いられている*。

図3-2に、大阪工業試験所内イオン共同研究室に設置されている後方散乱装置の構成図を示す。本装置は、バンテグラーフ型加速器、注入用重イオン加速器、質量分析磁場、エネルギー安定化用可変スリット、ビームスチアラー、四重極磁場、ビーム発散角設定用スリット、静電偏向板、注入室、散乱室により構成されており、イオン注入後、そのまま後方散乱測定ができるという特徴を持つ。後方散乱用の加速イオンは、プロトンとヘリウムイオンで、最大加速エネルギーは、1.8 MeV程度である。真空系は、6台の液体窒素トラップ付油拡散ポンプで構成され、測定時の真空度は、 $5 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torrである。

図3-3に、大阪大学理学部原子核共同研究施設に新たに設置した後方散乱装置の構成図を示す¹⁾。加速器本体は、HVEC製^{**}4 MeV縦型バンテグラーフ、90°質量分析磁場およびエネルギー安定化用スリットから構成されており、加速イオンは、プロトン(H^+)、デュートロニウム(D^+)、ヘリウムイオン($^3He^+$, $^4He^+$)である。分析磁場は、水素のNMRにより校正されており、例えば、1.8 MeVの $^4He^+$ では、25.54 MHz (6 K Gauss)である。

偏向磁場以降が新たに設置した後方散乱装置であり、ビーム発散角設定用スリット、ビーム位置モニター

* エネルギー精度は、MeV $^4He^+$ に対して 0.4 keV程度である。¹⁰⁾

** High Voltage Engineering Corporation

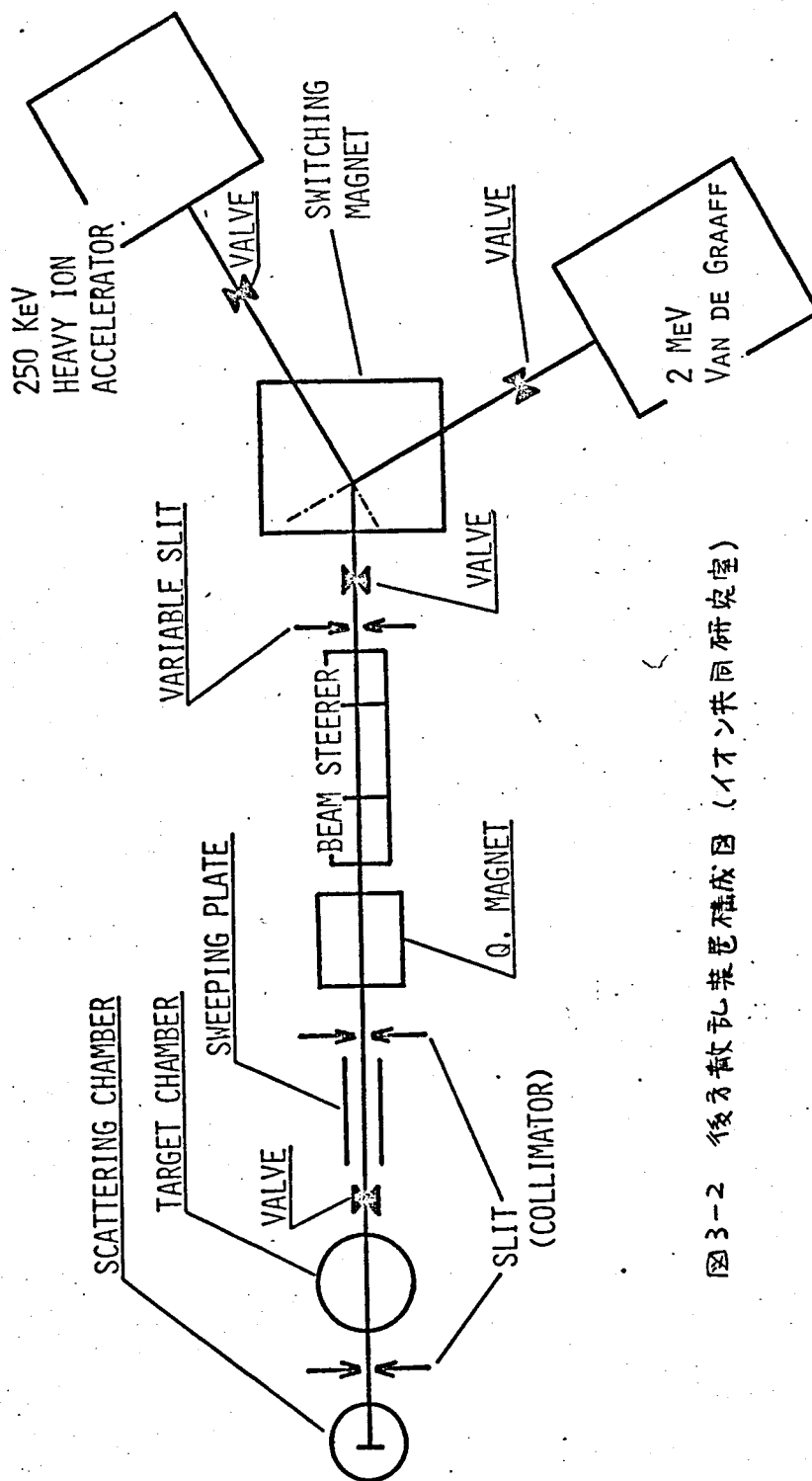


図3-2 後方散乱装置構成図 (イオン共同研究室)

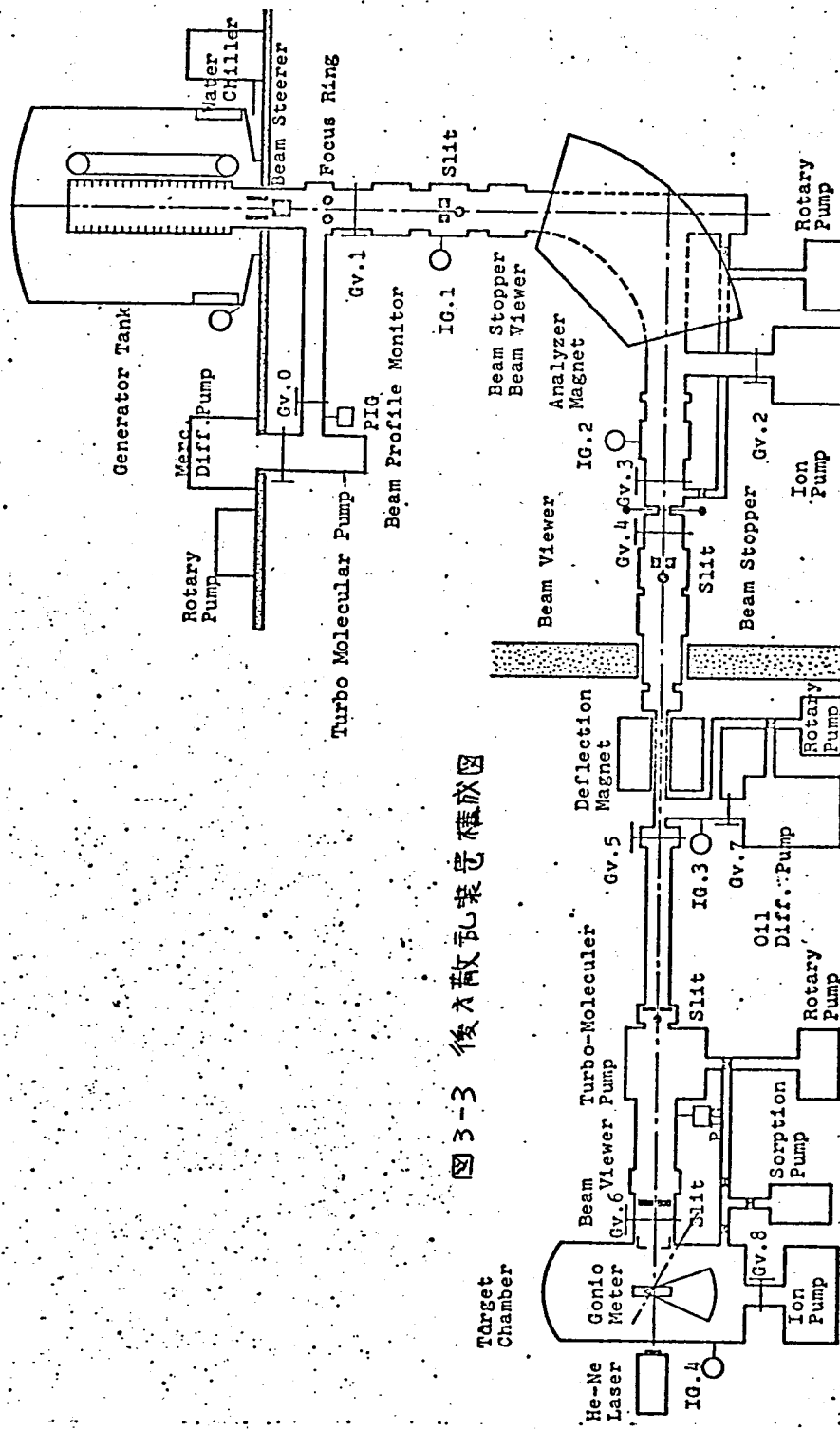
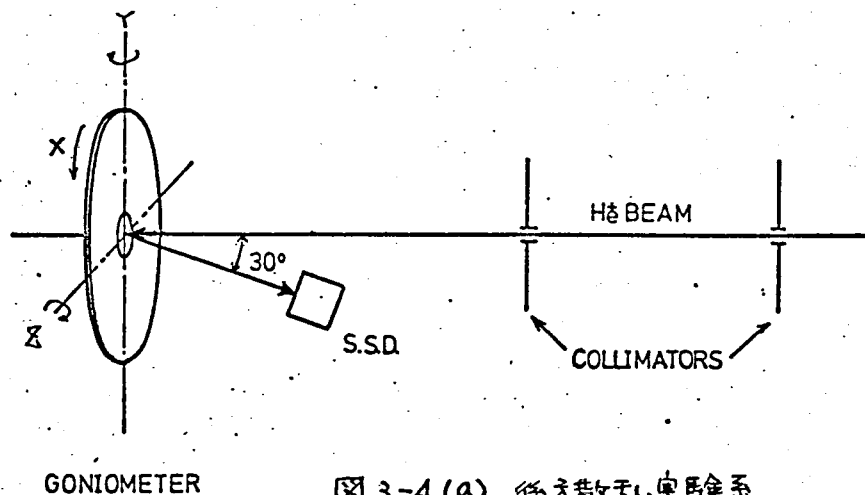


图 3-3 後入散乱装置構成図

用スリットおよび散乱室より構成されている。第1スリット以降の真空系には、オイル・フリーの真空を得るために、ソーブション・ポンプ、分子束流ポンプおよびイオンポンプを用いており、測定時の真空度は、液体窒素トラップを併用して $3 \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr程度である¹¹⁾。

散乱室内には、McLean社製電動3軸ゴニオメータ、ORTEC社製表面障壁型半導体検出器、シリコン・リシウムX線検出器が配置されている。また、ビーム・ストップ指示器として、He-Neレーザーが組み込まれている¹¹⁾。

図3-4(a)に、後方散乱実験系を示す。入射イオンは、2.8 m離れた二つのスリットにより、 $\pm 0.3 \sim 0.5^\circ$ の発散角をもつビームとなる。試料台は、図3-4(b)に示すゴニオメータ上に設置され、試料表面内の回転(X軸)と入射ビームと試料表面上で直交する回転(Y, Z軸)とが可能である。ゴニオメータの可動範囲は、X軸およびY軸が 360° 、Z軸が $\pm 30^\circ$ で、パルス制御のステップモーターによる遠隔操作となっている¹³⁾。回転精度は、ギヤ系のバックラッシュを含めて 0.02° 以内である。また、試料表面でのX・Y・Z軸の直交軸中心精度は、 0.03 mm 以内である。角度設定は、付属制御装置に



* ガリウム砒素結晶における $\text{HeV } ^4\text{He}^+$ のチャネリング臨界角 ($\sim 1^\circ$) の10% 以下にする必要がある。

より、 0.01° ステップで、毎秒 $1 \sim 400$ ステップの速度で行なえる。ゴニオメーター動作中の発熱による真空度変化は、 $3 \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr の範囲では検出されなかった。また、ゴニオメーターは、垂直の平行移動台上に設置されており、ビームに対し直角方向に平行移動が可能である。

散乱粒子の検出には、入射窓厚 $\sim 40 \mu\text{g Au/cm}^2$ 、空乏層幅(検出層) $\sim 100 \mu\text{m}$ 、検出表面積 $\sim 50 \text{ mm}^2$ の ORTEC 社製表面障壁型シリコン検出器を用いた。検出器は、散乱角 150° で、試料表面より 5 cm の所に固定されている。このとき、散乱粒子の受理角は、 $\pm 4.56^\circ$ である*。

検出器の出力信号は、増幅および整形された後、多重波高分析器により分析計数されるがこれについては、第 3.3 節で述べる。*)

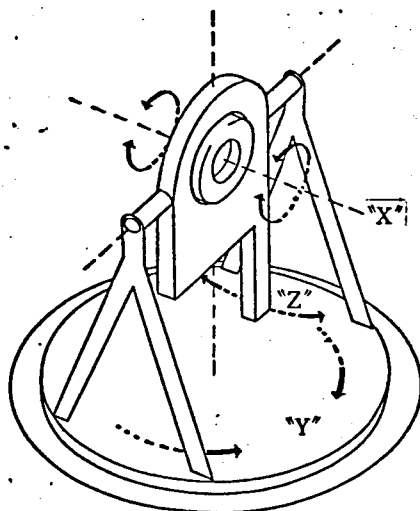


図 3-4(b) ギニオメーター

* 立体角 $\Omega = 20 \text{ mSr}$ ($\Omega = 4\pi \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$)

受理角は、散乱粒子のブロッッキング効果を避けるため、チャネリング(ブロッッキング)臨界角より大きく設定される必要がある。

第3.3節 波高分析系とエネルギー分解能

本節では、半導体検出器により検出された散乱粒子のエネルギー分析系として後方散乱装置に付随する測定系とそのエネルギー分解能について述べる¹⁾。

散乱粒子は、半導体検出器により電流パルスに変換されるが、その後のエレクトロニクスとして、増幅、波形整形、計数、表示等の回路が続く。⁴⁾ 図3-5に、大阪工業試験所内イオン共同研究室に設置されている後方散乱装置に付随する測定系を示す。回路構成としては、検出器に続く前置増幅器、波形整形を含む線型増幅器、ADC (A/Dアナログデジタル変換器) およびミニコンと連動した多重波高分析器、タイプライター、X-Yレコーダーによるデータ打出し端末機器である。また、入射イオン量は、測定系とは独立した電流積分器により計数される。

図3-6に、新たに大阪大学理学部原子核実験共同施設に設置した後方散乱装置に付随する測定系を示す。本測定系の特徴は、図3-5で示した測定系と比較して、パルス重畳除去回路を含むため高計数率の測定ができること、入射イオンの計数量により測定系を制御するため基準入射イオン量を設定すれば自動的に後方散乱測定・データ打出しができることなどがある。回路構成は、主信号系路として、検出器に続く前置増幅器、波形整形を含む線型増幅器、遅延回路、線型ゲート回路、パルス重畳検出回路・除去回路およびADCを含む多重波高分析器があり、モニター回路として、単一波高分析器がある。後方散乱およびチャンネルの測定では、入射イオンの総電荷量が比較の基準となるため、図3-6の測定系では、ターゲットの電流量を計数し、その総電荷量を基準として波高分析系を制御する回路となっている。これより、図3-6中のプログラム・コントロール装置で入射イオン量を設定すれば、自動的に後方散乱スペクトルの計数、表示、データ打出しができる。ターゲットにおける二次電圧は、ターゲットを+90~180Vの正電位に保つことによりおこなわれている。

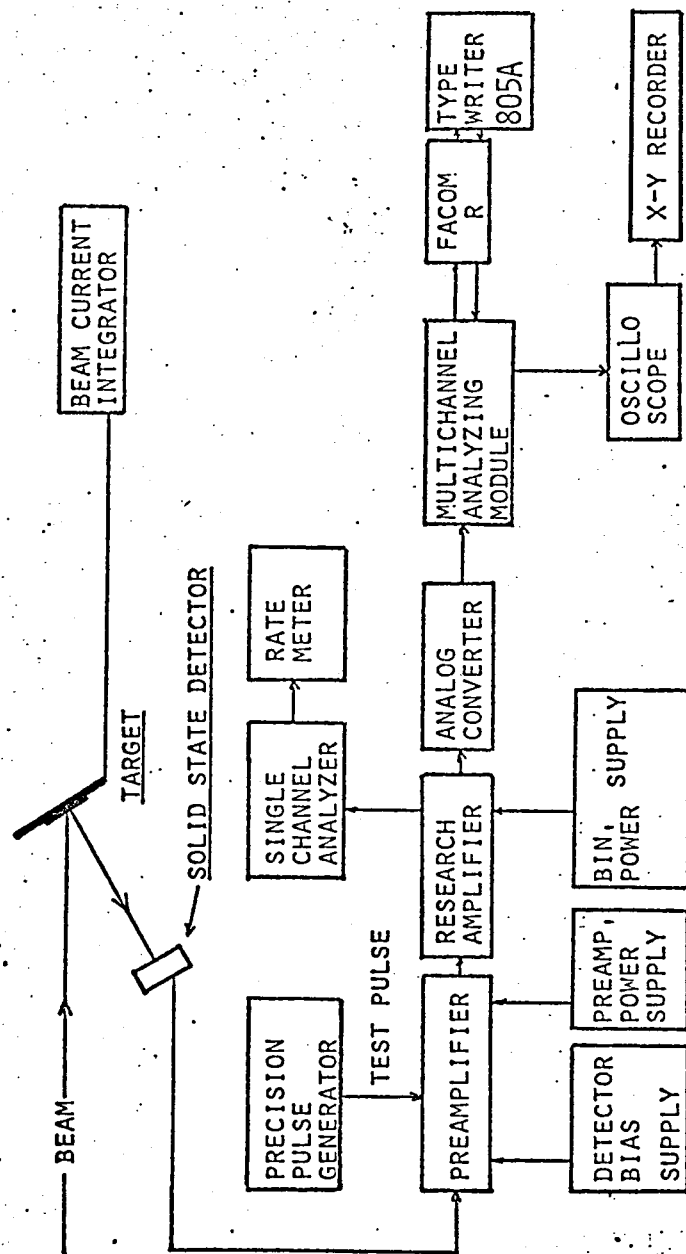


图 3-5 测定系统回路结构图

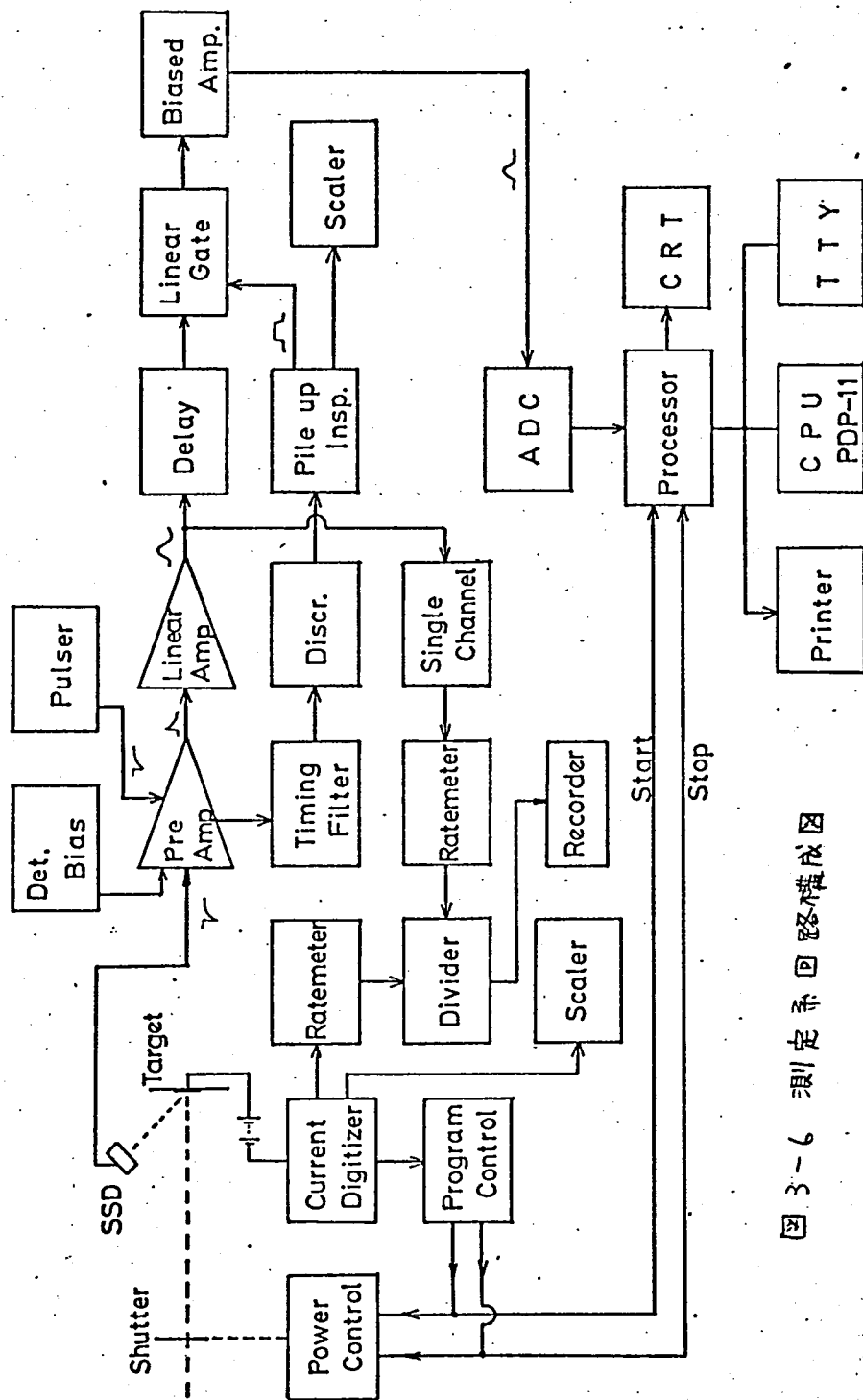
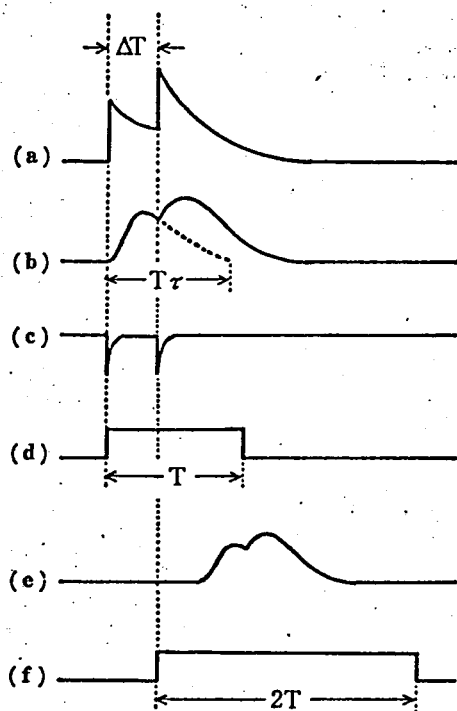


图 3-6 测定系统框图

る。チャネリシング測定時の軸合わせには、単一波高分析器によるモニター回路を用いるが、このとき、入射イオンビームの変動の散乱量に対する影響を無くするため、割算器が用いてある。

後方散乱法における不純物原子検出限界濃度は、主として測定系におけるパルス重畳効果によるバックグラウンドノイズにより決まる。このパルス重畳効果を少なくするために、本研究では、プロローグ・イオン電流を少なくして計数率¹⁰⁾を下げる方法と重畳除去回路による方法とを用いた。

図3-7に、図3-6の測定系に用いている高速タイマクリ回路方式による重畳除去回路のタイミング・ダイアグラムを示す。¹¹⁾ 前置増幅器出力が重畳している(a)



- (a) pre amp 出力
 - (b) linear amp 出力
 - (c) timing filter amp 出力
 - (d) inspector signal 出力
 - (e) linear amp の遅延出力
 - (f) inhibit 出力
- (ΔT: 次の信号がくるまでの時間, Tr: linear amp 信号出力のパルス幅 $T \geq Tr$)

図3-7 重畳除去回路のタイミング・ダイアグラム¹¹⁾

の場合、タイミング・フィルター回路によりパルスの立上がりでタイミングをとりパルス列(c)が出る。このパルス列(c)の間隔が検知間隔T以内であれば、信号(f)がでて、ゲートが閉じ、重畳除去がなされる。^{11,15)}

図3-8に、このパルス重畳除去回路の効果を表わす使用例を示す。図3-8は、ガリウム砒素にテルルを 200°C で $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ だけ注入した試料の後方散乱スペクトルであり、横軸は、多重波高分析器

*基板原子濃度に対して、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ が限界となる。¹³⁾

**基板原子と不純物原子の質量分離度を増すことにより、この影響を少なくする方法もある。¹³⁾

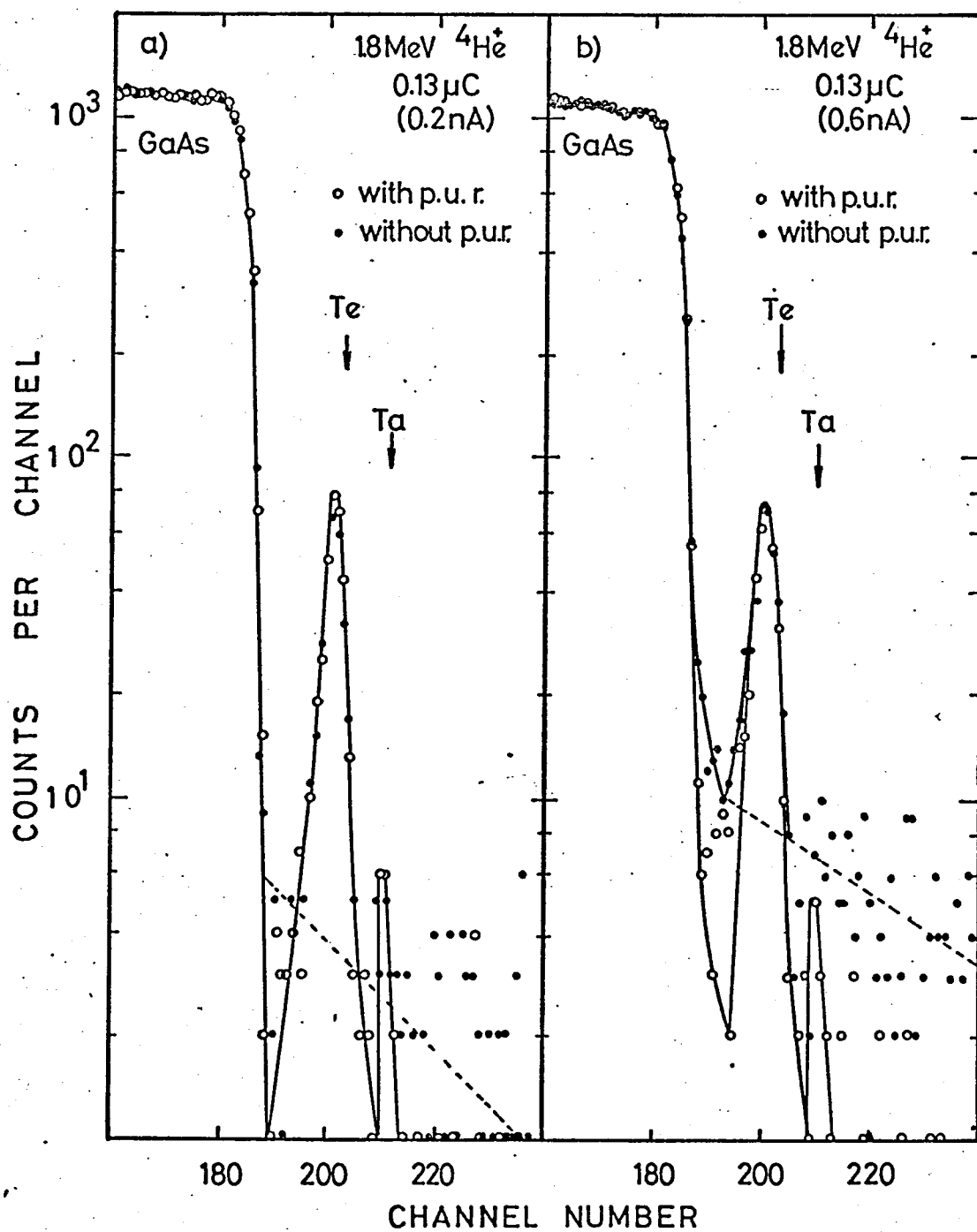


図3-8 パルス重畳除去回路の効果と表わす
後方散乱スペクトル

のチャンネル数で散乱粒子のエネルギーを表わし、縦軸が1チャンネルあたりの計数量を表わす。図中の破線は、パルス重畳除去回路を用いたときのバックグラウンドノイズの平均レベルを示す。図3-8 (a), (b) より、除去回路を用いたときには、テルルのスペクトルを、基板のスペクトルより分離でき、しかも、試料表面に付着している ~ 0.4 mono layer ($\sim 5.4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) のタンタルを検出できることがわかる。また、この除去回路を用いることにより、スペクトルの変形劣化を伴わずに高い計数率を実現できることがわかる。

図3-9に、図3-6の測定系のエネルギー分解能測定結果を示す。多重波高分析器の1チャンネルあたりのエネルギー較正は、シリコン、チタン、金薄膜(2000~4000Å)の後方散乱スペクトルのleading edgeにより行なった。また、分解能測定に用いた金薄膜は、石英上に蒸着したもので、石英スペクトルのエネルギー移動より、金膜厚は $\sim 30 \text{ Å}$ 程度と考えられる。金スペクトル中の低エネルギー側のtailは、石英表面の粗さによるものと考えられる。

一般に、測定系のエネルギー分解能は、回路における波形劣化が無ければ、使用する半導体検出器のノイズと、入射粒子により検出器中に生じる電荷数の統計的ゆらぎによるノイズとから決まる¹¹⁾。図3-9中のテストパルスのエネルギー分解能は、前者に相当する¹⁰⁾。本研究に使用した半導体検出器のエネルギー分解能実測値^{*}は、14.6 keVで、図3-9の結果と良好一致を示す。これより、系全体のエネルギー分解能($14.7 \pm 0.16 \text{ keV}$)は、検出器により決まっていることがわかる。この値は、ガリウム砒素中の深さ分解能にして $\sim 240 \text{ Å}$ 程度となる^{**}。また、ガリウムと砒素のエネルギー差は、(2.2), (2.3)式より

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ga,As}} &= (K_{\text{As}} - K_{\text{Ga}}) \cdot E_0 \\ &= 0.0122 E_0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

* ORTEC社による ^{241}Am α 線源を用いた測定値

** $0.8 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$ をプロトン・イオンとしたときの値

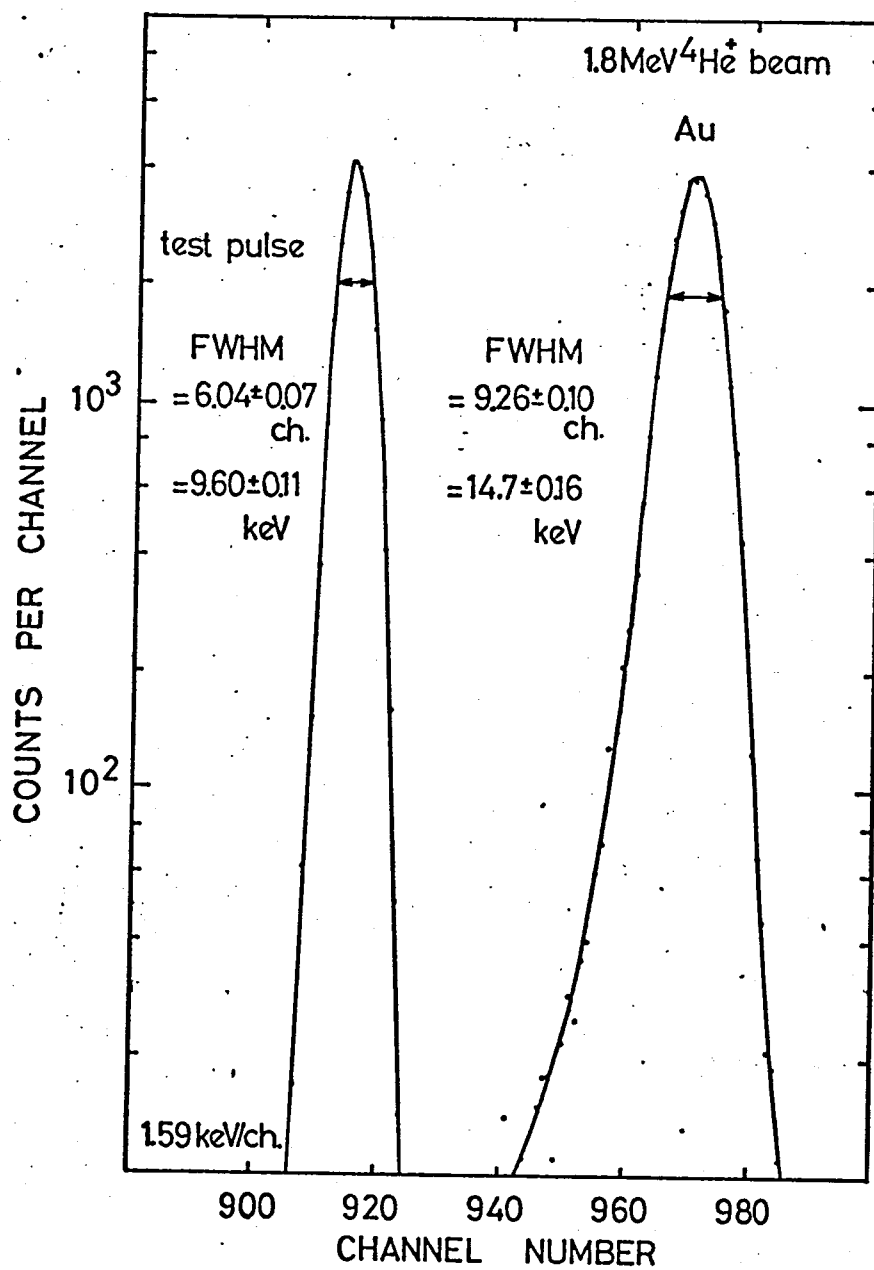


図 3-9 エネルギー分解能測定結果

となり、入射イオンエネルギー E_0 が次式を満たすとき、チャネリングスペクトルでガリウムと砒素とを分離できる。すなわち、

$$E_0 > \frac{14.7}{0.0122} = 1.2 \text{ MeV} \quad (3.2)$$

である。このとき、多重液高分析器の1チャネルあたりのエネルギー設定値を2~3 keV とする必要がある。

参考文献

- 1) R.G. Hunsperger and O.J. Marsh: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 488
- 2) D.V. Morgan and E. Bøgh: Surface Science 32 (1972) 278
- 3) D.R. Wood and D.V. Morgan: Phys. Stat. Solidi (a) 17 K143 (1973)
- 4) D.V. Morgan and D.R. Wood: Proc. Royal Soc. London A335, (1973) 509
- 5) D.R. Wood and D.V. Morgan: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 773
- 6) K.O. Nielsen: Nucl. Instr. and Meth. 1 (1957) 289
- 7) 飯田修一 他: 「物理定数表」(朝倉書店, 1973) P.24
- 8) W.S. Johnson and J.F. Gibbons: Projected Range Statistics in Semiconductors (Stanford University Bookstore, 1970)
- 9) D.K. Brice: Rad. Effects 6 (1970) 77
- 10) J.F. Ziegler and J.E.E. Baglin: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2031
- 11) 高井幹夫: 応用物理 44(1975) 567
- 12) J.W. Mayer, L. Eriksson, and J.A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors (Academic Press, New York, 1970)
- 13) K.C. Knox: Nucl. Instr. and Meth. 81 (1970) 202
- 14) E. Kowalski: Nuclear Electronics (Springer-Verlag, Berlin, 1970)
- 15) H. Weisberg: Nucl. Instr. Meth. 21 (1965) 138

第4章 イオン注入による格子欠陥

第4.1節 緒言

イオン注入により半導体内部に導入されたイオンは、半導体構成原子と衝突を繰り返しながら運動エネルギーを失っていく半導体中を進む。このとき、イオン径跡には、衝突による多数の変位原子や格子歪などの格子欠陥が生じる。注入原子の格子位置や注入層の電気特性は、これらの格子欠陥に大きく影響される。^{1,2)} 格子欠陥は、キャリアに対しては、捕獲中心となったり、散乱中心となる。³⁾ さらに、欠陥量の多寡によっては、半導体基板結晶を非晶質化させる。⁴⁾ ゆえに、イオン注入法を半導体への不純物添加法として用いるためには、注入により発生する格子欠陥の性質、量、深さ分布などを明らかにし、注入により発生する格子欠陥を少なくする条件を明確にする必要がある。また、本研究の主題の一つである注入原子の格子位置を決定するためには、注入層が充分結晶性を保つ必要がある。⁵⁾ さらに、本研究で用いたガリウム砒素などの化合物半導体では、注入時、および注入後の焼鈍中の化学量論的組成変化の影響を知る必要がある。⁶⁾

注入層に発生した格子欠陥の測定手段としては、これを下記のような測定法が用いられてきた。

- (1) チャネリング効果を用いた後方散乱法^{1,7-12)}
- (2) 電子スピン共鳴法^{13,14)}
- (3) 光吸収・反射法^{15,16)}
- (4) フォトルミネッセンス¹⁷⁾
- (5) 電子線透過・回折法^{18,19)}
- (6) X線透過・回折法^{20,21)}

これらの測定法のうちで、(1)の方法は、他の測定法に比べて定量性に優れ、しかも、深さ方向の情報が得られる。(2)の方法では、定量性が優れ、欠陥の微細構造について知ることができるが、本研究で用いた半導体材料であるガリウム砒素では、基板原子の核スピンの大きいため測定が困難である。²²⁾ (3), (5), (6) の方

法では、結晶性の判定が可能であるが、定量性に乏しい。(4)の方法では、カリウム砒素中の欠陥の構造について情報が得られるが、欠陥の同定は一般に難しい。したがって、本研究では、注入原子の格子位置測定と同時に欠陥測定が可能な(1)の方法を用いて格子欠陥測定を行なった。この方法によれば、ほとんど非破壊的に格子点より $0.1 \text{ \AA}$ 以上変位した基板原子の数、およびその深さ分布を約 $240 \text{ \AA}$ の分解能で知ることが出来る。^{1,23-27)}さらに、カリウム砒素表面層の化学量論的組成変化についても知ることが出来る。^{28,29)}

第4.2節 実験方法

格子欠陥測定法は原理的に格子位置測定法と同じで、チャネリング・イオンは遮蔽距離 λ 以内に格子列に接近できないため、格子列より λ 以上に変位した基板原子はチャネリング・イオンに対して散乱中心となる。⁵⁾このため、格子欠陥量は、結晶の低指数方向である $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 軸方向のチャネリング方向に入射したイオンの後方散乱量より決定される。^{4,9)}本節では、チャネリング方向にイオンを入射させるための軸合わせの方法³¹⁻³⁴⁾と、チャネリングスペクトルからの欠陥量の算出法について述べる。

入射イオンを結晶軸方向へ 0.1° 以内に入射させ、チャネリングさせるために、図3-4(b)のゴニオメーターによりイオンビームと試料結晶軸との軸合わせを行なう。まず、ビームにはほぼ垂直にゴニオメーターを設定し、ゴニオメーター角度指示器を $Y=0^\circ$, $Z=0^\circ$ とする。次に、 Y 軸および Z 軸を $\pm 5^\circ$ の範囲で走査することにより図4-1中に矢印で示す1辺 10° の正方形角度走査を遂行する。このとき、カリウム砒素からの後方散乱粒子を単一液高分析器で計数し、そのアナログ出力を

*測定イオンビームによる照射損傷が問題となるともあるが、³⁰⁾本研究では照射損傷が起いていないことを確かめて実験結果を出した。

レコーダーで記録する。 図4-2 に、(111) 面のガリウム
 酸素試料について上記の角度走査を行なったときの散
 乱量の変化を示す。 $\{110\}$ および $\{112\}$ 面チャネリングに
 よるディップが現われていることがわかる。 図4-2 の
 ディップ位置(角度設定値)を図4-1 にプロットし、結晶面
 を考慮して対応するディップ位置を結ぶことにより、(111)
 面チャネリングパターンを得る。 面チャネルの交点を探め
 る $\langle 111 \rangle$ 軸方向である。³²⁾ また、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向に設定するた
 めには、 $\{110\}$ 面チャネルに沿って 35.26° だけ試料結晶を
 傾けねばよい。 ランダム方向の設定では、軸方向より
 試料を散度傾け、面チャネルおよび高次指数チャネル
 方向を避けて、 0.2° 程度の角度走査を用いて行なう。³⁴⁾
 また、軸方向より散度傾けた状態で、試料面を回転し
 ながら計数することによりランダムスペクトルを得る
 方法もある。³³⁾

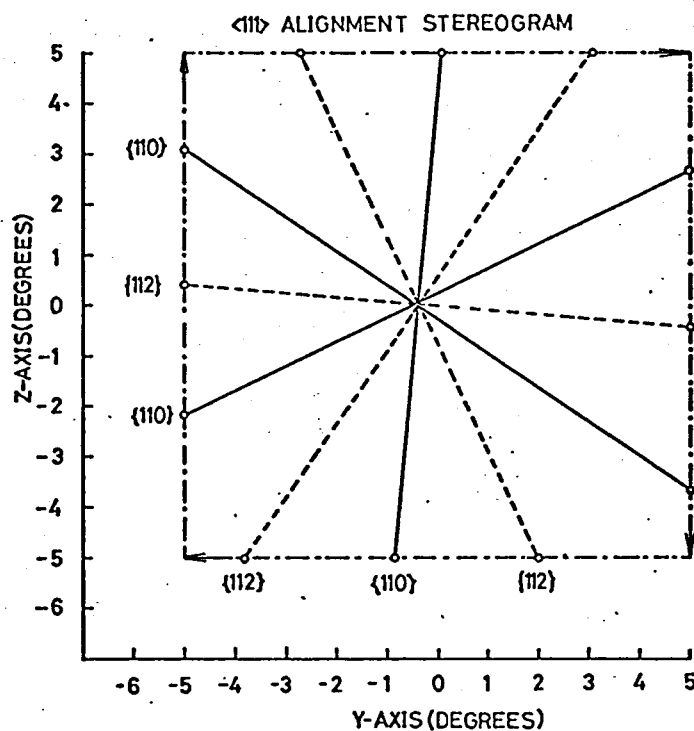


図4-1 (111) 面チャネリングパターン

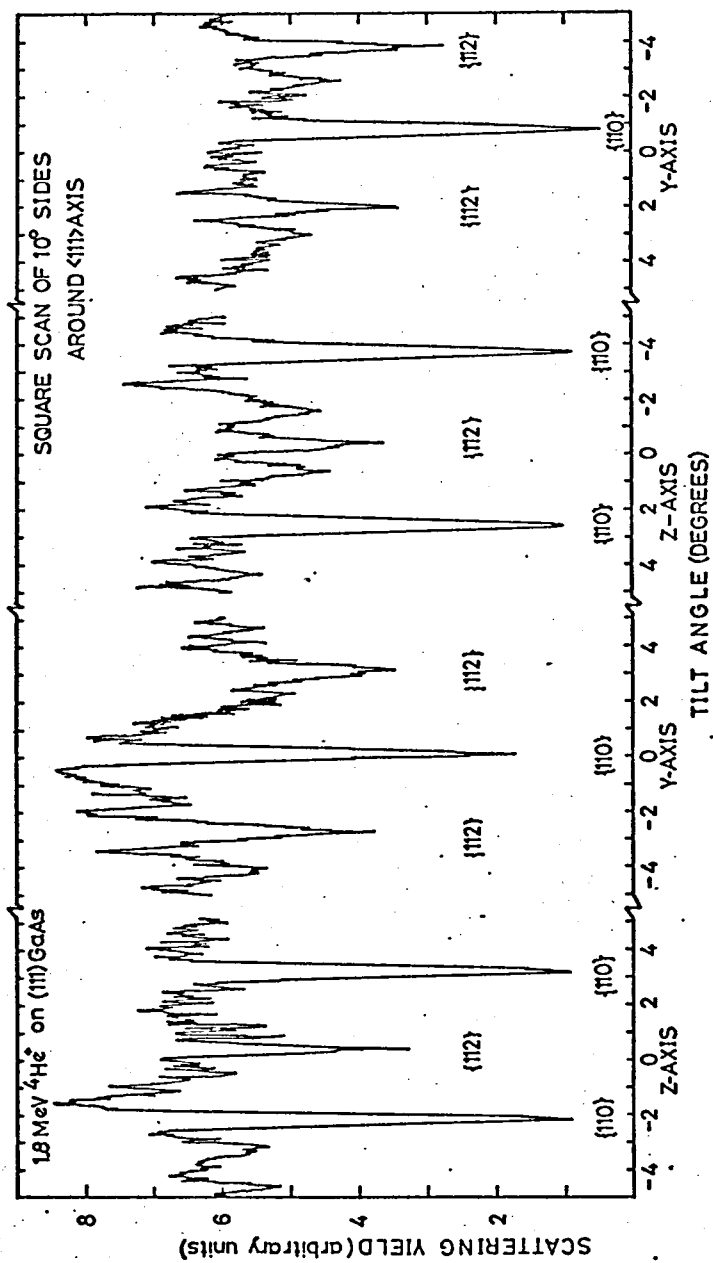


図4-2 1辺 10° の正方形角度走査を行なったときの
後方散乱量の变化

チャネリング⁹⁾効果を組合わせた後方散乱法を用いれば、格子位置より $0.1 \text{ \AA}$ 以上変位した基板原子の数とその深さ分布を測定できることを第2章で述べた。ここでは、その測定法について述べる。格子列より $0.1 \text{ \AA}$ 以上変位した原子は、チャネリング・イオンに対して散乱中心となる。その結果、チャネリング方向に入射したイオンの後方散乱スペクトルに欠陥ピークとして現われる。図4-3にカリウム砒素にテルルを注入した試料の後方散乱スペクトルの概略図を示す。横軸が散乱粒子のエネルギー、縦軸が計数である。図中には、比較のため、未注入試料のスペクトルを示している。未注入試料における散乱スペクトル中のピークは、試料表面の酸化膜および表面1~2層の基板原子からの散乱を表わす。⁹⁾ イオン注入により発生する格子欠陥^{*}は斜線部分の散乱粒子量を解析することにより得られるが、チャネリングイオンのディチャネリング^{10,11,35-37)}成分によるバックグラウンドの取扱いが問題となる。一般に、この取扱いは線型近似法^{38,39)}、単一散乱法^{3,10,11)}、複散乱法^{35,36)}、多重散乱法^{10,11)}などがある。本研究では、注入層の深さが比較的浅いため、線型近似法を用いた。^{**}

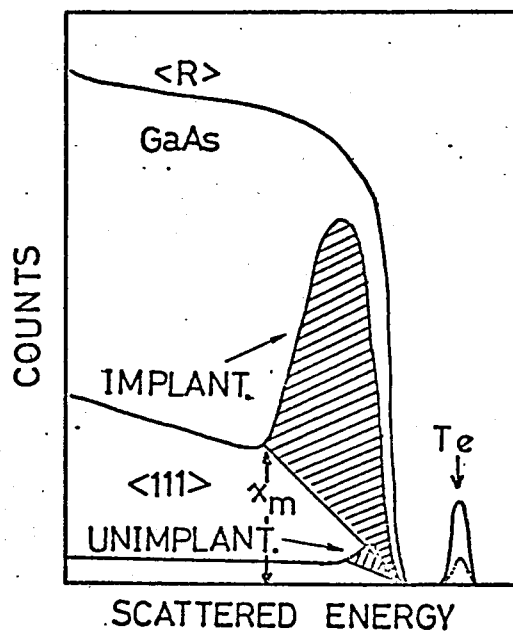


図4-3 格子欠陥を表わす後方散乱スペクトルの概略図

研究では、注入層の深さが比較的浅いため、線型近似法を用いた。^{**}

いま、格子欠陥濃度を D 、基板原子濃度を n_0 、欠陥ピークの面積を A とすれば、(2.18)式より格子欠陥濃度は

$$D = \frac{A}{H_{\text{GaAs}}} \cdot n_0 \cdot \frac{\delta E}{[S]} \quad (4.1)$$

となる。

*変位原子数をいう。

**70 keV Te または Cd の注入による欠陥層は表面より $\sim 500 \text{ \AA}$ 程度であり多重散乱の影響を無視できる。^{32,39)}

第4.3 節 実験結果および考察

4.3.1 室温注入による格子欠陥の生成

室温で不純物原子を半導体基板内に添加できることは、他の熱平衡過程を利用した方法に比べて、イオン注入法の大きな特徴の一つである。しかし、このとき、注入層には多量の格子欠陥が発生すると考えられる。ここでは、注入時の基板温度を室温に保ち、テルルを注入したときの格子欠陥の発生量について後方散乱法により測定した結果について述べる。

図4-4に基板温度を室温に保ち、テルルの注入量を変化したときの種々の試料に関する後方散乱スペクトルを示す。テルルの注入量が増加するに従ってカリウム砒素の<111>チャネリングスペクトルにみられる格子欠陥ピークが増大することかわかる。格子欠陥ピークより欠陥濃度を算出した結果を図4-5に示す。図4-5で縦軸は欠陥量、横軸はテルルの注入量であり、欠陥濃度はその飽和値を100%で表わす。

これより、格子欠陥量はテルルの注入量が増加するに従って徐々に増え、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で飽和することかわかる。これは、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で注入層がアモルファスとなることを示す*。また、格子欠陥生成の傾斜より入射テルルイオン1個に対して生じる変位原子数 n_d がわかる。^{4,40)} 変位原子数 n_d は

$$n_d = (\text{傾き}) \times (\text{基板濃度}) \times (\text{欠陥層の厚さ}) \quad (4.2)$$

で表わされる。図4-4より欠陥層の厚さ d は、

$$d = [S]^{-1} \sqrt{(5 \times 7.49)^2 - (14.7)^2} \approx 520 \text{ \AA}^{**}$$

* 図4-4で、欠陥ピークは砒素のランダムレベルに到達している。ハリウムイオンの加速エネルギーを下げれば、欠陥ピークが $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上の注入量で飽和していることを容易に知ることができる。(図4-9参照)

** 測定系のエネルギー分解能で deconvolution した値。⁴¹⁾

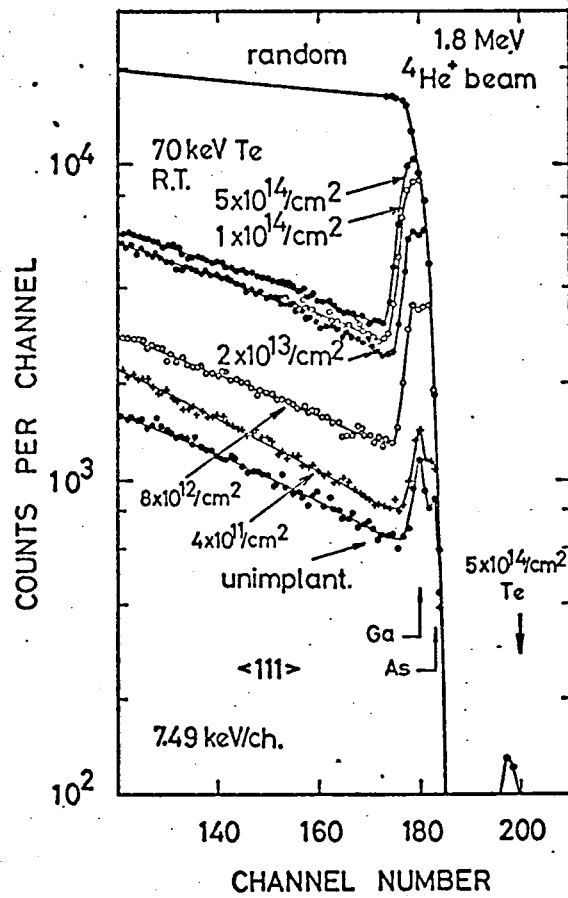
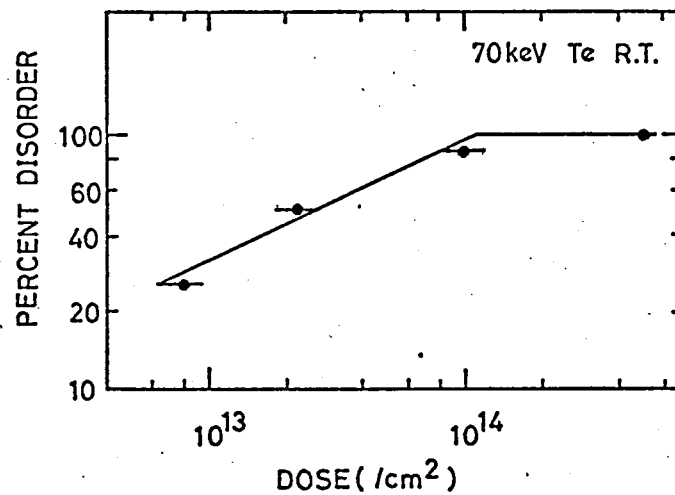


図 4-4

格子欠陥の注入
量依存性を表わす
後方散乱スペクト
ル

図 4-5

格子欠陥量
の注入量依存
性



7^{38,39)}あるから、変位原子数は、

$$n_d = 1900 \pm 200 \quad \text{Ga or As / Te}^+$$

と求まる。

また、図4-4の散乱スペクトルより直接入射イオン1個あたりの変位原子数を求めることが⁴⁰⁾できる。
すなわち、図4-4 7^{38,39)}欠陥ピークの散乱量、テルルからの散乱量をそれぞれ Y_d , Y_{Te} とすれば、

$$n_d' = \frac{Y_d}{Y_{Te}} \cdot \frac{\sigma_{Te}}{\sigma_{GaAs}} \simeq 2000 \pm 200 \quad \text{Ga or As / Te}^+$$

と求まる。この様に、異なる2種類の解析法により求めた値はほぼ一致を示す。

この値より、入射テルルイオンが基板原子を変位させるために必要とするエネルギー E_d が求まる。入射テルルイオンの持つ運動エネルギーのうち7^{38,39)}原子核阻止能が E_d に寄与すると仮定すれば、 E_d を変位に寄与するエネルギーとして、³⁸⁾

$$E_d = \frac{n_d}{E_n} = 31 \pm 4 \text{ eV}$$

と求まる^{*}。

また、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で、ガリウム砒素基板がアモルファスとなることから E_d を求めることが⁴¹⁾できる。
単位体積あたりの原子変位に寄与するエネルギーは、

$$E_n \frac{\Phi}{R_p + \Delta R_p} = 62.5 \times \frac{10^{14}}{380 \times 10^{-8}} \times 10^3 \\ = (1.64 \pm 0.3) \times 10^{24} \text{ eV/cm}^3 \quad **$$

7^{38,39)}あるから、

$$* \quad E_n = 70 \cdot \frac{\frac{dE}{dx}|_n}{\frac{dE}{dx}|_n + \frac{dE}{dx}|_e} = 62.5 \text{ keV} \quad ^{42)} \quad \frac{dE}{dx}|_n : \text{原子核阻止能} \\ \frac{dE}{dx}|_e : \text{電子阻止能}$$

** $R_p + \Delta R_p$ は、注入層の深さを表わし、後述散乱スペクトルより求まる。(表5-2 参照) Φ は注入量7^{38,39)}ある。

$$E_d = \frac{E_n \cdot \Phi}{R_p + 4R_p} \cdot \frac{1}{n_0} = 37 \pm 7 \text{ eV}$$

と求まる。ここで、 n_0 は基板原子濃度である。

これらの E_d の値は、80 K で亜鉛を注入し、後方散乱法により求められた値 $\sim 9 \text{ eV}$ よりはるかに大きい。³⁹⁾ この理由としては、室温注入においてイオン注入時に発生した欠陥が注入中の焼鈍効果により減少しているためと考えられる。

カドミウム注入に関してモデルの結果とはほぼ同じ値を示す。

このように、従来精度の高い測定が困難とされていた E_d の値に関して、後方散乱法を用いるとかなり良い精度で測定できることがわかる。

4.3.2 格子欠陥量の注入温度依存性

4.3.1で室温でテルルを注入すれば、注入層に多数の格子欠陥が発生し、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で注入層がアモルファスとなることが判った。これらの格子欠陥は、基板を適当な温度で熱処理すれば焼鈍される⁴⁾。これについては、4.3.3で述べる。

いま、注入時の基板温度を高温に保って注入する場合を考えると、注入により発生する欠陥を焼鈍せながら注入することになる⁴⁾。従って、高温注入によれば、注入後の基板は低い欠陥濃度を示すと考えられる。また、注入時の高い温度の効果として、格子欠陥や注入原子の増速拡散が起こることも考えられる⁴³⁾。

以上の観点より、ここでは、格子欠陥の注入温度依存性について調べた結果について述べる。

図4-6に、注入時の基板温度を 100°C から 600°C の間の種々の温度に保ち、テルルを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ だけ注入した試料に対する後方散乱スペクトルを示す。基板温度を 200°C 以上に保って注入した試料の<111>チャネリングスペクトルには、 100°C で注入した試料の<111>スペクトルにみられる格子欠陥ピークが存在しない。これより、 100°C から 200°C の間に欠陥量を少なくする臨界注入温度が存在することがわかる。また、カドミウム注入でも同じ結果を示す。Whitton⁴⁴⁾連も、硫酸の注入により 150°C の臨界注入温度を報告している⁴⁴⁾。つまり、 100°C 以上、 200°C 以下に格子欠陥の減少がある。また、 200°C 以上の注入では、テルルの多くが<111>格子列に沿った位置を占めることがわかる。これについては、5.2.2.2で述べる²⁴⁾。

図4-7に、注入時の基板温度を 550°C に保ち、テルルを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ だけ注入した試料の後方散乱スペクトルを示す。図4-6の試料に比べて、注入量が5倍となってもいかにかわらず、注入による格子欠陥ピークは存在しない。しかし、未注入試料の<100>スペクトルと比較して χ_m は2倍以上となっている。

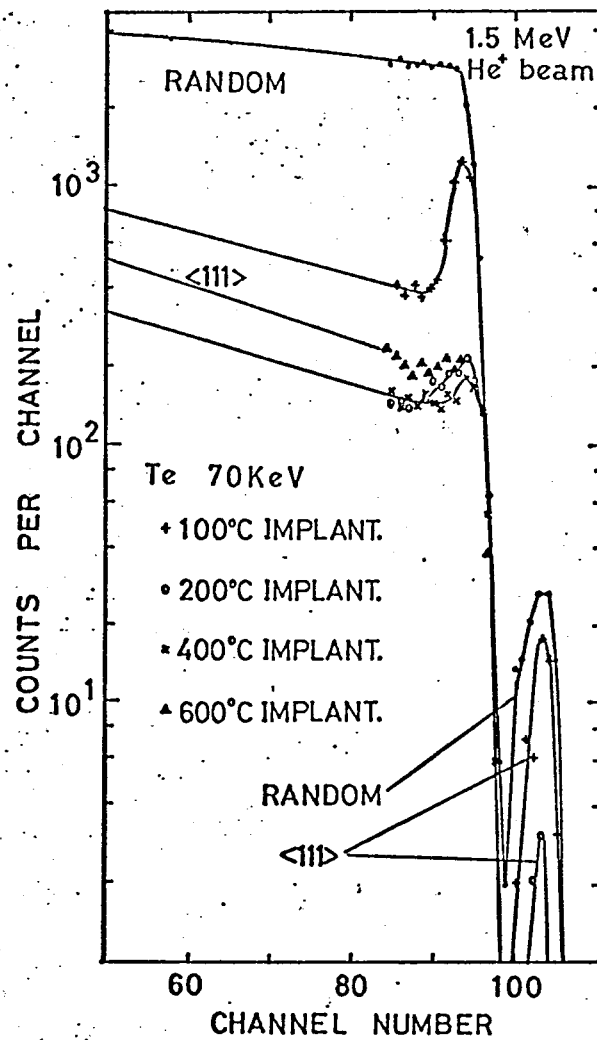


図4-6 格子欠陥の注入温度
依存性

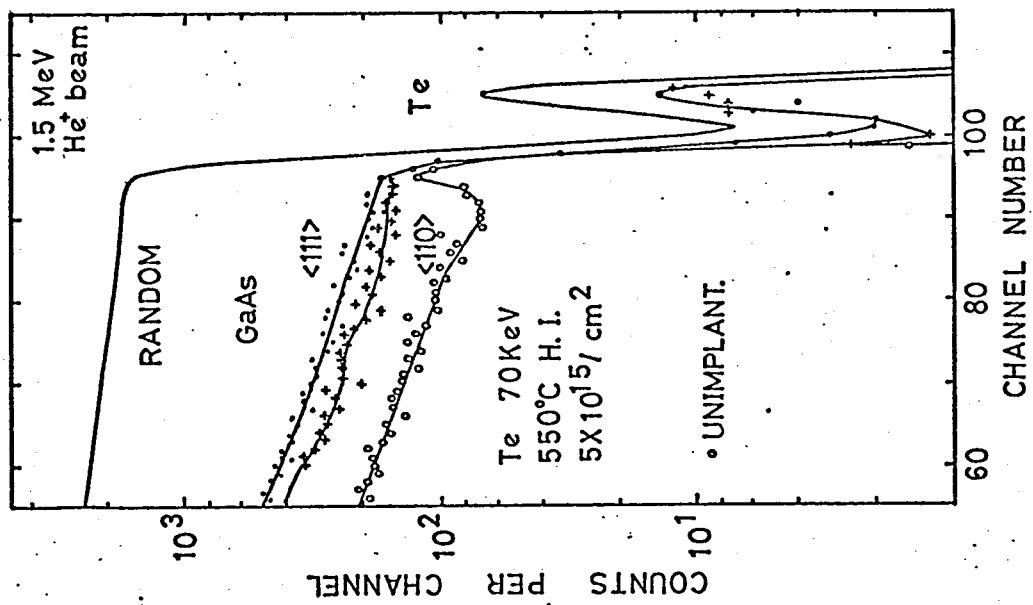


図4-7 高温注入時の格子欠陥スペクトル

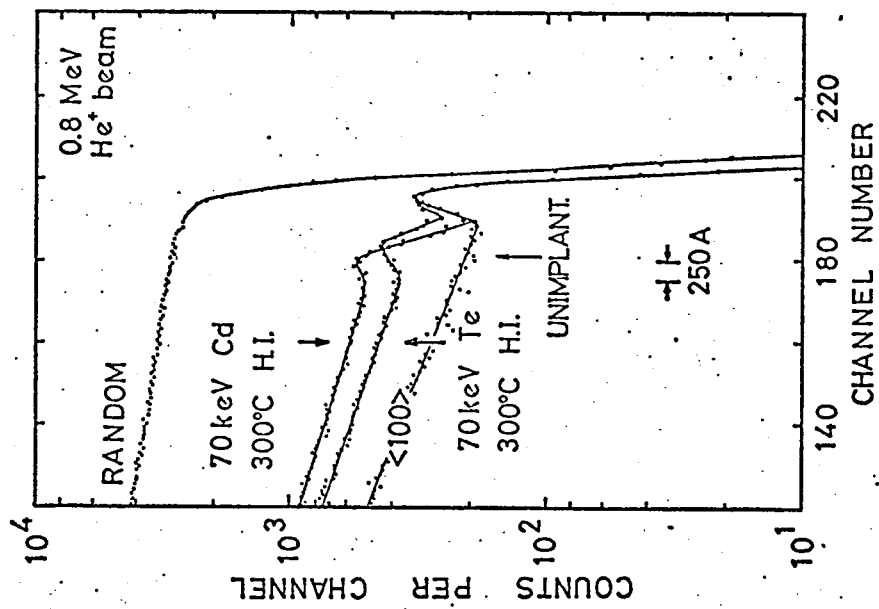


図4-8 300°C注入時の格子欠陥スペクトル(注入原子依存性)

これより、高温注入により生じる格子欠陥は、室温注入による欠陥とは異なる種類のものと考えられる。

図4-8に、 300°C でカドミウムとテルルをそれぞれ $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入したときの格子欠陥の比較を示す。ここでは、 0.8 MeV のヘリウムイオンをプローブとして用いることにより表面ピークと欠陥ピークを分離している。各注入原子の射影射程 R_p がほぼ同じ値* ($\sim 220\text{ \AA}$) であるにもかかわらず、注入により発生した格子欠陥のピーク位置および χ_m の値が、テルル注入とカドミウム注入とで異なっている。また、格子欠陥ピーク強度が小さいにもかかわらず、デイクネリング成分 (χ_m) が異常に高い。格子欠陥ピーク位置は、後方散乱スペクトルより直接求めることができ、テルル注入では試料表面より $\sim 620\text{ \AA}$ 、カドミウム注入では $\sim 900\text{ \AA}$ である。これらの値は、注入原子の射程 (R_p) の約3~4倍にあたる。このように、欠陥ピークが異常に深い理由としては、注入中の格子欠陥の拡散が考えられる。Vook⁴⁵⁾ 達は、室温で酸素を注入したガリウム砒素中の格子欠陥が拡散していることを後方散乱法によりみつけているが、⁴⁵⁾ 本研究では、室温での欠陥の拡散はみられず、 200°C 以上の高温注入でみられた。このため、高温注入で現われた欠陥の拡散は Vook⁴⁵⁾ 達のみつけた欠陥とは異なる欠陥によるものであると考えられる。

図4-9に、注入時の基板温度を 300°C に保ち、カドミウムの注入量を変えたときの試料に対する後方散乱スペクトルを示す。カドミウムの注入量が増加するに従って、試料表面より $\sim 900\text{ \AA}$ の所に、欠陥ピークが増大している。しかし、これらの欠陥ピークの強度は、 $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料について、室温で $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入したとき発生する欠陥ピーク強度よりはるかに小さい。

* $1.8\text{ MeV } ^4\text{He}^+$ 後方散乱法により測定 (表5-2 参照)

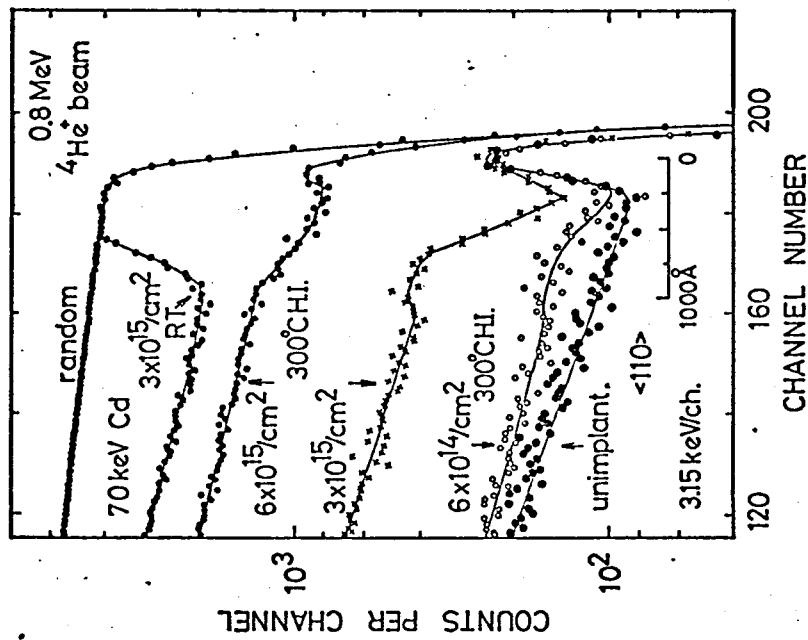


図4-9 300°C 注入による格子欠陥の注入量依存性

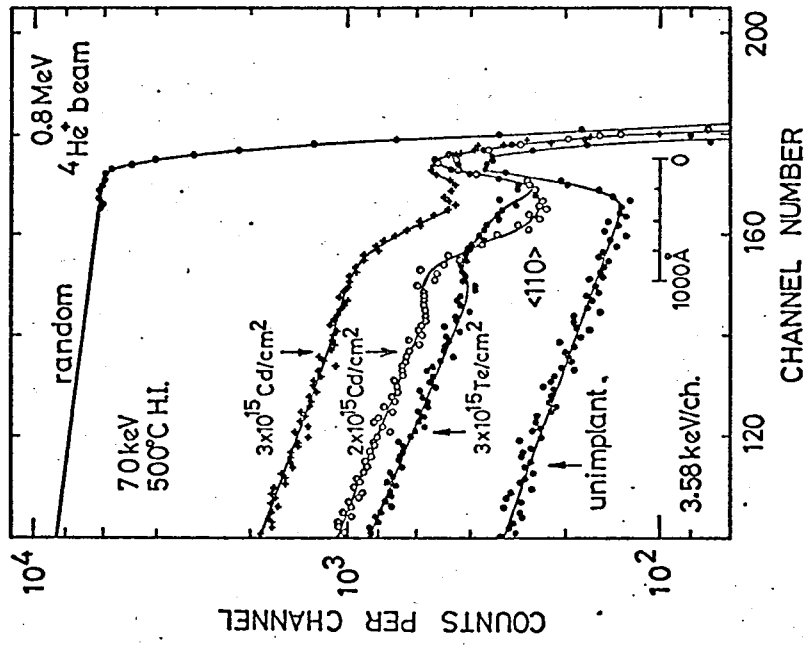


図4-10 500°C 注入時の格子欠陥の比較

図4-10に、 500°C でカドミウムとテルルを $2\sim 3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入したときの格子欠陥を表わすスペクトルを示す。図4-9の 300°C 注入に比べて、 500°C 注入の $\langle 110 \rangle$ スペクトルにみられる表面ピークが高くなっている。これより、注入時の基板温度が 500°C になると、ガリウム砒素表面層に格子不整が増えることがわかる。この原因としては、注入中に基板表面からガリウムまたは砒素が抜け出すことにより、結晶性が劣化することが考えられる。このような基板表面からの砒素などの蒸発現象は、未注入試料でも焼鈍温度が 300°C を超えると発生することが報告されている。⁴⁶⁾ 500°C のイオン注入では、砒素蒸発がさらに促進されると考えられる。

一方、 500°C 注入により発生する格子欠陥量は、テルル注入に比べて、カドミウム注入の方が多く、そのピーク位置も深い。例えば、 $\sim 1000\text{\AA}$ の深さの $\langle 110 \rangle$ スペクトルの散乱量で判定すれば、カドミウム注入の χ_m はテルル注入の2.5倍程度を示す。

図4-11に、欠陥発生量のガリウム注入について、 $1000\text{\AA}$ の深さの χ_m 値の注入量依存性を示す。また、同図には、 500°C 注入中の基板表面組成変化を防ぐために用いた砒素二重注入*および保護膜を用いた注入の結果も示している。この図より、 χ_m は注入中の温度に依存せず、注入量に依存して増加し、特に、注入量が $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ を超えると急激に増大することがわかる。これより、異常に高い χ_m 値で示される欠陥は、注入量が $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ より低い領域では、注入中には焼鈍されることが、注入量が $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ を超えると焼鈍されずに残る量が増加するものと考えられる。また、図4-8~9に示された $\langle 110 \rangle$ スペクトルより考察すれば、これは尖鋭ではなく、ディチャネリング成分が多いため、ヘリウムイオンの散乱に寄与している欠陥は、格子点より僅かに変位した基板原子**であると考えられる。⁴⁷⁾従って、ヘリウムイオンは、これらの基板原子により多重散乱されている。

*カドミウム注入に先だて、室温で砒素をカドミウムと同量だけ同じ深さに注入すること。

** $\leq 0.6\text{\AA}$ 程度

ると考えられる。また、ヘリウムイオン束は、格子列より $0.2 \sim 0.6 \text{ \AA}$ 程度の領域では、急激に減少しているため、この程度の変位原子による広角散乱の確率は低く、ディチャネリングの確率が果常に高くなると考えられている。⁴⁷⁾

ガリウム砒素における格子欠陥としては、ガリウム空孔、砒素空孔、さらにこれらの空孔が関与した複合欠陥が報告されている。⁴⁸⁾ イオン注入した基板では、多量の空孔が発生するため、さらに複雑な複合欠陥が生じていると考えられる。²⁾ また、これらの空孔は、比較的低温で拡散しやすい。⁴⁵⁾ ゆえに、図4-9, 10の後方散乱スペクトルに現われた異常にディチャネリングの高い欠陥ピークは、注入中に発生した空孔が拡散し、注入層より深い所で複合欠陥を形成した結果、基板原子が僅かな変位を起こしたため生じると考えられる。

高温注入時には、注入層にほぼ同量のガリウム空孔、砒素空孔が発生すると考えられるが、テルル注入では、発生した砒素空孔はテルルに補償され拡散し難い。一方、カドミウム注入では、発生したガリウム

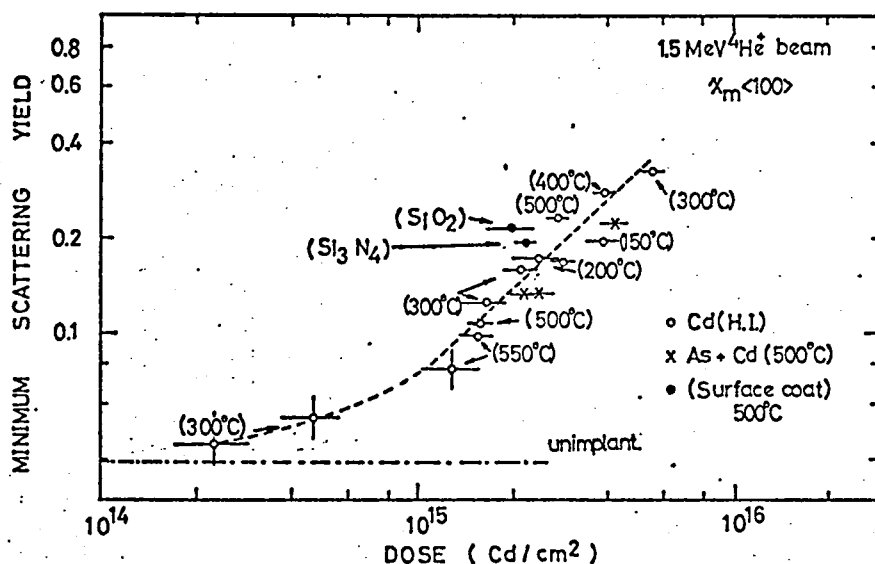


図4-11 X_m の注入量依存性
(括弧内の温度は、注入温度を示す)

空孔は、カドミウムに補獲され拡散し難く、砒素空孔の拡散が支配的であると仮定すると、カドミウム注入とテルル注入で生じる格子欠陥の深さの差は、カリウム空孔と砒素空孔の拡散長の違いと考えられる。

また、カドミウム高温注入時に、砒素空孔または砒素空孔に関与した欠陥が拡散すること、砒素を前もって2重注入することによりこの拡散を阻止できることなどが報告されている⁴⁰⁾が、これらの結果から、本研究の高温注入時の異常欠陥は、砒素空孔による複合欠陥であると考えられる。

4.3.3 格子欠陥の等時間焼鈍特性

4.3.1 および 4.3.2 で、イオン注入により発生する格子欠陥は、注入時の基板温度に大きく依存し、室温では $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で注入層がアモルファスとなること、 200°C 以上の注入では、格子欠陥量は急減するが、注入原子分布よりも深い所に欠陥が発生することなどを示したが、ここでは、注入後の高温熱処理による欠陥の焼鈍特性を示す。

図 4-12, 13 は、室温で $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した試料の欠陥の焼鈍特性を示す後方散乱スペクトルである。比較のため、未注入試料の $\langle 111 \rangle$ スペクトルが挿入されている。注入後の焼鈍により、854 eV 付近の欠陥ピークが徐々に減少していきることがわかる。また、注入しただけの欠陥ピークの強度は、両試料ともに等しいが、焼鈍による回復特性は異なっている。とくに、図 4-13 では、欠陥の回復が遅く、 800°C の焼鈍後も、欠陥によるピークが存在している。

図 4-14 に、図 4-12, 13 のスペクトルより算出した格子欠陥量の焼鈍特性を示す。縦軸は、アモルファス状態を 100% としたときの格子欠陥量を表わし、横軸は、焼鈍温度である。また、比較のため、 100°C 注入の格子欠陥量の焼鈍特性も示している。欠陥量は、焼鈍温度が上昇するに従って徐々に減少するが、シリコンやゲルマニウムなどの欠陥の焼鈍特性⁷⁾とは異なり、急激な回復ステージを示さず、また、注入しただけの状態では、欠陥量が等しいにもかかわらず、注入量の多い試料では欠陥が焼鈍され難い。 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上の注入量では、後方散乱法により測定される欠陥量は飽和しているが、注入量が多くなるにつれ基板原子の short range の規則性が破られるために欠陥が焼鈍されにくくなるものと考えられる。さらに、 800°C の焼鈍後も欠陥が残留している。残留欠陥濃度は、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入で $\sim 2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入で $\sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 程度である。

一方、 100°C 注入でも、欠陥の焼鈍特性は、急激な回復ステージを示さず、欠陥量は徐々に減少し、 600°C

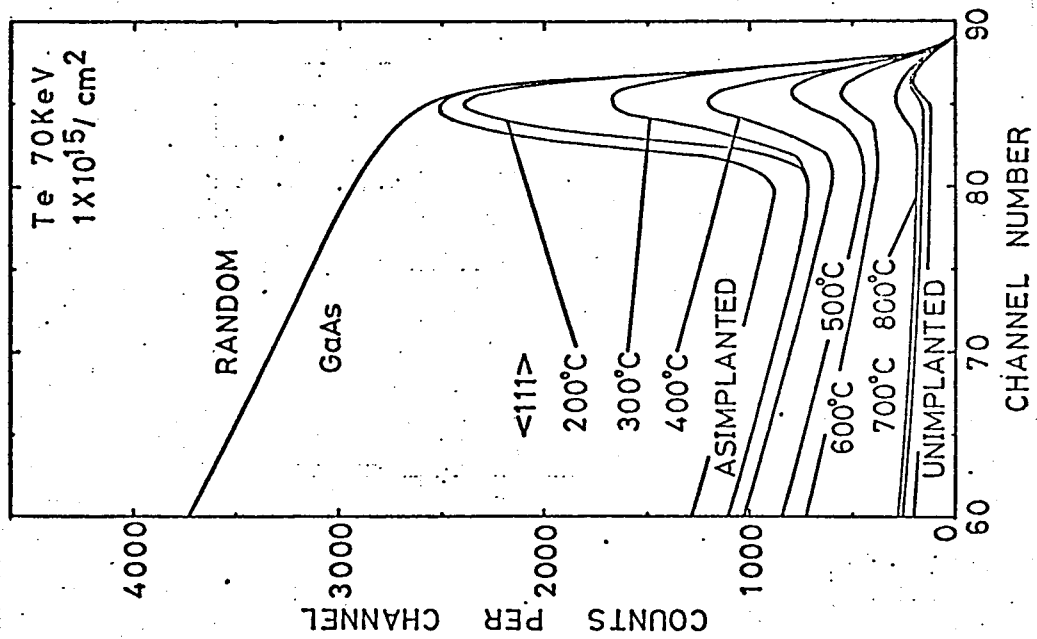


図4-12 室温注入による格子欠陥の焼鈍特性

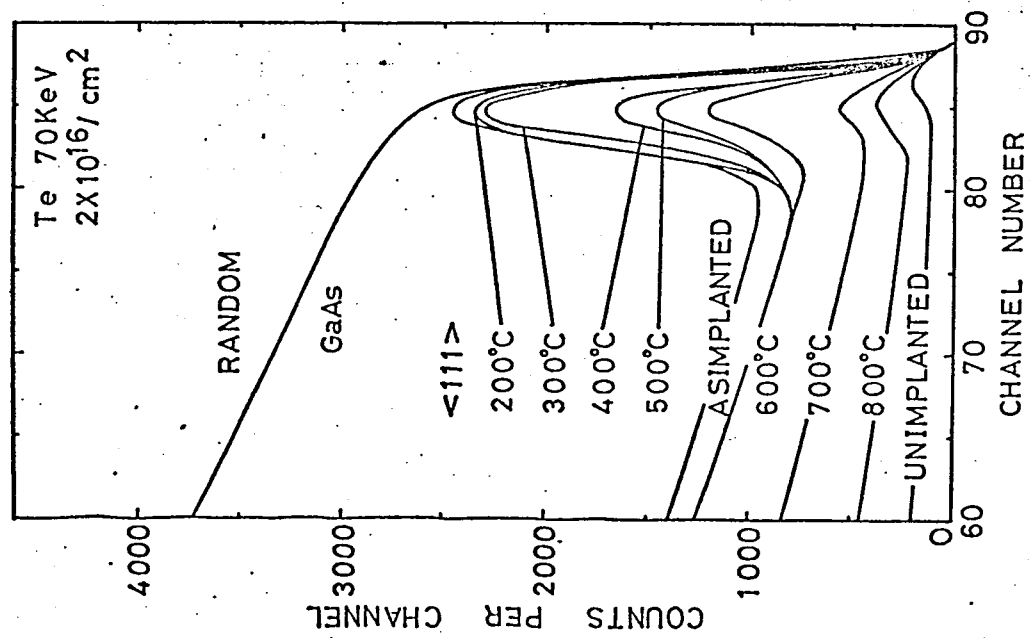


図4-13 室温注入による格子欠陥の焼鈍特性

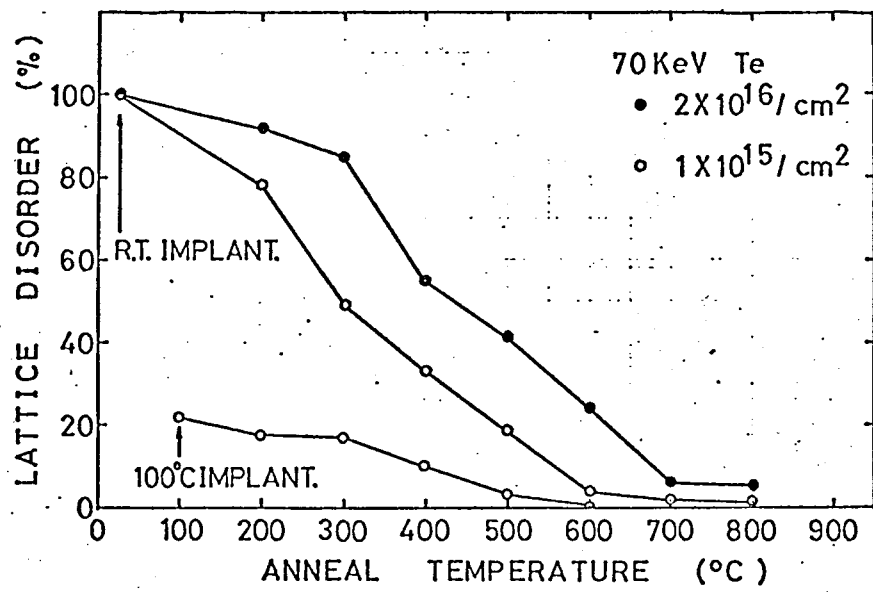


図 4-14 格子欠陥量の焼鈍特性

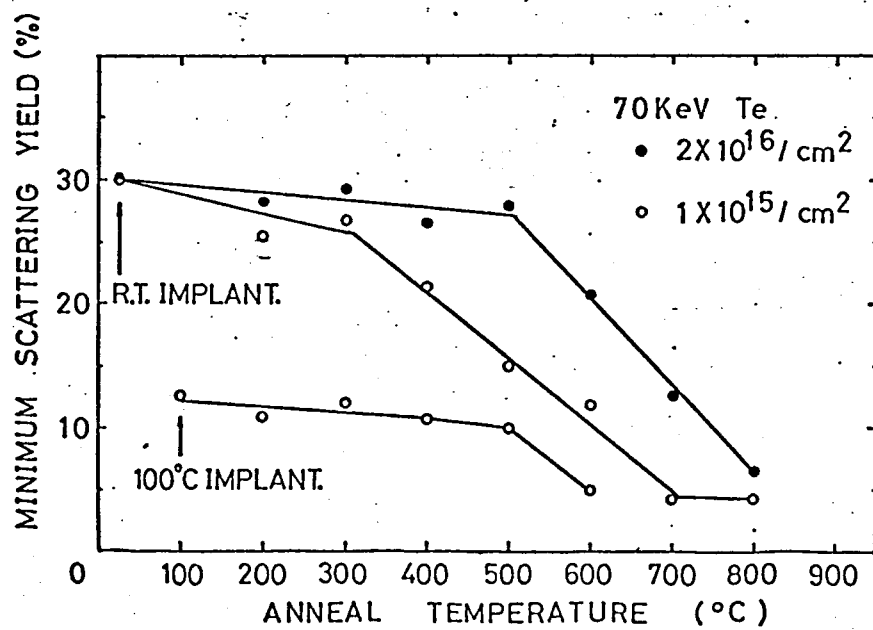


図 4-15 χ_m の焼鈍特性

の焼鈍でほぼ回復する。

図4-15に、図4-12~14の試料について χ_m で表わされる欠陥の焼鈍特性を示す。 χ_m の焼鈍特性は、図4-14に示す欠陥の焼鈍特性と同じ傾向を示し、注入量の多い試料では、 χ_m の減少率が小さく、800°Cの焼鈍後もなお高い値を示している。一方、100°C注入では、600°Cの焼鈍でほぼ未注入の χ_m 値と等しくなる。

このように、室温注入によりガリウム砒素中に発生した格子欠陥は、シリコンやゲルマニウム中に発生した格子欠陥と比べて、焼鈍され難く、注入量に依存した焼鈍特性を示す。この理由としては、ガリウム砒素などのせん屈鉛鉛結晶では、その格子位置にガリウム位置、砒素位置という選択性を持つため、焼鈍によるエビタキシャル成長的な欠陥回復の過程がシリコンなどに比べて進み難いと考えられる。例えば、Ⅲ-Ⅴ化合物半導体であるガリウム燐の格子欠陥焼鈍特性につ

いても、同じような結果が報告されている⁵⁰⁾

以上は、テルル注入のときの格子欠陥焼鈍特性であるが、カドミウム注入についてもほぼ同じ結果を示す*。次に高温注入による格子欠陥の焼鈍特性について述べる。

図4-16に、カドミウムを300°Cで $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の格子欠陥焼鈍特性を表わす後方散乱スペクトルを示す。

*図5-3参照

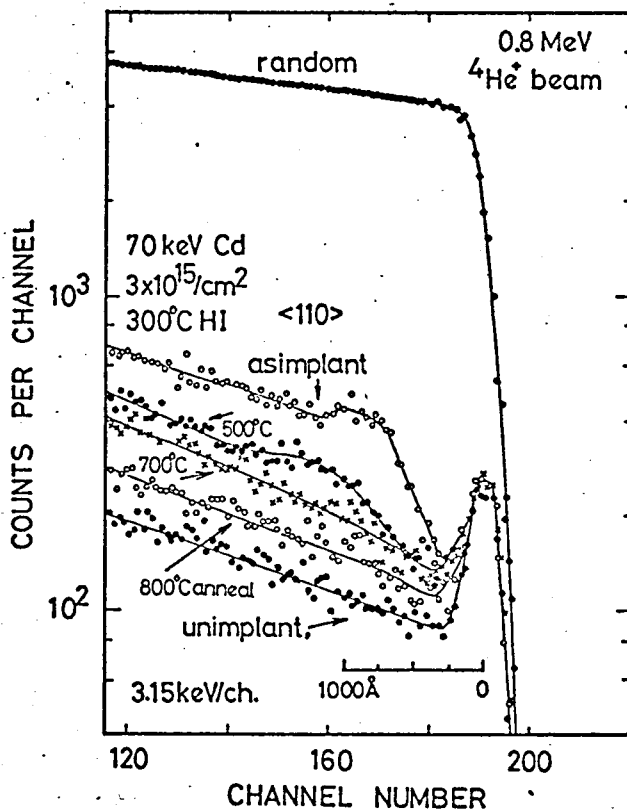


図4-16 高温注入により発生した格子欠陥の焼鈍特性

注入しただけの状態では、表面より約 $900\text{\AA}$ の所に存在する小さな格子欠陥ピークは、 700°C 以上の焼鈍により消滅するが、 800°C の焼鈍後も χ_{M} 値は未注入試料よりも高い。これより、高温注入においても、 800°C の焼鈍後も消滅しない欠陥が存在する。この格子欠陥としては、格子歪などが考えられる。⁴⁷⁾

4.3.4 基板表面組成変化

カリウム砒素などの二元化合物半導体では、焼鈍に伴う基板表面での元素の解離により、化学量論的組成変化が起きると考えられる。⁶⁾ さらに、イオン注入により多量の格子欠陥が発生している基板では、この組成変化が促進され、注入層の特性に大きな影響を与えたと考えられる。^{51,52)} 本研究では、600℃以上の焼鈍中表面保護膜としてシリコン酸化膜を用いたが、ここからは、この保護膜を用いて焼鈍を行なったときの基板表面組成を後方散乱法を用いて調べた結果について述べる。

図4-17に、保護膜の組成を調べるためにグラファイト上に蒸着したシリコン酸化膜の後方散乱スペクトルを示す。

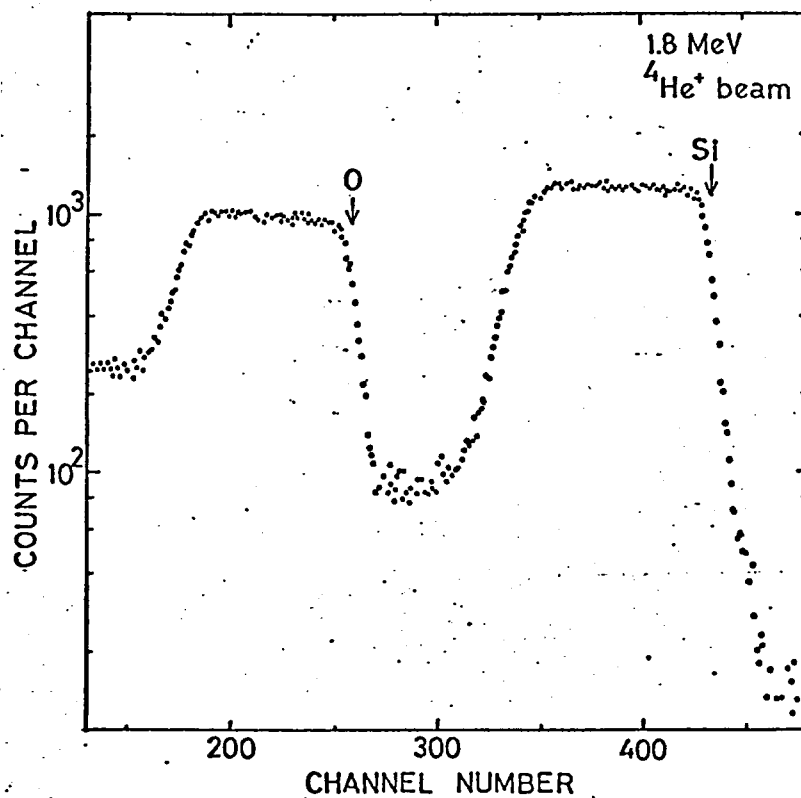


図4-17 シリコン酸化膜の後方散乱スペクトル

(2.20) または (2.24) を用いることにより、シリコンと酸素の比が1対2であることがわかる。

図4-18に、未注入、およびイオン注入後800°Cの焼鈍を行なった試料の〈100〉後方散乱スペクトルを示す。図中のチャネリングスペクトルの表面ピークを解析することにより、表面ピークに寄与している原子数の比を知ることができる。チャネリングスペクトルの表面ピークは、表面酸化膜がなければ、表面1~2層の原子による散乱の結果生じると考えられる。例えば、表面ピークの総計数量をA、ランダムスペクトルの高さを Y_R とすれば、表面ピークに寄与する原子層の厚さ x は、(2.13)、(2.15)式より

$$x = \frac{A}{Y_R} \frac{\delta E}{[S]}$$

と与えられる。

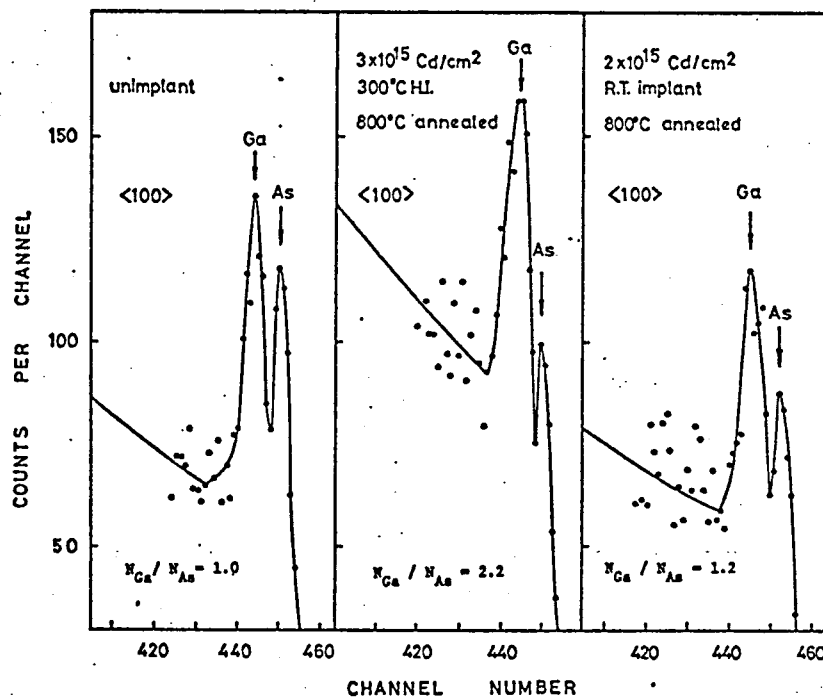


図4-18 基板表面組成を表わす
〈100〉表面ピーク・スペクトル

図4-18の未注入試料のガリウムまたは砒素について計算すると、 $x \approx 8 \pm 2 \text{ \AA}$ となり1~2層が表面ピークに寄与していることがわかる。

基板原子の表面組成は、表面ピークを(2,20)式により解析して求まる。^{*} 保護膜を用いた600°C~800°C、20分間の焼鈍では、未注入基板の組成比は、

$$\frac{N_{Ga}}{N_{As}} = (0.8 \sim 1.0) \pm 0.2$$

の程度であった。このように、後方散乱法でみる限りでは、本研究で用いたシリコン酸化膜を通した焼鈍中の基板原子の解離は非常に少ないと考えられる。

一方、図4-18に示された注入基板では、砒素の存在率が低いことがわかる。とくに、300°C注入の試料においてこの傾向が著しい。これより、注入中に砒素が基板より解離しているものと考えられる。

*このとき、バックグラウンドをランダムスペクトルの立上がりで近似して引く。⁵²⁾

*注入しただけの状態では、格子欠陥のため2つの表面ピークは分離されない。

第4.4節 結 言

ガリウム砒素にテイルル，カドミウムを注入し，注入により発生した格子欠陥を後方散乱法により調べた結果，以下の知見が得られた。

ただし，注入条件および焼鈍条件は，

加速エネルギー	70 keV
注入量	$4 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
注入温度	室温 $\sim$ 600°C
焼鈍温度(時間)	100°C $\sim$ 800°C (20分間)

である。

- 1) 室温注入では， $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で注入層がアモルファスとなる。このとき，欠陥層の厚さは，表面より 500 Å である。
- 2) 室温注入時に入射イオン1個あたりが作る変位原子数は， 1900 ± 200 個である。
- 3) 室温注入時に，基板原子1個を変位させるエネルギー E_d は 31 ± 4 eV である。
- 4) 注入時に生じる格子欠陥数は，注入温度に大きく依存し，欠陥量を少なくする臨界注入温度が 100°C $\sim$ 200°C の間に存在し，200°C 以上で注入すれば，発生する格子欠陥量を少なくすることが出来る。
- 5) 200°C 以上の高温注入により生じる格子欠陥は，注入原子分布の射影長程の3 $\sim$ 4倍の深さまで拡散する。
- 6) 室温注入により生じる格子欠陥の焼鈍特性は，急激な回復ステージを示さず，注入量に依存した回復を示し，800°Cの焼鈍後も欠陥が残る。
- 7) 500°C 以上の高温注入では，200°C $\sim$ 300°C の注入と比べて，ガリウム砒素基板表面層の格子欠陥が増える。

参 考 文 献

- 1) J.W. Mayer, O.J. Marsh, G.A. Shifrin, and R. Baron:
Canad. J. Phys. 45 (1967) 4073
- 2) J.S. Harris, F.H. Eisen, B. Welch, J.D. Haskell,
R.D. Pashley, and J.W. Mayer: Appl. Phys. Letters
21 (1972) 601
- 3) N.G.E. Johansson and J.W. Mayer: Solid-State Electronics
13 (1970) 123
- 4) J.A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, and J.W. Mayer:
Canad. J. Phys. 45 (1967) 4053
- 5) J. Lindhard: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34,
No.14 (1965)
- 6) R. Heckingbottom and T. Ambridge: Rad. Effects 17
(1973) 31
- 7) J.W. Mayer, L. Eriksson, S.T. Picraux, and J.A. Davies:
Canad. J. Phys. 46 (1968) 663
- 8) S.T. Picraux, J.E. Westmoreland, J.W. Mayer, R.R. Hart
and O.J. Marsh: Appl. Phys. Letters 14 (1969) 7
- 9) E. Bøgh: Canad. J. Phys. 46, (1967) 653
- 10) L.C. Feldman and J.W. Rogers: J. Appl. Phys. 41 (1970)
3776
- 11) F.H. Eisen, B. Welch, J.E. Westmoreland, and J.W. Mayer:
Atomic Collision Phenomena in Solids, Ed. D.W. Palmer,
M.W. Thompson, and P.D. Townsend (North-Holland,
Amsterdam, 1970) p.111
- 12) J.E. Westmoreland, J.W. Mayer, F.H. Eisen, and B. Welch:
Rad. Effects 6 (1970) 161
- 13) K.L. Brower, F.L. Vook and J.A. Borders: Appl. Phys.
Letters 15 (1969) 208
- 14) K. Murakami, K. Masuda, K. Gamo, and S. Namba: Japan.
J. Appl. Phys. 43 (1973) 1307

- 15) R.S. Nelson and D.J. Mazey: J. Mater. Sci. 2 (1967) 211
- 16) G.A. Shifrin and R.G. Hunsperger: Appl. Phys. Letters. 17 (1970) 274
- 17) J.S. Harris and F.H. Eisen: Rad. Effects 6 (1970) 439
- 18) L.N. Large and R.W. Bicknell: J. Mater. Sci. 2 (1967) 589
- 19) D.J. Mazey, R.S. Nelson, and R.S. Barnes: Phil. Mag. 17 (1968) 1145
- 20) J.O. Baldwin and J.E. Thomas: J. Appl. Phys. 39 (1968) 4391
- 21) G.H. Schwuttke: J. Appl. Phys. 36 (1965) 2712
- 22) F.H. Eisen: Proc. Rad. Effects in Semiconductors (1970) p.273
- 23) K. Gamo, M. Takai, K. Masuda, and S. Namba: Proc. 4th Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1972), Suppl. J. Japan. Soc. Appl. Phys. 42 (1973) 130
- 24) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1926
- 25) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Reports on Progress in Channeling Studies in Japan 2 (1974) 41
- 26) K. Gamo, M. Takai, M.S. Lin, K. Masuda, and S. Namba: Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba (Plenum, New York, 1975) p.35
- 27) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1935
- 28) D.R. Wood and D.V. Morgan: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 773
- 29) E.C. Bell, A.E. Glaccum, P.L.F. Hemment, and B.J. Sealy: Rad. Effects 22 (1974) 253
- 30) J. Haskell, E. Rimini, and J.W. Mayer: J. Appl. Phys. 43 (1972) 3425
- 31) J.U. Andersen, J.A. Davies, K.O. Nielsen, and S.L. Andersen: Nucl. Instr. Meth. 38 (1965) 210

- 32) J.A. Borders and S.T. Picraux: Rev. Sci. Instr.
41 (1970) 1230
- 33) J.F. Ziegler and B.L. Crowder: Appl. Phys. Letters
20 (1972) 178
- 34) J.A. Davies: Private Communication
- 35) L. Meyer: Phys. Stat. Sol. (b) 44 (1971) 253
- 36) E. Rimini, E. Lugujo, and J.W. Mayer: Phys. Rev.
B6 (1972) 718
- 37) N. Matsunami and N. Itoh: Phys. Letters 43A (1973) 435
- 38) S.T. Picraux, W.H. Weisenberger, and F.L. Vook: Rad.
Effects 7 (1971) 101
- 39) W.H. Weisenberger, S.T. Picraux, and F.L. Vook: Rad.
Effects 9 (1971) 121
- 40) G. Carter, W.A. Grant, J.D. Haskell, and G.A. Stephens:
Rad. Effects 6 (1970) 277
- 41) J.F. Ziegler and J.E.E. Baglin: J. Appl. Phys. 42
(1971) 2031
- 42) W.S. Johnson and J.F. Gibbons: Projected Range
Statistics in Semiconductors (Stanford University
Bookstore, 1970)
- 43) K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara,
I. Kimura, I.V. Mitchell, G. Illic, J.L. Whitton, and
J.A. Davies: Japan. J. Appl. Phys. 12 (1973) 735
- 44) J.L. Whitton and G.R. Bellavance: Rad. Effects 9
(1971) 127
- 45) F.L. Vook and S.T. Picraux: Ion Implantation in
Semiconductors, ed. I. Ruge and J. Graul (Springer-
Verlag, Berlin, 1971) p.141
- 46) S.T. Picraux: Ion Implantation in Semiconductors
and Other Materials, ed. B.L. Crowder (Plenum, New York,
1973) p.641
- 47) F.H. Eisen : Channeling, theory, observation, and
applications ed. D.V. Morgan (John Wiley & Sons, London,
1973) chapt. 14

- 48) L.L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu; Appl. Phys. Letters
19 (1971) 143
- 49) T. Itoh and Y. Kushiro: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5120
- 50) S.T. Picraux: Rad. Effects 17 (1973) 261
- 51) D.V. Morgan and E. Bøgh: Surface Sci. 32 (1972) 278
- 52) D.R. Wood and D.V. Morgan: J. Electrochem. Soc.
122 (1975) 773

第 5 章

注 入 原 子 の 格 子 位 置

第 5.1 節 緒 言

半導体へのイオン注入の目的は、不純物原子を半導体結晶中の置換位置に導入することにある。¹⁾ しかし、イオンの減速過程で起きるカスケード衝突により半導体内部に多量の格子欠陥が生じるため、注入原子が熱拡散法で導入された不純物原子とは異なる格子位置を占める可能性がある。

注入原子の占める格子位置に関しては、これまで注入層の電気的あるいは光学的な測定の結果より推定されてきたが、注入層には多量の格子欠陥が存在するため、これらの間接的な方法では、置換位置を占める原子の割合を正確に知ることができない。¹⁾ また、これらの方法では、注入層の特性が置換位置の原子によるものか、格子欠陥の影響によるものかを知ることが困難である。¹⁾

一方、チャネリング効果を用いた後方散乱法によれば、直接的に注入原子の格子位置を知ることができ、同時に、注入層の格子欠陥の量と深さ分布を知ることができる。²⁾ この方法によれば、基板原子濃度に対して、 $10^3 \sim 10^4$ の濃度以上に存在する不純物原子^{*}の格子位置を、約 $0.1 \text{ \AA}$ の精度で知ることができ。³⁾

後方散乱法による格子位置の研究は、シリコンやゲルマニウムなどに対しては、^{2,4-7)} 数多くなされているが、ガリウム砒素などの化合物半導体中の注入原子に関する報告は少ない。⁸⁻¹⁵⁾ また、化合物半導体は、その構成原子の種類が複数であるために、注入により生じる格子欠陥や注入原子の挙動が複雑であると考えられる。ゆえに、イオン注入法を化合物半導体への不純物添加法として用いるためには、注入により生じる格子欠陥

^{*} 例えば、ガリウム砒素においては、 $4.4 \times (10^{18} \sim 10^{19}) / \text{cm}^3$ 程度が検出限界となる。

を少なくする条件，不純物原子の置換位置を占める割合，焼鈍による格子欠陥と不純物原子の挙動などについて詳しく知るなければならぬ。イオン注入により発生する格子欠陥については，第4章で述べた。本章では，ガリウム砒素にイオン注入したテルル，カドミウムの格子位置について後方散乱法により調べた結果について述べる。

第5.2節 格子位置占有率の注入温度依存性

5.2.1 実験方法

格子位置占有率の測定法は、原理的に格子欠陥量測定法と同じで、チャネリングイオンが遮蔽距離 λ 以内に格子列に接近できないうえに、後方散乱量が減少する効果^{*}を用いている。この効果により区別できる格子位置は、図2-5に示されている、

i) 置換位置

ii) テトラヘドラル格子間位置

iii) i), ii) の位置より $0.1 \text{ \AA}$ 以上変位した位置

の3つの位置である。^{** (1~3)}

第2章で詳しく述べたごとく、異なる2軸以上の結晶軸方向に関して後方散乱量のチャネリング効果を測定することにより、i), ii), iii) の位置^{***}を占める不純物原子の割合を決定できる。

格子位置測定の一例として、図5-1に室温および 200°C でカドミウムを $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の $\langle 100 \rangle$ およびランダム後方散乱スペクトルを示す。カドミウムの格子位置占有率は、散乱スペクトルの $100 \sim 105$ チャネルの散乱量を(2.49)式により解析すれば決定される。図5-1で、室温注入のカドミウムスペクトルはランダムおよび $\langle 100 \rangle$ で一致しているが、 200°C 注入では、カドミウムの $\langle 100 \rangle$ 散乱量が30%程度に減少している。

これより、 200°C 注入のカドミウムは、注入しただけの状態^{***}で、その70%以上^{***}が $\langle 100 \rangle$ 格子列に沿った位置を占めていることがわかる。さらに、結晶格子の対称性を考慮した図2-5のモデルにより、これは、置換位置またはテトラヘドラル格子間位置を占めると考えら

れるチャネリング効果

^{**} flux peaking 効果を用いることにより、これ以外の特殊な格子間位置を決定することが^{16~17)}できる。

^{***} i), ii) の位置のごく近傍 ($\leq 0.8 \text{ \AA}$) を含む。

^{****} チャネリングイオンのディチャネリング成分を考慮すると76~84%となる。

れるが、これらの位置を区別するためには、 $\langle 110 \rangle$ 軸に関して後方散乱測定を行なう必要がある。

本研究では、格子位置占有率決定のために、異なる2軸以上のチャネリング測定を行なっているが、測定結果に含まれる誤差は、主として、計数量の統計誤差^{*}、ランダムスペクトルの設定誤差、およびディチャネリング成分の取扱によるもので、 $\pm(4\sim 10)\%$ 程度である。

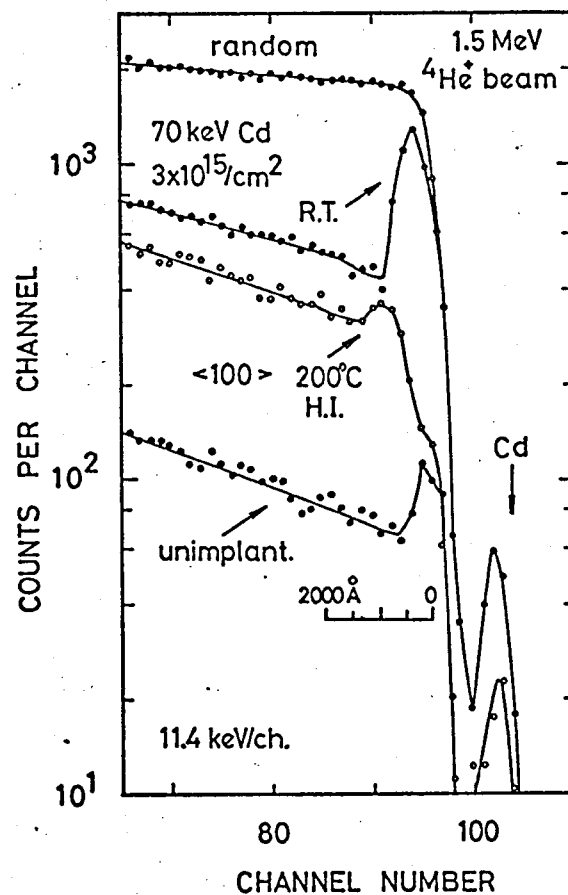


図 5-1 カドミウム注入試料
に対する後方散乱スペクトル

^{*}測定系のパルス幅歪み効果が含まれるが、本研究では、第3-3節で述べた方法によりほとんど無視できる程度におさえた。

5.2.2 実験結果および考察

5.2.2.1 室温注入と等時間焼鈍特性

第4.3節で、テルルおよびカドミウムを室温注入すると注入層には多量の格子欠陥が発生し、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量を超えると、注入層は単結晶からアモルファスとなることを示した。カリウム砒素中のテルル、カドミウムの格子位置を精度よく知るためには、本研究で用いた注入エネルギー70 keVで $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上の注入量を必要とするため、室温注入試料では、注入層はずべてアモルファスとなっている。このため、室温注入の試料に対しては、注入後の焼鈍による格子欠陥の回復特性と注入原子の挙動について調べた。ここでは、室温でカリウム砒素に注入したテルルおよびカドミウムの格子位置占有率の焼鈍特性について述べる。

図5-2に、室温で $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ および $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入したときのテルルの格子位置占有率の焼鈍特性を示す。格子位置占有率は、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ チャネリングスペクトル強度の減少率より(2.49)式を用いて表わしている。従って、 $\langle 110 \rangle$ 減少率は、注入したテルルの置換位置占有率を、 $(\langle 111 \rangle - \langle 110 \rangle)$ 減少率は、格子間位置占有率を表わす。同図には、比較のため、格子欠陥量も示している。焼鈍により格子欠陥が回復するに従って、置

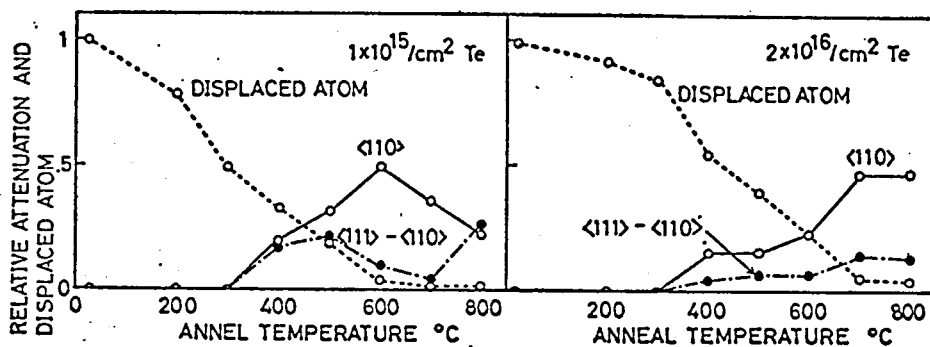


図5-2 格子位置占有率の焼鈍特性

置換位置を占めるテルルの割合が増加し、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入では、 600°C でその割合が最高となり、 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入では、 700°C で最高となるが、それ以上の温度で焼鈍を行なっても置換位置占有率は増加しない。置換位置濃度が最高の50%のとき、格子間位置を占めるテルルの割合は非常に少ない。

図5-3に、室温でカドミウムを $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入したときの格子位置占有率の焼鈍特性を示す。比較のため、同図には、テルルについて得られた結果も示している。カドミウム注入とテルル注入とで格子欠陥の焼鈍特性が異なっている原因は、4.3.3で述べた注入量の差によるものと考えられる。カドミウムに関する $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 減少率は、 400°C 以上の焼鈍により、格子欠陥が回復するに従って徐々に増加し、 600°C の焼鈍によりほぼ飽和する。また、 $\langle 100 \rangle$ 減少率と $\langle 110 \rangle$ 減少率は、ほぼ一致している。これより、カドミウムは、格子間位置をほとんど占めず、 $\sim 60\%$ が 600°C 焼鈍後に置換位置を占めることがわかる。

図5-4に、 100°C でテルルを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料について、テルルの格子位置占有率の焼鈍特性を調べた結果を示す。比較のため同図には、室温注入の結果も示している。 100°C 注入では、注入しただけの状態では、格子欠陥量は室温注入の半程度で、テルルに関する $\langle 111 \rangle$ または $\langle 110 \rangle$ 減少率は $\sim 30\%$ を示す。注入後の焼鈍により、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 減少率は徐々に増加し、 500°C の焼鈍により80~95%の最高値となる。これより、 100°C 注入では、注入後の 500°C の焼鈍で、テルルの置換位置占有率が80%となり飽和することがわかる。また、室温注入に比べて、 100°C 注入のほうがテルルの高い置換位置濃度が得られる。この理由としては、 100°C 注入では、注入後に基板中に残る格子欠陥濃度が室温注入に比べて低く、比較的低温で焼鈍されるのに対して、室温注入により発生した格子欠陥は、高温の焼鈍を行なっても消滅せず、比較的安定な複合欠陥となって基板中に残るためと考えられる。

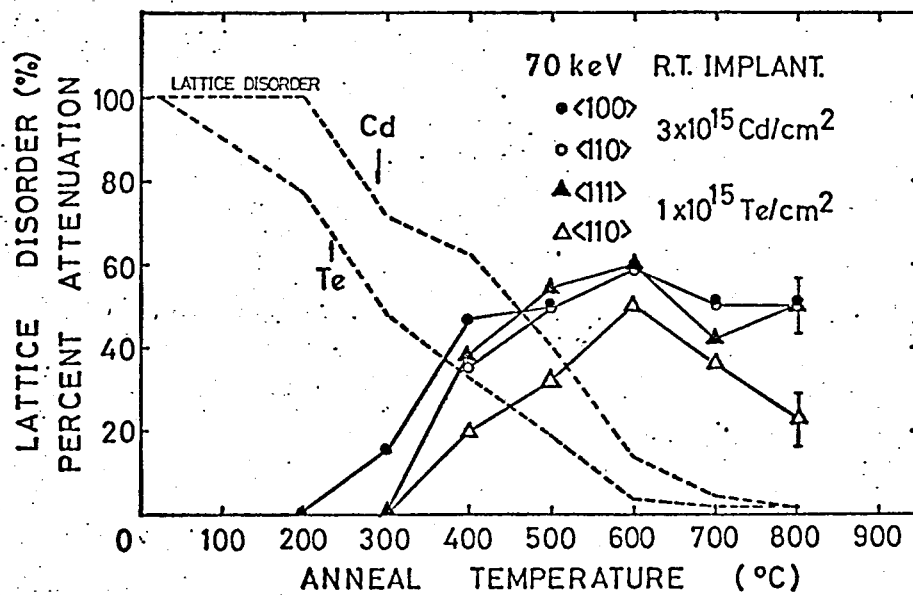


図 5-3 室温注入時の格子位置占有率焼鈍特性

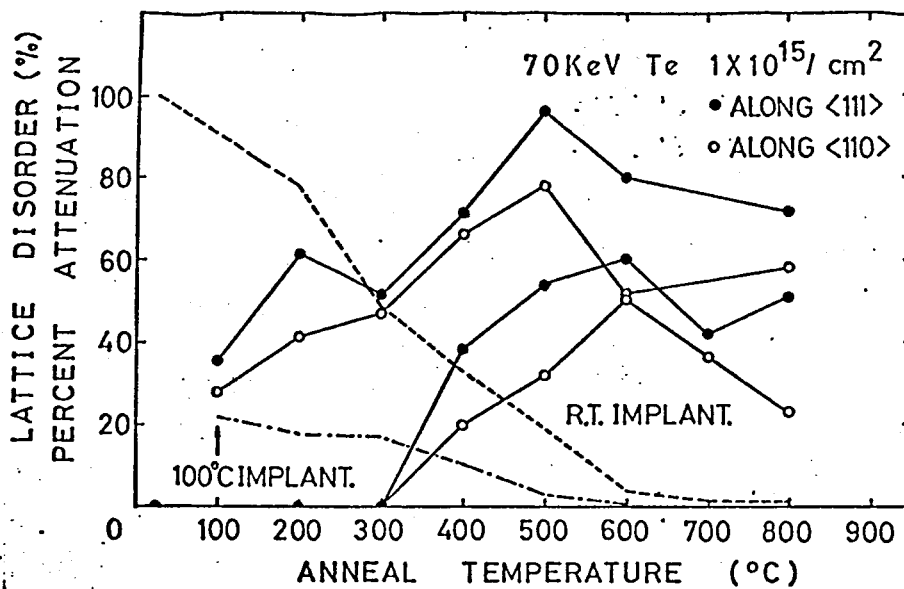
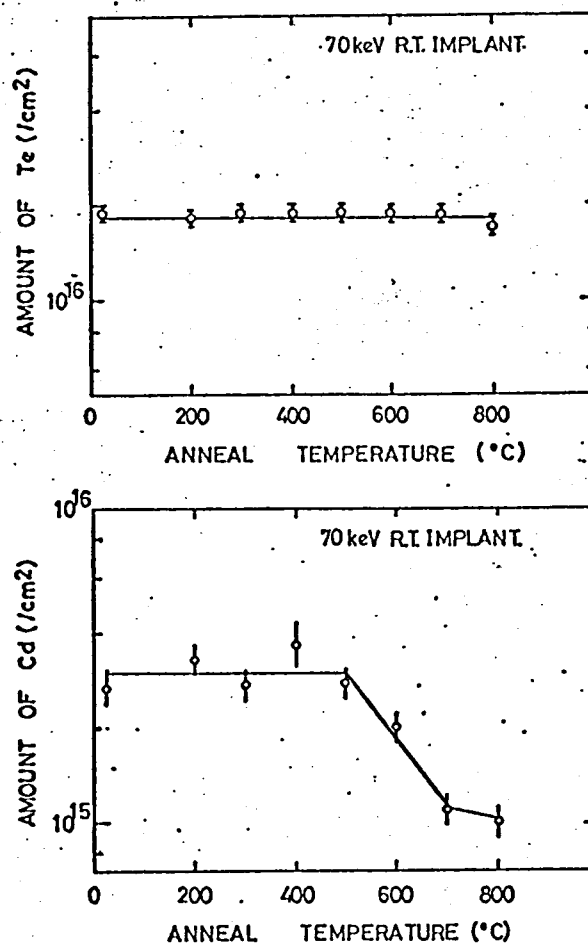


図 5-4 100°C 注入時の格子位置占有率焼鈍特性

図5-5に、室温注入したテルル、カドミウムの焼鈍による濃度変化を示す。注入原子の濃度は、後方散乱スペクトルの不純物ピークより(2.18)式を用いて求めたものであり、基板表面より800 Å程度までの不純物量を表わす。テルルの濃度は、800°Cの焼鈍後も変化しないのに対して、カドミウムの濃度は、600°C以上の焼鈍により減少する。また、600°C以上の焼鈍後のカドミウムスペクトルは、注入層内部にtailをひいている。これらの結果より、カドミウムは、高温焼鈍中に拡散するものと考えられる。また、フォトルミネッセンスの測定によっても、カドミウムが拡散すると報告されている¹⁸⁾。カドミウムの拡散は、高温注入後焼鈍した試料についても起きている。これについては、5.2.2.3で述べる。

図5-5

注入原子の焼鈍に伴う濃度変化



5.2.2.2 高温注入の効果

5.2.2.1 で、室温注入では、注入中に発生する多量の格子欠陥のために、注入後の 600°C 以上の焼鈍を行なわなければ、置換位置もしくはそのごく近傍を占めるテルルおよびカドミウムが得られないことを示した。一方、第4章では、 200°C 以上の高温注入によれば、注入層に多量の格子欠陥をつくらずに不純物原子を多量に添加できることを示した。ここで、注入原子の格子位置占有率に対する高温注入の効果について調べた結果を述べる。

図5-6に、テルルを 550°C で $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 注入した試料の後ろ散乱スペクトルを示す。ガリウム砒素のチャネリングスペクトルには、格子欠陥による大きなピークは存在しない。また、テルルのチャネリングスペクトルは、70~80%の減少率を示す。これより、 550°C 注入では、注入しただけの状態では、70~80%のテルルが置換位置を占めていることがわかる。

図5-7に、テルルを 200°C で $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の後ろ散乱スペクトルを示す。テルルの $\langle 110 \rangle$ チャネリングスペクトルは、~65%程度の減少を示す。これより、 200°C で注入したテルルは、注入しただけの状態では、~80%程度*が置換位置を占めていることがわかる。また、テルルのランダムスペクトルより、射影距離 R_p が $\sim 220 \text{ \AA}$ であることがわかる。

図5-6,7の結果より、室温注入と比較して高温注入では、高濃度の置換位置不純物が注入しただけで得られることがわかる。図5-8に、格子位置占有率の注入温度依存性を示す。テルルとカドミウムの注入量は、それぞれ $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。注入時に発生する格子欠陥量を X_m で示す。格子位置占有率は**、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 不純物スペクトルの減少率で表わしており、 $\langle 110 \rangle$ 減少率が置換位置占有率、 $\langle 111 \rangle$ あよ

* デイチャネリングの補正を行なった値。

** (2.49) 式により求まる。

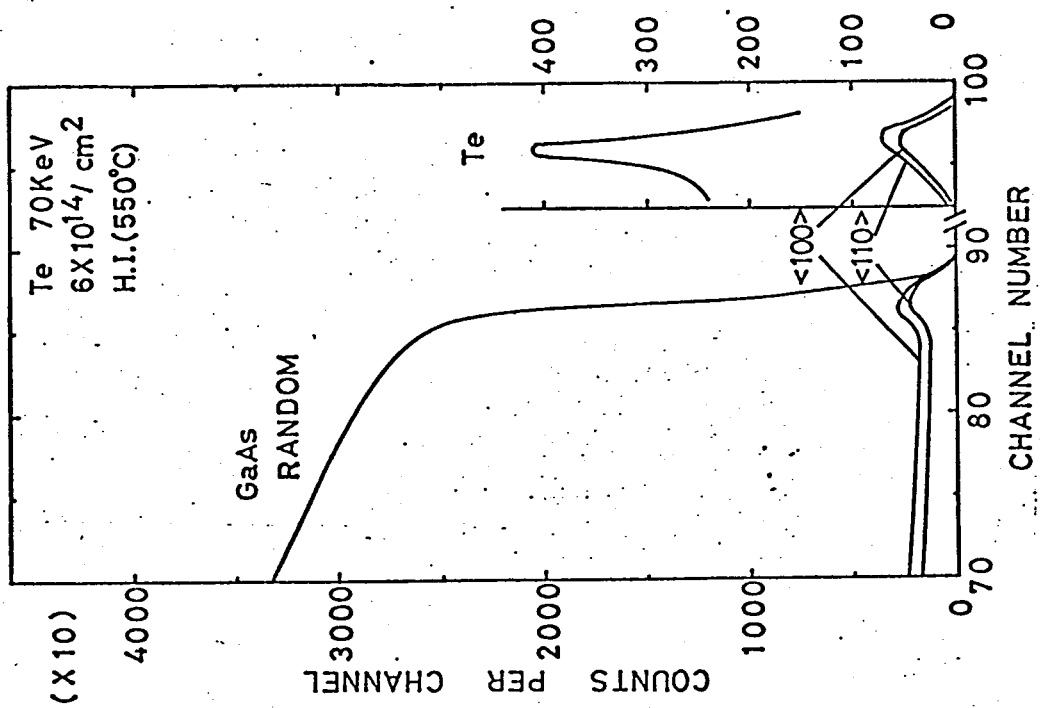


図5-6 550°C 注入試料に関する後方散乱スペクトル

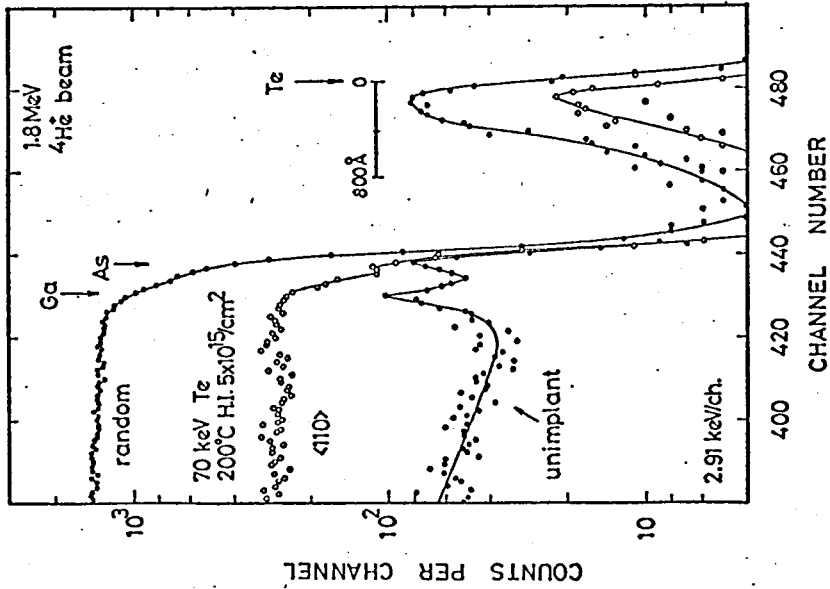


図5-7 200°C 注入試料に関する後方散乱スペクトル

ひく100> 減少率が置換位置と格子間位置占有率の和に対応する。

室温注入では、テルルとカドミウムに関する散乱量は減少を示す、100℃注入では、15~30%の散乱量減少率を示す。一方、200℃以上で注入したテルルと200℃~300℃で注入したカドミウムに関する散乱量減少率は大幅に増大し、テルルで80~90%、カドミウムで70~80%である。これより、100℃と200℃の間に高濃度置換位置のテルルとカドミウムを与える臨界注入温度が存在し、200℃以上で注入したテルルとカドミウムは~80%以上が置換位置を占めていることがわかる。また、注入温度が500℃以上になると、置換位置濃度が減少し、特に、カドミウム注入での傾向が著しいことがわかる。臨界温度は、テルル注入とカドミウム注入で一致していること、および第4章で述べた欠陥量を少なくする臨界注入温度とも一致していることなどから、この臨界温度は注入不純物原子によらず、カリウム砒素結晶特有のものであると考えら

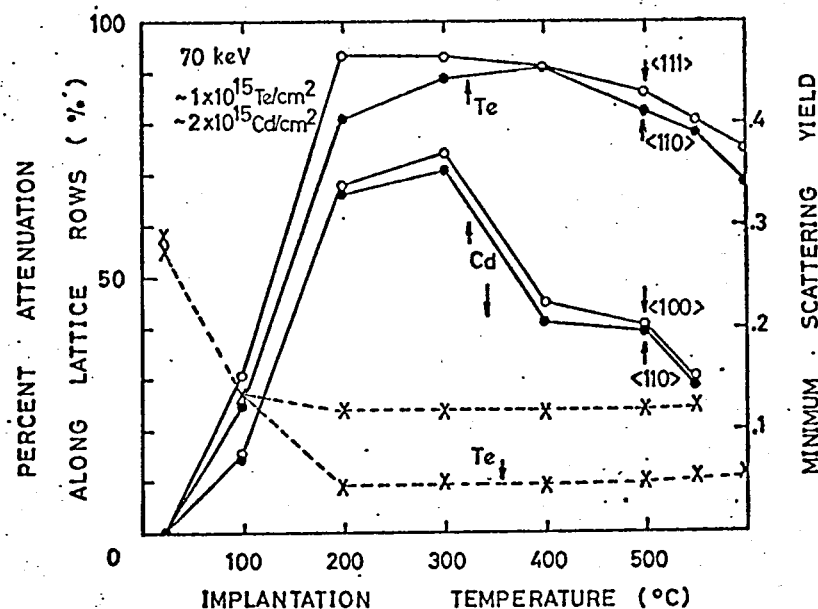


図5-8 格子位置占有率の注入温度依存性

れる。例えば、硫黄注入では、この臨界注入温度以上で注入すれば、室温注入よりはるかに高いキャリア濃度が得られることが報告されている。¹⁹⁾ また、シリコンやゲルマニウムに關しても、このような臨界温度が存在することが報告されている。^{4,5,20)}

一方、注入原子の違いによる格子位置占有率の差は、400°C以上の高温注入時に現われ、400°C以上の高温注入では、カドミウムの置換位置濃度が減少する。この原因としては、ガリウム砒素表面は300°C以上で不安定となり砒素が蒸発することが報告されており、²¹⁾ イオン注入によりさらにこゝが促進された結果、注入層は、化学量論的な砒素欠損状態となり、ガリウム位置を占めるカドミウムの置換位置濃度が下がることが考えられる。また、多量の砒素空孔は、カドミウム原子と複合欠陥をつくり、置換位置のカドミウム濃度を減少させると考えられる。²²⁾ 例えば、500°C注入時に基板表面の解離が起ることは図4-10より明らかである。

以上のよりに、高温注入では、注入原子に依存した最適注入温度領域が存在し、この温度領域で注入すれば、注入しただけの状態で、不純物原子の高い置換位置占有率が得られることがわかった。

不純物の置換位置濃度を比較するために、熱拡散法によりテルルを添加した試料について調べた結果を述べる。図5-9に、テルル添加のキャリア濃度 $3.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の試料の後方散乱スペクトルを示す。テルルのランダムスペクトルより、テルルの原子濃度が $1 \sim 3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であることがわかる。また、テルルの $\langle 100 \rangle$ スペクトル減少率より68%程度が格子位置を占めていることがわかる。これより、テルルの格子位置濃度は、 $0.7 \sim 2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ となり、テルルは固溶度に達していることがわかる。²³⁾

一方、イオン注入法では、本節で明らかにしたよりに、高温注入しただけの状態で、 $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の注入量に対して、~80%以上のテルルが置換位置を占めることがわかつている。これは体積濃度にして、

$2 \times 10^{20}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 程度*となり、拡散法で得られる値(固溶度 $\sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$) よりはるかに大きいことがわかる。

* 体積濃度 = $\frac{\text{注入量}}{R_p + \Delta R_p}$ (表 5-2 参照)

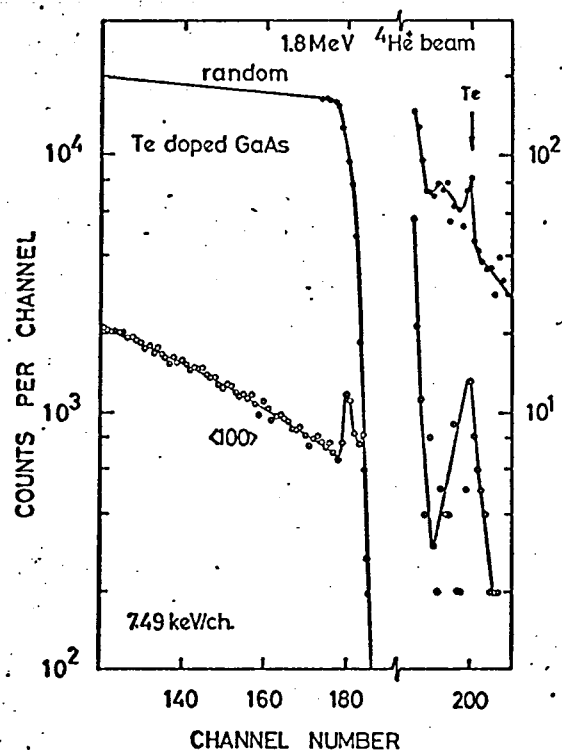


図 5-9 テルル添加 ($n \sim 3.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) の
試料に関する後方散乱スペクトル

5.2.2.3 二重注入の効果

ガリウム砒素などの二元化合物半導体では、注入中および注入後の焼鈍中に化学量論的組成比が大きく変化すると考えられる。不純物原子の注入に加えて基板原子を二重注入することにより、注入層の化学量論的組成比、および注入層の空孔^{*}濃度を制御することができると考えられる。例えば、不純物原子注入に先だって砒素を多量に注入しておけば、その後の高温注入によって生じる砒素空孔が過剰の砒素と再結合すると考えられる。^{22,24)}以上の観点より、ここではカドミウム注入に対して試みた二重注入の結果について述べる。

5.2.2.2 の格子位置測定の結果、400°C 以上のカドミウム注入では、置換位置濃度が減少することがわかった。この理由としては、注入中に基板表面より砒素が蒸発することにより注入層に砒素空孔が多量発生すること、注入層が化学量論的組成比からずれて砒素欠損の状態となることなどが考えられる。²²⁾

これを防ぐために、カドミウムの 500°C 注入に先だって砒素を注入した結果を表 5-1 に示す。また、表には、比較のため、カドミウム注入時に保護膜を用いたときの結果も示している。砒素二重注入とカドミウムだけの 500°C 注入では、ヘリウムイオンのディチャネリングを考慮すると、格子位置占有率に關してはほとんど差は認められない。保護膜を用いて注入したときも同じである。 χ_m で表わされる欠陥は、ほぼ注入量に依存し、二重注入による効果は認められない。^林

次に、二重注入の不純物分布に与える効果について調べた結果を述べる。

図 5-10 に、室温および 500°C で注入したカドミウムの分布を測定した結果を示す。後方散乱粒子のエネルギーを (2.12) 式により深さに換算することにより、

* ガリウム空孔、砒素空孔など。

— 林 図 4-11 参照

表5-1 種々の注入に対するカドミウムの格
子位置占有率

SAMPLE	% <100> ^{a)}	b) x_m	% <110> ^{a)}	b) x_m	DOSE(/cm ²) ^{e)}
R.T. IMPLANT. + 500°C ANNEAL	40	0.17	40	0.13	2.8×10^{15}
500°C H.I.	40	0.24	30	0.24	2.8×10^{15}
SiO ₂ COAT ^{d)} 500°C H.I.	30	0.22	--	----	2.0×10^{15}
Si ₃ N ₄ COAT ^{d)} 500°C H.I.	30	0.19	30	0.17	2.2×10^{15}
As R.T. IMPLANT. ^{e)} +500°C IMPLANT.	50	0.14	40	0.14	2.2×10^{15}

Probing beam: 1.5 MeV ⁴He⁺

a) Estimated errors are $\pm 8\%$.

b) Estimated errors are ± 0.01 .

c) Estimated errors are $\pm 0.2 \times 10^{15}$.

d) Implantation was carried out with 200keV Cd ions through the films and the dose retained in the crystal is shown.

e) Implantation was carried out with 50keV As ions.

カドミウムの深さ分布がわかり、その射影能程 R_p は、室温注入で $\sim 220 \text{ \AA}$ 、500°C 注入で $\sim 350 \text{ \AA}$ である*。これより、500°C の高温注入では、注入しただけの状態で、カドミウムが深い位置に分布していることがわかる。

また、分布の標準偏差 ΔR_p は、測定系の分解能 FWHM_s を考慮して、deconvolution により

$$\Delta R_p = \frac{1}{2.368} \sqrt{\text{FWHM}^2 - \text{FWHM}_s^2}$$

*測定系のエネルギー分解能 14.7 keV は、カドミウム分布の R_p に相当する。このため、 R_p 測定については、⁴He⁺ ビームに対して試料を 45° 傾け、深さ分解能を 150 Å 程度として測定した。

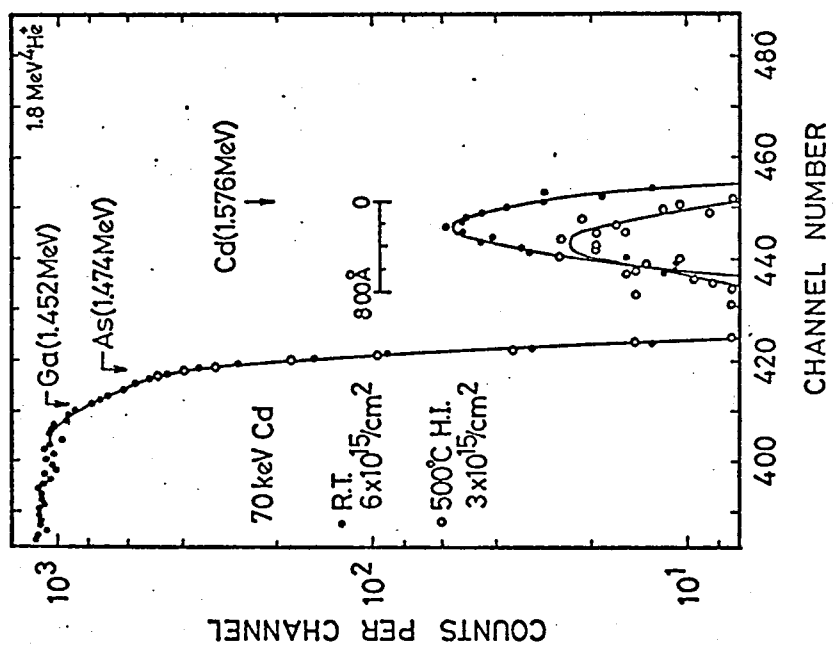


図5-10 カドミウム分布と表
わす後方散乱スペクトル

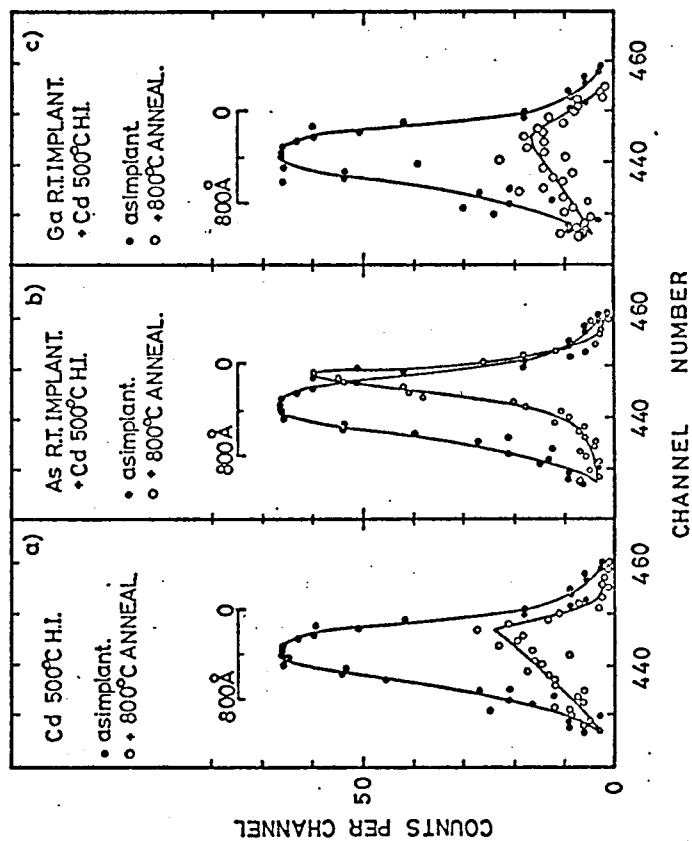


図5-11 800°C焼鈍後のカドミウム分布と
表わす後方散乱スペクトル

の式で与えられ、図5-10では、室温注入で $160\text{\AA}$ 、 500°C 注入で $270\text{\AA}$ となる*。一、 LSS 理論に基づいた計算値は、 $R_p \sim 215\text{\AA}$ 、 $\Delta R_p \sim 90\text{\AA}$ となり、 R_p に関しては室温注入の結果と良く一致している。他の試料について、 R_p 、 ΔR_p を測定した結果を表5-2に示す。

Implant. Temp.	Ion	$R_p(\text{\AA})$	$\Delta R_p(\text{\AA})$
RT	Te	220	160
200°C^{**}	Te	220	130
RT ^{***}	Cd	220	160
200°C	Cd	220	200
300°C	Cd	220	200
500°C^{***}	Cd	350	270

表5-2 注入原子分布の R_p 、 ΔR_p 測定値

図5-11に、カドミウム、セレンの 500°C 注入、砒素二重注入、およびガリウム二重注入の各試料のカドミウム原子の分布を注入後および 800°C 焼鈍後に測定した結果を示す。カドミウム、ガリウム、砒素の注入量は $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。注入しただけの状態では、各々のカドミウム分布に差はない。 800°C 焼鈍後に、カドミウムのみの注入とガリウム二重注入の試料では、カドミウム分布に大きな変化がみられる。これは、焼鈍中に、カドミウムが拡散したことを示す。一、砒素二重注入の試料では、カドミウム分布は室温注入の砒素の分布に近い形である。また、室温注入の砒素の分布よりも深い部分では、カドミウムは拡散している。このようなカドミウムの拡散は、注入時および焼鈍中に生じる砒素空孔によるものと考えられる。そして、砒素の二重注入により砒素空孔に起因するカドミウムの拡散が抑制されるものと推定される。

* FWHMは、カドミウム分布の半値幅である。

** 図5-7 参照

*** 図5-10 参照

伊藤達は、カドミウムの500°C注入により、注入層の内部にできる高抵抗層を砒素の二重注入により阻止することに成功した。²⁴⁾ この理由としては、二重注入により、注入中に発生した砒素空孔の拡散を制御した結果であると報告している。また、Stoneham達は、 $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ ハイオン注入した亜鉛の焼鈍中の拡散を砒素の二重注入により阻止することができるとをキャリア分布の測定により示している。²⁵⁾ これらの結果は、化合物半導体へ基板構成原子を注入することにより、基板中の空孔制御が可能であることを示唆している。

5.2.3 結 言

ガリウム砒素に、テルルおよびカドミウムを注入し、格子位置占有率を後方散乱法により調べた結果、以下の知見が得られた。

ただし、注入条件および焼鈍条件は、

加速エネルギー	70 keV
注入量	$6 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
注入温度	室温 $\sim 600^\circ\text{C}$
焼鈍温度(時間)	$100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ (20分間)

である。

- 1) テルルとカドミウムの格子位置占有率は、注入温度に大きく依存し、高濃度置換位置のテルル、カドミウムを与える臨界注入温度が 100°C と 200°C の間に存在する。
- 2) 基板温度 $200^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で注入したテルルと、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で注入したカドミウムは、注入しただけの状態で $\sim 80\%$ 以上が置換位置を占める。
- 3) 注入時の基板温度が 500°C 以上になると、置換位置を占めるテルル、カドミウムの割合が減少する。特に、カドミウムにこの傾向が著しい。
- 4) 室温注入したテルル、カドミウムの格子位置占有率は、注入後の 600°C の焼鈍により飽和し、 $50 \sim 60\%$ を示す。
- 5) 室温で前もって砒素を注入することにより、 500°C で注入したカドミウムの焼鈍中の拡散を制御することができるとがわかる。

第5.3節 原子列よりの変位

5.3.1 実験方法

注入原子の原子列よりの変位量を、チャネリングの臨界角の測定により知ることが出来る。これについては、第2章第2.2節で詳しく述べた。ここでは、チャネリングの臨界角の測定法について述べる。

臨界角測定時の角度走査は、試料を $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ ステップで傾けて行なった。傾ける方向は、面チャネリングの影響を少なくするため、主要な面チャネルの一つと $19^\circ \sim 20^\circ$ の角度をなすように設定した。不純物原子および基板原子からの散乱量は、その深さ x がほぼ等しくなるエネルギー範囲 $\delta E_{1,2}$ の散乱量の積分値とした。図5-12に、注入層の深さ x と後方散乱スペクトルのエネルギーの対応を示す。注入原子および基板原子からの散乱量は、それぞれのランダム散乱量で規格化して表わした。臨

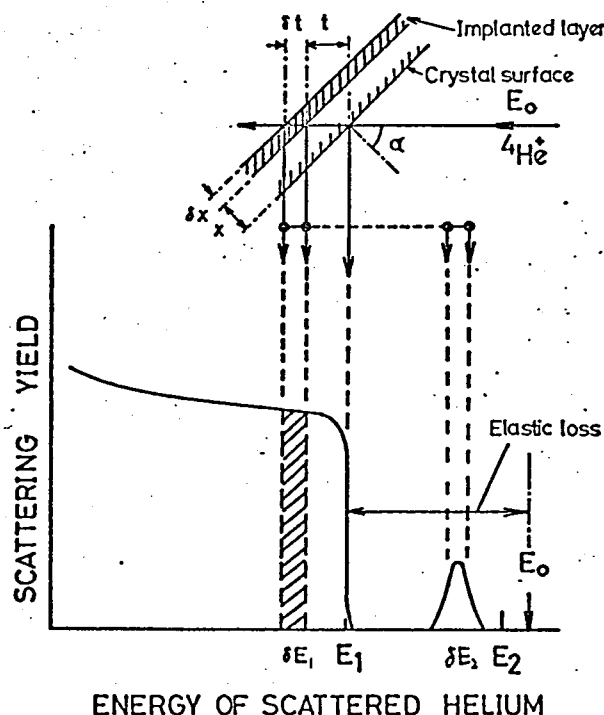


図5-12 注入層の深さ x と後方散乱スペクトルのエネルギー対応図

界角は、後方散乱量の角度依存性を表わすデイツプの半値幅角度(FWHM)の $\pm$ である。

第2章で述べたチャネリングの理論より明らかになるように、注入原子が格子列中に存在すれば、注入原子に対する臨界角と基板原子に対する臨界角は一致する。また、図5-13に示すごとく、注入原子が格子列より僅かに変位した位置を占めていれば、注入原子に対する臨界角は、基板原

子に対する臨界角より狭くなり, (2.31), (2.38)式により
 注入原子の格子列からの変位量が決定される。図5-14
 に, 注入原子に対する臨界角と注入原子の変位量との関
 係を示す。臨界角は, ϕ で規格化している。

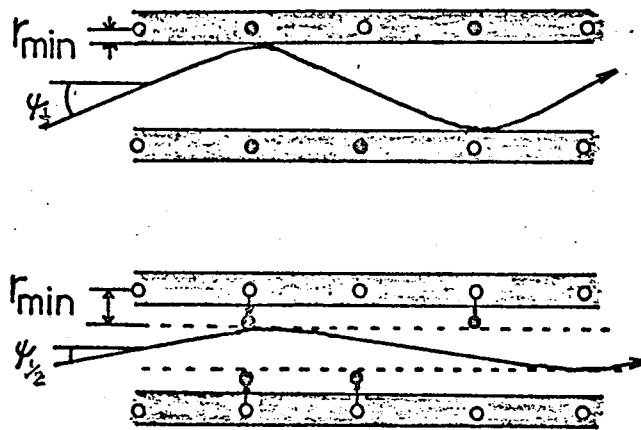


図5-13 変位量測定原理図

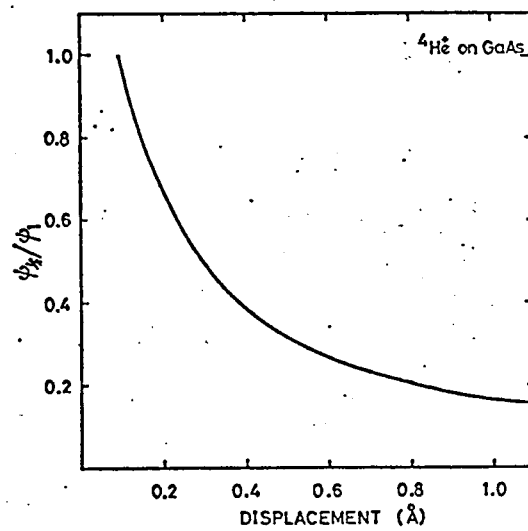


図5-14 臨界角と変位量
 の関係

5.3.2 実験結果および考察

5.3.2.1 室温注入した原子の変位

5.2.2.1 で、室温注入したテルルとカドミウムの格子位置占有率を測定した結果、注入後の 600°C の焼鈍により、注入原子の $50\sim 60\%$ が置換位置もしくはそのごく近傍を占めることがわかった。ここで、室温注入したテルルとカドミウムの格子位置からの変位量を調べた結果について述べる。

図5-15に、室温で $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ テルルを注入し、 800°C で焼鈍した試料の $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 軸に関する後方散乱量角度分布を示す。縦軸がランダム散乱量で規格化した散乱量で、横軸が走査角度である。各軸に関して、テルルに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれより狭い。また、テルルに対する χ_m は基板原子に対する χ_m より大きく、 $0.4 \sim 0.5^{\circ}$ である。これより、テルルの $50 \sim 60\%$ が正規の置換位置を占めず、僅かに変位した位置を占めていることがわかる。変位量は、第2章で述べた Lindhard の理論によれば、 $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 格子列より、それぞれ $0.21\text{\AA}$, $0.35\text{\AA}$, $0.35\text{\AA}$ と推定される。

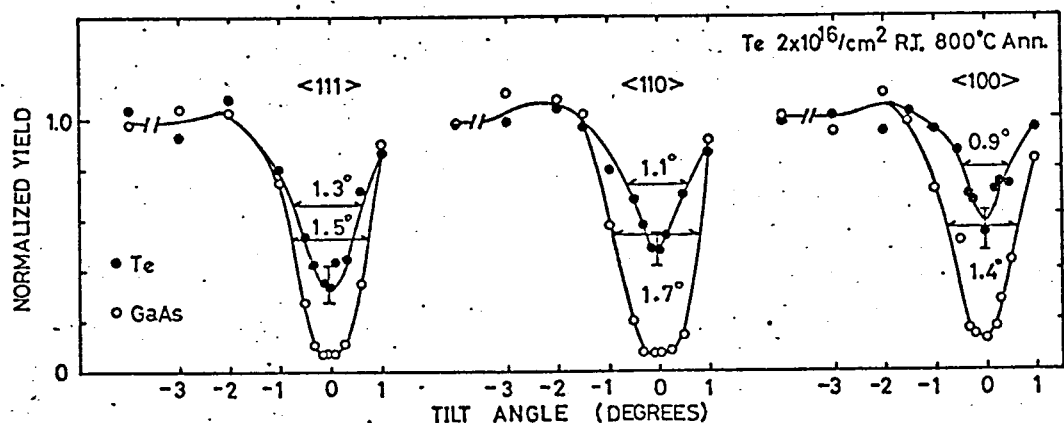


図5-15 後方散乱量角度依存性
($1\text{ MeV }^4\text{He}^+$ による測定)

図5-16に、室温でテルルを $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 注入し、 550°C の焼鈍を行なった試料の $\langle 111 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するテルルに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれより狭い。また、テルルに対する χ_m は $\sim 0.5^\circ$ ある。これより、テルルの50%以上が正規の置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位置を占めていることがわかる。その変位量は、 $\langle 111 \rangle$ 格子列より $0.49 \text{ \AA}$ 、 $\langle 110 \rangle$ 格子列より $0.34 \text{ \AA}$ と推定される。このように、一般室温でテルルを注入してしまると、注入後の $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の焼鈍を行なっても、テルルを置換位置に導入できないことがわかる。一説、Harris 等は、室温でテルルを注入したときにはテルルによる電気伝導がみられず、 150°C 以上で注入した試料についてのみテルルによる電気伝導が得られることを報告している¹⁰⁾。室温で注入した場合、テルルによる電気伝導が得られない理由としては、テルルが正規の置換位置を占めず、僅かに変位した位置を占めるためと考えられる。

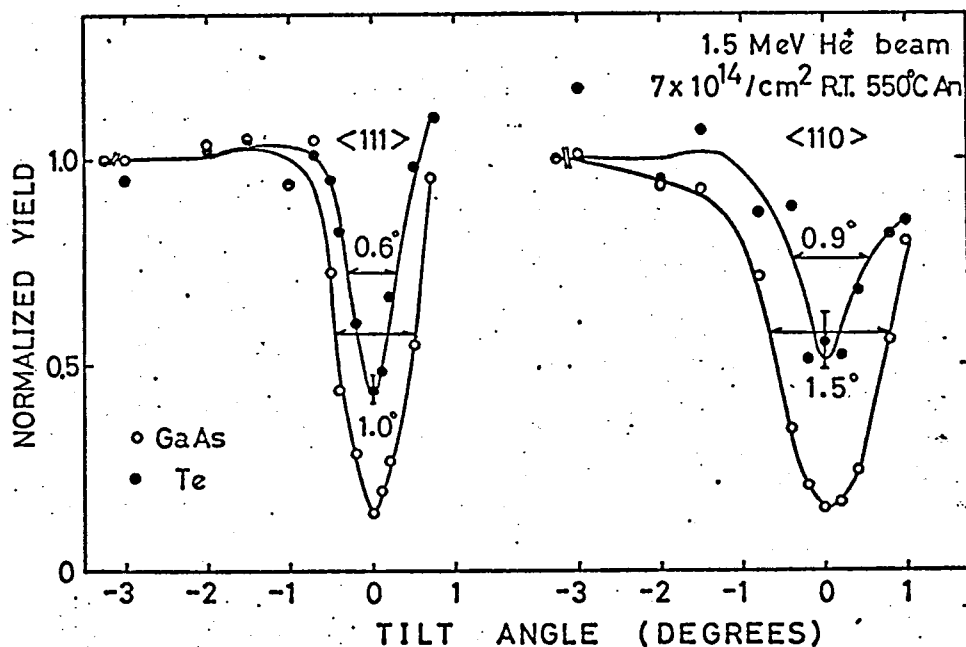


図5-16 後方散乱量角度依存性
($1.5 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$ による測定)

図5-17に、室温でカドミウムを $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入し、 700°C で焼鈍を行なうた試料の各軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するカドミウムに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれより狭い。また、カドミウムに対する χ_m は、 ~ 0.5 である。これより、カドミウムの50%以上が正規の置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位置を占めていることがわかる。その変位量は、 $\langle 111 \rangle$ 格子列より $0.30 \text{ \AA}$ 、 $\langle 110 \rangle$ 格子列より $0.80 \text{ \AA}$ 、 $\langle 100 \rangle$ 格子列より $0.40 \text{ \AA}$ と推定される。

以上のように、室温注入では、注入後の $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の焼鈍を行なっても、テルルとカドミウムは正規の置換位置を占めず、僅かに変位した位置を占めることがわかった。この原因としては、室温注入により発生した格子欠陥に注入原子が捕獲され、注入後の高温焼鈍によってもそれらが容易に解離しないと考えられる。例えば、Harris 達はエピタキシャル成長したガリウム砒素に室温でテルルを注入し、 850°C で焼鈍したときにガリウム空孔とテルルの複合欠陥 ($V_{\text{Ga}} - \text{Te}_{\text{As}}$) によると思われる $\sim 1 \mu$ の発光ピークをフォトルミネッセンスの測定によりみつけている。¹⁰⁾

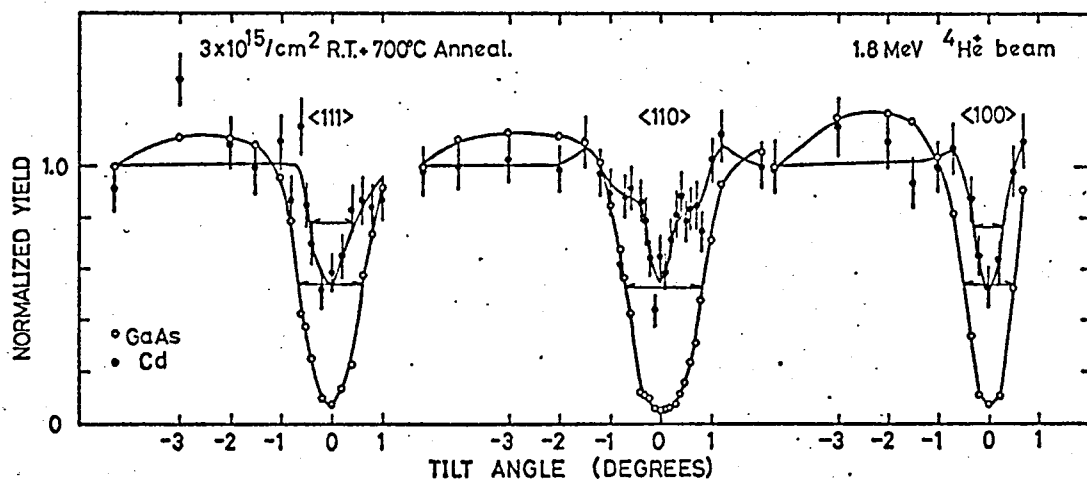


図5-17 後方散乱量角度依存性

5.3.2.2 高温注入の効果

5.3.2.1 で、室温で注入したテルルやカドミウムは、注入後の高温の焼鈍を行なっても正規の置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位置を占めることについて述べた。ここでは、このような変位に対する高温注入の効果について述べる。

図5-18に、550°Cでテルルを $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 注入した試料の各軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するテルルに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれと一致している。また、テルルに対する χ_m は ~ 0.2 である。これより、550°Cで注入したテルルは、注入しただけの状態で、その80%以上が置換位置を占めていることがわかる。

図5-19に、550°Cでテルルを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の $\langle 111 \rangle$ 軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。テルルに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれと一致しており、 χ_m は ~ 0.2 である。これより、注入量が増加しても、550°Cで注入すれば、注入しただけの状態で、テルルは正規の格子位置を占めることがわかる。

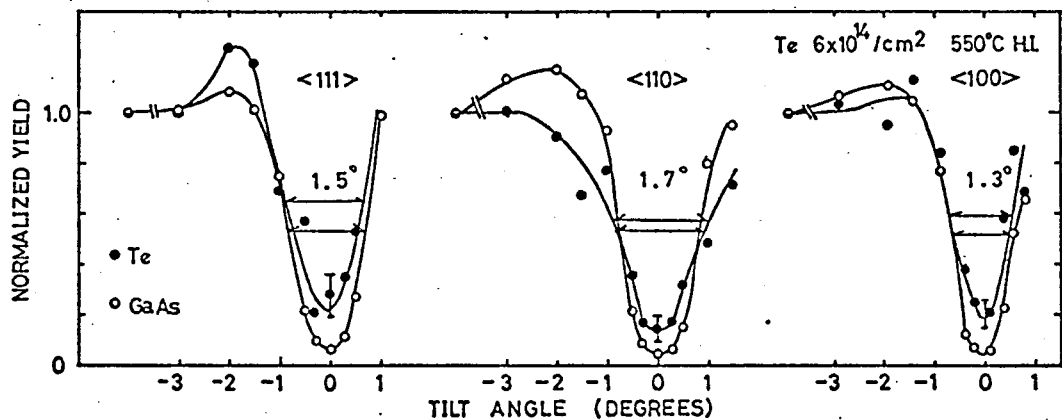


図5-18 後方散乱量角度依存性
(1 MeV $^4\text{He}^+$ による測定)

圖 5-19 後方散乱量角度依存性

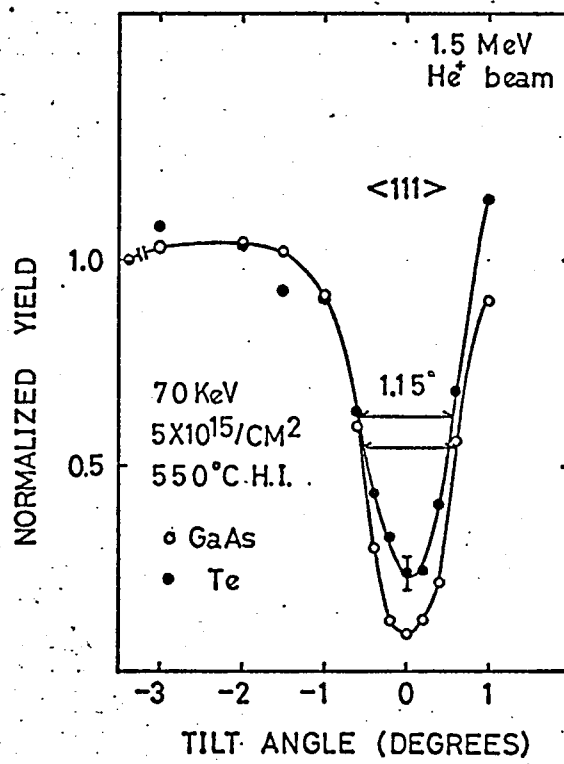


図5-20に、200℃でテルルを $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した試料の $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するテルルに対する角度分布は、ほとんど基板原子に対するそれと一致している。これより、200℃で注入したテルルは、ほぼ100%が置換位置を占めていることがわかる。また、テルルの分布の射影射程 R_p と標準偏差 ΔR_p を用いることにより、置換位置を占めるテルルの濃度 N は、

$$N = \frac{1 \times 10^{16}}{R_p + \Delta R_p} = \frac{1 \times 10^{16}}{350 \times 10^{-8}} = 2.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$$

と求まる。これは、ガリウム砒素の原子濃度の65%に相当する。また、この値は、ガリウム砒素におけるテルルの固溶度 $\sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ をはるかに超えている。

以上のように、注入時の基板温度を200℃から550℃に保って注入すれば、注入しただけの状態で、80%以上のテルルが置換位置を占めることがわかる。

* 表5-2 参照

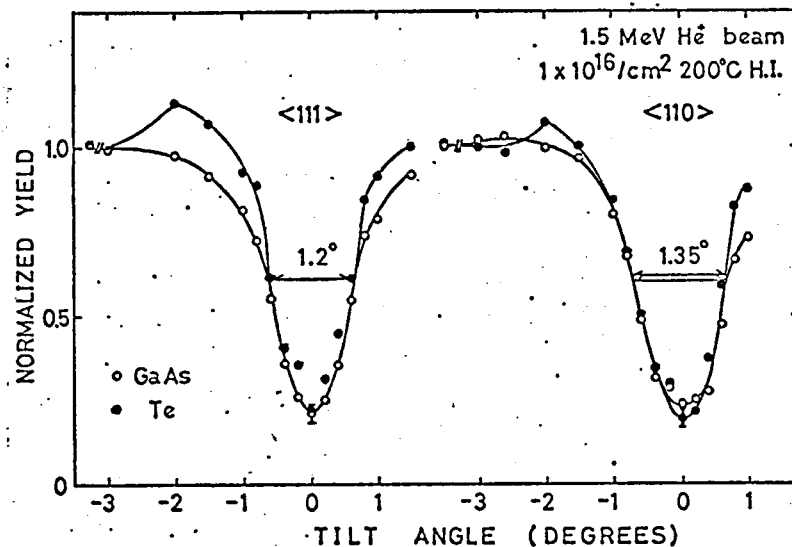


図5-20 後方散乱量角度依存性

一オ、カドミウムの高温注入では、注入温度領域が、高濃度置換位を与える $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の領域と、そうでない 400°C 以上の領域とに別れることを第5.2節で示した。ここでは、この2つの領域でそれぞれ注入したときのカドミウムの変位について調べた。

図5-21に、 300°C でカドミウムを $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の各軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するカドミウムに対する角度分布の半値幅は基板原子に対するそれに一致している。また、カドミウムに対する χ_m は $0.3 \sim 0.4$ である。これより、 300°C で注入したカドミウムは、注入したときの状態でその80%程度が置換位を占めていることがわかる*。

図5-22に、 500°C でカドミウムを $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の $\langle 110 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ 軸に関する後方散乱量の角度分布を示す。各軸に関するカドミウムに対する角度分布の半値幅は、基板原子に対するそれより狭い。また、カドミウムに対する χ_m は ~ 0.6 である。これより、 500°C で注入したカドミウムの $\sim 40\%$ は、正規の置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位を占めていることがわかる。その変位量は、 $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 各格子列より $0.30 \text{ \AA}$ と推定される。また、図5-21, 22の結果

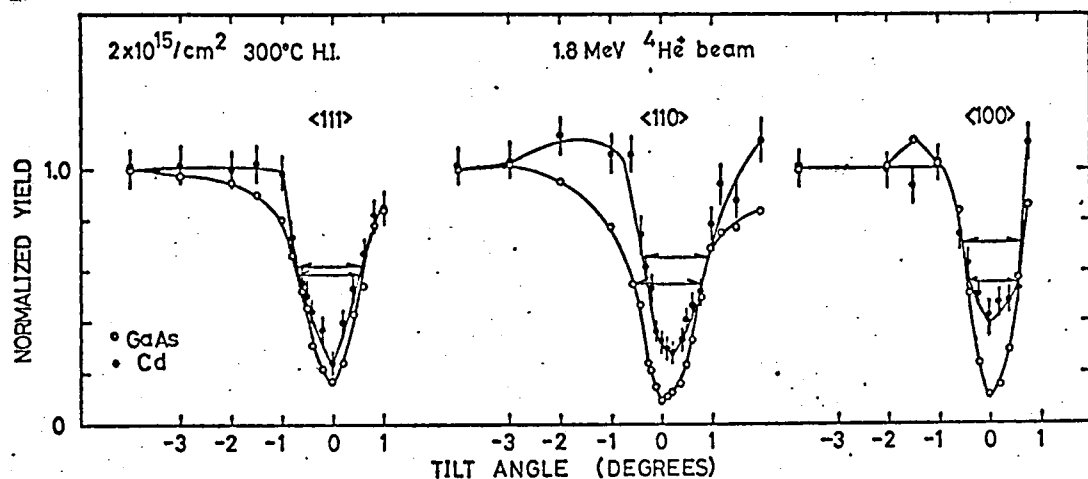


図5-21 後方散乱量角度依存性

* デイチャネリング補正を行なった値

より、カドミウムの高温注入では、高濃度置換位置を占める最適注入温度が $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ に限られ、 400°C 以上の温度で注入してもカドミウムは置換位置を占めないことがわかる。

注入原子の格子列からの僅かな変位に関しては、シリコン中のアンチモンとビスマスについて報告されているが、^{26,27)} シリコン基板では、注入温度に関係なく、注入量が $\sim 2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上になるとこの現象が起きるため、注入濃度効果によるものとされており、ガリウム砒素での結果とは異なっている。

このように、高濃度置換位置占有率が得られる条件は、テリルに関しては、 $200^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の高温注入に限られ、カドミウムに関しては、 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の高温注入に限られる。この条件は、他の注入原子については必ずしもあてはまらない。例えば、錫やアンチモンでは、室温注入し、焼鈍したときでも、その $60 \sim 90\%$ が置換位置を占める。^{8,13)} また、アルミ、燐、シリコンな

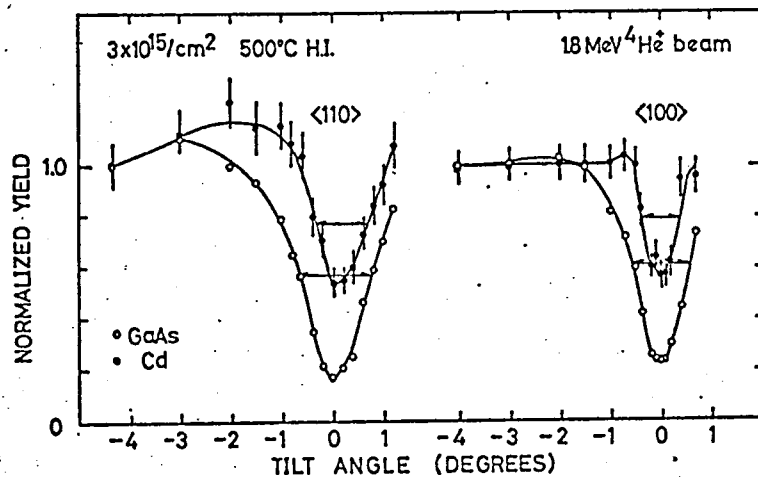


図 5-22 後方散乱量角度依存性

ども、格子振動の吸収スペクトルの測定により、室温注入後、焼鈍したときにも置換位置を占めることが報告されている。^{29,30)} さらに、亜鉛に関しても、室温注入後、焼鈍したときのホール効果の測定で高いキャリア濃度が得られると報告されている。³¹⁾ 一方、硫黄とセレンでは、室温注入に比べ 200°C 以上の高温注入の方がはるかに高いキャリア濃度が得られると報告されている。^{19,32,33)} これより、カリウム砒素中で砒素位置を占めるⅥ族原子に関しては、室温注入と比べて高温注入の方が有効であることが判る。この理由の一つとしては、高温注入時の砒素蒸発の効果が考えられる。

以上のように、テルルおよびカドミウム注入では、最適注入温度領域が存在し、この温度領域で注入すれば、容易に高濃度置換位置占有率が得られるが、その他の注入原子に関するこのような傾向はあきらかではない。

一般に、注入原子の格子位置と注入温度の関係はそれぞれの注入原子の特性により決まっていると考えられ、この特性として何を考えるべきかを知らるためには、個々の注入原子の格子位置について詳しく調べる必要がある。

5.3.3 結 言

ガリウム砒素に、テルルおよびカドミウムを注入し、これらの原子の格子列よりの変位を後方散乱法により測定することにより、以下の知見が得られた。

ただし、注入条件および焼鈍条件は、

加速エネルギー	70 KeV
注入量	$6 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$
注入温度	室温 $\sim 550^\circ\text{C}$
焼鈍温度(時間)	$550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ (20分間)

である。

- 1) 注入原子の置換位置よりの変位は、注入温度に大きく依存し、室温で注入したテルル、カドミウムは、注入後に $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の焼鈍を行なっても置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位置を占める。その変位量は、処理条件により異なり、 $0.3 \sim 0.8 \text{ \AA}$ である。
- 2) 基板温度 $200^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で注入したテルル、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で注入したカドミウムは、注入しただけの状態で $70 \sim 80\%$ 以上が置換位置を占める。
- 3) 基板温度 400°C 以上で注入したカドミウムは、その 40% が置換位置より $0.3 \text{ \AA}$ 程度変位した位置を占める。

参考文献

- 1) See for example, J.W. Mayer, L. Eriksson, and J.A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors (Academic Press, New York, 1970)
- 2) J.A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, and J.W. Mayer: Canad. J. Phys. 45 (1967) 4053
- 3) J.A. Davies: Channeling, theory, observation, and applications ed. D.V. Morgan (John Wiley & Sons, London, 1973) Chapt. 13
- 4) J.W. Mayer, L. Eriksson, S.T. Picraux, and J.A. Davies: Canad. J. Phys. 46 (1968) 663
- 5) L. Eriksson, J.A. Davies, N.G.E. Johansson, and J.W. Mayer: J. Appl. Phys. 40 (1969) 842
- 6) O. Meyer and J.W. Mayer: Solid State Electr. 13 (1970) 1357
- 7) K. Bjorkqvist, B. Domeij, L. Eriksson, G. Fladda, A. Fontell, and J.W. Mayer: Appl. Phys. Letters 13 (1968) 379
- 8) K. Gamo, M. Takai, K. Masuda, and S. Namba: Proc. 4th. Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1972) J. Japan Soc. Appl. Phys. 42 (1973) Suppl., p.130
- 9) R. Bicknell, P.L.F. Hemment, E.C. Bell, and J.E. Tansey: Phys. Status Solidi (a) 12 (1972) K9
- 10) J.S. Harris, F.H. Eisen, B. Welch, J.D. Haskell, R.D. Pashley, and J.W. Mayer: Appl. Phys. Letters 21 (1972) 601
- 11) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1926
- 12) G. Illic, G.T. Ewan, and J.L. Whitton: Rad. Effects 18 (1973) 47
- 13) T.G. Finstad, S.L. Andersen, and T. Olsen: Phys. Status Solidi (a) 25 (1974) 515

- 14) K. Gamo, M. Takai, M.S. Lin, K. Masuda, and S. Namba: Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba (Plenum, New York, 1975) p.35
- 15) M. Takai, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1935
- 16) J.U. Andersen, O. Andreassen, J.A. Davies, and E. Uggerhøj: Rad. Effects 7 (1971) 25
- 17) J.U. Andersen, L.C. Feldman, and E. Laesgaard: Rad. Effects 12 (1972) 219
- 18) K. Aoki, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: (to be published)
- 19) D.E. Davies, S. Roosild, and L. Lowe: Solid-State Electron, 18 (1975) 733
- 20) A.W. Tinsley, K.C. Jones, P.R.C. Stevens, G.G. Georgo, and E.M. Gunnerson: European Conference on Ion Implantation (Peregrinus, Stevehage, England, 1970) p.187
- 21) S.T. Picraux: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, ed. B.L. Crowder (Plenum, New York, 1973) p.641
- 22) R. Heckingbottom, and T. Ambridge: Rad. Effects 17 (1973) 31
- 23) I.V. Mitchell, J.W. Mayer, J.K. Kung, and W.G. Spitzer: J. Appl. Phys. 42 (1971) 3982
- 24) T. Itoh and Y. Kushiro: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5120
- 25) E.B. Stoneham and J.F. Gibbons: Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba (Plenum, New York, 1975) p.57
- 26) D. Sigurd and B. Domeij: Phys. Letters 36A (1971) 81
- 27) S.T. Picraux, W.L. Brown, and W.M. Gibson: Phys. Rev. B 6 (1972) 1382
- 28) D. Sigurd and K. Bjorkqvist: Rad. Effects 17 (1973) 209
- 29) L.H. Skolnik, W.G. Spitzer, A. Kahan, and R.G. Hunsperger: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5223

- 30) L.H. Skolnik, W.G. Spitzer, A. Kahan, F. Euler, and R.G. Hunsperger: J. Appl. Phys. 43 (1972) 2146
- 31) Y. Yuba, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba: Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 641
- 32) J.M. Woodcock, J.M. Shannon, and D.J. Clark: Solid-State Electron. 18 (1975) 267
- 33) J.P. Donnelly, W.T. Lindley, and C.E. Hurwitz: Appl. Phys. Letters 27 (1975) 41

第6章 結 論

第4章から第5章まで、カリウム砒素にイオン注入したテルルとカドミウムの格子位置および注入により発生した格子欠陥に関して後述散乱法を用いて調べた結果を述べてきたが、それらとまとめると以下の様になる。

ただし、注入条件および焼鈍条件は、

加速エネルギー	70 keV
注入量	$2 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{16} / \text{cm}^2$
注入温度	室温 $\sim 600^\circ\text{C}$
焼鈍温度(時間)	$100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ (20分間)

である。

(I) 注入原子について、

- 1) 注入原子の置換位置濃度は、注入時の基板温度に大きく依存し、高濃度置換位置のテルル、カドミウムを与える臨界注入温度が 100°C と 200°C の間に存在する。
- 2) 基板温度 $200^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ で注入したテルルと、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で注入したカドミウムは、注入しただけの状態で 80% 以上が置換位置を占める。
- 3) 注入時の基板温度が 500°C 以上になると、テルル、カドミウムの置換位置濃度が減少する。特に、カドミウムにこの傾向が激しく、 500°C で注入したカドミウムは、置換位置より $0.3 \text{ \AA}$ 程度変位した位置を占める。
- 4) 室温注入したテルル、カドミウムは、注入後の $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の焼鈍を行なっても、置換位置を占めず、置換位置より僅かに変位した位置を占める。変位量は、処理条件により異なり、置換位置より $0.3 \sim 0.8 \text{ \AA}$ 程度である。
- 5) 室温で前もって砒素を注入することにより、 500°C で注入したカドミウムの焼鈍中の拡散を制御することが出来る。

- 6) 室温注入したテルル、カドミウムの分布の射影能程 R_p は、LSS理論による計算値とほぼ一致するが、標準偏差 ΔR_p はLSS理論による計算値の1.8倍程度となる。

(Ⅱ) 格子欠陥について、

- 1) イオン注入により発生する格子欠陥量は、注入時の基板温度に大きく依存し、室温注入では、 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ の注入量で注入層がアモルファスとなる。このとき、アモルファス層の厚さは、 $\sim 500 \text{ \AA}$ である。
- 2) 室温注入時に、入射イオン1個あたりがつくる変位原子数は ~ 1900 個である。
- 3) 室温注入時に基板原子1個を変位させるエネルギー E_d は、 $\sim 31 \text{ eV}$ である。
- 4) 注入時に発生する格子欠陥量を少なくする臨界注入温度が $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の間に存在し、 200°C 以上で注入すれば、発生する格子欠陥量を少なくすることが出来る。
- 5) 200°C 以上の高温注入により発生する格子欠陥は、注入原子分布の射影能程 R_p の3~4倍の深さまで拡散する。
- 6) 室温注入により発生した格子欠陥の焼鈍特性は、注入量に依存した回復を示し、 800°C の焼鈍後も欠陥が残る。
- 7) 500°C 以上の高温注入では、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の注入と比べて、基板表面層の格子欠陥が増える。

以上の結果より、ガリウム砒素へのテルル、カドミウム注入では、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の最適注入温度が存在し、この温度領域で注入すれば、注入しただけの状態で、熱拡散法では得られない高い置換位置濃度を容易に達成しうる事が明確となった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に懇切なる御指導御鞭達を賜わりました半導体工学研究室の難波進教授、升田公三助教授、蒲生健次助手の諸先生方に心から感謝の意を表します。また、種々の有益なる御指導、御指摘を賜わりました基礎工学部 牧本利夫教授、藤沢和男教授、末田正教授、浜川圭弘教授、金田重男助教授、宮崎和彦助教授、山本錠彦助教授に感謝の意を表します。

本研究を行なうにあたり、バンデ・グラーフ型加速器を使わせていただいた関西五社イオン注入共同研究関係諸氏ならびに大阪大学理学部杉本研究室の方々に深く感謝します。

また、本研究の過程で、御協力、御激励を賜った基礎工学部難波研究室の方々に感謝の意を表します。特に、実験に御協力を得た大学院生の石田俊男氏、大沢彰氏、高田昇氏、五師弘雄氏に深謝します。

発表論文目録

1. "Ion Implantation of Te and Sb in GaAs", K. Gamo, M. Takai, K. Masuda and S. Namba, Proc. 4th Conf. Solid State Devices (Tokyo, 1972), Suppl. J. Japan. Soc. Appl. Phys. 42, pp.130-135 (1973)
2. "Effects of Implantation Temperature on Lattice Location of Tellurium Implanted in Gallium Arsenide", M. Takai, K. Gamo, K. Masuda and S. Namba, Japan. J. Appl. Phys. 12, pp.1926-1930 (1973)
3. "Application of Channeling to Ion-Implanted Gallium Arsenide", M. Takai, K. Gamo, K. Masuda and S. Namba, Reports on Progress in Channeling Studies in Japan 2, pp.41-46 (1974)
4. "Ion Implantation of Cd and Te in GaAs Crystals", K. Gamo, M. Takai, M.S. Lin, K. Masuda and S. Namba, Ion Implantation in Semiconductors, ed. S. Namba (Plenum Press, New York, 1975) pp.35-40
5. "Lattice Site Location of Cadmium and Tellurium Implanted in Gallium Arsenide", M. Takai, K. Gamo, K. Masuda and S. Namba, Japan. J. Appl. Phys. 14, pp.1935-1941 (1975)
6. 「GaAs における注入原子の格子位置」 高井幹夫, 蒲生健次, 升田公三, 難波進: 電気学会電子装置研究会 10月資料 EDD75-124 (1975年)

参 考 発 表 論 文 目 録

- 1) 「GaAs中のTeおよびSbの格子内位置」 浦生健次,
高井幹夫, 升田公三, 難波進: 電気学会電子装置
研究会資料(EDD-72-47) 1972年10月
- 2) 「GaAs中の注入イオンの格子位置」 浦生健次,
高井幹夫, 升田公三, 難波進: オ4回理研シンポ
ジウム(1973年) PP.7-15
- 3) 「Cd, TeのGaAs, GaP中における格子位置の研究」
浦生健次, 高井幹夫, 升田公三, 難波進: オ5回
理研シンポジウム(1974年) PP.9-12
- 4) "Increase in Tc of Nb Films Implanted with N_2^+ "
K. Masuda, A. Ohsawa, K. Gamo, M. Takai, S. Namba
and A. Mizobuchi: Japan. J. Appl. Phys. 14, p p.1831
-1832 (1975)

口 頭 発 表 論 文 目 録

- 1) 「GaAs への Te イオン注入」高井幹夫, 今田彬, 蒲生健次, 升田公三, 難波進: 第19回応用物理学会学術講演会 (昭和47年3月, 千葉大学) 31a-C6
- 2) 「GaAs への Sb イオン注入」蒲生健次, 今田彬, 高井幹夫, 今井和雄, 升田公三, 難波進: 第19回応用物理学会学術講演会 (昭和47年3月, 千葉大学) 31a-C5
- 3) 「GaAs への Te イオン注入(Ⅱ)」高井幹夫, 蒲生健次, 升田公三, 難波進: 第33回応用物理学会学術講演会 (昭和47年10月, 北海道大学) 1p-C4
- 4) 「GaAs への Sb イオン注入(格子位置測定)」蒲生健次, 高井幹夫, 升田公三, 難波進: 第33回応用物理学会学術講演会 (昭和47年10月, 北海道大学) 1p-C2
- 5) 「GaAs への イオン注入不純物 (Te, Sb) の格子位置」蒲生健次, 高井幹夫, 升田公三, 難波進: 第27回物理学会年会 (昭和47年11月, 広島大学) 11a-T1
- 6) 「GaAs への Te イオン注入(Ⅲ)」高井幹夫, 蒲生健次, 升田公三, 難波進: 第20回応用物理学会学術講演会 (昭和48年3月, 慶応大学) 19a-H6
- 7) 「GaAs への Cd イオン注入(格子位置測定)」高井幹夫, 蒲生健次, 升田公三, 難波進: 第34回応用物理学会学術講演会 (昭和48年10月, 名古屋大学) 19a-H-6
- 8) 「イオン注入 GaAs の格子欠陥」蒲生健次, 高井幹夫, 升田公三, 難波進: 第21回応用物理学会学術講演会 (昭和49年3月, 東洋大学) 3a-K-12

9) 「GaAs への Cd イオン注入 (II)」高井幹夫, 浦生健次,
升田公三, 難波進: 第21回応用物理学会学術講演会
(昭和49年3月, 東洋大学) 3a-K10

10) 「GaAs へのイオン注入 (VII)」高井幹夫, 浦生健次,
升田公三, 難波進: 第22回応用物理学会学術講演会
(昭和50年4月, 千葉工大) 2a-L1

