

氏 名	谷 地 田 剛 介
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博甲第 239 号
学位授与の日付	2019 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	電子衝撃蒸着と Si イオン注入により単結晶 Si 基板上に形成した 非晶質 Si 層の低エネルギーイオン照射による低温結晶化
論 文 審 査 委 員	主査 神奈川大学 教授 中 田 穰 治 副査 神奈川大学 教授 木 村 敬 副査 神奈川大学 教授 長 澤 倫 康 副査 神奈川大学 教授 水 野 智 久 副査 神奈川大学 准教授 知 久 哲 彦

## 【論文内容の要旨】

### 背景

20 世紀中葉、アメリカ AT&T Bell 研究所において発明された半導体トランジスタは、その後多数の素子をつつパッケージにまとめた集積回路として発展し、今日では集積度が 1000 万を超える超集積回路(超 LSI: Large scale integration)が実現し、現代の科学技術を支えている。これまで超 LSI 作製技術は、いわゆる「スケーリング則」に従い、バルク Si 単結晶基板中にトランジスタやダイオード、コンデンサ等の電子デバイス素子を微細・集積化することで、超高速化や超大容量化などの需要に応えてきた。さらに近年発展が目覚ましい「5 世代モバイル通信規格 5G」や「人工知能 AI」、「量子コンピュータ」などの開発分野において、材料の高機能化需要は留まるところを知らない。これらの次世代技術をハードウェアの面から支える超 LSI 技術においては、バルク Si 単結晶基板ウェハ上に形成するデバイスの超微細化により、トランジスタ間に発生する寄生容量の増大による信号遅延や Si 基板への電流リークの発生、さらにはバルク Si 単結晶基板材料自体が本来持っている性能限界を超えたデバイス特性が要求される等の様々な問題を抱えている。特に、素子の超微細化や超高集積化に伴い LSI チップ全体の消費電力も増加するという課題もあり、さらなる高機能化への障壁となっている。これらの課題を解決しデバイスのさらなる高機能化を果たすため、これまでの数 10 年の間シリコンカーバイドを始めとした化合物半導体やダイヤモンドなどシリコンよりも優れた物性を示す材料の開発が進み、現代社会の様々な分野において実装されるようになってきた。一方、Si 基板をベースとした高機能性材料としては、多結晶 Si や非晶質 Si を用いた太陽光パネルや薄膜トランジスタ(TFT)などの開発が加速度的に進んでいる。また次世代電子デバイス分野では、Silicon On Insulator (SOI)構造を用いたデバイスの開発が進み、バルク単結晶 Si 基板の物理的限界を超える性能が実現され、AMD など一部のマイクロプロセッサに搭載されている。さらに BOX 層を二次元的に配置することにより分離形成した極薄パタン SOI 構造上に超高速入出力論理回路を形成し、バルクとつながった領域に 1-トランジスタ、1-キャパシタから成るトレンチ型のメモリセル構造を製作することで、超高速、超大容量のメモリーを作製できるアイデアが 2002 年

に東芝より報告された。これにより、連続的な SOI 構造で問題となっていた基板浮遊効果は解消され、集積化の問題についても、「基板 Si 領域とつながった表面 Si 部分」と「微小パタン BOX 層上の SOI 部分」が隣接して併存する構造であるため、超高集積化も実現可能になる。

このような高機能性半導体基板材料の開発には、薄膜形成や結晶化、不純物ドーピング、微細構造形成など様々な半導体プロセス技術が必要不可欠である。一般に半導体デバイス作製において、不純物のドーピングは非常に重要な技術である。不純物ドーピングの手法として代表的なのはイオン注入法である。イオン注入法の大きな特徴は、注入するイオンを選択することでドーパントや希ガスだけでなく、金属イオン等(B, Ar, Fe...etc.)の様々な不純物を注入できることである。また、注入エネルギーと注入量を操作することで意図した深さと注入量を基板中に高精度でドーピングできることである。さらに当研究室が所持するイオン注入装置は照射する時の基板温度を自由に制御して、極低温(液体窒素温度)から高温域(1000°C 程度)での注入も可能である。しかしながら、イオン注入法では注入により結晶構造が乱されるため、注入量によっては欠陥が形成されたり、非晶質状態となったりする。これにより、動作時に電流リークが発生し基板の良好な電気特性が引き出せない等の問題が生じることがある。このようなことから、不純物ドーピングと同様、半導体製造過程での欠陥修復や非晶質層の単結晶化を誘起するアニール処理（熱処理）は非常に重要な超 LSI 製作技術の一つとなっている。アニール処理の代表的な手法として、電気加熱炉を用いた熱処理が挙げられる。この熱処理の特徴は操作が容易であること、真空中や各種ガス雰囲気下、高圧状態等、様々な環境で処理が可能な点が挙げられる。従来はこの電気炉による熱処理法を中心としてイオン注入によって導入された欠陥をアニール処理してきた。そして様々な半導体材料の高機能化を果たしてきた。特に酸素イオン注入によって SOI 構造を形成する技術(SIMOX: Separation by Implanted Oxygen) に着目すると、酸素イオン注入後に高温熱処理を行う手法が主流である。しかし、一般に酸素イオン注入により形成された欠陥を回復させるためには Si の融点付近（~1300°C 以上）での高温で熱処理を行う必要がある。

そのような背景の中で通常の熱処理に代わるアニール処理として、イオンビーム照射を利用した単結晶化手法(Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization : IBIEC)が注目されている。IBIEC を利用することで、熱処理よりも非常に低温で単結晶化を誘起できるとされている。しかしながら、IBIEC で効率的に単結晶化するためには MeV 級の高エネルギーを引き出す特別な環境が必要といわれていることから実用化には至っていない。一方、通常のイオン注入装置で引き出せる程度の低エネルギー領域（数 10 keV ~ 200 keV）での高効率な単結晶化が実現されれば、これからの次世代半導体材料（Si のみならず、SiC, GaN やダイヤモンド半導体といったワイドギャップ半導体材料等）に課せられる高機能化需要に応えることが可能になると同時に、課題となっているドーピングや結晶成長における大きなブレイクスルーになると確信している。さらにイオン照射による低温単結晶化（IBIEC）を応用して、2 次元分離されたパタン BOX 層上に堆積された非晶質 Si 層の横方向単結晶化を促進させ、高品質パタン極薄 SOI 構造の形成も可能になると期待される。

## 要旨

本論文では、200 kV イオン注入装置で引き出せる低エネルギー範囲内のイオンビーム照射により、単結晶基板上に様々なプロセスにより作製した非晶質 Si 層の単結晶化に関する系統的な実験および単結晶化メカニズムの解析を行う。さらにイオンビームミキシングを併用した IBIEC 処理による単結晶化効果と単結晶化に及ぼす界面不純物の影響について論ずる。

本論文では、水素量の異なる Si(001)基板上に 20 nm 程度の非晶質 Si を形成し、200 keV 級の IBIEC を行うことで単結晶化を促した。またイオンビームミキシングを併用した IBIEC を行うことで、更

なる単結晶化促進を誘起した。並行して、不純物が存在する場合の IBIEC による単結晶化メカニズムや単結晶化条件を検討した。

最初に 1) 表面上に水素が全くない清浄 Si(001)表面構造、2) HF 処理により表面が水素で全面的に終端された (dihydride : DH)構造、3) DH 構造の試料を超高真空中で 350°C, 30 分間加熱して一部の水素を脱離し、表面が数十%の水素で終端された試料(monohydride : MH)の 3 種類を作製した。その後、非晶質 Si を電子衝撃蒸着法により室温で 15 nm 程度蒸着した。非晶質 Si 層を蒸着した試料に対し、180 keV  $^{40}\text{Ar}^+$  を 300 ~ 500°C の基板温度で照射して蒸着した非晶質 Si 層の単結晶化を促した。

その結果 DH 構造上の蒸着 Si 層は 500°C でも単結晶化しなかったが、MH 構造では 500°C の Ar 照射で単結晶化した。また清浄表面上の蒸着 Si 層は、MH 構造の場合よりも十分低い、300°C で単結晶化した。これらの結果から、IBIEC による単結晶化レートは界面水素量と界面構造の影響を大きく受けることが明らかとなった。これらの事実から以下のような単結晶化メカニズムを提案する。まず DH 構造では、表面にある Si の未結合手はほとんど全て水素原子で満たされているため、蒸着 Si 原子は基板の単結晶 Si 原子と化学的に直接結合することは出来ない。そのため蒸着直後に Si-Si 結合構造は形成されていない。また、この状態では Si-H 結合が界面に非常に多く残留しているので IBIEC による Ar 照射を行っても、現状の照射条件では Si-H 結合を切断或いは結合を緩めて水素を解離、拡散させるには十分ではない。また、基板 Si 原子と蒸着 Si 原子とが直接結合してさらに  $sp^3$ 構造へ配位の変化が起こるための微小結晶核（種結晶）が十分に形成されなかったため、単結晶化しなかったと考えられる。一方 MH 構造では、Si の未結合手が水素原子で終端されている領域は半分程度であるため、蒸着直後でも Si 原子の半数は単結晶 Si 原子と化学的に直接結合することができる。このことから  $sp^3$ 的な配位変化を起こす Si-Si 結合構造を有する微小結晶核の総和が界面の半分程度の領域を占めていると考えられる。このような界面状態に対して IBIEC プロセスである Ar 照射を行うと、入射イオンの弾性散乱によるエネルギー付与により界面水素の解離・拡散と Si-Si 結合の  $sp^3$ 配位構造への転移が起こる。これにより、MH 構造では非晶質 Si 層が低温で単結晶化したと考えられる。

ただこの実験結果だけでは IBIEC による低温単結晶化のメカニズムに影響を与えている主たる要因が界面に存在する水素濃度か、Si-Si 結合の量（密度）かをはっきりと判断できない。また今回の IBIEC 条件では、DH 構造上の非晶質 Si 層を単結晶化させるには不十分だった。そこで IBIEC による単結晶化速度の増速要因を明確にすることと、DH 構造上の非晶質 Si 層でも単結晶化を可能にすることを目的に、イオンビームミキシングを取り入れ、その後 IBIEC を行った。

先ほどと同様、清浄表面および DH, MH 構造を単結晶 Si 基板表面上に形成し、その基板に対して非晶質 Si を電子衝撃蒸着法により室温で 10 nm 程度蒸着した。その後  $^{28}\text{Si}^+$ イオンを室温で照射ピークが非晶質/単結晶界面になる入射エネルギー10 keV で照射して界面をミキシングした。最後にこれらの試料に対して、180 keV の  $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを 300 および 500°C の基板温度で照射することで蒸着非晶質 Si 層の単結晶化を試みた。

イオンビームミキシング後に IBIEC を行った結果、DH 構造でも 500°C の Ar 照射で初期界面を超えて蒸着 Si 層の単結晶化を促すことが出来た。一方 MH 構造では、イオンビームミキシングを加えても大幅な単結晶化速度の増速効果は見られなかった。これらの結果から以下のようなミキシングを含めた単結晶化メカニズムを提案する。

まず DH 構造ではイオンビームミキシングにより、界面の Si-H 結合がほとんど全て切断されると考えられる。Si-H 結合が切断されたことで、非晶質層中の Si 原子は単結晶基板 Si 原子と結合することが可能になり、DH 構造においても Si-Si 結合を中心とした単結晶化の種が形成されたと考

えられる。その後 IBIEC プロセスである Ar 照射を行うと、非晶質層中の Si 原子と基板単結晶 Si 原子が結合すると同時に  $sp^3$  結合への配位変化が起こり、結果的に DH 構造上の非晶質 Si 層も単結晶化が誘起されたと考えられる。また MH 構造においては、蒸着直後にある程度非晶質 Si 原子と単結晶 Si 原子の結合が形成されている。イオンビームミキシングを行って残りの Si-H 結合を切断しても、蒸着直後に単結晶化の種が十分にできているため、イオンビームミキシング後の IBIEC でも大幅な単結晶化速度の増速は起こらなかったと考えられる。

最終的に、界面に不純物が存在する場合の IBIEC の単結晶化速度は、界面不純物濃度よりもむしろ、非晶質原子と単結晶基板原子の結合による単結晶化の種形成が非常に重要であることが明らかとなった。またイオンビームミキシングは単結晶化の種形成を促進させる(Si-Si 結合の密度を増加させる)非常に重要な処理であることも分かった。

結論として、IBIEC またはイオンビームミキシングを併用した IBIEC は、単結晶化を阻害する原子(水素や酸素等)で終端されている基板表面上に形成された同種の非晶質層の単結晶化を、非常に低温で実現できる優れた単結晶化手法であることが明らかとなった。

## 論文構成

本論文の構成は、2, 3 章でパタン SOI や IBIEC に関する過去の研究や現在の動向を記述し、4, 5 章では本研究で用いた実験装置の特徴と分析の際に必要な内容を紹介し、6 章から 9 章ではイオンビーム照射を利用した単結晶化とそのメカニズム考察となっている。最後に 10 章にて本研究の総括と今後の展望を記述する。以下に各章の要約を示す。

**2 章**では、典型的な SOI 構造の形成方法や特徴を述べた後、本研究室で提案するパタン SOI 構造形成のアプローチを示す。**3 章**では、IBIEC の概要を述べた後、IBIEC による単結晶化に起因する要素や過去に報告されている単結晶化メカニズムを紹介する。また過去の研究を踏まえたうえで、20 nm 程度の非晶質 Si 層をより効率的に単結晶化させる条件を検討する。**4 章**では、本研究で主に用いた電子衝撃蒸着装置やラザフォード後方散乱分析装置(Rutherford backscattering spectrometry : RBS)、イオン注入装置の概要を示す。**5 章**では、RBS の測定原理やスペクトルの解析手法の詳細を示す。**6 章**では、イオンビームミキシングの際のイオン注入量最適化のために、非晶質 Si 層形成時のイオン注入量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を検証した結果を述べる。並行して、非晶質層の質(イオン注入量)と単結晶化レートの関係性を議論する。**7, 8 章**では、パタン SOI 構造形成の前段階として、水素終端構造上に形成された非晶質 Si 層を、IBIEC およびイオンビームミキシングを併用した IBIEC により単結晶化させた結果について報告する。また得られた結果から、単結晶基板と非晶質界面に不純物(水素)が存在する場合の IBIEC による単結晶化メカニズムを提案する。**9 章**では、不純物が存在する場合の IBIEC による単結晶化メカニズムをさらに明確化するための手段として、弾性反跳検出分析法による水素定量の測定条件を見積もり、実際に水素定量を行った結果を記す。また水素だけでなく重水素での定量結果を示し、重水素定量の可能性を示す。さらに過去の報告から、完全な重水素終端を達成するような化学処理についても紹介する。

## 【論文審査の結果の要旨】

上記で述べた本論文の背景のもとに、論文の要旨と構成に沿って、審査した結果を以下に詳述する。

本論文では、背景に述べたように超 LSI を中核とした半導体エレクトロニクス分野において極めて有望視されている極薄 SOI 構造を独特の手法により形成する手段として、イオンビーム照射による低温単結晶化 (IBIEC, Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization) という現象を利用して実現を目指したものである。元々この IBIEC は MV 級の高エネルギーイオン加速器において、最初に見いだされ系統的に研究された現象であるが、この論文においては半導体製造業で典型的に使用されている 200 kV イオン注入装置で引き出せる低エネルギー (~200 keV) の範囲内でのイオンビーム照射により、SOI 構造を形成するための基礎技術を詳細に検討している。これは MeV 級のイオン照射装置は設備的にも大掛かりで高価になるため、できる限り低エネルギーかつ半導体産業に広く取り入れられているイオン注入装置を利用して実現したいためである。

先ず、単結晶 Si 基板上に様々なプロセスにより作製した非晶質 Si 層の低温単結晶化に関する系統的な実験および単結晶化メカニズムの検討・解析を行っている。特に非晶質 Si 層の形成法として Si イオン注入法と電子ビーム衝撃法により非晶質 Si 層を蒸着させる 2 つの方法を行っている。後者の方法に対して、さらに非晶質層と基板単結晶界面に Si イオンを注入するセルフイオンビームミキシングを行う。その後 IBIEC プロセスにより、通常の熱処理と比較して低温で起こる単結晶化の効果とその単結晶化速度に及ぼす界面不純物 (水素原子) の影響について考察している。この水素不純物が IBIEC の単結晶化効果に対してどのような影響をもっているのかを水素原子が界面に存在する量をコントロールすることにより定量的に評価・解析したものである。界面に存在する水素の量が界面の面積の数十%程度である MH (Monohydride) 構造であれば、熱処理では全く単結晶化が進行しない温度条件でも IBIEC により、熱処理よりも低温の条件で界面を超えて単結晶化が進行するという新しい知見を得た。しかし、電子ビーム衝撃により非晶質 Si を堆積する前の基板単結晶 Si 表面が、水素原子によりほとんど 100% 覆われている状態である DH (Dihydride) 構造においては、熱処理では勿論のこと IBIEC でも単結晶化は困難であった。これらの結果は、2017 年の中国上海で開催された IBA (Ion Beam Analysis) 国際会議において発表し、優秀ポスター賞にノミネートされた。また、査読付き full paper として NIM (Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B) 論文誌にも掲載された。

次に、DH 構造においても IBIEC により非晶質 Si 層と基板単結晶 Si との界面を超えて単結晶化が進行できるようにするために、界面付近にイオン注入法により Si を導入して DH 構造における Si-H 結合を切断した。これは界面をミキシングする (IBMX, Ion Beam Mixing) という手法である。そして基板単結晶 Si 原子と非晶質 Si 原子とが直接結合できる条件を整えて IBIEC を行った。この IBMX という処置を行ったために、その後の IBIEC プロセスにおいて基板単結晶 Si 原子と非晶質 Si 原子が直接結合できるようになった。さらに IBMX 処置後の IBIEC プロセスにより、結合した Si 原子へエネルギーが付与されて  $sp^3$  結合への配位変化を低温で引き起こした。こうして、DH 構造においても IBIEC プロセスで界面を超えて非晶質 Si 層を低温で単結晶化させることに成功した。これらの結果は、2018 年米国サンアントニオで開催された IBMM (Ion Beam Modification of Materials) 国際会議において発表した。また、査読付き full paper として JJAP (Japanese Journal of Applied Physics) 論文誌にも掲載された。

以上の結果は、IBIEC またはイオンビームミキシングを併用した IBIEC が、単結晶化を阻害する原子（水素や酸素等）で終端された基板表面上に形成した同種の非晶質層の単結晶化を非常に低温で実現することが可能な優れた単結晶化手法であることを意味している。このことは、格子定数が近い異種同士の単結晶基板と非晶質層の組み合わせであっても単結晶化を促すことが出来るという応用可能性があるということを意味している。すなわち、ヘテロエピタキシー構造の形成という非常に重要で最難関の課題に対しても応用可能性があることを示唆している。

こうして

- 1) IBIEC という現象が半導体産業で幅広く使用されている低エネルギーイオン注入装置を利用しても起こり、非晶質 Si 層の低温単結晶化ができるという重要な結果の導出、
- 2) 特に、IBMX 後に IBIEC を行うことで、通常の熱処理では決して単結晶化できない非晶質 Si 層でも低温で単結晶化できること、
- 3) さらに IBIEC 低温単結晶化と IBMX によるミキシングのメカニズムを詳細に検討してモデルを提案したこと、
- 4) これらの結果が 2 本の査読付き論文誌に掲載されたという実績、

以上のことから博士（理学）論文として十分に価値あるものとして認定する。