

〔研究〕

イオン注入及び注入後熱処理した3C-SiC中の残留欠陥の研究 Study of Residual Defects in Ion-implanted and Subsequently Annealed 3C-SiC

大島 武	伊藤 久義	上殿 明良	鈴木 良一
T. OHSHIMA	H. ITOH	A. UEDONO	R. SUZUKI
石田 夕起	高橋 徹夫	吉川 正人	児島 一聡
Y. ISHIDA	T. TAKAHASHI	M. YOSHIKAWA	K. KOZIMA
大平 俊行	梨山 勇	谷川 庄一郎	奥村 元
T. OHDAIRA	I. NASHIYAMA	S. TANIGAWA	H. OKUMURA
	吉田 貞史	三角 智久	岡田 漱平
	S. YOSHIDA	T. MIKADO	S. OKADA

Cubic silicon carbide (3C-SiC) films were implanted with 200keV-N₂⁺ or -Al⁺ in a dose range from 1x10¹³ to 1x10¹⁶ /cm² in a temperature range between room temperature (RT) and 1200°C, and subsequently annealed up to 1400°C. The influence of hot-implantation on the introduction of defects in 3C-SiC and annealing behavior of defects in 3C-SiC implanted at RT were investigated using electron spin resonance (ESR), photoluminescence (PL) and positron annihilation spectroscopy (PAS). A significant decrease in implantation-induced defects took place by hot-implantation, especially at temperatures above 800°C. The annealing behavior of vacancy-type defects introduced by RT-implantation can be divided into RT-500, 500-800, 800-1000 and 1000-1200°C. These results are interpreted in terms of the migration and the combination of vacancy-type defects.

§ 1 はじめに

シリコン(Si)の物性限界を超える高温、放射線場といった厳しい環境においても電子デバイスを用いた制御を行いたいという要求が高まるなかで、耐環境性半導体材料としてシリコンカーバイド(SiC)が注目されている。SiCは優れた物性に加え、高い耐放射線性を有することから、高温、高耐圧・高周波デバイスだけでなく、宇宙空間や原子炉周辺部で使用される耐放射線性電子デバイスへの応用も期待されている^{1,2)}。また、SiCは、他の耐環境性デバイス材料であるダイヤモンドや窒化物半導体でない、熱酸化により良質な絶縁層(SiO₂)が作製可能であるという特長も有しており、デバイス設計の観点からも優れた材料と考えられている。

SiCデバイスを実用化するためには、良質な結晶作製技術やデバイス作製のプロセス技術の確立等、解決しなければならない多くの課題があるが、「伝導型制御のた

めの不純物導入法」の確立もその一つである。一般に、半導体中へ不純物を導入する方法としては、熱拡散法、結晶成長時添加法、イオン注入法が利用されているが、SiCでは不純物の拡散係数が非常に小さいためにSiプロセスでは多用されている熱拡散法は適用できない。また、結晶成長中に不純物を導入する方法に関しては、SiCにおいても可能であるが、添加不純物の種類が制限されることや、局所的な不純物添加ができないという欠点がある。その点、イオン注入法は非熱平衡状態で不純物導入を行うので拡散速度に依存せず、適当なマスクを利用することで局所的な不純物導入が非常に精度良く行える利点があり、SiCへの有効な不純物導入法として期待されている。SiCへのイオン注入による伝導型制御では、残留欠陥の低減が非常に重要な課題となっており、これまでに多くの研究者により³⁻⁹⁾、SiC中の照射欠陥の研究が進められている。しかし、注入により発生する欠陥の性質やそのアニール挙動等ははまだ明確になっ

KEY WORDS : イオン注入, 照射損傷, 空孔型欠陥, 熱アニール, 陽電子消滅

いない。そこで本研究では、立方晶SiC (3C-SiC)にAl⁺及びN₂⁺注入を行い、発生する欠陥に対する高温(室温~1200)注入効果、熱処理による注入層(室温注入)の欠陥反応と回復過程を、電子スピン共鳴(ESR)、フォトルミネッセンス(PL)及び陽電子消滅(PAS)の手法を用いて調べた。

§ 2 実験方法

Si(100)基板上に化学気相成長法(CVD法)によりエピタキシャル成長させたn型3C-SiC(膜厚:30μm)を試料として用いた。CVD成長は1400(常圧下)で行い、原料ガスとしてSiH₄及びC₃H₈、キャリアガスとしてH₂を用いた¹⁰⁾。使用した3C-SiCの室温でのキャリア濃度は約1x10¹⁶/cm³、移動度は約500 cm²/Vsである。

イオン注入には、窒素イオン(200 keV-N₂⁺)及びアルミニウムイオン(200keV-Al⁺)を用いた。注入温度は室温~1200, 注入量は1x10¹³~1x10¹⁶ ions/cm²の範囲とした。また、チャネリング効果を避けるために試料を7°傾けて注入を行った。真空中での高温加熱によるSiC表面からのSi脱離を防ぐため、注入前に表面酸化膜(30nm)を熱酸化(1100, H₂:O₂=1:1)により形成した(注入後にHFを用いて取り除いた)。また、1400より高温の熱処理及びESR測定用試料に関しては、注入後にHF+HNO₃によりSi基板を取り除いた。熱処理は電気炉を用いてアルゴン中(Ar)で20分間行った。

ESR測定はXバンド(9GHz帯)のマイクロ波を使用し、室温で行った。一次標準としてスピン数が既知のDPPHを、二次標準としてMgO:Mn²⁺を使用することで3C-SiC中の常磁性欠陥量(スピン数)を定量した。PL測定は、He-Cdレーザーを用いて4.2Kで行った。PASについては、筑波大学にて消滅ガンマ線のドップラー広がり測定を、電総研にて寿命測定(いずれも室温測定)を実施した。ドップラー広がり測定に関しては、単色陽電子(最高エネルギー:30keV)を用い、Ge検知器により消滅ガンマ線を測定してSパラメータ(エネルギー領域5.11±0.75 keVのガンマ線数/全ガンマ線数)を決定した。Sパラメータと入射陽電子エネルギーの関係(S-Eカーブ)の解析にはVEPFIT¹¹⁾と呼ばれる解析コードを用いた。寿命測定ではパルス化した単色陽電子線を使用し、RESOLUTION¹²⁾と呼ばれるコードを用いてスペクトル解析を行った。PASの測定及び解析方法の詳細は参考文献5及び13に記述されている。

§ 3 実験結果及び考察

3.1 照射欠陥形成に及ぼす高温注入の効果

図1(a)にN₂⁺注入3C-SiCのESRスペクトルを示す(磁場を<100>軸に平行に印加)。試料には、図中に示したそれぞれの温度で1x10¹⁵ N₂⁺/cm²の注入を行っている。室

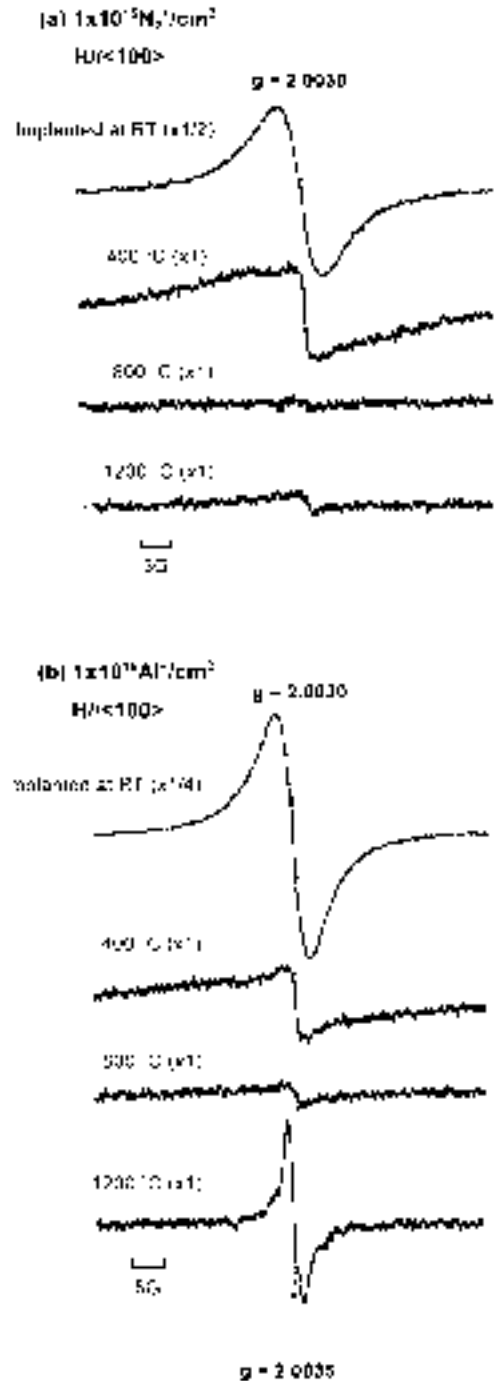


図1 (a)200keV-N₂⁺注入(注入量:1x10¹⁵N₂⁺/cm²)及び(b)200keV-Al⁺注入(注入量:1x10¹⁵Al⁺/cm²)3C-SiCの室温でのESRスペクトル。磁場は<100>軸に平行に印加した。各試料の注入温度は図中に示した。

温注入試料では、 2.0030 ± 0.0001 のg値を有する、等方的なシグナルが観測された。また、(図には示さないが)室温で $1 \times 10^{16} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 注入した試料においても同様なシグナルが観測されている。得られたシグナルより、室温 $1 \times 10^{16} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 注入試料のスピンの濃度を見積もったところ、室温 $1 \times 10^{15} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 注入試料と同程度であり、照射により発生した常磁性欠陥濃度が、この注入量領域では飽和していることが示された。一般に、高濃度イオン注入により注入層がアモルファス化した場合は、注入量を増加させても欠陥濃度が変化しないことが知られている。このことを考慮すると、今回観測されたg値 2.0030 ± 0.0001 の等方的なシグナルは、室温 N_2^+ 注入によるアモルファス形成に起因すると考えられる。また、このシグナルは注入温度の上昇とともに減少し、800℃以上の注入ではほとんど消失することから、注入温度の上昇とともに照射欠陥量は減少し、800℃以上での注入では照射欠陥のほとんど発生しない(アモルファス層の形成のない)状態で注入を行えることが分かる。

図1(b)に Al^+ 注入($1 \times 10^{15} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$)3C-SiCのESRスペクトルを示す。 Al^+ 注入においても、注入後にg値が 2.0030 ± 0.0001 の等方的なシグナルが観測された。 N_2^+ 注入の結果と同様に、このシグナル強度は注入温度の上昇とともに減少することが分かる。また、 Al^+ 注入においては、1200℃注入で新たにg値が 2.0035 ± 0.0001 のシグナルが観測された。このシグナルは、 1×10^{13} 及び $1 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ などの低注入量の試料では観測されなかった。この結果より、このシグナルは高温(~1200℃)で Al の高濃度注入を行った場合のみに発生する欠陥(二次的に形成される欠陥)

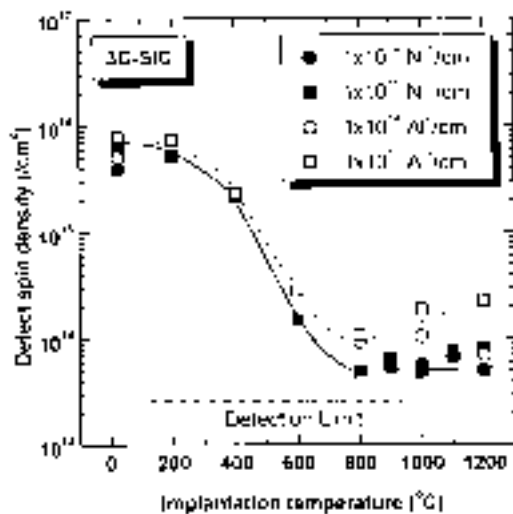


図2 N_2^+ 及び Al^+ 注入した3C-SiC中の常磁性欠陥濃度と注入温度の関係。欠陥濃度は室温でのESR測定により定量した。 N_2^+ 、 Al^+ ともに200keVで注入を行った。○、●はそれぞれ注入 N_2^+ 量が 1×10^{14} 、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の試料、□、◇は注入 Al^+ 量が 1×10^{14} 、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の試料の結果である。

に起因すると考えられる。磁場印加方向依存性を測定した結果、このシグナルが異方性を示すことが明らかになった。この欠陥は A_1 の凝集に参与すると推測されるが、詳細な構造決定については今後の研究課題である。

ESR測定のみとめとして、イオン注入温度と照射欠陥量の関係を図2に示す。図中にイオン種及び注入量と記号の関係も合わせて示した。室温から200℃注入では発生する照射欠陥量はほぼ同程度であるが、400℃以上の注入では注入温度の上昇とともに欠陥濃度が減少し、 Al^+ 高濃度注入($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)の場合を除いて、800℃以上の注入により照射欠陥はほとんど消失していることが分かる。欠陥生成と消失温度の関係については、伊藤らにより3C-SiC中のC及びSiの単一空孔(V_C 、 V_{Si})がそれぞれ150及び750℃で消失することが報告されている⁹⁾。これより、800℃以上での高温注入では V_C 及び V_{Si} 共に移動可能になるので、発生したこれらの空孔型欠陥がイオン注入中に試料表面に拡散して結晶中に残留しないとか、欠陥同士が再結合することで欠陥濃度が低下するために照射欠陥の発生が抑制できると考えられる。また、 Al^+ 高濃度注入試料の高温での欠陥濃度の増加は、g値が2.0035のシグナルに起因する照射欠陥の発生に関係している。

次にこれらの試料のPL測定結果を示す。図3は N_2^+ 注入($1 \times 10^{15} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$)試料の4.2KでのPLスペクトルである。それぞれの試料の注入温度は図中に示した。未注入の試料では不純物の束縛励起子(BEs)に起因する鋭いピークが2.3eV付近に観測される。このBE関連ピークの強度は結晶性を反映していることから、未注入試料が高品質であ

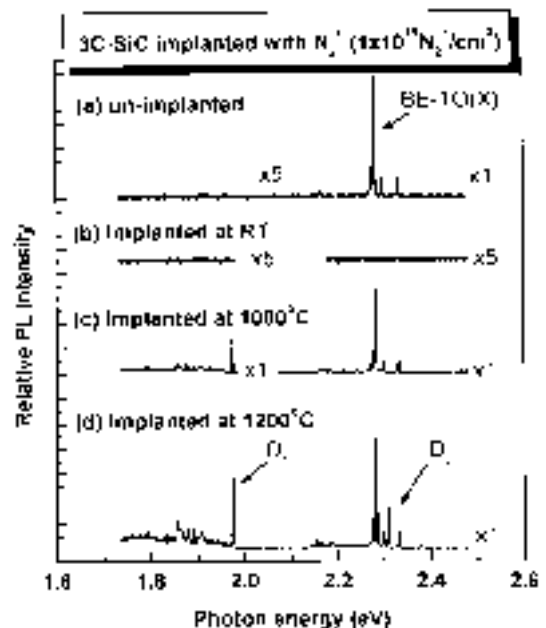


図3 室温あるいは高温で N_2^+ を注入($1 \times 10^{15} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$)した3C-SiCの4.2KでのPLスペクトル。比較のため、未注入試料のスペクトルも示す。

ることが示される。室温注入後にはPLピークは全く観測されなくなるが、これは室温注入によりアモルファス層が形成されるためと考えられる。一方、高温注入では図3(c), (d)にみられるようにBE関連のPLピークが観測され、アモルファス層を形成せずに不純物を導入できることが分かる。図4に N_2^+ 及び Al^+ 注入試料の注入温度とBE-TO(X)のPLピーク強度の関係を示した。図中の点線は未注入試料で観測されたBE-TO(X)ピークの強度を表している。 N_2^+ 及び Al^+ 注入の両方とも注入温度の上昇とともにピーク強度が増加することより、高温注入の方が結晶性の劣化がより少ない状態で注入を行えることが分かる。 N_2 注入の場合は800 以上の高温注入でピーク強度が急激に大きくなり1200 注入では未注入試料と同程度となる。 Al^+ 注入の場合は800 以上で N_2^+ 注入の場合ほど急激に増加しないことに加え1200 注入後も未注入試料の半分程度の強度しか示さないことが分かる。注入温度の増加にともなうBE-TO(X)のピーク強度の増加は、注入温度の増加にともない照射欠陥が減少していることを示している。したがって、 N_2^+ 注入試料でみられる800 以上の高温注入でBE-TO(X)ピーク強度の増加は、ESR測定より得られた結果と良く対応しているといえる。また、800 以上の注入温度でみられる Al^+ 注入と N_2^+ 注入の振舞いの違いは、 Al^+ 注入の方が注入層に欠陥が多く残留しているためと考えられる。800 以上で Al^+ の高濃度注入を行った試料のみに $g=2.0035$ のESRシグナルが観測されることを考慮すると、この新たに生成された常磁性欠陥(又はこれに関連した欠陥)によりBE-TO(X)のピーク強度が上昇しなかったのではないかと考えられる。

また、高温注入試料では図3(c), (d)にみられるように

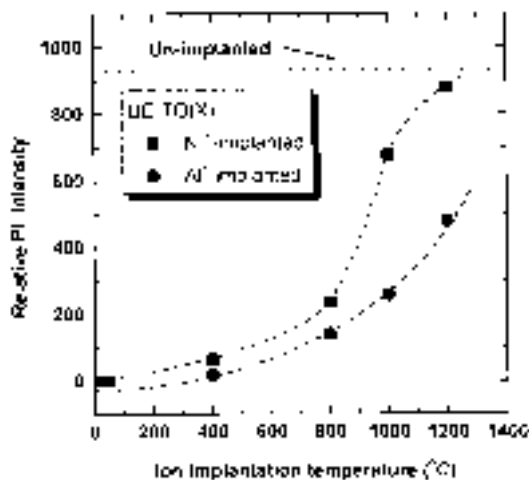


図4 BE-TO(X) 発光ピーク強度と注入温度の関係。 は200keV- N_2^+ を は200keV- Al^+ を $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した試料の結果を示す。未注入試料のBE-TO(X)発光のピーク強度を点線で示した。

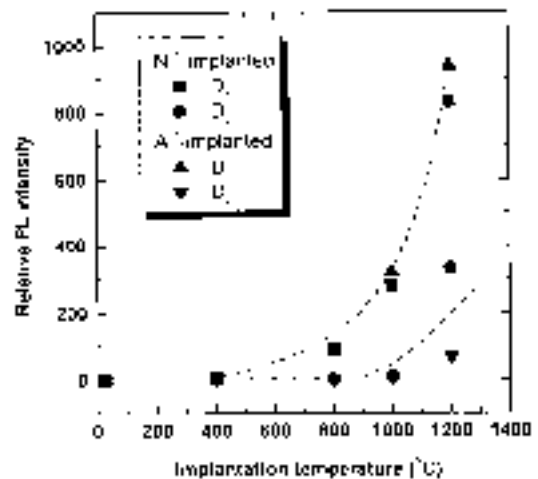


図5 D_1 及び D_2 発光のピーク強度と注入温度の関係。 はそれぞれ200keV- N_2^+ 注入($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)試料の D_1 及び D_2 発光のピーク強度を表している。 はそれぞれ200keV- Al^+ 注入($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)試料の D_1 及び D_2 発光のピーク強度を示す。未注入試料のBE-TO(X)発光のピーク強度を点線で示した。

BE関連ピーク以外に D_1 (1.98eV)及び D_2 (2.31eV)再結合中心³⁾として知られるPLピークが観測された。図5に注入温度と D_1 , D_2 再結合中心のピーク強度の関係を示す。図より N_2^+ 及び Al^+ 注入試料ともに D_1 中心が800 以上の、 D_2 中心が1000 以上の高温注入により発生することが分かる。また、800 以下で注入した試料に関しても、高温熱処理を行うことで D_1 及び D_2 再結合中心が観測された。室温注入後及び800 注入後に1400 で熱処理した試料の D_1 及び D_2 ピーク強度を比較すると800 注入試料の方が N_2^+ , Al^+ 注入ともにピーク強度が小さかった。 D_1 及び D_2 再結合中心は1600 での熱処理でも消失しないことが報告されており¹⁰⁾、注入後熱処理の際にその発生を抑制することが重要である。上記の結果は高温注入を行うことで熱処理後に生成される D_1 及び D_2 再結合中心の生成を抑制できることを示しており、従ってこの点からも高温注入が有効であるといえる。また、ESR測定ではこれらの再結合中心に対応するシグナルは観測されなかったことから、 D_1 及び D_2 の起源については常磁性欠陥に関するものでないと考えられる。これまで D_1 再結合中心の起源に関しては複空孔型欠陥(V_2)であるといった主張がされているが³⁾、陽電子消滅測定からは空孔型欠陥と D_1 は対応しないという結果も得られている^{8,13,14)}。これらの再結合中心の構造解明は今後の課題である。

3.2 注入後熱処理による注入層の回復と欠陥反応

図6に室温で $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の N_2^+ 注入を行った試料の注入後及び熱処理後の陽電子消滅測定結果($S-E$ カーブ)を示す。実線はフィッティングの結果である。また、比較

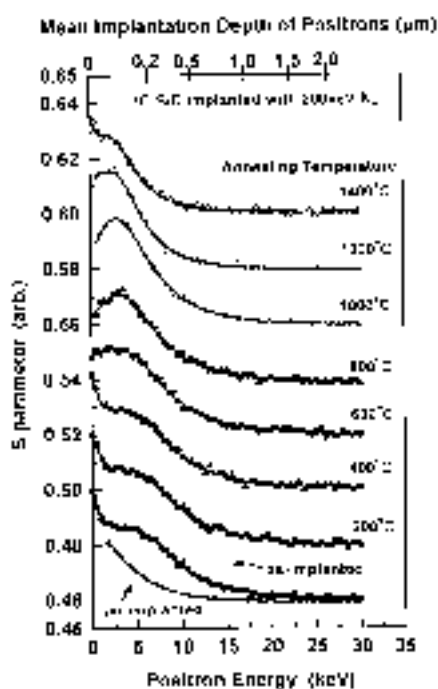


図6 室温にて200keV-N₂⁺注入(1×10¹³/cm²)した3C-SiCのS-Eカーブの熱処理温度依存性。実線はフィッティングの結果である。図中に示した温度は熱処理温度である。また、比較のために未照射試料の測定結果も示した。上軸は入射陽電子の平均進入深さを表している。また、熱処理後のS-Eカーブの変化を見やすくするために、バックグラウンドをシフトさせて表示した。

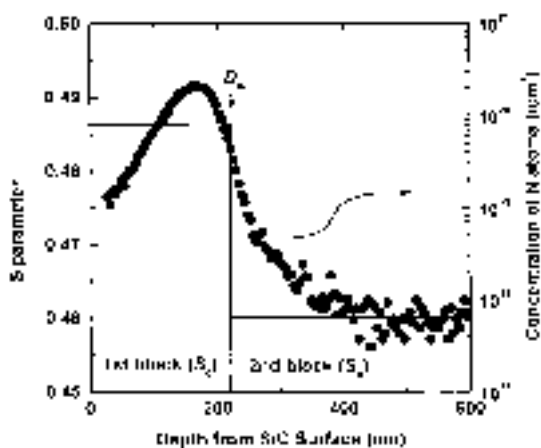


図7 室温で200keV-N₂⁺注入(1×10¹³/cm²)した3C-SiCのS-Eカーブ解析結果(得られたS値及びD₀と試料表面からの深さの関係)。図には、SIMSより求めた、200keV-N₂⁺注入(1×10¹⁵/cm²)3C-SiC中のN原子の深さ方向濃度分布も示した。

のために未照射試料の測定結果も示した。未注入試料のカーブが試料表面(陽電子エネルギー15keV以下)で上昇しているが、これは試料表面近傍では入射陽電子が外方向に拡散して表面で電子と対消滅することに起因する。一方、20keV以上ではS値が変化していないが、これはほとんど全ての陽電子が表面への拡散なしに結晶中で

消滅することを示している。フィッティングの結果、未注入試料の陽電子拡散長は184±5nm、S値は≈0.46と見積もれた。これらの値は良質なSi半導体と同程度であり、本研究で用いた3C-SiCの結晶性が良好であることを示唆している。

注入試料のS-Eカーブのフィッティングに関しては、陽電子により観察される領域を注入欠陥残留層と無欠陥層のブロックに分けて解析を行った(一種類の欠陥層ではセルフコンシステントな解が得られない場合については、さらに欠陥層を2ブロックに分けて解析を行った)。例として、図7に注入試料に対する解析結果を示す。図中にはSIMSにより求めた試料中(1×10¹⁵N₂⁺/cm²注入試料)の窒素の深さ方向濃度分布も合わせて示した。本研究では、欠陥残留層のS値(S₀)をフィッティングにより決定し、欠陥層よりも深部にある無欠陥層のS値は未注入試料で得られたS値(S_b)で固定した。また、それぞれのブロックの境界はフィッティングにより決定し、その試料表面からの距離をD₀と表した。図6より、注入によりS値が未注入の試料に比べ増加していることが分かる。これは注入により空孔型の欠陥が生成されることを表している。フィッティングの結果、S₀/S_bは1.059と見積もれた。また、陽電子寿命測定の結果、試料中の陽電子の寿命は215±4psと求められた。6H-SiC中のSi空孔とC空孔からなる複空孔(V_{Si}V_C)の陽電子寿命及びS値は、それぞれ212ps及び1.05という報告がなされており^{6,15)}、本研究で得られた値は、この報告値と良く一致する。このことよ

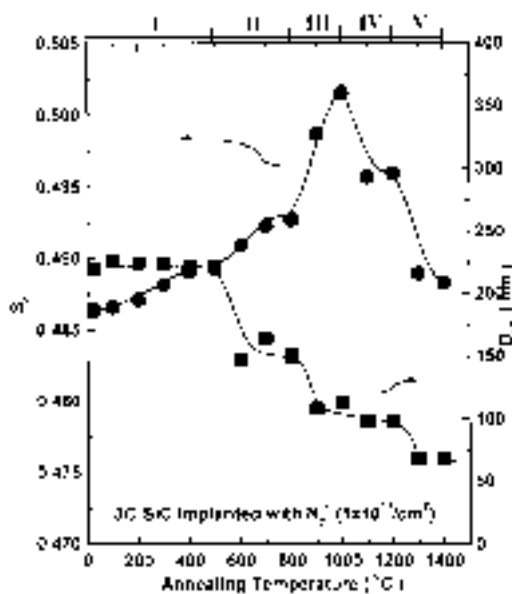


図8 室温で200keV-N₂⁺注入(1×10¹³/cm²)した3C-SiCのS₀値及びD₀と熱処理温度の関係。●はそれぞれS₀値及びD₀を表す。

り、室温で N_2^+ 注入した3C-SiC中に残留している空孔型欠陥の平均的な大きさは V_{Si} 、 V_C と同程度であると考えられる。

図6のS-Eカーブをフィッティングすることで求めた $D_{d/f}$ 及び S_0 の注入後の熱処理温度依存性を図8に示す。熱処理による $D_{d/f}$ 及び S_0 の振る舞いから、欠陥の反応過程は図中にI-Vで示した5つのステージに分別できる。ステージI(室温-500)では S_0 が熱処理温度の上昇とともに増加し500付近で飽和する。また、 $D_{d/f}$ がほとんど変化していないことから、この温度領域では欠陥層はほとんど回復していないと推測される。 S_0 の増加は空孔型欠陥の大きさの増加を意味するので、ステージIでは欠陥層に残留する空孔型欠陥のサイズが熱処理温度の上昇とともに大きくなっていると考えられる。電子線照射した3C-SiC中の V_C に起因するESRシグナルが100程度の熱処理で減少し始め約400で消滅するという報告が伊藤ら⁹⁾によりなされている。また、河裾ら⁸⁾により行われた陽電子寿命測定では、電子線照射した6H-SiCでは V_C が75付近から減少し始め500以上の熱処理後には観測されなくなると報告されている。これらの報告より、ステージIでの $D_{d/f}$ 及び S_0 変化は、移動可能な V_C が他の空孔型欠陥と結合し欠陥サイズが増大することで説明できる。これに対し、上述の電子線照射6H-SiCの陽電子寿命測定では、熱処理温度の上昇に伴う空孔型欠陥の凝集は観測されていない⁸⁾。このことは、イオン注入と電子線照射での欠陥形成の違いに起因すると考えられる。つまり、電子線照射に比べてイオン注入ではより高濃度の欠陥が形成されるために照射欠陥の相互作用が強くなり、その結果としてイオン注入の時のみに空孔型欠陥の凝集が観測されるものと推測される。

ステージII(500-800)では S_0 は再び増加し始め800付近で飽和する。また、 $D_{d/f}$ に関しては500-600付近で表面方向へ移動することが分かるが、これは深部から欠陥層が回復し始めた結果であると考えられる。これまでに、この温度領域での欠陥の振る舞いとして V_{Si} が800での熱処理で消失することが、ESR測定及びPL測定より明らかになっている⁹⁾。この結果を考慮すると、ステージIIでの S_0 の振る舞いは V_{Si} が移動し空孔型欠陥と結合することでさらに大きなサイズの空孔型欠陥になるという描像で解釈できる。また、800付近での S_0 飽和については、ほとんど全ての V_{Si} の反応が終了した結果、空孔型欠陥のサイズの増大が停止し、 S_0 が変化しなくなったと考えられる。 $D_{d/f}$ の表面方向への移動に関しては、 V_C に加え V_{Si} も移動可能になることで深部からの固相エピタキシャル的な結晶回復が促進されたためと考えられる。

さらに高温(800-1000)で熱処理を行うと、 S_0 が急激

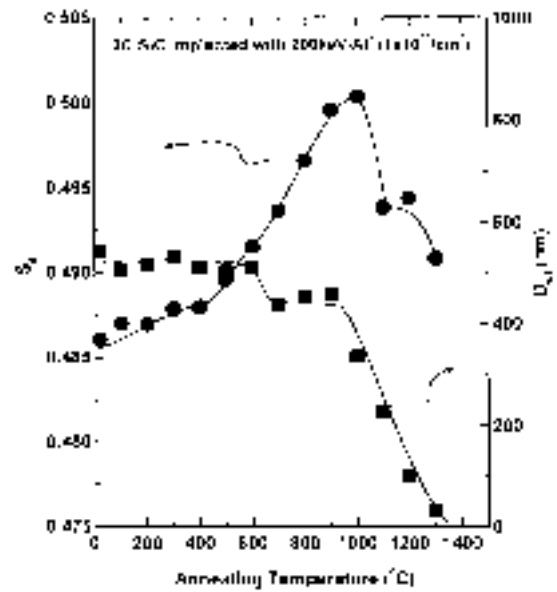


図9 室温で200keV-Al⁺注入(1×10¹⁹/cm²)した3C-SiCの S_0 値及び $D_{d/f}$ と熱処理温度の関係。○、●はそれぞれ S_0 値及び $D_{d/f}$ を表す。

に増加する(ステージIII)。この結果は、空孔型欠陥のサイズの急激な増加を表しており、この温度領域ではサイズの大きな空孔型欠陥、いわゆる空孔クラスターが形成されることを示している。ステージIIまでに V_C 及び V_{Si} などの単一空孔が既に消滅していることを考えると、この温度領域での空孔型欠陥の凝集は V_C 、 V_{Si} 等の複空孔が移動可能になることで生ずると推測される。また、この複空孔の移動により再度結晶が回復し始め、その結果 $D_{d/f}$ がさらに表面に移動したと考えられる。

一方、熱処理温度が1000-1200の範囲(ステージIV)では S_0 が急激に減少し、空孔型欠陥のサイズが減少し始めたことが分かる。注入後1000以上の熱処理を行ったSiC中には転移ネットワーク、積層欠陥や析出といった拡張欠陥が発生すると報告されている⁷⁾。これを考慮すると、ステージIVでの S_0 の減少は、発生した拡張欠陥への空孔型欠陥の吸収に関係すると考えられる。結晶の回復については、このステージでは $D_{d/f}$ に大きな変化は見られなかったが、さらに高温(1200)の熱処理を行うことで $D_{d/f}$ が再度表面に移動し始める(ステージV)。空孔型欠陥のサイズについては、1200付近で飽和するが、さらに高温熱処理を行うことで急激に減少する結果が得られた。

一方Al⁺注入した3C-SiCでは、 S_0 に関しては熱処理温度の全領域で N_2^+ 注入試料とほぼ同様な振る舞いを示した。また、 $D_{d/f}$ に関しては1000以下の熱処理では N_2^+ 注入試料とほぼ同様な振る舞いを示すのであるが、1000以

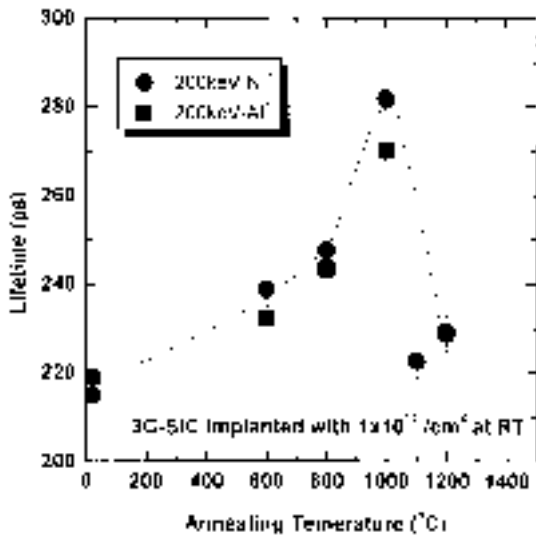


図10 室温で200keV- N_2^+ 及び Al^+ 注入 ($1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$) した3C-SiC中の陽電子寿命と熱処理温度の関係。○はそれぞれ N_2^+ 及び Al^+ 注入試料の結果。パルス化した単色陽電子(4keV)を用いて測定を行った。

上では停止することなく熱処理温度の上昇とともに表面方向に移動し結晶が回復し続けることが分かった(図9)。この結果は N_2^+ 注入試料では、1000以上の高温でも移動しない(しづらい)欠陥が残留し、結晶の回復を抑制していることを示唆している。 S_i の結果からは、空孔型欠陥のサイズは Al^+ 注入試料においても、 N_2^+ 注入試料と同様に熱処理温度とともに急激に減少していることは明らかなので、結晶の回復を抑制している欠陥は単純な空孔型欠陥ではなく、窒素関与の欠陥(例えば、空孔-窒素複合欠陥等)である可能性が高いと推測される。SiC中の不純物-空孔型複合欠陥に関しては、酸素関連の複合欠陥の形成により空孔型欠陥の大きさや結晶の回復に特異な振る舞いが現れると報告されている^{16,17)}。しかし、これらの複合欠陥の詳しい構造や電気特性等には影響については明確にされておらず、それらの解明には今後さらに詳しい研究が必要である。また、注入後熱処理と空孔型欠陥の大きさの関係については、図10に示すように陽電子の寿命測定からも同様な結果を得ている。

また、熱処理により二次的に生成される欠陥としては(3.1節でも触れたが)PLで観測される D_1 及び D_2 中心があり、これらの中心は注入後1000-1300の熱処理で生成され1600以上の高温でも安定であることが知られている。これまでにPatrickとChoyke³⁾により、 D_1 は $V_{Si}V_C$ に起因するのではないかと主張されている。一方、本研究の結果では1000以上の熱処理では空孔型欠陥の大きさは急激に減少し、結晶も回復する結果が得られてい

る。さらに、リン注入した6H-SiCに関して同様な実験を行ったところ、1400での熱処理後には空孔型欠陥はほぼ消滅するという結果も得ている¹⁴⁾。以上のことから考えると、 D_1 、 D_2 中心が空孔型欠陥に起因する可能性は低いといえる。高温注入SiCにおける熱処理による欠陥反応過程に関しては、現在研究を進めている。

§ 4 まとめ

CVD法により作製した3C-SiCへのイオン注入(Al^+ 、 N_2^+)を行い、発生する照射欠陥及び注入後熱処理による欠陥の反応過程を電子スピン共鳴(ESR)、フォトルミネッセンス(PL)、陽電子消滅(PAS)により調べた。

ESR測定の結果、200以上の高温イオン注入を行うことでアモルファス層形成に起因する常磁性欠陥濃度が減少し、800以上の注入ではほとんど発生しないことが明らかになった。また、800以上で Al^+ の高濃度注入を行うと、 Al^+ に起因する新たな常磁性欠陥が形成されることも分かった。PL測定からも、800以上の高温注入では結晶性を損なうことなくイオン注入が行えるという結果を得た。さらに、高温注入は室温注入に比べ、熱処理により発生する D_1 、 D_2 中心の形成を抑制できることが分かった。以上のことよりSiCへのイオン注入においては、800以上の高温注入が欠陥除去に非常に有効であると結論できる。

また、PASにより、室温 N_2^+ 注入3C-SiC中に残留する空孔型欠陥のサイズを調べたところ、平均的な大きさは $V_{Si}V_C$ と同程度であった。さらに、この試料の熱処理温度依存性(室温~1400)を調べたところ、空孔型欠陥の反応及び結晶の回復過程は5つのステージに分割できた。ステージI(室温~500)では、空孔型欠陥のサイズが熱処理温度とともに大きくなること及び、欠陥層はほとんど回復しないことが分かった。ステージII(500~800)では、空孔型欠陥のサイズはさらに大きくなるが、欠陥層が深部から回復し始めた。ステージIII(800~1000)では、空孔型欠陥のサイズが急激に増加し空孔クラスターが形成された。ステージIV(1000~1200)では、欠陥層と回復層の境界位置には大きな変化は見られないが、空孔型欠陥のサイズは減少し始めた。さらに、1200以上の熱処理を行うことで(ステージV)、欠陥層と回復層の境界が試料表面方向に移動し結晶が回復した。また、空孔型欠陥のサイズは、1200付近で飽和するが、さらに高温熱処理を行うと急激に減少した。 Al^+ 注入の場合は、空孔型欠陥のサイズの変化に関しては熱処理温度の全領域で N_2^+ 注入試料とほぼ同じであったが、欠陥層と回復層の境界の移動に関しては、1000以上では N_2^+ 注入

試料とは異なる振る舞いを示した。この結果は N_2^+ 注入試料では、結晶の回復を抑制する窒素関与の欠陥が形成される可能性が高いことを示唆している。

参 考 文 献

- 1) H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, S. Yoshida: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-37 (1990) 1732
- 2) T. Ohshima, M. Yoshikawa, H. Itoh, T. Takahashi, H. Okumura, S. Yoshida, I. Nashiyama: Proc. of Internat. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials, Kyoto, 1995 (Inst. Phys. Conf. Ser. No.142) 801
- 3) L. Patrick and W. J. Choyke: Phys. Rev. B5 (1972) 3253 .
- 4) S. Dannefer, D. Craigen and D. Kerr: Phys. Rev. B51 (1995) 1928.
- 5) A. Uedono, H. Itoh, T. Ohshima, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, H. Okumura, S. Yoshida, T. Moriya, T. Kawano and S. Tanigawa: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 5986 .
- 6) G. Brauer, W. Anwand, P. G. Coleman, A. P. Knights, F. Plazaola, Y. Pacaud, W. Skorupa, J. Stormer and P. Willutzki: Phys. Rev. B54 (1996) 3084.
- 7) W. Skorupa, V. Heera, Y. Pacaud and H. Weishart: Nucl. Instrum. & Methods B120 (1996) 114.
- 8) A. Kawasuso, H. Itoh, S. Okada and S. Okumura: J. Appl. Phys. 80 (1996) 5639.
- 9) H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida: Phys. Stat. Sol. A162 (1997) 173.
- 10) M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 61 (1987) 599.
- 11) A. van Veen, H. Schut, J. de Vries, R. A. Hakvoort and M. R. Ijpma: AIP Conf. Proc. 218 (1990) 171.
- 12) P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, N. J. Pedersen: Comput. Phys. Commun. 23 (1981) 307
- 13) A. Uedono, H. Itoh, T. Ohshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Tanigawa, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, T. Mikado, H. Okumura, S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6650.
- 14) T. Ohshima, A. Uedono, K. Abe, H. Itoh, Y. Aoki, M. Yoshikawa, S. Tanigawa, I. Nashiyama: Appl. Phys. A67 (1998) 407.
- 15) G. Brauer, W. Anwand, E. M. Nicht, J. Kuriplach, M. Sob, N. Wagner, P. G. Coleman, M. J. Puska, T. Korhonen: Phys. Rev. B54 (1996) 2512.
- 16) T. Ohshima, A. Uedono, H. Itoh, K. Abe, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Aoki, M. Yoshikawa, T. Mikado, S. Yoshida, S. Tanigawa, I. Nashiyama: Material Sci. Forum 264-268 (1998) 745.
- 17) A. Uedono, S. Tanigawa, T. Ohshima, H. Itoh, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nashiyama: Submitted to J. Appl. Phys. (1999.2.12受付)