

AIN_x 薄膜へのイオン注入による AIN の結晶成長

小 林 健 三・岩 木 正 哉・藤 花 隆 宣*

理化学研究所表面解析室 〒351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

* (株)新技術研究所 〒245 横浜市戸塚区名瀬町 84

(1991 年 3 月 13 日 受理)

Crystal Growth of AlN Induced by Ion Implantation into AlN_x Thin Films

Kenzo KOBAYASHI, Masaya IWAKI and Takanobu FUJIHANA*

Riken (The Institute of Physical and Chemical Research) Wako, Saitama, 351-01, Japan

* Advanced Technology Inc. 84, Nase, Totsuka, Yokohama, Kanagawa, 245 Japan

(Received March 13, 1991)

薄膜形成中あるいは薄膜を通してイオン注入を行ういわゆるイオンビームミキシングは、これまでのところ熱的に添加できない原子の混合や、薄膜と基板との界面混合による密着性の改善に主たる目的が置かれていた。近年、このイオンビームミキシング技術は新機能、多機能表層の創成法として期待され、密着性の向上のみならず膜の結晶構造や配向性を制御する研究が盛んに行われている。ここでは、AlN_x 薄膜へのイオン注入すなわちイオンビームミキシング中の結晶成長について解説する。まず、AlN_x (0.2 ≤ x ≤ 1.4) 薄膜の組成および構造変化に及ぼす窒素イオン注入効果について述べ、つぎに注入イオン種の違いによる AlN_x (x=0.8) 薄膜中の AlN の結晶成長の違いについて述べる。これにより、薄膜の結晶化と注入粒子のエネルギー損失過程との関係に言及する。

1. はじめに

イオン注入は 1970 年頃から不純物添加技術として半導体産業で用いられてきた¹⁾。現在では VLSI の作成上不可欠の技術である²⁾。不純物 (As, P など) が Si 基板中に注入されると、同時に基板の結晶構造が破壊され、欠陥が生ずる³⁾。この基板中の損傷を除去し、キャリアの移動度を向上させるために、アニールが行われており、半導体へのイオン注入は、アニール技術と合わせた不純物添加技術として確立されてきている³⁾。

このイオン注入を半導体以外の材料への不純物添加に使用する試みが行われている⁴⁾。その中で、アニールプロセスを行うことなく、注入イオンが基板の格子位置に入る報告がある。たとえばイオン性結晶の CaF₂ 基板に室温付近の基板温度で Eu⁺ イオンを注入すると、アニールをすることなく Eu が Ca の格子位置に入る例が報告されている⁵⁾。

多量イオン注入を利用する表層改質の分野では、イオン注入後に注入部に多結晶あるいは単結晶が形成される

報告もある。たとえば多結晶の Ti および Fe 基板に高濃度の O⁺ イオンを注入すると Ti および Fe の酸化物の多結晶の形成が報告されている^{6,7)}。さらに大平らは、単結晶 Al 基板に室温付近の基板温度で高濃度 N⁺ イオン注入を行い、単結晶 AlN を形成している^{8,9)}。

以上のように、イオン注入は基板の結晶性を破壊することもあるが逆に注入部の結晶化を引き起こす場合もある。ここでは、このイオンビームによる結晶化の原因を明らかにするために行った薄膜へのイオンビーム照射効果の研究について報告する。すなわち、薄膜の結晶性に及ぼすイオン注入エネルギー依存性を調べることににより、入射イオンと膜中原子の核的衝突および電子的衝突に関与するエネルギーと注入部の結晶化との関係性を調べた。注入薄膜には、前述のとおり、イオンビームによる結晶化が予想される多結晶あるいは非晶質の AlN_x (x=0.2, 0.8, 1.2 および 1.4) 薄膜を用いた。はじめに、AlN_x (0.2 ≤ x ≤ 1.4) 薄膜の組成および構造変化に及ぼす窒素イオン注入効果について述べる。つぎに、AlN_x (x=0.8) 薄膜注入の AlN の結晶成長に及ぼす注入イ

オン種の違いについて述べ、これにより、薄膜の結晶化と注入粒子のエネルギー損失過程との関係に言及する。

2. AlN_x 薄膜の組成変化に及ぼす窒素イオン注入効果

2.1 窒素イオン注入による AlN_x ($x=0.8$) 薄膜の組成変化

図1に、Si 基板上に形成した $\text{AlN}_{0.8}$ 薄膜の窒素イオン注入前後の組成分布を $1.5 \text{ MeV} \cdot ^4\text{He}^+$ によるラザフォード後方散乱分析 (RBS) 法により測定した結果を示す。薄膜形成法は活性化反応蒸着法である。 $\text{AlN}_{0.8}$ 薄膜の膜厚は約 75 nm である。図1 (b), (c), (d) の注入量は、それぞれ、 5×10^{16} , 1×10^{17} , $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ に対応する。窒素イオンの加速エネルギーは 80 keV で、注入窒素の平均投影飛程 (最大濃度位置) は基板中に位置する。窒素イオン注入により、単結晶であった Si 表面層は非晶質化している。また、膜/基板界面の原子混合も認められる。注入量の増加にともなう窒素量の増加が認められ、表面エネルギー近似法による解析の結果、 $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 注入後、 AlN_x の x はほぼ1であった。

また、注入量の増加とともに酸素量も増加しているこ

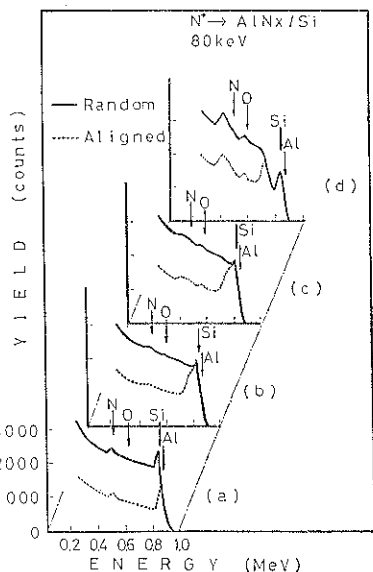


図1 $\text{AlN}_{0.8}$ 薄膜/Si (111) へ $80 \text{ keV} \cdot \text{N}^+$ イオン注入前後の RBS スペクトル
(破線) $\langle 111 \rangle$ 軸にアライン
(実線) ランダム
(矢印) Al, N, O の表面位置および膜/Si 界面の Si の位置
(a) 未注入 (b) $5 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$
(c) $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ (d) $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$

とがわかる。この酸素の増加機構は、つぎのようなカスケードミキシングによるものと考えられる。すなわち、窒素イオンビーム照射により膜表面の AlN_x が分解する。分解し不安定な状態となった表面は、残留ガス中の酸素を吸着し、安定な酸化物を形成しようとする。この酸化物層の酸素は、 AlN_x の窒素と同様注入により内部へたき込まれるか、あるいはスパッタリングにより分解し、表面は残留ガスの吸着により再び酸化物を形成する。このように窒素イオン注入は常に酸化物層を通して行われることになる。つまり酸素が内部へ混入する機構は酸化物/薄膜のイオンビームミキシングであると考えられる。このような現象は、Al 基板への窒素イオン注入においても観測されていることから、Al と N の系における共通の現象である⁸⁾。

2.2 AlN_x ($0.2 \leq x \leq 1.4$) 薄膜の組成変化

表1に、GC 基板上に形成した AlN_x 薄膜の窒素イオン注入前後の組成分布を $2 \text{ MeV} \cdot ^4\text{He}^+$ による RBS 法により測定し評価した結果を示す¹¹⁾。注入前の各試料の AlN_x の x は、0.2, 0.8, 1.2 および 1.4 で膜厚はすべて約 100 nm である。注入量は $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ であり、注入エネルギーは 40 keV で、注入窒素の平均投影飛程は薄膜内に位置する。表1には、ホウ珪酸ガラス上に形成した各薄膜および窒素注入後の試料の可視光透過率 (500 nm) も示した。

いずれの薄膜においても注入後の N/Al 比は、1 に近づいている。 $\text{AlN}_{0.8}$ 薄膜へ加速エネルギー 40 keV で、 $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで窒素注入した場合、LSS 理論より求めた注入後の膜中理論組成比 x は約 1.4 である。この結果は、 AlN_x 薄膜への理論上窒素過剰となるまでの注入を行った場合にも膜中 N/Al の組成比 x は、化学量論組成の AlN である $x=1$ を越えないことを示している。このような現象は Al 基板への窒素イオンの多量注入においても見られている^{8,9)}。すなわち、Al 基板への窒素イオンの多量注入の場合、注入した窒素の中で

表1 4種類の AlN_x 薄膜の N^+ イオン注入前後の組成比 (N/Al)

GC 基板上に堆積した AlN_x 薄膜に、エネルギー 150 keV、注入量 $5 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ で注入した。N/Al 比は RBS 法により求めた。() 中には、ガラス基板上に堆積した AlN_x 薄膜の注入前後の可視光透過率を示す。

注 入 前	注 入 後
0.2 (0%)	0.8 (19%)
0.8 (5%)	1.0 (65%)
1.2 (65%)	1.0 (70%)
1.4 (75%)	1.1 (80%)

AlN 形成に関与しない窒素は、照射損傷、応力などにより再移動し窒化物を形成しながら台形型分布形状となる。このときの台形上辺の組成比 N/Al はほぼ 1 である。また、過剰な窒素により形成された気相の窒素は、バブルを形成する場合もあるが、そのほとんどは試料表面から抜け出す。AlN_x 薄膜への窒素イオン注入においてもこれと同様の過程によって化学量論的組成の AlN 膜が形成されると考えられる。

また、Si 基板上に形成したこの 4 種の組成をもつ AlN_x 薄膜への窒素イオン注入による組成変化は、加速エネルギー 150 keV での注入において 40 keV 注入と同様の傾向を示した。

ガラス基板上に形成した薄膜の可視光透過率は、窒素イオン注入により上昇している。AlN_{0.8} 薄膜（未注入）と窒素注入後の AlN_{0.8} 薄膜を比較した場合、その組成比 N/Al は 0.8 で同じであるが透過率は注入によって形成された試料のほうが高い。これは、窒素イオン注入によるエネルギー付与効果によるものと思われる。

以上の結果から、AlN_x ($x \neq 1$) 薄膜への窒素イオン注入は、 $N/Al=1$ の化学量論的組成の透明な AlN 薄膜の形成に有効であることがわかる。

3. AlN_x 薄膜の結晶構造に及ぼすイオン注入効果

3.1 窒素注入による AlN_{0.8} 薄膜の結晶構造変化

Si 基板上に形成した AlN_{0.8} 薄膜の窒素注入前後の X 線回折 (XRD) パターンを図 2, 3 に示す。形成した AlN_{0.8} 薄膜の膜厚は約 75 nm である。窒素イオンの加速エネルギーは 40 および 80 keV で、注入窒素の平均投影飛程はそれぞれ薄膜基板界面と基板中に位置する。図中の (b), (c), (d) の注入量は、それぞれ、 5×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} ions/cm² に対応する。X 線回折は (a) に示す未注入試料で Si の回折線が出ない条件で行った。未注入（蒸着のみ）試料の回折パターンには AlN (101) からの小さいピークが観測される。この試料に窒素イオン注入を行うと AlN (002) からのピークが現れ、注入量の増加とともにこの強度は高くなる。この現象は加速エネルギーに依存し、高エネルギーの 80 keV での注入のほうが AlN (002) からの回折ピーク強度が高い。

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードによると、この測定範囲には多くの六方晶 AlN からの回折が存在するにもかかわらず、加速エネルギー 80 keV での 5×10^{17} ions/cm² 注入では、AlN (002) からのみの回折である。これは、基板面に垂直に c 軸配向した AlN 膜が形成されたことを示している。

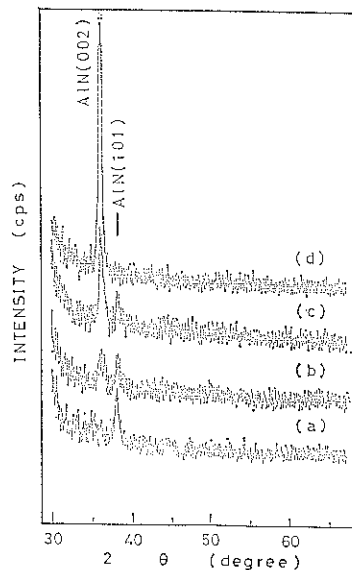


図 2 80 keV-N⁺ イオン注入した AlN_{0.8} 薄膜/Si の XRD パターン
(a) 未注入 (b) 5×10^{16} N⁺/cm²
(c) 1×10^{17} N⁺/cm² (d) 5×10^{17} N⁺/cm²

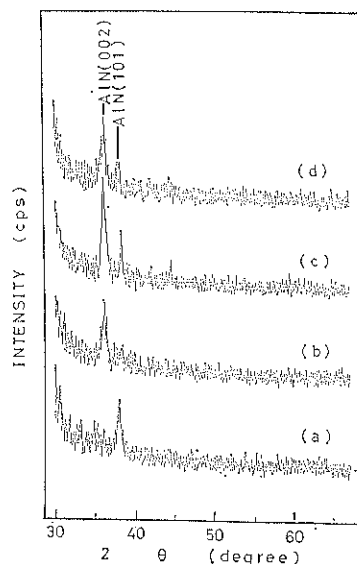


図 3 40 keV-N⁺ イオン注入した AlN_{0.8} 薄膜/Si の XRD パターン
(a) 未注入 (b) 5×10^{16} N⁺/cm²
(c) 1×10^{17} N⁺/cm² (d) 5×10^{17} N⁺/cm²

加速エネルギー 80 keV, 40 keV での窒素イオン注入後の N/Al の組成比は、両者ともほぼ 1 であったことは、結晶成長の差が窒素粒子の添加効果によってもたらされたのではなく入射イオンのエネルギーの差によ

て引き起こされたことを示している。そこで、AlN(002)の結晶成長にかかわるエネルギー付与効果を、窒素イオンが薄膜中で失う(薄膜構成元素に与える)エネルギーによって考察する。

イオン注入により入射した粒子の固体内でのエネルギー損失過程は、原子核との衝突で失われる過程(核阻止能)と、電子との衝突で失う過程(電子阻止能)とに分けることができる¹⁶⁾。核的衝突は基板構成原子の移動を引き起こし、はじき出された原子もまた他の原子と衝突する。すなわち、この多重衝突効果を利用することによっていわゆるミキシングと呼ばれる原子混合が行われている。一方電子的衝突は、衝突原子の励起やイオン化をさせる効果がある¹⁶⁾。

図4に、加速エネルギー 80 keV と 40 keV で入射した窒素イオンが AlN 薄膜(膜厚 75 nm) 中でエネルギーを失う過程での核阻止能と電子阻止能の割り合いを示す。図の縦軸は阻止能で、横軸は入射イオンのエネルギーに対応し、いずれも無次元量である。加速エネルギー 80 keV での注入の場合、注入窒素の膜中でのエネルギー損失過程は明らかに電子的衝突が支配的で、40 keV の場合には核的衝突と電子的衝突の割り合いはほぼ同程度である。加速エネルギー 80 keV で c 軸配向性が顕著であることから、照射したイオンと薄膜構成原子との電子的衝突によって、AlN の結晶化が促進されたと考えられる。

また、イオン注入 AlN_x 薄膜のフーリエ変換赤外分光法による解析では、約 670 cm⁻¹ 付近の波数に、Al-N 結合による TO フォノンの赤外吸収ピークがみられることから、AlN の形成が確認される¹⁴⁾。

以上のことから、AlN_{0.8} 薄膜への N⁺ イオン注入により、薄膜面に垂直に AlN の c 軸が配向した薄膜が室温付近の基板温度で形成されることがわかる。

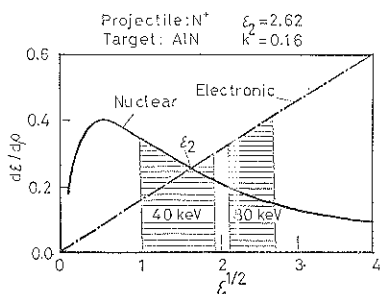


図4 AlN へ N⁺ イオンを注入した場合の電子的衝突および核的衝突による阻止能と入射イオンのエネルギーの関係
(実線) 核的衝突による阻止能
(一点鎖線) 電子的衝突による阻止能
(ハッチ部分) 膜中

なお、混入酸素によって形成された酸化物からの回折は XRD 法では観測されていない。

3.2 窒素注入による AlN_x (0.2 ≤ x ≤ 1.4) 薄膜の結晶構造の変化

Si 基板上に形成した AlN_x 薄膜の未注入および窒素注入後の XRD パターンを図5に示す¹¹⁾。注入前の各試料の AlN_x の x は 0.2, 0.8, 1.2 および 1.4 で、膜厚はすべて約 100 nm である。注入量は 5 × 10¹⁷ ions/cm² であり、注入エネルギーは 150 keV である。この加速エネルギーでは、注入窒素の平均投影飛程は基板中に位置する。

注入前は AlN_{0.2} 薄膜のみ Al(111) からの回折が観測されるが、その他の薄膜では AlN あるいは Al からの回折は存在しない。しかし、注入後のすべての薄膜で AlN(002) からの回折がみられる。AlN(002) からの明瞭な回折は AlN_{0.8} 薄膜への N⁺ イオン注入において観測される。

Al を過剰に含む AlN_{0.2} 薄膜では、膜中の N 原子が少ないために、注入後でも Al からの回折が認められ、AlN からの回折強度が弱いと考えられる。また、AlN_{1.2} および AlN_{1.4} のような N を過剰に含む薄膜への N⁺ イオン注入の場合に、AlN からの回折が弱い理由は、N を過剰に含む薄膜への N⁺ イオン注入では、注入イオンにより付与されるエネルギーの一部が、膜中の N が膜外に出るエネルギーとして使われるためと考えられる。

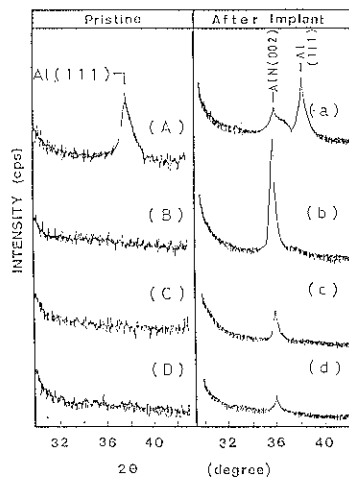


図5 N⁺ イオン注入した AlN_x (x = 0.2, 0.8, 1.2 および 1.4) 薄膜/Si の XRD パターン
(エネルギー 150 keV, 注入量 5 × 10¹⁷ N⁺/cm²)
(A), (B), (C) および (D): 注入前の N/Al 比が 0.2, 0.8, 1.2 および 1.4
(a), (b), (c) および (d): (A), (B), (C) および (D) へ注入

3.3 AlN_{0.8} 薄膜の結晶構造に及ぼすイオン種依存性

イオン注入による AlN 結晶化の原因をイオン種を変えることにより検討した。イオン種、注入エネルギーおよび薄膜はつぎのようにした。イオン種は N⁺ イオンに加えて、He⁺、O⁺ および Ne⁺ イオンとした。注入エネルギーは入射イオンの平均投影飛程が Si 基板中に位置するように 150 keV とした。また、注入する薄膜の x は、窒素注入において平均投影飛程が Si 基板中に位置する条件で、最も明瞭な AlN(002) からの回折が観測された AlN_{0.8} 薄膜とした。

図 6 に、AlN_{0.8} 薄膜への He⁺、N⁺ および Ne⁺ 注入前後の XRD パターンを示す。未注入の薄膜からは回折ピークは観測されない。注入後は 4 種類のイオン種のいずれの場合でも AlN(002) からの回折ピークが観測される。したがってこのイオンビーム誘起結晶成長には、加速されたイオンが膜中を通過する際の衝突によるエネルギー付与が関係すると推論できる。

注入されたイオンがターゲット原子のイオン化および反跳に及ぼすエネルギーを TRIM-88¹⁶⁾ コードを利用して求めた。図 7 は、Si 上の AlN_{0.8} 薄膜に、150 keV の Ne⁺ イオンを注入した場合の TRIM-88 で計算したイオン化および反跳に及ぼすエネルギーを示す図である。

図 8 は、図 6 において観測された 4 種類のイオン (He⁺、N⁺、O⁺ および Ne⁺) 注入後の AlN(002) からの回折強度と TRIM-88 により計算したイオン化および反跳に及ぼす膜中のエネルギー付与量との相関図であ

る。イオン化に及ぼすエネルギー付与と AlN(002) からの回折強度との相関が反跳の場合よりも、より正の相関が強い。このことから考えて、薄膜のイオンビームによる結晶化は、注入されたイオンが膜中の原子のイオン化に及ぼすエネルギーに關係すると思われる。

入射イオンはターゲット原子との電子的衝突により、ターゲット原子の内部励起やイオン化などでエネルギーを失う。すなわち、核的衝突よりも、電子的衝突がイオンビームによる薄膜の結晶化に關係すると思われる。

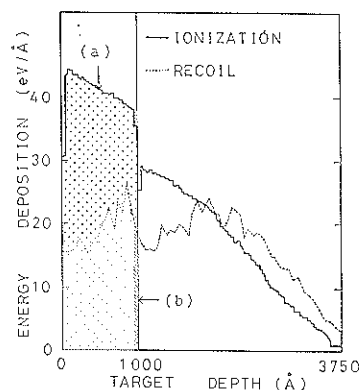


図 7 AlN_{0.8} 薄膜/Si に、150 keV-Ne⁺ イオン注入した場合の TRIM-88 で計算したイオン化および反跳におよぼすエネルギー
(a) 膜中でのイオン化におよぼすエネルギー
(b) 膜中での反跳におよぼすエネルギー
(ただし、反跳によるイオン化は考慮していない)

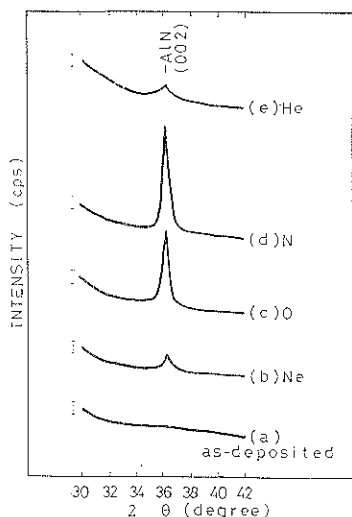


図 6 He⁺、N⁺、O⁺ および Ne⁺ イオン注入した AlN_{0.8} 薄膜/Si の XRD パターン (エネルギー 150 keV, 注入量 5×10^{17} ions/cm²)
(a) 未注入 (b) Ne⁺ (c) O⁺ (d) N⁺ (e) He⁺

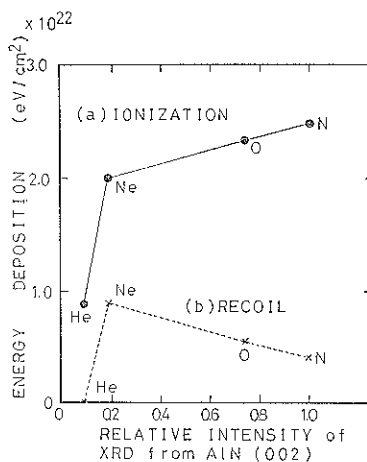


図 8 図 6 における X 線回折強度と TRIM-88 により計算した膜中でのイオン化 (a) および反跳 (b) におよぼすエネルギーとの関係。横軸は N⁺ イオン注入後の AlN(002) からの回折強度により規格化した。

4. ま と め

イオンビーム誘起結晶成長の研究を行うために、Si (111) 基板上の4種類の AlN_x ($x=0.2, 0.8, 1.2$ および 1.4) 薄膜に、4種類のイオン (He^+ , N^+ , O^+ および Ne^+) を注入した。その結果は、つぎのようにまとめられる。

1. 4種類の AlN_x ($x=0.2, 0.8, 1.2$ および 1.4) 薄膜に室温付近の基板温度で N^+ イオン注入すると、薄膜面に垂直に c 軸配向した AlN 薄膜が形成される。
2. AlN_x ($x \approx 1$) 薄膜に N^+ イオン注入すると、 Al/N 比が1に近づき、化学量論的な薄膜が形成される。
3. $\text{AlN}_{0.8}$ 薄膜に He^+ , O^+ および Ne^+ イオンを注入しても、薄膜面に垂直に c 軸配向した AlN 薄膜が形成される。
4. AlN_x 薄膜のイオン注入による結晶化には、電子的衝突、および注入イオンによる膜中へ付与されるイオン化のエネルギーが関係する。

謝 辞 本報告で記述した実験結果の一部は、基礎科学特別研究制度のもとで行われました。ここに、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岩木正哉: 触媒 **24**, 357 (1982).
- 2) M. Iwaki: Nucl. Instr. Meth. **B37/38**, 661 (1989).
- 3) 難波 進: イオン注入技術 (エレクトロニクス技術全書8) 工業調査会, (1975) p. 89.
- 4) 岩木正哉, 吉田清太: 表面科学 **2**, 212 (1981).
- 5) K. Aono, M. Iwaki and S. Namba: Nucl. Instr. Meth. **B32**, 231 (1988).
- 6) T. Fujihana, Y. Okabe and M. Iwaki: Nucl. Instr. Meth. **B39**, 548 (1989).
- 7) Y. Okabe, M. Iwaki and K. Takahashi: Mater. Sci. and Eng. **A115**, 79 (1989).
- 8) S. Ohira and M. Iwaki: Nucl. Instr. Meth. **B19/20**, 162 (1987).
- 9) S. Ohira and M. Iwaki: Nucl. Instr. Meth. **B21**, 548 (1987).
- 10) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: Kgl. Danske Videnskab Selskab. Mat. Fys. Medd. **33**, 1 (1963).
- 11) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, K. Yabe and M. Iwaki: Nucl. Instr. Meth. **B46**, 60 (1990).
- 12) 小林健三, 藤花隆宣, 戴 義生, 小林 峰, 岩木正哉, 難波 進: 粉体及び粉末冶金 **35**, 167 (1988).
- 13) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, T. Kobayashi, Y. Dai and M. Iwaki: Appl. Phys. Lett. **53**, 185 (1988).
- 14) Y. Dai, M. Iwaki, K. Takahashi, T. Fujihana, K. Kobayashi and S. Namba: Nucl. Instr. Meth. **B39**, 742 (1989).
- 15) 浦生健次: 半導体イオン注入技術 (集積回路プロセス技術シリーズ) 産業図書 (1986) p. 7-16.
- 16) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: The Press 1, p. 203 (1986).