

高濃度イオン注入による材料合成 (高濃度 B⁺ 注入による Ti 化合物の生成とキャラクターゼーション)

河 合 晃** 石 井 章 聖** 岡 本 祥 一**
小 林 健吉郎** 高 田 雅 介** 山 下 努**

Synthesis of TiB₂ by High Dose B⁺ Implantation in Ti Film

Akira KAWAI, Norimasa ISHII, Shoichi OKAMOTO

Kenkichiro KOBAYASHI, Masasuke TAKATA, Tsutomu YAMASHITA

Abstract

Boron ions were implanted in Ti films with a high dose of 7.1×10^{17} and 2.3×10^{18} ions/cm². Depth profiles of boron ions in implanted samples were measured by secondary ion mass spectroscopy. The projected range and the standard deviation of boron ion profiles coincided well with theoretical values predicted from L. S. S. theory. Maximum boron concentration in implanted samples was higher than that of TiB₂ synthesized by solid phase reaction. The formation of poly-crystalline TiB₂ was confirmed by X-ray diffraction patterns. Electric conductivity of implanted samples was measured in the range of 4.2 to 350 K. Small temperature dependence of the electric conductivity implied that amorphous compounds were formed as-implanted samples.

1. ま え が き

材料を作製する手法は、大まかに(1)熱的手法と(2)非熱的手法とに分けられる。後者として、スパッタ法、イオン注入法等がある。従来のイオン注入法ではシリコンへの不純物注入が主で、装置の制約からイオン電流 50 μ A、注入ドーズ量 $10^{14} \sim 10^{16}$ ions/cm² 程度のものであった。最近、大電流イオン注入装置の開発によって、 10^{18} ions/cm² の高濃度注入も可能になりつつある。

大まかに、 $1 \text{ cm}^2 \times 0.1 \mu\text{m}$ の容積中に含まれる金属原子の数を見積もると、 10^{18} 個である。従って、 $0.1 \mu\text{m}$ の深さに 10^{18} ions/cm² 程度のイオンを注入すれば、金属表面での化合物層の形成が可能となる。厚さを薄くすれば、より少量の注入で化合物層が形成し得ることになる。イオン打込みによる化合物薄膜の合成は、1966年に Watanabe と Tooji¹⁾ が Si 基板に O イオンを打込み、SiO₂ を合成したのが初めてである。その他、Si₃N₄²⁾、SiC³⁾、CdTe⁴⁾ 等の合成も試みられており、また、これまでに数々の総合報告⁵⁾⁶⁾⁷⁾がなされてきた。

しかし、このようなイオン注入による化合物層の合成は、まだ歴史的に日が浅く、その生成機構などについては不明な点が多い⁵⁾。イオン注入による材料合成の著しい特徴は前述のような非熱のプロセスであり、適当な条件下では室温においても合成可能な点である。それ故、平衡状態では現れない新しい相が得られる可能性があり、今後の新材料開発の有力な手法として注目される。

Vahldiek は、TiB₂ 単結晶を室温で加圧すると、TiB_{1.5-1.6} の組成をもつ新しい相が得られ、しかもこの相はある方向で室温での電気抵抗が零になると報告した⁸⁾。この報告は、室温で超伝導が現われたのではないかと大変注目をあびた。しかし、その後 TiB_{1.5-1.6} の物性についての詳しい研究は報告されていない。その原因のひとつとして、TiB_{1.5-1.6} が熱力学的に安定に存在する相ではないため、従来の方法で合成することが難しい点が挙げられる。そこで、イオン注入の特長を活かし、Ti 膜に B⁺ を室温で高濃度に注入することにより、上記の新しい相の合成の可能性について検討した。さらに、得られた膜の電気的特性を測定した。

*原稿受付 昭和58年4月30日

**長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町字長峰1803-1)

2. 注入イオン分布

注入されたイオンはターゲット原子と衝突し、距離 R だけ進んで静止する。この距離を全射程といい、注入方向への射程を射影射程 R_p という。このような各射程は衝突がそれぞれランダムに起こるため平均値のまわりにある分布を持って広がっている。Lindhard らは、これらの射程の分布を与える積分方程式を導き、また分布の m 次のモーメントを与える式を示した⁹⁾。この理論は、L. S. S. 理論 とよばれ、実測値とかなり良い一致を示している。L. S. S. 理論によれば、平均射影射程 R_p は 1 次のモーメントから得られ、また分布の分散は 2 次のモーメントから得られる。種々のイオン及びターゲットに対して得られた計算結果を図 1 に示す¹⁰⁾。なおターゲット原子との衝突によって失われるエネルギーの全入射エネルギーに対する効果は、2 次の項まで取り入れてある。

図 1 から明らかな様に、入射イオンエネルギーが等しい場合、入射イオン、及びターゲット原子の原子番号、質量数が小さい程、イオンの侵入深さは深くなる事がわかる。実験値との比較には二次近似による値を用いた。

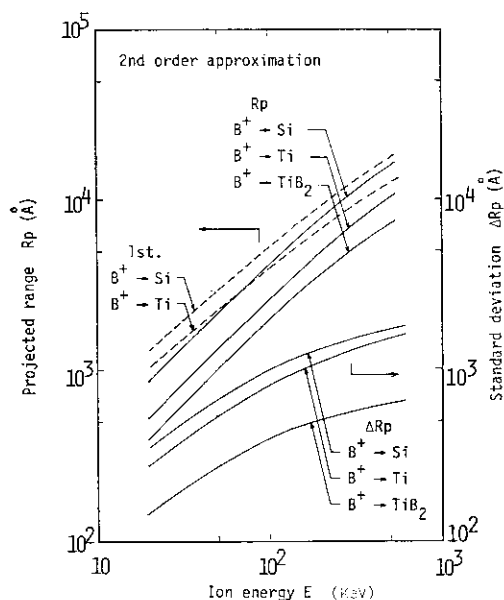


図1 The projected range and the standard deviation calculated by L. S. S. theory. (2nd order approximation)

3. 注入実験

注入のターゲットである Ti 膜は、1700, 3000Å の 2 種類の膜厚でスパッタリングにより Si (100) 上に形成した。注入は高電流イオン注入装置 (1 M80H 型, 日本真空技術) を用い、 $^{11}\text{B}^+$ イオンを加速電圧 60KV, ビーム電流 2.7mA, 注入量 7.14×10^{17} , 2.30×10^{18} ions/cm² で注入した。また、注入時の基板昇温度は 145°C 以下であった。

注入膜の表面には絶縁膜が形成されていた。この膜は排気系より入った汚染物質によるものであると思われる。希塩酸に注入試料を浸すことにより、この絶縁膜を除去した。

一方、Ti foil (15μm) とボロン粉末との固相反応 ($\text{Ar} + 0.1\% \text{H}_2$ 中, 1300°C 1hr) により Ti-B 系化合物を合成し、注入試料との比較に用いた。

これらの試料中のボロン濃度分布、およびボロン化合物の結晶構造の同定はそれぞれ、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), X線回折装置を用いて行なった。また、電気的特性として抵抗率の温度依存性を測定した。試料の冷却は液体 He 及びクライオミニ (大阪酸素精製) を用い、室温以上での抵抗率測定は Oil 中で行なった。

4. 結果及び検討

図 2 には、SIMS で測定した注入イオンの深さ方向プロファイルを示す。

A', B' は L. S. S. 理論により計算した理論プロファイルであり、それぞれ注入量 7.14×10^{17} , 2.30×10^{18} ions/cm² に対応している。これらのピーク位置 R_p 、及び標準偏差 ΔR_p は、各々 0.16, 0.06μm であった。注入量が 7.14×10^{17} ions/cm² の場合 (曲線 A), ボロン濃度分布のピーク位置 R_{PB} 、及び標準偏差 ΔR_{PB} は、各々、0.15, 0.05μm であり理論値とはほぼ一致した。一方、注入量が 2.30×10^{18} ions/cm² の場合 (曲線 B), $R_{PB} = 0.15\mu\text{m}$, $\Delta R_{PB} = 0.175\mu\text{m}$ となり理論値とはほぼ一致しているが、濃度の最大値は理論値よりも小さく、また低濃度領域の広がりも大きくなった。これは、濃度分布の最大値がボロン結晶のボロン原子密度 ($1.3 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$, 曲線 D) に近づき、それ以上の濃度で存在する事ができないため、飽和の傾向が現われたものであると解釈できる。一方、深さが 0.08~0.25μm の領域でのボロン濃度は固相反応により合成した TiB_2 中のボロン濃度よりも高い。従って、この領域に於て、Ti-B 化合物の生成、及びボロン結晶自身の析出が期待される。

図3は, SIMS で同様に測定した基板原子である Ti の深さ方向の濃度分布を示している. Ti 原子濃度が最小となる深さは, 注入イオンの濃度が最大となる深さ0.16 μm に一致している. また, Ti 濃度の最小値は未注入領域を100%として, 注入量が 7.14×10^{17} ions/cm² の場合は約70%に, 注入量が 2.30×10^{18} ions/cm² の場合は約50%になった. このような基板物質の原子密度の変化は, 注入量が高濃度になるとよく見られる現象である¹¹⁾.

図4(a), (b), (c)は, 注入試料のX線回折パターンである. 注入によって新たに TiB₂ (001), (100), (101) 面からの回折ピークが現われたが, TiB, TiB_{1.5-1.6}, 及びボロン結晶のピークは検出されなかった. (a)と(b)からわかるように, 注入量の多い程 TiB₂ の回折ピークも高くなった. すなわち, 注入量の増加に伴って化合物の合成量も増大した. (c)のように膜厚が増すと, 注入前の Ti の

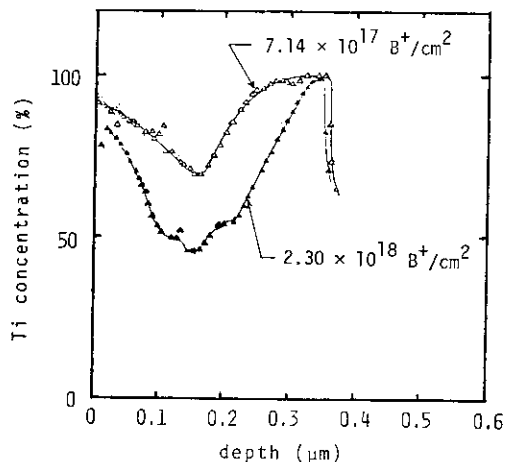
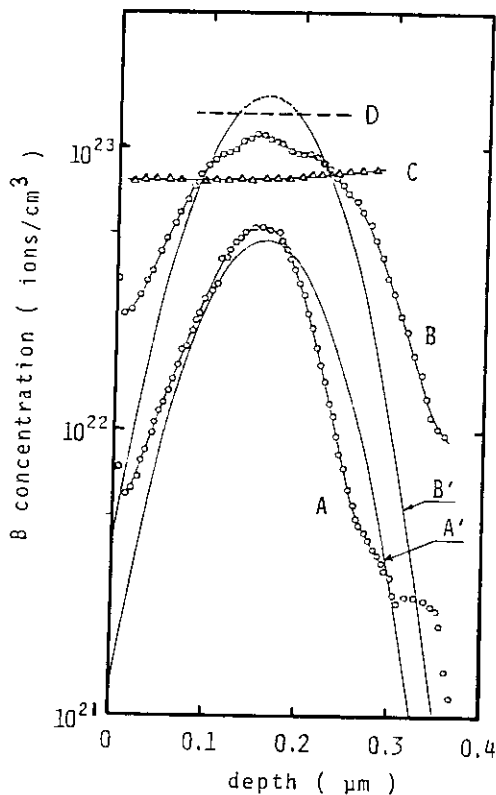


図3 Ti concentration profiles analyzed by SIMS.

回折ピークが注入後も現われた. これは, 膜中にボロン濃度の低い領域が存在するためである. 回折ピークの幅より求めた TiB₂ 微結晶の大きさは, およそ100Åであった.

図5は, 四端子法で測定した注入試料の抵抗率の温度依存性を示す. 測定温度範囲は, 4.2~350Kであった. 図中, 記号 (Ti) は注入前の Ti 膜の特性であり, (a), (b), (c)は, 図4の(a), (b), (c)と同一の試料の特性を表わ



A : 7.1×10^{17} B⁺/cm²
B : 2.3×10^{18} B⁺/cm²
C : solid phase reaction
D : Boron crystal
A' B' : theoretical profiles

図2 注入イオンの深さ方向プロファイル

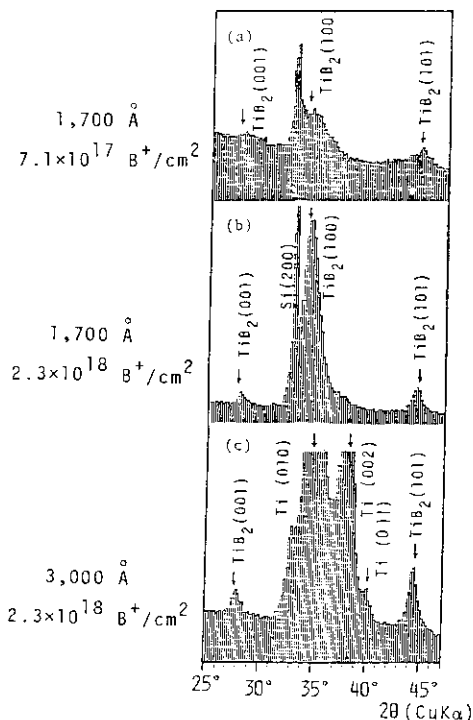
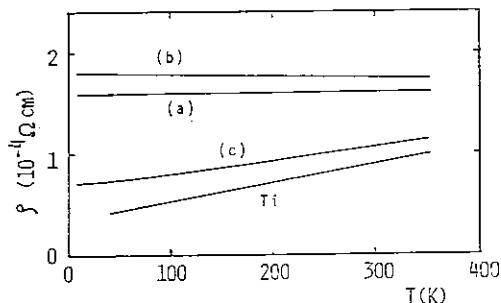


図4 X-ray diffraction patterns of implanted films

している。そして、4.2 K まで冷却したが超伝導性は現われなかった。Vahldiek の報告が正しいとすれば、これは $\text{TiB}_{1.5-1.6}$ の形成がないためと考えられる。一方、注入後の膜の抵抗率は、注入前に比べて上昇した。また、(a), (b) のように膜厚が $1700\text{\AA}$ の場合、4.2~350 K といった広い温度範囲で、抵抗率の変化が殆んどないという注目すべき結果が得られた。しかし、(c) のように膜厚が $3000\text{\AA}$ になると、温度変化が見られた。X線回折の結果から明らかなように、注入後も Ti 金属があるためと考えられる。以上のような特異な電気伝導性の要因として、注入時に発生する損傷、欠損、及び膜の部分的アモルファス化等が考えられる。SIMS の結果は、TiB, $\text{TiB}_{1.5-1.6}$ を形成するボロン濃度領域が注入試料内部に存在することを示唆している。しかしながら、図4のX線回折の結果から明らかな様に、注入試料には微結晶 TiB_2 のみが形成されている。また、試料の電気抵抗において超伝導性は現われなかったもので、もし Vahldiek の報告が真実であるならば、 $\text{TiB}_{1.5-1.6}$ の形成はないと推論される。Ti へのボロンイオン注入により、 TiB_2 のみが形成された原因を明らかにするため、固相反応による Ti-B 系化合物の生成過程を調べた。

図6は固相反応法による Ti-B 系化合物の生成状況を示すX線回折図である。反応温度が 900°C 程度で TiB のピークが現われ始め、 1300°C 1 hr の加熱で TiB_2 の回折線だけとなった。温度上昇と共に生成物が TiB から TiB_2 へ移行した主な原因は、温度上昇に伴って、Ti へのボロンの拡散が促進され、 TiB_2 を形成するに十分なボロン濃度が供給されたためであろう。この固相反応の結果から、 1000°C 近傍での高温では TiB の合成が TiB_2 の場合に比べて、より困難であるとは考えられない。従って、イオン注入法による生成物の選択性は低温で合成



(a): $1,700\text{\AA}$, 7.1×10^{17} ions/cm².
 (b): $1,700\text{\AA}$, 2.3×10^{18} ions/cm².
 (c): $3,000\text{\AA}$, 2.3×10^{18} ions/cm².
 Ti: before implantation.

図5 注入試料の抵抗率の温度特性

を行なった点に起因していると思われる。何故ならば、低温反応では微少の反応の活性化エネルギーの差異が反応速度に著しい影響を与え、生成物の選択性を増大させるからである。Ti へのボロン注入によるチタンボライドの合成過程で TiB, $\text{TiB}_{1.5-1.6}$, TiB_2 の間での微少の活性化エネルギーの違いを引き起こした要因として、ターゲット Ti と各種チタンボライドとの結晶構造の違いが考えられる。Ti 及び TiB_2 は図7(a), (b)²⁾ に示すように六方晶であるので、Ti 結晶格子間に注入されたボロンが侵入して、比較的容易に TiB_2 格子を形成することができる。一方、TiB は斜方晶であり、六方晶の Ti から斜方晶の TiB への変化は、 TiB_2 と比較してより大きな原子の変動を伴うと推測される。このため、 TiB_2 がより選択的に合成されたと考えられる。本研究の目的であった $\text{TiB}_{1.5-1.6}$ も斜方晶の結晶構造を持つと報告されており、この結晶構造の差異により TiB と同様に $\text{TiB}_{1.5-1.6}$ もイオン注入によって合成できなかったのであろう。

しかしながら、高濃度イオン注入法が選択的な物質合成を可能にする新しい手法であることが明らかとなっ

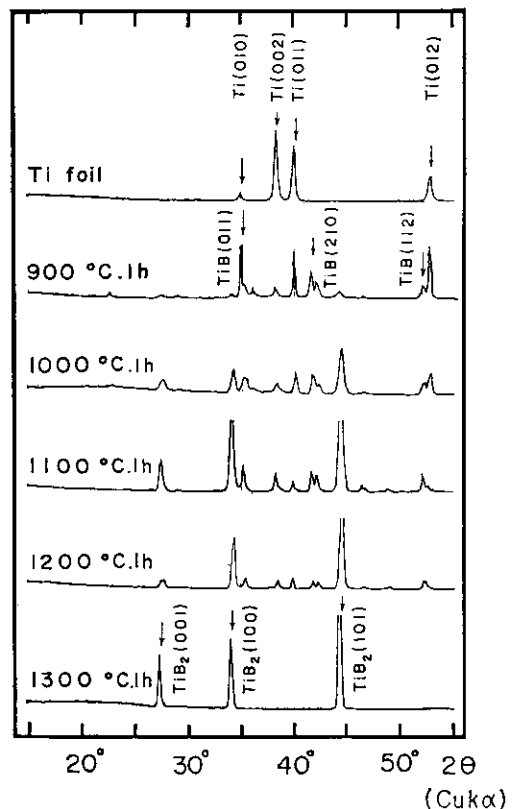


図8 X-ray diff. pattern of TiB_2 (synthesized by solid phase reaction)

た。この高濃度イオン注入は、高い超伝導転移温度 T_c をもつ準安定相 B-15 型化合物の合成手段として期待できる。

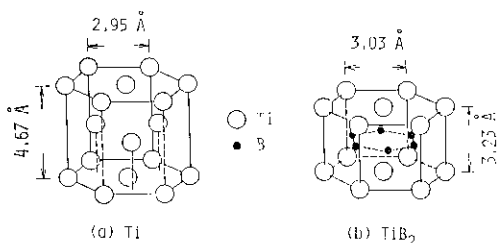


図7 Crystal structures of Ti and TiB₂

4. ま と め

高濃度イオン注入法による Ti-B 系化合物の非平衡相の合成を目的とし、Ti スパッタ 膜に Ti-B 系化合物の化学量論比に匹敵する程の高濃度のボロンイオン注入を行った。

SIMS で測定した注入イオンのプロファイルは、注入量が 7.14×10^{17} ions/cm² の場合は、L. S. S. 理論と一致した。注入量が 2.30×10^{18} ions/cm² の場合は、そのボロン濃度分布がブロードであり、かつ注入ボロンの最大濃度が理論値より少なかった。これは、注入イオンの最大濃度がボロン結晶の原子密度に近づいたためと考えられる。また、膜中には TiB₂ の化学量論比以上のボロン

濃度領域が存在していた。

X線回折の結果、注入膜中に約100Å以下の TiB₂ 微結晶の存在が認められたが、その他の回折ピークは認められなかった。

注入膜の抵抗率は注入前に比べ上昇し、また膜厚が1700Åの試料では4.2~350Kの広い温度範囲において抵抗率の温度依存性が殆んどないという興味ある結果が得られた。これらの原因として注入時に発生する欠陥、及び膜の部分的アモルファス化等が考えられる。

文 献

- 1) M. Watanabe and A. Tooji; Jpn. J. Appl. Phys. 5 737 (1966)
- 2) R. J. Dexter and S. B. Watelski; Appl. Phys. Lett. 23 [8] 455 (1973)
- 3) J. A. Borders, S. T. Picrux and W. Beezholb; Appl. Phys. Lett. 18 [11] 509 (1971)
- 4) A. E. Golodetskii, G. A. Kachurin and L. S. Smirov; Sov. Phys. -Semicond. 2 116 (1968)
- 5) R. Kelly; J. Vac. Sci. Technol., 21 [3] 778 (1982)
- 6) 升田公三; 応用物理 44 [7] 806 (1975)
- 7) 木村忠正; 応用物理 50 [8] 631 (1981)
- 8) F. W. Vahldiek; Electronics Oct. 9 41 (1981)
- 9) J. Lindhard, M. Scharff and H. F. Schiott; K. Danske Vidensk. Selsk. mat-fys. Medd., 33 [14] 1 (1963)
- 10) Dearnaly, G.; "Ion Implantation" Appendix 3, pp. 766 North-Holland, London (1973)
- 11) T. Hayashi, H. Okamoto and Y. Homma; Jpn. J. Appl. Phys. 19 [5] 1005 (1980)
- 12) I. Higashi, Y. Takahashi and T. Atoda; J. Crystal Growth, 3 207 (1976)