

シリコン中の鉄関連複合体の電子スピン共鳴法による研究

著者	高橋 亨
号	43
学位授与番号	1746
URL	http://hdl.handle.net/10097/38721

氏名・(本籍)	たか はし とおる 高 橋 亨
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1746号
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	シリコン中の鉄関連複合体の電子スピン共鳴法による研究
論文審査委員	(主査) 教授 山口 泰 男 教授 後 藤 武 生, 中 嶋 一 雄, 新 関 駒 二 郎 教授 末 沢 正 志

論 文 目 次

第1章 序 論

- 1.1 概説：半導体中の不純物
- 1.2 Si中のFeに関する従来の研究
 - 1.2.1 Feの存在状態
 - 1.2.2 拡散係数および固溶度
 - 1.2.3 Si中の鉄アクセプター対
- 1.3 再結合促進原子移動の研究
- 1.4 Si中の水素に関する研究
 - 1.4.1 Si中の水素の存在状態
 - 1.4.2 Si中の遷移金属・水素複合体に関する研究
- 1.5 目 的

第2章 実験方法

- 2.1 試料
- 2.2 鉄及び水素添加法
- 2.3 低温焼鈍
- 2.4 測定法：電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance)
 - 2.4.1 ESRの原理
 - 2.4.2 ESR測定

第3章 Si中のFeアクセプター対の再結合促進反応

- 3.1 Feアクセプター対のESRスペクトル測定条件
 - 3.1.1 Feアクセプター対のESRスペクトル
 - 3.1.2 測定温度依存性
 - 3.1.3 マイクロ波出力依存性
 - 3.1.4 角度依存性

3.2 光照射による ESR スペクトルの強度変化

3.3 光照射温度依存性

3.4 光照射エネルギー依存性

3.5 解析と考察

3.5.1 解析

- 1) 光照射温度依存性：Fe 原子ジャンプの活性化エネルギーの決定
- 2) 光照射エネルギー依存性：閾値エネルギーの決定

3.5.2 考察

- 1) 活性化エネルギー
- 2) 再結合の効率
- 3) 欠陥分子内反応
- 4) 光照射下での Fe の移動方向
- 5) 熱的な原子移動と再結合促進原子移動

3.6 まとめ

第4章 Si 中の Fe-H 複合体

4.1 従来の研究

4.2 結果と解析

4.2.1 電子スピン共鳴法による研究

- 1) 同位体効果の実験
- 2) 各 ESR ピーク強度の水素濃度依存性
- 3) 熱的安定性
 - a) 等時焼鈍
 - b) 等温焼鈍
- 4) 3本の ESR 強度比の急冷温度依存性
- 5) ESR スペクトルの対称性：共鳴磁場値の印加磁場方向依存性
- 6) p 型 Si 中の Fe-H 複合体

4.2.2 赤外吸収法による Fe-H 複合体の検出

4.3 考察

4.3.1 急冷凍結欠陥が Fe-H 複合体の等温焼鈍挙動に及ぼす影響

4.3.2 Fe と H の相互作用

4.3.3 ^{57}Fe -H 複合体及び ^{57}Fe -D 複合体の ESR スペクトル

4.4 まとめ

第5章 シリコン中の Fe の占有位置

5.1 はじめに

5.2 結果

5.2.1 H ドープによる Si 中の格子間 Fe 濃度変化

5.2.2 格子間 Fe 濃度の H 濃度依存性

5.3 考察

5.3.1 鉄の供給源

5.3.2 格子間 Fe 濃度変化のメカニズム

- 1) 水素の存在

2) Fe シリサイドの存在

5.4 まとめ

第6章 結論

謝辞

参考論文

論文内容要旨

1. はじめに

FeはSi結晶作成中に汚染として入り、効率の良い再結合センターとして作用し、Siの電気的特性に悪影響を及ぼす有害な不純物である。一方、Feは基礎的観点からは興味深い研究対象である。Si中においてFeは格子間機構で拡散するので非常に速く拡散することが出来る。また、禁制帯内にエネルギー準位(ドナー)を形成するので、フェルミレベルに依存し2種類の荷電状態を示す。特にプラス1価の時には、他の不純物と複合体を形成しやすい。本研究では、数ある鉄関連複合体のうち、Feアクセプター対(Fe-B,-Al,-Ga,-In対)と鉄・水素(Fe-H)複合体の研究を行った。これまでに、Fe-B対及びFe-Al対の光誘起再結合促進反応による分解及びFe原子ジャンプの活性化エネルギーの減少が観測された。本研究では、Fe-Ga対及びFe-In対の研究を行いFeアクセプター対の光誘起再結合促進反応の統一的描像を得ることを目的とする。また、Fe-H複合体は最近発見された新しい複合体であり、原子配置や構成原子などの詳細の知見は分かっていない。そこで、電子スピン共鳴法によりそれらを決定することを目的とする。以下では、実験方法を述べた後、Feアクセプター対及びFe-H複合体の従来の研究及び研究結果を述べる。

2. 実験方法

試料作成は次のように行った。所定のドーパント不純物を含むSi単結晶にFe及びHを蒸気圧法によりドーブした。Feアクセプター対の研究では、予めGa及びInがドーブされているp型Si([Ga] $\sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, [In] $\sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)にそれぞれFeを $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ドーブした。Fe-H複合体の研究ではn型Si([P] $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$)にFe及びHを $10^{14} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ドーブした。以上のように作成した試料を、電子スピン共鳴法(ESR)で測定した。この方法の利点は以下の通りである。まず、第一に、欠陥の対称性を決定できることである。後述するように、本研究では光誘起再結合促進反応によるFe原子ジャンプ前後の位置を知る必要がある。それらは対称性の違いにより区別できる。また、Fe-H複合体の対称性を考察することができる。第二に、非常に感度よく測定できること、第三に、試料に対する損傷が少ないこと、そして、第四に、非接触法であるので繰り返し測定が可能であることである。Feアクセプター対及びFe-H複合体のESR測定温度は約10Kであった。Feアクセプター対の再結合促進反応の研究における光照射温度は100Kから250Kの範囲であった。

3. Feアクセプター対

Feアクセプター対は、置換位置にあるアクセプター原子(B,Al,Ga,In)と正四面体格子間位置にあるFeの静電相互作用及びアクセプター原子とSiの共有結合半径の差に基づく弾性相互作用により形成される。この対は安定・準安定状態を形成することが知られている。Fe-Al対及びFe-Ga対の場合、Feはアクセプター原子の第一隣接位置、Fe-In対の場合は第二隣接位置に占有した方が安定である。

2) Fe シリサイドの存在

5.4 まとめ

第6章 結 論

謝辞

参考論文

論 文 内 容 要 旨

1. はじめに

FeはSi結晶作成中に汚染として入り、効率の良い再結合センターとして作用し、Siの電気的特性に悪影響を及ぼす有害な不純物である。一方、Feは基礎的観点からは興味深い研究対象である。Si中においてFeは格子間機構で拡散するので非常に速く拡散することが出来る。また、禁制帯内にエネルギー準位(ドナー)を形成するので、フェルミレベルに依存し2種類の荷電状態を示す。特にプラス1価の時には、他の不純物と複合体を形成しやすい。本研究では、数ある鉄関連複合体のうち、Feアクセプター対(Fe-B,-Al,-Ga,-In対)と鉄・水素(Fe-H)複合体の研究を行った。これまでに、Fe-B対及びFe-Al対の光誘起再結合促進反応による分解及びFe原子ジャンプの活性化エネルギーの減少が観測された。本研究では、Fe-Ga対及びFe-In対の研究を行いFeアクセプター対の光誘起再結合促進反応の統一的描像を得ることを目的とする。また、Fe-H複合体は最近発見された新しい複合体であり、原子配置や構成原子などの詳細の知見は分かっていない。そこで、電子スピン共鳴法によりそれらを決定することを目的とする。以下では、実験方法を述べた後、Feアクセプター対及びFe-H複合体の従来の研究及び研究結果を述べる。

2. 実験方法

試料作成は次のように行った。所定のドーパント不純物を含むSi単結晶にFe及びHを蒸気圧法によりドーブした。Feアクセプター対の研究では、予めGa及びInがドーブされているp型Si ($[Ga] \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[In] \sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)にそれぞれFeを $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ドーブした。Fe-H複合体の研究ではn型Si ($[P] \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)にFe及びHを $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ドーブした。以上のように作成した試料を、電子スピン共鳴法(ESR)で測定した。この方法の利点は以下の通りである。まず、第一に、欠陥の対称性を決定できることである。後述するように、本研究では光誘起再結合促進反応によるFe原子ジャンプ前後の位置を知る必要がある。それらは対称性の違いにより区別できる。また、Fe-H複合体の対称性を考察することができる。第二に、非常に感度よく測定できること、第三に、試料に対する損傷が少ないこと、そして、第四に、非接触法であるので繰り返し測定が可能であることである。Feアクセプター対及びFe-H複合体のESR測定温度は約10Kであった。Feアクセプター対の再結合促進反応の研究における光照射温度は100Kから250Kの範囲であった。

3. Feアクセプター対

Feアクセプター対は、置換位置にあるアクセプター原子(B,Al,Ga,In)と正四面体格子間位置にあるFeの静電相互作用及びアクセプター原子とSiの共有結合半径の差に基づく弾性相互作用により形成される。この対は安定・準安定状態を形成することが知られている。Fe-Al対及びFe-Ga対の場合、Feはアクセプター原子の第一隣接位置、Fe-In対の場合は第二隣接位置に占有した方が安定である。

その対は電子・格子相互作用が強い系であり、それ特有の現象が観測される。これまでに、再結合促進反応と呼ばれる現象がFeアクセプター対において観測された。光照射や電気的手法により少数キャリアを注入すると、それが不純物準位を介して多数キャリアと再結合して安定状態へ戻る。その際に結晶中に放出される電子系のエネルギーが格子系のエネルギーに変換され、不純物や欠陥の反応を促進するというものである。これまでに、少数キャリア注入によるFeアクセプター対の分解や光照射によるFe原子ジャンプの活性化エネルギーの減少等が、熱的(100℃付近)には起こりえない低温(～150K)で観測されている。この反応が純粋に熱的なものか再結合促進によるものかは、実験で得られる頻度因子にも現れる。熱的な場合では、それは原子振動の頻度因子($10^{12} \sim 10^{13} \text{s}^{-1}$)になる。再結合促進反応の場合には電子正孔の再結合が律速するので $10^6 \sim 10^7 \text{s}^{-1}$ の小さな値となる。阪内によるFe-Al対の定量的な研究により、光照射により再結合促進反応下でのFe原子ジャンプの活性化エネルギーは0.11eV(純粋に熱的な場合:0.82eV)であること及び閾値エネルギーは1.095eVであることが見出された。理論的研究についてはWeekらによるものと、Sumiによるものがある。この二つのモデルの根本的な違いは、再結合することにより誘起される振動の取り扱い方である。Weeksらは励起が欠陥の所に完全に局在した取り扱いをし、一方、Sumiは結晶格子の振動を取り入れ再結合エネルギーの周囲の格子への損失を考慮し、再結合促進下における欠陥のジャンプの活性化エネルギーを計算した。

本研究では、第一隣接対が安定なFe-Ga対及び第二隣接対が安定なFe-In対に関する研究を行った。そしてFe-Al対と同様にFe原子ジャンプの活性化エネルギーが純粋に熱的な原子ジャンプに比べて約1/10程度まで減少することを見出した。また、閾値エネルギーはアクセプター原子に強く依存する結果が得られた。ルコフスキーモデルによる解析を行った結果、これは孤立したアクセプター原子から伝導帯底への電子励起に対応することが分かった。即ち、光誘起再結合促進反応は次のようにして起こる。光照射することにより、孤立したアクセプター原子に捕獲されていた電子が伝導帯に励起され、その後、既にFeアクセプター対に捕獲されている正孔とFeアクセプター対のエネルギー準位を介して再結合する。その際に放出されるエネルギーがFe原子ジャンプに寄与し活性化エネルギーが減少する。また、全てのFeアクセプター対に共通して、光照射下におけるFeの正味のジャンプは安定状態に関係なく第一隣接位置から第二のものであることが分かった。従って、光照射下におけるFeの移動方向はFeのジャンプしうる方向の数の比で決定されると思われる。最後に、WeeksらとSumiの理論式を用いて、実験で得られた活性化エネルギーを元に、再結合促進反応について考察し、この系にはSumiの理論があてはまることが分かった。そして、Feアクセプター対に於ける格子との相互作用の強さを示すパラメータの値を求め、欠陥内反応について考察した。その結果、Feアクセプター対の再結合促進反応はかなり有効に起こっていること及び再結合することにより誘起される振動がFeアクセプター対の分極振動であること等の再結合促進反応に関する詳細な知見が得られた。

4. Fe-H複合体

最近、遷移金属・水素複合体の研究が盛んに行われている。Hは半導体中で拡散が速く、しかも化学的に活性である。Hは遷移金属と結合し複合体を形成する。そして、遷移金属のエネルギー準位を変える。Fe-H複合体は、電気的測定法によりそのエネルギー準位のみしか報告されていなかったが、本研究ではESR法で研究を行いその複合体の性質を次のように明らかにした。

本研究で、初めてFe-H複合体のESRスペクトルを観測した。この複合体のESRスペクトルの特徴は、g値が孤立Feのものと全く変わらず等方的であること及びピーク本数は3本であることである。また、3本のピークは全く印加磁場方向依存性を示さないことである。得られたスペクトルがFe-H複合体によることは、水素の同位体効果、熱的安定性の実験及びピーク強度のH濃度依存性の実験により確認した。

また、それらの実験により Fe-H 複合体は Fe 原子一個及び H 原子一個で構成されることを見出した。ESR スペクトルの分裂は、H の核磁気モーメントによるものとし、Fe-H 複合体の原子配置に関する新しいモデルを立てた。孤立 Fe は正四面体格子間位置を占有し、それに H が結合すると対称性が低下することが期待される。しかしそうはならなかった。そこで Fe-H 複合体は、正四面体格子間位置に存在する Fe の周囲を H が高速で回転しているというモデルを提案した。

更に、この研究を通して、格子間 Fe 濃度は H をドーピングすることにより変化することを見出した。即ち、H ドーピングにより 1000 °C より高温側では減少し、1000 °C より低温側では増加する。その結果は、置換 Fe が存在することにより説明される。これまで、Si 中の Fe は正四面体格子間位置を占有すると言われていた。置換位置の Fe は、特殊な処理（電子線照射、イオン注入）が行われた試料においてのみ観測された。本研究では、H ドーピング効果の研究により、熱平衡状態における置換 Fe の存在を確認した。白金や金等の 5d 遷移金属不純物は、それ特有の拡散機構（キックアウト機構）により格子間位置及び置換位置を占有することが知られている。従来、Fe は格子間機構で拡散すると思われていたが、白金や金と同様の性質を持っている可能性がある。

5. 結 論

本研究では、Fe アクセプター対と Fe-H 複合体を ESR 法で研究した。まず、Fe アクセプター対の研究では再結合促進反応に注目し、その反応の具体的描像を明らかにした。また、Fe-H 複合体の詳細の研究を行い原子配置に関するモデル等を本研究で初めて明らかにした。置換金属・水素複合体の研究は様々な手法により研究が行われているが、Fe-H 複合体のような格子間金属・水素複合体の研究は乏しい。この種の研究を格子間位置を占有する 3d 遷移金属に対して行うことにより、例えば占有位置のような遷移金属本来の性質解明の手がかりが得られる可能性がある。

論文審査の結果の要旨

鉄はシリコン結晶作成中に容易に混入する不純物であり、その性能に悪影響を及ぼす最たるものとして知られていて、その性質の研究は半導体工業にとって重要な位置を占めている。本研究は Fe-アクセプター対における Fe-水素複合体の形を電子スピン共鳴 (ESR) を用いて明らかにしたものである。

本研究では Fe-アクセプター対として、アクセプターに対する Fe- の位置が、第一近接が安定な Fe-Ga 対、および第二近接が安定な Fe-In 対の二つを取り上げた。これらの系では 150K 程度の低温において光励起により Fe 原子の拡散が活発に起こるのであるが本研究でそのメカニズムが明らかにされた。光励起の敷居値や分布の時間変化から、正孔が Fe-アクセプター対に捕獲されていて、そこに光励起されて伝導体上がった電子がやってきて捕まり正孔-電子の再結合が起こる。その際放出される再結合エネルギーが Fe 原子のジャンプに使われるのであることが明らかになった。また Fe 原子の動く範囲は第二近接までに留まることもわかった。

次に Fe-水素複合体の ESR スペクトルを初めて観測し、これが Fe および水素を 1 個ずつ含む構造をしており、等方的な欠陥であることを明らかにした。Fe の周りを水素がぐるぐる回っているイメージである。また、この研究において格子間 Fe の濃度が 1000℃ より低温側で増加することを見だし、従来はあまり明らかでなかった置換位置 Fe の存在を確認した。

以上の如く本研究では ESR の実験手法を駆使してシリコン中の鉄不純物の挙動について基礎及び応用両面において有用な知見を得た。これらは、今後この方面の研究に資することを示している。よって高橋亨提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。