

Nイオン注入4H-SiCの電気特性と結晶性の評価

工藤, 尚宏 / KUDO, Takahiro

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007 年度修士論文

指導教授 佐藤政孝教授

N イオン注入 4H-SiC の電気特性と結晶性の評価

Evaluation of Electrical and Structural Properties of

N⁺ Implanted 4H-SiC

法政大学大学院工学研究科電気工専攻

06R3108

工藤尚宏

概要

シリコンカーバイド(SiC)は、Si に比べて絶縁破壊電界強度、飽和電子速度、熱伝導度が高いなど優れた物性値を有している。これをパワー半導体デバイスに適用できれば、電子デバイス及び機器の小型化とともに、電力変換時の熱損失を大幅に低減できると期待されている[1]。さらにSi電子デバイスでは150°C程度とされている動作上限温度を400~500°Cまでにも上げることができ、冷却機器などの高効率化もしくは不用となるなどのシステム的な利点もある。

電子デバイスを製作する上で重要なプロセスの一つに不純物ドーピングがある。SiCへの不純物ドーピングはSiC中の不純物拡散定数が小さいことから、イオン注入法が有用である[2]。イオン注入は拡散プロセスに比べて、不純物濃度を正確かつ再現性良く制御することが可能であり、不純物ドーピング時のプロセス温度が低い利点がある。しかしながら、イオン注入時に結晶性基板に損傷(欠陥)を生成することから、熱処理によって結晶性を回復しイオン注入された不純物の電気的な活性化を図る必要がある。

SiCでは基板を加熱しながらイオン注入を行う、いわゆる昇温イオン注入による欠陥量の低減が、電気特性の向上に有効であるとされている[3]が、昇温イオン注入プロセスは、レジスト膜をイオン注入マスク材料として利用できないことや、チャンバーからの脱ガスによる基板表面の汚染などの点で問題がある。したがって、SiCにおいても、室温イオン注入による低抵抗層の形成がより実用的である。しかしながら、室温注入により発生する注入初期欠陥の性質や構造、注入不純物の電気的活性化過程への影響など、基礎的過程の解明が進んでいない。

本研究ではドーパントとして最も質量が小さいNイオンを室温において4H-SiC(0001)に注入し、イオン注入層の結晶性及び活性化熱処理によるイオン注入N不純物の電気的活性化過程を評価した。

実験にはp形4H-SiC(0001)エピタキシャル基板を用いた。Nイオン注入は、基板温度を室温とし、注入量が $2.4 \times 10^{14} \sim 2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ で、注入層の厚さが220nmのBOX様プロファイルとなるように、多段注入を行った。注入後、RF加熱炉を用いて、Ar雰囲気中において1700°Cで10分間の活性化熱処理を行った。活性化熱処理後のイオン注入層の電気特性の評価に、ホール効果測定とSIMS測定を用いた。また、イオン注入直後の欠陥量及び分布の評価にRBS測定を用いた。

活性化熱処理後におけるホール効果測定において、注入量の増加につれてシートキャリア濃度は増加し、注入量が $1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の時、シートキャリア濃度は最大の $2.1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ であった。しかしながら、注入量 $1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 以上の注

入を行うと、シートキャリア濃度は徐々に減少した。SiC 中の N 固溶度を越えてさらに注入量を増加すると、シートキャリア濃度は大きく減少した。そこで、電気特性の悪化の原因として、N の外向拡散、N 固溶度、注入欠陥の 3 つの検討を行った。

[N の外向拡散の検討]SIMS 測定を用いて、注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の N 注入を行った直後の試料と注入後に活性化熱処理を行った試料から得られる N 不純物プロファイルの比較を行った。上述のホール効果測定においてキャリアの減少が確認できる注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の試料においても、活性化熱処理後の不純物プロファイルに変化は見られなかった。したがって、電気特性の悪化は N の外向拡散によるものでないと考えられる。

[N 固溶度の検討]電気特性の悪化は SiC 中の N 固溶度を越えたことにより生じる現象であるかを検討するため、注入層の厚さが半分 (110nm) となるようなイオン注入を実施した。ホール効果測定を行い、注入層の厚さが 220nm の試料から得られたシートキャリア濃度と比較した。注入層の厚さ 220nm の試料においては、シートキャリア濃度の減少は $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度で確認できた。一方、注入層の厚さ 110nm の試料においては、シートキャリア濃度の減少は $8 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度で確認できた。注入量を変えた場合、N 不活性化はより高濃度で観測された。シートキャリア濃度の減少傾向は固溶度だけでは説明できない。

[注入欠陥量との関連]RBS 測定において、注入量 $9.6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下の時、注入量の増加につれてアラインイールドは徐々に増加した。したがって、注入量の増加につれて、注入層における欠陥が増加していることが確認できた。総注入量 $9.6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上の時、注入量の増加につれて著しいアラインイールドの増加が確認できた。したがって、高濃度な注入欠陥が導入されたと考えられる。上述したホール効果測定において、シートキャリア濃度の減少は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 程度で確認できるため、高濃度に導入された欠陥が、活性化熱処理後の N 不純物の電氣的活性化過程を阻害すると考えられる。

目次

概要

1. 序論

1.1. SiC の特徴

1.2. 研究目的

2. 評価方法

2.1. ラザフォード後方散乱法 (RBS)

2.2. 電気特性の評価

2.2.1. ホール効果

2.2.2. van der Pauw 法

2.3. 透過電子顕微鏡 (TEM)

3. 実験結果および考察

3.1. N イオン注入 4H-SiC の電気特性及び結晶性の評価

3.1.1. 実験条件

3.1.2. 実験結果

4. 結論

謝辞

参考文献

1. 序論

1.1. SiC の特徴

SiC は、常圧では液相が存在せず、2000°C 程度の高温まで熱的に安定であることに加え、化学的、機械的安定性を有する材料である。また、SiC は広い禁制帯幅 (2.2~3.2eV) をもつ IV-IV 族化合物半導体として古くから知られ、優れた物性値を有し、Si 電子デバイスの性能の限界を打破する高性能デバイスの可能性が示されていた。

SiC は共有結合結晶であり、結晶学的には同一の組成で c 軸方向に対して Si と C の化学結合 (ジックブレンドとウルツァイト結合) が多様な積層構造をとることで、結晶多形 (ポリタイプ) 現象を示す材料である。このポリタイプ現象は、Si、C 原子単位層の最密充填構造を考えた時の原子の積み重なりの違いにより記述できる。SiC では 200 種類以上のポリタイプが確認されているが、応用上重要なのは、3C-、4H-、6H-、15R-SiC (Ramsdell の表記法) である。この表記法で、最初の数字は積層方向 (c 軸方向) の一周期中に含まれる Si-C 単位層の数を示し、後の C、H、R は結晶系 (C: 立方晶、H: 六方晶、R: 菱面体) を表している。図 1.1 に 3C-、4H-、6H-SiC の積層構造の模式図を示す。同図における “A、B、C” の表記は、六方最密度充填構造における 3 種類の原子の占有位置を意味している。なお、他の半導体結晶でよく現われる閃亜鉛鉱 (zincblende) 構造は 3C、ウルツ鉱 (wurtzite) 構造は 2H と表記できる。

SiC はポリタイプによって熱的安定性が異なり、高温 (2000°C 以上) では 6H-、15R- および 4H-SiC のポリタイプが成長する確率が高く、低温 (1800°C 以下) では 3C-SiC が発生しやすい。SiC は、各ポリタイプで禁制帯幅だけでなくキャリアの移動度や不純物イオンエネルギーなどの電子物性が異なるので、基礎物性の分野でも興味深い材料として注目されている。表 1.1 に代表的な SiC ポリタイプの主な物性を示す。SiC は、Si-C 原子間距離が 0.189nm と短く、結合エネルギーが高い (約 4.5eV) ことに起因して、禁制帯幅、絶縁破壊電界やフォノンのエネルギーが大きい。また、すべての SiC ポリタイプは、Si と同様に間接遷移型のバンド構造を有する。

1.2. 研究目的

数多くの SiC ポリタイプの中で、現在最も電子デバイスへの応用に適していると考えられているのは 4H-SiC である。この理由として、電子移動度、禁制帯幅や絶縁破壊電界が大きいこと、電気伝導の異方性が小さいこと、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅いこと、良質の単結晶ウェハが入手でき、その上に高品質なエピタキシャル成長層を形成できることなどが挙げられる。

電子デバイスを製作する上で重要なプロセスの一つに不純物ドーピングがある。SiC への不純物ドーピングには、SiC 中の不純物拡散定数が極めて小さいことから、イオン注入法が有用である[2]。イオン注入は拡散プロセスに比べて、不純物濃度を正確かつ再現性よく制御することが可能であり、不純物ドーピング時のプロセス温度が低い利点がある。しかしながら、イオン注入時に結晶性基板に損傷(欠陥)を生成することから、熱処理によって結晶性を回復しイオン注入された不純物の電氣的な活性化を図る必要がある。

SiC では基板を加熱しながらイオン注入を行う、いわゆる昇温イオン注入による欠陥量の低減が、電気特性の向上に有効であるとされている[3]が、昇温イオン注入プロセスは、レジスト膜をイオン注入マスク材料として利用できないことや、チャンバーからの脱ガスによる基板表面の汚染などの点で問題がある。したがって、SiC においても、室温イオン注入による低抵抗層の形成がより実用的である。しかしながら、室温注入により発生する注入初期欠陥の性質や構造、注入不純物の電氣的活性化過程への影響など、基礎的過程の解明が進んでいない。

本研究ではドーパントとして最も質量が小さい N イオンを室温において 4H-SiC(0001)に注入し、イオン注入層の結晶性及び活性化熱処理によるイオン注入 N 不純物の電氣的活性化過程を評価した。

2. 評価方法

2.1. ラザフォード後方散乱法 (RBS)

RBS は MeV レベルの H^+ や He^+ を試料に照射し、試料原子の原子核との近接衝突 (ラザフォード散乱) で、後方散乱された H^+ や He のエネルギーを半導体検出器で測定する分析方法である。測定結果として、エネルギースペクトルが得られる。これにより試料の元素分析、深さ方向の組成分析や結晶性の評価、欠陥解析などを行うことができる。

(1) カイネマティック因子 K (運動学因子)

RBS では、入射高エネルギーイオンと試料原子の原子核間でのクーロン力の反発によるラザフォード散乱を利用するが、このエネルギー領域においては入射イオンと試料原子との衝突は単純な弾性衝突として扱ってよい。静止している質量 M_2 の試料原子に、質量 M_1 の入射粒子 (イオン) がエネルギー E_0 で弾性衝突し、エネルギー E_1 で後方散乱されるとき、カイネマティック因子 K は、

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (1)$$

で定義される。 K は入射エネルギー E_0 のイオンが、どのくらいの大きさのエネルギーで後方散乱されるかを示す指標になるものである。 M_1 の後方散乱角を θ として、衝突前後におけるエネルギーと運動量の総和が保存されるという条件から、

$$K = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_2 + M_1} \right\}^2 \quad (2)$$

と表される。特に後方散乱角 $\theta = 180^\circ$ の場合には、

$$K = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (3)$$

となる。式(1)、(2)で E_0 、 θ 、 M_1 は測定上既知の値であり、 E_1 を測定すれば M_2 すなわち試料原子を同定することができる。

(2) 微分散乱断面積

図 2.2 のように Q 個のイオンを、原子密度 N (atom/cm³)、厚さ t の試料に照射した時に、角度 θ 方向の微小立方角 $d\Omega$ / (sr:steradian → 球面上に、その球の半径の 2 乗に等しい面積を切り取る中心立体角) に散乱される割合として、微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ (cm²/sr) が次のように定義される。

$$d\sigma/d\Omega = (1/Nt) (d\sigma/d\Omega) \quad (4)$$

なお微分断面積は次式で表される。

$$\frac{dQ}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right) \frac{\left[\left\{ 1 - (M_1 M_2 \sin \theta)^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta \right]^2}{\left[1 - \left\{ \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right\}^2 \right]^{1/2}} \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \quad (5)$$

ここで、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射イオンとターゲット原子の原子番号である。これから、 $d\sigma/d\Omega$ は、

- 1) Z_1 の 2 乗に比例する。すなわち $H^+(Z_1=1)$ より、 $He^+(Z_1=2)$ のほうが散乱数が 4 倍多い。
- 2) Z_2 の 2 乗に比例する。すなわち重い元素のほうが散乱数が多い。
- 3) 入射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例する。
- 4) θ のみに依存する軸対称散乱である。
- 5) $M_1 \ll M_2$ のとき、ほぼ $\sin^4(\theta/2)$ に反比例する。これは θ が小さくなると、散乱数が増えることを意味する。

この微分散乱断面積は RBS の感度に相当するが、実際の RBS の測定では、試料に対してある角度 θ のところに、ある有限の大きさ Ω の立体角を有する検出器によってなされる。したがってこのような有限大きさの立体角 Ω に散乱される粒子の割合として、平均の微分散乱断面積 σ を次のように定義する。

$$\sigma = 1/\Omega \int (d\sigma/d\Omega) d\Omega \quad (6)$$

この平均の微分散乱断面積 σ を用いて、 Q 個のイオンを試料に照射した時、角度 θ に設置された検出器に入ってくる後方散乱粒子数 A は、

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot Nt \quad (7)$$

で表される。もし、検出器の立方角が小さいときには、平均の微分散乱断面積 σ は、微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ とほぼ一致すると考えてよい。すなわち、式(7)の σ の値として、式(5)で計算される $d\sigma/d\Omega$ の値を用いればよいことになる。

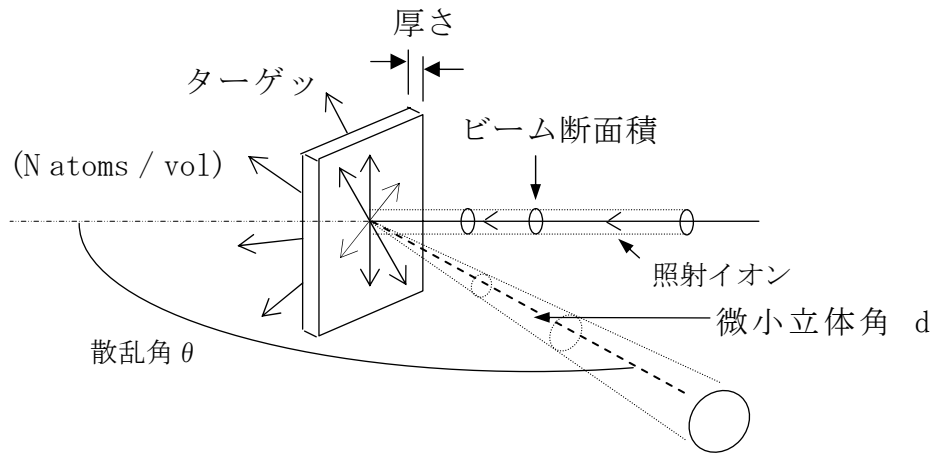


図 2.2 RBS の測定系と微分散乱断面積の説明図

(3) 阻止能

MeV レベルの H^+ や He^+ (以下 He^+ を入射イオンとする) 固体に照射されると固体原子との衝突により、そのエネルギーを次第に失っていく。このエネルギー領域でのエネルギーの損失の機構は主に電子との相互作用によるものである。すなわち電子の励起、電離等を引き起こしながらエネルギーを失っていくわけである。単位距離を進む間にイオンが失うエネルギーを阻止能 (dE/dx specific energy loss) といい、エネルギーの関数となる。

これに対し、阻止断面積 ε (stopping cross section) というパラメータがよく使われる。これは、

$$\varepsilon = 1/N \cdot dE/dx \text{ (eV} \cdot \text{cm}^2\text{)} \quad (8)$$

と定義されている。阻止能は実験的に表として与えられており、また理論式も提示されている。

入射粒子が深さ t から散乱された場合に検出されるエネルギーを考える。入射粒子 (入射エネルギー: E_0) は均質な試料中を深さ t 間で進む間に ΔE_{in} だけエネルギーを失い、衝突直前のエネルギーは $(E_0 - \Delta E_{in})$ となる。そして衝突後のエネルギーは $K(E_0 - \Delta E_{in})$ となる。さらに衝突後、後方散乱粒子が試料表面まで戻ってくる間に失うエネルギーを ΔE_{out} とすると、検出器に到達した時のエネルギーは、

$$K(E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{out} \quad (9)$$

となる。 ΔE_{in} および ΔE_{out} は t が厚くなればともに大きくなる。したがって、深い位置で散乱されるほど検出器に到達したときのエネルギーは低くなる。これ

らのことより深さ方向の情報が得られることが分かる。

なお化合物 A_mB_n の阻止断面積 ϵ_{AB} は、Bragg's rule により、単体 A、B それぞれの阻止断面積 ϵ_A 、 ϵ_B を用いて次式より求める。

$$\epsilon_{AB} = m\epsilon_A + n\epsilon_B \quad (10)$$

(4) チャネリング法

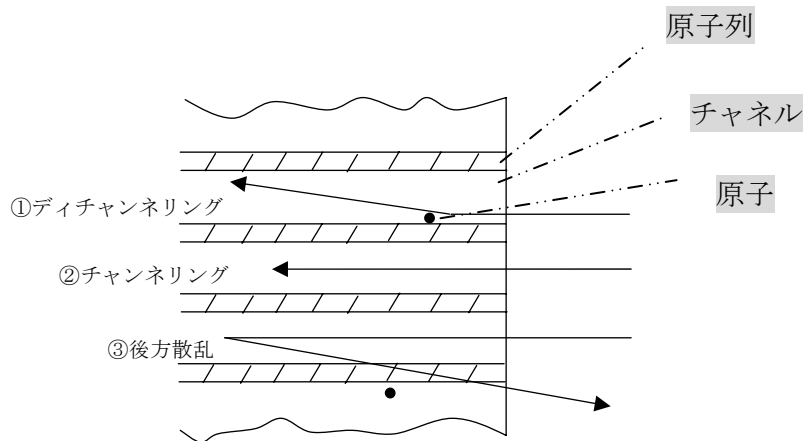


図 2.3 チャネリングの断面モデル図

結晶性材料(バルク及び薄膜)を結晶軸方向から見ると、原子列で囲まれた大きな空間がある、これをチャンネルと呼んでいる。これを横から見ると図 2.3 のようになる。結晶軸に平行に入射 He^+ のほとんどのものは、チャンネルの中を原子列と連続に相互作用しつつ、周期的に振動しながら奥深く侵入していく。これをチャネリング(channeling)現象という。

He^+ イオンビームを結晶軸に平行に入射するアライン(aligned)入射で、結晶性材料の RBS 測定を行うと He^+ 後方散乱率が大幅に減少する。しかし、図 2.3③ に示すように、結晶内格子位置にない原子が存在すると、 He^+ イオンがその原子と衝突し次の 2 通りの過程で後方散乱の収率が増加する。

- 近接衝突し、直接後方散乱される
- 小角散乱してランダム成分となり(ディチャネリング過程)、の後ほかの原子と近接衝突して後方散乱される。

したがって欠陥が存在したり結晶性がよくないほど後方散乱収率が増加する。

このようなチャネリング現象を用いる、いわゆるチャネリング法によって

結晶性の評価、注入イオンの格子位置の決定、注入による欠陥分布あるいは表面の結晶構造の乱れや不純物原子の検出などが可能である。

2.2. 電気特性の評価

2.2.1. ホール効果

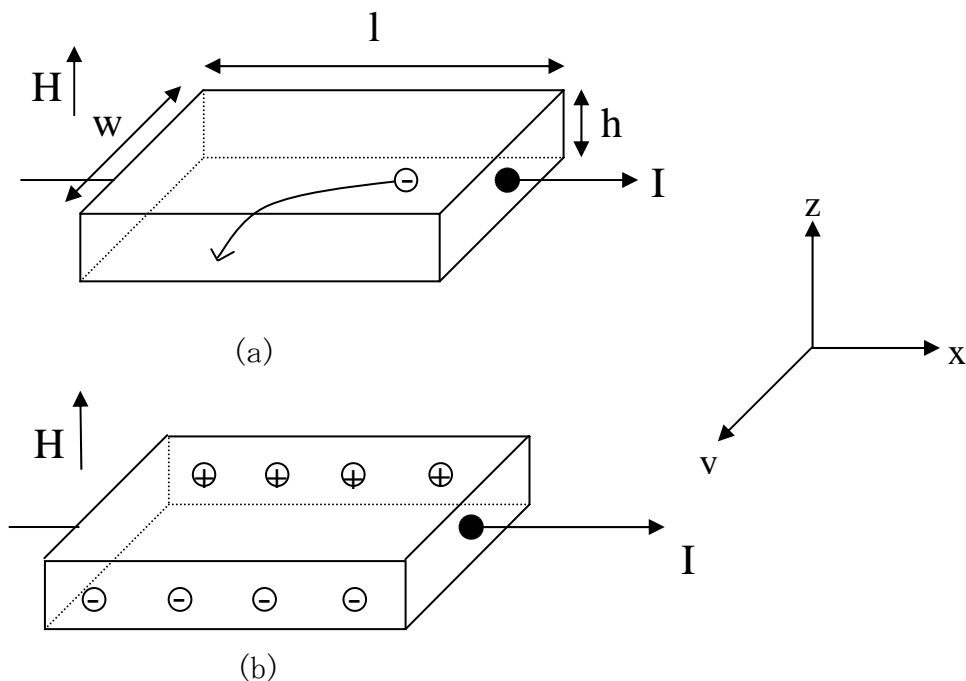


図 2.4 ホール効果

半導体の電気特性を正確に求めるためには、ホール効果測定が基本的かつ実用的な方法である。図 2.4(a) の様に x 方向に向かう均一な磁界 H_z の中に直方体 (長さ l 、幅 w 、高さ h) の n 型半導体試料を置き、電流 I_x を左から右に流すと、電荷 ($-e$) をもった電子が半導体中を右から左へと流れる。ここで簡単のために、電子の無秩序な熱運動を無視し、電子はすべて平均ドリフト速度 v_x で流れるものとする。この速度 v_x で磁界 H_z 中を運動する電子 (電荷 $-e$) が受けるローレンツ力 F_y は

$$F_y = \left(\frac{-e}{c} (-v_x) H_z \right) \quad (1)$$

ここで c は光速である。この y 方向への電子の運動により、磁界がなければ平均して左から右に流れるはずの電子の経路が y 方向に曲げられ、瞬時に試料内に分極が生じる。この分極によってできた逆電界 E_y による電子の流れ μE_y が、ローレンツ力による流れ $\mu (e/c) v_x H_z$ を打ち消すようになり、やがて定常状態に達する。これがホール効果 (Hall effect) である。ここで μ_H は、ホール効果に

現われる移動度であり、ホール移動度とよび、 μ とは区別する。このとき

$$\begin{aligned}\mu_H \left(\frac{-e}{c} (-v_x) H_s \right) + \mu (-e E_y) &= 0 \\ \mu_H \left(\frac{-e}{c} (-v_x) H_s \right) + \mu \left(-e \frac{V_H}{w} \right) &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

ここで V_H は、y 方向に発生した電圧で、ホール電圧とよぶ。このような定常状態での電子の経路は、平均すると再び y 方向を向き、試料が十分に強い n 型で、電流に対する正孔の寄与を無視しうるとすると

$$I_x = n(-e)(-v_x)hw \quad (3)$$

としてよい。ここで n は電子のキャリア密度である。式(2)、式(3)より

$$V_H = \frac{\mu_H}{\mu} \frac{I_x H_s}{cn(-e)h} = \frac{I_x H_s}{ch} R_H \quad (4)$$

となる。ここで R_H は

$$R_H = \frac{\mu_H}{\mu} \frac{1}{n(-e)} \quad (5)$$

であり、ホール係数(Hall coefficient)とよばれる。ホール電圧の大きさが実用単位 V で表されるように式(4)の右辺を 300 倍すると

$$V_H = \frac{10^{-8} R_H I_x H_s}{h} \quad (6)$$

を得る。

半導体が n 型でなく p 型であれば、電流は主として左から右に流れる正孔によって運ばれ、 $-e$ を e 、 $-v_x$ を v_x にすれば良く、この場合ホール電圧は正となり、ホール係数も正となる。従って、ホール電圧が正か負かであるかによって、キャリアの種類、すなわち n 型か p 型かを正確に知ることができる。今簡単のために $\mu_H = \mu$ とすると

$$R_H = \frac{1}{n(-e)} \quad (7)$$

となるから、 R_H からキャリア濃度 n を求めることができる。

$$n = \frac{1}{(-e)R_H} \quad (8)$$

また、

$$\sigma = n(-e)\mu \quad (9)$$

であるから、式(5)、式(9)より

$$\mu_H = n(-e)\mu R_H = \sigma R_H \quad (10)$$

となり、抵抗率($\rho = 1/\sigma$)の測定と合わせることにより、ホール移動度 μ_H を求めることができる。すなわちホール測定により、キャリアの種類、濃度、及び

移動度を知ることができ、抵抗率の測定とともに半導体の最も基本的な測定手段となっている。

2.3.2. Van der Pauw 法

この方法は、試料の作成が比較的簡単のためよく用いられているもので、サンプルの厚さが一様であれば形状が任意であっても 4 個のオーミック電極を設けることにより、抵抗率、およびホール係数を測定する方法である。この方法は、小さな試料でも測定可能で、電極間の距離等の幾何学的測定が不要で、しかも幾何学的な位置による誤差を生じないなどの利点がある。

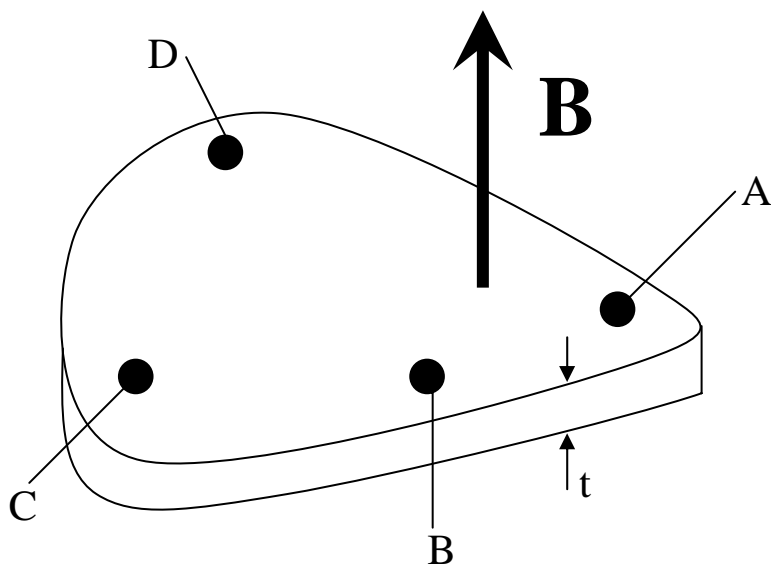


図 2.5 Van der pauw 法に用いられる試料

今、図 2.5 のような、厚さ t の試料を考える。まず、C-D 間に電流 I_{CD} を流し、A-B 端に現われる電圧 V_{AB} を計測する。これらを用いて

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (1)$$

と定義する。同様に

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{BC}}{I_{DA}} \quad (2)$$

と定義する。これらを用いると、試料の抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3)$$

で与えられる。ここで f は $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ の関数で、次の関係を満たしている。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \text{farreosh}\left\{\frac{\exp(\ln 2/f)}{2}\right\} \quad (4)$$

次に、A-C 間に電流を流したとき、B-D 端に生ずる電圧を測定し

$$R_{BD,AC} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (5)$$

と表すと、ホール係数は次のように与えられる。

$$R_H = \frac{t}{H} \Delta R_{BD,AC} \quad (6)$$

ただし、 $\Delta R_{BD,AC}$ は試料に垂直な磁界 B をかけないときと、かけたときの式(5)の変化分である。

$$R_{BD,AC} = R_{BD,AC}(B=B) - R_{BD,AC}(B=0) \quad (7)$$

さらに、ホール移動度は

$$\mu_H = \frac{t}{\rho B} \Delta R_{BD,AC} \quad (8)$$

で与えられる。

実際の測定において、キャリアの濃度、移動度、抵抗率の深さ方向プロファイルは次のようにして求める。

表面から x の深さにある Δx の厚さの層を考え、その層の平均キャリアの度を $n(x)$ とすると

$$n(x) = \frac{\Delta \sigma_s(x)}{e\mu(x)\Delta x} \quad (9)$$

となる。ここで $\Delta \sigma_s(x)$ は、表面から x および $x+\Delta x$ の深さで測定したシート伝導率の差を表し、 $\mu(x)$ は深さ x での移動度を表す。ここでキャリア濃度 n と移動度 μ の関係がわかっているならば、式(9)の関係から逐次表面層をエッチングする測定により、キャリア濃度の深さ方向分布 $n(x)$ を求めることができる。しかし、イオン打ち込み層のように移動度の値が完全結晶における値とは異なることが予想される場合にはこの方法は使えず、次の方法によって $\mu(x)$ を求める。

$\mu(x)$ は、シートホール係数 R_{HS} の表面から深さ x および $x+\Delta x$ の場所での値の差から、同様の実験によって

$$\mu(x) = \frac{\Delta \{ \rho(x)^2 R_{HS}(x) \}}{\Delta \rho_s(x)} \quad (10)$$

の関係から求められる。ここでシートホール係数 R_{HS} は

$$R_{HS} = \frac{\Delta \int_0^{xi} n(x) \mu(x)^2 dx}{e \left[\int_0^{xi} n(x) \mu(x) \right]^2} \quad (11)$$

で表される量を表す。 R_{HS} は式(6)、 ρ_s は式(3)より次のように変形できる。

$$R_{HS} = \frac{1}{B} \Delta R_{BD,AC} \quad (12)$$

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (13)$$

この式(12)、(13)により R_{HS} および ρ_s を層ごとに求め、順次式(10)および式(11)に代入することにより、 $\mu(x)$ および $n(x)$ を求めることができる。つまり、逐次の表面層をエッチングしながら測定し、その都度にこの計算を繰り返せば μ および n の深さプロファイルを求めることができる。

2.3. 透過電子顕微鏡 (TEM)

非常に薄い試料に高速の電子を照射すると、大部分の電子はとおり抜ける(透過電子)。TEM では透過電子、弾性散乱電子(散乱時にエネルギーが保存される)、あるいはそれらの干渉波を拡大、結像した像を観察する。本研究では電圧 200kV で加速させた電子線を用いた。200keV のエネルギーを持つ電子は試料によっても異なるが、試料厚が約 50nm で十分透過する。分解能は nm 以下であり、断面観察により数 100nm のイオン注入層を十分評価できる。これらの電子線を干渉波像として結像したものを、試料の断面を観察していることから、本研究では断面 TEM 像(XTEM 像)とよぶ。イオン注入層の XTEM 像から、注入欠陥や二次欠陥の深さ方向の観察などができる。弾性散乱電子は試料結晶面とブラッグ則による回折現象を生じた結果であるので、透過した試料の結晶構造や入射軸を晶帯軸とした晶帯面(入射軸に平行な結晶面)の面間隔や角度関係などの情報を含んでいる。ある特定の方向に回折した電子線を集束させ、スポットとして結像したものを本研究では、THEED(Transmission High Energy Electron Diffraction)と呼ぶ。回折スポットは二次元のパターンを示し、SiC 結晶の THEED 観察により、様々な結晶構造を評価することができる。また、制限視野絞りを挿入することで、XTEM 像のある特定領域から THEED パターンを得ることができ、微小欠陥領域の観察ができる。例えば、イオン注入層領域を選択し、得られた THEED パターンから結晶系、面方位などの評価ができる。また、対物絞りを挿入することによって、特定の方向へ回折した電子線の XTEM 像が得られる。透過スポットのみを結像した像を明視野像と呼び、その他のスポットを結像した場合、暗視野像と呼ぶ。例えば、欠陥に起因するスポットの暗視野像を観察することにより、選択した欠陥のみを強調して XTEM 観察することができ、特定の欠陥の分布などの情報が得られる。XTEM 像と THEED を併用することで、欠陥の角度関係や分布の評価をより詳細に行える。例えば、双晶を含んだ結晶の THEED パターンはそれぞれの結晶から得られるパターンが重なって現れる。このパターンから互いの結晶方位などの情報が得られ、また双晶に起因するスポットの暗視野像から双晶の分布および、双晶界面の様子が観察できる。また、本研究では行ってはいないが、異なる結晶軸方向に電子線を入射させ、観察することによって、三次元的に解析する手法などもある。

3. 実験結果および考察

3.1. N イオン注入 4H-SiC の電気特性及び結晶性の評価

3.1.1. 実験条件

実験には p 形 4H-SiC(0001) エピタキシャル基板を用いた。N イオン注入は、基板温度を室温とし、総注入量が $2.4 \times 10^{14} \sim 2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ で、注入層の厚さが 220nm の BOX 様プロファイルとなるように、多段注入を行った。詳細な注入条件を表 3.1 に示す。図 3.1 には SRIM(The Stopping and Range of Ions in Matter) シミュレーション[4]を用いた、イオン注入プロファイルの計算結果を示す。注入後、RF 加熱炉を用いて、Ar 雰囲気中にて 1700°C で 10 分間の活性化熱処理を行った。活性化熱処理後のイオン注入層の電気特性の評価に、Van der Pauw 法、ホール効果測定を行った。イオン注入 N 不純物の深さ分布解析には二次イオン質量分析(SIMS)測定を用いた。イオン注入直後の欠陥量の評価にラザフォード後方散乱(RBS)測定を用いた。また、イオン注入直後の欠陥の観察は透過電子顕微鏡(TEM)観察を用いた。

表 3.1 イオン注入条件

イオン種	窒素(N)			
注入エネルギー 注入量	15keV	$2.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$2.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	30keV	$3.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$3.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	50keV	$1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	60keV	$4.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$4.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	90keV	$4.2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	110keV	$4.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$4.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	120keV	$5.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	~	$5.3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
総注入量	$2.4 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$			
注入温度	室温			

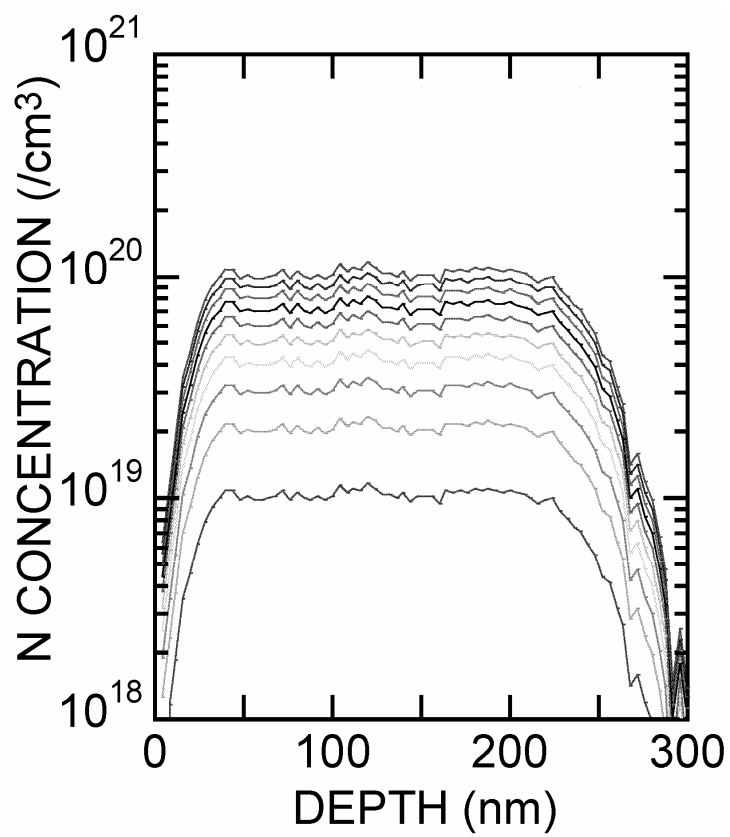


図 3.1 本研究で用いた N イオン注入プロファイル (SRIM シミュレーション)

3.1.2. 実験結果

図 3.2 に Van der Pauw 法及びホール効果測定より得られたシート抵抗とシートキャリア濃度の注入量及び注入濃度依存性を示す。注入量が $1.2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ ($N_{\text{BOX}}: 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$) までは、注入量が増加するにつれてシートキャリア濃度も増加し、キャリアの増加に起因してシート抵抗も減少している。注入量が $1.2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の時 ($N_{\text{BOX}}: 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$)、シートキャリア濃度は最大の $2.1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ となり、本研究のイオン注入条件において最大値を示した。この際のシート抵抗は $535 \Omega / \square$ であった。

しかしながら、注入量が $1.2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ ($N_{\text{BOX}}: 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$) を越えると、シートキャリア濃度の注入量依存性は減少傾向を示し、シート抵抗も増加する。本現象について本研究では、N の外向拡散、N 固溶度および注入欠陥の 3 つについて検討を行なった。

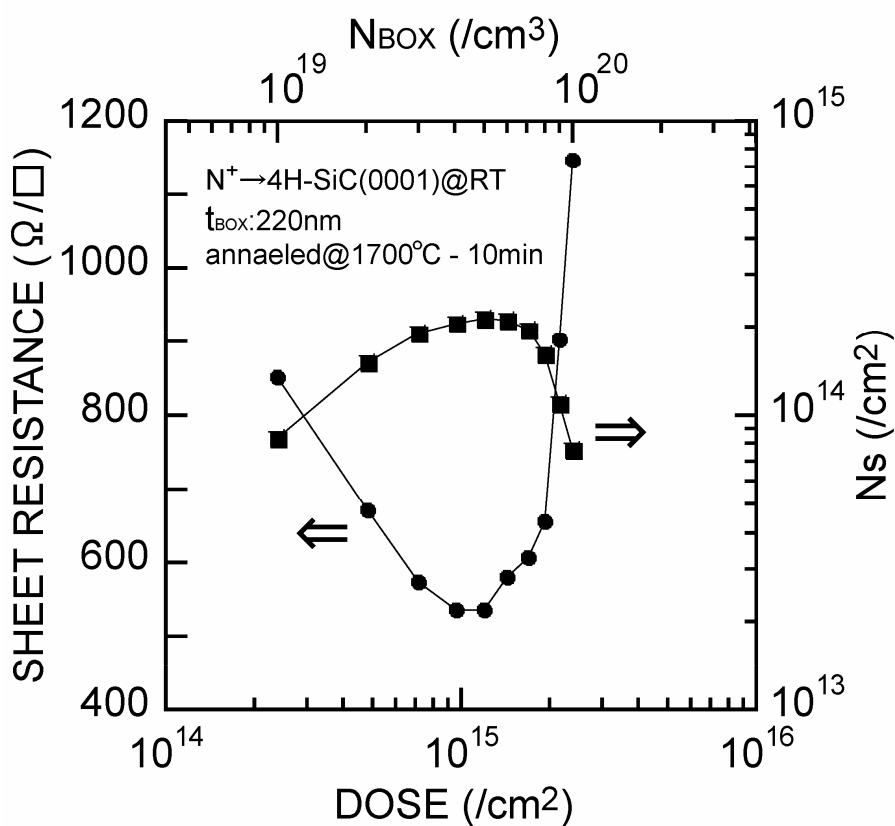


図 3.2 N イオン注入 4H-SiC(0001)における電気特性のドーズ依存性

[Nの外向拡散の検討]

図 3.3 に、注入量が $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である試料の活性化熱処理前後の N 不純物分布を示す。活性化熱処理前の試料から得られる不純物分布において、試料表面から約 200nm の領域に濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の N 不純物が一定に分布していることがわかる。これは SRIM シミュレーションによる計算結果と一致している。活性化熱処理後の試料から得られる不純物分布においても、活性化熱処理前と同様の分布が得られた。したがって、熱処理による N 不純物濃度の低下はなく、電気特性の悪化は N の外向拡散によるものでないと考えられる。

SIMS 測定により得られる N 不純物の深さ方向における分布を示す。注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の N 注入を行った直後の試料と注入後 1700°C において 10 分間の活性化熱処理を行った試料から得られる N 不純物プロファイルの比較を行った。上述のホール効果測定においてキャリアの減少が見られる注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の試料においても、活性化熱処理後の不純物プロファイルに変化は見られない。よって、電気特性の悪化は N の外向拡散によるものでないと考えられる。

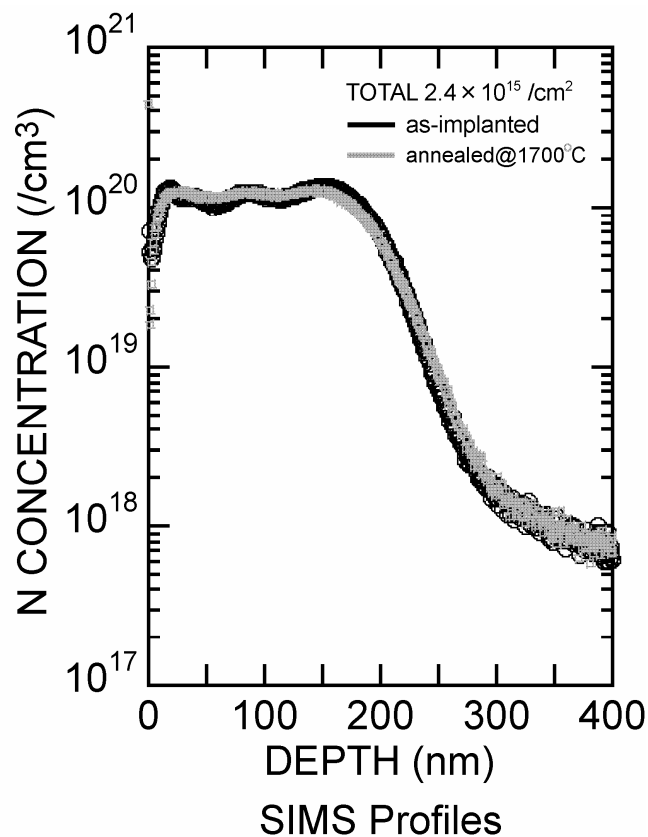


図 3.3 SIMS 測定より得られる N 不純物の深さ方向分布

[N 固溶度の検討]

電気特性の悪化は SiC 中の N 濃度が固溶度を越えたことにより生じる現象であるかを検討するため、注入層の厚さを図 3.4 に示すように半分(110nm)にしたイオン注入を実施した。詳細な注入条件を表 3.2 に示す。図 3.5 にホール効果測定により得られるシートキャリア濃度の N 不純物濃度依存性を示す。イオン注入層の厚さにかかわらず N 不純物濃度 (N_{Box}) が $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度で、キャリア濃度は飽和傾向を示している。SiC 中の N 固溶度は $3 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であると報告されており [5]、本研究の結果をよく説明できる。しかしながら、イオン注入層の厚さが 220nm である試料においては、シートキャリア濃度は $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度の不純物濃度から減少する。一方、注入層の厚さ 110nm の試料においては、シートキャリア濃度の減少は $8 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度の N 不純物濃度から確認できる。シートキャリア濃度の減少傾向は固溶度だけでは説明できない。

表 3.2 イオン注入条件

イオン種	窒素(N)			
注入エネルギー 注入量	15keV	$2.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	～	$2.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	30keV	$3.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	～	$3.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	50keV	$1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	～	$1.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
	60keV	$5.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	～	$5.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$
総注入量	$1.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$			
注入温度	室温			

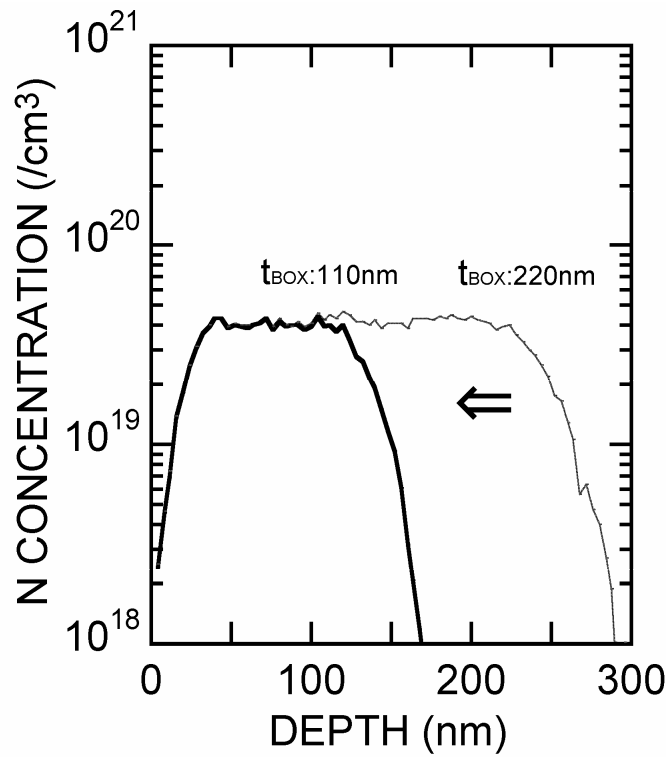


図 3.4 SRIM シミュレーション

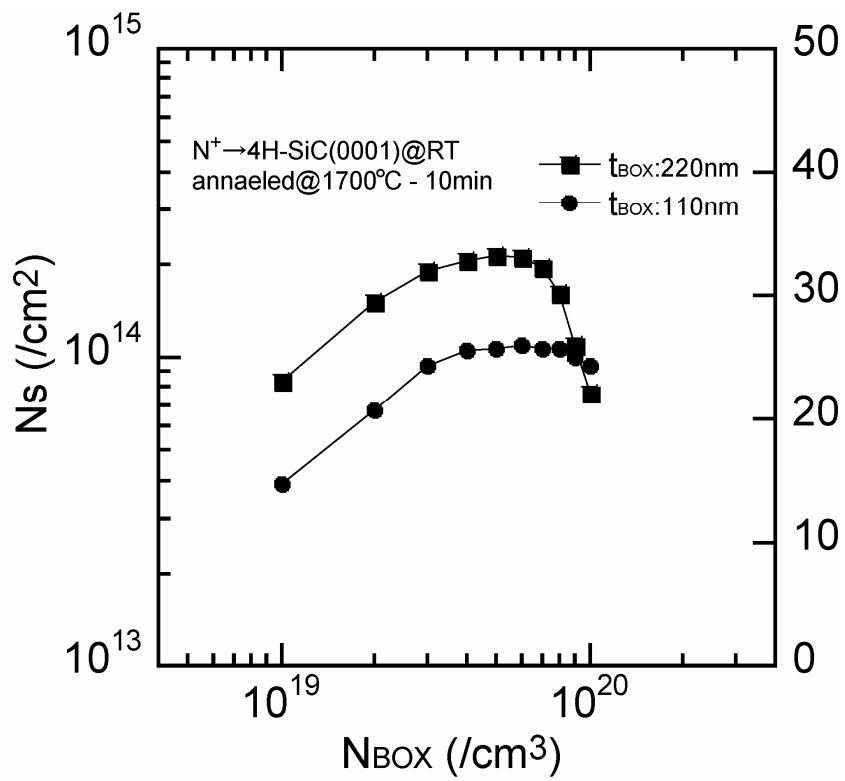


図 3.5 N イオン注入 4H-SiC(0001) における電気特性のドーズ依存性

[注入欠陥量との関連]

図 3.6 及び図 3.7 に N を注入層の厚さが 220nm となるように注入した試料から得られる RBS スペクトルを示す。注入量を増加するにつれて、注入層における欠陥が増加していることがわかる。注入量が $9.6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ を越える場合、注入量の増加につれて欠陥率が著しく増加する(図 3.9 参照)。

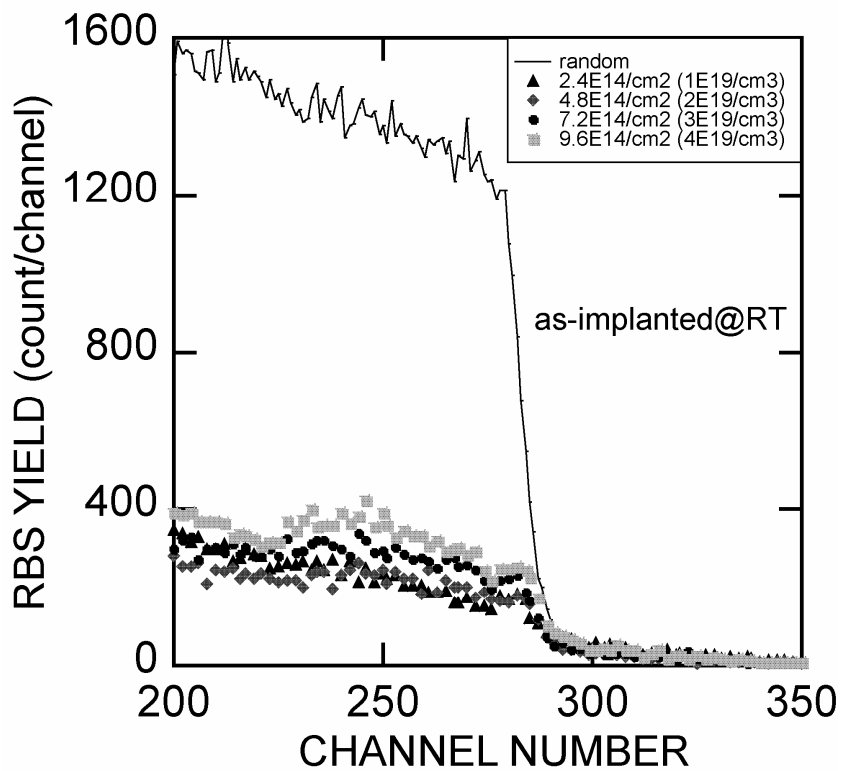


図 3.6 N イオン注入直後の試料から得られる RBS スペクトル (低濃度)

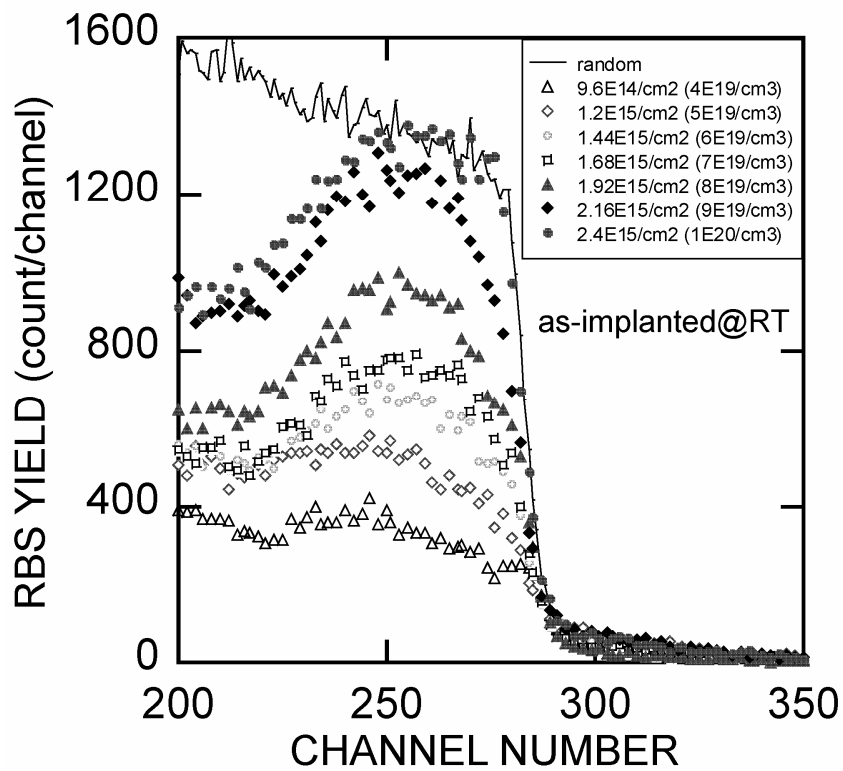


図 3.7 N イオン注入直後の試料から得られる RBS スペクトル (高濃度)

図 3.8 に N イオン注入(注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)直後及び活性化熱処理後の試料から得られる RBS スペクトルを示す。注入直後の試料から得られるアラインスペクトルのイールドは、注入層である欠陥領域においてランダムスペクトルのイールドと一致している。しかしながら、 1700°C において10分間の活性化熱処理を行った試料から得られるアラインスペクトルは、イールドが減少している。したがって、熱処理によって、注入により発生した欠陥が消滅したことが確認できる。

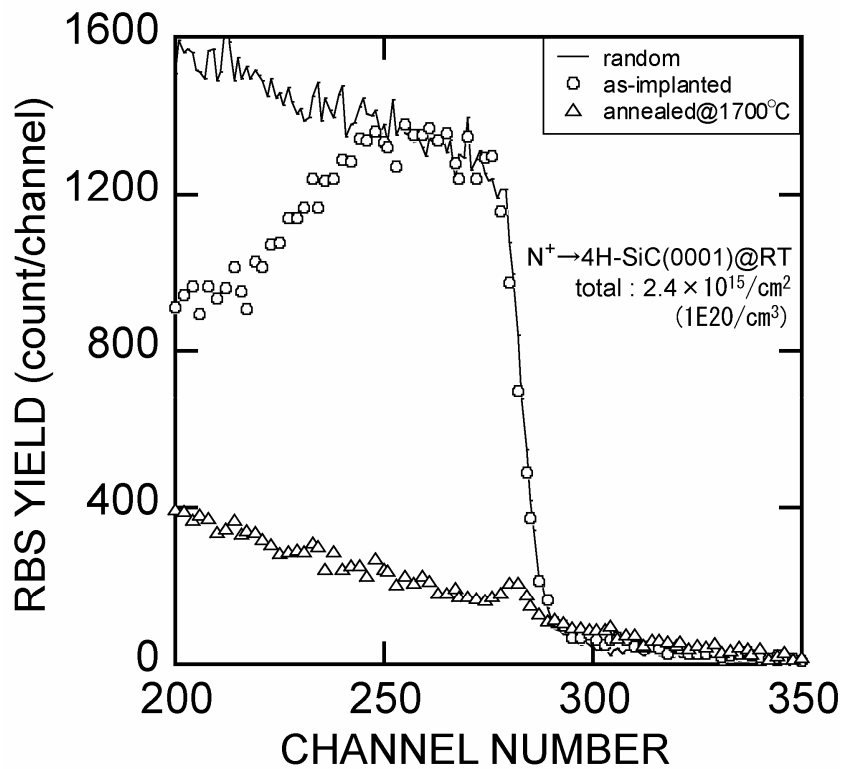


図 3.8 N イオン注入直後及び活性化熱処理後の試料から得られる RBS スペクトル

図 3.9 に RBS 測定により得られる χ_{\min} とシートキャリア濃度の注入量依存性を示す。 χ_{\min} は未熱処理層の結晶性を表しており、この値が大きいほど欠陥量が多いことを示している。本研究では RBS スペクトルにおいて 260 から 285 チャネル間において評価した。注入直後の欠陥量の注入量依存性では、欠陥量の変化について 3 つの領域に大別することができる。注入量が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ までの領域 I においては、注入量とともに、 χ_{\min} が徐々に増加しているが、シートキャリア濃度も増加している。注入量が $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である領域 II では、欠陥量が増加し、シートキャリア濃度は飽和傾向を示す。注入量が $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ を越える領域 III において、欠陥量が著しく増加するとともに、N の電気的不活性化が進行している。これらのことから、N 不純物の電気的不活性化の原因は、高濃度の注入欠陥が導入され、 1700°C における熱処理でも残留していると強く示唆される。

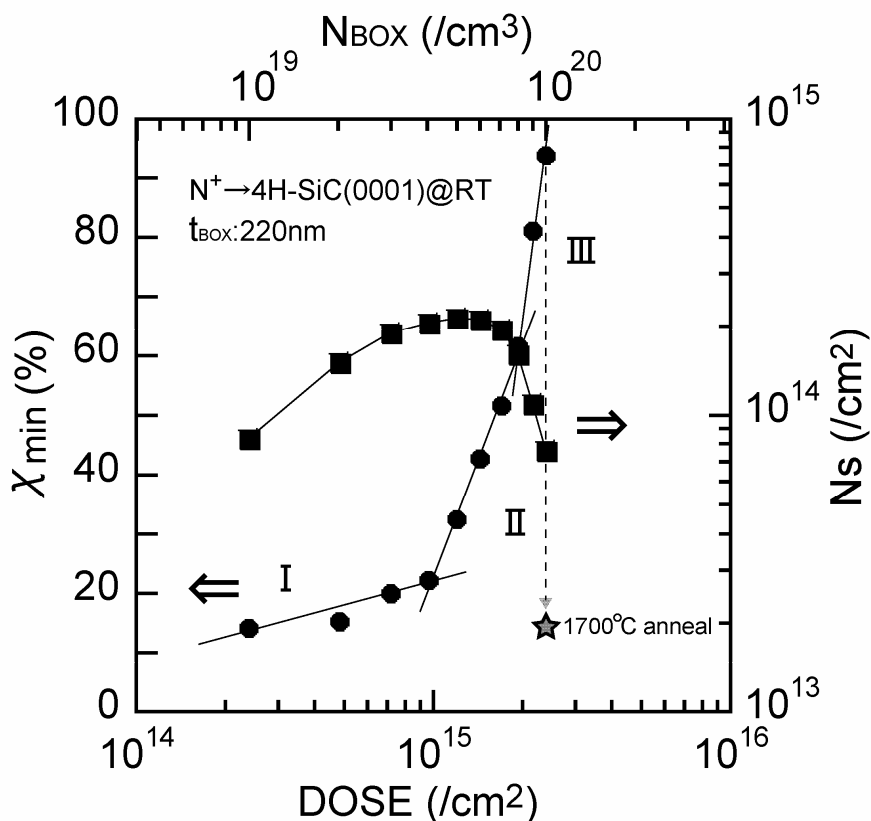


図 3.9 χ_{\min} 及びシートキャリア濃度のドース依存性

図 3.10 及び図 3.11 に N を注入層の厚さが 110nm となるように注入した試料から得られる RBS スペクトルを示す。N 注入層の厚さが 220nm の試料と同様に、注入量の増加につれて注入層における欠陥が増加していることが確認できる。図 3.11 に χ_{\min} 及びシートキャリア濃度のドーズ依存性を示す。N 注入層の厚さが 220nm の試料と同様に、注入量が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ となると、欠陥量が著しく増加し、それにとまなうキャリア濃度の減少、すなわち N 不純物の電気的不活性化が示唆された。これらのことから、本研究で観察された N 注入量が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ を越えるイオン注入での N 不純物の電気的不活性化は、高濃度に導入された欠陥が、活性化熱処理後の N 不純物の電気的活性化過程を阻害すると考えられる。

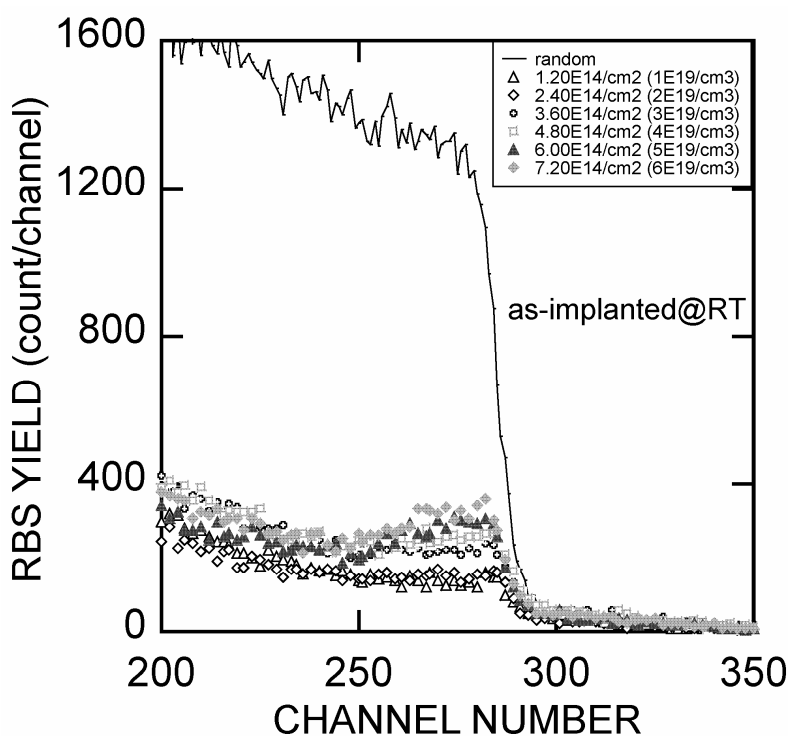


図 3.10 N イオン注入直後の試料 (注入層の厚さ 110nm) から得られる RBS スペクトル(低濃度)

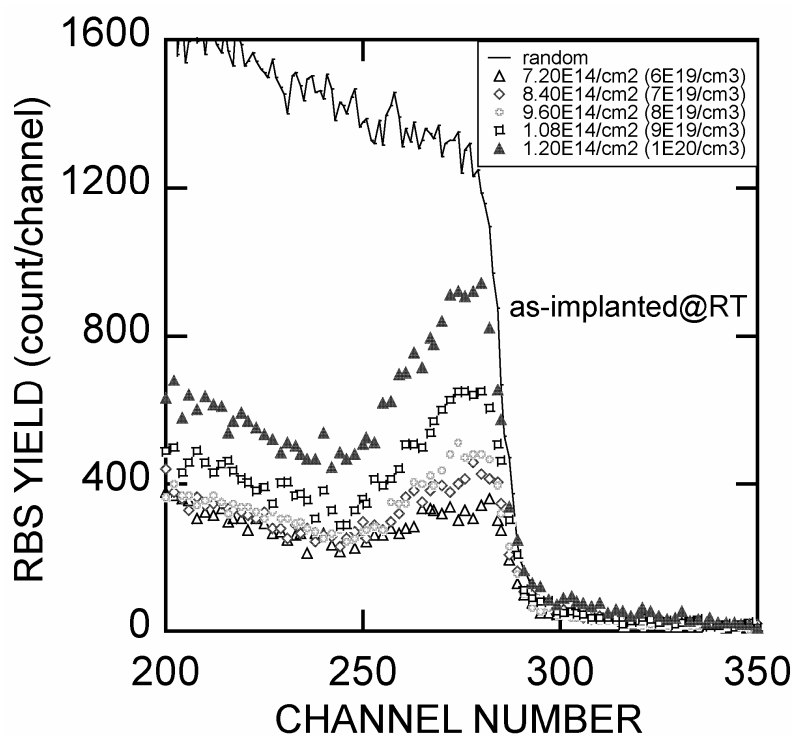


図 3.11 N イオン注入直後の試料（注入層の厚さ 110nm）から得られる RBS スペクトル(高濃度)

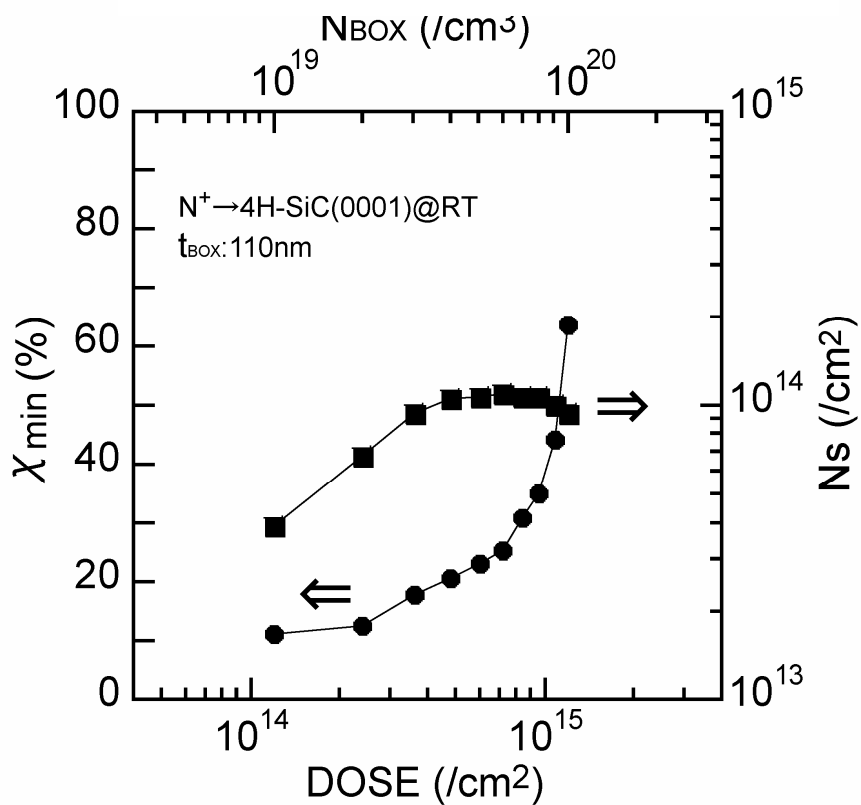


図 3.12 χ_{\min} 及びシートキャリア濃度のドーズ依存性

図 3.13 は注入量 $2.4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の注入を行った直後の試料から得られる断面 TEM 像である。イオン注入層は試料表面から 200nm 程度である。イオン注入層において黒色の斑点模様が見られる。この斑点はアモルファスクラスタであり、このような高濃度な欠陥が生じると N の不活性化が生じると示唆される。

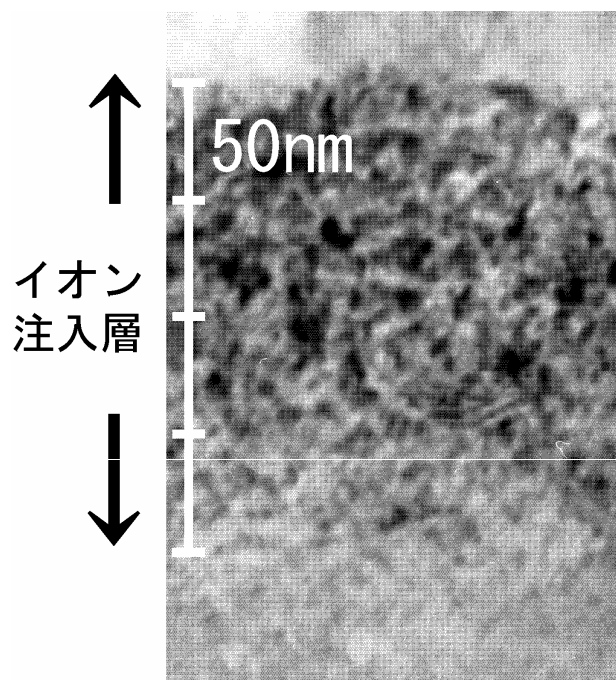


図 3.13 N イオン注入 ($2.4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)
注入直後の断面 TEM 像

4. 結論

本研究ではNイオン注入を、基板温度を室温とし4H-SiC(0001)へ実施し、SiCの結晶性及び活性化熱処理後における注入層の電気特性を評価した。本研究において、以下の結論が得られた。

1. 注入量 $1.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (注入濃度 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$) の注入を行った時、 1700°C で10分間の活性化熱処理によって、シート抵抗 $535 \Omega/\square$ が得られる。また、シートキャリア濃度は $2.1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ であった。
2. 注入量 $2.4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (注入濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$) の注入を行った場合、 1700°C で10分間の活性化熱処理によっても、不純物分布は変化しない。
3. イオン注入層が完全に非晶質化しないNイオン注入において、N不活性化はSiC中のN固溶度の限界だけではなく、高濃度な注入欠陥の導入によって生じる。また、その時の臨界注入量は約100nmの注入層厚さ当り $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ であることがわかった。

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導くださった、法政大学イオンビーム工学研究所佐藤政孝教授に心から感謝いたします。本研究に対しご協力いただいた志村洋介氏、永田翔平氏、鈴木優氏、時田康貴氏に感謝いたします。また、日頃の研究の準備や研究に対する議論をしていただいた、法政大学情報電気電子工学科佐藤研究室の地主岳史氏に感謝いたします。最後に、本研究を遂行するにあたって、研究に対する理解と、惜しめない協力をいただいた私の家族に感謝いたします。

参考文献

- 1) G. L. Harris(Ed.), *Silicon Carbide, EMIS Datareviews Series No. 13*, (INSPEC, New York, 1995)
- 2) T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, H. P. Strunk, and M. Maier, *phys. stat. sol (a)*, vol.162, pp. 277-298, 1997
- 3) T. Kimoto, N. Inoue, and H. Matsunami, *phys. stat. sol. (a)*, 162, 263 (1997)
- 4) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *THE STOPPING AND RANGE OF IONS IN SOLIDS*, (Pergamon Press, 1985)
- 5) V. Khemka, R. Patel, N. Ramungul, T. P. Chow, M. Ghezzi and J. Kretchmer: *J. Electron. Mater.* Vol. 28(1999), p. 167