

イオン注入法による半導体への不純物添加

INADA, Taroh / 稲田, 太郎

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

6

(開始ページ / Start Page)

65

(終了ページ / End Page)

94

(発行年 / Year)

1969-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004245>

イオン注入法による半導体への不純物添加

研究助手 稲田太郎 電気工学科

DOPING OF SEMICONDUCTORS BY ION IMPLANTATION

TAROH INADA *Assistant Researcher*

Abstract

The application of ion implantation to the doping of semiconductors was studied by implanting aluminum and phosphorus ions into n- and p-type single crystal silicon, respectively, at ion energy of 10 keV. Ion implantations were performed by using an electron-impact type ion source which was designed and constructed by author for use of doping of semiconductors.

Isochronal and isothermal anneal studies were made using the Hall-effect and sheet-resistivity measurements and the reflection electron diffraction method as means of indicating changes in sheet resistivity, majority carrier mobility and type, and crystal structure.

Electron diffraction examination showed that silicon single crystal was transformed to an amorphous state by ion dose in excess of 10^{14} ions/cm² and major part of this radiation damage was annealed out by thermal treatment at 800°C for 20 min. Hall effect measurements showed that Hall mobility in p-type layer (Al implant) depended on temperature as $\mu_H \propto T^{-2.6}$ in temperature region ranging from 120° to 300° K and that the mobility in n-type layer (P-implant) independent over the measurement temperature. Implantation profile measurements revealed that in case of Al implant radiation enhanced diffusion played more important role in depth of p-n junction. On the other hand, in case of P implant this diffusion was not so effective and so surface carrier concentration amounted 7×10^{19} carriers/cm³.

Silicon p-n junction diodes and n-p-n junction transistors were fabricated and the following results were obtained:

(1) for diodes: forward current was expressed as $I_f = I_s [\exp(V_f/1.4kT) - 1]$ backward breakdown voltage was nearly 200 volts, and junction capacitance varied as $C = C_o (V + V_d)^{-2.25}$, (2) for transistor; β was >100 and noise figure was 5.3 dB at 200 MHz.

1. ま え が き

筆者は、昭和42年4月の本講演会において、イオンビームの半導体工学への応用に関する簡単な報告を行なった¹⁾。その後も引き続きイオン注入法に関する研究を進めてきているので、本報告はその第二報として、その後現在迄に得られている結果を報告する。

第一報においては、*n*形の単結晶Si基板内に形成したIn原子注入層の特性を、主として*p-n*接合特性である電流-電圧及び接合容量-電圧特性について報告した。よく知られているように、In原子によってSi結晶中の禁止帯に形成される acceptor levelは、充満帯から約0.16eVであり他の3族原子によるlevelよりも深いために²⁾、電気的特性に基づく注入層の詳細な解析に不都合である。一方実際のイオン注入装置も当時から改良を加えており、その結果従来Siに対して用いられているAl原子についても注入実験が行なえるようになったので、今回は acceptor dopant としてAlを用いた場合について報告を行なう。更に現在は、donor dopant であるP及びSbについても実験を進めているので、このイオン注入によって形成される*n*形の層の特性についても言及する。

イオン注入法において新たに解明すべき最も重要な事柄は、注入不純物濃度の深さ依存性及び重イオンが単結晶中へ強制的に注入される結果生じる基板結晶内の格子不整 (lattice disorder) である。前者は、従来用いられている熱拡散によって形成される分布状態と著しく異なるものと期待されるためであり、又後者は、半導体物質が代表的な構造敏感 (structure sensitive) な物質であるために、注入層内で電気的 carrier の伝搬に際して大きな散乱中心となって、carrier の移動度を著しく減少させると考えられるためである³⁾。

筆者は以上の問題点について、イオン注入を行なった試料を、種々条件を変えて熱処理を行ない注入層の不純物濃度分布及びHall効果測定に基づく電気的特性の解析を行なった。

その結果、Al注入層の不純物濃度分布の形成に関しては、従来多くの研究者達によって説明されている。channeling効果だけでなく、放射損傷に基づく radiation (defect) enhanced diffusion⁹⁾⁻¹⁰⁾ 効果が大きな役割を果している事を見出した¹¹⁾。

Hall効果測定を中心とした電気的測定によって次のような事柄が明らかにされた。(1) 熱処理濃度を高めることによって、注入層内の移動度を半導体素子として用いるに十分な値迄回復できる。(2) 低密度注入の場合注入された原子が十分に interstitial site から substitutional site に置換されるが、高密度注入の場合にはこの置換の割合は減少して注入によって添加できる限界値がある。(3) イオン注入法を用いて不純物を添加するに必要な温度は従来半導体素子製造に用いられていた1200~1400℃のような高温に比べて著しく低い800℃で十分である。(4) 高密度注入の場合一応半導体素子としては利用できる程度に放射損傷は取り除けるが、熱処理后においても結晶学的欠陥は残存し、この為に過剰に熱処理を行なった場合には、注入原子が precipitation を起こす。

更にイオン注入層を現在用いられている製造行程で半導体素子を製造した結果、従来用いられている熱拡散によって得られる半導体素子と同程度又はそれ以上の特性を持つことが判かり、前述の電気特性の測定結果を裏付けできたと共にイオン注入法の有用性を示すことができた。

1. イオン注入実験

イオン注入による半導体への不純物添加の実験行程は、大きく2段階に分けることができる。即ち、(1) 十分清浄な半導体表面を、規定のエネルギーを持ったイオンビームで衝撃する段階、(2) 衝撃後に、真空中或いは、Ar等の不活性ガス中において、試料に熱処理を施す段階である。尚、イオン衝撃の際に試料の温度を高めておく場合 (hot implantation) と特に試料を加熱しない場合があるが、筆者は多くの場合、基板試料を特に加熱していない。

イオン注入の際の基板の表面は、opticalにflatであり、且つ、表面のcontaminationsは全くないことが必要である。このことは、表面の凹凸が、注入層の深さ(例えばp-n接合面)に直接に影響を及ぼしたり、入射イオンと表面のcontaminationsとが、不必要なsputteringを起こすことや、又contaminations自体が基板結晶内に注入されたり、入射イオンに対してmasking効果をして、一様にイオンビームが注入するのを妨害するためである¹³⁾

筆者はこの様な考えから、用いる基板を次のようにして準備した。Czochralski法によって生成されたSi単結晶rodをwafer状に切り出し、このwaferを#4000以下のAl₂O₃及びダイヤモンドペーストにて機械研磨し、更に、化学的エッチングを施し、表面に出来た加工層を取り去った。表面のcontaminationsを取り除くために、イオン源に装填する直前に鏡面仕上のSi基板を、脱イオン及び数種類の有機溶液中にて超音波洗浄を繰り返し行なった。このように洗浄した基板を、無塵室内でtarget holderに取り付け、直ちに、イオン源内部へ装填した。イオン源内部を排気し真空度が 1×10^{-6} torr 以下になってから表-1に示すような条件でイオン注入を行なった。

Table 1. Ion Implantation Conditions

Ion Species	Aluminum	Phosphorus
Ion Energy	10-kev	10-kev
Ion Density	1-3 μ A/cm ²	1-3 μ A/cm ²
Implantation Time	10-500sec	10-500sec
Total Ion Dose*	$1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16}$ ions/cm ²	$1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{16}$ ions/cm ²
Implantation Direction	<111>, <114>, <110>	<111>
Substrate	CZ. crystal (111) $\pm 1^\circ$ n-type, P-doped $\rho = 7 \Omega$ -cm	CZ. crystal (111) $\pm 1^\circ$ p-type, B-doped $\rho = 5 \Omega$ -cm
Substrate Temperature	room temp.	room temp.
Residual Gas Pressure	$< 1 \times 10^{-6}$ torr.	$< 1 \times 10^{-6}$ torr.

* is calculated from the product of in density by implantation time.

イオン注入后に行なう熱処理は、筆者の場合専ら真空中で行なっている。熱処理炉は図-1に

示すような構造を持ち、炉内の試料装填部の温度勾配を極力押えるようにしている。熱処理条件は、200℃～900℃の温度範囲で時間は5分間～100分間の範囲に変えて行なっている。この際の温度上昇及び下降の速度は常に10℃/minで行った。

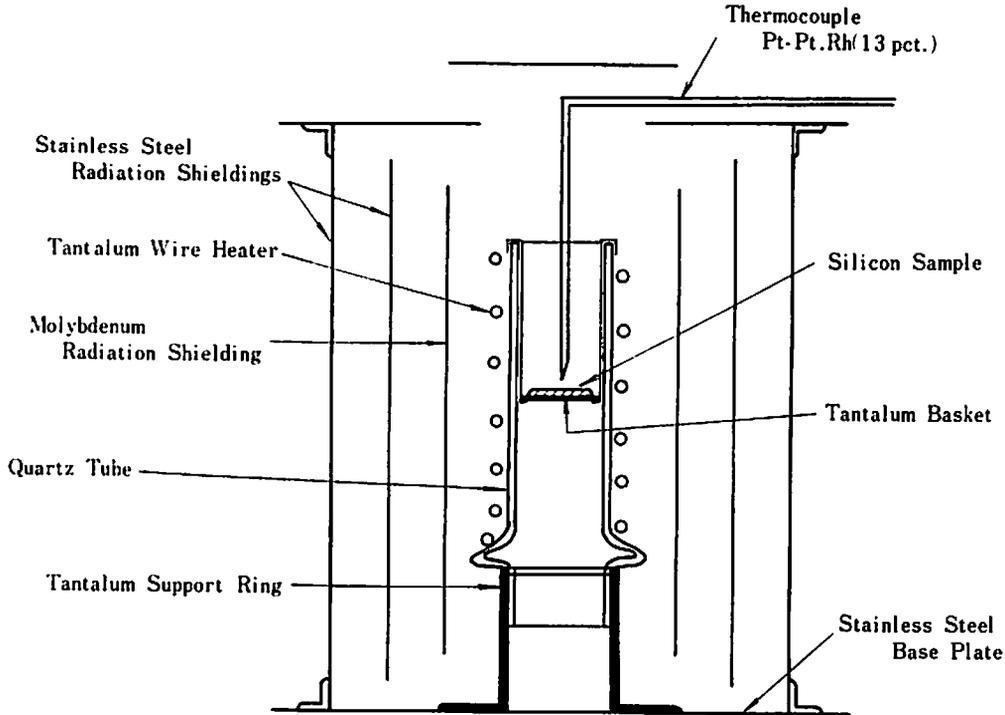


Figure 1. Schematic diagram showing the annealing furnace used in this experiment.

規定の熱処理を行なった試料のうち、ホール効果測定用の試料は、これに必要な形状に成形される。筆者の場合、ホール効果測定には van der Pauw¹⁵⁾の方法を用いているので試料はいわゆる「clover shape」に成形した。この場合試料の成形には、化学的エッチング法を用いイオン注入層を前述の形状をもつメサ構造にした。ホール効果測定は、試料の温度を77°K～350°Kの範囲に変えて行ない、ホール移動度の温度特性を求めた。測定磁場は、4000 Gauss を用い、測定は、磁場の極性を反転して二度行ない、更に電流の向きを変えて行なって、その平均値を求めた。

イオン注入層のホール係数 (R_H) は、注入層内に不純物密度分布があるために、表面から空乏層迄深さに依存して変化する。この為に通常のパルクに対するホール係数と同一視することはできない。筆者は、表面から測定される注入層の層抵抗及びホール移動度からもとめられるホール係数を「層ホール係数」と名付け、専らこの係数を用いている。この層ホール係数 (sheet Hall coefficient R_{HS}) は次式で示される¹⁴⁾

$$R_{HS} = \frac{R_H}{d} = \frac{\int_0^d \mu_H^2 \cdot n(z) \cdot dz}{\left[\int_0^d \mu_H \cdot n(z) \cdot dz \right]^2} \quad (\text{cm}^2/\text{coulomb})$$

ここに

d : 空乏層迄の距離

μ_H : ホール移動度

$n(Z)$: 磁場に平行な方向のキャリア密度

である。

3. 実験結果及び考察

3-1 Alイオン注入層の特性

3-1-1 不純物濃度分布

まえがきにおいて示したように、イオン注入法によって形成される不純物濃度分布状態を知ることは、添加機構が従来行なわれている熱拡散法と全く異なっているために、新たに解明すべき重要な問題である。多くの研究者もこの問題解決に非常に大きな努力を傾けてきている。実際に報告されているデータの数も多い。それらの報告の結果の代表的なものを表-2に示した。この研究自体が新しいことや、各々の実験条件及び測定条件が違っていること等を考えても、表-2に示したp-n接合の深さには統一性がない。これらの相違点について多くの研究者は、基板に単結晶を用いていることから、channeling効果に依るものと説明している。筆者は最近Alイオン注入層の不純物濃度分布は、熱処理の条件に依存することを見出し、従来その有無が判明しなかった、「radiation enhanced diffusion」がイオン注入層の不純物濃度分布形成に際してchanneling効果とともに重要な役割を演じていることを示した。

Table 2. Depth of p-n Junction formed by Ion Implantation

Ion	Energy (keV)	Substrate (ρ) (Ω -cm)	$\langle hkl \rangle$	Substrate Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Anneal	x_j (μ)	ref.
B	50	Ge (1)	$\langle 111 \rangle$	25	400 $^{\circ}\text{C}$ 15 min.	0.36	26
	150	Si (1)	$\langle 111 \rangle$	---	-----	0.9	27
	300	Si (1.2)	$\langle 111 \rangle$	25	600 $^{\circ}\text{C}$ 60 min.	1.17	28
Ga	30	Si (100-200)	$\langle 111 \rangle$	500	900 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	~0.35	12
Al	10	Si (5)	$\langle 111 \rangle$	25	800 $^{\circ}\text{C}$ 20 min.	~0.6	29
	50	Ge (1)	$\langle 111 \rangle$	25	400 $^{\circ}\text{C}$ 15 min.	0.2	26
	40	Si (4.55)	$\langle 110 \rangle$	100	600 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	0.7	30
P	40	Si (7)	$\langle 111 \rangle$	100	600 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	0.5	30
	40	Si (0.1)	$\langle 100 \rangle$	100	600 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	0.48	30
	150	Si (1)	$\langle 111 \rangle$	---	-----	0.4	27
	300	Si (0.46)	$\langle 111 \rangle$	25	700 $^{\circ}\text{C}$ 60 min.	0.94	28
Sb	20	Si (100-200)	$\langle 111 \rangle$	500	700 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	~0.12	12
	20	Si (1.5)	$\langle 111 \rangle$	25	800 $^{\circ}\text{C}$ 20 min.	0.1	31
	—	Si (10)	-----	---	600 $^{\circ}\text{C}$ 10 min.	0.5-1.4	30
Tl	100	Si (8)	random	25	450 $^{\circ}\text{C}$ 16 hour	0.18-0.2	30
Cs	150	Si (0.02)	-----	500	-----	0.4	34
	5.1	Si (19)	$\langle 111 \rangle$	450	-----	0.68	35
	5.1	Si (19)	$\langle 110 \rangle$	450	-----	0.2	35
	18.5	Si (19)	$\langle 111 \rangle$	350	-----	0.8	35

不純物濃度分布の測定方法は、(1) 放射化分析法 及び、(2) 電氣的測定に基づく方法に分けられる。(1)の方法は、注入后不純物を予め放射化し、試料の表面層を数百Åづつはがしながら、その度に基板からの放射能をカウントしその減少の割合から、はがされた層内の相対的濃度を知る方法である。この方法による測定は不純物原子に基づく電氣的に活性である量の情報が得られない欠点がある。一方(2)の方法は(1)と同様に表面層をはがしながらその度毎に表面から層抵抗 (ρ_s) を測定し、 $1/\rho_s$ と表面からの距離間の関係を求めて得られる曲線の微係数からその位置における不純物濃度を求める方法である。筆者は専ら(2)の方法による測定を行なっている。

Alイオンを 2×10^{15} ions/cm² 注入した場合の不純物濃度分布を求めた。図-2中の P_1 の曲線が得られた結果である。尚 V_1 は層抵抗の測定と同時に光を照射して、形成されているp-n接合に生じる光電圧を測定した結果である。図中の P_1 が示すように10keVのAlイオンは、表面から0.6μ以上に浸入しており、 V_1 の測定結果からp-n接合は約その0.58μの深さに形成されていることが判る。このような深いイオンの注入距離は、Lindhald¹⁶⁾やNielsen¹⁷⁾の理論ではとうてい期待できず、800℃20分間の熱処理による通常の熱拡散でも考え難く、又channeling効果によるものとしても深過ぎると考えられる。そこで次のような処理を試みた。即ち、イオン注入后熱処理前に予め試料の表面層を800Å化学的エッチングにより除去した。この試料も前と同様に800℃、20分間の熱処理を行ない不純物分布を調べた。

ここで、この800Åの値は次に示すような意味で重要である。即ち、前述の0.6μ以上にAlが注入することが(1) channeling効果がなく、Lindhald理論に合う機構で侵入しているとすれば、10keVのAlイオンのSi中の飛程は高々200Åであり800Å表面層を取り除けば、注入された全てのAl原子は取り除かれることになり、熱処理后においてもP形の伝導を持つ層は形成されないこととなる。(2) channeling効果が著しく効いていると仮定すれば、800Åの表面を取り除いても800Å以上の距離における分布状態には大きな変化を及ぼさないはずである。

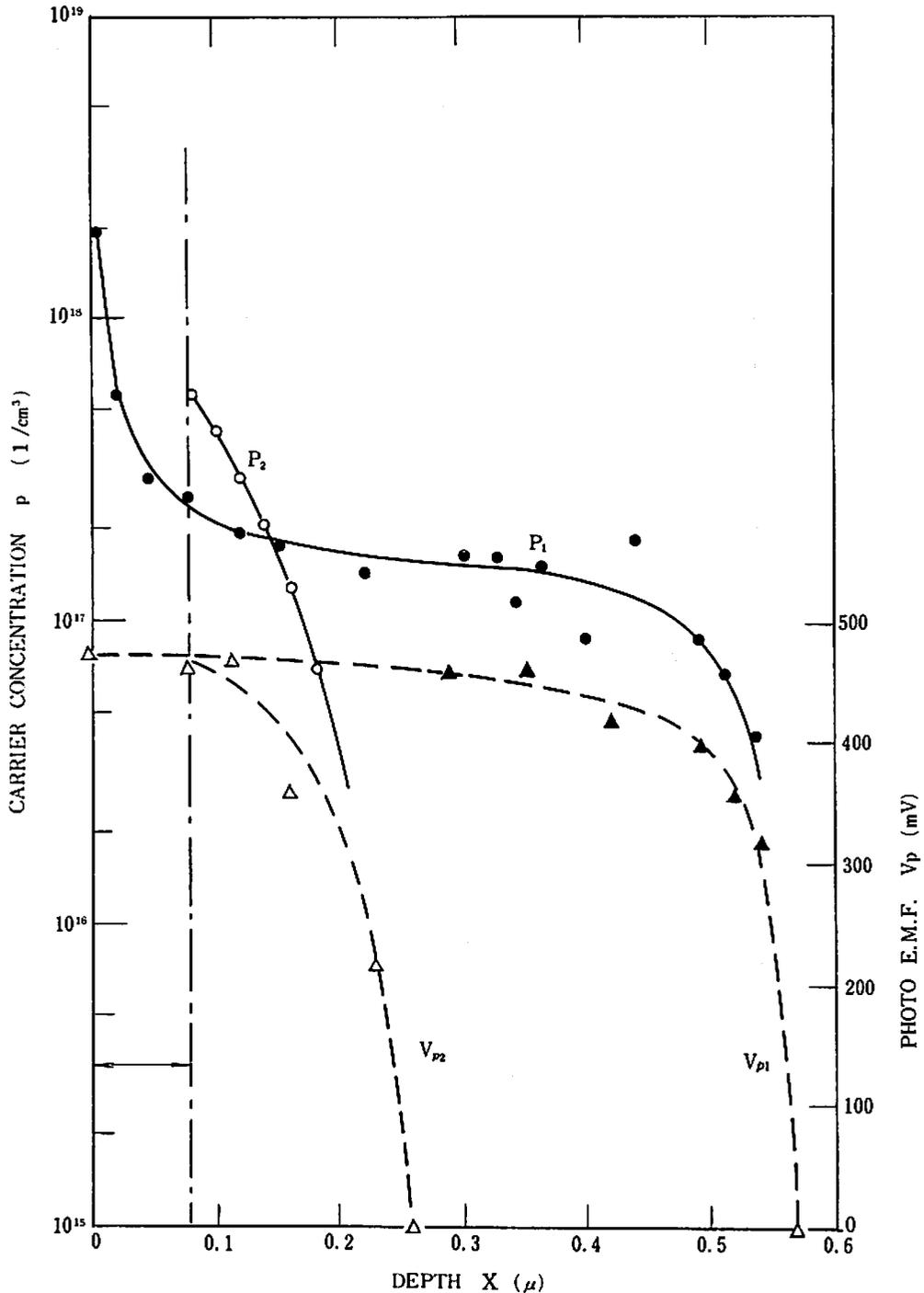
実際に求められた分布状態は図-2の P_2 に示すようなものであった。即ち、800Åの厚さの表面層を取り除くことによって、

- (1) P形の伝導を示す層は依然として形成され、
- (2) その分布状態は、表面層を除去しない場合と比較して著しい変化があり、形成されるp-n接合の深さも0.58μから0.32μに減少している。

以上のような実験結果から、10KevのAl注入によって形成されるp-n接合の深さが0.58μに及ぶ現象には、channeling効果とともに表面層の影響を受けることが判った。後者の原因として考えられるのは、注入の際に表面近傍に多数形成されたvacancyが熱処理によって試料の表面及び内部へ拡散するに伴ない注入不純物が再拡散される (radiation enhanced diffusion) ためである。このような現象が実際に拡散現象であれば、熱処理温度に敏感に影響を受けると考えられるので熱処理を400~800℃の範囲に温度を変えて行ない各温度の場合の不純物濃度分布を求めた。

図-3に示すものがこの結果である。この結果明らかに温度に敏感な拡散現象である事が判か

Figure 2 Depth dependences of carrier concentration in aluminum-implanted layer in silicon and the effect of removal of surface layer performed before annealing.



った。

更にこのような再拡散が熱処理中に起こるような場合の channeling 効果の影響を調べる目的で、イオンの入射方向を $\langle 111 \rangle$ $\langle 114 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ に変えて注入した試料の不純物濃度分布を求めた。もし channeling のみが分布状態に有効に働らく場合には $\langle 111 \rangle$ $\langle 114 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ に対応する分布の深さがみられることになる。実際に得られた分布状態は図-4 に示すようなものとなった。いずれの

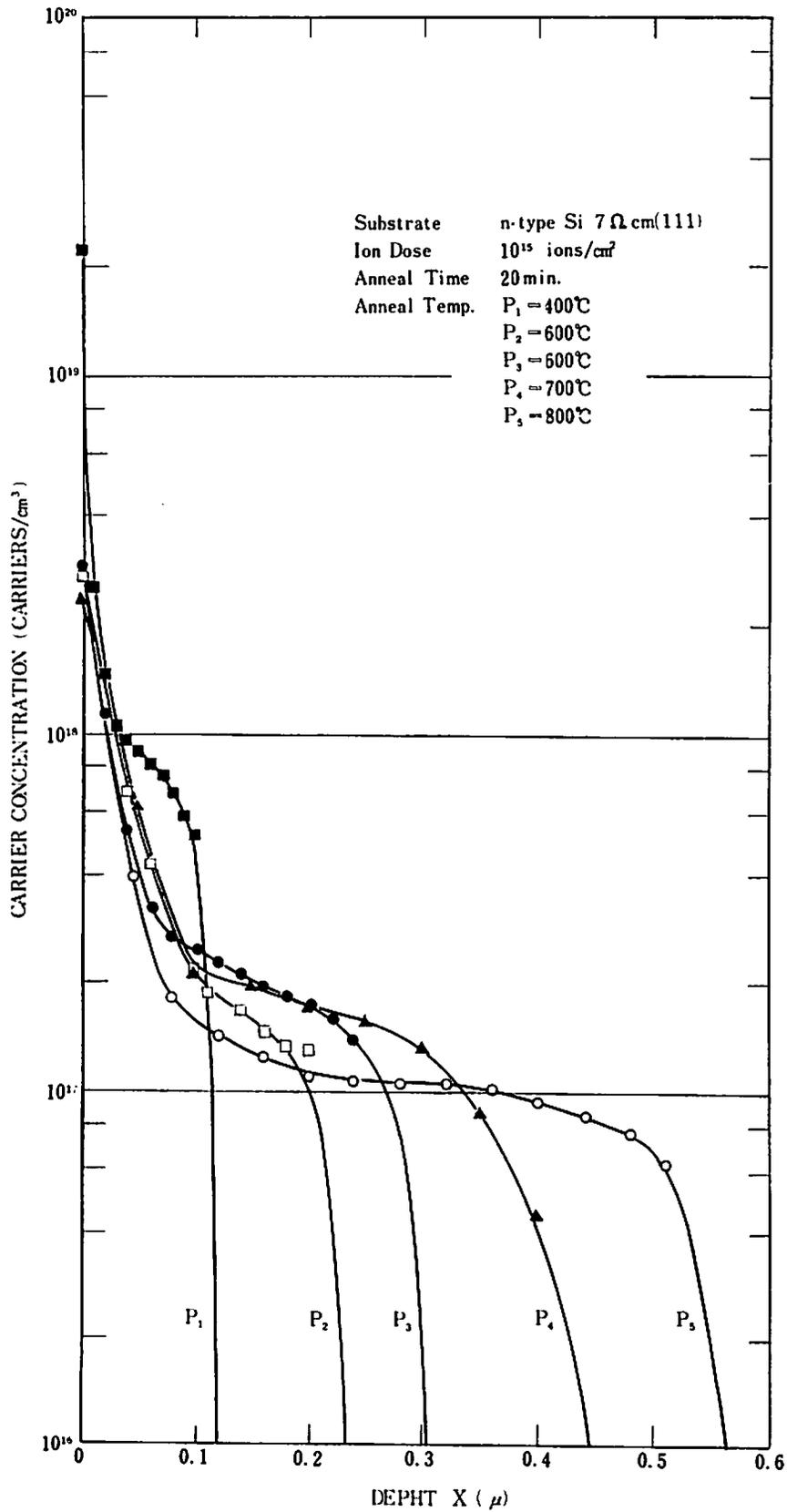


Figure 3 Depth dependences of carrier concentration in aluminum-implanted layer in silicon and the effect of annealing.

場合も、 p - n 接合は 0.6μ 前後の深さに形成されているが、分布状態は $\langle 111 \rangle$ の場合と $\langle 114 \rangle$ の場合が比較的類似した分布をとり、 $\langle 110 \rangle$ の場合多少異なった分布が得られている。これは再拡散する前の注入Al原子の初期分布が異なることに起因することで、この点にchanneling効果が現れているのであろう。

Figure 4 Depth dependences of implanted-carrier concentration and the effect of ion implantation direction.

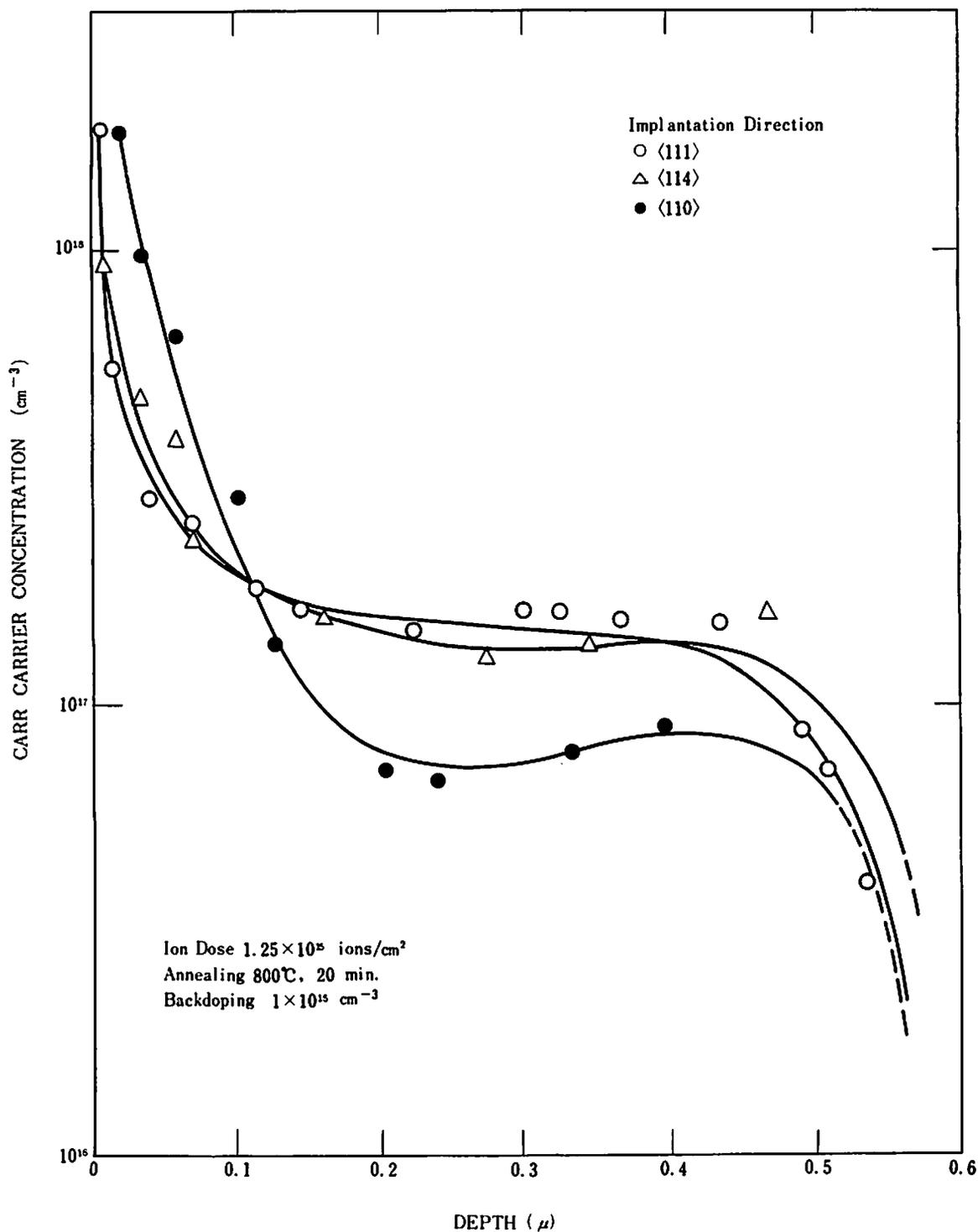


図-4

以上のような実験により、従来その有無が不明であったイオン注入における radiation enhanced diffusion の影響の存在を明らかにすることができた。筆者は、この結果を Applied Physics Letters⁽¹¹⁾ に報告したが、その後1968年 Boston で開催された Electrochemical Society の Spring Meeting において米国の Hughes のグループがこの効果の存在することを報告している¹⁹⁾

3-1-2 熱処理効果と注入層の諸特性

まえがきにおいて述べたように、イオンを注入した単結晶基板は、イオン量が増大するに従がい母体結晶内の結晶学的欠陥が増大する。Alイオンの場合は、イオンが 10^{15} ions/cm²を越えると無晶質物質に変化することが、反射電子線回析像の観察から判かった。しかし、このような試料も、800°C 20分間の熱処理を行なうとスポット及び菊地線が現われるようになり、無晶質化した基板の表面層が基板内部と epitaxial に再結晶し熱処理が成功したことが判かった¹¹⁾しかしながら良く知られているように、電子線回析像から得られる情報は、比較的大きな領域内の平均的情報であり、半導体物質に対する評価をこの結果のみで結論するのは不十分である。

そこで筆者は、イオン注入後の熱処理条件を変えて行なった試料について注入層のHall効果測定並びに比抵抗測定を行った。

図-5は 10^{15} ions/cm²のAlイオンを注入した試料を200°C~800°Cの温度範囲で20分間 isochronalな熱処理を行った場合の注入層の層抵抗及びキャリアーのホール移動度を示したものである。図から判かるように熱処理温度が低いと層抵抗も高く注入したAl原子が十分に電気的に活性な、substitutional siteにないことを示しており、電気的に不活性な interstitial siteに留まっているAl原子及び放射損傷がキャリアの伝搬に対して大きな散乱の中心となり、移動度が著しく小さい。

温度を高めることにより層抵抗は減少し、ホール移動度は増大することが判かる。例えば、800°Cの熱処理を行なった場合の層抵抗は $2.5 \times 10^3 \Omega/\square$ であり、移動度は $168 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。熱拡散法によって添加された拡散層のデータが少ないのでこの値を直接的に比較することはできないが、前述した不純物濃度分布から得られる注入層の平均的比抵抗を $0.15 \Omega\text{-cm}$ と仮定すると、バルクの場合について、F. J. Morin²⁰⁾等が計算から求めた値 ($200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)の凡そ85%である。このことから800°Cの熱処理を行なった場合、キャリアの伝搬に著しい影響を及ぼす程の結晶学的欠陥は少ないことが考えられる。欠陥が少ないことは図-6に示した移動度の温度特性において、格子散乱による移動度減少の観察される温度が熱処理温度を、高めるに従がい低温側に移行することからも容易に推測される。

又図-7には注入イオン量を $10^{15} \sim 10^{16}$ に変えた場合のホール移動度の温度特性を示した。それぞれの温度依存性は常温から120°Kの領域において、

$$\mu H = K \cdot T^{-26} \quad (1.25 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2)$$

$$\mu H = K \cdot T^{-21} \quad (1.0 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2)$$

で表わされる。この結果から、格子散乱による移動度の減少の割合はいずれの場合も $T^{-\frac{3}{2}}$ より大

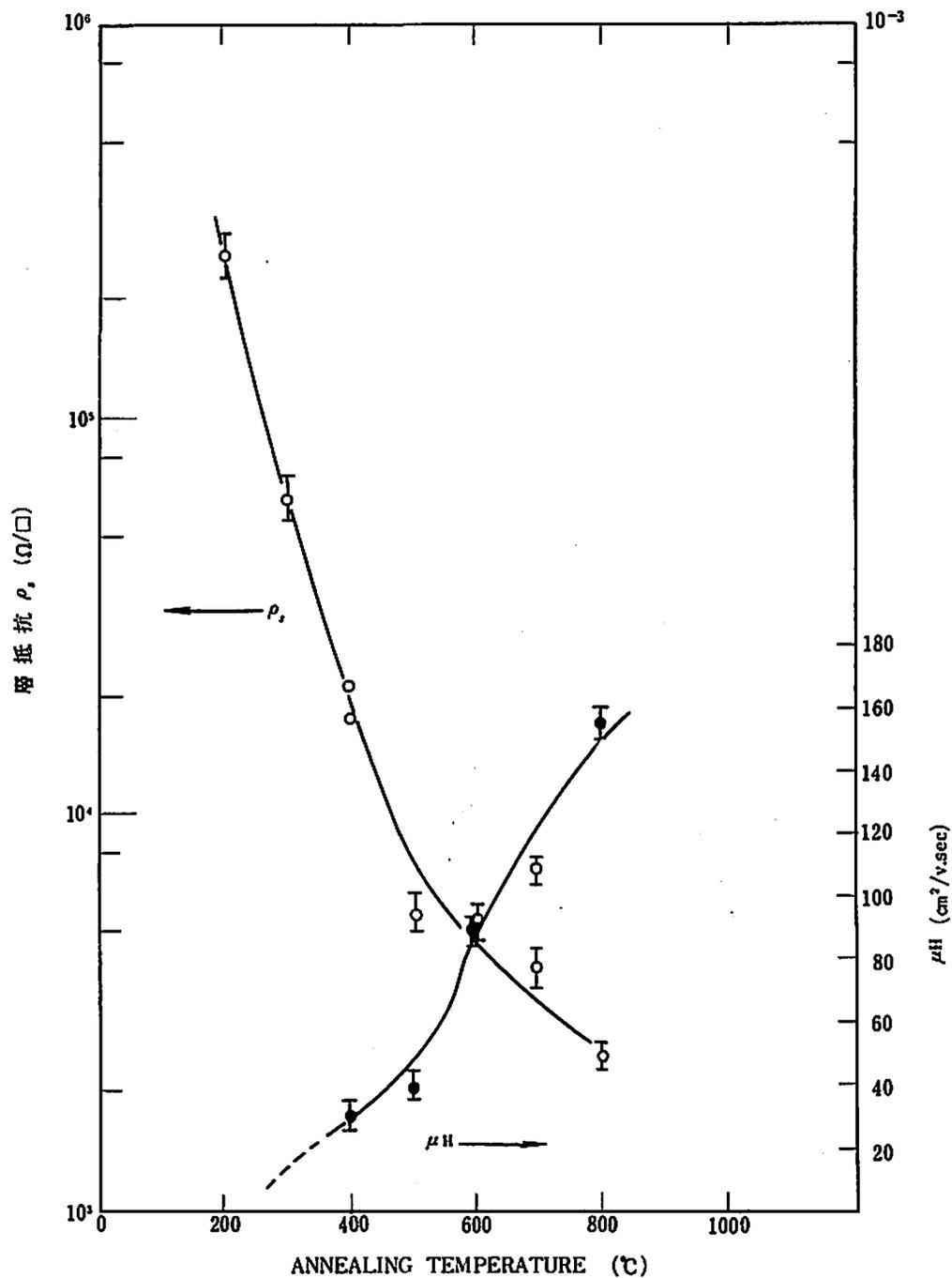
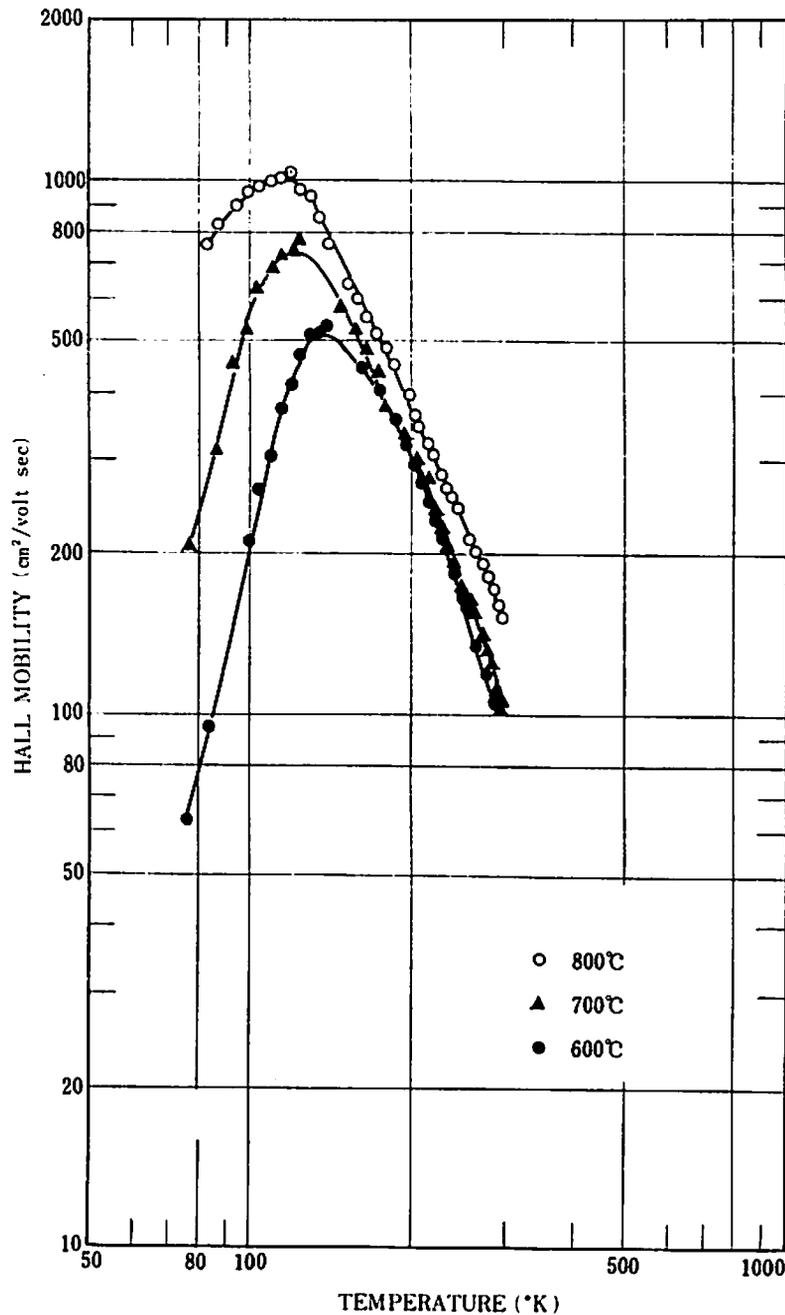


Figure 5 Isochronal annealing characteristics of aluminum implanted layer in silicon. μ_H is Hall mobility measured by van der Pauw's method.

きく、音響型振動の他に光学型の格子振動が正孔の散乱に寄与していると考えられる。

以上電気的特性について解析した結果、注入層内の放射損傷はキャリアの伝搬に関する限りバルクの場合に近い、特性が得られる迄に回復できることを示したが、以下に示すようなことを注意しなければならない。

Figure 6 Temperature dependences of Hall mobility in aluminum-implanted layer in n-type silicon as a function of isochronal annealing temperature. Ion dose : 1.8×10^{15} ions/cm², Anneal time : 20 min.



第6図

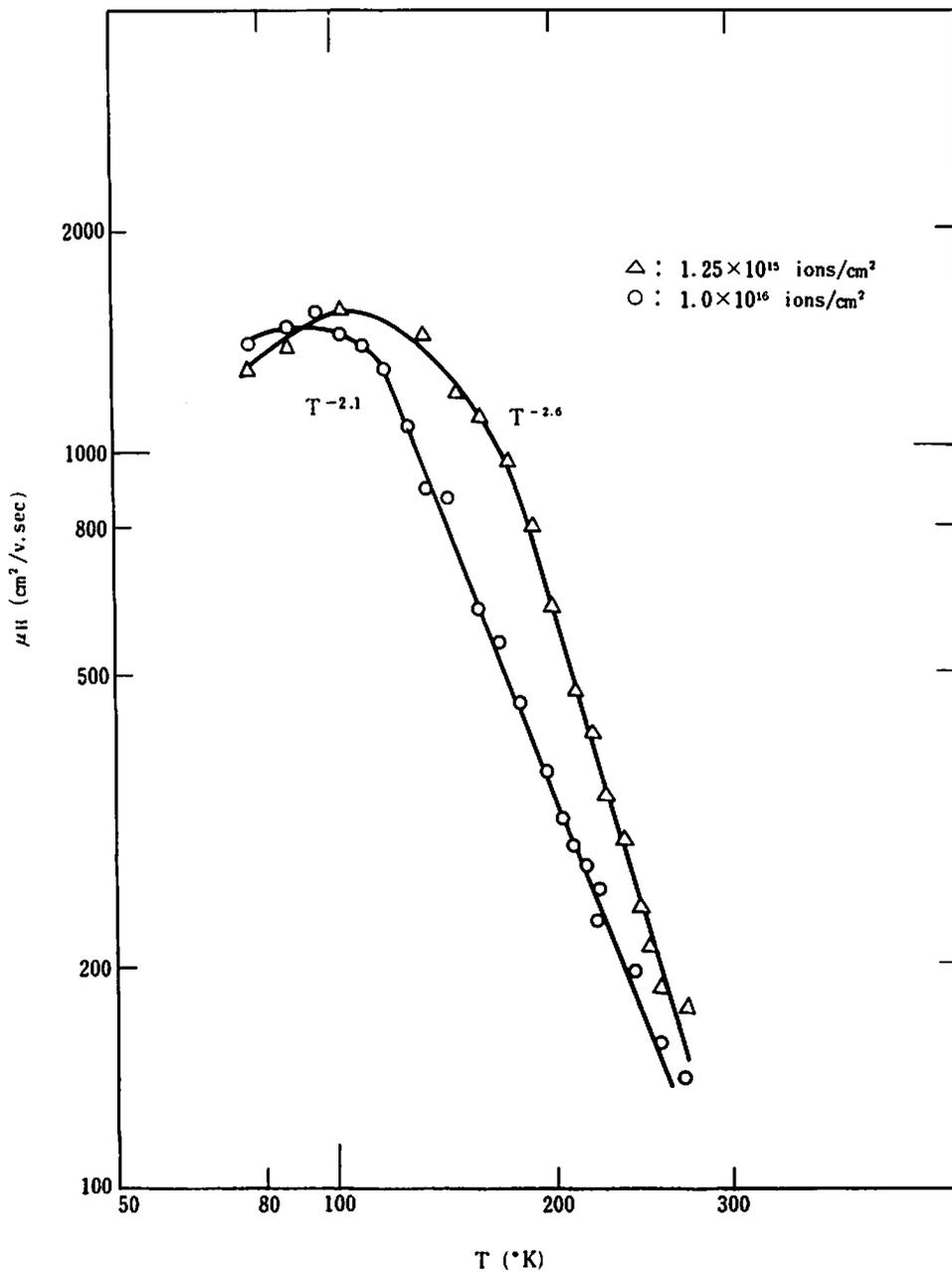
800℃20分間の熱処理を行なった際の層内キャリアの総数 P_s は、層抵抗(ρ_s)及び移動度 μ_H を用いて次式で求めることができる。(ref. appendix 1)

$$P_s = \frac{1}{\mu_H \cdot \rho_{s,e}}$$

前記の結果から $\rho_s = 2 \times 10^3 \Omega/\square$, $\mu_H = 168 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ を用いると

$$P_s = 6.7 \times 10^{12} \text{ (carriers/cm}^2\text{)}$$

Figure 7 Temperature dependences of Hall mobility in an aluminum-implanted layer in n-type silicon. Annealing temperature : 800℃, Annealing time : 20 min.



第7図

一方注入されたイオン量 P_{in} は 1.25×10^{15} ions/cm²である。即ち、注入層内で有効にキャリアとして働いているA ℓ 原子は注入量のわずか0.7%に過ぎない。この P_s/P_{in} の比はイオン量が 10^{12} のように少ない場合は全んど1に近い値をとるが 10^{14} ions/cm²を越えると小さくなり、 10^{16} ions/cm²を越えると0.01以下となって注入層内のキャリア数を凡そ 3×10^{13} carriers/cm²以上に増加させることはできない。このような高密度注入を行なった場合は、800°C20分間の熱処理后においても、大多数の注入A ℓ 原子はinterstitial siteその他に留まっていることを意味している。

このような多数の格子間原子は、前述したように電気的性質にはそれ程大きな影響を及ぼさないことは判かったが、Si結晶内部に歪みを生じていることが考えられる。このような結晶内部の歪みの影響をみるために、温度を800°Cから900°Cに高めて熱処理を行なった試料についてホール効果の測定を行った。この場合に得られたホール係数(R_{HS})の温度特性を図-8に示した。この図は熱処理温度が600°C、800°Cの場合に得られたホール係数も比較するために示してある。600°C及び800°Cの場合に得られた R_{HS} の温度特性は非常に類似した特性であるが、900°Cで熱処理された試料の特性には異常現象がみられる。即ち、200Kより低温領域では R_{HS} の符号は正で注入層の電気伝導形がP形であるが、220°K以上の高温側では、 R_{HS} の符号は負に反転し見掛上n形に変化する。このことは、室温において注入層がn形に反転していることになる。

そこでこの電気伝導形をホール効果測定と異なる熱起電力 $p-n$ 判定法を用いて測定した所、注入層の電気伝導は依然としてp形であると測定され、ホール効果の判定結果と一致しない。そこで更に、 $p-n$ 接合の有無をタングステン電球の光照射を行ない注入層表面と基板間の開放光電圧の測定を試みた結果、光電圧は発生し、 $p-n$ 接合が存在することが判明し、熱起電力測定の結果と一致した。この光電圧の測定は、試料温度をホール効果測定の場合と同様に、77°Kから常温以上の範囲に変えて行なった。図-9に示すものがこの結果得られた光電圧の温度特性である。図中には熱処理温度が800°Cで R_{HS} の温度特性に異常現象のみられない試料からえられる特性も比較して示してある。図から判かることは、900°Cの場合の光電圧の値は全温度領域にわたって800°Cの試料から得られる値の凡そ $\frac{1}{2}$ であり、非常に興味ある情報を与えていると思われる。筆者は、図-8、図-9に得られた結果並びに高密度注入の場合に格子間原子数が増加すると考えられることから、上記の様な異常現象が生じるイオン注入層のモデルとして図-9に示したようなものを考えている。

多数の格子間のA ℓ 原子に基づく結晶内部の歪みが存在し、過剰に熱処理を行なった際にこの歪みにより格子間のA ℓ 原子が結晶内部に存在するdislocation line等の結晶の不完全な領域(crystal imperfections)に沿って析出(precipitation)し、A ℓ 原子からなるpileが形成される。このようなpileは図-9内のモデルが示すように、ホール測定端子を基板と接続し、同時にA ℓ 注入層(p形)と基板(n形)間に不完全ながら電気的に短絡した回路を形成することになると考えられる。このようなモデルを考えることによって図-8及び図-9に示される異常現象を次のようにして説明することができる。即ち過剰に熱処理した試料において測定されるホール電圧は、A ℓ 注入層の多数キャリアであるホールに基づくホール電圧 V_H 及び基板内の多数キャリアである電子によ

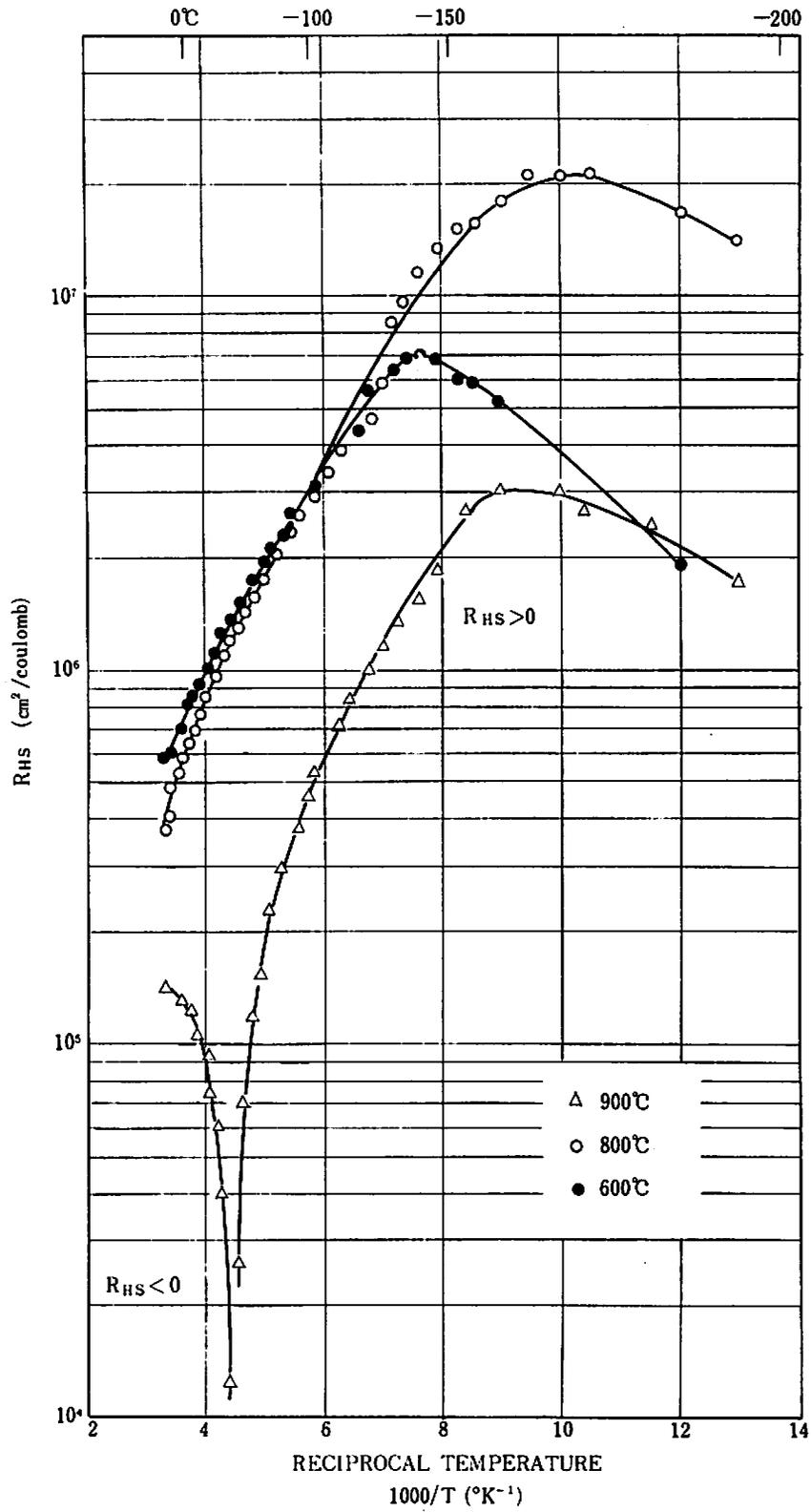


Figure 8 Temperature dependences of sheet Hall coefficient in aluminum-implanted layer as a function of isochronal annealing temperature.

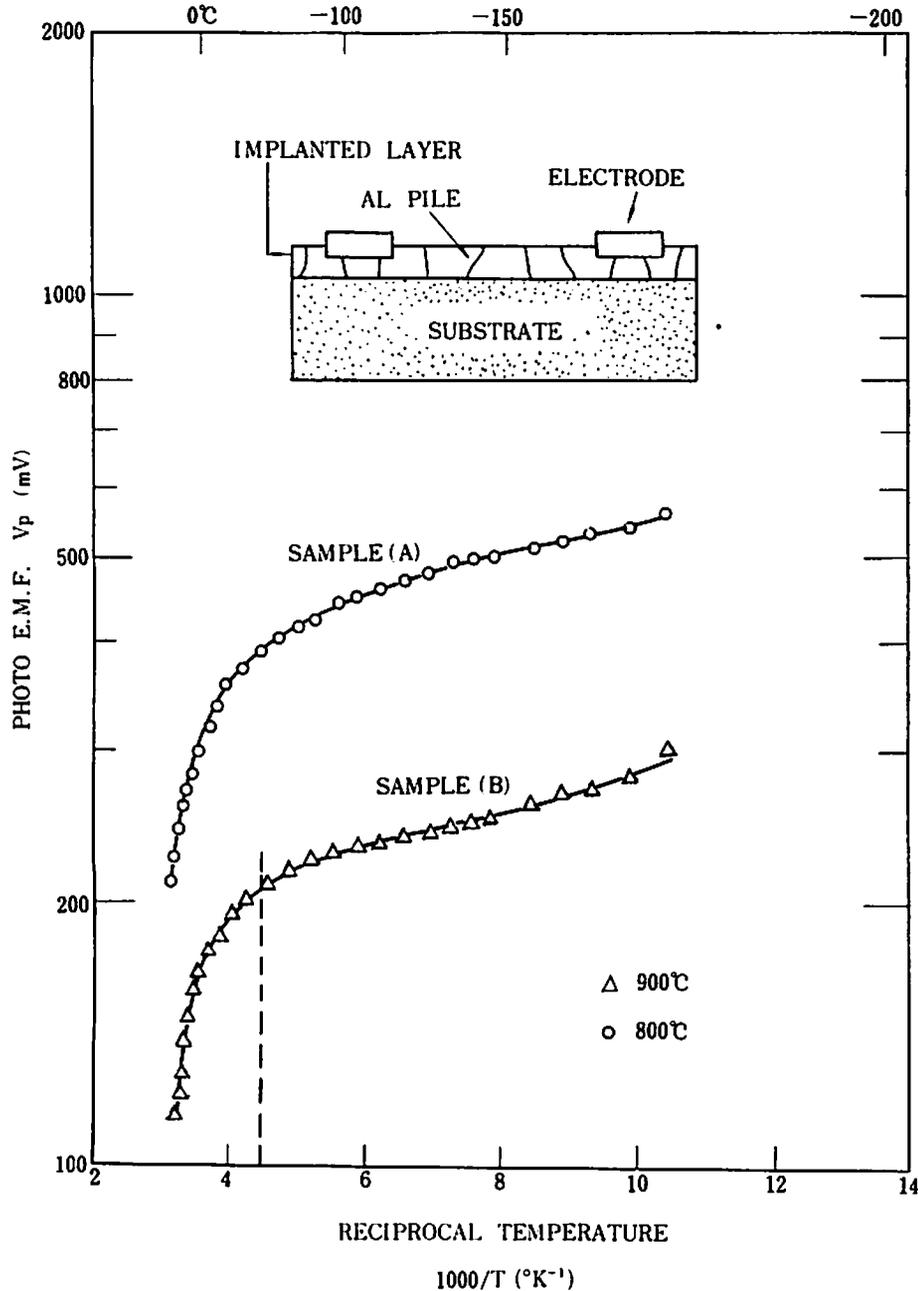


Figure 9 Temperature dependences of photo-voltaic effect of p-n junction formed by aluminum ion implantation. Sample (A) is annealed at 800°C for 20 min and (B) is annealed at 900°C for 20 min. The insert shows a model for sample (B).
第9図

るホール電圧 V_H のベクトル和として測定される。低温領域においては格子散乱による移動度の減少が少なく且つ Al 注入層内の比抵抗は基板の比抵抗と比べて小さいために、 V_H^+ と V_H^- のベクトル和は正となる。一方高温領域においては格子散乱によって移動度が減少するが、Al 注入層内部には、図-8 中に示したような pile が存在していることを考えると、Al 注入層内の移動度（ホール）の減少する割合は、pile のない基板内の電子に対するものに比べてはるかに大きいと考えられる。従って高温領域において、 V_H^+ と V_H^- のベクトル和はわずかであるが負に反転する。

又光電圧が $\frac{1}{2}$ に減少することは、p-n 接合で発生した光起電力の一部が pile によって形成さ

れた短絡回路において消費されるためであろう。又熱起電力測定は表面近傍の半導体の少数キャリアによる情報であるためにpileの影響は少ない結果*p*形の伝導形を示したと考えられる。

このようなAl原子のSi結晶内部におけるAlの析出する現象については、バルクの場合について研究したものがあり、例えば、R. Ballough²¹⁾等の報告がある。R. Ballough等の報告によるとPを 10^{17} atoms/cm³予め添加した後Alを 10^{18} atoms/cm³添加した*p*形Si結晶を1300℃7時間熱処理するとAl原子が結晶内部のdislocation line等に沿って析出し更に長時間熱処理を行なうとこのSi結晶の電気伝導形は全く*n*形に変換することが観察された、又Al原子を析出させるに必要な熱処理条件は結晶内のdislocation densityに比例するという結果が得られている。筆者の場合にP. Ballough等のデータと比較して比較的低い熱処理条件でAlのprecipitationが生じる原因としては、熱処理后にも残存している格子欠陥や、多数の格子間Al原子に基づく格子歪み等のcrystal imperfectionsによるものと考えている。

尚述べてきた異常現象が、イオン注入の際に残留ガスイオンが混合して付加的に添加したAl

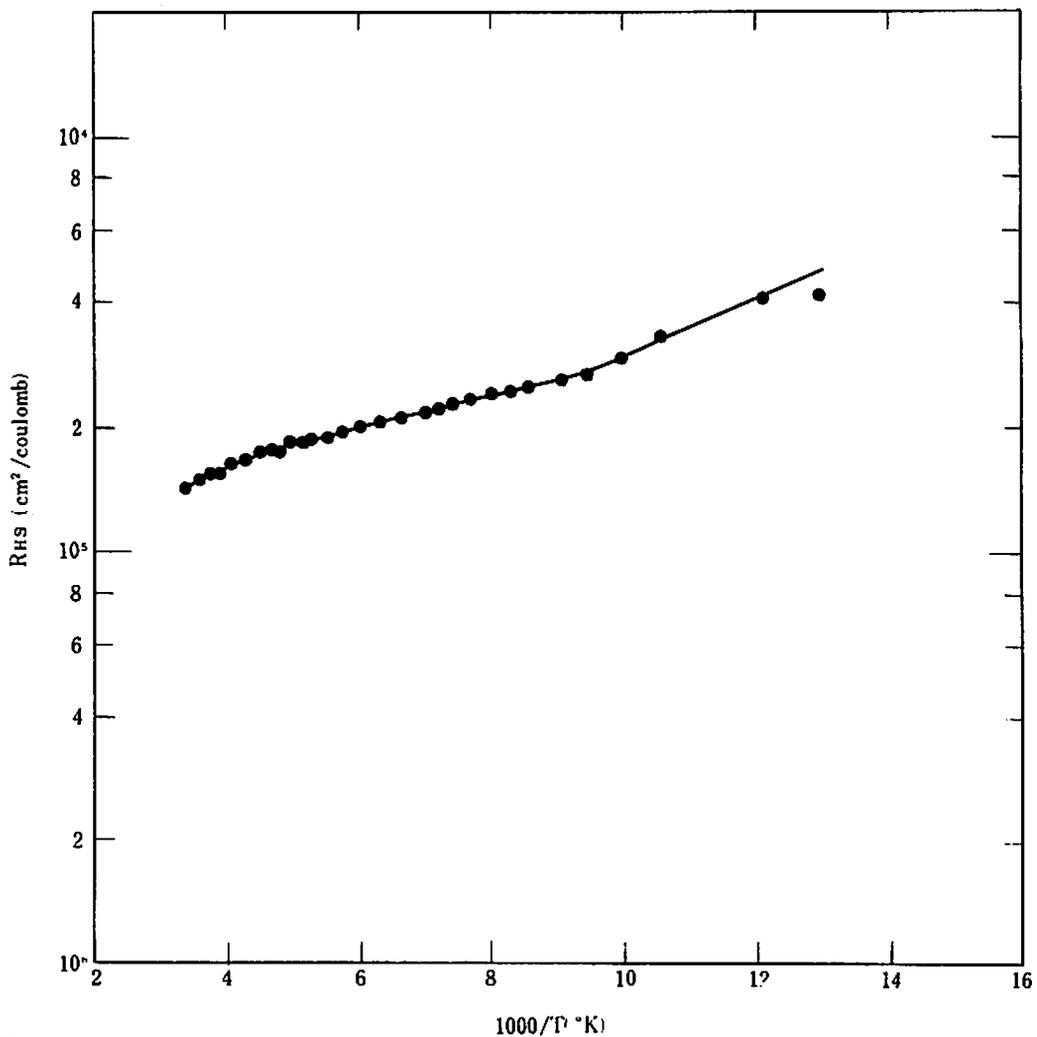


Figure 10. Temperature dependences of sheet Hall coefficient in 10 kev aluminum ion bombarded p-type silicon. Total aluminum ion dose: 2×10^{15} ions/cm², Annealing temperature 900℃, Annealing time: 20 min.

原子以外の不純物，熱処理中にSi基板表面に不純物が混入しこれらの不純物がdonor的に振舞う結果生じたものでないことを実験的に裏付ける為に，A / イオンを前記と同様な条件でP形 (dopant-B)のSi基板に注入し，同様な熱処理を行なってホール効果を測定したが，図-10に示すように異常現象は全くみられなかった。今迄述べてきたのは，20分間のisochronalな熱処理を行なった場合であるが，800℃の温度でisothermalな熱処理を行なった場合には，熱処理時間が100分間に達すると異常現象が表われる。更に注入するA / イオンの量を 2×10^{16} ions/cm²に増やした場合に

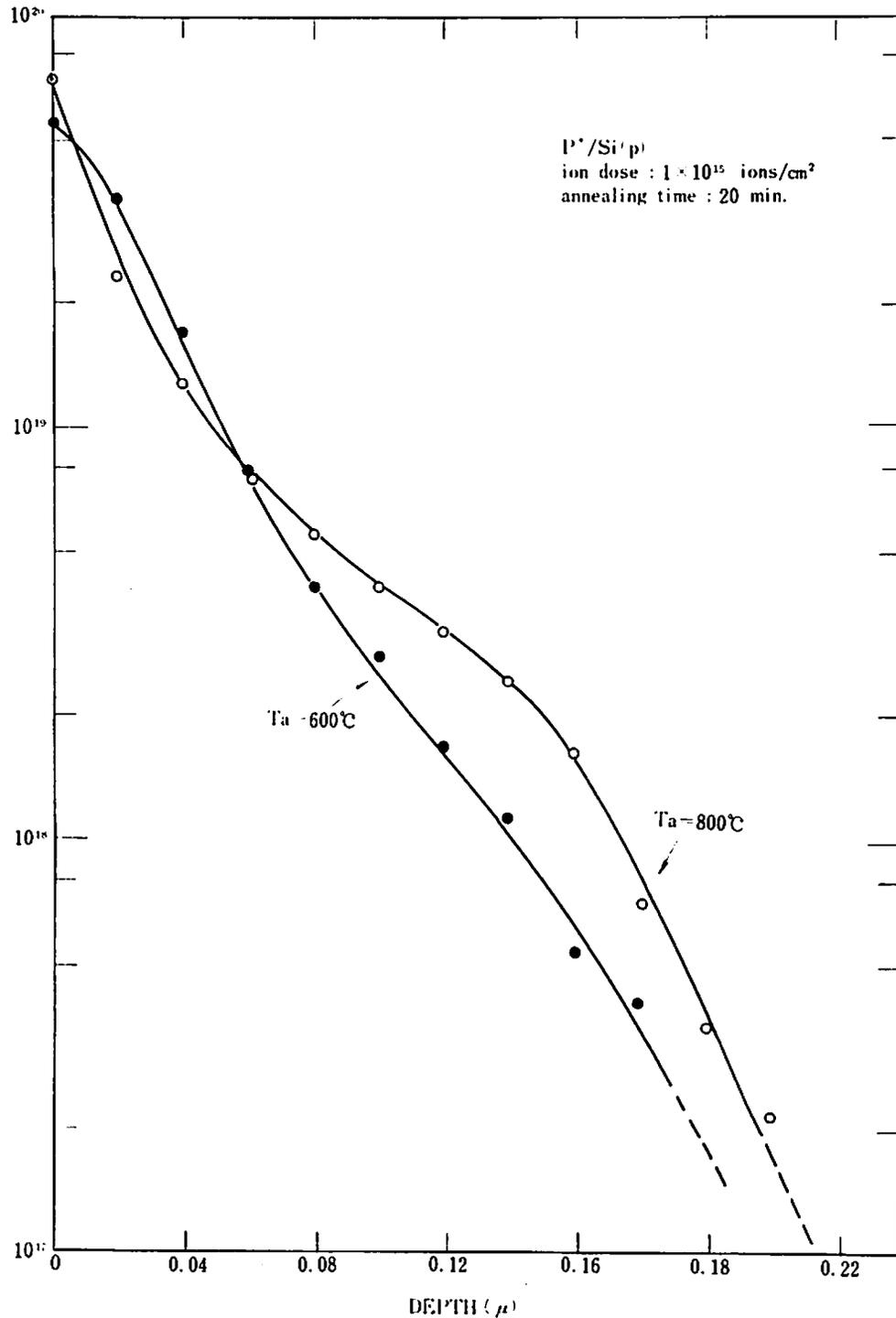


Figure 11 Depth dependence of carrier concentration in phosphorous implanted-layer and the effect of annealing.

も異常現象は現われたがこれらのデータは今回の報告では割愛し講演の際に(幻)で示すことにする。このような異常現象についてはまだ報告が全くないが、筆者は現在この現象を Applied Physics Letters に投稿する準備をしている。

筆者は以上電氣的測定にもとづいて仮定したモデルを実証するために現在電子顕微鏡による直接的な観察を行なう実験を開始している。

3-2 Pイオン注入層の特性

3-2-1 不純物濃度分布

表一に示す条件で注入したPの不純物濃度分布も、Alイオン注入実験の場合と同様な方法を用いて求め、得られた結果を図-11に示した。図には熱処理温度が600℃及び800℃の場合に得られたものを示したが、Alの場合と分布状態、形成されたn-p接合の深さとも異なっており、radiation enhanced diffusion 効果がAlの場合程顕著にみられない、このことは、K. E. Manchester が放射化分析法を用いて求めた結果と一致する。AlとPとの場合 radiation enhanced diffusion 効果が異なる点に関する明らかな原因は現在の所判かいていない。しかし、このことは通常の熱拡散の場合、Pの拡散定数がAlのそれより凡そ1桁程小さいこと²³⁾を考えるとイオン注入層内の拡散定数の enhancement はそれ程異常に大きいのではないことを示唆していると考えている。

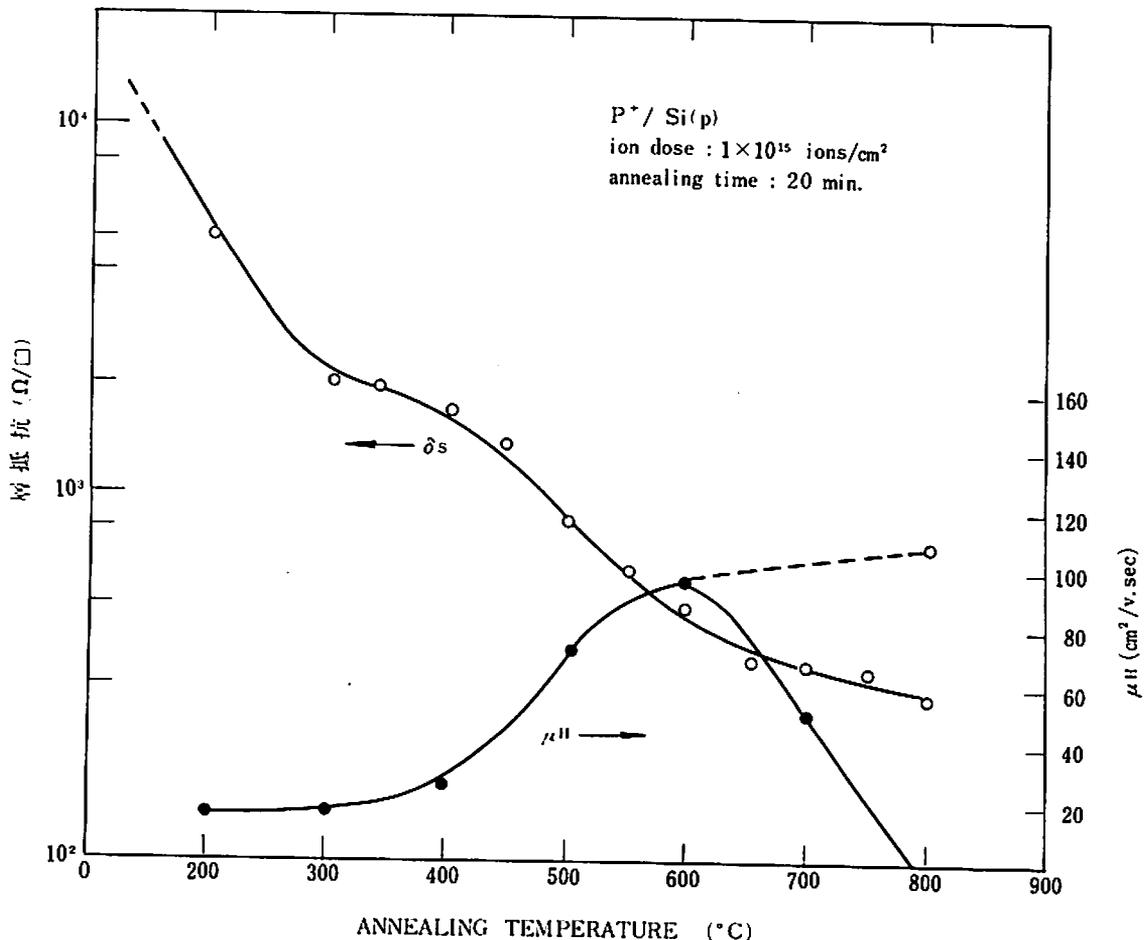
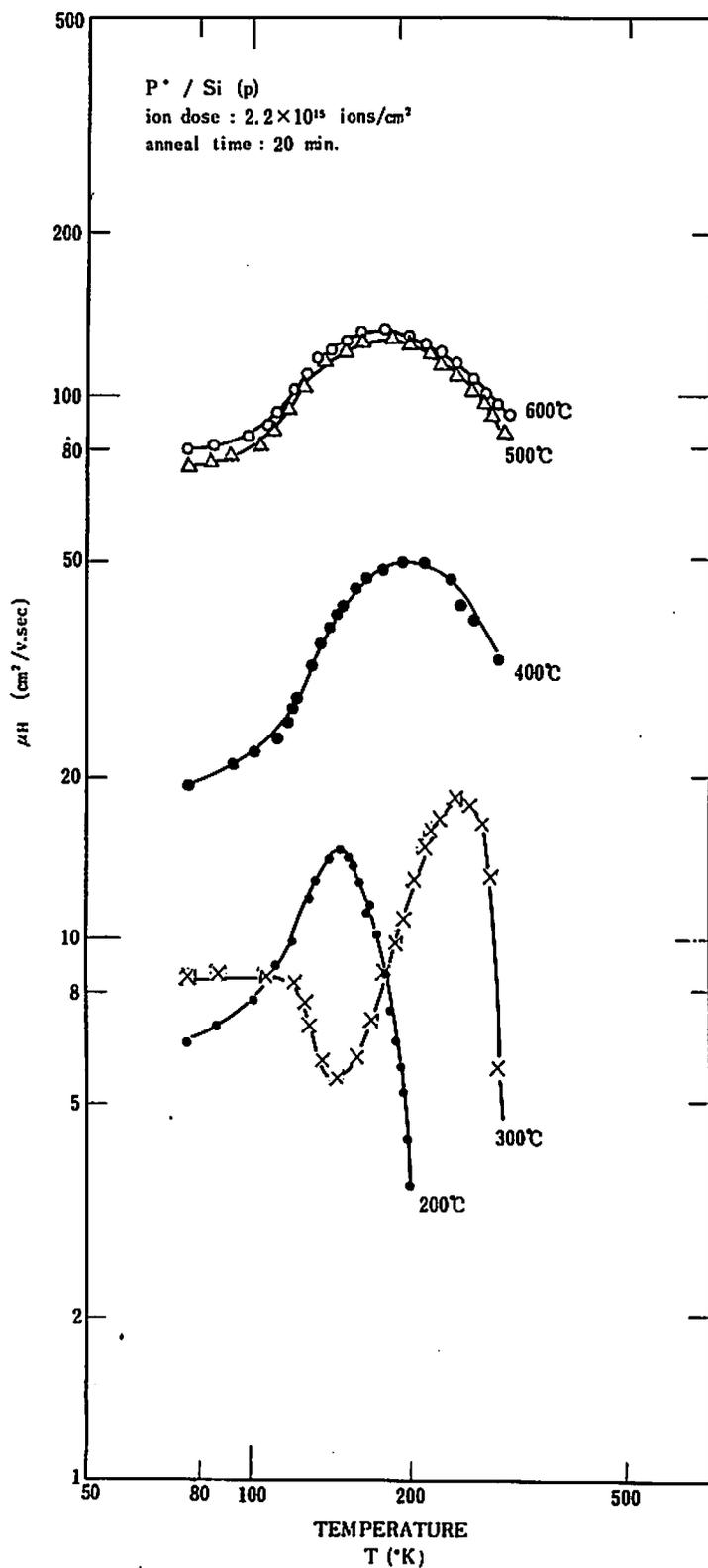


Figure 12 Isochronal annealing characteristics of phosphorus implanted layer in silicon. μ_H is Hall mobility measured by van der Pauw's method.

Figure 13 Temperature dependences of Hall mobility in phosphorous implanted layer in p-type silicon as a function of isochronal annealing temperature.



3-2-2 熱処理効果と注入層の諸特性

10^{15} ions/cm²のイオン量でPを注入して得られたn形層の層抵抗並びにホール移動度と熱処理温度の関係を図-12に示した。この際の熱処理は、200℃から800℃迄の範囲で isochronal に行なったものである。図-12中に示した移動度の値は室温におけるものであるが、この各熱処理温度における移動度の低温における振舞いを図-13に示した。Alイオンの場合と同様に、熱処理温度を高めることにより層抵抗を減少させ、ホール移動度を高めることができる。Alイオンの場合と異なることは、図-12に示したホール移動度が600℃の熱処理温度の場合に最高値になり、更に温度を高めると逆に減少することである。しかし、800℃20分間のみで熱処理を行なった場合には、このような移動度の減少はみられなく、図-12中に点線で示したような高い移動度を得ることができる。しかし、900℃20分間の場合には移動度が減少することが観察されている。層抵抗の温度特性と図-13に示した移動度の温度特性からホール係数を求めた結果を図-14に示した。図から、isochronal な熱処理の場合には、800℃の温度で既にホール係数の符号の反転が起きていることが判かる。これらのことから図-12に示した室温におけるホール移動度が600℃を越えると減少することは、P原子がAl原子の場合よりも、更に precipitation を起し易いことに原因していることを考えられる。Alの場合に比べて低い温度で precipitation を起す原因としては、不純物濃度分布の所で述べたようにP原子の熱処理中における再拡散の割合はAlの場合に比べて小さく、形成される $n-p$ 接合の深さも浅いために注入層内の不純物濃度が高くなっていると考えている。バルクの場合の高濃度に添加したP原子の precipitation 現象については R. J. Jaccodine の研究がある

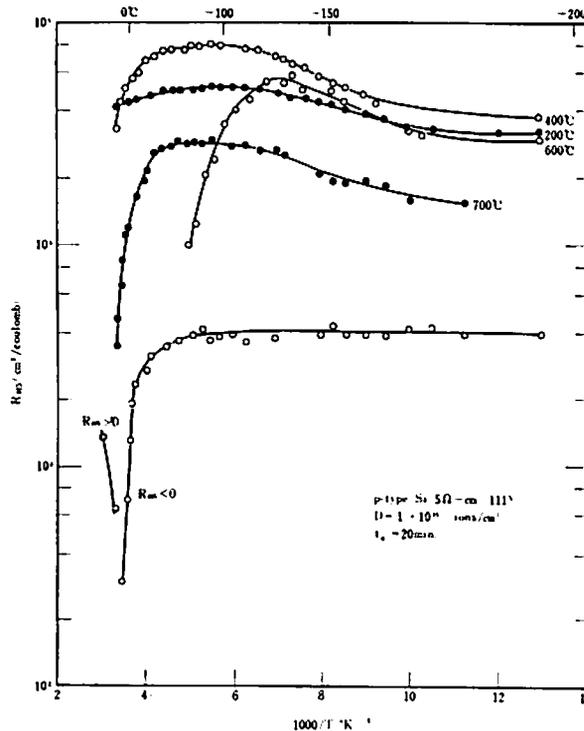


Figure 14 R_H -vs. reciprocal temperature as a function of isochronal annealing temperature.

図-14

が、²⁴⁾この場合に得られた結果は R. J. Jaccodine の結果に比べて低い熱処理温度で precipitation が表れることを示しているが、Jaccodine の場合は熱拡散法によって添加した場合で格子間に存在する P は全んどなく、格子間原子に基づく結晶内の歪みが少ないためであると考えられる。

図-15はPイオンの注入量を変えた場合の層抵抗の変化を示したもので、イオン量が 10^{15} ions/cm²を越えると電氣的に活性なP原子の量が飽和することが示されている。Isochronalな熱処理の場合

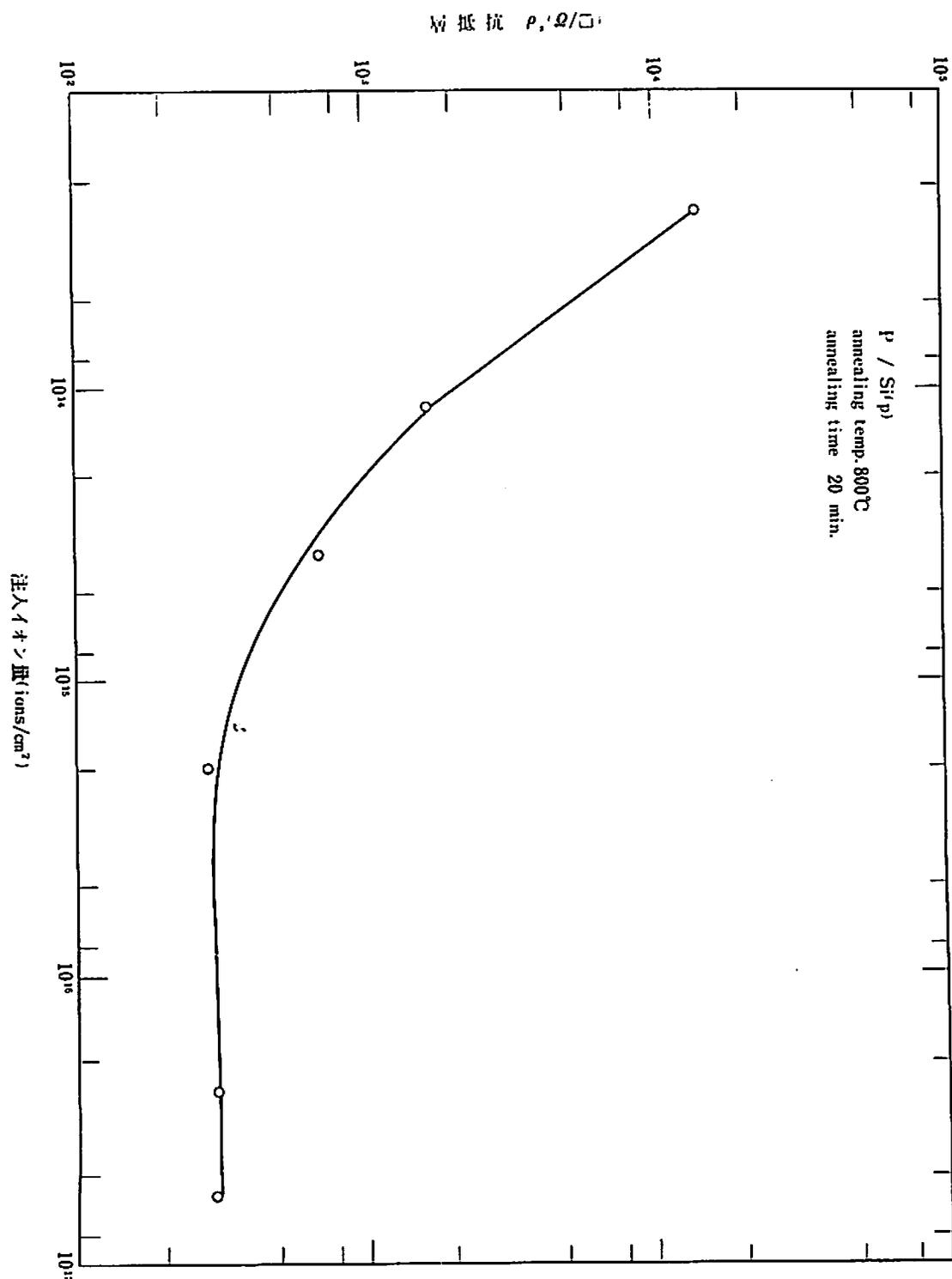


Figure 15 Sheet resistivity vs. total ion dose.

合には600℃の温度によって最もよい注入層の特性を得ることが判った。しかし実際の場合には単一の温度単一の時間で熱処理することが望ましい。このような熱処理の場合には、800℃20分間の条件が最も良い条件であることが判った。

図-16は注入量を 10^{14} ~ 10^{16} に変えた試料を800℃20分間処理した場合の R_{RH} の温度特性である。図-16中のイオン量が 10^{15} の場合の R_{HS} と、図-14中の熱処理温度が600℃の場合の R_{HS} の特性が類似したものであることから、800℃20分間の熱処理と200℃から600℃迄isochronalに行なった熱処理が注入層の特性の回復機構において等価を考えることができることは興味あることと思われる。

800℃20分間の熱処理によって良い特性が得られることは述べたが、注入イオン量がほぼ同じであるにもかかわらず、A注入の場合と比べるとキャリアの移動度は多少低い値しか得られないことは、おかしいと考えられるが、これは前述したように不純物濃度分布から得られる $n-p$ 接合の深さが凡そ 0.3μ と浅く且つ表面濃度もA注入の場合に比べて2桁近く高濃度であることに原因

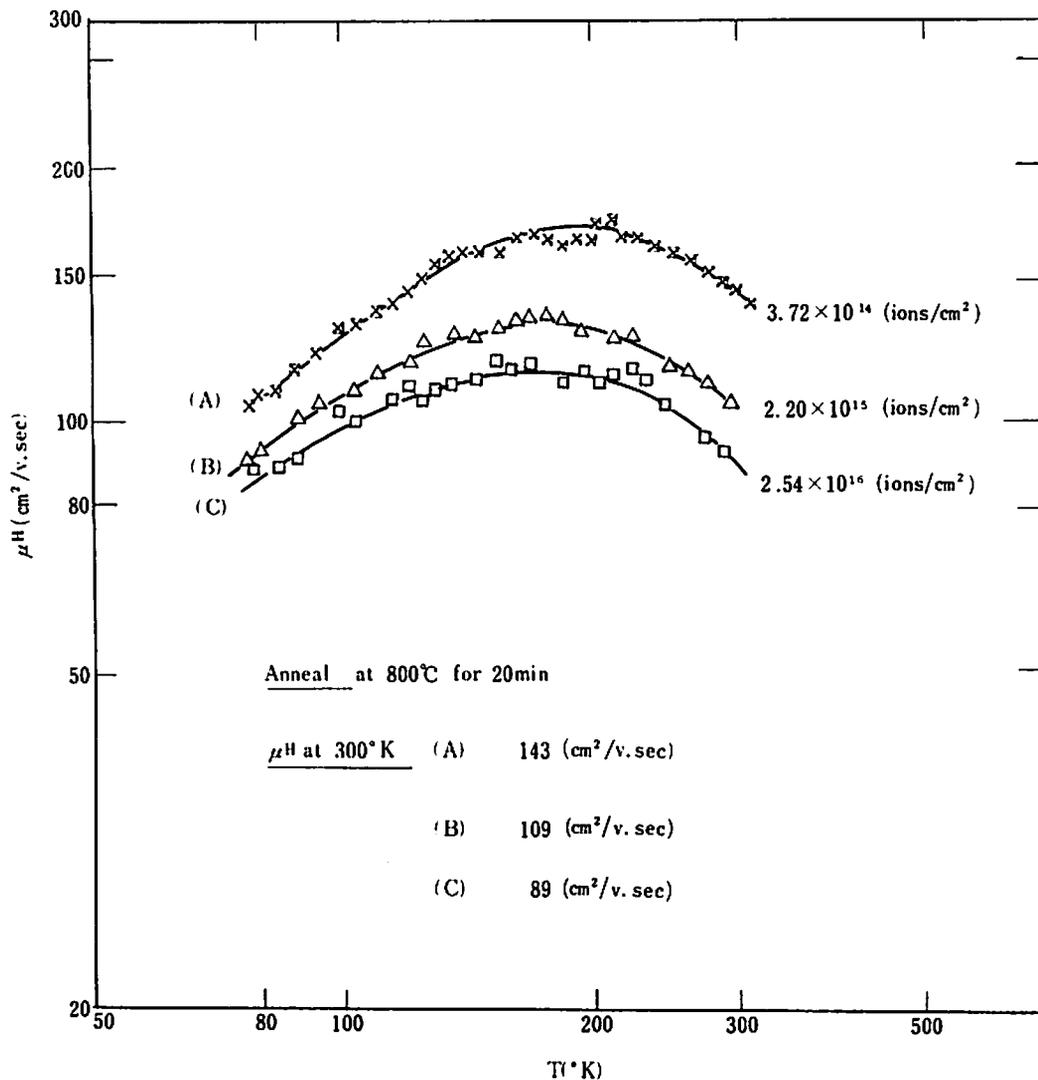


Fig. 16. Temperature dependence of Hall mobility in p phosphorus implanted layer in p-type silicon.

している。即ち、P注入層の平均的比抵抗は、層抵抗 ($2.5 \times 10^2 \Omega/\square$) 及び接合の深さ (0.3μ) を用いて、 $7.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ともとめることができる。このような小さい比抵抗のSiは、バルクの場合でも不純物原子による結晶内の歪みが増加する結果、キャリアの移動度は減少する。 $7.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ の比抵抗をもつバルクの電子の移動度は凡そ $140 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である。P注入層の場合は図-12に示したように凡そ $108 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ でありバルクの値の約78%である。

4. イオン注入法による p-n 接合ダイオード

今迄述べてきたように、イオン注入後に適当な熱処理を施すことにより優れた電気的特性をもつ注入層が得られることが判かったので、Al注入層とn形基板間に形成されるp-n接合を電子回路素子に応用するために、ダイオードに組立てその特性を検討した。

n形基板全面にAlイオン衝撃を行ない熱処理后基板表面層に形成されたAl注入層は図-17に示すような直径 200μ のメサ構造に成形した。注入は表-2に示す条件で行ない、熱処理は 800°C 20分間の最適の条件で行なった。

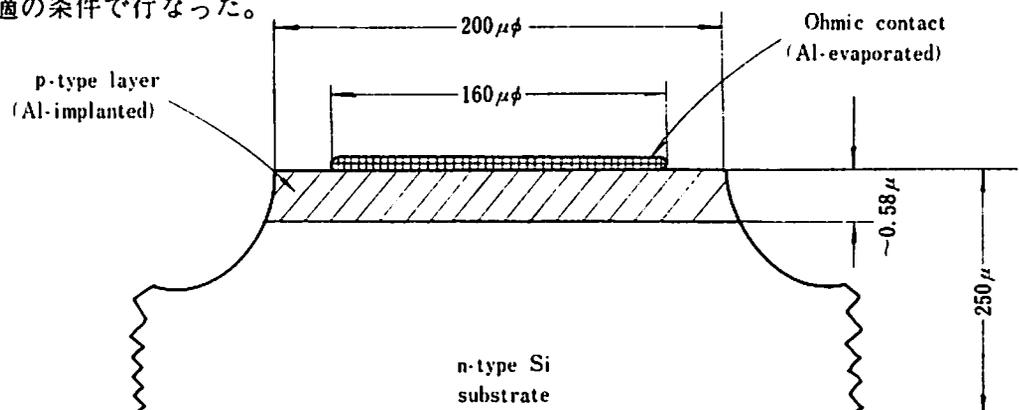


Figure 17 Crosssectional view of mesa-type p-n junction diode formed by aluminum ion implantation.

注入層の電極は、Alを真空蒸着法により取り付けた。この際電極のAlが注入層の深さ以上に拡散しないように、基板温度は 300°C で加熱時間は1分間とした、n形基板の電極は熱圧着法により直接金メッキのマウント(TO-5型)に取り付けた。この様にして得られたp-n接合ダイオードの電流-電圧特性を直視装置で観察した。その代表的な特性を示したものが図-18である。この値はS. M. Sze²⁵⁾等が計算によってもとめた降伏電圧と一致しており理想的な接合特性であることが判った。

順方向特性を更に詳細に求めた結果を図-19に示した。一般にダイオードの電流-電圧特性は

$$I_f = I_s \exp\left(\frac{eV_f}{nKT}\right) \quad (V_f > 0.1 \text{ volt})$$

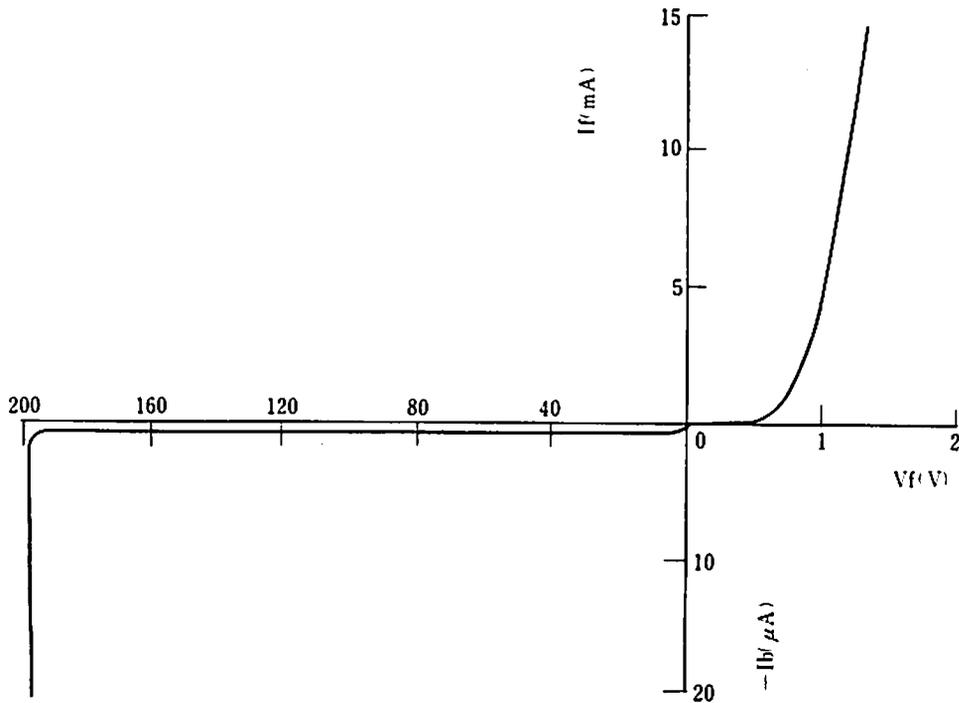


Figure 18 Current-voltage characteristics of p-n junction diode formed by 10-keV aluminum ion implantation. Annealing temperature is 800 °C and time is 20 min. Aluminum ion dose is 2×10^{15} ions/cm²

で近似されるが、得られたダイオードの n の値は図-19に示したように約1.4である。この値は熱拡散によって得られる値とほぼ同様の値であり、順方向特性についても満足すべきダイオードであることが判かった。図-20にはこのダイオードの接合容量と印加電圧の関係を示したものである。接合容量 C は一般に $C = C_0(V + V_d)^{-1/n}$ で表わされ、接合近傍の不純物濃度分布が傾斜形の場合は $n = 3$ で変化し階段形分布の場合は $n = 2$ で表わされる。通常、拡散法によるダイオードの場合に $n = 3$ で合金形接合の場合は $n \sim 2$ である。注入法による場合、 n の値を求めた所、凡そ2.25で階段形接合に近いことが判った。

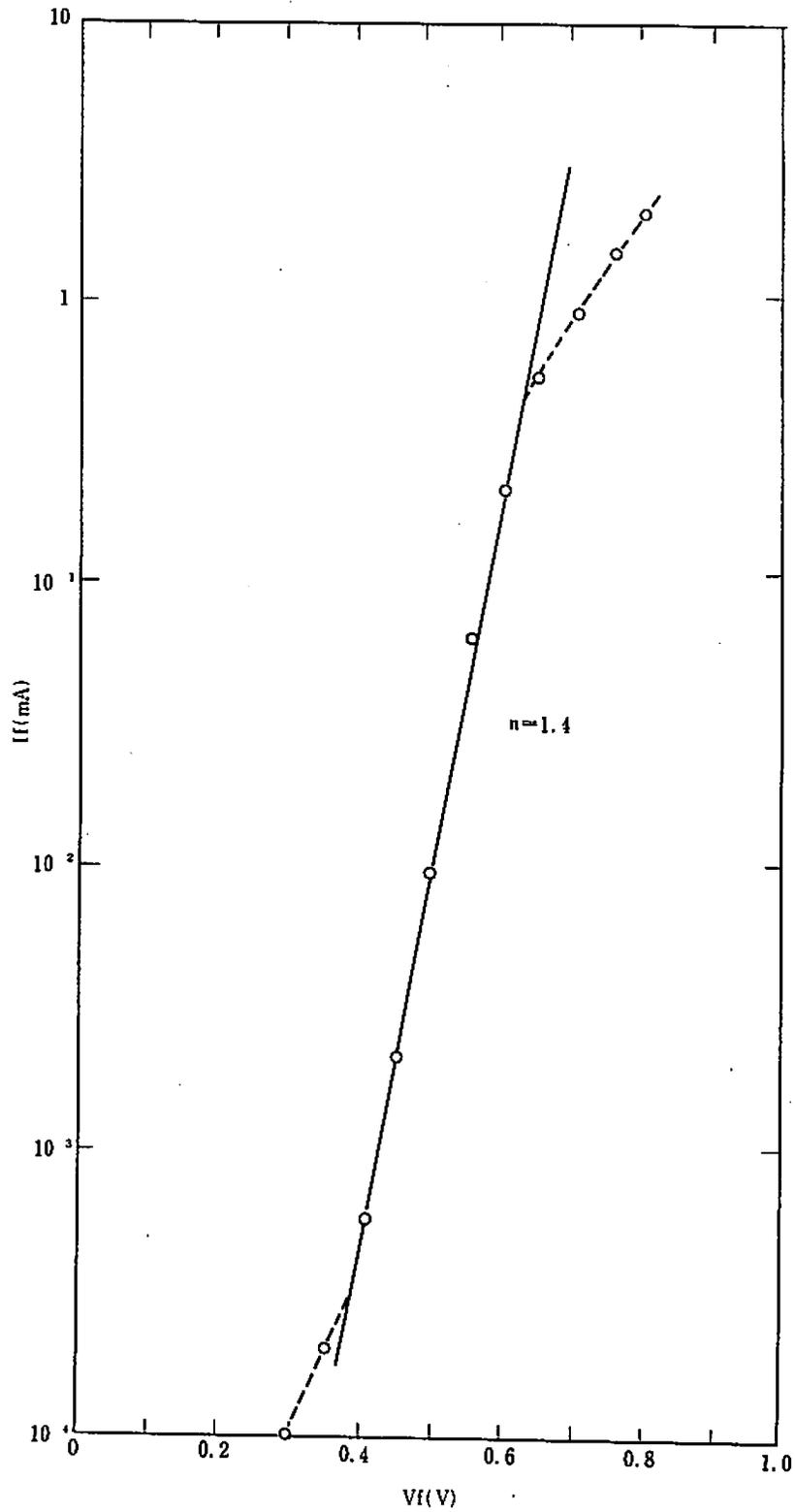
尚ここでは、メサ構造のダイオードについて述べたが、 SiO_2 マスクを用いてプレーナ形ダイオードも求めることができる。このようなプレーナ形の場合にもほぼ同様の特性が得られる。この際の SiO_2 の膜は3000 Å程度で十分である。

現在は既にイオン注入法を用いて高周波用トランジスタもできているが、この特性については本報告では割愛し、次回の機会にゆづりたいと思う。

5. む す び

以上イオン注入法に関する研究の結果を報告した。研究も比較的進めることができ、法入にもとづく諸現象をある程度定性的に解明することができたと思う。今后は、現象を定量的に解釈できることが大切なことと思われる。しかしこのためには、注入現象並びに熱処理機構が非常に複

Figure 19 Forward characteristics of p-n junction diode formed by 10 kev aluminum ion implantation.



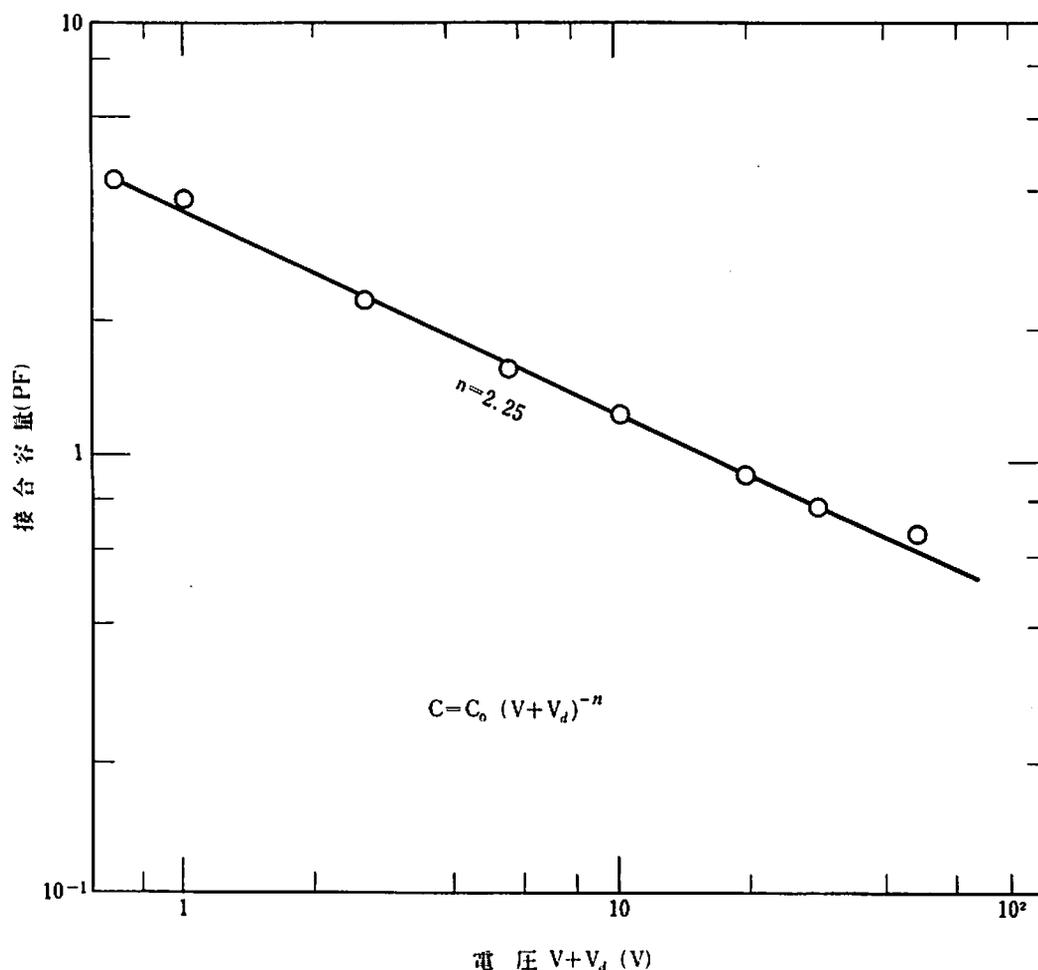


Figure 20 Capacitance-voltage characteristics of p-n junction diode formed by 10keV aluminum ion implantation. Annealing temperature 800°C and time is 20 min. Aluminum ion dose is 2×10^{15} ions/cm².

雑であるために、データを蓄積する必要があり、更に時間が必要と考える。

最後に、本報告 急いでまとめたために、報告中には説明不十分な点や文章がまづく判かり難い点があることをお詫び致します。

6. 謝 辞

本研究は、筆者が早稲田大学大学院の電子工学研究室の博士課程に在籍して進めているものである。本研究を進めるに当たって、常に当研究室の田中末雄博士、伊藤糾次博士の両教授の御指導を仰いでいる。本紙面を借りてお礼申し上げます。又実験を進める際当研究室の修士課程在学生の金川、石木、真鍋諸君の昼夜にわたる協力に対してお礼申し上げる。最後に有益な示唆を与えて下さる法政大学工学部の岩村国也助教授にお礼申し上げます。

Appendix 1. イオン注入層内のキャリア数 (P) の計算

いま,

$p(x)$ ($1/\text{cm}^3$)	: carrier density
$P(x)$ ($1/\text{cm}^2$)	: number of carrier per squar cm
μ_p ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	: carrier mobility
$\rho(x)$ ($\Omega\text{-cm}$)	: resistivity
x (cm)	: depth from ion-implantated surface
ρ^* (Ω/\square)	: surface resistance
ρ_s (Ω/\square)	: sheet resistance
d (cm)	: depth of p-n junction

と定義すれば、イオン注入によって形成された反転層内のキャリア数Pは(1)式で与えられる、

$$P = \int_0^d p(x) \cdot dx \quad (1)$$

ここに,

$$P(x) = \frac{1}{\mu_p e \cdot \rho(x)} \quad (2)$$

$x = 0$ の ρ^* を $\rho^*(0)$, ある微小深さ Δx まで表面層を取り除いた時の ρ^* を $\rho^*(x)$ とする, ここで試料中の電流は試料表面と平行に流れているものとし, Δx の間の ρ の値は一定とすると (3) 式が成立する。

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{1}{\Delta \rho^*} = \frac{1}{\rho^*(x)} - \frac{1}{\rho^*(x + \Delta x)} \quad (3)$$

一方

$$\rho(x) = \rho_s(x) \cdot \Delta x = \Delta \rho^* \cdot \Delta x \quad (4)$$

であるから, (3), (4) 式より

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho(x)} &= -\frac{1}{\Delta x} \cdot \left[\frac{1}{\rho^*(x + \Delta x)} - \frac{1}{\rho^*(x)} \right] \\ &= -\frac{1}{\Delta x} \cdot \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho^*(x)} \right) \Delta x + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{1}{\rho^*} \right) \Delta x^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

故に, 第1近似として,

$$\frac{1}{\rho(x)} \approx -\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho^*(x)} \right) \quad (5)$$

をうる。(1)式に(2)および(5)式の関係を入れて,

$$P = \int_0^d \frac{1}{\mu_p e} \left[-\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho^*(x)} \right) \right] dx$$

$$= \frac{1}{\mu_p e} \left(\frac{1}{\rho^*(0)} - \frac{1}{\rho^*(d)} \right) \quad (5)$$

ここで $\rho^*(d)$ は、空乏層の位置における抵抗であり、これは無限大と考えられる。よって(6)式は、

$$P = \frac{1}{\mu_p e \rho^*(0)} \quad (1/\text{cm}^2) \quad (7)$$

となる。従って、注入イオンに基づくキャリアの数は、 μ_p 及び ρ_p 及び $\rho^*(0)$ を知れば、(7)式を用いて計算することができる。

但し、(7)式の算出において μ_p を深さに関係なく一定と考えているが、実際にはこの仮定は正しくない。しかし μ_p を深さによる変化は余り大きくないものと変えられる。

参 考 文 献

- (1) 稲田, 法政大学工学部学術講演会 (42年)
- (1) Dunlap, "An Introduction to Semiconductors" (John Wiley & Sons, 1964)
- (3) R. G. Rhodes, "Imperfections and Active Centers in Semicnductor" (Pergmon Press, 1964)
- (4) R. S. Nelson and M. W. Thompson, Phil. Mag. 8, 1677 (1963)
- (5) M. T. Robinson, Phys. Rev. 132, 2383 (1963)
- (6) G. Dearnaly, IEEE Trans. NS-11, 249 (1964)
- (6) C. Lehman and G. Leifried, J. Appl. Phys. 34, 2821 (1963)
- (8) C. Erginsay and H. E. Wegner, Phys. Rev. Letters 13, 530 (1964)
- (9) H. Strack, J. Appl. Phys. 34, 2405 (1963)
- (10) J. E. Phister and P. Baruch, "Proc. Intern. Conf. Crystal Lattice Defects, Kyoto, 1962"
J. Phys. Soc. Japan (Supplement 3) 18, 251 (1963)
- (11) T. Itoh, T. Inada and K. Kanekaw, Appl. Phys. Letters, 12, 244 (1968)
- (12) J. W. Mayer, O. J. Marsh, G. A. Shifrin, and R. Baron, Can. J. Phys. 45, 4073 (1967)
- (13) J. O. Mccaldin, Nucl. Instr. Method 38, 199 (1965)
- (14) A. H. Clark and K. E. Manchester, Trans. Metallurgical Soc. AIME 242, 1173 (1968)
- (15) L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13, 1 (1958)
- (16) J. Lindhald, M. Schraff, and H. E. Schiott, Mat. Fys. Med. Dan. Vid Selsk, 33, No. 14 (1963)
- (17) K. O. Nielsen, "Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry" (Academic Press Inc. New York, 1956) P68
- (18) J. W. Mayer (Private Communication)
- (19) O. J. Marsh, R. Baron, and G. A. Shifrin, E. C. S Spring Meeting (1968) Abstract No. 129
- (21) R. Ballough, R. C. Newman, J. Wekefield, and J. B. Willis, J. Appl. Phys. 31, 707 (1960)

- (22) K. E. Manchester, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science 115, 656 (1968)
- (23) "Transistor Technology vol. 3" (Bell Lab. 1958)
- (24) R. J. Jaccodine, J. Appl. Phys. 39, 3105 (1968)
- (25) S. M. Sze and G. Gibbons, Appl. Phys. Letters, 8, 111 (1966)
- (26) P. V. Pavlov, E. I. Zorin and D. I. Tetelobaum, Soviet Phys. Solid-State 8, 1425 (1966)
- (13) 槌本, 徳山, 田内 第28回 応物学術講演会 (8 q-C-2)
- (28) C. M. Kellet, W. J. King, and F. A. Leith, Sci. Rept. Air Force Cambridge Res. Lab. Contract No. AF 19 (6213)-4970, 1 (1960)
- (29) 伊藤, 稲田, 金川, 電気学会Tr委員会 (42年12月)
- (30) K. E. Manchester, C. B. Sibley, and G. Alton, Nucl. Instr. and Methods 38, 196 (1965)
- (31) 谷田, 稲田, 真鍋, 第15回応物関係連合講演会 (1 P-C-4)
- (32) 遠井, 坂井, 篠原, 第28回応物学術講演会 (8 P-C-5)
- (33) L. N. Large, (Private Communication)
- (34) J. F. Gibbons, J. L. Moii, and N. I. Meyer, Nucl. Instr. and Methods 38, 165 (1965)
- (35) D. B. Medved, J. Perel, H. L. Daley, and G. P. Rolik, Nucl. Instr. and Methods 38, 175 (1965)