

シリコン結晶中の微小欠陥とその評価に関する研究

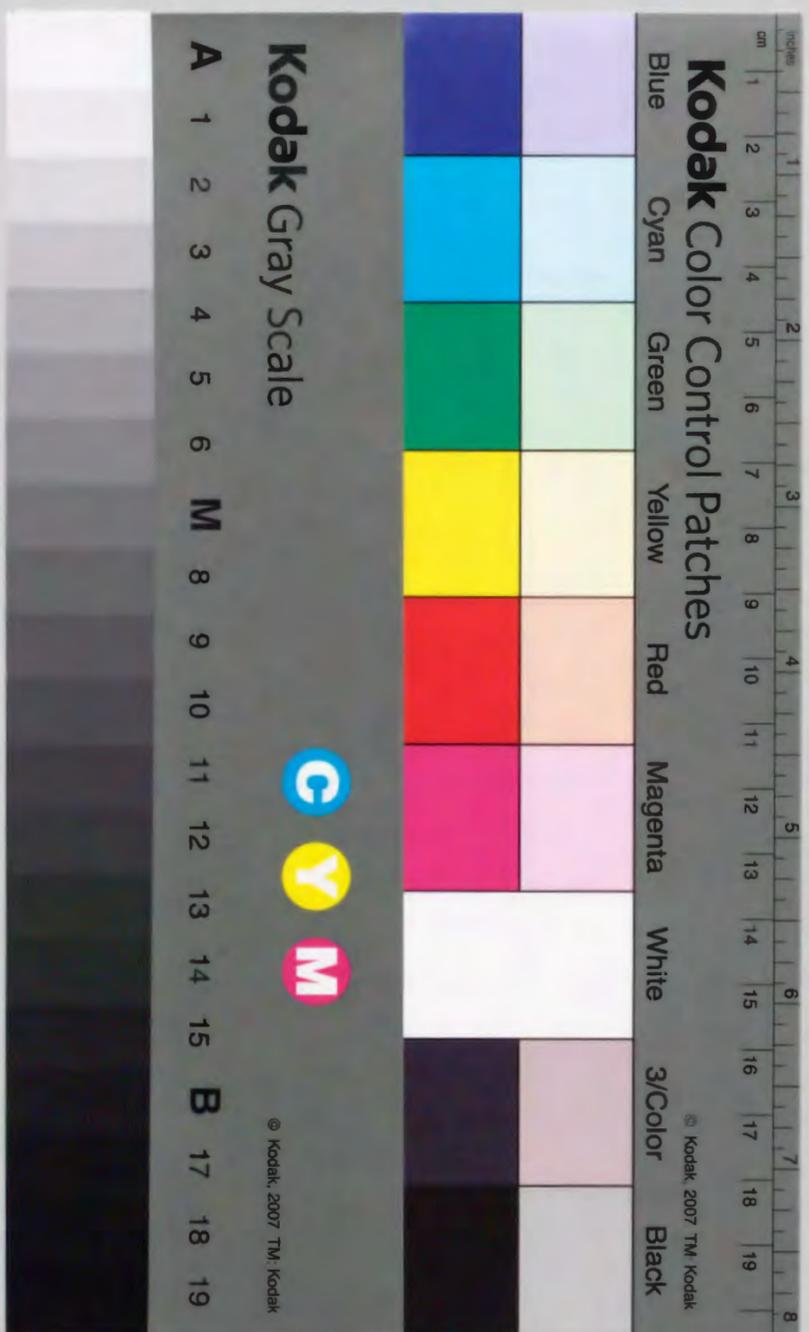
佐道, 泰造
九州大学工学研究科電気工学専攻

<https://doi.org/10.11501/3099866>

出版情報：九州大学, 1994, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

シリコン結晶中の微小欠陥とその評価に関する研究

佐 道 泰 造



シリコン結晶中の微小欠陥と
その評価に関する研究

佐道 泰造

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の要旨と構成	7
第2章 バナジウムが形成する欠陥の評価	10
2.1 緒言	10
2.2 実験方法	10
2.3 バナジウムが形成する捕獲中心の電気的性質	13
2.3.1 典型的な DLTS スペクトルと捕獲中心の濃度分布	13
2.3.2 格子間バナジウムの多重準位の確認	20
2.3.3 格子間バナジウムのアクセプター・ドナー判別	22
2.3.4 格子間バナジウムの捕獲断面積	25
2.3.5 格子間バナジウムの熱放出率	27
2.4 格子間バナジウムの拡散係数と固溶度	29
2.4.1 導入実験 (In-Diffusion)	29
2.4.2 外方拡散実験 (Out-Diffusion)	33
2.5 $3d$ 遷移金属の拡散係数の傾向	40
2.6 結言	43
第3章 重金属と水素が形成する複合欠陥の評価	44
3.1 緒言	44
3.2 バナジウムと水素が形成する複合欠陥の性質と同定	45
3.2.1 実験方法	45
3.2.2 熱処理実験	49
3.2.3 化学処理実験	51
3.2.4 水素プラズマ処理実験	60
3.2.5 考察	63
3.3 クロムと水素が形成する複合欠陥の性質と同定	64

3.3.1	実験方法	64
3.3.2	熱処理実験	66
3.3.3	捕獲中心の電気的性質	68
3.3.4	表面処理実験	72
3.3.5	考察	74
3.4	3d 遷移金属と水素が形成する複合欠陥の性質	74
3.5	結言	77
第4章	低エネルギーイオン照射により形成される欠陥の評価	78
4.1	緒言	78
4.2	実験方法	80
4.3	残留欠陥がシリコンの電気特性に及ぼす効果	81
4.4	照射効果の入射エネルギーおよびドーズレート依存性	93
4.5	結言	99
第5章	結論	101
	謝辞	104
	参考文献	106
付録A	過渡容量測定	113
A.1	DLTS 測定	113
A.2	深い捕獲中心の濃度分布測定	120
付録B	固体に入射したイオンの軌跡の計算	123
B.1	原子核との相互作用によるエネルギー損失と入射イオンの偏向	125
B.2	衝突パラメータの選択	126
B.3	電子との相互作用によるエネルギー損失	127
B.4	空孔の形成	131

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

固体中の自由電子の拡散と電界ドリフトを積極的に利用することにより、電気信号の高速かつ正確な制御を可能にした半導体技術 [1] は、現代文明を支える柱の1つである。より高速で効率が高く、機能性に優れた制御システムを実現するため、素子の集積化と微細化が進み、1994年現在、その集積化の程度は1チップ当たり1億素子(100 Mbit)、微細加工の程度は0.1 μm のオーダーとなっている [2,3]。高度に集積化および微細化された集積回路を実現する場合、基板として用いる半導体結晶に転位や欠陥等が存在しないことが望ましい。単体半導体のシリコンは、この要求を最も良く満足できると考えられている。しかし現実には、完全に無転位かつ無欠陥のシリコン結晶ウェーハは存在しないし作製もできない。さらに、集積回路製造工程においては、製造装置、化学薬品およびレジストからの汚染(不純物原子の混入)や、ドライプロセスにおける照射誘起欠陥の導入が生じる可能性がある。

これら欠陥および汚染は、その構成単位が数原子レベルであり、製造される素子の大きさと比べて非常に小さいので、微小欠陥(Micro Defect)と呼ぶことにする。表1.1に、半導体製造工程において導入される微小欠陥の成因およびその影響を示す [4-6]。微細化の進んだ半導体素子を歩留まり良く製造するためには、微小欠陥の導入経路とその影響を正しく把握し、適切に対処する必要がある。このような基本理念に立ち戻り、微小欠陥の挙動の解明や極微量の微小欠陥の評価方法の開発が始められている [4]。本研究においては、これらの微小欠陥のうち、重金属原子、水素関連複合欠陥、照射誘起欠陥の挙動を系統的に解明することを目的とし、それらの評価を行った。

表 1.1 半導体製造工程で導入される微小欠陥の成因と影響

工程	成因	影響
単結晶製造	炭素原子	接合リーク増加
	窒素原子	転位の移動阻止
	酸素原子	転位の移動阻止 サーマルドナー形成
p n 制御	ボロン, リン, ヒ素原子	キャリア供給
湿式エッチング	水素原子	浅い不純物不動態化 深い不純物準位形成
	水素関連複合欠陥	深い不純物準位形成
イオン注入 ドライプロセス	照射誘起欠陥 (空孔及び炭素関連複合欠陥)	深い不純物準位形成
加工装置からの汚染	重金属原子	深い不純物準位形成

微小欠陥がシリコン中に導入されると、結晶育成の際の転位や析出核形成の原因となり、完全な単結晶基板を製造する上での障害となる。また、シリコン中の微小欠陥は、シリコンの禁制帯中に深い不純物準位を形成する。深い不純物準位はキャリアの再結合中心および捕獲中心として振舞い、素子の動作機能に重大な影響を及ぼす。キャリアの寿命が短くなると、素子のスイッチング動作が高速化されるという積極的な側面もあるが*、多くの場合には素子の正常な動作が妨げられ、動作効率が低下する原因となる [9,10]。従って、高速かつ高効率で正常に機能する半導体素子を実現するためには、シリコン結晶中の微小欠陥の挙動を系統的に把握し、それらを自由に制御することが、一層重要になる。

半導体製造工程で混入する可能性のある、主要な汚染物質は遷移金属であ

*高速なスイッチング動作が要求される電力用半導体素子には、ライフタイムキラーとして金、白金および電子線照射誘起欠陥等が導入される [7,8]。

る。半導体製造装置の多くは、耐熱性および耐薬品性の点で優れるステンレス合金を用いて組み立てられている。そのため、ステンレス合金の構成元素である鉄、ニッケル等 3d 遷移金属の汚染が生じる可能性が非常に高い。シリコン結晶中の 3d 遷移金属の挙動に関しては、実験 [11-14] および理論計算 [15] の両面から、多くの研究者により調べられている。特に、銅、鉄、ニッケル、コバルトは重点的に研究されている [12,16-22]。金属の性質の理解が得られると、汚染金属原子を結晶中の特定の位置に誘導し電気的に不活性な状態にし、製品の歩留まりを向上させる、ゲッターリング処理を効率よく実行することが可能となる [23-30]。このためには、鉄、ニッケル等主要な汚染金属が属する 3d 遷移金属全体の挙動を系統的に理解する必要がある。

また、通常集積回路と比較し、太陽電池の製造には、大面積でコストの安いシリコンウェーハを用いる必要がある。そのようなウェーハには、バナジウムの汚染が存在することが報告されており [9,11]、シリコン中におけるバナジウムの振舞いを把握する必要がある [11]。金属の性質の理解が得られると、シリコンと金属を化合物としたシリサイドを優れた電極材料として使用することも可能となる [31,32]。このような背景の中、筆者らは、その拡散現象が全く調べられていなかったバナジウムに関して [11]、シリコン中での挙動を解明する研究に着手した。

ところで、製造工程における汚染として半導体中に混入する不純物には、製造装置に起因する重金属の他、半導体を加工するための化学反応に直接関与する物質がある。切削工程において一般的に使用される、フッ酸と硝酸を含む酸性溶液を用いた化学エッチングによって、水素原子がシリコン中に混入する [5]。水素原子は、リンおよびボロン等の浅い不純物と複合体を構成してそれらの浅い不純物を不活性化すること [33-37]、電気的に不活性な炭素原子と複合体を構成し、その複合体は電気的に活性となること等が明らかになっている [5,38]。また、バナジウムまたはクロムを導入した n 形シリコンに化学エッチング処理を施すと、格子間バナジウムまたは格子間クロムの準位とは異なる不純物準位 (未同定) が形成される [39,40]。

化学エッチングによる不純物(主として水素原子)の混入と複合欠陥形成は、化学反応の結果として必然的に生じ、その反応系を使用する限りにおいては避けることが原理的に困難な問題である。従って、化学エッチング処理の妥当性を判断する観点から、半導体結晶中に混入した物質を同定し、それが半導体中に混入するための条件、および混入した物質と他の不純物との複合欠陥形成の振舞いを把握しておく必要がある。

筆者らは、バナジウムまたはクロムを導入した n 形シリコンに、化学エッチング処理を施すと生成される不純物準位が、化学エッチングにより導入された不純物に関係すると考え、その成因を解明する研究に着手した。複合欠陥の形成反応は、水素原子と他の不純物原子とが構成する複合体の場合に限らず、鉄、マンガン、クロム等、比較的拡散係数の大きな $3d$ 遷移金属原子とボロンやアルミ等、III 族元素原子との複合体の形成反応等 [41-51]、微小欠陥研究者の注目を集めている現象である。

半導体製造工程において、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching, RIE)、化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 等のドライプロセスも用いられる。これらは気相の反応系を利用するため、プロセス条件の制御性、後処理の容易さ等の点で優れており、特に、反応性イオンエッチングは従来の湿式エッチングに置き換わりつつある。

これらイオンビームおよびプラズマを用いるプロセスにおいては、照射した粒子が基板に入射し停止するまでの過程で、粒子の運動エネルギーが結晶に転移し、照射損傷層や照射誘起欠陥が導入される可能性が高い。結晶中に導入された損傷層および欠陥は、入射粒子のエネルギー、ドーズ、およびイオン種に依存する、ある一定温度以上の熱処理を施すことで緩和、除去される。しかし、熱処理温度および時間が不十分な場合、基板内に残留し、完成された半導体素子の動作特性に大きな影響を与える。

また、半導体の電気特性を制御するための不純物の導入には、イオン注入技術が広く用いられている [52]。従来は、熱エネルギーを供給し不純物原子を半導体中に導入する熱拡散法が用いられた。熱拡散現象は不純物原子の拡散

係数および固溶度に支配されるため、所定の不純物分布を正確に実現するためには比較的高温かつ長時間の熱処理が必要であり、実現可能な分布にも制限がある。一方、イオン注入技術は、不純物原子を加速された荷電粒子として半導体中に注入するため、イオンエネルギー、ドーズ等の注入パラメータを選択すると様々な不純物分布が得られ、半導体の電気特性を自由に制御でき、プロセスに要する時間も短い。

イオン注入を施すと、必然的に照射損傷層が形成される。通常この損傷は、注入された不純物を活性化するための、約 600°C 以上での熱処理によって取り除かれる [53]。しかし、高温の熱処理を施すと、不純物が熱拡散して分布を乱し、微細な素子構造を正確に作製することが困難となる。不純物の再分布を避けるため、熱処理工程の低温度化および処理時間の短縮が強く求められている。低温度、短時間の熱処理で不純物を活性化しかつ損傷層を除去するには、損傷を軽減することが有効と考えられる。照射損傷を低減し微細な構造を正確に作製するためには、イオン注入の低エネルギー化が重要である。

高エネルギー領域(数 MeV)の電子線によりシリコン結晶中に形成される照射誘起欠陥は、その構造および電気的性質が詳細に調べられている [54-66]。一方、低エネルギー領域の入射粒子が形成する損傷層および欠陥の振舞いは系統的に調べられていない[†]。微細な構造を作製する際には、イオン注入の低エネルギー化が避けられず、低エネルギーイオン注入技術は将来の半導体プロセスにおけるキーテクノロジーの1つになると予想される。従って、低エネルギー領域の入射イオンの形成する損傷層および欠陥の挙動を理解しておくことは重要である。

照射誘起欠陥の性質の理解が得られると、低エネルギーイオンやプラズマを用いるプロセスにおけるプロセス条件の最適化に対する指針が得られる他、入射粒子が欠陥を生成する際に結晶に転移するエネルギーを半導体プロセス

[†]ここでは、入射イオンの減速機構のうち、核阻止能が電子阻止能に比べて支配的なエネルギー領域を低エネルギーと呼ぶ。

に積極的に利用できる可能性がある [67-71]。そこで、筆者らは、低エネルギー (最大 5 keV) のアルゴンイオンおよびプロトンシリコン結晶に照射し、照射損傷層および照射誘起欠陥がシリコン結晶の電気特性に及ぼす影響を解明する研究に着手した。

半導体素子発展の歴史は、また微小欠陥制御技術の発展の歴史でもある [72]。シリコン中の微小欠陥の評価はこの意味で現在でも重要な位置を占めている。評価方法は、構造計測、電気計測、光・電磁波計測の3つに分類される。それを表 1.2 に示す [72,73]。構造計測は、測定量が直観的に理解し易い画像の形で得られるが検出感度が低い。電気計測は、測定量の解析が比較的容易で検出感度が最も高く、半導体素子としての動作との対応が明確である。しかし、欠陥構造および格子中の位置の特定が困難である。光・電磁波計測は、欠陥構造および位置の特定が可能であるが、測定量の解析が複雑であり、検出感度は電気計測に劣る。本研究では、極微量の欠陥を評価対象とするため、過渡容量測定、C-V 測定、ホール効果測定等の電気計測を用いた。

表 1.2 微小欠陥評価法の分類と特徴

	検出感度	例	直接得られる情報
構造計測	低い	X線回折	結晶性
		光学顕微鏡	欠陥(大)の分布, 形状
		電子顕微鏡	欠陥(中, 小)の分布, 形状
		チャネリング	結晶性, 欠陥の位置
電気計測	高い	四探針	不純物分布
		ホール効果	不純物濃度, 移動度
		C-V	不純物濃度, 拡散電位
		過渡容量	深い不純物の準位と濃度
光・電磁波計測	中	フォトルミネッセンス	欠陥(小)の量, 位置, 構造
		赤外吸収	欠陥(小)の量, 位置, 構造
		電子スピン共鳴	欠陥(小)の量, 位置, 構造

1.2 本論文の要旨と構成

本論文は、シリコン結晶中の重金属、重金属と水素との複合体、およびイオン照射誘起欠陥の3種類の微小欠陥の評価を行ったもので、5章より構成される。第1章では序論を述べた。第2章では、シリコン中のバナジウムが形成する欠陥の電気的性質および拡散パラメータを調べた。第3章では、シリコン中のバナジウムまたはクロムと水素とで構成される複合欠陥の同定を行った。第4章では、低エネルギーイオン照射によりシリコン中に形成される欠陥の、電気的および熱的な振舞いを調べた。第5章では全体を総括した。それぞれの章では、以下の内容を述べた。

第2章では、シリコン中のバナジウムが形成する不純物準位の性質およびバナジウムの拡散現象を調べた。2.1節では、第2章で行う研究の背景および概要を述べた。2.2節では実験の手順を述べた。2.3節では、バナジウムを導入したシリコン試料に観測される深い不純物準位を、DLTS測定および濃度分布測定を用いて調べ、バナジウムが形成する捕獲中心の同定と電気的性質の解明を行った。DLTS測定により、 $E_C - 0.20$ eV と $E_C - 0.45$ eV の2つの電子捕獲中心および $E_V + 0.34$ eV の正孔捕獲中心が観測された。これら3つの不純物準位は同一の格子間バナジウム原子の4つの荷電状態間の遷移に対応することを明らかにした。2.4節では、シリコン中の格子間バナジウムの拡散濃度分布を調べ、バナジウムの拡散係数および固溶度を求めた。950 ~ 1200°C の温度範囲ではバナジウムの導入実験、600 ~ 800°C では外方拡散実験を行い、深い不純物中心の濃度分布を測定した。これら2通りの測定結果より、シリコン中の格子間バナジウムの拡散係数 D_V および固溶度 N_V を以下のように求めた。

$$D_V = 9.0 \times 10^{-3} \exp(-1.55/kT) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (873 < T < 1473 \text{ K}), \quad (1.1)$$

$$N_V = 3.0 \times 10^{27} \exp(-4.04/kT) \text{ cm}^{-3} \quad (1223 < T < 1473 \text{ K}), \quad (1.2)$$

ここで、 k はボルツマン定数 (eV/K)、 T は絶対温度 (K) である。2.5節では、得られた拡散係数を、現在までに報告されている他の3d遷移金属のデータと比較して、3d遷移金属全体の拡散係数の傾向を議論し、シリコン中で格子間

位置を占めるチタンから鉄までの3d遷移金属では、原子番号が大きい元素ほどその拡散係数が大きくなることを示した。2.6節では第2章の結論を述べた。

第3章では、シリコン中の重金属と水素とが形成する複合欠陥の同定とその性質の解明を行った。バナジウムを拡散させ、HFとHNO₃を含む酸性溶液で化学エッチングを施したn形シリコンには、上に述べた2つの電子捕獲中心に加え、 $E_C - 0.49$ eVの電子捕獲中心が試料のエッチング表面付近に観測された。同様に、クロムを拡散させ、化学エッチングを施したn形シリコンには、格子間クロムが形成するものとは異なる3つの電子捕獲中心が試料の表面付近に観測された。3.1節では、これらの成因の不明な不純物準位を研究するに至った経緯を述べた。3.2節では、バナジウムを導入した試料に観測された不純物準位の成因を、熱処理実験および種々の化学処理実験によって調べた。これらの実験結果より、その捕獲中心は格子間バナジウムと化学エッチングによって混入した水素との複合体に起因することを明らかにした。3.3節では、クロムを導入したn形シリコン試料に観測された不純物準位の成因を、熱処理実験および化学処理実験を用いて調べ、それらの捕獲中心が格子間クロムと化学エッチングによって混入した水素とで構成される複合体に起因することを明らかにした。3.4節では、これらの重金属と水素との複合体の電気的な性質を、最近報告された金と水素との複合体の性質と比較して、重金属がシリコン結晶中で占める位置とその複合体が形成する不純物準位の深さとの関連を考察し、シリコン中で格子間位置を占める3d遷移金属と水素との複合体は、金属が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側に、ドナー準位を形成する傾向があることを指摘した。

第4章では、加速エネルギー最大5 keVの低エネルギーイオン照射によりシリコン結晶薄膜中に形成される欠陥の挙動を調べた。4.1節では、低エネルギーイオン照射により形成される欠陥の挙動を研究するに至った経緯を述べた。4.2節で試料作製の手順を述べ、4.3節では、低エネルギーのアルゴンイオン照射およびプロトン照射により導入される欠陥が、シリコン結晶薄膜の電気特性に及ぼす影響を、ホール効果測定と熱処理実験を併用して調べた。イ

オンエネルギー5 keV、ドーズ 2×10^{14} cm⁻²のアルゴンイオンを、ドーズレート 5×10^{11} cm⁻²s⁻¹で照射すると、照射損傷領域(表面から30 nmの領域)から結晶の深部へと拡散した格子間原子や空孔が複合欠陥を形成してキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞い、厚さ600 nmのシリコン薄膜の電気特性は大きく変化した。これらの複合欠陥は、300°Cで30分間の熱処理を施すと消滅した。一方、イオンエネルギー5 keV、ドーズ 2×10^{14} cm⁻²のプロトンを、ドーズレート 5×10^{11} cm⁻²s⁻¹で照射した場合は、照射損傷領域から拡散した欠陥に加え、照射によって注入された水素原子もキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞うことが示唆された。また、プロトン照射後、300°Cで30分間の熱処理を施すと、シリコン結晶-サファイア基板界面付近に存在する欠陥の不動態化および水素原子の浅いドナー化に起因すると考えられる、キャリア密度と移動度の増加が観測された。さらに4.4節で、照射効果のイオンエネルギーおよびドーズレート依存性も調べ、キャリア捕獲中心および散乱中心として振舞う複合欠陥の残留量は、照射誘起一次欠陥(Frenkel対)の生成速度に依存することを明らかにした。4.5節では、第4章の結論を述べた。

第5章では本研究全体を総括し、微小欠陥評価技術の課題を述べ、さらに、照射により誘起される微小欠陥を、エネルギー担体の最小単位として半導体プロセスに適用するための課題を指摘した。

第2章 バナジウムが形成する欠陥の評価

2.1 緒言

この10年間、シリコン結晶中の3d遷移金属は研究者の関心を引き続けている[11,74]。遷移金属の多くはその拡散係数が大きく、集積回路の製造工程で混入し易い。シリコン中の遷移金属はキャリアの再結合中心や捕獲中心として働き、素子の動作特性に重大な影響を及ぼす。そこで、素子の活性領域からこれらの不純物の影響を取り除くためのゲッターリング技術が盛んに研究されている[23-30]。3d遷移金属のゲッターリング機構を解明するには、その金属のシリコン中における拡散係数および固溶度等、拡散に関する正確なデータを知る必要がある。3d遷移金属のうち、鉄、コバルト、ニッケル、銅の拡散データは、多くの研究者によって報告されている[11,12,16-22]。

シリコン太陽電池の製造工程において、バナジウムは、チタン等と同様に汚染として混入し易く、太陽電池の変換効率を低下させる原因となる[9,11]。バナジウムが形成する不純物準位に関する研究報告によると[75-81]、電気的に活性なバナジウムはシリコン結晶中で格子間位置を占め、 $E_C - 0.16$ 、 $E_C - 0.45$ 、 $E_V + 0.30$ eVに、それぞれアクセプター準位($V_i^{0/0}$)、ドナー準位($V_i^{0/+}$)、ダブルドナー準位($V_i^{+/++}$)を形成する[11]。しかしながら、シリコン中でのバナジウムの拡散現象に関しては調べられておらず、拡散係数、固溶度の正確な値は報告されていない[11]。この章では、深い準位過渡分光(Deep Level Transient Spectroscopy, DLTS)法等の容量測定技術[82-88]を用い、シリコン中のバナジウムが関係する不純物準位の電気的な性質を詳しく調べると共に[40]、バナジウムの正確な拡散係数および固溶度を求める[39]。

2.2 実験方法

実験には、3種類のn形および2種類のp形シリコンウェーハを使用した。それらの浅い不純物濃度等を表2.1に示す。バナジウムの拡散には純度が99.95%のバナジウム金属線を用いた。そのバナジウム金属線の成分分析結果

表 2.1 実験に使用したシリコンウェーハ

ウェーハ名	タイプ	不純物名	不純物濃度 (cm^{-3})	厚さ (mm)
A	n形 FZ(111)	P	2.2×10^{13}	1.2
B	n形 FZ(111)	P	1.0×10^{14}	1.2
C	n形 Cz(111)	P	1.2×10^{15}	0.8
D	p形 FZ(100)	B	1.4×10^{14}	1.2
E	p形 Cz(111)	B	1.2×10^{15}	0.8

表 2.2 実験に使用したバナジウム金属線の成分分析表(桜木理化学)

不純物濃度 (ppm)								
Al	Fe	C	Ni	P	S	Si	O	N
40	50	20	4.3	46	10	130	60	15

を表2.2に示す。

バナジウムの導入(熱拡散)は以下の手順に従って行った。

1. ウェーハを10 mm × 15 mmのチップに切断し、トリクロロエチレン、アセトン、純水の順に超音波洗浄を施した。つぎに、エッチング液($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH}(\text{I}) = 10 : 5 : 2$, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{I})$ はヨウ素を室温で飽和するまで CH_3COOH に溶解させたもの)で試料表面層100 μm 以上を化学エッチングし、瞬間的に多量の水を加えエッチングを停止させた。その後、超純水中で超音波洗浄を施した。
2. チップ試料を乾燥させ、真空蒸着装置に入れて 10^{-6} Torrまで排気した。その後、バナジウム金属線に直接通電し加熱する方法で試料にバナジウムを真空蒸着した。蒸着は試料の両面に対して行った。
3. バナジウムを蒸着した試料に所定の温度で所定の時間だけ拡散熱処理を施した。熱処理は真空開管法[89]で行った。熱処理終了時には、液体窒素温度まで試料を急冷し、拡散を停止させた。また、参照試料には、バナジウムを蒸着せず、熱処理のみを施した。

表 2.3 実験で用いたウェーハと拡散条件

実験	拡散温度 (°C)	拡散時間 (h)	ウェーハ
典型的な DLTS スペクトルの測定	1150	20	B, D
多重準位 の確認 (濃度測定)	1050	48	B, D
	1100	30	B, D
	1150	20	B, D
	1200	9	C, E
アクセプター ドナー判別	1200	9	B, D
捕獲断面積	1150	20	B
	1200	9	E
熱放出率	1150	20	B
	1200	9	E
固溶度	950	48	A
拡散係数 (導入実験)	1000	38	A
	1050	12, 24	A
	1100	8, 16	B
	1150	6, 12	B
	1200	2, 4, 8	B
拡散係数 (外方拡散実験)	1170	24	B

表 2.3 に、実験に用いたウェーハと拡散条件の対応関係を示す。

これらの実験には、浮遊帯溶融法 (FZ 法) およびチョクラルスキ引き上げ法 (Cz 法) の両方法で成長させた結晶を用いたが、実験結果には結晶成長法による差異は認められなかったため、以下ではその区別をしない。

ショットキーダイオードは以下の手順で作製した。

1. オーミック電極: 拡散熱処理を施した試料を 4 mm × 4 mm に切断し、片

面を 50 μm 程度化学エッチングし、表面に残るバナジウム拡散源を除去した。その後、*n* 形試料に対しては金 - アンチモン - シリコン合金を 400°C で溶着し、*p* 形試料に対してはアルミニウム蒸着後 600°C で 5 分間熱処理し焼結してオーミック電極を形成した。

2. ショットキー電極: オーミック電極面の裏面を室温で化学エッチングした後、*n* 形は金蒸着膜で、*p* 形はアルミニウム蒸着膜でショットキー接触を形成した。特に断らない限り、化学エッチングには通常のエッチング液 (HNO₃ : HF : CH₃COOH(I) = 10 : 5 : 2) を用いた。

バナジウム濃度の深さ方向分布は、試料表面層を少しずつエッチングで削り落としてショットキー電極を蒸着し、DLTS 測定を繰り返して測定した。

2.3 バナジウムが形成する捕獲中心の電気的性質

2.3.1 典型的な DLTS スペクトルと捕獲中心の濃度分布

バナジウムを 1150°C で 20 時間拡散させた *n* 形および *p* 形ショットキーダイオードの DLTS スペクトルをそれぞれ図 2.1(a) および 2.1(b) に示す*。図中の破線は、HNO₃ : HF : CH₃COOH = 10 : 5 : 2 の溶液で 3 分間化学エッチングし、試料表面層約 100 μm を除去した後に障壁金属を蒸着した試料の測定結果、実線はエッチング後障壁金属を蒸着し窒素雰囲気中、200°C で 30 分間の熱処理を施した試料の測定結果である。熱処理を施した *n* 形および *p* 形試料に対し、電子捕獲中心 NV1(120 K)、NV2(230 K) と正孔捕獲中心 PV1(260 K) に対応する信号が観測される (実線)。また、熱処理を施していない *n* 形試料には、電子捕獲中心 NV3(250 K) が NV2 と重畳した信号として観測される (破線)。200°C で 30 分間の熱処理を施すと、NV3 は消滅し、NV1 および NV2 の信号が熱処理前に比べて大きくなる。一方、*p* 形試料の PV1 の信号は熱処理後も殆ど変化しない。図 2.1 は 1150°C で 20 時間バナジウムを拡散させた試料の結果である

*この拡散条件 (温度および時間) は、バナジウムが試料全体に均一に分布するように選択した。拡散係数については 2.4 節で述べる。

が、その他の拡散熱処理条件(表2.3)でバナジウムを導入した n 形および p 形試料においても同様な信号が観測される。これら4つの捕獲中心は、バナジウムを蒸着せずに熱処理のみを施した参照試料には観測されなかったので、全てバナジウムが関係する捕獲中心である。それらの準位深さは、レートウィンドウ変化法 ($t_1/t_2 = 0.3/1.0 \sim 3.0/30$ ms) により、NV1は $E_C - 0.20$ eV、NV2は $E_C - 0.45$ eV、NV3は $E_C - 0.49$ eV、PV1は $E_V + 0.46$ eV と求められた[†]。但し、NV2とNV3の信号は重なっているので非線形最小自乗法 [84,85] によって分離して解析した。観測された4つの捕獲中心のうち、NV1、NV2、PV1は、それぞれ格子間バナジウムのアクセプター準位、ドナー準位、ダブルドナー準位に対応すると考えられる [11]。NV1、NV2、PV1の詳細な同定は2.3.2~2.3.5節で行う。また、熱処理後に消滅するNV3の成因については、第3章で議論する。

[†]このレートウィンドウ条件では、測定されるキャリア熱放出率の温度範囲が狭い。またPV1の準位には、PV1のキャリア捕獲断面積の温度依存性が考慮されていない。正確な準位深さは2.3.5節で求める。

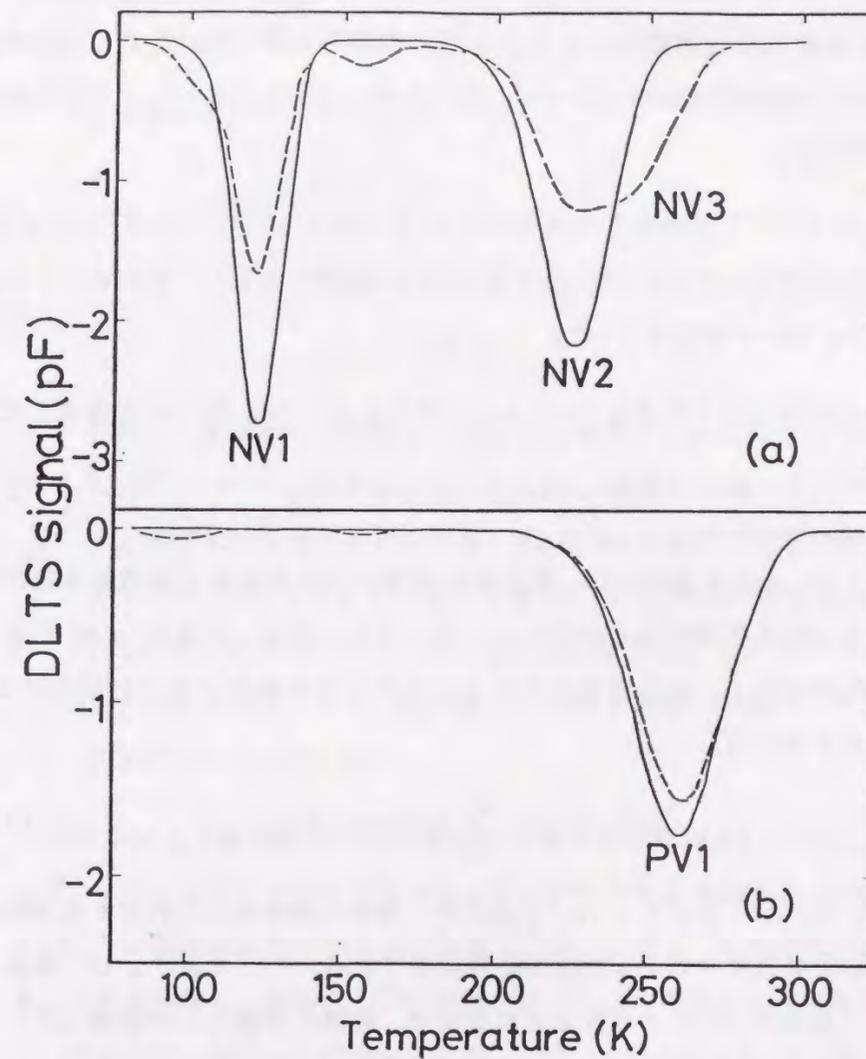


図 2.1 バナジウムを 1150°C で 20 時間導入した n 形試料 (a) と p 形試料 (b) の DLTS スペクトル. $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で 3 分間化学エッチングした試料. 破線は熱処理前, 実線は 200°C で 30 分間の熱処理後. 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5$ ms, 注入パルス幅: 0.2 ms (n 形), 2.0 ms (p 形).

つぎに、捕獲中心 NV1、NV2、NV3、PV1 の濃度分布を測定した。この測定には、1150°C で 20 時間バナジウムを導入した後ショットキー面を化学エッチングし、障壁金属を蒸着した n 形および p 形試料を用いた。これらの試料には 200°C での熱処理を施さなかった。濃度分布は以下の注入バイアス変化法により測定した。

1. 注入バイアス印加終了直後 ($t = 0$) に逆バイアス ($V_R = 10$ V) を印加し、過渡容量 $C(t)$ を 0.5 ~ 50 ms まで、0.5 ms 間隔で測定し、各測定点において 128 回の平均化を行った。
2. 得られた $C(t)$ を次式にフィッティングして ΔC および $C(0)$ を算出した。

$$C(t) = C(\infty) - \Delta C \exp(-t/\tau). \quad (2.1)$$

ここで、 ΔC および τ は、それぞれ捕獲中心に対応する過渡容量変化の大きさおよび熱放出の時定数である。もし、近接した複数 (n 個) の深い準位が存在し、過渡容量変化にそれらの寄与が無視できない場合には、次式を用いた。

$$C(t) = C(\infty) - \sum_{i=1}^n \Delta C_i \exp(-t/\tau_i). \quad (2.2)$$

ここで、 ΔC_i および τ_i は、それぞれ i 番目の捕獲中心に対応する過渡容量変化の大きさおよび熱放出の時定数である。 ΔC_i および τ_i は、非線形最小自乗法 [85] により算定されるので、複数の捕獲中心が近接している場合でも以下に述べる解析は可能である。

3. 以上 1 ~ 2 を、注入バイアス $V_P = 1 \sim 9$ V の範囲、0.5 V 間隔で繰り返し、 V_P の関数として ΔC および $C(0)$ を得た。
4. ΔC および $C(0)$ の V_P 依存性より、 n 形中のアクセプターに対しては、

$$\frac{1}{C(0)} \times \frac{\delta C(0)}{\delta V_P} = \frac{\epsilon}{q} \times \frac{N_T(x_P)}{W_0^2 [N_S - N_T(W_0)] [N_S - N_T(W_P) + (x_P/W_P) N_T(x_P)]} \times \frac{x_P}{W_P}, \quad (2.3a)$$

n 形中のドナーに対しては、

$$\frac{1}{C(0)} \times \frac{\delta C(0)}{\delta V_P} = \frac{\epsilon}{q} \times \frac{N_T(x_P)}{W_0^2 N_S [N_S + (x_P/W_P) N_T(x_P)]} \times \frac{x_P}{W_P}, \quad (2.3b)$$

p 形中のダブルドナーに対しては、

$$\frac{1}{C(0)} \times \frac{\delta C(0)}{\delta V_P} = \frac{\epsilon}{q} \times \frac{N_T(x_P)}{W_0^2 [N_S - 2N_T(W_0)]} \times \frac{1}{[N_S - 2N_T(W_P) + (x_P/W_P) N_T(x_P)]} \times \frac{x_P}{W_P}, \quad (2.3c)$$

を用い、表面からの距離 x における各捕獲中心の濃度分布 $N_T(x)$ を求めた [86]。ここで、 x_P は注入バイアス V_P 印加時に捕獲中心の準位と擬フェルミ準位とが交差する点の位置、 W_P は V_P 印加時の空乏層幅、 W_0 は V_R 印加時の時刻 $t = 0$ における空乏層幅、 N_S は浅い不純物濃度、 ϵ および q はそれぞれ半導体の誘電率、電気素量である。これらの式は、ポワソン方程式で決定される、空乏層内不純物の電荷と印加バイアスの関係より求められる (付録 A.2)。

このようにして算出された各捕獲中心の濃度分布を図 2.2 に示す。図 2.2 において、 n 形シリコン中の格子間バナジウムが形成する捕獲中心 NV1(●) および NV2(○) の濃度は試料内部の深い領域で一様に分布し、表面付近で減少している。これとは逆に、成因の不明な捕獲中心 NV3(▲) の濃度分布は表面側で大きく、試料内部に向かって減少している。一方、 p 形試料中の格子間バナジウムの捕獲中心 PV1(Δ) は試料内で一様に分布している。これらの試料表面からさらに約 30 μm の層を同じ組成の酸性溶液で化学エッチングし再び濃度分布を測定しても、図 2.2 と全く同じ濃度分布が得られた。すなわち、新しい試料表面から深さ 4 μm における NV3 の濃度は再び約 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ になった。以上より、化学エッチングを施すと、試料表面付近において、格子間バナジウムが形成する捕獲中心 (NV1 および NV2) の濃度が減少し、成因の不明な捕獲中心 (NV3) が形成されることが判る。NV3 の分布は試料表面に向かうにつれて

増加しており、NV3は、表面から導入された何らかの不純物と関連があることを強く示唆する。すなわち、格子間バナジウムが化学エッチングによって表面から導入された不純物の影響を受け、その結果として格子間バナジウムのみが形成する捕獲中心(NV1およびNV2)の表面付近の濃度が減少し、格子間バナジウムとその不純物との相互作用の結果として捕獲中心NV3が形成されると考えられる。一方、*p*形試料中の格子間バナジウムの捕獲中心(PV1)はその不純物の影響を受けない。以下の2.3.2~2.3.5節では、観測された捕獲中心のうち、格子間バナジウムの形成する単位であるNV1、NV2、PV1の電気的性質を詳しく調べる。これらの実験には、ショットキー面の化学エッチング後に200°Cで30分間の熱処理を施してNV3を消滅させた試料を用いる。

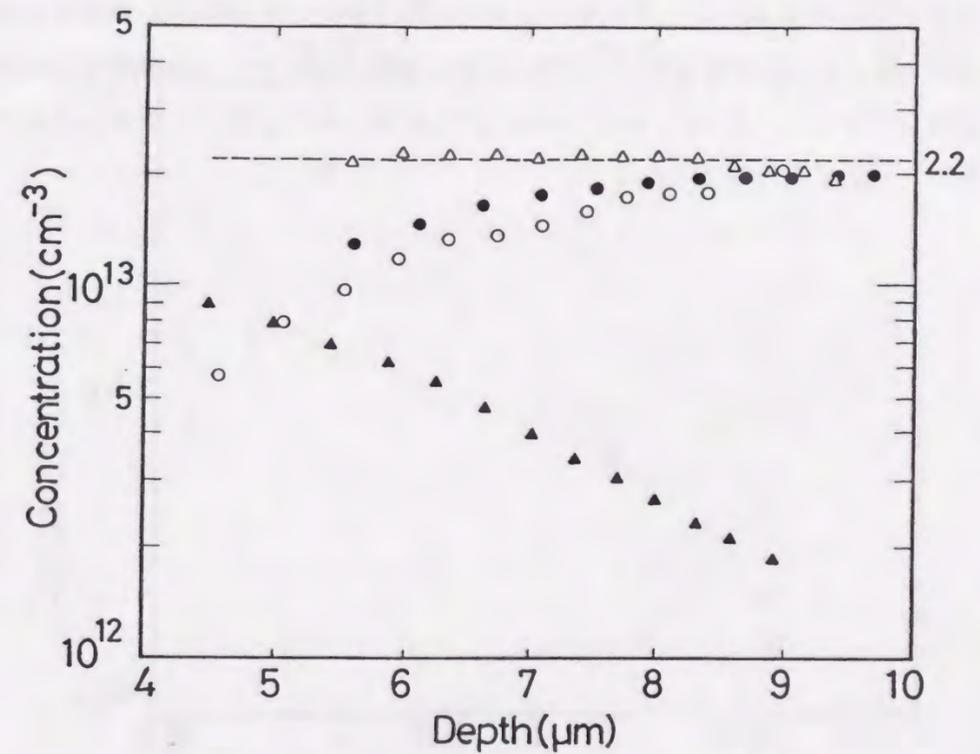


図 2.2 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲), PV1(△) の濃度分布. バナジウムを 1150°C で 20 時間導入し, $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で 3 分間化学エッチングした試料. 破線は, 濃度 $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

2.3.2 格子間バナジウムの多重準位の確認

ESR および ENDOR を用いた実験により、バナジウムはシリコン結晶中において格子間位置 (T_d -site) を占めるとされている [78-80]。シリコン中で、同一の格子間バナジウム原子が複数の荷電状態をとり、それぞれの荷電状態間の遷移が NV1、NV2、PV1 に対応することを確認するために、1050 ~ 1200°C でバナジウムを導入した n 形および p 形の試料を用い、各捕獲中心の濃度測定を行った。その結果を図 2.3 に示す。各導入温度において3つの捕獲中心の濃度はほぼ等しい。よって、NV1、NV2、PV1 が同一の格子間バナジウムの多重準位に対応すると考えられる。

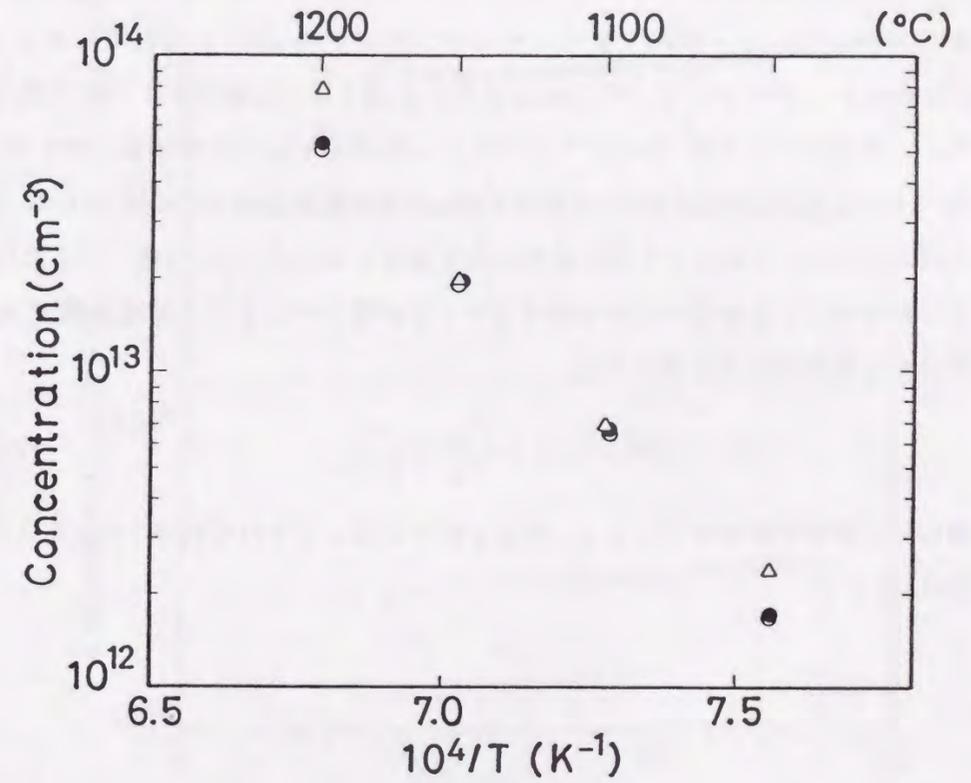


図 2.3 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), PV1(△) の濃度の拡散熱処理温度依存性.

2.3.3 格子間バナジウムアクセプター・ドナー判別

捕獲中心 NV1、NV2、PV1 がそれぞれアクセプターであるかドナーであるかを決定するために、空乏層中の空間電荷分布を測定した。測定には、1200°C で5時間の熱処理によりバナジウムを導入した試料を用いた。*n* 形試料に対しては、NV1 および NV2 の DLTS 信号のピーク温度の 123 K および 227 K で DLTS 法を用い、注入バイアス一定 ($V_p = 0$ V) の下で、逆バイアス V_R を 0 V から 20 V まで 0.5 V 間隔で変化させながら測定を行った。*p* 形試料に対しては、捕獲中心 PV1 からの正孔の熱放出が十分遅くなる温度 153 K で *C-V* 法を用い、注入バイアスを $V_p = 0$ V に設定して捕獲中心に正孔を捕獲させた後、逆バイアス V_R を 0 V から 20 V まで 0.5 V 間隔で変化させながら容量 $C(0)$ を直接測定した。これにより得られた各測定温度における $C(0)$ の逆バイアス V_R 依存性を用い、各捕獲中心が多数キャリアを捕獲したときの空間電荷濃度 N_C の分布を次式 [87] より求めた。

$$N_C(W_0) = -\frac{\epsilon}{e} \times \frac{C(0)}{W_0^2} \times \frac{\delta V_R}{\delta C(0)} \quad (2.4)$$

得られた空間電荷濃度分布を、*n* 形と *p* 形を区別してそれぞれ図 2.4(a) および 2.4(b) に示す。

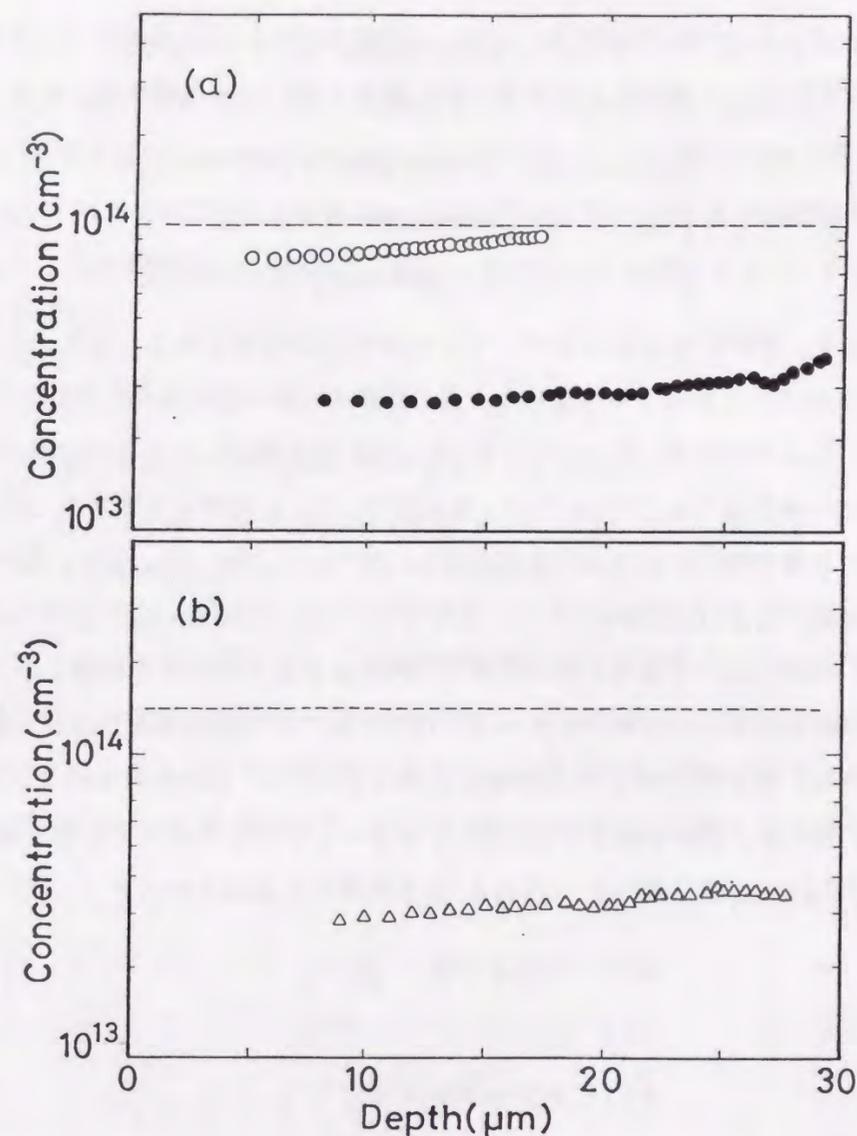


図 2.4 捕獲中心 NV1(●)または NV2(○)に電子を捕獲させた状態 (a) および PV1(△)に正孔を捕獲させた状態 (b) で測定した空間電荷濃度分布. バナジウムを 1200°C で9時間導入した *n* 形試料 (a) と *p* 形試料 (b). 化学エッチング後に 200°C で30分間の熱処理を施した試料を使用. 破線は浅い不純物濃度. 1200°C におけるバナジウムの固溶度は $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. 測定温度は 123 K(●), 227 K(○), 153 K(△).

測定された空間電荷濃度 $N_C(x)$ は、 n 形試料においては正味のドナー濃度、 p 形試料においては正味のアクセプター濃度と等しいと見なせる。すなわち、

$$N_C(x) = \begin{cases} N_S - N_T(x) & (n \text{ 形試料中のアクセプター}), \\ N_S & (n \text{ 形試料中のドナー}), \\ N_S - 2N_T(x) & (p \text{ 形試料中のダブルドナー}). \end{cases} \quad (2.5)$$

よって、空間電荷分布に基づいて各捕獲中心を判別できる。図 2.4(a) より、NV1 および NV2 が電子を捕獲したときの正味のドナー濃度はそれぞれ 3×10^{13} 、 $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であり、図 2.4(b) より PV1 が正孔を捕獲したときの正味のアクセプター濃度は $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であると判る。DLTS 測定より求めたこの試料における格子間バナジウムの濃度は約 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、浅い不純物濃度は、図 2.4 に破線で示しているように、 n 形では $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 p 形では $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ である。NV1、NV2、PV1 が多数キャリアを捕獲したとき、浅い不純物濃度から正味のドナーまたはアクセプター濃度を差し引いた値は、それぞれ、格子間バナジウムの濃度の約 1 倍、0 倍、2 倍であるので、NV1、NV2、PV1 は、それぞれアクセプター、ドナー、ダブルドナーであると結論される。これらを格子間バナジウム V_i の多重準位と対応させると、

$$\text{NV1: アクセプター } (V_i^{-/0}), \quad (2.6)$$

$$\text{NV2: ドナー } (V_i^{0/+}), \quad (2.7)$$

$$\text{PV1: ダブルドナー } (V_i^{+/++}), \quad (2.8)$$

となる。ここで、例えば $V_i^{-/0}$ は格子間バナジウムの -1 価と中性状態との間の状態遷移を示す。

2.3.4 格子間バナジウムの捕獲断面積

捕獲中心 NV1、NV2、PV1 の多数キャリア捕獲断面積 σ_{NV1} 、 σ_{NV2} 、 σ_{PV1} を DLTS 信号のパルス幅依存性 [83] より求めた[†]。 σ_{NV1} に対しては 110 ~ 140 K、 σ_{NV2} に対しては 210 ~ 260 K、 σ_{PV1} に対しては 250 ~ 300 K の温度範囲で測定した。その結果を図 2.5 に示す。図中の実線は最小自乗の結果で、次式のように表される。

$$\sigma_{\text{NV1}} = 1.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (110 < T < 140 \text{ K}), \quad (2.9)$$

$$\sigma_{\text{NV2}} = 5.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (210 < T < 260 \text{ K}), \quad (2.10)$$

$$\sigma_{\text{PV1}} = 1.16 \times 10^{-16} \exp(-0.120/kT) \text{ cm}^2 \quad (250 < T < 300 \text{ K}). \quad (2.11)$$

但し、 σ_{NV1} 、 σ_{NV2} の温度依存性は無視した。 σ_{PV1} の活性化エネルギーは 0.120 eV と比較的大きな値である。各捕獲断面積の値を比較することにより、NV1、NV2 中心での電子捕獲が、それぞれ中性的、引力的であり、PV1 での正孔捕獲が斥力的であると示唆される[§]。これは、NV1、NV2、PV1 がそれぞれアクセプター、ドナー、ダブルドナーであるとした 2.3.3 節の結論と合致する。

[†]解析の詳細は、付録 A.1 を参照。

[§]キャリア捕獲中心は、捕獲率の大きさによって、引力的、中性的、斥力的と一般に区別され、それぞれ、キャリアとは異符号、中性、同符号の荷電状態の不純物中心によるキャリア捕獲に対応する。

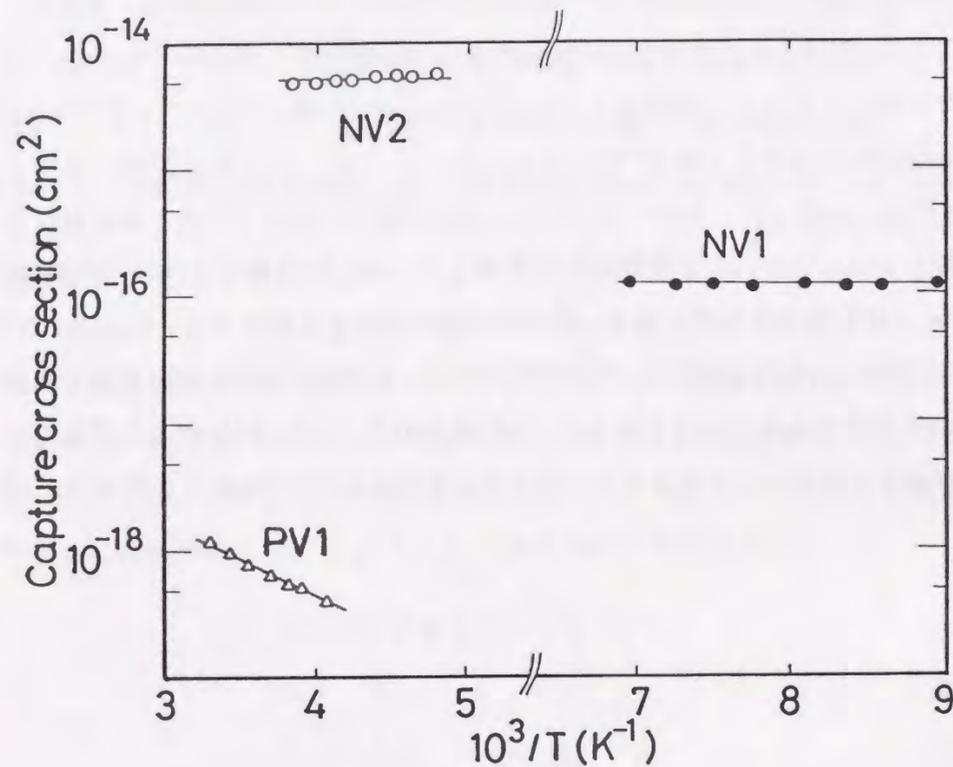


図 2.5 捕獲中心 NV1(●), NV2(O), PV1(△) に対する捕獲断面積の温度依存性. 化学エッチング後に 200°C で 30 分間の熱処理を施した試料.

2.3.5 格子間バナジウムの熱放出率

捕獲中心 NV1、NV2、PV1 の多数キャリア熱放出率 e_{NV1} 、 e_{NV2} 、 e_{PV1} の温度依存性を調べ、捕獲中心の準位深さを求めた。広い温度範囲で正確な熱放出率とその温度依存性を得るために、高温域では DLTS のレートウィンドウ変化法 ($t_1/t_2 = 0.016/0.16 \sim 5.0/50$ ms) を、また低温域では過渡容量変化を直接測定してその時定数を見積もる方法 (Single Shot 法) [90] を用いた。その結果を図 2.6 に示す。図中の実線は最小自乗の結果であり、次式で表される。

$$e_{NV1}/T^2 = 5.67 \times 10^6 \exp(-0.196/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2} \quad (70 < T < 140 \text{ K}), \quad (2.12)$$

$$e_{NV2}/T^2 = 9.43 \times 10^7 \exp(-0.449/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2} \quad (150 < T < 265 \text{ K}), \quad (2.13)$$

$$e_{PV1}/T^2 = 2.52 \times 10^6 \exp(-0.457/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2} \quad (160 < T < 300 \text{ K}). \quad (2.14)$$

各捕獲中心の準位深さは、熱放出率の活性化エネルギーから捕獲断面積の活性化エネルギーを差し引いた値に等しい。従って、これらの活性化エネルギーより各捕獲中心の準位深さが求められる。以上 2.3.1 ~ 2.3.5 の結果を併せ、各捕獲中心の電気的性質が以下のように明らかになった。

$$\text{NV1: アクセプター } (V_i^{-/0}) \text{ at } E_C - 0.20 \text{ eV}, \quad (2.15)$$

$$\text{NV2: ドナー } (V_i^{0/+}) \text{ at } E_C - 0.45 \text{ eV}, \quad (2.16)$$

$$\text{PV1: ダブルドナー } (V_i^{+/++}) \text{ at } E_V + 0.34 \text{ eV}. \quad (2.17)$$

これらの結果には、シリコン中の格子間バナジウムに関する他の研究者の報告 [11] との大きな差異はないが、各捕獲中心の準位深さに若干の相違がみられる。本研究においては、従来よりも広い温度範囲で測定したので、ここで得られた値がより正確な値と考えられる。

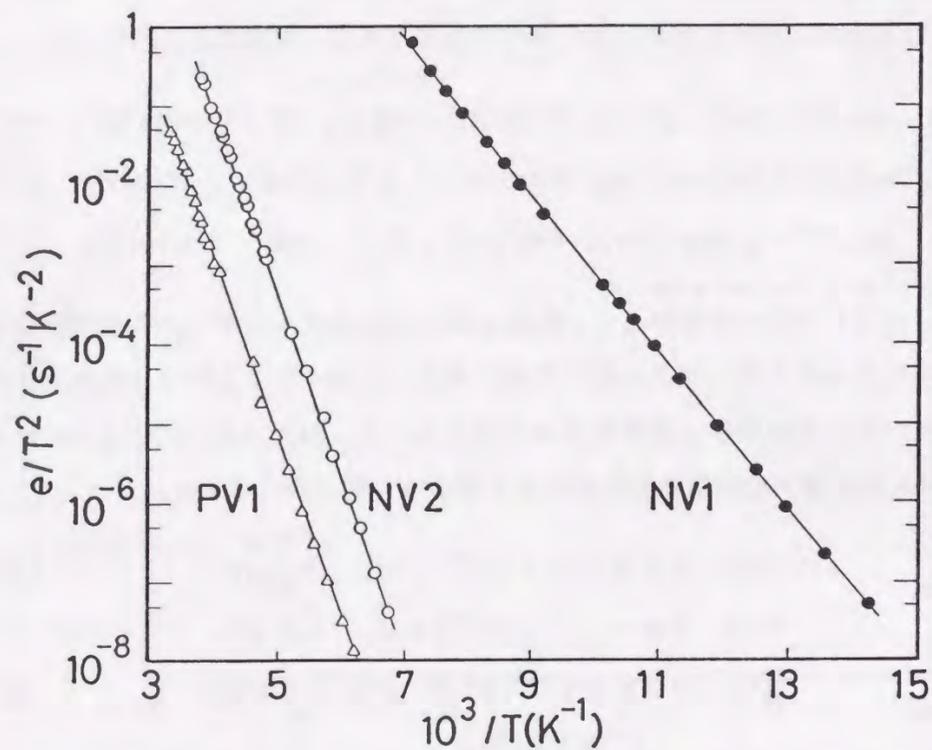


図 2.6 捕獲中心 NV1(●), NV2(O), PV1(△) に対するキャリア熱放出率 (T^2 補正) のアレニウスプロット. 化学エッチング後に 200°C で 30 分間の熱処理を施した試料.

2.4 格子間バナジウムの拡散係数と固溶度

シリコン中の $3d$ 遷移金属の拡散現象は、かなり詳細に研究されている [11,13,14]。しかし、シリコン中におけるバナジウムの拡散係数、固溶度に関する信頼のおける報告はなかった。ここでは、格子間バナジウムがシリコン中に形成する 3つの捕獲中心のうち、DLTS 信号の解析が容易なことを考慮して NV1(アクセプター) を選択し、その拡散係数および固溶度を測定した。広い温度範囲における正確な拡散係数とその温度依存性を求めるために、高温領域では 2.4.1 節で述べる導入実験を、低温領域では 2.4.2 節で述べる外方拡散実験を行った。

2.4.1 導入実験 (In-Diffusion)

$950 \sim 1200^\circ\text{C}$ の所定の温度での拡散係数および固溶度を求めるために、その温度で一定の時間だけ熱処理を施しバナジウムを拡散させた試料を用いて、捕獲中心 NV1 に対する深さ方向の濃度分布を測定した。実験に際しては、ショットキーダイオードを作製し DLTS 法で濃度を測定した後、ショットキー面をエッチングし、その試料を用いて再び DLTS 法を適用するという手続きを繰り返した。第 3 章で述べるように、熱処理を施さない試料で測定されたバナジウムの濃度は若干の過小評価となるが、誤差がそれほど大きくないと考えられるので、実験の煩雑さを考えて 200°C の熱処理を施さずに測定を行った。実験により得られた濃度分布を図 2.7 に示す。これらの濃度分布 $N(x, t)$ を、拡散方程式、

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.18)$$

を以下の初期条件、

$$N(x, 0) = 0, \quad (2.19)$$

$$N(0, t) = N(\ell, t) = N_V, \quad (2.20)$$

の下で解いて得られる次式 [19]、

$$N(x, t) = N_V \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{nl+x}{2\sqrt{D_V t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1)l-x}{2\sqrt{D_V t}} \right) \right), \quad (2.21)$$

にフィッティングし、バナジウム⁵¹の拡散係数 D_V および固溶度 N_V を求めた。ここで、 x は試料の初期表面からの深さ、 t は拡散時間、 l は試料の厚さであり、 erfc は補誤差関数を表す。実験より得られた濃度分布を式 (2.21) にフィッティングした結果を図 2.7 に実線で示す。

フィッティングにより得られた拡散係数 D_V および固溶度 N_V を表 2.4 に示す。また、固溶度 N_V の導入温度依存性を図 2.8 に示す。図中の実線は最小自乗の結果であり、

$$N_V = 3.0 \times 10^{27} \exp(-4.04/kT) \text{ cm}^{-3} \quad (1223 < T < 1473 \text{ K}), \quad (2.22)$$

と表される。拡散係数の温度依存性に関してはつぎの外方拡散実験の結果と併せて議論する。

表 2.4 シリコン中のバナジウム⁵¹の固溶度 N_V と拡散係数 D_V

温度 (°C)	時間 (h)	N_V (cm ⁻³)	D_V (cm ² s ⁻¹)
1200	2, 4, 8	$4.9 \pm 0.5 \times 10^{13}$	$4.7 \pm 0.3 \times 10^{-8}$
1150	6, 12	$1.3 \pm 0.3 \times 10^{13}$	$2.4 \pm 0.1 \times 10^{-8}$
1100	8, 16	$4.4 \pm 0.4 \times 10^{12}$	$2.1 \pm 0.2 \times 10^{-8}$
1050	12, 24	$1.3 \pm 0.1 \times 10^{12}$	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{-8}$
1000	38	3.5×10^{11}	6.2×10^{-9}
950	48	6.5×10^{10}	3.4×10^{-9}
800	0.5	...	4.7×10^{-10}
700	2, 8, 32	...	$8.0 \pm 0.9 \times 10^{-11}$
600	21, 83	...	$1.10 \pm 0.02 \times 10^{-11}$

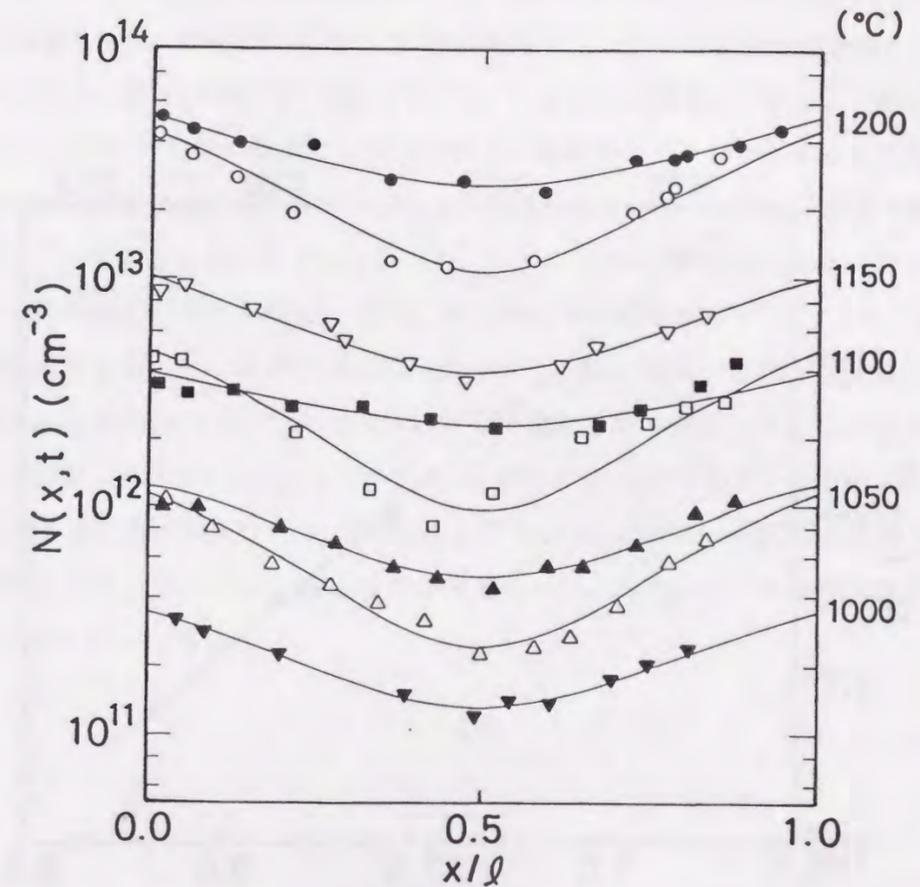


図 2.7 捕獲中心 NV1(格子間バナジウム)の深さ方向濃度分布. 1200°C で 4 時間 (○), 8 時間 (●), 1150°C で 12 時間 (▽), 1100°C で 8 時間 (□), 16 時間 (■), 1050°C で 12 時間 (△), 24 時間 (▲), 1000°C で 38 時間 (▼) の拡散熱処理を施した試料.

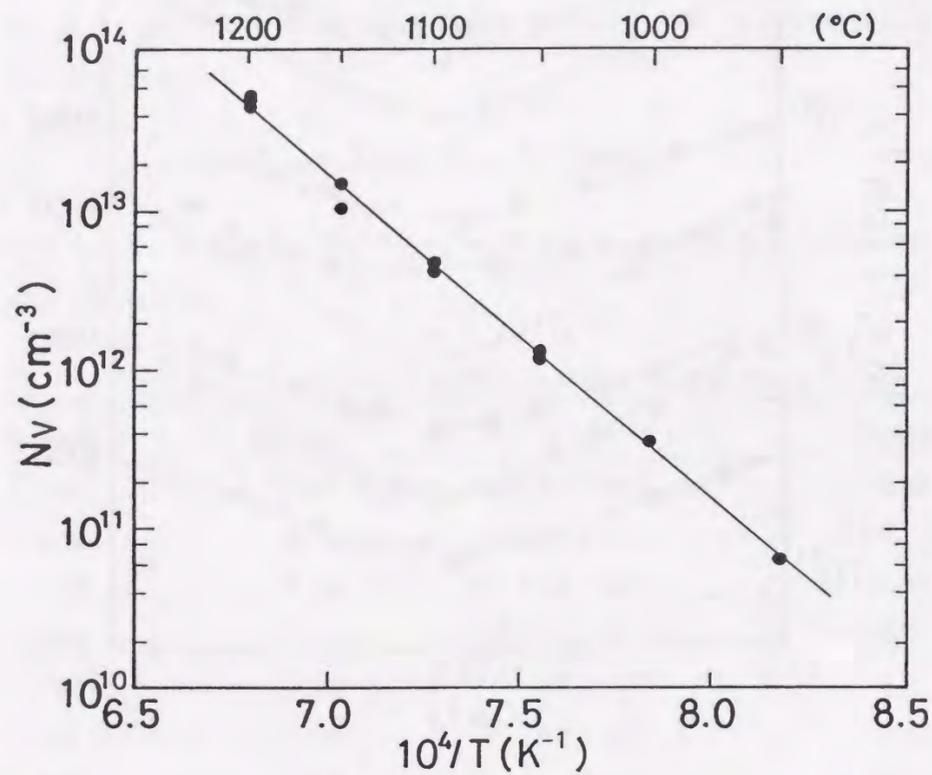


図 2.8 シリコン中のバナジウムの固溶度温度依存性.

2.4.2 外方拡散実験 (Out-Diffusion)

前節で導入実験により 950 ~ 1200°C における固溶度と拡散係数を見積もった。本節では、拡散係数に対し、その温度範囲を広げ、より正確な温度依存性を求めるために、外方拡散実験によって低温領域 (600 ~ 800°C) での拡散係数を見積もった。測定には 1170°C で 24 時間のバナジウム拡散熱処理を施し、バナジウムの濃度分布が均一 ($2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) である試料を用いた。この試料を 600 ~ 800°C の所定の温度で所定の時間だけ熱処理しバナジウムを外方拡散させた後、表面付近におけるバナジウムの濃度分布を DLTS の注入バイアス変化法を用いて測定した。例として、700°C で 2、8、32 時間熱処理した試料に対する DLTS 測定の結果を図 2.9 に示す。熱処理後も、捕獲中心 NV1、NV2 は常に観測されるが、NV3 は観測されなくなる。これらの捕獲中心のうち、常に観測される NV1 (格子間バナジウム) に対して濃度分布を測定した。逆バイアス一定 ($V_R = 40 \text{ V}$) の下、注入バイアス V_P を 2 V から 39 V まで 1 V 間隔で変化させながら ΔC および $C(0)$ を測定し、得られた $\Delta C/C(0)$ の注入バイアス依存性より式 (2.3) を用いて濃度分布を見積もった。測定により得られた濃度分布を図 2.10 に示す。

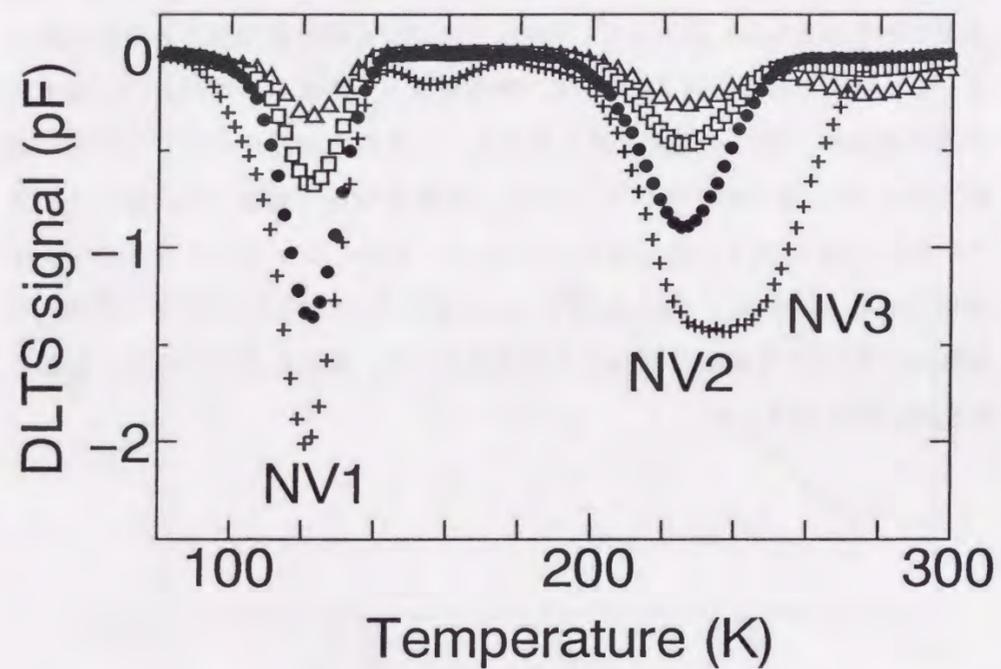


図 2.9 バナジウムを 1170°C で 24 時間導入した *n* 形試料の DLTS スペクトル. 熱処理前 (+), 700°C で 2 時間 (●), 8 時間 (□), 32 時間 (△) の熱処理を施した試料. 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5$ ms, 注入パルス幅: 0.2 ms.

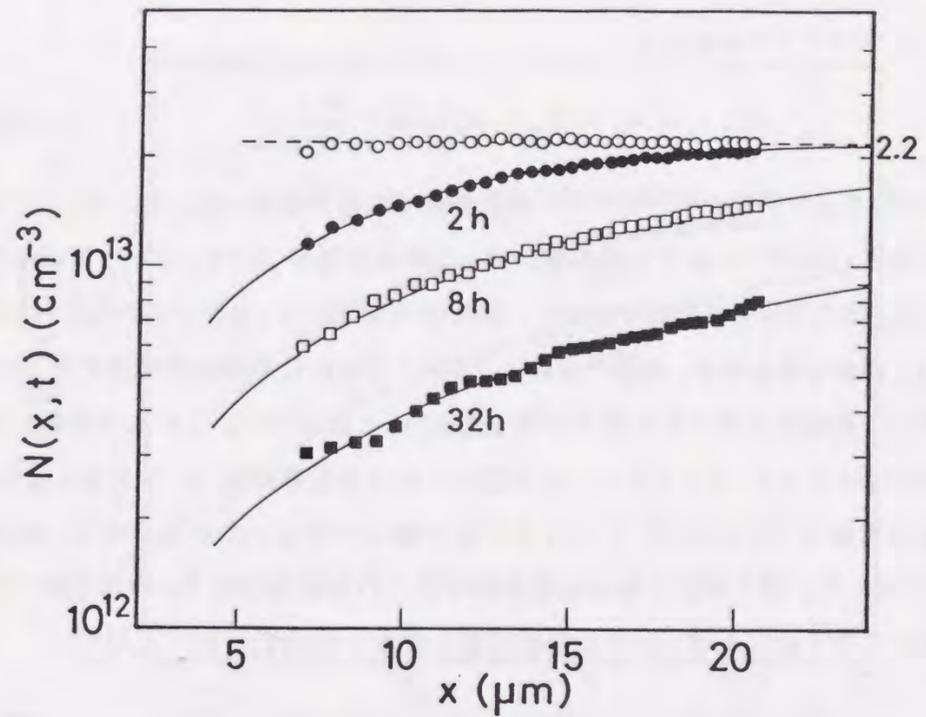


図 2.10 捕獲中心 NV1(格子間バナジウム) の濃度分布. バナジウムを 1170°C で 24 時間導入した後, 700°C で 0 時間 (○), 2 時間 (●), 8 時間 (□), 32 時間 (■) の熱処理を施した試料. 破線は, 濃度 $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

図 2.10 において、熱処理前の格子間バナジウム濃度は $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と均一な分布を示しているが、熱処理時間の増加に従ってバナジウムが試料表面へ析出し、表面付近で格子間バナジウムの濃度が減少(外方拡散)している。これらの濃度分布 $N(x, t)$ を、拡散方程式 (2.18) を以下の初期条件、

$$N(x, 0) = N_{\text{in}}, \quad (2.23)$$

$$N(0, t) = N_{\text{an}}, \quad (2.24)$$

の下で解いて得られる次式、

$$N(x, t) = N_{\text{in}} - (N_{\text{in}} - N_{\text{an}}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_V t}}\right), \quad (2.25)$$

にフィッティングし、バナジウムの拡散係数 D_V を見積もった。ここで、 N_{in} は導入温度 (1170°C) における固溶度、 N_{an} は熱処理温度 (700°C) における固溶度であり、式 (2.22) を外挿して求めた。図 2.10 の実線はフィッティングによって得られた濃度分布を示す。同様の実験を 600 および 800°C の熱処理温度で行った。それらの実験から得られた濃度分布を図 2.11、2.12 に示す。これらの濃度分布を式 (2.25) にフィッティングし、その温度における拡散係数 D_V を見積もった。

熱処理温度 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ での外方拡散実験より得られた拡散係数 D_V を表 2.4 に示した。導入実験と外方拡散実験で得られた拡散係数 D_V の温度依存性を併せて図 2.13 に示す。図中の実線は最小自乗の結果であり、

$$D_V = 9.0 \times 10^{-3} \exp(-1.55/kT) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (873 < T < 1473 \text{ K}), \quad (2.26)$$

と表される。

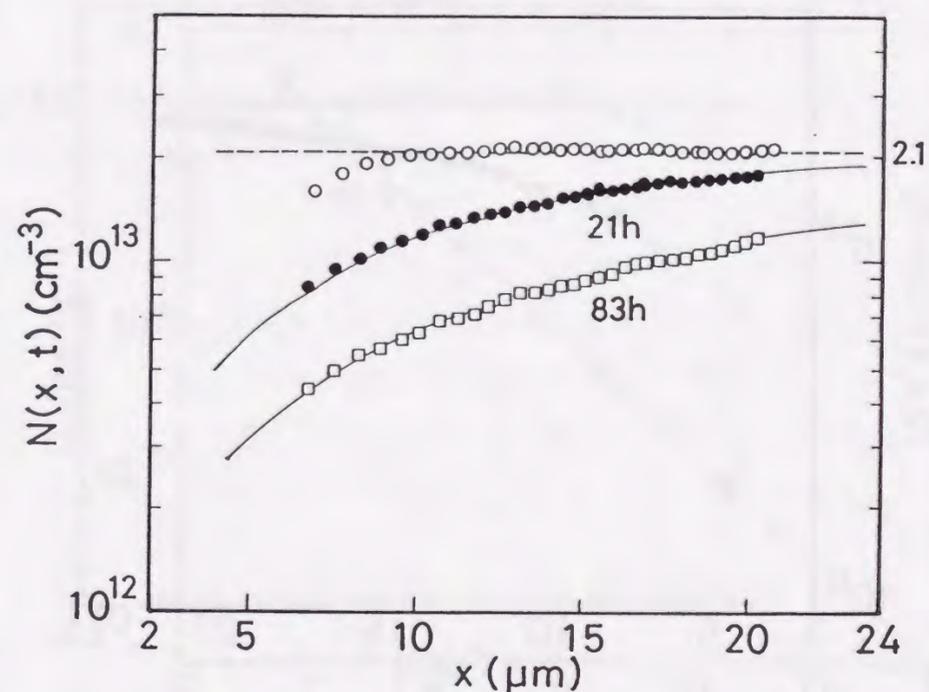


図 2.11 捕獲中心 NV1(格子間バナジウム)の濃度分布. バナジウムを 1170°C で 24 時間導入した後、 600°C で 0 時間 (○), 21 時間 (●), 83 時間 (□) の熱処理を施した試料. 破線は、濃度 $2.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

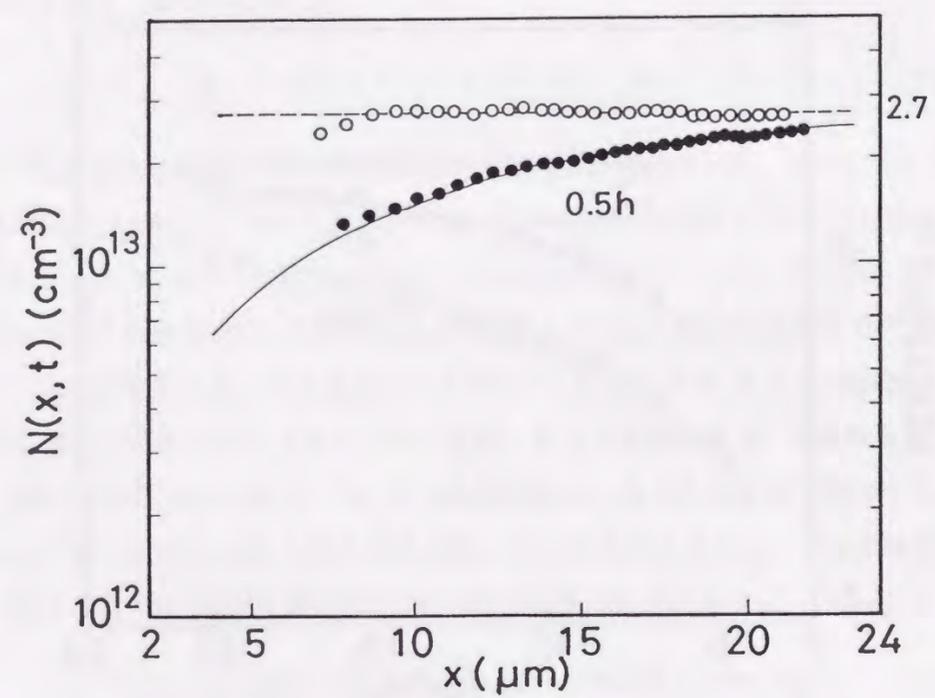


図 2.12 捕獲中心 NV1(格子間バナジウム)の濃度分布. バナジウムを 1170°C で 24 時間導入した後, 800°C で 0 時間 (○), 0.5 時間 (●) の熱処理を施した試料. 破線は, 濃度 $2.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

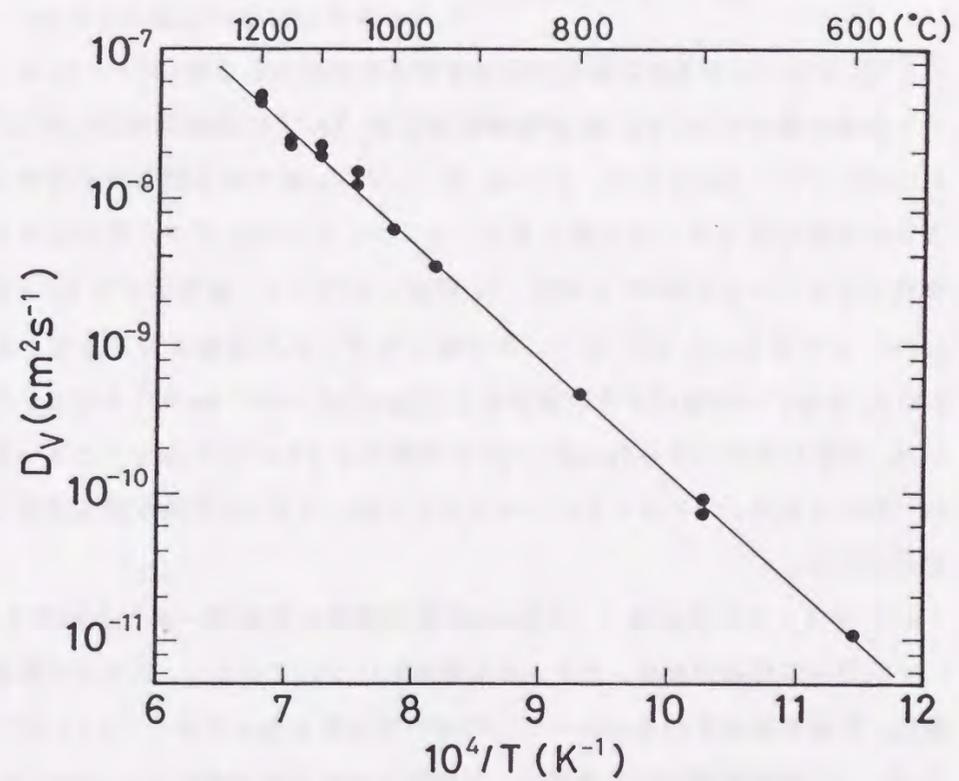


図 2.13 シリコン中の格子間バナジウムの拡散係数温度依存性.

2.5 3d 遷移金属の拡散係数の傾向

C. Zener は、拡散原子の移動に対する障壁高さが主として結晶格子の弾性歪に起因すると仮定し、移動エンタルピー ΔH_m または弾性エネルギー ΔU_{el} より移動エントロピー ΔS を計算すると、拡散係数の指数因子 D_0 が求められることを示した (D_0 理論) [91]。すなわち、

$$\Delta S \simeq \beta(\Delta H_m/T_m) \quad [\Delta S \simeq \beta(\Delta U_{el}/T_m)], \quad (2.27)$$

$$D_0 = 1/6 d_0^2 f \exp(\Delta S/k). \quad (2.28)$$

ここで、 β はバルク弾性定数の温度依存性より求められる値 (0.12)、 T_m はシリコン結晶の融点 (1695 K)、 d_0 は跳躍距離 (2.35 Å)、 f は跳躍周波数 (10^{13} s^{-1})、 k はボルツマン定数である。J. Utzig は、シリコン結晶格子間位置の空間の大きさと金属原子半径との比較により、シリコン中のバナジウム原子に対する弾性エネルギーを 0.99 eV と求め、 D_0 理論に基づいて、指数因子を $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ と見積もった [92]。また、本実験より得られた移動エンタルピーの値 1.55 eV を用いて指数因子を計算すると、 $D_0 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ となる。これらは、実験結果から得られた式 (2.26) の指数因子 $9.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ とオーダ的に一致しており、シリコン中のバナジウムに対しても D_0 理論が成立することが示された。

バナジウムの拡散係数 D_V を他の 3d 遷移金属の拡散データと比較すると、バナジウムの拡散係数は、チタンの拡散係数について小さい。各元素の拡散係数は、周期率表の左から右に向かうに連れて大きくなっており [13,14] (図 2.14 参照)、「3d 遷移金属の原子半径は、周期率表の左側の元素のものほど大きく、そのために左側の元素ほど拡散係数が小さい。」とした J. Utzig の仮説 [92] を支持している。

集積回路製造工程において鉄等の重金属汚染が生じた場合、デバイスの活性領域から重金属の影響を取り除くために gettering 処理が施される。gettering は、基本的に、取り除くべき重金属原子の拡散現象を利用するため、鉄、銅等の拡散係数の比較的大きな元素に対しては効果的である。しかし、

バナジウムやチタン等の拡散係数が非常に小さい元素に対しては、通常の拡散現象を利用する gettering 処理は有効でないと考えられ、バナジウムがウェーハ中に混入した場合、それを取り除くことが非常に困難であると予想される。ところで、チタンおよびバナジウムの拡散係数は、クロム、マンガンおよび鉄の拡散係数に比べ 2 桁以上小さい。この拡散係数の大きな相違が単に原子半径の違いに起因するのかは、現時点では明らかでない。拡散係数が拡散原子の荷電状態に依存するという報告もあり [93]、拡散中の金属原子の荷電状態を含めた議論が必要と考えられる。

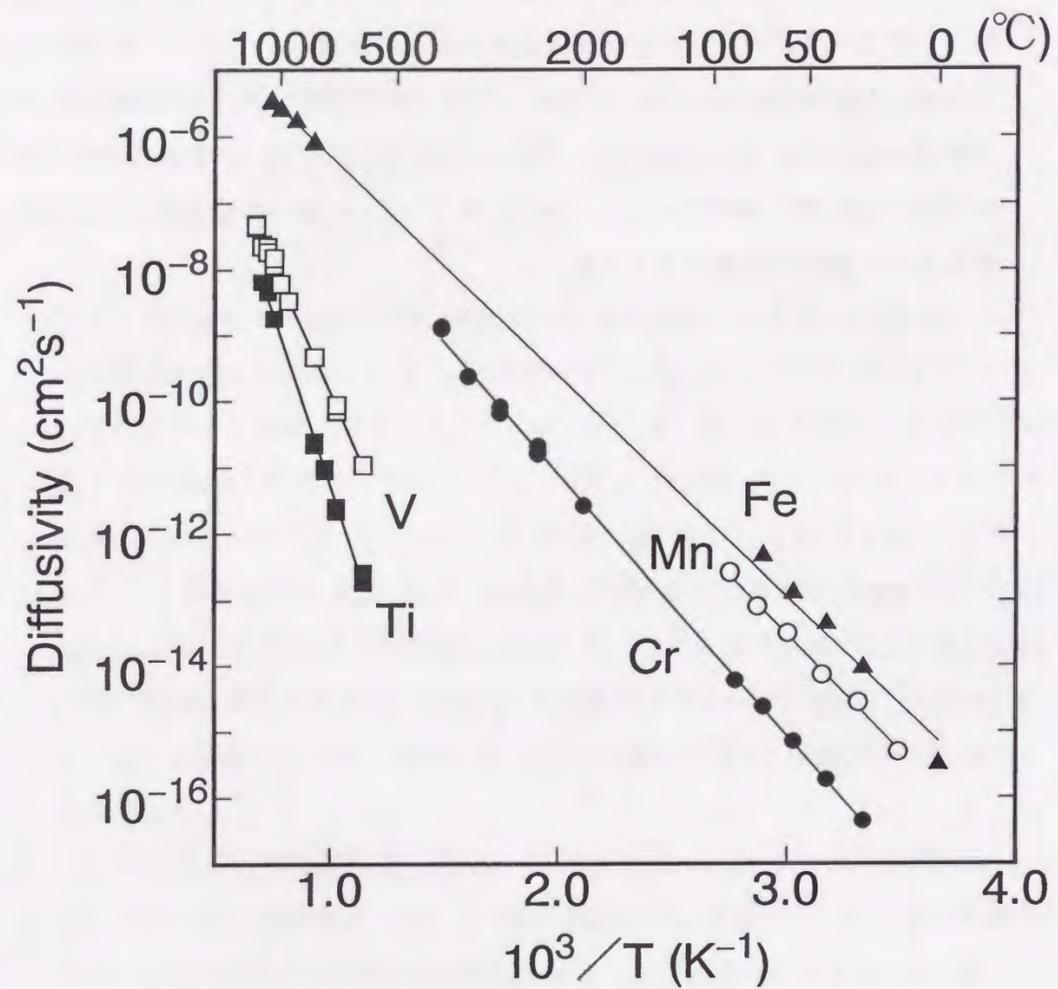


図 2.14 シリコン中における 3d 遷移金属元素の拡散係数温度依存性 [13,14].

2.6 結言

シリコン中の格子間バナジウムが形成する不純物準位の電気的性質を詳しく調べた。その結果、格子間バナジウムはシリコン中で、アクセプター ($V_i^{-/0}$: $E_C - 0.20$ eV)、ドナー ($V_i^{0/+}$: $E_C - 0.45$ eV)、ダブルドナー ($V_i^{+/++}$: $E_V + 0.34$ eV) の多重準位を形成することが示された。さらに、シリコン中のバナジウムの拡散現象を詳しく調べ、バナジウムの拡散係数および固溶度が初めて明らかにされた。従来より、他の 3d 遷移金属のシリコン中における拡散現象は比較的的重点的に研究されているが、バナジウムの拡散データが明らかになり、「3d 遷移金属は、周期率表の左側の元素ほど原子半径が大きく、そのために左側の元素ほど拡散係数が小さい。」という J. Utzig の仮説 [92] が実験的に確かめられた。

第3章 重金属と水素が形成する複合欠陥の評価

3.1 緒言

水素原子はシリコン中において電氣的に活性である。水素原子が最も構成の簡単な原子である等の理由から、シリコン中の水素の挙動は多くの研究者により、実験 [5,33-38,94] と理論 [95] の両面から調べられている。主な報告を総合すると以下の様になる。

1. 水素原子は、シリコン中で H^+ 、 H^0 、 H^- の3つの荷電状態をとる。
2. H^+ および H^0 はシリコン原子間の結合の中間点 (Bondcentered-site, BC)、 H^- は反結合位置 (Antibonding-site, AB) が最も安定な位置である。
3. 禁制帯中にアクセプターおよびドナー準位を形成する。
4. 水素原子の拡散係数は荷電状態に依存する。
5. シリコン中に混入した水素原子は電氣的に活性であるが、会合して分子を形成すると不活性になる。

水素プラズマ処理により水素原子がシリコン中に導入され、リンやボロン等の浅い不純物原子と水素原子とが複合体を形成することが報告されている [33-37]。この複合体形成において、水素原子は、リン等のドナー不純物に対し、ドナー不純物原子の第一近接シリコン原子の反結合位置 (AB) を占め、ドナー原子との結合は弱い。一方、ボロン等のアクセプター不純物に対しては、水素原子はアクセプター原子と第一近接シリコン原子の結合中間位置 (BC) を占め、アクセプター原子との結合は比較的強い。これらの複合体は電氣的に不活性で、複合体形成後浅い不純物は不動態化される。一方、深い不純物では、金および銀と水素との複合体形成が報告されている [96-98]。金と水素との複合体は、金が形成する準位とは異なる位置に深い不純物準位を形成する。しかし、複合体中の各原子の配置は解明されておらず、複合体が形成する準位

の物理的なモデルは提案されていない。深い不純物と水素との複合体は、浅い不純物に比べてその構造および電氣的な振舞いに未解明の点が多い。

第2章において、シリコン中のバナジウムが形成する深い不純物準位を評価するために、バナジウムを拡散させた n 形試料を DLTS 測定したところ、格子間バナジウムが形成する2つの電子捕獲中心に加え、深さ $E_C - 0.49$ eV に成因の不明な電子捕獲中心が観測された (図 2.1(a))。この電子捕獲中心は、化学エッチングを施した試料の表面近傍に観測され、 200°C での熱処理後は観測されなかった。また、同じ $3d$ 遷移金属のクロムを導入した n 形試料には、格子間クロムに起因する1つの電子捕獲中心に加え、成因の明らかでない3つの電子捕獲中心が観測される [51]。この捕獲中心は、化学エッチングを施した試料の表面近傍に観測されるが、 175°C での熱処理後は観測されない。バナジウムまたはクロムを拡散させた試料に観測される成因の不明な電子捕獲中心は、エッチング直後の試料表面近傍に観測され、熱処理後は消滅するという共通点をもつ。このことは、これらの捕獲中心が、化学エッチングによって導入された不純物と格子間バナジウムまたは格子間クロムとの複合体に起因する可能性が強いことを示唆している。

本章では、これらの電子捕獲中心の成因を解明するため、バナジウムまたはクロムを導入したシリコン試料に種々の処理を施し、各捕獲中心の生成および消滅過程を調べ、その結果として、これらの電子捕獲中心は、格子間バナジウムまたは格子間クロムと、化学エッチングにより導入された水素との複合体に起因することを明らかにする [40,99,100]。

3.2 バナジウムと水素が形成する複合欠陥の性質と同定

3.2.1 実験方法

バナジウムを拡散させた n 形試料に観測される電子捕獲中心 NV3 (図 2.1(a)) の不純物準位は、DLTS スペクトルを非線形最小自乗法 [84,85] により解析した結果、 $E_C - 0.49$ eV と求められた。電子捕獲中心 NV3 の DLTS 信号は、格子間バナジウムが形成する電子捕獲中心 NV2 の信号と重なっており、NV3 の

電子捕獲断面積 σ_{NV3} を正確に求めることは難しい。しかし、DLTS 信号の注入パルス幅依存性を測定したところ、NV2 とほぼ同じ依存性が NV3 に対しても得られた (図 3.1)。さらに、NV3 が電子を捕獲した状態で測定した正味のドナー濃度は、熱処理を施し NV3 が観測されない試料の正味のドナー濃度とほぼ同じ分布を示す (図 3.2)。これらより、NV3 は NV2 と同様にドナーであると結論される。NV3 の熱的な安定性、NV3 が形成される条件を調べ、その成因を明らかにするために以下の実験を行い、NV3 の生成および消滅の過程を詳細に調べる。

1. 熱処理実験
2. ショットキー面に対する表面処理
3. 電気化学的エッチング
4. 水素プラズマ処理

1~4 の実験には、リン濃度 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の *n* 形シリコンウェーハ (表 2.1 のウェーハ B) にバナジウムを 1150°C で 20 時間拡散熱処理させ、バナジウム (濃度: $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) が試料中に均一に分布する *n* 形試料を用いる。

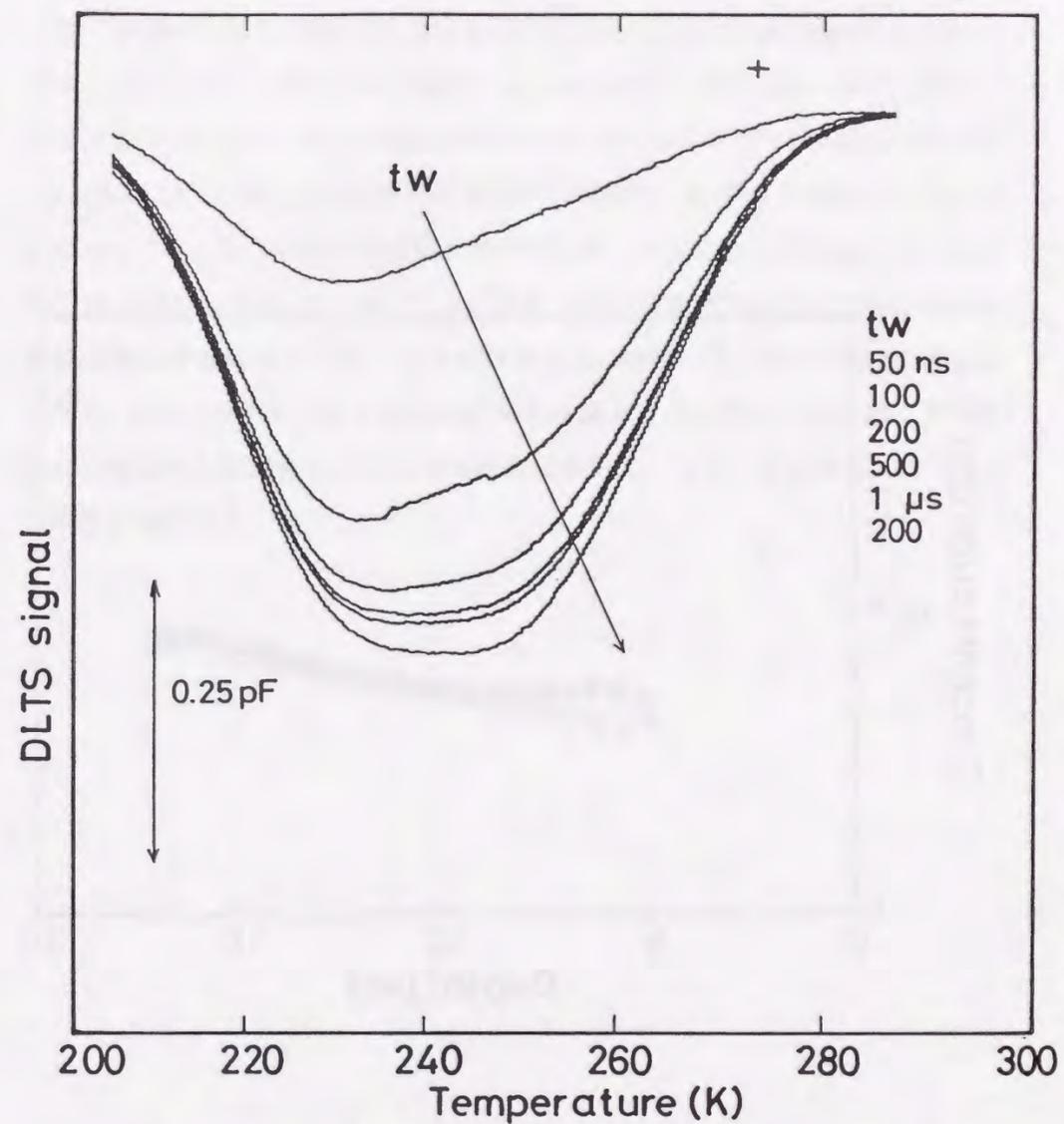


図 3.1 DLTS 信号の注入パルス幅依存性 (NV2 および NV3). バナジウムを 1150°C で 20 時間導入し、 $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で 3 分間化学エッチングした *n* 形試料. 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5 \text{ ms}$.

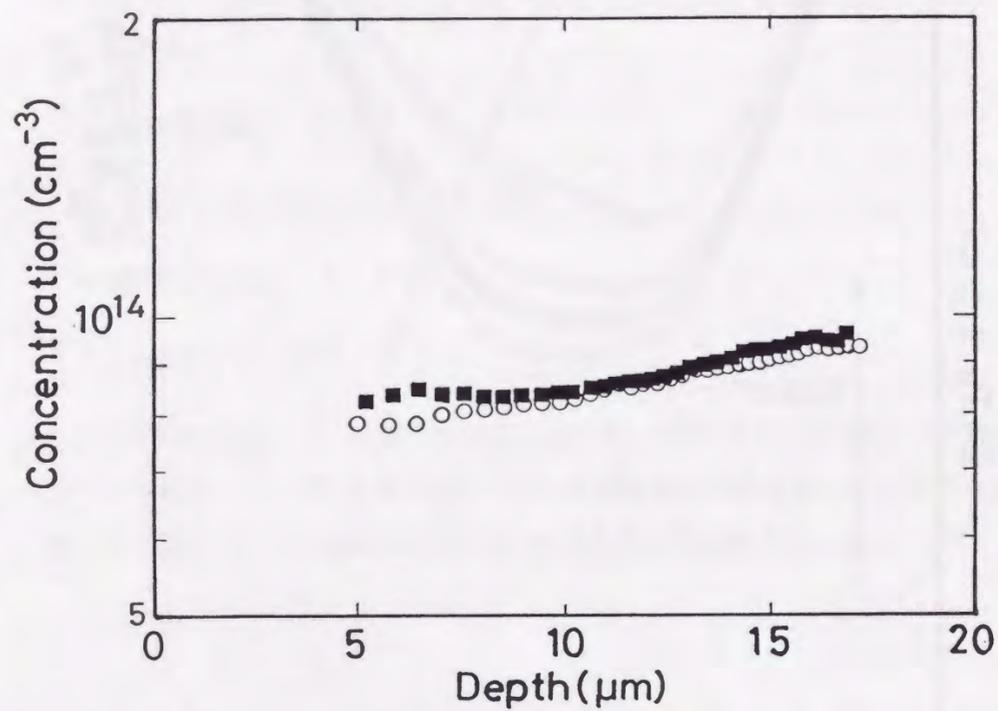


図 3.2 正味のドナー濃度分布. バナジウムを 1200°C で 9 時間導入した n 形試料. 化学エッチング直後 (■) および 200°C で 30 分間の熱処理後 (○). 測定温度は 227 K. 浅い不純物濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

3.2.2 熱処理実験

電子捕獲中心 NV3 の消滅の過程を詳しく調べるために熱処理実験を行い、NV1、NV2、NV3 の濃度分布を測定した。熱処理は、125、150、175、200°C の各温度で 30 分間施した。その結果得られた NV2 および NV3 の濃度分布を図 3.3(a) および 3.3(b) に示す。熱処理温度の上昇に伴い、NV2 の濃度は一様な分布に近づく、一方、NV3 の濃度は次第に減少し、175°C 以上の熱処理後は測定限界 ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) 以下に減少する。また、NV1 の濃度分布は、NV2 と同様の熱処理温度依存性を示した。以上の結果より、捕獲中心 NV3 は熱的に不安定であり、化学エッチングにより試料表面から混入した不純物と格子間バナジウムとで構成される複合体に起因すると推定される。また、その複合体は 175°C で熱的に解離する。

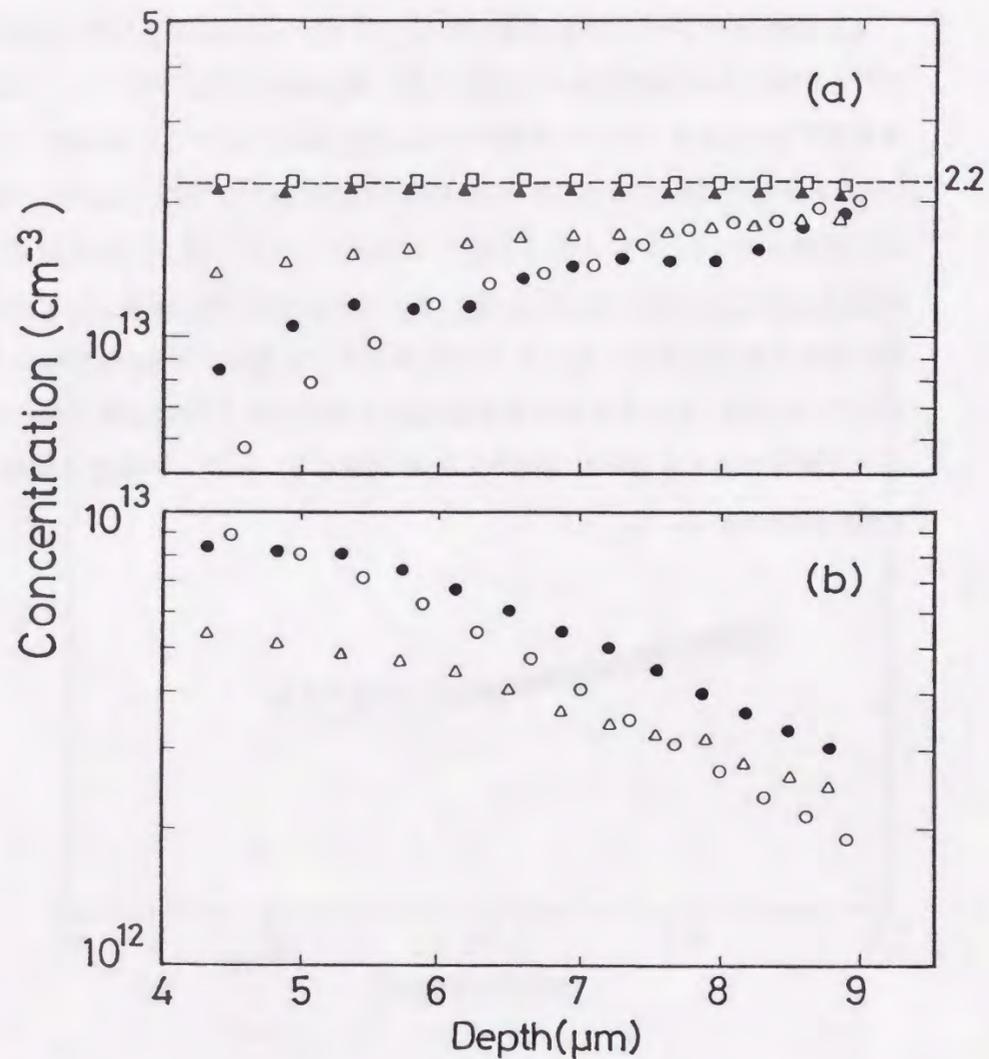


図 3.3 捕獲中心 NV2(a) および NV3(b) の濃度分布の変化. バナジウムを 1150°C で 20 時間導入し, $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で 3 分間化学エッチングを施した試料. 熱処理前 (○), 125°C (●), 150°C (△), 175°C (▲), 200°C (□) で 30 分間の等時間熱処理後の濃度分布. 175°C 以上で熱処理後の NV3 の濃度は検出限界以下. (a) の破線は, 濃度 $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

3.2.3 化学処理実験

電子捕獲中心 NV3 の成因を解明するために、エッチング液の各成分溶液の影響を調べた。

まず、化学エッチングを施さずに、アルミナ (粒子径: 約 1 μm) でショットキー面を研磨し、表面層約 100 μm を削り取った後、HF の 10% 水溶液で自然酸化膜を除去し、障壁金属 (金) を蒸着した試料を DLTS 測定した。その結果を図 3.4(a) に示す。格子間バナジウムに起因する捕獲中心 NV1、NV2 の信号は観測されるが、NV3 の信号は観測されない。各捕獲中心の濃度分布を図 3.5 に示す。NV1 および NV2 の濃度分布はほぼ一様で $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であり、NV3 の濃度はほぼ検出限界以下である。これらの結果は、化学エッチング後に 200°C で熱処理を施した試料の測定結果と同じである。以上より、捕獲中心 NV3 は化学エッチングによって導入されることが示された。

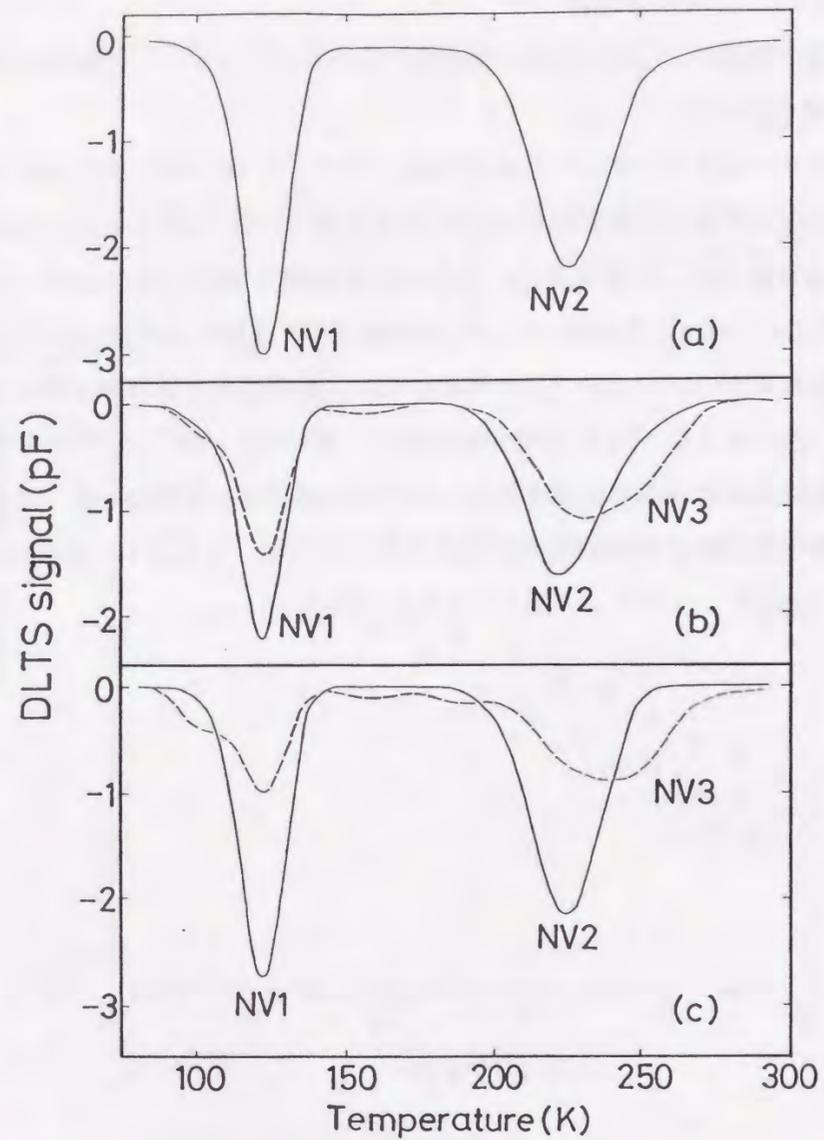


図 3.4 バナジウムを 1150°C で 20 時間導入した *n* 形試料の DLTS スペクトル. (a): 化学エッチングを施さずアルミナで研磨した試料. (b): 正 (実線) および負 (破線) のバイアスを印加しながら電気化学エッチングを施した試料. (c): 1 時間の水素プラズマ処理を施す前 (実線) と施した後 (破線). 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5$ ms, 注入パルス幅: 0.2 ms.

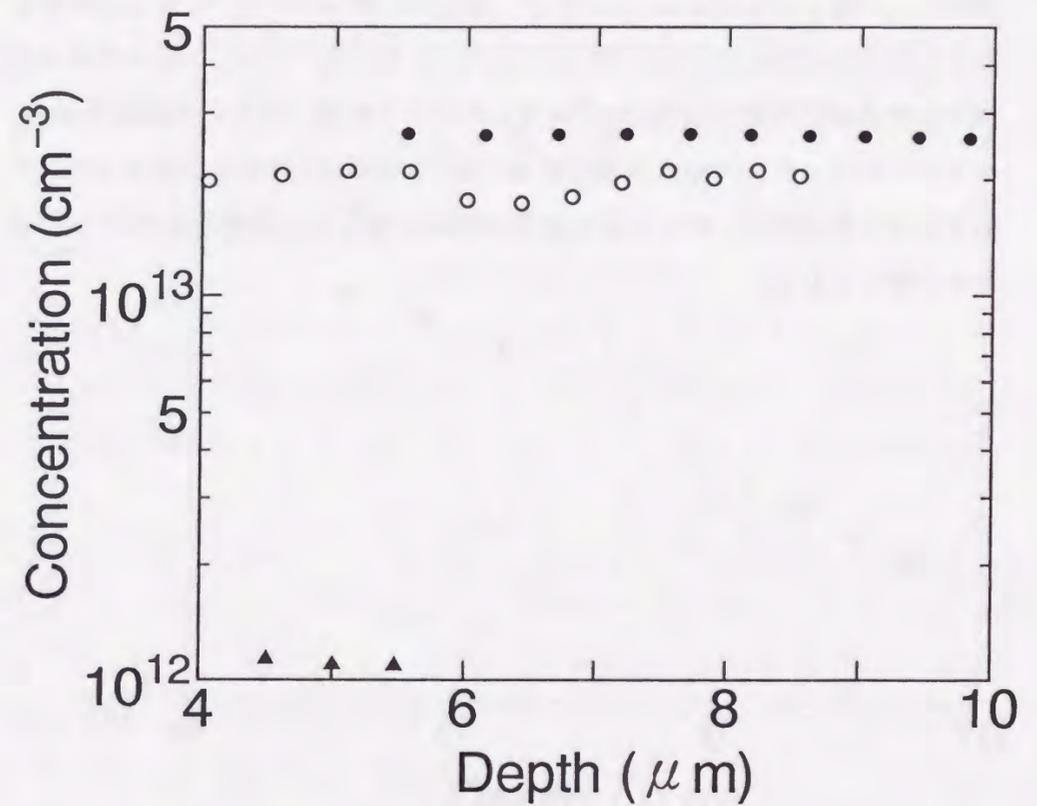


図 3.5 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲) の濃度分布. 化学エッチングを施さずアルミナで研磨した試料.

つぎに、200°Cで30分間の熱処理を施してNV3を消滅させた試料を、HF、HNO₃、CH₃COOHの各単成分溶液でそれぞれ5分間表面処理した。DLTS測定と濃度分布測定を行った結果は、表面処理を施す前と同様、NV3が検出されなかった。この表面処理では試料の表面層はエッチングされなかった。一方、HF:HNO₃=1:1の溶液で1分間エッチングした試料の測定結果は、通常のエッチング液で化学エッチングを施した場合と同じくNV3が観測された。各捕獲中心の濃度分布を図3.6に示すが、通常のエッチングを施した試料に対する濃度分布(図2.2)と同じ傾向を示している。HF:HNO₃=1:1の溶液で処理した後、試料表面は約150 μmエッチングされた。以上の実験結果より、シリコンのエッチング反応が進行する、HFとHNO₃の両方を含むエッチング液で処理した場合に、何らかの不純物が試料に混入し、捕獲中心NV3を形成すると考えられる。

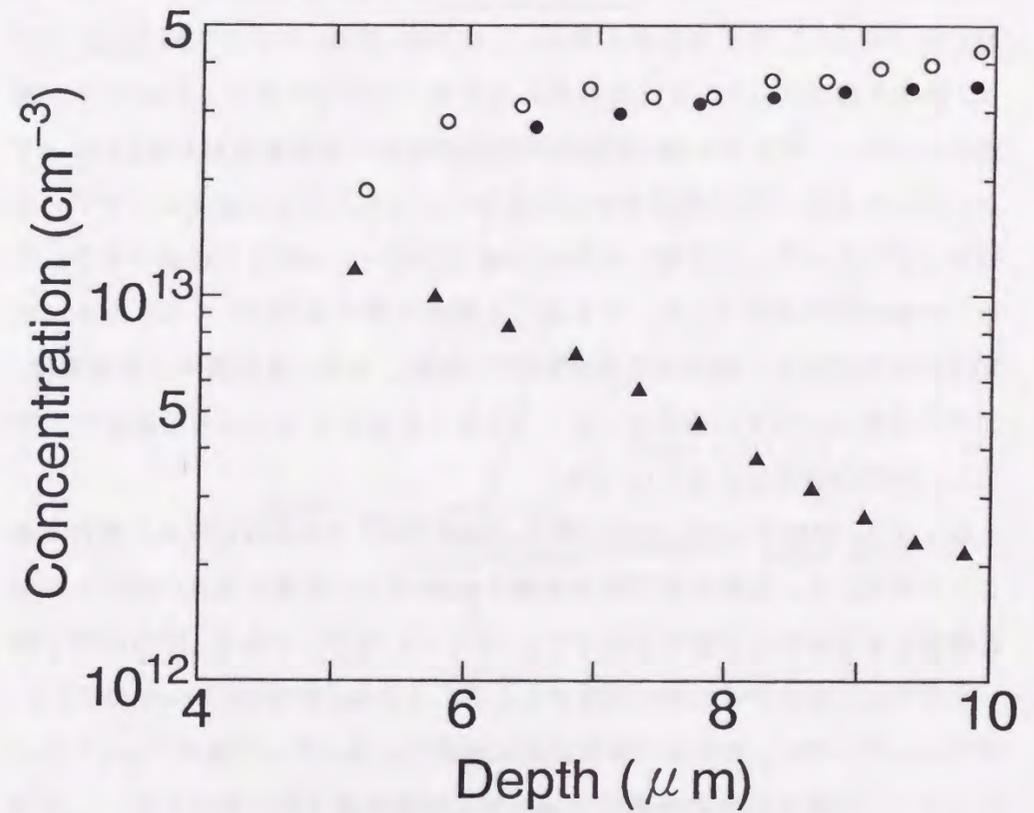
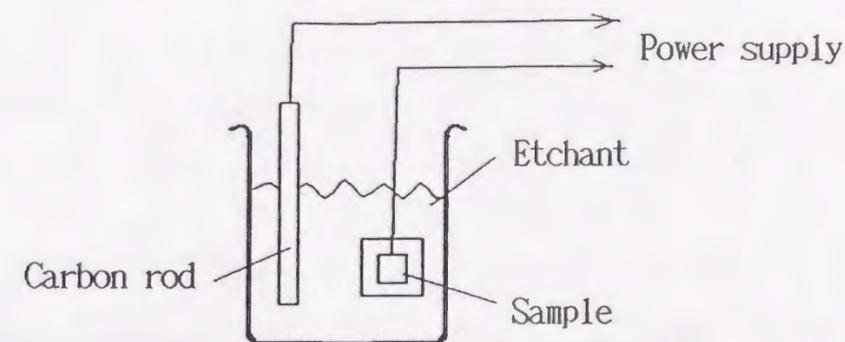


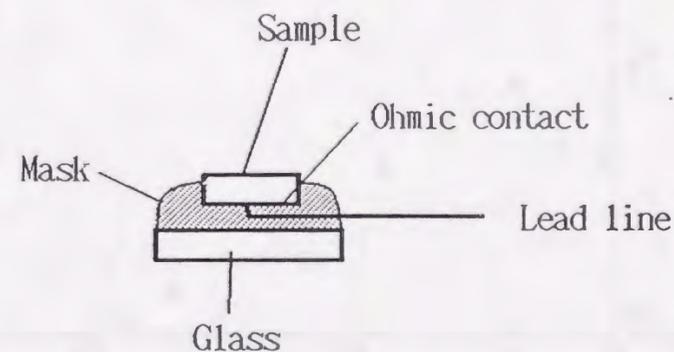
図 3.6 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲) の濃度分布. HNO₃:HF = 1:1 の溶液で1分間のエッチングを施した試料.

エッチングにより混入する不純物を同定するために、化学エッチングを施す際、試料にバイアスを印加し、捕獲中心 NV3 の生成量に対する極性依存性を調べた。この測定には 200°C で 30 分間の熱処理を施した試料を用い、電解液には $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ のエッチング液を使用した。実験は通常の電気化学的処理 [101] と同じ配置で行った (図 3.7)。対抗電極として炭素棒を用い、試料のショットキー面を陽極 (バイアス: +10 V (電流: 80 mA)) または陰極 (-10 V (電流: 20 mA)) として化学エッチングを 1 分間施した。これらの試料に対する DLTS 測定の結果を図 3.4(b) に実線 (陽極) および破線 (陰極) で示す。陽極状態でエッチングした試料に対する DLTS スペクトルには NV3 が観測されない。この処理を施した試料中の各捕獲中心の濃度分布を図 3.8 に示すが、NV1 および NV2 の濃度分布はほぼ均一であり、NV3 の濃度はバイアスを印加せずにエッチングを施した試料の場合と比べて 50% 以下に減少する。一方、陰極状態で化学エッチングを施した試料に対する DLTS スペクトルには NV3 の信号が大きく観測される (図 3.4(b) 破線)。また、各捕獲中心の濃度は、バイアスを印加せずに化学エッチングを施した場合と同じ傾向の濃度分布を示し、NV3 の濃度は大きい (図 3.9)。

以上より、捕獲中心 NV3 の生成量は、印加バイアスの極性に大きく依存することが判明した。陰極状態で処理を施すと NV3 の生成量が大きいため、NV3 を構成する不純物は溶液中の正イオン (おそらくは H^+) であり、NV3 は格子間バナジウムと水素の複合体に起因すると考えられる。最近 M. Yoneta 他 [5] は、化学エッチングにより水素が試料表面に吸着し、エッチング後のショットキーダイオード作製中にその水素が試料内部に拡散することを報告した。この報告は、NV3 が化学エッチングによって導入された水素に関係した不純物準位であるとする我々の結論を支持している。



(a) Configuration



(b) Cross section of sample

図 3.7 電気化学エッチングの配置図 (a) および試料の拡大図 (b).

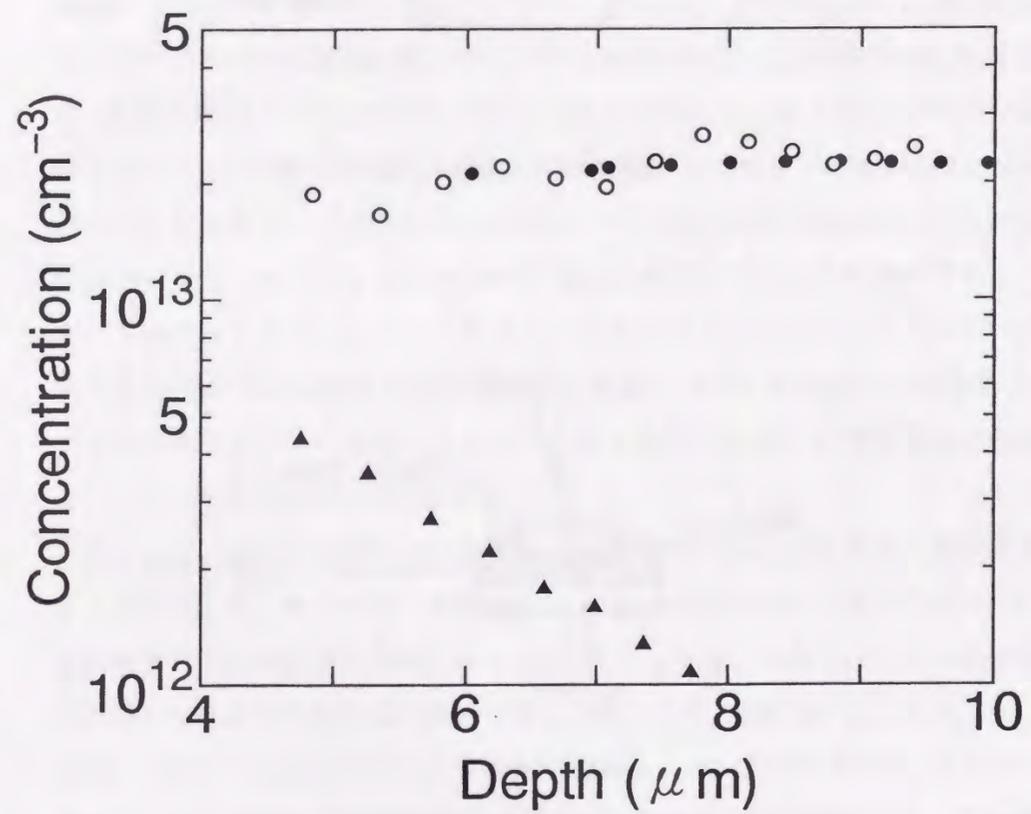


図 3.8 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲) の濃度分布. 正のバイアスを印加しながら電気化学エッチングを施した試料.

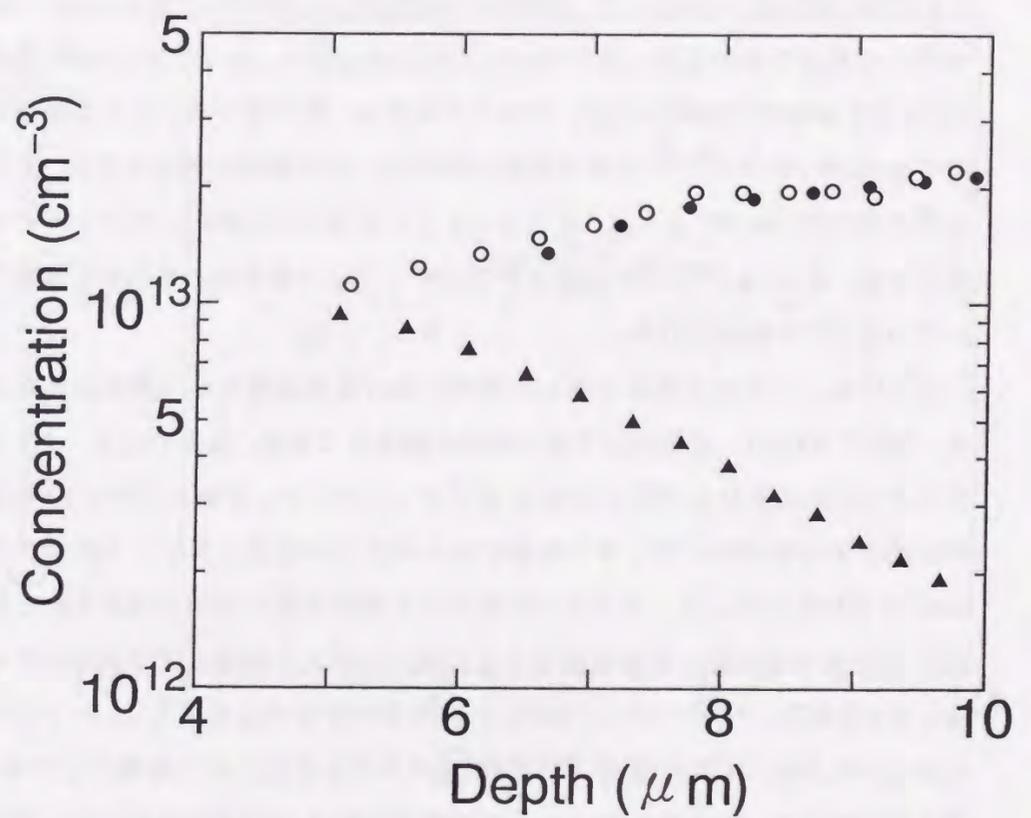


図 3.9 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲) の濃度分布. 負のバイアスを印加しながら電気化学エッチングを施した試料.

3.2.4 水素プラズマ処理実験

捕獲中心 NV3 が水素と格子間バナジウムとの複合体に起因することを明確に示すため、200°C で30 分間の熱処理を施して NV3 を消滅させた試料に対し、1 時間の水素プラズマ処理を施した。プラズマ処理は、周波数: 6.5 MHz、高周波電力: 20 W、圧力: 1.2 Torr、水素ガス流量: 30 sccm の条件で行った。また、試料表面の照射損傷を軽減するために、試料はプラズマに対する電位差の小さい電極(接地側)に固定した。処理中の試料温度は100°C 以下であった。この処理の前および後の試料に対する DLTS 測定の結果を、図 3.4(c) に実線(処理前)および破線(処理後)で示す。プラズマ処理後、格子間バナジウムの捕獲中心である NV1 および NV2 の信号強度が減少し、NV3 の強度が増大する。この処理後の DLTS スペクトルは、化学エッチングを施した試料のスペクトルと同様である。よって、NV3 は水素と格子間バナジウムの複合体に起因する捕獲中心であることが確認された。

図 3.10 に、プラズマ処理を施した試料における各捕獲中心の濃度分布を示す。図中で NV3 は、表面近傍でその濃度が減少しており、通常の化学エッチングによって生成される NV3 の分布と若干異なっている。表面付近で NV3 の濃度が減少する原因は、プラズマ処理中の試料表面の温度上昇により表面近傍の NV3 が解離したこと、プラズマ照射により試料表面に損傷が誘起されたために NV3 の形成反応が阻害されたことにあると考えられる。プラズマ処理を施した *p* 形試料(ウェーハ D に 1150°C で 20 時間バナジウムを導入し、バナジウムが均一に分布している試料)の DLTS スペクトルを図 3.11 に破線で示すが、プラズマ処理後、格子間バナジウムの捕獲中心 PV1 の信号強度が大きく減少する。この結果は、化学エッチングを施した *p* 形試料のものと異なっており、水素導入の様子がプラズマ処理の場合と化学エッチングの場合とでは異なる可能性がある。プラズマ処理後に、*p* 形試料中の格子間バナジウムの不純物中心 PV1 の濃度が減少する原因は、プラズマ処理の際に中性の水素原子(H⁰)が試料中に導入され、格子間バナジウムと複合体を構成し、格子間バナジウムが不活性化されたことにあると考えられる。

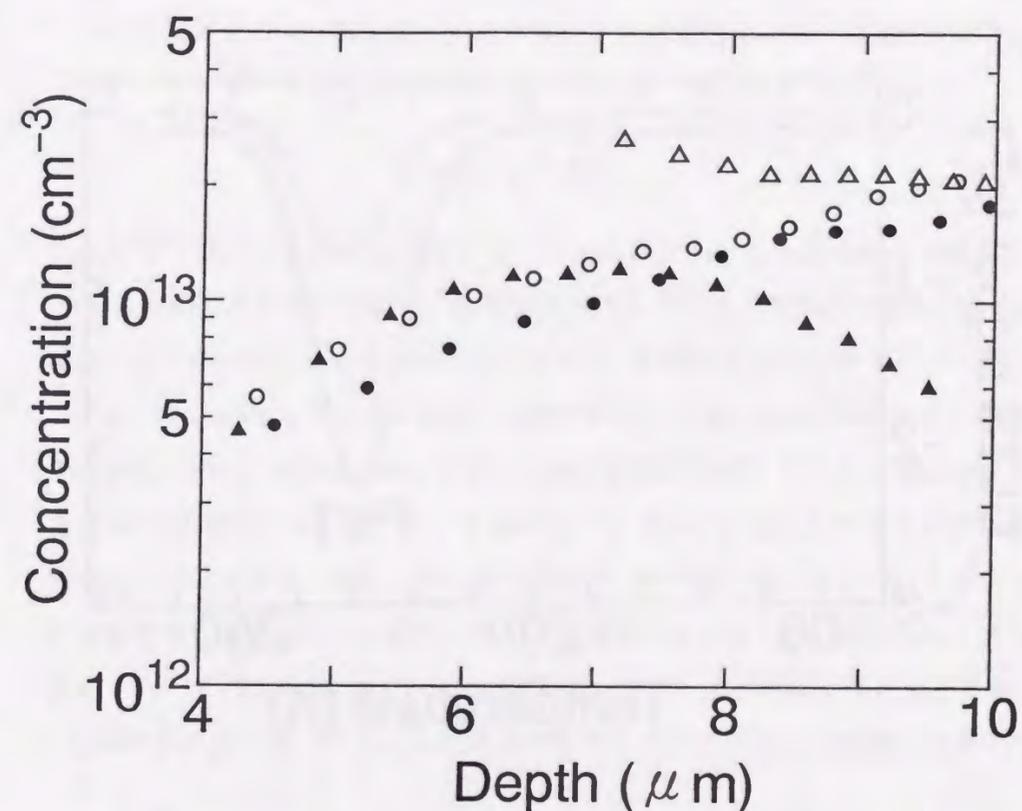


図 3.10 捕獲中心 NV1(●), NV2(○), NV3(▲), PV1(△) の濃度分布. 1 時間のプラズマ処理を施した試料.

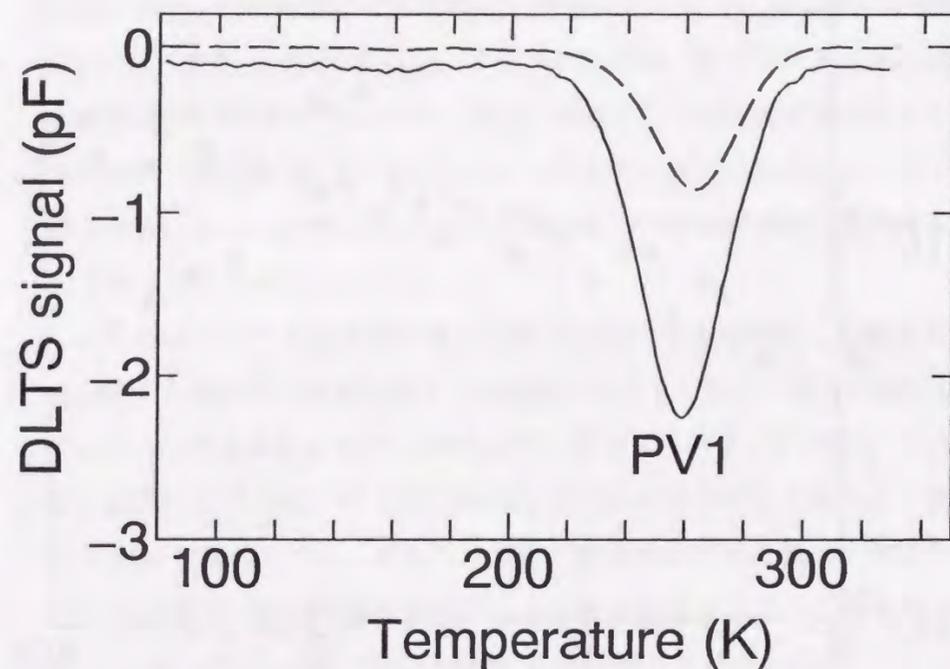
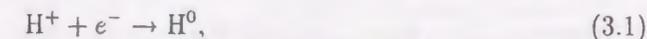


図 3.11 バナジウムを 1150°C で 20 時間導入した *p* 形試料の DLTS スペクトル. 1 時間の水素プラズマ処理を施す前(実線)と施した後(破線). 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5$ ms, 注入パルス幅: 2.0 ms.

3.2.5 考察

化学エッチングによりシリコン試料表面から導入された H^+ は、*n* 形試料中では以下の反応、



によって中性化されて存在している [33,94]。室温における *n* 形試料中のフェルミ準位を考慮すると、格子間バナジウムは中性の状態が存在しており、以下の反応、



により格子間バナジウムと水素の複合体が形成され、この複合体が捕獲中心 NV3 を誘起すると考えられる。室温において、フェルミ準位は NV3 の不純物準位 ($E_C - 0.49$ eV) よりも伝導帯側にあり*、かつ複合体は中性である。このことから、NV3 はドナーであると結論される。一方、*p* 形試料中では e^- が非常に少ないので、化学エッチングにより試料表面から導入された水素のほぼ全ては H^+ の状態で存在している。室温におけるフェルミ準位を考慮すると格子間バナジウムは正の二価にイオン化しており、クーロン斥力によりバナジウムと水素の複合体形成反応が進行しないと推定される。よって、室温における化学エッチングでは、*n* 形試料中の格子間バナジウムは水素の影響を受けるが、*p* 形試料中の格子間バナジウムは水素の影響を受けないことが理解される†。

*リン濃度が $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ で、 $E_C - 0.20$ eV のアクセプターと $E_C - 0.45$ eV のドナーが共に $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 存在する *n* 形シリコン中の、温度 300 K におけるフェルミ準位は $E_C - 0.32$ eV である。

†一方、プラズマ照射により導入される水素の大部分は H^0 であり、正にイオン化した格子間バナジウムとの複合体形成反応が進行する。

3.3 クロムと水素が形成する複合欠陥の性質と同定

3.3.1 実験方法

実験には、リン濃度が $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の *n* 形シリコンウェーハを $10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ のチップに切断し、クロムを導入した試料を用いた。クロムの拡散熱処理は、チップの両面に CrCl_3 を塗布した後、 1050°C で2時間、真空中で行い、試料を液体窒素温度まで急冷して終了させた。拡散時間は、シリコン中のクロムの拡散係数 [11] を考慮し、クロムが試料全体に均一に分布するように選択した。3.3.3 節の各捕獲中心に対する電子放出率の電界強度依存性の測定には、上述の試料に加え、リン濃度 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の *n* 形シリコンに 1150°C で2時間のクロム拡散熱処理を施した試料も用いた。

クロムを 1050°C で2時間拡散させ、化学エッチングを施した後に作製した *n* 形試料の DLTS スペクトルを図 3.12 に示す。図 3.12(a) 中の破線は、試料の表面層約 $100 \mu\text{m}$ を $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で3分間の化学エッチングを施した後、障壁金属(金)を蒸着した試料(作製直後)の測定結果である。この試料には、電子捕獲中心 NCr1、NCr2、NCr3、NCr4 に対応する4つの信号が観測される。このうち、NCr1 は、 $E_C - 0.22 \text{ eV}$ に位置する格子間クロムのドナー準位 ($\text{Cr}_i^{0/+}$) に対応する [9,11,102-104]。その他の捕獲中心 (NCr2、NCr3、NCr4) の成因は明らかではないが、クロムの拡散処理を施していない参照試料には観測されなかったため、これらもクロムに関する捕獲中心である。この節では、NCr2、NCr3、NCr4 の成因を同定するために以下の実験、

1. 熱処理実験
2. ショットキー面に対する表面処理
3. 水素プラズマ処理

を行い、各捕獲中心の生成および消滅の過程を詳細に調べる。

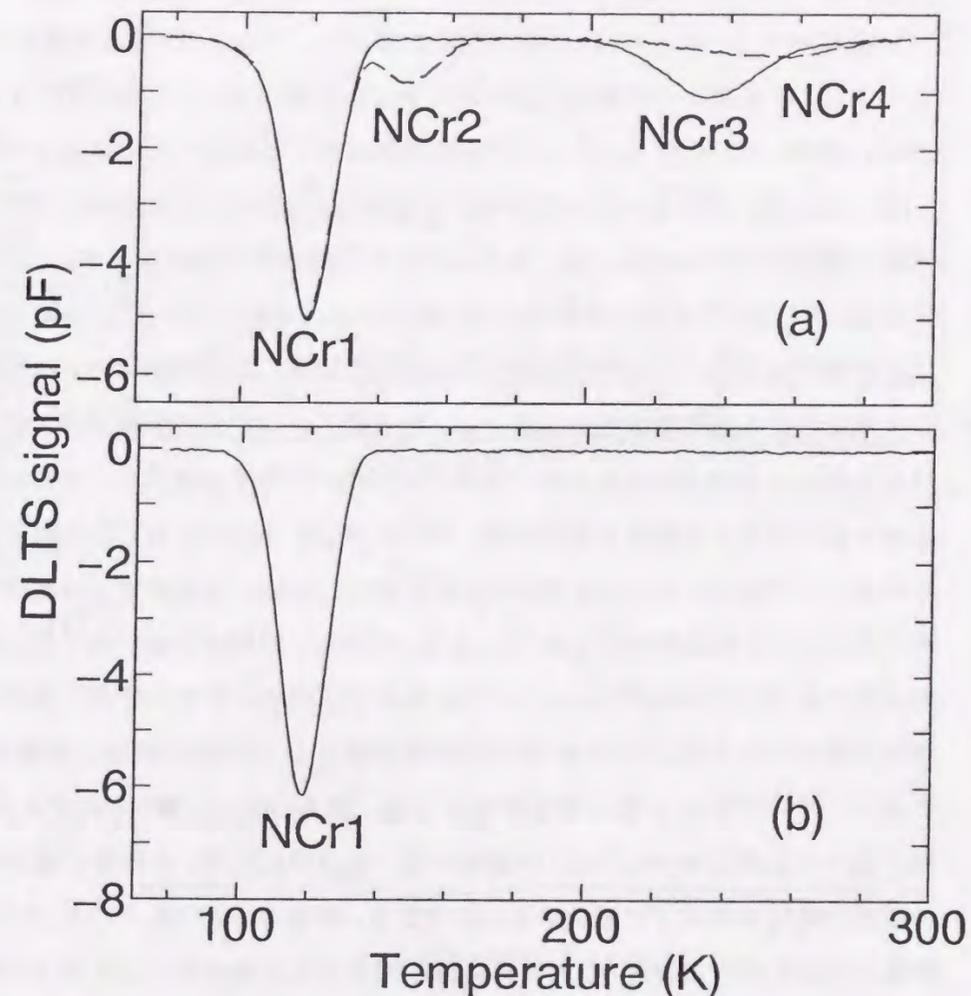


図 3.12 クロムを 1050°C で2時間導入した *n* 形試料の DLTS スペクトル。 $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で3分間化学エッチングした試料。(a): 化学エッチング直後(破線)および室温で4日間保存後(実線)。(b): 175°C で30分間熱処理後。逆バイアス: 5 V , 注入バイアス: 0 V , レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5 \text{ ms}$, 注入パルス幅: 0.2 ms 。

3.3.2 熱処理実験

化学エッチングを施し、障壁金属を蒸着した後、室温で4日間保存した試料のDLTS測定の結果を図3.12(a)に実線で示す。保存後、NCr2とNCr4が消滅し、NCr3が増加する。さらに、175°Cで30分間の熱処理を施した後は、図3.12(b)に示すように、NCr1の信号強度が増加し、NCr3の信号は消滅する。

つぎに、各捕獲中心の濃度変化の過程を詳しく調べるため、捕獲中心の濃度分布を測定した。化学エッチング直後の試料における捕獲中心の濃度分布を図3.13(a)に示す。格子間クロムが形成する捕獲中心NCr1(○)の濃度は試料内部の深い領域で均一に分布しているが表面付近で減少する傾向を示す。一方、その成因が明らかではない捕獲中心NCr2(△)、NCr3(▲)、NCr4(□)の濃度分布は表面付近で大きく、内部に向かって減少している。この分布より、試料表面より何らかの不純物が試料中に侵入し、格子間クロムがその不純物の影響を受けることにより格子間クロムの不純物準位NCr1の濃度が減少し、その不純物と格子間クロムとの相互作用の結果、NCr2、NCr3、NCr4が生じたものと考えられる。つぎに、この試料を室温で4日間保存した後、各捕獲中心の濃度分布を測定した。その結果を図3.13(b)に示す。室温で4日間保存後、格子間クロムの捕獲中心NCr1の濃度はエッチング直後とほぼ同じ分布を示すが、成因の不明な捕獲中心のうち、NCr2とNCr4の濃度が減少し、NCr3の濃度は増加する。さらに、175°Cで30分間の熱処理を施すと、図3.13(b)に(●)で示すように、格子間クロムの捕獲中心NCr1の濃度は均一な分布になり、その他の捕獲中心の濃度は検出限界以下に減少する。以上より、捕獲中心NCr2、NCr3、NCr4は熱的に非常に不安定であり、おそらく格子間クロムと何らかの不純物とで構成される複合体に起因するものと考えられる。尚、捕獲中心NCr2、NCr3、NCr4の熱的な解離の挙動が異なっており、不純物準位NCr2、NCr3、NCr4を形成する複合体がそれぞれ異なることを示唆している。

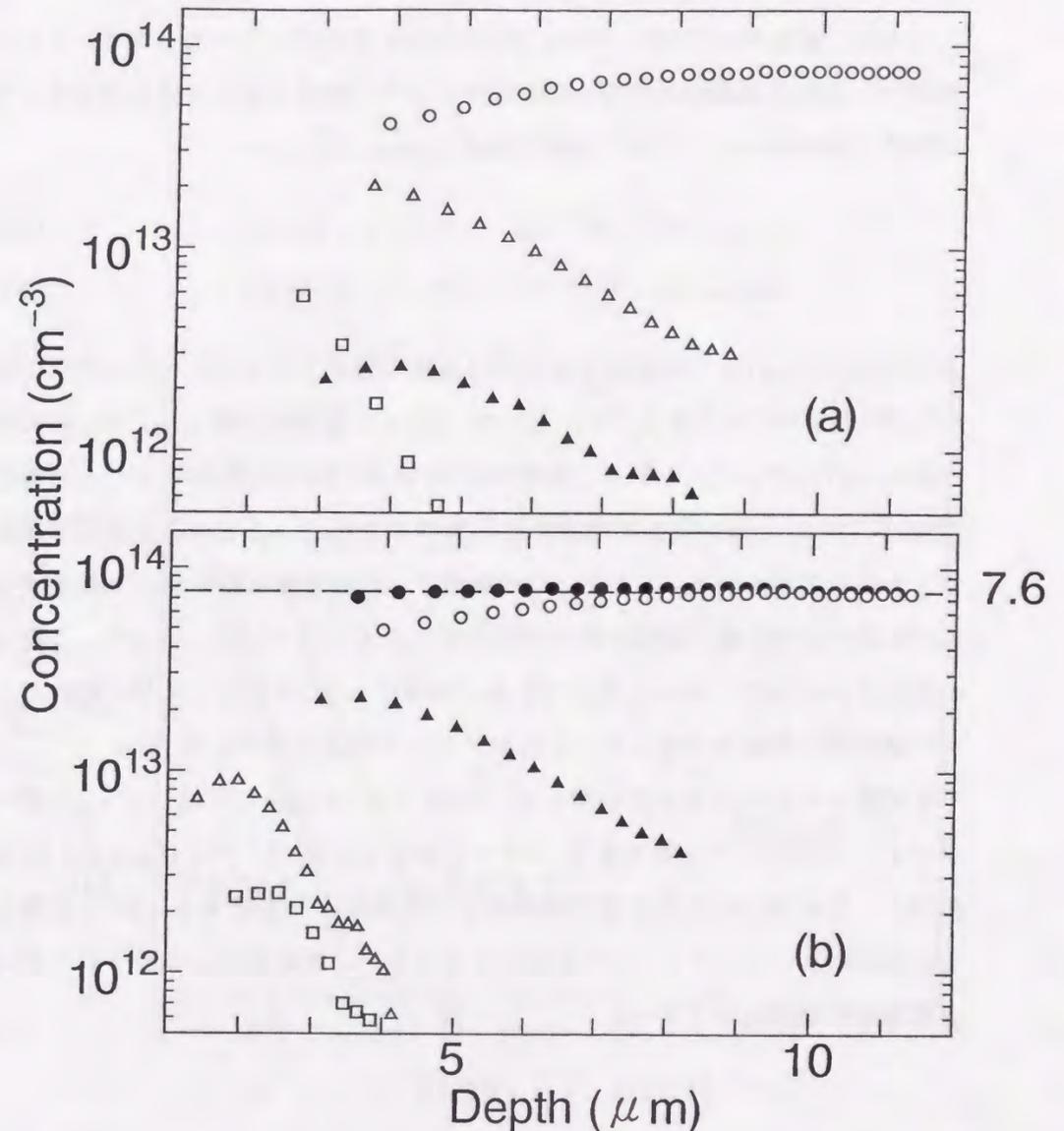


図 3.13 捕獲中心 NCr1(○), NCr2(△), NCr3(▲), NCr4(□) の濃度分布. (a): 化学エッチング直後. (b): 室温で4日間保存後. この試料に、さらに175°Cで30分間熱処理を施すと、NCr1の濃度は $7.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と一様な分布(●)を示し、他の捕獲中心の濃度は検出限界以下. (b)の破線は、濃度 $7.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ を示す.

3.3.3 捕獲中心の電氣的性質

つぎに、捕獲中心 NCr2、NCr3、NCr4 の電氣的性質を調べた。まず、これら捕獲中心の電子捕獲断面積を DLTS 信号のパルス幅依存性 [83] より求めた。その結果、NCr2 および NCr3 の捕獲断面積 σ_{NCr2} 、 σ_{NCr3} は、

$$\sigma_{\text{NCr2}} = 8.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (135 < T < 170 \text{ K}), \quad (3.3)$$

$$\sigma_{\text{NCr3}} = 3.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (215 < T < 270 \text{ K}), \quad (3.4)$$

と得られた。これらの捕獲断面積の値は温度に依存しなかった。NCr4 の DLTS 信号が NCr3 の信号と重なっているため、NCr4 の捕獲断面積 σ_{NCr4} の正確な値は求められなかった。しかし、捕獲中心 NCr4 の DLTS 信号の注入パルス幅依存性は、NCr3 とほぼ同様の傾向を示したので [51]、 σ_{NCr4} は σ_{NCr3} と同程度の値であると推察される。これら3つの捕獲中心の捕獲断面積の値は比較的大きく、捕獲中心での電子捕獲が引力的であることを示している。よって、これらの捕獲中心は全てドナーと考えられる。捕獲中心 NCr3 に対しては、正味のドナー濃度の分布測定 [88] より、それがドナーであると確認した [51]。

各捕獲中心からの電子放出率 e は、NCr2 と NCr3 に対しては、ショットキーダイオードの注入バイアスを $V_p = 0 \text{ V}$ に設定後、逆バイアス ($V_R = 5.0 \text{ V}$) を印加し、その際の空乏層容量の過渡変化の時定数より見積もり、NCr4 に対しては DLTS のレートウィンドウ変化法より求めた。各捕獲中心の電子放出率の温度依存性を図 3.14 に示す。

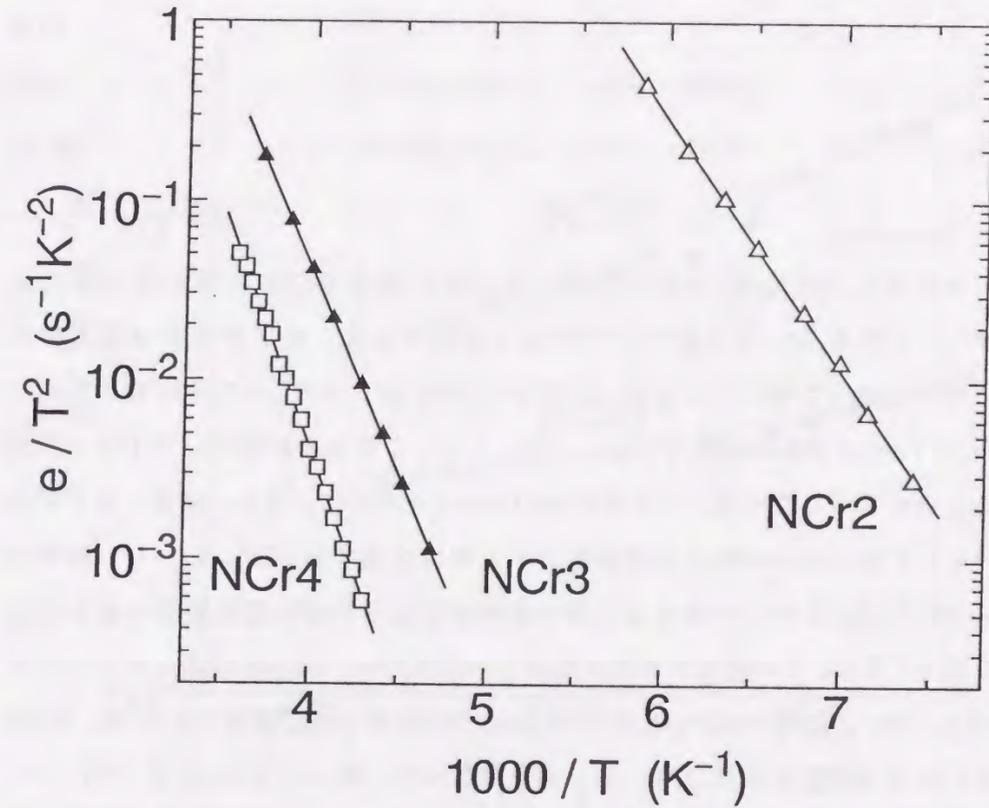


図 3.14 捕獲中心 NCr2(Δ), NCr3(\blacktriangle), NCr4(\square) に対する電子熱放出率 (T^2 補正) のアレニウスプロット. リン濃度 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の n 形シリコンにクロムを 1050°C で2時間導入した試料を使用. 逆バイアス: 5 V , 注入バイアス: 0 V .

図中の実線は最小自乗法により得られた結果で、

$$e_{\text{NCr2}}/T^2 = 9.6 \times 10^7 \exp(-0.28/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}, \quad (3.5)$$

$$e_{\text{NCr3}}/T^2 = 5.3 \times 10^7 \exp(-0.45/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}, \quad (3.6)$$

$$e_{\text{NCr4}}/T^2 = 3.1 \times 10^8 \exp(-0.54/kT) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}, \quad (3.7)$$

と表される。以上より、各捕獲中心の準位深さは、

$$\text{NCr2: ドナー at } E_C - 0.28 \text{ eV}, \quad (3.8)$$

$$\text{NCr3: ドナー at } E_C - 0.45 \text{ eV}, \quad (3.9)$$

$$\text{NCr4: ドナー at } E_C - 0.54 \text{ eV}, \quad (3.10)$$

と求められた。

捕獲中心 NCr2、NCr3 からの電子放出率の電界強度依存性を図 3.15 に示す。ここで F は、空乏層中の平均電界強度である。電子放出率は電界強度の増加に伴って増大しており、捕獲中心 NCr2 および NCr3 からの電子放出に Poole-Frenkel 効果が認められる。このことは、これらの捕獲中心がドナーであることを明示している。一次元 Poole-Frenkel モデルによると、温度一定下でのキャリア放出率の対数は電界強度の平方根に比例する [105]。しかし、捕獲中心 NCr2、NCr3 からの電子放出率の電界強度依存性は低電界領域で非常に弱くなっており、この電界依存性は単純な一次元 Poole-Frenkel 効果モデルでは記述されない。電界強度が $\sqrt{F} \leq 80 \text{ (V/cm)}^{1/2}$ の領域では、捕獲中心 NCr2、NCr3 共にその電子放出率はほぼ一定の値と見なせる。逆バイアス 5.0 V、注入バイアス 0 V の条件では $\sqrt{F} \approx 80 \text{ (V/cm)}^{1/2}$ となり、図 3.14 に示した電子放出率の温度依存性には電界の影響が無視できるので、上に示した各捕獲中心の準位深さは実際の準位深さであると考えて良い。

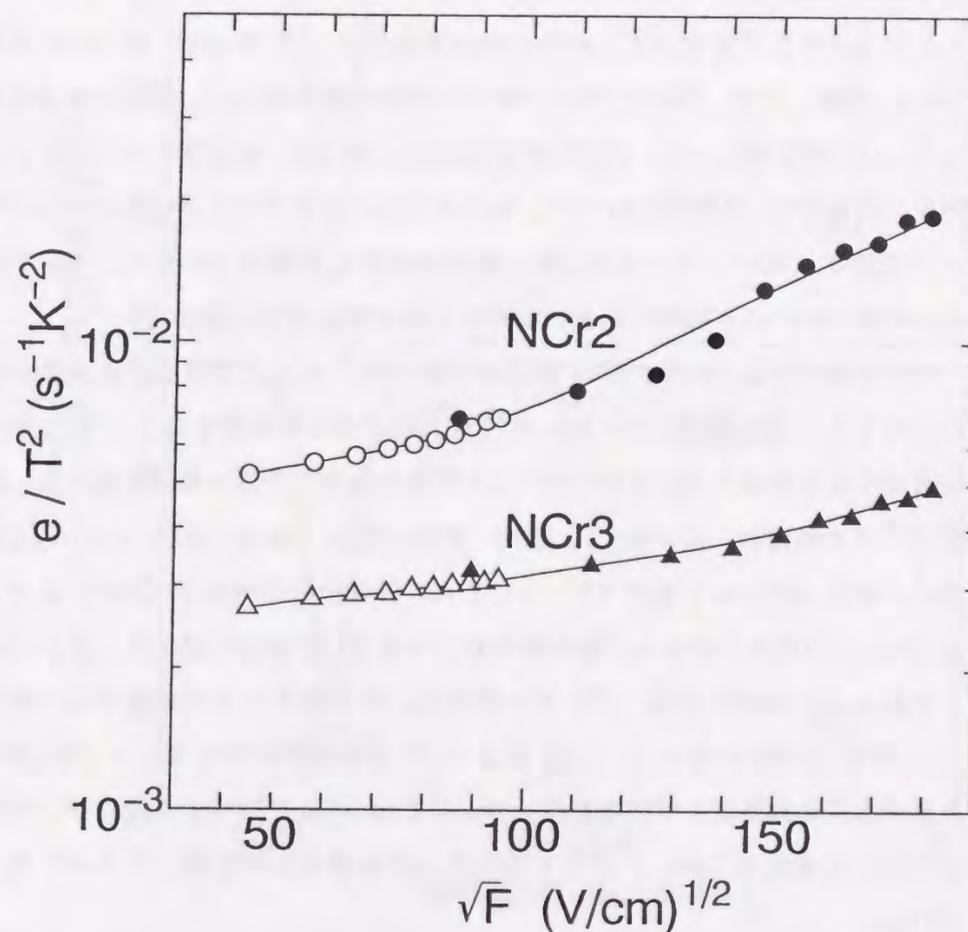


図 3.15 捕獲中心 NCr2(●, ○) および NCr3(▲, △) に対するキャリア熱放出率の電界強度依存性. (●, ▲): リン濃度 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の n 形シリコンにクロムを 1150°C で 2 時間導入した試料. (○, △): リン濃度 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の n 形シリコンにクロムを 1050°C で 2 時間導入した試料. 測定温度: 137 K (NCr2), 222 K (NCr3).

3.3.4 表面処理実験

熱処理実験より、捕獲中心 NCr2、NCr3、NCr4 は格子間クロムと何らかの不純物とで構成される複合体に起因すると結論した。その複合体を構成する不純物を明らかにするために、ショットキー面に種々の化学的表面処理を施して各捕獲中心の生成との相関を調べた。

化学エッチングを施さず、試料の表面層をアルミナ (粒子径: 約 1 μm) で約 100 μm 研磨した後、HF の 10% 水溶液で自然酸化膜を除去し、障壁金属を蒸着して DLTS 測定を行った。その結果を図 3.16(a) に示す。格子間クロムのドナー準位である NCr1 は観測されるが、複合体に起因する NCr2、NCr3、NCr4 の信号は観測されない。以上より、複合体を構成する不純物は化学エッチングによって導入される不純物であり、おそらくは水素と考えられる。

捕獲中心 NCr2、NCr3、NCr4 が水素と格子間クロムとで構成される複合体に起因することを確認するため、175°C で 30 分間の熱処理を施し、NCr1 以外の捕獲中心を消滅させた試料に対し、1 時間の水素プラズマ処理を施した。水素プラズマ処理は、周波数: 7.0 MHz、高周波電力: 100 W、圧力: 1.2 Torr、水素ガス流量: 30 sccm の条件で行った。また、処理中の試料温度は 100°C 以下であった。この処理の前および後の試料に対する DLTS 測定の結果を、図 3.16(b) に実線および破線で示す。プラズマ処理後、格子間クロムの捕獲中心である NCr1 の信号強度が減少し、NCr2 および NCr3 の信号が観測される。NCr4 は水素プラズマ処理後も観測されないが、これは NCr4 を形成する複合体が熱的に非常に不安定なため、プラズマ処理中にその複合体が解離したものと考えられる。

水素プラズマ処理後に室温で数日保存すると、NCr2 は消滅し NCr3 が増加した。さらに 175°C で 30 分間の熱処理を施すと NCr3 は消滅した。これら捕獲中心の濃度変化の様子は、化学エッチングを施した試料中の捕獲中心の濃度変化の様子 (図 3.12 および 3.13) と同じであった。よって、捕獲中心 NCr2、NCr3、NCr4 は格子間バナジウムと水素とで構成される複合体に起因すると結論される。

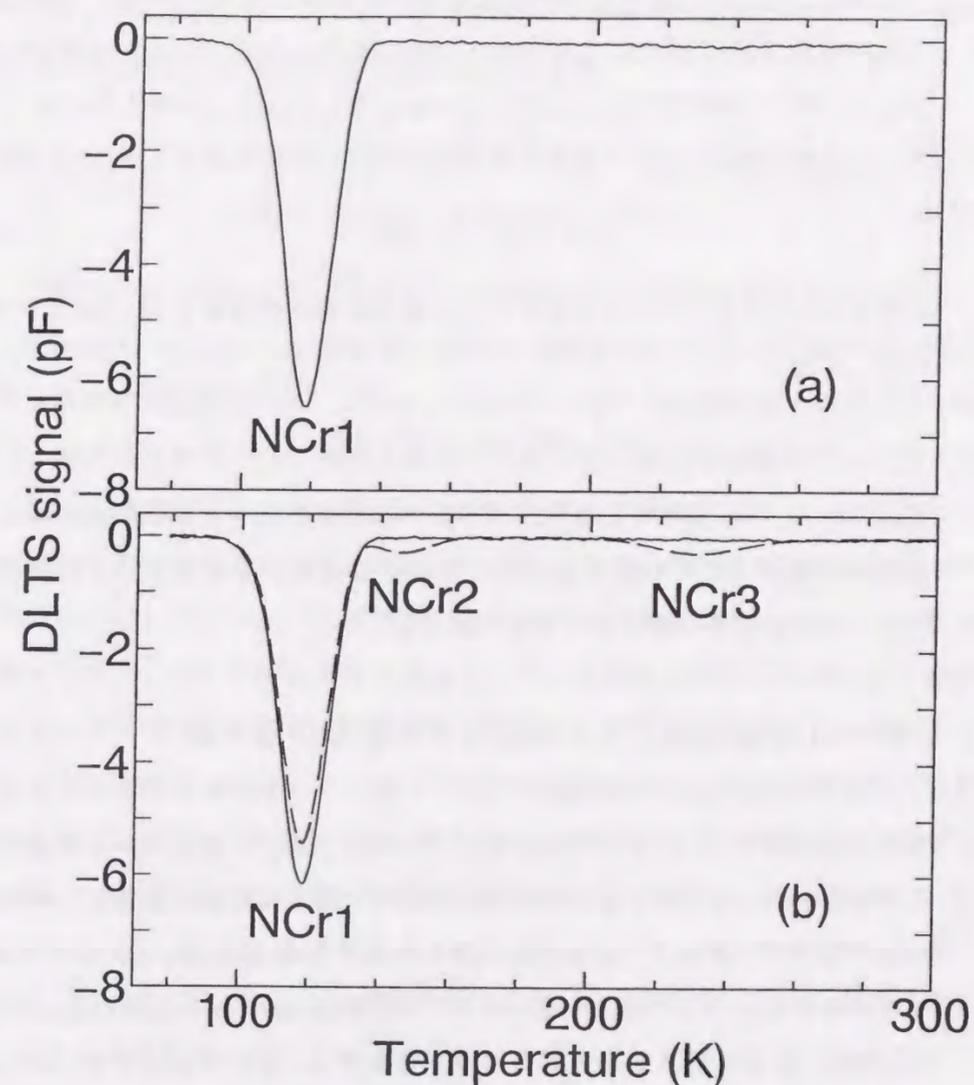


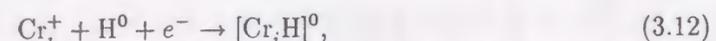
図 3.16 クロムを 1050°C で 2 時間導入した n 形試料の DLTS スペクトル. (a): 化学エッチングを施さずアルミナで研磨した試料. (b): 1 時間のプラズマ処理を施す前 (実線) および施した後 (破線). 逆バイアス: 5 V, 注入バイアス: 0 V, レートウィンドウ: $t_1/t_2 = 0.5/5$ ms, 注入パルス幅: 0.2 ms.

3.3.5 考察

化学エッチングによりシリコン試料表面から導入された H^+ は、 n 形試料中では中性化されて H^0 として存在している [33,94]。室温における n 形試料中のフェルミ準位を考慮すると、格子間クロムは正に荷電して存在している[†]。よって、複合体形成反応は、フェルミ準位より伝導帯側に位置する NCr_2 に対して、



と表される。また、フェルミ準位より価電子帯側に位置する NCr_3 および NCr_4 に対しては、



と表される。尚、捕獲中心 NCr_2 、 NCr_3 、 NCr_4 を形成する複合体の生成および消滅の挙動がそれぞれ異なるので、複合体を構成する水素原子の数、水素原子の占める位置等が異なると考えられる。

3.4 3d 遷移金属と水素が形成する複合欠陥の性質

バナジウムまたはクロムを導入した n 形シリコン試料を化学エッチングすると水素が混入し、バナジウムまたはクロムと水素との複合体が形成されることが示された。その複合体は電気的に活性で、格子間位置の金属原子が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側にドナー準位を誘起する。我々は最近、光による少数キャリア注入を用いた TSCAP (Thermally Stimulated Capacitance) 測定を行い、鉄を導入した n 形シリコンに化学エッチングを施すと、鉄と水素との複合体に起因すると推察される深い不純物準位が誘起されることを見出した (図 3.17) [106]。この TSCAP 信号は、温度 $T = 80$ K での光照射後、昇温率 $\beta = 0.07$ (K/s) で温度を上げ、 $T = 200$ K で同じ値の β で温度を下げて測定した空乏層容量である。ここでは、リン濃度が $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の n 形 FZ(111)

[†]リン濃度が $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ で、 $E_C - 0.22 \text{ eV}$ のドナーが $7.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 存在する n 形シリコン中の、温度 300 K におけるフェルミ準位は $E_C - 0.31 \text{ eV}$ である。

シリコンに 930°C で 2 時間、鉄の拡散熱処理を施した試料を用いた。図 3.17 には NFe_1 、 NFe_2 と記した 2 つのドナーに対応する信号が観測される。これらの捕獲中心の準位は、熱放出率の温度依存性より、

$$NFe_1: \text{ドナー at } E_V + 0.31 \text{ eV}, \quad (3.13)$$

$$NFe_2: \text{ドナー at } E_V + 0.40 \text{ eV}, \quad (3.14)$$

と求められた。このうち、 NFe_2 は格子間鉄のドナー準位と考えられる [11]。一方、 NFe_1 は化学エッチングを施した試料に観測され、 175°C で 30 分間の熱処理後は観測されなかった。これは、バナジウムやクロムと水素との複合体の場合と類似しており、 NFe_1 は鉄と水素との複合体に起因する捕獲中心と考えられる。この捕獲中心の準位は、格子間鉄が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側に位置している。これらの結果より、その物理的な機構は明らかではないが、シリコン中で格子間位置を占めるバナジウム、クロム、鉄等 3d 遷移金属は、水素との複合体を構成し、その複合体は格子間位置の原子が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側にドナー準位を形成する傾向があると考えられる。一方、シリコン中で置換位置を占める金が水素と複合体を形成すると、1 つのアクセプター準位 ($E_C - 0.19 \text{ eV}$) と 2 つの型の不明な準位 ($E_V + 0.21$ 、 $E_V + 0.47 \text{ eV}$) を誘起することが E. Ö. Sveinbjörnsson 他 [96,97] により報告されている。置換位置を占める金は単独で 1 つのアクセプター準位 ($E_C - 0.54 \text{ eV}$) と 1 つのドナー準位 ($E_V + 0.36 \text{ eV}$) を形成するので、置換位置を占める金属の場合、水素との複合体は、金属が単独で形成するアクセプター準位より伝導帯側にアクセプター準位を形成する傾向を有する可能性がある。

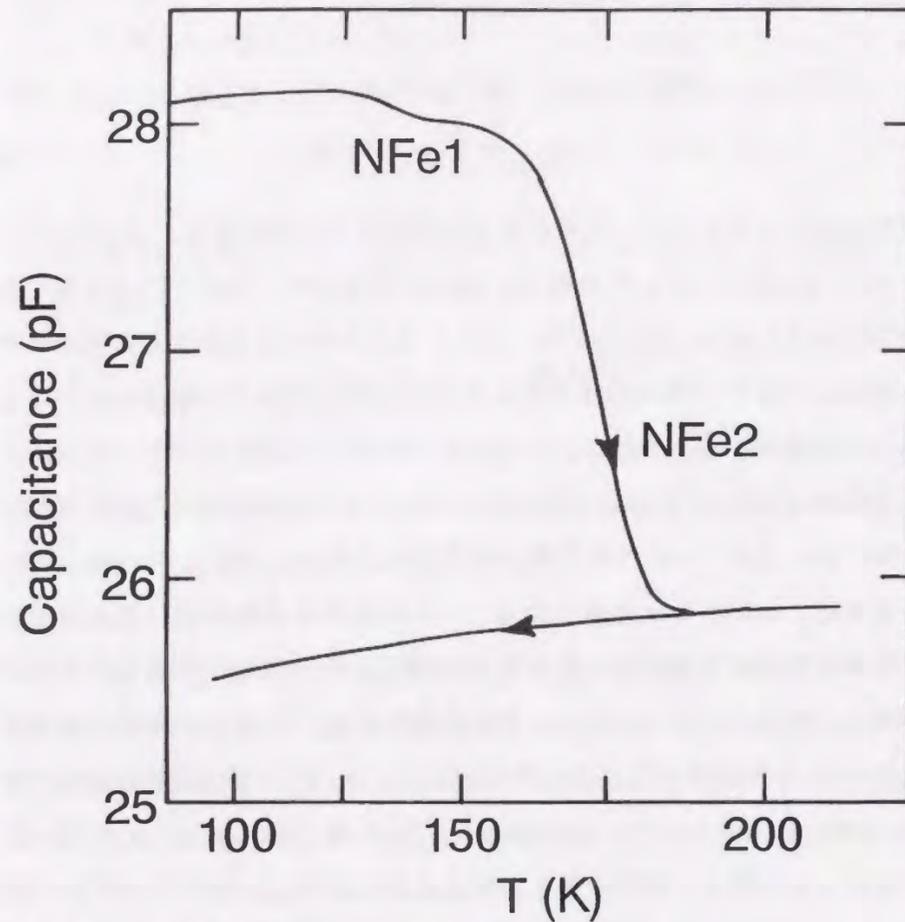


図 3.17 鉄を 930°C で 2 時間導入した *n* 形試料の光注入 TSCAP 信号. $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 10 : 5 : 2$ の溶液で 3 分間化学エッチングした試料. リン濃度は $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. $T = 80 \text{ K}$ で光照射後, 昇温率 $\beta = 0.07 \text{ K/s}$ で温度上昇し, $T = 200 \text{ K}$ から同じ β で冷却して測定. 逆バイアス: 5 V.

3.5 結言

バナジウムおよびクロムと水素の複合体に起因する深い不純物準位を同定し、その電気的性質を調べた。バナジウムを拡散させ化学エッチングを施した *n* 形シリコン中には、格子間バナジウムの準位に加えて、 $E_C - 0.49 \text{ eV}$ にドナー準位をもつ電子捕獲中心が観測された。この捕獲中心は、格子間バナジウムとエッチングにより導入された水素とで構成される複合体に起因することが示された。

また、クロムを拡散させ化学エッチングを施した *n* 型シリコン中には、格子間クロムが形成する不純物中心に加え、 $E_C - 0.28$ 、 $E_C - 0.45$ 、 $E_C - 0.54 \text{ eV}$ にドナー準位をもつ電子捕獲中心が観測された。これらの捕獲中心は格子間クロムと水素との複合体に起因することが示された。これら複合体の熱処理による生成および消滅の挙動がそれぞれ異なっており、複合体を構成する水素原子の数、水素原子の配置が異なると考えられる。

シリコン中で格子間位置を占める 3d 遷移金属は水素との複合体を構成し、その複合体は格子間位置の原子が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側にドナー準位を形成する傾向がある。

水素原子の混入は、化学エッチング反応の結果として必然的に生じるものであり、その反応系を利用する限りは避けられない。しかし、3.2.3 節で示した様に、導入される水素原子の量はシリコン基板のバイアス条件に依存する。よって、最適なバイアスを印加しつつ化学エッチングを施すと、水素原子の混入量がある程度まで減少させることは可能である[§]。

[§]バイアスを印加しない場合と比較して、例えばバイアス +10 V を印加すると、バナジウムと複合体を形成する水素の量は 50% 以下に減少する。

第4章 低エネルギーイオン照射により形成される欠陥の評価

4.1 緒言

イオンビームやプラズマを用いるプロセス工程は半導体工業で広く利用されている。これらのプロセス工程においては、エネルギーを有する粒子が用いられており、粒子が半導体結晶基板に入射し停止する際にエネルギーが結晶に転移する。この転移エネルギーが基板の結晶格子を変位させるに必要なエネルギーよりも大きい場合、結晶中に照射損傷層や照射誘起欠陥が導入される。これら損傷層および欠陥は入射粒子のエネルギー、ドーズ、イオン種に依存するある一定温度での熱処理により通常は取り除かれる。しかし、十分な熱処理が施されず、製造された半導体素子にこれらの損傷層や欠陥が残留する場合は、素子の動作特性に重大な影響を与える。よって、損傷層や欠陥の電気的および熱的な振舞いを理解しておくことは、イオンやプラズマを用いるプロセス技術の制御性および信頼性を向上させる上で重要である。

照射損傷層は、イオン注入により必然的に形成されるが、通常は注入不純物原子を活性化するために施される約 600°C 以上 [7] での熱処理により緩和、除去される。しかし、そのような高温の熱処理を施した場合、不純物原子の再分布が引き起こされ易く、素子の構造を正確に形成することが困難となる。そこで、より微細な半導体素子構造を作製するために、熱処理の低温度化が強く要求されている。照射損傷を低減し微細な構造を形成する上で、今後、イオン注入の低エネルギー化が重要になると考えられる。

高エネルギー領域 (数 MeV) の電子線によりシリコン結晶中に形成される照射誘起欠陥に関しては、その構造および電気的な性質が系統的に詳しく調べられている (表 4.1、4.2) [54-66]。それらの報告によると、照射中に、一次欠陥である格子間シリコン原子と空孔 (Frenkel 対) が形成され、それらは室温でも結晶中を移動する。空孔は結晶中を動き回り、空孔自身や他の不純物原子と複合欠陥 (複空孔 V-V、置換位置酸素原子 - 空孔対 O_s-V 、置換位置リン原子 - 空

孔対 P_s-V 等) を形成する [54,55]。また格子間シリコン原子は、置換位置炭素原子を格子間位置へはじき出す。はじき出された格子間炭素原子は移動可能で、格子間炭素原子 - 置換位置リン原子対 C_i-P_s 、格子間炭素原子 - 置換位置炭素原子対 C_i-C_s 、格子間炭素原子 - 格子間酸素原子対 C_i-O_i 等の複合欠陥を形成する [56-59]。これら空孔および格子間炭素原子に関する複合欠陥は、電気的に活性でシリコンの禁制帯中に深い準位を形成するが、400°C 以上の熱処理により解離、消滅する [60,62]。

表 4.1 イオンおよび電子照射によりシリコン中に誘起される準位

名称	成因	準位 (eV)	遷移	備考	文献
A-center	O_s-V	$E_C - 0.17$	-/0	a	[60,54]
E-center	P_s-V	$E_C - 0.44$	-/0	b	[54,61]
Divacancy	$V-V$	$E_C - 0.23$	--/-	c	[54,62]
	$V-V$	$E_C - 0.41$	-/0		[54,62]
	$V-V$	$E_V + 0.25$	0/+		[55]
C_i-P_s pair	C_i-P_s	$E_C - 0.38$	-/0	d	[63,56]
C_i-C_s pair	C_i-C_s	$E_C - 0.17$	-/0		[57,64]
	C_i-C_s	$E_V + 0.33$	0/+		[57]
C_i	C_i	$E_C - 0.10$	-/0		[58,65,66]
	C_i	$E_V + 0.27$	0/+		[58,65]
C_i-O_i	C_i-O_i	$E_V + 0.38$?		[57,59]

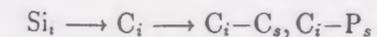
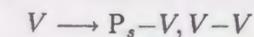
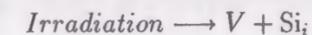
^a 解離温度は 300 ~ 400°C.

^b 130°C での逆バイアスアニールで消滅.

^c 解離温度は 200 ~ 400°C, 結合エネルギーは 1.6 eV.

^d 少数キャリア注入で $E_C - 0.23$ eV に変化.

表 4.2 照射によりシリコン中に誘起される欠陥の反応式. 照射により空孔と格子間シリコン原子 (Frenkel 対) が生成され、それらが複合欠陥を形成する.



高エネルギー領域の場合と比較して、低エネルギー領域の入射粒子が形成する照射損傷層や照射誘起欠陥に関してはあまり調べられていない*。低エネルギー入射粒子のターゲット結晶中での飛程は短く、形成される損傷層や欠陥は、結晶表面近傍の非常に浅い領域に集中する [107]。よって、低エネルギー入射イオンの形成する損傷層および欠陥の性質を電氣的に評価するためには、表面近傍の比較的浅い損傷層や欠陥の及ぼす影響に敏感な構造の試料を用いる必要がある。本章では、低エネルギー領域 (最大 5 keV) のアルゴンイオンおよびプロトンを厚さ 600 nm のシリコン結晶薄膜に照射し、結晶の電気特性に与える影響をホール効果測定を用いて調べる [108]。

4.2 実験方法

実験には、リンをドーピングした抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ の *n* 形 (100) シリコン結晶薄膜をサファイア基板上に成長させた (Silicon on Sapphire, SOS) ウェーハを用いた。以下に試料作製の手順を示す。

1. ウェーハを $10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ のチップに切断し、トリクロロエチレン、アセトン、純水の順に超音波洗浄を施した。
2. 光リソグラフィ技術と化学エッチング ($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 1 : 2$) を用い、実効的な長さおよび幅がそれぞれ 4 mm、1 mm のホールブリッジパターンを作製し、金-シリコン-アンチモン合金でオーミック電極を形成した。
3. これらの試料に対し、3~5 keV のアルゴンイオンまたはプロトンを、 $5 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ の範囲のドーズレートで、ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ まで照射した。照射中、試料温度は室温に保持した。

*入射イオンの減速機構のうち、高エネルギーでは電子阻止能が、低エネルギーでは核阻止能がそれぞれ支配的であるので、形成される損傷層や欠陥の振舞いは互いに異なる可能性がある。

イオン照射直後および $75 \sim 350^\circ\text{C}$ で 30 分間、大気中で熱処理後、試料の電気特性をホール効果測定を用いて評価した。

4.3 残留欠陥がシリコンの電気特性に及ぼす効果

アルゴンイオン照射後に温度 273 K で測定された、シリコン結晶薄膜のシートキャリア密度およびホール移動度を、熱処理温度の関数として図 4.1 に示す。照射は、エネルギー 5 keV、ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、ドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で行った。図中の実線および破線の直線はそれぞれ照射前のシートキャリア密度および移動度の値を示す。照射後、キャリア密度、移動度共に照射前の値より減少している。熱処理後、これらの値は処理温度の上昇に伴って増加し、 300°C で 30 分間の熱処理を施すと初期値付近まで回復する。その回復の挙動は、キャリア密度と移動度で互いに良い相関を示しており、キャリアの捕獲中心および散乱中心の起源は同一であると示唆される。

つぎに、イオン照射を施したシリコン結晶薄膜の電気特性パラメータを詳細に調べた。エネルギー 5 keV、ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のイオンを、ドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射し、熱処理を施した試料に対するシート抵抗の温度依存性を、アルゴンイオン照射に対しては図 4.2(a) に、プロトン照射に対しては 4.2(b) に示す。照射前、室温におけるシート抵抗値 (●) は、厚さ 600 nm、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ のシリコン結晶のシート抵抗値に相当する。シート抵抗は温度の低下に伴い増大する傾向を示す。アルゴンイオンおよびプロトン照射後、シート抵抗 (○) は大きく増加し、特に低温領域の抵抗値の増加が著しい。この抵抗値の増加は、キャリア密度または移動度の低下に起因すると考えられる。熱処理後、抵抗値は初期値に向かって減少する。特にプロトン照射試料の抵抗値は、 300°C で 30 分間の熱処理後、図 4.2(b) に (□) で示すように初期値以下の値まで減少する。このことより、5 keV のプロトン照射後 300°C での熱処理を施すと、キャリア密度または移動度が照射前の値より増加することが示唆される。

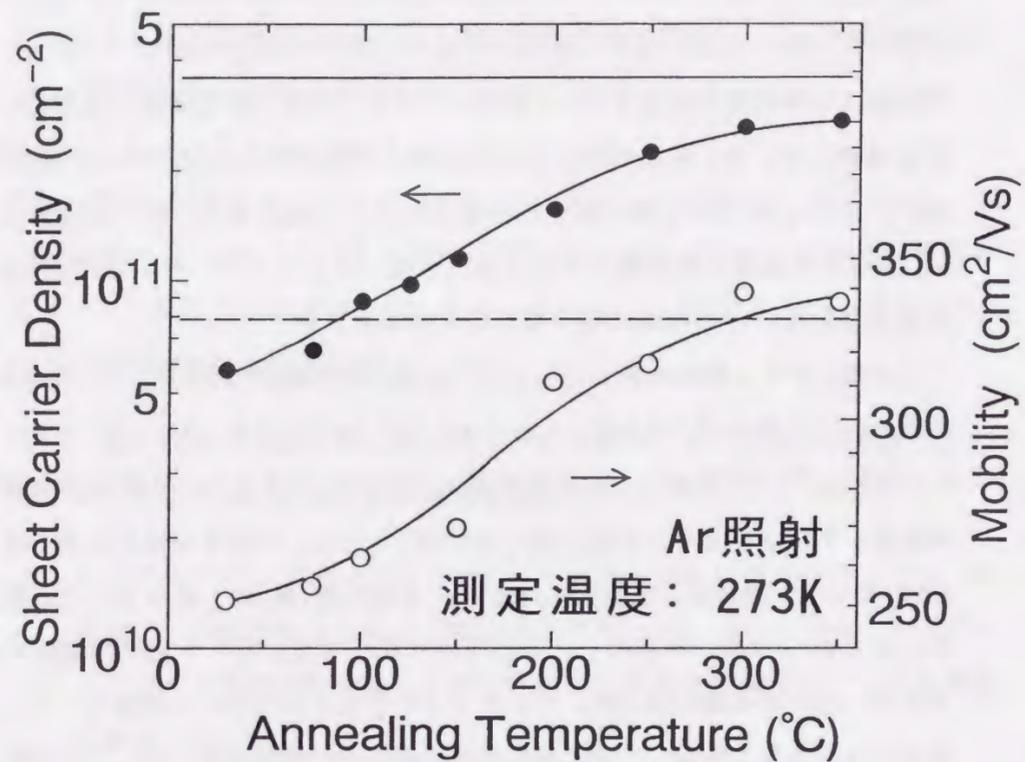


図 4.1 シートキャリア密度(●)およびホール移動度(○)の熱処理温度依存性. エネルギー5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオンをドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射したシリコン結晶薄膜試料. 実線および破線の直線はそれぞれ照射前のシートキャリア密度および移動度の値. 測定温度は273 K.

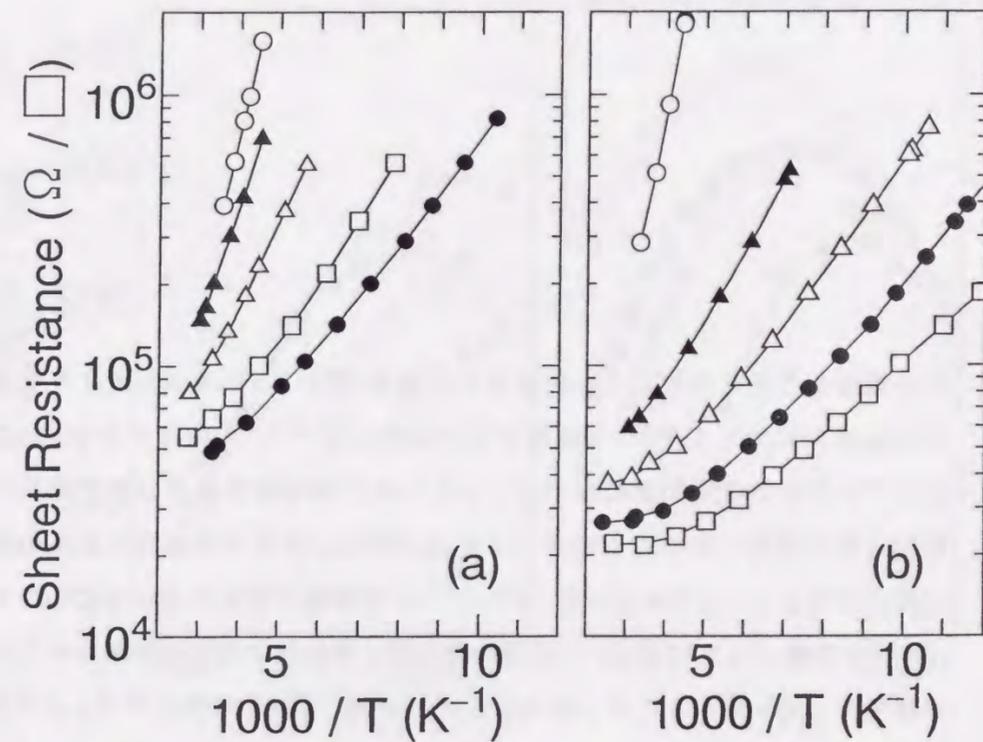


図 4.2 シート抵抗温度依存性. 照射前(●), エネルギー5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン(a)およびプロトン(b)をドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射した直後(○)および100(▲), 200(△), 300°C(□)で30分間熱処理後のシリコン結晶薄膜試料.

5 keV のアルゴンイオンおよびプロトンを照射し、熱処理を施した試料に対するホール移動度の温度依存性を、図 4.3(a) および 4.3(b) に示す。図中の実線は、移動度 μ に不純物散乱、格子散乱、中性不純物散乱の寄与を考慮した、以下の近似式に測定値をフィッティングした結果である。

$$1/\mu = 1/\mu_I + 1/\mu_L + 1/\mu_N. \quad (4.1)$$

ここで、 A_I 、 A_L 、 A_N をそれぞれ不純物散乱、格子散乱、中性不純物散乱に対応する温度に依存しない係数とし、

$$\mu_I = A_I T^{3/2}, \quad (4.2a)$$

$$\mu_L = A_L T^{-3/2}, \quad (4.2b)$$

$$\mu_N = A_N, \quad (4.2c)$$

なる温度依存性を仮定した。照射前の移動度 (●) は、温度 200 K より低温側では温度 T に対して $T^{3/2}$ 、200 K より高温側では $T^{-3/2}$ の依存性を示す。これは、それぞれの温度領域において、イオン化不純物散乱および格子散乱が支配的な散乱機構であることを示している。特に、イオン化不純物散乱の寄与は極めて大きく、完全結晶に約 10^{18} cm^{-3} の不純物が含まれる場合に相当する [109]。本実験では SOS ウェーハを用いたので、照射前の試料に観測される不純物散乱は、ドーパされたリンのみならず、シリコン結晶薄膜とサファイア基板との界面における格子不整合により誘起された、結晶格子の乱れにも起因する可能性がある。イオン照射後は、これら 2 つの散乱機構のうち、不純物散乱が著しい増加を示し、その結果として移動度が低下する。不純物散乱の著しい増加は、照射により形成された損傷領域に存在する欠陥、または損傷領域よりも深い領域へと導入された欠陥が、キャリアの散乱中心として振舞うことに起因すると考えられる。熱処理後は、処理温度の上昇に伴って散乱中心は消滅し、300°C での熱処理後、移動度は照射前の値まで回復する。

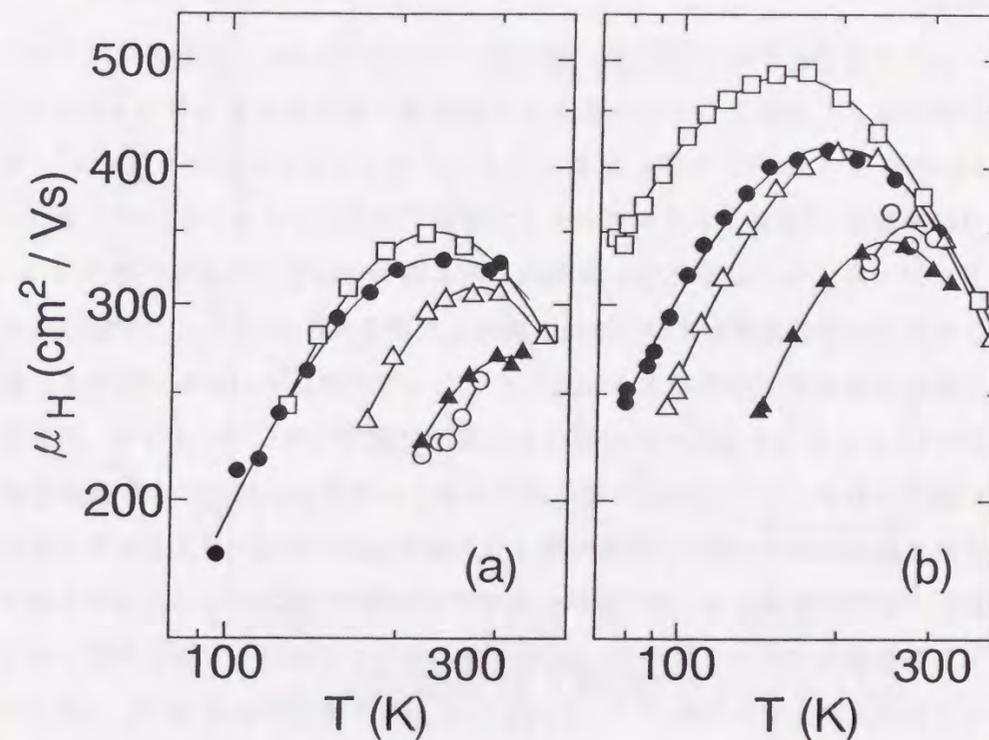


図 4.3 ホール移動度温度依存性. 照射前 (●), エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン (a) およびプロトン (b) をドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で照射した直後 (○) および 100 (▲), 200 (△), 300°C (□) で 30 分間熱処理後のシリコン結晶薄膜試料.

ここで、イオン照射後と照射前の試料における移動度の逆数の差、

$$\Delta 1/\mu = 1/\mu - 1/\mu_0, \quad (4.3)$$

は照射により導入された散乱中心の残留量の指標となる [110]。図 4.4 に、150 K で測定した $\Delta 1/\mu$ の値を、熱処理温度の関数として示す。 $\Delta 1/\mu$ は熱処理温度の上昇に従い減少し、5 keV アルゴンイオンまたはプロトン照射により導入される散乱中心は共に、300°C で 30 分間の熱処理後、完全に消滅することが判る。

エネルギー 5 keV、ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン照射またはプロトン照射により形成される注入原子および空孔の濃度分布を見積もるために、TRIM 90 コード [107] を用いたモンテカルロシミュレーションを行った[†]。その結果を図 4.5 に示す。アルゴンイオン照射の場合、シリコン中に導入されたアルゴン原子および空孔は、表面から深さ約 30 nm までの領域に集中する。この深さの損傷領域および欠陥は、使用した厚さ 600 nm のシリコン結晶に対し観測される電気特性の大きな変化をもたらすには、その分布が浅すぎ、図 4.1~4.3 に示される電気特性の変化を定量的に説明できない。よって、照射後に観測されるシリコン結晶の電気特性の著しい変化は、照射により直接形成された損傷領域ではなく、損傷領域よりも結晶の深い領域へ導入された欠陥に起因すると結論される。深い領域に存在する欠陥は、照射によって直接生成される損傷領域で生成された Frenkel 対が結晶深くへと拡散し、他の欠陥と会合して形成された複合欠陥 ($V-V$ 、 P_s-V 、 C_i-P_s 対) と推定される [111]。一方プロトン照射の場合は、照射により直接導入される水素原子および空孔が表面より深さ 150 nm の領域まで広がっており、上述の複合欠陥に加えて、照射によって直接導入された欠陥もシリコンの電気特性に影響を与えらる。

[†]このシミュレーションは、入射イオンの固体中での軌跡を計算するもので、入射イオンの停止位置および停止するまでに固体に転移するエネルギーの分布を見積もることができる (付録 B)。

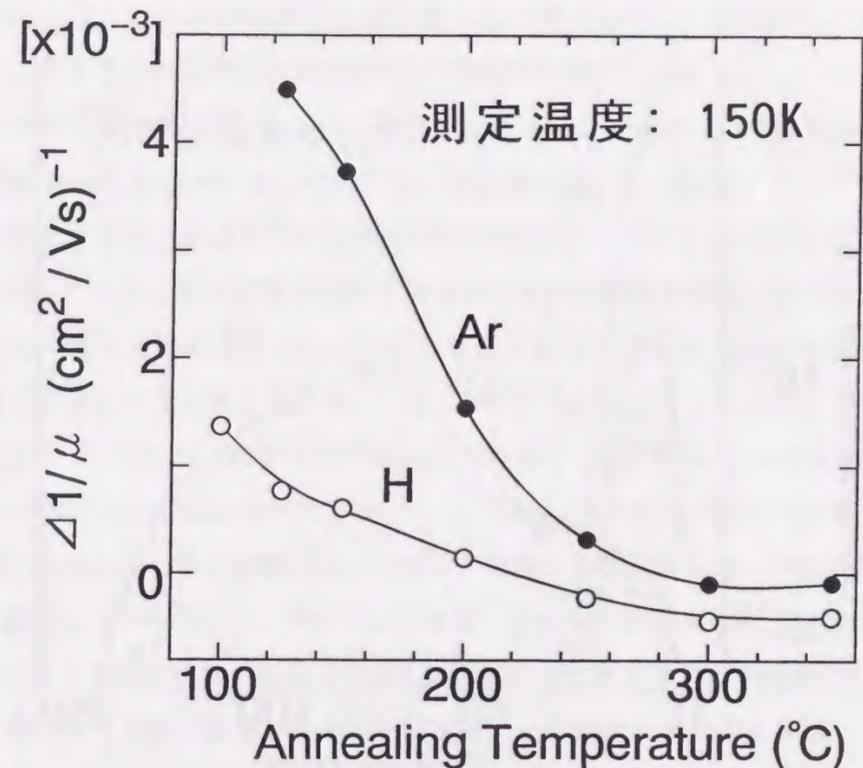


図 4.4 ホール移動度の逆数の差 $\Delta 1/\mu$ の熱処理温度依存性. エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン (●) およびプロトン (○) をドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射したシリコン結晶薄膜試料. 測定温度は 150 K.

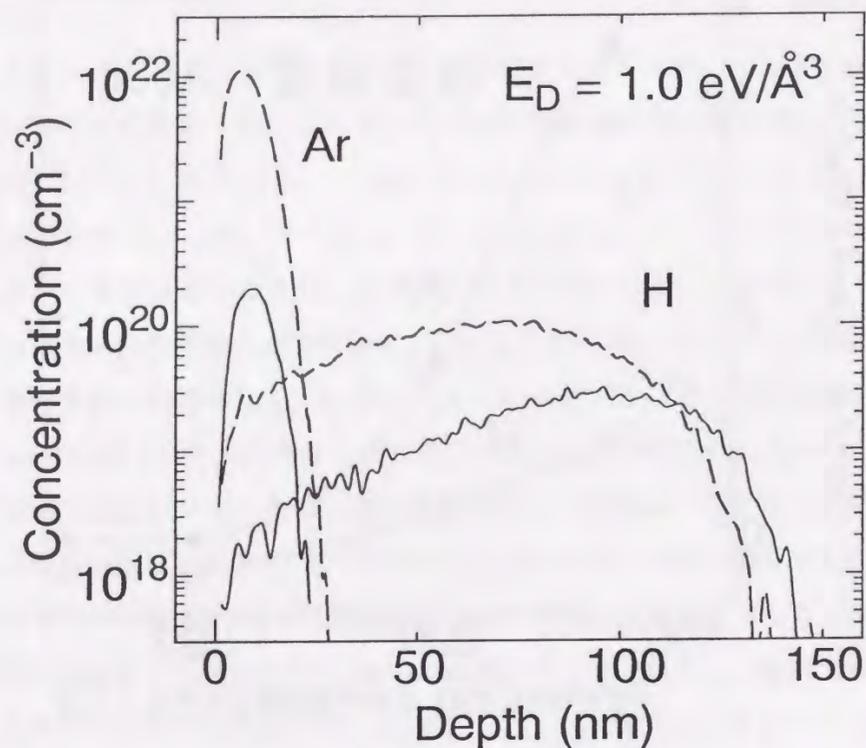


図 4.5 エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン照射またはプロトン照射を施したシリコン中の注入原子(実線)および空孔(破線)の濃度分布. シリコン原子の変位エネルギーの臨界値を $1.0 \text{ eV}\text{\AA}^{-3}$ と仮定し、TRIM 90 コードを用いて計算.

5 keV アルゴンイオンおよびプロトン照射した試料に対するシートキャリア密度の温度依存性を、図 4.6(a) および 4.6(b) に示す。照射前のキャリア密度 (●) は、活性化エネルギー約 30 meV を有する熱的活性化の挙動を示す。この活性化エネルギーの値は、リンの浅いドナー準位 ($E_C - 45 \text{ meV}$) に近い値であり、観測されるキャリア濃度の温度依存性はリンのドナー準位からのキャリア放出に対応すると考えられる。イオン照射後、キャリア密度は減少し、その活性化エネルギーが増加する。照射後に熱処理を施すと、処理温度の上昇に伴い、キャリア密度は初期値に向かって増加し回復する。

プロトン照射試料において、照射直後のキャリア密度は、アルゴンイオン照射直後の値よりも大きく減少する。水素原子は、リンの浅いドナー準位を不動態化することおよび水素自身の深い準位を形成することが報告されており [112]、プロトン照射直後に観測されるキャリア密度の減少は、照射により導入された複合欠陥に加えて、注入された水素原子がキャリア捕獲中心として振舞うことによると考えられる。一方、 300°C 以上の温度での熱処理後は、移動度、キャリア密度共に、照射前の値より増加し、 350°C で 30 分間の熱処理後、200 K における移動度は照射前に比べて 10%、キャリア密度は 65% 増加した。照射を施していない参照試料のキャリア密度および移動度は、同様の熱処理後も変化しなかったため、プロトンを照射し熱処理後に観測される移動度およびキャリア密度の値の増加は、プロトン照射により導入された損傷層または欠陥が誘起したものである。キャリア密度および移動度が増加する原因として、

1. 水素原子が、シリコン結晶 - サファイア基板界面近傍の歪やダングリングボンドに関する欠陥を不動態化する [113]。
2. 水素原子が形成する浅いドナー準位からキャリアが供給される。(プロトン照射および 450°C における熱処理、または基板温度 $240 \sim 400^\circ\text{C}$ での水素プラズマ処理を施すと、浅いドナーが誘起されることが報告されている [114,115]。)

の 2 つが挙げられる。

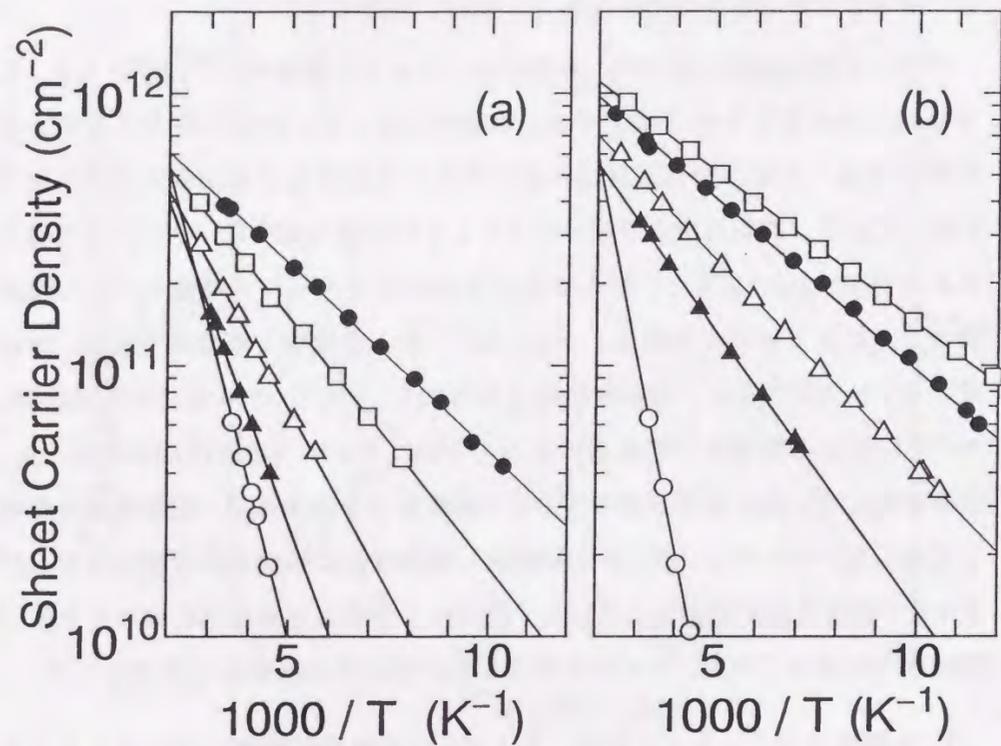


図 4.6 シートキャリア密度温度依存性. 照射前(●), エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン(a)およびプロトン(b)をドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射した直後(○)および 100(▲), 200(△), 300°C(□)で30分間熱処理後のシリコン結晶薄膜試料.

図 4.7 にキャリア密度の活性化エネルギーの熱処理温度依存性を示す。活性化エネルギーの熱処理温度依存性は、 $\Delta 1/\mu$ の熱処理温度依存性(図 4.4)とほぼ同様の傾向を示している。活性化エネルギーの増加は深い捕獲中心の増加に対応すると考えられるので、活性化エネルギーも、移動度の逆数の差($\Delta 1/\mu$)と同様に、シリコン結晶薄膜に対する照射効果の指標となることが判る。

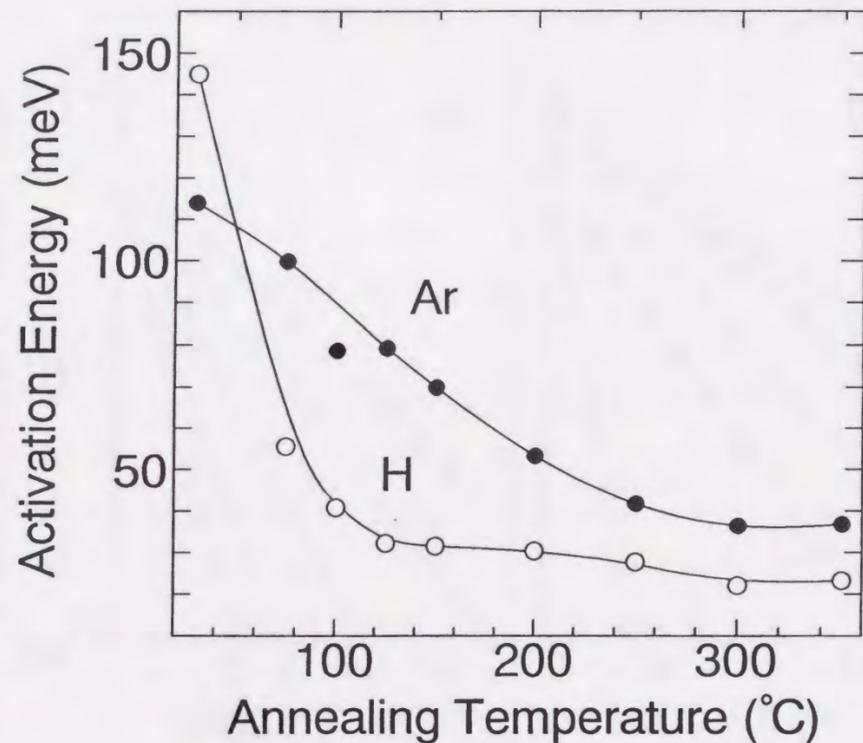


図 4.7 シートキャリア密度の活性化エネルギーの熱処理温度依存性. エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオン(●)およびプロトン(○)をドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射したシリコン結晶薄膜試料.

4.4 照射効果の入射エネルギーおよびドーズレート依存性

高エネルギー領域のイオン照射により導入される損傷や欠陥の振舞いは、照射条件(エネルギー、ドーズ、ドーズレート、基板温度等)に強く依存することが知られている [67-71]。低エネルギー領域のイオン照射により導入される欠陥も照射条件に依存する可能性があるため、低エネルギーイオン照射がシリコン結晶薄膜の電気特性に及ぼす影響のエネルギーおよびドーズレート依存性を調べた。

図 4.8 に、エネルギー 3 および 5 keV のアルゴンイオン(ドーズ: $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、ドーズレート: $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) を照射した試料の 200 K におけるキャリア密度および移動度の熱処理温度依存性を示す。図中のキャリア密度および移動度は、それぞれ照射前の値で規格化した。低エネルギー(3 keV)で照射した場合の方が、高エネルギー(5 keV)で照射した場合よりも、キャリア密度、移動度共に低下量が小さく、シリコン薄膜の電気特性に及ぼす影響が小さい。この影響の大きさの違いは、照射誘起一次欠陥(Frenkel 対)の生成速度が入射粒子のエネルギーの大きさに依存するためと考えられる。影響の大きさは異なるが、両照射エネルギー条件において、キャリア密度および移動度は熱処理後に同様な回復の挙動を示すので、3、5 keV と異なるエネルギーの照射においても同じ種類の欠陥が生成し、それらはキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞うと考えられる。

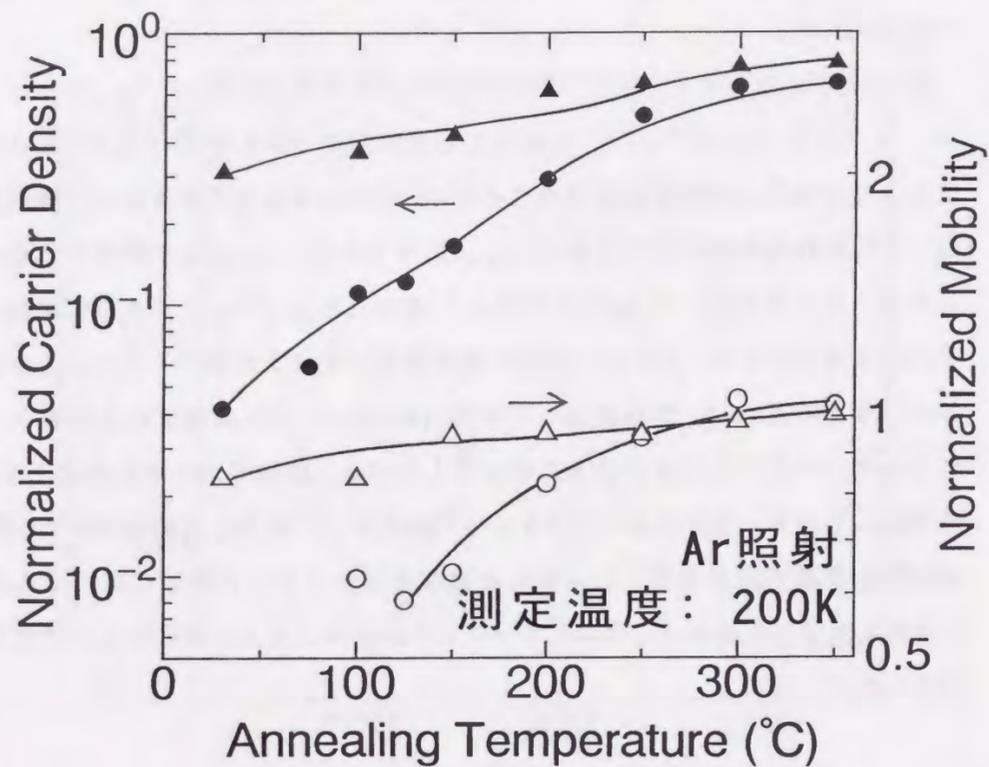


図 4.8 シートキャリア密度(▲, ●)およびホール移動度(△, ○)の熱処理温度依存性. エネルギー 3(▲, △)または 5 keV(●, ○)のアルゴンイオンをドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ で照射したシリコン結晶薄膜試料. シートキャリア密度, 移動度共に照射前の値で規格化した. 測定温度は 200 K.

エネルギー 3 および 5 keV のプロトン照射した試料に対するキャリア密度および移動度の熱処理温度依存性を図 4.9 に示す。キャリア密度、移動度共に、入射イオンエネルギー依存性が弱く、特にキャリア密度の回復曲線は 3 keV と 5 keV では殆ど同一である。プロトン照射の場合、注入された水素原子が活性であり、水素原子自身がキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞うので、照射効果のエネルギー依存性が小さくなったと考えられる。プロトン照射後におけるシリコン結晶薄膜の電気特性の変化が、主として電氣的に活性な水素原子によるキャリア捕獲および散乱に起因し、プロトン照射後の電気特性の変化量は、入射エネルギーではなくむしろドーズに依存することが推定される。

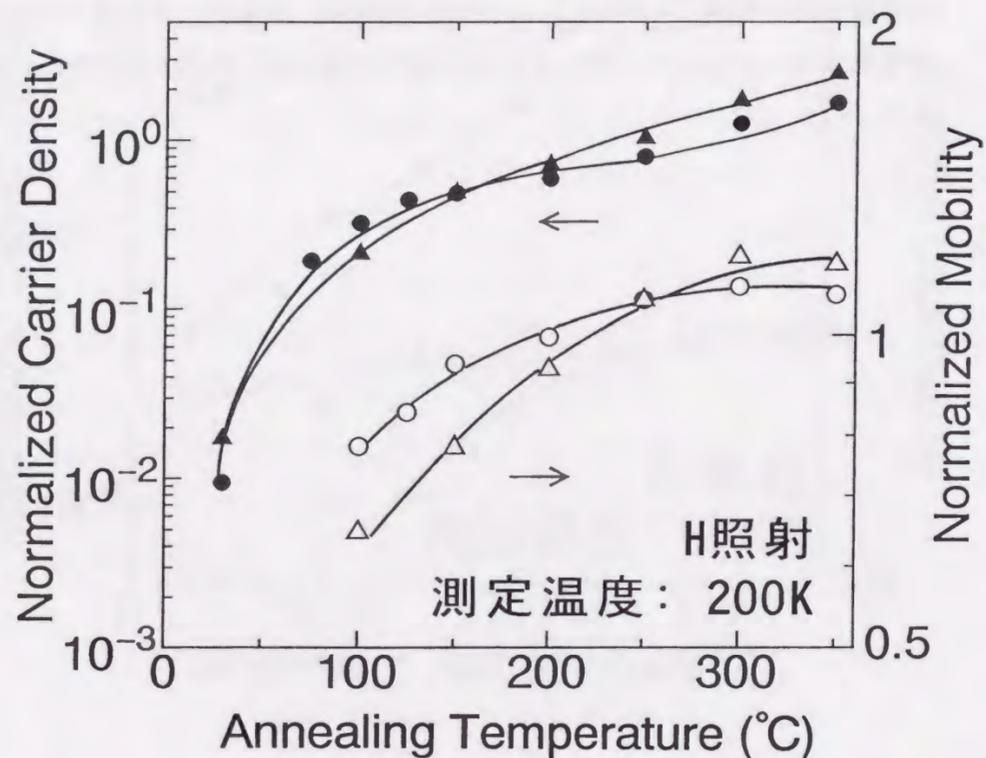


図 4.9 シートキャリア密度 (▲, ●) およびホール移動度 (△, ○) の熱処理温度依存性。エネルギー 3 (▲, △) または 5 keV (●, ○) のプロトンをドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ドーズレート $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で照射したシリコン結晶薄膜試料。シートキャリア密度, 移動度共に照射前の値で規格化した。測定温度は 200 K.

図 4.10 に、5 keV、 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオンを、異なるドーズレート (5×10^{10} および $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で照射した試料に対するキャリア密度および移動度の熱処理温度依存性を示す。等しいエネルギー、ドーズのイオンを照射したにもかかわらず、高いドーズレートで照射した試料の方が、照射直後、キャリア密度、移動度共に、より大きく低下する。観測されたドーズレート依存性は、照射誘起一次欠陥の生成速度のドーズレート依存性、すなわち、高ドーズレートの照射では欠陥生成速度が大きいこと、に起因すると考えられる。照射によって生成された空孔および格子間シリコン原子は室温でも容易に移動し、その一部は互いに再結合して消滅する。消滅せず残った一次欠陥は結晶の深い領域へ拡散し、熱的に比較的安定な複合欠陥を形成する。従って、電氣的に活性な欠陥の残留量は、Frenkel 対の移動の原動力 (照射中のある時刻における Frenkel 対の濃度) に依存すると推定される。照射効果の入射イオンエネルギーおよびドーズレート依存性を調べた結果、欠陥残留量は Frenkel 対の生成速度に依存することが示された。照射後に熱処理を施すと、キャリア密度は異なるドーズレートの場合においても同様な回復曲線で初期値付近まで増加する。一方、移動度の回復曲線はドーズレートに依存する挙動を示す。低ドーズレート照射の場合、生成される散乱中心は安定であり、300°C までの熱処理後も消滅の程度が小さい。このように低ドーズレートの照射では、キャリア密度と移動度の熱処理による回復過程が互いに異なっており、キャリアの捕獲中心と散乱中心とが完全に同一ではないことが示唆される。この実験からは明確に示されないが、低ドーズレート照射の場合、入射したアルゴン原子が、イオン誘起拡散機構 [116] によって試料表面近傍の損傷層 (30 nm) よりも深い領域へ拡散して熱的に安定な複合欠陥 (アルゴン原子の集合体) [116,117] を形成し、この複合欠陥がキャリア捕獲中心ではなく散乱中心として振舞う可能性がある。

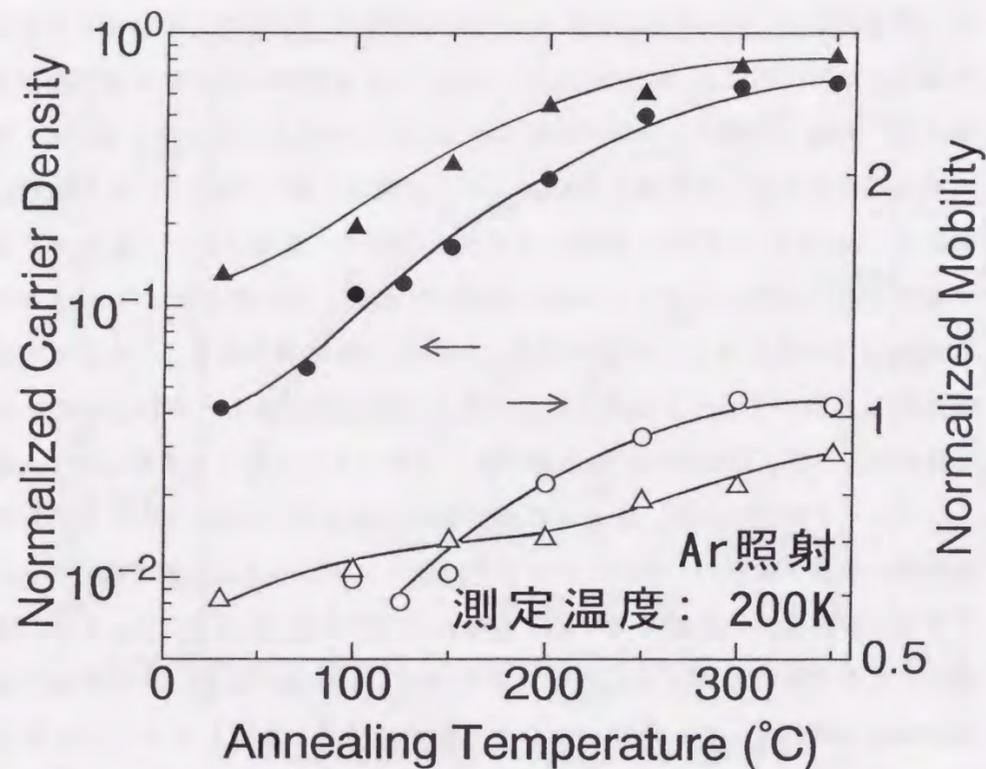


図 4.10 シートキャリア密度 (▲, ●) およびホール移動度 (△, ○) の熱処理温度依存性. エネルギー 5 keV, ドーズ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のアルゴンイオンをドーズレート 5×10^{10} (▲, △) または $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (●, ○) で照射したシリコン結晶薄膜試料. シートキャリア密度, 移動度共に照射前の値で規格化した. 測定温度は 200 K.

4.5 結言

低エネルギー (最大 5 keV) のアルゴンイオン照射およびプロトン照射により誘起される微小欠陥の電気的および熱的特性を調べた。照射誘起一次欠陥 (空孔、格子間シリコン原子) は室温においても試料の深部へ拡散して複合欠陥 ($V-V$, P_s-V , C_i-P_s 対) を形成し、それらがキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞うことによって厚さ 600 nm のシリコン結晶薄膜の電気特性に重大な影響を及ぼすことが明らかになった。これら複合欠陥は、300°C で 30 分間の熱処理後は消滅した。プロトン照射を施した試料の場合、300°C での熱処理後、キャリア密度および移動度は照射前の値よりも増加した。これら電気特性パラメータの増加の原因は、注入された水素原子が、シリコン結晶-サファイア基板界面付近の歪やダングリングボンドに関する欠陥を不動態化すること、水素原子自身の浅いドナー準位を誘起することにあると考えられる。

照射効果の入射イオンエネルギーおよびドーズレート依存性を調べた結果、複合欠陥残留量が、照射誘起一次欠陥 (Frenkel 対) の生成速度に依存することが示された。さらに、キャリア密度および移動度の熱処理温度依存性を調べた結果、ドーズレート一定の下、異なる入射エネルギーで照射を施した試料に残留する欠陥は、その熱的な消滅の挙動が同一であるが、異なるドーズレートで照射を施した試料に残留する欠陥は、その熱的な挙動が異なることが明らかになった。アルゴンイオンを低ドーズレートで照射した試料には、熱的に比較的安定で 300°C までの熱処理では消滅せず、キャリアの捕獲中心ではなく散乱中心として振舞う欠陥が形成された。この欠陥は、イオン誘起拡散機構によって試料の深部へ拡散したアルゴン原子で構成される複合欠陥と推定される。

イオン照射後の試料に残留する欠陥の量と性質は、入射イオンのエネルギー、ドーズ、ドーズレート等の照射条件に依存することが示された。しかし、照射損傷層および照射誘起欠陥の完全な理解を得るためには、Frenkel 対の消滅および複合欠陥の生成に至るまでの動的過程の実時間における観測が必要と考えられる。低エネルギー入射イオンの形成する欠陥の挙動に関する

知識は、より微細な素子を作製する際に利用される、将来のプロセス技術の確立に役立つと考えられる。さらに、入射イオンが欠陥を生成する際、結晶に転移するエネルギーを有効に利用すれば、低温度での固相再結晶化反応およびシリサイド形成反応等の促進も可能になると期待される。

第5章 結論

本研究では、シリコン結晶中の重金属(バナジウム)、重金属と水素との複合体(バナジウム-水素複合体およびクロム-水素複合体)、および低エネルギーイオン(最大5 keVのアルゴンイオンおよびプロトン)照射により形成される微小欠陥の同定と評価を行った。

第2章では、シリコン結晶中におけるバナジウムの拡散現象およびバナジウムが形成する不純物準位の性質を調べた。まず、バナジウムが形成する捕獲中心の同定と電気的性質の解明を行った。シリコン中の格子間バナジウムは電気的に活性であり、1つのアクセプター準位($E_C - 0.20$ eV)と2つのドナー準位($E_C - 0.45$ eV、 $E_V + 0.34$ eV)の多重準位を形成することを明らかにした。つぎに、シリコン中の格子間バナジウムの拡散濃度分布を調べ、バナジウムの拡散係数および固溶度を求めた。950 ~ 1200°Cの温度範囲ではバナジウムの導入実験、600 ~ 800°Cでは外方拡散実験を行って深い不純物中心の深さ方向濃度分布を測定した。これら2通りの測定結果より、シリコン中の格子間バナジウムの拡散係数 D_V および固溶度 N_V を以下のように求めた。

$$D_V = 9.0 \times 10^{-3} \exp(-1.55/kT) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (873 < T < 1473 \text{ K}), \quad (5.1)$$

$$N_V = 3.0 \times 10^{27} \exp(-4.04/kT) \text{ cm}^{-3} \quad (1223 < T < 1473 \text{ K}). \quad (5.2)$$

ここで、 k はボルツマン定数(eV/K)、 T は絶対温度(K)である。最後に、得られた拡散係数を他の3d遷移金属のデータと比較して、3d遷移金属の拡散係数の傾向を議論し、シリコン中で格子間位置を占めるチタンから鉄までの3d遷移金属では、原子番号が大きい元素ほどその拡散係数が大きくなることを示した。

第3章では、シリコン中の重金属と水素が形成する複合欠陥の同定とその性質の解明を行った。まず、バナジウムを導入したn形シリコン試料に観測された不純物準位の成因を、熱処理実験および種々の化学処理実験によって調べた。これらの結果、格子間バナジウムと化学エッチングによって混入した水素とが複合体を構成し、ドナー準位($E_C - 0.49$ eV)を形成することを明らかに

した。つぎに、クロムを導入した n 形試料に観測された不純物準位の成因を、熱処理実験および化学処理実験を用いて調べ、格子間クロムと化学エッチングによって混入した水素とで構成される複合体が3つのドナー準位 ($E_C - 0.28$ 、 $E_C - 0.45$ 、 $E_C - 0.54$ eV) を形成することを明らかにした。最後に、重金属がシリコン結晶中で占める位置とその複合体が形成する不純物準位との関連を考察し、シリコン中で格子間位置を占める $3d$ 遷移金属と水素との複合体の場合、金属原子が単独で形成するドナー準位よりも価電子帯側に複合体のドナー準位が形成される傾向があることを指摘した。

第4章では、イオンエネルギーが最大5 keV の低エネルギーイオン照射によりシリコン結晶中に形成される欠陥の挙動を調べた。まず、低エネルギーのアルゴンイオン照射およびプロトン照射を施したシリコン結晶薄膜に残留する欠陥が、シリコン結晶の電気的特性に及ぼす影響を、ホール効果測定と熱処理実験を併用して調べた。イオンエネルギー5 keV、ドーズ 2×10^{14} cm $^{-2}$ のアルゴンイオンを、ドーズレート 5×10^{11} cm $^{-2}$ s $^{-1}$ で照射すると、照射損傷領域から結晶の深部へと拡散した照射誘起一次欠陥 (Frenkel 対) が複合欠陥を形成してキャリアの捕獲中心および散乱中心として振舞い、厚さ600 nm のシリコン薄膜の電気特性に重大な影響を及ぼすことを明らかにした。照射後、300°C で30分間の熱処理を施すと、シリコン薄膜の電気特性は照射前の値まで回復し、照射誘起欠陥は300°C で消滅することが判明した。一方、プロトン照射を施した試料では、複合欠陥に加え、照射によって直接導入された水素原子もキャリアの捕獲中心として振舞うと考えられる。また、300°C で30分間の熱処理を施すと、シリコン薄膜のキャリア濃度および移動度は照射前の値以上に増加した。これらの増加の原因は、注入された水素原子が、シリコン結晶-サファイア基板界面付近の歪やダングリングボンドに関係する欠陥を不動態化したこと、および水素原子自身の浅いドナー準位を誘起したことにあると結論した。つぎに、照射効果のイオンエネルギーおよびドーズレート依存性を調べ、複合欠陥の残留量が照射誘起一次欠陥 (Frenkel 対) の生成速度に依存することを示した。

シリコン結晶は最も完全性に優れた半導体材料の1つである。しかし、半導体素子製造工程においては種々の過程で微小欠陥が生じる可能性がある。今後、素子の微細化、高機能化が進展するに伴い、これらの微小欠陥は一層深刻な問題をもたらすと予想される。シリコン中の重金属が形成する欠陥に関しては完全に近い程度までその性質が理解されたと考えられるが、シリコン中に導入された重金属が他の不純物原子と形成する複合欠陥の理解は十分でない。これは、複合欠陥が熱的に不安定であり、生成される領域が結晶の表面や界面に限られ、その絶対量が少ないことから生じる測定上の困難に起因する。今後は、一層感度の良い測定技術、特に、その構造の同定も可能な技術の開発が重要になると考えられる。また、低エネルギーイオン照射により導入される欠陥のうち、照射終了後も試料に残留する欠陥 (熱的に安定な複合欠陥) の性質はある程度解明されたが、複合欠陥形成に至るまでの照射誘起一次欠陥 (Frenkel 対) の挙動は解明されていない。イオン照射中に生成される欠陥の動的挙動を解明することにより、入射粒子が欠陥を形成する際に結晶に転移するエネルギーを実際の半導体プロセスにおいて有効に利用することが可能になると考えられる。

謝辞

本論文は、筆者が九州大学在学中、電気工学科第三講座(電気物性学及び機能システム工学)に於いて行った研究をまとめたものである。この研究を遂行するに当たり、多くの方々の御指導と御協力を賜りました。

九州大学工学部電気工学科 鶴島 稔夫教授には、博士後期課程に於いて研究に従事する機会を賜り、更に本論文をまとめるに当たっての懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました。ここに謹んで深謝申し上げます。また、九州大学工学部電気工学科 渡辺 征夫教授ならびに九州大学工学部電子工学科 黒木 幸令教授には、本論文の作成に当たり懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。渡辺教授には、九州大学工学部電気工学科 白谷 正治助教授ならびに修士課程 柴田 憲治氏とともに、御多忙にもかかわらず快く、水素プラズマ処理実験にもお力添えを頂きました。重ねて感謝申し上げます。

九州大学先端科学技術共同研究センター 中島 寛助教授には、研究全体に亘って終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました。ここに謹んで感謝申し上げます。九州大学 橋本 公夫名誉教授(久留米工業大学工学部電子情報工学科教授)には、この研究に入る機会を賜り、更に研究に関する御指導と温かい激励を賜りました。ここに謹んで感謝申し上げます。

有益な御教示と御指導を賜りました、九州大学工学部電気工学科 森 紘助教授、九州大学工学部電気工学科 権丈 淳助手、九州大学工学部電気工学科 技官 手島 昇氏、九州大学工学部電子工学科 技官 和泉 実氏、九州大学工学部電気工学科 技官 松崎 秀文氏、九州芸術工科大学 吉田 正幸教授、福岡工業大学工学部電子材料工学科 北川 興教授、福岡工業大学工学部電気工学科 師岡 正美教授、福岡大学工学部電子工学科 友景 肇教授、岡山大学工学部基礎工学応用物理学科 上浦 洋一助教授に深く感謝申し上げます。

通商産業省工業技術院電子技術総合研究所主任研究官 田上 尚男氏ならびに通商産業省工業技術院産業技術融合領域研究所主任研究官 金山 敏彦博士には、イオン注入実験に関し御指導と議論を賜りました。ここに謹んで感謝申し上げます。

九州大学在学中に電気工学科第三講座研究室の計測自動化および計算機利用環境整備に御尽力頂きました、洲脇 秀男氏、柴田 晋氏に深く感謝申し上げます。さらに、久家 重博氏、渡辺 正樹氏、馬場 昭好氏、竹下 裕範氏、滝口 克朗氏、堀田 浩次郎氏、竹安 功次氏、森崎 和廣氏には、共同研究者としてこの研究を支えて頂きました。ここに謹んで感謝申し上げます。

参考文献

- [1] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949).
- [2] J. D. Meindl, in *Proceedings of the International Conference on Advanced Microelectronic Devices and Processing, Sendai, 1994*, p. 23.
- [3] Y. Nishi, *ibid.*, p. 29.
- [4] 高野 幸男 「ULSIプロセスの基礎技術」 古川 静二郎編 (丸善, 東京, 1986) 第8章.
- [5] M. Yoneta, Y. Kamiura, and F. Hashimoto, J. Appl. Phys. **70**, 1295 (1991).
- [6] 堀池 靖浩 「ULSIプロセスの基礎技術」 古川 静二郎編 (丸善, 東京, 1986) 第4章.
- [7] J. C. C. Tsai, *VLSI Technology*, ed. S. M. Sze (McGraw-Hill, New York, 1988) 2nd ed., Chap. 7.
- [8] F. F. Mazda, *Power Electronics Handbook* (Butterworth, London, 1990).
- [9] J. R. Davis, Jr., A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf, IEEE Trans. Electron Devices **ED-27**, 677 (1980).
- [10] A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. Rai-Choudhury, P. G. McMullin, and J. R. McCormick, Solid-State Electron. **23**, 415 (1980).
- [11] E. R. Weber, Appl. Phys. A **30**, 1 (1983).
- [12] K. Graff, Mater. Sci. Eng. B **4**, 63 (1989).
- [13] H. Nakashima and K. Hashimoto, in *Defects in Semiconductors 16*, edited by G. Davies, G. G. DeLeo, and M. Stavola, Materials Science Forum, **83-87** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1992), p. 227.
- [14] H. Nakashima, T. Sadoh, H. Kitagawa, and K. Hashimoto, in *Defects in Semiconductors 17*, edited by H. Heinrich and W. Jantsch, Materials Science Forum, **143-147** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1994), p. 761.
- [15] H. Katayama-Yoshida and A. Zunger, Phys. Rev. B **31**, 8317 (1985).

- [16] K. -M. Chen, C. -G. Qin, in *Proceedings of the 14th International Conference on Defects in Semiconductors, Paris 1986*.
- [17] D. Gilles, W. Schröter, and W. Berghorz, Phys. Rev. B **41**, 5770 (1990).
- [18] H. Nakashima, T. Isobe, Y. Yamamoto, and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1542 (1988).
- [19] T. Isobe, H. Nakashima, and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1282 (1989).
- [20] H. Kitagawa, H. Nakashima, and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 373 (1985).
- [21] Y. Suwaki, K. Hashimoto, H. Nakashima, and K. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1952 (1986).
- [22] H. Kitagawa and H. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 305 (1989).
- [23] T. Y. Tan, E. E. Gardner, and W. K. Tice, Appl. Phys. Lett. **30**, 175 (1977).
- [24] K. Leo, R. Schindler, J. Knobloch, and B. Voss, J. Appl. Phys. **62**, 3472 (1987).
- [25] J. S. Kang and D. K. Schroder, J. Appl. Phys. **65**, 2974 (1989).
- [26] D. Gilles and E. R. Weber, Phys. Rev. Lett. **64**, 196 (1990).
- [27] C. S. Chen and D. K. Schroder, J. Appl. Phys. **71**, 5858 (1992).
- [28] M. Aoki, A. Hara, and A. Ohsawa, J. Appl. Phys. **72**, 895 (1992).
- [29] D. Jaworska and E. Tarnowska, J. Phys. D **26**, 2226 (1993).
- [30] 阿部 孝夫, 小切間 正彦, 谷口 研二 「シリコン結晶とドーピング」 (丸善, 東京, 1986) 第1章.
- [31] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Applications* (Academic, New York, 1983).
- [32] A. H. Reader, A. H. van Ommen, P. J. W. Weijs, R. A. M. Wolters, and D. J. Oostra, Rep. Prog. Phys. **56**, 1397 (1992).
- [33] S. J. Pearton, J. W. Corbett, and T. S. Shi, Appl. Phys. A **43**, 153 (1987).
- [34] S. B. Zhang and D. J. Chadi, Phys. Rev. B **41**, 3882 (1990).
- [35] N. M. Johnson, J. Non-Crystalline Solids **137&138**, 11 (1991).
- [36] S. J. Pearton, J. W. Corbett, and J. T. Borenstein, Physica B **170**, 85 (1991).

- [37] S. J. Pearton and J. Lopata, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2841 (1991).
- [38] A. L. Endrös and W. Krühler, *J. Appl. Phys.* **72**, 2264 (1992).
- [39] T. Sadoh and H. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1653 (1991).
- [40] T. Sadoh, H. Nakashima, and T. Tsurushima, *J. Appl. Phys.* **72**, 520 (1992).
- [41] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Physica* **116B**, 297 (1983).
- [42] S. D. Brotherton, P. Bradly, and A. Gill, *J. Appl. Phys.* **57**, 1941 (1985).
- [43] A. Chantre and D. Bois, *Phys. Rev. B* **31**, 7979 (1985).
- [44] H. Nakashima and T. Sadoh, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **262**, 555 (1992).
- [45] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, *J. Appl. Phys.* **73**, 2803 (1993).
- [46] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, in *Extended Abstracts of the 1993 international Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, 1993*, p. 1017.
- [47] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, in *Defects in Semiconductors 17*, edited by H. Heinrich and W. Jantsch, *Materials Science Forum*, **143-147** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1994), p. 1191.
- [48] H. Nakashima, T. Sadoh, and T. Tsurushima, *Phys. Rev. B* **49**, 16983 (1994).
- [49] K. Irmscher, T. Kind, and W. Gehlhoff, *Phys. Rev. B* **49**, 7964 (1994).
- [50] H. Nakashima and H. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **69**, 1440 (1991).
- [51] 渡辺 正樹, 修士論文 (九州大学大学院工学研究科電気工学専攻, 1993).
- [52] W. Shockley, US Patent No. 2, 666, 814, (1954), No. 2, 787, 564 (1957).
- [53] M. D. Giles, *VLSI Technology*, edited by S. M. Sze (McGraw-Hill, New York, 1988) 2nd ed., Chap. 8.
- [54] A. Chantre and L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1000 (1986).
- [55] B. G. Svensson, B. Mohadjeri, A. Hallén, J. H. Svensson, and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* **43**, 2292 (1990).
- [56] X. D. Zhan and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2144 (1991).
- [57] L. W. Song, B. W. Benson, and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1155

- (1987).
- [58] G. D. Watkins and K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1329 (1976).
- [59] J. M. Trombetta and G. D. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1103 (1987).
- [60] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
- [61] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **134**, A1359 (1964).
- [62] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **138**, A543 (1965).
- [63] Z. Su, A. Husain, and J. W. Farmer, *J. Appl. Phys.* **67**, 1903 (1990).
- [64] K. L. Brower, *Phys. Rev. B* **9**, 2607 (1974).
- [65] P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Suli, J. D. Gerson, and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* **15**, 3836 (1977).
- [66] L. W. Song and G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **42**, 5759 (1990).
- [67] J. S. Williams and J. M. Poate, *Ion Implantation and Beam Processing*, edited by J. S. Williams and J. M. Poate (Academic, New York, 1984), Chap. 1 and 2.
- [68] J. S. Williams, J. C. McCallum, and R. A. Brown, *Nucl. Instrum. and Methods* **B30**, 480 (1988).
- [69] J. Linnros and G. Holmén, *J. Appl. Phys.* **62**, 4737 (1987).
- [70] J. Linnros, R. G. Elliman, and W. L. Brown, *J. Mater. Res.* **3**, 1208 (1988).
- [71] 金山 敏彦 「イオンビームプロセス技術の研究」 電子技術総合研究所研究報告 第909号 (1990).
- [72] 小間 篤, 白木 靖寛, 斉木 幸一朗, 飯田 厚夫 「シリコンの物性と評価法」 (丸善, 東京, 1987) 第4, 5章.
- [73] 河東田 隆, 奥村 次徳, 小宮 聡, 尾関 雅志, 上田 修 「半導体評価技術」 河東田 隆編 (産業図書, 東京, 1989).
- [74] M. Kleverman, A. Thilderkvist, G. Grossmann, and H. Grimmeiss, in *Defects in Semiconductors 17*, edited by H. Heinrich and W. Jantsch, *Materials Science Forum*, **143-147** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1994), p. 125.

- [75] W. Fahrner and A. Goetzberger, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 329 (1972).
- [76] E. Ohta and M. Sakata, *Solid-State Electron.* **23**, 759 (1980).
- [77] H. Lemke, *Phys. Status Solidi A* **64**, 549 (1981).
- [78] H. H. Woodbury and G. W. Ludwig, *Phys. Rev.* **117**, 102 (1960).
- [79] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Solid State Phys.* **13**, 223 (1962).
- [80] J. J. van Kooten, D. van Kootwijk, and C. A. J. Ammerlaan, *J. Phys. C* **20**, 841 (1987).
- [81] L. Tilly, H. G. Grimmeiss, H. Pettersson, K. Schmalz, K. Tittelbach, and H. Kerkow, *Phys. Rev. B* **44**, 12809 (1991).
- [82] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [83] H. Nakashima, T. Miyagawa, S. Sugitani, and K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 205 (1986).
- [84] H. Nakashima and K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1402 (1989).
- [85] R. Langfeld, *Appl. Phys. A* **44**, 107 (1987).
- [86] J. H. Zhao, J. C. Lee, Z. Q. Fang, T. E. Schlesinger, and A. G. Milnes, *J. Appl. Phys.* **61**, 1063 (1987).
- [87] C. T. Sah and A. Neugroschel, *IEEE Tran. Electron Devices* **ED-23**, 1069 (1976).
- [88] S. Kuge and H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2659 (1991).
- [89] Y. Yamaguchi, M. Yoshida, and H. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, 714 (1963).
- [90] H. G. Grimmeiss and C. Ovrén, *J. Phys. E* **14**, 1032 (1981).
- [91] C. Zener, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, ed. W. Shockley (Wiley, New York, 1952), p. 289.
- [92] J. Utzig, *J. Appl. Phys.* **65**, 3868 (1989).
- [93] R. A. Swalin, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 154 (1962).
- [94] N. M. Johnson, C. Doland, F. Ponce, J. Walker, and G. Anderson, *Physica B* **170**, 3 (1991).
- [95] C. G. Van de Walle, *Physica B* **170**, 21 (1991).

- [96] E. Ö. Sveinbjörnsson and O. Engström, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2323 (1992).
- [97] E. Ö. Sveinbjörnsson, G. I. Andersson, and O. Engström, *Phys. Rev. B* **49**, 7801 (1994).
- [98] H. Feichtinger and E. Strum, in *Defects in Semiconductors 17*, edited by H. Heinrich and W. Jantsch, *Materials Science Forum*, **143-147** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1994), p. 111.
- [99] T. Sadoh, M. Watanabe, H. Nakashima, and T. Tsurushima, in *Defects in Semiconductors 17*, edited by H. Heinrich and W. Jantsch, *Materials Science Forum*, **143-147** (Trans Tech Publications, Aedermansdorf, Switzerland, 1994), p. 939.
- [100] T. Sadoh, M. Watanabe, H. Nakashima, and T. Tsurushima, *J. Appl. Phys.* **75**, 3978 (1993).
- [101] P. de Mierry, A. Etcheberry, and M. Aucouturier, *J. Appl. Phys.* **69**, 1099 (1991).
- [102] T. Jr. Kunio, T. Nishino, E. Ohta, and M. Sakata, *Solid-State Electron.* **24**, 1087 (1981).
- [103] H. Conzelmann, K. Graff, and E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **30**, 169 (1983).
- [104] H. Feichtinger and R. Czaputa, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 706 (1981).
- [105] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 410 (1981).
- [106] 森崎 和廣, 卒業論文 (九州大学工学部電気工学科, 1994).
- [107] J. F. Ziegler, computer code TRIM 90, IBM-Research, Yorktown, New York, 1990.
- [108] T. Sadoh, H. Takeshita, A. Baba, A. Kenjo, H. Nakashima, and T. Tsurushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* (to be published).
- [109] E. D. Yang, *Microelectronic Devices*, (McGraw-Hill, New York, 1988) Chap. 2.
- [110] Y. Takeuchi, H. Soga, Y. Ueno, T. Kanayama, Y. Sugiyama, and M. Tacano, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2084 (1992).
- [111] M. Willander, *J. Appl. Phys.* **56**, 3006 (1984).

- [112] S. J. Pearton, J. W. Corbett, and J. T. Borenstein, *Physica B* **170**, 85 (1991).
- [113] S. Roorda, R. A. Hakvoort, A. van Veen, P. A. Stolck, and F. W. Saris, *J. Appl. Phys.* **72**, 5145 (1992).
- [114] K. Imai, *Solid-State Electron.* **24**, 159 (1981).
- [115] J. Hartung and J. Weber, *Phys. Rev. B* **48**, 14161 (1993).
- [116] G. N. A. van Veen, F. H. M. Sanders, J. Dieleman, A. van Veen, D. J. Oostra, and A. E. de Vries, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 739 (1986).
- [117] H. F. Kappert, G. Sixt, and G. H. Schwuttke, *Phys. Status Solidi a* **52**, 463 (1979).
- [118] J. P. Biersack and L. G. Hagmark, *Nucl. Instrum. and Methods* **174**, 257 (1980).
- [119] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 of *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, ed. J. F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [120] S. Kreussler, C. Varelas, and W. Brandt, *Phys. Rev. B* **23**, 82 (1981).
- [121] W. Brandt and M. Kitagawa, *Phys. Rev. B* **25**, 5631 (1982).
- [122] M. T. Robinson, *Nuclear Fission Reactors* (British Nuclear Energy Society, London, 1970) p. 364.
- [123] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, and P. V. Thomsen, *Mathematisk-Fysiske Meddelelser det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab* **33**, No. 10 (1963).
- [124] P. Sigmund, *Radiat. Eff.* **1**, 15 (1969).
- [125] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, *Nucl. Eng. Design* **33**, 50 (1974).

付録A 過渡容量測定

A.1 DLTS 測定

DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) は、温度を変化させながら空乏層容量の過渡変化量を分光的に観測することによって、半導体中の不純物中心のキャリアの熱放出率や不純物濃度を推定する測定方法である [82]。

一般に、不純物中心の濃度が小さく、不純物中心間のキャリア捕獲放出が無視できる場合に想定されるキャリア捕獲放出過程には、つぎの4つが挙げられる。

1. 不純物中心による伝導帯の電子の捕獲
2. 不純物中心から伝導帯への電子の放出
3. 不純物中心による価電子帯の正孔の捕獲
4. 不純物中心から価電子帯への正孔の放出

これら4過程による、伝導帯の電子濃度 n 、価電子帯の正孔濃度 p 、電子が占有している深い不純物の濃度 $N(t)$ の時間変化は、それぞれ、

$$\frac{dn}{dt} = e_n N_T f(t) - c_n n N_T [1 - f(t)], \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dp}{dt} = e_p N_T [1 - f(t)] - c_p p N_T f(t), \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} \\ &= c_n n N_T [1 - f(t)] - c_p p N_T f(t) - e_n N_T f(t) + e_p N_T [1 - f(t)], \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

と表すことができる。ここで、 N_T は捕獲中心の濃度、 e_n 、 e_p はそれぞれ電子、正孔の熱放出率、 c_n 、 c_p はそれぞれ電子、正孔の捕獲率である。 $f(t)$ は不純物中心の電子占有率で、

$$f(t) = \frac{N(t)}{N_T} = \frac{1}{1 + g \exp\left(\frac{E_T - E_{F_n}(t)}{kT}\right)}, \quad (\text{A.4})$$

で与えられる。ここで、 g は縮退因子、 E_T は深い不純物のエネルギー準位、 $E_{F_n}(t)$ は電子の擬フェルミ準位、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

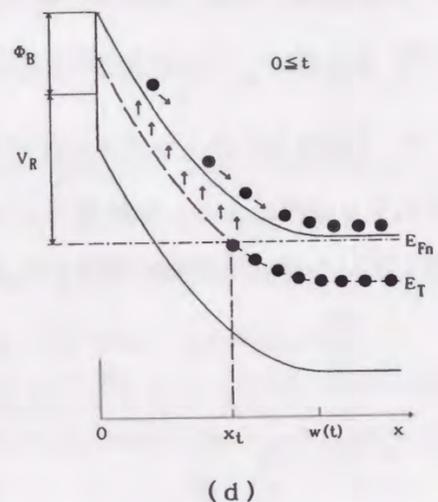
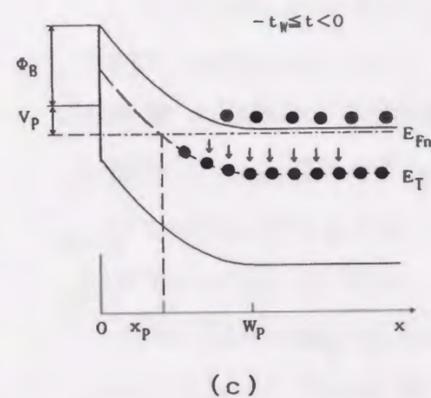
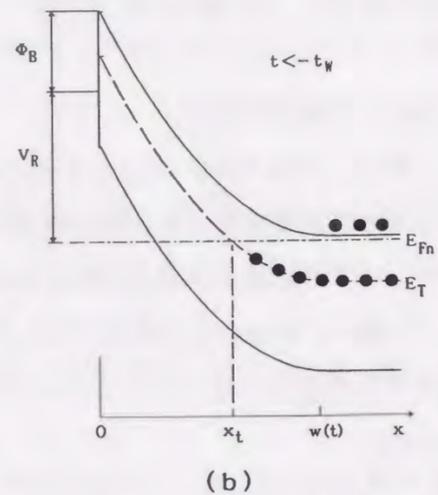
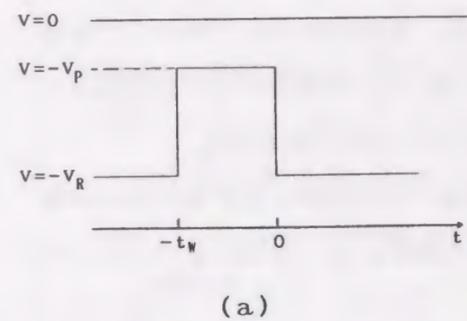


図 A.1 印加バイアスとバンド図. (a): 印加バイアスのタイムチャート, (b): 逆バイアス V_R 印加時 ($t < -t_w$), (c): 注入バイアス V_p 印加時 ($-t_w \leq t < 0$), (d): 逆バイアス V_R 印加時 ($0 \leq t$) のバンド図.

以下では、 n 形シリコンに1種類の深い不純物準位が存在する場合の空乏層容量の過渡変化を考察し、DLTS法により不純物準位の準位深さおよび濃度を推定する方法を述べる。また、DLTS信号の注入パルス幅依存性から不純物準位の捕獲断面積を推定する方法も述べる。

いま、図 A.1 に示すような n 形シリコンに1種類の深い不純物中心が存在する場合のショットキー障壁を考える。なお、浅い不純物準位は省略した。ここで、つぎのことを仮定する。

1. 空乏層への少数キャリア (正孔) の注入および空乏層中でのキャリアの生成が無視できる。
2. 深い不純物中心は多数キャリア (電子) 捕獲中心である。
3. 深い不純物中心はアクセプター型 (電子を捕獲するとマイナス、電子を放出すると中性になる捕獲中心) である。

1. は $p \approx 0$ を意味する。2. はキャリアの遷移としては、前述の4過程のうち、1. と2. の過程が支配的であること、すなわち $c_n \gg c_p$ 、 $e_n \gg e_p$ を意味する。以上の仮定よりレート方程式 (A.3) は、

$$\frac{dN(t)}{dt} = c_n n N_T [1 - f(t)] - e_n N_T f(t), \quad (\text{A.5})$$

となる。

図 A.1(a) に示したように、逆バイアス V_R 印加終了直後 ($t = -t_w$) から、時間 t_w の間だけ注入パルス ($V = V_p$) を印加すると、捕獲中心は電子を捕獲し、その電子占有率は注入パルス印加時の定常状態に向かう。つまり、 $t < -t_w$ (図 A.1(b)) で電子を占有していなかった深い準位が $-t_w \leq t < 0$ (図 A.1(c)) で伝導帯の電子を捕獲する。伝導帯の電子濃度はバルク中の電子濃度と等しいと考えてよいので、電子捕獲時のレート方程式は、式 (A.5) によって与えられる。式 (A.5) の解は、 $N(t)$ の初期値を $t = -t_w$ で $N(-t_w) = 0$ とすると、

$$N(t) = \frac{c_n n}{c_n n + e_n} N_T \{1 - \exp[-(c_n n + e_n)(t + t_w)]\} \quad (t_w \leq t < 0), \quad (\text{A.6})$$

となる。\$t=0\$ で再び逆バイアス \$V_R\$ を印加すると空乏層が広がり、\$t \ge 0\$ で電子が捕獲中心から放出され、電子占有率が逆バイアス時の定常状態に戻る。その様子を図 A.1(d) に示す。すなわち、注入バイアス印加中 (\$-t_W \le t < 0\$) に深い準位に捕獲された電子濃度、

$$N(0) = \frac{c_n n}{c_n n + e_n} N_T \{1 - \exp[-(c_n n + e_n)t_W]\}, \quad (\text{A.7})$$

の電子が伝導帯に放出される。伝導帯に放出された電子は速やかに空乏層から離脱するので、空乏層内の電子濃度 \$n\$ は \$n \simeq 0\$ とおけ、放出過程におけるレート方程式は、

$$\frac{dN(t)}{dt} = -e_n N_T f(t) \quad (t \ge 0), \quad (\text{A.8})$$

となる。式 (A.8) の初期値は式 (A.7) で与えられ、その解は、

$$N(t) = \frac{c_n n}{c_n n + e_n} N_T \{1 - \exp[-(c_n n + e_n)t_W]\} \exp(-e_n t) \quad (t \ge 0), \quad (\text{A.9})$$

である。注入バイアスの印加時間 \$t_W\$ を十分大きくとると式 (A.9) の \$t_W\$ をもつ指数項が無視でき、更に \$c_n n \gg e_n\$ のとき式 (A.9) は、

$$N(t) = N_T \exp(-e_n t) \quad (t \ge 0), \quad (\text{A.10})$$

となる。

さて、空乏層中の捕獲中心の電子濃度の変化が式 (A.10) で表される場合、空乏層容量の時間変化は、つぎのようになる。\$t \ge 0\$ における空乏層容量を \$C(t)\$、\$t \to \infty\$ におけるそれを定常容量と呼び \$C(\infty)\$ とする。両者の関係は活性な浅いドナーの濃度 \$N_S\$ に対して \$N_S \gg N_T\$ であれば、

$$\frac{C(t)}{C(\infty)} = 1 - k^{-1} \frac{N(t)}{2N_S}, \quad (\text{A.11})$$

で与えられる。ここで、\$k\$ は \$\lambda\$ 効果に対する補正因子で、

$$k = \left(1 - \frac{\sqrt{\phi}}{\sqrt{V_R + V_D}}\right)^2 - \left(1 - \frac{\sqrt{V_P + V_D} - \sqrt{\phi}}{\sqrt{V_R + V_D}}\right)^2, \quad (\text{A.12})$$

である。但し、\$V_D\$ は拡散電位であり、ショットキー障壁の電子に対する障壁高さを \$\phi_B\$ とすると、

$$V_D = \phi_B - \frac{E_C - E_{F_n}}{q}, \quad (\text{A.13})$$

で与えられる。ここで、\$q\$ は電気素量である。また、\$\phi\$ は擬フェルミ準位と深い不純物準位との電位差で、

$$\phi = \frac{E_{F_n} - E_T}{q}, \quad (\text{A.14})$$

で与えられる。

いま、時刻 \$t_1\$ および \$t_2\$ における空乏層容量を測定し、それらの差を定常容量 \$C(\infty)\$ で割った値を \$S_D\$ とする。すなわち、

$$S_D = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C(\infty)}, \quad (\text{A.15})$$

である。容量変化 \$C(t_1) - C(t_2)\$ は DLTS 信号、\$S_D\$ は正規化 DLTS 信号、\$t_1\$ および \$t_2\$ はレートウィンドウと呼ばれる。式 (A.11) より、

$$S_D = \frac{k^{-1} N_T [\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)]}{2N_S}, \quad (\text{A.16})$$

となる。

電子の熱放出率 \$e_n\$ は、後で示す式 (A.24) で与えられる温度依存性を持つため、DLTS 信号 \$S_D\$ は温度の関数となり、\$k^{-1} N_T / N_S\$ の温度依存性が無視できると仮定すれば、\$S_D\$ はある温度 \$T_M\$ で極値(ピーク)をとる。すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{dS_D}{dT} &= \frac{dS_D}{de_n} \cdot \frac{de_n}{dT} \\ &= \frac{k^{-1} N_T [t_1 \exp(-e_n t_1) - t_2 \exp(-e_n t_2)]}{2N_S} \cdot \frac{de_n}{dT} \\ &= 0 \quad \text{at } T = T_M. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

式 (A.17) で、\$k^{-1} N_T / (2N_S) \neq 0\$、\$de_n/dT \neq 0\$ であるので、

$$t_1 \exp(-e_n t_1) - t_2 \exp(-e_n t_2) = 0 \quad \text{at } T = T_M, \quad (\text{A.18})$$

が得られる。式 (A.18) を解くと、

$$e_n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad \text{at } T = T_M, \quad (\text{A.19})$$

となる。式(A.19)で与えられる e_n が DLTS 信号のピークとなる温度 T_M での電子の熱放出率となる。また、レートウィンドウ t_1, t_2 は実験において種々の値の組み合わせを設定できる。

ここで、 e_n の温度依存性について考察する。伝導帯の電子の有効状態密度を N_C とすると電子濃度 n は、

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fn}}{kT}\right), \quad (\text{A.20})$$

で与えられる。局所的熱平衡状態では、 $dN(t)/dt = 0$ であるから、式(A.4)、(A.5)および(A.20)より e_n と深い準位による電子の捕獲率 c_n との関係は、次式で表される。

$$e_n = c_n N_C g \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right). \quad (\text{A.21})$$

また、捕獲率 c_n は、

$$c_n = \sigma_n v_{thn}, \quad (\text{A.22})$$

で与えられる。ここで、 σ_n は捕獲中心の電子捕獲断面積であり、 v_{thn} は電子の熱速度である。式(A.22)を用いて式(A.21)を書き直すと、

$$e_n = \sigma_n v_{thn} N_C g \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right), \quad (\text{A.23})$$

を得る。 $v_{thn} \propto T^{1/2}$ 、 $N_C \propto T^{3/2}$ なので捕獲断面積に温度依存性がないと仮定すると、 e_n の温度依存性は、

$$e_n = AT^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right), \quad (\text{A.24})$$

と表される。ここで、 A は温度に依存しない定数である。

あるレートウィンドウで測定した DLTS 信号のピーク温度 T_M での熱放出率 e_n は、式(A.19)を用いて求められる。また、レートウィンドウを変化させれば e_n が変化し、それに対応するピーク温度も式(A.24)に従って変化する。したがって、レートウィンドウを変化させ、すなわちピーク温度での e_n を変化させ、それとともに変化する DLTS 信号のピーク温度 T_M を測定し、 e_n/T_M^2

を T_M に対してアレニウスプロットすれば、その傾きから捕獲中心の準位深さ E_T を決定できる。

つぎに、DLTS 信号のピーク値を用いて捕獲中心の濃度を算出する方法を述べる。式(A.19)を式(A.16)に代入すると、

$$\frac{N_T}{N_S} = 2kK_a S_D \quad \text{at } T = T_M, \quad (\text{A.25})$$

が得られ、この式から捕獲中心の濃度 N_T を決定できる。ここで、 K_a は次式で与えられる定数である。

$$K_a = \frac{a^{a/(a-1)}}{a-1}. \quad (\text{A.26})$$

但し、 $a = t_1/t_2$ である。

最後に、捕獲中心の捕獲断面積を DLTS 信号の注入パルス幅依存性より求める方法を述べる [83]。注入パルス幅 t_W があまり大きくない場合、式(A.9)の t_W を含む指数項が無視できないので、正規化 DLTS 信号は式(A.16)ではなく次式で表される。

$$S_D = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C(\infty)} = \frac{k^{-1} N_T [\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)]}{2N_S} \{1 - \exp[-(e_n + \sigma_n v_{thn} n) t_W]\}. \quad (\text{A.27})$$

ここで、捕獲率と捕獲断面積の関係を表す式(A.22)を用いた。いま、レートウィンドウ t_1, t_2 をある値に設定するとそれに対応する e_n およびピーク温度が決まり、そのピーク温度において式(A.27)の、

$$\frac{k^{-1} N_T [\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)]}{2N_S},$$

はある定数 B とおけて、式(A.27)は、

$$S_D = B \{1 - \exp[-(e_n + \sigma_n v_{thn} n) t_W]\}, \quad (\text{A.28})$$

と表される。したがって、注入パルス幅 t_W を変化させて得られる DLTS 信号の t_W 依存性を測定し、式(A.28)の B と $(e_n + \sigma_n v_{thn} n)$ をパラメータとして、

実験値 S_D を式 (A.28) にフィッティングすることにより、 $(e_n + \sigma_n v_{thn} n)$ が得られる。ここで、 e_n 、 v_{thn} 、 n が既知であれば、その温度における捕獲断面積 σ_n を求めることができる。

以上の議論では n 形シリコン中の電子捕獲中心を仮定したが、 p 形シリコン中の正孔捕獲中心についても、同様にしてその捕獲中心の準位深さ、濃度、捕獲断面積を求めることができる。

A.2 深い捕獲中心の濃度分布測定

捕獲中心の濃度分布を測定するためには、捕獲中心の濃度を位置の関数として決定しなければならない。これを行うために、ショットキー面をエッチングしては DLTS 法でその点での濃度を測定する方法が一般的に用いられている。しかし、逆バイアス一定の条件下で、注入バイアスの大きさを一定間隔で連続的に変化させながら DLTS 測定を行うことにより、空乏層中の捕獲中心の濃度分布を求められる。この方法を用いると表面付近の濃度分布を正確に調べることができる。以下で、表面からの距離 x の点における捕獲中心の濃度 $N_T(x)$ と、注入バイアス V_P および空乏層容量の変化量との関係式を導出する。導出に当たっては、空乏層端が急峻に変化すること、および浅い不純物濃度 N_S が均一に分布していることを仮定する。

n 形試料のショットキー障壁に対応するバンド図を考察する (図 A.1 参照)。捕獲中心は1つで、アクセプターであることを仮定する。注入バイアス V_P 印加時において次式が成立する。

$$V_P + V_D = \frac{q}{\epsilon} \left(\int_0^{W_P} x N_S dx - \int_{x_P}^{W_P} x N_T dx \right). \quad (\text{A.29})$$

同様に、注入バイアス $V_P + \delta V_P$ 印加時において次式が成立する。

$$V_P + \delta V_P + V_D = \frac{q}{\epsilon} \left(\int_0^{W_P + \delta W_P} x N_S dx - \int_{x_P + \delta x_P}^{W_P + \delta W_P} x N_T dx \right). \quad (\text{A.30})$$

ここで、 ϵ は半導体の誘電率、 W_P は注入バイアス印加時における空乏層端の位置、 x_P は V_P 印加時における深い準位と擬フェルミ準位との交点を表し、 δW_P 、 δx_P は V_P を δV_P だけ変化させたことによるそれぞれの変化量を表す。

但し、障壁金属-半導体界面を $x=0$ とする。 $N_T(x)$ は捕獲中心の濃度である。両式を差し引くと、つぎの関係式が得られる。

$$\delta V_P = \frac{q}{\epsilon} \{ N_T(x_P) x_P + [N_S - N_T(W_P)] W_P \} \delta W_P. \quad (\text{A.31})$$

この式の導出に際しては、 λ 効果の距離 λ (x_P と W_P との距離) が一定に保たれると仮定し、 $\delta x_P = \delta W_P$ とおいた。

注入バイアス V_P 印加終了直後を $t=0$ とする。 $t=0$ で逆バイアス V_R がダイオードに印加されるので、 $t \geq 0$ で次式が成立する。

$$V_R + V_D = \frac{q}{\epsilon} \left[\int_0^{W(t)} x N_S dx - \int_{x_P}^{x_i} x N(x, t) dx - \int_{x_i}^{W(t)} x N_T(x) dx \right]. \quad (\text{A.32})$$

同様に、バイアス $V_P + \delta V_P$ の注入バイアス印加後に、逆バイアス V_R を印加すると、

$$V_R + V_D = \frac{q}{\epsilon} \left[\int_0^{W(t) + \delta W(t)} x N_S dx - \int_{x_P + \delta x_P}^{x_i + \delta x_i} x N(x, t) dx - \int_{x_i + \delta x_i}^{W(t) + \delta W(t)} x N_T(x) dx \right], \quad (\text{A.33})$$

が成立する。ここで、 x_i は V_R 印加時 (時刻 t) における深い準位と擬フェルミ準位との交点、 $W(t)$ は V_R 印加時の空乏層端の位置を表し、 δx_i 、 $\delta W(t)$ は V_P を δV_P だけ変化させたことによるそれぞれの変化量を表す。 $N(x, t)$ は注入バイアス印加終了後、時刻 t において電子を捕獲している捕獲中心の x 点での濃度である。アクセプターの場合、次式が成立する。

$$N(x, t) = N_T(x) \exp(-e_n t). \quad (\text{A.34})$$

ここで、 e_n はキャリアの熱放出率である。式 (A.32) と式 (A.33) との差をとり、 $t=0$ とすると次式が得られる。

$$\delta W_0 = - \frac{N_T(x_P) x_P}{N_S W_0 - N_T(W_0) W_0} \delta W_P. \quad (\text{A.35})$$

ここで、 W_0 は $W(t=0)$ を表す。式 (A.31) と式 (A.35) とを用い、 δW_P を消去すると、

$$\frac{\delta W_0}{\delta V_P} = -\frac{\epsilon}{q} \times \frac{N_T(x_P)x_P}{N_S W_0 - N_T(W_0)W_0}, \quad (\text{A.36})$$

となる。いま、 $t=0$ における空乏層端 W_0 と空乏層容量 $C(0)$ との間には、

$$W_0 = \frac{\epsilon S}{C(0)}, \quad (\text{A.37})$$

の関係がある。ここで、 S は電極面積である。両辺を V_P で微分し、変形すると、

$$\delta W_0 = -\frac{W_0 \delta C(0)}{C(0)}, \quad (\text{A.38})$$

となる。ただし、微分記号に δ を使い、 δV_P とそれに伴う W_0 、 $C(0)$ の変化量が十分に小さいと仮定した。式 (A.36) に式 (A.38) を代入して δW_0 を消去すると、

$$\frac{1}{C(0)} \times \frac{\delta C(0)}{\delta V_P} = \frac{\epsilon}{q} \times \frac{N_T(x_P)}{W_0^2 [N_S - N_T(W_0)] [N_S - N_T(W_P) + (x_P/W_P) N_T(x_P)]} \times \frac{x_P}{W_P}, \quad (\text{A.39})$$

を得る。同様の式が、 n 形中のドナーおよび p 形中のダブルドナーに対して求められる (第2章式 (2.3))。

付録B 固体に入射したイオンの軌跡の計算

第4章において、アルゴンイオンおよびプロトン照射したシリコン結晶中での注入原子および一次空孔の濃度分布を見積もるために TRIM 90 コードを用いた。このシミュレーション TRIM(The TRansport of Ions in Matter) は、固体に入射したイオンの軌跡をモンテカルロ法を用いて計算するもので、入射イオンの停止位置および停止するまでに固体に転移するエネルギーの分布を見積もることができる [107,118,119]。

固体(標的)に入射したイオンは、エネルギーを標的原子に転移して減速し、静止に至る。このエネルギー転移の機構は、標的原子の核との相互作用(核阻止能)と核の周囲の電子との相互作用(電子阻止能)の2つに分類される。また、入射イオンがある距離(自由行程)を直進した後、標的原子の核と衝突して散乱され、イオンの進行方向が変化(偏向)すると同時に、標的原子に運動量を与える。この時、標的原子に転移したエネルギーが、標的原子を格子位置から変位させるに必要なエネルギー(変位エネルギーの閾値)よりも大きい場合、標的原子が格子点からはじき出され、空孔が形成される。以上の過程を考慮し、多数(例えば10万個)の入射イオンそれぞれについてのシミュレーションを実行すると、実際のイオン注入によって形成される入射原子および空孔の分布を比較的忠実に再現できる。以下に、TRIM シミュレーションで用いる各過程のモデルの概要を述べる。

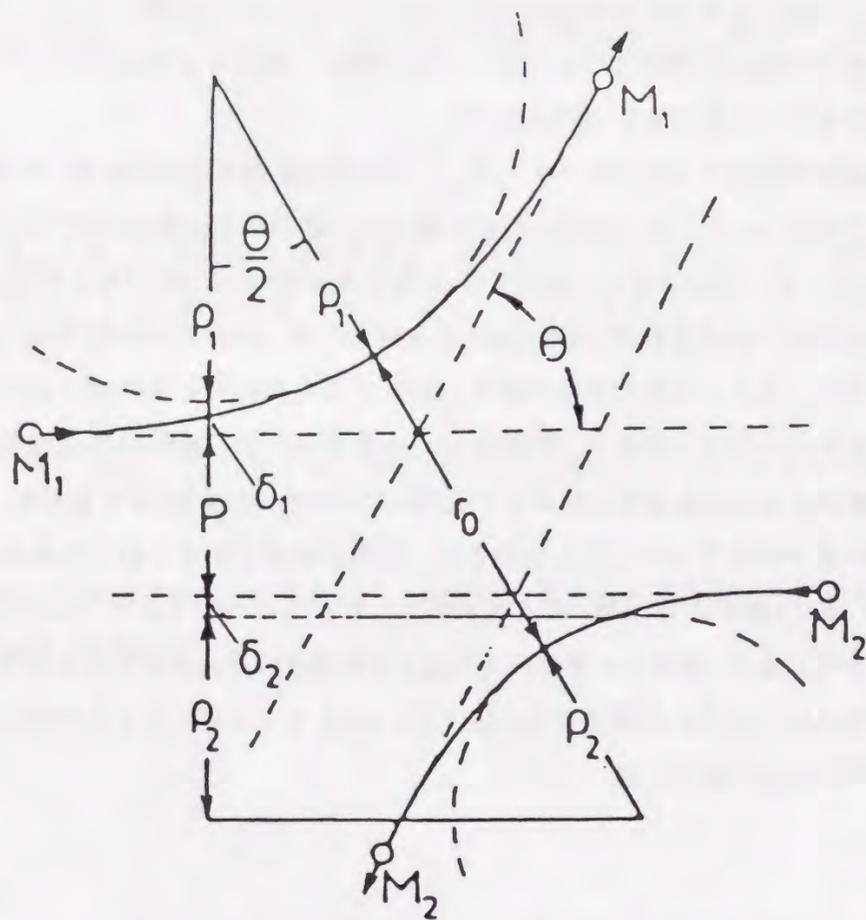


図 B.1 重心座標系における粒子の軌跡. 図に示された三角形は“散乱三角形”と呼ばれ, 衝突パラメータ p , 最近接距離 r_0 , 最近接時の各軌跡の曲率半径 ρ_1, ρ_2 , および修正因子 δ_1, δ_2 より構成される. この三角形より, 重心座標系における散乱角 θ が求められる [119].

B.1 原子核との相互作用によるエネルギー損失と入射イオンの偏向

固体に入射したイオンは, 標的原子の核およびそれを取り囲む電子との相互作用によりエネルギーを失い, 減速される. ここでは, 核との相互作用を議論する.

図 B.1 に, エネルギー E をもつ質量 M_1 の入射イオンが, 質量 M_2 の静止した標的原子の核の斥力ポテンシャルにより散乱される様子(核衝突)の模式図を示す. ここで, θ は重心座標系における散乱角である. 図に示された三角形を“散乱三角形”と呼ぶ. 散乱三角形は, 衝突パラメータ p , 最近接距離 r_0 , 最近接時の各粒子の軌跡の曲率半径 ρ_1, ρ_2 , および修正因子 δ_1, δ_2 より構成され,

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\rho + p + \delta}{\rho + r_0}, \quad \text{with} \begin{cases} \rho = \rho_1 + \rho_2, \\ \delta = \delta_1 + \delta_2, \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

の関係がある. 最近接距離 r_0 は,

$$1 - \frac{V(r_0)}{E_C} - \left(\frac{p}{r_0}\right)^2 = 0, \quad (\text{B.2})$$

より求められる. ここで, E_C は重心座標系におけるエネルギー ($E_C = E(1 + M_1/M_2)$) である. $V(r)$ は入射イオンと標的原子との原子核間相互作用ポテンシャルであり, 次式で表される.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r/a). \quad (\text{B.3})$$

但し, $\Phi(r/a)$ は遮蔽関数, a は遮蔽半径, r は原子間距離である. TRIM では, 遮蔽半径, 遮蔽関数に, それぞれ次式を用いる.

$$a = \frac{0.8854 a_0}{Z_1^{0.23} Z_2^{0.23}}, \quad (\text{B.4})$$

$$\Phi(x) = 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.2016x). \quad (\text{B.5})$$

ここで, a_0 はボーア半径である. 重心座標系における曲率半径は, 向心力 fc とつぎの関係がある.

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = (M_1 v_1^2 + M_2 v_2^2) / f_C. \quad (\text{B.6})$$

ここで、 v_1 、 v_2 はそれぞれ入射イオン、標的原子の重心座標系における速度である。運動エネルギーと向心力を、それぞれ E_C と $V(r)$ を用いて表すと、

$$\rho = 2 \frac{[E_C - V(r_0)]}{-V'(r_0)}, \quad (\text{B.7})$$

を得る。但し、 $V'(r_0)$ は r_0 における $V(r)$ の空間微分である。衝突パラメータが決まれば、式 (B.1) により散乱角 θ を決定できる。

入射イオンが核衝突するまでに進む距離 (自由行程 L) は次式で与えられる。

$$L = \frac{0.02[1 + (M_1/M_2)]^2}{4\pi a^2 N} \times \frac{\varepsilon^2 + 0.1\varepsilon^{1.38}}{\ln(1 + \varepsilon)}. \quad (\text{B.8})$$

ここで、 ε は換算エネルギーであり、次式により定義される。

$$\varepsilon = \frac{aE_C}{Z_1 Z_2 q^2}. \quad (\text{B.9})$$

但し、 Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射イオン、標的原子の原子番号である。核衝突により、入射イオンのエネルギーが標的原子に転移する。転移エネルギー T は次式で与えられる。

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (\text{B.10})$$

また、散乱後のイオンの方位角 ϕ は次式より求める。

$$\phi = 2\pi R_n. \quad (\text{B.11})$$

ここで、 R_n は 0 から 1 の範囲で均一に分布する乱数である。

B.2 衝突パラメータの選択

衝突パラメータ p (入射イオンが散乱されずに直進した場合の入射イオンと標的原子との最近接距離) は次式より求める。

$$p = \begin{cases} \sqrt{\frac{R_n}{\pi N^2/3}} & (E_C \leq 10 \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a}), \\ \sqrt{\frac{-\ln(R_n)}{\pi N L}} & (E_C > 10 \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a}). \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

但し、衝突パラメータの最大値 p_{max} は、

$$\pi p_{max}^2 L = N^{-1}, \quad (\text{B.13})$$

とする。

B.3 電子との相互作用によるエネルギー損失

入射イオンは、標的原子の核による散乱に加え、核を取り囲む電子との相互作用により減速される。電子との相互作用により、入射イオンが自由行程 L だけ進んだ後に失うエネルギー ΔE_e は次式で表される。

$$\Delta E_e = L N S_e(E). \quad (\text{B.14})$$

ここで、 S_e は電子阻止能である。電子的なエネルギー損失には、つぎの諸過程、

1. 電子-電子衝突に起因する標的電子への直接的なエネルギー転移
2. 標的原子の励起およびイオン化 (強く束縛された標的電子の励起)
3. 伝導電子の励起 (弱く束縛された標的電子の励起)
4. 入射イオン自身の励起、イオン化、および電子捕獲

を考慮する必要があり、電子阻止能の統一的な取り扱いは一般に難しい。TRIM では、入射イオンの種類によって区別し、入射エネルギー E に対する電子阻止能 $S_e(E)$ を、つぎのようにして求める。

1. プロトン:

(a) 入射エネルギーが 25 keV 以上の場合:

$$\frac{1}{S_e(E)} = \frac{1}{S_l} + \frac{1}{S_h}. \quad (\text{B.15})$$

ここで、

$$S_l = aE^b + cE^d, \quad (\text{B.16})$$

$$S_h = \frac{e \ln(g/E + hE)}{E^f}, \quad (\text{B.17})$$

であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h は実験結果とのフィッティングにより求められている定数である。

(b) 入射エネルギーが 25 keV 未満の場合:

入射エネルギーが 25 keV の時の S_e に、 $Z_2 \leq 6$ の標的原子の場合には $(E/25)^{0.25}$ を、 $Z_2 > 6$ の標的原子の場合には $(E/25)^{0.45}$ を掛ける。

2. ヘリウムイオン:

(a) 入射エネルギーが 1 keV 以上の場合:

速度の等しいプロトンに対する電子阻止能 S_H を求め、その値に、 $4\gamma_{He}^2$ を掛ける。ここで、

$$\gamma_{He}^2 = 1 - \exp\left[-\sum_{i=0}^5 a_i \ln(E)^i\right], \quad (\text{B.18})$$

$$a_0 = 0.2865, a_1 = 0.1266, a_2 = -0.001429,$$

$$a_3 = 0.02402, a_4 = -0.01135, a_5 = 0.00175,$$

である。

(b) 入射エネルギーが 1 keV 未満の場合:

入射エネルギーが 1 keV のヘリウムイオンに対する S_e を求め、その値に \sqrt{E} を掛ける。

3. プロトンおよびヘリウムイオン以外のイオン(低エネルギー領域):

(入射イオンの速度 v_1 が固体中の電子のフェルミ速度 v_F 未満 ($v_1 < v_F$) の場合)*

このエネルギー領域の電子阻止能 $S_e(E)$ は、つぎの速度比例則を用いて求める。

*一般に、 $E < 25$ keV の場合。

$$Se(E) = S_H(\zeta Z_1)^2 \sqrt{E}. \quad (\text{B.19})$$

ここで、 S_H は速度の等しいプロトンに対する電子阻止能、 ζ は実験結果との整合をとるための係数である。但し、標的が半導体(炭素、シリコン、ゲルマニウム)の場合、軽い入射イオン ($3 \leq Z_1 \leq 19$) に対しては次式を用いる。

$$Se(E) = S_H(\zeta Z_1)^2 (E)^{3/8}. \quad (\text{B.20})$$

4. プロトンおよびヘリウムイオン以外のイオン(中エネルギー領域):

($v_F \leq v_1 \leq 3v_F$ の場合)†

Brandt-Kitagawa 理論 [120,121] を用いる。その概要は以下の通りである。

(a) 有効イオン速度 y_r 、

$$y_r \equiv \frac{v_r}{v_0 Z_1^{2/3}}, \quad (\text{B.21})$$

を求める。ここで、入射イオンの相対速度 v_r は次式で定義される。

i. $v_1 < v_F$:

$$v_r = \frac{3v_F}{4} \left(1 + \frac{2v_1^2}{3v_F^2} - \frac{v_1^4}{15v_F^4}\right). \quad (\text{B.22})$$

ii. $v_1 \geq v_F$:

$$v_r = v_1 \left(1 + \frac{v_F^2}{5v_1^2}\right). \quad (\text{B.23})$$

また、 v_0 はボーア速度である。つぎに、イオン化率 $Q = 1 - N_e/Z_1$ (N_e は入射イオンに付着している電子の数) を次式より求める。

$$Q = 1 - \exp(0.803y_r^{0.3} - 1.3167y_r^{0.6} - 0.38157y_r - 0.008983y_r^2). \quad (\text{B.24})$$

†一般に、 $25 \leq E \leq 200$ keV の場合。

(b) イオンの遮蔽長 Λ を次式より求める。

$$\begin{aligned}\Lambda &= \frac{2a_0 N^{2/3}}{Z_1 \left(1 - \frac{N}{Z_1}\right)} \\ &= \frac{2a_0 (1-Q)^{2/3}}{Z_1^{1/3} \left(1 - \frac{1-Q}{Z_1}\right)}.\end{aligned}\quad (\text{B.25})$$

(c) イオンの有効電荷 γ を次式より求める。

$$\gamma = Q + (1-Q) \frac{v_0^2}{2v_F^2} \ln \left[1 + \left(\frac{2\Lambda v_F}{a_0 v_0} \right)^2 \right]. \quad (\text{B.26})$$

(d) 入射イオンと同じ速度のプロトンに対する電子阻止能 S_H を求める。

入射イオンの電子阻止能 S_e は次式で与えられる。

$$S_e = S_H (Z_1 \gamma)^2. \quad (\text{B.27})$$

5. プロトンおよびヘリウムイオン以外のイオン (高エネルギー領域):

($v_1 > 3v_F$ の場合)[†]

速度の等しいプロトンに対する電子阻止能 S_H を求め、その値に、 $(Z_1 \gamma)^2$ を掛ける。ここで、

$$\gamma^2 = 1 - \exp\left(\frac{-0.92v_1}{v_0 Z_1^{2/3}}\right), \quad (\text{B.28})$$

である。

6. 極めて速いイオン[§]

阻止能に相対論的な効果が生じるので、Bethe-Bloch の公式を用いる。すなわち、

$$S_e = \frac{4\pi Z_2 N Z_1^2 q^4 B}{m_0 c^2} \ln\left(\frac{2m_0 c^2}{Z_2 I_0 (B-1)}\right). \quad (\text{B.29})$$

[†]一般に、 $E > 200$ keV の場合。

[§]例えば、10 ~ 100 MeV の軽いイオンの場合。

ここで、 m_0 は電子の静止質量、 c は光速、 $B = c^2/v_1^2$ 、 v_1 はイオンの速度、 I_0 は Bloch 定数であり、

$$I_0 = \begin{cases} 12 + 7Z_2^{-1} & (Z_2 < 13), \\ 9.76 + 58.5Z_2^{-1.19} & (Z_2 \geq 13), \end{cases} \quad (\text{B.30})$$

で与えられる。

B.4 空孔の形成

標的原子にエネルギーが転移した結果形成される、衝突カスケードの解析には、

1. 衝突カスケード中の反跳原子のイオン化
2. カスケード中に形成される空孔のエネルギーと数
3. 転移エネルギーが変位の閾値 E_d よりも小さく、反跳原子生成には至らなかった衝突のエネルギーと回数

を考慮する必要がある。TRIM 90 ではまず、入射原子 (Z_1 、初期エネルギー E)、標的原子 (Z_2) の、衝突後のエネルギー E_1 、 E_2 を計算する。これらの値と、変位の閾値 E_d との大小関係により、つぎの処理を行う。

1. $E_2 > E_d$ であれば変位衝突が生じる。また、 $E_1 > E_d$ かつ $E_2 > E_d$ であれば空孔が形成される。この後、衝突カスケード中の原子は移動する。原子 Z_2 がつぎの衝突を起こす前に、 E_2 から E_b を差し引いておく。ここで、 E_b は格子原子の結合エネルギーである。以上の操作を繰り返し、 $E_2 < E_d$ となった時、原子 Z_2 は静止し、 E_2 を格子振動エネルギーとして放出する。
2. $E_1 < E_d$ かつ $E_2 > E_d$ かつ $Z_1 = Z_2$ の時、入射原子は置換衝突を生じ、 E_1 は格子振動として放出する。 $E_1 < E_d$ かつ $E_2 > E_d$ かつ $Z_1 \neq Z_2$ の時、入射原子は格子間原子として静止する。

3. $E_1 < E_d$ かつ $E_2 < E_d$ の時、入射原子は格子間原子となり、 $E_1 + E_2$ は格子振動エネルギーになる。

但し、TRIM “quick calculation” モード**を選択した場合、電子励起及び欠陥生成に費やしたエネルギーは、前述のモンテカルロ法ではなく、解析的な近似 [122] を用いた標準的な理論 [123] に基づいて計算する。

まず、欠陥生成エネルギー E_ν を、標的原子への転移エネルギー T より求める。

$$E_\nu = \frac{T}{1 + k_d g(\epsilon_d)}. \quad (\text{B.31})$$

ここで、 $k_d = 0.1334 Z_2^{2/3} M_2^{-1/2}$ 、 $g(\epsilon_d) = \epsilon_d + 0.40244 \epsilon_d^{3/4} + 3.4008 \epsilon_d^{1/6}$ 、 $\epsilon_d = 0.01014 Z_2^{-7/3} T$ である。この E_ν より、Kinchen-Pease のモデル [124,125] に基づき、反跳原子の数 ν を求める。すなわち、

$$\nu = 1 \quad (E_d < E_\nu < 2.5 E_d), \quad (\text{B.32})$$

$$\nu = \frac{0.8 E_\nu}{2 E_d} \quad (E_\nu > 2.5 E_d), \quad (\text{B.33})$$

である。

**本研究では使用しなかった。

Faint, illegible text at the top of the left page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text on the left page.

Third block of faint, illegible text on the left page.

Fourth block of faint, illegible text on the left page.

Fifth block of faint, illegible text at the bottom of the left page.

The right page is almost entirely blank, with only a few very faint, illegible marks or characters scattered across the surface.

大塚三洲木竹堂
651-2644

