

Title	イオン注入された不純物の分布に関する研究
Author(s)	岩木, 正哉
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1323">https://hdl.handle.net/11094/1323</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

イオン注入された不純物の  
分布に関する研究

岩 木 正 哉

昭和 5 0 年 2 月

大阪大学大学院基礎工学研究科

# イオン注入された不純物の 分布に関する研究

## 内 容 梗 概

本論文は、筆者が昭和47年から昭和49年にわたり、大阪大学大学院基礎工学研究科物理系電気工学分野専攻博士課程在学中、難波研究室でおこなった「イオン注入された不純物の分布に関する研究」をまとめたものであり、本文7章と謝辞とにより構成されている。以下、オ1章よりその内容の概要を述べる。

### オ1章 序 論

本章ではイオン注入法を歴史的に顧み、その特長を考えつつ、半導体へのイオン注入に関する研究対象の概略について述べ、本研究の位置を明確にする。さらに、シリコンへイオン注入した砒素の分布に関する研究の重要性について述べ、本研究の目的を明確にする。

### オ2章 イオン注入装置

本章ではイオン注入装置の概要にふれ、本研究に使用した2台の注入装置について述べる。特に、あらたに京都大学原子炉実験所に設置した放射性同位元素注入装置の特性および放射性同位元素の取り扱いについては詳述する。

### オ3章 分布測定法

本章では、まず、一般に使用されてきた注入イオン分布の測定法の特徴などについて概説し、続いて、本研究に使用した放射化分析法と陽極酸化法を併用する分布測定法について詳述する。放射化分析は熱中性子による方法を用い、中性子照射方法、放射線計測などの実験の細部まで述べる。また、陽極酸化法による注入層の sectioning の方法を述べ、陽極酸化中の上昇電圧とシリコンの除去層の厚さの関係について言及する。

#### オ4章 室温注入分布

室温で不純物を添加できることはイオン注入法の特長の一つで、これまで半導体素子作製にあたっては多くの場合室温注入が行われてきた。本章では室温注入した砒素の分布を放射化分析法によって測定し、その結果と非晶質基板に注入したイオンの飛程に関する理論(LSS理論)と比較する。

室温注入分布はガウス型に近い分布と指数関数のtailから成り立っている。ガウス型に近い分布から得られる平均投射飛程とその標準偏差はLSS理論から計算された値とよい一致を示す。しかし、実際の分布はガウス分布ではなく、平均投射飛程を軸に左右非対称であるため、分布を正確に計算するには飛程の高次のモーメントを導入する必要があることを述べている。また、LSS理論から予測できないtailの原因の機構について考察している。

#### オ5章 高温注入分布

基板を高温にしてイオン注入する方法は注入中発生する格子欠陥を熱処理しながら注入する方法であるが、注入イオンは増速拡散効果により、室温注入の場合よりも深く浸入することが考えられる。

本章では、高温で注入した砒素の分布を放射化分析法によって測定し、砒素の増速拡散の機構について調べている。測定した砒素の分布は注入温度依存性、注入方向依存性、注入速度依存性、注入基板依存性などである。測定結果を各種イオンに関する実験結果および理論と比較することにより、砒素の増速拡散が格子間原子の拡散によるものであることを結論している。

#### オ6章 注入層の電気特性

イオン注入は非熱平衡下での不純物のドーピング法であるため多くの格子欠陥が発生し、不純物の電気的活性化には熱処理が必要である。また、この熱処理中に注入イオン分布が注入直後の分布から変化することが考えられる。

本章では 室温注入および高温注入した試料のキャリア密度の回復について isochronal annealing の立場から検討し、室温注入の方が比較的低温の熱処理で100%の活性化率が得られることを示している。続いて、本研究の主な目的の一つである注入イオン分布とキャリア分布を同一の試料を用いて測定し、それから得られるそれぞれの濃度を各深さにおいて比較し、注入層の回復過程について言及する。注入した砒素の濃度とキャリア濃度は500°Cの熱処理で tail 領域においてのみ一致し、600°Cの熱処理で注入層全域にわたって一致することを示した。また、得られた移動度についても検討し、これらの結果から注入した砒素の電気的活性化は tail 領域から表面に向かって進行することがわかった。

## オ7章 結 論

オ6章までの研究結果を総括して 本研究の結論を述べた。

## 謝 辞

この研究を遂行するにあたり、御指導、助言ならびに各種の御援助、協力を賜った方々への感謝の意を表し、稿を結ぶ。

# イオン注入された不純物の 分布に関する研究

## 目 次

### 内容梗概

第 1 章 序 論 .....	1
-----------------	---

#### 参考文献

第 2 章 イオン注入装置 .....	8
---------------------	---

第 2 - 1 節 緒 言

第 2 - 2 節 イオン注入装置の構成

第 2 - 3 節 放射性位元素のイオン注入

第 2 - 4 節 結 言

#### 参考文献

第 3 章 分布測定法 .....	20
-------------------	----

第 3 - 1 節 緒 言

第 3 - 2 節 放射化分析法

3.2.1 誘導放射能

3.2.2 照射方法

3.2.3 放射能測定

3.2.4 分析の限界濃度

第 3 - 3 節 陽極酸化法

3.3.1 陽極酸化と酸化層の除去

3.3.2 陽極酸化電圧と除去層の厚さ

第 3 - 4 節 結 言

#### 参考文献

第 4 章	室温注入分布 .....	4 1
第 4 - 1 節	緒 言	
第 4 - 2 節	実験方法	
第 4 - 3 節	実験結果及び検討	
4.3.1	注入量, 加速エネルギー依存性	
4.3.2	L S S 理論との比較	
4.3.3	tail の機構	
第 4 - 4 節	結 言	
	参考文献	
第 5 章	高温注入分布 .....	5 8
第 5 - 1 節	緒 言	
第 5 - 2 節	実験方法	
第 5 - 3 節	実験結果及び検討	
5.3.1	注入温度依存性	
5.3.2	注入方向依存性	
5.3.3	注入速度依存性	
5.3.4	格子間原子の拡散について	
第 5 - 4 節	結 言	
	参考文献	
第 6 章	注入層の電気特性 .....	7 6
第 6 - 1 節	緒 言	
第 6 - 2 節	実験方法	
6.2.1	ホール効果測定試料	
6.2.2	注入イオン分布とキャリア分布の 同一試料による測定	

第 6 - 3 節 実験結果及び検討

6.3.1 Isochronal Annealing

6.3.2 注入イオン分布とキャリア分布

6.3.3 キャリア濃度と移動度

第 6 - 4 節 結 言

参考文献

第 7 章 結 論	1 0 2
-----------	-------

謝 辞



## 第1章 序 論

イオン注入法とは、原子や分子をイオン化し、数keVから数100keVに加速して固体基板に添加する方法である。この方法は半導体素子作製のプロセス技術として近年非常に注目され、MOS-FET [1] やバイポーラ・トランジスタ [2] などの製作に成果をあげてきた。

半導体へのイオン注入について歴史的に振り返ってみると、最初の報告はベル研究所の R. S. Ohl によって1952年になされた [3]。 “ Properties of ionic bombarded silicon ” と題するこの報告で、彼はシリコンへプロトンやヘリウムなどのイオンを照射することによって、真接触トランジスタの電気特性が改善されることを示している。翌々年の1954年には、ベル研究所の W. Shockley がイオン注入法による半導体素子作製に関する最初の特許を得ている。

しかし、その翌年の1955年に、Cambridge の W. D. Cussins は半導体へのイオン注入に否定的な報告をしている [4]。すなわち、彼は、Ⅲ族のボロンイオンを含む各種イオンをゲルマニウムに注入しても、注入イオンの明確なドーピング効果が得られなかったことを報告した。その後、熱拡散法による不純物のドーピング法が発達し、また、イオン衝撃による格子欠陥に問題がもたれたことなどにより、半導体へのイオン注入はあまり注目されなかった。

1960年代に入って、いくつかの注目すべき実験が行なわれた。1962年に、イギリスの Harwell の T. Alvågar と N. J. Hanson は、ボロン・ドーパの p 型シリコンへリンイオンを注入し、600°C アニールによって nuclear particle detector を作製することに成功した [5]。これは注入イオンの効果をつかっただけの最初の半導体素子である。また、1963年には、J. O. McCaldin と A. E. Widmer はシリコンへ熱拡散ではドーパできないセシウムをイオン注入することによって、

p-n接合を形成させている [6]。

この頃、イオン注入において最も基本的な研究である注入イオンの飛程に関する実験および理論が報告されている。代表例としてはカナダのChalk River Nuclear Lab. の J. A. Davies らの行った注入イオンの分布測定 [7, 8], Harwell の R. S. Nelson と M. W. Thompson が行ったチャンネルリング効果の存在を示す注入イオンの透過実験 [9], デンマークのAarhhus の J. Lindhard 達による注入イオンの飛程に関する理論 [10, 11], などが挙げられる。1960年代前半の基礎研究のほとんどは核物理関係の研究所で行なわれたものである [12]。

その後、イオンビーム技術（イオン注入装置）の向上、熱拡散法の限界、また、IC技術の高精度化の要求などにより、イオン注入法は半導体素子製作技術の一つとして注目されるようになった。

半導体へのイオン注入で注目された主な特長には次のようなものが挙げられる [13]。

- (i) 不純物のドーピング量および注入イオン分布を注入量や加速電圧で制御でき、短時間に高濃度の不純物をしかも表面から浅い領域に添加できる。
- (ii) 拡散係数や溶触度の小さい不純物でもドーピングすることができ。
- (iii) 熱処理温度は熱拡散法に比べ低い。

その他、いくつかの利点、また、不利な点もあるが、それについては参考文献 [13] に譲る。

半導体へのイオン注入法に関する基礎的な研究テーマには、下記のことあげられる。

- (a) 注入イオンの飛程に関する研究
- (b) イオン注入層の電気特性に関する研究
- (c) イオン注入層の格子欠陥に関する研究
- (d) 注入イオンの格子位置に関する研究

これらの研究に加えて、半導体素子への応用に関する研究も行なわれている。

前述したように、イオン注入法はMOS-FETやバイポーラ・トランジスタの特性向上に成果をあげて

きたが、これらの素子は、シリコンへボロン、リン、砒素などをイオン注入することによって作製された。シリコンへのボロン、リン注入に関する基礎研究は古くから数多くなされてきた[14, 15]が、砒素に関しては、あまり報告されなかった。

シリコン中の砒素の特徴は、溶解度が一番大きく[16]、拡散係数が小さい[17]という点にあり、これがバイポーラ・トランジスタのエミッタ[18]に使われる理由でもある。

シリコンへの砒素のイオン注入に関する基礎研究は近年、勢力的に行なわれてきた。注入層の電気特性については伊藤[19]や H. Müller [20] 達によって報告され、格子欠陥については W. K. Chu [21] によって報告されている。また、注入イオン分布に関しては、我々が報告した[22~24]。

本論文は、熱中性子放射化分析法およびホール効果シート抵抗測定法によってシリコンへイオン注入された砒素の分布およびキャリア分布を測定し、以下に述べる3点を研究目的としている。

室温でシリコンへ不純物を添加する方法は、イオン注入の特徴の一つであり、半導体素子作製にあたってこの方法が取られている。したがって、目的のオ1点は、シリコンへ室温注入した砒素の分布を熱中性子による放射化分析法を用いて測定し、アモルファス基板へ注入したイオンの飛程分布に関する理論(LSS理論[11])と比較し、注入イオン分布の予測性を評価し、理論からのずれに対する原因について検討することである。

次に、基板温度を数100°Cにして注入する方法は注入中発生する格子欠陥を消滅させながら注入する方法で、基板の格子欠陥は室温注入に比べはるかに少ない[25]。しかし、注入イオンは注入中に増速拡散を起し、室温注入分布よりも深い分布をすることは各種イオンで報告されている[26~28]。したがって、目的のオ2点はシリコンへイオン注入した砒素の分布の基板温度依存性、注入方向依存性、注入速度依存性、

注入基板依存性などについて調べ、注入した砒素の増速拡散機構について検討することである。

目的のオ3真は、注入した砒素の分布とキャリア分布を同一試料を用いて測定し、注入層の電気特性を評価すると共に、注入後の熱処理による分布の変化を調べることである。これまで、注入層の評価は注入イオン分布、あるいは、キャリア分布を独立に測定し、それぞれの分布に對して行なわれてきた。本研究では注入した砒素の分布とキャリア分布を同一試料を用いて測定し、各深さにおける砒素の濃度とキャリア濃度を比較することによって、注入層のアニール効果を調べたことに重要な意義がある。

以下、本論文の内容を各章毎に略述する。

オ2章では、「イオン注入装置」と題し、本研究に使用したイオン注入装置の構成に関する一般的特徴および各部分の型などについて、その概要を述べる。さらに、オ3の目的を達成するために、京都大学原子炉実験所に設置した放射性同位元素イオン注入装置の構成、各部分の型、及び、その特性について述べる。

オ3章では、「分布測定法」と題し、一般に使用されてきた分布測定法の特徴などを概説し、本研究に使用した熱中性子による放射化分析法による測定法について詳述する。この放射化分析法による分布測定は、注入した試料の放射化、あるいは、放射性同位元素注入、試料表面からの陽極酸化による薄い層の酸化とその酸化層の弗酸による除去、及び、弗酸溶液に含まれる放射能の計測から成る。したがって本章では、放射化の方法、放射化量、放射線の計測、及び、陽極酸化法による注入層のsectioningについて詳述する。

オ4章では、「室温注入分布」と題し、まず、緒言で、注入イオンの種類に関する概念について述べる。次に、本実験に使用した試料、試料の処理方法、注入条件などの実験方法について述べる。実験結果では、室温注入分布の加速エネルギー依存性、注入量依存性、結晶性依存性などについて述べ、これらの測定した分布をLS理論から計算された値[29, 30]と比較し、

そのすれについて検討する。また、注入イオンの一部は、異常に深くまで浸入するが、この原因となる機構についても検討する。

オ5章では、「高温注入分布」と題し、まず、緒言において高温注入でみられる増速拡散の機構についての大要を述べ、これまでに得られた各種イオンに関する結果をまとめる。次に、本実験に使用した試料、高温注入用のターゲット、及び注入条件などの実験方法について述べる。測定した注入イオン分布に関する注入温度依存性、注入速度依存性、注入方向依存性、注入基板依存性などの結果を示し、その結果を各種イオンに関する実験結果及び理論と比較することにより、砒素の増速拡散機構が格子間原子の拡散によるものであることを結論している。

オ6章では、「注入層の電気特性」と題し、まず、緒言において注入イオン分布とキャリア分布の比較の重要性について述べる。次に、実験方法では、同一試料による二種の分布（注入イオン分布とキャリア分布）の測定法及び本実験に使用した試料の形状などについて説明する。実験結果では、 $600^{\circ}\text{C}$  アニールで注入した砒素の分布とキャリア分布が一致することを示すとともに、キャリアへの活性化は、注入層の深い領域から起ることを示す。

オ7章ではオ6章までの結果を総括し、本研究で得られた主な結論を述べる。

最後に、この研究の遂行にあたって種々の御指導、御協力をいただいた方々への謝辞を述べ、本文を結ぶ。

## 参 考 文 献

- [1] B.W. Bower, H.G. Dill, K.G. Aubuchen and S.A. Thompson : IEEE Trans. Electron Devices, ED-15 (1968) 757.
- [2] M.K. Barnski and D.D. Loper : Solid State Electronics vol. 41 (1973) 441.
- [3] R.S. Ohl : Bell Sys. Tech. J. vol. 31 (1952) 104.
- [4] W.D. Cussins : Proc. Phys. Soc. (London) vol. 68 (1955) 213.
- [5] T. Alväger and N.J. Hanson : Rev. Sci. Inst., vol. 33 (1962) 567.
- [6] J.O. McCaldin and A.E. Widmer : J. Phys. Chem. Solids, vol. 24 (1963) 1073.
- [7] J.A. Davies, J. Friesen and J.D. McIntyre : Can. J. Phys. vol. 38 (1960) 1526.
- [8] J.A. Davies, F. Brown and M. McCargo : Can. J. Phys. vol. 41 (1963) 829.
- [9] R.S. Nelson and M.W. Thompson : Phil. Mag., vol 8 (1963) 1677.
- [10] J. Lindhard and M. Scharff : Phys. Rev., vol. 124 (1961) 128.
- [11] J. Lindhard, M. Scharff, and H. Schiøtt : Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., vol. 33 (1963) 1.
- [12] Proc. of Intern. Conf. on Electromagnetic Isotope Separators and their Applications, Aarhus June 1965, Nucl. Instr. and Methods vol. 38 (1965)
- [13] 難波進 : 「半導体へのイオン注入」に関する理研シンポジウム (1970) 3.
- [14] 例えは、 T.E. Seidel : Ion Implantation in Semiconductors, Ed. by I. Ruge and J. Graul (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1971) 47.
- [15] 例えは、 G. Dearnaley, T.H. Freeman, G.A. Gard and M.A. Wilkins : Can. J. Phys., vol. 46 (1968) 587.
- [16] F.A. Trumbore : Bell Sys. Tech. J., vol. 39 (1960) 205.

- [17] N. I. Boltaks : " Diffusion in Semiconductors " Academic Press, New York, ( 1963 )
- [18] M. K. Barnoski and D. D. Loper : Solid - State Electronics , vol. 16 ( 1973 ) 433 .
- [19] 伊藤勝彦 , 植本尚 : 「オ 5 回 シンポジウム 半導体へのイオン注入」 ( 理研 , 1974 ) 81 .
- [20] H. Müller , H. Kranz , H. Ryssel , and K. Schmid : Appl. Phys. , vol. 4 ( 1974 ) 115 .
- [21] W. K. Chu , H. Müller , J. W. Mayer , and T. W. Sigmon : Extended Abstracts of Intern. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials ( Osaka , 1974 ) 60 .
- [22] S. Namba , K. Masuda , K. Gamo , M. Iwaki , S. Ishihara , and I. Kimura : Fifth Intern. Conf. on Electron and Ion Beam Sci. and Tech. ( New Jersey , 1972 ) 254 .
- [23] M. Iwaki , K. Gamo , K. Masuda , S. Namba , S. Ishihara , and I. Kimura : Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials , ed. by B. L. Crowder Plenum Press , New York ( 1973 ) 111 .
- [24] M. Iwaki , K. Gamo , K. Masuda , S. Namba , S. Ishihara , I. Kimura and K. Yokota : Proc. 4th Intern. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials ( Osaka , 1974 ) ( to be published )
- [25] L. Eriksson , J. A. Davies , N. G. E. Johansson and J. W. Mayer : J. Appl. Phys. vol. 40 ( 1969 ) 842 .
- [26] P. M. Glotin : Can. J. Phy. vol. 46 ( 1968 ) 705 .
- [27] S. Namba , K. Masuda , K. Gamo , A. Doi , S. Ishihara and I. Kimura : Radiation Effects vol. 6 ( 1970 ) 115 .
- [28] K. Gamo , M. Iwaki , K. Masuda , S. Namba , S. Ishihara , I. Kimura , I. V. Mitchell , G. Ilic , J. L. Whitton and J. A. Davies : Jap. J. appl. Phys. vol. 12 ( 1973 ) 735 .
- [29] W. S. Johnson and J. F. Gibbons : " Projected Range Statics in Semiconductors , " , Stanford University Bookstore ( 1968 )
- [30] D. K. Brice : Radiation Effects vol. 6 ( 1970 ) 77 and private communication .

## 第2章 イオン注入装置

### 第2-1節 緒言

イオン注入装置は、添加する不純物を陽イオン化するイオン源、イオンを引き出し収束加速するビームオプティクス系、必要なイオンのみを選抜する質量分析部、試料の広い面積にわたって一様に注入するためのビーム走査部、注入試料室、及び、真空装置より構成されている。この構成は、核物理や高エネルギー物理の研究に使用されてきた同位元素分析器と粒子加速器の融合したもので、数多くの研究用イオン注入装置が製作され[1]、現在では各種工業用イオン注入装置が開発されている[2]。

イオン注入装置は高電圧部(加速部)に注目すれば3種の型に大別されるが[1]、このうち本研究にはオ2.1図(a)(b)に示すような型のイオン注入装置を使用した。\*

オ2.1図(a)に示すような注入装置は現在最も普及している。この装置はイオン源側のみが高電圧部になり、質量分析部や注入試料室がアース電位である。この装置の利点としては一般に下記のようなことが挙げられる。

- (1) 質量分析部、注入試料室がアース電位なので、他の各種測定装置の併設が容易である[3]。
- (2) イオンの加速後の質量分析なので、質量分散がよくなる。

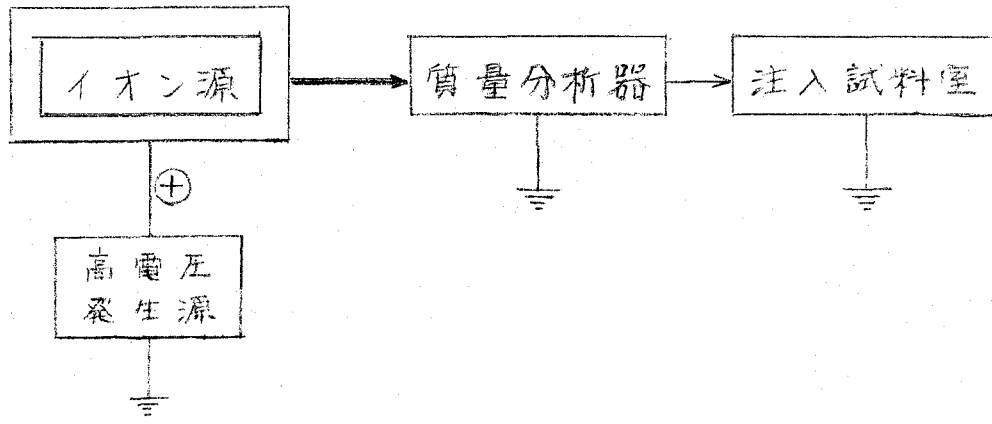
また、次の様な欠点がある。

- (1) 余分なイオンも加速するので加速電源の負荷容量が大となる。
- (2) 質量分析部にくるイオンのエネルギーが大きい

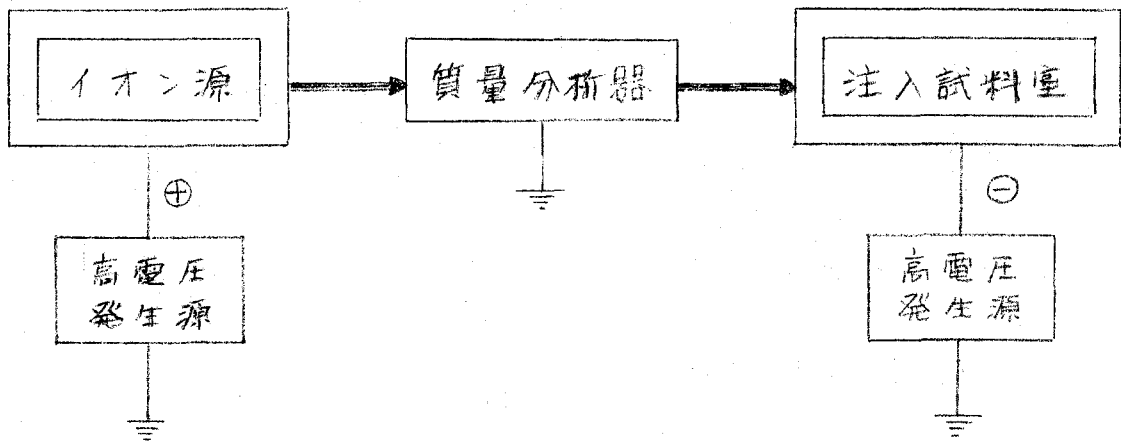
---

\* オ3の型の注入装置はイオン源と質量分析部が高電圧部になり、注入試料室がアース電位のもので、小型化を要求する実用器はこの型になる傾向がある[4]。





(a)



(b)

オ 2.1 図 高電圧部からみたイオン注入装置の構成。⊕, ⊖ はアース電位に対する電位を示し、矢印はイオンビームの進行方向を示す。

ため、質量分析器が大きくなる。

オ 2.1 図 (b) に示すような注入装置は、主として実験の注入装置として使用される [5]。この装置はイオン源側及び注入試料室が高電圧部であり質量分析部がアース電位である。この注入装置の利点としては下記のことから挙げられる。

- (1) イオン源側の高電圧は低くてよく、イオン源の電源および制御が簡単である。
- (2) 質量分析器にくるイオンのエネルギーが低いために、質量分析器は小さくて済む。
- (3) 余分のイオンを加速しないでよい。

また、次のような欠点がある。

- (1) 注入試料室側が高電圧部であるために、X-Y スキャナーやビーム電流測定器などの電源を必要とする。
- (2) 注入試料室に注入中に近づけない。

このように各部の構成方法によってイオン注入装置には一長一短がある。本研究に使用したイオン注入装置は、前者の型の大阪光音電気製のものと、京都大学原子炉実験所に設置した後者の型の放射性同位元素注入装置である。

本章では、まず、オ 3.2 節において、使用した 2 機のイオン注入装置の具体的構成について述べる。特に放射性同位元素注入用に作製した装置については詳細に述べる。次に、オ 3.3 節においては、「放射性同位元素のイオン注入」と題し、放射性物質使用に関して行った種々の対策について述べる。

## 第2-2節 イオン注入装置の構成

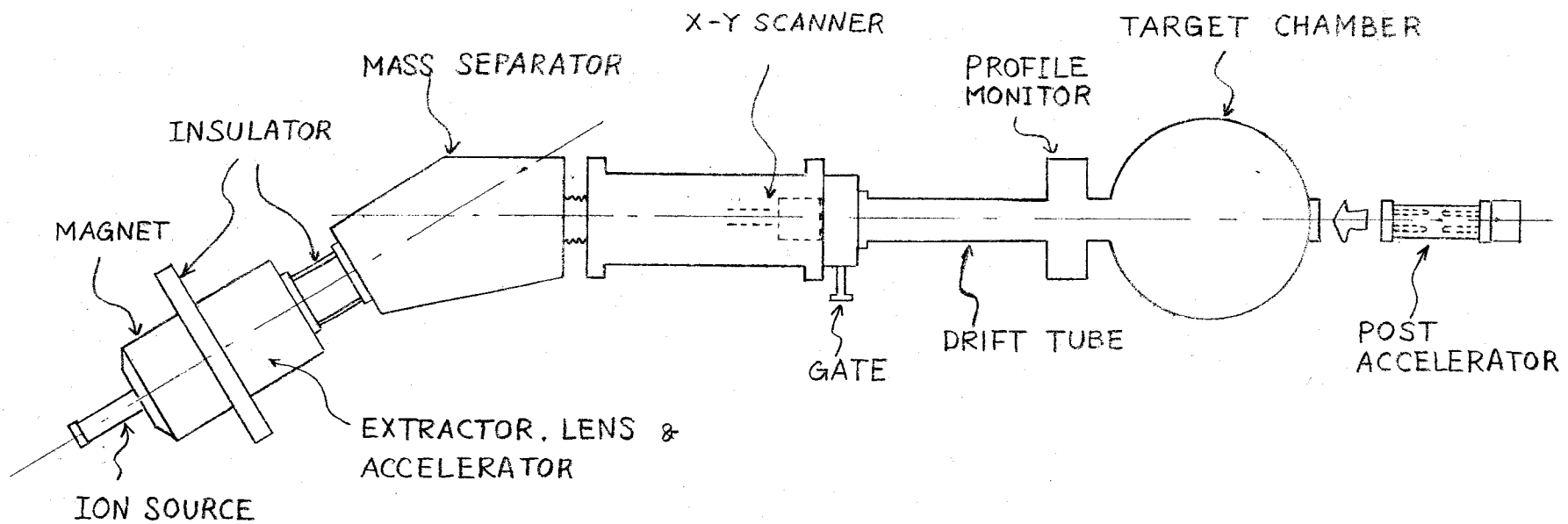
大阪光音電気製のイオン注入装置の各部の構成をオ2.2図に、また、その主な型と特性をオ2.1表に示す。この装置での最大加速電圧は100kVであるが、実際は、実験室の湿度、また注入装置内の重金属の汚れなどの影響で、80kV程度が限界である。これ以上の加速エネルギーを必要とするときは、本体の注入試料室の背後に後段加速器を取り付ける。これによって最大加速電圧は150kVまで得ることが出来る。

砒素イオンを得るために用いた物質は、砒素の単体である。<sup>\*</sup>この場合、イオン収量は $1\mu A$ 程度である。これによって得られるイオン電流密度は $0.1\mu A/cm^2$ であり、 $10^{15}cm^{-2}$ 注入には約30分必要とする。

オ2.1表 オ2.2図の装置における各部の型と特性

イオン源	ニールセン型 (Danfisik社, モデル910 [6])
加速エネルギー	~100kV
質量分析器	30°の偏向電磁石
X-Yスキヤナー	~5kHz (X), ~0.1kHz (Y) (のこぎり波)
イオンビーム電流	$N_2^+$ : ~30 $\mu A$ $As^+$ : 0.5 ~ 1.5 $\mu A$
排気系	オイル拡散ポンプ + ロータリイ ポンプ (イオン源, 質量分析 部付連)
真空度	イオンポンプ (注入試料室) イオン源側 ~ $10^{-5}$ Torr 質量分析部 ~ $10^{-6}$ Torr イオンポンプ $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr

\* 一般に砒素イオンを得るための物質としては  $AsCl_3$  や  $GaAs$  が使用されるが、 $AsCl_3$  の使用には特殊な装置を必要とし、 $GaAs$  は高価であるので  $As$  単体を使用した。



オ 2.2 図 イオン注入装置

POST ACCELERATORはイオンの加速エネルギーが 80 kV 以上の場合に使用する。排気系は EXTRACTOR の下、X-Y SCANNER の下にオイル拡散ポンプとロータリイポンプを用い、TARGET の下にはイオンポンプを用いている。

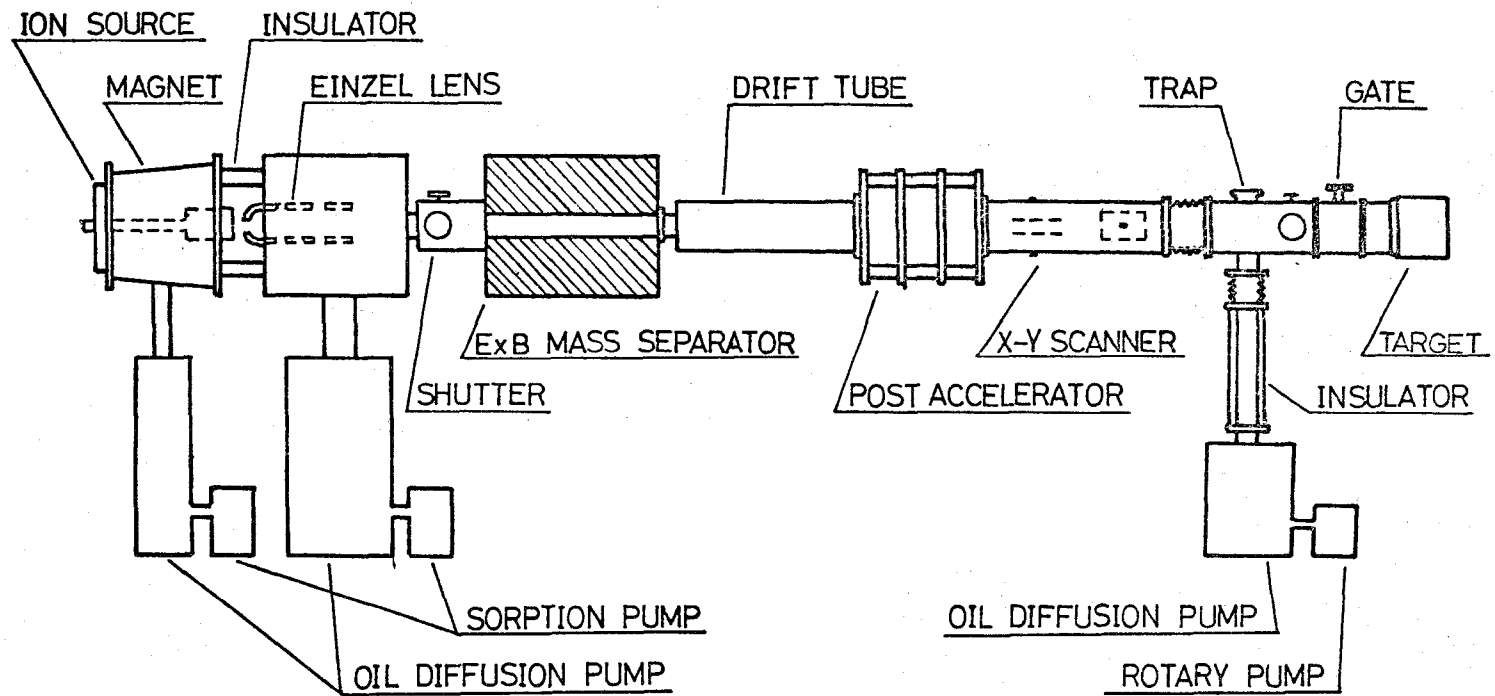
京都大学原子炉実験所に設置した放射性同位元素イオン注入装置をオ2.3図に示す。この装置は、イオン源、引き出し及び収束器、質量分析器、後段加速路、ビーム走査部、注入試料室及び真空装置より構成されている。この構成の一般的特徴は諸言に述べた。以下、本装置の各部について述べる。

イオン源はニールセン型イオン源である。この型のイオン源は多目的イオン源で、気体から固体まで各種の陽イオンをつくることができる。本装置のイオン源では後述するように  $N_2^+$ ,  $As^+$ ,  $Sb^+$  などのイオンが得られた。イオン源の外側には電子飛程の実行長を増加させるために、マグネット・コイルが取り付いている。イオン源の冷却は水冷及び空冷で行なった。

イオン源でイオン化された原子や分子は、引き出し電圧で取り出される。引き出し電圧は通常  $10\text{ kV}$  を用いた。イオンの収量を上げる方法としてはしばしば引き出し電圧を調節する方法が行なわれる。しかし、本装置は引き出し電圧に限度がある ( $\sim 12\text{ kV}$ ) ので、引き出し電極を可変にし、イオン源との距離を調節するという方法で、収量の最大値を得るようにした。調節距離は  $1\text{ cm}$  である。

引き出された各種イオンはシリンドラ型のアインシュテルレンズで収束され (レンズの電圧は通常  $7\text{ kV}$ ) 質量分析器に入る。質量分析器は電場と磁場の直交形式 ( $E \times B$  型) のものである。磁場は  $0.33\text{ Wb/m}^2$  の永久磁石で、ポール間隔は  $26\text{ mm}$  であり、電場は  $1500\text{ V}$  まで可変で、平行電極間隔は  $10\text{ mm}$  である。

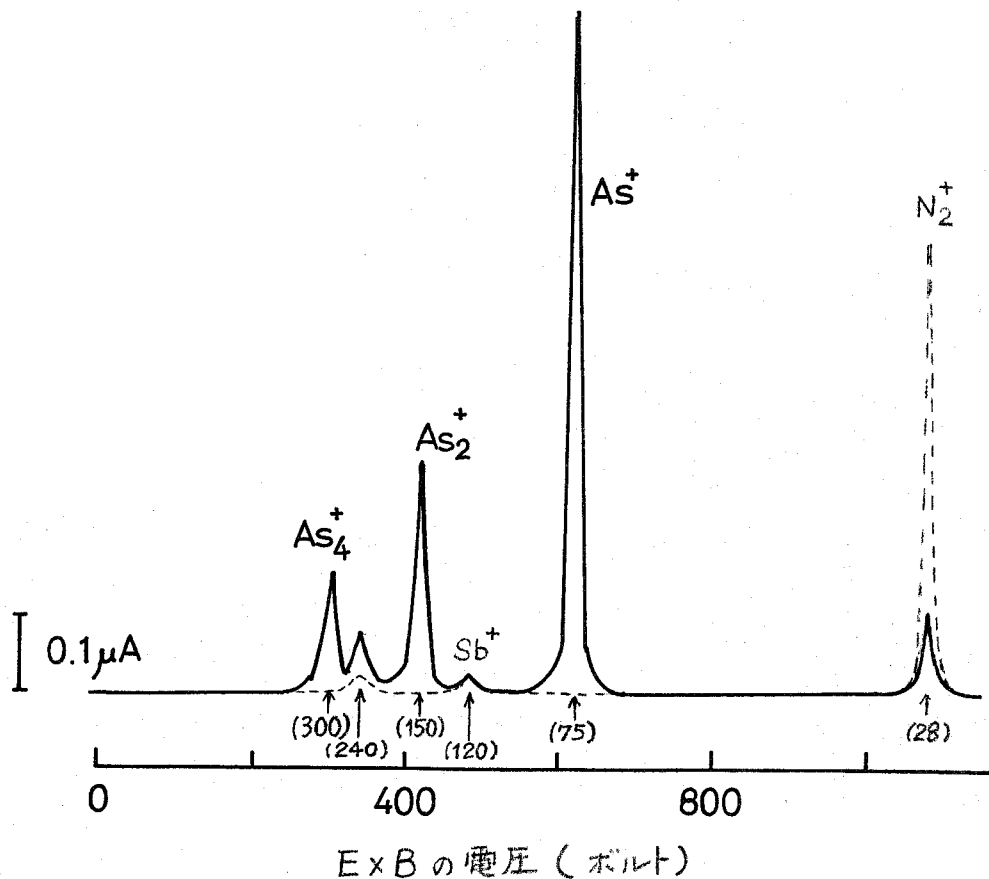
イオン化する物質に砒素の単体を使用した場合の質量スペクトルをオ2.4図に示す。縦軸はターゲットで測定したイオンビーム電流で、横軸は質量分析器の電圧である。各ピーク値に対応する質量は  $E \times B$  中でのビームの直進条件より計算した結果、高電圧から低電圧に向って、約  $28, 75, 120, 150, 240, 300$  である。質量  $28$  に対応するイオンは、窒素ガスをイオンソースに導入することによってビーム電流が増加す



才 2-3 回 放射性同位元素イオン注入装置の構成

る（図中に破線で示す。）ことから窒素分子イオン（ $N_2^+$  質量 28）である。質量 75 に対応するイオンは、砒素イオン（ $As^+$ ）である。質量 約 120 に対応するイオンはアンチモンイオン（ $Sb^+$  質量 121）である。質量 150 に対応するイオンは砒素分子イオン（ $As_2^+$  質量 150）であり、300 に対応するイオンは  $As_4^+$  である。また、質量 約 240 に対応するイオンは  $As_3^+$ （質量 225）、あるいは  $Sb_2^+$ （質量 242）である。\*

\* アンチモンは以前にこのイオン源に使用したことがあり、そのとき入り込んだものであると思われる。



オ 2.4 図 質量スペクトル

実線はイオンソースに砒素の単体を使用、  
破線は窒素ガスを使用。（）中は質量。

以上の質量スペクトルより、注入装置の真空を高真空にし、 $N_2^+$  イオンなどのイオンを取り除き、イオン源を砒素専用にし、さらに、イオン化する物質として砒素単体を用いても、 $As^+$ ,  $As_2^+$ ,  $As_4^+$  などのイオンが得られる。(図中で  $As_4^+$  のビーム電流は低いが、ビーム電流の4倍の砒素原子が注入される。) したがって、イオン注入装置には、質量分析器が不可欠である。

質量分析器で選択され、取り出されたイオンは後段加速器によってさらに加速される。通常、この加速電圧は35kVを使用した。この加速電圧の使用のために、ターゲットは高電圧に保持された。

イオンビームはターゲット上で十字の形をしており、縦横の長さはそれぞれ1cmである。ターゲット上でイオンビームの均一性を得るために、X-Yスキャナーによりビームをスイープさせる。スキャナーには“のこぎり波”(  $\sim 5\text{kHz}(X)$ ,  $\sim 0.1\text{kHz}(Y)$  ) の電界を使用し、振幅約700ボルトで、ビームのパターンはターゲット上で  $3 \times 3$  ( $\text{cm}^2$ ) になる。

この装置の典型的な  $As^+$  の電流密度は  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で、注入時間約30分で  $10^{15}\text{As}/\text{cm}^2$  の注入量を得ることが出来る。

ターゲットとX-Yスキャナーの間に入れたゲートは、試料の交換を速やかに行なうためのものである。すなわち、注入した試料の取り換えは注入試料室のみを大気圧にし、試料を取り換えた後、注入試料室を別のロータリイポンプで  $10^{-3}\text{Torr}$  程度にしゲートを開けるという手順を踏むことによつて行なう。

この装置の真空度はイオン源側で  $\sim 10^{-5}\text{Torr}$ 、ターゲット側で  $\sim 7 \times 10^{-6}\text{Torr}$  である。



## 第2-3節 放射性同位元素のイオン注入

一般に、半導体へのイオン注入には非放射性のイオンが使用されるが、チャンネルリング現象や増速拡散の研究には、しばしば放射性同位元素のイオン注入が行なわれる[7,8]。本研究でも、オ3章で述べる注入イオン分布とキャリア分布を同一試料で測定するために、放射性同位元素をイオン注入した。

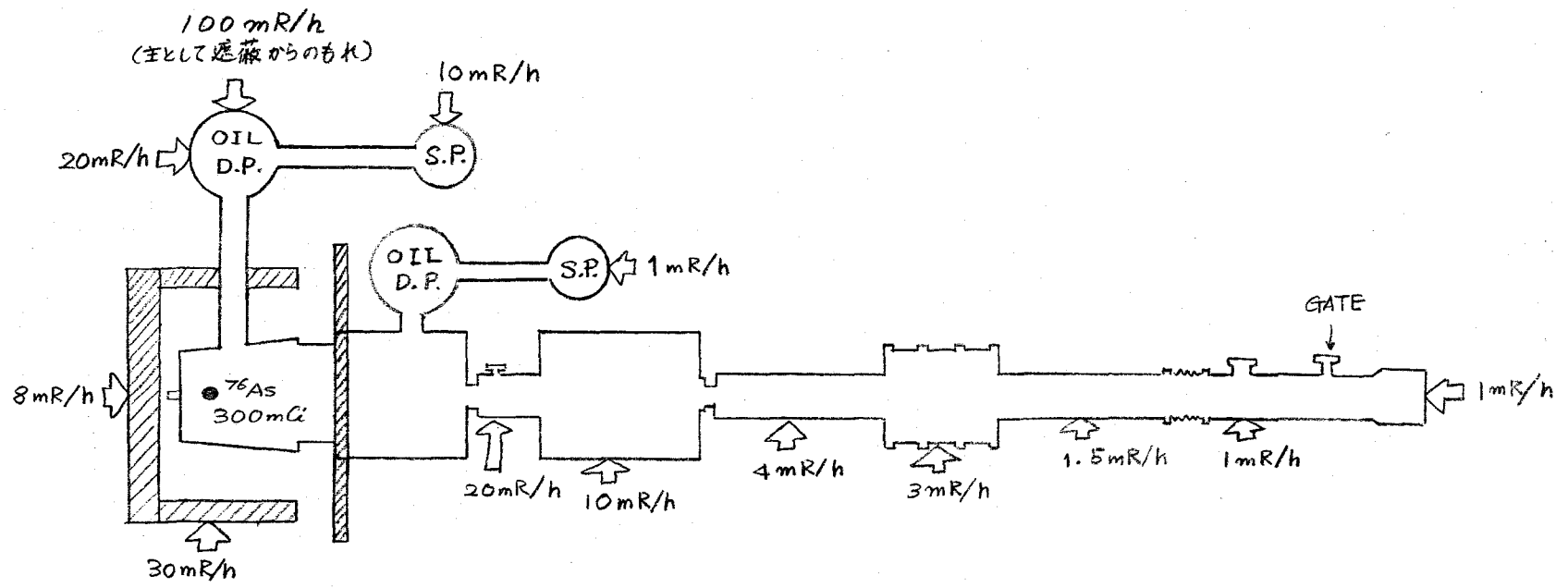
放射性同位元素イオン注入装置の構成及びその特性については、前節で述べた。本節では、この装置の放射能に対する対策について述べる。

まず、イオン化する物質に放射性のものを使用することに対する放射線障害の防禦について述べる。イオン源からの放射線量を減少させるために、イオン源を鉛で覆った。使用した鉛は、市販の3mmの板を3cmのブロックに加工したものと厚さ5cmのブロックである。これによって、0.5 MeVの $\gamma$ 線の透過度は1/100以下になる[9]。

イオン化する物質に、0.3キュリーの砒素固体\*を使用した場合、鉛ブロックから50cmの位置で線量は約1mR/hを示した。しかし、 $\gamma$ 線の反射などがあり、部分的に10mR/hを示す。したがって、注入装置の操作は線量の低い所で行なう必要がある。

次に、放射性の塵やガスの外部への放射を防止するため、イオン源側の真空ポンプには、ソーベションポンプとオイル拡散ポンプを用いた。また、ターゲット側には、ロータリイポンプを用いたが、このポンプの排気口はホットラブの放射能検出器のついたダクトにつないだ。放射性の砒素固体を使用中に、このダクトのモニターには砒素からの放射線は検出されなかった。オ2.5回に、注入後(注入装置内に放射性の砒素を入れて8時間後)に測定した。各部の放射能量の一例を示す。

\* オ3章に放射性の砒素を得る方法を述べる。



オ 2.5 図 砒素 300 mCi を使用した場合の各部の放射線量 (注入後)  
放射線量の測定には GM 計式のサーベメーターを使用し、装置に  
接触させて測定した。この線量は距離の平方に比例して小さくな  
る。(1 m 離れると  $10^{-4}$  になる)  
斜線は鉛ブロックを示す。

## オ2-4節 結 言

本章では、本研究に使用した2機のイオン注入装置の構成、各部の型および特性などについてまとめた。特に、放射同位元素イオン注入装置については詳述した。

オ1の大阪光音電気製の注入装置は非放射性のイオンを注入することにより、通常の最大加速エネルギーは100kVであるが、後段加速器を付加することによって150kVまで可能にした。砒素単体を用いて得られるイオンの収量は1mA程度で、 $10^{15}$  As/cm<sup>2</sup>注入には約30分必要とする。

京都大学原子炉実験所に設置した放射性同位元素イオン注入装置は、最大エネルギー50kV（通常45kVで使用）で、イオン収量は前者の場合と同程度である。放射性物質をイオン化するために、注入装置のイオン源を3~5cmの鉛ブロックでカバーし、また、排気ポンプにはソークションポンプを用いた。安全性は実際の使用条件にして確認した。

大阪光音電気製の注入装置は、オ4章、オ5章に述べる実験に用い、放射性同位元素イオン注入装置は、主としてオ6章に述べる実験に用いる。

## 参 考 文 献

- [1] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, and J. Stephen: "Ion Implantation" Chap. 4 (North-Holland Pub. Company, Amsterdam, 1973).
- [2] 高木俊宜: "新しい表面処理技術" オ10章 (表面処理ジャーナル社, 1974)
- [3] P. D. Goode: Nucl. Instr. and Meth., vol. 92 (1971) 447.
- [4] 植本尚: "半導体へのイオン注入" 理研シンポジウム (理化学研究所, 1972) 135.
- [5] W. J. Kleinfelder, W. S. Johnson, and J. F. Gibbons: Can. J. Phys. vol 46 (1968) 597.
- [6] K. O. Nielsen: Nucl. Instr. and Meth. Vol. 1, (1957) 289, Danfisk (Denmark) 技術資料, Model 910,
- [7] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, and M. A. Wilkins: Can. J. Phys. Vol 46 (1968) 587.
- [8] P. M. Glotin: Can. J. Phys. Vol. 46, (1968) 705
- [9] 「ラジオアイソトープ講義と実習」日本放射性同位元素協会編 (丸善, 1970) 299.

## 第3章 分布測定法

### 第3-1節 緒言

注入イオンの分布測定には一般に下記のような測定法が用いられてきた。

- (i) 放射化分析法\* [1, 2]
- (ii) Backscattering法 [3, 4]
- (iii) ホール効果とシート抵抗の測定\* [5, 6]
- (iv) 容量-電圧法 [7, 8]
- (v) P-n接合法 [9, 10]

これらの測定法のうち、(i) (ii)の方法は注入不純物の分布を測定する方法であり、一方、(iii) (iv) (v)の方法は、アクセプターやドナーの分布(キャリア分布)を測定する方法である。

キャリア分布は、注入中発生する格子欠陥に依存し、また、十分な熱処理で格子欠陥を消鈍させても注入イオンの格子位置に依存するため、一般に、注入不純物の分布とは異なっている[11]。したがって、注入イオンの飛程や拡散を問題にする場合は、(i)あるいは(ii)の方法によって、注入不純物の分布を測定する方が肝要である。

Backscattering法は、本研究に使用した注入条件(注入量は $10^{15}$  As/cm<sup>2</sup>以下、加速エネルギー35~130 keV)では、分析感度、深さ方向の分解能に問題がある[12]。一方、砒素の熱中性子による放射化分析感度は良く、また、陽極酸化法によって薄いしかも均一な注入層の除去が容易である。したがって、注入イオンの飛程(オ4章)や増速拡散(オ5章)の研究に対しては熱中性子による放射化分析法によって注入不純物分布を測定した。

また、注入層の電気特性を調べるために(iii)の方法を用いてキャリア分布を測定したが、この点に関して

---

\* 放射化分析法およびホール効果とシート抵抗の測定から分布を求める場合、注入層を順次除去する必要がある。

は オ6章で詳細に述べる。

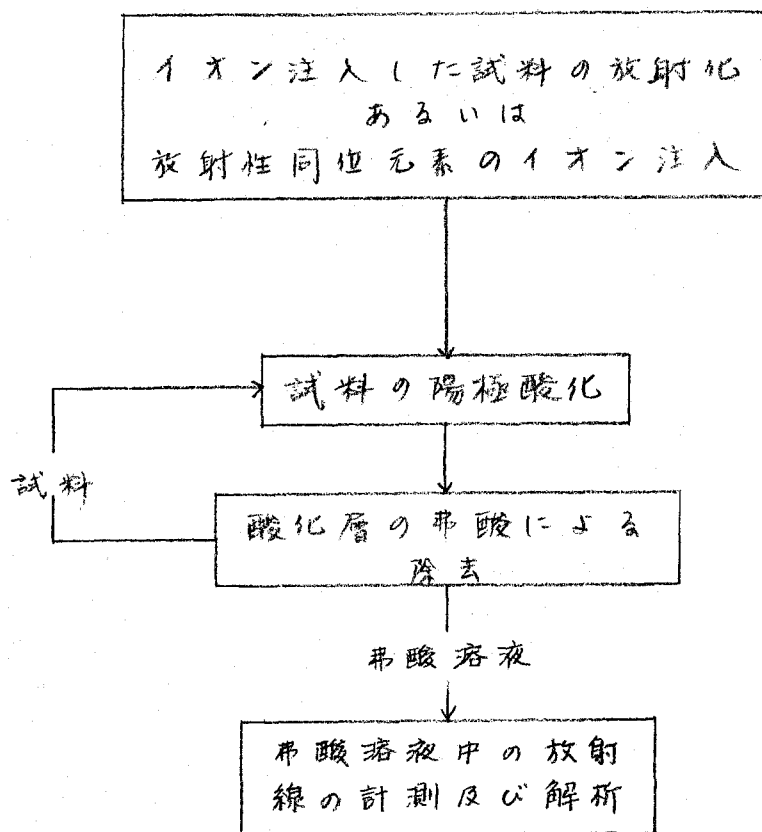
放射化分析法<sup>\*</sup>には二通りの方法がある。オーには注入した試料を放射化する方法である。この方法の利点は放射性同位元素注入装置のような特殊な注入装置を必要としないことであるが、基板全体が放射化されるといふ欠点がある。オニの方法は放射性同位元素を注入する方法である。この方法は注入した放射性同位元素以外に放射性核種は存在しないという利点があるが、放射性同位元素注入装置を必要とする。本研究において注入不純物のみの測定には主としてオーの方法を用い、注入不純物分布が中性子照射によって影響を受けないことを保証するためにオニの方法を用いている。また、注入不純物分布とキャリア分布(オ6章)を同一試料を用いて測定する場合はオニの方法を用いている。

放射化分析法を用いた分布測定のプロセスをオ3.1図に示す。イオン注入後放射化した試料あるいは放射性同位元素をイオン注入したシリコンの表面から薄い層を陽極酸化法により酸化させ、その酸化層のみを弗酸により除去する。この弗酸溶液中に含まれる放射線のスペクトルおよび強度を測定し、弗酸溶液中の不純物の量を定量する。このように注入層の除去、放射線の計測をくり返すことにより注入不純物の分布を求める。本章では、この放射化分析法による分布測定について詳細に述べる。

オ3.2節では、放射化分析法と題し、中性子照射による誘導放射能、中性子照射をする方法また、放射線計測の方法について述べる。オ3.3節では、陽極酸化法による注入層の除去の方法について述べる。すなわち、まず、陽極酸化法の原理および方法について述べ次に、陽極酸化電圧とシリコンの除去層の厚さの関係について述べる。

---

\* 一般に、放射化分析法には、熱中性子、速中性子、高速荷電粒子によるものがある[13]が、本論文では熱中性子による放射化分析をさしている。



オ 3.1 図 放射化分析法を用いた分析測定法  
 弗酸溶液中の放射線計測は 砒素の場合  
 NaI(TL)シンチレーター, 100チャ  
 ンネル液高分析器, プリンターを用いて  
 行なう。(γ線スペクトルの測定)

## 才3-2節 放射化分析法

中性子束中に試料を置くと、核反応により、試料に放射性核種が生成される。本節では、誘導放射能、中性子照射方法、放射線計測法について述べる。ただし、中性子照射設備のある所は現在限られており、本研究には京都大学原子炉実験所を利用した。

### 3.2.1 誘導放射能

核反応における放射性核種の生成速度は、核反応の起る速度と放射性壊変速度によって決まる。したがって誘導放射能 ( $A_i$ ) は次式のようになる [14]。

$$A_i = \frac{\sigma_i \Phi_{th} N_i}{3.7 \times 10^{34}} \left\{ 1 - \exp\left(-0.693 \frac{T_{irr}}{T_i}\right) \right\} \exp\left(-0.693 \frac{T_w}{T_i}\right) \quad , \text{ [curie]} \quad \dots (3.1)$$

(3.1)式に於て、

$\sigma_i$ : 核反応核の放射化断面積 [barn]

$N_i$ : 核反応核の数 [個]

$T_i$ : 生成放射性核種の半減期 [hour]

$\Phi_{th}$ : 熱中性子束 [ $n/cm^2 \cdot sec$ ]

$T_{irr}$ : 照射時間 [hour]

$T_w$ : 照射後取り出しまでの時間 [hour]

また、飽和放射能は

$$A_{si} = \frac{\sigma_i \Phi_{th} N_i}{3.7 \times 10^{34}} \quad , \text{ [curie]} \quad \dots (3.2)$$

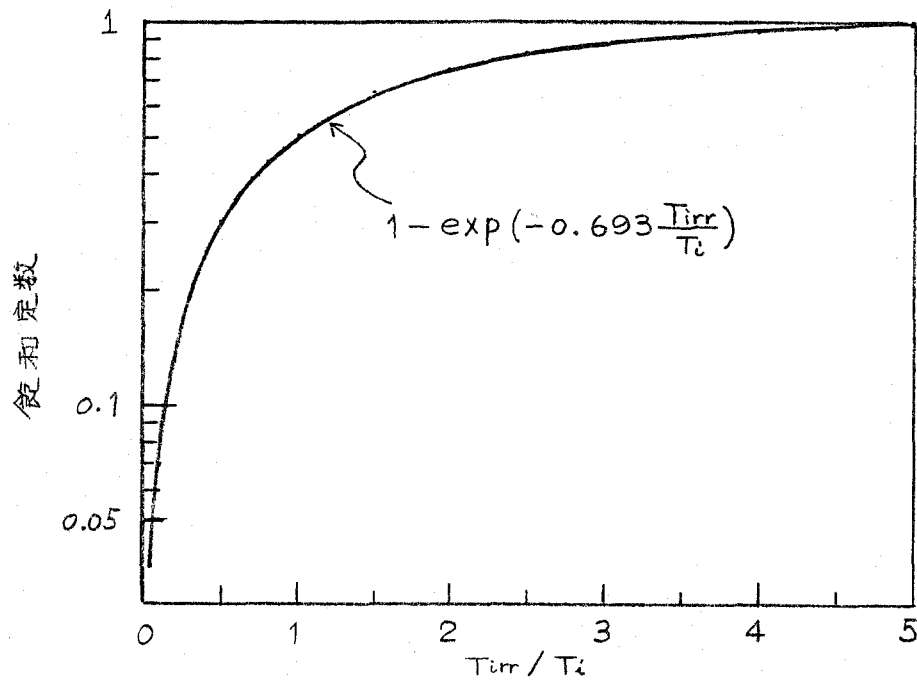
とあらわされる。この式からわかるように、最大の放射化量は、放射化する物質とその個数および中性子束によって決まる。

(3.1)式のオ二項

$$S = 1 - \exp\left(-0.693 \frac{T_{irr}}{T_i}\right) \quad \dots (3.3)$$

は、飽和定数と呼ばれるものがある。この飽和定数  $S$  を  $T_{irr}/T_i$  の関数としてグラフにしたものを才3.2図に示す。この図からわかるように、半減期の約5倍の





★ 3.2 図 放射能の生成曲線  
( $T_{irr}$ : 照射時間,  $T_{1/2}$ : 半減期)

設備名		熱中性子束 ( $n/cm^2 \cdot sec$ )	熱外中性子束 ( $n/cm^2 \cdot sec$ )	遅中性子束 ( $n/cm^2 \cdot sec$ )	雰囲気温度 ( $^{\circ}C$ )
圧気 輸 送 管	No.1	$1.9 \times 10^{13}$	$6.3 \times 10^{11}$	$3.2 \times 10^{12}$	64~70 *
	No.2	$2.8 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{12}$	90~100 *
	No.3	$2.3 \times 10^{13}$	$8.4 \times 10^{11}$	$4.8 \times 10^{12}$	81~90 *
圧輸送管		$8.2 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{12}$	$3.9 \times 10^{13}$	数 10
長期照射炉		$4.7 \times 10^{13}$	$1.7 \times 10^{12}$	$1.4 \times 10^{13}$	数 10

★ 3-1 表 KUR の中性子束密度と雰囲気温度  
\* 60分照射のときの雰囲気温度

照射時間で  $S$  は飽和値に達する。すなわち、あまり長時間、照射しても無意味になる。

また、(3-1)式オ三項は照射終了後  $T_w$  時間後の減衰の割合を示すものである。

以上のことから、比較的短寿命核種の分析には照射時間をその半減期に充ててできるだけ短時間にとどめ、照射後できるだけ早く測定を行ない、長寿命核種については比較的長時間照射し、照射後長時間放置し、短寿命核種をできるだけ減衰させて放射線計測を行なうのがよいといえる。本実験のようにシリコン中のヒ素の分析には後者の分析操作を行なった。

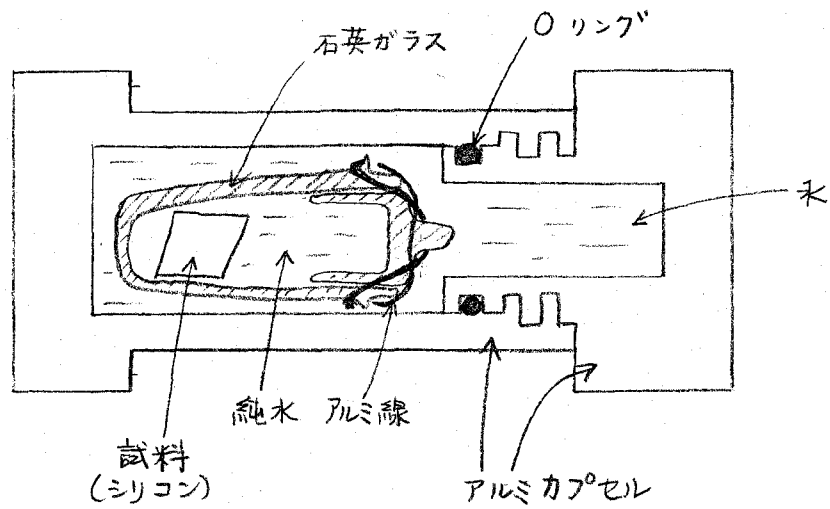
### 3.2.2 照射方法

京大炉 (KUR) の代表的な照射設備の中性子束および零相気温度をオ3.1表に示す [15]。本研究では KUR の照射設備中最大の熱中性子束をもつ水圧輸送管設備を用いた。水圧輸送管は試料を入れた Al カプセル (内径 22 mm, 長さ 75 mm) を水流により炉心中央部に送りこむものである。

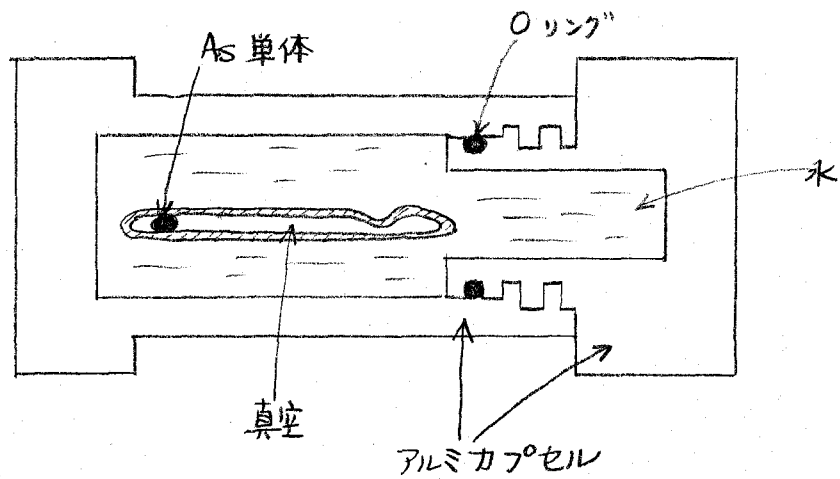
オ3.3(a)図に試料を入れたカプセルを示す。試料は石英ガラスのすり合せ容器に入れ、その中に純水を満たす。これは試料の温度上昇を防ぐためである。石英ガラスのふたはアルミ線によって留める。試料を入れた石英ガラスすり合せ容器をアルミカプセルに入れ水を入れた後ふたをする。ただしカプセル内は完全な水密になっていない。

本実験の照射時間は 10 時間である。これによる誘導放射能の計算値をオ3.2表に示す。尚、この表には照射終了直後の値と終了後 26.5 時間 ( $^{76}\text{As}$  の半減期と同じ時間) 放置した値が示してある。すなわち、照射後、約 1 日放置した場合、ヒ素の放射能は約  $1/2$  になるがシリコンの放射能は  $10^{-3}$  になる。したがって、本実験操作は照射試料をホットケープ内でアルミカプセルから取り出した後、約 1 日放置して行なっている。

尚、放射性同位元素注入に使用するヒ素単体の照射は、石英ガラス管に真空密着して行なった (オ3.3(b)図)



(a)



(b)

オ 3.3 図 照射用アルミカプセルと試料の封入方法の概要

- (a) 注入したシリコンの放射化の場合
- (b) As単体の放射化の場合

核種		$^{30}\text{Si}$	$^{75}\text{As}$
存在比(%)		3.05	100
生成核反応		(n, $\gamma$ )	(n, $\gamma$ )
生成核種		$^{31}\text{Si}$	$^{76}\text{As}$
計算上の定数	$N_i$ (核反応核数)	$3.3 \times 10^{19}$	$10^{15}$
	$\sigma_i$ (barn)	0.11	4.2
	$T_i$ (hour)	2.62	26.5
飽和放射能 $A_{si}$ (curie)		$2.7 \times 10^{-3}$	$9.24 \times 10^{-6}$
飽和係数 $1 - \exp(-\lambda \frac{T_{irr}}{T_i})$		0.929	0.229
生成核放射能 $A_i$ (curie)	$T_w=0$	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-6}$
	$T_w=26.5\text{h}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.05 \times 10^{-6}$

表 3-2 表  $\text{Si}$  50mg に  $10^{15}$  コの  $\text{As}$  を含む場合の  
 誘導放射能 (KUR 5000KW 水圧輸  
 送管設備で 10 時間照射)  
 $T_w=0$  の  $A_i$  は照射終了時の放射能で  
 $T_w=26.5\text{h}$  の  $A_i$  は照射終了後 26.5h  
 放置したときの放射能。尚、核種  
 に対する定数は参考文献 [16] によ  
 った。

### 3.2.3 放射能測定

放射能測定は $\gamma$ 線のエネルギーと強度を測定することによっておこなった( $\gamma$ 線スペクトロメトリー) [17]。

$\gamma$ 線スペクトルの測定には  $1.75 \times 2$  インチの井戸型 NaI (TL) シンチレータと 100 チャンネル級高分析器を用いた。典型的な $\gamma$ 線スペクトルをオ3.4 図に示す。横軸はチャンネル・ナンバーで $\gamma$ 線のエネルギーに対応し、縦軸はカウント数で強度に対応する。チャンネル・ナンバーのエネルギー較正はエネルギー較正用標準核種である  $^{22}\text{Na}$  (0.511 MeV, 1.27 MeV),  $^{60}\text{Co}$  (1.17 MeV, 1.33 MeV),  $^{137}\text{Cs}$  (0.661 MeV) を用いておこなった。それによると、図中のピークのエネルギーは、それぞれ 0.55 MeV, 0.65 MeV, 1.2 MeV である。また、0.55 MeV のピークの半減期は 26 ~ 27 時間であった(図中の斜線部分についても同様の結果が得られた)。したがって、これらの光電ピークは  $^{76}\text{As}$  から放出された $\gamma$ 線によるものである [17]。

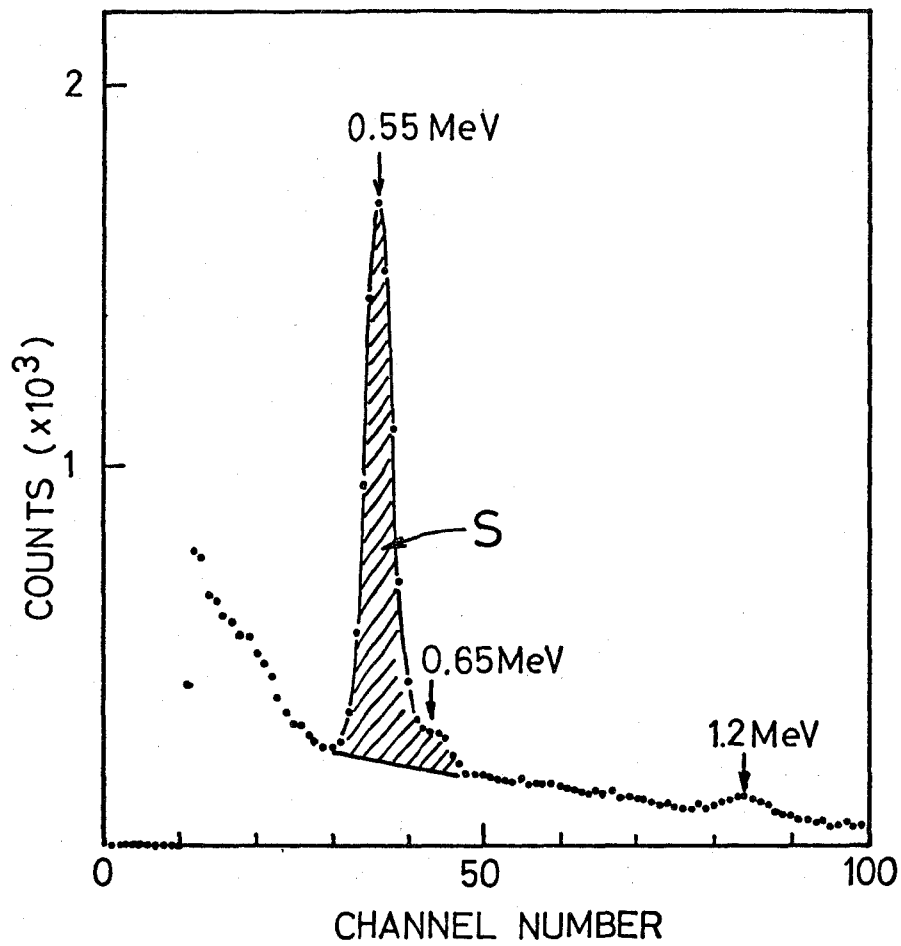
砒素の定量には $\gamma$ 線スペクトロメトリーにおける光電ピークの面積について分析試料と標準試料を比較する方法を用いた。

本研究に使用した光電ピーク面積は、オ3.4 図中の S に相当するものである。図からわかるように、0.55 MeV と 0.65 MeV の光電ピークが完全に分離しないうちに、両方のピークの面積を求めた。(このシンチレータの分解能は  $^{137}\text{Cs}$  で調べた結果、10 ~ 15% であった。) すなわち、図中では、30 チャンネルから 484 チャンネルまでの各チャンネルにおけるカウント数の和を A とし、30 チャンネルと 48 チャンネルにおけるカウント数の和の  $1/2$  に 1 $\sigma$  を掛けた値を B とすると S (ネットピーク面積) は

$$S = A - B \quad \text{----- (3.4)}$$

であらわされる。この場合 標準偏差  $\sigma_s$  は

$$\sigma_s = \pm \sqrt{A + 9.5 \times B} \quad \text{----- (3.5)}$$



オ 3.4 図  $^{76}\text{As}$  の  $\gamma$  線スペクトル

1.75 × 2 インチの NaI (Tl) シンチ  
レータと 100 チャンネル 液 高 分 析 器  
で 測 定。

であらわされる。誤差は  $0.5/S$  である。

陽極酸化法による各セクションで得られたネットピーク面積は照射終了後の時間で較正し、その較正値を標準試料で得られた面積と比較することによって、砒素の絶対量を求めた。

### 3.2.4 分析の限界濃度

前述した照射条件およびシンチレターを使用した場合、10分計測、誤差10%で検出しうる感度について検討する。

10分計測でのバックグラウンドは約400カウントであるから、(3.4)(3.5)式より誤差が10%程度のSは600カウントである。このカウント数は標準試料から得られた値と比較すると、砒素の個数にして  $10^{11}$  個に相当する。分布測定に使用するシリコンの面積は、約  $0.8 \text{ cm}^2$  であり、陽極酸化によるシリコンの除去層の厚さが約  $80 \text{ \AA}$  であるから、 $10^{11}$  個の砒素は濃度に換算すると  $10^{17} / \text{cm}^3$  に相当する。この値は、中性子照射直後の値であり、実際の測定は2~3日後になるため、この値は  $5 \times 10^{17} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$  になる。シリコンへ砒素を  $10^{15} / \text{cm}^2$  注入した場合、最大の濃度は  $10^{20} / \text{cm}^3$  程度であるため、2ケタの範囲にわたって測定できる。

### オ3-3節 陽極酸化法

注入イオンの分布を放射化分析法で測定する場合には、表面から順次、薄くしかも均一に注入層を除去する必要がある。この注入層の除去には陽極酸化によるシリコンの酸化層の形成と弗酸による酸化層のみの除去による方法を用いた。これまで、この方法は、シリコン [18, 19, 20], アルミニウム [21], タングステン [22] などで行なわれ、最近ではガリウム砒素 [23] とも報告されている。

シリコンハイオン注入した不純物の分布を測定するためにこの陽極酸化法を最初に適用したのは J. A. Davies [18] である。この報告によればシリコンの除去層の厚さ ( $d$ ) と陽極酸化中の上昇電圧 ( $\Delta V$ ) の関係は、 $\Delta V$  が 130 ボルト以下で、次式が成立している。

$$d = 2.1 \times \Delta V + 16, (\text{\AA})^* \quad \text{--- (3.6)}$$

この式の弱点は、 $\Delta V = 0$  のとき、 $d = 16 \text{\AA}$  すなわち陽極酸化電圧がゼロのとき、シリコンの除去層の厚さが  $16 \text{\AA}$  を示すことである。

本節では本研究に使用した陽極酸化および酸化層の除去の方法について述べ、この方法を用いた場合の  $d$  と  $\Delta V$  の関係について言及し、上式と比較検討する。

#### 3.3.1 陽極酸化と酸化層の除去

陽極酸化に使用した電解液は、

$$NMA : KNO_3 : H_2O = 360 \text{ cc} : 1.6 \text{ g} : 10 \text{ cc}$$

である。NMA (N-メチルアセトアミド,  $C_3H_7ON$ ) は  $20^\circ C$  の温度では固型をしている。溶けている部分は不純物を含んでいるため使用しない。これを溶かす場

---

\* 参考文献 [18] で報告されている除去層の厚さの単位は  $\mu g/cm^2$  で、与えられた式は  $d = 0.049 \times \Delta V + 0.38$  である。

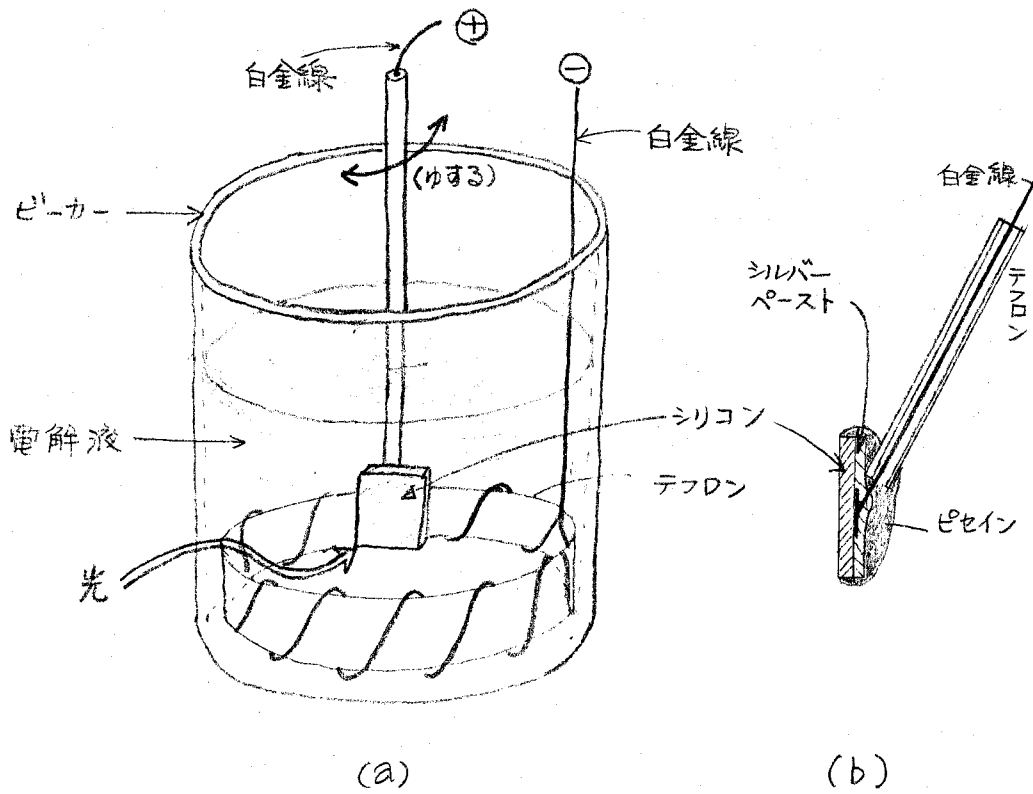


合は、ピンを  $50^{\circ}\text{C}$  程度の温度にするが、あまり高い温度にすると NMA は分解するので注意を要する。NMA,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を混合する方法は、まず、 $\text{KNO}_3$  1.6 g を  $\text{H}_2\text{O}$  10cc に完全に溶かす。この溶液を NMA 360cc に入れ、よく混ぜる。この手順を誤ると、NMA と  $\text{KNO}_3$  が混ざらなく、混合液は固化する。

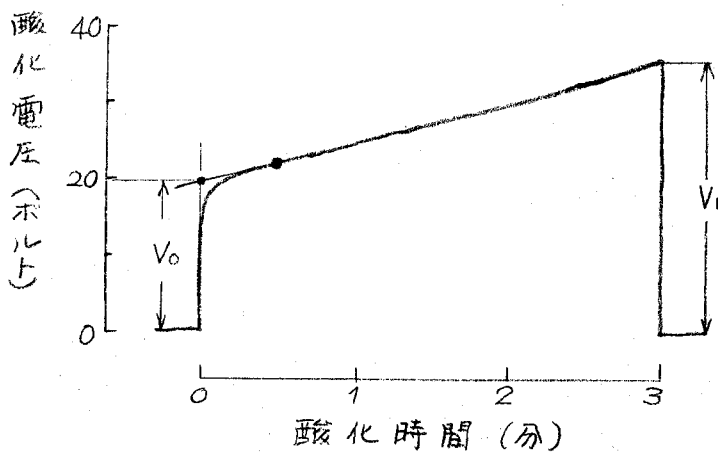
陽極酸化の方法の概要をオ 3.5 図に示す。陰極側はテフロン板 (厚さ 1mm) に白金線 ( $0.3\text{mm}\phi$ ) を巻き付けたものを用いる。陽極側は、シリコンであるが、シリコンの表面のみを酸化させるために、表面以外はすべて電気的に絶縁する。簡単な取り付け方をオ 3.5 図 (b) に示す。この方法は、まずシリコンの裏面全体にシルバークロムを塗り、乾燥させる。この場合、局部的に塗ると表面の酸化膜の均一性が悪くなる。電極のリード線には、白金線を用い、その白金線とシリコンの裏面電極とは、シルバークロムで接着する。その後、白金線はテフロン管で、また、シルバークロム面はピセインをコートすることによって、絶縁する。

このようにして、シリコンの表面のみを露出させたのち、電解液中で、定電流密度  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  を使用してシリコン表面を酸化させる。この場合、シリコン表面をアフティブにするために、白熱電球 ( $40\text{W}$ ) を用いて約  $10\text{cm}$  の距離からシリコン表面に光をあてる。

典型的な陽極酸化電圧を時間の関数としてオ 3.6 図に示す。酸化時間は 3 分である。定電流を流した時約  $1.5\text{V}$  の電圧上昇を示す。この電圧は、電流密度にほぼ比例し、シリコンの比抵抗によって変化する。シリコンの比抵抗が  $100\Omega\cdot\text{cm}$  以下の場合には、この電圧はほぼ同じであるが、数  $100\Omega\cdot\text{cm}$  以上になると、急激に大きくなる。これは電解がシリコン表面に集中していない状態で、シリコンの酸化がうまくできないことを示している。したがって、分布測定のためのシリコンには  $100\Omega\cdot\text{cm}$  以下のものを使用する必要がある。次に、陽極酸化中の上昇電圧を決定する方法について述べる。



才3.5図 陽極酸化法 (a): 全体の構成  
(b): シリコンの陽極部



才3.6図 陽極酸化時間と電圧  
(電流  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ )

電流を流し始めて30秒間の電圧は曲線を描きその後、時間按比例して電圧は上昇する。陽極酸化の初期に於て、電圧-時間の関係が曲線になるのは、電気分極反応が安定になっていない為であると思われる。したがって、直線部分を延長し、時間ゼロにおける電圧  $V_0$  を初期電圧とする。最終電圧を  $V_1$  とすると、上昇電圧は

$$\Delta V = V_1 - V_0$$

である。

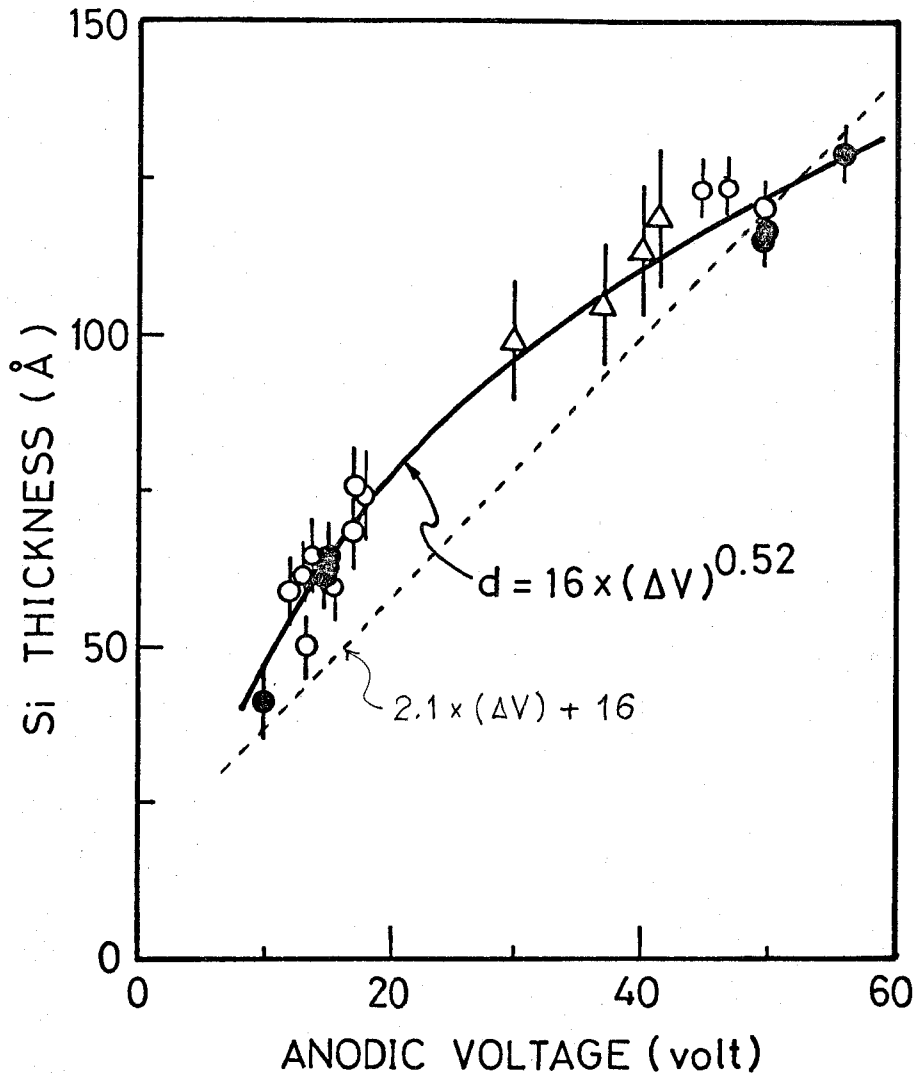
次に、この  $\Delta V$  とシリコンの除去層の厚さ  $d$  の関係について述べる。

### 3-3-2 陽極酸化上昇電圧とシリコン除去層の厚さ

酸化上昇電圧  $\Delta V$  とシリコンの除去層の厚さ  $d$  の関係をオ3.7図に示す。シリコンの除去層の厚さの測定には干渉顕微鏡と放射化分析法を用いた。

干渉顕微鏡による測定の場合、まずシリコンの表面の半分をマスクし陽極酸化により酸化される部分と酸化されない部分をつくる。(マスクにはピセイニを用いた。) そののち、希酸(5%)により酸化層を除去し、除去層とオリジナル表面との段を干渉顕微鏡により測定した。使用した顕微鏡の光源は水銀(5461Å)である。判定点はオ3.7図中に  $\Delta$  として示す。

放射化分析法による厚さ測定に使用したシリコンは  $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$  および比抵抗  $\rho = 0.001 \Omega \cdot \text{cm}$  である。これはシリコンの放射化は KUR の圧気輸送管および水圧輸送管を使用しておこなった(オ3.2節参照)。放射化した試料表面を陽極酸化により酸化し、希酸で酸化層を除去する。この希酸溶液から放出する  $^{122}\text{Sb}$  および  $^{76}\text{As}$  の  $\gamma$  線スペクトルを測定し、このスペクトルのネットピーク面積 ( $S_u$ ) を算出する。また、この試料全体から放出する  $\gamma$  線スペクトルを測定し、ネットピーク面積 ( $S_k$ ) を求める。この試料の厚さを  $d_k$  とすると、陽極酸化法によって除去された厚さ  $d$  は次式で与えられる。



※ 3.7 図 陽極酸化電圧とシリコン除去層の厚さの関係

○ (Sb-dope) ● (As-dope) : 放射化分析

△ (B-dope) : 干渉顕微鏡

破線は (3.6) 式, 実線は (3.7) 式

$$d = d_R \times \frac{S_u}{S_k}$$

ただし、 $S_u$ 、 $S_k$  は照射終了時周で規格化している。

これらの測定点を用いて最小二乗法から得た関係式は、次式であり、図中に示す。

$$d = 16 \times (\Delta V)^{0.52} \quad \text{----- (3.7)}$$

Davies らによって得られたものと比較すると、15~40ボルトの間で大きく違っている。式が上に膨れる原因は酸化電圧と酸化層の厚さは比例するが、[24] 酸化層の厚さとシリコンの除去層とは比例しない [19] ことによると思われる。

陽極酸化した表面の“むら”や凹凸は、干渉顕微鏡の干渉縞、およびスキニング・エレクトロン・マイクロスコピーにより観察した結果認められなかった。

### オ3-4節 結 言

本章においては シリコンヘイオン注入した不純物の分布の測定法を概説し 本研究に主として使用した放射化分析法による測定法について述べた。

放射化分析法には 注入後放射化する方法と放射性同位元素注入とがある。本研究では オ4章、オ5章で述べる注入不純物の分布のみの測定には 主として前者を使用し、オ6章に述べる注入不純物分布とキャリア分布を同一試料で測定する場合に 後者の方法を使用する。

放射化分析法による不純物の分布測定には 放射線計測と陽極酸化法による注入層の sectioning を併用して行なう。

試料の放射化は KUR の水圧輸送管設備で 10 時間熱中性子を照射して行なう。放射線計測には NaI(Tl)シンチレター、と 100 チャンネル波高分析器を使用した。分析の限界濃度は  $5 \times 10^{17} \sim 10^{18} \text{ As/cm}^3$  で、注入量  $10^{15} \text{ As/cm}^2$  の分布は 2 ケタの濃度範囲で測定できることがわかった。

陽極酸化は定電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で行ない、酸化層の除去には 5% の昇酸を用いた。電解液は

$$\text{NMA} : \text{KNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 360 \text{ cc} : 1.6 \text{ g} : 10 \text{ cc}$$

を用いた。この条件でシリコンの除去層の厚さ  $d$  と陽極酸化中の上昇電圧  $\Delta V$  の関係は

$$d = 1.6 \times (\Delta V)^{0.52}, \quad (\text{\AA})$$

であった。ただし、 $10 < \Delta V < 55$  (ボルト) である。

## 参 考 文 献

- [1] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, and M. A. Wilkins: *Can. J. Phys.* 46 587 (1968)
- [2] M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara and I. Kimura: *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, ed. by B. L. Crowder, Plenum Press, New York (1973) p. 111
- [3] O. Meyer and J. W. Mayer: *J. Appl. Phys.* 41 4166 (1970)
- [4] H. Müller, H. Kranz, H. Ryssel, and K. Schmid: *Appl. Phys.* 4 115 (1974)
- [5] L. Eriksson, J. A. Davies, N. G. E. Johansson and J. W. Mayer: *J. Appl. Phys.* 40 842 (1969)
- [6] B. L. Crowder: *J. Electrochem. Soc.* 117 671 (1970)
- [7] R. A. Moline: *J. Appl. Phys.* 42 3553 (1971)
- [8] V. G. K. Reddi and A. Y. C. Yu: *Solid State Tech.* 35 (1972)
- [9] W. J. Kleinfelder, W. S. Johnson, and J. F. Gibbons: *Can. J. Phys.* 46 597 (1968)
- [10] D. E. Davies: *Solid State Electronics* 13 229 (1970)
- [11] J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies: "Ion Implantation in Semiconductors," Chap. 5, Academic Press, New York (1970)
- [12] J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies: "Ion Implantation in Semiconductors," chap. 2, Academic Press, New York (1970)
- [13] S. S. Nargolwalla and E. P. Przybylowicz: "Activation Analysis with neutron generators" (John Wiley & Sons, 1973)
- [14] 日下讓著: "放射化学分析" 才 2 章 (共立全書, 199) (1973)
- [15] KUR 照射設備利用の手引 (京都大学原子炉実験所, 1970)
- [16] C. M. Lederer, J. M. Hollander, and I. Perlman: "Table of Isotopes" Sixth Edition (John Wiley & Sons, 1968)
- [17] C. E. Crouthamel "Applied Gamma-Ray Spectrometry" (Pergamon Press, 1960)。手大岡田実 豊本雄一部が共訳 (産業図書, 1967)

- [18] J. A. Davies, G. C. Ball, F. Brown, and B. Domeij : Can. J. Phys. 42 1070 (1964)
- [19] K. M. Busen and R. Linzey : Trans. Met. Soc. AIME 236 306 (1966)
- [20] E. F. Duffek, C. Mylroie, and E. A. Benjamini : J. Electrochem. Soc. 111 1042 (1964)
- [21] J. A. Davies, J. Friesen, and J. D. McIntyre, Can. J. Chem. 38 1526 (1960)
- [22] M. McCargo, J. A. Davies, and F. Brown, Can. J. Phys. 41 1231 (1963)
- [23] H. Müller, J. Gyulai, J. W. Mayer, F. H. Eisen, and B. Welch : Extended Abstracts of 4th Intern. Conf. on Ion Implantation (Osaka, 1974) p. 16
- [24] J. W. Mayer : private communication



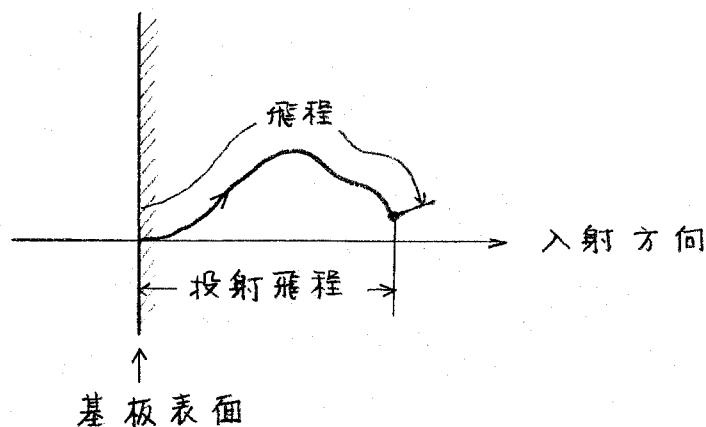
## 第4章 室温注入分布

### 第4-1節 緒言

室温で固体へ不純物を添加できることはイオン注入法の特徴であり、これまで半導体素子作製にあたっても多くの場合室温注入が用いられてきた。

高速に加速されたイオンが固体へ浸入するとイオンは基板原子と弾性衝突および非弾性衝突を繰り返して入射エネルギーを失って止まる。この場合イオンの通った軌跡の距離を「飛程」と呼び、また、入射方向に対して浸入した距離を「投射飛程」と呼ぶ。オ4.1図にこの関係を示す。同じ型のイオンが同じ初期エネルギーで基板内に侵入しても、これらのイオンが基板原子との1回の衝突で失うエネルギーまた衝突回数ほまちまちである為、イオンの飛程はいつも同じであるとは限らない。むしろ、その飛程は分布をする。

非晶質基板へ注入したイオンの飛程分布は1963年に、J. Lindhard 達によって与えられ、LSS理論と呼ばれている[1]。これによると注入イオンの飛程分布は注入イオンの原子番号、質量、入射エネルギー及び基板原子の原子番号、質量、基板密度によって



オ4.1図 飛程と投射飛程

実験では投射飛程が測定される。

決まる。

一方、単結晶へ注入したイオンの分布は二種<sup>\*</sup>の効果によって決まる [2]。一つは、表面付近で散乱したイオンによって決まる分布で、非晶質に対する考え方が成り立つ。他の一つはチャネルリング [3] するイオンによって決まる分布である。このチャネルリング効果によって決まる分布はイオンを入射させず低指数軸方向に依存する [4, 5] が、低指数軸から傾けてイオンを入射させるとチャネルリング効果は急激に減少する [6]。また、このチャネルリング効果は基板の結晶性によって影響される為に注入量によっても分布は変化する [6]。すなわち、単結晶へイオンを注入するとイオンの飛程のまわりに多くの格子欠陥が發生し、それによって注入イオンは大きく散乱されチャネルリング効果は減少する。

シリコン単結晶を低指数軸から  $7^\circ \sim 10^\circ$  傾けると基板原子の配列は密に見える (例えば  $\langle 111 \rangle$  から  $10^\circ$ )。この方向にイオン注入するとほとんどの入射イオンは表面近くで広く散乱され分布は非晶質基板に対するものに近い [7]。しかし、一部のイオンは非晶質基板に対する分布よりも深く浸入することが各種イオン注入で認められている。この原因としてはチャネルリング効果と拡散効果が考えられている。チャネルリング効果は入射イオンの一部が低指数軸方向に散乱されるというもので、拡散効果は入射イオンが初期エネルギーを全て失って格子間位置に静止したのち拡散する (格子間原子の拡散) というものである。拡散効果の存在はシリコンへイオン注入したV族のリン [8] の場合に認められタンクステンへのカリウム及びキセノン注入の場合 [9, 10] に認められた。これらの分布の特徴は指数関数の形をし、その勾配が入射エネルギーに依存しないことである [6]。

\* 2種の効果以外に、ディチャネルリング効果、拡散効果などがあるが、ここでは典型的な2種の効果を取り上げた。

本章では シリコンへ室温注入した砒素の分布を放射分析法によって測定し、LSS理論と比較することによって、分布の予測性について評価する。

オ4.2節では、注入用試料、注入条件などの実験方法について述べ、オ4.3節で測定した分布を示し、分布を決定する要因について検討する。LSS理論との比較については、Johnson and Gibbons [11]、及び Brice [12] によるこの理論からの計算値を用いている。

## 第4-2節 実験方法

使用したシリコンは Czochralski法によって作製された  $0.1 \sim 0.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ , ボロン・ドーパ, (111)面をもつ市販品である。

注入する前の試料の洗浄は次の様に行なった。まず、純水、アセトン、メチルアルコール(またはエチルアルコール)で超音波洗浄し、その後、硝酸、硫酸、硝酸の順に各5分間煮沸洗浄する。純水で洗浄した後、希酸により表面の酸化膜(〜30Å)を除去する。再度純水で洗浄した後、メチルアルコールで煮沸洗浄し、表面を乾燥させる。洗浄後、すぐにイオン注入装置のターゲットに取り付ける。(長い間、試料を空気に放置すると表面が酸化される。)

イオン注入は、オ2.2図に示す装置を用いて行った。注入方向は、チャンネルリング効果を小さくするために、 $\langle 111 \rangle$ 軸から  $8^\circ$ 傾けている。加速エネルギーは35, 45, 60, 130 keVである。130 keVに対しては、オ2.2節で述べた後段加速器を用いている。注入量は  $2.5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$  である。

試料の放射化は、KUR水圧輸送管設備で約  $8 \times 10^{13} \text{ neutrons/cm}^2 \cdot \text{sec}$  の熱中性子束を10時間照射しておこなう(オ3.2節参照)。この放射化は基板全体が放射化されるので、照射前に試料を十分に洗浄する必要がある。本実験では、トリクレン、アルコールで煮沸洗浄した。

放射化後、約1日放置し、陽極酸化、酸化層の希酸による除去、希酸溶液から放出する放射線の計測を繰り返すことにより、分布を測定した(詳細はオ3.2節オ3.3節)。

## 第4-3節 実験結果及び検討

### 4.3.1 注入量、加速エネルギー依存性

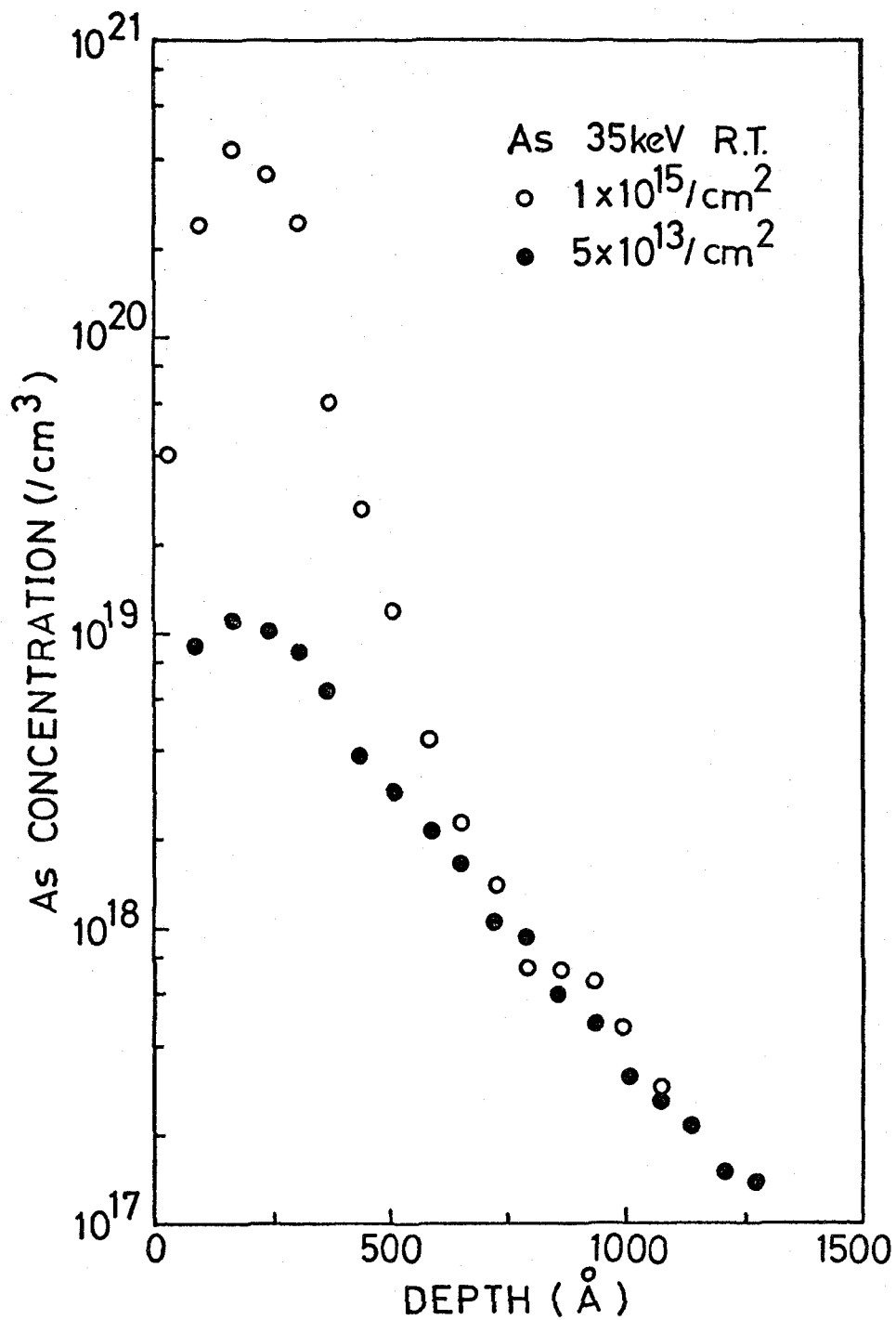
加速エネルギー35, 45, 60, 130 keVで注入した基底の分布を、それぞれ $\phi$ 4.1 $\mu$ m $\times$  $\phi$ 4.4 $\mu$ mに示す。注入方向は $\langle 111 \rangle$ から $8^\circ$ 傾けており、注入量については図中に示した。

注入イオン分布は2種の型から成り立っている。すなわち、ピーク付近のガウス型に近い分布とピークより深い所にみられる指数関数のtailである。

まず、注入量に対する分布の変化について検討する。ピーク値の深さは注入量に依存しないが、tail領域に入るイオンの数は注入量を増加させると減少する。すなわち、注入イオンのほとんどが表面付近で散乱し、分布を形成するが、注入量が少ない場合は基底の格子欠陥が少ないために、チャンネルリング方向への散乱があるいは拡散によってtailを形成すると考えられる。すなわち、ピーク値を与える深さは注入量により変らないが、注入イオン分布は注入量が少ないほどブロードになる。

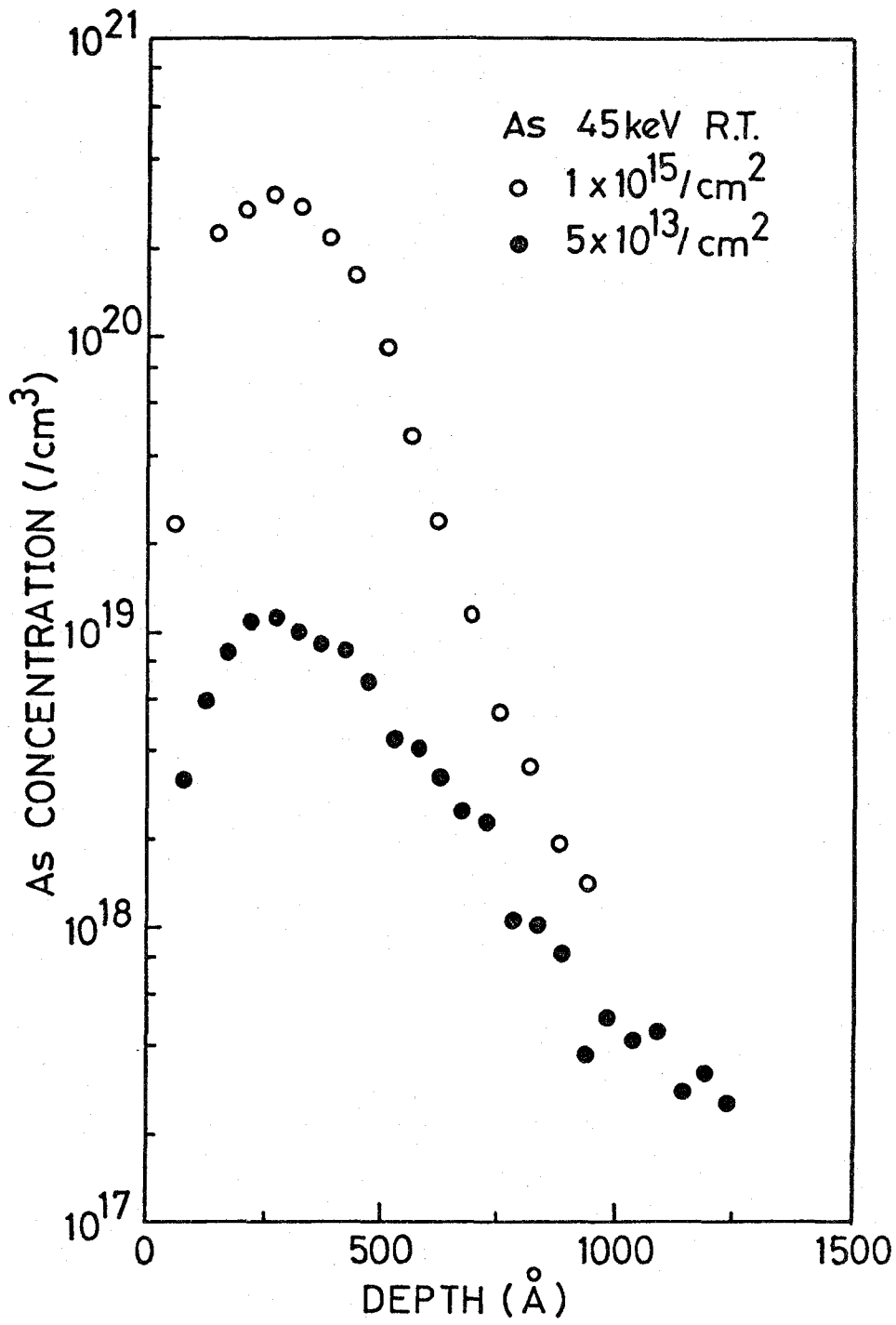
加速エネルギーに対してみると、加速エネルギーが大きくなるとピーク値を与える深さは大きくなり、分布もブロードになる。したがって同じ注入量でも最大濃度は加速エネルギーが大きくなると減少する。

以上、注入イオン分布の注入量及び加速エネルギー依存性について概説した。これらの注入イオン分布はガウス型に近い分布と指数関数のtailから成り立っている。このガウス型に近い分布とLSS理論の比較を4.3.2で、また、tailを形成する機構について検討を4.3.3で行なう。尚、注入イオン分布が中性子照射の影響を受けていないことについては5.3.1で述べる。



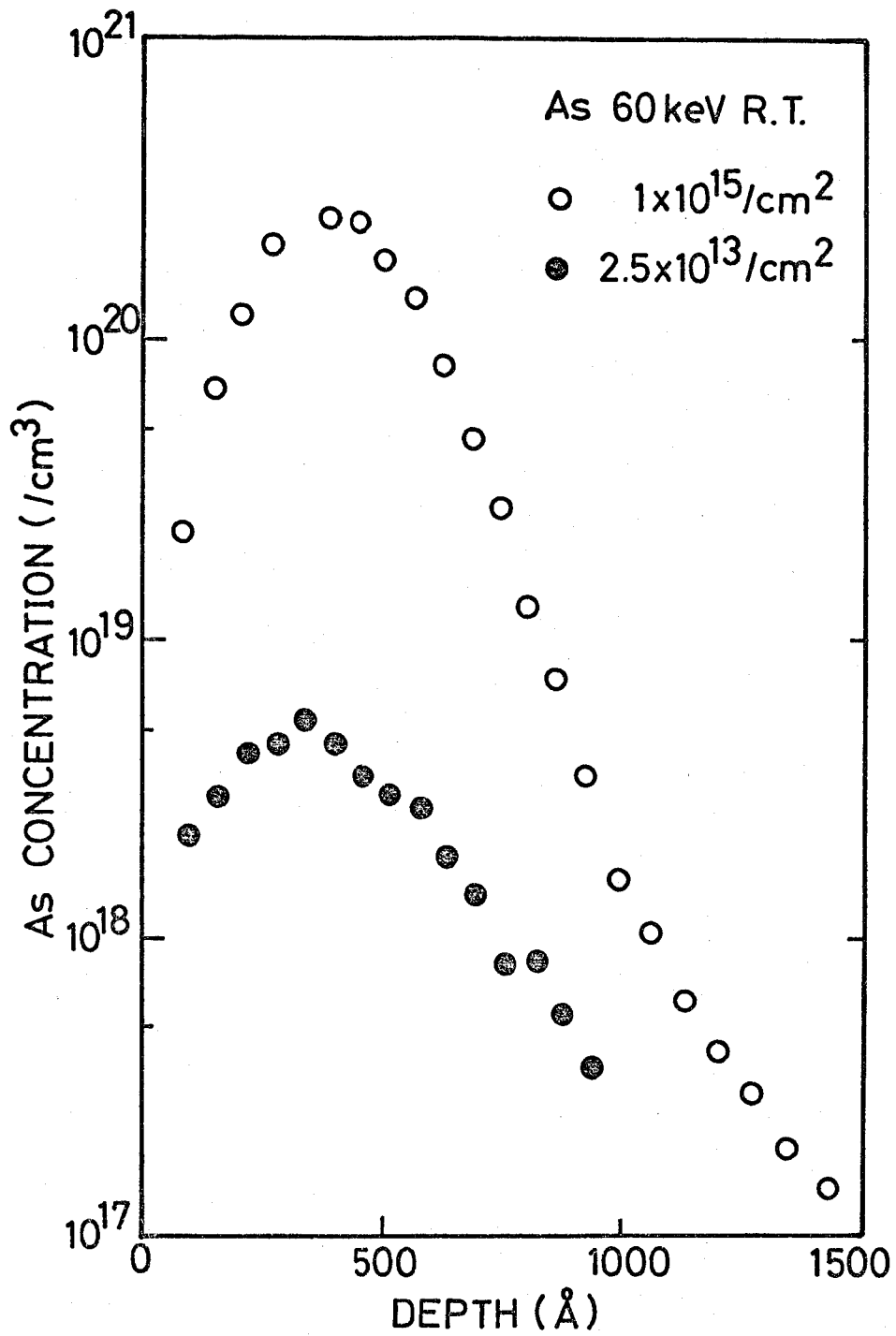
※ 4.1 図 室温注入分布

( 加速エネルギー : 35 keV  
 注入量 :  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  )



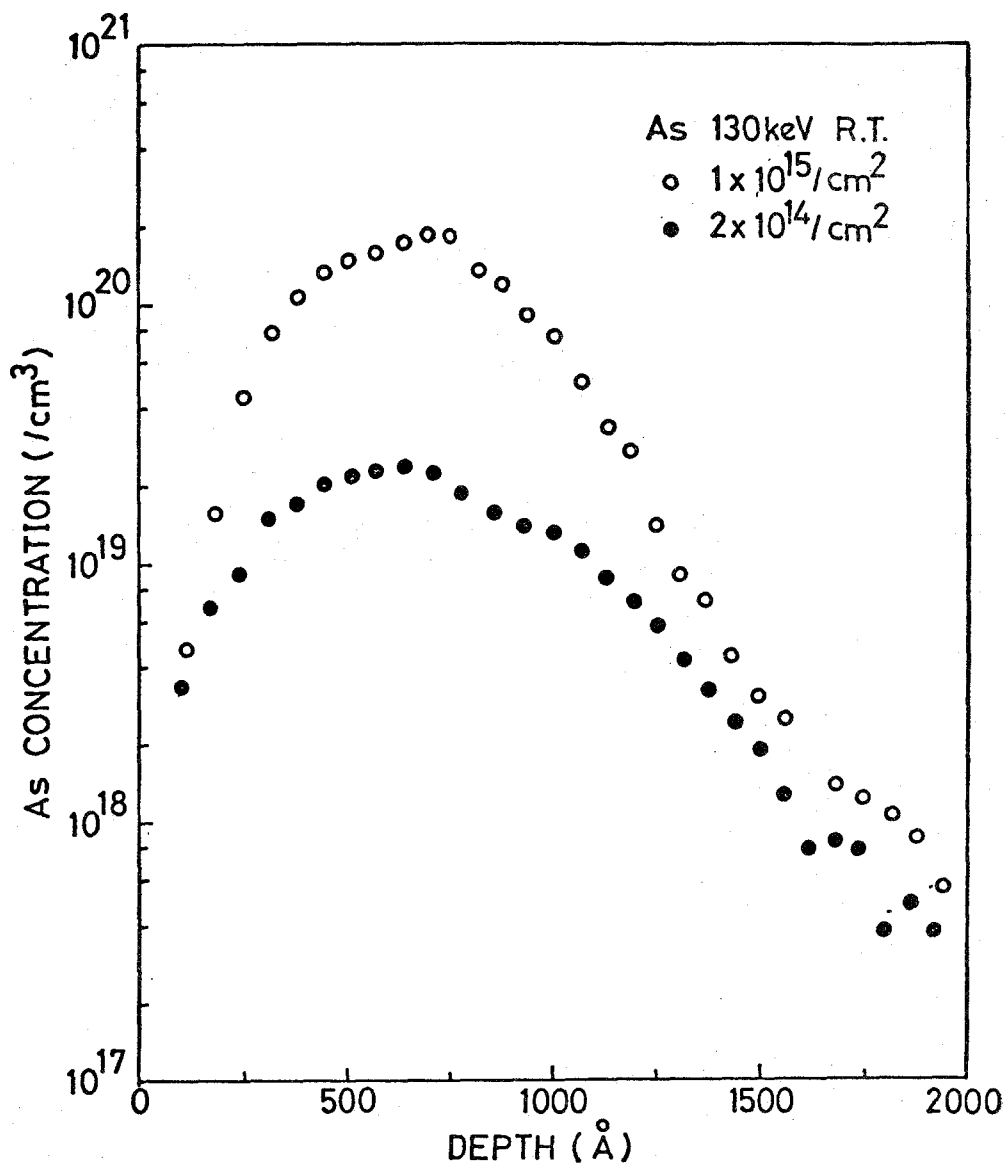
才4.2図 室温注入分布

(加速エネルギー: 45 keV  
 注入量:  $5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ )



※4.3 図 室温注入分布  
 (加速エネルギー: 60 keV  
 注入量:  $2.5 \times 10^{13}$ ,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ )





オ 4.4 図 室温注入分布

(加速エネルギー: 130 keV)  
 (注入量:  $2 \times 10^{14}$ ,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ )

## 4.3.2 LSS理論との比較

LSS理論とは Lindhard, Scharff と Schiøtt によって与えられた非晶質基板へ注入したイオンの飛程分布に対する一般理論である [1]。この理論では初期エネルギー  $E$  を持った入射イオンが任意の深さ  $R_p$  と  $R_p + dR_p$  との間で静止する確率密度関数  $P(E, R_p, \cos\varphi)$  の考察から (4.1) 式のような積分方程式が与えられる。

$$1 = N \int d\sigma_{n,e} [\langle R_p(E) \rangle - \langle R_p(E-T) \rangle \cos\varphi] \quad (4.1)$$

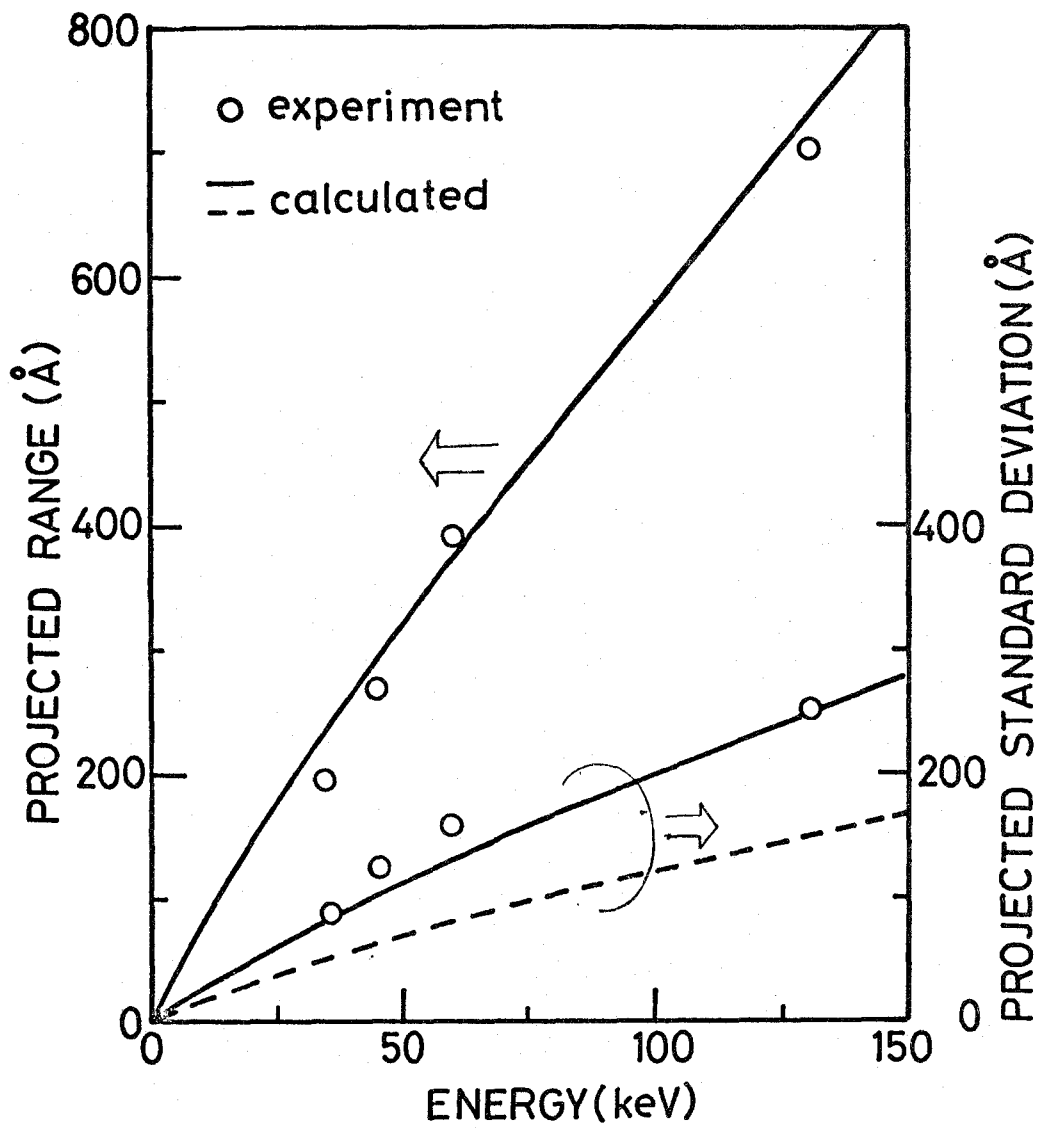
ここで  $d\sigma_{n,e}$  は微分衝突断面積で、原子核 ( $n$ )、および電子 ( $e$ ) との衝突は互いに独立で相関がないとして取り扱われる。  $N$  は基板原子の密度、  $E$  は入射エネルギー、  $T$  は衝突によって失うエネルギー、  $\varphi$  は散乱角である。

この式から平均投射飛程及びその標準偏差を Johnson 達 [11] と Brice [12] が計算している。計算にあたっては  $E \gg T$  の条件のもとで (4.1) 式を  $T$  のべき級数に展開する。 Johnson 達はその微分方程式の一次の項までを用い、 Brice は二次の項まで用いている。計算に使用している相互ポテンシャルは Thomas-Fermi ポテンシャルで、原子阻止能は速度に比例するという関係を用いている。さらに、確率密度関数  $P$  としてガウス分布を仮定している。すなわち、

$$P = (2\pi \overline{\Delta R_p^2})^{-\frac{1}{2}} \exp[-(x - \overline{R_p})^2 / 2\overline{\Delta R_p^2}] \quad (4.2)$$

である。ここで、  $\overline{R_p}$  は平均投射飛程、  $\overline{\Delta R_p}$  はその標準偏差である。

Johnson 達や Brice によって計算された平均投射飛程及びその標準偏差と実験値の比較をオ 4.5 図に示す。実験値はオ 4.1 図 ~ オ 4.4 図の注入量  $10^{15}/\text{cm}^2$  に対する分布から得た。すなわち、  $10^{15}/\text{cm}^2$  注入の分布の最大濃度の深さを平均投射飛程、最大濃度の  $1/10$  の濃度での全幅を  $0.23$  倍した値を標準偏差とした。オ 4.5 図の左側の縦軸は平均投射飛程で右側はその標準偏差



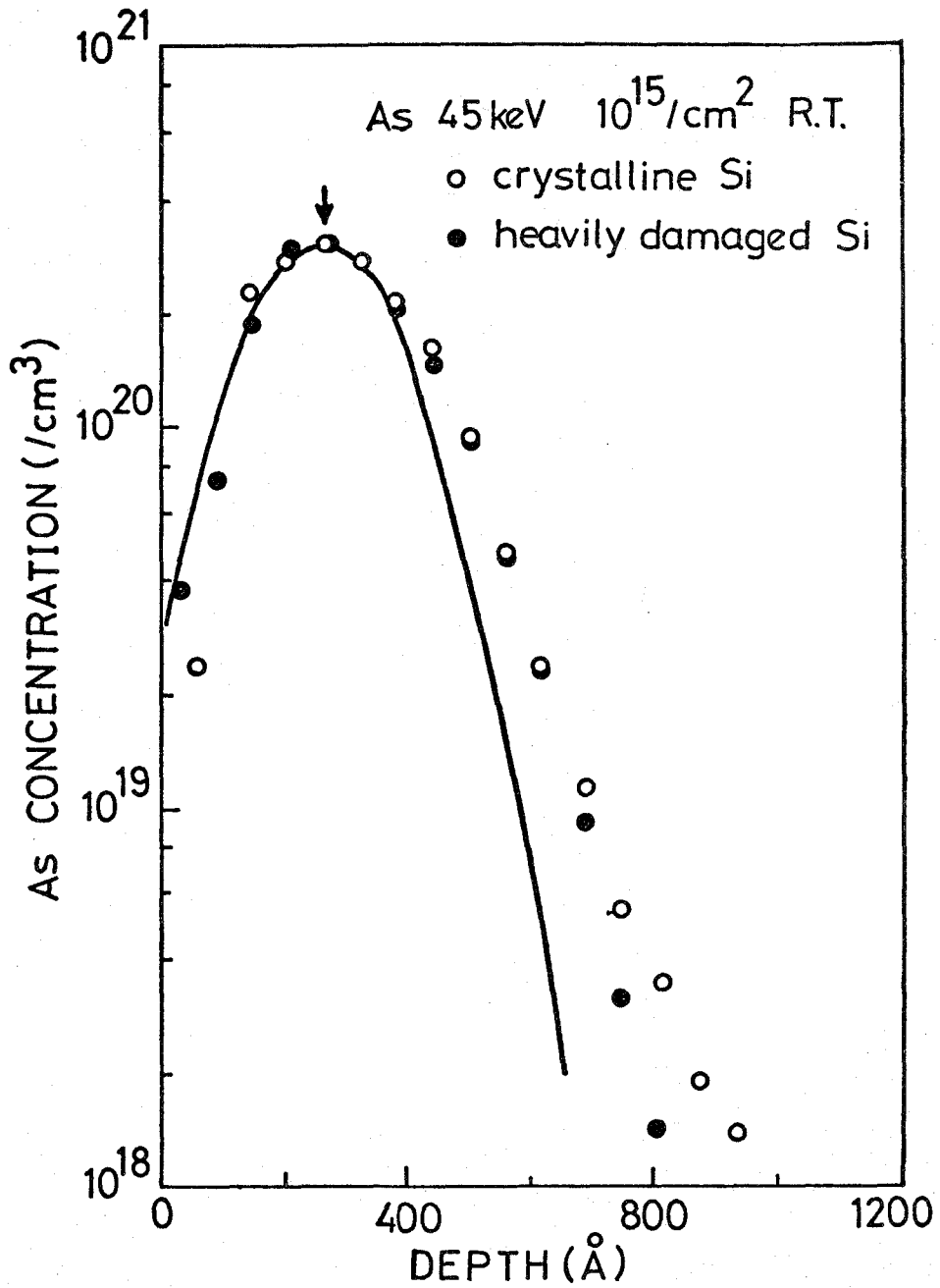
★ 4.5 図 平均投射飛程とその標準偏差

実線 : Brice [12]

破線 : Johnson and Gibbons [11]

である。また、横軸はイオンの入射エネルギーである。図中の実線は Brice による計算値、破線は Johnson 達の値を示す。平均投射飛程は Brice と Johnson 達の値の差は 1% 程度であるが、その標準偏差は約 60% の違いがある。実験値は、二次近似を用いた Brice の値とよい一致を示す。

ところで、実際の注入イオン分布は Johnson 達や Brice が仮定したガウス分布からずれ、左右非対称である。ガウス分布と注入イオン分布の比較をオ 4.6 図に示す。図中には格子欠陥の多いシリコンへ砒素を注入した場合の分布も示す。このシリコンは、加速エネルギー 45 keV で  $N_2^+$  を  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  注入してつくった。図から、注入イオン分布は表面側で鋭く、深い領域で脹れる分布を示すことがわかる。このことは、分布を正確に計算するには飛程の高次のモーメントまで導入する必要があることを示している。



※ 4.6 図. 注入イオン分布とガウス分布  
 ( heavily damaged Si は  $5 \times 10^{15} \text{ N}/\text{cm}^2$  )  
 ( 45 keV, 室温注入であった )

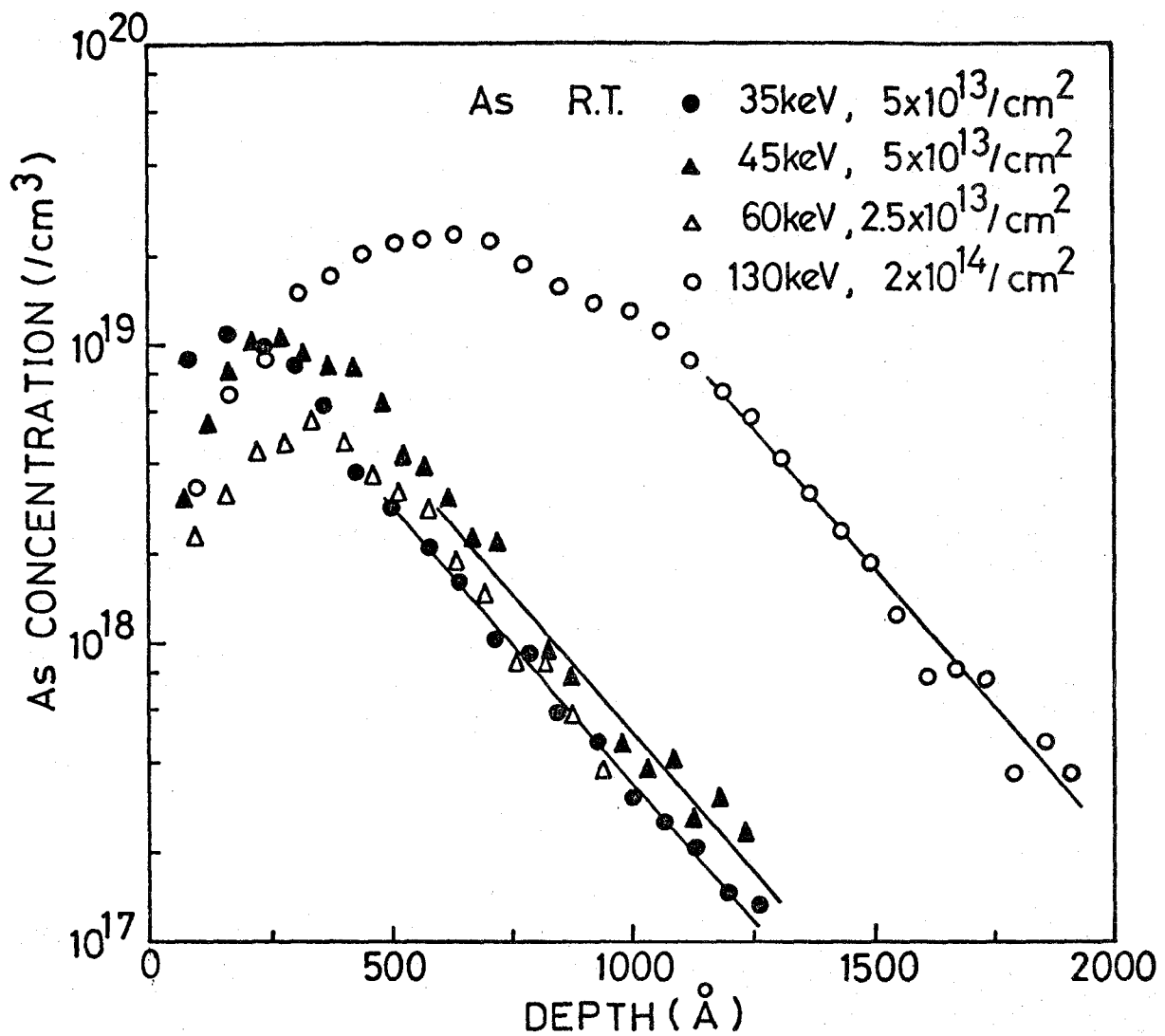
### 4.3.3 Tailの機構

タングステンの低指数軸方向に注入したイオンが異常に深く浸入することは、古くから知られている[10]。諸言で述べたように、低指数軸方向へ注入したイオンの平均飛程は、非晶質に対するものと、チャンネリングによるものとの間にある。このチャンネリングによる平均飛程より深い部分に、異常に深く浸入するイオンがあり、このイオンによって形成された分布を Davies 達は「supertail」と名付け、格子間原子の拡散のような早い拡散現象によって形成されると説明した[13]。また、この現象はシリコンハイオン注入したV族のリンでも認められることを Deanaley 達は示した[8]。この分布の特徴は、チャンネリングによる飛程は入射エネルギーの $1/2$ 乗に比例し、一方、tailは指数関数で表わされ、その勾配は、入射エネルギーに依存しないことである。

注入方向を低指数軸から傾けて注入すると、チャンネリング効果によって浸入するイオンの数は減少するが、わずかのイオンは非晶質基板の場合より深く浸入する(オ4.6図参照)。オ4.1図からオ4.4図における低注入量の分布をオ4.7図にまとめて示す。図からあきらかなように、深く浸入したイオンは指数関数分布を形成し、その勾配は入射エネルギーに依存しない。したがって、この指数関数のtailは上記の格子間原子の拡散によるといえる。

Moline はシリコンハイオン注入したPで同様な結果を得ている[14]。しかし、最近 Deanaley 達は数1000 Åという薄いシリコン膜に対するPの透過実験を行ない、透過したPの量が、分布測定の際に得られるtail部に存在するPの総量に等しいことを示している[15]。この実験は、tailがチャンネリングによって形成されることを示唆している。

このことより、tailは拡散効果とチャンネリング効果の和として形成されると考えられるが、定量的には明確ではない。



オ 4.7 図 低注入量における注入イオン分布の  
 加速エネルギー依存性  
 (注入方向は  $\langle 111 \rangle$  から  $8^\circ$  傾けている)

## 第4-4節 結 言

シリコンへ室温でイオン注入した砒素の分布を、放射能分析法によって測定し、次の様な結果が得られた。ただし、注入条件は、

加速エネルギー : 35 ~ 130 keV  
注入量 :  $2.5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$   
注入方向 :  $8^\circ \text{ off } \langle 111 \rangle$

である。

- (1) 注入イオン分布は、ガウス型に近い分布と指数関数型の tail から成り立っている。
- (2) 指数関数型の tail は、単結晶シリコンへの注入に対してみられ、格子欠陥の多いシリコンに対しては認められない。また、その傾きは加速エネルギーに依存しない。この tail の原因としては、拡散効果とチャンネルリング効果の和として考えられる。
- (3)  $10^{15} / \text{cm}^2$  注入の分布から得られる、平均投射飛程及びその標準偏差は、LSS理論から計算された値とよい一致を示す。
- (4) 注入イオン分布はガウス分布ではなく、最大濃度の深さを軸に左右非対称である。したがって分布を正確に計算するには飛程の高次のモーメントまで導入する必要がある。



## 参 考 文 献

- [1] J. Lindhard, M. Scharff, and H. Schiott: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, vol. 33 (1963) 1.
- [2] L. Eriksson, J. A. Davies and P. Jespersgård: *Phys. Rev.* vol. 161 (1967) 219.
- [3] R. S. Nelson: *The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids* (North-Holland Pub. Com., Amsterdam, 1968)
- [4] G. R. Piercy, F. Brown, J. A. Davies and M. McCargo: *Phys. Rev. Letters* Vol. 10 (1963) 399
- [5] R. S. Nelson and M. W. Thompson: *Phil. Mag.* vol. 8 (1963) 1677.
- [6] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard and M. A. Wilkins: *Can. J. Phys.* vol. 46 (1968) 587.
- [7] J. F. Gibbons: *Proc. IEEE*, vol. 56 (1968) 295
- [8] G. Dearnaley, M. A. Wilkins, P. D. Goode, J. H. Freeman, and G. A. Gard: *Proc. Conf. on Atomic Collision Phenomena in Solids* (Sussex, 1970) 633.
- [9] J. A. Davies, L. Eriksson, and J. L. Whitton: *Can. J. Phys.* vol. 46 (1968) 573
- [10] B. Domeij, F. Brown, J. A. Davies, G. R. Piercy and E. V. Kornelsen: *Phys. Rev. Letters* vol. 12 (1964) 363.
- [11] W. S. Johnson and J. F. Gibbons: *Projected Range Statics in Semiconductors* (Stanford University Bookstore, 1970)
- [12] D. K. Brice: *Radiation Effects* vol. 6 (1970) 77 and private communication.
- [13] J. A. Davies and P. Jespersgård: *Can. J. Phys.* vol 44 (1966) 1631
- [14] R. A. Moline: *J. Appl. Phys.* vol 42 (1971) 3553.
- [15] G. Dearnaley et al.: private communication.

## 第5章 高温注入分布

### 第5-1節 緒言

前章で述べたように、室温注入された基板には多くの格子欠陥が形成され、ある条件下では注入層は非晶質状態を呈す。これらの格子欠陥は基板を適当な温度で熱処理することにより焼鈍される。

いま、あらかじめ基板を高温にしてイオン注入する場合を考えると、注入によって発生する格子欠陥を焼鈍させながら注入していることになる[1]。この方法はホットインプラメンテーション（高温注入）と呼ばれ、注入後の基板は欠陥の少ない状態を示すが、注入イオンは増速拡散の効果により室温注入の場合よりもはるかに深くまで分布することが知られている[2~6]。

増速拡散についてはこれまでに数多くの研究がなされており、主として2種の機構が考えられている。

#### (1) 空孔機構 [7, 8]

注入中に発生した空孔が非常に早い速度で拡散し、この熱平衡以上にある空孔を通じて注入不純物の拡散が増速される。

#### (2) 格子間原子の拡散 [9, 10]

注入イオンが格子間位置を占め、格子間位置を通して拡散し、不純物、転位等にトラップされて止まる。

(1)の機構はプロトン照射によって希晶中の原子の拡散が増速される[11]ことでよく知られている機構である。シリコンハイオン注入したP[2], Sb[3]等の場合この機構で説明されている。この機構の特徴は基板温度に依存せず、注入量及び注入速度に依存することである。

一方、(2)の機構はタングステンハイオン注入したキセノン[12]やカリウム[13]の示す“supertail”の現象として知られ、シリコンハイオン注入したP[4], Na[5], Ga[6], In[6]の場合、この機構で説明されてい

る。この増速拡散の特徴は分布は温度に依存せず、  
また指数関数型の分布を示すことである。

本章ではシリコンへ種々の温度でイオン注入した  
砒素の分布を放射化分析法によって測定し、観測され  
た砒素の増速拡散機構について述べる。

まずオ5-2節では砒素の高温注入実験の方法  
について述べる。

オ5-3節では測定した砒素分布の注入温度依存  
性、注入方向依存性、注入速度依存性などについて述  
べる。観測された砒素の増速拡散の機構の検討は増  
速拡散のモデル[7~10]及び $S_b$ ,  $G_a$ の実験結果と比  
較しながら行なう。

尚、本実験における増速拡散が中性子照射の影響  
によるものではないことを示すために、放射性同位元  
素注入によって測定した分布と比較している。

## オ5-2節 実験方法

本節では、高温注入用のターゲット、注入方法等について述べる。

高温注入用のターゲットの概略図をオ5.1図に示す。材料はステンレス板を主体にし、ヒーターにはタンタル線(0.3~0.5φ)、絶縁物にはアルミナを用いている。ステンレス製のターゲットは、フランジ面(ビームの入射方向に直角な面)に対して約 $8^{\circ}$ 傾けている。試料はこのターゲットの上にタンタル線を押しつけることにより固定する。ヒーターはタンタル線をらせん状に巻き、その絶縁にはアルミナ管を用いた。ターゲット上での温度はクロクルーアルナル、又は白金-白金ロジウム热电対を用いて測定する。このターゲットを用いて基板温度は約 $750^{\circ}\text{C}$ まで上昇させることができる。この高温注入用のターゲットを真室外に放置した場合、注入に試用する前に必ずベーキングする必要がある\*。

注入方法の手順はオ4-2節に述べたようにシリコンを洗浄し、高温注入用ターゲットに取り付けた後、次の様に行なう。

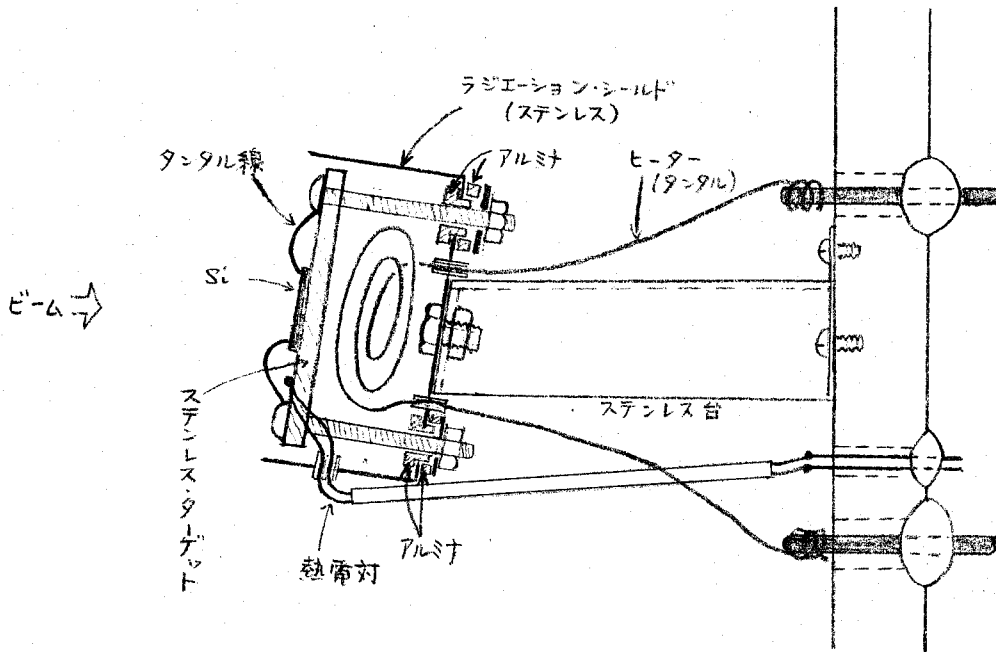
- ① 注入装置を起動させ、イオンビーム電流が十分に取れることを確認した後、ターゲットの温度を上昇させる。
- ② イオンビーム電流およびターゲットの温度があらかじめ設定した条件で安定になった後、注入を始める。
- ③ 注入後、ターゲットのヒーターのパワーを切り、注入装置の運転を停止する。ヒーターパワーを切った後、約3分後に $\text{N}_2$ ガスを注入装置内に流入させ、基板温度を遅やかに降下させる。

注入に用いたシリコン、放射化の方法、陽極酸化などの分析測定法は、室温注入の場合と同様である。

\* 注入した試料は中性子によって放射化するため、ターゲットの汚れには注意を用いる。また、基板と注入イオンに対して、それ専用の高温注入用ターゲットを使用する。

加速エネルギーは45 keVで一定である。注入量は  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \sim 10^{15}/\text{cm}^2$  まで。注入中のビーム電流密度は一定である。注入時間は1時間である。また、注入温度は  $100^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  までの各  $100^\circ\text{C}$  毎の温度である。

また、本章では、中性子照射による分布への影響を調べるために、放射性同位元素注入を行って分布測定をした。放射性同位元素の注入は、オ2.3図に示す注入装置を用いて行なった。この装置の注入室は比較的小さい為に、注入室の周りの温度が上昇する。したがって注入中は、注入室のまわりを水冷している。



オ5.1図 高温注入用ターゲット

タンタル線のヒーターはアルミナで被っている。ビームの入射角度を変えた場合は、ステンレス台の傾きを考える。

## 第5-3節 実験結果及び検討

### 5.3.1 注入温度依存性

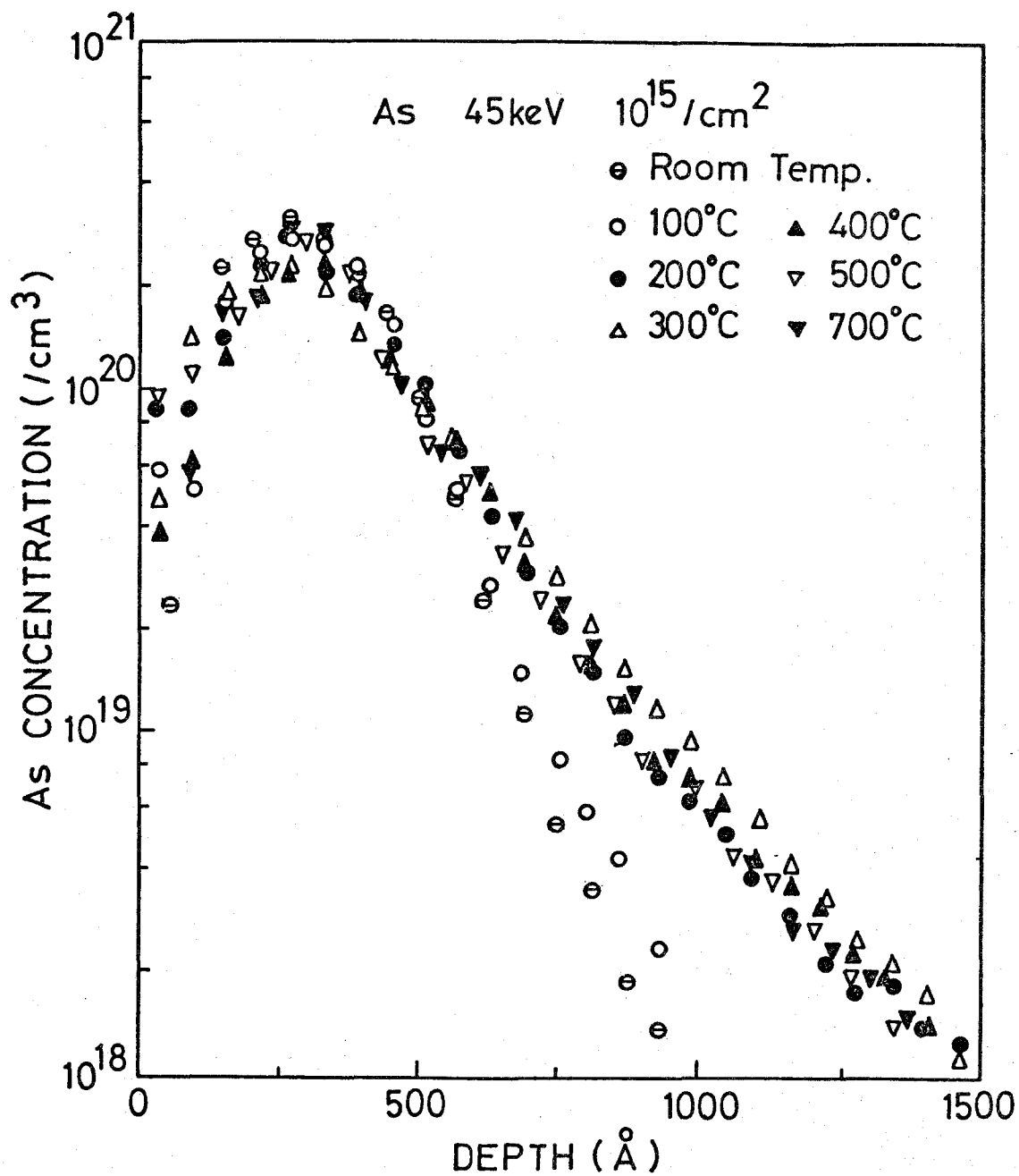
オ 5.2 図に、シリコンへ注入した砒素イオンの分布の注入温度依存性を示す。イオンの加速エネルギーは 45 keV、注入量は  $10^{15}$  As/cm<sup>2</sup>、注入時間は 1 時間、注入方向は  $\langle 111 \rangle$  から  $8^\circ$  傾けている。

注入イオン分布は 100°C では室温注入の場合と同じ分布を示し、200°C 以上で砒素の深い浸入を示している。

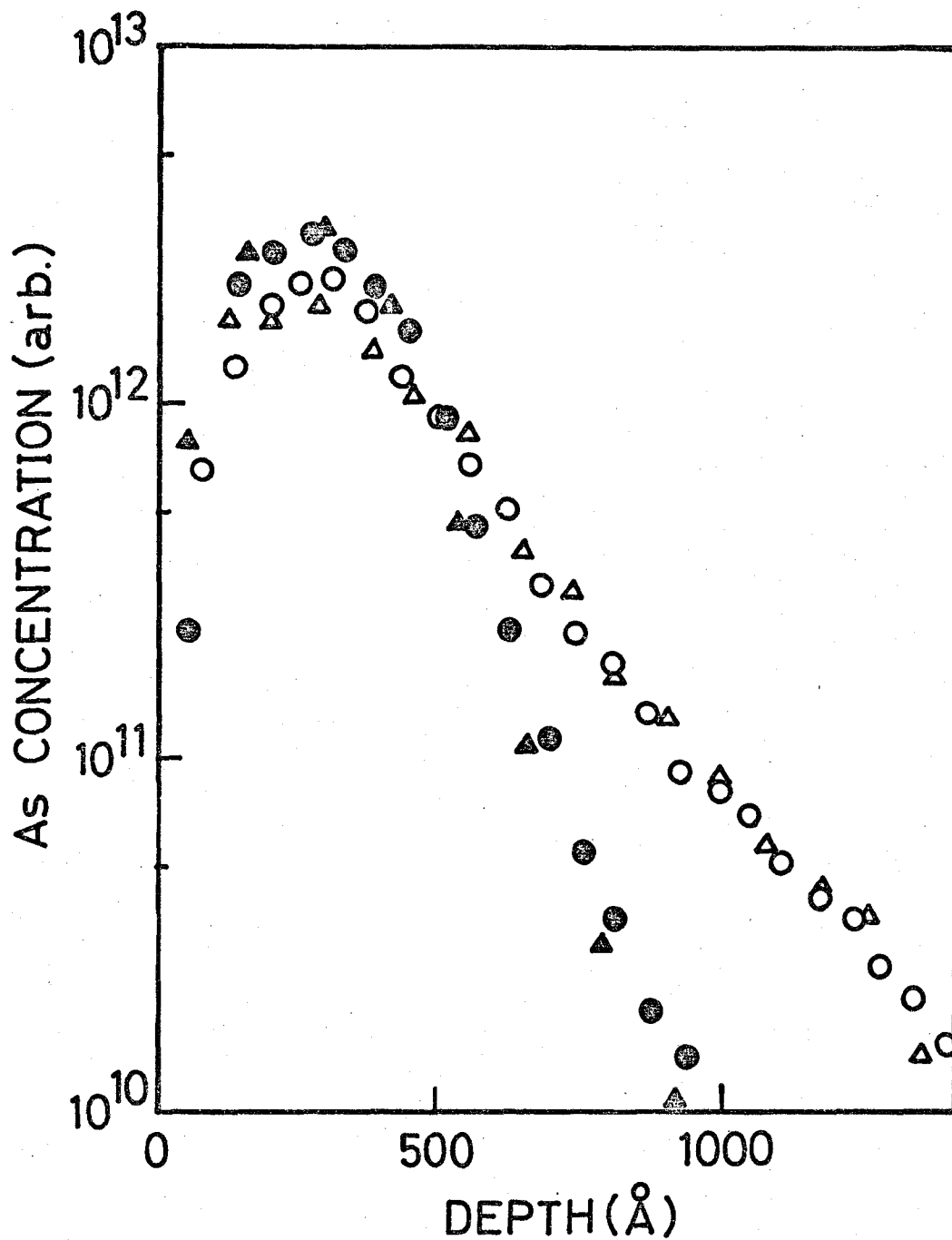
まず、この砒素の浸入が中性子照射の影響ではないことを示す。

注入後の中性子による放射化分析法は放射能同位元素注入にくらべ簡便な方法であるが、基板は中性子照射による影響を強く受ける。本実験においては二つの問題点がある。一つは、ボロンのドーパ量が  $1 \sim 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  の試料を用いていることである。ボロンは熱中性子によって  $^{10}\text{B}(n, ^4\text{He})^7\text{Li}$  という核反応を起すが、 $^4\text{He}$  は砒素の置換位置を格子間位置に押し出す効果をもっている [14]。この格子間位置の原子は比較的低温でも動き易い。オニ点は、速中性子の効果である。本実験に使用した、水圧輸送管は炉心のほぼ中央部であり、熱中性子束が多いかわりに、速中性子束も多い。(オ 3.1 表参照) この速中性子束はシリコン基板に多量の格子欠陥をつくり、また試料の温度を上昇させる可能性がある。通常照射中の雰囲気温度は数十度であるが、実際の照射中の基板温度については不明である。もし、基板温度がある程度上昇すると、照射によって発生した格子欠陥によって拡散が起る可能性がある。

これらの問題を解消するために、放射能同位元素注入によって測定した分布と注入後の放射化分析法によって測定した分布を比較した。オ 5.3 図にその比較を示す。注入温度は室温と 400°C で、その他の注入条件は上記したものと同じである。分布は両方の測定法



才 5.2 図 イオン注入された砒素の分布の  
 注入温度依存性  
 (注入時間は 1 時間)



才 5-3 図 注入後に放射化して測定した分布(円)と  
 放射性同位元素注入で測定した分布(三角)  
 △・○ 400°C, ▲・● 室温  
 注入量  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$   
 注入方向  $8^\circ$  off  $\langle 111 \rangle$



に関して一致した。すなわち、この結果は砒素の深い浸入が注入中に起っていることを示している。

この砒素の深い浸入は、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上で起り、注入イオン分布は $200^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ までほぼ同じである。また、分布は指数関数型の分布をしている。

この指数関数型の分布を形成する機構としては、格子間原子による拡散またはチャンネリング効果か考えられている。

チャンネリング効果の機構の考え方[15]は、注入中に発生する格子欠陥が注入中に消滅されるため結晶性が良くなり、チャンネル軸方向に散乱されるイオンが増加して起るといふものである。しかし、チャンネリング効果は基板の格子振動に強く依存するため、温度の効果を受け[16, 17]。したがって、チャンネリング効果によって決まる分布は温度依存性を示さずと考えられる。図5.2.2に示すような温度依存性のない注入イオンの深い浸入の機構としては、チャンネリング効果は考え難い。尚、チャンネリング効果をいっそう否定するため、チャンネリング効果の最も敏感な注入方向依存性について調べた。このことについては5.3.2に述べる。

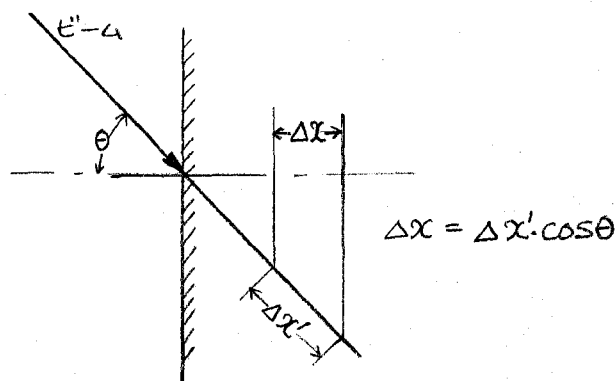
また、格子間原子の拡散と空孔機構による増速拡散を区別するために、5.3.3で注入速度依存性について述べる。

### 5.3.2 注入方向依存性

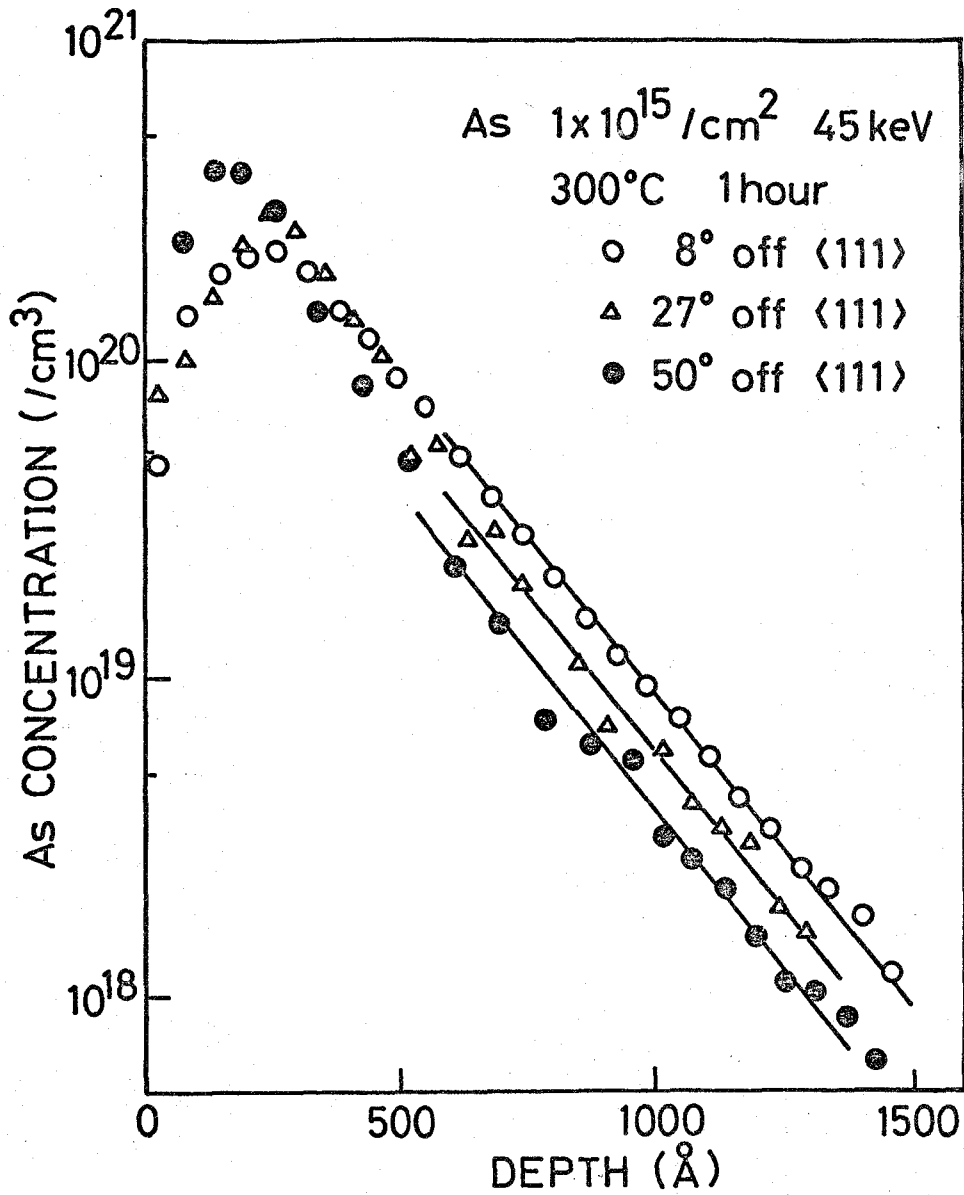
注入イオン分布の入射方向依存性について検討する。入射方向は  $\langle 111 \rangle$  軸から  $0^\circ, 27^\circ, 50^\circ$  傾けたものである。このそれぞれの角度に最も近接すると思われる低指数軸は  $\langle 111 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$  である。チャンネルリングの臨界角はそれぞれ約  $4^\circ, 5^\circ, 4^\circ$  である [18]。したがってチャンネルリング方向への散乱確率はほぼ同じであると考えられる。

オ5.4図に示すように、ビームの入射方向に対する深さを  $\Delta x'$  とすると測定される分布は  $\Delta x$  であるから、 $0^\circ$  傾けて注入したとき、ピーク値の深さは傾けないうきにくらべ  $\cos \theta$  倍浅くなり、拡散効果によって形成された tail の勾配は入射方向に依存しないと考えられる。

オ5.5図は測定した注入方向依存性の分布を示す。注入条件は加速エネルギー  $45 \text{ keV}$ , 注入量は  $10^{15} \text{ As/cm}^2$ , 注入時間  $1$  時間で基極温度は  $300^\circ\text{C}$  である。 $\langle 111 \rangle$  軸から  $27^\circ$  及び  $50^\circ$  傾けて注入した分布のピーク値の深さは、 $0^\circ$  傾けて注入したものより表面側にあり、 $50^\circ$  の場合のピークの深さは  $0^\circ$  の場合の深さの約  $0.7$  倍である。また指数関数 ( $\exp(-x/L)$ ) の勾配  $L$  はそれぞれ  $211, 204, 210 \text{ \AA}$  ほどほぼ同じであり、入射方向に依存しない。したがって、この結果の深い浸入は拡散効果によるものであると考えられる。



オ5.4図 分布の入射方向依存



※ 5.5 図 注入イオン分布の注入方向依存性

### 5.3.3 注入速度依存性

Fig. 5.6 図に、注入イオン分布の注入速度依存性を示す。注入条件で加速エネルギー、注入方向は濃度依存性 (5.3.1) の場合と同様である。注入温度は、 $400^{\circ}\text{C}$  と  $700^{\circ}\text{C}$ 、注入量は  $10^{15}/\text{cm}^2$  と  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  で、注入時間は1時間である。

Fig. 5.6 図の左の夕テ軸は  $10^{15}/\text{cm}^2$  注入の場合の濃度で、右側は  $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  注入の場合を示す。

図からわかるように、注入イオン分布は注入速度に依存しない。この性質についてこれまで得られた他のイオンの場合の結果と比較する。

まず、空孔機構で説明されるアンチモン注入の場合には、 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  の間で分布は注入温度に依存せず、注入速度に依存している [3]。

一方、格子間原子で説明されるカリウム、インジウム注入の場合には、前者が  $150 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、後者が  $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$  で分布は注入温度に依存せず、また注入速度にも依存しない。さらに増速拡散によって形成された分布は指数関数型を示している [6]。

これらの結果と本実験結果を比較すると、指数関数型の分布を形成すること、及び注入速度に依存しないことから、酸素の増速拡散は格子間原子の拡散によるものであると考えられる。

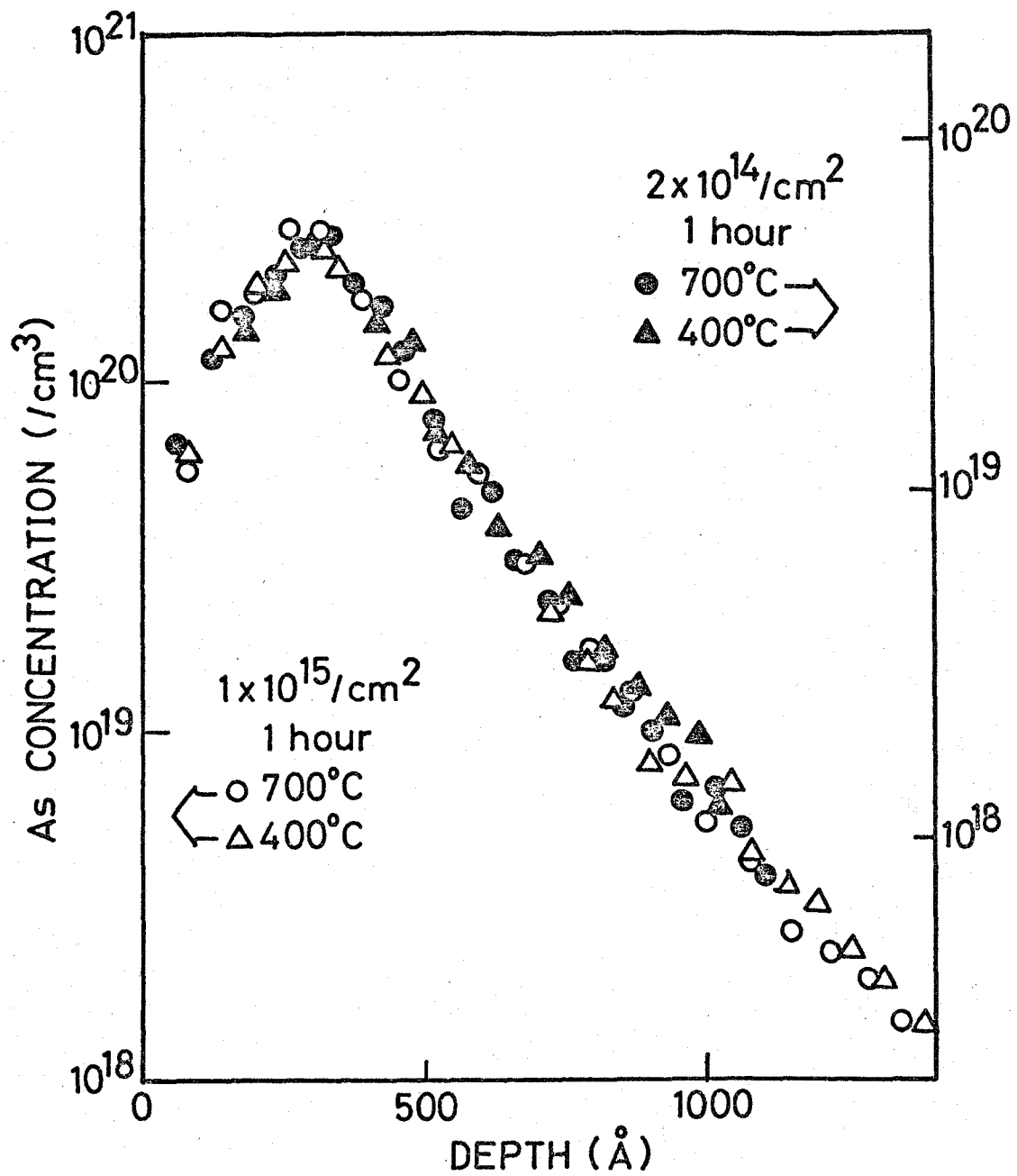


表 5.6 図 分布の注入速度依存性  
 注入温度 : 400°C, 700°C  
 注入量 :  $2 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$   
 注入時間 : 1 時間

### 5.3.4 格子間原子の拡散について

格子間原子の拡散モデルは、J. A. Davies [1] や M. Sparks [2] によって与えられている。Davies のモデルは、格子間位置を占めたイオンが、格子欠陥等にトラップされるというもので、トラッピング・センターが一律に分布しているならば注入イオン分布は指数関数になることを示している (5.1 式)。

一方、Sparks は V-I-B モデルを提唱した (V: 空孔, I: 基板原子の格子間原子, B: 注入イオン)。このモデルでは、V, I, B はそれぞれ次の様な動きをする。空孔は基板の格子間原子と結合して消滅する。また、注入イオンの格子間原子は空孔と結合して置換位置をしめるが、置換位置を占める注入イオンの拡散は格子間位置のイオンの拡散にくらべ非常に遅いと考えられるのでトラップされたものとする。また、空孔、格子間位置のイオンは不純物、転位等にトラップされたり、移動しなくなる。このモデルでは、注入イオンの分布の形は  $(x-x_0)^{-\eta}$  ( $\eta > 0$ ) になる。しかし、このモデルでも、トラッピング・センターとして働くものが均一に分布しているとすれば注入イオン分布は指数関数になり、次のように表わされる。

$$n_B(x) = n_0 \exp(-x/\sqrt{D\tau}) \quad \text{----- (5.1)}$$

ここで、 $D$ ,  $\tau$ ,  $\sqrt{D\tau}$  は、それぞれ格子間原子の拡散係数、ライフタイム、拡散長である。オ 5.2 図における測定点の最小二乗法によって得られる拡散長は約  $210 \text{ \AA}$  であった。

これらの解析中、最も問題になるのは格子欠陥の分布である。イオン注入中発生する格子欠陥は非常に複雑で [19]、また、深さ方向によって格子欠陥の性質も変化すると考えられる。

室温注入の場合、発生する格子欠陥の量は、注入イオンの  $1000 \sim 2000$  倍で、また、欠陥分布のピークの深さは、イオンのピークの深さの約  $0.7$  倍である

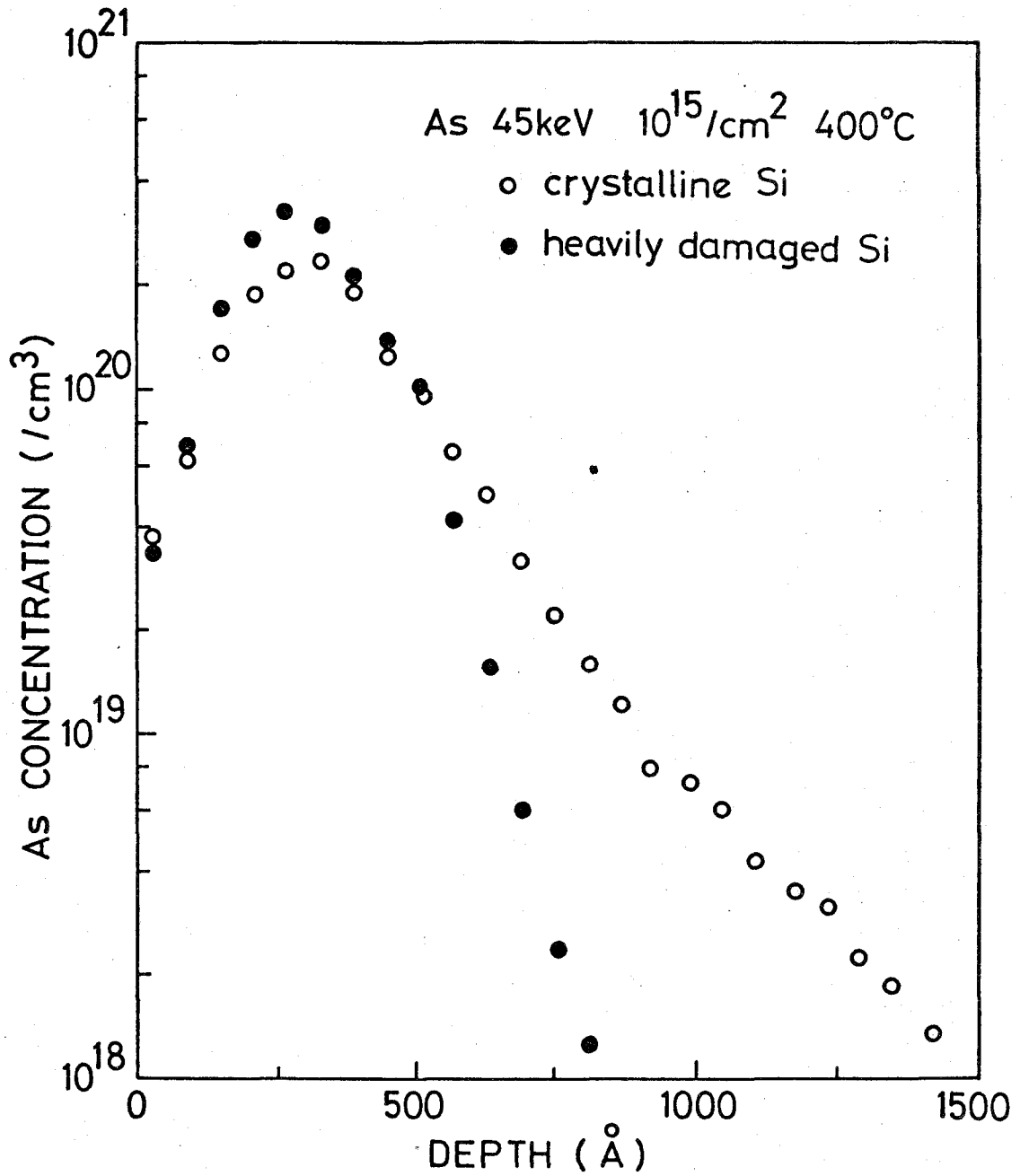
[20, 21]。高温注入の場合は、発生する格子欠陥を焼鈍させながら注入しているから、欠陥分布は室温注入の場合と異なり、その量も少ない[6]。この場合、空孔は非常に早く拡散すると考えられ[2, 22]、その拡散長は $0.086\mu$ [23]、 $0.3\mu$ [24]、 $3\mu$ [25]と報告されているが、正確な値はまだ得られていない。これらの空孔が、注入イオンの拡散に対して空孔モデル的拡散に寄与するか、格子間原子のトラップセンターとして寄与するかは、注入イオンの空孔に対する性質によって決まると考えられる。

砒素ドーピングシリコンへイオンを照射すると、照射によって発生する格子欠陥が置換位置の砒素を *non lattice site* に押し出すが、一方、アンチモンではこのような現象は起こらない[26]。すなわち、アンチモンと砒素とでは、格子欠陥に対する挙動は異なっている。

もし、注入中発生した空孔が、砒素の二種の増速拡散に寄与したとすると、空孔モデルに対しては分布はステップ状になり[26]、格子間原子の拡散に対しては指数関数的になる。

空孔の拡散長は上記のごとく本実験で得られた拡散長 $210\text{ \AA}$ に比較し非常に大きいため、均一に分布している空孔がトラッピングセンターとして働くという仮定は成り立つと思われる。したがって本実験条件での砒素の増速拡散は格子間原子による拡散が主役となっていると考えられる。

格子間原子の拡散は、格子欠陥に非常に影響されるはずである。オ5.7図に、シリコン単結晶へ注入した砒素の分布とあらかじめ格子欠陥をつくったシリコンへ注入した分布の比較を示す。heavily damaged Siは $5 \times 10^{15} \text{ N/cm}^2$ を室温・45 keVで注入してつくった。砒素の増速拡散はシリコン単結晶でみられ、格子欠陥の多い試料ではみられない。この結果は格子間原子の拡散を指示している。



オ5・7図 注入イオン分布の結晶性依存  
 (heavily damaged Siは室温、45 keV)  
 ( $5 \times 10^{15} \text{ N}_2/\text{cm}^2$  注入して作った)



## 才5-4節 結 言

シリコンへ砒素を高濃注入し、注入イオン分布を測定し、砒素の増速拡散の機構について調べた。

注入条件は

加速エネルギー	45 keV
注入温度	室温 ~ 700°C
注入量(時間)	$2 \times 10^{14} \sim 10^{15} / \text{cm}^2$ (1時間)
注入方向	$8^\circ \sim 50^\circ$ off $\langle 111 \rangle$

である。

得られた結果は次の通りである。

- (1) 砒素の増速拡散は200°C以上で観測され、その分布は700°Cまで変化せず、指数関数型を示す。
- (2) 指数関数の傾きは、注入方向及び注入速度に依存しない。
- (3) この増速拡散は、単結晶シリコンで認められ、格子欠陥の多いシリコンでは認められない。
- (4) この増速拡散は、格子間原子の拡散が主な機構であると考えられ、その拡散距離は約210 Åである。

## 参 考 文 献

- [1] J. W. Mayer, L. Eriksson, and J. A. Davies: "Ion Implantation in Semiconductors" Chap. 3 (Academic Press, New York, 1970)
- [2] P. M. Glotin: Can. J. Phys. vol. 46 (1968) 705
- [3] K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara and I. Kimura: Appl. Phys. Letters vol. 17 (1970) 391
- [4] G. M. Dearnaley, A. Wilkins, P. D. Goode, J. H. Freeman and G. A. Gard: Proc. Conf. on Atomic Collision Phenomena in Solids (Sussex, 1970) 633.
- [5] J. O. McCaldin: Nucl. Instr. Methods vol 38 (1965) 153
- [6] K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara, I. Kimura, I. V. Mitchell, G. Ilic, J. L. Whitton and J. A. Davies: Jap. J. appl. Phys. vol. 12 (1973) 735
- [7] G. J. Dienes and A. C. Damask: J. Appl. Phys. vol. 29 (1958) 1713.
- [8] P. Baruch, C. Constantin, J. C. Pfister and R. Saintesprit: Disc. Faraday Soc. Vol. 31 (1961) 76.
- [9] J. A. Davies and P. Jespersgård: Can. J. Phys. Vol. 44 (1966) 1631
- [10] M. Sparks: Phys. Rev. vol. 184 (1969) 416
- [11] R. L. Minear, D. G. Nelson, and J. F. Gibbons: J. Appl. Phys. vol. 43 (1972) 3468
- [12] B. Dombij, F. Brown, J. A. Davies, G. R. Piercy and E. V. Kornelsen: Phys. Rev. Letters Vol. 12 (1964) 363
- [13] J. A. Davies, L. Eriksson, and J. L. Whitton: Can. J. Phys. vol 46 (1968) 573
- [14] F. Rimini, J. Haskell and J. W. Mayer: Appl. Phys. Letters vol. 20 (1972) 237
- [15] J. M. Fairfield and B. L. Crowder: Trans. Met. Soc. AIME vol. 245 (1969) 469
- [16] P. A. Channing: Can. J. Phys. Vol. 45 (1967) 2455
- [17] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard and M. A. Wilkins: Can. J. Phys. Vol. 46 (1968) 587.
- [18] J. Lindhard: kgl. Danske Videnskab. Mat. Fys. Medd. vol. 34 No 14 (1965)

- [19] K. Murakami, K. Masuda, K. Gamo, and S. Namba: Jap. J. appl. Phys. Vol.12 (1973) 1307.
- [20] B. L. Crowder and R.S. Title; Rad. Effects vol.6 (1970) 63
- [21] B. L. Crowder; J. Electrochem. Soc. Vol.117 (1970) 671
- [22] G. D. Watkins: J. Phys. Soc. Japan Vol.18 Suppl. II (1963) 22
- [23] Ref [11]; also see T. Itoh and I. Ohdomari: J. Appl. Phys. Vol. 41 (1970) 434
- [24] H. Strack: J. Appl. Phys. Vol. 34 (1963) 2405.
- [25] J. C. Pfister and P. Baruch: J. Phys. Soc. Japan Vol.18 Suppl. III (1963) 251.
- [26] J. Haskell, E. Rimini, and J.W. Mayer: J. Appl. Phys. Vol.43 (1972) 3425.

## 第6章 注入層の電気特性

### 第6-1節 緒言

イオン注入した基板には多数の格子欠陥が発生しある注入量で注入層は非晶質を呈する。この非晶質になる注入量はイオンの質量、基板温度に強く依存する[1, 2]。

シリコンへ砒素を室温注入した場合に、本実験条件すなわち、入射エネルギーが45 KeV, 注入速度が約 $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $\sim 3 \times 10^{11} \text{As}/\text{cm}^2\text{sec}$ ), 入射方向が $\langle 111 \rangle$ から $8^\circ$ 傾いている場合、注入量が $\sim 5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ で約50%,  $\sim 2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ で非晶質になる。したがって室温注入の場合、注入層を電気的に活性化層にするためには、熱処理を必要とする。

一方、前章でも述べたように高温注入を行なうと注入後の基板の格子欠陥は非常に少ないものとなる。したがって高温注入は熱処理することなく電気的に活性化層を得ることができると可能性がある。

しかし、格子欠陥が少ないからといって注入イオンが電気的に活性化するとは限らない。すなわち、電気的な活性化は注入イオンの格子位置にも関係している[3, 4]。

これまでシリコンへの砒素イオン注入に関して熱処理温度の関数として注入層のシート抵抗の測定[5]あるいは表面キャリア密度の測定[6]が行なわれてきた。この方法は注入層と基板とにp-n接合を形成させ、注入層の抵抗、全キャリア数を測定するもので、注入層全体の平均が得られる。

しかし、実際は注入イオンや発生する格子欠陥は深さ方向に分布するため明確な注入層の情報を得るにはキャリア密度を深さの関数(キャリア分布)として測定する必要がある。

キャリア分布の測定法としてはオ3.1節に述べた方法があるが、最も頻繁に使用されている測定法は、ホール効果とシート抵抗の測定と陽極酸化法による注入層の sectioning を併用する方法である。

これまで注入イオン分布とキャリア分布は別々の試料で測定され、また、それぞれの分布について熱処理効果が検討されてきた[7]。この熱処理効果に関する検討を、注入イオン分布とキャリア分布の比較の上から行なえば、さらに明確な情報が得られる。

陽極酸化法による sectioning は注入層の除去に良い技術であるが、別々の試料で行なうと深さ方向の誤差が分布の誤差として入ってくる。したがって同一試料を用いて測定する事が肝要である。

中性子による放射化分析法は、もし注入イオンが簡便な放射性同位元素をもつならば、分布測定法の中で最も簡単な、しかも感度の良い方法である。しかし、注入後の放射化分析法は、中性子照射の影響が注入層に残り、電気特性を変化させる。一方、放射性同位元素を注入すれば、注入層は注入効果のみになる。

したがって、本章では放射性同位元素 ( $^{70}\text{As}$ ) を注入し、注入イオン分布とキャリア分布を同一試料で測定することにより調べた注入層の熱処理効果を中心に述べる。以下、各節の内容を概説する。

オ6.2節においては、実験方法についてのべる。まず、測定法を概説し、本実験に使用した試料の形状などについて詳述する。

オ6.3節においては、まず、isochronal 熱処理温度の関数として調べた室温注入及び高温注入試料の表面キャリア密度やホール移動度について述べる。続いて、一般に半導体素子作製で使用されている室温注入試料の熱処理効果を、注入イオン分布とキャリア分布を同一試料によって測定した結果を元にして、注入量、熱処理温度、深さの関数として検討する。さらにこれらの熱処理後の分布と熱処理前および高温注入分布との比較検討もあこなう。

## 第6-2節 実験方法

ホール効果、シート抵抗の測定にはブリッジ法[8]や van der Pauw 法[9]が使用されてきた。イオン注入層のホール効果の測定は N. G. E. Johansson 達[10]の総説があるので、本節では、本実験に使用した試料およびその形状、測定条件などについて述べる。

### 6.2.1 ホール効果測定試料

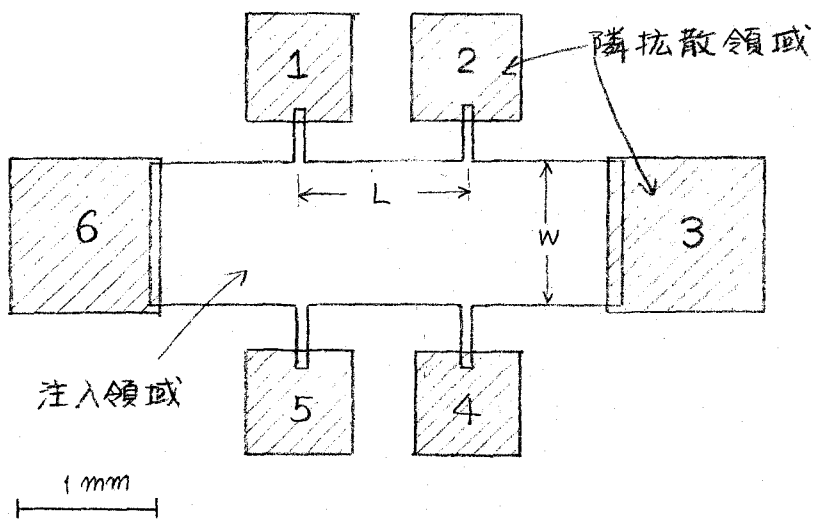
ホール効果の測定に使用した方法はブリッジ法、および van der Pauw 法を用いた。ブリッジ法では表面キャリア密度の測定用に、また、van der Pauw 法は深さ方向のキャリア密度の測定用である。ブリッジ法の試料の形状をオ6.4図にまた van der Pauw 法の試料をオ6.5図に示す。van der Pauw 法についての詳細については6.2.2において述べる。

イオン注入層は表面から非常に浅い層である。注入層のホール効果を測定する場合はバルクと注入層を isolate する必要がある。この isolate する方法には基板に高抵抗 ( $50\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  以上) を用いる方法と  $p$ - $n$  接合を形成させる方法がおこなわれる。本実験ではバルクと  $p$ - $n$  接合をつくる方法を用いている。

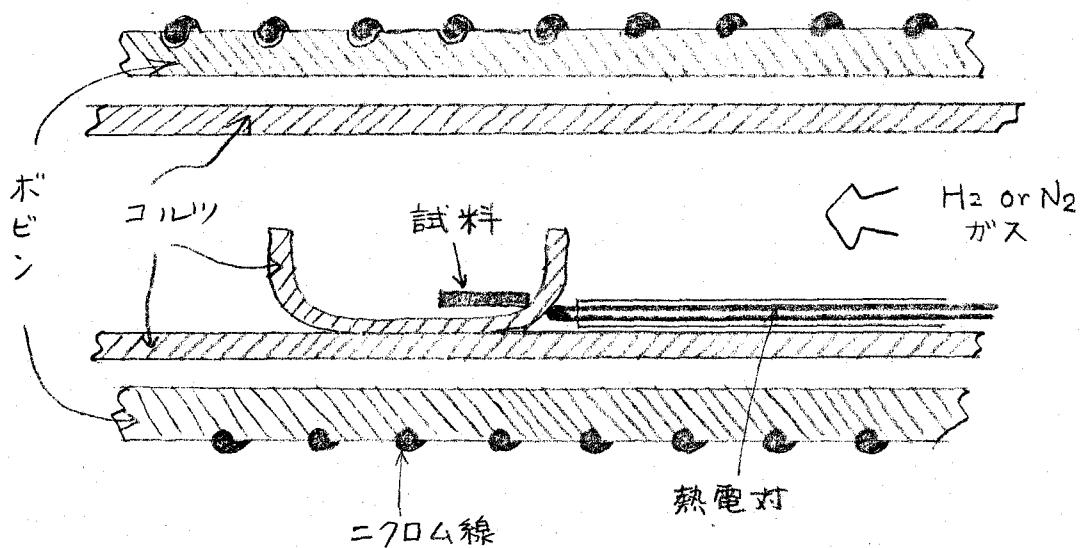
オ6.1図に使用した基板は  $p$ 型ボロンドーピングの抵抗  $0.2 \sim 0.5 \Omega\cdot\text{cm}$  のシリコンである。(キャリア濃度  $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$  以下) 電極部分は、磷を熱拡散法により拡散している(接合の深さ  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ )。砒素のイオン注入は、注入面以外を  $\text{SiO}_2$  によりコートしておこなう。注入後、 $\text{SiO}_2$  を弗酸により除去し、熱処理およびホール効果の測定を行なう。

熱処理は、水素ガスあるいは窒素ガスを流しておこなう。熱処理温度はクロメルアルメルを用いて測定した。熱処理前後に純水、メチルアルコール、トリクロエチレンで各10分程度洗浄する。

ホール効果測定の際、試料をアクリル板に両面テープで接着させる。電極リード線には、金線を用い、金線と電極面の接着には、銀ペーストを使用した。



オ 6.1 図 ホール効果測定用試料  
(基板は p 型、B-doped Si)



オ 6.2 図 試料の熱処理に使用した炉

シート抵抗およびホール係数の測定は次の様にしておこなう。シート抵抗は定電流  $I$  を電極3と電極6の間に流し、電極1と電極2, あるいは電極4と電極5の電圧を測定する。この測定には  $1 \sim 300 \mu A$  の定電流源を使用し、電極の正負を反転して行なう。シート抵抗  $\rho_s$  は次式によって得られる。(オ6.1図参照)

$$\rho_s = \frac{V_R}{I} \left( \frac{W}{L} \right) \quad (\text{ohms/cm}^2) \quad \text{--- (6.1)}$$

この式において、 $W/L$  は、図中の各長さの比であり、 $V_R/I$  は、測定した電流-電圧の関係の平均値である。

また、ホール係数の測定は電流(通常  $100 \mu A$ )を電極3, 6に流し、電極1, 5, あるいは、電極2, 4間の電位差を磁場(通常  $\sim 5000$  エルステッド)をかけた場合とかけない場合に測定し、磁場による誘起起電力  $V_H$  を測定する。シートホール係数  $R_{HS}$  は次式によって得られる。

$$R_{HS} = \frac{10^8}{B} \cdot \frac{V_H}{I}, \quad (\text{cm}^2/\text{g-0n}) \quad \text{--- (6.2)}$$

この式において、 $B$  はかけた磁場(ガウス)で、 $V_H/I$  は平均値を使用する。

これより、表面キャリア密度  $n_s$  は次式で与えられる。

$$n_s = \frac{r}{R_{HS} \cdot q}, \quad (\text{carriers/cm}^2) \quad \text{--- (6.3)}$$

この式で、 $q$  は電子の電価、 $r$  はホール移動度とドリフト移動度の比である。この比は、散乱機構や不純物濃度に依存する。不純物濃度が  $10^{16}/\text{cm}^3$  以下の場合、電子に対して  $r$  は  $1.2 \sim 1.3$ , 正孔に対して  $0.7 \sim 0.8$  である [11, 12]。通常、電子に対して不純物濃度  $10^{18}/\text{cm}^3$  以上では、 $r \sim 1$  と仮定されており、これに関する検討は参考文献 [10] に詳しく述べられている。

いま  $r = 1$  とすると、移動度は (6.1), (6.2) 式より、次式で与えられる。



$$\mu = \frac{R_{HS}}{\rho_s} \quad (6.4)$$

次に van der Pauw 法による測定法について簡単に述べる。

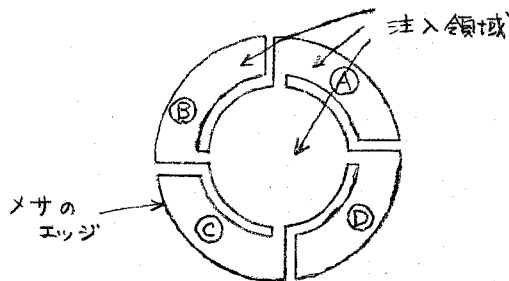
van der Pauw は任意な形状の試料について解析しているが、実験に使用する場合は、対称形を用いた方が簡単である。

例之は、オの図に示すパターンの場合、 $\rho_s$ ,  $R_{HS}$  は次式によって得られる。

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{V_{CD}}{I_{AB}} + \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \right) \quad (6.5)$$

$$R_{SH} = \frac{10^8}{B} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{V_{BD}}{I_{AC}} + \frac{V_{AC}}{I_{BD}} \right) \quad (6.6)$$

ここで、 $f$  は  $V_{CD}/I_{AB}$  と  $V_{DA}/I_{BC}$  の比によって決まるファクターで、van der Pauw [9] によって与えられる。したがって、(6.5), (6.6) 式を (6.3), (6.4) 式に代入することによって  $\rho_s$ ,  $\mu$  が求められる。



オ 6.3 図 van der Pauw パターンの例

( Johansson 達によって使用されたもの [10] )

## 6.2.2 注入イオン分布とキャリア分布の 同一試料による測定

注入イオン分布とキャリア分布の同一試料による測定法をオ6.4図に示す。

前述したように注入イオン分布を測定するために、注入後の放射化分析法を使用するとキャリア分布を測定することができない。したがって、注入に放射性同位元素を使用する\*。分布測定は、放射線計測と注入層の除去をくり返すことにより行なう。

キャリア分布は、次のように行なう。

(1) まず表面のシート抵抗  $\rho_s$ , シートホール係数  $R_{HS}$  を測定する

(2) 陽極酸化によりシリコンの表面を酸化させ、その酸化層を希酸により除去する。(この希酸溶液の放射線を計測することにより、注入イオン分布を測定する。)

(3) 再度  $\rho_s$ ,  $R_{HS}$  を測定する。

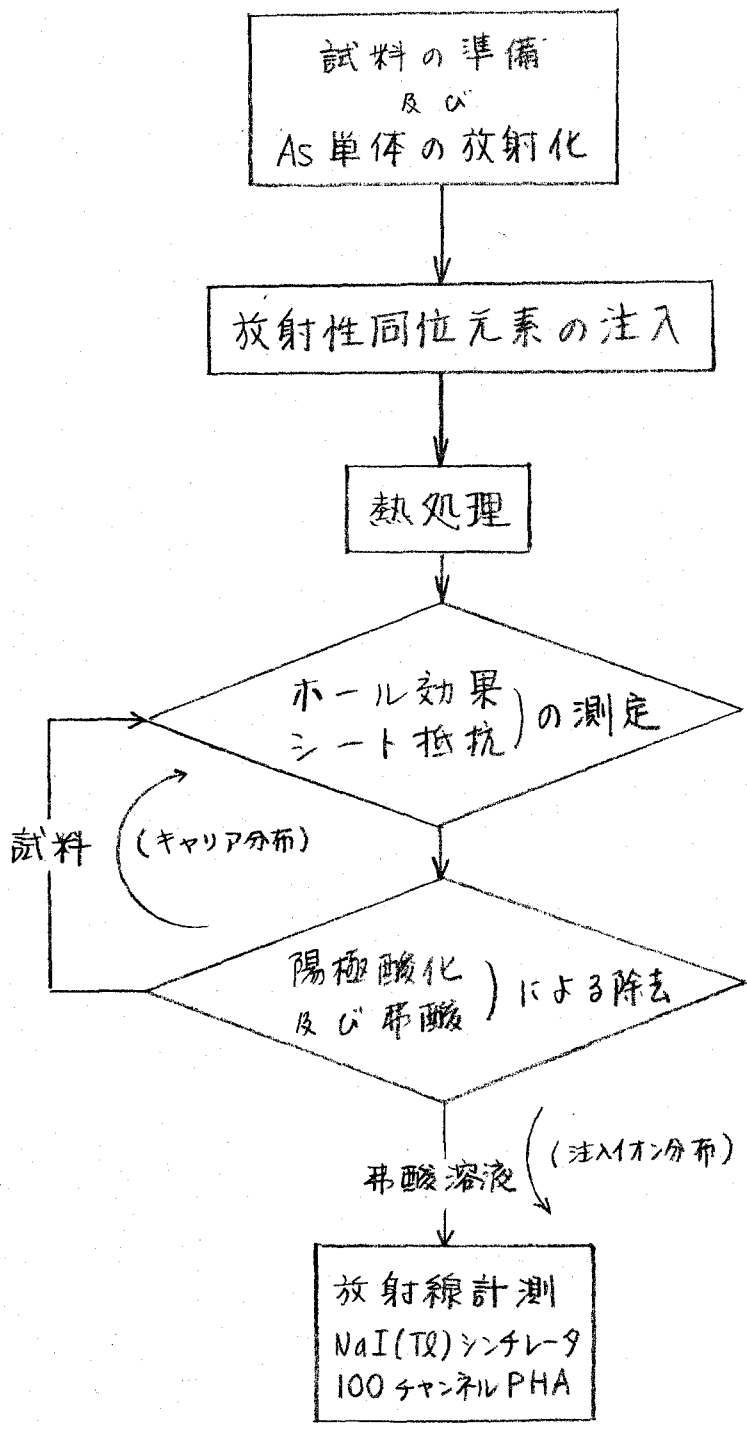
(1)(2)(3)をくり返すことにより、キャリア濃度および移動度が得られる。すなわち J.W. Mayer 達によれば  $i$  回目の注入層の除去の前後に測定したシート抵抗、ホール係数を  $\rho_{si}$ ,  $\rho_{si+1}$ ,  $R_{HSi}$ ,  $R_{HSi+1}$  とすれば除去層の移動度  $\mu_i$ , キャリア濃度  $N_i$  は次式で与えられる [1]。

$$\mu_i = \frac{(R_{SH}/\rho_s^2)_i - (R_{SH}/\rho_s^2)_{i+1}}{(1/\rho_s)_i - (1/\rho_s)_{i+1}} \quad (6.7)$$

$$N_i = \frac{(1/\rho_s)_i - (1/\rho_s)_{i+1}}{q d_i \mu_i} \quad (6.8)$$

上式において、 $q$  は電荷、 $d_i$  は除去層の厚さ (cm) である。以下 本実験に使用した試料の形状、測定法などについて述べる。

\* 試料の R I  $^{76}\text{As}$  は全注入量の  $10^{-3}\%$  である。 $^{76}\text{As}$  の  $\beta^-$  decay による  $^{76}\text{Se}$  の影響および  $\gamma$  線の影響をさけるためである。

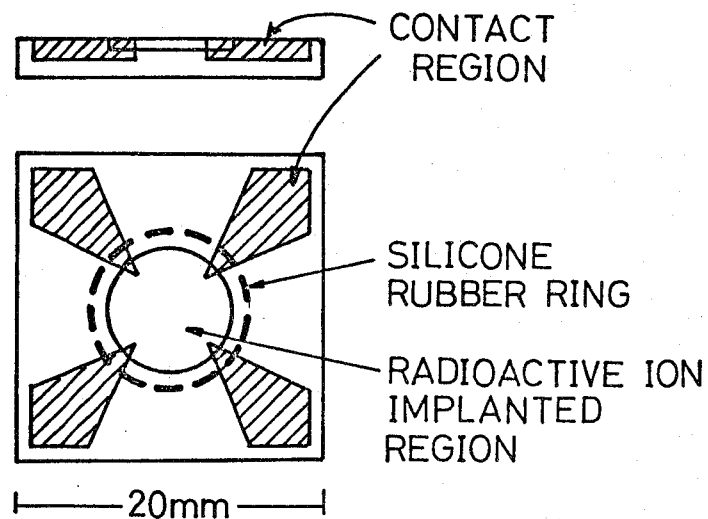


オ6・4図 注入イオン分布とキャリア分布の  
同一試料による測定

試料の形状をオ6.5図に示す。

シリコン基板には p 型、ホランドーブ、(111) のウエハーから 2 cm × 2 cm を取り取ったものを使用した。基板の比抵抗は 1 ~ 5 ohm · cm である。したがって、注入層と基板とは p-n 接合で isolate した。電極部分は放射性同位元素注入前につくった。アルミニウムで電極部分以外をマスクし、電極部分に室温で砒素を  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  注入する。室温注入後、N<sub>2</sub>ガスを流しながら、1100°C で 20 分間熱処理をすることによって拡散させる。(p-n 接合の深さ  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ )

放射性同位元素を注入する領域は、直径 8 mm で、面積  $\sim 0.5 \text{ cm}^2$  である。通常、van der Pauw 法に使用する試料は、直径 1 mm 程度の小さいものであるが [10]、この実験では放射線計測に対する十分な感度の要求から、このような大面積を使用した。



オ6.5図 注入イオン分布とキャリア分布を同時に測用するためを使用した試料の形状。  
オ6.6図の試料ホルダーと付合よく組合  
すことができる。

分布測定をスムーズに行なうために作製した試料ホルダーをオ6.6図に示す。このホルダーは、試料を内部に取り付けたままで、陽極酸化による注入層の除去、ホール効果などの測定ができるようにデザインした。

ホルダーのボディは、弗酸、陽極酸化液、有機溶媒などの化学薬品に侵されないうたテフロンを使用した。試料を乗せる台にはアクリル板を用いた。試料はアクリル板の上にアルミホイルをはり、その上にシリバーペーストで固定する。アクリル板とテフロン本体との固定はシンチューか、または、アクリルのボルトとする。テフロンと試料の接触面はシリコンゴムのリングを入れる。これは、放射性同位元素を注入する領域と電極を *isolate* し、陽極酸化液、弗酸などの化学薬品によつて、電極部分が浸されないようにするたのである。したがつて電極部分は一度セットすればよい。試料の電極とリード線に使用した銅線は銀ペーストによつて接着した。

陽極酸化は、壺の部分に陽極酸化液と白金電極(-)を入れ、シリコンの裏面(アルミホイルと接触)から定電流( $10 \text{ mA/cm}^2$ )を流しておこなう。光源はホルダーから上方10cmの位置に置く。陽極酸化の後の試料の洗浄は純水を約10分流しておこない、弗酸(〜5%)で酸化層の除去後には純水で約20分洗浄し、メチルアルコールかエチルアルコールで十分に水を置換して乾燥させる。この水洗中に裏面から純水が入らないように蓋③をさる。

電気的測定は、①を測定用ケースに入れ、取り出した4本のリード線を用いておこなう。使用した定電流は、オ1回目の測定で $100 \mu\text{A}$ であり、陽極酸化のステップの回数が増加すると注入層の抵抗が増加するため、電流を減少させ、最終の測定で約 $1 \mu\text{A}$ である。磁場は5100ガウスを使用した。

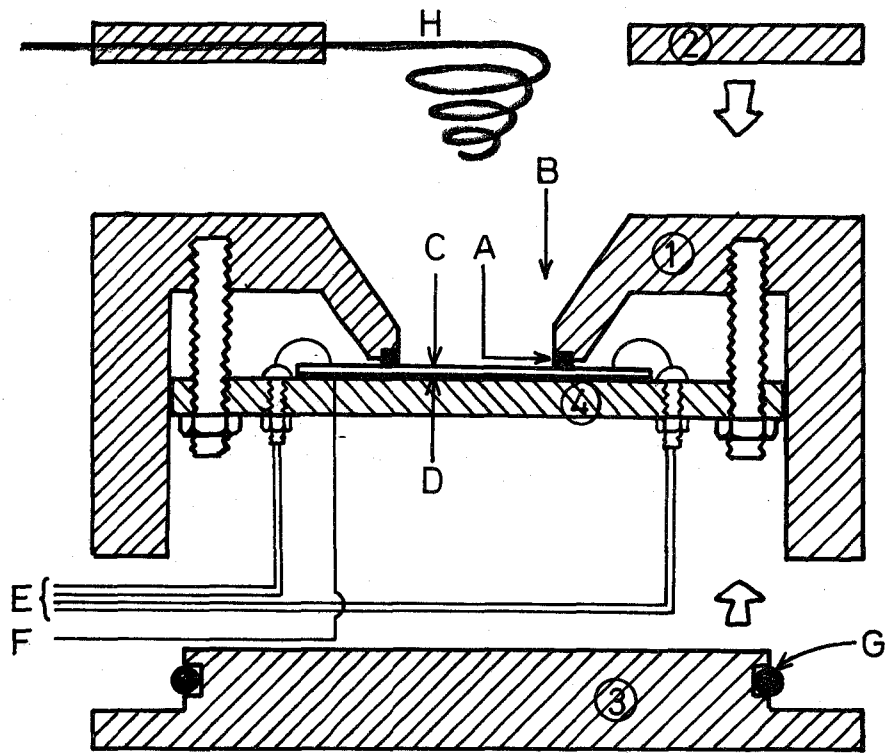


図 6.6 試料ホルダー

- ① ② ③ テフロン
- ④ アクリル
- A シリコンゴムのリング
- B 陽極酸化液や希酸を入れる壺
- C シリコン基板
- D アルミホイル
- E ホール効果測定用リード線
- F 陽極酸化用リード線
- G "O" リング
- H 白金陰極

## オ6-3節 実験結果及び検討

### 6.3.1 Isochronal Annealing

オ6.7図は、isochronal熱処理温度の関数として、室温及び300°C注入の試料に対して行なった表面キャリア密度と移動度の測定結果である。

注入条件は次のとおりである。

加速エネルギー	:	45 keV
注入量	:	$10^{15}$ As/cm <sup>2</sup>
注入時間	:	30分
注入方向	:	8° off <111>

熱処理は、500°Cから900°Cまで、100°C毎の温度で各20分、H<sub>2</sub>中でおこなわれている。

300°C注入の場合、注入後測定した結果は図中には示していないが、表面キャリア密度は500°Cで熱処理したものとほぼ同じ値を示すが、移動度は約20 cm<sup>2</sup>/V·secと約1/4の値を示した。一方、室温注入直後の抵抗は非常に高く、ホール電圧は測定できなかった。

500°Cの熱処理で、室温注入と300°C注入と比較すると、室温注入のドーピング効果\*は1%以下であるが、300°C注入の場合には約20%の値が得られる。これは高濃注入の有効性の一端を示すものである。

しかし、600°Cの熱処理でこれら二種の注入法を比較すると、室温注入がほぼ100%に近いドーピング効果を示すのに対し、300°C注入はほとんど変化しない。300°C注入で100%のドーピング効果を得るためには900°Cの熱処理を必要とする。室温注入の600°Cにおける急激な回復は、注入によって発生した格子欠陥の回復に対応している[3]。

---

\* ドーピング効果とは、注入量に対する表面キャリア密度の比を表わす。

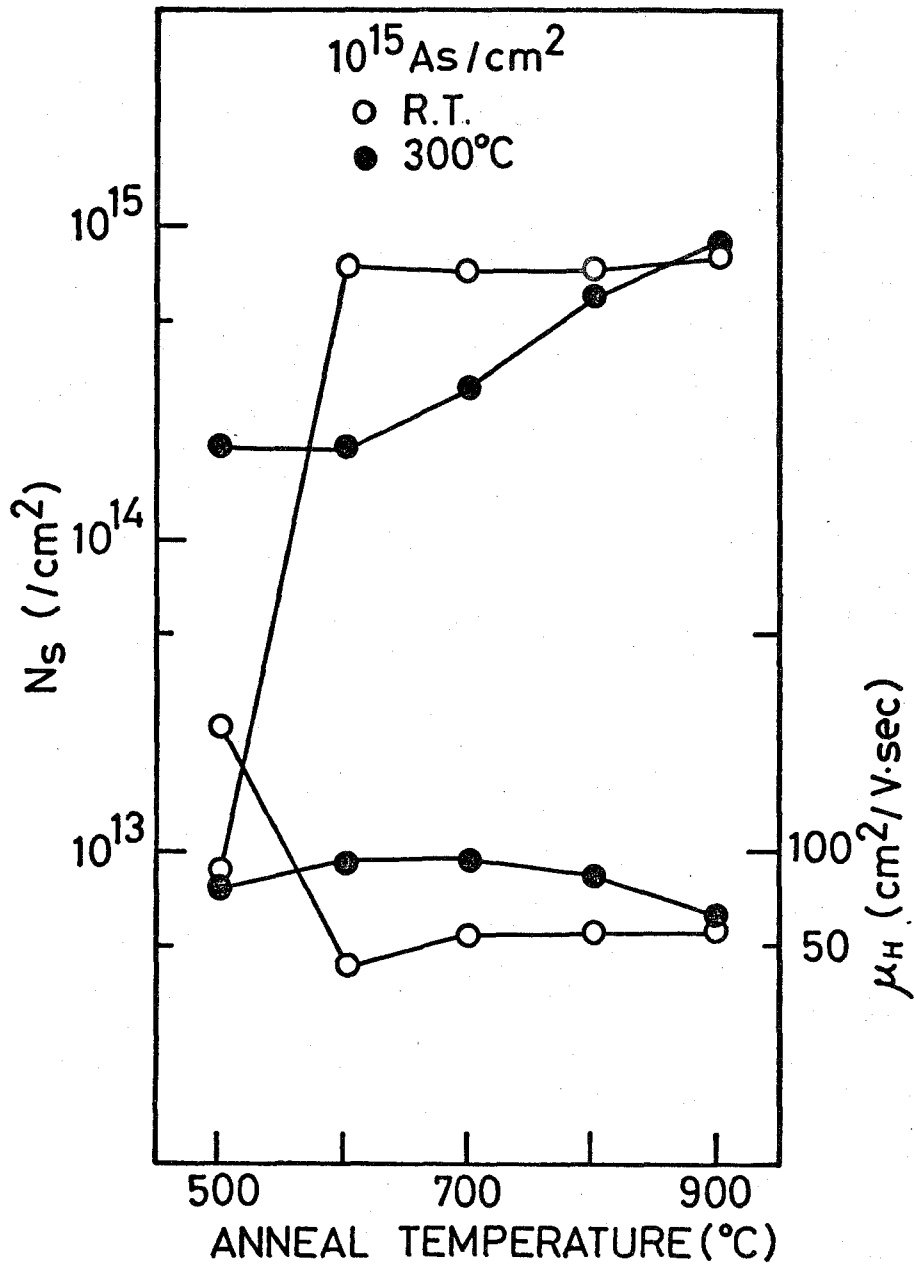


図 6.7 キャリア, 移動度のアニール特性  
 (室温注入と 300°C 注入の比較)



移動度について観察すると、まず、室温注入では、 $500^{\circ}\text{C}$  から  $600^{\circ}\text{C}$  の間で急激な減少がみられる。これは、キャリア数の増加に伴う散乱の増加によるものであると考えられる。さらに、 $600^{\circ}\text{C}$  と  $700^{\circ}\text{C}$  の間で、キャリア数の変化がないにもかかわらず、移動度のわずかな上昇がみられる。これは  $600^{\circ}\text{C}$  の熱処理では、注入中に発生した格子欠陥が完全に回復していない為と考えられる。一方、 $300^{\circ}\text{C}$  注入に対しては、移動度の顕著な変化はみられなかった。

高温注入した砒素の完全な活性化に必要な高温アニール ( $\sim 900^{\circ}\text{C}$ ) は、アンチモン注入 [14] においても必要とされたが、この原因は注入中に比較的安定な格子欠陥が生成されるものと考えられる。しかし、このような高温の熱処理を行なうと、分布は熱拡散の影響を強く受ける。その一例をオ6.8図に示す。

オ6.8図は、室温で砒素を  $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  注入した後  $915^{\circ}\text{C}$ , 20分アニールした試料の砒素分布とキャリア分布である。図中の実線は室温注入分布を示す。全注入領域において砒素分布とキャリア分布は一致するが、分布はガウス分布からステップ状の分布に変化している。この原因は、砒素の熱拡散係数が濃度依存性をもつ為であると考えられる。このようなステップ状の分布に関しては、最近 H. Müllerらが詳細な報告をしている [15]。

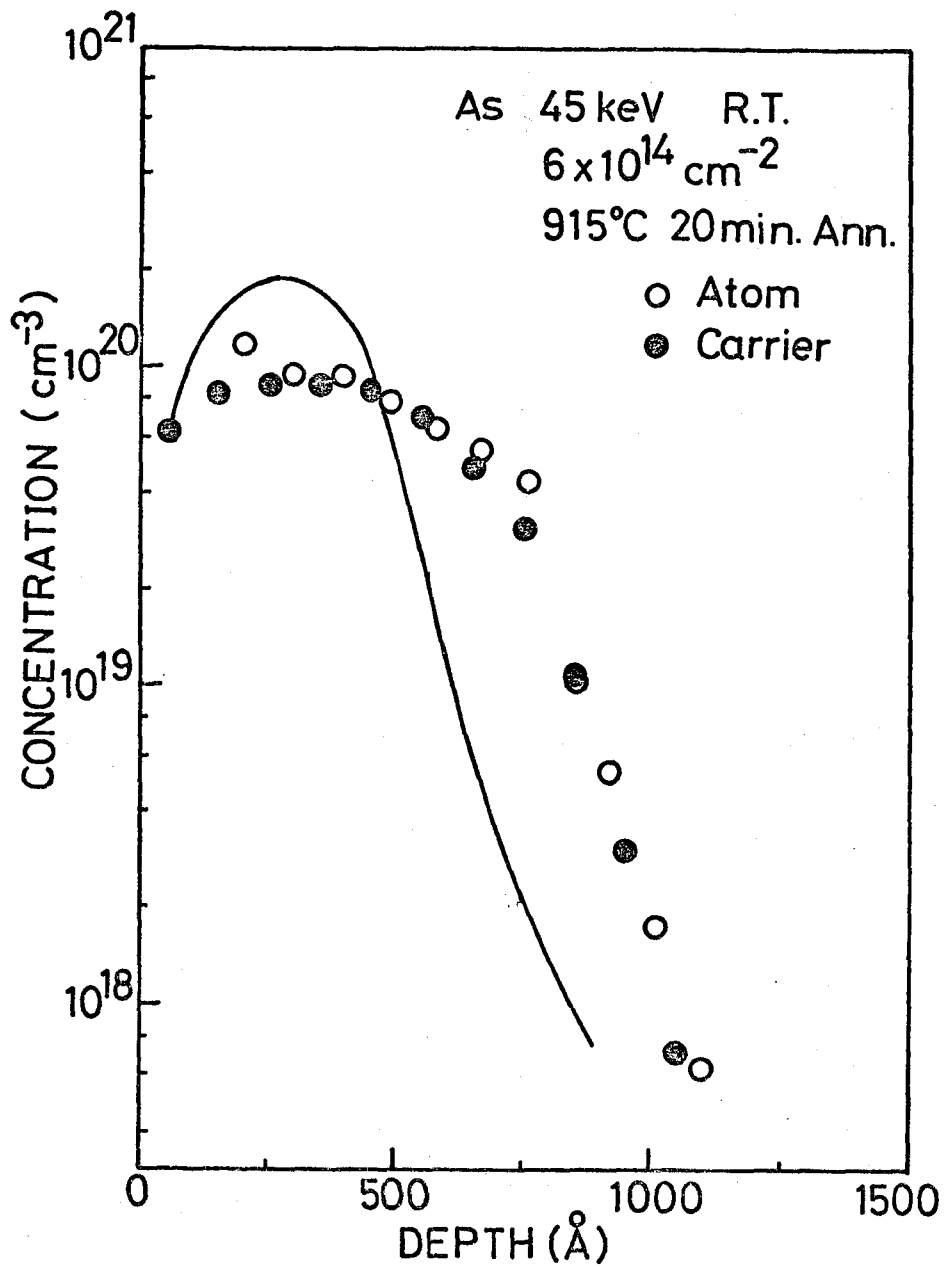


Fig. 6.8 As distribution and carrier distribution

After room temperature implantation, the sample was annealed at 915°C for 20 minutes. The distribution of As atoms and carriers after annealing is shown by the solid line, and the distribution after room temperature implantation is shown by the open circles.

### 6.3.2 注入イオン分布とキャリア分布

オ6.9図～オ6.12図は、注入した砒素の電気的活性化を深さの関数として調べるために、放射性同位元素( $^{76}\text{As}$ )を注入した試料を用いて測定した同一試料中の砒素分布とキャリア分布である。

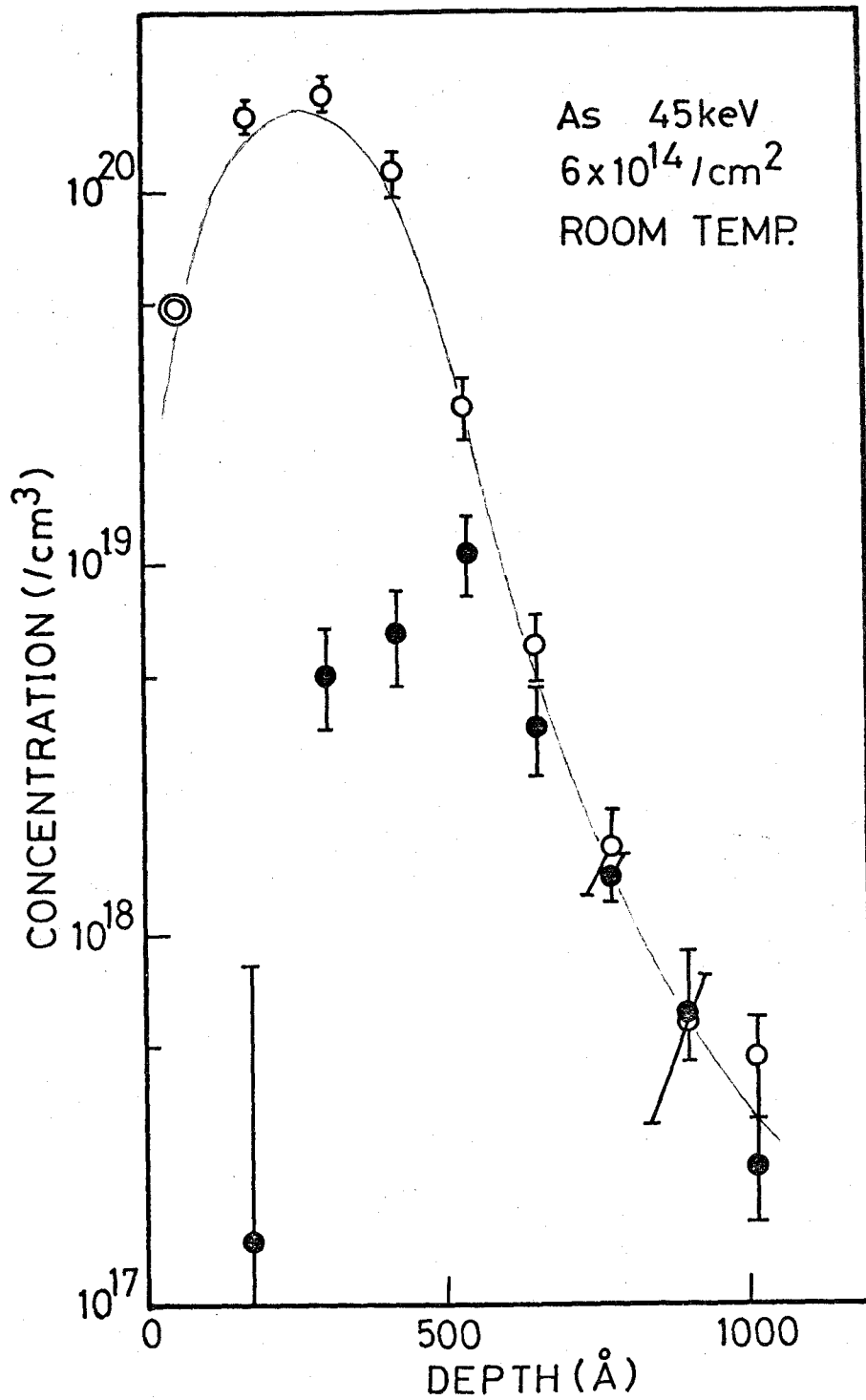
$^{76}\text{As}$ の量は、全注入量の $10^{-3}\%$ である。これは $^{76}\text{As}$ が $\beta^-$  decayによってなる $^{76}\text{Se}$ の影響をさけるためである。したがって、大多数の注入イオンは $^{75}\text{As}$ であるから、キャリア分布は $^{75}\text{As}$ の分布として測定される。 $^{76}\text{As}$ と $^{75}\text{As}$ の質量の違いによる分布への影響はLSS理論からの計算[16]によれば無視できる。すなわち、45 keVで $^{76}\text{As}$ と $^{75}\text{As}$ の平均投射飛程の差は $1 \text{ \AA}$ であり、陽極酸化法による除去層の1回の深さ $100 \text{ \AA}$ に比べ無視できる。

オ6.9図とオ6.10図は、室温で高濃度( $\sim 5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ )注入後、それぞれ $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ で20分アニールした試料の分布である。この注入量では、室温注入時において注入層は非晶質状態を示していることがESRの測定結果から確認された。これらの熱処理後の砒素分布は室温注入分布(オ6.9図の実線)から変化していない。すなわち、前章で述べた砒素の増速拡散はみられなかった。

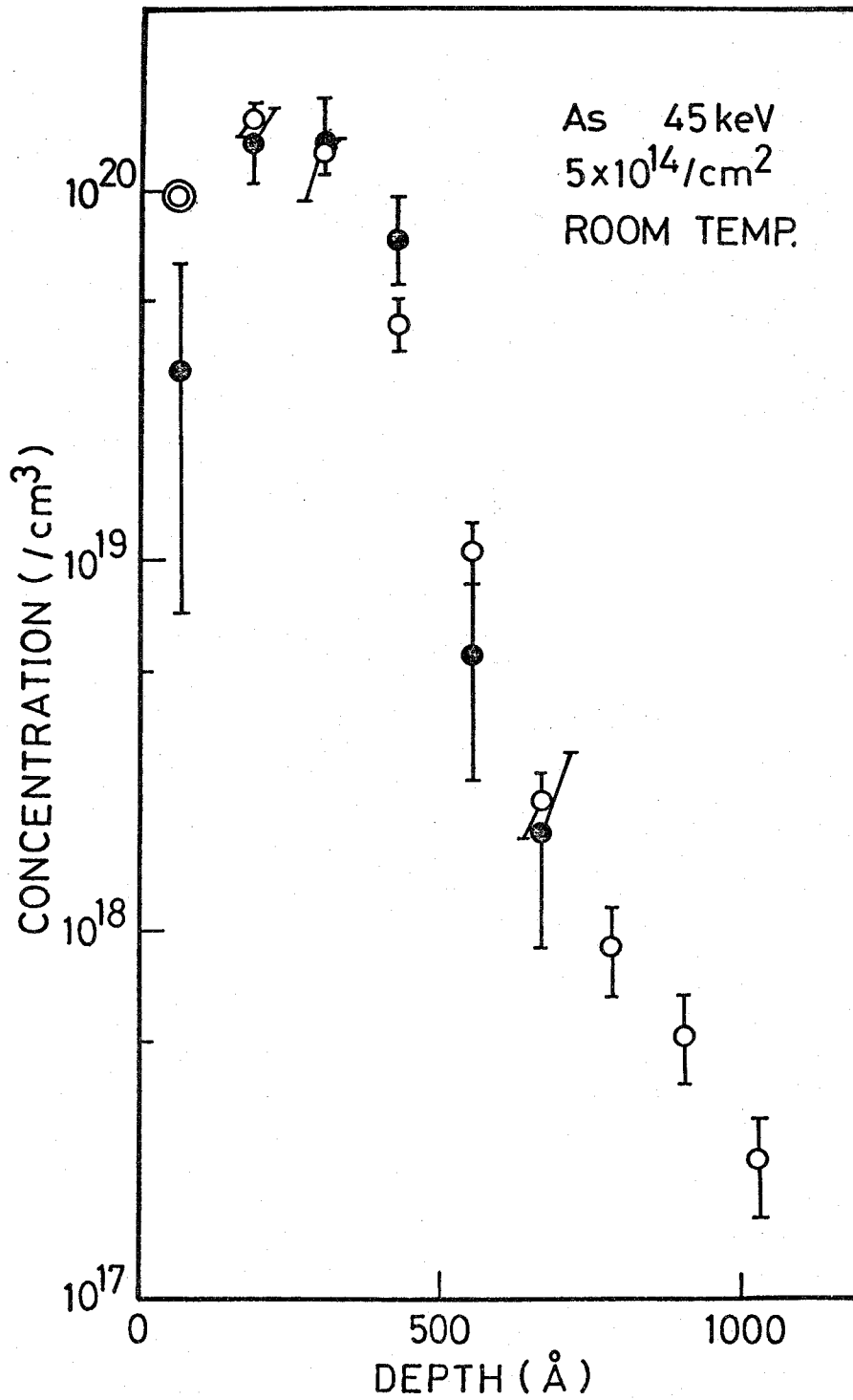
$500^\circ\text{C}$ アニールにおいては、キャリアの活性化率は砒素の最大濃度付近において約4%と非常に低く、表面に近づくほどさらに低くなる。一方、格子欠陥濃度の低いと思われる $600 \text{ \AA}$ より深い領域(tail領域)においては、キャリア濃度と砒素濃度は一致する。

さらに $600^\circ\text{C}$ アニールをすると、キャリア濃度と砒素濃度は注入層全域において一致する。

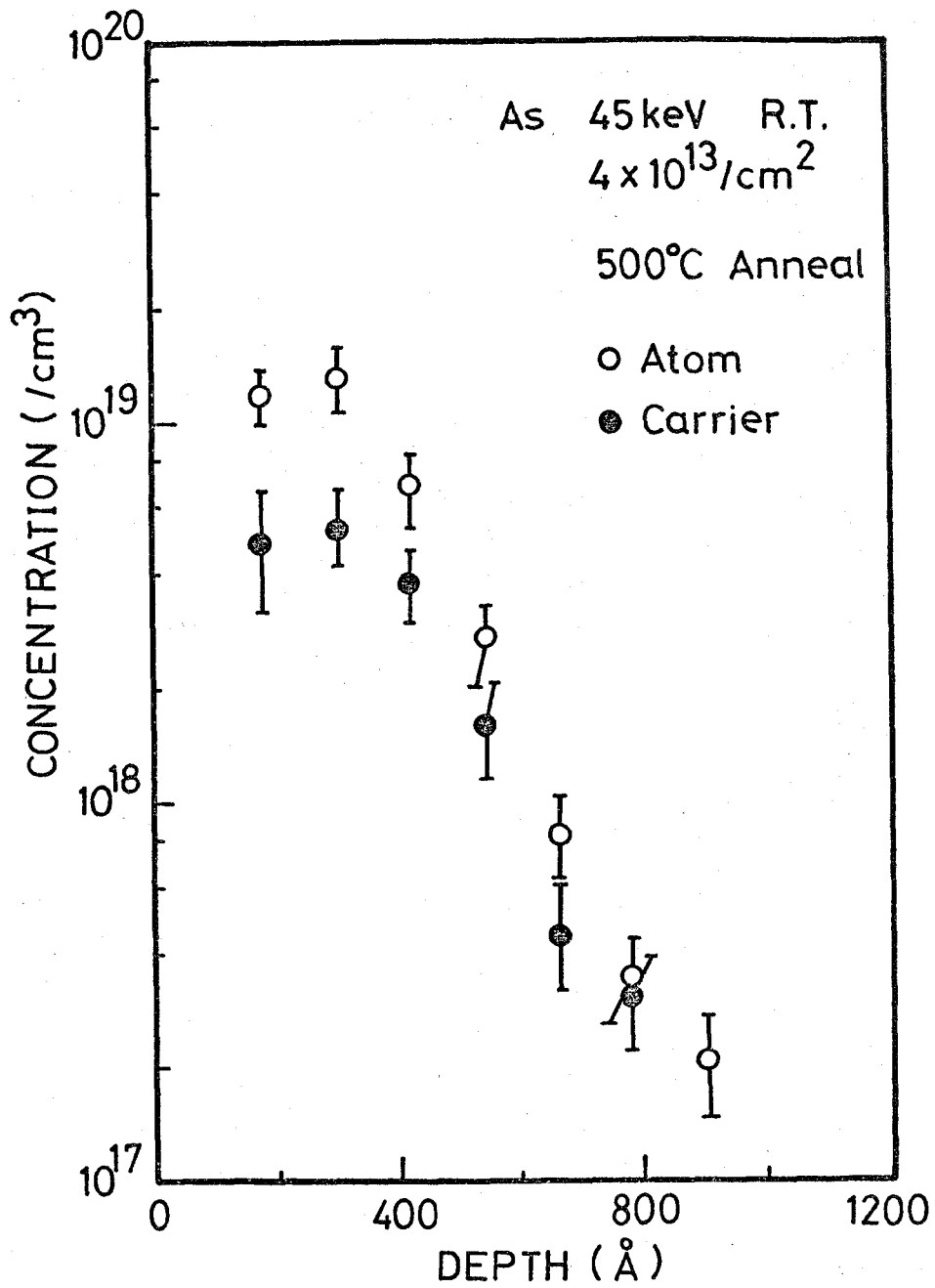
$500^\circ\text{C}$ と $600^\circ\text{C}$ アニールの場合を比較すると、注入した砒素の電気的活性化はtail領域から表面に向って進行する。これは、注入層が非晶質を呈する場合、結晶性はバルクからエピタキシャル的に回復してゆき[13]、注入した砒素が置換位置を占めドナーとして働くようになると考えられる。



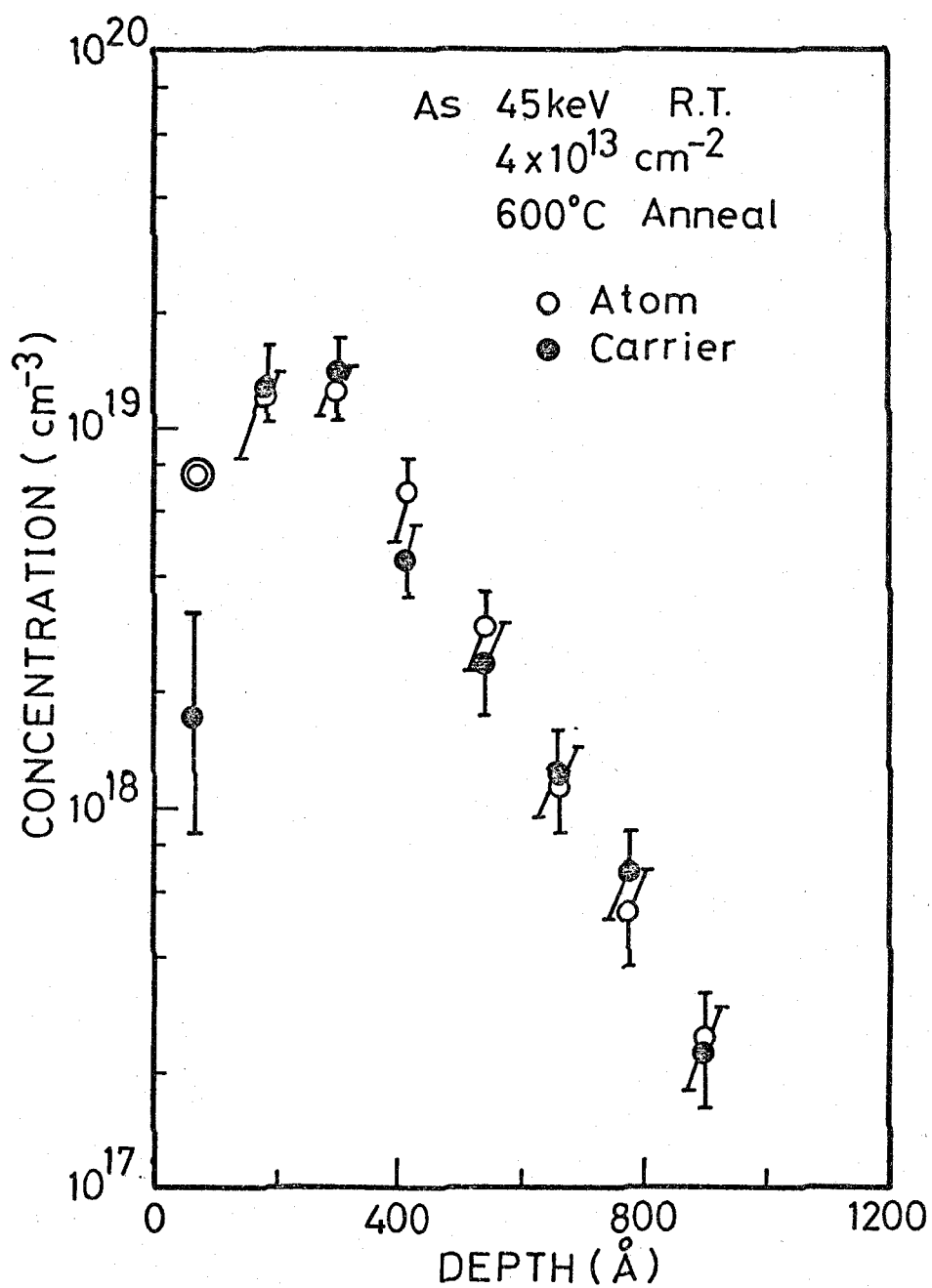
オ 6.9 図 室温注入後 500°C 20分アニールした  
 試料の砒素分布(○)とキャリア分布(●)  
 実線は室温注入分布を示す。



オ 6・10 図 室温注入後 600°C 20分アニールした  
 試料の砒素分布(○)とキャリア分布(●)



オ6.11図 砒素分布とキャリア分布  
 (室温注入後 500°C・20分  $F = -1V$ )



オ6.12図 砒素分布とキャリア分布  
 (室温注入後 600°C, 20分アニール)

同様な結果が低濃度注入 ( $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ) の場合にもみられた。オ6.11図とオ6.12図は  $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  を室温注入した後 それぞれ  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , 20分アニールした試料の砒素分布とキャリア分布である。この注入量では ESR の測定の結果、格子欠陥の割合が非晶質の場合の30%程度であることが確認された。

$500^\circ\text{C}$  アニールで、キャリアの活性化率は砒素の最大濃度付近で約20%であり、高濃度注入の場合の約4倍である。一方、tail領域においては、高濃度注入の場合と同じように注入した砒素の濃度とキャリア濃度は一致する。

さらに、 $600^\circ\text{C}$  アニールをするとキャリア濃度と砒素濃度は注入層全域において一致する。

したがって、この低濃度注入の場合も砒素の電気的活性化は tail 領域から表面に向かって進行する。



### 6.3.3 キャリア濃度と移動度

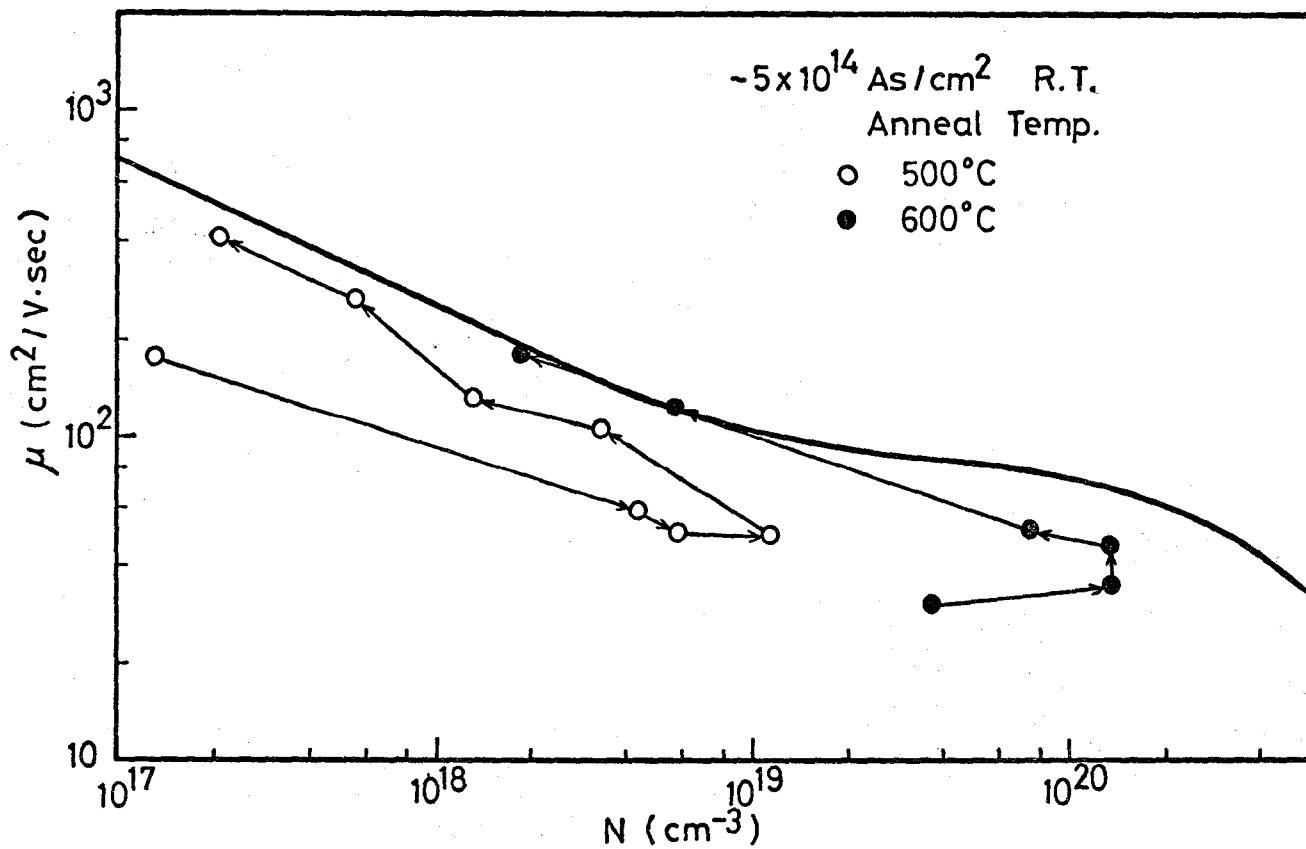
オ6.9図〜オ6.12図における各測定値について、移動度をキャリア濃度の関数として示した図がオ6.13図とオ6.14図である。図中の矢印は互いに隣りの測定値を結び表面側からより深い領域への方向を示す。また、実線は Irvin [16] によって与えられたバルクシリコンに関するものである。

オ6.13図は、注入量が  $\sim 5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  で、熱処理温度が  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  の場合の、移動度とキャリア濃度の関係を示す。  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  両方の場合に、移動度はループを描き、表面側において、同じキャリア密度でも移動度は低い。分布の tail 領域の移動度はバルクの値に近い。  $600^\circ\text{C}$  アニールに対して、tail 領域における移動度はバルクの値とほぼ同じであるが、ピーク領域においてバルクの  $1/2 \sim 1/3$  である。図中には示していないが、  $700^\circ\text{C}$  以上のアニールを行なうと、移動度はバルクの値とほぼ同じになる。オ6.10図に示したように、  $600^\circ\text{C}$  アニールで注入イオン分布とキャリア分布は一致しているが、移動度はバルクの値よりも低い。したがって、  $600^\circ\text{C}$  アニールでは、注入中発生した格子欠陥が完全に消滅されず、この消滅には、  $700^\circ\text{C}$  のアニールを必要とすることがわかる。

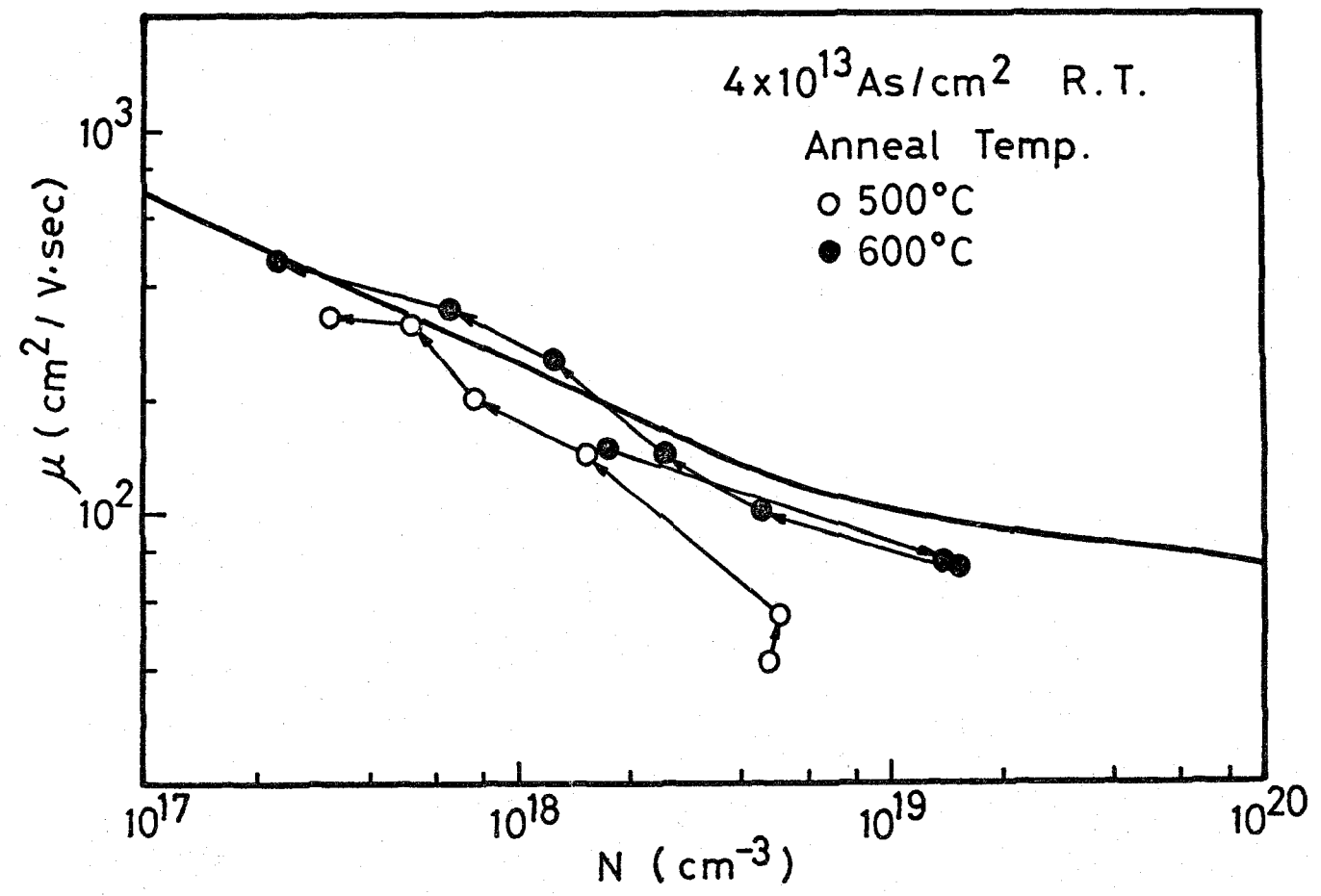
注入量が  $4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  で熱処理温度が  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  の場合の移動度とキャリア濃度の関係をオ6.14図に示す。

$500^\circ\text{C}$  アニールでは、表面側から tail 領域に向かって移動はバルクの値に近づく。また、高濃度注入にみられるようなループは描かない。  $600^\circ\text{C}$  アニールにおいて、移動度はバルクの値とほぼ同じ値を示す。

この移動度の測定結果から、注入層の回復過程は tail 領域から表面に向かっておこることが結論される。



オ 6.13 図 キャリア濃度と移動度  
(実線は Irvin のカーブ [16])



オ 6.14 図 キャリア濃度と移動度 (実線は Irvin [163])

## 第 6 - 4 節 結 言

本章においてはシリコンへ砒素をイオン注入し、isochronal 熱処理温度の関数として表面キャリア密度の測定、また砒素分布とキャリア分布の同一試料による測定を行なうことにより、注入層の電気特性について調べた。

注入条件は

加進エネルギー	45 keV
注入量	$4 \times 10^{13} \sim 10^{15}/\text{cm}^2$
注入温度	室温, $300^\circ\text{C}$
熱処理温度(時間)	$400 \sim 915^\circ\text{C}$ (20分)

である。

得られた結果は次のとおりである。

- (1)  $300^\circ\text{C}$  注入は室温注入にくらべ比較的低い温度でドーピング効果が得られるが、100%のドーピング効果を得るためには  $900^\circ\text{C}$  アニールが必要である。
- (2)  $\sim 5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  室温注入試料におけるキャリア濃度と砒素濃度は  $500^\circ\text{C}$ , 20分アニールの場合 tail 領域においてのみ一致し、 $600^\circ\text{C}$ , 20分アニールで全領域において一致する。また移動度は tail 領域において  $500^\circ\text{C}$  アニールでバルク値と一致するが、最大濃度付近では  $600^\circ\text{C}$  アニールでも低い。
- (3)  $\sim 4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  室温注入試料におけるキャリア濃度と砒素濃度は  $500^\circ\text{C}$ , 20分アニールの場合 tail 領域においてのみ一致し、 $600^\circ\text{C}$ , 20分アニールで全領域において一致する。また、移動度は  $500^\circ\text{C}$  アニールでは tail 領域においてのみ一致し、 $600^\circ\text{C}$  アニールは全領域において一致する。
- (4) 注入した砒素の電氣的活性化は、まず tail 領域から起り、表面に向けて進行する。

参 考 文 献

- [1] J. W. Mayer, L. Eriksson, and J. A. Davies : Ion Implantation in Semiconductors, chap. 3 ( Academic Press, New York, 1970 )
- [2] F. F. Morehead, B. L. Crowder, and R. S. Title : J. Appl. Phys., vol. 43, (1972) 1112.
- [3] Ref [1] p. 6
- [4] J. C. North and W. M. Gibson : Appl. Phys. Letters vol. 16 (1970) 126
- [5] B. L. Crowder and F. F. Morehead, Jr. ; Appl. Phys. Letters vol. 14 (1969) 313.
- [6] 伊藤, 植本 : オ 5 回 理 研 シ ン ポ ジ ウ ム “ 半 導 体 ハ の イ オ ン 注 入 ” ( 1974 ) 81
- [7] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson : Ion Implantation Chap. 5 ( North-Holland Pub. Com. - Amsterdam 1973 )
- [8] W. M. Gibson, F. W. Martin, R. Stensgaard, F. Palmgren-Jensen, N. I. Meyer, G. Galster, A. Johanson and J. S. Olsen : Proc. Int. Conf. Application of Ion Beams to Semiconductor Technology ( Grenoble, 1967 ) 561
- [9] L. J. vander Pauw : Philips Research Reports vol. 13 (1958) 1
- [10] N. G. E. Johansson, J. W. Mayer, and O. J. Marsh : Solid State Electron. vol. 13 (1970) 317.
- [11] F. J. Morin and J. P. Maita : Phys. Rev. vol 96 (1954) 28
- [12] K. B. Wolfstirn : J. Phys. Chem. Solids vol. 16 (1960) 279
- [13] J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux and J. A. Davies : Can. J. Phys. vol. 46 (1968) 663.
- [14] N. G. E. Johansson and J. W. Mayer : Solid State Electronics vol. 13 (1970) 123
- [15] H. Müller, H. Kranz, H. Ryssel and K. Schmid : Appl. Phys. vol. 4 (1974) 115
- [16] D. K. Brice : Radiation Effects vol. 6 (1970) 77 and private communication
- [17] I. Irvin : Bell System Tech. J. vol. 41 (1962) 387.

## 第7章 結 論

オ4章からオ6章まで シリコンヘイオン注入した砒素の分布とキャリア分布についての実験結果およびその考察について述べてきたが、それらをまとめると次の様になる。

### (I) 室温注入分布について

- 1) 室温注入した分布は、ガウス型に近い分布と指数関数型の tail から成り立っている。
- 2) 指数関数の勾配は、イオンの入射エネルギーに依存しない。
- 3) 指数関数型の tail は、格子欠陥の多いシリコンに対しては認められない。
- 4)  $10^{15}/\text{cm}^2$  注入の分布から得られる平均投射飛程およびその標準偏差は、LSS理論から計算された値とよい一致を示す。
- 5) 測定された分布はガウス分布ではなく、平均投射飛程を軸に左右非対称である。したがって、分布を正確に計算するには、飛程の高次のモーメントを導入する必要がある。

### (II) 高温注入分布について

- 1)  $200^\circ\text{C}$  以上の温度で砒素を注入すると増速拡散により室温注入分布よりも深くまで浸入する。
- 2) 基板温度  $200 \sim 700^\circ\text{C}$  で注入した砒素の分布は、温度依存性を示さない。
- 3) 砒素の増速拡散による分布の型は、指数関数型である。
- 4) 指数関数の勾配は、注入方向および注入速度に依存しない。
- 5) この増速拡散は、格子欠陥の多いシリコンでは認められない。
- 6) この増速拡散は、格子間原子の拡散が主な機構であると考えられ、その拡散距離は約  $210 \text{ \AA}$  である。

### (Ⅴ) 注入層の電気特性

- 1) 高温注入は 室温注入にくらべ比較的低い温度でドーピング効果を得ることができ、100%のドーピング効果を得るためには、900°Cのアニールが必要である。
- 2) 室温注入後、500°Cアニールを行なうと、tail領域の砒素濃度とキャリア濃度は一致し、また、移動度もバルクの値とほぼ一致する。
- 3) 室温注入後、600°Cアニールを行なうと、注入層全域にわたって砒素濃度とキャリア濃度は一致する。この場合、移動度は低注入量についてはバルクの値と一致するが、高注入量の場合はバルク値よりも低い。
- 4) 室温注入した砒素の電気的活性化は、まずtail領域から起り、表面に向かって進行する。

以上の結果より、シリコンヘイオン注入された砒素の電気的活性化は比較的低温の熱処理で得られ、また、その分布を決定する要因が明確になった。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に懇切なる御指導、御鞭撻を賜わりました半導体工学研究室の難波進教授、升田公三助教、菅生健次助手の諸先生方に心から感謝の意を表します。また、種々の有益なる御指導、御助言を賜わりました基礎工学部 牧本利夫教授、藤沢和男教授、末田正教授、浜川至弘助教、金田重男助教、宮崎和彦助教、山本銀彦助教に感謝の意を表します。

本研究を行なうにあたって懇切なる御指導、御協力を賜わった京都大学原子炉実験所の木村逸郎助教他各先生方、また基礎工学部難波研究室の川辺光央助手、有留宏明助手を始めとして大学院の方々に心から感謝の意を表します。特に、実験に御協力を得た河崎清氏に心から謝意を表すものであります。



## 發表論文目録

"Concentration Profiles of Arsenic Implanted in Silicon"

M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara and I. Kimura ; Ion Implantation in Semiconductors and other Materials, ed. by B.L. Crowder, Plenum Press, New York, (1973) pp. 111 ~ 119

「放射性同位元素の注入」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三  
難波進, 横田勝弘 ; 日本學術振興会荷電ビーム研究会  
7月資料 1974年7月 pp. 17 ~ 22

"Atom and Carrier Profiles in As implanted Si"

M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
I. Kimura and K. Yokota ; Proc. 4th Intern. Conf.  
on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials  
(Osaka, 1974) pp 145 - 150

"Comparison between Concentration Profiles of Arsenic  
Implanted in Silicon Measured by means of Neutron Activation  
Analysis and Radioactive Ion Implantation"

M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
I. Kimura and K. Yokota ; Japan. J. appl. Phys.  
Vol. 14 (1975) pp. 167 ~ 168

"Experimental Method for Measuring Both Atom and Carrier  
Concentration Profiles in the Same Sample of Ion Implanted  
Silicon-Layers by Radioactive Ion Implantation"

M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
I. Kimura and K. Yokota ; submitted to Nucl. Instr.  
Meth.

参考発表論文目録  
(シリコンハイオン注入した  
Sb, In, Gaの分布に関する研究)

- "Concentration Profiles of Room Temperature Ion Implanted Indium in Silicon"  
K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
and I. Kimura : Japan. J. appl. Phys. Vol. 10 (1970) 523
- "Concentration Profiles and Enhanced Diffusion of Ion Implanted Impurities into Silicon"  
K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Ishihara, I. Kimura  
and S. Namba : Sci. Papers I. P. C. R. Vol. 65 (1971) 26
- "Concentration Profiles and Enhanced Diffusion in Ion Implanted Silicon Studied by Radioactivation Analysis"  
K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
and I. Kimura : Proc. 11th Symposium on Electron, Ion  
and Laser Beam Technology (Boulder, 1971) 103
- "Enhanced Diffusion and Electrical Properties of Ion-Implanted Silicon"  
K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
and I. Kimura : Proc. 2nd Intern. Conf. on Ion  
Implantation (Garmish - Partenkirchen, 1971) 459
- "Concentration Profiles of Ion-Implanted In and Ga in Silicon"  
S. Namba, K. Masuda, K. Gamo and M. Iwaki : Proc.  
Intern. Seminar on Ion Implantation in Semiconductors  
(Kyoto, 1971) 1
- "Enhanced Diffusion in Ion Implanted Silicon"  
S. Namba, K. Masuda, K. Gamo and M. Iwaki : Proc.  
Intern. Seminar on Ion Implantation in Semiconductors  
(Kyoto, 1971) 49
- "Enhanced Diffusion in Ion Implanted Antimony in Silicon"  
K. Gamo, M. Iwaki, K. Kawasaki, K. Masuda, S. Namba,  
S. Ishihara and I. Kimura : Ann. Rept. of Res. Reactor  
Inst. Kyoto Univ. Vol. 4 (1971) 9

「Activation AnalysisによるProfile測定」

蒲生健次, 岩木正哉, 升田公三, 難波進, 石原信二,  
木村逸郎: 理研シンポジウム(昭和46年) 173

“Concentration Profiles of Ion Implanted Ions in Silicon”

S. Namba, K. Masuda, K. Gamo, M. Iwaki, S. Ishihara  
and I. Kimura: Fifth Intern. Conf. Electron and Ion Beam  
Science and Technology (New Jersey, 1972) 254

「増速拡散」

蒲生健次, 岩木正哉, 升田公三, 難波進: 理研シンポ  
ジウム(昭和47年) 13

“Enhanced Diffusion and Lattice Location of Indium and Gallium  
Implanted in Silicon”

K. Gamo, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara  
I. Kimura, I. V. Mitchell, G. Ilic, J. L. Whitton and  
J. A. Davies: Japan. J. appl. Phys. Vol. 12 (1973) 735

口頭発表論文目録

「シリコンへのイオン注入」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三  
難波進, 石原信二, 木村逸郎: 第31回応用物理学会学術  
講演会(昭和45年10月, 岡山大学) 10a-M-5

「イオン注入シリコン中の増速拡散」蒲生健次, 岩木正哉  
升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: 第31回応用物  
理学会学術講演会(昭和45年10月, 岡山大学) 10a-M-7

「シリコン中の注入イオン分布(I)」岩木正哉, 堀端慎二,  
蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: 第18回応  
用物理学関係連合学術講演会(昭和46年3月, 成蹊大学)  
31a-E-9

「シリコン中の注入イオン分布(II)」蒲生健次, 堀端慎二,  
岩木正哉, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: 第18回応  
用物理学関係連合学術講演会(昭和46年3月, 成蹊大学)  
31a-E-10

「イオン注入シリコン中の増速拡散」蒲生健次, 岩木正哉  
升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: 第32回応用物理学  
会学術講演会(昭和46年11月, 大阪大学) 3a-B-10

- 「シリコン中の注入イオン分布(III)」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ32回応用物理学会学術講演会(昭和46年, 11月, 大阪大学) 3a-B-11
- 「シリコンへのGa, Inイオンの注入」蒲生健次, 岩木正哉, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ19回応用物理関係通合学術講演会(昭和47年3月, 千葉大学) 31p-C-6
- 「シリコン中の注入イオン分布(IV)」岩木正哉, 中藤修司, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ19回応用物理学関係学術講演会(昭和47年3月, 千葉大学) 31p-C-7
- 「シリコン中の注入イオン分布(V)」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ33回応用物理学会学術講演会(昭和47年10月, 北海道大学) 1a-C-11
- 「シリコン中の注入イオン分布(VI)」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ20回応用物理学関係通合講演会(昭和48年3月, 慶応大学) 30a-M-3
- 「シリコン中の注入イオン分布(VII)」岩木正哉, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎, 橋田勝弘: オ34回応用物理学会学術講演会(昭和48年10月, 名古屋大学) 19a-H-11
- 「放射化分析等による半導体へのイオン注入法の研究」蒲生健次, 岩木正哉, 河崎清, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: オ8回京都大学原子炉実験所学術講演会(昭和49年2月, 京大原子炉)
- 「ラジオアクティブイオン注入」岩木正哉, 河崎清, 蒲生健次, 升田公三, 難波進, 石原信二, 木村逸郎: 理工学における同位元素研究発表会(昭和49年6月, 教育会館) 18p-III-5
- “Atom and Carrier Profiles in As implanted Si” M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, S. Namba, S. Ishihara, I. Kimura and K. Yokota: The 4th. Intern. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials (Osaka, 1974) III-3