



Title	シリコン中の不純物拡散の研究
Author(s)	前川, 俊一
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28810">https://hdl.handle.net/11094/28810</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	前 川 俊 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 6 3 号
学位授与の日付	昭和 39 年 4 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	シリコン中の不純物拡散の研究
(主査)	
論文審査委員	教 授 犬石 嘉雄
(副査)	
	教 授 山村 豊 教 授 西村正太郎 教 授 山中千代衛
	教 授 篠田 軍治 教 授 山口 次郎 教 授 佐野 忠雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

半導体工業に於いて、不純物拡散の技術は最も基本的なものの一つであり、特にシリコン素子のP-n接合は大部分この方法によって製作されている。

最近の半導体に於ける拡散の技術の進歩は真にめざましく、半導体素子の改良、新しい素子の開発又は今後の固体回路の発展に重要な役割を演ずるものと考えられる。

本論文はシリコン素子の拡散接合をつくる際の精密なコントロールを可能にするための基礎研究として行なった研究に関するものである。

シリコンの最も代表的なドナー及びアクセプター不純物として燐及び硼素を取り上げ、それ等の見掛け上の拡散係数の異常性の解明、拡散機構に関する考察を行なった。

又これ等の実験の結果を実際のシリコン素子の開発に応用して所期の目的を達した。内容は次に述べる 5 章から成っている。

#### 第 1 章 序論 (基礎理論と実験技術)

本研究の主要なテーマである拡散係数の理論を述べ、これが一定温度では一般に恒数であることを示している。又、本研究で見出された異常な拡散の加速現象と対比させるために、これ迄に半導体中の拡散の加速機構として明らかにされている、電場による加速、vacancy とイオンの相互作用等について述べる。

最後に、後章での重複をさけるために、拡散層の測定の技術のうち本研究で用いられたもので一般的なものについて記述している。

#### 第 2 章 シリコン中の燐の拡散

Pn 接合法でシリコン中の燐の見掛け上の拡散係数を求めるとき、その値が、表面濃度及び基体の不純物濃度の増加と共に増大し、第1章で述べた、従来考えられている加速機構では説明出来ない程異常に大きい。この原因を明らかにするために燐の放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  をトレーサーとして拡散層の濃度分布を直接測定し、表面濃度が高い場合はこの分布が理論的に求められる error function complement 分布からはずれた階段状分布になっていることを明らかにした。この実験結果から、シリコン中の燐の拡散においては、 $D_u$ ,  $D_f$ ,  $D_i$  の3つの拡散係数を考え、これが燐のイオン化状態及び濃度によって拡散に寄与する度合が異なり見掛け上の拡散係数となってあらわれるとして拡散係数の異常性が良く説明出来る。ここで  $D_u$ ,  $D_f$ ,  $D_i$  はそれぞれ中性原子の速い拡散、電場加速によるイオンの拡散、及び真性 vacancy mechanism による拡散の拡散係数である。又燐の濃度と電気伝導度の関高濃度領域で求め、 $5 \times 10^{20}/\text{cc}$  以上の濃度では易動度が低下することを明らかにした。

### 第3章 シリコン中の硼素の拡散

シリコン中の硼素の拡散においても燐と同様の拡散係数の異常性を見出したが、拡散層の電気伝導度の分布の測定、及び、Vande Graaff のプロトン照射によって放射化分析を行ない、拡散層の硼素の真の濃度分布を求める実験により拡散係数の異常性はやはり階段状の濃度分布に由来することを明らかにした。

しかし硼素の濃度が低い領域では理論的に得られる濃度分布とよく一致する。高濃度領域での拡散の異常な加速現象は、シリコンに比べてイオン半径の小さい硼素の高濃度ドーピングによって生ずるディスロケーションに原因があると考えられる。

### 第4章 半導体素子への応用

以上述べた研究の結果燐及び硼素の拡散機構がほぼ明らかとなり、拡散層内の濃度分布は表面濃度を変えることによって相当大巾にコントロール出来る様になった。この結果を半導体素子の製作に適用した例として、半導体放射線検出器の pn 接合の特性改善、及び、pnp 型プレーナトランジスタの開発について述べた。即ち、放射線検出器に要求される高い電気伝導度をもった薄い n 型拡散層を得るために、燐の階段状分布をした拡散層をつくり、従来のものに比べてそのエネルギー分解能を大巾に改善することが出来た。

又、拡散技術上の難点のためその開発が遅れていた pnp 型プレーナトランジスタのエミッタ拡散層に高濃度硼素拡散の技術を適用し、高周波トランジスタとして従来の npn 型と同等の性能を有するトランジスタを完成することが出来た。

### 第5章 結論

本研究の総括的な結論を述べ、最後に本研究の完成に助力を与えた方々に謝辞を述べた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はシリコン拡散 Pn 接合素子の製作上最も重要な不純物拡散の精密な制御を可能にする目的で行なったシリコン単結晶中の燐及び硼素の高温拡散の研究とその成果の種々のシリコン接合素子の開発への応用を述べたもので 5 章から成っている。

第 1 章は序論でこれまでのゲルマニウム、シリコン半導体中の不純物拡散研究の概要と、それから提案された各種の拡散機構にふれ、在来の拡散係数の測定法とその問題点の概要を述べている。在来のシリコン中の不純物拡散の実験結果とその解釈が研究者によって異なっているのは拡散現象の複雑性を物語っていることを指摘し本論文の目標とその地位を明らかにしている。

第 2 章はシリコン中のドナー不純物である燐の拡散に関するもので、まず在来の方法について検討している。すなわち、PN 接合法を用い不純物の場所的分布として  $\text{erfc}$ (error function complement) 分布を仮定して求めた見掛け上の拡散係数の種々の温度、濃度での実測値が Mackintosh 氏などによつて報告されているように不純物濃度と共に増加し初期に Fuller 氏らが求めた結果と一致しないことを述べている。従って著者は不純物の  $\text{erfc}$  分布の仮定に疑問があること及び上記の電気的測定法では電離不純物のみが測定され高濃度拡散の際問題となるフェルミ準位が伝導帯底の上に来るため生じる中性不純物やクラスタをつくっている析出不純物が測定されないおそれがあることを指摘し、これを解決するために放射性同位元素  $^{33}\text{P}$  の拡散を精密なエッチングと G · m · 計数管で測定している。その結果燐の表面濃度が  $10^{20}/\text{cc}$  程度以上の高濃度になると拡散不純物分布が著しく  $\text{erfc}$  曲線よりはずれ階段状に近づくことを見出し、従来の  $\text{erfc}$  分布を仮定した測定が高濃度で見かけ上の拡散係数を与えるものであり低濃度でのみ正しい値を与えることを結論している。さらに放射性同位元素を用いて求めた階段状分布は高濃度部分での高い拡散係数と低濃度部分での在来からの低い拡散係数の組合せによると考えれば説明できるとし前者は  $1000^\circ\text{C}$  附近でその値が後者の数十倍であり活性化エネルギーも  $18\text{ev}$  で後者の活性化エネルギーに比して小さいことを述べている。同様の事実は同時に Longini 氏などによって GaAs での Zn の拡散で見出されている。この高濃度での高い拡散係数はエッチパターンなどから中性不純物特有の格子間拡散と考えられることを推論している。さらにこの方法で求めた不純物濃度とホール移動度との関係から高濃度では常温の電子移動度が中性不純物散乱で減少することがわかったので電導度分布から不純物分布を求める際に注意を要することを指摘している。

第 3 章はシリコン中のアクセプタ不純物である硼素の拡散に関するものである。まず在来の PN 接合法でシリコン中の硼素の  $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  での見かけの拡散係数を  $\text{erfc}$  分布を仮定して求めるとやはり不純物濃度が  $10^{19}/\text{CC}$  以上で Fuller 氏らの求めた値より大きくなることを確かめ、さらに電気伝導度の分布から求めた電離不純物の分布が高濃度の表面で平坦な階段状分布になることを見出している。又、エッチパターンの観察から硼素の高濃度拡散によってシリコン内部に転位が生じることを述べている。これは著者と全く独立に Schwuttke 氏などによって報告された内部歪の実験結果とも一致している。

ここで前章で燐について述べたと全く同じ理由でふたたび放射性同位元素による精密な測定の必

要性を指摘している。しかし硼素には適当な同位元素がないために放射化分析によって測定することを試みている。すなわち、種々の障害や誤差の原因を詳しく実験的に検討してから、3 MeV の陽子を硼素を拡散したシリコンに照射して硼素を活性して生じた  $^{11}\text{C}$  のポジトロン線をシンチレーシヨン・カウンタを有する波高分析器で分析する方法を採用している。この方法で求めたシリコン中の硼素の分布は高濃度ではやはり階段状分布を示すことを見出し、さらに高濃度分布での濃度勾配が電導分布から求めたものとかなり異なっており中性不純物硼素の存在を示すことを述べている。著者はこの機構として硼素の拡散によって生じた転位の囲りのクラスタ状の析出を考えている。さらに焼の場合と同様に階段状分布は高濃度部分の高い拡散係数と低濃度部分の在来の拡散係数の2つの組合せを考えると説明できるとしている。

第4章は半導体素子への応用に関するもので前章までの基礎研究で得られた結果を利用すれば拡散条件を適当に選ぶことによって不純物分布 erfc 状から階段状まで任意にかえることが出来ることを述べている。この応用としてまずシリコン Pn 接合半導体放射線検出器の薄い、n 型拡散層の製作を取り上げた。即ち前章までの結果を利用して階段状分布になるような条件で P 型シリコンに焼の高濃度拡散を行なったところ、従来のものに比して表面抵抗を  $1/30 \sim 1/50$  に低下させ、約  $1\mu$  の厚みの高電導度 n 型層を再現性よく製作することに成功し、試作半導体検出器の  $\alpha$  線エネルギー分解の限度を在来のものの約半分の  $0.6 \sim 0.8\%$  に向上させている。この型の検出器は現在製品化の段階にある。

また、最近トランジスタ高周波化の流れはメサ・トランジスタから表面安定性のよいプレナ・トランジスタへ移りつつある。npn プレナ・トランジスタは既に製品化されているがこれに相補的に用いられるべき pnp プレナ・トランジスタは主として硼素の拡散過程に現われる困難のため製作されていなかった。

著者は前章までに得られた硼素拡散の知識の利用と拡散工程で酸化物マスクに特殊の処理を施して硼素の外方向拡散を防ぐことによって階段状接合に近い高濃度エミッタ接合を低抵抗 n 型シリコン上に造ることに成功しベース抵抗  $r_b$  及び減速電界を小さくして高周波性能をよくし、在来の npn 型プレナ・トランジスタと同程度の性能をもつ pnp 型プレナ・トランジスタを開発している。このプレナ・トランジスタの表面は極めて安定であり、 $1/f$  型雑音の発生もメサ・トランジスタに比してはあるかに少ないことを述べている。

第5章は結論であって4章までに得られた結果を総括して述べている。

本論文で報告された放射性同位元素及び放射化分析を用いたシリコン中の焼及び硼素の拡散係数及び不純物分布の色々の拡散条件における詳しい測定結果は拡散型 pn 接合を利用する半導体素子の製造に際してのより所として従来の測定に優るものであり、さらに高濃度不純物拡散を用いる場合に半導体工業がこれまで経験した色々な異常現象に一つの解決の糸口を与えたものといえる。

もとよりシリコン中の不純物拡散現象全体は極めて複雑な現象であるがその基礎的な解明に本研究が寄与する所は大きいと考えられる。さらに本論文の成果を利用した階段状 pn 接合の製造技術は半導体検出器の特性改善、pnp 型プレナ・トランジスタの製造に既に用いられているがこの他にも今後色々な用途が考えられ半導体工業上極めて利用価値の高い研究と思われる。よって本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。