

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

## Recombination-Enhanced Dissociation of Iron-Related Defects in N-Type Silicon by Hole Injection into Epitaxial p<sup>+</sup>/n Silicon Diode

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 秀司, 北川, 興 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001638">http://hdl.handle.net/11478/00001638</a>

# シリコン $p^+/n$ エピタキシャルダイオードへの 正孔注入による $n$ 形シリコン中鉄関連欠陥の 再結合増速解離

田 中 秀 司 (電子工学科)

北 川 興 (電子工学科)

## Recombination-Enhanced Dissociation of Iron-Related Defects in N-Type Silicon by Hole Injection into Epitaxial $p^+/n$ Silicon Diode

Shuji TANAKA (Department of Electronics)

Hajime KITAGAWA (Department of Electronics)

### Abstract

In order to examine the cohesion mechanisms of iron-related defects (IRD) in  $n$ -type silicon, the recombination-enhanced dissociation of iron-related donor defects is investigated with minority carrier (hole) injection into the iron-doped  $n$ -type region of a  $p^+/n$  epitaxial silicon diode. While the dissociation rate increases with the increase of forward current of the diode, the activation energy of the dissociation time constant is found to be about 0.65 eV which is the same as that of thermal dissociation time constant. The results indicate that a simple electrostatic attractive force takes part in the formation of the IRD.

Key word:  $n$ -type Si, iron-related defects, recombination-enhanced dissociation, DLTS

### 1. 序 論

情報を加工し、記憶し、伝えるための“電子デバイス”には主として集積回路 (LSI) が用いられている。このデバイスは超々 LSI 時代を迎え DRAM (Dynamic Random Access Read Write Memory) の集積度は、5年で10倍、10年で100倍というペースで開発されている、21世紀初頭までには1 Gビットチップが実現されると予測されている。最近、0.08マイクロン・プロセス新技術成功が報じられ注目されている。

半導体シリコンは単結晶製造コストが比較的安価なことや、結晶の完全性が高いものが得られることおよび、酸化により極めて良質で安定かつ効果的な酸化膜層 ( $\text{SiO}_2$ ) を形成できること、などの理由から、LSIの中心的材料として用いられてきた。しかし、シリコンデバイスはどこのメーカーが作ったものでも、ほとんど同じ仕様を持つ規格品で、そのためにメーカーの優劣は製品ではなく、その生産プロセス技術によって決まる。「どれだけ優れた商品を開発するか」ではなく、「どれだけ実用性の高い製造技術を開発できるか」が問われる特異な分野と考えられる。また、現代の科学技術のすべてを注ぎ込んでもデバイスの不良品をゼロにすることはできず、量産するためのラインに乗せるに

は、非常に高度なプロセス技術が要求され、完成品を検査するにも、生産ラインを調整するにも、優秀な科学技術者を必要とする現代科学の英知が結集している分野である。

シリコン中の鉄、ニッケル、銅などの 3 d 遷移金属は、深い不純物と呼ばれ、シリコンの禁制帯深くにエネルギー準位を形成し、キャリアの再結合中心または捕獲中心として働く。これらの不純物は、浅い不純物と呼ばれるリンやホウ素などに比べて拡散が著しく速く、固溶度は小さい。そのために、半導体デバイス製造プロセス中に微量ながら短時間にシリコンに混入し、熱処理過程で欠陥反応を起こし、析出したり、新しい別の欠陥を生成したりする。また、デバイス活性領域でキャリアの寿命を下げたり、抵抗率を変えたり、デバイスの電気的特性に強く影響を与える。これらの現象がデバイスの良品率低下の原因となるため、3 d 遷移金属の汚染が深刻に受けとめられるようになってきている。

我々は、深い準位過渡分光法 (DLTS; Deep Level Transient Spectroscopy), ホール効果の温度依存性などの電気的測定により、n 形シリコン中で鉄関連欠陥の電気的性質について研究を行ってきた。その結果、FZ (Floating Zone) シリコン中に拡散した鉄原子は一部がイオン化し 2 種類のアクセプター (Level A:  $E_c - 0.12$  eV), (Level B:  $E_c - 0.12$  eV), および 1 種類のドナー準位 (Level C:  $E_c - 0.41$  eV) を形成することを見いだした<sup>1, 2)</sup>。これらの欠陥は、熱処理に用いる不活性ガス (窒素ガスまたはアルゴンガスなど) に影響されず形成される<sup>3)</sup>。鉄関連欠陥濃度の導入時間依存性を測定すると、短い時間帯では時間と共に増加するが、長い時間帯で濃度は時間と共に減少する。この現象は欠陥反応の一次の逐次反応によって説明できるようである<sup>3, 4)</sup>。ちなみに、欠陥の等時アニールと等温アニール特性から、イオン化した欠陥が時間の経過と共に、欠陥反応によって他の欠陥に変化することが明らかとなった。室温のような低い温度でも欠陥反応が進行し、それぞれのイオン化した欠陥が他の多くの欠陥に移行し、最終的にほとんど全部が電気的不活性化欠陥に移行 (アニールアウト) する。この電気的に活性化欠陥濃度減衰の時定数  $\tau$  の活性化エネルギーは約 0.65 eV である<sup>1, 5, 6)</sup>。 $\tau$  の値はシリコン中に含まれるリン原子濃度に依存しない。したがって、この欠陥にはリン原子は関与していないと思われる。また、アニールアウトをした後、鉄を導入すると再びこれら

の欠陥が形成される<sup>3)</sup>。さらに、これらの欠陥は CZ (Czochralsky) および FZ シリコンにおいて等価であることから、シリコン結晶に固溶している酸素は関与していないと考えられる<sup>3, 7, 8)</sup>。

一方、等温アニール時定数  $\tau$  からこの欠陥を構成している不純物原子の拡散係数を見積もると、格子間鉄原子 Fe<sub>i</sub> の拡散係数と良い一致を示すので、濃度減衰の律速過程が Fe<sub>i</sub> の拡散であると結論された<sup>8)</sup>。

以上により、Level C に対する欠陥は鉄原子とその他の欠陥の複合体からなり、その凝集力には静電引力が含まれると考えられる。

本報告では、これらの研究の一環として、静電引力がこれらの複合体形成の主たる原因であるならば、鉄拡散した n 形シリコンに対する照射あるいは少数キャリア (正孔) 注入を行って、電子-正孔の再結合を起こさせれば、再結合で解放されたエネルギーが複合体解離を促進し、複合体の解離が増速することが予想される。そこで、p<sup>+</sup>/n エピタキシャルダイオードに少数キャリア注入を行い、注入後の電気的に活性化鉄関連欠陥濃度の変化を測定し、解離の速さを測定した。その結果、正孔注入によるドナー欠陥の再結合増速解離が観測されたので報告する。

## 2. 実験方法

本研究で用いたシリコンダイオードは、n 形シリコン基板上に p<sup>+</sup>層をエピタキシャル成長させた p<sup>+</sup>/n ダイオードである。p<sup>+</sup>層のホウ素原子濃度は約  $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、n 層のリン原子濃度は約  $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  で、p<sup>+</sup>層の厚さは約 25  $\mu\text{m}$  である。このウエハを  $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$  のスライスに分割した。スライスに標準的な洗浄とエッチングを施した後、n 層シリコン面に鉄を真空蒸着した。蒸着は、純度が 99.998% の鉄線を直接通電加熱することによって行った。鉄の導入は窒素ガス流中 1190°C で 30 分間熱処理し、液体窒素温度近くまで急冷して行った。この試料をさらに  $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$  のチップに切り出し、p<sup>+</sup>層をエッチングによってメサ形に加工し、DLTS 測定のための試料とした。オーム性電極は、p<sup>+</sup>層シリコンに対しては In-Ga 合金により、n 層シリコンに対しては Al 蒸着により形成した。

正孔注入は一定温度で順方向電流  $J_f$  を流すことによって行った。温度  $T_A$  は 60~180°C、 $J_f$  は 0.5~3.0 A/cm<sup>2</sup>、順電流通電時間は、0~ $7.2 \times 10^4$  s の範囲である。鉄関連欠陥の準位深さと濃度は、DLTS 信号の大

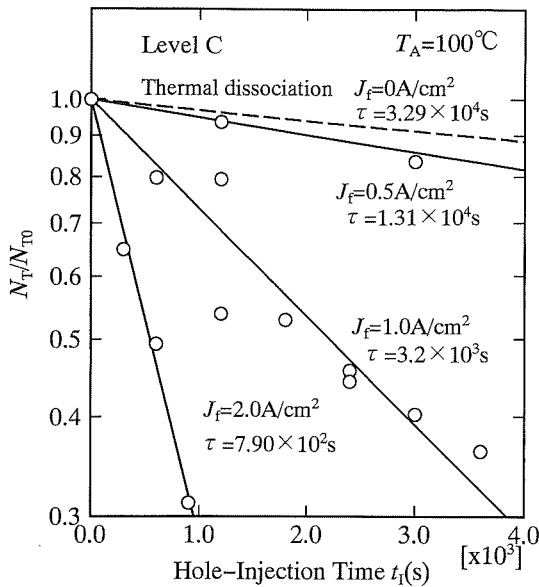


図1 n形シリコン中鉄関連ドナー欠陥濃度の正孔注入時間依存性。

きさと熱平衡容量によって評価した。

### 3. 実験結果

鉄関連ドナー欠陥濃度の熱処理温度100°Cにおける正孔注入時間依存性を図1に示す。図には Level C 濃度の実測値は○印で示されていて、実線は実験値に対する最小二乗法による最適化から得られた計算値である。点線は正孔注入を行わない等温アニールによる濃度変化を示す。得られた鉄関連欠陥の初期濃度は Weber<sup>9)</sup>によって与えられたシリコン中鉄原子の固溶度 (1190°Cで $1.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) の約 $10^{-3}$ 倍であることから、拡散した鉄原子の全部がイオン化しているのではなく1%から0.1%の極めて少数の鉄原子が熱平衡状態でイオン化していて、拡散した鉄の大部分は中性の状態にあると考えられる。図1から明らかなように Level C 欠陥濃度は正孔注入時間と共に指数関数的に減衰する。指数関数減衰は一次反応に対応し、電気的に活性な欠陥の解離を表す。このことは準位を形成する不純物種が単一の不純物原子によるものではなく、鉄原子と他の欠陥との複合体から成ることを示している。図1にはそれぞれの減衰の時定数  $\tau$  も示す。この  $\tau$  は、熱的解離による減衰の時定数を  $\tau_T$ 、正孔注入による減衰の時定数を  $\tau_I$  とすると、 $\tau^{-1} = \tau_T^{-1} + \tau_I^{-1}$  と

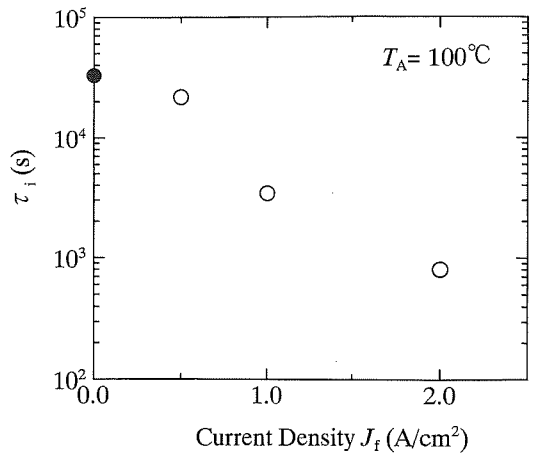


図2 100°Cにおける  $\tau_i$  の  $J_f$  依存性。●:  $\tau_T$ , ○:  $\tau_I$ 。

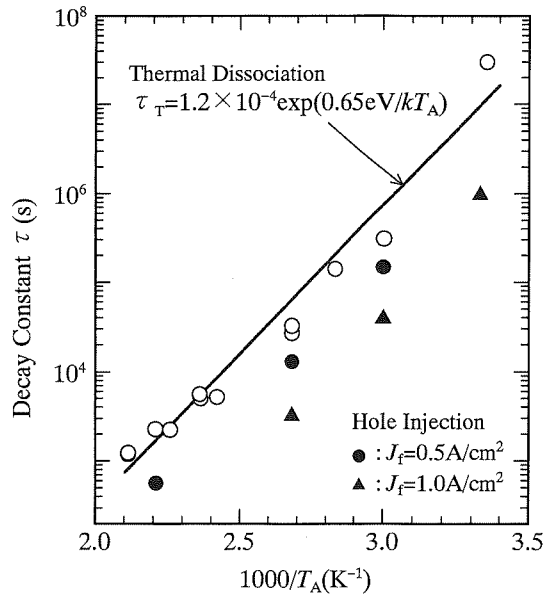


図3 正孔注入によるドナー欠陥濃度減衰の時定数  $\tau$  のアレニウスプロット。

表すことができると考えられる。実験で得られた  $\tau$  と  $\tau_T$  より算出した  $\tau_I$  の  $J_f$  依存性を図2に、これら  $\tau$  のアレニウスプロットを図3に示す。図2から明らかなように、 $\tau_I$  は  $J_f$  の増加と共に減少し、正孔注入により鉄関連欠陥濃度減衰は増速する。本研究では、等温アニール温度が室温より低い200K, 250K, 273Kでも観測を試みたが、増速解離は測定できなかった。低温では、Fe<sub>i</sub>の拡散係数が低下するためだと考えられる。

図3の○印は  $\tau_T$  の値である。これらの値の fitting

より

$$\tau_T = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{0.65 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ s} \quad (1)$$

が得られる。活性化エネルギー 0.65 eV の値は、Kimerling<sup>10)</sup>が報告している p 形シリコン中の Fe<sub>i</sub> (ドナー) と置換位置ホウ素原子 B<sub>s</sub> (アクセプター) の複合体の形成に伴う Fe<sub>i</sub> の移動エネルギーの値 0.65 ± 0.02 eV に等しい。

図 3 から明らかなように J<sub>T</sub> = 1.0 A/cm<sup>2</sup> において、τ は τ<sub>T</sub> に比べて約 1 桁小さいが、正孔を注入しても 60 °C から 180 °C の熱処理温度範囲では、τ の活性化エネルギーはほとんど変化しない。これは、Kimerling<sup>10)</sup> が報告している p 形シリコン中の Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub> 対の解離と異なっている。Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub> 対の場合、静電引力結合している複合体の 77 から 200 K の低い温度における順電流による少数キャリア (電子) 注入は、複合体のほとんど 95% を解離した。この温度範囲における複合体解離エネルギーは約 0.09 eV であると報告されている。

今までに報告した我々の結果から、この観測しているドナー欠陥複合体は Fe<sub>i</sub> と他の欠陥、シリコン中のリン原子や酸素原子、デバイス成形に混入するとされる水素原子との静電引力による複合体とは考え難い。鉄は、まず熱拡散中に結晶内で均一に拡散し、その後、幾つかの Fe<sub>i</sub> があがる位置に集まり電気的に活性化欠陥を形成し、さらにこの欠陥に Fe<sub>i</sub> が次々に集まり電気的に不活性化種を形成する。この凝集力により一部静電引力が関与していることが今までの研究で示された。また、Fe<sub>i</sub> の析出過程における中間体である複数の Fe<sub>i</sub> が結合した欠陥が、電気的に活性化鉄関連欠陥を作るものと推定される。

#### 4. 考 察

ホウ素をドーブした p 形シリコンにおいて、鉄原子は、価電子帯の上約 0.1 eV と 0.4 eV に 2 種類のドナー準位を作り<sup>10, 13, 14)</sup>、それぞれの準位は、Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub> 複合体および Fe<sub>i</sub> に由来することが明らかとなっている<sup>10-14)</sup>。無転位シリコン中の Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub> 対欠陥反応の傍証を得るため、ホウ素を含む p 形シリコンに鉄をドーブした試料を用いて DLTS 測定を行った。その結果を図 4 に示す。図 4(a) がシリコン中に鉄を拡散した直後、(b), (c), (d) がそれぞれ 8 時間、26 時間、47 時間 300 K に貯留したシグナルである。すなわち、これらの図は、p 形シリコン中 Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub> 対の、室温における等温ア

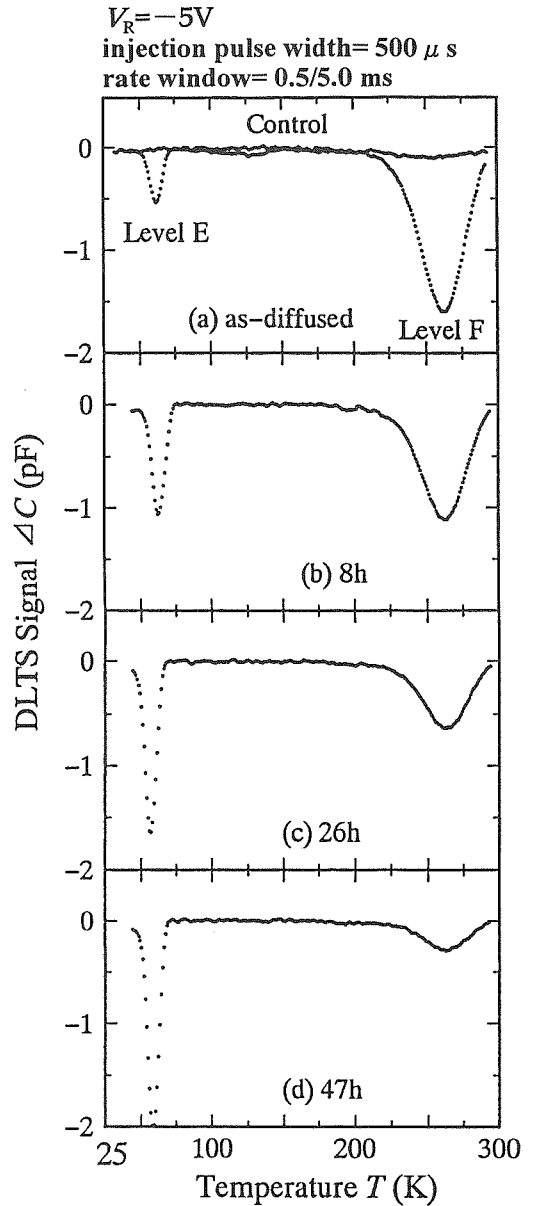


図 4 p 形シリコン中铁とホウ素の欠陥反応による DLTS 信号。図中の時間は 300 K での貯留時間を示す。

ニールによる合成過程の DLTS シグナルを示す。

拡散直後のシグナルには、Level E と F とラベルした 2 つの正孔捕獲準位が観測された。この正孔放出率のアレニウスプロットより算出された Level E と F の活性化エネルギーはそれぞれ 0.11 eV と 0.45 eV であった。この値は今までに報告されている、それぞれ

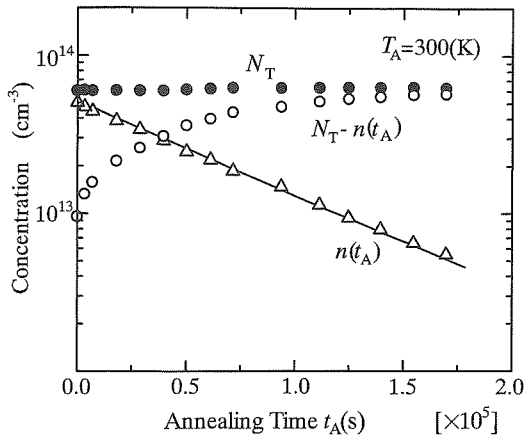
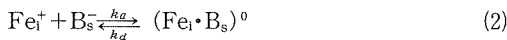


図5 300Kにおけるp形シリコン中の鉄およびホウ素に関連した欠陥濃度のアニール時間依存性。Level E(○)はFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対, Level F(△)はFe<sub>i</sub>に対応する。

Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>とFe<sub>i</sub>による準位の値<sup>10, 13, 14</sup>)とほぼ一致しているのでLevel EはFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>複合体による準位, Level FはFe<sub>i</sub>による準位と考えられる。図4から明らかなように, 熱処理時間と共にLevel EのELTSシグナルは増加し, Level FのDLTSシグナルは減少する。熱処理温度300KにおけるLevel EとFの濃度の熱処理時間t<sub>A</sub>依存性を図5に示す。t<sub>A</sub>の増加と共にLevel E濃度は増加, Level F濃度は指数関数的に減少するが, 2つの欠陥濃度の和はt<sub>A</sub>によらず一定(6.3×10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>)で鉄原子濃度<sup>9)</sup>(920°Cで7.1×10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup>)とほぼ等しい。

Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対形成解離は, Fe<sub>i</sub>はドナーなので+にイオン化し, B<sub>s</sub>はアクセプターなので-にイオン化すると仮定し, それらの間に静電引力が働くと仮定すると



で表される。ここでk<sub>a</sub>, k<sub>d</sub>はそれぞれFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対形成および解離反応の反応速度定数である。この欠陥反応での熱処理時間t<sub>A</sub>におけるFe<sub>i</sub>濃度をn(t<sub>A</sub>), シリコン中B<sub>s</sub>濃度をN<sub>B</sub>, Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>複合体の濃度とn(t<sub>A</sub>)の和をN<sub>T</sub>とすると, N<sub>T</sub>はt<sub>A</sub>に関係しない一定量となるはずである。このとき(2)式の数式は,

$$\frac{dn(t_A)}{dt} = -k_a n(t_A)[N_B - N_T + n(t_A)] + k_d [N_T - n(t_A)] \quad (3)$$

で与えられる。右辺第1項が, Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対の合成, 第2項がFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対の解離によるn(t<sub>A</sub>)の時間変化に対する寄与を表す。t<sub>A</sub>→∞でn(t<sub>A</sub>)→N<sub>∞</sub>となり, 定常状態

dn(t<sub>A</sub>)/dt = dN<sub>∞</sub>/dt = 0になると考えると,

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{N_\infty(N_B - N_T + N_\infty)}{N_T - N_\infty} \quad (4)$$

となる。ここで, (3)式を解き, 初期条件, t<sub>A</sub>=0のときN<sub>i</sub>=nとすると,

$$n(t_A) = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{N_i - N_\infty}\right) \exp(Ak_d t_A) - 1} \quad (5)$$

が求められる。ここで,

$$A = N_\infty + \frac{N_T(N_T - N_T + N_\infty)}{N_T - N_\infty}$$

である。図5より得られるFe<sub>i</sub>濃度変化のfittingよりk<sub>a</sub>の値を求め, Kimerling *et al.*<sup>15)</sup>によって与えられた1/k<sub>a</sub> = εkT/q<sup>2</sup>D<sub>Fe<sub>i</sub></sub>N<sub>B</sub>よりFe<sub>i</sub>の拡散係数D<sub>Fe<sub>i</sub></sub>を求めるとD<sub>Fe<sub>i</sub></sub> = 5.6×10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>/sが得られた。図6にはこの値を他の報告と比較して示す。明らかに, 他の研究者の結果と良い一致を示している。

このFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>は, n<sup>+</sup>/p接合からの少数キャリア注入により室温以下の低温でも解離する<sup>15)</sup>。これはFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>対が再結合エネルギーを吸収して解離し, Fe<sub>i</sub>がダイヤモンド格子の置換位置に最も近い第1近接格子間位置から第2, 第3…近接格子間位置へと移動し, ついには孤立した格子間鉄原子になることを意味している。このようにp形シリコン中で静電ポテンシャルによって結合しているFe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>複合体の正孔注入電流密度1.0 A/cm<sup>2</sup>における解離エネルギーは0.09 eVと報告

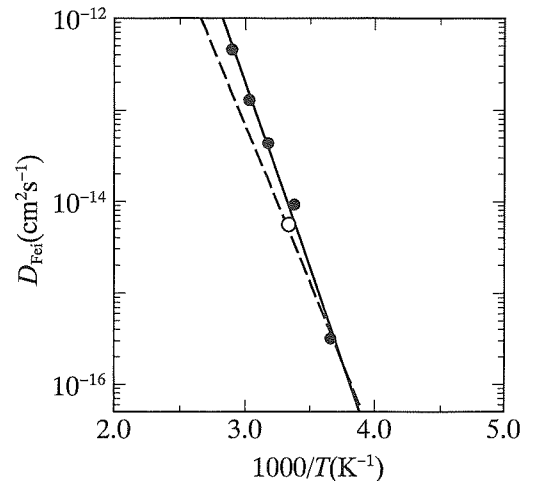


図6 格子間鉄原子の拡散係数D<sub>Fe<sub>i</sub></sub>の温度依存性。○:本研究で得られた300KにおけるD<sub>Fe<sub>i</sub></sub>の値, —: D<sub>Fe<sub>i</sub></sub> = 3.3×10<sup>-14</sup>exp(-0.81/kT)cm<sup>2</sup>/s<sup>14)</sup>, .....: D<sub>Fe<sub>i</sub></sub> = 1.3×10<sup>-13</sup>exp(-0.68/kT)cm<sup>2</sup>/s<sup>9)</sup>。

されている<sup>15)</sup>。

これに対して本研究で得られた n 形シリコン中鉄関連欠陥ドナー準位の増速解離時定数  $\tau$  の活性化エネルギー  $-0.65$  eV はかなり大きい値である。しかし、実験的に得られる Fe<sub>i</sub>・B<sub>s</sub>間のペア結合エネルギーは、置換位置にある B<sub>s</sub>と  $2.35$  Å 離れた第一近接格子間位置の Fe<sub>i</sub>とのクーロン引力のポテンシャルは、 $0.52$  eV となるが、上に述べた  $0.65$  eV はこの値に近い。これらのことより、n 形シリコン中鉄関連ドナー欠陥は複合体を形成していて、この複合体の結合の凝集力に静電引力が含まれるが、全体の結合力に占める割合は小さいものと考えられる。しかし、この結果は鉄原子の一部がイオン化することを示唆しているが複合体の組成は電気的測定からだけでは特定することは難しい。

## 5. ま と め

本研究結果より n 形シリコン中ドナー鉄関連複合体は、正孔注入によって再結合増速拡散が観測された。これは、正孔注入によって、電子—正孔の再結合が起こり、再結合で解放されたエネルギーが鉄関連複合体によって吸収されることによるものと考えられる。

したがって、ドナー準位を形成している複合体の凝集力には静電引力を含むいくつかの機構が働いていると考えられる。

## 参 考 文 献

- [1] H. Kitagawa, L. C. Kimerling and S. Tanaka: *J. Electron. Mater.* **21** (1992) 863.
- [2] 北川 興, 田中秀司: 福岡工業大学研究論集25 巻2号 (1993) 143.
- [3] 田中秀司, 北川 興: 福岡工業大学研究論集30 巻1号 (1997) 51.
- [4] H. Kitagawa, S. Tanaka and B. Ni: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.**32** (1993) L1654.
- [5] S. Tanaka and H. Kitagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.**34** (1995) L721.
- [6] 田中秀司, 北川 興: 福岡工業大学研究論集26 巻1号 (1993) 29.
- [7] S. Tanaka and H. Kitagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.**37** (1998) L4.
- [8] S. Tanaka and H. Kitagawa: *Jpn. Appl. Phys.* Vol.**37** (1998) 4656.
- [9] E. R. Weber: *Appl. Phys.* **A30** (1983) 1.
- [10] L. C. Kimerling and J. L. Benton: *Physica* **116B** (1983) 297.
- [11] K. Graff and H. Pieper: *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 669.
- [12] K. Wünnstel and P. Wagner: *Appl. Phys.* **A27** (1982) 207.
- [13] H. Nakashima, T. Sadoh and T. Tsurushima: *Phys. Rev.* **B24** (1994) 16983.
- [14] H. Nakashima, T. Isobe, Y. Yamamoto and K. Hashimoto: *J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1542.
- [15] L. C. Kimerling, J. L. Benton: *Appl. Phys.* **39** (1981) 410.