

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

Poole-Frenkel Effect of Iron-Related Donor Level in N-Type Silicon

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-02-25 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	http://hdl.handle.net/11478/00001666

n形シリコン中铁関連ドナー準位の Poole-Frenkel 効果

田 中 秀 司 (電子材料工学科)

北 川 興 (電子材料工学科)

Poole-Frenkel Effect of Iron-Related Donor Level in N-Type Silicon

Shuji TANAKA (Department of Electronic Materials Engineering)

Hajime KITAGAWA (Department of Electronic Materials Engineering)

Abstract

Iron introduces three acceptor and one donor levels in n-type silicon : acceptor levels at $E_c - 0.12\text{eV}$ (level A), $E_c - 0.21\text{eV}$ (level B) and at around $E_c - 0.3\text{eV}$ (level X) and donor level at $E_c - 0.41\text{eV}$ (level C). Poole-Frenkel effect in the depletion layer of Schottky barrier diode is studied in iron-doped n-type silicon containing different amount of phosphorus to confirm the donor character of level C and acceptor characters of the other levels. It is confirmed that level C is a donor-like electron trap because the trap must be neutral when it is filled by electron and positive when empty from the observation of the Poole-Frenkel effect.

Key words : n-type silicon, iron-related defects, Poole-Frenkel effect, DLTS

1. 序

近年の集積回路技術の進歩はめざましく半導体デバイスの高性能化, 高集積化が進み, 最少加工寸法が $0.3\mu\text{m}$ 程度のサブハーフミクロンの開発が主流になってきている。しかし, デバイスの微細化にともないデバイス構造の多様化が著しく, デバイス作製工程も従来のプレーナ型に比べると増えて数百工程にも及ぶようになったので, デバイス表面層における不純物原子の導入および折出, デバイス母材中に固有に存在する化学不純物や, 固有点欠陥の発生や消滅などが生ずる機会も増加している。

一般的に遷移金属が導入されると室温ではほとんど

イオン化しないような大きなイオン化エネルギーをもつ深い不純物準位が形成され, デバイスの電気的特性に強く影響を及ぼすことは広く知られ, 信頼性に悪影響を与えることが深刻に受けとめられるようになってきている。鉄はシリコン中に混入し易く, デバイスに悪影響を及ぼす代表的な不純物であるために, デバイス作製工程中に導入される不純物として古くから注目され, よく研究されてきた。その結果, シリコン中での振舞いが詳細に知られた不純物と考えられているようである。しかし, その振舞いがよく知られているのはP形シリコン中の鉄で, 電気的に活性とされているのは格子間形鉄原子(Fe_i)および Fe_i と置換形アクセプター原子(例えば B_s , Al_s など)の複合体(共にドナー)である¹⁾²⁾。 Fe_i は大きな拡散係数を持っていて室温で正にイオン化するために, 他の不純物種との対生成を起こしやすく, いわゆる欠陥反応効果が著しいた

めに、欠陥のカイネティクスに対する多くの話題を提供してきた。

一方、n形シリコン中の鉄は、一部の研究報告³⁾⁴⁾を除いて、概ねイオン化しないとされてきた。しかし、デバイス作製工程におけるマイクロコンタミネーションの低減化が必要となっている今日、汚染元素の一つと考えられている鉄の電気的熱的性質を明らかにすることは重要である。

従来より、我々はn形シリコン中での鉄の電気的性質について研究を行ってきた⁵⁻⁸⁾。ホール係数と深い準位過渡容量法 (DLTS ; Deep Level Transient Spectroscopy) の併用測定と解析により、n形シリコン中で鉄はイオン化し、3種類のアクセプター ($E_c - 0.12\text{eV}$; A準位), ($E_c - 0.21\text{eV}$; B準位), 準位は同定できないが別のアクセプター準位 (X準位) と1種類のドナー ($E_c - 0.41\text{eV}$; C準位) を形成することが明らかとなった。そのうちBとC準位の導入過程の拡散時間依存性と等温アニールの振舞いなどから、これら鉄関連準位を構成している欠陥は、 Fe_i とそれ以外の欠陥による複合体からなり、C準位欠陥複合体の凝集力としては静電引力を含む可能性があることをこれまでに報告した⁵⁻⁸⁾。本報告ではこれらの研究の一環として、n形シリコン中の鉄が作る欠陥のうち、特にC準位のドナーとしての性質を確認する目的で Poole-Frenkel 効果を調べたので報告する。

2. Poole-Frenkel 効果

この効果は、デバイスの空乏層中の電界により、不純物原子に束縛されている電子の束縛エネルギーが低下する現象で、深い不純物のキャリアに対する捕獲過程に静電引力が働くときに顕著である。すなわちn形シリコンでは正にイオン化したドナーの電子捕獲、p形シリコンでは負にイオン化したアクセプターの正孔捕獲の場合に観測される。

図1に Poole-Frenkel 効果を表す一次元のエネルギーモデルを示す。正イオンに束縛された電子が伝導帯へ励起するとき、この電子の正イオンから距離 x における静電ポテンシャル U_c は、

$$U_c = \int_x^\infty -\frac{q^2}{4\pi\epsilon x^2} dx = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon x} \quad (1)$$

である。ここで ϵ はシリコンの誘電率、 q は素電荷である。電界 F によって電子に加えられる力 f は $-qF$ で、 F によるポテンシャルエネルギー U_E は、

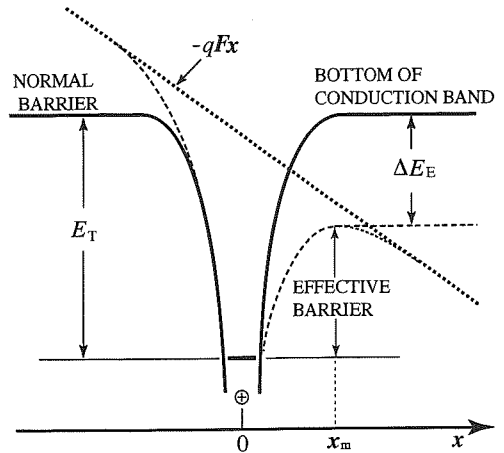


図1 Poole-Frenkel 効果のエネルギーモデル

$$U_E = -\int_0^x f dx = -qFx \quad (2)$$

となる。(1), (2)式より、全ポテンシャルエネルギー U は

$$U = U_c + U_E = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon x} - qFx \quad (3)$$

で示される。 U の最大値 U_m は

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon F}} \quad (4)$$

において

$$U_m = -\sqrt{\frac{q^3 F}{\pi\epsilon}} \quad (5)$$

となる。したがって、(1), (4), (5)式より、束縛エネルギーの減少量 ΔE_E は

$$\Delta E_E = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{q^3 F}{\pi\epsilon}} \quad (6)$$

である。Hartke⁹⁾は、3次元の Poole-Frenkel 効果に対して(6)式と同様な結果を得ている。しかし、Kimerlingら¹⁰⁾は、p形シリコン中の鉄の Poole-Frenkel 効果の研究において、この ΔE_E を

$$\Delta E_E = \sqrt{\frac{q^3 F}{\pi\epsilon}} \quad (7)$$

としている。我々は Kimerling の取り扱いに従って、(7)式を用いることにする。電界が存在するときの不純物中心の電子放出率 $e(F, T)$ は、

$$e(F, T) = AT^2 \exp\left[-\frac{(E_T - \Delta E_E)}{kT}\right]$$

$$= e_n(T) \exp\left[\frac{\Delta E_E}{kT}\right] \quad (8)$$

で与えられる。 A は温度に依存しない定数、 $e_n(T)$ は温度 T における $F=0$ のときの電子放出率、 E_T は不純物準位、 k はボルツマン定数である。(7)式より

$$\Delta E_E = q \sqrt{\frac{qF}{\pi\epsilon}} = 2.2 \times 10^{-4} q \sqrt{F} \text{ (eV)} \quad (9)$$

が得られる。ここで $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$, $\epsilon = 11.7 \times 8.86 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ を用いた。

さて DLTS シグナルは $\Delta C/C_0$ を与える。ここで $\Delta C = C_0 - C(t)$ で、 C_0 は熱平衡での接合容量、 $C(t)$ は時間 t における過渡容量を表す。したがって、DLTS ピーク温度 T_m の近傍の任意の温度 $T = T_1$ における DLTS シグナル $(\Delta C/C_0)_{T=T_1}$ は、その温度における不純物中心の電子放出率 $e_n(T_1)$ を与える。 T_1 一定の条件で F を変え、 $\ln[T_1^2/e_n(F_1, T_1)]$ と \sqrt{F} の関係をプロットすると、(8)式は直線となり、その直線の勾配は $\Delta E_E/kT_1$ を与える。また、この効果が観測されれば、この不純物中心はキャリアに対して(1)式に従う静電引力を及ぼしていることが分かる。すなわち、キャリアに対する不純物の荷電状態、したがって、不純物がドナーであるかアクセプターであるかの性質が分かる。

3. 実験方法

3-1. 試料作製

用いたシリコンは、リンをドーブした n 形 F.Z. (111) 無転位の結晶で、室温での抵抗率が約 $1 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のものである。これらのウエハを $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$ のスライスに分割し、標準的なクリーニングとエッチングを施した。これらのウエハ両面に鉄を真空蒸着し、窒素ガス流中で 1130°C から 1190°C の温度範囲で 30分から60分間、熱拡散した。鉄の蒸着は純度が 99.998% の鉄線を直接通電加熱することにより行った。熱拡散したスライスは直ちに炉外に取り出し、液体窒素温度近くまで急冷した。これを鉄拡散試料とした。鉄を蒸着しないで鉄拡散試料と同じ熱処理を施した標準試料もそれぞれに作製した。これらに熱を加えない形で $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$ のチップに切り出し、ショットキー電極には金、オーム性電極にはアルミニウムを抵抗加熱法により真空蒸着し Schottky Barrier Diode (SBD) を形成したものを試料とした。

3-2. Poole-Frenkel 効果の測定

熱平衡状態にある鉄関連欠陥のキャリア放出率の電

界強度依存性は DLTS 測定により観測した。DLTS 法による Poole-Frenkel 効果の測定モードは、試料に対し逆方向バイアス電圧 V_r を印加し、順方向バイアスパルス電圧 V_f を V_r に重畳させた。 V_r は -9.4 から -23.3V , V_f は $+1$ から $+8 \text{V}$ の範囲で、 V_f のパルス幅は $500 \mu\text{s}$ である。空乏層中不純物原子が実際に感じる電界の平均値は §3-3 で述べるように拡散電位 V_d と外部印加電圧による電界である。Poole-Frenkel 効果により、(7)式に従う ΔE_E と \sqrt{F} の比例関係を実験で得るためには、様々な V_d を持つ SBD、すなわち様々なリン濃度 N_d を持つシリコンで作られた SBD を準備する必要がある。本研究では主として N_d は約 $6.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, $4.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $2.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の n 形シリコン結晶を用いた。n 形シリコン中の N_d と V_d の値は容量-電圧特性より求めた。

3-3. 空乏層の平均電界強度

DLTS による Poole-Frenkel 効果測定モードにおいて、空乏層中の不純物にかかる平均電界強度は次のように計算した。

n 形シリコンと金属の接触において、空乏領域にはイオン化したドナーのみが正の空間電荷として存在し、自由電子および正孔は存在しないとすると (空乏近似)、近似的に電荷密度は qN_d となる。SBD 接触部表面を原点に結晶の内部方向に向かって x 軸をとると、ポアソンの式は、

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = - \frac{\partial F(x)}{\partial x} = - \frac{qN_d}{\epsilon} \quad (10)$$

である。ここで $V(x)$ は電位、 $F(x)$ は電界、 ϵ はシリコンの誘電率である。

空乏層幅を w とすると、 $x=w$ において $F(x)=0$ とする境界条件から

$$F(x) = \frac{qN_d}{\epsilon}(x-w). \quad (11)$$

電位 $V(x)$ は、(11)式を積分し、 $x=0$ で $V(0)=0$ の境界条件で解くと、

$$V(x) = \frac{qN_d}{2\epsilon}(2wx - x^2) \quad (12)$$

となる。したがって、電子のポテンシャルエネルギーの絶対値、すなわち、伝導帯の底のエネルギー $E_c(x)$ は

$$E_c(x) = qV(x) \quad (13)$$

で表される。このときの空乏層幅 w は、(11)式を x について 0 から w まで積分し、 $0 \leq x \leq w$ の間の電位差を $V_d + V$ に等しいとおくことによって求められ、

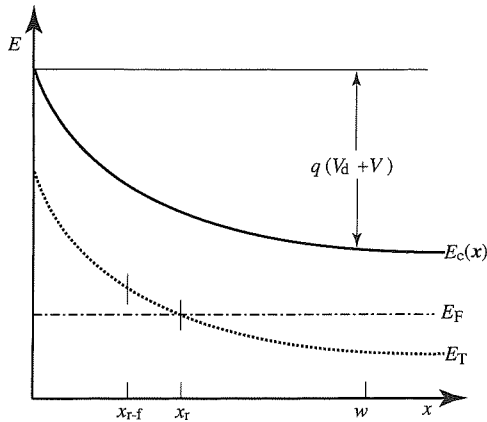


図2 $E_c(x)$, x_r , x_{r-i} の模式図

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon}{qN_d}(V_d + V)} \quad (14)$$

である。ここに V は外部印加電圧で、逆バイアスのとき $V > 0$ 、順バイアスのとき $V < 0$ とする。

ここで、不純物準位 $E_c - E_T$ とフェルミ準位 $E_c - E_F$ が一致する近傍で電子放出が起こると仮定する。この点を交点と呼ぶことにすると交点 x_0 は(12)式より

$$\frac{qN_d}{2\epsilon}(2wx_0 - x_0^2) - E_T = -E_F \quad (15)$$

したがって、

$$x_0 = w - \sqrt{w^2 - \frac{2\epsilon}{qN_d}(E_F - E_T)} \quad (16)$$

となる。

いま、逆バイアスパルス V_r を印加したときの空乏層幅を w_r 、そのときの交点を x_r 、それに順バイアスパルス V_i を重畳したときの空乏層幅を w_{r-i} 、そのときの交点を x_{r-i} とすると、 x_r と x_{r-i} はそれぞれ

$$x_r = w_r - \sqrt{w_r^2 - \frac{2\epsilon}{qN_d}(E_F - E_T)} \quad (17)$$

$$x_{r-i} = w_{r-i} - \sqrt{w_{r-i}^2 - \frac{2\epsilon}{qN_d}(E_F - E_T)} \quad (18)$$

で与えられる。 $E_c(x)$, w , x_r , x_{r-i} の関係は、模式的に図2に示す。それぞれの交点における電界は、(17), (18)式を(15)式に代入して得られ、それぞれ F_r , F_{r-i} として、

$$\bar{F} = \frac{1}{2}(F_r + F_{r-i}) \quad (19)$$

を平均電界とした。

我々は、 E_T の値は文献5に従って、A準位は $E_c - 0.12\text{eV}$ 、B準位は $E_c - 0.21\text{eV}$ 、C準位は $E_c - 0.41\text{eV}$ を用いた。また E_F は電子濃度 $n = N_d$ と仮

定して

$$E_c - E_F = kT \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \quad (20)$$

から計算した。ここで N_c は伝導帯の有効状態密度である。

4. 実験結果

図3にn形シリコンに鉄を拡散した試料と標準試料の典型的なDLTSシグナルを示す。空乏層の内部平均電界強度が $1.0 \times 10^4 (\text{V/cm})$ と $1.4 \times 10^4 (\text{V/cm})$ で観

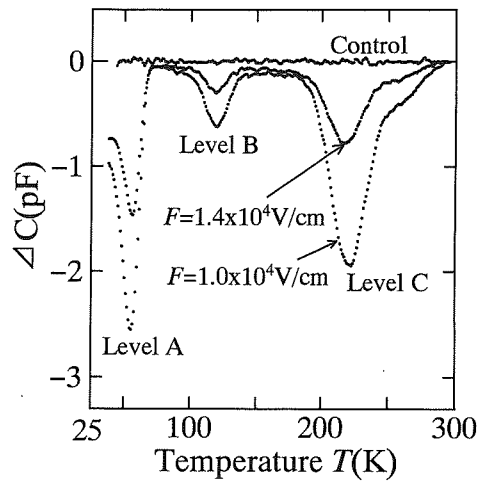


図3 鉄を拡散したn形シリコンのDLTSシグナル

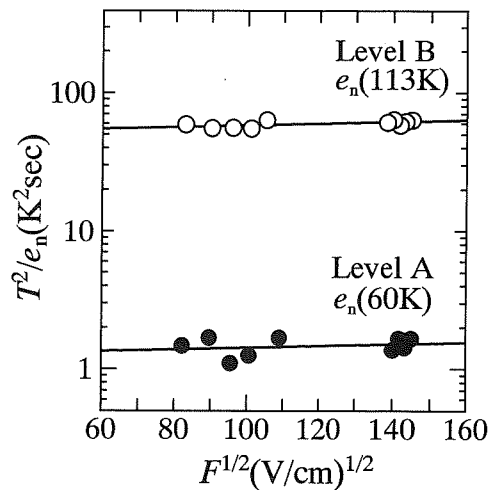


図4 A準位とB準位のPoole-Frenkel効果

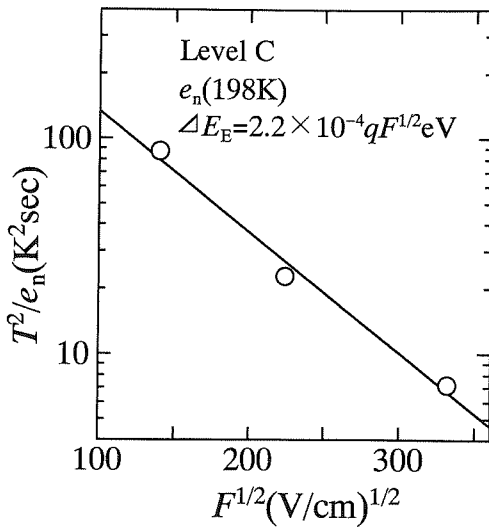


図5 C準位の Poole-Frenkel 効果

表1 C準位の Poole-Frenkel 効果を観測したシリコン試料と Poole-Frenkel 効果のデータ ($T=198\text{K}$)

抵抗率 (Ωcm)	$N_d(\text{cm}^{-3})$	$V_d(\text{V})$	$\sqrt{F}(\text{V/cm})^{1/2}$	$T^2/e_n(\text{K}^2\text{s})$
100	6.1×10^{13}	0.87	140.0	87.6
20	4.0×10^{14}	1.07	224.5	23.0
1	1.9×10^{15}	1.11	331.5	7.20

* $N_c=2.55 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ を用いた。

測したものである。試料のシグナルには3種類の鉄に関連した準位が見られる。親測される欠陥濃度 N_T は、 V_T に重畳した V_i が小さくなると減少するため、それぞれシグナルは減少した。このようにして得られたシグナルよりA準位とB準位の電子放出率の電界強度依存性についてまとめると図4となる。C準位については図5に示す。表1にC準位の Poole-Frenkel 効果を観測したシリコン試料と、Poole-Frenkel 効果のデータを示す。これらの図において、電子放出率を観測した温度は、A準位では60K、B準位では113K、C準位では198Kである。A準位とB準位の電子放出率は電界強度によって大きな変化を示さない。したがって、これらの準位の捕獲過程に静電引力は働いていないと考えられる。すなわち、これらの不純物の電子捕獲・放出過程は、電子を捕獲すると負に帯電し、電子を放出すると中性になる、いわゆる中性捕獲である。よってこれらはアクセプターと思われる。一方、C準位鉄

関連欠陥の電子放出率は電界強度に対して指数関数的に増加することから、C準位欠陥の捕獲過程に静電引力が働いていることが分かる。したがって、この不純物の電子捕獲・放出過程は、電子を捕獲すると中性になり、電子を放出すると正に帯電するいわゆる引力捕獲になる。すなわちC準位はドナーである。さらに図4の直線の勾配より $\Delta E_E = 2.2 \times 10^{-4} q \sqrt{F} \text{eV}$ で、この ΔE_E は理論値にかなりよく一致した値である。このように、Poole-Frenkel 効果から得られた、C準位がドナーで、他のA、B準位がアクセプターであるとの結果は、従来より我々の報告してきた DLTS とホール係数の併用解析の結果⁵⁾とよく一致する。

5. 考察及び結論

本研究では、DLTS による Poole-Frenkel 効果の測定温度範囲内でn形シリコン中で鉄はイオン化し2種類のアクセプターと1種類のドナーの電子捕獲準位を形成する確証が得られた。

このうち我々はC準位が主たる欠陥であると考えている。この欠陥は室温から200°Cまでの低い温度の等温アニール処理でも濃度は変化し、最終的には消滅するか、その他の欠陥に変わるようである。このような振舞いは単一の鉄原子による振舞いとは考え難く、複合体の解離または合成によると考えるほうが妥当である。もし、この欠陥が複合体であるとする実験結果はある程度に良く説明できる。まず、この欠陥の熱的解離から得られた濃度減衰の時定数の活性化エネルギーは約0.65eVである。この値は、Kimerling *et al.*²⁾ が報告しているP形シリコン中での格子間鉄原子と置換形ホウ素原子の複合体エネルギー0.65eVに等しく、シリコン中で最近接のTetrahedral格子間位置と置換位置にある2つの点電荷の静電ポテンシャルエネルギー0.52eVに近い。Poole-Frenkel効果による静電ポテンシャルエネルギーの減少量は $\Delta E_E = 2.2 \times 10^{-4} q \sqrt{F}$ であり、この値はKimerlingら¹⁰⁾が報告している、P形シリコン中での格子間鉄原子と置換形ホウ素原子の複合体で観測された $\Delta E_E = 8 \times 10^{-5} q \sqrt{F}$ の値に近い。

このように、C準位は Fe_i とそれ以外の置換形不純物原子とが、静電ポテンシャルエネルギーによって結合している複合体であると考えられるが、複合体の構成元素の特定は我々の電氣的測定からだけでは困難で

はある。しかし Fe_i の析出過程の中間体 Fe_{i2} や Fe_{i4} などが電子スピン共鳴で観測されており¹¹⁾、これらの何れかが電氣的にイオン化できる可能性も否定できない。このような電氣的に不活性な反応物が結合して電氣的に活性な形となり、さらに電氣的に不活性な形に次々に変化する逐次反応のモデルによって、鉄欠陥の導入過程をかなり説明できることが分かった¹²⁾が、その詳細な記述は別報に譲る。C準位の等温アニールにおける濃度減衰の時定数より求めた拡散係数¹²⁾は、 $D_{Fe} = 1.1 \times 10^{-2} \exp(-0.70/kT) \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ である。この値は、($Fe_i - B_s$ 対)の生成過程から Nakashima¹³⁾が求めた Fe_i の拡散係数 $D_{Fe_i} = 3.3 \times 10^{-1} \exp(-0.81/kT) \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ に比べて約 2 桁小さい。したがって、2 個の Fe_i あるいは 4 個の Fe_i よりなる複合体であると推定できる。もしそうならば、我々が観測しているイオン化した状態は Ae_i が析出する過程での中間体 (例えば $Fe_i - Fe_i$ あるいは Fe_{i4} など) の可能性が高い。

Poole-Frenkel 効果の測定結果は、今までの我々の結果すなわち n形シリコン中で鉄原子の一部がイオン化することを強く支持している。

参 考 文 献

- 1) K. Graff and H. Pieper: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 669.
- 2) L.C. Kimerling, J.L. Benton: Physica **B116** (1983) 297.
- 3) K. Nakashima and M. Chijiwa: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) 234.
- 4) K. Kakishita, K. Kawakami, S. Suzuki, E. Ohta and M. Sakata: J. Appl. Phys. **65** (1989) 3923.
- 5) H. Kitagawa, L.C. Kimerling, S. Tanaka: J. Electrochemical Materials **21** (1992) 863.
- 6) H. Kitagawa, S. Tanaka and B. Ni: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1654.
- 7) 北川 興, 田中秀司: 福岡工業大学研究論集 25巻 2号 (1993) pp. 143-153
- 8) 田中秀司, 北川 興: 福岡工業大学研究論集 26巻 1号 (1993) pp. 29-34
- 9) J.L. Hartke: J. Appl. Phys. **39** (1968) 4871.
- 10) L.C. Kimerling, J.L. Benton: Appl. Phys. **39** (1981) 410.
- 11) C.A.J. Ammerlaan: Solid State Phenomena **6 & 7** (1989) 591.
- 12) 田中秀司, 北川 興: 第43回応用物理学関係連合講演予稿集, 第1分冊 p. 286
- 13) H. Nakashima, T. Isobe, Y. Yamamoto and K. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1542.