

# リンおよびホウ素のシリコンへの拡散における 酸素の効果

古越光雄, 村野井徹夫, 菊間 勲

## Oxygen Effects of Phosphorus and Boron Diffusion in Silicon

Mitsuo FURUKOSHI, Tetsuo MURANOI, Isao KIKUMA

**Abstract** : — Two methods of diffusion on  $\text{POCl}_3$  and  $\text{BBr}_3$  are performed to investigate the oxygen effects on phosphorus and boron diffusion coefficients in silicon. One is the case of containing oxygen gas with the impurity vapor (method A), and the other oxygen gas-less (method B). PN junctions are formed to obtain diffusion coefficients. Junction depth and an average conductivity in a diffused layer are measured by angle lapping and staining method and by four probe method, respectively. Diffusion process is the two-step method and impurity concentration is approximated to a Gaussian function. In phosphorus diffusion, method B shows higher values in diffusion coefficients than method A. In boron diffusion, method A shows higher values than method B in contrast with phosphorus. The difference can be explained by the Coulomb's force between diffusing impurity ion and the donor state produced by clustering of silicon oxide. Significant difference between the two methods is not observed in reverse biased breakdown voltages.

### 1. ま え が き

シリコンに対する拡散不純物として、シリコンへの固溶度、蒸気圧、酸化膜によるマスク作用などから、ドナー不純物としてはリン、アクセプタ不純物としてはホウ素が通常用いられている。これらの不純物源として、リンの場合は  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、ホウ素に対しては  $\text{B}_2\text{O}_3$  が従来広く用いられてきた<sup>(1)(2)</sup> が、拡散炉への挿入が量産向きでないため、近年  $\text{POCl}_3$  および  $\text{BBr}_3$ <sup>(4)</sup>、などの室温で液状の不純物源が採用されるようになった。これらの液体不純物源にアルゴンなどの不活性ガスを、キャリアとして通達させて、拡散炉に導入しているが、これと同時に酸素も炉内に入れて、シリコン上にリンおよびホウ素を酸化物として堆積させている。拡散方法として、堆積と同時に拡散させる一段階法と堆積後に高温に上

昇させて拡散させる二段階法があるが、通常後者が広く採用されている。前者の場合は、不純物の消費量が大きで、さらに石英管を腐蝕させる欠点がある。

堆積および拡散工程で酸素を導入することにより、不純物源として  $P_2O_5$  や  $B_2O_3$  を用いた場合と同様に、シリコン表面には不純物の酸化物やシリコン酸化物によるガラス状の物質および  $SiO_2$  などが形成される。したがってシリコン中には、リンやホウ素のみでなく酸素も同時に拡散するため、不純物単体のみの拡散係数や表面濃度と異なることと、酸素が拡散することにより転位密度も変化し、そのため電気的には pn 接合の逆方向降服電圧にも影響をおよぼすものと考えられる。

われわれは不純物拡散に対する導入酸素の効果を明らかにする目的で、液体不純物源の  $POCl_3$  および  $BBr_3$  の蒸気に酸素を混合したものと混合しないものについて、堆積状態、拡散係数および逆方向降服電圧の相違を調べた。

## 2. 実験方法

不純物濃度を  $N$ 、拡散係数を  $D$ 、拡散時間を  $t$  としたとき、一次元 ( $x$  方向) での拡散方程式は、次式の Fick の第2法則で表わされる。

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式を適当な境界条件で解くと不純物分布および拡散定数が求まる。たとえば、不純物の表面濃度が一定の場合は、表面から補誤差関数的に不純物濃度が増加する。また  $t=0$  で表面に  $\delta$  関数的に不純物が存在しており、不純物総量が拡散過程で不変であるとした場合の不純物濃度はガウス分布にしたがう。

不純物分布を補誤差関数にするためには、拡散中一定量の不純物を流し、表面濃度を一定に保たねばならないため不純物消費量が大きとなる。さらに拡散温度では、ホウ素やリンが石英管に反応して破損させるため実験方法から除外した。この方法は酸素を混合した二段階法で、十分厚い堆積層を形成した後拡散すれば、堆積層がなくなる限り補誤差関数分布となるが、酸素を混入しない場合は、このような条件に保つことが困難であることも除外した理由の一つになっている。

一方ガウス分布となるように拡散させる場合も問題がないわけではない。不純物総量が拡散過程で不変であるかどうかの判定はきわめて困難である。拡散温度で不純物はシリコン中に拡散すると同時に蒸発して失なわれると考えねばならないから、拡散終了時では初期条件からのずれを生じる。この検出は不可能と思われるので、拡散温度に達した時存在する不純物総量は、拡散終了時まで不変と仮定しても実際問題としてそれほど大きな誤差にならないとする。この仮定も酸素を混入した場合は、シリコン表面に  $SiO_2$  が形成し、 $N_2$  や  $H_2$  による腐蝕を保護することが知られている<sup>(6)</sup> ので、不純物の蒸発量は無視できるが、酸素を混入しない場合は、気相エッチングにより、ある程度影響を受けるものとみなさなければならない。初期条件で不純物を表面に  $\delta$  関数で分布させねばならないが二段階法を採用した場合、堆積過程でシリコン中に拡散した深さの10倍の深さまで拡散すれば、ガウス分布からのずれは5%になる<sup>(7)</sup> ので、あまり問題にならない。

ガウス分布で不純物を拡散させ、拡散係数や表面濃度および逆方向降服電圧を求めるため、リンおよびホウ素が拡散した時 pn 接合ができるように基板の導電形を選び、接合の

深さ ( $x_j$ ) を斜め研磨とステイン法で測定した。拡散層の平均導電率  $\bar{\sigma}$  を四深針法から求め, Irvin<sup>(8)</sup> の方法を用いて,  $\bar{\sigma}$  と  $x_j$  から表面濃度  $N_S$  を求めた。 $\bar{\sigma}$  は次式で表わされる。

$$\bar{\sigma} = \frac{q}{x_j} \int_0^{x_j} \mu(N)[N(x) - N_B] dx \dots\dots\dots (2)$$

ここに  $N(x_j) = N_B$ ,  $N(0) = N_S$  で,  $N_B$  は基板の不純物濃度である。接合部  $x_j$  では基板と同じ不純物濃度であり, 不純物分布がガウス分布のときは,  $N_B/N_S$  は既知量として,  $x_j/\sqrt{2Dt}$  に対応する点が求まる。したがって拡散時間  $t$  と  $x_j$  から拡散係数  $D$  が測定できる。

Table 1 Diffusion condition

	METHOD	DEPOSITION		DRIVE-IN	
		Temperature	Time	Temperature	Time
Phosphorus	A	580~980°C	5min	1050°C 1100 1150 1200	240min 330 60~180 230
	B	770~980	5~10		
Boron	A	800~940	5	1025 1075 1125 1175	180 132 105 15
	B	655	5		

Method A : N<sub>2</sub> 1 l/min Ar 0.1 l/min O<sub>2</sub> 0.1 l/min

Method B : N<sub>2</sub> 1 l/min Ar 0.1 l/min

実験条件は Table 1 に示す通りである。ここで酸素を混合した場合を方法 A, 混合しないものを方法 B とし, いずれも N<sub>2</sub> を 1 l/min 流し, 不純物蒸気はバブラーに Ar を 0.1 l/min 流して拡散炉に導入した。方法 A の場合の O<sub>2</sub> は 0.1 l/min である。これら使用ガスの純度は十分高いものが必要である。特に方法 B の場合は, N<sub>2</sub> および Ar に含

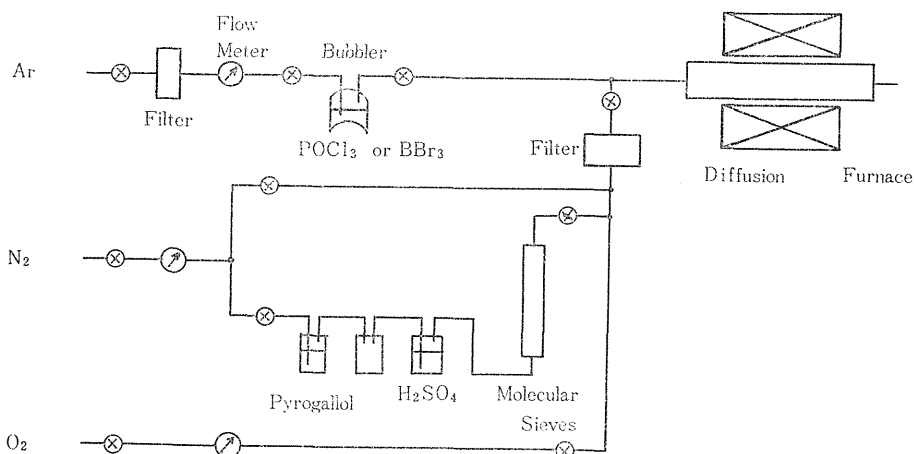


Fig. 1 Diffusion system

まれる酸素は問題となるため、純度が3ナイン(公称値)に対しては、ピロガロール32%水溶液とKOH 50%水溶液を1:1で混合した溶液を通して酸素を除去し、さらに濃硫酸とモレキュラーシーブスで脱水した。配管系を Fig. 1 に示す。不純物源の温度は室温  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  以下で、拡散室を含む配管は十分排気した後ガスを導入した。

電気的特性は、拡散した試料をメサエッチし、基板電極はアルミニウムを真空蒸着して、オーム性接触となるように熱処理した。拡散面は表面濃度が  $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  であるので、針電極を接触させて測定した。

基板シリコンは、酸素含有量の少ないFZ試料で、さらに転位密度の少ないものを用いることが望ましかったが、便宜上CZ試料で実験した。この場合の酸素含有量は  $10^{16} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$  で、転位密度は  $(3 \sim 6) \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  である。<sup>(9)</sup> 試料面は(111)面で、基板抵抗率は、リンの場合  $1.1 \Omega \cdot \text{cm}$  および  $8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ホウ素の場合  $2 \Omega \cdot \text{cm}$  および  $16 \Omega \cdot \text{cm}$  で、いずれも鏡面研磨したものである。拡散する前に試料面は、トリクレンおよびアセトンで超音波洗浄し、CP4A で約10秒間エッチングし洗浄した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 堆積

$\text{POCl}_3$  および  $\text{BBr}_3$  の分解温度は公表されていないので、われわれは Table 1 の酸素を混入した場合についてシリコンへの堆積状態を調べた。基板シリコンが  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の時はシリコンが変質したりあるいは不均一な汚ない付着物がみられた。 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  では堆積物は認められなかったが、表面抵抗はかなり増大した。 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$  では高温ほど堆積層は薄く干渉色は鮮明であるが、低温になるにしたがって膜厚は大で、透明度がわるくシリコンへの密着性も低下した。 $\text{P}_2\text{O}_5$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  の融点がそれぞれ  $563^{\circ}\text{C}$  および  $577^{\circ}\text{C}$  であることから、 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$  における堆積物はこのような酸化物になるものと判断される。

$1000^{\circ}\text{C}$  以上では、シリコンの酸化と塩素やシュウ素によるエッチングおよびリンやホウ素を含むガラスの生成などの複雑な反応が考えられ、われわれの実験目的に合致しがたい。 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  での顕微鏡観察では、堆積物が認められなかったが、これはこの温度範囲で酸化物の蒸気圧がかなり高いためと考えられる。このことは、 $900^{\circ}\text{C}$  以下で低温になるにしたがい膜厚が大になっていることから説明できる。 $600^{\circ}\text{C}$  以下での堆積実験は試みていないが、 $\text{POCl}_3$  および  $\text{BBr}_3$  とも  $600^{\circ}\text{C}$  以下でも酸素が存在する場合は分解するが、シリコンとの密着性や膜の一様性を望むなら、 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$  が適当である。

酸素を供給しない方法 B の雰囲気による場合は、 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$  の範囲では方法 A のような積堆物は認められなかった。しかしこの場合は表面抵抗がかなり変動した。このことは  $\text{POCl}_3$  および  $\text{BBr}_3$  は方法 A のように酸化物として堆積せずに、その温度におけるシリコンへの固溶度や拡散係数に応じてシリコン中に入るため、抵抗値が変化したものと判断される。

不純物分布をガウス分布で近似させるため、方法 A の場合は堆積させてからリンでは  $980^{\circ}\text{C}$ 、ホウ素では  $940^{\circ}\text{C}$  に昇温しいずれも 5 分間拡散させた。拡散後表面に残っている堆積物は前者に対しては HF で、後者に対しては  $\text{HNO}_3$  で除去した。方法 B の場合は引延し拡散温度に比し、かなり低温で堆積させているので特別処理はしていない。

### 3.2 拡散 (Drive-in Diffusion)

3.1 で堆積した不純物は通常報告されている拡散係数で見つもっても  $1000\text{\AA}$  程度の深さに局在しているのので, この10倍以上の深さに拡散すれば, 不純物総量が不変ならば, ガウス分布からのずれは無視できる。Table 1 の温度と時間で, Ar ガスは停止して不純物を導入しない雰囲気中で引延し拡散を行なった。拡散時間は接合の深さが上の条件を満足しさらに電気的特性のバラツキを考慮し  $x_j$  があまり大巾に変わらないように選んだものである。

拡散係数は一般的に次式のように表わすことができる。

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \dots\dots\dots(2)$$

ここで  $D_0$  は拡散定数,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $\Delta H$  は活性化エネルギーである。

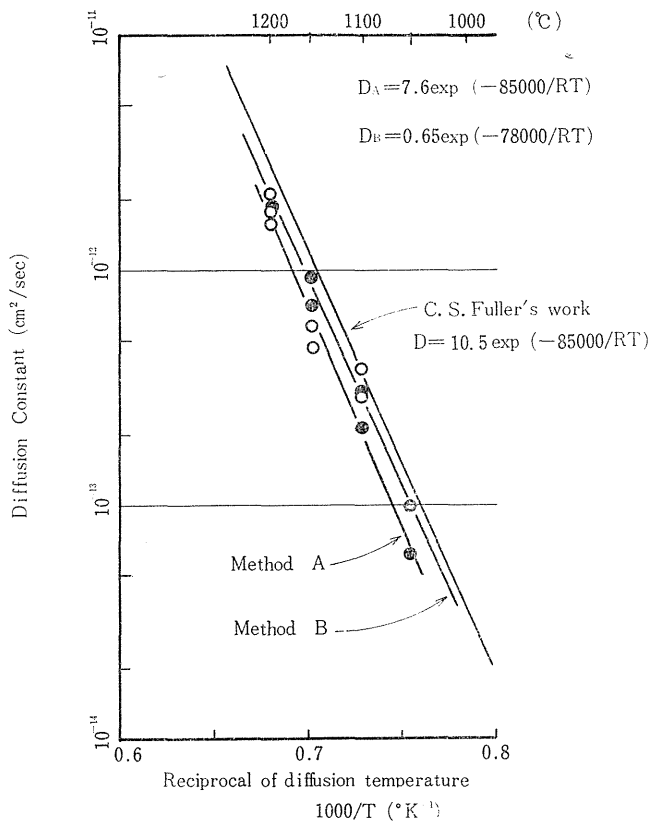


Fig. 2 Temperature dependency of diffusion coefficient of phosphorus

リンおよびホウ素の拡散係数の対数と  $1/T$  の関係は, Fig. 2, 3 に示す通りである。この図からリンの拡散係数は酸素を除去した方法 B の方が方法 A の場合より大である。一方ホウ素はこれと全く逆の結果になっている。なお図には Fuller ら<sup>(1)</sup>の結果も引用して示した。Table 2 に (2) 式の  $D_0$  および  $\Delta H$  を示した。

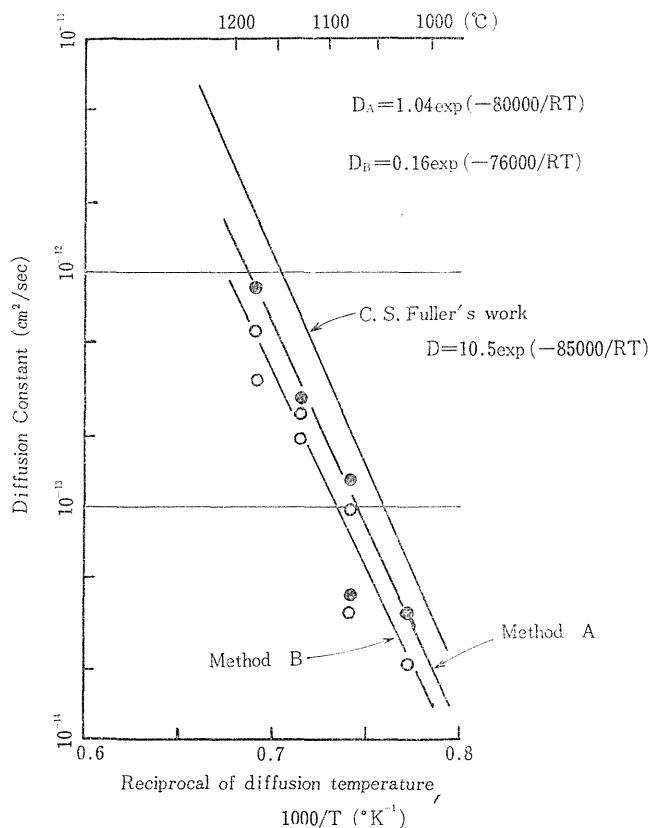


Fig. 3 Temperature dependency of diffusion coefficient of boron

Table 2 Diffusion constant and activation energy

Impurity	Method	$D_0$	$\Delta H$
Phosphorus	A	7.6 cm <sup>2</sup> /sec	85000 cal/mol
	B	0.65	78000
Boron	A	1.04	80000
	B	0.16	76000
Fuller's work <sup>(1)</sup>		10.5	85000

拡散係数の酸素の有無による相違について考察する。リン拡散の場合に酸素を除去した時の拡散係数が大であることは、つぎの2つの模型で説明できる。(1) 酸素の拡散係数はリンのそれより大であるため<sup>(10)</sup>、拡散温度範囲でリンに先行して酸素が拡散し、Si-O-Si網目構造を形成し、原子半径の大きいリンはこの網目に阻止されるから、酸素のない場合

より拡散係数が小になる。(2)シリコン中に拡散した酸素は拡散温度範囲で  $\text{SiO}_4$  のクラスターを形成し, これがドナーとして働くため, イオン化して正電荷をもつリンはクーロン力をうけ, 内部電界<sup>(11)</sup>により拡散が阻止される。(1)の模型はシリコン酸化膜が, リンやホウ素の拡散マスクとなることから考えられることである。(2)は  $1000\sim 1150^\circ\text{C}$  で  $\text{SiO}_4$  が凝集することが指摘されている<sup>(12)</sup> ことと  $450^\circ\text{C}$  で酸素を含有するシリコンを熱処理することにより,  $\text{SiO}_4$  によるドナー準位の増加すること<sup>(13)</sup> から考えたものである。

ホウ素拡散ではリンの場合と全く逆の傾向を示している。この場合に(1)の模型を適用すれば, リンと同様の結果となり, 実験結果を説明することはできない。(2)の模型によるとホウ素はシリコン中で負電荷となっているので, ホウ素より拡散係数が大である酸素がドナーとして寄与するなら, これによる内部電界はホウ素拡散を促進することになり, 方法 A と B の相違が説明できる。したがってリンおよびホウ素拡散に対する酸素の効果は(2)の模型により, 統一的に説明できる。おそらく(1)の模型を適用するために必要な  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  構造のシリコン中における密度が十分小であり, 阻止作用は顕著にならないが, クーロン力の適用範囲は前者を上まわるためと判断できる。

拡散係数が Fuller<sup>(1)</sup>らの値より, リンおよびホウ素とも小であるが, この相違はシリコン基板の不純物濃度や結晶性などによるためとみられ, 方法 A と B との相違ほど本質的なものでない。

### 3.3 電気的特性

pn 接合の逆方向降服電圧は, 基板の不純物濃度の少ないほど大で, また接合近傍の不純物濃度勾配の小なるほど大であることが知られている。われわれはリンおよびホウ素拡散において, 酸素の有無が拡散係数のみでなく, 降服電圧にも影響するものと考えて実験したが, 今回の測定では試料数が少なかったことにもよると思われるが, その有意差はみられなかった。

Fig. 4. 5 にリンおよびホウ素を拡散した際の不純物濃度勾配と降服電圧の関係を示す。リンの場合の接合の深さは  $2.4\sim 9.5\ \mu$  で, Sze ら<sup>(14)</sup>の理論特性にかなりよい一致を示している。一方ホウ素の場合の接合の深さは  $1.0\sim 2.6$

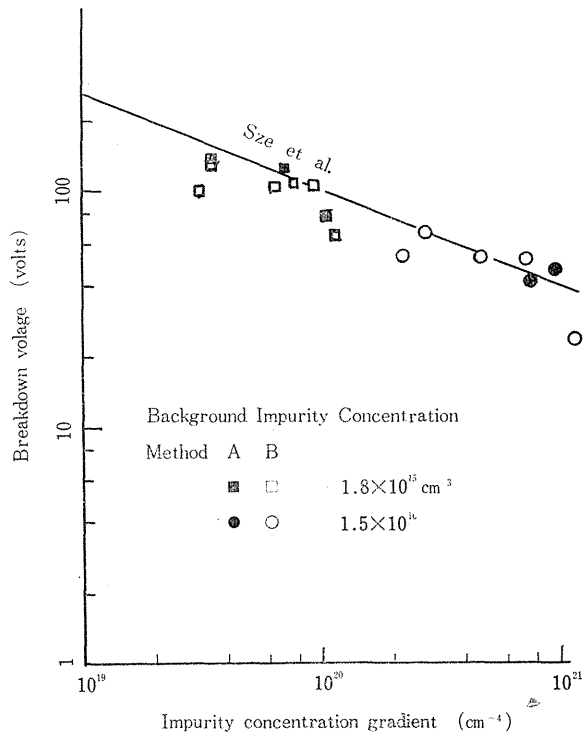


Fig. 4 Electrical properties of phosphorus diffused samples

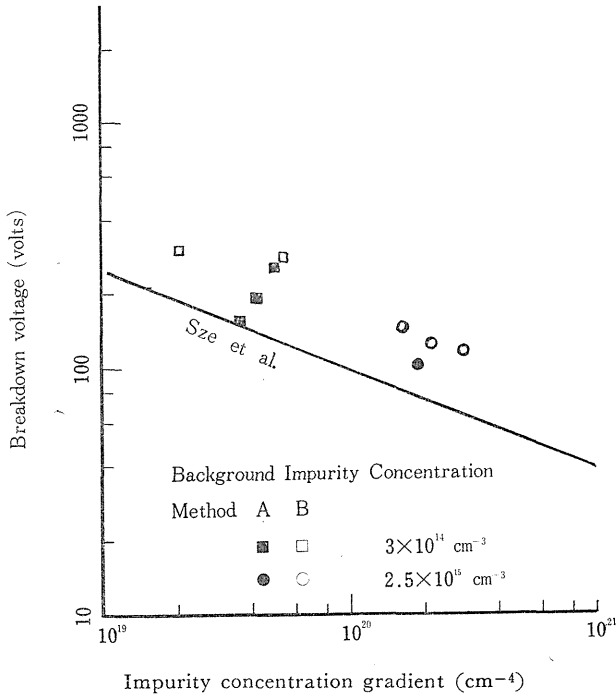


Fig. 5 Electrical properties of boron diffused samples

討を行なった。この実験から以下のことが判明した。

1. リンの拡散係数は酸素を供給した場合としない場合とでは、前者の方が小である。一方ホウ素の場合はリンと反対の結果を示した。拡散係数によらず酸素の効果は、酸素がシリコン中でドナー準位を形成し、拡散係数が酸素より小であるリンやホウ素は、ドナーとの間にできる内部電界により、拡散を抑制あるいは促進する模型で説明できる。
2. ホウ素の拡散で酸素が存在するとき特に高温で褐色の無定形とみられる物質が生成したり、HFによるエッチング速度の遅いホウケイ酸ガラス層の形成が知られているが、酸素を除去した場合はこのような生成物はみられない。また酸素を除去した拡散では、リンおよびホウ素の表面濃度の制御が容易である。
3. 降服電圧は従来知られているように、基板抵抗率と不純物濃度勾配による依存性に比べ、酸素の有無による有意差はこの実験ではみられなかった。酸素が存在する場合、ややソフトブレイクダウンの傾向を示した。

## 5. 謝 辞

実験に用いた高純度(5ナイン)  $\text{POCl}_3$  と  $\text{BBr}_3$  は三菱金属鉱業 K. K. より提供して戴いた。同社の御好意に深く感謝の意を表します。また、実験を担当してくれた当研究室の昭和43年度卒業研究生笹島晃、柴田富寿夫、野沢敏矩、堀口正治の諸君に謝意を表します。

室素中の酸素の除去について、ピロガロールを御教示して戴いた本学工業化学科武井教授に感謝します。

$\mu$  で、接合がリンに比し浅いため、Sze らの模型は適用できない。接合が浅い場合の降服電圧と不純物濃度勾配の関係を付録に示す。ホウ素の場合の降服電圧は、この計算値とかなりよい一致を示し、特性としては、金属-半導体接触の場合に近いものとなっている。

逆方向降服現象としては、酸素の有無により降服電圧はあまり影響されないが、酸素が拡散した方法 A では一般にソフトな降服を示す傾向にあった。詳細な実験は現在準備中である。

## 4. む す び

シリコン中にリンおよびホウ素を拡散する場合、酸素の有無により拡散係数や電気的特性に影響をおよぼすと考えて実験検



## 付 録

不純物分布を次のように近似してポアソンの式を解く。すなわち, 接合面から表面側 (領域 I) での不純物濃度勾配を  $a$ , 基板側 (領域 II) での不純物濃度を一定値  $N_B$  とする。その結果, 印加電圧  $V_a$  と領域 I, II の空乏層の深さ  $d_1, d_2$  との関係は次式のようにになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{ea}{\epsilon} d_1^3 \left( \frac{ad_1}{8N_B} - \frac{1}{3} \right) &= -V_a \\ \frac{eN_B}{2\epsilon} \left\{ \left( -\frac{32N_B}{9a} \right)^{\frac{1}{2}} d_2^{3/2} + d_2^3 \right\} &= -V_a \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (A. 1)$$

ここで拡散電位  $V_D$  は印加電圧  $V_a$  に対して無視した。次に接合面での最大電界  $E_{max}$  と  $d_2$  との関係は次式のようにになる。

$$E_{max} = \frac{eN_B}{\epsilon} d_2 \dots\dots\dots (A. 2)$$

降服電界はシリコン中で一定としてよいから  $E_{max}$  は一定値である。したがって (A. 1) 式および (A. 2) 式を用いて降服電圧  $V_B$  を求めることができる。

## 参 考 文 献

- (1) C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger *J. Appl. Phys.*, **27**, (1956) 544
- (2) 垂井康夫, 伝田精一, 井上弘, 田中一克 電試彙 **29** (1965) 94
- (3) 垂井康夫, 林豊, 田中一克 電試彙 **31** (1967) 485
- (4) 小田川嘉一郎他訳 “集積回路” 近代科学社 (1967) P. 283
- (5) 中村哲郎 応用物理 **36** (1967) 623
- (6) C. J. Frosch and L. Derick, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, (1957) 547
- (7) D. P. Kennedy and P. C. Murley, *Proc. IEEE* **54**, (1964) 620
- (8) John C. Irvin, *Bell System Tech. J.* **41**, (1962) 387
- (9) チッ素株式会社 私信
- (10) R. A. Logan and A. J. Peters, *J. Appl. Phys.*, **28**, (1957) 1419
- (11) N. B. Hannay, “Semiconductors,” Reinhold Publishing Corporation (1959) p. 249
- (12) W. Kaiser, *Phys. Rev.*, **105** (1957) 1751
- (13) C. S. Fuller and R. A. Logan, *J. Appl. Phys.*, **28**, (1957) 1427
- (14) M. Sze and G. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.* **8**, (1966) 111