

[研究]

α -SiCへのGa⁺イオン注入によるp型層の形成

Formation of p-type Layer by Ga⁺ Ion Implantation in α -SiC

田中保宣
Y. TANAKA

小林直人
N. KOBAYASHI

長谷川雅考
M. HASEGAWA

西島俊二
T. NISHIJIMA

石田夕起
Y. ISHIDA

吉田貞史
S. YOSHIDA

田上尚男
H. TANOUE

Doping of the impurities in SiC substrate is one of the most important subjects in order to produce SiC devices. Although the diffusion is a major process in the case of Si devices, it does not play a major role in the case of SiC because the diffusion coefficients are negligibly small at temperatures below approximately 1800 . Ion implantation is the most effective technique to control the depth profile and the density of the impurities. However a fully developed ion implantation technique, especially for p-type impurities, has not been established because of the lowering of the activation rate. Hot implantation and co-implantation with Si or C are one of the most promising techniques for reduction of the damage and for improvement of the activation rate without high temperature annealing at around 1700 . In this paper, we report the effects of hot implantation of Ga⁺ and C/Ga and Si/Ga co-implantation in SiC.

§ 1 はじめに

SiCはその禁止帯幅が3eVと広いことから、耐熱・耐放射線半導体素子の材料として非常に注目されているが、そのデバイス化には多くの問題が残されている。その一つに伝導性制御技術の確立があげられる。SiC中の不純物拡散係数は非常に小さく、Si中の不純物と同程度の拡散係数を得るためには2000 近くのアニール処理が必要となり、従来のSiテクノロジーで用いられている熱拡散法の利用はSiCデバイスプロセスでは非常に困難であると考えられる。さらに現在の複雑な構造を持ったデバイスの作成には選択的ドーピングの技術は必要不可欠であり、イオン注入技術は更にクローズアップされてくる。これまでn型、及びp型不純物のイオン注入に関する研究は数多く行われてきているが¹⁻¹²⁾、キャリア密度、移動度の制御等、数多くの問題が残っているのが現状である。特にp型不純物のイオン注入はそのイオン化エネルギーが大きい事(B : 280meV, Al : 100meV, Ga: 300meV)、またキャリア活性化率が非常に小さい事から実際のデバイス作成に応用する段階には程遠いのが現状である。そこで、我々は現在までにほとんど報告例のないGaに注目し、イオン注入による

p型層形成に関する研究を行ったので報告する^{13, 14)}。

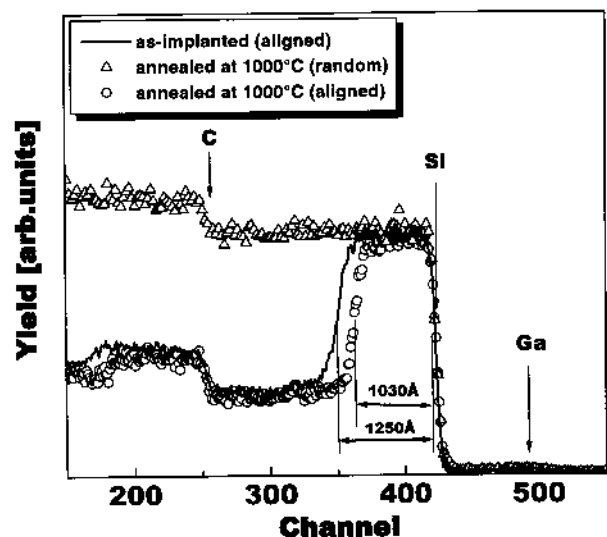


Fig.1 RBS-channeling spectra for 6H-SiC sample implanted with Ga⁺ ion in the dose of 1.0×10^{15} ions/cm²; as-implanted at RT and post-annealed at 1000°C.

KEY WORDS : SiC, Ga, 高温イオン注入, RBS-C, 共注入

§ 2 Ga高温イオン注入

本研究では6H-SiC及び4H-SiC基板は米国のCree社から購入した35mmウェハ(n型, $n = 1.0 \times 10^{16}$, Si面)を使用している。Fig.1は6H-SiCへGaを 1.0×10^{15} ions/cm² イオン注入した試料, 及び1000 でポストアニール処理をした試料のRBS-channeling(RBS-C)スペクトルである。as-implantの試料ではalignedスペクトルにおいて散乱強度がrandomレベルまで達していることから表面層はほぼ完全にアモルファス化されており, その厚さは1250 程度であることが分かった。これはSRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)¹⁵⁾を用いたモンテカルロシミュレーションからも確かめられる。Fig.2は実際のイオン注入のパラメータを元にSRIMにより, イオン注入したGaの深さ分布及び欠陥密度の深さ分布を計算した結果である。Gaの密度は700 付近でピークを持つ分布をしており最大飛程で1500 である。一方, 欠陥は表面から500 付近までほぼ一様に分布し, さらに深くなるとなだらかに減少している。SiCの原子密度は 10^{23} /cm³程度である事から, 空孔密度がそれを超える表面から1000 程度の深さまではほぼ完全にアモルファス化していることが分かる。

一方, 基板を高温に保った状態でイオン注入すると室温注入の場合と異なりアモルファス層は形成されない。Fig.3(a)は4Hおよび6H-SiCへGaを基板温度500 で 3.0×10^{15} ions/cm²イオン注入した試料のRBS-Cスペクトルである。Fig.2と比較してドーズを3倍にしているにも関わらず, 6H, 4Hともにalignedスペクトルにおいて散乱強度がrandomレベルにまで達していない。380channel付近

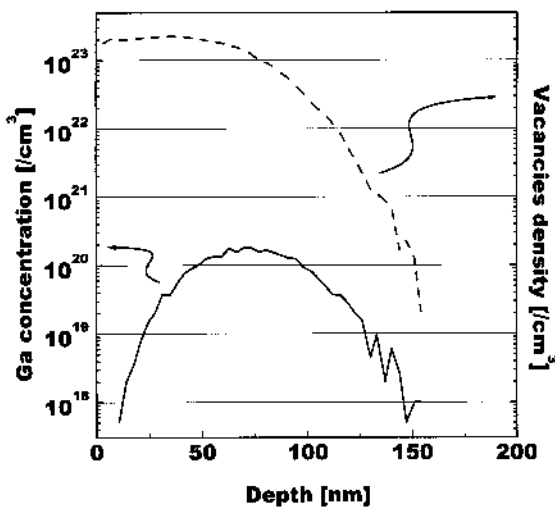


Fig.2 Ga concentration and vacancies density calculated by SRIM code in the case of Ga⁺ implantation at 300keV.

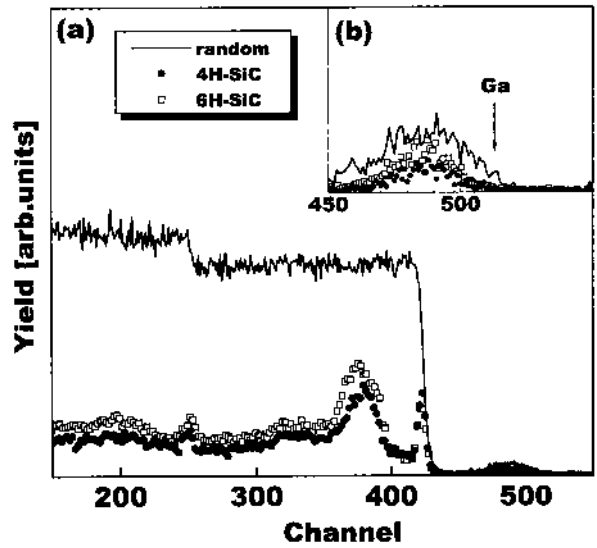


Fig.3 RBS-channeling spectra for 6H- and 4H-SiC sample implanted with Ga⁺ in the dose of 3.0×10^{15} ions/cm² at 500

Table 1 Condition of Ga implantation

Energy[kV]	Dose[cm ⁻²]
400	2.52×10^{14}
300	6.30×10^{13}
200	6.30×10^{13}
150	4.72×10^{13}
100	3.15×10^{13}
70	1.57×10^{13}
50	1.26×10^{13}
40	1.57×10^{13}

にピークが観察されるが, この位置はFig.2におけるGaの深さ分布のピーク位置(約800)にほぼ一致しており, Ga注入により発生した残留欠陥であると考えられる。ドーズが 1.0×10^{15} ions/cm² の場合は380channel付近の残留欠陥によるピークはほとんど観察されず virgin試料に近いスペクトルが得られた。一方, 520channel付近からのGa散乱信号の拡大図をFig.3(b)に示す。RBS-C法ではrandomスペクトルとalignedスペクトルの信号強度の比較から, ドーパントがどのぐらいの割合でinterstitialな位置に存在するか, というドーパントの格子位置置換率を定量的に求めることが出来る。Gaの信号強度から格子位置置換率を求めると, 6H-SiCは50%, 4H-SiCは70%という結果が得られた。但し, 前述のように高温注入においても結晶内部にはある程度の歪みが残っている事から, 今回求めた格子位置置換率には幾分誤差が含まれているがある程度の目安にはなると考えられる。

次に、Ga イオン注入層の電気的特性をホール効果により測定した。試料 (6H-SiC) はドーパントの深さ分布がほぼ一定になるように Table 1 のような条件で多段注入により作成した。Total ドーズは $5.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 、注入層の深さは約 2000 である。Fig.4 は基板温度 800 で多段注入した試料の RBS-C スペクトルであるが、Fig.3 で観察された残留欠陥はほとんど観察されず、また aligned スペクトルでは Ga の信号がほとんど観察されない事から、ほとんどの Ga 原子が格子位置を占めていると考えられる。(因みに random スペクトルでは Fig.3(b) とは異なり、多段注入による box profile を反映した Ga の信号形状が観察されて

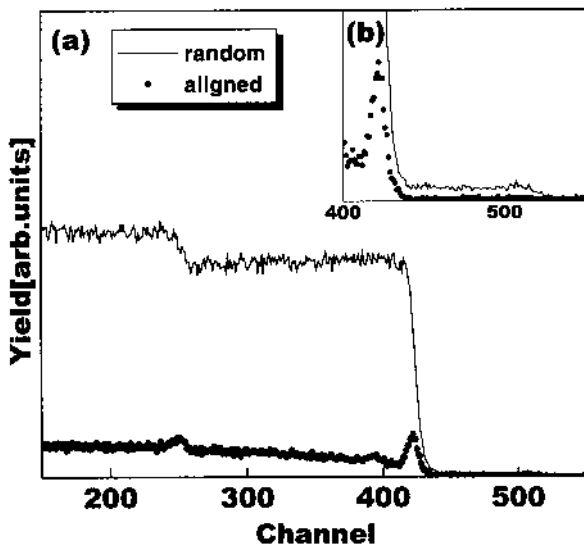


Fig.4 RBS-channeling spectra for 6H-SiC sample implanted with Ga⁺ in the total dose of 5.0×10^{14} ions/cm² at 800 by multiple-energy implantation.

いる。)この試料のホール測定を行ったところ高抵抗層の性質を示し、p 型層の形成は確認されなかった。ドーパントが格子位置を占めているにも関わらず伝導性を示さない理由の一つとして、イオン注入により形成された RBS-C 法では検出されないタイプの欠陥 (空孔等) が donor-like な性質を示し、p 型ドーパントを補償する効果があると考えられる。このような効果は既に Al や B などの他の p 型ドーパントにおいても起こることが指摘されており¹⁶⁾、また Ga においても同様の指摘がなされているが¹²⁾、現在のところ明らかではない。そこで、この試料を 1600 でポストアニール処理を行った後、ホール測定を行った結果を Fig.5 に示す。As-implant の試料では p 型層の形成は確認できなかったが、1600 のポストアニール処理により p 型の伝導性を示すことが分かった。この結果を前述の解釈に沿って考察すると、p 型ドーパントを補償する働きをする donor-like な残留欠陥が 1600 のポストアニール処理により消滅した事により、p 型の伝導性を持つようになったと考えられる。また、イオン注入時の温度は 800 と 650 ではほとんど差がないことが分かる。グラフの傾きから Ga の活性化エネルギーを見積もると 300meV 程度という値が得られたが、この値は Al の 200meV、B の 280meV という活性化エネルギーに比べると深い準位にあり、そのままでは p 型ドーパントとしての活用は困難であると考えられる。ただし、他のアニール方法の検討 (たとえばレーザーアニール) により電気特性を改善することが出来る可能性もあり、今後の検討課題である。

§ 3 共注入効果

化合物半導体への共注入による活性化率の改善は古くから試みられており、Heckingbottom らの GaAs への Ga/Se 共

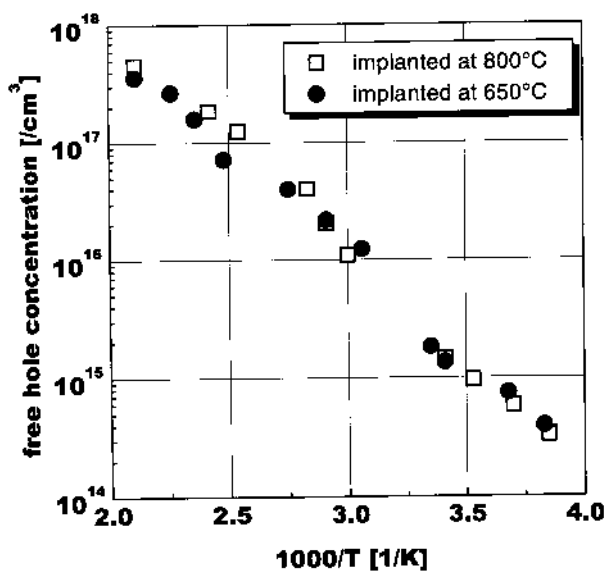


Fig.5 Temperature dependence of free hole concentration in Ga-implanted 6H-SiC at 650 and 800. Samples are post-annealed at 1600 for 20min. in Ar atmosphere.

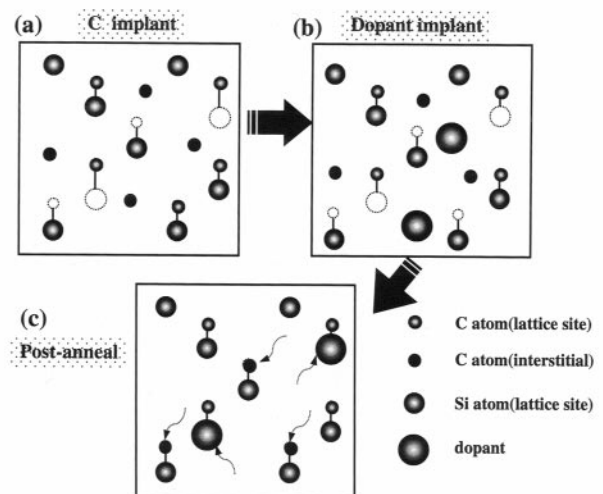


Fig.6 A model of C/Ga co-implantation effect.

注入が最初であると言われている¹⁷⁾。その概念はイオン注入によるストイキオメトリのずれを極力なくするためにドーパントが占有すべきでないsub-latticeの原子をドーパントのイオン注入に先立って、あるいはドーパント注入後に注入する事により優先的に所望の格子位置へドーパントを占有させるというものである。この様な試みは最近になってSiCでもされており、特に活性化率の低いp型ドーパントのAlやBについていくつかの研究がなされている¹⁸⁻²⁰⁾。Fig.6はSiCにおける共注入の概念図である。Al, B, Ga等のp型ドーパントはSiサイトを占めることにより電氣的に活性するため、まずドーパントを注入する前にCを注入し(Fig.6a)、次にドーパントを注入する(Fig.6b)。これらの注入により当然基板にはSiやCの空孔が形成され、前注入されたCやドーパントがinterstitialに位置することになる。この試料をポストアニール処理するとinterstitialなCは拡散しCサイトに入りやすいため、ドーパントは優先的にSiサイトに入り単独注入の場合よりも活性化率が高くなると言う理屈である(Fig.6c)。逆にSiとの共注入では

Table 2 Condition of C implantation

Energy[kV]	Dose[cm^{-2}]
120	1.97×10^{14}
100	2.46×10^{14}
80	1.97×10^{14}
60	1.97×10^{14}
40	1.64×10^{14}

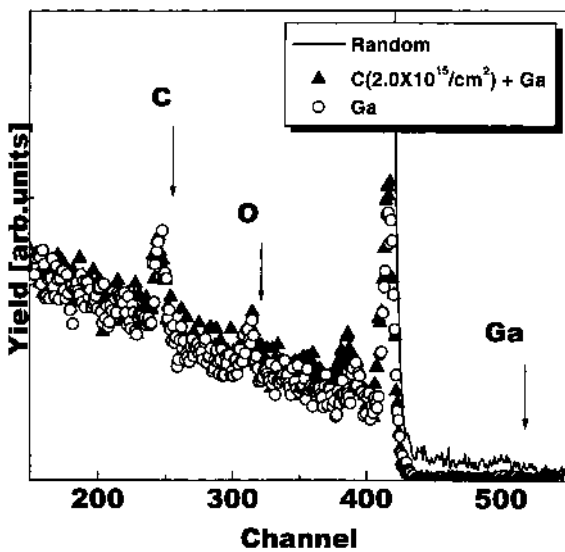


Fig.7 RBS-channeling spectra for 6H-SiC sample implanted with Ga⁺ and co-implanted with C($2.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)/Ga in the total dose of 5.0×10^{14} ions/ cm^2 at 800 °C by multiple-energy implantation.

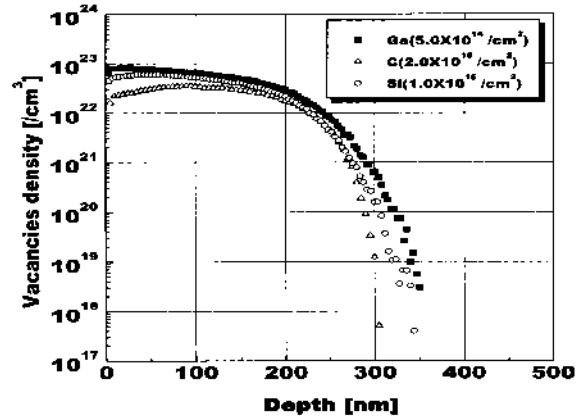


Fig.8 Vacancies density calculated by SRIM code in the case of Ga⁺, C⁺ and Si⁺ implantation.

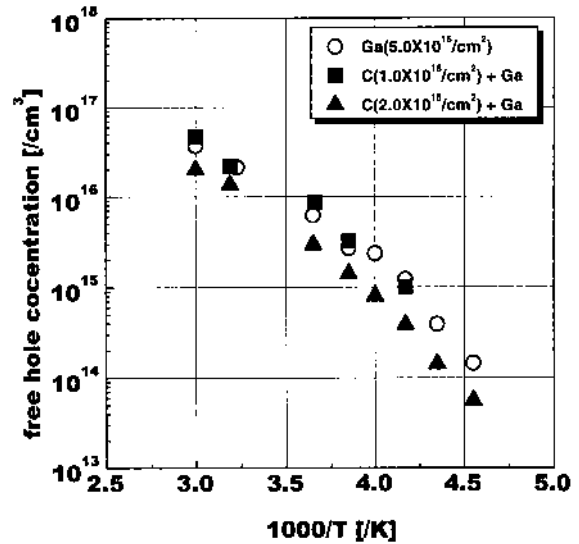


Fig.9 Temperature dependence of free hole concentration in C/Ga-co-implanted 6H-SiC at several doses. Samples are post-annealed at 1600 °C for 20min. in Ar atmosphere.

ドーパントがSiサイトに入ることを阻害する効果があるため、活性化率は低下すると推測できる。本項では、現在のところ未だ試みられていないSiCへのC/Ga及びSi/Ga共注入に関する実験結果について述べる。

3.1 C/Ga共注入効果

前注入するCは、ほぼGaと同様の深さ分布を実現するためにTable 2の条件で多段注入を行った。Table 2はtotalドーズが $1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の場合の条件であり、 $2.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の場合はそれぞれのエネルギーのドーズを2倍にして注入を行い、Gaの注入はTable 1の条件で行った。Fig.7はGaを単独注入、およびC($2.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)/Ga共注入試料のRBS-Cスペクトルである。共注入試料ではFig.7でも観察された380channel付近のGaによる欠陥以外に350channel付近にもピークが観察される。Table 2の条件

Table 3 Condition of Si implantation

Energy[kV]	Dose[cm ²]
180	2.99 × 10 ¹⁴
150	2.99 × 10 ¹⁴
100	1.79 × 10 ¹⁴
70	1.49 × 10 ¹⁴
40	7.46 × 10 ¹³

でCを注入した時に発生する欠陥の深さ分布をSRIMで計算した結果はFig.8の様になり,Ga注入による欠陥よりも深いところに欠陥密度のピークが現れる事から,350channel 付近のピークはCによる欠陥信号であると考えられる。この共注入試料を1600 でポストアニールした試料のホール測定結果を Fig.9 に示す。C注入量が1.0 × 10¹⁵/cm² の場合はほとんど単独注入の場合と変化なく,2.0 × 10¹⁵/cm² の場合は逆に活性化率が低下していることが観察された。H.Ito¹⁸⁾の4H-SiCへのC/AIおよびC/B共注入に関する研究では,C/Bでは共注入による活性化率の向上が顕著であるのに対して,C/AIではその効果が小さいことが示されている。これは,元来BはAIと比較して原子半径が近い点からもSiサイトよりもCサイトに入る傾向が強いため,C/B共注入の方がその効果がより顕著に現れるためであると考えられる。A.Fukumoto²¹⁾の第一原理計算によるシミュレーション結果においてもBはC-richな状態においてSiサイトが安定である事が指摘されている。従って,Gaの様に原子番号が大きいドーパントの場

合,単独注入においてもCサイトにはほとんど入らないため,共注入による活性化率向上効果はなく,Cドーズを増やすと(2.0 × 10¹⁵/cm²)そのダメージにより逆に活性化率が低下すると解釈できる。

3.2 Si/Ga共注入効果

前注入するSiは,ほぼGaと同様の深さ分布を実現するためにTable 3の条件で多段注入を行い,totalドーズは1.0 × 10¹⁵/cm²である。Fig.10は共注入後1600 でポストアニール処理した試料のホール測定結果である。推測通り,単独注入と比較して1桁以上活性化率が低下している事が確認された。Si/B及びSi/AIにおいても同様の活性化率低下効果が報告されており¹⁸⁾, Fig.6による共注入モデルの妥当性を示している。

§ 4 結 論

SiCへのGa高温イオン注入法により,室温注入よりも残留欠陥を大幅に減少させる効果があることが明らかになった。但し,高温注入するのみではp型層を形成させることは出来ず,1500 以上のポストアニール処理が必要になる。これは,高温注入後にも残留する欠陥がdonor-likeな性質を示しp型ドーパントを補償するためであり,ポストアニール処理によりその欠陥が消滅するためにp型層が形成されると考えることが出来る。C/Ga共注入においてはC/BまたはC/AI共注入と異なり,活性化率向上効果は観察されなかった。これは,ドーパントによるサイト選択性の違いから来るものであるものと考えられる。

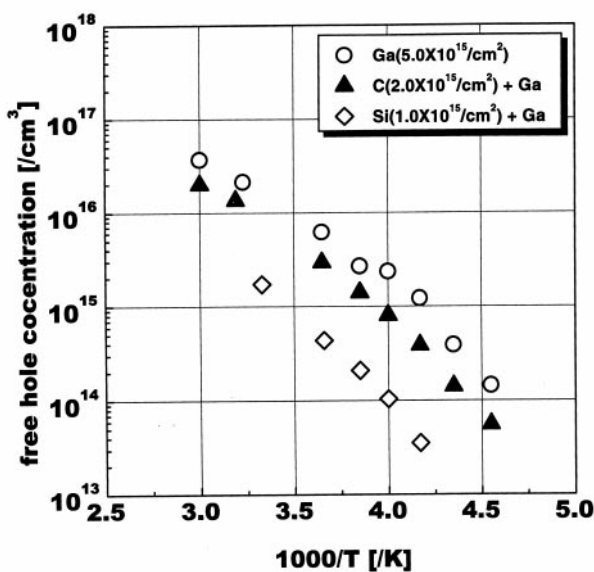


Fig.10 Temperature dependence of free hole concentration in Si/Ga-co-implanted 6H-SiC at several doses. Samples are post-annealed at 1600 for 20min. in Ar atmosphere.

参 考 文 献

- 1) Addamiano, G.W.Anderson, J.Comas, H.L.Hughes and W.Lucke, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1355.
- 2) M.Ghezzi, D.M.Brown, E.Downey, J.Kretschmer, W.Hennessy, D.L.Polla and H.Bakhru, IEEE Trans. Electron. Devices 13 (1992) 639.
- 3) G.Pensl, R.Helbig, H.Zhang, G.Ziegler and P.Lanig, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 97 (1987) 195.
- 4) A.Suzuki, K.Furukawa, Y.Fujii, M.Shigeta and S.Nakajima, "Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III", Springer-Verlag, 1992, p101.
- 5) O.J.Marsh, "Silicon Carbide 1973", University of South Carolina Press, Columbia, 1974, p.471.
- 6) V.M.Gusev, K.D.Demakov, M.G.Kosaganova, M.B.Reifman and V.G.Stolyarova, Sov. Phys. Semicond. 9 (1976) 820.

- 7) W.Lucke, J.Comas, G.Hubler and K.Dunnig, J. Appl. Phys. 46 (1975) 994.
- 8) H.Itoh, Y.Aoki, T.Ohshima, M.Yoshikawa, I.Nashiyama, H.Okumura and S.Yoshida, presented at the International Conference on SiC and Related Materials, Kyoto, Japan, September 18-21, 1995.
- 9) R.E.Avila, J.J.Kopanski and C.D.Fung, J. Appl. Phys. 62 (1987) 3469.
- 10) K.K.Burdell, A.V.Suvorov and N.G.Chechenin, Sov. Phys. Solid State 32 (1990) 975.
- 11) A.F.Tulinov, N.G.Chechenin, K.K.Bourdelle, V.N.Makarov and A.V.Suvorov, Nucl. Instrum. and Methods B33 (1988) 788.
- 12) T.Troffer, G.Pensl, A.Schoner, A.Henry, C.Hallin, O.Kordina and E.Janzen, Materials Science Forum 264-268 (1998) 557.
- 13) Y.Tanaka, N.Kobayashi, M.Hasegawa, S.Yoshida, Y.Ishida, T.Nishijima and N.Hayashi, Materials Science Forum 264-268 (1998) 713.
- 14) Y.Tanaka, N.Kobayashi, M.Hasegawa, S.Yoshida, Y.Ishida, T.Nishijima, H.Sekiguchi, N.Hayashi, K.Okushi and S.Hishita, Proc. the 15th Symposium on Materials Science and Engineering, 45(1997).
- 15) J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B136-138 (1998) 141.
- 16) T.Troffer, M.Schadt, T.Frank, H.Itoh, G.Pensl, J.Heindl, H.-P.Strunk, M.Maier, Phys. Stat. Sol (a) 162 (1997) 277.
- 17) R.Heckingbottom and T.Ambridge, Radiat. Eff. 48 (1973) 91.
- 18) H.Itoh, T.Troffer and G.Pensl, Materials Science Forum 264-268 (1998) 685.
- 19) K.Tone, S.R.Weiner and J.H.Zhao, Materials Science Forum 264-268 (1998) 689.
- 20) Z.C.Feng, I.Ferguson, R.A.Stall, K.Li, Y.Shi, H.Singh, K.Tone, J.H.Zhao, A.T.S.We, K.L.Tan, F.Adar and B.Lenain, Materials Science Forum 264-268 (1998) 693.
- 21) A.Fukumoto, Phys. Rev. B53 (1996) 4458.

(1999.2.12. 受付)