

最近の半導体拡散技術

Recent Semiconductor Diffusion Techniques

岡 野 貞 夫* 杉 山 正 義*
Sadao Okano Masayoshi Sugiyama

要 旨

Si および Ge の半導体素子は質量ともに、ここ数年間飛躍的に増大しているが、それは日進月歩の技術革新の現われである。最近の半導体素子で大部分のものが経なければならない技術に拡散技術があり、これもここ数年間に種々の理論が提唱され実験が繰り返され飛躍的に進歩している。そこで拡散技術について現在の水準を紹介するのが本報告の目的である。

1. 緒 言

半導体への不純物拡散が行なわれたのはそう新しくはないが、日立製作所において工業的に利用し始めたのは昭和33年である。以来ダイオードに塗布拡散が開発され、その安定な歩留と良好な特性から現在でも大幅に利用されている。またサイリスタの工業的出現を可能ならしめたのは安定なアクセプタ拡散であり、拡散合金形サイリスタができ上がった。さらに中小容量で低価格化を可能ならしめたのは III-V 化合物による2種不純物の同時拡散であり、拡散合金形では PNPN 接合を作るのに拡散後合金を行なうという二工程を要するのに反し、同時拡散では一度に PNPN 接合が製作可能であって低価格化には不可欠な接合製法となった。その間素子設計法の確立とともに拡散仕様に対する厳密な要求があり、拡散炉の温度制御システムの改良、熱電対の精密な較正法と管理法の確立、拡散の基礎理論、ライフタイムの制御、酸化膜製法、表面あらさ、拡散深さ、表面濃度、ライフタイム、MOS 特性などの各種評価技術の試作改良がなされた。以下現在の拡散技術について述べる。

2. 拡散基礎理論

拡散現象を表わす一般的な方程式はフィックの法則から導入される次の2階偏微分方程式が物理学上の輸送問題の一つとされている。

$$\partial N / \partial t = D \partial^2 N / \partial x^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 D は拡散係数、 N は不純物濃度、 t は拡散時間、 x は距離で境界条件次第で(1)式の解は種々の形となるがここでは実際に PN 接合を作る半導体の拡散技術に則して述べる。

2.1 一定不純物源からの拡散

不純物源が時間に独立なときには $t=0$ で $N=N_s$ 、 $t=\infty$ で $N=N_s$ 、 $x=0$ で $N=N_s$ の境界条件によって(1)式を解けば(2)式となる。

$$N(x, t) = N_s \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \right) = N_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

厳密には基体半導体の不純物濃度を N_0 、一定な表面濃度を N_s とすれば(2)'式となる。

$$\begin{aligned} N(x, t) &= N_s + (N_0 - N_s) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ &= N_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + N_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \dots\dots\dots (2)' \end{aligned}$$

次に同時拡散によって PN 接合を同時に二つ作る場合について考える。たとえば図1のようにドナー表面濃度を N_{SN} 、アクセプタのそれを N_{SP} として、 $N_{SN} > N_{SP}$ で $D_N < D_P$ (拡散係数)、基体濃度

* 日立製作所日立工場

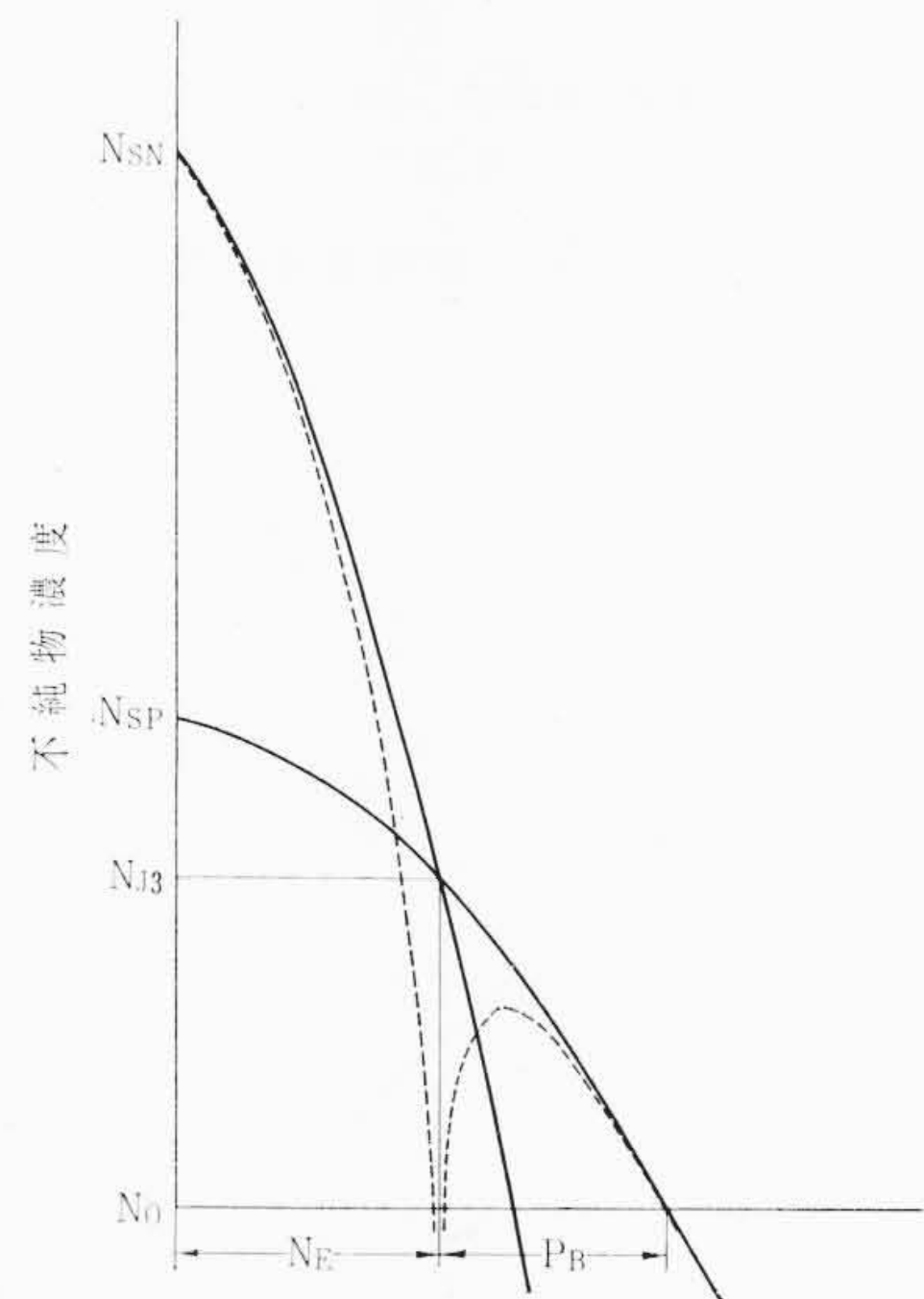


図1 二重拡散プロフィール

N_0 、エミッタ幅を N_E 、ベース幅を P_B とすれば、ドナー濃度を正にとって(3)式となる。

$$N(x, t) = N_0 + N_{SN} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_N t}} \right) - N_{SP} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_P t}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

また N_E 、 P_B 、 N_{J3} は素子設計には必要な諸元なのでおのこの求めると

$$N_E = 2\sqrt{D_N t} \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{N_{J3}}{N_{SN}} \right) = 2\sqrt{D_P t} \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{N_{J3}}{N_{SP}} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

この式より N_{J3} は D_N 、 N_{SN} 、 D_P 、 N_{SP} によるもので t には無関係であることがわかる。

$$P_B = 2\sqrt{D_P t} \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{N_D}{N_{SP}} \right) - 2\sqrt{D_P t} \left(\frac{N_{J3}}{N_{SP}} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

また P_B は(5)式となって N_E も P_B もおのこの拡散時間の平方根に比例する。 N_{J3} は(4)式より求められるが図形的に求めるほうがはるかに簡単である。この一定不純物源の場合に適用できる例としてはガリウム拡散、III-V 族の同時拡散や、プレデポジション後薄い範囲でのドライブインがあり実測値とよく合う。同時拡散については厳密にはドナー、アクセプタがおのこのイオン化しており内部で電界が生じているので相互作用をして複雑な挙動を呈すると思われる。

2.2 限られた不純物源よりの拡散

この場合は解が少し違ってくる。すなわち表面における単位面積内の不純物量を S atoms/cm² とすれば(6)式となり Gaussian Model と呼ぶ。

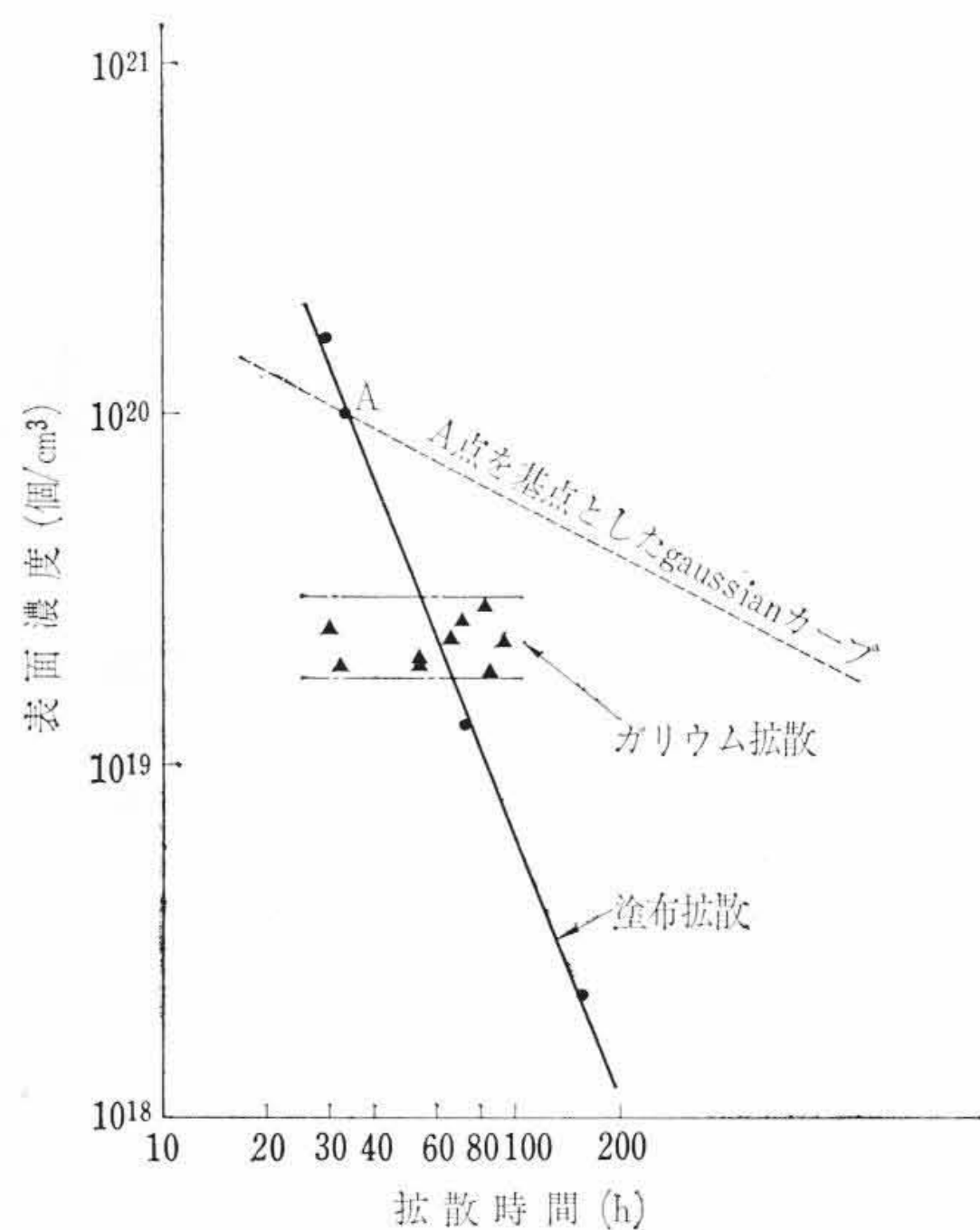


図2 拡散時間と表面濃度の関係

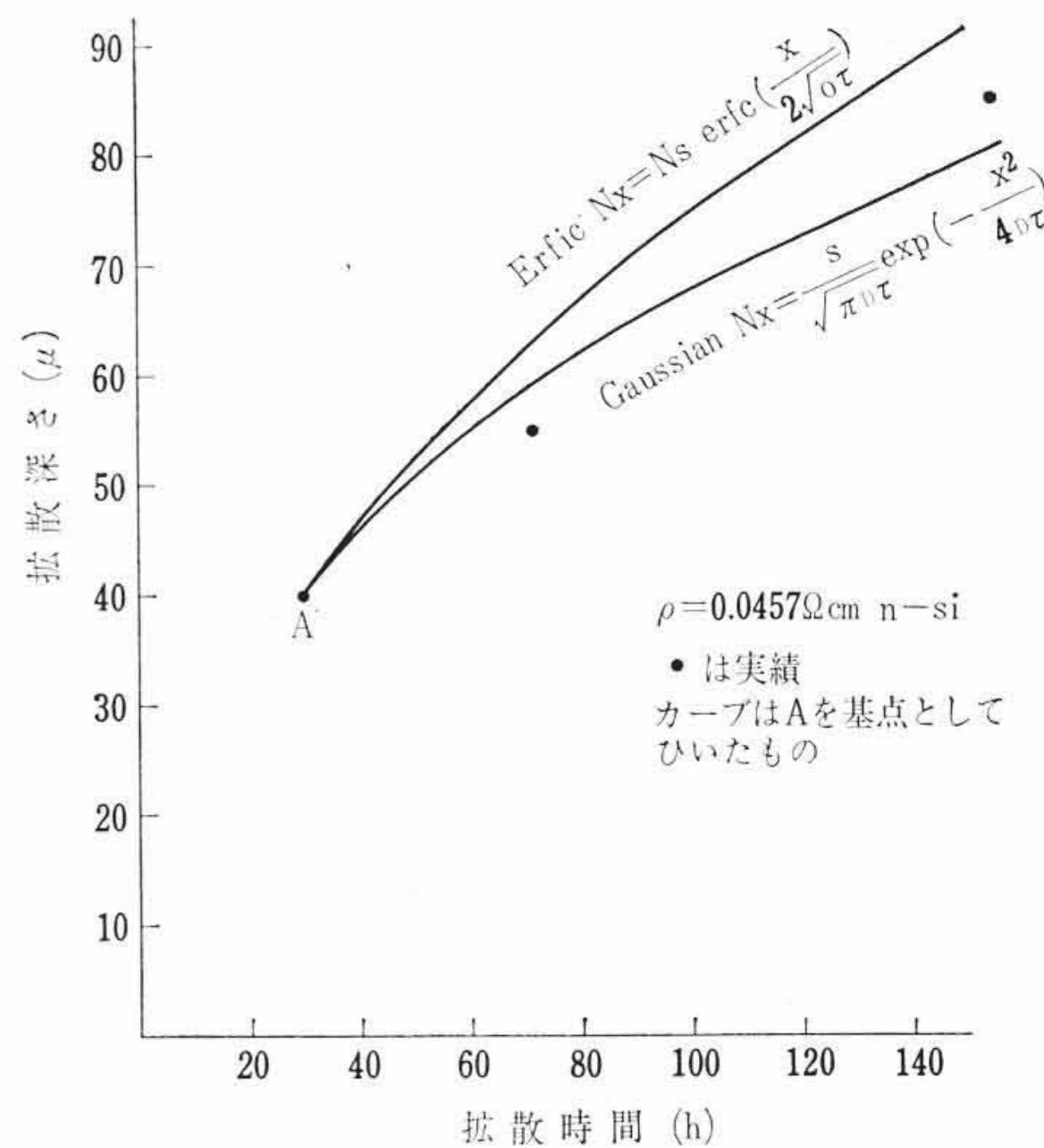


図3 Erficモデルと Gaussian モデルの比較

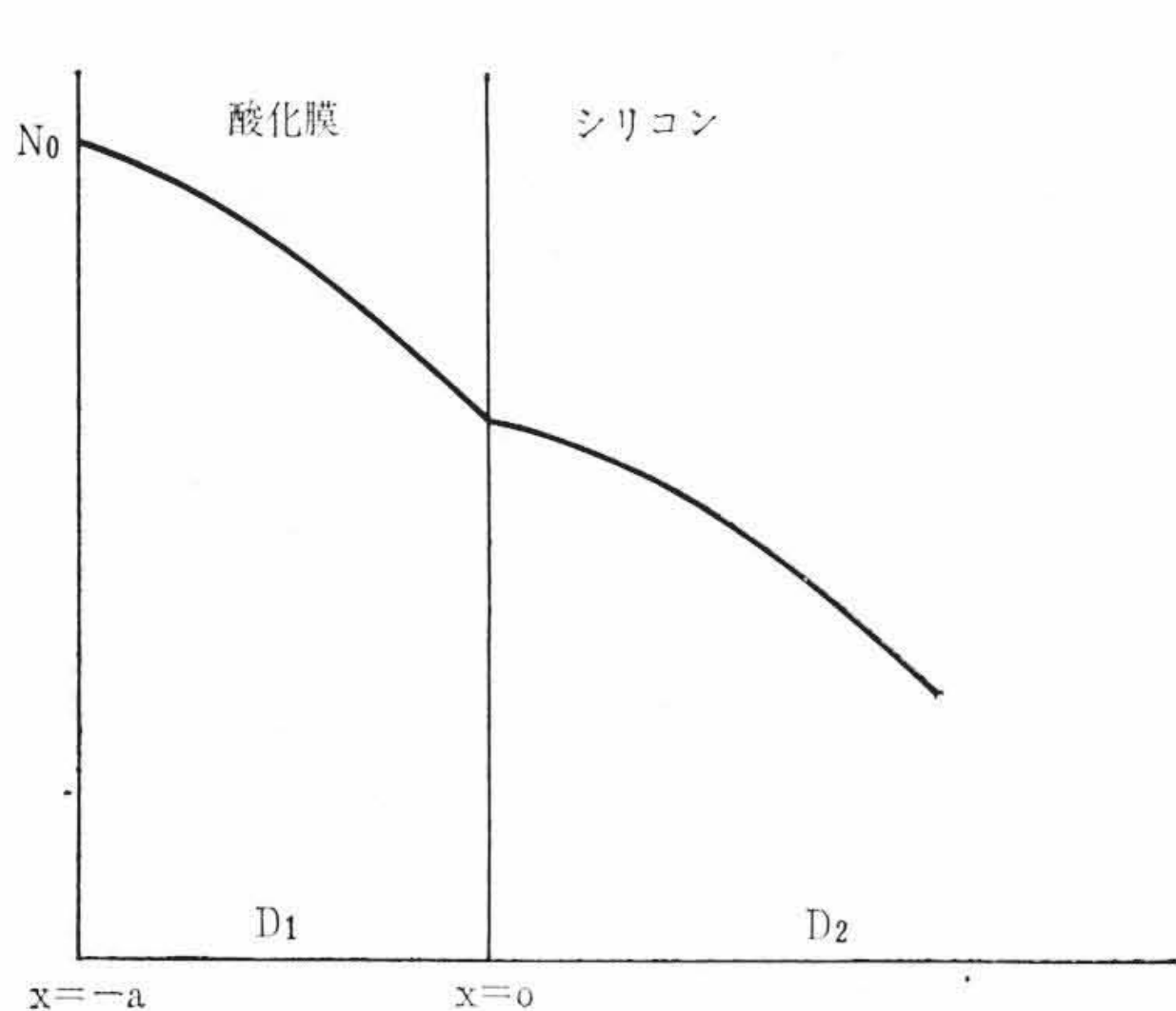


図4 Segregation と酸化膜厚増加なき場合

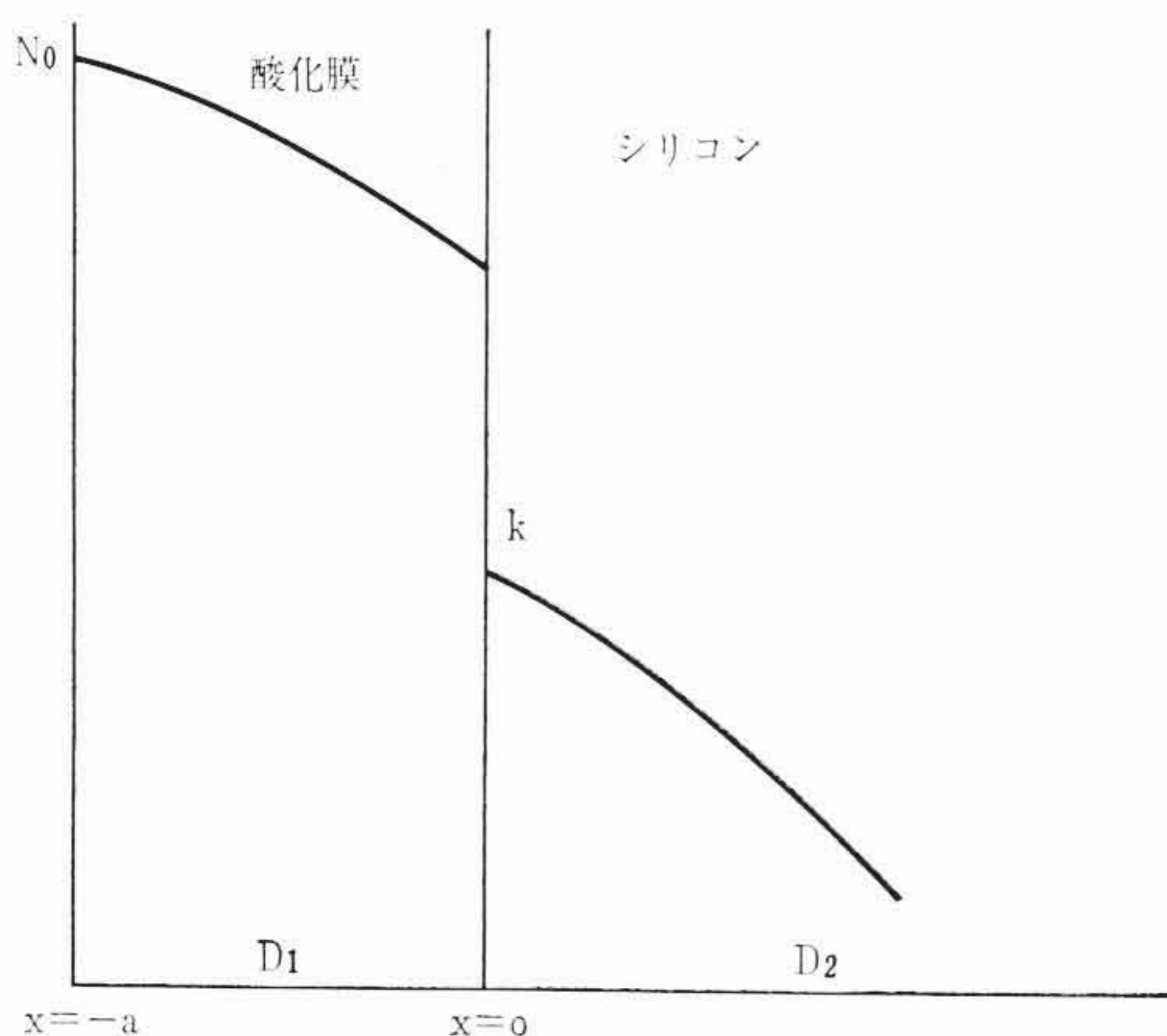


図5 Segregation 有酸化膜厚増加なき場合

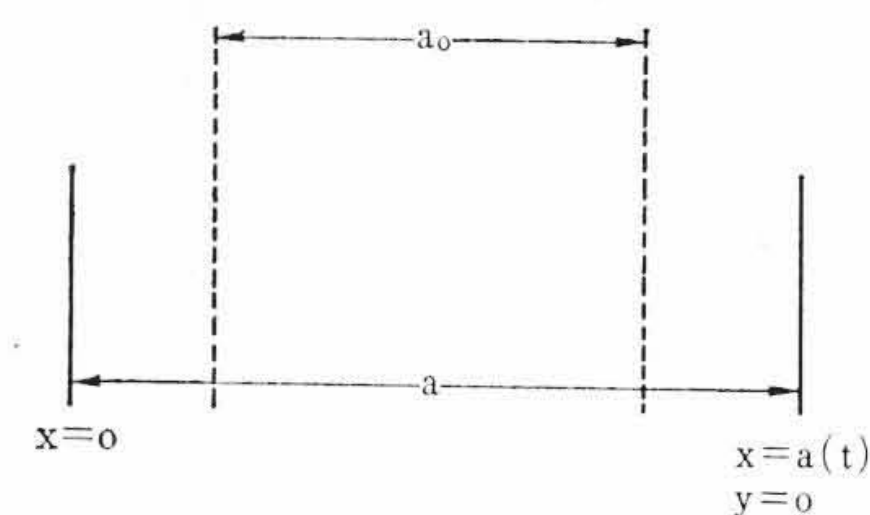


図6 Segregation と酸化膜厚増加ある場合

$$N(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6)$$

これは塗布拡散においてみられる現象に適用され時間とともに表面濃度が低下してゆく。表面濃度の時間変化は(6)式にて $x=0$ とすれば $N_s = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}}$ となり、 S, D は一定であるから時間の平方根に逆比例する。これを実績と比べると図2に示すようにかなりずれている。同時にガリウム拡散の例が示されているが時間によらず一定である。また実績の1条件を基にして誤差関数モデルとガウシアンモデルの比較をしたのが図3である。

2.3 両方向よりの拡散⁽¹⁾

非常に薄いウェーハを使用して両方向より同一不純物が誤差関数モデルによって拡散されるときには両方向からの影響により濃度分布が若干ちがってくる。その式は(7)式のとおりで、これはプレーナ接合を製作するときの最初に行なわれる反転拡散に適用される。

$$N(x, t) = N_s \left[1 - \frac{4}{\pi} \left(e^{-y^2} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{3} e^{-9y^2} \sin \frac{3\pi x}{a} + \frac{1}{5} e^{-25y^2} \sin \frac{5\pi x}{a} + \dots \right) \right] \quad (7)$$

ここに、 $y = \pi^2 Dt / a^2$
 $a =$ ウェーハの厚み

2.4 In and Out Diffusion⁽²⁾

2.1で述べた一定量表面濃度のときは半導体の外界の温度、ガス

の圧力が一定であるが、もし外界のガス濃度、圧力が変化したらそれだけ表面濃度が変わって濃度分布が違ってくる。すなわち不純物がさらに多くはいったり、逆に半導体内から外界へ出たりする。その様子は外界の不純物濃度を N_e 、表面濃度を $N(0)$ とすれば表面を横切る不純物の流量 J で表わされ、(8)式となる。これを2.1の境界条件に追加したときの解は(9)式となる。

$$J = K [N_e - N(0)] \quad (8)$$

ここに、 K : 比例常数

$$N(x, t) = N_s + (N_e - N_s) e^{-y^2} \{ e^{y^2} \operatorname{erfc} y - e^{(y+z)^2} \operatorname{erfc}(y+z) \} \quad (9)$$

$$\text{ここに、} y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad z = \frac{K}{D} \sqrt{Dt}$$

これは一度拡散をすませたもので表面近辺の濃度を下げようとする場合にさらに稀薄な不純物ガス中で拡散をするときにみられる。

2.5 シリコン表面上の酸化膜を通じた拡散

同時拡散やプレーナ拡散を作る場合にはシリコン上の酸化膜が不純物原子の拡散をシリコン内部の拡散よりも著しく遅らせるという特性を利用している。すなわち酸化膜中の拡散係数はシリコン中のそれよりもはるかに小さい。この拡散のモデルとしては次の三つが考えられる。

(i) Segregation と酸化膜厚増加のない場合⁽¹⁾

図4にその図を示す。酸化膜中の濃度および拡散係数を N_1 およ

び D_1 , シリコン中のそれをおのの N_2 および D_2 とすれば (9) 式が成り立つ。

$$D_1 \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} = \frac{\partial N_1}{\partial t} \quad (-a < x \leq 0) \quad (9)-1$$

$$D_2 \frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2} = \frac{\partial N_2}{\partial t} \quad (x \geq 0) \quad (9)-2$$

ここで境界条件として (10) 式を代入してとけば (11)-1, 2 となる。
 $x=0$ における不純物の流れは同じであるから

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= J_2 = D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} \\ \text{また } N_1(0, t) &= N_2(0, t), \quad N_1(-a, t) = N_s, \quad N_2(\infty, t) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$N_1(x, t) = N_s \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1 - \frac{D_1}{D_2}}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \right)^j \left(\operatorname{erfc} \frac{a(2j+1) + x}{2\sqrt{D_1 t}} - \frac{1 - \frac{D_1}{D_2}}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc} \frac{a(2j+1) - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \quad (11)-1$$

$$N_2(x, t) = \frac{2 \frac{D_1}{D_2} N_s}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1 - \frac{D_1}{D_2}}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \right)^j \operatorname{erfc} \left(\frac{a(2j+1)}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \quad (11)-2$$

ここで $\frac{a}{2\sqrt{D_1 t}} \geq 1$ のときは近似式として (11)-3, 4 式が得られる。

$$N_1(x, t) = N_s \left(\operatorname{erfc} \frac{a+x}{2\sqrt{D_1 t}} - \frac{1 - \frac{D_1}{D_2}}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc} \frac{a-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \quad (11)-3$$

$$N_2(x, t) = \frac{2 \frac{D_1}{D_2} N_s}{1 + \frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \quad (11)-4$$

(ii) Segregation が考えられる場合

酸化膜とシリコン間に Segregation 係数 k がある場合は (10) 式にさらに $N_2(0, t) = k N_1(0, t)$ を加えればよい。 $a/2\sqrt{D_1 t} \geq 1$ としてもシリコン中の不純物溶解度の制限がないとすれば (11)-3, 4 に対応する近似式として (12)-1, 2 が得られる。図 5 はこの様子を示したものである。

$$N_1(x, t) = N_s \left(\operatorname{erfc} \frac{a+x}{2\sqrt{D_1 t}} - \frac{k - \frac{D_1}{D_2}}{k + \frac{D_1}{D_2}} \operatorname{erfc} \frac{a-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \quad (12)-1$$

$$N_2(x, t) = \frac{2k \frac{D_1}{D_2}}{k + \frac{D_1}{D_2}} N_s \operatorname{erfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{D_1 t}} + \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \quad (12)-2$$

不活性ガス中の酸化膜をつけた同時拡散およびプレーナ拡散はこれによって解析される。 k は P につき 0.1, B につき 0.016 と報告されている。

(iii) Segregation と酸化膜厚の増加が考えられる場合

O_2 が十分に供給される状態での酸化膜下の拡散は、酸化膜厚さが時間とともに増加してゆくのでも少し違ってくる(図 6)。すなわち酸化膜厚 a は (13) 式のような関数になるとして境界条件は (14) 式となる。

$$a = (a_0^2 + \sigma^2 t)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

ここに、 a_0 = 最初の酸化膜厚, σ = 酸化率, t = 拡散時間

$$N_1(x=0, t) = N_s, \quad N_2(y=\infty, t) = 0, \quad k N_1(x=a, t) = N_2(y=0, t) \quad (14)$$

Oxide 中では

$$D_1 \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} = \frac{\partial N_1}{\partial t} \quad (15)$$

シリコン中では

$$D_2 \frac{\partial^2 N_2}{\partial y^2} + \frac{\sigma^2}{2ra} \frac{\partial N_2}{\partial y} = \frac{\partial N_2}{\partial t} \quad (16)$$

r はシリコンに対する Oxide の体積比

これに対する解は (17)-1, 2 式となる。

$$N_1(x, t) = N_s \left[1 - \frac{DF \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right)}{DF + \frac{1}{k} \operatorname{erfc} \left(\frac{\sigma}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{a}{2\sqrt{D_1 t}} \right)} \right] \quad (17)-1$$

$$N_2(y, t) = N_s \frac{\operatorname{erfc} \left\{ \frac{\sigma}{2\sqrt{D_2 t}} \left(\frac{1}{r} + \frac{y}{a} \right) \right\}}{DF + \frac{1}{k} \operatorname{erfc} \left(\frac{\sigma}{2\sqrt{D_2 t}} \right)} \quad (17)-2$$

$$\begin{aligned} \text{ここで, } D &= \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} e^{-\frac{\sigma^2}{4r^2 D_2}} - \frac{\sigma \sqrt{\pi}}{2r \sqrt{D_1}} \operatorname{erfc} \frac{\sigma}{2\sqrt{D_2 t}} \\ F &= \frac{\sigma \sqrt{t}}{a} e^{\frac{a^2}{4D_1 t}} \operatorname{erf} \frac{a}{2\sqrt{D_1 t}} \end{aligned}$$

もしも酸化膜中における不純物濃度が非常に多い場合には拡散現象ではなくガラス属として化合物を形成する。酸化膜は化合物形成のため侵食されて減少するか消滅してしまう。このときにはマスキング効果はなくシリコン表面濃度は著しく大きくなる。たとえば B や P は $10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の濃度になれば酸化膜はすべてガラス層となりマスキングは行なわれないと報告されている⁽³⁾。それゆえガラスを形成させない程度の温度、時間、不純物発生速度の制御が適当な値でなければならない。

2.6 加重拡散

拡散時間 t_1 , 拡散係数 D_1 , 表面濃度 N_1 にて拡散された後、おのの D_2 , N_2 の拡散が同一物に行なわれたときの拡散方程式は誤差関数モデルでは (18) 式となり一般的には (19) 式となる。

$$N(x, t_1, t_2) = N_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}} \right) + (N_2 - N_1) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t_2}} \right) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} N(x, t_1, t_2, \dots, t_j) &= \sum_{j=1}^n (N_j - N_{j-1}) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} (D_k t_k) - \sum_{k=0}^{j-1} (D_k t_k) + D_n t_n \right\}^{\frac{1}{2}}} \right] \\ &\dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

これは一度行なわれた拡散を再拡散するような場合に利用される。また拡散温度が時間の関数である場合 $D=f(t)$ とすれば、

$$N(x, t) = N_s \operatorname{erfc} \left(x / 2 \sqrt{\int_0^t f(t) dt} \right) \quad (20)$$

これは温度上昇、下降および特別な温度プログラムをとる場合に利用される。

2.7 内部電場理論

異種不純物の同時拡散においてはおのの不純物の単独の拡散と比べると一般に違ってくる。これは半導体内の拡散の特長とはいえ、不純物原子はすべてイオン化され、電子および正孔は正電荷を持ったドナーや負電荷を持ったアクセプタに比べると拡散係数が大きい。したがって拡散方向にはドナー濃度を $N_D(x)$, アクセプタ濃

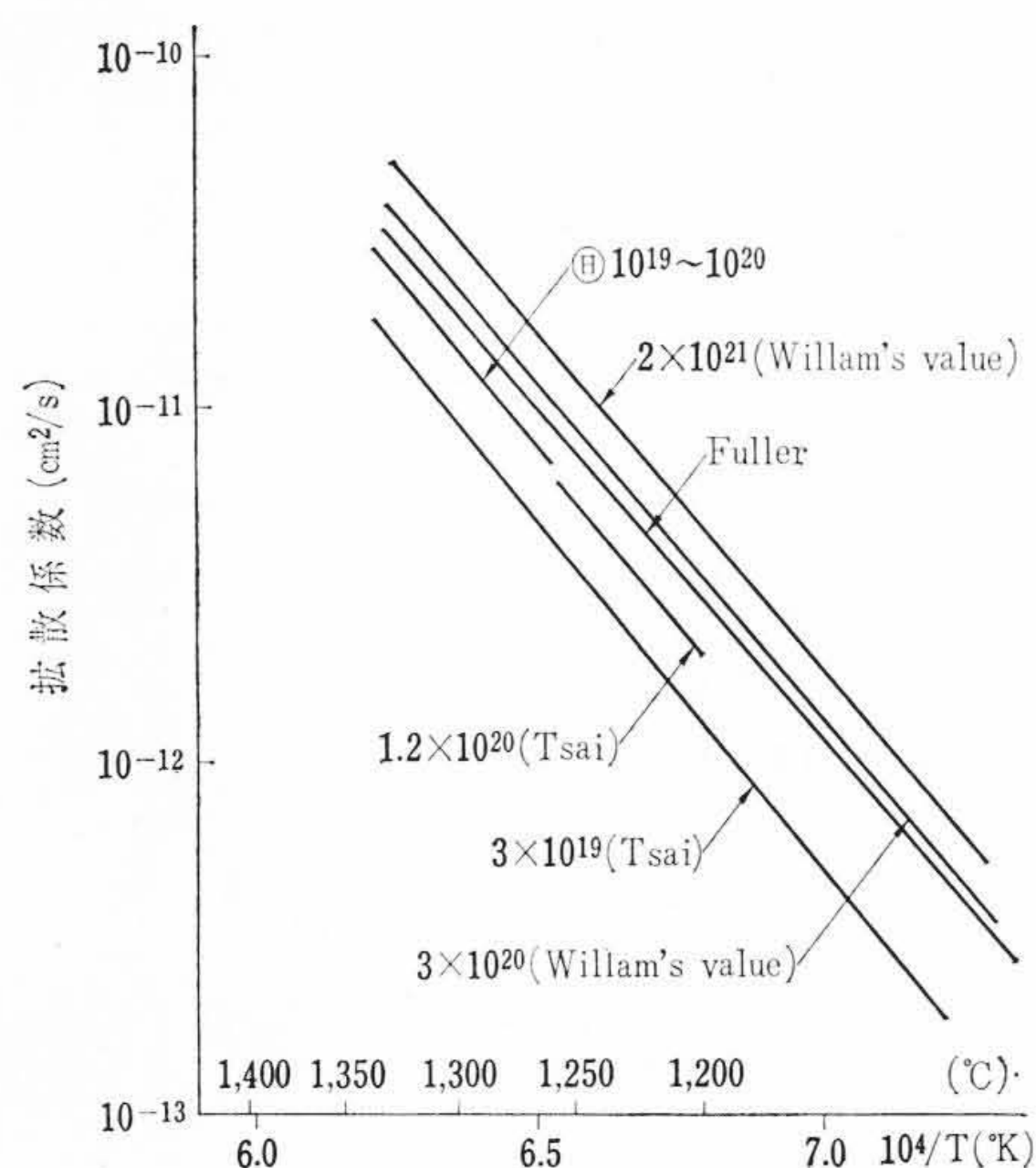


図7 ホロンの拡散係数
(表面濃度をパラメータにした)

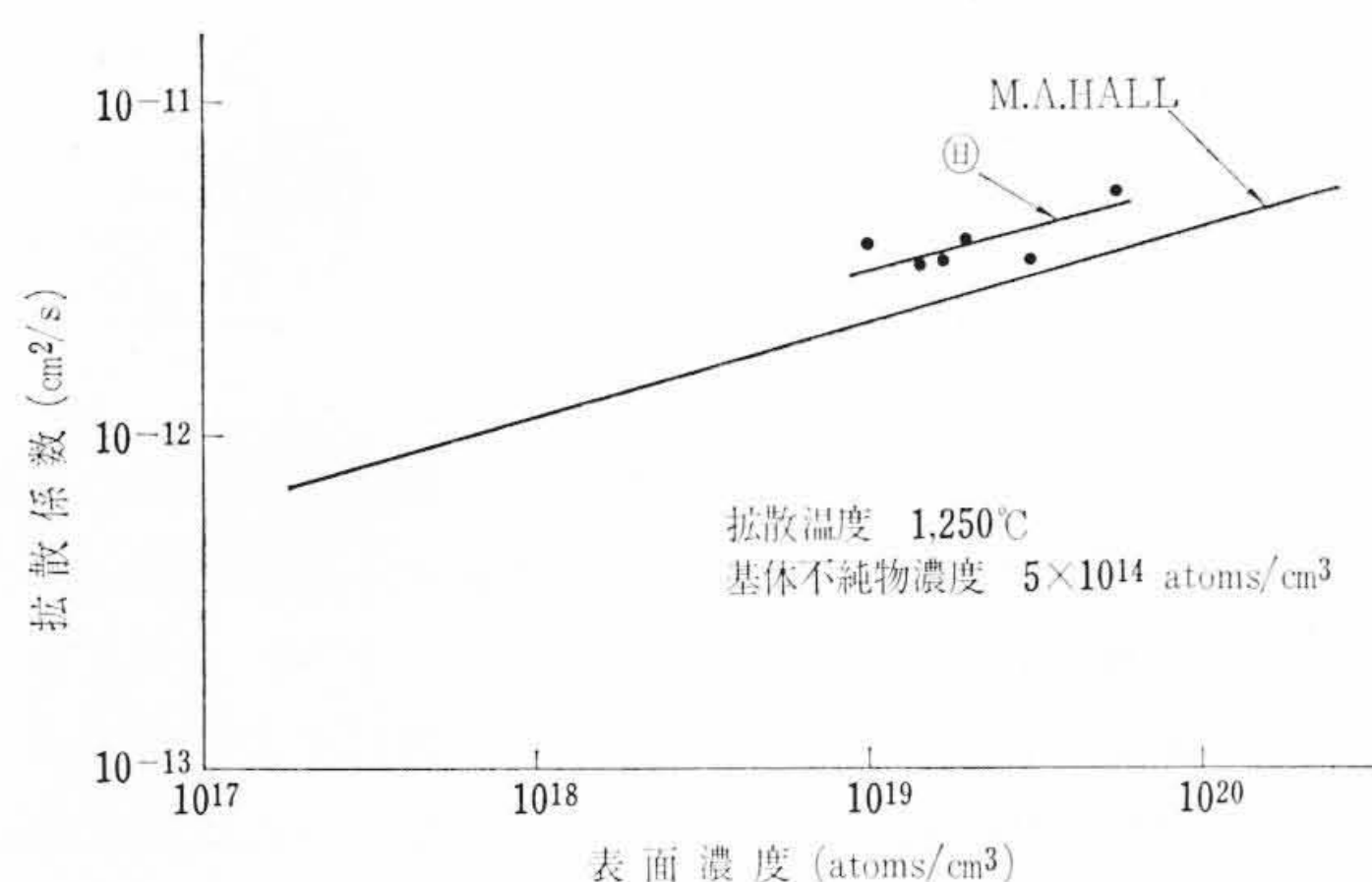


図8 ホロンの表面濃度と拡散係数 (シリコン中)

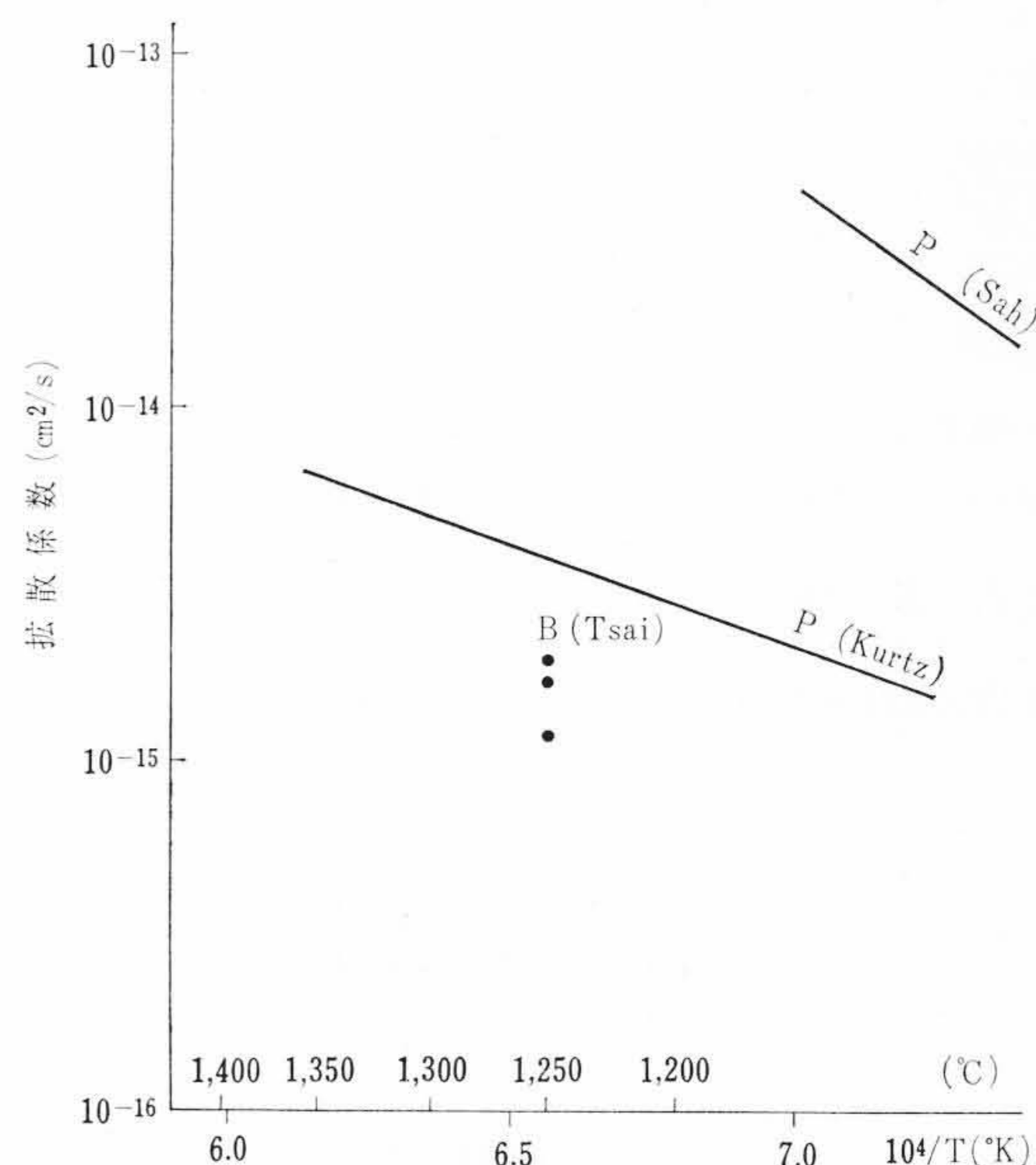


図9 SiO₂中のPおよびBの拡散係数

3. 拡散係数と固体溶解度

フィックの法則は $J = -D \frac{\partial N}{\partial x}$ であるがその中の比例常数として拡散係数が定義されている。それは濃度にも時間にも独立として成立するのが前項で述べた $D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = \frac{\partial N}{\partial t}$ でいろいろな境界条件で種々の解を得ている。現在一般に論じられている拡散係数 D は前項の D を一定とした解に結果を入れて D を求めている。もし D が濃度の関数であるとするならば $\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(N) \frac{\partial N}{\partial x} \right)$ なる形の方程式の解より求められなければならないが、これは簡単には得られない。したがって実際には拡散の結果を D を一定とした理論解に代入して求めており、近似的には表面濃度をパラメータとして拡散係数と温度の関係を求めておけば十分である。図7には B の表面濃度をパラメータにした温度と拡散係数の関係を示す。図8⁽⁵⁾は表面濃度と拡散係数の関係である。一般には濃度大になれば拡散係数が大になるがこれも内部電場が影響していると考えられる。

図9にOxide中の P および B の拡散係数を示す。マスキングの設計をするときには必要でシリコンの不純物濃度を c_0 、酸化膜とシリコンの Segregation 係数を k 、膜厚を x_{oxide} 、時間を t とすればマスキングの条件は(23)式で示される。

$$k N_0 \operatorname{erfc} (x_{\text{oxide}} / 2 \sqrt{D_{\text{oxide}} \cdot t}) < c_0 \quad (23)$$

表面濃度を決定するものにシリコン中への不純物原子の固溶度があり、温度により最大溶解度がきまる。Trumbore氏⁽⁶⁾によれば1,250°CではGaが 4×10^{19} 、Bが 5.2×10^{20} 、Pが 1.3×10^{21} 、Asが 1.7×10^{21} 、Sbが 6.2×10^{19} 、Alが 1.9×10^{19} atoms/ccである。安定な表面濃度を得るには不純物供給源をできるだけ多くして最大溶解度に達するようにすればよい。

4. 酸化膜

SiO₂膜は拡散のマスキングおよびプレーナ接合などの表面被膜用として著しく進歩した。いま二、三の問題につき述べる。

4.1 生成速度

Attalla氏⁽⁷⁾、M. A. Hall氏⁽⁸⁾その他により生成速度が求められているが、Hall氏の実験式が比較的よく実測と合うようでこれを(24)式に示す。

$$\left. \begin{aligned} \text{Dry O}_2 \text{ 中 } X^2 &= 3.53 \times 10^7 t \exp(-1.33q/kT) \\ \text{Steam 中 } X^2 &= 1.21 \times 10^7 t \exp(-0.8q/kT) \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

度を $N_a(x)$ 、電子を $n(x)$ 、正孔を $P(x)$ とすればポアソン方程式に代入して(20)'式となるような電界が発生し、拡散以外に内部静電場の相互作用があり単独のときとは違ってくると考えられている。

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{4\pi q}{\epsilon} (N_D(x) - n(x) - N_a(x) + P(x)) \quad (20)'$$

2.8 プレーナ拡散⁽⁴⁾

今までは一次元にて考えたものであるが実際には横方向も考えた二次元の解が必要な場合もあり素子の小形化、多様化、精密化が進んでいる現在では欠かせない項目の一つである。拡散方程式を極座標で表わせば

$$\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial N}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 N}{\partial \theta^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial t} \quad (21)$$

これを2.1と同じような境界条件で解けば(22)式となる。

$$N(r, \theta, t) = N_s \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sin \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \theta \right] \times \frac{\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right)^{n+\frac{1}{2}} \cdot \Gamma \left(n + \frac{1}{2} \right) / 2}{2\Gamma \left(n + \frac{3}{2} \right)} \cdot {}_1F_1 \left[\frac{n+1}{2}; n + \frac{3}{2}; -\frac{r^2}{4Dt} \right] \right\} \quad (22)$$

$$\text{ここで, } {}_1F_1[\alpha, \beta, \gamma] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n x^n}{n! \beta_n}$$

だいたいの目安として横方向の値は縦方向の0.8~0.9程度と考えればよい。

k =Boltzmann 常数, X =SiO₂ 厚, T =温度 (°K),

q =電子電荷, t =時間

(24)式によれば X の時間変化は $\sqrt{t}$ に比例するが実際には Pliskin 氏⁽⁹⁾ が提唱した linear-parabolic 式がよく合う。すなわち (25) 式がそれで,

$$X^2 + k_1 X = k_2 t \quad (25)$$

k_1, k_2 は常数で温度および水蒸気の圧力によって決まる値である。1,000~1,050°C で行なった場合 $k_1=0.421 \mu$, $k_2=0.348 \mu^2/h$ なる値を得た。ただしこの値も水蒸気発生装置の電力を変えれば変動するので一定にしなければならない。

4.2 酸化膜の熱膨張⁽¹⁰⁾

SiO₂ の熱膨張係数は相状態によりかなり異なってくるが熱応力測定から求めた値は $0.48 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。Si のそれは $4.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であるから高温での酸化が行なわれ常温に冷却すると Si に張力, SiO₂ には圧縮力が働き曲率をもった球面を呈する。(26) 式がその半径 R および応力 P を求める式である。

$$R = \frac{h_1 + h_2}{2(\Delta l_1 - \Delta l_2)} + \frac{2}{b(\Delta l_1 - \Delta l_2)} \cdot \frac{E_1 I_1 + E_2 I_2}{h_1 + h_2} \cdot \frac{E_1 h_1 + E_2 h_2}{E_1 h_1 E_2 h_2} \quad (26)-1$$

$$P = \frac{2}{R} \cdot \frac{E_1 I_1 + E_2 I_2}{h_1 + h_2} \quad (26)-2$$

$I_1 = \frac{bh_1^3}{12}$, $I_2 = \frac{bh_2^3}{12}$, h は厚み, E はヤング率, b は横長さ, l は縦長さ, 1 は SiO₂, 2 は Si を表わす。

SiO₂ の厚みが大きいほどプレーナトランジスタの飽和電流が増加の傾向にあると報告されているので適当な厚さを選ばねばならない。

4.3 N_{FB} の評価⁽¹¹⁾

SiO₂ が表面処理用として作られるときには SiO₂ 内の可動性イオンが問題となってくる。その量が多かったり, 容易に移動するのは好ましくない。可動性イオンとしては Na⁺ のようなアルカリイオンが考えられておりそれがどの工程ではいるか明確でない。評価法の一つに MOS 構造にしてその C-V 特性から N_{FB} を算出する方法がある。 N_{FB} を下げる方法として酸化膜製作中の H₂O 純度, 石英管の洗浄, キャリヤガスの純度などをよくすることはもちろんであるが, さらに一度 Oxide 形成したうゑに P₂O₅ ガラス形成処理を行なえばかなり下がることが報告されている。

5. ライフタイム

5.1 ライフタイム調節の重要性

素子設計上の一要素としてライフタイムがあるが, サイリスタを例にとり素子特性との関係をまとめたのが表 1 である。いずれもライフタイムと関係が大きく, この調節は素子製作上の重点の一つである。ライフタイムはシリコン単結晶製造時にも調節されるが, 拡散工程にてそのままのライフタイムを保持するのは非常に困難で元の数分の 1 に低下するのが普通である。たとえば元が 200 μs のものも数 10 μs に低下する。特殊な特性を必要とする素子たとえば高速度素子, GTO などは逆にほとんどの値に低下させる必要があり重金属不純物を拡散したり, 急冷による結晶内不整形形成をしたりしてライフタイムを低下させる方法をとる。

5.2 ライフタイム測定法

(1) シリコン単結晶をそのまま測定するのに Photo decay 法があり, 結晶に光のパルスを与えそれによって生じた少数担体の減衰を測定するもので, 拡散や熱処理によってライフタイムは低下してしまうのでこの方法はシリコンの受入検査や石英管の純度検査に使用される。

表 1 ライフタイムとサイリスタ諸特性

特 性	ライフタイム	特 性	ライフタイム
漏 え い 電 流	↘	プラズマ広がり	↗
ブ レ ー ク オ ー バ 電 流	↘	dV/dt	↘
保 持 電 流	↘	タ ー ン オ フ タ イ ム	↗
ゲ ー ト 電 流	↘	α_{12}	↗
FVD	↘		

↘ はライフタイムが上があれば特性値は小となることを意味する。

表 2 石英管の分光分析結果

	Cu	Ag	Ca	Mg	Mn	Fe	Sn	Pb
透明石英管 (普通品)	±	tr	±	±	tr	tr	±	—
透明石英管 (特級品)	±	—	tr	—	—	—	—	—

(2) P-N 接合を形成した後は Lederhandler⁽¹²⁾ 法があり, 正方向に微小パルス電流を流し発生した少数担体の減衰を測定する。割合簡単な方法であり, 拡散後しばしば使用されている。

(3) PNP 接合⁽¹³⁾ を作成した後の方法としては電流増幅率 α を測定し α の式に代入して求めるものである。

$$\alpha = \gamma \text{Sech} \frac{W_B}{\sqrt{D\tau}} \quad (27)$$

γ はエミッタ効率, D は拡散係数, τ はライフタイム, W_B はベース厚みである。

ほかにジャンクション回復法, 破壊電圧法があるが上記 3 法が通常行なわれている。

5.3 拡散装置器具薬品の純度

拡散前処理および拡散中に使用する薬品, 水, 石英管およびガスのふん囲気の純度がライフタイムに大きく影響し純度向上がライフタイム向上のかぎをにぎっている。

放射化分析⁽¹⁴⁾によれば拡散中にシリコンに混入してくる重金属元素は Au, Cu, Fe で Cu, Fe は酸処理によりその大半が除去されるが, Au は完全に除去できない。したがって酸処理には特別な注意が必要である。石英管中の不純物としては発光分光分析によれば Cu がわずかに検出される。表 2 に A 社石英管の分析結果を示す。石英管中の Cu が拡散後のライフタイムに及ぼす影響はまだ不明であるが石英管による熱処理試験では普通品のほうがライフタイム低下率が高い。空気中のちりもライフタイム低下の原因であることは確かで最終処理はクリーンベンチや無じん装置を使用する必要がある。

5.4 ゲ ッ タ ー 法

拡散後に接合のダイオード特性がソフトであったり正方向電圧降下が高かったりするのには拡散後のライフタイムが低下したからであり, 文献⁽¹⁵⁾では重金属 (Cu, Au, Fe) が混入したらソフト特性を示すことを確認している。ライフタイムの低下は一般特性に悪影響を与えるので, ゲッターによりその回復を行なわねばならない場合がある。方法には表面に薄く Zn や Ni を拡散したり, 表面に種々のガラス膜を形成して中に混入した重金属を吸い出す方法があるがまだその機構は明確ではない。

6. 拡散深さおよび表面濃度の測定

拡散深さおよび表面濃度の測定はライフタイムの測定と同時に拡散工程の評価のために行なわれる。ほかに電気特性 (たとえばスイッチング特性や電圧阻止領域での電流-電圧特性, 導通時の電圧降下など) より拡散評価を行なう場合もあるが, 上記三項目が基本的なものである。

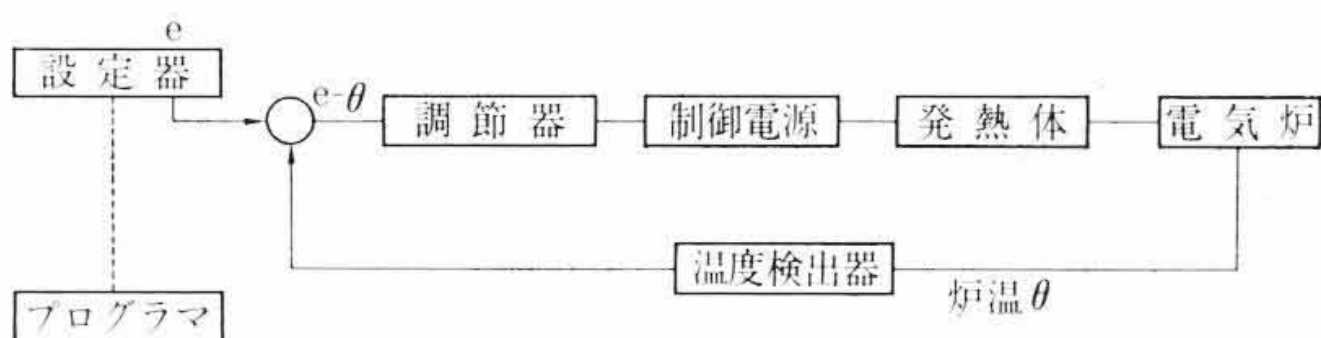


図 10 自動温度制御回路

6.1 拡散深さの測定

拡散深さ測定法には Stain 法，探子法，C-V 容量法などがあるが Stain 法が最も実用的でありひん 繁に利用されている。Stain 法には CuSO₄ 法，HF 法，または HF-CrO₃ 法などあるが，接合の種類により使い分けられる。その精度は表面の仕上げあらしにもより，表面あらしが小なるほうが良いようである。

6.2 表面濃度の測定

大別して表面比抵抗法と漸次ラップ法があるが前者が簡便でよく使用されている。これは 4 端子比抵抗測定器にて拡散完了ウェハーの表面比抵抗を測定し，6.1 の方法で求めた拡散深さ (x_j) とから表面濃度 (N_s) を計算するもので，これは拡散濃度分布が一定の関数たとえば Erfic 関数，Gaussian 関数にしたがっているという前提が必要である。方法の概要を示せば次のとおりである。

- ① 4 端子法で表面の抵抗を測定し (28) 式に入れて比抵抗を求める。

$$\begin{aligned} \rho &= 2\pi s \cdot E/I \cdot \times 1/G_T \\ &= 4.53 E/I \text{ (}\Omega\text{)} \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

ここで $s=4$ 端子針間隔 (普通は 1mm)， $G_T=$ 拡散深さ (x_j) による補正係数で $x_j/s<1$ では $2\pi s/G_T$ は 4.53 となる。

- ② 上記の ρ と x_j を (29) 式に代入して拡散層内の平均電導度を求める。

$$\bar{\sigma} = 1/s \times x_j \text{ (}\Omega/\text{cm)} \dots\dots\dots (29)$$

- ③ 拡散濃度分布⁽¹⁶⁾の関数の種類によりあらかじめ $\bar{\sigma}$ と N_s との関係求めてグラフ化しておきそれより N_s を求める。

漸次ラップ法は 0.01 mm 程度ずつラップし，おのおのの比抵抗を測り 0.01mm 内の平均電気伝導度を求めおのおのの深さにおける濃度に換算したう え，拡散濃度分布をグラフにプロットして外そうし表面との交点から N_s を求めるという方法で拡散濃度分布が未知関数だったり不規則でもよいので正確な測定法であり，拡散係数を求めたりするときには利用されるが複雑で時間がかかるのであまり使用されない。

7. 拡散温度の制御精度

拡散温度 1,000～1,300℃，拡散時間数 10 時間で温度偏差が ±1℃ のとき拡散深さには ±1 μ，±0.5℃ で ±0.5 μ 程度の偏差が生ずる。トランジスタはもちろんサイリスタについては極度の拡散深さの精度が要求される。したがって拡散炉の温度制御系も高い精度がなければならない。また量産ラインにおいては同時に多数のウェハーを拡散する必要上，炉の均熱長にも適当な長さが必要である。

7.1 自動温度制御回路

拡散炉の自動制御回路は現在ではほとんどが図 10 のように設定電圧 e と熱電対により炉から検出された起電力 θ の差が増幅されて $e-\theta$ が零になるように制御回路が働く仕組みになっているのが普通である。制御精度は温度検出系，調節系の良否にかかっており，その装置としては大別して

- ① EOI による on-off 式
- ② PID 連続式

がある。表 3 は両者の特性上の比較であるが PID 連続式のほうがはるかにすぐれている。EOI 式は現在では拡散深さをあまり問題に

表 3 温度制御方式の比較

温度制御方式	制御精度	適 用	装置名例
ON-OFF 式	±8℃	1 部のダイオード	EOI
PID 連続式	±1℃ 以下	ダイオード，サイリスタ，トランジスタ	CQ-1

表 4 エッチング液仕上特性

エッチング液	エッチスピード 液温 10℃ 30 秒	仕上精度	平行度	仕上面形	表面状態	備 考
A	5～10 μ	±2	8 μ	凸	光 沢 あ り	
B	4.5～9 μ	±2	10 μ	凹	やや光沢あり	
C	3～4 μ	±2	10 μ	凸	やや光沢あり	
D	0.2～0.4 μ	±2	10 μ	凹	光 沢 あ り	
E	—	±2	9 μ	□	光 沢 あ り	(C)(D)の組合せ
F	—	±2	4 μ	□	光 沢 あ り	(E)の 2 段組合せ
G	15～20 μ	±2	2 μ	□	非常に光沢あり	

しない拡散にしか使用されていない。

7.2 熱電対の精度および校正

さきに述べた温度検出系または直接炉内温度分布測定には現在のところ白金-白金ロジウムが使用されており，検出精度は 1,000℃ 近辺で ±0.3℃ といわれている。また検出偏差は JIS の標準起電力を基準とすれば ±10℃ 程度ある。その理由には

- ① 熱電対製作時の良否
- ② 高温中での電熱対の汚れ (アルミナ保護管中の微量な金属と反応して異種金属にかわる)
- ③ 取扱時の機械的劣化

などが上げられる。特に②による劣化がはげしいと見られる。したがって校正の大切なのはいうまでもなく 1,000～1,300℃ での劣化状態を分析して校正周期を決定する。

校正法には標準電熱対との比較および標準金属の融点測定によるものがあり，いずれも長短所があるが後者のほうが確実なようである。

8. ウェハー厚みおよび平行度

拡散深さの精度には上記温度制御が必要であることはもちろん，拡散前の厚みおよび表面の平行度，平坦度の制御も必要であり，接合の平坦度は表面のそれに大きく支配される。ウェハーの厚み仕上げには普通ラッピング法，エッチング法があり，ラッピング法はウェハー表面を数 100～数 1,000 # のラッピング剤で機械ラップするものであり，厚みの精度は ±数 μ で平行度はほとんど問題にならないくらい小さい。

エッチング法は化学エッチ液たとえば弗酸，硝酸，酢酸などを主組成とする酸を使用し腐食除去するものであるが，その仕上特性はそのエッチ液の種類により非常に異なっている。表 4 はエッチング液とその特性を示している。G 液は最近開発されたもので，平行度平坦度特性は非常によい。仕上げの目的により種々使い分けるのが普通であり，組成も特殊な物質を加えることにより面が変わってくるので研究的にもおもしろい。

9. 電力用素子の拡散における特長

日立製作所日立工場では半導体素子としては電力用を製作しているが，電力用素子の拡散はその技術内容においてはトランジスタと著しく異なる特長をもっている。たとえばトランジスタは電流量が数 mA 程度なので数 10 ϕ 径のウェハーより数百ペレットに細断されおのおのにつき正常であればよい。したがってウェハー中に微少な欠陥が多少存在しても他の大部分は使用可能となる。しかし電力用では電流量が数 100A なので数 10 ϕ ウェハー 1 枚で 1 個の素

子を製作するから1個所の欠陥の存在も許されない。この欠陥除去はおもに拡散の良否にかかっている。したがって単なる統計手法による歩留品質管理は不適當で1品1品に近い検査をしている。また電力用素子は定格電圧も数1,000 Vに及ぶものが多く空乏層や表面電界などの関係よりジャンクションの平行度および平坦度は著しく厳密に検査されている。

10. 結 言

以上最近の半導体拡散技術につき述べたが素子の高性能低価格化の要望はさらに強くなるものと思われるので、拡散深さおよび接合平坦度の精度、ライフタイムの向上および制御が問題となってくるのは明らかである。

終わりにご指導賜わっている日立製作所日立工場毛利部長、浅野課長、守田主任技師、佐々木主任および日立製作所日立研究所小川主任研究員、岡村研究員に深謝するものである。

参 考 文 献

- (1) Runyan: Silicon Semiconductor technology
- (2) Physical Review: 104, p. 1242~1245
- (3) Jiro Yamaguchi: J. Appl. Phys., (Japan) Vol. 1, p. 314~323, 1962
- (4) D. P. Kennedy: IBM Journal, 1956 May, p. 179~187
- (5) Tsai: PB レポート
- (6) Trumbore: B. S. T. J. 1960, Jan. p. 205
- (7) M. M. Attalla: B. S. T. J. 1959, May, p. 749
- (8) M. A. Hall: PB レポート, 1963, Dec.
- (9) W. A. Pliskin: IBM Journal, 1966, May, p. 198
- (10) 菅野, 懸本: 電信学会誌 49, 10号, p. 1887
- (11) 垂井ほか: 電試所彙報 30, 1号, p. 1
- (12) S. R. Lerelhandler: P. I. R. E. 1955, 4, p. 477~483
- (13) M. Fournier: I. E. E. E. Transaction of Elect. Dev. 1966, 5, p. 511~512
- (14) 小杉, 小川: 日立評論 46, p. 1415 (昭39-9)
- (15) A. Goetzberger ほか: J. A. P. 31, No. 10, p. 1821 (1960)
- (16) J. C. Irvin: B. S. T. J. XLI, p. 387 (1962)

Vol. 28

日立造船技報

No. 2

目 次

- ・自由ピストン・ガスタービンの計画・設計法
- ・液中過渡アーク放電による極性消耗とその応用
- ・アルミニウム青銅鋳物の添加元素の耐摩耗性に及ぼす影響
- ・Dewight-Lloyd 型焼結機における二層操業

- ・流動乾燥装置の熱容量係数について
- ・ Ω 形ベローズの強さ
- ・船体縦揺れ軽減法
- ・クリーガー形状ゲートの水圧分布

……………本誌に関する照会は下記に願います……………

日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町 60

第29巻

日

立

第8号

目 次

- ・随筆 立野信之
夏季特集
黒部
涼味小百科
噴水
- ・原子力発電<第1回> それはなぜ必要か

- ・新しい都市空間の創造 <名鉄バスターミナル>
- ・平安の昔をここに
- ・話のロビー <冷たい大陸から帰って>
- ・HITACHI SCIENCE FICTION <ねぼけロボット>
星新一
- ・カラースポット <限界を求めて>
- ・サイエンス・ジョッキー

発行所 日立評論社
取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
振替口座東京71824番
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
振替口座東京20018番