



Title	拡散型シリコン n-p-n トランジスタにおける押し出し効果
Author(s)	前田, 正雄; Maeda, Masao; 真鍋, 豊孝 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 41, 167-185
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40802
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_167-186.pdf



拡散型シリコン $n-p-n$ トランジスタに おける押し出し効果

前 田 正 雄

真 鍋 豊 孝

北海道大学工学部 電子工学科

固体電子工学講座

Emitter Dip Effect in Double Diffused $n-p-n$ Silicon Transistor

Masao MAEDA

Toyotaka MANABE

Department of Electronics, Faculty of Engineering,

Hokkaido University, Sapporo, JAPAN.

Abstract

In the process of manufacturing $n-p-n$ silicon transistors by diffusion technique, very interesting phenomena known as the emitter dip effect are often observed. The origin and the effect on the electrical characteristics of the device are not yet fully understood.

This paper describes the results of a direct observation of diffusion induced dislocations by the etching technique. Diffusion induced dislocations play a decisive role in revealing the emitter dip effect. The main conclusions obtained are as follows; (1) The necessary conditions for the emitter dip effect are the steep concentration gradients of donor impurity at the emitter junction. (2) Dislocation density increases by one or two orders of decades after the impurity diffusion. (3) Dislocation mechanism can not explain the fact that this effect is not observed in $p-n-p$ junctions.

目 次

1. 緒 言	168
2. $p-n$ 接合の製法	168
3. 押し出し効果に関する従来の研究	171
4. 実験と結果	173
4.1 実験方法	173
4.2 拡 散	174
4.3 接合位置の測定	175
4.4 転位密度の測定	178
5. 考 察	181
5.1 転位の発生と押し出し効果	181
5.2 転位の電氣的性質に及ぼす影響	182

5.3 腐蝕速度	183
6. 結 論	184
参 考 文 献	184

1. 緒 言

半導体装置製作の基本は結晶中に望み通りの p 型領域と n 型領域を作ることである。今日、不純物拡散法はこの要求をみたす最も有力な手段の一つとして常用されている。しかし完全に技術的に駆使されるには至っておらず、未解決の異常現象がいろいろある。二重拡散法でトランジスタを作る際に見られることのある押し出し効果もその一つである。押し出し効果とは、エミッタ直下のコレクタ接合だけが他の部分に較べてより深い所にまで達する現象である。すなわちエミッタ直下のベース不純物の再拡散だけが他の場所に較べて促進されるという特異な現象である。素子の特性に対する影響は現在あまり調べられていないが、使用周波数の高周波化に伴ってベース層を薄くする必要があるが、このような場合にベース層の厚さを決めにくいということが問題になる。このほか、ベース層の厚さが不均一になるので電流分布が不均一になること、また、後述するように転位の導入による逆方向漏れ電流の増加、逆耐電圧の低下などが予想される。押し出し効果の原因は現在よく分かっていないが、Miller のイオン対の生成によるという考え¹⁾、Baruch らの過剰の空孔による拡散の助長であるとする理論²⁾があるほか、佐藤らはエミッタ不純物の拡散による転位の導入に帰せられる可能性があることを指摘している³⁾。しかし、彼らの実験は多少間接的なものであるから、本報告では、もっと直接的に、二重拡散法で作った $n-p-n$ 構造の押し出し効果の起きた試料とおこらない試料について転位密度の分布を観察した。その結果、押し出し効果にはドナー不純物の拡散によって誘起される転位が決定的な役割りを演じていることが明らかになった。

2. $p-n$ 接合の製法

2.1 不純物拡散法

これは米国の Bell Telephone Laboratories で Si の太陽電池を作るために光の作用がとどく位の深さに $p-n$ 接合を作ろうとして開発された技術である。Fig. 3 のように不純物を含む雰囲気中で Si 単結晶を加熱すると不純物原子は表面から内部へ拡散して行く。 n 型 Si を母体として、3 価の元素を拡散させると $p-n$ 接合が形成される。拡散法の特長は p または n 型層の厚さを非常に高精度で制御できることであり (1μ の厚さでゆらぎを 0.1μ 位に押えることができる)、さらに Si の場合には非常に緻密な酸化膜ができ、不純物の拡散を防ぐこともできるので、望みの位置の酸化膜だけを弗酸で局部的に除くとそこだけに $p-n$ 接合を作ることができる^{4,5)} という非常に長所をもっている。このような理由から、拡散法は今日の $p-n$ 接合製作技術のうちで最も広く使われ、かつ信頼されているもののひとつとなっており、トランジスタ、ダイオードばかりでなく固体回路の基本製造技術となっている。しかし実際の技術としては拡

散前の表面処理が接合の特性に強く影響すること、高濃度不純物の拡散に伴う転位の誘起⁶⁻¹³⁾、拡散係数の濃度依存性^{14,15)}、押し出し効果^{1-3,16)}、パイプ現象¹⁷⁾など種々の問題がある。これらの諸点を解決するためには、拡散現象をもつと物理的に把握する必要がある。

電気化学ポテンシャルは荷電粒子の1個あたりの自由エネルギーで、一般に

$$\bar{\mu} = \mu_0(p, T) + kT \ln N + q\varphi \quad (1)$$

と書ける。ここで μ_0 は物質に固有の量で温度 T と圧力 p が決まれば一義的に決まる。 N は粒子の総数、 q は電荷、 φ はポテンシャルである。 k はボルツマン定数である。電気化学ポテンシャルに勾配があると、粒子の拡散がおこる。巨視的移動度を G 、流れの密度を J とすれば

$$J = -NG \text{grad } \bar{\mu} \quad (2)$$

ただし、巨視的移動度とは粒子が単位力あたり得る速度で、荷電粒子が単位電場あたり得る速度すなわらドリフト移動度 μ と $G = \mu/q$ の関係にある。

$p, T = \text{const}$ の時、(1), (2) 式より

$$\begin{aligned} J &= -kTG \text{grad } N - NGq \text{grad } \varphi \\ &= -\frac{kT\mu}{q} \text{grad } N - \frac{N\mu q}{q} \text{grad } \varphi \\ &= -D \text{grad } N + N\mu E. \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $D = kT\mu/q$ は Einstein の関係式とよばれ、 D を拡散定数という。 E は電場の強さである。 G は一般に異方的であるから D はテンソル量であるが、立方晶系の結晶では対称性から拡散速度の等方性が要求されるので、 D はスカラー量となる。特に p - n 接合を作る場合には平行でかつ平らな構造の接合に興味があるので次元の問題として取扱うことができる。拡散方向を z 軸にとれば(3)式は $J = -D \partial N / \partial z + \mu NE$ 。これを $J = -D^* \partial N / \partial z$ とおけば $D^* = D [1 - (qNE/kT \cdot \partial N / \partial z)]$ 。ドナーやアクセプターを拡散させる場合、拡散温度でこれらは十分イオン化しており、したがって不純物濃度が拡散温度における固有キャリア濃度に近づくか、または越えると、電子や正孔の拡散もおこる。しかし、電子や正孔の移動度は原子のそれよりはるかに大きく、ほとんど瞬間的に平衡分布に達する。その結果、特に外部から電場をかけなくても電場が生ずる。この電場は電荷の中性条件から求められる。一種類の不純物だけを拡散した場合には、それがすべてイオン化しているとすれば

$$D^* = D [1 + (N/\sqrt{(2n_i)^2 + N^2})].$$

添加するドナー濃度 N_D が伝導帯の有効状態密度 N_C を越えるようになると

$$D^* = D [1 + (\pi/6)^{1/3} \cdot (N_D/N_C)^{2/3}]$$

となる¹⁵⁾。すなわち、不純物濃度が高くなると拡散係数は見かけ上濃度依存性をもつようになる。この電場の影響は、ドナー、アクセプターにかかわらず、常に不純物の拡散係数を見かけ上大きくするように働く。また逆の電荷をもつ粒子の拡散を遅らせるように働くので、押し出

し効果はこの電場の影響では説明出来ない。この他、活量係数が1からずれてくると $\bar{\mu}$ が変化し、したがって拡散をひきおこす駆動力 $\text{grad } \bar{\mu}$ が変わるので G が変化する結果 D が変わるという意味の濃度依存性もある。連続の式と $J = -D^* \partial N / \partial z$ とを組み合わせると $\partial N / \partial t = \partial / \partial z (D^* \partial N / \partial z)$ 。特に D^* が z によらず一定ならば $\partial N / \partial t = D^* \partial^2 N / \partial z^2$ 。この方程式の解は容易に求められ、Si の表面 $z=0$ における不純物濃度が常に一定値 N_s に保たれている場合には $N(z) = N_s [1 - \text{erf}(z/2\sqrt{Dt})]$ 。ただし z は Si 表面を $z=0$, bulk に向う方向を正とし、 t は拡散時間とする¹⁸⁾。このような境界条件は、Si 表面に到達した不純物原子が結晶中を拡散する過程が律速であると仮定すれば、キャリアガスの流量を一定に保って気相から不純物を拡散させる場合、および十分多量の不純物を Si 表面に塗布した場合に適用される。 p - n 接合はドナーとアクセプターの量が等しい位置に出来るから、濃度 N_D のドナーを含む n 型 Si にアクセプターを拡散させた時の接合位置 X_j は $X_j = 2\sqrt{D^*t} [\ln(N_s/N_D) - \ln\sqrt{\pi}(X_j/2\sqrt{D^*t})]^2$ 。ただし N_s はアクセプターの表面濃度、 t は拡散時間である。しかし実際は Si 表面は一般に酸化膜でおおわれており、通常、酸化膜中の拡散は非常に遅いので、これを考慮して扱わねばならない¹⁹⁾。

トランジスタを作る場合には、二重拡散法の他、合金法、引上げ法などと拡散法を組合わせた方法を用いることもあるのでこれらについて簡単に述べておこう。

2.2 合金法

In は低融点の3価の金属で、Ge に対して好適な p 型不純物である。 n 型 Ge の上に In の小塊をのせて加熱すると In が熔け、その中に Ge がとけ込む。これを徐冷すれば母体結晶と同じ結晶軸をもった再結晶層ができる。この再結晶層は高濃度の In を含んでいるので p 型となり、したがって p - n 接合ができる。この方法は便利でやり易いのが特長で、今日、普通の用途の Ge トランジスタの製法として広く用いられている。しかし、望み通りの位置に、望み通りの均一さ、平坦さで p - n 接合を作れるかという controllability の点で拡散法には及ばない。合金拡散法は、この方法と拡散法の組合わせである。

2.3 引上げ法

単結晶引上げの途中で n 型不純物と p 型不純物を交互に投入して p - n 接合を作る方法。原理は簡単だが技術的に難しい点が多く、接合の controllability に欠ける。成長拡散法はこの方法と拡散法の組合わせである。

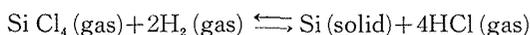
2.4 rate grown 法

熔けた Ge 中に適当量の Ga と Sb を予め投入しておいて、引上げ法で単結晶を作る場合を考える。液相中の Ga および Sb の濃度を N_{Ga} , N_{Sb} とすれば固相中に含まれる濃度はそれぞれ $\kappa_{Ga} N_{Ga}$, $\kappa_{Sb} N_{Sb}$ となる。ただし κ_{Ga} , κ_{Sb} はそれぞれ Ga, Sb の有効偏析係数で、結晶生長速度がはやくなると大きくなっていく¹⁹⁾。そして、その大きくなり方が κ_{Sb} の方が激しいので引上げ速度が十分速い時に $\kappa_{Sb} N_{Sb} - \kappa_{Ga} N_{Ga} > 0$, 引上げ速度が遅い時には $\kappa_{Sb} N_{Sb} - \kappa_{Ga} N_{Ga} < 0$ とすることができる。これを利用して、生長速度を変えることによって p - n 接合を作るのが

rate-grown 法である。拡散法の開発された今日、この方法でトランジスタを作ることはほとんどない。

2.5 Epitaxial growth 法²⁰⁾

近年非常な関心を集め、また将来性を期待されている $p-n$ 接合製作技術で、単結晶の製作にも使うことができる。いろいろの方法があるが Fig. 1 に一例を示した。Si Cl₄ に適当な不純物 (たとえば PCl₃) を混ぜておけばこれをドーピングすることができる。反応は



で Si (Solid) を種結晶上に成長させるのである。この方法は p 型層と n 型層を任意に積み重ねることができるほか、拡散法で得られる接合よりも切り立った $p-n$ 接合ができ、さらに hetero-junction とよばれる異なった物質同志の接合を作ることもできる。しかし技術的にはまだよく分からない点が多い。

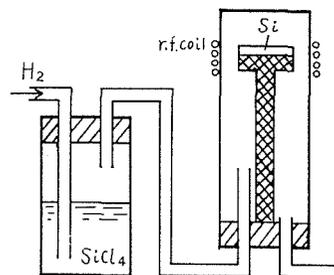


Fig. 1. Schematic diagram for epitaxial growth.

3. 押し出し効果に関する従来の研究

押し出し効果が極めて興味深い現象であるにもかかわらず、これまであまり多くの注意が払われていないのは、主として、再現性ある条件が得られなかったためと思われる。押し出し効果の原因はまだ明らかでないが、従来考えられた 2, 3 の機構について述べよう。Reiss ら²¹⁾ は B を含む Si における Li の固溶度が異常に増大する現象を、Li と B がイオン対を作ることによるものとして説明したが、Miller¹³⁾ は押し出し効果もこのように不純物間のイオン対生成によって局部的に固溶度が増すことによるのであろうと考えた。しかし、Si 中に Ga と P を同時に拡散させた場合には逆に P を拡散した部分の真下で Ga の拡散面が凹む²²⁾ ことから、不純物間の相互作用による押し出し効果の説明は困難であるという考え方もある²³⁾。

その後 Baruch²⁴⁾ らは過剰な空孔によって拡散が助長されるのであると考え、 $n-p-n$ 構造における押し出し効果を部分的に説明することに成功した。すなわち、Si 中の空孔がアクセプターとして働くとすれば、空孔の平衡濃度はヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = F_1 + N_{\square} W_{\square} + \sum_s n_s E_s - \sum_t p_t E_t - kT \left\{ (n_a + p_a) \ln 2 + \ln \frac{N_x}{N_{\square}! (N_x - N_{\square})!} + \sum_s \ln \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!} + \sum_t \ln \frac{g_t!}{p_t! (g_t - p_t)!} \right\} \quad (4)$$

を束縛条件

$$g_a - N_{\square} = \text{一定} \quad (5)$$

$$\sum_s n_s - \sum_t p_t + N_{\square} = \text{一定} \quad (6)$$

のもとで最小にすることから求められる。ただし、 N_{\square} は空孔の濃度、 W_{\square} は空孔を1個作るのに要するエネルギー、 E_s は伝導帯中のエネルギー準位またはドナー準位、 n_s は準位 E_s を占めている電子の濃度、 g_s は E_s の状態密度、 E_t は価電子帯中のエネルギー準位またはアクセプター準位、 p_t は E_t を占めている正孔の濃度、 g_t は E_t の状態密度、 n_a および p_a はそれぞれドナー準位にある電子およびアクセプター準位にある正孔の濃度、 N_x は空孔になり得る様な格子点の濃度、 F_1 は N_{\square} 、 n_s 、 p_t に依存しない項である。ln2の頃は各ドナー準位またはアクセプター準位に入り得る電子または正孔はスピンの向きを問わず1個であると仮定したために生じたものである。また(5)は空孔が1個できると新たに重率2のアクセプター準位が1個できるという仮定であり、(6)は電荷の中性条件である。その結果、空孔の平衡濃度は

$$\frac{N_{\square}}{N_x} = 1 / \left\{ 1 + \left(1 - \frac{p_a}{g_a} \right) \exp \left[\frac{W_{\square} - E_F}{kT} \right] \right\} \quad (7)$$

ここで E_F はフェルミ準位である。すなわち、ドナーの量を増して E_F を高くすれば、 N_{\square} を大きくする事が出来る。 $N_{\square} \ll N_x$ かつ $p_a/g_a \ll 1$ (すなわち、アクセプターがほとんどイオン化している) の時

$$\frac{N_{\square}}{N_{\square i}} = \exp \left[\frac{E_F - E_{F i}}{kT} \right] = \frac{n}{n_i} \quad (8)$$

ただし、脚符 i は固有半導体に関する量の意味であり、 n は伝導電子の濃度である。高濃度のドナーを入れた Si で、ドナーがすべてイオン化している時は、ドナー濃度を N_D とすれば、 $n \cong N_D$ とおける。エミッタ不純物として P を $T_1 = 1250^{\circ}\text{C}$ で拡散させた時表面濃度は 10^{21} cm^{-3} であった。一方この温度における固有キャリア濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。したがって

$$\frac{N_{\square}(T_1)}{N_{\square i}(T_1)} = \frac{n}{n_i} \cong \frac{N_D}{n_i} \cong 50 \quad (9)$$

となりエミッタは空孔の発生源となる。しかし、等温過程では N_{\square} は P と熱平衡になっており、化学ポテンシャルは結晶全体にわたって一定であるから N_{\square} はエミッタから出て行かない。温度を T_1 から準静的に T まで下げると、空孔は $N_{\square}(T) = N_{\square}(T_1) \cdot N_D/n_i(T) \propto N_{\square}(T)/n_i(T)$ で変化する。一方、固有 Si 中の空孔の平衡濃度は $N_{\square}(T) \propto \exp[-(W_{\square}/kT)]$ 、キャリア濃度は禁帯幅を E_g とすれば $n_i(T) \propto \exp[-(E_g/2kT)]$ で $W_{\square} \sim 2\text{eV}$ 、 $E_g = 1.2\text{eV}$ である。したがって空孔は温度が下がるにつれて $N_{\square}(T) \propto \exp\left[-(W_{\square} - \frac{E_g}{2})/kT\right]$ で消えてゆく。すなわち、表面または転位のような結晶内部の sink に流れてゆく。エミッタ中にそれ程多くの sink がない場合には、空孔濃度はもはや熱平衡のものではなくなり、Ga のドーピングしてあるベース領域へ拡散してゆく。Si 中の Ga は置換型に入り、空孔を通して拡散する¹⁴⁾ ので、Ga の拡散定数は $D_{\text{Ga}} = K p_v \times \exp[-(H_m/kT)]$ とかけるであろう。ただし、 p_v は Ga の最近接格子点に空孔ができる確率で空孔の濃度に比例する。 H_m は空孔の移動に対する活性化エネルギー、 K は原子振動数、活性化エントロピーなどを含んだ項である。P をドーピングした場合の Ga の拡散定数 D_{Ga} をそうで

ない場合のものと同様であると

$$\begin{aligned} \frac{D_{\text{Ga}}^{\text{eff}}(T)}{D_{\text{Ga}}(T)} &= 1 + \frac{\lambda N_{\square}(T_1)}{N_{\square i}(T)} = 1 + \frac{\lambda N_p}{n_i(T_1)} \cdot \frac{N_{\square}(T_1)}{N_{\square i}(T)} \\ &= 1 + \frac{\lambda N_p}{n_i(T_1)} \cdot \exp\left[-\frac{W_{\square}}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで λ は $N_{\square}(T_1)$ のうちベースを通り抜ける空孔の割合を示す係数である。したがって、エミッタ直下の Ga は他の領域のものに較べて拡散が促進され、その割合は冷却速度、P の濃度に強く依存している。そして、これらは定性的には実験結果と一致している^{2),16)}。結局、Baruch らのモデルは、空孔がアクセプターとして振舞うので P の拡散によって局部的に空孔の濃度が増し、その一部が冷却の際にベース側に流れて行く結果押し出しが起こるといっているのであるが、最近、負に帯電した空孔がエミッタからベースへ行くために越えねばならないポテンシャル障壁は温度の低下につれて高くなるので Baruch らの仮定は困難であることが指摘された¹⁶⁾。

一方、Si 中にドナーまたはアクセプターを拡散させると、それらは置換型に入ることが知られているが¹⁴⁾、共有結合半径が Si のそれと異なるために格子が伸縮する。不純物原子の分布に濃度勾配があると伸縮の割合が場所によって異なるために応力が生じ、それを緩和するように転位が導入される^{6~13)}。このようにして生じた転位は、転位間の弾性的反撥作用によって、不純物拡散面よりもはるかに深い所にまで達する^{3),5)}。転位に沿って速い拡散が起こることについてはいくつかの報告があり^{14),24)}、したがって押し出し効果の原因はエミッタ不純物の拡散で導入された転位によってベース不純物の再拡散が促進されるからであると考えられる。佐藤³⁾らは B をドーピングした p 型 Si に P を拡散させて作った $n-p$ 構造で転位密度の分布を観察し、P の拡散で誘起された転位が $p-n$ 接合位置より数マイクロンも深い位置にまで到達しているという結果を得、間接的ではあるが、押し出し効果が転位によって生ずる可能性のあることを指摘した。この考えで Baruch らのモデルと最も異なっている点は、 $p-n-p$ 構造でも押し出し効果が起こる可能性のあることである。著者らの知る限りでは $p-n-p$ 構造における押し出し効果はまだ報告されていない。しかし、前述のように押し出し効果にあまり関心が寄せられなかったのと、 $n-p-n$ トランジスタの方が周波数特性が良くなるので実用上拡散型シリコントランジスタは $n-p-n$ 構造にすることを考えると、この点については今後の研究にまたねばならない。

4. 実験と結果

4.1 実験方法

Fig. 2 に実験の手順を示した。用いた試料はフローティング・ゾーン法で製作した比抵抗 $60 \Omega\text{-cm}$ 、寿命時間 $300 \mu\text{sec}$ 、転位密度 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ の n 型 Si 単結晶である。ドナー不純物は P である。まず (111) 面に沿って 2.5 mm ほどの厚さにスライスし、片面をカーボランダム ($\#1000$) で研磨した後、緑色酸化クロムでラップして鏡面に仕上げ、さらに化学研磨を行って

Slicing (2.5 mm Wafer)
Polishing { Carborundum #1000 Green chromic oxide (Mirror like surface) Chemical Polishing (HNO ₃ :HF = 5:3)
B-diffusion & Oxidation 1300°C, 10 min. Wet Ar 60 c.c./min.
Dicing (4 mm square)
Selective Etching locally removing SiO ₂
P-diffusion 1250°C, 10 min. or 1150°C, 30 min.
Determining of junction depth Beveling (about 2°) Measurement of the angle Junction Delineation
Counting etch pit density Etching for observation of dislocation Measurement of depth from the surface Observation with a microscope

Fig. 2. Experimental procedure

メチルセロソルブで溶したものを筆で塗布し、電気炉中で加熱して *n-p-n* 構造を得る。この拡散層は薄いので、斜め研磨し拡大して観察する。研磨角度測定後、Sirtle 液で10秒間エッチして接合位置を測る。次いで酸化膜を弗酸で除いた後転位を見るための腐蝕を行った。腐蝕液は Sirtle 液である。

4.2 拡散

Fig. 3 に B の拡散装置を模型的に示した。これは開管法とよばれるもので普通に行われている方法である。不純物源としては B₂O₃ を用いた。B₂O₃ は石英を犯すので、磁器ボートに盛り、中心温度 1300°C の電気炉中の 1200°C の位置におき、脱イオン蒸溜水を通した Ar ガスを 60 cc/min 流しておく。設定温度に到達したことを確めた上で、石英ボートに乗せた Si をすみやかに挿入し、1300°C で10分間加熱する。拡散終了後ただちに低温側 (500°C 位) に移動し、数分後取り出す。

P の拡散は Fig. 4 に示した石英容器に所定の処理を施した試片を入れ、設定温度に到達してから電気炉の中心部に挿入し、脱イオン蒸溜水を通した酸素雰囲気中で加熱して行う。1250°C、10分間加熱後 500°C 位の低温側にすみやかに移動し、5分後取り出すと Fig. 6 (a) に示したような押し効果が観察される。Fig. 6 (b) はこの様子を模型的に示したものである。この条件

加工層の除去された平坦面とする。結晶面の決定はエッチ・ピットの形から行った。腐蝕液は転位観察用として普通に使われている Sirtle 液で、組成は 33% Cr₂O₃:HF=1:1 である。化学研磨は HNO₃:HF=5:3 の腐蝕液で2分程おこなった。次に B を気相拡散させる。この時キャリア・ガスとして脱イオン水を通した Ar を用い、酸化と B の拡散を同時に行った。通常 Si の酸化膜は B の拡散を妨げるがこの場合は酸化膜が薄い初期の段階に Si 中に入った B が拡散して行くものと思われる。この酸化膜の P の拡散に対するマスク効果は、P を塗布して拡散させる場合には、P の拡散を 1250°C 10分間、または 1150°C 30分間行っても十分であった。この薄板を 4 mm 角にダイスした後、試片中央の酸化膜を 1 mm 程の幅で縦に細長く除く。酸化膜の局所的な除去は、初め試片全面を蜜蝋で蔽い、局所的に蜜蝋を除いて弗酸に2分程浸せば容易に行われる。酸化膜を除いた部分に P₂O₅ を

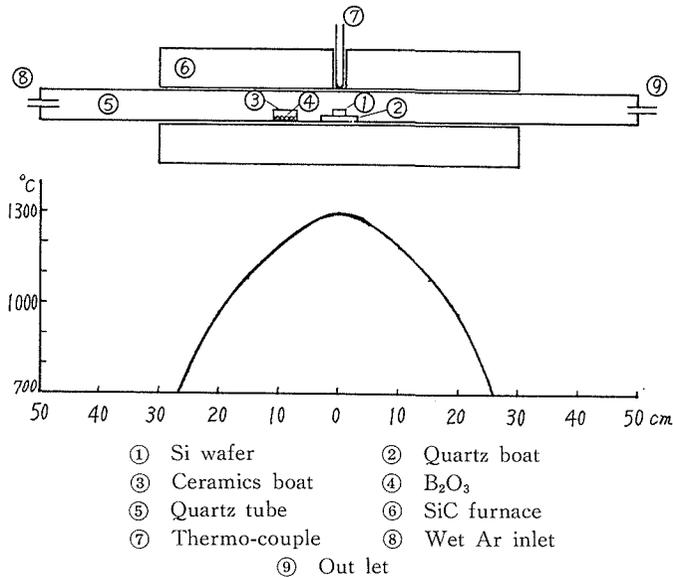


Fig. 3. Furnace system used for boron diffusion

で接合位置は $X_1 \cong 6 \mu$, $X_2 \cong 7 \mu$, $\Delta X \cong 0.5 \mu$ 。ただし、P の塗り方が薄過ぎて、エミッタが *n* 型に反転しない程度であれば押し出し効果は見られない。これは Gereth¹⁶⁾ らの結果と一致している。Fig. 6 (a) ではエミッタ接合の直線性が悪いが、これは表面に塗布した P の乾燥が不十分なために急熱された時

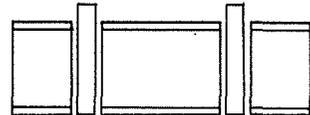


Fig. 4. Quartz chamber for phosphorus diffusion

に局部的に P の濃度の高い所と低い所が生じた結果と思われる¹⁾。極端な場合には、同一試片で、エミッタが *n* 型に反転している部分と反転していない部分ができるが、その時も反転していない部分では押し出しは無く、反転した部分では押し出し効果が見られる。エミッタ接合の直線性を確保するためには、P の拡散を気相から行えばよいと思われる。しかし、その場合は上記酸化膜のマスク効果は無くなる。P₂O₅ を不純物源とした場合には SiO₂ と反応して P_xSi_yO_z というガラスを作るので P₂O₅ がガラス中を拡散し、SiO₂ 膜が全部ガラスになるとマスク効果が無くなると説明されている⁵⁾。しかし、厚い酸化膜を得る為に長時間高温で酸化すると、(たとえば 1200°C, 3時間) 押し出し効果の再現性は悪くなる。これは酸化の間に B の再拡散がおこり、コレクタ接合近傍の B の分布が diffuse- になるためと思われる¹⁶⁾。P の拡散を 1150°C で 30 分間行くと押し出し効果はおこらない。この条件での接合位置は $X_1 \cong 3 \mu$, $X_2 \cong 7 \mu$ となる。

4.3 接合位置の測定

p-n 接合の位置を知る方法は、大別すると、*p-n* 接合の電気的性質 (整流性, 熱起電力, 光起電力など) を利用するものと、電気化学的性質を利用するものがある^{25, 26)}。後者の特長は測定が簡便なのと、接合を直接目で見られることである。*p* 型 Si は *n* 型 Si よりも Fermi 準

位が低いので、 p - n 接合を適当な腐蝕液に浸すと p 型領域がアノード、 n 型領域がカソードになって局部電池を構成し、したがって p 型領域の腐蝕速度がはやくなるので接合部にステップが生じ直接目で見えるようになる。実際には拡散層が薄いので斜め研磨し、Fig.5に示した方法で接合位置を求める。すなわち、斜め研磨後 (a) の様に小さい平行光線のスポットを試料面にあて、反射光がもとの方向へ戻るようにする。ついで研磨面からの反射光がもとの方向へ戻

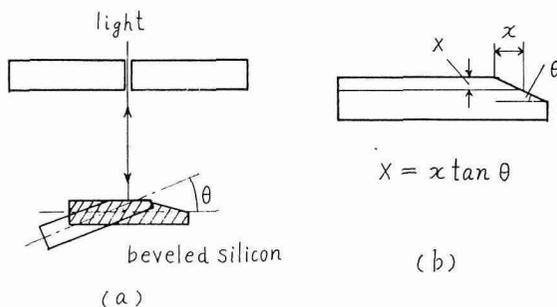
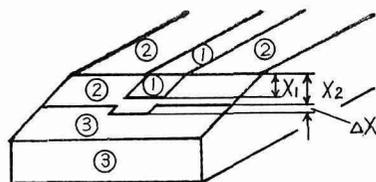


Fig. 5. Measuring method of the junction depth



$X_1 \approx 6 \mu$, $X_2 \approx 7 \mu$, $\Delta X \approx 0.5 \mu$

Fig. 6 (a). Junction structure of emitter dip effect



- ① B+P diffused region
- ② B diffused region
- ③ Non diffused region

Fig. 6 (b). Schematic diagram of emitter dip effect

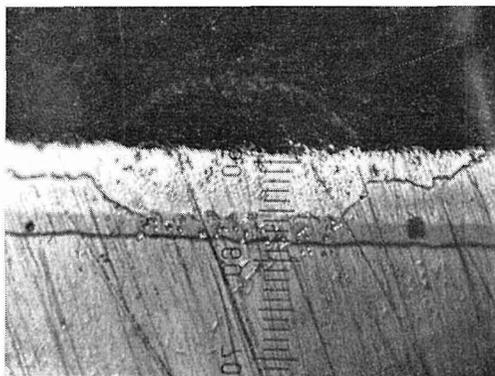


Fig. 7. Enhanced diffusion through the surface defect

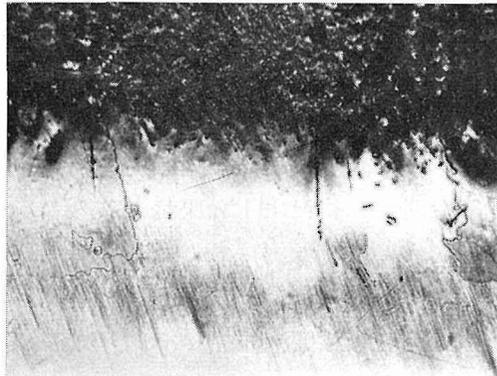
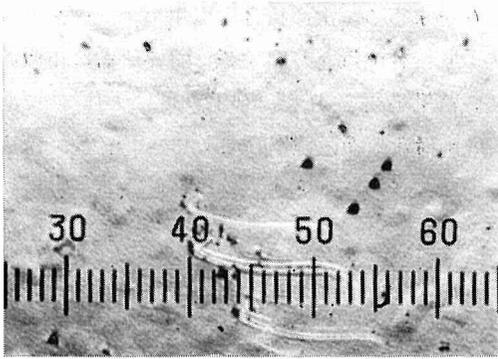
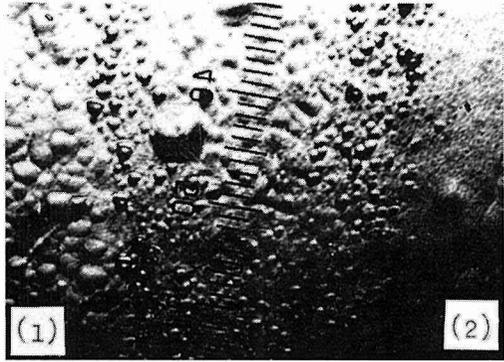


Fig. 8. Emitter-Collector shorting



Etching time 3 min
 Etchant 33%-Cr₂O₃:HF=1:1
 Etch pit density 5×10⁴ cm⁻²

Fig. 9. Etch pits of starting material



① B+P diffused region
 ② B diffused region

Fig. 10. Etch pits at 6.5 μ depth

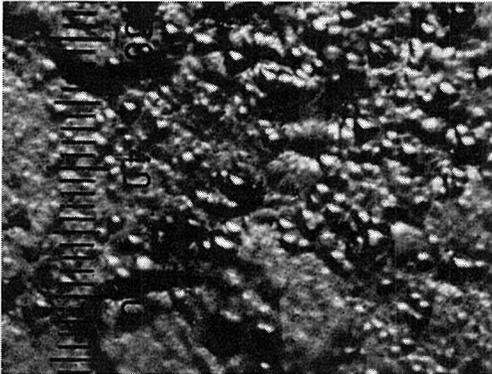


Fig. 11 (a). Etch pits near the collector junction underneath the emitter showing emitter dip effect. (7 μ depth) Etch pit density 8×10⁵ cm⁻², Scale 2.5 μ/div

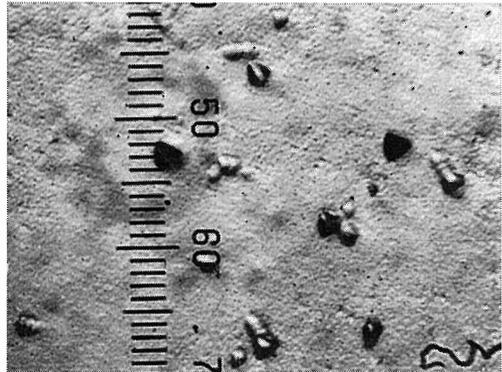


Fig. 11 (b). Etch pits near the other collector junction showing emitter dip effect. (7 μ depth) Etch pit density 1×10⁵ cm⁻². Scale 2.5 μ/div

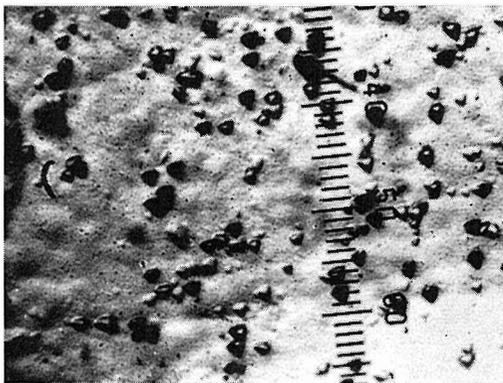


Fig. 12 (a). Etch pits near the collector junction underneath the emitter having no dip. Etch pit density 6×10⁴ cm⁻², Scale 10 μ/div

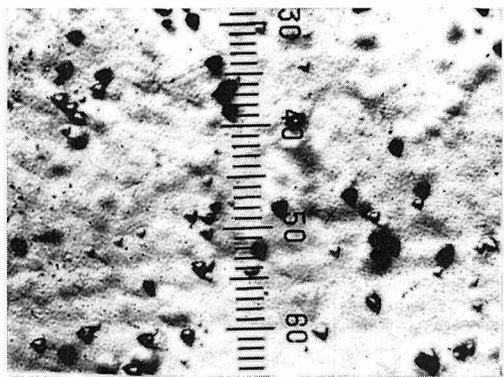


Fig. 12 (b). Etch pits near the other collector junction having no dip. Etch pit density 3×10⁴ cm⁻², Scale 10 μ/div

るように試料を回転し、その回転角から研磨角度 θ を求める。次に接合現出用のエッチングをして顕微鏡下で(b)のように x を求め $X=x \tan \theta$ より接合位置を算出する。斜め研磨は市販のすりガラス上で水を用いて行くとダレも少なく良い結果が得られた。研磨角度は大体 2° である。Fig. 6 (a), 7, 8はこのようにして得られた $n-p-n$ 構造の顕微鏡写真である。Fig. 7では表面上の欠陥の部分においてだけPの拡散が促進されているのが見られる。Fig. 8はPの拡散を極端に長くした場合でエミッタとコレクタが短絡している。

4.4 転位密度の測定

転位の観察は、片面を蜜蝋でマスクし、拡散を行った面をSirtle液でエッチしてエッチ・ピット法で行った。Fig. 9は基板に用いた n 型Siを3分間エッチした時の腐蝕像である。Fig. 10はBを 1300°C で10分、Pを 1250°C で10分間拡散した試片の表面から 6.5μ の深さの腐蝕

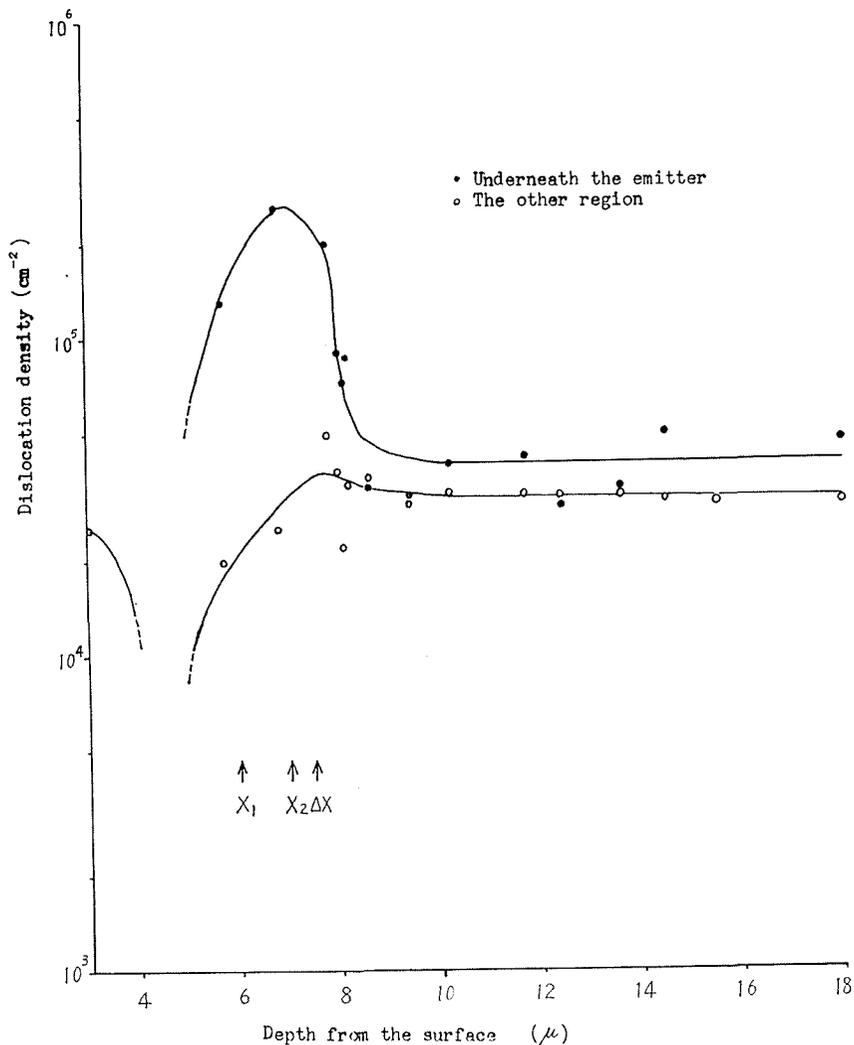


Fig. 13 (a). Dislocation distribution of the specimen having emitter dip effect

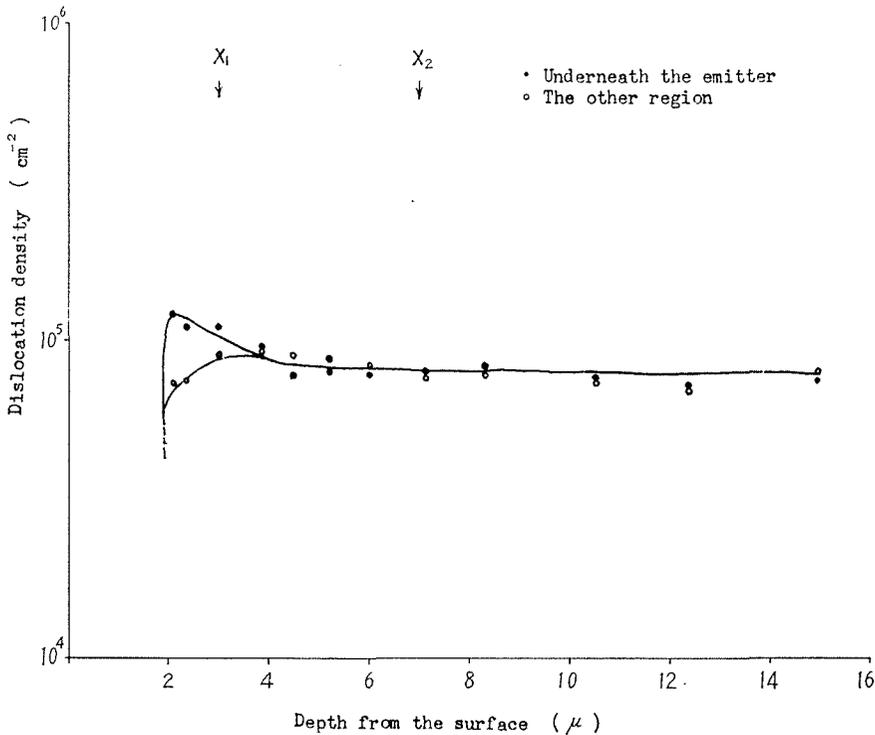


Fig. 13 (b). Dislocation distribution of the specimen having no dip

像である。Pを拡散した部分とそうでない領域の境界で転位密度が大きくなっている。これはInoらの結果¹¹⁾と同様、Pの濃度勾配によって転位が導入されたものと思われる。Fig. 11 (a), (b)は押し出し効果の観察された試料のエミッタ直下と、他の領域のコレクタ接合近傍における腐蝕像である。このように押し出し効果の見られる試料ではエミッタ直下のコレクタ接合付近におけるエッチピット密度はPを拡散しない領域のそれに比してはるかに多くなっている。Fig. 12 (a), (b)は押し出し効果の見られない試片のエミッタ直下および他の領域のコレクタ接合近傍での腐蝕像である。このように押し出し効果の見られない試料では転位密度の差は殆んど認められない。Fig. 13 (a)は押し出し効果の見られた試料について得た転位密度分布である。エミッタ直下の転位密度はコレクタ接合付近で多くなっているのに対して他の領域の転位密度はほぼ一定である。Fig. 13 (b), (c)は押し出し効果の見られない試料の転位密度分布である。(b)ではコレクタ近傍の転位密度と bulk のそれとの間に大差がない。(c)ではエミッタ接合付近で転位密度が高くなっている。しかし、いずれの場合もエミッタ直下と他の領域の差は無い。Fig. 14はエッチピットの極めて少ない位置の腐蝕像である。これは転位が運動した結果と考えられる。

表面からの深さはマイクロメータで試片の厚さを測ることによって求めた。Fig. 15はこのような方法で測った除去層の厚さを腐蝕時間の関数としてかいたものである。初めのうちは腐蝕速度が大きく、コレクタ接合近傍で急に腐蝕速度が遅くなり、その後再び腐蝕速度が大き

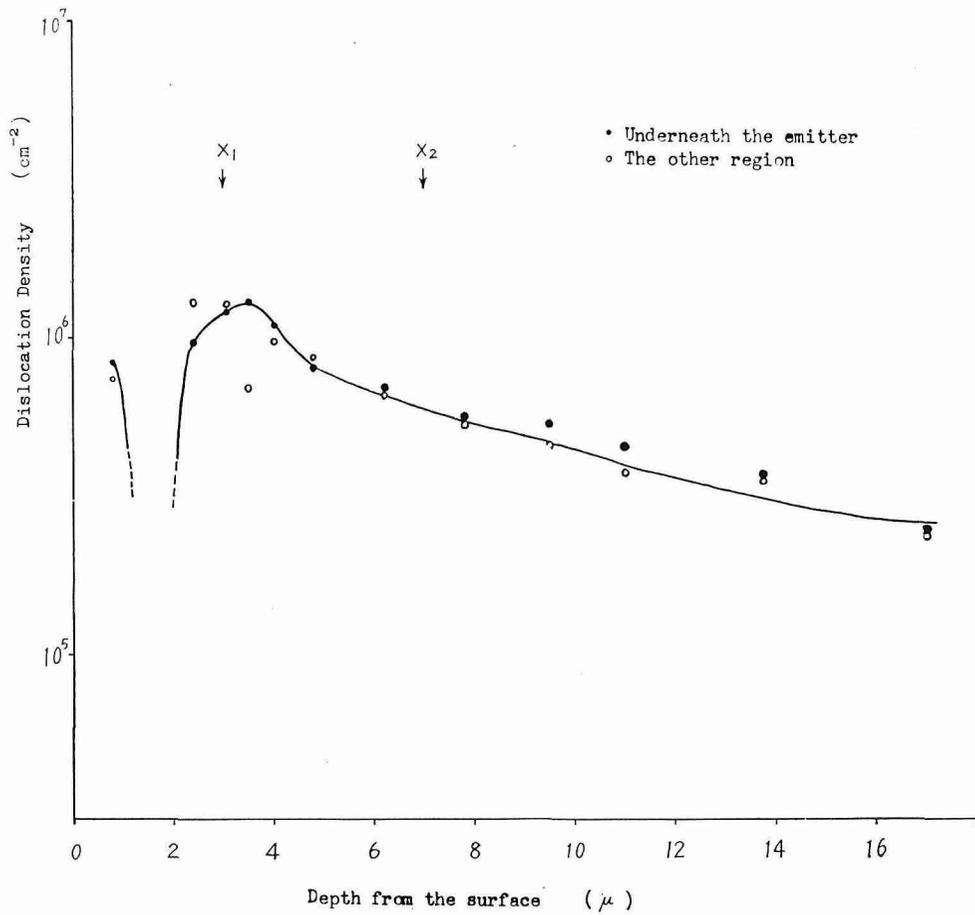
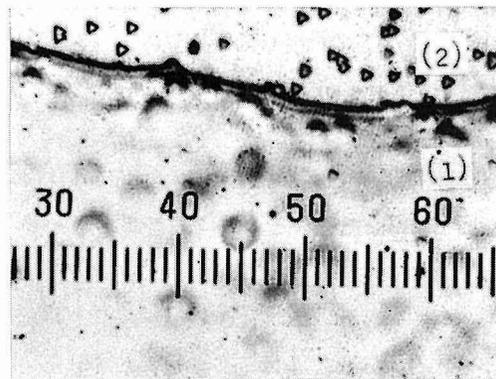


Fig. 13(c). Dislocation distribution of the specimen having no dip



- ① B+P diffused region
- ② B diffused region

Fig. 14. Etch pit free region

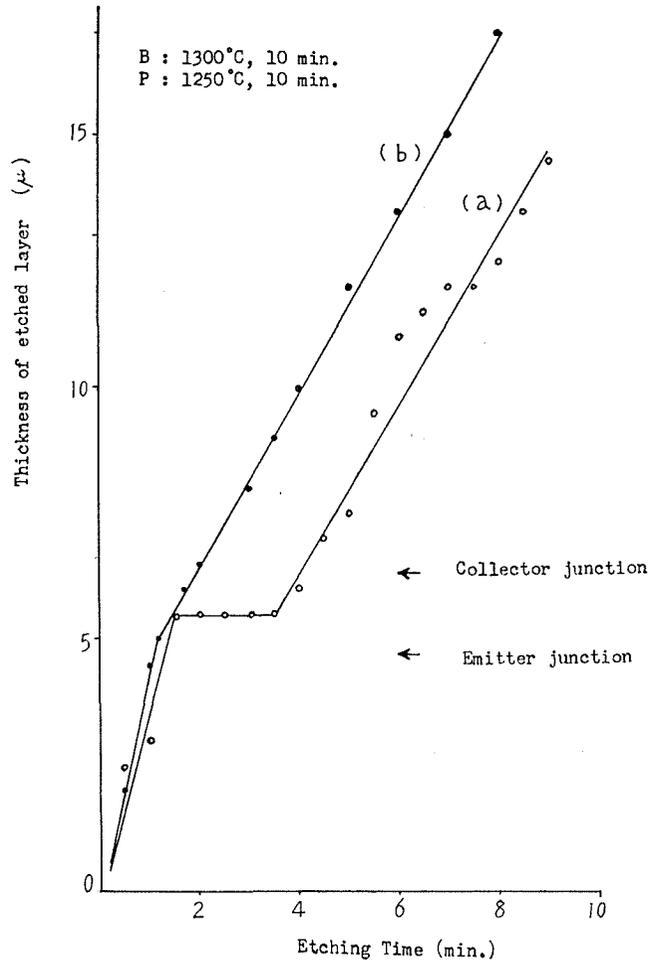


Fig. 15. Thickness of etched layer vs. etching time

くなるが最初程大きくなる。また (b) のように腐蝕速度の遅い領域があらわれない場合もある。

5. 考 察

5.1 転位の発生と押し出し効果

Si に置換型の不純物を拡散すると Si 原子と不純物原子の共有結合半径の相異によって、格子が収縮 (または膨脹) する。したがって不純物分布に濃度勾配があると応力が生ずる。Prussin⁷⁾ は等方的な薄板の厚さの方向にのみ不純物濃度の勾配がある場合に生ずる応力を、温度勾配によって生ずる熱応力からの類推により計算した。薄板が異方的な場合にも同様の計算ができ、薄板の厚さの方向を z 軸にとれば、不純物の拡散によって生ずる最大の応力は

$$(\sigma_z)_{\max} = (1+\nu) \beta N_s E_z$$

で与えられ拡散の初期に発生する。ここで β は単位濃度差あたりの格子の縮みをあらわし、 N_s

は不純物の表面濃度, E_x , ν はそれぞれヤング率, ポアソン比である。 β は室温で, Si 中の B に対しては $5.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}^{17)}$, P に対しては $1.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}^{19)}$ であるが, 温度依存性は無視して差支えないであろう。 N_s は Irvin²⁷⁾ のデータを用いて表面抵抗から求めたところ B に対しては $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$, P に対しては 1250°C , 10 分の場合には $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$, 1150°C , 30 分の場合には $8 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ であった。 McSkinn²⁸⁾ らのデータを高温側に外挿すれば $\langle 110 \rangle$ 方向のヤング率は 1300°C で $2.96 \times 10^{12} \text{ dynes/cm}^2$, 1250°C で $2.97 \times 10^{12} \text{ dynes/cm}^2$, 1150°C で $2.99 \times 10^{12} \text{ dynes/cm}^2$ である。 ν として室温の値 $0.27^{29)}$ を用い温度変化を無視すると最大応力は B の拡散に対して $6.8 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2$, 押し出し効果の見られる 1250°C で 10 分間拡散させた P に対しては $4.9 \times 10^9 \text{ dynes/cm}^2$, 1150°C で 30 分間拡散させた P に対しては $3.9 \times 10^9 \text{ dynes/cm}^2$ となる。 一方 Patel が 800°C での引張り試験で得た $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ の転位を含んだ Si の降伏応力は $4.8 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2$ である³⁰⁾。 したがって拡散によって生じた応力はいずれの場合にも転位を増殖 (または発生) させるに十分な大きさである。 B のみしか拡散していない領域でも接合付近で転位密度の増加している試片もあるのはこのためと思われる。 また Fig. 14 に示した転位密度の非常に少ない領域の存在は, 転位が運動したことを裏付けるものである。 したがってコレクタ接合近傍での転位密度の増加はエミッタ不純物の拡散で導入された転位が移動して堆積した結果である。 ただし, 上述の最大応力は純粋の Si に単一の不純物を拡散した場合のものであるから二重拡散の場合に予想される不純物同志の相互作用 (たとえばイオン対の生成など) がある場合には, そのままではあてはまらない。 押し出しの見られない試料で P の拡散による $(\sigma_x)_{\text{max}}$ が転位を増殖 (または発生) に十分な大きさであるにもかかわらずそれが認められないのも同じように解釈できるかもしれない。 Fig. 13 (a)~(c) に示した押し出し効果の存在とエミッタ直下のコレクタ接合付近における転位密度の局所的な増加との対応は, この転位が押し出し効果に決定的な役割を演じていることを意味している。 しかし押し出し効果が, 転位に沿ってベース不純物の再拡散が促進された結果生じたものか, それとも転位間の相互作用によって転位が運動した際に空孔を生じ, それが拡散を促進した結果おこったものか, あるいは別の機構で転位が押し出し効果に関与しているのかは断定できない。 これを解明するためには $p-n-p$ 構造に於ける押し出し効果の有無を確かめるとともに, 転位の運動や転位と不純物拡散の相互関係をもっと詳しく調べる必要がある。

5.2 転位の電気的性質におよぼす影響

接合型トランジスタでは, $n-p-n$ 構造の場合エミッタから注入された電子が拡散によってベースを通り抜け, 逆方向にバイアスされているコレクタ接合に到達してその高い抵抗を変調することによって電圧および電力増幅作用を行う。 $p-n-p$ 構造の場合には, 信号を伝達するキャリアが正孔となり, 正孔の移動度は電子の約 $1/2$ であるから, $n-p-n$ 構造の方が周波数特性がよくなるのである。 一般にトランジスタの特性は注入効率 γ , 輸送効率 β , コレクタ増倍係数 α^* の三つの量であらわされる。 注入効率とは, エミッタ電流中電子電流 ($p-n-p$ 構造

では正孔電流)の占める割合で $\gamma \doteq [1 + \sigma_b / \sigma_e \cdot w / L_p]^{-1}$ で与えられ²¹⁾, 1に近いほどすぐれたトランジスタと言える。ここで σ_b , σ_e はそれぞれベース, エミッタの伝導度, w はベース幅, L_p は *n* 型領域における正孔の拡散距離である。輸送効率とはエミッタから注入された電子電流のうちコレクタに到達する割合を示し $\beta \doteq [1 + 1/2(w/L_n)^2]^{-1}$ 。ただし L_n は *p* 型領域における電子の拡散距離である。これも 1に近いほどよいのはもちろんである。コレクタ接合に到達した電子は接合にかかっている電界によって加速され, 静止している原子と衝突してそれをイオン化し, 電流が僅かに増大する。これをコレクタ増倍係数といい, 経験的に $\alpha^* = [1 - (V_c/V_B)]^{-n}$ で与えられる³²⁾。ここに V_B はコレクタ接合の破壊電圧, V_c は逆方向にかけてあるバイアスであり, n は実験的に定める常数である。したがって大きなバイアスをかけるためには V_B が高くなければならない。以上のことから明らかなように, すぐれたトランジスタを作るためには σ_e を良くし (したがって, エミッタには高濃度の不純物を入れる), キャリアの拡散距離を長くし, かつ V_B を高くしなくてはならない。一方, 転位はキャリアの寿命を減少させること, 接合の逆耐電圧を低下させること, 逆方向漏れ電流を増加させることなどが知られている。したがって転位はトランジスタの特性を悪くすることが予想されるので, できるだけ転位の少ない材料を用いる必要がある。この他, Si の *p-n* 接合に大きな逆方向電圧をかけると発光が見られることがある。これはマイクロプラズマとよばれるもので, 機構はまだ明らかではないが, 転位と密接な関係があると言われている。たとえば, Chynoweth らは発光のパターンとエッチピットの並び方の対応を見出した³³⁾。Goetzberger は高濃度の不純物を拡散した時にだけ発光が見られると言っている⁶⁾。また太陽電池は, 通常 *n* 型 Si を基板として高濃度の B を拡散させて作るが転位が再結合中心となるために効率が悪くなると言われている⁶⁾。しかし, すでに述べたように, いかにも完全な結晶を用いたとしても, 高濃度の不純物を拡散させると転位が導入されてしまう。これを避けるためには Si と共有結合半径のあまり異なる Ga, As などを用いればよいであろう³⁴⁾。

5.3 腐蝕速度

Ge の溶解に対する基礎的研究は Brattain, Garrett にはじまり, Turner, Uhlir らによって原理的な面は一応明らかにされた³⁵⁾。その結果 1 個の Ge 原子が溶けるためには 2 個の正孔を必要とすること, *n* 型 Ge の溶解反応は Ge 中の正孔の拡散支配であること, *p* 型試料では Helmholtz 層を通しての活性化支配であることなどが知れた。Si の溶解機構も Ge と同じであるとすれば, Fig. 15 (a) に示した極めて腐蝕速度の遅い部分はコレクタ接合付近の空乏層で正孔が極端に不足しているためと考えられる。この前で腐蝕速度が大きくなっているのは, 高濃度の不純物の拡散によって格子が乱されているためかも知れない。同図 (b) では腐蝕速度がほとんどゼロになる部分は存在しないが, これは拡散が不均一に行われたために腐蝕が一様に行なわれず, コレクタ接合付近では, *n* 型領域と *p* 型領域が同程度存在して局部電池を構成した結果と考えられる。

6. 結 論

B と P を用いて、二重拡散法で Si n - p - n 構造を作り、押し出し効果のおきた試料とおこらない試料について転位密度の分布を腐蝕孔法で観察した結果次の様なことが結論された。

① エミッタ不純物の拡散によって誘起された転位は、押し出し効果で決定的な役割りを演じている。

② p - n - p 構造でも押し出し効果の起こる可能性は十分ある。

③ ベース・コレクタ接合付近で腐蝕速度が極端に遅くなるのは、正孔の欠乏している空乏層の存在によるものである。

④ 押し出しが起るためには、 p - n 接合面における不純物の濃度分布が急峻である程よいと考えられる。

謝 辞

本研究の遂行に際し、終始献身的な御協力を頂いた谷本、早坂の両氏に深く感謝すると同時に、試料の面でお骨折り下さった信越化学株式会社の阿部氏に厚く御礼申し上げます。

References

- 1) Miller, L. E.: in "Properties of Elemental and Compound Semiconductors", p. 321, ed. Gatos, H., Interscience Publishers, Ltd. (1960).
- 2) Baruch, P. et al.: Discussion Faraday Soc., **31**, 76 (1961).
- 3) Sato, Y. and Arata, H.: Japan. J. appl. Phys., **3**, 511 (1964).
- 4) Frosch, C. J. et al.: J. Electrochem. Soc., **104**, 547 (1957).
- 5) 中川 隆: 応用物理, **34**, 591 (1965).
- 6) Quisser, H. J.: J. Appl. Phys., **32**, 1776 (1961).
- 7) Prussin, S.: J. Appl. Phys., **32**, 1876 (1961).
- 8) Schwuttke, G. H. and Quisser, H. J.: J. Appl. Phys., **33**, 1540 (1962).
- 9) Miller, D. P. et al.: J. Appl. Phys., **33**, 1540 (1962).
- 10) Washburn, J. et al.: J. Appl. Phys., **35**, 1969 (1964).
- 11) Ino, H. et al.: Japan. J. Appl. Phys., **3**, 692 (1964).
- 12) Joshi, M. L. et al.: J. Electrochem. Soc., **112**, 185 (1965).
- 13) Joshi, M. L.: J. Electrochem. Soc., **112**, 912 (1965).
- 14) Smits, F. M.: Proc. I. R. E., **46**, 1049 (1958).
- 15) Shockley, W.: J. Appl. Phys., **32**, 1402 (1961).
- 16) Gereth, R. et al.: J. Electrochem. Soc., **112**, 323 (1965).
- 17) Goetzberger, A.: J. Electrochem. Soc., **109**, 604 (1962).
- 18) Boltaks, B. I.: "Diffusion in Semiconductors", Chap. 4, Infosearch Ltd. London (1963).
- 19) Hall: Phys. Rev., **88**, 139 (1950).
- 20) Miller, K. J. et al.: J. Electrochem. Soc., **109**, 643 (1962).
- 21) Reiss, H. et al.: J. Chem. Phys., **25**, 650 (1956).
- 22) Okamura, M. et al.: Japan. J. Appl. Phys., **4**, 823 (1965).
- 23) 佐藤安夫: 応用物理, **34**, 593 (1965).
- 24) Widmer, H.: Phys. Rev., **125**, 30 (1962).

- 25) 菊池 誠: “半導体の理論と応用 (中)”, p. 301, 裳華房 (1963).
- 26) Holmes P. J.: in “The Electrochemistry of Semiconductors”, p. 315, p. 355, ed. Holmes, P. J., Academic Press (1962).
- 27) Irvin, J. C.: B. S. T. J., **41**, 387 (1962).
- 28) McSkimin, H. J. et al.: Phys. Rev, **83**, 1080 (1951).
- 29) Friedel, J.: “Dislocations”, p. 254, Pergamon (1964).
- 30) Patel, J. R.: Discussion Faraday Soc., **38**, 201 (1964).
- 31) van der Ziel: “Solid State Physical Electronics”, Chap. 16, Prentice-Hall, Inc. (1957).
- 32) Miller, S. L. et al.: B. S. T. J., **34**, 883 (1955).
- 33) Chynoweth, A. G. et al.: J. Appl. Phys., **29**, 1103 (1958).
- 34) 桐山良一・他: “構造無機化学 I”, p. 284, 共立全書 (1964).
- 35) 前田正雄: “電極の化学”, p. 322, 技報堂 (1961).