

氏名（本籍） 伊 藤 久 義（茨城県）

学位の種類 工 学 博 士

学位記番号 博 甲 第 4 6 0 号

学位授与年月日 昭 和 62 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第5条第1項該当

審査研究科 工学研究科

学位論文題目 結晶 Si におけるイオン注入軽元素不純物の挙動に関する研究

主 査 筑波大学教授 工学博士 升 田 公 三

副 査 筑波大学教授 工学博士 川 辺 光 央

副 査 筑波大学教授 理学博士 壽 栄 松 宏 仁

副 査 筑波大学助教授 工学博士 滝 田 宏 樹

## 論 文 の 要 旨

Si 単結晶中の軽元素不純物（H, C, N, O）は Si デバイスの作成上重要な不純物として近年注目されている。特に N 不純物は Si の熱酸化及び Si 単結晶の転位の増殖を抑制し Si 基板の熱的・機械的性質を向上させるため有用な軽元素不純物と考えられている。しかしながら、Si 単結晶中での N 不純物の挙動や電子状態については明らかにされておらず、これらの解明が望まれていた。

本論文では、通常の熱平衡ドーピング法では、高濃度ドーピングが困難である N 不純物を、非熱平衡法であるイオン注入法とパルスレーザーアニール法を組合せたドーピング法によって結晶 Si に置換位置 N を形成できることを示し、その微視的挙動に関して研究を行っている。

具体的には第3章で、新しく開発した時間分解 Si 格子温度測定法を用いてパルスレーザーアニールの機構について調べており、第4章では N イオン注入及びパルスレーザーアニールによる Si 格子位置への N 不純物ドーピング挙動を電子スピン共鳴（ESR）測定を用いて研究し、パルスレーザーアニールの動的挙動とドーピング挙動との関連について明らかにしている。第5章では浅いドナー準位を形成する P 不純物や浅いアクセプター準位を形成する B 等の不純物を N と共にドーピングし、置換位置 N の荷電状態について明らかにし、又それらの電子準位についても検討を行っている。第6章では置換位置 N の熱的安定性についての研究を行い、又他の軽元素不純物

Oとの相互作用に関して特に検討を加えている。

本研究で得られた主要な結果は以下の通りである。

- (1) イオン注入及びパルスレーザーアニールによりドーピングされる置換位置Nの最大濃度は $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であることを実験的に明らかにした。この濃度は熱平衡ドーピング法で得られるSi中の最大固溶度 $6 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ に比べて $10^2$ 倍以上、また $6 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ のうち置換位置に入っているNは $1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 以下と見積られるため $10^6$ 倍以上の超高濃度である。
- (2) このように超高濃度にドーピングされた非平衡な置換位置N ( $N_s$ ) は、フェルミレベルを変化させることによって3つの荷電状態  $N_s^+$ ,  $H_s^0$ ,  $N_s^-$  に制御できることを明らかにした。このうち  $N_s^0$  と  $N_s^-$  はSiの禁制帯内に電子準位をつくり、それぞれ伝導帯の底から約0.31eVの深い準位と約0.08eVの浅い準位に対応することを低温でのESR実験とDeep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 実験とから推測している。
- (3) 置換位置Nは非平衡な準安定状態にあるため昇温すると、N不純物は置換位置から出て熱平衡な状態に緩和する。この緩和過程は2つの温度ステージ (ステージI : 320°C, ステージII : 400°C) で進行し、且つN濃度依存性のあることを見出した。特に濃度が $10^{20} / \text{cm}^3$ 以上の場合、緩和過程は主にステージIIで2次反応によって進行すること、また緩和過程で生成されるN関連のSL-6 ESR中心は室温に於ても〈111〉軸に歪んでおり、その生成は2次反応と強い相関を示すことを明らかにした。
- (4) パルスレーザーアニール時にSi格子温度を時間分解光干渉法によって計測した結果、熔融状態を経て約2 m/sの高速結晶化した後 $10^9 \text{K/S}$ 以上の速さで冷却が進んでいることを実験的に明らかにした。超高濃度に置換位置Nのドーピングが可能な理由は、前記の高速結晶化とその後の速い冷却とによって非平衡状態が連結されるためであるとの結論を得た。
- (5) 軽元素不純物としてのN以外にO不純物についてもイオン注入及びパルスレーザーアニールを行った結果、O濃度が $10^{19} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ でOに起因した新しいドナーが生成され、これは250°Cの昇温で消滅することを新しく見出した。またOは置換位置Nの熱緩和過程に於て、SL6中心の生成を促進する効果のあることを明らかにした。

以上のような結晶Si中のNとOに関する新しい知見が、イオン注入及びパルスレーザーアニールという非熱平衡法を組合せた実験研究によって得られている。

## 審 査 の 要 旨

著者はSi中の軽元素不純物のうちN及びOに注目し、特に非熱平衡法であるイオン注入及びパルスレーザーアニールを組み合わせた新しい方法によって、N不純物をSi格子位置に $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の超高濃度までドーピング可能なことを見出している。特殊な非平衡状態を利用して超

高濃度を実現したことは価値がある。

著者は主に2重イオン注入法を用いて、置換位置Nの3つの荷電状態が制御可能なことを示し、電子準位についての推定を行う所まで研究を進め、NドーピングSiで特に重要な電気特性を制御する上での一つの指針を与え得た。又高濃度領域において置換位置Nのペアリングの発生を示した。これらのことはSiデバイス作製上の熱処理プロセス時に将来大きな問題となるであろうN不純物の反応を知る上で重要な知見を与えている。

これらの研究成果は半導体材料の研究及び格子欠陥の研究として十分高く評価し得るものである。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。