

リン, ホウ素およびヒ素に対する SiO_2 膜の拡散マスク効果

岡 田 勝*

Masking Effects of Silicon Oxide in Phosphorus, Boron and Arsenic Diffusion.

Masaru OKADA*

(Received August 23, 1972)

The diffusion of phosphorus, boron and arsenic into silicon through thermally grown oxide layers has been investigated respectively, where POCl_3 , BBr_3 and AsCl_3 were used as source materials.

The diffusion coefficients of phosphorus, boron and arsenic in silicon oxide are determined for several source concentrations and diffusion temperatures on the basis of the two-boundary diffusion model.

The diffusivities of phosphorus are more or less independent of the surface concentration lower than about 2×10^{20} atoms/cm³, but it seems to increase with the concentration in a higher level. The behavior of diffusivities of boron in silicon oxide is similar to that of phosphorus in a lower concentration than about 2×10^{19} atoms/cm³, while at the higher concentration than about 5×10^{20} , the masking effect of silicon oxide disappears because of "melt through diffusion." With a relatively lower surface concentration, the masking effect of silicon oxide against arsenic diffusion is rather not appreciable in comparison with that in the diffusion of phosphorus and boron.

1. 緒 言

シリコン単結晶上に成長した SiO_2 膜は, 基板シリコン中へのⅢ族およびⅤ族元素の拡散を抑制することが見出され¹⁾, その後, いわゆるプレーナ技術として拡散型シリコンデバイスの製造に広く利用されている。

SiO_2 の拡散マスク性は, Sah^{2),3)}, Allen⁴⁾, Horiuchi⁵⁾らによって検討されたが, これらの研究はすべて不純物元素の酸化物が拡散源として用いられており, SiO_2 中の不純物元素の拡散係数の値は, 研究者によってかなり大きい差異が認められる。最近, 拡散源として常温で気体または液体状態の化合物が酸化物に代って用いられる傾向にある。その最大の利点は, Si表面の不純物濃度を広範に制御しうること, およびその再現性

が良好なことである。

本報では液体状不純物源として POCl_3 , BBr_3 および AsCl_3 を用いた場合の SiO_2 の拡散マスク性を二, 三の不純物源濃度と拡散温度において測定し, 個々の不純物の拡散過程における挙動を明らかにしようとした。また, Sah³⁾らによって提出された two-boundary diffusion model を適用して SiO_2 中のリン, ホウ素およびヒ素の拡散係数を求め, 従来の報告と比較検討した。

2. 実験方法

基板シリコンは, リンおよびヒ素の拡散のときP型, ホウ素の拡散にはN型の引上単結晶(比抵抗はいずれも $10 \sim 20 \Omega \text{cm}$)を(III)面に平行に切り出し, 鏡面研磨したものである。拡散マスクとしての SiO_2 膜は, 熱酸化法によりSi上に $0 \sim 6000 \text{Å}$ の範囲で成長させ, その膜厚は干渉顕微鏡により測定した。拡散方法および拡散層の評

*自然科学系列一化学 (Department of Liberal Arts and Sciences—Chemistry)

価方法は、前報⁶⁾と同様または前報に準じて行なった。

3. 実験結果および考察

SiO₂ を通して Si 中に不純物が拡散する系に対して Sahら³⁾が提出した two-boundary diffusion model を本研究に適用した。いま、SiO₂ 表面における不純物の濃度(C₀)が拡散中一定に保たれるとき、SiO₂ および Si 中の不純物の濃度(C₁, C₂)はそれぞれ次式で与えられる。

$$C_1(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} - \alpha \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (1)$$

$$C_2(x, t) = m(1-\alpha)C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0 + rx}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (2)$$

$$\text{ここで } r = \sqrt{D_1/D_2} \quad (3)$$

$$\alpha = (m-r)/(m+r) \quad (4)$$

D₁, D₂ はそれぞれ SiO₂, Si 中の不純物の拡散係数 m は Si と SiO₂ の界面における不純物の分配係数, x₀ は SiO₂ の膜厚である。Si 表面における不純物濃度(C_s)は(2)式において x=0 とおくことによってえられ、次式で示される。

$$C_s = m(1-\alpha)C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (5)$$

PN接合の条件は、(2)式において x=x_j, C₂(x_j, t)=C_s とおくことによりえられ、また、Si 中への不純物の拡散が SiO₂ によってほとんどマスクされた条件においては(2)式の初めの第1項のみで近似され、それぞれ次式のようになる。

$$C_s = m(1-\alpha)C_0 \operatorname{erfc} \frac{x_0}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (6)$$

$$C_s = m(1-\alpha)C_0 \operatorname{erfc} \frac{x_0 + rx_j}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (7)$$

(7)式より(8)式のように SiO₂ の膜厚と接合深さの関係がえられる。

$$\frac{x_j}{\sqrt{t}} = -\frac{1}{r} \cdot \frac{x_0}{\sqrt{t}} + I \quad (8)$$

$$\text{ここで } I = 2\sqrt{D_2} \operatorname{erfc} \frac{C_s}{m(1-\alpha)C_0}$$

実験条件によって I は定数となるから、i) 拡散時間を一定として x_j と x₀ の関係をプロットする、ii) SiO₂ の膜厚を一定として x_j と $\sqrt{t}$ の関係をプロットすることによって r の値をうることができる。拡散実験は1150~1250°C, 30分~16時間の範囲で行った。

3-1 リンに対する SiO₂ の拡散マスク作用

図1は SiO₂ の膜厚と拡散によってえられた接合深さの関係を示したものである。それぞれの実験条件におい

て両者の間に直線関係が成立することがわかる。このことは本実験と上述の拡散モデルの間の妥当性を示唆している。r の値は拡散温度の上昇とともにわずかに増大する傾向が認められた。また、拡散雰囲気中の不純物濃度の増加とともに r は増大し、SiO₂ のない裸の Si においてえられるリンの表面濃度が 1.2×10^{21} , 2.8×10^{21} atoms/cm³ のとき r の値はそれぞれ 0.062, 0.11 がえられた。この値は著者らが SiO₂-P₂O₅ 系薄膜を用いた固相-固相系拡散においてえた値⁷⁾ (表面濃度が 1.5×10^{20} atoms/cm³ 以下の場合、r=0.04 でほぼ一定値を示した。) に比しきわめて大きく、表面濃度がある臨界値を超えると r の値が急に増大することが予想される。

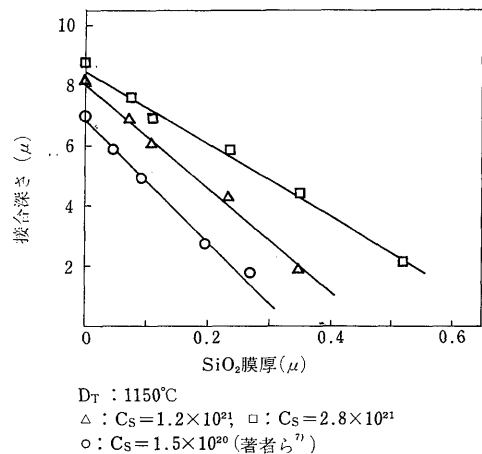


図1 SiO₂ 膜厚と接合深さの関係 (Phos.)

いま、Si 中の不純物の拡散係数、D₂ が拡散温度にのみ依存すると仮定すると、r の値は(3)式から直接 SiO₂ 中の不純物の拡散係数、D₁ に関与する。1150°C における D₂ の値を 1.7×10^{-12} cm²/sec⁶⁾ とすると、r の値が 0.04, 0.062, 0.11 のとき D₁ の値はそれぞれ 2.7×10^{-15} , 6.5×10^{-15} , 2.1×10^{-14} cm²/sec となり、後の二者の D₁ の値は前者のそれに比し 2.4 および 7.8 倍となる。この値は Si 中のリンの拡散係数の表面濃度依存性に起因すると考えるにはあまりに大きい値である^{8), 9)}。

図2は SiO₂ の膜厚を一定とし、接合深さと拡散時間の平方根の関係を示したものである。それぞれの拡散条件において両者の間に良好な直線関係がえられた。図3は図1と図2でえられた結果を比較するために x₀ と x_j に対する $\sqrt{t}$ の規格化軸を用いて示したものである。図3からわかるように、両者のデータはほぼ同一線上にプロットされ、このことは SiO₂ 中のリンの移動がただ一つの反応によって律速されることを示唆している。

図4は SiO₂ 膜厚と Si 表面のリン濃度の関係を示した

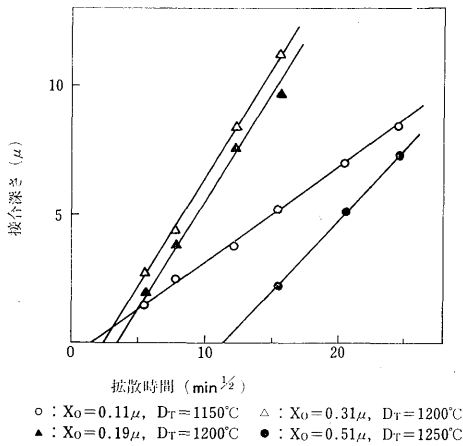
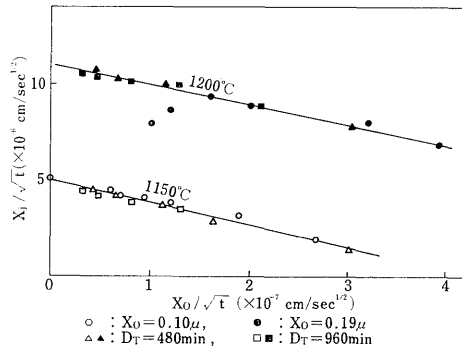


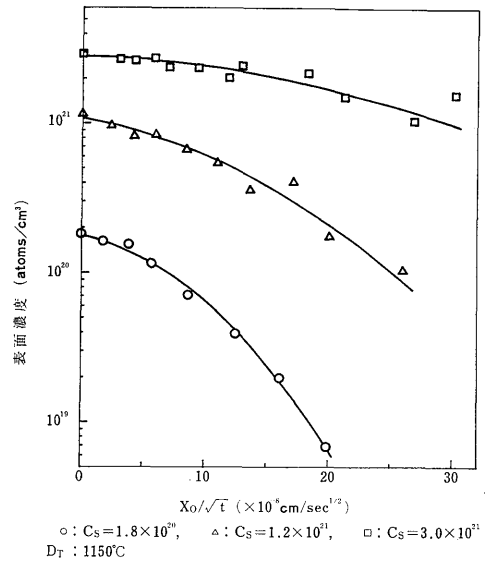
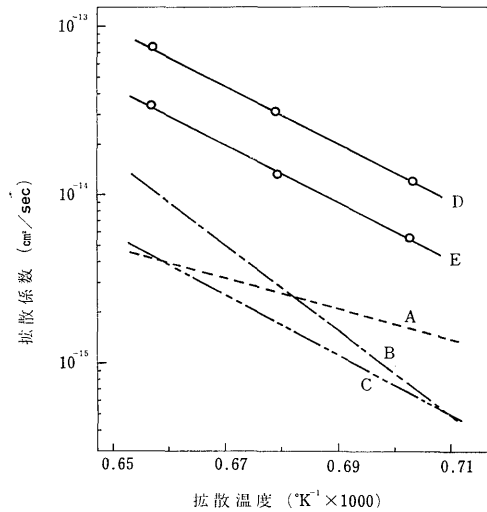
図2 拡散時間と接合深さ (Phos.)

図3 SiO₂と接合深さ($\sqrt{t}$ による規格化軸で示した)

もので、 $x_0=0$ における表面濃度が 1.8×10^{20} atoms/cm³以下では(6)式の関係がほぼ満足されるが 1×10^{21} 以上では、SiO₂膜厚の増大によるSi表面のリン濃度の減少の割合が小さくなり、(6)式からの離反が大きくなる。

これらの結果から、表面濃度が 1.5×10^{20} atoms/cm³以下の場合と 1×10^{21} より大きい場合でSiO₂を通過するリンの移動過程の機構が異なることが考えられる。

著者らは、さきにSiO₂-P₂O₅系薄膜を用いた拡散において、 1.5×10^{20} atoms/cm³以下の表面濃度でSiO₂中へのリンの拡散過程とSiO₂とdoped oxideの固溶化反応過程が併発することを示した。本実験のような高表面濃度では、P₂O₅-SiO₂系状態図¹⁰⁾から明らかなようにSiO₂表面はキャリアガス中のP₂O₅と反応し、その表面でガラス化反応がおこる。また、P₂O₅は気相から連続的に供給されるから時間とともにガラス層の成長反応が進行するであろう。この反応の速度がSiO₂中のリンの拡散過程の速度に比し大きいために、 γ の増大、すなわち見掛けの拡散係数の著しい増大として反映する

図4 SiO₂膜厚と表面濃度 (Phos.)図5 SiO₂中のリンの拡散係数

ものと考えられる。

D₂と γ の値からSiO₂中へのリンの見掛けの拡散係数を算出し、その果を従来の他の研究者の値とともに図5に示す。Allen⁴⁾、Barry⁹⁾、および著者ら⁷⁾のデータは表面濃度が $5 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{20}$ atoms/cm³の範囲の値である。本研究のように、 1×10^{21} atoms/cm³を超えるような高表面濃度では、見掛けの拡散係数が急激に増大することがわかる。この原因は、上述のようにSiO₂中のリンの移動が固溶化反応によって促進されたためで、

厳密には moving boundary を考慮すべきであろう。

3-2 ホウ素およびヒ素に対する SiO_2 の拡散マスク作用

BBr_3 および AsCl_3 を拡散源とした場合のホウ素およびヒ素に対する SiO_2 の拡散マスク性を上述のリンの場合と同様に検討した。

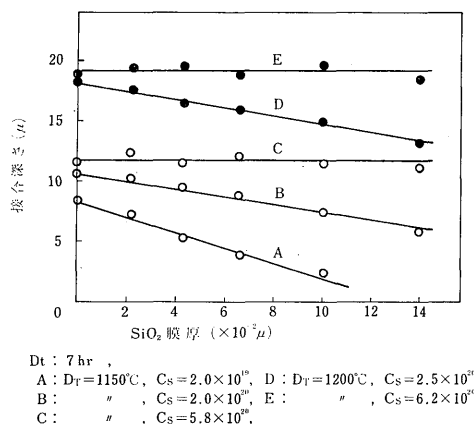
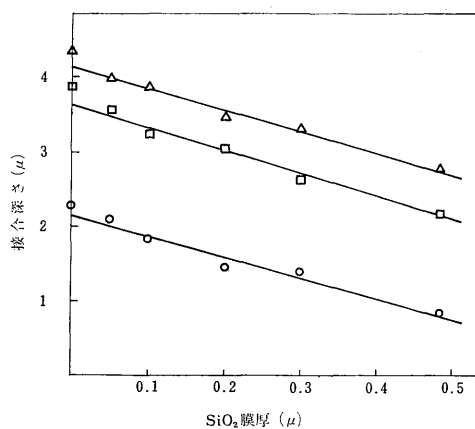


図6 SiO_2 膜厚と接合深さ (Boron)

図6はホウ素拡散, 図7はヒ素拡散の場合の SiO_2 膜厚と接合深さの関係を示したもので, それぞれ両者の間に直線関係が成立した。ホウ素拡散の場合, r の値は拡散温度よりも表面濃度に強く依存し, 表面濃度が 2.0×10^{19} および 2.5×10^{20} atoms/cm³ のとき, r の値はそれぞれ 0.018 および 0.026 となり表面濃度の増加とともに r は増大した。さらに, 表面濃度が 5.8×10^{20} 以上にな



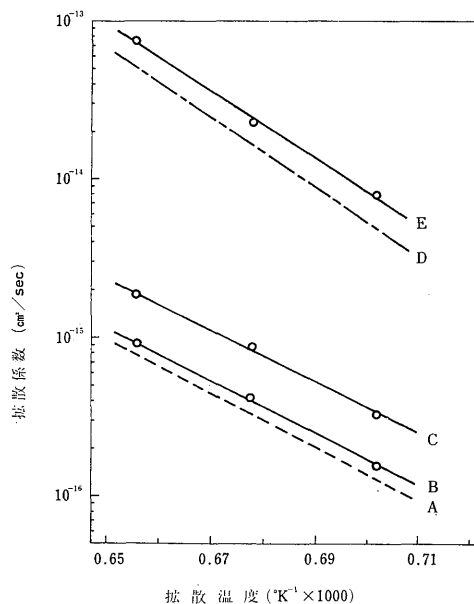
$C_s=7 \times 10^{18}$

○: 1150°C , 16hr △: 1200°C , 16hr
 □: 1250°C , 8hr

図7 SiO_2 膜厚と接合深さ (As)

ると SiO_2 の膜厚が 0.14μ までの実験範囲において, ほとんどマスク効果が観察されなくなる。これらの結果から, 表面濃度が 2×10^{19} 以下のときは, ホウ素が固相状態の SiO_2 中を移動するものと推定される。しかし, 表面濃度の増加とともに SiO_2 と B_2O_3 の局所的な固溶化反応が進行して r が漸増する。表面濃度が 5.8×10^{20} 以上になると, SiO_2 — B_2O_3 系ガラス中の B_2O_3 濃度が大きくなり, ガラスの融点は低下して液化し容易に SiO_2 を溶解するため, SiO_2 の拡散マスクの性が消失するものと考えられる。

ヒ素拡散の場合は図7のように表面濃度が $4 \sim 7 \times 10^{18}$ atoms/cm³ の範囲で拡散温度にはほとんど無関係に, r の値はほぼ 0.34 となった。この値は上述のように, 同じ表面濃度のリンおよびホウ素でえた値に比し極めて大きく, ヒ素に対する SiO_2 の拡散マスク性が小さいことを示している。Si 中のホウ素およびヒ素の拡散係数と r の値から計算した SiO_2 中のホウ素およびヒ素の拡散係数を図8に示す。 SiO_2 中のホウ素の拡散係数の値は, 表面濃度が小さい領域で Horiuchi ら⁵⁾ の値とほぼ一致した。 SiO_2 中のヒ素の拡散係数の他の研究者による値は, 著者の知る限りで見当たらないので比較できないが, 著者らが SiO_2 — As_2O_3 系薄膜を用いた拡散¹¹⁾ においてえた値より若干, 大きい値となった。



ホウ素 (A: Horiuchi⁵⁾ B: $C_s=2 \times 10^{19}$
 C: $C_s=2.5 \times 10^{20}$
 ヒ素 D: 著者ら¹¹⁾, E: $C_s=7 \times 10^{18}$

図8 ホウ素およびヒ素の SiO_2 中への拡散係数

以上の結果より， SiO_2 の拡散マスク性は，液体不純物源を用いた場合も酸化物の場合と本質的には同様に考えることができるが， いづれにしても， SiO_2 中の不純物の見掛けの拡散係数が，雰囲気中の不純物濃度に強く依存することは強調されるべきであり， とくに， SiO_2 - M_xO_y 系ガラスの物性および相変化に関する詳細な検討がまたれる。

文 献

- 1) C.J. Frosh, L. Derick, *J. Electrochem. Soc.*, **104** 547 (1957)
- 2) C.T. Sah, H. Sello, D. A. Tremere, *J. Phys. Chem. Solid*, **11** 288 (1959)
- 3) A.S. Grove, O. Leistike, C.T. Sah, *ibid* **25** 895 (1964)
- 4) R.B. Allen, H. Bernstein, A.D. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **31** 334 (1960)
- 5) S. Horiuchi, J. Yamaguchi, *J. J. Appl. Phys.*, **1** 314 (1962)
- 6) 岡田勝，中部工業大学紀要 **7** 111 (1971)
- 7) 岡田勝，電気化学誌投稿中
- 8) P. E. Bakeman, *J. Electrochem. Soc.*, **117** 688 (1970)
- 9) P. M. L. Barry, *ibid*, **117** 1405 (1970)
- 10) P. Y. Tien, R. A. Hummel, *J. Amer. Ceramic Soc.*, **45** 422 (1962)
- 11) 岡田勝，電気化学誌投稿中