

SiC 半導体へのイオン注入による 不純物ドーピング

伊藤 久義・大島 武

日本原子力研究所高崎研究所 ☎ 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

(2000 年 10 月 3 日受理)

Impurity Doping into SiC Semiconductor by Means of Ion Implantation

Hisayoshi ITOH and Takeshi OHSHIMA

Japan Atomic Energy Research Institute
1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292

(Received October 3, 2000)

Research and development of ion implantation technique for SiC semiconductor have been performed. Hot-implantation of P ions into 6H-SiC raises the electron concentration in P-implanted n-type layers, showing that the hot-implantation enhances the electrical activation of P donors. The hole concentration in Al ion implanted 6H-SiC is found to increase due to co-implantation of C ions. This fact demonstrates that the electrical properties of Al-implanted p-type layers are improved by the C co-implantation. Using the ion implantation methods, SiC-based metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors (MOSFETs) have been successfully fabricated. These results indicate that hot- and C co-implantations are quite useful for the fabrication of SiC devices.

1. は じ め に

炭化ケイ素 (SiC) 半導体は、シリコン (Si) やガリウム砒素 (GaAs) と比較し、禁制帯幅が広く、飽和電子ドリフト速度や絶縁破壊電界が高い上、耐熱性に優れ、熱伝導度も極めて高い¹⁾。このような良好な電氣的・熱的特性に加え、SiC は熱酸化により安定な絶縁膜を形成できること、III 族、V 族不純物原子の導入により pn 両伝導型の制御が可能であること等の素子製作上有利な特長を有する。このため、電力用パワーデバイスや高周波デバイスへの SiC の応用に大きな期待が寄せられている^{2, 3)}。さらに、SiC はバルクだけでなく金属/酸化膜/半導体 (MOS) 構造の電気特性も Si に比べ放射線による劣化が少なく^{4, 5)}、原子炉近傍や宇宙環境などの放射線場で使用する耐放射線性素子材料としても有望視されている。

SiC 半導体の素子化には、選択的な不純物ドーピングにより局所的に p 型、n 型電気特性を制御する技術の確立が不可欠である。SiC 半導体に対しては、ドナー不純物として窒素 (N) やリン (P)、アクセプター不純物としてアルミニウム (Al) や硼素 (B) が用いられるが、これらの不純物の熱拡散係数は非常に小さく、熱拡散法は実用上適用できない。このため、イオン注入法が唯一の局所的な不純物ドーピング技術と見なされ、活発な研究が行われてきた^{6, 7)}。

これらの研究により、室温での N、P 注入による n 型層形成や Al、B 注入による p 型層形成が可能であることは示された。しかし、n⁺層等の低抵抗層形成に要する高濃度注入では、SiC が一旦アモルファス化すると再結晶化が極めて困難なことから、期待する電気特性が得られない問題がある。そこで、我々は注入欠陥を除去しながら不純物導入が可能な「高温注入」に着目し、SiC に対する本技術の有用性、適用可能性を調べた。一方、p 型層の形成では、注入した Al や B 原子の低い電氣的

E-mail: itohq@taka.jaeri.go.jp

活性化率の解決が課題となっている。Al や B 原子は SiC の Si サイトに配置して有効なアクセプターとなる⁹⁾。我々は、付加的に C 原子を導入して C サイトを占有させ、アクセプター原子を Si サイトに優先的に配置させることを意図して「C 共注入」技術を考案し、本手法による p 型電気特性の改善について調べ、その有効性を検討した。

本報告では、イオン注入により六方晶 SiC (6H-SiC) に導入した P, Al 原子の電気的活性化に対する高温注入, C 共注入効果についての研究成果を解説する。また、高温 P イオン注入を利用した金属/酸化膜/半導体構造電界効果トランジスタ (MOSFET) の試作について紹介する。

2. 高温イオン注入

SiC 基板としては、化学気相成長 (CVD) 法によりエピタキシャル成長させて作製した市販の p 型 6H-SiC 単結晶 (米国 Cree Research 社製, 結晶面: (0001) 3.5 °オフ Si 面, アクセプター濃度: 約 $4 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) を使用した。この基板に P イオンを数段階の加速エネルギーで注入 (多段注入) し、表面層約 250 nm の領域にほぼ均一な P 濃度分布を形成した。注入 P 濃度は 1×10^{18} から $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 注入温度は室温から 1200 °C の範囲で変化させた。注入後、高純度アルゴン (Ar) 雰囲気中で 1500 °C, 20 分間のアニールを行い、Al を蒸着してオーミック電極を形成した。注入層の電気特性は 80~600 K の温度範囲でホール測定を行い、評価した。

P イオン注入 6H-SiC 試料の室温でのキャリア (電子) 濃度の注入温度依存性を、注入 P 濃度をパラメータとして Fig. 1 に示す。注入 P 濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と低い場合は、電子濃度は注入温度にほとんど依存しない。Fig. 2 には室温および高温 P 注入 6H-SiC における電子濃度の温度依存性を示す。 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の低濃度注入では、室温と高温 (1200 °C) 注入試料のデータにほとんど差異が見られない。電荷中性の式に基づくフィッティング計算の結果、6H-SiC 中の 2 種類の P ドナー準位*として 105 meV (立方晶サイト), 75 meV (六方晶サイト)⁹⁾が得られるとともに、注入 P 原子の活性化率**は室温および高温注入試料双方で 100 % と見積もれた。この結果から、低濃度ドーピングでは室温注入でも発生

する欠陥量が少なく、アニールにより結晶性が回復するため、P 原子が注入温度に依らずほぼ全量活性化すると考えられる。実際、このような低濃度注入試料では、注

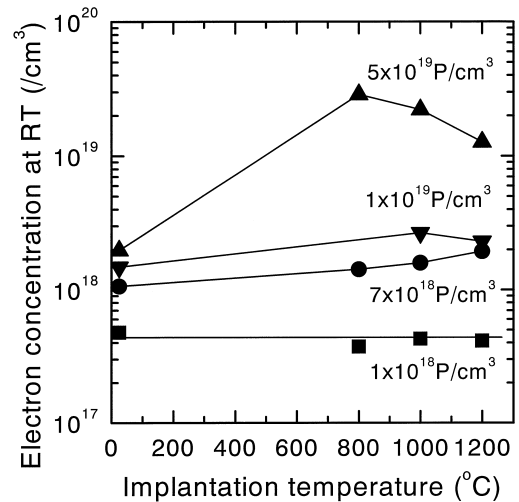


Fig. 1 Dependence of the electron concentration at room temperature (RT) on implantation temperature in 6H-SiC implanted with P at 1×10^{18} , 7×10^{18} , 1×10^{19} , and $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

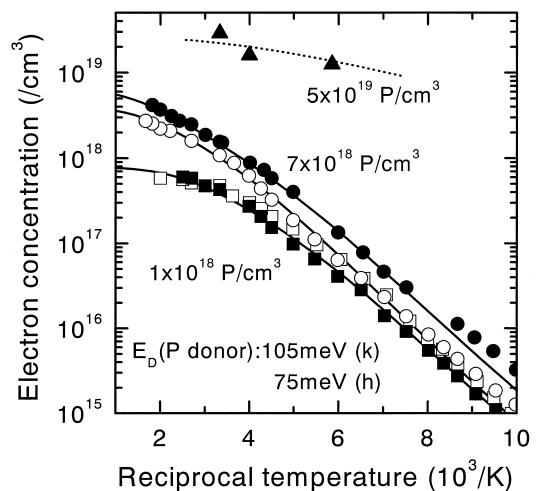


Fig. 2 Temperature dependence of the electron concentration in 6H-SiC samples implanted with 1×10^{18} (squares), 7×10^{18} (circles), and $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ (triangles). Open and closed symbols represent the results for RT- and hot-implanted samples, respectively. Hot-implantation was made at 1200 °C for the doping of 1×10^{18} and $7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, and at 800 °C for $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ -doping. The fitting results are also shown as solid lines in the figure.

* P 原子は SiC 中の Si サイトに配置して浅いドナーとなる。Si サイトは、6H-SiC では立方晶 (k) サイトと六方晶 (h) サイトの 2 種類が 2:1 の割合で存在しており、各サイトに配置した P ドナー準位は異なる。

** 本稿では、注入原子が SiC 格子点に配置して有効なドナーあるいはアクセプターとなる量と注入原子総量の比を活性化率と定義する。

入温度にかかわらず、1400℃以上のアニールを行うとほとんど全ての空孔型欠陥が除去される結果が陽電子消滅測定より得られており^{10, 11)}、上記解釈の裏付けとなっている。

注入P濃度を上げると、Fig. 1に示すように、室温注入に比べ高温注入試料の方が電子濃度は増加し、増加割合はP濃度とともに増大する。 7×10^{18} 、 5×10^{19} P/cm³注入試料では注入温度を上げることで電子濃度は各々約2倍、約10倍に増加している。 7×10^{18} P/cm³注入試料における電子濃度の温度依存性 (Fig. 2) からP活性化率を求めると、室温注入では約70%であるのに対し高温 (1200℃) 注入ではほぼ100%の値が得られおり、高温注入によりP活性化率が向上すると判断できる。また、800℃で 5×10^{19} P/cm³注入した試料では比抵抗約 10^{-2} Ωcmの低抵抗層が達成された。この試料では電子濃度の温度依存性が弱まっており (Fig. 2)、不純物バンドの形成が示唆される。このような高温注入によるドナー活性化率の向上については、N注入でも同様な結果が得られている¹²⁾。

室温での高濃度注入では、注入層内にアモルファス島のような高密度欠陥領域が形成され、アニールしても欠陥が残留して結晶性が回復しないため、欠陥領域内部に取り込まれたP原子が有効なドナーとして働かず、活性化率が低いものと考えられる。本実験で用いたP注入エネルギー範囲80~200 keVでは、Spitznagelら¹³⁾の損傷計算手法を適用することで、アモルファス形成に要する臨界注入量は約 4×10^{14} /cm²と見積もれた。P濃度が 5×10^{19} /cm³の試料では、注入量はこの臨界値を越えており、室温注入ではアモルファス層が形成されていると推定される。これに対し高温注入では、注入時に欠陥の部分的アニールが起り、上述のような高密度欠陥領域が形成されないため、注入後アニールにより結晶性が回復して、P原子のほぼ全量が活性化できるものと推測される。SiC中の欠陥のアニール挙動に関しては、C単一空孔、Si単一空孔が各々200℃、800℃程度にステージを有すると報告されている¹⁴⁾。これより、注入温度が800℃以上では注入欠陥の部分的アニールは十分起こりうると予想できる。さらにイオン注入SiCの電子スピン共鳴およびフォトルミネッセンス測定から、注入温度上昇に伴い注入後残留欠陥の濃度が減少し、結晶性が回復する結果が得られた^{9, 12)}。これらの結果は、上述した解釈の妥当性を支持している。

以上の結果から、室温の注入ではアモルファス形成を生じるような高濃度ドーピングに対して高温注入は非常に有効であると結論できる。

3. 共イオン注入

SiC基板としてn型6H-SiCエピ単結晶 (結晶面: (0001) 3.5°オフSi面, ドナー濃度: 約 5×10^{15} /cm³) を使用し、Alイオンの多段注入を行って厚さ約500 nmのほぼ均一な濃度分布を形成した。Al注入濃度は 2×10^{18} 、 2×10^{19} 、 1×10^{20} /cm³とし、注入温度は室温あるいは800℃とした。Cイオン注入は室温または800℃で行った。CについてもAlと同様な均一濃度分布を形成するため、多段注入を実施した。注入後、試料をSiCルツボ内に設置して、高純度Ar雰囲気中にて1650℃、30分間アニールを行った。アニール試料にAl蒸着後、Ar中950℃で3分間加熱し、オーミック電極を形成した。ホール測定は150~550 Kの温度範囲で行い、注入層の電気特性を評価した。

Al単独注入、C/Al共注入試料で室温にて得られたキャリア (正孔) 濃度を Fig. 3 に示す。これより、Al単独注入に比べ、C共注入を行うことでキャリア濃度が増加し、その効果は室温より高温 (800℃) でのC共注入の方が高いことがわかる。また、共注入の際AlとCの順番を変えても、その効果にはほとんど変化が見られな

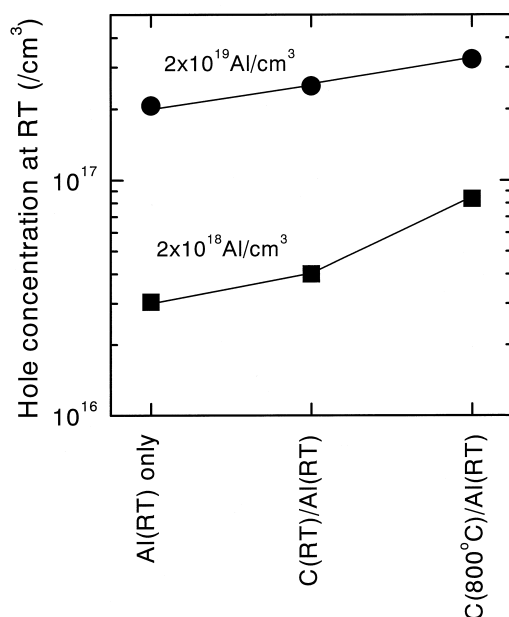


Fig. 3 Change in the hole concentration at RT due to co-implantation of C at RT or 800℃ for 6H-SiC samples implanted with 2×10^{18} and 2×10^{19} Al/cm³. The mean concentration of co-implanted C is 1×10^{18} /cm³. Implantation temperature is denoted in parentheses.

かった。Fig. 4には、室温での正孔濃度に対する共注入C濃度依存性を示す。正孔濃度はC濃度が $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$

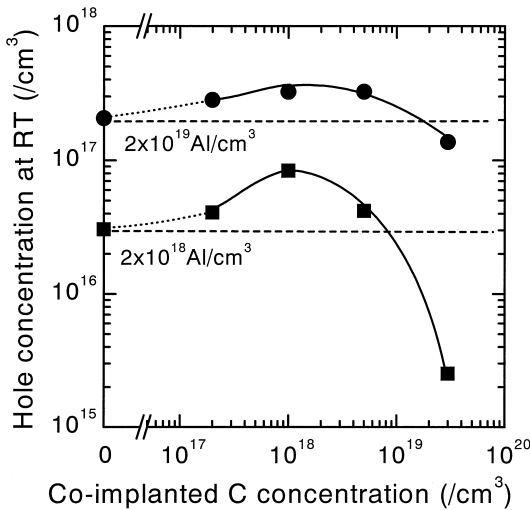


Fig. 4 Hole concentration at RT in C/Al co-implanted 6H-SiC samples as a function of the mean concentration of co-implanted C atoms. The mean concentrations of Al are 2×10^{18} and $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Al and C were implanted at RT and 800°C , respectively. Broken lines represent the hole concentration in the samples implanted with Al only.

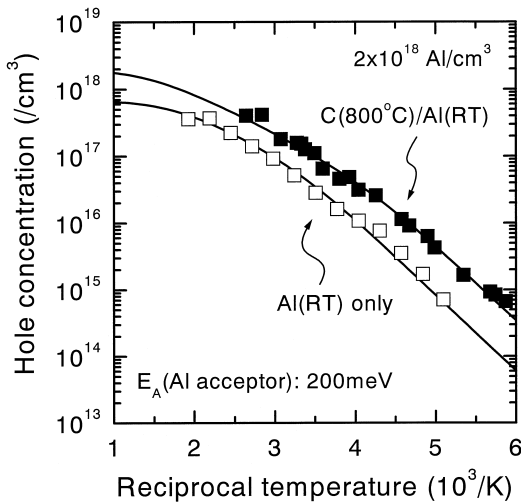


Fig. 5 Temperature dependence of the hole concentration in 6H-SiC samples implanted with Al (open squares) and C/Al (closed squares). The mean concentrations of implanted Al and C are 2×10^{18} and $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, respectively. The implantation temperature RT or 800°C for each ion is given in the parentheses. The fitting results are shown as solid lines in the figure.

付近で極大となり、さらにC濃度を増加して $10^{19}/\text{cm}^3$ オーダーにするとAl単独注入の場合より正孔濃度が低下する。これらの結果から、C共注入条件としては注入温度 800°C 、注入濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ が最適と判断できる。

Fig. 5にAl単独注入（注入Al濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）、C/Al共注入（Al濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、C濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）試料における正孔濃度の温度依存性を示す。電荷中性の式に基づくフィッティング計算より、両試料のデータは共にAlアクセプター準位 200 meV^{***} からの正孔励起を表しており、注入Al原子の電気的活性化が確認された。また、Alアクセプターの活性化率としては、Al単独注入では40%、C/Al共注入試料では100%が得られ、C共注入によるAl活性化率の向上が明示された。C共注入によるアクセプターの活性化促進については、4H-SiCへのAl、Bドーピングに対しても同様な結果が得られている¹⁵⁾。

Al原子はSiCのSiサイトに配置して有効なアクセプターとして働く⁸⁾。C共注入によりSiC中に過剰のC原子が導入されると、相対的に格子間C原子濃度が増加し、反対に格子間Si原子濃度は減少する。アニールの際、注入したAl原子はこれらの格子間原子と競合してSiまたはC空孔と結合し、各サイトに配置すると考えられる。格子間C原子の増加は、相対的にC空孔濃度を減少させるため、Al原子がSiサイトに配置する確率が増加して、アクセプター濃度が増加すると考えられる。また、このようなsite competition機構については、SiCのエピタキシャル成長において見出されたC/Si比増加によるAl導入促進効果に対しても提唱されている¹⁶⁾。

この機構に基づくと、Si共注入はAlアクセプターの活性化率を低下させると予想される。実際、Si/Al共注入を行った結果、Al単独注入に比べ正孔濃度が低下する結果が得られた¹⁵⁾。また、電子線照射6H-SiCの陽電子寿命測定から、C空孔関連欠陥は約 500°C のアニールで消失するのに対し、Si空孔関連欠陥は約 1400°C まで残存することが示された¹⁷⁾。これより、 800°C のC共注入では、注入の間にC空孔がアニールされて相対的にSi空孔濃度が増加するため、結果的にAlアクセプターの活性化が室温C共注入より一層助長されると推定される。Fig. 4のC注入量依存性については、C濃度を増加させるとsite competitionによりAl活性化率が向上する反面、活性化を阻害する欠陥密度増加やC関連欠陥形成が起こり、C濃度が約 $10^{19}/\text{cm}^3$ 以上では後者が優勢になることで実験結果が説明できる。

*** 6H-SiCのAlアクセプター準位については、kサイトとhサイトの差が極めて小さく、ホール測定では分離不可能なため、1準位として解析される。

上記の site competition 機構からの推論より、アモルファス層が形成される高濃度 Al 注入では C 共注入効果は低下すると予測される。事実、注入 Al 濃度を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ まで増加させると、Al 単独注入と C/Al 共注入試料で正孔濃度にはほとんど差が見られなくなった。高濃度 ($1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$) Al 注入を室温および 800°C で行い、 1650°C でアニール後、注入層の正孔濃度を調べた結果、室温注入試料は極めて高抵抗のため測定不能であったのに対し、高温注入試料では約 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の高い値が得られた。また、後者の試料に C 共注入を行ったが、正孔濃度は Al 単独注入の場合とほぼ変わらない結果となった。

以上の結果から、C 共注入はアクセプター不純物の活性化率を向上でき、p 型 SiC 層の形成に極めて有効であると帰結できる。ただし、高濃度アクセプタードーピングの場合は、C 共注入よりはむしろ高温注入が効果的であると判定できる。

4. トランジスタ試作

イオン注入技術を用いてエンハンスメント型 n チャネル MOSFET を試作し、そのトランジスタ特性を調べた。MOSFET 製作には、p 型 6H-SiC エピ基板 (結晶面: (0001) 3.5° オフ Si 面, アクセプター濃度: 約 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) を用いた。この基板に高温 (800°C) 注入により表面層 100 nm に約 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の P を導入し、 1500°C , 30 分間のアニールを行い、低抵抗のソース、ドレイン

領域を形成した。ゲート酸化膜 (厚さ 30 nm) は、水素燃焼酸化 (1100°C , 1 時間) により作製し、酸化後水蒸気アニールを 800°C , 30 分間行った。その後 Al 電極の配線を施し、ゲート長および幅が各々 $10 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ の MOSFET を作製した¹⁸⁾。

試作した MOSFET のドレイン電流-ドレイン電圧特性を Fig. 6 に示す。電気特性評価の結果、ゲートに正電圧を印加することで反転層が形成され、エンハンスメント型トランジスタとして正常に動作するとともに、電子チャネル移動度が約 $52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い性能を示すことが確認された。トランジスタ特性にはまだ改良の余地があるものの、試作トランジスタで得られた良好な特性は、高温 P イオン注入で形成した低抵抗ソース、ドレイン層が十分に機能していることを裏付けている。

5. ま と め

SiC 半導体素子製作に必要な不可欠な局所的な不純物ドーピング法として、高温イオン注入および C 共注入技術の開発を行った。

6H-SiC エピタキシャル成長単結晶に室温から 1200°C の温度範囲で P イオン注入を行い、ホール測定を行って注入層の電気特性を評価した。この結果、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の低濃度ドーピングでは、室温注入でも導入 P 原子はほぼ 100% 活性化し、キャリア (電子) 濃度に注入温度依存性は見られない。約 $7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度ドーピングでは高温注入により P ドナーの活性化率が向上し、電子濃度が増加することが判明した。これより、高温注入は、n 型低抵抗層形成に要する高濃度ドナー不純物ドーピングに有効であると結論できた。

6H-SiC 単結晶に Al イオンに加えて C イオンの共注入を行い、ホール測定を実施した。この結果、C 共注入により Al アクセプターの活性化率が増大し、注入層のキャリア (正孔) 濃度が増加することを見出した。これより、C 共注入はアクセプター不純物ドーピングによる p 型層形成に有用な手法であると帰結できた。正孔濃度増加に対する C 共注入温度依存性、濃度依存性から、最適条件として注入温度約 800°C , C 濃度約 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ が決定できた。また、約 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の高濃度 Al ドーピングに対しては、高温 Al 注入が有効であることを明示できた。

さらに、高温 (800°C) P イオン注入を用いて良好な特性 (電子チャネル移動度約 $52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を有する n チャネルエンハンスメント型 MOSFET が試作できた。以上の実験結果から、SiC 半導体の高温注入並びに C 共注入は極めて重要な素子製作プロセス技術と位置づけられる。

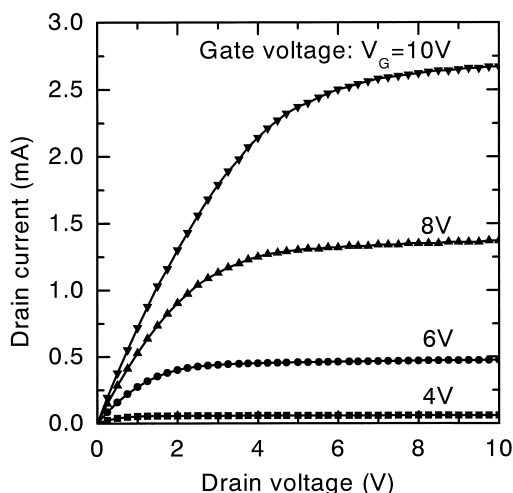


Fig. 6 Drain current-drain voltage curves for n-channel enhancement-type 6H-SiC MOSFET fabricated by using hot-implantation of P at 800°C . The gate length $\times$ width of the MOSFET is $10 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. The channel mobility in the MOSFET is estimated to be $52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

謝 辞

本研究での高温P注入効果に関する実験では安部功二氏（現在名古屋工業大学）に多大な協力を得た。イオン注入技術の開発に当たっては日本原子力研究所の梨山勇氏（現在高信頼性部品（株））、MOSFET試作では日本原子力研究所の吉川正人氏の有益な助言を得た。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) “Properties of Silicon Carbide”, ed. by G.L. Harris (INSPEC, IEE, London, 1995).
- 2) M. Bakowski, U. Gustafsson and U. Lindefelt: Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 421 (1997).
- 3) S. Sriram, R.R. Siergiej, R.C. Clarke, A.K. Agaewal and C.D. Brandt: Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 441 (1997).
- 4) M. Yoshikawa, H. Itoh, Y. Morita, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida: J. Appl. Phys. **70**, 1309 (1991).
- 5) H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida: “Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III”, ed. by G.L. Harris, M.G. Spencer, and C.Y. Yang (Springer, Berlin, 1992) p. 143.
- 6) T. Kimoto, N. Inoue and H. Matsunami: Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 263 (1997).
- 7) T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, H.P. Strunk and M. Maier: Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 277 (1997).
- 8) A. Fukumoto: Phys. Rev. B **53**, 4458 (1996).
- 9) K. Abe, T. Ohshima, H. Itoh, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nashiyama and M. Iwami: Mater. Sci. Forum **264-268**, 721 (1998).
- 10) A. Uedono, T. Ohshima, H. Itoh, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Tanigawa, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nashiyama and T. Mikado: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 2422 (1998).
- 11) T. Ohshima, A. Uedono, K. Abe, H. Itoh, Y. Aoki, M. Yoshikawa, S. Tanigawa and I. Nashiyama: Appl. Phys. A **67**, 407 (1998).
- 12) H. Itoh, T. Ohshima, Y. Aoki, K. Abe, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, H. Okumura, S. Yoshida, A. Uedono and S. Tanigawa: J. Appl. Phys. **82**, 5339 (1997).
- 13) J.A. Spitznagel, S. Wood, W.J. Choyke, N.J. Doyle, J. Bradshaw and S.G. Fishman: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **16**, 237 (1986).
- 14) H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida: Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 173 (1997).
- 15) H. Itoh, T. Troffer and G. Pensl: Mater. Sci. Forum **264-268**, 685 (1998).
- 16) D.J. Larkin: Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 305 (1997).
- 17) A. Kawasuso, H. Itoh, S. Okada and H. Okumura: J. Appl. Phys. **80**, 5639 (1996).
- 18) T. Ohshima, M. Yoshikawa, H. Itoh, K. Kojima, S. Okada and I. Nashiyama: Mater. Sci. Forum **338-342**, 1299 (2000).