

Hall 測定によるワイドギャップ半導体中の不純物の評価

松浦 秀治

大阪電気通信大学 工学部電子工学科

〒572-8530 寝屋川市初町 18-8、 matsuura@isc.osakac.ac.jp

Hall 測定から得られる多数キャリア密度の温度依存性には、不純物及び欠陥の密度とエネルギー準位の情報が含まれている。しかし、これまでの解析方法では得られた不純物（または欠陥）に関する結果には曖昧さが残り、問題であった。そこで、温度依存性のデータから、不純物（または欠陥）のエネルギー準位に対応する温度でピークになる評価関数を用いた解析方法（FCCS: Free Carrier Concentration Spectroscopy）を開発した。つまり、ピークの数から不純物及び欠陥の種類、ピーク温度からエネルギー準位、ピーク値から密度を評価できる。したがって、これまでの解析方法とは異なり、より正確な密度とエネルギー準位を得ることができる。FCCS 法では、多数キャリア密度に影響を与えるほど高い密度の不純物（または欠陥）を評価できる。一方、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) は、多数キャリア密度に影響を与えないほど微量な密度の欠陥を評価できるので、FCCS 法は DLTS 法と補完する関係である。

ここでは、FCCS 法をワイドギャップ半導体である SiC（無添加、N 添加、Al 添加）、Mg-doped GaN、B-doped diamond に適用した例を述べる。さらに、p 型ワイドギャップ半導体特有の深いアクセプタの評価についても検討する。

KEYWORDS: density and energy level of impurity, dopant, Hall-effect measurement, temperature dependence of majority-carrier concentration, distribution function of acceptors, deep acceptor

1. はじめに

CPU (Central Processing Unit) やメモリの主要構成要素である LSI (Large Scale Integrated Circuit) で用いられているシリコン (Si) 中に含まれる不純物(ドーパント)は ppm オーダーで精度良く制御され、さらに Si 中の欠陥もかなり低減されている。一方、Si (間接遷移型、バンドギャップ 1.1 eV) にはない物性を生かした半導体デバイスの開発が行われている。例えば、直接遷移型を生かしたデバイス (GaAs 系赤色レーザダイオード、GaN 系青色レーザダイオード、GaSb 系近・中赤外レーザダイオード)、ワイドギャップを生かした電子デバイス (超低損失電力用 SiC パワーデバイス、GaN 超高周波デバイス)、バンドギャップを自由に設計できることを生かした化合物半導体タンデム型太陽電池がある。しかし、半導体の結晶成長を行った場合、意図しない不純物の混入及び欠陥の形成のため、良好な電気特性が得られないことがある。

半導体デバイスを製作するためには、精度良く pn 制御する必要がある。電氣的に良好な n 型半導体及び p 型半導体の結晶成長条件を見つけ出すためには、

- A. undoped の結晶中に含まれる、電氣的に活性な残留不純物及び真性欠陥を低減できる成長条件を調べ、

B. イオン化エネルギーの低いドーパント（ドナーまたはアクセプタ）を探すことが必要である。また、インプラントーションによりドーパントを注入する場合や宇宙空間等で放射線が照射された場合に形成される欠陥はデバイスの電気特性に大きく影響を与える。そのため、結晶に含まれる不純物及び欠陥を光学的または電氣的に評価する必要がある。ここでは、電氣的評価法であるホール効果測定に注目し、ホール効果測定から得られる多数キャリア密度の温度依存性から不純物及び欠陥の密度とエネルギー準位を評価する方法の有効性を検討する。

ホール効果測定から得られる多数キャリア密度の温度依存性には不純物及び欠陥の密度とエネルギー準位の情報が含まれている。しかし、通常は室温（または液体窒素温度）以外ではホール効果測定が行われていない。多数キャリア密度の温度依存性を測定した場合でも、あまり解析は行われていない。ここでは、これまでの評価方法と問題点について述べた後、当研究室で開発を行っている評価方法（Free Carrier Concentration Spectroscopy; FCCS 法）[1-26]について述べる。その後、ワイドギャップ半導体に適用し、FCCS 法の有効性を実証する。

2. 評価方法の現状

以下では議論を簡単にするため、n 型半導体について考える。

2.1. ドナーが 1 種類の場合

ドナー密度を N_D 、ドナー準位を ΔE_D とすると、多数キャリア(電子)密度の温度依存性 $n(T)$ は、電荷中性条件から、少数キャリア(正孔)密度が影響を及ぼさない温度範囲では

$$n(T) = N_D [1 - f_{FD}(\Delta E_D)] \quad (1)$$

と表せる。ここで、 $f_{FD}(\Delta E_D)$ はドナーに対する Fermi-Dirac 分布関数であり、

$$f_{FD}(\Delta E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E_D}{kT}\right)} \quad (2)$$

と表せ、 ΔE_F はフェルミ準位であり、 ΔE_D と ΔE_F は伝導帯からのエネルギーである。一方、有効状態密度 $N_C(T)$ を用いて、 $n(T)$ を表すと

$$n(T) = N_C(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_F}{kT}\right) \quad (3)$$

となる。ここで、

$$N_C(T) = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} M_C, \quad (4)$$

m^* は電子の有効質量、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 M_C は伝導帯の等価な谷の数、 T は絶対温度である。

(1)式と(3)式を用いて、 $n(T)$ を消去し、

$$N_D \gg \frac{N_C(T)}{8} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (5)$$

が成り立つ低温領域を考えると、

$$n(T) \cong \sqrt{\frac{N_C(T)N_D}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2kT}\right) = T^{3/4} \left(\frac{2\pi m^* k}{h^2} \right)^{3/4} \sqrt{M_C} \sqrt{N_D} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2kT}\right) \quad (6)$$

となる。したがって、縦軸を $n(T)/T^{3/4}$ 、横軸を $1/T$ として方対数のグラフを描くことにより、傾きから ΔE_D 、切片から N_D を求めることができる。

通常は、簡易的に $\ln n(T) - 1/T$ のグラフの傾きから ΔE_D を求め、飽和値(一定になる値)が N_D となる。

2.2. ドナーとアクセプタが各々1種類存在する場合

ドナー密度を N_D 、ドナー準位を ΔE_D 、アクセプタ密度を N_A とすると、電子密度の温度依存性 $n(T)$ は、電荷中性条件から

$$n(T) = N_D [1 - f_{FD}(\Delta E_D)] - N_A \quad (7)$$

と表せる。(7)式に(2)式を代入すると、

$$\frac{n(T) + N_A}{N_D - [n(T) + N_A]} = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right) \quad (8)$$

が得られる。さらに(3)式を用いて、(8)式の $\exp(\Delta E_F / kT)$ を消去すると、

$$\frac{n(T)[n(T) + N_A]}{N_D - [n(T) + N_A]} = \frac{N_C(T)}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (9)$$

となる。(9)式に(4)式を代入すると、

$$\frac{1}{T^{3/2}} \cdot \frac{n(T)[n(T) + N_A]}{(N_D - N_A) - n(T)} = \left(\frac{2\pi m^* k}{h^2}\right)^{3/2} M_C \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (10)$$

となる。 N_A と $(N_D - N_A)$ をパラメータとして、縦軸を(10)式の左辺、横軸を $1/T$ として片対数のグラフを描く。2種類のパラメータを変化させ、直線に近いグラフを得る。このときのパラメータの値から N_D と N_A がわかり、グラフの傾きから ΔE_D が求められる。

2.3. カーブフィッティング法 (2種類以上のドナーが存在する場合)

n 種類のドナー (密度 N_{Di} 、エネルギー準位 ΔE_{Di}) 及び N_A を考える。この場合、電荷中性条件から、

$$n(T) = \sum_{i=1}^n N_{Di} [1 - f_{FD}(\Delta E_{Di})] - N_A \quad (11)$$

となる。カーブフィッティング法では、次の手順にしたがって、各々のドナーを評価する。

- 半導体中に含まれるドナーの種類を仮定する。
- $(2n+1)$ 種類のパラメータ (N_A と各々のドナーの N_{Di} と ΔE_{Di}) の初期値を設定する。
- (3)式と(11)式を用いて、 $n(T)$ をシミュレーションする。
- $(2n+1)$ 種類のパラメータを変化させ、実験結果に近いシミュレーション結果を得る。

2.4. Differential Hall-Effect Spectroscopy (DHES)

Hoffmann は、縦軸を $(-kT)dn(T)/d\Delta E_F$ 、横軸を ΔE_F としてグラフを描くと、各々のドナー準位に対応する ΔE_F でピークになることを見つけ出し、各々のピークからドナー密度とドナー準位を評価する方法を提案した[27]。

(11)式を用いて、 $(-kT)dn(T)/d\Delta E_F$ を計算すると、

$$-kT \frac{dn(T)}{d\Delta E_F} = \sum_{i=1}^n N_{Di} \frac{2 \exp\left(\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT}\right)}{\left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT}\right)\right]^2} \cdot \left[1 + \frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT} \cdot \frac{\partial(kT)}{\partial \Delta E_F}\right] \quad (12)$$

となる。そこで、Hoffmann は

$$\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT} \cdot \frac{\partial(kT)}{\partial \Delta E_F} \ll 1 \quad (13)$$

が成り立つと仮定し、

$$-kT \frac{dn(T)}{d\Delta E_F} \cong \sum_{i=1}^n N_{Di} \frac{2 \exp\left(\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT}\right)}{\left[1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta E_{Di} - \Delta E_F}{kT}\right)\right]^2} \quad (14)$$

を導いた。この場合、(14)式の右辺の各項は

$$\Delta E_F = \Delta E_{Di} + kT_{\text{peak}i} \ln 2 \quad (15)$$

のときに最大値 $N_{Di}/4$ となる。したがって、ピーク値と ΔE_F 及びそのフェルミ準位になる温度 ($T_{\text{peak}i}$) を知ることで、 N_{Di} と ΔE_{Di} を見積もることが出来る。

2.5. 問題点

最初に、簡易的に行われている $\ln n(T) - 1/T$ による解析の問題点について述べる。図 1 の○印はドナー密度が $N_{D1} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、ドナー準位が $\Delta E_{D1} = 124 \text{ meV}$ の 1 種類のドナー (Donor1) による $n(T)$ のシミュレーション結果である。実線の傾きからドナー準位は約 120 meV、飽和値からドナー密度は約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。

次に Donor1 の他に、もう 1 種類のドナー (Donor2: $N_{D2} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\Delta E_{D2} = 64 \text{ meV}$) が存在する場合のシミュレーション結果を□印で示す。仮に破線のような直線を引いた場合、傾きからドナー準位は約 55 meV、飽和値からドナー密度は約 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。したがって、浅いドナーが 1 種類しか含まれていないと評価してしまう。

一方 Donor1 の他に、アクセプタ ($N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) が存在するときのシミュレーション結果を△印で示す。図中のような 1 点鎖線で直線を引いた場合、傾きからドナー準位は約 250 meV、飽和値からドナー密度は約 $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。したがって、非常に深いドナーが 1 種類しか含まれていないと評価してしまう。

次に、カーブフィッティング法では成長させた結晶中に含まれるドナーの種類を最初に仮定しなければならない。ところが、多種類の残留不純物や欠陥が含まれることが考えられるため、ドナーの種類を仮定することは困難である。さらに、ドーパントが無添加のときに良質な結晶成長の条件を見つけた後、1 種類のドナーを添加した結晶を成長させても、2 種類以上のドナー準位が形成されることもあるので、ドナーの種類を仮定することは容易ではない。また、例えば 2 種類のドナーを仮定した場合でさえ、5 種類のパラメータ (N_{D1} 、 ΔE_{D1} 、 N_{D2} 、 ΔE_{D2} 、 N_A) を同時に変化させながらカーブフィッティングさせるため、一意的にすべてのパラメータを決めることが困難である。

DHES 法では、実験で得た $n(T)$ を微分するため、測定誤差を増幅させ、真のピークを見つけ出

すことが困難になる。さらに、(13)式の仮定は成り立たない場合があることがわかった。また、この方法では n 型半導体中のアクセプタ密度を評価することはできない。

以上のことより、多数キャリア密度の温度依存性を用いて、微分を行わずに、各々の不純物（または欠陥）のエネルギー準位に対応する温度でピークになる評価関数を見つけ出すことができれば、ピークの数から不純物及び欠陥の種類、ピーク温度からエネルギー準位、ピーク値から密度を評価することが可能になる。

3. Free Carrier Concentration Spectroscopy (FCCS)

FCCS 法では評価関数を

$$H(T, E_{\text{ref}}) \equiv \frac{n(T)^2}{(kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (16)$$

と定義する[8-26]。ここで、 E_{ref} は $H(T, E_{\text{ref}})$ がピークになる温度を変えるパラメータである。

次に、この評価関数が各々のドナー準位に対応する温度でピークになることを示す。n 種類のドナー（密度 N_{Di} 、エネルギー準位 ΔE_{Di} ）、測定温度範囲では完全にイオン化しているドナー密度（ N_{DI} ）及びアクセプタ密度（ N_{A} ）を考える。この場合、電荷中性条件から、

$$n(T) = \sum_{i=1}^n N_{\text{Di}} [1 - f_{\text{FD}}(\Delta E_{\text{Di}})] - (N_{\text{A}} - N_{\text{DI}}) \quad (17)$$

となる。

定義式である(16)式の一方向の $n(T)$ に(3)式を代入し、他方の $n(T)$ に(17)式を代入すると、

$$H(T, E_{\text{ref}}) = \sum_{i=1}^n \frac{N_{\text{Di}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{Di}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{\text{Di}}) - \frac{N_{\text{comp}} N_{\text{C0}}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) \quad (18)$$

となる。ここで、

$$I(\Delta E_i) = \frac{N_{\text{C0}}}{2 + \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{F}} - \Delta E_i}{kT}\right)}, \quad (19)$$

$$N_{\text{C0}} = 2 \left(\frac{2\pi m^*}{h^2}\right)^{3/2} M_{\text{C}}, \quad (20)$$

$$N_{\text{comp}} = N_{\text{A}} - N_{\text{DI}} \quad (21)$$

である。(18)式から明らかのように、 $H(T, E_{\text{ref}})$ の第一項目には

$$\frac{N_{\text{Di}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{Di}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (22)$$

が含まれている。この関数は、温度

$$T_{\text{peaki}} = \frac{\Delta E_{\text{Di}} - E_{\text{ref}}}{k} \quad (23)$$

のときにピークとなり、ピーク値は $N_{\text{Di}} \exp(-1)$ である。さらに、(19)式の温度依存性が弱いことがわかっているので[8]、 $H(T, E_{\text{ref}})$ には各々のドナー準位に対応した温度でピークが現れ、各々のピークから密度とエネルギー準位を容易に見積もることができる。また、(23)式から明らかな

ように、パラメータ E_{ref} によりピーク温度を変化させることができる。そのため、 $E_{\text{ref}} = 0 \text{ eV}$ の時にピーク温度が測定温度範囲外の場合でも、 E_{ref} を変えることにより測定温度内にピークを移動でき、そのピークに対応するドナーの密度とエネルギー準位を評価できる。

4. 実験結果・考察

現在、FCCS 法を利用するための Windows 用アプリケーションをウェブサイト (<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/>) から無料でダウンロードできる。さらに、このアプリケーションは従来の評価方法による解析も可能である。

今回は、このアプリケーションを用いながら実験結果を解析する。

4.1. Undoped 3C-SiC

(100) n型Si基板上に、炭化バッファ層を介し、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ガスを用いて 1350°C で $32 \mu\text{m}$ の undoped 3C-SiC 薄膜をヘテロエピタキシャル成長させた。次に、Si 基板を化学エッチングして除去した後、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ にカットした 3C-SiC 表面の四隅に Al 電極を蒸着した。磁場 5 kG 、電流 1 mA 、約 85 K から約 500 K の温度範囲でホール効果測定を行った [9]。

最初に、得られた電子密度の温度依存性を図 2 のように入力する。次に、FCCS 法で解析するために、スプライン関数を用いて補間する(図 3)。図 3 の○印が実験結果であり、実線が補間したデータである。この補間したデータを用いて、(3)式からフェルミ準位の温度依存性を計算する。

(16)式の定義式を用いて、評価関数 $H(T, E_{\text{ref}})$ を計算した結果を図 4 の濃い実線で示す。ここでは、ピークを測定温度範囲内にするため、 $E_{\text{ref}} = -0.000254 \text{ eV}$ を用いた。一つのピークと一つのショルダー、さらに $H(T, E_{\text{ref}})$ が 100 K 以下で増加していることより、少なくとも 3 種類のドナーが存在することがわかる。まず、ピーク温度 137.3 K 及びピーク値 $2.29 \times 10^{38} \text{ cm}^{-6} \text{ eV}^{-2.5}$ から、ドナー密度 (N_{D1}) を $7.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 及びドナー準位 (ΔE_{D1}) を 51 meV と評価できた。図 4 の淡い実線は

$$\frac{N_{\text{D1}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{D1}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{\text{D1}}) - \frac{N_{\text{comp}} N_{\text{C0}}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) \quad (24)$$

を用いて計算した結果である。ここでは、図中に示されている $N_{\text{comp}} = -3.48 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を用いている。

次に(18)式を用いて、今回評価したドナー (N_{D1} 、 ΔE_{D1}) の影響を除いた評価関数 $H2(T, E_{\text{ref}})$ を

$$H2(T, E_{\text{ref}}) \equiv H(T, E_{\text{ref}}) - \frac{N_{\text{D1}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{D1}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{\text{D1}}) \quad (25)$$

と定義する。 $H2(T, E_{\text{ref}})$ を図 5 の濃い実線で示す。ここでは、 $E_{\text{ref}} = -0.007023 \text{ eV}$ を用いた。ピーク温度 98.4 K とピーク値 $8.54 \times 10^{37} \text{ cm}^{-6} \text{ eV}^{-2.5}$ から、 $N_{\text{D2}} = 3.83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 及び $\Delta E_{\text{D2}} = 18.4 \text{ meV}$ と評価できた。図 5 の淡い実線は

$$\frac{N_{\text{D2}}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{D2}} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{\text{D2}}) - \frac{N_{\text{comp}} N_{\text{C0}}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_{\text{F}}}{kT}\right) \quad (26)$$

を用いて計算した結果である。ここでは、図中に示されている $N_{\text{comp}} = -2.08 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を用いている。

次に、これ以上浅いドナーの評価は困難なため、今回評価したドナー (N_{D1} 、 ΔE_{D1} 、 N_{D2} 、 ΔE_{D2}) と N_{comp} の影響を除いた評価関数 $H3(T, E_{\text{ref}})$ を

$$H3(T, E_{\text{ref}}) \equiv H2(T, E_{\text{ref}}) - \frac{N_{D2}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D2} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{D2}) - \frac{N_{\text{comp}} N_{C0}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_F}{kT}\right) \quad (27)$$

と定義する。 $H3(T, E_{\text{ref}})$ を図6の濃い実線で示す。ここでは、 $E_{\text{ref}} = 0$ eVを用いた。ピーク温度 359.3 K とピーク値 $6.48 \times 10^{37} \text{ cm}^{-6} \text{ eV}^{-2.5}$ から、 $N_{D3} = 1.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 及び $\Delta E_{D2} = 113.9$ meV と評価できた。図6の淡い実線は

$$\frac{N_{D3}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D3} - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_{D3}) \quad (28)$$

を用いて計算した結果である。

以上のように、3種類のドナーと N_{comp} を評価することができた。これらの値の妥当性を調べるために、得られた値 (N_{D1} 、 ΔE_{D1} 、 N_{D2} 、 ΔE_{D2} 、 N_{D3} 、 ΔE_{D3} 、 N_{comp}) を用いて、(3)式と(17)式から $n(T)$ をシミュレーションし、実験結果とを比較した(図7)。図中の○印が実験結果であり、実線がシミュレーションした $n(T)$ である。非常によい一致をしていることから、FCCS法で得られた評価結果は妥当であると考えられる。

51 meVの準位は3C-SiHの substitutional サイトに入った窒素によるドナーであると考えられ、18.4 meVの準位は窒素と欠陥による複合体によるドナーと考えられる。しかし、113.9 meVの準位については検討中である。このように、ドーパントが無添加の結晶中にも数種類のドナーが含まれていることがわかる。図8には、各ドナー準位の全ドナー密度依存性(N_D)を示す[17]。

4.2. N-doped 4H-SiC

無添加の場合に4H-SiC中のドナー密度を 10^{15} cm^{-3} 以下にできる成長条件で、ドナーとして窒素を添加した試料を作製し、ホール効果測定を行った[7]。FCCS法を用いて解析すると、2種類のドナーが見つかった。浅いドナーの密度とエネルギー準位は $6.45 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と 65.3 meV であり、深いドナーの密度とエネルギー準位は $3.04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と 124 meV であった。また、アクセプタ密度は $6.14 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であった。浅いドナーは4H-SiCの hexagonal サイトに入った窒素ドナーであり、深いドナーは cubic サイトに入った窒素ドナーであると考えられる。4H-SiC中には両サイトが同量あるため、2種類のドナー密度は同じであると考えられ、2種類のドナー密度が等しい場合もある[16]。しかし、今回のように成長条件によっては窒素が cubic サイトの方に入りやすい場合もあると考えられる。図9には、各ドナー準位の全ドナー密度依存性(N_D)を示す[16]。

カーブフィッティング法を用いた解析では同密度の2種類のドナーを仮定するが、FCCS法ではこの仮定が不必要である。この点では、FCCS法はこれまでの方法より優れているといえる。

4.3 p型 SiC 中のアクセプタ評価

Alを低濃度添加した4H-SiCエピ膜中のアクセプタをFCCS法で評価した結果、200 meV付近にAlによるアクセプタと350 meV付近にもう1つのアクセプタが検出できた(図10)[15]。さらに、350 meV付近のアクセプタ密度は、Alアクセプタ密度の0.6倍である[15,23]。Alを添加することで、これまでは1種類のアクセプタ準位が形成されると考えていたが、今回の解析から2種類のアクセプタが形成されていることがわかった。

高濃度のAlをイオン注入したp型4H-SiCの $p(T)$ を用いて、(16)式から求めたFCCS信号を図11(a)の丸印で示す。高濃度のAlを添加またはイオン注入したp型SiCの ΔE_F は価電子帯上端 (E_V) とアクセプタの基底準位 ($\Delta E_1 = \Delta E_A$) の間にあるため、アクセプタの励起準位 (ΔE_r ; $r \geq 2$) を考慮しなければならない。報告されている励起状態を考慮した分布関数は

$$f_{\text{conv}}(\Delta E_A) = \frac{1}{1 + g_{\text{A,conv}}(T) \exp\left(\frac{\Delta E_A - \Delta E_F}{kT}\right)}, \quad (29)$$

$$g_{\text{A,conv}}(T) = g_A \left[1 + \sum_{r=2} g_r \exp\left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_F}{kT}\right) \right] \quad (30)$$

である[28,29]。(29)式と(30)式から、励起状態は正孔トラップ的な働きをすることがわかる。

一方、励起状態が正孔トラップ的かつ浅いアクセプタ的に働くと考えた分布関数として、

$$f(\Delta E_A) = \frac{1}{1 + g_A(T) \exp\left(\frac{\Delta E_A - \Delta E_F}{kT}\right)}, \quad (31)$$

$$g_A(T) = g_A \exp\left(-\frac{\overline{E_{\text{ex}}}}{kT}\right) \left[1 + \sum_{r=2} g_r \exp\left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_F}{kT}\right) \right] \quad (32)$$

を提案した[12-15,20,21,25]。ここで $\overline{E_{\text{ex}}}$ は、アクセプタの基底準位から見た、アクセプタの基底状態と励起状態に存在する正孔の平均エネルギーであり、

$$\overline{E_{\text{ex}}} \equiv \frac{\sum_{r=2} (\Delta E_A - \Delta E_r) g_r \exp\left(-\frac{\Delta E_A - \Delta E_r}{kT}\right)}{1 + \sum_{r=2} g_r \exp\left(-\frac{\Delta E_A - \Delta E_r}{kT}\right)} \quad (33)$$

で表される[12-15,20,21,25]。

1種類のアクセプタの場合、理論から導かれる FCCS 信号は

$$H(T, E_{\text{ref}}) = \frac{N_A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_A - E_{\text{ref}}}{kT}\right) I(\Delta E_A) - \frac{N_{\text{comp}} N_{V0}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_F}{kT}\right) \quad (34)$$

であり[12-15,20,21,25]、式中の関数 $I(\Delta E_A)$ は

$$I(\Delta E_A) = N_{V0} \exp\left(\frac{\Delta E_A - \Delta E_F}{kT}\right) F(\Delta E_A) \quad (35)$$

である。ここで $F(\Delta E_A)$ は分布関数であり、 $f_{\text{FD}}(\Delta E_A)$ または $f_{\text{conv}}(\Delta E_A)$ または $f(\Delta E_A)$ である。

図 11(a)の FCCS 信号 (○印) のピークから、3種類の分布関数を用いて見積もった p 型 4H-SiC 中のアクセプタの密度とエネルギー準位を表 1 に示す。SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) から評価した膜中の Al 濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。このうち、4 配位に入った Al だけがアクセプタとして働くため、アクセプタ密度は Al 濃度より低いはずである。したがって、最適なアクセプタ密度が得られた分布関数は、提案している $f(\Delta E_A)$ だけである。

実験値 $p(T)$ から求めた ΔE_F と、 $F(\Delta E_A)$ として各々の分布関数および表 1 の値を用いてシミュレーションした FCCS 関数を図 11(a)の 1 点鎖線 ($f_{\text{FD}}(\Delta E_A)$)、破線 ($f_{\text{conv}}(\Delta E_A)$) と実線 ($f(\Delta E_A)$) で示す。○印で示す実験結果とよく一致するのは、提案している $f(\Delta E_A)$ だけである。他方、各々の分布関数と表 1 の値を用いてシミュレーションした $p(T)$ を図 11(b)の 1 点鎖線 ($f_{\text{FD}}(\Delta E_A)$)、破線 ($f_{\text{conv}}(\Delta E_A)$) と実線 ($f(\Delta E_A)$) で示す。この場合、全ての分布関数による $p(T)$ が実験結果とよく一致しているため、 $p(T)$ を用いたカーブフィッティング法からは分布

関数の評価ができないことが明らかになった。

図 10 に p 型 4H-SiC エピ膜中のアクセプタ準位の全アクセプタ密度依存性(N_A)を示す[15]。低濃度では 2 種類のアクセプタが存在する。一方、高濃度になるとアクセプタ準位が 1 種類だけ検出され、アクセプタ評価には励起状態を考慮した分布関数が必要となった。このように高濃度にアクセプタを添加し、フェルミ準位がアクセプタ準位と価電子帯との間にある場合、励起状態に正孔が存在する確率が増え、アクセプタの分布関数として $f(\Delta E_A)$ が必要になった。低濃度の場合にはどちらの分布関数を用いても妥当なアクセプタ密度が得られる[14]。

図 12 には Al-doped 4H-SiC エピ膜に 200 keV の電子線を照射したときの $p(T)$ の変化を示す[22,23,26]。図 13 には 2 種類のアクセプタ密度の照射線量依存性を示す。200 keV の電子線を照射した場合、通常は深い欠陥 (SiC ではミッドギャップ付近の C vacancy) が形成され、正孔密度が深い欠陥に捕獲され、正孔密度が減少すると考えられている[26]。しかし、ミッドギャップ付近の欠陥密度の増加が原因ではなく、図 13 より Al アクセプタ密度の減少が正孔密度減少の主な原因であることが分かった。さらに、350 meV 付近のアクセプタ密度は低照射量では増加し、高照射量では減少することが分かった[26]。

4.4 高濃度 Mg-doped GaN と高濃度 B-doped diamond のアクセプタの評価

GaN 中の Mg アクセプタ準位もダイヤモンド中の B アクセプタ準位も、SiC 中の Al アクセプタ準位と同様に深いため、高濃度の場合励起状態が正孔密度に影響を与えることが考えられる。

$2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の Mg-doped GaN 及び $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の B-doped ダイヤモンドの場合、 $p(T)$ からアクセプタ密度を正しく評価するためには、励起状態を考慮した分布関数 $f(\Delta E_A)$ を用いる必要があることが明らかになった[13,25]。

5. まとめ

多数キャリア密度に影響を及ぼす不純物及び欠陥の評価方法として、ホール効果測定の数多数キャリア密度の温度依存性を用いて評価する新しい方法 (FCCS 法) を提案し、その方法の妥当性をワイドギャップ半導体に適用し、実験的に検証した。

謝辞

Undoped 3C-SiC を提供していただいた京都工芸繊維大学の西野茂弘元教授 (現在ワイドギャップ マテリアルズ代表取締役) 及び HOYA の長澤弘幸氏、n 型 4H-SiC を提供していただいた京都大学の松波弘之元教授 (現在 JST イノベーションプラザ館長) と木本恒暢教授に感謝します。n 型と p 型 4H-SiC のドーパント密度依存性に関しては、NEDO 「超低損失電力素子技術開発」プロジェクトの支援に感謝します。Al-implanted 4H-SiC を提供していただいた三菱電機の杉本博司氏、電子線照射をしていただいた日本原子力研究開発機構の大島武氏、Mg-doped GaN を提供していただいた日本工業大学の鈴木敏正教授、B-doped diamond を提供していただいた住友電工の武部俊彦氏および産業技術総合研究所の鹿田真一氏に感謝します。

参考文献

- [1] H. Matsuura and K. Sonoi, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L555 (1996).
- [2] H. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5297 (1996).
- [3] H. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 5680 (1996).
- [4] 松浦秀治, 園井量英, **J80-CII**, 95 (1997).
- [5] H. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 3541 (1997).
- [6] H. Matsuura, Y. Uchida, T. Hisamatsu, and S. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 6034 (1998).
- [7] H. Matsuura, T. Kimoto, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 4013 (1999).
- [8] H. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 5176 (1999).

- [9] H. Matsuura, Y. Masuda, Y. Chen, and S. Nishino, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5069 (2000).
 [10] H. Matsuura, Y. Uchida, N. Nagai, T. Hisamatsu, T. Aburaya, and S. Matsuda, Appl. Phys. Lett., **76**, 2092 (2000).
 [11] H. Matsuura, K. Morita, K. Nishikawa, T. Mizukoshi, M. Segawa, and W. Susaki, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 496 (2002).
 [12] H. Matsuura, New J. Phys., **4**, 12.1 (2002).
 [13] H. Matsuura, D. Katsuya, T. Ishida, S. Kagamihara, K. Aso, H. Iwata, T. Aki, S.-W. Kim, T. Shibata, and T. Suzuki, Phys. Status Solidi, C **0**, 2214 (2003).
 [14] H. Matsuura, J. Appl. Phys., **95**, 4213 (2004).
 [15] H. Matsuura, M. Komeda, S. Kagamihara, H. Iwata, R. Ishihara, T. Hatakeyama, T. Watanabe, K. Kojima, T. Shinohe, and K. Arai, J. Appl. Phys., **96**, 2708 (2004).
 [16] S. Kagamihara, H. Matsuura, T. Hatakeyama, T. Watanabe, M. Kushibe, T. Shinohe, and K. Arai, J. Appl. Phys., **96**, 5601 (2004).
 [17] H. Matsuura, H. Nagasawa, K. Yagi, and T. Kawahara, J. Appl. Phys., **96**, 7346 (2004).
 [18] H. Matsuura and K. Nishikawa, J. Appl. Phys., **97**, 093711 (2005).
 [19] H. Matsuura, Hirofumi Iwata, Sou Kagamihara, Ryohei Ishihara, Masahiko Komeda, Hideaki Imai, Masanori Kikuta, Yuuki Inoue, Tadashi Hisamatsu, Shirou Kawakita, Takeshi Ohshima and Hisayoshi Itoh, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 2648 (2006).
 [20] H. Matsuura, T. Morizono, Y. Inoue, S. Kagamihara, A. Namba, T. Imai, and T. Takebe, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 6376 (2006).
 [21] H. Matsuura, Phys. Rev. B, **74**, 245216 (2006).
 [22] H. Matsuura, Sou Kagamihara, Yuji Itoh, Takeshi Ohshima and Hisayoshi Itoh, Microelectronic Engineering, **83**, 17 (2006).
 [23] H. Matsuura, Sou Kagamihara, Yuji Itoh, Takeshi Ohshima and Hisayoshi Itoh, Physica B, **376-377**, 342 (2006).
 [24] H. Matsuura, Kazuhiro Nishikawa, Masaharu Segawa and Wataru Susaki, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 6373 (2006).
 [25] H. Matsuura, Tatsuya Morizono, Yuuki Inoue, Sou Kagamihara, Akihiko Namba, Takahiro Imai and Toshihiko Takebe, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 6376 (2006).
 [26] H. Matsuura, N. Minohara, Y. Inagawa, M. Takahashi, T. Ohshima and H. Itoh, Materials Science Forum, 556-557, **379** (2007).
 [27] H. J. Hoffmann, Appl. Phys., **19**, 307 (1979).
 [28] B. Sapoval and C. Hermann, *Physics of Semiconductor* (New York, Springer-Verlag, 1993), pp. 112-114.
 [29] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd edn. (London, Cambridge University Press, 1978), p. 92.

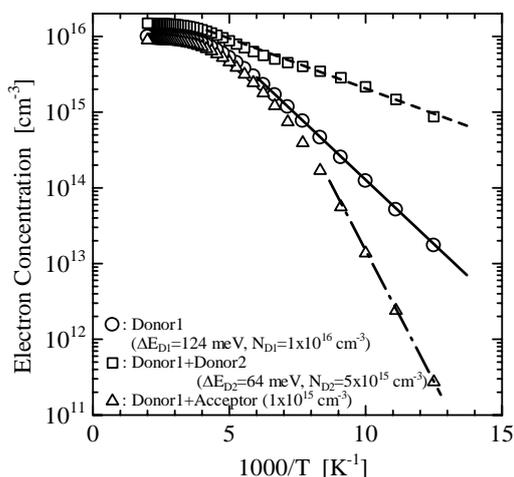


図1 電子密度の温度依存性のシミュレーション

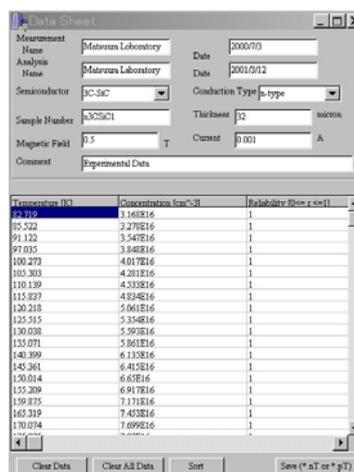


図2 電子密度の温度依存性の入力

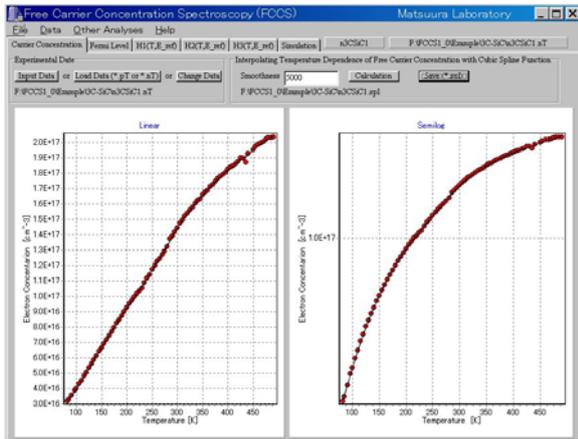


図 3 電子密度の温度依存性 (丸印が実験データであり、実線がスプライン関数で補間したデータである。)

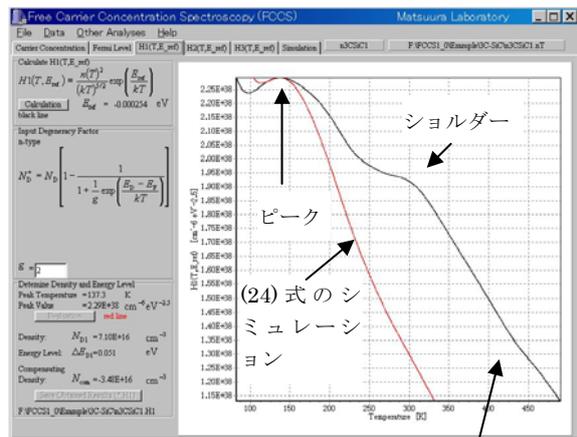


図 4 $H(T, -0.000254)$ $H(T, -0.000254)$

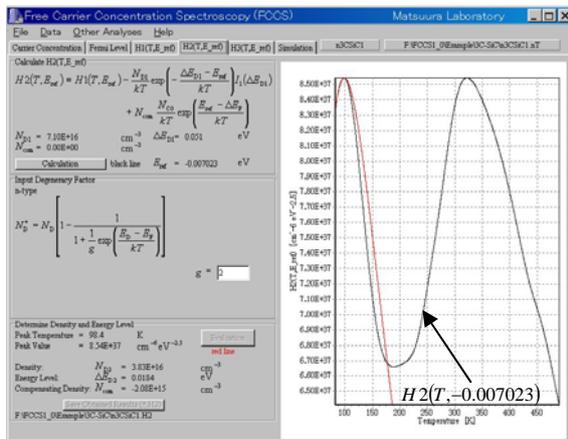


図 5 $H2(T, -0.007023)$

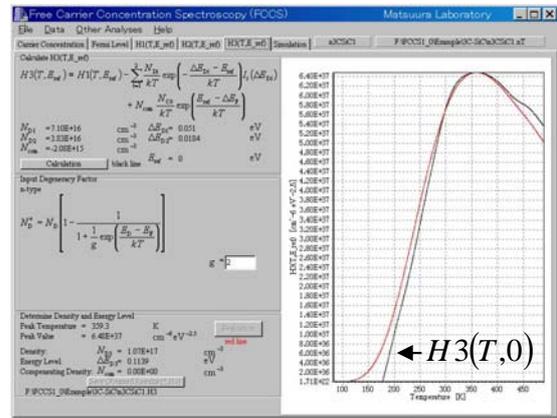


図 6 $H3(T, 0)$

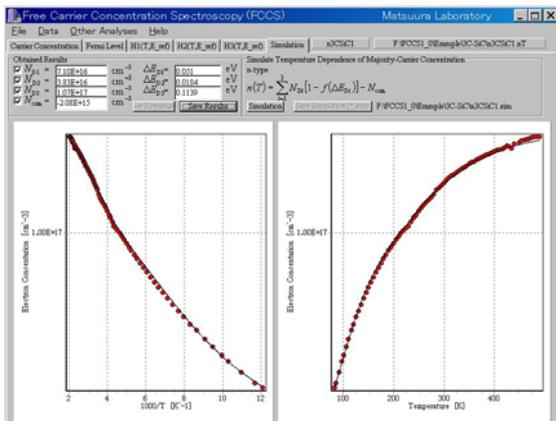


図 7 実験結果とシミュレーション結果との比較

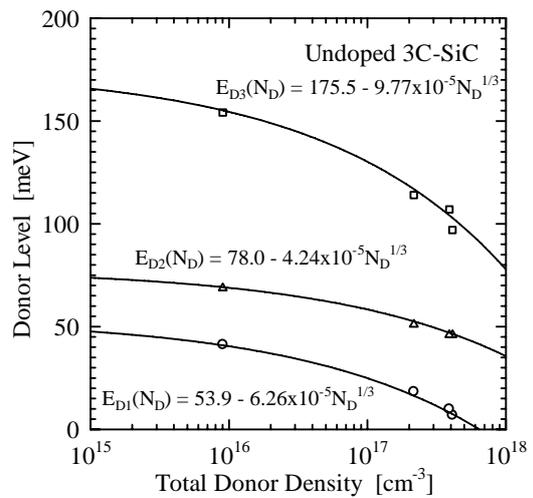


図 8 3C-SiC のドナー準位の全ドナー密度依存性

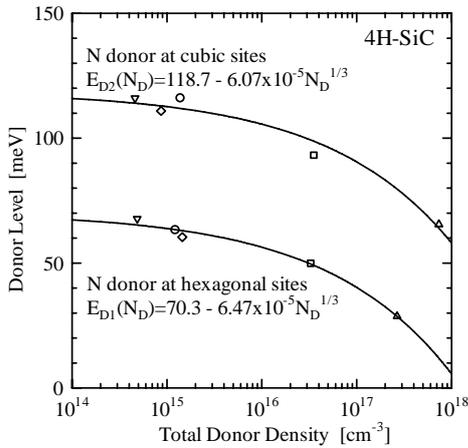


図 9 4H-SiC のドナー準位の全ドナー密度依存性

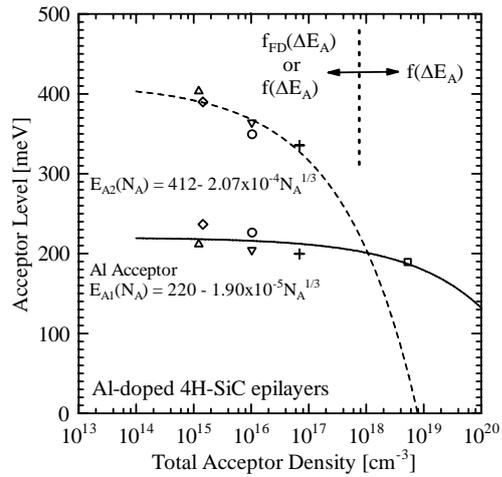
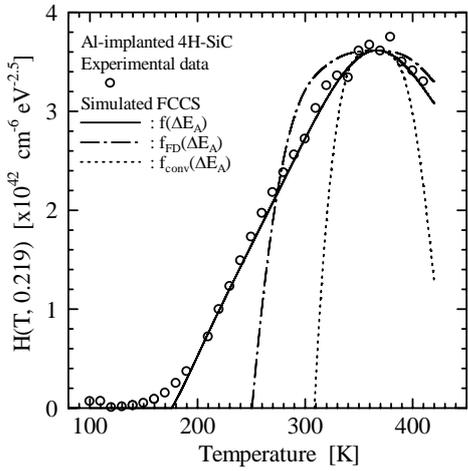
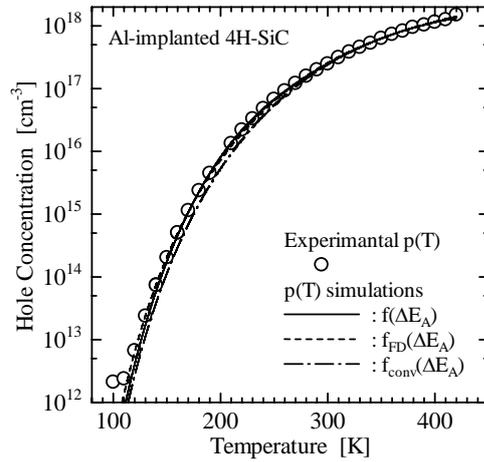


図 10 アクセプタ準位のアクセプタ密度依存性



(a) FCCS 信号



(b) 正孔密度の温度依存性

図 11 高濃度の Al をイオン注入した p 型 4H-SiC の評価

表 1 高濃度の Al を含む 4H-SiC 中のアクセプタ評価の分布関数の依存性

	N_A [cm ⁻³]	ΔE_A [meV]	N_D [cm ⁻³]
$f(\Delta E_A)$	5.5×10^{18}	177	7.4×10^{16}
$f_{FD}(\Delta E_A)$	3.5×10^{19}	162	1.3×10^{18}
$f_{conv}(\Delta E_A)$	6.0×10^{20}	176	1.4×10^{19}

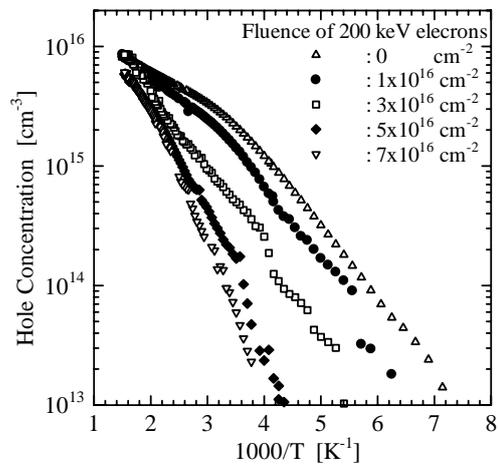


図 12 200 keV 電子線照射による Al-doped 4H-SiC の正孔密度の温度依存性の変化

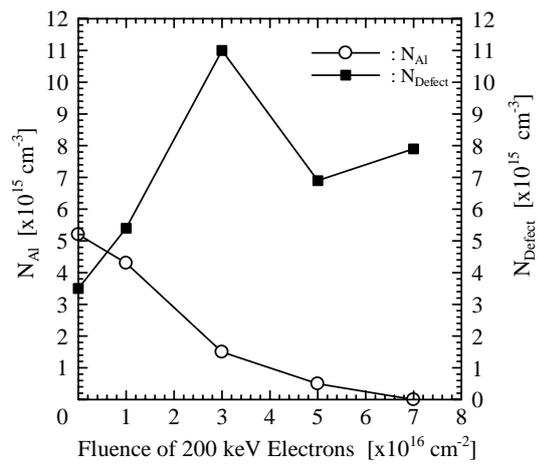


図 13 200 keV 電子線照射による Al-doped 4H-SiC 中のアクセプタ密度の変化