放電に依る結晶整流器の表面処理に就いて

中 野 朝 安*

THE SURFACE TREATMENT OF CRYSTAL RECTIFIER BY GLOW DISCHARGE.

BY

Tomoyasu NAKANO*

(Institute of Electrical Communication Engineering, Faculty of Engineering)

Synopsi: This paper deals with a new and very interesting technique by which the properties of p type silicon surface are altered very materially by bombardment with ions of such gases as nitrogen, air and argon, and with other semicondctor metarial such as. n type Si, p and n type Ge etc. This technique is reported by R. S. Ohl in Bell Laboratory about the same time 1952. My report is independent from his. Of course physical prinsiple is the same, but my technique by glow discharge is different in the point of several variables of experiment such as in velocity, intensity of bombarding current, length of time of bombardment, etc. My experimental results are easier superior, and more satisfactory. This technique is only effective to p type Si, and not effective to other semiconductor material. From this results, we consider that ion bombardment produces the donor level by lattice defect in silicon. I could not understand the relativity of a particle and positive ion.

1. 緒 言

私が放電に依つて結晶整流器の表面を衝くと其の表面に変化を来して整流性が変化すると言う事を発見した時と時を同じうして米国のベル研究所の人々が同様な結果を発表 (2) した。勿論本質的には同様な物理的意味を有するものであるが技術的な内容が大いに異る。即ち彼等は高真空で電子放射に依つてイオンを発生し其のイオンを結晶体に衝撃せしめたのに反して、私は暈光放電を用いた。其の結果、其等の処理の変数の値、(即ちイオン電流、加速電圧、放電時間、試料の温度、真空度、電界強度等)が試料温度、イ

^{*} 信州大学工学部助教授

^{*} Assistant Professor of Shinshu University.

オンの量,其の energy 及び其等の損失に影響して特性が変化して来る。

此の様にして発生したイオンは高加速電圧の為結晶表面に高い energy を与える。其の energy の或るものは熱と成るは勿論で有るが,其の一部は半導体結晶に dislocation 格子欠陥を生ぜしめそれが不純物作用をする。其の作用は殆ど n型に作動する。此の結果, p型半導体ならば,其の表面の電導性が次第に打消されて減少し最後には表面の極く薄い層は n型に変換して,所謂 p~n junction を作つて居るかの如くに成る。

其の結果、整流性の本体で有る堰層が次第に発達し増大して整流性が非常に改善される。然し此の様な作用は硅素(Si)に於てだけ顕著で有るが其の他の半導体Ge, Se, Cu_2O 等には其の作用は顕著ではない様である。但し α 粒子、deutron、deutron、deutron 等の粒子に依る衝撃はdeutron ion の作用と又別の結果を生ずる事との関係は未だ明らかではない。

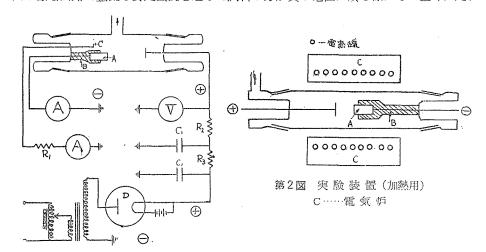
2. 放 電 条 件(p型Siに就いて)

2. 1 実 験 方 法

第1図に放電管及び其の回路を示す。試料の入れ換えの便利の為,組立式にした。

第1図の(C)は補助電極で点弧の際,又は放電の不安定な時に用いるもので試料(A)にかいる電圧より低く成る様にして置く。

試料の面は金属面と異り放電し難いので放電を行い易い金属面でより低い電圧で放電を行わしめて其れに依りて生ずる ion を試料 (A) の方に引き着けるのである。放電は図の様な回路で整流し安定抵抗を通して試料の方が負の電位に成る様にして置く。此れ



第1図 実 験 装 置(暈光放電用)

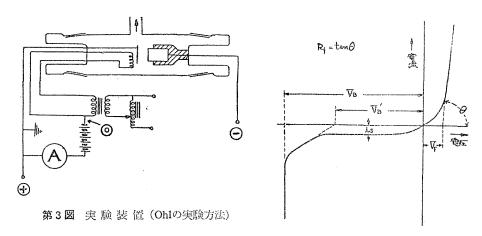
A…試 料, C₁…1μΓ

B…絶縁物, R₁…30K~100KΩ

C …補助電極 , R2 …100K €

D…整流管, R₃…5KΩ

に依り放電に於て発生する ion は正の電荷を持つて居る為(A)の方に移動して試料の面に衝撃する。又試料の温度を上る為に第2図の様に炉中にシリカ管で作つた放電管を入れて外部より加熱した。(第2図参照)



第4図 VF, VB, V'B, IS, Rf の定義

第3図はベル研究所の方法を真似たものである。此れは第1図とはイオン発生装置が 異るものである為に正の方を接地した。

ベルのものは此の外に加熱の為カーボンの上に試料を乗せて其れを外部から高周波加 熱して居る。此の装置は電子放射を用いる為高真空で行われる。

整流の特性の変数 V_F , V_B , i_s , R_f を第4図の様に定義する。

2. 2 気圧に依る変化

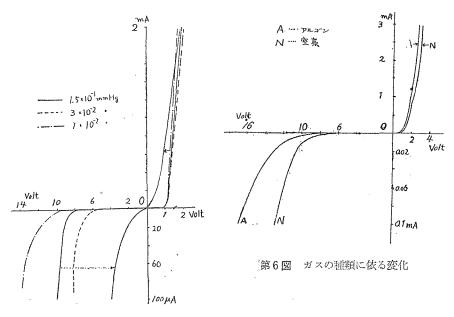
私は最初に此の放電処理を考えついたのは半導体に放電すると整流に何等かの影響を与えるという事は知られて居る事から、窒素が5属の物質であるので4属のp型Siには不純物作用としての影響が大きいであろうと考え此の窒素の放電に依つてSiの内部に衝き込んでやれば整流が改善されるであろうと思つて居たのである。此の為実験は多量の窒素という意味で低真空から実験を行つた。実験は最後は純粋な窒素ガスを用いて実験を行つたが、其の結果は空気中と余り変化を示さないので今度特別にことわらない限り全て空気中の放電を用いたものである。実験は放電々流1mA/cm²、時間約30分で行う。其の結果、第5図から分る様に

- (a) 気圧 1 mmHg 以上の場合は Si 表面に Si と窒素との化合物を生じて其れが絶縁物と成る。
- (b) 10⁻¹ mm Hg, 整流比が 1000 倍以上のものが得られるが極めて不安定で測定毎に 其の値が変化する。
- (c) 10-2 mmHg, 安定性を増して来るが数mAで破壊する。

(d) 10-3 mmHg, 安定度は増大し数mAでも特性の変化は生ずるも(後述)破壊する 事はなくなる。今後の実験にはほど此の程度の真空度を用いる。

以上の実験から整流性は1mmHg 程度の気圧中の放電から改善され気圧の低い程安定で破壊し難く日つ VBが増大する。

然しアルゴン中の放電の場合は第6図に示す様に窒素中放電処理より V_B が増大する傾向を持ちかつ安定である。即ち気体の種類に依らず放電効果が現れるので、イオンの衝突に依る機械的な Si 表面の変化に依るものと思う。Si 表面が cathode sputtering を生じる程度であるので、格子欠陥の発生も充分可能であり、其れが不純物作用をして整流性を向上させたものと考えられる。



第5図 放電気圧に依る響影

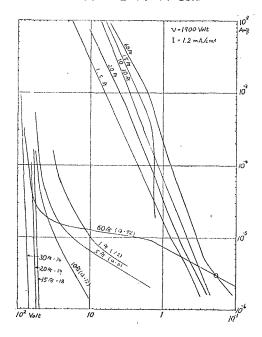
2. 3 交流放電の効果

実用上の見地から交流放電を行つたが、30分間の放電では其の効果が認め難いが、2時間以上放電を続行すれば整流性は改善されるが、直流放電の時より特性も悪く、不安定で且つ破壊し易い。

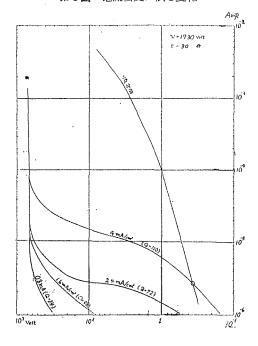
交流放電では Si はイオン(イオン電流小)と電子(電子電流大)とで交互に衝撃を受けるはずである。併し電子をX線装置で30分間30,000VでSi表面に衝撃して見たが、Siの整流性は変化しなかつた。此れから考えて交流放電が直流放電とそれ程異るのは電界、酸化等に依る差違とも思われるが未だ不明である。

2. 4 放電時間(t)及び放電々流(i)に依る変化

第7図 放電時間に依る変化



第8図 電流密度に依る変化



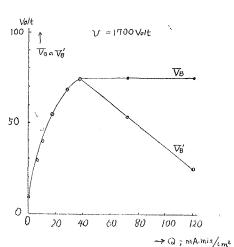
放電々圧を1,700V,放電々流1.2mA で放電時間を変化せしめた場合の変化 を第7図に示す。又放電々圧1,700 V で放電時間30分で放電々流を変化した 場合を第8図に示す。第7図で長時間 は第8図で大電流に対して同様の傾向 を示す。

此れから考えるに衝突粒子の数に依つて特性は変化するものと考えられる。其れ故(電流×時間)=Qを1つの変数と見做して今後議論する事にする。

然し放電々流が数mAを越えると加熱効果(後述)が増大する為整流性が次第に悪く成り、Qだけの変化とは異つて来る。

- (a) $R_f \ge Q$, $R_f \bowtie 0.3 \sim 1 \text{ K} \Omega$ の間に (熱処理と同程度の値である) あり Q と関係を見出し得ずほゞ一定と見 做し得ると思われる。然し無処理の 時より大いに減少して居る。
- (b) V_F 此れは整流針の圧力、即ち接触面積の値に依り変化する為(其の変化は V_FV_B 共に $1\sim7V$ の範囲内である。此の為 V_B には余り影響を与えない事になる。)Qに依る統計的変化を見出し得なかつた。
- (c) VBは Q=40mA, min/cm²で飽和する。然し V'Bは此のQ=40から減少するのはisに依る影響である。
 (isに就いては後述)第9図に示す。此れ等の事よりQの増大に依つて表面の不純物密度が減少し,終いには

p型よりn型に変換せしめる事が出来る。即ちQに依つては或る厚さよりは深く変化せしめる事は出来ないで表面の不純物の密度にのみ変化を与える事が出来る。又 V_B が飽和する値 Q_S はvが今の値より大きく成ると減少しvが小さく成る程増大する。

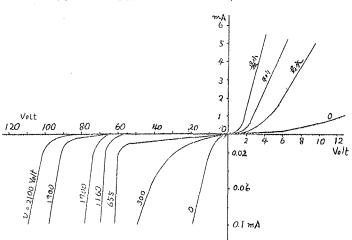


第9図 VB, V'B, とQとの関係

2.5 放電々圧(気圧)に依る変化

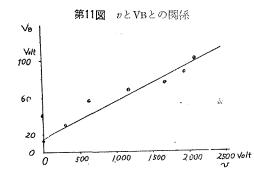
Q=60mA min/cm²程度でほぶ一定の値で放電々圧を変化せしめた場合の変化を第10図に示す。此れは前述の気圧の変化と同一で物理的内容を示すものである。気圧10⁻² mmHg以上の真空度の変化を意味するものである。

Q=60mA. min/cm^2 の値はis も小で V_B も大きく、ほど実験的に最も比較し易い所を用いるのである。



第10図 Vに依る変化 $Q=60 \text{mAmim/cm}^2$, $1.4\Omega \text{cm}$ のSi

- (a) $R_f V_F$ には大きな変化が見当らず、ほど一定と見做し得る様である。
- (b) R_BV_Bは放電々圧の増大と共に増大する。其れを第11図に示す。



放電々圧は約4,000V 程度から V_B の値は次第に飽和するものと推理される (後報) 然し第11図より見ると V_B はv=2,000V 迄比例して増大して居る。

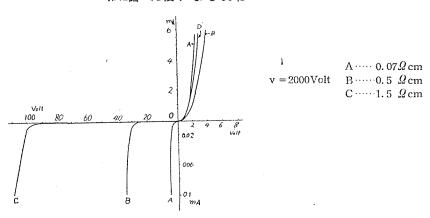
此等の事から気圧が低くなれば放電 々圧が上昇し、衝撃イオンの energy は 増大して来るに 其の効果は結晶の 内部 にほど energy に比例して滲透して現れ

ると考え得る。

2. 6 Siの純度に依る特性変化

Si (p型) の純度に依つて放電に依る特性が変つて来る。今、v=2,000~2,500Vの時の特性をFig. 1]に示す。A, B, C, は 3 種のSi, 比抵抗が 0.07,0.5,1.42cm の特性である。(第12図より)

第12図 純度による変化



(a) V_B は比抵抗が増大すると増大する。ほぶ一次式の関係を示す。 $V_B=60r_p$,此の 関係は Si の p~n junction に於ける関係。 $V_B=40r_n+8r_p$,(r_n : n型の比抵抗, r_p : p型の比抵抗)とは大分異る関係,即ち単なるp~n juncton が結晶の表面に出来て居るのではなくn型に完全に成り切つてない層が depletion layer として存在するし其の上に點接触に成つて居る為に電界の様子も異つて来る為と考えられる。p~n junction のみより考えれば p型は殆んど V_B に寄与出来ないと考えられるので放電に 依つてn型の発生に依り V_B が増大すると見ると r_n が p型の高純度程小と云う事に成る。此れより考えると p型 Si の純度が悪い程 n型に変換し易いという事に成つて矛盾を生

ずるのであるから上の様な考えのみから V_B を決定出来ないと思う。私は簡単に \mathbf{r}_p に 依つて V_B が決定するとのみ考えねばならぬと思う。(放電の場合)

- (b) 上述の如く純度は V_B と大いに関係する。然し R_f を第12図より見るとほ $^{\circ}$ 250~500Q 間に在り,比抵抗に其れ程関係しない様である。此れより見る R_f を単なる一様な抵抗体の幾何学的な拡りより見るのは疑問であり堰層の裾の space charge に依るものではないかと思われる。又 V_F の値は針の接解面積に依つて変化するので純度に依る変化は其れ故顕著には見出され得ないでむしろ変化なしと思われる。
- (c) 以上から解る事は純度の上昇は V_B を上昇せしめる為だけで他に余り変化を与えないので放電処理の時は高純度程其の効果の大きい事がわかる。(堰層の容量と純度との関係は実験準備中)

3. 安 定 性(p型Siに就いて)

3. 1 Creeping に就いて

放電処理に依る特性は一般に creeping を生ずる。(時間に依る変化)然し其の creeping は逆方向は電流が減少し順方向では増大する為に整流には好都合の傾向を取る。此れを第13図に示す。

14 LB HA 8. mA 160 120 100 60 2 20 1.0 8 10 12 min. 2 6 -> 時间

第13図 creeping に就いて

此れは不純Siに数百ボルトで放電した時の creeping を示す。

今, i_f を順方向の電流 (mA), i_B を逆方向の電流 (mA), t を時間 (分) とする。第 13図を解析すると次の様に成る。

$$i_f = 7 - 1.8e^{-t/n}$$
 $n \div 7$
 $i_B = 0.08 + 0.07e^{-t/n}$ $n \div 6$

今此の実験式を説明する為に次の様に考えて見よう。Mottの 理論を以て考察すれば

$$i = A/d \left(1 - e^{-ev/kT}\right) \tag{1}$$

d:depletion layer の厚さ

N: total impurity number

n: impurity density

depletion layer の電界に依り不純物が移動すると考えると、順方向では表面のnが増大し逆ではnが減少する様に成る。即ち順方向では表面に近い所は拡散に依つて濃度が n_0 より上昇し得ないと考えると不純物の時間的変化は次の様に考えられる。即ち

$$dn/dt = \alpha (n_0 - n)$$
 (4)

$$\therefore$$
 log $(n_0-n) = -\alpha t + C$

$$n_0 - n = Ae^{-\alpha t}$$

$$\mathbf{n} = -\mathbf{n}_0 \mathbf{A} \mathbf{e}^{-\alpha t} \tag{5}$$

$$\therefore i = i_0 - Ae^{-\alpha t} \tag{5}$$

同様に逆方向に於ては、no'は此れ以上no減少しない値とする。即ち或る程度

$$dn/dt = -\alpha (n - n_0)$$
 (6)

$$\therefore \quad n = n_0' + Ae^{-\alpha t} \tag{7}$$

$$i = i_0' + Ae^{-\alpha t} \tag{7}$$

以上nが減少すれば depletion layer が増大した事になる。

即ち effectivity が stop すると考えたのである。かゝる様な(5)',(7)'を用ひれば、実験式を一応説明には成るのである。

此の式の中、 n_0 、 α 等は勿論、処理条件、試料の性質に依つて変つて来る。此れは目下実験中であるので後報する。又此の場合の移動する不純物作用が如何なる物理現象かは未だ不明の点である。

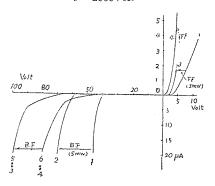
此の様な creeping の性質は純度の悪い試料の場合は、繰り返す中に特性が劣化して来るけれども純度の高い Si では此の性質を用いて forming を行う事が出来る。

3. 2 Forming に就いて

(前述の creeping 現象を用いての forming に就いて述べる)

単なる逆方向 forming (B_F) 順方向 forming (F_F) よりは F_F の後に B_F を行つた方が効果が大きい。即ち B_F , F_F は或る種の相互関係を有する。第13図にv=2,000V , Q=約50の場合の formingに依る変化を示す。(1)は n_0 forming,(2)は(1)の逆方向を 5 mW で forming,(3)は(1)の順方向を 3 mW で forming,(5)は(3)の逆方向を forming した場合,(4)は(3)の順方向を 10mWで forming,(6)は(4)の逆方向を forming したもの。

第14図 Formingに就いて v = 2000 Volt



此れから解る様に forming は 3 mW 程度なら逆方向,順方向が互に特性を変化せしめ合はずに formingの効果を上げる事が可能で有るが forming watt が 10mW を越すと逆方向,順方向は互に他の特性を変化せしめてhysteresis curve を描く様に成る。

叉此れから解る様に ferming に依つて V_B は数倍に増大し V_F , i_s , R_f , は減少せしめる 事が出来て整流比を数百倍以上 s 改善 出来 s

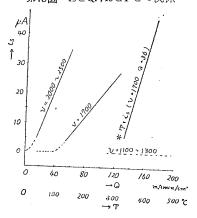
然し逆方向には勿論限界が在り、最後に到達するVBの限界の値を直接加えると break down を生ずるので階段的に forming を重合せねばならない。この様に放電処理の場合には forming は整流性を充分改善出来るけれども前述の如く10mW 程度で特性に変化を生ずる様に不安定で有るので出来れば forming なしに其の限界の特性を得る事が望ましい。

3. 3 is と Q と安定性の関係

Qを増大せしめると V_B も増大し i_s も或る程度は減少したのであるが,Q が余り増大して来ると V_B = Const v_s で i_s が増大して来る。(第7図,第8図参照)其の i_s とQの関係のみを i_s i_s

以上から解る様に V_B が大きくて安定なものを得るには i_S が或る程度以上に大きく成る事を避けられない。即ちQを或る値より大にする事,其の値はvの値に依つて異りvが大きい時にはQは小さい値で充分である。要するに高いenergy のものを或る程度以上の量を与えねばならぬ。其れに依つて表面がp型からn型に変つて居ると思われる程度に成つて来ると安定に成って来るのである。此のp~n 変換は i_S が数 μA 以上のものである時には低電圧の点で順方

第15図 isとQ., isとTとの関係

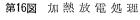


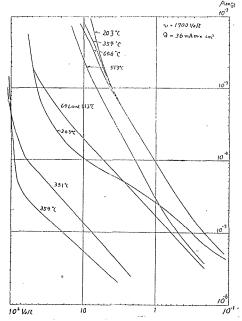
向と逆方向との電流値が反対に成り逆方向の電流値の方が順方向の電流値より大きく成 ・る事から推察される。此れを第7図第8図に〇印で示す。

此れから解る様にQだけ幾ら大きくしても表面に発生する格子欠陥の密度は制限されて、v=1,500V以上でないと表面がn型には成り得ない。即ちvを大きくする事は発生する格子欠陥の密度が内部迄滲透されて堰層の厚さを増大させるばかりではなく、其密度の制限値を上昇せしめる作用をする様に思われる。此の様にして表面がn型に変換して来る程度に成ると安定して来るのである。

3. 4 試料の温度に依る変化

Fig-2に示した様に放電管を炉中に入れて外部から加熱して実験した。其の結果を第 16図に示す。





此の場合、v=1,700V $i=1.2\text{mA/cm}^2$ t=30分で放電を行つた。第16図より解る様に試料の温度を上げるとisが増大する。(Fig14参照) 然しiVB も増大する。然し之には或る温度、300°CiCiO間が適当で有る。それ以上に成るとiVBが減少しiSのみ増大する。即ち余り高温は放電効果を打消してゆくものと思われる。然し或る程度の温度は格子欠陥の生成に寄与する為堰層を大にすると思われる。iSは大きい,然し其の特性に非常に安定である(iS,iS) からも解る様に安定なものを得るには従つて常にiSの増大を或る程度あきらめねばならない。

外部加熱しない場合でも放電してやる と試料の温度は外部に取り出した時の温

度が 50° C は越して居るから、放電中は相当上昇するものと思われる。即ちイオンの衝撃 energy の中の或部分は加熱に用いられるのであろう。Qが増大,vが増大するとisが増大するのは加熱の作用が相当補助的作用をして居るものと思う。

4. Ohl の方法との比較

(a) 放電々圧,時間を一定にして

第17図, A:無処理特性, B:1,000V;数μA;10分(Ohlの方法), C:1,000V;500

μA; 10分; Q=20mA min/cm² (量光放電), Ohlの方法に依つても無処理の特性よりは 整流性は増大するが、量光放電の整流性には及ばない。

(b) 試料を加熱しながら放電する時

(a) 次と同様な条件で試料にタングステン線を巻付け加熱しながら放電すると Ohl の方法で1,000V,数 μA ;10分,0.1mm直径のタングステン線で加熱しながら放電する と、順方向はCで、逆方向はBと同程度と成る。又0.2mm直径のタングステン線で加熱 すると順方向、逆方向共にC特性と同様に成る。即ち試料を加熱するとOhlの方法に依 るものも暈光放電に依る特性を同様に成る事を知る。之より暈光放電の場合の電流が 500µAで百倍も大きい為,之に依つて試料を加熱したものとも推察出来る。技術的に云 えば量光放電では加熱の手数を電流の大きい事で除く事が出来る。

(C) (C) はQ=20mA min/cm²であった が(D), (E)はQ=120mA min/cm²で量光 放電したもの、(D)は(E)をformingした 時の特性である。此れから解る様に Qが大 きく成つて来ると逆方向特に逆耐圧では私 の方法の方がforming出来るだけ大と成る。 no forming の量光放電と熱したOhlの VB は相等しい。量光放電による逆特性の Ohlより良好なのは電流が大でQが大に出 来て、試料を熱する効果を持つ。又熱する 事の不用と云う事の他に, 格子欠陥の表面 に於ける密度を大にする為back forming を有効ならしめる為と思われる。又量光放



第17図 Ohlの方法との比較

volt 100 006 OIMA t B 2 mmst and from

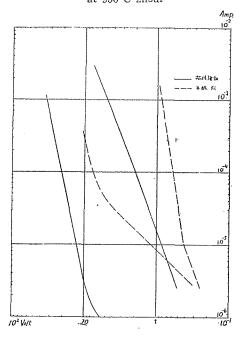
電の方は電位傾度が急の為に ionのenergyが大と成り高電圧に相当する事に成るのかも 知れない。とにかく同じ放電々圧では暈光放電の方が遙かに簡便に有効に優秀な結果を 得る事が出来る。但し数千ボルト迄で其れ以上は暈光放電が出来なくなるか ら 暈 光 放 電の出来る範囲内での事である。然し其の範囲内で充分満足出来る様なものを得る事が 出来ると思う。

5. 放電処理と加熱処理との関連性

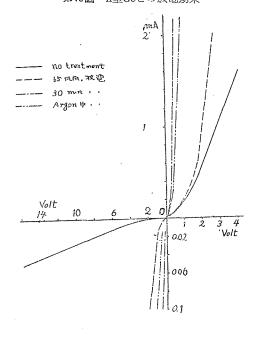
(a) p型Siの純度と処理の効果

p型 Si を 950°Cで2時間加熱処理後HFで充分洗滌すると整流性は向上する。此の結 果を第18図に示す。高純度のSiは不純なSiより V_E , V_F が共に大きい為に、特性を整

第18図 熱処理とSiの純度の関係 at 950°C 2hour



第19図 n型Geとの放電効果



流比で比較すると後者と同程度の特性である。即ち加熱処理では高純度Siの素材の有利性を発揮し得ない。併し高純度Siに放電処理を施すと,前述の様に順方向特性が加熱処理したものと同程度でもVBが数倍にも増大する。即ち加熱処理の効果はv,Qの小さい場合に相当する。従つて高純度Siでは特に放電処理の方が加熱処理より其の効果が大で,より整流性を改善出来る。

(b) n型Siの放電処理効果

加熱処理効果はn型Siに対して微弱であつたが,放電処理を施しても整流性は改善されない。即ち処理前と同様である。

(c) Geの放電処理効果

無処理でも良好な整流を持つn型Ge に放電処理を施すと、第19図に示す様に放電時間が長ければ長い程順方向及び逆方向の抵抗が減少して、遂には整流性を失う。一方p型Geでは整流性は殆んど変らず、やム抵抗が増加する傾向を持つ。

6. 結 言

放電処理が何如なる理由でSiにはその効果が大きく Geには小さいかは私には不明であるが、 α 粒子はGeに有効でSiにはあまり有効でない事に関連性がある様に思われる。即ち α 粒子の衝撃は・Geに対してp型の不純物作用をする格子欠陥を発生せしめると考えられている。これと同様に正イオンの衝

撃はn型の不純物作用の格子欠陥をつくるものと思う。このためp型では整流が改善される。又私の方法はOhlの方法より簡便でより優秀な結果を得た。又安定性を問題とする場合にはisは損失であるがisのある程度大きい事は止むを得ないと思う。

この実験の結果の利用方面は多々ありトランジスター作用,光電効果等の作用も充分 現われると思われるが後日の実験報告とする,

最後にこの実験のため非常にお世話になつた東北大学渡辺寧先生,試料を拝借した電 々公社電通研金井技官,種々御助力くださった東北大学大内助教授,八田助教授,高 松氏,実験を手伝つてくれた東北大学々生大西,東野,*河野,井神の諸君,信州大学々 生森,松本,篠原,伝田の諸君に厚く謝意を表する。

参考文献

- (1) 渡辺 寧,中野朝安他,日本物理学会講演会 昭.27.4.
- (2) P.S.Ohl, B.S, T.J. 31, 104 ('52); 31, 804 ('52)
- (3) 渡辺 寧,中野朝安,東北大学電通談話会記録21.1 (昭27.7) 電気 2 学会東京支部講演会予講 (昭27.10)
- (4) 阿部 清, Cu₂O, Se. に関する研究が先に報告されている、電気学会大会予講及び関西 支部大会の予講
- (5) 渡辺 寧, 中野朝安, 電学誌 73.776. (昭.28.5)
- (6) 東北大学金研,小松氏の析出法に依つて作つた試料,
- (7)(8) 金井康夫, 通研成果報告, 46号, 185号
- (9) G.L. Pearson and B. Sawyer, I.R.E. 40.11.1348. ('52)
- (10) 渡辺 寧,中野朝安,電学誌,73.773. (昭28.2)
- (11) 渡辺 寧,中野朝安,物理学会講演会予講(昭29.4)
- (I2) N.F. Moff, R.W. Gurney 署イオン結晶論
- (13) 渡辺 寧,中野朝安,他,電気2学会講演会予講(昭28.5)
- (4) H.C. Torry &. C. A. Whitmer; Crystal Rectifier 及び(10)参照
- (15) 渡辺 寧,中野朝安,東北大学電通談話会記録21.1 (昭27.7)
 - 日本物理学会講演要旨(昭27.10)
- (16) K. Lark-Horovitz etc; Phys. Rev. 83.2 ('51)