レーザーおよび電子ビームアニール

大村 八通*・吉井新太郎**・滝川 忠宏*・重松 孝***

(昭和55年5月2日受理)

Laser and Electron Beam Annealing

Yamichi OHMURA*, Shintaro YOSHII**,

Tadahiro TAKIGAWA*, and Takashi SHIGEMATSU***

(*Toshiba R & D Center, Kawasaki, Kanagawa, Japan)

(**Toshiba Semiconductor Device Eng. Lab., Kawasaki, Kanagawa, Japan)

(***Toshiba Electron Tube and Device Division, Kawasaki, Kanagawa, Japan)

(Received May 2, 1980)

1. はじめに

イオン注入法がすっかり定着し、次第に拡散の領域に取ってかわろうという頃、レーザーアニールが比較的突然現れ、応用研究の分野を大げさに言うと興奮のルツボに陥れた。第5回イオン注入国際会議(1976)でソ連の研究者¹⁾により報告された時はさしたる注目は払われなかったが、イタリアのグループの追試の結果がアメリカで報告されるにおよんで研究が一気に加速された²⁾。それは特に“高濃度イオン注入+熱アニール”という方式が持つ弱点を解決し、イオン注入法に新たな可能性を吹き込むものと期待されたからである。すなわち高濃度イオン注入層ではイオンの軌跡のまわりに作られる格子欠陥の領域が重なり合う結果、格子不整が著しくなり、これをアニールするにはより高温を要する。しかし高温での熱アニールは表面付近の不純物を半導体の奥深く拡散せしめてしまう。このような熱アニールに対し、レーザーアニール法は表面のみを加熱するので不純物の熱拡がりが少ないと考えられた。このようなイオン注入層のアニールでスタートしたレーザーアニールにはその後エピタキシャル成長の可能性も見出された。イオン注入レーザーアニールダイオードから始めてバイポーラトランジスタ、MOS トランジスタなどのイオン注入ドープ部のアニール、各種の多層膜構造の製作、改良などとデバイス製作の一つのプロセスとして応用が試みられた。一方レーザービームの代りにパルスあるいは cw 電子ビームを

照射するアニール法も現われ、レーザーアニールのもつ欠点がある意味で補うものとして研究が活発になって来た。すなわち IEEE の第12回 Photovoltaic Specialists Conf. (1976) で Spire 社の Kirkpatrick⁷⁶⁾ らにより、パルス電子ビームの太陽電池への応用が発表されて以来、レーザーアニール同様、年を追うごとに発表件数が増えている。表1に1979年のアメリカにおける諸シンポジウムでの発表件数を示す。

この解説ではまずレーザーアニール法、電子ビームアニール法はどのような装置で行われるかを説明する。次にレーザー光とこれを吸収する半導体、誘電体の持つ特性との関連、レーザービームや電子ビームでいかに半導体の表面温度が高まるか、これらのアニール機構の現在

表1 1979年における米国内での電子ビームアニールに関する発表件数

15th Sym. Electron, Ion and Photon Beam Technology	1979. 5	4件
Electronic Material Conf.	1979. 6	4件
IEEE 37th Ann. Device Research Conf.	1979. 6	2件
Sym. Laser and Electron Beam Processing of Electronic Materials (ECS)	1979.10	13件
Material Research Society Sym./Laser and Electron Beam Processing of Materials	1979.11	19件

* 東芝総合研究所(神奈川県川崎市)

** 東芝半導体技術研究所(神奈川県川崎市)

*** 東芝電子事業部(神奈川県川崎市)

図1 レーザー発振波長⁴⁾

の理解を説明する。エネルギー吸収後の温度変化、溶融状態の変化の計算機シミュレーションも紹介する。次にこれらアニールの実例としてイオン注入層のアニール、エピタキシャル成長、電極形成などに分けて述べる。これらアニール法はいくつかのデバイス製作に適用されている。これらを紹介し、最後に各々のアニール法の特徴をまとめあるいは比較し将来の展望も述べる。

なお簡単のため2.以下でしばしば登場する言葉に略語を使用する。レーザーアニール LA (laser annealing) および電子ビームアニール EBA (electron beam annealing) に対し、通常炉中の熱アニールを炉アニール FA (fur-

nace annealing) とする。パルスレーザーアニールおよびパルス電子ビームアニールを夫々 PLA (pulsed laser annealing) および PEBA (pulsed electron beam annealing), cw 走査型のそれを夫々 SLA (scanned laser annealing) および SEBA (scanned electron beam annealing) と略称する。

終わりに記載した参考文献では LA 関係を説明の順序に従って 1~74 までに配置した。EBA では PEBA 関係の文献を 76~124, 148, 149 に, SEBA 関係の文献を 125~147 にまとめた。

2. 装 置

2.1 レーザーアニール装置

LA 装置の特性および性能は使用されるレーザー光源に大きく依存する。使用するレーザー光源の選択は次のような観点から行われる。

(1) LA を行う対象からの選択

例えば半導体基板の種類 (Si, Ge, GaAs, InSb など), 被照射面の状態 (不純物イオン注入層など)

被照射面の多層構造化 (層の材質, 例えば多結晶 Si, 酸化膜などおよびその材質の組み合わせ)

(2) LA で生ずる現象からの選択

固相現象又は液相現象

表2 レーザー装置の特性・性能

レーザー	発振波長 ^{*1}	発振モード	パルス幅	出力 ^{*2}	ビーム径 ^{*3}	pulse rate
Nd: YAG	1.06μm 0.53(SHG) ^{*4}	TEM ₀₀ , Q スイッチ	100~200ns	~5mJ/pulse ~2	40~100μm	20kHz
Nd: YAG	1.06 0.53(SHG)	TEM ₀₀ , Q スイッチ	10~20ns	~500mJ/pulse ~200	~4mm	10~50pps
Ar { Kr {	5145, 4880, 4765Å 6471, 5682, 5309Å	TEM ₀₀ , cw	1~10 ⁻³ s ^{*5}	10~20W	~40μm	
Ruby	6948Å	TEM ₀₀ , Q スイッチ	~20ns	~1.0J/pulse	~6mm	~5pps
CO ₂	10~10.7μm 9.1~9.7	TEM ₀₀ , cw TEM ₀₀ , Q スイッチ	1~10 ⁻³ s ^{*5} 100ns	~1kW 10mJ/pulse		10kHz

pps (pulse per sec), ppm (pulse per minute)

^{*1} 図1 参照

^{*2} 最も入手に手頃なものの代表値例で, Nd: YAG レーザーやルビーレーザーには市販装置で出力数 10J/pulse (発振器-増幅器構成) のものがある。

^{*3} ^{*2} で述べた出力で半導体をアニールし得る照射面積の直径。従って ^{*2}, ^{*3} からアニール照射強度 (J/cm²) が大略算出される。

^{*4} second harmonic generated (or frequency-doubled)

^{*5} dwell-time

図2 cw Ar レーザービームの走査方法⁵⁾

しかしこれらの目的に最もかなったレーザーがどれであるかについては、必ずしも定説がない。現存のレーザー装置の中で強度的に使用可能なものを選択的に用いているのが現状で、照射ビームのモードなどについては必ずしも配慮されてない。しかし均一な LA を行うためには少くとも空間的なモードは単一モード（強度分布がガウス型）かそれに近いモードであることが必要である。更にはこのような単一モードを光学系を通して平坦な強度分布に変換することが必要である。そのような例としてつや消しガラスなどを通して変換を行っている場合がある³⁾。現在使われているレーザー装置にはルビーレーザー、Nd: YAG レーザー、ガスレーザー（Ar レーザー、Kr レーザー、CO₂ レーザーなど）がある。図1はこれらレーザーの発振波長を示す⁴⁾。

また表2はこれらレーザー装置の特性、性能を示す。照射の方法には

- (1) パルス方式：所要箇所を一度に LA する方式
- (2) 走査方式：小さい照射面積で走査しながら全面を LA する方式（図2に示す⁵⁾）

の2つがある。後者の方式では必要部分のみをアニールする選択アニールも可能である。

LA 装置としてはレーザー装置、光学系（集光、拡大、ビーム補正等）、XY テーブル及び駆動部から構成されるのが一般的である。市販されている装置には Quantronix 社製の準量産用 Nd: YAG (SHG) レーザー (τ : 180 ns) Model 610 Epitherm (図3)、Coherent Rad 社製の Coherent System 5000 (cw Ar レーザー)、NEC 社製の Nd: YAG (SHG) レーザー (τ : 200 ns) LA 装置などがある。

照射光としてはかならずしもコヒーレントな光を用いる必要もなく、例えば Ar 又は Xe フラッシュランプ⁶⁾ (図4)、高圧Xe フラッシュランプ⁷⁾、赤外線ランプ⁸⁾ 太陽光⁹⁾ などによる加熱も行われている。

2.2 電子ビームアニール装置

EBA 装置では加速電圧が可変であること、LA で生ずるモードの問題がないこと、被照射物質による吸収係数の差が小さいことなどのため、対象物によって装置を選択する必要がある。選択はアニールの方式によってな

図3 Quantronix 社のレーザーアニール装置 Model 610 Epitherm

れる。

EBA の方式には LA と同様パルス方式と走査方式がある。前者はイオン注入技術と組み合わせられた太陽電池大量生産の手段として開発され、Spire 社から製造用¹⁴⁾ (図5) 及び実験用⁸⁴⁾ (図6) の2機種が市販されている。国内では山本¹²²⁾ により装置の製作が試みられている。Spire 社の装置⁸¹⁾ のカソードは炭素、アノードはタングステンメッシュから構成されている。大容量コンデンサーに蓄えられた電荷はカソード・アノード間で一気に放電され、電子ビーム流となって基板を照射する。両装置の主な仕様を表3に示す¹⁰⁾。

図7はこの装置の電子ビームのエネルギー分布を示

図4 アークフラッシュランプの構造図⁶⁾

図5 Spire 社製造用電子ビームアニール装置¹⁴⁹⁾

す⁸²⁾。平均の電子エネルギーは12 keVで、照射エネルギーの均一性は5 cm のビーム径に対し±5%である。電子ビームの均一性については、イオン注入試料の層抵抗^{83,90)}やダイオードのリーク電流¹⁰³⁾ のばらつき、被照射酸化層の顕微鏡観察¹¹¹⁾ などで評価されている。図8はLittleら⁸³⁾の報告で、 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ のPイオン注入試料をPEBAした後の層抵抗の均一性である。

このデータではかなり良好な均一性を示しているが、他方Kaminsら¹⁰³⁾のダイオードの逆方向電流測定では±5%の均一性をもつビームでアニールしているにもかかわらず、その面内分布にはばらつきがみられ、これはビーム自体のなお不十分な均一性に基づく結論されている(図9)。

またデバイス構造をもつ被照射面をPEBAすると、

図6 Spire 社実験用電子ビームアニール装置⁸⁴⁾

図7 装置の電流電圧特性より求めた電子ビームエネルギー分布⁸²⁾

特に酸化層がある領域で不均一性に基く表面の荒れの部分的存在がみられる¹¹¹⁾。このようにパルス方式は適用の仕方によっては面内の不均一性に難点がある。

LSIの製造には均一性に優れ、かつ再拡散を起こさない点で走査アニールが向いていると考えられ、電子ビーム溶接機^{126,144)}やSEMあるいはその改造機¹³¹⁾により研究が行われている。図10はMcMahonらの作製した実験機で、Superzap Iと呼ばれる^{136,139)}。

また図11にこの装置によるSi中のエネルギー損失を示す。

この装置はSEBAを目的として作られ、高輝度電子銃、ブランキング機能、X線シールドを備えている。偏向系にはマイクロプロセッサを備えており、ブランキング機能と合わせてベクタースキャンを行うこともできる。Krimmelら¹⁴¹⁾は円形ガウス型ビームより細い線状ビームが有利であると示唆している。このような発展形態は電子ビーム露光装置のそれに類似しているといえよう。表4に現在までに発表されているSEBAの性能を示す。

表3 Spire 社パルス型電子ビームアニール装置仕様¹⁰⁾

機 種	SPI-PULSE6000	SPI-PULSE300
項 目		
加 速 電 圧	5~300kV	5~100kV
電 流	1~40kA	1~10kA
パ ル ス 幅	80ns	60ns
エ ネ ル ギ ー (1パルス当り)	300J	20J
フル エ ン ス	0.01~10J/cm ²	0.01~10J/cm ²
照 射 面 積	5~100cm ²	5~25cm ²
処 理 能 力	120枚/hour	60枚/hour

PEBA SIGNATURE (10 ohms-cm, 2×10^{15} P⁺/cm², 10keV)
 図8 10keVで 2×10^{15} /cm²のPイオン注入した後5cmビーム径の電子ビームでアニールした時の層抵抗の均一性⁶³⁾

図9 $900\mu\text{m}^2$ のダイオードの5Vでの逆方向電流の面内分布. ダイオード間の距離は中心間で $3400\mu\text{m}$ ¹⁰³⁾

3. アニール機構

ここでは始めに LA での光の吸収を考察する. 光の吸収は半導体ではその真性および非真性な性質に著しく存在する. 短波長では基礎吸収が主体である. 図12は Celler¹¹⁾による Ge, Si を始めとするいくつかの半導体の基礎吸収端付近の吸収係数と波長の関係を示す. 基礎吸収端より長波長でも

- (deep level) impurity
- defects
- free carrier absorption
- interband
- lattice vibration

multiphoton
dielectric breakdown

などの機構により吸収が存在する. これらの始めの方は基礎吸収に比較して弱い吸収である. 終わりの方のいくつかは入射光が強くなればなる程吸収係数が増大するという非線形効果を持っている. これらは一見して判るようにターゲット物質の状態に関係し, 図12のターゲット温度のみならずイオン注入欠陥やあらかじめ不純物が多量にドーピングしてあるかどうかなどに依存する. 図13は同じく Celler¹¹⁾による非晶質 Si と, 更に Gaをドーピングした非晶質Siの吸収係数のフォトンエネルギーに対する関係をプロットしたもので単結晶に対しこれらの効果がいかに大であるかを示している.

表4 SEBA 装置の主な性能 (典型的使用条件を示す)

主な研究機関	加速電圧	ビーム径	ビーム電流	偏向速度	フルエンス	特 記	主な参考文献
Stanford Elec. Lab.	30kV	$300\mu\text{m}$	0.5mA	2.5cm/s	—	電子ビーム溶接機からの改造	126, 132
Cambridge Univ.	30kV	$40\mu\text{m}$	1.5mA	$\leq 2 \times 10^4$ cm/s	$0.6\text{J}/\text{cm}^2$	専用機, ベクタースキャン可能	137, 138 139, 140
Xerox	10~30kV	$2.4\mu\text{m}$	15~60 μA	25cm/s	—	SEM からの改造	131
Goethe Univ. Siemens	70~100kV	1mm	3.5mA	$1 \sim 10^4$ cm/s	$\leq 200\text{J}/\text{cm}^2$	—	142, 143
LAMEL-CNR Lab.	20kV	1cm	150mA	1cm/s	—	—	144

図10 McMahon らの走査形電子ビームアニール装置¹³⁹⁾

これらの光の吸収により多数の非平衡電子，正孔(対)が発生し，あるいは特定の格子振動が強く励起される．高エネルギーの電子，正孔はフォノンを放出しながら伝導帯端，価電子帯端までエネルギーを下げ再結合により

図11 Si 中のエネルギー損失¹³⁹⁾

図12 いくつかの半導体の吸収係数¹¹⁾

消滅する．これらは 10^{-18} 秒というような短い時間内に起こり格子温度の上昇となって現れる．

このようにして比較的表面上で固体に吸収された光のエネルギーは熱となりその付近の固体の温度を上昇させ，

図13 非晶質および単結晶 Si の吸収係数¹¹⁾

図14 PLA における非晶質 Si の表面温度の計算値¹²⁾

固体の奥へ伝播する。この際固体の表面からの輻射損失は非常に小さく、省略してよい。従って固体中の深さ方向の温度変化は次の熱伝導方程式の解で表されよう。

図15 PLA における非晶質 Si の表面熔融層厚さの時間的変化の計算値¹²⁾

図16 Nd:YAG レーザーによる PLA でのレーザー透過光と He-Ne レーザー反射光測定¹³⁾

$$\frac{\partial}{\partial t} (c\rho T) = G + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1)$$

ここで G は深さ z 、温度 T 、時間 t に依存する熱量発生、 c : 熱容量、 ρ : 密度、 k : 熱伝導度である。 k が著しく温度に依存するため解析解は得られない。また表面の熔融を考慮すればますます複雑になる。レーザー光吸収の初期部分を考えてみると、温度上昇により半導体のバンドギャップが減少する結果吸収係数が増加する。また熱伝導度は温度上昇により低下するので表面からの熱伝導は減少する。このように正のフィードバックがかかり表面層が熔融するに至る。

一例として Baeri ら¹²⁾ の行った計算例を図14および図15に示す。図14は非晶質 Si の表面層の温度変化を示す。下のガウス型（実線）および矩形波型（点線）のルビーレーザーパルス 1 J/cm^2 に対し熱伝導度にある仮定をおくと温度は融点に達する。図15は点線のガウス型のいくつかのエネルギーのレーザー光を照射した際の Si 熔融層の厚さの時間変化を示す。 2.5 J/cm^2 では $7000 \text{ \AA}$ 厚の層が熔融し 500 ns 程度液体の状態が持続する。

これらの計算および後述の多くの実験が示すように前述のレーザーの波長について大切な量はレーザー光のパルス幅、持続時間である。表5は種々の実験および計算によって得られた高濃度イオン注入層の LA、単結晶上の非晶質層や多結晶層のレーザーエピタキシャル成長などに要するレーザーパルスエネルギー密度とパルス幅の関係を示す。これらの値は大よその値を示しているが、

表5 LA に必要なエネルギー密度のパルス幅依存性

レーザー種類	ルビー, Nd: YAG	ルビー, Nd: YAG	ルビー, Nd: YAG	ルビー	Ar, Kr
パルス幅	20-50ns	~200ns	~1ms	~10ms	cw
エネルギー密度	0.3-0.8J/cm ²	2-5J/cm ²	~50J/cm ²	100-200J/cm ²	100-700J/cm ²

図17 (100) Si における 500 Å の非晶質層の固相エピタキシャル成長時間の温度依存性の計算¹⁴⁾

短いパルス幅程パルス当りのエネルギーが少く、パルス幅が長くなるにつれて多くなる。≒msないし cw の場合では半導体ウェーハの厚さが問題となる。ここでの場合は0.2~0.5 mm 厚の Si の場合である。≒10ms から cw レーザーの場合に必要なエネルギーは実はウェーハ全体をほぼ必要温度に上昇させるに等しい値になる。

次にパルス幅の最も重要な問題として、短いパルス幅の LA では表面が溶融する。それに反し表面が溶融しないようにエネルギー密度を下げると、期待されるアニールが起らない。Auston ら¹³⁾は Si の表面が溶融した時に

図18 電子ビームによる熱発生⁹⁰⁾

図19 PEBA における Si 表面付近温度分布の時間変化⁷⁸⁾

その光学反射率が金属的になることを利用して別な He-Ne レーザーでその反射率を測定した。図16は As イオン注入 Si を Nd: YAG レーザーで照射した場合を示す。レーザーパルス波形 (上) が立上ると Si ウェーハ透過光は消え (中)、反射光 (下) が急激に金属状に立上ることで溶融が確認された。また図17は Si ((100) 方位とする) 表面の 500 Å の非晶質層が固相エピタキシャル成長機構により単結晶化する時間の Williams ら¹⁴⁾の推定値である。これは 500°C 付近の再成長のデータを使い 2.35 eV の活性化エネルギーで高温まで外挿したもので融点付近でも $\sim 10^{-6}$ s を要することが判る。以上のことから数 10~数 100 ns の PLA で非晶質層が消失しているとなれば、それは固相エピタキシャル成長でなく、一旦溶融した後固化する液相エピタキシャル成長であることが結論された。一方 cw (≒ms) LA では図17の条件は十分緩やかで、照射時間内に固相エピタキシャル成長が起り得る。このようにイオン注入層の LA、単結晶上非晶質層のエピタキシャル成長においては短いパルスの場合は液相成長、ms ないし cw の長いパルスでは固相成長が可能という二つのアニール様式が存在することが分かって来た。

パルス幅が更に短くなった場合 LA 効果には変化が起らないだろうか。Liu ら¹⁵⁾はモードロック Nd: YAG レーザーの 1,064 μm の振動数を 2 倍、4 倍とした 0.532 μm および 0.266 μm の 30 ps というパルス幅の光を Si

図20 As イオン注入 Si のルビーレーザー PLA 前後の後方散乱スペクトル³⁾

に照射した。このパルス幅のためエネルギー強度は数～十数 GW/cm² に達した。この照射の結果彼等は単結晶 Si の表面が非晶質化しているのを光学反射率および電子線回折で確めた。ビームアニール時の表面層の加熱および冷却速度は LA, EBA 共に 10⁷°C/s を越えるといわれ¹⁰²⁾, ns オーダーの LA では 10¹⁰°C/s, ps の LA ではそれは 10¹⁴°C/s にも達する。非晶質層は冷却速度が結晶の液晶成長に必要なそれを上回った結果生じたと彼らは説明している。

以上 LA について述べたが EBA の場合も電子的励起が極めて短時間に格子系に伝わり表面付近の加熱となって現われるという面では同じである。式(1)の熱発生項はエネルギー E の電子が固体中で単位距離でエネルギーを失う energy deposition (dE/dx) のプロファイルとビーム強度の関係となる。一般的な光の吸収 (による熱発生) と異なり、エネルギーが高くなると、Kirkpatrick⁹⁰⁾ の計算のように熱発生のピークは表面でなく内部で起る (図 18)。PEBA における Si 表面付近の温度分布の時間変化計算⁷⁶⁾を図 19 に示す。

これまで述べて来たことは LA や EBA は第一近似的に格子温度上昇に至る熱効果でありエネルギーが強く短いパルスの場合は熔融を伴うというものであった。最近 Van Vechten ら^{16,17)} は PLA の場合は強い励起により生じた高密度の電子-正孔プラズマにより、一次相転移である熔融を伴わずにアニールが可能である“プラズマアニール”という注目すべき仮説を提案した。彼等によると高密度電子-正孔プラズマはフォノン系との相互作用が少く長時間持続し、かつ光の反射率を高める。結合電子の高濃度励起により、結晶は一次相転移の熔融状態と異なる“流体”となりエピタキシャル成長、不純物拡散係数の増大 (後述) などが可能であるとすると、このよ

図21 P イオン注入 Si のルビーレーザー PLA 前後の後方散乱スペクトル²⁰⁾

うな非熔融説は PLA でしきい値エネルギーを相当越えてもなお表面が極めて平滑である事実の説明には都合が良い。また Yoff¹⁸⁾ は PLA においては高エネルギー高密度のキャリアは拡散によりエネルギーを奥深く運び去るので表面付近の格子温度上昇への寄与が少なくと推定している。これらの非熱的電子的効果¹⁶⁻¹⁹⁾ は今後の研究で更に明らかにされるであろう。

4. イオン注入 Si のアニール

ここではまず簡単に半導体のイオン注入層を考えてみる。一例として As のような重イオンを、室温でターゲット温度上昇がないように Si に $\approx 1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以上注入すると表面は非晶質となる。FA によりこの非晶質層は深部の単結晶部分との界面から固相でエピタキシャル成長し、この過程で注入不純物も活性化する。この成長速度は著しく温度に依存し、活性化型である。一方 $\approx 1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 以下の同様の As イオン注入、あるいは B のような比較的軽イオンのイオン注入では非晶質層を生じない。このような場合は FA によりイオン注入層の全体に互り同時に欠陥の回復および注入不純物の活性化が起こる。

図 20 は Krynicki ら³⁾ による As イオン注入層のパルス幅 30 ns のルビーレーザーによる PLA 前後の後方散乱スペクトルである。イオン注入による非晶質層が PLA により消滅している。また As のアラインドスペクトルにより注入 As は殆ど置換位置を占めることが判る。また図 21 は Rimini ら²⁰⁾ による、P イオン注入非晶質層がルビ

図22 As イオン注入 Si のルビーレーザー PLA 前後の As 濃度プロファイル²²⁾

図23 B イオン注入 Si のルビーレーザー PLA 前後の B 濃度プロファイル²²⁾

ーレーザーのPLAで消失したことを示す後方散乱スペクトルである。このような非晶質層の PLA による消失はレーザーエネルギー密度に関してしきい値を有し、これ以下では非晶質層のエピタキシャル成長は起こらない。Tseng ら²¹⁾によると非晶質層は多結晶になりその粒径は

図24 Sb イオン注入 Si のルビーレーザー PLA 前後の Sb 濃度プロファイル²²⁾

図25 低濃度Pイオン注入 Si の 8ms パルス幅ルビーレーザー PLA における推定表面温度とキャリア濃度²⁴⁾

1: 6×10^{11} , 2: 3×10^{12} , 3: 3×10^{13} , 4: 3×10^{14} (cm⁻²)

エネルギー密度と共に増加する。次に不純物分布を見てみよう。図22, 23, 24は Whiteら²²⁾による夫々高濃度

図26 B イオン注入 Si の cw Kr レーザー SLA 前後の B 濃度プロファイル²⁸⁾

As, B, Sb イオン注入層のパルス幅 50 ns のルビーレーザーによる PLA 前後の濃度プロファイルを示す。図22, 23の実線は $D\tau \approx 10^{-11} \text{ cm}^2$ を仮定して拡散方程式解に整合させた計算値であり、 $\tau \approx 10^{-7} \text{ s}$ を仮定すれば $D \approx 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ になりこれは固体中の D でなく Si 融液中のそれに近い。この大きい拡散係数は前述の表面反射測定¹³⁾および固相エピタキシャル成長時間の推定¹⁴⁾と共に表面層溶融の一つの証拠とされている。図24ではエネルギー密度が大きくなると Sb の外部拡散が著しくなる。伊藤ら²³⁾はパルス幅 25 ns のルビーレーザーの PLA による P イオン注入層の電気的測定を報告しているが、キャ

図27 As イオン注入 Si の cw Ar レーザー SLA 前後の As 濃度プロファイル²⁹⁾

図28 As イオン注入 Si の cw Ar レーザー SLA 前後 (a) および後 (b, c) の後方散乱スペクトル¹⁴⁾

リアプロファイルがイオン注入分布に近い照射強度ではキャリア移動度は接合付近では回復が悪い。拡散が進行するような照射強度が漸くバルクの値に近づくことが分った。図25は Kachurin²⁴⁾らによるパルス幅 8 ms のルビーレーザーの低濃度 P イオン注入層の LA の結果で、キャリア数を推定上昇温度に対して示している。特に低濃度では FA より高温でキャリア数や移動度が回復することが分かる。

Si のバンドギャップエネルギーより小さいフォトンエネルギーをもつ Nd: YAG レーザーによる PLA に特有の効果がいくつか見出されている。Miyao ら²⁵⁾は P イオン注入層の場合、深さ方向に非晶質化している領域のみが選択的にアニールされることを見出した。Venkatesan ら²⁶⁾は、より高濃度の As イオン注入層の方がアニールされやすいことを見出し、光吸収量の差で説明している。重松ら²⁷⁾は同一濃度 As イオン注入層でも加速エネルギーの大きい方が同一光スポットでアニールされる面積が大きいことを見出した。これも同上の理由によると考えられる。

一方、図26は Gat ら²⁸⁾の cw Kr レーザーによる 35 kV, $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ B イオン注入層の SLA 後の SIMS による濃度分布である。また図27は同じく Gat ら²⁹⁾による 100 kV, $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の As イオン注入層の cw Ar レーザーによる SLA 後の SIMS プロファイルである。両図共 1000°C, 30 分の FA の結果と対比してある。層抵抗は

図29 As イオン注入 Si の cw Ar レーザー SLA 前 (a) および後 (b, c) の As 不純物後方散乱スペクトル¹⁴⁾

十分下り、cw レーザーの SLA では不純物の再分布が殆どないことを示す。図28, 29は Williams ら¹⁴⁾ により As イオン注入層の Ar レーザーの SLA の結果で非晶質層の回復 (図28) および As の活性化 (図29) の途中経過が良く示されており、固相エピタキシャル成長に属する。

イオン注入層の LA 後の残留欠陥は DLTS³⁰⁾, TEM^{28,31)} などにより数多く調べられている。Johnson ら³⁰⁾ は Si イオン注入非晶質層を Ar レーザーで SLA し、DLTS で電子の欠陥を調べた。高濃度の電子トラップが残留

図30 Cu イオン注入 Si の PLA による Cu の偏析³³⁾

しており 800℃の FA により除去することが出来た。Battaglin ら³¹⁾ によると Q スイッチルビレーザーによる P イオン注入層の PLA では、あるエネルギー密度のしきい値 (熔融が起ると考えられる) を越すと TEM で観察される欠陥が激減することが分かった。

高濃度イオン注入の LA では同じ FA に比べて更に活性不純物濃度が固溶度を超えている場合が多い。この

表 6 イオン注入 Si の EBA 後の層抵抗および接合深さ

イオン	注入時加速電圧 (kV)	ドーズ量 (cm ⁻²)	シート抵抗 (Ω/□)	接合深さ (μm)	注入モード	文 献
B	100	1×10 ¹⁶	15		S	137
	40	5×10 ¹⁵	20		P	123
	100	5×10 ¹⁴	130		S	137
P	120	5×10 ¹⁵	18		P	123
As	100	1×10 ¹⁶	15	~0.15	S	137
	150	4×10 ¹⁵	21.3	0.267	S	125
	150	4×10 ¹⁵	26.4		S	131
	100	1.5×10 ¹⁵	100		S	126
	95	5×10 ¹⁵	~100		S	140
	100	5×10 ¹⁴	140	0.14	S	125
	100	5×10 ¹⁴	150	0.135	S	131
	100	5×10 ¹⁴	120		S	137

モード: S (走査形), P (パルス形)

図31 ビーム照射時間による接合深さの変化¹³⁷⁾

ビーム電圧: 30kV, ビーム電流: 750μA, P 型 Si に 40keV で $10^{16}/\text{cm}^2$ の As イオン注入.

ような場合はその後の FA により活性不純物は置換位置から出て不活性状態となるため層抵抗の増大をもたらす³²⁾.

PLA によるイオン注入層溶融後の固化は充分早く, 不純物の実効偏析係数が 1 に近くなる, すなわち偏析が起こらないのではないかと考えられたが, イオン注入した Cu が PLA 後の溶融固化で表面に偏析したのが認められた³³⁾ (図30).

以上 LA について述べたが次に EBA を取上げる. 表 6 に $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ までの B, P, As イオン注入層の, EBA 後の基礎データである層抵抗と接合深さのいくつかのデータ^{82, 126, 137)} をまとめた. また表 7 は As イオン注入層についての SEBA と FA の比較を示す. これらは層抵抗低減と接合深さでの EBA の優位性を示している.

SLA と同じく SEBA ではビーム電流, 加速電圧に加

図32 ビーム電力によるアニールしきい値の変化¹³⁷⁾

n 型 Si に 100keV で $10^{16}/\text{cm}^2$ の B イオン注入, ビーム電力: △ 15W, ○ 22W, × 30W, ビーム電圧: 30kV

図33 拡がり抵抗法による不純物分布の SEBA と FA の比較¹³¹⁾

えてビーム走査方法の問題がありその適正照射条件について検討されている^{125, 131, 137)}. 図31, 32はビーム照射時間に対する夫々接合深さと層伝導度の関係を示す. 図31によればビーム照射量のあるしきい値でアニールが完了することが分かる.

次に EBA 後の注入不純物分布は陽極酸化法と組合わせた van der Pauw 法^{126, 127)}, 拡がり抵抗法¹³¹⁾, 後方散乱法^{81, 100)}, SIMS^{87, 101)} などにより数多く求められている. 不純物分布の様子は LA と同様に SEBA と PEBA とでは全く異なり, 夫々 LA での SLA と PLA 分布とよく対応した傾向を示す. すなわち SEBA では再分布は殆ど見られず^{131, 130)}, イオン注入時の不純物分布がほぼ保たれる. これはデバイス設計上不純物分布を予知出来る点で有利である. これに対し PEBA では再分布が顕著で表面よりかなり深くまで拡散が起っている^{81, 82, 100)}.

図33¹³¹⁾, 図34⁸¹⁾ は両方の方式での注入不純物原子の典型的な分布である. PLA と同様に PEBA での著しい再分布はそのアニール機構による注入不純物の拡散係数の異常な増大に基いている. 図35は Regolini ら¹²⁷⁾ による

表 7 As イオン注入後の SEBA と FA との比較¹²⁵⁾

ドーズ量 (cm^{-2})	層抵抗 ($\Omega/\square$)			接合深さ (μm)		
	EBA	FA (900°C)	FA (1000°C)	EBA	FA (900°C)	FA (1000°C)
5×10^{14}	140	135	115	0.14	0.14	0.2
4×10^{15} (活性化率)	21.3 (100%)	49.8 (35%)	35 (52%)	0.267	0.432	0.439

EBA: 走査形, イオン注入加速電圧 100kV

図34 PEBA 前後の注入不純物分布⁸¹⁾

As イオン注入 SEBA 後のキャリア濃度分布と移動度の分布である。稲田ら^{118,120,123)}は B や P をイオン注入し、同様な測定結果を得た (図36および図37)。これらの結果ではキャリア数はイオン注入ドーズに等しく、移動度も FA によるそれとよく一致している。

電気的活性度、イオン注入非晶質の再結晶化、同じく損傷の回復などが LA と同様に後方散乱法^{81,100,126,127},

図35 SEBA, SLA および FA による As イオン注入 Si の電子濃度および移動度のプロファイル¹²⁷⁾

図36 PEBA による B イオン注入 Si のキャリア濃度及び移動度の分布¹²⁸⁾

TEM^{81,93,100,126)}, エレクトロンチャネリング法¹³¹⁾などで調べられている。図38¹²⁷⁾は As イオン注入層の SEBA, SLA および FA 後の後方散乱スペクトルであり、これよ

図37 P イオン注入 Si のキャリア濃度及び移動度の分布¹²⁰⁾

P イオン注入ドーズ量 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$

△, ○ : それぞれ 1.17, 0.92 J/cm² のエネルギーで PEBA した試料

● : 0.92 J/cm² で PEBA 後 300 ~ 1000°C で 100°C 間隔で等時間アニール (FA) した試料

図38 As イオン注入後 (a) SEBA, (b) SLA, (c) FA した試料の 2.2 MeV He による後方散乱解析の結果¹²⁷⁾

り不活性原子数の割合は FA では63%, SEBA ではその半分の28%である。先述の図35で FA でのキャリア濃度が $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ に対し $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ であると考え合せるとこれは LA でも述べたように熱平衡下での固溶度以上のドーピングの可能性を示すもので準安定な高濃度不純物の凍結現象である。この van der Pauw 法などより求めた電気的活性度と後方散乱法による注入不純物原子位置の解析結果とは一般的によく対応する。Regolini

図39 2.5 MeV He⁺ ビームを用いた角度分布走査による As イオン注入 Si の [110] チャンネリング解析¹⁰⁰⁾

As イオン注入: 100keV, $1.1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
アニール: PEBA

図40 PEBA 前後の As イオン注入 Si の後方散乱スペクトル¹⁰⁰⁾

ら¹³³⁾は As イオン注入試料の前者の方法から求めた活性度は90%で、一方後者による活性化に寄与していない格子間位置の As 原子数は12%で両者の一致性につき言及している。

図39は 100 keV, $1.1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ As イオン注入層の PEBA 後の [110] 軸のまわりの後方散乱角度分布解析¹⁰⁰⁾であり、注入Asは97~99%置換位置を占めることを示す。また図40¹⁰⁰⁾は同じく後方散乱スペクトルで1600Åの深さまで存在した非晶質層が消滅したことを示す。図41は非晶質層の消失をエレクトロンチャネリングにより観察した結果¹³¹⁾で、図41-(a)のチャネリングパターンの無い部分は EBA を行わなかった領域で、パターンの存在する部分は EBA を行った領域である。図41-(b)の上,下は夫々イオン注入前, イオン注入+EBA に対応する・注入前の状態に結晶性がよく回復しているのがわかる。

このようにビーム解析法では未注入 Si 単結晶近くまでに結晶不整は回復していることがわかるが、なお40~

図41 SEBA による結晶性回復のエレクトロンチャネリングパターン観察¹³¹⁾
(イオン注入: 150keV $4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ As)

図42 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ Pイオン注入 Si の PEBA 後の熱処理効果¹²⁰⁾

△ : 700°C, □ : 1000°C熱処理, ○ : 熱処理なし
PEBA 時のエネルギー密度 $0.92 \text{ J}/\text{cm}^2$

100 Å 直径の小さな転位ループなどの残留欠陥の存在が TEM²⁶⁾ などで見出されている^{97, 134, 135)}。更に TEM では検知出来ない点欠陥が DLTS^{97, 134, 135)} で調べられている。

以上述べた如く、注入不純物分布、キャリア濃度、イオン損傷回復など EBA 特性は LA のそれと極めて類似しており、アニール機構も同様と考えられる。すなわち SEBA は SLA と同じく固相エピタキシャル成長^{126, 130)} によるもので再分布なしに電気的活性化が行われる^{99, 131)}。一方 PEBA では PLA と同じく液相エピタキシャル成長による。Leas ら¹¹¹⁾、Greenwald ら⁸⁷⁾ は As イオン注入層の PEBA 特性から算定した As の拡散係数 D は $2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、これは熔融 Si 中での D と一致することを述べている。Sb についても同様な値が得られている⁹⁶⁾。なお PEBA においてはその熔融層の厚さは、イオン注入層の性質に著しく影響される。Kennedy ら⁹³⁾ によるとイオン注入時のイオン電流の大小や多種イオン注入時の順序などのイオン注入履歴も EBA の振舞に影響することである。

EBA 後の試料の熱処理効果もいくつか検討されている。Regolini ら¹²⁷⁾ は SEBA により固溶度以上に活性化した As イオン注入試料は熱処理により熱平衡値まで活性不純物濃度は下る。他方稲田^{120, 121)} は P イオン注入試料を PEBA した後 300 ~ 1000°C、20 分の等時間アニールを行った。その電気的特性を図 42 に示す¹²⁰⁾。1000°C においても変化は少く、これは P の固溶限 $1.5 \times 10^{21}/$

図43 (100)Si 上の堆積非晶質 Si の Nd:YAG レーザー PLA における後方散乱スペクトル³⁴⁾

cm^3 を超えていないためと考えられる。EBA や LA 後の熱処理の振舞は未だ十分把握されておらず、実用的見地からも今後更に検討されねばならない。

5. エピタキシャル成長

高濃度イオン注入により生ずる非晶質層は先述の通り

図44 (100)Si 上堆積非晶質 Si の PLA における後方散乱スペクトルの $\chi_{\min}$ とレーザーエネルギー密度の関係³⁴⁾

表 8 単結晶 Si 上非晶質 Si の種々の方法のアニールによるエピタキシャル成長⁹⁾

Substrate orientation (typical annealing time)	Si amorphous layer	Laser Anneal		Solar illumination (s)	Furnace Anneal	
		Q-switched and PEBA ^a (10 ⁻⁸ s)	Scanning laser (10 ⁻⁸ s)		950 °C (min)	550/550 °C (h)
<100>	Self-ion implanted	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$
	Evaporated	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 5-6\%$	No successful results reported	Poor epitaxy $\chi_{\min} \sim 60\%$ PalPlanar defects at the original film substrate interface	Fair epitaxy $\chi_{\min} \sim 7\%$ Planar defects at the original film substrate interface	Fair epitaxy $\chi_{\min} \sim 4-5\%$ Planar defects at the original film substrate interface
<111>	Self-ion implanted	Good epitaxy $\chi_{\min} \sim 4\%$	Poor epitaxy similar to furnace anneal at 550 °C (amorphous layer created by As-ion implantation)	Poor epitaxy $\chi_{\min} \sim 50\%$	Polycrystal	Poor epitaxy, variation of planar defects in regrown layer
	Evaporated	Poor epitaxy $\chi_{\min} \sim 50\%$	No successful results reported	Very poor epitaxy $\chi_{\min} \sim 90\%$	Not successful at present	Not successful at present

^aPulsed electron-beam annealing.

図45 Si ウェーハ上へ蒸着した Ge 層(~2600Å) の EBA 後の後方散乱スペクトル⁹²⁾. (a) (100)Si, (b) (111) Si

FA, LA, EBA により容易にエピタキシャル成長するが、基板上に形成した堆積薄膜についてもビームアニールが有効で、Kirkpatrick ら⁹⁰⁾ は(1)結晶基板上の堆積 Si 層のエピタキシャル成長、(2)非晶質基板上の Si 膜構造の改良、(3)結晶物質の積層構造の形成、(4)溝状基板上のグラフォエピタキシャル成長などを挙げている。しかも FA では、表面処理を良く行わない、例えば自然酸化膜が形成されている表面に堆積された非晶質 Si や多結晶 Si はエピタキシャル成長しないが、このような場合でも PLA や PEBA によれば液相エピタキシャル成長機構により単結晶化することが出来る。

単結晶 Si 上の真空蒸着 Si や Ge のエピ成長がいずれも LA や EBA により試みられている^{34, 85, 92, 148)}。図43

表9 RHEED による多結晶 Si のエピタキシャル成長解析⁹¹⁾

Deposition: SiH ₄ in H ₂ ~ 790°C		
Thickness (μm)	Fluence (J/cm ²)	Results
0.09	—	Aligned (100) poly, minor random poly, twinning
0.09	0.6	Aligned (100), twins
0.09	1.1	Epitaxial film, single crystal
0.19	—	Strong random poly, some (100) and twins
0.19	0.6	Ditto
0.19	1.1	Weak random poly, strong aligned (100), twins
0.46	—	Mostly random poly
0.46	0.6	Mostly random poly, some (100) alignment, twins
0.46	1.1	(100) epitaxy with twins
1.5	—	Mostly random poly, (100) aligned
1.5	0.6	Ditto
1.5	1.1	Ditto
Deposition: SiH ₄ in N ₂ ~ 900°C		
0.14	—	Random poly, some (100) texture
0.14	0.6	Random poly
0.14	1.1	Complete epitaxy, Kikuchi lines
0.25	—	Poly with mixed (100) and (111) texture
0.25	0.6	Random poly, some texture (100) and (111)
0.25	1.1	Random poly plus much (100) texture
0.40	—	Poly with mixed texture
0.40	0.6	Ditto
0.40	1.1	Poly with (100) texture
1.8	—	Poly with mixed texture
1.8	0.6	Ditto
1.8	1.1	Ditto

図46 Si₃N₄ 上多結晶 Si 島の Ar レーザーのSLA⁹⁸⁾

は Bean ら³⁴⁾ による (100) Si 上に UHV 下で蒸着した非晶質 Si を Nd:YAG レーザー照射した時の後方散乱スペクトルである。非晶質 Si 蒸着前の Si 上の自然酸化膜による O のスペクトルが見られる。図44は同じく $\chi_{\min}$ をエネルギー密度に対してプロットしたもので、あるエネルギー密度で $\chi_{\min}$ が急激に下がり、溶融が急激に起こることを示している。図45は Lau ら⁹²⁾ の (100) 及び (111) Si 上の PEBA による Ge 膜のヘテロエピタキシャル成長の結果で、基板方位によって結晶成長の様子が異なることを示す。Ge 表面近傍及び Ge/Si 界面の $\chi_{\min}$ は (100) が夫々 6.5%, 37%, (111) が夫々 13%, 60 %

図47 グラフォエピタキシー法⁹⁹⁾

(a) 非晶質 Si 堆積 (b) SLA による単結晶

であり、(100)の方が小さい。このことは(100)基板の方が結晶欠陥の回復度が良好であることを意味する。エピタキシャル Ge 層の主な結晶欠陥は(100)では転位、(111)では積層欠陥であると述べている。表 8 は、Lau ら⁸⁹⁾ が Si 単結晶上非晶質 Si のホモエピタキシャル成長の PEBA を含む種々のアニール法による結果をまとめたものである。Tseng ら¹²⁴⁾ は GaAs 上 Ge を蒸着し、PEBA によりビーム照射条件と転位密度や抵抗率との関係を調べた。

単結晶 Si 上の多結晶 Si の結晶粒成長、更には単結晶化も可能で、Solomon ら⁸⁶⁾ は PEBA と SEBA の二段アニールにより 20~50 μm もの厚い結晶質膜を形成し、太陽電池を作っている。また Greenwald ら⁹¹⁾ は多結晶 Si 膜の形成条件、下地の Si 基板方位、PEBA の照射条件などと多結晶 Si の結晶成長との関連につき SEM, RH EED により調べている。表 9 は多結晶 Si 膜厚とエネルギー照射量の影響を示す。照射量の増大と共に結晶構造及び表面状態が変化し、適正な照射条件下では、0.5 μm 以下の多結晶 Si は単結晶膜となる。膜厚が厚いと亀裂が発生するが、パルス幅の増大、基板の予備加熱により減少する。

絶縁性単結晶基板上的の半導体単結晶薄膜や SOS への LA の試みも盛んである。Sai-Halaszi ら³⁵⁾ はパルス色素レーザー照射し、単結晶膜を再成長させた。通常の SOS に内在する圧縮歪をこの方法により取除くことが出来た。Lüthy ら³⁶⁾ はサファイア上に多結晶 Si を CVD 堆積し、Nd: YAG レーザーを照射し、光のスポットの中心附近での Si の〈100〉の電子回折パターンを得た。彼らは Si が溶融し、基板サファイアを結晶の種としてヘテロエピタキシャル液相成長したと考えている。

以上述べたような単結晶基板上的の堆積膜の深さ方向の一次元的な再結晶化現象⁸¹⁾を利用して、薄膜の堆積とビームアニールとを何回も繰り返すことによりバルク状の結晶物質の生成が期待される⁹⁰⁾。

結晶基板へのエピタキシャル成長ではないが、非晶質の SiO_2 や Si_3N_4 上の蒸着膜や多結晶 Si 膜も LA や EBA によると結晶粒径が大きくなり、ある場合は単結晶にさなり、これらの試みは最近特に盛んである。Fan ら³⁷⁾ は SiO_2 上の 2~4 μm 厚の Ge 蒸着薄膜を cw Nd: YAG レーザーで SLA した。基板を 400~500°C の温度に保持して行くと(100)の大きな結晶膜が得られた。高ら¹⁴⁷⁾ は SiO_2 上に 2700 Å 厚の Si 膜を電子ビーム蒸着し、As イオン注入した。SEBA により比抵抗は $4.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ にまで減少し、且つ多結晶化することを確かめた。

図 46 は Gibbons ら³⁸⁾ による Si_3N_4 膜上の大きさ 2×20

図 48 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の B イオン注入多結晶 Si の表面拡がり抵抗測定⁴⁰⁾

μm^2 、厚さ 5500 Å の多結晶 Si 島が cw Ar レーザー照射により〈100〉単結晶になったことを示す写真で、(a)はその結晶、(b)は回折像である。Little ら⁸³⁾ は PEBA により SiO_2 膜上の多結晶 Si の結晶粒径が 0.3 μm から 3 μm に増大したことを報告している。

Geis ら³⁹⁾ は非晶質の SiO_2 に反応性イオンエッチング (RIE) などで角の鋭い図 47 のようなグレーティング溝を掘り、約 5000 Å の非晶質 Si 薄膜を堆積し、走査 Ar レーザーを照射して〈100〉方向がグレーティングの辺及び基板平面に垂直な単結晶薄膜を得た。この方法の成否はグレーティングの形状が鋭いかどうかにも依存している。彼らはこの方式を“グラフォエピタキシー”(Grapho-epitaxy) と名付けた。EBA ではまだこのような実験は報告されていない。

表 10 $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の B イオン注入多結晶 Si のアニール条件の差異による電気的特性および結晶粒径変化⁴⁰⁾

Anneal condition	As-implanted	Thermal anneal	Laser anneal	Laser after thermal anneal
Grain size	300—600 Å	900—1200 Å	$25 \times 2 \mu$	$25 \times 2 \mu$
Sheet resistivity ($\Omega/\square$)	12.5 M $\Omega/\square$	623 $\Omega/\square$	269 $\Omega/\square$	260 $\Omega/\square$
Sheet carrier concentration (cm^{-2})	unmeasurable	$4.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$5.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$5.17 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
Mobility ($\text{cm}^2/\text{V sec}$)	unmeasurable	24	44.5	46

図49 As ドープ多結晶 Si の LA 後の450°C N₂中
アニールによる層抵抗変化⁴¹⁾

6. 多結晶 Si の低抵抗化

多結晶 Si 膜は前述したように ビームアニールにより結晶成長するが、それと同時にイオン法入やデポジションによりドーパされた不純物原子は結晶粒界から粒内へ拡散し、いわゆる多結晶 Si の活性化が進み電気抵抗が低下することが知られている。Gat ら⁴⁰⁾は Si₃N₄ 上の低圧 CVD で形成した0.4 μm 厚の多結晶 Si にBをイオン注入し Ar レーザーで SLA した。その結果表10及び図48に見る如く≒500 Å から≒25 × 2 μm の長細い形へ結晶粒が成長し、電気測定でもイオン注入 B が 100% 活性化していることが分かった。シート抵抗も 12.5 MΩ/□ から≒260 Ω/□ にまで低下し、FA でのそれよりも低い。ホール移動度は 45 cm²/V・s で同じキャリア濃度での単結晶の場合の値とほぼ同一である。Shibata ら⁴¹⁾は SiO₂

- (a) SiO₂ 上多結晶 Si に 120keV で P イオン注入
 ▲ FA : 720°C, 20分 (Koller)
 ■ FA : 910°C, 20分 (Koller)
 ● ルビーレーザー PLA: $E_L=0.6\text{J}/\text{cm}^2$, $t_p=20\text{ns}$
 ▼ SEBA; $E=100\text{keV}$, $I=3.5\text{mA}$,
 走査速度 $v=10^3\text{cm/s}$
- (b) SiO₂ 上多結晶 Si ・ 120keV で B イオン注入
 ○ ルビーレーザー PLA; $E_L=0.6\text{J}/\text{cm}^2$, $t_p=20\text{ns}$
 ▼ SEBA; $E=100\text{keV}$, $I=0.25\text{mA}$,
 走査速度 $v=1\text{cm/s}$

図50 イオン注入した 5000Å 厚多結晶 Si の層抵抗
とドーズ量の関係¹⁴¹⁾

上の P および As を POCl₃ 又は DLS⁷⁵⁾ (Double Layer Source) により高濃度にドーパした 0.35 μm の多結晶 Si をパルス幅 200 ns の Nd: YAG レーザーで照射し、やはり照射光スポット周辺での結晶粒の増大を TEM で観察した。また層抵抗は LA により 40~50% に低下するが、図49に見られるように後の熱処理によって増加し、1000°C の N₂ アニールでは LA 前の抵抗値よりも高くなる。この抵抗値の増加は不純物原子の結晶粒界への再析出によると説明している。

表11 POCl₃ ドープによる多結晶 Si の層抵抗¹⁰⁴⁾

Predeposition temperature (°C) (1 ^H)	Sheet resistance of single crystal silicon (Ω/□)	Wafer number	Electron-beam fluence (cal/cm ²)	Sheet resistance of poly-silicon (Ω/□)		after subsequent thermal anneal
				after predeposition	after electron-beam anneal	
950	5.7	19	0.17	12.5	8.4	12.5
		20	0.20	12.5	8.5	—
		21	0	12.5	12.5	11.7
1000	3.3	22	0.17	11.2	8.0	14
		24	0	11.0	11.0	10.9
1050	2.0	25	0.17	10.8	9.1	16
		26	0.15	10.6	9.4	—
		27	0	10.6	10.6	11.7
1100	1.3	28	0.17	10.4	19	600
		29	0.15	10.4	13	—
		30	0	10.6	10.6	10.5

図51 従来法とビームアニール法との合金層形成過程の相違⁹⁰⁾

一方 EBA によっても低抵抗化は可能で, Little ら⁸³⁾ は $10^{15}/\text{cm}^2$ の P イオン注入した SiO_2 上多結晶 Si は PEBA により $100 \Omega/\square$ にまで層抵抗が下がるが, 900°C FA では $1500 \Omega/\square$ にしか低下せず, PEBA によっても高活性化が可能であることを示した. 図50は Krimmel ら¹⁴¹⁾の $0.5 \mu\text{m}$ 厚の多結晶 Si へ P 及び B イオン注入し, SEBA した時のドーズ量と層抵抗の関係である. PEBA 同様に FA よりも, 更にこの実験例では LA よりも低抵抗値が得られている. 電子回折によると (110) パターンが観察され, 単結晶粒の大きさは $\approx 2 \text{mm}^2$ にも達している. なお時として集束ビーム径に対応した大きさのヒロックの発生を認めている.

EBA 後の熱処理による安定性についても Kamins ら¹⁰⁴⁾ は検討を加え, 表11に示す結果を得た. SiO_2 上の多結晶 Si に POCl_3 拡散により P をドーピングし, PEBA 後, 1000°C , 80 分の FA を行った. Shibata ら⁴¹⁾の報告と同様に後処理により元の値に戻るか, むしろ高くなっている. PEBA の低抵抗化は, 1000°C における固溶度以上にドーパント濃度が高くなる過剰固容の状態では過剰の P が多結晶 Si 中に入り込み, パルス照射後急速に凍結されたためである. それが後処理により, 熱平衡値に保たれるため抵抗値は再び高くなる. これらの現象は前述のイオン注入のアニールにおける「準安定」な活性化機構と同等である.

7. 電極形成およびシリサイド

ビームアニールは, 例えば図51⁹⁰⁾に示すように浅い接合を貫通するような合金層を生じないで電極付けが出来る, 短時間で局所加熱であるため GaAs プロセスに向いているなど, オーム性電極形成においても FA より有利であることが指摘されている^{90,107)}. Lüthy ら⁴²⁾は金属-半導体コンタクト, すなわち電極の形成にレーザーを使用する可能性を検討した. 先ず Al 線を Si にウェルドする時は cw CO_2 レーザーを ≈ 1 秒間照射し, 電気的に

図52 Si 上 Pt 薄膜の Nd:YAG レーザー PLA による Pt シリサイドの形成⁴³⁾

良好な電極付けをすることが出来た. Au 線を Si にウェルドする時は cw およびパルス Nd:YAG レーザーを集束して Au 線の先端附近に当て, Si の溶融と同時に電極付けが出来た. また (111) n-GaAs 上に Au 又は Ge と Au を蒸着し, cw Nd:YAG レーザー照射を行い, $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ という低い接触抵抗を得た. これは GaAs レーザーダイオードの製作に適用出来るとしている. Pianetta ら¹⁰⁵⁾は Se イオン注入 GaAs を PEBA した後 Al を蒸着し, 合金化しないで $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ を得た. また Tandon ら¹¹⁰⁾は GaAs 上に PEBA により Au-Ge/Pt 合金層を形成し, オーム性電極を得ている. Mozzi ら¹¹²⁾は Se イオン注入 GaAs を PEBA により活性化し, n^{++} 層を形成した後, $1000 \text{\AA}$ の Ti, $1000 \text{\AA}$ Pt, $3000 \text{\AA}$ の Au を蒸着して合金化しない TiAuPt 層を形成し, やはりオーム性の電極を形成している. 得られた接触抵抗は (3

図53 反応前の Pd/Si 及び SEBA 後の Pd_2Si , PdSi の後方散乱スペクトル¹²⁹⁾

$\pm 1) \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ で、現在知られている値の中では最も低い。

Si とシリサイドを形成する金属薄膜を Si 上に蒸着し、LA や EBA によりシリサイド化する実験は数多く行われている。Poate ら⁴³⁾は Si 上の Pt, Pd 及び Ni 薄膜を Qスイッチ Nd:YAG レーザーで照射し、後方散乱法、SEM 及び TEM などで反応層を調べシリサイド層を確認した。反応は溶融とその後の固化により起こったとしている。後方散乱法による Pt の例を図52に示す。Liau ら⁴⁴⁾は PLA による薄膜反応を検討し、100 Å 以上のシリサイドが固相成長で形成されるためには 1 μs 以上の長さのパルスが必要であると結論した。彼らは既存の FA での反応のデータを用い、表面反応律速、拡散律速の場合につき検討している。Allmen ら⁴⁵⁾は単結晶 Si 上の Pd 薄膜を 18 ns の Nd:YAG レーザーで照射した場合、シリサイドは溶融層中の相互拡散により起こり、その拡散係数は $4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ であると報告している。Gurp ら⁴⁶⁾は Co, Mo, Pd 薄膜の、又 Wittmer ら⁴⁷⁾は Pd 及び Pt の Qスイッチ Nd:YAG レーザー照射によるシリサイド形成を報告している。後者は X線回折により反応層は種々の金属-Si 化合物の混合物であることを見出している。

一方 EBA によってもシリサイド形成が試みられているが、報告例は LA に比べまだ少ない。Regolini らは Si 上に Pt, Pd, Nb を蒸着してシリサイドの形成を行っている。図53は Pd/Si の場合の SEBA 前後で後方散乱法により解析した結果である¹⁸⁹⁾。ビームパワーとビーム径の比を変えて Pd₂Si 又は PdSi へ転化させることが出来る。FA の場合 PdSi は 800°C 以上でないと形成されないが、EBA では低温プロセスでそれが可能で、Pd の蒸着層が一様に PdSi に転化したことを示している。彼等の Pt, Pd, Nb についてのシリサイドの性質をまとめたのが表12である¹⁸⁹⁾。SEBA がシリサイド形成に有効であることを示している。Younger ら⁸⁸⁾は PEBA により Si 上に Ag, C-Ag, Ta-Ag 及び W-Ag を堆積し、顕

図54 Se イオン注入層 GaAs のルビーレーザー PLA における電気的性質⁴⁹⁾。a: Te イオン注入、b: Se イオン注入

著な Ag/Si間の反応が起こっていることを後方散乱法によって確かめている。

8. イオン注入化合物半導体のアニール

拡散、特に n 型不純物の拡散が困難な GaAs などの III-V 族化合物では早くからイオン注入法が期待されていた。しかし概して言えることは化合物へのイオン注入は著しく基板の影響を受けること、不純物のドーピング効果よりもイオン注入後に必要な熱処理による基板の変成やイオン注入により生じた損傷が熱処理で十分回復できないことなどのため、ドーピング効果が押えられてし

表12 SEBA により形成したシリサイド薄膜の性質¹⁸²⁾

蒸着金属	反応相	非反応膜厚 (Å)	反応膜厚 (Å)	P/R (kW/cm)	表面温度 (°C)	抵抗 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	表面状態
Pt	PtSi	1100	~1670	0.93	240	27.9	小さな結晶粒
Pd	Pd ₂ Si	1400	~2280	1.12	290	38.5	小さな結晶粒
Pd	PdSi	1400	~2730	1.36	375	20.2	ラミナー状
Nb	NbSi ₂	1250	~510	1.36	375	—	—
Nb	NbSi ₂	1250	~780	1.55	450	—	—
Nb	NbSi ₂	1250	~1200	1.73	525		—

P/R: power/radius

図55 Se イオン注入 GaAs の PEBA 後の電気的性質¹¹⁹⁾

図57 Si_3N_4 保護膜がある場合とない場合の Se イオン注入 GaAs の PEBA 後の電気的特性¹¹⁹⁾

しまう⁴⁸⁾。例えば Cr ドープ半絶縁性基板は熱処理により Cr が外部拡散する。あるいは GaAs を例にとると、As が蒸発し、一方 Ga が析出する。これらの現象を防ぐために表面を SiO_2 や Si_3N_4 の膜で保護したり、あるいは高い As の蒸気圧下で FA を行う必要がある。LA

や EBA では加熱時間が瞬間的なので、このような保護膜や As 圧を高くすることは不要である。

化合物半導体にイオン注入し LA ないし EBA を行くと、イオン注入により生じた表面の非晶質層が結晶化し電気的に活性する。Sealy ら⁴⁹⁾ は GaAs に $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 以上の高ドーズの n 型不純物をイオン注入し、Qスイッチルビレーザで LA を行っている。図54に Te, Se イオン注入 GaAs の LA 後の電気的性質を示す。FA では $10^{19}/\text{cm}^3$ 以上のキャリア濃度を得るのは困難であるが、LA では容易にこれが実現している。しかしその電子移動度は FA のその $1/2 \sim 1/3$ である。PEBA でも高いキャリア濃度を得ることができるが^{99,119)}、電子移動度は低い^{94,95,99,106)}。図55は Inada ら^{117,119)} により報告された Se 注入 GaAs の PEBA 後のキャリア濃度分布である。ピーク値は $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ にも達する。FA では高い活性化を得るのにイオン注入時に基板を加熱することが有効であるが、図55は EBA では基板加熱は効果がないことを示している。一方 Davies ら⁹⁹⁾ は Si 注入 InP では基板加熱を行うと電子移動度が増すことを報告している(図56)。

保護膜 Si_3N_4 の上から LA を行くと活性化が高めら

図56 常温および 200 °C Si イオン注入 InP の PEBA 後の電気的特性⁹⁹⁾

図58 Si イオン注入 GaAs 層の FA および LA におけるキャリア濃度の比較⁵¹⁾

れることが分かったが、イオン注入を行っていない場合でも n 型のドーピング効果がみられ、これは Si_3N_4 からの Si のドーピングによるものとされている⁵⁰⁾。EBA の場合、Inada ら¹¹⁰⁾ は保護膜があると電子移動度の低下がないことを報告している(図57)。また Kular ら⁵²⁾ は $10^{15}/\text{cm}^2$ の Zn イオン注入 n-GaAs をパルスレーザにより LAi, Si_3N_4 被覆の場合で FA より高い活性化率を得ている。

化合物半導体デバイスでは低ドーズ量のイオン注入種の活性化が必要である場合が多い。図58は Liu ら⁵¹⁾ による LA におけるイオン注入ドーズ量と得られたキャリア濃度の関係を示す。低ドーズ量の場合は活性化できないことを示している。一方 Golecki ら⁹⁴⁾ は $10^{13}/\text{cm}^2$ 以下のドーズ量の場合 EBA でも活性化できないことを報告している。Vaidyanathan ら¹⁰⁶⁾ は Ga や As を Si や Ge と共に GaAs ヘイオン注入すれば、たとえ低いドーズ量でも電気的活性化が得られることを報告している。これは低ドーズ量の場合、GaAs 表面に非晶質層が形成されないが、Ga や As を共にイオン注入すれば、それが形成でき、電子ビームのエネルギーは非晶質層により吸収され結晶化が進むからと解釈されている。

Tandon らのデータをもとに稲田¹²³⁾がまとめた Se イ

オン注入 GaAs の FA, LA, EBA による電気的特性を表 13 に示す。層抵抗は EBA の場合がもっとも低い。

保護膜なしでのアニールはデバイス製作上有利な点である。しかし解決しなければならぬ問題点もある。LA ではレーザーのパワーが強すぎると表面で As の損失が起り、熔融急冷固化で表面は Ga リッチとなり、その結果結晶性は低下することを Tsu ら⁵³⁾ は後方散乱スペクトルで示した。Yuba ら⁵⁴⁾ は保護膜がない場合、GaAs にレーザレーザー光を照射すると深い準位の欠陥が発生することを DLTS により見出した。このような欠陥は狭いエネルギーギャップの半導体では電気的に活性な中心となる。EBA でも同様で Tandon ら¹⁰⁸⁾ によると GaAs に PEBA を行う際、フルエンスは $0.4 \sim 0.7 \text{ J/cm}^2$ が適当で、それ以下では結晶化が進まず、それ以上では高濃度の転位、マイクロクラック、表面のリプルが顕著となる。As の損失は 0.4 J/cm^2 付近では生じないが、それを超えると生じる。Davies ら⁹⁹⁾ は PEBA による Si イオン注入 InP を調べ、 400°C のオーミックコンタクトアニールでコンタクト部に酸化層が生じることを報告している。これは P の欠損による増速酸化のためと解釈されている。Bogatyrev ら⁵⁵⁾ は p-InSb を PLA して表面に n 型層が得られたと報告している。この n 型層は 200°C ま

表13 Se イオン注入 GaAs の FA, LA, PEBA の比較¹²³⁾

	電気炉アニール (注入温度 300°C) 900°C , 10 分間, H_2 ガス中 (AlN 保護膜使用)	レーザーアニール (室温注入)		電子ビームアニール (室温注入)				
		Si_3N_4 保護膜 (1 J/cm^2)	保護膜なし (1 J/cm^2)	保護膜なし				
				0.42 J/cm^2	0.54 J/cm^2	0.67 J/cm^2	0.84 J/cm^2	1.05 J/cm^2
シート抵抗 ($\Omega/\square$)	130.5	143.2	130.3	80.2	69.8	58.1	64.1	56.2
キャリア数 (cm^{-2})	3×10^{13}	1.9×10^{14}	1.4×10^{14}	2.2×10^{14}	2.1×10^{14}	2.5×10^{14}	1.6×10^{14}	1.9×10^{14}
移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	1,720	225	334	357	427	432	622	603

(a) 照射前 (b) 照射後

図59 PEBAを行ったSiスライスウェーハ表面のSEM観察⁹⁰⁾

でのFAに対して安定である。

LAとEBAの比較に関し、GaAsでのレーザービームの非一様性のためEBAよりLAでは表面が荒れたり^{94,109)}、あるいはSiイオン注入InPで78 Kまで冷却するとキャリアの凍結現象がLAではみられるが、EBAでは極めてわずかしき見られない^{98,99)}などの報告がある。

9. その他の応用

LAもEBAも半導体表面の処理技術としても適用できる。Spireグループ^{85,90)}は(1)Si上での酸化物、窒化物、炭化物などの表面堆積層の化学的な形成、成長、(2)結晶基板上での化合物半導体材料の反応生成、(3)半導体材料表面の改良などを示唆している。(1)についてはGibbons^{128,130)}がO₂やH₂Oを流しながらSi表面をレーザービーム照射し、従来の熱酸化法と同等若しくはやや

(a) 照射前

(b) 照射後

図60 10μm厚の多結晶Si膜をPEBAした時の断面写真⁹⁰⁾

図61 ウェーハ内のゲッタ領域及び非ゲッタ領域のライフタイム⁶⁰⁾

上廻る酸化速度でのSiO₂膜が形成出来、20 kV以上の耐圧を得たと報告しているが、Kirkpatrick⁹⁰⁾は電子ビーム照射によっても同様に液相成長により厚い酸化膜の形成が可能であると述べている。(2)の例⁹⁰⁾としてGaAsにAlを薄く蒸着し、Asイオン注入後PEBAによるGaAl_xAs_{1-x}の結晶膜形成、またはCdTeにHg及びTeをイオン注入し、同様なHgCdTeの形成などが挙げられる。図59は(3)についての例で、PEBAにより0.4 μm深さの表面溶融及び再結晶化が起こり、スライス後に残存する粗表面が改良されている⁹⁰⁾。図60は10 μm厚の多結晶Si膜がPEBAにより深さ方向の結晶成長が進むと共に表面凹凸が平滑化することを示しており、アニールにより光沢面に変化すると述べている。

ビーム照射によりSi基板上に不純物薄膜を堆積させ、不純物を基板内へドープすることや、通常の熱拡散時に生じた偏析や転位ループの除去が可能である。Mäenpääら⁹⁶⁾はSi上のSbをPEBAにより拡散させ接合を作った。高温でのSiへのBやP拡散により生じた析出物や転位ループの存在する拡散層をNarayanら¹⁰¹⁾はPEBAにより、またYoungら⁵⁶⁾はQスイッチルビーレーザーで照射し、これらを消滅することが出来た。析出物中にあった不活性不純物が活性になったため層抵抗が低下した。またこのため固溶限を越えて不純物をドープ出来た。Zehnerら⁵⁷⁾はパルスレーザー照射により原子的な意味で清浄な表面が得られることを示した。通常の大気に曝したSiウェーハを $\sim 2 \times 10^{-10}$ TorrのUHV中で15 nsのルビーレーザーを照射した。オージェ電子分光では通常のウェーハには大量のO及びCが検出されたが、照射後はウェーハ表面のこれら不純物は全く検出出来ない程に激減した。LAによりSiに損傷を与え、そこに結晶欠陥をゲッタする試みがある。早藤らはSiウェーハの裏面⁵⁸⁾に、或は表面^{59,60)}にパルスNd:YAGを溶融パターンが発生するような強度で照射し、その後熱処理を行っ

図62 Bイオン注入SiのルビーレーザーPLAにより作ったダイオードの順方向特性⁶³⁾

図63 Bイオン注入SiのFAおよびレーザーPLAにより作った太陽電池の光感特性⁶³⁾

図64 Pイオン注入MOSトランジスタのKrレーザーSLAにおける静特性⁶⁸⁾

てゲッタ効果を調べた。この結果 MOS の $C-t$ の応答時間は大幅に増加し、エッチピット数が激減した。ゲッタリングによるライフタイムの改善を図61に示す。

最近金属材料への LA や EBA も検討されるようになった。1979年の Material Res. Soc. Sym では10件余りの報告が見られ、例えばイオン注入と LA による高い T_c を持つ Nb_3Ge 、 NbN 、 NbC_xN_{1-x} などの超伝導合金の生成⁶¹⁾、エピタキシャルガーネット膜の SLA による磁気バブル特性の改善⁶²⁾などが LA 関係で報告されている。一方 Wampler ら^{114,115)}は Sb や Zn をイオン注入した Al に PEBA を行い、注入不純物の再分布や結晶欠陥を解析して、Si におけると同様な不純物の非熱平衡固溶、偏析現象を観察している。またイオン注入した Cu も PEBA により Si と同じく液相エピタキシャル成長により再結晶化することを Poate ら¹¹⁹⁾は報告している。金属の表面処理にもビーム照射は有効で、通常の熱処理よりも高硬度の工具鋼の表面硬化作用が得られること¹⁴⁶⁾プラズマコーティングによる Ti 薄膜の高密度化及び基板へ附着力強化¹⁴⁵⁾など EBA の応用範囲は次第に広まりつつある。

10. デバイス試作への応用

10.1 LA による p-n 接合、ドーピング、太陽電池

Narayan ら⁶³⁾は n-Si に B をイオン注入し 20ns パルス幅のルビーレーザーで LA し、メサダイオードを作り $I-V$ 特性を調べた。それは図62に示すようにクオリティ因子 $q \approx 1.2$ という良いものであった。このようにして作った太陽電池は図63に示すように FA で作ったものより良い量子応答を示す。同じく Narayan ら⁶⁴⁾は n-Si 上に

*) 順方向電流を $I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1]$ とした場合の A をクオリティ因子と呼ぶ。

図65 As イオン注入ソースドレイン MOS の FA およびルビーレーザー PLA におけるショートチャネル効果⁶⁹⁾

B や Al を堆積し Q スイッチルビーレーザー照射により表面を熔融し、B や Al を Si 中に導入して p-n 接合を作った。メサダイオードによるその逆方向電流は $\approx 3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ という僅かなものであった。一方 Gat ら²⁹⁾ は Si 上 2400 Å の SiO_2 を開孔し Si に As をイオン注入、cw Ar レーザーでオーバーラップ SLA を行った。このダイオードの順方向のクオリティ因子は順方向電圧 $\approx 0.3 \text{ V}$ まで ≈ 1.5 で、これ以上の電圧では 2.23 と大きく、余分な抵抗成分があることを示唆した。逆方向のリーク電流は大きく、ダイオードの周辺は損傷を受けていることが観察された。 SiO_2 膜が反射防止膜として働き、そこで Si が高熱により熔融したものと考えられた。Wang ら⁶⁵⁾ は p-Si に As をイオン注入しパルス幅 80 ns の Nd: ガラスレーザーをエネルギー密度を変えて照射しメサダイオードで特性を調べた。その結果リークの少ない良好なダイオードを得るためには、光反射測定で得られる熔融のためのしきい値をはるかに越えたエネルギー密度を用い、イオン注入端に存在する深い準位の欠陥を除去するように充分深い熔融をすることが必要であった。

10.2 LA によるバイポーラトランジスタ

Seidel ら⁶⁶⁾ はイオン注入と FA でベースを形成し、エ

図66 2μm および 6μm 幅のパターニングされた多結晶 Si の PLA による層抵抗変化⁷⁰⁾

ミッターとして As をイオン注入、パルス幅 110 ns の Nd: YAG レーザーで PLA し、トランジスタを試作した。レーザーパワーを増加して $h_{FE} \approx 25$ 位のものが得られたが、活性ベース電荷で規格化したエミッター効率は FA のものの $1/3 \sim 1/15$ という低いものであった。西村ら⁶⁷⁾ はベースおよびエミッターイオン注入とルビーレーザー LA を組合わせてトランジスタを試作したが両者のイオン注入を LA したものはリークが大きく、よい特性が得られなかった。

10.3 LA による MOS トランジスタ

Zimmer⁶⁸⁾ は MOS トランジスタのしきい値電圧制御に用いる低ドーズイオン注入、いわゆるチャンネルドーパした不純物を LA 出来ることを報告している。700 Å のゲート酸化物上より B 或は P を $5 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ イオン注入し cw Kr レーザーで SLA した。電極形成後 500 °C、20 分 H_2 中で熱処理した。LA の酸化物電荷への影響は全くなかった。図64に示すようにイオン注入不純物は完全にアニールされていることが分かった Miyao ら⁶⁹⁾ は多結晶 Si ゲート、セルフアライン As イオン注入ソースドレインをルビーレーザーで PLA し、メタライゼーション後 H_2 中 415 °C、30 分シンターを行い MOS トランジスタを製作した。この PLA は不純物の拡散を押さえ、かつ横拡がりが少ないため FA よりも短チャネル効果が少ない (図65)。

10.4 LA による多結晶 Si 抵抗低減、薄膜形成

Onga ら⁷⁰⁾ は図66に示すように 200 ns の Nd: YAG レーザーの PLA により多結晶 Si の抵抗が $1/4$ にまで低減することを見出し、LSI の多結晶配線抵抗を PLA で低減しそのスピードが改善されるのを確認した。

Lee ら⁷¹⁾ は Si 上の絶縁薄膜 Si_3N_4 に 5000 Å の多結晶を被着し cw Ar レーザーで SLA し結晶粒を大きくした。この Si 薄膜上にエンハンスメントおよびディプリーションモードの MOS トランジスタを形成し、従来の多結晶 Si の MOS トランジスタよりはるかに特性の良い、バルク Si 上のそれに近いものが得られたと報告している。Lam ら⁷²⁾ は同様に Si 上 SiO_2 および Si_3N_4 膜上の多結晶 Si を周波数で十倍 Nd: YAG レーザーで PLA し結晶粒径を 500 Å から 5000 Å に増大させた。これに形成した MOSFET の電子移動度は $200 \sim 300 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ で、最大のものは SiO_2 や Si_3N_4 をグラフトエピタキシイのようにグリッドパターンに表面加工した場合に得られた。

10.5 LA による PSG メルト

斉藤ら⁷³⁾ はパターニングした多結晶 Si 上の PSG を CO_2 レーザーで LA し多結晶 Si 端部上の急峻な PSG をメルトしてなだらかにした。これは PSG 上の Al の段切

図67 イオン注入太陽電池の I - V 特性⁹⁰⁾

れを防ぐことが出来る。

以上見て来たように cw SLA ではイオン注入分布を崩すことなく不純物を活性化することが出来るとされているが、良い p-n 接合特性が得られた報告は少ない。一方 PLA は一般に溶融を伴ない、不純物分布はそれなりの拡散をするが p-n 接合特性は良い。これは充分な PLA

図68 太陽電池 I - V 特性のプロトン照射による劣化および PEBA による回復⁷⁹⁾

図69 EBA (22.5Wと60W) と FA によって作られた p^+-n ダイオードの順方向電流特性¹⁴⁰⁾

を行う時は接合特性に最も影響を与える x_j 付近の僅かなイオン注入欠陥を溶融してアニール出来るからであろう⁶⁵⁾。これは太陽電池やメサダイオードには適している。バイポーラトランジスタ、MOS IC には LA による酸化膜、多結晶 Si、基板 Si の損傷の問題がある⁷⁴⁾。LA 後、軽い FA を併用するかパルス幅、エネルギー密度等最適の LA 条件を見出す必要がある。グラフォエビタキシイや絶縁薄膜上の多結晶或は非晶質 Si の LA による大結晶多結晶 Si はデバイスの三次元集積化或は新しい LSI 基板の可能性を示している。

10.6 EBA の太陽電池への応用

Kirkpatrick ら⁷⁶⁾によりイオン注入+EBA という新しい技術が発表されて以来、EBA 技術は太陽電池の分野でもっとも先鋭的に開発されて来た。Si 太陽電池製造の必要条件は大規模生産と低コストであり、この目的に適した太陽電池を一貫生産出来る新しいプロセスは魅力的である^{77,78,89)}。このプロセスにおける EBA は高速アニールおよび低温プロセスという特徴の他にイオン注入活性化および FA で除去出来ない欠陥を除くという有利な点をもつ。しかし現状では FA の場合に比し少数キャリアの寿命が短かく性能が多少悪い⁹⁰⁾(図67)。太陽電池を出来るだけ少ない材料から作るため別の基板上に Si を堆積し EBA により再結晶化し、剝離してガラス上に移す試み⁸⁰⁾がある。将来大規模な太陽電池を搭載した人工衛星が出現すると考えられる。Drevinsky ら⁹²⁾はこのよ

表14 アニール条件と n^+-p 接合ダイオードの逆方向リーク電流 (A/cm^2) の関係¹⁴¹⁾ (バイアス電圧 2 V)

アニール方法	SEBA	PEBA	FA 850°C 15min	ルビー PLA 1J/cm ²
アニール後	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵
更に450°C H ₂ 雰囲気 で15分加熱	5×10 ⁻⁷	3×10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	5×10 ⁻⁶

図70 PEBA 後の $900\mu\text{m}^2$ シリコンゲート MOS キャパシタの MOS C-V 特性¹⁰³⁾, ゲート酸化膜厚 $1000\text{\AA}$, $N_{\text{sub}} = 1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

うな場合の放射線損傷の EBA 効果を調べ、赤の領域で効率が下るものの基本的には損傷は回復すると報告している。Minucci ら⁷⁹⁾ は人工衛星搭載の太陽電池の放射線損傷を回復させるためのその場 EBA (in-situ EBA) を検討し、有効であることを報告している (図68)。

10.7 EBA の Si デバイスへの応用

太陽電池への応用と LA 技術の進展に刺激され、Si デバイスへの応用も盛んに試みられている。Kamins ら¹⁰³⁾ は PEBA により、As イオン注入 LOCOS 構造 n^+p ダイオードを作っている。逆バイアス電流がばらつくがこれは電子ビームの均一性が悪いと推定され、SEBAの方が優れていると考えられる。McMahon ら^{138,140)} は Si に B を注入し SEBA により良好な p^+n ダイオードを作っている。図69に順方向 I-V 特性を示す。As をイ

図72 被覆酸化層がある場合の PEBA 後の顕微鏡観察¹¹¹⁾

図73 酸化層がない場合の PEBA によるイオン注入領域の転位発生¹¹¹⁾の TEM 観察

図71 PEBA 後のゲート酸化膜の破壊電圧分布¹⁰⁴⁾

(a)アニールなし, (b)中程度のフルエンス (0.17 cal/cm^2), (c)高フルエンス (0.20 cal/cm^2)

オン注入した n^+p ダイオードではビーム電力が高い場合 FA と略同じ順方向 I-V 特性が得られた。Krimmel¹⁴¹⁾ や Boraffka ら¹⁴²⁾ は As 又は P をイオン注入し SEBA, PEBA, およびルビーレーザーの PLA によるダイオード特性の比較を行っている。表14に逆リーク電流を示す¹⁴¹⁾。PLA では熱歪みにより発生した Si-SiO₂ の界面準位のためリーク電流が大きい。EBA の場合 H₂ 中 450°C, 15分加熱で FA と同じオーダーにリーク電流が減少している。

MOS 構造の C-V 特性は電子線損傷に敏感である。Kamins ら¹⁰³⁾ は P をドーピングした Si ゲート MOS 構造を作り、PEBA を行った後 C-V 特性を調べた (図70)。4つの曲線はウェーハの直径方向の異なった位置のキャパシターに対応し、ウェーハ中心部が最も曲線の歪みが大きい。これは Si-SiO₂ 界面の禁止帯に早い界面準位が多

数出来るためであるが、これは450℃のH₂中熱処理で除去されることが分かった。

多結晶Siの層抵抗の低抵抗化もLA同様に試みられていることは6.で述べた通りでデバイスへの応用が期待される。

パイポーラデバイスを作るために高濃度の埋込み層が必要である。Baumannら¹⁴⁹⁾はMeV領域のB,PあるいはAsをSiにイオン注入しSEBA又はCO₂レーザ照射で深い領域の加熱を行っている。LAでは不純物のプロファイルが表面に向かって移動するが、SEBAではプロファイルはイオン注入分布と変わらず、有利である。

McMahonら¹⁴⁰⁾はエミッターおよびベースをイオン注入で形成しSEBAによりトランジスタを作った。FAで作った同様のトランジスタの電流増幅率 h_{FE} は40であったがSEBAによる場合は20であった。

EBAをSiデバイスに適用するに当たってはいくつかの問題点が考えられる。第一にSiO₂上の多結晶SiをEBAした場合耐圧が下がるかあるいは下地のSiとショートしてしまう場合があることをKaminsら¹⁰⁴⁾は報告している(図71)。第二にEBA後の表面層を観察すると織物模様がみえることがある¹⁰³⁾、表面に酸化層があると波状のしわを生ずる場合がある^{111,116)}。図72はLeasら¹¹¹⁾によるAsイオン注入層のPEBA後の酸化膜表面である。酸化層がない場合でもイオン注入層に転位が発生する場合がある(図73)。これは照射の不均一によることも考えられ、均一照射で良く条件を制御した実験が必要である。第三にEBAには最適な照射量があり、照射量が少ないと効果がなく、多すぎると表面が荒れてしまう¹¹⁾。各プロセス毎に条件を定める必要がある。第四に電子線照射による損傷効果にはまだ不明な点がある。第

五にSiデバイスへの応用例が少なすぎ、問題点の把握が不十分である。

11. ま と め

以上述べて来たようにLAもEBAも本質的には同一の物理現象を利用しており、アニール機構や作用効果は極めて類似している。しかし実用化に当っては光と電子の差異に基く問題点の在り方も異なり、適用の仕方によっては各々の特徴を生かした使い方も考えられるLAとEBAの特徴を対比させて表15に示す。表には装置、性能に依存する効果は省いてある。LAは大気中の加熱が出来るので加工処理が容易である。またEBAより照射損傷が少なく、MOS構造におけるSiO₂-Si界面への影響が少ない。EBAは電界、磁界による制御が容易で、アニールの深さを変えたり、プログラム制御による描画アニールの可能性がある。PEBAでは大口径ビームも得られ、大面積の短時間照射が出来る。しかしながら概してLA装置、EBA装置とも現在処理能力は小さく、均一性は悪い。これが改善されれば現在不明の効果や、装置的不完全さに基く現象が明確になるとと思われる。

さてLAおよびEBAの最大の特徴はいずれも表面附近のみの加熱が可能で基板は低温に保たれるということである。さらにFAと決定的に異なるのは表面層が熔融することがあるということである。すなわちパルス幅が $\approx 1\mu s$ 以下のLAの場合(EBAでも同じである)、イオン注入層のアニールあるいは堆積した非晶質又は多結晶Siが単結晶上にエピタキシャル成長が出来るということは熔融を伴うためである。熔融すればこれらのアニールは液相成長により、更には既存の微小欠陥、析出物、界面介在物のとかし込みが可能となる。しかし非晶質SiO₂、Si₃N₄上の、単結晶種のない多結晶Siを熔融し、結晶粒の粗大化は出来るがグラフォエピタキシイのような大面積の結晶化には向かない。一方パルス幅が $\approx 1\mu s$ 以上のPLA, cwレーザーおよび電子ビームを走査する場合、熔融を起こさなくてもイオン注入層のアニールが出来る。すなわち固相エピタキシャル成長である。しかし熔融しない場合は通常のSi表面上の堆積Siのエピタキシャル成長、既存の微細欠陥、析出物、夾雑物の消滅は出来ない。しかし走査法の場合はグラフォエピタキシイのように非晶質基板堆積Siの大結晶化、大面積単結晶化が可能で、高温での固体Siの自己拡散能あるいはSi原子の移動度の増大を示唆する。このような振舞を表16にまとめた。

次にデバイスへの適用例は今のところ多くない。パルスイオンでイオン注入層を深く熔融しメサ型に加工すると良好なダイオードが得られている。マスクイオン注

表15 LAとEBAの比較

	LA	EBA
吸収依存性	表面材料の光学的性質、温度、結晶構造、ドーパ量、欠陥などの表面状態に吸収係数が敏感	エネルギー吸収が表面材料に敏感でない
加工深さ	$\leq 1\mu m$ 一般的には表面のみ	加速電圧で制御可能、深部(のみ)のアニール可能
プロセス環境	任意のガスの雰囲気または真空	真空中、加工時の汚染少
多層構造	多層構造では光の干渉効果あり	なし
照射損傷	なし(?)	あり(SiO ₂ /Si界面)

表16 パルス型と走査型アニールの比較

	SLA	SEBA	PLA	PEBA
イオン注入アニール	可	可	可	可
注入不純物再分布	ほぼ不変	ほぼ不変	変	変
Si上堆積エピ成長	困難	困難	可	可
非晶質上多結晶 Si の結晶粒増大および単結晶化	可	可(?)	困難(?)	?
均一シリサイド層形成	可	可	困難(?)	困難(?)
多結晶 Si の低抵抗化	可	可	可	可
酸化層生成	可	可	?	?
コンピュータ制御 (描画アニール)	困難	可	困難	困難

入アニールの場合、周辺のマスク (SiO_2)-Si界面に損傷を生じダイオード特性を悪くする例がみられる。LA, EBA と適切なエネルギー密度は非常にクリティカルであるので適正な値を見出すことが必要である。接合逆耐圧の改善などには低温の FA の併用も必要と考えられる。半導体プロセスの長期的方向として低温化がある。レーザーの種類、電子ビーム照射法の適正条件を見出すと共にパッシベーション技術を確立すれば低温プロセスとして活用出来よう。 SiO_2 , Si_3N_4 上 Si の単結晶化であるグラフォエピタキシーは三次元集積化あるいはSOS構造の基板として LA, EBA の一つの方向と考えられる。

これらのデバイスへの応用に当っては装置の処理能力、ビームの均一性の向上は不可欠であるが、しわの発生など表面層の溶融による表面形状の変化、微細パターンの崩れ、照射によって生ずる微小欠陥の性質、 SiO_2 膜への照射損傷、 SiO_2 -Si 界面準位の発生、表面保護膜の種類や厚さによる影響、多層膜構造における照射条件、ビームアニール後の熱処理の影響など検討すべき課題は多い。

以上 LA および EBA という新しいビームアニール技術について数多くの紹介を行ったが、かつてイオン注入技術が新しい半導体プロセス技術として注目された時以上の速さで各所で研究および発表が行われており、従来の熱工程にはない短時間の局所加熱・冷却という特徴を生かしたデバイス構造やプロセス技術の開発が期待される。

〔文 献〕

- 1) G. A. Kachurin, V. A. Bogatyriov, S. I. Romanov and L. S. Smirnov: *Proc. Ion Implantation in Semiconductors*, Colorado, 1976 (Plenum Press, New York and London, 1977) p. 445.

- 2) A. L. Robinson: *Science* **201** (1978) 333.
- 3) J. Krynicki, J. Suski, S. Ugniewski, R. Gröteschel, R. Klages, U. Kreissig and J. Rüdiger: *Phys. Lett.* **A61** (1977) 181.
- 4) M. Inguscio: *Proc. Laser Effects in Ion Implanted Semiconductors*, Catania, 1978 (Universta di Catania, (1978) p. 250. (以後 CATANIA と略す)
- 5) A. Gat and J. F. Gibbons: *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 142.
- 6) H. A. Bomke, H. L. Berkowitz, M. Harmatz, S. Kronenberg and R. Lux: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 955.
- 7) R. L. Cohen, J. S. Williams, L. C. Feldman and K. W. West: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 751.
- 8) 西山和夫, 桜井博, 新井道夫, 渡部尚三: 第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集 (1980) p. 41.
- 9) S. S. Lau, M. von Allmen, I. Golecki, M-A. Nicolet, E. F. Kennedy and W. F. Tseng: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 327.
- 10) Spire 社カタログ.
- 11) G. K. Celler: CATANIA, p. 13.
- 12) P. Baeri, S. U. Campisano, G. Foti and E. Rimini: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 788.
- 13) D. H. Auston, C. M. Surko, T. N. C. Venkatesan, R. E. Slusher and J. A. Golovchenko: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 437.
- 14) J. S. Williams, W. L. Brown, H. J. Leamy, J. M. Poate, J. W. Rodgers, D. Rousseau, G. A. Rozgonyi, J. A. Shelnutt, and T. T. Shen: CATANIA, p. 98.
- 15) P. L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen and R. T. Hodgson: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 864.
- 16) J. A. Van Vechten, R. Tsu, F. W. Saris and D. Hoonhout: *Phys. Lett.* **A74** (1979) 417.
- 17) J. A. Van Vechten, R. Tsu, and F. W. Saris: *Phys. Lett.* **A74** (1979) 422.
- 18) E. J. Yoffa: *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 37.
- 19) M. Wautelet and L. D. Laude: *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 197.
- 20) E. Rimini, P. Baeri and G. Foti: *Phys. Lett.* **65A** (1978) 153.
- 21) W. F. Tseng, J. W. Mayer, S. U. Campisano, G. Foti and E. Rimini: *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 824.
- 22) C. W. White, W. H. Christie, P. P. Pronko, B. R. Appleton, S. R. Wilson, J. C. Wang, R. F. Wood and C. W. Magee: CATANIA, p. 133.
- 23) 伊藤和男, 斎藤正義, 佐々木義智, 光石和国: 第25回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1978春) p. 297 および第39回応用物理学学会学術講演会予稿集 (1978秋) p. 452.
- 24) G. A. Kachurin, E. V. Nidaev, and V. V.

- Konyshov: Sov. Phys.-Semicond. **12** (1978) 1229.
- 25) M. Miyao, M. Tamura and T. Tokuyama: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 828.
  - 26) T. N. C. Venkatesan, J. A. Golovchenko, J. M. Poate, P. Cowan, and G. K. Celler: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 429.
  - 27) 重松孝, 大村八通, 小池勝夫: 第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集 (1980) p. 19.
  - 28) A. Gat, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, P. Williams, V. Deline and C. A. Evans, Jr.: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 389.
  - 29) A. Gat, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, V. R. Deline, P. Williams and C. A. Evans, Jr.: Appl. Phys. Lett. **32** (1978) 276.
  - 30) N. M. Johnson, R. B. Gold, A. Lietoila and J. F. Gibbons: *Proc. Sym. Laser-Solid Interactions and Laser Processing*, Boston, 1978 (American Institute of Physics, New York, 1979) p. 550 (以後 Proc. Sym. L.S.I.L.P., と略す).
  - 31) G. Battaglin, G. Della Mea, A. V. Drigo, G. Foti, G. G. Bentini and M. Servidori: phys. Stat. Sol. (a) **49** (1978) 347.
  - 32) Y. Ohmura, T. Shigematsu and R. Nakayama: Phys. Stat. Sol. (a) **56** (1979) 225.
  - 33) P. Baeri, S. U. Campisano, G. Foti and E. Rimini: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1246.
  - 34) J. C. Bean, H. J. Leamy, J. M. Poate, G. A. Rozgonyi, J. P. van der Ziel, J. S. Williams and G. K. Celler: J. Appl. Phys. **50** (1979) 881.
  - 35) G. A. Sai-Halasz, F. F. Fang, T. O. Sedgwick and A. Segmuller: *21st Electron. Mat. Conf. Metal. Soc. AIME*, Colorado, 1979, Abs. No. A-6, p. 9.
  - 36) W. Lüthy, K. Affolter, H. P. Wefer, M. E. Roulet, M. Fallavier, J. P. Thomas and J. Mackowski: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 873.
  - 37) J. C. C. Fan, H. J. Zeiger, R. P. Gale and R. L. Chapman: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 158.
  - 38) J. F. Gibbons, K. F. Lee, T. J. Magee, J. Peng and R. Ormond: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 831.
  - 39) M. W. Geis, D. C. Flanders and H. I. Smith: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 71.
  - 40) A. Gat, L. Gerzberg, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng and J. D. Hong: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 775.
  - 41) T. Shibata, H. Iizuka, S. Kohyama and J. F. Gibbons: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 21.
  - 42) W. Lüthy, M. von Allmen, G. Badertscher, K. Affolter, and M. Wittmer: CATANIA, p. 194.
  - 43) J. M. Poate, H. J. Leamy, T. T. Sheng and G. K. Celler: CATANIA, p. 143.
  - 44) Z. L. Liao, B. Y. Tsaur and J. W. Mayer: CATANIA, p. 147 and Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 221.
  - 45) M. von Allmen and M. Wittmer: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 68.
  - 46) G. J. van Gurp, G. E. J. Eggermont, Y. Tamminga, W. T. Stacy and J. R. M. Gysbers: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 273.
  - 47) M. Wittmen and M. von Allmen: J. Appl. Phys. **50** (1979) 4786.
  - 48) J. M. Woodcock, J. M. Shnnon and D. Diguest: Acta Electronica **19** (1976) 151.
  - 49) B. J. Sealy, S. S. Kular, K. G. Stephens, R. Croft and A. Palmer: Electron. Lett. **14** (1978) 720.
  - 50) M. H. Badawi, J. A. Akintunde, B. J. Sealy and K. G. Stephens: Electron. Lett. **15** (1979) 447.
  - 51) S. G. Liu, G. P. Wu and C. W. Magee: Proc. Sym. L.S.I.L.P., 1978 (1979) p. 603.
  - 52) S. S. Kular, H. J. Sealy, K. G. Stephens, D. R. Chick, Q. V. Davis and J. Edwards: Electron. Lett. **14** (1978) 85.
  - 53) R. Tsu, J. E. Baglin, G. J. Lasher and J. C. Tsang: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 153.
  - 54) Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 156.
  - 55) V. A. Bogatyrev and G. A. Kachurin: Sov. Phys.-Semicond. **11** (1977) 56.
  - 56) R. T. Young and J. Narayan: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 14.
  - 57) D. M. Zehner, C. W. White and G. W. Ownby: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 56.
  - 58) 早藤貴範, 青木芳夫, 川戸清爾: 第39回応用物理学会学術講演会予稿集 (1978秋) p. 255.
  - 59) 早藤貴範, 青木芳夫, 築田鉄之助, 川戸清爾: 第26回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1979春) p. 535.
  - 60) T. Hayafuji, T. Yanada and Y. Aoki: *ECS 1979 Fall Meeting* (1979) abs. No. 485.
  - 61) B. R. Appleton, C. W. White, J. R. Gavalier, A. I. Braginski and M. Ashkin: *Material Research Soc. Sym. (Laser and Electron Beam Processing of Materials*, Boston, 1979 abs. (以後 M.R.S. Sym.(1979) と略す).
  - 62) R. T. Hodgson, L. Schultz, E. A. Giess and T. O. Sedgwick: M. R. S. Sym., 1979, abs.
  - 63) J. Narayan, R. T. Young and C. W. White: CATANIA p. 213.
  - 64) J. Narayan, R. T. Young, R. F. Wood, C. W. White and W. H. Christie: CATANIA p. 209.
  - 65) K. L. Wang, Y. S. Lie and C. Burman: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 263.
  - 66) T. E. Seidel, L. C. Parrillo and T. G. Melone: *Electrochem. Soc. 143rd Meeting, Seattle, 1978*, Extended Abstract No. 228 p. 590.
  - 67) 西村正, 赤坂洋一, 木島光一, 蒲生健次, 難波進: 第26回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1979春) p. 553.

- 68) G. Zimmer: *Electron. Lett.* **15** (1979) 184.
- 69) M. Miyao, M. Koyanagi, H. Tamura, N. Hashimoto and T. Tokuyama: *Proc. 11th Conf. Solid State Devices*, Tokyo, 1979 (to be published); *Digest of Tech. Papers*, p. 59.
- 70) S. Onga, K. Shibata, Y. Nagakubo, S. Kohyama and H. Iizuka: *Proc. 11th Conf. Solid State Devices*, Tokyo, 1979 (to be published).
- 71) K. F. Lee, J. F. Gibbons, K. C. Saraswat and T. I. Kamins: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 173.
- 72) H. -W. Lam, R. R. Shah, A. Tasch, Jr. and Crosthwait: *IEDM Technical Digest* (1979) p. 213.
- 73) 斎藤万蔵, 三浦義男, 宇田啓一郎, 吉田卓克: 第27回応用物理学関係連合講演会予稿集(1980) p. 464.
- 74) C. Hill: *CATANIA*, p. 215.
- 75) K. Kirita, T. Moriya, Y. Tsuji and Y. Yasuda: *Proc. 3rd Intl. Sym. on Silicon Materials Science and Technology*, Semiconductor Silicon, 1977, p. 706.
- 76) A. R. Kirkpatrick, J. A. Minnucci, T. S. Shaughnessy and A. C. Greenwald: *IEEE 12th Proc. Photovoltaic Specialists Conf.* (1976) p. 299 (以後 *Proc. P.V.S.C* と略す).
- 77) A. R. Kirkpatrick, J. A. Minnucci and A. C. Greenwald: *IEEE Trans. Electron Devices ED* **24** (1977) 429.
- 78) A. R. Kirkpatrick, J. A. Minnucci, A. C. Greenwald, R. H. Josephs: *IEEE 13th Proc. P.V.S.C.* (1978) p. 706.
- 79) J. A. Minnucci, K. W. Matthei, A. R. Kirkpatrick and H. Oman: *IEEE 13th Proc. P.V.S.C.* (1978) p. 586.
- 80) A. R. Kirkpatrick, S. J. Solomon, M. Oren, T. P. Shaughnessy, V. Sils, P. R. Younger and A. C. Greenwald: *IEEE 13th Proc. P.V.S.C.* (1978) p. 1342.
- 81) R. G. Little, A. C. Greenwald and J. A. Minnucci: *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* **26** (1979) 1683.
- 82) A. C. Greenwald, A. R. Kirkpatrick, R. G. Little and J. A. Minnucci: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 783.
- 83) R. G. Little and A. C. Greenwald: *Semiconductor Intl.* **2** (1979) 81.
- 84) A. C. Greenwald and R. G. Little: *Solid State Technl.* **22** (1979) 143.
- 85) A. C. Greenwald, A. R. Kirkpatrick, R. G. Little and J. A. Minnucci: *15th Sym. Electron, Ion and Photon Beam Technology* (1979) (to be published) (以後 *15th Sym. E.I.P.B. Technl.* と略す).
- 86) S. J. Solomon, A. C. Greenwald, W. E. Neal and A. R. Kirkpatrick: *Thin Solid Films* **63** (1979) 195.
- 87) A. C. Greenwald, M. N. Horenstein and J. Comer: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 88) P. Younger, A. Melas, J. A. Minnucci, A. R. Kirkpatrick, A. C. Greenwald and M. Mäenpää: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 89) J. A. Minnucci, K. Matthei, A. C. Greenwald, R. G. Little, A. R. Kirkpatrick: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 90) A. R. Kirkpatrick: *Proc. Sym. Laser and Electron Beam Processing* (1980), *Proceedings Vol. 80-1* p. 108; sponsored by Electronics Division of Electrochemical Society (以下 *Proc. Sym. L.E.B.P.* と略記).
- 91) A. C. Greenwald, A. R. Kirkpatrick, R. G. Little and S. J. Solomon: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 170.
- 92) S. S. Lau, W. F. Tseng, M-A. Nicolet, J. W. Mayer, J. A. Minnucci and A. R. Kirkpatrick: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 235.
- 93) E. F. Kennedy, S. S. Lau, I. Golecki, J. W. Mayer, W. Tseng, J. A. Minnucci and A. R. Kirkpatrick: *Radiat. Eff. Lett.* **43** (1979) 31.
- 94) I. Golecki, M-A. Nicolet, J. L. Tandon, P. M. Asbeck, D. K. Sadana and J. Washburn: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 455.
- 95) I. Golecki, M-A. Nicolet, M. Mäenpää, J. L. Tandon, C. G. Kirkpatrick, D. K. Sadana and J. Washburn: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 96) M. Mäenpää, S. S. Lau, M. von Allen, I. Golecki and M-A. Nicolet: *ECS 1979 Fall Meeting*, abs. No. 387.
- 97) P. J. Drevinsky, J. T. Schatt, H. M. De-Angelis, A. R. Kirkpatrick and J. A. Minnucci: *IEEE 13th Proc. P. V. S. C.* (1978) p. 1232.
- 98) D. E. Davies, J. P. Lorenzo, J. J. Comer and T. G. Ryan: *IEEE 37th Ann. Device Research Conf.* (1979) abs.
- 99) D. E. Davies, J. P. Lorenzo, T. G. Ryan and J. J. Fitzgerald: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 631.
- 100) S. R. Wilson, B. R. Appleton, C. W. White, J. Narayan and A. C. Greenwald: *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS* **26** (1979) 1693.
- 101) J. Narayan: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 294.
- 102) J. Narayan: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 103) T. I. Kamins and R. H. Rose: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 1308.
- 104) T. I. Kamins and A. C. Greenwald: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 282.
- 105) P. A. Pianetta, C. A. Stolte and J. L. Hansen: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 106) K. V. Vaidynathan, C. L. Anderson, B. M. Barrett, H. L. Dunlap and L. D. Hess: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 458.
- 107) G. Eckhardt: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 108) J. L. Tandon, I. Golecki, M-A. Nicolet, D. K. Sadana and J. Washburn: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 867.

- 109) J. L. Tandon and F. H. Eisen: *IEEE 37th Ann. Device Research Conf.* (1979) abs.
- 110) J. L. Tandon, C. G. Kirkpatrick, B. M. Welch and P. Fleming: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 111) J. M. Leas, P. J. Smith, A. Nagarajan and A. Leighton: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 141.
- 112) R. L. Mozzi, W. Fabian and F. J. Piekarski: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 337.
- 113) J. M. Poate: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 114) W. R. Wampler, D. M. Fallstaedt and S. T. Picraux: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 115) D. M. Fallstaedt, W. R. Wampler and S. T. Picraux: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 116) J. Stephen, B. J. Smith and N. G. Blamires: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 117) 徳永一直, 高辰一, 稲田太郎: 第40回応用物理学会学術講演会予稿集 (1979秋) p. 399.
- 118) 杉山敏明, 弓削豊, 稲田太郎: 第40回応用物理学会学術講演会予稿集 (1979秋) p. 388.
- 119) T. Inada, K. Tokunaga and S. Taka: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 546.
- 120) T. Inada, T. Sugiyama, N. Okano and Y. Ishikawa: *Electron. Lett.* **16** (1980) 54.
- 121) 徳永一直, 杉山敏明, 高辰一, 弓削豊, 稲田太郎: 第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集 (1980) p. 59.
- 122) 山本康博, 田村英男, 大久保清, 伊藤糾次: 第40回応用物理学会学術講演会予稿集 (1979秋) p. 389 および第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集 (1980) p. 27.
- 123) 稲田太郎: 電子材料 **18** (1979) No. 11, p. 64.
- 124) W. Tseng, H. Dietrich, J. Davey, A. Christou and W. Anderson: *1979 Electronic Materials Conf.* (*J. Electronic Materials* **8** (1979) 715).
- 125) K. N. Ratnakumar and R. F. W. Pease: *15th Sym. E. I. P. B. Technol.* (1979) (to be published).
- 126) J. L. Regolini, J. F. Gibbons, T. W. Sigmon, R. F. W. Pease, T. J. Magee and J. Peng: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 410.
- 127) J. L. Regolini, T. W. Sigmon and J. F. Gibbons: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 114.
- 128) J. F. Gibbons: *11th Conf. on Solid State Devices* (1979), *Digest of Technical Papers*, p. 57.
- 129) J. L. Regolini, T. W. Sigmon, J. F. Gibbons, S. S. Lau and J. W. Mayer: *ECS 1979 Fall Meeting* (1979) abs. No. 388.
- 130) J. F. Gibbons: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 1.
- 131) K. N. Ratnakumar, R. F. W. Pease, D. J. Bartelink, N. M. Johnson and J. D. Meindl: *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 463.
- 132) T. W. Sigmon, J. L. Regolini, J. F. Gibbons, S. S. Lau and J. W. Mayer: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 531.
- 133) N. J. Johnson, J. R. Regolini and D. J. Bartelink: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 134) N. M. Johnson, D. A. Bartelink, K. N. Ratnakumar, J. L. Regolini, R. F. W. Pease and J. F. Gibbons: *1979 Electronic Material Conf.* (*J. Electronic Materials* **8** (1979) 714).
- 135) N. M. Johnson, D. J. Bartelink, M. D. Moyer, J. F. Gibbons, A. Lietoila, K. N. Ratnakumar, and J. L. Regolini: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 136) R. A. McMahon and H. Ahmed: *15th Sym. E. I. P. B. Technol.* (1979) (to be published).
- 137) R. A. McMahon and H. Ahmed: *Electron. Lett.* **15** (1979) 45.
- 138) R. A. McMahon, H. Ahmed, J. D. Speight and R. M. Dobson: *Electron. Lett.* **15** (1979) 433.
- 139) R. A. McMahon and H. Ahmed: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 123.
- 140) R. A. McMahon, H. Ahmed, J. D. Speight and R. M. Dobson: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 130.
- 141) E. F. Krimmel, H. Lamatsch and H. Runge: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 161.
- 142) H. Boroffka, E. F. Krimel, M. Linder and H. Runge: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 178.
- 143) H. Baumann, K. Bethge, W. Fuss, E. F. Krimmel, R. Langfeld, A. Lutsch, H. Runge and S. Witkowski: *Proc. Sym. L. E. B. P.* (1980) p. 152.
- 144) G. G. Bentini, R. Galloni, P. G. Merli, R. Pedulli and F. Zignani: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 145) T. R. Tucker, D. Ayers and R. J. Schaefer: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 146) P. R. Strutt, B. G. Lewis and D. Gilbert: *M. R. S. Sym.* (1979) abs.
- 147) 高年奎, A. H. オラビ, 井川英治, 村上皓一, 蒲生健次, 難波進: 第40回応用物理学会学術講演会予稿集 (1979秋) p. 388.
- 148) S. S. Lau, W. F. Tseng, Z. L. Liao, I. Golecki, M-A. Nicolet, B. M. Ulrich, J. W. Mayer, R. Blattner, P. Williams, C. A. Evans, R. C. Eckhart, R. J. Wagner, J. Minnucci and A. R. Kirkpatrick: *CATANIA*, p. 85.
- 149) A. R. Kirkpatrick, R. G. Little, A. C. Greenwald and J. A. Minnucci: *CATANIA*, p. 232.