レーザーオリジナル

エキシマレーザーによるボロンの浅い接合の形成

加藤 慎一*・長堀 剛*・松本 智*

(1986年6月18日 受理)

Formation of Shallow Junction of Boron Using
Excimer Laser

Shin-ichi KATO, Takeshi NAGAHORI and Satoru MATSUMOTO

(Received June 18, 1986)

The very shallow junction of boron has been formed with the combination of ArF excimer laser and BF_3 gas. Since BF_3 gas is transparent at around 200 nm, boron atoms are obtained by pyrolysis of BF_3 gas. Sheet resistance can be controlled by the number of pulses and BF_3 pressure under the condition of constant beam energy. From SEM analysis and Wright etching, any damages and defects are not observed on silicon surface at 1.2 J/cm^2 . Junction depths depend on the number of pulses, and the shallowest junction of $\sim 360 \text{ \AA}$ depth is obtained by 5 pulses. From the results of SIMS and four-point probe measurements, it is confirmed that nearly all boron atoms doped are electrically activated up to the concentration of 10^{20} cm^{-3} . Spatial uniformity within the irradiated area is also confirmed. A diode fabricated by laser doping shows a good I-V characteristics.

1. はじめに

デバイスの微細化に伴い、プロセスの低温化および半導体内部における不純物濃度分布の深さ方向の制御が重要な課題となっている。とくに MOSFET (電界効果形トランジスタ) においては短チャネル効果がデバイスサイズの縮小とともに大きな問題となり、これを回避するために浅くかつ高濃度の拡散層を形成することが必要である。イオン注入は現在の半導体プロセスにおけるドーピングに広く利用されている方法であるが、イオンを打ち込む際に生じる欠陥の発生を避けることができない¹⁾。そこでこれらの欠陥を除去し、また不純物イオンを電氣的に活性化するために高温でのアニールが必要と

なるが、これはプロセスの低温化には好ましくない。またボロンのような質量の軽い原子の場合、低エネルギーイオン注入においてチャネリングが生じてしまうため²⁾、浅い接合を形成することが困難となる。そこで浅い拡散層を形成するための方法が検討され、その1つとしてエキシマレーザーを用いた不純物ドーピング³⁻⁶⁾が注目されている。

エキシマレーザーは、その発振波長を紫外域にもち、またビームのエネルギー密度も大きいという特徴をもつパルスレーザーであり、その性能の向上とともに光CVD・エッチングなど、半導体プロセスにおける光源として利用する試みが近年増加している^{7,8)}。これらの場合におけるエキシマレーザーの役割は、主にガス分子に

*慶応義塾大学理工学部電気工学科 (〒223 横浜市港区日吉3-14-1)

Department of Electrical Engineering, Keio University, Hiyoshi, Yokohama 223)

対する光分解のためのエネルギー源もしくは基板加熱のための熱源である。前者の場合は反応ガスの種類またはエキシマレーザーの発振波長により選択的な反応をおこすことができ、さらに全くの低温プロセスであるという利点をもつ。後者の場合はシリコンが紫外光に対し大きな吸収係数をもつ⁹⁾ ことから表面近傍での効率的な加熱がおこなえ、また集光することにより局所的な加熱が可能であるという利点をもつ。エキシマレーザーのこのような特徴を利用した p-n 接合の形成は Deutsch らにより最初に報告された^{3,4)}。彼らは BCl_3 あるいは PCl_3 雰囲気内のシリコン基板上へ、ArF あるいは XeF エキシマレーザーを照射し、ガス分子の光分解と同時にシリコンを熔融させることにより、ドーピングを行った。また Ibbs らはシリコンへのボロンのドーピングを ArF エキシマレーザーと $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ガスの組み合わせにより行った⁵⁾。さらに、Carey らは B_2H_6 雰囲気内のシリコン基板に XeCl エキシマレーザーを照射することにより、約 $0.1 \mu\text{m}$ の接合深さをもつ p-n 接合を形成した⁶⁾。しかし、接合深さに対するレーザーパルス数やガス圧等の依存性、およびキャリア濃度プロファイルに関する詳細は未だ調べられていない。

本研究ではドーピングガスとして BF_3 を用い、その雰囲気中におかれたシリコンに ArF エキシマレーザーを照射しボロンのドーピングをおこない(以下レーザードーピングという)、極めて浅い拡散層の形成をおこなった。そして、異なるレーザーパルス数、ガス圧およびビームエネルギーに対するレーザードーピングの依存性を調べ、接合深さの制御の可能性を明らかにした。さらに、レーザードーピングにより作製された p-n 接合ダイオードの電流-電圧特性を示した。

2. 実験

ドーピングガスとして用いた BF_3 ガスの紫外域における透過特性を Fig. 1 に示す装置により測定した。測定装置はモノクロメーター、ホ

トマル、ロックインアップより構成されている。ガスセルは幅 1 cm のステンレス製で、窓材には紫外域の光をよく通す合成石英を用いた。またガスセルは十分に排気した後、所要の圧力の BF_3 ガスを封入した。

レーザードーピングに用いたレーザーは、発振波長が 193 nm、パルス幅が 17 ns である ArF エキシマレーザーであり、繰り返し周波数は 2 Hz とした。レーザー光は、Fig. 2 に示すように合成石英の凸レンズ($f=150\text{mm}$) および凹レンズ($f=150\text{mm}$) により試料上に集光した。試料上でのビームの大きさは $2 \times 7 \text{ mm}$ 、この時のビームエネルギーは 1.2 J/cm^2 であった。

試料は、面方位 (100)、抵抗率 $3-5 \Omega\text{-cm}$ の CZ・n 形単結晶シリコンであり、試料表面は鏡面研磨されている。試料は HF 溶液により自然酸化膜を除去した後、合成石英製の窓をもつステンレス製チャンバー内にセットした。チャンバーは 10^{-2} Torr 以下に排気され、その後 BF_3 ガスを封入し、レーザーを照射した。

レーザードーピング後 4 探針を用いてシート抵抗を測定した。4 探針の測定結果には、試料の寸法に関する補正係数¹⁰⁾ が考慮されている。

レーザー照射後の表面状態は SEM(走査形電子顕微鏡) 観察により、また欠陥の有無は Wright エッチにより調べた。

キャリア濃度分布は陽極酸化法と 4 探針測定を繰り返し行ない各層の抵抗率を求め、さらに Irvin 曲線を用いて決定した。陽極酸化による一回当りのエッチング深さは、干渉顕微鏡により測定した全エッチング深さをエッチング回数

Fig.1 Experimental apparatus.

Fig.2 Schematic diagram of laser doping system.

で割り求め、その値は $80\text{ \AA}$ であった。さらに、ドーピングされたボロンの濃度プロファイルはSIMS(二次イオン質量分析)測定により求めた。

pn接合の電流-電圧特性は、Al電極のメサ型ダイオードを作製して測定した。

3. 結果および検討

Fig.3に、 BF_3 ガスの透過率を50 Torrと100 Torrの圧力について示す。200 nm付近ではガス圧にかかわらず BF_3 は全く吸収を示さない。したがって、エキシマレーザーを照射しても BF_3 ガスの光分解は全くおこらず、ドーパントであるボロンは熱分解によって生成される。

Fig.4は、 BF_3 の圧力が50 Torrおよび100

Fig.3 Ultraviolet spectra of BF_3 gas.

Fig.4 Sheet resistance as a function of number of pulses with doping gas pressures of 50 and 100 Torr.

Torrのときの、シート抵抗とパルス数の関係のピームエネルギーが 1.2 J/cm^2 の場合について示したものである。シート抵抗は100パルスまでは急激に減少している。これはパルス数が増加するにつれて、そこにとり込まれるドーパントの量が増加するということを示している。100パルス以上の領域では、シート抵抗が飽和する傾向にある。この理由としては、 BF_3 ガスがチャンバー内に封入されているために100パルスまでにそのほとんどのドーパントがドーピングされてしまったという可能性と、溶融した領域の深さの飽和によるドーピング不純物量の飽和という2つの可能性が考えられるが、我々の実験結果からは、後に示すように、接合深さ(溶融深さに対応すると考えられる)の飽和が100パルス以上の領域で生じていることがわかった。したがって、溶融深さの飽和によるシート抵抗の飽和が支配的であると考えられる。NarayanはQスイッチパルスレーザーのシリコンへの照射においてパルス数に対する溶融深さの飽和を報告¹¹⁾し、この現象をシリコン表面の吸収係数の変化により説明を試みている。しかし

Fig. 5 Sheet resistance as a function of doping gas pressure.

定量的な解析は行なわれておらず、この機構についてはさらに研究が必要であろう。

パルス数を50パルスとした場合のシート抵抗と BF_3 圧力の関係を Fig. 5 に示す。50 Torr まではシート抵抗は急激に減少するが、それ以上の領域においてシート抵抗は飽和する傾向がある。これは典型的な吸着等温線¹²⁾に示されるように、圧力が増加するに従って、最初吸着が急速に増加し、その後飽和していくことと関係があると考えられる。

Fig. 6 は、ビームエネルギーをパラメーターとした場合のシート抵抗とパルス数の関係を示している。1.2 J/cm² の場合には100 パルス以上でシート抵抗が飽和する傾向にあるが、1.7 J/cm² のときには100 パルス以上でもシート抵抗は減少する。これは Surko らによる波長 0.53 μm のパルスレーザーについての報告¹³⁾と同様に、ArF エキシマレーザーの場合もビームエネルギーの増加により溶融する領域が深くなり、拡散するドーパント量が増加するためと思われる。シート抵抗は 1.7 J/cm² のとき、5 $\Omega/\square$ から 40 $\Omega/\square$ という低い値が得られた。しかし試料表面にはレーザー照射によるかなり強い損傷が観察された。これに対して、1.2 J/cm² のときには試料表面には何ら変化は見られ

Fig. 6 Sheet resistance as a function of number of pulses with laser energy densities of 1.2 and 1.7 J/cm².

なかった。これは次に示す SEM 観察で確認した。

BF_3 50 Torr の雰囲気中で、1.2 J/cm² のビームエネルギーで5パルスの照射によりレーザードーピングをおこなった試料の表面に対する SEM 写真を Fig. 7 に示す。写真からわかるように、試料表面はレーザー照射による損傷は

Fig. 7 SEM micrograph of silicon surface after the laser irradiation (1.2 J/cm², 5 pulses) with doping gas pressure of 50 Torr.

全く観察されなかった。また50パルスの場合についても同様に表面損傷は観察されなかった。さらに、これらの試料に対し Wright エッチングを行ったが構造的欠陥は観察されなかった。

以上の結果から、シート抵抗はパルス数・ガス圧およびビームエネルギーにより制御できることがわかった。とくにビームエネルギーは、Fig. 6 からわかるようにシート抵抗を劇的に変化させるが、試料表面への影響も大きく注意しなければならない。今回我々が用いた 1.2 J/cm^2 という値ではレーザー照射による表面損傷および欠陥は全く観察されず、良好な結果が得られた。

Fig. 8は、 BF_3 50 Torr・ビームエネルギー 1.2 J/cm^2 の場合について、パルス数をパラメーターとしたときの深さ方向に対するキャリア濃度の変化を示したものである。また、それぞれの場合の接合深さも横軸上に示してある。この場合の接合深さは、4 探針測定においてバルクの抵抗が現れたところをもって示したものである。グラフからわかるように、接合深さはパルス数により制御でき、5パルスのときには接合深さが約 $360 \text{ \AA}$ 、そして表面濃度は 10^{20} cm^{-3} を超える拡散層が形成された。さらに、すべてのプロファイルは接合面付近で極めて急峻に落ち込んでいる。これは不純物ドーピングが溶融部分にのみおこなわれているためである。すなわち、ドーパントの液相での拡散係数は約 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるのに対して固相では約 $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($T=1200^\circ\text{C}$) であり、液相での拡散に対して非常に遅い。したがって、レーザー照射によりシリコンが溶融しても（シリコンの融点は 1412°C ）、ナノセカンドオーダーのパルスでは固相中にはほとんど拡散しないためである。ところで50パルスおよび100パルスのプロファイルにおいて、接合面付近でのキャリア濃度が明らかに上昇しているが、これはシリコンに対するボロンの分配係数が0.9であるために、液相から固相に変化するときボロンの偏析がおり、この偏析された不純物が液相界面に蓄積された結果、このようなプロファイルになったものと

Fig. 8 Carrier concentration profiles with a parameter of number of laser pulses. x_j means the point of junction.

考えられる。なお、図に示したように、接合深さはパルス数とともに増加したが、100パルス以上では飽和する傾向が見られた。

Fig. 9はビームエネルギーが 1.2 J/cm^2 、 BF_3 50 Torr の場合について、キャリア濃度プロファイルから得られる不純物総量とパルス数の関係を示したものである。100パルス以上において不純物総量は飽和する傾向が見られる。これは先に述べたように、溶融深さの飽和に起因すると考えられる。一方、パルス数の少ないところでは、Fig. 4に示したようにシート抵抗はパルス数の増加とともに減少するにもかかわらず、不純物総量は一定となる傾向がある。パルス数がさらに少ないとき、実際に不純物総量が一定となるかという点は、レーザードーピングの機構と密接に関係していると考えられるので、さらに詳細な実験と検討が必要となる。

Fig. 9 Total quantity as a function of number of pulses with doping gas pressure of 50 Torr.

Fig. 10 はビームエネルギーが 1.2 J/cm^2 , BF_3 50 Torr の場合においてレーザードーピングをおこなった試料のSIMS測定の結果を示している。また、図には同じ条件で作製した試料のキャリア濃度プロファイルもプロットされている。図からわかるように、ボロンの濃度プロファイルとキャリア濃度プロファイルはよく一致して

Fig. 10 Total boron concentration profile obtained by SIMS and carrier concentration profile for 1.2 J/cm^2 with 10 pulses.

おり、レーザードーピングによりドーピングされた不純物は電氣的に活性化している。SIMS測定は、同じ試料内の別の場所でも調べられたが、両者ともよく一致しておりレーザードーピングをおこなった領域内での空間的均一性のあることがわかった。

以上から、レーザードーピングは 0.1 μm 以下の浅い接合を形成し、またドーピングされたドーパントはほとんど電氣的に活性であるので、アニールを行うことなくデバイスに应用することができる。したがって、熱処理に伴う不純物プロファイルの変化を回避することができ、結果的にプロセスの低温化に貢献している。

BF_3 50 Torr, そしてビームエネルギー 1.2 J/cm^2 で5パルス照射によりボロンをドーピングした試料に対し、Al電極(電極面積 $1.06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)を蒸着して作製したメサダイオードの電流-電圧特性を Fig. 11 に示す。ダイオードフ

Fig. 11 I-V characteristics of a laser doped mesa diode.

ァクターは1.27であった。また、逆方向の飽和電流はおよそ $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。これらの結果から良質な p-n 接合が形成されていると考えられる。

4. 結論

ドーピングガスとして BF_3 を用いて、ArF エキシマレーザーの照射によるシリコン基板へのボロンのドーピングをおこなった。 BF_3 ガスは200 nm 付近では全く吸収はなく、ドーパントの生成は基板加熱による熱分解でおこなわれることがわかった。レーザードーピングを行った試料のシート抵抗は、レーザーのパルス数およびドーピングガスの圧力に対して依存性を示す。またビームエネルギーによってもシート抵抗を変化させることができるが、試料表面への損傷につながり易い。本研究ではビームエネルギーを 1.2 J/cm^2 として実験をおこなった。その結果、レーザー照射による表面損傷や欠陥が観察されない良好なレーザードーピングを行うことができた。さらに BF_3 50 Torr で5パルスを照射したときには、約 $360 \text{ \AA}$ の極めて浅い接合を形成することができた。また、レーザードーピングにより、ダイオードファクターが1.27である良質なダイオードを形成することができた。

エキシマレーザーを用いたドーピングは、低温化プロセスにより浅い接合を形成することが可能であり、しかもビームを集光することによりマスクを用いずに局所的・選択的ドーピングも可能である。このように、エキシマレーザードーピングは将来期待すべき技術であるといえる。

謝辞

本実験を進めるにあたり協力いただいた本学理工学部生・渡辺毅君に感謝します。また SIMS 測定を行っていただいた NTT 原本通研の川島泉氏に深く感謝します。さらに本研究遂行にあたり御援助いただいた工業開発研究所の藤岡知夫氏に深く感謝します。

最後に、本研究は科学技術振興調整費の援助により行われたものである。

参考文献

- 1) J.F. Gibbons: Proc. IEEE **60** (1972) 1062.
- 2) T.M. Liu and W.G. Oldham: IEEE Electron Device Letters **EDL-4** (1983) 59.
- 3) T.F. Deutsch, J.C.C. Fan, G.W. Turner, R.L. Chapman, D.J. Ehrlich and R.M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 144.
- 4) T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich, D.D. Rathman, D.J. Silversmith and R.M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 825.
- 5) K.G. Ibbs and M.L. Lloyd: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **17** (1983) 243.
- 6) P.G. Carey, T.W. Sigmon, R.L. Press and T.S. Fahlen: IEEE Electron Device Letters **EDL-6** (1985) 291.
- 7) 佐藤: 応用物理 **52** (1983) 749.
- 8) Y. Rytz-Froidevaux, R.P. Salathé, H.H. Gilgen: Appl. Phys. **A37** (1985) 121.
- 9) G.E. Jellison, Jr. and F.A. Modine: Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 180.
- 10) W.E. Beadle, J.C.C. Tsai and R.D. Plummer: *Quick Reference Manual* (John Wiley & Sons, New York, 1985) p.4-5.
- 11) J. Narayan: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 312.
- 12) S.J. Gregg and K.S.W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition* (Academic Press, New York, 1982) p.4.
- 13) C.M. Surko, A.L. Simons, D.H. Auston, J.A. Golovchenko, R.E. Slusher and T.N.C. Venkatesan: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 635.