レーザー レター

レーザー・アニールによる非平衡・超高不
純物濃度のSi:Te, Si:Zn系作成

(非平衡・超高不純物濃度のSi:Te系作成)

村上浩一^{*A}, 井川英治^{*B}, A. H. オラビー^{*}
蒲生健次^{*}, 難波 進^{*}, 増田康博^{**}

(1981年5月6日 受理)

Fabrication of non-equilibrium Si: Te and Si: Zn Systems
with extremely high impurity concentration by means of
laser annealingKouichi MURAKAMI^{*A}, Eiji IKAWA^{*B}, A. H. ORABY^{*}
Kenji GAMO^{*}, Susumu NAMBA^{*} and Yasuhiro MASUDA^{**}

(Received May 6, 1981)

We have investigated non-equilibrium Si with extremely high impurity concentration of Te and Zn fabricated by means of pulsed- laser annealing and ion implantation. It was found that there exists a significant difference of segregation and lattice between II (Zn)-and VI (Te)-column atoms after laser annealing. It was possible to dope substitutional Te impurity up to some $5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ and fabricate the non-equilibrium Si: Te system with n-type conduction.

1. はじめに

半導体のパルス・レーザー・アニールによって、従来法では実現不可能な物理状態を創り出すことができることは周知のとおりである¹⁾。これはパルス・レーザー・アニールが有する約

$1 \mu\text{s}$ 以下の短時間、非熱平衡過程によるものと考えられる。現在、アニール機構として、熱溶融エピタキシャル結晶成長説²⁾ が一般に信じられているが、その他にプラズマ・アニール説³⁾ も考えられている。

ここでは、パルス・レーザー・アニール機構

* 大阪大学基礎工学部 (〒560 豊中市待兼山町)

* Faculty of Engineering Science, Osaka University (Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560)

** 大阪大学理学部 (〒560 豊中市待兼山町)

Faculty of Science, Osaka University (Machikameyama, Toyonaka, Osaka 560)

A: 現在, 筑波大学物質工学 (〒305 茨城県新治郡桜村)

A: present address, The Institute of Materials Science, University of Tsukuba (Sakura-mura, Ibaraki 305)

B: 現在 日本電気 (〒213 神奈川県川崎市)

B: present address, Nippon Electric Co., Ltd, (Kawasaki 213)

についての知見を得、さらに従来法では高濃度ドーピング不可能な、深い準位を形成する不純物原子を Si の置換位置に多量ドーピングし、新しい非平衡・超高不純物濃度の半導体を実現することを目的とした。そこで特に II 族, VI 族原子を選んでイオン注入し、レーザー・アニールによる挙動について調べた。本研究におけるように、イオン注入法とパルス・レーザー・アニール法の組み合わせによって、前記不純物等の深い準位から成る不純物バンドの形成が期待され、結晶性の良好な状態が実現されれば、物理的にも興味深いと思われる。

2. 実験方法

イオン注入は (100) 面, p 型 Si ウエハー (C. Z., $10\sim 20\Omega\cdot\text{cm}$) に II 族の Zn を 60keV で $4\times 10^{15}\sim 8\times 10^{15}/\text{cm}^2$, VI 族の Te を 70keV で $2\times 10^{15}\sim 1.3\times 10^{16}/\text{cm}^2$ の範囲で室温にて行った。使用したレーザーは Q スイッチ・ルビー・レーザー ($0.69\mu\text{m}$, 20ns 幅) であり、特にディフューザーを使用せず空气中で単一照射した。

注入不純物の量、表面から内部への不純物分布、格子位置、及び Si の結晶性の度合等の測定を 2.0 MeV の He^+ イオン・ビームを用いた後方散乱・チャネリング法 (RBS 法) によって行った。実験室系の散乱角は 165° 、使用した固体検出器のエネルギー分解能は 15keV である。また、マルチ・チャネル・アナライザーの 1 チャネルは約 3.3keV に相当している。更に表面から $20\sim 30\text{\AA}$ 近傍の結晶性を調べるために、100keV の反射電子線回折測定を行った。また、注入層の電気的特性についても若干、検討した。

3. 実験結果と検討

Fig. 1(a) には、70keV Te を $1.3\times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した Si の RBS スペクトルと、照射エネルギー密度 $1\text{J}/\text{cm}^2$ でアニールした後の Si スペクトルを示す。Si スペクトルから求めたチャネリング収率 $\chi_{\min}$ は 23% からアニール後 5.5% まで減少し、アニールによってアモルファス層は

単結晶化している。反射電子線回折測定でもシリコン単結晶パターンが観測された。Fig. 1(b) には同じくレーザー・アニール前後における Te の RBS スペクトルを示す。ランダム・スペクトルはアニール後、Te の結晶内部への拡散を示している。また、 $\langle 100 \rangle$ 方位のスペクトルとの比較から、表面近傍では置換位置割合が少なく、結晶内部にゆくに従ってその割合が増加している⁴⁾。同様な結果は Hoonhout ら⁵⁾によっても見出されている。

これに対し、Zn 注入の場合、同じく $1\text{J}/\text{cm}^2$ のアニールで単結晶化しているが、Fig. 1(c) に示すように RBS から求めた Zn の分布は完全に表面側に偏ってしまう。熱平衡偏析係数は Te で 7×10^{-6} ⁶⁾、Zn で 1×10^{-5} ⁷⁾ と共に小さい値であるが、パルス・レーザー・アニールの場合、Te の有効偏析係数は Zn に比べて著しく大きくなるものと推定できる。Zn の RBS スペクトルはランダム方位と $\langle 100 \rangle$ 方位とで等しく、Zn は全く置換位置を占めていない。そのため、RBS 測定によれば Si は単結晶化している ($\chi_{\min} = 5.4\%$) にもかかわらず、反射電子線回折ではハロー・パターンと微弱な単結晶パターンが観測される。表面電気抵抗の値も数 $10\Omega/\square$ と低いため、表面から約 $20\text{\AA}$ 程度の領域はアモルファス Si: Zn 合金の状態になっているものと考えられる。

Fig. 2 はレーザー・アニール後の注入不純物量 (Te, Zn, As 原子の単位面積当りの数) を RBS スペクトルより求めた結果である。黒丸は As 注入 Si についての結果を示しているが、照射エネルギー密度を大きくしても、As 原子数に変化はない。一方、Te と Zn については、注入量の多い場合に照射エネルギー密度の増加とともにその数が減少している。特に、Te の減少量が大きい。これは Te の固体内部への顕著な拡散と表面からの散逸によっているものと思われる。Te 及び Zn の注入量が、それぞれ 2×10^{15} , $4\times 10^{15}/\text{cm}^2$ と低い場合には、アニール後の数にはほとんど変化がない。

結晶化の度合並びに不純物の格子位置に関す

Fig. 1. (a) RBS spectra of Te-implanted Si, (b) RBS spectra of implanted Te and (c) depth profile of implanted Zn atoms obtained from RBS spectra of Zn.

Fig. 2. Relation between the irradiated laser-energy density and the number of implanted atoms (Te, Zn and As) in the surface layer after laser annealing.

る照射エネルギー密度依存性については前に報告した⁴⁾。それによると、Te, Zn注入Siはエネルギー密度増大に伴って χ_{min} が減少し、約1 J/cm²で完全に単結晶化する。Te注入Siの場合、TeのPercent Attenuationは<100>, <110>, 共に等しい値を示し、1 J/cm²で82%, 1.3 J/cm²で73%, 1.5 J/cm²で60%のTeが置換位置を占める。従って、Teの最大置換位置濃度は約 5×10^{20} Te/cm³であることがわかる。この値は熱平衡における最大固溶度 $3.5 \times 10^{18}/cm^3$ の値⁶⁾に比べて4桁以上多量に置換位置ドーピング

可能であることを示している。 2×10^{15} Te/cm²注入、1 J/cm²アニールによって得られた高濃度ドーピングSi:Te系は、表面抵抗が $26 \Omega/\square$ と低く、ホール効果測定によりn型と判定された。またp型基板と比較的良好なp-n接合が形成されていることも確かめられた。従って、イオン注入及びパルス・レーザー・アニールを用いて、不純物濃度 $5 \times 10^{20}/cm^3$ の非平衡・超高濃度Si:Te系を作成することができる。

Zn注入Siの場合、Percent Attenuationは20%以下であり、どのエネルギー密度においても置換位置を占める割合はTeの場合に比べて非常に低い。このTeとZnのアニール挙動の差違を一層明確に示す例として、Fig. 3, 4にチャネリング法を用いて求めた、注入層内のSi並びに注入不純物からの収率に関する He^{+} イオン入射角依存性(RBS収率関数)の一例を示す。Angular DipはZnの場合みられず、ほぼ一定の値(0.8~0.9)を示し、Znは全くランダムな位置に存在している。一方、Teの場合、Dipの半値幅は0.8~0.9°であり、SiのDipの半値幅1.0°とほぼ等しい。従って、Te原子の<100>軸からのずれは極めて小さいと推定され

Fig. 3. Angular dependence of RBS yield from Zn impurity atoms and Si substrate atoms after laser annealing.

る。

本実験結果は、Ⅲ族、Ⅴ族原子で実験的に求められた、レーザー・アニール後の最大固溶度と偏析係数との関係⁸⁾からも大きくずれている。このことは、単純な熱溶融エピタキシャル結晶成長説だけでは説明不可能である。熱溶融説を固執するには次下に述べるような現象が起っていることを証明する必要がある。一つは、液体 Si 中のⅡ族 (Zn) とⅥ族 (Te) 原子は荷電状態が異なり、そのため拡散係数や或いは固液界面におけるポテンシャルが変わる可能性である。他の一つは、Ⅵ族の多価原子は融点附近の液相で共有結合性を保持し、逆にⅡ族の価数の小さい原子は共有結合性が少ないため、固液界面で固相側の Si との結合力が異なり、高速固化に伴う有効偏析係数に大きな差が生じる可能性である。これとは逆に、プラズマ・アニール説を仮定すれば、Ⅱ族とⅥ族原子の挙動の差違は、格子間原子は一般に置型位置原子よりも拡散係数が大きいので固体 Si 中の格子位置の違いに求められる。すなわち、Ⅱ族原子は格子間に入りやすく、Ⅵ族原子は置換位置に入りやすい³⁾ためと考えられる。しかし、この場合、拡散や偏析の駆動力については不明である。パルス・レーザー・アニールの機構についてはさらに詳細な検討が必要であることが、本研究により示されている。

Fig. 4. Angular dependence of RBS yield from Te atoms in Si crystal and Si substrate atoms after laser annealing.

4. 結論

Ⅱ族原子 Zn 及びⅥ族原子 Te を注入した Si のパルス・レーザー・アニールを行い、Zn と Te の挙動について RBS 法を用いて調べた。その結果、両者の間には不純物分布と置換位置割合等に著しい差違がみられた。まず、Te に関しては $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ まで置換位置にドーピングすることができ、従来法では実現不可能な n 型高濃度不純物半導体 Si: Te 系が得られた。Zn に関しては、置換位置ドーピングが不可能であるが、表面約 20 Å に低抵抗のアモルフ Si: Zn 合金と思われる状態が生成された。

謝辞

RBS の測定に協力下さった阪大バンデ・グループの方々と阪大基礎工学部の河崎清氏に感謝致します。また、反射電子線回折の実験を引受けて下さった阪大基礎工学部の大嶋隆一郎氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 例えば, Proc. Conf. on Laser and Electron Beam Processing of Materials, Cambridge, 1979 (Academic Press, New York, 1980).
- 2) W. L. Brown: in Ref. (1), p. 20.
- 3) J. A. Van Vechten: J. de Phys., Colloque C-4, supplement no. 5 (1980) 15.

- 4) 井川, 林, オラビー, 村上, 蒲生, 難波, 増田: 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」(1980)p.15.
- 5) D. Hoonhout and F. W. Saris: *Phys. Letters* **74A** (1979) 253.
- 6) S. Fischer: *Metallurgy of Advanced Electronic Materials* (1961)273.
- 7) A. G. Milnes: *Deep Impurities in Semiconductors* (John Wiley & Sons, 1973) p. 26.
- 8) E. Fogarassy, R. Stuck, A. Grob and P. Siffert: in Ref. (1), p.117.