

半導体のパルス・レーザー・アニール機構

筑波大学 物質工学系 村上浩一

§ 1. はじめに。 パルス・レーザー・アニールとはナノ秒 (ns) 又はピコ秒 (ps) パルスのレーザーをアモルファス半導体 (通常、基板は単結晶) に照射することによって、早い場合には数 ns、遅い場合には数 100 ns の時間内に結晶化させることができる。¹⁾ 相転移がこの極短時間に起る原因は照射レーザーが ps ~ ns のパルスであること、照射エネルギー密度が従来の高励起物性の研究で用いられたものより数桁上であることにある。このようなパルス・レーザー・アニールの物理機構を説明するために、主に熱的モデル (TAM)^{1,2)} とプラズマ・モデル (PAM)^{1,3)} が提唱されているが、現在まで TAM が最も妥当な説とみなされている。しかし、(1) 極めて短時間に相転移が起ることと (2) 電子励起されたイオン結晶、結晶半導体、カルコゲナイド・アモルファス半導体等と単純な温度上昇による熱的效果では説明されない現象⁴⁾ が既に見い出されていることから、パルス・レーザー・アニールでも単純な熱的效果以外の効果が期待される。勿論、レーザー・アニールは単(又は多)結晶化という原子の集団的な変化であり、前記の他分野での現象は局所的な原子の変位に基づいている点に大きな違いがある。ここでは、非熱的效果を実験的に⁵⁾ 探したいと希望しつつレーザー・アニールの研究を進めてきた筆者の偏見的立場から、パルス・レーザー・アニールの機構について大略を述べ、最も重要と思われる格子温度測定の実験結果について紹介したい。

§ 2. 熱的モデル (TAM) とプラズマ・モデル (PAM)。

TAM では①レーザー照射時の吸収層における温度上昇過程、②表面における最初の熱溶融層の発生とそれに続く固体内への成長過程 (数 10 m/s 以上)、③レーザー照射後に起る溶融層の固化に伴う結晶基板からのエピタキシャル結晶成長過程 (〜 3 m/s) を考え、アニール機構を説明している。このモデルには、①の過程で、光エネルギーが電子系に吸収された後、パルス幅に比べて十分短い時間内に格子系に緩和し、格子系の熱平衡状態が直ちに実現して熱に変換されるという仮定が含まれている。^{2,5)} もし、通常の Auger 再結合過程⁵⁾ が励起された高密度電子・正孔 (e-h) プラズマの主な緩和過程であり、且つ Yofka⁶⁾ により提唱されたプラズマによる遮蔽効果が無視でき、更に、生成されたフォノンのただ一回の衝突で、格子系の熱平衡が実現される⁷⁾ ものならば、上記の熱平衡という仮定は正当であると云える。しかし、この仮定は高励起物性の立場から十分に検討される必要があると思われる。また、数 ps ~ 数 100 ns という短時間に固体の熱膨張、溶融による収縮 (S₂ では約 10% 密度増大)、再び固化による膨張が起り得るものかどうか、起った場合にはカストロフィックな損傷が生じるのではなからうかという素朴な疑問⁸⁾ に対して明解に答えることができない。

非熱的效果を主張する PAM では、①レーザー照射時に $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ の e-h プラズマが励起される、②プラズマ生成に伴うバンド・ギャップの減少によって固体表面へのプラズマ逆拡散が起り、“自己閉じ込め”されて $10^{21}/\text{cm}^3$ 位の密度になる、③ $10^{21}/\text{cm}^3$ 位の共有結合が切れることにより格子が不安定となり (TA モードのソフト化)、流動状態となる、④そのため自由エネルギーの低い結晶の方向に格子が動く、⑤プラズマの長寿命化は高密度になる程、促進されると考え、比較的密度の低い結晶基板側から緩和し、エピタキシャル的に結晶化する、としてアニール機構を説明している。このモデルには高密度励起のためプラズマ寿命が数 ns ~ 数 100 ns まで増すという仮定が含まれている。³⁾

そのため、格子系は“cool”であり、電子系のみが“hot”であるとするのが特徴である。明らかにPAMの大きな問題点は、プラズマの長寿命化の仮定、^{それ}格子原子が流動性を持つ理由が明確でないことである。

§3. パルス・レーザー・アニール中のSi格子温度。

アニール機構を明らかにするには、まずレーザー・アニール時の過渡的な格子温度を時間分解して測定することが重要と思われる。但し、どの程度時間経過して熱平衡状態に達するかを考慮する必要があるが、ここに紹介する実験結果は全て熱平衡状態を仮定して求めた結果である。現在までパルス・レーザー・アニール時の格子温度測定法としては、時間分解測定に(1)時間分解Raman散乱による方法⁹⁾と(2)時間依存光反射(TDOR)測定の干渉法を用いた方法¹⁰⁾とが、また時間分解度により(3)蒸発原子のtime-of-flightによる測定方法¹¹⁾が報告されている。図1, 2, 3にそれぞれの方法で求めた結果を示す。

図1はCompaan等⁹⁾によるRaman散乱の結果である。ここでは、プローブ光パルスとアニール光パルスより時間遅れ τ を付け、Stokes/Anti-Stokes強度比から τ 後の温度を求めている。この実験では、前の実験報告¹²⁾に比べより大きなアニール・ビーム

($\sim 1\text{ mm}$ 中)を用いてため、PAMを積極的に支持していた、光反射率増大¹³⁾時にRamanシグナルが観測されるという結果が得られなかった。しかし、^(Compaan等¹⁴⁾)反射率増大終了後の格子温度がTAMと考えられる温度より十分低いとしてPAMを支持している。

図2の筆者等¹⁰⁾によるTDOR干渉法の実験では、試料に $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 厚のエピSiを有するSOS(Si on Sapphire)を用い、Siの屈折率の温度変化をSi膜の干渉効果を利用して時間分解測定している。SOSを用いているため、反射率増大終了後の温度は熱伝導率の違いからバルクSiの結果(図1参照)に比べ高くなる可能性が大きい。Raman散乱によって得られた結果は、算出する方法に問題があると

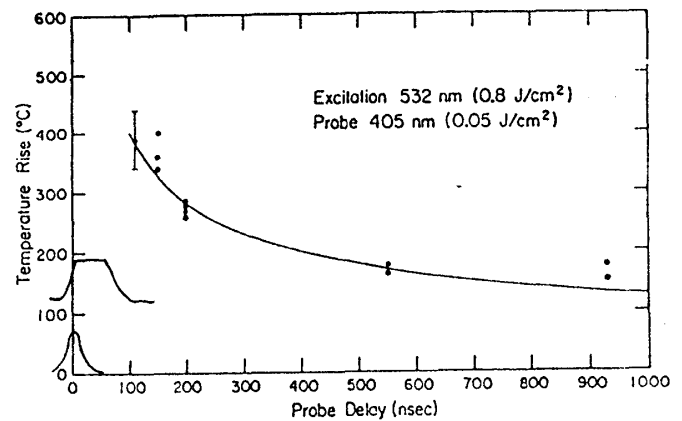


図1. 時間分解 Raman 散乱測定によって求められたバルク結晶Siの格子温度変化。図中にレーザー・パルスと反射率増大が現れる時間が示されている。(Ref. 9)

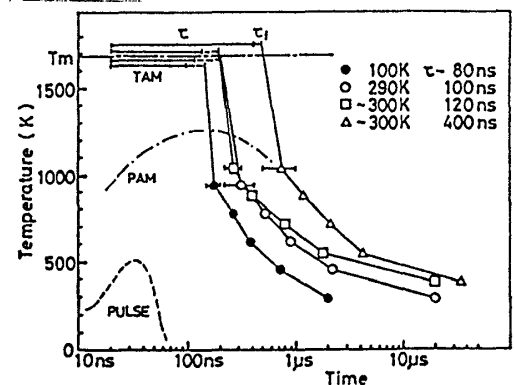


図2. 時間依存光反射測定の干渉法によって測定したQスイッチ・ルビ・レーザー・アニール中のSOS・Si膜の格子温度変化。 τ は反射率増大持続時間である。(Ref. 10)

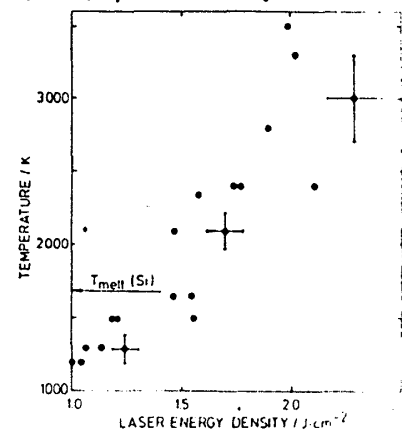


図3. 蒸発原子のtime-of-flight測定によって求められたQスイッチ・ルビ・レーザー・アニール中のSi格子温度 vs. 照射密度。(Ref. 11)

する説¹⁴⁾もあり、それに従うと温度は高い方に修正され、図2の結果に近づく。TDOR干渉法でも残像ながら反射率増大が起こっている間(図2の $\tau + \tau_f$)の格子温度を測定することができないため、図2の中にTAM, PAMに対して推定される温度変化を示している。(但し、TAMでは $\tau + \tau_f$ の間、表面温度が融点($T_m = 1685\text{K}$)以上となる。)

図3のStritzker等¹⁵⁾によるtime-of-flight測定の実験では、時間分解度が非常に悪く、温度の高い時間領域(数ns~数100ns)を積分して求めたものと考えてよい。しかも、温度算出には、蒸発原子の速度分布を熱平衡状態のMaxwell分布と仮定している。パルス・レーザー照射時の表面からの蒸発原子は非熱平衡であり、Maxwell速度分布に従わないことが既に知られている¹⁵⁾ので、正しい格子温度とは思われない。

以上の実験結果から少くとも次のことが解る。(1)格子温度が $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 以下の"cool"な状態にあるというPAMの主張³⁾には無理があること、(2)早い時間に格子系にも吸収エネルギーが伝播され、格子振動の形態をとっていること、(3)高反射率状態が消滅した直後の格子温度は、熱平衡の仮定で 1000K まで上昇していること、である。これは、アニールによって生じる光音響シグナル¹⁶⁾や熱歪波¹⁷⁾の検出と、放出された電子やイオンの検出¹⁸⁾によっても支持されている。

§ 4. まとめ. 以上の結果からTAMかPAMかを判定することは難しいが、格子温度が 1000K まで上昇していることから考えて、やはりTAMの方が考え易い。しかし、高密度e-束プラズマや非平衡な格子振動の非熱的效果を無視できるとは思われない。それは、TAMで説明し難い結果¹⁾が少しは減ったものの¹⁹⁾依然残っているためである。例えば① $\alpha\text{-GaAs}$ のピコ秒アニール²⁰⁾及び② $\alpha\text{-GaP}$ のナノ秒アニール²¹⁾をみるTDORの異常、③ $\alpha\text{-Si}$ のピコ秒アニールで生じる多結晶リングの原因²²⁾、④IV族不純物の異常に高いドーピング特性²³⁾、⑤低温でのTDORの特異性²⁴⁾等である。

実際に高密度e-束プラズマが融点を大幅に低下させることを示したいくつかの理論も発表されており^{25, 26)}、今後、電子系と格子系との結合について十分な考慮を行い、アニール機構の解明に向うことが望ましい。

References (1)村上: 応用物理 50 ('81) 866. (2) E. Rimini et al.: AIP Proc. No. 50 p. 39 ('79). (3) J. A. Van Vechten: Phys. Rev. B 23 ('81) 5543 & 5551. (4) 篠塚: 応用物理 51 ('82) 192. (5) B. L. Brown: Proc. Symp. Laser & Electron Beam Processing, 1979 (Acad. Press 1980) p. 20. (6) E. J. Yoffa: Phys. Rev. B 21 ('80) 2415. (7) N. Bloembergen et al.: Proc. Boston Conf., 1981 (to be pub.). (8) J. A. Van Vechten et al.: Phys. Lett. 74A ('79) 417 & 422. (9) A. Compaan et al.: Proc. Boston Conf., 1981 (to be pub.). (10) K. Murakami et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 20 ('81) L867 & 理工研シンポジウム(13回) p105('82). (11) B. Stritzker et al.: Phys. Rev. Lett. 47 ('81) 356. (12) H. W. Lo & A. Compaan: Phys. Rev. Lett. 44 ('80) 1604. (13) 数nsから数100nsの間に観測される反射率増大の原因はTAMでは熱溶融で生じた液体金属 Si に、又、PAMでは高密度e-束プラズマによるものとされており、この高反射率状態の原因を明らかにすることが、非常に重要と考えられている。(ref. 1参照)

(14) R. F. Wood et al.: Proc. Boston Conf., 1981 (to be pub.). (15) M. Hamakusa et al.: Appl. Phys. Lett. 38 ('81) 385 & 伊藤憲昭先生: ZNDの結果(コメント) (16) K. Hoh: Electron. Lett. 16 ('80) 931 ('17) 村上他: 電気学会 OQD-81-56. (17) J. H. Liu et al.: Proc. Boston Conf., 1981 (to be pub.) & Appl. Phys. Lett. 39 ('81) 755. (18) 高井: 理工研シンポジウム(13回) p. 95. (19) (20) K. Murakami et al.: unpublished. (21) 川辺他: 理工研シンポジウム(10回) p101 ('79). & K. Murakami et al.: Appl. Phys. Lett. 35 ('79) 628. (22) K. Grams et al.: Proc. Laser & Electron-Beam Solid Int. (North-Holland, 1981) p. 97. (23) D. Hoonhout & F. W. Saris: Phys. Lett. 74A ('79) 253 & 村上他: 電子通信学会 80 ('80) 55D 80-23. (24) 村上他: '82年の応用物理学会(発表予定) (25) J. Bok: Phys. Lett. 84A ('81) 448 & M. Combescot & J. Bok (to be pub.). (26) M. Wauters et al. & L. D. Lande: Appl. Phys. Lett. 36 ('80) 197