

X線トポグラフィによるSi結晶表面下の 格子歪の解析

麻生 貴之¹⁾・福森 太一郎²⁾・黒木 正子³⁾・明石 義人⁴⁾・二神 光次⁵⁾

Analysis of Lattice Distortion under Si Crystal Surface by X-ray Topography

Takayuki ASO, Taichiro FUKUMORI, Masako KUROKI, Yoshito AKASHI and Koji FUTAGAMI

Abstract

The X-ray reflection topography under simultaneously stimulated total reflection is applied to analyze the lattice distortion just beneath the Si surface.

Contrast change of the lattice distortion caused by the heat-treatment at the edge of the nitrogen ion implanted region silicon was evaluated contrast change from a systematic topographs taken at angles around the Bragg diffraction. The lattice distortion generated by annealing at the edge of the oxide film is also evaluated.

The ratio of the contrast at the edge of implanted region over the averaged intensity of specimen is evaluated by transparented light intensity of films. And these ratios in a systematic topographs around the Bragg diffraction are plotted against the angles at which the topographs are taken.

From this plot the difference in diffraction angle between average diffraction and edge contrast is obtained as 20'' at the inner region and 15'' at the outer region.

Key word:

X-ray reflection topography, Lattice distortion, Total reflection, Silicon, Annealing

1. はじめに

X線回折法は単結晶の完全性,あるいは格子欠陥の研究のための有力な手段として広く使われており結晶の完全性の度合いや格子欠陥の種類などに応じていろいろな方法が用いられている¹⁾。近年の半導体工業における結晶素材の高性能化,微細化に伴い素材結晶のみならず,さまざまな処理を受けた結晶を対象とした高精度の実験法が導入あるいは開発されてきた。

X線の全反射臨界角近傍での同時回折^{2,3,4,5)}を利用すれば,シリコン結晶中へのX線の侵入深さは数nmから百数十nmと極めて浅くなり,反射型トポグラフで避けにくいバルク層からのバックグラウンドの影響を減らし,結晶表面下の極めて浅い領域の観察を行うことができる。

本研究ではこの方法を用いて,超低エネルギー窒素イオン注入シリコンのアニール処理によって生じた新たな格子歪と,酸化膜のついたシリコンのアニール処理によって起こった塑性歪の評価を行い,トポグラフから得たコントラストの濃淡をスキャナーを用いて強度に変換し,そのグラフから得られるデータからシリコン表面近傍の極めて浅い領域における格子歪の定量化とその解析を試みた。

1) 物質工学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助教授

3) 材料物理工学科助手

4) 材料物理工学科教授

5) 九州産業大学工学部教授

2. 実験手順

2.1 ウェハの選別

通常、全反射との同時回折には特別な波長のX線を必要とする事から、放射光を分光した強力X線が用いられている。特性X線の波長と回折面との組み合わせで全反射近傍での回折を行うことは難しい。

本実験では、この全反射との同時回折を起こす条件を特性X線と表面と一定角度をなす回折面との組み合わせることで実現している。

通常の封入管からの特性X線と回折面の組み合わせでは全反射との同時回折は起こらない。しかしながら市販のエピタキシャル成長用の(100)シリコンウェハの場合、図1に示すように、(100)結晶表面と(100)原子面との間にオフ角($\Delta\alpha$)が導入されたものが存在する。このオフ角が 2.6° 程度の場合、視射角が臨界角(0.225°)付近となり、全反射との同時回折を実現することができる。

本実験では図1に示すように(100)シリコンウェハ中に存在する4つの(311)面の中から、視射角が臨界角(0.225°)にもっとも近いものを選別し試料として用いた。

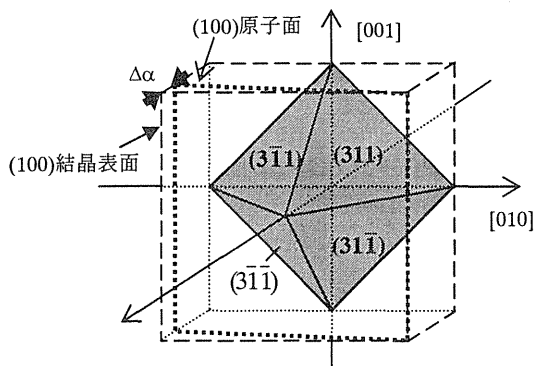


図1 オフ角 ($\Delta\alpha$) をもつ(100)Si ウェハ

2.2 窒素イオン注入シリコン

本研究ではイオン注入シリコン⁶⁾と酸化膜形成シリコンの2種類の試料を用いた。

X線の視射角が臨界角付近になるようなシリコンウェハを選別した後、直径3mmφの穴の開いたAlのマスクを通して、試料表面に垂直に窒素イオンの注入を行った。

窒素イオン注入は加速電圧8keV、ドーズ量 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ で行った。熱処理は管状電気炉を用いて $700 \pm 1^\circ\text{C}$ のAr雰囲気中で等温アニールを行った。アニール処理の時間は90分間である。

2.3 酸化膜形成シリコン

窒素イオン注入シリコンと同様に、選別したウェハを熱酸化処理を行った。熱酸化時間は2分間で作製した酸化膜は6.8nm程度である。

酸化膜形成後、酸化膜が付いた状態で N_2 雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は 500°C から 50°C 刻みで6種類、時間は45minと90minの2種類の計12個の試料を個別に作製した。またこの他にアニール温度が 700°C 、時間が15min, 30min, 60min, 75min, 120minの5個の試料も今回の実験に加えた。

熱処理後シリコンウェハ上の酸化膜を完全に除去したものを試料とした。

2.4 回折実験と回折強度プロファイル

本研究では二結晶法の非対称 $311(+,-)$ 平行配置^{7,8)}を用いてトポグラフの撮影を行った。この結晶配置は角度に対する感度が良く、微小な局所的格子歪みを撮影するのに有効である。図2に結晶配置図を示す。

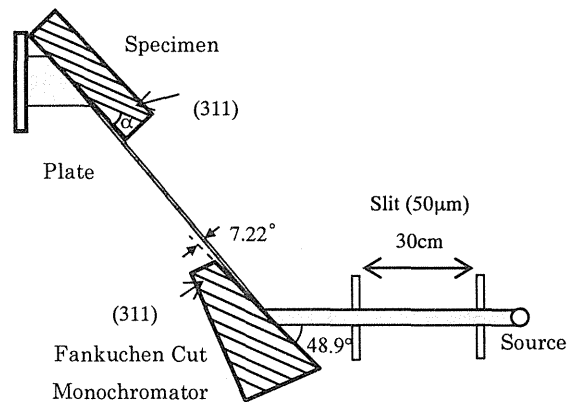


図2 二結晶法 非対称 $311(+,-)$ 平行配置

Bragg角の周辺の角度位置での一連のトポグラフ撮影が終了した後、トポグラフのコントラストの変化から結晶表面下の極めて浅い領域の解析を行う。トポグラフのコントラストはX線の回折強度が濃淡として写っている。まず光学的に20倍に拡大したトポグラフをスキャナーでパソコンに取り込む。窒素イオン注入シリコンであればイオン注入領域と未注入領域の境界付近のコントラストを、酸化膜形成シリコンであれば膜端部分に生じた塑性歪付近のコントラストを数値化する。その際、トポグラフ上の白から黒までのコントラストの変化を256段階に分別して行った。ラインプロファイルの測定が終了した後、それらのデータを基に結晶表面下の極めて浅い領域に生じた格子歪の結晶状態を評価し、考察を行った。

3. 結果

3. 1 窒素イオン注入シリコン

図3は、8keV, dose量 $1 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ の条件で窒素イオンを注入したSiを、700°CのAr雰囲気中で90分アニール処理を行った試料のトポグラフである。(a),(b)はそれぞれロッキングカーブの低角側(-25"),高角側(+25")で撮影したものである。

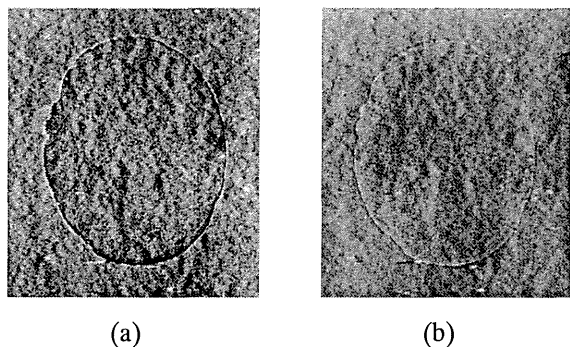


図3 熱処理をした後のトポグラフ

これらのトポグラフにおいて、黒く写っている部分がX線の回折条件を満たしている部分である。図中のそれぞれ中央の楕円形が窒素イオンを注入した領域である。倍率は20倍である。

これまでの研究の成果⁹⁾から窒素イオンを注入したシリコンはアニール処理を施すことで、まだ正確なメカニズムは解明されていないが窒素イオンが上方拡散し結晶性が回復することがわかっている。しかしながら図3に示したトポグラフから注入領域と未注入領域の境界に新たに格子歪が生じているのがわかる。

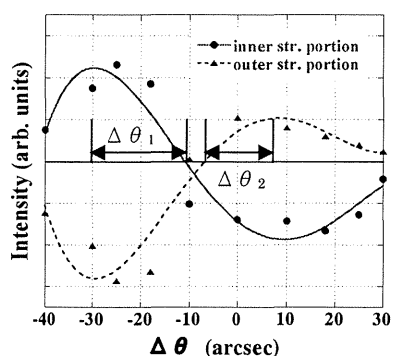


図3 回折強度プロファイルと境界の概略図

図3は回折強度プロファイルの結果であり、境界部分の回折強度の推移を表している。縦軸は回折強度で横軸は角度であり、実線、破線はそれぞれの近似曲線である。未注入領域の回折強度の平均値と境界の内側、外側の回折強度の最大値との角度差をそれぞれ $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2$ とすると、内側では-20", 外側では+15" となった。

これらを Bragg 条件の微分形に代入し境界部分の格子面間隔の変化量を求めた。その結果は以下のとおりである。

$$\text{境界の内側: } \Delta\theta_1 = -20'' \quad \Delta d/d = (+1.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$$

$$\text{境界の外側: } \Delta\theta_2 = +15'' \quad \Delta d/d = (-1.4 \pm 0.3) \times 10^{-4}$$

このように境界の内側と外側では格子面間隔の急激な膨張、収縮が起こっていることがわかる。

3. 2 酸化膜形成シリコン

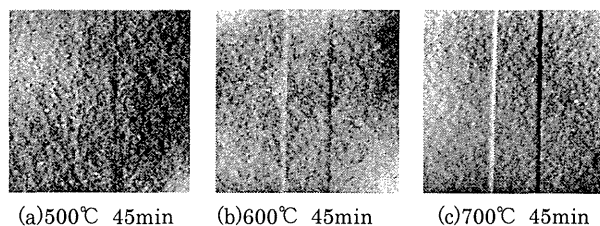


図4 各条件でのアニール後のトポグラフ

図4はそれぞれ異なる条件でアニール処理をした後のトポグラフである。倍率は20倍である。フッ酸で酸化膜を完全に除去したあとでも、酸化膜の膜端の格子歪が塑性歪として残っている。3つのトポグラフを比較すると、アニール温度が高いほど酸化膜端に生じた塑性歪のコントラストが明確である。しかし500°Cでは区別がつかないほど不明瞭であり、格子面の傾斜が緩やかである。

アニール処理の温度と回折強度の関係を解析するために、12個の試料を半値幅36"のロッキングカーブの約-18"の角度位置でトポグラフを撮影し、回折強度プロファイルを行った。

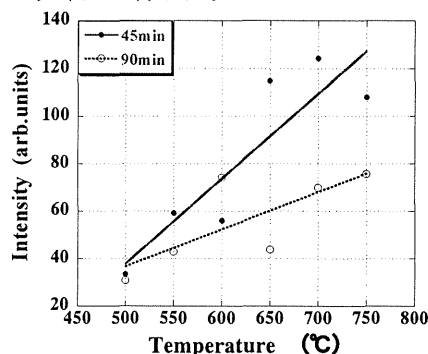


図5 回折強度プロファイル結果

図5はラインプロファイルの結果である。今回の実験ではトポグラフの撮影は一貫して低角側で撮影を行ったので、低角側で Bragg 条件を満たす酸化膜の右端のみのデータを採用している。図5の横軸はアニール処理の温度、縦軸は回折強度を表している。実線、破線はそれぞれの近似直線である。

この図5よりアニール処理の温度が高いほどX線の回折強度が強いことがわかった。500℃付近で酸化膜両端のコントラストは、鏡面研磨によって生じた結晶格子の局所的傾きや面間隔の変化によるしわ状のコントラストとX線の回折強度が同じ程度となった。酸化膜端の格子歪と区別がなくなり、コントラストの差がないことから500℃付近でコントラストが消失すると考え、酸化膜端の格子歪が弾性歪から塑性歪へと変化する最低温度は500℃付近であると考えた。

図5よりアニール処理の温度が高いほど塑性歪の回折強度が強いことはわかったが、アニール処理の時間を比較すると、45分のほうがX線の回折強度が強く、回折強度がアニール処理の時間に比例していない。そこで熱処理温度を700℃で固定し、アニール処理の時間を15分～120分までの試料を作製し、トポグラフの撮影を行った。前述と同様に回折強度プロファイルを得、アニール処理の時間によるX線の回折強度の変化について解析を試みた。

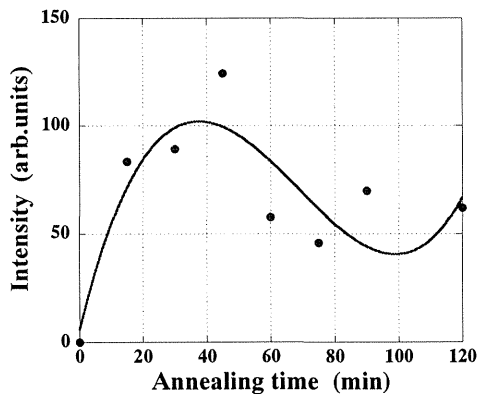


図6 アニール処理の時間と回折強度の関係

図6は新たに行った回折プロファイルの結果をアニール処理の時間ごとにプロットしたものを表している。各トポグラフにつき10回行いその平均値をとり、低角側でBragg条件を満たす酸化膜の右端のみのデータを採用している。図6の横軸はアニール処理の時間、縦軸はX線の回折強度を表している。図中の曲線は近似曲線である。

この図6よりアニール処理の時間が45分までは回折強度が単調に増加しているが、45分以降では急激に減少している。図5でもほぼすべての温度においてもアニール処理の時間が長いほど回折強度が弱いことから、ある一定の時間を過ぎると塑性歪は回復すると考えられる。

4. 考察とまとめ

4.1 窒素イオン注入シリコン

窒素イオンを注入した領域の境界にはアニール処理を施すことで幅約20 μ mの二重の格子歪が新たに生じた。また本研究の結果より、境界の内側では格子面間隔の膨張が生じ、境界の外側では格子面間隔の収縮が生じている事がわかり、その変化量についてもある程度の推察はできた。このようなアニール処理によって発生した境界部分の歪の発生メカニズムは明確にはわかっていないが、アニール処理によって、拡散した窒素原子が境界部分の歪領域に集積し¹⁰⁾、析出することで生じた歪であろうと考えられる。

今後の課題として、このアニール処理後に発生した境界部分での歪領域の発生のメカニズムと、窒素イオン注入の条件とアニール後に発生する境界部分に新たに生じる格子歪の関係を解明することが必要である。

4.2 酸化膜形成シリコン

酸化膜がついた状態でアニール処理を加えることで酸化膜の圧縮応力による格子歪が弾性歪から塑性歪へと変化する、アニール処理の温度が高いほどX線の回折強度が強いことがわかった。またこのような塑性変形が起こる最低温度は500℃付近である。しかしアニール温度と回折強度は比例せず、ある一定の時間を過ぎると回折強度が弱くなる。なぜこのようなことが起こるのか詳しい理由はわかっていないが、アニール処理の時間が45分以降について、X線の回折強度が弱くなるのはアニール効果によって均一化が生じ、結晶状態が回復し格子面の傾斜が小さくなるのではないかと推測した。

通常、シリコンの塑性歪は引っ張り強度試験機を用い、高温で結晶に外部応力を加え、X線トポグラフィを用いて観察を行っているが、本研究では結晶表面下の極めて浅い領域における微小な局所的変化を観察している。そのため本実験のように極めて微小な、酸化膜端の格子歪がなぜ塑性変形を起こすのかはまだ解明されていない。

今後の課題として、まずアニール処理後に発生した酸化膜端の塑性歪の発生メカニズムを解明することが第一である。また本実験ではわからなかった、アニール処理の時間が一定の時間を越えると回折強度が減少するのか等を解明することも必要である。

参考文献

- 1) 志村史夫「半導体シリコン結晶工学」丸善株式会社 (1993)
- 2) T.Fukumori,K.Futagami,M.Sakamoto and S.Hirooka : J.J.A.P. **43**(2004)385
- 3) T.Hukumori,K.Futagami and K.Kuroki:J.J.A.**43**(2004)31
- 4) 坂元誠志「全反射臨界角近傍での X 線折法によるシリコン結晶中の微小格子歪の観察・評価」宮崎大学修士論文 (2003)
- 5) 黒木清博「窒素イオン注入シリコン結晶の表面格子歪の研究」宮崎大学修士論文 (2005)
- 6) 蒲生健次「半導体イオン注入技術」産業図書株式会社 (1986)
- 7) 高良和武・菊田惺志「X 線回折技術」東京大学出版会 (1979)
- 8) 菊田惺志「X 線回折・散乱技術 上」東京大学出版会 (1992)
- 9) 長友秀樹「低エネルギーN イオン注入 Si のアニール効果と表面格子歪の評価」宮崎大学修士論文(2006)
- 10) 木原幸太郎「窒素イオン注入 Si 及び、Si 酸化膜端に生じる格子欠陥の研究」宮崎大学修士論文 (2006)