

パルスレーザー照射欠陥の TEM 観察

米谷 知之¹⁾・黒木 正子²⁾・明石 義人³⁾

Transmission Electron Microscopic Observation of Defects Induced by Pulse Laser

Tomoyuki YONETANI, Masako KUROKI and Yoshito AKASHI

Abstract

Defects induced by pulse laser irradiation are observed by the transmission electron microscope (TEM). In the specimens irradiated and annealed at 1000°C for 30 min, relatively short defects extended along $\langle 110 \rangle$ and considerably extended L-shaped defects along $\langle 100 \rangle$ are observed. These defects are observed in the quite localized place, and are not widely distributed. After the intentional contamination by Cu diffusion, small black dot images are newly observed near linear or spiral dislocations. The small black dots are also observed without any association with dislocations. The analysis of black dots with diffraction pattern and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) suggests the black dot images may be segregated Cu precipitates.

Key word: pulse laser, gettering, dislocation, TEM

1. はじめに

ウェハー表面の清浄度は半導体デバイス特性に直接的影響を与える。ウェハー表面の清浄度を低下させる要因の1つに重金属汚染がある。デバイス製造プロセスにおいて、Fe, Ni, などの重金属不純物がシリコンウェハーに侵入し、表面を汚染する場合、デバイス特性は変化し、設計した性能が十分得られなくなる。結果的に製品の歩留まり低下を引き起こす。この侵入不純物を素子形成領域から除去する手段としてゲッターリング技術がある。

ゲッターリングには様々な方法があるが、本研究ではパルスレーザー照射を用いた外的ゲッターリングの基礎研究を行う。このレーザーゲッターリング技術はレーザー照射によって生じる圧縮応力波を利用するので、Si

以外の材料にも十分利用可能で、再現性が良いという利点を持っている。

半導体デバイスの技術の進歩に伴って大型ウェハーを用いた生産が可能になった。量産規模を高められるウェハーの大口径化が進みつつある現在、大口径化に伴い、反りや重力による曲がりが一層大きくなる。そのような現象は微細加工に困難をもたらし、変形によって発生する転位は電気的特性を劣化させる。また、LSI 製造工程は極めて多いので、そのような変形を受ける機会が増える。そのため、シリコンウェハーの機械的強度を十分高く保つことも必要がある。このように半導体デバイスの基盤となるSi結晶の重金属不純物汚染対策や機械的強度の保持についての研究は重要である。

これまで、パルスレーザー照射欠陥の効果をゲッターリング量の分析やピッカーズ圧子を用いた転位移動量測定により評価・研究してきた。レーザー照射欠陥を1000°C、30分の熱処理で熱緩和させた後に、Cuの故

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助手

3) 材料物理工学科教授

意汚染によるゲッターリングを行うと、照射裏面から $300\mu\text{m}$ 付近の深さでゲッター量が最大となることがこれまでに分かっている。しかし、Cu 原子がレーザー照射欠陥と試料内部でどの様に相互作用しているか確認されてはいない。また、転位移動量が照射欠陥により試料の様々な深さでどう変化するかを研究してきたが、転位の運動が照射欠陥にどう影響されるか直接確認していない。

本研究は、分析や転位移動量測定の解析結果をふまえ、レーザー照射で発生する欠陥、及び欠陥によるゲッターリングの状況を透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) により観察し、微視的なレベルの実態を明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

試料として厚さ $730\mu\text{m}$ の Cz-Si(100)ウェハを用いた。観察する試料として、試料の初期状態を観察するための Blank 試料、ウェハ裏面にレーザーエネルギー 120mJ 、照射時間 7nsec 、波長 532nm の照射条件でパルスレーザー照射し、 $1000^\circ\text{C}\cdot 30$ 分の熱処理で照射欠陥を熱緩和させた状態を観察するためのパルスレーザー照射試料、熱緩和させた後に Cu を試料表面に 5\AA 程度故意汚染を行い、温度 700°C 、 6hour の熱処理により欠陥にゲッターさせた状態を観察するためのレーザーゲッターリング試料を用いた。特定の深さで観察するため、電子顕微鏡試料を慎重に作成した。観察深さは、一昨年¹⁾の浦口氏の修士論文¹⁾と今年度の卒業論文より、 $300\mu\text{m}$ とした。この深さで照射欠陥がゲッターリング量及び転位移動度に顕著な効果をもっている。ゲッターリング状況の観察深さは、今年度の卒業研究より、 $400\mu\text{m}$ 付近の深さで大きな Cu ゲッター量が検出されたことから、先の $300\mu\text{m}$ 付近に加え $400\mu\text{m}$ の深さ付近でも観察した。

3. 結果・考察

3.1 Blank 試料の観察

Blank 試料を表面から $300\mu\text{m}$ の深さまで幾つかの深さで観察した。ここで観察した欠陥は、パルスレーザー照射試料と、レーザーゲッターリング試料の観察において対象から外した。

Blank 試料を深さ $300\mu\text{m}$ 付近で、 5000 倍で観察すると写真 1 に示すような細い線状の欠陥が観察され、それ以外の欠陥は観察されなかった。この欠陥は不様で試料の所々で観察された。

このような欠陥が Blank 試料の他の深さに存在しているか確認するために、表面に近い深さでも同様に観察したが、このような線状の欠陥を観察することはできなかった。よってこの欠陥は $300\mu\text{m}$ 付近を含む試料内部に存在することが分かった。このような線状欠陥は明らかに研磨した際の機械的ダメージによる欠陥とは形態的に異なる。以後の観察においてこのような欠陥は、意図的に観察の対象から除外した。



写真 1
×5,000

3.2 パルスレーザー照射試料の観察

レーザー照射を行った後、 $1000^\circ\text{C}\cdot 30$ 分の熱処理で熱緩和した後に表面からおよそ $300\mu\text{m}$ 研磨し、鏡面処理を行った後、試料を作成し観察した。

Blank 試料とは明らかに異なる下の写真 2, 3 に示す幅のある短い欠陥(写真 2)や、L 字型の欠陥(写真 3)が観察された。それらの欠陥は写真のように単独で観察され、いくつも集まって観察され、局所的に観察された。また短い欠陥の大きさは約 $10\sim 20\mu\text{m}$ で、L 字型欠陥はこれよりはるかに大きく、撮影した範囲を超えて伸びていた。短い欠陥の発生方向は回折パターンより $\langle 110 \rangle$ 方向であることが分かった。また L 字型欠陥は同様に $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びていることが分かった。

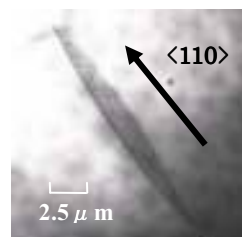


写真 2
×4,000

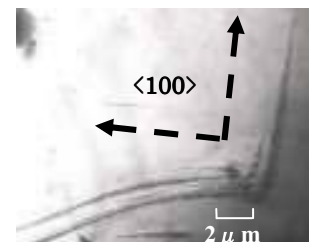


写真 3
×5,000

3.3 レーザーゲッターリング試料の観察

3.3.1 深さ 300 μm 付近

写真 4, 5 は、深さ 300 μm 付近のレーザーゲッターリング試料を観察したものである。この観察では Blank 試料及びレーザー照射試料で観察できなかった新しいタイプの欠陥が観察できた。

強い変形に伴って転位が特定のすべり面を集中的に運動する、いわゆるチャネリング現象が生じたことを示す帯状の領域(写真 5)の中あるいは一本の線の側(写真 4)に集中して黒点状の像が観察された。転位が特定のすべり面を運動し、その運動の過程で転位同士が切り合うが、その際転位が切り合いを起こすことで二次的な点欠陥が形成される。このようにして形成された点欠陥を核として Cu 原子が析出したものが黒点状の像ではないかと推定している。

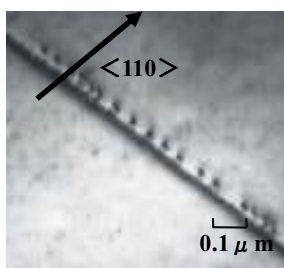


写真 4
×100,000

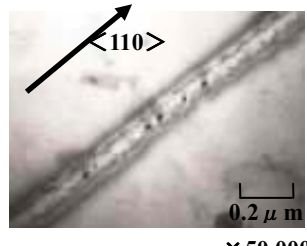


写真 5
×50,000

3.3.2 深さ 400 μm 付近

深さ 300 μm とは異なる写真 6 に示す欠陥が観察された。らせん状の転位に沿って黒点状の像が見られる。この様な転位近くに集中して黒点状の像がいく例か観察できた。この黒点状の像の特徴は、大きさが均一ではなく、単独では存在せず写真のように、まとまって存在し、列を成していることである。

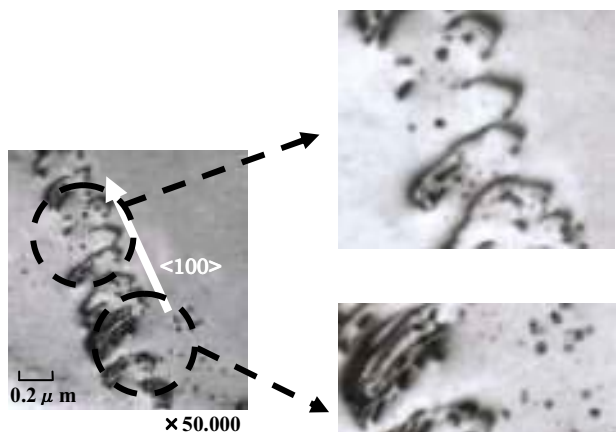


写真 6
2.2倍に拡大

写真 7 に見られるように特定の欠陥と関わらない小さな黒点の集合も観察された。単独では存在せず、写真に見られるように集団を成している。これらの欠陥は繋がって観察され、点線の丸で示すエッチングされた穴のあいた部分の近くだけでなく、試料内部にまで伸び、局在して観察された。この欠陥は小さいため 30,000 倍の高倍率で観察して初めて確認できる。この点状の欠陥が何であるか TEM 像だけから判断できないので、この点状の欠陥について検討するために更に回折パターンとエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)による分析を行った。

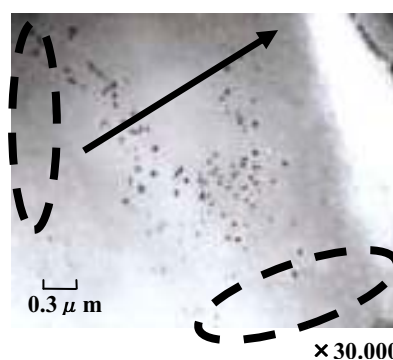


写真 7

3.3.3 回折パターンによる解析

写真 8 の像の制限視野回折パターンを撮ると写真 9 の回折パターンが得られた。通常の Si(100)面の回折パターンとは異なる点を写真の楕円で囲んだ部分に含んでいた。この点を基に面間隔を求める²⁾とそれぞれ $d=1.0875$ と $d=1.0849$ となった。これは Cu(311)面の面間隔 $d=1.088^3)$ に極めて近い値である。しかし、この 2 点は直接ビームをはさむ対象な位置には現れていないこともあり、この像から Cu 結晶が形成されたと断定することはできない。

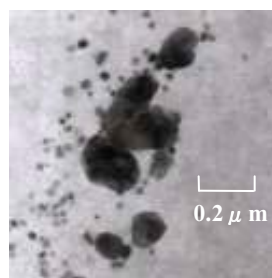


写真 8
×50,000

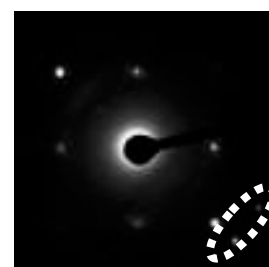


写真 9

3.3.4 エネルギー分散型 X 線分析法(EDX)による解析

TEM で観察された点状の像の元素分析を行うために

EDX を用いた。黒点状の像を含む領域と黒点状の像を含まない領域から得られた EDX の測定データより関数近似により得たデータを図 1 に示す。

図 1 の 2 つの近似曲線の比較から分かるように、黒点状の像を含む領域の値では Si の強度がやや小さく、Cu の強度が逆に大きいことが分かる。同様なデータは他の黒点状の像でも得られた。

用いた EDX 測定では TEM 内の試料ホルダーの成分が Cu であり、それによる強いバックグラウンドがある。従って僅かな違いではあるが、この黒点状の像が Cu であることを断定できないとしても、黒点状の像が Cu を多く含んでいると言うことはできる。

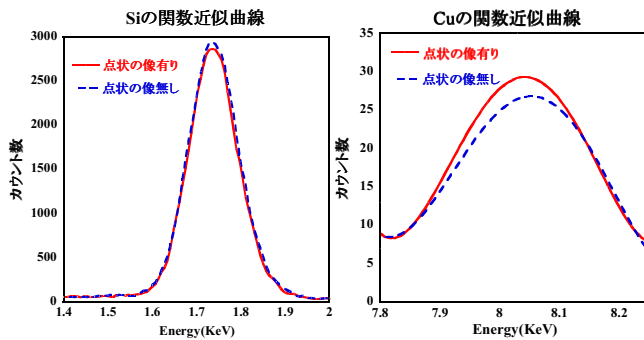


図 1 関数近似した EDX 測定データ

4. まとめ

レーザー照射欠陥には $\langle 110 \rangle$ に伸びた短い欠陥と $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた L 字型の大きい欠陥があることが分かった。これらの欠陥は局在しており、結晶中に一様に分布しているわけではない。

欠陥によるゲッターリングの状況は直線状あるいは、らせん状の転位の近傍で集中的に見られる黒点状の像、及び特定の欠陥とは関わりなく局所的に集中して見られる黒点状の像の 2 つのタイプを観察することができた。黒点状の像を回折パターンと EDX を用いて解析した。回折パターンの解析では Si(100)面の回折パターンとは異なる Cu に近い格子定数に対応する回折点を 2 つ確認した。また、EDX データの解析から黒点状の像が Cu を多く含んでいることが分かった。

参考文献

- 1) 浦口晃生 宮崎大学修士論文 2005
- 2) 田中通義・寺内正己・津田健治著
「電子回折と初等結晶学」：共立出版株式会社(1997)

3) 坂田茂雄著

「電子顕微鏡の技術」：株式会社 朝倉書店(1982)