

# パルスレーザー照射欠陥の観察(TEM)

門野武<sup>1)</sup> ・ 黒木正子<sup>2)</sup> ・ 明石義人<sup>3)</sup>

## Observation of Defects Induced by Pulse-Laser Irradiation and their Gettering Effect by Transmission Electron Microscope

Takeshi KADONO, Masako KUROKI, Yoshito AKASHI

### Abstract

Defects induced by Pulse-laser irradiation are observed by the transmission electron microscope (TEM). The specimens irradiated by a pulse-laser reveal groups of many stacked dislocations. These Defects exist in a quite local manner. After the intentional contamination by the Cu diffusion, many disk-like images attached to the dislocation or the stacking fault are observed. The disks are determined to be Cu precipitates, by the analyses by diffraction pattern and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Key Words:

pulse-laser, gettering, dislocation, transmission electron microscope

### 1. はじめに

Si 結晶は、半導体回路の主要な基板材料として用いられ、産業の発展と共に用途も幅広くなっている。現在、半導体デバイスは超微細加工技術の発展により高集積化・高速化・多機能化が加速的に進められており、Si ウェハーに求められる仕様は一層厳しいものとなっている。

結晶成長技術の進歩に伴って、大口径ウェハーを用いた半導体の生産が可能になった。この傾向はさらに進んでおり、現在、直径 12inch(30cm)ウェハーが主流になっているが近い将来、技術がさらに進歩して、直径 15inch(45cm)とさらにウェハーの直径は大きくなると予想される。しかし、ウェハーが大きくなるにつれてウェハーに重力による反りや曲りが生じやすくなる。

この反りや曲りで発生する転位により電気的特性の劣化や微細加工が難しくなるなどの問題が生じる。その為、ウェハーの大口径化技術が進むにつれて益々機械的強度を高く保つことが重要となる。

また、半導体デバイスを製造するにあたり、デバイス特性に直接影響を与える代表的なものにウェハー表面の清浄度がある。この清浄度を下げる要因の1つに金属汚染がある。デバイス製造工程において、Fe・Cuなどの重金属不純物が Si ウェハーに侵入して表面を汚染することは避けられない。このようなことが起こるとデバイス特性が低下し、結果的に製品の歩留りの低下に繋がる。このような重金属不純物をデバイス領域から除去する方法として、ゲッターリングがある。ゲッターリングとは、酸素析出欠陥形成などウェハー結晶の特性を利用しウェハー裏面にゲッターサイトを形成し、不純物を捕獲する手法である。本研究は、パルスレーザー照射を用いた新しいゲッターリング法に関するものである。このレーザーゲッターリング技術はレーザ

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助教

3) 材料物理工学科教授

一照射の際に生じた圧縮応力波を利用するので Si 以外の材料にも利用可能という利点をもっている。また、この技術で生成される欠陥はデバイス領域の重金属不純物捕獲とウェハーの機械的強度の向上においてきわめて有効な手法である。

これまでの研究で、パルスレーザー照射欠陥のゲッタリング効果については ESCA と EDX 付き SEM を、ウェハーの強度向上についてはビッカース硬度試験機を用いて、欠陥の観察には透過型電子顕微鏡を用いて<sup>1)</sup>評価、研究を行ってきた。

パルスレーザー照射後 1000°C・30 分の熱処理により生成欠陥を熱緩和し、Cu による故意汚染を行うことで約 400 $\mu\text{m}$  付近に Cu 原子が多く検出されていることが分かっている。しかし、レーザー照射欠陥が Cu 原子をどのように捕獲しているかは十分には分かっていない。

一方、ビッカース試験機を利用した研究では、レーザー照射欠陥とその後の熱処理の影響で転位移動量に変化は表れたが、照射欠陥がそれにどのように関わっているか分からない。

本研究では、ゲッタリングや強度に関するこれまでの実験結果を踏まえ、レーザー照射や熱処理により発生する欠陥及び欠陥による Cu 原子のゲッタリングの状況を透過型電子顕微鏡により観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置と合わせて欠陥による Cu ゲッタリングを検討する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製工程

試料として厚さ 740 $\mu\text{m}$  の Cz-Si(100)を用いた。試料の処理工程は以下の通りである。まず、Si ウェハーにパルスレーザーを照射して欠陥を生成する。パルスレーザーの波長は 532nm、パルス時間 7nsec、照射エネルギーは 120mJ である。その後、生成した欠陥を緩和させる為に電気炉で 1000°C・30 分の熱処理を行った。また、ゲッタリング効果を観察する為に、試料表面に 50 Å 程度の Cu を付着させて 700°C、6 時間の熱処理を行い、試料全体に拡散させた。

以上のすべての工程を行ったものをゲッタリング試料、レーザー照射だけ行ったものをレーザー試料、レーザー照射をせず 1000°C、30 分の熱処理を行ったものを熱処理試料、全ての工程を行わなかったものを Blank 試料とした。また、特定の深さを観察する為にこの試料から TEM 試料を慎重に作成した。

### 2.2 TEM 観察位置の決定

#### 2.2.1 観察する深さの決定

まず、観察する試料の深さを決めた。決める際に本年度の日<sup>2)</sup>氏の修士論文<sup>2)</sup>を用いた。下図に ESCA 測定から得られたゲッターされた Cu/Si 強度比の試料深さ依存性のグラフを示す。

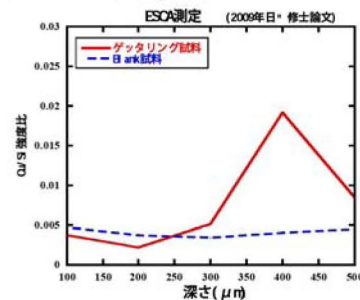


図1 深さ依存性のグラフ

図1から判るように、深さ 400 $\mu\text{m}$  の所で Cu/Si 強度比がはつきりと高くなっており Cu が多くゲッターされていることがわかる。よって、本実験では表面より 400 $\mu\text{m}$  の深さに絞って観察を行った。

#### 2.2.2 観察する場所の決定

次に、観察する深さにおける TEM 試料を作製する場所を決めた。下図に深さ 400 $\mu\text{m}$  における ESCA 測定での Cu/Si 強度比と測定位置の照射痕からの距離との関係をグラフに示す。

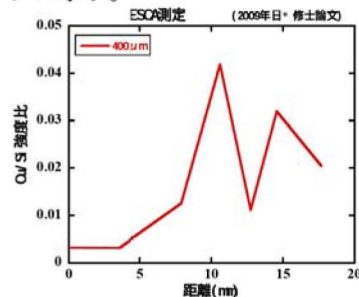


図2 距離依存性のグラフ

図2よりレーザー照射痕よりむしろ離れた場所に多くCuがゲッターされていることが分かる。したがって、観察場所を照射痕からわざと離れた場所にとった。

### 3. 観察結果・考察

#### 3.1 Blank 試料の観察

何も処理していないBlank試料を表面から400 $\mu\text{m}$ の深さで観察した。これは、本実験で使用した試料には元々欠陥が入っている可能性があるので必要な観察である。

Blank試料を倍率10000倍で観察すると写真1のように細い線状の欠陥が観察された。この欠陥は、この深さで多数観察された。Blank試料には元々この様な欠陥が存在しており、このようなタイプ以外の欠陥は観察できなかった。

写真1の観察場所の回折パターンを写真2に示す。この回折パターンは図3に示す図と同様なダイヤモンド構造の代表的なパターンを示している。また、このようなSi以外のスポットは確認できていないので線状の欠陥付近にSi以外の微小な結晶粒はないことが分かる。

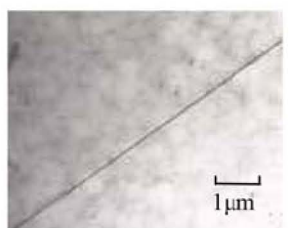


写真1  $\times 10000$



写真2

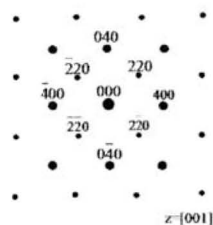


図3 ダイヤモンド構造<sup>4)</sup>

#### 3.2 レーザー照射試料の観察

パルスレーザー照射のみを施した試料の観察を行った。Blank試料で観察された欠陥とは明らかに異なる欠陥が観察された。特徴として、欠陥が幅を持ってお

り、その伸びている方向は $\langle 100 \rangle$   $\langle 110 \rangle$ 方向が多いことが分かった。大きさは小さいものから大きなものまで多種多様であった。写真4では、欠陥先端付近で $\langle 110 \rangle$ 方向に並んで伸びている転位が観察される。このことにより、写真3に見られる欠陥には転位が集中して存在していると考えられる。これらの欠陥は単独や集団で存在していた。よって、レーザー照射により生じる欠陥は、局所的であり、恐らく転位の集合体であると推定される。

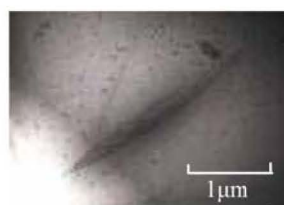


写真3  $\times 5000$

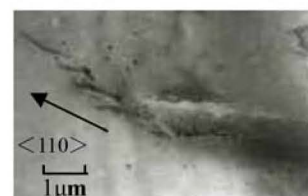
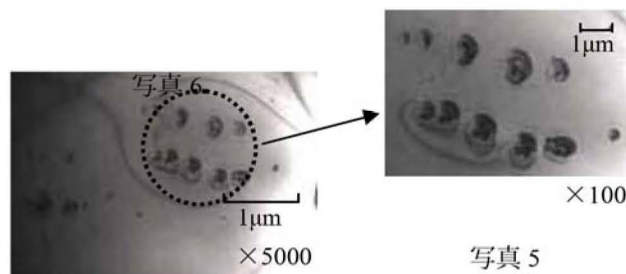


写真4  $\times 10000$

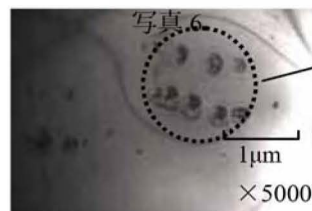
#### 3.3 熱処理試料の観察

熱処理試料(熱処理条件1000 $^{\circ}\text{C}$ ・30分)のみを施した試料の観察を行った。この試料では写真5・6に見られるような丸い析出物と思われる集合体が観察できた。この試料には、Cu故意汚染を施していないので、この集合体は試料の素性より酸素析出物ではないかと考えられる。また、この析出物は $\langle 110 \rangle$ 方向に列を成しており、転位などの欠陥付近に集まっているのではないかと推定される。これらの析出物は、熱処理だけにより生じたと考えられる。



$\times 10000$

写真5



$\times 5000$

#### 3.4 ゲッターリング試料の観察

パルスレーザー照射後、熱処理(1000 $^{\circ}\text{C}$ ・30分)を行い、その後故意汚染(Cuスパッタ50 $\text{\AA}$ ・熱処理(700 $^{\circ}\text{C}$ ・6時間))を行った試料を観察する。本実験では、Cuのスパッタ量を従来より少し増やす事でCu析出の効果が一

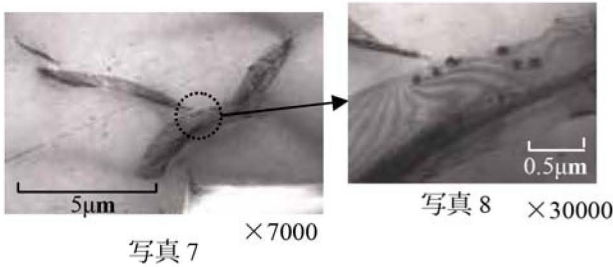


層ははっきりと分かるように工夫した。

3.4.1 積層欠陥によるゲッターリングの観察

3.4.1.1 TEM 像の観察

写真7・8は、欠陥を撮影したものである。この写真の欠陥の特徴として欠陥に幅があり、欠陥内部に薄い縞状のコントラストが確認できる。これは積層欠陥像の特徴と一致している。右側の積層欠陥は欠陥の伸びている方向が $\langle 100 \rangle$ から途中で $\langle 110 \rangle$ へ変化している。また、中央の2つの積層欠陥に挟まれた部分にこれまでの写真で観察できなかった数個の黒い円盤状の像が観察される。丸で囲まれた部分を拡大すると一層ははっきりと確認できる。黒い円盤状の像は、積層欠陥の境界上に存在していることが分かる。



黒い円盤状の像について X 線分析を行い、それが Cu であることを確認した。元素分析は電子顕微鏡付属の EDX を用いて行った。測定領域は写真11の丸で示す黒い円盤状の像を囲む直径 0.2µm の円とした。また、欠陥周辺の参照データを得るために、この積層欠陥より離れた場所及び Blank 試料を用いた同様のデータを測定し、写真10の場合と比較した。Blank 試料では、ランダムにとった5点の平均値を示す。

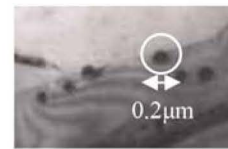


写真10

以下に得られた EDX 測定データを関数近似によりなめらかしたデータを示す。

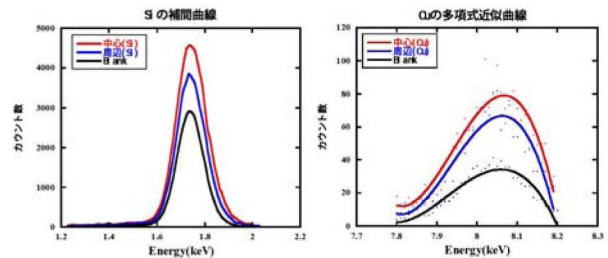


図4 関数近似した EDX 測定結果

3.4.1.2 電子回折像による解析

この黒い円盤状の像が Cu の析出であると考え、それを確認する為に制限視野回折パターンを撮影した。写真9は写真8での回折パターンである。制限視野なので薄くではあるが Blank 試料の場合と同様な回折パターンを確認できた。それとは別の Blank 試料の回折パターンと異なるスポットは確認できなかった。従って、回折パターンだけから黒い円盤状の像が Cu であると確認することはできなかった。



写真9

近似曲線より Si と Cu の両方データにおいて周辺より中心の方が強度が高く出ていることが確認できる。Cu の総カウント数を Si の総カウント数で割った値を Cu/Si 強度比(面積)、また、Cu の一番高いピーク値を Si の一番高いピーク値で割った値を Cu/Si 強度比(ピーク)として値を計算すると表1が求まる。

	Cu/Si 強度比(ピーク)	Cu/Si 強度比(面積)
中心	0.0175	0.025
周辺	0.0173	0.026
Blank	0.0119	0.019

表1 中心・周辺・Blank の Cu/Si 強度比

3.4.1.3 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)による解析

ピーク値で比較すると中心の方が若干ではあるが、高く出ている。面積比で比較すると同程度の値が出た。また、両方の値とも Blank 試料より明らかに高いことが分かる。

今回用いた EDX 測定では TEM 内の試料ホルダーにも Cu が使用されており、その為 Blank 試料でも Cu が検出される。この Blank 試料の Cu ピークを基準として中心と周辺の強度比を計算すると表 2 が求まる。

	Cu/Si 強度比(ピーク)	Cu/Si 強度比(面積)
中心	1.47	1.31
周辺	1.45	1.37

表 2 Blank を基準とする Cu/Si 強度比

表 2 より、中心と周辺で明確な差は認められないが、両方とも Blank 試料より明らかに高い値である。よって、黒い円盤状の像が Cu である可能性が高い。また、中心と周辺でさほど変化はないので周辺では TEM 像では観察はできなかったがこのデータだけから見る限り結晶中に Cu が存在すると考えられる。

### 3.4.2 転位によるゲッターリングの観察

#### 3.4.2.1 TEM 像の観察

写真 11 は、転位を撮影したものである。この写真では、丸で囲まれた周辺に黒い点状の像が観察できた。

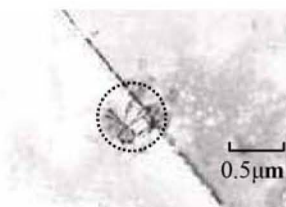


写真 11 ×30000

#### 3.4.2.2 電子回折像による解析

写真 12 は写真 11 の丸の位置で得た制限視野回折像を示している。この回折パターンは Blank 試料の回折パターンとは明らかに異なり明るい Si のスポットの間に番号を付けた弱い新たなスポットが多数確認できた。そこで回折像の解析を行い、この弱いスポットの原因となっている物質の同定を行う。



写真 12



写真 13

写真 12 において確認できたスポット①~⑥に対応する面間隔  $d$  を求めるためには写真の正確な拡大倍率を知る必要がある。そこで写真 13 のように塩化タリウム (TlCl) を標準試料として回折像を撮影した。これより観察状態における正確なカメラ定数を計算した<sup>3)</sup>。カメラ定数の計算にはタリウムクロライドの (100)(110)(111)(200)(210)(211) リングでそれぞれ求めた値を平均することでカメラ定数とした。その値は 18.877 となった。

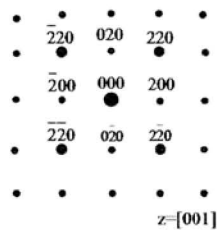
次に、Si のスポットと異なる①~⑥について中心 (000) からの距離を測定し、求めたカメラ定数を用いて面間隔  $d_c$  を計算し、結果を表 3 に示す。

番号	中心 (000) からの距離 $r$ (mm)	面間隔 $d_c$ (Å)
①	10.072	1.874
②	14.418	1.309
③	10.401	1.814
④	9.970	1.893
⑤	14.299	1.320
⑥	10.004	1.886

表 3 各スポットの面間隔

このようにして求めた面間隔  $d_c$  の値と Cu についての面間隔と比較すると<sup>3)</sup>、①③④⑥は Cu(200)面の値に近く、②⑤は Cu(220)面の値に近い。

また、図 5 に示す電子回折図と比較すると、①③④⑥は  $(\bar{2}00)(0\bar{2}0)(0\bar{2}0)(200)$  に対応し、②⑤は  $(\bar{2}\bar{2}0)(\bar{2}20)$  に対応していることが分かる。実験精度内での面間隔  $d$  の一致並びに回折パターンの対応状況から判断して黒い像は Cu 結晶であると確認できる。

図5 面心立法構造<sup>4)</sup>

また、⑥のスポットを対物絞りに入れて暗視野像を撮影した。写真14・15は共通の制限視野絞りによって得た明視野像と暗視野像を示す。



写真14

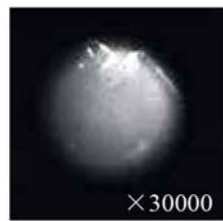


写真15

これらの写真の対応から暗視野像で明るく見えている所が明視野像の転位の一部と重なることが確認できる。以上のことから、転位線に重なってCuが析出し、微結晶となっていることが分かる。

#### 3.4.2.3 エネルギー分散型X線分析(EDX)による解析

更にEDXを用いて元素分析を行った。測定領域は写真16で示している線状の位置で行った。また、転位から2 $\mu\text{m}$ 離れた欠陥周辺と比較を行った。

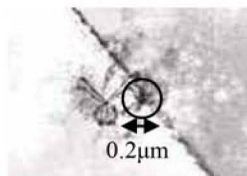


写真16

図6のEDX測定結果よりSiでは中心よりも周辺付近で高いピークが出ていることが分かる。しかし、Cuについてはカウント数が少なく、点がまばらに存在していたので比較できなかった。これは試料が薄すぎたために十分なX線強度が得られなかったためである。それでも、Siの総カウント数でCuの総カウント数を割ったCu/Si強度比を求めると中心付近が0.029、周辺付近が0.024となり中心付近のほうが若干多く、有意の差があると判断できた。よってこのことから転位付近でCuが析出していることが確認できた。

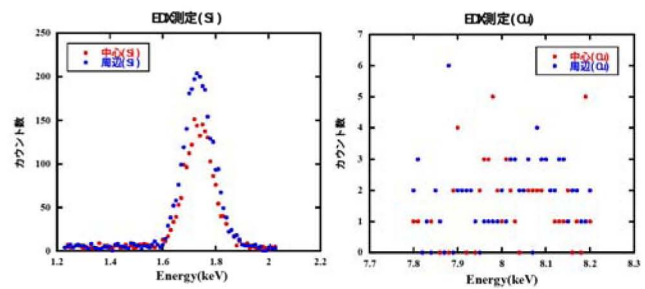


図6 EDX測定結果

## 4. 結論

レーザー照射により、全体として $\langle 110 \rangle$ 及び $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びる転位集団が結晶に発生した。また、レーザー照射により生成されたこれらの欠陥は一様ではなく局在して存在していることが分かった。

ゲッターリング試料では、転位付近の黒点状の像と積層欠陥などの2次欠陥に重なって黒い円盤状の像を観察することができた。これら像を電子回折像とEDXを用いて解析し、Cu結晶であることを確認した。

## 参考文献

- 1) 米谷知之 宮崎大学修士論文 2007
- 2) 日 洋美 宮崎大学修士論文 2009
- 3) 坂田茂雄著  
「電子顕微鏡の技術」：株式会社 朝倉書店(1982)
- 4) 日本表面科学会編  
「透過型電子顕微鏡」 丸善株式会社(1999)