

# パルスレーザー照射欠陥のゲッターリング能力評価

梶島唯士<sup>1)</sup>・黒木 正子<sup>2)</sup>・福森 太一郎<sup>3)</sup>・明石 義人<sup>4)</sup>

## Evaluation of Gettering Power of Pulse Laser Induced Defects

Tadashi KABASHIMA, Masako KUROKI, Taichiro FUKUMORI, and Yoshito AKASHI

### Abstract

The pulse laser gettering, which is cleaner and more flexible processing, is investigated. The gettering power of the pulse laser induced defects is investigated by ESCA and SEM equipped with EDX. To examine the amount of Cu atoms at several depths in the wafers annealed at from 700°C to 1000°C after pulse laser irradiation, gettered amount of Cu is precisely mapped along the depth. In the wafer annealed at 700°C, Cu atoms are gettered only at the depth of 300 μm from the surface. The annealing at elevated temperatures decrease the amount of Cu at 300 μm and increase the amount at the shallower and the deeper depths, especially the deeper. And it is shown that the annealing at 1000°C can induce considerable gettering at the depth of 200 μm, which may be favorable for the fabrication.

### Key Words:

Silicon, Heavy metal impurity, Pulse laser induced defect, Gettering

### 1. はじめに

不純物、特に重金属不純物がSi結晶に導入されると、Siデバイス特性は劣化し、設計した性能が得られない。その結果、製品の歩留まり低下を招く原因の一つともなる。Siウェーハに侵入する不純物を防ぐため、半導体製造は極めて清浄な室内で、人間が直接接触することの少ない工程で行われる。それでも十分ではなく、工程中に紛れ込む不純物への対策としてウェーハにゲッターリング処理を施し、侵入した不純物を基盤に捕捉する手法がとられる。

ゲッターリングは、不純物をデバイス領域から十分に離れたゲッターシンクに移動させ、捕獲する手法であ

る。結晶に弾性限界を超える熱歪みや機械的な歪みなどを加えると結晶は塑性変形し、局所的に転位が導入される。このような転位は、弾性的相互作用により、格子の膨張部分に不純物原子等を引きつける。これをコットレル効果と言う。不純物原子はコットレル効果により、ゲッターシンクの働きをする転位周辺に引き寄せられ、捕捉される。<sup>1-2)</sup>

レーザーゲッターリングは他のゲッターリング法と比較してクリーンな処理であり、ゲッターリング処理が室温で行えることに特徴がある。これまで試みられたレーザーゲッターリングは熱歪みによるもので、<sup>3)</sup>これは酸化物によるイントリンシックゲッターリングほど有効ではないことから、現在ほとんど用いられてない。これとは別にパルスレーザー照射によりSi結晶中に複雑な欠陥を生成し、これに不純物をゲッターリングさせる方法がある。Siウェーハに用いられているイントリンシックゲッターリングは、Siに固有の酸化物析出過

1) 物質工学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助手

3) 材料物理工学科助教授

4) 材料物理工学科教授

程を用いるため別の半導体材料にそのままでは適用できない。一方、パルスレーザーゲッターリングはパルスレーザー照射の時に生じる圧縮応力波を利用し欠陥を生成するので、適当な波長のレーザーを用いることで種々の材料に適用することが可能な、汎用性のある技術である。

これまでの研究で次の点が明らかになっている。100 mJ のパルスレーザー照射で生成される欠陥は表面からの深さ 100  $\mu\text{m}$  付近からウェーハ裏面までわたって存在する。また EDX 付きの SEM の測定から、表面から拡散させた Cu が 100-500  $\mu\text{m}$  の深さにわたって検出でき、300  $\mu\text{m}$  付近の深さで Cu の量が最も多いことが分かっている。<sup>4)</sup>

これらの事実を基に、本研究はより精度の高い分析を用いて、パルスレーザー照射による欠陥の生成に伴う試料中の幾つかの深さにおける Cu のゲッター量の増加と、熱処理に伴う生成欠陥の緩和による Cu のゲッター量の変化を詳細に調べ、照射を受けた試料のゲッター能力を評価しようとするものである。分析には EDX 付き SEM に加え ESCA を用いる。発生した欠陥を熱緩和させるために、700-1000 $^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行う。

## 2. 実験方法

試料として厚さ 650  $\mu\text{m}$  の Cz-Si(111)ウェーハを用いた。4 $\times$ 5 枚のシリコンウェー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をした。熱処理温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$  で各 30min 電気炉で熱処理し、レーザー照射欠陥を熱緩和させる。その後、ウェーハ内部の欠陥によるゲッターリング能力を測定するために、Cu を試料表面から拡散させる。温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、5hour の熱処理を行った。試料表面より 100  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$ 、400  $\mu\text{m}$  および 500  $\mu\text{m}$  まで研磨し、それぞれを分析試料とした。Cu の量を EDX 付き SEM と ESCA を用いて測定する。測定方法は、EDX 付き SEM ではレーザー照射点真裏を中心に 36 点について測定を行い、ESCA では正確な定量評価を目的とし、4 点につい

て測定を行った。また Blank Test としてレーザー照射をしてない試料に同様に Cu を拡散させ、同様の分析を行った。

## 3. 結果・考察

### 3.1 EDX スペクトルと ESCA スペクトル

EDX によって得られたスペクトルと ESCA によって得られたスペクトルを図 1 と図 2 に示す。

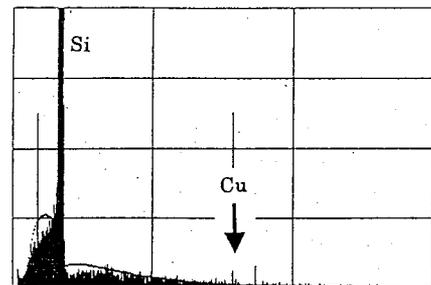


図 1 EDX スペクトル

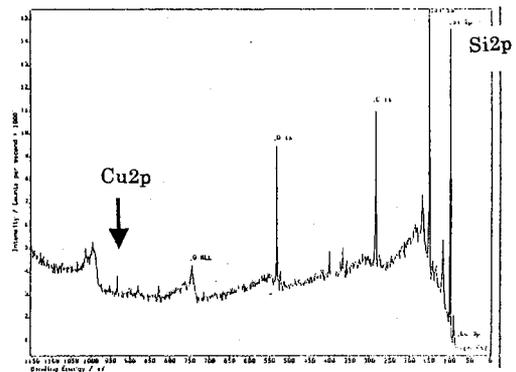


図 2 ESCA スペクトル

縦軸は強度、横軸はエネルギーを示す。ESCA のスペクトルでは矢印で示す Cu2p のピークがはっきり確認できる。一方、EDX のスペクトルでは矢印の位置に Cu のピークが期待されるが確認できるほどの強度ではない。ESCA のピーク強度は Si2p、Si2s、Cu2p が検出できたが、Si2p が他に比べて、ピーク強度が高く、ピーク形状も滑らかであったのでこれを用いた。Cu2p の強度の Si2p の強度に対する比をとり、4 点の平均値を分析面における Cu のゲッター量の目安とした。EDX では Cu の強度と Si の強度の比をとり、36 点の平均値を分析面における Cu 量の目安とした。また 36 点の強度比を基に分析表面の Cu 量分布図を作成した。Blank Test についても同様に Cu 量を求めた。

### 3.2 Cu ゲッターリング能力測定

EDX による 36 の測定点から得られたピーク強度比の平均値の表面からの深さによる変化を図 3 に示す。記号と線の違いは、熱処理温度の違いを示し、Blank Test の結果は点線で結ばれた○印で示す。ESCA による 4 点の測定点の平均値から得られたピーク強度比の表面からの深さによる変化を図 4 に示す。記号と線の違いは、熱処理温度の違いを示し、Blank Test の結果は点線で結ばれた○印で示す。

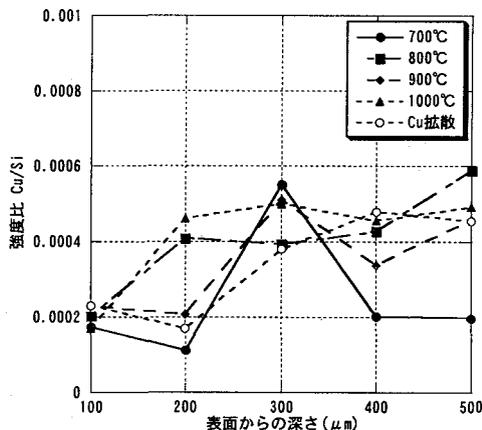


図 3 Cu/Si 強度比の深さ分布(EDX 分析による)

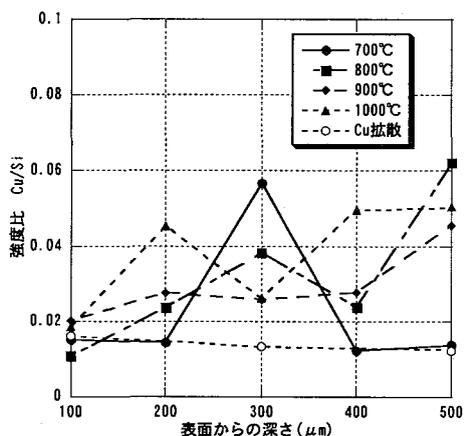


図 4 Cu/Si 強度比の深さ分布(ESCA 分析による)

Blank Test の結果について検討する。Blank Test はウェーハ表面に Cu を 5Å 程度付着させ、700°C、5hour 熱処理によって、Cu をウェーハ内部に拡散させ試料とした。ESCA の測定では、この試料 3 枚を準備し、それぞれ表面から 100μm、300μm、500μm まで研磨し、分析用試料とした。各試料 4 点の測定の平均を図 4 の点線で結ばれた○印で表す。4 点の値は記号の高さ程度の範囲内にあり、as-received の Cu 原子はほぼ均一に分布

するであろうことから、この結果は ESCA データの信頼性が高いことを示す。同様に準備した 5 枚の試料をそれぞれ表面から 100μm、200μm、300μm、400μm、500μm まで研磨し、EDX 分析用の試料とした。それぞれの面で 36 点の測定を行い、その平均値を図 3 の点線で結ばれた○印で表す。図に見られるようにこれらの点は一定ではなく EDX 測定は ESCA 測定ほど信頼性が高くないと言える。

パルスレーザー照射後、熱処理を行った試料の ESCA による分析値は 800°C、100μm を除き、図 4 に示すように、すべて Blank Test を上まわっている。従って、パルスレーザー照射により導入された欠陥の Cu 原子に対するゲッター能力は ESCA 測定値から Blank Test の値を差し引いた量で評価できる。また、熱処理温度に伴う測定値の変化はパルスレーザー誘起欠陥の熱緩和に伴うゲッターシンクの変化即ち欠陥構造の変化を反映している。

図 4 から 700°C とその他の温度のデータには傾向に違いがあることが分かる。700°C ではウェーハの深さ中心 300μm でのみ Cu のゲッター量が認められる。その他の温度では、300μm の値が低く、両側とりわけ深い側の値が増す傾向にある。また過去の EDX 分析でレーザー照射欠陥のゲッター能力は 300μm の深さで最大になることが分かっている。よって 700°C、30min の熱処理ではパルスレーザー照射欠陥が熱緩和を起こすだけのエネルギーを与えることができなかったため、300μm 以外では Cu が検出されなかったと言える。一方、800°C 以上の熱処理では、700°C とは明らかに違いがあることから、欠陥の熱緩和が起こっていると考える。特に 1000°C の熱処理では強いゲッターシンクが深い場所にも存在するが、浅い 200μm の深さにも形成されるのが特徴的である。

表面付近では熱処理温度を高くしても、ゲッター量に変化はほとんど見られない。パルスレーザー照射時の衝撃波による照射欠陥は表面から十分離れた深さに止っていると思われる。ウェーハ表面近くが素子形成をするデバイス領域であるため、ここにゲッターリングの欠陥を導入してはならない。よって深さ 100μm 付近で Cu の検出量が小さく止っていることは非常に

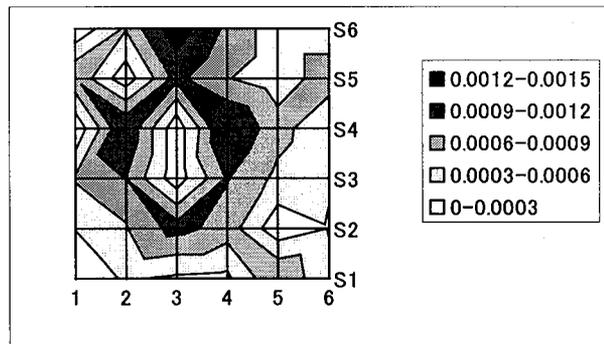
重要である。

ESCA による Cu ゲッター量の測定結果からそれぞれの熱処理温度における総ゲッター量を見積もってみる。測定点の間は線型に変化していると仮定して、各熱処理温度の値から Blank Test の値を差し引いた値を 100-500 $\mu\text{m}$  に渡って積算し総ゲッター量の目安とした。このようにして求めた相対的総ゲッター量の変化を表 1 に示す。800 $^{\circ}\text{C}$  と 900 $^{\circ}\text{C}$  の熱処理は同じ程度のゲッター効果を示すが、1000 $^{\circ}\text{C}$  の熱処理は強いゲッター効果を示すことが分かる。1000 $^{\circ}\text{C}$  では深い部分にも大きい Cu 量が認められるが、200 $\mu\text{m}$  の深さにも十分な Cu 量が認められることは注目すべきである。

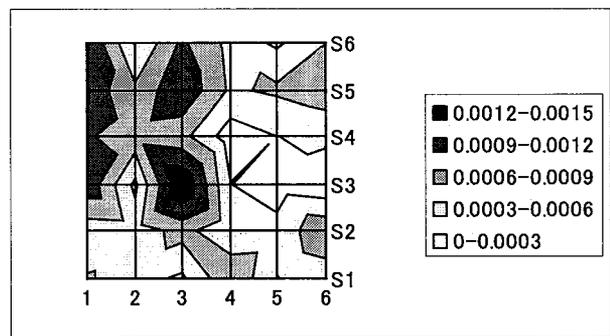
熱処理温度	700 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
総ゲッター量	2.25	4.65	4.00	8.20

表 1 各熱処理温度の総ゲッター量

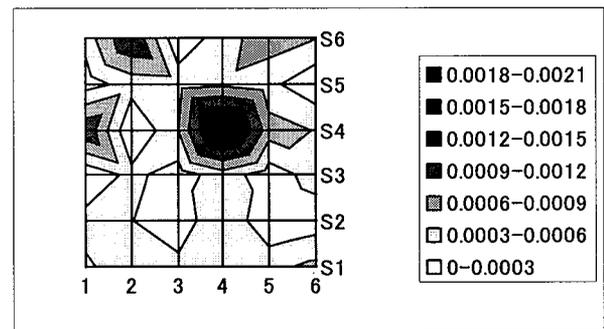
ESCA 分析と EDX 分析の Blank Test の結果は ESCA 分析の高い信頼性が確かめられたが、EDX 分析の信頼性はかなり低いと考えざるを得なかった。しかし、ESCA 分析結果の図 4 と EDX の図 3 の全体的傾向を比較すると類似性の多いことに気づく。熱処理温度 800-1000 $^{\circ}\text{C}$  の試料深さ依存性の右上がりの傾向、800-1000 $^{\circ}\text{C}$  熱処理による 300 $\mu\text{m}$  の値の低下と両側の強度比の増加、などである。このことから ESCA の測定結果の特徴的な点について EDX 測定から求めた強度比分布図の特徴について検討を行った。ESCA の測定結果で、特に高い Cu 量を示す 700 $^{\circ}\text{C}$  300 $\mu\text{m}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$  500 $\mu\text{m}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$  400 $\mu\text{m}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$  500 $\mu\text{m}$  の 4 点について EDX の Cu 分布図を検討する。4 点の分布図を図 5 に示す。これらすべてで局所的に強い強度の部分が観測されていることが分かる。他の表面分布ではこのような強い強度の分布は観測されない。よってレーザー照射欠陥のゲッター能力が特に高い面には局所的な強いゲッターシンクが存在していることが示唆される。この特徴はパルスレーザー照射により生成される欠陥が極めて局所的であり、熱処理によってもその特徴が保たれることをうかがわせる。



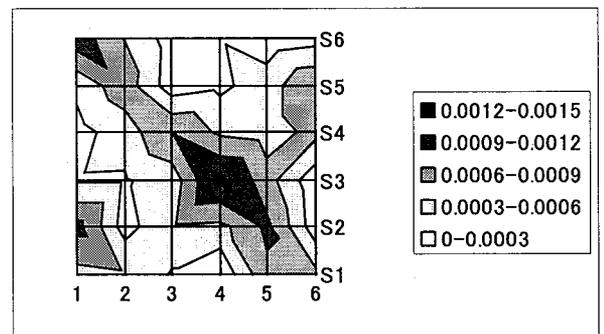
図(1)



図(2)



図(3)



図(4)

図 5 EDX による Cu の表面分布を示す等高線図  
(1)700 $^{\circ}\text{C}$  300 $\mu\text{m}$  (2)800 $^{\circ}\text{C}$  500 $\mu\text{m}$  (3)1000 $^{\circ}\text{C}$  400 $\mu\text{m}$  (4)1000 $^{\circ}\text{C}$  500 $\mu\text{m}$

#### 4. まとめ

本研究で、パルスレーザー照射により導入された欠陥の Cu 原子に対するゲッター能力と、熱処理に伴う生成欠陥の緩和に伴う欠陥による Cu 原子のゲッター量の変化を EDX 付き SEM と ESCA を用いて測定し、照射誘起欠陥によるゲッターリング能力を評価した。パルスレーザー照射誘起欠陥による Cu のゲッターリングが確認され、ゲッターシンクとして十分な能力を有することが確かめられた。熱処理温度 700℃と 800℃以上の試料では、ESCA 測定データの傾向に違いがあることから、欠陥の熱緩和は 700℃では起こらないが、800℃以上では起こる。700℃では 300 $\mu\text{m}$  の深さでのみゲッターが認められた。800℃以上の熱処理により、300 $\mu\text{m}$  付近のゲッター量は減少し、両側のゲッター量が増加する。特に 1000℃の熱処理では、強いゲッターシンクが深い場所にも存在するが、浅い 200 $\mu\text{m}$  の

深さにも形成され、実用上有効である。総ゲッター量は熱処理温度が高いほど多くなる傾向がある。今回の実験範囲で、パルスレーザー照射後、1000℃、30min の熱処理で、デバイス領域に近い場所にゲッター能力の高い欠陥が生成でき、有効なゲッターシンクが形成できると言える。

#### 参考文献

- 1) 志村史夫：半導体シリコン結晶工学, P250, 丸善, 1993
- 2) 阿部孝夫・小切間正彦・谷口研二：シリコン結晶とドーピング, P115, 丸善, 1986
- 3) Y. Hayafuji, T. Yamada, Y. Aoki : J. Electrochem. Soc. **128**, 1975 (1981)
- 4) 安藤邦治 井元務 椛島唯士：宮崎大学学士論文, 2000