

PF研究会 (KEK)
Jan. 11, 2011

X線トポグラフィの産業利用

—これまでやってきたこと—

九州シンクロトロン光研究センター 特任顧問

川戸 清爾

X線トポグラフィ歴 (1)

参考: Crystal Letters May, 2009 No. 41, p. 51

実験室系:

「放射光X線トポグラフィのすゝめ」

ソニー (1967~2000)

- * Mn-Znフェライトの欠陥観察、磁区構造の動的観察
- * 半導体(主としてシリコン)、誘電体単結晶の欠陥観察
公表は、シリコンのみ。
- * トポグラフィ装置の自社開発 (二結晶法、ラング法の改良)
公表は、ステップスキャン・セクショントポの自動化のみ

リガク (2000~2007)

トポグラフィ業務の応用サポート(サイドワーク)

X線トポグラフィ歴 (2)

放射光利用:

KEK (1986～1997)

* 平面波X線トポグラフィによるシリコンの成長縞、微小欠陥の観察

* トポグラフィ装置開発

湾曲モノクロメータを用いたトポグラフィ→デバイス構造の観察

SPring-8 (1999～2006)

* BL20B2, BL28B2の装置立上げに参加。

広領域単色X線トポグラフィ、平面波X線トポグラフィ

トモグラフィ要素を取り入れた白色トポ (三次元観察)

SAGA-LS (2007～現在)

* 単色トポ立上げ(BL15)、白色・単色トポ複合装置の開発(BL09)

産業利用のサポート (共同研究を含めて)

謝 辞

ソニー:

(故)石井室長、(故)丸山氏、早藤氏、青山氏 (実験室系)

小島氏、前川氏、工藤氏、劉氏 (放射光利用)

リガク:

原田先生、菊池(哲夫)氏

KEK&東大:

高良先生、千川先生、菊田先生、石川先生、張先生、平野先生

SPring-8:

X線トポグラフィ研究会(近浦先生、飯田先生、鈴木(芳文)先生、志村先生、

梶原氏ほかの皆さん)、鈴木(芳生)氏、梅谷氏、上杉氏

SAGA-LS: 平井副所長、隅谷氏、石地氏

Mn-Znフェライト単結晶のX線トポグラフィ

70 μm 厚

MoK α_1 実験室系
ラング法

(110)板

p, q サブバンダリー

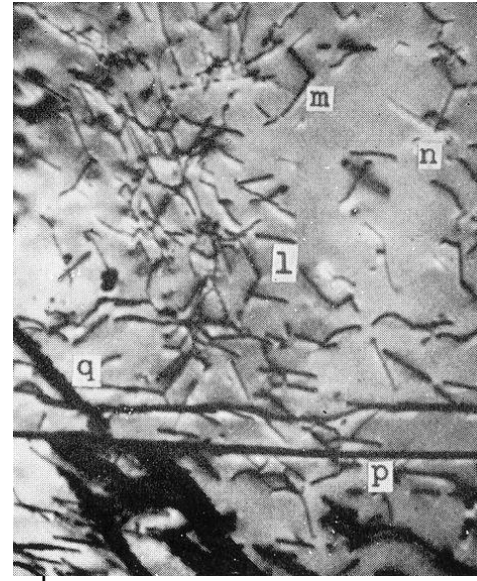
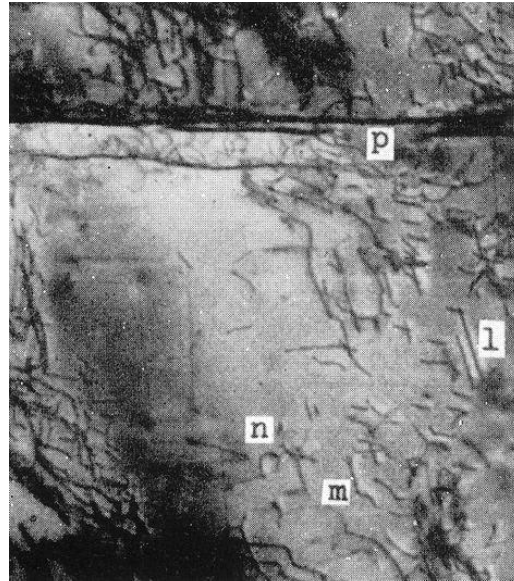
l, m, n 転位

バーガース
ベクトルの
決定

$a/2\langle 110 \rangle$

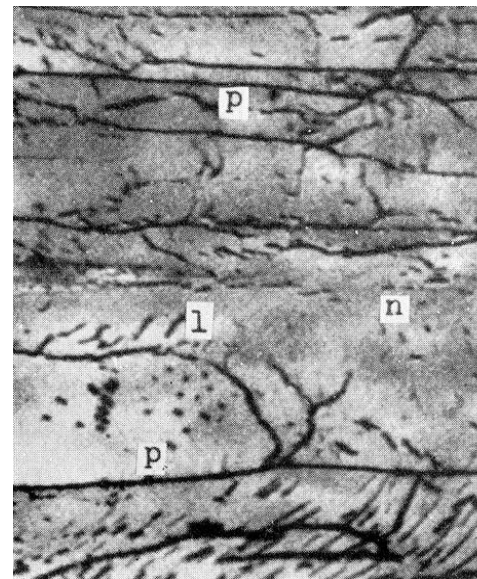
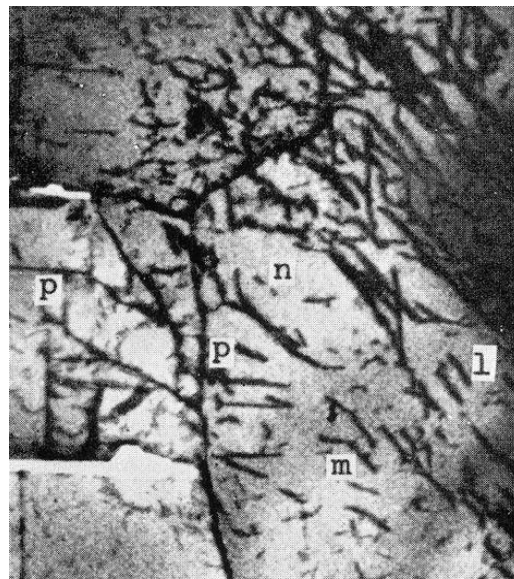
ブリッジマン法

(001)板



ベルヌイ法

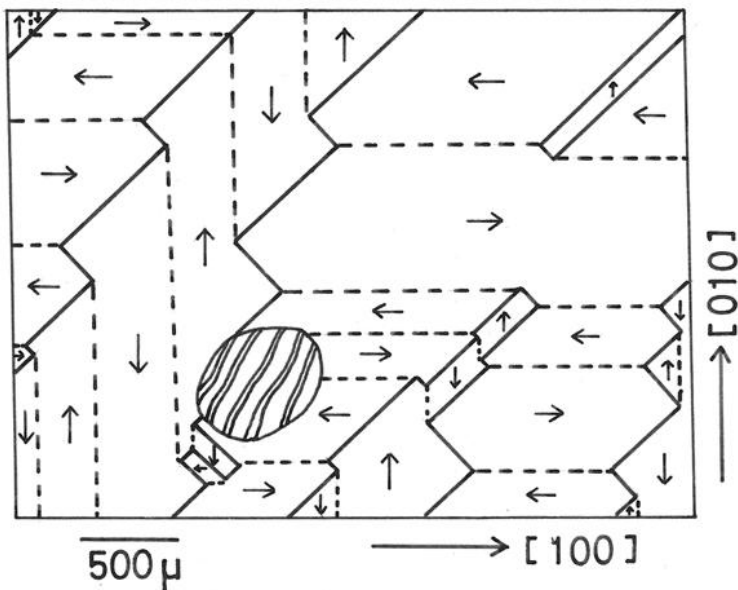
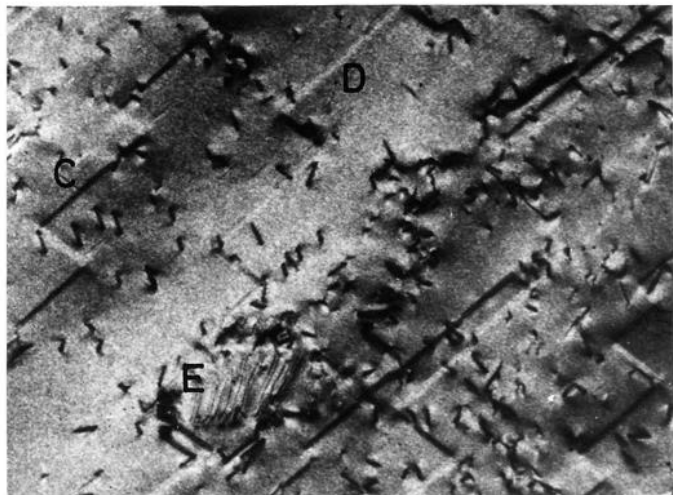
(001)板



迷路状磁区のパターンが邪魔になるときは、磁場をかけて観察

Mn-Znフェライトの磁壁の観察

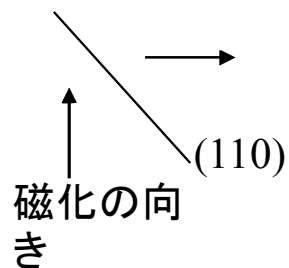
(001)板



非対称044反射, MoK α_1

90°磁壁のイメージ・コントラスト

磁壁のところは歪んだ領域と考え、ブラッグ角のシフト $\Delta\theta_B$ を計算



hkl	$\Delta\theta_B$
044	$+(3/4)\lambda_{100}(\tan\theta_B - 1) > 0$
0 $\bar{4}4$	$-(3/4)\lambda_{100}(\tan\theta_B - 1) < 0$

白黒コントラストの逆転

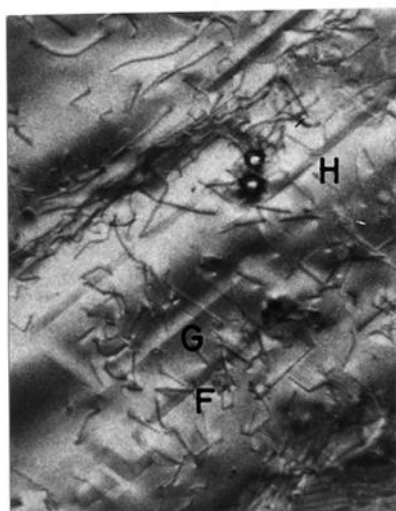
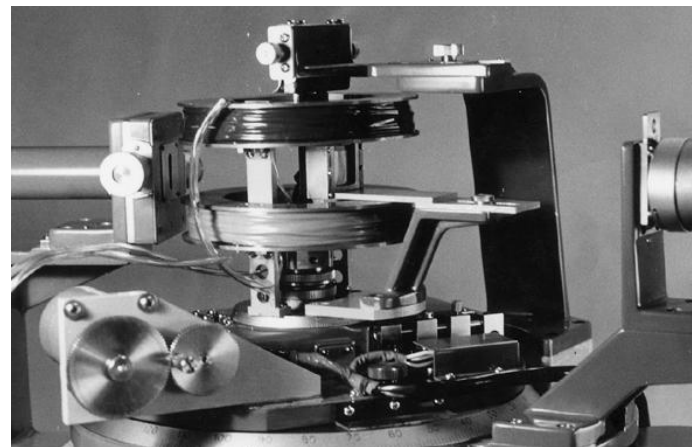
λ_{100} 磁歪定数

磁区構造
の決定

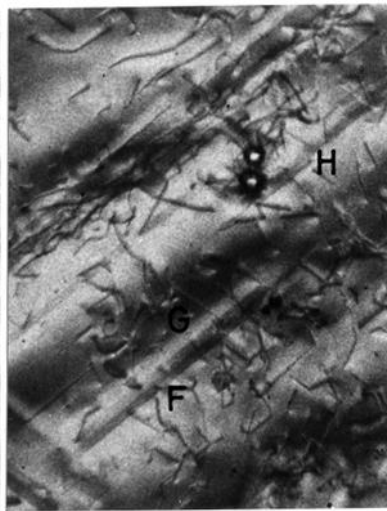
磁場印加X線トポグラフィ

—磁壁移動と結晶欠陥の相互作用—

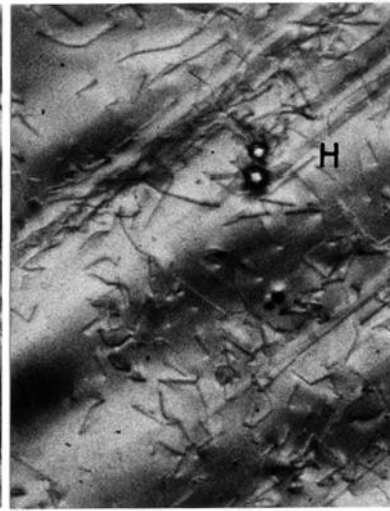
リングカメラにヘルムホルツコイルを乗せ、薄板試料に平行な磁場を印加。反磁場を小さくできるので、外部磁場は小さくてすむのが特徴



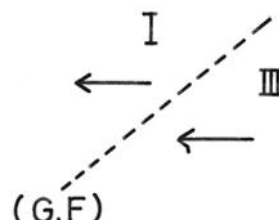
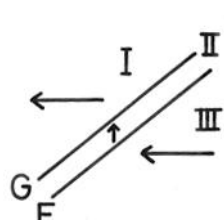
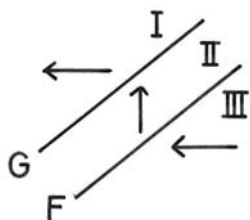
500 μ 20 Oe



40 Oe
[100] ← H_{ex}



60 Oe



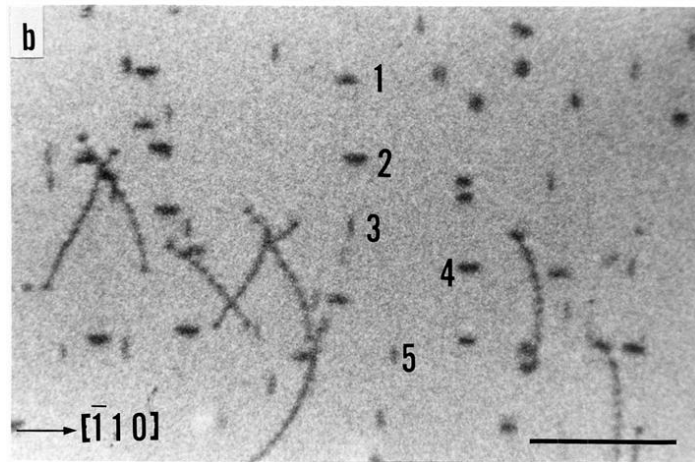
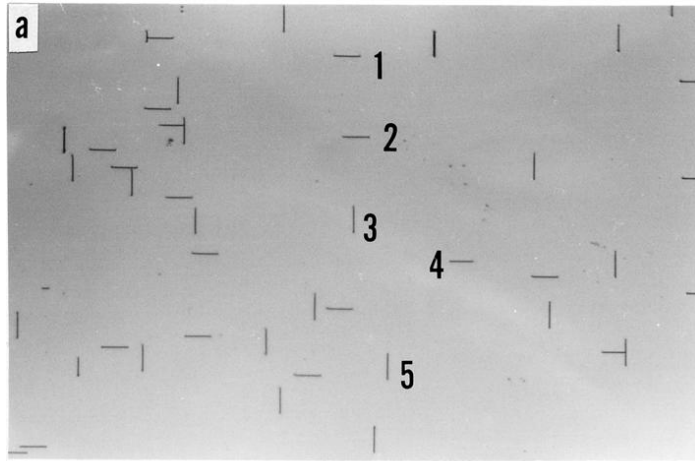
転位、小傾角境界は無関係。

介在物は移動を妨げるばかりでなく、磁区構造をも変化させてしまう

Kawado et al.: Ferrites:
Proc. of Int'l Conf., July
1970 p.329.

SiウェーハのX線トポグラフィ

CZ (001) ウェーハ、ウェット酸化 (1200°C, 1 h)
Secco エッチパターン

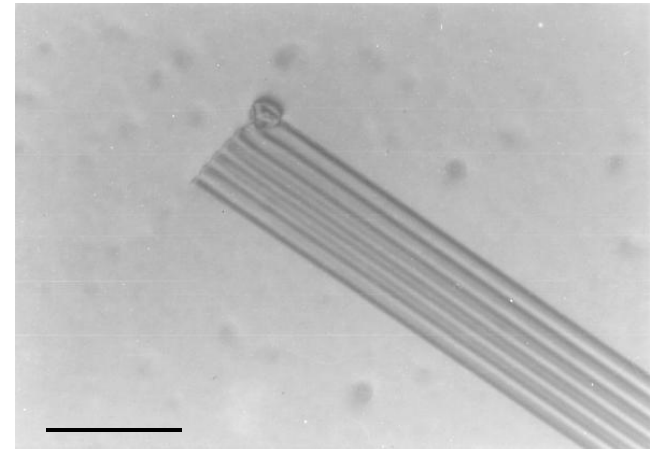


実験室系

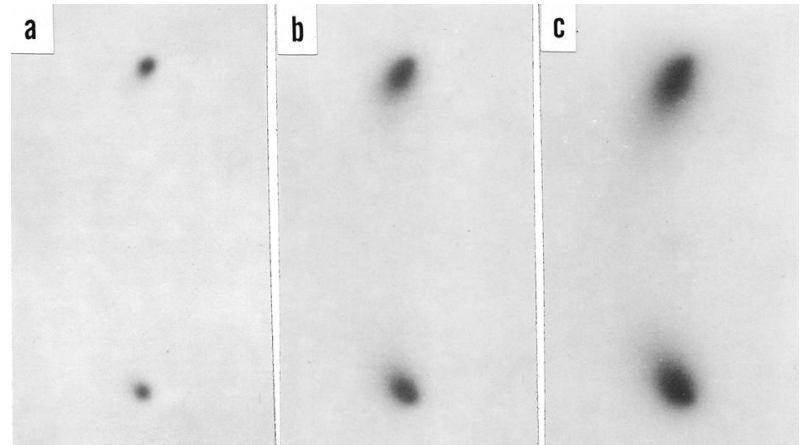
リング法X線トポグラフィ 111反射、 $Ag\kappa\alpha_1$

Siの熱酸化積層欠陥
(フランク型転位ループ)

TEM



0.5 μm



E = 15 keV

20 keV

25keV

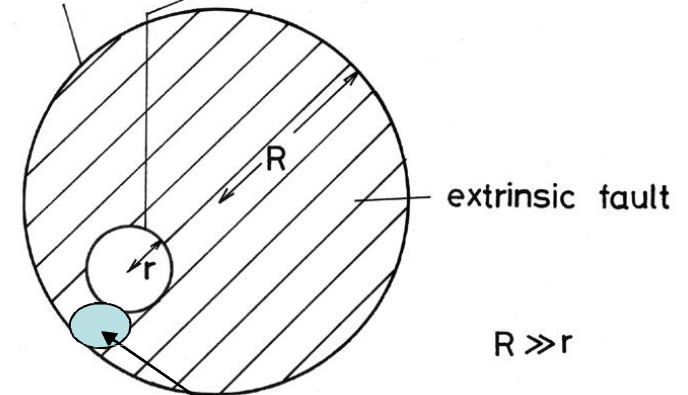
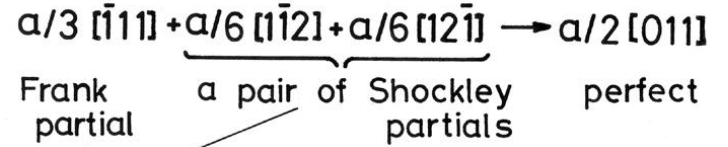
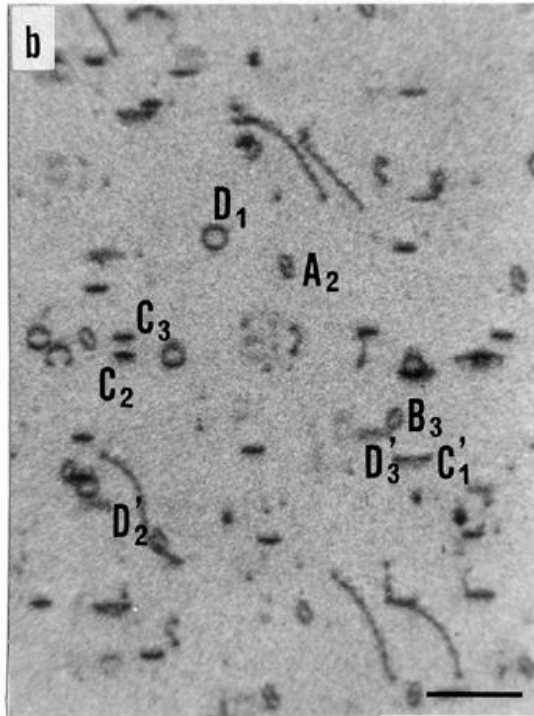
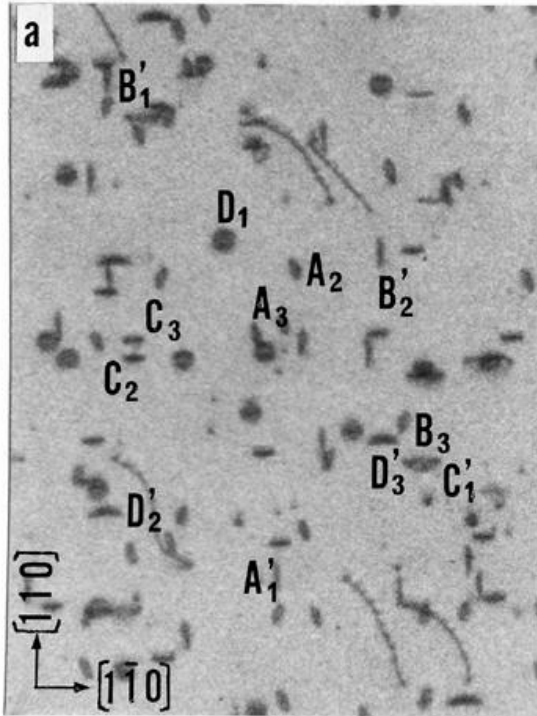
SEM-EBIC

転位ループの構造変換 (フランク型転位ループ→完全転位ループ)

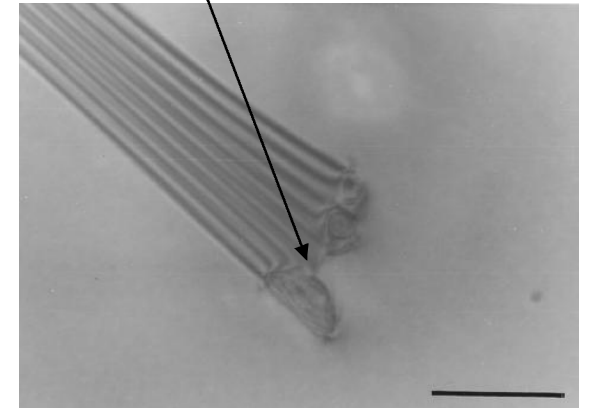
第1酸化(1200°C, 4h, wetO₂)

第2酸化(1050°C, 10min, dryO₂)

ループ変換モデル



微小析出からの小ループのパンチアウト



0.5 μm

$\bar{1}\bar{1}1$ 反射

A'_1, A_2, A_3			$a/3[\bar{1}11]$
B'_1, B'_2, B_3			$a/3[1\bar{1}1]$
C'_1, C_2, C_3			$a/3[\bar{1}\bar{1}1]$
D_1, D'_2, D'_3			$a/3[111]$

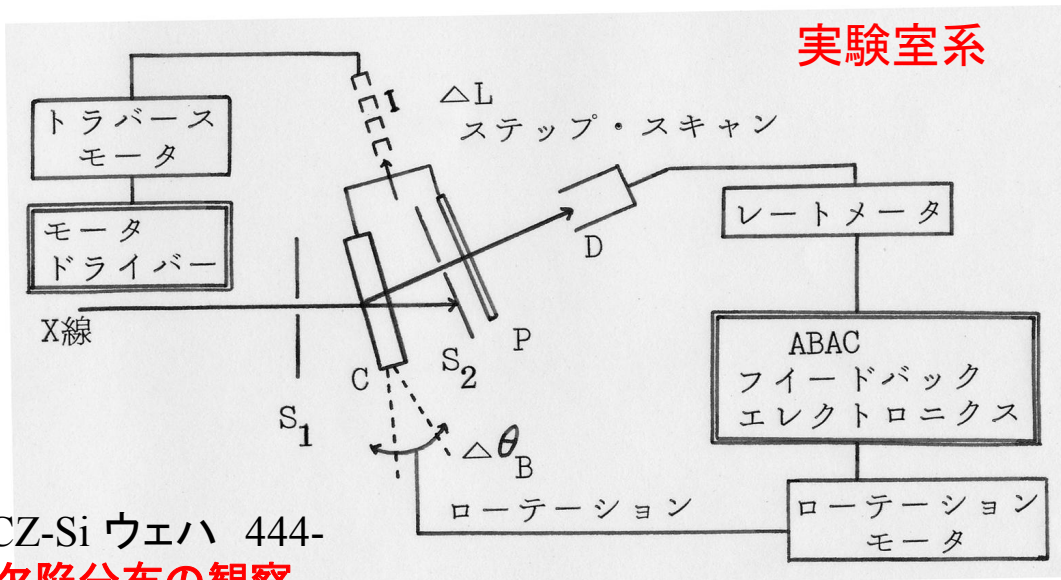
A_2	$a/2[\bar{1}01]$
B_3	$a/2[0\bar{1}1]$
C_2	$a/2[0\bar{1}1]$
C_3	$a/2[\bar{1}01]$
D_1	$a/2[110]$

トポグラフィ装置 の自社開発

ABAC*システムを付加したX線ステップスキニング・セクショントポグラフィ

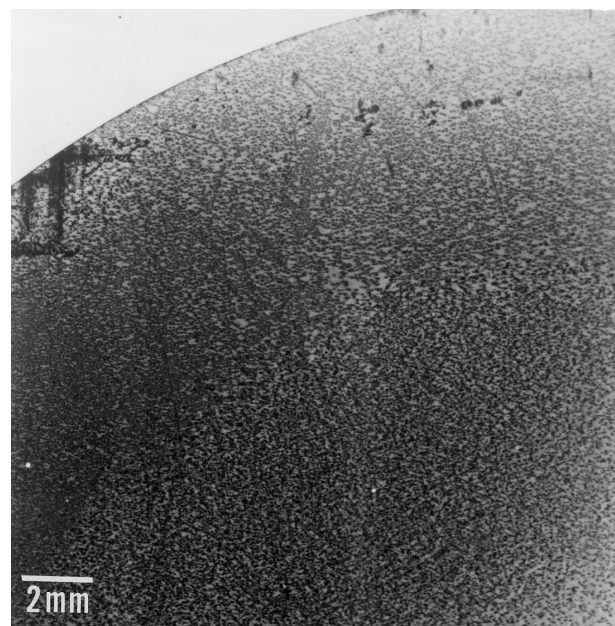
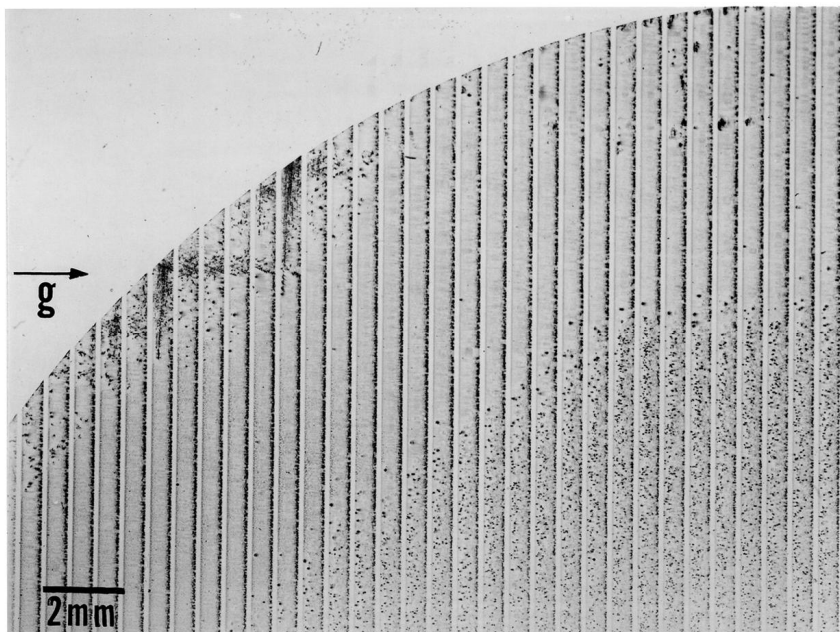
* Automatic Bragg Angle Control

試料: 銅デコレーションを施した(001) CZ-Si ウェハ 444-
反射、 $\text{MoK}\alpha_1$ **as-grown結晶の微小欠陥分布の観察**



実験室系

参考: トラバーストポグラフ



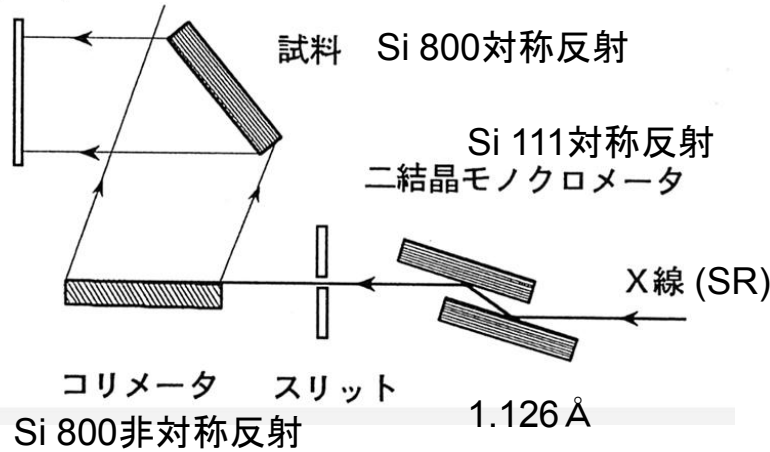
放射光 X線トポグラフィ (KEK-PF)

BL15C

平面波 X線トポグラフィ

イメージング・プレート

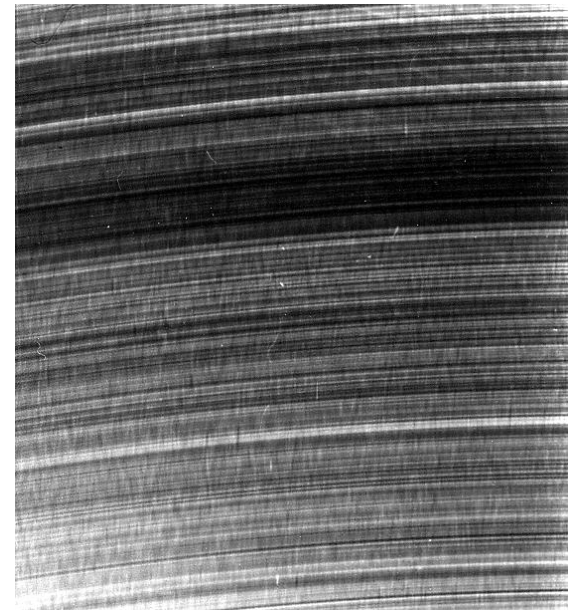
ブラッグ・ケース



$$b \sim 1/40, \omega_s \sim 0.8''$$

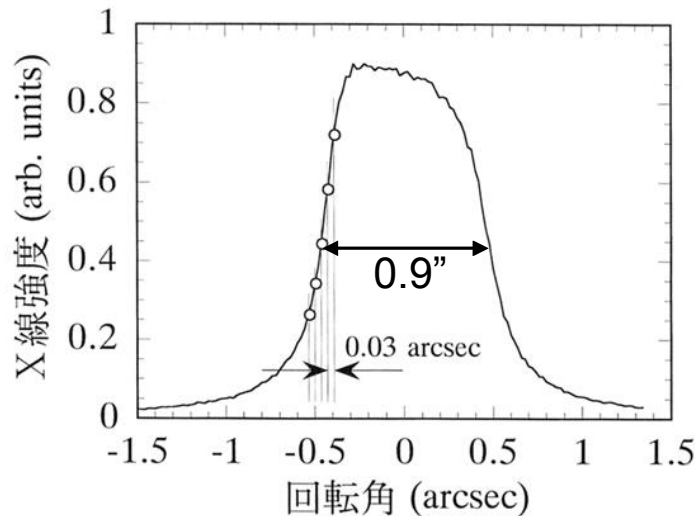
$$\rightarrow \omega_g \sim 0.1''$$

MCZ法シリコンの酸素縞



成長方向 [001]

10 mm



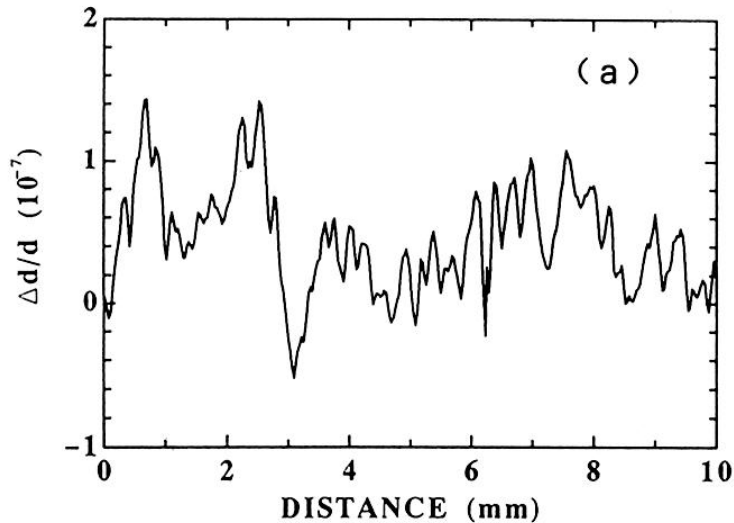
方位ずれ($\Delta\alpha$)と格子面間隔のずれ($\Delta d/d$)の分離測定



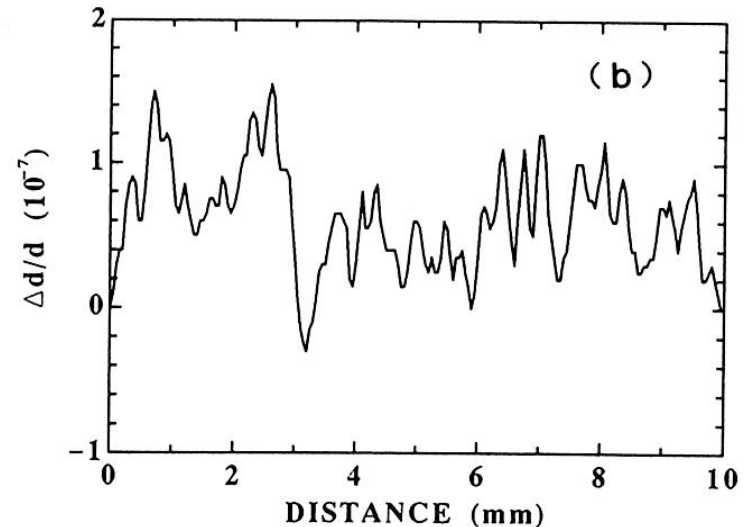
MCZ法シリコンの格子面間隔
変動と酸素濃度変動の相関

$$\Delta d / d = \beta \Delta [O]_i$$

$$\text{ここで } \beta = 5 \times 10^{-24} (\text{atoms} / \text{cm}^3)^{-1}$$



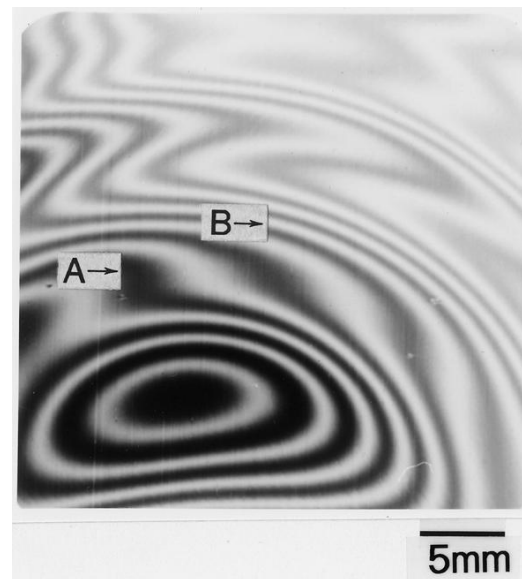
X線トポグラフィ像から決定された
結晶成長方向に沿う格子面間隔
のずれの変動



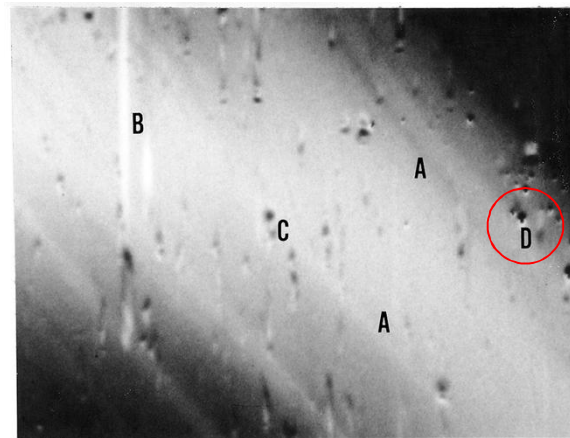
マイクロFT-IRで測定された同一個所
の酸素濃度の変動値から換算された
格子面間隔のずれの変動

(超)平面波X線トポグラフィ

MCZ法シリコンの酸素縞



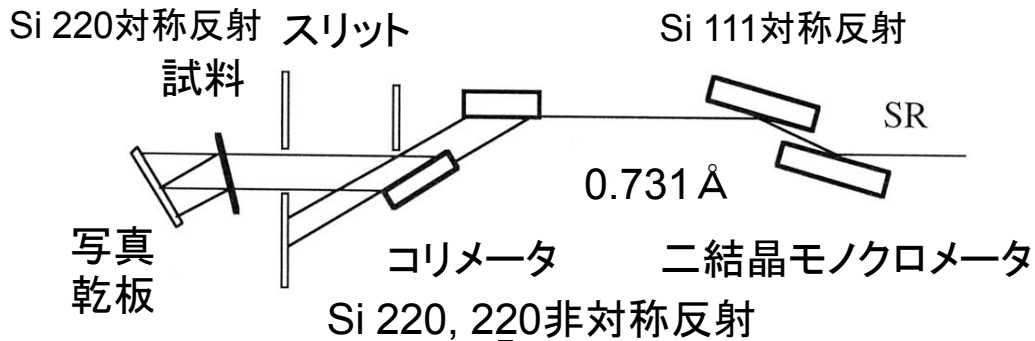
As-grown MCZ-Si中の微小欠陥 (A欠陥)



A-C, defects in the monochromator
D, microdefects in the test sample

ラウエ・ケース

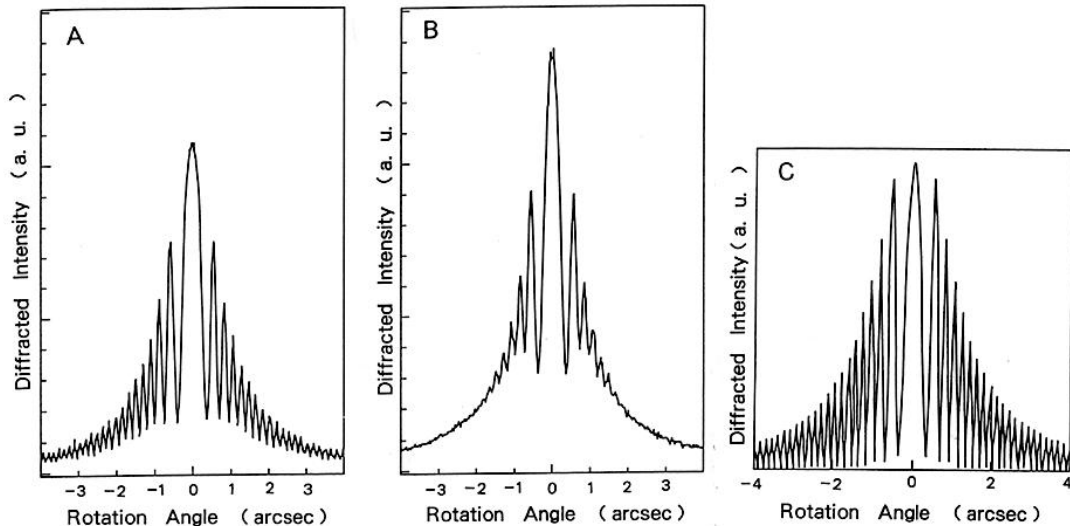
BL15C, PF



$$b_1 = b_2 = 1/36, \omega_s \sim 2''$$

$$\rightarrow \omega_{h2} \sim 0.01''$$

Kawado et al.: *Defect Control in Semiconductors* (1990) 175



実験曲線

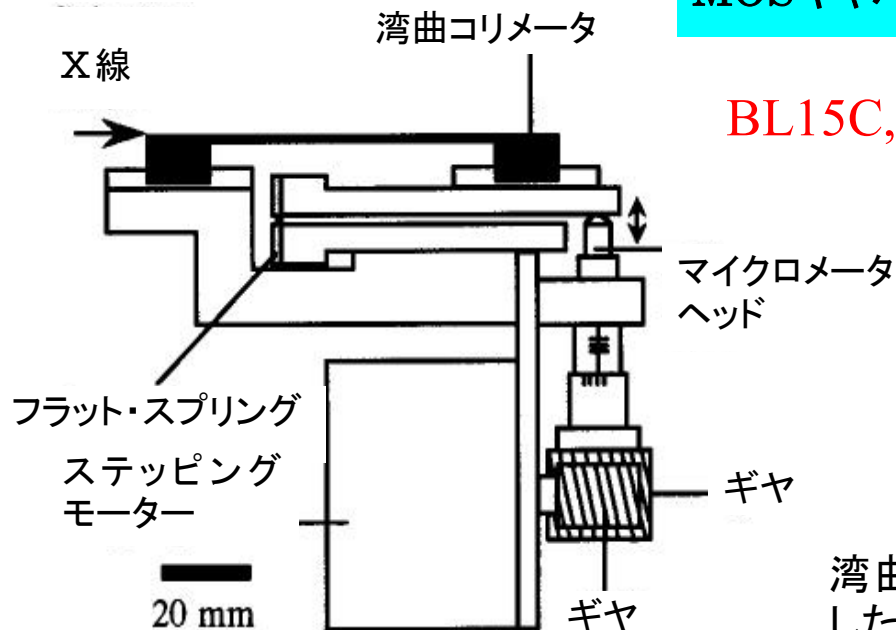
理論曲線(完全結晶)

トポグラフィ装置開発

湾曲モノクロメータを用いたトポグラフィ→デバイス構造の観察

MOSキャパシタのTEG*パターンが付いた(100) Siウェーハ

*Test Element group

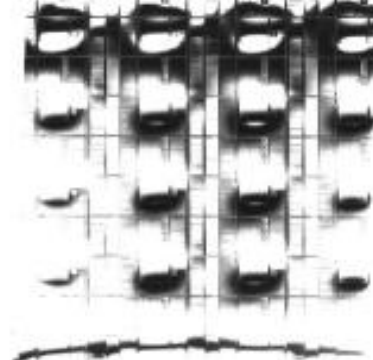
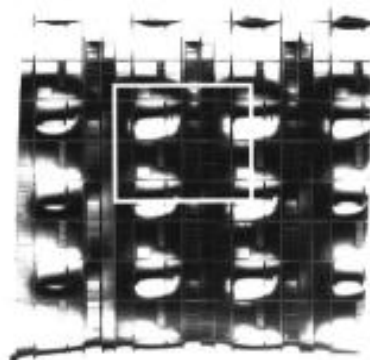


BL15C, PF

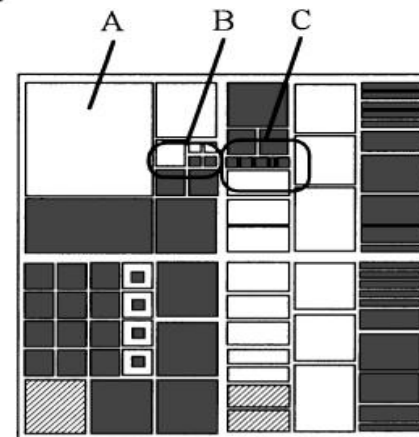
フラット・コリメータを使用した場合のトポグラフ



湾曲コリメータを使用した場合



15 mm



TEGパターン
サイズ:
15 mm × 15 mm

- 1.0 arcsec

0 arcsec

+ 1.0 arcsec

放射光 X線トポグラフィ (SPring-8)

大直径Si結晶のワンショット・トポグラフィ

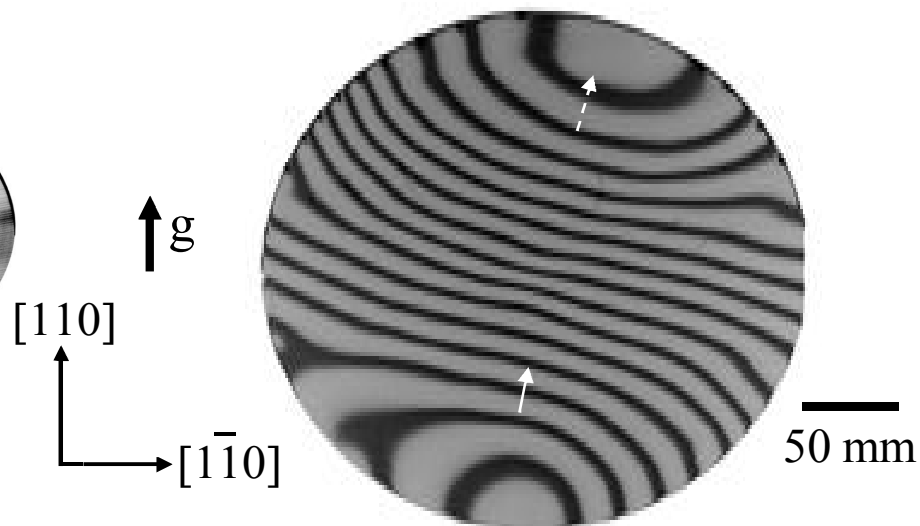
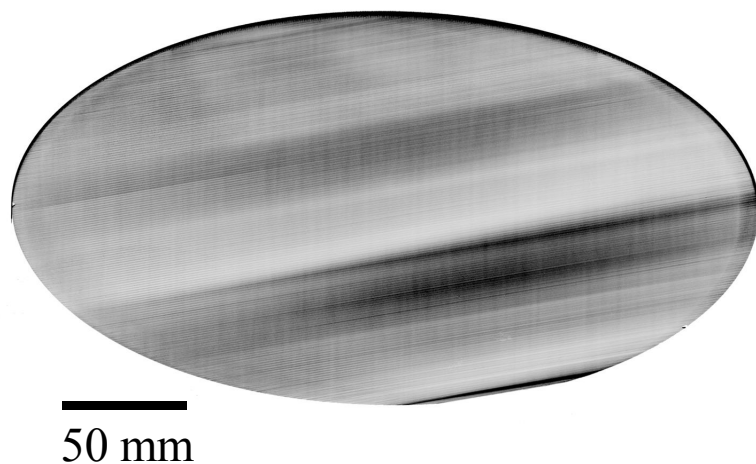
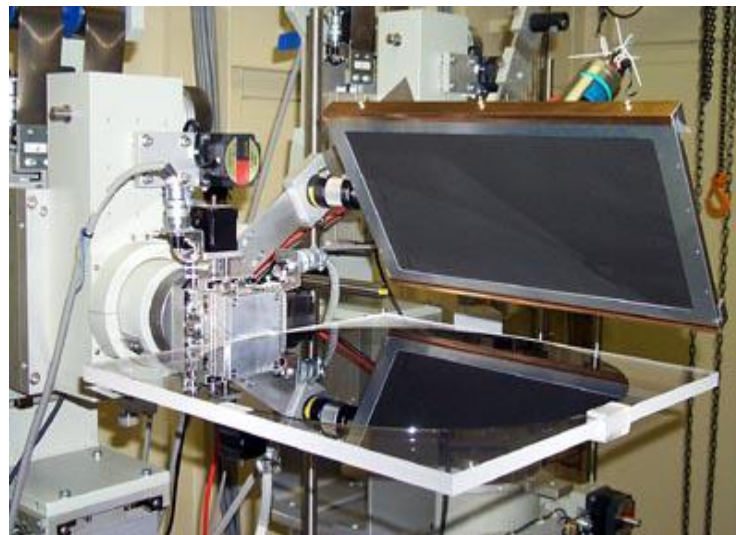
BL20B2

入射単色 X線の水平方向のビーム
幅: 4 mm (V) × 300 mm (H)
115反射, 21 keV X-rays;
視斜角, 0.6°

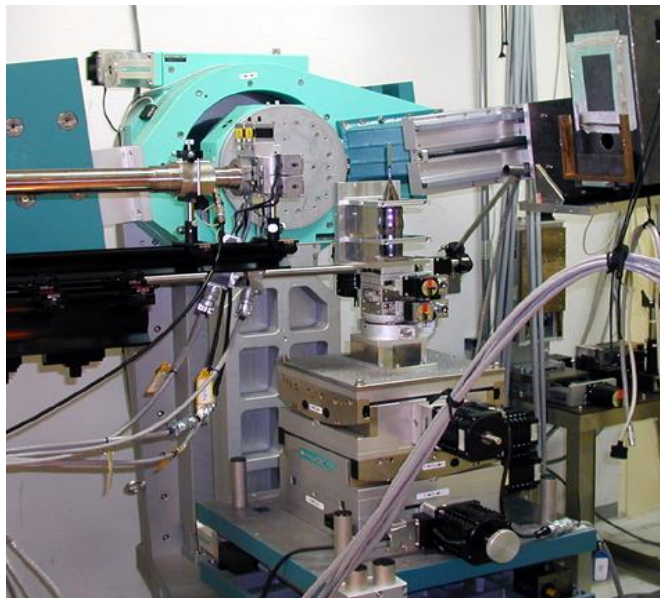
300 mm径 (001) CZ-Si, 10 mm 厚
結晶, スライシング加工面

300 mm径 (001) CZ-Si **ウェーハ**, メカ
ノケミカル・ポリッシュ (DSP)表面

20 arcsec 間隔のステップスキャン・トポグラフィ

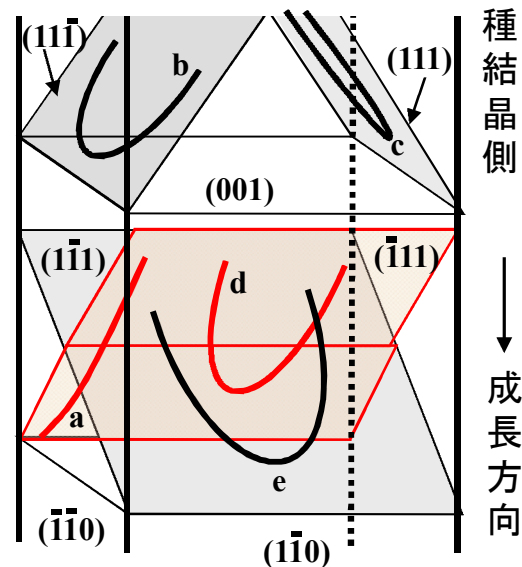


トモグラフィ要素を取り入れた白色X線トポグラフィ

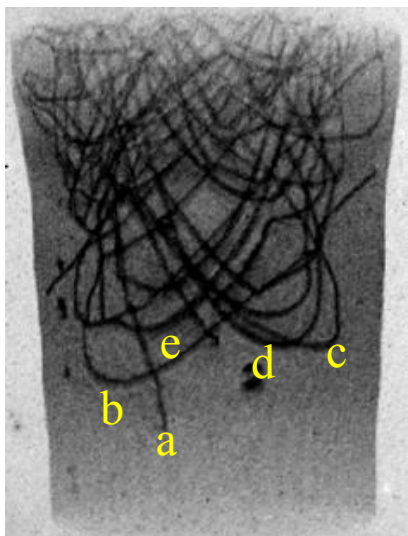


BL28B2,
SPring-8

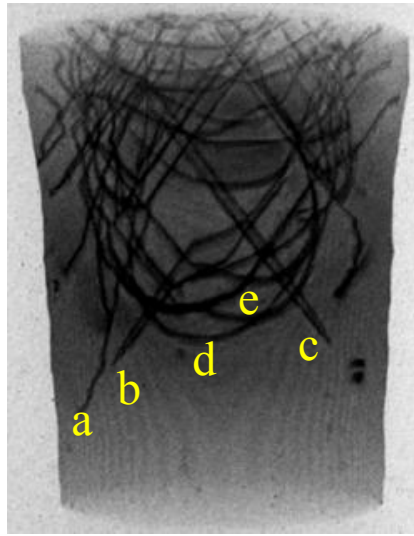
2インチ径無転位
CZ-Si単結晶の
ネック部の観察



$\omega=0^\circ$

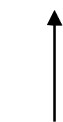


$\omega=45^\circ$



60 keV X-rays

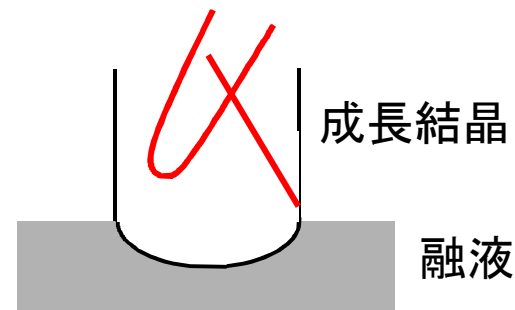
種結晶



004

1 mm

転位ハーフループ



Kawado et al. : J. Phys. D:
Appl. Phys. **38** (2005) A17.

コンパクトな設計と操作の容易さ:

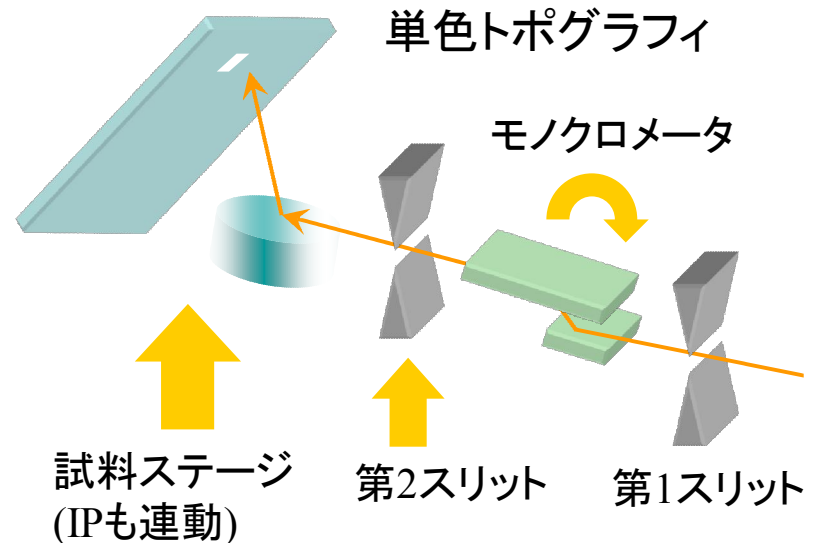
→入射側の第1、第2スリット間に**チャンネルカット・モノクロメータ**を挿入/退避

白色光によるモノクロメータ熱負荷の影響は？→特に前方に**アブソーバ**の挿入は不要

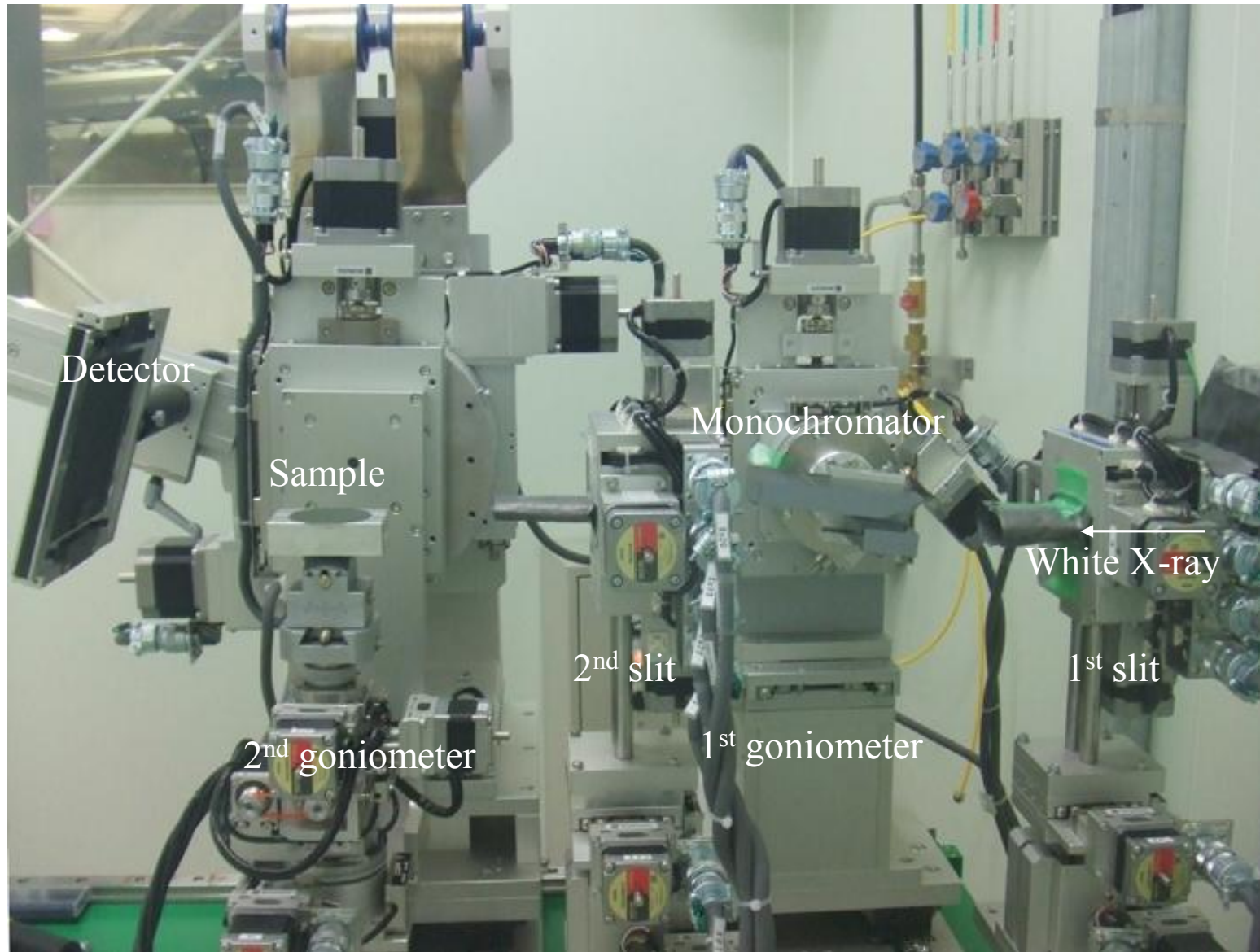
試料の X 線照射位置:

モノクロメータ挿入とエネルギー選択時に**出射ビーム**(すなわち、**試料への入射ビーム**)の高さが変わるが？

→**モノクロメータ回転と連動して第2スリットと試料ステージの高さを自動調整**



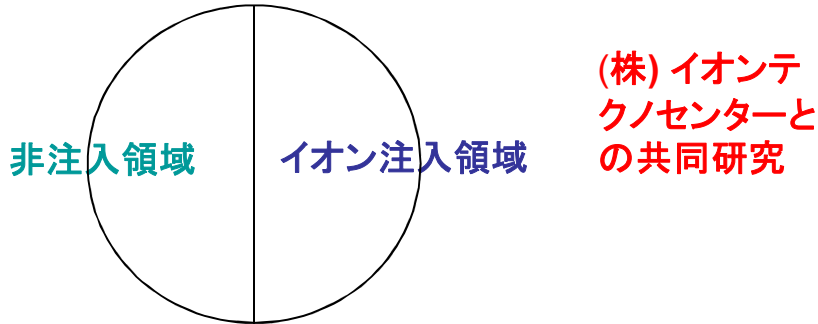
白色・単色トポグラフィ複合装置



BL09A at SAGA-LS

Alイオン注入したSiCのアニールによって起きるマイクロパイプ欠陥の構造変化

試料: 4H-SiC ウェーハ (0001)8°-off



Alイオン注入→高温アニール

600 keV ; $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ + 1200 keV ; $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$

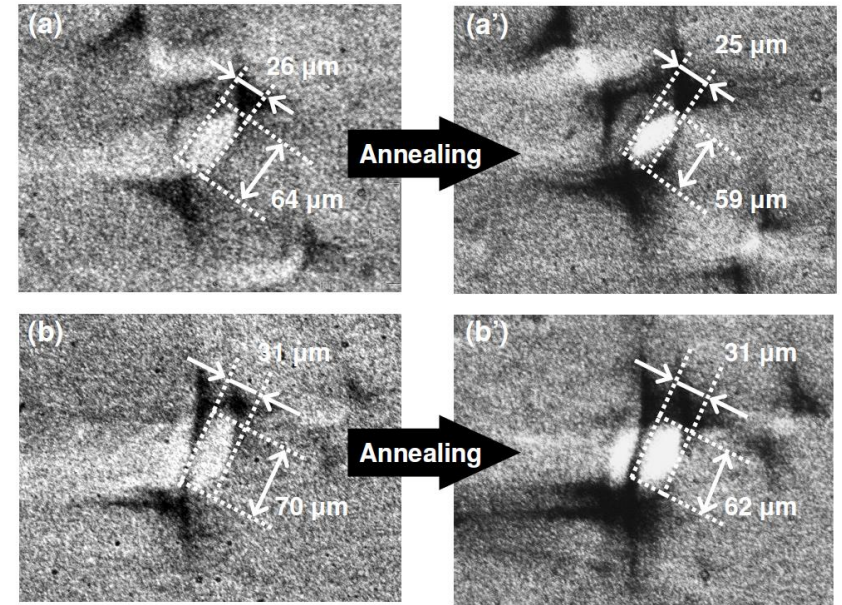
1600°C 30 min in Ar

それぞれの処理後にRBSと白色トポグラフィ
(ブラッグケース)→0004斑点を拡大して、結晶
欠陥の変化を観察(マイクロパイプ、転位)

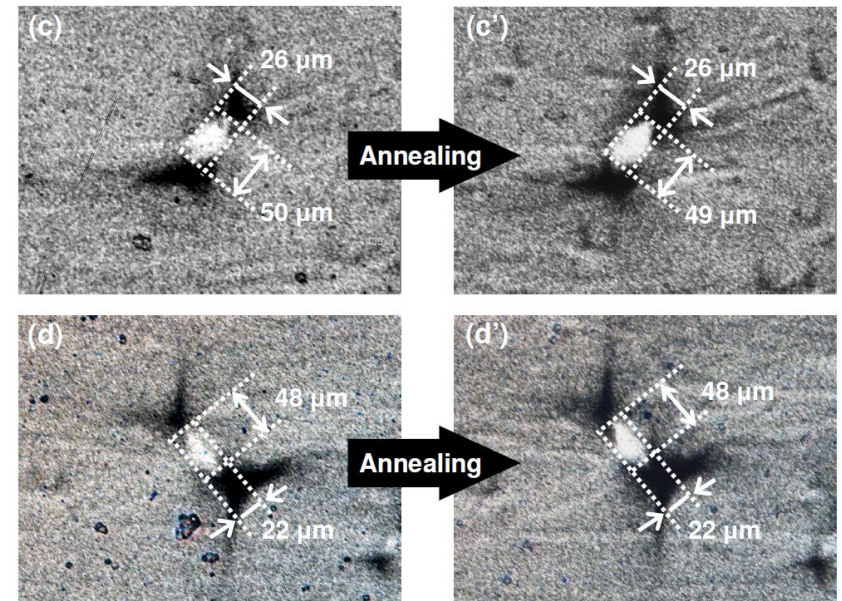
BL09A at SAGA-LS

マイクロパイプのサイズの縮小を観測→
過剰格子間原子の流入によると推定

Ishiji et al.: Semicond. Sci. Technol. **26** (2011) 025009.



Implanted region



Un-implanted region

まとめ：放射光の産業利用に関して

産業界の研究開発の特徴：

トポグラフィほかの体験から

必要なことを必要なときに実行して終わる。なぜなら、次の仕事が待っているのだ。
研究者の一存で同じテーマを続けることは難しい。さて、あなたならどうする？

産業界研究者の放射光利用に関する心得：

- * 上司への説得（次の仕事も、アフターワークもやる）& 自身の根性（時間をかけても粘り強く頑張る気持ちが必要）
- * 放射光利用はワンポイント、普段の社内業務で継続的成果を出すことが放射光利用の継続につながる。

施設側の産業利用に対する心得：

- * 産業界ユーザはビームタイムをフルに利用してデータを収集し、その結果を社内に報告する義務があることを理解し、協力すること。評判は継続的ユーザを生む。
- * 施設を管理する立場の者は、産業界に放射光利用の成果を強要してはならない。事業貢献は、多くの部門の協力によってなされている。放射光利用の成果は顕在化されにくいことを理解すべき。