
修士論文 (1986年度)

**X線セクショントポグラフィによる
シリコン結晶中の酸素析出現象の研究**

富山大・理 杉 山 弘

(1987年4月15日受理)

概 要

引き上げ法により作製したシリコン結晶は、熱処理によって過飽和酸素の析出が起こり結晶性が劣化する。又、動力学的回折効果の1つであるペンデル縞は試料となる結晶の完全性に依りて変化する。そこで、X線セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞の変化から、シリコン結晶中の酸素析出現象を調べた。歪みに関する情報はスタティック・デバイーワラー因子の形で求めることができた。スタティック・デバイーワラー因子は散乱ベクトルの2乗に比例して増大し、又、試料の熱処理温度・時間の増大に伴い増加することがわかった。さらに、スタティック・デバイーワラー因子のモデル計算により析出物の大きさを評価することができた。本研究で取り扱ったような不完全な結晶に対する回折現象は、Katoの“統計的動力学理論”によって説明することができた。

目 次**第1章 序 論**

- §1-1 ペンデル縞
- §1-2 シリコン結晶における酸素析出現象
- §1-3 本研究の目的とその概要

第2章 理 論

- §2-1 ペンデル縞出現の原理
- §2-2 完全結晶に対するペンデル縞の強度分布
- §2-3 歪みのある結晶に対するペンデル縞の強度分布
- §2-4 スタティック・デバイーワラー因子

第3章 実 験

杉山 弘

§ 3-1 試料作製

§ 3-2 X線セクショントポグラフィ

・ 3-2-1 セクショントポグラフの撮影方法

・ 3-2-2 ペンデル縞の分解能

§ 3-3 ペンデル縞強度分布の測定

・ 3-3-1 写真法

・ 3-3-2 スリット走査+SSD法

・ 3-3-3 写真法とスリット走査+SSD法の比較

第4章 解析方法

§ 4-1 解析に用いた強度分布式

§ 4-2 スリットによるぼけに対する補正

§ 4-3 最小二乗法フィッティング

第5章 実験結果及び解析結果

§ 5-1 酸素析出の巨視的均一性

§ 5-2 散乱ベクトルを変化させた実験

§ 5-3 熱処理温度を変化させた実験

§ 5-4 熱処理時間を変化させた実験

第6章 考 察

§ 6-1 スタティック・デバイ-ワラー因子と温度因子

§ 6-2 析出物の大きさの評価

§ 6-3 酸素析出の飽和

§ 6-4 セクショントポグラフ中の強度の振動成分と非振動成分

第7章 総 括

§ 7-1 結 論

§ 7-2 今後の課題

謝 辞

参考文献

図 表

第1章 序 論

§ 1-1 ペンデル縞

結晶によるX線回折の実験は、1912年にLaueの提案に基づきFriedrich及びKnippingによって初めて行なわれた。以来、X線回折現象が原子レベルで物質構造を明らかにする有力な実験手段を提供してきた。

この回折現象を扱う理論には大別して次の2つがある。

a) 運動学的理論

b) 動力学的理論

2つの理論の違いはb)の理論は結晶内での多重散乱を考慮するのに対して、a)の理論は考慮しないことである。また大雑把には、比較的大きな完全に近い結晶ではb)の理論を必要とし、微結晶・不完全結晶に対してはa)の理論で十分である。

1950年代までは、動力学理論を必要とするような完全結晶は入手困難であった。そのため動力学理論と実験との比較も十分には行うことができなかった。しかし、1950年代の中頃、完全に近いシリコン単結晶の育成に成功して以来、動力学的回折現象が現実味を持って研究されはじめた。

動力学的回折現象の重要なものの1つとしてペンデル縞がある。動力学理論によれば、結晶中では一種の複屈折によって入射波・回折波ともに2つに分離する。複屈折を起こした2つの

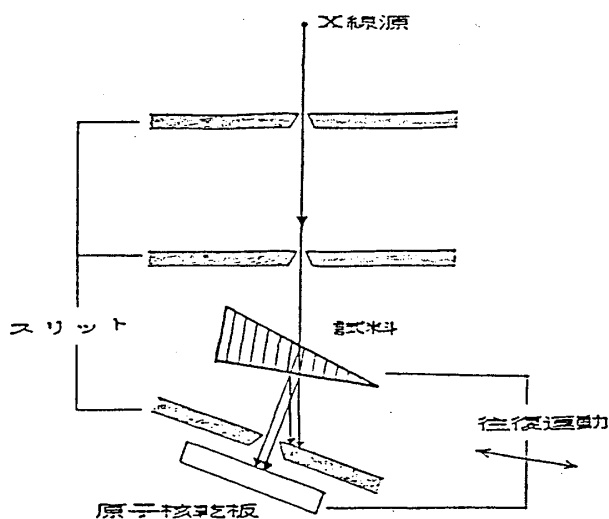


図1-1 a) Kato-Lang¹⁾の用いた実験装置の概念図。

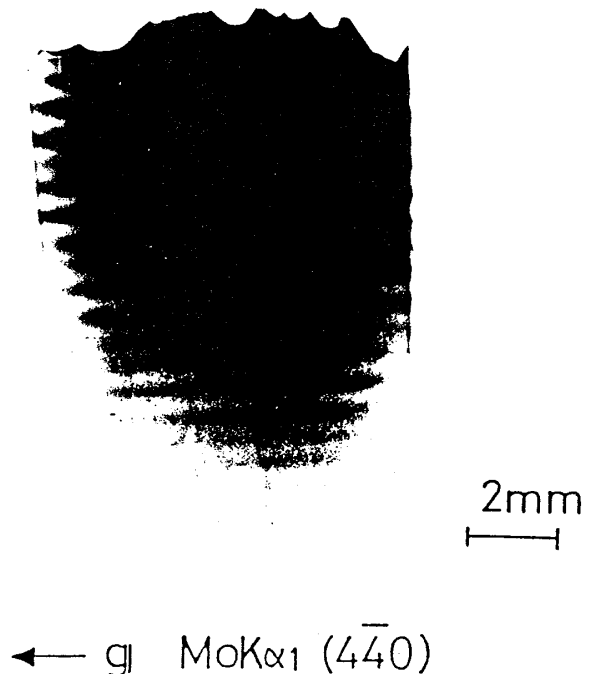


図1-1 b) 上記の方法によって得られるペンデル縞。試料はシリコンで、上の方が薄くなっている。

波の干渉としてペンデル縞が現われる。そして、その周期は結晶構造因子の逆数に比例している。

実験的には Kato-Lang によって初めて観察された¹⁾。彼らは楔形の結晶に対する X 線トポグラフ (トラバーストポグラフ) 中に現われる等厚干渉縞としてペンデル縞を観測した (図 1-1)。

通常の動力学理論では入射 X 線を平面波で近似している (平面波動力学理論)。しかし、ペンデル縞の強度分布を定量的に理解するためには、入射 X 線を球面波として扱わなければならない (球面波動力学理論²⁾)。Wada-Kato は、実際のペンデル縞の強度分布が球面波動力学理論によって定量的に説明できることを示した³⁾。最近では、ペンデル縞の強度分布から結晶構造因子の精密測定も行われている⁴⁾。

結晶構造因子を反映しているペンデル縞は、格子の歪みに対しても敏感である。Kato は高木-タウパンの式⁵⁾ (歪みのある結晶に対する動力学理論の基本方程式) から出発して、統計的な格子の乱れ (熱振動など) を持つ結晶に対するペンデル縞の強度分布を導いた^{6), 7)}。それによれば、格子の乱れによってペンデル縞の周期は伸びることになる。Olekhovich-Karpei は結晶傾斜法⁸⁾ (図 1-2) を用いて、連続的な厚さの変化に対する積分強度の振動を測定した (この積分強度の振動もペンデル縞である)。そして、統計的な格子の乱れを持つ結晶では振動周期が伸びることを確認してい

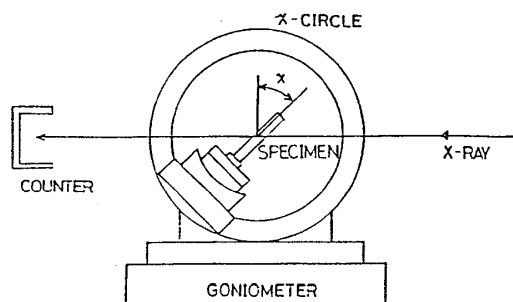


図 1-2 a) 結晶傾斜法の概念図。散乱ベクトルを軸にして試料を回転させ、実質的な試料の厚さを $1/\cos \chi$ 倍にする。

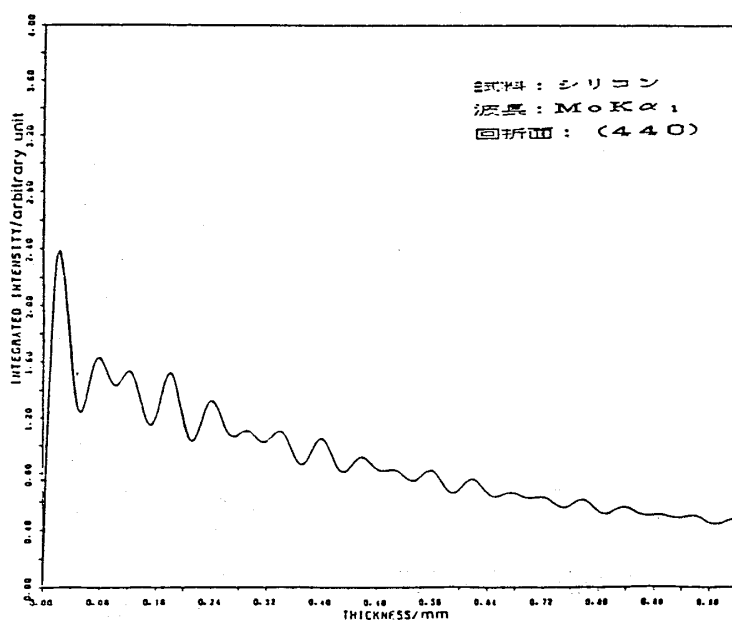


図 1-2 b) 結晶傾斜法により測定される積分強度のシミュレーション。

る⁹⁾ さらに、振動周期の伸びから試料の結晶性の評価を行っている。この種の理論はまだ発展途上であり、さらに実験との対比が必要とされている。

§ 1-2 シリコン結晶における酸素析出現象

現在LSIの基板に用いられているシリコンウエファーの大部分は、回転引き上げ法（Czochralski法、略してCZ法）によって作られている（図1-3）。CZ法は融液成長による育成法であり、シリコン融液は石英るつぼ（ SiO_2 ）に入れられる。そのため、引き上げられた結晶中に約 $10^{18} \text{atoms/cm}^3$ の酸素不純物を取り込む。この酸素原子は、シリコン-シリコン間の結合を切って格子間に溶け込んでいる（図1-4）。

一方、シリコン中の酸素溶解度は、例えば素子製造時に行われる熱処理の代表的温度 1000°C で、約 $3 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ である。したがって、素子製造の熱処理過程では酸素は常に過飽和であるため、シリコンウエファー内では酸素が必ず析出する。この時酸素はシリコン結晶中を拡散して SiO_x ($x=1 \sim 2$) の組成をもったシリコン酸化物の析出物を形成する。酸化物析出物の構造・形状等は報告者や熱処理条件によって食い違いもみられるが、一般的には表1-1¹⁰⁾ のようになるとされ

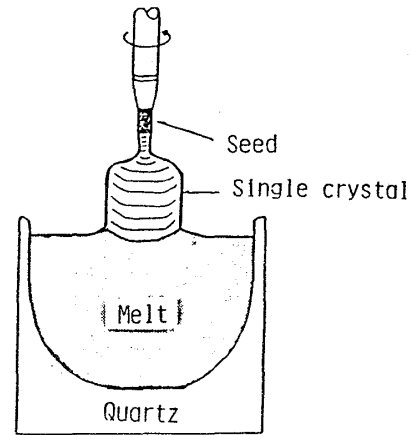


図1-3 チョクラスキー法の概念図

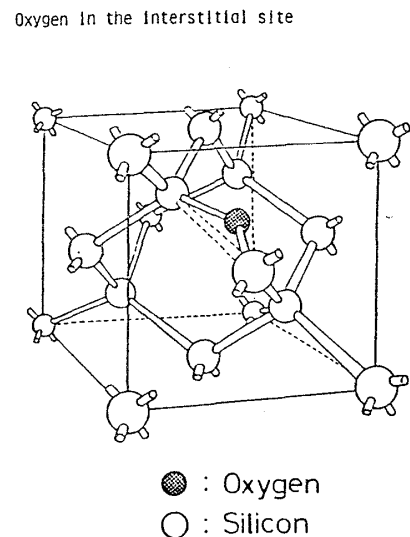


図1-4 シリコン格子中の酸素原子の位置

表1-1 シリコン結晶中の酸化物析出物の状態
（参考文献10）より）

熱処理温度/℃	450⇔700	870~930	990~1070
析出物の組成	$\text{SiO} \text{ ⇔ } \text{SiO}_2$	SiO_2	SiO_2
析出物の構造	アモルファス	クリストバライト	アモルファス
析出物の形状	—	(100)面を板面とし<110>方向を周囲とする正方形板状	(111)面により囲まれた正八面体

この酸化物析出物は、a) ウエファーの結晶性を劣化させること、b) 他の欠陥の原因となること、c) それ自体電氣的に活性であること、d) 有害不純物のゲッターとなることなどから素子特性を大きく左右する。そのため酸素析出の低減または制御の必要性から、今日までに多くの研究がなされている。^{10), 11), 12), 13)} 例えば $9\mu\text{m}$ におけるシリコン結晶の赤外線吸収量から格子間酸素濃度を求めることができる。したがって熱処理前後の格子間酸素濃度の差から析出した酸素濃度を求めることが広く行われている。X線トポグラフィやエッチング法では、それぞれ析出物像やエッチピットから析出物の密度や分布などが研究されている。透過型電子顕微鏡では析出物の直接観察が行われ、その形状や大きさなどが明らかにされてきている。

これら多くの研究にもかかわらず、析出物の発生や成長機構についてはいまだ不明な点が多い。

§ 1-3 本研究の目的とその概要

§ 1-2 で述べた通り、酸素析出現象の研究はX線トポグラフィにおいてもその析出物像の観察により盛んに行われている。しかし、比較的析出の初期段階や低温熱処理での析出では、析出物像がトポグラフィックには見えない。そこで、本研究ではこのような場合に対してX線トポグラフ中に現われるペンデル縞の変化から酸素析出現象を調べる。その他本研究では次に述べる2つの特徴を持っている。

a) ペンデル縞の変化によってわかることは、結晶性の変化であることは § 1-1 で述べた。具体的にはスタティック・デバイ-ワラー因子と呼ばれる格子歪みの度合を示すパラメーターを求めることになる。スタティック・デバイ-ワラー因子は、析出物の形、大きさ、密度などから計算することも可能である。したがって、スタティック・デバイ-ワラー因子によってペンデル縞の変化と酸素析出の様子を結びつけることになる。

b) ペンデル縞を得るには、① Kato-Langのように楔形結晶に対するトラバーストポグラフの撮影(図1-1)、② 結晶傾斜法を用いた連続的な厚さの変化に対する積分強度の測定、などがある。これに対して、本研究では平行平板結晶に対するセクショントポグラフの撮影によってペンデル縞

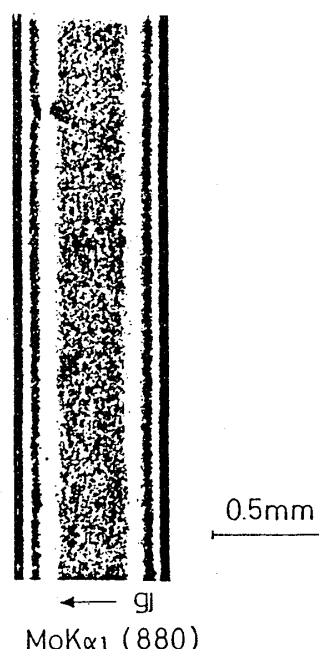


図1-5 セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞。試料はシリコン結晶。

を得る(図1-5)。セクショントポグラフは①と同じ装置を用いて撮影するが、①のように試料の往復運動を行わず静止したまま撮影したX線トポグラフのことを言う。①では試料の往復運動、②では散乱ベクトルを軸にした試料の回転を行わなければペンデル縞は得られない。しかし、セクショントポグラフでは試料を全く動かすことなしにペンデル縞を得ることができる。

第2章ではまずペンデル縞出現の原理について述べ(§2-1)、次に完全結晶及び歪みのある結晶に対するセクショントポグラフ中の強度分布を示す(§2-2, §2-3)。さらに、スタティック・デバイ-ワラー因子を説明する(§2-4)。

第3章では、はじめに試料の作製方法について述べる(§3-1)。次に、X線セクショントポグラフィ(§3-2)及びトポグラフ中の強度分布の測定方法(§3-3)について述べる。

第4章では解析方法について述べる。

第5章では、はじめに酸素析出が巨視的均一に起っていることを示す(§5-1)。次に、第4章の方法によって求めたスタティック・デバイ-ワラー因子の散乱ベクトル依存性(§5-2)、熱処理温度依存性(§5-3)、熱処理時間依存性(§5-4)について述べる。

第6章では、まずスタティック・デバイ-ワラー因子の散乱ベクトルの依存性について考察する(§6-1)。次に、スタティック・デバイ-ワラー因子から析出物の大きさを求める(§6-2)。長時間の熱処理においてスタティック・デバイ-ワラー因子の変化のしかたが緩やかになることについても考察する(§6-3)。最後に、セクショントポグラフ中の強度の振動振幅と非振動成分の変化のしかたについて考察する(§6-4)。

第2章 理 論

§2-1 ペンデル縞出現の原理

ペンデル縞は動力学的回折理論によって説明することができる。動力学理論(ここではLaueの方法に従う)では結晶を周期的分極率の場と考え、その中でのマックスウェルの方程式を解くことから基本となる方程式を導く。

今、結晶に単色平面波が入射し、回折が起っているとする。この場合、結晶中では入射波(O波)と回折波(G波)以外は無視できるため基本方程式は次のように簡略化される。

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} D_0 - C\chi_g D_g &= 0 \\ -C\chi_g D_0 + \frac{k_g^2 - k^2}{k_g^2} D_g &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-1)$$

$\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_g$: それぞれO波, G波の波数ベクトル。

k : 結晶内での平均波数。

D_0, D_g : それぞれO波, G波の電気変位。

C : 偏光因子。垂直偏光成分に対しては $C = 1$, 水平偏光成分に対しては $C = \cos 2\theta_B$ 。 θ_B はブラッグ角。

χ_g, χ_{-g} : 分極率をフーリエ級数に展開した時のフーリエ係数。

(2-1) 式において D_0, D_g が 0 以外の解を持つためには

$$\left(\frac{\mathbf{k}_0^2 - k^2}{k_0^2} \right) \left(\frac{\mathbf{k}_g^2 - k^2}{k_g^2} \right) - C^2 \chi_{-g} \chi_g = 0 \quad (2-2)$$

が満足されなければならない。

$k = \nu/c'$ (ν は振動数, c' は結晶中での光速) と与えられることから, (2-2) 式は $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_g$ と ν の関係, つまり, 分散関係を与える式になっている。

今, 振動数一定のX線が入射すると, 結晶内に生じる波の波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ は振動数を一定として(2-2)式を満足する。このとき逆格子空間内において, その原点Oを終点にして $\mathbf{k}_0$ を描くと始点Aは一つの曲面上に乗ることになる(図2-1)。この曲面を分散面, 点Aを伝播点という。分散面は原点Oと逆格子点Gを中心にした半径 k の球面を漸近面とする双曲面であり, 2つの分岐からなる。又, 伝播点Aは(2-2)式を満足する $\mathbf{k}_0$ 及び $\mathbf{k}_g$ を代表し, 基本方程式(2-1)式の1つの可能な解を表わしている。

境界条件として, 波数ベクトルの結晶表面に平行な成分が結晶内外で等しくなければならないことが導かれる。一つの平面波が入射したとして, その結晶外での波数ベクトルの終点を逆格子空間の原点にとり, その始点を通るように結晶表面から垂線 n を引く。垂線 n と分散面の交点を伝播点に選べば, 境界条件及び(2-2)式の分散関係を同時に満足させることができる(図2-2)。 $\mathbf{k}_0$ 及び $\mathbf{k}_g$ がどちらも結晶内部に向って進むような場合(この場合をラウエケースという), 前述の垂線 n は必ず分散面の両分岐と交わる。今, 図2-2中で分散面の上の分岐に伝播点を持つ波を肩文字(1)で, 下の分岐に伝播点を持つ波を肩文字(2)で表わす。ラウエケ

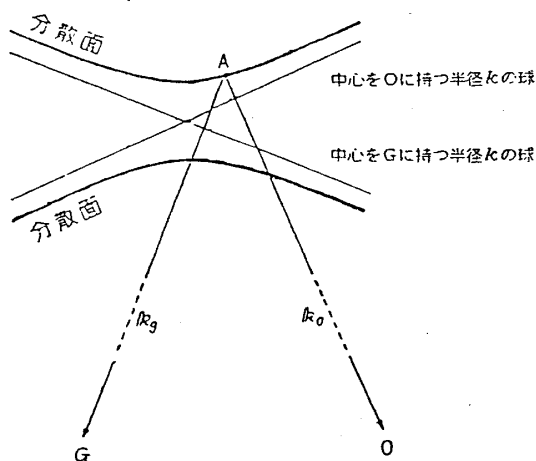


図2-1 逆格子空間内における分散面

ースでは必ず $k_0^{(1)}$, $k_0^{(2)}$, $k_g^{(1)}$, $k_g^{(2)}$ の4つの波が存在する。ペンデル縞はこのうち $k_0^{(1)}$ と $k_0^{(2)}$, あるいは $k_g^{(1)}$ と $k_g^{(2)}$ の干渉によってそれぞれ透過波あるいは回折波中に現われる。したがって、ペンデル縞の周期は、例えばG波に対しては $(k_g^{(1)} - k_g^{(2)})$ の逆数になる。 $(k_g^{(1)} - k_g^{(2)})$ は分散面の両分岐の距離程度である。分散面の両分岐の距離はおよそ $2(|k_0| - k)$ 又は $2(|k_g| - k)$ であるので、(2-2)式から $|\chi_g|$ に比例することは容易にわかる。 $|\chi_g|$ が結晶構造因子に比例することを考えれば、ペンデル縞の周期は結晶構造因子の逆数に比例するといえる。

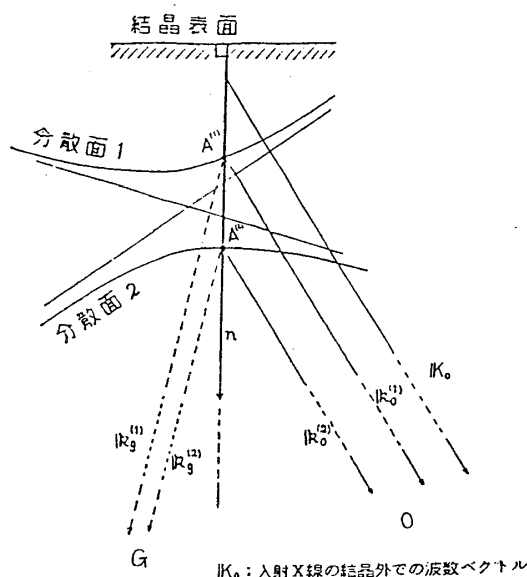


図2-2 境界条件を満たす伝播点の求め方

§2-2 完全結晶に対するペンデル縞の強度分布

以後は全て、セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞の強度分布に話を限定する。

結晶内で分離した2つの波 $k_g^{(1)}$, $k_g^{(2)}$ は、平行平板結晶に対しては、§2-1で述べた境界条件により結晶外へ出る際再び1つになってしまう。

したがって、平行平板結晶ではペンデル縞が出ないことになり矛盾する。これは次に示すように入射波を平面波として取り扱えないことによる。

X線トポグラフィで用いる入射X線の角度発散は通常 10^{-4} rad 程度である。これに対してブラッグ反射を起こす角度幅は 10^{-5} rad 程度であるので入射波は十分に球面波であるといえる。このことを分散面上で考えると、球面入射波により分散面上の広い範囲が励起されることになる(図2-3)。

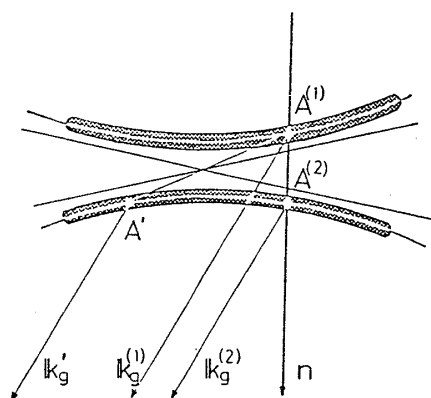


図2-3 球面波によって励起される分散面の領域

したがって、ペンデル縞は図2-3中の伝播点 $A^{(1)}$, $A^{(2)}$ に代表される波 $k_g^{(1)}$, $k_g^{(2)}$ の干渉ではなく、 $A^{(1)}$ の共役な^{*}伝播点 A' に代表される k_g' と $k_g^{(1)}$ の干渉であると考えられる。したがって、正確なペンデル縞の強度分布は入射波を球面波として取り扱う球面波動力学理論²⁾によらなけれ

* その伝播点が代表する結晶中のブロッホ波の波束としての進行方向(エネルギーの流れる方向と一致)が同じであること。

ばならない。

球面波の動力学理論よりペンデル縞の強度分布は次のようになる。

$$I_g = A |\kappa_g|^2 |J_0(2\kappa\sqrt{S_0 S_g})|^2 \exp\{-\mu_0(S_0 + S_g)\} \quad (2-3)$$

A : 定数

$$\kappa_g = \frac{\lambda C}{v} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) F_g$$

λ : 入射X線の波長

C : 偏光因子

v : 単位胞体積

$$\left(\frac{e^2}{mc^2} \right) : \text{古典電子半径}$$

F_g : 結晶構造因子

$J_0(\quad)$: 0次ベッセル関数

$\kappa = \sqrt{\kappa_g \kappa_{-g}}$ (ただし、シリコンのように対称中心を持つ場合, $\kappa_g = \kappa_{-g} = \kappa$ となる。)

S_0, S_g : それぞれO波方向, G波方向に沿った斜交座標 (図2-4)。

μ_0 : 線吸収係数

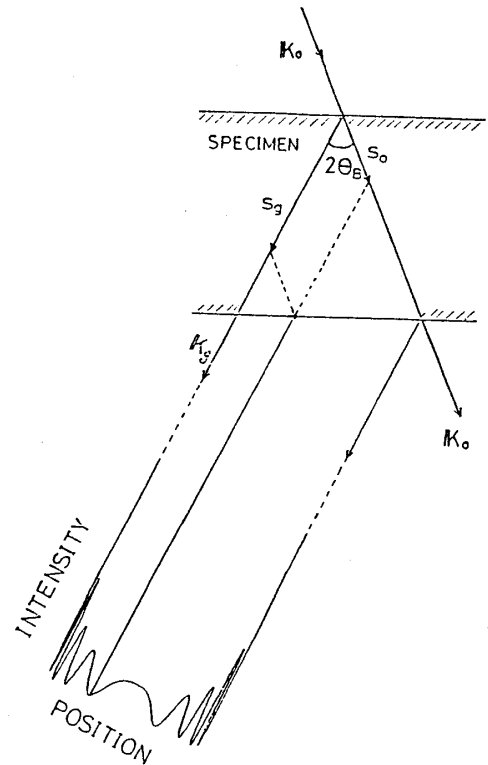


図2-4 結晶内の斜交座標 S_0, S_g

§ 2-3 歪みのある結晶に対するペンデル縞の強度分布

Katoは統計的な格子の乱れを持つ結晶に対する動力学的回折理論^{6),7)} (原著論文では"Statistical Dynamical Theory"としている。以後はこれを直訳して"統計的動力学理論"と呼ぶことにする)を高木-タウパンの式⁵⁾を基にして展開している。ここでいう統計的な格子の乱れとは原子変位が結晶内の場所的な関数として一義的に与えられず, 統計的にのみ与えられるものである。例えば, 熱振動や微小欠陥が一樣均一に多数分布している場合の格子の乱れがこれに相当する。この種の理論はまだ発展途上にあり, 実験との対比が必要とされている。

本研究で対象としている結晶は, トポグラフィックには見えない程度に小さい酸化物析出物が一樣均一に多数分布している。したがって, その回折現象は統計的動力学理論の対象となる。

統計的動力学理論ではペンデル縞の強度分布は次の式で与えられる。

$$I_g = AE^2 |\kappa_g|^2 |J_0(2E\kappa\sqrt{S_0 S_g})|^2 \exp\{-\mu_e(S_0 + S_g)\} \\ + A(1-E^2) |\kappa_g|^2 I_0(2\tilde{\sigma}\sqrt{S_0 S_g}) \exp\{-\tilde{\mu}_e(S_0 + S_g)\} + I_g^m \quad (2-4)$$

$$E = \exp(-L)$$

L : スタティック・デバイーワラー因子

$I_0(\)$: 0次変形ベッセル関数

$$\mu_e = \mu_0 + 2\operatorname{Re}(\kappa^2)(1-E^2)\tau$$

τ : 格子位相の相関距離

$\operatorname{Re}(\kappa^2)$: κ^2 の実数部

$$\tilde{\mu}_e = \mu_0 + 2\operatorname{Re}(\kappa^2)\tau_e$$

$$\tau_e = (1-E^2)\tau + E^2/\Gamma$$

Γ : 波動場の相関距離

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\tilde{\sigma}_g \tilde{\sigma}_{-g}}$$

$$\tilde{\sigma}_g = 2|\kappa_g|^2 \tau_e$$

I_g^m : 第1項と第2項のコンボリューションによって表わされる関数。

他の記号は(2-3)式と同じ。

第1項は振動関数であり、強度の振動はほとんどこの項によってのみ表わされる。第2項は変数の増加に対して単調増加する関数である。大雑把に言えば、第1項は動力学的回折過程を経てきた波による強度分布、第2項は運動学的回折過程を経てきた波による強度分布、第3項は動力学的回折過程を経てきて結晶中のある点から運動学的回折過程へ移った波による強度分布をそれぞれ表わしている。

結晶の歪みに関する情報はスタティック・デバイーワラー因子 L 、格子位相の相関距離 τ 、波動場の相関距離 Γ によって与えられる。特にスタティック・デバイーワラー因子はペンデル縞の周期に関係する。又、スタティック・デバイーワラー因子は結晶が完全に近いほど小さく、完全結晶では0である。したがって、0次ベッセル関数の性質を考えあわせれば結晶が歪むことによって (L が大きくなることによって) ペンデル縞の周期は伸びることになる。ちなみに、 $L=0$ (完全結晶) であれば (2-4) 式は (2-3) 式と全く同じになる。

§ 2-4 スタティック・デバイーワラー因子¹⁴⁾

結晶構造因子 F_K は次の式で与えられる。

$$F_{\mathbf{K}} = \sum_{\text{unit cell}} f_j \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2-5)$$

f_j : j 原子の原子散乱因子

$\mathbf{K}$: 散乱ベクトル

$\mathbf{r}_j$: j 原子の位置ベクトル

今, j 原子が $\mathbf{u}_j$ だけ変位したとすると $\mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j$ となる。このときの結晶構造因子を $F'_{\mathbf{K}}$ とすれば (2-5) 式は次のように書き換えられる。

$$F'_{\mathbf{K}} = \sum_{\text{unit cell}} f_j \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j) \quad (2-6)$$

さらに, $\mathbf{u}_j$ を熱振動による動的変位 $\mathbf{u}_j^t$ と欠陥などによる静的変位 $\mathbf{u}_j^s$ の和であるとすれば, (2-6) 式は次の式ようになる。

$$F'_{\mathbf{K}} = \sum_{\text{unit cell}} f_j \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j^t) \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j^s) \quad (2-7)$$

調和近似の範囲で熱振動を考える場合は $\mathbf{u}_j^t$ と $\mathbf{u}_j^s$ を独立に考えることができる。最終的に (2-7) 式は, (2-5) 式を用いて次の形に書くことができる。

$$F'_{\mathbf{K}} = \exp(-W_t) \exp(-L) F_{\mathbf{K}} \quad (2-8)$$

W_t : 温度因子

L : スタティック・デバイ-ワラー因子

$\exp(-W_t)$ は (2-7) 式中の $\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j^t)$ に対応し, したがって, 熱振動による結晶構造因子の減少率を示す。 W_t は温度因子と呼ばれる。 $\exp(-L)$ は (2-7) 式中の $\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j^s)$ に対応し, 欠陥などの静的原子変位による結晶構造因子の減少率を示す。この L がスタティック・デバイ-ワラー因子である。

したがって, スタティック・デバイ-ワラー因子は次の式で定義される。

$$\exp(-L) = \langle \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j^s) \rangle \quad (2-9)$$

$\langle \rangle$: 統計平均

静的原子変位の原因が, 例えば, シリコン結晶中の酸化物析出物のようなクラスターであったとする。 j 原子の変位が 1 つ 1 つのクラスターによる原子変位の単純な重ね合わせで記述できると仮定すれば, (2-9) 式から次の式を導きだせる。

$$L = -\frac{1}{2} \sum_j \ln [1 + 2C_c(1 - C_c) \{ \cos(2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j') - 1 \}] \quad (2-10)$$

C_c : クラスタが存在できる位置の数に対する実際に存在するクラスタの数の割合

u_j' : 結晶内にただ1個のクラスタが存在する場合の j 原子の静的変位を示すベクトル

C_c が1よりも十分に小さければ、(2-10)式はさらに次のように書き換えることができる。

$$L = C_c \sum_j \{1 - \cos(2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j')\} \quad (2-11)$$

したがって、スタティック・デバイ-ワラー因子は結晶内にただ1個のクラスタが存在する場合の各原子の変位を与えてやれば、(2-11)式によって計算することができる。

また、 $2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j' \ll 1$ であれば(2-11)式はさらに簡単になる。

$$L = \frac{1}{2} C_c \sum_j (2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j')^2 \quad (2-12)$$

$\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_j'$ が十分小さければ、スタティック・デバイ-ワラー因子は散乱ベクトルの2乗に比例する。

第3章 実 験

§3-1 試料作製

試料結晶にはCZ法によって<100>方向に育成した無転位シリコンの(001)ウエファーを用いた。また、これらのウエファーは全て同一インゴットの比較的近い場所から切り出した。初期酸素濃度は 9×10^{17} atoms/cm³であった。各ウエファーは切り出しの際のダメージを取り除くために#3000の研磨材で研磨後、両面で約100 μ m化学エッチをした。その後、1つのウエファーをいくつかに切り種々の条件で熱処理を行った(表3-1, N-113等はウエファー番号を示す)。作製した試料は熱処理条件により3つの組に分けられる。

a) ロータリーポンプ程度の低真空中(約 10^{-2} Torr)において950℃で約11h熱処理

表3-1 試料の厚さ及び熱処理条件

a) 低真空中(約 10^{-2} Torr)熱処理

試料番号	厚さ/ μ m	熱処理温度/℃	熱処理時間/h
N-100-1	0.42	—	—
N-100-2	0.40	950	~11

b) 空气中、等時(100h)熱処理

試料番号	厚さ/ μ m	熱処理温度/℃
N-113-3	0.49	650
N-113-8	0.49	700
N-113-2	0.48	750
N-113-4	0.48	800
N-113-1	0.49	850
N-115-1	0.47	900
N-115-2	0.48	950

c) 空气中、等温(800℃)熱処理

試料番号	厚さ/ μ m	熱処理時間/h
N-113-5	0.48	50
N-113-4	0.48	100
N-113-6	0.48	150
N-113-7	0.49	200
N-115-6	0.45	300
N-115-7	0.46	400
N-115-8	0.44	1000

をした（表3-1中のN-100-2）。熱処理後は酸化膜を取るために粒径 $1/4\mu\text{m}$ のダイヤモンドで研磨後、化学エッチによって研磨のダメージを取り除いた。又、比較のために同一ウェファーから切り出した熱処理無の試料も用意した（表3-1中のN-100-1）。

b) 空気中において熱処理時間を100hに固定し、熱処理温度を $650^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ まで 50°C ずつ変化させて熱処理を行った。熱処理後は約5%のフッ化水素酸によって酸化膜を取り除いた。

c) 空気中において熱処理温度を 800°C に固定し、熱処理時間を50h, 100h, 150h, 200h, 300h, 400h, 1000hと変化させて熱処理を行った。熱処理後は約5%のフッ化水素酸によって酸化膜を取り除いた。

ちなみにb)c)に用いたN-113とN-115のウェファーはちょうど隣り合わせのものである。又、b)c)の空気中、 800°C 、100h熱処理の試料は同じものである（表3-1中のN-113-4）。

b)c)の試料に対しても比較のための熱処理無の試料を1つ用意した。ただし、これはa)のように特別に用意せず、表3-1中のN-113-8（空気中、 700°C 、100h熱処理）の熱処理前のものを熱処理無の試料とした。

最終的な試料の厚さは、 $0.4\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ であった。

§3-2 X線セクショントポグラフィ

3-2-1 セクショントポグラフの撮影方法

セクショントポグラフの撮影に用いた装置の概念図を図3-1に示す。以下、撮影方法の原理を説明する。

微小焦点から発するX線束を試料直前のスリットAによって発散角を制限し、試料に入射させる。入射線の発散角が十分に小さければ、 $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線が回折の際に分離される。試料の直後にスリットBを置き、 $K_{\alpha 1}$ 線以外の回折線及びダイレクトビームを遮断する。スリットBの直後に、 $K_{\alpha 1}$ 線の回折線に対して垂直に原子核乾板を置いて回折像を得る。こうして得られた回折像をセクショントポグラフという。セクショントポグラフの撮影に際しては試料を全く動かす必要がない*)

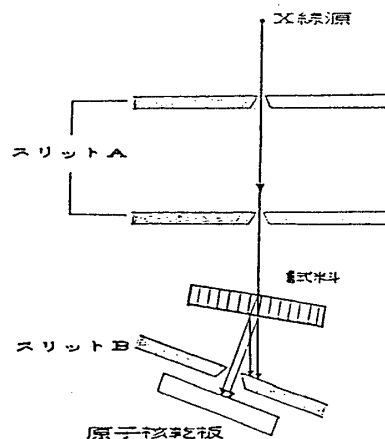


図3-1 実験装置の概念図

*) このことは試料に対して種々の条件を与えやすいことを示唆している。実際に、シリコン結晶を熱処理しながらの酸素析出現象のその場観察も試みられている^{15), 16), 17)}

ここで用いた装置はKato-Lang¹⁾の用いた装置(図1-1)と、結晶及び原子核乾板の結晶表面に対する往復運動を除いては同じである。Kato-Langの撮影したトポグラフはトラバーストポグラフと呼ばれる。トラバーストポグラフはセクショントポグラフを場所的に積分したものである。これらのX線トポグラフ(セクショントポグラフとトラバーストポグラフの両方)を撮影する方法をラング法といい、撮影装置をラングカメラと呼んでいる。本研究で用いている撮影装置も通常のラングカメラである。

本研究ではセクショントポグラフのみを観察手段としている。そこで、セクショントポグラフのみを観察手段とする方法を、通常のX線トポグラフィと区別する意味で、X線セクショントポグラフィと呼ぶ。

3-2-2 ペンデル縞の分解能

X線トポグラフの分解能はX線の角度発散等から通常数 μm である。ペンデル縞の場合には、さらに、入射X線束の幅に対応してぼけることを考えなければならない。

この事情は非常に幅の狭い2つのX線束が距離 a だけ隔てて同一の条件で結晶に入射した場合を考えるとわかりやすい(図3-2)。入射線と結晶表面のなす角を α 、ブラッグ角を θ_B とすれば、2つの回折波は a に対応して $a \cdot \sin(\alpha + 2\theta_B)/\sin\alpha$ だけずれて乾板上に記録される。つまり、乾板上には2つのセクショントポグラフが $a \cdot \sin(\alpha + 2\theta_B)/\sin\alpha$ だけずれて重なって記録される。入射X線束の幅自体が a だけあれば、0から $a \cdot \sin(\alpha + 2\theta_B)/\sin\alpha$ まで連続的にずれたセクショントポグラフが重なることになる。したがって、セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞は $a \cdot \sin(\alpha + 2\theta_B)/\sin\alpha$ だけ平均化されてぼけることになる。

入射X線の幅は試料直前のスリットの幅によって決まる。本研究では試料直前のスリット幅を約 $20\mu\text{m}$ にしている。したがって、ペンデル縞の分解能はほとんど試料直前のスリット幅によって決まる。逆にいえば、試料直前のスリット幅はペンデル縞が分解できる幅まで狭くする必要がある。

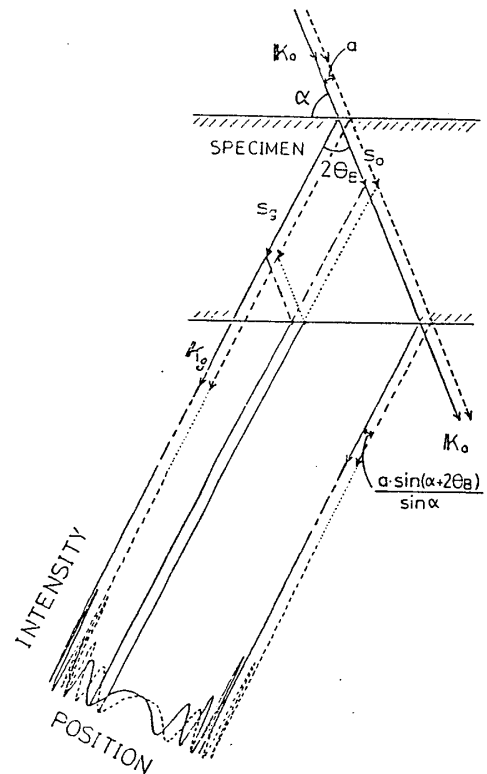


図3-2 2つの細いビームによるセクショントポグラフ

§ 3-3 ペンデル縞強度分布の測定

3-3-1 写真法

Wada-Kato³⁾は原子核乾板 (Ilford L4) の黒化度と乾板に入射するX線の強度とが線形関係 (黒化度 3.5 まで) にあることを実験的に確認している。そこで、原子核乾板に記録されたセクショントポグラフ中の黒化度分布を回折線の強度分布とする。本研究においても Wada-Kato と同じ Ilford L4 の原子核乾板を用いている。

原子核乾板のペンデル縞に対して垂直方向の黒化度分布はマイクロフォトメーターによって測定した。マイクロフォトメーターでは細いスリットで区切った領域を透過してくる光量を測定して黒化度を求めている。したがって、スリットの範囲で黒化度は平均化される。つまり、実際に乾板上に記録されている強度分布 (これも 3-2-2 で述べた通り、すでにぼけている) よりさらにぼけた強度分布を測定することになる。マイクロフォトメーターのスリットもできる限り狭くする必要がある。

この方法によるペンデル縞に対して垂直方向の強度分布の測定を、次節で述べる方法と区別するために写真法と呼ぶことにする。

3-3-2 スリット走査+SSD法

シンクロトロン放射光のような高輝度白色光では1つのセクショントポグラフの上に、その高調波によるセクショントポグラフが重なる場合がある。この場合、写真法によって測定した強度分布は個々の波長による強度分布を分離できないため非常に複雑になる。そこで、シンクロトロン放射光での実験への応用をふまえて、SSD (固体検出器) のようなエネルギー分解能を持つ検出器を使い一度に個々の波長の強度分布を分離して測定することを試みた。

実験は実際に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のシンクロトロン放射光を用いて行った。試料はCZ法によって育成された無転位シリコン (001) ウエファー、厚さ 1.49 mm を用いた。この試料は熱処理等の行っていない完全結晶である。

図 3-3 に実験配置図を示す。スリット 1 (幅 $5\mu\text{m}$) によってX線束を切り試料に入射させる。測定する回折線的位置へSSDを設置し、検出窓前面にXステージ上に乗せたスリット 2 (幅 $15\mu\text{m}$) を置く。スリット 2 はペンデル縞に平行になるように調整する。スリット 2 によって切られた回折線の一部のみの強度をSSDによって波長列に測定する。スリット 2 を縞に対して垂直方

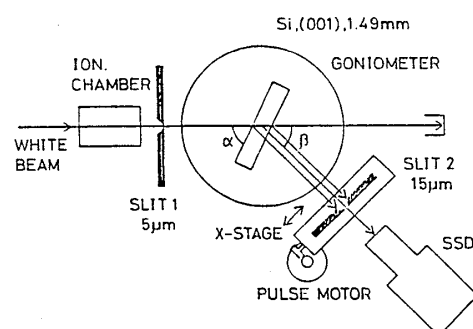


図 3-3 スリット走査+SSD法の実験配置図

向にステップ走査することによってペンデル縞全体の強度分布を測定する。ただし、測定した強度分布はスリット2の幅の分だけ平均化されてぼけたものになる。したがって、ここでいうスリット2は3-2-1で述べた不用な回折線等を遮断するためのストットB(図3-1)に対応するのではなく、写真法におけるマイクロフォトメーターのスリットに対応する。ペンデル縞のぼけを防ぐためにスリット2はできる限り狭くした方がよい。

尚、スリット2のステップ走査は、パルスモーターによって行った。又、入射強度の変動を考慮して、スリット1の上流側に置いたイオンチェンバーの出力信号によってプリセットをかけた。

この実験では、440/660/880の3つの回折線が重なるセクショントポグラフ中の強度分布の測定を試みたが、強度不足のため測定できなかった。そこで、高調波は重ならないが強度の強い331回折について測定した。

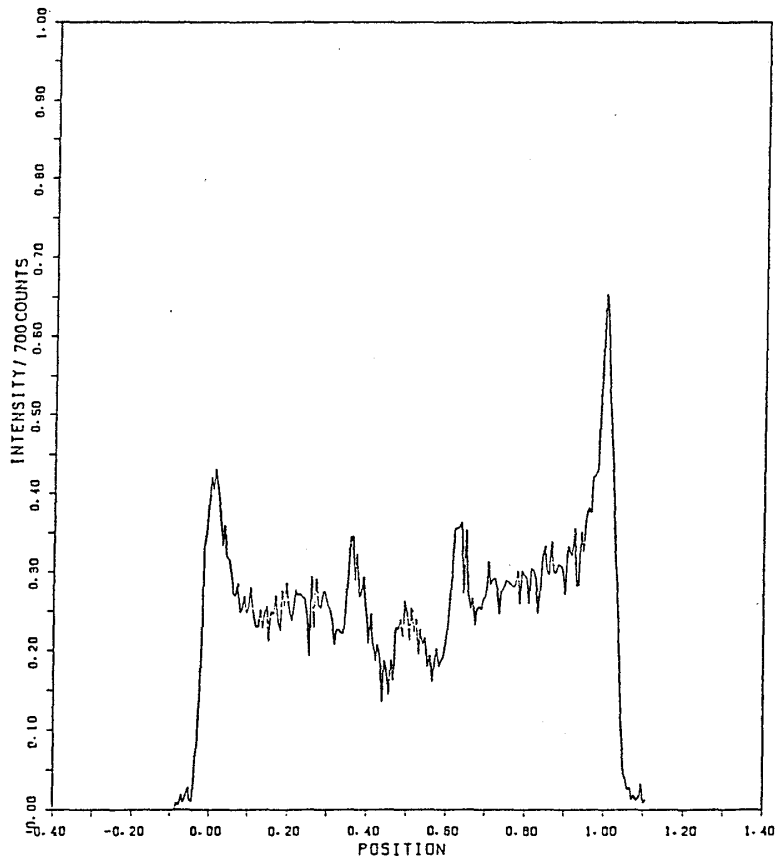


図3-4 スリット走査+SSD法での測定結果。横軸はぼけない時のセクショントポグラフの幅で規格化してある。

測定結果を図3-4に示す。図3-3中の α と $2\theta_B$ はそれぞれ 60° と 33.5° であった。スリット2の幅 $15\mu\text{m}$ 、ステップ走査幅 $5\mu\text{m}$ の条件で210点測定した。全体の測定時間は約25分であった。

3-3-3 写真法とスリット走査+SSD法の比較

3-3-2に示した実験において同じ331回折の強度分布を写真法によっても測定した。測定結果を図3-5に示す。原子核乾板の露出時間は5分であった。又、マイクロフォトメーターのスリット幅は $15\mu\text{m}$ で、スリット走査+SSD法のスリット2と同じである。

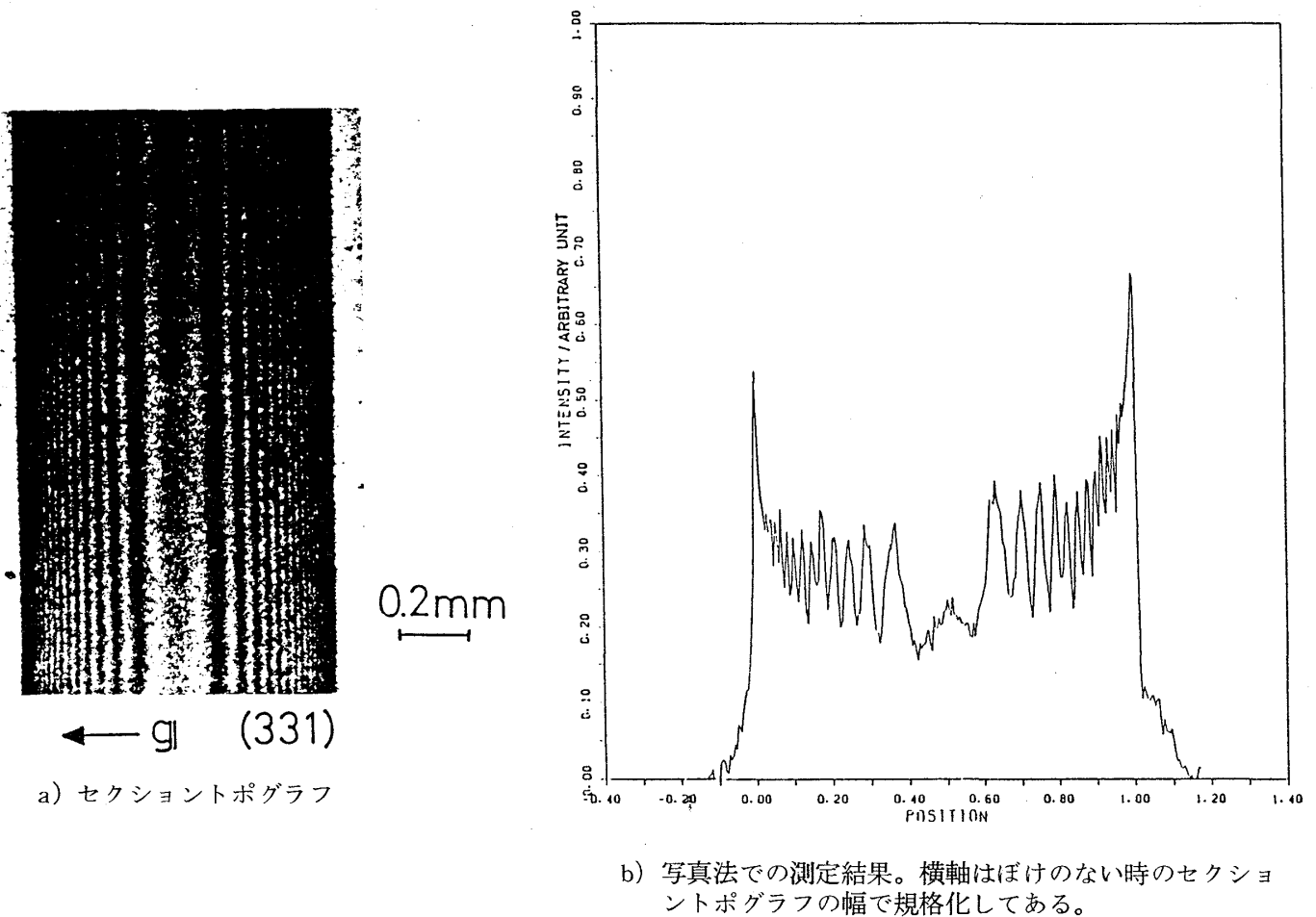


図3-5

図3-6に331回折の強度分布の理論計算を示す。ただし、この理論計算はスリットによるぼけに対する補正 (§4-2 参照) を行っている。

理論計算と両方法による強度分布の測定結果はほぼ一致している。しかし、スリット走査+SSD法は写真法に比べて約5倍の測定時間をかけているにもかかわらず縞の分解能が悪い。このことは、高調波が重ならない場合には、明らかに写真法の方が強度分布測定に有利であることを示している。又、高調波の重なる場合でも以下に述べることからスリット走査+SSD法での利点はあまりない。

a) 写真法によっても、入射線を単色化することによって重なる回折強度を1つ1つ測定することができる。

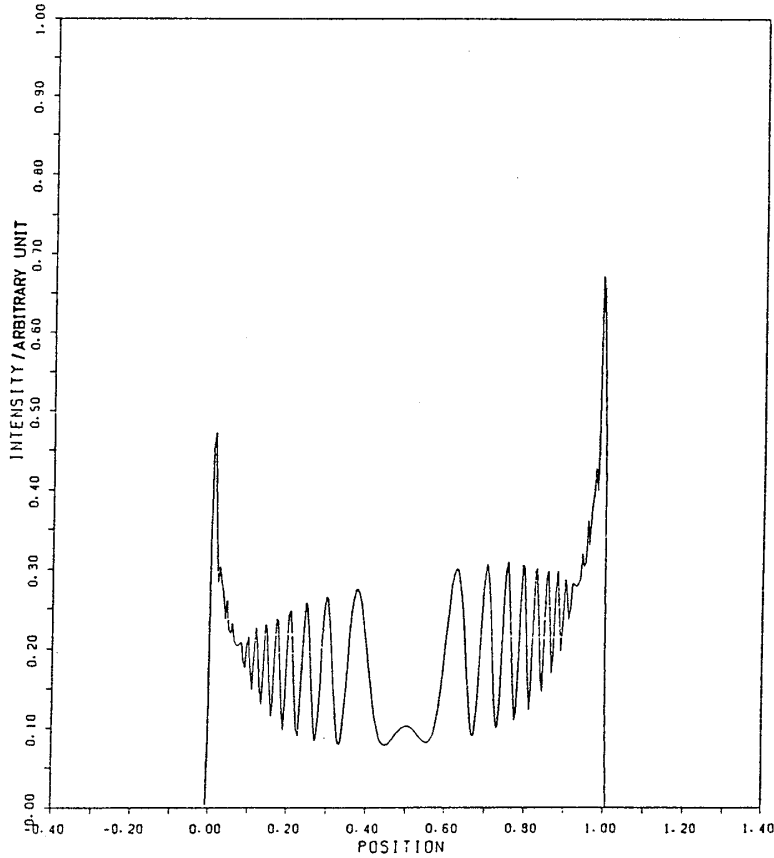


図 3-6 理論計算。横軸はぼけのない時のセクショントポグラフの幅で規格化してある。

b) 写真法による測定時間はスリット走査+SSD法の1/5であることから、a)においての全体の測定時間もスリット走査+SSD法と同程度あるいはそれ以下であると考えられる。

以後で述べる実験結果は全て写真法によって強度分布測定を行った。

第4章 解析方法

§4-1 解析に用いた強度分布式

セクショントポグラフ中の強度分布は以下に示す強度分布式を用いて解析を行った。

$$I_g(x) = \exp \{ -\mu_0 (S_0 + S_g) \} \\ \times [C_1 \cdot \{ |J_0(2E\kappa_{\perp} \sqrt{S_0 S_g})|^2 + |\cos 2\theta_B|^2 \cdot |J_0(2E\kappa_{\parallel} \sqrt{S_0 S_g})|^2 \} \\ + C_2 + C_3 \frac{x}{W} + C_4 \left| \frac{x}{W} - \frac{1}{2} \right|^n] \quad (4-1)$$

$\kappa_{\perp}$, $\kappa_{\parallel}$: それぞれ κ の垂直偏光成分, 水平偏光成分

x : 乾板上でのペンデル縞に垂直方向の座標。原点はセクショントポグラフの入射線側の端に置く(図4-1)。

W : セクショントポグラフの幅

θ_B : ブラッグ角

C_1, C_2, C_3, C_4 : フィッティングパラメーター。ただし, $C_1, C_2 \geq 0$,
 $C_4 \leq 0$ である。

n : 整数

他の記号は (2-3) 式及び (2-4) 式と同じ。ただし, S_0, S_g は x, W を用いて次のように表わすことができる (図 4-1)。

$$S_0 = \frac{t}{\sin \alpha} \left(1 - \frac{x}{W} \right)$$

$$S_g = \frac{t}{\sin(\alpha + 2\theta_B)} \frac{x}{W}$$

α : 入射線と結晶表面のなす角

t : 結晶の厚さ

(4-1) 式中の第 1 項と第 2 項はそれぞれ統計的動力学理論から求まる強度分布式 (2-4) 式第 1 項の垂直偏光成分と水平偏光成分に相当する。ただし, 吸収係数は (2-4) 式中で用いている μ_e (歪みに対する補正を行った吸収係数) を用いず, 通常の線吸収係数 μ_0 をそのまま用いた。

(4-1) 式第 2 項以後は上に凸の n 次曲線である。(2-4) 式中の第 2 項, 第 3 項をこの “上に凸の n 次曲線” で近似している。

歪みに関する情報はスタティック・デバイ-ワラー因子 L のみを用いている。

(4-1) 式は統計的動力学理論から求まる強度分布式 (2-4) 式の近似としては非常に大雑把である。

しかし, 強度の振動がほとんど (2-4) 式の第 1 項によって表わされることや, 結晶性の変化による振動周期の変化はスタティック・デバイ-ワラー因子 L のみによって表わされることを考えれば, ペンデル縞の振動周期を解析するのには十分である。したがって, 本研究では酸素析出による結晶性の変化を主にペンデル縞の周期の変化からスタティック・デバイ-ワラー因子の形で求める。

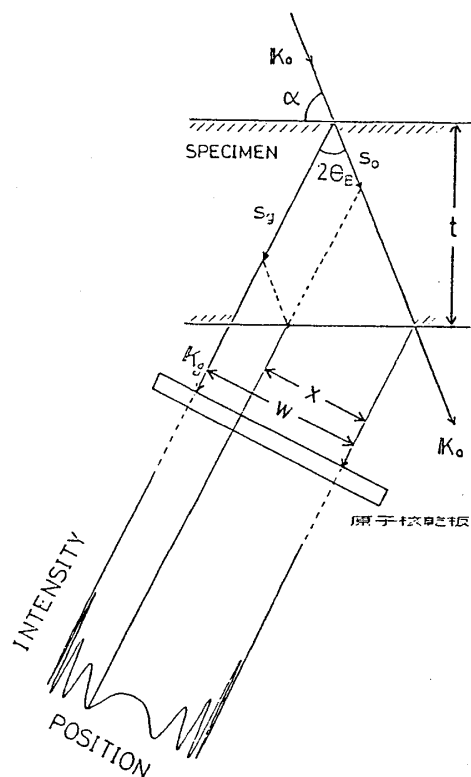


図 4-1 解析に用いた座標

§ 4-2 スリットによるぼけに対する補正

§ 3-2, § 3-3 で述べたように, 実験によって求まる強度分布はスリットが有限の幅を持っているためにぼけてしまう。そこで, 解析に用いる強度分布式(4-1)式を次のようにしてスリットによるぼけに対する補正を行った。

$$I'_g(u) = \frac{1}{a'b} \int_{u-\frac{b}{2}}^{u+\frac{b}{2}} \int_{s-\frac{a'}{2}}^{s+\frac{a'}{2}} I_g(x) dx ds \quad (4-2)$$

$I'_g(\)$: 補正された強度分布関数

$I_g(\)$: 補正前の強度分布関数

$$a' = a \cdot \sin(\alpha + 2\theta_B) / \sin \alpha$$

α, θ_B は(4-1)式と同じ

a : セクショントポグラフ撮影時の試料直前のスリット幅

b : ミクロフォトメーターのスリット幅

s 及び u : 乾板上でのペンデル縞に対して垂直方向の座標。原点はぼけていない場合のセクショントポグラフの入射線側の端に置く。(4-1)式の x に対応する。

§ 4-3 最小二乗法フィッティング

(4-2)式によって求まる強度分布を実験から求めた強度分布に最小二乗法フィッティングした。フィッティングパラメーターは C_1, C_2, C_3, C_4 及び E とし, E からスタティック・デバイ-ワラー因子を求めた。

最小二乗法フィッティングには "最小二乗法によるデータ解析汎用プログラム SALS"¹⁸⁾ を用いた。

第5章 実験結果及び解析結果

§ 5-1 酸素析出の巨視的均一性

酸素析出は必ずしも巨視的均一に起こらない場合がある。これは他の不純物や as-grown の状態で存在する点欠陥の不均一な分布が原因とされている。¹⁹⁾ このように不均一な析出現象は, 本研究の対象としては不適當である。

この不均一な析出はセクショントポグラフではペンデル縞以外の黒化度のムラとなって現われる(図5-1)。しかし, 本研究で用いた全ての試料ではセクショントポグラフ中にこのような黒化度のムラは観察されなかった。したがって, 酸素析出は結晶内で巨視的均一に起って

いる。

§ 5-2 散乱ベクトルを変化させた実験

スタティック・デバイ-ワラー因子は § 2-4 でも述べたとおり散乱ベクトルの関数になっている。そこで、スタティック・デバイ-ワラー因子にどのような散乱ベクトルの依存性が存在するか実験的に確かめた。

試料は § 3-1 で用意した a) の組, N-100-1 (熱処理無), N-100-2 (熱処理有) を用いた。この2つの試料に対して $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用いて, (220), (331), (440), (551), (660), (771), (880) の7つの散乱ベクトルでそれぞれ

セクショントポグラフを撮った。一例としてそれぞれの試料に対する 220, 880 回折のセクショントポグラフを図 5-2 に示す。セクショントポグラフ中のペンデル縞に対して垂直方向の強度分布を, 第4章で述べたようにして解析を行った。一例として図 5-2 に対応するセクショントポグラフ中の強度分布のフィッティング結果を図 5-3, 4 に示す。図 5-3, 4 中, *印は実験値, 実線は計算値を示し, 横軸はぼけのない状態でのセクショントポグラフの幅で規格化してある。(4-2) 式は図 5-3, 4 の程度に実験値にあわせることができる。

フィッティングによって求めたスタティック・デバイ-ワラー因子を散乱ベクトルの2乗を



図 5-1 不均一な析出を起こした試料のセクショントポグラフ。ななめに縞状のコントラストが見える。

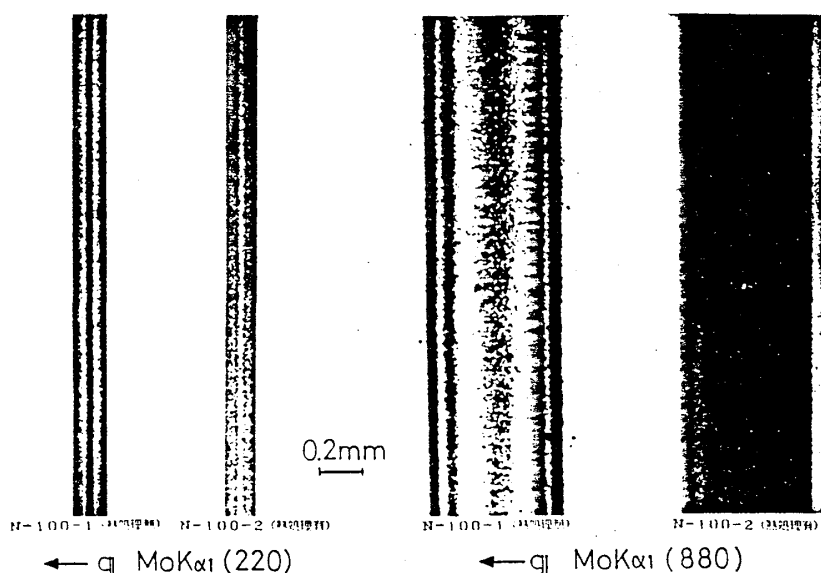


図 5-2 セクショントポグラフ

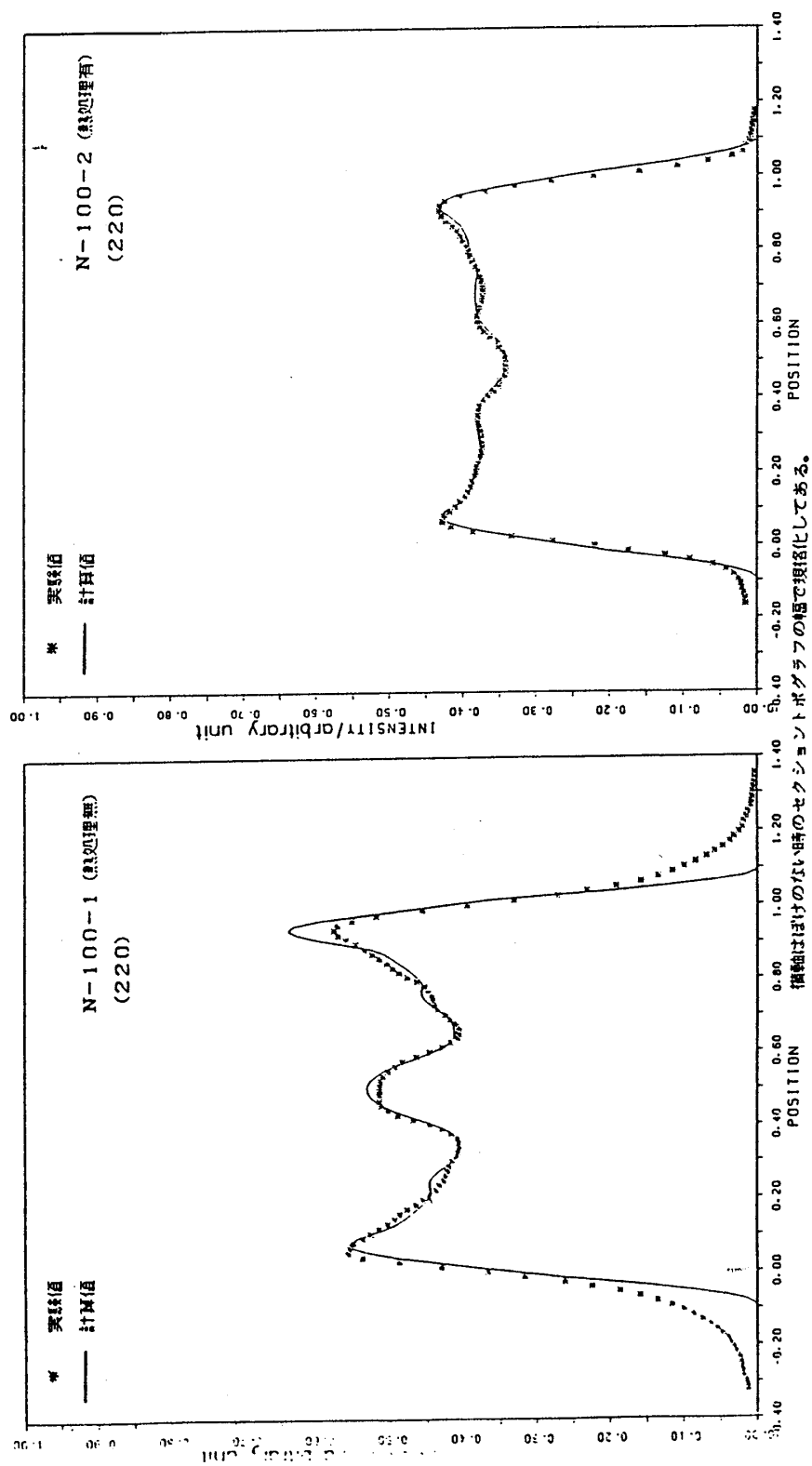


図5-3 フィッティング結果

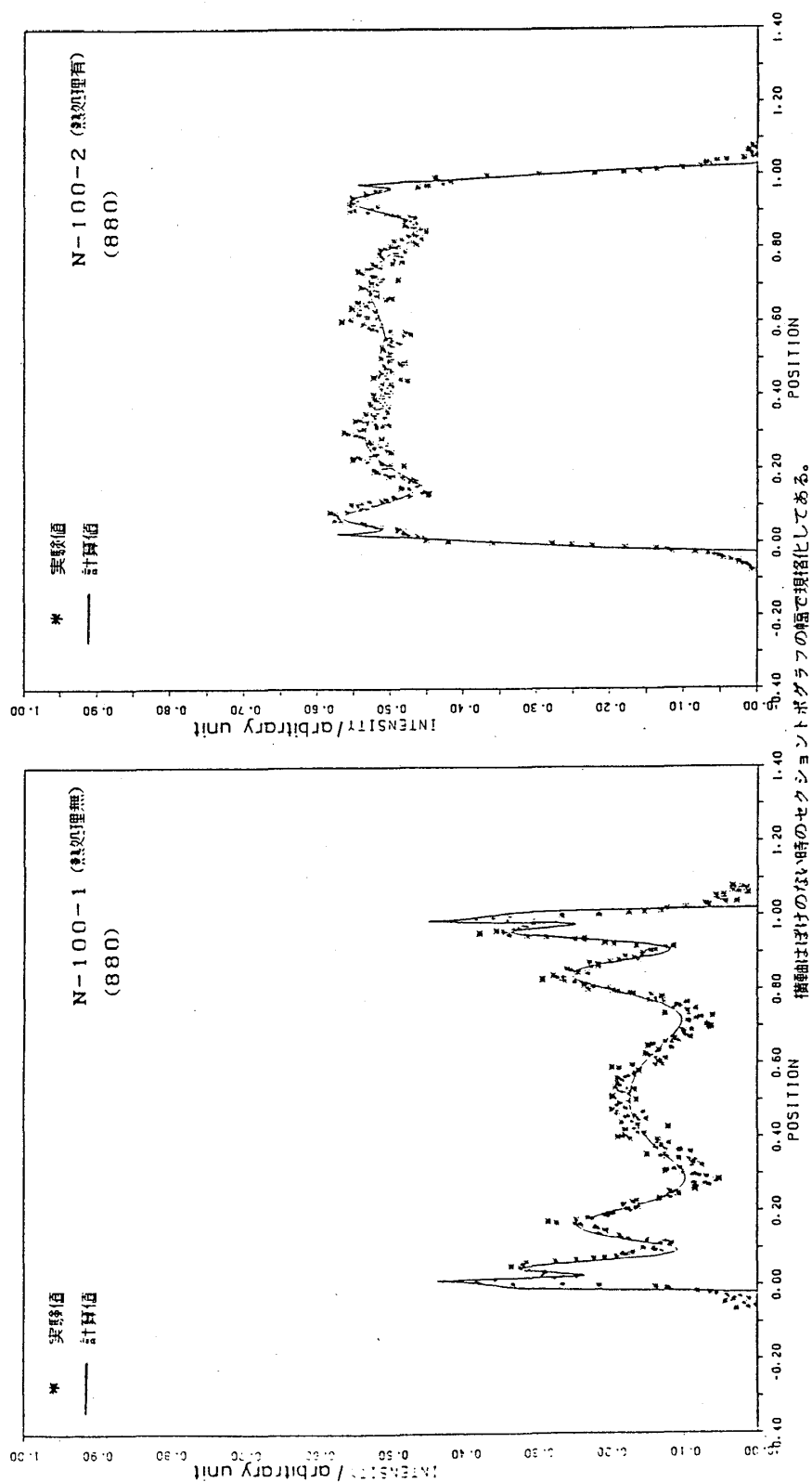


図5-4 フィッティング結果

横軸にしてプロットすると図5-5のようになる。熱処理無の試料に対しては誤差の範囲でスタティック・デバイ-ワラー因子はゼロである。熱処理した試料に対してスタティック・デバイ-ワラー因子は散乱ベクトルの2乗に比例して増大している。このことは§2-4の(2-12)式によって理解することができる。

§5-3 熱処理温度を変化させた実験

酸素析出現象の熱処理温度依存性を調べるために、§3-1のb) 100h 等時熱処理の試料の組のセクショントポグラフを撮った。

§5-2で述べたようにスタティック・デバイ-ワラー因子は散乱ベクトルの2乗に比例し

て増大する。したがって、できる限り高次回折を使用した方が熱処理条件の違いに対する変化をみやすい。シリコンに対して $\text{MoK}\alpha_1$ 線では原理的に10 10 0程度の回折まで使用できる。しかし、880回折でセクショントポグラフを撮るのに40h程度の露出時間(試料の厚さ0.5mm程度、X線源としてフィリップス・ファインフォーカスのX線管球を50kV, 20mAで使用した場合)が必要である。したがって、10 10 0回折ではさらにその数倍の露出時間を要することを

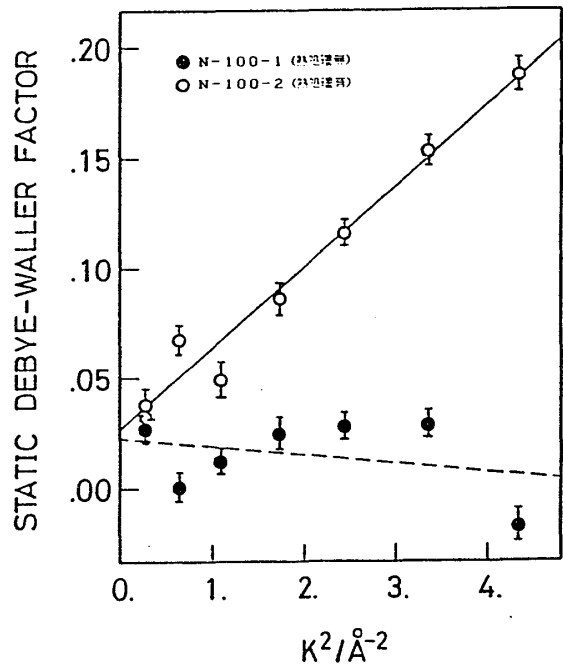


図5-5 スタティック・デバイ-ワラー因子の散乱ベクトル依存性

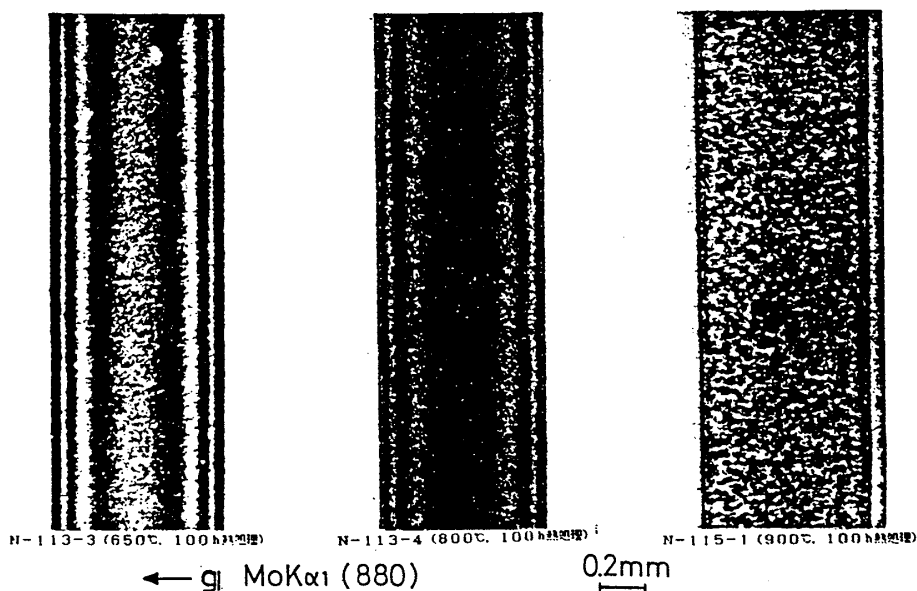


図5-6 セクショントポグラフ

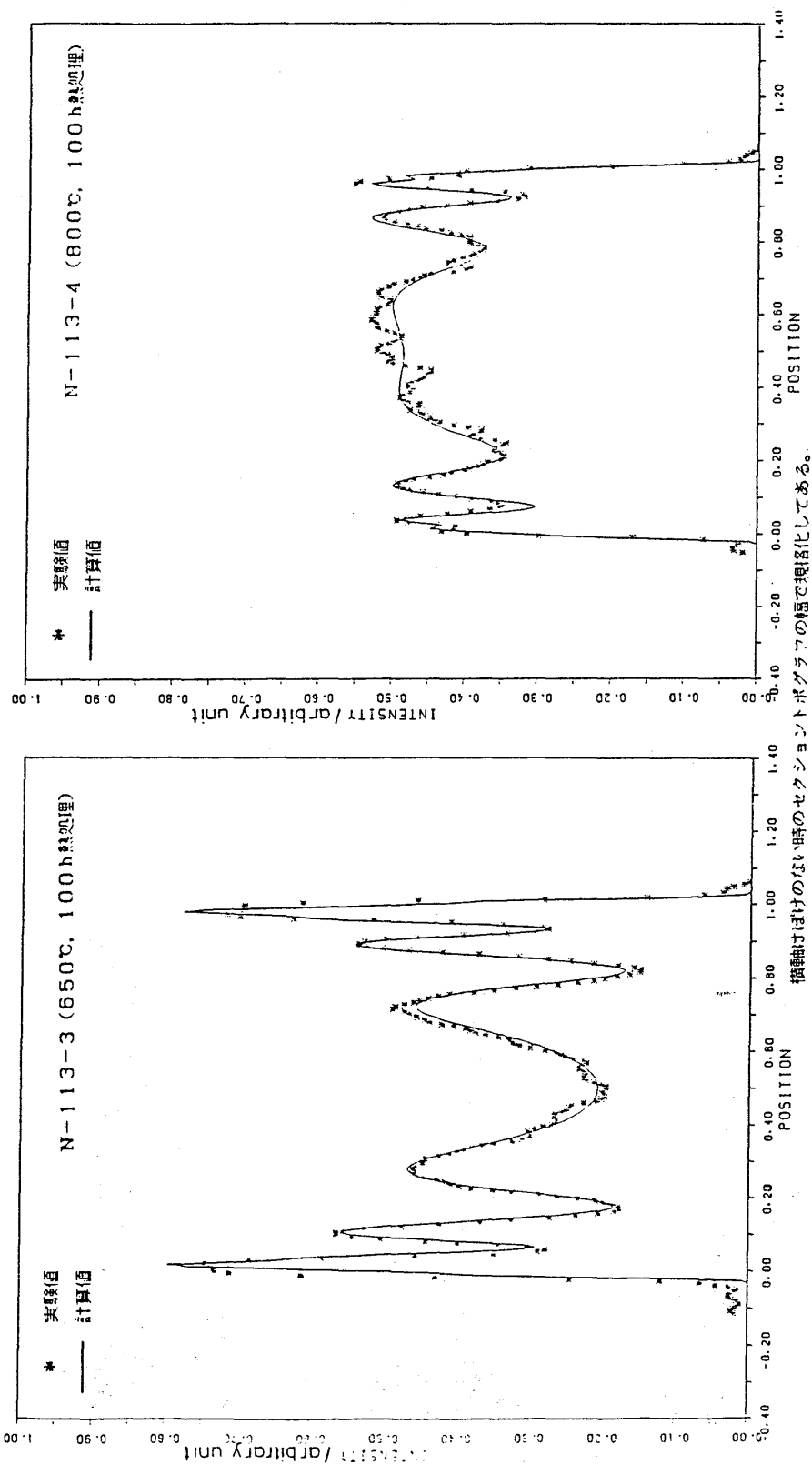


図 5-7 フィッティング結果

考えれば、10 10 0回折はあまり現実的とは言えない。

そこで、ここでは $\text{MoK}\alpha_1$ 線 880 回折でセクショントポグラフを撮影した。又、熱処理前の試料（表 3-1 中 N-113-8 の熱処理前）についても同様にセクショントポグラフを撮影しておいた。一例として、650°C 100 h, 800°C 100 h, 900°C 100 h 熱処理のそれぞれの試料に対するセクショントポグラフを図 5-6 に示す。熱処理温度の増大に伴いペンデル縞の周期が伸びているのがわかる。900°C 100 h 熱処理した試料に対してはセクショントポグラフ中に析出物像が多数写っている。このためにペンデル縞の強度分布を測定することができなかった。この事情は 950°C 100 h 熱処理した試料に対しても同様である。

650°C ~ 850°C で熱処理した試料に対して第 4 章で述べた方法によって解析を行い、スタティック・デバイ-ワラー因子を求めた。一例として 650°C 100 h, 800°C 100 h 熱処理した試料に対する強度分布のフィッティング結果を図 5-7 に示す。求めたスタティック・デバイ-ワラー因子を熱処理温度を横軸にとってプロットしたグラフを図 5-8 に示す。比較のために熱処理無の試料に対するスタティック・デバイ-ワラー因子も同じグラフ上にプロットしておいた。

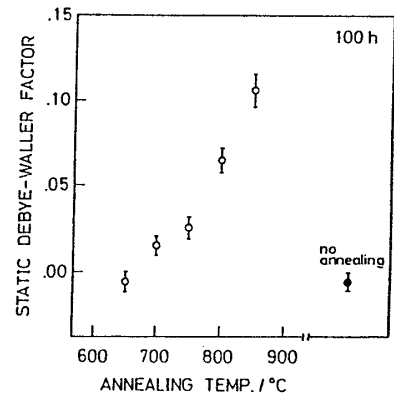


図 5-8 スタティック・デバイ-ワラー因子の熱処理温度依存性

スタティック・デバイ-ワラー因子は熱処理温度の上昇に伴い増加することがわかった。これは、熱処理温度が高いほど酸素析出による平均的な結晶性の劣化が顕著であることを示す。

§ 5-4 熱処理時間を変化させた実験

酸素析出現象の熱処理時間依存性を調べるために § 3-1 の c) 800°C 等温熱処理の試料の組に対してセクショントポグラフを撮影した。熱処理無の試料としては表 3-1 中 N-113-8 (空气中 700°C 100 h 熱処理) の熱処理前のものを用いた。§ 5-3 での議論と同様な理由により、 $\text{MoK}\alpha_1$ 線 880 回折を用いた。例として、800°C 50 h, 800°C 300 h 熱処

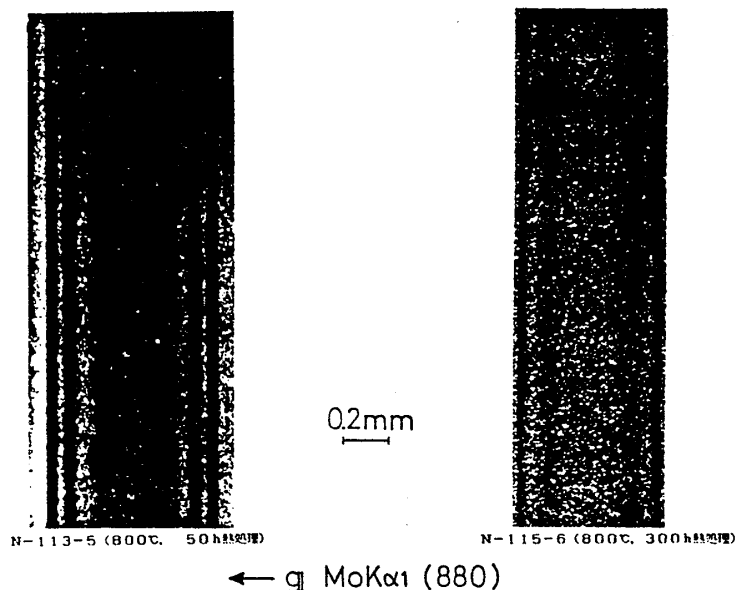


図 5-9 セクショントポグラフ

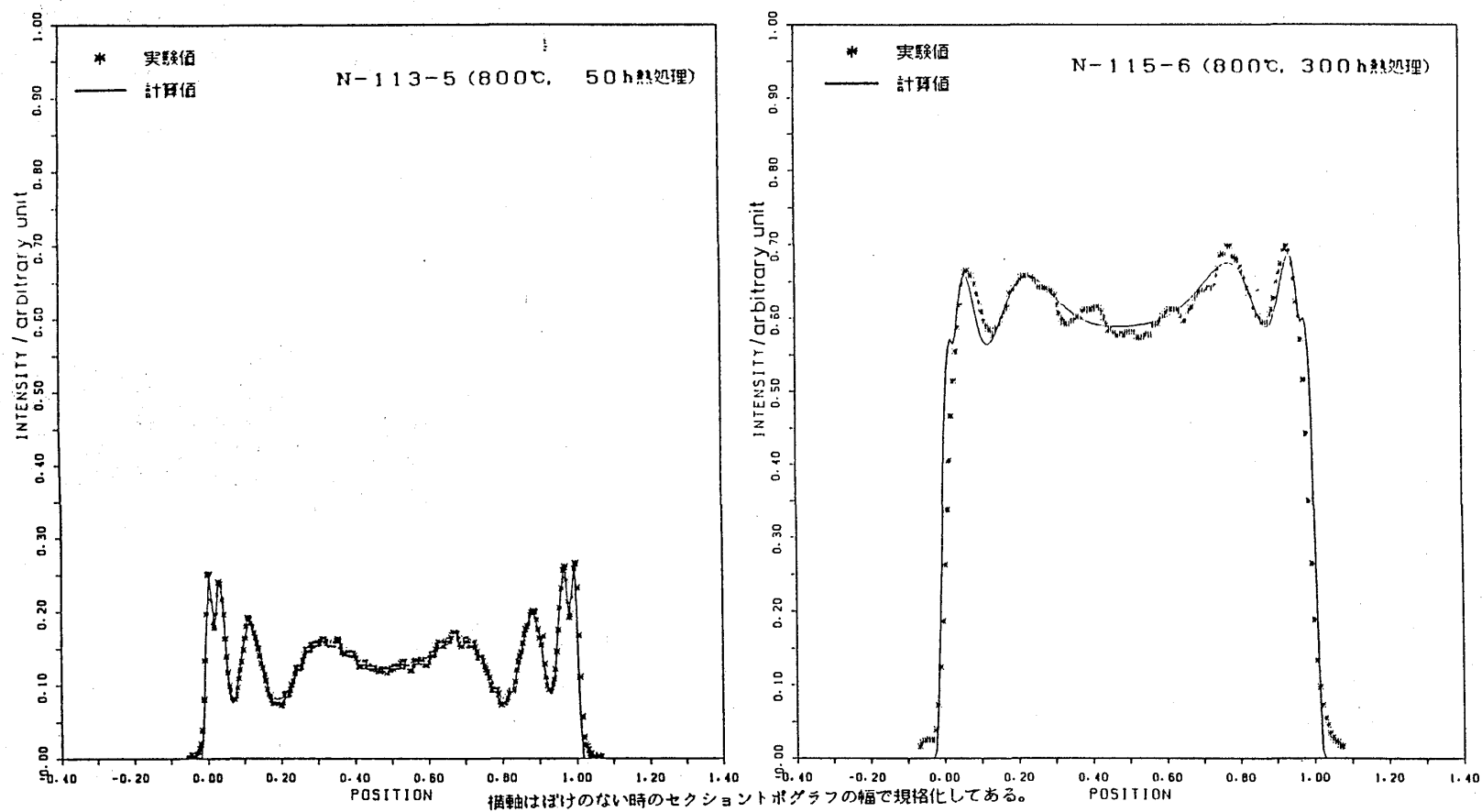


図5-10 フィッティング結果

理した試料に対するセクショントポグラフを図5-9に示す(800°C100h熱処理の試料に対するセクショントポグラフもすでに図5-6に示してある)。熱処理時間の増加に伴いペンデル縞の周期が伸びていることがわかる。

得られた強度分布を解析することによってスタティック・デバイ-ワラー因子を求めた。図5-9に対応する強度分布のフィッティング結果を図5-10に示す。スタティック・デバイ-ワラー因子を熱処理時間を横軸にとってプロットしたグラフを図5-11に示す。300hまでは熱処理時間の増加に伴いスタティック・デバイ-ワラー因子が大きく増大し、それ以後はあまり変化しない。このことは、800°Cでは300h程度までは熱処理時間の増大によって、酸素析出による平均的な結晶性の劣化が急激に進んでいることを示す。

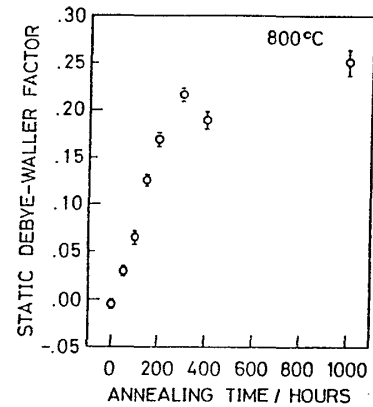


図5-11 スタティック・デバイ-ワラー因子の熱処理時間依存性

第6章 考 察

§ 6-1 スタティック・デバイ-ワラー因子と温度因子

§ 5-2で述べた熱処理した試料に対するスタティック・デバイ-ワラー因子 L と散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の2乗の線形関係(図5-5中の実線)は次のようになる。

$$L = 3.7 \times 10^{-2} \times \mathbf{K}^2 + 2.7 \times 10^{-2} \quad (6-1)$$

$|\mathbf{K}|$ の単位は $\text{\AA}^{-1}$

(6-1) 式中の $\mathbf{K}^2$ の係数は(2-12)式との比較から静的原子変位の情報を含んでいることがわかる。

一方、温度因子 W_t は次の式で与えられる。

$$W_t = 2\pi^2 \langle u_t^2 \rangle \mathbf{K}^2 \quad (6-2)$$

u_t : 熱振動による原子変位ベクトル

$\langle \rangle$: 統計平均

スタティック・デバイ-ワラー因子と温度因子は対象としている原子変位が質的に違うが、原子変位による結晶構造因子の減少率について考えている点では同じである。そこで、スタティック・デバイ-ワラー因子を温度因子と同じように扱い、(6-1)式の $\mathbf{K}^2$ の係数が(6-2)式の $2\pi^2 \langle u_t^2 \rangle$ に相当すると考えれば、

$$2\pi^2 \langle u_t^2 \rangle = 3.7 \times 10^{-2} \quad [\text{\AA}^2]$$

したがって

$$\sqrt{\langle u_t^2 \rangle} = 0.043 \quad [\text{\AA}]$$

となる。ちなみに室温 (20°C) でのデバイ近似による計算では、熱振動による原子変位の 2 乗平均の平方根は 0.076 Å になる。

したがって、ここでの静的原子変位による結晶構造因子の減少率は、熱振動による原子変位の 2 乗平均がさらに (0.043)² Å² だけ増加したものと同等である。これは室温から約 130°C (デバイ近似での値) まで温度が上昇したことに相当する。

§ 6-2 析出物の大きさの評価

析出物に対して適当なモデルを仮定することによって結晶内にただ 1 個の析出物が存在する場合の各原子変位を与えてやれば、(2-11) 式によりスタティック・デバイ-ワラー因子を計算できる。したがって、スタティック・デバイ-ワラー因子の計算値と実験値を比較することにより計算に用いたモデルでの大きさを求めることができる。ここでは析出物を等方性連続体媒質中の球状析出物であるという仮定の下で析出物の半径を求める²⁰⁾

シリコン結晶を連続体であるとする (2-11) 式の和は積分で置き換えることができる。さらに、媒質を等方的であるとし、析出物の形を球状であるとすれば原子変位は動径成分のみになる。したがってこの時、スタティック・デバイ-ワラー因子 L は極座標を用いて次の形で表わすことができる。

$$L = C_c \frac{4\pi}{V_c} \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{\sin(2\pi k u(r))}{2\pi k u(r)} \right\} r^2 dr \quad (6-3)$$

C_c : 析出物が存在できる位置の数に対する実際に存在する析出物の数の割合

V_c : シリコン結晶中でのシリコン 1 原子の占める体積

K : 散乱ベクトルの大きさ

r : 動径方向の距離

$u(r)$: 距離 r での動径方向の原子変位

原子変位 $u(r)$ をひずみ ε 及び析出物の平均半径 R_0 を用いて次のように仮定する。

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon r & (r \leq R_0) \\ \varepsilon \frac{R_0^3}{r^2} & (r \geq R_0) \end{cases} \quad (6-4)$$

(6-4) 式を (6-3) 式に代入し、多少の計算の後に次式を得る。

$$L = C_c \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{V_c} \left[1 + 3 \left(\frac{A \cos A}{A^3} - \frac{\sin A}{A^3} \right) + 3 \int_1^\infty \left\{ 1 - \frac{\sin(A/x^2)}{A/x^2} \right\} x^2 dx \right] \quad (6-5)$$

$$A = 2\pi K \epsilon R_0$$

析出物の組成が SiO_2 であると仮定し、その時の SiO_2 1 個の占める体積を V_p と置く。析出酸素濃度 $A[\text{O}_i]$ を用い、また、 C_c/V_c が析出物の密度であることから (6-5) 式の係数は、

$$C_c \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{V_c} = \frac{1}{2} A[\text{O}_i] V_p \quad (6-6)$$

となる。

熱処理温度が比較的低温のものばかりなので、表 1-1 より析出物はシリカガラスでできているとすると、 $V_p = 4.53 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ 、また、2 個のシリコン原子が 1 個の SiO_2 に置き換わる¹⁹⁾ ので、 $\epsilon = 4.18 \times 10^{-2}$ となる。さらに、赤外吸収法によって求めた析出酸素濃度 $A[\text{O}_i]$ ²¹⁾ (図 6-1, 図 6-2*) を用いれば (6-5) 式と (6-6) 式より、析出物の平均半径が R_0 であった時のスタティック・デバイ-ワラー因子を計算することができる。したがって、逆にスタティック・デバイ-ワラー因子の実験値と計算値を比較することによって析出物の平均半径を求めることができる。

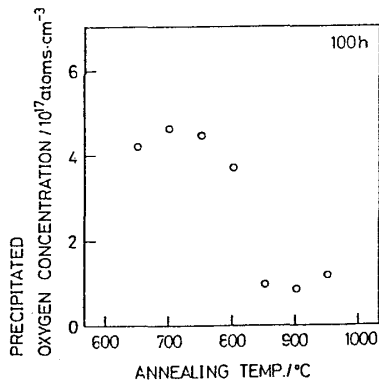


図 6-1 析出酸素濃度 (赤外吸収法による測定) の熱処理温度依存性

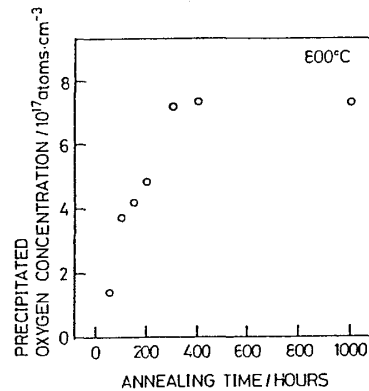


図 6-2 析出酸素濃度 (赤外吸収法による測定) の熱処理時間依存性

このようにして求めた各熱処理条件での析出物の半径を図 6-3 及び図 6-4 に示す。析出物の平均半径は温度の上昇に対して急激に増加し、850°C の熱処理温度では 3000 Å 程度にまでなっている。熱処理時間の増加に対しては、800°C では 50 h ほどで 1000 Å 程度になると、そこからあまり大きくなることがわかる。これに対して、300 h 程度まではスタティック・デバイ-

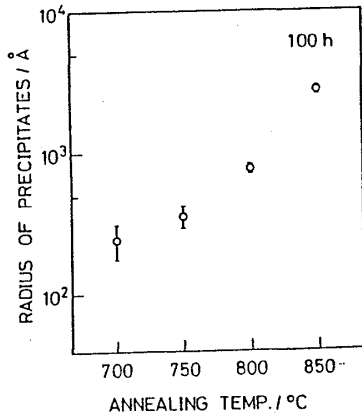


図 6-3 析出物の平均半径の熱処理温度依存性

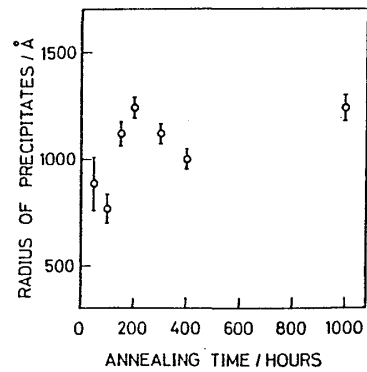


図 6-4 析出物の平均半径の熱処理時間依存性

ワラー因子は大きく増加している。したがって、800°C で 300h 程度までの熱処理時間では析出物の数が増加していると考えることができる。

§ 6-3 酸素析出の飽和

800°C 空気中の熱処理においては 300h までの熱処理ではスタティック・デバイ-ワラー因子は大きく増加するが、それ以上の熱処理時間ではあまり変化しない。このことは酸素析出自体が進まなくなったことが考えられる。

同じ試料に対して赤外吸収法によって求めた析出酸素濃度²¹⁾についても同じ傾向にあり (図 6-2), 300h 以上の熱処理では析出酸素濃度はほとんど変化しない。又、本研究で用いたシリコンウエファ-の 800°C での過飽和となっている酸素濃度は約 8.5×10^{17} atoms/cm³ (800°C での酸素溶解度は 0.5×10^{17} atoms/cm³ である²²⁾) である。したがって、800°C・300h で約 9 割の過飽和な酸素が析出したことになる。

以上のことから 800°C 空気中の熱処理では 300h 程度でほぼ酸素析出が完了し、それによる結晶性の劣化も進まなくなるといえる。

§ 6-4 セクショントポグラフ中の強度の振動成分と非振動成分

図 5-4 に示した 2 つのセクショントポグラフの強度分布を比較すると、熱処理することによって強度の振動振幅が小さくなり、そのかわり非振動成分が増加しているのがわかる。この事情はセクショントポグラフ自体からも見て取ることができる (図 5-2)。又、他の回折についても同じことがいえる (図 5-2, 図 5-3)。

フィッティングに用いた (4-1) 式では、強度の振動振幅は C_1 に相当し、非振動成分は C_2

に相当する。したがって、振動振幅が減少し、非振動成分が増加することは、 C_2/C_1 が増加することを意味する。

C_1, C_2 は統計的動力学理論から導かれる強度分布式(2-4)式中の第1項の係数、第2項と第3項の和にそれぞれ対応している。(2-4)式の第1項の係数、第2項、第3項ともスタティック・デバイーワラー因子の関数になっているので、 C_2/C_1 もスタティック・デバイーワラー因子 L と何らかの相関が存在するはずである。そして、フィッティングによって求めた全ての880回折に対する C_2/C_1 を、スタティック・デバイーワラー因子を横軸にとってプロットすると図6-5のようになる。 C_2/C_1 はスタティック・デバイーワラー因子の増加に伴い増大することがわかる。

先にも述べたとおり、 C_2/C_1 は(2-4)式の表記を用いて表わすことができる。格子位相の相関距離や波動場の相関距離を見積ることができないので厳密には議論できないが、大雑把には(2-4)式の表記を用いて

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{1 - E^2}{E^2} \quad (6-7)$$

となる。(6-7)式を図6-5中にプロットすると実線のようになり、実験値とよく合う。ただし、スタティック・デバイーワラー因子の大きい方では“ $1 - E^2$ ”が大きくなり、(2-4)式中第2項の0次変形ベッセル関数の部分や第3項が無視できなくなるために実験値とのずれがみられる。

以上の議論から、セクショントポグラフ中の強度の非振動成分と振動振幅の比は結晶性の劣化に伴い $(1 - E^2)/E^2$ の形で増加するといえる。

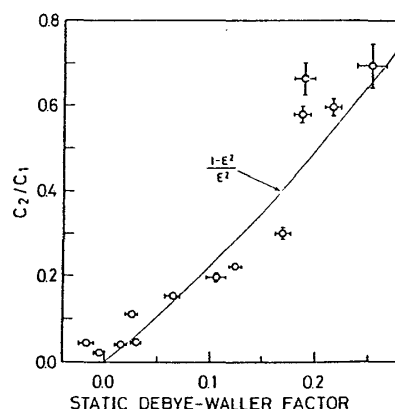


図6-5 強度の非振動成分と振動振幅の比のスタティック・デバイーワラー因子依存性

第7章 総括

本研究ではシリコン結晶中の過飽和酸素析出現象をX線セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞の変化から調べた。以下、本研究に対する結論及び今後の課題を箇条書きに述べる。

§7-1 結論

- 1) X線セクショントポグラフ中に現われるペンデル縞の変化から、酸素析出によるシリコン

杉山 弘

結晶の完全性の変化を評価することができた。

2) 歪みに関する情報はスタティック・デバイ-ワラー因子の形で求めることができた。

2-1) スタティック・デバイ-ワラー因子が散乱ベクトルの2乗に比例することを実験的に確認した。

2-2) スタティック・デバイ-ワラー因子は熱処理温度・時間に伴い増大する。

3) 析出物に対する適当なモデルを仮定してスタティック・デバイ-ワラー因子を計算し、実験値と比較することにより析出物の大きさを求めた。

3-1) 熱処理温度の上昇に対して析出物は急激に大きくなる。

3-2) 比較的短い熱処理時間で析出物は大きくなり、それ以後はあまり変化しない。

4) 析出物がトポグラフィックに見えないような試料に対するセクショントポグラフ中の強度分布はKatoの“統計的動力学理論”によってよく理解できる。

4-1) 酸素析出によってペンデル縞の周期が伸びる。

4-2) 強度の非振動成分と振動振幅の比は $(1 - E^2)/E^2$ [ただし, $E = \exp(-L)$, L はスタティック・デバイ-ワラー因子] の形で増加する。

§ 7-2 今後の課題

1) セクショントポグラフ中の強度分布は(2-4)式に示す通り非常に複雑である。そこで(2-4)式の各項に対応する強度の成分を分離して測定し、より厳密な解析を行う。これによって他の歪みに関するパラメーター(格子位相の相関距離, 波動場の相関距離)も求めることが可能になる。各成分の分離測定には, ChikawaらのKIT²³⁾のような方法が有効であると考えている。

2) 析出物の形は必ずしも球状ではない。球状でない場合には散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の方向によってスタティック・デバイ-ワラー因子の $\mathbf{K}^2$ 依存性に違いがでるはずである。したがって、種々の方向での散乱ベクトルでの実験を行う必要がある。

3) 他の熱処理温度での熱処理時間依存性についての実験及びより長時間の熱処理を行うことによって、析出物の発生、成長機構を解明する。

謝 辞

論文を終えるにあたり、本研究において終始暖かい御指導、御鞭撻を頂いた杉田吉充教授に心より感謝いたします。

有意義な討論、適切な御助言を頂いた岡部俊夫助教授に感謝いたします。

回折理論や解析などで多くの御指導を頂いた飯田敏助手には感謝の念に絶えません。

高エネルギー物理学研究所での実験に際し御指導していただいた河田洋博士に感謝いたします。

最後に、有形無形の御助力を頂いた結晶物理学講座の皆様にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) N. Kato, A. R. Lang : Acta Cryst. **12** (1959) 787
- 2) 加藤範夫 : 『回折と散乱』 朝倉書店 (1978)
- 3) M. Wada, N. Kato : Acta Cryst. **A33** (1977) 161
- 4) 坂貴, 加藤範夫 : 日本物理学会 1986 年秋の分科会予稿集 2 (1986) 480
- 5) 高木佐知夫 : 日本結晶学会誌 **13** (1971) 248
- 6) N. Kato : Acta Cryst. **A36** (1980) 763
- 7) N. Kato : Acta Cryst. **A36** (1980) 770
- 8) J. L. Lawrence : Acta Cryst. **A33** (1977) 288
- 9) N. M. Olekhovich, A. L. Karpei : phys. stat. sol. (a) **82** (1984) 365
- 10) 井上直久, 大坂次郎, 和田一実 : 応用物理学会誌 **48** (1979) 1126
- 11) R. C. Newman, M. J. Binns, W. P. Brown, F. M. Livingston, S. Messoloras, R. J. Stewart, J. G. Wilkes : Physica **116B** (1983) 264
- 12) 中道修平 : 修士学位論文
- 13) 和田一実, 井上直久 : 日本学術振興会 結晶加工と評価技術第 145 委員会第 32 回研究会資料 (1986) 30
- 14) M. A. Krivoglaz : *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*, New York, Plenum Press (1969)
- 15) Y. Sugita, S. Iida, K. Matsui, M. Miyazaki, H. Kawata : Photon Factory Activity Report 1983/84 (1984) VI-166
- 16) Y. Sugita, S. Iida, H. Sugiyama, K. Matsui, M. Miyazaki, H. Kawata : Photon Factory Activity Report 1984/85 (1986) 256
- 17) 杉山弘 : 昭和 59 年度卒業論文
- 18) 中川徹, 小柳義夫 : 『最小二乗法による実験データ解析 プログラム SALS』 東大出版会 (1982)
- 19) 原田博文, 牛尾聡, 安富敬三, 阿部孝夫 : Semiconductor World 1987. 1 **6** (1987) 69

杉山 弘

20) 竹野博：昭和 61 年度卒業論文

21) 稲葉真由美：昭和 61 年度卒業論文

22) H. J. Hrostowski, R. H. Kaiser : J. Phys. & Chem. Solids **9** (1959) 214

23) J. Chikawa, Y. Asaeda, I. Fujimoto : J. Appl. Phys. **41** (1970) 1922