

銅を拡散したシリコンにおける析出現象の X線トポグラフィ (第一報) ——析出形態

(昭和53年5月31日 原稿受付)

物理学教室	近	浦	吉	則
物理学教室	岸	本	克	己
電子工学科	遠	山	尚	武

X-Ray Topography of Precipitation of Copper Doped Silicon (I)-Morphology of the Precipitates

by Yoshinori CHIKURA
Katsumi KISHIMOTO
Naotake TOYAMA

Abstract

The morphology of copper precipitates in silicon has been studied by X-ray topography. The following results have been obtained. (1) The precipitates are classified into three categories by the geometrical morphology; (a) nearly spherical precipitates, (b) needle-like or elliptical precipitates and (c) irregular shaped precipitates. (2) Precipitates (a) and (c) in the above classification have no preferred orientation. Precipitates (b) consist of needles and elliptical disks which grow along $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, respectively. The plane of the disk is $\{110\}$. (3) Long range lattice distortion occurs up to 0.5 mm around the precipitates. (4) Lattice displacement at the elliptical disks of precipitates (b) is perpendicular to the direction of growth $\langle 110 \rangle$. (5) Precipitates have generated dislocation loops around them.

The effects of experimental conditions on the morphology of copper precipitates are also observed.

§1. 緒 論

半導体中の金属不純物の析出は種々の格子欠陥とともに、電気的性質に大きな影響を与えることが指摘されている¹⁾。したがって半導体中の結晶構造の研究は、デバイスの性能および安定性向上等に関して基礎的な重要性をもつものである。

一般に Si や Ge などの共有結合半導体に固溶される Cu 原子には置換型原子 Cu^s と格子間型原子 Cu^i が存在するので Cu 原子の拡散は、置換型および格子間型両方の機構によっておこる。このような拡散は解離拡散とよばれている。解離拡散では格子間原子になっているのは溶質原子の一部であるが、格子間型の拡散が置換型原子

のそれより著しく速いので、実効的な拡散速度は前者に支配される。

いま Cu を固溶した Si を高温から冷却すると、まず式 (1) の反応が右へ進み格子間型原子 Cu^i と空孔 V が生じ、いわゆる Frenkel 欠陥が形成される。



このとき熱力学的平衡濃度以上の欠陥があれば母相から Cu の析出がおこる。この Frenkel 欠陥が、たとえば転位などに遭遇すると、空孔 V は転位に吸収され、同時に格子間原子 Cu^i は転位のまわりに囲滞される。このような不純物原子が多数集合することにより析出の核となる。この他に Si 中の酸素や、ドーブされたリン、ホウ素

原子等による構造のゆらぎが存在する場所等にも析出の核が生じる。一たん析出の核が生じると他の不純物原子の集積により、熱力学エネルギーの減少と析出物の成長がおこる。

このようなCuの析出形態をX線トポグラフィによって非破壊的に観察し、いくつかの知見を得た。S. M. Hu²⁾は赤外線顕微鏡を用い観察し、Si中のCuの析出は6つの同等な $\{110\}$ 面上に $\langle 110 \rangle$ 方向へのだ円状におこることを報告している。しかし本研究の結果は、S. M. Hu²⁾の観察結果以外の析出形態の存在を指摘した。また、X線トポグラフィはバルク結晶内部の幾何学的な析出の形態の観察を可能にするだけでなく、析出物およびその周囲の格子歪、転位あるいは母相の完全性についての情報も与える点で他の観察方法とはきわだった特徴をもっている。本論文では、Si中での種々の拡散条件のもとで析出するCuの形態について上記の観察結果を述べる。

§ 2. 実験方法

2.1. 試料の準備

この研究に用いたSiはフローティングゾーン法により得られたP添加n型Si、およびB添加p型Siウェファーである。不純物濃度は 1.7×10^{14} [1/cm³]であ

表 1

試料 No	加熱 方式*	拡散温度 (°C)	拡散時間 (hrs)	導電の型	
				拡散前	拡散後
1	I	800	4	n	n
2	I	900	2	n	n
3	I	1000	1	n	n
4	I	1000	2	n	n
5	R	1000	4	n	n
6	I	1100	2	n	p
7	R	1200	4	n	p
8	R	1200	2	n	p
9	I	1000	4	p	p

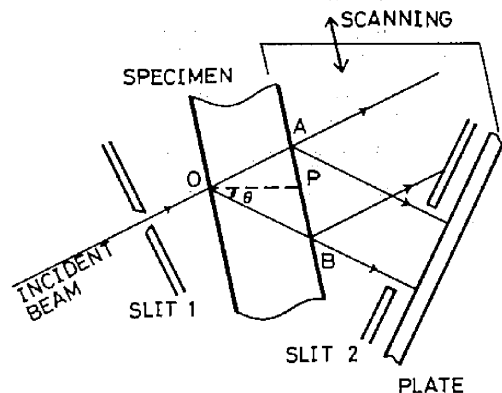
*ただし I : 誘導加熱
R : 抵抗加熱

* 透過型トポグラフィにおいては試料の厚さ l は、線吸収係数を μ として、 $l \sim \mu^{-1}$ のとき消衰効果による鮮明なコントラストが得られる³⁾。SiをMoK α_1 線で観察する場合の最適試料厚は約0.7 [mm]となる。

り、表面方位は(111)である。このSiウェファーの片面にCuを 1×10^{-7} [Torr]の真空中で約1 [μ m]厚に蒸着し、窒素ガス中で抵抗加熱または誘導加熱により種々の条件のもとで拡散を行なった。拡散温度から室温までの冷却はいずれも四塩化炭素(CCl₄)液体浴による。その後研磨および化学エッチングによってトポグラフ観察に適する0.7 [mm]程度の厚さにした⁴⁾。各試料の拡散条件、導電の型を表1にまとめる。

2.2. X線トポグラフ観察

高輝度微焦点X線源から出るX線の角度広がり(第1スリットで約 3×10^{-4} [rad])とし、K α_1 線のみが試料で回折するようにする。結晶内には動力学回折効果により、図1の三角形OAB ($\angle AOB = 2\theta$; θ : Bragg角)内に波動場が生じる。このままでは乾板上に記録される情報は三角形OABの部分だけによるものであるから、試料全体のトポグラフを得るために試料と乾板とを同時に走査させる。以下のトポグラフ観察に用いた特性X線はMoK α_1 である。X線源の焦点は出力40 [kV] \times 2 [mA]のもとで 0.1×1 [mm²]の大きさ(見かけの焦点サイズ 0.1×0.1 [mm²])として用いた。



図—1 Lang トポグラフィの原理
O P は反射面を示す。

§ 3. 実験結果および考察

3.1. 析出物の幾何学的形態の分類

観察された析出物の幾何学的形態は、ほぼ次の3つのタイプに分類できる。

(a) 粒状析出物

写真1はNo.1の試料の220トポグラフである。析出物の大きさは10~50 [μ m]で、比較的拡散温度の低い

場合に生ずる。優先的な成長方向はない。

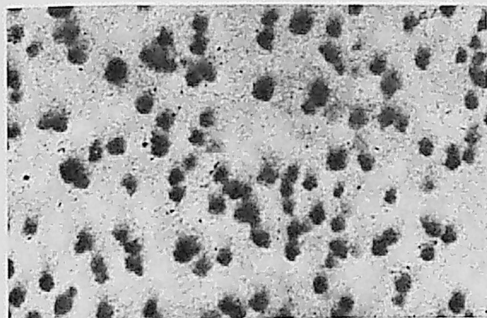


写真1 試料No. 1のトポグラフ, $g = [022]$,
スケールは200 [μm].

(b) 一定の成長方向をもつ析出物

誘導加熱で拡散温度が1000~1100°C,あるいは抵抗加熱で1200°Cの場合に見られる。写真2は試料No. 3, 写真3は試料No. 8の220トポグラフである。析出物の大きさは最大0.7 [μm] にもおよぶ。

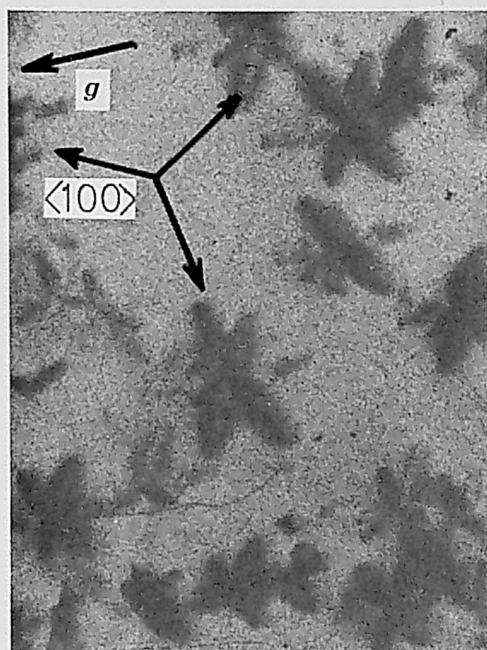


写真2 試料No. 3のトポグラフ, $g = [022]$,
スケールは200 [μm].

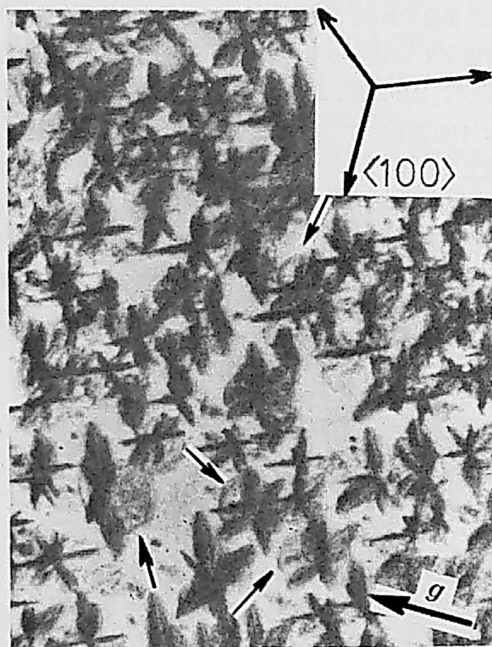


写真3 試料No. 8のトポグラフ, $g = [022]$,
スケールは400 [μm].

(c) 一定の形をもたない析出物

p 型ウェファーに拡散した場合に見られる。写真4はNo. 9の試料の220トポグラフである。誘導加熱で拡散温度が高い場合にもこの種の析出物が生じる。



写真4 試料No. 9のトポグラフ, $g = [022]$,
スケールは200 [μm].

3.2. 優先方位成長をした析出物の形態

分類(b)の析出の成長は低指数方向 ($\langle 100 \rangle$ または $\langle 110 \rangle$) におこる。写真5はNo. 6の試料の220トポグラフである。析出物は $\langle 100 \rangle$ 方向に棒状の成長と, $\langle 110 \rangle$ 方向に長径をもつ円状の成長がおこっていることがわかる。この $\langle 110 \rangle$ 方向は3つあり, いずれも $\langle 110 \rangle$ 方

向に垂直である。回折線方向から立方晶を見た場合、等価な3つの面が大きく現われ、かつ $\langle 110 \rangle$ 方向を含むものは $\{110\}$ 面である。したがって、この円状の析出は $\{110\}$ 面上におこっていると考えられる。この $\{110\}$ 面上の析出はまわりの格子歪、あるいは溶質濃度分布などの影響をうけるので成長の程度は一般に異なっている。この析出物の幾何学的モデルを図2に示す。実際に観察される析出は図において、例えば析出の一部の葉(A, B, ……、a, b, ……等の中の1つまたは少数個)の成長が抑制されている。

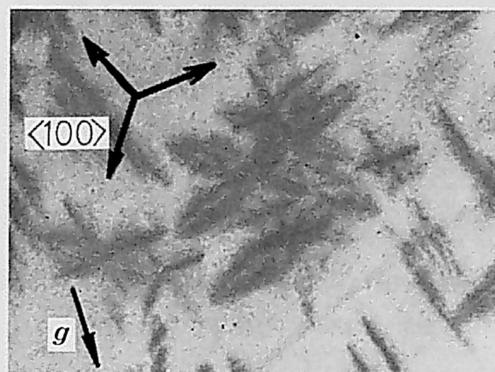


写真5 試料No. 6のトポグラフ, $g = [022]$,
スケールは200 [μm]

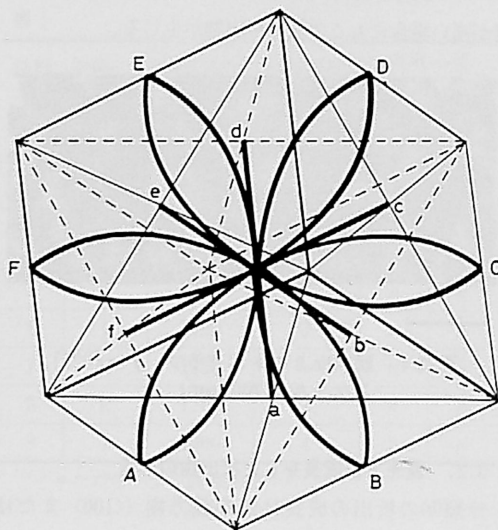


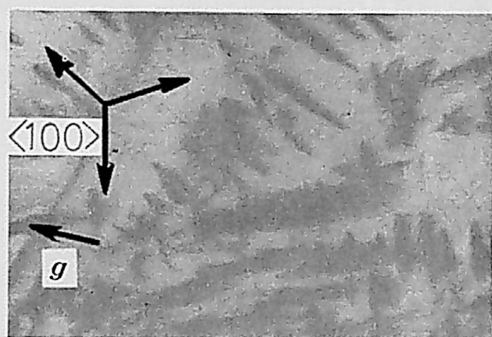
図-2 析出形態のモデル
220 トポグラフの回折線方向から立方
晶を見た。太線が析出物を表わしてい
る。

3.2. 転位線上への優先析出と転位の清浄効果

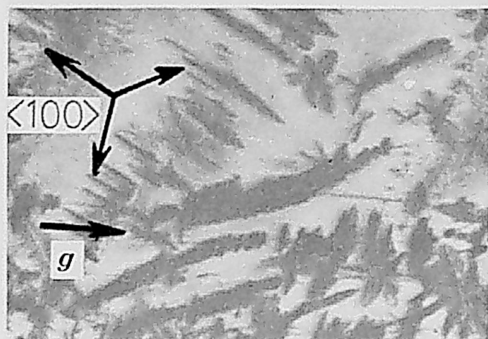
写真6(a)および(b)は試料 No. 7 のトポグラフで、それぞれ220反射および $\bar{2}20$ 反射である。これらは転位線にそう同一析出物を異なる方向から観察したものである。両者の比較から析出の成長方向は、転位線に垂直でかつ $\langle 100 \rangle$ であることがわかる(図3)。

写真7は試料 No. 4 の220トポグラフで、析出は $\langle 100 \rangle$ に垂直な $\langle 110 \rangle$ 方向におこっている。

また写真6(a), (b), および写真7は、転位線のまわりは小さな析出が生ぜず比較的完全であることを示している。転位は空孔等の点欠陥の消滅する場所となるため、まわりの欠陥は転位にひき込まれる。このため転位のまわりでは析出がおこりにくくなる。すなわち転位は清浄作用をもつといえる。



(a)



(b)

写真6 (a) $g = [022]$, (b) $g = [0\bar{2}2]$, いず
れも試料No. 7 のトポグラフである。
スケールは400 [μm]。同一析出物を
異なった角度から見ている。

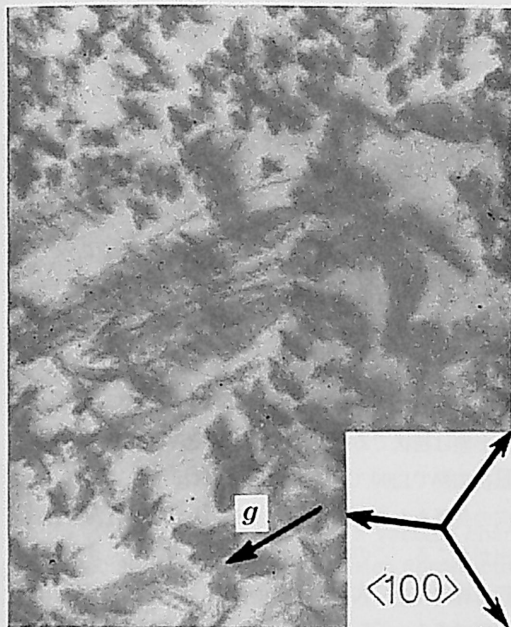


写真7 試料No. 4 のトポグラフ, $g = [0\bar{2}2]$,
スケールは $400 [\mu\text{m}]$



写真8 試料No. 2 のトポグラフ, $g = [\bar{1}1\bar{1}]$,
矢印で示すところにペンデル縞の間隔の収縮が見られる。

3.4. 析出物のコントラスト

写真9は試料 NO. 8 の111トポグラフであり, これは写真3の試料を異なる回折ベクトル g で観察したものである。写真3および写真9の比較より g ベクトルに平

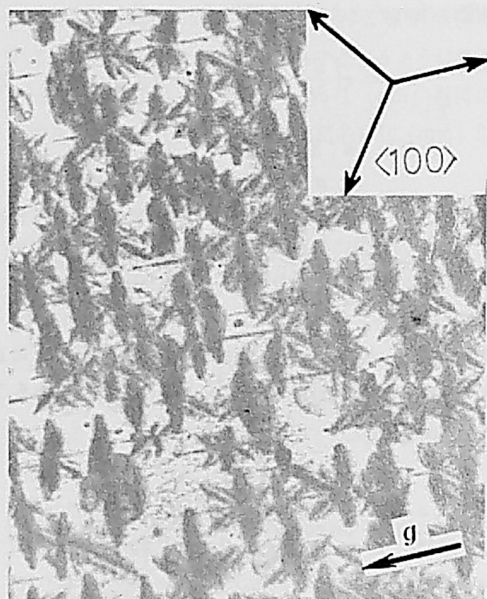
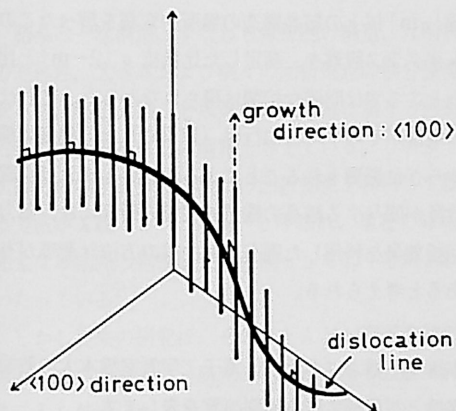


写真9 試料No. 8 のトポグラフ, $g = [\bar{1}1\bar{1}]$,
写真3と同一試料を異なった g ベクトルでとったものである。スケールは $400 [\mu\text{m}]$



図—3 転位線にそう析出

3.3. 析出物のまわりの歪

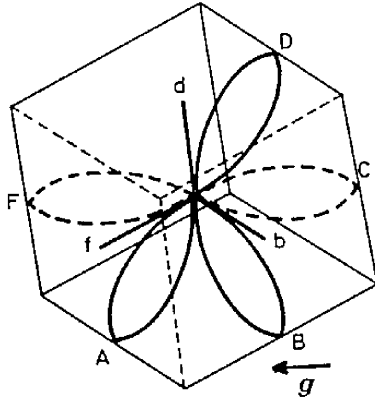
析出物と母材結晶とは, 熱膨張係数が異なるため冷却中に析出物のまわりに歪場が生じる。

写真8は試料 No. 2 の111トポグラフであり, ペンデル縞⁵⁾とよばれる一種の等厚干涉縞中に見える析出物を示している。析出物のまわりではペンデル縞の間隔が収縮している。動力学理論¹⁾によれば, 厚さ勾配の等しい場

所におけるペンデル縞の間隔は完全結晶では等しくなるが, 微小な格子歪が存在するところではその間隔の収縮がおこる⁵⁾。したがって析出物のまわりには数十 $[\mu\text{m}]$ 程度の長範囲格子歪が存在することがわかる。

この歪は析出物の内部, あるいは母材結晶との界面に発生する転位によって緩和される。写真3に析出物から発生したループ状の転位線(矢印)が見られる。

行な円状の析出物のコントラストは消えている。その様子を図4に示す。



図—4 析出物コントラストの消滅点線で示す C, F の析出葉が g ベクトルと平行なため消えている。

歪をもつ結晶に対する動力学回折理論⁶⁾によると、回折強度は 'force' とよばれる関数 f

$$f = \pi \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) (g \cdot u) \quad (2)$$

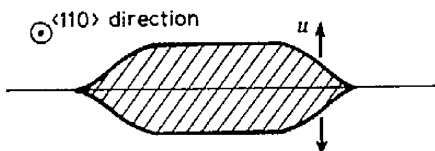
ただし u : 原子変位ベクトル

x : g ベクトル方向にとった座標

z : 入射面内で格子面に平行な方向 (エネルギーの流れの方向) の座標

c : $\tan \theta$

に比例する。したがって、析出物による原子変位 u は g ベクトルに垂直、すなわち長径に垂直な平面内にあることがわかる。



図—5 析出物のまわりの原子変位
<110> 方向から見た析出物の断面であり、 u は原子変位ベクトルである。

写真5によってもわかるように、 $\{110\}$ 面上の析出物のコントラストはその縁で強い。これは円状析出物の縁の格子歪が大きく、中央部では小さいことを示す。

以上のことから、析出物が周囲の結晶に与える原子変位の様子を図示したのが図5である。

4. 結 語

種々の条件のもとで Cu を拡散した Si 中の析出形態を X 線トポグラフィによって観察し、以下のような知見が得られた。

拡散温度が 900 °C 以下の比較的低い場合には、析出物の形態は粒状である。それが誘導加熱で 1000 ~ 1100 °C、抵抗加熱で 1200 °C 程度になると $\{110\}$ 面上に $\langle 110 \rangle$ 方向の長径をもつ円状析出、および $\langle 100 \rangle$ 方向の棒状析出がおこる。この円状析出物が周囲におよぼす歪は円の縁において大きく、その範囲は縁から数十 $[\mu\text{m}]$ 程度である。さらに拡散温度が高い試料、あるいは p 型ウェファーに拡散した試料においては、析出物は高密度で分布し、形は不定形でその大きさは小さい。

転位は析出の核となりやすく、比較的大きい析出物の周囲にはループ状の転位群が発生している。

数 $[\mu\text{m}]$ 以上の結晶構造の場地的変調を調べたこの X 線トポグラフ観察を、測定した比抵抗 ρ $[\Omega\text{-m}]$ と比較したところでは明確な相関は得られなかった。これは電子の散乱がその平均自由行程 (数百 Å) と同程度の構造のゆらぎに影響されることによる。いいかえれば、電子の散乱が関与する結晶の電気的性質の研究には、動力学的回折効果を利用した固有反射曲線の方位計測等が有効であると考えられる。

本論文を結ぶにあたり、電子工学教室橋本太吉教授のご支持とご理解に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. E. Lawrence: J. Electrochem. Soc. 860 (1968).
- 2) S. M. Hu, M. R. Poponiak: J. Appl. Phys. 2067 (1972).
- 3) たとえば A. R. Lang: Recent Application of X-Ray Topography. (Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, Ed. by S. Amelinckx et al., North-Holland, 1970).
- 4) N. Kato, A. R. Lang: Acta Cryst. 287 (1959).
- 5) N. Kato: Acta Cryst. 526, 627 (1961).
- 6) N. Kato: J. Phys. Soc. Japan. 1785(1963), 67 (1964), 971(1964).