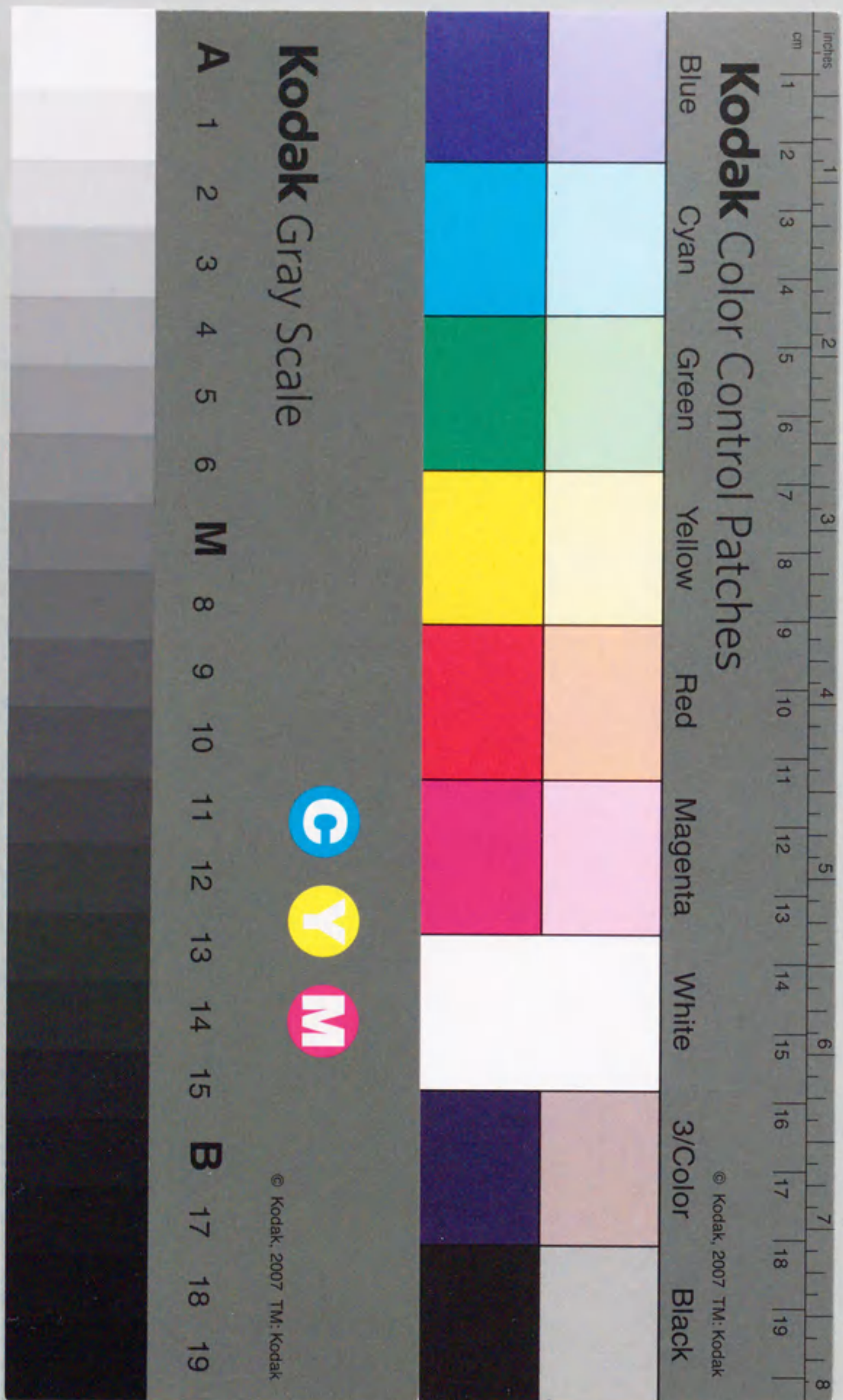


報告番号 甲第 2976 号

シリコン結晶における微小格子歪の
X線トポグラフィによる研究

木村 滋



①

シリコン結晶における微小格子歪の
X線トポグラフィによる研究

木村 滋

目次

序論	1
第1部 シリコン結晶中微小欠陥が形成する格子歪の研究	3
第1章 動力学的回折理論	5
1. 1 2波近似による取り扱い	5
1. 2 ブラッグケースでの回折曲線	15
1. 3 ラウエケースでの回折理論	17
1. 4 非対称反射の効果	19
1. 5 多重回反射の効果	20
1. 5. 1 対称反射の場合	20
1. 5. 2 非対称反射の場合	21
第2章 発散角が0.01秒以下に平行化された入射X線束による 平面波X線トポグラフィ	22
第3章 A欠陥を含むFZ-シリコン結晶の場合	24
3. 1 試料	24
3. 2 結果及び考察	24
第4章 D欠陥を含むFZ-シリコン結晶の場合	29
4. 1 試料	29
4. 2 結果及び考察	29
第5章 急冷CZ-シリコン結晶の場合	38
5. 1 試料	38
5. 2 格子間酸素濃度分布の測定	39
5. 3 結果及び考察	39
第6章 結論	46

第2部 シリコン結晶表面研磨歪の研究	47
第1章 動力学的回折の拡張理論	49
第2章 表面選択性X線トポグラフィによる シリコン研磨表面の観察	54
2.1 実験方法	54
2.2 結果及び考察	56
2.2.1 (001)表面試料	56
2.2.2 (111)表面試料	58
第3章 拡張理論の有効性の実証	61
3.1 実験方法	62
3.2 結果及び考察	64
第4章 結論	69
総括	70
付録	72
1. 動力学回折理論の基本方程式の導出	72
2. X線の偏光の影響	81
3. 水平多軸精密回折計	82
謝辞	84
文献	85

序論

シリコン単結晶は1958年に無転位化¹⁾に成功して以来、今日ではその製造技術も高度に洗練され、無転位はもちろんのこと、酸素や炭素濃度の低減や重金属不純物の極低濃度化が実現している。現段階では、次の問題として真性点欠陥（空孔や格子間シリコン）やその集合体のような微小欠陥の制御が重要になりつつある。事実、初期酸素濃度が同じでも、急冷状態になっていると考えられる成長初期のコーン部や結晶周辺部では均一核形成理論²⁾では説明がつかないような異常な酸素析出がおこることや、酸化膜耐圧が結晶の引き上げ速度に強く影響するという報告もあり、これらの発生原因として点欠陥の凍結が考えられている³⁾。そのため、これまであまり問題にならなかったシリコン中のこの種の微小欠陥の研究が非常に重要になってきている。

また一方、シリコンデバイスの微細化に伴って、デバイスが直接形成されるシリコンウェーハ表面の完全性への要求も、益々激しいものになってきている。現在、ウェーハ表面の最終処理はメカノケミカル（MC）研磨によって行われているが、このような表面の結晶性がどの程度完全かを調べることは非常に重要である。

シリコン結晶の評価法として、X線トポグラフィ⁴⁾は非破壊で広い範囲の欠陥の分布状態に対する知見が得られるため非常に有効な方法とすることができる。しかしながら、微小欠陥は結晶内に導入される歪が非常に弱い場合、またMC研磨ダメージではそのダメージ領域が非常に浅いため、通常のX線トポグラフィでは評価不可能であった。

そこで、これらの困難を克服すべく、微小欠陥に対しては非常に格子歪に敏感なX線トポグラフィ^{5,6)}を開発し、それを用いてas-grown結晶に存在する微小欠陥が形成する格子歪の研究を進めた。この研究により、浮遊帯域融解（FZ）法で育成したA欠陥を含むシリコン結晶とD欠陥を含むシリコン結晶、及び、チョクラルスキー（CZ）法で結晶を育成途中で融液から切り放すことによって急冷したシリコン結晶について、微小欠陥による格子歪分布が明らかになった。

一方、MC研磨によって生ずるダメージについては、表面の極近傍に存在する格子歪に敏感なX線トポグラフィ（表面選択性トポグラフィ）⁷⁾を

開発し、MC研磨によって、数10 nm以下の表面層が歪を持つことを見いだした。さらに、表面方位の違いによって、研磨ダメージに違いのあることも見いだした。

本論文は、上述したX線トポグラフィによるシリコン結晶の格子歪の研究を総合的にまとめたもので、2部から成る。第1部では、シリコン中の微小欠陥を研究するために開発した”0.01秒以下に平行化された入射X線束による平面波X線トポグラフィ”とそれを使った研究結果を述べる。第2部では、MC研磨表面の評価を行うために開発した”表面選択性X線トポグラフィ”とその成果を述べる。最後に総括において、X線トポグラフィを用いたシリコン結晶の評価について今後の展望を述べる。

第1部 シリコン結晶中の微小欠陥が形成する格子歪の研究

シリコン中の微小欠陥の研究は、不純物が少なく真性欠陥の性質を抽出しやすいことから、FZ結晶が対象となり、多くの研究が1970年代を中心になされてきた。その結果、A欠陥（スワール欠陥）やD欠陥などの存在が銅デコレーションを施した後のX線トポグラフィによって確認された⁸⁾。A欠陥については、欠陥の位置にhillockを生じるエッチング法と、その部分を残して裏面からエッチングを行い、数cm²の面積を厚さ10 μm程度の薄膜にする技術により電子顕微鏡による観察が可能となり、すべてが格子間原子型の転位ループであることが判明した^{9,10)}。一方、D欠陥は均一分布を示し、渦状に分布するA欠陥とは異なった振舞いを示すため原子空孔型欠陥であると考えられているが¹¹⁾、直接的な証拠は未だにないのが現状である。

一方、CZ-シリコン中の微小欠陥の研究は、石英(SiO₂)製のるつぼ表面からとけ込む酸素不純物が10¹⁸ atoms/cm³程度存在することが製法上避けられず、真性欠陥だけを抽出するのが困難であったため、あまり行われていなかった。しかし、初期酸素濃度が同じでも、急冷状態になっていると考えられる成長初期のコーン部や結晶周辺部では酸素析出が非常に加速されることや、酸化膜耐圧が結晶の引き上げ速度に強く影響するという報告がなされ³⁾、これまであまり問題にならなかったCZ-シリコン中のこの種の微小欠陥の研究が非常に活発になってきた。なかでも、引き上げ途中で融液からインゴットを切り放すことにより、急冷状態になっているCZ-シリコンについては、通常のものと比較して酸素析出が非常に多くできることから、直接的な証拠はないにもかかわらず、急冷により凍結された点欠陥が酸素析出に影響しているのではないかと結論されている¹²⁻¹⁴⁾。

以上のように、今日までにシリコン中の微小欠陥で解明されたものはFZ-シリコン中のA欠陥以外にないのが現状である。これは、この種の微小欠陥の密度が低いこと、及び、サイズが小さく、その歪も非常に小さいために、観察領域の狭い電子顕微鏡による直接観察が非常に困難であることに起因している。そのため、この種の微小欠陥を研究するためには、大きな面積を測定でき、しかも、歪に高感度な測定法が必要であった。

そこで、格子歪みに非常に敏感なX線トポグラフィを開発し、その方法をA欠陥を含むFZ-シリコン結晶、D欠陥を含むFZ-シリコン結晶、及び、急冷したCZ-シリコン結晶に適用した。その結果、微小欠陥によって形成される格子歪分布が初めて明らかになった。第1部ではこの研究について記述する。

まず、X線トポグラフィの理解に必要な基礎として、動学的回折理論の概要を第1章で述べる。第2章では、本研究に用いたX線トポグラフィの手法を解説する。次に第3章で、A欠陥を含むFZ-シリコン結晶について、第4章では、D欠陥を含むFZ-シリコン結晶について、そして、第5章では、急冷したCZ-シリコン結晶について得られた結果をそれぞれ示し、第6章で、その総括をする。

第1章 動学的回折理論¹⁵⁾

1.1 2波近似による取り扱い

Ewald-Laueの理論による動学的回折理論の取り扱いは、誘電率が空間的な周期性をもって変化をしている媒体内の電磁場を、マックスウェルの方程式を、適当な境界条件の下で解くことからなっている(付録1参照)。普通の実験条件では、結晶中で入射方向に進む波数ベクトル k_0 をもつ波と回折方向に進む波数ベクトル k_h をもつ波を考える(この近似を2波近似と言う)。ここではその2波近似による取り扱いを述べる。また、ここでは k_0 と k_h を含む平面に垂直な成分(σ 偏光)のX線波についてのみ考える(k_0 と k_h を含む平面に水平な成分(π 偏光)の取り扱いについては付録2に記す)。

真空中の入射波 $E_0 = \exp(2\pi i K_0 \cdot r)$ で励起される結晶内のX線波は、2波近似の場合、次に示す2つのブロッホ波で表される。

$$D = D_0 \exp(2\pi i k_0 \cdot r) + D_h \exp(2\pi i k_h \cdot r) . \quad (1)$$

ここで、 E_0 は波数ベクトルが K_0 で表される真空中の波の振幅、 D_0 、 D_h は波数ベクトルが k_0 と k_h で表される結晶内の波の振幅である。 h を逆格子ベクトルとすると、 $k_h = k_0 + h$ の関係がある。また、真空中と結晶中の波数ベクトルの連続条件から、X線の入射する結晶表面に平行な単位ベクトルを t とすると、 $K_0 \cdot t = k_0 \cdot t$ である。 D_0 、 D_h は、マックスウェルの方程式から導かれる次の基本方程式を満足しなければならない。

$$\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} D_0 = \chi_\pi D_h , \quad (2)$$

$$\frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} D_h = \chi_h D_0, \quad (3)$$

ここで, $k^2 = K^2/(1-\chi_0)$ であり, K は真空中の波数, χ_0, χ_h, χ_h' は電気感受率のフーリエ成分である. 結晶構造因子 F_h を使って, χ_0, χ_h, χ_h' は次のように表わされる.

$$\chi_h = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F_h, \quad (4)$$

ここで, r_e は古典電子半径 ($r_e = e^2/mc^2 = 2.81794107 \pm 0.000000050 \times 10^{-13}$ cm), λ は波長, V は単位格子の体積である. 結晶構造因子 F_h は原子散乱因子 f_j を使って次のように表わされる.

$$F_h = \sum_j (f_j^0 + f_j' + if_j'') \exp(2\pi i h \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j}, \quad (5)$$

ただし, f_j は異常分散項を考慮すると,

$$f_j = f_j^0 + f_j' + if_j'', \quad (6)$$

であり, f_j', f_j'' は異常分散項の実数部と虚数部である. F_h が原子散乱因子の実数部 $f_j^0 + f_j'$ と虚数部 f_j'' から導かれた F_h' と F_h'' からなるとすると,

$$F_h' = \sum_j (f_j^0 + f_j') \exp(2\pi i h \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j}, \quad (7)$$

$$F_h'' = \sum_j f_j'' \exp(2\pi i h \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j}, \quad (8)$$

と定義され, $F_h = F_h' + F_h''$ で表わされる. F_h' と F_h'' は一般に複素数であり, F_h の実数部と虚数部を表わすものではないことに注意しなければならない. e^{-M_j} は温度因子と呼ばれ, 格子の熱振動による補正項である. 式(7)

と(8)を使って, χ_h は次のように表わされる.

$$\chi_h = \chi_h' + i\chi_h'', \quad (9)$$

$$\chi_h' = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F_h', \quad (10)$$

$$\chi_h'' = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} F_h''. \quad (11)$$

基本方程式(2)と(3)が0でない解を持つためには, 波数ベクトル $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_h$ は, 次の式を満足しなければならない.

$$\left(\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} \right) \left(\frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} \right) = \chi_h \chi_{h^*}. \quad (12)$$

この式は, 逆格子空間で先端がそれぞれ逆格子点OとHにある波数ベクトル \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_h が満たすべき始点の位置を表し, これを分散面と呼んでいる. 分散面は図1(a)に示すように, 逆格子点OとHを中心とした半径 k の球面 T_0 と

T_h を漸近面とする2葉の曲面である。一般の場合、 $|k_h|=k_h$ 、 $|k_o|=k_o$ とすると、

$$\frac{(k_o^2 - k^2)}{k_o^2} \approx \frac{2(k_o - k)}{K}, \quad (13)$$

$$\frac{(k_h^2 - k^2)}{k_h^2} \approx \frac{2(k_h - k)}{K}, \quad (14)$$

という近似をして、(12)式を次のように書き換える。

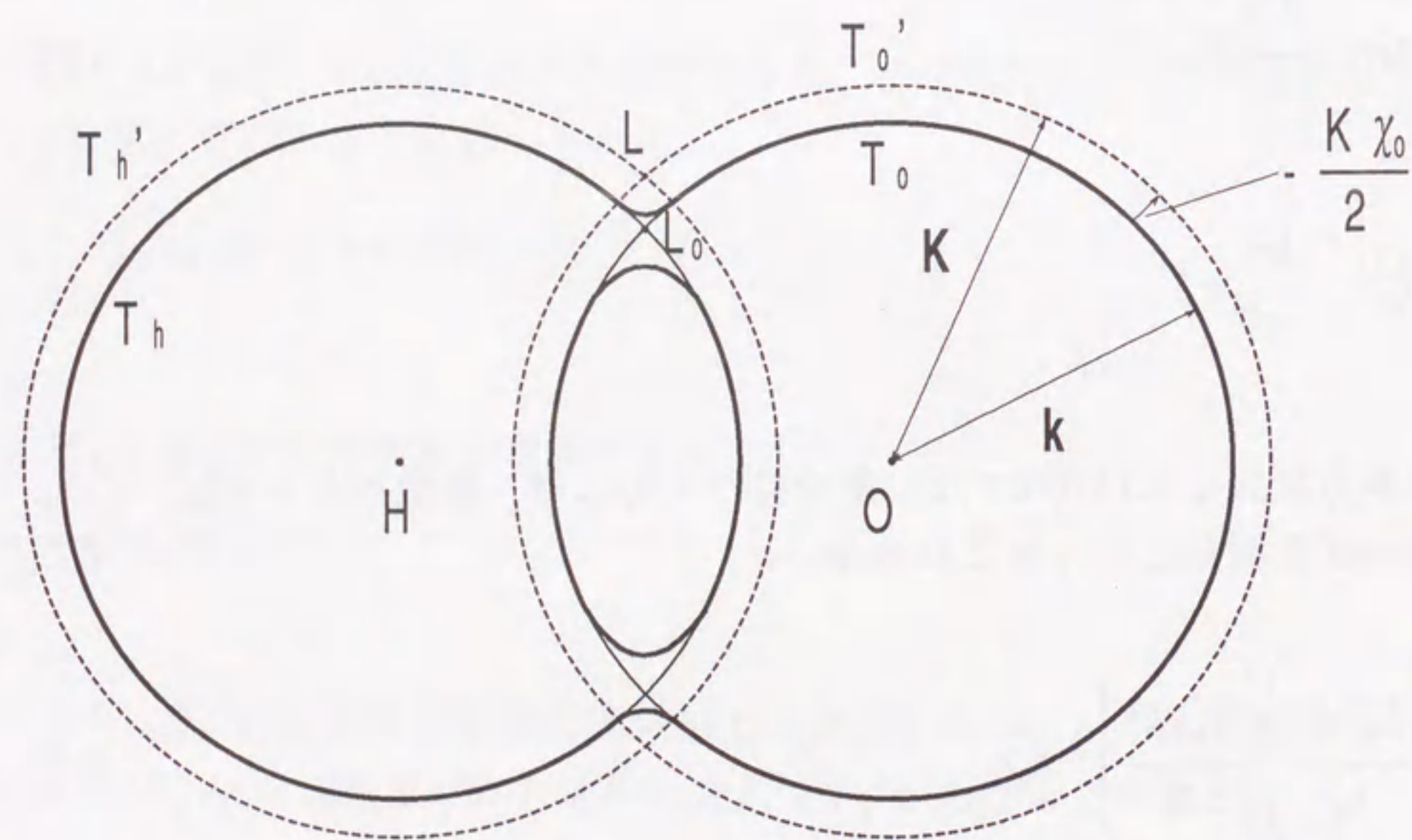


図 1(a) 2波近似の分散面(太線で表示)と逆格子空間との関係。OとHは逆格子点であり、それらを中心とした半径kの球面をそれぞれ T_o と T_h であらわしてある(それらの紙面内での交点が L_o)。また、その外側の破線は、真空中の波数Kを半径とする球面 T_o' と T_h' が描かれている。 L_o 付近は誇張して描かれてあり、実際の2葉の曲面間の最近接距離は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度である。

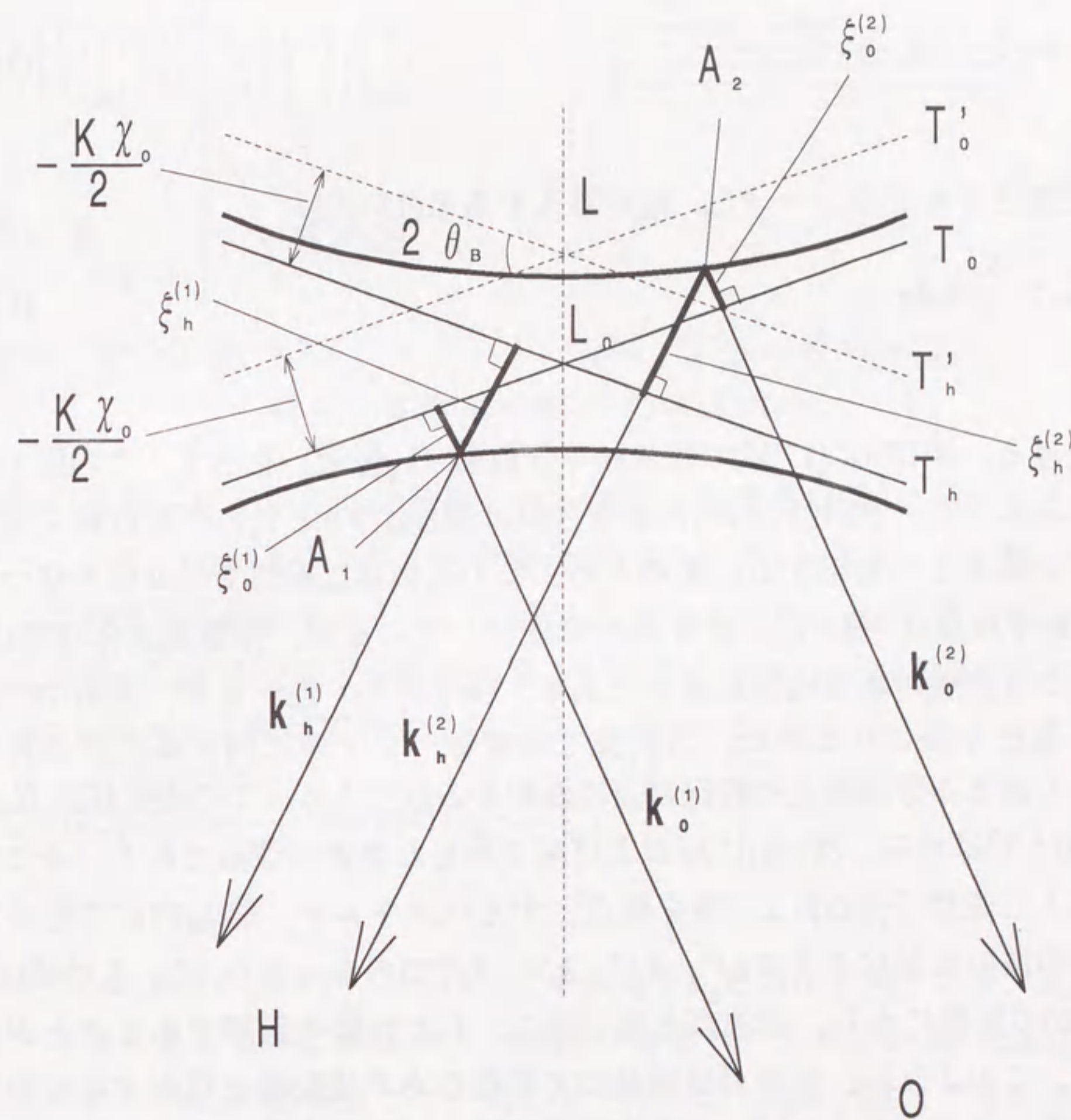


図 1(b) L_o 付近の分散面。 A_1, A_2 は伝波点と呼ばれ、その点から漸近線 T_o, T_h に下した垂線の長さが ξ_o, ξ_h である。

$$(k_0 - k)(k_h - k) = \frac{K^2}{4} \chi_h \chi_{\bar{h}} \quad (15)$$

ここで,

$$k_0 - k = \xi_0, \quad k_h - k = \xi_h, \quad (16)$$

で定義されるパラメータ ξ_0, ξ_h を導入すると(15)式は

$$\xi_0 \xi_h = \frac{K^2}{4} \chi_h \chi_{\bar{h}}, \quad (17)$$

と書ける。図1(b)に(17)式で表される分散面 (L_0 付近) を示す。この図で示されるように、式(13)と(14)による近似は図1(a)の T_0 と T_h の円を直線で近似していることに対応する。そのため、この近似は L_0 近傍でのみ成り立つ。図1(b)では点 O, H, L_0 を含む面内に注目しているが、分散面全体は線 OH のまわりに軸対称な回転双曲面である。後で詳しく述べるが、結晶中で実際に存在を許される波は、入射波との波数ベクトルに関する境界条件によって決まる分散面上の特定の点にかかわる波である。この点は伝波点(tie point)と呼ばれる。図1(b)に A_1 および A_2 で示した点が伝波点であり、そこを始点とし逆格子点 O および H を終点とするベクトルが、結晶内に存在する4つの波の波数ベクトル $k_0^{(1)}, k_0^{(2)}, k_h^{(1)}, k_h^{(2)}$ である。また、 ξ_0, ξ_h は式(15)と(16)の定義から、伝波点と漸近球 T_0, T_h との間の距離であることが分かる。このように、伝波点は結晶内で可能なある波動場を代表するものであって、これが決まれば、その波動場に関して必要な量がすべて決定できる。

実際に伝波点を求める場合には、図2(a)に示すように回折波が入射表面に対して入射波と別の側に出るラウエケースと、図2(b)のように同じ側に出るブラッグケースとを分けて考える。真空中と結晶中の波数ベクトルの連続条件から、 $K_0 t = k_0 t$ であることが境界条件によって必要であるため、入

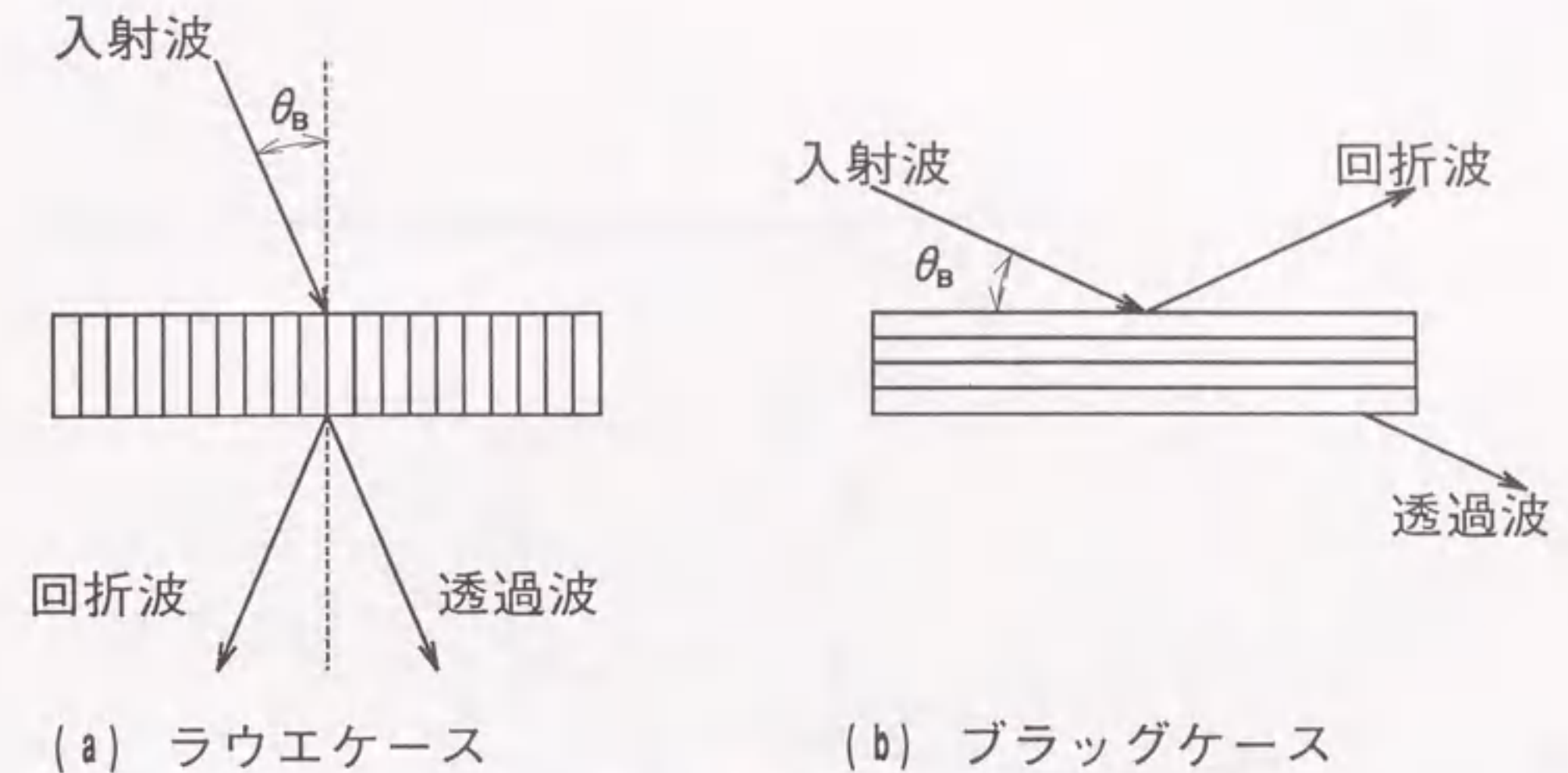


図2 入射波、回折波に対する結晶の配置。

射波の波数ベクトル K_0 と分散面上の伝波点との関係は図3に示すようになる。ここで、(a)がラウエケースの場合で、(b)がブラッグケースの場合である。この図から分かるように、位置が $-K_0$ で与えられる点 P を通る表面から結晶内部へ向かう法線と分散面の交点が伝波点となる。この図を使うと、 ξ_h は ξ_0 を使って次の式で表わされることが分かる。

$$\xi_h = \left(\xi_0 + \frac{K\chi_0}{2} \right) \frac{\epsilon |\gamma|_h + K\Delta\psi \sin 2\theta_B}{\gamma_0} - \frac{K\chi_0}{2}, \quad (18)$$

ここで、 θ_B はブラッグ角、 $\Delta\psi$ はベクトル K_0 と K_B とのなす角であり、 K_B はブラッグ条件をちょうど満足する入射波の波数ベクトルである。 $\Delta\psi$ の符号は、ベクトル K_0 が網平面となす角を θ とすれば、 $\Delta\psi = -(\theta - \theta_B)$ となるように選ぶ。 ϵ は、ラウエケースのときが1、ブラッグケースのときが-1である。 γ_0, γ_h は、結晶表面に垂直で内向きの単位ベクトルを n とすれば、それぞれ次のように定義される量である。

$$\gamma_0 = \frac{K_B \cdot n}{K}, \quad \gamma_h = \frac{(K_B + h) \cdot n}{K}, \quad (19)$$

式(17)と(18)より ξ_0 は次のように解かれる。

$$\xi_0^{(j)} = \frac{K|\chi'_h|}{2} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} [-(W+ig) \mp \sqrt{(W+ig)^2 + \epsilon(1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}]}, \quad (20)$$

ここで、複号は、上が $j=1$ に、下が $j=2$ に対応する。また、パラメータ W , g , κ , κ^* はそれぞれ次のように定義される量である。

$$W = \frac{1}{2|\chi'_h|} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \left[2\epsilon\Delta\psi\sin 2\theta_B + \chi'(\epsilon - \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}) \right]}, \quad (21)$$

$$g = \frac{\chi''_0}{2|\chi'_h|} \left(\epsilon \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} - \sqrt{\frac{|\gamma_0|}{\gamma_0}} \right), \quad (22)$$

$$\kappa = \frac{\chi''_h}{2|\chi'_h|}, \quad \kappa^* = \frac{\chi''_{\bar{h}}}{|\chi'_{\bar{h}}|}. \quad (23)$$

W は動力学回折における回折中心からのはずれを表わすパラメータである。結晶内外の波数ベクトルの表面方向成分が等しいことから、 $k_0^{(j)}$, $k_h^{(j)}$ は、 K_0 を用いて次のように表わされる。

$$k_0^{(j)} = K_0 - K\delta^{(j)}n, \quad (24)$$

$$k_h^{(j)} = K_0 + h - K\delta^{(j)}n, \quad (25)$$

$\delta^{(j)}$ は共鳴不足度 (resonance error) と呼ばれる量で、(20)式から次のように書ける。

$$\begin{aligned} \delta^{(j)} &= -\frac{\chi_0}{2\gamma_0} - \frac{\xi_0}{K\gamma_0} \\ &= -\frac{\chi_0}{2\gamma_0} - \frac{1}{4|\gamma_h|} \times [-(W+ig) \mp \sqrt{(W+ig)^2 + \epsilon(1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}]. \end{aligned} \quad (26)$$

また、(2)式と(20)式より振幅比 $c^{(j)} = D_h^{(j)}/D_0^{(j)}$ は次のように求められる。

$$c^{(j)} = \frac{2\xi_0^{(j)}}{K\chi'_{\bar{h}}} = \frac{|\chi'_h|}{\chi_{\bar{h}}} = \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} [-(W+ig) \mp \sqrt{(W+ig)^2 + \epsilon(1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}]} \quad (27)$$

以上の結果、結晶内に存在できる波の波数ベクトル $k_0^{(j)}$, $k_h^{(j)}$ と振幅比が求められる。実在する k_0 , k_h と D_0 , D_h 及び結晶外に生じる波は結晶表面での境界条件により、以後で示すように決定される。

1. 2 ブラッグケースでの回折曲線

ブラッグケースの場合、 $\gamma_0 > 0$, $\gamma_h < 0$, $\epsilon = -1$ であるので(26)と(27)式はそれぞれ以下のようにかける。

$$\delta^{(j)} = -\frac{\chi_0}{2\gamma_0} - \frac{1}{4|\gamma_h|} [-(w+ig) \mp \sqrt{(w+ig)^2 - (1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}] , \quad (28)$$

$$c^{(j)} = \frac{|\chi'_h|}{\chi_{\bar{h}}} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} [-(w+ig) \mp \sqrt{(w+ig)^2 - (1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}] . \quad (29)$$

一般に結晶表面での境界条件は、結晶外での波数ベクトル \mathbf{K}_0 , \mathbf{K}_h の振幅をそれぞれ E_0^e , E_h^e とすると次のように書ける。

$$D_0^{(1)} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r}) + D_0^{(2)} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r}) = E_0^e \exp(-2\pi i \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}) , \quad (30)$$

$$D_h^{(1)} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h^{(1)} \cdot \mathbf{r}) + D_h^{(2)} \exp(-2\pi i \mathbf{k}_h^{(2)} \cdot \mathbf{r}) = E_h^e \exp(-2\pi i \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}) . \quad (31)$$

これらの式は、(24)と(25)式の関係を使うと次のように書ける。

$$D_0^{(1)} \exp(2\pi i \mathbf{K} \delta^{(1)} z) + D_0^{(2)} \exp(2\pi i \mathbf{K} \delta^{(2)} z) = E_0^e , \quad (32)$$

$$c^{(1)} D_0^{(1)} \exp(2\pi i \mathbf{K} \delta^{(1)} z) + c^{(2)} D_0^{(2)} \exp(2\pi i \mathbf{K} \delta^{(2)} z) = E_h^e , \quad (33)$$

ここで、 $z = \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}$ である。

ブラッグケース (厚い結晶) では境界条件は上表面だけに存在するので(32)と(33)式は、入射ビームと回折ビームの振幅をそれぞれ E_0^i , E_h^r とすると、

$$D_0^{(1)} + D_0^{(2)} = E_0^i , \quad (34)$$

$$c^{(1)} D_0^{(1)} + c^{(2)} D_0^{(2)} = E_h^r , \quad (35)$$

となる。しかしながら $\delta^{(j)}$ の一方 ($\delta^{(2)}$) は虚数部が負になるため、 z が増えるにつれて増大する波になっている。このような波は無限に厚い結晶には存在できないので、 $D_0^{(2)}$ は0でなくてはならない。したがって、(34)と(35)式は次のように書ける。

$$\frac{E_h^r}{E_0^i} = c^{(1)} . \quad (36)$$

そして反射率は次式で与えられる。

$$R_{\text{Bragg}}(W) = \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} |c^{(1)}|^2 , \quad (37)$$

また、回折角度幅 ω_0 は $\Delta W = 2$ で定義されるので、角度の単位をラディアンとすると次の式で与えられる。

$$\omega_0 = \frac{2}{\sin(2\theta_B)} \sqrt{\frac{\gamma_h}{\gamma_0}} |\chi'_h| . \quad (38)$$

1. 3 ラウエケースでの回折曲線

ラウエケースでは、 $\gamma_0 > 0$, $\gamma_h > 0$, $\epsilon = 1$ であるので(26)と(27)式はそれぞれ以下のように書ける。

$$\delta^{(j)} = -\frac{\chi_0}{2\gamma_0} - \frac{1}{4\gamma_h} [-(w+ig) \mp \sqrt{(w+ig)^2 + (1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}] , \quad (39)$$

$$c^{(j)} = \frac{|\chi'_h|}{\chi_{\bar{h}}} \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_h} [-(w+ig) \mp \sqrt{(w+ig)^2 + (1+i\kappa)(1+i\kappa^*)}]}. \quad (40)$$

上表面 ($z=0$) と下表面 ($z=H$) での境界条件より(32)と(33)式は、それぞれ2組の連立式を与える。

$$D_0^{(1)} + D_0^{(2)} = E_0^i, \quad (41)$$

$$c^{(1)}D_0^{(1)} + c^{(2)}D_0^{(2)} = 0, \quad (42)$$

$$D_0^{(1)} \exp(2\pi i K \delta^{(1)} H) + D_0^{(2)} \exp(2\pi i K \delta^{(2)} H) = E_0^t, \quad (43)$$

$$c^{(1)}D_0^{(1)} \exp(2\pi i K \delta^{(1)} H) + c^{(2)}D_0^{(2)} \exp(2\pi i K \delta^{(2)} H) = E_h^t, \quad (44)$$

ここで、 E_0^i 、 E_0^t 、 E_h^t はそれぞれ入射、透過、回折ビームの振幅である。これらの式を解くと透過強度 $R_{Laue}^t(W, H)$ と回折強度 $R_{Laue}^h(W, H)$ は次のようになる。

$$R_{Laue}^t(W, H) = \left| \frac{E_0^t}{E_0^i} \right|^2 = \frac{|c^{(2)} \exp(2\pi i K \delta^{(1)} H) - c^{(1)} \exp(2\pi i K \delta^{(2)} H)|^2}{|c^{(2)} - c^{(1)}|^2}, \quad (45)$$

$$R_{Laue}^h(W, H) = \left| \frac{E_h^t}{E_0^i} \right|^2 \frac{\gamma_h}{\gamma_0} = \frac{|c^{(1)} c^{(2)}|^2}{|c^{(2)} - c^{(1)}|^2} |\exp(2\pi i K \delta^{(1)} H) - \exp(2\pi i K \delta^{(2)} H)|^2. \quad (46)$$

1. 4 非対称反射の効果

ここでは、ブラッグ配置（回折ビームが結晶表面から真空側に反射される場合）での非対称反射について考察する。簡単の為に、回折ビームが入射ビームと結晶表面に垂直なベクトルとが含まれる面内に存在する場合を考える。図4に非対称反射の主な特長を示す。まず第1に挙げられる特長は、非対称反射によってX線束の空間的な幅を拡大したり、縮小したりできることである。空間的な拡大（縮小）比は次式で与えられる。

$$M = \frac{S_h}{S_0} = \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} = \frac{\sin(\theta_B + \alpha)}{\sin(\theta_B - \alpha)}. \quad (47)$$

式中で、 S_0 、 S_h はそれぞれ入射X線束と回折X線束の幅であり、 θ_B はブラッグ角、 α は結晶表面と回折面との間の角度である。2つめの特長は、入射側の回折角度幅 ω_0 と出射側での角度幅 ω_h とに次のような関係があることである。

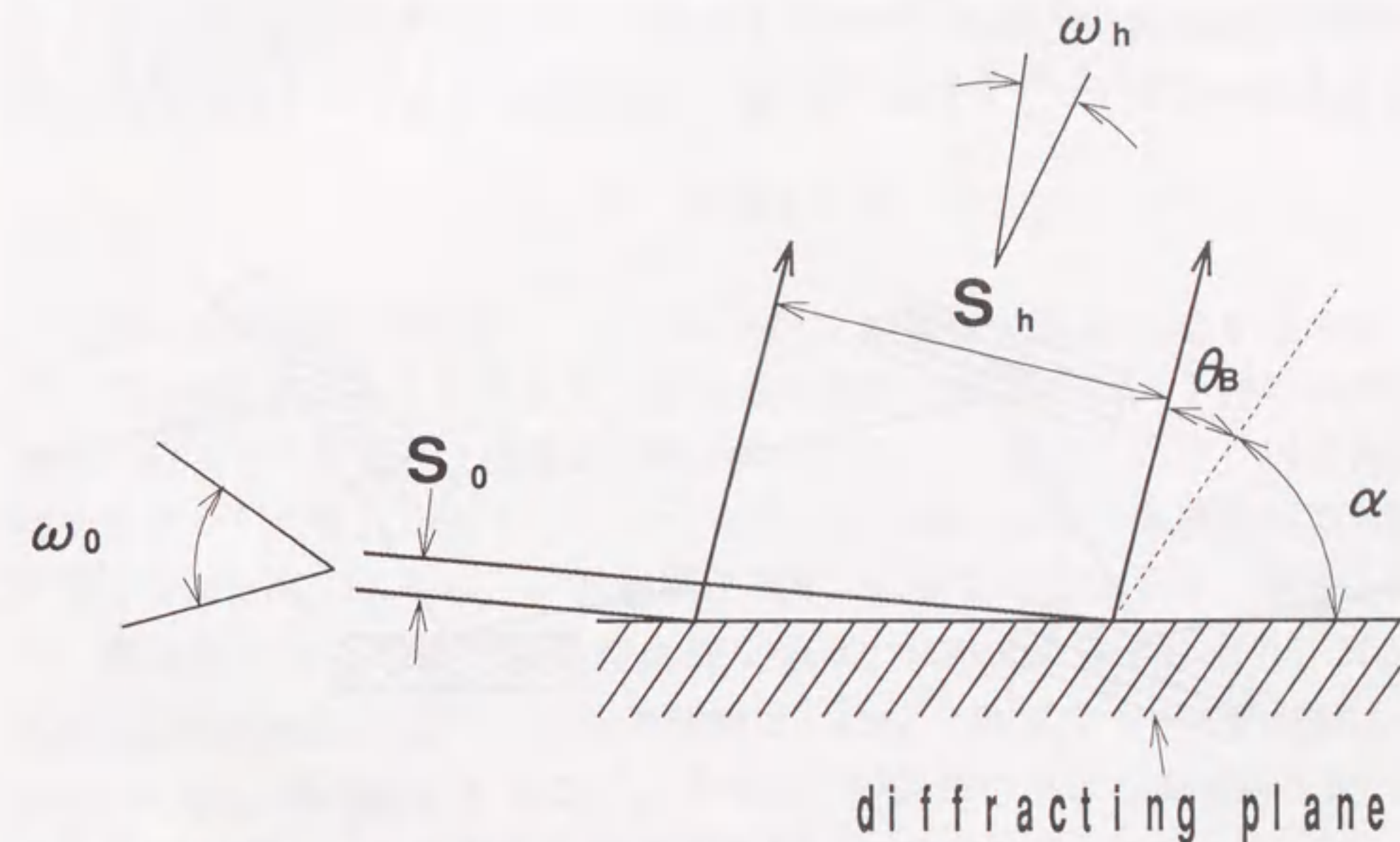


図4 非対称反射による入射、及び、回折X線束の空間的な幅と角度幅との関係。

$$\frac{\omega_0}{\omega_h} = \frac{1}{M} = b. \quad (48)$$

(48)式は、対称反射の場合の回折角度幅を ω_s とすると次のようにも書ける。

$$\omega_0 = \omega_s / \sqrt{b}, \quad \omega_h = \omega_s \sqrt{b}. \quad (49)$$

M と b はそれぞれ、拡大因子、及び、非対称因子と呼ばれる。

1. 5 多重回反射の効果

1. 5. 1 対称反射の場合

図5(a)のように、平行に配置された2枚の結晶板の間で表面に平行な格子面に対称反射を数回繰り返して行わせる場合、1回反射の時の回折強度の角度分布を R とすれば、 n 回の反射で R^n となる。このとき、 $|W| < 1$ の領域では回折強度は少し減るだけで、半値幅も1回反射の時の ω_s とほとんど同じであるのに対して、 $|W| > 1$ の領域では回折強度はほとんど0になり、図6

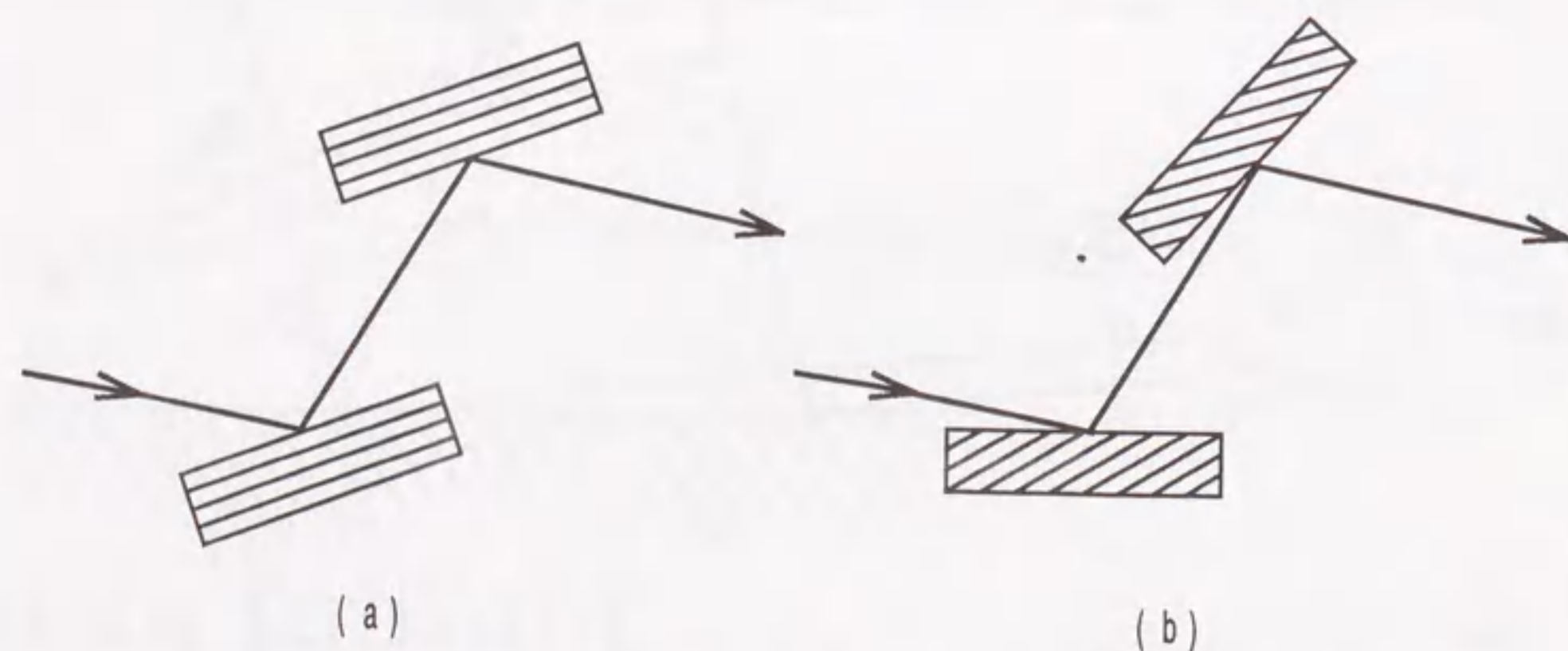


図5 多重回の対称反射(a)と多重回为非対称反射(b).

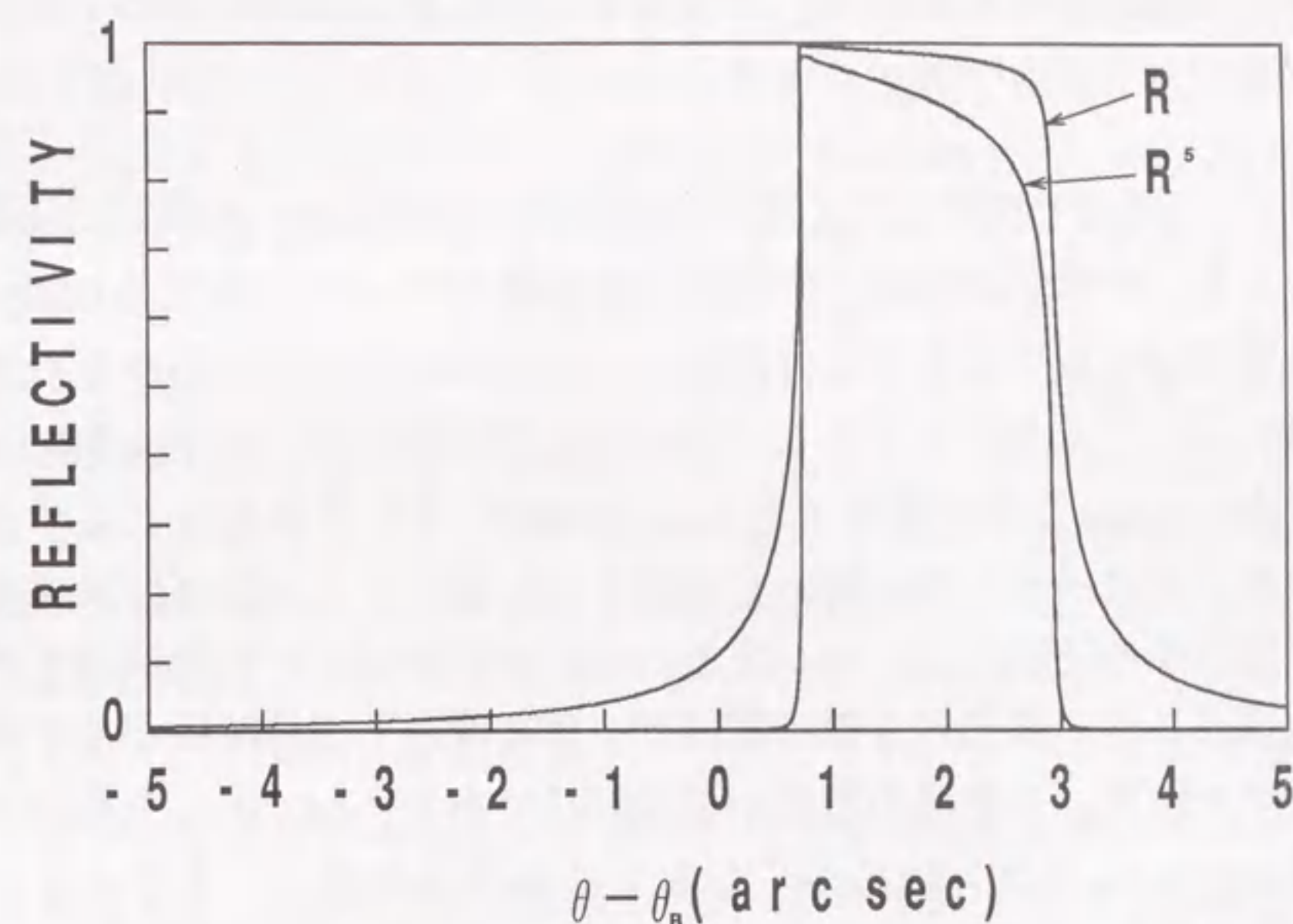


図6 多重回・対称反射による回折強度曲線。1回反射 R と5回反射 R^5 の比較 (Si 220 反射, 波長 0.072 nm, σ 偏光)。

に示すように裾を引かない角度分布のX線束が得られる。また、2回反射は、回折線を入射線と同じ方向に向かせるのにも利用される。

1. 5. 2 非対称反射の場合

対称反射の場合と同様に、互いに平行な格子面で反射を繰り返させるが、図5(b)に示すように各反射を非対称反射にする場合は、1回の非対称反射の時よりも更に、X線束の空間的な幅を拡大・縮小したり、回折角度幅を大きくしたり、小さくしたりすることが可能である。各結晶板での拡大因子を M_1, M_2, M_3 とし、非対称因子を b_1, b_2, b_3 などとすると、第1, 第2, 第3結晶からの回折線の空間的な幅は、(47)式からそれぞれ、 $M_1 S_0, M_1 M_2 S_0, M_1 M_2 M_3 S_0$ となり、回折角度幅は、(48), (49)式より、それぞれ、 $\sqrt{b_1} \omega_s, \sqrt{b_1 b_2} \omega_s, \sqrt{b_1 b_2 b_3} \omega_s$ となる。このため、視射角の小さな非対称反射 ($b < 1$) を繰り返すと、非常に小さな角度幅のX線束が得られる。

第2章 発散角が0.01秒以下に平行化された入射X線束による平面波X線トポグラフィ

図7に、本研究で使用したX線光学系の模式図を示す。使用した装置は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設のBL-15Cに設置されている水平多軸精密回折計¹⁶⁾である(付録3)。BL-15Cは偏向電磁石からの放射光を利用するビームラインであり、試料位置では最大で、水平方向60 mm、垂直方向6 mmのX線が使用できるように設計されている。ここで、水平方向のサイズはベリリウム製のX線取り出し窓のサイズにより、垂直方向は放射光自体の発散角によって決まっている。使用した光学系は5枚の結晶から構成され、最初の4枚の結晶で、0.01秒以下の角度広がりをもつ入射X線束を作り、5番目の結晶が試料結晶である。Mで示した最初の2枚の結晶は(111)シリコン結晶からなる2結晶モノクロメータであり、対称111反射により、0.072 nmの波長のX線を取り出している。単色化されたX線はスリットS1によって、水平方向30 mm、垂直方向1 mmに整形されC1結晶に入射する。C1、C2結晶はコリメータの役割をし、220非対称反射を非対称因子 $b=1/36$ で起こすように設計されている。試料に入射するX線束の角度広がり、 $\Delta\theta_{in}$ は

$$\Delta\theta_{in} = \sqrt{b_1 b_2} \omega_s, \quad (50)$$

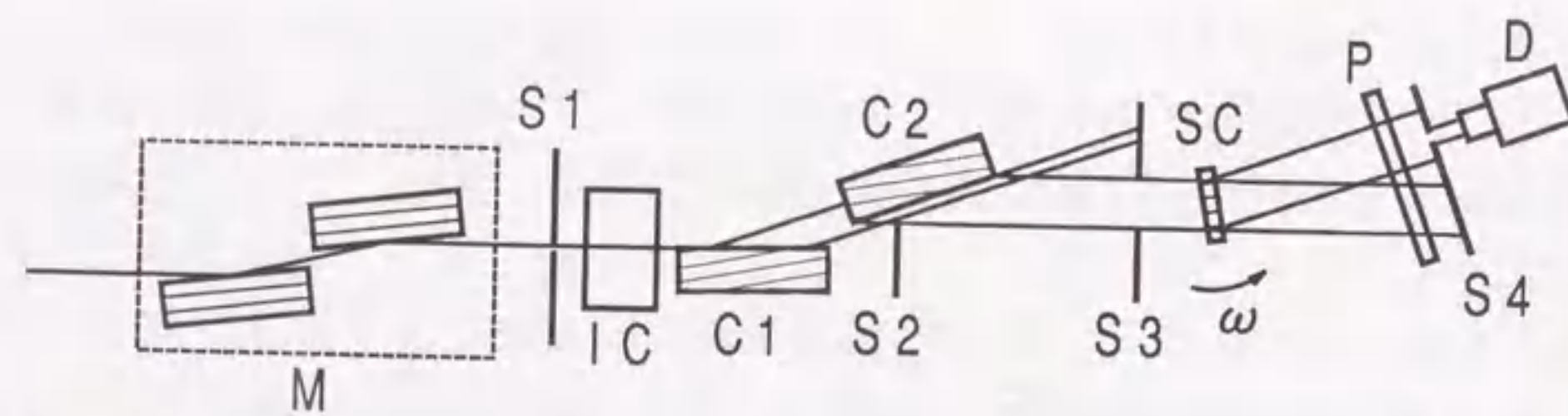


図7 実験配置の模式図。M: 2結晶モノクロメータ, (111)シリコン, 111対称反射, C1およびC2: コリメータ結晶, 220非対称反射, SC: 試料結晶, 220対称反射, ラウエ配置, IC: 入射X線強度モニタ, P: 写真乾板, D: シンチレーションカウンタ, S1-S4: スリット, ω は試料回転の正方向を表わす。

で与えられる。ここで、 b_1, b_2 はC1結晶とC2結晶の非対称因子であり、 ω_s は対称220反射のイントリンシックな回折角度幅である。この実験配置では、 b_1, b_2 はともに1/36であり、 ω_s は約2秒であるので、入射X線束の角度広がり0.01秒以下となる。そのため、ラウエケースでの試料結晶からの回折曲線は図8に示すような振動的なプロファイルとなる。その1つのサブピークの幅は、 10^6 ラジアン以下になるので、その1/10程度、 10^7 ラジアン以下の非常に小さなブラッグ条件の変化をコントラストの差異として検出できる。また、ラウエケースで試料を測定するので結晶内部の歪を検出するのに有効である。更に、C1、C2結晶は垂直方向にビームの拡大を行うため、試料結晶に入射するX線束のサイズは、 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 以上になっている。そのため、 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 程度以下の試料であれば、ラングトポグラフィのように試料を走査することなく固定したままで試料全体のトポグラフィが撮影可能になり、撮影時間の短縮にもなっている。トポグラフィ撮影は、試料とシンチレーション・カウンタとの間に原子核乾板(Iford L4, 50 μm 厚)を設置して行う。その際、乾板を透過してくるX線は、シンチレーション・カウンタによりモニターされ、入射条件のドリフトをチェックする。露光時間は、ストレージリングの運転条件2.5 GeV, 300 mAで約5分である。

第3章 A欠陥を含むFZ-シリコン結晶の場合⁶⁾

A欠陥は、FZ結晶中に存在する代表的な微小欠陥で、電子顕微鏡観察により格子間原子型の転位ループであることが判明している^{9,10)}。しかしながら、A欠陥の形成する歪が非常に小さいため、as-grown結晶でどの程度の歪が形成されているかはまったく分かっていなかった。そこで、この試料に対して、第2章で説明したトポグラフィを適用した。こうして得られたトポグラフィは、微小歪に対して高感度化され、as-grownのFZ-シリコン中に存在するA欠陥が形成する微小歪を定量的に検出できる。

3.1 試料

実験に使った試料は、結晶成長速度を2 mm/分で成長させた直径約50 mm、抵抗率約2000 Ω·cm、成長方向<111>の無添加FZ結晶から作製した。切断による加工歪層を化学エッチングで完全に除去した後、MC研磨により両面鏡面の平行平板になるように加工した。また、試料の隣接した部分から切り出したウェーハに銅デコレーションを施した後、ラング・トポグラフィを撮影して、結晶中にA欠陥が分布していることを確かめた。

3.2 結果及び考察

図8(a)に試料結晶の中心部分で測定を行ったロッキング強度曲線を示す。縦軸が回折強度を、横軸がブラッグ条件からのはずれ角 $\Delta\omega$ を表わす。このロッキング曲線には動学的回折理論から期待されるペンデル振動がはっきりと観察される。図8(b)には、理想的な平面波（角度ひろがりや波長ひろがりがない波）の入射X線に対して、試料厚さ351.5 μmで第1章の(46)式を使って計算した理論曲線を示す。(a)と(b)を比較すると、(a)の実測されたロッキング曲線では、 $|\Delta\omega|$ が大きいく所では振幅が小さくなっているが、それを別とすると一致がよいことが分かる。このことは、図7で示した光学系により非常に角度広がりやの小さい入射X線が作成できていることの証明になっている。そして、実験値のピーク間の谷が計算値ほど深くな

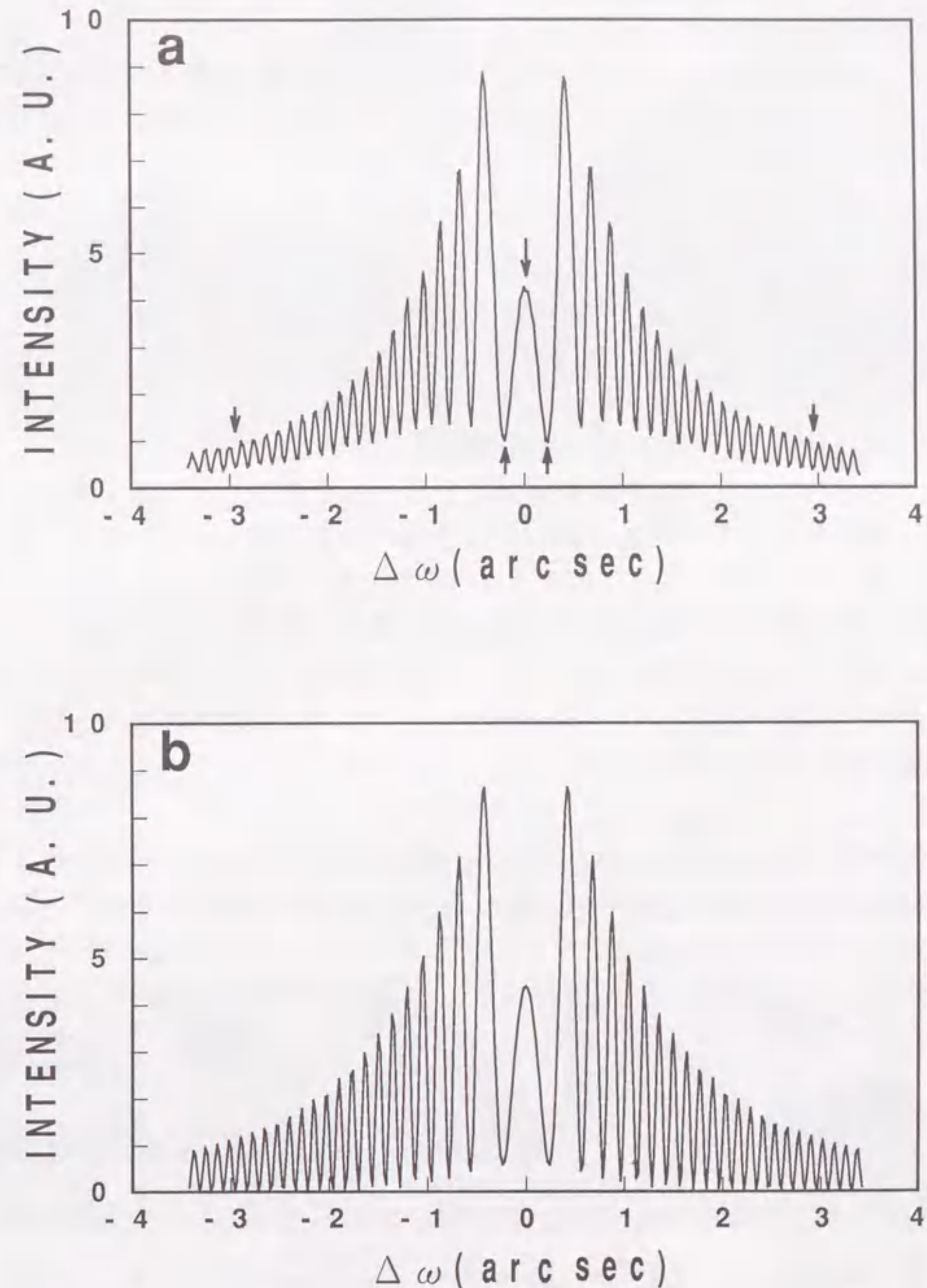


図8 (a)ロッキング強度曲線（測定値）. (b)試料厚さ351.5 μmで計算した理論強度曲線.

い理由としては、結晶にわずかながら歪があるために入射X線の可干渉性が悪くなったためと考えられる。

図9に一連のトポグラフを示す。これらはそれぞれ、図8(a)に矢印で示した $\Delta\omega =$ (a)2.96秒、(b)0.22秒、(c)0.00秒、(d)-0.22秒、(e)-2.96秒の5つの角度位置で撮影した。図9を見ると、すべてのトポグラフでウェーハの内部に向かってノコギリ刃状のコントラストが観察され、そのコントラストは、 $|\Delta\omega|$ が大きくなるにつれてはっきりして行くことが分かる。これは、図8(a)のロッキング曲線で観察された振動が等傾角（等 $\Delta\omega$ ）干渉縞として画像化されているためである。そのため、 $|\Delta\omega|$ が大きくなるにつれて図2に示したロッキング曲線のペンデル振動の間隔が狭くなり、わずかなブラッグ条件の変化に対してより敏感になっている。

これらのコントラストがA欠陥によるものであることを確かめるために、測定終了後に試料をSirtl液により室温で5分間エッチングし、そのエッチピットパターンとトポグラフを比較した。図10(a)には、図9(a)のトポグラフを拡大したものを、図10(b)には、エッチングを行った試料の写真を示す。これらを比較すると、(b)にみられる、a, b, cのスワール帯が(a)のトポグラフ上ではa', b', c'の位置に対応していることが分かる。このことから、図7に示したトポグラフにあらわれるコントラストはA欠陥によるものであることが確認できる。

次に、A欠陥を形成する歪の符号と大きさをトポグラフのコントラストから検討する。前にも述べたように、観察されているトポグラフのコント

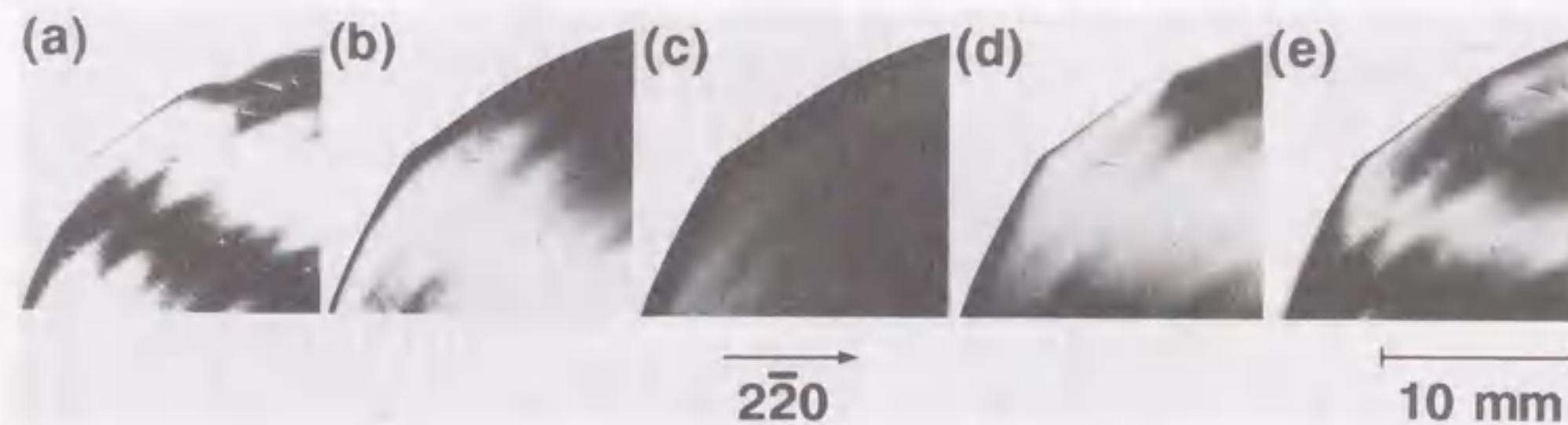


図9 試料結晶のトポグラフ。個々の撮影条件は、 $\Delta\omega =$ (a)2.96秒、(b)0.22秒、(c)0.00秒、(d)-0.22秒、(e)-2.96秒である。

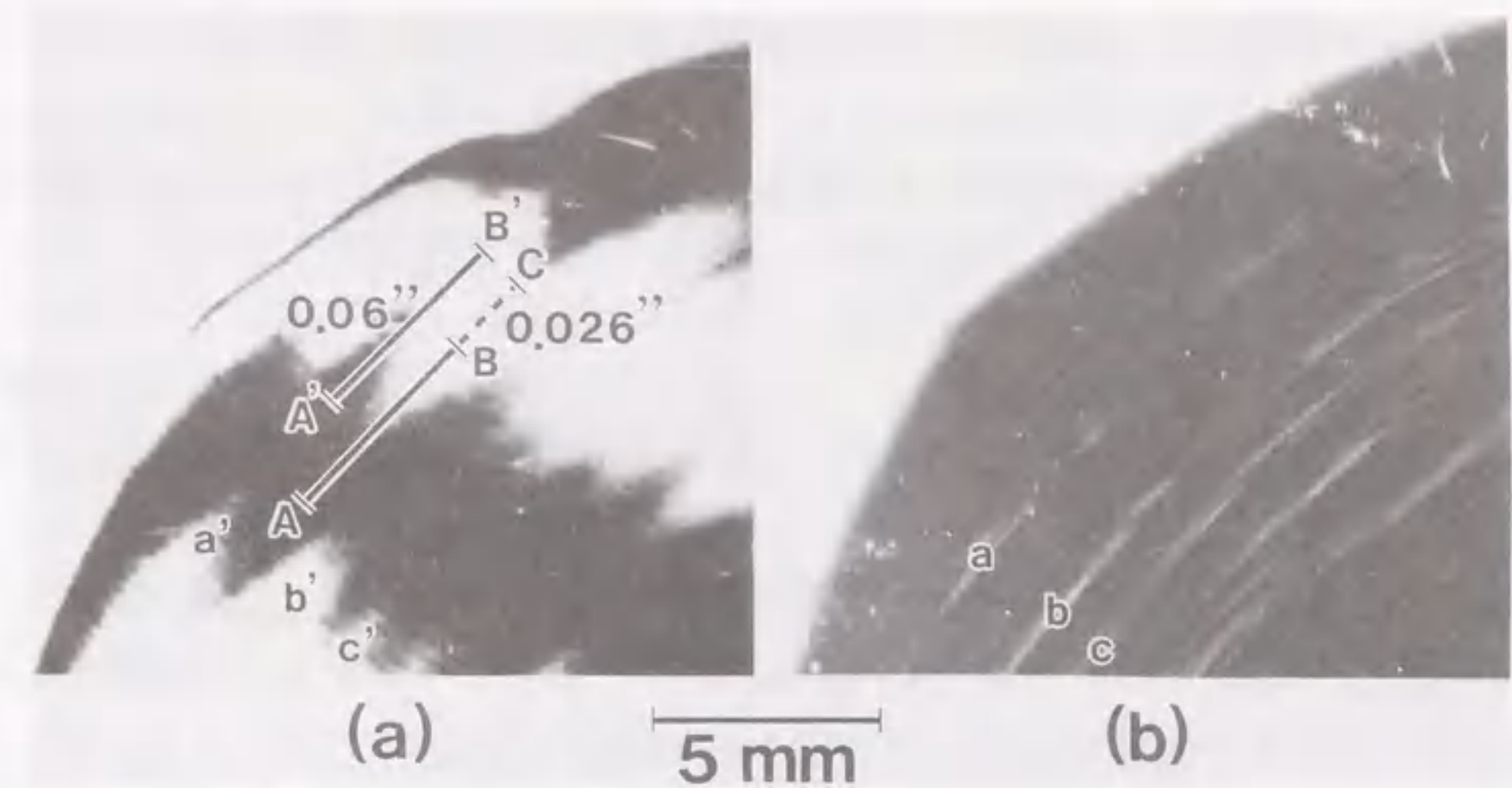


図10 トポグラフとエッチピットパターンとの比較。(a) 図9(a)を拡大したトポグラフ。(b) エッチピットパターン。

ラストは、等傾角干渉縞であるので、干渉縞の局所変化から $\Delta\omega$ の局所変化の大きさ、及び、方向が決定できる。図10(a)のAとBで示した位置は、それぞれ、A欠陥が存在しない領域での回折強度最大と最小の位置である。それらは、ちょうど $\Delta\omega = 2.96$ 秒付近でのロッキング曲線の山と谷の角度位置に相当し、その角度差は約0.06秒である。一方、Aスワール帯上では、それらの位置がA'とB'で示す位置にずれている。そこで、直線ABの延長線上にB'を平行移動した位置をCとし、図中に点線で示した長さBCと実線AB（実線A'B'と同等）の長さを比較すると、点線BCに相当する角度差は、次のように示される。

$$\left(\frac{BC}{AB}\right) \times 0.06 \text{ arc sec} = 0.026 \text{ arc sec.} \quad (51)$$

したがって、A欠陥が存在する領域と存在しない領域での $\Delta\omega$ の変化の大きさは0.026秒であると結論できる。更に、 $\Delta\omega$ の変化の符号に関しては、試料を $\Delta\omega = 2.96$ 秒の位置からわずかに回転して、干渉縞がどちらの方向に動くかにより決定した。その結果、図中のAからBに向かう方向が正の方向であ

ることが分かった。つまり、A欠陥の存在するところでは、図8(a)に示したロックンク曲線が-0.026秒だけシフトすることが分かった。局所的な $\Delta\omega$ の変化（ロックンク曲線のシフト量）を $\delta\omega$ と定義すると、 $\delta\omega$ （単位はラジアン）は(52)式であらわされる¹⁷⁾。

$$\delta\omega = -\tan\theta_B \frac{\Delta d}{d} - n_g \cdot n_t \Delta\theta, \quad (52)$$

ここで、 θ_B はブラッグ角、 $\Delta d/d$ は格子定数の局所変化、 n_g と n_t は回折計の回転軸と格子の傾きの回転軸とにそれぞれ平行な単位ベクトル、 $\Delta\theta$ は局所的な格子の傾きを表わす、ところで(52)式は格子定数の局所変化 $\Delta d/d$ と局所格子傾き $\Delta\theta$ の両方が $\delta\omega$ に寄与することを示している。この実験では、両方の寄与を系統的に分離する事はできなかった。しかし、局所格子傾き $\Delta\theta$ の寄与は、格子定数の局所変化 $\Delta d/d$ の寄与と比較して小さいと考えられる。なぜならば、局所格子傾きの寄与は $n_g \cdot n_t$ が係数として掛けられているにもかかわらず、トポグラフィ上のすべての場所で $\delta\omega$ によるコントラストが観察されるからである。したがって、A欠陥が存在する領域で、 $\delta\omega = -0.026$ 秒であるという結果は、A欠陥が、格子を伸ばし、その大きさは 6.6×10^{-7} 以下であることを意味している。この結果は、A欠陥が格子間型の欠陥であると言う事実と矛盾しない、その理由は格子間原子の集合体は格子間隔を伸ばそうとするからである。

第4章 D欠陥を含むFZ-シリコン結晶の場合¹⁸⁾

第3章で測定したA欠陥が結晶の成長速度が遅い場合に発生するのに対して、D欠陥は成長速度を速くするとFZ結晶中で発生する代表的な微小欠陥である。D欠陥もA欠陥と同様に、銅デコレーションを施した後のX線トポグラフィで存在が確認されている。D欠陥の分布の特徴は、結晶の中心部からその領域が広がっていること、また、A欠陥のように渦（スワール）状に分布することなく、均一な分布として観察されることが挙げられる。しかしながら、A欠陥が電子顕微鏡による直接観察により格子間型の転位ループであることがわかっているのに対して、D欠陥の実体は全くわかっていない。今までのところ、銅でデコレーションされたD欠陥の特性（例えば、均一分布する、成長速度の速い結晶に発生する、A欠陥と結晶の同じ場所にあられない。）とA欠陥の特性との比較からおそらく空孔からなる一種のクラスターであるとの見方が一般的であった¹¹⁾。

本章では、このように未だ実体のはっきりしない微小欠陥に対して、第2章で示したトポグラフィを適用した結果を解説する。

4.1 試料

測定を行った試料は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に成長速度3 mm/分で成長した、直径約50 mmの無添加FZ結晶から作製した。その抵抗率は約2000 $\Omega \cdot \text{cm}$ である。この結晶から横割のウェーハを切り出し、エッチングで切断による加工歪層を完全に除去した後、MC研磨により両面鏡面の平行平板になるように加工して測定試料とした。また、結晶中にD欠陥が分布していることは、縦割の試料に銅デコレーションを施してラングトポグラフィを撮影することにより確認した。

4.2 結果及び考察

図11に横割り試料のロックンク強度曲線を示す。(a)はウェーハ端から5 mm内側の位置（D欠陥の存在しない領域）で、(b)はウェーハ端から20 mmの位置（D欠陥の存在する領域）で、それぞれ測定を行った。ここ

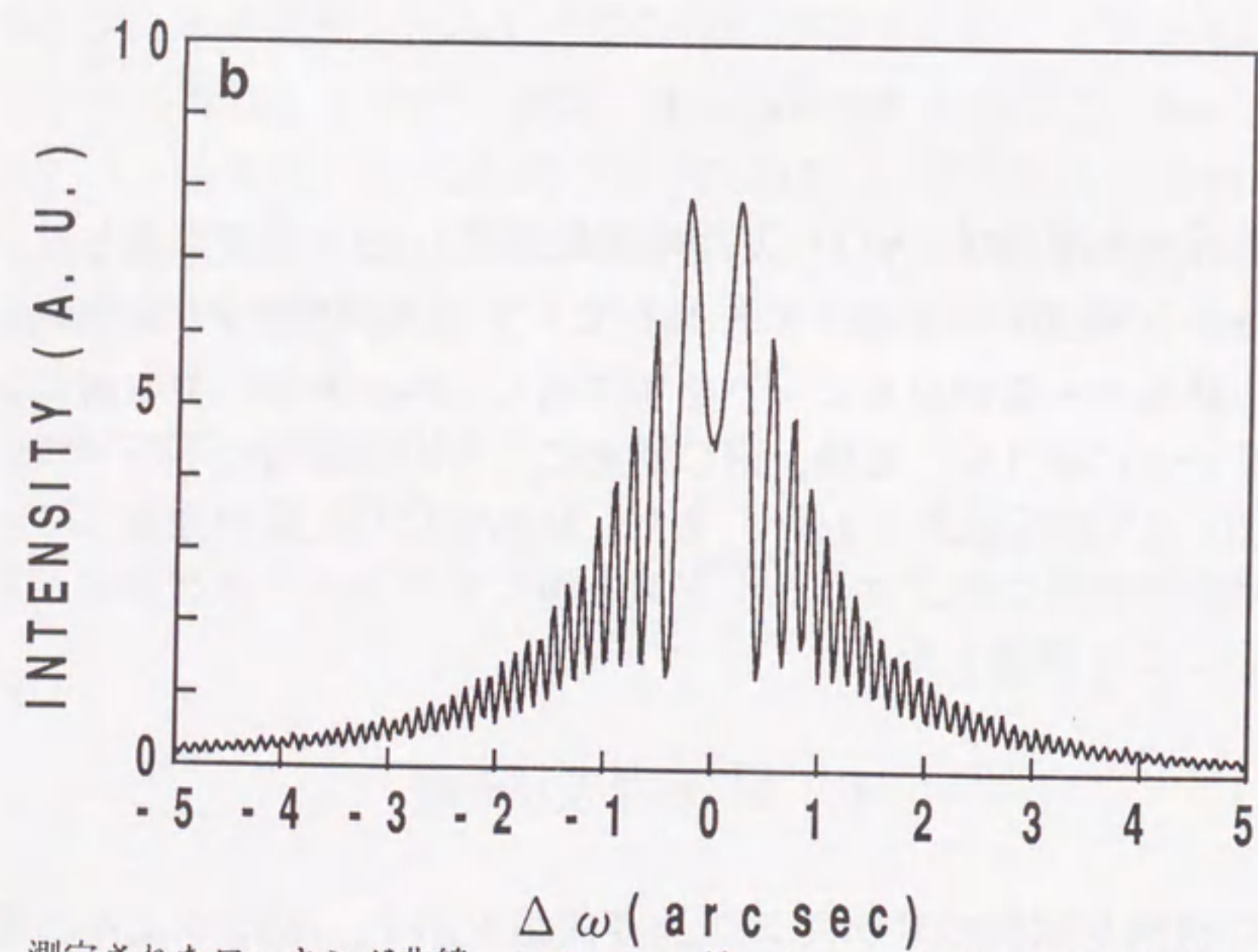
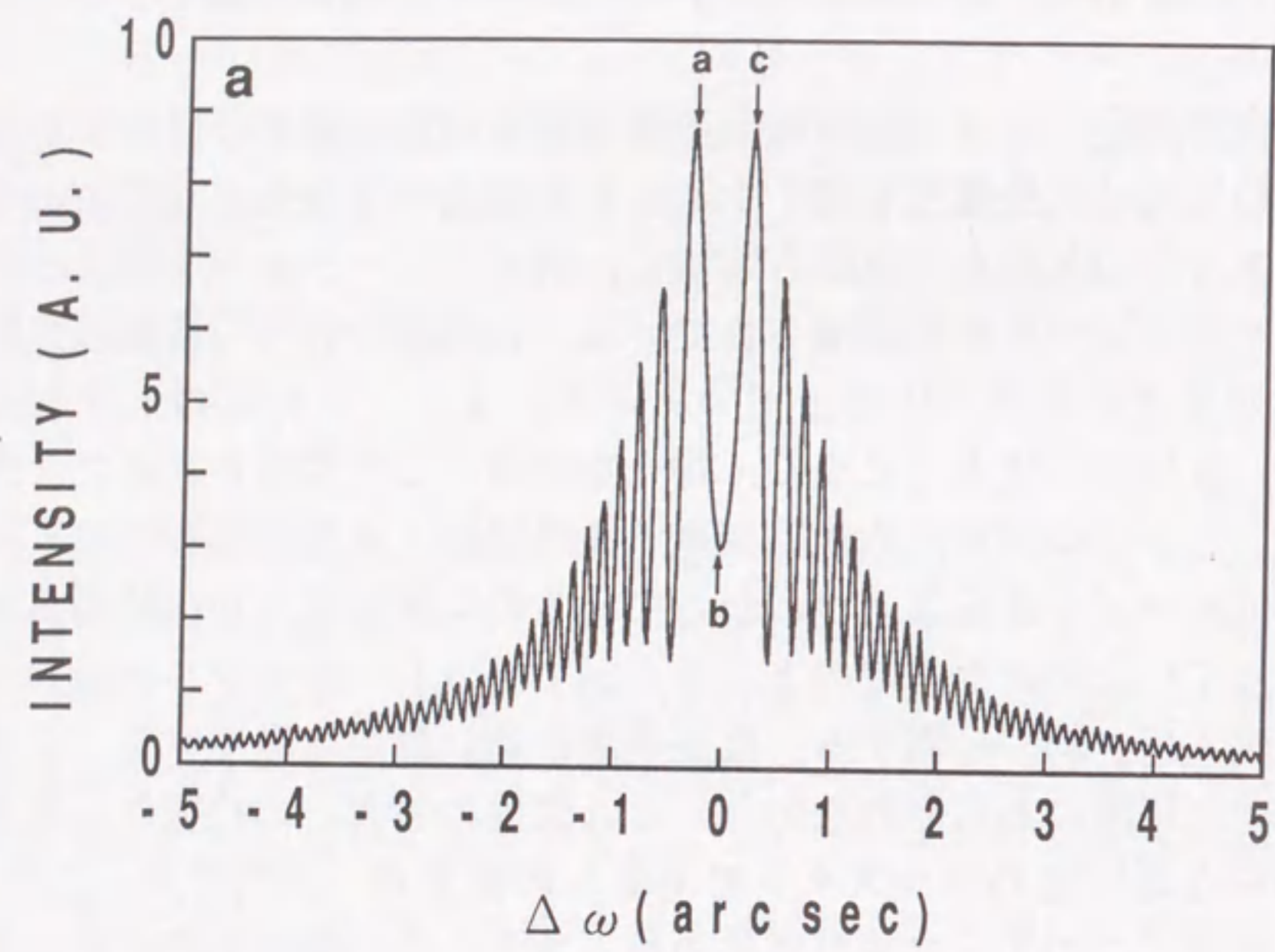


図 11 測定されたロッキング曲線. (a)ウェーハ端から5 mm内側の位置で測定. (b)ウェーハ端から20 mm内側の位置で測定.

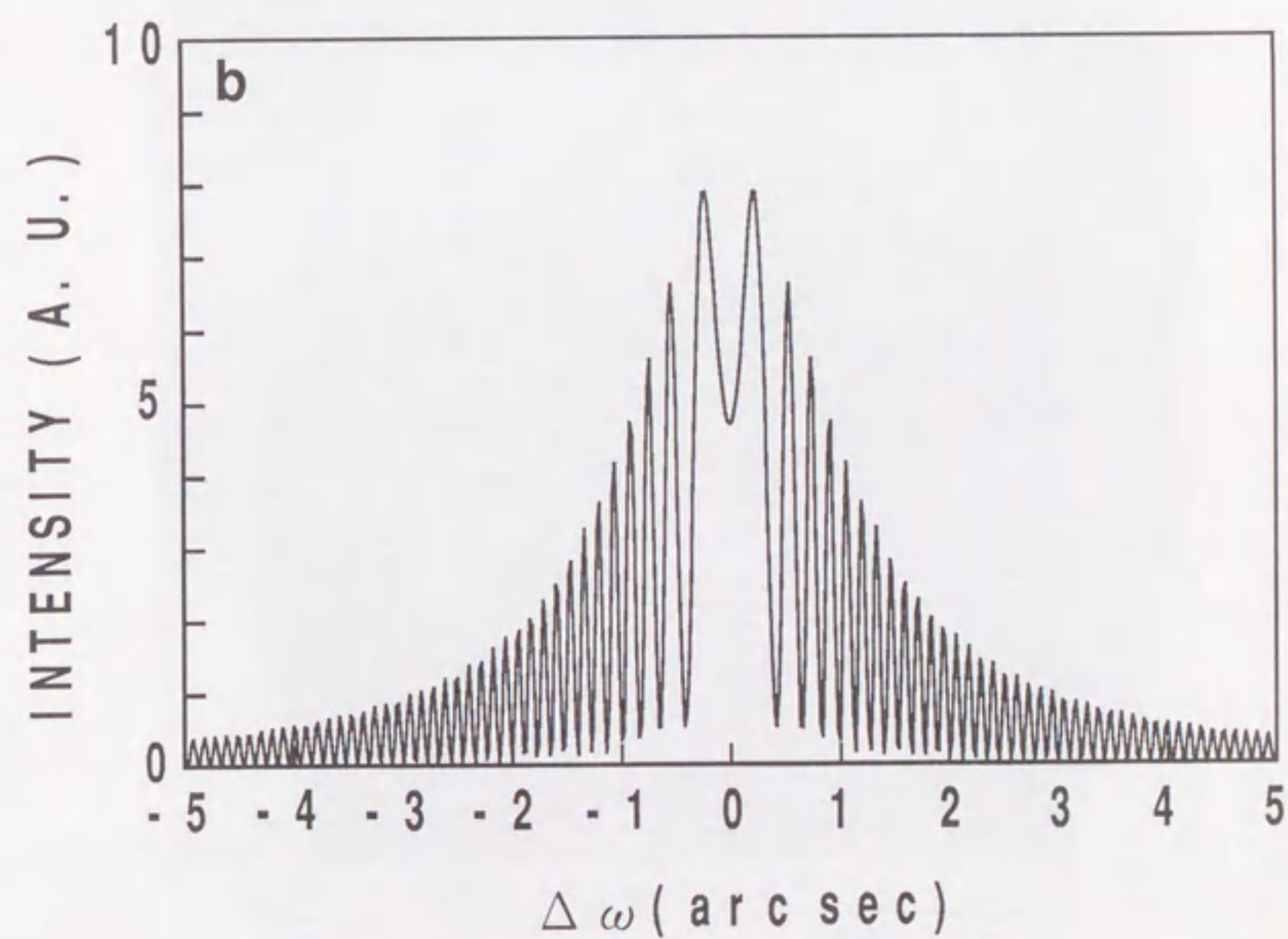
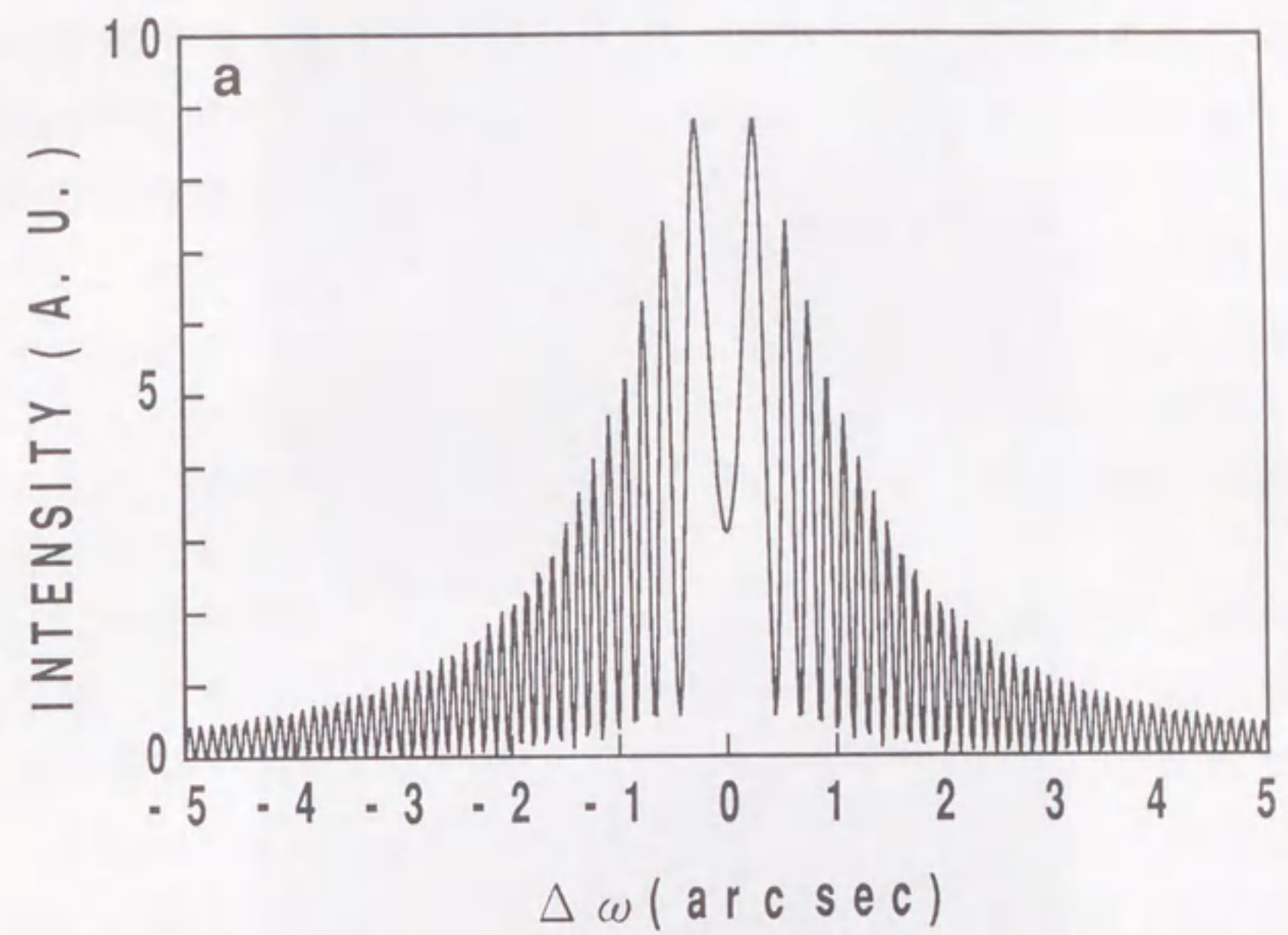


図 12 理論回折強度曲線. (a)厚さ393 μm で計算. (b)厚さ396 μm で計算.

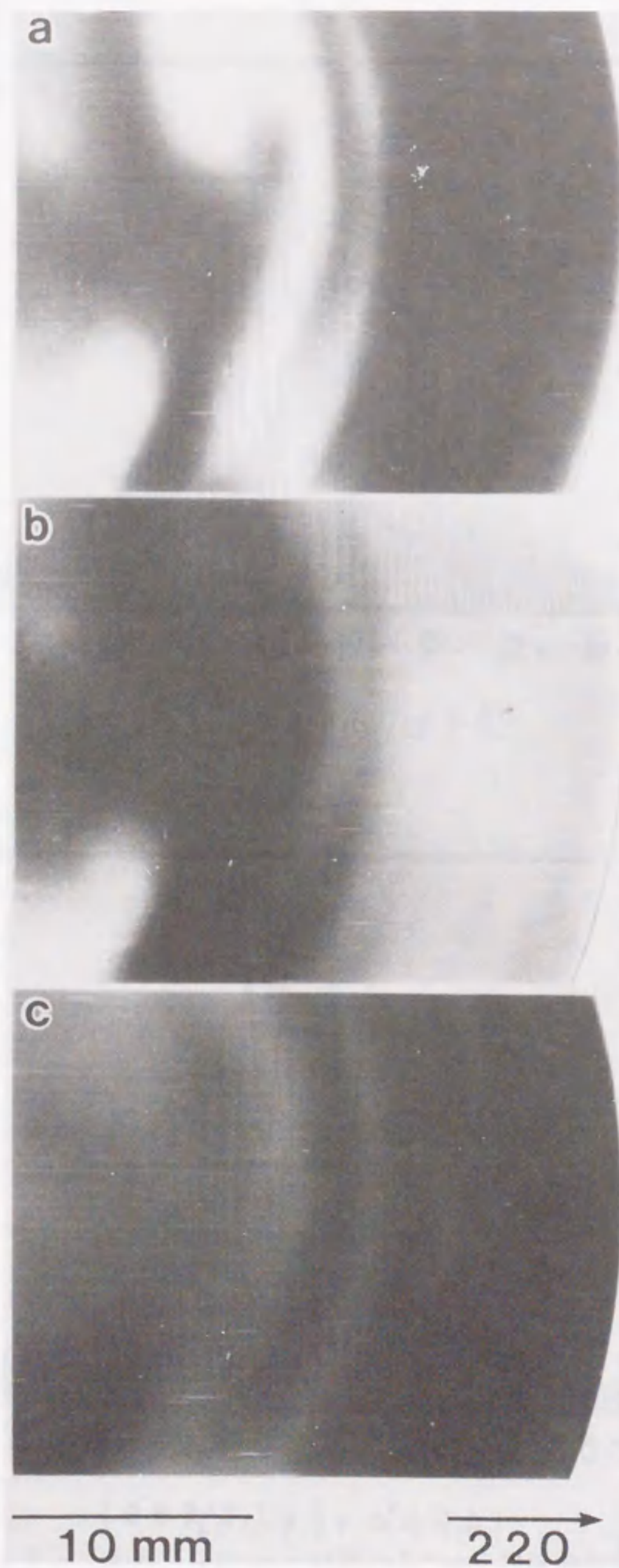


図 13 撮影されたトポグラフ。撮影条件は、 $\Delta\omega =$ (a) -0.28秒, (b) 0.00秒 (c) 0.28秒。

で、縦軸が回折強度を、横軸がブラッグ条件からのはずれ角を表わす。(a)と(b)を比較すると、 $\Delta\omega=0$ 近傍での強度の凹み方に違いがみられる。これは、試料中の厚さが僅かに変化しているためであると考えられる。図12には、動学的回折理論により計算されたロッキングカーブを示す。(a)は試料厚さ393 μm で、(b)は396 μm で計算したものである。図11と図12の両者はよい一致を示す。このことは、試料の厚さが周辺部で3 μm 程度中心部より薄くなっていることを示し、確かに、厚さ計による測定で確認できた。このように、試料の周辺部が若干薄くなることは、現在のMC研磨の技術では避けられない。

図13に一連のトポグラフを示す。これらはそれぞれ、図11(a)に矢印で示した位置、すなわち、 $\Delta\omega =$ (a) -0.28秒, (b) 0.00秒, 及び, (c) 0.28秒の角度位置で撮影したものである。図13を見ると、すべてのトポグラフでウェーハ端から10 mmぐらいのところで急にコントラストが変化している。更に、コントラストが変化する境界よりウェーハ端側では、回折強度

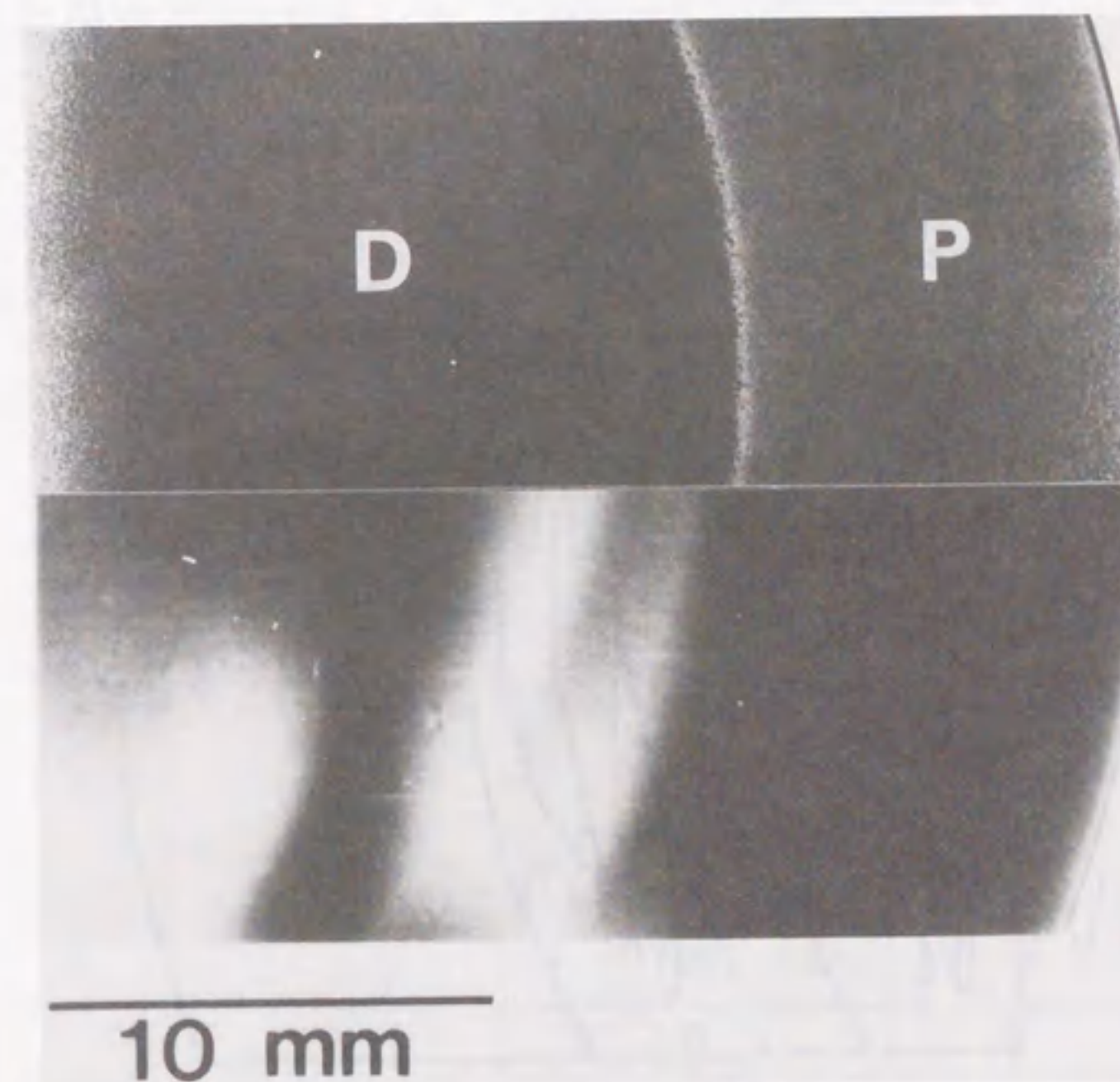


図 14 上側半分は、銅デコレーションを施した試料のラングトポグラフ。下側は、図13(a)と同じトポグラフ。

が均一なのに対して、内側では強度が不均一である。そこで、試料と隣接する部分から切りだしたウェーハに銅デコレーションを施して撮影したラングトポグラフとこれらと比較した。図14に示した写真は、上側半分が銅デコレーションのもの、下側が図13(a)と同じトポグラフである。銅デコレーションであられるD欠陥領域の位置と、今回得られたトポグラフでコントラストが急に变化する位置とが非常に良く対応することが分かる。このことから、図13に示したトポグラフのコントラストは、これまで銅をデコレーションしなければ判らなかったD欠陥をそのような処理を施すことなく被破壊で観測できた結果であることが確認できる。

次に、このようなコントラストの变化があらわれる理由を図15と16を使って説明し、D欠陥がどのような歪を形成しているかを推定する。図15は図13のトポグラフに表われるコントラストの同じ部分を模式的に示したものである。ここに示した領域P、及びD1~D4のコントラストが、それぞれの条件で、図13(a)-(c)のトポグラフのコントラストを矛盾なく再現するように、ブラッグ条件の变化量を決定した。その結果を模式的に図16に

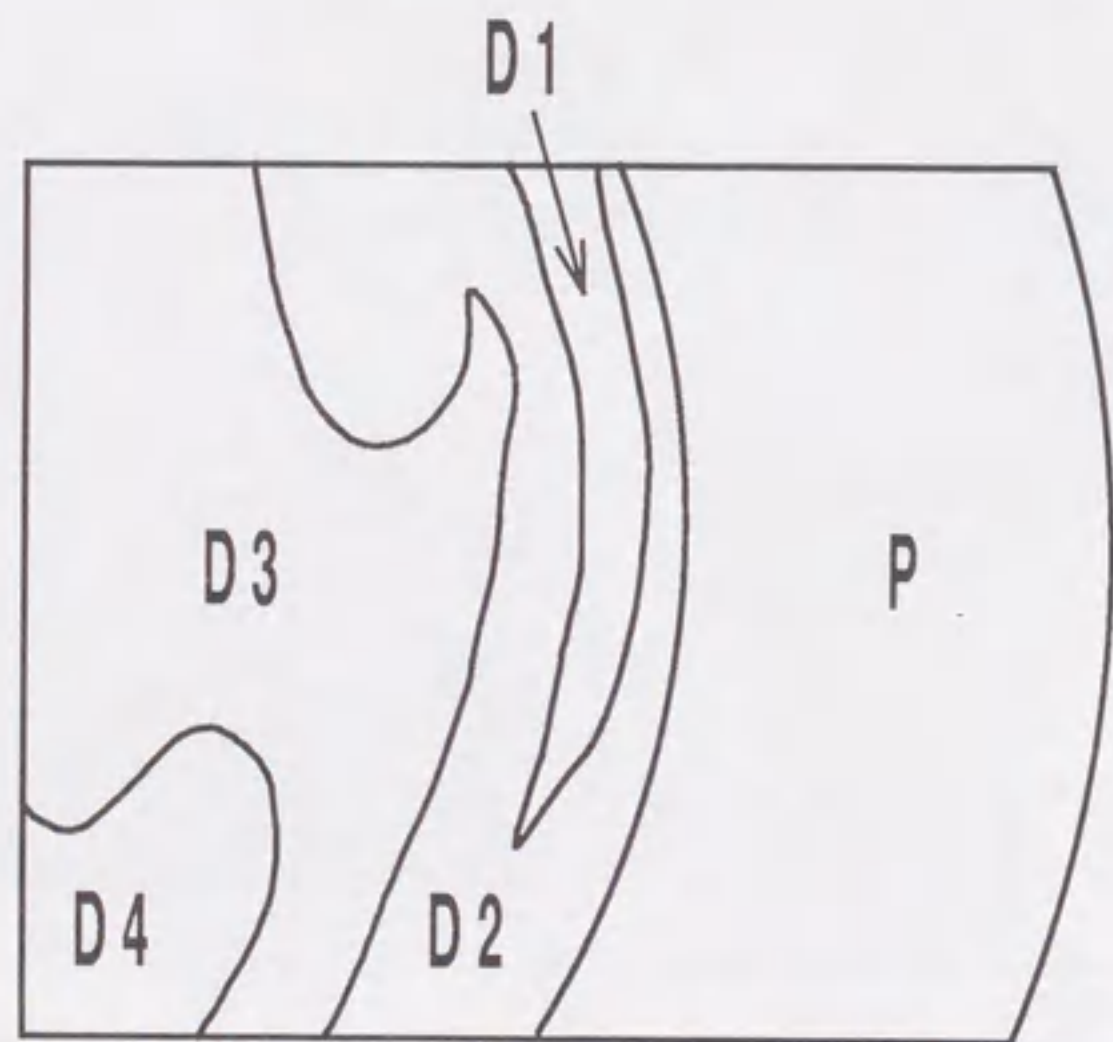


図 15 図13のトポグラフにあらわれる歪領域の模式図。Pは無欠陥領域、D1-D4はD欠陥領域内の等歪領域をあらわしている。

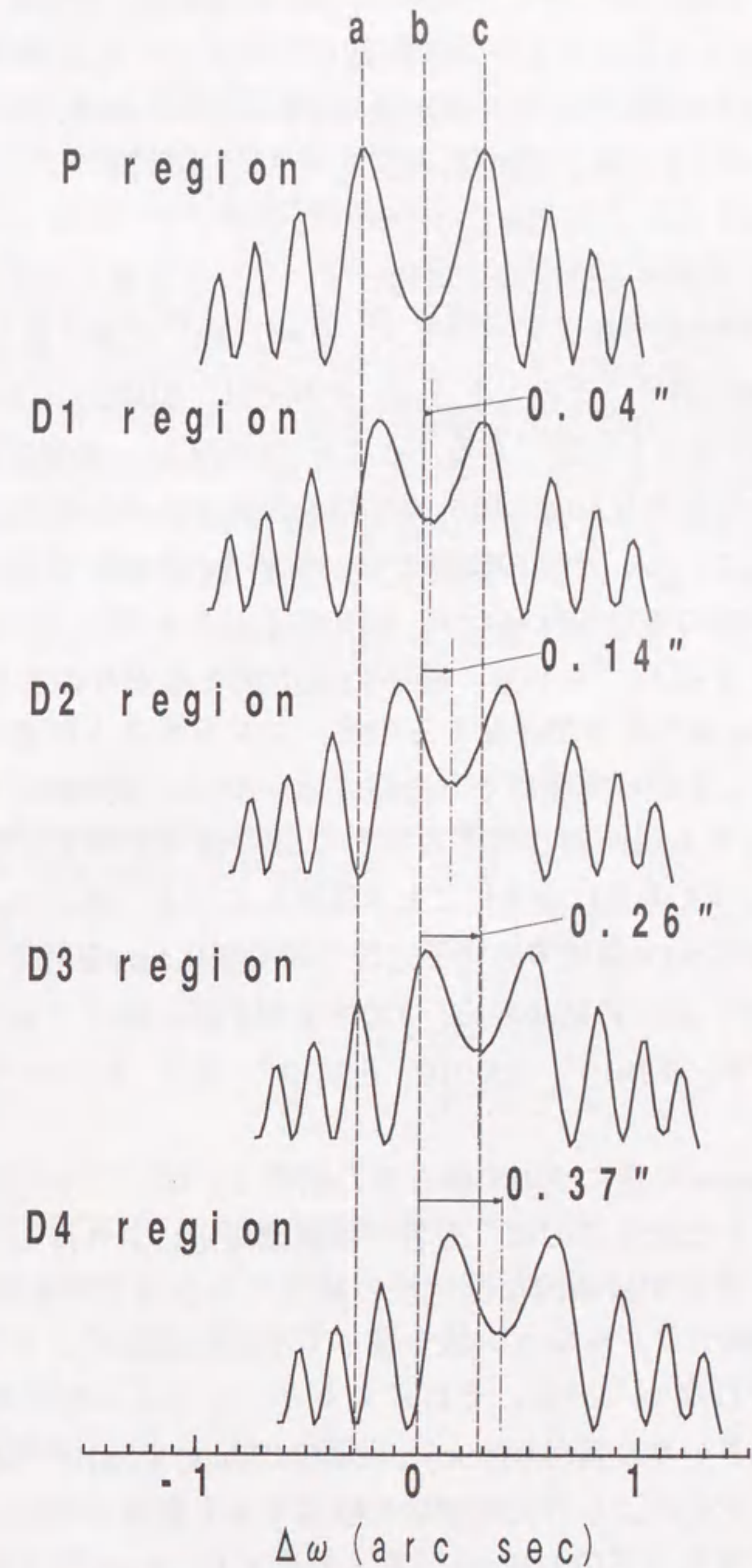


図 16 図13に示したトポグラフのコントラストを説明するための図。

示す。P領域では、ロッキング曲線は、図11(a)に示した角度分布であり、その中心はちょうどブラッグ角に位置している。一方、D1~D4の領域では、ロッキング曲線はすべて、図11(b)と同じ形であるが、その中心は、それぞれ、0.04秒、0.14秒、0.26秒、及び、0.37秒高角側にシフトしている。このように考えると、図13(a)-(c)に示したトポグラフのコントラストが図16の破線a-cで示される強度変化に従っていて、矛盾無く説明できる。ここで、第3章の(52)式で導入したパラメーター、 $\delta\omega$ 、で考えると、D1~D4領域では、 $\delta\omega > 0$ であり、その大きさは、それぞれ、0.04秒、0.14秒、0.26秒、及び、0.37秒であると結論できる。ところで(52)式は、前章でも述べたように格子定数の局所変化 $\Delta d/d$ と局所的な格子の曲がり $\Delta\theta$ の両方が $\delta\omega$ に寄与することを示している。今回の実験では、試料を $[1\bar{1}0]$ 軸の周りに180度回転させた後に同様の測定も行ったが、図13に示したトポグラフとほぼ同様のコントラストを得た。もしも、格子の局所的な曲がりの寄与が大きければ、(52)式の $n_g \cdot n_l$ の符号が逆転するので、コントラストが変化するはずである¹⁹⁾。しかしながら実際はそうになってはいない。したがって、上述の結果は、 $\delta\omega$ に対する局所的な格子の曲がり $\Delta\theta$ の寄与が格子定数の局所変化 $\Delta\omega$ の寄与に比べて非常に小さいことを意味している。そこで、 $\Delta\theta=0$ と近似して試料中のD1~D4領域での格子定数の局所変化 $\Delta d/d$ を計算した。その結果を表1に示す。以上の結果から、220格子面間隔は縮んでいて、その大きさは、それぞれ、 9.7×10^{-7} 、 3.5×10^{-6} 、 6.7×10^{-6} 、及び、 9.2×10^{-6} 以下であると結論できる。

今回のas-grown結晶について得られた結果と、銅デコレーションされたD欠陥の特性を比較するのは、前者が被破壊測定により得られた結果であるのに対して後者が破壊的な測定法の結果である点で興味深い。

阿部²⁰⁾は、銅デコレーション法を使って不純物添加によるD欠陥領域の伸縮の実験を行なっている。それによると、シリコンの共有結合半径(0.117nm)より小さいホウ素(0.088nm)と炭素(0.077nm)を 5×10^{16} 程度添加し、銅デコレーション法によりD欠陥領域を観察すると領域が収縮し、逆に共有結合半径の大きなスズ(0.140nm)、アンチモン(0.136nm)等を添加した場合は、D欠陥領域が拡大することを示した。この結果から、阿部はD欠陥が

空孔型欠陥であると結論している。

今回の実験結果も、D欠陥が空孔型欠陥であると考えれば矛盾なく説明できる。その理由は、空孔型欠陥は格子を縮めようとするからである。したがって、今回の結果は、D欠陥が空孔型欠陥であるというこれまでの考えが正しかったこと示す重要な根拠となりうるものである。

一方、銅デコレーション法によりD欠陥を観察した場合、均一のコントラスト分布を示すのに対して、今回の実験結果によるとD欠陥領域内でコントラストの違いが見られたということは非常に興味深い。これは、前者が破壊測定であるのに対して、後者が非破壊測定であることから重要であろう。この理由としては、銅デコレーション法のような破壊測定ではD欠陥自体を変化させている可能性が高いのに対して、今回の測定のように、as-grown結晶を非破壊で高感度に測定することによりはじめて、D欠陥の影響を直接反映した歪が検出されたと考えられる。

表1 $\delta\omega$ and $\Delta d/d$ in the D1-D4 regions

Region	$\delta\omega$ (arc sec)	$\delta\omega$ (radian)	$\Delta d/d$
D1	0.04	1.9×10^{-7}	-9.7×10^{-7}
D2	0.14	6.8×10^{-7}	-3.5×10^{-6}
D3	0.26	1.3×10^{-6}	-6.7×10^{-6}
D4	0.37	1.8×10^{-6}	-9.2×10^{-6}

第5章 急冷CZ-シリコン結晶の場合²¹⁾

CZ-シリコン結晶には高濃度の格子間酸素が存在するために、真性点欠陥の挙動を分離して観測することが一般に困難であった。そこで、急冷により凍結された真性点欠陥を検出するために、格子間酸素濃度分布と格子歪分布をそれぞれ独立にas-grown状態のまま測定し、酸素濃度ゆらぎに起因する歪以外の歪分布を抽出することを試みた。この時、格子間酸素濃度は顕微フーリエ変換赤外吸収（顕微FTIR）の測定により、また、格子歪分布は第2章に示した平面波X線トポグラフィによって測定した。試料としては、引き上げ途中で融液からインゴットを切り放すことにより急冷状態になっているCZ-シリコン結晶（このような条件で作製されたシリコン結晶は、酸素析出が非常に多くできることから、点欠陥の凍結が急冷により起こっているのではないかとされている）を使用した。その結果、このような試料では、通常のシリコン結晶と比較して、格子歪が小さいことが分かった。

5.1 試料

測定に使用した試料は次のように作成した。まず、直径約80 mmの無添加シリコン<001>結晶を成長速度1.3 mm/分で成長し、直銅部の長さが355 mmまで成長したときに結晶を融液から切り放す。切り放した後、約10 mm/分の速度で引き上げ、成長炉内で急冷した。これにより結晶は数分で600 °C以下に冷却されている。こうして成長した結晶塊の半分から600 μm厚の縦割ウェーハを切り出し、酸素析出を発生させるために、乾燥酸素中で800 °C、4時間+1000 °C、16時間の二段階熱処理を施した。さらに、as-grown測定用の試料として、残りの半分の結晶塊から成長方向に垂直に半円状のウェーハを切り出した。試料はすべて、エッチングで切断による加工歪層を完全に取り除き、MC研磨により両面鏡面の平行平板になるように加工して使用した。

5.2 格子間酸素濃度分布の測定

格子間酸素濃度分布の測定は、顕微FTIR測定により、1107 cm⁻¹の吸収ピーク強度により決定した。このピークは、Si-Siボンドの中心に位置する格子間酸素の非対称ストレッチングモード（asymmetric stretching mode）による吸収ピークである²²⁾。測定は、赤外顕微鏡を装備したBruker製IFS113vを使用し、透過法により、室温で行った。検出器としては液体窒素により冷却した水銀カドニウムテルライド（mercury cadmium telluride）を使用した。ビーム径は100 μmで、端数分解能は4 cm⁻¹で、100回の繰り返し測定を行ってデータを得た。試料はコンピュータで制御された試料ステージにマウントされ、200 μmステップでウェーハ端から動径方向に走査した。バックグラウンドの補正は、結晶育成中に結晶塊の表面から外方に酸素が拡散するために極低酸素濃度になっている最も外周部での測定スペクトルを参照して行った。

5.3 結果及び考察

図17に二段階熱処理を施した縦割ウェーハのラングトポグラフィを示す。ここで、黒いコントラストは、酸素析出物が発生したことによってシリコン結晶が歪をうけ、X線の回折強度が強くなっている位置を示している。融液から切り放した位置に近い部分（図17の50 mm近傍）と離れている部分（250 mm近傍）を比較すると、近い部分の方がトポグラフィの黒いコントラストが強く、酸素析出物の密度が非常に高くなっていることがわかる。このように異常に酸素析出が起こる現象は、急冷によって凍結された点欠陥の影響であると考えられている¹²⁻¹⁴⁾。そこで、図17の矢印Bで示した位置から切り出した半円状のウェーハ（今後、急冷ウェーハと呼ぶ）をさらに詳しく調べることにした。比較のために、普通に成長した場合の酸素析出の挙動と類似している矢印Aで示した位置から切り出したウェーハ（通常ウェーハと呼ぶ）も使用した。矢印Aで示した位置は、結晶塊の上の方に相当し、融液から結晶を切り放した位置よりかなり離れているの

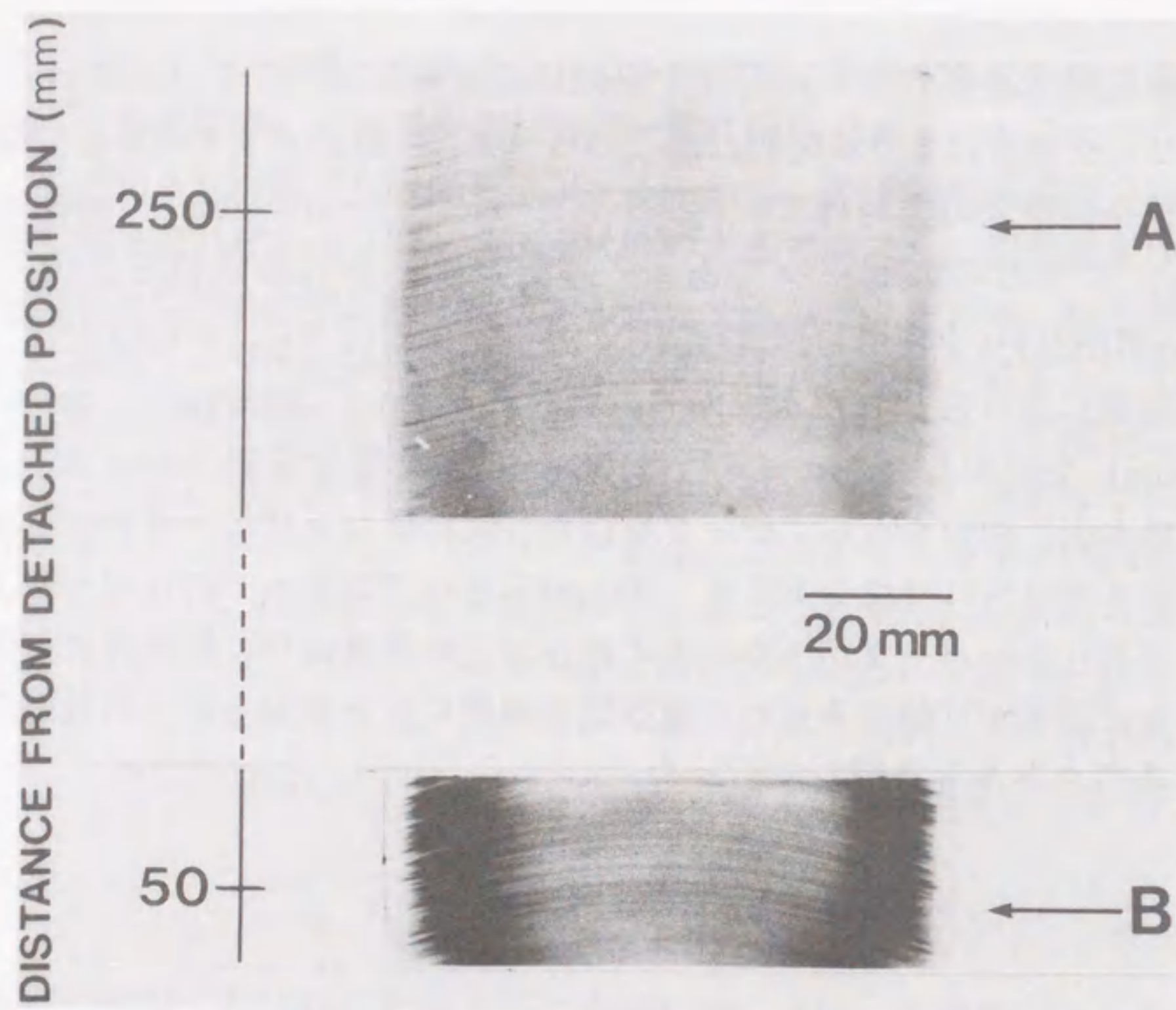


図 17 二段階熱処理を施した縦割ウェーハのラングトポグラフ。矢印AとBは通常ウェーハと急冷ウェーハを切りだした位置を示す。

で、急冷の効果が効いていないと考えられる。

図18に試料の中心部分で測定を行ったロック強度曲線を示す。(a), (b)はそれぞれ、通常ウェーハ、急冷ウェーハの試料について測定した結果であり、縦軸が回折強度を、横軸がブラッグ条件からのはずれ角を表わす。これらのロック強度曲線には、動学的回折理論から予想されるように、はっきりとした振動的なプロファイルがあらわれている。

図19(a)と(b)に今回得られたトポグラフを、それぞれの試料について示す。(a)が通常ウェーハ、(b)が急冷ウェーハの試料で測定されたものであり、ブラッグ条件からのはずれ角が上から順に、それぞれ、-0.8秒、0.0秒、および、0.8秒で撮影したものである。両方のトポグラフに観察される

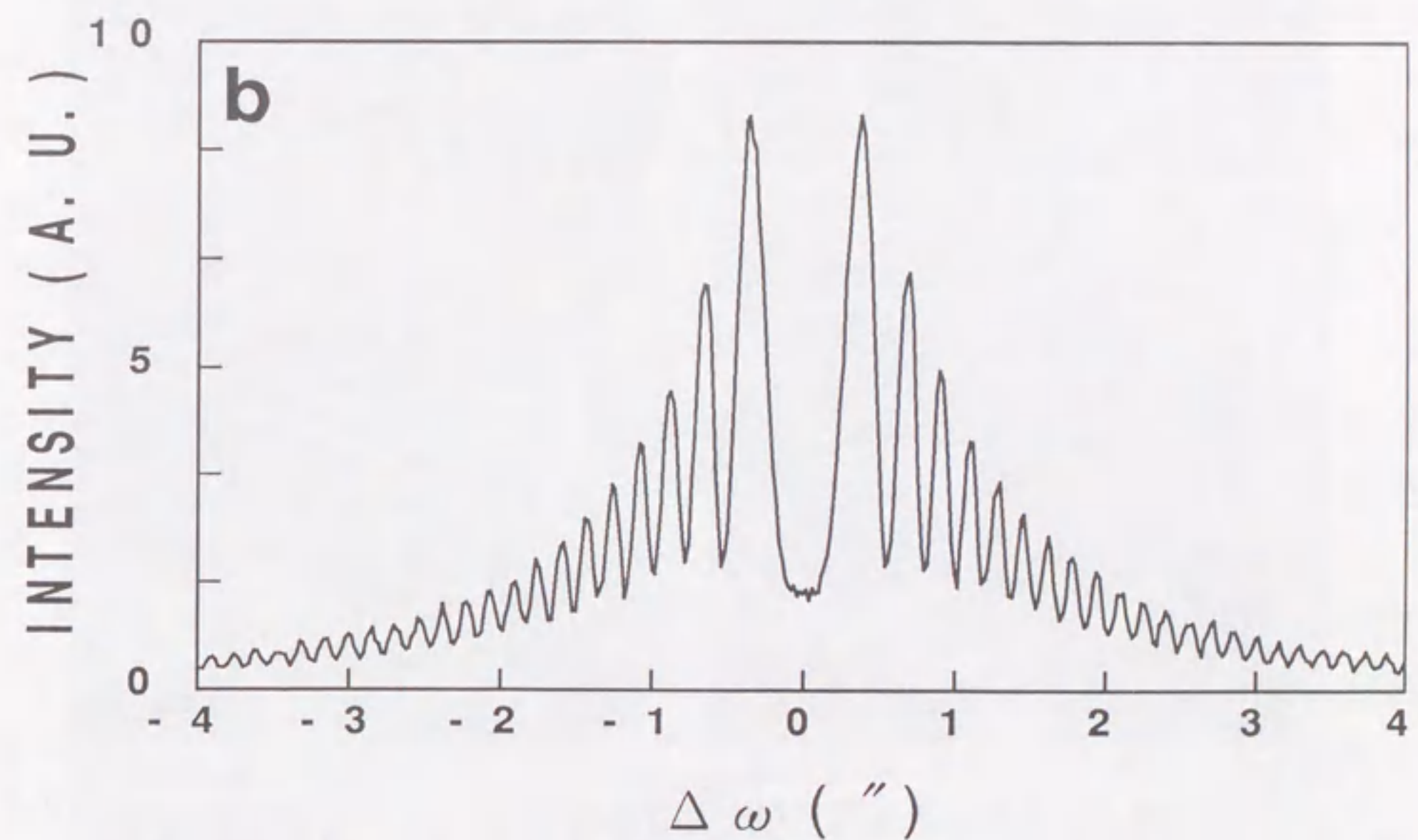
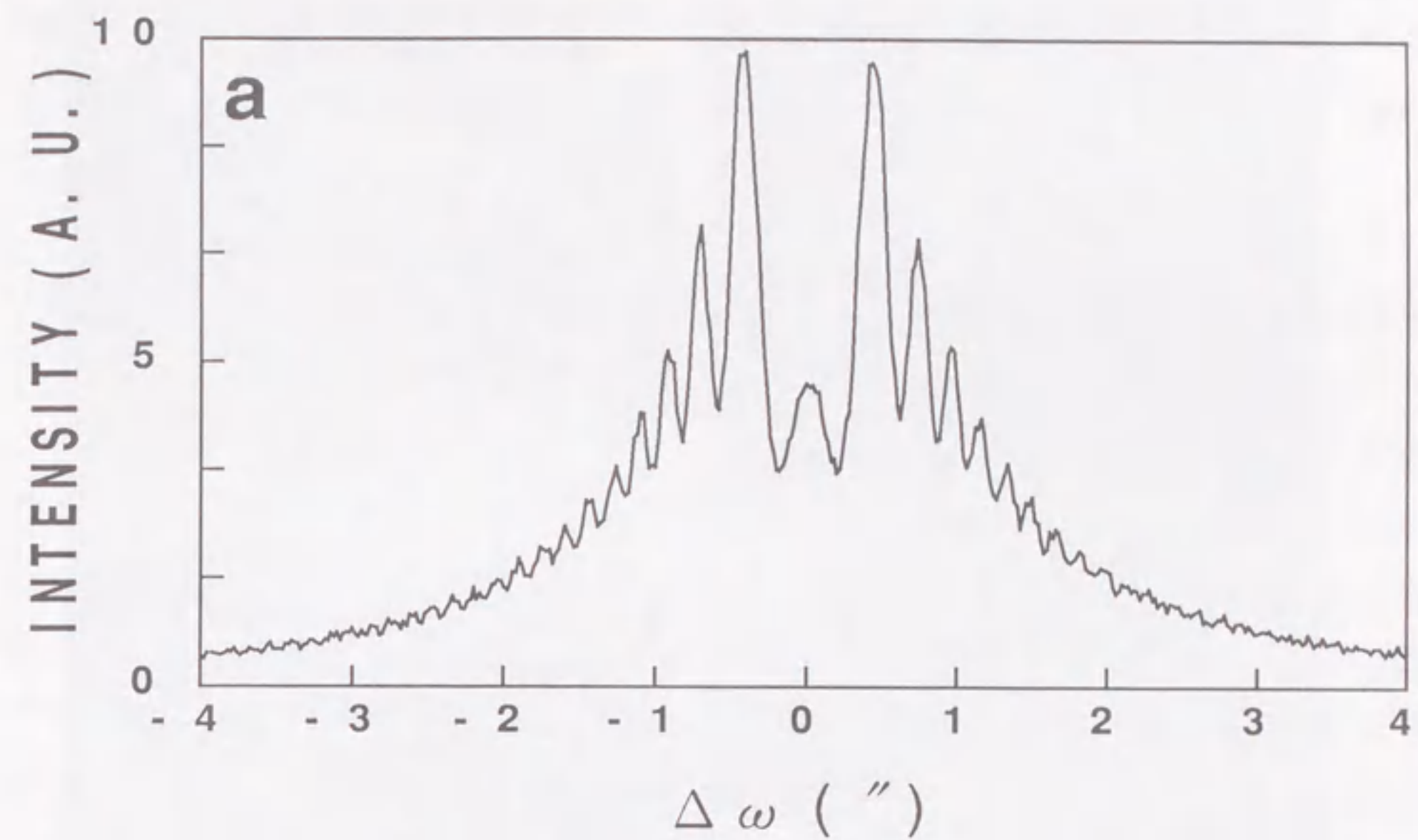


図 18 ロッキング強度曲線 (測定)。(a) 通常ウェーハ、(b) 急冷ウェーハ。

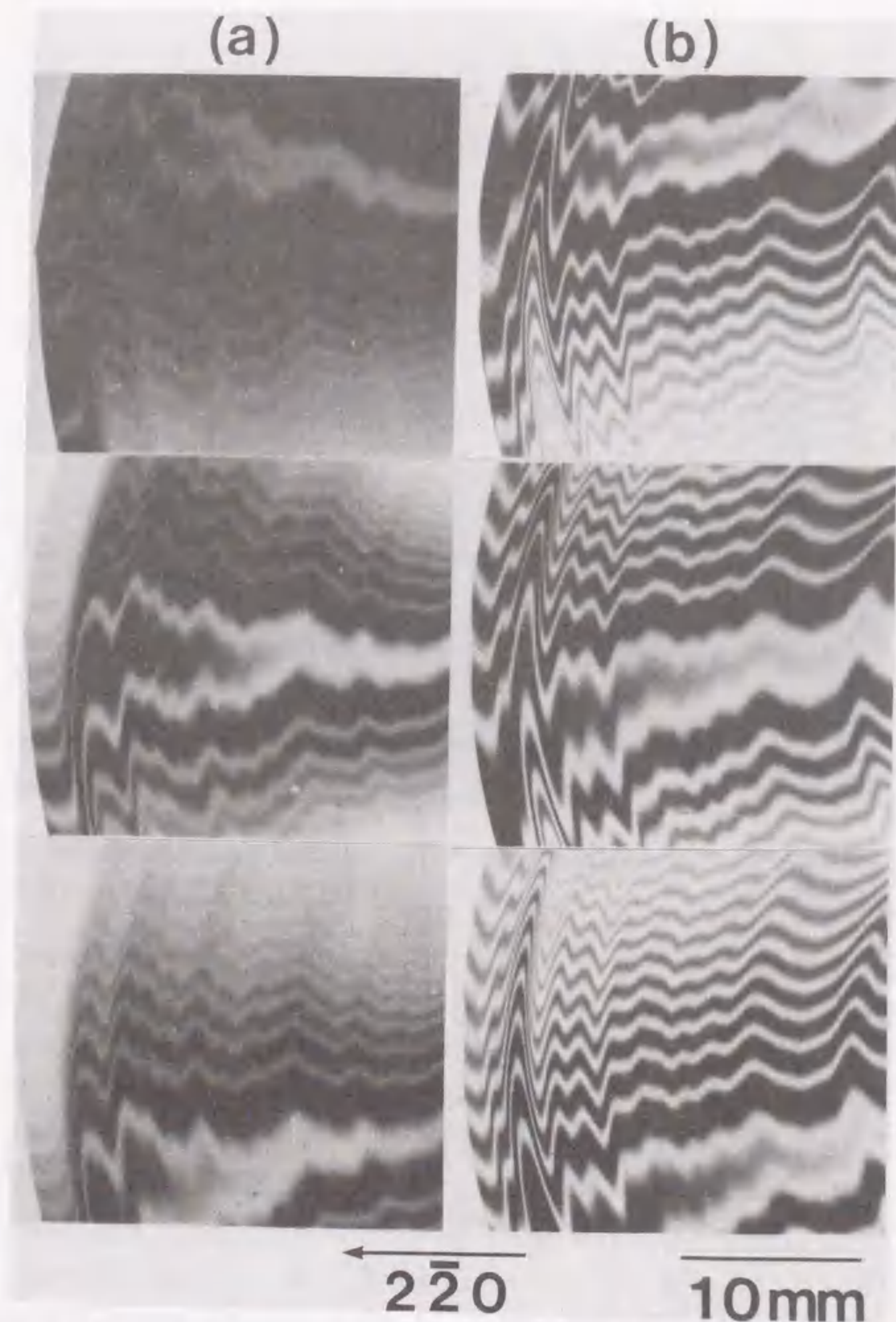


図 19 (a) 通常ウェーハ, (b) 急冷ウェーハ, で撮影されたトポグラフ. 上から下へ, $\Delta\omega = -0.80$ 秒, 0.00 秒, $+0.80$ 秒で撮影.

縦縞は, 上述のロックンク曲線に見られた振動的なプロファイルが等回折角干渉縞としてあらわれたものであり, 細かな縞の変化は, $\Delta\omega$ の微小領域での変動によるものである. (a)と(b)を比較すると, 明らかにイメージの違いが観察される. このことは, 急冷ウェーハには, 通常ウェーハとは異なった格子歪が存在することを示している.

トポグラフのイメージから解析された局所的な $\Delta\omega$ の変化 $\delta\omega$ (第3章の(52)式で導入したパラメーター $\delta\omega$ と同じ) と, 顕微FTIR測定から得られた格子間酸素 (O_i) 濃度分布との比較を図20に示す. (a)が通常ウェーハ, (b)が急冷ウェーハについて示している. 図で, $\delta\omega$ と O_i 濃度は両方ともウェーハ端から0.2 mmの位置を0点としてプロットしている. これは, 0.2 mmの位置では, 格子間酸素や他の点欠陥が結晶塊の表面からの外方拡散によって非常に低密度になっていると考えたためである. 事実, この位置での 1107 cm^{-1} にあらわれる吸収ピークは顕微FTIR装置の検出限界以下であった. 図20(a)から, 明らかに, 通常ウェーハでは, $\delta\omega$ の変動と O_i 濃度の変動が非常によく一致していることがわかる. このことは, 通常ウェーハでは, ほとんどの格子歪が格子間酸素 (格子間酸素はシリコンの格子を伸ばすことが知られている^{23,24}.) に起因していることを示している. 一方, 急冷ウェーハでは, $\delta\omega$ の変動と O_i 濃度の変動がかならずしも一致していない. 特に, ウェーハ端から4 mm以上の領域で顕著な相違が見られる. この領域では, 通常ウェーハの場合と比較して, O_i 濃度がほとんど同じであるにもかかわらず, $\delta\omega$ が小さいことが分かる. このことは, 急冷ウェーハには, 格子間酸素が引き起こす歪を緩和するような欠陥が存在することを示唆している. 格子間酸素はSi-Siボンドを伸ばすことが分かっているため, 急冷ウェーハに存在する欠陥は空孔タイプであると結論できる.

急冷CZ-シリコン結晶については, 以前に, いくつかのグループ^{12,14})により研究され, 急冷による点欠陥の凍結が酸素析出過程に重要な役割を果たすと結論している. しかしながら, as-grown結晶について, 直接, 点欠陥を測定したわけではないので, その重要な役割を果たす点欠陥が, 格子間シリコン¹²)か空孔^{13,14})かは議論の別れるところであった. ここで示した結果は, as-grownの急冷結晶に空孔型欠陥が存在することを示したはじ

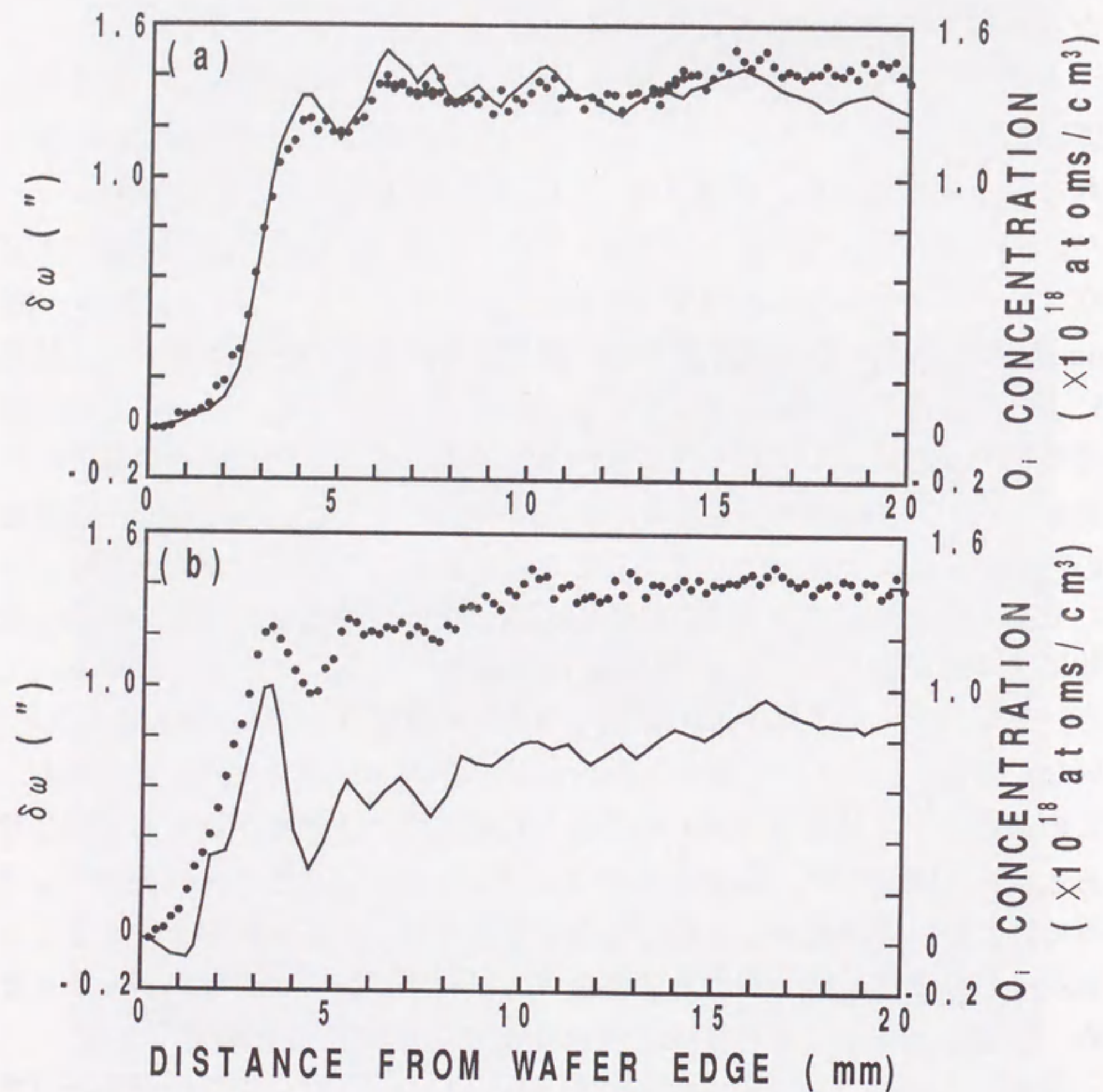


図 20 トポグラフィのイメージから解析された $\delta\omega$ (実線) と顕微FTIR測定から得られた O_i との比較. (a)通常ウェーハ, (b)急冷ウェーハ.

めてのものである. この結果は, Harada *et al.*¹³⁾ が提案した酸素析出のモデル, すなわち, $2Si + 2O_i + vacancy \rightarrow SiO_2$, の関係にしたがって過剰な空孔が酸素析出を加速するというモデルを強く支持する結果である.

第6章 結論

本研究では、0.01秒以下に平行化された入射X線束による平面波X線トポグラフィをつかって、A欠陥を含むFZ-シリコン結晶、D欠陥を含むFZ-シリコン結晶、及び、急冷CZ-シリコン結晶について研究した。その結果、次のようなことが分かった。

- 1) 上述の平面波X線トポグラフィで、FZ-シリコン結晶中のA欠陥が形成する歪場をas-grown結晶において画像化することができた。トポグラフィ中のコントラストを解析した結果、A欠陥が存在するところでは、シリコン結晶の格子が伸びていて、その大きさは $\Delta d/d$ に換算すると 6.6×10^{-7} 程度であることが分かった。
- 2) A欠陥の場合と同様の測定をD欠陥を含むFZ-シリコン結晶についておこない、as-grown FZ-シリコン結晶でD欠陥領域の画像化にはじめて成功した。トポグラフィ中のコントラストの解析から、D欠陥領域では、格子を縮める歪が存在し、その大きさは、 $\Delta d/d$ で $9.7 \times 10^{-7} \sim 9.7 \times 10^{-6}$ であった。また、その歪は、空孔型の微小欠陥によって引き起こされていることが分かった。
- 3) 引き上げ途中で融液から結晶塊を切り放すことにより、急冷状態になっているCZ-シリコン結晶を試料として使用し、格子間酸素濃度分布を顕微FTIR測定により、また、格子歪分布を上述の平面波X線トポグラフィにより、それぞれ独立にas-grown結晶のままの状態に測定した。その結果、格子間酸素濃度ゆらぎによる歪を分離して、点欠陥による歪だけを抽出することに成功した。急冷された試料では、格子間酸素が引き起こす歪を緩和するような欠陥が存在することを発見した。格子間酸素はSi-Siボンドを伸ばすことが分かっているため、急冷シリコン結晶に存在する欠陥は空孔タイプであると結論できる。

第2部 シリコン結晶表面の研磨歪の研究

シリコンデバイスの微細化に伴って、デバイスが直接形成されるシリコンウェーハ表面の完全性への要求は、益々激しいものになってきている。現在、ウェーハ表面の最終処理はメカノケミカル(MC)研磨によって行われているが、このような表面の結晶性がどの程度完全かを調べることは非常に重要である。

シリコン研磨表面のダメージ評価の方法として、二結晶回折法²⁵⁾や三結晶回折法²⁶⁾によってロックング曲線のすその強度を詳細に測定する方法が報告されている。しかしながら、対象としている領域が非常に浅いので、これらの方法を使っても、MC研磨によって最終的に処理された研磨ダメージを十分な精度で検出するのは困難である。また、たとえ測定ができたとしても、得られる情報は、空間的に平均された情報であって、表面ダメージのウェーハ上での分布を得ることはできない。

これに対して、非対称反射を使うX線トポグラフィはウェーハ上の表面歪分布を画像化する方法としては最も有力な方法の一つであると考えられる。それは、非対称反射により入射X線の結晶への侵入深さを抑制することが可能となるからである。しかし、MC研磨によって導入されるような表面極近傍に限られた歪に対しては、入射X線の結晶表面への視射角が数10ミリラジアン(mrad)程度の非対称反射を使って、X線の侵入深さを $1 \mu\text{m}$ 程度に制限しても測定不可能であった。このことは、このような表面極近傍に限られた歪を測定するためには、X線の侵入深さをさらに1桁以上浅くし、100nm以下に抑えなければならないことを意味する。

そこで、高輝度で波長選択が可能であるというシンクロトロン放射光の特長を利用して、全反射の臨界角近傍(数mrad)までX線の入射角を浅くすることにより、表面層の歪に非常に敏感なX線トポグラフィを開発した。そして、この方法でシリコンウェーハのMC研磨表面加工歪のトポグラフィ観察を行った。ところで、今回の実験のように、非常に入射角が浅い非対称反射を取り扱う場合には、通常の動力学回折理論における2波近似の取り扱いが有効ではないことが報告されている²⁷⁻³¹⁾。そのため、鏡面反射の効果を取り入れたより正確な動力学的回折理論の取り扱い³²⁾(今後、

拡張理論と呼ぶ)により入射X線の結晶への侵入深さを求め、歪の深さについても考察した。さらに、拡張理論の有効性についても実験的に実証した。第2部ではこの研究について記述する。

まず第1章で、拡張理論について説明し、第2章でシリコンウェーハのMC研磨表面加工歪の観察の実験について述べる。その後、第3章で、拡張理論の有効性について調べた実験について述べ、第4章で第2部の結論を述べる。

第1章 動力学的回折の拡張理論³²⁾

第1部の第1章では一般的な2波近似の取り扱いについて述べてきたが、ここでは、入射角が非常に浅い場合のブラッグケースでのX線回折について考察する。一般の取り扱いでは(12)式を近似して(15)式にして取り扱っているが、このことは、ラウエ点近傍における漸近球の曲率を無視して直線で近似していることに相当する。この近似は、第2部で考えるような入射角が非常に浅くなるような場合や、他にも出射角が非常に浅くなるような場合には許されない。そこで、本取り扱いは(12)式から出発する。

(12)式は $|\mathbf{k}_h| = k_h$, $|\mathbf{k}_0| = k_0$ とすると次のように書ける。

$$(k_0^2 - k^2)(k_h^2 - k^2) = \chi_h \chi_{\bar{h}} k_0^2 k_h^2 \quad (53)$$

この式は、図21に示す分散面をあらわしている。真空中の波数ベクトルと結晶中の波数ベクトル \mathbf{k}_0 の表面に水平な方向成分は連続でないといけなないので、(53)式は、 \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_h の結晶表面に垂直な成分を使って、次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} & (K^2 \gamma_0'^2 - K^2 \Gamma_0^{(i)2})(K^2 \gamma_h'^2 - K^2 \Gamma_h^{(i)2}) \\ & = \chi_h \chi_{\bar{h}} (K^2 \cos^2 \theta_0 + K^2 \Gamma_0^{(i)2}) [(K \cos \theta_0 - h \sin \alpha)^2 + K^2 \Gamma_h^{(i)2}] \end{aligned} \quad (54)$$

ここで、

$$\Gamma_0^{(i)} = \frac{\mathbf{k}_0^{(i)} \cdot \mathbf{n}}{K} = \gamma_0' - \delta_0, \quad (55)$$

$$\Gamma_h^{(i)} = -\frac{\mathbf{k}_h^{(i)} \cdot \mathbf{n}}{K} = \frac{h \cos \alpha}{K} - \Gamma_0^{(i)}, \quad (56)$$

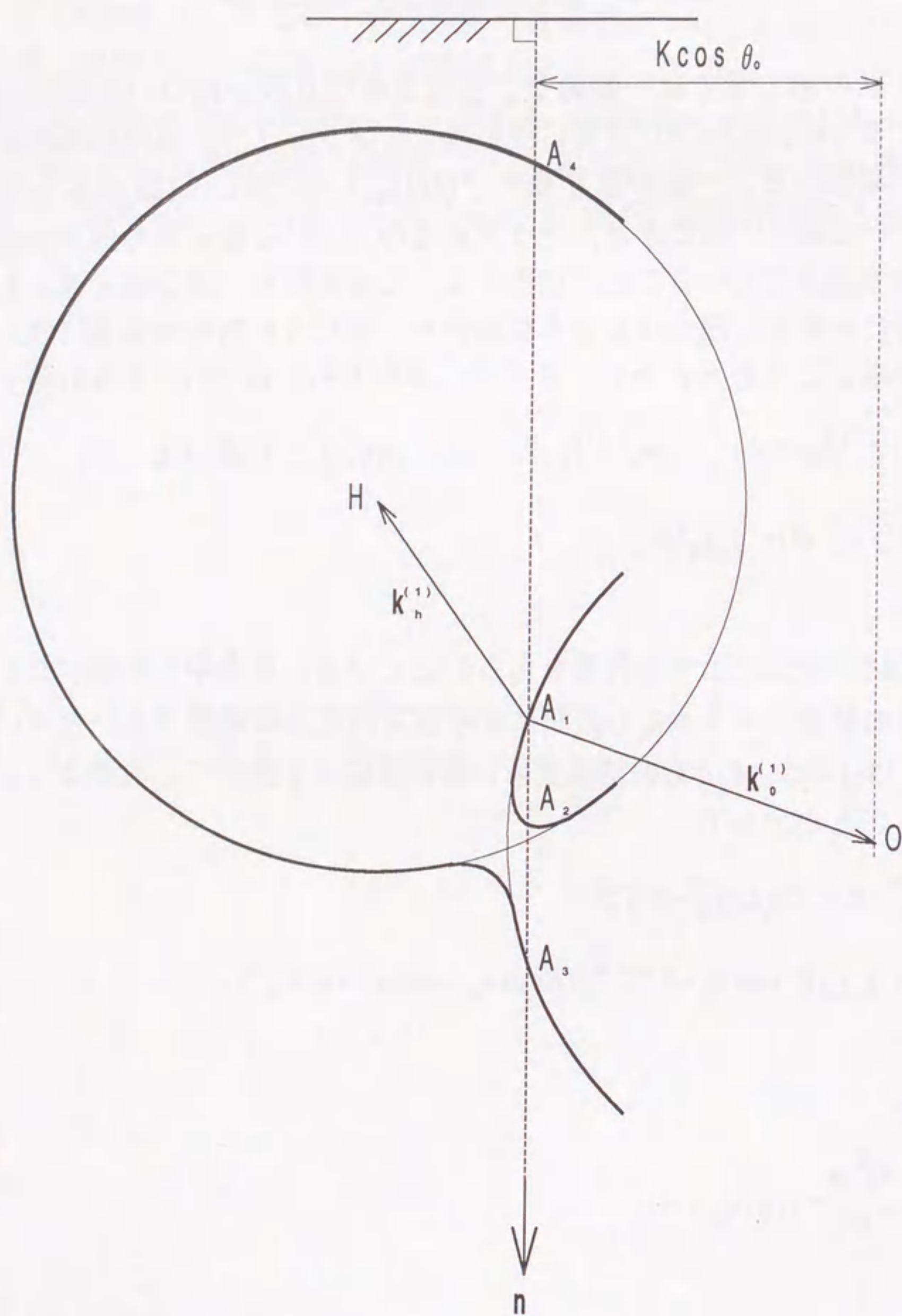


図 21 分散面 (逆格子空間での波数ベクトル \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_h の起点の軌跡を表わしている) と伝波点 A_1, A_2, A_3, A_4 . ここで, O, H は逆格子点であり, 上部に示した斜線付きの直線は結晶表面を意味している.

$$\gamma_0'^2 = (k^2 - K^2 \cos^2 \theta_0) / K^2, \quad (57)$$

$$\gamma_h'^2 = [k^2 - (K \cos \theta_0 - h \sin \alpha)^2] / K^2, \quad (58)$$

である. δ_0 は, 一般の取り扱いにおける共鳴不足度 (resonance error) に対応するものである. (56)-(58) 式を使うと, (54) 式は, $\Gamma_0^{(i)}$ の項で展開でき,

$$\begin{aligned} & \Gamma_0^{(i)4} (1 - \chi_h \chi_{\bar{h}}) \\ & + \Gamma_0^{(i)3} \left[-\frac{2h \cos \alpha}{K} (1 - \chi_h \chi_{\bar{h}}) \right] \\ & + \Gamma_0^{(i)2} \left[-\gamma_0'^2 - \gamma_h'^2 + \left(\frac{h \cos \alpha}{K} \right)^2 - \chi_h \chi_{\bar{h}} \left(2 \cos^2 \theta_0 - \frac{2h \cos \theta_0 \sin \alpha}{K} + \frac{h^2}{K^2} \right) \right] \\ & + \Gamma_0^{(i)} \left[\frac{2h \cos \alpha}{K} (\gamma_0'^2 + \chi_h \chi_{\bar{h}} \cos^2 \theta_0) \right] \\ & + \gamma_0'^2 \gamma_h'^2 - \gamma_0'^2 \left(\frac{h \cos \alpha}{K} \right)^2 - \chi_h \chi_{\bar{h}} \cos^2 \theta_0 \left(\cos^2 \theta_0 - \frac{2h \cos \theta_0 \sin \alpha}{K} + \frac{h^2}{K^2} \right) \\ & = 0, \end{aligned} \quad (59)$$

となる. (59) 式の 4 つの解 $\Gamma_0^{(i)}$ ($i = 1 \sim 4$) は数値計算によって求めることができ, これらの解から, 図 21 に示した伝波点 A_1, A_2, A_3 および A_4 が決定できる. インデックス $i = 1 \sim 4$ の判別は以下の式によって行う.

$$\text{Im } \Gamma_0^{(1)}, \text{Im } \Gamma_0^{(4)} < 0, \quad (60)$$

$$\text{Im } \Gamma_0^{(2)}, \text{Im } \Gamma_0^{(3)} > 0, \quad (61)$$

$$|\text{Re } \Gamma_0^{(1)}| < |\text{Re } \Gamma_0^{(4)}|, \quad (62)$$

$$|\text{Re } \Gamma_0^{(2)}| < |\text{Re } \Gamma_0^{(3)}|. \quad (63)$$

通常の理論でよく知られているようにX線のエネルギーの流れの方向は伝波点 A_i に対しては分散面に垂直な方向である。したがって、図21から伝波点 A_1, A_4 ではエネルギー流の方向は下向き、伝波点 A_2, A_3 では上向きである。現在考えているような結晶が十分厚い場合には、エネルギー流が上向きの波は存在しないので伝波点 A_1 と A_4 だけを考えればよいことになる。

境界条件としては、電場ベクトルと磁場ベクトルの2組の条件を使う。入射X線、鏡面反射X線、及び、回折X線の振幅をそれぞれ、 E_0, E_m, E_h とすると、入射表面での2組の境界条件は、以下に示される。

$$E_0 + E_m = D_0^{(1)} + D_0^{(4)}, \quad (64)$$

$$E_h = D_h^{(1)} + D_h^{(4)}, \quad (65)$$

及び、

$$(E_0 - E_m) \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} = K \Gamma_0^{(1)} D_0^{(1)} + K \Gamma_0^{(4)} D_0^{(4)}, \quad (66)$$

$$E_h \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{n} = K \Gamma_h^{(1)} D_h^{(1)} + K \Gamma_h^{(4)} D_h^{(4)}. \quad (67)$$

ここで、図21に示すように $k_0^{(4)} > k$ なので、 $\Gamma_h^{(4)}$ は $-\gamma_h'$ に、 $D_0^{(4)}$ は0と、それぞれ

れ近似できる。(2), (55), 及び, (57)式から、振幅比、 $c^{(i)} = D_h^{(i)} / D_0^{(i)}$ 、は以下のように書ける。

$$c^{(i)} = \frac{\Gamma_0^{(i)2} - \gamma_0'^2}{\chi_{\bar{n}}(\cos^2 \theta_0 + \Gamma_0^{(i)2})}. \quad (68)$$

(64)-(68)式と(59)式により、鏡面反射X線の反射率、 R_{Mirror} 、と回折X線の反射率、 R_{Bragg} 、は

$$R_{Mirror} = \left| \frac{E_m}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{\sin \theta_0 - \Gamma_0^{(1)}}{\sin \theta_0 + \Gamma_0^{(1)}} \right|^2, \quad (69)$$

$$R_{Bragg} = \frac{|\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{n}| \left| \frac{E_h}{E_0} \right|^2}{|\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n}|} = \frac{\sin(\theta_0 + 2\alpha)}{\sin \theta_0} \left| \frac{\Gamma_h^{(1)} + \gamma_h'}{\sin(\theta_0 + 2\alpha) + \gamma_h'} \cdot \frac{2 \sin \theta_0}{\sin \theta_0 + \Gamma_0^{(1)}} \cdot \frac{(\Gamma_0^{(1)2} - \gamma_0'^2)}{\chi_{\bar{n}}(\cos^2 \theta_0 + \Gamma_0^{(1)2})} \right|^2. \quad (70)$$

とあらわされる。また、X線の侵入深さ、 t_{pene} 、として、入射X線の強度が1/eになる深さとする、

$$t_{pene} = 4\pi [\text{Im}(k_0^{(1)} \cdot \mathbf{n})] = 4\pi K (\text{Im } \Gamma_0^{(1)}), \quad (71)$$

であらわされる。

第2章 表面選択性X線トポグラフィによるシリコン研磨表面の観察⁷⁾

高輝度で波長選択が可能であるというシンクロトン放射光の特長を利用して、全反射の臨界角近傍（数mrad）まで入射X線の視射角を浅くすることにより、数10 nmレベルの表面層の歪に非常に敏感なX線トポグラフィ（表面選択性X線トポグラフィ）を開発した。この章では、最初に、表面選択性X線トポグラフィの実験方法について説明し、その後、この方法でシリコンウェーハのMC研磨表面加工歪のトポグラフ観察を行った結果について述べる。

2.1 実験方法

図22に表面選択性X線トポグラフィの光学系の模式図を示す。本光学系は、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設において、BL-15Cのハッチ内に設置されている水平多軸精密回折計を使用して作製した。光源として連続的なスペクトルを持ったシンクロトン放射光を使用するので、シリコン(111)2結晶モノクロメータにより任意の波長を選択できる。この2結晶モノクロメータ³³⁾は、出射ビームの高さを変えずに、 0.5×10^{-5} nmの精度で波長の選択が可能である。この波長選択性を利用し、試料結晶の適

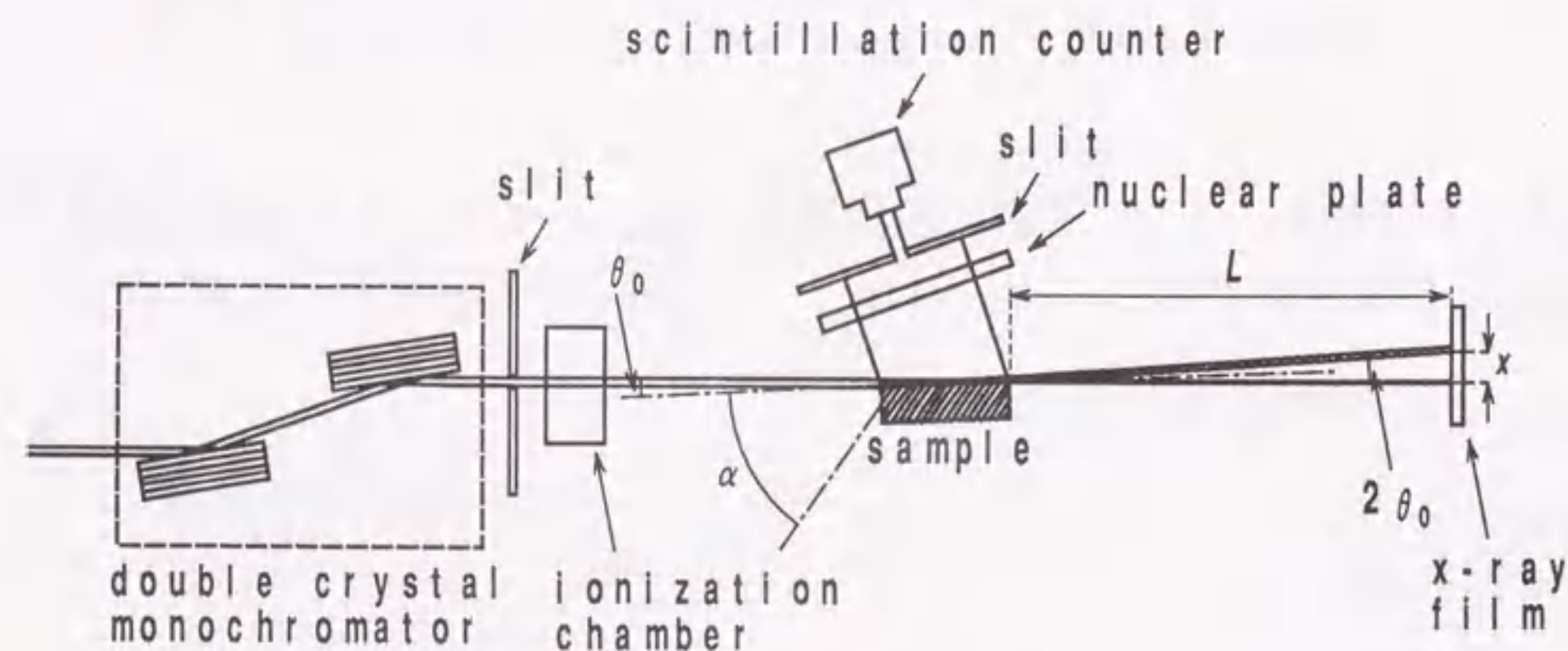


図22 実験配置の模式図。

当な反射面を選ぶことにより、試料に入射するX線と試料表面との間の角度を全反射の臨界角（X線に対する物質の屈折率が1より僅かに小さいためにX線が全反射を起こす角度）程度で非対称反射が起こるように、セッティングを行なった。この際、非対称反射が起こっていることはシンチレーション・カウンターにより確認した。また、入射X線と試料表面との角度は、試料の下流で透過X線と鏡面反射X線とをポラロイドフィルムで撮影し、その間隔から次式により決定した。

$$\theta_0 = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{x}{L}\right), \quad (72)$$

ここで、 x はポラロイドフィルム上でのダイレクトビームと鏡面反射ビームとの距離を、 L は試料端からフィルムまでの距離を表わしている。

今回、試料としては、MC研磨による不完全性を抽出するために、FZ法で成長した結晶性の良い無添加シリコンを厚さ約8 mmに切りだして使用した。面方位は(001)と(111)の2種類を用意し、MC研磨により両面を鏡面研磨したものを使用した。(001)表面試料に対しては555非対称反射、(111)表面試料に対しては008非対称反射を使用し、それぞれ波長を約 0.5×10^{-4} nmステップで徐々に短くしながら測定を行った。この際、(001)表面試料では、2.94, 2.72, 2.60 mradの視射角で、(111)表面試料では、3.04, 2.88, 2.81 mradの視射角でブラッグ条件を満足するように設定した。このとき、両配置とも、試料表面と回折面とのなす角 α は0.9553 radであり、全反射の臨界角は、(001)表面試料では2.60 mrad、(111)表面試料では2.80 mradである。トポグラフ撮影には原子核乾板（Ilford L4, 50 μ m厚）を使用し、乾板の後方に設置されたシンチレーション・カウンターにより、乾板を透過してくるX線をモニターし、入射条件のドリフトをチェックした。露光時間はストレージリングの運転条件 2.5 GeV, 300 mA で1分-30分であった。

2. 2 結果及び考察

2. 2. 1 (001) 表面試料

図23(a)-(c)に、(001)表面試料について撮影したトポグラフを示す。(a)-(c)は、同一試料について、視射角がそれぞれ、2.94, 2.72, 2.60 mradで撮影したトポグラフである。図23(a)のトポグラフには[110]方向に長い黒や白の直線状の像以外には何も観察されていない。ここで観察されている直線状の像はモノクロメータ結晶のわずかな不純物むらなどの不完全性が試料の非対称反射によって拡大された偽の像であって、試料からの像ではない。入射X線の視射角を浅くして行くと、(b)では、数100 μm 周期の弱いコントラストむらが観察されてくるのが分かり、さらに、(c)にまで視射角を浅くすると、(b)で見ていたコントラストむらがくっきりと現れている。これらの像は、上記のコントラスト周期から、MC研磨中に使われる

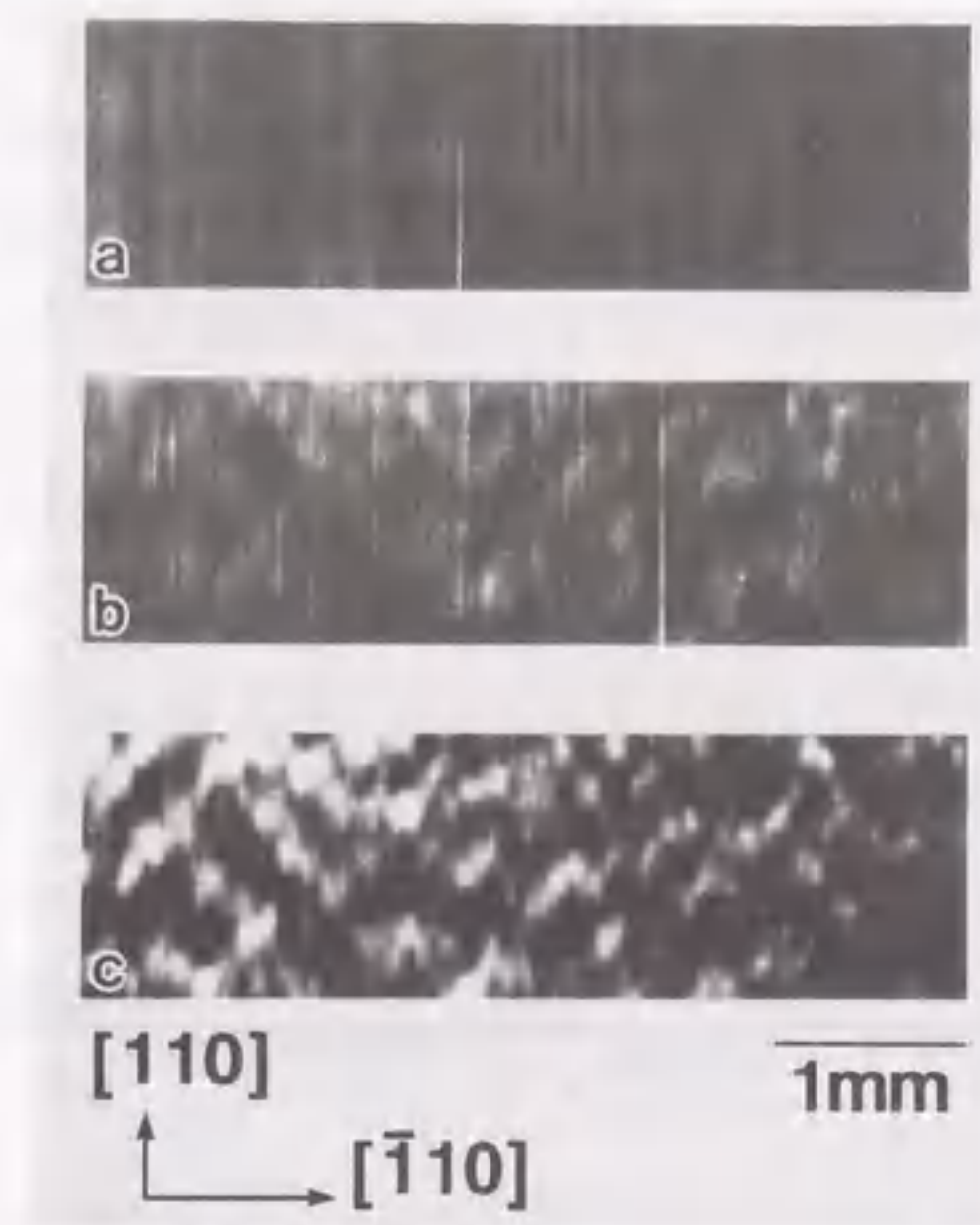


図 23 (001)表面試料のトポグラフ。表面へのX線の入射角は、(a) 2.94, (b) 2.72, (c) 2.60 mradである。

研磨パッドによって導入された歪が原因であると考えられる。また、(c)では、(a)で現れていた直線状の像がほとんど観察されないことに気づく。これは、(c)で観察されている歪の方が、直線状の像の原因であるモノクロメータ結晶のわずかな不純物むらなどが形成する歪よりも大きいため、直線状の像が研磨歪のイメージに隠れてしまうことを意味している。一般に、FZ-シリコン結晶に内在する歪は、 $\Delta d/d$ に換算して、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ のオーダーであることから、(c)で観察されている歪は 10^{-5} 以上であると考えられる。ここで示した実験結果は、入射X線の視射角を全反射の臨界角、2.60 mrad に近づけることによって、表面の加工歪に対する感度を著しく向上できることを示している。

以上に示した結果を定量的に把握するために、第1章で説明した動力学的回折の拡張理論により、鏡面反射強度、回折強度、及び、侵入深さをそれぞれ正確に求めた。この時、結晶内の波数ベクトルを決定するためには、4次方程式を解かなければならない。そこで、パーソナルコンピュータにより数値的に解を決定した。図24にその計算結果を示す。(a)-(c)は、図23の(a)-(c)の条件に対応する入射X線の波長、(a) 0.102453 nm, (b) 0.102399 nm, (c) 0.102345 nm を用いて計算した。ここで、実線は鏡面反射強度、破線は555回折強度、点線が入射X線の侵入深さをそれぞれ表わしている。この図を見ると明かなように、入射X線の波長が短くなるにつれて、回折ピーク的位置は全反射が起こる臨界角 (2.60 mrad) に近づき、555回折強度が徐々に弱くなって、(c)の条件では(a)の10分の1程度になっていることが分かる。(このように、波長を短くしていても回折ピークが臨界角の内側に入ることなく臨界角の位置でピーク強度が減衰してしまうと云う事実は、非常に強い非対称反射に特有な現象であって、一般的な動力学的回折理論の取り扱いでは再現されない現象である。) また、入射X線の侵入深さに着目すると、回折強度の最大の位置でそれぞれ、(a) 267 nm, (b) 172 nm, (c) 67.3 nm, というように、(c)の条件では(a)の場合と比較して入射X線の結晶への侵入が4分の1ぐらいに制限されていることが分かる。これらの計算結果から、(c)の場合に表面歪がはっきりとした像で観察される理由としては、次のような像形成メカニズムが考えられる。つ

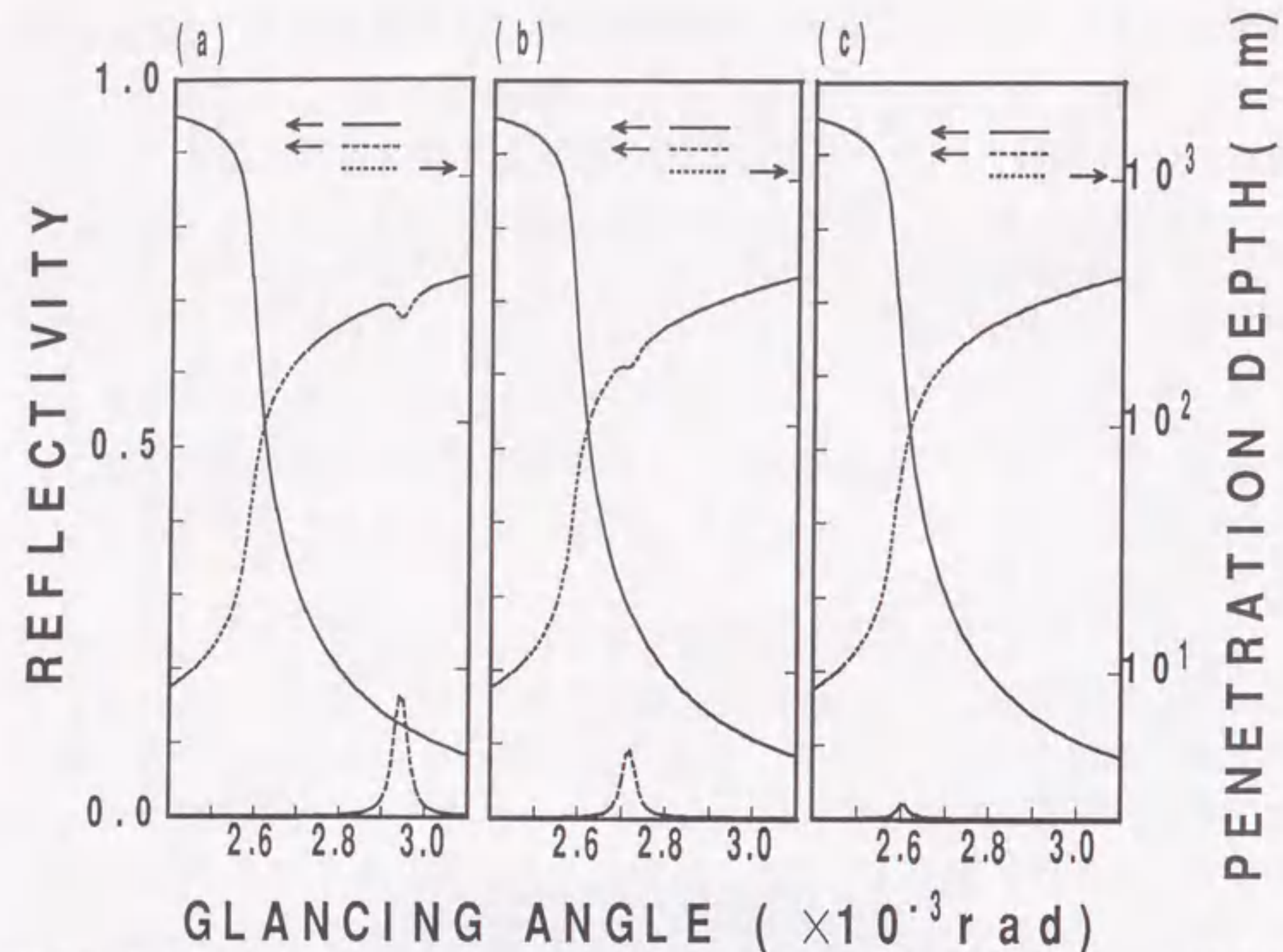


図 24 数値計算により求めた(001)表面試料からの鏡面反射強度 (実線), 555回折強度 (破線), 及び, X線の侵入深さ (点線). (a)-(c)は図23の実験条件に対応する.

まり, 入射X線の視射角が全反射の臨界角に近づくにつれて, X線の侵入深さが数10 nmに制限される. その結果, 結晶の完全な部分から散乱される (動力学的な) 回折強度が弱くなる. 一方, 普通の視射角では弱くて測定されなかった表面歪からの (運動学的な) 散乱は相対的に優勢になるので, 歪像が形成される.

2. 2. 2 (111)表面試料

図25に(111)表面試料について撮影したトポグラフを示す. (a)-(c)は, 視射角がそれぞれ, 3.04, 2.88, 2.81 mrad の角度位置で測定したものである. (001)表面試料の場合と同様に, 視射角が小さくなるにしたがって加工歪と思われる像が観察されてくるのがよく分かる. 図23(c)に示した(001)表

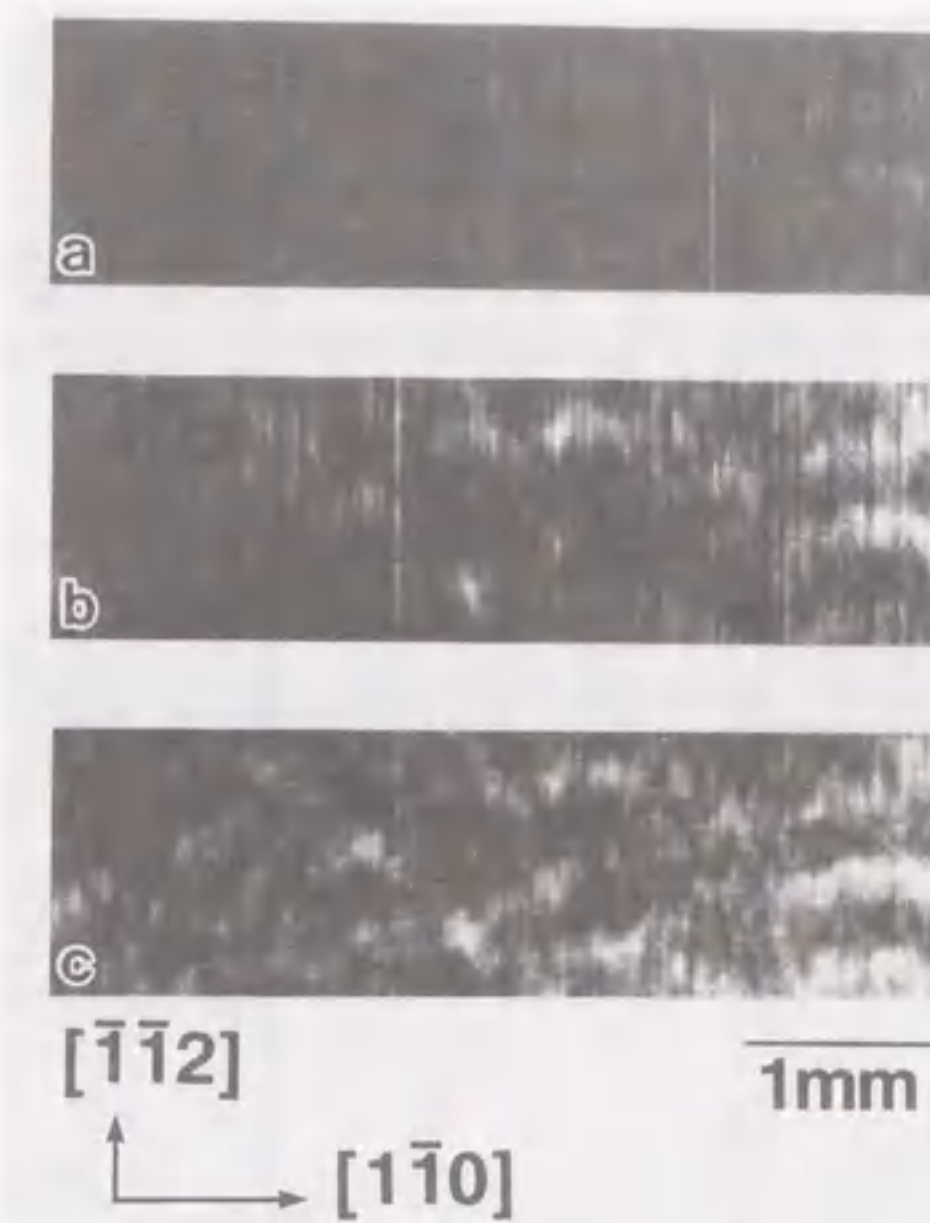


図 25 (111)表面試料のトポグラフ. 表面へのX線の入射角は, (a) 3.04, (b) 2.88, (c) 2.81 mradである.

面試料のトポグラフと比較すると, 図25(c)のトポグラフの方が, コントラストが弱い. また, 観察される像自体も異なっており, MC研磨により導入される歪が面方位によって異なっていることを意味している. また, 図23(c)では観察されなかったモノクロメータ結晶の不完全性に起因する直線状の像が図25(c)では観察されていることから, (111)表面の歪の大きさは(001)表面に比較して小さいと推定される. 図26は, 図24と同様の計算を行ったものである. 計算に使用した波長は, (a) 0.110878 nm, (b) 0.110824 nm, (c) 0.110770 nm であった. 図24の場合と同様に, 入射X線の波長が短くなるにつれて, 回折角度位置は全反射が起こる臨界角 (2.80 mrad) に近づき, 回折強度が徐々に弱くなる. そして, (c)の条件で008回折強度は(a)の10分の1程度になることが分かる. 計算された入射X線の侵入深さは回折強度最大の位置でそれぞれ, (a) 161 nm, (b) 102 nm, (c) 48.5 nmであった. (111)表面試料と(001)表面試料とを比較すると, 侵入深さは図25(c)の方が図23(c)よりも浅い. 以上の計算結果と, 研磨歪の像が図25(c)の方が

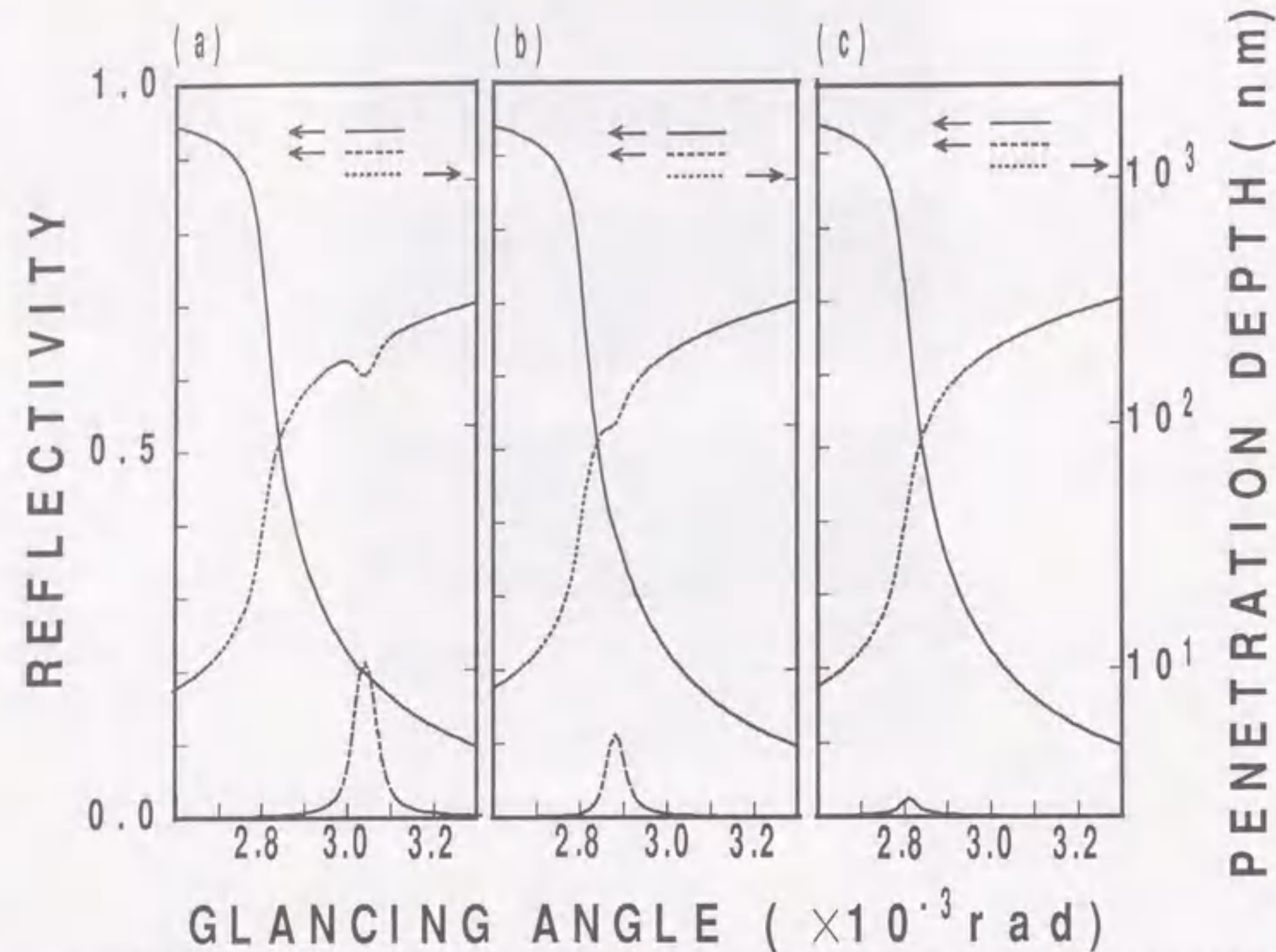


図 26 数値計算により求めた(111)表面試料からの鏡面反射強度 (実線), 008回折強度 (破線), 及び, X線の侵入深さ (点線). (a)-(c)は図25の実験条件に対応する.

図23(c)よりかなり弱いことを考え合わせると, (111)表面の方が(001)表面よりも研磨歪が発生している領域が浅いと結論できる. これは, (111)面が原子の最密面であるために, 研磨時に発生する応力に対してより耐性が強いと考えられる.

第2章の実験でも応用した入射X線の視射角が全反射の臨界角に非常に近い極端な非対称反射は, 表面や界面の研究に応用できるため, 非常に興味をもたれている. しかしながら, このような条件では, 鏡面反射の効果が無視できなくなるので, 通常の動学的回折理論の取り扱いが有効ではない. そのため, いくつかの理論研究が, このような極端な非対称反射の回折現象を取り扱うために報告されている²⁷⁻³¹⁾. それらの報告によれば, このような極端な非対称反射の特徴として,

- 1) ブラッグ角 θ_B と結晶表面と回折面とのなす角 α との差 $\theta_B - \alpha$ が0に近づくにつれて, 回折中心の屈折効果によるブラッグ角からのずれ $\Delta\theta_B$ は全反射の臨界角 θ_c に近づく,
 - 2) ロッキング曲線の半価幅 (FWHM) が, ある浅い入射角の時に最大値になり, それ以上 $\theta_B - \alpha$ を0に近づけても, 回折条件を満足する完全な状態でのロッキング曲線のFWHMはそれ以上にならない,
- ことを示している. 一方, 通常の動学的回折理論によると, $\theta_B - \alpha$ が0に近づくると $\Delta\theta_B$ とFWHMは両方とも発散することになっている.

上記した理論的予測は, 報告されているすべての理論研究で行われているにもかかわらず, これらの予測を実証する実験は, 1)の予測についてわずかに行われているだけで^{34,35)}, 2)の予測については全く行われていなかった. これは, 一般のCuK α_1 線のような特性X線を使う波長固定の実験では, $\theta_B - \alpha$ を数10秒以内の角度精度で調整することの困難さに起因している. 言い換えると, 結晶表面と回折面とのなす角 α を数10秒以内の精度で調整して, 切りだした試料を用意することの困難さが, この種の実験がない理由である.

筆者は, 第2章で述べたように, シンクロトロン放射光の波長選択性を利用して, α の代わりに波長を変化させることにより, $\Delta\theta_B$ の測定を試みた. その結果, この方法では比較的簡単に $\theta_B - \alpha$ を数10秒以内の角度精度で調整することが可能であることが分かった. しかしながら, 第2章で示したX線光学系は, (m,-n)非平行配置であったため, 波長分散の効果が大き

く、正確なロッキング曲線を得るには至らなかった。

そこで、本章では、(n,-n)配置で、シリコン(001)からの極端な非対称反射の強度を、波長を変えて、3つの入射角の周りで測定した結果を示す。次に、これらの測定結果を、第1章で説明した拡張理論に基づいて計算した結果、及び、一般的な動学的回折理論による計算結果と比較する。その比較によって極端な非対称反射を取り扱う場合には、拡張理論を用いなければ説明できないことを示す。

3.1 実験方法

本実験は、高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設のBL-15Cで、図27に示す光学系を用いて行った。波長のチューニングは、シリコン(111)の二結晶モノクロメータで行う。その後、X線はシリコン(111)結晶の555対称反射によって更にコリメートされ、試料に入射する。試料はシリコン(001)結晶であり、 α が 54.74° である555回折面で非対称反射が起こるように設置する。この条件は、波長分散の効果が無視できる(n,-n)配置になっている。試料としては、結晶自身の不完全性や不純物の影響を最小にするために、FZ法で成長した高純度シリコンを厚さ8mmに切りだして使用した。試料は、化学エッチングにより切り出し時のダメージを完全に取り除いた後、両面ともMC研磨で仕上げを行った。

2結晶モノクロメータの波長チューナビリティを利用する事により、 θ_0 を θ_c 近傍に設定できる。この時、 θ_0 は第2章の場合と同様に次式で決定される。

$$\theta_0 = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{x}{L} \right), \quad (73)$$

ここで、 x は、X線フィルム上でのダイレクトX線と鏡面反射X線との距離、 L は、試料端からX線フィルムまでの距離である。

ロッキング曲線は入射X線の視射角がピーク位置でそれぞれ、 $10' 43.7''$ 、 $9' 43.2''$ 及び $9' 18.3''$ ($\theta_c = 8' 56.3''$)になるような3波長を用い、 $0.2''$

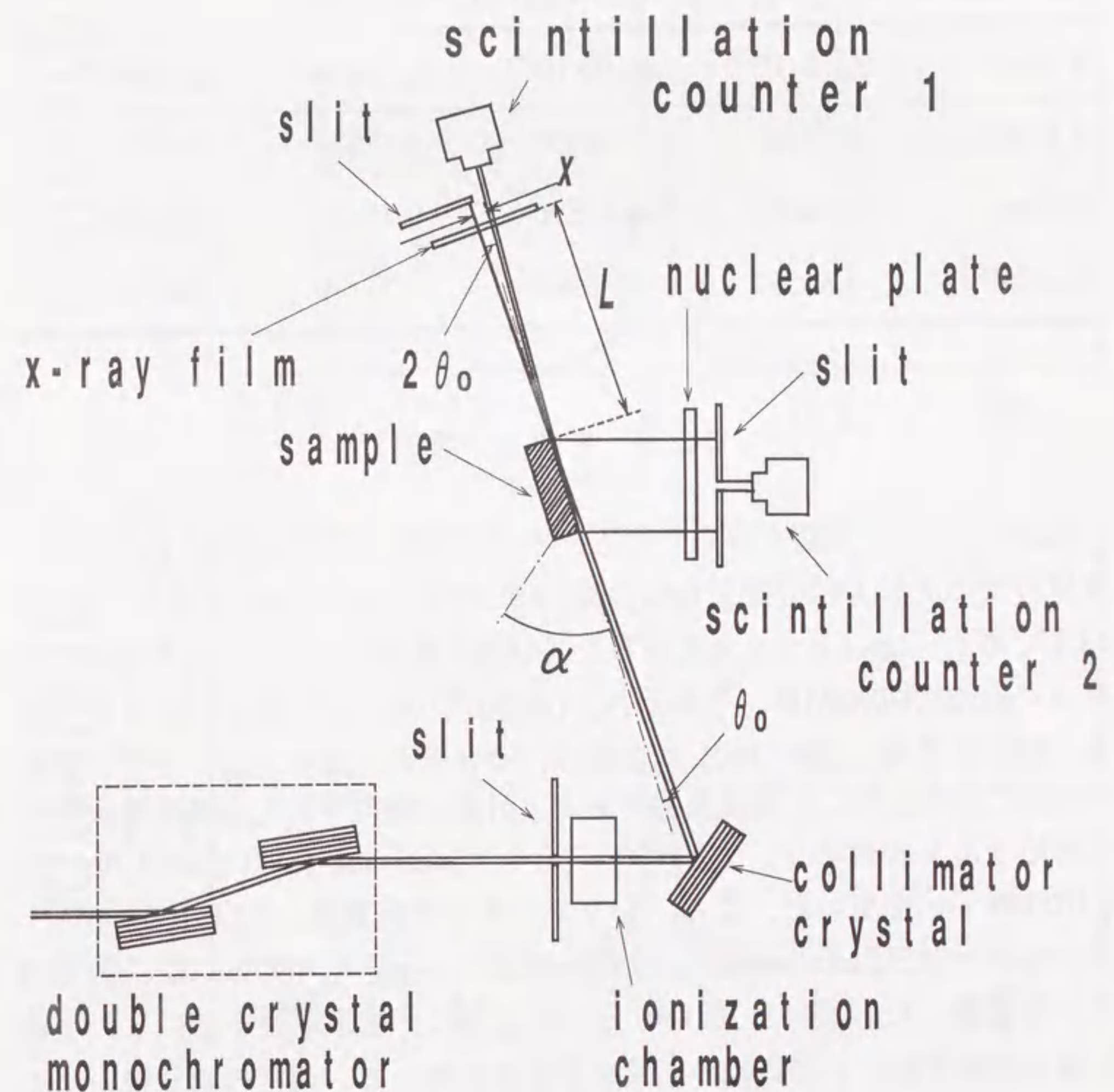


図 27 実験光学系の模式図。

のステップで試料をロックさせながら、1点5秒間の計測を行なう方法で観測した。

表2 計算に使用した $\chi_o (= \chi_{or} + i\chi_{oi})$ と $\chi_h (= \chi_{hr} + i\chi_{hi})$ の値

λ (nm)	χ_{or} ($\times 10^{-6}$)	χ_{oi} ($\times 10^{-8}$)	χ_{hr} ($\times 10^{-7}$)	χ_{hi} ($\times 10^{-8}$)
0.102485	-6.65183	-6.96330	-9.72380	-3.69885
0.102431	-6.64482	-6.95596	-9.71356	-3.69495
0.102399	-6.64067	-6.95162	-9.70749	-3.69264

3. 2 結果及び考察

図28(a)-(c)に、実験で得られたロック曲線を示す。それぞれのピーク位置での入射X線の視射角は、(a) $10' 43.7''$ 、(b) $9' 43.2''$ 及び、(c) $9' 18.3''$ であり、 $\Delta\omega$ はピーク角度からのズレ角を表わしている。これらのロック曲線のFWHMは、それぞれ、(a) $7.6''$ 、(b) $7.4''$ 及び(c) $7.0''$ である。図中に実線と点線で示した曲線は、それぞれ、拡張理論、及び、通常理論により計算した理論曲線である。計算に使用された波長は実験条件に対応するものであり、それぞれ、(a) 0.102485 nm、(b) 0.102431 nm、(c) 0.102399 nmを用いた。また、シリコンの格子定数は、 0.543100 nmを、デバイワラー因子としては、 0.45 \AA^2 を使い、 χ_o 、 χ_h の値は、原子散乱因子から計算した(表2)。図から分かるように、拡張理論を基にした理論計算は実験曲線と非常に良い一致を示すのに対して、通常理論による計算は、半値幅を再現することができず著しく異なることが分かる。特に、(c)の場合にはそのことが顕著であり、通常理論では、回折ピークが全く計算できない。これは、通常理論では、入射X線の屈折の効果が不十分にしか考慮されないことに起因している。これらの結果から、極端な非対称反射を取り扱う場合には、通常理論の動的な回折理論の取

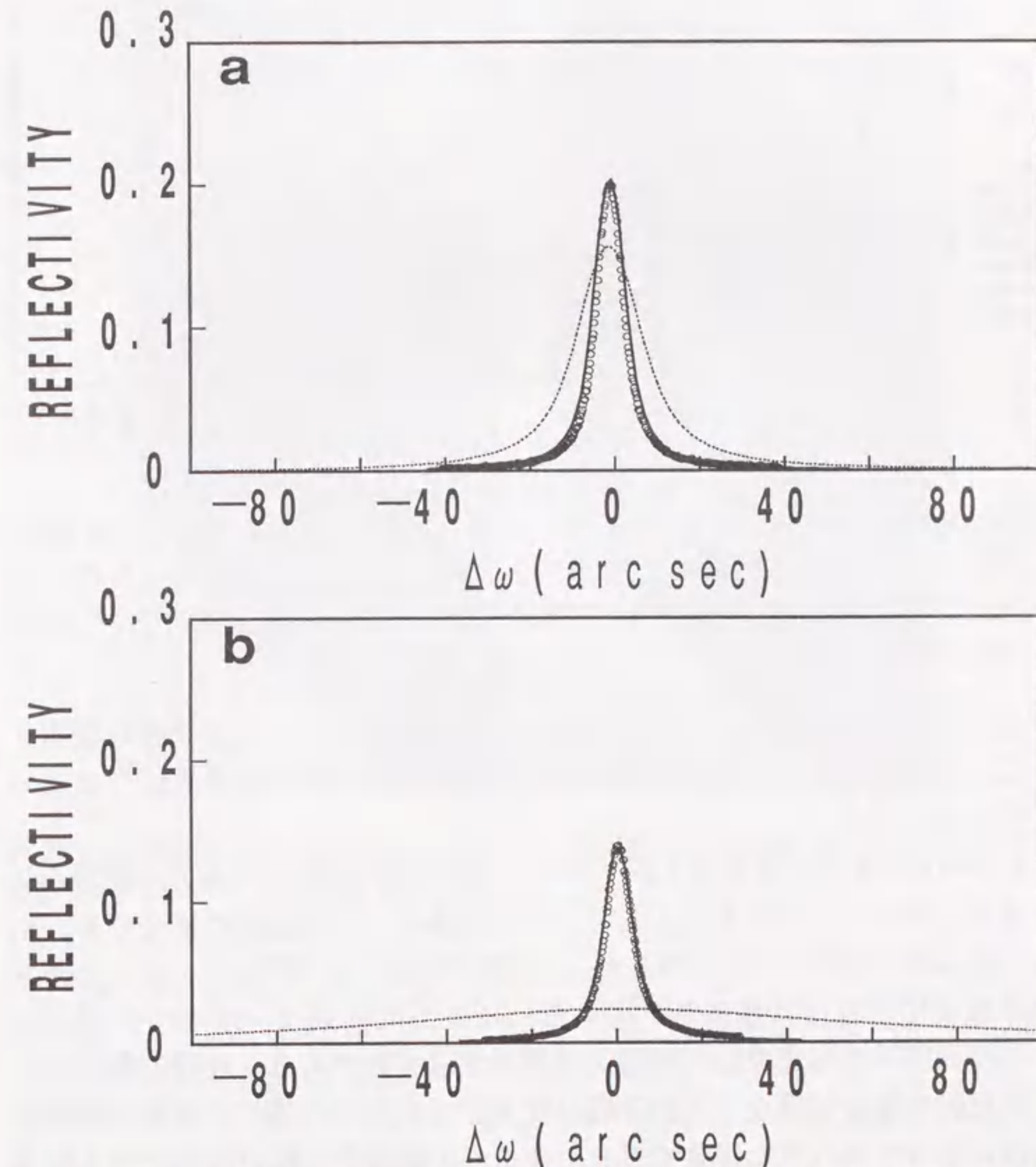


図28 実験で得られたロック曲線(白丸)と、拡張理論(実線)、及び、通常理論(点線)により計算した理論曲線との比較。ピークでの入射X線の視射角は、それぞれ、(a) $10' 43.7''$ 、(b) $9' 43.2''$ 及び(c) $9' 18.3''$ であり、 $\Delta\omega$ はそれぞれのピーク角度からのズレ角を表わしている。

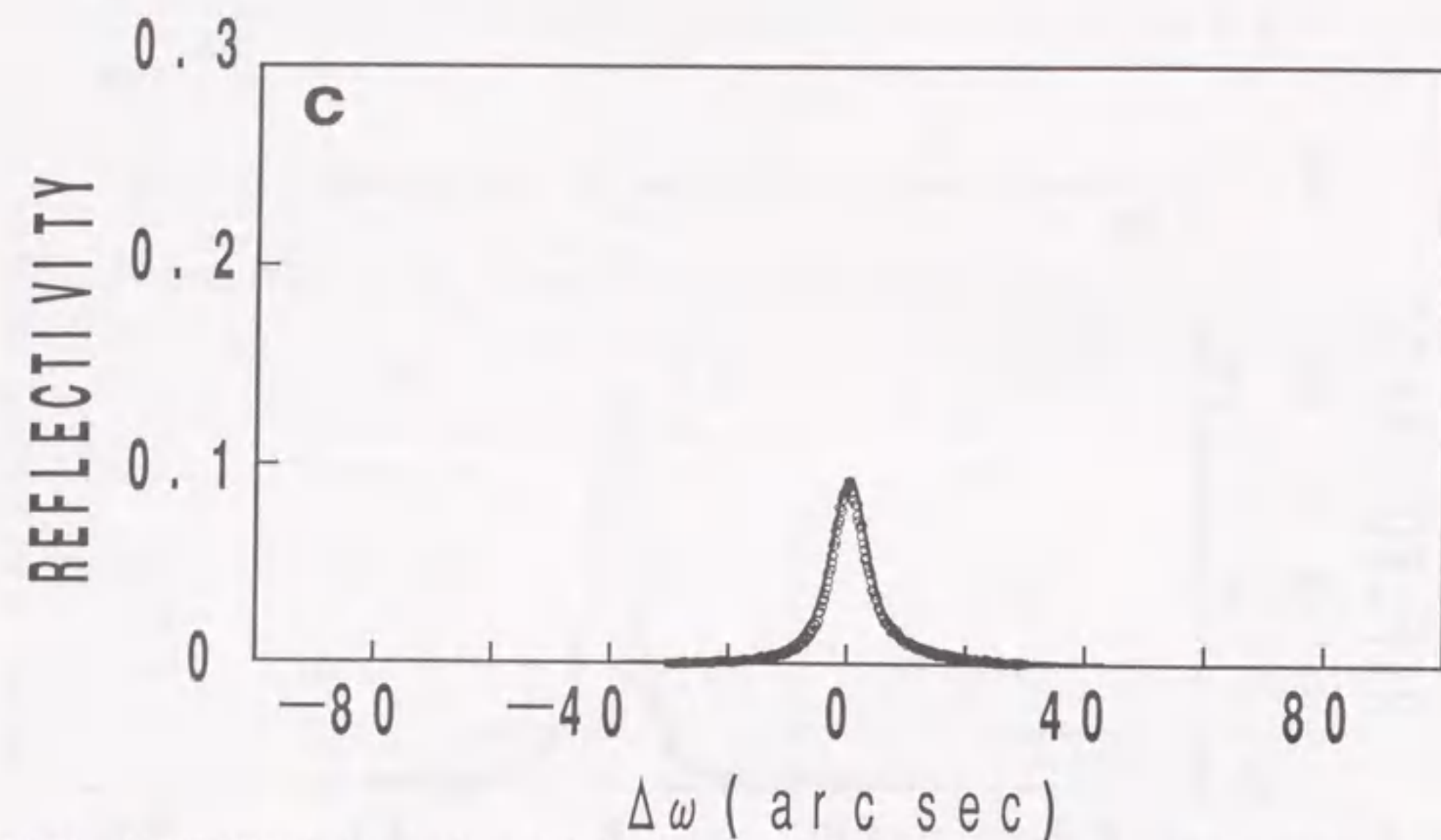


図 28 実験で得られたロッキング曲線 (白丸) と、拡張理論 (実線), 及び、通常理論 (点線) により計算した理論曲線との比較. ピークでの入射 X 線の視射角は, それぞれ, (a) $10' 43.7''$, (b) $9' 43.2''$, 及び, (c) $9' 18.3''$ であり, $\Delta\omega$ はそれぞれのピーク角度からのズレ角を表わしている (続き).

り扱いは有効ではないが, 拡張理論は非常に良くロッキング曲線を説明することが分かった. 今回の実験結果は, 拡張理論の有効性を実証した初めてのものである.

図 28(a)-(c) を更に注意深く調べると, 実験の FWHM のほうが, 理論よりも僅かに狭いことが分かる. このような現象は, 対称反射の場合にも, 原子の熱振動が増加した場合³⁶⁾とか, 不純物³⁷⁾や微小欠陥³⁸⁾がランダムに結晶内に分布する場合に観測されている. これらの効果は, すべて, デバイワラー因子の形式で回折理論式に寄与するものである. 今回の測定は, 対称反射の場合と異なり入射 X 線の侵入深さが非常に浅いことから表面極近傍の領域に限られた現象である. 今までの議論から幅が僅かに狭くなる理由として以下の二つの可能性が考えられる. 一つは, 表面近傍の格子振動がバルクの格子振動よりも大きく, その影響で幅が狭くなっている可能性で, もう一つは, 表面近傍だけにランダム分布している微小欠陥が, いわゆる, 静的デバイワラー因子^{39,40)}の形式で影響しているという可能性

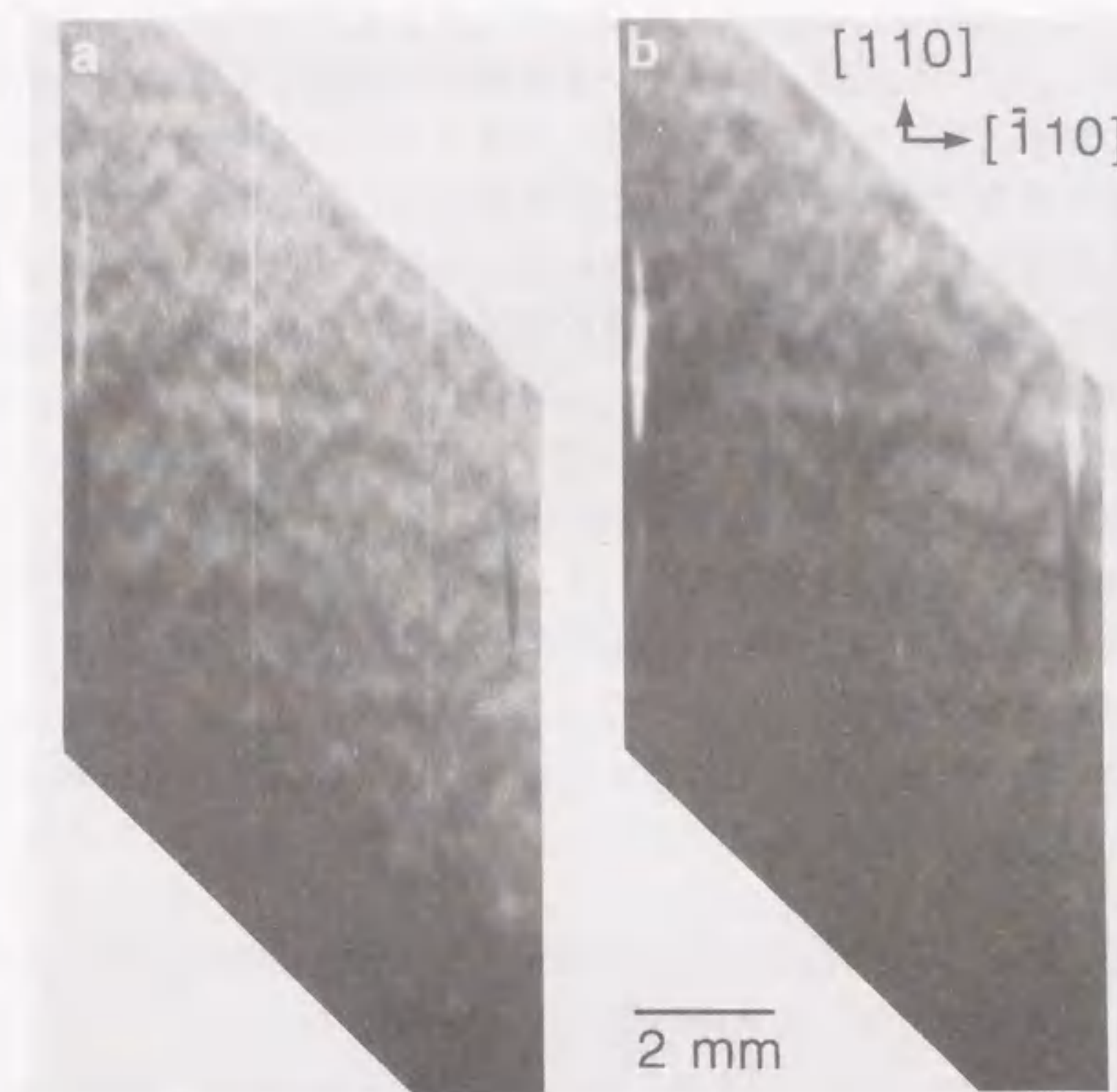


図 29 (a) 図 28(a) の条件で撮影したトポグラフ. 露光時間は約 4 時間. (b) 視射角 $13' 43.4''$ で撮影したトポグラフ. 露光時間は約 1 時間.

である.

表面にそのような欠陥が存在するかを確認するために, X 線トポグラフを, 図 27 に示したように試料とシンチレーション・カウンタとの間に原子核乾板を設置して撮影した. その結果を図 29 に示す. 撮影を行った視射角は, (a) が図 28(a) と同じ条件, すなわち, $10' 43.7''$ であり, (b) が $13' 43.4''$ である. どちらのトポグラフにも第 2 章で示したのと同様な歪像が見えているが, (a) と (b) を比較すると, (a) の方がよりはっきりとした像で観察されていることが分かる. 第 2 章でも述べているように, 視射角が小さくなると X 線の侵入深さが浅くなることから, ここに観察されるようなイメージ

は、表面に特徴的なものであることが分かり、観察される像の大きさから考えて、MC研磨中に研磨パッドから導入される表面極近傍の歪によると考えられる。この結果は、ロックンク曲線の幅が狭くなる理由として、表面近傍の微小欠陥（格子の不完全性）が寄与しているという可能性を示す実験結果と見ることができる。しかしながら、この事実だけでは、表面近傍の格子振動の可能性を否定できないので、表面近傍の格子振動がどの程度ロックンク曲線の幅に効いているかに関しては、更なる研究が必要である。

第4章 結論

本研究により以下の結論が得られた。

- 1) シンクロトロン放射光は高輝度でかつ波長選択が可能であるという特長を有する。これを利用すると全反射の臨界角程度まで入射X線の視射角を小さくしても非対称反射を得ることができる。その結果、結晶表面の極近傍を選択的に選んでブラッグ反射させ、その部分のトポグラフを観察できることを示した。この方法を用いて、シリコンのMC研磨表面の観察を行ったところ、通常のトポグラフィでは全く観察されないような研磨歪による像を初めて観察できた。このことは、入射角を全反射の臨界角程度まで浅くしたために、X線の侵入深さが数10 nm程度になり、結晶の完全な部分から散乱される回折強度が非常に弱くなって、普通の入射角では弱くて測定されなかった表面層の研磨歪による散乱が測定可能になったためと考えられる。
- 2) シリコン結晶の(001)表面と(111)表面とでMC研磨により導入される歪を比較したところ、(111)表面の方が、歪が小さく、また、歪が発生している領域も浅いことが分かった。
- 3) (n,-n)配置を用い、シリコン(001)結晶からの極端な非対称反射のロックンク曲線を、波長を変えることにより、3つの異なる入射角の周りで測定した。これらの測定結果を、拡張理論に基づいた計算、及び、一般的な動力学的回折理論による計算と比較した。その結果、一般的な動力学的回折理論による計算は、極端な非対称反射のロックンク曲線をまったく再現できないけれども、拡張理論による計算は非常に良く再現することが実証できた。

総括

単結晶中に含まれる格子欠陥や結晶の完全性を評価する方法として以前から用いられていた評価法の1つにX線トポグラフィがある。この方法は非破壊で実空間像が直接観察できるという非常に優れた特徴を有している。しかしながら、通常のX線トポグラフィの格子歪に対する感度は $\Delta d/d$ に換算して 10^{-5} 程度であり、空間分解能は撮影に使う原子核乾板の乳剤の粒子サイズに依存し、現在でも高々 $1\ \mu\text{m}$ 程度である。そのため、転位のように $\Delta d/d$ が 10^{-5} 以上ある歪領域が、広い範囲に及ぶような欠陥の場合には有効であるが、点欠陥やそのクラスターのようないわゆる微小欠陥の観察は不可能と考えられていた。その理由は、微小欠陥により形成される歪は非常に弱く、その大きさが $1\ \mu\text{m}$ の範囲に及ぶ歪は $\Delta d/d$ で 10^{-5} にはるかに及ばないためである。

本研究の第1部では、X線トポグラフィにおいて、発散角が 0.01 秒以下の平行度の高いX線束を入射X線として使用すると、非常に小さい歪を検出することができることを示した。この観察法では、平行度の高いX線を用い、また、ブラッグ反射を透過法で測定すると振動的な回折強度曲線が現れることに注目した。回折強度曲線に現れる振動の角度幅は 10^{-6} ラジアン以下になるので、その $1/10$ 程度、すなわち 10^{-7} ラジアン以下のブラッグ条件の変化がコントラストの差として検出できることを利用したため、歪に対する感度は通常のX線トポグラフィより2桁の高感度化が達成され、 $\Delta d/d$ で 10^{-7} 程度の歪まで観察可能になった。その結果、これまで観察不可能であったシリコン結晶中の微小欠陥が形成する格子歪を観察できるようになった。その例として、FZ法で育成したA欠陥を含むシリコン結晶、D欠陥を含むシリコン結晶、及び、CZ法で結晶を育成途中で融液から切り放すことにより急冷したシリコン結晶中に存在する微小欠陥の格子歪分布を初めて明らかにした。

また、X線は結晶内ポテンシャルとの相互作用が弱いために、結晶への侵入深さが深く、結晶の表面層に対するX線トポグラフィは不可能であると考えられていた。本研究の第2部では、全反射の臨界角近傍まで入射X線の視射角を浅くするとX線の結晶への侵入深さを数 $10\ \text{nm}$ に制限できる

ことに注目して、深さ数 $10\ \text{nm}$ の表面層の歪に非常に敏感なX線トポグラフィを開発した。この方法を用いて、シリコンのMC研磨表面の観察を行い、通常のトポグラフィでは全く観察されないような研磨歪による像を初めて観察した。また、シリコン結晶の(001)表面と(111)表面とでMC研磨により導入される歪を比較し、(111)表面の方が、歪が小さく、また、歪が発生している領域も浅いことを示した。更に、本研究で利用した非常に入射角が浅い非対称反射を取り扱うには、従来無視していた鏡面反射の効果を正しく取り入れた動力学的回折理論を用いる必要があったため、その理論の信頼度を実験的に検証した。

本論文で述べたX線トポグラフィの技術はどちらも、シンクロトロン放射光の高強度と波長連続性の特長を活かしてはじめて可能になったものである。現在、半導体工業でその主役を担っているシリコン結晶の品質は非常に高い。そのため、従来のX線トポグラフィの評価法ではその評価限界を越えてしまっていた。しかしながら、ここで示した方法を用いることにより、シリコンのような非常に品質の高い結晶を評価する道が開けた。今後、シンクロトロン放射光の発展とともに、ここで示した方法は益々の発展が期待できる。

付録

1. 動力的回折理論の基本方程式の導出

ここでは、マックスウェルの方程式から動力的回折理論の基本方程式がどのように導かれるかを述べる。

結晶中に存在可能なX線波は、結晶を周期的な誘電率の場として、そこで成り立つマックスウェルの方程式を解くことにより得られる。誘電率は光学の場合には波長が長いので定数として扱われるが、X線の場合は場所的に変動する量である。

物質中のマックスウェル方程式は一般に次のように与えられる。

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \left[\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + (\mathbf{j} + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_m) \right], \quad (\text{A.1})$$

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (\text{A.2})$$

$$\text{div} \mathbf{E} = 4\pi(\rho + \rho_p), \quad (\text{A.3})$$

$$\text{div} \mathbf{H} = 0. \quad (\text{A.4})$$

ここで、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{B} は磁場である。 c は光の速度、 \mathbf{j} は実電流、 \mathbf{j}_p は分極電流、 \mathbf{j}_m は磁化電流である。また、 ρ は実電荷密度、 ρ_p は分極電荷密度である。いま周期的に変動する電磁場に注目しているので、実電流 \mathbf{j} と実電荷密度 ρ による電磁場は無視する ($\mathbf{j}=0$, $\rho=0$)。分極電流 \mathbf{j}_p は電気分極 \mathbf{P} の時間的变化による電流であり、分極電荷密度 ρ_p は電気分極 \mathbf{P} によって生ずる電荷密度であって、それぞれ次のように与えられる。

$$\mathbf{j}_p = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}, \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_p = -\text{div} \mathbf{P}. \quad (\text{A.6})$$

電場 \mathbf{E} は電束密度 \mathbf{D} と次の関係がある。

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (\text{A.7})$$

ここで ϵ は物質の誘電率である。電気分極 \mathbf{P} は

$$4\pi \mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (\text{A.8})$$

のように表わされる。 χ は物質の電気感受率である。(A.7), (A.8)から次の関係が得られる。

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (\text{A.9})$$

電気分極は微視的に見れば物質中の電気双極子モーメントの単位体積あたりのベクトル和である。電気双極子モーメントは、古典的理論から次のように導かれる。個々の電子の運動方程式を

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}, \quad (\text{A.10})$$

で与えるとき、 \mathbf{E} , \mathbf{r} が $e^{2\pi i \nu t}$ の時間変化をもって変化するとすれば、この解は、

$$\mathbf{r} = \frac{e}{m} \frac{1}{4\pi^2\nu^2} \mathbf{E}, \quad (\text{A.11})$$

である。したがって、電子の双極子モーメントは

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{4\pi^2\nu^2} \mathbf{E}, \quad (\text{A.12})$$

となる。電子密度分布を $\rho(\mathbf{r})$ とすれば、

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}\rho(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{m} \frac{1}{4\pi^2\nu^2} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{E}, \quad (\text{A.13})$$

が得られる。そこで(A.8)から

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\pi m \nu^2} \rho(\mathbf{r}) = -r_e \frac{\lambda^2}{\pi} \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.14})$$

となる。ここで、 r_e は前にも示したように古典電子半径である。結晶では $\chi(\mathbf{r})$ は結晶格子の周期性を持つので、フーリエ級数に展開して

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_m \chi_m \exp(-2\pi i \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.15})$$

となる。また $\rho(\mathbf{r})$ は次のように表わされる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_m F_m \exp(-2\pi i \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{A.16})$$

したがって

$$\chi_m = -r_e \frac{\lambda^2}{\pi V} F_m, \quad (\text{A.17})$$

が得られる。

いま物質を磁気的には真空と同じであるとみなせば、(A.1)の磁化電流 \mathbf{j}_m は0であり、マックスウェルの方程式はつぎのようになる。

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{i}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (\text{A.18})$$

$$\text{rot} \left(\frac{\mathbf{D}}{\epsilon} \right) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (\text{A.19})$$

$$\text{div} \mathbf{D} = 0, \quad (\text{A.20})$$

$$\text{div} \mathbf{H} = 0. \quad (\text{A.21})$$

ブロッホの定理から、結晶中でのX線波として、つぎのブロッホ波を仮定する。

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \exp[2\pi i(\nu t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})] \sum_m \mathbf{D}_m \exp[-2\pi i(\mathbf{h}_m \cdot \mathbf{r})] \\ &= \exp(2\pi i \nu t) \sum_m \mathbf{D}_m \exp[-2\pi i(\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

ここで

$$\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}_m, \quad (\text{A.23})$$

である。(A.19)の両辺にrotをとり、rot \mathbf{H} に(A.18)を代入すると

$$\text{rot rot} \left(\frac{\mathbf{D}}{\varepsilon} \right) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}, \quad (\text{A.24})$$

となる。ここで ε はきわめて1に近い量であるので(A.9)から

$$\frac{1}{\varepsilon} \approx 1 - \chi, \quad (\text{A.25})$$

となる。(A.24)は $\text{rot rot } \mathbf{A} = \text{grad div } \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A}$ のベクトル公式と(A.20),(A.22),(A.25)の関係をもちいると

$$\Delta \mathbf{D} + 4\pi^2 K^2 \mathbf{D} + \text{rot rot}(\chi \mathbf{D}) = 0, \quad (\text{A.26})$$

となる。 $\chi \mathbf{D}$ は(A.14),(A.16)から

$$\begin{aligned} \chi \mathbf{D} &= \sum_q \chi_q \exp(-2\pi i \mathbf{h}_q \cdot \mathbf{r}) \exp(2\pi i \nu t) \sum_n \mathbf{D}_n \exp(-2\pi i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \\ &= \exp(2\pi i \nu t) \sum_m \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_n \exp(-2\pi i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

となる。ここで $\mathbf{h}_q + \mathbf{k}_n = \mathbf{k}_m$ ($q+n=m$)とおいている。また

$$\text{rot}(\chi \mathbf{D}) = -2\pi i \exp(2\pi i \nu t) \sum_m \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{k}_m \times \mathbf{D}_n \exp(-2\pi i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.28})$$

$$\text{rot rot}(\chi \mathbf{D}) = -4\pi^2 \exp(2\pi i \nu t) \sum_m \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{k}_m \times \mathbf{k}_m \times \mathbf{D}_n \exp(-2\pi i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.29})$$

である。ベクトル公式 $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \times \mathbf{C} = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ より

$$\mathbf{k}_m \times \mathbf{k}_m \times \mathbf{D}_n = \mathbf{k}_m (\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{D}_n) - \mathbf{k}_m^2 \mathbf{D}_n = -\mathbf{k}_m^2 \mathbf{D}_{n(m)}, \quad (\text{A.30})$$

の関係が得られる。ただし $\mathbf{D}_{n(m)}$ は \mathbf{D}_n の \mathbf{k}_m に垂直な成分ベクトルである。したがって(A.26)は

$$\sum_m [-4\pi^2 \mathbf{k}_m^2 \mathbf{D}_m + 4\pi^2 K^2 \mathbf{D}_m + 4\pi^2 \mathbf{k}_m^2 \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_{n(m)}] \exp(-2\pi i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}) = 0, \quad (\text{A.31})$$

となる。(A.31)が任意の \mathbf{r} で成り立つためには、[]内が0であることが必要なので

$$\frac{\mathbf{k}_m^2 - K^2}{\mathbf{k}_m^2} \mathbf{D}_m = \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_{n(m)}, \quad (\text{A.32})$$

が得られる。これが動力的回折理論の基本方程式である。p個の波が存在するとき、この式は2p個のスカラー連立方程式になる。なお、(A.32)の右辺から $n=m$ の項を取り出して左辺にまとめると

$$\frac{\mathbf{k}_m^2 (1 - \chi_0) - K^2}{\mathbf{k}_m^2} \mathbf{D}_m = \sum'_m \chi_{m-n} \mathbf{D}_{n(m)}, \quad (\text{A.33})$$

となる。ただし、右辺の和 Σ' は $m=n$ を除くことを意味する。いま

$$K^2 = k^2 (1 - \chi_0), \quad (\text{A.34})$$

を使い、 χ_0 が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ の小さい量であることを考慮すると、(A.32)は十分な近似をもって

$$\frac{\mathbf{k}_m^2 - k^2}{\mathbf{k}_m^2} \mathbf{D}_m = \sum'_m \chi_{m-n} \mathbf{D}_{n(m)}, \quad (\text{A.35})$$

の形にもかける。 k の物理的意味は後に説明する。

以上の理論に示すように、一般には結晶内の波動は無数個の平面波の重畳よりなるが、基本方程式をこれら多くの成分波に対して解くことは困難である。そこで基本方程式の近似解を得るために、波の数を制限する解法が行なわれる。何個の波に減らすかは、個々の問題で考えられている回折条件によるが、だいたい、つぎのようなことがいえる。いずれの場合にも少なくとも1個の成分平面波はあるはずであるから、その波数ベクトルを k_0 、振幅を D_0 とする。(A.35)で考えると、もし k_0 に対して

$$|k_h| = |k_0 + h| \approx k \approx K, \quad (\text{A.36})$$

の関係をみたす波数ベクトル k_h を持つような波があれば、その振幅 D_h も同時に大きくなり得ると予想される。一方、 $|k_0|$ の値はこれから決定すべき量なのであるが、少なくとも結晶外での波数 K に非常に近いことは予想できる。したがって、(A.36)の条件は、指数 h なる格子面に関して、 k_0 の波と k_h の波の間にラウエ条件が少なくとも近似的に成立することを意味する。このような条件では振幅 D_h は D_0 に対して必ずしも無視できないので、基本方程式中に保存すべきものとなる。 k_0 の波も含め、保存すべき成分波の数を n とするときの基本方程式を解く近似を 'n波近似' という。

そこで、まず最初に、結晶内に1つの波だけが残される場合を考える。これは、ラウエ・ブラッグ条件を満たすような格子面がない場合に相当する。(A.33)において D_0 以外の振幅をすべて0におくと

$$D_0[k_0^2(1-\chi_0) - K^2] = 0, \quad (\text{A.37})$$

になる。 D_0 は k_0 に直角であるから $D_{0(0)} = D_0$ である。(A.37)から

$$|k_0| = k = \frac{K}{\sqrt{1-\chi_0}} \approx K \left(1 + \frac{\chi_0}{2} \right), \quad (\text{A.38})$$

となることが分かる。いま

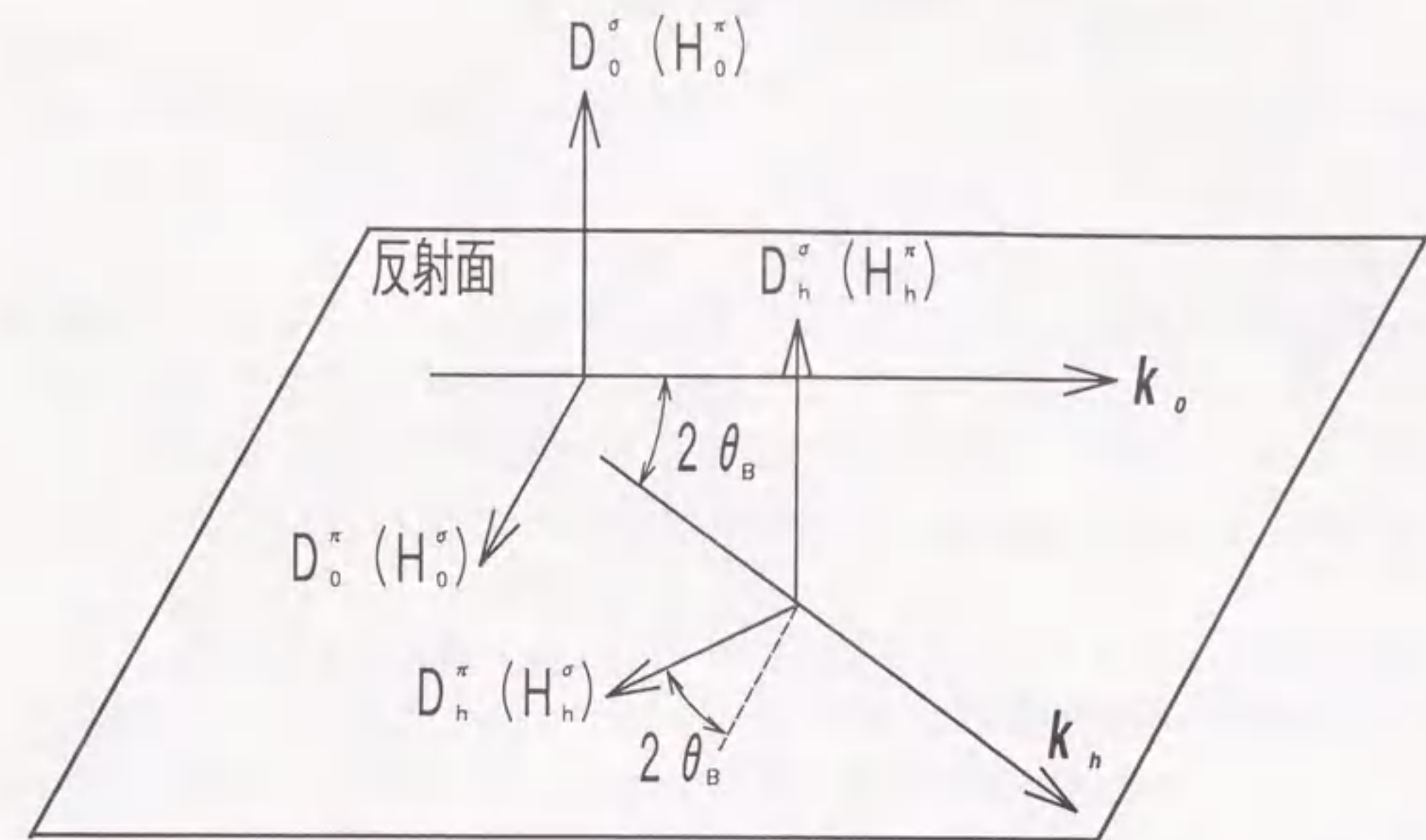


図 A.1 σ 偏光成分と π 偏光成分との関係。

$$n = \frac{k}{K} = 1 + \frac{\chi_0}{2} = 1 - r_e \frac{\lambda^2}{\pi V} F_0, \quad (\text{A.39})$$

とおくとき、 n は結晶媒質の屈折率に相当する定数である。また、(A.35)で定義された k は結晶内の平均電子密度によってきまる屈折率を考慮した結晶内の X 線波の波数である。

次に、波数ベクトル k_0 の波に対して波数ベクトル $k_h (= k_0 + h)$ を持つ回折方向の波が1個考えられる(1つの格子面だけでラウエ・ブラッグ条件が近似的に満たされる)場合を取り扱う。これが、2波近似であり、ふつうの実験条件では非常に有効な近似である。この場合、(A.35)で、 D_0 および D_h 以外のすべての振幅を0にすればよい。ここで、図A.1に示すように k_0 と k_h が決定する平面に対して、 D_0 および D_h の直角成分 (σ 偏光成分) と平行成分 (π 偏光成分) をそれぞれ、 D_0^σ 、 D_h^σ 、 D_0^π 、 D_h^π と記述すると、(A.35)は σ 偏光成分に対しては

$$\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} D_0^\sigma = \chi_\pi D_h^\sigma, \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} D_h^\sigma = \chi_h D_0^\sigma, \quad (\text{A.41})$$

となり、 π 偏光成分では

$$\frac{k_0^2 - k^2}{k_0^2} D_0^\pi = \chi_\pi \cos 2\theta_B \cdot D_h^\pi, \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{k_h^2 - k^2}{k_h^2} D_h^\pi = \chi_h \cos 2\theta_B \cdot D_0^\pi, \quad (\text{A.43})$$

となる。本文では σ 偏光成分についてのみ考えたので、2 波近似の基本方程式として (A.40) と (A.41) を用いた。

2. X線の偏光の影響

本文の動力的回折理論の説明では、 σ 偏光成分 (k_0 と k_h が決定する平面に対して、 D_0 および D_h の直角成分) だけを考慮した。この理由としては、本論文の実験では、X線光源として放射光を使用したため、水平面内に電場ベクトルをもつ直線偏光と考えて良く、垂直型の回折計を使用する場合は σ 偏光成分だけが実際に観測されるからである。

π 偏光成分 (k_0 と k_h が決定する平面に対して、 D_0 および D_h の水平成分) を考える場合は、 σ 偏光成分の表式中の χ_h を $\chi_h \cos 2\theta_B$ で置き換えるだけでよい。

また、偏りのある X 線を使用する時に強度を求めるには、 σ 偏光成分と π 偏光成分は干渉しないので、それぞれの偏りに対する波動の強度をまず計算し、これらを単純に足し合わせれば実際の強度が得られる。

3. 水平多軸精密回折計^{16,41)}

本研究の実験は、すべて、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設(PF)のビームライン15Cに設置してある水平多軸精密回折計を使用して行なったので、ここでは、その装置について説明する。

ビームライン15CはストレージリングのNo. 15偏向電磁石からの放射光を使用する3つのブランチ・ビームラインの1つで、シリコン(111)2結晶モノクロメータによって単色化されたX線が使用できるビームラインである。水平多軸精密回折計は、光源から30 m離れた位置にある実験ハッチ内に納められている。このビームラインでは、試料位置で、最大約60 mm幅のX線ビームが使用可能である。

図A.2に装置の模式図を示す。この装置は、多結晶配置トポグラフィ、及び、多結晶配置回折用に設計されたマイクロコンピュータ制御精密回折計であり、図に示すように2台の2軸精密回折計より構成されている。この2軸精密回折計は、タンジェンシャル・バーをマイクロメータにより押す方式で、2つの ω 軸を独立に駆動でき、その最小ステップ角は0.01秒であり、6度の範囲をスキャンできる(マニュアル走査では360度の回転が可能)。2軸間の距離は88 mmに設計されている。水平軸の回折計として使用するために、この2軸精密回折計は回転テーブルにマウントされている。回転テーブルの回転軸は、2軸精密回折計の2つの ω 軸のうちのどちらかと等しくなるように調節でき、2軸を結ぶ線と水平との角度を-90度から+90度まで変えることができるように設計されている。水平方向への移動は、2つの移動ステージによって行う。X線ビームに対して90度の方向(X方向)には、ステッピングモータにより駆動されるX移動ステージにより、50 mmの幅を最小ステップ0.002 mmで移動できる。X線ビームの方向(Y方向)へは、Y移動ステージをマニュアル走査で移動する。高さ(Z方向)の調節は、4本のアルミニウム製の円柱を交換することによって行う。これは、2軸精密回折計が重いため、移動機構を付加するのが難しいためである。いろいろな長さの円柱が用意されている。

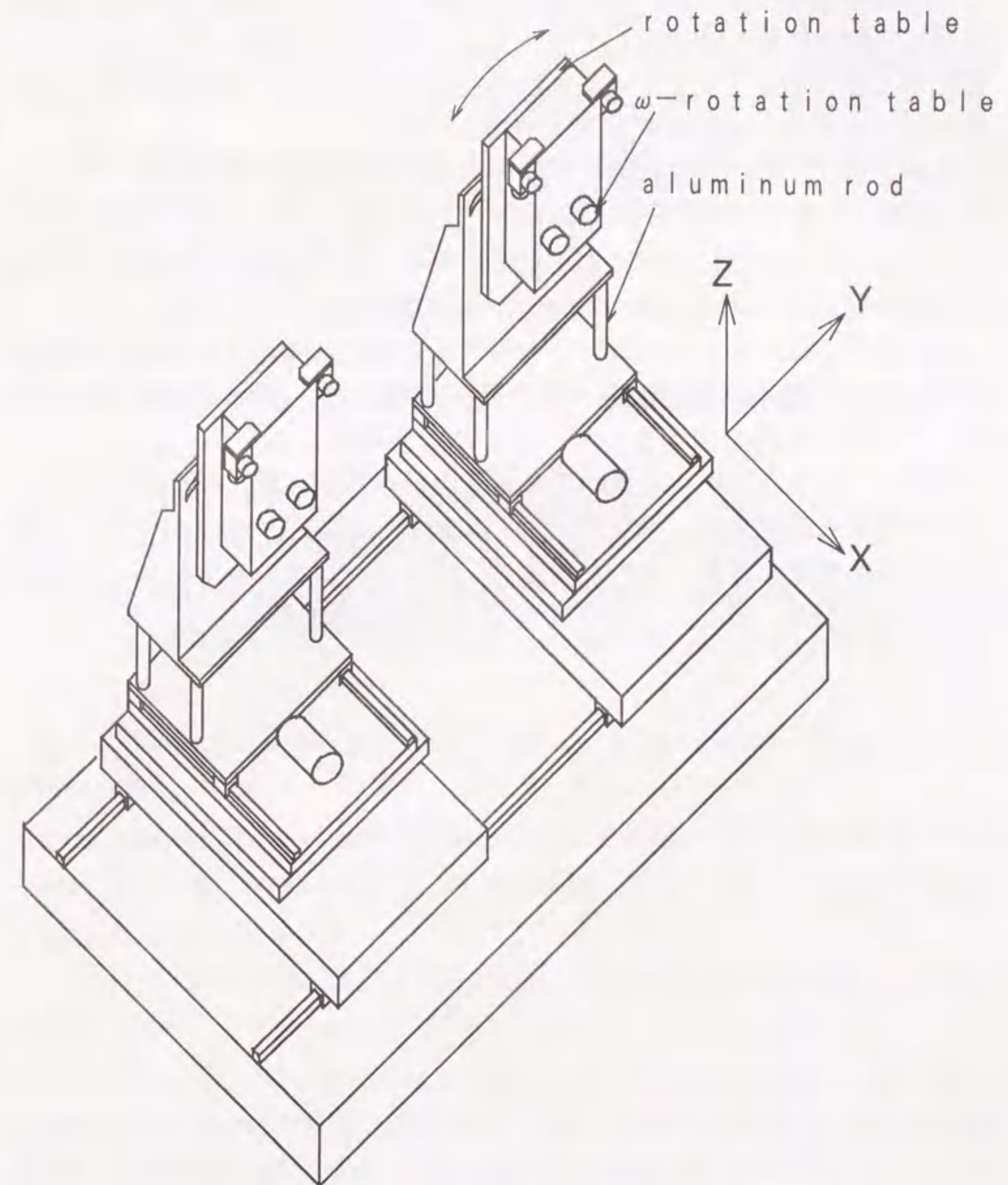


図 A.2 水平多軸精密回折計の模式図。

謝辞

本研究の全般にわたり，総合的にご指導下さいました名古屋大学工学部原田仁平教授に深く感謝致します。また，本論文を査読して頂くと共に，有益なご助言を与えて下さいました名古屋大学教養部柏瀬和司教授，名古屋大学工学部坂田誠助教授に深く感謝致します。

実験，及び，解析方法に関して多くの有益なご助言を頂きました東京大学工学部石川哲也助教授に深く御礼申し上げます。ビームラインBL-15Cの利用に際してお世話になりました高エネルギー物理学研究所放射光実験施設張小威助手はじめスタッフの皆様には深く感謝致します。

日本電気（株）マイクロエレクトロニクス研究所渡辺久恒所長，岡田賢治所長代理，松本良成前部長，水谷隆現部長には，本研究を行うにあたり，ご理解と激励を頂きました。ここに，感謝致します。

最後に，様々な面からご援助頂きました日本電気（株）研究開発グループ松井純爾主席研究員，同基礎研究所水木純一郎課長，同ULSIデバイス開発研究所小野春彦課長，北野友久主任，同マイクロエレクトロニクス研究所秋本晃一課長，及び，そのグループの皆様には感謝致します。

文献

- 1) W. C. Dash, J. Appl. Phys. **29** (1958) 736.
- 2) N. Inoue, J. Osaka and K. Wada, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 2780.
- 3) 阿部 孝夫, 応用物理学会誌 **59** (1990) 272.
- 4) 例えば, B. K. Tanner, *X-Ray Diffraction Topography*, (Pergamon Press, Oxford, 1976).
- 5) T. Ishikawa, Acta Cryst. **A44** (1988) 496.
- 6) S. Kimura, T. Ishikawa, J. Mizuki and J. Mastui, J. Cryst. Growth **116** (1992) 22.
- 7) S. Kimura, J. Mizuki, J. Matsui and T. Ishikawa, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2604.
- 8) 解説として, 河村 力, 日本結晶成長学会誌 **7** (1980) 161.
- 9) H. Föll and B.O. Kolbesen, Appl. Phys. **8** (1975) 319.
- 10) P.M. Petroff and A.J.R. de Kock, J. Cryst. Growth **30** (1975) 117.
- 11) P. J. Roksnoer and M. M. B. van den Boom, J. Cryst. Growth **53** (1981) 563.
- 12) A. J. R. de Kock and W.M. van de Wijert, Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 888.
- 13) H. Harada, T. Abe, and J. Chikawa, *Semiconductor Silicon 1986*, edited by H. R. Huff, T. Abe and B. O. Kolbesen (The Electrochemical Society, Pennington, 1986), p. 76.
- 14) N. I. Puzanov and A. M. Eidenzon, Semicond. Sci. Technol. **7** (1992) 406.
- 15) 例えば, W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* (Wiley, New York, 1945); 三宅静夫, *X線の回折* (朝倉書店, 1969); 菊田惺志, *X線回折・散乱技術 (上)* (東京大学出版会, 1992).
- 16) T. Ishikawa, T. Kitano and J. Matsui, Nucl. Instrum. & Methods A **246** (1986) 613.

- 17) U. Bonse, Z. Phys. B **153** (1958) 278.
- 18) S. Kimura, T. Ishikawa and J. Matui, Philos. Mag. A. (1994) 印刷中.
- 19) S. Kikuta, K. Kohra and Y. Sugita, Jpn. J. Appl. Phys. **5** (1966) 1047.
- 20) T. Abe and M. Kimura, *Semiconductor Silicon 1990*, edited by H. R. Huff, K. G. Barraclough, and J. Chikawa (The Electrochemical Society, Pennington, 1990), p. 105.
- 21) S. Kimura, H. Ono, T. Ikarashi and T. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1074.
- 22) H. J. Hrostowski and R. H. Kaiser, Phys. Rev. **107** (1957) 966.
- 23) Y. Takano and M. Maki, *Semiconductor Silicon 1973*, edited by H. R. Huff and R. R. Burgess (The Electrochemical Society, Princeton, 1973), p. 469.
- 24) M. Imai, Y. Shiraishi, M. Shibata, H. Noda and Y. Yatsurugi, J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 1779.
- 25) L. Hart, D.K. Bowen, and G.R. Fisher, *Advances in X-Ray Analysis*, edited by C.S. Barrett, J.V. Gilfrich, T.C. Huang, and P.K. Predecki (Prenum Publishing Corporation, New York, 1990) Vol. 33, p. 55.
- 26) A.M. Afanas'ev, P.A. Aleksandrov, R.M. Imamov, A.A. Lomov, and A.A. Zavyalova, Acta Cryst. **A40**, (1984) 352.
- 27) S. Kishino and K. Kohra, Jpn. J. Appl. Phys. **10** (1971) 551.
- 28) T. Bedyńska, Phys. Status. Solidi. A **19** (1973) 365.
- 29) F. Rustichelli, Philos. Mag. **31** (1975) 1.
- 30) A. Zeilinger and T. J. Beatty, Phys. Rev. B **15** (1983) 7239.
- 31) A. M. Afanas'ev and O. G. Melikyan, Phys. Status. Solidi. A **122** (1990) 459.
- 32) S. Kimura, J. Harada and T. Ishikawa, Acta Cryst. **A50**. (1994) 印刷中.
- 33) T. Matsushita, T. Ishikawa, and H. Oyanagi, Nucl. Instrum. Methods A **246** (1986) 377.

- 34) O. Brümmer, H. R. Höche and J. Nieber, Phys. Status. Solidi. A **33** (1976) 587.
- 35) O. Brümmer, H. R. Höche and J. Nieber, Phys. Status. Solidi. A **37** (1976) 529.
- 36) K. Kohra, S. Kikuta and S. Annaka, J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1965) 1964.
- 37) K. Kohra and S. Kikuta, Acta Cryst. **A24** (1966) 200.
- 38) P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **4** (1971) 1041.
- 39) N. Kato, Acta Cryst. **A36** (1980) 763.
- 40) N. Kato, Acta Cryst. **A36** (1980) 770.
- 41) T. Ishikawa, Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 2490.

