

# 白色X線回折 BL28B2

JASRI 利用研究促進部門 I 今井康彦

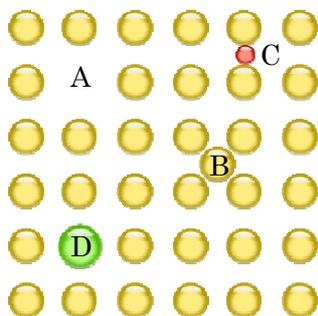
## はじめに

本実習では白色X線回折ビームライン BL28B2 を用いて、シリコン単結晶インゴットのトポグラフを撮影し、結晶欠陥の観察を行います。シリコン結晶は今日の半導体産業にとって必要不可欠であり、その生産性と品質の向上には大きな力が注がれています。1958 年の無転位技術の開発とその後の様々な技術革新により、シリコン結晶の大きさと品質は年々向上してきました。2000 年には直径 200mm ウェーハが主流でしたが、現在では直径 300mm のウェーハが用いられるようになっていきます。今後、更なる大直径化が図られるでしょう。これらを推し進めるためには結晶成長時に発生する欠陥（grown-in 欠陥）の制御が課題の一つとしてあげられています。Grown-in 欠陥の評価方法の一つとして放射光を用いたX線トポグラフィーがあり、実際に BL28B2 を用いて実験が行われています。実習では、結晶欠陥とトポグラフィーの基礎を説明し、ビームラインでトポグラフの撮影を行う予定です。

## 結晶欠陥

理想的な結晶とは、単位構造を無限に繰り返し、欠陥を含まない完全結晶です。しかし、実際の結晶には不純物や欠陥がある程度含まれています。熱力学によると、熱平衡状態にある系では自由エネルギーが最小となる形をとります。すなわち、エントロピーを増大させるため、系の配列を乱すように欠陥が発生することになります。

結晶欠陥には、格子点から原子の抜け穴があいた状態になっているもの（空孔）、格子点と格子点の間に原子が入り込んだ状態になっているもの（格子間原子）などがあり、1) 点欠陥、2) 線欠陥、3) 面欠陥、4) 体欠陥 の4つに大別されます。



### 1) 点欠陥

点欠陥には、図1のように、A: 空孔、B: 自己格子間原子、C: 格子間不純物、D: 置換不純物、のタイプがあります。空孔 (A) では周りの原子には引っ張り応力、自己格子間原子 (B) では周りの原子に圧縮応力が働いており、結晶中の周期的な場を乱す原因となっています。

図1 : A : 空孔、B : 自己格子間原子、  
C : 格子間不純物、D : 置換不純物。

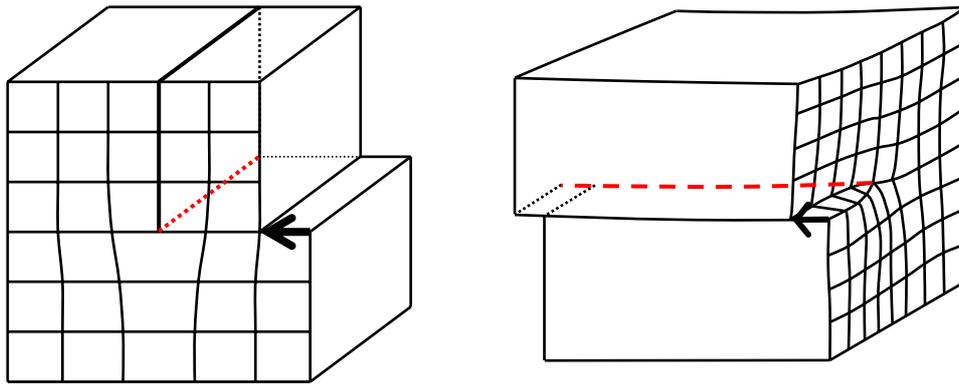


図2：転位 左：刃状転位、右：らせん転位。  
赤の点線は転位線、矢印はバーガース・ベクトルを表す。

## 2) 線欠陥

線欠陥には転位と棒状欠陥があります。転位の典型的な例を図2に示します。転位とは、ある線を境に結晶の片方が滑った状態をいいます。刃状転位では転位線に直角に滑り、転位線を境に余分な格子面が刃のように挿しこまれた状態になっています。また、らせん転位では転位線に平行に滑り、転位線の周りの格子面がらせん状になっています。これらの転位で、滑った方向と大きさを表すベクトルは、バーガース・ベクトルと呼ばれ、転位の特徴を表す重要な要素となっています。実際の転位は図2のように単純なものだけではなく、複数のすべり面が関わる複雑なものまであります。棒状欠陥とは、太さが格子面間隔程度で長さが  $10\mu\text{m}$  程度にまでなる自己格子間原子の集合体などをいいます。

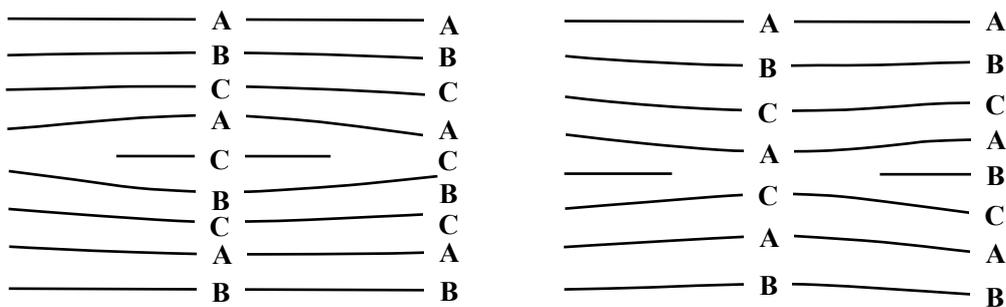


図3：積層欠陥。左：extrinsic型積層欠陥、右：intrinsic型積層欠陥。

## 3) 面欠陥

面欠陥の代表的な例は積層欠陥です。積層欠陥とは、図3に例を示すように、格子面の並びの周期性が、余分な原子面の挿入や、欠落によって生じる欠陥です。余分な原子面が入ったタイプを extrinsic型積層欠陥、原子面が抜けたタイプを intrinsic型積層欠陥と呼びます。それぞれ、自己格子間原子、空孔が2次元的に集まって生じることが多く、積層欠陥の境界は刃状転位となっています。

## 結晶欠陥の評価方法

シリコン結晶の結晶欠陥は、さまざまな方法によって、その物性、密度、分布などが測定することができます。電気抵抗の測定などによる電氣的評価法、吸収スペクトルの測定などによる光学的評価法、結合に関与しない不対電子をプローブとして測定する電子スピン共鳴法などの磁氣的評価法、透過型電子顕微鏡法やX線トポグラフィーなどによる構造と空間分布の評価法、素粒子や核、イオンなどを打ち込み、その反応を調べることによって情報を得る粒子プローブを用いた評価法、などの方法があります。透過型電子顕微鏡法は、薄く加工した試料に収束させた電子線を照射し、透過してきた回折像を観察する方法です。

## X線トポグラフィー

X線トポグラフィーはX線回折顕微鏡法とも呼ばれており、非破壊で欠陥の空間分布を観察する方法です。単結晶に連続X線を入射すると、回折斑点と呼ばれる複数の回折像が観測されます。これらの複数の回折斑点の対称性は、結晶の単位胞内の原子配列に対する入射X線の角度を反映しています。また、一つの回折斑点内の強度の不均一性は、単位胞の周期性の乱れ、すなわち結晶欠陥による結晶格子の歪みに対応しています。

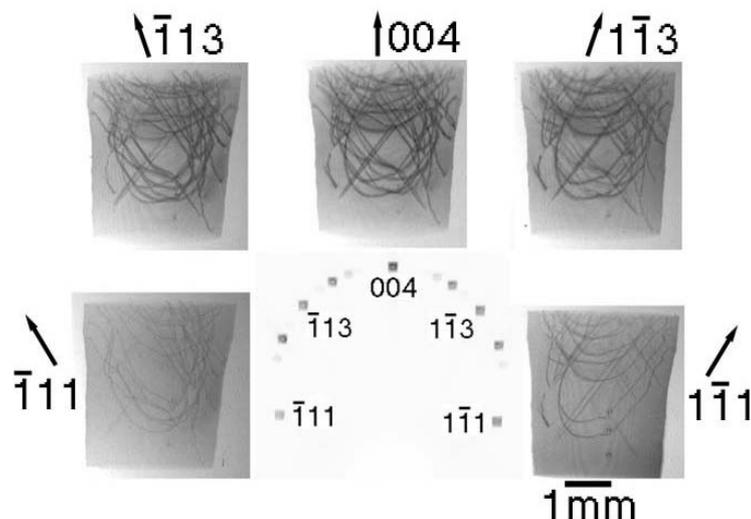


図4：シリコン結晶のラウエトポグラフとその拡大図。

図4にX線トポグラフィーによって撮影したシリコン結晶のトポグラフを示します。Czochralski法（CZ法）によって作られたシリコンインゴットのネック部分を撮影したものです。

結晶中に欠陥が存在すると、その欠陥の周囲には周りとは異なる傾きが生じます。この傾きによって、回折強度の不均一性が生じ、像に濃淡（コントラスト）がつくことになります。図5に格子面の傾きの違いによってコントラストがつく様子の模式図を示します。平行な白色X線が試料に入射した場合、中心部分では両側と比べ視射角が小さくなります。

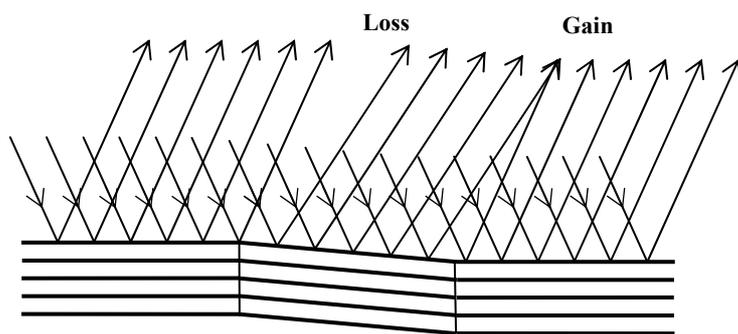


図5：白色 X 線が入射した場合に格子面の配向によって濃淡が生じる様子の模式図(orientation contrast)。

すなわち、両側と比べブラッグ角が小さいことになり、短い波長の X 線が回折に関わってきます。図5から明らかなように、格子面に傾きがあった場合、回折強度分布には弱いところと、強いところができます。このようにして生じるコントラストは orientation contrast と呼ばれています。

#### 検出器

回折像を観察するために用いる 2 次元検出器には、蛍光板、X 線フィルム、原子核乾板、輝尽性蛍光体 ( $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ ) の光輝尽発光現象を利用したイメージングプレート、X 線に感度のある PbO 膜やアモルファス Se-As 膜を光導電面とした撮像管を用いた X 線テレビ、電荷結合素子 CCD を用いた CCD 型 X 線検出器、などがあります。それぞれの検出器は、空間分解能やダイナミックレンジに違いがあり、実験に適した検出器が用いられます。X 線検出器を選択する際に検討すべき点としては、次のような点があります<sup>(1)</sup>。

- |                       |               |
|-----------------------|---------------|
| (1) 検出量子効率            | (8) エネルギー分解能  |
| (2) ダイナミックレンジ         | (9) 時間分解能     |
| (3) 強度の直線性領域          | (10) 実時間測定的能力 |
| (4) 不感時間と数え落とし        | (11) 動作の安定性   |
| (5) 受光面積と位置分解能        | (12) サイズ・重さ   |
| (6) 感度の不均一性           | (13) コスト      |
| (7) 位置の非直線性 (または像ひずみ) |               |

万能の検出器は未だ開発されておらず、必要に応じて検出器を変更して測定が行われています。具体的には、荒い調整には実時間測定が可能な蛍光板、X 線テレビ、蛍光体とフォトダイオードアレイを組み合わせたフラットパネルセンサなど、細かな調整には蛍光体と CCD を組み合わせた CCD 型 X 線検出器など、200mm x 250mm などと広い面積が必要な場合にはイメージングプレート、更に高い空間分解能が必要な場合は、X 線フィルム、原子核乾板が用いられます。

## BL28B2

SPring-8 では赤外線～X線までの幅広い波長域の電磁波を使うことができます。X線とは波長が0.001nm～1nm程度の電磁波のことをさします。蓄積リングの偏向電磁石によって曲げられた電子ビームは連続的なスペクトルをもつ電磁波を放射し、これを分光せずにそのままビームラインまで導いたのがBL28B2です。ビームラインでは、真空を封じるためにベリリウム窓を使っているため、長い波長のX線はこのベリリウム窓で吸収されます。したがって、実際にビームラインで使うことができるのは0.25nm程度より短い波長のX線ということになります。図6にBL28B2で得られるX線の強度をエネルギーと波長のそれぞれに対して示します。波長 $\lambda$ とエネルギー $E$ との間は、 $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$ の関係があり、X線領域では主にエネルギー keV (1keV = 1000eV, 1eV = 1.6E-19 J)が単位として用いられます ( $h$ : プランク定数、 $\nu$ : 振動数)。

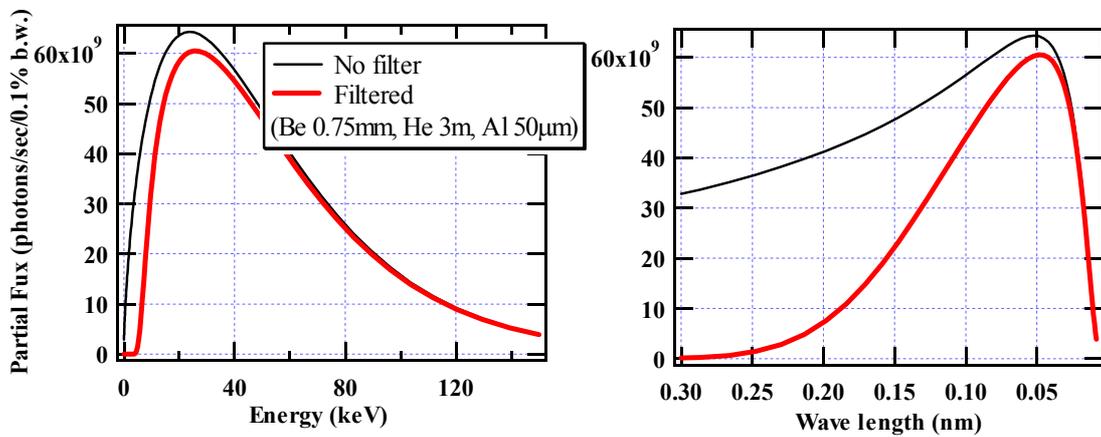


図6 : BL28B2で得られるX線のスペクトルの計算値。光源からの距離44mの位置で、1mm×1mmのスリットを通して得られる光子数。左図はX線のエネルギーに対する光子数で、右図は波長に対する光子数である。黒線はX線を吸収する物質がない場合で、赤線は実際の吸収物質を考慮したスペクトルである。

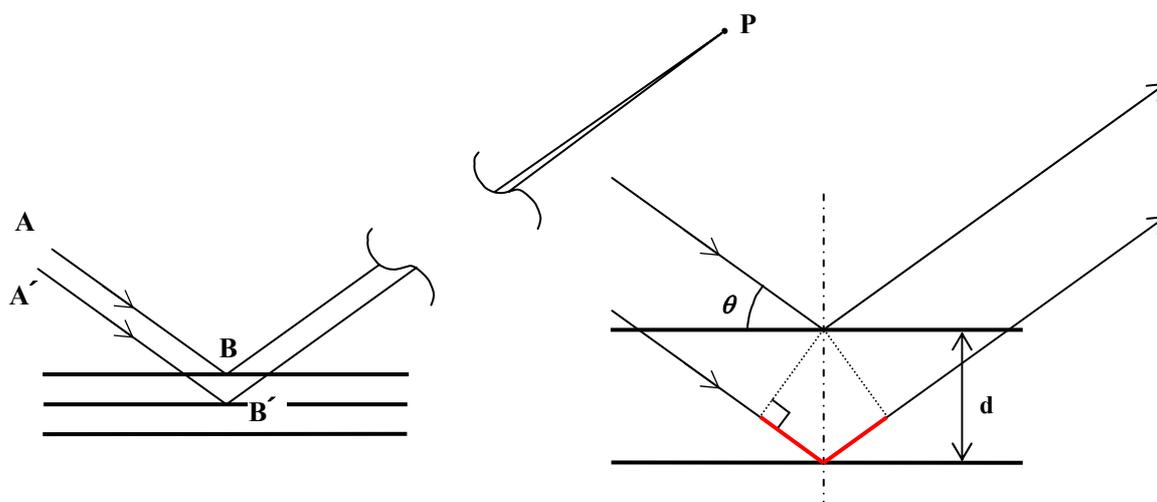


図7：表面と平行な格子面にX線が視射角 $\theta$ で入射し、間隔 $d$ だけ隔てた格子面によって回折したX線が無限遠の点Pで交わるとする。光路  $A-B-P$  と  $A'-B'-P$  の差は、右の図のように、 $BP$  と  $B'P$  が平行だと見なすと、 $2d\sin\theta$ となる。点Pで2つの波が強め合うには、 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍である必要がある。

### X線の回折

電磁波は粒子性と波動性の両方の性質を併せもちます。回折現象は波動性の性質が関わっており、ほとんどが古典的な電磁気学で説明することが出来ます。ここでは簡単のためにもっとも単純なブラッグ反射の説明をします。表面に平行な格子面（原子面）によって入射したX線が回折される場合を考えます。図7に示すように光路  $A-B-P$  と  $A'-B'-P$  の差が波長の整数倍であれば、点Pで位相がそろうため波は強めあいます。すなわち、この方向に回折が起こるといことです。この条件をブラッグ条件と呼び、 $2d\sin\theta = n\lambda$  ( $n$ : 整数) となります。

## 参考文献

- (1) シンクロトロン放射光の基礎 大柳宏之 丸善 1996 466 ページ.

## Appendix

### 動的学的回折と運動学的回折

完全な結晶にX線が入射した場合、X線は結晶内で1回だけ散乱されるのではなく、複数回の散乱（多重散乱）を起こし、このような回折を動力的回折といいます。一方、完全性の低い結晶（モザイク結晶）の場合、X線は結晶中で1回だけ散乱を受け、これを運動学的回折といいます。運動学的回折では、積分回折強度は  $N^2|F(\mathbf{g})|^2$  に比例するのに対し、動力的回折では  $N|F(\mathbf{g})|$  に比例します（ $N$ ：単位格子の総数、 $F(\mathbf{g})$ ：逆格子ベクトル  $\mathbf{g}$  に対する結晶構造因子）。よって、結晶の完全性が高くなると積分反射強度が弱くなるのが分かります。これを消衰効果（extinction effect）といいます。

欠陥の周りで回折したX線の強度は、それ以外の完全な結晶部分で回折したX線の強度と異なります。平行な白色X線を入射する場合を考えると、完全結晶とみなせる領域では、ある波長範囲のX線だけがブラッグ条件を満たし、回折を起こします。それ以外の範囲のX線は一部吸収され、一部は透過します。しかし、結晶欠陥の周囲では格子面が歪んでいるため、完全結晶領域では回折を起こさなかった波長のX線までもが回折条件を満たすことになり、運動学的回折を起こします。すなわち、欠陥の周囲で回折したX線は、他の完全結晶領域では回折せずに、そのまま結晶外へと抜けて出ます。

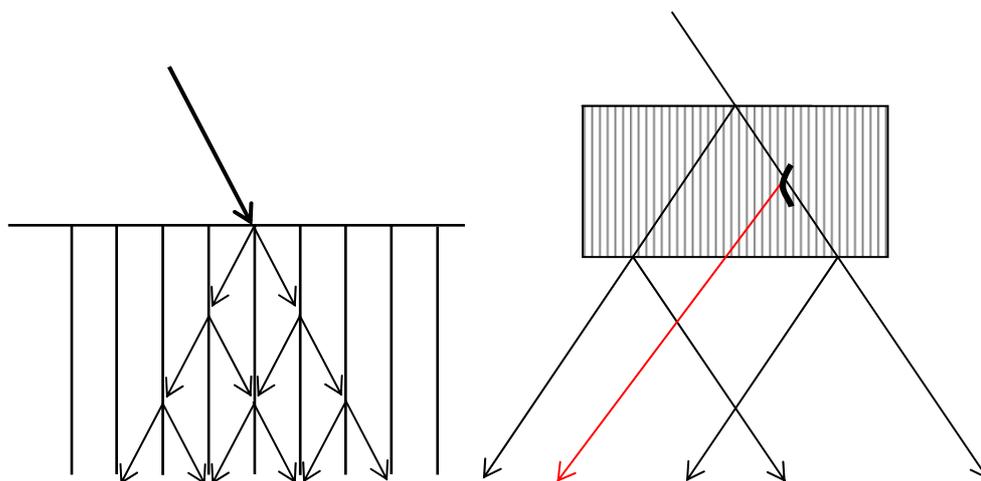


図8：左図は結晶表面に垂直な格子面によって多重散乱がおきている様子の模式図。右の図は、平行白色X線が入射して動力的回折が起き、結晶欠陥の周囲で運動学的回折を起こしたX線がそのまま結晶外へ出るという模式図。