

## 研究報告書

氏名：辻野雅之（ツジノマサシ）

所属機関：大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻

学年：M2

課題番号：2007B1681

利用ビームライン：BL13XU

課題名：金属状態シリコン高压相の三次元ナノ細線創製

### 研究概要

#### 1. 背景

大気圧下でダイヤモンド構造のシリコンは、約 10 GPa で結晶が一軸方向に圧縮され体心正方 ( $\beta$ -Sn) 構造に、約 13 GPa で原子が微小距離だけ移動し体心斜方構造 (空間群 *Imma*) に、約 16 GPa でも原子が微小距離だけ移動し単純六方 (SH) 構造に相転移する。  $\beta$ -Sn 構造以上の圧力領域で安定相なシリコン高压相は、高压下で導電性を示すことが確認されており、金属状態として存在することが知られている。しかしこれらのシリコン高压相は、従来の静水圧縮および衝撃圧縮法では、圧力解放後の室温常圧下では BC8 構造や R8 構造といった構造が生成され、上記のシリコン高压相は凍結が確認されていない。そこで我々は非平衡相凍結の優れた手法である、フェムト秒レーザー駆動衝撃波を用いこれらのシリコン高压相の凍結を目的として研究を行ってきたところ、フェムト秒レーザーをシリコンウエハの表面に集光照射した際に、シリコン高压相を室温常圧下に凍結出来ることを、これまでの成果で確認している。

その金属状態をとるシリコン高压相を用いた、産業的アプリケーションとして、半導体内の三次元金属微細配線といったものが考えられる。フェムト秒レーザーは非線形光学効果により、透明体の内部に光を集光照射することが可能である。よって、シリコンに対して透明な近赤外の波長をもつ光のフェムト秒レーザーを用いることにより、シリコンウエハ内部に光を集光照射することが可能である。ゆえに、フェムト秒レーザーによって、金属状態をとるシリコン高压相を、シリコンウエハの内部にライン上に合成することにより、半導体内に三次元的に金属配線を作製することが可能となる。現在の半導体産業において LSI の高性能化のために提案されている手法として、ウエハ内部に三次元的にナノ細線を敷設するというものがあるが、本手法を用いることによりその要求を満たすことができる可能性がある。また、フェムト秒レーザーは光の回折限界以下に集束することができるため、ナノオーダーの線幅の配線作製が可能であるため、微細回路の作製には適したツールである。フェムト秒レーザーによるシリコン内部へのナノ細線の作製が可能となれば、ドライプロセスによってシリコンウエハ内部にリソグラフィなどの工程を行うことなく金属ナ

ノ細線を作製する簡便な新しいツールとなり半導体産業に新しい革新的な技術を提供することができる。

しかし、現在の技術では近赤外の波長の光をもつフェムト秒レーザーは、産業分野で容易に用いることが可能なエネルギーの値は、我々がシリコン高圧相を凍結したエネルギーの 100 分の 1 程度の大きさである。また、高エネルギーのフェムト秒レーザーを照射した際には、シリコン内部に欠陥が導入されてしまうため、半導体素子としての欠陥となってしまう。よって低エネルギーでフェムト秒レーザーを照射した際に、シリコン内部に高圧相が創製されるか確認する必要がある。本研究ではフェムト秒レーザーをシリコンウエハ内部に集光照射し、金属状態をとるシリコン高圧相が合成されているか、放射光 X 線を用い非破壊で解析することを目的とする。

## 2. 実験－1

まずこれまでに得られている実験結果との整合性をとるために、フェムト秒レーザーをシリコンウエハ表面に集光照射した試料に対して、斜入射 X 線回折測定を行った。整合性をとるための実験としては、以下の二点である。

- i) 前回までの解析からフェムト秒レーザー照射後のシリコンには配向性があることが予測されていたため、その配向性の確認のための測定を行う。
- ii) 表面のデブリおよび熱影響部を機械研磨によって除去した試料に対して、照射後そのままの未研磨の試料と同様に高圧相のピークが検出されるのを確かめる。

これらの実験結果を 14th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" 2008 (mate 2008) で学会発表を行い、まとめた結果をプロシーディングとして提出したため、それを次ページから示す。

## フェムト秒レーザー駆動衝撃波によるシリコン高圧相の凍結

### Quenching of high-pressure phases of Si

#### using femtosecond laser-driven shock wave

辻野雅之<sup>\*1</sup>, 佐野智一<sup>\*1</sup>, 尾崎典雅<sup>\*1</sup>, 坂田修身<sup>\*2</sup>, 大越昌幸<sup>\*3</sup>, 井上成美<sup>\*3</sup>, 兒玉了祐<sup>\*1</sup>, 廣瀬明夫<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>大阪大学大学院, <sup>\*2</sup>SPring-8 / JASRI, <sup>\*3</sup>防衛大学校

by Masashi TSUJINO<sup>\*1</sup>, Tomokazu SANO<sup>\*1</sup>, Norimasa OZAKI<sup>\*1</sup>, Osami SAKATA<sup>\*2</sup>,

Masayuki OKOSHI<sup>\*3</sup>, Narumi INOUE<sup>\*3</sup>, Ryosuke KODAMA<sup>\*1</sup>, Akio HIROSE<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>Graduated school of Engineering, Osaka University, Japan,

<sup>\*2</sup>SPring-8 / Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>\*3</sup>National Defense Academy of Japan

#### Abstract

High-pressure phases of silicon —  $\beta$ -Sn, orthorhombic and simple hexagonal structures — were quenched using intense femtosecond laser-driven shock wave. These high-pressure phases have never been quenched under atmospheric pressure using hydrostatic and conventional shock compression methods. A femtosecond laser pulse is irradiated to single crystal-silicon with no dopant. From the result of grazing incidence synchrotron x-ray diffraction, we confirmed the existence of high-pressure phases of silicon.

Keyword: femtosecond laser, silicon, shock wave, quenching, phase transition

#### 1. 緒言

シリコンは室温常圧下においてダイヤモンド構造をとり、Fig. 1<sup>1)</sup>に示すように圧力誘起相転移をする。また Fig. 1 に示す破線は熱力学方程式<sup>2)</sup>により計算した、衝撃圧力を変数とする温度を示した圧力-温度曲線である。シリコンに圧力を加えると、約 10 GPa で結晶が一軸方向に圧縮され体心正方 ( $\beta$ -Sn) 構造に、約 13 GPa で原子が微小距離だけ移動し体心斜方 (orth) 構造に、約 16 GPa でも原子が微小距離だけ移動し単純六方 (sh) 構造に相転移する<sup>3)</sup>。これらの相転移は無拡散過程である。従来の静水圧縮および衝撃圧縮法では、圧力解放後の室温常圧下では BC8 構造や R8 構造が生成され、上記のシリコン高圧相は凍結されていない<sup>4)</sup>。そこで我々は非平衡相凍結の優れた手法である、フェムト秒レーザー駆動衝撃波を用い、これらのシリコン高圧相の凍結を試みる。

フェムト秒レーザーをシリコンに照射すると、その光子エネルギーが電子と格子に移り、熱エネルギーとなり温度波が駆動される<sup>5)</sup>。また光子エネルギーは電子やイオン、原子などの運動エネルギーへと移り、非熱的なアブレーションが起こる<sup>6)</sup>。このアブレーションの反跳力により、シリコン内部に衝撃波が駆動される。その後、衝撃波は温度波を追い越し、レーザーの熱影響を受けず、衝撃波のみの影響を受けた領域がシリコンの内部に形成される<sup>7)</sup>。そ

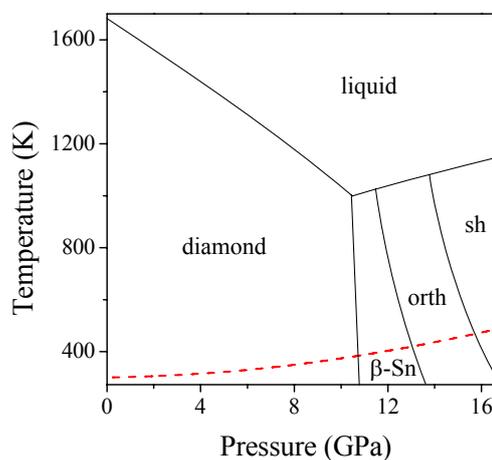


Fig. 1 Phase diagram of silicon<sup>1)</sup>. orth: orthorhombic, sh: simple hexagonal, dashed curve: pressure-temperature curve under shock compression.

してフェムト秒レーザーによって駆動される衝撃波は、圧力の解放が非常に短い時間で起こるため、合成された高圧相が他の構造に相転移することなく、室温常圧下に凍結されると考えられる<sup>8)</sup>。

## 2. 実験方法

鏡面研磨されたシリコンの(100)面に対して、高強度フェムト秒レーザー(波長: 800 nm, 強度:  $1 \times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>)を集光し、空气中で照射した。レーザーパルスは各スポットに対して一発ずつ照射し、それぞれのパルスが重ならないように照射した。フェムト秒レーザーを照射した試料の解析には、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)および斜入射 X 線回折(Grazing Incidence X-Ray Diffraction: GI-XRD)<sup>9)</sup>を用いた。GI-XRDでは X 線の入射角を微小角に固定することにより、試料への X 線の侵入深さを制御することが可能となる。これにより本実験で生成されているような、レーザー照射部の表面近傍のみの情報を得ることができる。TEM 観察用の試料は、集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)を用いてレーザー照射部の中心部分を切り出して作製した。また XRD は SPring-8 の BL13XU において、放射光 X 線を用いて解析を行った<sup>10)</sup>。XRD での解析には、レーザー照射後そのままの試料と、試料表面のデブリや熱影響部を除去するために、試料表面を鏡面研磨した試料の二種類に対して解析を行った。ここで用いた X 線の波長は 1 Å, 入射角は 0.1 deg, 検出角の刻み幅は 0.02 deg/step として解析を行った。

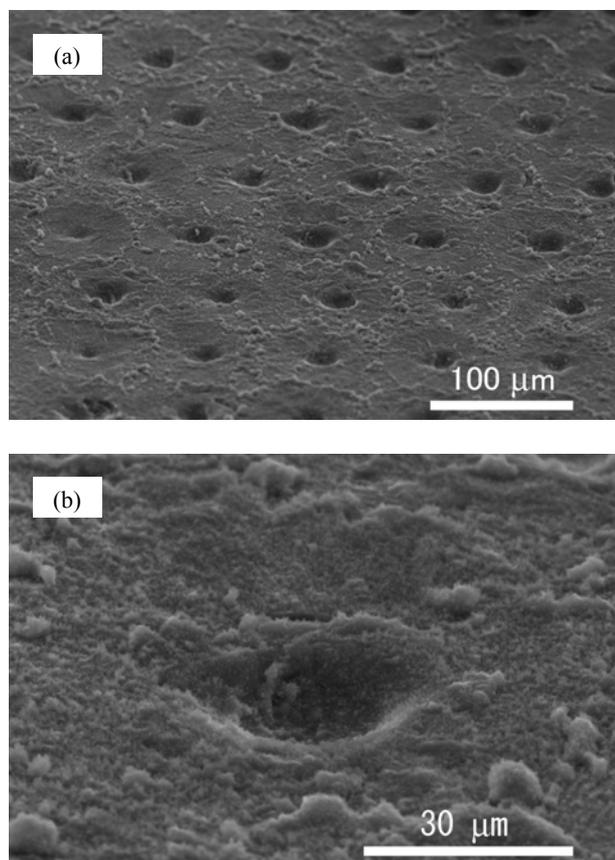


Fig. 2 SEM images. (a) Specimen surface after femtosecond laser irradiation. (b) Magnified image.

## 3. 結果および考察

Fig. 2 にフェムト秒レーザー照射後の、シリコンの表面形状の走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)像を示す。レーザー照射部の中心部には数μmほどの深い凹みが形成されている。このことから非常に強い衝撃波がシリコン内部に駆動したと考えられる。

また研磨により、試料表面のデブリおよび熱影響部を除去した試料の SEM 像を Fig. 3 に示す。

次にレーザー照射部の中心部分を FIB により切り出した試料の TEM 像を Fig. 4 に示す。図中の左部に存在する透過波が得られていない黒い領域は、試料に不純物が付着したためである。この図から試料深さ方向に 6 μm 程度の領域に欠陥が多数生成していることが確認できる。ゆえにこの領域ではシリコンが塑性変形していることが確認され、衝撃圧縮でのシリコンの塑性変形圧力である約 6 GPa<sup>11)</sup>は十分に越えていることがわかる。またその下に、塑性変形が乏しい領域が存在することから、衝撃波が素早く減衰していることが確認できる。このため試料表面では最高圧力が達成されていると考えられ、シリコンの相転移圧力である約 10 GPa<sup>11), 11)</sup>は十分に達成されていると考えられる。

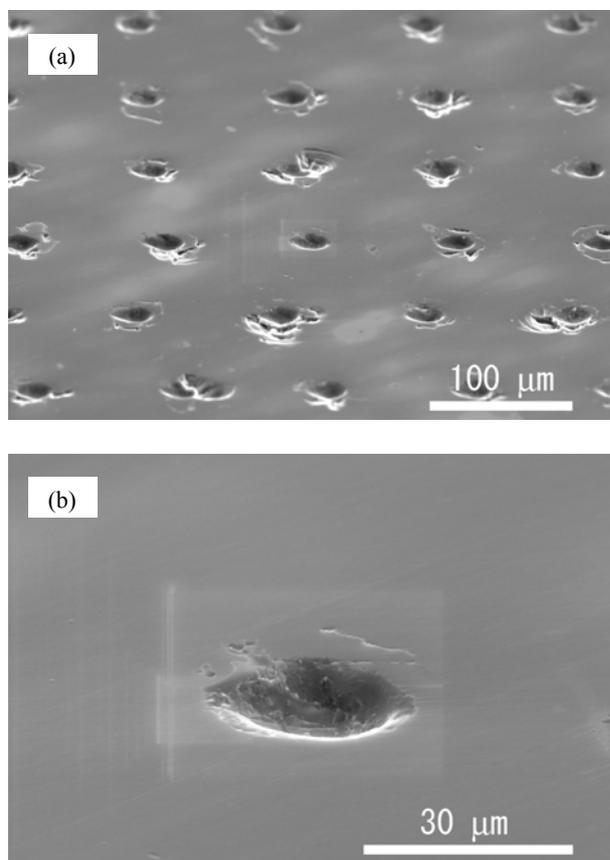


Fig. 3 SEM images. (a) Polished specimen surface after femtosecond laser irradiation. (b) Magnified image.

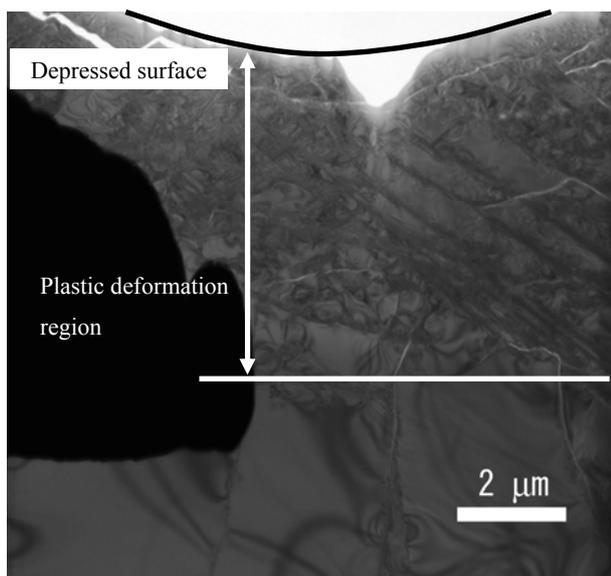


Fig. 4 TEM images of cross section of femtosecond laser irradiated spot.

XRD による解析の結果として、レーザー照射後そのままの試料と、レーザー未照射の試料に対する XRD パターンを Fig. 5 に示す。なおここでは回折角を  $\delta$  とする。この解析はいずれも、X 線の照射時間は 5 s/step である。Fig. 5 (a) に示してあるように母相と異なるダイヤモンド構造の面方位からのピークが得られた。この回折波のほとんどのカウントは試料表面に形成されたデブリおよび熱影響部から得られたものと考えられる。しかし、その一部は TEM 像から見て取れるように試料内部の塑性変形領域から得られていると考えられる。このパターンが得られた試料上の X 線照射領域を Region A とする。

次に、試料上の X 線照射領域を変えて解析を行った。この領域を Region B とする。Region A および Region B はいずれもフェムト秒レーザー照射部である。Region A, Region B およびレーザー未照射部の XRD パターンを Fig. 5 (b) に示す。ここに示すように、同じレーザー照射部のなかでも解析する領域を変えると全く異なるパターンが得られた。これはレーザー照射により形成した物質が、配向性を持ってナノ結晶として生成し、領域によってわずかに生成量が異なっているためであると考えられる。これらの解析によって得られたピーク角度から面間隔を求め、実際のシリコン高压相の面間隔と比較したものを Table 1 に示す。Table 1 に示すように、全てのピークがシリコン高压相のピークとほぼ一致していることから、フェムト秒レーザー照射によりシリコン高压相が圧力解放後に初めて凍結されたことが確認された。凍結された構造は  $\beta$ -Sn, orth, sh 構造である。実際の面間隔とのわずかなずれは、フェムト秒レーザーによって駆動された衝撃波が非等方的に伝播したため、結晶構造にわずかな歪みが生じたため

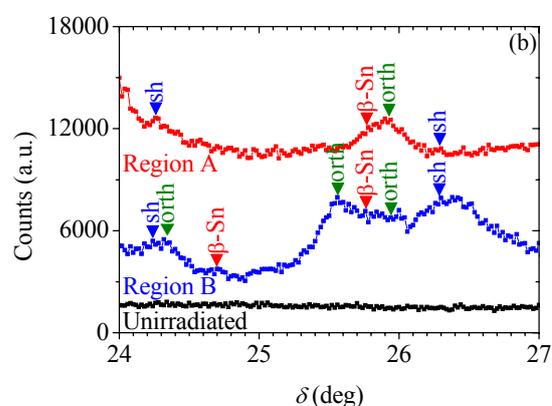
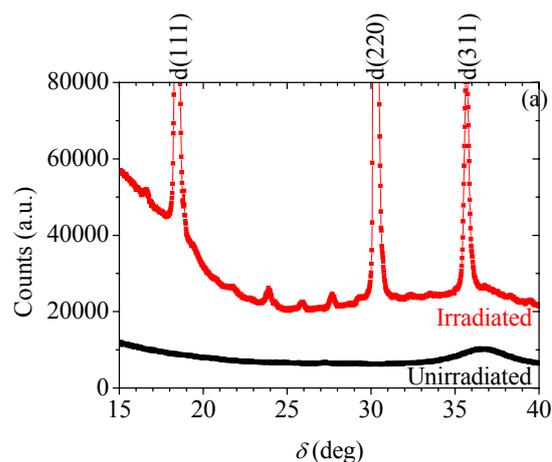


Fig. 5 Grazing incidence x-ray diffraction patterns for (a) femtosecond laser irradiated (Region A) and unirradiated silicon and (b) femtosecond laser irradiated (Region A and Region B) and unirradiated silicon. X-ray exposure time: 5 s/step.

Table 1 Assignment of diffractions and comparison between observed and actual d values<sup>12)</sup> (Non-polished specimen).

Angle (deg)	$d_{obs}$ (Å)	Structure	$d$ (Å)	Error (%)
24.26	2.380	sh (001)	2.381	-0.02
24.32	2.375	orth (200)	2.374	0.03
24.7	2.339	$\beta$ -Sn (200)	2.334	0.20
25.56	2.261	orth (020)	2.251	0.46
25.78	2.242	$\beta$ -Sn (101)	2.242	0.01
25.94	2.229	orth (011)	2.22	0.39
26.26	2.202	sh (100)	2.204	-0.09

と考えられる。そしてレーザー照射後に、研磨により試料表面のデブリおよび熱影響部を除去した試料に対する XRD パターンを Fig. 6 に示す。この解析では各刻みでの X 線の照射時間は 80 s/step である。この試料からも Table 2 に示すように高压相のピークが二つ検出された。これにより、レーザー照

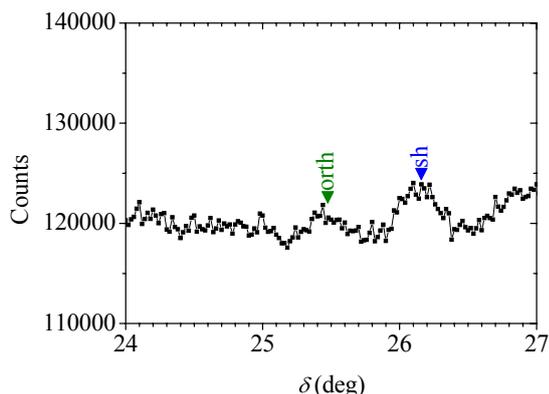


Fig. 6 Grazing incidence x-ray diffraction patterns for femtosecond laser irradiated and polished silicon.

Table 2 Assignment of diffractions and comparison between observed and actual  $d$  values<sup>12)</sup> (Polished specimen).

Angle (deg)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	Structure	$d$ (Å)	Error (%)
25.48	2.268	orth (020)	2.251	0.77
26.16	2.210	sh (100)	2.208	0.10

射後そのままの試料に対する解析で得られたピークが、表面のデブリや熱影響部からのものではないことが確認された。また、Fig. 6 の 24–25 deg の領域でも、パターンに乱れが存在することから、より詳細な解析を行うことによりピークが検出されると考えられる。

#### 4. 結言

高強度フェムト秒レーザーを照射したシリコンに対して TEM 観察と XRD による解析を行った。TEM 観察より、内部に多数の欠陥が確認できたことから、試料内部で塑性変形が起こっており、試料表面では相転移圧力を越える圧力が駆動されたと考えられる。XRD による解析より、シリコン高圧相が圧力解放後初めて凍結されたことが確認された。また検出された高圧相のピークが表面のデブリや熱影響部からのものでないことも確認された。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」、科学研究費補助金・基盤研究(B) (No. 17360341)、及び科学研究費補助金・特定領域研究「金属ガラスの材料科学」の支援のもとに実施した。また、放射光実験は財団法人高輝度光科学研究センターの承認を得て（課題番号 2006B1553, 2007A1638）、SPring-8 の BL13XU にて実施した。透過電子顕微鏡観察を行って戴いた日本電子株式会社に謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) G. A. Voronin, C. Pantea, T. W. Zerda, L. Wang and Y. Zhao, Phys. Rev. B 68, 020102 (2003).
- 2) J. M. Walsh and R. H. Christian, Phys. Rev. 97, 1544 (1955).
- 3) H. Katzke, U. Bismaye and P. Tolédano, Phys. Rev. B 73, 134105 (2006).
- 4) J. Crain, R. O. Piltz, G. J. Ackland, S. J. Clark, M. C. Payne, V. Milman, J. S. Lin, P. D. Hatton and Y. H. Nam, Phys. Rev. B 50, 8389 (1994).
- 5) A. Ng, P. Celliers, G. Xu and A. Forsman, Phys. Rev. E 52, 4299 (1995).
- 6) S. K. Sundaram and E. Mazur, Nat. Mater. 1, 217 (2002).
- 7) A. Ng, A. Forsman and P. Celliers, Phys. Rev. E 51, R5208 (1995).
- 8) T. Sano, H. Mori, E. Ohmura and I. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. 83, 3498 (2003).
- 9) H. Dosch and B. W. Batterman, Phys. Rev. Lett. 56, 1144 (1986).
- 10) O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito and M. Takahasi, Surf. Rev. Lett. 10, 543 (2003).
- 11) W. H. Gust and E. B. Royce, J. Appl. Phys. 42, 1897 (1971)
- 12) M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 47, 8337 (1993).

tsujino@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

### 3. 実験－2

ここから、本課題のテーマであるフェムト秒レーザーをシリコンウエハ内部に集光照射した試料に対する測定について述べる。鏡面研磨された厚さ  $500\ \mu\text{m}$  のシリコンウエハの(100)面に対して、垂直方向に波長:  $1.3\ \mu\text{m}$  のフェムト秒レーザー (パルス幅  $120\ \text{fs}$ ) を入射し、シリコン内部に集光照射した。各レーザーパルスが影響を及ぼし合わないよう、各パルスによる照射スポットを  $60\ \mu\text{m}$  の間隔をあけて、約  $5\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  の領域内に、敷き詰めて照射した。その試料に対して、試料表面側から X 線を入射角固定で入射し、X 線回折測定を行った。なお入射角  $\theta$  は  $10, 15, 20\ \text{deg}$  と様々な入射角で行い、X 線の進入深さを変化させ、深さ方向の情報を得ることを目的とし、測定を行った。なお測定は回折角  $2\theta$  を  $0.02\ \text{deg}$  刻みで、各刻みの X 線照射時間は 1 秒として測定を行った。

### 4. 結果および考察

X 線回折測定の結果を図 1 に示す。これらの測定結果からは、シリコンウエハの表面に存在する、アモルファスの二酸化シリコンのブロードなピークしか検出されなかった、これには、次の二種類の可能性が考えられる。まず一つめとして、シリコン高压相は存在するがシリコンウエハの内部に埋もれて存在するため、母相からの散乱が大きく、それによるバックグラウンドに高压相のピークが埋もれてしまったため検出することができなかった。二つめの理由としては、レーザー自体のエネルギーが小さすぎたため、シリコン高压相が合成されなかった。いずれの理由にせよ、レーザー照射時の条件を最適化する必要がある。一つめの理由に対する解決策としては、シリコンウエハを数十～百ミクロン程度まで薄くした試料に対して、フェムト秒レーザーを内部集光する。二つめの理由に対する解決策としては、さらに高エネルギーで

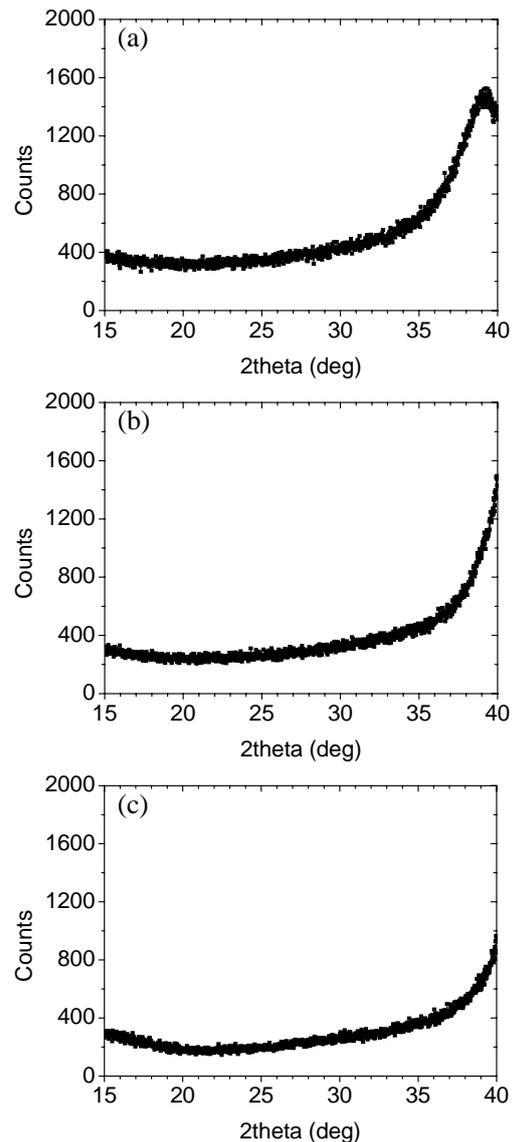


図 1. 入射角固定で、三種類の入射角で行った X 線回折測定結果. (a)入射角=10 deg, (b)入射角=15 deg, (c)入射角=20 deg.  $2\theta$  の刻みは  $0.02\ \text{deg}$ , 各刻みの X 線照射時間は 1 秒.

レーザー照射を行う, またはさらに NA の大きなレンズを用いてレーザー光を集光照射することにより, 集光点でのエネルギー密度をさらに上昇させる. といった解決策が考えられる.