

走査-結像 X 線 CT 法による単結晶 Si 内に孤立形成されたき裂の解析 Analysis of Cracks Formed Inside Silicon Monocrystal Using SIXM

奈良 康永^a
Yasunaga Nara^a

^a 浜松ホトニクス(株)

^a Hamamatsu Photonics K.K.,

単結晶シリコン内部に形成された未開口き裂とその周辺のひずみ、及びその中心に存在が予想される高密度領域の性状を明らかにするため、走査結像型 X 線顕微鏡 (Scanning / Imaging X-Ray Microscope : SIXM) -CT により非破壊で試料内部の 3 次元密度分布の測定を試みた。き裂進展の解析に重要なき裂の先端部については、試料ドリフトによる空間分解能の制限により詳細を確認することができなかったが、未開口き裂の配置及び形状が明らかになった。また、レーザ照射範囲の中心付近では密度が 3.1g/cm^3 以上となっていることが確認された。これはダイヤモンド構造のひずみ限度を大きく上回っており、ダイヤモンド構造から β スズ構造 (Si-II) などの高圧相へと構造相転移が生じていると考えられる。

キーワード： 単結晶シリコン、構造相転移、高圧相、3 次元密度分布、マイクロ CT、SIXM

背景と研究目的：

シリコンは高品質・大型の単結晶が工業的に生産・供給されており、半導体のみならず優れた機械特性を利用した MEMS デバイスや、結晶性を利用した X 線用ミラーなどその用途は多岐にわたる。MEMS では単結晶シリコンを構造材料としてナノスケールのダイヤフラム等を形成し、それらの弾性変形を利用している。単結晶シリコンは引張強さが数 GPa と極めて高く、弾性ひずみ特性にも優れるが、室温付近では完全脆性挙動を示し、わずかな欠陥やき裂から不安定な脆性破壊に至る危険性がある。そのため、単結晶シリコンを利用するデバイスには、不安定破壊に至らないよう余裕をもって設計・運用することが求められる。一方で、割断やへき開といった意図的なき裂の成長を利用して単結晶シリコンを加工する手法も工業的に利用されており、双方の観点から、その脆性破壊挙動を把握し、制御することは重要である[1]。本実験では、レーザ照射により、その内部にのみ未開口な (試料内部のみ孤立形成され、外部に開口していない) き裂を形成した試料を対象に、SIXM (Scanning / Imaging X-Ray Microscope) -CT 法により試料内部の 3 次元位相分布を取得し、試料内部の密度を評価した [2]。

実験：

試料には SIXM の視野に収まるよう約 0.14×0.1 mm の柱状に調製した 100 面カットの半導体グレードの単結晶シリコンに対し、波長 $1.3 \mu\text{m}$ の近赤外線レーザを、持続時間 60 nsec、投入エネルギー $8 \mu\text{J}$ で 1 回のみ照射したものをを用いた。図 1 に試料の模式図を示す。レーザ照射後、可視光及び赤外顕微鏡により、試料の内部に形成されたき裂が表面には到達しておらず、試料内部にのみ未開口き裂が形成されていることを確認した。この未開口き裂は周囲が母相に覆われた状態で形成され、外部との物質の移動やひずみの開放が抑制されており、試料内部にはき裂形成時の応力状態も含めて凍結されている。そのため、割断やミリング加工などで未開口き裂を覆う母相を除去すると、試料の内部からき裂が進展し破壊に至るため、破壊的観察手法が適用できない。SIXM は非破壊・非侵襲な測定手法であり、本試料についても周囲の母相を除去することなく、従って試料内部のき裂を進展させることなく、内部の密度分布を把握することが可能である。

SIXM 測定及び CT 再構成は、Spring-8 の BL47XU で実施した。SIXM は X 線を水平あるいは垂直のいずれか 1 方向にのみ集光し、もう 1 方向に走査する、走査型光学系と結像光学系のハイブリッド構成である。本実験では垂直方向に結像光学系、水平方向に走査光学系を配置し、試料位置における X 線照射範囲は垂直方向を約 $80 \mu\text{m}$ 、水平方向を約 $0.12 \mu\text{m}$ とした。図 2 に SIXM 光

学系の模式図を示す．1回の露光では X 線照射範囲における微分位相シフト分布の 2 次元画像が得られる．この 2 次元画像を水平方向に積分することで X 線照射位置における位相シフトが得られ，水平方向に試料を走査しながら，繰り返し露光して蓄積される一連の 2 次元画像スタックより，位相シフトの投影像が得られる．試料を回転させて走査を繰り返すことで多方向からの投影像を蓄積し，それらの投影像を CT 再構成することで 3 次元位相分布を得る．なお，本構成では CT 再構築後の垂直方向の視野は最大で約 50 μm まで設定可能であるが，本実験ではドリフト対策として測定時間を短縮するために検出器の関心領域を X 線照射範囲よりも狭く設定した．SIXM の測定条件の一例を表 1 に示す．

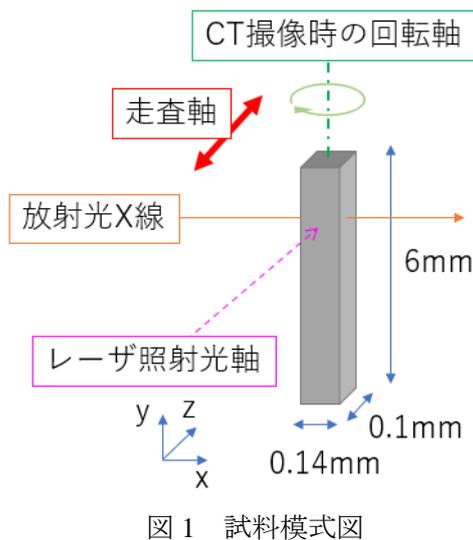


図 1 試料模式図

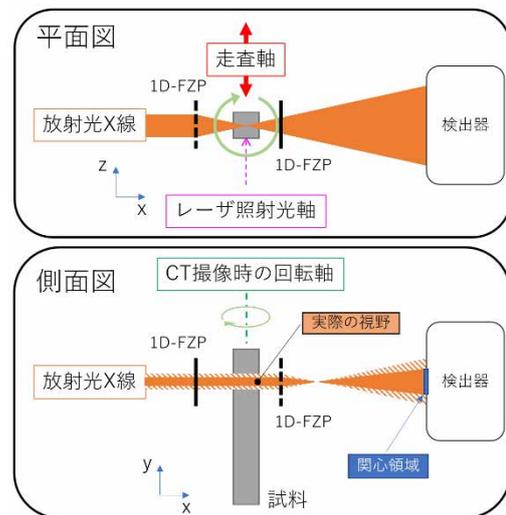


図 2 実験系の模式図

表 1 SIXM の測定条件

項目	条件
X 線エネルギー	8 keV
CT 再構成後視野	$\Phi 197 \times 23 \mu\text{m}$
CT 再構成後ボクセルサイズ	0.126 μm
投影範囲／投影数	0 - 180° / 120 projections
検出器	C12849-101U (浜松ホトニクス)
露光時間	20 msec
測定時間 (CT scan 1 回あたり)	200 min

結果および考察：

SIXM では X 線位相コントラスト像を得られるが，本実験では自由電子近似が成立し，X 線の位相差は電子密度に比例する．また本試料は不純物のほとんど介在しない半導体グレードの高純度シリコンであることから電子密度は質量密度に比例すると考えられる．以上より位相分布を大気及び単結晶シリコン試料のレーザー未照射部位で校正し，密度分布を得た．試料のレーザー照射部付近について，表 1 の条件で取得した位相分布より得た密度分布の XY 断面疑似カラー画像を図 3(a)に，その模式図を図 3(b)に示す．レーザー照射領域中心の約 $\Phi 1 \mu\text{m}$ の範囲には密度が著しく高い領域（高密度領域 1）が生じており，その外側には未開口き裂が放射状に分布している．また高密度領域 1 の周囲では同心円状にやや密度の高い領域（高密度領域 2）が形成されている．未開口き裂の開口幅はレーザー照射領域の中心から離れるに従って狭くなり，レーザー照射領域の外縁部付近で消失している．高密度領域 2 に近い箇所では未開口き裂の開口幅が最も広くなるが，高密度領域 1 及び 2 の内部にはき裂は確認できない．図 3(c)は図 3(a)における高密度領域 1 の中心を含む Y 軸に沿った直線 (A-A') 部における密度プロファイルであり，参考として母相であるダイヤモンド構造 (Si-I) の密度をオレンジ色の破線で，アモルファス構造 (a-Si) の代表的な密度を緑色の一点鎖線で示した．高密度領域 1 では，母相より 30%以上密度が上昇しており，中心部

では 3.1 g/cm^3 以上となっている。高密度領域 2 の密度は $2.45 \sim 2.55 \text{ g/cm}^3$ 程度である。単結晶 Si は常圧ではダイヤモンド構造 (Si-I) であるが、高圧環境下では異なる結晶構造をとることが知られている[3][4][5]。11 GPa の圧縮応力環境下では、Si-I の密度は約 2.55 g/cm^3 であるが、12 GPa では β スズ構造 (Si-II) へと構造相転移を生じ、密度が約 3.3 g/cm^3 となる。高密度領域 1 の密度は Si-I が構造相転移する密度を大きく上回っており、また周囲とは明瞭な密度の境界を形成していることから高密度領域 1 では Si-II などの高圧相へ構造相転移が生じていると考えられる。

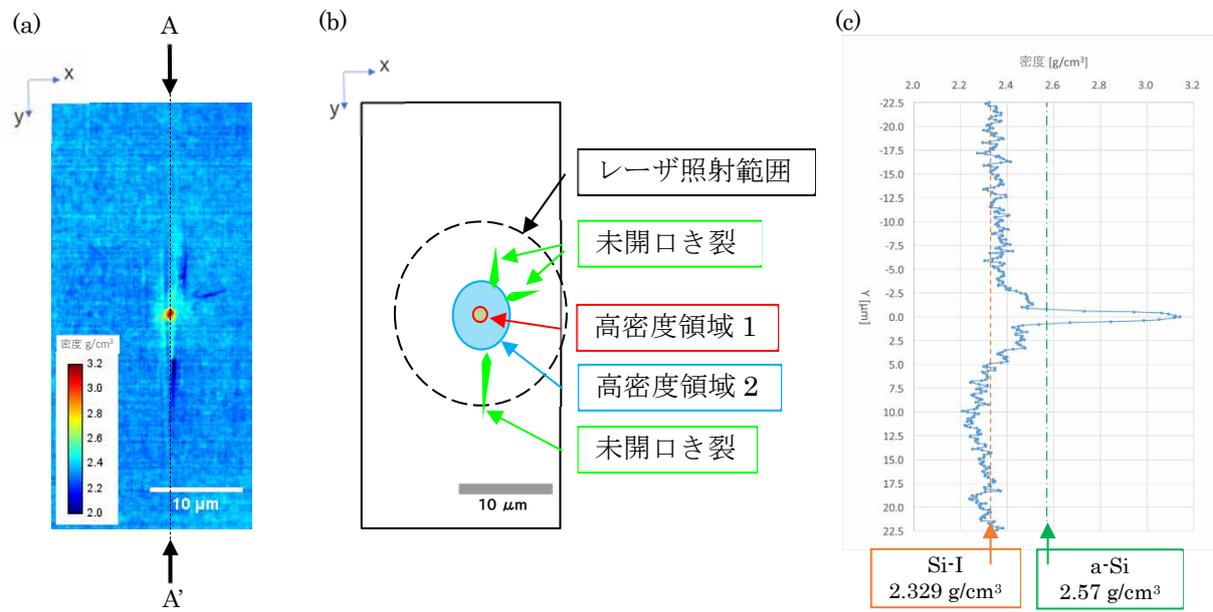


図 3 レーザ照射部近傍における密度分布及び模式図

(a) の XY 断面の疑似カラー画像, (b) 模式図, (c) A-A' 位置における密度プロファイル

高密度領域 2 については、その密度は 11.3 GPa 環境下における Si-I、あるいはアモルファス Si の密度に近く、密度からだけではその構造を推定することはできない。

今後の課題：

より高い空間分解能での観察を目的に、CT 再構成後のボクセルサイズが約 $0.08 \mu\text{m}$ と光学系分解能よりも小さいオーバーサンプリングとなる条件で SIXM 測定を行ったが、CT 再構成時にエラーが生じた。エラーが生じた原因は、投影像の取得開始から終了までに試料と X 線の相対位置が変化し、再構成の前提となる位置関係が崩れたためと考えられる。この測定は、試料設置後のひずみや外気による温度変動の影響を極力排除するため、試料設置し実験ハッチの扉を閉めてから 100 時間以上が経過し、実験ハッチ内の環境が十分に安定した状態で実施したが、最初に取得された投影像と最後に取得された投影像では、試料と X 線の相対位置が $0.2 \mu\text{m}$ 以上変化した。なおこれらの投影像の取得には約 10 時間を要した。き裂の先端などの微細構造の解析には、実験系の安定性向上、測定時間の短縮などの工夫が必要である。また、SIXM で得られた高密度領域を対象にマイクロ X 線ビームによる回折パターンを収集・解析することで高密度領域の結晶構造が明らかになると期待され、今後の検討課題である。

参考文献：

- [1] 田中将己 他, *まてりあ*, **56**(10), **597** (2017).
- [2] Akihisa Takeuchi, *AIP Conference Proceedings* **1696**, 020015 (2016).
- [3] Simone Anzellini, *Scientific Reports* **9**, **15537** (2019).
- [4] Jing Zhu Hu, *Phys. Rev. B* **34**(7), 4679 (1986).
- [5] Wippermann et al., *Appl. Phys. Rev.* **3**, 040807 (2016).