

高時間分解能X線回折法によるシリコン単結晶の
パルスレーザーアニール過程の研究

小島 繁

博士（工学）

総合研究大学院大学
数物科学研究所
放射光科学専攻

平成5年度
(1993年)

目次

第1章 序論	1
§ 1-1 はじめに	1
§ 1-2 本研究の背景	2
§ 1-3 本研究の目的	3
第2章 動力学的回折理論	5
§ 2-1 はじめに	5
§ 2-2 完全結晶の動力学的理論からの主な結果	5
§ 2-2-1 消衰距離(extinction distance)	5
§ 2-2-2 非対称反射による半値幅の縮小(拡大)	7
§ 2-3 1次元のTakagi-Taupin方程式	8
§ 2-4 全反射条件下の表面X線回折	13
§ 2-4-1 反射面が表面に対して垂直な場合の取り扱い	15
§ 2-4-2 表面に対して斜めの反射面の場合の取り扱い (skew diffraction配置)	20
第3章 パルスレーザー照射とシリコン結晶	23
§ 3-1 はじめに	23
§ 3-2 热伝導方程式	23
§ 3-3 热伝導方程式の差分法による解法	25
§ 3-3-1 热伝導方程式の離散化	25
§ 3-3-2 初期条件および境界条件	28
§ 3-4 热伝導方程式の解法 - Green関数による解法	29
§ 3-4-1 齊次方程式の主要解	29
§ 3-4-2 初期条件	31
§ 3-4-3 境界条件	31

§ 3-4-4 非齊次方程式の場合	34
§ 3-5 シリコン結晶の熱膨張によるひずみ	36
第4章 X線光学系と時間分割測定法	38
§ 4-1 はじめに	38
§ 4-2 X線光学系及び実験配置	39
§ 4-2-1 通常のBragg反射の場合	39
§ 4-2-2 skew diffractionの場合	41
§ 4-3 時間分割測定法	44
§ 4-3-1 はじめに	44
§ 4-3-2 TAC法	44
§ 4-3-3 MCS法	47
§ 4-3-4 TAC法とMCS法の関係	51
第5章 時間分割測定結果	52
§ 5-1 はじめに	52
§ 5-2 パルスレーザー照射下の時間分割測定結果	53
§ 5-2-1 基本波($1.06 \mu\text{m}$)の場合	53
§ 5-2-2 第2高調波($0.53 \mu\text{m}$)	
(a)対称反射の場合	56
(b)非対称反射の場合	58
§ 5-2-3 1次元分布測定結果	60
§ 5-3 全反射条件下での時間分割測定	63
§ 5-3-1 はじめに	63
§ 5-3-2 skew diffraction配置での時間分割測定結果	64
§ 5-3-3 垂直な面での時間分割測定結果	67
第6章 考察	69
§ 6-1 はじめに	69

§ 6 - 2 通常のBragg反射での数値計算	70
§ 6 - 2 - 1 数値計算の手順	70
§ 6 - 2 - 2 数値計算結果	71
§ 6 - 2 - 3 時間分割測定結果と数値計算結果の考察	72
§ 6 - 2 - 4 表面温度について	84
§ 6 - 3 skew diffraction配置での測定結果の考察	87
§ 6 - 3 - 1 X線の侵入深さ	87
§ 6 - 3 - 2 深さ方向だけの膨張の仮定	88
§ 6 - 3 - 3 温度上昇の見積り	91
§ 6 - 3 - 4 測定精度	92
第7章 結論	96
謝辞	98
参考文献	99

第1章 序論

§ 1-1 はじめに

年々、レーザーの半導体工業への応用が盛んになっている¹⁾。例えば、ICパッケージのマーキング、IC上の配線のトリミング及びリペアリング、Excimerレーザーを用いたマスク露光等のプロセス上の応用から、エリプソメータ、干渉膜歪計、シリコンウェハーの欠陥評価、超純水中のパーティクル測定等の原材料管理上の計測分野でも活躍していて、今や不可欠の手段を提供している。

そのような状況のなかで、最近特に注目を集めているのは、レーザーを用いた低温化プロセスである。基板上の局所的な部分に半導体材料や配線用金属材等を直接堆積させるレーザーCVD、レーザー光を用いた局所的エッチング、レーザードーピング、レーザーを用いた酸化及び窒化プロセス、イオンインプランテーション後の回復アニールおよび3次元IC作製を目的とした再結晶化アニール等への応用である。いずれも重要な技術で研究価値の高いものであるが、特にレーザーアニール技術は、その歴史も他よりも長く重要なおかつ基礎的な技術であると考えられる。

レーザーアニーリング技術の中には、概ね2つの流れがあると思われる。

1つは、SOI(Silicon on insulator)のような、プラズマCVD法あるいは減圧CVD法により絶縁膜あるいは絶縁基板上に堆積させたアモルファスシリコン膜や多結晶シリコン膜を、パルスレーザー照射により多結晶シリコン薄膜や単結晶シリコン薄膜に転換し、デバイス(薄膜トランジスタ：TFT (Thin Film Transistor))を作製しようという流れである。これは、IC素子の高機能化、高速化へのひとつの試みでもあり、3次元IC作製の試みとして、また低融点絶縁基板上にデバイスを作製する試みとして研究されてきた。熱的ダ

メージの懸念や他の高密度化要素技術の進展等から一時期下火になっていたが、回復アニールを行えば問題ないであろうという観点から復活の兆しが見える。

もう1つは、既存のICプロセスの低温化への応用である。通常の電気炉による熱酸化、イオンインプランテーション後の回復アニール等の熱履歴は、ドーパントの拡散、基板の反りや欠陥の発生の原因となり、配線材料の拡散や酸化等による変質を引き起こしたり、低融点材料使用上での制限が生じるので素子の高集積化の時にはマイナス要因となる。このような観点から、パルスレーザーによる局所アニール、ドーパントの活性化等の研究がされており、さらに生産性を考慮して赤外線ランプによる酸化及び窒化、活性化アニール等も研究されている。半導体プロセスの低温化は今後も大きな課題であり続けると考えられる。

このような状況下で、特に雰囲気を選ばず、局所的処理及び短時間処理（一つの場所あたり）が可能、低ダメージという観点から、主にパルスレーザーの半導体プロセスへの応用が研究されている。

§ 1 - 2 本研究の背景

70年代の終わりから80年代の初頭にかけてのパルスレーザーハニールに関する物理的最大の関心事は、パルスレーザー照射下のシリコン結晶の融解プロセスと再結晶化過程であった。実際に基板温度が融点まで上昇しているのかどうかが論点となり、格子温度は、融点よりもずっと低いとするプラズマモデル²⁾と実際に融点まで上昇しているとするサーマルモデル^{3),4)}が提案された。

パルス幅がnsオーダーのパルスレーザー照射により基板表面に非平衡状態が出現する。この時、半導体基板の温度は、実際どの程度上昇し、レーザー照射により生成した電子-正孔がどのように関与しているのか等が論争の中心であった。これを確かめるために、

多くの人々が、いろいろな実験手法でパルスレーザー照射下のシリコン基板の温度をin situで測定しようと試みた。例えば、蒸発原子（およびクラスタ）の飛行時間法⁵⁾、時間分割光反射率および透過率測定^{6),7),8)}、時間分割ラマン散乱^{2),9)}、時間分割熱放射測定^{10),11)}、時間分割電子線回折¹²⁾、時間分割抵抗率測定¹³⁾、時間分割X線吸収率測定¹⁴⁾、時間分割X線回折^{15),16)}等の実験が行われた。その結果、パルスレーザー照射下の半導体基板の温度は、実際に融点まで上昇し融解しているという証拠が得られ、サーマルモデルが支持され、今日に至っている。

これまでのパルスレーザーニーリングは、基板上のアモルファスあるいは多結晶材料（主にはシリコンが注目の的である。）を融解し再結晶化することに興味の大半があった。すなわち、3次元ICへの応用である。この分野では、SIMOX法や基板張り合わせ技術等より生産性の高い方法が開発され、レーザー再結晶化法は一時期下火になったが、最近は局所的処理という利点に注目が集まり復活の兆しがある。

一方、今日の半導体プロセスの大きな流れは、低温化プロセスの方向に向いていると思われる。また、EXCIMER レーザーのような短波長パルスレーザーも盛んに使われるようになり、固相成長の可能性にも多大な関心が寄せられるようになった。融解させないような温度上昇を直接、しかも雰囲気を選ばずに測定する場合は、光がまづ最初に考えられるが、光の反射率や透過率での測定¹⁷⁾には、温度変化に対する感度が低いので限界があり、侵入深さが波長程度即ち $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度はあるので、反射率測定においても100nm程度の厚さの表面層の測定には向かない。また、他の試みとして白金薄膜の時間分割抵抗率測定法¹⁸⁾も考えられたが、絶縁膜をはさんだ傍熱型での測定であり、目的の表面層の測定には向かない。

このような条件を満たす最適なプローブは、今のところ、X線以外見当たらない。

§ 1 - 3 本研究の目的

本研究の目的は、放射光を用いた高時間分解能の時間分割測定法を開発し、パルスレーザー照射下のシリコンの格子変形の時間分割測定に応用し、試料表面の温度上昇を推定及び評価し、パルスレーザー利用技術の促進を計る上で常に基本的な問題となる熱問題への回答を与えられる基礎的な技術を開発することにある。本研究と同様にX線を用いた研究として、Larsonら^{16),19)}による研究がある。彼らの目的とするところは、サーマルモデルの検証およびパルスレーザー照射下のシリコンやゲルマニウムの融解、再結晶化過程の研究にあった。そのために、実験条件としては、湾曲結晶を用いた集光光学系を使用し、試料表面をレーザー照射により完全に融解させるという条件で行われている。また、Buschertら²⁰⁾によって、全反射条件に近い極端な非対称Bragg反射を用いた時間分割測定が同様の目的で行われている。彼らのX線光学配置はin plane配置のために半値幅が広くなり感度が悪くなる。パルスレーザー照射による格子の膨張が起こるとBragg角が小さくなり回折が起こらなくなってしまうので僅かに面内回転を行い、格子の膨張によるBragg角の減少が起こっても回折が起こるような配置を取りっている。しかし、侵入深さを変えるためにはX線波長を変える必要があり、容易に他の回折面での測定を行うことはできない。

パルスレーザー照射下のシリコン結晶表面の変化を、試料表面を融解させないという条件で観察するには、格子の膨張の僅かな変化を検出しなければならないので、入射X線や試料まわりの光学系に精密なX線光学系を用いる必要^{21),22)}がある。また、X線の波長や基本的なX線光学配置を変えずに、回折面を変えたりX線の侵入長を変化させうる光学系が望まれる。

極く表面近傍の温度を直接的に測定する有効な手段がないため、計算によるシミュレーションに頼っているのが現状であるが、表面の温度を測定あるいは正確に推定ができれば、計算によるシミュレーションにフィードバックすることが可能であり、パルスレーザーアニール技術の低温化プロセスへの応用を考える上で、このことは非常に大きな意味を持つ。パルスレーザーの半導体プロセスへの応用においては、今後の動向を左右すると言っても過言ではない。

第2章 動力学的回折理論

§ 2-1 はじめに

本研究で試料として用いたのは、シリコン単結晶である。シリコン単結晶は、現在のところ我々の手にすることのできる結晶の中では、最も完全性の高い結晶である。結晶が完全に近い場合は、結晶中に入ったX線は多重散乱を起こす。この多重散乱を考慮した回折理論が動力学的回折理論（dynamical theory of diffraction）である。いくつかの流儀があり、優れた解説^{23),24),25),26),27)}があるので、詳細はそれらの書にゆずり、ここでは完全結晶の場合の本研究に用いたBraggケースにおける主な結果、歪んだ結晶のTaupin方程式、動力学的な取り扱いをした表面X線回折について述べる。

§ 2-2 完全結晶の動力学的理論からの主な結果

§ 2-2-1 消衰距離 (Extinction distance)

X線が結晶に回折条件下で入射すると、入射方向のX線強度がある深さで減衰する。その目安となる深さが消衰距離である。Laueケースの場合は、ペンデル縞の半周期の長さで定義され、対称Laueケースの場合、2つの分散面の最短距離の逆数に相当する。

Braggケースの場合は、角度に関するパラメータW=0のときにX線の強度が $1/e$ に減少する深さで定義する。

非対称反射の場合も含めて次式で表される。

$$t_h = \frac{\lambda \sqrt{|\sin(\vartheta_b - \alpha)| \cdot \sin(\vartheta_b + \alpha)}}{2\pi|P| \cdot |\chi_h|} \quad (\text{吸収の無い完全結晶}) \quad (2-2-1a)$$

ここで、 λ はX線波長、 P は偏向因子で σ 偏向の時1、 π 偏向の時 $\cos 2\theta_b$ である。

α は、図(2-1-1)で示した格子面と結晶表面のなす角である。 χ_h は物質の電気感受率のフーリエ成分であり、結晶構造因子 F_h と次の関係がある。

$$\chi_h = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V_c} F_h \quad (2-2-1b)$$

ここで、 r_e は古典電子半径、 V_c は単位格子の体積である。

シリコン結晶での消衰距離の大きさは、波長0.154nmとすると111対称反射の場合、およそ $1.5 \mu m$ (Braggケース)となる。

式(2-2-1)は、角度パラメータ $W=0$ の時に定義されるが、波数ベクトルの深さ方向の成分から任意の W の値に対する消衰距離 Z_w を求めることができる。対称Braggケースの場合、次式で表される。

ただし、結晶は中心対称を仮定した。

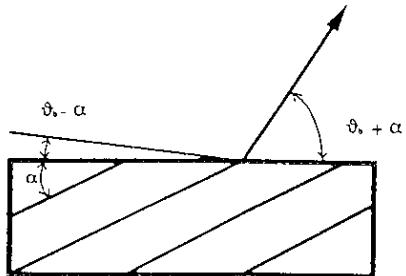


図2-1-1非対称因子 角度の定義

$$Z_w = \frac{2t_h}{\text{Im}\sqrt{B}} \quad (2-2-2a)$$

ここで、 t_h は(2-2-1a)式で表される完全結晶の吸収のない場合の消衰距離である。また、

$$g' = \frac{\chi_{oi}}{|\chi_{hr}|}, \quad k' = \frac{\chi_{hi}}{\chi_{hr}}$$

$$\text{Im}\sqrt{B} = \frac{1}{2}(-(W^2 - 1 - g'^2 + |k'|^2) + \sqrt{(W^2 - 1 - g'^2 + |k'|^2)^2 + 4(g' W - |k'|^2)^2})^{\frac{1}{2}} \quad (2-2-2b)$$

である。

§ 2 - 2 - 2 非対称反射による半値幅の縮小（拡大）

無限に厚い、対称中心をもつ結晶に対しての回折強度曲線は次式で与えられる。

$$\frac{I_h}{I_0} = L - \sqrt{L^2 - 1} \quad (2-2-3)$$

ここで、

$$L = \frac{\{w^2 + g^2 + \sqrt{(W^2 - g^2 - 1 + k^2)^2 + 4(gW - k)^2}}{(1 + k^2)} \quad (2-2-4)$$

$$g = \frac{\chi'_0}{|P| \cdot |\chi'_h|} \quad (2-2-5)$$

$$k = \frac{\chi'_h}{\chi'_0} \quad (2-2-6)$$

入射線が回折面となす角 θ とパラメータ W の関係は次式で表される。

$$\vartheta - \vartheta_b = \frac{|P| \cdot |\chi_h|}{\sin 2\vartheta_b} W + \frac{|\chi_0|}{\sin 2\vartheta_b} \quad (2-2-7)$$

(2-2-7)式の第2項は屈折の効果を表している。

Braggケースでの半値幅は、

$$\omega_s = \frac{2|P| \cdot |\chi_h|}{\sin 2\vartheta_b} \quad (2-2-8)$$

となる。ここで、

$$\vartheta_1 = \frac{|\chi_0|}{\sin 2\vartheta_b} \quad (2-2-8')$$

とおくと、(2-2-7)より非対称因子 b (asymmetry factor)を含んだ形で入射側及び出射側で次式の関係が与えられる。

$$\text{入射側: } \vartheta_0 - \vartheta_b = \frac{\omega_s}{2\sqrt{b}} W + \frac{1}{2} \vartheta_1 \left(1 + \frac{1}{b}\right) \quad (2-2-9)$$

$$\text{出射側: } \vartheta_g - \vartheta_b = \frac{\sqrt{b} \cdot \omega_s}{2} W + \frac{1}{2} \vartheta_1 (1 + b) \quad (2-2-9')$$

全反射の角度幅 ω_s を使って、

$$\omega_0 = \frac{\omega_s}{\sqrt{b}} \quad (2-2-10)$$

$$\omega_g = \sqrt{b} \cdot \omega_s \quad (2-2-10')$$

従って、

$$\omega_g = b \cdot \omega_0 \quad (2-2-11)$$

が得られる。

$b < 1$ の時、 $\omega_g < \omega_s < \omega_0$ となる。

§ 2 - 3 1 次元のTakagi-Taupin方程式^{28),29),30)}

深さ方向にだけ格子の膨張があると仮定するならば、1次元の問題として取り扱える。

今、格子の変位ベクトルを W とする。波長 λ のX線に対して、波長に比べて歪みの変化が小さいと仮定する。

$$\left| \frac{\partial W}{\partial x_i} \cdot \lambda \right| \ll \lambda \quad (2-3-1)$$

即ち、

$$\left| \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x_j} \cdot \lambda^2 \right| \ll \left| \frac{\partial W}{\partial x_i} \cdot \lambda \right| \quad (2-3-2)$$

と仮定する。

任意の入射線の真空中での形は次式で表せる。

$$D(r) = D_0(r) \cdot \exp[i(\omega_0 t - 2\pi\Phi_0(r))] \quad (2-3-3)$$

ここで、 r は実空間での点、 $\Phi_0(r)$ と $D_0(r)$ は、空間に依存する実関数である。

結晶内部においても、周波数 ω_0 は定数とする。

完全結晶中の平面波の場合は、

$$\Phi_0(r) = \vec{\beta}_0 \cdot \vec{r} \quad (2-3-4)$$

とかける。ただし、 β_0 は結晶中の波動ベクトルである。

結晶の中では式 (2-3-3) で表されるような波を考えればよく、摂動を受けたような波を Bloch 関数での展開の形で考えればよい。

$$D(r) = \sum_H D_H(r) \cdot \exp[i(\omega_0 t - 2\pi \cdot \Phi_H(r))] \quad (2-3-5)$$

ここで、

$$\Phi_H(r) = \Phi_0(r) + n_H(r) \quad (2-3-6)$$

$$= \vec{\beta}_0 \cdot \vec{r} + \vec{B}_H \cdot \vec{r} \quad (2-3-6')$$

B_H は、式 (2-3-6) よりミラー指数 h, k, l で表される逆格子ベクトルである。

$$B_H = \text{grad}(n_H(r)) \quad (2-3-7)$$

$$|\vec{B}_H| = \sqrt{d_H(r)} \quad (2-3-8)$$

歪んだ結晶は r に関してもはや周期的ではないが、各格子面において n_H に関しては周期的であると仮定することができる。

結晶中の誘電率は以下の形で書ける。

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi) \quad (2-3-9)$$

ϵ_0 は真空中の誘電率である。

歪んだ結晶において電気感受率は、

$$\chi = -\sum_H \chi_H \exp(-2\pi i n_H) \quad (2-3-10)$$

と書ける。

完全結晶の場合は、

$$\chi_0 = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_0 \quad (2-3-11)$$

$$\chi_H = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_H \quad (2-3-12)$$

である。ここで、 F_0 は、入射方向での構造因子、 F_H は回折方向の構造因子である。

χ が非常に小さいと仮定すると、媒質中のMaxwellの方程式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} rot \cdot rot (1 - \chi) D &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} \\ &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} D \end{aligned} \quad (2-3-13)$$

(2-3-5)にならって (2-3-5')というBloch関数で表した形を仮定した。

$$D = \sum_H D_H \exp[i\omega_0 t - i2\pi\Phi_H(r)] \quad (2-3-5')$$

ここで、結晶の対称中心を仮定し、結晶中には2つの波があるという2波近似を行い、

$r = \chi_0 S_0 + \chi_H S_H$ とおくと、(2-3-13)は次式の様に簡略化される。

ただし、 S_0 及び S_H は入射方向及び回折方向である。

$$i \frac{\lambda}{\pi} \frac{\partial D_H}{\partial x_H} = \chi_0 D_H + \chi_H D_0 - \alpha_H D_H - \frac{i\lambda^2}{2\pi} D_H (\Delta \Phi_H) \quad (2-3-14)$$

$$i\frac{\lambda}{\pi}\frac{\partial D_0}{\partial x_0} = \chi_0 D_0 + \chi_H D_H - \frac{i\lambda^2}{2\pi} D_0 (\Delta \Phi_0) \quad (2-3-15)$$

実際には、ラプラシアンの項は、非常に小さいので無視することができる。 α_H は結晶の各点におけるBragg条件からのハズレを表す量で、次式で表される。

$$\alpha_H = \lambda^2 (B_H^2 + 2\vec{\beta}_0 \cdot \vec{B}_H) \quad (2-3-16)$$

$$= \lambda^2 \left(\frac{1}{d(r)^2} - \frac{2\sin\vartheta}{\lambda d(r)} \right) \quad (2-3-16')$$

$$= 2\sin 2\vartheta_b \cdot (\vartheta_b - \vartheta) \quad (2-3-16'')$$

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \vec{n} \cdot \vec{s}_0 \\ \gamma_H &= \vec{n} \cdot \vec{s}_H \end{aligned} \quad (2-3-17)$$

であるから、ここで、 $t = \gamma_0 x_0 + \gamma_H x_H$ とおくと、

$$\frac{\partial}{\partial x_H} = \gamma_H \cdot \frac{d}{dt} \quad \frac{\partial}{\partial x_0} = \gamma_0 \cdot \frac{d}{dt} \quad (2-3-18)$$

式 (2-3-14) および式 (2-3-15) は以下のように書ける。

$$i\frac{\lambda\gamma_H}{\pi} \frac{dD_H}{dt} = \chi_0 D_H + \chi_H D_0 - \alpha_H D_H \quad (2-3-19)$$

$$i\frac{\lambda\gamma_0}{\pi} \frac{dD_0}{dt} = \chi_0 D_0 + \chi_H D_H \quad (2-3-20)$$

ここで以下のように置き換える。

$$x_H = -\frac{\lambda A_H}{\pi \chi_H}, \quad x_0 = -\frac{\lambda A_0}{\pi \chi_H} \quad (2-3-21)$$

$$\chi_0 = \chi_0' + i\chi_0'' \quad (2-3-22)$$

$$\chi_H = \chi_H' + i\chi_H'' = \chi_H' (1 + ik) \quad (2-3-23)$$

$$b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H} \quad (\sim \text{非対称因子}) \quad (2-3-24)$$

$$A = -\frac{\gamma_H A_H + \gamma_0 A_0}{\sqrt{|\gamma_H \gamma_0|}} \quad (\sim \text{深さ}) \quad (2-3-25)$$

$$g = \frac{1}{2} \frac{(1-b)\chi'_0}{-\chi'_H \sqrt{|b|}} \quad (\sim \text{吸収}) \quad (2-3-26)$$

$$k = \frac{\chi'_H}{\chi'_0} \quad (2-3-27)$$

$$y = -\frac{1}{2} \frac{(1-b)\chi'_0 + b\alpha_H}{\chi'_H \sqrt{|b|}} \quad (\sim \text{Bragg角からのズレ}) \quad (2-3-28)$$

$$D_0 = Q_0 \frac{\exp(-i \frac{t\chi_0 \pi}{\lambda \gamma_0}) \exp(-\frac{\mu t}{2\gamma_0})}{\sqrt{|\gamma_0|}} \quad (2-3-29)$$

$$D_H = Q_H \frac{\exp(-i \frac{t\chi_0 \pi}{\lambda \gamma_0}) \exp(-\frac{\mu t}{2\gamma_0})}{\sqrt{|\gamma_H|}} \quad (2-3-30)$$

これらを用いて、式 (2-3-19) および式 (2-3-20) は以下の様に書き換えられる。

$$-i \frac{dQ_H}{dA} = 2Q_H(y + ig) - (1 + ik)Q_0 \quad (2-3-31)$$

$$-i \frac{dQ_0}{dA} = (1 + ik)Q_H \quad (2-3-32)$$

式 (2-3-31) の両辺を Q_0 、式 (2-3-32) の両辺を Q_H で割り、

$$X(A) = -\frac{D_H(A)\sqrt{\gamma_H}}{D_0(A)\sqrt{|\gamma_0|}} \quad (\text{入射波と回折波の振幅比}) \quad (2-3-33)$$

と置き換えをして、式 (2-3-31) および式 (2-3-32) をまとめると、次式が得られる。

$$i \frac{dX}{dA} = X^2(1+ik) - 2X(y + ig) + (1+ik) \quad (2-3-34)$$

一般に X は複素数であり、結晶の反射率と次の関係がある。

$$R = \frac{P_H}{P_0} = |X(0)|^2 \quad (2-3-35)$$

また、 y と A は次の関係がある。

$$y = y(0) + cA \quad (2-3-36)$$

$y(0)$ は $A=0$ の時の値で、 c は次式で定義される。

$$c = \frac{dy}{dA} \quad (2-3-37)$$

上式で y の項の α が歪みの寄与に相当し、表面における X の絶対値の 2 乗、すなわち R が回折波の強度になる。

§ 2-4 全反射条件下の表面 X 線回折

前章では、通常の Bragg 回折 (Bragg ケース) を取り扱ってきた。ところで、極く表面近傍を観察する場合を考えると、通常の非対称 Bragg 反射では X 線が $1 \mu\text{m}$ 前後と深く侵入してしまう。本当に表面だけの情報を得るには、侵入深さが浅くなるような試料配置を考えなくてはならない。即ち、入射 X 線の侵入深さが浅くなるのは、入射 X 線が試料表面において全反射を起こしている時である。この時の X 線の侵入深さは、およそ数

10nmのオーダーとなる。

全反射条件下の完全結晶における表面Bragg回折については、多くの理論的取り扱いがあるが、ここではA.M.Afanas'ev³¹⁾、P.L.Cowan³²⁾、岸野³³⁾らによる理論について紹介する。

全反射条件下において、入射X線は試料表面で全反射されてしまい結晶内部へのしみこみは指数関数的に減少する。このことから、このような条件下での回折をDiffraction of Evanescent X-rays (DEX)と呼ぶ。表面回折での入射X線と回折X線は図(2-4-1)のような配置になる。ここでは、入射X線と全反射X線の作る平面内に回折X線の方向が平行でない場合、つまりout of plane配置を考える。なお、入射X線と全反射X線の作る平面内に回折X線の方向が平行な場合(in plane配置)は、非対称度が大きい場合に相当し、(2-2-11)から半値幅が明らかに大きくなり検出感度の点で不利であると考えられるので本研究ではin plane配置は考えていない。

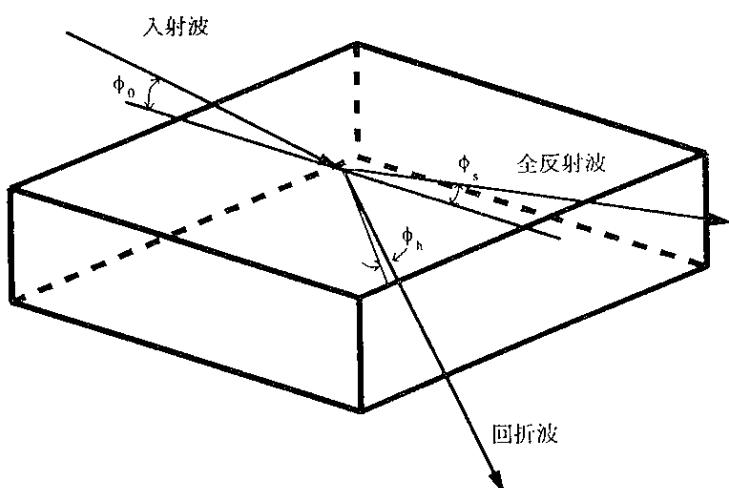


図 2-4-1
入射X線、全反射X線、回折X線の関係

§ 2-4-1 反射面が表面に対して垂直な場合の取り扱い

入射X線の入射角を ϕ_0 、全反射X線の出射角を ϕ_s 、回折X線の出射角を ϕ_h とする。

ここでは、回折面は表面に垂直で、入射X線は σ 偏光の場合について考えることにする。波動ベクトルをそれぞれ k_0 、 k_s 、 k_h とすると表面では、平行成分が等しいから次式が成り立つ。

$$\vec{k}_{0p} = \vec{k}_{sp} = \vec{K}_{0p} \quad (2-4-1)$$

ここで、 \vec{K}_0 は結晶内部に回折されずに伝播する波の波動ベクトルである。

結晶の外では、次式が成り立つ。

$$|k_0| = |k_s| = |k_h| \quad (2-4-2a)$$

$$\phi_0 = \phi_s \quad (2-4-2b)$$

Bragg条件は、幾何的な配置から逆格子ベクトル h と入射X線の表面に平行な成分を用いて次式で表せる。

$$\left| \frac{\vec{h}}{2} \right| = |k_0| \sin \vartheta_b \quad (2-4-3)$$

回折線との関係は、結晶表面に投影した波動ベクトルの成分即ち表面に平行な成分は結晶の屈折率の影響を受けないから以下の関係がある。添え字 p は平行成分を表す。

$$k_{op}^2 - k_{op}^2 \cdot \sin^2 \vartheta_b = k_{hp}^2 - (h - k_{op} \cdot \sin \vartheta_b)^2 \quad (2-4-4a)$$

ここで、 $\Delta \theta = \theta - \theta_b$ と置き、書き換えると

$$\cos^2 \phi_0 - \sin^2 (\Delta \theta + \vartheta_b) = \cos^2 \phi_h - (2 \sin \vartheta_b - \sin (\Delta \theta + \vartheta_b))^2 \quad (2-4-4b)$$

ϕ_0 及び ϕ_h は小さい量であることを考慮し近似すると、

$$\phi_h^2 = \phi_0^2 + 2\Delta \theta \cdot \sin 2\vartheta_b \quad (2-4-5)$$

が得られる。

また、結晶内の分極率は逆格子のフーリエ成分を用いて次の様に表せる。

$$\chi(r) = 1 - \sum_h \chi_h \cdot \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2-4-6)$$

また、結晶内部のMaxwell方程式は次式で与えられる。

$$\nabla^2 D + 4\pi^2 k_0^2 D + \text{rot} \cdot \text{rot} \chi D = 0 \quad (2-4-7)$$

ここで、 D は電気変位である。

χ が格子の周期関数であるとき、 D はBloch関数を使って

$$D = \sum_h D_h \exp(-2\pi i \vec{K}_h \cdot \vec{r}) \quad (2-4-8)$$

で与えられる。ただし、 $\vec{K}_h = \vec{K}_0 + \vec{h}$ である。式 (2-4-6) 、 (2-4-8) を式 (2-4-7) に代入する。すべての r について成り立つためには、

$$\frac{K_h^2 - k_0^2}{K_h^2} D_h - \sum_g \chi_{g-h} [D_g] = 0 \quad (2-4-9)$$

ここで、

$$[D_g] = D_g - \vec{e}_h (\vec{e}_h \cdot D_g) \quad (2-4-9')$$

である。

結晶内では2つの波だけが無視できないとすると次式が得られる。

$$\frac{K_0^2 - k^2}{K_0^2} D_0 - \chi_h D_h = 0 \quad (2-4-10a)$$

$$\frac{K_h^2 - k^2}{K_h^2} D_h - \chi_h D_0 = 0 \quad (2-4-10b)$$

ここで、 k は結晶内の平均波数で次式で与えられる。

$$k = k_0 \left(1 + \frac{\chi_0}{2}\right) \quad (2-4-11)$$

式 (2-4-10) が意味のある解を持つためには、

$$\begin{bmatrix} \frac{K_h^2 - k_0^2}{K_h^2} & \chi_h \\ \chi_h & \frac{K_0^2 - k_0^2}{K_0^2} \end{bmatrix} = 0 \quad (2-4-12)$$

が成り立たなくてはならない。ここで、励起不足度を次式で定義する。

$$\begin{aligned} \xi_0 &= |K_0| - k \\ \xi_h &= |K_h| - k \end{aligned} \quad (2-4-13)$$

式 (2-4-13) 用いて (2-4-12) を書き換えると、

$$\xi_0 \xi_h = \frac{k_0^2 \chi_h \chi_{\bar{h}}}{4} \quad (2-4-14)$$

が得られる。

Bragg条件からのずれを $\Delta \theta \sin 2\theta_b$ とすると、 ξ_0 と ξ_h の間には次の関係がある。

$$\xi_h = \xi_0 + \Delta \vartheta \sin 2\vartheta_b \quad (2-4-15)$$

式 (2-4-14) 、 (2-4-15) を解いて

$$\xi_{0i} = \frac{k_0 (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{\frac{1}{2}}}{2} [\eta \pm \sqrt{\eta^2 + 1}] \quad (2-4-16)$$

ここで、

$$\eta = (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{-1/2} \Delta \theta \sin 2\theta_b \quad (2-4-17)$$

とおいた。 η は、 Bragg条件からのずれを表すパラメータであり、+符号は α 分岐、-符号は β 分岐に対応する。

同様に、

$$\xi_{hi} = \frac{k_0 (\chi_h \chi_{\bar{h}})^{\frac{1}{2}}}{2} [-\eta \pm \sqrt{\eta^2 + 1}] \quad (2-4-18)$$

中心対称を仮定すれば、 χ_h は実数になる。

入射方向と回折方向の波動ベクトルの大きさは、それぞれ励起不足度を用いて次式で

与えられる。

$$K_0^2 = k_0^2(1 + \chi_0) + 2k_0\xi_0 \quad (2-4-19a)$$

$$K_h^2 = k_0^2(1 + \chi_0) + 2k_0\xi_h \quad (2-4-19b)$$

これを近似して

$$K_{0i} = k_0(1 + \chi_0 + \xi_{0i}/k_0) \quad (2-4-20a)$$

$$K_{hi} = k_0(1 + \chi_0 + \xi_{hi}/k_0) \quad (2-4-20b)$$

式 (2-4-1) の結晶の外と内の連続性の境界条件から

$$k_0 \cos\phi_0 = K_{0i} \cos\Phi_{0i} \quad (2-4-21a)$$

$$k_h \cos\phi_h = K_{hi} \cos\Phi_{hi} \quad (2-4-21b)$$

ここで、 ϕ_0 及び ϕ_h は結晶表面と結晶内の波のなす角である。

ϕ_0 と ϕ_h が小さいとすると

$$\Phi_{0i}^2 = \phi_0^2 + 2\xi_{0i}/k_0 + \chi_0 \quad (2-4-22a)$$

$$\Phi_{hi}^2 = \phi_h^2 + 2\xi_{hi}/k_0 + \chi_0 \quad (2-4-22b)$$

が得られる。

臨界角 ϕ_c は、回折の項を無視すると、式 (2-4-22a) から得られる。

$$\phi_c = \sqrt{|\chi_0|} \quad (2-4-23a)$$

$$\sim \sqrt{\frac{\lambda^2 r_e}{\pi V} \sum_j (Z_j + f'_j)} \quad (2-4-23b)$$

Z_j は原子番号、 f'_j は原子散乱因子の分散項である。

侵入深さ (penetration depth) は波動ベクトルの虚数部分で与えられる。深さ方向への伝播を考えると、結晶内部への屈折波の強度は $\exp(-2K_{0i} \cdot z)$ で指数関数的に減少する。

そこで、強度が $1/e$ になる深さを侵入深さと定義すると、

$$K_{0i1} = K_{h11} = K_0 \sin\Phi_{0i} \approx k_0 \Phi_{0i} \quad (2-4-24)$$

であるから、結晶による吸収を考えない場合、次式で表せる。

$$l = \frac{1}{2k_0\sqrt{\Phi_{0i}}} = \frac{1}{2k_0\sqrt{\phi_c^2 + |\chi_h| - \phi^2}} \quad (2-4-25)$$

この表式は臨界角付近で発散するが、吸収を考慮すると次式の様になる。

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}k_0(\sqrt{(\phi_c^2 + |\chi_h| - \phi^2)^2 + 4\beta} + \phi_c^2 + |\chi_h| - \phi^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-4-26)$$

全反射波および回折波の強度は次の様にして求まる。

結晶内の全電場は次式で表せる。

$$D = D_{0i}e^{-2\pi k_0 \vec{r}} + D_h e^{-2\pi k_h \vec{r}} \quad (2-4-27a)$$

同様に結晶の外では、

$$D = D_0 e^{-2\pi k_0 \vec{r}} + D_s e^{-2\pi k_s \vec{r}} + D_h e^{-2\pi k_h \vec{r}} \quad (2-4-27b)$$

と表せ、結晶の表面で電場が連続でなければならない。

ϕ_c 、 Φ_{0i} および Φ_{hs} は小さいとすると、以下の関係が得られる。

$$D_0 + D_s = D_{0\alpha} + D_{0\beta} \quad (2-4-28a)$$

$$D_h = D_{h\alpha} + D_{h\beta} \quad (2-4-28b)$$

$$\phi_h(D_0 - D_s) = \Phi_{0\alpha}D_{0\alpha} + \Phi_{0\beta}D_{0\beta} \quad (2-4-28c)$$

$$\phi_h D_h = \Phi_{h\alpha}D_{h\alpha} + \Phi_{h\beta}D_{h\beta} \quad (2-4-28d)$$

結晶内の各ブランチの波は、式 (2-4-28b)、(2-4-28d) から

$$D_{h\alpha} = D_h \left[\frac{\Phi_{h\beta} + \phi_h}{\Phi_{h\beta} - \Phi_{h\alpha}} \right] \quad (2-4-29a)$$

$$D_{h\beta} = -D_h \left[\frac{\Phi_{h\alpha} + \phi_h}{\Phi_{h\beta} - \Phi_{h\alpha}} \right] \quad (2-4-29b)$$

および

$$2\phi_0 D_0 = (\phi_0 + \Phi_{0\alpha}) D_{0\alpha} + (\phi_0 + \Phi_{0\beta}) D_{0\beta} \quad (2-4-29c)$$

が得られる。

式 (2-4-10) から、それぞれの分散面において分散点 (tie point) での結晶内部の D_{hi} と D_{oi} の関係は次式で与えられる。

$$D_{hi} = -\frac{2\xi_{0i}}{k_0 \Gamma F_h} D_{0i} = w_i D_{0i} \quad (2-4-30)$$

ここで、 $i = \alpha, \beta$ である。

以上の式から規格化した回折波の強度は

$$\left| \frac{D_h}{D_0} \right|^2 = \left| \frac{2\phi_0(\Phi_{h\alpha} - \Phi_{h\beta})w_\alpha w_\beta}{w_\alpha(\phi_0 + \Phi_{0\beta})(\Phi_{h\alpha} + \phi_h) - w_\beta(\phi_0 + \Phi_{0\alpha})(\Phi_{h\beta} + \phi_h)} \right|^2 \quad (2-4-31)$$

同様に、規格化した全反射波の強度は

$$\left| \frac{D_s}{D_0} \right|^2 = \left| \frac{w_\alpha(\phi_0 - \Phi_{0\beta})(\Phi_{h\alpha} + \phi_h) - w_\beta(\phi_0 - \Phi_{0\alpha})(\Phi_{h\beta} + \phi_h)}{w_\alpha(\phi_0 + \Phi_{0\beta})(\Phi_{h\alpha} + \phi_h) - w_\beta(\phi_0 + \Phi_{0\alpha})(\Phi_{h\beta} + \phi_h)} \right|^2 \quad (2-4-32)$$

で与えられる。

もし、式 (2-4-5) に於いて、

$$\phi_0^2 < -2\Delta\vartheta \sin 2\theta_b \quad (2-4-33)$$

であるならば、即ち低角でのBragg条件からのズレが大きい場合には、回折波の表面に垂直な方向の波動ベクトルが虚数になってしまうので、急激な減衰を生じるエバネッセント波となる。強度曲線は左右非対称になる。

§ 2-4-2 表面に対して斜めの反射面の場合の取り扱い (skew diffraction 配置)^{33),34)}

前項では、反射面が表面に対して垂直な場合の取り扱いを述べたが、この配置の場合

は、入射X線の入射角度が臨界角近傍で回折強度が最大になる。しかし、もともと回折強度が非常に小さいので、S/Nの点からもX線の侵入深さを変えて時間分割測定を行うことは難しい。侵入深さを変えて表面層の情報を得るために、X線の入射角が臨界角近傍での強度が同程度としても、侵入深さが大きくなつた時に、回折強度を大きくとれる配置が望ましい。この条件を満たす試料配置として、skew diffraction配置が考えられる。

図2-4-2にskew diffraction配置を示す。この配置を試料配置とすることにより、

X線の侵入深さをX線視斜角を制御す

ることによりX線波長を変えずに、

変えることができる。

skew diffraction配置においても、

基本的な取り扱いは前項と同じで

るので、ここでは結果のみを書く。

回折強度及び侵入長は、式(2-4-34)、

式(2-4-36)で与えられる。

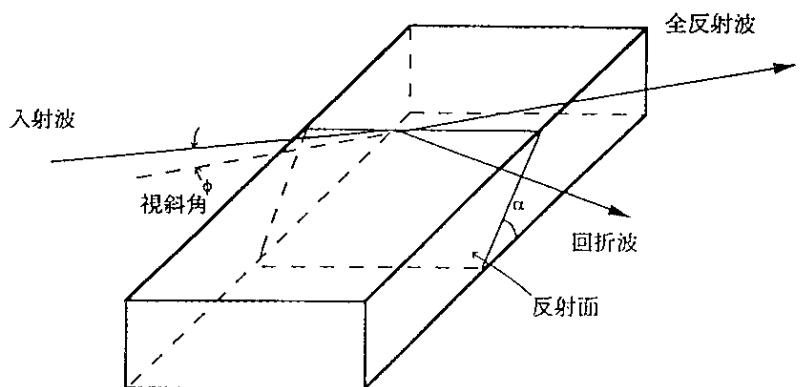


図 2-4-2 skew diffraction 配置

$$I_h = \left| \frac{\Gamma_h}{\Gamma_o} \right| \cdot \frac{|t_2^\sigma D_{h1}^{\sigma}|^2 + |t_2^\pi D_{h1}^\pi|^2}{|E_0^\sigma|^2 + |E_0^\pi|^2}$$

(2-4-34)

ここで、 n は結晶の屈折率、 c を回折波の結晶外への出射角の余弦とすると

$$t_2^\sigma = \frac{2 \cdot (n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}}{(n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} + (1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-4-35a)$$

$$t_2^\pi = \frac{2n \cdot (n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}}{(n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} + n^2 \cdot (1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-4-35b)$$

Γ_s および Γ_o は、入射波および回折波の表面に直交する成分である。

E_o^σ および E_o^π 、入射X線の σ 偏光成分および π 偏光成分である。

D'_{hi}^σ および D'_{hi}^π は、結晶内に励起された回折波であるが、結晶表面法線、回折波波動ベクトルおよび入射波波動ベクトルが同一面内にないため、入射波が σ 偏光成分だけの時でも、結晶内に励起された回折波には π 偏光成分が生じる。

skew diffractionの場合、反射面が斜めに傾いているので、入射波に π 成分と σ 成分が存在することに相当し、侵入深さは、次式で与えられる。

侵入長を z とすると、

$$e^{-1} = |D_{o1}^\sigma \cdot \exp(-2\pi z \cdot \text{Im}(\gamma_{o1}^\sigma))|^2 + |D_{o1}^\pi \cdot \exp(-2\pi z \cdot \text{Im}(\gamma_{o1}^\pi))|^2 \quad (2-4-36)$$

から求められる。

ここで、 D_{oi}^σ 及び D_{oi}^π は入射波の σ 偏光成分及び π 偏光成分である。

また、 γ_{o1}^σ 及び γ_{o1}^π は次式で与えられる。

$$\gamma_{o1}^\sigma = \frac{(1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} - (n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}}{(n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} + (1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-4-37a)$$

$$\gamma_{o1}^\pi = \frac{n^2(1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} - (n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}}{(n^2 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}} + n^2(1 - (1 - c^2)/n^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-4-37b)$$

第3章 パルスレーザー照射とシリコン結晶

§ 3-1 はじめに

短パルスレーザーの半導体プロセスへの応用研究が注目されるようになったのは、ロシア（旧ソビエト）の研究者達のイオンインプランテーション後の回復アニールへの応用研究に端緒を発している。その後、他分野への応用を考えた多くの研究が行われたが、特に多くの研究者が物理学的及び工学的興味から関心を寄せたのが、非平衡状態での溶融再結晶化の結晶成長メカニズムである。

パルスレーザー光が物質（半導体基板あるいは基板上の薄膜）に照射されると基板温度あるいは基板上の薄膜の温度上昇が起こる。この温度上昇の過程では、以下の現象が起こっていると考えられる³⁵⁾。

- (1) レーザー光のinterband 吸收
- (2) 自由キャリア（電子及び正孔）励起及び自由キャリア吸収、
フォノン励起、励起されたフォノン-電子、電子-電子間の衝突
- (3) 吸収エネルギーが局所的格子温度上昇に変化

吸収された光エネルギーが格子温度の上昇を引き起こすのに要するおおよその時間はピコ秒のオーダーであると見積られている。同時に、自由キャリア及びフォノン等による熱拡散が起こっている。

§ 3-2 热伝導方程式

ここでは、レーザービームサイズが十分大きく横方向への熱の流れはないと仮定し、

深さ方向の変化だけを考えて1次元の問題として取り扱うことにする。いま、局所的な熱束（heat flux）を考える。局所的な温度勾配に対して、ある深さ $z = z_0$ で次式が成り立つものとする。

$$\phi(z_0) = -K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z_0} \quad (3-2-1)$$

ここで、 K は熱伝導率（thermal conductivity : W/cm K）である。

深さ方向での隣り合う層 z と $z + \Delta z$ でのエネルギーの釣り合いを考えると

$$\Delta t[\phi(z) - \phi(z + \Delta z)] = c\rho\Delta t\Delta z \quad (3-2-2)$$

が成り立つ。もし Δz が十分に小さいとしてよいならば、

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\phi(z) - \phi(z + \Delta z)}{\Delta z} = -\frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (3-2-3)$$

と、することができる。この操作が物理的正当性を持つためには、 Δz の大きさを考慮する必要がある。式 (3-2-1) が、局所的温度勾配をconstantとして仮定していることに注目すると、(3-2-3)式が成り立つためには、熱の伝導を担う電子、正孔及びフォノンの平均自由行程（mean free path）が十分に小さくなくてはならない。

即ち、 $\phi(z + \Delta z)$ を Z のまわりでテーラー展開すると、

$$\Delta t K \left(\Delta z \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{1}{2} \Delta z^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \dots \right) = c\rho\Delta T\Delta z \quad (3-2-4)$$

ここで、高次項が

$$\left| \frac{\partial \phi}{\partial z} \right| \left| \Delta z \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right| \quad (3-2-5)$$

即ち、平均自由行程を Λ とした時に、 Δz が 10Λ 程度と考えて

$$\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right| \left| 5\Lambda \frac{\partial^3 \phi}{\partial z^3} \right| \quad (3-2-6)$$

が成り立つならば、高次項を無視することができる。金属の場合、レーザー光の侵入

距離が約10nmで、平均自由行程 λ が30nmから50nmであるから表面層や極短パルスレーザー照射の場合、高次項を考慮する必要が生じる。シリコンの場合は、可視レーザー光の侵入深さが1000nm程度で、平均自由行程 λ は金属の場合と比べて約1/10（常温）であるから、十分に条件を満たしているとして良い。

従って、1次元の熱伝導方程式は以下の様に表せる。

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q = c \rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3-2-7)$$

ここで、Kは熱伝導率（W/cm K）、c:比熱（J/gK）、ρ:密度（g/cm³）である。

Qは、今の場合レーザー照射による発熱を表す。初期条件としては試料全体が室温にあったとしてよい。また、境界条件としては、多くの場合表面からの熱の逃げ（熱放射、対流等）はないと仮定（断熱境界条件）すると、以下のように書ける。

表面において、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

かつ (i)有限の厚さ（L）の試料の場合

$$z = L \text{ で } T = 0$$

(ii)半無限厚の試料の場合

$$z = \infty \text{ で } T = 0$$

ここで、T = 0 は室温： T_{room} と置き換えてても良い。

§ 3 - 3 热伝導方程式の差分法による解法^{36),37)}

§ 3 - 3 - 1 热伝導方程式の離散化

式(3-2-7)から温度Tを数値計算で解くために差分方程式に変形（離散化）して行う

方法がある。計算機で数値計算を行う場合は、この解法が適していると考えられ、特に、熱伝導率や比熱が温度の関数である場合、この効果を考慮し易い利点がある。

ここでは、Crank-Nicholsonの方法（後退差分法あるいは陰的差分法）について述べる。深さ方向に対して細かく薄い層に j 分割する。分割した層をスライスと呼ぶことにする。 $(i-1)$ スライスと i スライスの境界を i 番目の境界と呼ぶことにする。同様に時間 t も n ステップに離散化し、ステップ幅を Δt とする。

各物理量は次の様に書くことにする。

$$T(z,t) \rightarrow T_i^n$$

$$c(T(z,t)) \rightarrow C_i^n$$

$$\rho(T(z,t)) \rightarrow \rho_i^n$$

$$Q(T(z,t)) \rightarrow \Delta Q_i^n$$

$$K(T(z,t)) \rightarrow K_i^n$$

(3-3-1)

従って、熱伝導方程式 (3-2-7) を離散化した式は、

$$\begin{aligned} c_i^n \rho_i^n \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} &= \Delta Q_i^n \\ &+ \frac{1}{2\Delta z} \left[K_R^n \frac{T_{i+1}^{n+1} - T_i^{n+1}}{\Delta z} - K_L^n \frac{T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{\Delta z} \right] \\ &+ \frac{1}{2\Delta z} \left[K_R^{n+1} \frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\Delta z} - K_L^{n+1} \frac{T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta z} \right] \end{aligned} \quad (3-3-2)$$

ここで、

$$K_R^n = \frac{K_{i+1}^n + K_i^n}{2}$$

$$K_L^n = \frac{K_i^n + K_{i-1}^n}{2}$$

(3-3-3)

である。熱伝導度は温度に依存しているので次式のように近似される。

$$K_i^{n+1} = K_i^n + (T_i^{n+1} - T_i^n) \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_i \quad (3-3-4)$$

これから、

$$\begin{aligned} K_R^{n+1} &= K_R^n + \frac{1}{2}(T_{i+1}^{n+1} - T_{i+1}^n) \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_{i+1}^n + \frac{1}{2}(T_i^{n+1} - T_i^n) \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_i^n \\ K_L^{n+1} &= K_L^n + \frac{1}{2}(T_i^{n+1} - T_i^n) \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_i^n + \frac{1}{2}(T_{i-1}^{n+1} - T_{i-1}^n) \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_{i-1}^n \end{aligned} \quad (3-3-5)$$

(3-3-5) を (3-3-2) に代入し整理すると、

$$\begin{aligned} c_i^n \rho_i^n \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} &= \Delta Q_i^n \\ &+ \frac{1}{2\Delta z_i^2} \{ [K_R^n + V_{i+1}^n] T_{i+1}^{n+1} + [-K_R^n - K_L^n + W_i^n - V_i^n] T_i^{n+1} \\ &+ [K_L^n - W_{i-1}^n] T_{i-1}^{n+1} + [K_R^n - V_{i+1}^n] T_{i+1}^n \\ &+ [-K_R^n - K_L^n - W_i^n + V_i^n] T_i^n + [K_L^n + W_{i-1}^n] T_{i-1}^n \} \end{aligned} \quad (3-3-6)$$

となる。ここで、

$$V_i^n = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_i^n (T_i^n - T_{i-1}^n)$$

および

$$W_i^n = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial K}{\partial T} \right]_i^n (T_{i+1}^n - T_i^n) \quad (3-3-7)$$

である。従って、左辺に $(n+1)$ ステップの項を右辺に n ステップの項を寄せると以下のように表せる。

$$A_i^n T_{i-1}^{n+1} + B_i^n T_i^{n+1} + C_i^n T_{i+1}^{n+1} = R_i^n \quad (3-3-8)$$

ここで、

$$A_i^n = \frac{\Delta t}{2c_i^n \rho_i^n \Delta z^2} [K_L^n - W_{i-1}^n]$$

$$B_i^n = \frac{\Delta t}{2c_i^n \rho_i^n \Delta z^2} [-K_R^n - K_L^n + W_i^n - V_i^n] - 1$$

$$C_i^n = \frac{\Delta t}{2c_i^n \rho_i^n \Delta z^2} [K_R^n + V_{i+1}^n]$$

$$R_i^n = \frac{\Delta t}{2c_i^n \rho_i^n \Delta z^2} \{ [-K_L^n - W_{i-1}^n] T_{i-1}^n + [-K_L^n + K_R^n + W_i^n - V_i^n] T_i^n - T_i^n$$

$$+ [K_R^n + V_{i+1}^n] T_{i+1}^n \} - \frac{\Delta Q_i^n \Delta t}{c_i^n \rho_i^n}$$
(3-3-9)

となる。

§ 3-3-2 初期条件及び境界条件

初期条件及び境界条件の離散化は次のように行える。

初期条件は、パルスレーザー照射の場合、試料が十分大きいとすると、もし繰り返し周波数が小さければ、次のパルスレーザー光が照射されるまでの間に室温まで下がっている。よって、初期の試料温度は一様で室温と考えてよいから計算結果に室温を足し併せればよいことになる。

また、境界条件については、境界（表面: $i=1$ ）での値を求めることになる。

境界では、 $T_1^n = T_2^n$ としてもよいが、厳密にはスライス幅で温度勾配が無いことを表しているので、表面での温度勾配が無いという条件を取り入れるために架空の 0 スライスを考えると、以下の式が成り立つ。

$$T_0^{n+1} = T_2^{n+1}$$

$$A_1^n T_0^{n+1} + B_1^n T_1^{n+1} + C_1^n T_2^{n+1} = R_1^n \quad (3-3-10)$$

T_0^{n+1} を消して、

$$B_1^n T_1^{n+1} + (A_1^n + C_1^n) T_2^{n+1} = R_1^n \quad (3-3-11)$$

が得られる。

同様に、もう一方の深さ L では室温とすればよい。すなわち、

$$A_{j-2}^n T_{j-3}^{n+1} + B_{j-2}^n T_{j-2}^{n+1} + C_{j-2}^n T_{room} = R_{j-2}^n \quad (3-3-12)$$

となる。

§ 3-4 热伝導方程式の解法 ---- Green関数による解法³⁸⁾

§ 3-4-1 齊次方程式の主要解

熱伝導方程式を差分化して数値解法にて解くよりもGreen関数を用いて基本方程式を解いたほうが、おおよそその時間変化や温度分布を知るのに便利である。

偏微分方程式(3-2-7)の解を求めるために、熱伝導率 K 、比熱 c 及び密度 ρ は、定数とすると、解かなければならない方程式の解を求める手順としては、まづ基本解を求める。そのために非齊次項を除いた齊次方程式を考える。

齊次方程式の場合は、次式の解を求ることになる。

$$L[T] = \kappa^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3-4-1)$$

ここで、 $\kappa^2 = K / c \rho$ とおいた。

この式に対する主要解 G_0 は以下の偏微分方程式を満足しなくてはならない。

$$\kappa^2 \frac{\partial^2 G_0(z, t, \xi, \tau)}{\partial z^2} - \frac{\partial G_0(z, t, \xi, \tau)}{\partial z} = -\delta(z - \xi)\delta(t - \tau) \quad (3-4-2)$$

ここで、 $\delta(Z)$ はDiracの δ 関数で次式で定義する。

$$\delta(z - \xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(z-\xi)} dk \quad (3-4-3)$$

ここで、

$$G_0(z, t, \xi, \tau) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(z-\xi)} dk \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-\tau)} d\omega S(k, \omega) \quad (3-4-4)$$

という形を仮定して、(3-4-2)式に代入すると $S(k, \omega)$ に関して以下の関係が得られる。

$$S(k, \omega) = \frac{-1}{-k^2 \kappa^2 + i\omega} \quad (3-4-5)$$

(3-4-5) 式を (3-4-4) 式に代入して、

$$G_0(z, t, \xi, \tau) = \frac{-1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(z-\xi)} dk \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega(t-\tau)}}{i\omega - k^2 \kappa^2} d\omega \quad (3-4-6)$$

が得られる。よって、主要解は以下のようになる。

$$\begin{aligned} G_0(z, t, \xi, \tau) &= 0 & t < \tau \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik^2 \kappa^2 (t-\tau) + i(z-\xi)k} dk & t > \tau \end{aligned} \quad (3-4-7)$$

特に、 $\tau = 0$ とすれば

$$\begin{aligned} G_0(z, t, \xi, 0) &= 0 & t < 0 \\ &= \frac{1}{2\kappa \sqrt{\pi t}} \exp\left(\frac{-(z-\xi)^2}{4\kappa^2 t}\right) & t > 0 \end{aligned} \quad (3-4-8)$$

故に

$$T(z,t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_0(z,t,\xi,0) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{(z-\xi)^2}{4\kappa^2 t}\right) d\xi \quad (3-4-9)$$

が得られる。

この解の意味するところは、時刻 $t < 0$ では温度が 0（室温との差と考えて差しつかえない）であるが、ある時刻 t ($t > 0$) の時に場所 $z = \xi$ に突然強度 1 の熱源が現われ拡散していく過程を表している。しかし、この解は、 $-\infty < z < \infty$ に対応していて初期条件、境界条件は含まれていない。

§ 3-4-2 初期条件

初期条件として、時刻 $t = 0$ で温度分布 $\psi(\xi,0)$ があったとする。 $(3-4-8)$ 式は、時刻 $t = 0$ 、場所 $z = \xi$ において単位熱源が出現し、熱が拡散しているものを表していると考えることができる。このことから、時刻 t において場所 z での強度は $\psi(\xi,0)$ 倍されると考えることができる。よって、各点 ξ で分布 $\psi(\xi,0)$ の熱源がある場合は、

$$T(z,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{(z-\xi)^2}{4\kappa^2 t}\right) \psi(\xi,0) d\xi \quad (3-4-10)$$

となる。これは見方を変えると時刻 $t = 0$ に $T(\xi,0) = \psi(\xi,0)$ なる温度分布を初期条件として与えたことになる。

§ 3-4-3 境界条件

§ 3-4-1 及び § 3-4-2 では、まだ無限 1 次元空間での解であった。現実のレーザーニールにおいては、試料は有限の大きさである。しかし、レーザー光の侵入深さ、試料の大きさから半無限 1 次元空間の問題として考えることができる。ここでは、表面からの熱の放射（黒体輻射及び対流）は無いとする。

そうすると、境界条件としては以下の2つの与え方がある。

(i) $z = 0$ で $T = 0$ かつ $z \rightarrow \infty$ の時 $T = 0$ 第1種境界条件

(ii) $z = 0$ で

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

かつ $z \rightarrow \infty$ の時 $T = 0$ 第2種境界条件

ここで、有限な厚さ (L) の試料の場合は、 $z \rightarrow \infty$ の時 $T = 0$ という条件を $z = L$ で $T = 0$ と置き換えることができる。この時の解は正規直交関数系による級数解として表すことができる。実験に用いた試料の厚さ (10 mm) が十分に厚いので境界条件としては、 $z \rightarrow \infty$ の時 $T = 0$ として解くことにする。

(i)の場合は次のように考えればよい。

式 (3-4-7) は、 $z = \xi$ に時刻 $t = \tau$ において作られる熱源を表す。いま、 $z = -\xi$ に同時刻にちょうど符号の反対の熱源を重ね合わせると2つの熱源は境界 $z = 0$ で打ち消し合うようになる。すなわち、境界 $z = 0$ で境界条件 $T = 0$ を常に満足する解が得られる。

$$G_1(z, t, \xi, \tau) = G_0(z, t, \xi, \tau) - G_0(z, t, -\xi, \tau)$$

$$= \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi(t-\tau)}} \left\{ \exp\left(\frac{-(z-\xi)^2}{4\kappa^2(t-\tau)}\right) - \exp\left(\frac{-(z+\xi)^2}{4\kappa^2(t-\tau)}\right) \right\} \quad (3-4-11)$$

を主要解として考えることができる。この解は境界条件

$$G_1(0, t, \xi, \tau) = 0$$

及び

$$\lim_{z \rightarrow \infty} G_1(z, t, \xi, \tau) = 0 \quad (3-4-12)$$

を満たす。

この $G_1(z, t, \xi, \tau)$ を第1種のGreen関数と呼ぶ。

(ii)の場合は次のように考える。

符号も大きさも等しい2つの熱源を $z = \pm \xi$ に置けば、対称性から両熱源の左右から境界 $z = 0$ に伝導してくる熱量は常に等しいから、 $z = 0$ において

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

となる解を得ることができる。今、

$$G_2(z, t, \xi, \tau) = G_0(z, t, \xi, \tau) + G_0(z, t, -\xi, \tau) \quad (3-4-13)$$

とすると

$$\left(\frac{\partial G_2(z, t, \xi, \tau)}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

かつ

$$\lim_{z \rightarrow \infty} G_2(z, t, \xi, \tau) = 0 \quad (3-4-14)$$

を満足する。これを第2種のGreen関数と呼ぶ。

この $G_2(z, t, \xi, \tau)$ を用いて、

$$T(z, t) = \int d\tau \int_{-\infty}^{\infty} G_2(z, t, \xi, \tau) \psi(\xi, \tau) d\xi \quad (3-4-15)$$

が得られる。これは、境界条件を満足する。

$$\lim_{z \rightarrow \infty} T(z, t) = \lim_{z \rightarrow \infty} \int d\tau \int_{-\infty}^{\infty} G_2(z, t, \xi, \tau) \psi(\xi, \tau) d\xi$$

$$= 0$$

および

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\int d\tau \int_{-\infty}^{\infty} G_2(z, t, \xi, \tau) \psi(\xi, \tau) d\xi \right)_{z=0} \\ &= \int d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} (G_2(z, t, \xi, \tau))_{z=0} \psi(\xi, \tau) d\xi \end{aligned}$$

$$= 0 \quad (3-4-16)$$

となる。

特に $\tau = 0$ とおくと、この解は $t = 0$ において初期の温度分布 $T(\xi, 0) = \phi(\xi, 0)$ を持ち表面から外部への熱の流れのない場合の解に相当する。

§ 3-4-4 非齊次方程式の場合

実際のパルスレーザーニールの場合は、熱源が場所と時間の関数となる。すなわち、シリコンの場合は、可視光レーザーの侵入距離が $1 \mu\text{m}$ 程度あるので深さ方向に分布を持つ。また、パルスレーザー照射を考えているので、時間と共に強度が変わる。

以上の事を考慮すると

$$Q(z, t) = Q_1(z)Q_2(t) \quad (3-4-17)$$

と時間依存部分と空間依存部分に分けて書ける。 $Q_1(z)$ はレーザー光の試料のある深さでの吸収を表し、 $Q_2(t)$ はパルスレーザー光の時間変化を表す。単純な場合は、矩形として考えることが可能である。

$$Q_1(z) = I_a \alpha \exp(-\alpha z) \quad (3-4-18)$$

ここで、 I_a は試料内部に入ったレーザー光の強度を表し、 α は吸収係数である。

非齊次方程式の場合の解は、(3-4-1) 式の随伴微分方程式(3-4-19)の解である随伴 Green 関数 $H(z, t, \xi, \tau)$ を用いて次のように書ける。

$$M[T] = \kappa^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3-4-19)$$

$$T(z, t) = \int_0^t d\tau \int_D H(\xi, \tau, z, t) Q_2(\xi, \tau) d\xi$$

$$+ \int_D H(\xi, 0, z, t) T(\xi, 0) d\xi$$

$$+ \int_0^t d\tau \int_{\partial D} \{ H(\xi, \tau, z, t) \frac{\partial T(\xi, \tau)}{\partial n_\xi} - T(\xi, \tau) \frac{\partial H(\xi, \tau, z, t)}{\partial n_\xi} \} dS_\xi \quad (3-4-20)$$

となる。ただし、 $Q'(\xi, \tau)$ ($= Q(\xi, \tau)/c\rho$) はレーザー光吸収による発熱を表す。

第1項は非齊次項、第2項は初期条件及び第3項は境界条件による寄与である。

従って、ここで初期条件と境界条件を考慮する際に第2種境界条件を考える。

初期条件を

$$t = 0 \text{において } T(z, 0) = \phi(z, 0)$$

とし、境界条件を表面、すなわち $z = 0$ で

$$\left(\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (3-4-21)$$

とすると境界上で

$$\frac{\partial H_2(z, t, \xi, \tau)}{\partial z} = 0 \quad (3-4-21')$$

となる第2種の随伴Green関数を用いて

$$T(z, t) = \int_0^t d\tau \int_0^\infty H_2(\xi, \tau, z, t) Q'(\xi, \tau) d\xi + \int_0^\infty H_2(\xi, 0, z, t) Q'(\xi, 0) d\xi \quad (3-4-22)$$

と表せる。

一般に、随伴Green関数 $H(z, t, \xi, \tau)$ は、もとのGreen関数 $G(z, t, \xi, \tau)$ と次のような関係がある。

$$H(z, t, \xi, \tau) = G(z, t, \xi, -\tau) \quad (3-4-23)$$

これを使って、(3-4-13)式から $H_2(z, t, \xi, \tau)$ を求めることができ、第2種の境界条件を満足した解が得られる。

§ 3-5 シリコン結晶の熱膨張によるひずみ

本研究では、試料としてシリコン単結晶を選んだ。しかし、静的温度変化による熱膨張係数に関して、高温領域での信頼できるデータは少ない。そこで、レーザー照射下のシリコン結晶の熱膨張を考える上では、パルスレーザー照射下の熱膨張係数として実測データを用いることにする。

今、シリコンの線膨張係数を $\alpha(T)$ とすると、格子定数の変化との間に以下の関係が与えられる。

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{(d(T) - d(T_{room}))}{d(T_{room})} \quad (3-5-1)$$

ここで、

$$d(T) = d_{room} \left[\int_{T_{room}}^T \alpha(\vartheta) d\vartheta + 1 \right] \quad (3-5-2)$$

である。

シリコンの線膨張係数 $\alpha(T)$ は、経験的に以下の式³⁹⁾で表される。

$$\alpha(T) = (\alpha_1 \times \{1 - \exp[\alpha_2 \times (T - \alpha_3)]\} + \alpha_4 \times T) \times \alpha_5 (K^{-1})$$

ここで、 $\alpha_1 = 3.725$, $\alpha_2 = -5.88 \times 10^{-3}$, $\alpha_3 = 124$, $\alpha_4 = 5.548 \times 10^{-4}$, $\alpha_5 = 1.0 \times 10^{-6}$ である。この式は外力が働くない時に均一に膨張した場合の値である。

深さ方向のみの変化を仮定すると、測定に用いた反射面は(111)面であるから、この方向に温度分布のある場合のひずみ $e_z(z)$ は次式^{40),41)}で表される。

$$e_z(z) = \frac{3(1+2a)}{(1+2a+4b)} e_0(z) \\ = 1.44 e_0(z) \quad (3-5-3)$$

ここで、

$$a = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \quad b = \frac{C_{44}}{C_{11}}$$

とおいた。 C_{ij} は弾性ステフェス定数である。

また、 $e_0(z)$ は強制的な力が無いときに、均一に加熱された場合の歪みを表し、

$e_z(z)$ は、ある深さ z でのひずみ($\Delta d/d$) z に対応している。

よって、Braggの式から、この場所でのBragg条件からのずれは

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_z = -\Delta\theta \cot\theta_b \quad (3-5-4)$$

と書ける。ここで、 d は格子定数、 θ_b はBragg角である。

この関係を使うと、格子温度の上昇に伴うBragg角からのずれが、次式で与えられる。

$$e_z(z) = -\Delta\theta \cot\theta_b \quad (3-5-5)$$

(3-5-1)式は、 $e_0(z)$ に相当するので、深さ方向のひずみ分布とBragg角からのずれの関係は、次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= -1.44 \times \tan\theta_b \times \left(\frac{d(T) - d(T_{room})}{d(T_{room})} \right) \\ &= -1.44 \times \tan\theta_b \times \int_{T_{room}}^T \alpha(\vartheta) d\vartheta \end{aligned} \quad (3-5-6)$$

第4章 X線光学系と時間分割測定法

§ 4-1 はじめに

パルスレーザーアニール下の時間分割測定として、蒸発原子（およびクラスタ）の飛行時間法（Time of Flight 法）⁵⁾、時間分割光反射率および透過率測定^{6),7),8)}、時間分割ラマン散乱^{2),9)}、時間分割熱放射測定^{10),11)}、時間分割電子線回折¹²⁾、時間分割抵抗率測定¹³⁾、時間分割X線吸収率測定¹⁴⁾、時間分割X線回折^{15),16),20)}等の実験が行われた。

本研究では、放射光をX線源とした時間分割X線回折法を用いてパルスレーザーアニール下のシリコン単結晶の格子変形を測定し、パルスレーザーアニール下の結晶表面近傍および表面層の温度上昇を推定し、パルスレーザーを用いた低温化プロセスを考える上での基本的な方向性を見極めようとしている。

X線をプローブとした場合の利点は、侵入深さを変えられることにある。通常の Bragg反射の場合、対称反射の時が最も深くX線が侵入するが、この場合でも反射面、X線波長等を変えることにより侵入深さを変えられ、また反射面、X線波長を変えずとも非対称反射を用いることで侵入深さを浅くすることができ、深さ方向の温度分布を観察することができる。

さらに、強いX線強度のビームラインが使用できるなら、全反射条件下でのout of plane配置の一種であるskew diffraction配置での回折が利用でき、この場合は、視斜角度を制御することで、消衰距離を100nm以下にすることが可能となり、極表面の温度上昇による格子歪みを観測することができる。

§ 4 - 2 X線光学系及び実験配置

§ 4 - 2 - 1 通常のBragg反射の場合

対称反射及び非対称反射を用いた通常のBragg反射光学系の概略図を図（4-2-1）に示す。1stモノクロメータは、波長選択用として用いている。X線波長は消衰距離が短くなるように0.154 nmとした。この光学系では、波長を0.154 nmに選んだ場合、PFの光源特性から第3高調波成分が（+、-）平行配置を取ると、かなりの強度で混入するので、2ndモノクロメータ（(220)シリコン結晶）を第3高調波成分の除去のために用いた。

レーザービーム直徑方向のX線回折強度の1次元時間分割測定の際には、BL-15Cハッチ上流に2結晶モノクロメータが設置されたこともある、2ndモノクロメータでdetune操作を行うことによって第3高調波成分を除去した。

試料の反射面としては、回折強度が大きい111反射を用いた。試料が対称反射の場合、半値幅は約6.8秒である。消衰距離は、試料に非対称反射を用いると短くなるが、半値幅に関しては方向性がある。通常の平面波トポグラフ光学系での非対称反射の用い方とは逆の方向を入射側とした。このようにすることによって、入射側の取り込み角が小さくなり、試料からの反射の半値幅も狭くなるという利点がある。

図(4-2-2a)に111反射の場合の非対称度 b と消衰距離の関係を示す。非対称度 b が約12の時、半値幅は約2秒である。この消衰距離は、あくまでも $W=0$ で定義された値であり、Bragg条件から外れると大きくなる。Braggケースの対称反射について、Bragg条件から外れた場合の消衰距離の変化を式（2-2-2）を使って計算した。結果を図（4-2-2b）に示す。図（4-2-2b）は、完全結晶の吸収のない場合の消衰距離で規格化して示した。Bragg条件から外れた処では消衰距離が20倍以上になっているので、表面から深いところからの寄与がかなりあることが分かる。

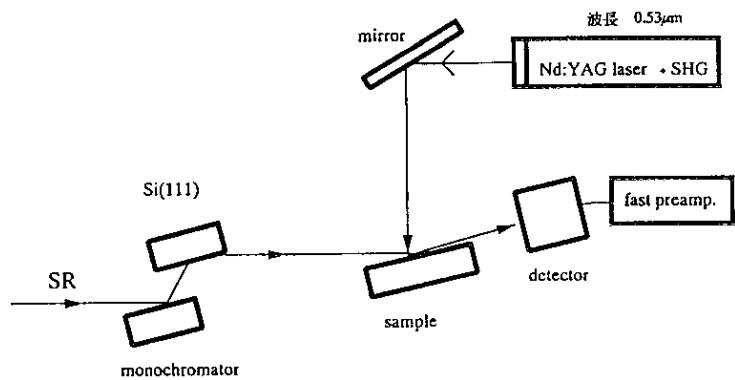


図4-2-1光学系概略

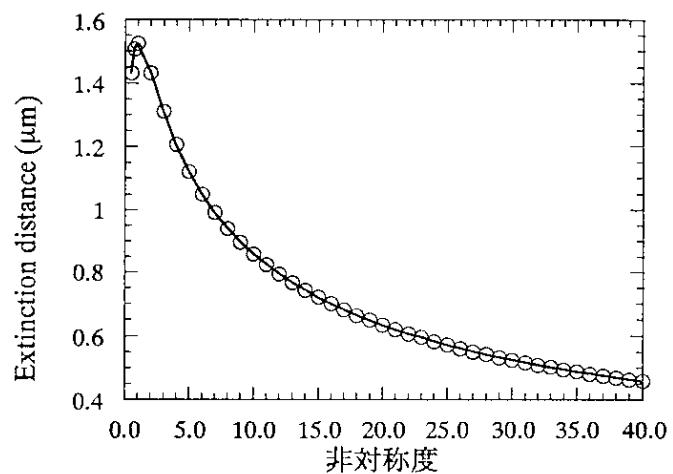


図 4-2-2a 消衰距離と非対称度

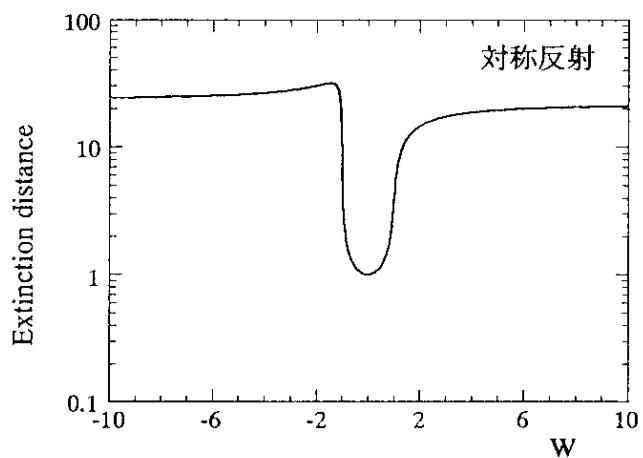


図4-2-2b 消衰距離のWパラメータに対する変化
W=0の時の消衰距離で規格化してある。

照射に用いたパルスレーザーは、Nd:YAGレーザーである。繰り返し周波数は、基本的には10Hzであるが、計測時間の短縮を考えて最大20Hzでも発射できるように改造してある。基本波は、赤外光で波長 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ であるが、シリコンに対する侵入深さが約 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 大きいので加熱する領域が深くなる。この基本波の場合は、表面近傍のアニールには、あまり向いていないと考えられ、実用的ではない。第二高調波の侵入深さは、シリコンの場合およそ $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。第二高調波($0.53\text{ }\mu\text{m}$)の発生には、SHGユニットを用いた。図(4-2-3)にシリコンに対する光の侵入深さ⁴²⁾を示す。レーザー光は全反射ミラーを用いて試料表面に照射した。

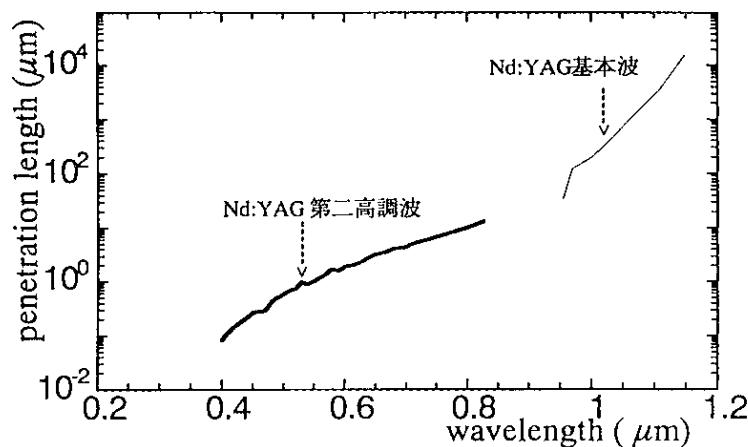


図 4-2-3 Siへの光の侵入深さ

§ 4 - 2 - 2 skew diffractionの場合

次に、全反射条件下での表面X線回折時間分割測定に用いた光学系及びレーザー照射時の実験配置を図(4-2-4)示す。

測定は、BL-15Cよりもおよそ2桁から3桁X線強度の強いBL-16 (MPW) にて行った。試料の反射面は放射光の偏光方向やモノクロメータの回転軸方向と傾斜している。上流モノクロメータにより、X線波長を 0.09 nm に決めているが、モノクロメータにより試料の反射面への角度発散を制限している訳ではない。実際に、角度発散を制限しているのは、上流モノクロメータの前のスリットとハッチ入り口前のスリット及び試料直前のス

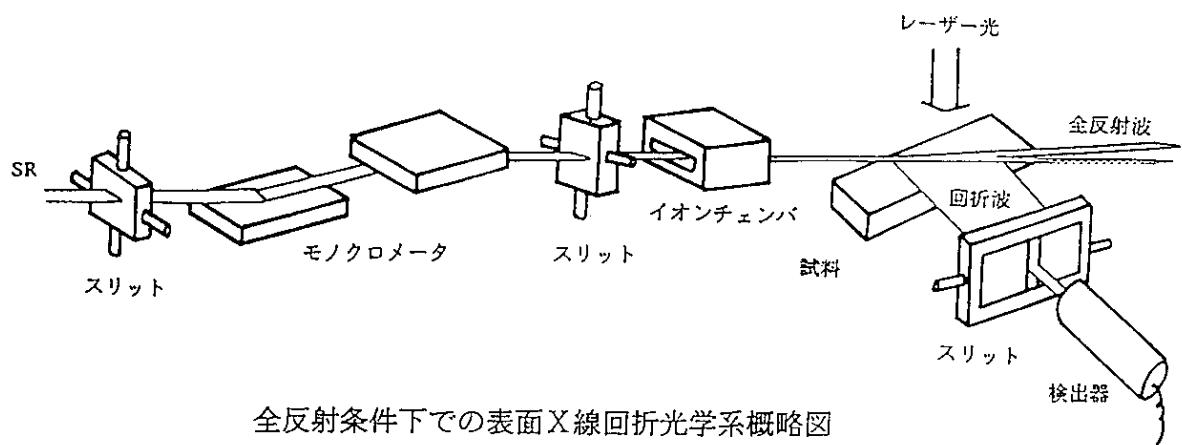


図4-2-4

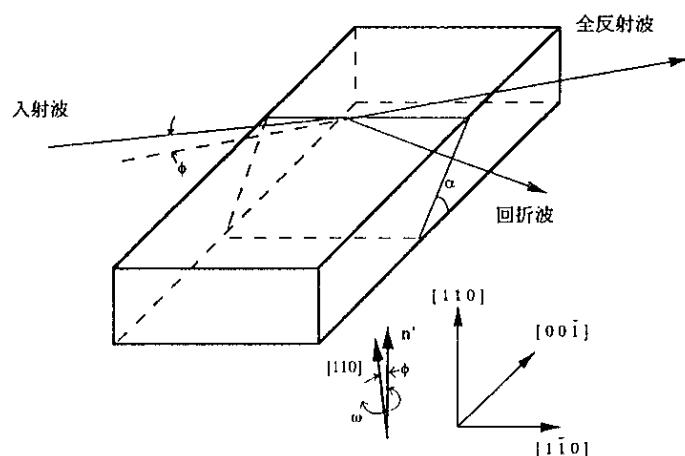


図4-2-5 skew diffraction配置

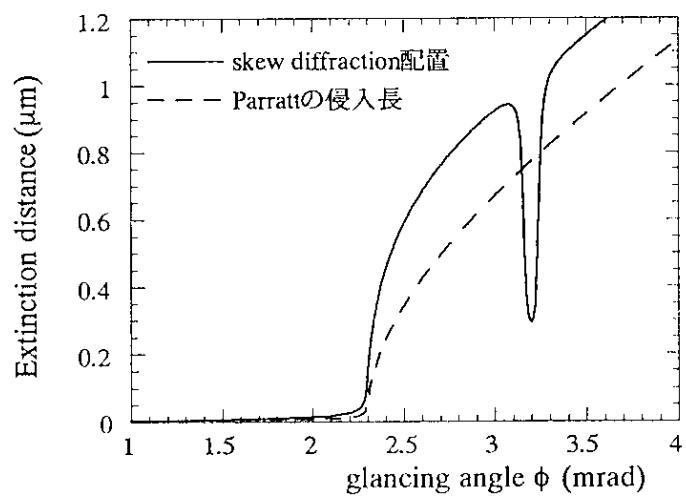


図4-2-6 試料へのX線入射角度に対する侵入長

リットである。このような事情から、結果的には、試料の回折面に入射したX線ビームの角度発散は、約30秒程度と見積られる。また、BL-16の2結晶モノクロメータには、第2結晶側で水平方向の集光が可能なようにベント機構が備わっているが、この機構を用いて入射X線を集光すると、試料にシリコン完全結晶を用いているため、試料が分光結晶となり分光されてしまい、入射条件のわづかな違いにより複数個のピークが現われるので、第2結晶での水平方向の集光は行わなかった。2結晶モノクロメータの直前のスリットで横方向を3mm程度に制限した。試料の反射には、422反射を選んだ。skew diffraction配置を探った場合の入射波、全反射波、回折波、反射面、結晶方位等を図(4-2-5)に示す。試料表面に入射する角度 ϕ により試料への侵入深さが決まる。実際の時間分割測定では、試料を ϕ 傾けて、 ω 回転により時間分割ロッキングカーブを得る。図(4-2-6)に、回折の起こっていない場合のX線の試料への侵入深さ(Parrattの侵入長： σ 偏光成分のみを考慮)とskew diffraction配置を探った場合の消衰距離(回折面が表面に対して傾いているので σ 偏光成分と π 偏光成分を考慮)の計算結果を示す。Parrattの侵入長で考えると、侵入距離は臨界角 θ_c を越えたところで急激に深く入り込むようになる。回折が起こると、skew diffraction配置での消衰距離は、急激に小さくなる。
skew diffraction配置での消衰距離のほうがParrattの侵入長よりも大きな値になっているのは、 σ 偏光成分と π 偏光成分それぞれの寄与があるためと考えられる。

試料へのX線の視斜角に関しては、実験的に視斜角に対する全反射強度曲線から入射X線の視斜角を決めた。

§ 4-3 時間分割測定法

§ 4-3-1 はじめに

パルスレーザー照射により試料表面の格子温度が上昇し、格子の変形が生じる。X線が回折条件にある場合は、格子の膨張により回折条件がずれて、X線回折強度の変化という形で観測される。この強度変化を調べる時間分割測定法には、2つの切り口がある。

ある時刻でのロッキングカーブの変化を観察する方法とある角度位置に試料を固定してパルスレーザー照射の前後でのX線回折強度の時間変化を測定する方法とがある。高時間分解能での時間分割測定では、強度の点からも測定時間が非常に長くなるというデメリットがあるので、測定時間との兼ね合いでどちらかの方法を探らざるをえない。本研究では、主にTACを用いた測定法を用いたが、この章では、他の測定法についても述べる。

§ 4-3-2 T A C法

パルスレーザー照射下のX線反射強度の時間分割測定は、主に、このTAC法にて行った。図(4-3-1)に測定システムの概略図を示す。本レーザー装置(NEC製)は、出力ビーム強度分布を優先的に設計されているので、外部同期信号を用いるとレーザー発光と外部同期信号との間のジッターが約100nsほどある。そのために、時間分解能が数10nsの測定には、外部同期信号を測定の基準信号とすることができない。

一方、Qスイッチドライバー出力信号を基準信号とすると、レーザー発光とQスイッチドライバー出力信号とのジッターが10ns以下と小さくでき、実際にレーザーの光モニタ信号とQスイッチドライバー出力信号をオシロスコープにて観察したところ、このジッ

ターは5ns以下だったので、測定系の基準信号としては、パルスレーザー装置のQスイッチドライバー出力信号を用いた。

通常のTAC（Time Amplitude Convertor：以下 TAC）を用いた測定では、測定系の基準信号の一回のスタート信号でTACは一度しか動かない。繰り返し数が大きく、必要なカウント数になるまで蓄積を行っても測定に要する時間が短い場合は構わないが、本測定のようにイベントの繰り返し数（1秒間に10回から20回）が小さい場合、長時間測定を行うことは、全ての装置（特にパルスレーザー）の安定性や測定途中でリングへの陽電子入射の可能性がある等の理由で非常に不利である。

そこで、本測定システムでは一度の基準スタート信号でTACを3回動かせる工夫が施してある。TACのreset時間が $1\ \mu s$ （SCA outを用いた場合、装置固有の時間）、タイムウインドウを開いている時間が500ns（余裕をみて設定してある。）があるので、 $2\ \mu s$ の時間間隔でTACを動かせることができる。主な時刻の設定は、ch1をレーザー発光の前後、ch2を $10\ \mu s$ 後、ch3を1ms後とした。本測定でのタイミングチャートを図（4-3-2）に示す。

ch3(1ms後)で測定した時間分割ロッキングカーブは、Nd:YAGレーザーの第2高調波を用いた測定の場合は、十分冷えた状態と考えて良いので、intrinsicに近いロッキングカーブであるから、角度位置及びロッキングカーブの形の基準とすることができます。TACからの出力信号としては、SCA出力を得て、これをそれぞれの時刻に対してmultiplexer回路を通して振り分けている。これは、TAC本来の使い方ではないが、繰り返し数が非常に小さいための処置である。

繰り返し数が大きい場合は、TAC出力を用いることができる。TAC出力を用いた場合は、dead timeが $10\ \mu s$ 程度あることを考慮し、回路的には、digital的なmultiplexer回路をanalog的なmultiplexer回路に変えれば、同様の考え方でゲートオープン時間での時間構造を測定することが可能となる。

本測定システムでは、時間分解能は、検出器のゲートに印加するゲート信号で決まる。ゲート信号のパルス幅と計数率の関係を図(4-3-3)に示す。ゲート幅に比例して計数率が

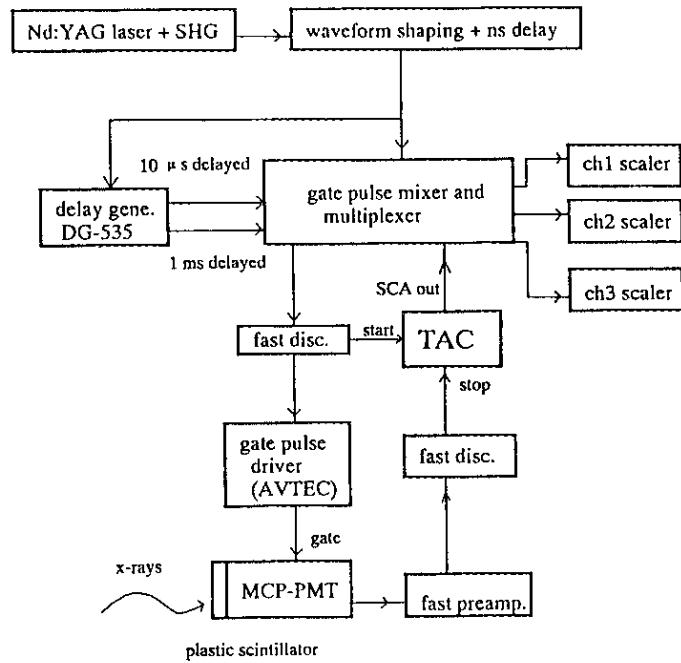


図4-3-1 TACを用いた測定システム概略図

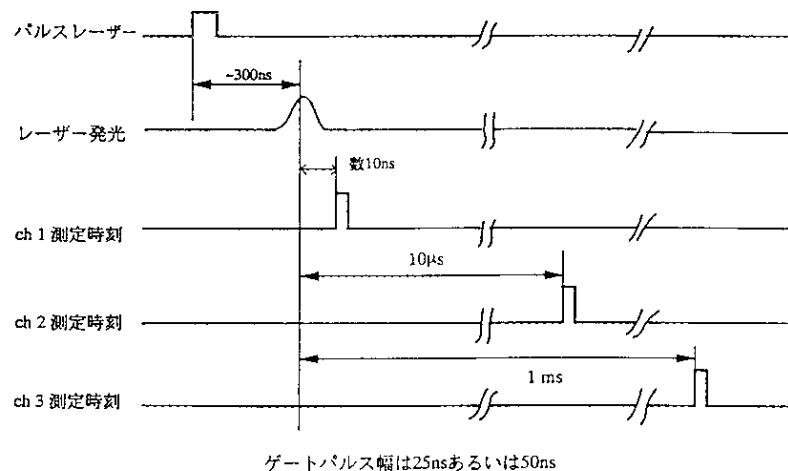


図4-3-2 TAC法タイミングチャート

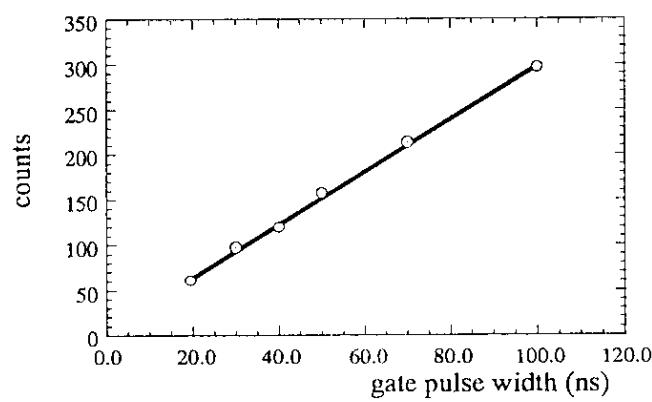


図4-3-3 ゲートパルス幅と計数率

上昇しているので、検出器への入射X線強度に対してまだ飽和していないことがわかる。

これから、速い現象即ち可視レーザー光照射の場合は、時間分解能をあげるためにゲート幅を25nsに設定した。PFリングのマルチバンチ運転では、入射X線は、2ns間隔の0.1nsパルスの光源である。検出器のゲートが開いている間に約12バンチ入っているので、ほぼ連続光源とみなせ、バンチによるバラツキは少ないと考えてよい。

別な見方をすると、光源がパルス光源であるということ及び時間分解能を上げると検出率が低下する（必要なカウント数をえるための測定時間が長くなる。）ので、この方法を用いる限りは、これ以上の時間分解能をあげる利点は少ない。また、レーザー光の検出にバイプラナ光電管（浜松ホトニクス：R-1328-02）を用いたオシロスコープ上の観察では、回路系や同軸ケーブルをも含めた時刻精度の誤差は10ns以下であった。

実際の時間分割ロッキングカーブ測定では、一つの角度位置でおよそ400秒ないし600秒の計数を行った。この計数時間ではピーク位置での最大カウント数が約300程度にしかならず、もっと長く設定したいところであるが、PFリングへの陽電子入射（1日2回入射）との兼ね合いから計数時間を決めた。1角度位置あたり400秒の蓄積時間とすると、角度1秒おきに60点の測定を行った場合、時間分割ロッキングカーブの測定時間は約7時間を要した。

§ 4 - 3 - 3 MCS法

MCS (Multi-Channel Scaling unit) 法の大きな特徴は、ある角度位置での強度を時間軸で見られる点にある。例えば、パルスレーザー照射下の時間分割測定においては、スタート時刻をレーザー発光よりも十分早く設定すると、パルスレーザー照射の前後の変化を一目で観察することができる。

ここでは、fast Multi-Channel Scaling unit (MCS) を用いた時間分割測定法を開発した。

この測定方法の概略図を図(4-3-4)に示す。測定システムの基準信号がスタート入力に入ることにより測定を開始する。TACの場合検出器からの信号（stop信号）が入力するとその回の測定が終了してしまうのに対して、MCSはdwell timeの間に検出器から入ってきた信号全てを計数し、1つのチャンネルの値とする。MCSはその名称の示す通り、スケーラー（ch）が複数個あり時間の推移と共に順次スケーラーが切り替わり、スタート信号入力時刻からの強度の時間変化のある時間分解能（dwell time）で見ることができる。よって、MCS法での時間分解能は、MCSのdwell timeで決まる。

パルスレーザー波長が基本波（波長 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ ）の場合のタイミングチャートを図(4-3-5)に示す。基本波の場合、観察される現象が遅いため時間分解能を $1\text{ }\mu\text{s}$ に設定できるため、外部トリガー信号を基準信号として用いることができ、かつジッターの問題を回避できる。

レーザーの波長が第2高調波の場合は、現象が速いのでレーザーのジッターが特に問題になる。レーザーの波長が第2高調波の場合の測定系概略図を図(4-3-6)に示す。

時間分解能に関しては、本実験で用いた装置（LABO製）の最小dwell timeは100nsであるが、dwell timeが100nsでの動作では不安定が見られたので、実際の測定では最小dwell timeとしては200nsを選択した。チャンネル数は、最大4096chまで設定でき、1chあたり24bitsのカウンターを用いているので $2^{24}-1$ カウントまでの入力が可能である。

このMCSには回路的な部分での問題がある。即ち、スタートパルスが入力しても実際の測定まで約400 nsのdead timeがあることである。

基準信号と刺激（パルスレーザー発光）の間の時間間隔に余裕が無く、観察したい変化の前後がdead time等により測定できない場合、通常の考え方ではタイミング信号を調節するのが普通であるが、繰り返し数と時間分解能を考慮すると検出器からの信号を遅延させる方が容易に実現できることがわかる。この考え方を適用し、検出器からの信号を遅延させるという目的のために、光ファイバーによる遅延モジュールを作製した。概略図を図(4-3-7)に示す。タイミングチャートを図(4-3-8)に示す。このモジュールを利用することで、YAG第2高調波を用いたMCS測定が可能となった。

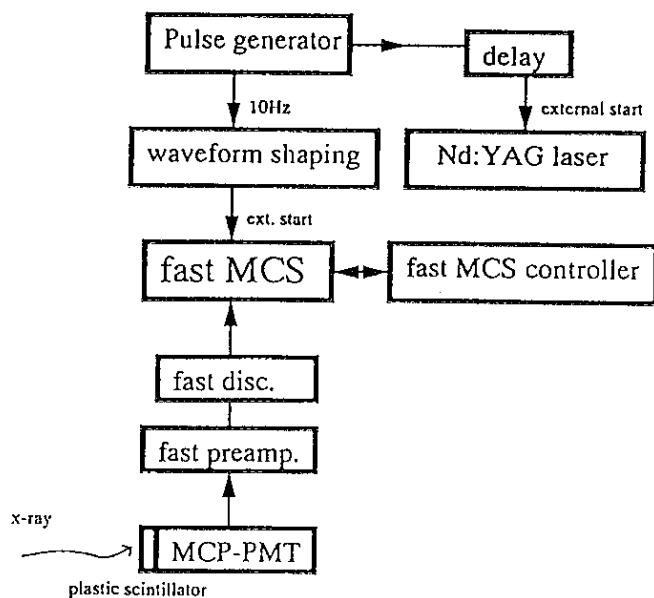


図4-3-4 MCS測定システム概略図

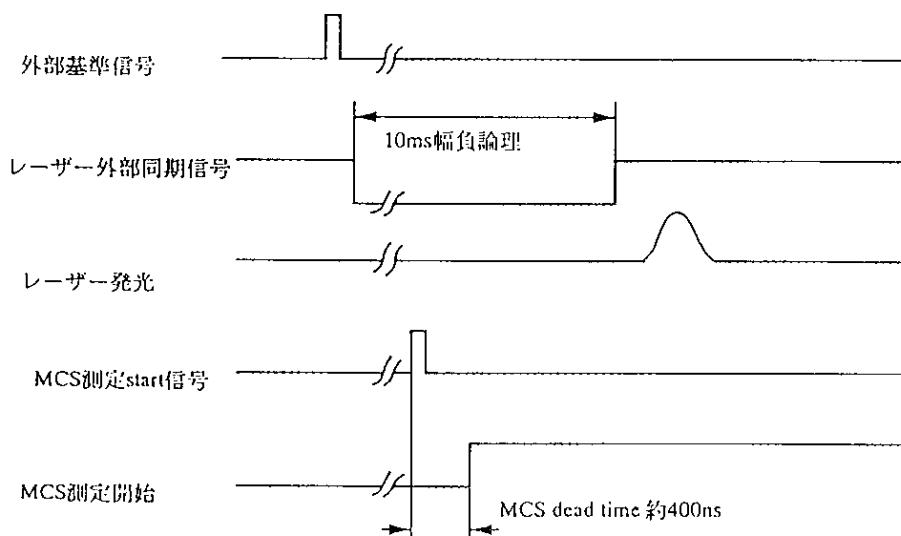


図4-3-5 MCS測定のタイミングチャート

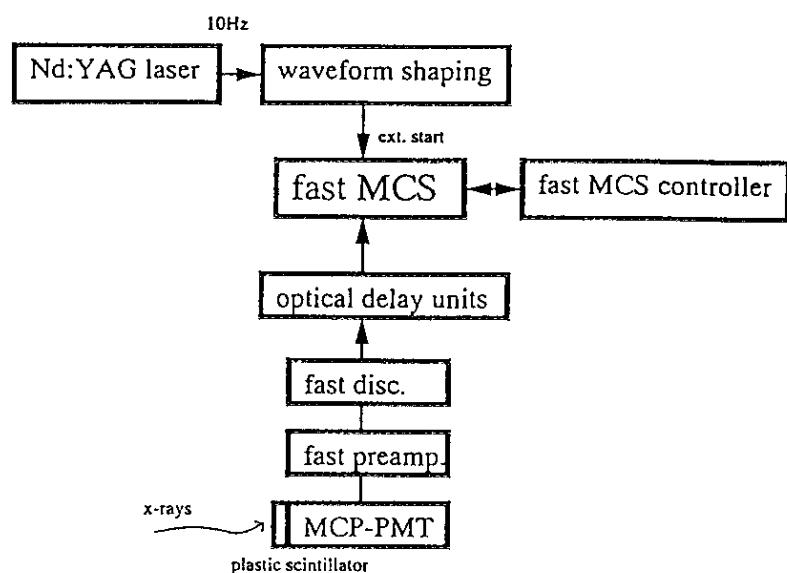


図4-3-6 optical delayを用いたMCS測定システム

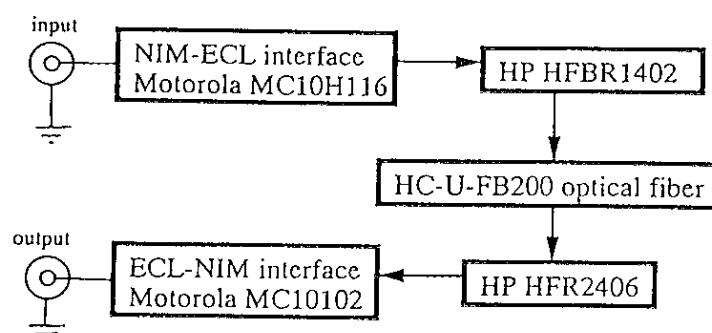


図4-3-7
光ファイバー遅延モジュール概略図

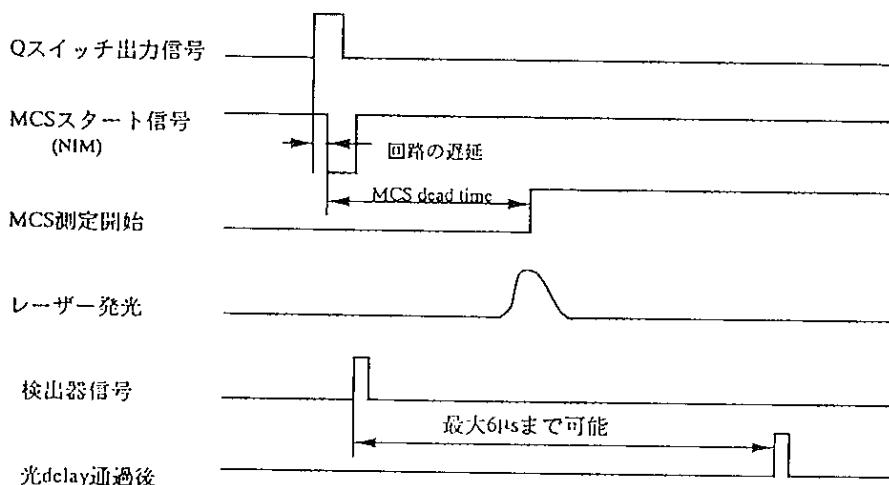


図4-3-8 光delayを用いた場合のタイミングチャート

現在のところ高時間分解能という点では、一般的にTACを用いた方法にかなわないが、dwell timeが10nsというのも入手できるようになってきたので、MCS法も高時間分解能の分野での応用が期待される。

§ 4-3-4 T A C 法とM C S 法の関係

TAC法による測定とMCS法による測定の概念図を図(4-3-9)に示す。

この2つの方法は、全く独立な方法ではなく、互いに補完するものである。

事象（イベント）は、時間 (t) 、角度 (θ) 、X線強度 (I) の3次元空間で発生する。

TAC法では、時間を固定した角度-X線強度の2次元空間で観察している。それに対しで、MCS法では角度を固定した時間-X線強度の2次元空間での観察に相当する。

互いに補完するものであるという意味は、TAC法の測定を、時間を変えて数多く行い、その一連のデータの中からある角度での時間-X線強度の関係を再構築すれば、MCS法で行った測定と同等の結果が得られることを指す。時間分解能等の細部を別にすれば、それぞれの利点があり、限られた時間という制約のなかで、どの切り口で観察するのかということにより選択される。

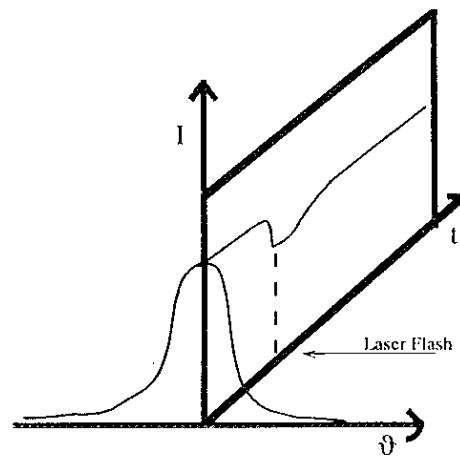


図4-3-9 TAC法とMCS法の関係

TAC法とMCS法の関係は、 (θ, t, I) 空間ににおいて
TAC法は、時刻 t を固定して (θ, I) 平面で見ている。
MCS法は、角度 θ を固定して (t, I) 平面で見ている。

第5章 時間分割測定結果

§ 5-1 はじめに

パルスレーザー照射下のシリコン結晶の格子変形の時間分割測定は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設（Photon Factory：以下 PF）にて行った。

近年は、PFでも単バンチ運転が行われるようになったが、多くのユーザータイムはマルチバンチ運転で行われている。

本研究の時間分割測定法は、PFの運転モードに合わせて、即ちマルチバンチ運転を想定し開発された。実際の光源は、2ns間隔のパルス光源という時間構造をもっているが、このパルス性を活かしている訳ではなく、むしろ高輝度であることを利用している。

例えば、放射光を用いると、平面波トポグラフの場合、通常の線源で数日あるいは数週間かかった実験が、わずか1日でできる。時間分割測定でも同じことが言えて、放射光利用のできなかった時代は、ミリ秒の時間分解測定でも相当の労力と時間を要したものであるが、放射光が利用できるようになり、ナノ秒や数十ナノ秒の時間分解能をもつ時間分割測定が一般には可能となった。

しかし、イベントの時間当たりの繰り返し数がそれほど多くない測定対象の場合は、線源が強くなってもやはり長い測定時間を要する。例えば、本研究のTAC法による時間分割ロッキングカーブ測定においては、1時刻でのロッキングカーブを測定するのに、7ないし8時間をする。PFリングの通常運転では、1日に1回あるいは2回の入射があり、蓄積リングの陽電子（電子）軌道が変わらないという保証は無いから、各角度位置において必要なカウント数が得られるまで何日も測定しているわけにはいかない。

入射モードと入射モードの間で一つの測定が終了するように全測定時間を設定する必要がある。統計的な誤差はカウント数の $1/2$ 乗であるから、少なくともピーク強度で

300カウントから400カウントを目安に測定時間を設定した。これは、各角度位置において400秒程度の測定時間となる。つまり、一角度位置あたり4000回の取り込みである。

ロッキングカーブ測定（TAC測定）の場合は、ロッキングカーブの全容を見るために測定範囲は、およそ-40秒から+30秒までの範囲を設定し、1秒おきに測定した。一回の測定時間は、約8時間である。

MCS測定の場合は、ある角度位置での強度の時間変化に重点をおいたので、一角度位置あたり2000秒（20000回蓄積）と可能な限り長く設定した。

§ 5 - 2 パルスレーザー照射下の時間分割測定結果

§ 5 - 2 - 1 基本波($1.06\mu\text{m}$)の場合

Nd:YAGパルスレーザーの基本波の波長は $1.06\mu\text{m}$ である。シリコン試料へのこの波長の光の侵入深さは、約 0.4mm である。対するX線の消衰距離は、波長 0.15nm 、反射面111および対称反射の場合で、約 $1.5\mu\text{m}$ である。この場合は、レーザー光の侵入深さのほうが、はるかにX線で観察している層の厚さよりも大きいのでX線で観察している部分の温度勾配は非常に小さいと考えることができる。

図(5-2-1)にTAC法による時間分割ロッキングカーブの測定結果を示す。パルスレーザー照射条件は、レーザー強度 $600\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、レーザービーム径約 8mm で行った。時間分解能は、 50ns である。レーザー照射直後（ 50ns 後）と $10\mu\text{s}$ 後のロッキングカーブの形は変わっていないが、 1ms 後のロッキングカーブと比べてピーク強度が減少し、低角側の強度の増大がみられる。

図(5-2-2)にMCS法による結果を示す。dwell timeは $1\mu\text{s}$ とし、1つの角度位置で20000回蓄積した。試料の角度位置がBraggピークの時、パルスレーザー照射直後の急激なピ

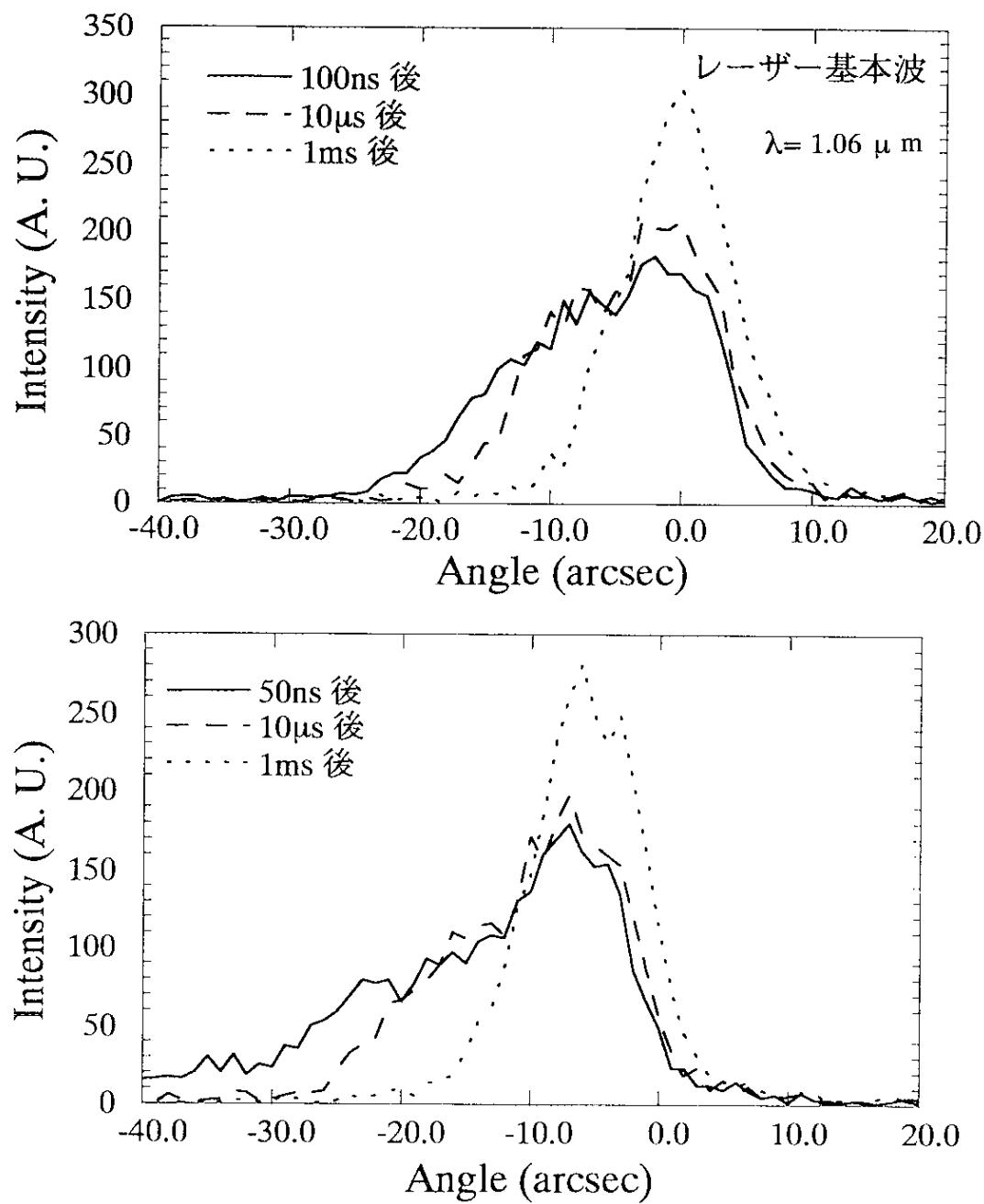


図5-2-1 TAC法での測定結果

レーザー強度 $600mJ/cm^2/pulse$

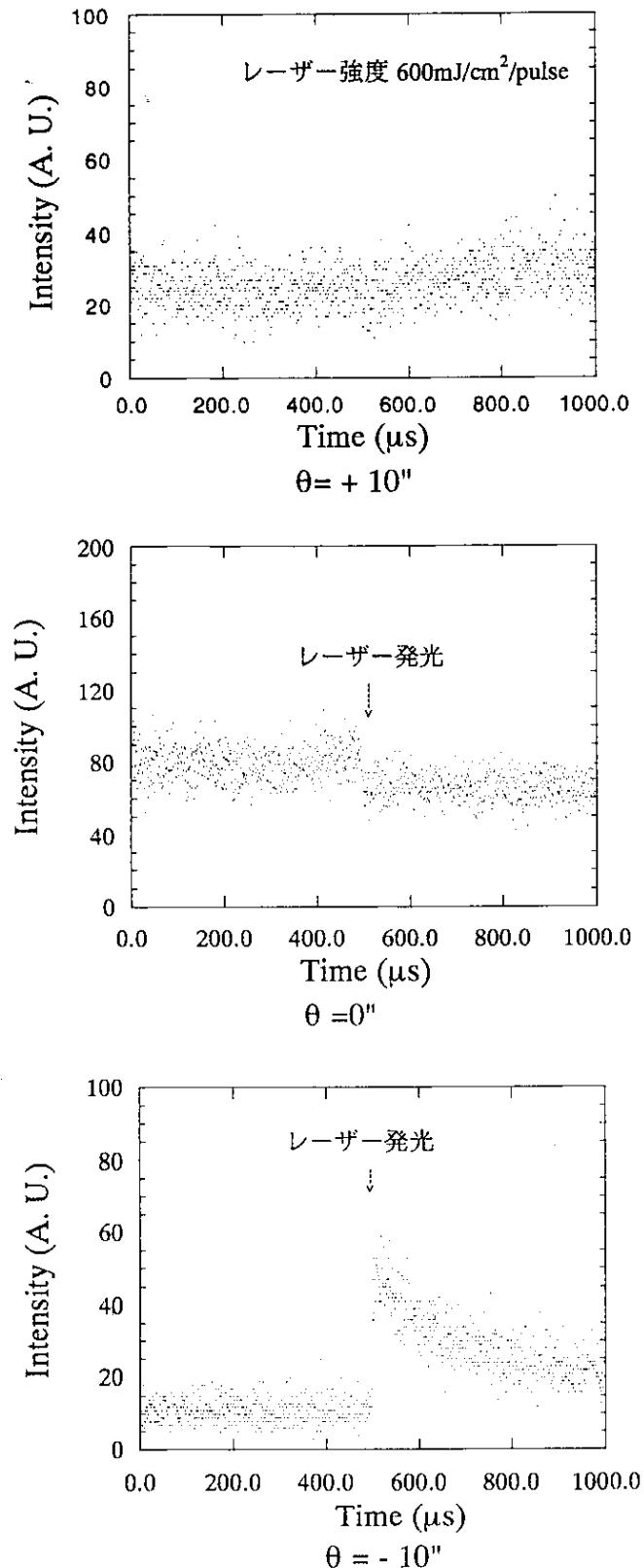


図 5-2-2 MCS測定結果（基本波）

ーク強度の急激な減少が観察された。また、低角側では、反射強度の急激な上昇が測定された。この結果は、TAC法による時間分割ロッキングカーブの測定結果と矛盾しない。

§ 5-2-2 第2高調波($0.53\mu\text{m}$)の場合

(a) 対称反射の場合

基本波の場合、試料深くレーザー光は侵入する。通常のウエハーの厚みが約0.5mmであることを考えると、基板の大部分の温度を上げていることになり、時間の程度の差は別として電気炉アニール、赤外線ランプアニールと変わらないことになり、低ダメージ、低温処理という観点から外れていると考えられる。試料表面層のアニールという観点からは、可視光パルスレーザーやUVパルスレーザーによるアニールが一般的と考えられる。

Nd:YAGパルスレーザーにSHG(第2高調波発生器)ユニットを取り付けることで、 $0.53\mu\text{m}$ の可視光を発生させることができる。このレーザー波長の時、シリコン試料への侵入深さは、約 $1\mu\text{m}$ である。試料の反射が対称反射の場合、X線の消衰距離のほうが大きいので、観察している層の中での温度分布を含んだ情報が得られる。

パルスレーザー照射条件は、レーザー強度 $180\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ (ビーム径約6mm)である。時間分解能は、50nsである。

図(5-2-3)にTAC法による時間分割ロッキングカーブ測定の結果を示す。3つの測定時刻設定ができるので3ch目を1ms後に固定し、1ch目をそれぞれレーザー発光の50ns前、直後、100ns後、200ns後に設定して測定した。レーザー照射後1msに測定したロッキングカーブは、十分に冷えたintrinsicなカーブと同等と考えられるので、4つの異なる測定時刻でのデータをこの1ms後のロッキングカーブを基準として一つの図で表した。

結果を見ると、レーザー照射後の低角側での反射強度の増加とピーク強度の減少及び

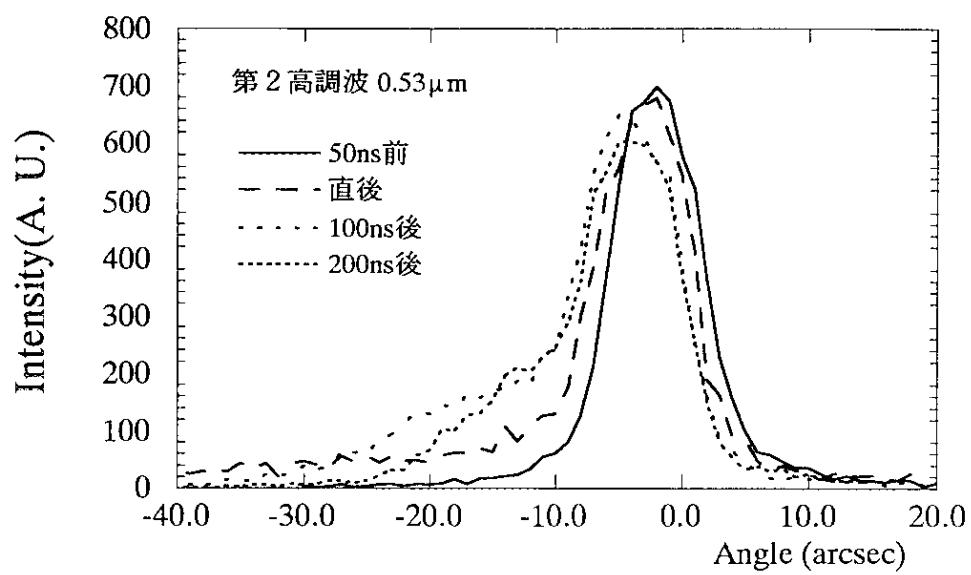


図5-2-3 対称反射の結果

レーザー強度 $180\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$

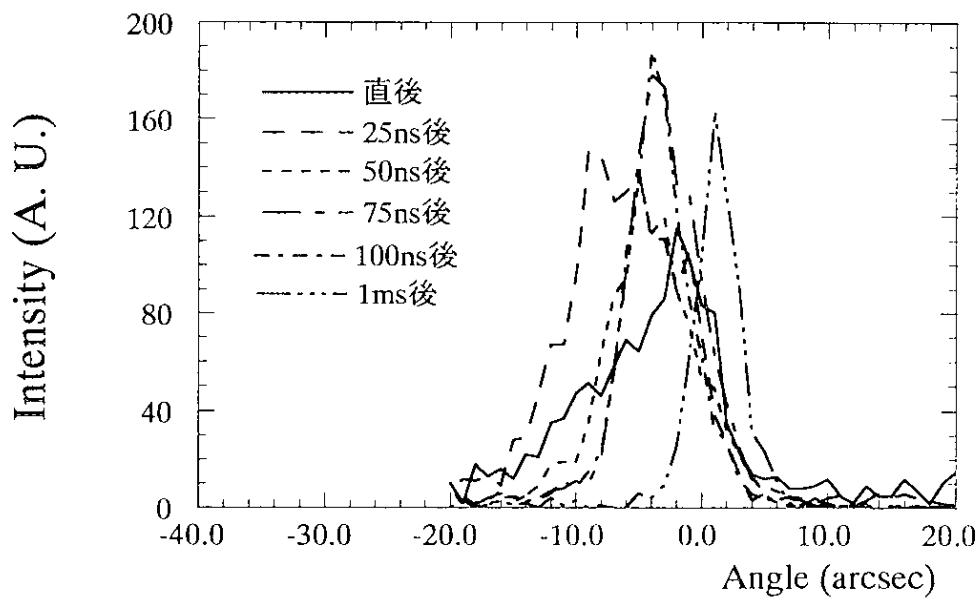


図5-2-4 非対称Bragg反射での結果

レーザー強度 $180\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$

僅かではあるがピークシフトが測定された。

(b) 非対称反射の場合

試料に対称反射を用いた場合は、X線の消衰距離がレーザー光の侵入距離よりも大きいので、レーザー照射直後は、まだ熱が伝導していない部分からの寄与が大きいと考えられた。そこで、試料に非対称反射を用いてX線の侵入深さを浅くして、なるべくbulkからの寄与を少なくして表面層の変化を観察することにした。

試料として、表面に対して(111)面が12度をなすようにカットしたシリコン結晶を用いた。試料への入射方向としては2つの方向がある。一つは、通常の平面波トポグラフ等のモノクロメータと同じスレスレ入射であるが、この配置では試料からの回折波の半値幅が大きくなるのでレーザー照射により生じた歪みに対する感度は落ちてしまう。

歪みによる変化に対する感度を上げるには、上記とは逆の方向からX線を入射させればよい。111反射、波長0.154nmの時に、非対称度は約 $b=12$ となる。半値幅は、対称反射と比べると約1/3になり、およそ2.5秒であった。

時間分解能は、25nsとした。図(4-3-3)のゲートパルス幅と計数率の実測値から、時間分解能（ゲートパルス幅）を上げても問題の無いことがわかる。

図(5-2-4)に非対称反射での時間分割測定結果を示す。レーザー照射前25nsとレーザー照射後1msの同時測定結果から、レーザー照射後1msでは元の状態に戻っている事が判明しているので、レーザー照射後1msの時間分割ロッキングカーブを基準としてレーザー発光後5時刻の時間分割ロッキングカーブを示した。

パルスレーザー照射直後では、低角側の強度の増大と半値幅の増大及びピーク強度の減少が観察された。レーザー照射後25nsでは、ピークシフトと半値幅の増大が観察された。ピークシフトは、X線で観察している層全体の温度高くなつたことを示している。しかし、半値幅が元の状態に戻っていないことは、観察している層の中で温度勾配があ

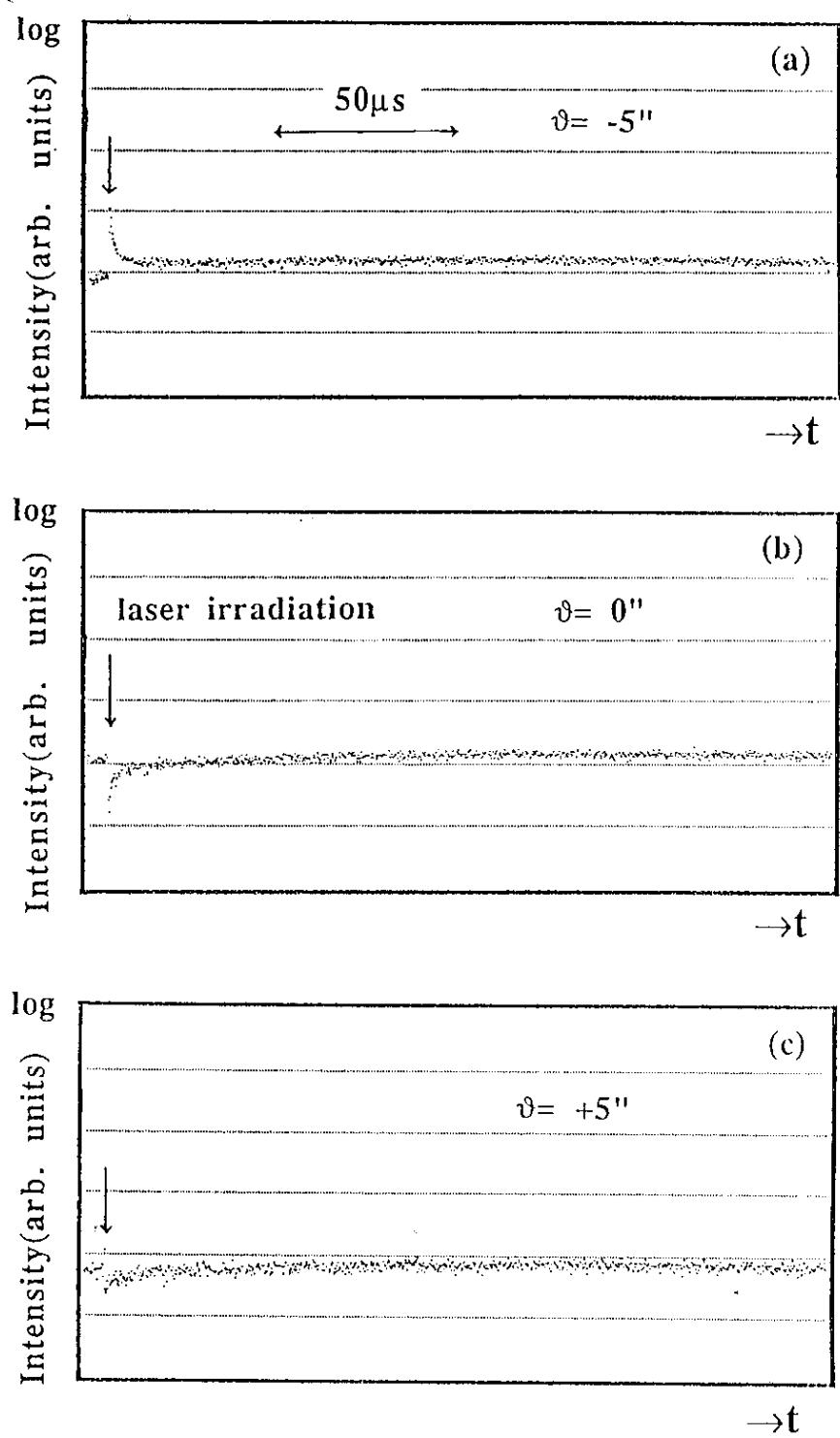


図5-2-5 光delayを用いたMCS法での結果

ることを示している。レーザー照射後50ns、75ns、100nsでの時間分割ロッキングカープは、それぞれ半値幅が元に戻っていく過程であり、観察層内での温度勾配が緩やかになっていく過程を表している。

また、時間と共にピークシフトも小さくなっている。これは、時間と共にレーザーにより加熱された領域の温度が下がっていくことを示している。

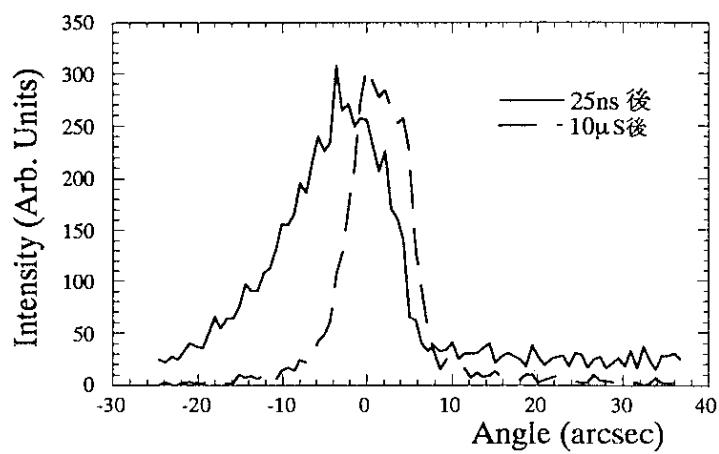
MCS法での結果を図(5-2-5)に示す。この方法では、試料の角度を固定して強度の時間変化を測定した。レーザー照射により回折条件が変わり、強度が時間に対して変化している。試料の表面でレーザー加熱による変形が起こっているのがわかり、TAC法での測定と矛盾しない結果が得られた。

§ 5 - 2 - 3 1次元分布測定結果⁴³⁾

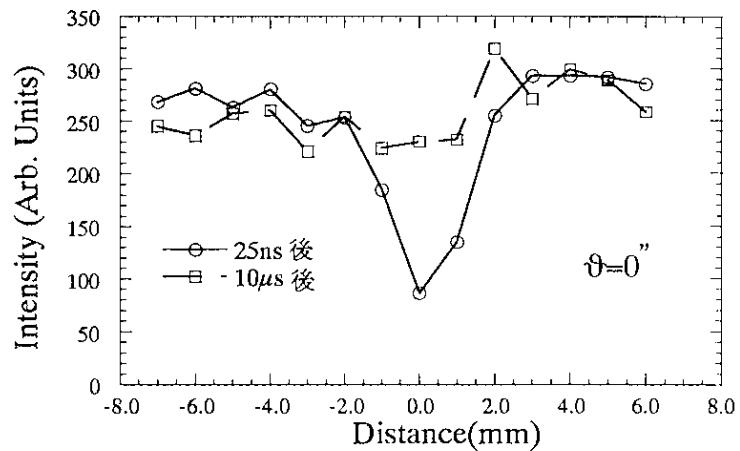
実際のレーザービームの強度分布はガウシアン分布であることが多い。エキシマレーザーによるマスクプロセス等では、ホモジナイザーと称するビーム強度の均一化装置を用いて強度分布の改善が行われるが、これはエキシマレーザーではアルゴンレーザー等の可視光レーザーよりも可干渉距離が短いという特性を利用しレンズ等を用いたビームの分離、折り返し及び合成を可能としている。またマスクプロセス等においては、分離したビームの試料への到達時間差があっても良いことが、このような操作を可能としている。

通常、レーザービームを大面積に、しかも均一に照射する場合を除いては、ビームスポット内分布によるムラを回避し、かつパワー密度を上げるため、通常はビームを適当な光学系により絞って使用する。

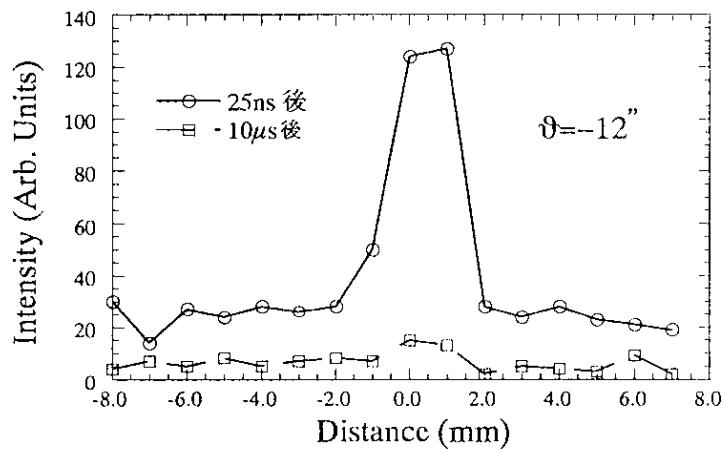
前述の測定では、レーザービームスポットの中心部での測定であったが、実際のプロセスでは対象物の中心部だけでなく、周辺にもレーザー光が照射されるので、レーザービームの直径方向での強度分布を測定することで、周辺への影響を予測できる。



(a) 25ns後での反射強度の角度依存性

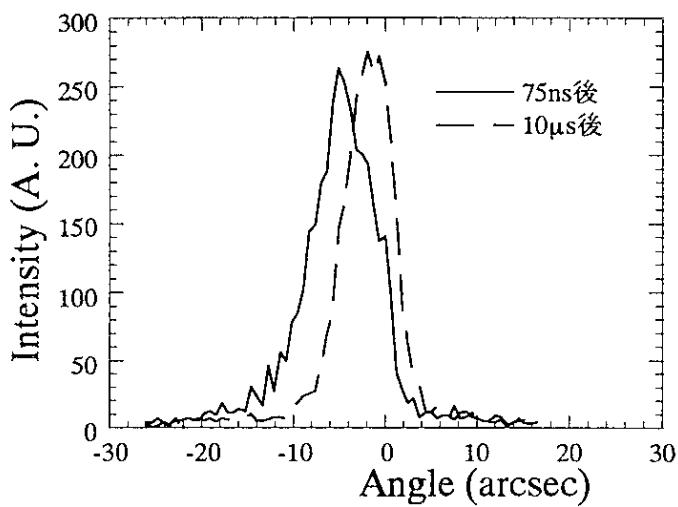


(b) レーザービームの直径方向での強度分布

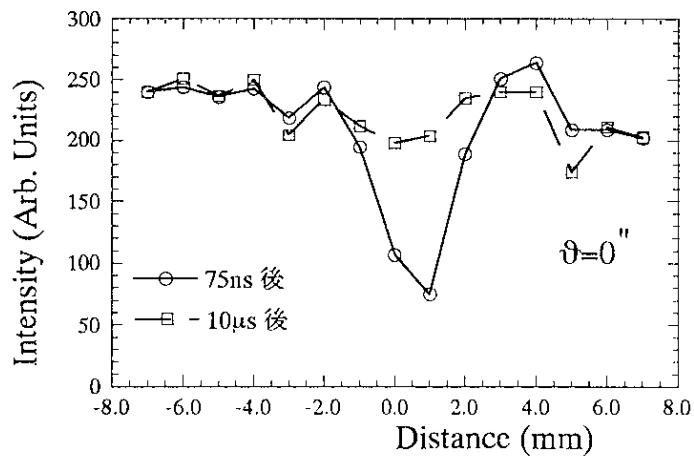


(c) レーザービームの直径方向での強度分布

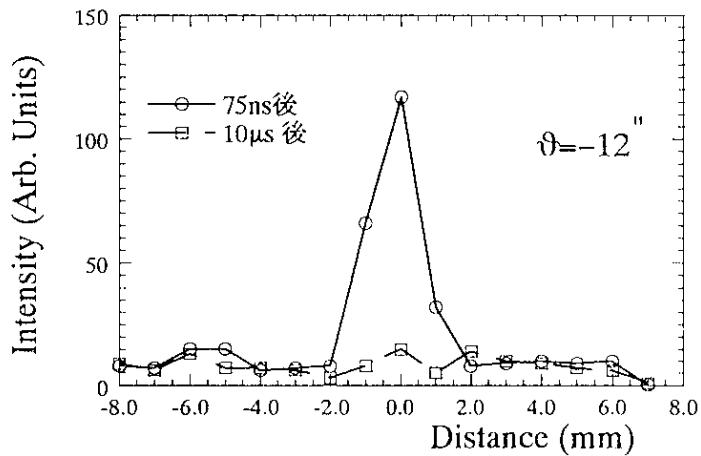
図 5-2-6



(a) 75ns後での反射強度の角度依存性



(b) レーザービームの直径方向での強度分布



(c) レーザービームの直径方向での強度分布

図5-2-7

パルスレーザー処理による試料の温度上昇や熱歪みの数値シミュレーションにおいては、レーザービームの2次元的な分布を数値計算に取り込むことができるので、計算上は推定が可能である。実際にビーム直径方向の分布を測定できれば、このような数値計算への支援が可能となる。

BL-15Cは、いわばトポグラフ用ステーションなので、横方向が約55mm幅のX線ビームが使える。今、レーザービームの直径は約6mmであるから、試料の前にスリットを置いてレーザービーム中心に対して左右に動かすことにより、レーザービームの直径方向での時間変化が測定できる。測定では、スリット幅を1mmとした。図(5-2-6)、(5-2-7)に測定結果を示す。それぞれレーザー照射後25ns、及び75nsに測定した時間分割測定結果である。時間分割ロッキングカーブの結果と矛盾せず、レーザーの強度に対応した変化が得られた。

§ 5 - 3 全反射条件下での時間分割測定結果

§ 5 - 3 - 1 はじめに

今までの測定では、X線の侵入深さとレーザー光の侵入深さのオーダーは同じであったので、パルスレーザ照射後の深さ方向の温度分布を測定していることになる。

昨今の半導体作製技術の発達は目覚ましいものがあり、MOSトランジスタにおいてはゲート酸化膜厚100オングストローム（10nm）は普通となり、16MbitsDRAMにおいては8nmのゲート酸化膜、さらに将来的には4nmや5nmのゲート酸化膜というようにもっと薄くという要求がある。このような展望から既にイオン注入後のアニールや酸化膜形成をどうするのかといったような検討が始まられている。

このように半導体プロセスでは、表面層10nmが問題となる時代となった。当然、レーザーランジニアリゼーションも有望な方法である。導入に際しては、表面の温度上昇等を評価しなくて

はならないが、表面の温度上昇や温度分布を直接的に測定する有効な方法が今迄は見当たらなかった。現在のところ、この極表面を雰囲気を選ばずに観察できる方法は全反射条件下での表面X線回折を除いて皆無である。

実際のパルスレーザープロセスは、真空中での処理よりも雰囲気ガス中のプロセスが主であると容易に想定されるので、雰囲気を選ばないという観点から電子線回折は使えない。プローブとしてX線を使えば、侵入深さを変えた測定ができる利点もある。

§ 5 - 3 - 2 skew diffraction配置での時間分割測定結果

図(4-2-4)及び図 (4-2-5) に、全反射条件下での表面X線回折の時間分割測定の光学系の概略を示した。全反射条件下での回折の利点は、図(4-2-6)に、示したように視斜角が臨界角 (θ_c) に近づくにつれて、X線の侵入深さ（消衰距離）が浅くなることである。

X線の侵入深さは入射X線の試料表面への視斜角によりほぼ決まるため、skew diffraction配置の最大の利点は、視斜角を変えることによりX線の侵入深さを変えることができる点にある。

一方、通常の非対称Bragg反射の場合は、試料表面に対して傾いている反射面と非対称度が決まれば、自動的にX線波長や侵入深さが決まる。この場合は、侵入深さを変えることは、X線波長を変えることを意味する。

skew diffraction配置を試料配置とした表面X線回折では、X線の侵入深さが視斜角に依存するので、同じX線波長を用いて視斜角を変えることで侵入深さを制御できる。

測定に用いた反射面 ((422)面) は、試料表面に対して約 35° 傾いているから、入射X線の水平方向の角度分散が試料の回折線の反射カーブの半値幅に少なからず影響を与える。光学系で水平方向の角度分散を制限しているのは、モノクロメータ上流のスリットと試料直前のスリットである。入射X線の水平方向の角度分散は、およそ30秒前後と見積られる。

測定では、試料への視斜角は、全反射波の反射率をモニターして決めた。

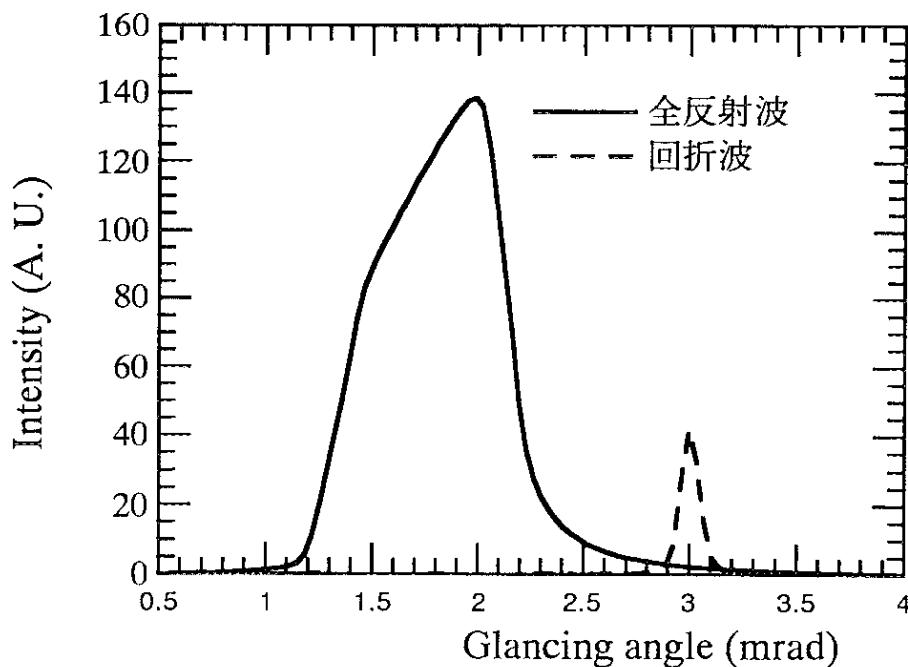


図 5-3-1 X 線入射角度と全反射波強度及び回折波強度

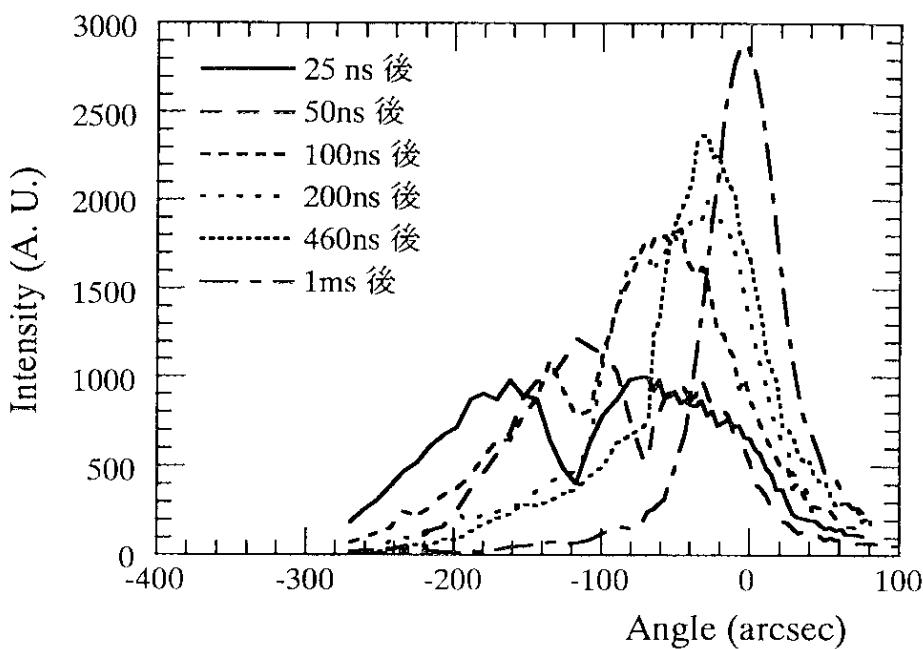


図5-3-2 skew diffraction 配置での結果

レーザー強度 $170 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$

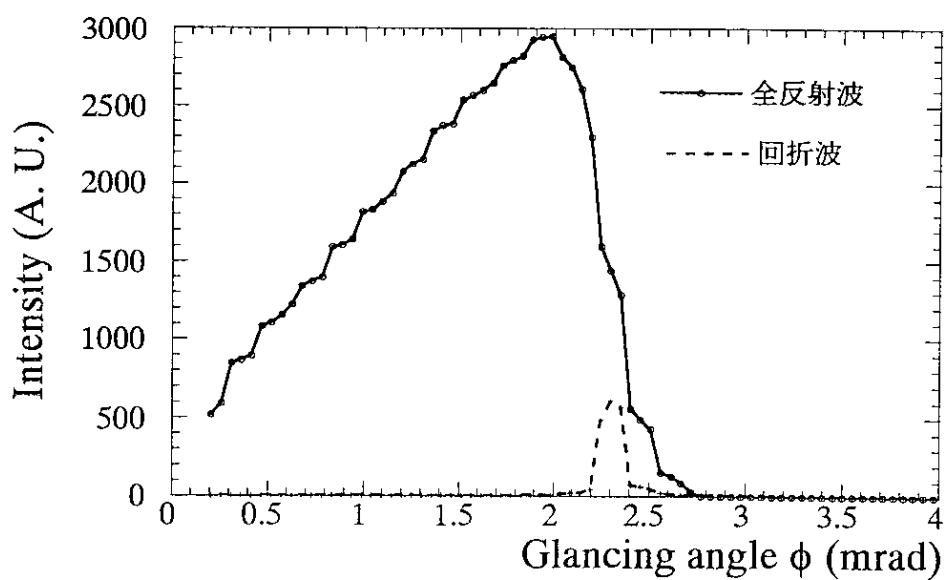


図5-3-3 X線視斜角と全反射強度及び回折波強度

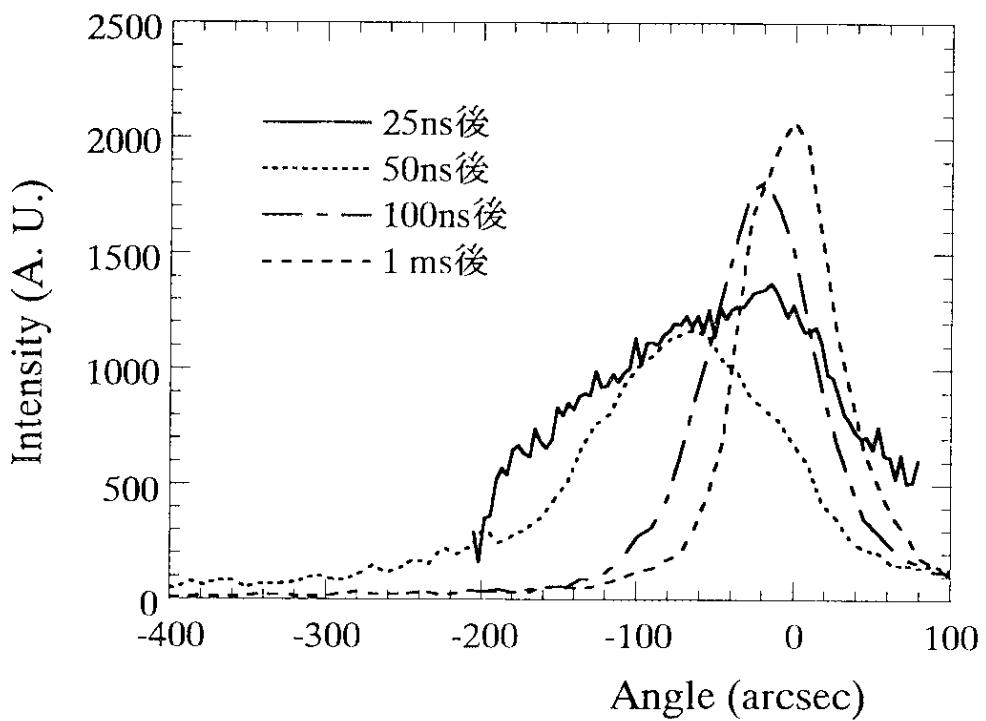


図5-3-4 skew diffraction配置での結果

レーザー強度 $160\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$

試料表面に対するX線視斜角と全反射強度および回折波の強度を図（5-3-1）に示す。X線視斜角が大きくなるにつれ、回折波強度は大きく変化する。視斜角が臨界角よりも大きい場合に相当し、X線の侵入長は、skew diffraction配置の消衰距離の計算結果から約 $0.95\mu\text{m}$ と見積られる（図（4-2-6））。

図（5-3-2）に時間分割測定結果を示す。通常の非対称Bragg反射を用いた場合と比べると、ダブルピーク等の大きな変化が観察された。

視斜角がほぼ臨界角の場合の結果を図（5-3-3）および図（5-3-4）に示す。

パルスレーザーが照射された25ns後のロッキングカーブは、強度が減少し半値幅が増大している。時間分解能が25nsあるので、この時間で温度の変化が急激に起こっていると理解される。パルスレーザーの照射後50nsのロッキングカーブでは半値幅の増大が見られるものの急激な温度変化はないと考えられる。ピークシフトは約70秒であった。

§ 5 - 3 - 3 垂直な面での時間分割測定結果

同様の測定を表面に垂直な反射面（333反射）を用いて行った。X線の視斜角がほぼ臨界角であるから、侵入長は、およそ数10nmである。図（5-3-5）に測定結果を示す。レーザー照射後25nsでの時間分割測定では、低角側でのわずかな強度の増大が見られるがピークシフトは観察されなかった。レーザー照射後50nsでの測定においても変化は観察されなかった。半値幅がおよそ30秒と広いが、10%以下の変化もないで、この面内方向での伸びは、skew diffraction配置で観察した深さ方向の伸びの20分の1以下である。パルスレーザー照射によるシリコン表面の変形に関しては、深さ方向の膨張だけを考慮してよいことを示している。

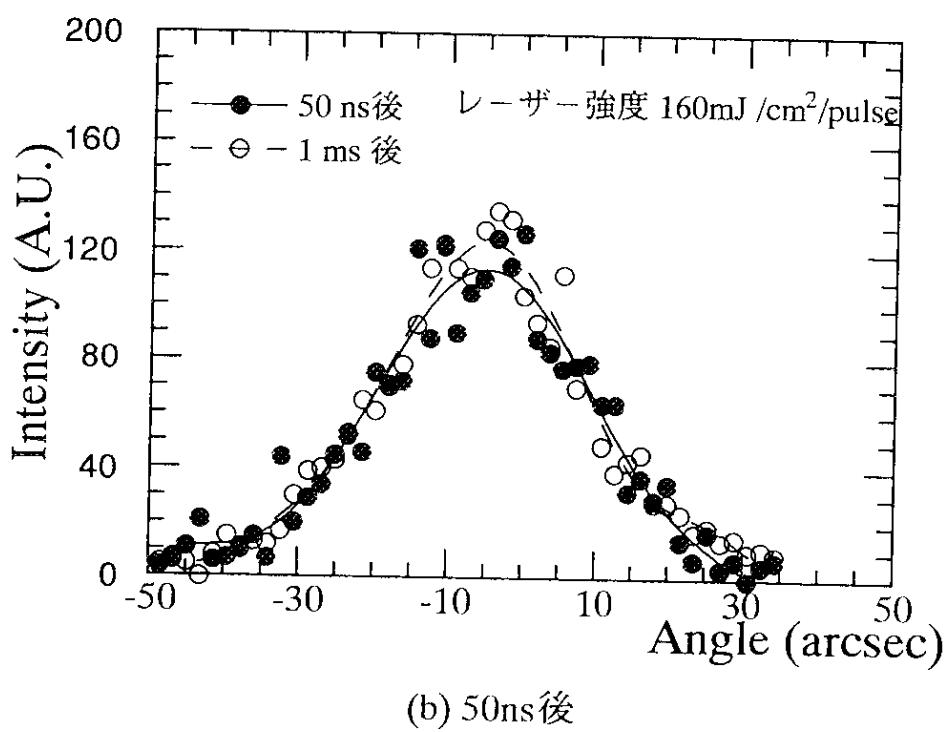
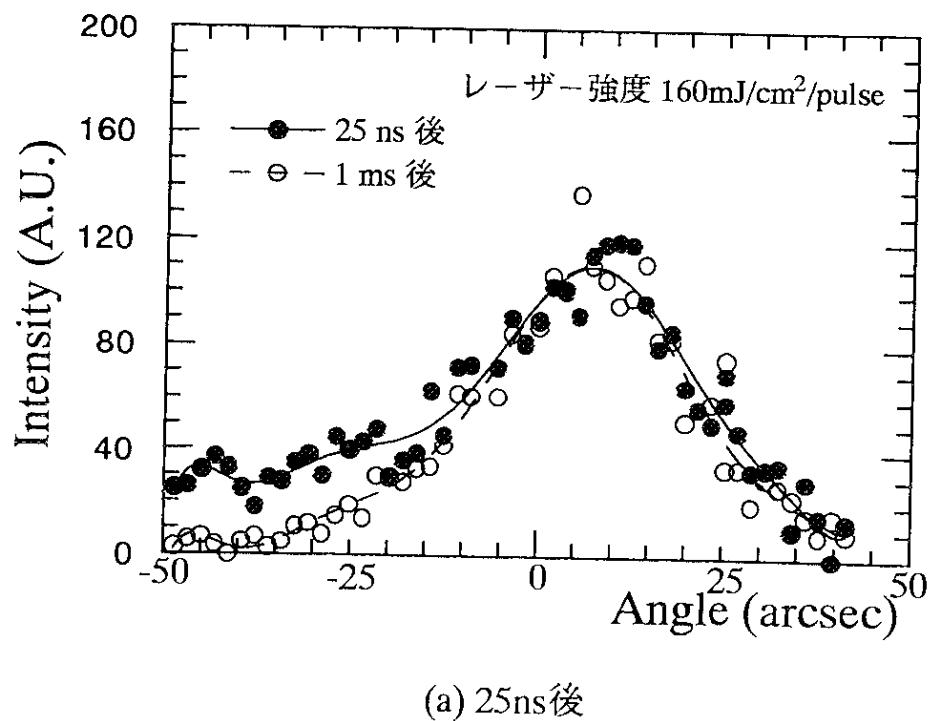


図5-3-5 表面に垂直な面での結果

第6章 考察

§ 6-1 はじめに

高時間分解能の時間分割測定法を開発し、X線をプローブとしてパルスレーザー照射下のシリコン結晶の格子歪みの時間分割測定に応用した。本研究では、表面近傍の変化を観察する通常のBragg反射を用いた時間分割測定と表面近傍から極表面（100nm程度）の変化を観察するskew diffraction配置を用いた表面X線回折の時間分割測定を行った。

実際のパルスレーザー照射では、レーザーの光強度が時間に対して一定ではないこと、ビーム直径方向ではガウシアン分布をしていること等により、単純に測定条件と数値計算の条件を合わせることは難しいといえるが、通常の非対称Bragg反射を用いた時間分割測定の結果と数値計算の結果は、おおむね良い一致を見た。深さ方向の温度分布の計算結果との比較には、この通常の非対称Bragg反射を用いた時間分割測定が適すると言える。

極表面（100nm程度）の温度に関しては、通常の非対称Bragg反射を用いた場合は侵入長が大きく、深い部分からの余分な情報も入ってしまうので、深さ100nm以下の表面だけの情報を得ることはできないが、skew diffraction配置を用いた表面X線回折を用いると侵入長を小さくできるので、深さ100nm以下の表面だけの情報を得ることが可能であり、ピークシフト等から温度上昇を見積ることができる。

前章のskew diffraction配置による時間分割測定の結果から、レーザー強度 $160\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ の時、パルスレーザー照射の50ns後の極表面層（75nm以下）の平均温度上昇を、210°Cと見積ることができた。

§ 6 - 2 通常のBragg反射での数値計算

§ 6 - 2 - 1 数値計算の手順

数値計算と実験結果との比較は、時間分割ロッキングカーブを測定しているので、パルスレーザー照射後のある時刻での温度分布を求めてから、ロッキングカーブを計算して比較する。

数値計算の手順としては、始めにパルスレーザー照射後のある時刻での深さ方向の温度分布を計算する。計算では、十分ビームサイズが大きいとして横方向の熱の逃げは無いとする1次元の問題として取り扱う。また、レーザー強度の時間依存性については一定とし矩形パルスとした。

高温領域での比熱、熱伝導率については、2つのモデル（モデル1、モデル2とする）で計算した。両モデル共に比熱については、R. F. Wood⁴⁾らのモデルに基づいているが、熱伝導率については、R. F. Woodらのモデル（モデル1）とJ. Levoska⁴⁴⁾らのモデル（モデル2）で計算した。それぞれ図（6-2-1）に示すような振る舞いをする。

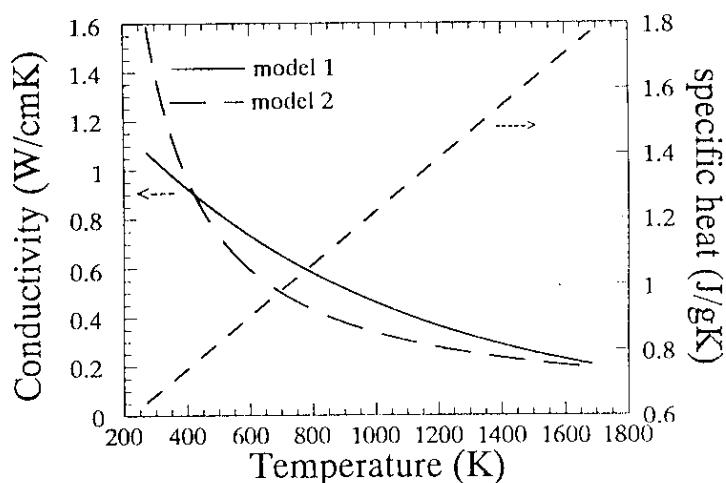


図6-2-1 热伝導度と比熱の温度依存性

試料は、十分厚い結晶であるから半無限平面として計算するわけであるが、境界条件としては以下のように設定した。即ち、表面からの熱の逃げが無く（断熱条件）、 $12\mu\text{m}$ の深さでは室温という境界条件を設定した。初期条件としては、パルスレーザー照射が1秒間に10回あるいは20回の繰り返しであるから、次のパルス光が照射されるまでに試料全体が十分室温に戻っているとした。

このような初期条件及び境界条件にて、差分解法で温度分布を求め、これを深さ方向での歪みの深さ分布に変換した。この歪みの深さ分布を角度の偏差に変換した後、深さ方向での角度偏差を用いて、X線回折強度の1次元の高木-Taupin方程式を用いた数値解法を行い、ロッキングカーブを求めた。1次元の高木-Taupin方程式の初期条件としては、十分深いところ（深さ $12\mu\text{m}$ ）では歪みが無いと仮定した。また、Debye-Waller因子や結晶構造因子は、温度上昇によって実際は変化する量であるが、この計算においては、不变量と仮定して計算した。

§ 6 - 2 - 2 数値計算結果

温度分布の計算結果を図（6-6-2）-（6-2-4）（モデル1）、図（6-2-5）-（6-2-7）（モデル2）に示す。

計算のパラメータとしては、レーザー強度を 100mJ 、 150mJ 、 200mJ 、 250mJ 、 300mJ 、 350mJ として計算したが、 250mJ 以上では表面でシリコンが融解しているのでロッキングカーブ計算の時は除外した。どちらのモデルで計算してもそれほど大きな差異はないが、R. F. Woodらの熱伝導率モデル（モデル1）の方が少し高めの温度上昇になる。以後、R. F. Woodらのモデルをもとに計算を行った。同時に、深さ 10nm 、 1000nm （ $1\mu\text{m}$ ）、 2000nm （ $2\mu\text{m}$ ）における時間に対する温度変化を求めたので同時に示す。

断熱条件での計算であるため、表面からbulkへの熱の流れが支配しているので、当然のことながら表面温度のほうが常に深さ $1\mu\text{m}$ の温度よりも高いことがわかる。

深さ方向の温度分布から深さ方向での格子の膨張を計算し、歪みに換算する。歪みは、

角度の偏差に変換することができ、ロッキングカーブの計算には角度偏差の形で導入される。モデル1に対するロッキングカーブの計算結果を図（6-2-8）-図（6-2-10）に示す。対称反射の場合と非対称反射（ $b=11.405$ ）の場合で計算を行った。

数値計算から、対称反射での測定よりも非対称反射での測定の方が変化が大きく、感度が良いことがわかる。

§ 6-2-3 時間分割測定結果と数値計算結果の考察

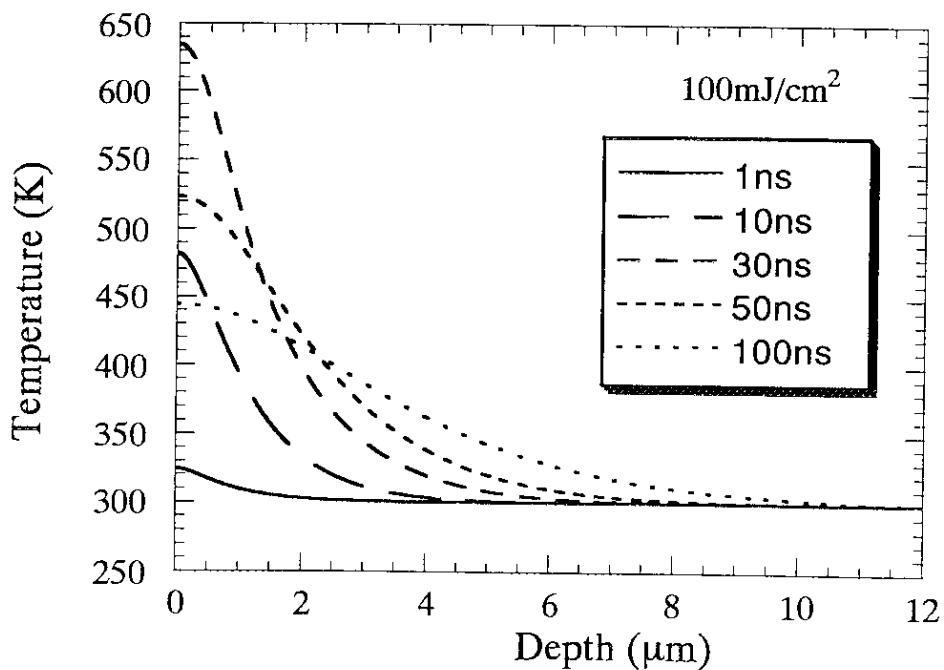
通常の非対称Bragg反射を用いた実際の測定では、時間分解能が25nsあるので、計算のロッキングカーブとそのままで比較できない。比較を行うためには、時間分解能を考慮しなくてはならない。全体のカウント数が小さいので、25nsの計測窓が開いている間、どの時刻でX線フォトンが入ってくるか考えた場合、ほぼ等確率と考えてよいので、例えばレーザー発光の25ns後の測定結果と比較する場合には、時刻30ns、40ns、50nsの計算ロッキングカーブを単純平均して行った。

熱計算では、パルスレーザの光出力は時間的には25ns幅の矩形パルス、空間的には一様と仮定しているが、実際のパルスレーザ照射の場合、レーザーパルスの光強度は時間変化（半値幅25ns）があり、ビーム直徑方向の分布（ガウシアン分布）を持っているという違いがある。

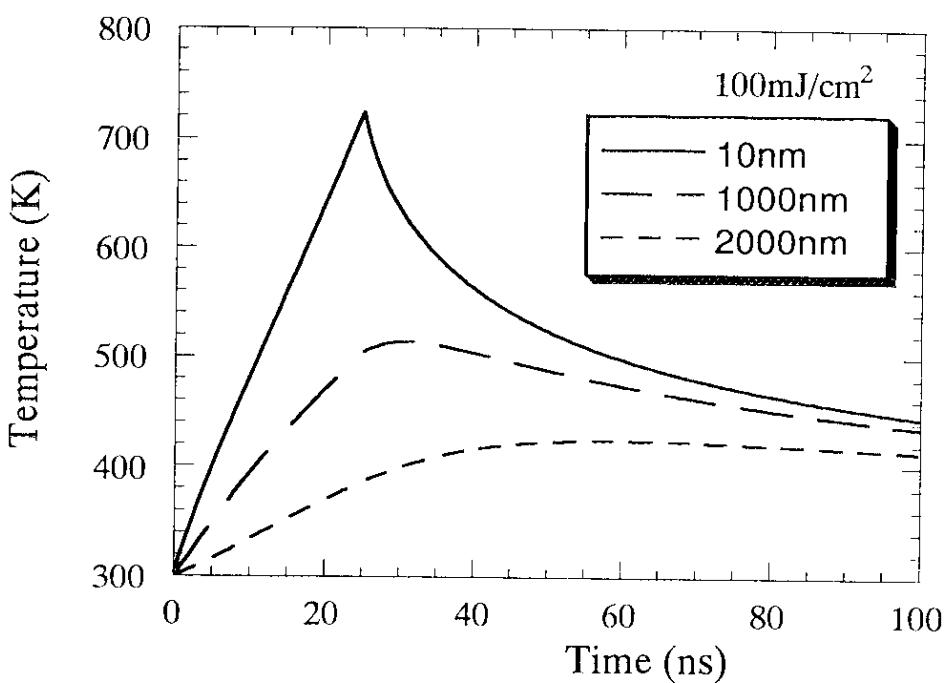
また、レーザーパワーメータでの強度モニタも時間で平均化された強度を測定しているのでピーク強度での比較は難しいと考えられる。よって、ここでは、レーザーパルスの時間平均（矩形パルスではなく、三角パルスとして近似）を考慮し、計算でのレーザー強度100 mJ/cm²に相当するとした。なお、実際のレーザービームの中心部では、この計算に用いたレーザー強度（100 mJ/cm²）よりも大きいと考えられる。図（6-2-11）に非対称反射での実測時間分割ロッキングカーブと計算ロッキングカーブ（レーザー強度100 mJ/cm²）を示す。この平均化を行った結果と比べてみると、かなりよい一致がある

ことがわかる。ちなみにレーザー照射の25ns後の時間分割測定結果におけるピークシフトは約10秒であるから、この変化が全て $\Delta d/d$ の変化であるとして平均温度上昇を計算すると、約80°C(370K)となり、図(6-2-2)における時刻30nsから50nsでの表面温度(深さ1μmで500K)よりもはるかに小さな値となる。このことは、図(4-2-2b)にも示してあるように、Wパラメータが0の時には消衰距離が0.9μm程度であるが、Wが0でなくなると急速に消衰距離が大きくなり表面から深いところの寄与が大きくなることによると考えられる。

一方、ロッキングカーブにおける半値幅や形状は、深さ方向の歪み分布即ち温度の深さ分布に依存するので、表面から深い部分(10μm程度)までを対象とした深さ方向の温度プロファイルの比較を行うことができる。光学系として通常の非対称Bragg反射を用いた時間分割測定が、この場合は非常に有効である。

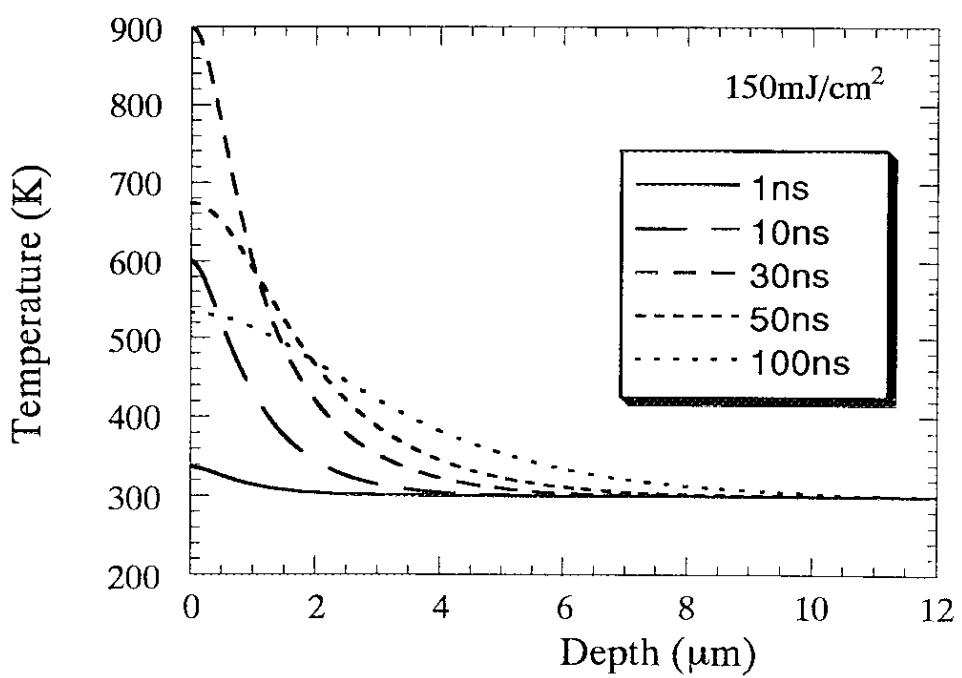


(a) 温度の深さ分布

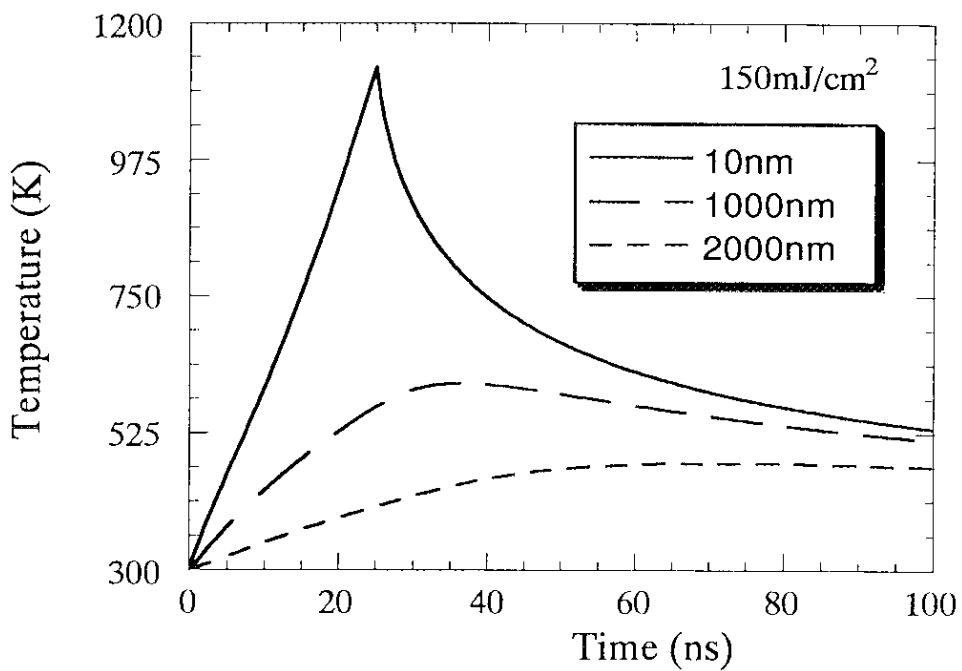


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-2

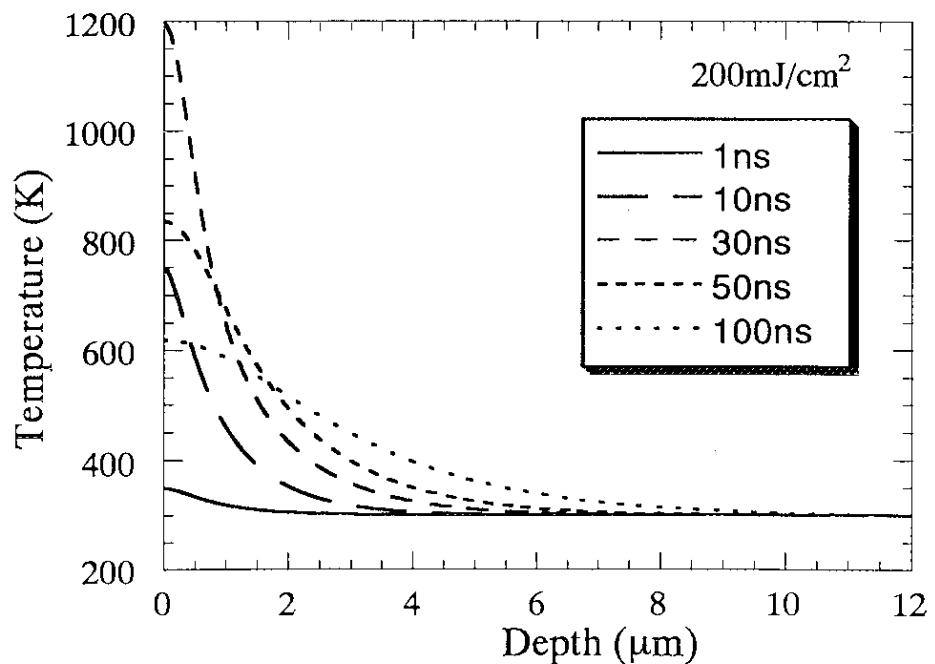


(a) 温度の深さ分布

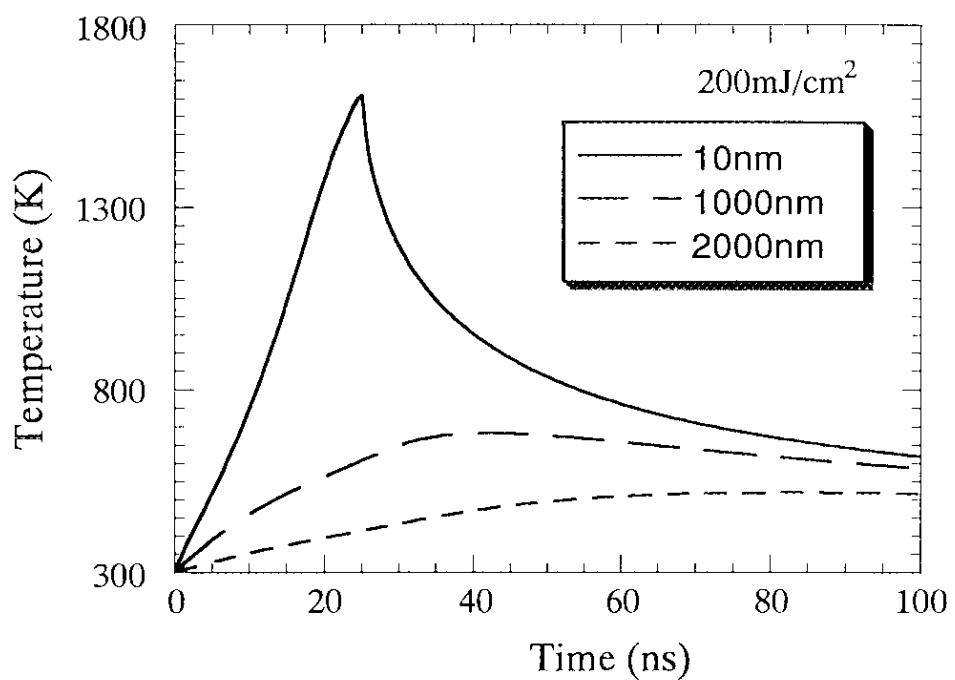


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-3

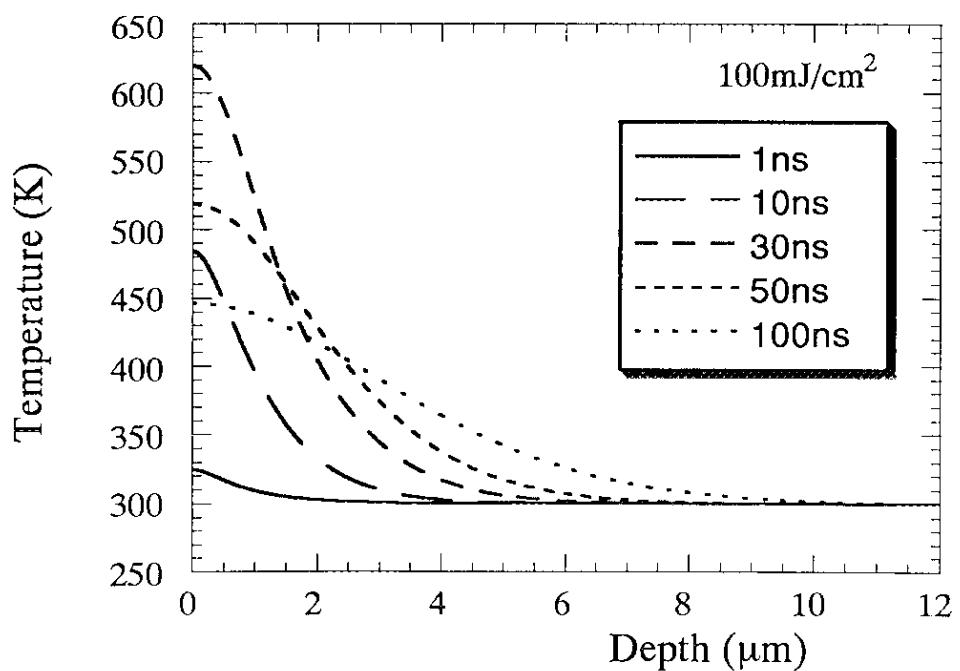


(a) 温度の深さ分布

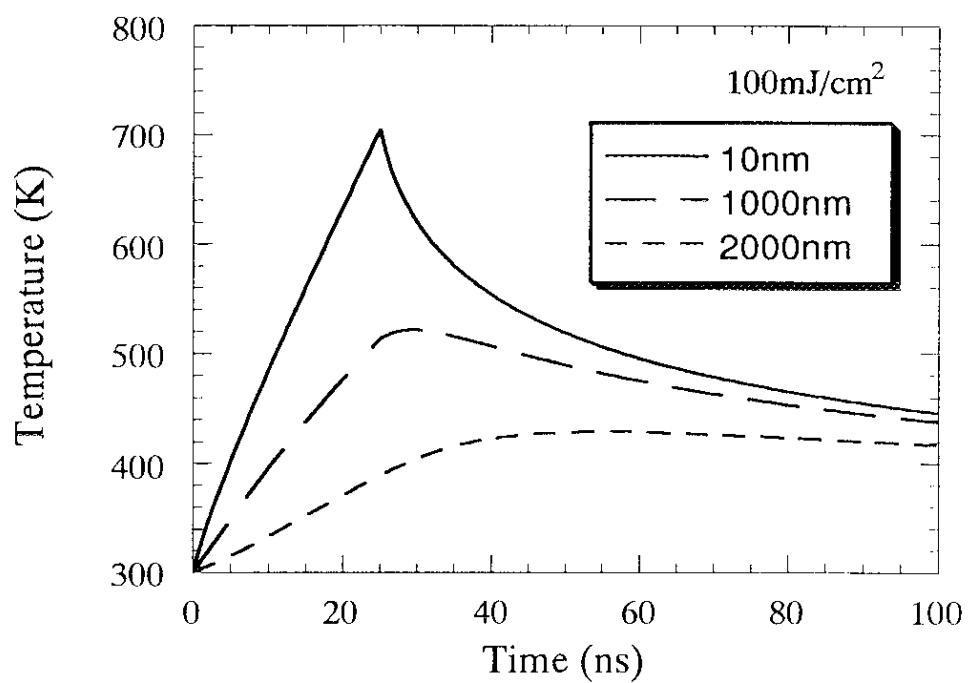


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-4

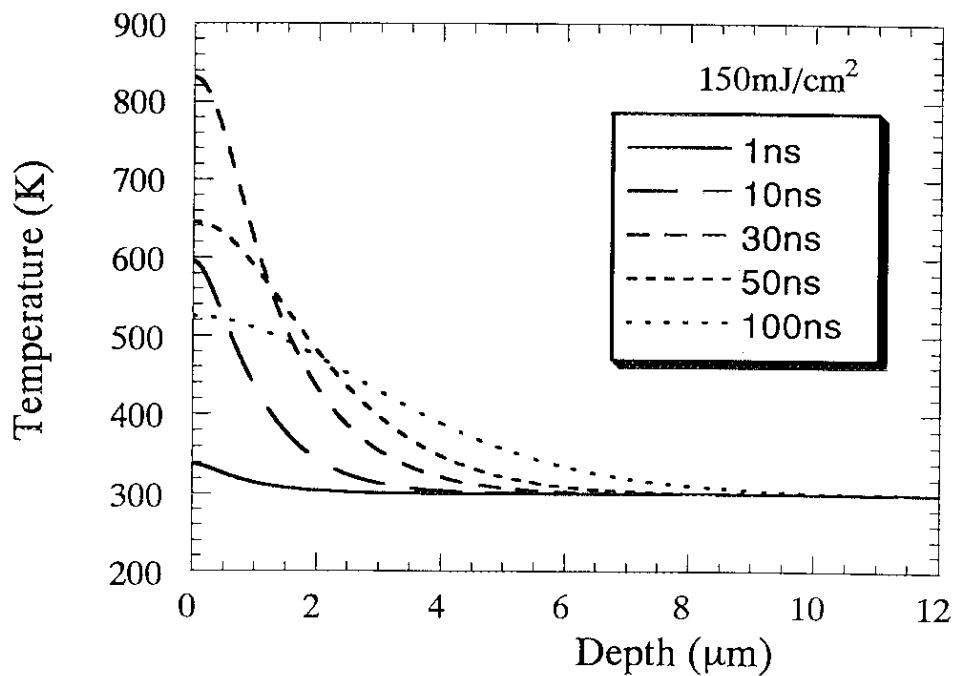


(a) 温度の深さ分布

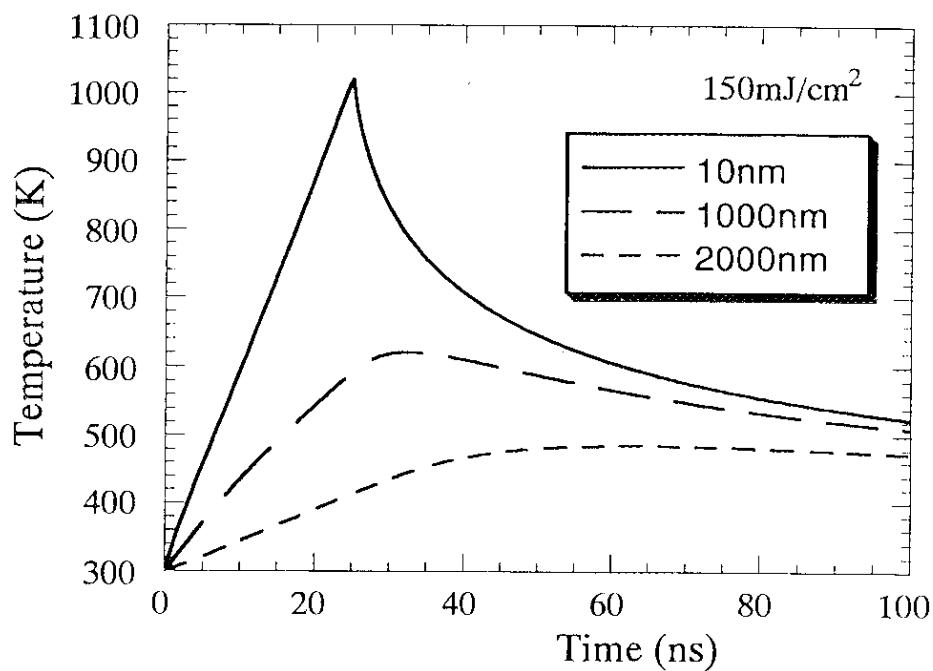


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-5

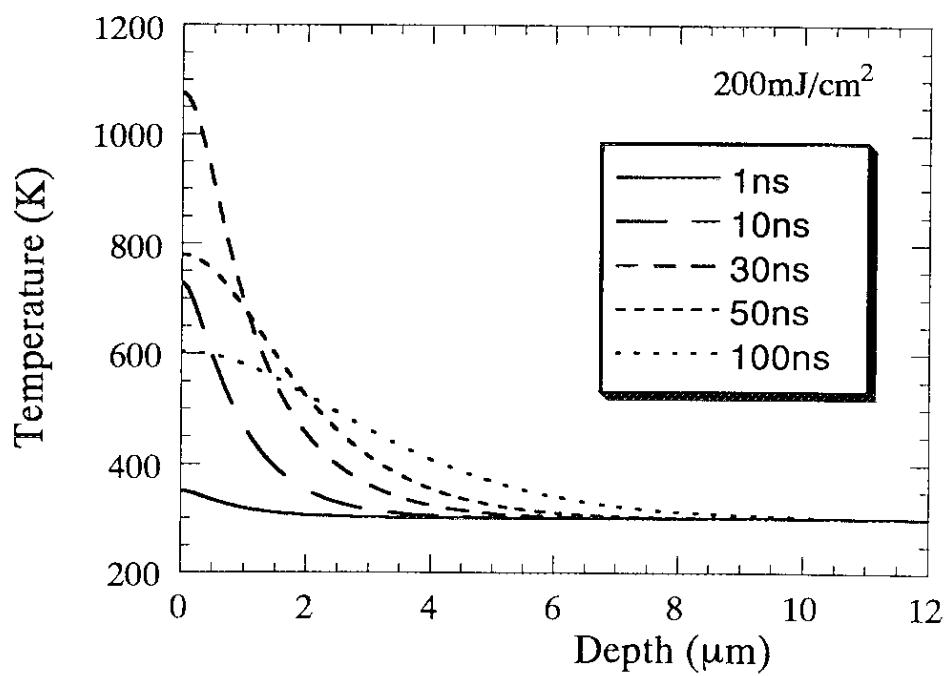


(a) 温度の深さ分布

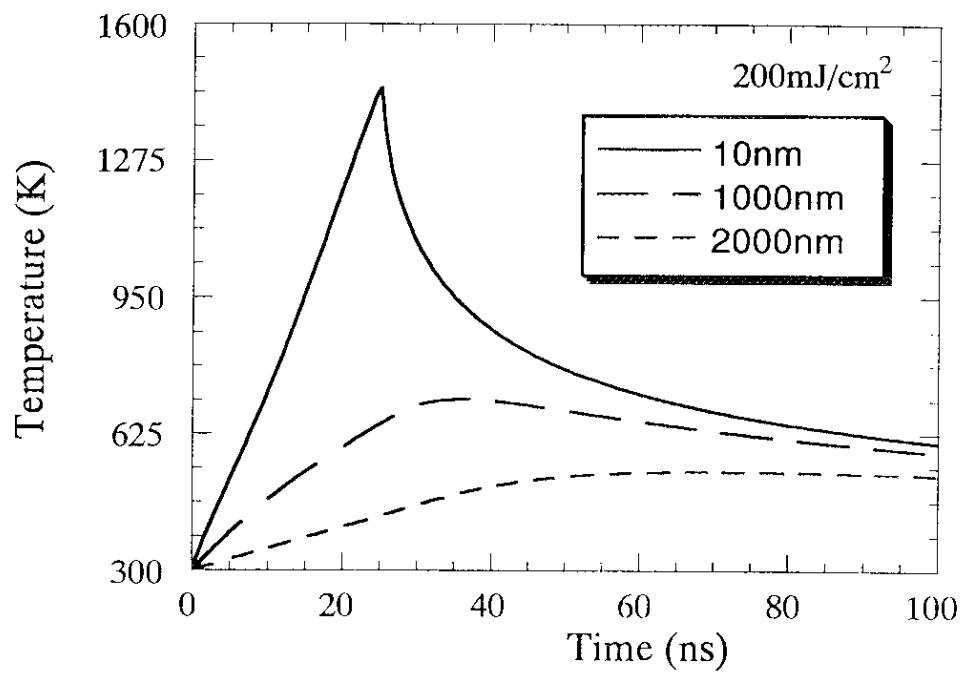


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-6

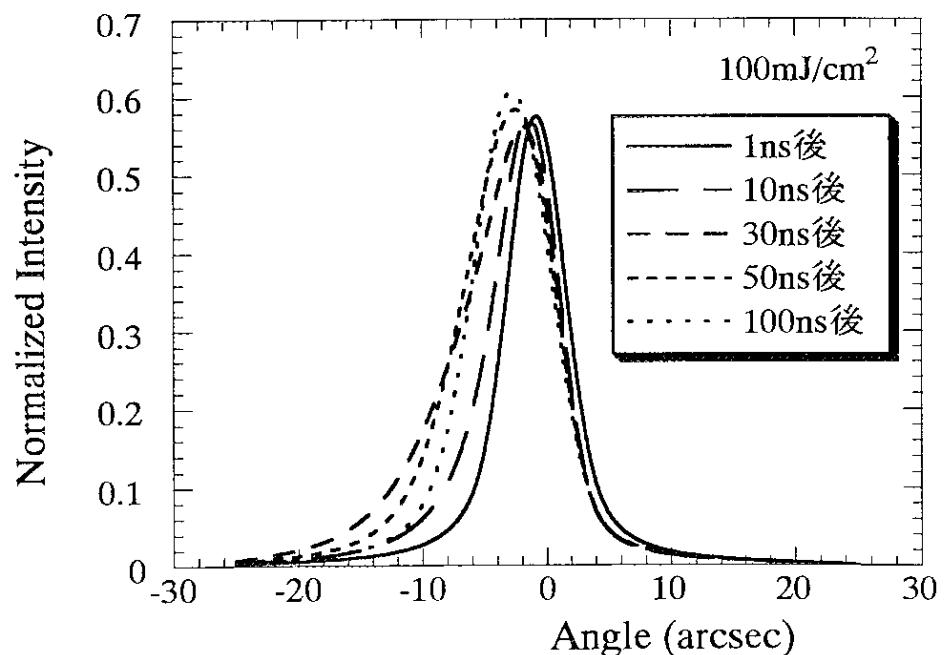


(a) 温度の深さ分布

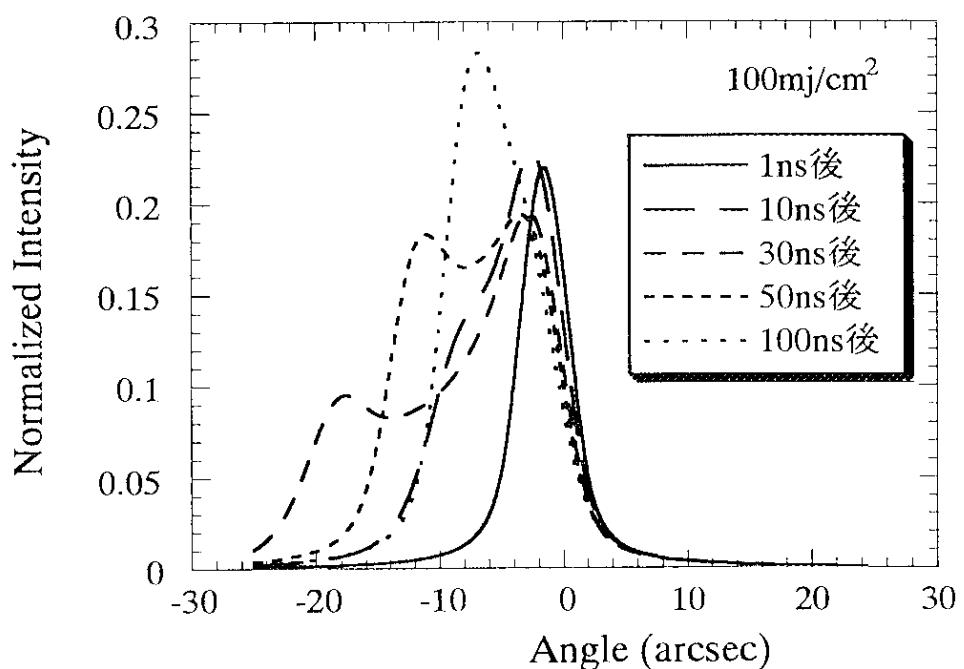


(b) 各深さでの温度の時間変化

図 6-2-7

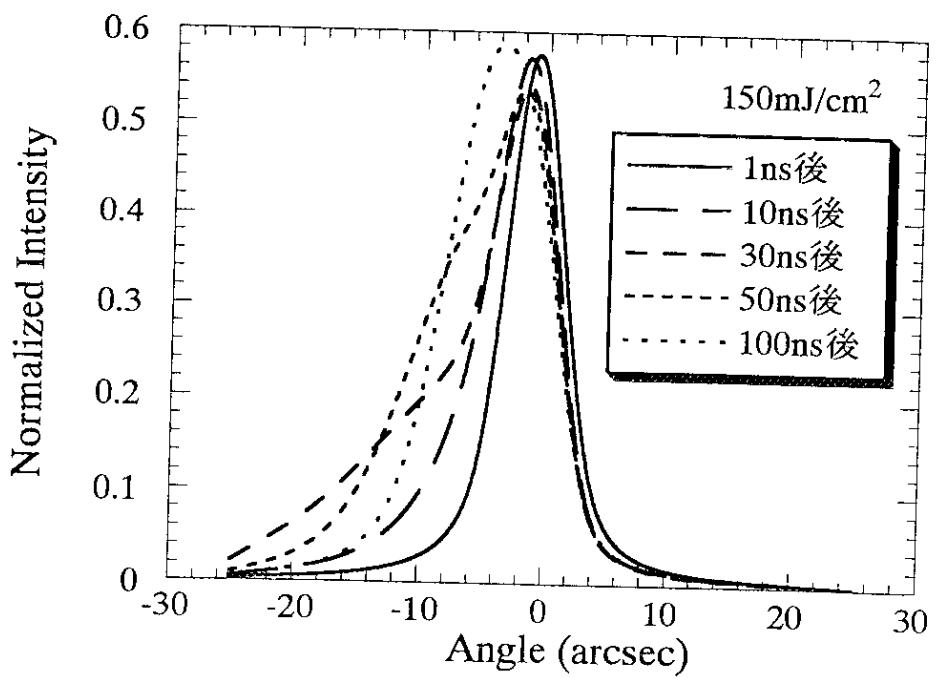


(a) 対称反射

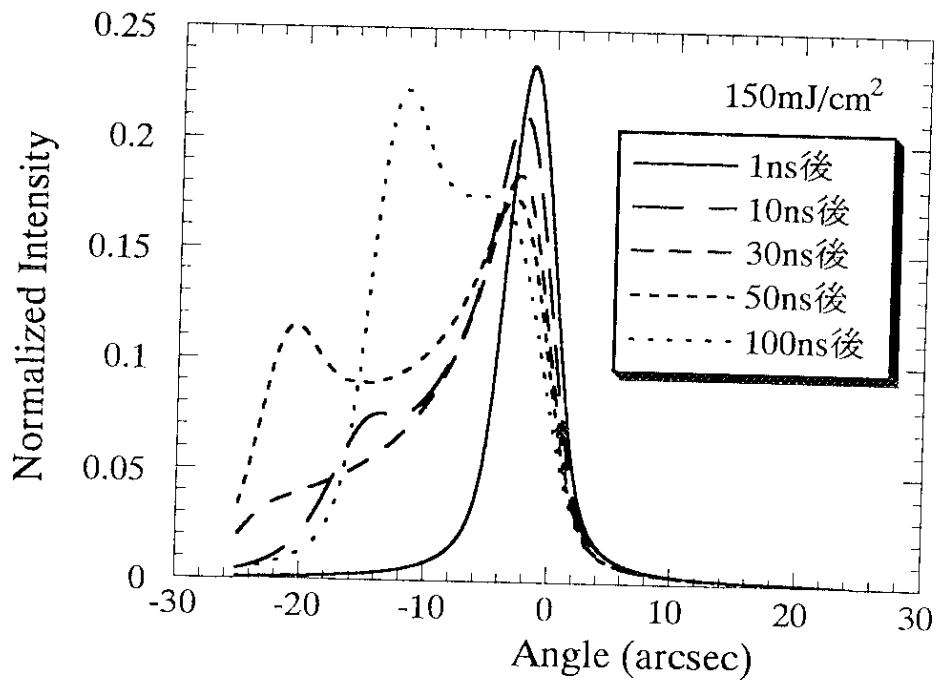


(b) 非対称反射

図 6-2-8

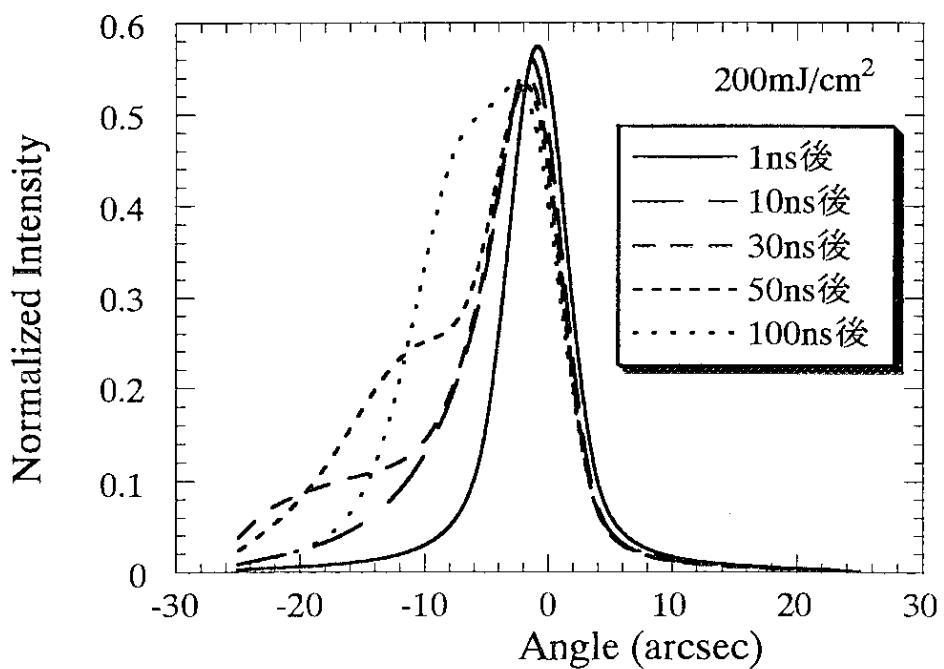


(a) 対称反射

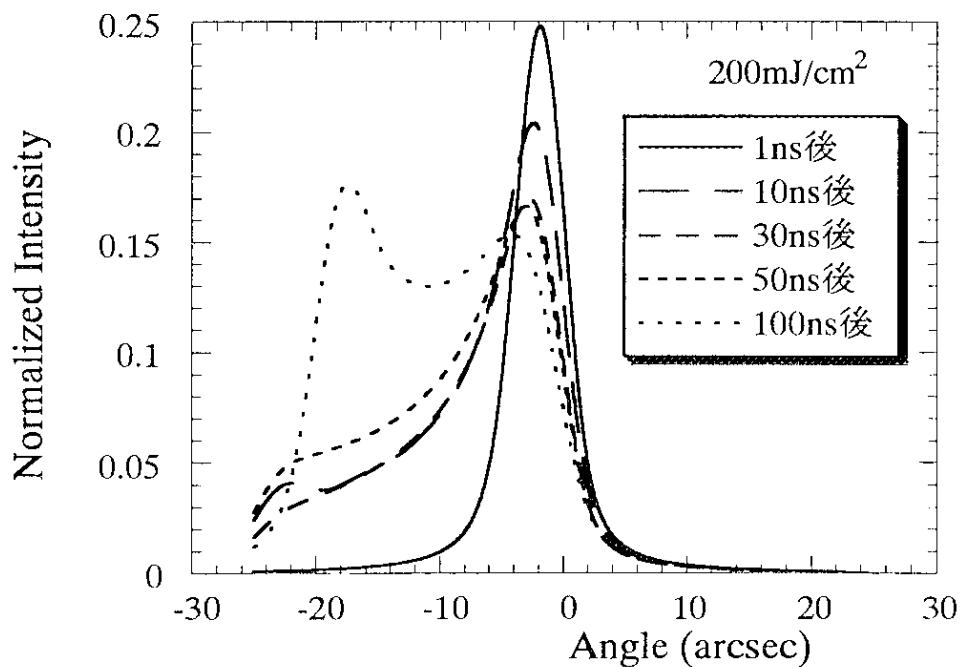


(b) 非対称反射

図 6-2-9

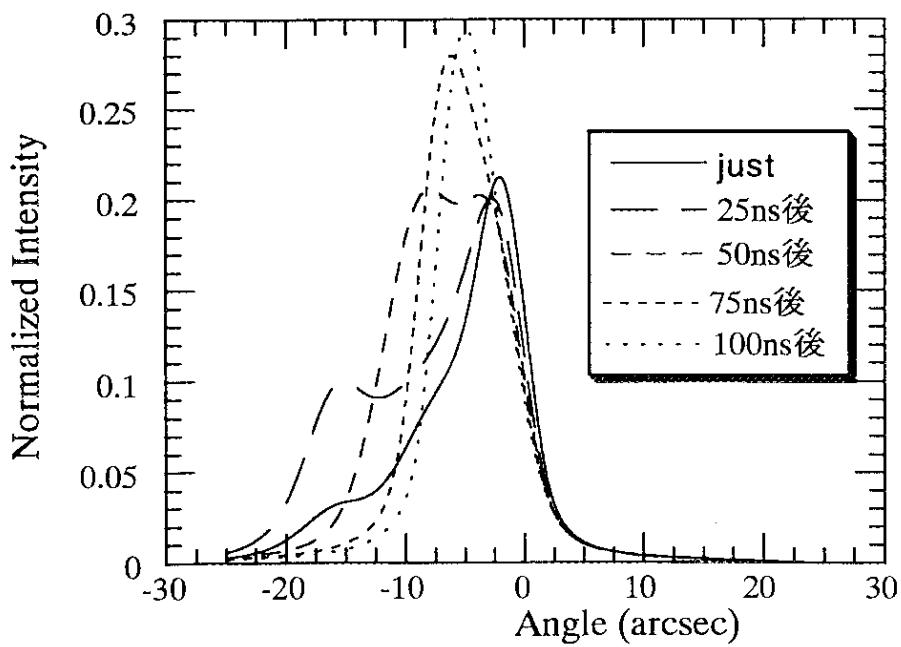


(a) 対称反射

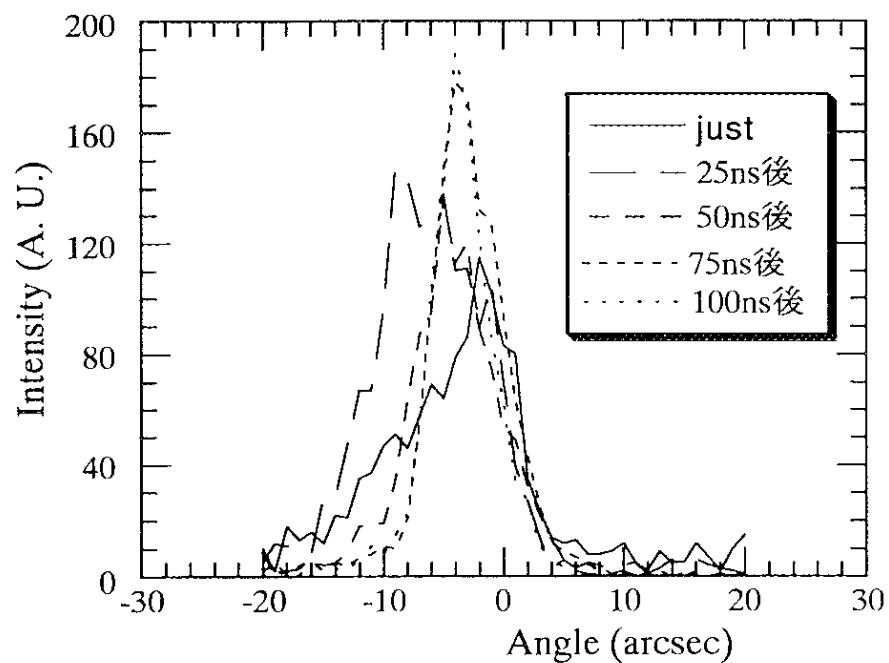


(b) 非対称反射

図 6-2-10



(a) 断熱境界条件の場合の計算結果
レーザー強度 100mJ/pulse/cm^2



(b) 通常の非対称Bragg反射での測定結果
レーザー強度 約 180mJ/pulse/cm^2

図 6-2-11

§ 6-2-4 表面温度について

80年代初頭のパルスレーザー照射下のシリコンの融解に関して、サーマルモデルが正しいのかプラズマモデルが正しいのかという論争が盛んなころ、レーザー光吸収に関する理論的考察^{44),45)}がされている。その中で、表面ではパルスレーザー照射により生成したキャリアの再結合のために吸収熱量が全て格子温度に変換されずに他の形でエネルギーを散逸してしまい、みかけの吸収率が減少するという考察がされている。このエネルギーの散逸は、例えば熱放射⁴¹⁾、音波⁴⁶⁾等の形で起こり、これらは実験的にも実際に観察されている。

このように、実際は吸収エネルギーがすべて格子温度に変換されるわけではなく若干のロスがあるので表面温度は断熱境界条件で解いた場合よりも若干下がる。表面での熱放射を考慮した計算を行うと、時間の経過と共に表面温度（深さ10nm）の方が熱放射のためにbulk（例えば深さ1μm）よりも低くなることが起こる。

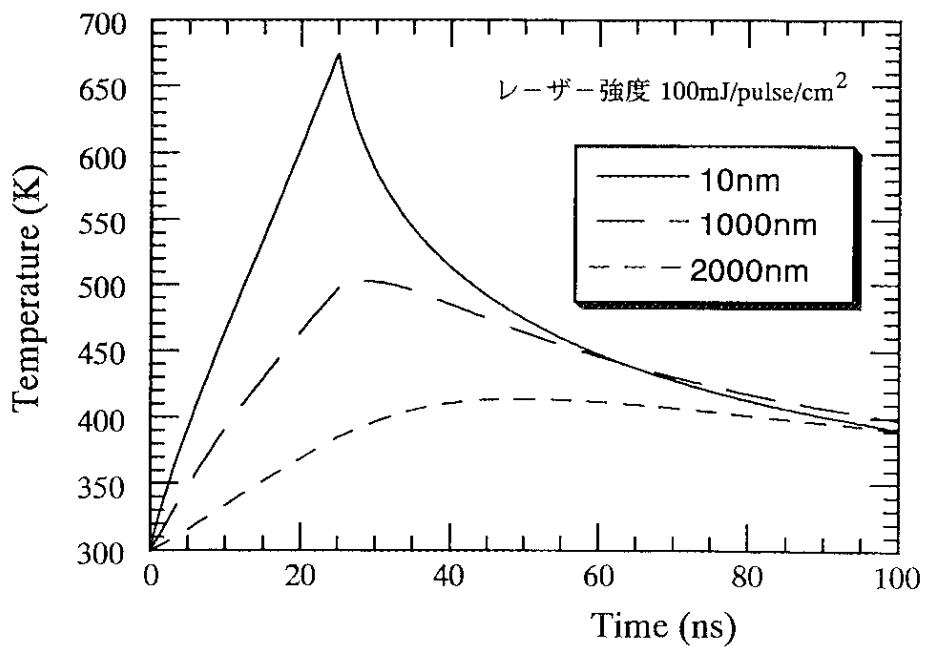
ただし、この計算では、表面での熱放射を黒体輻射として、境界条件を以下の式で与えた。

$$-\varepsilon k_b T^4 + K \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (6-2-1)$$

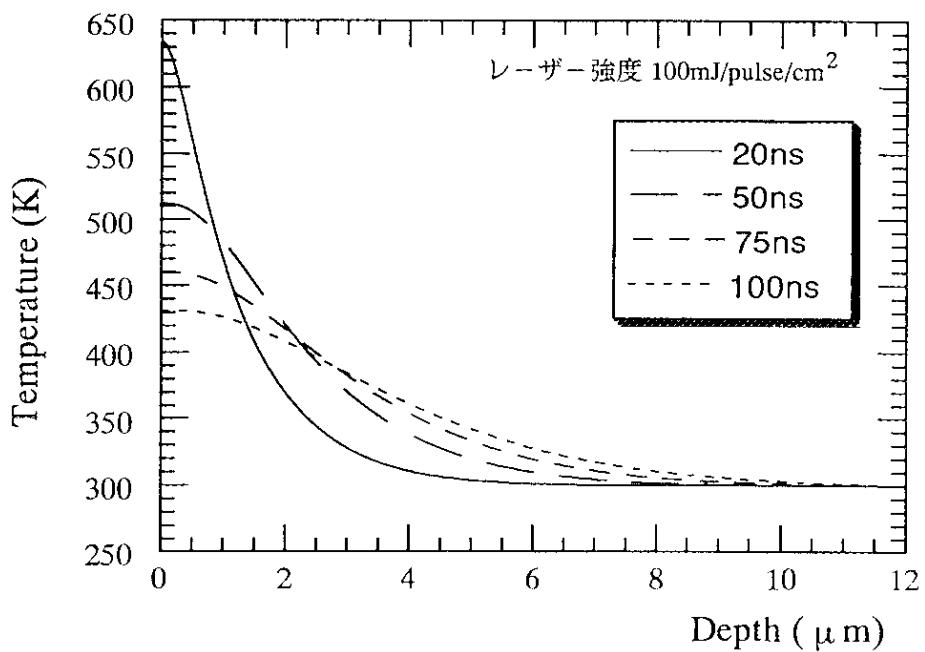
ここで、 ε は全放射率(emissivity)と呼ばれる定数で物質、温度および試料形状に依存する。この計算では、シリコンの結晶引き上げ時の値0.46を採用した⁴⁷⁾。

k_b は Stefan-Boltzmann 定数、 K は熱伝導率である。

計算結果を図（6-2-12）に示す。深さ方向の温度分布が計算できたので、これをもとにロッキングカーブの計算を行った。図（6-2-13）に結果を示す。計算ロッキングカーブでは、時間分解能25nsを考慮した平均化を行った。断熱境界条件での結果と比べるとロッキングカーブの形そのものの著しい変化は見られない。この結果から、極表面（数10nm）での温度の低下があっても通常の非対称Bragg反射を用いた測定では判別できないことがわかった。通常の非対称Bragg反射を用いた時間分割測定では、表面から比較

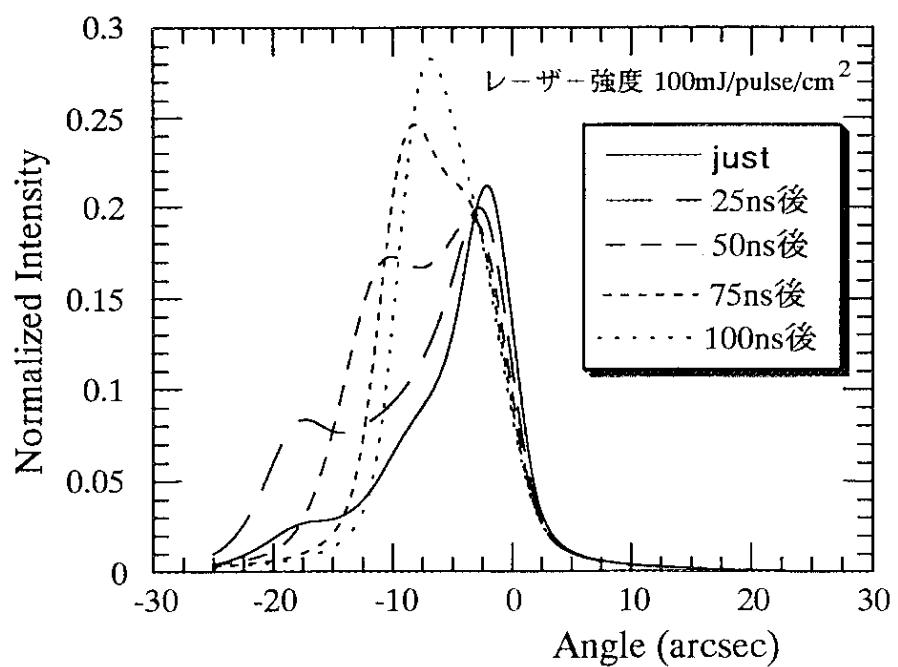


(a) 各深さでの温度の時間変化
(熱放射のある場合の計算結果)

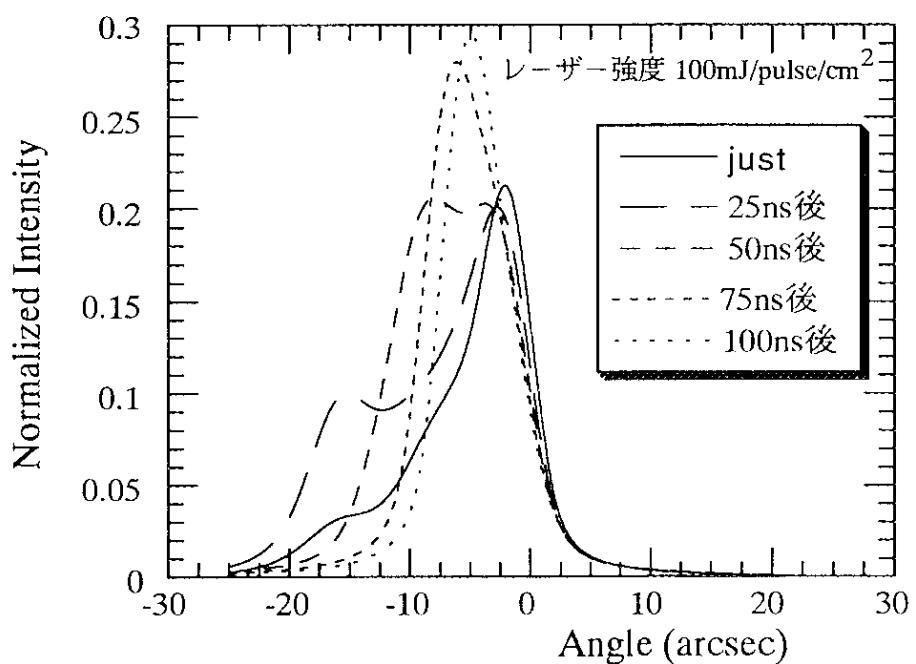


(b) 各時刻での温度分布
(熱放射のある場合の計算結果)

図 6-2-12



(a) 热放射のある場合の計算結果



(b) 热放射のない場合の計算結果

図 6-2-13

的深い部分（消衰距離($W=0$ での値)のおよそ20倍までの層）からの寄与があると考えてよいので、温度の深さ分布の概要を知るには適切な方法であるが、厚さが100nm以下の極表面の測定には、やはりX線の侵入深さが小さい光学配置を用いた時間分割測定を行わなければならない。

§ 6-3 skew diffraction配置での測定結果の考察

§ 6-3-1 X線の侵入深さ

一般に斜入射の場合、回折が起こっていない時の侵入深さは、Parrattの侵入深さで与えられる。本実験配置において試料には σ 偏光で入射するので、視斜角が臨界角の時の侵入長は、10-20nmとなる。

しかし、skew diffraction配置を用いた表面X線回折の場合は、回折条件を満足する試料配置での角度回転（図4-2-5における ϕ （視斜角）あるいは ω （回折））であるから、この光学配置に即した侵入長の計算を行なわなければならない。即ち、侵入深さの計算に回折の効果を取り入れること、および実際のskew diffraction配置では、 σ 偏光の入射X線が試料に入射した場合でも回折面が表面に対して傾いているので、式(2-4-36)に示すように σ 偏光成分と π 偏光成分の両方を考慮しなくてはならない事である。図(4-2-6)に示すように、回折条件が満たされると、X線の侵入深さは小さくなる。また、 σ 偏光成分と π 偏光成分の両方を考慮したためにParattの侵入長（ σ 偏光成分のみとして計算）よりも少し大きな値となる。

実際の測定に対応させて、試料へのX線の視斜角が大きい場合（ $\phi=3\text{mrad}$ で回折を起こす。）及び視斜角が臨界角にほぼ等しい場合（ $\phi=2.29\text{mrad}$ で回折を起こす。）の回折波強度および消衰距離の計算を行った。回折波強度および消衰距離の計算結果を図(6-3-1)及び図(6-3-2)に示す。

また、試料の回転角 (ω) に対する回折波強度および消衰距離の計算結果を図 (6-3-3) 及び図 (6-3-4) に示す。図 (6-3-4) からも分かるようにskew diffraction配置の場合、半値幅は85秒 (ω 回転) であるから、回折波の半値幅が極端な非対称反射 (in plane配置) を取った場合の通常の動力学的回折理論から予想される半値幅 (数100秒) よりも小さいので、歪みに対する感度が良い。また、わずかな変化が捉えられるので試料の微小回転ですみ、X線の試料表面への入射条件すなわち視斜角が変化しないという利点がある。

skew diffraction配置の場合は、図 (4-2-6) からも分かるようにX線の試料への斜入射条件を変えるために、視斜角 ϕ を2mrad以内で変えるだけである。X線波長の変更、非対称反射面の変更等の特別な操作をしなくとも良い。

実際の測定において、侵入長が大きい場合の数値計算からの侵入長は、回折条件から外れているところで約 $0.95 \mu\text{m}$ 以下である。回折条件を満たしたところでは急激に侵入長が小さくなり、Braggピーク位置で約 $0.3 \mu\text{m}$ となる。(図6-3-3)

侵入長が小さい場合は、約 $0.075 \mu\text{m}$ (75nm) となり、Bragg条件から外れても侵入長の大きさはそれほど大きな変化はしない。これは、視斜角が臨界角に近づいて、回折波強度が減少したためである。(図6-3-4)

§ 6-3-2 深さ方向だけの膨張の仮定

パルスレーザー照射によるシリコン結晶表面の温度上昇、熱変形を考慮する場合、格子の膨張は深さ方向だけであると仮定した。表面の極く薄い層 ($1 \mu\text{m}$ 程度) が温度上昇のために膨張するとき、面内方向は束縛されているが表面法線方向は束縛されていないので、パルスレーザー照射による膨張は深さ方向だけが許されるからである。

前章 (§ 5-3) の表面X線回折の時間分割測定結果において、表面に垂直な反射面での測定結果を見ると、格子膨張によると考えられるロッキングカーブのピークシフトは測定されていない。レーザー強度がほぼ同じ条件で、表面に垂直な反射面での時間分割測定結果ではピークシフトが測定されていないが、skew diffraction配置での時間分割測定

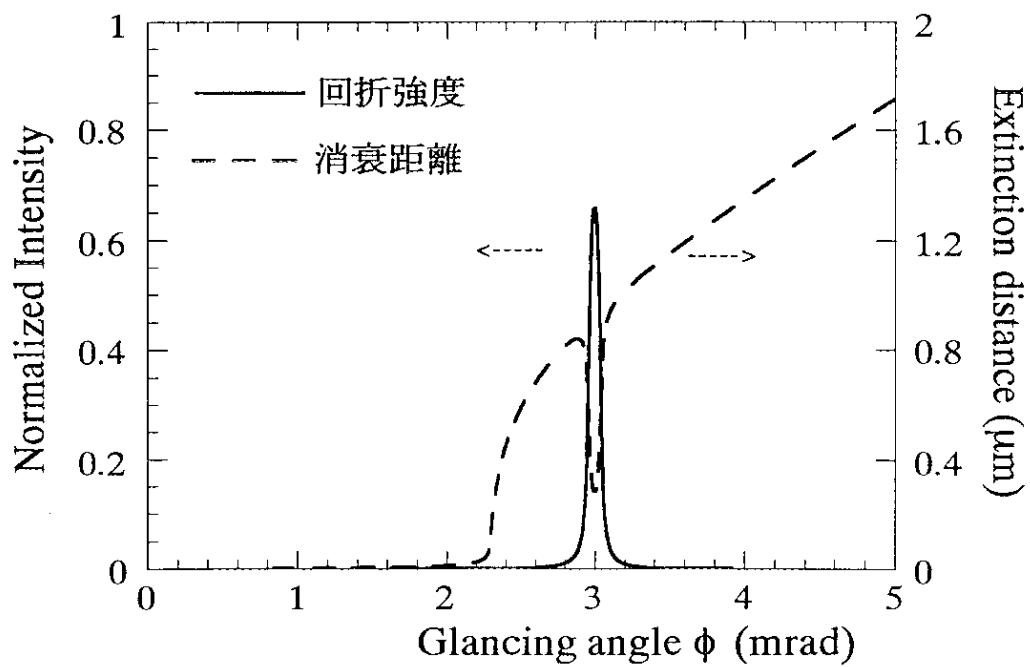


図 6-3-1 回折強度と消衰距離

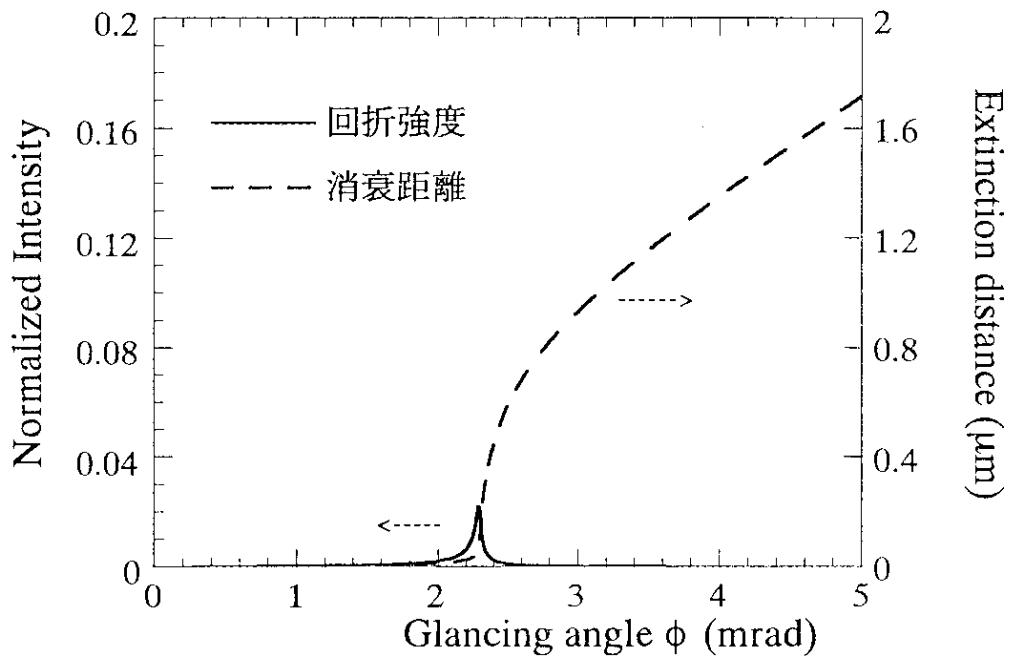


図 6-3-2 回折強度と消衰距離

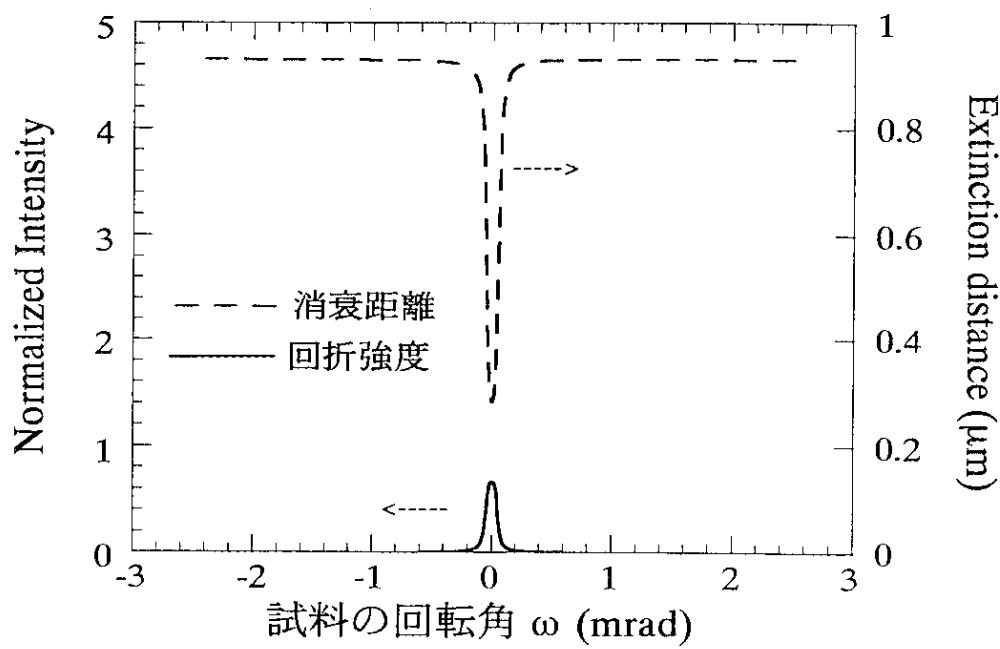


図 6-3-3 試料の回転角に対する消衰距離の変化

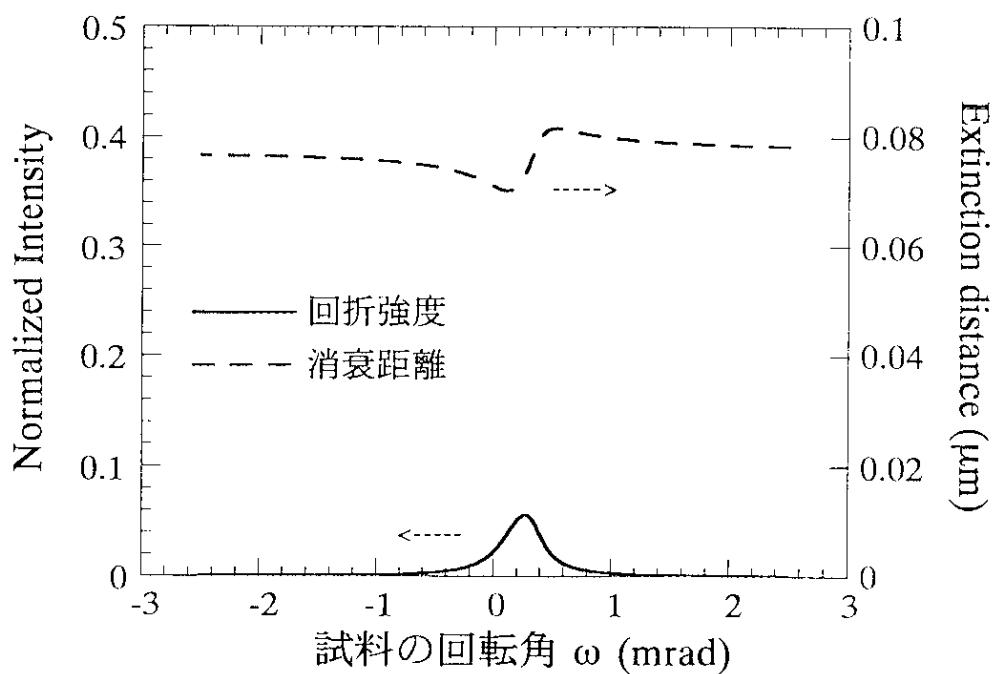


図 6-3-4 試料の回転角に対する消衰距離の変化

では測定されている。この理由を考えるに、上記の仮定が正しいとすると矛盾なく説明できる。

表面に垂直な反射面での測定では、反射面から見ると π 偏光の光が入射している配置になっているが、ロッキングカーブの半値幅は、約30秒と大きい。これは、第4章でも述べているように水平方向の角度発散を制限しているのがスリットだけであることに一因がある。ロッキングカーブの半値幅が、30秒と広くても仮に5%程度（1.5秒）の変化があれば検出できるが、測定結果を見る限りレーザー照射25ns後の時間分割測定結果における低角側の強度の増大のみで、ピークシフトは測定されていない。仮に、面内方向の変化があったとしても、ピークシフト幅で1.5秒以下であると推定される。

ほぼ同様のパルスレーザー照射条件で行ったskew diffraction配置での時間分割測定でのピークシフト幅（反射面の回転角に換算する必要がある。）との比から、面内方向の膨張は深さ方向の膨張の2%以下であると見積られ、上記の仮定は正しいと言える。

§ 6-3-3 溫度上昇の見積り

前章のskew diffraction配置での測定結果の中で、侵入長が75nmと小さい場合（図（5-3-4））、半値幅の増大も見られるが明らかなピークシフトが観察されているので、このピークシフトから温度上昇を推定できる。

半値幅の増大の理由は、以下にあげるように幾つか考えられる。

(1) 時間分解能が25ns（検出器のゲート開時間）があるので、この時間内での温度変化。

(2) 観察している層で深さ方向の温度勾配が存在し、パルスレーザー照射により表面層が膨張したことによる格子定数の変化 $\Delta d/d$ 以外の変形成分即ち格子面の傾き $\Delta \alpha$ がある。

等の理由が考えられる。

通常の動力学的理論では、ラウエ点近傍において分散面を双曲線近似しているが、こ

の場合は、岸野³³⁾の極端にすれすれ入射の場合の理論的取り扱いのように、鏡面反射が無視できなくなるので、1次微分による境界条件を入れ、ラウエ点近傍において双曲線に近似せずに曲面として取り扱わなければならない。即ち、通常の動力学的理論では分散方程式の永年方程式を2次方程式として取り扱ったが4次方程式として取り扱わなくてはならない。よって通常の動力学的理論を基にした歪んだ結晶の理論（高木-Taupinの理論）をskew diffraction配置の斜入射光学系でのX線回折強度の解析にそのまま適用できないので、ここでは、ピークシフトだけに注目する。

ピークシフトは、すべて $\Delta d/d$ の変化であるとし、極表面層（厚さ75nm）の平均温度上昇を見積る。パルスレーザー照射50ns後の時間分割ロッキングカーブでのピークシフトは、約70秒である。試料の表面は(110)面であるから、深さ方向だけに膨張すると仮定すると、ポワソン比から横方向からの寄与は0.51である。式(3-5-6)の係数1.44は1.51となる。また、実験配置上（図(4-2-6)）、反射面がゴニオメータの回転軸と同じではないので、70秒のピークシフトを反射面の回転角に換算する必要がある。

測定されたピークシフトを $\Delta\omega$ とすると、次式で表せる。

$$\int_{T_{room}}^T \alpha(\eta) d\eta = -\frac{1}{1.51} \cot\vartheta_b \Delta\vartheta$$

$$= -\frac{\cot\vartheta_b}{1.51} \left(\frac{\sqrt{\cos^2\alpha - \sin^2\vartheta_b}}{\cos\vartheta_b} \right) \Delta\omega \quad (6-3-1)$$

ここで、 ϑ_b はBragg角、 α は表面に対する反射面の傾きである。

測定では $\Delta\omega$ が70秒（低角側にシフト）であったので(6-3-1)式を数値的に解いて、レーザー強度160mJ/cm²/pulseの時、パルスレーザー照射50ns後の観察している層（厚さ75nm）の平均温度上昇を210°C（表面温度：約500K）と見積った。

§ 6 - 3 - 4 測定精度

通常のBragg反射を用いた時間分割測定では、深さ方向のX線回折強度の寄与を考える上で $w=0$ の時の消衰距離で考えていたが、実際は表面からの深さにより回折条件が変化するので、図(4-2-2b)からも類推されるように、この消衰距離よりもはるかに深いところからの情報を含んでいると考えてよい。非対称Bragg反射での測定結果(図5-2-4)において、レーザー照射の25ns後のピークシフトは約10秒である。この値からの平均温度上昇は、式(3-5-6)を用いて見積ると約80°Cであり、熱計算による温度上昇と比べるとはるかに低い見積りとなる。深さ方向の温度分布を考慮した高木-Taupin方程式によるロッキングカーブ計算との比較では、概ね良い一致をみている。

即ち、パルスレーザー照射下の各時刻での表面からみて深いところまでの温度分布を調べるには、通常の非対称Bragg反射を用いた時間分割測定が向いており、高木-Taupin方程式によるロッキングカーブ計算との比較を行う事により深さ方向の温度分布を見積ることができる。

しかし、この配置での時間分割測定と理論計算の比較においては、表面から熱放射のある場合の計算(§6-2-4)からも明らかなように、おおよその温度分布はわかつても、照射レーザー光のエネルギーが表面で吸収されているにも関わらず格子の温度上昇には寄与せずに別の形で散逸するエネルギーがある場合等、表面温度の絶対値などの細部での議論となると、まだ充分なものとは言えない。

表面に垂直な面を用いた表面X線回折での時間分割測定結果から、面内方向の熱膨張は無視できることが実験的にも確かめられた。パルスレーザー照射によるシリコン表面の膨張に関して、深さ方向での格子定数の変化 $\Delta d/d$ だけを考えればよいことは非常に重要な結果である。

skew diffraction配置での時間分割測定では、浅い侵入長(約75nm)の時にはピークシフトが観測され、このピークシフトから平均的な温度上昇を210°Cと見積った。熱計算(レーザー強度100mJ/cm²/pulse)による温度上昇は、約190°Cと時間分割測定の値よりも若干低くなっている。

実際のパルスレーザーでは、光モニタ上の観察からショットごとの光強度のピーク

値（波高値）や波形にもショットごとの変動があり、ピーク強度で約10%程度の変動を考慮しなくてはならないから、おおむね良い一致といえる。

一方、一連の時間分割測定の後に、試料表面にわずかなダメージが認められるので、表面はシリコンの融点（1683K）近くまで上昇しているものと推定される。しかし、約10万ショットではダメージを与えてはいない事を考慮すると、シリコンの融点近くまで上昇しているとは考えられず、他のメカニズムが原因と思われる。考えられる要因は、実際の時間分割測定でのレーザー照射のショット数は、1回の時間分割測定で約60万ショットと多く、しかも大気中での照射であるから、表面のラフネスの悪化が示唆される。

skew diffraction配置での測定では、ピークシフトだけでなく半値幅の増大も観測されている。さらに、侵入長が大きい場合（回折条件から外れたところで約 $0.9\mu\text{m}$ ）は、ダブルピークも観測されている。非対称Bragg反射での計算の例でもわかるように急な温度勾配が存在すると、深さにより回折条件が大きく変わるのでロッキングカーブにダブルピークが現われる。ダブルピークが $\Delta d/d$ の異なる2つの層からの寄与と考えて各ピークのシフトから温度上昇を見積ると非常に誤差の大きい結果となる。

この半値幅の増大やダブルピークを解析するには、やはり§6-2のような理論的解析が必要である。§6-3-3でも述べたように、表面X線回折において歪んだ結晶を取り扱う適切な動力学的理論がないので、急激な温度勾配を持つ温度分布がある場合は詳細な解析を行うことは今のところ困難である。

ロッキングカーブの細部の検討、特に表面での温度の深さ分布や表面での吸収エネルギーの散逸（特に熱放射）を見積り議論するには、やはり幾つかの侵入長での測定ロッキングカーブと理論計算ロッキングカーブの比較が必要である。

本研究によるパルスレーザー照射下のシリコン表面温度の時間分割測定は、評価の糸口が掴めたことに相当する。今後の課題としては、エネルギーの散逸の効果を厳密に評価し、数値シミュレーションにとりいれるために、理論面では、表面X線回折における歪んだ結晶に適用できる動力学的理論の発展が待たれる。

実験的にもプローブとしてのX線ビーム幅をもっと狭くし、レーザーの強度分布の一

定な狭い領域だけを測定すること及び高輝度光源を用いて時間分解能を1桁あげて、しかも短時間測定が可能であることが望ましい。ガス等の安全面を考慮しなくてはならないが、エキシマレーザーのようにビーム径の大きいレーザーを使用するといった工夫が必要である。

時間分割測定と理論的解析の精度をあげることで、詳細な検討ができ、さらには数値計算シミュレータの精度をあげることが可能となる。

第7章 結論

本研究においては、パルスレーザーの半導体プロセスへの応用の際に問題となる熱によるダメージ評価の基礎といえる基板の温度上昇に見積るため、25nsの時間分解能をもつ高時間分解能X線回折法を確立し、パルスレーザー照射下のシリコン結晶の表面温度上昇の評価に応用した。

通常の非対称Bragg反射（Braggケース）を試料の光学配置として用いたX線回折強度の時間分割測定では、測定結果と1次元の高木-Taupin方程式による理論計算との定量的な比較ができるようになった。

また、初めて全反射条件下でのskew diffraction配置を採用した時間分割測定法によって、パルスレーザー照射下のシリコン結晶の極表面（75nm以下）の平均温度上昇を実験的に評価することが可能となった。

試料に通常の非対称Bragg反射（Braggケース）を用いた時間分割測定と1次元の高木-Taupin方程式による数値シミュレーションの比較では、数値シミュレーション結果と時間分割測定結果のおおむね良い一致を見た。現状では唯一の本研究の実験的評価から判断すると、現在使われている数値シミュレータは、パルスレーザーを半導体プロセスに導入する際の一助にしても差しつかえない水準のものであると言える。

試料にskew diffraction配置を採用した表面X線回折強度の時間分割測定においては、侵入深さが小さい（消衰距離：約75nm（X線波長0.09nm、422反射））場合、パルスレーザー照射（レーザー強度160mJ/cm²/pulse）の50ns後のロッキングカーブのピークシフトから表面層の平均温度上昇を210°Cと見積ることができた。この見積りは、熱計算結果とほぼ一致する値である。

しかし、さらに詳細な解析を考えると、侵入長の小さい場合の半値幅の増加や侵入深さが大きい（約0.9μm（X線波長0.09nm、422反射））場合のダブルピークの出現は考

慮されていない。通常の非対称Bragg反射（Braggケース）での高木-Taupin方程式による理論計算結果が示すように、観察している層に急な温度勾配があることが類推されるので、単純に格子定数の異なる2つの層があると考えるわけにはいかない。深さ方向で温度分布に対応して、回折条件が変化することを考慮した歪んだ結晶に適用可能な理論が必要であるが、全反射条件下でのskew diffraction配置の回折では、鏡面回折波が無視できないので、分散面をラウエ点近傍で双曲線近似している通常の動力学的理論を基に、これまで発展した歪んだ結晶に対する動力学的理論（高木-Taupinの理論）をそのまま適用することはできない。

理論的面からは、全反射条件下でのskew diffraction配置の回折や表面に垂直な反射面の回折に適用できる歪んだ結晶に対する動力学的理論の確立が望まれる。

実験技術的な面では、長時間測定ではレーザーの強度の安定性および強度分布試料のダメージがやはり問題になるので、短時間で測定できるように高輝度光源の利用や高計数率の検出器の開発が望まれる。

現在よりも精度をあげた時間分割測定と理論的解析ができれば、表面での吸収エネルギーの散逸（熱放射、弾性波等）による効果も定量的に評価でき、これらの効果をも含めた数値シミュレータの開発が可能となるであろう。

謝辞

本研究は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設主幹、総合研究大学院大学数物科学研究科松下正教授に、ご指導していただきました。ここに、感謝いたします。

高良和武東京大学名誉教授、東京大学工学部菊田惺志教授には、いろいろご助言、激励をいただきました。ここに、感謝いたします。

東京大学物性研究所 高橋敏男助教授には、検出器、測定システムに関するご助言を、東京大学工学部 石川哲也助教授には、X線光学系やビームラインBL-15Cの測定システム、skew配置での侵入長の計算等でお世話になりました。ここに、感謝いたします。

高エネルギー物理学研究所放射光施設 張小威助手には、ビームラインBL-15Cの利用に関し、同施設 竹下邦和助手には、ビームラインBL-16Xの利用に関し便宜をはかっていただきました。ここに、感謝いたします。

ソニー（株）中央研究所 菊池誠前所長、渡辺誠一現所長、川名喜之前副所長、瀬戸順悦現副所長には、本研究を行うにあたり、ご理解と激励をいただきました。ここに、感謝いたします。

ソニー（株）中央研究所川戸清爾博士、前川格氏、工藤喜弘氏、劉光佑氏には実験を手伝っていただきたり、議論していただきました。ここに、感謝いたします。

最後に、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のスタッフの皆様に感謝します。

参考文献

- 1) レーザープロセッシング, 日経技術図書 1990.
- 2) A. Compaan, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **35**, 65 (1985).
- 3) J. C. Wang, R.F.Wood and P.P.Pronko, Appl. Phys. Lett. **33**, 455 (1978).
- 4) R. F. Wood and G.E.Giles, Phys. Rev. **B23**, 2923 (1981).
- 5) B. Stritzker, A.Pospieszczyk and J.A.Tagle, Phys. Rev. Lett. **47**, 356 (1981).
- 6) D. H. Lowndes, G.E.Jellison,Jr. and R.F.Wood, Phys. Rev. **B26**, 6747 (1982).
- 7) D. H. Auston, C.M.Surko, T.N.C.Venkatesan, R.E.Slusher and J.A.Golovchenko, Appl. Phys. Lett. **33**, 437 (1978).
- 8) M. O. Lampert , J.M.Koebel and P.Siffert, J. Appl. Phys. **52**, 4975 (1981).
- 9) H. W. Lo and A.Compaan, Phys. Rev. Lett. **44**, 1604 (1980).
- 10) M. A. Bosch and R.A.Lemons, Phys. Rev. Lett. **47**, 1151 (1981).
- 11) M. Kemmler, G.Wartmann and D.von der Linde, Appl. Phys. Lett. **45**, 159 (1984).
- 12) R.S. Becker, G.S.Higashi and J.A.Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **52**, 307 (1984).
- 13) G. J. Galvin, M.O.Thompson, J.W.Mayer, R.B.Hammond, N.Paulter and P.S.Peercy, Phys. Rev. Lett. **48**, 33 (1982).
- 14) H. C. Gerritsen, H. van Brug, F.Bijkerk, K.Murakami and M.J. van der Weil, J. Appl. Phys. **60**, 1774 (1986).
- 15) J. S. Wark, R.R.Whitlock, A.A.Hauer, J.E.Swain and P.J.Solonec, Phys. Rev. **B40**, 5705 (1989).
- 16) B.C. Larson, C.W.White, T.S.Noggle, J.F.Barhorst and D.M.Milles, Appl. Phys. Lett. **42**, 282 (1983).
- 17) K. Murakami, K.Takita and K.Masuda, Jpn. J. Appl. Phys.**20**, L867 (1981).
- 18) T. Sameshima, M.Hara and S.Usui, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2131 (1989).
- 19) B.C. Larson, J.Z.Tischler and D.M.Mills, J. Mater. Res. **1**, 144 (1986).

- 20) J.R.Buschert, J.Z.Tischler, D.M.Mills, Q.Zhao and R.Colella, *J. Appl. Phys.* **66**, 3523 (1989).
- 21) S. Kawado, S.Kojima, T.Ishikawa, T.Takahashi and S.Kikuta, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2342 (1989).
- 22) S. Kojima, S.Kawado, T.Ishikawa, T.Takahashi and S.Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1377 (1988).
- 23) 三宅静雄, X線の回折 朝倉書店 (1961).
- 24) 高良和武, X線結晶学(下) 仁田勇編 p849 丸善(1961).
- 25) 菊田惺志, X線回折散乱技術(上) 東京大学出版会 (1992).
- 26) 高木佐知夫, 日本結晶学会誌 **13**, 248 (1971).
- 27) T. Matsusita and H.Hashizume, *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.1, edited by E. E. Koch, North-Holland Publishing company, 261 (1983).
- 28) D.Taupin, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* **469** (1964).
- 29) B.Klar and F.Rustichelli, *Nuovo Cimento* **13**, 249 (1973).
- 30) J. Burgeat and D.Taupin, *Acta Cryst.* **A24**, 99 (1967).
- 31) A.M.Afanas'ev and M.K.Melkonyan, *Acta Crystallogr.* **A39**, 207 (1983).
- 32) P.L.Cowan, *Phys. Rev.* **B32**, 5437 (1985).
- 33) S.Kishino, *J.Phys. soc. jpn.* **31**, 1168 (1971).
岸野正剛, 東京大学工学部博士論文 (1972).
- 34) 青木 恒, 東京大学工学部卒業論文 (1992).
- 35) M. V. Alleman, *Laser Beam Interactions with Materials*, Springer (1987).
- 36) 大中逸雄, コンピュータ伝熱凝固解析入門 丸善 (1985).
- 37) W.H.Press, P.F.Brian, A.T.Saul and T.V.William, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1986.
- 38) 犬井鐵朗, 偏微分方程式とその応用 応用数学講座第9巻 コロナ社 (1957).
- 39) Y. Okada and Y.Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).

- 40) A. Fukuhara and Y.Takano, *Acta Cryst.* **A33**, 137 (1977).
- 41) J.G.Lunney, P.J.Dobson, J.D.Hares, S.D.Tabatabaei and R.E.Eason,
Opt. Commu., **58**, 269 (1986).
- 42) E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*
(Academic Press, Orland,1985) pp.547-586.
- 43) S.Kojima, I.Maeckawa, S.Kawado, T.Takahashi, T.Ishikawa, and S.Kikuta,
Rev. Sci. Instrum. **63**, 1164 (1992).
- 44) W. P. Dumke, *Phys. Lett.* **78A**, 477 (1980).
- 45) E. J. Yoffa, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 37 (1980), *Phys. Rev.* **B21**, 2445 (1980).
- 46) K. Hoh, *Electro. Lett.* **16**, 932 (1980).
- 47) N. Kobayashi and T.Iwaki, *J. Cryst. Growth* **73**, 96 (1985).