

X 線トポグラフィーシステムへの高温加熱器導入 (BL09)

石地耕太朗, 川戸清爾, 平井康晴
九州シンクロトロン光研究センター

X 線トポグラフィーは結晶内の格子欠陥や歪みを観察する手法で、多くの単結晶材料の評価に活用されている。最近では完全性の優れた単結晶が育成されるようになったが、デバイス製造工程や用途で高温環境に置かれることが多い。たとえば、半導体材料はデバイス製造過程で高温熱処理が行われ、しばしば新たな結晶欠陥が発生する。SAGA-LS では、高温環境を再現した X 線トポグラフィーができるよう、BL09A の X 線トポグラフィーシステム(白色・単色切り替え可能)[1]に試料高温加熱器を導入した。そのテスト結果を報告する。

導入した高温加熱器は赤外線集光型である。2 個のランプヒーターを集光させることで試料を 1600 °C まで加熱できる。集光サイズは 10 mm 径球、加熱速度は 200 °C/min 以下で制御できる。加熱器を用いて MgO 単結晶の白色 X 線トポグラフィーのデモンストレーションを行った。020 回折斑点を観察し、速度 50 °C/min で 1600 °C まで加熱しながら 5 秒毎の連続撮影を高解像 CCD 検出器で行った。800 °C 以上になると、サブグレイン粒界は際立ったが、内部では熱による格子振動が激しくなるため、欠陥像は不鮮明となった。加熱前後に単色 X 線トポグラフィーを行い、加熱前後のトポグラフを比較すると、粒界内部の欠陥の消滅・生成・拡張などの変化が認められた(図の矢印)。高熱による格子振動で原子の再配列が起こり、欠陥構造に変化があったと考えられる。今後テストを重ね、有効に高温加熱器を活用していく予定である。

[1] K. Ishiji, S. Kawado, and Y. Hirai, Phys. Status Solidi A 208, 2516 (2011).

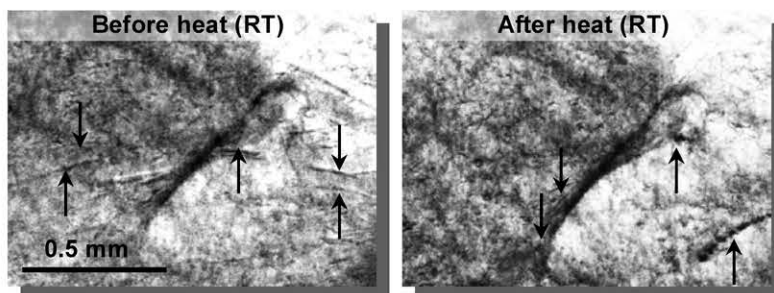


図 加熱前後の単色X線トポグラフ。同じ箇所を撮影。欠陥・歪みの出現・消滅・拡張した様子を矢印で示す。

(メモ)

X線トポグラフィーシステムへの高温加熱器導入

石地耕太郎, 川戸清爾, 平井康晴
九州シンクロトン光研究センター

はじめに

X線トポグラフィーは結晶内の格子欠陥や歪みを観察する手法で、多くの単結晶材料の評価に活用されている。最近では欠陥の少ない優れた結晶材料が育成されるようになった。しかし、デバイス製造過程や用途上で高温環境に置かれることが多く、たとえば、半導体デバイス製造過程では高温熱処理が行われ、しばしば結晶欠陥の発生や構造変化が生じる。SAGA-LSでは、BL09AのX線トポグラフィーシステム(白色/単色の切替え可能)[1]に高温加熱器を導入し、高温環境を再現した実験を可能としたので報告する。

高温加熱器

赤外線集光型の加熱器を導入した。2個のランプヒーターで赤外線を発生させ、内壁を鏡面仕上げにして試料箇所を集光させる仕組み。集光サイズは10 mm径球、到達温度は1600 °C、加熱速度は200 °C/min以下で制御できる。

試料からの散乱X線は25度まで検出器に取り込むことができる。主に透過実験配置専用だが、低角度の回折であれば反射配置も可能。試料周囲は全て耐熱材料(モリブデン、アルミナなど)にする必要があり、その都度試料形状に合わせてホルダーを製作する。なお、試料は最大で15×15×3 mm³程度である。

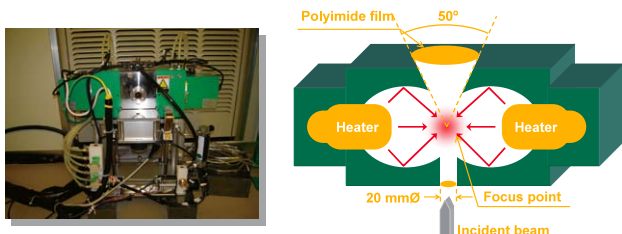


図1 赤外線集光型加熱器の写真(左)と簡略構成図(右)

実験では試料近傍に熱電対を置いて温度フィードバックをかけるが、実際の試料位置と温度差がある。そこで、試料位置と近傍位置での温度差を計測し、温度校正を行った。温度校正図では500 °C以下では指数関数と良く一致し、500 °C以上では直線的であった。実験では温度校正式をもとに、入力温度を換算する。温度シーケンスは専用ソフトのプログラムで制御する。

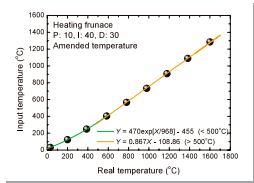


図2 温度校正

デモンストレーション

加熱器を用いてMgO(100)単結晶の白色X線トポグラフィーのデモンストレーションを行った。MgOは、結晶内はサブグレインで構成され、亀裂・転位も発生し、熱的な歪みも受けやすい[2], [3]ので、テスト試料に採用。

[条件]

MgO 020回折斑点、常温から1600 °Cまで50 °C/min、アルゴン雰囲気(常圧)、高解像CCDカメラ(画素サイズ: 6.5 μm²)で5秒毎撮影。



結晶構造	塩化ナトリウム構造
密度	3.6 g/cm ³
融点	2850 °C
熱膨張係数	1.3 × 10 ⁻⁷ /°C
用途	透明で、主に電子・光学材料の基板として広範囲に及ぶ。

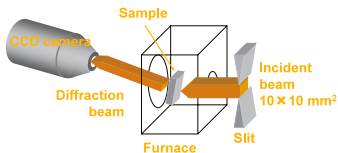


図3 実験配置概略図

図4 MgO単結晶の写真(上)と基本情報(下)

加熱前のトポグラフからMgO結晶内のいくつかのサブグレイン粒界の重なりがはっきりと分かる。図5に200 °C毎の加熱時の欠陥構造変化の様子を示す。

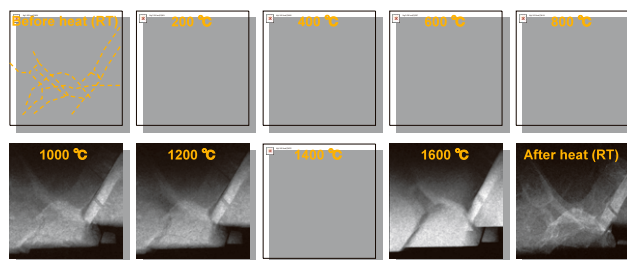


図5 200 °C毎の加熱時の白色X線トポグラフ(5×5 mm²)。加熱前後のトポグラフも示す。加熱前(before heat)のトポグラフ内の点線が粒界。

- 800 °C以上でX線強度が増加し始め、1600 °Cで3~4倍になった。熱による格子振動で結晶の完全性が低下し、積分反射強度が増大したと考えられる。
- 粒界の境界が際立ったが、粒界内部の欠陥像は不鮮明であった。熱による格子振動で、欠陥部分とその周辺部分での積分反射強度の差が小さくなったためと考えられる。
- 温度を室温まで下げると、X線強度が元に戻り、粒界も加熱前と同じになった。

加熱前後の欠陥分布の単色X線トポグラフを高分解X線フィルム(約3 μm)で撮影した。その結果、図6の矢印で変動があった。加熱による欠陥・歪みの消失・減衰もあるが、新たに生成・拡張も生じた。

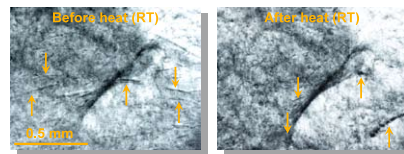


図6 加熱前後の単色X線トポグラフの拡大。同じ箇所を撮影。矢印は出現・消滅・拡張した欠陥・歪みを示す。

まとめ

- BL09AのX線トポグラフィーシステムに高温加熱器を導入した。
- 到達温度1600 °C、加熱速度200 °C/min、集光サイズ10 mm径球の主要性能をもつ。専用ソフトで温度シーケンスを作成し、プログラム制御する。
- MgOに關し、800 °C以上から内部の欠陥や歪みが変動し始めることが分かった。その結果、欠陥・歪みの消滅・生成・拡張が見られた。このデモンストレーションで高温環境でのX線トポグラフィー観察の可能性を証明した。
- 試料周辺に制限があり、事前に試料周囲の準備が必要である(要確認)。

用語と参考文献

- X線トポグラフィー: 結晶内の転位・欠陥分布を観察する手法。正確には、欠陥周囲で形成される歪み場をイメージ化する。単結晶で結晶性が良い場合は、個々の欠陥を分離して観察することが可能。
 - サブグレイン粒界: 結晶内に形成される傾角の小さな単結晶粒の境界。ストレスで亀裂が結晶面に沿って発達し、ひとつの塊を形成する。ストレスは境界に集中するため、一般に内部の結晶性は良い。
- [1] K. Ishiji, S. Kawado, and Y. Hirai, Phys. Status Solidi A 208, 2516 (2011).
[2] U. Messerschmidt, V. Schmidt, T. Imura, Y. Nishino, and H. Saka, Mater. Sci. Eng. 68, L1 (1984).
[3] 池末明生, 公開特許公報, 特開305887 (1994).