

Si 中の Cu₄ 複合体の形成機構Formation mechanism of Cu₄ complex in silicon

阪大産研, °白井光雲, 藤村卓巧

ISIR, Osaka Univ., °Koun Shirai and Takayoshi Fujimura

E-mail: koun@sanken.osaka-u.ac.jp

シリコン結晶中における銅関連の欠陥でCu-PLと呼ばれる欠陥がある。これまでこの欠陥は置換位置に1つ格子間位置に3つCu原子が入ったCu₄=Cu_(s)Cu_{3(i)}であると考えられてきた[1-3]。前回の発表で、我々は従来考えられてきたCu₄の構造より安定な構造があることを見出した。本発表では、その新しいCu₄の構造に基づいて、熱力学的立場からCu₄複合体の形成機構を論じる。[実験事実] Cu₄複合体の形成機構は幾つかある。具体的には、(1) 一般的に高温 (~800°C) においてCuを拡散させ、室温へ急冷する[1,2]、(2) Cuを含んだペーストで化学研磨する(室温) [3]、(3) Cu_(i)を仕込んだSi基板を電子衝撃する[4]、ことで形成されている。ここでは過程(1)に絞って研究する。過程(1)の中でも形成過程は簡単ではない。急冷で得られたCu₄複合体は250°Cくらいのアニールで消失する。しかしさらに600°Cくらいまで昇温することでCu₄複合体は復元する。今回はこの熱サイクルについて研究した。

[理論考察] Cu₄複合体の場合の形成機構を研究する際の困難点は、Cuの固溶限が低くかつ拡散速度が大きい事情により、基板中に微量でも含まれる各種の欠陥との反応が無視できないからである。ここではそのような欠陥として格子空孔、Cuシリサイドの偏析相を考え、Cu_(s)およびCu_(i)を初期欠陥としたCu₄複合体の形成過程を考える。

考察する領域ではCuは熱平衡状態にはない。反応過程として扱う必要があるがそれには化学ポテンシャル μ を用いた反応進行度を用いることが有効である。式 $\mu = \varepsilon - kT \ln c$ において形成エンタルピー ε は第一原理より求め、濃度 c をパラメータとして数々の欠陥の μ を T の関数としてプロットしたものが右図である。1) 高温でCu_(s)を核として濃度 $N_4 = 10^{14} \text{cm}^{-3}$ くらいのCu₄が形成される。2) 急冷によりCu₄は室温でも残るが、それは過飽和状態のまま凍結したからである。3) より安定なCu偏析相が表面に形成されているが、凍結したCu₄をアニールにより活性化させるとCu偏析相に吸収される。4) しかしこのCu偏析相も高温になるとSi中に溶解し、できたCu_(i)がまた核Cu_(s)を中心にしてCu₄を再形成する。という熱サイクルが描かれる。

References: [1] J. Weber, *et al.*, PRB **25**, 7688 (1982). [2] M. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 082302 (2009). [3] N. Yarykin, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 012109 (2014).

