

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Iwata Hiroyuki

氏名 岩田 博之  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 乙 第 30 号  
学位授与 平成 30 年 3 月 23 日  
学位授与条件 学位規定第 3 条第 4 項該当  
論文題目 半導体材料プロセスにおける結晶欠陥の生成消滅とその透過電子顕微鏡による評価法に関する研究  
論文審査委員 (主査) 教授 澤木 宣彦<sup>1</sup>  
(審査委員) 教授 徳田 豊<sup>1</sup> 教授 飯吉 僚<sup>1</sup> 教授 高木 誠<sup>2</sup> 教授 坂 公恭<sup>3</sup>

## 論文内容の要旨

### 半導体材料プロセスにおける結晶欠陥の生成消滅とその透過電子顕微鏡による評価法に関する研究

半導体デバイスは、現代社会のあらゆる分野で利用され、高度な情報化社会を支えている。半導体デバイスの作製は、単結晶インゴットの切断・研磨から、エピタキシャル成長、リソグラフィにわたる結晶のナノ構造に及ぶ微細加工技術によって可能になっている。この材料加工プロセスにおいて半導体材料表面やヘテロ界面に導入される結晶欠陥はデバイスの性能を決める鍵となり、その評価手法の高精度化とともに、その制御手法の開拓が要求されている。本研究は、ナノ加工に伴う半導体材料への結晶欠陥の導入・消滅過程を明らかにすることを目的としている。

結晶欠陥の評価手法としては、X 線回折・X 線トポグラフ等種々の技法が試みられているが、ナノ構造を最も直接的に観察する手法として普及しているのが電子顕微鏡を用いる方法である。本研究では、その中で、格子像や転位などを直接可視化できる透過電子顕微鏡によるナノ構造評価法を取り上げ、材料としては、最も完全結晶に近い材料である Si の他、新材料 GaN をとりあげる。本論文は、透過電子顕微鏡による評価法を詳細に検討すると共に、種々の加工・成長プロセスならびに熱履歴による欠陥の生成と消滅過程を明らかにした一連の研究成果を取りまとめたもので全体は 7 章からなる。

## 第 1 章 序論

研究の背景と目的を論述した。

## 第 2 章 ショックレー部分転位の STEM による分解

結晶内の転位を解析する手法として透過電子顕微鏡 (TEM) が用いられてきた。特に、転位を精度良く観察する方法として、暗視野像において 3g 回折スポットがブラッグ条件を満たすように試料を傾けることで転位芯を明示する手法 (WBDF) が開拓されてきた。他方、電子ビームを走査しながら回折像を得る走査透過電子顕微鏡 (STEM) は転位の位置情報をも与える手法として転位線の高分解測定に貢献してきた。本章では、転位の更なる高分解観察をする手法として、標準的な g/3g WBDF 法を STEM に拡張することによって、その精度向上を試みた。試験試料には Cu-6.44at%Al 合金を使用した。g/3g という適切な撮影モードを設定することにより、WBDF 撮影モードが STEM モードにも適用することができることを示すと共に、STEM における WBDF 法と、従来型の TEM 法における WBDF 法と比較しその特徴を抽出した。さらに、Cu-6.44at%Al 合金に本手法を適用し、分解転位が独立したショックレー部分転位になっていることを明らかにした。

## 第 3 章 薄膜剥離のための水素イオン注入により生成する結晶欠陥の挙動

Si 集積回路における SOI 構造形成に酸素イオン注入 (SIMOX) 法が応用されるなど、半導体薄膜の作製・剥離技術にはイオン注入技術が多用されている。近年では、水素イオン注入によるプロセスの高度化が試みられるようになったが、薄膜内の欠陥構造を詳細に検討した例は少なく、剥離過程の詳細には未解明の部分があった。本研究で

<sup>1</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

<sup>2</sup> 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

<sup>3</sup> 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

は、水素イオン注入によるシリコンウェハにおける表面剥離のメカニズムに対する結晶欠陥の役割を透過電子顕微鏡法により検討した。

実験は、シリコンウェハに対し水素イオン注入エネルギー80keV、ドーズ量  $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  を基本条件として、注入された水素イオンの試料表面からの深さ方向分布と生成されたディスク状欠陥の分布に相関があること、欠陥周りにクラックまたはマイクロキャビティが形成されること、このキャビティが熱処理により膨張し剥離を引き起こしていることを明らかにした。さらに、n型とp型基板とで欠陥形成状況が異なることを見出した。フッ素、ホウ素との共注入を行い、不純物が存在する場合にはイオン注入による欠陥形成・アモルファス層の形成に相違が生まれることを明らかにした。

#### 第4章 Si 基板上窒化物ヘテロ構造の転位の生成と消滅

(111) Si 基板上に成長させた GaN 層は、発光ダイオード (LED) や電力用トランジスタ (FET) に広く用いられている。これらデバイスでは、動作時に高電流密度あるいは高電界に曝されるため、局所的な温度上昇を伴う。GaN と Si とは熱膨張係数が異なるためヘテロ界面に大きな熱歪みが発生し格子欠陥が誘起されると考えられるが研究は端緒についたばかりで報告例は殆ど無い。本研究では、フォトルミネッセンス (PL) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、成長した薄膜ヘテロ界面に発生する転位と、種々の熱処理条件下でこれら転位の挙動を詳細に検討した。まず、転位を低減するための手法として AlInN 緩衝層が有効であることを透過電子顕微鏡像から明らかにし、転位の発生にヘテロ界面の格子不整が大きく効いていることを明らかにした。さらに、この低転位試料について WBDF イメージを取得して、転位に対する熱処理効果を調べた。その結果、400°C以下の温度では転位に大きな変化が見られないのに対し、500°C以上の繰り返し熱処理では転位の移動がおこることを見出した。600~700°Cの低温で明確な転位の移動が確認されたのは、シリコン基板との熱膨張係数差による熱歪みが GaN 転位のパイエルズ障壁を見かけ上低くしていることを示唆している。また、転位の移動は、螺旋転位において顕著であるものの、刃状転位・混合転位では認められなかったことから、後者では転位芯に付随する Ga 空孔列によるピン留め効果が影響していることが示唆された。

#### 第5章 レーザピーニングにより Si 中に形成される結晶欠陥の挙動

超短パルスレーザーは精密加工、表面改質(機能化)の期待からその応用技術が提案されてきた。レーザー照射による固体の損傷機構については、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子力間顕微鏡 (AFM) などでの表面形状から検討が加えられてきたが、内部損傷に関する情報は得られず、透過電子顕微鏡などによる精査が求められてきた。本研究

では無転位結晶が入手できる Si 単結晶に対するレーザー損傷について TEM を用いて詳細に解析した。用いたレーザーは最大パルスエネルギー650mJ の Q スイッチ YAG レーザ (波長: 532nm) で試料の温度上昇を避けるため水中で照射した。3GW/cm<sup>2</sup>の照射では、加工面直下に構造の改変が見られ、そこから 1/2<110>を有するグライドセットの転位が発生することを見出した。さらに、5GW/cm<sup>2</sup>と照射強度を上げると種々の欠陥組織を内包する新たな欠陥層が出現した。この層では融点以下の温度で高い応力を受けたために塑性変形が生じ、複雑な転位組織が形成されたものであることを明らかにした。

#### 第6章 グライドセット部分転位と積層欠陥エネルギーの温度依存性

前章の Si へのレーザー照射実験で、融点温度以下の低温にもかかわらず転位が分解・拡張することを見出したが、これは強い熱歪みによる変形が起こったことを示唆している。拡張転位の生成は、(1) ショックレー部分転位の無相関な運動、または(2) 積層欠陥エネルギーの温度依存性による転位の運動の2種類の原因が考えられる。本章ではこの拡張転位の高温(1350°C)熱処理による変化を評価する手法で、その分解・拡張機構を検討した。(1) の場合は拡張幅が減少し、(2) の場合はさらに増加すると予想される。WBDF 法による転位の精密測定を行うことにより、高温熱処理による拡張幅が減少することが確認され、水中ピーニング法により導入された異常に広い拡張転位は強い熱歪みによって転位がパイエルズ障壁を越えて運動したものであることが明らかになった。この結論の下で、拡張転位幅の温度依存性を測定した。その結果、400°Cから融点近くの高温度にわたって、積層欠陥の真性エネルギーの値は変化しないことが明らかになった。

#### 第7章 総括

得られた成果をまとめ、今後の展望を論述した。

#### 論文審査結果の要旨

半導体デバイスの作製は、単結晶インゴットの切断・研磨から、エピタキシャル成長、リソグラフィにわたる結晶のナノ構造に及ぶ微細加工技術によって可能になっている。この材料加工プロセスにおいて半導体材料表面やヘテロ界面に導入される結晶欠陥はデバイスの性能を決める鍵となり、その制御手法の確立とともに、評価法の高精度化が求められている。結晶欠陥の評価法としては、従来から様々な手法が試みられてきたが、ナノ構造を最も直接的に観察する手法として普及しているのが電子顕微鏡を用いる方法である。本研究では、その中で、転位などの構造欠陥を可視化できる透過電子顕微鏡 (TEM) 法を取り上げ、試料としては、最も完全結晶に近い材料である Si と新材

料 GaN をとりあげている。論文の内容は、透過電子顕微鏡による評価法を検討すると共に、種々の加工・成長プロセスによる欠陥の生成と消滅過程を明らかにした一連の研究成果を取りまとめたもので全体は7章からなっている。

第1章は序論で、研究の背景と目的を論述している。

第2章ではショックレイ部分転位の走査透過電子顕微鏡 (STEM) による評価法について検討している。結晶内の転位を精度良く観察する方法として、透過電子顕微鏡暗視野像において3g回折ディスクの中心がブラッグ条件を満たすように試料を傾けることで転位芯を明示する手法 (WBDF法) が開拓されてきた。他方、電子ビームを走査しながら回折像を得る STEM 法は転位の位置情報をも与える手法として転位線の高分解測定に貢献してきた。本章では、転位を更に高分解で観察する手法として、標準的な  $g/3g$  WBDF 法を STEM に適用することによって、その精度向上を試みている。撮影モードの設定により、WBDF 撮影法が STEM モードでも適用できることを示すと共に、STEM における WBDF 法と、従来型の TEM における WBDF 法と比較しその特徴を抽出している。さらに、Cu-6.44at%Al 合金に本手法を適用し、分解転位が独立したショックレイ部分転位からなっていることを実証している。

第3章では半導体プロセスに多用される薄膜剥離のための高ドーズイオン注入により生成する結晶欠陥の挙動を詳しく検討している。Si 集積回路技術における SOI 構造形成のための酸素イオン注入など、半導体薄膜の作製・剥離技術にはイオン注入技術が多用されている。近年では、水素イオン注入によるプロセスの高度化が試みられるようになったが、薄膜内の欠陥構造を詳細に検討した例は少なく、剥離過程の詳細には未解明の部分があった。本研究では、水素イオン注入によるシリコンウェハ表面剥離現象における結晶欠陥の果たす役割を透過電子顕微鏡法により詳細に検討している。実験は、水素イオン注入エネルギー80keV、ドーズ量  $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  を基本条件として行い、注入された水素イオン濃度の深さ方向分布と生成されたディスク状欠陥の濃度分布に相関があること、欠陥周りにクラックまたはマイクロキャビティが形成されること、このキャビティがその後の熱処理により膨張し剥離を引き起こすことを明らかにしている。また、n型とp型基板とで欠陥形成状況が異なることを見出し、さらに、フッ素、ホウ素との共注入を行うことで、不純物が存在する場合にはイオン注入による欠陥形成とアモルファス層形成に相違が生まれることを明らかにしている。

第4章ではSi基板上にヘテロ成長されたGaN薄膜に導入される転位の挙動について論じている。近年、(111) Si基板上に成長させたGaN層は、発光ダイオード(LED)や電力用トランジスタ(FET)の作製に用いられるようになってきた。これらデバイスでは、動作時に高電流密度あるいは高電界に曝され、局所的な温度上昇を被る。GaN

とSiとは熱膨張係数が異なるためヘテロ界面に大きな熱歪みが発生し格子欠陥が誘発されると考えられるが研究は端緒についたばかりで報告例は殆ど無い。本章では、フォトルミネッセンス法およびTEM観察法により、GaN薄膜ヘテロ界面に発生する転位と、種々の熱処理条件下での転位の挙動を詳細に検討している。まず、転位を低減するための手法としてAlInN緩衝層が有効であることをTEM像から明らかにし、ヘテロ界面の格子不整が転位発生の要因となっていることを実証している。さらに、この手法で得られた低転位試料についてWBDF像を取得して、転位に対する熱処理効果を調べている。その結果、400°C以下の温度では大きな変化が見られないのに対し、500°C以上の繰り返し熱処理では転位の移動が起こることを見出している。600~700°Cの低温で転位の移動が確認されたことは、シリコン基板との熱膨張係数差による熱歪みがGaN中転位に対するパイエルズ障壁を実効的に低くしていることを示唆している。また、転位の移動は、螺旋転位において顕著であるものの、刃状転位・混合転位では認められなかったことから、後者では転位芯に付随するGa空孔列によるピン留め効果が影響していると結論づけている。

第5章ではレーザーピーニング法によりSi中に形成される結晶欠陥の挙動を検証している。超短パルスレーザーは精密加工や表面改質への期待からその応用技術が提案されてきた。レーザー照射による固体の損傷・改質機構については、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)などでその表面構造の観察による検討が加えられてきたが、内部損傷に関する情報は得られず、TEMなどによる精査が求められてきた。本研究では無転位結晶が入手できるSi単結晶に対するレーザー照射損傷をTEMを用いて詳細に評価している。用いたレーザーは最大パルスエネルギー650mJのQスイッチYAGレーザー(波長:532nm)で試料の温度上昇を避けるため水中照射を行っている。3GW/cm<sup>2</sup>の照射では、加工面直下に結晶構造の改変が見られ、そこから1/2<110>を有するグライド・セット転位が発生することを見出している。さらに、5GW/cm<sup>2</sup>と照射強度を上げると様々な構造欠陥を内包する新たな欠陥層が出現することを明らかにしている。この層では融点以下の温度で強い応力を受けたために塑性変形が生じ、転位の拡張を初め複雑な転位組織が形成されたと予想している。

第6章ではSi中のグライドセット部分転位と積層欠陥エネルギーの温度依存性を検討している。前章のSiへのレーザー照射実験で、融点温度以下の低温にもかかわらず転位が分解・拡張することを見出したが、これは強い熱歪みによる変形であると予想していた。拡張転位の生成は、(1)Shockley部分転位の無相関な運動、または(2)積層欠陥エネルギーの温度依存性による転位の運動、のいずれかの原因が考えられる。本章ではこの拡張転位の高温(1,350°C)熱処理による変化を評価する手法で、その分解・拡張機構

を検討している。拡張転位は(1)の場合には減少し、(2)の場合にはさらに増加すると予想される。本章では WBDF 法による転位の精密測定を行うことにより、高温熱処理によって拡張幅が減少することを確認し、水中ピーニング法により導入された異常に広い拡張転位は、強い熱歪みによってパイエルス障壁を越えて転位が運動したものであることを明らかにしている。この結論の下で、拡張転位幅の温度依存性を評価した結果、400℃から融点近くの高温度域にわたって、積層欠陥の真性エネルギー値が変化しないことを明らかにしている。

第 7 章は総括で本研究で得られた成果をまとめ今後の展望を論述している。

以上のように、本研究の成果は、電気材料工学分野の発展に資するところが大きく、論文提出者 岩田博之君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有すると判定した。